



(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 201714185 A

(43) 公開日：中華民國 106 (2017) 年 04 月 16 日

(21) 申請案號：105120162

(22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 06 月 27 日

(51) Int. Cl. : H01B1/02 (2006.01)

C22F1/08 (2006.01)

C22C9/06 (2006.01)

(30) 優先權：2015/10/05 日本

JP2015-197858

(71) 申請人：J X 金屬股份有限公司 (日本) JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION

(JP)

日本

(72) 發明人：堀江弘泰 HORIE, HIROYASU (JP)

(74) 代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 19 頁

(54) 名稱

電子零件用 Cu-Co-Ni-Si 合金

(57) 摘要

本發明提供一種除對卡遜(Corson)銅合金賦予高強度且高導電以外，亦賦予有通常難以與強度同時實現之彎曲性之可靠性得到提昇之電子零件用 Cu-Co-Ni-Si 合金。

本發明係一種電子零件用 Cu-Co-Ni-Si 合金，其含有 0.5~3.0 質量%之 Co 及 0.1~1.0 質量%之 Ni，以 Ni 相對於 Co 之濃度(質量%)比(Ni/Co)成為 0.1~1.0 之方式進行調整，且以(Co+Ni)/Si 質量比成為 3~5 之方式含有 Si，並且剩餘部分由 Cu 及不可避免之雜質所構成，對至少 100 個第二相粒子進行測定而獲得之 Co 相對於 Ni 之濃度比(Co/Ni)之變異係數為 20%以下。

201714185

發明摘要

※ 申請案號：105120162

※ 申請日：105/06/27

※IPC 分類：*H01B 1/02* (2006.01)
G22F 1/08 (2006.01)
G22G 9/06 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

電子零件用 Cu-Co-Ni-Si 合金

【中文】

本發明提供一種除對卡遜 (Corson) 銅合金賦予高強度且高導電以外，亦賦予有通常難以與強度同時實現之彎曲性之可靠性得到提昇之電子零件用 Cu-Co-Ni-Si 合金。

本發明係一種電子零件用 Cu-Co-Ni-Si 合金，其含有 0.5~3.0 質量%之 Co 及 0.1~1.0 質量%之 Ni，以 Ni 相對於 Co 之濃度 (質量%) 比 (Ni/Co) 成為 0.1~1.0 之方式進行調整，且以 (Co+Ni) / Si 質量比成為 3~5 之方式含有 Si，並且剩餘部分由 Cu 及不可避免之雜質所構成，對至少 100 個第二相粒子進行測定而獲得之 Co 相對於 Ni 之濃度比 (Co/Ni) 之變異係數為 20% 以下。

【英文】

無

【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)

電子零件用 Cu—Co—Ni—Si 合金

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種對電子零件、尤其是連接器、電池端子、插孔、繼電器、開關、引線框架等較佳之電子零件用 Cu—Co—Ni—Si 合金。

【先前技術】

【0002】 習知通常作為電氣·電子機器用材料，除鐵系材料以外，亦廣泛使用導電性及導熱性優異之磷青銅、紅黃銅、黃銅等銅系材料。近年來，對電氣·電子機器之小型化、輕量化、高功能化之要求提高，進而對伴隨著其之高密度構裝化之要求提高，從而對應用於該等之銅系材料亦要求有各種特性。

【0003】 伴隨著零件之小型化而材料之薄壁化進展，而要求材料強度提昇。於繼電器等用途中，疲勞特性之要求提高，而必須提昇強度。又，伴隨著零件之小型化，彎曲加工之情形時之條件變嚴格，而要求一面具有較高之強度，一面彎曲加工性優異。進而有於加工為零件後，伴隨著通電量之上升而發熱之情況，就抑制發熱之觀點而言，要求導電率提昇。

【0004】 於專利文獻 1 中揭示有一種彎曲加工性、強度、導電率之平衡性優異之 Cu—Ni—Co—Si 系合金，其係於將自板表面中之{111}面之繞射強度設為 $I\{111\}$ ，將自{200}面之繞射強度設為 $I\{200\}$ ，將自{220}面之繞射

強度設為 $I\{220\}$ ，將自 $\{311\}$ 面之繞射強度設為 $I\{311\}$ ，將該等繞射強度中自 $\{200\}$ 面之繞射強度之比率設為 $R\{200\} = I\{200\} / (I\{111\} + I\{200\} + I\{220\} + I\{311\})$ 的情形時， $R\{200\}$ 為 0.3 以上者。

【0005】 於專利文獻 2 中揭示有一種高強度且具有良好之彎曲加工性，而且為高導電率之本發明之電氣電子零件用銅合金板材，具體而言，揭示有如下技術：藉由將利用 SEM-EBSD（掃描式電子顯微鏡—電子背向散射繞射）法所獲得之測定結果中，自 Cube（立方體）方位偏移之角度（方位差）未達 15° 之晶粒之面積率設為未達 10%，且將自 Cube 方位偏移之角度為 $15\sim 30^\circ$ 之晶粒之面積率設為 15% 以上，而兼顧強度與彎曲加工性。

【0006】

[專利文獻 1] 日本特開 2009-007666 號公報

[專利文獻 2] 國際公開第 2011/068124 號

【發明內容】

【0007】 然而，根據專利文獻 1 之記載，完成所有步驟之最終狀態下之 $R\{200\}$ 會受到於製造步驟中最後之中間固溶熱處理中所發生之材料之再結晶中發達的結晶方位較大影響，因此較佳為適當地調整該最後之中間固溶熱處理之前之步驟，具體而言，進行藉由進行如下所述步驟而實現所需之繞射強度：進行 50% 以上之加工率之冷軋，進行“如使局部再結晶或獲得平均結晶粒徑為 $5\ \mu\text{m}$ 以下之再結晶組織”之熱處理後，繼而於 50% 以下之加工率之冷軋後進行最後之中間固溶熱處理。

【0008】 又，於專利文獻 2 中記載有如下內容：於經鑄造、熱軋、冷

軋 1、中間退火、冷軋 2、固溶熱處理、冷軋 3、時效熱處理、最終冷軋、低溫退火之各步驟而製造時，將冷軋 1 之壓延率設為 70%以上，或者於 600～1000°C 下進行固溶處理 5 秒至 300 秒，或者進行 5～40%之壓延率之冷軋 3，藉此形成所需之纖維，且記載有如下內容：尤其是於冷軋 3 中，有效的是利用冷軋之軋粗糙度不同之軋實施不同之摩擦壓延。

【0009】 今後，對於卡遜銅合金，除要求有高強度且高導電以外，亦要求有彎曲性，並且通常難以兼顧強度與彎曲性，從而就提昇可靠性之觀點而言留有改善之餘地。

【0010】 本發明人進行努力研究，結果於 Cu—Co—Ni—Si 合金中若可使析出物之組成統一，則差排變得均勻，而彎曲加工時之應力被分散，發現從期待彎曲加工性之提昇之觀點而言之最佳之固溶處理條件，從而完成本發明。

【0011】 即，本發明係

(1) 一種電子零件用 Cu—Co—Ni—Si 合金，其含有 0.5～3.0 質量%之 Co 及 0.1～1.0 質量%之 Ni，並以 Ni 相對於 Co 之濃度（質量%）比（Ni/Co）成為 0.1～1.0 之方式進行調整，且以（Co+Ni）/Si 質量比成為 3～5 之方式含有 Si，並且剩餘部分由 Cu 及不可避免之雜質所構成，對至少 100 個第二相粒子進行測定而獲得之 Co 相對於 Ni 之濃度比（Co/Ni）的變異係數為 20%以下。

(2) 如(1)記載之合金，其進而含有總計最大為 1.0 質量%之選自 Fe、Mg、Sn、Zn、B、P、Cr、Zr、Ti、Al 及 Mn 之群中至少 1 種。

(3) 如(1)或(2)記載之合金，其中，粒徑為 5～30 nm 之第二相粒

子的個數之平均為 3.0×10^8 個/mm² 以上。

(4) 如(1)至(3)中任一項記載之合金，其與壓延方向平行之方向上之 0.2%保證應力為 650 MPa 以上，且導電率為 50%IACS 以上。

(5) 如(1)至(4)中任一項記載之合金，其以彎曲半徑(R) / 板厚(t) = 1.0 之方式，於 Badway (彎曲軸與壓延方向為相同方向) 進行 W 彎曲試驗時，彎曲部表面之平均粗糙度 Ra 為 1.0 μm 以下。

(6) 一種電子零件，其具備(1)至(5)中任一項記載之合金。

【0012】 根據本發明，提供一種除對卡遜銅合金賦予有高強度且高導電以外，亦賦予有通常難以與強度同時實現之彎曲性之可靠性得到提昇之電子零件用 Cu-Co-Ni-Si 合金。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0013】 以下，對本發明之電子零件用 Cu-Co-Ni-Si 合金之一實施形態進行說明。再者，關於本發明中之%，只要未特別事先說明，則表示質量%。

【0014】 (1) 基材之組成

首先，對合金組成進行說明。本發明之銅合金為 Cu-Co-Ni-Si 系合金。再者，本說明書中，亦將於 Cu-Co-Ni-Si 之基本成分中添加有 Fe、Mg、Sn、Zn、B、P、Cr、Zr、Ti、Al 及 Mn 等其他合金元素之銅合金總稱

為 Cu—Co—Ni—Si 系合金。

【0015】 Co 具有與下述 Ni、Si 一併形成 Co—Ni—Si 系析出物，而提昇銅合金板材之強度與導電性之效果。於 Co 含量過小之情形時，難以充分地發揮該效果。因此，Co 含量較佳設為 0.5 質量%以上，進而較佳設為 0.8 質量%以上，更佳設為 1.1 質量%以上。另一方面，由於 Co 之熔點高於 Ni，故而若 Co 含量過大，則難以完全固溶，而未固溶之部分對強度並無幫助。因此，Co 含量較佳設為 3.0 質量%以下，進而較佳設為 2.0 質量%以下。

【0016】 Ni 具有與 Co、Si 一併形成 Co—Ni—Si 系析出物，而提昇銅合金板材之強度與導電性之效果。於 Ni 含量過小之情形時，難以充分地發揮該效果。因此，Ni 含量較佳設為 0.1 質量%以上，進而較佳設為 0.2 質量%以上，更佳設為 0.3 質量%以上。另一方面，若 Ni 含量過大，則強度提昇效果飽和，而且導電率降低。又，容易產生粗大之析出物，而成為彎曲加工時之破裂之原因。因此，Ni 含量較佳設為 1.0 質量%以下，進而較佳設為 0.8 質量%以下。

【0017】 又，本發明之特徵在於發揮如下效果：使 Co—Ni—Si 系析出物產生而使銅合金板材之強度與導電性提昇為更高之等級，並且提昇彎曲性。藉由減小析出物之組成之差異，因壓延被導入之應變會變得均勻，而會使彎曲性提昇。即，要求於各個析出物之組成中，一定程度地減小 Co 相對於 Ni 之濃度比 (Co/Ni) 之變異係數。就該觀點而言，將析出物中 Co 相對於 Ni 之濃度比 (Co/Ni) 之變異係數，即「標準偏差/平均值 $\times 100$ 」設為 20%以下，較佳設為 16%以下。再者，該析出物中濃度比 (Co/Ni) 之變異係數係對作為析出物之第二相粒子 100 個以上進行測定，並能夠進

行估算之值。

又，為了將此種析出物中之 (Co/Ni) 濃度比之變異係數設為特定以下，可預先以第二相粒子之析出前合金材料中之 Ni/Co 濃度 (質量%) 比成為 0.1~1.0、較佳為 0.2~0.7 之方式進行調整。

【0018】 Si 係與 Ni、Co 一併形成 Co-Ni-Si 系析出物。但是，合金中之 Ni、Co 及 Si 未必會藉由時效處理而全部成為析出物，一定程度上會以固溶於 Cu 基質中之狀態存在。固溶狀態之 Ni、Co 及 Si 多少會提昇銅合金板材之強度，但與析出狀態相比，強度提昇效果較小，又，會成為使導電率降低之主要原因。因此，關於 Si 之含量，通常而言，較佳為儘可能地接近析出物 $(\text{Ni} + \text{Co})_2\text{Si}$ 之組成比。即，通常將 (Co+Ni) / Si 質量比以約 4.2 為中心而調整為 3~5，且 Si 係以 (Co+Ni) / Si 質量比成為該範圍之方式進行添加。

【0019】 於本發明之銅合金板材中，可視需要添加 Fe、Mg、Sn、Zn、B、P、Cr、Zr、Ti、Al 及 Mn 等。例如，Sn 與 Mg 有提昇耐應力緩和特性之效果，Zn 有改善銅合金板材之焊接性及鑄造性之效果，Fe、Cr、Mn、Ti、Zr、Al 等具有提昇強度之作用。除此以外，P 具有脫酸效果，B 具有鑄造組織之微細化效果，且具有提昇熱加工性之效果。但是，若該等添加元素之量過大，則會大幅損害製造性或導電率。因此，合計可含有 0~1.0 質量%。又，若考慮強度、導電率、彎曲性之平衡性，則較佳為含有以總量計 0.1~0.7 質量%之上述元素之 1 種以上。再者，關於每一種添加元素，考慮耐應力緩和特性、強度、焊接性、鑄造性、熱加工性之提昇等之平衡性，於不超過合計量之範圍內，Zn 可含有 0.1 質量%以上且 1.0 質量%以下，Sn 及 Cr

可含有 0.1 質量%以上且 0.8 質量%以下，Fe、Mg 及 Mn 可含有 0.1 質量%以上且 0.5 質量%以下，B、P、Zr、Ti 及 Al 可含有 0.01 質量%以上且 0.2 質量%以下。

【0020】 (2) 強度及導電率

本發明之合金為高強度且為高導電率，而較佳用於電子零件、尤其是連接器、電池端子、插孔、繼電器、開關、引線框架等。

此處，將強度以平行壓延方向之 0.2%保證應力 (YS) 之形式進行評價，該平行壓延方向之 0.2%保證應力 (YS) 係藉由使用加壓機，以拉伸方向與壓延方向平行之方式製作 JIS 13B 號試片，依據 JIS-Z2241 進行該試片之拉伸試驗而測得。就上述之用途之觀點而言，0.2%保證應力較佳為 650 MPa 以上，尤其是 700 MPa 以上。

又，將導電率以依據 JIS H 0505，利用四端子法所測得之導電率 (EC : %IACS) 之形式進行評價。就上述之用途之觀點而言，該導電率較佳為 50%IACS 以上，尤其是 60%IACS 以上。

【0021】 (3) 彎曲性表面粗糙度

於本發明中，將彎曲性以進行 W 彎曲試驗時之彎曲部表面之平均粗糙度 Ra 之形式進行評價。

即，以彎曲半徑 (R) / 板厚 (t) = 1.0 之方式，於 Badway (彎曲軸與壓延方向為相同方向) 進行 W 彎曲試驗時之彎曲部表面之平均粗糙度 Ra，若該平均粗糙度 Ra 越小則彎曲加工時之應力越分散，而越期待彎曲加工性之提昇。該就觀點而言，該彎曲部表面之平均粗糙度 Ra 較佳為 1.0 μm 以下。

(4) 析出物之個數濃度

於本發明中，將藉由控制析出物而改善強度、導電率及彎曲性設為課題。因此，較佳為評價該析出物之個數。即，對粒徑為 5~30 nm 之第二相粒子之個數進行計數，用計數所得之個數除以觀察面積，而算出個數濃度 ($\times 10^8$ 個/mm²)，針對 20 個視野 (各視野 1 μ m \times 1 μ m)，以相同方式算出個數濃度，以其平均值之形式對析出物之個數濃度進行評價。

具體而言，藉由利用聚焦離子束 (FIB) 切斷與壓延方向平行之剖面而使剖面露出後，使用掃描式穿透式電子顯微鏡 (日本電子股份有限公司 型號：JEM-2100F) 而求出所測定之析出物之個數濃度。就確保充分之強度 (0.2%保證應力) 之觀點而言，該析出物之個數濃度較佳為 3.0×10^8 個/mm² 以上，進而較佳為 5.0×10^8 個/mm² 以上。

此處，所謂第二相粒子，係指溶解鑄造之凝固過程中所產生之結晶物及其後之冷卻過程中產生之析出物；熱軋後之冷卻過程中所產生之析出物；固溶處理後之冷卻過程中所產生之析出物；及時效處理過程中所產生之析出物，通常具有 Co-Si 系或 Ni-Si 系之組成，但於本發明之情形時，典型而言具有 Co-Ni-Si 系之組成。關於第二相粒子之尺寸，係定義為於藉由利用電子顯微鏡之觀察而對與壓延方向平行之剖面進行組織觀察時，能夠被析出物包圍之最大圓之直徑。

【0022】 (5) 用途

本發明之 Cu-Co-Ni-Si 合金可加工為各種伸銅品、例如板、條、管、棒及線。本發明之銅合金並無限定，作為連接器、電池端子、插孔、繼電器、開關、引線框架等之電子零件材料較佳。

【0023】 (6) 製造方法

本發明之實施形態之電子零件用 Cu-Co-Ni-Si 合金係經鑄錠之熔解鑄造—均質退火、熱軋、急冷—冷軋、固溶處理—時效處理—最終冷軋—弛力退火而製造。

【0024】 <鑄錠製造>

使用大氣熔解爐，將電解銅、Ni、Co、Si 等原料熔解，而獲得所需之組成之熔液。然後，將該熔液鑄造成鑄錠。Ni、Co、Si 以外之添加元素係以從「由 Fe、Mg、Sn、Zn、B、P、Cr、Zr、Ti、Al 及 Mn 所組成之群」中含有 1 種或 2 種以上合計 0~1.0 質量%之方式進行添加。

【0025】 <均質化退火及熱軋>

由於製造鑄錠時所產生之凝固偏析或結晶物粗大，故而較理想為於均質化退火中儘可能地固溶於母相中而使凝固偏析或結晶物減少，並儘可能地使該等消失。其原因在於：該等會對彎曲加工性造成不良影響，藉由固溶於母相中，而有防止彎曲破裂之效果。

具體而言，於鑄錠製造步驟後，加熱至 900~1050°C 進行 3~24 小時均質化退火後，實施熱軋。自原本厚度直至整體之軋縮率為 90%之過程係較佳為設為 700°C 以上。其後，利用水冷快速地冷卻至室溫。

【0026】 <冷軋及固溶處理>

其後，於加工度（軋縮率）50%以上、較佳為 70%以上之條件下進行冷軋後，進行固溶處理。具體而言，加熱至 900~1050°C 並加熱 30 秒~10 分鐘。固溶處理係以使以 Ni、Co、Si 為首之添加元素固溶為目的。因此，除加熱溫度或加熱時間以外，重要的是亦控制升溫速度及冷卻速度。於固溶

處理前之升溫時，影響含有 Co 之第二相粒子之析出之 600~700°C 的升溫速度係控制為 50°C/秒以上。另一方面，固溶處理後之相同溫度範圍內之冷卻速度亦控制為 50°C/秒以上。關於其他溫度區域，亦較佳為使升溫速度及冷卻速度極力地變快。又，此時，藉由將對材料賦予之張力調整至 1 MPa 以上且 10 MPa 以下，可更容易控制第二相粒子之析出，而可使析出物中之 Ni/Co 濃度比之變異係數為 20% 以下，而充分確保粒徑 5~30 nm 之析出物之個數濃度，從而可賦予充分之強度。

【0027】 認為如上述般藉由使固溶處理中之 600~700°C 之升溫及冷卻速度變快，而抑制 Co-Si 系化合物之析出，結果會產生 Co-Ni-Si 系化合物之析出物。又，藉由使固溶處理中材料之張力低於習知之 20 MPa 左右而得以高強度化。其機制並不明確，但認為原因可能如下：於前一步驟中進行冷軋之情形時所導入之應變藉由升溫速度之控制而被均勻地解除，藉此利用其後之時效處理而得以高強度化。

【0028】 <時效處理>

固溶處理後接著進行時效處理。較佳為於材料溫度 450~600°C 加熱 5~25 小時，更佳為於材料溫度 480~570°C 加熱 10~20 小時。時效處理較佳為於氬氣 (Ar)、氮氣 (N₂)、氫氣 (H₂) 等非活性環境下進行以抑制氧化被膜之產生。

【0029】 <最終之冷軋>

時效處理後接著進行最終之冷軋。藉由最終之冷加工而可提高強度，但於本發明中，為了獲得如意欲之高強度及彎曲加工性之良好之平衡性，較理想為將軋縮率設為 5~40%，較佳為設為 10~35%。

【0030】 <弛力退火>

最終之冷軋後接著進行弛力退火。較佳為於材料溫度 350~650°C 加熱 1~3600 秒，更佳為於材料溫度 350~450°C 加熱 1500~3600 秒、於材料溫度 450~550°C 加熱 500~1500 秒、於材料溫度 550~650°C 加熱 1~500 秒。

【0031】 再者，業者可理解於上述各步驟之間可適當進行用以去除表面之氧化皮之研削、研磨、噴丸（shot blasting）酸洗等步驟。

[實施例]

【0032】 以下，將本發明之實施例（發明例）與比較例一併表示，但該等係為了更充分地理解本發明及其優點而提供者，而並非意欲限定發明者。

【0033】 將含有表 1 所記載之各添加元素且剩餘部分由銅及雜質所構成之銅合金於高頻熔解爐中以 1300°C 進行熔製，而鑄造成厚度 30 mm 之鑄錠。繼而，將該鑄錠於 1000°C 加熱 3 小時後，進行熱軋直至板厚 10 mm，熱軋結束後快速進行冷卻。繼而，為了去除表面之氧化皮而實施表面切削至厚度 9 mm 後，藉由冷軋而製成厚度 0.111~0.167 mm 之板。繼而於 950°C 進行固溶處理 120 秒。此時之 600~700°C 之溫度範圍內之升溫速度及冷卻速度、張力如表 1 所示。其後，於表 1 之條件實施時效處理、冷軋，而使板厚為 0.1 mm。最後，材料溫度 400°C 時實施 2000 秒之弛力退火。

【0034】 [表 1]

實施例	成分 (質量%)						固溶處理			時效處理	最終之冷軋
	Co	Ni	Ni/ Co	Si	(Co+Ni) /Si	添加元素	600~700°C 之升溫速度 (°C/s)	600~700°C 之冷卻速度 (°C/s)	張力 (MPa)	條件	加工度 (%)
發明例 1	1.5	0.5	0.33	0.48	4.2	—	65	65	4	525°C×20 h	25
發明例 2	1.5	0.5	0.33	0.48	4.2	—	55	65	4	525°C×20 h	25
發明例 3	1.5	0.5	0.33	0.48	4.2	—	>100	65	4	525°C×20 h	25
發明例 4	1.5	0.5	0.33	0.48	4.2	—	65	55	4	525°C×20 h	25
發明例 5	1.5	0.5	0.33	0.48	4.2	—	65	>100	4	525°C×20 h	25
發明例 6	1.5	0.5	0.33	0.48	4.2	—	65	65	2	525°C×20 h	25
發明例 7	1.5	0.5	0.33	0.48	4.2	—	65	65	9	525°C×20 h	25
發明例 8	1.5	0.5	0.33	0.48	4.2	—	65	65	4	450°C×25 h	25
發明例 9	1.5	0.5	0.33	0.48	4.2	—	65	65	4	600°C×5 h	25
發明例 10	1.5	0.5	0.33	0.48	4.2	—	65	65	4	525°C×20 h	10
發明例 11	1.5	0.5	0.33	0.48	4.2	—	65	65	4	525°C×20 h	40
發明例 12	0.8	0.5	0.63	0.31	4.2	—	65	65	8	525°C×20 h	25
發明例 13	2.7	0.5	0.19	0.77	4.2	—	65	65	5	450°C×20 h	25
發明例 14	1.4	0.2	0.14	0.38	4.2	—	65	65	5	550°C×10 h	25
發明例 15	1.0	0.9	0.90	0.45	4.2	—	65	65	5	500°C×20 h	25
發明例 16	1.5	0.5	0.33	0.62	3.2	—	65	65	4	600°C×5 h	25
發明例 17	1.5	0.5	0.33	0.42	4.8	—	65	65	4	525°C×20 h	25
發明例 18	1.5	0.5	0.33	0.48	4.2	0.5Zn—0.3Sn	80	65	5	450°C×20 h	25
發明例 19	1.5	0.5	0.33	0.48	4.2	0.2Fe— 0.1Mg	65	60	4	550°C×20 h	20
發明例 20	1.5	0.5	0.33	0.48	4.2	0.05B— 0.05P	70	80	5	500°C×20 h	30
發明例 21	1.5	0.5	0.33	0.48	4.2	0.5Cr— 0.05Ti	65	65	7	525°C×20 h	30
發明例 22	1.5	0.5	0.33	0.48	4.2	0.1Zr	85	60	4	525°C×20 h	20
發明例 23	1.5	0.5	0.33	0.48	4.2	0.2Mn— 0.1Al	65	85	7	525°C×20 h	25
比較例 1	1.5	0.5	0.33	0.48	4.2	—	40	70	4	525°C×20 h	25
比較例 2	1.5	0.5	0.33	0.48	4.2	—	70	40	4	525°C×20 h	25
比較例 3	1.5	0.5	0.33	0.48	4.2	—	65	65	0	525°C×20 h	25
比較例 4	1.5	0.5	0.33	0.48	4.2	—	65	65	15	525°C×20 h	25
比較例 5	0.3	0.2	0.67	0.12	4.2	—	65	65	4	525°C×20 h	25
比較例 6	3.5	0.5	0.14	0.95	4.2	—	65	65	4	525°C×20 h	25
比較例 7	1.5	0	0	0.36	4.2	—	65	65	4	525°C×20 h	25
比較例 8	1.5	1.2	0.80	0.64	4.2	—	65	65	4	525°C×20 h	25
比較例 9	2.0	0.1	0.05	0.50	4.2	—	65	65	4	525°C×20 h	25
比較例 10	0.7	0.9	1.29	0.38	4.2	—	65	65	4	525°C×20 h	25
比較例 11	1.5	0.5	0.33	0.75	2.7	—	65	65	4	525°C×20 h	25
比較例 12	1.5	0.5	0.33	0.38	5.3	—	65	65	4	525°C×20 h	25
比較例 13	1.5	0.5	0.33	0.48	4.2	1.0Sn—0.3Fe	65	65	4	525°C×20 h	25
比較例 14	1.5	0.5	0.33	0.48	4.2	—	100	100	20	500°C×5 h	30
比較例 15	1.5	0.5	0.33	0.48	4.2	—	40	30	20	500°C×5 h	30

【0035】 對所製作之製品試樣進行如下之評價。將評價之結果示於表

2。

(1) 0.2%保證應力

使用加壓機，以拉伸方向與壓延方向平行之方式製作 JIS 13B 號試片。

依據 JIS—Z2241 進行該試片之拉伸試驗，對平行壓延方向之 0.2%保證應力

(YS) 進行測定。

【0036】 (2) 導電率

依據 JIS H 0505，利用四端子法測定導電率 (EC: %IACS)。

【0037】 (3) 彎曲部之表面粗糙度

依據 JIS-H3130 (2012)，以 Badway (彎曲軸與壓延方向為同一方向)、 $R/t=1.0$ ($t=0.1$ mm) 實施 W 彎曲試驗，觀察該試片之彎曲部之外周表面。觀察方法係使用 Lasertec 公司製造之共焦顯微鏡 HD100，對彎曲部之外周表面進行攝影，使用附屬之軟體測定平均粗糙度 Ra (依據 JIS-B0601:2013) 並進行比較。再者，彎曲加工前之試樣表面係使用共焦顯微鏡進行觀察，結果無法確認到凹凸，平均粗糙度 Ra 均為 $0.2 \mu\text{m}$ 以下。

將彎曲加工後之表面平均粗糙度 Ra 為 $1.0 \mu\text{m}$ 以下之情形評價為○，將 Ra 超過 $1.0 \mu\text{m}$ 之情形評價為×。

【0038】 (4) 粒徑 5~30 nm 之析出物之個數濃度

藉由利用聚焦離子束 (FIB) 切斷與壓延方向平行之剖面而使剖面露出後，使用掃描式穿透式電子顯微鏡 (日本電子股份有限公司，型號：JEM-2100F) 測定析出物之個數濃度。

具體而言，設為加速電壓 200 kV、觀察倍率 100 萬倍，對粒徑為 5~30 nm 之第二相粒子之個數進行計數，用計數所得之個數除以觀察面積，而算出個數濃度 ($\times 10^8$ 個/ mm^2)。對 20 個視野以相同方式進行測定，將其平均值設為個數濃度。

【0039】 (5) 析出物中之濃度比 (Co/Ni) 之變異係數

使用能量分散型 X 射線分析儀 (EDX，日本電子股份有限公司，型號：

JED-2300) 作為 STEM 之檢測器，對析出物之 Co/Ni 濃度比進行測定。

具體而言，加速電壓及觀察倍率係設為與上述條件相同，電子束之點徑設為 0.2 nm。分別對 100 個以上之第二相粒子（即析出物）測定 Co/Ni 濃度比。其後，算出平均值及標準偏差，而求出變異係數（標準偏差/平均值×100）。

【0040】 [表 2]

實施例	最終特性				
	0.2%保證應力 (MPa)	導電率 (%IACS)	彎曲部之表面粗糙度	粒徑 5~30 nm 之析出物之個數濃度 ($\times 10^8$ 個/mm ²)	析出物中 Co/Ni 濃度比之變異係數 (%)
發明例 1	760	61	○	8.1	12
發明例 2	742	60	○	8.8	17
發明例 3	765	59	○	7.4	16
發明例 4	745	62	○	9.1	16
發明例 5	761	59	○	7.3	18
發明例 6	740	58	○	8.2	16
發明例 7	744	60	○	8.3	17
發明例 8	721	55	○	6.5	17
發明例 9	715	65	○	10.6	18
發明例 10	685	61	○	7.7	10
發明例 11	781	57	○	8.6	13
發明例 12	658	72	○	3.5	8
發明例 13	822	51	○	12.4	13
發明例 14	688	67	○	5.1	15
發明例 15	677	51	○	7.2	12
發明例 16	674	55	○	8.0	13
發明例 17	659	60	○	6.6	10
發明例 18	681	54	○	7.2	12
發明例 19	671	56	○	8.2	14
發明例 20	661	61	○	8.1	10
發明例 21	682	56	○	7.4	12
發明例 22	673	58	○	7.3	8
發明例 23	685	61	○	7.5	13
比較例 1	742	61	×	7.5	27
比較例 2	756	62	×	8.2	26
比較例 3	761	58	×	8.1	23
比較例 4	738	58	×	7.7	25
比較例 5	580	72	○	0.2	13
比較例 6	872	46	×	12.5	12
比較例 7	641	65	×	5.5	12
比較例 8	805	47	×	10.6	15
比較例 9	674	64	×	6.5	13
比較例 10	681	48	×	5.2	14
比較例 11	631	55	×	2.8	16
比較例 12	638	62	×	1.5	18
比較例 13	732	53	×	6.5	28
比較例 14	730	55	×	5.7	29
比較例 15	744	57	×	5.9	34

【0041】 發明例 1~23 均是 0.2%保證應力為 650 MPa 以上，導電率為 50%IACS 以上，彎曲部之表面粗糙度為 1.0 μm 以下，而為良好；並且析出物中 Co/Ni 濃度比之變異係數亦為 20%以下，平衡性良好。該等銅合金材料可謂高強度、高導電率、較高之彎曲加工性之平衡性優異者。

【0042】 比較例 1~15 分別係：被認為無法充分地控制第二相粒子之析出之具體例。

比較例 1 係固溶處理時之升溫速度小於 50°C/s 之具體例，又，比較例 2 係固溶處理時之冷卻速度小於 50°C/s 之具體例。可知比較例 1、2 均為析出物中 Co/Ni 濃度比之變異係數成為 20%以上，而難以發揮充分之彎曲加工性。

【0043】 比較例 3、4 係於固溶處理時對合金材料賦予之張力過小之具體例（比較例 3）及過大之具體例（比較例 4）。可知其結果為，析出物中 Co/Ni 濃度比之變異係數成為 20%以上，而難以發揮充分之彎曲加工性。

【0044】 比較例 5 係銅合金之成分中之 Co 含量小於 0.5 質量%之具體例。可知若 Co 含量較小，則無法確保認為有助於強度之粒徑 5~30 nm 析出物之個數濃度中充分之量，結果難以發揮充分之強度。

比較例 6 係銅合金之成分中之 Co 含量大於 3.0 質量%之具體例。可知若 Co 含量較大，則難以發揮充分之導電率及彎曲加工性。

【0045】 比較例 7 係於銅合金中不含有 Ni，即 Ni 含量小於 0.1 質量%之具體例。可知若 Ni 含量較小，則難以發揮充分之彎曲加工性。

比較例 8 係銅合金之成分中之 Ni 含量超過 1.0 質量%之具體例。可知若

Ni 含量較大，則難以發揮充分之導電率及彎曲加工性。

【0046】 比較例 9 係銅合金之成分中之 Ni/Co 質量比小於 0.1 之具體例。可知若該質量比較小，則難以發揮充分之彎曲加工性。

比較例 10 係銅合金之成分中之 Ni/Co 質量比大於 1.0 之具體例。可知若該質量比較大，則難以發揮充分之導電率及彎曲加工性。

【0047】 比較例 11、12 係銅合金中之 (Co+Ni)/Si 質量比過小之具體例（比較例 11）及過大之具體例（比較例 12）。若 (Co+Ni)/Si 質量比未處於適當之範圍內，則成為如下結果，即粒徑 5~30 nm 之析出物之個數濃度變得不足，而就強度及彎曲加工性兩者之方面而言較差。

【0048】 比較例 13 係 Ni、Co、Si 以外之第三添加元素之總量超過 1.0 之具體例。若第三添加元素過多，則成為如下結果，即析出物中之 Co/Ni 濃度比之變異係數成為 20%以上，而於彎曲加工性之方面上較差。

【0049】 比較例 14、15 係於固溶處理時對合金材料賦予之張力較大之具體例。

比較例 14 係代表專利文獻 1 之態樣之具體例。可知析出物中 Co/Ni 濃度比之變異係數成為 20%以上，而難以發揮充分之彎曲加工性。

比較例 15 係進而使固溶處理時之於 600~700°C 之間之升溫速度及冷卻速度分別小於 50°C/s 即代表專利文獻 2 之態樣的具體例。可知析出物中 Co/Ni 濃度比之變異係數成為 20%以上，而難以發揮充分之彎曲加工性。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

1. 一種電子零件用 Cu-Co-Ni-Si 合金，其含有 0.5~3.0 質量%之 Co 及 0.1~1.0 質量%之 Ni，並以 Ni 相對於 Co 之濃度（質量%）比（Ni/Co）成為 0.1~1.0 之方式進行調整，且以（Co+Ni）/Si 質量比成為 3~5 之方式含有 Si，並且剩餘部分由 Cu 及不可避免之雜質所構成，對至少 100 個第二相粒子進行測定而獲得之 Co 相對於 Ni 之濃度比（Co/Ni）之變異係數為 20%以下。
2. 如申請專利範圍第 1 項之電子零件用 Cu-Co-Ni-Si 合金，其進而含有總計最大為 1.0 質量%之選自 Fe、Mg、Sn、Zn、B、P、Cr、Zr、Ti、Al 及 Mn 之群中至少 1 種。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之電子零件用 Cu-Co-Ni-Si 合金，其中，粒徑為 5~30 nm 之第二相粒子之個數之平均為 3.0×10^8 個/mm² 以上。
4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之電子零件用 Cu-Co-Ni-Si 合金，其與壓延方向平行之方向上之 0.2%保證應力為 650 MPa 以上，且導電率為 50%IACS 以上。
5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之電子零件用 Cu-Co-Ni-Si 合金，其以彎曲半徑（R）/板厚（t）=1.0 之方式，於 Badway（彎曲軸與壓延方向為相同方向）進行 W 彎曲試驗時，彎曲部表面之平均粗糙度 Ra 為 1.0 μ m 以下。
6. 一種電子零件，其具備申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之電子零件用 Cu-Co-Ni-Si 合金。