

(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
2015 年 1 月 8 日(08.01.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/001683 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 9/06 (2006.01) C22C 9/05 (2006.01)
C22C 9/00 (2006.01) C22F 1/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/070336
- (22) 国際出願日: 2013 年 7 月 26 日(26.07.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-139995 2013 年 7 月 3 日(03.07.2013) JP
- (71) 出願人: 三菱マテリアル株式会社(MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区大手町一丁目 3 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 牧 一誠(MAKI Kazunari); 〒3640022 埼玉県北本市下石戸上 1 9 7 5 - 2 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Saitama (JP). 松永裕隆(MATSUNAGA Hirotaka); 〒3640022 埼玉県北

本市下石戸上 1 9 7 5 - 2 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Saitama (JP).

- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ

[続葉有]

(54) Title: COPPER ALLOY FOR ELECTRICAL AND ELECTRONIC EQUIPMENT, COPPER ALLOY THIN SHEET FOR ELECTRICAL AND ELECTRONIC EQUIPMENT, AND COMPONENT AND TERMINAL FOR ELECTRICAL AND ELECTRONIC EQUIPMENT

(54) 発明の名称: 電子・電気機器用銅合金、電子・電気機器用銅合金薄板、電子・電気機器用部品及び端子

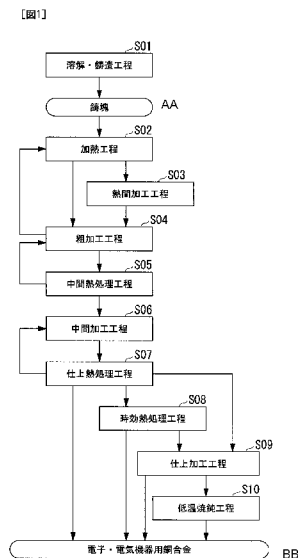


FIG. 1:
S01 Melting/casting step
S02 Heating step
S03 Hot working step
S04 Rough machining step
S05 Intermediate heat treatment step
S06 Intermediate machining step
S07 Finishing heat treatment step
S08 Ageing heat treatment step
S09 Finishing machining step
S10 Low-temperature annealing step
Ingot
BB Copper alloy for electrical and electronic equipment

(57) Abstract: A copper alloy for electrical and electronic equipment comprising 1.0-5.0 mass% Ni and 0.1-1.5 mass% Si, with the remainder being Cu and unavoidable impurities. Said copper alloy for electrical and electronic equipment has a composition having an Ni/Si (mass ratio) of 2.0-6.0. The special grain boundary length ratio ($L\sigma/L$), being the ratio between the sum ($L\sigma$) of each grain boundary length for $\Sigma 3$, $\Sigma 9$, $\Sigma 27a$, and $\Sigma 27b$ and the length (L) of all crystal grain boundaries is at least 30%. The ratio ($R\{200\}$) for the X-ray diffraction intensity of the $\{200\}$ plane in the material surface is at least 0.2.

(57) 要約: Ni を 1.0 mass% 以上 5.0 mass% 以下、Si を 0.1 mass% 以上 1.5 mass% 以下含有し、残りが Cu および不可避免不純物からなり、Ni/Si (質量比) が 2.0 以上 6.0 以下の範囲内となる組成を有し、全ての結晶粒界長さ L に対する $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 27a$ 、 $\Sigma 27b$ の各粒界長さの和 $L\sigma$ の比率である特殊粒界長さ比率 ($L\sigma/L$) が 30% 以上であるとともに、材料表面における $\{200\}$ 面からの X 線回折強度の割合 $R\{200\}$ が 0.2 以上である。

WO 2015/001683 A1



ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

電子・電気機器用銅合金、電子・電気機器用銅合金薄板、電子・電気機器用部品及び端子

技術分野

[0001] 本発明は、半導体装置のコネクタ等の端子、あるいは電磁リレーの可動導電片や、リードフレームなどの電子・電気機器用部品として使用される電子・電気機器用銅合金と、それを用いた電子・電気機器用銅合金薄板、電子・電気機器用部品及び端子に関するものである。

本願は、2013年7月3日に、日本に出願された特願2013-139995号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 従来、電子機器や電気機器等の小型化にともない、これら電子機器や電気機器等に使用されるコネクタ等の端子、リレー、リードフレーム等の電子・電気機器用部品の小型化および薄肉化が図られている。このため、電子・電気機器用部品を構成する材料として、ばね性、強度、曲げ加工性に優れた銅合金が要求されている。特に、非特許文献1に記載されているように、コネクタ等の端子、リレー、リードフレーム等の電子・電気機器用部品として使用される銅合金としては、耐力が高いものが望ましい。

[0003] ここで、端子、コネクタ、リレー、リードフレーム等の電子・電気機器用部品として使用される銅合金として、例えば特許文献1-3には、Cu-Ni-Si系合金（いわゆるコルソン合金）が提供されている。このコルソン合金は、Ni₂Siからなる析出物を分散させる析出硬化型合金であり、比較的高い導電率と強度とを有するものである。このため、自動車用端子や信号系小型端子用途として多用されており、近年、活発に開発が進んでいる。

[0004] 例えば、特許文献2に記載された電子・電気機器用銅合金においては、材料表面における{200}面からの回折強度の割合R{200}を0.3以上と

することによって、曲げ加工性の向上を図っている。

また、特許文献3に記載された電子・電気機器用銅合金においては、後方散乱電子回折像システム付の走査型電子顕微鏡によるEBSD法にて測定した結晶粒界の全粒界長さに対する特殊粒界の全特殊粒界長さの比率を60～70％に規定することによって、深絞り加工性及び耐疲労特性の向上を図っている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平11-036055号公報

特許文献2：特開2009-007666号公報

特許文献3：特開2012-122114号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：野村幸矢、「コネクタ用高性能銅合金条の技術動向と当社の開発戦略」、神戸製鋼技報Vol. 54 No. 1 (2004) p. 2-8

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] ところで、最近では、電子・電気機器のさらなる軽量化にともない、これら電子機器や電気機器等に使用されるコネクタ等の端子、リレー、リードフレーム等の電子・電気機器用部品のさらなる薄肉化が図られている。このため、コネクタ等の端子においては、接圧を確保するために、厳しい曲げ加工を行う必要があり、従来よりも優れた耐力-曲げバランスが要求されている。さらに、これらの電子・電気機器用部品は、自動車のエンジンルーム等の高温環境下で使用する用途にも適用されており、従来よりも優れた耐応力緩和特性が要求されている。

[0008] ここで、特許文献2に記載された電子・電気機器用銅合金においては、上述のように、材料表面における{200}面からの回折強度の割合 $R\{200\}$ を規定することによって曲げ加工性の向上を図っているが、十分な耐力-曲

げバランスを得ることができないおそれがあった。また、成分組成を調整することによって耐応力緩和特性の向上を図っているため、導電率を確保するために添加元素量を低減した場合には、耐応力緩和特性が不十分となり、高温環境下で使用できないおそれがあった。

また、特許文献3に記載された電子・電気機器用銅合金においては、結晶粒界の全粒界長さに対する特殊粒界の全特殊粒界長さの比率を60～70%に規定しているが、結晶方位について考慮していないため、十分な曲げ加工性および応力緩和特性を得ることができないおそれがあった。

[0009] 本発明は、以上のような事情を背景としてなされたものであって、優れた耐力ー曲げバランスを有するとともに、耐応力緩和特性に特に優れ、コネクタ等の端子、リレー、リードフレーム等の電子・電気機器用部品に適した電子・電気機器用銅合金、電子・電気機器用銅合金薄板、電子・電気機器用部品及び端子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] この課題を解決するために、本発明の電子・電気機器用銅合金は、Niを1.0mass%以上5.0mass%以下、Siを0.1mass%以上1.5mass%以下含有し、残りがCuおよび不可避不純物からなり、Ni/Si（質量比）が2.0以上6.0以下の範囲内となる組成を有し、EBSD法により1000 μm^2 以上の測定面積を測定間隔0.1 μm ステップで測定して、データ解析ソフトOIMにより解析されたCI値が0.1以下である測定点を除いて解析し、隣接する測定間の方位差が15°を超える測定点間を結晶粒界とし、全ての結晶粒界長さLに対する $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 27a$ 、 $\Sigma 27b$ の各粒界長さの和 L_σ の比率である特殊粒界長さ比率（ L_σ/L ）が30%以上であるとともに、材料表面における{111}面からのX線回折強度を $I_{\{111\}}$ 、{200}面からのX線回折強度を $I_{\{200\}}$ 、{220}面からのX線回折強度を $I_{\{220\}}$ 、{311}面からのX線回折強度を $I_{\{311\}}$ 、{331}面からのX線回折強度を $I_{\{331\}}$ 、{420}面からのX線回折強度を $I_{\{420\}}$ 、{200}面から

のX線回折強度の割合 $R\{200\}$ を、 $R\{200\} = I\{200\} / (I\{111\} + I\{200\} + I\{220\} + I\{311\} + I\{331\} + I\{420\})$ とした場合に、 $R\{200\}$ が0.2以上であることを特徴としている。

[0011] 上述の構成とされた本発明の電子・電気機器用銅合金においては、Niを1.0mass%以上5.0mass%以下、Siを0.1mass%以上1.5mass%以下含有し、残りがCuおよび不可避不純物からなり、 Ni/Si （質量比）が2.0以上6.0以下の範囲内となる組成を有していることから、 Ni_2Si を主とする金属間化合物からなる析出物粒子を銅の母相中に分散させることができ、高い導電率を確保しつつ強度の向上を図ることができる。

[0012] そして、上述の構成とされた本発明の電子・電気機器用銅合金においては、全ての結晶粒界長さ L に対する $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 27a$ 、 $\Sigma 27b$ の各粒界長さの和 L_σ の比率である特殊粒界長さ比率（ L_σ/L ）が30%以上とされるとき、材料表面における $\{200\}$ 面からのX線回折強度の割合 $R\{200\}$ が0.2以上とされているので、 $\{200\}$ 面に配向させた銅合金の組織において結晶性の高い粒界（原子配列の乱れが少ない粒界）が増加することになる。

[0013] ここで、 $\{200\}$ 面は、曲げ加工の応力方向に対して、滑り系が活動し易い方位関係となるため、局所的な変形を抑制することができる。さらに、結晶性の高い粒界（原子配列の乱れが少ない粒界）が増加することにより、曲げ加工時の破壊の起点となる粒界の割合が少なくなる。本発明の電子・電気機器用銅合金においては、これらの相乗効果によって、耐力一曲げバランスが飛躍的に向上することになる。また、特殊粒界は、ランダム粒界と比べて粒界の拡散が遅いことから、耐力緩和特性を向上させることができる。

上述の作用効果を確実に奏功せしめるためには、特殊粒界長さ比率（ L_σ/L ）を45%以上とすることが好ましく、50%以上とすることがさらに好ましい。また、材料表面における $\{200\}$ 面からのX線回折強度の割合

$R\{200\}$ を 0.25 以上とすることが好ましく、0.3 以上とすることがさらに好ましい。

[0014] なお、EBSD法とは、後方散乱電子回折像システム付の走査型電子顕微鏡による電子線反射回折 (Electron Backscatter Diffraction Patterns: EBSD) 法を意味する。EBSD法では、走査型電子顕微鏡中に大きく傾斜した状態で配置した試料表面に電子線を照射し、電子線の反射回折によって形成される結晶パターン（菊池パターン）に基づき、測定点の結晶方位を測定する。結晶パターンは複数のバンドとして得られる。結晶パターンから3本のバンドを選び、結晶方位として1もしくは複数の解を算出する。3本のバンドの全組合せに対しこの計算が行われ、各組合せから計算される解のうち全体として最も多く現れた解を、測定点における結晶方位とする。

またOIMは、EBSD法による測定データを用いて結晶方位を解析するためのデータ解析ソフト (Orientation Imaging Microscopy: OIM) である。データ解析ソフトOIMでは、EBSD法で測定した結晶方位から、同じ結晶方位を示す連続した測定点をまとめることにより結晶粒を定義するものであり、これによりミクロ組織の情報を構築するものである。

さらにCI値とは、信頼性指数 (Confidence Index) であって、EBSD装置の解析ソフトOIM Analysis (Ver. 5.3) を用いて解析したときに、結晶方位決定の信頼性を表す数値として表示される数値である（例えば、「EBSD読本：OIMを使用するにあたって（改定第3版）」鈴木清一著、2009年9月、株式会社TSLソリューションズ発行）。より詳細には、EBSD法において一つの測定点の結晶方位を決定する際に算出されたそれぞれの解について、その出現数に応じて重み付けができる。最終的に決定されたその点の結晶方位の信頼性を、重み付けに基づいて求めたものがCI値である。すなわち、結晶パターンが明確であればCI値が高く、結晶パターンが明確でない場合はCI値が低い。ここ

で、EBSDにより測定してOIMにより解析した測定点の組織が加工組織である場合、結晶パターンが明確ではないため結晶方位決定の信頼性が低くなり、CI値が低くなる。特にCI値が0.1以下の場合にその測定点の組織が加工組織であると判断される。

[0015] また、特殊粒界とは、結晶学的にCSL理論 (Kronberg et al.: Trans. Met. Soc. AIME, 185, 501 (1949)) に基づき定義される Σ 値で $3 \leq \Sigma \leq 29$ に属する対応粒界であって、かつ、当該対応粒界における固有対応部位格子方位欠陥 Dq が、 $Dq \leq 15^\circ / \Sigma^{1/2}$ (D. G. Brandon: Acta Metallurgica, Vol. 14, p. 1479, (1966)) を満たす結晶粒界であるとして定義される。

一方、ランダム粒界とは、 Σ 値が29以下の対応方位関係があつてかつ $Dq \leq 15^\circ / \Sigma^{1/2}$ を満たす特殊粒界以外、の粒界である。

[0016] また、本発明の電子・電気機器用銅合金は、Niを1.0mass%以上含有するとともに、Co, Mn, Feのうちのいずれか1種または2種以上を含有し、Ni, Co, Mn, Feの含有量の合計が1.0mass%超え5.0mass%以下とされ、Siを0.1mass%以上1.5mass%以下含有し、残りがCuおよび不可避不純物からなり、 $(Ni + Co + Mn + Fe) / Si$ (質量比) が2.0以上6.0以下の範囲内となる組成を有し、EBSD法により $1000 \mu m^2$ 以上の測定面積を測定間隔 $0.1 \mu m$ ステップで測定して、データ解析ソフトOIMにより解析されたCI値が0.1以下である測定点を除いて解析し、隣接する測定間の方位差が 15° を超える測定点間を結晶粒界とし、全ての結晶粒界長さLに対する $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 27a$ 、 $\Sigma 27b$ の各粒界長さの和 L_σ の比率である特殊粒界長さ比率 (L_σ / L) が30%以上であるとともに、材料表面における $\{111\}$ 面からのX線回折強度を $I_{\{111\}}$ 、 $\{200\}$ 面からのX線回折強度を $I_{\{200\}}$ 、 $\{220\}$ 面からのX線回折強度を $I_{\{220\}}$ 、 $\{311\}$ 面からのX線回折強度を $I_{\{311\}}$ 、 $\{331\}$ 面からのX線回折強度を

$I \{331\}$ 、 $\{420\}$ 面からのX線回折強度を $I \{420\}$ 、 $\{200\}$ 面からのX線回折強度の割合 $R \{200\}$ を $R \{200\} = I \{200\} / (I \{111\} + I \{200\} + I \{220\} + I \{311\} + I \{331\} + I \{420\})$ とした場合に、 $R \{200\}$ が0.2以上であることを特徴としている。

[0017] 上述の構成とされた本発明の電子・電気機器用銅合金においては、Niを1.0mass%以上含有するとともに、Co, Mn, Feのうちのいずれか1種または2種以上を含有し、Ni, Co, Mn, Feの含有量の合計が1.0mass%超え5.0mass%以下とされ、Siを0.1mass%以上1.5mass%以下含有し、残りがCuおよび不可避不純物からなり、 $(Ni + Co + Mn + Fe) / Si$ (質量比) が2.0以上6.0以下の範囲内となる組成を有していることから、Co, Mn, FeがNiの一部を代替することになり、 Ni_2Si を主とする金属間化合物からなる析出物粒子を銅の母相中に分散させることができ、高い導電率を確保しつつ強度の向上を図ることができる。

また、全ての結晶粒界長さLに対する $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 27a$ 、 $\Sigma 27b$ の各粒界長さの和 L_σ の比率である特殊粒界長さ比率(L_σ / L)が30%以上とされるとともに、材料表面における $\{200\}$ 面からのX線回折強度の割合 $R \{200\}$ が0.2以上とされているので、耐力一曲げバランスを飛躍的に向上させることができるとともに、優れた耐応力緩和特性を得ることができる。

[0018] ここで、本発明の電子・電気機器用銅合金においては、さらに、Ti, Cr, Zr, P, Bのうちのいずれか1種または2種以上を合計で0.01mass%以上2.0mass%以下の範囲内で含んでいてもよい。

Ti, Cr, Zr, P, Bといった元素は、析出物を形成することによって強度を向上させる作用を有する。よって、これらの元素を適宜添加することにより、さらに強度を向上させることが可能となる。

[0019] また、本発明の電子・電気機器用銅合金においては、さらに、Mg, Sn

、Zn、Al、Agのうちのいずれか1種または2種以上を合計で0.01 mass %以上2.0 mass %以下の範囲内で含んでいてもよい。

Mg、Sn、Zn、Al、Agといった元素は、銅の母中に固溶して強度を向上させる作用を有する。よって、これらの元素を適宜添加することにより、さらに強度を向上させることが可能となる。

[0020] また、本発明の電子・電気機器用銅合金においては、平均結晶粒径が0.5 μm 以上100 μm 以下の範囲内とされていることが好ましい。

この場合、平均結晶粒径が0.5 μm 以上100 μm 以下の範囲内と比較的微細にされているので、強度及び曲げ加工性を確実に向上させることができる。また、上述のように、特殊粒界長さ比率(L_{σ}/L)を規定していることから、結晶粒径を微細としても耐応力緩和特性を維持することができる。

上述の作用効果を確実に奏功せしめるためには、平均結晶粒径を1.0 μm 以上75 μm 以下の範囲内とすることが好ましく、さらには2.0 μm 以上50 μm 以下の範囲内とすることが好ましい。

[0021] また、本発明の電子・電気機器用銅合金においては、0.2%耐力が400 MPa以上の機械特性を有することが好ましい。

0.2%耐力が400 MPa以上である場合には、容易に塑性変形しなくなるため、コネクタ等の端子、リレー、リードフレーム等の電子・電気機器用部品に特に適している。

[0022] また、本発明の電子・電気機器用銅合金においては、材料表面における $\{111\}$ 面からのX線回折強度を $I_{\{111\}}$ 、 $\{200\}$ 面からのX線回折強度を $I_{\{200\}}$ 、 $\{220\}$ 面からのX線回折強度を $I_{\{220\}}$ 、 $\{311\}$ 面からのX線回折強度を $I_{\{311\}}$ 、 $\{331\}$ 面からのX線回折強度を $I_{\{331\}}$ 、 $\{420\}$ 面からのX線回折強度を $I_{\{420\}}$ 、 $\{220\}$ 面からのX線回折強度の割合 $R_{\{220\}}$ を $R_{\{220\}} = I_{\{220\}} / (I_{\{111\}} + I_{\{200\}} + I_{\{220\}} + I_{\{311\}} + I_{\{331\}} + I_{\{420\}})$ とした場合に、 $R_{\{220\}}$ が0.8以下とされている。

ることが好ましい。

[0023] {2 2 0}面は、圧延集合組織によるものであり、圧延方向に対して曲げ軸が平行になるように曲げ加工を行った場合に、曲げ加工の応力方向に対して滑り系が活動しにくい方位関係となる。よって、曲げ加工時に局所的な変形が生じてクラックが発生しやすくなる。そこで、材料表面における {2 2 0} 面からのX線回折強度の割合 $R_{\{2\ 2\ 0\}}$ を0.8以下と規定することにより、曲げ加工性を向上させることが可能となる。

なお、上述の作用効果を確実に奏功せしめるためには、材料表面における {2 2 0} 面からのX線回折強度の割合 $R_{\{2\ 2\ 0\}}$ を0.75以下とすることが好ましく、0.7以下とすることがさらに好ましい。

[0024] 本発明の電子・電気機器用銅合金薄板は、上述の電子・電気機器用銅合金の圧延材からなり、厚みが0.01mm以上2.0mm以下の範囲内にあることを特徴としている。

このような構成の電子・電気機器用銅合金薄板は、耐力ー曲げバランスに優れ、かつ、耐力緩和特性に優れているので、コネクタ、その他の端子、電磁リレーの可動導電片、リードフレームなどに好適に使用することができる。

ここで、本発明の電子・電気機器用銅合金薄板においては、表面にSnめっきが施されていてもよい。

[0025] 本発明の電子・電気機器用部品は、上述の電子・電気機器用銅合金からなることを特徴とする。

さらに、本発明の電子・電気機器用部品は、上述の電子・電気機器用銅合金薄板からなることを特徴とする。

なお、本発明における電子・電気機器用部品とは、端子、コネクタ、リレー、リードフレーム等を含むものである。

[0026] 本発明の端子は、上述の電子・電気機器用銅合金からなることを特徴とする。

さらに、本発明の端子は、上述の電子・電気機器用銅合金薄板からなるこ

とを特徴とする。

なお、本発明における端子は、コネクタ等を含むものである。

[0027] この構成の電子・電気機器用部品及び端子は、強度、曲げ加工性、耐応力緩和特性に優れた電子・電気機器用銅合金を用いて製造されているので、経時的に、もしくは高温環境で、残留応力が緩和されにくく、例えば曲げ部分のバネ性により相手側導電材に圧接させる構造とした場合に、相手側導電部材との接触圧を保つことができる。また、電子・電気機器用部品及び端子の薄肉化を図ることができる。

発明の効果

[0028] 本発明によれば、優れた耐力ー曲げバランスを有するとともに、耐応力緩和特性に特に優れ、コネクタ等の端子、リレー、リードフレーム等の電子・電気機器用部品に適した電子・電気機器用銅合金、電子・電気機器用銅合金薄板、電子・電気機器用部品及び端子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0029] [図1]本実施形態である電子・電気機器用銅合金の製造方法の一例を示すフロー図である。

発明を実施するための形態

[0030] 以下に、本発明の実施形態について説明する。

本実施形態である電子・電気機器用銅合金は、Niを1.0mass%以上5.0mass%以下、Siを0.1mass%以上1.5mass%以下含有し、残りがCuおよび不可避不純物からなる組成とされ、さらにNi/Si（質量比）が2.0以上6.0以下の範囲内とされている。

[0031] また、本実施形態である電子・電気機器用銅合金は、上記のNiの一部をCo, Mn, Feで代替したものであってもよい。具体的には、Niを1.0mass%以上含有するとともに、Co, Mn, Feのうちのいずれか1種または2種以上を含有し、Ni, Co, Mn, Feの含有量の合計が1.0mass%超え5.0mass%以下とされ、Siを0.1mass%以上1.5mass%以下含有し、残りがCuおよび不可避不純物からなる組

成とされ、 $(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{Fe}) / \text{Si}$ (質量比) が 2.0 以上 6.0 以下の範囲内とされていてもよい。

[0032] さらに、本実施形態である電子・電気機器用銅合金は、Ti, Cr, Zr, P, B のうちのいずれか 1 種または 2 種以上を合計で 0.01 mass % 以上 2.0 mass % 以下の範囲内で含んでいてもよい。

また、本実施形態である電子・電気機器用銅合金は、Mg, Sn, Zn, Al, Ag のうちのいずれか 1 種または 2 種以上を合計で 0.01 mass % 以上 2.0 mass % 以下の範囲内で含んでいてもよい。

[0033] そして、本実施形態である電子・電気機器用銅合金においては、EBSD 法により $1000 \mu\text{m}^2$ 以上の測定面積を測定間隔 $0.1 \mu\text{m}$ ステップで測定して、データ解析ソフト OIM により解析された CI 値が 0.1 以下である測定点を除いて解析し、隣接する測定点間の方位差が 15° を超える測定点間を結晶粒界とし、全ての結晶粒界長さ L に対する $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 27a$ 、 $\Sigma 27b$ の各粒界長さの和 L_σ の比率である特殊粒界長さ比率 (L_σ / L) が 30% 以上とされている。

[0034] また、本実施形態である電子・電気機器用銅合金においては、材料表面における $\{111\}$ 面からの X 線回折強度を $I_{\{111\}}$ 、 $\{200\}$ 面からの X 線回折強度を $I_{\{200\}}$ 、 $\{220\}$ 面からの X 線回折強度を $I_{\{220\}}$ 、 $\{311\}$ 面からの X 線回折強度を $I_{\{311\}}$ 、 $\{331\}$ 面からの X 線回折強度を $I_{\{331\}}$ 、 $\{420\}$ 面からの X 線回折強度を $I_{\{420\}}$ 、 $\{200\}$ 面からの X 線回折強度の割合 $R_{\{200\}}$ を、 $R_{\{200\}} = I_{\{200\}} / (I_{\{111\}} + I_{\{200\}} + I_{\{220\}} + I_{\{311\}} + I_{\{331\}} + I_{\{420\}})$ とした場合に、 $R_{\{200\}}$ が 0.2 以上とされている。

[0035] さらに、本実施形態である電子・電気機器用銅合金においては、材料表面における $\{220\}$ 面からの X 線回折強度の割合 $R_{\{220\}}$ を、 $R_{\{220\}} = I_{\{220\}} / (I_{\{111\}} + I_{\{200\}} + I_{\{220\}} + I_{\{311\}} + I_{\{331\}} + I_{\{420\}})$ とした場合に、 $R_{\{220\}}$ が 0.8 以下

とされている。

なお、本実施形態である電子・電気機器用銅合金を圧延板とした場合には、圧延板の板表面（圧延面）において、上述のX線回折強度を測定することになる。

[0036] また、本実施形態である電子・電気機器用銅合金においては、平均結晶粒径（双晶を含む）が $0.5\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下の範囲内とされている。

[0037] ここで、上述のように成分組成、特殊粒界長さ比率（ $L\sigma/L$ ）、X線回折強度、平均結晶粒径を規定した理由について以下に説明する。

[0038] [Ni]

Niは、Siと共添されることにより、銅の母相中に分散する微細な析出物を形成する元素であり、導電率を維持したまま強度を大幅に向上させる作用効果を有する。

ここで、Niの含有量が $1.0\text{mass}\%$ 未満の場合には、析出物の個数が不足し、強度を十分に向上させることができないおそれがある。一方、Niの含有量が $5.0\text{mass}\%$ を超える場合には、熱間加工時に割れが発生するおそれがある。

以上のことから、本実施形態では、Niの含有量を $1.0\text{mass}\%$ 以上 $5.0\text{mass}\%$ 以下の範囲内に設定している。なお、析出物の個数を確保して強度を確実に向上させるためには、Niの含有量を $1.5\text{mass}\%$ 以上とすることが好ましい。また、熱間加工時の割れを確実に抑制するためには、Niの含有量を $4.0\text{mass}\%$ 以下とすることが好ましい。

[0039] [Si]

Siは、Niと共添されることにより、銅の母相中に分散する微細な析出物を形成する元素であり、導電率を維持したまま強度を大幅に向上させる作用効果を有する。

ここで、Siの含有量が $0.1\text{mass}\%$ 未満の場合には、析出物の個数が不足し、強度を十分に向上させることができないおそれがある。一方、Siの含有量が $1.5\text{mass}\%$ を超える場合には、熱間加工時に割れが発生

するおそれがある。

以上のことから、本実施形態では、 Si の含有量を $0.1\text{ mass}\%$ 以上 $1.5\text{ mass}\%$ 以下の範囲内に設定している。なお、析出物の個数を確保して強度を確実に向上させるためには、 Si の含有量を $0.3\text{ mass}\%$ 以上とすることが好ましい。また、熱間加工時の割れを確実に抑制するためには、 Si の含有量を $1.3\text{ mass}\%$ 以下とすることが好ましい。

[0040] [Ni と Si の質量比： Ni/Si]

Ni と Si は、上述のように銅の母相中に分散する微細な析出物を形成する。この析出物は、 Ni_2Si を主とする金属間化合物からなる。

ここで、 Ni と Si の質量比 Ni/Si が 2.0 未満の場合には、析出物の個数が不足し、強度を十分に向上させることができないおそれがある。また、過剰な Si によって導電率が低下してしまうおそれがある。一方、 Ni と Si の質量比 Ni/Si が 6.0 を超える場合には、析出物の個数が不足して強度を十分に向上させることができないおそれがある。なお、上述の作用効果を確実に奏功せしめるためには、 Ni と Si の質量比： Ni/Si を 3.0 以上 5.0 以下の範囲内とすることが好ましい。

[0041] [Co , Mn , Fe]

Co , Mn , Fe といった元素は、 Ni と同様に、 Si とともに金属間化合物からなる微細な析出物を形成し、導電率を維持したまま強度を大幅に向上させる作用効果を有する。よって、 Ni の一部を Co , Mn , Fe を代替することができる。

ここで、 Ni の含有量が $1.0\text{ mass}\%$ 未満、または Ni , Co , Mn , Fe の含有量の合計が $1.0\text{ mass}\%$ 以下である場合には、微細な析出物の個数が不足し、強度を十分に向上させることができないおそれがある。一方、 Ni , Co , Mn , Fe の含有量の合計が $5.0\text{ mass}\%$ を超える場合には、熱間加工時に割れが発生するおそれがある。

以上のことから、本実施形態では、 Ni の含有量を $1.0\text{ mass}\%$ 以上、 Ni , Co , Mn , Fe の含有量の合計を $1.0\text{ mass}\%$ を超え $5.0\text{ mass}\%$ 以下とすることが好ましい。

mass%以下の範囲内に設定している。なお、熱間加工時の割れを確実に抑制するためには、Ni, Co, Mn, Feの含有量の合計を4.0mass%以下とすることが好ましい。

[0042] [Ni, Co, Mn, FeとSiの質量比： $(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{Fe}) / \text{Si}$]

Ni, Co, Mn, FeとSiは、上述のように銅の母相中に分散する微細な析出物を形成する。この析出物は、Ni₂Siを主とする金属間化合物からなる。

ここで、Ni, Co, Mn, FeとSiの質量比： $(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{Fe}) / \text{Si}$ が2.0未満の場合には、析出物の個数が不足し、強度を十分に向上させることができないおそれがある。また、過剰なSiによって導電率が低下してしまうおそれがある。一方、Ni, Co, Mn, FeとSiの質量比： $(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{Fe}) / \text{Si}$ が6.0を超える場合には、析出物の個数が不足して強度を十分に向上させることができないおそれがある。なお、上述の作用効果を確実に奏功せしめるためには、Ni, Co, Mn, FeとSiの質量比： $(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{Fe}) / \text{Si}$ を3.0以上5.0以下の範囲内とすることが好ましい。

[0043] [Ti, Cr, Zr, P, B]

Ti, Cr, Zr, P, Bといった元素は、Cu, Ni, Siとともに金属間化合物からなる析出物を形成し、導電率を維持したまま強度を大幅に向上させる作用効果を有する。よって、さらなる強度向上を図る場合には、適宜添加することが好ましい。

ここで、Ti, Cr, Zr, P, Bのうちのいずれか1種または2種以上の含有量の合計が0.01mass%未満の場合には、上述した作用効果を確実に奏功せしめることができないおそれがある。一方、Ti, Cr, Zr, P, Bのうちのいずれか1種または2種以上の含有量の合計が2.0mass%を超える場合には、導電率が大幅に低下するおそれがある。

以上のことから、Ti, Cr, Zr, P, Bといった元素を添加する場合

には、Ti, Cr, Zr, P, Bのうちのいずれか1種または2種以上の含有量の合計を0.01mass%以上2.0mass%以下の範囲内とすることが好ましい。

[0044] [Mg, Sn, Zn, Al, Ag]

Mg, Sn, Zn, Al, Agといった元素は、銅の母相中に固溶し、強度を大幅に向上させる作用効果を有する。よって、さらなる強度向上を図る場合には、適宜添加することが好ましい。

ここで、Mg, Sn, Zn, Al, Agのうちのいずれか1種または2種以上の含有量の合計が0.01mass%未満の場合には、上述した作用効果を確実に奏功せしめることができないおそれがある。一方、Mg, Sn, Zn, Al, Agのうちのいずれか1種または2種以上の含有量の合計が2.0mass%を超える場合には、導電率が大幅に低下するおそれがある。

以上のことから、Mg, Sn, Zn, Al, Agといった元素を添加する場合には、Mg, Sn, Zn, Al, Agのうちのいずれか1種または2種以上の含有量の合計を0.01mass%以上2.0mass%以下の範囲内とすることが好ましい。

[0045] [不可避不純物]

なお、上述した元素以外の不可避不純物としては、Ca, Sr, Ba, Sc, Y, 希土類元素, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Re, Ru, Os, Se, Te, Rh, Ir, Pd, Pt, Au, Cd, Ga, In, Ge, As, Sb, Tl, Pb, Bi, S, O, C, Be, N, H, Hg等が挙げられる。これらの不可避不純物は、総量で0.3質量%以下であることが望ましい。

[0046] [特殊粒界長さ比率 (L_{σ}/L)]

特殊粒界は結晶性の高い粒界（原子配列の乱れが少ない粒界）であるため、加工時の破壊の起点となりにくくなる。よって、全ての結晶粒界長さLに対する $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 27a$ 、 $\Sigma 27b$ の各粒界長さの和 L_{σ} の比率である特殊粒界長さ比率 (L_{σ}/L) を高くすると、曲げ加工時の破壊の起点とな

る粒界の割合を少なくすることができ、曲げ加工性を向上させることができる。また、後述する $\{200\}$ 面の割合を増加させた組織中に特殊粒界を導入することにより、相乗効果により曲げ加工時の破壊の起点は大幅に減少し、曲げ加工性は飛躍的に上昇する。さらに、特殊粒界はランダム粒界に比べて粒界の拡散が遅いことから、特殊粒界長さ比率 (L_{σ}/L) を高くすることで結晶粒径を小さくしても、耐応力緩和特性が劣化することを抑制できる。

そこで、本実施形態においては、特殊粒界長さ比率 (L_{σ}/L) を 30% 以上に設定している。上述の作用効果を確実に奏功せしめるためには、特殊粒界長さ比率 (L_{σ}/L) を 35% 以上とすることが好ましく、40% 以上とすることがさらに好ましい。より好ましくは 50% 以上である。

なお、EBSD 装置の解析ソフト OIM により解析したときの CI 値 (信頼性指数) は、測定点の結晶パターンが明確ではない場合にその値が小さくなり、CI 値が 0.1 以下ではその解析結果を信頼することが難しい。よって、本実施形態では、CI 値が 0.1 以下である信頼性の低い測定点を除いた。

[0047] [X線回折強度比: $R_{\{200\}}$]

$\{200\}$ 面は、曲げ加工の応力方向に対して、滑り系が活動し易い方位関係となるため、局所的な変形を抑制することができ、曲げ加工時のクラックの発生を抑制することが可能となる。また、上述した特殊粒界比率の高い組織において $\{200\}$ 面割合を高めることで、相乗効果により曲げ加工時の破壊の起点は大幅に減少し、曲げ加工性は飛躍的に上昇する。

このため、材料表面における $\{200\}$ 面からの X 線回折強度の割合 $R_{\{200\}}$ を 0.2 以上とすることにより、曲げ加工性を向上させることが可能となる。ここで、 $\{200\}$ 面からの X 線回折強度の割合 $R_{\{200\}}$ は、上記の範囲内でも 0.25 以上が好ましく、0.3 以上がさらに好ましい。

なお、 $\{200\}$ 面からの X 線回折強度の割合 $R_{\{200\}}$ の上限には、

特に規定はないが、0.9以下とすることが好ましい。

[0048] [X線回折強度比：R {220}]

材料表面における {220} 面は、圧延集合組織によるものであり、この {220} 面の割合が高くなると、圧延方向に対して垂直方向に曲げ加工を行った場合に、曲げ加工の応力方向に対して滑り系が活動しにくい方位関係となる。これにより、曲げ加工時に変形が局所的に発生し、クラックの原因となる。

このため、材料表面における {220} 面からのX線回折強度の割合R {220} を0.8以下に抑制することにより、クラックの発生を抑制でき、曲げ加工性が向上するものと考えられる。ここで、{220} 面からのX線回折強度の割合R {220} は、上記の範囲内でも0.75以下が好ましく、0.7以下がさらに好ましい。

なお、{220} 面からのX線回折強度の割合R {220} の下限には、特に規定はないが、0.1以上とすることが好ましい。

[0049] [平均結晶粒径]

耐応力緩和特性には、材料の結晶粒径もある程度の影響を与えることが知られており、一般には結晶粒径が小さいほど耐応力緩和特性は低下する。本実施形態である電子・電気機器用銅合金の場合、成分組成と各合金元素の比率の適切な調整、及び、結晶性の高い特殊粒界の比率を適切にすることによって良好な耐応力緩和特性を確保できるため、結晶粒径を小さくして、強度と曲げ加工性の向上を図ることができる。

したがって、本実施形態である電子・電気機器用銅合金においては、粒界（ランダム粒界及び特殊粒界）によって構成される結晶粒の平均結晶粒径を、0.5 μm 以上100 μm 以下の範囲内とすることが好ましい。なお、耐応力緩和特性をさらに向上させるためには、平均結晶粒径を1.0 μm 以上とすることが好ましく、2.0 μm 以上とすることがさらに好ましい。また、強度、曲げ加工性を確実に確保するためには、平均結晶粒径を75 μm 以下とすることが好ましく、50 μm 以下とすることがさらに好ましい。

以上のように、本実施形態である電子・電気機器用銅合金においては、要求される特性に応じて平均結晶粒径を調整することが好ましい。

[0050] 次に、このような構成とされた本実施形態である電子・電気機器用銅合金の製造方法について、図1に示すフロー図を参照して説明する。

[0051] [溶解・鑄造工程：S01]

まず、銅原料を溶解して得られた銅溶湯に、前述の元素を添加して成分調整を行い、銅合金溶湯を製出する。銅原料としては、純度が99.99%以上の4NCu（無酸素銅等）を使用することが望ましいが、スクラップを原料として用いてもよい。また、各種元素の添加には、元素単体や母合金等を用いることができる。また、各種元素を含む原料を銅原料とともに溶解してもよい。また、リサイクル材およびスクラップ材を用いてもよい。

原料の溶解には、大気雰囲気炉を用いてもよいが、添加元素の酸化を抑制するために、真空炉、不活性ガス雰囲気又は還元性雰囲気とされた雰囲気炉を用いてもよい。

次いで、成分調整された銅合金溶湯を、適宜の鑄造法、例えば金型鑄造などのバッチ式鑄造法、あるいは連続鑄造法、半連続鑄造法などによって鑄造して鑄塊を得る。

[0052] [加熱工程：S02]

その後、必要に応じて、鑄塊の偏析を解消して鑄塊組織を均一化するために均質化熱処理を行う。または晶出物、析出物を固溶させるために溶体化熱処理を行う。この熱処理の条件は特に限定しないが、通常は700～1100℃において5分～24時間加熱すればよい。熱処理温度が700℃未満、あるいは熱処理時間が5分未満では、十分な均質化効果または溶体化効果が得られないおそれがある。一方、熱処理温度が1100℃を超えれば、偏析部位が一部溶解してしまうおそれがあり、さらに熱処理時間が24時間を超えることはコスト上昇を招くだけである。熱処理後の冷却条件は、適宜定めればよいが、通常は水焼入れすればよい。なお、熱処理後には、必要に応じて面削を行う。

[0053]〔熱間加工工程：S 0 3〕

次いで、粗加工の効率化と組織の均一化のために、鋳塊に対して熱間加工を行ってもよい。この熱間加工の条件は特に限定されないが、通常は、開始温度600～1100℃、終了温度300～850℃、加工率10～99%程度とすることが好ましい。なお、熱間加工開始温度までの鋳塊加熱は、前述の加熱工程S 0 2と兼ねてもよい。熱間加工後の冷却条件は、適宜定めればよいが、通常は水焼入れすればよい。なお、熱間加工後には、必要に応じて面削を行う。熱間加工の加工方法については、特に限定されないが、最終形状が板や条の場合は熱間圧延を適用すればよい。また最終形状が線や棒の場合には、押出や溝圧延を、また最終形状がバルク形状の場合には、鍛造やプレスを適用すればよい。

[0054]〔粗加工工程：S 0 4〕

次に、加熱工程S 0 2で均質化処理を施した鋳塊、あるいは熱間圧延などの熱間加工工程S 0 3を施した熱間加工材に対して、粗加工を施す。この粗加工工程S 0 4における温度条件は特に限定はないが、冷間又は温間加工となる-200℃から+200℃の範囲内とすることが好ましい。粗加工の加工率も特に限定されないが、通常は10～99%程度とし、好ましくは50～99%とする。加工方法は特に限定されないが、最終形状が板、条の場合は、圧延を適用すればよい。また最終形状が線や棒の場合には、押出や溝圧延、さらに最終形状がバルク形状の場合には、鍛造やプレスを適用する事ができる。なお、溶体化の徹底のために、S 0 2～S 0 4を繰り返してもよい。

[0055]〔中間熱処理工程：S 0 5〕

冷間もしくは温間での粗加工工程S 0 4の後に、溶体化の徹底、再結晶処理のため中間熱処理を施す。中間熱処理の好ましい加熱温度、加熱時間は、次に説明するように、具体的な熱処理の手法によっても異なる。すなわち中間熱処理工程S 0 5の具体的手法としては、バッチ式の加熱炉を用いても、あるいは連続焼鈍ラインを用いて連続的に加熱してもよい。バッチ式の加熱

炉を使用する場合は、 $300\sim 800^{\circ}\text{C}$ の温度で、5分～24時間加熱することが望ましく、また連続焼鈍ラインを用いる場合は、加熱到達温度を $500\sim 900^{\circ}\text{C}$ とし、かつその範囲内の温度で、保持なし、もしくは1秒～5分程度保持することが好ましい。また、中間熱処理の雰囲気は、非酸化性雰囲気（窒素ガス雰囲気、不活性ガス雰囲気、還元性雰囲気）とすることが好ましい。

中間熱処理後の冷却条件は、特に限定しないが、通常は水焼入れすればよい。

なお、必要に応じて、上記の粗加工工程S04と中間熱処理工程S05を、複数回繰り返してもよい。

[0056] [中間加工工程：S06]

次に、中間熱処理工程S05を施した中間熱処理材に対して、中間加工を施す。この中間加工工程S06は、後述する仕上熱処理工程S07で、ひずみ誘起粒界移動により特殊粒界を形成させるために実施される工程であり、加工率は1%以上40%未満とすることが好ましい。加工率が40%以上であると、次工程の仕上熱処理工程S07において、ひずみ誘起粒界移動が起こりにくく、一般的な（核生成・成長機構による）再結晶が生じ、ランダム粒界の割合が増加し、特殊粒界長さ比率（ L_{σ}/L ）を十分に向上させることができないおそれがある。次工程の仕上熱処理工程S07において、特殊粒界長さ比率（ L_{σ}/L ）を確実に向上させるためには、加工率を1%以上30%以下とすることが好ましく、1%以上25%以下とすることがさらに好ましい。

ここで、加工方法は特に限定されないが、最終形態が板や条である場合、圧延を採用する。他には鍛造やプレス、溝圧延を採用しても良い。温度も特に限定されないが、析出が起こらないように、冷間または温間となる $-200\sim +200^{\circ}\text{C}$ が好ましい。

[0057] [仕上熱処理工程：S07]

中間加工工程S06の後に、再結晶処理のための仕上熱処理を施す。この

仕上熱処理を実施することで、ひずみ誘起粒界移動が起こり多数の特殊粒界が形成される。このとき、保持温度、到達温度は一般的な再結晶温度と比較して低温のときにひずみ誘起粒界移動が起こり易いが、低温すぎるとひずみ誘起粒界移動が生じないため好ましくない。

仕上熱処理工程 S O 7 の具体的手法としては、N i 及び S i を含有する金属間化合物を析出させるために、バッチ式の加熱炉を用いてもよい。あるいは連続焼鈍ラインを用いて連続的に加熱してもよい。バッチ式の加熱炉を使用する場合は、300～800℃の温度で、5分～24時間加熱することが好ましく、400～700℃の温度で、5分～24時間加熱することがさらに好ましい。また連続焼鈍ラインを用いる場合は、加熱到達温度350～900℃とし、かつその範囲内の温度で、保持なし、もしくは1秒～5分程度保持することが好ましく、加熱到達温度500～800℃とし、かつその範囲内の温度で、保持なし、もしくは1秒～5分程度保持することがさらに好ましい。

また、仕上熱処理の雰囲気は、非酸化性雰囲気（窒素ガス雰囲気、不活性ガス雰囲気、還元性雰囲気）とすることが好ましい。

さらに、昇温過程でのひずみの解放を抑制してひずみ誘起粒界移動を生じ易くし、特殊粒界を十分に形成させるためには、200℃から400℃の間の昇温速度を、200℃/min. 以上とすることが好ましく、600℃/min. 以上とすることがさらに好ましい。

なお、中間加工工程 S O 6 と仕上熱処理工程 S O 7 を繰り返すことにより、ひずみ誘起粒界移動が促進され、特殊粒界長さ比率 (L_{σ}/L) が増加するため、中間加工工程 S O 6 と仕上熱処理工程 S O 7 を2回以上繰り返すことが好ましく、3回以上繰り返すことがさらに好ましい。

[0058] 〔時効熱処理工程：S O 8〕

仕上熱処理工程 S O 7 において N i 、 S i を含有する金属間化合物の析出物が十分に形成されなかった場合には、N i 、 S i を含有する金属間化合物の更なる析出のため、時効熱処理を施してもよい。この時効熱処理の条件は

特に限定されないが、通常は、熱処理温度 200～600℃の温度で、5分～48時間加熱することが望ましい。

[0059]〔仕上加工工程：S09〕

次に、仕上熱処理工程S07を施した材料、あるいは時効熱処理S08を施した材料に対して、最終寸法、最終形状まで仕上加工を行ってもよい。仕上加工工程S09における加工方法は特に限定されないが、最終製品形態が板や条である場合には、圧延（冷間圧延）を適用すればよい。その他、最終製品形態に応じて、鍛造やプレス、溝圧延などを適用してもよい。なお、本実施形態では、仕上加工工程S09として冷間圧延を実施し、圧延材を製出している。

加工率は最終板厚や最終形状に応じて適宜選択すればよい。ここで、加工率が1%未満では、耐力を向上させる効果が十分に得られなくなるおそれがある。一方、加工率が70%を超えれば、特殊粒界長さ比率（ $L\sigma/L$ ）が減少するとともに、再結晶組織が失われて加工組織となることで $R\{200\}$ が減少、 $R\{220\}$ が増大し、曲げ加工性、耐力緩和特性が低下してしまうおそれがある。以上のことから、仕上加工工程S09における加工率は1～70%とすることが好ましく、1～50%とすることがさらに好ましく、5～40%とすることが特に好ましい。仕上加工工程S09後は、これをそのまま製品として用いてもよいが、通常は、さら低温焼鈍を施すことになる。

[0060]〔低温焼鈍工程：S10〕

仕上加工工程S09後には、必要に応じて、耐力緩和特性の向上および低温焼鈍硬化のために、または残留ひずみの除去のために、低温焼鈍を行う。この低温焼鈍工程S10においては、150～800℃の範囲内の温度で、0.1秒～24時間行うことが望ましい。この低温焼鈍工程S10における熱処理温度が低い場合は長時間、熱処理温度が高い場合は短時間の熱処理をすればよい。低温焼鈍工程S10の温度が150℃未満、または低温焼鈍工程S10の時間が0.1秒未満では、十分な歪み取りの効果が得られなく

なるおそれがあり、一方、低温焼鈍工程 S 1 0 の温度が 8 0 0 °C を超える場合は再結晶のおそれがあり、さらに低温焼鈍工程 S 1 0 の時間が 2 4 時間を超えることは、コスト上昇を招くだけである。なお、仕上加工工程 S 0 9 を実施しない場合には、低温焼鈍工程 S 1 0 は省略してもよい。

[0061] 以上のようにして、本実施形態である電子・電気機器用銅合金を得ることができる。この電子・電気機器用銅合金においては、0.2%耐力が 400 MPa 以上とされている。

また、中間加工工程 S 0 6 または仕上加工工程 S 0 9 における加工方法として圧延を適用した場合、板厚 0.05 ~ 1.0 mm 程度の電子・電気機器用銅合金薄板（条材）を得ることができる。このような薄板は、これをそのまま電子・電気機器用部品に使用してもよいが、板面の一方、もしくは両面に、膜厚 0.1 ~ 10 μ m 程度の Sn めっきを施し、Sn めっき付き銅合金条として、コネクタその他の端子などの電子・電気機器用部品に使用するのが通常である。この場合の Sn めっきの方法は特に限定されない。また、場合によっては電解めっき後にリフロー処理を施してもよい。

さらに、本実施形態である電子・電気機器用部品及び端子は、上述の電子・電気機器用銅合金の薄板等に対して、打ち抜き加工、曲げ加工等を施すことによって製造される。

[0062] 以上のような構成とされた本実施形態である電子・電気機器用銅合金においては、Ni を 1.0 mass % 以上 5.0 mass % 以下、Si を 0.1 mass % 以上 1.5 mass % 以下含有し、残りが Cu および不可避不純物からなり、Ni / Si（質量比）が 2.0 以上 6.0 以下の範囲内となる組成とされている。あるいは、Ni の一部の代替として Co, Mn, Fe を添加し、Ni の含有量が 1.0 mass % 以上とされるとともに、Co, Mn, Fe のうちのいずれか 1 種または 2 種以上を含有し、Ni, Co, Mn, Fe の含有量の合計が 1.0 mass % 超え 5.0 mass % 以下とされ、 $(Ni + Co + Mn + Fe) / Si$ （質量比）が 2.0 以上 6.0 以下の範囲内となる組成とされている。

よって、銅の母相中に、 Ni_2Si を主とする金属間化合物からなる微細な析出物粒子を分散させることができ、高い導電率を確保できるとともに、強度の大幅な向上を図ることができる。

[0063] また、本実施形態である電子・電気機器用銅合金においては、全ての結晶粒界長さ L に対する $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 27a$ 、 $\Sigma 27b$ の各粒界長さの和 L_σ の比率である特殊粒界長さ比率(L_σ/L)が30%以上とされるときともに、材料表面(板表面)における $\{200\}$ 面からのX線回折強度の割合 $R\{200\}$ が0.2以上とされているので、材料表面において曲げ加工の応力方向に対して滑り系が活動し易い方位関係となる(200)面の存在比率が高くなるとともに、結晶性の高い粒界(原子配列の乱れが少ない粒界)が多く存在し、曲げ加工性が大幅に向上することになり、耐力ー曲げバランスが飛躍的に向上することになる。また、特殊粒界は、ランダム粒界と比べて粒界の拡散が遅いことから、耐力緩和特性の向上を図ることができる。

[0064] さらに、本実施形態である電子・電気機器用銅合金においては、材料表面(板表面)における $\{220\}$ 面からのX線回折強度の割合 $R\{220\}$ が0.8以下とされているので、材料表面において圧延集合組織である(220)面の存在比率が低くなり、曲げ加工時に局所的な変形が生じてクラックが発生することを抑制でき、曲げ加工性を確実に向上させることが可能となる。

[0065] 本実施形態である電子・電気機器用銅合金において、さらにTi, Cr, Zr, P, Bのうちのいずれか1種または2種以上を合計で0.01mass%以上2.0mass%以下の範囲内で添加した場合には、銅の母相中に分散する析出物粒子の個数を確保することにより、強度をさらに向上させることが可能となる。

本実施形態である電子・電気機器用銅合金において、さらにMg, Sn, Zn, Al, Agのうちのいずれか1種または2種以上を合計で0.01mass%以上2.0mass%以下の範囲内で添加した場合には、銅の母相中にこれらの元素を固溶させることにより、強度をさらに向上させることが

可能となる。

[0066] また、本実施形態である電子・電気機器用銅合金においては、平均結晶粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下の範囲内とされているので、強度及び曲げ加工性を確実に向上させることができる。ここで、本実施形態である電子・電気機器用銅合金においては、特殊粒界長さ比率($L\sigma/L$)を30%以上としているので、耐力緩和特性が劣化することを抑制できる。よって、強度、曲げ加工性、耐力緩和特性をバランス良く向上させることができる。

[0067] さらに、本実施形態である電子・電気機器用銅合金においては、0.2%耐力が400MPa以上の機械的特性を有しているので、容易に塑性変形しなくなり、コネクタ等の端子、リレー、リードフレーム等の電子機器用部品の素材として好適に用いることが可能となる。

[0068] 本実施形態である電子・電気機器用銅合金薄板は、上述の電子・電気機器用銅合金の圧延材からなることから、耐力緩和特性に優れており、コネクタ、その他の端子、電磁リレーの可動導電片、リードフレームなどに好適に使用することができる。

[0069] また、本実施形態である電子・電気機器用部品及び端子は、上述の電子・電気機器用銅合金を用いて製造されているので、耐力が高く、かつ、曲げ加工性に優れており、複雑な形状であっても割れ等がなく、信頼性が向上することになる。さらに、耐力緩和特性に優れていることから、高温環境下で使用する事ができる。

[0070] 以上、本発明の実施形態である電子・電気機器用銅合金、電子・電気機器用銅合金薄板、電子・電気機器用部品及び端子について説明したが、本発明はこれに限定されることはなく、その発明の技術的思想を逸脱しない範囲で適宜変更可能である。

例えば、上述の実施形態では、電子・電気機器用銅合金の製造方法の一例について、図1のフロー図を参照して説明したが、製造方法は本実施形態に限定されることはなく、既存の製造方法を適宜選択して製造してもよい。

実施例

[0071] 以下に、本発明の効果を確認すべく行った確認実験の結果について説明する。なお、以下の実施例は、本発明の効果を説明するためのものであって、実施例に記載された構成、プロセス、条件が本発明の技術的範囲を限定するものでない。

[0072] 純度 99.99 質量%以上の無酸素銅 (ASTM B152 C10100) からなる銅原料を準備し、これを高純度グラファイト坩堝内に装入して、Ar ガス雰囲気とされた雰囲気炉内において高周波溶解した。得られた銅溶湯内に、各種添加元素を添加して表 1、2 に示す成分組成に調製し、カーボン鑄型に注湯して鑄塊を製出した。ここで、鑄塊の大きさは、厚さ約 25 mm×幅約 50 mm×長さ約 200 mm とした。

続いて各鑄塊について、均質化処理 (加熱工程 S02) として、Ar ガス雰囲気中において、980℃で 4 時間保持後、水焼き入れを実施した。

[0073] 次に、熱間加工工程 S03 として熱間圧延を実施した。熱間圧延開始温度が 980℃となるように再加熱して、鑄塊の幅方向が圧延方向となるようにして、圧延率約 50%の熱間圧延を行い、圧延終了温度 300~800℃から水焼入れを行った。その後、切断および表面研削を行い、厚さ約 11 mm×幅約 160 mm×長さ約 100 mmの熱間圧延材を製出した。この熱間加工工程 S03 において割れの有無を確認した。確認結果を表 3、4 に示す。なお、熱間加工で割れが生じた場合には、その後の工程及び評価を中止した。

[0074] その後、粗加工工程 S04 および中間熱処理工程 S05 を、それぞれ 1 回行うか、又は 2 回繰り返して実施した。

具体的には、粗加工工程 S04 および中間熱処理工程 S05 をそれぞれ 1 回実施する場合には、圧延率約 90%以上の冷間圧延 (粗加工) を行った後、再結晶のための中間熱処理として、300~800℃で 5 分~24 時間、もしくは 500~900℃で 1 秒~5 分の熱処理を実施し、水焼入れした。その後、圧延材を切断し、酸化被膜を除去するために表面研削を実施した。

一方、粗加工工程 S 0 4 および中間熱処理工程 S 0 5 をそれぞれ 2 回実施する場合には、圧延率約 5 0 ～ 9 0 % の一次冷間圧延（一次粗加工）を行った後、一次中間熱処理として、3 0 0 ～ 8 0 0 °C で 5 分～2 4 時間、もしくは 5 0 0 ～ 9 0 0 °C で 1 秒～5 分の熱処理を実施して水焼入れした後、圧延率約 5 0 ～ 9 0 % の二次冷間圧延（二次粗加工）を施し、3 0 0 ～ 8 0 0 °C で 5 分～2 4 時間、もしくは 5 0 0 ～ 9 0 0 °C で 1 秒～5 分の二次中間熱処理を実施し、水焼入れした。その後、圧延材を切断し、酸化被膜を除去するために表面研削を実施した。

[0075] 次に、中間加工工程 S 0 6 として、表 3，4 に記載された条件で冷間圧延を実施した。その後、仕上熱処理工程 S 0 7 として、ソルトバス、または急速熱処理炉を用いて表 3，4 に記載された条件で熱処理を行い、水焼入れを実施した。

なお、この中間加工工程 S 0 6 と仕上熱処理工程 S 0 7 とを繰り返し実施した。表 3，4 に、中間加工工程 S 0 6 と仕上熱処理工程 S 0 7 との繰り返し回数を記載した。

[0076] 次に、時効熱処理工程 S 0 8 として、ソルトバスを用いて表 3，4 に記載された温度で 8 時間保持し、水焼入れを実施した。

その後、仕上圧延工程 S 0 9 として、表 3，4 に記載された圧延率で冷間圧延を実施した。

そして、最後に、2 0 0 ～ 5 0 0 °C で 1 秒～1 時間の低温焼鈍を実施した後に水焼入れし、切断および表面研磨を実施した後、厚さ 0. 2 0 m m × 幅約 1 6 0 m m の特性評価用条材を製出した。

[0077] これらの特性評価用条材について、特殊粒界長さ比率 (L_{σ}/L)、平均結晶粒径、板表面における {2 2 0} 面からの X 線回折強度の割合 $R_{\{2 2 0\}}$ 、板表面における {2 0 0} 面からの X 線回折強度の割合 $R_{\{2 0 0\}}$ 、導電率、機械的特性（耐力）、曲げ加工性、耐応力緩和特性を評価した。各評価項目についての試験方法、測定方法は次の通りである。

[0078] [特殊粒界長さ比率 (L_{σ}/L)]

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

耐水研磨紙、ダイヤモンド砥粒を用いて機械研磨を行った後、コロイダルシリカ溶液を用いて仕上げ研磨を行った。そして、EBSD測定装置(FEI社製Quanta FEG 450, EDAX/TSL社製(現 AMETEK社) OIM Data Collection)と、解析ソフト(EDAX/TSL社製(現 AMETEK社) OIM Data Analysis ver. 5.3)によって、電子線の加速電圧20kV、測定間隔0.1 μm ステップで1000 μm^2 以上の測定面積で、CI値が0.1以下である測定点を除いて、各結晶粒の方位差の解析を行い、隣接する測定点間の方位差が15°以上となる測定点間を結晶粒界とした。また、測定範囲における結晶粒界の全粒界長さLを測定し、隣接する結晶粒の界面が特殊粒界を構成する結晶粒界の位置を決定するとともに、特殊粒界のうち $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 27a$ 、 $\Sigma 27b$ 粒界の各長さの和 L_σ と、上記測定した結晶粒界の全粒界長さLとの粒界長さ比率 L_σ/L を求め、特殊粒界長さ比率(L_σ/L)とした。

[0079] [結晶粒径]

上述のように、EBSD測定装置及びOIM解析ソフトによって、TD面の結晶粒界(特殊粒界とランダム粒界)および結晶方位差分布を測定し、特定された結晶粒界を用いて結晶粒界マップを作成し、JIS H 0501:1986(ISO 2624-1973と対応する)の切断法に準拠し、結晶粒界マップに対して、縦、横の所定長さの線分を5本ずつ引き、完全に切られる結晶粒数を数え、その切断長さの平均値を平均結晶粒径とした。

[0080] [X線回折強度]

板表面における $\{111\}$ 面からのX線回折強度を $I_{\{111\}}$ 、 $\{200\}$ 面からのX線回折強度 $I_{\{200\}}$ 、 $\{220\}$ 面からのX線回折強度

$I_{\{220\}}$ 、 $\{311\}$ 面からのX線回折強度 $I_{\{311\}}$ 、 $\{331\}$ 面からのX線回折強度 $I_{\{331\}}$ 、 $\{420\}$ 面からのX線回折強度 $I_{\{420\}}$ を、次のような手順で測定した。

特性評価用条材から測定試料を採取し、反射法で、測定試料に対して1つの回転軸の回りのX線回折強度を測定した。ターゲットにはCuを使用し、 $K\alpha$ のX線を使用した。管電流40mA、管電圧40kV、測定角度 $40 \sim 150^\circ$ 、測定ステップ 0.02° の条件で測定し、回折角とX線回折強度のプロファイルにおいて、X線回折強度のバックグラウンドを除去後、各回折面からのピークの $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ を合わせた積分X線回折強度 I を求めた。

そして、 $R_{\{220\}} = I_{\{220\}} / (I_{\{111\}} + I_{\{200\}} + I_{\{220\}} + I_{\{311\}} + I_{\{331\}} + I_{\{420\}})$ から、板表面における $\{220\}$ 面からのX線回折強度の割合 $R_{\{220\}}$ を算出した。

さらに、 $R_{\{200\}} = I_{\{200\}} / (I_{\{111\}} + I_{\{200\}} + I_{\{220\}} + I_{\{311\}} + I_{\{331\}} + I_{\{420\}})$ から、板表面における $\{200\}$ 面からのX線回折強度の割合 $R_{\{200\}}$ を算出した。

[0081] [導電率]

特性評価用条材から幅10mm×長さ150mmの試験片を採取し、4端子法によって電気抵抗を求めた。また、マイクロメータを用いて試験片の寸法測定を行い、試験片の体積を算出した。そして、測定した電気抵抗値と体積とから、導電率を算出した。なお、試験片は、その長手方向が特性評価用条材の圧延方向に対して垂直になるように採取した。

[0082] [機械的特性]

特性評価用条材からJIS Z 2201:1998（現在のJIS Z 2241:2011に対応し、JIS Z 2241:2011はISO 6892-1:2009に基づく）に規定される13B号試験片を採取し、JIS Z 2241:2011のオフセット法により、ヤング率 E 、0.2%耐力 $\sigma_{0.2}$ を測定した。ここで、オフセット法とは、引張試験において塑性伸びが伸び計標点距離（引張前の長さ）に対する規定の百分率に等しく

なったときの応力を測定するものである。本実施例では前記規定の百分率が 0.2% となったときの応力を測定した。なお、試験片は、圧延方向に垂直な方向で採取した。

[0083] [曲げ加工性]

日本伸銅協会技術標準 J C B A - T 3 0 7 : 2 0 0 7 の 4 試験方法に準拠して曲げ加工を行った。

圧延方向と試験片の長手方向が垂直になるように、特性評価用条材から幅 10 mm × 長さ 30 mm の試験片を複数採取し、曲げ角度が 90 度、曲げ半径 0.3 の W 型の治具を用い、この治具の W 形の下型に載せた試験片にこの治具の W 形の上型を当てて荷重を加えることにより、W 曲げ試験を行った。

そして、曲げ部の外周部を目視で確認し割れが観察された場合は×、破断や微細な割れを確認できない場合を○として判定を行った。

[0084] [耐応力緩和特性]

耐応力緩和特性試験は、日本伸銅協会技術標準 J C B A - T 3 0 9 : 2 0 0 4 の片持はりねじ式に準じた、一端を固定端として支持された試験片の自由端に変位を与える方法によって応力を負荷し、下記に示す条件（温度、時間）で保持した後の残留応力率を測定した。

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

$$\text{表面最大応力 (MPa)} = 1.5 E t \delta_0 / L_s^2$$

ただし、

E : ヤング率 (MPa)

t : 試料の厚み (t = 0.25 mm)

δ_0 : 初期たわみ変位 (2 mm)

L_s : スパン長さ (mm)

である。耐応力緩和特性の評価は、150℃の温度で、1000 h 保持後の

曲げ癖から、残留応力率を測定し、耐応力緩和特性を評価した。なお、残留応力率は次式を用いて算出した。

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

ただし、

δ_t : 150℃で1000 h 保持後の永久たわみ変位 (mm) - 常温で24 h 保持後の永久たわみ変位 (mm)

δ_0 : 初期たわみ変位 (mm)

である。

残留応力率が、70%以上のものを○、70%未満ものを×と評価した。

[0085] 成分組成、製造条件、評価結果について、表1-6に示す。

[0086]

[表1]

		成分組成 (mass%)							
		Ni	Si	Co	Fe	Mn	Ni [※] /Si	その他の元素	Cu
本 発 明 例	1	1.3	0.32	0.00	0.00	0.00	4.1	Sn:0.5 Zn:0.5	残
	2	1.9	0.48	0.00	0.00	0.00	4.0	—	残
	3	3.1	0.81	0.00	0.00	0.00	3.8	—	残
	4	4.7	1.16	0.00	0.00	0.00	4.1	Zr:0.1 Mg:0.1	残
	5	1.6	0.42	0.22	0.00	0.00	4.3	Zn:0.5	残
	6	1.2	1.13	3.40	0.00	0.00	4.1	Mg:0.1 Zn:0.5	残
	7	3.1	0.90	0.32	0.00	0.00	3.8	Cr:0.1	残
	8	1.6	1.10	3.20	0.00	0.00	4.4	Sn:0.2 Mg:0.2	残
	9	1.8	0.46	0.00	0.12	0.00	4.2	—	残
	10	1.2	1.20	0.00	3.30	0.00	3.8	—	残
	11	3.1	0.80	0.00	0.14	0.00	4.1	—	残
	12	1.6	1.13	0.00	3.20	0.00	4.2	B:0.1 Sn:0.5	残
	13	1.6	0.43	0.00	0.00	0.16	4.1	—	残
	14	1.3	1.13	0.00	0.00	2.90	3.7	—	残
	15	3.1	0.75	0.00	0.00	0.21	4.4	—	残
	16	1.8	1.16	0.00	0.00	2.97	4.1	P:0.1 Zr:0.1	残
	17	1.1	0.23	0.00	0.00	0.00	4.8	Sn:0.5 Zn:0.3 Mg:0.1	残
	18	4.8	1.42	0.00	0.00	0.00	3.4	Sn:0.2 Cr:0.1	残
	19	3.1	1.32	0.00	0.00	0.00	2.3	—	残
	20	3.2	0.56	0.00	0.00	0.00	5.7	—	残
	21	2.7	0.70	0.00	0.00	0.00	3.9	Ti:0.1	残
	22	3.1	0.87	0.16	0.13	0.16	4.1	Zn:0.3	残
	23	3.1	0.73	0.00	0.00	0.00	4.2	P:0.1 Al:0.2	残
	24	3.0	0.79	0.11	0.00	0.18	4.2	Cr:0.1	残

$$\text{Ni}^{\ast}/\text{Si} = (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Fe} + \text{Mn})/\text{Si}$$

[0087]

[表2]

		成分組成 (mass%)							
		Ni	Si	Co	Fe	Mn	Ni [*] /Si	その他の元素	Cu
本 発 明 例	25	3.0	0.75	0.00	0.10	0.00	4.1	Sn : 0.3 B : 0.2	残
	26	3.2	0.82	0.13	0.00	0.00	4.1	Zr : 0.1	残
	27	3.3	0.86	0.00	0.00	0.00	3.8	Sn : 0.2 Zn : 0.3 B : 0.1	残
	28	3.0	0.77	0.00	0.10	0.00	4.0	Sn : 0.5 Mg : 0.1	残
	29	2.9	0.75	0.00	0.11	0.20	4.3	Zn : 0.5 Mg : 0.2	残
	30	3.1	0.80	0.00	0.00	0.00	3.9	Ag : 0.1	残
	31	3.0	0.74	0.00	0.00	0.00	4.1	Sn : 0.5 Zn : 0.5 Mg : 0.1	残
	32	2.1	0.54	0.00	0.00	0.00	3.9	—	残
	33	2.3	0.65	0.41	0.21	0.00	4.5	Sn : 0.3 Zn : 0.2	残
	34	3.1	0.78	0.00	0.00	0.00	4.0	—	残
	35	3.4	0.86	0.00	0.00	0.00	4.0	—	残
	36	3.0	0.75	0.00	0.00	0.00	4.0	Sn : 0.5 Zn : 0.5 Mg : 0.1	残
	37	1.9	0.56	0.52	0.00	0.00	4.3	—	残
	38	2.0	0.50	0.00	0.00	0.00	4.0	—	残
	39	3.1	0.78	0.00	0.00	0.00	4.0	—	残
	40	3.1	0.75	0.00	0.00	0.00	4.1	—	残
	41	1.9	0.74	1.03	0.00	0.00	4.0	—	残
比 較 例	1	0.3	0.08	0.00	0.00	0.00	3.8	—	残
	2	7.2	1.80	0.00	0.00	0.00	4.0	—	残
	3	1.5	2.10	1.88	2.16	2.13	3.7	—	残
	4	2.1	0.25	0.00	0.00	0.00	8.4	—	残
	5	4.5	2.53	0.00	0.00	0.00	1.8	—	残
	6	2.9	0.71	0.00	0.00	0.00	4.1	—	残
	7	2.9	0.71	0.00	0.00	0.00	4.1	—	残

$$Ni^{*}/Si = (Ni + Co + Fe + Mn) / Si$$

[0088]

[表3]

		熱間圧延	中間加工	仕上熱処理			繰り返し回数※	時効熱処理	仕上圧延
		割れの有無	圧延率 %	昇温速度 °C/min	保持温度 °C	保持時間 min		温度 °C	圧延率 %
本発明例	1	○	20	800	725	2	3	460	30
	2	○	20	1000	725	2	4	460	20
	3	○	15	800	750	2	4	430	25
	4	○	20	800	750	2	3	460	15
	5	○	24	800	775	2	3	500	20
	6	○	24	800	775	2	3	500	20
	7	○	24	800	775	2	3	480	20
	8	○	24	800	775	2	3	500	30
	9	○	15	800	725	2	3	460	30
	10	○	20	800	725	2	3	480	20
	11	○	24	6000	700	2	3	460	15
	12	○	20	800	725	2	3	480	20
	13	○	15	800	750	2	4	500	15
	14	○	23	800	775	2	4	460	15
	15	○	24	800	775	2	3	480	35
	16	○	15	800	775	2	3	480	20
	17	○	20	800	750	2	3	460	25
	18	○	20	800	750	2	4	460	15
	19	○	24	800	775	2	4	480	15
	20	○	15	3000	750	2	3	460	20
	21	○	24	800	775	2	3	450	15
	22	○	24	800	775	2	3	460	15
	23	○	24	800	750	2	3	460	25
	24	○	20	800	750	2	3	480	20

繰り返し回数※ : 中間加工と仕上熱処理の繰り返し回数

[表4]

		熱間圧延	中間加工	仕上熱処理			繰り返し回数※	時効熱処理	仕上圧延
		割れの有無	圧延率 %	昇温速度 °C/min	保持温度 °C	保持時間 min		温度 °C	圧延率 %
本発明例	25	○	15	800	725	2	3	460	25
	26	○	10	800	775	2	4	480	20
	27	○	20	800	750	2	4	460	15
	28	○	20	800	775	2	3	500	35
	29	○	10	800	725	2	3	430	20
	30	○	20	800	775	2	3	480	30
	31	○	20	800	750	2	3	460	20
	32	○	30	800	725	2	2	430	20
	33	○	20	500	500	360	2	445	20
	34	○	10	800	775	2	3	460	—
	35	○	20	500	550	240	2	460	20
	36	○	35	800	850	2	2	460	15
	37	○	10	800	775	2	4	460	15
	38	○	28	800	700	2	3	430	30
	39	○	24	800	750	2	3	460	25
	40	○	24	800	775	2	3	460	5
	41	○	24	800	750	2	3	490	45
比較例	1	○	20	800	825	2	3	430	10
	2	×	—	—	—	—	—	—	—
	3	×	—	—	—	—	—	—	—
	4	○	30	800	825	2	3	430	10
	5	×	—	—	—	—	—	—	—
	6	○	30	800	800	2	2	460	80
	7	○	70	800	800	2	1	460	25

繰り返し回数※ : 中間加工と仕上熱処理の繰り返し回数

[0090]

[表5]

		特殊粒界 長さ比率 %	結晶 粒径 μm	R {220}	R {200}	導電率 %IACS	耐力 MPa	曲げ 加工性	耐応力 緩和 特性
本発明例	1	51	7.3	0.24	0.40	45.2	510	○	○
	2	78	7.6	0.20	0.52	45.3	602	○	○
	3	81	13.8	0.18	0.53	41.2	680	○	○
	4	70	7.6	0.15	0.60	39.2	773	○	○
	5	64	10.2	0.20	0.52	48.5	645	○	○
	6	73	11.3	0.19	0.63	45.3	793	○	○
	7	63	7.2	0.11	0.70	42.3	710	○	○
	8	59	6.8	0.18	0.49	47.3	734	○	○
	9	54	11.3	0.26	0.44	42.1	594	○	○
	10	69	10.3	0.19	0.61	29.3	613	○	○
	11	69	8.3	0.23	0.43	41.1	691	○	○
	12	66	8.2	0.20	0.53	28.8	643	○	○
	13	82	20.1	0.13	0.64	45.1	537	○	○
	14	83	16.3	0.16	0.64	31.6	621	○	○
	15	53	13.4	0.23	0.52	40.1	697	○	○
	16	68	15.3	0.17	0.61	28.7	647	○	○
	17	58	12.3	0.22	0.46	46.3	503	○	○
	18	82	11.4	0.16	0.64	34.2	732	○	○
	19	81	6.4	0.19	0.58	30.6	743	○	○
	20	71	15.6	0.12	0.69	46.2	652	○	○
	21	78	9.6	0.22	0.50	43.1	650	○	○
	22	75	11.3	0.15	0.62	39.2	672	○	○
	23	64	7.6	0.23	0.42	42.8	720	○	○
	24	67	6.7	0.21	0.40	42.6	723	○	○

[0091]

[表6]

		特殊粒界 長さ比率	結晶 粒径	R{220}	R{200}	導電率	耐力	曲げ 加工性	耐応力 緩和 特性
		%	μm			%IACS	MPa		
本発明例	25	62	8.9	0.14	0.60	38.6	683	○	○
	26	78	15.3	0.10	0.70	43.1	691	○	○
	27	80	9.3	0.11	0.69	37.3	689	○	○
	28	54	12.7	0.15	0.59	36.1	741	○	○
	29	78	11.3	0.13	0.50	35.3	726	○	○
	30	54	17.3	0.07	0.74	45.3	708	○	○
	31	72	9.3	0.15	0.50	38.0	693	○	○
	32	43	3.9	0.30	0.45	41.0	691	○	○
	33	42	4.2	0.28	0.47	45.2	643	○	○
	34	87	28.3	0.04	0.84	39.0	610	○	○
	35	46	4.8	0.22	0.31	42.1	732	○	○
	36	43	20.3	0.11	0.73	37.8	702	○	○
	37	84	29.4	0.05	0.79	44.6	621	○	○
	38	73	8.4	0.30	0.66	43.1	657	○	○
	39	58	6.7	0.27	0.31	38.0	748	○	○
	40	65	67.3	0.03	0.88	36.0	686	○	○
	41	32	7.6	0.40	0.22	43.2	783	○	○
比較例	1	74	31.4	0.07	0.89	56.3	345	○	×
	2	—	—	—	—	—	—	—	—
	3	—	—	—	—	—	—	—	—
	4	68	34.1	0.06	0.87	30.3	387	○	×
	5	—	—	—	—	—	—	—	—
	6	21	4.3	0.44	0.16	39.7	832	×	×
	7	18	4.3	0.43	0.27	38.4	734	×	×

[0092] Ni、Siの含有量が本発明の範囲よりも少ない比較例1においては、耐力、耐応力緩和特性が低かった。

Niの含有量が本発明の範囲よりも多い比較例2においては、熱間圧延時に大きな耳割れが発生したため、その後の工程及び評価を中止した。

Ni、Co、Mn、Feの含有量の合計が本発明の範囲よりも多い比較例3においては、熱間圧延時に大きな耳割れが発生したため、その後の工程及び評価を中止した。

[0093] Ni と Si の質量比 Ni/Si が本発明の範囲よりも大きい比較例 4 においては、耐力、耐力緩和特性が低かった。

Ni と Si の質量比 Ni/Si が本発明の範囲よりも小さい比較例 5 においては、熱間圧延時に大きな耳割れが発生したため、その後の工程及び評価を中止した。

特殊粒界長さ比率 (L_σ/L) 及び $R\{200\}$ が本発明の範囲よりも低い比較例 6 においては、曲げ加工性、耐力緩和特性が不十分であった。

特殊粒界長さ比率 (L_σ/L) が本発明の範囲よりも低い比較例 7 においては、曲げ加工性、耐力緩和特性が不十分であった。

[0094] これに対して、各合金元素の個別の含有量が本発明で規定する範囲内であり、特殊粒界長さ比率 (L_σ/L)、及び、材料表面における $\{200\}$ 面の X 線回折強度比 $R\{200\}$ が本発明の範囲内とされた本発明例 No. 1~4 は、いずれも、耐力、導電率、曲げ加工性、耐力緩和特性に優れていることが確認された。

[0095] 以上のことから、本発明例によれば、強度、曲げ加工性、耐力緩和特性に特に優れ、コネクタ等の端子、リレー、リードフレーム等の電子・電気機器用部品に適した電子・電気機器用銅合金を提供することができることが確認された。

産業上の利用可能性

[0096] 本発明によれば、 Ni の含有量、または、 Ni 、 Co 、 Mn 、 Fe の含有量の合計を 1.0 mass% 以上 5.0 mass% 以下とし、 Si の含有量を 0.1 mass% 以上 1.5 mass% 以下とし、残りが Cu および不可避不純物からなり、 Ni/Si (質量比) または $(Ni+Co+Mn+Fe)/Si$ (質量比) が 2.0 以上 6.0 以下の範囲内となる組成を有し、特殊粒界長さ比率 (L_σ/L) が 30% 以上であるとともに、材料表面における $\{200\}$ 面からの X 線回折強度の割合 $R\{200\}$ が 0.2 以上となっているので、優れた耐力-曲げバランスを有するとともに、耐力緩和特性に特に優れ、コネクタ等の端子、リレー、リードフレーム等の電子・電気機

器用部品に適した電子・電気機器用銅合金、電子・電気機器用銅合金薄板、電子・電気機器用部品及び端子を提供することができる。

請求の範囲

[請求項1]

Niを1.0mass%以上5.0mass%以下、Siを0.1mass%以上1.5mass%以下含有し、残りがCuおよび不可避不純物からなり、Ni/Si（質量比）が2.0以上6.0以下の範囲内となる組成を有し、

EBS D法により1000 μm^2 以上の測定面積を測定間隔0.1 μm ステップで測定して、データ解析ソフトOIMにより解析されたCI値が0.1以下である測定点を除いて解析し、隣接する測定間の方位差が15°を超える測定点間を結晶粒界とし、全ての結晶粒界長さLに対する $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 27a$ 、 $\Sigma 27b$ の各粒界長さの和 L_σ の比率である特殊粒界長さ比率（ L_σ/L ）が30%以上であるとともに、

材料表面における{111}面からのX線回折強度を $I_{\{111\}}$ 、{200}面からのX線回折強度を $I_{\{200\}}$ 、{220}面からのX線回折強度を $I_{\{220\}}$ 、{311}面からのX線回折強度を $I_{\{311\}}$ 、{331}面からのX線回折強度を $I_{\{331\}}$ 、{420}面からのX線回折強度を $I_{\{420\}}$ 、{200}面からのX線回折強度の割合 $R_{\{200\}}$ を、 $R_{\{200\}} = I_{\{200\}} / (I_{\{111\}} + I_{\{200\}} + I_{\{220\}} + I_{\{311\}} + I_{\{331\}} + I_{\{420\}})$ とした場合に、 $R_{\{200\}}$ が0.2以上であることを特徴とする電子・電気機器用銅合金。

[請求項2]

Niを1.0mass%以上含有するとともに、Co、Mn、Feのうちのいずれか1種または2種以上を含有し、Ni、Co、Mn、Feの含有量の合計が1.0mass%を超え5.0mass%以下とされ、Siを0.1mass%以上1.5mass%以下含有し、残りがCuおよび不可避不純物からなり、 $(Ni + Co + Mn + Fe) / Si$ （質量比）が2.0以上6.0以下の範囲内となる組成を有し、

E B S D 法により $1000\ \mu\text{m}^2$ 以上の測定面積を測定間隔 $0.1\ \mu\text{m}$ ステップで測定して、データ解析ソフト O I M により解析された C I 値が 0.1 以下である測定点を除いて解析し、隣接する測定間の方位差が 15° を超える測定点間を結晶粒界とし、全ての結晶粒界長さ L に対する $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 27a$ 、 $\Sigma 27b$ の各粒界長さの和 L_σ の比率である特殊粒界長さ比率 (L_σ/L) が 30% 以上であるととも、

材料表面における $\{111\}$ 面からの X 線回折強度を $I_{\{111\}}$ 、 $\{200\}$ 面からの X 線回折強度を $I_{\{200\}}$ 、 $\{220\}$ 面からの X 線回折強度を $I_{\{220\}}$ 、 $\{311\}$ 面からの X 線回折強度を $I_{\{311\}}$ 、 $\{331\}$ 面からの X 線回折強度を $I_{\{331\}}$ 、 $\{420\}$ 面からの X 線回折強度を $I_{\{420\}}$ 、 $\{200\}$ 面からの X 線回折強度の割合 $R_{\{200\}}$ を $R_{\{200\}} = I_{\{200\}} / (I_{\{111\}} + I_{\{200\}} + I_{\{220\}} + I_{\{311\}} + I_{\{331\}} + I_{\{420\}})$ とした場合に、 $R_{\{200\}}$ が 0.2 以上であることを特徴とする電子・電気機器用銅合金。

[請求項3] さらに、Ti, Cr, Zr, P, B ののうちのいずれか 1 種または 2 種以上を合計で $0.01\text{mass}\%$ 以上 $2.0\text{mass}\%$ 以下の範囲内で含んでいることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の電子・電気機器用銅合金。

[請求項4] さらに、Mg, Sn, Zn, Al, Ag のうちのいずれか 1 種または 2 種以上を合計で $0.01\text{mass}\%$ 以上 $2.0\text{mass}\%$ 以下の範囲内で含んでいることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれか一項に記載の電子・電気機器用銅合金。

[請求項5] 平均結晶粒径が $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下の範囲内とされていることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれか一項に記載の電子・電気機器用銅合金。

[請求項6] 0.2% 耐力が 400MPa 以上の機械特性を有することを特徴と

する請求項 1 から請求項 5 のいずれか一項に記載の電子・電気機器用銅合金。

[請求項 7] 材料表面における $\{111\}$ 面からの X 線回折強度を $I\{111\}$ 、 $\{200\}$ 面からの X 線回折強度を $I\{200\}$ 、 $\{220\}$ 面からの X 線回折強度を $I\{220\}$ 、 $\{311\}$ 面からの X 線回折強度を $I\{311\}$ 、 $\{331\}$ 面からの X 線回折強度を $I\{331\}$ 、 $\{420\}$ 面からの X 線回折強度を $I\{420\}$ 、 $\{220\}$ 面からの X 線回折強度の割合 $R\{220\}$ を $R\{220\} = I\{220\} / (I\{111\} + I\{200\} + I\{220\} + I\{311\} + I\{331\} + I\{420\})$ とした場合に、 $R\{220\}$ が 0.8 以下とされていることを特徴とする請求項 1 から請求項 6 のいずれか一項に記載の電子・電気機器用銅合金。

[請求項 8] 請求項 1 から請求項 7 のいずれか一項に記載の電子・電気機器用銅合金の圧延材からなり、厚みが 0.01 mm 以上 2.0 mm 以下の範囲にあることを特徴とする電子・電気機器用銅合金薄板。

[請求項 9] 表面に Sn めっきが施されていることを特徴とする請求項 8 に記載の電子・電気機器用銅合金薄板。

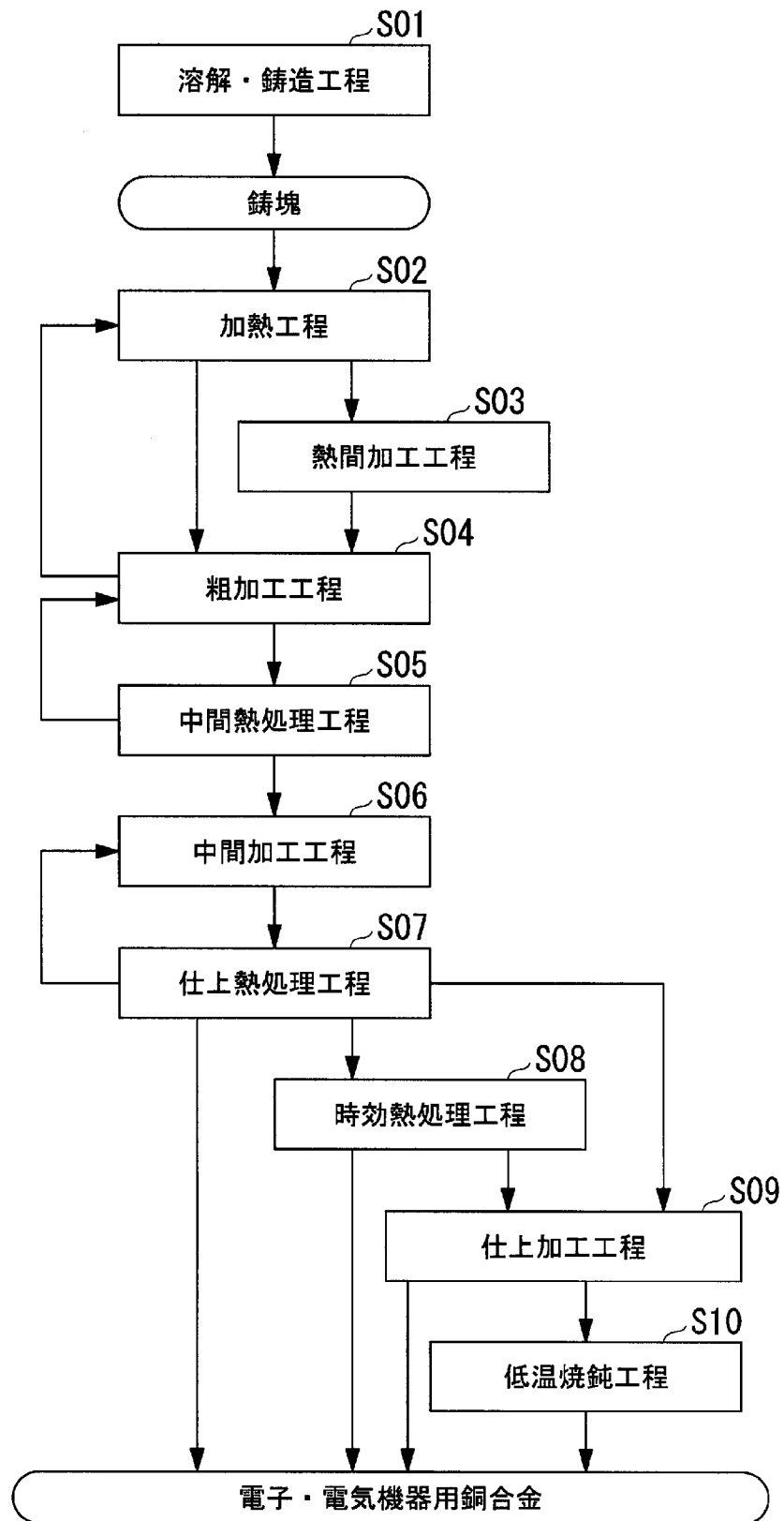
[請求項 10] 請求項 1 から請求項 7 のいずれか一項に記載の電子・電気機器用銅合金からなることを特徴とする電子・電気機器用部品。

[請求項 11] 請求項 1 から請求項 7 のいずれか一項に記載の電子・電気機器用銅合金からなることを特徴とする端子。

[請求項 12] 請求項 8 または請求項 9 に記載の電子・電気機器用銅合金薄板からなることを特徴とする電子・電気機器用部品。

[請求項 13] 請求項 8 または請求項 9 に記載の電子・電気機器用銅合金薄板からなることを特徴とする端子。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/070336

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C9/06(2006.01)i, C22C9/00(2006.01)i, C22C9/05(2006.01)i, C22F1/08(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)

C22C9/06, C22C9/00, C22C9/05, C22F1/08

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-122114 A (Mitsubishi Shindoh Co., Ltd.), 28 June 2012 (28.06.2012), claims; paragraphs [0001], [0006] (Family: none)	1-13
Y	JP 2009-007666 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 15 January 2009 (15.01.2009), claims; paragraphs [0001], [0014] & US 2008/0298998 A1 & EP 1997920 A2 & DE 602008003950 D & CN 101314825 A & AT 491818 T	1-13

☒ 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
17 September, 2013 (17.09.13)

Date of mailing of the international search report
01 October, 2013 (01.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/070336

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-102398 A (Dowa Metaltech Co., Ltd.), 31 May 2012 (31.05.2012), claims; paragraphs [0001], [0033] (Family: none)	7-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C22C9/06(2006.01)i, C22C9/00(2006.01)i, C22C9/05(2006.01)i, C22F1/08(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（I P C））

Int.Cl. C22C9/06, C22C9/00, C22C9/05, C22F1/08

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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 請求項の番号
Y	JP 2012-122114 A（三菱伸銅株式会社）2012.06.28, 【特許請求の範囲】、【0001】、【0006】 （ファミリーなし）	1 - 1 3
Y	JP 2009-007666 A（古河電気工業株式会社）2009.01.15, 【特許請求の範囲】、【0001】、【0014】 & US 2008/0298998 A1 & EP 1997920 A2 & DE 602008003950 D & CN 101314825 A & AT 491818 T	1 - 1 3

☒ 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

1 7 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 1 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

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）

馳平 憲一

4 K

3 2 3 2

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2012-102398 A (DOWAメタルテック株式会社) 2012.05.31, 【特許請求の範囲】、【0001】、【0033】 (ファミリーなし)	7 - 1 3