

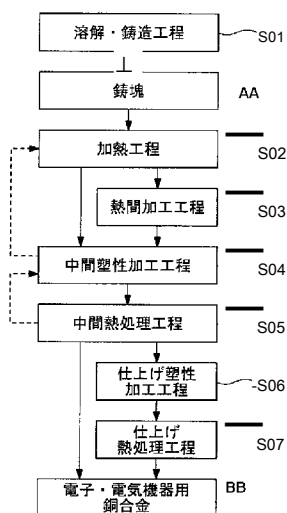


- (51) 国際特許分類 :
C22C 9/04 (2006.01) H01B 5/02 (2006.01)
C22F 1/08 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)
H01B 1/02 (2006.01) C22F 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号 : PCT/JP20 13/050004
- (22) 国際出願日 : 2013年1月4日 (04.01.2013)
- (25) 国際出願の言語 : 日本語
- (26) 国際公開の言語 : 日本語
- (30) 優先権データ :
特願 2012-001 177 2012年1月6日 (06.01.2012) JP
特願 2012-2035 17 2012年9月14日 (14.09.2012) JP
- (71) 出願人 : 三菱マテリアル株式会社 (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒10081 17 東京都千代田区大手町一丁目3番2号 Tokyo (JP). 三菱伸銅株式会社 (MITSUBISHI SHINDOH CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1408550 東京都品川区北品川四丁目7番35号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者 : 牧 一誠 (MAKI Kazunari); 〒3640022 埼玉県北本市下石戸上1975-2 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Saitama (JP). 森 広行 (MORI Hirovuki); 〒3640022 埼玉県北本市下石戸上1975-2 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Saitama (JP).
- (74) 代理人 : 志賀 正武, 外 (SHIGA Masatake 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, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ

[続葉有]

(54) Title: COPPER ALLOY FOR ELECTRONIC/ELECTRIC DEVICE, COPPER ALLOY THIN PLATE FOR ELECTRONIC/ELECTRIC DEVICE, METHOD FOR MANUFACTURING COPPER ALLOY FOR ELECTRONIC/ELECTRIC DEVICE, AND CONDUCTIVE PART AND TERMINAL FOR ELECTRONIC/ELECTRIC DEVICE

(54) 発明の名称 : 電子・電気機器用銅合金、電子・電気機器用銅合金薄板、電子・電気機器用銅合金の製造方法、電子・電気機器用導電部品および端子



- S01 Dissolving/casting step
- S02 Heating step
- S03 Hot working step
- S04 Intermediate plastic processing step
- S05 Intermediate heat treatment step
- S06 Final plastic processing step
- S07 Final heat treatment step
- AA Ingot
- BB Copper alloy for electronic/electric device

(57) Abstract: Provided is a copper alloy comprising, by mass%, Zn at greater than 2.0% and 36.5% or less, Sn at 0.1% to 0.9%, Ni at 0.05% or more and less than 1.0%, Fe at 0.001% or more and less than 0.10%, P at 0.005% to 0.10%, and the remainder including Cu and inevitable impurities, wherein in atomic ratio, $0.002 < Fe/Ni < 1.5$, $3 < (Ni+Fe)/P < 15$, and $0.3 < Sn/(Ni+Fe) < 5$ are satisfied as the content ratio of the elements, the average particle size of α -phase crystal particles including Cu, Zn and Sn is 0.1 to 50 μm , and a deposit comprising Fe and/or Ni and P is included.

(57) 要約 : 質量%で、Znを2.0%を越え、36.5%以下、Snを0.1%以上、0.9%以下、Niを0.05%以上、1.0%未満、Feを0.001%以上、0.10%未満、Pを0.005%以上、0.10%以下含有し、残部がCuおよび不可避の不純物よりなり、さらにこれらの元素の含有量の相互の比率として、原子比で、 $0.002 \leq Fe/Ni < 1.5$ 、 $3 < (Ni+Fe)/P < 15$ 、 $0.3 < Sn/(Ni+Fe) < 5$ を満たし、かつCu、ZnおよびSnを含有する α 相の結晶粒の平均粒径が0.1~50 μm で、Feおよび/またはNiとPとを含有する析出物が含まれている銅合金。

WO 2013/103149 A1

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, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称 :

電子・電気機器用銅合金、電子・電気機器用銅合金薄板、電子・電気機器用銅合金の製造方法、電子・電気機器用導電部品および端子

技術分野

[0001] 本発明は、半導体装置のコネクタや、その他の端子、あるいは電磁リレーの可動導電片や、リードフレームなどの電子・電気機器用の導電部品として使用される銅合金に関する。特に本発明は、黄銅 (C u _ Z n 合金) に S n を添加してなる C u - Z n - S n 系の電子・電気機器用銅合金と、それを用いた電子・電気機器用銅合金薄板、電子・電気機器用銅合金の製造方法、電子・電気機器用導電部品および端子に関するものである。

本願は、2012年1月6日に、日本に出願された特願2012-001177号および2012年9月14日に、日本に出願された特願2012-203517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] 半導体装置のコネクタなどの端子、あるいは電磁リレーの可動導電片などの電子・電気用の導電部品としては、銅もしくは銅合金が使用されており、そのうちでも、強度、加工性、コストのバランスなどの観点から、黄銅 (C u _ Z n 合金) が従来から広く使用されている。またコネクタなどの端子の場合、主として相手側の導電部材との接触の信頼性を高めるため、C u _ Z n 合金からなる基材 (素板) の表面に錫 (S n) めっきを施して使用することが多くなっている。

上述のようにC u - Z n 合金を基材としてその表面にS n めっきを施したコネクタなどの導電部品においては、S n めっき材のリサイクル性を向上させるとともに、強度を向上させるため、基材のC u _ Z n 合金自体についても、合金成分としてS n を添加したC u - Z n - S n 系合金を使用する場合がある。

[0003] 半導体のコネクタなどの電子・電気機器導電部品の製造プロセスとしては、一般に素材の銅合金を圧延加工によって厚みが0.05～1.0mm程度の薄板（条材）とし、打ち抜き加工によって所定の形状とし、さらにその少なくとも一部に曲げ加工を施すのが通常である。その場合、導電部品は、曲げ部分付近で相手側導電部材と接触させて相手側導電部材との電氣的接続を得るとともに、曲げ部分のパネ性により相手側導電材との接触状態を維持させるように使用されることが多い。このようなコネクタなどの導電部品に用いられる銅合金においては、通電時の抵抗発熱を抑えるために導電性が優れていることはもちろん、強度が高く、かつ薄板（条材）に圧延して打ち抜き加工を施すことから、圧延性や打ち抜き加工性が優れていることが望まれる。さらに、前述のように曲げ加工を施してその曲げ部分のパネ性により、曲げ部分付近で相手側導電材との接触状態を維持するように使用されるコネクタなどの場合は、銅合金部材は、曲げ加工性がすぐれているばかりでなく、曲げ部分付近での相手側導電材との接触が長時間（あるいは高温雰囲気でも）良好に保たれるように、耐応力緩和特性が優れていることが要求される。すなわち、曲げ部分のパネ性を利用して相手側導電材との接触状態を維持させるコネクタなどの端子においては、銅合金部材の耐応力緩和特性が劣っていて経時的に曲げ部分の残留応力が緩和されれば、あるいは高温の使用環境下で曲げ部分の残留応力が緩和されれば、相手側導電部材との接触圧が十分に保たれなくなって、接触不良の問題が早期に生じてしまいやすい。

[0004] コネクタなどの導電部品に使用されるCu-Zn-Sn系合金の耐応力緩和特性を向上させるための方策としては、従来から例えば特許文献1～特許文献3に示すような提案がなされている。さらに、リードフレーム用のCu-Zn-Sn系合金として、特許文献4にも耐応力緩和特性を向上させるための方策が示されている。

[0005] 特許文献1においては、Cu-Zn-Sn系合金にNiを含有させてNi-P系化合物を生成させることによって耐応力緩和特性を向上させることができることとされ、またFeの添加も耐応力緩和特性の向上に有効であることが

示されている。また特許文献2の提案においては、Cu-Zn-Sn系合金に、Ni、FeをPとともに添加して化合物を生成させることにより、合金の強度、弾性、耐熱性を向上させ得ることが記載されている。ここでは耐応力緩和特性の直接的な記載はないが、上記の強度、弾性、耐熱性の向上は、耐応力緩和特性の向上を意味しているものと思われる。

これらの特許文献1、2の提案に示されるように、Cu-Zn-Sn系合金にNi、Fe、Pを添加することが耐応力緩和特性の向上に有効であること自体は、本発明者等も確認しているが、特許文献1、2の提案ではNi、Fe、Pの個別の含有量が考慮されているだけである。このような個別の含有量の調整だけでは、必ずしも耐応力緩和特性を確実に十分向上させることができないことが、本発明者等の実験、研究によって判明している。

[0006] 一方特許文献3の提案では、Cu-Zn-Sn系合金にNiを添加するとともに、Ni/Sn比を特定の範囲内に調整することにより耐応力緩和特性を向上させることができると記載され、またFeの微量添加も耐応力緩和特性の向上に有効である旨、記載されている。

このような特許文献3の提案に示されているNi/Sn比の調整も、確かに耐応力緩和特性の向上に有効ではあるが、P化合物と耐応力緩和特性との関係についてはまったく触れられていない。すなわちP化合物は、特許文献1、2に示されているように耐応力緩和特性に大きな影響を及ぼすと思われるが、特許文献3の提案では、P化合物を生成するFe、Niなどの元素に関しては、その含有量と耐応力緩和特性との関係が全く考慮されておらず、本発明者等の実験でも、特許文献3の提案に従っただけでは、十分かつ確実な耐応力緩和特性の向上を図りが得られないことが判明している。

[0007] リードフレームを対象とした特許文献4の提案では、Cu-Zn-Sn系合金に、Ni、FeをPとともに添加し、同時に $(Fe + Ni) / P$ の原子比を0.2~3の範囲内に調整して、Fe-P系化合物、Ni-P系化合物、もしくはFe-Ni-P系化合物を生成させることにより、耐応力緩和特性の向上が可能となる旨、記載されている。

しかしながら、本発明者等の実験によれば、特許文献4で規定されているようにFe、Ni、Pの合計量と、 $(Fe + Ni) / P$ の原子比とを調整しただけでは、耐力緩和特性の十分な向上は図り得られないことが判明した。その理由は定かではないが、耐力緩和特性の確実かつ十分な向上のためには、Fe、Ni、Pの合計量と $(Fe + Ni) / P$ の調整以外に、 Fe / Ni 比の調整、さらには $Sn / (Ni + Fe)$ の調整が重要であって、これらの各含有量比率をバランス良く調整しなければ、耐力緩和特性を確実かつ十分な向上させ得ないことが、本発明者等の実験、研究によって判明している。

[0008] 以上のように、Cu-Zn-Sn系合金からなる電子・電気機器導電部品用銅合金として、耐力緩和特性を向上させるための従来の提案では、耐力緩和特性の向上効果は未だ確実かつ十分とは言えず、さらなる改良が望まれている。すなわち、コネクタのごとく、薄板(条)に圧延して曲げ加工を施した曲げ部分を有しかつその曲げ部分付近で相手側導電部材と接触させて、曲げ部分のパネ性により相手側導電部材との接触状態を維持するように使用される部品では、経時的に、もしくは高温環境で、残留応力が緩和されて相手側導電部材との接触圧が保たれなくなり、その結果、接触不良などの不都合が早期に生じやすいという問題がある。このような問題を回避するために、従来は材料の肉厚を大きくせざるを得ず、そのため材料コストの上昇を招くとともに、重量の増大を招いてしまっていたのが実情である。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1 :特開平5—33087号公報

特許文献1 :特開2006_283060号公報

特許文献1 :特許第3953357号公報

特許文献1 :特許第3717321号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[001 0] 前述のように、S nめつき付き黄銅条の基材として使用されている従来のC u - Z n - S n系合金は、曲げ加工を施しかつその曲げ部付近で相手側導電部材との接触を得るように使用される薄板材料（条材）としては、耐応力緩和特性が、未だ確実かつ十分に優れているとは言えず、そこで耐応力緩和特性のより一層の確実かつ十分な改善が強く望まれている。

[001 1] 本発明は、以上のような事情を背景としてなされたものであって、コネクタやその他の端子、電磁リレーの可動導電片、リードフレームなど、電子・電気機器の導電部品として使用される銅合金、特にC u - Z n - S n系合金として、耐応力緩和特性が確実かつ十分に優れていて、従来よりも部品素材の薄肉化を図ることができ、しかも強度も高く、さらに曲げ加工性や導電率などの諸特性も優れた電子・電気機器用銅合金、およびそれを用いた電子・電気機器用銅合金薄板、電子・電気機器用銅合金の製造方法、電子・電気機器用導電部品および端子を提供することを課題としている。

課題を解決するための手段

[001 2] 本発明者らは、上記課題に対する解決策について、鋭意実験・研究を重ねたところ、C u - Z n - S n系合金に、N i（ニッケル）およびF e（鉄）を適切な量だけ同時に添加するとともに、P（リン）を適切な量だけ添加し、しかもこれらの各合金元素の個別の含有量を調整するだけではなく、合金中におけるN i、F e、P、およびS nの相互間の比率、とりわけF eおよびN iの含有量の比 $F e / N i$ と、N iおよびF eの合計含有量 $(N i + F e)$ とPの含有量との比 $(N i + F e) / P$ と、S nの含有量とN iおよびF eの合計含有量 $(N i + F e)$ との比 $S n / (N i + F e)$ とを、それぞれ原子比で適切な範囲内に調整することにより、F eおよび/またはN iと口とを含有する析出物を適切に析出させ、同時に母材（ α 相主体）の結晶粒径を適切に調整することによって、耐応力緩和特性を確実かつ十分に向上させると同時に強度を向上させ、その他曲げ加工性や導電率など、コネクタやその他の端子、あるいは電磁リレーの可動導電片、リードフレームなどに要求さ

れる諸特性も優れた銅合金が得られることを見出し、本発明をなすに至つたのである。

またさらに、上記のNi、Fe、Pと同時に適量のCoを添加することにより、耐応力緩和特性および強度をより一層向上させることができることを見出した。

[0013] すなわち本発明の基本的な態様（第1の態様）による電子・電気機器用銅合金は、質量%で、Znを2.0%を越え、36.5%以下、Snを0.1以上、0.9%以下、Niを0.05%以上、1.0%未満、Feを0.001%以上、0.10%未満、Pを0.005%以上、0.10%以下含有し、残部がCuおよび不可避免的不純物よりなり、かつFeの含有量とNiの含有量との比 Fe/Ni が、原子比で、 $0.002 \leq Fe/Ni < 1.5$ を満たし、NiおよびFeの合計含有量 $(Ni + Fe)$ とPの含有量との比 $(Ni + Fe)/P$ が、原子比で、 $3 < (Ni + Fe)/P < 15$ を満たし、Snの含有量とNiおよびFeの合計量 $(Ni + Fe)$ との比 $Sn/(Ni + Fe)$ が、原子比で、 $0.3 < Sn/(Ni + Fe) < 5$ を満たすように定められ、Cu、ZnおよびSnを含有する α 相の結晶粒の平均粒径が $0.1 \sim 50 \mu m$ の範囲内にあり、さらにFeおよび/またはNiとPとを含有する析出物が含まれていることを特徴としている銅合金である。

[0014] このような本発明の基本的な形態によれば、適切な量のSnに加え、NiおよびFeを、Pとともに適切な量だけ同時に添加し、しかもSn、Ni、Fe、およびPの相互間の添加比率を適切に規制することにより、母相（ α 相主体）から析出したFeおよび/またはNi（「6」と「i」から選択される一種または二種の元素）とPとを含有する析出物、すなわち $(Ni, Fe) - P$ 系析出物が適切に存在する組織のCu-Zn-Sn系合金を得ることができる。そしてこのように $(Ni, Fe) - P$ 系析出物を適切に存在させると同時に、母相の α 相の平均結晶粒径を $0.1 \sim 50 \mu m$ の範囲内に調整し

たCu-Zn-Sn系合金では、耐応力緩和特性が確実かつ十分に優れ、しかも強度（耐力）も高く、その他導電率などの諸特性も優れている。単純にSn、Ni、Fe、およびPの個別の含有量を所定の範囲内に調整しただけでは、実際の材料におけるこれらの元素の含有量によっては十分な耐応力緩和特性の改善が得られないことがあり、またその他の特性が不十分となったりすることがある。本発明では、それらの元素の含有量の相対的な比率を、前記各式で規定される範囲内に規制することによって、耐応力緩和特性を確実かつ十分に向上させると同時に、強度（耐力）を満足させることが可能となったのである。

[001 5] なおここで (Ni, Fe) - P系析出物とは、Ni-Fe-Pの3元系析出物、あるいはFe-PもしくはNi-Pの2元系析出物であり、さらにこれらに他の元素、例えば主成分のCu、Zn、Sn、不純物のO、S、C、Co、Cr、Mo、Mg、Mn、Zr、Tiなどを含有した多元系析出物を含むことがあるものを意味している。またこの (Ni, Fe) - P系析出物は、リン化物、もしくはリンを固溶した合金の形態で存在するものである。

[001 6] また本発明の第2の態様による電子・電気機器用銅合金は、前記第1の態様の電子・電気機器用銅合金において、Feおよび/またはNiとPとを含有する前記析出物の平均粒径が100nm以下であることを特徴としている。

[001 7] このように析出物の平均粒径を100nm以下に規制することによって、耐応力緩和特性を、より確実に向上させることができるとともに、強度をも向上させることができる。

[001 8] 本発明の第3の態様による電子・電気機器用銅合金は、前記第2の態様の電子・電気機器用銅合金において、Feおよび/またはNiとPとを含有する、平均粒径100nm以下の前記析出物の析出密度が、体積分率で0.001~1.0%の範囲内にあることを特徴としている銅合金である。

[001 9] このように平均粒径100nm以下の析出物の析出密度を、体積分率で0.001~1.0%の範囲内に調整することも、耐応力緩和特性および強度の

向上に寄与する。

[0020] 本発明の第4の態様による電子・電気機器用銅合金は、前記第1の態様の電子・電気機器用銅合金において、Feおよび/またはNiとPとを含有する前記析出物が、 Fe_2P 系または Ni_2P 系の結晶構造を有することを特徴としている銅合金である。

[0021] 本発明者等の詳細な実験、研究によれば、前述のようなFeおよび/またはNiとPとを含有する析出物は、 Fe_2P 系または Ni_2P 系の結晶構造である六方晶もしくは Fe_2P 系の結晶構造である斜方晶の結晶構造を有する析出物の存在が、耐応力緩和特性の向上、および結晶粒微細化を通じて強度向上に寄与していることが判明した。

[0022] また本発明の第5の態様による電子・電気機器用銅合金は、

質量%で、Znを2.0%を越え、36.5%以下、Snを0.1%以上、0.9%以下、Niを0.05%以上、1.0%未満、Feを0.001%以上、0.10%未満、Coを0.001%以上、0.10%未満、Pを0.005%以上、0.10%以下含有し、残部がCuおよび不可避免的不純物よりなり、

かつFeおよびCoの合計含有量とNiの含有量との比 $(Fe + Co) / Ni$ が、原子比で、 $0.002 \leq (Fe + Co) / Ni < 1.5$ を満たし、Ni、FeおよびCoの合計含有量 $(Ni + Fe + Co)$ とPの含有量との比 $(Ni + Fe + Co) / P$ が、原子比で、 $3 < (Ni + Fe + Co) / P < 15$ を満たし、

Snの含有量とNi、FeおよびCoの合計含有量 $(Ni + Fe + Co)$ との比 $Sn / (Ni + Fe + Co)$ が、原子比で、 $0.3 < Sn / (Ni + Fe + Co) < 5$ を満たすように定められ、

Cu、ZnおよびSnを含有する相 (α 相) からなる結晶粒の平均粒径が0.1~50 μm の範囲内にあり、FeとNiとCoから選択される一種以上の元素とPとを含有する析出物が含まれていることを特徴としている銅合金である。

[0023] このような第5の形態による電子・電気機器用銅合金では、適切な量のSnに加え、Ni、FeおよびCoを、Pとともに適切な量だけ同時に添加し、しかもSn、Ni、Fe、CoおよびPの相互間の添加比率を適切に規制することにより、母相（ α 相主体）から析出したFeとNiとCoから選択される一種以上の元素とPとを含有する析出物、すなわち（Ni, Fe, Co）₂-P系析出物が適切に存在する組織とすることにより、耐応力緩和特性および強度をより一層向上させることができる。

[0024] なおここで（Ni, Fe, Co）₂-P系析出物とは、Ni-Fe-Co-Pの4元系析出物、あるいはNi-Fe-P、Ni-Co-P、もしくはFe-Co-Pの3元系析出物、あるいはFe-P、Ni-P、もしくはCo-Pの2元系析出物であり、さらにこれらに他の元素、例えば主成分のCu、Zn、Sn、不純物のO、S、C、Cr、Mo、Mg、Mn、Zr、Tiなどを含有した多元系析出物を含むことがあるものを意味している。すなわち、前記の（Ni, Fe）₂-P系析出物も、（Ni, Fe, Co）₂-P系析出物に含まれる。またこの（Ni, Fe, Co）₂-P系析出物は、リン化物、もしくはリンを固溶した合金の形態で存在するものである。さらに第6～第8の態様は、第5の態様で規定する、Coを含有する系の合金について、前記第2～第4の態様に準じて、析出物などの組織を規定している。

[0025] 本発明の第6の態様による電子・電気機器用銅合金は、前記第5の態様の電子・電気機器用銅合金において、FeとNiとCoから選択される一種以上の元素とPとを含有する前記析出物の平均粒径が100nm以下であることを特徴としている。

[0026] 本発明の第7の態様による電子・電気機器用銅合金は、前記第6の態様の電子・電気機器用銅合金において、FeとNiとCoから選択される一種以上の元素とPとを含有する、平均粒径100nm以下の前記析出物の析出密度が、体積分率で0.001～1.0%の範囲内にあることを特徴としている銅合金である。

- [0027] 本発明の第8の態様による電子・電気機器用銅合金は、前記第5～第7のいずれかの態様の電子・電気機器用銅合金において、FeとNiとCoから選択される一種以上の元素とPとを含有する前記析出物が、 Fe_2P 系または Ni_2P 系の結晶構造を有することを特徴としている銅合金である。
- [0028] また本発明の第9の態様による電子・電気機器用銅合金は、前記第1～第8のいずれかの態様の電子・電気機器用銅合金において、0.2%耐力が300MPa以上の機械特性を有することを特徴としている銅合金である。
- [0029] このような0.2%耐力が300MPa以上の機械特性を有する電子・電気機器用銅合金は、例えば電磁リレーの可動導電片あるいは端子のパネ部のごとく、特に高強度が要求される導電部品に適している。
- [0030] また本発明の第10の態様による電子・電気機器用銅合金薄板は、前記第1～第9のいずれかの態様にかかる銅合金の圧延材からなり、厚みが0.05～1.0mmの範囲内にあるものである。
- 上記第1から第9の態様にかかる銅合金、また前記第10の態様にかかる電子・電気機器用銅合金薄板では、 α 相について、EBSD法により1000 μm^2 以上の測定面積を測定間隔0.1 μm ステップで測定して、データ解析ソフトOIMにより解析したときのCI値が0.1以下である測定点の割合が、70%以下であってもよい。
- [0031] このような厚みの圧延板薄板（条材）は、コネクタ、その他の端子、電磁リレーの可動導電片、リードフレームなどに好適に使用することができる。
- [0032] さらに本発明の第11の態様による電子・電気機器用銅合金薄板は、前記第10の態様の銅合金薄板の表面にSnめっきが施されているものである。
- [0033] この場合、Snめっきの下地の基材は0.1～0.9%の3門を含有するCu-Zn-Sn系合金で構成されているため、使用済みのコネクタなどの部品をSnめっき黄銅系合金のスクラップとして回収して良好なリサイクル性を確保することができる。
- [0034] さらに第12～第14の態様は、電子・電気機器用銅合金の製造方法を規定している。

[0035] 本発明の第12の態様による電子・電気機器用銅合金の製造方法は、質量 ρ_0 で、Znを2.0%を越え、36.5%以下、3 ρ を0.1%以上、0.9%以下、Niを0.05%以上、1.0%未満、Feを0.001%以上、0.10%未満、Pを0.005%以上、0.10%以下含有し、残部がCuおよび不可避免的不純物よりなり、かつFeの含有量とNiの含有量との比 Fe/Ni が、原子比で、 $0.002 \leq Fe/Ni < 1.5$ を満たし、NiおよびFeの合計含有量 $(Ni + Fe)$ とPの含有量との比 $(Ni + Fe)/P$ が、原子比で、 $3 < (Ni + Fe)/P < 15$ を満たし、Snの含有量とNiおよびFeの合計量 $(Ni + Fe)$ との比 $Sn/(Ni + Fe)$ が、原子比で、 $0.3 < Sn/(Ni + Fe) < 5$ を満たすように定められた合金を素材とし、

前記素材に少なくとも1回の塑性加工（後述する実施形態における中間塑性加工に相当）と、再結晶及び析出のための少なくとも1回の熱処理（後述する実施形態における中間熱処理工程に相当）とを含む工程を施して、再結晶組織を有する所定の板厚の再結晶板に仕上げ、さらにその再結晶板に対して加工率1~70%の仕上げ塑性加工を施し、

これによつて、Cu、ZnおよびSnを含有する α 相の結晶粒の平均粒径が0.1~50 μm の範囲内にあり、しかもEBSD法により1000 μm^2 以上の測定面積を測定間隔0.1 μm ステップで測定して、データ解析ソフトOIMにより解析したときのCI値が0.1以下である測定点の割合が、70%以下である銅合金を得ることを特徴としている製造方法である。

[0036] 本発明の第13の態様による電子・電気機器用銅合金の製造方法は、

質量 ρ_0 で、Znを2.0%を越え、36.5%以下、3 ρ を0.1%以上、0.9%以下、Niを0.05%以上、1.0%未満、Feを0.001%以上、0.10%未満、Coを0.001%以上、0.10%未満、Pを0.005%以上、0.10%以下含有し、残部がCuおよび不可避免的不純物よりなり、

かつ Fe および Co の合計含有量と Ni の含有量との比 $(Fe + Co) / Ni$ が、原子比で、 $0.002 \leq (Fe + Co) / Ni < 1.5$ を満たし、Ni、Fe および Co の合計含有量 $(Ni + Fe + Co)$ と P の含有量との比 $(Ni + Fe + Co) / P$ が、原子比で、 $3 < (Ni + Fe + Co) / P < 15$ を満たし、

Sn の含有量と Ni、Fe および Co の合計含有量 $(Ni + Fe + Co)$ との比 $Sn / (Ni + Fe + Co)$ が、原子比で、 $0.3 < Sn / (Ni + Fe + Co) < 5$ を満たすように定められた合金を素材とし、

前記素材に少なくとも 1 回の塑性加工（後述する実施形態における中間塑性加工に相当）と、再結晶及び析出のための少なくとも一回の熱処理（後述する実施形態における中間熱処理工程に相当）とを含む工程を施して、再結晶組織を有する所定の板厚の再結晶板に仕上げ、

前記再結晶板に対して加工率 1 ~ 70 % の仕上げ塑性加工を施し、

これによつて、Cu、Zn および Sn を含有する α 相の結晶粒の平均粒径が $0.1 \sim 50 \mu m$ の範囲内にあり、しかも EBSD 法により $1000 \mu m^2$ 以上の測定面積を測定間隔 $0.1 \mu m$ ステップで測定して、データ解析ソフト OIM により解析したときの CI 値が 0.1 以下である測定点の割合が、70 % 以下である銅合金を得ることを特徴としている製造方法である。

[0037] 上記の記載において、EBSD 法とは、後方散乱電子回折像システム付の走査型電子顕微鏡による電子線反射回折法 (Electron Backscatter Diffraction Patterns : EBSD) 法⁴ 意味し、また OIM は、EBSD による測定データを用いて結晶方位を解析するためのデータ解析ソフト (Orientation Imaging Microscopy : OIM) である。さらに CI 値とは、信頼性指数 (Confidence Index) であつて、EBSD 装置の解析ソフト OIM Analysis (Ver. 5.3) を用いて解析したときに、結晶方位決定の信頼性を表す数値として表示される数値である（例えば、「EBSD 読本 : OIM を使用するにあたって (改定第 3 版)」鈴木清一著、2

009年9月、株式会社TSLソリューションズ発行)。

ここで、EBSDにより測定して0IMにより解析した測定点の組織が加工組織である場合、結晶パターンが明確ではないため結晶方位決定の信頼性が低くなり、その場合にCI値が低くなる。特にCI値が0.1以下の場合にその測定点の組織が加工組織であると判断することができる。そしてCI値0.1以下の加工組織と判断される測定点が、1000 μm^2 以上の測定面積内で70%以下であれば、実質的に再結晶組織が維持されていると判断でき、その場合には加工組織によって曲げ加工性を損なってしまうことを有効に防止できる。

[0038] また本発明の第14の態様による電子・電気機器用銅合金の製造方法は、前記第12もしくは第13の態様の電子・電気機器用銅合金の製造方法において、前記仕上げ塑性加工の後、さらに、50～800℃において0.1秒～24時間加熱する低温焼鈍を施すことを特徴としている。

このように仕上げ塑性加工の後、さらに、50～800℃において0.1秒～24時間加熱する低温焼鈍を施せば、耐応力緩和特性を向上させ、材料内部に残留する歪によって、材料に反りなどの変形が生じてしまうことを防止することができる。

[0039] 本発明の第15の態様による電子・電気機器用導電部品は、前記第1～第9の態様の電子・電気機器用銅合金からなり、曲げ部分のパネ性により相手側導電部材に圧接させ、相手側導電部材との電氣的導通を確保することを特徴としている導電部品である。

また、本発明の第16の態様による端子は、前記第1～第9の態様の電子・電気機器用銅合金からなる端子である。

本発明の第17の態様による電子・電気機器用導電部品は、前記第10または第11の態様の電子・電気機器用銅合金薄板からなり、曲げ部分のパネ性により相手側導電部材に圧接させ、相手側導電部材との電氣的導通を確保することを特徴としている導電部品である。

また、本発明の第18の態様による端子は、前記第10または第11の態

様の電子・電気機器用銅合金薄板からなる端子である。

発明の効果

[0040] 本発明によれば、コネクタやその他の端子、電磁リレーの可動導電片、リードフレームなど、電子・電気機器の導電部品として使用される銅合金、特にCu-Zn-Sn系合金として、耐応力緩和特性が確実かつ十分に優れていて、従来よりも部品素材の薄肉化を図ることができ、しかも強度も高く、さらに曲げ加工性や導電率などの諸特性も優れた電子・電気機器用銅合金、およびそれを用いた電子・電気機器用銅合金薄板、電子電気機器用銅合金の製造方法、電子・電気機器用導電部品および端子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0041] [図1]本発明の電子・電気機器用銅合金の製造方法の工程例を示すフローチャートである。

[図2]本発明の実施例の本発明例No. 5の合金についての、TEM（透過型電子顕微鏡）観察による組織写真であり、析出物を含む部位を倍率150,000倍で撮影した写真である。

[図3]本発明の実施例の本発明例No. 5の合金についての、TEM（透過型電子顕微鏡）観察による組織写真であり、析出物を含む部位を倍率750,000倍で撮影した写真である。

[図4]本発明の実施例の本発明例No. 5の合金についての、TEM（透過型電子顕微鏡）観察による組織写真であり、析出物を含む部位を倍率500,000倍で撮影した写真である。

[図5]図4中の析出物についてのEDX（エネルギー分散型X線分光法）による分析結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0042] 以下、本発明の電子・電気機器用銅合金についてより詳細に説明する。

本発明の電子・電気機器用銅合金は、基本的には、合金元素の個別の含有量としては、質量 ρ_0 で、Znを2.0%を越え、36.5%以下、3門を0.1以上、0.9%以下、Niを0.05%以上、1.0%未満、Feを0

0.001%以上、0.10%未満、Pを0.005%以上、0.10%以下含有するものであり、さらに各合金元素の相互間の含有量比率として、Feの含有量とNiの含有量との比 Fe/Ni が、原子比で、次の(1)式

$$0.002 \leq Fe/Ni < 1.5 \quad \dots (1)$$

を満たし、かつNiの含有量およびFeの含有量の合計量 $(Ni+Fe)$ とPの含有量との比 $(Ni+Fe)/P$ が、原子比で、次の(2)式

$$3 < (Ni+Fe)/P < 15 \quad \dots (2)$$

を満たし、さらにSnの含有量とNiの含有量およびFeの含有量の合計量 $(Ni+Fe)$ との比 $Sn/(Ni+Fe)$ が、原子比で、次の(3)式

$$0.3 < Sn/(Ni+Fe) < 5 \quad \dots (3)$$

を満たすように定められ、上記各合金元素の残部がCuおよび不可避免的不純物とされ、さらに組織条件として、Cu、ZnおよびSnを含有する α 相の結晶粒の平均粒径が0.5~50 μm の範囲内にあり、しかもFeおよび/またはNiとPとを含有する析出物が含まれているものである。なお以下では、上記の析出物について、 $(Ni, Fe)-P$ 系析出物というものとする。

[0043] そしてまた、上記のZn、Sn、Ni、Fe、Pのほか、さらにCoを0.001%以上、0.10%未満含有しており、かつこれらの合金元素の相互間の含有量比率として、FeおよびCoの合計含有量とNiの含有量との比 $(Fe+Co)/Ni$ が、原子比で、次の(1')式

$$0.002 \leq (Fe+Co)/Ni < 1.5 \quad \dots (1')$$

を満たし、さらにNi、FeおよびCoの合計含有量 $(Ni+Fe+Co)$ とPの含有量との比 $(Ni+Fe+Co)/P$ が、原子比で、次の(2')式

$$3 < (Ni+Fe+Co)/P < 15 \quad \dots (2')$$

を満たし、さらにSnの含有量とNi、FeおよびCoの合計含有量 $(Ni+Fe+Co)$ との比 $Sn/(Ni+Fe+Co)$ が、原子比で、次の(3')式

$$0.3 < S n / (N i + F e + C o) < 5 \quad \cdot \cdot \cdot (3 ')$$

を満たすように定められ、上記各合金元素の残部がCuおよび不可避的不純物とされ、さらに組織条件として、上記と同様な条件を満たすものである。なお以下では、この場合の析出物を、 $[Ni, Fe, Co] - P$ 系析出物と称する。

[0044] なお、上記の基本的な形態と、Coを添加した形態から、以下に記載される銅合金も、本発明の電子・電気機器用銅合金に含まれる。

本発明の一形態にかかる電子・電気機器用銅合金は、質量%で、Znを2.0%を越え、36.5%以下、Snを0.1~0.9%、Niを0.05%以上、1.0%未満、Pを0.005~0.10%、Feを0.001%以上、0.10%未満、Coを0.10%未満含有し、残部がCuおよび不可避的不純物からなり、

FeとNiの含有量の比 Fe / Ni が、原子比で、 $0.002 \leq Fe / Ni$ を親たし、

FeおよびCoの合計含有量とNiの含有量の比 $(Fe + Co) / Ni$ が、原子比で、 $(Fe + Co) / Ni < 1.5$ を満たし、

NiおよびFeの合計含有量 $(Ni + Fe)$ とPの含有量との比 $(Ni + Fe) / P$ が、原子比で、 $3 < (Ni + Fe) / P$ を満たし、

Ni、FeおよびCoの合計含有量 $(Ni + Fe + Co)$ とPの含有量との比 $(Ni + Fe + Co) / P$ が、原子比で、 $(Ni + Fe + Co) / P < 15$ を満たし、

Snの含有量とNiおよびFeの合計量 $(Ni + Fe)$ との比 $Sn / (Ni + Fe)$ が、原子比で、 $Sn / (Ni + Fe) < 5$ を満たし、

Snの含有量とNi、FeおよびCoの合計含有量 $(Ni + Fe + Co)$ との比 $Sn / (Ni + Fe + Co)$ が、原子比で、 $0.3 < Sn / (Ni + Fe + Co)$ を満たすように定められ、

Cu、ZnおよびSnを含有する α 相の結晶粒の平均粒径が0.5~50 μm の範囲内にあり、Fe、Ni、Coから選択される一種以上およびPを含

有する析出物が含まれている銅合金である。

[0045] 先ずこれらの本発明銅合金の成分組成およびそれらの相互間の比率の限定理由について説明する。

亜鉛 (Zn) :質量%で、2.0%を越え、36.5%以下

Znは、本発明で対象としている銅合金(黄銅)において基本的な合金元素であり、強度およびばね性の向上に有効な元素である。またZnはCuより安価であるため、銅合金の材料コストの低減にも効果がある。Znが2.0%以下では、材料コストの低減効果が十分に得られない。一方Znが36.5%を越えれば、銅合金の耐応力緩和特性が低下してしまい、後述するように本発明に従ってFe、Ni、Pを添加しても、十分な耐応力緩和特性を確保することが困難となる。また銅合金の耐食性が低下するとともに、β相が多量に生じるため冷間圧延性および曲げ加工性も低下してしまう。したがってZnの含有量は2.0%を越え、36.5%以下の範囲内とした。なおZn量は、上記の範囲内でも4.0~36.5%の範囲内が好ましく、更には8.0~32.0%の範囲内が好ましく、特に8.0~27.0%の範囲内が好ましい。

[0046] 錫 (Sn) :質量%で、0.1%以上、0.9%以下

Snの添加は強度向上に効果があり、またSnめつきを施して使用する電子-電気機器材料の母材黄銅合金として、Snを添加しておくことが、Snめつき付き黄銅材のリサイクル性の向上に有利となる。さらにSnがNiおよびFeと共存すれば、銅合金の耐応力緩和特性の向上にも寄与することが本発明者等の研究により判明している。Snが0.1%未満ではこれらの効果が十分に得られず、一方Snが0.9%を越えれば、銅合金の熱間加工性および冷間圧延性が低下してしまい、熱間圧延や冷間圧延で割れが発生してしまうおそれがあり、また導電率も低下してしまう。そこでSnの添加量は0.1%以上、0.9%以下の範囲内とした。

なおSn量は、上記の範囲内でも特に0.2%以上、0.8%以下の範囲内が好ましい。

[0047] ニッケル (Ni) :質量 ρ_0 で、0.05%以上、1.0%未満

Niは、Fe、Pと並んで本発明において特徴的な添加元素であり、Cu-Zn-Sn合金に適量のNiを添加して、NiをFe、Pと共存させることによって、(Ni, Fe)-P系析出物を母相(α 相主体)から析出させることができ、また、NiをFe、Co、Pと共存させることによって、(Ni, Fe, Co)-P系析出物を母相(α 相主体)から析出させることができる。これらの(Ni, Fe)-P系析出物もしくは(Ni, Fe, Co)-P系析出物が存在することによって、再結晶の際に結晶粒界をピン止めする効果により、母相の平均結晶粒径を小さくすることができ、その結果、強度を増加させることができる。またこのように母相の平均結晶粒径を小さくすることによって、曲げ加工性や耐応力腐食割れ性も向上させることができる。さらに、これらの析出物の存在により、耐応力緩和特性を大幅に向上させることができる。加えて、NiをFe、Co、Pと共存させることで析出物による耐応力緩和特性の向上だけでなく、固溶強化によっても向上させることができる。ここで、Niの添加量が0.05%未満では、耐応力緩和特性を十分に向上させることができない。一方Niの添加量が1.0%以上となれば、銅合金に固溶Niが多くなって導電率が低下し、また高価なNi原材料の使用量の増大によりコスト上昇を招く。そこでNiの添加量は0.05%以上、1.0%未満の範囲内とした。なおNiの添加量は、上記の範囲内でも特に0.05%以上、0.8%未満の範囲内とすることが好ましい。

[0048] 鉄 (Fe) :質量 ρ_0 で、0.001%以上、0.10%未満

Feは、Ni、Pと並んで本発明において特徴的な添加元素であり、Cu-Zn-Sn合金に適量のFeを添加して、FeをNi、Pと共存させることによって、(Ni, Fe)-P系析出物を母相(α 相主体)から析出させることができ、また、FeをNi、Co、Pと共存させることによって、(Ni, Fe, Co)-P系析出物を母相(α 相主体)から析出させることができる。これらの(Ni, Fe)-P系析出物もしくは(Ni, Fe, Co)

- P系析出物が存在することによって、母相の再結晶の際に結晶粒界をピン止めする効果により、母相の平均粒径を小さくすることができ、その結果、強度を増加させることができる。またこのように平均結晶粒径を小さくすることによって、曲げ加工性や耐応力腐食割れ性も向上させることができる。さらに、これらの析出物の存在により、銅合金の耐応力緩和特性を大幅に向上させることができる。ここで、Feの添加量が0.001%未満では、結晶粒界をピン止めする効果が十分に得られず、そのため十分な強度が得られない。一方Feの添加量が0.10%以上となれば、銅合金に一層の強度向上は認められず、固溶Feが多くなって導電率が低下し、また冷間圧延性も低下してしまう。そこでFeの添加量は0.001%以上、0.10%未満の範囲内とした。なおFeの添加量は、上記の範囲内でも特に0.005%以上、0.08%以下の範囲内とすることが好ましい。

[0049] コバルト (Co) :質量%で、0.001%以上、0.10%未満

Coは、必ずしも必須の添加元素ではないが、少量のCoをNi、Fe、Pとともに添加すれば、 $[Ni, Fe, Co] - P$ 系析出物が生成され、銅合金の耐応力緩和特性をより一層向上させることができる。ここでCo添加量が0.001%未満では、Co添加による耐応力緩和特性のより一層の向上効果が得られず、一方Co添加量が0.10%以上となれば、固溶Coが多くなって銅合金の導電率が低下し、また高価なCo原材料の使用量の増大によりコスト上昇を招く。そこでCoを添加する場合のCoの添加量は0.001%以上、0.10%未満の範囲内とした。なおCoの添加量は、上記の範囲内でも特に0.005%以上、0.08%以下の範囲内とすることが好ましい。なおCoを積極的に添加しない場合でも、不純物として0.001%未満のCoが含有されることがある。

[0050] 燐 (P) :質量%で、0.005%以上、0.10%以下

Pは、Fe、Ni、さらにはCoとの結合性が高く、Fe、Niとともに適量のPを含有させれば、 $[Ni, Fe] - P$ 系析出物を析出させることができ、またFe、Ni、Coとともに適量のPを含有させれば、 $[Ni, F$

e, Co] - P系析出物を析出させることができる。そしてこれらの析出物の存在によって耐応力緩和特性を向上させることができる。ここで、P量が0.005%未満では、十分に(Ni, Fe) - P系析出物またはNi, Fe, Co] - P系析出物を析出させることが困難となり、十分に銅合金の耐応力緩和特性を向上させることができなくなる。一方P量が0.10%を越えれば、P固溶量が多くなって、導電率が低下するとともに圧延性が低下して冷間圧延割れが生じやすくなってしまふ。そこでPの含有量は、0.005%以上、0.10%以下の範囲内とした、なおP量は、上記の範囲内でも特に0.01%以上、0.08%以下の範囲内が好ましい。

なおまた、Pは、銅合金の溶解原料から不可避免的に混入することが多い元素であり、従ってP量を上述のように規制するためには、溶解原料を適切に選定することが望ましい。

[0051] 以上の各元素の残部は、基本的にはCuおよび不可避免的不純物とすればよい。ここで不可避免的不純物としては、Mg, Al, Mn, Si, (Co), Cr, Ag, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Re, Ru, Os, Se, Te, Rh, Ir, Pd, Pt, Au, Cd, Ga, In, Li, Ge, As, Sb, Ti, Tl, Pb, Bi, S, O, C, Be, N, H, Hg, B, Zr、希土類等が挙げられるが、これらの不可避不純物は、総量で0.3質量%以下であることが望ましい。

[0052] さらに本発明の電子・電気機器用銅合金においては、各合金元素の個別の添加量範囲を上述のように調整するばかりではなく、それぞれの元素の含有量の相互の比率が、原子比で、前記(1)~(3)式、あるいは(1')~(3')式を満たすように規制することが重要である。そこで以下に(1)~(3)式、(1')~(3')式の限定理由を説明する。

[0053] (1)式： $0.002 \leq Fe/Ni < 1.5$

本発明者等の詳細な実験によれば、耐応力緩和特性にはFe/Ni比が大きな影響を与え、その比が特定の範囲内にある場合に、はじめて耐応力緩和特性を十分に向上させ得ることが判明した。すなわち、FeとNiを共存さ

せ、かつ Fe、Ni のそれぞれの含有量を前述のように調整するだけでなく、それらの比 Fe/Ni を、原子比で、0.002 以上かつ 1.5 未満の範囲内とした場合に、十分な耐力緩和特性の向上が得られることを見出した。ここで、Fe/Ni 比が 1.5 以上となれば、耐力緩和特性が低下し、また Fe/Ni 比が 0.002 未満であれば強度が低下する。また、Fe/Ni 比が 0.002 未満では、高価な Ni の原材料使用量が相対的に多くなって、コスト上昇を招く。そこで Fe/Ni 比は、上記の範囲内に規制することとした。なお Fe/Ni 比は、上記の範囲内でも、特に 0.005 以上 1 以下の範囲内が望ましい。さらに望ましくは 0.005 以上 0.5 以下の範囲内が好ましい。

[0054] (2) 式 : $3 < (Ni + Fe) / P < 15$

Ni および Fe が P と共存することにより、(Ni, Fe) - P 系析出物が生成されて、その (Ni, Fe) - P 系析出物の分散により耐力緩和特性を向上させることができるが。他方、(Ni + Fe) に対して P が過剰に含有されれば、固溶 P の割合の増大によって逆に耐力緩和特性が低下してしまし、また P に対して (Ni + Fe) が過剰に含有されれば、固溶した Ni、Fe の割合の増大によって耐力緩和特性が低下してしまう。そこで、耐力緩和特性の十分な向上のためには、(Ni + Fe) / P 比の制御も重要である。(Ni + Fe) / P 比が 3 以下では、固溶 P の割合の増大に伴って銅合金の耐力緩和特性が低下し、また同時に固溶 P により銅合金の導電率が低下するとともに、圧延性が低下して冷間圧延割れが生じやすくなり、さらに曲げ加工性も低下する。一方、(Ni + Fe) / P 比が 15 以上となれば、固溶した Ni、Fe の割合の増大により銅合金の導電率が低下してしまう。そこで (Ni + Fe) / P 比を上記の範囲内に規制することとした。なお (Ni + Fe) / P 比は、上記の範囲内でも、特に 3 を越え、12 以下の範囲内が望ましい。

[0055] (3) 式 : $0.3 < Sn / (Ni + Fe) < 5$

前述のように Sn が Ni および Fe と共存すれば、Sn は耐力緩和特性

の向上に寄与するが、その耐力緩和特性向上効果は、 $S n / (N i + F e)$ 比が特定の範囲内でなければ十分に発揮されない。すなわち、 $S n / (N i + F e)$ 比が0.3以下では、十分な耐力緩和特性向上効果が発揮されず、一方 $S n / (N i + F e)$ 比が5以上となれば、相対的に $(N i + F e)$ 量が少なくなつて、 $(N i, F e) - P$ 系析出物の量が少なくなり、耐力緩和特性が低下してしまう。なお $S n / (N i + F e)$ 比は、上記の範囲内でも、特に0.3を超え、2.5以下の範囲内が望ましい。さらに好ましくは、0.3を超え、1.5以下の範囲内が望ましい。

[0056] (1') 式 : $0.002 \leq (F e + C o) / N i < 1.5$

$C o$ を添加した場合、 $F e$ の一部を $C o$ で置き換えたと考えればよい。したがって (1') 式も基本的には (1) 式に準じている。すなわち、 $F e$ 、 $N i$ に加えて $C o$ を添加した場合、耐力緩和特性には $(F e + C o) / N i$ 比が大きな影響を与え、その比が特定の範囲内にある場合に、はじめて耐力緩和特性を十分に向上させ得る。したがって、 $\sim i$ と「 \circ 」および $\circ o$ を共存させ、かつ $F e$ 、 $N i$ 、 $C o$ のそれぞれの含有量を前述のように調整するだけでなく、 $F e$ と $C o$ の合計含有量と $N i$ 含有量との比 $(F e + C o) / N i$ を、原子比で、0.002以上かつ1.5未満の範囲内とした場合に、十分な耐力緩和特性の向上を図り得ることを見出した。ここで、 $(F e + C o) / N i$ 比が1.5以上となれば、耐力緩和特性が低下し、また $(F e + C o) / N i$ 比が0.002未満であれば強度が低下する。また、 $(F e + C o) / N i$ 比が0.002未満では、高価な $N i$ の原材料使用量が相対的に多くなつて、コスト上昇を招く。そこで $(F e + C o) / N i$ 比は、上記の範囲内に規制することとした。なお $(F e + C o) / N i$ 比は、上記の範囲内でも、特に0.005以上1以下の範囲内が望ましい。さらに望ましくは0.005以上0.5以下の範囲内が好ましい。

[0057] (2') 式 : $3 < (N i + F e + C o) / P < 15$

$C o$ を添加する場合の (2') 式も、前記 (2) 式に準じている。すなわち、 $N i$ 、 $F e$ および $C o$ が P と共存することにより、 $(N i, F e, C o)$

) Ni, Fe, Co - P系析出物が生成されて、その Ni, Fe, Co - P系析出物の分散により耐応力緩和特性を向上させることができる。しかし、 $(\text{Ni} + \text{Fe} + \text{Co})$ に対してPが過剰に含有されれば、固溶Pの割合の増大によって逆に耐応力緩和特性が低下してしまう。したがって、耐応力緩和特性の十分な向上のためには、 $(\text{Ni} + \text{Fe} + \text{Co}) / \text{P}$ 比も重要である。 $(\text{Ni} + \text{Fe} + \text{Co}) / \text{P}$ 比が3以下では、固溶Pの割合の増大に伴って銅合金の耐応力緩和特性が低下し、また同時に固溶Pにより銅合金の導電率が低下するとともに、圧延性が低下して冷間圧延割れが生じやすくなり、さらに曲げ加工性も低下する。一方、 $(\text{Ni} + \text{Fe} + \text{Co}) / \text{P}$ 比が15以上となれば、固溶したNi、Fe、Coの割合の増大により導電率が低下してしまう。そこで $(\text{Ni} + \text{Fe} + \text{Co}) / \text{P}$ 比を上記の範囲内に規制することとした。なお $(\text{Ni} + \text{Fe} + \text{Co}) / \text{P}$ 比は、上記の範囲内でも、特に3を越え、12以下の範囲内が望ましい。

[0058] (3') 式 : $0.3 < \text{Sn} / (\text{Ni} + \text{Fe} + \text{Co}) < 5$

Coを添加する場合の(3')式も、前記(3)式に準じている。すなわち、SnがNi、FeおよびCoと共存すれば、Snは耐応力緩和特性の向上に寄与するが、その耐応力緩和特性向上効果は、 $\text{Sn} / (\text{Ni} + \text{Fe} + \text{Co})$ 比が特定の範囲内であれば十分に発揮されない。具体的には、 $\text{Sn} / (\text{Ni} + \text{Fe} + \text{Co})$ 比が0.3以下では、十分な耐応力緩和特性向上効果が発揮されず、一方 $\text{Sn} / (\text{Ni} + \text{Fe} + \text{Co})$ 比が5以上となれば、相対的に $(\text{Ni} + \text{Fe} + \text{Co})$ 量が少なくなつて、 Ni, Fe, Co - P系析出物の量が少なくなり、耐応力緩和特性が低下してしまう。なお $\text{Sn} / (\text{Ni} + \text{Fe} + \text{Co})$ 比は、上記の範囲内でも、特に0.3を超え、2.5以下の範囲内が望ましい。さらに好ましくは、0.3を超え、1.5以下の範囲内が望ましい。

[0059] 以上のように各合金元素を、個別の含有量だけではなく、各元素相互の比率として、(1) ~ (3)式もしくは(1') ~ (3')式を満たすように調整した電子・電気機器用銅合金においては、既に述べたような Ni, Fe

) Ni 、 Fe 、 Co] - P 系析出物が、母相 (α 相主体) から分散析出したものとなり、このような析出物の分散析出によって、耐応力緩和特性が向上するものと考えられる。

[0060] また本発明の電子・電気機器用銅合金においては、その成分組成を上述のように調整するだけでなく、銅合金母相の平均結晶粒径を $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内に規制することも重要である。すなわち、耐応力緩和特性には、材料の結晶粒径もある程度の影響を与えることが知られており、一般には結晶粒径が小さいほど耐応力緩和特性は低下する。一方、強度と曲げ加工性は、結晶粒径が小さいほど向上する。本発明の合金の場合、成分組成と各合金元素の比率の適切な調整によって良好な耐応力緩和特性を確保できるため、結晶粒径を小さくして、強度と曲げ加工性の向上を図ることができる。ここで、製造プロセス中における再結晶および析出のための仕上げ熱処理後の段階で、平均結晶粒径が $50 \mu\text{m}$ 以下、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上であれば、耐応力緩和特性を確保しつつ、強度と曲げ加工性を向上させることができる。平均結晶粒径が $50 \mu\text{m}$ を越えれば、十分な強度と曲げ加工性を得ることができず、一方平均結晶粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 未満では、成分組成と各合金元素の比率を適切に調整しても、耐応力緩和特性を確保することが困難となる。なお平均結晶粒径は、耐応力緩和特性と、強度および曲げ加工性のバランスを向上させるためには、 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲内が好ましく、さらに $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲内がより好ましい。なおここで平均結晶粒径とは、本発明で対象としている合金の母相、すなわち Cu を主体として Zn 及び Sn が固溶している α 相の結晶の平均粒径を意味する。

[0061] さらに本発明の電子・電気機器用銅合金においては、 Ni 、 Fe] - P 系析出物もしくは Ni 、 Fe 、 Co] - P 系析出物が存在していることが重要である。これらの析出物は、本発明者等の研究により、 Fe_2P 系または Ni_2P 系の結晶構造である六方晶 (space group: $P-62m(189)$) もしくは Fe_2P 系の結晶構造である斜方晶 (space group: $P-nma(62)$) であることが判明している。そしてこれらの析出物は、その平均粒径が 100nm 以下と、微

細であることが望ましい。このように微細な析出物が存在することによって、優れた耐応力緩和特性を確保することができると同時に、結晶粒微細化を通じて、強度と曲げ加工性を向上させることができる。ここで、このような析出物の平均粒径が100 nmを越えれば、強度や耐応力緩和特性の向上に対する寄与が小さくなる。

さらに本発明の電子・電気機器用銅合金中における平均粒径100 nm以下の微細な析出物の割合は、体積分率で0.001%以上、1%以下の範囲内であることが望ましい。平均粒径100 nm以下の微細な析出物の体積分率が0.001%未満では、銅合金において、良好な耐応力緩和特性を確保することが困難となり、また強度と曲げ加工性を向上させる効果も十分に得られなくなる。一方、その体積分率が1%を越えれば、銅合金の曲げ加工性が低下する。なお平均粒径100 nm以下の微細な析出物の割合は、体積分率で0.005%~0.5%の範囲内、さらに0.01%~0.2%の範囲内であることが、より望ましい。

[0062] さらに本発明の電子・電気機器用銅合金においては、Cu、ZnおよびSnを含有する α 相の結晶粒について、EBSD法により1000 μm^2 以上の測定面積を測定間隔0.1 μm ステップで測定して、データ解析ソフトOIMにより解析したときのCI値が0.1以下である測定点の割合が、70%以下であることが望ましい。その理由は次の通りである。

すなわち、銅合金の製品としての耐力を向上させるための処理としては、後に改めて製造方法の説明で述べるように、最終的に仕上げ塑性加工を行うことが望ましい。これは銅合金の製品としての耐力を向上させるための処理であり、その加工方法は特に限定されないが、最終形態が板や条である場合、圧延を適用するのが通常である。そして圧延により仕上げ塑性加工を行なった場合、結晶粒が圧延方向に対して平行な方向に伸長するように変形する。

一方、EBSD装置の解析ソフトOIMにより解析したときのCI値（信頼性指数）は、測定点の結晶パターンが明確ではない場合にその値が小さく

なり、C I値が0.1以下では加工組織となっているとみなすことができる。そして、O 1値が0.1以下の測定点の割合が70%以下である場合は、実質的に再結晶組織が維持されて、曲げ加工性が損なわれないのである。

なおEBSD法による測定面は、仕上げ塑性加工を圧延によって行った場合には、圧延幅方向に対し垂直な面（縦断面）、すなわちTD (Transverse Direction) 面とする。仕上げ塑性加工を圧延以外の方法によって行った場合は、圧延の場合のTD面に準じて、主加工方向に沿った縦断面を測定面とすればよい。

[0063] ここで、C I値が0.1以下の測定点の割合が70%を越えるように加工した場合、加工時に導入される歪みが大きくなりすぎて、曲げ加工性を損なってしまうおそれがある。

本発明の銅合金からなる部材、例えば、本発明の電子・電気機器用銅合金薄板は、母相 (α 相) の結晶粒について、上記のC I値により定義される特性を有することができる。

[0064] 次に、前述のような実施形態の電子・電気機器用銅合金の製造方法の好ましい例について、図1に示すフローチャートを参照して説明する。

[0065] 溶解・鋳造工程 :S 0 1]

先ず前述のような成分組成の銅合金溶湯を溶製する。ここで、溶解原料のうち銅原料としては、純度が99.99%以上とされたいわゆる4NCu、例えば無酸素銅を使用することが望ましいが、スクラップを原料として用いてもよい。また溶解工程では、大気雰囲気炉を用いてもよいが、Znの酸化を抑制するために、真空炉、あるいは、不活性ガス雰囲気又は還元性雰囲気とされた雰囲気炉を用いてもよい。

次いで成分調整された銅合金溶湯を、適宜の鋳造法、例えば金型鋳造などのバッチ式鋳造法、あるいは連続鋳造法、半連続鋳造法などによって鋳造して、鋳塊（スラブ状鋳塊など）とする。

[0066] 加熱工程 :S 0 2]

その後、必要に応じて、鋳塊に対する加熱工程S 0 2として、鋳塊の偏析

を解消して錶塊組織を均一化するために均質化処理を行なう。この均質化処理の条件は特に限定しないが、通常は600～950℃において5分～24時間加熱すればよい。均質化処理温度が600℃未満、あるいは均質化処理時間が5分未満では、十分な均質化効果が得られないおそれがあり、一方均質化処理温度が950℃を越えれば、偏析部位が一部溶解してしまうおそれがあり、さらに均質化処理時間が24時間を越えることはコスト上昇を招くだけである。均質化処理後の冷却条件は、適宜定めれば良いが、通常は水焼入れすればよい。なお均質化処理後には、必要に応じて面削を行なう。

[0067] 熱間加工 (S03)

次いで、粗加工の効率化と組織の均一化のために、前述の加熱工程S02の後に、錶塊に対して熱間加工を行ってもよい。この熱間加工の条件は特に限定されないが、通常は、開始温度600～950℃、終了温度300～850℃、加工率10～99%程度とすることが好ましい。なお熱間加工開始温度までの錶塊加熱は、前述の加熱工程S02と兼ねて行なってもよい。すなわち均質化処理後に、室温近くまで冷却せずに、熱間加工開始温度まで冷却された状態で熱間加工を開始してもよい。熱間加工後の冷却条件は、適宜定めれば良いが、通常は水焼入れすればよい。なお熱間加工後には、必要に応じて面削を行なう。熱間加工の加工方法については、特に限定されないが、最終形状が板や条の場合は熱間圧延を適用して、0.5～50mm程度の板厚まで圧延すればよい。また最終形状が線や棒の場合には、押出や溝圧延を、また最終形状がバルク形状の場合には、鍛造やプレスを適用すればよい。

[0068] 中間塑性加工 (S04)

前述のように加熱工程S02で均質化処理を施した錶塊、あるいはさらに必要に応じて熱間圧延などの熱間加工(S03)を施した熱間加工材には、中間塑性加工を施す。この中間塑性加工S04における温度条件は特に限定はないが、冷間又は温間加工となる-200℃から+200℃の範囲内とすることが好ましい。中間塑性加工の加工率も特に限定されないが、通常は1

0 ~ 99 %程度とする。加工方法は特に限定されないが、最終形状が板、条の場合は、圧延を適用して板厚0.05 ~ 2.5 mm程度の板厚まで冷間もしくは温間で圧延すればよい。また最終形状が線や棒の場合には、押出や溝圧延、さらに最終形状がバルク形状の場合には、鍛造やプレスを適用する事が出来る。なお、溶体化の徹底のために、S02 ~ S04を繰り返しても良い。

[0069] 中間熱処理工程 (S05)

冷間もしくは温間での中間塑性加工 (S04)、例えば冷間圧延の後には、再結晶処理と析出処理を兼ねた中間熱処理を施す。この中間熱処理は、銅合金の組織を再結晶させると同時に、 $(Ni, Fe) - P$ 系析出物もしくは $(Ni, Fe, Co) - P$ 系析出物を分散析出させるために重要な工程であり、これらの析出物が生成されるような加熱温度、加熱時間の条件を適用すればよい。中間熱処理の条件は、通常は、200 ~ 800℃で、1秒 ~ 24時間とすればよい。但し、既に述べたように結晶粒径も耐力緩和特性にある程度の影響を与えるから、中間熱処理による再結晶粒を測定して、加熱温度、加熱時間の条件を適切に選択することが望ましい。但し、中間熱処理およびその後の冷却は、最終的な平均結晶粒径に影響を与えるから、これらの条件は、 α 相の平均結晶粒径が0.1 ~ 50 μm の範囲内となるように選定することが望ましい。

[0070] 中間熱処理の好ましい加熱温度、加熱時間は、次に説明するように、具体的な熱処理の手法によっても異なる。

すなわち中間熱処理の具体的手法としては、バッチ式の加熱炉を用いても、あるいは連続焼鈍ラインを用いて連続的に加熱しても良い。そして中間熱処理の好ましい加熱条件は、バッチ式の加熱炉を使用する場合は、300 ~ 800℃の温度で、5分 ~ 24時間加熱することが望ましく、また連続焼鈍ラインを用いる場合は、加熱到達温度250 ~ 800℃とし、かつその範囲内の温度で、保持なし、もしくは1秒 ~ 5分程度保持することが好ましい。またこの中間熱処理の雰囲気は、非酸化性雰囲気 (窒素ガス雰囲気、不活性

ガス雰囲気、あるいは還元性雰囲気)とすることが好ましい。

中間熱処理後の冷却条件は、特に限定しないが、通常は200°C/秒〜100°C/時間程度の冷却速度で冷却すればよい。

[0071] なお、必要に応じて、上記の中間塑性加工S04と中間熱処理工程S05を、複数回繰り返しても良い。すなわち、先ず第1回目の中間塑性加工として、例えば一次冷間圧延を行なったから、第1回目の中間熱処理を行ない、その後、2回目の中間塑性加工として、例えば二次冷間圧延を行い、その後に2回目の中間熱処理を行ってもよい。

[0072] 仕上げ塑性加工 (S06)

中間熱処理工程S05の後には、最終寸法、最終形状まで銅合金の仕上げ加工を行う。仕上げ塑性加工における加工方法は特に限定されないが、銅合金の最終製品形態が板や条である場合には、圧延(冷間圧延)を適用するのが通常であり、その場合は0.05〜1.0mm程度の板厚に圧延すればよい。その他、最終製品形態に応じて、鍛造やプレス、溝圧延などを適用しても良い。加工率は最終板厚や最終形状に応じて適宜選択すれば良いが、1〜70%の範囲内が好ましい。加工率が1%未満では、耐力を向上させる効果が十分に得られず、一方70%を越えれば、実質的に再結晶組織が失われて、いわゆる加工組織となってしまうと、曲げ加工性が低下してしまうという問題が生じる。なお加工率は、好ましくは1〜65%、より好ましくは、5〜60%とする。ここで、仕上げ塑性加工を圧延によって行なう場合には、その圧延率が加工率に相当する。仕上げ塑性加工後は、これをそのまま製品として、コネクタなどに用いても良いが、通常は、さらに仕上げ熱処理を施すことが好ましい。

[0073] 仕上げ熱処理工程 (S07)

仕上げ塑性加工後には、必要に応じて、耐応力緩和特性の向上、及び低温焼鈍硬化のために、又は残留ひずみの除去のために、仕上げ熱処理工程S07を行なう。この仕上げ熱処理は、50〜800°Cの範囲内の温度で、0.1秒〜24時間行なうことが望ましい。

仕上げ熱処理の温度が50℃未満、または仕上げ熱処理の時間が0.1秒未満では、十分な歪み取りの効果が得られなくなるおそれがある。一方仕上げ熱処理の温度が800℃を越える場合は再結晶のおそれがあり、さらに仕上げ熱処理の時間が24時間を越えることは、コスト上昇を招くだけである。なお、仕上げ塑性加工S06を行わない場合には、仕上げ熱処理工程S07は省略してもよい。

[0074] 以上のようにして、 α 相主体の母相から $(Ni, Fe) - P$ 系析出物もしくは $(Ni, Fe, Co) - P$ 系析出物が分散析出した、最終製品形態の $Cu - Zn - Sn$ 系合金材を得ることができる。特に加工方法として圧延を適用した場合、板厚0.05~1.0mm程度の $Cu - Zn - Sn$ 系合金薄板（条材）を得ることができる。このような薄板は、これをそのまま電子・電気機器用導電部品に使用しても良いが、通常は板面の一方、もしくは両面に、膜厚0.1~10 μ m程度のSnめつきを施し、Snめつき付き銅合金条として、コネクタその他の端子などの電子・電気機器用導電部品に使用する。この場合のSnめつきの方法は特に限定されないが、常法に従って電解めつきを適用したり、また場合によっては電解めつき後にリフロ―処理を施したりしてもよい。

[0075] なお前述のように、本発明の電子・電気機器用銅合金を、実際にコネクタやその他の端子に使用するにあたっては、薄板などに曲げ加工を施すことが多く、またその曲げ加工部分付近で、曲げ部分のパネ性により相手側導電部材に圧接させ、相手側導電部材との電氣的導通を確保するような態様で使うことが一般的である。このような態様での使用に対して、本発明の銅合金は最適である。

[0076] 以下、本発明の効果を確認すべく行った確認実験の結果を本発明の実施例として、比較例とともに示す。なお以下の実施例は、本発明の効果を説明するためのものであって、実施例に記載された構成、プロセス、条件が本発明の技術的範囲を限定するものでない。

実施例

- [0077] 先ず、溶解・鋳造工程S01として、Cu_40%Zn母合金および純度99.99質量%以上の無酸素銅 (ASTM B152 C10100) からなる原料を準備し、これを高純度グラフアイト坩堝内に装入して、N₂ガス雰囲気において電気炉を用いて溶解した。銅合金溶湯内に、各種添加元素を添加して、本発明例として表1～表3のNo. 1～No. 58に示す成分組成の合金、および比較例として表4のNo. 101～No. 118に示す成分組成の合金溶湯を溶製し、カーボン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50mm×長さ約200mmとした。
- [0078] 続いて各鋳塊について、均質化処理 (加熱工程S02) として、Arガス雰囲気中において、800℃で所定時間保持後、水焼き入れを実施した。
- [0079] 次に、熱間加工S03として、熱間圧延を実施した。すなわち、熱間圧延開始温度が800℃となるように再加熱して、鋳塊の幅方向が圧延方向となるようにして、圧延率約50%の熱間圧延を行い、圧延終了温度300～700℃から水焼き入れを行い、切断および表面研削実施後、厚さ約11mm×幅約160mm×長さ約100mmの熱間圧延材を製出した。
- [0080] その後、中間塑性加工S04および中間熱処理工程S05を、それぞれ1回行なうか、又は2回繰り返して実施した。すなわち表5～表8のうち、No. 1、No. 5～42、No. 45、No. 47、No. 48、No. 102～118は、一次中間塑性加工として一次冷間圧延を行なった後、二次中間熱処理を行ない、さらに二次中間塑性加工として二次冷間圧延を行なった後、二次中間熱処理を施した。一方、No. 2～4、No. 43、No. 44、No. 46、No. 49～58、No. 101は、一次中間塑性加工としての一次冷間圧延の後、一次中間熱処理を施し、その後の二次中間塑性加工 (二次冷間圧延) および二次中間熱処理は行なわなかった。
- 具体的には、No. 2～4、No. 43、No. 44、No. 46、No. 49～58、No. 101については、圧延率約90%以上の一次冷間圧延 (一次中間塑性加工) を行なった後、再結晶と析出処理のための一次中間

熱処理として、200～800℃で、所定時間の熱処理を実施し、水焼入れした。そして一次中間熱処理—水焼入れの後、圧延材を切断するとともに、酸化被膜を除去するために表面研削を実施し、後述する仕上げ塑性加工に供した。

一方、No. 1、No. 5～42、No. 45、No. 47、No. 48、No. 102～118については、圧延率約50～95%の一次冷間圧延（一次中間塑性加工）を行なった後、一次中間熱処理として、200～800℃で、所定時間の熱処理を実施し、水焼入れした後、圧延率約50～95%の二次冷間圧延（二次中間塑性加工）を施し、さらに熱処理後の平均粒径が約10μm以下となるように、200～800℃の間で所定の時間、二次中間熱処理を実施し、水焼入れした。そして二次中間熱処理—水焼入れの後、圧延材を切断するとともに、酸化被膜を除去するために表面研削を実施し、後述する仕上げ塑性加工に供した。

[0081] 一次もしくは二次中間熱処理後の段階においては、平均結晶粒径を次のようにして調べた。

平均粒径が10μmを越える場合については、各試料について圧延面に対して法線方向に垂直な面、すなわちND (Normal Direction) 面を観察面とし、鏡面研磨、エッチングを行なった後、光学顕微鏡にて、圧延方向が写真の横になるように撮影し、1000倍の視野（約300×200μm²）で観察を行った。そして、結晶粒径をJIS H 0501の切断法に従い、写真縦、横の所定長さの線分を5本ずつ引き、完全に切られる結晶粒数を数え、その切断長さの平均値を平均結晶粒径として算出した。

また、平均結晶粒径10μm以下の場合は、圧延の幅方向に対して垂直な面、すなわちTD面を観察面として、SEM—EBSD (Electron Backscatter Diffraction Patterns) 測定装置によって、平均結晶粒径を測定した。具体的には、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

て仕上げ研磨を行ない、その後、走査型電子顕微鏡を用いて、試料表面の測定範囲内の個々の測定点（ピクセル）に電子線を照射し、後方散乱電子線回折による方位解析により、隣接する測定点間の方位差が 15° 以上となる測定点間を大角粒界とし、 15° 以下を小角粒界とした。そして大角粒界を用いて、結晶粒界マップを作成し、JIS H 0501の切断法に準拠し、結晶粒界マップに対して、縦、横の所定長さの線分を5本ずつ引き、完全に切られる結晶粒数を数え、その切断長さの平均値を平均結晶粒径とした。

このようにして調べた一次中間熱処理後の段階、もしくは二次中間熱処理後の段階での平均結晶粒径を表5～表8中に示す。

[0082] その後、仕上げ塑性加工S06として、表5～表8中に示す圧延率で仕上げ圧延を実施した。

[0083] 最後に、仕上げ熱処理S07として、 $200\sim 350^\circ\text{C}$ で熱処理を実施した後、水焼入れし、切断および表面研磨を実施した後、厚さ 0.25 mm ×幅約 160 mm の特性評価用条材を製出した。

[0084] これらの特性評価用条材について導電率、機械的特性（耐力）を調べるとともに、耐力緩和特性を調べ、さらに組織観察を行なった。各評価項目についての試験方法、測定方法は次の通りであり、またその結果を表9～表12に示す。

[0085] 機械的特性)

特性評価用条材からJIS Z 2201に規定される13B号試験片を採取し、JIS Z 2241のオフセット法により、 0.2% 耐力 $\sigma_{0.2}$ を測定した。なお、試験片は、引張試験の引張方向が特性評価用条材の圧延方向に対して直交する方向となるように採取した。

[0086] 導電率)

特性評価用条材から幅 10 mm ×長さ 60 mm の試験片を採取し、4端子法によって電気抵抗を求めた。また、マイクロメータを用いて試験片の寸法測定を行い、試験片の体積を算出した。そして、測定した電気抵抗値と体積とから、導電率を算出した。なお、試験片は、その長手方向が特性評価用条

材の圧延方向に対して平行になるように採取した。

[0087] 耐応力緩和特性)

耐応力緩和特性試験は、日本伸銅協会技術標準 J C B A — T 3 0 9 : 2 0 0 4 の片持はりねじ式に準じた方法によって応力を負荷し、120℃の温度で所定時間保持後の残留応力率を測定した。

試験方法としては、各特性評価用条材から圧延方向に対して直交する方向に試験片 (幅 10 mm) を採取し、試験片の表面最大応力が耐力の 80% となるよう、初期たわみ変位を 2 mm と設定し、スパン長さを調整した。上記表面最大応力は次式で定められる。

$$\text{表面最大応力 (M P a)} = 1.5 E t \delta_0 / L_s$$

ただし、

E : たわみ係数 (M P a)

t : 試料の厚み (t = 0.25 mm)

δ_0 : 初期たわみ変位 (2 mm)

L_s : スパン長さ (mm)

である。

120℃の温度で、1000 h 保持後の曲げ癖から、残留応力率を測定し、耐応力緩和特性を評価した。なお残留応力率は次式を用いて算出した。

$$\text{残留応力率 (\%)} = (1 - \delta_t / \delta_0) \times 100$$

ただし、

δ_t : 120℃で 1000 h 保持後の永久たわみ変位 (mm) — 常温で 24 h 保持後の永久たわみ変位 (mm)

δ_0 : 初期たわみ変位 (mm) である。

耐応力緩和特性の評価は、Zn量が2%を越え、20%未満の試料 (表9~12中の「2_20Zn評価」の欄に記入したもの) については、前述のようにして測定した残留応力率が、80%以上のものをA (優良)、70%以上、80%未満のものをB (良)、70%未満ものをC (不良) と評価した。また、Zn量が20%以上、36.5%未満の試料 (表9~12中の「

20—30Zn評価」の欄に記入したもの)については、残留応力率が70%以上のものをA(優良)、60%以上、70%未満のものをB(良)、60%未満ものをC(不良)と評価した。

[0088] 結晶粒径観察)

圧延の幅方向に対して垂直な面、すなわちTD面(Transverse direction)を観察面として、EBSD測定装置及びOIM解析ソフトによって、次のように結晶粒界および結晶方位差分布を測定した。

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。そして、EBSD測定装置(FEI社製Quanta FEG 450, EDAX/TSL社製(現AMETEK社)OIM Data Collection)と、解析ソフト(EDAX/TSL社製(現AMETEK社)OIM Data Analysisに5.3)によって、電子線の加速電圧20kV、測定間隔0.1 μ mステップで1000 μ m²以上の測定面積で、各結晶粒の方位差の解析を行った。解析ソフトOIMにより各測定点のCI値を計算し、結晶粒径の解析からはCI値が0.1以下のものは除外した。結晶粒界は、二次元断面観察の結果、隣り合う2つの結晶間の配向方位差が15°以上となる測定点間を大角粒界とし、15°以下を小角粒界とした。大角粒界を用いて、結晶粒界マップを作成し、JIS H 0501の切断法に準拠し、結晶粒界マップに対して、縦、横の所定長さの線分を5本ずつ引き、完全に切られる結晶粒数を数え、その切断長さの平均値を平均結晶粒径とした。

なお本発明では、平均結晶粒径は、 α 相の結晶粒について規定している。上記の平均結晶粒径測定にあたっては、 α 相以外の β 相などの結晶はほとんど存在しなかったが、存在した場合は除外して平均粒径を算出している。

[0089] 析出物の観察)

各特性評価用条材について、透過型電子顕微鏡(TEM:日立製作所製、H-800、HF-2000、HF-2200および日本電子製JEM-2010F)およびEDX分析装置(Noran製、EDX分析装置Van

t a g e) を用いて、次のように析出物観察を実施した。

本発明例の N o . 5 について、T E M を用いて 1 5 0 , 0 0 0 倍 (観察視野面積は約 $4 \times 10^5 \text{ nm}^2$) で 1 0 ~ 1 0 0 n m の粒径の析出物の観察を実施した (図 2) 。また、7 5 0 , 0 0 0 倍 (観察視野面積は約 $2 \times 10^4 \text{ nm}^2$) で 1 ~ 1 0 n m の粒径の析出物の観察を実施した (図 3) 。

さらに、粒径が 2 0 n m 程度の析出物についての電子線回折により、析出物が Fe_2P 系または Ni_2P 系の結晶構造を持つ六方晶もしくは Fe_2P 系の斜方晶であることが確認された。ここで、電子線回折を行った析出物は、図 4 の中央部の黒い楕円状の部分である。

さらに、E D X (エネルギー分散型 X 線分光法) を用いて、析出物の組成を分析した結果を図 5 に示す。図 5 から、その析出物が、N i、F e、P を含有するもの、すなわち既に定義した (N i, F e) _ P 系析出物の一種であることが確認された。

[0090] 析出物の体積分率)

析出物の体積分率については、以下のようにして算出した。

まず、図 2 に示した、1 5 0 , 0 0 0 倍の観察視野での主に 1 0 ~ 1 0 0 n m の粒径の析出物に対応する円相当径を画像処理によって求め、得られた直径より各析出物のサイズおよび体積を算出した。次に、図 3 に示した、7 5 0 , 0 0 0 倍の観察視野での主に 1 ~ 1 0 n m の粒径の析出物に対応する円相当径を画像処理によって求め、得られた直径より各析出物のサイズおよび体積を算出した。そして両者の体積分率を合計したものを 1 ~ 1 0 0 n m の粒径の析出物の体積分率とした。またコンタミネーション法を用いて、試料膜厚を測定した。コンタミネーション法では、試料の一部にコンタミネーションを付着させ、試料を θ だけ傾斜させたときのコンタミネーションの長さの増加分 ΔL より以下の式を用いて、試料厚さ t を決定した。

$$t = \Delta L / \sin \theta$$

これにより決定した厚さ t と観察視野面積を乗じて、観察視野体積を求め、各析出物の体積の総和と観察視野体積の割合より体積分率を決定した。

表 13 に示したように、本発明例の No. 5 についての、10 ~ 100 nm の粒径の析出物の体積分率 (X 150, 000 の倍率での観察による析出物体積分率) は 0.07% で、1 ~ 10 nm の粒径の析出物の体積分率 (X 750, 000 の倍率での観察による析出物体積分率) は 0.05% であった。したがって、1 ~ 100 nm の粒径の Fe と Ni と P を含有する、析出物が Fe_2P 系または Ni_2P 系の結晶構造を有する析出物の体積分率は、合計して、0.12% であり、本発明における望ましい体積分率 (0.001 ~ 1.0%) の範囲内であった。

その他の本発明例の No. 4、No. 13、No. 17、No. 18 についても、同様に析出物の体積分率を測定したが、表 13 中に示しているように、いずれも本発明における望ましい体積分率の範囲内であった。

[0091] [C I 値]

特性評価用条材の圧延の幅方向に対して垂直な面、すなわち TD (Transverse direction) 面に対し、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。そして、EBSD 測定装置 (FEI 社製 Quanta FEG 450, EDAX/TSL 社製 (現 AMETEK 社) OIM Data Collection) と、解析ソフト (EDAX/TSL 社製 (現 AMETEK 社) OIM Data Analysis ver. 5.3) によって、電子線の加速電圧 20 kV、測定間隔 0.1 μm ステップで 1000 μm^2 以上の測定面積で、各結晶粒の方位差の解析を行ない、各測定点の信頼性指数 (C I 値) の値を計算した。その後、全測定点に対する C I 値が 0.1 以下の割合を算出した。測定には各条材について組織が特異でない視野を選び、10 視野の測定を行い、その平均値を値として用いた。

その後、なおこの C I 値の測定は、実際には、前述の結晶粒径観察を兼ねて行なった。

[0092] 上記の各組織観察結果、各評価結果について、表 9 ~ 表 12 中に示す。

[0093]

[表 1]

[本発明例]

No.	合金成分組成(単位:mass%)							合金元素原子比		
	Zn	Sn	Ni	Fe	P	Co	Cu	(Fe+Co) /Ni 原子比	(Ni+Fe+Co) /P 原子比	Sn/ (Ni+Fe+Co) 原子比
1	32.5	0.52	0.11	0.054	0.017	-	残	0.52	5.2	1.5
2	29.6	0.50	0.09	0.044	0.018	-	残	0.51	4.0	1.8
3	29.6	0.50	0.09	0.044	0.018	-	残	0.51	4.0	1.8
4	29.6	0.50	0.09	0.044	0.018	-	残	0.51	4.0	1.8
5	29.6	0.50	0.09	0.044	0.018	-	残	0.51	4.0	1.8
6	30.2	0.48	0.12	0.050	0.018	-	残	0.44	5.1	1.4
7	29.1	0.45	0.10	0.049	0.019	-	残	0.51	4.2	1.5
8	29.1	0.45	0.10	0.049	0.019	-	残	0.51	4.2	1.5
9	29.1	0.45	0.10	0.049	0.019	-	残	0.51	4.2	1.5
10	30.9	0.21	0.12	0.064	0.024	-	残	0.56	4.1	0.6
11	30.0	0.72	0.12	0.045	0.029	-	残	0.39	3.0	2.1
12	29.6	0.79	0.74	0.043	0.079	-	残	0.06	5.2	0.5
13	30.1	0.53	0.43	0.044	0.027	-	残	0.11	9.3	0.6
14	30.8	0.46	0.21	0.053	0.031	-	残	0.27	4.5	0.9
15	29.4	0.51	0.09	0.019	0.019	-	残	0.22	3.1	2.3
16	29.8	0.50	0.15	0.089	0.035	-	残	0.62	3.7	1.0
17	30.1	0.46	0.10	0.021	0.018	0.021	残	0.43	4.2	1.6
18	25.5	0.44	0.09	0.051	0.019	-	残	0.60	4.0	1.5
19	20.9	0.45	0.10	0.046	0.020	-	残	0.48	3.9	1.5

[0094]

[表 2]

[本發明例]

No.	合金成分組成(單位:mass%)							合金元素原子比		
	Zn	Sn	Ni	Fe	P	Co	Cu	(Fe+Co) /Ni 原子比	(Ni+Fe+Co) /P 原子比	Sn/ (Ni+Fe+Co) 原子比
20	15.1	0.47	0.12	0.049	0.019	-	殘	0.43	4.8	1.4
21	15.2	0.19	0.11	0.054	0.024	-	殘	0.52	3.7	0.6
22	14.9	0.73	0.12	0.047	0.029	-	殘	0.41	3.1	2.1
23	14.8	0.79	0.71	0.049	0.080	-	殘	0.07	5.0	0.5
24	15.1	0.49	0.43	0.051	0.028	-	殘	0.12	9.1	0.5
25	14.3	0.47	0.21	0.042	0.033	-	殘	0.21	4.1	0.9
26	15.0	0.43	0.11	0.020	0.021	-	殘	0.19	3.3	1.6
27	14.8	0.43	0.15	0.080	0.035	-	殘	0.56	3.5	0.9
28	15.1	0.41	0.13	0.021	0.018	0.032	殘	0.41	5.4	1.1
29	9.8	0.51	0.13	0.050	0.019	-	殘	0.40	5.1	1.4
30	5.3	0.51	0.15	0.051	0.018	-	殘	0.36	6.0	1.2
31	5.3	0.20	0.11	0.054	0.024	-	殘	0.52	3.7	0.6
32	5.0	0.73	0.12	0.047	0.029	-	殘	0.41	3.1	2.1
33	5.4	0.79	0.72	0.049	0.089	-	殘	0.07	4.6	0.5
34	5.0	0.49	0.41	0.051	0.028	-	殘	0.13	8.7	0.5
35	4.6	0.42	0.23	0.042	0.033	-	殘	0.19	4.4	0.8
36	4.7	0.50	0.11	0.020	0.021	-	殘	0.19	3.3	1.9
37	4.6	0.46	0.19	0.080	0.035	-	殘	0.44	4.1	0.8
38	5.5	0.43	0.14	0.021	0.018	0.032	殘	0.39	5.7	1.1
39	2.9	0.51	0.15	0.051	0.018	-	殘	0.36	6.0	1.2

[0095]

[表 3]

[本 発 明 例]

No.	合金成分組成(単位:mass%)							合金元素原子比		
	Zn	Sn	Ni	Fe	P	Co	Cu	(Fe+Co) /Ni 原子比	(Ni+Fe+Co) /P 原子比	Sn/ (Ni+Fe+Co) 原子比
40	30.1	0.60	0.66	0.041	0.066	—	残	0.07	5.6	0.42
41	22.1	0.71	0.69	0.012	0.061	—	残	0.02	6.1	0.50
42	14.6	0.42	0.59	0.008	0.054	—	残	0.014	5.8	0.35
43	7.8	0.61	0.50	0.018	0.041	—	残	0.04	6.7	0.58
44	8.4	0.51	0.63	0.004	0.059	—	残	0.007	5.7	0.40
45	9.2	0.74	0.91	0.045	0.045	—	残	0.052	11.2	0.38
46	3.4	0.60	0.64	0.009	0.054	—	残	0.01	6.3	0.46
47	21.5	0.66	0.61	0.005	0.048	0.023	残	0.05	7.0	0.51
48	13.3	0.55	0.54	0.003	0.053	0.034	残	0.07	5.7	0.47
49	7.8	0.61	0.50	0.004	0.041	0.021	残	0.05	6.8	0.57
50	3.4	0.57	0.67	0.002	0.052	0.018	残	0.03	7.0	0.41
51	6.6	0.54	0.54	0.002	0.049	—	残	0.004	5.8	0.49
52	4.8	0.89	0.49	0.001	0.054	—	残	0.002	4.8	0.90
53	6.5	0.61	0.58	0.001	0.049	0.001	残	0.004	6.3	0.52
54	6.8	0.56	0.56	0.002	0.052	0.002	残	0.007	5.7	0.49
55	11.4	0.56	0.53	0.002	0.052	—	残	0.004	5.4	0.52
56	10.5	0.57	0.50	0.001	0.048	—	残	0.002	5.5	0.56
57	8.4	0.62	0.60	0.001	0.048	0.001	残	0.003	6.6	0.51
58	9.2	0.60	0.55	0.002	0.054	0.002	残	0.007	5.4	0.54

[0096]

[表4]

[比較例]

No.	合金成分組成(単位:mass%)							合金元素原子比		
	Zn	Sn	Ni	Fe	P	Co	Cu	(Fe+Co) /Ni 原子比	(Ni+Fe+Co) /P 原子比	Sn/ (Ni+Fe+Co) 原子比
101	30.3	0.46	0.11	0.049	0.012	-	残	0.5	7.1	1.4
102	29.5	-	-	-	-	-	残	-	-	-
103	28.6	0.54	-	0.049	0.023	-	残	-	1.2	5.2
104	29.4	0.48	0.06	0.098	0.018	-	残	1.7	4.8	1.5
105	29.3	0.64	0.15	-	0.019	-	残	-	4.2	2.1
106	15.1	-	-	-	-	-	残	-	-	-
107	15.1	0.51	-	-	-	-	残	-	-	-
108	14.7	0.48	-	-	0.024	-	残	-	-	-
109	15.4	0.52	-	0.046	0.025	-	残	-	1.0	5.3
110	15.0	0.50	0.05	0.095	0.025	-	残	2.0	3.2	1.6
111	14.3	0.55	0.14	-	0.023	-	残	-	3.2	1.9
112	5.1	-	-	-	-	-	残	-	-	-
113	4.8	0.46	-	-	-	-	残	-	-	-
114	5.3	0.54	-	-	0.023	-	残	-	-	-
115	5.2	0.49	-	0.047	0.020	-	残	-	1.3	4.9
116	5.5	0.52	0.02	0.091	0.023	-	残	4.8	2.7	2.2
117	4.7	0.53	0.13	-	0.018	-	残	-	3.8	2.0
118	2.8	-	-	-	-	-	残	-	-	-

[0097]

[表 5]

[本発明例]

No.	工程					
	均質化温度 (°C)	熱間圧延開始温度 (°C)	一次中間熱処理後平均結晶粒径 (μm)	二次中間熱処理後平均結晶粒径 (μm)	仕上げ塑性加工圧延率 (%)	仕上げ熱処理温度 (°C)
1	800	800	-	1.2	22	300
2	800	800	35	-	20	300
3	800	800	16	-	25	300
4	800	800	1.1	-	16	300
5	800	800	-	0.9	15	300
6	800	800	-	5.2	21	300
7	800	800	-	0.8	24	350
8	800	800	-	0.8	32	350
9	800	800	-	0.8	56	350
10	800	800	-	1.0	21	350
11	800	800	-	1.1	21	350
12	800	800	-	1.1	20	350
13	800	800	-	1.2	20	350
14	800	800	-	0.9	20	350
15	800	800	-	1.1	17	350
16	800	800	-	1.0	21	350
17	800	800	-	1.2	17	350
18	800	800	-	1.2	20	300
19	800	800	-	1.1	21	300

[0098]

[表 6]

[本発明例]

No.	工程					
	均質化 温度 (°C)	熱間圧延 開始温度 (°C)	一次中間 熱処理後 平均結晶 粒径(μm)	二次中間 熱処理後 平均結晶 粒径(μm)	仕上げ 塑性加工 圧延率 (%)	仕上げ 熱処理 温度 (°C)
20	800	800	-	1.2	25	250
21	800	800	-	1.2	26	250
22	800	800	-	1.4	24	250
23	800	800	-	1.2	25	250
24	800	800	-	1.3	25	250
25	800	800	-	1.4	26	250
26	800	800	-	1.2	27	250
27	800	800	-	1.4	26	250
28	800	800	-	1.3	24	250
29	800	800	-	1.8	27	250
30	800	800	-	2.6	33	250
31	800	800	-	3.3	34	250
32	800	800	-	2.4	35	250
33	800	800	-	2.6	35	250
34	800	800	-	3.2	34	250
35	800	800	-	2.4	35	250
36	800	800	-	3.4	34	250
37	800	800	-	2.4	36	250
38	800	800	-	2.8	33	250
39	800	800	-	2.7	36	200

[0099]

ほ 7]

[本発明例]

No.	工程					
	均質化 温度 (°C)	熱間圧延 開始温度 (°C)	一次中間 熱処理後 平均結晶 粒径(μm)	二次中間 熱処理後 平均結晶 粒径(μm)	仕上げ 塑性加工 圧延率 (%)	仕上げ 熱処理 温度 (°C)
40	800	800	—	1.6	55	300
41	800	800	—	2.9	60	300
42	800	800	—	2.5	56	300
43	800	800	2.9	—	47	300
44	800	800	4.3	—	44	300
45	800	800	—	2.20	51	300
46	800	800	4.7	—	43	300
47	800	800	—	2.6	57	300
48	800	800	—	2.9	58	300
49	800	800	2.5	—	52	300
50	800	800	2.5	—	58	300
51	800	800	3.1	—	52	350
52	800	800	3.7	—	45	350
53	800	800	4.8	—	51	350
54	800	800	5.0	—	51	350
55	800	800	3.9	—	50	350
56	800	800	3.8	—	43	350
57	800	800	4.5	—	50	350
58	800	800	5.2	—	48	350

[0100]

[表 8]

[比較例]

No.	工程					
	均質化 温度 (°C)	熱間圧延 開始温度 (°C)	一次中間 熱処理後 平均結晶 粒径(μm)	二次中間 熱処理後 平均結晶 粒径(μm)	仕上げ 塑性加工 圧延率 (%)	仕上げ 熱処理 温度 (°C)
101	800	800	120	-	13	300
102	800	800	-	3.6	25	250
103	800	800	-	1.3	20	300
104	800	800	-	1.1	16	300
105	800	800	-	21	20	300
106	800	800	-	4	29	250
107	800	800	-	5.0	27	250
108	800	800	-	4.4	29	250
109	800	800	-	1.3	26	250
110	800	800	-	1.1	27	250
111	800	800	-	14	25	300
112	800	800	-	5.6	37	250
113	800	800	-	5.9	34	250
114	800	800	-	5.2	35	250
115	800	800	-	2.7	34	250
116	800	800	-	2.9	35	250
117	800	800	-	16	36	300
118	800	800	-	8.1	39	200

[0101]

[表 9]

[本発明例]

No.	組織		評価			
	CI値 (0.1以下の割合) (%)	平均結晶 粒径 (μm)	導電率 (%IACS)	耐力 (MPa)	耐力 緩和特性	
					2-20Zn 評価	20-30Zn 評価
1	21.6	0.9	23%	643	-	B
2	23.1	33	24%	493	-	A
3	23.9	14	24%	520	-	A
4	18.2	1.0	23%	578	-	B
5	17.0	0.8	24%	580	-	B
6	22.4	4.1	24%	594	-	A
7	20.8	0.6	24%	664	-	B
8	31.3	0.6	24%	710	-	B
9	67.0	0.4	23%	791	-	B
10	22.8	0.8	25%	621	-	B
11	21.5	0.9	22%	644	-	B
12	18.4	0.8	20%	668	-	A
13	23.0	1.0	23%	624	-	A
14	22.2	0.7	23%	619	-	A
15	20.4	0.9	24%	593	-	A
16	22.7	0.8	24%	636	-	B
17	19.0	1.0	24%	587	-	B
18	21.8	1.0	25%	602	-	A
19	22.5	0.9	28%	578	-	A

[0102]

[表 10]

[本発明例]

No.	組織		評価			
	CI値 (0.1以下の割合) (%)	平均結晶 粒径 (μm)	導電率 (%IACS)	耐力 (MPa)	耐力 緩和特性	
					2-20Zn 評価	20-30Zn 評価
20	27.5	0.9	30%	576	B	-
21	28.1	0.9	32%	551	B	-
22	21.5	1.0	28%	602	B	-
23	25.4	0.9	28%	610	A	-
24	25.9	1.0	31%	583	A	-
25	25.1	1.0	32%	575	A	-
26	25.0	0.9	31%	569	A	-
27	25.2	1.1	29%	601	B	-
28	24.4	1.0	31%	574	B	-
29	26.3	1.3	37%	506	A	-
30	34.9	1.8	41%	481	B	-
31	33.5	2.3	43%	470	B	-
32	21.5	1.6	44%	493	B	-
33	33.9	1.7	43%	511	A	-
34	33.0	2.2	44%	491	B	-
35	36.1	1.6	45%	487	B	-
36	32.0	2.3	44%	473	B	-
37	35.3	1.6	45%	509	B	-
38	32.0	1.9	42%	471	B	-
39	35.1	1.8	51%	445	B	-

[0103]

[表 11]

[本発明例]

No.	組織		評価			
	CI値 (0.1以下 の割合) (%)	平均 結晶 粒径 (μm)	導電率 (%IACS)	耐力 (MPa)	耐応力 緩和特性	
					2-20Zn 評価	20-30Zn 評価
40	64.6	0.8	21%	684	—	A
41	68.2	1.5	23%	672	—	A
42	67.2	1.4	25%	632	A	—
43	49.7	1.5	30%	564	A	—
44	48.8	2.2	31%	547	A	—
45	66.7	1.7	27%	614	A	—
46	48.1	2.5	37%	485	A	—
47	67.4	1.4	23%	671	—	A
48	68.2	1.5	27%	640	A	—
49	60.5	1.5	30%	601	A	—
50	67.7	1.2	36%	501	A	—
51	65.4	2.1	35%	540	A	—
52	49.5	2.6	29%	552	A	—
53	60.7	2.5	35%	537	A	—
54	62.1	2.4	35%	535	A	—
55	64.8	2.3	31%	582	A	—
56	48.1	2.2	31%	586	A	—
57	64.3	2.4	32%	554	A	—
58	55.2	2.3	32%	559	A	—

[0104]

[表 12]

[比較例]

No.	組織		評価			
	CI値 (0.1以下の割合) (%)	平均 結晶 粒径 (μm)	導電率 (%IACS)	耐力 (MPa)	耐力 緩和特性	
					2-20Zn 評価	20-30Zn 評価
101	13.0	115	24%	325	-	A
102	28.0	2.7	26%	520	-	C
103	21.6	1.0	25%	644	-	C
104	19.1	0.9	25%	591	-	C
105	13.7	17	25%	443	-	B
106	30.1	2.9	34%	493	C	-
107	29.0	3.7	32%	504	C	-
108	32.6	3.2	32%	511	C	-
109	27.4	1.0	31%	553	C	-
110	30.5	0.8	31%	560	C	-
111	28.6	12	32%	467	B	-
112	39.8	3.7	54%	427	C	-
113	37.6	4.0	45%	442	C	-
114	35.5	3.5	43%	451	C	-
115	34.5	1.9	43%	474	C	-
116	36.7	1.9	43%	477	C	-
117	38.9	14	44%	405	B	-
118	37.1	5.3	63%	404	C	-

[0105]

[表 13]

No.	析出物体積分率(%)		区分
	10~100nm	1~10nm	
4	0.06	0.05	本発明例
5	0.07	0.05	本発明例
13	0.08	0.07	本発明例
17	0.09	0.05	本発明例
18	0.07	0.06	本発明例

[0106] 以上の各試料の評価結果について次に説明する。

なお、No. 1~17は、30%前後のZnを含有するCu₃₀Zn合金をベースとする本発明例、No. 18は、25%前後のZnを含有するCu₂₅Zn合金をベースとする本発明例、No. 19は、20%前後のZnを含有するCu₂₀Zn合金をベースとする本発明例、No. 20~28は、15%前後のZnを含有するCu₁₅Zn合金をベースとする本発明例、No. 29は、10%前後のZnを含有するCu₁₀Zn合金をベースとする本発明例、No. 30~38は、5%前後のZnを含有するCu₅Zn合金をベースとする本発明例、No. 39は、3%前後の乙門を含有するCu₃Zn合金をベースとする本発明例、No. 40は、30%前後のZnを含有するCu₃₀Zn合金をベースとする本発明例、No. 41は、20~25%の乙nを含有するCu-20~25Zn合金をベースとする本発明例、No. 42は、15%前後のZnを含有するCu₁₅Zn合金をベースとする本発明例、No. 43~45は、5~10%の乙門を含有するCu_{5~10}Zn合金をベースとする本発明例、No. 46は、3%前後のZnを含有するCu₃Zn合金をベースとする本発明例、No. 47は、20~25%の乙nを含有するCu-20~25Zn合金をベースとする本発明例、No. 48は、15%前後のZnを含有するCu₁₅Zn合金をベースとする本発明例、No. 49は、5~10%のZnを含有する

Cu₅~10Zn合金をベースとする本発明例、No. 50は、3%前後のZnを含有するCu₃Zn合金をベースとする本発明例、No. 51~54はCu₅Zn合金をベースとする本発明例、No. 55~58はCu-10Zn合金をベースとする本発明例である。

またNo. 101は、30%前後のZnを含有するCu₃₀Zn合金をベースとする合金について、平均結晶粒径が本発明範囲の上限を越えた比較例であり、さらに、No. 102~105は、30%前後のZnを含有するCu-30Zn合金をベースとする比較例、No. 106~111は、15%前後のZnを含有するCu₁₅Zn合金をベースとする比較例、No. 112~117は、5%前後のZnを含有するCu₅Zn合金をベースとする比較例、No. 118は、3%前後のZnを含有するCu₃Zn合金をベースとする比較例である。

[01 07] 表9~表11に示しているように、各合金元素の個別の含有量が本発明で規定する範囲内であるばかりでなく、各合金成分の相互間の比率が本発明で規定する範囲内である本発明例No. 1~58は、いずれも耐応力緩和特性が優れており、そのほか導電率も20% IACS以上で、コネクタやその他の端子部材に十分に適用可能であり、さらに強度耐力も従来材と比して特に遜色ないことが確認された。

[01 08] 一方、表12に示しているように、比較例のNo. 101~118は、耐応力緩和特性、強度（耐力）の少なくとも一方が本発明例よりも劣っていた。

[01 09] すなわち比較例のNo. 101は、平均結晶粒径が50 μmを越える粗大なものとなったため、耐力が劣っていた。

また比較例のNo. 102は、Sn, Ni, Fe, Pを添加しなかったCu-30Zn合金であり、この場合は本発明例のCu-30Znベースの合金よりも耐力が低いばかりでなく、耐応力緩和特性も劣っていた。

比較例のNo. 103は、Niを添加しなかったCu₃₀Znベースの合金であって、Fe/Ni比ばかりでなく(Ni+Fe)/P比およびSn

/ (Ni + Fe) も本発明の範囲外であり、この場合は耐応力緩和特性が劣っていた。

比較例のNo. 104は、Fe/Ni比が本発明の範囲を越えたCu₃₀Znベースの合金であり、この場合は耐応力緩和特性が劣っていた。

比較例のNo. 105は、Feを添加しなかったCu₃₀Znベースの合金であって、Fe/Ni比が本発明範囲外であり、この場合は本発明例のCu₃₀Znベースの合金よりも耐力が低かった。

[01 10] 比較例のNo. 106は、Sn, Ni, Fe, Pを添加しなかったCu₁₅Zn合金であり、この場合は本発明例のCu₁₅Znベースの合金よりも耐力が低いばかりでなく、耐応力緩和特性も劣っていた。

比較例のNo. 107は、Ni, Fe, Pを添加しなかったCu₁₅Zn合金であり、この場合は本発明例のCu₁₅Znベースの合金よりも耐力が低いばかりでなく、耐応力緩和特性も劣っていた。

比較例のNo. 108は、Ni, Feを添加しなかったCu₁₅Znベースの合金であり、この場合は本発明例のCu₁₅Znベースの合金よりも耐力が低いばかりでなく耐応力緩和特性も劣っていた。

比較例のNo. 109は、Niを添加しなかったCu₁₅Znベースの合金であって、Fe/Ni比ばかりでなく (Ni + Fe) / P比およびSn / (Ni + Fe) も本発明の範囲外であり、この場合は耐応力緩和特性が劣っていた。

比較例のNo. 110は、Fe/Ni比が本発明の範囲を越えたCu₁₅Znベースの合金であり、この場合は耐応力緩和特性が劣っていた。

比較例のNo. 111は、Feを添加しなかったCu₁₅Znベースの合金であって、この場合は本発明例のCu₁₅Znベースの合金よりも耐力が低かった。

[01 11] 比較例のNo. 112は、Sn, Ni, Fe, Pを添加しなかったCu₅Zn合金であり、この場合は本発明例のCu₅Znベースの合金よりも耐力が低いばかりでなく、耐応力緩和特性も劣っていた。

比較例の No. 113 は、Ni, Fe, P を添加しなかった Cu—5Zn ベースの合金、比較例の No. 114 は、Ni, Fe を添加しなかった Cu—5Zn ベースの合金であり、これらの場合は、本発明例の Cu—5Zn ベースの合金よりも耐力が低いばかりでなく、耐力緩和特性も劣っていた。

比較例の No. 115 は、Ni を添加しなかった Cu—5Zn ベースの合金であって、Fe/Ni 比ばかりでなく (Ni+Fe)/P 比も本発明の範囲外であり、この場合は耐力緩和特性が劣っていた。

比較例の No. 116 は、Fe/Ni 比が本発明の範囲を越えた Cu—5Zn ベースの合金であり、この場合は耐力緩和特性が劣っていた。

比較例の No. 117 は、Fe を添加しなかった Cu—5Zn ベースの合金であって、Fe/Ni 比ばかりでなく (Ni+Fe)/P 比も本発明範囲外であり、この場合は本発明例の Cu—5Zn ベースの合金よりも耐力が低かった。

比較例の No. 118 は、Sn, Ni, Fe, P を添加しなかった Cu—3Zn 合金であり、この場合は本発明例の Cu—3Zn ベースの合金よりも耐力が低いばかりでなく、耐力緩和特性も劣っていた。

産業上の利用可能性

[0112] 本発明によれば、強度も高く、さらに曲げ加工性や導電率などの諸特性も優れた Cu—Zn—Sn 系銅合金と、そのような銅合金からなる薄板等の銅合金部材を提供することができる。このような銅合金は、コネクタやその他の端子、電磁リレーの可動導電片、リードフレームなどの電子・電気機器用部品に好適に使用できる。

請求の範囲

- [請求項1] 質量%で、Znを2.0%を越え、36.5%以下、Snを0.1%以上、0.9%以下、Niを0.05%以上、1.0%未満、Feを0.001%以上、0.10%未満、Pを0.005%以上、0.10%以下含有し、残部がCuおよび不可避的不純物よりなり、かつFeの含有量とNiの含有量との比 Fe/Ni が、原子比で、 $0.002 \leq Fe/Ni < 1.5$ を満たし、NiおよびFeの合計含有量 $(Ni + Fe)$ とPの含有量との比 $(Ni + Fe)/P$ が、原子比で、 $3 < (Ni + Fe)/P < 15$ を満たし、Snの含有量とNiおよびFeの合計量 $(Ni + Fe)$ との比 $Sn/(Ni + Fe)$ が、原子比で、 $0.3 < Sn/(Ni + Fe) < 5$ を満たすように定められ、Cu、ZnおよびSnを含有する α 相の結晶粒の平均粒径が0.1~50 μm の範囲内にあり、Feおよび/またはNiとPとを含有する析出物が含まれている電子・電気機器用銅合金。
- [請求項2] 請求項1に記載の電子・電気機器用銅合金において、Feおよび/またはNiとPとを含有する前記析出物の平均粒径が100nm以下である電子・電気機器用銅合金。
- [請求項3] 請求項2に記載の電子・電気機器用銅合金において、Feおよび/またはNiとPとを含有する、平均粒径100nm以下の前記析出物の析出密度が、体積分率で0.001~1.0%の範囲内にある電子・電気機器用銅合金。
- [請求項4] 請求項1から請求項3のいずれか一項に記載の電子・電気機器用銅

合金において、Feおよび/またはNiとPとを含有する前記析出物が、Fe₂P系またはNi₂P系の結晶構造を有する電子・電気機器用銅合金。

[請求項5]

質量%で、Znを2.0%を越え、36.5%以下、Snを0.1%以上、0.9%以下、Niを0.05%以上、1.0%未満、Feを0.001%以上、0.10%未満、Coを0.001%以上、0.10%未満、Pを0.005%以上、0.10%以下含有し、残部がCuおよび不可避免的不純物よりなり、

かつFeおよびCoの合計含有量とNiの含有量との比 $(Fe + Co) / Ni$ が、原子比で、

$$0.002 \leq (Fe + Co) / Ni < 1.5$$

を満たし、

Ni、FeおよびCoの合計含有量 $(Ni + Fe + Co)$ とPの含有量との比 $(Ni + Fe + Co) / P$ が、原子比で、

$$3 < (Ni + Fe + Co) / P < 15$$

を満たし、

Snの含有量とNi、FeおよびCoの合計含有量 $(Ni + Fe + Co)$ との比 $Sn / (Ni + Fe + Co)$ が、原子比で、

$$0.3 < Sn / (Ni + Fe + Co) < 5$$

を満たすように定められ、

Cu、ZnおよびSnを含有するα相からなる結晶粒の平均粒径が0.1~50 μmの範囲内にあり、

FeとNiとCoから選択される一種以上の元素とPとを含有する析出物が含まれている電子・電気機器用銅合金。

[請求項6]

請求項5に記載の電子・電気機器用銅合金において、

FeとNiとCoから選択される一種以上の元素とPとを含有する前記析出物の平均粒径が100 nm以下である電子・電気機器用銅合金。

- [請求項7] 請求項6に記載の電子・電気機器用銅合金において、
 FeとNiとCoから選択される一種以上の元素とPとを含有する、平均粒径100nm以下の前記析出物の析出密度が、体積分率で0.001～1.0%の範囲内にある電子・電気機器用銅合金。
- [請求項8] 請求項5から請求項7のいずれか一項に記載の電子・電気機器用銅合金において、
 FeとNiとCoから選択される一種以上の元素とPとを含有する前記析出物が、Fe₂P系またはNi₂P系の結晶構造を有する電子・電気機器用銅合金。
- [請求項9] 請求項1または請求項5に記載の電子・電気機器用銅合金において、0.2%耐力が300MPa以上の機械特性を有する電子・電気機器用銅合金。
- [請求項10] 請求項1または請求項5に記載の銅合金の圧延材からなり、厚みが0.05～1.0mmの範囲内にある、電子・電気機器用銅合金薄板。
- [請求項11] 請求項10に記載の銅合金薄板の表面にSnめっきが施されている、電子・電気機器用銅合金薄板。
- [請求項12] 質量%で、Znを2.0%を越え、36.5%以下、3門を0.1以上、0.9%以下、Niを0.05%以上、1.0%未満、Feを0.001%以上、0.10%未満、Pを0.005%以上、0.10%以下含有し、残部がCuおよび不可避免的不純物よりなり、かつFeの含有量とNiの含有量との比Fe/Niが、原子比で、

$$0.002 \leq \text{Fe} / \text{Ni} < 1.5$$
 を満たし、
 NiおよびFeの合計含有量(Ni+Fe)とPの含有量との比(Ni+Fe)/Pが、原子比で、

$$3 < (\text{Ni} + \text{Fe}) / \text{P} < 15$$
 を満たし、

S n の含有量と N i および F e の合計量 (N i + F e) との比 S n / (N i + F e) が、原子比で、

$$0.3 < S n / (N i + F e) < 5$$

を満たすように定められた合金を素材とし、

前記素材に少なくとも 1 回の塑性加工と、再結晶及び析出のための熱処理とを含む工程を施して、再結晶組織を有する所定の板厚の再結晶板に仕上げ、さらにその再結晶板に対して加工率 1 ~ 70 % の仕上げ塑性加工を施し、

これによつて、C u、Z n および S n を含有する α 相の結晶粒の平均粒径が 0.1 ~ 50 μ m の範囲内にあり、E B S D 法により 1000 μ m² 以上の測定面積を測定間隔 0.1 μ m ステップで測定して、データ解析ソフト O I M により解析したときの C I 値が 0.1 以下である測定点の割合が、70 % 以下であり、かつ F e および / または N i と P とを含有する析出物が含まれている銅合金を得る、電子・電気機器用銅合金の製造方法。

[請求項 13]

質量 ρ_0 で、Z n を 2.0 % を越え、36.5 % 以下、3 門を 0.1 以上、0.9 % 以下、N i を 0.05 % 以上、1.0 % 未満、F e を 0.001 % 以上、0.10 % 未満、C o を 0.001 % 以上、0.10 % 未満、P を 0.005 以上、0.10 % 以下含有し、残部が C u および不可避的不純物よりなり、

かつ F e および C o の合計含有量と N i の含有量との比 (F e + C o) / N i が、原子比で、

$$0.002 \leq (F e + C o) / N i < 1.5$$

を満たし、かつ N i、F e および C o の合計含有量 (N i + F e + C o) と P の含有量との比 (N i + F e + C o) / P が、原子比で、

$$3 < (N i + F e + C o) / P < 15$$

を満たし、さらに S n の含有量と N i、F e および C o の合計含有量 (N i + F e + C o) との比 S n / (N i + F e + C o) が、原子比

で、

$$0.3 < S n / (N i + F e + C o) < 5$$

を満たすように定められた合金を素材とし、

前記素材に少なくとも1回の塑性加工と、再結晶及び析出のための熱処理とを含む工程を施し経て、再結晶組織を有する所定の板厚の再結晶板に仕上げ、さらにその再結晶板に対して加工率1~70%の仕上げ塑性加工を施し、

これによつて、Cu、ZnおよびSnを含有するα相からなる結晶粒の平均粒径が0.1~50μmの範囲内にあり、しかもEBSD法により1000μm²以上の測定面積を測定間隔0.1μmステップで測定して、データ解析ソフトOIMにより解析したときのCI値が0.1以下である測定点の割合が、70%以下であり、かつFeとNiとCoから選択される一種以上の元素とPとを含有する析出物が含まれている銅合金を得る、電子・電気機器用銅合金の製造方法。

[請求項14]

請求項12または請求項13に記載の電子・電気機器用銅合金の製造方法において、

前記仕上げ塑性加工の後、さらに、50~800℃において0.1秒~24時間加熱する低温焼鈍を施す電子・電気機器用銅合金の製造方法。

[請求項15]

請求項1または請求項5に記載の電子・電気機器用銅合金からなり、曲げ部分のパネ性により相手側導電部材に圧接させ、相手側導電部材との電氣的導通を確保する電子・電気機器用導電部品。

[請求項16]

請求項1または請求項5に記載の電子・電気機器用合金からなる端子。

[請求項17]

請求項10に記載の電子・電気機器用銅合金薄板からなり、曲げ部分のパネ性により相手側導電部材に圧接させ、相手側導電部材との電氣的導通を確保する電子・電気機器用導電部品。

[請求項18]

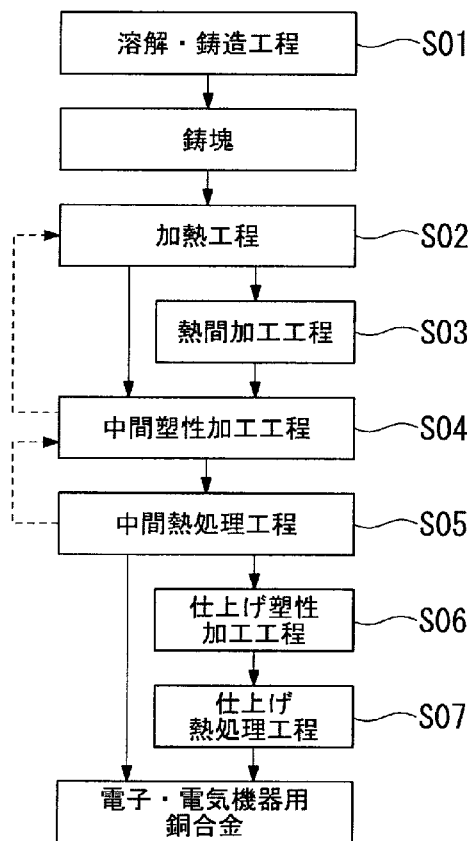
請求項11に記載の電子・電気機器用銅合金薄板からなり、曲げ部

分のパネ性により相手側導電部材に圧接させ、相手側導電部材との電
氣的導通を確保する電子・電気機器用導電部品。

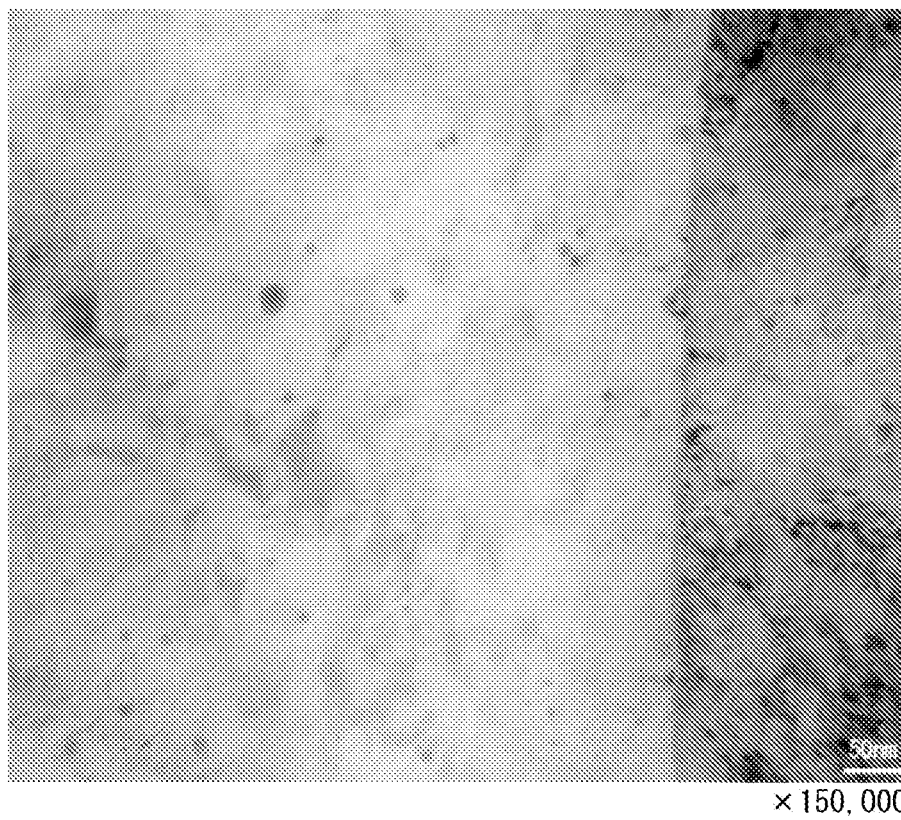
[請求項 19] 請求項 10 に記載の電子・電気機器用銅合金薄板からなる端子。

[請求項 20] 請求項 11 に記載の電子・電気機器用銅合金薄板からなる端子。

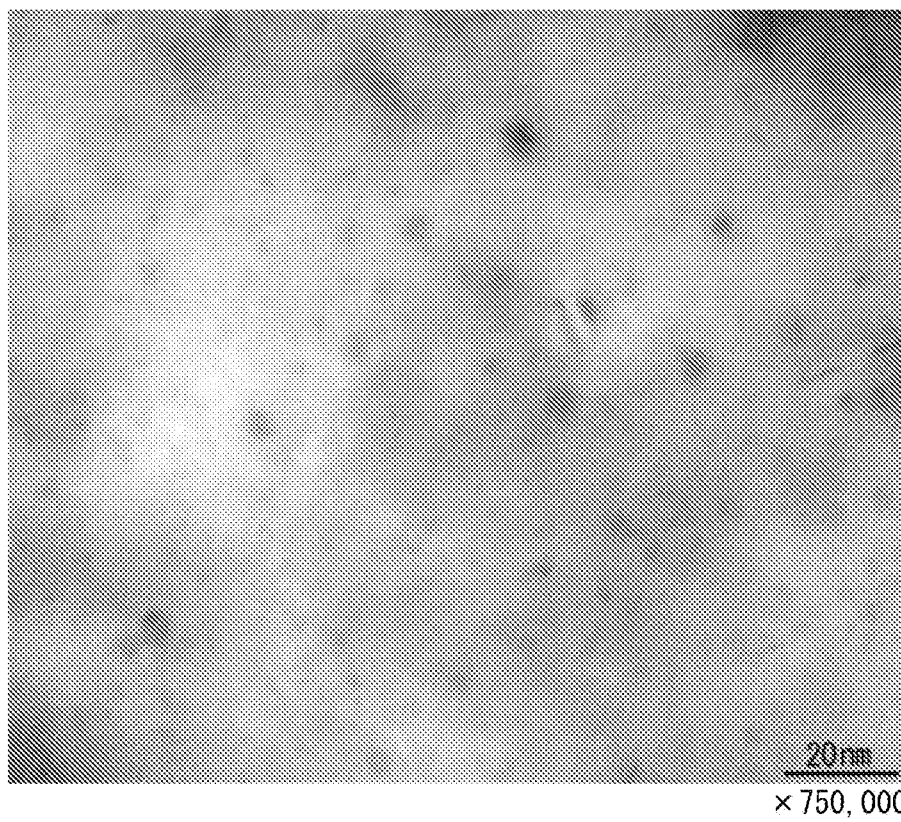
[図1]



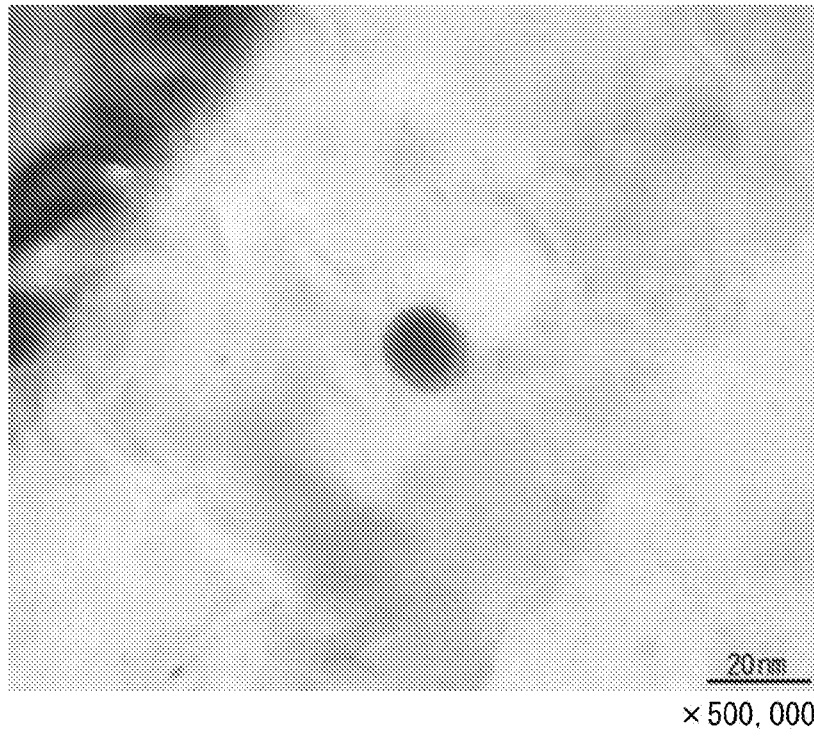
[図2]



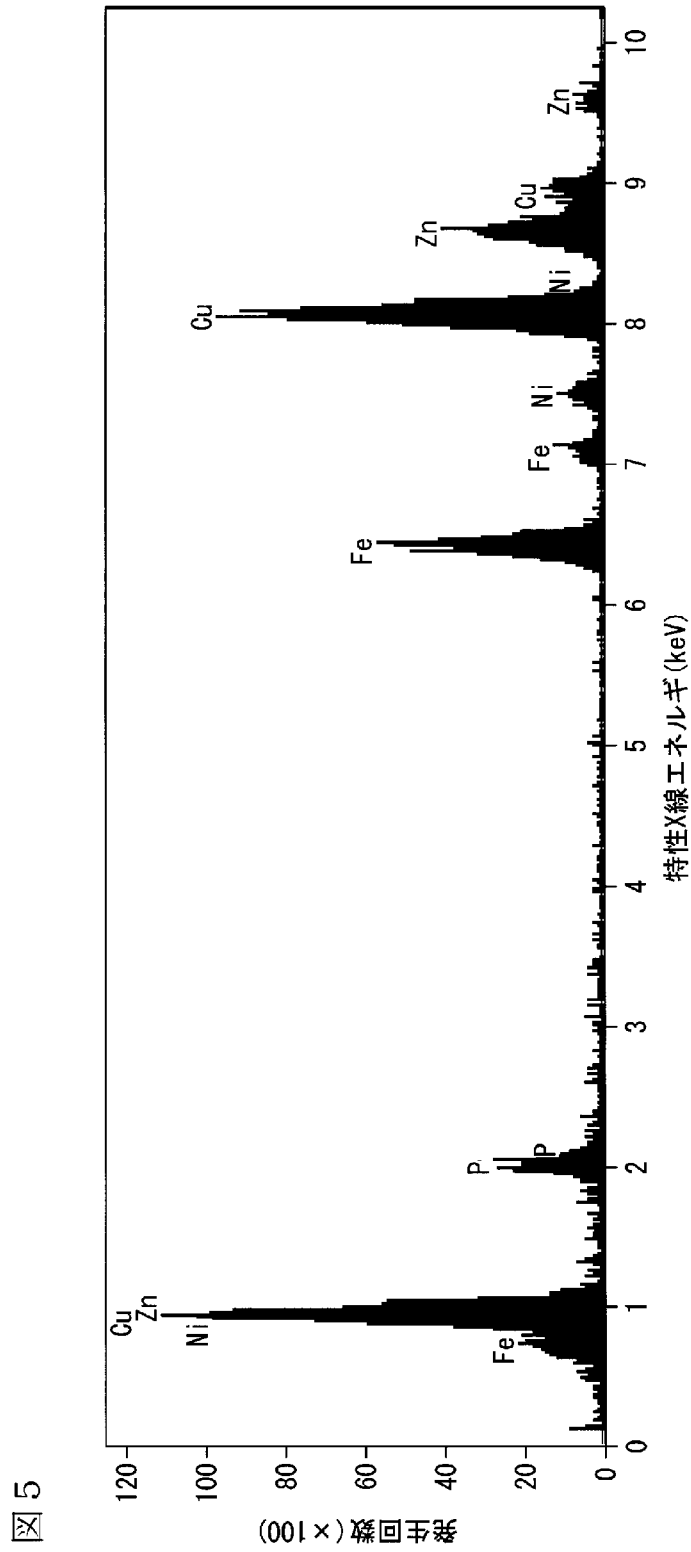
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 013 / 050004

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C9/04 (2006.01)i, C22F1/08 (2006.01)i, H01B1/02 (2006.01)i, H01B5/02 (2006.01)i, H01B1/30 (2006.01)i, C22F1/00 (2006.01)n

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)

C22C9/04, C22F1/08, H01B1/02, H01B5/02, H01B13/00, C22F1/00

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

Jitsuyo	Shinan	Koho	1922-1	996	Jitsuyo	Shinan	Toroku	Koho	1996-2013
Kokai	Jitsuyo	Shinan	Koho	1971-2013	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2013

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.
P, A	WO 2012/096237 A1 (Mitsubishi Material Corp.), 19 July 2012 (19.07.2012), entire text; particularly, claims & TW 201233818 A & JP 2012-158829 A	1-20
A	JP 2003-306732 A (Kobe Steel, Ltd.), 31 October 2003 (31.10.2003), claims 1 to 6 (Family: none)	1-20
A	JP 2005-29826 A (Hitachi Cable, Ltd.), 03 February 2005 (03.02.2005), claims 1, 2 (Family: none)	1-20

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

"I" 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 February, 2013 (27.02.13)

Date of mailing of the international search report

12 March, 2013 (12.03.13)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 013 / 050004

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-178670 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 21 June 2000 (27.06.2000), claims 1 to 6 (Family : none)	1-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C22C9/04 (2006. 01) i, C22F1/08 (2006. 01) i, H01B5/02 (2006. 01) i, H01B5/02 (2006. 01) i, H01B13/00 (2006. 01) i, C22F1/00 (2006. 01) n

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))

Int.Cl. C22C9/04, C22F1/08, H01B1/02, H01B5/02, H01B13/00, C22F1/00

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

日本国実用新案公報	1922-19
日本国公開実用新案公報	1971-20
日本国実用新案登録公報	1996-20
日本国登録実用新案公報	1994-20

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)
8年

C. 関連すると認められる文献

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
P, A	Wo 2012/096237 A1 (三菱マテリアル株式会社) 2012. 07. 19, 全文, 特に特許請求の範囲 & TW 201233818 A & JP 2012-158829 A	1-20
A	JP 2003-306732 A (株式会社神戸製鋼所) 2003. 10. 31, 請求項 1-6 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2005-29826 A (日立電線株式会社) 2005. 02. 03, 請求項 1, 2 (ファミリーなし)	1-20

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

IA 「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」
IE 「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」
I 「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)」
Iθ 「口頭による開示、使用、展示等に言及する文献」
IP 「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矛盾するものではなく、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」
IY 「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」
I& 「同一パテントファミリー文献」

国際調査を完了した日 27. 02. 2013	国際調査報告の発送日 12. 03. 2013
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA / JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 河口 展明 電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き). 関連すると認められる文献		
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
A	JP 2000-178670 A (古河電気工業株式会社) 2000. 06. 27, 請求項 1-6 (ファミリーなし)	1-20