(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2009 年2 月12 日 (12.02.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/019990 A1

(51) 国際特許分類:
C22C 9/06 (2006.01) *H01R 13/03* (2006.01)
C22C 9/02 (2006.01) *C22F 1/00* (2006.01)
C22F 1/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/063320

(22) 国際出願日: 2008 年7 月24 日 (24.07.2008)

(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2007-205630 2007 年8 月7 日 (07.08.2007) JP
特願2007-232641 2007 年9 月7 日 (07.09.2007) JP
特願2007-252036 2007 年9 月27 日 (27.09.2007) JP
特願2007-252037 2007 年9 月27 日 (27.09.2007) JP

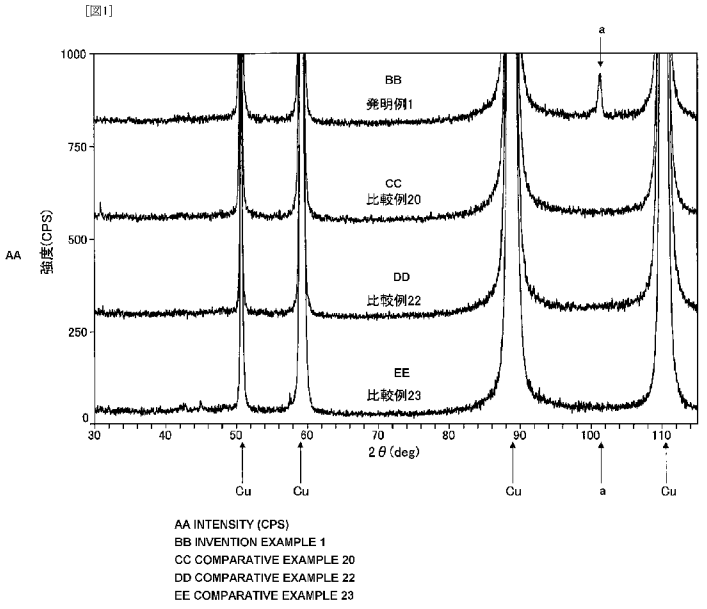
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社神戸製鋼所 (KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO) [JP/JP]; 〒6518585 兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目１０番２６号 Hyogo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 有賀 康博

[続葉有]

(54) Title: COPPER ALLOY SHEET

(54) 発明の名称: 銅合金板



(57) Abstract: Cu-Ni-Sn-P copper alloy sheets of specified compositions. (1) In one form of copper alloy sheet, the electric conductivity is 32% IACS or greater. Along the direction parallel to rolling direction, the stress relaxation coefficient is 15% or below. The 0.2% proof strength is 500 MPa or greater, and the elongation is 10% or greater. (2) In another form, not only the X-ray diffracted intensity ratio I(200)/I(220) on the surface of the copper alloy sheet is regulated to a given level or below but also the crystal grain diameter is reduced to thereby decrease the anisotropy of stress relaxation resistance property. (3) In a further form, the structure of the copper alloy sheet is caused to be an aggregate structure such that the orientation distribution density in B-orientation and the sum of orientation distribution densities in B-orientation, S-orientation and Cu-orientation fall within specified ranges to thereby attain an enhancement of bending workability. (4) In still a further form, the dislocation density determined as the quotient of the half-value breadth of X-ray diffracted intensity peak from the {200} face of the copper alloy sheet surface divided by the height of the peak is a given level or greater to thereby attain an enhancement of press punchability. These Cu-Ni-Sn-P copper alloy sheets excel in the performance demanded for terminal/connector. Further, they excel in strength-ductility balance (1), or are satisfactory in the stress relaxation resistance property along the direction perpendicular to rolling direction (2), or excel in bending workability (3), or excel in press punchability (4).

(57) 要約: 本発明は、特定組成のＣｕ－Ｎｉ－Ｓｎ－Ｐ系の銅合金板であって、（１）銅合金板の導電率が３２％ＩＡＣＳ以上、圧延方向に対し平行方向の応力緩和率が１５％以下、０．２％耐力が５００ＭＰａ以上、伸びが１０％以上であるようにしたものか、又は（２）銅合金板表面のＸ線回折強度比Ｉ（２００）／Ｉ（２２０）を一定量以下とするとともに、結晶粒径を微細化させて、耐応力緩

[続葉有]

WO 2009/019990 A1

(ARUGA, Yasuhiro). 橋本 大輔 (HASHIMOTO, Daisuke). 野村 幸矢 (NOMURA, Koya).

(74) 代理人: 小栗 昌平, 外(OGURI, Shohei et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目７番１３号 栄光特許事務所 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

和特性の異方性を小さくしたものか、或は（３）銅合金板の組織を、Ｂ方位の方位分布密度と、Ｂ方位とＳ方位とＣｕ方位の方位分布密度の和とが特定の範囲になるような集合組織とし、曲げ加工性を向上させたものか、若しくは（４）銅合金板表面の｛２００｝面からのＸ線回折強度ピークの半価幅をそのピーク高さで割った値で測定される転位密度を、一定量以上有するようにして、プレス打ち抜き性を向上させたものに関する。本発明のＣｕ－Ｎｉ－Ｓｎ－Ｐ系の銅合金板は、端子・コネクタとしての要求特性に優れ、さらに、（１）強度－延性バランスに優れ、又は（２）圧延方向に対して直角方向の耐応力緩和特性を満たし、或は（３）曲げ加工性に優れ、若しくは（４）プレス打ち抜き性に優れている。

明 細 書

銅合金板

技術分野

[0001] 本発明は、銅合金板に関し、特に、自動車用端子・コネクタなどの接続部品用として適する特性を有する銅合金板に関する。

背景技術

[0002] 近年の自動車用端子・コネクタなどの接続部品には、エンジンルームのような高温環境下で信頼性を確保できる性能が求められる。この高温環境下での信頼性において最も重要な特性のひとつは、接点嵌合力の維持特性、いわゆる耐応力緩和特性である。

[0003] 図4に、自動車用端子・コネクタなどの接続部品として、代表的な箱形コネクタ(メス端子3)の構造を示す。図4(a)は正面図、図4(b)は断面図を示す。この図4において、メス端子3は、上側ホルダー部4に押圧片5が片持ち支持されている。そしてホルダー内にオス端子(タブ)6が挿入されると、押圧片5が弾性変形し、その反力によりオス端子(タブ)6が固定される。なお、図4において、7はワイヤ接続部、8は固定用舌片である。

[0004] この図4のように、銅合金板からなるばね形状部品に定常の変位を与え、オス端子(タブ)6 をメス端子のばね形状をした接点(押圧片)5で嵌合しているような場合には、エンジンルームのような高温環境下に保持されていると、時間の経過とともに、その接点嵌合力を失っていく。したがって、耐応力緩和特性とは、これら接続部品が高温環境下に保持されても、銅合金板からなるばね形状部品の接点嵌合力が大きく低下しない、高温に対する抵抗特性である。

[0005] 社団法人自動車技術会の規格JASO－C400では、この耐応力緩和特性に関して、150℃×1000hr保持後の応力緩和率が15％以下と定めている。図3(a)、(b)に、この規格による耐応力緩和特性の試験装置を示す。この試験装置を用い、短冊状に切り出した試験片1の一端を剛体試験台2に固定し、他端を片持ち梁式に持ち上げて反らせ(反りの大きさd)、これを所定の温度及び時間で保持した後、室温下で除

荷し、除荷後の反りの大きさ(永久歪み)をδとして求める。ここで、応力緩和率(RS)は、RS＝(δ／d)×100で表される。

[0006] ただ、銅合金板の応力緩和率には異方性があり、試験片の長手方向が銅合金板の圧延方向に対しどの方向を向いているかによって異なった値となる。この点で、自動車用端子・コネクタなどの接続部品では、バネとして使用される方向である、板の圧延方向に対して平行方向か直角方向かのいずれかの方向について15%以下の応力緩和率が必要である。

[0007] このような耐応力緩和特性に優れる銅合金としては、従来から、Cu－Ni－Si系合金、Cu－Ti系合金、Cu－Be系合金などが広く知られているが、最近では、添加元素量が比較的少ないCu－Ni－Sn－P系合金が使用されている。このCu－Ni－Sn－P系合金は、大気中への開口部が広く開いた大規模溶解炉であるシャフト炉での造塊が可能で、その高生産性ゆえに大幅な低コスト化が可能となる。

[0008] このCu－Ni－Sn－P系合金自体の耐応力緩和特性の向上策も、従来から種々提案されている。例えば、下記特許文献1、2には、Cu－Ni－Sn－P系合金マトリックス中にNi－P金属間化合物を均一微細に分散させ、導電率を向上させると同時に耐応力緩和特性等を向上させることが開示されている。また、下記特許文献2、3には、Cu－Ni－Sn－P系合金のP含有量を下げて、Ni－P化合物の析出を抑えた固溶型銅合金とすることが開示されている。更に、下記特許文献4、5には、Cu－Ni－Sn－P系合金板製造の際の仕上げ焼鈍の実体温度と保持時間とを規定して、導電率を向上させると同時に耐応力緩和特性等を向上させることが開示されている。

特許文献1:日本特許第2844120号公報

特許文献2:日本特許第3871064号公報

特許文献3:特開平11－293367号公報

特許文献4:特開2002－294368号公報

特許文献5:特開2006－213999号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] しかし、これら耐応力緩和特性を向上させた従来のCu－Ni－Sn－P系合金の機

械的な特性は、例えば0．2％耐力が500MPa程度であると、伸びは10％未満でしかなく、強度の割に伸びが低かった。また、端子・コネクタ特性としても、応力緩和率は、圧延方向に対し平行方向で15％以下が達成されているものの、導電率は35％IACS未満と低いものであった。

[0010] ただ、これまでは、自動車用端子・コネクタなどの接続部品に、素材となるCu－Ni－Sn－P系合金板を曲げ加工などのプレス成形する際に、板にあまり大きなひずみ速度がかからない、比較的低速変形領域での加工条件が主流であった。この結果、前記したように、従来のCu－Ni－Sn－P系合金の伸びが低くても、加工条件などの緩和や工夫により、割れなどの種々の成形不良の発生は抑制でき、端子・コネクタへの加工の際の不都合はあまり無かった。

[0011] これに対して、銅合金板をプレス成形して、前記図4で示した自動車用端子・コネクタなどの接続部品を製造する工程も、近年、益々高効率化、高速化している。このような高効率化、高速化したプレス成形では、180° 密着曲げや、ノッチング後の90°曲げなどの曲げ加工において、否応なく、板に大きなひずみ速度がかかる。そして、このような、ひずみ速度が大きい高速変形領域での加工条件では、割れなどの種々の成形不良が発生しやすく、素材銅合金板に対しては、高い成形性、即ち、より高い伸びの値が必要とされる。

[0012] しかし、伸びが低い従来のCu－Ni－Sn－P系合金では、このような高効率化、高速化したプレス成形に対応できず、割れなどの種々の成形不良を生じる可能性が高い。そして、このような成形不良の発生は、単に成形品の歩留りを低下させるだけでなく、成形不良が発生する度に、高効率化、高速化したプレス成形工程（ライン）を停止させるような、製造ライン上の重大な問題ともなりかねない。

[0013] 従来のCu－Ni－Sn－P系合金は、前記した通り、強度の割に伸びが低いために、また、この伸びの特性自体の向上を図ったものが見当たらないために、伸びの値自体を開示した例はあまりない。この点、前記日本特許第3871064号公報と特開2002－294368号公報の実施例（表）には、例外的に伸びの値が開示されている。これによると、前記日本特許第3871064号公報では、伸びが10．1％と最も優れた例で、機械的な特性は0．2％耐力が521MPa、応力緩和率は圧延方向に対し平行方向

で12．7％、導電率は31．2％IACSである。また、前記特開2002－294368号公報では、伸びが9．1％と最も優れた例で、機械的な特性は0．2％耐力が530MPa、応力緩和率は圧延方向に対し平行方向で9．8％、導電率は33．2％IACSである。

[0014] したがって、これら日本特許第3871064号公報と特開2002－294368号公報とからも、前記した通り、従来のCu－Ni－Sn－P系合金では、0．2％耐力が500MPa程度であると、伸びは10％未満であり、強度の割に伸びが高くなく、また、応力緩和率が15％以下であっても、導電率が高くないことが裏付けられる。

[0015] これに対して、前記した通り、高効率化、高速化した自動車用端子・コネクタなどの接続部品を製造するプレス成形工程に対応した、より高い伸びの値を有するCu－Ni－Sn－P系合金板が求められている。しかも、この銅合金板としては、単に伸びだけでなく、自動車用端子・コネクタなどの接続部品としての他の要求特性をも満たす必要がある。

[0016] 即ち、新規な銅合金板として、導電率が32％IACS以上で、圧延方向に対し平行方向の応力緩和率が15％以下である端子・コネクタ特性を有した上で、更に、0．2％耐力が500MPa以上であるとともに、伸びが10％以上である機械的特性を有するような、Cu－Ni－Sn－P系合金板が求められている。

[0017] これらの点に鑑み、本発明は、前記高効率化、高速化した自動車用端子・コネクタなどの接続部品を製造するプレス成形工程に対応し、端子・コネクタとしての要求特性をも満たす、強度－延性バランスに優れたCu－Ni－Sn－P系合金板を提供することを第一の目的とする。

[0018] ところで、前記の通り、圧延された（圧延によって得られた）銅合金板の応力緩和率には異方性があり、前記図4におけるメス端子3の長手方向が、素材銅合金板の圧延方向に対しどの方向を向いているかによって、応力緩和率が異なった値となる。これは、前記応力緩和率測定でも同様で、試験片の長手方向が、素材銅合金板の圧延方向に対しどの方向を向いているかによって、測定応力緩和率が異なった値となる。この点で、銅合金板の圧延方向に対して直角方向の方が、平行方向よりも応力緩和率が低くなりやすい。

[0019] この点、前記図4において、素材銅合金板をプレス加工してメス端子3を製造する

際には、メス端子3の長手方向(押圧片5の長手方向)が圧延方向に対し直角方向を向くように板取りされる場合がある。高い耐応力緩和特性が要求されるのは、通常は、押圧片5の長さ方向への曲げ(弾性変形)に対してである。したがって、このように圧延方向に対し直角方向を向くように板取りされる場合には、銅合金板の圧延方向に対しては、平行方向ではなく、直角方向に高い耐応力緩和特性を有することが要求される。

[0020] このため、圧延方向に対して平行方向とともに、圧延方向に対して直角方向の応力緩和率が高ければ、素材銅合金板の板取り方向によらず、圧延方向に対して平行方向や直角方向のいずれの方向に板取りされた場合でも、端子・コネクタとしての耐応力緩和特性を満たすことができる。

[0021] この点に鑑み、本発明は、端子・コネクタとして、圧延方向に対して平行方向とともに、圧延方向に対して直角方向の応力緩和率が高い、耐応力緩和特性に優れたCu－Ni－Sn－P系銅合金板を提供することを第二の目的とする。

[0022] 一方、従来の耐応力緩和特性を向上させたCu－Ni－Sn－P系銅合金は、曲げ加工性やプレス打ち抜き性があまり良くなかった。銅合金板を端子・コネクタに加工する際には、密着曲げあるいはノッチング後の90° 曲げなど、厳しい曲げ加工が入る場合や、板のプレス打ち抜きのようなスタンピング加工される場合もあり、このような加工に耐えるだけの曲げ加工性や優れたプレス打ち抜き性が要求されるようになってきている。

[0023] ただ、耐応力緩和特性を向上させた従来のCu－Ni－Sn－P系銅合金のように、固溶強化元素の添加や冷間圧延の加工率増加によって、例えば、0．2%耐力が500MPa以上に高強度化されている場合には、必然的に曲げ加工性の劣化を伴い、必要な強度と曲げ加工性を両立させることはなかなか困難である。

[0024] また、用途や合金系は全く異なるが、リードフレーム用途のCu－Fe－P系銅合金板など、他の銅合金では、プレス打ち抜き性を向上させる手段として、従来から、Pb、Caなどの微量添加や、破断の起点となる化合物を分散させるなどの化学成分を制御する手段や、結晶粒径などを制御する手段が汎用されている。しかし、これらの手段を、Cu－Ni－Sn－P系銅合金に適用しようとすると、制御自体が困難であったり、他

の特性を劣化させたり、また、それゆえに製造コストの上昇につながるなどの問題を有している。

[0025] Cu－Fe－P系銅合金板の分野では、板の組織に着目して、プレス打ち抜き性や曲げ加工性を向上させることも多数提案されている(特開平2000－328158号公報、特開2002－339028号公報、特開2000－328157号公報、及び特開2006－63431号公報参照)。これらは、主として、銅合金板の結晶方位の集積度を制御することにより、プレス打抜き性を向上させている。

[0026] しかし、これらのCu－Fe－P系とは、合金系や特性が大きく異なるCu－Ni－Sn－P系の銅合金板においては、プレス打ち抜き性を向上させる手段は、これまであまり提案されてこなかった。この理由は、従来はCu－Ni－Sn－P系の銅合金板のプレス打ち抜き性を向上させる必要性や用途が少なかったせいもあるのではと推考される。

[0027] 以上の点に鑑み、本発明は、端子・コネクタとしての耐応力緩和特性や曲げ加工性などの要求特性を満たすCu－Ni－Sn－P系銅合金板を提供することを第三の目的とし、端子・コネクタとしての耐応力緩和特性などの要求特性を満たした上で、更にプレス打ち抜き性に優れたCu－Ni－Sn－P系銅合金板を提供することを第四の目的とする。

課題を解決するための手段

[0028] 本発明の第一の目的を達成するための、強度－延性バランスに優れた銅合金板(以下、本発明の第1の態様と呼ぶことがある)の要旨は、質量％で、Ni:0．1～3．0％、Sn:0．01～3．0％、P:0．01～0．3％を含み、残部銅および不可避的不純物からなる銅合金板であって、導電率が32％IACS以上で、圧延方向に対し平行方向の応力緩和率が15％以下である端子・コネクタ特性を有し、更に、0．2％耐力が500MPa以上であるとともに、伸びが10％以上である機械的特性を有することである。

[0029] また、本発明の第1の態様の別の要旨は、質量％で、Ni:0．1～3．0％、Sn:0．01～3．0％及びP:0．01～0．3％を含み、残部銅および不可避的不純物からなる銅合金板であって、この銅合金板のX線回折パターンにおけるX線回折角(2θ)が100～102° の間に強度ピークが存在し、導電率が32％IACS以上で、圧延方向に対し平行方向の応力緩和率が15％以下である端子・コネクタ特性を有し、更に、0．2

％耐力が500MPa以上であるとともに、伸びが10％以上である機械的特性を有することである。

[0030] より好ましい前記銅合金板の特性としては、導電率が35％IACS以上で、圧延方向に対し平行方向の応力緩和率が15％以下である端子・コネクタ特性を有し、更に、0．2％耐力が520MPa以上であるとともに、伸びが12％以上である機械的特性を有することである。

[0031] ここで、前記銅合金板が、更に、質量％で、Fe：0．5％以下、Zn：1％以下、Mn：0．1％以下、Si：0．1％以下及びMg：0．3％以下からなる群から選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましい。また、前記銅合金が、更に、Ca、Zr、Ag、Cr、Cd、Be、Ti、Co、Au及びPtからなる群から選ばれる少なくとも一種を、合計量で1．0質量％以下含むことが好ましい。更に、前記銅合金が、Hf、Th、Li、Na、K、Sr、Pd、W、S、C、Nb、Al、V、Y、Mo、Pb、In、Ga、Ge、As、Sb、Bi、Te、B及びミッシュメタルからなる群から選ばれる少なくとも一種を、合計量で0．1質量％以下含むことが好ましい。

[0032] また、上記したあるいは後述するいずれかの本発明の第1の態様の銅合金板を製造する方法は、上記したあるいは後述するいずれかの組成の銅合金を鋳造し、この銅合金鋳塊の熱間圧延、冷間圧延、仕上げ焼鈍を順次行って、銅合金板を得るに際し、前記仕上げ焼鈍を銅合金板の最高到達温度が500～800℃の範囲で行い、この温度への銅合金板の平均昇温速度を50℃／s以上とするとともに、銅合金板を室温まで冷却する際に、400℃から室温までの銅合金板の平均冷却速度を40～100℃／hの範囲で行い、得られた銅合金板を、X線回折パターンにおけるX線回折角（2θ）が100～102° の間に強度ピークが存在し、かつ、導電率が32％IACS以上で、圧延方向に対し平行方向の応力緩和率が15％以下である端子特性を有し、更に、0．2％耐力が500MPa以上であるとともに、伸びが10％以上である機械的特性を有するものとすることである。

[0033] 本発明の第二の目的を達成するための、耐応力緩和特性に優れた銅合金板（以下、本発明の第2の態様と呼ぶことがある）の要旨は、質量％で、Ni：0．1～3．0％、Sn：0．01～3．0％及びP：0．01～0．3％を含み、残部銅および不可避的不純物

からなる銅合金板であって、板表面の(200)面からのX線回折強度I(200)と、板表面の(220)面からのX線回折強度I(220)との比、I(200)／I(220)が0．25以下であるとともに、平均結晶粒径が5．0μm以下であることである。

[0034] ここで、前記銅合金板が、更に、質量%で、Fe:0．5%以下、Zn:1%以下、Mn:0．1%以下、Si:0．1%以下及びMg:0．3%以下からなる群から選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましい。また、前記銅合金が、更に、Ca、Zr、Ag、Cr、Cd、Be、Ti、Co、Au及びPtからなる群から選ばれる少なくとも一種を、合計量で1．0質量%以下含むことが好ましい。更に、前記銅合金が、Hf、Th、Li、Na、K、Sr、Pd、W、S、C、Nb、Al、V、Y、Mo、Pb、In、Ga、Ge、As、Sb、Bi、Te、B及びミッシュメタルからなる群から選ばれる少なくとも一種を、合計量で0．1質量%以下含むことが好ましい。

[0035] 本発明の第三の目的を達成するための、耐応力緩和特性と曲げ加工性とに優れた銅合金板(以下、本発明の第3の態様と呼ぶことがある)の要旨は、質量%で、Ni:0．1～3．0%、Sn:0．01～3．0%及びP:0．01～0．3%を含み、残部銅および不可避的不純物からなる銅合金板であって、この銅合金板の集合組織が、Brass方位の方位分布密度が40%以下であり、かつBrass方位とS方位とCopper方位の方位分布密度の和が30%以上90%以下であることとする。

[0036] ここで、前記銅合金板が、更に、質量%で、Fe:0．5%以下、Zn:1%以下、Mn:0．1%以下、Si:0．1%以下及びMg:0．3%以下からなる群から選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましい。また、前記銅合金が、更に、Ca、Zr、Ag、Cr、Cd、Be、Ti、Co、Au及びPtからなる群から選ばれる少なくとも一種を、合計量で1．0質量%以下含むことが好ましい。更に、前記銅合金が、Hf、Th、Li、Na、K、Sr、Pd、W、S、C、Nb、Al、V、Y、Mo、Pb、In、Ga、Ge、As、Sb、Bi、Te、B及びミッシュメタルからなる群から選ばれる少なくとも一種を、合計量で0．1質量%以下含むことが好ましい。

[0037] 本発明の第四の目的を達成するための、耐応力緩和特性とプレス打ち抜き性とに優れた銅合金板(以下、本発明の第4の態様と呼ぶことがある)の要旨は、質量%で、Ni:0．1～3．0%、Sn:0．01～3．0%及びP:0．01～0．3%を含み、残部銅およ

び不可避的不純物からなる銅合金板であって、板表面の{200}面からのX線回折強度ピークの半価幅をそのピーク高さで割った値が1.0×10^{-4}以上であることとする。

[0038] ここで、前記銅合金板が、更に、質量%で、Fe:0.5%以下、Zn:1%以下、Mn:0.1%以下、Si:0.1%以下及びMg:0.3%以下からなる群から選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましい。また、前記銅合金が、更に、Ca、Zr、Ag、Cr、Cd、Be、Ti、Co、Au及びPtからなる群から選ばれる少なくとも一種を、合計量で1.0質量%以下含むことが好ましい。更に、前記銅合金が、Hf、Th、Li、Na、K、Sr、Pd、W、S、C、Nb、Al、V、Y、Mo、Pb、In、Ga、Ge、As、Sb、Bi、Te、B及びミッシュメタルからなる群から選ばれる少なくとも一種を、合計量で0.1質量%以下含むことが好ましい。

発明の効果

[0039] (本発明の第1の態様の効果)

本発明者らは、上記した仕上げ焼鈍条件の特徴的な制御によって、通常は仕上げ焼鈍によって低下する強度を下げること無しに、また、通常予想される導電率向上効果以上に導電率を向上させ、しかも耐応力緩和特性は維持した上で、得られた銅合金板の伸びを向上させ、本発明の第1の態様に係る、強度－延性バランスに優れた銅合金板を得た。通常、常識的には、仕上げ焼鈍による回復・再結晶現象によって、仕上げ焼鈍後の強度は低下する。にもかかわらず、上記した仕上げ焼鈍条件の特徴的な制御では、驚くべきことに、強度は下がらずに保持され、却って伸びが向上する。また、導電率も向上する。

[0040] 即ち、従来のCu－Ni－Sn－P系合金板は、0.2%耐力が500MPa以上でも、伸びは10%未満であり、応力緩和率が15%以下であっても、導電率が35%IACS未満である。これに対して、本発明の第1の態様によれば、0.2%耐力が500MPa以上であっても、伸びが10%以上であり、導電率が32%IACS以上で、応力緩和率が15%以下であるような新規なCu－Ni－Sn－P系合金板が得られる。このCu－Ni－Sn－P系合金板の、より優れた特性としては、導電率が35%IACS以上、圧延方向に対し平行方向の応力緩和率が15%以下、0.2%耐力が520MPa以上、伸びが12%以上である。

[0041] しかし、この強度－延性バランスに優れた本発明の第1の態様の銅合金板に対して、組織的な分析を行い、結晶粒形状や分析可能な限りの微細な、Ni－P化合物などの晶析出物、酸化物などの詳細な解析を行っても、現在に至るまで、従来の銅合金板と本発明との明確な組織的区別をつけることができなかった。この際に使用した組織的な分析機器は、この種、直接的な組織分析に汎用される、SEM（走査型電子顕微鏡）、TEM（透過型電子顕微鏡）などである。勿論、調査した銅合金板組成は、全く同じCu－Ni－Sn－P系合金とし、製造条件としても、上記した仕上げ焼鈍条件を互いに変えているのみで、他の条件は同じとしている。

[0042] このため、本発明者らは、更に組織的な分析として、上記直接的な組織分析手法であるSEMやTEMに比べれば特殊なX線回折を行った。この結果、後述する通り、本発明の第1の態様に係る強度－延性バランスに優れた銅合金板には、X線回折パターンにおけるX線回折角（2θ）が100～102° の間に強度ピークが存在し、従来のCu－Ni－Sn－P系合金板には、このような強度ピークが存在しないことが判明した。

[0043] 言い換えると、Cu－Ni－Sn－P系合金板に、このような強度ピークが存在すると、0．2%耐力が500MPa以上であっても、伸びが10%以上であり、導電率が32%IACS以上で、応力緩和率が15%以下であるとの知見を得た。一方、このような強度ピークが存在しないと、従来のCu－Ni－Sn－P系合金板のように、0．2%耐力が500MPa以上でも、伸びは10%未満であり、応力緩和率が15%以下であっても、導電率が32%IACS未満であるとの知見も得た。即ち、事実として、上記特定の強度ピークが存在するか、否かによって、0．2%耐力、伸び、導電率、耐応力緩和特性を兼備した新規なCu－Ni－Sn－P系合金板であるか否かが判別される。

[0044] 上記特定の強度ピークの存在、即ち、X線回折角（2θ）が100～102° の間の上記特定の強度ピークは、何らかの化合物が銅合金板組織中に存在することを意味する。そして、本発明者らは、後述する通り、この化合物を特定のSn系化合物と推考している。ただ、これも後述する通り、この合金系において可能性ある金属間化合物とX線回折パターンにおける強度ピーク位置との関係を種々解析しても、上記特定の強度ピークが、どのような金属間化合物であるのか必ずしも明確ではなく、現状では

、あくまで推測の域をでない。したがって、上記特定の強度ピークが、Cu－Ni－Sn－P系合金板の上記特性の違いや向上に、どのように寄与しているのか、あるいは寄与しているのかどうか、必ずしも明確ではない。

[0045] このように、上記特定の強度ピークは、本発明の第1の態様に係る、強度－延性バランスに優れた銅合金板の新規性の重要な目安にはなるものの、上記した特性の違いを発揮するために、必須な要件か否かは必ずしも明確ではない。

[0046] ただ、本発明の第1の態様によれば、前記高効率化、高速化した自動車用端子・コネクタなどの接続部品を製造するプレス成形工程に対応し、端子・コネクタとしての要求特性をも満たす、強度－延性バランスに優れたCu－Ni－Sn－P系合金板を提供することが可能である。

[0047] （本発明の第2の態様の効果）

本発明の第2の態様で、上記X線回折強度比、I(200)／I(220)を規定しているのは、Cu－Ni－Sn－P系銅合金板のCube方位の発達を抑制するとともに、Cube方位以外の特定の結晶方位を発達させるためである。また、これと合わせて、平均結晶粒径を5．0μm以下と微細にする。これらによって、本発明の第2の態様では、圧延方向に対して平行方向あるいは直角方向などの特定の方向に対する異方性を小さくして、圧延方向に対して直角方向の耐応力緩和特性を向上させるとともに、圧延方向に対して平行方向と直角方向との耐応力緩和特性の差を小さくする。

[0048] これに対して、本発明の第2の態様とは逆に、Cube方位を発達させるか、Cube方位以外の特定の結晶方位の発達を抑制するか、平均結晶粒径を粗大化させた場合には、いずれの場合にも、圧延方向に対して平行方向などの特定の方向に対する異方性が強くなって、却って、直角方向の耐応力緩和特性が向上しない。また、圧延方向に対して平行方向と直角方向との耐応力緩和特性の差を小さくできず、両方向間の異方性（耐応力緩和特性の差）が大きくなる。

[0049] （本発明の第3の態様の効果）

通常の銅合金板の場合、主に、以下に示す如きCube方位、Goss方位、Brass 方位（以下、B方位ともいう）、Copper方位（以下、Cu方位ともいう）、S方位等と呼ばれる集合組織を形成し、それらに応じた結晶面が存在する。

[0050] これらの集合組織の形成は同じ結晶系の場合でも加工、熱処理方法によって異なる。圧延による板材の集合組織の場合は、圧延面と圧延方向で表されており、圧延面は{ABC}で表現され、圧延方向は＜DEF＞で表現される。かかる表現に基づき、各方位は下記の如く表現される。

[0051] Cube方位 {001}＜100＞

Goss方位 {011}＜100＞

Rotated-Goss方位 {011}＜011＞

Brass 方位(B方位) {011}＜211＞

Copper方位(Cu方位) {112}＜111＞

(若しくはD方位{4 4 11}＜11 11 8 ＞

S方位 {123}＜634＞

B／G方位 {011}＜511＞

B／S方位 {168}＜211＞

P方位 {011}＜111＞

[0052] 通常の銅合金板の集合組織は、上述のように、かなり多くの方位因子からなるが、これらの構成比率が変化すると板材の塑性異方性が変化する。Cu－Ni－Sn－P系銅合金板では、耐応力緩和特性や曲げ加工性などの特性が大きく変化する。

[0053] 本発明者らの知見によれば、上記高強度を維持したままで、Cu－Ni－Sn－P系銅合金板の曲げ加工性を向上させるためには、Brass方位(B方位)の方位分布密度を低くすることが必要である。その上で、更に、上記高強度と曲げ加工性とをバランスよく兼備するために、B方位とS方位とCu方位の方位分布密度の和を特定範囲に制御することも必要である。

[0054] 一方で、例えば、従来、合金系は異なるが、Cu－Fe－P系の銅合金板において、この集合組織の中で、特に、Cube方位の方位密度〔以下、D(Cube)ともいう〕を適正範囲に制御することにより、曲げ加工性の向上と安定化とを達成しようとした例がある。しかし、本発明者らの知見によれば、このようなCube方位の制御では、特に、これら耐応力緩和特性を向上させた、0．2%耐力が500MPa以上の高強度なCu－Ni－Sn－P系銅合金板の曲げ加工性を向上させることができない。

[0055] 0．2%耐力が500MPa以上の高強度なCu－Ni－Sn－P系銅合金板では、上記集合組織の中では、特に、B方位の方位分布密度と、更に、B方位とS方位の方位とCu方位の分布密度が強度に大きく影響する。B方位、S方位、Cu方位の方位分布密度が大きいほど、圧延集合組織が発達しており、強度が高くなる。

[0056] しかし、一方で、B方位の方位分布密度が大きい、あるいはB方位とS方位とCu方位の方位分布密度の和が大きいほど、逆に、耐応力緩和特性や曲げ加工性は低下する。これに対して、B方位の方位分布密度を小さく、あるいはB方位とS方位とCu方位の方位分布密度の和を小さくするほど、結晶方位がランダム化して、耐応力緩和特性や曲げ加工性が向上する。

[0057] 即ち、0．2%耐力が500MPa以上の高強度なCu－Ni－Sn－P系銅合金板において、高強度を維持したまま、耐応力緩和特性や曲げ加工性を向上させるためには、B方位の方位分布密度を小さくするとともに、B方位とS方位とCu方位の方位分布密度の和を特定範囲に制御することが有効である。

[0058] （本発明の第4の態様の効果）

本発明の第4の態様ではCu－Ni－Sn－P系銅合金板組織の転位密度を制御する。即ち、Cu－Ni－Sn－P系銅合金板組織の転位密度を高くして、プレス打ち抜き性を向上させる。本発明者らの知見によれば、この転位密度は、Cu－Ni－Sn－P系銅合金板の圧延条件によって、その導入量を制御することが可能で、かつ、この転位密度制御によるプレス打ち抜き性の向上効果が大きい。

[0059] ここで、本発明の第4の態様では、前記した特開平2000－328158号公報、特開2002－339028号公報、特開2000－328157号公報、及び特開2006－63431号公報などのCu－Fe－P系銅合金などの板表面の特定結晶方位からのX線回折強度を規定して、特定の方位（結晶方位）の集積割合など、結晶の配向性の集合組織を制御するものではない。もともとランダムな方位を有している銅合金において、特定の方位の集積割合だけを増加させるには大きな限界がある。これは、前記した特開平2000－328158号公報、特開2002－339028号公報、特開2000－328157号公報、及び特開2006－63431号公報などの、特定の方位（結晶方位）の集積割合などの集合組織を制御する場合でも同じである。言い換えると、これら従来の集合

組織の制御では、Cu－Fe－P系銅合金板だけではなく、Cu－Ni－Sn－P系銅合金板においても、プレス打ち抜き性向上効果には大きな限界がある。

[0060] ただ、本発明の第4の態様で制御する転位密度は、非常にミクロな問題であるので、Cu－Ni－Sn－P系銅合金板組織に導入された転位密度を直接観察、あるいは定量化することは非常に困難である。しかし、本発明者らの知見によれば、Cu－Ni－Sn－P系銅合金板組織に導入されたこの転位密度は、X線回折強度ピークの半価幅、それも、半価幅をX線回折強度ピーク高さで割った値と非常に良く相関する。

[0061] この場合、どのX線回折強度ピークでも、等しくこの転位密度とは相関する。ただ、本発明の第4の態様で規定している板表面の{200}面からのX線回折強度ピークが、他の面からのX線回折強度ピークに比べて、半価幅を除すべきX線回折強度ピークがあまり大きく(高く)なく、半価幅もそれなりにあるため、X線回折強度ピークの半価幅を高さで割った値の信頼性が高い。したがって、本発明の第4の態様では、板表面の{200}面からのX線回折強度ピークによって、この転位密度を、間接的にではあるが、正確かつ再現性あるかたちで規定、定量化する。

[0062] このように、本発明の第4の態様では、転位密度量と密接に相関する、板表面の{200}面からのX線回折強度ピークの半価幅で、この転位密度量を規定し、プレス打ち抜き性を向上させ、Cu－Ni－Sn－P系銅合金板に要求されるプレス打ち抜き性を満足させる。

図面の簡単な説明

[0063] [図1]銅合金板のX線回折パターンを示す説明図である。

[図2]銅合金板のX線回折パターンを示す説明図である。

[図3]銅合金板の耐応力緩和試験を説明する断面図である。

[図4]箱形コネクタの構造を示す断面図である。

[図5]X線回折強度ピークの半価幅を示す模式図である。

[図6]せん断面率の測定方法を示す説明図である。

符号の説明

[0064] a:X線回折パターンにおける100～102° の間の特定強度ピーク、

1:試験片、2:試験台、3:箱形コネクタ(メス端子)、4:上側ホルダー部、5:押圧片、

6:オス端子、7:ワイヤ接続部、8:固定用舌片

発明を実施するための最良の形態

[0065] 以下、本発明について詳細に説明する。なお、本明細書においては、質量で定義される全ての百分率は、それぞれ重量で定義されるそれらと同一である。

[0066] (1)本発明の第1の態様の実施における最良の形態

まず、本発明の第1の態様について、以下に詳細に説明する。

(X線回折)

本発明の第1の態様では、強度－延性バランスに優れた銅合金板の新規性の重要な目安として、X線回折パターンにおける特定の強度ピークを規定する。即ち、銅合金板のX線回折パターンにおけるX線回折角(2θ)が100～102° の間に強度ピークが存在するものと規定する。

[0067] なお、この特定の強度ピークは、後述する通り、Ni－Sn系化合物によるものと推考されるが、マトリックスとして元々主要なCuの強度ピーク高さに比べれば、合金成分乃至合金元素であるので、著しくピーク高さが低い。また、この特定の強度ピーク高さの程度が、Cu－Ni－Sn－P系合金板の上記伸びなどの特性の違いに寄与しているのかどうかは、前記した通り、必ずしも明確ではない。ただ、これも前記した通り、この特定の強度ピークが存在するか否かによって、銅合金板の特性は、従来の伸びや導電率が低い特性と明確に区別できる。

[0068] したがって、本発明の第1の態様では、X線回折パターンにおけるX線回折角(2θ)が100～102° の間(101° 近傍)に、ノイズによる強度ピークの振れ(ぶれ)を越えて、実質的に強度ピークが存在するものと客観的に認められれば、この特定の強度ピークが存在するものと規定する。

[0069] (図1及び2)

図1に、後述する第1の実施例における表2の、発明例1と比較例20、22、23との種々の銅合金板のX線回折パターンを示し、図2に、図1の発明例1のX線回折パターンのみを取り出して示す。

[0070] 図1及び2においては、いずれも縦軸がX線回折強度(CPS)、横軸がX線回折角(2θ)である。なお、縦軸のX線回折強度は、図1では0～1000CPSの範囲、図2で

は0～3500CPSの範囲と異なる。また、横軸のX線回折角も、図1では30～112°の範囲、図2では80～120°の範囲と、各々異なる。

[0071] 図1において、一番上のX線回折パターンが発明例1で、その下に、上から順に比較例20、22、23のX線回折パターンを配置している。これらは同じ図1に内に納めるために、基準線は比較例23を除いて、各々敢えて嵩上げして配置して示している。

[0072] 図1において、発明例1と各比較例との種々の銅合金板のX線回折パターンは、同じ組成系の銅合金であるために、同じX線回折角（2θ）の部分に、Cuの矢印で示す、主要なCuの強度ピークが出ている。これらは、X線回折角で50～51°、59～60°、89～90°、110～111°の各間に、強度ピーク位置が存在する。

[0073] 図1において、発明例1と各比較例とのX線回折パターンの唯一の違いが、X線回折角（2θ）が100～102°の間に、aの矢印で示す特定の強度ピークが存在するか否かの点である。この図1および発明例1のみ取り出した図2において、発明例1のみには、ノイズによる強度ピークの振れ（ぶれ）を越えた、強度ピークが実質的に存在すると客観的に認められる。

[0074] （強度ピークが意味する化合物）

通常、このように、X線回折角（2θ）が100～102°の間に強度ピークa（特定の強度ピーク）が出る化合物（析出物）自体は、Cu－Ni－Sn－P系合金においては不明である。ただ、X線回折角が最も近い例が（511）面に配向したNi_3Sn化合物（析出物）であり、このX線回折角は102°で、この102°位置に強度ピークが出る。ただ、このX線回折角（2θ）は、本発明の第1の態様で規定する100～102°の間ではなく、強度ピークの位置が高角度側に若干ズレている。

[0075] 因みに、Cu－Ni－Sn－P系合金において生成される、その他の主要な化合物（析出物）の強度ピーク位置（X線回折角）も、図2に各々示し、強度ピーク位置が100～102°の間に出る化合物（析出物）自体が不明であることを裏付ける。図2において、（331）面に配向したNi_3Sn化合物、（420）面に配向したCu_3Sn化合物は強度ピーク位置が81°と82°の間である。（420）面に配向したNi_3Sn化合物は強度ピーク位置が84°近傍である。（422）面に配向したCu_3Sn化合物は強度ピーク位置が91°と92°の間である。（422）面に配向したNi_3Sn化合物は強度ピーク位置が94°

近傍である。(511)面に配向したCu_3Sn化合物は強度ピーク位置が99° 近傍である。(440)面に配向したCu_3Sn化合物は強度ピーク位置が111° と112° の間である。(440)面に配向したNi_3Sn化合物は強度ピーク位置が115° と116° の間である。(531)面に配向したCu_3Sn化合物は強度ピーク位置が120° 近傍である。

[0076] したがって、これら事実に対する合理的な推論は、本発明の第1の態様で規定する、上記特定の強度ピークaが出る化合物(析出物)は、Ni_3Sn化合物(析出物)におけるNiの一部と、Cuとが置換したために、強度ピークの位置が低角度側にズレて、100～102° の間になったという点である。即ち、本発明の第1の態様で規定するX線回折角(2θ)が100～102° の間に出る(特定の強度ピークaの)化合物(析出物)は、Niの一部とCuとが置換した、NiとCuとを含むSn系化合物(以下、特定のSn系化合物とも言う)であると推考される。ただ、このNiとCuとを含むSn系化合物と推考される「化合物」が、Cu－Ni－Sn－P系合金板の上記伸びなどの特性の違いに寄与しているのかどうかは、前記した通り、必ずしも明確ではない。

[0077] しかし、銅合金板のX線回折パターンにおけるX線回折角(2θ)が100～102° の間に強度ピークが存在するCu－Ni－Sn－P系合金板では、事実として、前記高効率化、高速化した自動車用端子・コネクタなどの接続部品を製造するプレス成形工程に対応し、端子・コネクタとしての耐応力緩和特性と導電率にも優れ、強度－延性バランスに優れている。したがって、以下の成分組成や製造方法の説明では、X線回折パターンにおけるこの特定強度ピークaが、上記特定のSn系化合物によるものとの推考の上に立って記載する。

[0078] (銅合金成分組成)

次に、本発明の第1の態様に係る銅合金の成分組成につき、以下に説明する。本発明の第1の態様では、銅合金の成分組成を、前提として、前記した通り、シャフト炉造塊が可能で、その高生産性ゆえに大幅な低コスト化が可能なCu－Ni－Sn－P系合金とする。

[0079] そして、前記高効率化、高速化した自動車用端子・コネクタなどの接続部品を製造するプレス成形工程に対応し、自動車用端子・コネクタなどの接続部品としての要求特性をも満たす、強度－延性バランスに優れ、同時に、耐応力緩和特性と導電率に

も優れさせるために、基本的に、Ni:0．1～3．0%、Sn:0．01～3．0%及びP:0．01～0．3%を各々含有し、残部銅および不可避的不純物からなる銅合金とする。なお、各元素の含有量の%表示は、全て質量%の意味である。以下に銅合金の合金元素につき、その添加理由や抑制理由について説明する。

[0080] (Ni)

Niは、Pとの微細な析出物を形成して、強度や耐応力緩和特性を向上させるのに必要な元素である。また、Niは、本発明の第1の態様で規定するX線回折パターンにおける上記特定強度ピークに関する、上記特定のSn系化合物を形成する。0．1%未満の含有では、最適な製造方法によっても、0．1μm以下の微細なNi化合物量やNiの固溶量の絶対量や特定のSn系化合物量が不足する。このため、これらNiの効果を有効に発揮させるには、0．1%以上の含有が必要である。

[0081] 但し、3．0%を超えて過剰に含有させると、Niの酸化物、晶出物、析出物などの化合物が粗大化、あるいは粗大なNi化合物が増大する。この結果、微細なNi化合物量やNiの固溶量が低下する。また、これらの粗大化したNi化合物は、破壊の起点となるため、強度や耐応力緩和特性だけでなく、伸びも低下する。したがって、Niの含有量は0．1～3．0%の範囲、好ましくは、0．3～2．0%の範囲とする。

[0082] (Sn)

Snは、銅合金中に固溶して強度を向上させる。また、Snは、本発明の第1の態様で規定するX線回折パターンにおける上記特定強度ピークに関する、上記特定のSn系化合物を形成する。さらに、マトリックスに固溶しているSnは焼鈍中の再結晶による軟化を抑制する。Sn含有量が0．01%未満では、Snが少な過ぎて、強度－延性バランスを向上できない。一方、Sn含有量が3．0%を超えると導電率が著しく低下するだけでなく、前記固溶しているSnが結晶粒界に偏析して、伸びが低下する。したがって、Snの含有量は0．01～3．0%の範囲、好ましくは0．1～2．0%の範囲とする。

[0083] (P)

Pは、Niと微細な析出物を形成して、強度や耐応力緩和特性を向上させるのに必要な元素である。また、Pは脱酸剤としても作用する。0．01%未満の含有ではP系の

微細な析出物粒子が不足するため、0．01％以上の含有が必要である。但し、0．3％を超えて過剰に含有させると、Ni－P金属間化合物析出粒子が粗大化し、強度や耐応力緩和特性だけでなく、熱間加工性も低下する。したがって、Pの含有量は0．01～0．3％の範囲とする。好ましくは、0．02～0．2％の範囲とする。

[0084] （Fe、Zn、Mn、Si及びMg）

Fe、Zn、Mn、Si及びMgは、スクラップなどの溶解原料から混入しやすい不純物である。これらの元素は、各々の含有効果があるものの、総じて導電率を低下させる。また、含有量が多くなると、シャフト炉で造塊しにくくなる。したがって、高い導電率を得る場合には、各々、Fe：0．5％以下、Zn：1％以下、Mn：0．1％以下、Si：0．1％以下及びMg：0．3％以下と規制する。言い換えると、本発明の第1の態様では、これら上限値以下の含有は許容する。

[0085] Feは、Snと同様に、銅合金の再結晶温度を高める。しかし、0．5％を超えると導電率が低下する。好ましくは、0．3％以下とする。

[0086] Znは、錫めっきの剥離を防止する。しかし、1％を超えると導電率が低下して高導電率を得られない。また、シャフト炉で造塊する場合は0．05％以下が望ましい。そして、自動車用端子として使用する温度領域（約150～180℃）であれば、0．05％以下の含有でも錫めっきの剥離を防止できる効果がある。

[0087] Mn及びSiには脱酸剤としての効果がある。しかし、0．1％を超えると、導電率が低下して高導電率を得られない。また、シャフト炉で造塊する場合には、更に、Mn：0．001％以下、Si：0．002％以下と各々することが望ましい。

[0088] Mgは耐応力緩和特性を向上させる作用がある。しかし、0．3％を超えると、導電率が低下して高導電率を得られない。また、シャフト炉で造塊する場合には、0．001％以下が望ましい。

[0089] （Ca、Zr、Ag、Cr、Cd、Be、Ti、Co、Au及びPt）

本発明の第1の態様に係る銅合金は、更に、不純物として、Ca、Zr、Ag、Cr、Cd、Be、Ti、Co、Au及びPtからなる群から選ばれる少なくとも一種を、これらの元素の合計量で1．0％以下含有することを許容する。これらの元素は、結晶粒の粗大化を防止する作用があるが、これらの元素の合計量で1．0％を越えた場合、導電率が低下

して高導電率を得られない。また、シャフト炉で造塊しにくくなる。

[0090] この他、Hf、Th、Li、Na、K、Sr、Pd、W、S、C、Nb、Al、V、Y、Mo、Pb、In、Ga、Ge、As、Sb、Bi、Te、B及びミッシュメタルも不純物であり、これらの元素の量は、合計量で0．1％以下に制限することが好ましい。

[0091] （銅合金板製造方法）

次に、本発明の第1の態様に係る銅合金板の製造方法について以下に説明する。本発明の第1の態様に係る銅合金板の製造工程自体は、仕上げ焼鈍工程の条件を除き、常法により製造できる。即ち、成分組成を調整した銅合金溶湯の鋳造、鋳塊面削、均熱、熱間圧延、そして冷間圧延と焼鈍の繰り返しにより最終（製品）板を得る。但し、本発明の第1の態様に係る銅合金板を製造するための好ましい製造条件があり、以下に説明する。

[0092] 先ず、前記した本発明の第1の態様に係る銅合金組成の鋳造の際には、大規模溶解炉であるシャフト炉での高生産性な造塊が可能である。但し、銅合金溶解炉での合金元素の添加完了から鋳造開始までの所要時間を1200秒以内とし、更に、鋳塊の加熱炉より鋳塊を抽出してから熱延終了までの所要時間を1200秒以下と、できるだけ短時間とすることが好ましい。

[0093] このような、銅合金溶解炉での合金元素の添加完了から鋳造開始までの短時間化と、更に、鋳塊の加熱炉より鋳塊を抽出してから熱間圧延終了までの短時間化によって、粗大なNi化合物を抑制するとともに、微細なNi化合物量やNiの固溶量を確保することができる。この結果、前提として、銅合金板の、導電率、耐応力緩和特性、強度を確保できる。

[0094] なお、後段の主に冷延条件、焼鈍条件により、微細なNi化合物量やNiの固溶量を制御しようとしても、熱間圧延終了までの上記前段の工程において、微細なNi化合物量やNiの固溶量の絶対量が少なくなっている。更に、上記前段の工程において生成した粗大なNi化合物が多い場合には、冷延、焼鈍工程で析出した微細生成物は、この粗大生成物にトラップされてしまい、マトリックス中に独立して存在する微細生成物はますます少なくなる。このため、Niの添加量が多い割には、十分な強度と優れた耐応力緩和特性を得ることができなくなる可能性がある。

[0095] 熱間圧延については、常法に従えばよく、熱間圧延の入り側温度は600～1000℃程度、終了温度は600～850℃程度とされる。熱間圧延後は水冷又は放冷する。

[0096] その後、冷間圧延と焼鈍とを繰り返し行なって、製品板厚の銅合金板などとする。焼鈍と冷間圧延は、最終(製品)板厚に応じて繰り返されても良い。冷間粗圧延は最終仕上げ圧延において30～80%程度の加工率が得られるように、加工率を選択する。冷間粗圧延の途中に適宜中間の再結晶焼鈍を挟むことができる。

[0097] (仕上げ焼鈍)

本発明の第1の態様に係る銅合金板では、前記した通り、仕上げ焼鈍条件の特徴的な制御によって、前記した、X線回折パターンにおける強度ピーク位置が100～102° の間に出る、前記した特定Sn系化合物を生成させる。そして、通常は仕上げ焼鈍によって低下する強度を下げること無しに、また、通常予想される導電率向上効果以上に導電率を向上させ、しかも耐応力緩和特性は維持した上で、得られた銅合金板の伸びを向上させ、強度－延性バランスに優れた銅合金板を得る。通常、常識的には、仕上げ焼鈍による回復・再結晶現象によって、仕上げ焼鈍後の強度は低下するが、仕上げ焼鈍条件の特徴的な制御では、強度は下がらずに保持され、却って伸びが向上する。また、導電率も向上する。

[0098] 仕上げ焼鈍温度は、板の実体温度として、最高到達温度が500～800℃の範囲で行い、この温度範囲での保持時間は好ましくは10～60秒とする。そして、この最高到達温度への板の平均昇温速度を50℃／s以上とするとともに、板を室温まで冷却する際に、400℃から室温までの板の平均冷却速度を40～100℃／hの範囲とする。

[0099] この平均昇温速度が50℃／s未満と遅すぎると、板の昇温中に、Ni－PなどのNi化合物(析出物)が粗大化して、特に、伸び、強度、耐応力緩和特性を兼備させることができない。この平均昇温速度は速い程よいが、その上限値は、仕上げ焼鈍に使用する焼鈍炉の設備的な能力によって定まる。

[0100] また、400℃から室温までの平均冷却速度が40／h未満と遅すぎても、Ni－PなどのNi化合物(析出物)が粗大化して、特に、伸び、強度、耐応力緩和特性を兼備させることができない。更に、この平均冷却速度が遅すぎると、重大には、粗大化したNi

－PなどのNi化合物成長のために、優先的に固溶Niが消費される。このため、前記した特定Sn系化合物が生成せずに、当該銅合金板のX線回折パターンにおけるX線回折角（2θ）が100～102° の間に強度ピークも存在しなくなる。また、結晶粒も粗大化するために、強度と伸びが低下する。

[0101] 一方、この400℃から室温までの平均冷却速度が100℃／hを越えて速すぎても、析出物の微細化は可能ではあるが、重大には、平均冷却速度が遅すぎる場合と同様に、前記した特定Sn系化合物が生成せずに、当該銅合金板の前記X線回折パターンにおける特定の強度ピークも存在しなくなる。この結果、400℃から室温までの平均冷却速度が遅すぎても速すぎても、特に伸び、強度が低くなり、導電率、強度－延性バランスに優れた銅合金板を得ることができず、耐応力緩和特性を含めて、これら特性を兼備させることができない。

[0102] なお、最高到達温度からの冷却に際し、400℃に至るまでの高温側の板の平均冷却速度は、自由に選択できる。ただ、焼鈍工程の効率低下防止と、結晶粒径の粗大化防止とを合わせて考慮すると、平均冷却速度を100℃／h以上とすることが好ましい。

[0103] 最終仕上げ冷間圧延後の歪み取り焼鈍、あるいは安定化焼鈍は、実体温度250～450℃×20～40秒で行うのが望ましい。これにより最終仕上げ圧延で導入された歪みが除去され、かつ材料の軟化がなく強度の低下を抑制できる。

[0104] (2)本発明の第2の態様の実施における最良の形態

つづいて、本発明の第2の態様について、以下に詳細に説明する。

[0105] (X線回折強度比)

本発明の第2の態様のX線回折強度比は、通常のX線回折法を用いて、板表面における、Cube方位である(200)面からのX線回折強度I(200)と、Cube方位以外の方位である(220)面からのX線回折強度I(220)とを測定する。そして、これらのX線回折強度比(X線回折ピーク比)、I(200)／I(220)から求めることができる。

[0106] 通常の銅合金板の集合組織は、かなり多くの方位因子からなるが、これらの構成比率が変化すると、板材の塑性異方性が変化し、耐応力緩和特性が変化する。この中でも、特にCube方位の方位密度〔D(Cube)ともいう〕と、それ以外の特定の結晶方

位密度とを適正範囲に制御することにより、圧延方向に対して平行方向あるいは直角方向などの特定の方向に対する異方性を小さくする。

[0107] 即ち、Cube方位の発達を抑制するとともに、Cube方位以外の特定の結晶方位の発達を強くする。これによって、圧延方向に対して直角方向の耐応力緩和特性を向上させるとともに、圧延方向に対して平行方向と直角方向との耐応力緩和特性の差を小さくする。そして、素材銅合金板の板取り方向によらず、圧延方向に対して平行方向や直角方向のいずれの方向に板取りされた場合でも、圧延方向に対して平行方向とともに、圧延方向に対して直角方向の応力緩和率が高くし、端子・コネクタとしての耐応力緩和特性を満たす。

[0108] このため、本発明の第2の態様では、板表面における、Cube方位である(200)面からのX線回折強度I(200)と、Cube方位以外の方位である(220)から面のX線回折強度I(220)との比、I(200)／I(220)が0．25以下、好ましくは0．20以下であることとする。

[0109] このI(200)／I(220)が0．25を越えた場合、Cube方位が発達し、Cube方位以外の特定の結晶方位の発達が抑制され、圧延方向に対して平行方向などの特定の方向に対する異方性が強くなって、却って、直角方向の耐応力緩和特性が向上しない。また、圧延方向に対して平行方向と直角方向との耐応力緩和特性の差を小さくできず、両方向間の異方性(耐応力緩和特性の差)が大きくなる。

[0110] (平均結晶粒径)

本発明の第2の態様では、Cu－Ni－Sn－P系銅合金板の上記集合組織の制御と、平均結晶粒径を小さくする制御との組み合わせによって、圧延方向に対して平行方向あるいは直角方向などの特定の方向に対する異方性を小さくして、圧延方向に対して直角方向の耐応力緩和特性を向上させるとともに、圧延方向に対して平行方向と直角方向との耐応力緩和特性の差を小さくする。

[0111] このために、本発明の第2の態様では、平均結晶粒径を5．0μm以下と微細にする。平均結晶粒径を5．0μmを超えて、平均結晶粒径を粗大化させた場合には、上記集合組織の制御を行っても、圧延方向に対して平行方向などの特定の方向に対する異方性が強くなって、却って、直角方向の耐応力緩和特性が向上しない。また、

圧延方向に対して平行方向と直角方向との耐応力緩和特性の差を小さくできず、両方向間の異方性（耐応力緩和特性の差）が大きくなる。

[0112] この平均結晶粒径は、FESEM／EBSPを用いた結晶方位解析方法による特定方位の方位分布密度測定の中で測定できる。即ち、この結晶方位解析方法は、試料表面に斜めに電子線を当てたときに生じる後方散乱電子回折パターン（菊地パターン）に基づき、結晶方位を解析する。そして、この方法は、高分解能結晶方位解析法（FESEM／EBSP法）として、ダイヤモンド薄膜や銅合金などの結晶方位解析でも公知である。本発明の第2の態様と同じく銅合金の結晶方位解析をこの方法で行なっている例は、特開2005－29857号公報、特開2005－139501号公報などにも開示されている。

[0113] この結晶方位解析方法による解析手順は、まず、測定される材料の測定領域を通常、六角形等の領域に区切り、区切られた各領域について、試料表面に入射させた電子線の反射電子から、菊地パターン（特定方位マッピング）を得る。この際、電子線を試料表面に2次元で走査させ、所定ピッチ毎に結晶方位を測定すれば、試料表面の方位分布を測定できる。

[0114] 次に、得られた上記菊池パターンを解析して、電子線入射位置の結晶方位を知る。即ち、得られた菊地パターンを既知の結晶構造のデータと比較し、その測定点での結晶方位を求める。同様にして、その測定点に隣接する測定点の結晶方位を求め、これら互いに隣接する結晶の方位差が±10° 以内（結晶面から±10° 以内のずれ）のものは同一の結晶面に属するものとする（見なす）。また、両方の結晶の方位差が±10° を超える場合には、その間（両方の六角形が接している辺など）を粒界とする。このようにして、試料表面の結晶粒界の分布を求める。

[0115] より具体的には、製造した銅合金板から組織観察用の試験片を採取し、機械研磨およびバフ研磨を行った後、電解研磨して表面を調整する。このように得られた試験片について、例えば日本電子社製のFESEMと、TSL社製のEBSP測定・解析システムOIM（Orientation Imaging Macrograph）を用い、同システムの解析ソフトと（ソフト名「OIM Analysis」）を用いて、各結晶粒の平均粒径を測定できる。測定視野範囲は、例えば500μm×500μm程度の領域とし、これを試験片の適当箇所数か所で

測定を行い平均化する。

[0116] （銅合金成分組成）

次に、本発明の第2の態様に係る銅合金の成分組成につき、以下に説明する。本発明の第2の態様では、銅合金の成分組成を、前提として、前記した通り、シャフト炉造塊が可能で、その高生産性ゆえに大幅な低コスト化が可能なCu－Ni－Sn－P系銅合金とする。

[0117] そして、前記高効率化、高速化した自動車用端子・コネクタなどの接続部品を製造するプレス成形工程に対応し、自動車用端子・コネクタなどの接続部品としての要求特性をも満たす、強度、耐応力緩和特性、導電率にも優れさせるために、基本的に、Ni:0．1～3．0%、Sn:0．01～3．0%及びP:0．01～0．3%を各々含有し、残部銅および不可避的不純物からなる銅合金とする。なお、各元素の含有量の%表示は、全て質量%の意味である。以下に銅合金の合金元素につき、その添加理由や抑制理由について説明する。

[0118] （Ni）

Niは、銅合金マトリックス中に固溶あるいはPなどの他の合金元素と微細な析出物や化合物を形成して、強度や耐応力緩和特性を向上させるのに必要な元素である。Niが0．1%未満の含有量では、最適な製造方法によっても、0．1μm以下の微細なNi化合物量やNiの固溶量の絶対量が不足する。このため、これらNiの効果を有効に発揮させるには、0．1%以上の含有が必要である。

[0119] 但し、3．0%を超えてNiを過剰に含有させると、Niの酸化物、晶出物、析出物などの化合物が粗大化、あるいは粗大なNi化合物が増大する。この結果、却って微細なNi化合物量やNiの固溶量が低下する。また、これらの粗大化したNi化合物は、破壊の起点となるため、強度や曲げ加工性も低下する。したがって、Niの含有量は0．1～3．0%の範囲、好ましくは、0．3～2．0%の範囲とする。

[0120] （Sn）

Snは、銅合金マトリックス中に固溶して強度を向上させる。更に固溶しているSnは焼鈍中の再結晶による軟化を抑制する。Sn含有量が0．01%未満では、Snが少な過ぎて、強度を向上できない。一方、Sn含有量が3．0%を超えると、導電率が著しく

低下するだけでなく、前記固溶しているSnが結晶粒界に偏析して、強度や曲げ加工性も低下する。したがって、Snの含有量は0．01～3．0％の範囲、好ましくは0．1～2．0％の範囲とする。

[0121] (P)

Pは、Niと微細な析出物を形成して、強度や耐応力緩和特性を向上させるのに必要な元素である。また、Pは脱酸剤としても作用する。0．01％未満の含有ではP系の微細な析出物粒子が不足するため、0．01％以上の含有が必要である。但し、0．3％を超えて過剰に含有させると、Ni－P金属間化合物析出粒子が粗大化し、強度や耐応力緩和特性だけでなく、熱間加工性も低下する。したがって、Pの含有量は0．01～0．3％の範囲とする。好ましくは、0．02～0．2％の範囲とする。

[0122] (Fe、Zn、Mn、Si及びMg)

Fe、Zn、Mn、Si及びMgは、スクラップなどの溶解原料から混入しやすい不純物である。これらの元素は、各々の含有効果があるものの、総じて導電率を低下させる。また、含有量が多くなると、シャフト炉で造塊しにくくなる。したがって、高い導電率を得る場合には、各々、Fe:0．5％以下、Zn:1％以下、Mn:0．1％以下、Si:0．1％以下及びMg:0．3％以下と規制する。言い換えると、本発明の第2の態様では、これら上限値以下の含有は許容する。

[0123] Feは、Snと同様に、銅合金の再結晶温度を高める。しかし、0．5％を超えると導電率が低下する。好ましくは、0．3％以下とする。

[0124] Znは、錫めっきの剥離を防止する。しかし、1％を超えると導電率が低下して高導電率を得られない。また、シャフト炉で造塊する場合は0．05％以下が望ましい。そして、自動車用端子として使用する温度領域(約150～180℃)であれば、0．05％以下の含有でも錫めっきの剥離を防止できる効果がある。

[0125] Mn及びSiには脱酸剤としての効果がある。しかし、0．1％を超えると、導電率が低下して高導電率を得られない。また、シャフト炉で造塊する場合には、更に、Mn:0．001％以下、Si:0．002％以下と各々することが望ましい。

[0126] Mgは耐応力緩和特性を向上させる作用がある。しかし、0．3％を超えると、導電率が低下して高導電率を得られない。また、シャフト炉で造塊する場合には、0．001

％以下が望ましい。

[0127] （Ca、Zr、Ag、Cr、Cd、Be、Ti、Co、Au及びPt）

本発明の第2の態様に係る銅合金は、更に、不純物として、Ca、Zr、Ag、Cr、Cd、Be、Ti、Co、Au及びPtからなる群から選ばれる少なくとも一種を、これらの元素の合計量で1．0％以下含有することを許容する。これらの元素は、結晶粒の粗大化を防止する作用があるが、これらの元素の合計量で1．0％を越えた場合、導電率が低下して高導電率を得られない。また、シャフト炉で造塊しにくくなる。

[0128] この他、Hf、Th、Li、Na、K、Sr、Pd、W、S、C、Nb、Al、V、Y、Mo、Pb、In、Ga、Ge、As、Sb、Bi、Te、B及びミッシュメタルも不純物であり、これらの元素の量は、合計量で0．1％以下に制限することが好ましい。

[0129] （銅合金板製造方法）

次に、本発明の第2の態様に係る銅合金板の製造方法について以下に説明する。本発明の第2の態様に係る銅合金板の製造工程自体は、仕上げ焼鈍工程の条件を除き、常法により製造できる。即ち、成分組成を調整した銅合金溶湯の鋳造、鋳塊面削、均熱、熱間圧延、そして冷間圧延と焼鈍の繰り返しにより最終（製品）板を得る。但し、本発明の第2の態様に係る銅合金板が、強度、耐応力緩和特性などの必要な特性を得るためには、好ましい製造条件があり、以下に各々説明する。また、本発明の第2の態様に係る銅合金板の組織とするためには、後述する通り、最終の冷間圧延と、この後の最終の低温焼鈍とを組み合わせて行う必要があり、かつ、これら各工程の条件を制御する必要がある。

[0130] 先ず、前記した本発明の第2の態様に係る銅合金組成の鋳造の際には、大規模溶解炉であるシャフト炉での高生産性な造塊が可能である。但し、銅合金溶解炉での合金元素の添加完了から鋳造開始までの所要時間を1200秒以内とし、更に、鋳塊の加熱炉より鋳塊を抽出してから熱延終了までの所要時間を1200秒以下と、できるだけ短時間とすることが好ましい。

[0131] このような、銅合金溶解炉での合金元素の添加完了から鋳造開始までの短時間化と、更に、鋳塊の加熱炉より鋳塊を抽出してから熱間圧延終了までの短時間化によって、粗大なNi化合物を抑制するとともに、微細なNi化合物量やNiの固溶量を確保

することができる。この結果、銅合金板の、導電率、耐応力緩和特性、強度を確保できる。

[0132] なお、後段の主に冷延条件、焼鈍条件により、微細なNi化合物量やNiの固溶量を制御しようとしても、熱間圧延終了までの上記前段の工程において、微細なNi化合物量やNiの固溶量の絶対量が少なくなっている。更に、上記前段の工程において生成した粗大なNi化合物が多い場合には、冷延、焼鈍工程で析出した微細生成物は、この粗大生成物にトラップされてしまい、マトリックス中に独立して存在する微細生成物はますます少なくなる。このため、Niの添加量が多い割には、十分な強度と優れた耐応力緩和特性を得ることができなくなる可能性がある。

[0133] 熱間圧延については、常法に従えばよく、熱間圧延の入り側温度は600～1000℃程度、終了温度は600～850℃程度とされる。熱間圧延後は水冷又は放冷する。

[0134] その後、冷間圧延と焼鈍とを繰り返し行なって、製品板厚の銅合金板などとする。焼鈍と冷間圧延は、最終(製品)板厚に応じて繰り返されても良い。冷間圧延は最終仕上げ圧延において30～80%程度の加工率が得られるように、加工率を選択する。冷間圧延の途中に適宜中間の再結晶焼鈍を挟むことができる。

[0135] 仕上げ焼鈍温度は、板の実体温度として、最高到達温度が500～800℃の範囲で行い、この温度範囲での保持時間は好ましくは10～60秒とすることが好ましい。

[0136] (最終冷間圧延)

最終冷間圧延では、圧延速度を200m／min以上に大きくする。また、これと合わせて、後述する通り、低温での最終焼鈍を行なう。最終冷間圧延での圧延速度を増加することによって、Cu－Ni－Sn－P系銅合金板に導入される歪み速度が大きくなる。これにより、Cube方位以外の結晶方位が発達しやすくなり、Cube方位の発達が抑制されるため、耐応力緩和特性の異方性を小さくできる。また、結晶方位のランダム化が促進され、同一方位粒群(結晶方位が近い結晶粒が隣接して群をなす)が低減するため、個々の結晶粒径も微細化する。したがって、Cu－Ni－Sn－P系銅合金板の、表面の前記X線回折強度比I(200)／I(220)を0．25以下とでき、平均結晶粒径を5．0μm以下と微細にできる。この結果、圧延方向に対して直角方向の耐応力緩和特性を向上させることができ、圧延方向に対して平行方向の応力緩和率と

の差も小さくできる。

[0137] 一方、最終冷間圧延における圧延速度が200m／min未満と小さ過ぎると、歪み速度が小さいため、本発明の第2の態様のようなCu－Ni－Sn－P系銅合金板では、特に、Cube方位以外の結晶方位の発達が抑制され、また、同一方位粒群が形成されやすく、個々の結晶粒径が大きくなる。このため、上記X線回折強度比I(200)／I(220)を0．25以下とできなくなり、平均結晶粒径も5．0μmを超えて粗大化しやすくなる。

[0138] 最終冷間圧延のパス数は、過少や過多のパス数を避けて、通常の3～4回のパス数で行なうことが好ましい。また、1パス当たりの圧下率は50％を超える必要は無く、1パス当たりの各圧下率は、元の板厚、冷延後の最終板厚、パス数、この最大圧下率を考慮して決定される。

[0139] (最終焼鈍)

本発明の第2の態様に係る銅合金の製造においては、最終冷間圧延後に、連続的な熱処理炉で、低温での最終焼鈍を行なう。連続的な熱処理炉における連続焼鈍工程では、炉内を通過する板の通板速度を制御して、最高到達温度が100～400℃の範囲での低温の焼鈍を短時間行うことが可能となる。この点、前記最高到達温度が100～400℃の範囲で、板の通板速度を10～100m／minの範囲とすることで、Cu－Ni－Sn－P系銅合金板のCube方位の発達を抑制するとともに、Cube方位以外の特定の結晶方位の発達を強くして、異方性を小さくできる。また、結晶粒の成長も抑制できる。したがって、Cu－Ni－Sn－P系銅合金板の、表面の前記X線回折強度比I(200)／I(220)を0．25以下とでき、平均結晶粒径を5．0μm以下と微細にできる。この結果、圧延方向に対して直角方向の耐応力緩和特性を向上させることができ、圧延方向に対して平行方向の応力緩和率との差も小さくできる。

[0140] 板の通板速度が100m／minを超えた場合には、室温から前記最高到達温度範囲100～400℃まで、板の温度変化が急激に生じるため、通板後の板に残る残留歪み量が増加して、転位の再配列や回復現象が起こりやすくなる。すなわち、圧延方向に対して直角方向および平行方向の両方とも耐応力緩和特性が低下する。一方、板の通板速度が10m／min未満の場合には、前記最高到達温度範囲100～400

℃では、処理時間が長すぎるだけでなく、昇温および降温速度が小さいため、本発明の第2の態様のようなCu－Ni－Sn－P系銅合金板では、特に、Cube方位以外の結晶方位の発達が抑制され、また、結晶粒の成長が促進される。このため、耐応力緩和特性の異方性が強まり、上記X線回折強度比I(200)／I(220)を0．25以下とできなくなり、平均結晶粒径も5．0μmを超えて粗大化しやすくなる。

[0141] また、焼鈍温度が100℃よりも低い温度や、この低温焼鈍をしない条件では、銅合金板の組織・特性は、最終冷延後の状態からほとんど変化しない可能性が高い。逆に、焼鈍温度が400℃を超える温度では、再結晶が生じ、転位の再配列や回復現象が過度に生じ、析出物も粗大化するため、強度が低下する可能性が高い。

[0142] (3)本発明の第3の態様の実施における最良の形態

つづいて、本発明の第3の態様について、以下に詳細に説明する。

[0143] (方位分布密度の測定)

本発明の第3の態様におけるB方位の方位分布密度、B方位とS方位とCu方位の方位分布密度の和の測定は、電界放射型走査電子顕微鏡FESEM(Field Emission Scanning Electron Microscope)による、後方散乱電子回折像EBSP(ElectronBack scatter Diffraction Pattern)を用いた結晶方位解析方法により測定する。

[0144] これら各方位の方位密度を規定するに際して、上記EBSPを用いた結晶方位解析方法による測定にて規定しているのは、高強度を維持したまま、耐応力緩和特性や曲げ加工性を向上させるためには、板(板表面)のよりミクロな領域の組織(集合組織)が影響しているためである。上記EBSPを用いた結晶方位解析方法では、このミクロな領域の集合組織を定量化することができる。

[0145] これに対して、集合組織規定乃至測定のために汎用されるX線回折(X線回折強度など)では、上記EBSPを用いた結晶方位解析方法に比して、比較的マクロな領域の組織(集合組織)を測定していることとなる。このため、ミクロな領域の組織(集合組織)を正確に測定することができない。

[0146] 後方散乱電子回折像EBSPを用いた結晶方位解析方法は、試料表面に斜めに電子線を当てたときに生じる後方散乱電子回折パターン(菊地パターン)に基づき、結晶方位を解析する。そして、この方法は、高分解能結晶方位解析法(FESEM／EB

SP法)として、ダイヤモンド薄膜や銅合金などの結晶方位解析でも公知である。本発明の第3の態様と同じく銅合金の結晶方位解析をこの方法で行なっている例は、特開2005－29857号公報、特開2005－139501号公報などにも開示されている。

[0147] この結晶方位解析方法による解析手順は、まず、測定される材料の測定領域を通常、六角形等の領域に区切り、区切られた各領域について、試料表面に入射させた電子線の反射電子から、菊地パターンを得る。この際、電子線を試料表面に2次元で走査させ、所定ピッチ毎に結晶方位を測定すれば、試料表面の方位分布を測定できる。

[0148] 次に、得られた上記菊池パターンを解析して、電子線入射位置の結晶方位を知る。即ち、得られた菊地パターンを既知の結晶構造のデータと比較し、その測定点での結晶方位を求める。同様にして、その測定点に隣接する測定点の結晶方位を求め、これら互いに隣接する結晶の方位差が±15° 以内(結晶面から±10° 以内のずれ)のものは同一の結晶面に属するものとする(見なす)。

[0149] より具体的には、製造した銅合金板から組織観察用の試験片を採取し、機械研磨およびバフ研磨を行った後、電解研磨して表面を調整する。このように得られた試験片について、例えば日本電子社製のFESEMと、TSL社製のEBSP測定・解析システムOIM(Orientation Imaging Macrograph)を用い、同システムの解析ソフトと(ソフト名「OIMAnalysis」)を用いて、各結晶粒が、対象とする方位(理想方位から10° 以内)か否かを判定し、測定視野における方位密度を求める。

[0150] この測定視野範囲は、500μm×500μm程度の微小(ミクロな)領域であり、X線回折の測定範囲に比較しても、著しく微小な領域である。したがって、耐応力緩和特性や曲げ加工性に影響する、板のよりミクロな領域の組織における方位密度測定を、X線回折による方位密度測定に比して、前記した通り、より詳細かつ高精度に行なうことができる。

[0151] なお、これらの方位分布は板厚方向に変化しているため、板厚方向に何点か任意にとって平均をとることによって求める方が好ましい。但し、自動車用端子・コネクタなどの接続部品としては、板厚が0．1～0．3mm程度の薄板であるため、そのままの板厚で測定した値でも評価できる。

[0152] （方位分布密度の意義）

本発明の第3の態様では、前記した通り、0．2％耐力が500MPa以上の高強度なCu－Ni－Sn－P系銅合金板において、高強度を維持したまま、耐応力緩和特性や曲げ加工性を向上させるために、B方位の方位分布密度を小さくするとともに、B方位とS方位とCu方位の方位分布密度の和を特定範囲に制御する。

[0153] このために、本発明の第3の態様では、この銅合金板の集合組織が、B方位の方位分布密度が40％以下であり、かつB方位とS方位とCu方位の方位分布密度の和が30％以上90％以下であることと規定する。

[0154] B方位の方位分布密度が30％を超えた場合、あるいは、B方位とS方位とCu方位の方位分布密度の和が90％を超えた場合には、後述する実施例の通り、上記高強度において、曲げ加工性を向上させることができなくなる。

[0155] 一方、B方位とS方位とCu方位の方位分布密度の和を30％未満とするためには、冷間圧延による加工硬化量を小さくせざるを得ない。このため、B方位とS方位とCu方位の方位分布密度の和が30％未満では、後述する実施例の通り、曲げ加工性を向上させることができるものの、上記高強度化が達成できなくなり、前記端子・コネクタ用途としての必要強度が不足する。

[0156] Cu－Ni－Sn－P系銅合金板において、冷間圧延の強加工による加工硬化量を増大させて高強度化させた通常の板では、必然的に、圧延集合組織が発達しすぎる。このため、B方位の方位分布密度が必然的に40％を超えて大きくなりやすい。因みに、この圧延集合組織の発達は、前記したCube方位など他の方位密度にも影響を及ぼす。しかし、特に、0．2％耐力が500MPa以上の高強度なCu－Ni－Sn－P系銅合金板の領域では、前記したCube方位など他の方位に比して、Cu方位、B方位とS方位の発達の曲げ加工性への影響が格段に大きい。

[0157] （銅合金成分組成）

次に、本発明の第3の態様に係る銅合金の成分組成につき、以下に説明する。本発明の第3の態様では、銅合金の成分組成を、前提として、前記した通り、シャフト炉造塊が可能で、その高生産性ゆえに大幅な低コスト化が可能なCu－Ni－Sn－P系銅合金とする。

[0158] そして、前記高効率化、高速化した自動車用端子・コネクタなどの接続部品を製造するプレス成形工程に対応し、自動車用端子・コネクタなどの接続部品としての要求特性をも満たす、強度、耐応力緩和特性、導電率、曲げ加工性にも優れさせるために、基本的に、Ni:0．1～3．0%、Sn:0．01～3．0%及びP:0．01～0．3%を各々含有し、残部銅および不可避的不純物からなる銅合金とする。なお、各元素の含有量の%表示は、全て質量%の意味である。以下に銅合金の合金元素につき、その添加理由や抑制理由について説明する。

[0159] (Ni)

Niは、銅合金マトリックス中に固溶あるいはPなどの他の合金元素と微細な析出物や化合物を形成して、強度や耐応力緩和特性を向上させるのに必要な元素である。Niが0．1%未満の含有量では、最適な製造方法によっても、0．1μm以下の微細なNi化合物量やNiの固溶量の絶対量が不足する。このため、これらNiの効果を有効に発揮させるには、0．1%以上の含有が必要である。

[0160] 但し、3．0%を超えてNiを過剰に含有させると、Niの酸化物、晶出物、析出物などの化合物が粗大化、あるいは粗大なNi化合物が増大する。この結果、却って微細なNi化合物量やNiの固溶量が低下する。また、これらの粗大化したNi化合物は、破壊の起点となるため、強度や曲げ加工性も低下する。したがって、Niの含有量は0．1～3．0%の範囲、好ましくは、0．3～2．0%の範囲とする。

[0161] (Sn)

Snは、銅合金マトリックス中に固溶して強度を向上させる。更に固溶しているSnは焼鈍中の再結晶による軟化を抑制する。Sn含有量が0．01%未満では、Snが少な過ぎて、強度を向上できない。一方、Sn含有量が3．0%を超えると、導電率が著しく低下するだけでなく、前記固溶しているSnが結晶粒界に偏析して、強度や曲げ加工性も低下する。したがって、Snの含有量は0．01～3．0%の範囲、好ましくは0．1～2．0%の範囲とする。

[0162] (P)

Pは、Niと微細な析出物を形成して、強度や耐応力緩和特性を向上させるのに必要な元素である。また、Pは脱酸剤としても作用する。0．01%未満の含有ではP系の

微細な析出物粒子が不足するため、0．01％以上の含有が必要である。但し、0．3％を超えて過剰に含有させると、Ni－P金属間化合物析出粒子が粗大化し、強度や耐応力緩和特性だけでなく、熱間加工性も低下する。したがって、Pの含有量は0．01～0．3％の範囲とする。好ましくは、0．02～0．2％の範囲とする。

[0163] （Fe、Zn、Mn、Si及びMg）

Fe、Zn、Mn、Si及びMgは、スクラップなどの溶解原料から混入しやすい不純物である。これらの元素は、各々の含有効果があるものの、総じて導電率を低下させる。また、含有量が多くなると、シャフト炉で造塊しにくくなる。したがって、高い導電率を得る場合には、各々、Fe:0．5％以下、Zn:1％以下、Mn:0．1％以下、Si:0．1％以下及びMg:0．3％以下と規制する。言い換えると、本発明の第3の態様では、これら上限値以下の含有は許容する。

[0164] Feは、Snと同様に、銅合金の再結晶温度を高める。しかし、0．5％を超えると導電率が低下する。好ましくは、0．3％以下とする。

[0165] Znは、錫めっきの剥離を防止する。しかし、1％を超えると導電率が低下して高導電率を得られない。また、シャフト炉で造塊する場合は0．05％以下が望ましい。そして、自動車用端子として使用する温度領域（約150～180℃）であれば、0．05％以下の含有でも錫めっきの剥離を防止できる効果がある。

[0166] Mn及びSiには脱酸剤としての効果がある。しかし、0．1％を超えると、導電率が低下して高導電率を得られない。また、シャフト炉で造塊する場合には、更に、Mn:0．001％以下、Si:0．002％以下と各々することが望ましい。

[0167] Mgは耐応力緩和特性を向上させる作用がある。しかし、0．3％を超えると、導電率が低下して高導電率を得られない。また、シャフト炉で造塊する場合には、0．001％以下が望ましい。

[0168] （Ca、Zr、Ag、Cr、Cd、Be、Ti、Co、Au及びPt）

本発明の第3の態様に係る銅合金は、更に、不純物として、Ca、Zr、Ag、Cr、Cd、Be、Ti、Co、Au及びPtからなる群から選ばれる少なくとも一種を、これらの元素の合計量で1．0％以下含有することを許容する。これらの元素は、結晶粒の粗大化を防止する作用があるが、これらの元素の合計量で1．0％を越えた場合、導電率が低下

して高導電率を得られない。また、シャフト炉で造塊しにくくなる。

[0169] この他、Hf、Th、Li、Na、K、Sr、Pd、W、S、C、Nb、Al、V、Y、Mo、Pb、In、Ga、Ge、As、Sb、Bi、Te、B及びミッシュメタルも不純物であり、これらの元素の量は、合計量で0．1％以下に制限することが好ましい。

[0170] （銅合金板製造方法）

次に、本発明の第3の態様に係る銅合金板の製造方法について以下に説明する。本発明の第3の態様に係る銅合金板の製造工程自体は、仕上げ焼鈍工程の条件を除き、常法により製造できる。即ち、成分組成を調整した銅合金溶湯の鋳造、鋳塊面削、均熱、熱間圧延、そして冷間圧延と焼鈍の繰り返しにより最終（製品）板を得る。但し、本発明の第3の態様に係る銅合金板が、強度、耐応力緩和特性、曲げ加工性などの必要な特性を得るためには、好ましい製造条件があり、以下に各々説明する。また、本発明の第3の態様に係る銅合金板の集合組織とするためには、後述する通り、最終の冷間圧延と、この後の最終の低温焼鈍とを組み合わせて行う必要があり、かつ、これら各工程の条件を制御する必要がある。

[0171] 先ず、前記した本発明の第3の態様に係る銅合金組成の鋳造の際には、大規模溶解炉であるシャフト炉での高生産性な造塊が可能である。但し、銅合金溶解炉での合金元素の添加完了から鋳造開始までの所要時間を1200秒以内とし、更に、鋳塊の加熱炉より鋳塊を抽出してから熱延終了までの所要時間を1200秒以下と、できるだけ短時間とすることが好ましい。

[0172] このような、銅合金溶解炉での合金元素の添加完了から鋳造開始までの短時間化と、更に、鋳塊の加熱炉より鋳塊を抽出してから熱間圧延終了までの短時間化によって、粗大なNi化合物を抑制するとともに、微細なNi化合物量やNiの固溶量を確保することができる。この結果、銅合金板の、導電率、耐応力緩和特性、強度を確保できる。

[0173] なお、後段の主に冷延条件、焼鈍条件により、微細なNi化合物量やNiの固溶量を制御しようとしても、熱間圧延終了までの上記前段の工程において、微細なNi化合物量やNiの固溶量の絶対量が少なくなっている。更に、上記前段の工程において生成した粗大なNi化合物が多い場合には、冷延、焼鈍工程で析出した微細生成物は

、この粗大生成物にトラップされてしまい、マトリックス中に独立して存在する微細生成物はますます少なくなる。このため、Niの添加量が多い割には、十分な強度と優れた耐応力緩和特性を得ることができなくなる可能性がある。

[0174] 熱間圧延については、常法に従えばよく、熱間圧延の入り側温度は600～1000℃程度、終了温度は600～850℃程度とされる。熱間圧延後は水冷又は放冷する。

[0175] その後、冷間圧延と焼鈍とを繰り返し行なって、製品板厚の銅合金板などとする。焼鈍と冷間圧延は、最終(製品)板厚に応じて繰り返されても良い。冷間圧延は最終仕上げ圧延において30～80%程度の加工率が得られるように、加工率を選択する。冷間圧延の途中に適宜中間の再結晶焼鈍を挟むことができる。

[0176] 仕上げ焼鈍温度は、板の実体温度として、最高到達温度が500～800℃の範囲で行い、この温度範囲での保持時間は好ましくは10～60秒とすることが好ましい。

[0177] (最終冷間圧延)

0．2%耐力が500MPa以上の高強度なCu－Ni－Sn－P系銅合金板を得るために、本発明の第3の態様でも、最終冷間圧延の強加工による加工硬化量の増大(オロワン機構による導入転位の高堆積化)を行なう。但し、この銅合金板の集合組織を、B方位の方位分布密度が40%以下であり、かつB方位とS方位とCu方位の方位分布密度の和が30%以上90%以下とし、この範囲を外れて、圧延集合組織が発達しすぎないようにするためには、最終冷間圧延の1パスあたりの冷延率(圧下率)を制御する必要がある。

[0178] 即ち、最終冷間圧延の1パスあたりの冷延率は10～50%とする。この際、最終冷間圧延のパス数は、過少や過多のパス数を避けて、通常の3～4回のパス数で行なうことが好ましい。

[0179] この通常のパス数の際、最終冷間圧延の1パスあたりの冷延率が50%を超えると、銅合金の成分組成、それまでの製造履歴や製造条件にもよるが、B方位の方位分布密度が40%を超えるか、B方位とS方位とCu方位の方位分布密度の和が90%を超えて大きくなる可能性が高い。

[0180] 一方、最終冷間圧延の1パスあたりの冷延率が10%未満では、B方位とS方位とCu方位の方位分布密度の和が30%未満となりやすく、冷間圧延による加工硬化量も

不足する可能性が高い。このため、上記高強度化や、耐応力緩和特性、曲げ加工性を向上させることができなくなる可能性が高い。

[0181] (最終焼鈍)

その上で、この最終焼鈍を連続的な熱処理炉にて行なうことで、上記本発明の第3の態様で規定する集合組織とでき、強度を高く、耐応力緩和特性、曲げ加工性を向上させることができる。即ち、連続的な熱処理炉では、通板の際の板に負荷する張力を制御でき、これによって、この銅合金板の集合組織を、B方位の方位分布密度が40%以下であり、かつB方位とS方位とCu方位の方位分布密度の和が30%以上90%以下とした圧延集合組織に制御することができる。連続的な熱処理炉における、通板の際の板に負荷する張力は、Brass方位(B方位)の方位分布密度に大きく影響する。

[0182] 本発明の第3の態様で規定する集合組織にするためには、連続的な熱処理炉による最終焼鈍における通板の際に、0.1～8kgf／mm^2の範囲で、銅合金板にかかる張力を制御する。通板の際の張力がこの範囲を外れた場合には、本発明の第3の態様で規定する集合組織とできない可能性が高い。

[0183] この連続的な熱処理炉での最終焼鈍温度は100～400℃の範囲とすることが好ましい。焼鈍温度が100℃よりも低い温度条件では、この低温焼鈍をしないことと同じとなり、銅合金板の組織・特性は、最終冷延後の状態からほとんど変化しない可能性が高い。逆に、焼鈍温度が400℃を超える温度で焼鈍を行うと、再結晶が生じ、転位の再配列や回復現象が過度に生じ、析出物も粗大化するため、本発明の第3の態様で規定する集合組織とできず、また、強度が低下する可能性が高い。

[0184] (4)本発明の第4の態様の実施における最良の形態

つづいて、本発明の第4の態様について、以下に詳細に説明する。

[0185] (半価幅)

本発明の第4の態様では、プレス打ち抜き性を向上させるために、Cu－Ni－Sn－P系銅合金板表面の{200}面からのX線回折強度ピークの半価幅をそのピーク高さで割った値が1.0×10^{-4}以上であるような、一定量以上の転位密度を有することとする。これによって、Cu－Ni－Sn－P系銅合金板の耐応力緩和特性とプレス打ち抜き

性とを向上させることができる。

[0186] このX線回折強度ピークの半価幅をそのピーク高さで割った値が1.0×10^{-4}未満では、板に導入されている転位密度が少なくなり、従来の転位密度が少ないCu－Ni－Sn－P系銅合金板と大差がなくなり、耐応力緩和特性とプレス打ち抜き性とが低下するか、あるいは向上しない。

[0187] この半価幅は、周知の通り、図5に模式的に示すように、縦軸:X線回折強度、横軸:角度(2θ)で表されるX線回折強度ピーク(高さH)の、半分の位置(高さH／2)におけるX線回折強度ピークの幅(β)として定義される。

[0188] 因みに、このX線回折強度ピークの半価幅は、通常は、金属表面の結晶性や非結晶性、結晶子サイズ、格子歪みを判別、定量化するために用いられる。これに対して本発明の第4の態様では、前記した通り、直接観察あるいは定量化することができない転位密度を、この転位密度と非常に良く相関する、板表面の{200}面からのX線回折強度ピークの半価幅βをそのピーク高さHで割った値(β／H)によって規定する。

[0189] なお、Cu－Ni－Sn－P系銅合金板表面のX線回折強度ピークとしては、他の{220}面からのX線回折強度ピークの半価幅(β)やそのピーク高さ(H)が最も大きい。しかし、X線回折強度ピークの高さが大きい(高い)と、半価幅を割るそのピーク高さも大きくなり、X線回折強度ピークの半価幅をそのピーク高さで割った値として小さくなり過ぎ、値自体の誤差が多くなり再現性に乏しくなる。このため、本発明の第4の態様では、X線回折強度ピークの半価幅をそのピーク高さで割った値が大きい(ピーク高さが大きくなく、半価幅がそれなりに大きい)、{200}面からのX線回折強度ピークを採用した。

[0190] したがって、本発明の第4の態様では、あくまで板への転位密度の導入状態を問題にするのであって、前記した、板表面の特定結晶面のX線回折強度ピークで、組織の集積割合、板表面の結晶粒径、あるいは圧延集合組織を制御するものではない。言い換えると、これらの板表面の特定結晶面のX線回折強度ピークでは、あるいは、組織の集積割合、板表面の結晶粒径、あるいは圧延集合組織などの制御では、板への転位密度の導入状態を規定も制御もできない。

[0191] （転位密度の導入）

Cu－Ni－Sn－P系銅合金板表面の{200}面からのX線回折強度ピークの半価幅をそのピーク高さで割った値が1.0×10^{-4}以上であるような転位密度を導入するためには、後述する通り、最終冷間圧延での導入歪み量を大きくする。即ち、最終冷間圧延における、ロール径を80mmφ未満の小径ロールとするか、1パス当たりの圧下率（冷延率）を20％以上とする、などの手段を選択して使用するか、組み合わせて使用する。

[0192] （ばり高さ）

本発明の第4の態様では、日本伸銅協会技術標準JCBA T310「銅および銅合金薄板条のせん断試験方法」に準じた、銅合金板に、円形の丸穴を打抜くプレス打ち抜き試験で生じる「ばり高さ」によって、プレス打ち抜き性を正確に評価する。このばり高さが5μm以下であれば、Cu－Ni－Sn－P系銅合金板のプレス打ち抜き性が良いと評価できる。

[0193] この際、プレス打ち抜き試験におけるせん断面率測定に再現性を持たせるために、上記プレス打ち抜き試験において、再現性を保証できるだけの試験条件を具体的に規定する。即ち、上記プレス打ち抜き試験は、図6（a）に示す打ち抜きプレスを用い、10mmφのパンチにより、ダイホルダーに支持された円形状の丸穴を有するダイ上部に保持された銅合金板（試験片被加工材）を、上部から下部に向かって打抜く。パンチとのクリアランスは3％とし、銅合金板は上部から板状ストッパーにてダイ上部に固定する。潤滑油は日石三菱ユニプレスPA5を用いる。パンチ、ダイの材質はSKS－3とし、ダイ切刃長さ5mm、抜きダイテーパは0°とする。

[0194] これによって、銅合金板に生じた打抜き穴の側断面を図6（b）に示す、このように、打抜き穴の側断面を走査型顕微鏡で観察し、打抜き穴下部の周縁部に、下方に向けて突出する「ばりの高さ」（バリ、カエリの高さ：μm）を測定する。このとき、打抜き穴1個当たりの「ばり高さ」は、円形の打抜き穴円周を各90°に区切った4点の平均値とした上で、各銅合金板について6枚（6個）打ち抜き、更にその平均を「ばり高さ」（μm）とする。図6（b）において、tは銅合金板の厚み、aは打抜き穴のせん断面、bは打抜き穴の破断面、cは打抜き穴上部周縁部に発生するダレである。

[0195] （銅合金成分組成）

次に、本発明の第4の態様に係る銅合金の成分組成につき、以下に説明する。本発明の第4の態様では、銅合金の成分組成を、前提として、前記した通り、シャフト炉造塊が可能で、その高生産性ゆえに大幅な低コスト化が可能なCu－Ni－Sn－P系銅合金とする。

[0196] そして、前記高効率化、高速化した自動車用端子・コネクタなどの接続部品を製造するプレス成形工程に対応し、自動車用端子・コネクタなどの接続部品としての要求特性をも満たす、強度、耐応力緩和特性、導電率にも優れさせるために、基本的に、Ni:0．1～3．0%、Sn:0．01～3．0%、P:0．01～0．3%を各々含有し、残部銅および不可避的不純物からなる銅合金とする。

[0197] なお、各元素の含有量の%表示は、特許請求の範囲での記載を含めて、全て質量%の意味である。以下に、本発明の第4の態様に係る銅合金の合金元素につき、その含有（添加）理由や抑制理由について説明する。

[0198] （Ni）

Niは、銅合金マトリックス中に固溶あるいはPなどの他の合金元素と微細な析出物や化合物を形成して、強度や耐応力緩和特性を向上させるのに必要な元素である。Niが0．1%未満の含有量では、最適な製造方法によっても、0．1μm以下の微細なNi化合物量やNiの固溶量の絶対量が不足する。このため、これらNiの効果を有効に発揮させるには、0．1%以上の含有が必要である。

[0199] 但し、3．0%を超えてNiを過剰に含有させると、Niの酸化物、晶出物、析出物などの化合物が粗大化、あるいは粗大なNi化合物が増大する。この結果、却って微細なNi化合物量やNiの固溶量が低下する。また、これらの粗大化したNi化合物は、破壊の起点となるため、強度や曲げ加工性も低下する。したがって、Niの含有量は0．1～3．0%の範囲、好ましくは、0．3～2．0%の範囲とする。

[0200] （Sn）

Snは、銅合金マトリックス中に固溶して強度を向上させる。更に固溶しているSnは焼鈍中の再結晶による軟化を抑制する。Sn含有量が0．01%未満では、Snが少な過ぎて、強度を向上できない。一方、Sn含有量が3．0%を超えると、導電率が著しく

低下するだけでなく、前記固溶しているSnが結晶粒界に偏析して、強度や曲げ加工性も低下する。したがって、Snの含有量は0．01～3．0％の範囲、好ましくは0．1～2．0％の範囲とする。

[0201] (P)

Pは、Niと微細な析出物を形成して、強度や耐応力緩和特性を向上させるのに必要な元素である。また、Pは脱酸剤としても作用する。0．01％未満の含有ではP系の微細な析出物粒子が不足するため、0．01％以上の含有が必要である。但し、0．3％を超えて過剰に含有させると、Ni－P金属間化合物析出粒子が粗大化し、強度や耐応力緩和特性だけでなく、熱間加工性も低下する。したがって、Pの含有量は0．01～0．3％の範囲とする。好ましくは、0．02～0．2％の範囲とする。

[0202] (Fe、Zn、Mn、Si及びMg)

Fe、Zn、Mn、Si及びMgは、スクラップなどの溶解原料から混入しやすい不純物である。これらの元素は、各々の含有効果があるものの、総じて導電率を低下させる。また、含有量が多くなると、シャフト炉で造塊しにくくなる。したがって、高い導電率を得る場合には、各々、Fe:0．5％以下、Zn:1％以下、Mn:0．1％以下、Si:0．1％以下及びMg:0．3％以下と規制する。言い換えると、本発明の第4の態様では、これら上限値以下の含有は許容する。

[0203] Feは、Snと同様に、銅合金の再結晶温度を高める。しかし、0．5％を超えると導電率が低下する。好ましくは、0．3％以下とする。

[0204] Znは、錫めっきの剥離を防止する。しかし、1％を超えると導電率が低下して高導電率を得られない。また、シャフト炉で造塊する場合は0．05％以下が望ましい。そして、自動車用端子として使用する温度領域（約150～180℃）であれば、0．05％以下の含有でも錫めっきの剥離を防止できる効果がある。

[0205] Mn及びSiには脱酸剤としての効果がある。しかし、0．1％を超えると、導電率が低下して高導電率を得られない。また、シャフト炉で造塊する場合には、更に、Mn:0．001％以下、Si:0．002％以下と各々することが望ましい。

[0206] Mgは耐応力緩和特性を向上させる作用がある。しかし、0．3％を超えると、導電率が低下して高導電率を得られない。また、シャフト炉で造塊する場合には、0．001％

以下が望ましい。

[0207] (Ca、Zr、Ag、Cr、Cd、Be、Ti、Co、Au及びPt)

本発明の第4の態様に係る銅合金は、更に、不純物として、Ca、Zr、Ag、Cr、Cd、Be、Ti、Co、Au及びPtからなる群から選ばれる少なくとも一種を、これらの元素の合計量で1．0%以下含有することを許容する。これらの元素は、結晶粒の粗大化を防止する作用があるが、これらの元素の合計量で1．0%を越えた場合、導電率が低下して高導電率を得られない。また、シャフト炉で造塊しにくくなる。

[0208] この他、Hf、Th、Li、Na、K、Sr、Pd、W、S、C、Nb、Al、V、Y、Mo、Pb、In、Ga、Ge、As、Sb、Bi、Te、B及びミッシュメタルも不純物であり、これらの元素の量は、合計量で0．1%以下に制限することが好ましい。

[0209] (銅合金板製造方法)

次に、本発明の第4の態様に係る銅合金板の製造方法について以下に説明する。本発明の第4の態様銅合金板の製造工程自体は、仕上げ焼鈍工程の条件を除き、常法により製造できる。即ち、成分組成を調整した銅合金溶湯の鋳造、鋳塊面削、均熱、熱間圧延、そして冷間圧延と焼鈍の繰り返しにより最終(製品)板を得る。但し、本発明の第4の態様に係る銅合金板が、強度、耐応力緩和特性、プレス打ち抜き性などの必要な特性を得るためには、好ましい製造条件があり、以下に各々説明する。また、本発明の第4の態様で規定するX線回折強度ピークの半価幅とし、一定量以上の転位密度を導入するためには、後述する通り、最終の冷間圧延の条件を制御する必要がある。

[0210] 先ず、前記した本発明の第4の態様に係る銅合金組成の鋳造の際には、大規模溶解炉であるシャフト炉での高生産性な造塊が可能である。但し、銅合金溶解炉での合金元素の添加完了から鋳造開始までの所要時間を1200秒以内とし、更に、鋳塊の加熱炉より鋳塊を抽出してから熱延終了までの所要時間を1200秒以下と、できるだけ短時間とすることが好ましい。

[0211] このような、銅合金溶解炉での合金元素の添加完了から鋳造開始までの短時間化と、更に、鋳塊の加熱炉より鋳塊を抽出してから熱間圧延終了までの短時間化によって、粗大なNi化合物を抑制するとともに、微細なNi化合物量やNiの固溶量を確保

することができる。この結果、銅合金板の、導電率、耐応力緩和特性、強度を確保できる。

[0212] なお、後段の主に冷延条件、焼鈍条件により、微細なNi化合物量やNiの固溶量を制御しようとしても、熱間圧延終了までの上記前段の工程において、微細なNi化合物量やNiの固溶量の絶対量が少なくなっている。更に、上記前段の工程において生成した粗大なNi化合物が多い場合には、冷延、焼鈍工程で析出した微細生成物は、この粗大生成物にトラップされてしまい、マトリックス中に独立して存在する微細生成物はますます少なくなる。このため、Niの添加量が多い割には、十分な強度と優れた耐応力緩和特性を得ることができなくなる可能性がある。

[0213] 熱間圧延については、常法に従えばよく、熱間圧延の入り側温度は600～1000℃程度、終了温度は600～850℃程度とされる。熱間圧延後は水冷又は放冷する。

[0214] その後、冷間圧延と焼鈍とを繰り返し行なって、製品板厚の銅合金板などとする。焼鈍と冷間圧延は、最終(製品)板厚に応じて繰り返されても良い。冷間圧延は最終仕上げ圧延において30～80%程度の加工率が得られるように、加工率を選択する。冷間圧延の途中に適宜中間の再結晶焼鈍を挟むことができる。

[0215] (最終冷間圧延)

銅合金板表面の{200}面からのX線回折強度ピークの半価幅をそのピーク高さで割った値が1.0×10^{-4}以上であるような、一定量以上の転位密度を導入するためには、最終冷間圧延での導入歪み量を大きくする。即ち、最終冷間圧延におけるロール長さ(ロール幅)を500mm以上とした上で、ロール径を80mmφ未満の小径ロールとするか、あるいは1パス当たりの最小圧下率(冷延率、加工率)を20%以上とするかの手段を選択して使用するか、組み合わせて使用する。

[0216] 最終冷間圧延におけるロール径が小さ過ぎる、1パス当たりの最小圧下率が小さ過ぎる、ロール長さが短過ぎると、銅合金板に導入される転位密度が不足する可能性が高い。このため、板表面の{200}面からのX線回折強度ピークの半価幅をそのピーク高さで割った値が1.0×10^{-4}未満となり、従来の転位密度が少ない銅合金板と大差がなくなり、耐応力緩和特性とプレス打ち抜き性とが低下するか、向上しない。

[0217] この最終冷間圧延のパス数は、過少や過多のパス数を避けて、通常の3～4回のパ

ス数で行なうことが好ましい。また、1パス当たりの圧下率は50％を超える必要は無く、1パス当たりの各圧下率は、元の板厚、冷延後の最終板厚、パス数、前記1パス当たりの最小圧下率およびこの最大圧下率を考慮して決定される。

[0218] （仕上げ焼鈍）

仕上げ焼鈍において、仕上げ焼鈍温度は、板の実体温度として、最高到達温度が500～800℃の範囲で行い、この温度範囲での保持時間は好ましくは10～60秒とすることが好ましい。

[0219] 最終仕上げ冷間圧延後の歪み取り焼鈍、あるいは安定化焼鈍は、実体温度250～450℃×20～40秒で行うのが望ましい。これにより最終仕上げ圧延で導入された歪みが除去され、かつ材料の軟化がなく強度の低下を抑制できる。

実施例

[0220] （1）第一の実施例（本発明の第1の態様に関する実施例）

以下に本発明の第1の態様に係る実施例を説明する。組成と仕上げ焼鈍条件（連続焼鈍）を変えた種々のCu－Ni－Sn－P系合金の銅合金薄板を製造し、導電率、強度、伸び、耐応力緩和特性などの諸特性を評価した。

[0221] 具体的には、表1に示す各化学成分組成の銅合金をそれぞれコアレス炉にて溶製した後、半連続鋳造法（鋳造の冷却凝固速度2℃/sec）で造塊して、厚さ70mm×幅200mm×長さ500mmの鋳塊を得た。これら各鋳塊を、共通して、以下の条件にて圧延して銅合金薄板を製造した。各鋳塊の表面を面削して加熱後、加熱炉で960℃で加熱した後、直ちに熱延終了温度750℃で熱間圧延を行って厚さ16mmの板とし、650℃以上の温度から水中に急冷した。

[0222] この際、溶解炉での合金元素添加完了から鋳造開始までの所要時間は、各例とも共通して1200秒以下とし、加熱炉抽出から熱延終了までの所要時間は、各例とも共通して1200秒以下とした。

[0223] この板を、酸化スケールを除去した後、冷延→連続仕上げ焼鈍→冷延→歪み取り焼鈍を行なって、銅合金薄板を製造した。即ち、一次冷間圧延（粗冷間圧延、中延べ冷間圧延）後の板を面削した。この板の仕上げ焼鈍を、焼鈍炉にて、表2に示す平均昇温速度、最高到達温度、400℃から室温までの平均冷却速度で各々行った。な

お、最高到達温度から400℃までの平均冷却速度は100℃／sの急冷とした。また、各例とも、最高到達温度では、共通して20秒間保持した。

[0224] この仕上げ焼鈍後に、圧下率を60％とした仕上げ冷間圧延を行い、その後、実体温度400℃×20秒の低温の歪み取り焼鈍を行って、厚さ0．25mmの銅合金薄板を得た。

[0225] （X線回折パターン）

このようにして得た各銅合金薄板から試験片を採取し、理学電機製X線回折分析装置（型式：RINT1500）により、試験片表面のX線回折パターンを測定した。そして、このX線回折パターンにおけるX線回折角（2θ）が100～102° の間（101° 近傍）の強度ピークの有無を測定した。走査速度は2° ／分、サンプリング幅は0．02° とした。

[0226] なお、X線回折角100～102° の間に、ノイズによる強度ピークの振れ（ぶれ）を越えて、実質的に強度ピークが存在するものと認められれば、強度ピークが存在すると判定した。また、これとは逆に、このX線回折角の間に、ノイズによる強度ピークの振れ（ぶれ）しかないと認められれば、強度ピークが存在しないと判定した。これらの結果を表2に示す。

[0227] また、各例とも、得た各銅合金板から試料を切り出し、導電率測定、引張試験、応力緩和率測定を行った。これらの結果も表2に示す。

[0228] （引張試験）

前記銅合金薄板から試験片を採取し、試験片長手方向が板材の圧延方向に対し直角方向となるように、機械加工にてJIS5号引張試験片を作製した。そして、5882型インストロン社製万能試験機により、室温、試験速度10．0mm／min、GL＝50mmの条件で、伸びを含めた、機械的な特性を測定した。なお、耐力は永久伸び0．2％に相当する引張り強さである。

[0229] （導電率測定）

前記銅合金薄板から試料を採取し、導電率を測定した。銅合金板試料の導電率は、ミーリングにより、幅10mm×長さ300mm の短冊状の試験片を加工し、JIS－H0505に規定されている非鉄金属材料導電率測定法に準拠し、ダブルブリッジ式抵抗測

定装置により電気抵抗を測定して、平均断面積法により導電率を算出した。

[0230] (応力緩和特性)

前記銅合金薄板の、圧延方向に対して平行方向の応力緩和率を測定し、この方向の耐応力緩和特性を評価した。具体的には、前記銅合金薄板から試験片を採取し、図3に示す片持ち梁方式を用いて測定した。幅10mmの短冊状試験片1(長さ方向が板材の圧延方向に対し平行方向になるもの)を切り出し、その一端を剛体試験台2に固定し、試験片1のスパン長Lの部分にd(=10mm)の大きさのたわみ量を与える。このとき、材料耐力の80%に相当する表面応力が材料に負荷されるようにLを決める。これを180℃のオーブン中に30時間保持した後に取り出し、たわみ量dを取り去ったときの永久歪みδを測定し、RS=(δ/d)×100で応力緩和率(RS)を計算する。なお、180℃×30時間の保持は、ラーソン・ミラーパラメーターで計算すると、ほぼ150℃×1000時間の保持に相当する。

[0231] 表2から明らかな通り、表1の本発明の第1の態様の組成内の銅合金(合金番号1～10)である発明例1～13は、仕上げ焼鈍の平均昇温速度と、特に400℃から室温までの平均冷却速度とが、好ましい条件内で製造されている。また、加熱炉抽出温度、熱延終了温度も適切で、溶解炉での合金元素添加完了から鋳造開始までの所要時間や加熱炉抽出から熱延終了までの所要時間も短時間で適切である。

[0232] このため、表2の発明例には、前記X線回折パターンにおけるX線回折角(2θ)が100～102° の間の強度ピーク(前記図1、2の特定強度ピークa)が存在する。なお、前記した図1、2には、発明例1のみのX線回折パターンを示しているが、他の発明例にも、この発明例1と同様、X線回折角(2θ)が100～102° の間に、aの矢印で示す特定強度ピークが存在する。

[0233] また、この他、発明例は、組成範囲が適切で、また上記した好ましい条件内で製造されているために、粗大なNiの酸化物、晶出物、析出物などのNi化合物が抑制され、微細なNi化合物などの量や、Niの固溶量を確保できているものと推考される。

[0234] この結果、前記発明例は、導電率が32%IACS以上で、圧延方向に対し平行方向の応力緩和率が15%以下である端子・コネクタ特性を有している。そして、その上で、更に、0.2%耐力が500MPa以上であるとともに、伸びが10%以上である機械的

特性を有する。即ち、前記発明例は、特に伸び、強度、導電率が高く、導電率、強度－延性バランスに優れた銅合金板となっている。また、耐応力緩和特性も基準を満足するものであり、これら特性を兼備させることができている。

[0235] したがって、前記発明例は、前記大きなひずみ速度がかかる高速変形領域での曲げ加工条件となる、高効率化、高速化した自動車用端子・コネクタなどの接続部品製造のプレス成形工程でも、曲げ加工が可能な高い成形性を有している。

[0236] ただ、表2の発明例の中でも、仕上げ焼鈍の平均昇温速度が50℃／sの下限値と比較的遅い発明例2、400℃から室温までの平均冷却速度が40℃／hの下限値と比較的遅い発明例3は、これらの条件が好適な発明例1、5に比して、強度、伸び、耐応力緩和特性が、いずれも比較的低くなっている。また、400℃から室温までの平均冷却速度が100℃／hの上限値と比較的速い発明例4は、これらの条件が好適な発明例1、5に比して、特に伸びが比較的低くなっている。

[0237] また、表2の発明例の中でも、その他の元素量が前記した好ましい上限を越える発明例12、13(表1の合金番号9、10)は、導電率が比較的高い他の発明例に比して、導電率が低くなっている。発明例12は、元素Aグループ:Ca、Zr、Ag、Cr、Cd、Be、Ti、Co、Au、Ptの元素の合計が、表1の合金番号9の通り、前記した好ましい上限1．0質量%を越えて高い。発明例13は、Hf、Th、Li、Na、K、Sr、Pd、W、S、C、Nb、Al、V、Y、Mo、Pb、In、Ga、Ge、As、Sb、Bi、Te、B、ミッシュメタルの合計が、表1の合金番号10の通り、前記した好ましい上限0．1質量%を越えて高い。

[0238] 表2の発明例6(表1の合金番号3)はNi含有量が下限値0．1%である。発明例7(表1の合金番号4)はNi含有量が上限値3．0%である。発明例8(表1の合金番号5)はSn含有量が下限値0．01%である。発明例9(表1の合金番号6)はSn含有量が上限値3．0%である。発明例10(表1の合金番号7)はP含有量が下限値0．01%である。発明例11(表1の合金番号8)はP含有量が上限値0．3%である。

[0239] したがって、主要合金元素量が下限値である表2の発明例6、発明例8、発明例10は、主要合金元素量が適切により多い発明例1、5に比して、特に、耐応力緩和特性、強度が比較的低い。また、主要合金元素量が上限値である発明例7、発明例9、発明例11は、主要合金元素量が適切により少ない発明例1、5に比して、導電率や耐

応力緩和特性、伸びが比較的低い。

[0240] 表2の比較例14～19は、仕上げ焼鈍などの製造条件が好ましい範囲内であるため、発明例と同様に、前記X線回折パターンにおけるX線回折角（2θ）が100～102° の間の強度ピーク（前記図1、2の特定強度ピークa）が存在する。にもかかわらず、これら比較例は、表1の合金番号11～16の本発明の第1の態様の組成外の銅合金を用いているために、導電率、耐応力緩和特性、強度、伸びのいずれかが、発明例に比して著しく劣る。

[0241] 比較例14はNiの含有量が下限を低めに外れている（表1の合金番号11）。このため、強度や耐応力緩和特性、伸びが低い。比較例15はNiの含有量が上限を高めに外れている（表1の合金番号12）。このため、強度、耐応力緩和特性、伸びが低い。

[0242] 比較例16はSnの含有量が下限を低めに外れている（表1の合金番号13）。このため、比較例16は、強度、伸び、耐応力緩和特性が低すぎる。比較例17の銅合金はSnの含有量が上限を高めに外れている（表1の合金番号14）。このため、導電率、伸びが低い。

[0243] 比較例18はPの含有量が下限を低めに外れている（表1の合金番号15）。このため、強度、伸び、耐応力緩和特性が低い。比較例19はPの含有量が上限を高めに外れている（表1の合金番号16）。このため、熱間圧延中に割れを生じて、特性評価ができなかった。

[0244] 表2の比較例20～24は、表1の本発明の第1の態様の組成内の銅合金（合金番号1、2）であり、他の製造条件は発明例と同じく好ましい範囲内である。にもかかわらず、仕上げ焼鈍の条件のみが好ましい範囲から外れる。比較例20は仕上げ焼鈍の平均昇温速度が下限未満で遅過ぎる。比較例21、22は400℃から室温までの平均冷却速度が上限を超えて速すぎる。比較例23、24は400℃から室温までの平均冷却速度が下限未満で遅すぎる。

[0245] この結果、比較例20～24は、発明例と異なり、前記した図1のように、X線回折角（2θ）が100～102° の間には特定強度ピークaは存在しない。したがって、これら比較例は、耐応力緩和特性では、むしろ発明例と同等であるものの、共通して、特に導電率、強度、伸びが、いずれも発明例に比して著しく劣る。

[0246] 以上の結果から、ひずみ速度が大きい高速変形領域での加工条件となる、高効率化、高速化したプレス成形工程に対応し、端子・コネクタとしての要求特性をも満たし、強度－延性バランスに優れたCu－Ni－Sn－P系合金板を得るための、本発明の第1の態様の銅合金板の成分組成、前記X線回折パターン、更には、前記X線回折パターンを得るための好ましい製造条件の意義が裏付けられる。

[0247] 即ち、本発明の第1の態様のでは、0．2%耐力が500MPa以上であっても、伸びが10%以上であり、導電率が32%IACS以上で、応力緩和率が15%以下であるような新規なCu－Ni－Sn－P系合金板が得られた。また、より優れた特性として、導電率が35%IACS以上、応力緩和率が15%以下、0．2%耐力が520MPa以上、伸びが12%以上であるようなCu－Ni－Sn－P系合金板が得られた。

[0248] [表1]

区分	番号	銅合金板の化学成分組成（残部Cu）									
		Ｎｉ	Ｓｎ	Ｐ	Ｆｅ	Ｚｎ	Ｍｎ	Ｓｉ	Ｍｇ	元素Ａ ｸﾞﾙｰﾌﾟ	元素Ｂ ｸﾞﾙｰﾌﾟ
発明例	1	0.8	1.1	0.07	0.02	0.04	－	－	－	－	－
	2	1.1	0.8	0.06	0.02	－	0.01	－	0.01	－	－
	3	0.1	1.1	0.07	0.02	0.04	－	－	－	－	－
	4	3.0	1.1	0.07	0.02	0.04	－	－	－	－	－
	5	1.1	0.01	0.06	0.02	－	0.01	－	0.01	－	－
	6	0.5	3.0	0.04	0.02	－	0.01	－	0.01	－	－
	7	1.1	0.8	0.01	0.02	－	0.01	－	0.01	－	－
	8	1.1	0.8	0.3	0.02	－	0.01	－	0.01	－	－
	9	0.8	1.1	0.07	0.02	0.04	－	－	－	1.1	－
	10	0.8	1.1	0.07	0.02	0.04	－	－	－	－	0.2
比較例	11	0.04	1.1	0.07	0.02	0.04	－	－	－	－	－
	12	3.1	1.1	0.07	0.02	0.04	－	－	－	－	－
	13	0.8	－	0.07	0.02	0.04	－	－	－	－	－
	14	0.8	3.1	0.07	0.02	0.04	－	－	－	－	－
	15	0.80	1.1	0.004	0.02	0.04	－	－	－	－	－
	16	0.80	1.1	0.35	0.02	0.04	－	－	－	－	－

＊－は検出限界以下であることを示す。
＊その他の元素Ａｸﾞﾙｰﾌﾟ：
Ｃａ、Ｚｒ、Ａｇ、Ｃｒ、Ｃｄ、Ｂｅ、Ｔｉ、Ｃｏ、Ａｕ、Ｐｔの合計含有量
＊その他の元素Ｂｸﾞﾙｰﾌﾟ：
Ｈｆ、Ｔｈ、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｓｒ、Ｐｄ、Ｗ、Ｓ、Ｃ、Ｎｂ、Ａｌ、Ｖ、Ｙ、Ｍｏ、Ｐｂ、Ｉｎ、Ｇａ、Ｇｅ、Ａｓ、Ｓｂ、Ｂｉ、Ｔｅ、Ｂ、ミッシュメタルの合計含有量

[0249] [表2]

区分	番号	合金番号 表1	仕上げ焼鈍条件			X線回折パターン	銅合金板特性				
			平均昇温速度 ℃/s	最高到達温度 ℃	400℃からの平均冷却速度 ℃/h	101°近傍の強度ピークの有無	導電率 %IACS	引張強度 MPa	0.2%耐力 MPa	伸び %	応力緩和率 %
発明例	1	1	200	660	70	有り	40	600	580	13	11
	2	1	50	660	70	有り	41	590	575	12	13
	3	1	200	660	40	有り	42	585	570	12	13
	4	1	200	660	100	有り	39	610	590	11	14
	5	2	100	660	50	有り	43	535	520	14	13
	6	3	150	600	70	有り	40	515	500	15	15
	7	4	220	550	70	有り	35	600	585	12	10
	8	5	200	700	70	有り	45	515	500	14	13
	9	6	200	660	70	有り	30	660	645	10	12
	10	7	200	660	70	有り	44	550	535	13	14
	11	8	200	660	70	有り	35	620	605	12	13
	12	9	200	660	70	有り	38	630	610	12	11
	13	10	200	660	70	有り	39	605	585	13	13
比較例	14	11	200	660	70	有り	38	495	480	9	18
	15	12	200	660	70	有り	32	580	560	7	15
	16	13	200	660	70	有り	47	500	480	8	15
	17	14	200	660	70	有り	28	665	650	7	12
	18	15	200	660	70	有り	45	535	515	9	16
	19	16	200	660	70	有り	—	—	—	—	—
	20	1	30	660	70	無し	41	580	565	6	13
	21	1	200	660	120	無し	37	570	550	7	12
	22	1	200	660	150	無し	35	550	535	7	11
	23	1	200	660	20	無し	42	530	515	7	13
	24	2	200	660	30	無し	43	520	505	8	14

[0250] (2)第二の実施例(本発明の第2の態様に関する実施例)

以下に本発明の第2の態様に係る実施例を説明する。最終冷間圧延における圧延速度、この最終冷間圧延後の連続的な熱処理炉における低温最終焼鈍の際の通板

速度、焼鈍温度を各々制御して、前記X線回折強度比I(200)／I(220)が種々異なる銅合金薄板を製造した。そして、これら各銅合金薄板の、導電率、引張強度、0．2％耐力、耐応力緩和特性などの諸特性を評価した。

[0251] 具体的には、表3に示す各化学成分組成の銅合金(記載元素量を除いた残部組成はCu)を、それぞれコアレス炉にて溶製した後、半連続鋳造法(鋳造の冷却凝固速度2℃/sec)で造塊して、厚さ70mm×幅200mm×長さ500mmの鋳塊を得た。これら各鋳塊を、共通して、以下の条件にて圧延して銅合金薄板を製造した。各鋳塊の表面を面削して加熱後、加熱炉で960℃で加熱した後、直ちに熱延終了温度750℃で熱間圧延を行って厚さ16mmの板とし、650℃以上の温度から水中に急冷した。

[0252] この際、溶解炉での合金元素添加完了から鋳造開始までの所要時間は、各例とも共通して1200秒以下とし、加熱炉抽出から熱延終了までの所要時間は、各例とも共通して1200秒以下とした。

[0253] この板を、酸化スケールを除去した後、冷延→連続仕上げ焼鈍→冷延→歪み取り焼鈍を行なって、銅合金薄板を製造した。即ち、一次冷間圧延(粗冷間圧延、中延べ冷間圧延)後の板を面削した。この板の仕上げ焼鈍を、焼鈍炉にて、板の実体温度として、最高到達温度が600℃、この温度での保持時間60秒として行った。

[0254] この仕上げ焼鈍後に、圧下率を60％とした最終冷間圧延を行った。この最終冷間圧延における圧延速度を各々制御した。なお、最終冷間圧延では4パスとも同じロール径(60mm)、ロール長さ(500mm)のロールを使用し、1パス当たりの圧下率も30％と同じとした。

[0255] この最終冷間圧延後に、実体温度(最高到達温度)は350℃と一定にして、板の通板速度を表4に示すような値に種々変えた、低温の焼鈍を連続焼鈍炉で行って、厚さ0．25mmの銅合金薄板を得た。

[0256] なお、表3に示す各銅合金とも、記載元素量を除いた残部組成はCuであり、その他の不純物元素として、Aグループの元素である、Ca、Zr、Ag、Cr、Cd、Be、Ti、Co、Au、Ptの含有量は、表3の発明例25(表4の発明例34)を除き、これらの元素の合計で1．0質量％以下であった。

[0257] また、Bグループの元素である、Hf、Th、Li、Na、K、Sr、Pd、W、S、Si、C、Nb、Al、V、Y、Mo、Pb、In、Ga、Ge、As、Sb、Bi、Te、B、ミッシュメタルの含有量は、表3の発明例26(表4の発明例35)を除いて、これらの元素全体の合計で0．1質量％以下であった。

[0258] このようにして得た銅合金板に対して、各例とも、銅合金板から試料を切り出し、各試料の導電率、引張強度、0．2％耐力、耐応力緩和特性などの諸特性を評価した。これらの結果を表4に各々示す。

[0259] (組織の測定)

銅合金板試料について、理学電機製X線回折分析装置(型式:RINT1500)を用いて、ターゲットにCoを用い、管電圧40kV、管電流200mA 、走査速度2° /min、サンプリング幅0.02° 、測定範囲(2θ)30° ～115° の条件で、板表面の(200)面からのX線回折強度I(200)と、(220)面からのX線回折強度I(220)とを測定し、これらのX線回折強度比I(200)／I(220)を求めた。測定は2箇所行い、I(200)／I(220)はそれらの平均値とした。

[0260] (平均結晶粒径の測定)

前記したFESEM／EBSPを用いた結晶方位解析方法により、平均結晶粒径を測定した。試験片の測定箇所は、共通して、任意の五箇所として、これら五箇所の各平均結晶粒径の測定値を平均化して、平均結晶粒径とした。

[0261] (引張試験)

前記銅合金薄板から試験片を採取し、試験片長手方向が板材の圧延方向に対し直角方向となるように、機械加工にてJIS5号引張試験片を作製した。そして、5882型インストロン社製万能試験機により、室温、試験速度10．0mm／min、GL＝50mmの条件で、伸びを含めた、機械的な特性を測定した。なお、耐力は永久伸び0．2％に相当する引張り強さである。

[0262] (導電率測定)

前記銅合金薄板から試料を採取し、導電率を測定した。銅合金板試料の導電率は、ミーリングにより、幅10mm×長さ300mm の短冊状の試験片を加工し、JIS－H0505に規定されている非鉄金属材料導電率測定法に準拠し、ダブルブリッジ式抵抗測

定装置により電気抵抗を測定して、平均断面積法により導電率を算出した。

[0263] (応力緩和特性)

前記銅合金薄板の、圧延方向に対して、平行方向と、平行方向より厳しい直角方向の応力緩和率を各々測定し、この方向の耐応力緩和特性を評価した。下記応力緩和率測定試験において、圧延方向に対して平行方向と直角方向の応力緩和率がいずれも10%未満で、この平行方向と直角方向の応力緩和率の差が3%以内のものが、耐応力緩和特性として合格となる。

[0264] 応力緩和率は、具体的には、前記銅合金薄板から試験片を採取し、図3に示す片持ち梁方式を用いて測定した。幅10mmの短冊状試験片1(長さ方向が板材の圧延方向に対し直角方向になるもの)を切り出し、その一端を剛体試験台2に固定し、試験片1のスパン長Lの部分にd(=10mm)の大きさのたわみ量を与える。このとき、材料耐力の80%に相当する表面応力が材料に負荷されるようにLを決める。これを120℃のオーブン中に3000時間保持した後に取り出し、たわみ量dを取り去ったときの永久歪みδを測定し、RS=(δ/d)×100で応力緩和率(RS)を計算する。

[0265] 表4から明らかな通り、表3の本発明の第2の態様の組成内の銅合金(合金番号17～26)である発明例25～35は、最終冷間圧延における圧延速度と最終焼鈍における通板速度などの製造方法も各々好ましい条件内で製造されている。このため、表4の発明例は、Cu-Ni-Sn-P系銅合金板表面の前記X線回折強度比I(200)/I(220)が0.25以下である。また、平均結晶粒径も5.0μm以下と微細である。

[0266] また、この他、発明例は、組成範囲が適切で、また上記した好ましい条件内で製造されているために、粗大なNiの酸化物、晶出物、析出物などのNi化合物が抑制され、微細なNi化合物などの量や、Niの固溶量を確保できているものと推考される。

[0267] この結果、表4の発明例25～33は、導電率が30%IACS以上で、圧延方向に対し直角方向のより厳しい応力緩和率が10%未満である端子・コネクタ特性を有している。また、圧延方向に対し直角方向と平行方向の応力緩和率の差も2～3%程度と少ない。そして、その上で、更に、0.2%耐力が500MPa以上である機械的特性を有する。即ち、発明例は、導電率、強度が高く、特に耐応力緩和特性に優れ、これら特性を兼備した銅合金板となっている。

[0268] ただ、表4の発明例の中でも、その他の元素量が前記した好ましい上限を越える発明例34、35(表3の合金番号25、26)は、導電率が比較的高い他の発明例に比して、導電率が低くなっている。発明例34は、元素Aグループ:Ca、Zr、Ag、Cr、Cd、Be、Ti、Co、Au、Ptの元素の合計が、表3の合金番号25の通り、前記した好ましい上限1.0質量%を越えて高い。発明例35は、元素Bグループ:Hf、Th、Li、Na、K、Sr、Pd、W、S、C、Nb、Al、V、Y、Mo、Pb、In、Ga、Ge、As、Sb、Bi、Te、B、ミッシュメタルの合計が、表3の合金番号26の通り、前記した好ましい上限0.1質量%を越えて高い。

[0269] 表4の発明例28(表3の合金番号19)はNi含有量が下限値0.1%である。発明例29(表3の合金番号20)はNi含有量が上限値3.0%である。発明例30(表3の合金番号21)はSn含有量が下限値0.01%である。発明例31(表3の合金番号22)はSn含有量が上限値3.0%である。発明例32(表3の合金番号23)はP含有量が下限値0.01%である。発明例33(表3の合金番号24)はP含有量が上限値0.3%である。

[0270] また、最終冷間圧延における圧延速度と最終焼鈍における通板速度などの製造条件が、下限側である表4の発明例26は、発明例25よりも耐応力緩和特性、強度が比較的低い。

[0271] 表4の比較例36～41は、最終冷間圧延における圧延速度と最終焼鈍における通板速度などの製造方法も好ましい条件内で製造されている。このため、比較例36～41は、Cu－Ni－Sn－P系銅合金板表面の前記X線回折強度比I(200)／I(220)が0.25以下である異方性を有する。にもかかわらず、これら比較例は、表3の合金番号27～32の本発明の第2の態様の組成外の銅合金を用いているために、導電率、強度、耐応力緩和特性のいずれかが、発明例に比して著しく劣る。

[0272] 表4の比較例36はNiの含有量が下限を低めに外れている(表3の合金番号27)。このため、強度や耐応力緩和特性が低い。比較例37はNiの含有量が上限を高めに外れている(表3の合金番号28)。このため、強度と導電率のバランスが低い。

[0273] 比較例38はSnの含有量が下限を低めに外れている(表3の合金番号29)ため、強度、耐応力緩和特性が低すぎる。比較例39の銅合金はSnの含有量が上限を高め

に外れている(表3の合金番号30)ため、導電率が低い。

[0274] 比較例40はPの含有量が下限を低めに外れている(表3の合金番号31)ため、強度、耐応力緩和特性が低い。比較例41はPの含有量が上限を高めに外れている(表3の合金番号32)ため、熱間圧延中に割れを生じて、特性評価ができなかった。

[0275] 表4の比較例42、43は、表3の本発明の第2の態様の組成内の銅合金(合金番号17、18)であり、他の製造条件も発明例と同じく好ましい範囲内である。にもかかわらず、最終冷間圧延における圧延速度と最終焼鈍における通板速度が好ましい範囲から外れる。比較例42は最終冷間圧延における圧延速度が遅すぎる。比較例43は最終冷間圧延における圧延速度が遅すぎ、かつ最終焼鈍における通板速度が遅すぎる。

[0276] この結果、比較例42、43は、Cu－Ni－Sn－P系銅合金板表面の前記X線回折強度比I(200)／I(220)が0．25を超えている。また、平均結晶粒径も5．0μmを超えて粗大化している。この結果、これら比較例は圧延方向に対して直角方向の耐応力緩和特性が発明例に比して著しく劣る。また、圧延方向に対して直角方向の応力緩和率と、圧延方向に対して平行方向の応力緩和率との差も大きい。更に、強度も、発明例に比して低い。

[0277] 以上の結果から、圧延方向に対して直角方向の耐応力緩和特性を満たし、圧延方向に対して平行方向の耐応力緩和特性とに差があまりなく、他の端子・コネクタとしての要求特性にも優れたCu－Ni－Sn－P系銅合金板を得るための、本発明の第2の態様の銅合金板の成分組成、組織、更には、この組織を得るための好ましい製造条件の意義が裏付けられる。

[0278] [表3]

区分	番号	銅合金板の化学成分組成（残部Cu）									
		Ni	Sn	P	Fe	Zn	Mn	Si	Mg	元素Aグループ#	元素Bグループ#
発明例	17	0.9	1.1	0.08	0.02	0.04	−	−	−	−	−
	18	1.1	0.7	0.06	0.02	0.01	−	−	0.01	−	−
	19	0.1	1.0	0.08	0.02	0.03	0.01	−	0.01	−	−
	20	3.0	1.0	0.08	0.02	0.03	−	0.01	−	−	−
	21	0.9	0.01	0.08	0.02	−	−	0.01	−	−	−
	22	0.6	3.0	0.04	0.02	−	0.01	−	−	−	−
	23	1.1	0.7	0.01	0.02	0.04	−	−	0.01	−	−
	24	1.1	0.7	0.3	0.02	−	−	0.01	−	−	−
	25	0.9	1.0	0.08	0.02	0.03	−	−	−	1.1	−
	26	0.9	1.0	0.08	0.02	0.03	−	−	0.01	−	0.3
比較例	27	0.04	1.0	0.08	0.02	−	−	−	0.01	−	−
	28	3.2	1.0	0.08	0.02	0.04	0.01	−	−	−	−
	29	0.9	−	0.08	0.02	0.04	0.01	−	−	−	−
	30	0.9	3.2	0.08	0.02	0.04	−	0.01	−	−	−
	31	0.9	1.0	0.004	0.02	0.03	0.01	0.01	−	−	−
	32	0.9	1.0	0.35	0.02	−	0.01	−	0.01	−	−

＊－は検出限界以下であることを示す。

＊その他の元素Aグループ：

Ca、Zr、Ag、Cr、Cd、Be、Ti、Co、Au、Ptの合計含有量

＊その他の元素Bグループ：

Hf、Th、Li、Na、K、Sr、Pd、W、S、C、Nb、Al、V、Y、Mo、Pb、In、Ga、Ge、As、Sb、Bi、Te、B、ミッシュメタルの合計含有量

[0279] [表4]

区分	番号	合金番号 表3	最終冷間圧延 圧延速度 m/min	最終連続焼鈍 通板速度 m/min	銅合金板特性							
					組織		導電率 % IACS	引張強度 MPa	0.2%耐力 MPa	応力緩和率		
					X線回折強度比 I(200)／I(220)	平均結晶粒径 μm				直角方向 %	平行方向 %	差 %
発明例	25	17	300	500	0.17	3.0	35	590	570	7	5	2
	26	17	200	100	0.24	4.5	37	550	535	9	7	2
	27	18	300	30	0.19	4.9	38	555	540	8	6	2
	28	19	200	50	0.20	3.5	41	540	520	9	6	3
	29	20	300	30	0.16	4.2	34	595	580	8	5	3
	30	21	250	70	0.21	3.6	44	530	510	9	7	2
	31	22	300	30	0.18	3.2	31	640	620	8	6	2
	32	23	300	70	0.22	3.5	42	535	515	9	7	2
	33	24	250	30	0.20	4.0	33	625	605	9	6	3
	34	25	200	50	0.23	3.7	29	660	640	9	7	2
	35	26	200	50	0.21	3.8	30	645	625	9	7	2
比較例	36	27	200	30	0.22	3.9	41	510	490	12	8	4
	37	28	300	30	0.19	4.2	32	580	560	9	6	3
	38	29	200	30	0.23	3.8	45	490	475	10	7	3
	39	30	300	10	0.20	3.1	28	615	595	9	7	2
	40	31	200	50	0.24	3.7	43	505	485	11	7	4
	41	32	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	42	17	100	50	0.27	5.4	35	560	540	12	7	5
	43	18	100	5	0.29	6.8	38	540	520	13	8	5

[0280] (3)第三の実施例(本発明の第3の態様に関する実施例)

以下に本発明の第3の態様の実施例を説明する。最終冷間圧延における1パスあたりの冷延率(圧下率)、連続的な熱処理炉による最終焼鈍における通板の際の銅合金板にかかる張力を制御して、集合組織が種々異なる銅合金薄板を製造した。そ

して、これら各銅合金薄板の、導電率、引張強度、0．2％耐力、耐応力緩和特性、曲げ加工性などの諸特性を評価した。

[0281] 具体的には、表5に示す各化学成分組成の銅合金（記載元素量を除いた残部組成はCu）を、それぞれコアレス炉にて溶製した後、半連続鋳造法（鋳造の冷却凝固速度2℃/sec）で造塊して、厚さ70mm×幅200mm×長さ500mmの鋳塊を得た。これら各鋳塊を、共通して、以下の条件にて圧延して銅合金薄板を製造した。各鋳塊の表面を面削して加熱後、加熱炉で960℃で加熱した後、直ちに熱延終了温度750℃で熱間圧延を行って厚さ16mmの板とし、650℃以上の温度から水中に急冷した。

[0282] この際、溶解炉での合金元素添加完了から鋳造開始までの所要時間は、各例とも共通して1200秒以下とし、加熱炉抽出から熱延終了までの所要時間は、各例とも共通して1200秒以下とした。

[0283] この板を、酸化スケールを除去した後、冷延→連続仕上げ焼鈍→冷延→歪み取り焼鈍を行なって、銅合金薄板を製造した。即ち、一次冷間圧延（粗冷間圧延、中延べ冷間圧延）後の板を面削した。この板の仕上げ焼鈍を、焼鈍炉にて、板の実体温度として、最高到達温度が600℃、この温度での保持時間60秒として行った。

[0284] この仕上げ焼鈍後に最終冷間圧延を行った。この最終冷間圧延における冷延率（圧下率）を表6に示すような値に各々制御した。なお、この最終冷間圧延では4パスとも同じロール径（60mm）、ロール長さ（500mm）のロールを使用した。

[0285] この最終冷間圧延後に、実体温度（最高到達温度）は350℃と一定にして、通板の際の銅合金板にかかる張力を種々変えた、低温の焼鈍を連続焼鈍炉で行って、厚さ0．25mmの銅合金薄板を得た。

[0286] なお、表5に示す各銅合金とも、記載元素量を除いた残部組成はCuであり、その他の不純物元素として、Aグループの元素である、Ca、Zr、Ag、Cr、Cd、Be、Ti、Co、Au、Ptの含有量は、表5の発明例41（表6の発明例54）を除き、これらの元素の合計で1．0質量％以下であった。

[0287] また、Bグループの元素である、Hf、Th、Li、Na、K、Sr、Pd、W、S、Si、C、Nb、Al、V、Y、Mo、Pb、In、Ga、Ge、As、Sb、Bi、Te、B、ミッシュメタルの含有量は、

表5の発明例42(表6の発明例55)を除いて、これらの元素全体の合計で0．1質量％以下であった。

[0288] このようにして得た銅合金板に対して、各例とも、銅合金板から試料を切り出し、各試料の導電率、引張強度、0．2％耐力、耐応力緩和特性、曲げ加工性などの諸特性を評価した。これらの結果を表6に各々示す。

[0289] (集合組織の測定)

上記得られた銅合金板から組織観察用の試験片を採取し、機械研磨およびバフ研磨を行った後、電解研磨して表面を調整した。得られた各試験片について、前記した方法での測定を、500μm×500μmの領域について、1μmの間隔で行った。測定および解析は、前記した通り、日本電子株式会社製のFESEMとTSL社製のEBSP測定・解析システムと同システムの解析ソフトとを用いて行い、B方位の方位分布密度、B方位とS方位とCu方位の方位分布密度の和を求めた。

[0290] (引張試験)

前記銅合金薄板から試験片を採取し、試験片長手方向が板材の圧延方向に対し直角方向となるように、機械加工にてJIS5号引張試験片を作製した。そして、5882型インストロン社製万能試験機により、室温、試験速度10．0mm／min、GL＝50mmの条件で、伸びを含めた、機械的な特性を測定した。なお、耐力は永久伸び0．2％に相当する引張り強さである。

[0291] (導電率測定)

前記銅合金薄板から試料を採取し、導電率を測定した。銅合金板試料の導電率は、ミーリングにより、幅10mm×長さ300mm の短冊状の試験片を加工し、JIS－H0505に規定されている非鉄金属材料導電率測定法に準拠し、ダブルブリッジ式抵抗測定装置により電気抵抗を測定して、平均断面積法により導電率を算出した。

[0292] (応力緩和特性)

前記銅合金薄板の、圧延方向に対して、平行方向より厳しい直角方向の応力緩和率を測定し、この方向の耐応力緩和特性を評価した。下記応力緩和率測定試験において、圧延方向に対して直角方向の応力緩和率が10％未満のものが、耐応力緩和特性として合格となる。

[0293] 応力緩和率は、具体的には、前記銅合金薄板から試験片を採取し、図3に示す片持ち梁方式を用いて測定した。幅10mmの短冊状試験片1(長さ方向が板材の圧延方向に対し直角方向になるもの)を切り出し、その一端を剛体試験台2に固定し、試験片1のスパン長Lの部分にd(=10mm)の大きさのたわみ量を与える。このとき、材料耐力の80%に相当する表面応力が材料に負荷されるようにLを決める。これを120℃のオーブン中に3000時間保持した後に取り出し、たわみ量dを取り去ったときの永久歪みδを測定し、RS=(δ/d)×100で応力緩和率(RS)を計算する。

[0294] (曲げ加工性の評価試験)

銅合金板試料の曲げ試験は、日本伸銅協会技術標準に従って行った。板材を幅10mm×長さ30mmに切出し、Bad Way (曲げ軸が圧延方向に平行)の曲げを行いながら、曲げ部における割れの有無を50倍の光学顕微鏡で観察した。この際、最小曲げ半径Rと銅合金板の板厚t(0.25mm)との比R/tが限りなく小さく、殆ど0となるような条件で行い、割れの無いものを○、微小な割れが生じたものを△、比較的大きな割れが生じたものを×として曲げ加工性を評価した。通常、このR/tが小さい方が曲げ加工性に優れると評価される。

[0295] 表6から明らかな通り、表5の本発明の第3の態様の組成内の銅合金(合金番号33～42)である発明例44～55は、最終冷間圧延における1パスあたりの冷延率(圧下率)、連続的な熱処理炉による最終焼鈍における通板の際の銅合金板にかかる張力などの製造方法も各々好ましい条件内で製造されている。このため、表6の発明例は、Cu－Ni－Sn－P系銅合金板の集合組織として、B方位の方位分布密度が40%以下であり、かつB方位とS方位とCu方位の方位分布密度の和が30%以上90%以下である。

[0296] また、この他、発明例は、組成範囲が適切で、また上記した好ましい条件内で製造されているために、粗大なNiの酸化物、晶出物、析出物などのNi化合物が抑制され、微細なNi化合物などの量や、Niの固溶量を確保できているものと推考される。

[0297] この結果、表6の発明例44～53は、導電率が30%IACS以上で、圧延方向に対し直角方向のより厳しい応力緩和率が10%未満である端子・コネクタ特性を有している。そして、発明例は曲げ加工性に優れる。その上で、発明例は、更に、0.2%耐力が

500MPa以上である機械的特性を有する。即ち、発明例は、導電率、強度が高く、特に耐応力緩和特性や曲げ加工性に優れ、これら特性を兼備した銅合金板となっている。

[0298] ただ、表6の発明例の中でも、その他の元素量が前記した好ましい上限を越える発明例54、55(表5の合金番号41、42)は、導電率が比較的高い他の発明例に比して、導電率が低くなっている。発明例54は、元素Aグループ:Ca、Zr、Ag、Cr、Cd、Be、Ti、Co、Au、Ptの元素の合計が、表5の合金番号41の通り、前記した好ましい上限1.0質量%を越えて高い。発明例55は、元素Bグループ:Hf、Th、Li、Na、K、Sr、Pd、W、S、C、Nb、Al、V、Y、Mo、Pb、In、Ga、Ge、As、Sb、Bi、Te、B、ミッシュメタルの合計が、表5の合金番号42の通り、前記した好ましい上限0.1質量%を越えて高い。

[0299] 表6の発明例48(表5の合金番号35)はNi含有量が下限値0.1%である。発明例49(表5の合金番号36)はNi含有量が上限値3.0%である。発明例50(表5の合金番号37)はSn含有量が下限値0.01%である。発明例51(表5の合金番号38)はSn含有量が上限値3.0%である。発明例52(表5の合金番号39)はP含有量が下限値0.01%である。発明例53(表5の合金番号40)はP含有量が上限値0.3%である。

[0300] また、最終冷間圧延における1パスあたりの冷延率や、連続的な熱処理炉による最終焼鈍における通板の際の銅合金板にかかる張力などの製造条件が、下限側である発明例45は、発明例44よりも耐応力緩和特性、強度が比較的低い。

[0301] 表6の比較例56～61は、最終冷間圧延における圧延速度と最終焼鈍における通板速度などの製造方法も好ましい条件内で製造されている。このため、比較例56～61は、Cu－Ni－Sn－P系銅合金板が、本発明の第3の態様ので規定する集合組織を有する。にもかかわらず、これら比較例は、表5の合金番号43～48の本発明の第3の態様の組成外の銅合金を用いているために、導電率、強度、耐応力緩和特性、曲げ加工性のいずれかが、発明例に比して著しく劣る。

[0302] 表6の比較例56はNiの含有量が下限を低めに外れている(表5の合金番号43)。このため、強度や耐応力緩和特性が低い。比較例57はNiの含有量が上限を高めに

外れている(表5の合金番号44)。このため、強度と導電率のバランスや曲げ加工性が低い。

[0303] 比較例58はSnの含有量が下限を低めに外れている(表5の合金番号45)ため、強度、耐応力緩和特性が低すぎる。比較例59の銅合金はSnの含有量が上限を高めに外れている(表5の合金番号46)ため、導電率と曲げ加工性が低い。

[0304] 比較例60はPの含有量が下限を低めに外れている(表5の合金番号47)ため、強度、耐応力緩和特性が低い。比較例61はPの含有量が上限を高めに外れている(表5の合金番号48)ため、熱間圧延中に割れを生じて、特性評価ができなかった。

[0305] 表6の比較例62、63は、表5の本発明の第3の態様の組成内の銅合金(合金番号33、34)であり、他の製造条件も発明例と同じく好ましい範囲内である。にもかかわらず、最終冷間圧延における1パスあたりの冷延率(圧下率)、連続的な熱処理炉による最終焼鈍における通板の際の銅合金板にかかる張力などが好ましい範囲から外れる。比較例62は最終焼鈍における板にかかる張力が実質的に無く、小さすぎる。比較例63は最終冷間圧延における1パスあたりの冷延率が小さすぎ、かつ、最終焼鈍における板にかかる張力が大きすぎる。

[0306] この結果、比較例62、63は、Cu－Ni－Sn－P系銅合金板の集合組織が本発明の第3の態様の規定から外れる。この結果、これら比較例は、圧延と直角方向の耐応力緩和特性が発明例に比して著しく劣る。また、曲げ加工性も、発明例に比して著しく劣る。

[0307] 以上の結果から、圧延と直角方向の耐応力緩和特性を満たし、曲げ加工性に優れ、他の端子・コネクタとしての要求特性にも優れたCu－Ni－Sn－P系銅合金板を得るための、本発明の第3の態様の銅合金板の成分組成、組織、更には、この組織を得るための好ましい製造条件の意義が裏付けられる。

[0308] [表5]

区分	番号	銅合金板の化学成分組成（残部Cu）									
		Ni	Sn	P	Fe	Zn	Mn	Si	Mg	元素Aグループ#	元素Bグループ#
発明例	33	0.8	1.0	0.07	0.02	0.03	—	—	—	—	—
	34	1.0	0.9	0.06	0.02	—	—	0.01	0.01	—	—
	35	0.1	1.0	0.07	0.02	0.03	—	—	0.01	—	—
	36	3.0	1.0	0.07	0.02	0.03	—	—	—	—	—
	37	1.0	0.01	0.06	0.02	—	0.01	—	0.01	—	—
	38	0.6	3.0	0.04	0.02	—	0.01	—	—	—	—
	39	1.0	0.8	0.01	0.02	—	0.01	—	0.01	—	—
	40	1.0	0.8	0.3	0.02	—	0.01	—	—	—	—
	41	0.8	1.0	0.07	0.02	0.03	—	—	—	1.1	—
	42	0.8	1.0	0.07	0.02	0.03	—	—	—	—	0.2
比較例	43	0.04	1.0	0.07	0.02	0.03	—	—	—	—	—
	44	3.2	1.0	0.07	0.02	0.03	0.01	—	—	—	—
	45	0.8	—	0.07	0.02	0.03	—	0.01	—	—	—
	46	0.8	3.2	0.07	0.02	0.03	—	—	0.01	—	—
	47	0.8	1.0	0.004	0.02	0.03	—	—	0.01	—	—
	48	0.8	1.0	0.35	0.02	0.03	0.01	—	—	—	—

＊－は検出限界以下であることを示す。
＊その他の元素Aグループ：
Ca、Zr、Ag、Cr、Cd、Be、Ti、Co、Au、Ptの合計含有量
＊その他の元素Bグループ：
Hf、Th、Li、Na、K、Sr、Pd、W、S、C、Nb、Al、V、Y、Mo、Pb、In、Ga、Ge、As、Sb、Bi、Te、B、ミッシュメタルの合計含有量

[0309] [表6]

区分	番号	合金番号 表5	最終冷間圧延 冷延率 %	最終連続焼鈍 通板張力 kgf/mm²	銅合金板組織		銅合金板特性				
					B 方位密度 %	B ＋S ＋Cu 方位密度 %	導電率 % IACS	引張強度 MPa	0.2% 耐力 MPa	応力緩和率 %	曲げ加工性 R/t
発明例	44	33	30	4	29	67	36	565	540	7	○
	45	33	10	0.5	14	33	37	535	520	9	○
	46	33	50	3	32	74	35	570	550	8	○
	47	34	20	4	24	56	38	535	520	8	○
	48	35	40	3	28	63	40	530	510	9	○
	49	36	30	2	20	45	34	570	555	7	○
	50	37	30	7	37	84	45	520	500	8	○
	51	38	20	2	18	41	30	625	605	8	○
	52	39	40	2	23	51	43	515	500	9	○
	53	40	30	1	17	37	32	600	580	9	○
	54	41	30	5	31	71	28	650	635	7	○
	55	42	30	5	30	69	29	640	620	7	○
比較例	56	43	40	2	35	77	40	505	490	11	○
	57	44	30	3	40	85	33	550	530	7	×
	58	45	10	5	29	62	46	485	465	9	○
	59	46	30	1	15	31	27	635	615	8	×
	60	47	20	2	23	50	43	495	480	11	○
	61	48	－	－	－	－	－	－	－	－	－
	62	33	10	なし	10	24	37	530	515	11	△
	63	34	5	10	44	95	38	540	520	12	×

[0310] (4)第四の実施例(本発明の第4の態様に関する実施例)

以下に本発明の第4の態様の実施例を説明する。最終冷間圧延におけるロール径と1パス当たりの最小圧下率を変えて、種々の板表面の{200}面からのX線回折強度ピークの半価幅(転位密度)を有する銅合金薄板を製造した。そして、これら各銅合金薄板の、導電率、引張強度、0．2%耐力、せん断面率、耐応力緩和特性などの

諸特性を評価した。

[0311] 具体的には、表7に示す各化学成分組成の銅合金(記載元素量を除いた残部組成はCu)を、それぞれコアレス炉にて溶製した後、半連続鋳造法(鋳造の冷却凝固速度2℃/sec)で造塊して、厚さ70mm×幅200mm×長さ500mmの鋳塊を得た。これら各鋳塊を、共通して、以下の条件にて圧延して銅合金薄板を製造した。各鋳塊の表面を面削して加熱後、加熱炉で960℃で加熱した後、直ちに熱延終了温度750℃で熱間圧延を行って厚さ16mmの板とし、650℃以上の温度から水中に急冷した。

[0312] この際、溶解炉での合金元素添加完了から鋳造開始までの所要時間は、各例とも共通して1200秒以下とし、加熱炉抽出から熱延終了までの所要時間は、各例とも共通して1200秒以下とした。

[0313] この板を、酸化スケールを除去した後、冷延→連続仕上げ焼鈍→冷延→歪み取り焼鈍を行なって、銅合金薄板を製造した。即ち、一次冷間圧延(粗冷間圧延、中延べ冷間圧延)後の板を面削した。この板の仕上げ焼鈍を、焼鈍炉にて、板の実体温度として、最高到達温度が600℃、この温度での保持時間60秒として行った。

[0314] この仕上げ焼鈍後に、圧下率を60%とした最終冷間圧延を行った。この最終冷間圧延のロール径(mm)と、1パス当たりの最小圧下率(%)とを、表7に各々示す。なお、最終冷間圧延では4パスとも同じロール径のロールを使用した。また、ロール径を変えても、各ロール長さは共通して500mmと一定にした。この最終冷間圧延後に、実体温度400℃×20秒間の低温の歪み取り焼鈍を行って、厚さ0.25mmの銅合金薄板を得た。

[0315] なお、表7に示す各銅合金とも、記載元素量を除いた残部組成はCuであり、その他の不純物元素として、Aグループの元素である、Ca、Zr、Ag、Cr、Cd、Be、Ti、Co、Au、Ptの含有量は、表7の発明例57(表8の発明例73)を除き、これらの元素の合計で1.0質量%以下であった。

[0316] また、Bグループの元素である、Hf、Th、Li、Na、K、Sr、Pd、W、S、Si、C、Nb、Al、V、Y、Mo、Pb、In、Ga、Ge、As、Sb、Bi、Te、B、ミッシュメタルの含有量は、表7の発明例58(表8の発明例74)を除いて、これらの元素全体の合計で0.1質量

％以下であった。

[0317] このようにして得た銅合金板に対して、各例とも、銅合金板から試料を切り出し、各試料の導電率、引張強度、0．2％耐力、せん断面率、耐応力緩和特性などの諸特性を評価した。これらの結果を表8に各々示す。

[0318] （半価幅の測定）

銅合金板試料について、通常のX線回折法により、ターゲットにCoを用い、管電圧40kV、管電流200mA、走査速度2°／min、サンプリング幅0．02°、測定範囲（2θ）30°～115°の条件で、理学電機製X線回折分析装置（型式:RINT1500）を用いてX線回折パターンを取得した。ここから、板表面の{200}面からのX線回折強度ピークの半価幅を前記した方法により求めた。測定は2箇所行い、半価幅はそれらの平均値とした。

[0319] （引張試験）

前記銅合金薄板から試験片を採取し、試験片長手方向が板材の圧延方向に対し直角方向となるように、機械加工にてJIS5号引張試験片を作製した。そして、5882型インストロン社製万能試験機により、室温、試験速度10．0mm／min、GL＝50mmの条件で、伸びを含めた、機械的な特性を測定した。なお、耐力は永久伸び0．2％に相当する引張り強さである。

[0320] （導電率測定）

前記銅合金薄板から試料を採取し、導電率を測定した。銅合金板試料の導電率は、ミーリングにより、幅10mm×長さ300mm の短冊状の試験片を加工し、JIS－H0505に規定されている非鉄金属材料導電率測定法に準拠し、ダブルブリッジ式抵抗測定装置により電気抵抗を測定して、平均断面積法により導電率を算出した。

[0321] （ばり高さ測定）

前記した試験条件により銅合金板試料ばり高さを測定した。そして、ばり高さが5μm以下であれば○、ばり高さが5～10μmを△、ばり高さが10μmを超えたものを×として評価した。

[0322] （応力緩和特性）

前記銅合金薄板の、圧延方向に対して、平行方向より厳しい直角方向の応力緩和

率を測定し、この方向の耐応力緩和特性を評価した。下記応力緩和率測定試験において、圧延方向に対して直角方向の応力緩和率が10％未満のものが、耐応力緩和特性として合格となる。

[0323] 応力緩和率は、具体的には、前記銅合金薄板から試験片を採取し、図3に示す片持ち梁方式を用いて測定した。幅10mmの短冊状試験片1（長さ方向が板材の圧延方向に対し直角方向になるもの）を切り出し、その一端を剛体試験台2に固定し、試験片1のスパン長Lの部分にd（＝10mm）の大きさのたわみ量を与える。このとき、材料耐力の80％に相当する表面応力が材料に負荷されるようにLを決める。これを120℃のオーブン中に3000時間保持した後に取り出し、たわみ量dを取り去ったときの永久歪みδを測定し、RS＝（δ／d）×100で応力緩和率（RS）を計算する。

[0324] 表8から明らかな通り、表7の本発明の第4の態様の組成内の銅合金（合金番号49～58）である発明例64～74は、最終冷間圧延におけるロール径と1パス当たりの最小圧下率などの製造方法も好ましい条件内で製造されている。このため、表8の発明例は、板表面の{200}面からのX線回折強度ピークの半価幅をそのピーク高さで割った値が1.0×10^{-4}以上である転位密度を有する。

[0325] また、この他、発明例は、組成範囲が適切で、また上記した好ましい条件内で製造されているために、粗大なNiの酸化物、晶出物、析出物などのNi化合物が抑制され、微細なNi化合物などの量や、Niの固溶量を確保できているものと推考される。

[0326] この結果、前記発明例64～72は、導電率が30％IACS以上で、圧延方向に対し直角方向のより厳しい応力緩和率が10％未満である端子・コネクタ特性を有している。そして、その上で、更に、0.2％耐力が500MPa以上であるとともに、プレス打ち抜き性にも優れる機械的特性を有する。即ち、発明例は、導電率、強度が高く、特に、プレス打ち抜き性や耐応力緩和特性に優れ、これら特性を兼備した銅合金板となっている。

[0327] ただ、表8の発明例の中でも、その他の元素量が前記した好ましい上限を越える発明例73、74（表7の合金番号57、58）は、導電率が比較的高い他の発明例に比して、導電率が低くなっている。発明例73は、元素Aグループ：Ca、Zr、Ag、Cr、Cd、Be、Ti、Co、Au、Ptの元素の合計が、表7の合金番号57の通り、前記した好ましい

上限1．0質量％を越えて高い。発明例74は、元素Bグループ：Hf、Th、Li、Na、K、Sr、Pd、W、S、C、Nb、Al、V、Y、Mo、Pb、In、Ga、Ge、As、Sb、Bi、Te、B、ミッシュメタルの合計が、表7の合金番号58の通り、前記した好ましい上限0．1質量％を越えて高い。

[0328] 表8の発明例67（表7の合金番号51）はNi含有量が下限値0．1％である。発明例68（表7の合金番号52）はNi含有量が上限値3．0％である。発明例69（表7の合金番号53）はSn含有量が下限値0．01％である。発明例70（表7の合金番号54）はSn含有量が上限値3．0％である。発明例71（表7の合金番号55）はP含有量が下限値0．01％である。発明例72（表7の合金番号56）はP含有量が上限値0．3％である。

[0329] また、最終冷間圧延におけるロール径と1パス当たりの最小圧下率などの製造条件が、下限側である発明例65は、発明例64よりも耐応力緩和特性、強度が比較的低い。

[0330] 表8の比較例75～80は、最終冷間圧延におけるロール径と1パス当たりの最小圧下率などの製造方法も好ましい条件内で製造されている。このため、比較例75～80は、板表面の{200}面からのX線回折強度ピークの半価幅をそのピーク高さで割った値が$1．0\times10^{-4}$以上である転位密度を有する。にもかかわらず、これら比較例は、表7の合金番号59～64の本発明の第4の態様の組成外の銅合金を用いているために、導電率、強度、耐応力緩和特性、プレス打ち抜き性のいずれかが、発明例に比して著しく劣る。

[0331] 表8の比較例75はNiの含有量が下限を低めに外れている（表7の合金番号59）。このため、強度や耐応力緩和特性が低く、低強度のためプレス打ち抜き性も低い。比較例76はNiの含有量が上限を高めに外れている（表7の合金番号60）。このため、強度と導電率のバランスが低い。

[0332] 比較例77はSnの含有量が下限を低めに外れている（表7の合金番号61）ため、強度が低すぎ、プレス打ち抜き性も低い。比較例78の銅合金はSnの含有量が上限を高めに外れている（表7の合金番号62）ため、導電率が著しく低い。

[0333] 比較例79はPの含有量が下限を低めに外れている（表7の合金番号63）ため、強

度、耐応力緩和特性、プレス打ち抜き性が低い。比較例80はPの含有量が上限を高めに外れている(表7の合金番号64)ため、熱間圧延中に割れを生じて、特性評価ができなかった。

[0334] 表8の比較例81、82は、表1の本発明の第4の態様の組成内の銅合金(合金番号49、50)であり、他の製造条件も発明例と同じく好ましい範囲内である。にもかかわらず、最終冷間圧延の条件のみが好ましい範囲から外れる。比較例81は最終冷間圧延の1パス当たりの最小圧下率(%)が小さすぎる。比較例82は最終冷間圧延のロール径(mm)が大きすぎ、1パス当たりの最小圧下率(%)とが小さすぎる。

[0335] この結果、比較例81、82は、板表面の{200}面からのX線回折強度ピークの半価幅をそのピーク高さで割った値が1.0×10^{-4}未満であり、転位密度が少なすぎる。この結果、これら比較例はプレス打ち抜き性が発明例に比して著しく劣る。また、強度、耐応力緩和特性も、発明例に比して低い。

[0336] 以上の結果から、プレス打ち抜き性を満たし、他の端子・コネクタとしての強度、耐応力緩和特性などの要求特性にも優れたCu－Ni－Sn－P系銅合金板を得るための、本発明の第4の態様の銅合金板の成分組成、組織、更には、この組織を得るための好ましい製造条件の意義が裏付けられる。

[0337] [表7]

区分	番号	銅合金板の化学成分組成（残部Cu）									
		Ni	Sn	P	Fe	Zn	Mn	Si	Mg	元素A グループ	元素B グループ
発明例	49	0.7	1.2	0.05	0.02	0.05	—	—	—	—	—
	50	1.2	0.7	0.07	0.02	—	—	0.01	—	—	—
	51	0.1	1.2	0.05	0.02	0.05	—	—	—	—	—
	52	3.0	1.2	0.05	0.02	—	0.01	—	—	—	—
	53	0.7	0.01	0.05	0.02	0.05	—	—	0.01	—	—
	54	0.5	3.0	0.04	0.02	—	—	0.01	—	—	—
	55	1.2	0.7	0.01	0.02	—	—	—	0.01	—	—
	56	1.2	0.7	0.3	0.02	—	0.01	—	—		—
	57	0.7	1.2	0.05	0.02	0.05	0.01	—	—	1.3	—
	58	0.7	1.2	0.05	0.02	0.05	—	—	—	—	0.2
比較例	59	0.04	1.2	0.05	0.02	0.05	0.01	—	—	—	—
	60	3.2	1.0	0.05	0.02	—	—	0.01	—	—	—
	61	0.7	—	0.05	0.02	0.05	—	—	—	—	—
	62	0.7	3.2	0.05	0.02	—	0.01	—	0.01	—	—
	63	0.7	1.2	0.004	0.02	0.05	—	—	—	—	—
	64	0.7	1.2	0.35	0.02	—	—	—	0.01	—	—

＊－は検出限界以下であることを示す。
＊その他の元素Aグループ：
Ca、Zr、Ag、Cr、Cd、Be、Ti、Co、Au、Ptの合計含有量
＊その他の元素Bグループ：
Hf、Th、Li、Na、K、Sr、Pd、W、S、C、Nb、Al、V、Y、Mo、Pb、In、Ga、Ge、As、Sb、Bi、Te、B、ミッシュメタルの合計含有量

[0338] [表8]

区分	番号	合金番号 表7	最終冷間圧延		銅合金板組織	銅合金板特性				
			ロール径 mm	最小圧下率 %/1パス	X線回折(200)面強度ピーク半価幅/ピーク高 ×10⁻¹	導電率 %IACS	引張強度 MPa	0.2%耐力 MPa	応力緩和率 %	プレス打ち抜き性
発明例	64	49	60	30	1.6	35	595	575	7	○
	65	49	70	20	1.2	36	570	555	9	○
	66	50	60	20	1.2	37	565	545	8	○
	67	51	70	20	1.1	40	540	525	9	○
	68	52	60	20	1.5	34	585	570	7	○
	69	53	60	20	1.1	44	520	505	9	○
	70	54	50	40	2.0	30	640	620	7	○
	71	55	60	20	1.2	43	520	505	9	○
	72	56	50	40	1.6	32	620	600	8	○
	73	57	60	40	1.8	27	650	635	7	○
	74	58	50	30	1.7	29	635	620	9	○
比較例	75	59	60	20	1.1	39	505	485	11	△
	76	60	50	20	1.4	30	570	555	7	○
	77	61	60	20	1.2	43	490	470	9	△
	78	62	60	30	1.7	25	640	620	7	○
	79	63	60	20	1.0	41	500	480	11	△
	80	64	—	—	—	—	—	—	—	—
	81	49	60	10	0.90	36	545	530	11	×
	82	50	100	10	0.71	38	530	515	12	×

[0339] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。

なお、本出願は、2007年8月7日付けで出願された日本特許出願(特願2007－205630)、2007年9月7日付けで出願された日本特許出願(特願2007－232641)、2007年9月27日付けで出願された日本特許出願(特願2007－252036)、及び2007年9月27日付けで出願された日本特許出願(特願2007－252037)に基づいており、その全体が引用により援用される。

また、ここに引用されるすべての参照は全体として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0340] 以上説明したように、本発明の第1の態様によれば、前記高効率化、高速化した自動車用端子・コネクタなどの接続部品を製造するプレス成形工程に対応し、端子・コネクタとしての要求特性をも満たす、強度－延性バランスに優れたCu－Ni－Sn－P系合金板を提供することができる。

また本発明の第2の態様によれば、圧延方向に対して直角方向の耐応力緩和特性を満たし、圧延方向に対して平行方向の耐応力緩和特性とに差があまりなく、他の端子・コネクタとしての要求特性にも優れたCu－Ni－Sn－P系銅合金板を提供することができる。

また、本発明の第3の態様によれば、圧延と直角方向の耐応力緩和特性を満たし、曲げ加工性に優れ、他の端子・コネクタとしての要求特性にも優れたCu－Ni－Sn－P系銅合金板を提供することができる。

また、本発明の第4の態様によれば、プレス打ち抜き性を満たし、他の端子・コネクタとしての強度、耐応力緩和特性などの要求特性にも優れたCu－Ni－Sn－P系銅合金板を提供することができる。

従って、本発明は、特に自動車用端子・コネクタなどの接続部品用として好適である。

請求の範囲

[1] 質量%で、Ni:0．1～3．0%、Sn:0．01～3．0%及びP:0．01～0．3%を含み、残部銅および不可避的不純物からなる銅合金板であって、導電率が32%IACS以上で、圧延方向に対し平行方向の応力緩和率が15%以下である端子・コネクタ特性を有し、更に、0．2%耐力が500MPa以上であるとともに、伸びが10%以上である機械的特性を有する銅合金板。

[2] 前記銅合金板が、X線回折パターンにおけるX線回折角(2θ)において100～102° の間に強度ピークが存在するものである請求項1に記載の銅合金板。

[3] 前記銅合金板が、導電率が35%IACS以上で、更に、0．2%耐力が520MPa以上であるとともに、伸びが12%以上である機械的特性を有する請求項1又は2に記載の銅合金板。

[4] 質量%で、Ni:0．1～3．0%、Sn:0．01～3．0%及びP:0．01～0．3%を含み、残部銅および不可避的不純物からなる銅合金板であって、板表面の(200)面からのX線回折強度I(200)と、板表面の(220)面からのX線回折強度I(220)との比、I(200)／I(220)が0．25以下であるとともに、平均結晶粒径が5．0μm以下である銅合金板。

[5] 質量%で、Ni:0．1～3．0%、Sn:0．01～3．0%及びP:0．01～0．3%を含み、残部銅および不可避的不純物からなる銅合金板であって、この銅合金板の集合組織が、Brass方位の方位分布密度が40%以下であり、かつBrass方位とS方位とCopper方位の方位分布密度の和が30%以上90%以下である銅合金板。

[6] 質量%で、Ni:0．1～3．0%、Sn:0．01～3．0%及びP:0．01～0．3%を含み、残部銅および不可避的不純物からなる銅合金板であって、板表面の{200}面からのX線回折強度ピークの半価幅をそのピーク高さで割った値が$1．0\times10^{-4}$以上である銅合金板。

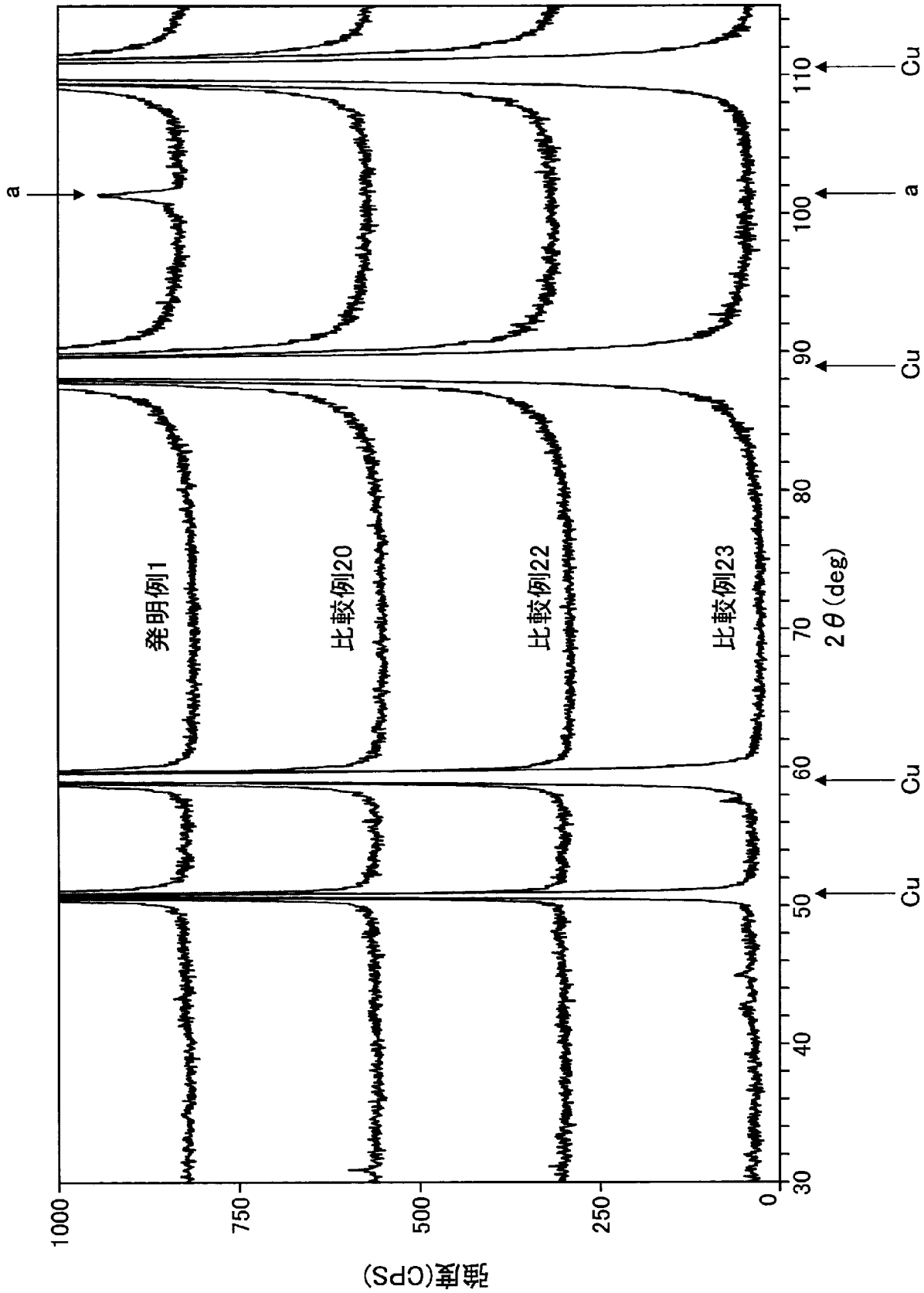
[7] 更に、質量%で、Fe:0．5%以下、Zn:1%以下、Mn:0．1%以下、Si:0．1%以下、及びMg:0．3%以下からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む請求項1～6のいずれか1項に記載の銅合金板。

[8] 更に、Ca、Zr、Ag、Cr、Cd、Be、Ti、Co、Au及びPtからなる群から選ばれる少な

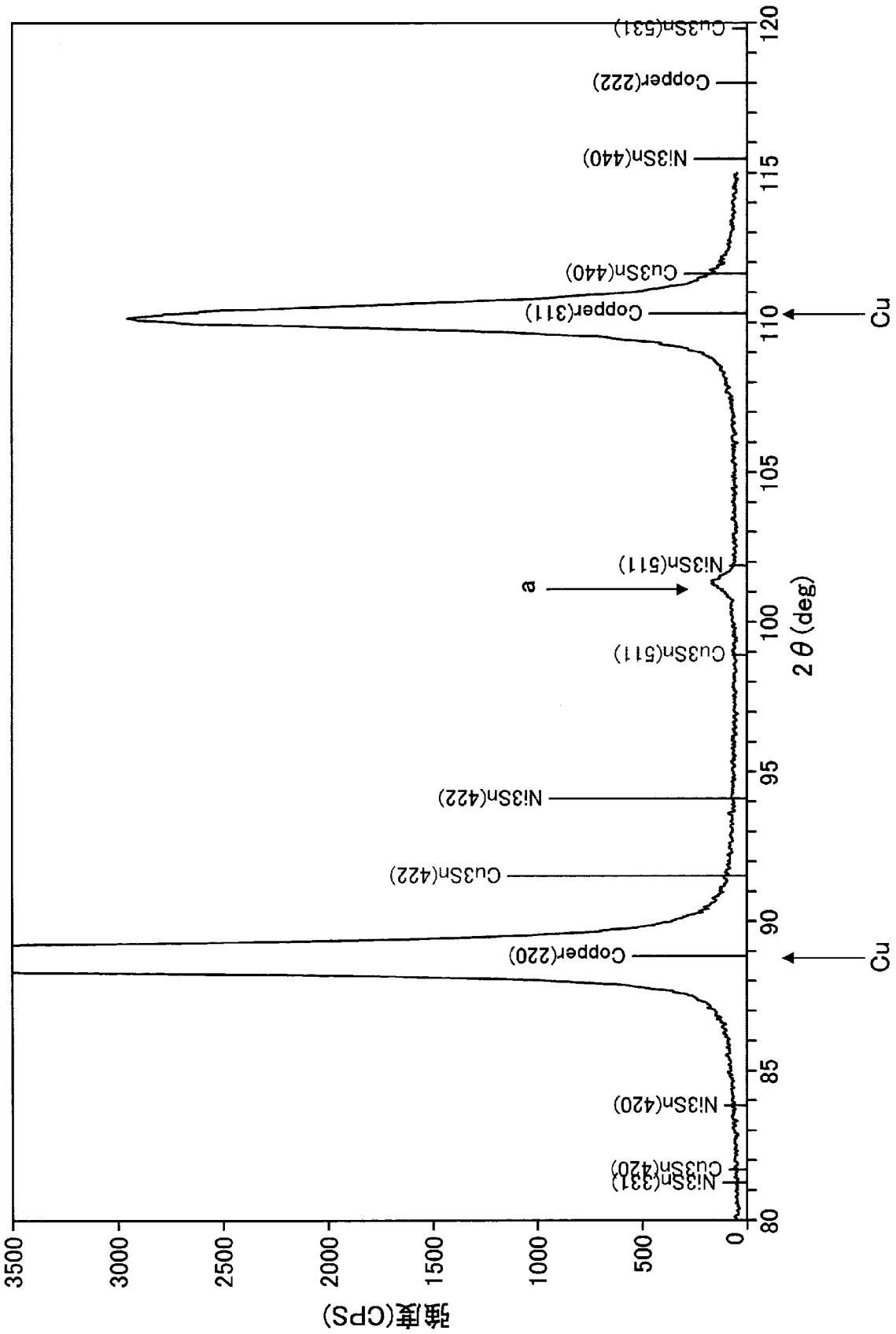
くとも1種を、合計量で1．0質量％以下含む請求項1～7のいずれか1項に記載の銅合金板。

[9] 更に、Hf、Th、Li、Na、K、Sr、Pd、W、S、C、Nb、Al、V、Y、Mo、Pb、In、Ga、Ge、As、Sb、Bi、Te、B及びミッシュメタルからなる群から選ばれる少なくとも1種を、合計量で0．1質量％以下含む請求項1～8のいずれか1項に記載の銅合金板。

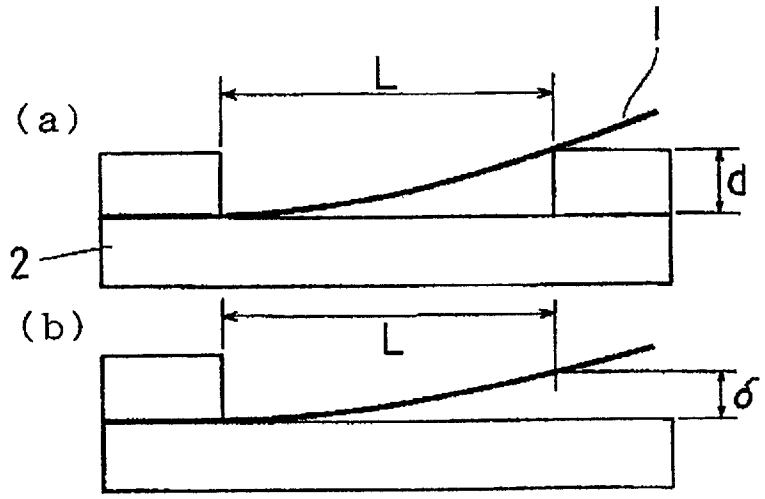
[図1]


強度(CPS)
1000
750
500
250
0
30
40
50
60
70
80
90
100
110
2θ(deg)
Cu
Cu
Cu
a
a
発明例1
比較例20
比較例22
比較例23

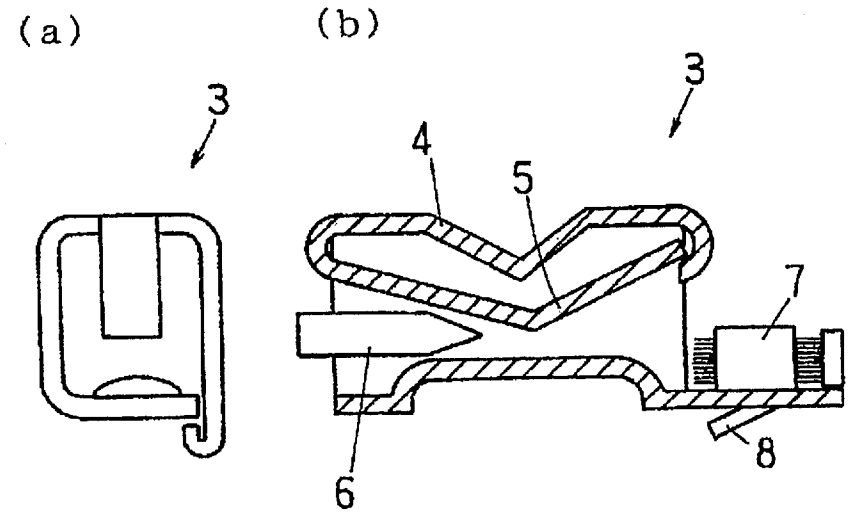
[図2]


強度(CPS)
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
80
85
90
95
100
105
110
115
120
2θ (deg)
Ni3Sn(331)
Cu3Sn(420)
Ni3Sn(420)
Copper(220)
Cu
Cu3Sn(422)
Ni3Sn(422)
Cu3Sn(511)
a
Ni3Sn(511)
Copper(311)
Cu
Cu3Sn(440)
Ni3Sn(440)
Copper(222)
Cu3Sn(531)

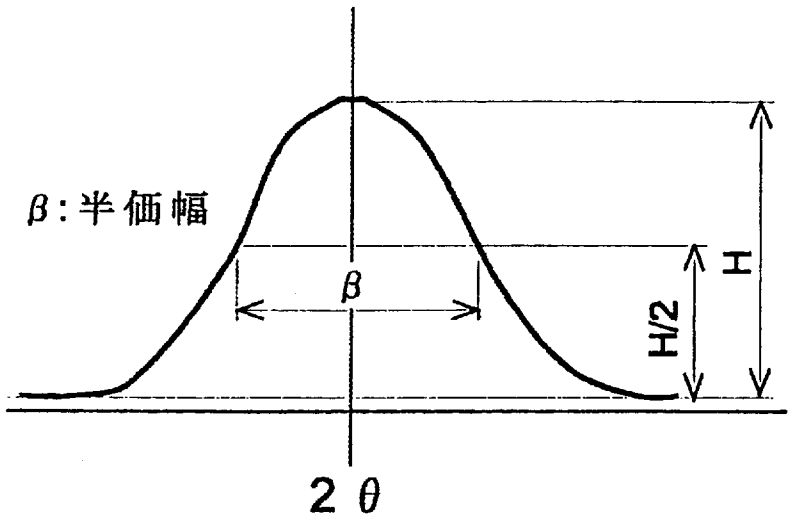
[図3]



[図4]

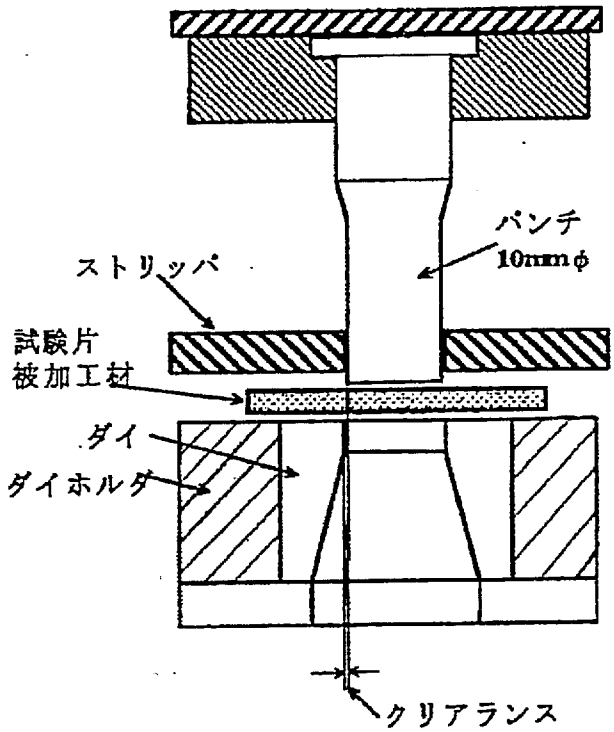


[図5]

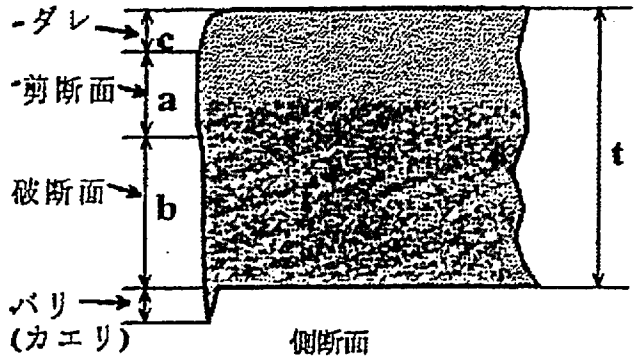


[図6]

(a)


パンチ
10mmφ
ストリッパ
試験片
被加工材
ダイ
ダイホルダ
クリアランス

(b)


ダレ
c
剪断面
a
破断面
b
バリ
(カエリ)
t
側断面

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/063320

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C22C9/06(2006.01)i, *C22C9/02*(2006.01)i, *C22F1/08*(2006.01)i, *H01R13/03*(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)
C22C9/00-9/10, C22F1/08, H01R13/03, C22F1/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 62-099430 A (Dowa Mining Co., Ltd., Dowa Kinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha), 08 May, 1987 (08.05.87), Claims; alloy No.5 according to the present invention on tables 1 and 2 (Family: none)	1-3,7-9 4-6
X A	JP 62-227052 A (Dowa Mining Co., Ltd.), 06 October, 1987 (06.10.87), Claims; alloy No.3 according to the present invention on tables 1 and 2 (Family: none)	1-3,7-9 4-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 15 October, 2008 (15.10.08)	Date of mailing of the international search report 28 October, 2008 (28.10.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/063320

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 2007-169741 A (Kobe Steel, Ltd.), 05 July, 2007 (05.07.07), Par. No. [0008] & US 2007/0148032 A1 & EP 1801249 A1 & CN 1986857 A & KR 2007/0066968 A	1-9
A	JP 2002-180165 A (Dowa Mining Co., Ltd.), 26 June, 2002 (26.06.02), Claims 1 to 4 & US 2002/0108685 A1	4,7-9
A	JP 2006-083465 A (Kobe Steel, Ltd.), 30 March, 2006 (30.03.06), Claim 1 & EP 1803829 A1 & WO 2006/019035 A1 & CN 1001965 A	5,7-9
P,A	JP 2008-024994 A (Kobe Steel, Ltd.), 07 February, 2008 (07.02.08), Claim 1 & WO 2008/010378 A1	6-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/063320

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claims 1-3 and the invention of the parts of claims 7-9 quoting claims 1-3 relate to copper alloy sheets specified in stress relaxation coefficient, proof strength and elongation.

The inventions of claim 4 and the parts of claims 7-9 quoting claim 4 relate to copper alloy sheets specified in I(200)/I(220) and average crystal grain diameter.

The inventions of claim 5 and the parts of claims 7-9 quoting claim 5 relate to copper alloy sheets specified in the orientation distribution density in brass orientation and the sum of orientation distribution densities in brass (continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

the

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

orientation, S-orientation and copper orientation.

The inventions of claim 6 and the parts of claims 7-9 quoting claim 6 relate to copper alloy sheets specified in the quotient of the half-value breadth of X-ray diffracted intensity peak from the {200} face of the sheet surface divided by the height of the peak.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００８／０６３３２０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C22C9/06(2006.01)i, C22C9/02(2006.01)i, C22F1/08(2006.01)i, H01R13/03(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.　C22C9/00-9/10, C22F1/08, H01R13/03, 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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００８年

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）

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	関連する請求の範囲の番号
Ｘ Ａ	ＪＰ　６２－０９９４３０　Ａ（同和鉱業株式会社、同和金属工業株式会社）１９８７．０５．０８，特許請求の範囲、第１及び第２表の本発明合金Ｎｏ．５（ファミリーなし）	１－３、７－９ ４－６
Ｘ Ａ	ＪＰ　６２－２２７０５２　Ａ（同和鉱業株式会社）１９８７．１０．０６，特許請求の範囲、第１及び第２表の本発明合金Ｎｏ．３（ファミリーなし）	１－３、７－９ ４－６

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 １５．１０．２００８	国際調査報告の発送日 ２８．１０．２００８
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）　４Ｋ　３７７０ 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	関連する請求の範囲の番号
Ａ	ＪＰ　２００７－１６９７４１　Ａ（株式会社神戸製鋼所）２００７．０７．０５，【０００８】　＆　ＵＳ　２００７／０１４８０３２　Ａ１　＆　ＥＰ　１８０１２４９　Ａ１　＆　ＣＮ　１９８６８５７　Ａ　＆　ＫＲ　２００７／００６６９６８　Ａ	１－９
Ａ	ＪＰ　２００２－１８０１６５　Ａ（同和鉱業株式会社）２００２．０６．２６，請求項１－４　＆　ＵＳ　２００２／０１０８６８５　Ａ１	４、７－９
Ａ	ＪＰ　２００６－０８３４６５　Ａ（株式会社神戸製鋼所）２００６．０３．３０，請求項１　＆　ＥＰ　１８０３８２９　Ａ１　＆　ＷＯ　２００６／０１９０３５　Ａ１　＆　ＣＮ　１００１９６５　Ａ	５、７－９
Ｐ，Ａ	ＪＰ　２００８－０２４９９４　Ａ（株式会社神戸製鋼所）２００８．０２．０７，請求項１　＆　ＷＯ　２００８／０１０３７８　Ａ１	６－９

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００８／０６３３２０

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求の範囲＿＿＿＿＿＿＿＿ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求の範囲＿＿＿＿＿＿＿＿ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求の範囲＿＿＿＿＿＿＿＿ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲１－３、請求の範囲１－３を引用する場合の請求の範囲７－９に係る発明は、応力緩和率、耐力、伸びを特定した銅合金板に関する発明である。
請求の範囲４、請求の範囲４を引用する場合の請求の範囲７－９に係る発明は、Ｉ（２００）／Ｉ（２２０）及び平均結晶粒径を特定した銅合金板に関する発明である。
請求の範囲５、請求の範囲５を引用する場合の請求の範囲７－９に係る発明は、Ｂｒａｓｓ方位の方位分布密度及びＢｒａｓｓ方位とＳ方位とＣｏｐｐｅｒ方位の方位分布密度の和を特定した銅合金板に関する発明である。
請求の範囲６、請求の範囲６を引用する場合の請求の範囲７－９に係る発明は、板表面の｛２００｝面からのＸ線回折強度ピークの半価幅をそのピーク高さで割った値を特定した銅合金板に関する発明である。

１．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。

２．☑ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。