

Title	銅の高純度化および合金化による新用途の開発に関する研究
Author(s)	加藤, 正憲
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/45955">https://hdl.handle.net/11094/45955</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	かとうまさのり 加藤正憲
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第19001号
学位授与年月日	平成16年9月21日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文名	銅の高純度化および合金化による新用途の開発に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 馬越 佑吉  (副査) 教授 野城 清 教授 田中 敏宏

### 論文内容の要旨

銅の高純度化のための乾式精製法の開発、溶解鋳造法による高純度銅の製造とその微量元素添加合金ならびに超高純度銅の製造プロセス開発と、これらの銅および銅合金の性能評価ならびに特殊電線や銅箔への応用とその特性評価に関する研究を実施した。

粗銅中の不純物除去に重点を置いた乾式精製法を検討し、溶銅の脱酸法、脱水素法を開発した。真空精製法では、Pb、Bi は金属状態で蒸発し、空気吹付けにより As の蒸発速度が大きくなるが、Sb の蒸発は期待できないことがわかった。また、無酸素銅の溶解鋳造法を確立し、微量元素を添加した清浄度の優れた銅合金の製造法を開発した。介在物除去法としてセラミックフィルターが有効であった。更に、一方向凝固の長尺ロッド連続鋳造法を開発して超高純度銅の溶解鋳造法を確立した。

上記製法で得た高純度銅(4N銅)と超高純度銅(6N銅)の品質・性能を比較評価した。極微量の不純物をGDMSで分析し、各々の純度を確認した。低温での電気伝導度測定の結果、6N銅の $\rho$ (4.2 K)は $2.3 \times 10^{-12} \Omega \text{m}$ であった。残留抵抗比(RRR)は16,900と算出され、4N銅の約100倍であった。6N銅の軟化温度は4N銅より90度低く、極細線に加工すると5日間で室温自己軟化した。また、微量のIn添加で軟化温度が著しく変化した。更に、高純度銅をベースにした高導電性の高性能な銅合金を開発した。Fe-P、Mg-Pのりん化合物析出強化型では、Fe、MgとPの比、熱処理温度等を最適化し、In、Zrの固溶強化型では、銅の純度、添加量等を最適化して、微量元素を添加した高導電性で高性能かつ清浄度に優れた銅合金の開発に成功した。

銅の特長を活かして、新しい用途や市場要求に応じた新製品を開発するべく、上記で開発した超高純度銅や銅合金を、音響機器用電線、耐屈曲電線、FPC用銅箔、TAB用銅箔へ応用し、製品開発とその特性評価を実施した。

- (1)超高純度銅を応用して音響機器用電線「ストレスフリー6N」の商品開発に成功した。導体材料は、断面の組織観察により結晶粒界の不純物、転位等の欠陥や残留応力が極めて少なく、残留抵抗比測定により原子の固溶による結晶格子の歪みが少ないと推定された。再生音のリスニング結果では、「微細な音もよく残っている」、「中低音が豊か」、「自然で柔らかい」と高く評価された。
- (2)Cu-2600 ppm Fe-800 ppm P-1000 ppm In合金製の耐屈曲電線を開発し、自動車溶接ロボット用ケーブルに応用した。導体材料は、非常に清浄であり、 $20 \sim 30 \mu \text{m} \phi$ 極細線にも容易に加工できた。素線での屈曲試験での寿命は $3 \times 10^7$ 回(0.22%歪)で、従来品の約260倍であった。また、ケーブルでの屈曲寿命は、従来品の10倍以上と推定され、各種耐屈曲電線に応用可能と評価された。

- (3)FPC用銅箔として、高純度無酸素銅に極微量のAgを添加して軟化温度を調整し、強加工して集合組織を発達させた高純度の厚さ18 $\mu$ mの銅箔を開発した。銅箔単体での屈曲試験での寿命は従来品の約10倍であった。また、FPCサンプルでの耐屈曲性能は電気抵抗の上昇率で評価され、従来品の約25倍であった。
- (4)TAB用銅箔として、清浄度の優れたCu-300ppmIn合金を溶製し、厚さ35 $\mu$ mの銅箔を試作した。耐熱性能およびエッチングカット性能に優れ、TABのファインパターン化に対応可能と評価された。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、銅の高純度化のための乾式精錬法、超高純度銅の製造プロセス開発、溶解鑄造法による高純度銅および微量添加元素含有銅合金の製造と特性評価、特殊電線ならびに箔への製品応用とその特性について調べている。得られた研究成果は以下の通りである。

- (1) 溶銅の脱酸法として、燃料油を水蒸気や空気と混合し、羽口から溶銅中に吹込み、銅中の酸素と反応させる脱酸法を開発している。粗銅中の不純物を除去し、高純度化するためには、減圧下でのPb、Biの蒸発除去、空気吹き付けによるAsの蒸発の促進が有効である。また、Biの蒸発促進のためには、攪拌、反応界面の拡大、溶銅温度上昇が有効であるとの知見を得ている。
- (2) 溶銅中で浮上分離できない小粒径の介在物除去法として、セラミックフィルターを利用した超高純度銅製造プロセスを開発している。また、その素形材化として、凝固界面前方の溶湯を攪拌し、一方向凝固長尺ロッドの連続鑄造に成功している。
- (3) 無酸素銅の諸特性を調べ、Sの固溶率が軟化特性、凝固組織、熱間加工性に影響すること、Fe、Asの含有により残留抵抗比が大きく減少することを明らかにしている。また、超高純度銅の不純物量は1ppm以下と極微量で、熱伝導率が高く、加工性良好であり、再結晶温度は無酸素銅より90Kも低い結果を得ている。
- (4) 超高純度銅を音響機器用電線に応用した結果、粒界不純物が極めて少なく、電気信号に対する壁やコンデンサーとしての位相の乱れが少なくなり、その結果「中低音が豊か」、「自然で柔らかい」などのオーディオ評論家の高い評価を得ている。
- (5) 清浄度の高いCu-2600ppmFe-800ppmP-1000ppmIn合金による耐屈曲電線を開発している。この電線は従来品の260倍の屈曲寿命を示すなど優れた引張強さ、耐屈曲性を示す。
- (6) 極微量Ag添加高純度無酸素銅をFPC用銅箔に応用し、従来品の25倍の耐屈曲性能を得ている。
- (7) 高純度のCu-300ppmIn合金の圧延によりTAB用銅箔を開発している。この箔は耐熱性、エッチングカット性に優れ、TABのファインパターン化のニーズに対応可能である。

以上のように、本論文は銅の高純度化プロセス、合金開発を行うと共に、音響機器、電気部品への応用を図り、従来品を凌駕する優れた性能を発揮している。学術的にも実用的にも極めて重要な知見を多数含んでおり、材料工学の発展に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。