

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年10月8日(08.10.2020)



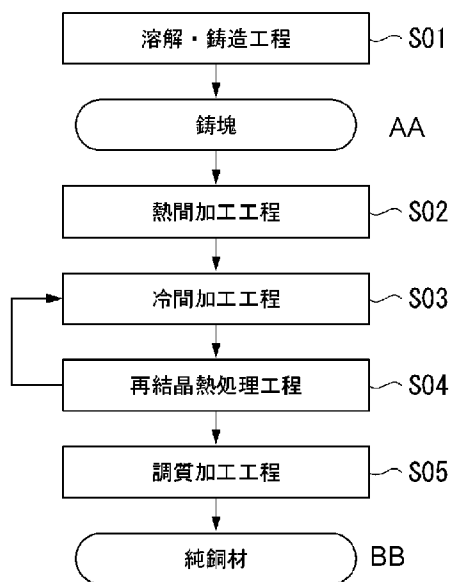
(10) 国際公開番号

WO 2020/203071 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 9/00 (2006.01) C22F 1/08 (2006.01)
C22F 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/010018
- (22) 国際出願日: 2020年3月9日(09.03.2020)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2019-068349 2019年3月29日(29.03.2019) JP
- (71) 出願人: 三菱マテリアル株式会社 (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 福岡 航世 (FUKUOKA Kosei); 〒3640028 埼玉県北本市下石戸7丁目147番地 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Saitama (JP). 伊藤 優樹 (ITO Yuki); 〒3640028 埼玉県北本市下石戸7丁目147番地 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Saitama (JP). 森 広行 (MORI Hiroyuki); 〒3640028 埼玉県北本市下石戸7丁目147番地 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 松沼 泰史, 外 (MATSUNUMA Yasushi et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

(54) Title: COPPER MATERIAL AND HEAT-DISSIPATING MEMBER

(54) 発明の名称: 銅材及び放熱部材



- S01 Dissolution/casting step
S02 Hot working step
S03 Cold working step
S04 Recrystallization/heat treatment step
S05 Thermal refining step
AA Cast mass
BB Pure copper material

(57) Abstract: Provided are: a copper material which can be prevented from the growth and non-uniformization of crystal grains even after heating; and a heat-dissipating member which comprises the copper material. The copper material has a composition containing Ca at a content of 3 to 400 massppm inclusive and a remainder made up by Cu and unavoidable impurities, wherein, when the content of Ca is defined as X (massppm) and the total content of O, S, Se and Te that are contained as the unavoidable impurities is defined as Y (massppm), the requirement represented by the formula: $X/Y > 2$ is satisfied, the average crystal grain diameter is 200 μm or less when the copper material is subjected to a heating treatment of retaining at 800 °C for 1 hour, and the area ratio of crystal grains each having a grain diameter of 50 to 300 μm inclusive is 60% or more.

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 加熱後においても結晶粒の粗大化及び不均一化を抑制することができる銅材、及び、この銅材からなる放熱部材を提供する。Caの含有量が3 mass ppm以上400 mass ppm以下の範囲内、残部がCu及び不可避不純物とした組成とされ、Caの含有量をX (mass ppm)、前記不可避不純物として含まれるO, S, Se, Teの合計含有量をY (mass ppm)としたときに、 $X/Y > 2$ とされており、800℃で1時間保持の熱処理を行った後において、平均結晶粒径が200μm以下とされるとともに、粒径50μm以上300μm以下の範囲の結晶粒の面積率が60%以上とされている。

明 細 書

発明の名称：銅材及び放熱部材

技術分野

[0001] 本発明は、ヒートシンクや厚銅回路等の電気・電子部品に適した銅材及び放熱部材であって、特に、加熱時における結晶粒の粗大化が抑制された銅材及び放熱部材に関する。

本願は、2019年3月29日に日本に出願された特願2019-068349号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 従来、ヒートシンクや厚銅回路等の電気・電子部品には、導電性の高い銅又は銅合金が用いられている。

最近は、電子機器や電気機器等の大電流化にともない、電流密度の低減およびジュール発熱による熱の拡散のために、これら電子機器や電気機器等を使用される電気・電子部品の大型化、厚肉化が図られている。

[0003] ここで、半導体装置においては、例えば、セラミックス基板に銅材を接合し、上述のヒートシンクや厚銅回路を構成した絶縁回路基板等が用いられている。

セラミックス基板と銅板を接合する際には、接合温度が800℃以上とされることが多く、接合時にヒートシンクや厚銅回路を構成する銅材の結晶粒が粗大化してしまうおそれがあった。特に、導電性及び放熱性に特に優れた純銅からなる銅材においては、結晶粒が粗大化しやすい傾向にある。

接合後のヒートシンクや厚銅回路において結晶粒が粗大化した場合には、結晶粒が粗大化することで、外観上問題となるおそれがあった。

[0004] そこで、例えば特許文献1には、高温に加熱した際の結晶粒の成長の抑制を目的とした銅材が提案されている。

この特許文献1においては、Sを0.0006～0.0015wt%含有することにより、再結晶温度以上で熱処理しても、一定の大きさの結晶粒に

調整可能であると記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平06-002058号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ところで、特許文献1においては、Sの含有量を規定することで結晶粒の粗大化を抑制しているが、単にSの含有量を規定しても、十分な結晶粒粗大化抑制効果を得ることができなかった。また、加熱後に、局所的に結晶粒が粗大化してしまい、結晶組織が不均一となることがあった。

さらに、結晶粒の粗大化を抑制するために、Sの含有量を増加させた場合には、熱間加工性が大きく低下してしまい、銅材の製造歩留まりが大きく低下してしまうといった問題があった。

[0007] この発明は、前述した事情に鑑みてなされたものであって、加熱後においても結晶粒の粗大化及び不均一化を抑制することができる銅材、及び、この銅材からなる放熱部材を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] この課題を解決するために、本発明者らが鋭意検討した結果、以下のような知見を得た。

銅材を塑性加工した後に加熱すると、低温側で起こる一次再結晶によってひずみが解放されて均一な組織となり、高温側（例えば800℃以上）で起こる二次再結晶によって一部の結晶粒が粗大化して不均一な組織となる。このため、高温側における二次再結晶を抑制することにより、結晶粒の粗大化及び不均一化を抑制することが可能となる。

そして、Caを適量添加した銅材においては、Caが不可避不純物として含まれるS、Se、Teとそれぞれ化合物（以下Ca系化合物という）を生成し、このCa系化合物の一部が800℃以上の温度で分解し、CaとS、

S e, T eが母相に固溶することにより、これらC a及びS, S e, T eによって結晶粒の成長を抑制することが可能となる。

[0009] 本発明は、上述の知見に基づいてなされたものであって、本発明の銅材は、C aの含有量が3 m a s s p p m以上4 0 0 m a s s p p m以下の範囲内、残部がC u及び不可避不純物とした組成とされ、C aの含有量をX (m a s s p p m)、前記不可避不純物として含まれるO, S, S e, T eの合計含有量をY (m a s s p p m)としたときに、 $X/Y > 2$ とされており、8 0 0℃で1時間保持の熱処理を行った後において、平均結晶粒径Aが2 0 0 μm以下とされるとともに、粒径5 0 μm以上3 0 0 μm以下の範囲の結晶粒の面積率が6 0 %以上とされていることを特徴としている。

[0010] この構成の銅材によれば、C aの含有量が3 m a s s p p m以上4 0 0 m a s s p p m以下の範囲内とされているので、鑄造時に、C aと不可避不純物として含まれるS, S e, T eとが反応してC a系化合物が生成される。このC a系化合物は高温で加熱すると、C aとS, S e, T eに分解して母相に固溶し、固溶したC aとS, S e, T eによって結晶粒の成長が阻害されることになる。よって、高温側（例えば8 0 0℃以上）で起こる二次再結晶を十分に抑制でき、加熱後においても結晶粒の粗大化及び不均一化を抑制することができる。

また、C aの含有量をX (m a s s p p m)、前記不可避不純物として含まれるO, S, S e, T eの合計含有量をY (m a s s p p m)としたときに、 $X/Y > 2$ とされているので、C aが優先的に酸化して消費されても、S, S e, T eと反応するC aを確保することができ、C a系化合物を十分に生成することができる。

そして、8 0 0℃で1時間保持の熱処理を行った後において、平均結晶粒径Aが2 0 0 μm以下とされるとともに、粒径5 0 μm以上3 0 0 μm以下の範囲の結晶粒の面積率が6 0 %以上とされているので、8 0 0℃以上に加熱した場合であっても、確実に、結晶粒の粗大化及び不均一化を抑制することができる。

[0011] ここで、本発明の銅材においては、 800°C で1時間保持の熱処理を行った後の平均結晶粒径をAとし、 1000°C で1時間保持の熱処理を行った後の平均結晶粒径をBとした場合に、 $B/A \leq 2$ であることが好ましい。

この場合、 1000°C で1時間保持の熱処理を行った後の平均結晶粒径Bと、 800°C で1時間保持の熱処理を行った後の平均結晶粒径Aとの差が小さく、高温に加熱しても十分に結晶粒の粗大化及び不均一化を抑制することができる。

[0012] また、本発明の銅材においては、上述のO, S, Se, Teを除いた上述の不可避不純物は、総量で0.1mass%以下であることが好ましい。

[0013] 本発明の放熱部材は、上述の銅材からなることを特徴とする。

この構成の放熱部材によれば、上述の銅材で構成されているので、接合時に 800°C 以上の高温に加熱した場合であっても、結晶粒の粗大化及び不均一化を抑制することができる。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、加熱後においても結晶粒の粗大化及び不均一化を抑制することができる銅材、及び、この銅材からなる放熱部材を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本実施形態である銅材の製造方法のフロー図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下に、本発明の一実施形態である銅材について説明する。

本実施形態である銅材は、ヒートシンクや厚銅回路等の電気・電子部品の素材として用いられるものであり、前述の電気・電子部品を成形する際に、例えばセラミックス基板に接合されて使用されるものである。

[0017] 本実施形態である銅材は、Caの含有量が3massppm以上400massppm以下の範囲内、残部がCu及び不可避不純物とした組成とされており、Caの含有量をX(massppm)、不可避不純物として含まれるO, S, Se, Teの合計含有量をY(massppm)としたときに、

$X/Y > 2$ の関係を満足するものとされている。

[0018] そして、本実施形態である銅材においては、 800°C で1時間保持の熱処理を行った後において、平均結晶粒径Aが $200\mu\text{m}$ 以下とされるときにも、粒径 $50\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下の範囲の結晶粒の面積率が60%以上とされている。

さらに、本実施形態である銅材においては、 800°C で1時間保持の熱処理を行った後の平均結晶粒径をA、 1000°C で1時間保持の熱処理を行った後の平均結晶粒径をBとした場合に、 $B/A \leq 2$ であることが好ましい。

また、本実施形態である銅材においては、O, S, Se, Teを除いた不可避不純物は、総量で0.1mass%以下とされている。

[0019] ここで、本実施形態の銅材において、上述のように成分組成、熱処理後の結晶粒径を規定した理由について以下に説明する。

[0020] (Caの含有量：3massppm以上400massppm以下)

Caは、不可避不純物として含まれるS, Se, TeとCa系化合物を生成する。この化合物の一部が高温で分解し、CaとS, Se, Teが固溶することになるため、固溶したCa及びS, Se, Teによって結晶粒の成長を抑制することが可能となる。

ここで、Caの含有量が3massppm未満では、Ca系化合物を十分に生成することができなくなるおそれがある。一方、Caの含有量が400massppmを超える場合では、粗大なCa系化合物が生成し、加工性が大きく低下するおそれがある。

このため、本実施形態では、Caの含有量を3massppm以上400massppm以下の範囲内としている。

なお、Caの含有量の下限は3.5massppm以上とすることが好ましく、4massppm以上とすることがさらに好ましい。Caの含有量の上限は350massppm以下とすることが好ましく、300massppm以下とすることがさらに好ましい。より好ましくは100massppm以下である。

[0021] (C aの含有量XとO, S, S e, T eの合計含有量Yとの比： $X/Y > 2$)

上述のC aは、S, S e, T eよりもOとの反応性が高く、優先的に酸化してC aが消費されることになる。

そこで、C aの含有量Xと不可避不純物として含まれるO, S, S e, T eの合計含有量Yとの比 X/Y を2よりも大きくすることにより、C aが酸化によって消費された後の残存C a量が十分に確保され、S, S e, T eと残存C aが反応することにより、C a系化合物を十分に生成することが可能となる。

なお、C aの含有量XとO, S, S e, T eの合計含有量Yとの比 X/Y は、2.2以上であることが好ましく、2.5以上であることがさらに好ましい。 X/Y の上限に特に制限はないが、実質的には50以下となる。

[0022] (その他の不可避不純物)

上述した元素以外のその他の不可避的不純物としては、Ag, B, Bi, Sc, 希土類元素(但し、Sc, Yを除く), V, Nb, Ta, Cr, Mg, Sr, Ba, Ti, Zr, Hf, Y, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pb, Pd, Pt, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Ge, Sn, As, Sb, Tl, Be, N, C, Si, Li, H等が挙げられる。これらの不可避不純物は、熱伝導性を低下させるおそれがあることから、総量で0.1mass%以下とすることが好ましい。

[0023] (800℃で1時間保持の熱処理後の平均結晶粒径A：200μm以下)

本実施形態である銅材において、800℃で1時間保持の熱処理後の結晶粒径が200μm以下である場合には、800℃以上に加熱した場合であっても、結晶粒が粗大化することを確実に抑制できる。

なお、800℃で1時間保持の熱処理後の平均結晶粒径は180μm以下であることが好ましく、150μm以下であることがさらに好ましい。また、800℃で1時間保持の熱処理後の平均結晶粒径の下限に特に制限はない。

が、実質的には、 $50\mu\text{m}$ 以上となる。

[0024] (800°C で1時間保持の熱処理後の粒径 $50\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下の範囲の結晶粒の面積率： 60% 以上)

本実施形態である銅材において、 800°C で1時間保持の熱処理後に、粒径 $50\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下の範囲の結晶粒の面積率が 60% 以上である場合には、 800°C 以上に加熱した場合であっても、結晶粒が不均一化することを確実に抑制できる。

また、 800°C で1時間保持の熱処理後の結晶の面積率の 60% 以上に収まる粒径の範囲の最小粒径は $75\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $100\mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましい。

[0025] (800°C で1時間保持の熱処理を行った後の平均結晶粒径Aと、 1000°C で1時間保持の熱処理を行った後の平均結晶粒径Bとの比： $B/A \leq 2$)

本実施形態である銅材において、 800°C で1時間保持の熱処理を行った後の平均結晶粒径Aと 1000°C で1時間保持の熱処理を行った後の平均結晶粒径Bとの比 B/A が2以下である場合には、 1000°C で1時間保持の熱処理を行った後の平均結晶粒径Bと、 800°C で1時間保持の熱処理を行った後の平均結晶粒径Aとの差が小さく、高温に加熱しても十分に結晶粒の粗大化及び不均一化を抑制することができる。

なお、 800°C で1時間保持の熱処理を行った後の平均結晶粒径Aと 1000°C で1時間保持の熱処理を行った後の平均結晶粒径Bとの比 B/A は、 1.9 以下であることが好ましく、 1.5 以下であることがさらに好ましい。また、 B/A の下限に特に制限はないが、実質的に 0.8 以上となる。

[0026] 次に、このような構成とされた本実施形態である銅材の製造方法について、図1に示すフロー図を参照して説明する。

[0027] (溶解・鑄造工程S01)

まず、銅原料を溶解し、銅溶湯を製出する。なお、銅原料としては、例えば、純度が $99.99\text{mass}\%$ 以上の無酸素銅、純度が $99.999\text{mass}\%$ 以上の無酸素銅を用いることが好ましい。

次いで、得られた銅溶湯に、所定の濃度となるようにCaを添加して、成分調製を行う。なお、Caを添加する際には、Ca単体やCu-Ca母合金等を用いることができる。また、Cu-Ca母合金を製造する際にも、純度が99.99mass%以上の無酸素銅、純度が99.999mass%以上の無酸素銅を用いることが好ましい。

そして、成分調整された銅溶湯を鑄型に注入して鑄塊を製出する。なお、量産を考慮した場合には、連続鑄造法または半連続鑄造法を用いることが好ましい。

この溶解・鑄造工程S01の過程で、添加したCaの一部と不可避不純物として含まれるS, Se, Teとが反応して、Ca系化合物が生成する。

[0028] (熱間加工工程S02)

次に、組織の均一化のために、熱間加工を実施する。この熱間加工工程における加熱時は非酸化性または還元性雰囲気中で実施することが好ましい。

熱間加工温度については、特に制限はないが、500℃以上1000℃以下の範囲内とすることが好ましい。後の工程でCa系化合物を均一に生成させるため熱間加工開始温度は加工発熱も考慮して700℃以上となる温度とすることが望ましい。より好ましくは750℃以上である。

また、熱間加工の総加工率は40%以上とすることが好ましく、60%以上とすることがさらに好ましく、70%以上であることがより好ましい。

熱間加工終了温度は700℃未満とすることが好ましく。より好ましくは650℃以下である。

さらに、熱間加工後の冷却方法については、特に制限はないが、空冷又は水冷を行うことが好ましい。

また、熱間加工工程S02における加工方法に特に限定はなく、例えば圧延、押出、溝圧延、鍛造、プレス等を採用することができる。最終形状が板、条の場合には圧延を採用することが好ましく、最終形状が線、棒の場合には押出や溝圧延を採用することが好ましく、最終形状がバルク材の場合には鍛造やプレスを採用することが好ましい。

[0029] (冷間加工工程 S 0 3)

次に、熱間加工工程 S 0 2 後の銅素材に対して、冷間加工を実施して所定の形状に加工する。なお、この冷間加工工程 S 0 3 における温度条件は特に限定はないが、 -200°C 以上 200°C 以下の範囲で行うことが好ましい。また、この冷間加工工程 S 0 3 における加工率は、最終形状に近似するように適宜選択されることになるが、生産性を向上させるためには30%以上とすることが好ましい。

また、冷間加工工程 S 0 3 における加工方法に特に限定はなく、例えば圧延、押出、溝圧延、鍛造、プレス等を採用することができる。最終形状が板、条の場合には圧延を採用することが好ましく、最終形状が線、棒の場合には押出や溝圧延を採用することが好ましく、最終形状がバルク材の場合には鍛造やプレスを採用することが好ましい。

[0030] (再結晶熱処理工程 S 0 4)

次に、冷間加工工程 S 0 3 後の銅素材に対して、再結晶を目的とした熱処理を行う。ここで、再結晶熱処理工程 S 0 4 後の再結晶粒が微細であると、その後に 800°C 以上に加熱した際に、結晶粒の成長、組織の不均一化が促進されてしまうおそれがある。このため、再結晶熱処理工程 S 0 4 後の再結晶粒の平均結晶粒径を $10\mu\text{m}$ 以上とすることが好ましい。より好ましくは $15\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $20\mu\text{m}$ 以上とすることが好ましい。再結晶時の粒径の上限は特に定めないが、実質的には $200\mu\text{m}$ 以下である。

再結晶熱処理工程 S 0 4 の熱処理条件は、特に限定しないが、 200°C 以上 850°C 以下の範囲の熱処理温度で、1秒以上24時間以下の範囲で保持することが好ましい。この場合、再結晶後の粒径が上述した範囲にはいるように高温では短時間の熱処理、低温では長時間の熱処理とするのが好ましい。冷却速度は特に定めないが、 800°C 以上の温度で熱処理をした場合は 500°C 以上 800°C 未満の温度で、 $10^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以下の冷却速度とすればよい、また、望ましくは $5^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以下、さらに好ましくは $1^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以下とすればよい。

また、再結晶組織の均一化のために、冷間加工工程 S O 3 と再結晶熱処理工程 S O 4 を 2 回以上繰り返して行っても良い。

[0031] (調質加工工程 S O 5)

次に、材料強度を調整するために、再結晶熱処理工程 S O 4 後の銅素材に対して調質加工を行ってもよい。なお、材料強度を高くする必要がない場合は、調質加工を行わなくてもよい。

調質加工の加工率は特に限定しないが、材料強度を調整するために 0 % 超え 5 0 % 以下の範囲内で実施することが好ましい。また、必要に応じて、残留ひずみの除去のために、調質加工後にさらに熱処理を行ってもよい。

[0032] このようにして、本実施形態である銅材が製出されることになる。

[0033] 以上のような構成とされた本実施形態である銅材においては、C a の含有量が 3 m a s s p p m 以上 4 0 0 m a s s p p m 以下の範囲内とされているので、鑄造や熱間加工および再結晶熱処理時に、C a と不可避不純物として含まれる S, S e, T e と反応して C a 系化合物が生成される。この C a 系化合物は 8 0 0 ° C 以上に加熱すると、C a と S, S e, T e に分解して固溶し、固溶した C a と S, S e, T e によって結晶粒の成長が阻害される。よって、この銅材を例えば 8 0 0 ° C 以上に加熱した場合であっても、二次再結晶を十分に抑制でき、加熱後においても結晶粒の粗大化及び不均一化を抑制することができる。

[0034] また、本実施形態である銅材においては、C a の含有量 X (m a s s p p m) と不可避不純物として含まれる O, S, S e, T e の合計含有量 Y (m a s s p p m) との比 X / Y が 2 よりも大きく設定されているので、C a が優先的に酸素と反応して消費されても、S, S e, T e と反応する残存 C a 量を確保することができ、C a 系化合物を十分に生成することができる。

[0035] さらに、本実施形態である銅材においては、8 0 0 ° C で 1 時間保持の熱処理を行った後において、平均結晶粒径 A が 2 0 0 μ m 以下とされているので、銅材を 8 0 0 ° C 以上に加熱した場合であっても、確実に、結晶粒の粗大化を抑制することができる。

また、本実施形態である銅材においては、 800°C で1時間保持の熱処理を行った後に、粒径 $50\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下の範囲の結晶粒の面積率が60%以上とされているので、銅材を 800°C 以上に加熱した場合であっても、確実に、結晶粒の不均一化を抑制することができる。

[0036] さらに、本実施形態である銅材において、 800°C で1時間保持の熱処理を行った後の平均結晶粒径Aと、 1000°C で1時間保持の熱処理を行った後の平均結晶粒径Bとの比 B/A が2以下である場合には、 1000°C で1時間保持の熱処理を行った後の平均結晶粒径Bと、 800°C で1時間保持の熱処理を行った後の平均結晶粒径Aとの差が小さく、 1000°C 以上の高温にまで加熱しても十分に結晶粒の粗大化及び不均一化を抑制することができる。

[0037] 以上、本発明の実施形態である銅材について説明したが、本発明はこれに限定されることはなく、その発明の技術的思想を逸脱しない範囲で適宜変更可能である。

例えば、上述の実施形態では、銅材の製造方法の一例について説明したが、銅材の製造方法は、実施形態に記載したものに限定されることはなく、既存の製造方法を適宜選択して製造してもよい。

実施例

[0038] 以下に、本発明の効果を確認すべく行った確認実験の結果について説明する。

純度が99.99mass%以上の無酸素銅からなる銅原料を高純度グラファイト坩堝内に装入して、Arガス雰囲気とされた雰囲気炉内において高周波溶解した。得られた銅溶湯に、Cu-1mass%Ca母合金を投入し、表1に示す成分組成に調製した。

得られた銅溶湯を、鋳型に注湯して鋳塊を製出した。なお、鋳塊の大きさは、厚さ約25mm×幅約70mm×長さ約160～190mmとした。

[0039] 得られた鋳塊に対して、Arガス雰囲気中において、 800°C で1時間の加熱を行い、熱間圧延を実施し、厚さ15mmとした。

熱間圧延後の銅素材を切断するとともに表面の酸化被膜を除去するために表面研削を実施した。このとき、その後の冷間圧延、調質圧延の圧延率を考慮して、最終厚さが0.8 mmとなるように、冷間圧延に供する銅素材の厚さを調整した。

[0040] 上述のように厚さを調整した銅素材に対して、加工率90%の条件で冷間圧延を行った。

次に、冷間圧延後の銅素材に対して、600～850℃で5秒保持の条件により、再結晶熱処理を実施した。

そして、再結晶熱処理後の銅素材に対して、加工率5～50%の条件で調質圧延を行い、厚さ0.8 mm、幅60 mmの銅材を製造した。

[0041] そして、以下の項目について評価を実施した。評価結果を表2に示す。

[0042] (銅材の組成分析)

得られた銅材から測定試料を採取し、ICP-MS分析装置(AGILENT社製 7500CX)によって組成分析を行った。その結果、表1に示す組成であることを確認した。

[0043] (800℃で1 hの熱処理後の平均結晶粒径A)

得られた銅材に800℃で1時間保持の熱処理を実施した。この試験片より、50 mm×50 mmのサンプルを切り出し、耐水研磨紙、ダイヤモンド砥粒を用いて機械研磨を行った後、コロイダルシリカ溶液を用いて仕上げ研磨を行った。

EBSD測定装置(FEI社製 QUANTA 450 EFG, EDAX/TSL社製 AMETEK 9424)と、解析ソフト(TSL社製 OIM Analysis 7×64)を用いて、測定間隔5 μmステップで1000 μm²の測定面積において、隣接する測定点間の方位差が15°以上となる測定点間を結晶粒界として、結晶粒界マップを作成した。結晶粒界マップを作成する際にはCI値が0.1以下となる測定点は除外した。

JIS H 0501の切断法に準拠し、上述の結晶粒界マップに対して、縦、横に所定長さの線分を5本ずつ引き、線分で完全に切られる結晶粒の

数をカウントし、その切断長さの平均値を平均結晶粒径とした。

[0044] (800℃で1hの熱処理後の粒径50μm以上300μm以下の結晶粒の面積率)

上記の結晶粒径Aの測定の際に作成した粒界マップから解析ソフト(TSL社製 OIM Analysis 7×64)を用いて、各結晶粒の結晶粒径を求め、そのArea Fractionから全ての結晶粒の全面積から、粒径50μm以上300μm以下となる結晶粒の面積割合を計算した。

[0045] (1000℃で1hの熱処理後の平均結晶粒径B)

得られた銅材から試験片を採取し、1000℃で1時間保持の熱処理を実施した。この試験片より、50mm×50mmのサンプルを切り出し、上述した「800℃で1hの熱処理後の平均結晶粒径A」と同様の手順によって、1000℃で1hの熱処理後の平均結晶粒径Bを算出した。

[0046]

[表1]

		成分組成(質量比)						X/Y
		Ca (X) ppm	O ppm	S ppm	Se ppm	Te ppm	4元素 合計(Y) ppm	
本 発 明 例	1	3	0.8	0.4	0.1	0.1	1.4	2.1
	2	5	0.8	1.0	0.3	0.1	2.2	2.3
	3	10	1.0	2.1	0.2	0.2	3.4	2.9
	4	20	2.0	5.0	0.4	0.1	7.5	2.7
	5	46	2.0	7.9	0.4	0.1	10.5	4.4
	6	54	5.0	12.0	0.2	0.1	17.3	3.1
	7	62	10.0	4.0	0.3	0.2	14.5	4.3
	8	77	1.0	7.0	0.2	0.1	8.3	9.3
	9	120	2.0	4.3	0.3	0.2	6.5	18.5
	10	157	2.0	4.0	0.3	0.2	6.5	24.2
	11	178	9.0	6.1	0.1	0.1	15.2	11.7
	12	192	2.0	3.0	0.1	0.1	5.2	36.9
	13	244	7.0	24.0	0.3	0.2	31.5	7.7
	14	265	3.0	5.2	0.1	0.1	8.2	32.3
	15	398	5.0	5.0	0.2	0.2	10.4	38.3
比 較 例	1	—	1.0	5.0	0.2	0.1	6.3	—
	2	1	2.0	3.0	0.2	0.1	5.3	0.2
	3	10	0.8	5.5	0.1	0.1	6.5	1.5
	4	543	5.0	6.0	0.1	0.2	11.3	48.1

[0047]

[表2]

	再結晶 熱処理工程の 温度 (°C)	調質加工工程の 圧延率 (%)	800°C1hの熱処理後				1000°C1hの 熱処理後の 平均結晶粒径B (μm)	B/A
			平均結晶 粒径A (μm)	50 μm $\leq$ A $\leq$ 300 μm の 面積率 (%)	75 μm $\leq$ A $\leq$ 300 μm の 面積率 (%)	100 μm $\leq$ A $\leq$ 300 μm の 面積率 (%)		
1	650	25	144	69	67	64	152	1.1
2	600	5	112	66	65	61	105	0.9
3	650	25	135	81	79	75	136	1.0
4	750	46	155	70	69	66	162	1.0
5	800	9	121	68	66	64	103	0.9
6	650	15	115	77	76	72	108	0.9
7	850	13	122	70	69	66	174	1.4
8	850	32	139	65	63	60	145	1.0
9	700	40	144	73	71	69	151	1.0
10	700	40	136	74	73	71	175	1.3
11	700	30	134	65	63	61	155	1.2
12	700	40	125	68	67	64	118	0.9
13	700	12	126	83	82	78	134	1.1
14	800	42	126	75	73	69	133	1.1
15	800	46	132	69	68	65	183	1.4
1	650	24	215	55	53	47	478	2.2
2	700	32	204	49	47	42	506	2.5
3	800	13	233	51	50	44	557	2.4
4	800	7	—	—	—	—	—	—

本発明例

比較例

[0048] 比較例1においては、Caを添加しておらず、800°Cで1hの熱処理後の平均結晶粒径Aが215 μm 、1000°Cで1hの熱処理後の平均結晶粒径Bが478 μm となり、熱処理後に結晶粒が粗大化した。また、800°Cで1hの熱処理後の粒径50 μm 以上300 μm 以下の結晶の面積率が55

%と低く、熱処理後の結晶粒が不均一であった。

[0049] 比較例2においては、Caの含有量X (mass ppm)と不可避不純物として含まれるO, S, Se, Teの合計含有量Y (mass ppm)の比が0.2とされており、800℃で1hの熱処理後の平均結晶粒径Aが204 μm、1000℃で1hの熱処理後の平均結晶粒径Bが506 μmとなり、熱処理後に結晶粒が粗大化した。また、800℃で1hの熱処理後の粒径50 μm以上300 μm以下の結晶の面積率が49%と低く、熱処理後の結晶粒が不均一であった。

[0050] 比較例3においては、Caの含有量X (mass ppm)と不可避不純物として含まれるO, S, Se, Teの合計含有量Y (mass ppm)の比が1.5とされており、800℃で1hの熱処理後の平均結晶粒径Aが233 μm、1000℃で1hの熱処理後の平均結晶粒径Bが557 μmとなり、熱処理後に結晶粒が粗大化した。また、800℃で1hの熱処理後の粒径50 μm以上300 μm以下の範囲の結晶粒の面積率が51%と低く、熱処理後の結晶粒が不均一であった。

[0051] 比較例4においては、Caの含有量が543 mass ppmとされており、加工時に割れが発生した。このため、その後の評価を中止した。鑄造時に、粗大なCa系化合物が生成したためと推測される。

[0052] これに対して、Caの含有量が3 mass ppm以上400 mass ppm以下の範囲内、残部がCu及び不可避不純物とした組成とされ、Caの含有量X (mass ppm)と、不可避不純物として含まれるO, S, Se, Teの合計含有量Y (mass ppm)との比 X/Y が2よりも大きい本発明例1-15においては、800℃で1hの熱処理後の平均結晶粒径Aが155 μm以下、1000℃で1hの熱処理後の平均結晶粒径Bが183 μm以下となり、熱処理後における結晶粒の粗大化が抑制されていた。また、800℃で1hの熱処理後の粒径50 μm以上300 μm以下の結晶の面積率が60%以上であり、熱処理後の結晶粒が均一であった。

[0053] 以上のことから、本発明例によれば、加熱後においても、結晶粒の粗大化

及び不均一化を抑制することができる銅材を提供可能であることが確認された。

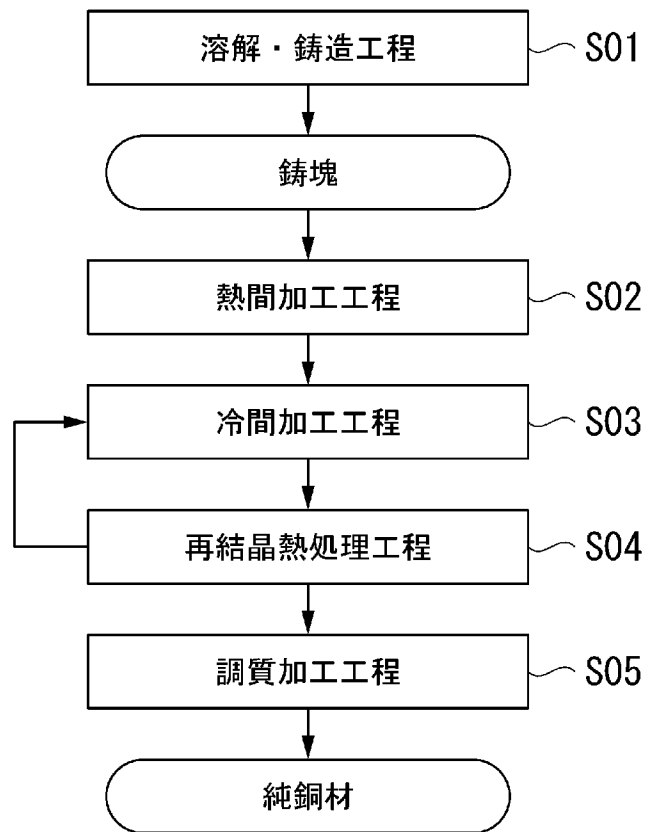
産業上利用の可能性

[0054] 本発明の銅材及び放熱部材は、結晶粒の粗大化を抑制して外観の変化を防止することが好ましい部材、例えば、ヒートシンクや厚銅回路等を備えた電気・電子部品に好適に利用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] Caの含有量が3massppm以上400massppm以下の範囲内、残部がCu及び不可避不純物とした組成とされ、
- Caの含有量をX (massppm)、前記不可避不純物として含まれるO, S, Se, Teの合計含有量をY (massppm)としたときに、 $X/Y > 2$ とされており、
- 800℃で1時間保持の熱処理を行った後において、平均結晶粒径が200 μ m以下とされるとともに、粒径50 μ m以上300 μ m以下の範囲の結晶粒の面積率が60%以上とされていることを特徴とする銅材。
- [請求項2] 800℃で1時間保持の熱処理を行った後の平均結晶粒径をAとし、1000℃で1時間保持の熱処理を行った後の平均結晶粒径をBとした場合に、 $B/A \leq 2$ であることを特徴とする請求項1に記載の銅材。
- [請求項3] 前記O, S, Se, Teを除いた前記不可避不純物は、総量で0.1mass%以下であることを特徴とする請求項1に記載の銅材。
- [請求項4] 請求項1から3のいずれか一項に記載の銅材からなることを特徴とする放熱部材。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/010018

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C22C9/00(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)i, C22F1/08(2006.01)i

FI: C22C9/00, C22F1/08 A, C22F1/00 604, C22F1/00 623, C22F1/00 624, C22F1/00 625, C22F1/00 650F, C22F1/00 651A, C22F1/00 683, C22F1/00 694B, C22F1/00 694A, C22F1/00 691B, C22F1/00 691C, C22F1/00 685Z, C22F1/00 686A, C22F1/00 692A

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. C22C9/00, C22F1/00, C22F1/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2017-188339 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 12	1-3
Y	October 2017, claims, paragraphs [0034], [0054], tables 1, 2, examples 6, 7, 9	4
Y	JP 2014-189817 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 06	4
	October 2014, claims, paragraph [0044]	
A	JP 2000-212660 A (NIPPON MINING & METALS CO., LTD.) 02 August 2000	1-4
A	JP 2016-125115 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 11	1-4
	July 2016	

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27.05.2020

Date of mailing of the international search report
09.06.2020

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/010018

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2017-188339 A	12.10.2017	(Family: none)	
JP 2014-189817 A	06.10.2014	(Family: none)	
JP 2000-212660 A	02.08.2000	US 6197433 B1	
		KR 10-2000-0052542 A	
		CN 1262335 A	
JP 2016-125115 A	11.07.2016	US 2018/0005731 A1	
		WO 2016/111159 A1	
		EP 3243916 A1	
		CN 107002179 A	
		KR 10-2017-0102224 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C22C 9/00(2006.01)i; C22F 1/00(2006.01)i; C22F 1/08(2006.01)i FI: C22C9/00; C22F1/08 A; C22F1/00 604; C22F1/00 623; C22F1/00 624; C22F1/00 625; C22F1/00 650F; C22F1/00 651A; C22F1/00 683; C22F1/00 694B; C22F1/00 694A; C22F1/00 691B; C22F1/00 691C; C22F1/00 685Z; C22F1/00 686A; C22F1/00 692A																				
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C22C9/00; C22F1/00; C22F1/08 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table> 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年										
日本国実用新案公報	1922-1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971-2020年																			
日本国実用新案登録公報	1996-2020年																			
日本国登録実用新案公報	1994-2020年																			
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2017-188339 A（三菱マテリアル株式会社）12.10.2017（2017-10-12） 特許請求の範囲、[0034]、[0054]、[表1]、[表2]の本実施例 6-7、9</td> <td>1-3</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2014-189817 A（三菱マテリアル株式会社）06.10.2014（2014-10-06） 特許請求の範囲、[0044]</td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2000-212660 A（日鉱金属株式会社）02.08.2000（2000-08-02）</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2016-125115 A（三菱マテリアル株式会社）11.07.2016（2016-07-11）</td> <td>1-4</td> </tr> </tbody> </table> ☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。 * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 2017-188339 A（三菱マテリアル株式会社）12.10.2017（2017-10-12） 特許請求の範囲、[0034]、[0054]、[表1]、[表2]の本実施例 6-7、9	1-3	Y		4	Y	JP 2014-189817 A（三菱マテリアル株式会社）06.10.2014（2014-10-06） 特許請求の範囲、[0044]	4	A	JP 2000-212660 A（日鉱金属株式会社）02.08.2000（2000-08-02）	1-4	A	JP 2016-125115 A（三菱マテリアル株式会社）11.07.2016（2016-07-11）	1-4
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																		
X	JP 2017-188339 A（三菱マテリアル株式会社）12.10.2017（2017-10-12） 特許請求の範囲、[0034]、[0054]、[表1]、[表2]の本実施例 6-7、9	1-3																		
Y		4																		
Y	JP 2014-189817 A（三菱マテリアル株式会社）06.10.2014（2014-10-06） 特許請求の範囲、[0044]	4																		
A	JP 2000-212660 A（日鉱金属株式会社）02.08.2000（2000-08-02）	1-4																		
A	JP 2016-125115 A（三菱マテリアル株式会社）11.07.2016（2016-07-11）	1-4																		
国際調査を完了した日 27.05.2020		国際調査報告の発送日 09.06.2020																		
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 河野 一夫 4K 9833 電話番号 03-3581-1101 内線 3435																		

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/010018

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2017-188339	A	12.10.2017	(ファミリーなし)			
JP	2014-189817	A	06.10.2014	(ファミリーなし)			
JP	2000-212660	A	02.08.2000	US	6197433	B1	
				KR	10-2000-0052542	A	
				CN	1262335	A	
JP	2016-125115	A	11.07.2016	US	2018/0005731	A1	
				WO	2016/111159	A1	
				EP	3243916	A1	
				CN	107002179	A	
				KR	10-2017-0102224	A	