



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201437391 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：102131289

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 08 月 30 日

(51)Int. Cl.：

*C22C9/04 (2006.01)*

*H01B1/02 (2006.01)*

*H01B5/02 (2006.01)*

*H01R13/03 (2006.01)*

(30)優先權：2013/03/18

日本

2013-055052

(71)申請人：三菱綜合材料股份有限公司 (日本) MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION  
(JP)

日本

三菱伸銅股份有限公司 (日本) MITSUBISHI SHINDOH CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：牧一誠 MAKI, KAZUNARI (JP)；森広行 MORI, HIROYUKI (JP)；山下大樹  
YAMASHITA, DAIKI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：1 共 56 頁

(54)名稱

電子及電氣機器用銅合金、電子及電氣機器用銅合金薄板、電子及電氣機器用導電零件以及端子  
COPPER ALLOY FOR ELECTRONIC/ELECTRIC DEVICE, COPPER ALLOY THIN PLATE FOR  
ELECTRONIC/ELECTRIC DEVICE, CONDUCTIVE COMPONENT FOR ELECTRONIC/ELECTRIC  
DEVICE, AND TERMINAL

(57)摘要

本發明提供耐應力緩和特性確實且充分優異，同時強度、彎曲加工性優異的電子及電氣機器用銅合金，及使用彼之電子及電氣機器用銅合金薄板、電子及電氣機器用導電零件及端子。含有 23 質量百分比(以下簡稱 mass%)以上 36.5mass%以下的 Zn、0.1mass%以上 0.9mass%以下的 Sn、0.15mass%以上未滿 1.0mass%的 Ni、0.001mass%以上未滿 0.10mass%的 Fe、0.005mass%以上 0.1mass%以下的 P、其餘為 Cu 及不可避免的不純物所構成，以原子比計算，滿足  $0.002 \leq \text{Fe/Ni} < 0.7$ 、 $3 < (\text{Ni+Fe})/\text{P} < 15$ 、 $0.3 < \text{Sn}/(\text{Ni+Fe}) < 2.9$ ；對所有的結晶粒界長 L 之  $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 27a$ 、 $\Sigma 27b$  的各粒界長之和  $L_\sigma$  的比率亦即特殊粒界長度比率( $L_\sigma/L$ )為 10%以上。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201437391 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：102131289

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 08 月 30 日

(51)Int. Cl.：

*C22C9/04 (2006.01)*

*H01B1/02 (2006.01)*

*H01B5/02 (2006.01)*

*H01R13/03 (2006.01)*

(30)優先權：2013/03/18

日本

2013-055052

(71)申請人：三菱綜合材料股份有限公司 (日本) MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION  
(JP)

日本

三菱伸銅股份有限公司 (日本) MITSUBISHI SHINDOH CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：牧一誠 MAKI, KAZUNARI (JP)；森広行 MORI, HIROYUKI (JP)；山下大樹  
YAMASHITA, DAIKI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：1 共 56 頁

(54)名稱

電子及電氣機器用銅合金、電子及電氣機器用銅合金薄板、電子及電氣機器用導電零件以及端子  
COPPER ALLOY FOR ELECTRONIC/ELECTRIC DEVICE, COPPER ALLOY THIN PLATE FOR  
ELECTRONIC/ELECTRIC DEVICE, CONDUCTIVE COMPONENT FOR ELECTRONIC/ELECTRIC  
DEVICE, AND TERMINAL

(57)摘要

本發明提供耐應力緩和特性確實且充分優異，同時強度、彎曲加工性優異的電子及電氣機器用銅合金，及使用彼之電子及電氣機器用銅合金薄板、電子及電氣機器用導電零件及端子。含有 23 質量百分比(以下簡稱 mass%)以上 36.5mass%以下的 Zn、0.1mass%以上 0.9mass%以下的 Sn、0.15mass%以上未滿 1.0mass%的 Ni、0.001mass%以上未滿 0.10mass%的 Fe、0.005mass%以上 0.1mass%以下的 P、其餘為 Cu 及不可避免的不純物所構成，以原子比計算，滿足  $0.002 \leq \text{Fe/Ni} < 0.7$ 、 $3 < (\text{Ni+Fe})/\text{P} < 15$ 、 $0.3 < \text{Sn}/(\text{Ni+Fe}) < 2.9$ ；對所有的結晶粒界長 L 之  $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 27a$ 、 $\Sigma 27b$  的各粒界長之和  $L\sigma$  的比率亦即特殊粒界長度比率( $L\sigma/L$ )為 10%以上。

## 發明摘要

※申請案號：102131289

※申請日：102 年 08 月 30 日

※IPC 分類：C22C 9/04 (2006.01)  
H01B 1/02 (2006.01)  
H01B 5/02 (2006.02)  
H01R 13/03 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

電子及電氣機器用銅合金、電子及電氣機器用銅合金薄板、電子及電氣機器用導電零件以及端子

Copper alloy for electronic/electric device, copper alloy thin plate for electronic/electric device, conductive component forelectronic/electric device, and terminal

【中文】

本發明提供耐應力緩和特性確實且充分優異，同時強度、彎曲加工性優異的電子及電氣機器用銅合金，及使用彼之電子及電氣機器用銅合金薄板、電子及電氣機器用導電零件及端子。含有 23 質量百分比(以下簡稱 mass%)以上 36.5mass%以下的 Zn、0.1mass%以上 0.9mass%以下的 Sn、0.15mass%以上未滿 1.0mass%的 Ni、0.001mass%以上未滿 0.10mass%的 Fe、0.005mass%以上 0.1mass%以下的 P、其餘為 Cu 及不可避免的不純物所構成，以原子比計算，滿足  $0.002 \leq \text{Fe}/\text{Ni} < 0.7$ 、 $3 < (\text{Ni} + \text{Fe})/\text{P} < 15$ 、 $0.3 < \text{Sn}/(\text{Ni} + \text{Fe}) < 2.9$ ；對所有的結晶粒界長 L 之  $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 27a$ 、 $\Sigma 27b$  的各粒界長之和  $L\sigma$  的比率亦即特殊粒界長度比率( $L\sigma/L$ )為 10%以上。

## 【英文】

Copper alloy for an electronic/electric device is provided. Also, a copper alloy thin plate, a conductive component, and a terminal made of the copper alloy are provided. The stress-relaxation characteristics of the copper alloy are kept at an excellent level reliably in addition to its excellent strength and bending workability. The copper alloy includes: 23 – 36.5 mass% of Zn, 0.1-0.9 mass% of Sn; 0.15-1.0 mass% of Ni; 0.001-0.10 mass% of Fe; 0.005-0.1 mass% of P; and the balance Cu and inevitable impurities. Relative amounts in the copper alloy satisfy, in atomic ratio,  $0.002 \leq \text{Fe}/\text{Ni} < 0.7$ ,  $3 < (\text{Ni} + \text{Fe})/\text{P} < 15$ , and  $0.3 < \text{Sn}/(\text{Ni} + \text{Fe}) < 2.9$ . The length ratio of the special corresponding boundary ( $L\sigma/L$ ), which is the ratio of  $L\sigma$  to  $L$ , is 10% or more,  $L$  being the total length of the grain boundaries, and  $L\sigma$  being the total length of  $\Sigma 3$ ,  $\Sigma 9$ ,  $\Sigma 27a$ ,  $\Sigma 27b$  special corresponding grain boundaries.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：無

**【本代表圖之符號簡單說明】**：無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：無

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

電子及電氣機器用銅合金、電子及電氣機器用銅合金薄板、電子及電氣機器用導電零件以及端子

Copper alloy for electronic/electric device, copper alloy thin plate for electronic/electric device, conductive component forelectronic/electric device, and terminal

## 【技術領域】

[0001] 本發明係關於半導體裝置的連接器，或其他端子，或電磁繼電器的可動導電片，或導線架等作為電子及電氣機器用導電零件使用的 Cu-Zn-Sn 系之電子及電氣機器用銅合金與使用彼之電子及電氣機器用銅合金薄板、電子及電氣機器用導電零件及端子。

本發明根據 2013 年 3 月 18 日於日本提出申請之特願 2013-055052 號專利申請案來主張優先權，於此處援用其內容。

## 【先前技術】

[0002] 作為前述之電子及電氣用導電零件，由強度、加工性、成本的平衡等觀點來看，Cu-Zn 合金從以前就廣為使用。

此外，連接器等端子的場合，為了提高與對方側的導電構件之接觸的可信賴性，會在 Cu-Zn 合金所構成的基材

(素板)表面施以鍍錫(Sn)而使用。以 Cu-Zn 合金為基材於其表面施以鍍錫的連接器等導電零件，爲了要提高鍍錫材的資源回收性，同時提高強度，會在 Cu-Zn 合金進而添加 Sn，而使用 Cu-Zn-Sn 系合金。

[0003] 例如連接器等電子及電氣機器用導電零件，一般藉由對厚度 0.05~1.0mm 程度的薄板(壓延板)施以沖壓加工而成特定的形狀，對其至少一部份施以彎曲加工而製造。在此場合，前述導電零件，係以在彎曲部份附近與對方側導電構件接觸而取得與對方側導電構件之導電連接，同時藉由彎曲部分的彈簧性維持與對方側導電材之接觸狀態的方式來使用。

[0004] 於這樣用於電子及電氣機器用導電零件的電子及電氣機器用銅合金，希望導電性、壓延性或沖壓加工性優異。進而，如前所述，施以彎曲加工藉由其彎曲部分的彈簧性，在彎曲部份附近維持與對方側導電材之接觸狀態的方式使用的構成連接器等銅合金的場合，要求銅合金的彎曲加工性、耐應力緩和特性要優異。

[0005] 對此，例如在專利文獻 1~3，提出了供提高 Cu-Zn-Sn 系合金的銅合金之耐應力緩和特性的方法。

於專利文獻 1，顯示了藉由使在 Cu-Zn-Sn 系合金含有 Ni 而產生 Ni-P 系化合物可以使銅合金的耐應力緩和特性提高，此外 Fe 的添加也對於銅合金的耐應力緩和特性的提高是有效的。

於專利文獻 2，記載著藉由在 Cu-Zn-Sn 系合金，與 P

一起添加 Ni、Fe 使產生化合物，可以提高強度、彈性、耐熱性。前述強度、彈性、耐熱性的提高，意味著銅合金的耐應力緩和特性的提高。

[0006] 此外，於專利文獻 3，記載了藉由使在 Cu-Zn-Sn 系合金添加 Ni 同時把 Ni/Sn 比調整到特定的範圍內，可以使銅合金的耐應力緩和特性提高，此外 Fe 的微量添加也對於銅合金的耐應力緩和特性的提高是有效的。

進而，於以導線架材為對象的專利文獻 4，記載著藉由在 Cu-Zn-Sn 系合金，與 P 一起添加 Ni、Fe，把 (Fe+Ni)/P 的原子比調整到 0.2~3 的範圍內，產生 Fe-P 系化合物、Ni-P 系化合物、Fe-Ni-P 系化合物，可以提高銅合金的耐應力緩和特性之要旨。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0007]

[專利文獻 1]日本專利特開平 05-33087 號公報(A)

[專利文獻 2]日本專利特開 2006-283060 號公報(A)

[專利文獻 3]日本特許第 3953357 號公報(B)

[專利文獻 4]日本特許第 3717321 號公報(B)

## 【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

[0008] 然而，於專利文獻 1、2，僅考慮到 Ni、Fe、P 之個別的含量，僅僅如此調整個別的含量，不一定能確

實而且充分地提高銅合金的耐應力緩和特性。

此外，於專利文獻 3，雖揭示了調整 Ni/Sn 比，但是關於磷化合物與耐應力緩和特性的關係完全未考慮，無法謀求充分而且確實地提高銅合金的耐應力緩和特性。

進而，於專利文獻 4，僅僅調整 Fe、Ni、P 的合計量與 (Fe+Ni)/P 之原子比而已，無法謀求銅合金的耐應力緩和特性的充分提高。

[0009] 如以上所述，於從前提出的方法，無法充分提高 Cu-Zn-Sn 系合金的銅合金之耐應力緩和特性。因此，於前述的構造之連接器等，在長時間下，或者是在高溫環境下，殘留應力會被緩和而無法維持與對方側導電構件的接觸壓，會有容易很早就發生接觸不良等不良情形的問題。爲了避免這樣的問題，從前不得不增大材料的厚度，會招致材料成本的上升、重量的增大。

在此，強烈被期待著銅合金的耐應力緩和特性的更進一步確實而且充分的改善。

[0010] 本發明係以前述的情況爲背景而完成的發明，課題在於提供銅合金的耐應力緩和特性確實且充分優異，同時強度、彎曲加工性優異的電子及電氣機器用銅合金，及使用彼之電子及電氣機器用銅合金薄板、電子及電氣機器用導電零件及端子。

[供解決課題之手段]

[0011] 本案發明人等，反覆銳意進行實驗/研究的結

果，發現藉由在 Cu-Zn-Sn 系合金，適量添加 Ni 與 Fe 同時適量添加 P，使 Fe 與 Ni 的含量之比  $Fe/Ni$ ，Ni 及 Fe 的合計含量  $(Ni+Fe)$  與 P 的含量之比  $(Ni+Fe)/P$ ，Sn 的含量與 Ni 及 Fe 的合計量  $(Ni+Fe)$  之比  $Sn/(Ni+Fe)$ ，分別以原子比計算調整至適切的範圍內，使含有 Fe 及/或 Ni 與 P 的析出物適切地析出，同時藉由適切地調整母材 ( $\alpha$  相主體) 之 EBSD 法測定的特殊粒界之中  $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 27a$ 、 $\Sigma 27b$  的各粒界長之和  $L\sigma$  對所有的結晶粒界長  $L$  的比率亦即特殊粒界長度比率  $(L\sigma/L)$  可以確實而且充分提高銅合金的耐應力緩和特性同時可得強度、彎曲加工性優異的銅合金，從而完成本發明。

進而，發現了藉由與前述之 Ni 及/或 Fe、P 同時添加適量的 Co，可以更進一步提高銅合金的耐應力緩和特性及強度。

[0012] 相關於本發明的第一態樣之電子及電氣機器用銅合金，特徵係含有 23 質量百分比(以下簡稱 mass%) 以上 36.5mass% 以下的 Zn、0.1mass% 以上 0.9mass% 以下的 Sn、0.15mass% 以上而小於 1.0mass% 的 Ni、0.001mass% 以上未滿 0.10mass% 的 Fe、0.005mass% 以上 0.1mass% 以下的 P、其餘為 Cu 及不可避免的不純物所構成，Fe 的含量與 Ni 的含量之比  $Fe/Ni$ ，以原子比計算滿足  $0.002 \leq Fe/Ni < 0.7$ 、而且，Ni 及 Fe 的合計含量  $(Ni+Fe)$  與 P 的含量之比  $(Ni+Fe)/P$ ，以原子比計算滿足  $3 < (Ni+Fe)/P < 15$ 、進而，Sn 的含量與 Ni 及 Fe 的合計量  $(Ni+Fe)$  之比

$\text{Sn}/(\text{Ni}+\text{Fe})$ ，以原子比計算滿足  $0.3 < \text{Sn}/(\text{Ni}+\text{Fe}) < 2.9$ ；同時藉由 EBSD 法以測定間隔  $0.1\mu\text{m}$  的步幅測定  $1000\mu\text{m}^2$  以上的測定面積，排除藉由資料解析軟體 OIM 解析的 CI 值為 0.1 以下的測定點而解析含有 Cu、Zn 及 Sn 的  $\alpha$  相，鄰接的測定間的方位差超過  $15^\circ$  的測定點間作為結晶粒界，對所有的結晶粒界長  $L$  之  $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 27a$ 、 $\Sigma 27b$  的各粒界長之和  $L_\sigma$  的比率亦即特殊粒界長度比率( $L_\sigma/L$ )為 10%以上。

[0013] 根據前述的構成之電子及電氣機器用銅合金的話，將 Ni 及 Fe 與 P 一起添加，藉由限制 Sn、Ni、Fe、及 P 之相互間的添加比率，可以使由母相( $\alpha$  相主體)析出的含有 Fe 及/或 Ni 與 P 的 [Ni, Fe]-P 系析出物適切地存在，所以銅合金的耐應力緩和特性確實而且充分地優異，而且強度(耐力)也高。

此外，藉由藉著把特殊粒界長度比率( $L_\sigma/L$ )設定為 10%以上，增加結晶性高的粒界(原子排列的紊亂很少的粒界)，可以減少彎曲加工時成為破壞的起點的粒界的比率，變成彎曲加工性優異。

又，在此所謂 [Ni, Fe]-P 系析出物，係指 Ni-Fe-P 之 3 元系析出物，或者 Fe-P 或 Ni-P 之 2 元系析出物，進而包含於這些以外含有其他的元素，例如主成分之 Cu、Zn、Sn、不純物之 O、S、C、Co、Cr、Mo、Mn、Mg、Zr、Ti 等的多元系析出物。此外，此 [Ni, Fe]-P 系析出物，係以磷化物，或者固溶了磷的合金之形態存在。

[0014] 又，所謂 EBSD 法，意味著根據附有後方散射電子繞射影像系統的掃描型電子顯微鏡之電子反射繞射 (Electron Backscatter Diffraction Patterns: EBSD) 法。在 EBSD 法，對在掃描型電子顯微鏡中以大幅傾斜的狀態配置的試料表面照射電子線，根據藉由電子線的反射繞射形成的結晶圖案(菊池圖案)，測定出測定點的結晶方位。結晶圖案以複數條帶(band)的形式獲得。由結晶圖案選出三條帶，作為結晶方位算出 1 個或者複數個解。對於 3 條帶的所有組合進行此計算，由各組合計算出來的解之中整體出現最多的解，作為測定點之結晶方位。

此外，OIM，係使用根據 EBSD 法之測定資料解析結晶方位之用的資料解析軟體 (Orientation Imaging Microscopy: OIM)。在資料解析軟體 OIM，係由以 EBSD 法測定的結晶方位，藉由整理呈現相同結晶方位的連續的測定點來定義結晶粒，藉此來構築微觀組織的資訊。

進而所謂的 CI 值，是信賴性指數 (Confidence Index)，是在使用 EBSD 裝置的解析軟體 OIM Analysis (Ver. 5.3) 進行解析時，作為代表結晶方位決定的可信賴性的數值來表示的數值 (例如，可以參照《EBSD 讀本：使用 OIM(改定第 3 版)》」鈴木清一著、2009 年 9 月、株式會社 TSL Solutions 發行)。更詳細地說，針對於 EBSD 法決定一個測定點的結晶方位時所算出的分別的解，可以因應於其出現數目賦予權重。根據權重而求出的最終決定該點結晶方位的可信賴性者，即為 CI 值。亦即，結晶圖案若

是明確則 CI 值高，結晶圖案不明確的場合 CI 值低。此處，藉由 EBSD 測定而藉由 OIM 解析的測定點的組織為加工組織的場合，結晶圖案不明確所以決定結晶方位的可信賴性變低，CI 值變低。特別是 CI 值在 0.1 以下的場合判斷該測定點的組織為加工組織。

[0015] 此外，所謂特殊粒界，係根據結晶學的 CSL 理論 (Kronberg et al: Trans. Met. Soc. AIME, 185, 501 (1949)) 所定義的  $\Sigma$  值且屬於  $3 \leq \Sigma \leq 29$  之對應粒界，且被定義為該對應粒界之固有對應部位晶格方位缺陷  $Dq$  滿足  $Dq \leq 15^\circ / \Sigma^{1/2}$  (D. G. Brandon: Acta. Metallurgica. Vol. 14, p.1479, (1966)) 的結晶粒界。

[0016] 根據本發明的第 2 態樣之電子及電氣機器用銅合金，其特徵係含有 23 質量百分比(以下簡稱 mass%) 以上 36.5mass% 以下的 Zn、0.1mass% 以上 0.9mass% 以下的 Sn、0.15mass% 以上而小於 1.0mass% 的 Ni、0.001 mass% 以上未滿 0.10mass% 的 Fe、0.001mass% 以上未滿 0.1mass% 的 Co、0.005mass% 以上 0.1mass% 以下的 P、其餘為 Cu 及不可避免的不純物所構成，Fe 與 Co 的合計含量與 Ni 的含量之比  $(Fe+Co)/Ni$ ，以原子比計算滿足  $0.002 \leq (Fe+Co)/Ni < 0.7$ 、而且，Ni、Fe 及 Co 的合計含量  $(Ni+Fe+Co)$  與 P 的含量之比  $(Ni+Fe+Co)/P$ ，以原子比計算滿足  $3 < (Ni+Fe+Co)/P < 15$ 、進而，Sn 的含量與 Ni、Fe 及 Co 的合計含量  $(Ni+Fe+Co)$  之比  $Sn/(Ni+Fe+Co)$ ，以原子比計算滿足  $0.3 < Sn/(Ni+Fe+Co) < 2.9$ ；同時藉由 EBSD 法以

測定間隔  $0.1\mu\text{m}$  的步幅測定  $1000\mu\text{m}^2$  以上的測定面積，排除藉由資料解析軟體 OIM 解析的 CI 值為 0.1 以下的測定點而解析含有 Cu、Zn 及 Sn 的  $\alpha$  相，鄰接的測定間的方位差超過  $15^\circ$  的測定點間作為結晶粒界，對所有的結晶粒界長  $L$  之  $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 27a$ 、 $\Sigma 27b$  的各粒界長之和  $L\sigma$  的比率亦即特殊粒界長度比率 ( $L\sigma/L$ ) 為 10% 以上。

又，相關於前述第 2 態樣的銅合金，係相關於前述第 1 態樣的銅合金，進而含有 0.001mass% 以上未滿 0.1 mass% 的 Co、Fe 與 Co 的合計含量與 Ni 的含量之比  $(\text{Fe}+\text{Co})/\text{Ni}$ ，以原子比計算，滿足  $0.002 \leq (\text{Fe}+\text{Co})/\text{Ni} < 0.7$ 、而且，Ni、Fe 及 Co 的合計含量  $(\text{Ni}+\text{Fe}+\text{Co})$  與 P 的含量之比  $(\text{Ni}+\text{Fe}+\text{Co})/\text{P}$ ，以原子比計算，滿足  $3 < (\text{Ni}+\text{Fe}+\text{Co})/\text{P} < 15$ 、進而，Sn 的含量與 Ni、Fe 及 Co 的合計量  $(\text{Ni}+\text{Fe}+\text{Co})$  之比  $\text{Sn}/(\text{Ni}+\text{Fe}+\text{Co})$ ，以原子比計算，滿足  $0.3 < \text{Sn}/(\text{Ni}+\text{Fe}+\text{Co}) < 2.9$  亦可。

[0017] 根據前述的構成之電子及電氣機器用銅合金的話，將 Ni、Fe 及 Co，與 P 一起添加，藉由適切地限制 Sn、Ni、Fe、Co 及 P 之相互間的添加比率，可以使由母相 ( $\alpha$  相主體) 析出的含有 Fe 與 Ni 與 Co 所選擇的至少一種元素與 P 的 [Ni, Fe, Co]-P 系析出物適切地存在，所以銅合金的耐應力緩和特性確實而且充分地優異，而且強度 (耐力) 也高。

此外，藉由藉著把特殊粒界長度比率 ( $L\sigma/L$ ) 設定為 10% 以上，增加結晶性高的粒界 (原子排列的紊亂很少的粒

界)，可以減少彎曲加工時成為破壞的起點的粒界的比率，變成彎曲加工性優異。

又，在此所謂[Ni, Fe, Co]-P系析出物，係指 Ni-Fe-Co-P 之 4 元系析出物，或者 Ni-Fe-P 或 Ni-Co-P，或者 Fe-Co-P 之 3 元系析出物，或者 Fe-P、Ni-P，或者 Co-P 之 2 元系析出物，進而包含於這些以外含有其他的元素，例如主成分之 Cu、Zn、Sn、不純物之 O、S、C、Co、Cr、Mo、Mn、Mg、Zr、Ti 等的多元系析出物。此外，此[Ni, Fe, Co]-P 系析出物，係以磷化物，或者固溶了磷的合金之形態存在。

[0018] 相關於前述第一或第二態樣的銅合金，係壓延材，其一表面(壓延面)亦可滿足前述特殊粒界長度比率( $L\sigma/L$ )的條件。例如，前述壓延材，亦可為具有板材或條材的形態，板表面或條的表面，滿足前述一表面之特殊粒界長度比率( $L\sigma/L$ )的條件。

於相關於前述第一或第二態樣之電子及電氣機器用銅合金，以含有 Cu、Zn 及 Sn 的  $\alpha$  相的平均結晶粒徑(包含雙晶)在  $0.5\mu\text{m}$  以上  $10\mu\text{m}$  以下的範圍內為較佳。

如此，藉由使含有 Cu、Zn 及 Sn 的  $\alpha$  相的平均結晶粒徑(包含雙晶)在  $0.5\mu\text{m}$  以上  $10\mu\text{m}$  以下的範圍內，可以維持銅合金的耐應力緩和特性，同時具有充分的強度(耐力)。

[0019] 進而，於相關於前述第一或第二態樣之電子及電氣機器用銅合金，以具有 0.2%耐力為 300MPa 以上的機械特性為較佳。

如此具有 0.2%耐力為 300MPa 以上的機械特性之電子及電氣機器用銅合金，例如適合應用於電磁繼電器的可動導電片或者端子的彈簧部等，特別被要求高強度的導電零件。

[0020] 相關於本發明的第三態樣之電子及電氣機器用銅合金薄板，特徵為具有由相關於前述第一或第二態樣之電子及電氣機器用銅合金的壓延材所構成的薄板本體，前述薄板本體的厚度在 0.05mm 以上 1.0mm 以下之範圍內。又，前述銅合金薄板本體，亦可為具有條材的形態之薄板(帶狀的銅合金)。

如此般構成的電子及電器機器用銅合金薄板，可以適切地使用於連接器、其他的端子、電磁繼電器的可動導電片、導線架等。

[0021] 相關於本發明的第三態樣的電子及電氣機器用銅合金薄板，亦可於表面被施以鍍錫(Sn)。

在此場合，鍍錫的下底基材係以含有 0.1mass%以上 0.9mass%以下的 Sn 之 Cu-Zn-Sn 系合金構成的，所以可以把已使用過的連接器等零件作為鍍錫 Cu-Zn 系合金的碎片回收而確保良好的回收性。

[0022] 相關於本發明的第四態樣之電子及電氣機器用導電零件，特徵係由相關於前述第一或第二態樣的電子及電氣機器用銅合金所構成。

此外，相關於本發明的第五態樣之端子，特徵係由相關於前述第一或第二態樣的電子及電氣機器用銅合金所構

成。

進而，相關於本發明的第四態樣之電子及電氣機器用導電零件，特徵係由相關於前述第三態樣的電子及電氣機器用銅合金薄板所構成。

此外，相關於本發明的第五態樣之端子，特徵係由相關於前述第三態樣的電子及電氣機器用銅合金薄板所構成。

根據這些構成的電子及電氣機器用導電零件及端子的話，特別在銅合金的耐應力緩和特性優異，所以經長時間，或者在高溫環境下，殘留應力不容易被緩和，可以保持與對方側導電構件之接觸壓。此外，可以謀求電子及電氣機器用導電零件及端子的薄壁化。

#### [發明之效果]

[0023] 根據本發明的話，可以提供銅合金的耐應力緩和特性確實且充分優異，同時強度、彎曲加工性優異的電子及電氣機器用銅合金，及使用彼之電子及電氣機器用銅合金薄板、電子及電氣機器用導電零件及端子。

#### 【圖式簡單說明】

[0024]

圖 1 係顯示本發明之電子及電氣機器用銅合金之製造方法的工程例之流程圖。

## 【實施方式】

[0025] 以下，說明本發明之一實施形態之電子及電氣機器用銅合金。

本實施形態之電子及電氣機器用銅合金，具有含有 23mass%以上 36.5mass%以下的 Zn、0.1mass%以上 0.9mass%以下的 Sn、0.15mass%以上而小於 1.0mass%的 Ni、0.001mass%以上而小於 0.10mass%的 Fe、0.005mass%以上 0.1mass%以下的 P、其餘為 Cu 及不可避免的不純物所構成的組成。

[0026] 接著，作為各合金元素相互間的含量比率，以 Fe 的含量與 Ni 的含量之比 Fe/Ni，以原子比計算，滿足以下的(1)式

$$0.002 \leq \text{Fe}/\text{Ni} < 0.7 \quad (1)$$

，且 Ni 及 Fe 的合計含量 (Ni+Fe) 與 P 的含量之比 (Ni+Fe)/P，以原子比計算，滿足以下的(2)式

$$3 < (\text{Ni} + \text{Fe})/\text{P} < 15 \quad (2)$$

，進而，Sn 的含量與 Ni 及 Fe 的合計量 (Ni+Fe) 之比 Sn/(Ni+Fe)，以原子比計算，滿足以下的(3)式

$$0.3 < \text{Sn}/(\text{Ni} + \text{Fe}) < 2.9 \quad (3)$$

的方式決定。

[0027] 進而，本實施形態之電子及電氣機器用銅合金，除了前述之 Zn、Sn、Ni、Fe、P 以外，亦可進而含有 0.001mass% 以上未滿 0.10mass% 的 Co。

接著，作為各合金元素相互間的含量比率，以 Fe 及 Co 的合計含量與 Ni 的含量之比  $(Fe+Co)/Ni$ ，以原子比計算，滿足以下的(1')式

$$0.002 \leq (Fe+Co)/Ni < 0.7 \quad (1')$$

，進而 Ni、Fe 及 Co 的合計含量  $(Ni+Fe+Co)$  與 P 的含量之比  $(Ni+Fe+Co)/P$ ，以原子比計算，滿足以下的(2')式

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

，進而，Sn 的含量與 Ni、Fe 及 Co 的合計含量  $(Ni+Fe+Co)$  之比  $Sn/(Ni+Fe+Co)$ ，以原子比計算，滿足以下的(3')式

$$0.3 < Sn/(Ni+Fe+Co) < 2.9 \quad (3')$$

的方式決定。

又，滿足前述的(1)、(2)、(3)式的銅合金，進而含有 0.001mass% 以上未滿 0.1mass% 的 Co、Fe 與 Co 的合計含

量與 Ni 的含量之比  $(Fe+Co)/Ni$ ，以原子比計算，滿足  $0.002 \leq (Fe+Co)/Ni < 0.7$ 、而且，Ni、Fe 及 Co 的合計含量  $(Ni+Fe+Co)$  與 P 的含量之比  $(Ni+Fe+Co)/P$ ，以原子比計算，滿足  $3 < (Ni+Fe+Co)/P < 15$ 、進而，Sn 的含量與 Ni、Fe 及 Co 的合計量  $(Ni+Fe+Co)$  之比  $Sn/(Ni+Fe+Co)$ ，以原子比計算，滿足  $0.3 < Sn/(Ni+Fe+Co) < 2.9$  的場合，前述之 (1')、(2')、(3') 式也被滿足。

[0028] 此處，於以下說明如前所述規定成分組成的理由。

[0029]

鋅(Zn)：23mass%以上 36.5mass%以下

Zn 在本實施形態作為對象的銅合金而言，是基本的合金元素，是有效提高強度及彈簧性的元素。此外，Zn 比 Cu 更廉價，所以對於減低銅合金的材料成本也有效果。Zn 未滿 23mass%，無法充分獲得材料成本的減低效果。另一方面，Zn 大於 36.5mass% 的話，耐蝕性降低，同時冷間壓延性也降低。

亦即，Zn 的含量設定在 23mass% 以上 36.5mass% 以下的範圍內。又，Zn 量即使在前述範圍內，也以 23mass% 以上 33mass% 以下的範圍內為佳，進而更佳者為 23mass% 以上 30mass% 以下的範圍內。

[0030]

錫(Sn)：0.1mass%以上 0.9mass%以下

Sn 的添加有提高銅合金的強度之效果，對於附帶鍍

Sn 的 Cu-Zn 合金材的回收性的提高是有利的。進而，Sn 與 Ni 及 Fe 共存的話，對於銅合金的耐應力緩和特性的提高也有貢獻這件事經由本案發明人的研究而查明。Sn 小於 0.1mass% 的話無法充分獲得這些效果，另一方面，Sn 超過 0.9mass% 的話，熱間加工性及冷間壓延性降低，在銅合金的熱間壓延或冷間壓延會有發生破裂之虞，導電率也降低。

在此，在本實施形態，Sn 的含量設定在 0.1mass% 以上 0.9mass% 以下的範圍內。又，Sn 含量即使在前述範圍內，也特別以 0.2mass% 以上 0.8mass% 以下的範圍內為較佳。

[0031]

鎳(Ni)：0.15mass%以上而小於 1.0mass%

Ni，藉由與 Fe、P 一起添加，可以使[Ni，Fe]-P 系析出物由銅合金的母相( $\alpha$  相主體)析出，此外，藉由與 Fe、Co、P 一起添加，可以使[Ni，Fe，Co]-P 系析出物由銅合金的母相( $\alpha$  相主體)析出。藉由根據這些[Ni，Fe]-P 系析出物或者[Ni，Fe，Co]-P 系析出物在再結晶時磁通釘扎(flux pinning)結晶粒界的效果，可以使平均結晶粒徑變小，可以提高銅合金的強度、彎曲加工性、耐應力腐蝕破裂性。進而，藉由這些析出物的存在，可以大幅提高銅合金的耐應力緩和特性。而且，藉著使 Ni 與 Sn、Fe、Co、P 共存，藉由固溶強化也可以提高。在此，Ni 的添加量小於 0.15mass% 的場合，無法充分提高銅合金的耐應力緩和

特性。另一方面，Ni 的添加量為 1.0mass%以上的話，固溶 Ni 變多而銅合金的導電率降低，此外因為昂貴的 Ni 原料的使用量增大會招致成本上升。在此，Ni 的添加量設定在 0.15mass%以上而小於 1.0mass%的範圍內。又，Ni 量即使在前述範圍內，也特別以 0.2mass%以上而小於 0.8 mass%的範圍內為較佳。

[0032]

鐵(Fe)：0.001mass%以上而小於 0.10mass%

Fe，藉由與 Ni、P 一起添加，可以使[Ni，Fe]-P 系析出物由銅合金的母相( $\alpha$  相主體)析出，此外，藉由與 Ni、Co、P 一起添加，可以使[Ni，Fe，Co]-P 系析出物由銅合金的母相( $\alpha$  相主體)析出。藉由根據這些[Ni，Fe]-P 系析出物或者[Ni，Fe，Co]-P 系析出物在再結晶時磁通釘扎(flux pinning)結晶粒界的效果，可以使平均結晶粒徑變小，可以提高銅合金的強度、彎曲加工性、耐應力腐蝕破裂性。進而，藉由這些析出物的存在，可以大幅提高銅合金的耐應力緩和特性。此處，Fe 的添加量小於 0.001 mass%時，無法充分獲得磁通釘扎(flux pinning)結晶粒界的效果，無法得到充分的強度。另一方面，Fe 的添加量變成 0.10mass%以上的話，無法確認強度更進一步提高，反而固溶 Fe 於銅合金內變多而導電率降低，此外冷間壓延性也會降低。

在此，在本實施形態，Fe 的含量設定在 0.001mass%以上而小於 0.10mass%的範圍內。又，Fe 含量即使在前述

範圍內，也特別以 0.002mass%以上 0.08mass%以下的範圍內為較佳。

[0033]

鈷(Co)：0.001mass%以上而小於 0.10mass%

Co 不是必須添加的元素，但將少量的 Co 與 Ni、Fe、P 一起添加的話，會產生[Ni, Fe, Co]-P 系析出物，可以更進一步提高銅合金的耐應力緩和特性。在此，Co 添加量小於 0.001mass%的話，無法根據 Co 添加而得到更進一步提高耐應力緩和特性的效果。另一方面，Co 的添加量為 0.10mass%以上的話，固溶 Co 變多而銅合金的導電率降低，此外因為昂貴的 Co 原料的使用量增大會招致成本上升。在此，添加 Co 的場合之 Co 的添加量設定在 0.001mass%以上而小於 0.10mass%的範圍內。Co 的添加量即使在前述範圍內，也特別以 0.002mass%以上 0.08mass%以下的範圍內為較佳。又，即使不積極添加 Co 的場合，作為不純物也會含有小於 0.001mass%的 Co。

[0034]

磷(P)：0.005mass%以上 0.10mass%以下

P 與 Fe、Ni、進而與 Co 的結合性很高，與 Fe、Ni 一起含有適量的 P 的話，可以析出[Ni, Fe]-P 系析出物，此外與 Fe、Ni、Co 一起含有適量的 P 的話，可以析出[Ni, Fe, Co]-P 系析出物，接著藉由這些析出物的存在可以提高銅合金的耐應力緩和特性。在此，P 量小於 0.005mass%，要充分析出[Ni, Fe]-P 系析出物或者

[Ni, Fe, Co]-P 系析出物會變得困難，變成不能充分提高銅合金的耐應力緩和特性。另一方面，P 量大於 0.10 mass% 的話，P 固溶量變多，銅合金的導電率降低同時壓延性降低而變得容易發生冷間壓延破裂。

在此，在本實施形態，P 的含量設定在 0.005mass% 以上 0.10mass% 以下的範圍內。P 含量即使在前述範圍內，也特別以 0.01mass% 以上 0.08mass% 以下的範圍內為較佳。

又，P 是從銅合金的融解原料無可避免地混入的情形較多的元素，亦即，為了要把 P 量如前所述地予以限制，最好是適切地選定融解原料。

[0035] 以上各元素的其餘部分，基本上為 Cu 以及無可避免的不純物。此處，作為無可避免的不純物，可以舉出 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, 稀土類等。

這些不可避免的不純物，以總量在 0.3 質量% 以下為較佳。

[0036] 進而，於本實施形態的電子及電器機器用銅合金，不僅如前所述調整各合金元素之個別的添加量範圍，分別的元素的含量之相互的比率，以原子比計算，以滿足前述(1)~(3)式或者(1')~(3')式的方式進行限制是很

重要的。在此，於以下說明(1)~(3)式、(1')~(3')式之限制理由。

[0037]

(1)式： $0.002 \leq \text{Fe}/\text{Ni} < 0.7$

本案發明人等，經過詳細實驗的結果，發現不僅把 Fe、Ni 之分別的含量如前所述地調整，還使其比值 Fe/Ni，以原子比計算為 0.002 以上而小於 0.7 的範圍內的場合，可以謀求充分提高銅合金的耐應力緩和特性。此處，Fe/Ni 比為 0.7 以上的場合，銅合金的耐應力緩和特性會降低。Fe/Ni 比小於 0.002 的場合，強度會降低同時昂貴的 Ni 的原料使用量相對變多而招致成本上升。在此，Fe/Ni 比限制在前述範圍內。

又，Fe/Ni 比，即使在前述範圍內，也特別以 0.002 以上 0.5 以下的範圍內為較佳。進而較佳者希望在 0.005 以上 0.2 以下的範圍內。

[0038]

(2)式： $3 < (\text{Ni} + \text{Fe})/\text{P} < 15$

(Ni+Fe)/P 比在 3 以下，會伴隨著固溶 P 的比例增大，而使得銅合金的耐應力緩和特性降低，此外，同時藉由固溶 P 使銅合金的導電率降低，同時壓延性降低使得冷間壓延破裂變得容易產生，進而彎曲加工性也降低。另一方面，(Ni+Fe)/P 比為 15 以上的話，會因為固溶的 Ni、Fe 的比例增大導致銅合金的導電率降低同時昂貴的 Ni 原料使用量相對變多而招致成本上升。在此，把 (Ni+Fe)/P 比

限制在前述範圍內。又， $(\text{Ni}+\text{Fe})/\text{P}$  比，即使在前述範圍內，也特別以大於 3 而在 12 以下的範圍內為較佳。

[0039]

(3)式： $0.3 < \text{Sn}/(\text{Ni}+\text{Fe}) < 2.9$

$\text{Sn}/(\text{Ni}+\text{Fe})$  比為 0.3 以下的話，無法發揮充分的提高銅合金的耐應力緩和特性的效果，另一方面， $\text{Sn}/(\text{Ni}+\text{Fe})$  比為 2.9 以上的場合，相對地  $(\text{Ni}+\text{Fe})$  量變少，使得  $[\text{Ni}, \text{Fe}]-\text{P}$  系析出物變少，銅合金的耐應力緩和特性會降低。在此，把  $\text{Sn}/(\text{Ni}+\text{Fe})$  比限制在前述範圍內。又， $\text{Sn}/(\text{Ni}+\text{Fe})$  比，即使在前述範圍內，也特別以大於 0.3 而在 1.5 以下的範圍內為較佳。

[0040]

(1')式： $0.002 \leq (\text{Fe}+\text{Co})/\text{Ni} < 0.7$

添加 Co 的場合，只要考慮把 Fe 的一部分以 Co 置換即可，(1')式基本上也以(1)式為標準。在此， $(\text{Fe}+\text{Co})/\text{Ni}$  比為 0.7 以上的場合，銅合金的耐應力緩和特性降低同時因為昂貴的 Co 原料使用量增大而招致成本上升。 $(\text{Fe}+\text{Co})/\text{Ni}$  比小於 0.002 的場合，強度會降低同時昂貴的 Ni 的原料使用量相對變多而招致成本上升。在此， $(\text{Fe}+\text{Co})/\text{Ni}$  比限制在前述範圍內。又， $(\text{Fe}+\text{Co})/\text{Ni}$  比，即使在前述範圍內，也特別以 0.002 以上 0.5 以下的範圍內為較佳。進而較佳者希望在 0.005 以上 0.2 以下的範圍內。

[0041]

(2')式： $3 < (\text{Ni} + \text{Fe} + \text{Co}) / \text{P} < 15$

添加 Co 的場合之(2')式也以前述(2)式為標準。 $(\text{Ni} + \text{Fe} + \text{Co}) / \text{P}$  比在 3 以下，會伴隨著固溶 P 的比例增大，而使得耐應力緩和特性降低，此外，同時藉由固溶 P 使銅合金的導電率降低，同時壓延性降低使得冷間壓延破裂變得容易產生，進而彎曲加工性也降低。另一方面， $(\text{Ni} + \text{Fe} + \text{Co}) / \text{P}$  比為 15 以上的話，會因為固溶的 Ni、Fe、Co 的比例增大導致銅合金的導電率降低同時昂貴的 Co 或 Ni 原料使用量相對變多而招致成本上升。在此，把  $(\text{Ni} + \text{Fe} + \text{Co}) / \text{P}$  比限制在前述範圍內。又， $(\text{Ni} + \text{Fe} + \text{Co}) / \text{P}$  比，即使在前述範圍內，也特別以大於 3 而在 12 以下的範圍內為較佳。

[0042]

(3')式： $0.3 < \text{Sn} / (\text{Ni} + \text{Fe} + \text{Co}) < 2.9$

添加 Co 的場合之(3')式也以前述(3)式為標準。 $\text{Sn} / (\text{Ni} + \text{Fe} + \text{Co})$  比為 0.3 以下的話，無法發揮充分的提高耐應力緩和特性的效果，另一方面， $\text{Sn} / (\text{Ni} + \text{Fe} + \text{Co})$  比為 2.9 以上的場合，相對地  $(\text{Ni} + \text{Fe} + \text{Co})$  量變少，使得  $[\text{Ni}, \text{Fe}, \text{Co}] - \text{P}$  系析出物變少，銅合金的耐應力緩和特性會降低。在此，把  $\text{Sn} / (\text{Ni} + \text{Fe} + \text{Co})$  比限制在前述範圍內。又， $\text{Sn} / (\text{Ni} + \text{Fe} + \text{Co})$  比，即使在前述範圍內，也特別以大於 0.3 而在 1.5 以下的範圍內為較佳。

[0043] 如以上所述，把各合金元素不僅個別的含量，連各元素相互的比率也以滿足(1)~(3)式或者(1')

~ (3') 式的方式調整之電子及電氣機器用銅合金，使 [Ni, Fe]-P 系析出物或者 [Ni, Fe, Co]-P 系析出物成爲由母相 ( $\alpha$  相主體) 分散析出者，應該是藉由這樣的析出物的分散析出而提高銅合金的耐應力緩和特性。

[0044] 此外，於本實施形態之電子及電氣機器用銅合金，不僅把其成分組成如前所述地進行調整，而且如以下所述針對結晶組織加以規定。

首先，藉由 EBSD 法以測定間隔  $0.1\mu\text{m}$  的步幅測定  $1000\mu\text{m}^2$  以上的測定面積，排除藉由資料解析軟體 OIM 解析的 CI 值爲 0.1 以下的測定點而解析含有 Cu、Zn 及 Sn 的  $\alpha$  相、把鄰接的測定間的方位差超過  $15^\circ$  的測定點間作爲結晶粒界，對所有的結晶粒界長  $L$  之  $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 27a$ 、 $\Sigma 27b$  的各粒界長之和  $L\sigma$  的比率亦即特殊粒界長度比率 ( $L\sigma/L$ ) 爲 10% 以上。

進而，含有 Cu、Zn 及 Sn 的  $\alpha$  相的平均結晶粒徑 (包含雙晶) 在  $0.5\mu\text{m}$  以上  $10\mu\text{m}$  以下的範圍內。

[0045] 此處，於以下說明如前所述規定結晶組織的理由。

[0046]

(特殊粒界長度比率)

特殊粒界，係根據結晶學的 CSL 理論 (Kronberg et al: Trans. Met. Soc. AIME, 185, 501(1949)) 所定義的  $\Sigma$  值且屬於  $3 \leq \Sigma \leq 29$  之對應粒界，且被定義爲該對應粒界之固有對應部位晶格方位缺陷  $Dq$  滿足  $Dq \leq 15^\circ / \Sigma^{1/2}$  (D. G. Brandon:

Acta. Metallurgica. Vol. 14, p.1479, (1966))的結晶粒界。特殊粒界是結晶性高的粒界(原子排列的紊亂很少的粒界)，所以不容易變成加工時的破壞的起點，因此提高對所有的結晶粒界長  $L$  之  $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 27a$ 、 $\Sigma 27b$  的各粒界長之和  $L\sigma$  的比率亦即特殊粒界長度比率( $L\sigma/L$ )的話，可以在維持銅合金的耐應力緩和特性的狀況下，進而提高彎曲加工性。又，特殊粒界長度比率( $L\sigma/L$ )以 15%以上為較佳。

進而較佳者最好是 20%以上。

又，藉由 EBSD 裝置的解析軟體 OIM 進行解析時的 CI 值(信賴性指數)，在測定點的結晶圖案不明確的場合其值變小，CI 值為 0.1 以下的場合難以信賴其解析結果。因此，在本實施形態排除了 CI 值為 0.1 以下的信賴性很低的測定點。

[0047]

(平均結晶粒徑)

於銅合金的耐應力緩和特性，已知對材料的結晶粒徑也造成某種程度的影響，一般而言，結晶粒徑越小，銅合金的耐應力緩和特性就越低。本實施形態之電子及電氣機器用銅合金的場合，藉由成分組成與各合金元素的比率的適切調整，以及使結晶性高的特殊粒界的比率成為適切的值而可以確保良好的銅合金的耐應力緩和特性，所以可縮小結晶粒徑，而謀求強度與彎曲加工性的提高。亦即，製造程序中之供再結晶以及析出之用的最後修整熱處理後的

階段，平均結晶粒徑以成爲  $10\mu\text{m}$  以下爲較佳。爲了進而提高強度與彎曲平衡，最好在  $0.5\mu\text{m}$  以上  $8\mu\text{m}$  以下，進而更佳爲在  $0.5\mu\text{m}$  以上  $5\mu\text{m}$  以下的範圍內。

[0048] 進而於本實施形態的電子及電氣機器用銅合金，存在著  $[\text{Ni}, \text{Fe}]\text{-P}$  系析出物或者  $[\text{Ni}, \text{Fe}, \text{Co}]\text{-P}$  系析出物是很重要的。經過本案發明人等的研究，查明了這些析出物具有  $\text{Fe}_2\text{P}$  系或者  $\text{Ni}_2\text{P}$  系的結晶構造，是六方晶 (space group:  $\text{P-62m}(189)$ ) 或者  $\text{Fe}_2\text{P}$  系的斜方晶 (space group:  $\text{P-nma}(62)$ )。接著這些析出物最好是其平均粒徑細微到  $100\text{nm}$  以下。

藉由如此般存在著細微的析出物，可以確保優異的銅合金的耐應力緩和特性，同時通過結晶粒細微化，可以提高強度與彎曲加工性。在此，這樣的析出物的平均粒徑超過  $100\text{nm}$  的話，對於銅合金的強度或是提高耐應力緩和特性的貢獻會變小。

[0049] 其次，參照圖 1 所示的流程圖說明如前所述的實施形態之電子及電氣機器用銅合金的製造方法之較佳例。

[0050]

[融解/鑄造步驟：S01]

首先，融製前述成分組成的銅合金融湯。作爲銅原料，最好使用純度爲  $99.99\%$  以上的  $4\text{NCu}$  (無氧銅等)，把碎片做爲原料使用亦可。此外，融解亦可使用大氣氛圍爐，但爲了抑制添加元素的氧化，以使用真空爐，或者設

為惰性氣體氛圍或還原氛圍之氛圍爐亦可。

接著，把被調整成分的銅合金融湯，藉由適當的鑄造法，例如模具鑄造等批次式鑄造法，或者連續鑄造法、半連續鑄造法等進行鑄造而得到鑄塊。

[0051]

[加熱步驟：S02]

其後，因應必要，進行供解消鑄塊的偏析而使鑄塊組織均一化之用的均質化熱處理。此外，進行使結晶物、析出物固溶之用的融體化熱處理。此熱處理的條件沒有特別限定，通常只要在 600~1000℃加熱 1 秒~24 小時即可。熱處理溫度未滿 600℃，或者熱處理溫度未滿 5 分鐘的話，會有無法得到充分均質化的效果或融體化效果之虞。另一方面，熱處理溫度超過 1000℃的話，會有偏析部位一部分融解之虞，進而熱處理時間超過 24 小時的話，會招致成本上升。熱處理後的冷卻條件只要適當決定即可，通常只要進行水淬火即可。又，於熱處理後，可以應需要而進行面研削。

[0052]

[熱間加工：S03]

接著，為了使粗加工效率化以及組織均一化，對鑄塊進行熱間加工亦可。此熱間加工的條件沒有特別限定，通常以開始溫度為 600~1000℃，結束溫度為 300~850℃，加工率 10~99%程度為較佳。又，直到熱間加工開始溫度為止的鑄塊加熱，亦可由前述加熱步驟 S02 來兼任。熱間

加工後的冷卻條件只要適當決定即可，通常只要進行水淬火即可。又，於熱間加工後，可以應需要而進行面研削。針對熱間加工的加工方法，沒有特別限定，在最終形狀為板或條的場合只要適用熱間壓延即可。此外，最終形狀為線或棒的場合，適用壓出或者溝壓延即可，此外，最終形狀為塊狀的場合，適用鍛造或沖壓即可。

#### [0053]

##### [中間塑性加工：S04]

其次，對再加熱步驟 S02 施以均質化處理的鑄塊，或者施以熱間壓延等熱間加工 S03 的熱間加工材，施以中間塑性加工。此中間塑性加工 S04 之溫度條件沒有特別限定，以在冷間或者溫間加工之  $-200^{\circ}\text{C}$  至  $+200^{\circ}\text{C}$  的範圍內為佳。中間塑性加工的加工率也沒有特別限定，通常為 10 ~ 99% 程度。加工方法沒有特別限定，最終形狀為板、條的場合適用壓延即可。此外，最終形狀為線或棒的場合，可以適用壓出或者溝壓延，進而，最終形狀為塊狀的場合，可以適用鍛造或沖壓即可。又，為了使融體化徹底進行，亦可反覆 S02 ~ S04。

#### [0054]

##### [中間熱處理步驟：S05]

在冷間或者溫間進行的中間塑性加工 S04 之後，施以兼作再結晶處理與析出處理之中間熱處理。此中間熱處理，是使組織再結晶的同時，也分散析出 [Ni, Fe]-P 系析出物或者 [Ni, Fe, Co]-P 系析出物之用而實施的步驟，只

要適用這些析出物會產生的加熱溫度、加熱時間之條件即可，通常只要 200~800℃，施以 1 秒~24 小時即可。但是，結晶粒徑對於銅合金的耐應力緩和特性造成某種程度的影響，所以最好測定根據中間熱處理之再結晶粒，適切選擇加熱溫度、加熱時間之條件。又，中間熱處理及其後的冷卻，對最終的平均結晶粒徑造成影響，所以這些條件的選定以使  $\alpha$  相的平均結晶粒徑在 0.1~10 $\mu\text{m}$  的範圍內為較佳。

[0055] 作為中間熱處理的具體手法，使用批次式的加熱爐亦可，或者是使用連續退火直線爐連續地加熱亦可。使用批次式加熱爐的場合，以在 300~800℃ 的溫度，加熱 5 分鐘~24 小時為佳，此外使用連續退火直線爐的場合，加熱到達溫度為 250~800℃，而且在該範圍內的溫度不設保持時間，或者保持 1 秒~5 分鐘程度為佳。此外，中間熱處理的氛圍最好是非氧化性氛圍(氮氣氛圍、惰性氣體氛圍、還原性氛圍)。

中間熱處理後的冷卻條件沒有特別限定，通常以 2000℃/秒~100℃/小時程度的冷卻速度進行冷卻即可。

又，因應需要而反覆進行複數次前述之中間塑性加工 S04 與中間熱處理步驟 S05 亦可。

[0056]

[最後修整塑性加工：S06]

在中間熱處理步驟 S05 之後，進行最後修整加工達到最終尺寸、最終形狀。最後修整塑性加工的加工方法沒有

特別限定，在最終製品形態為板或條的場合，適用壓延(冷間壓延)即可。其他，亦可因應於最終製品形態，適用鍛造或沖壓、溝壓延等。加工率因應於最終板厚或最終形狀而適當選擇即可，以在 1~99%，特別在 1~70%的範圍內為佳。加工率小於 1%的話，無法充分獲得提高耐力的效果，另一方面，超過 70%的話，實質上失去再結晶組織而成為加工組織，會有彎曲加工性降低之虞。又，加工率較佳為 1~70%，更佳為 5~70%。最後修整塑性加工後，亦可將其直接作為製品使用，通常以進而施加最後修整熱處理為佳。

[0057]

[最後修整熱處理步驟：S07]

最後修整塑性加工後，因應必要，為了提高銅合金的耐應力緩和特性以及為了低溫退火硬化，此外為了除去殘留應變，而進行最後修整熱處理步驟 S07。此最後修整熱處理，以在 50~800℃的範圍內的溫度進行 0.1 秒~24 小時為佳。最後修整熱處理的溫度小於 50℃，或者最後修整熱處理的時間小於 0.1 秒的話，會有無法得到充分去除歪斜的效果之疑慮，另一方面，最後修整熱處理溫度超過 800℃的場合會有再結晶之虞，進而最後修整熱處理的時間超過 24 小時的話，只會招致成本上升。又，不進行最後修正塑性加工 S06 的場合，最後修整熱處理步驟 S07 亦可省略。

[0058] 如以上所述，可以得到本實施形態之電子及

電氣機器用銅合金。於此電子及電氣機器用銅合金，0.2%耐力達 300MPa 以上。

此外，作為加工方法適用壓延的場合，可以得到板厚 0.05 ~ 1.0mm 程度的電子及電氣機器用銅合金薄板(條狀材)。這樣的薄板，直接使用於電子及電氣機器用導電零件亦可，通常會在板面的一方或者兩面施以膜厚 0.1 ~ 10 $\mu$ m 程度的鍍錫(Sn)，而作為鍍錫之銅合金條，使用於連接器或其他的端子等電子及電氣機器用導電零件。在此場合之鍍錫方法沒有特別限定。此外，隨著場合不同，亦可在電解電鍍之後施以回流(reflow)處理。

[0059] 於採用如以上所述的構成的本實施形態之電子及電氣機器用銅合金，因為由  $\alpha$  相主體的母相適切地存在 [Ni, Fe]-P 系析出物或是 [Ni, Fe, Co]-P 系析出物，同時  $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 27a$ 、 $\Sigma 27b$  的各粒界長之和  $L\sigma$  對  $\alpha$  相的結晶粒之所有的結晶粒界長  $L$  的比率亦即特殊粒界長度比率 ( $L\sigma/L$ ) 為 10% 以上，所以可確實而且充分提高銅合金的耐應力緩和特性，而且強度(耐力)也高、彎曲加工性也優異。

[0060] 此外，本實施形態之電子及電氣機器用銅合金， $\alpha$  相的平均粒徑在 0.5 $\mu$ m 以上 10 $\mu$ m 以下的範圍內，所以銅合金的耐應力緩和特性確實而且充分地優異，而且強度(耐力)也高，彎曲加工性也優異。

[0061] 進而，本實施形態之電子及電氣機器用銅合金，具有 0.2% 耐力為 300MPa 以上的機械特性，所以適合

應用於電磁繼電器的可動導電片或者端子的彈簧部等，特別被要求高強度的導電零件。

[0062] 本實施形態之電子及電器機器用銅合金薄板，係由前述之電子及電器機器用銅合金的壓延材所構成，銅合金的耐應力緩和特性優異，可以適切地使用於連接器、其他的端子、電磁繼電器的可動導電片、導線架等。

此外，表面被施以鍍錫的場合，可以將使用完畢的連接器等零件作為鍍錫 Cu-Zn 系合金的碎片回收而確保良好的回收性。

[0063] 本實施形態之電子及電器機器用導電構件及端子，係由前述之電子及電器機器用銅合金薄板所構成，而且是為了與對方側導電構件接觸而得到與對方側導電構件之導電連接之用的導電構件，且板面之至少一部分被施以彎曲加工，以藉由該彎曲部分的彈簧性維持與對方側導電材之接觸的方式構成，所以銅合金的耐應力緩和特性優異，經過長時間，或者是在高溫環境下，殘留應力不容易被緩和，可以確保與對方側導電構件之接觸壓。

[0064] 以上，說明了本發明之實施形態，但本發明並不以此為限，在不逸脫其發明之技術思想的範圍可以進行適當的變更。

例如，舉出製造方法之一例加以說明，但是不以此為限，只要最終所得到的電子及電氣機器用銅合金在本發明的組成範圍內，含有 Cu、Zn 及 Sn 的  $\alpha$  相的特殊粒界長

度比率( $L\sigma/L$ )設定在本發明的範圍內即可。

#### [實施例]

[0065] 以下，作為本發明的實施例，與比較例一起顯示為確認本發明的效果所進行的確認實驗的結果。又，以下的實施例，係供說明本發明的效果之用者，記載於實施例的構成、製程、條件並不用來限制本發明的技術範圍。

[0066] 首先，準備由 Cu-40%Zn 母合金及純度 99.99 質量%以上的無氧銅(ASTM B152 C10100)所構成的原料，把這些裝入高純度石墨坩鍋內，於 N<sub>2</sub> 氣體氛圍使用電氣爐進行融解。在銅合金融湯內，添加各種添加元素，融製表 1、2 所示的成分組成的合金融湯，注湯於碳鑄模，製造出鑄塊。又，鑄塊的大小為厚度約 25mm×寬幅約 50mm×長度約 200mm。

接著，針對各鑄塊，作為均質化處理，於 Ar 氣體氛圍中，在 800℃保持特定時間後，實施水淬火。

[0067] 接著，實施熱間壓延。以熱間壓延開始溫度成為 800℃的方式再加熱，使鑄塊的寬幅方向成為壓延方向的方式，進行壓延率約 50%的熱間壓延，由壓延結束溫度 300~700℃進行水淬火，實施切斷及表面研削之後，製造出厚度約 11mm×寬幅約 160mm×長度約 100mm 之熱間壓延材。

[0068] 其後，分別實施 1 次中間塑性加工及中間熱

處理，或者是反覆實施 2 次。

具體而言，在分別實施 1 次中間塑性加工及中間熱處理的場合，進行壓延率約 90% 以上的冷間壓延(中間塑性加工)之後，作為供再結晶與析出處理之用的中間熱處理，在 200~800℃，實施特定時間的熱處理，進行了水淬火。其後，切斷壓延材，為了除去氧化覆膜實施了表面研削。

另一方面，分別實施 2 次中間塑性加工及中間熱處理的場合，進行壓延率約 50~90% 之一次冷間壓延(一次中間塑性加工)之後，作為一次中間熱處理，在 200~800℃ 實施特定時間的熱處理進行水淬火之後，施行壓延率約 50~90% 之二次冷間壓延(二次中間塑性加工)，在 200~800℃ 之間實施特定時間的二次中間熱處理，進行了水淬火。其後，切斷壓延材，為了除去氧化覆膜實施了表面研削。

[0069] 以如下所述的方式調查了一次或者二次中間熱處理後的平均結晶粒徑。

平均粒徑超過 10 $\mu\text{m}$  的場合，把對壓延面垂直於法線方向的面，亦即 ND(Normal Direction)面作為觀察面，進行鏡面研磨、蝕刻之後，以光學顯微鏡，以使壓延方向成為相片上的橫方向的方式進行攝影，在 1000 倍的視野(約 300 $\times$ 200 $\mu\text{m}^2$ )進行了觀察。接著，使結晶粒徑依照 JIS H 0501: 1986(與 ISO 2624-1073 對應)之切斷法，把相片縱、橫的特定長度之線段分別拉 5 條，計算完全被切到的

結晶粒數，以其切斷長度的平均值算出作為平均結晶粒徑。

此外，平均結晶粒徑為  $10\mu\text{m}$  以下的場合，把對壓延的寬幅方向垂直的面，亦即 TD 面作為觀察面，藉由 SEM-EBSD(Electron Backscatter Diffraction Patterns)測定裝置，測定了平均結晶粒徑。具體而言，使用耐水研磨紙、鑽石磨粒進行機械研磨之後，使用膠體氧化矽溶液進行最後修整研磨，其後，使用掃描型電子顯微鏡，對試料表面的測定範圍內的各個測定點(畫素)照射電子線，藉由根據後方散射電子繞射之方位解析，把鄰接的測定點間的方位差為  $15^\circ$  以上的測定點間作為結晶粒界而製作結晶粒界地圖，依據 JIS H 0501 的切斷法，對結晶粒界地圖，分別拉 5 條縱、橫的特定長度之線段，計算完全被切到的結晶粒數，以其切斷長度的平均值作為平均結晶粒徑。

如此調查的一次或者二次中間熱處理後的階段之平均結晶粒徑顯示於表 5、6。

[0070] 其後，以表 3、4 所示的壓延率實施了最後修整壓延。

最後，在  $200\sim 400^\circ\text{C}$  實施最後修整熱處理後，進行水淬火、切斷及表面研磨之後，製作出厚度  $0.25\text{mm}\times$  寬幅約  $160\text{mm}$  的特性評估用條狀材。

[0071] 針對這些特性評估用條狀材調查銅合金的導電率、機械特性(耐力)，同時調查耐應力緩和特性，進而進行了組織觀察。針對各評估項目之試驗方法、測定方法

如下所述，此外，其結果顯示於表 5、6。

[0072]

[機械特性]

由特性評估用條狀材採取 JIS Z 2201：1998(對應於現在的 JIS Z 2241：2011，JIS Z 2241：2011 係根據 ISO 6892-1：2009 之規定)所規定的 13B 號試驗片，藉由 JIS Z 2241：2011 之偏置法測定 0.2%耐力  $\sigma_{0.2}$ 。此處，所謂偏置法，係於拉伸試驗測定塑性伸展量等於對伸展計的標點距離(拉伸前的長度)之規定的百分率時的應力。在本實施例測定前述規定的百分率成爲 0.2%時的應力。又，試驗片，係以拉伸試驗的拉伸方向對特性評估用條狀材的壓延方向成正交的方向的方式採取。

[0073]

[導電率]

由特性評估用條狀材採取寬幅 10mm×長度 60mm 的試驗片，藉由 4 端子法求出電阻。此外，使用測微計來進行試驗片的尺寸測定，算出試驗片的體積。接著，由測定的電阻值與體積算出導電率。又，試驗片，係以其長邊方向對特性評估用條狀材的壓延方向成平行的方式採取。

[0074]

[耐應力緩和特性]

銅合金的耐應力緩和特性試驗，是依據日本伸銅協會技術標準 JCBA-T309：2004 之單側固定樑螺旋式之藉由對以一端作爲固定端予以支撐的試驗片之自由端施以位移

的方法來使其負荷應力，測定在 120°C 的溫度保持特定時間以後的殘留應力率。

試驗方法，是由各特性評估用條狀材在對壓延方向正交的方向上採取試驗片(寬幅 10mm)，以試驗片的表面最大應力成爲耐力的 80%的方式，把初期撓曲位移設定爲 2mm，調整伸出長(span length)。前述表面最大應力以下式定之。

表面最大應力(MPa)= $1.5Et\delta_0/L_s^2$ ，其中 E：撓曲係數(MPa)t：試料的厚度(t=0.25mm) $\delta_0$ ：初期撓曲位移(2mm) $L_s$ ：跨距長度(mm)。

[0075] 銅合金的耐應力緩和特性的評估，是在 120°C 的溫度保持 500 小時之後的彎曲傾向，來測定殘留應力率，評估了銅合金的耐應力緩和特性。又，殘留應力率使用下式算出。

殘留應力率(%)=( $1-\delta_t/\delta_0$ )100，其中  $\delta_t$ ：120°C 下保持 500 小時之後的永久撓曲位移(mm)-在常溫下保持 24 小時之後的永久撓曲位移(mm) $\delta_0$ ：初期撓曲位移(mm)。

殘留應力率，爲 70%以上者評估爲 A，小於 70%者評估爲 B。

[0076]

[結晶粒徑觀察]

以對壓延的寬幅方向垂直的面，亦即以 TD 面(Transverse direction)爲觀察面，藉由 EBSD 測定裝置及 OIM 解析軟體，如以下所述地測定結晶粒界及結晶方位差分布。

使用耐水研磨紙、鑽石磨粒進行機械研磨後，使用膠體二氧化矽溶液進行最後修整研磨。接著，藉由 EBSD 測定裝置 (FEI 公司製造之 Quanta FEG 450, EDAX/TSL 公司 (現為 AMETEK 公司) 製造之 OIM Data Collection)，與解析軟體 (EDAX/TSL 公司製 (現為 AMETEK 公司) OIM Data Analysis ver.5.3)，以電子線的加速電壓 20kV、測點間隔  $0.1\mu\text{m}$  的步幅  $1000\mu\text{m}^2$  以上的測定面積進行了各結晶粒的方位差的解析。藉由解析軟體 OIM 計算各測定點的 CI 值，由結晶粒徑的解析排除 CI 值為 0.1 以下者。結晶粒界，根據二次元剖面觀察的結果，以相鄰的 2 個結晶間的配位方向差成爲  $15^\circ$  以上的測定點間爲結晶粒界，製作結晶粒界地圖，依據 JIS H 0501 之切斷法，對於結晶粒界地圖，分別縱、橫各拉 5 條特定長度的線段，計算完全被切到的結晶粒數，以其切斷長度的平均值爲平均結晶粒徑。

[0077]

[析出物的觀察]

針對各特性評估用條狀材，使用透過型電子顯微鏡 (TEM：日立製作所製造，H-800、HF-2000、HF-2200 及日本電子公司製造的 JEM-2010F) 以及 EDX 分析裝置 (Noran 公司製造、EDX 分析裝置 Vantage)，如以下所述地實施析出物的觀察。

使用 TEM 在 150,000 倍 (觀察視野面積約  $4 \times 10^5 \text{nm}^2$ ) 以及 750,000 倍 (觀察視野面積約  $2 \times 10^4 \text{nm}^2$ ) 下實施了 10 ~ 100nm 的粒徑的析出物的觀察。進而，由析出物的電子

繞射圖案，特定出析出物的結晶構造。而且，使用 EDX(能量分散型 X 線分光法)，分析了析出物的組成。

[0078]

[彎曲加工性]

以 JCBA(日本伸銅協會技術標準)T307-2007 之 4 試驗方法為依據進行了彎曲加工。以彎曲之軸平行於壓延方向的方式進行了 W 彎曲。由特性評估用條狀材採取複數寬幅 10mm×長度 30mm×厚度 0.25mm 之試驗片，使用彎曲角度 90 度，彎曲半徑 0.5mm 的 W 型治具，進行 W 彎曲試驗。分別以 3 個樣本實施了破裂試驗，於各樣本的 4 個視野未觀察到龜裂者為○，在 1 個以上的視野觀察到龜裂者為×。評估結果顯示於表 5、6。

[0079]

[特殊粒界長度比率]

以對壓延的寬幅方向垂直的面，亦即以 TD 面(Transverse direction)為觀察面，藉由 EBSD 測定裝置及 OIM 解析軟體，如以下所述地測定結晶粒界及結晶方位差分布。使用耐水研磨紙、鑽石磨粒進行機械研磨後，使用膠體二氧化矽溶液進行最後修整研磨。接著，藉由 EBSD 測定裝置(FEI 公司製造之 Quanta FEG 450，EDAX/TSL 公司(現為 AMETEK 公司)製造之 OIM Data Collection)，與解析軟體(EDAX/TSL 公司製(現為 AMETEK 公司)OIM Data Analysis ver.5.3)，以電子線的加速電壓 20kV、測點間隔 0.1 $\mu$ m 的步幅 1000 $\mu$ m<sup>2</sup> 以上的測定面積，排除 CI 值為 0.1 以下的

測定點，進行各結晶粒的方位差的解析，鄰接的測定點間的方位差超過  $15^\circ$  的測定點間作為結晶粒界。

此外，測定測定範圍之結晶粒界的所有粒界長度  $L$ ，決定鄰接的結晶粒的界面構成特殊粒界的結晶粒界的位置，同時求出特殊粒界之中  $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 27a$ 、 $\Sigma 27b$  粒界之各長度之和  $L\sigma$ ，與前述測定的結晶粒界的所有粒界長度  $L$  之粒界長度比率  $L\sigma/L$ ，作為特殊粒界長度比率 ( $L\sigma/L$ )。

[0080] 前述各組織觀察結果、各評估結果顯示於表 5、6。

[0081]

[表 1]

[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
1	29.6	0.50	0.53	0.015	0.046	—	其餘	0.030	6.3	0.45
2	29.3	0.56	0.54	0.014	0.044	—	其餘	0.027	6.7	0.50
3	29.4	0.50	0.60	0.017	0.042	—	其餘	0.030	7.8	0.40
4	30.0	0.22	0.28	0.020	0.052	—	其餘	0.075	3.1	0.36
5	30.7	0.84	0.44	0.009	0.042	—	其餘	0.021	5.6	0.92
6	28.4	0.57	0.87	0.016	0.049	—	其餘	0.019	9.6	0.32
7	29.0	0.48	0.25	0.019	0.042	—	其餘	0.080	3.4	0.88
8	29.2	0.60	0.56	0.004	0.053	—	其餘	0.008	5.6	0.53
9	30.6	0.60	0.55	0.002	0.050	—	其餘	0.004	5.8	0.54
10	31.1	0.61	0.52	0.001	0.060	—	其餘	0.002	4.6	0.58
11	30.3	0.47	0.46	0.082	0.062	—	其餘	0.187	4.6	0.43
12	30.6	0.61	0.49	0.009	0.027	—	其餘	0.019	9.8	0.60
13	29.4	0.46	0.48	0.001	0.055	0.001	其餘	0.004	4.6	0.47
14	30.1	0.51	0.59	0.002	0.059	0.002	其餘	0.007	5.3	0.42
15	31.0	0.61	0.64	0.038	0.077	—	其餘	0.062	4.7	0.44
16	31.2	0.60	0.62	0.010	0.056	0.012	其餘	0.036	6.1	0.46
17	35.5	0.55	0.54	0.018	0.045	—	其餘	0.035	6.6	0.49
18	24.4	0.58	0.53	0.011	0.049	—	其餘	0.022	5.8	0.53
19	23.3	0.58	0.53	0.014	0.047	—	其餘	0.028	6.1	0.53
20	25.2	0.21	0.33	0.011	0.052	—	其餘	0.035	3.5	0.30
21	25.6	0.82	0.48	0.021	0.045	—	其餘	0.046	5.9	0.81
22	24.8	0.70	0.25	0.016	0.044	—	其餘	0.067	3.2	1.30
23	24.8	0.55	0.88	0.018	0.047	—	其餘	0.021	10.1	0.30
24	24.5	0.59	0.49	0.075	0.044	—	其餘	0.161	6.8	0.51
25	25.9	0.52	0.51	0.002	0.043	—	其餘	0.004	6.3	0.50
26	26.7	0.58	0.50	0.001	0.050	—	其餘	0.002	5.3	0.57
27	25.9	0.74	0.55	0.051	0.089	—	其餘	0.097	3.6	0.61
28	27.1	0.54	0.53	0.001	0.048	0.001	其餘	0.004	5.8	0.50
29	25.3	0.56	0.59	0.002	0.047	0.002	其餘	0.007	6.7	0.47
30	25.2	0.45	0.55	0.014	0.051	0.020	其餘	0.063	6.0	0.38

[0082]

[表 2]

[比較例]

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
50	37.1	—	—	—	—	—	其餘	—	—	—
51	25.7	0.68	0.49	0.052	0.045	—	其餘	0.112	6.4	0.62
52	30.1	0.3	—	—	—	—	其餘	—	—	—
53	24.5	—	1.2	—	—	—	其餘	0.000	—	0.00
54	28.3	—	—	—	0.002	—	其餘	—	0.0	—
55	25.3	0.33	—	0.25	0.090	—	其餘	—	1.5	0.62
56	25.0	0.03	0.02	—	0.002	—	其餘	0.000	5.3	0.74

[0083]

[表 3]

[本發明例]

No.	均質化 溫度 (°C)	熱間壓延 開始溫度 (°C)	中間熱處理後 平均結晶粒徑 ( $\mu\text{m}$ )	最後修整 壓延率 (%)	最後修整 熱處理 溫度(°C)
1	800	800	3.3	21	375
2	800	800	2.1	39	325
3	800	800	3.5	13	325
4	800	800	4.2	29	350
5	800	800	3.1	28	300
6	800	800	3.2	17	350
7	800	800	3.5	24	325
8	800	800	2.9	30	350
9	800	800	3.5	25	325
10	800	800	3.1	22	350
11	800	800	3.4	21	350
12	800	800	3.3	28	325
13	800	800	3.0	26	325
14	800	800	3.2	20	300
15	800	800	3.3	19	400
16	800	800	3.1	21	325
17	800	800	3.0	22	350
18	800	800	3.1	25	350
19	800	800	2.0	43	250
20	800	800	3.2	31	300
21	800	800	3.0	22	325
22	800	800	4.7	22	350
23	800	800	3.3	30	375
24	800	800	3.1	19	325
25	800	800	3.5	26	300
26	800	800	3.6	28	300
27	800	800	3.2	31	400
28	800	800	3.8	33	350
29	800	800	3.6	25	325
30	800	800	3.9	27	350

[0084]

[表 4]

[比較例]

No.					
	均質化 溫度 (°C)	熱間壓延 開始溫度 (°C)	中間熱處理後 平均結晶粒徑 ( $\mu\text{m}$ )	最後修整 壓延率 (%)	最後修整 熱處理 溫度(°C)
50	800	800	2.9	25	200
51	800	800	1.9	92	200
52	800	800	5.9	25	350
53	800	800	4.5	26	250
54	800	800	40	32	300
55	800	800	1.9	25	250
56	800	800	4.5	34	300

[0085]

[表 5]

## [本發明例]

No.	組織		評估			
	特殊粒界 長度比率 $L\sigma/L$	平均結 晶粒徑 ( $\mu\text{m}$ )	導電率 (%IACS)	耐力 (MPa)	彎曲 加工性	耐應力 緩和特性
1	35%	2.5	23	553	A	A
2	21%	1.3	22	617	A	A
3	51%	3.1	23	565	A	A
4	34%	3.3	23	579	A	A
5	25%	2.3	21	615	A	A
6	41%	2.8	22	559	A	A
7	39%	2.9	23	556	A	A
8	32%	2.3	23	585	A	A
9	30%	2.8	23	561	A	A
10	36%	2.6	23	568	A	A
11	34%	2.9	23	576	A	A
12	35%	2.6	24	545	A	A
13	31%	2.4	23	556	A	A
14	36%	2.7	23	564	A	A
15	40%	2.9	20	588	A	A
16	35%	2.6	23	566	A	A
17	34%	2.8	22	581	A	A
18	34%	2.5	24	563	A	A
19	11%	1.1	24	645	A	A
20	29%	2.4	25	578	A	A
21	31%	2.4	23	580	A	A
22	50%	4.1	25	503	A	A
23	22%	2.5	24	610	A	A
24	45%	2.7	24	537	A	A
25	30%	2.8	24	555	A	A
26	33%	2.8	24	549	A	A
27	27%	2.4	23	603	A	A
28	33%	2.8	24	552	A	A
29	36%	2.9	24	560	A	A
30	35%	3.1	24	547	A	A

[0086]

[表 6]

[比較例]

No.	組織		評估			
	特殊粒界 長度比率 $L\sigma/L$	平均結 晶粒徑 ( $\mu\text{m}$ )	導電率 (%IACS)	耐力 (MPa)	彎曲 加工性	耐應力 緩和特性
50	35%	2.4	25	538	A	B
51	8%	0.7	22	916	B	-
52	45%	4.8	25	514	A	B
53	38%	3.9	25	552	A	B
54	46%	3.4	26	432	A	B
55	31%	1.5	21	602	A	B
56	37%	3.3	27	449	A	B

[0087] 針對以上之各試料的評估結果說明如下。

又，No.1~16 係以含有 30%前後的 Zn 之 Cu-30Zn 合金為基底之本發明例，No.17 係以含有 35%前後的 Zn 之 Cu-35Zn 合金為基底之本發明例，No.18~30 係以含有 25%前後的 Zn 之 Cu-25Zn 合金為基底之本發明例。

此外，No.50 係 Zn 含量超過本發明的範圍上限之比較例，進而 No.51、53、55、56 係以含有 25%前後的 Zn 之 Cu-25Zn 合金為基底之比較例，No.52、54 係以含有 30%前後的 Zn 之 Cu-30Zn 合金為基底之比較例。

[0088] 如表 5 所示，不僅各合金元素之個別含量在本發明規定的範圍內，各合金成分之相互間的比率也在本發明規定的範圍內，組織觀察的結果， $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 27a$ 、 $\Sigma 27b$  之各粒界長度之和  $L\sigma$  對所有的結晶粒界長度  $L$  之比率亦即特殊粒界長度比率( $L\sigma/L$ )在本發明的範圍內之本發明例 No.1~30，均具有優異的銅合金的耐應力緩和特性，進而耐力、彎曲加工性也優異，確認可以充分適用於連接器或其他端子構件。

[0089] 另一方面，如表 6 所示，比較例 No.50~56 其銅合金的耐應力緩和特性，或者彎曲加工性比本發明例更差。

[0090] 亦即，比較例 No.50，Zn 的含量超過 37，銅合金的耐應力緩和特性很差。

此外，比較例 No.51， $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 27a$ 、 $\Sigma 27b$  之各粒界長度之和  $L\sigma$  對所有的結晶粒界長度  $L$  之比率亦即特殊粒界長度比率 ( $L\sigma/L$ ) 為 8% 在本發明的範圍以外，得到彎曲加工性為低劣的結果。

比較例 No.52，為未添加 Ni、Fe、P、Co 之 Cu-30Zn 合金，比起本發明例之 Cu-30Zn 基底的合金，其銅合金的耐應力緩和特性更低劣。

比較例 No.53，為未添加 Sn、Fe、P、Co 之 Cu-25Zn 基底的合金，比起本發明例之 Cu-25Zn 基底的合金，其銅合金的耐應力緩和特性更低劣。

比較例 No.54，為未添加 Sn、Ni、Fe、Co，進而平均結晶粒徑粗大的 Cu-30Zn 基底的合金，比起本發明例之 Cu-30Zn 基底的合金，銅合金的耐力及耐應力緩和特性更低劣。

比較例 No.55，為未添加 Ni，而 Fe 在本發明的範圍之外的 Cu-25Zn 基底的合金，比起本發明例之 Cu-25Zn 基底的合金，其銅合金的耐應力緩和特性更低劣。

比較例 No.56，為未添加 Fe、Co 之 Cu-25Zn 基底的合金，比起本發明例之 Cu-25Zn 基底的合金，不僅耐力很

低，而且銅合金的耐應力緩和特性也低劣。

[產業上利用可能性]

[0091] 本發明可以提供在長時間下，或者是在高溫環境下，殘留應力很難被緩和，可以保持與對方側導電構件之接觸壓的電子及電氣機器用導電零件及端子。此外，可以謀求電子及電氣機器用導電零件及端子的薄壁化。

## 申請專利範圍

1. 一種電子及電氣機器用銅合金，其特徵係含有 23 質量百分比(以下簡稱 mass%)以上 36.5mass%以下的 Zn、0.1mass%以上 0.9mass%以下的 Sn、0.15mass%以上未滿 1.0mass%的 Ni、0.001mass%以上未滿 0.10mass%的 Fe、0.005mass%以上 0.1mass%以下的 P、其餘為 Cu 及不可避免的不純物所構成，

Fe 的含量與 Ni 的含量之比 Fe/Ni，以原子比計算

滿足  $0.002 \leq \text{Fe}/\text{Ni} < 0.7$

、而且，Ni 及 Fe 的合計含量(Ni+Fe)與 P 的含量之比 (Ni+Fe)/P，以原子比計算

滿足  $3 < (\text{Ni}+\text{Fe})/\text{P} < 15$

、進而，Sn 的含量與 Ni 及 Fe 的合計含量(Ni+Fe)之比 Sn/(Ni+Fe)，以原子比計算

滿足  $0.3 < \text{Sn}/(\text{Ni}+\text{Fe}) < 2.9$

；同時藉由 EBSD 法以測定間隔 0.1 $\mu\text{m}$  的步幅測定 1000 $\mu\text{m}^2$  以上的測定面積，排除藉由資料解析軟體 OIM 解析的 CI 值為 0.1 以下的測定點而解析含有 Cu、Zn 及 Sn 的  $\alpha$  相，鄰接的測定間的方位差超過 15°的測定點間作為結晶粒界，對所有的結晶粒界長 L 之  $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 27a$ 、 $\Sigma 27b$  的各粒界長之和  $L\sigma$  的比率亦即特殊粒界長度比率 ( $L\sigma/L$ )為 10%以上。

2. 一種電子及電氣機器用銅合金，其特徵係含有 23 質量百分比(以下簡稱 mass%)以上 36.5mass%以下的 Zn、

0.1mass%以上 0.9mass%以下的 Sn、0.15mass%以上未滿 1.0mass%的 Ni、0.001mass%以上未滿 0.10mass%的 Fe、0.001mass%以上未滿 0.1mass%的 Co、0.005mass%以上 0.1mass%以下的 P、其餘為 Cu 及不可避免的不純物所構成，

Fe 與 Co 的合計含量與 Ni 的含量之比 $(Fe+Co)/Ni$ ，以原子比計算

$$\text{滿足 } 0.002 \leq (Fe+Co)/Ni < 0.7$$

、而且，Ni、Fe 及 Co 的合計含量 $(Ni+Fe+Co)$ 與 P 的含量之比 $(Ni+Fe+Co)/P$ ，以原子比計算

$$\text{滿足 } 3 < (Ni+Fe+Co)/P < 15$$

、進而，Sn 的含量與 Ni、Fe 及 Co 的合計量 $(Ni+Fe+Co)$ 之比 $Sn/(Ni+Fe+Co)$ ，以原子比計算

$$\text{滿足 } 0.3 < Sn/(Ni+Fe+Co) < 2.9$$

；同時藉由 EBSD 法以測定間隔  $0.1\mu\text{m}$  的步幅測定  $1000\mu\text{m}^2$  以上的測定面積，排除藉由資料解析軟體 OIM 解析的 CI 值為 0.1 以下的測定點而解析含有 Cu、Zn 及 Sn 的  $\alpha$  相，鄰接的測定間的方位差超過  $15^\circ$  的測定點間作為結晶粒界，對所有的結晶粒界長  $L$  之  $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 27a$ 、 $\Sigma 27b$  的各粒界長之和  $L\sigma$  的比率亦即特殊粒界長度比率 $(L\sigma/L)$ 為 10%以上。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之電子及電氣機器用銅合金，其中

含有 Cu、Zn 及 Sn 的  $\alpha$  相的平均結晶粒徑(包含雙晶)

在  $0.5\mu\text{m}$  以上  $10\mu\text{m}$  以下的範圍內。

4.如申請專利範圍第 1 或 2 項之電子及電氣機器用銅合金，其中

具有 0.2%耐力為 300MPa 以上的機械特性。

5.如申請專利範圍第 3 項之電子及電氣機器用銅合金，其中

具有 0.2%耐力為 300MPa 以上的機械特性。

6.一種電子及電氣機器用銅合金薄板，其特徵係由申請專利範圍第 1 至 5 項之任一項之電子及電氣機器用銅合金之壓延材所構成，厚度在  $0.05\text{mm}$  以上  $1.0\text{mm}$  以下之範圍內。

7.如申請專利範圍第 6 項之電子及電氣機器用銅合金薄板，其中表面被施以鍍錫(Sn)。

8.一種電子及電氣機器用導電零件，其特徵係由申請專利範圍第 1 至 5 項之任一項之電子及電氣機器用銅合金所構成。

9.一種端子，其特徵係由申請專利範圍第 1 至 5 項之任一項之電子及電氣機器用銅合金所構成。

10.一種電子及電氣機器用導電零件，其特徵係由申請專利範圍第 6 或 7 項之電子及電氣機器用銅合金薄板所構成。

11.一種端子，其特徵係由申請專利範圍第 6 或 7 項之電子及電氣機器用銅合金薄板所構成。

# 圖式

## 圖 1

