

(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
2014年7月3日(03.07.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/104198 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 9/04 (2006.01) C22F 1/00 (2006.01)
H01B 1/02 (2006.01) C22F 1/08 (2006.01)
H01B 5/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/084903
- (22) 国際出願日: 2013年12月26日(26.12.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-288051 2012年12月28日(28.12.2012) JP
特願 2013-252331 2013年12月5日(05.12.2013) 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). 三菱伸銅株式会社(MITSUBISHI SHINDOH CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1408550 東京都品川区北品川四丁目7番35号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 牧 一誠(MAKI Kazunari); 〒3640022 埼玉県北本市下石戸上1975-2 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Saitama (JP). 森 広行(MORI Hiroyuki); 〒3640022 埼玉県北本市下石戸上1975-2 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Saitama (JP). 山下 大樹(YAMASHITA Daiki); 〒3640022 埼玉県北本市下石戸上1975-2 三菱伸銅株式会社内 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, IR, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK,

[続葉有]

(54) Title: COPPER ALLOY FOR ELECTRICAL AND ELECTRONIC EQUIPMENT, COPPER ALLOY THIN SHEET FOR ELECTRICAL AND ELECTRONIC EQUIPMENT, AND CONDUCTIVE PART 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・電気機器用導電部品及び端子

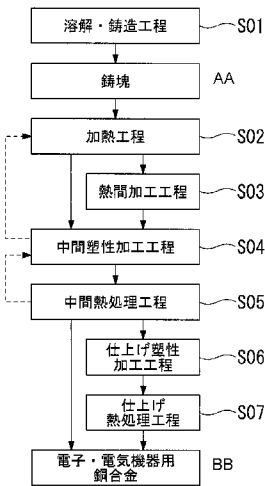
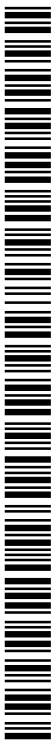


FIG. 1:
 S01 Dissolution and forging step
 S02 Heating step
 S03 Hot working step
 S04 Intermediate heat plasticity working step
 S05 Intermediate heat treatment step
 S06 Finishing plasticity working step
 S07 Finishing heat treatment step
 AA Ingot
 BB Copper alloy for electrical and electronic equipment

(57) Abstract: The present invention pertains to a copper alloy for electrical and electronic equipment, a copper alloy thin sheet for electrical and electronic equipment, and a conductive part and terminal for electrical and electronic equipment. The copper alloy for electrical and electronic equipment contains more than 2.0 mass% to 15.0 mass% of zinc, 0.10 mass% to 0.90 mass% of tin, 0.05 mass% to less than 1.00 mass% of nickel, 0.001 mass% to less than 0.100 mass% of iron, and 0.005 mass% to 0.100 mass% of phosphorus, with the remainder comprising copper and unavoidable impurities. The copper alloy satisfies $0.002 \leq \text{Fe}/\text{Ni} < 1.500$, $3.0 < (\text{Ni} + \text{Fe})/\text{P} < 100.0$, and $0.10 < \text{Sn}/(\text{Ni} + \text{Fe}) < 5.00$ in terms of atomic ratios. The yield ratio (YS/TS), which is calculated from the tensile strength (TS) and 0.2% offset yield strength (YS) when a tension test is performed in a direction parallel to the rolling direction, is over 90%.

(57) 要約: 本発明は、電子・電気機器用銅合金、電子・電気機器用銅合金薄板、電子・電気機器用導電部品及び端子に関し、本発明の電子・電気機器用銅合金は、Znを2.0mass%を超えて15.0mass%以下、Snを0.10mass%以上0.90mass%以下、Niを0.05mass%以上1.00mass%未満、Feを0.001mass%以上0.100mass%未満、Pを0.005mass%以上0.100mass%以下含有し、残部がCuおよび不可避免の不純物からなり、原子比で、 $0.002 \leq \text{Fe}/\text{Ni} < 1.500$ 、 $3.0 < (\text{Ni} + \text{Fe})/\text{P} < 100.0$ 、 $0.10 < \text{Sn}/(\text{Ni} + \text{Fe}) < 5.00$ を満たし、圧延方向に対して平行方向に引張試験を行った際の強度TSと0.2%耐力YSとから算出される降伏比YS/TSが90%を超える。



WO 2014/104198 A1



SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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).

(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,

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・電気機器用導電部品及び端子

技術分野

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

本願は、2012年12月28日に日本に出願された特願2012-288051号、及び2013年12月5日に日本に出願された特願2013-252331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] 電子・電気機器用導電部品の素材として、強度、加工性、コストのバランスなどの観点から、Cu-Zn合金が従来から広く使用されている。

また、コネクタなどの端子の場合、相手側の導電部材との接触の信頼性を高めるため、Cu-Zn合金からなる基材（素板）の表面に錫（Sn）めっきを施して使用することがある。Cu-Zn合金を基材としてその表面にSnめっきを施したコネクタなどの導電部品においては、Snめっき材のリサイクル性を向上させるとともに、強度を向上させるため、Cu-Zn-Sn系合金を使用する場合がある。

[0003] ここで、例えばコネクタ等の電子・電気機器用導電部品は、一般に、厚みが0.05～1.0mm程度の薄板（圧延板）に打ち抜き加工を施すことによって所定の形状とし、その少なくとも一部に曲げ加工を施すことによって製造される。この場合、曲げ部分付近で相手側導電部材と接触させて相手側導電部材との電氣的接続を得るとともに、曲げ部分のバネ性により相手側導電部材との接触状態を維持させるように使用される。

[0004] このような電子・電気機器用導電部品に用いられる電子・電気機器用銅合金においては、導電性、圧延性や打ち抜き加工性が優れていることが望まれる。さらに、前述のように、曲げ加工を施してその曲げ部分のバネ性により、曲げ部分付近で相手側導電部材との接触状態を維持するように使用されるコネクタなどの場合は、曲げ加工性、耐応力緩和特性が優れていることが要求される。

[0005] そこで、例えば特許文献1～3には、Cu-Zn-Sn系合金の耐応力緩和特性を向上させるための方法が提案されている。

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

特許文献2においては、Cu-Zn-Sn系合金に、Ni、FeをPとともに添加して化合物を生成させることにより、強度、弾性、耐熱性を向上させ得ることが記載されており、上記の強度、弾性、耐熱性の向上は、耐応力緩和特性の向上を意味している。

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

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

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平05-33087号公報

特許文献2：特開2006-283060号公報

特許文献3：特許第3953357号公報

特許文献4：特許第3717321号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献1、2においては、Ni、Fe、Pの個別の含有量が考慮されているだけであり、このような個別の含有量の調整だけでは、必ずしも耐力緩和特性を確実にかつ十分に向上させることができなかった。

また、特許文献3においては、Ni/Sn比を調整することが開示されているが、P化合物と耐力緩和特性との関係については全く考慮されておらず、十分かつ確実な耐力緩和特性の向上を図ることができなかった。

さらに、特許文献4においては、Fe、Ni、Pの合計量と、(Fe+Ni)/Pの原子比とを調整しただけであり、耐力緩和特性の十分な向上を図ることができなかった。

[0009] 以上のように、従来から提案されている方法では、Cu-Zn-Sn系合金の耐力緩和特性を十分に向上させることができなかった。このため、上述した構造のコネクタ等においては、経時的に、もしくは高温環境で、残留応力が緩和されて相手側導電部材との接触圧が維持されず、接触不良などの不都合が早期に生じやすいという問題があった。このような問題を回避するために、従来は材料の肉厚を大きくせざるを得ず、材料コストの上昇、重量の増大を招いていた。

そこで、耐力緩和特性のより一層の確実にかつ十分な改善が強く望まれている。

[0010] また、リレーや大型端子等比較的大きなサイズの電子・電気機器用導電部品を製造する場合には、電子・電気機器用導電部品の長手方向が、銅合金圧延板の圧延方向に対して平行方向を向くように打ち抜き加工されることが多い。すると、大型端子等においては、銅合金圧延板の圧延方向に対して曲げの軸が直交方向になるように曲げ加工が施されることになる。

最近では、電子・電気機器の軽量化にともない、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・電気機器用導電部品の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、従来にも増して、曲げ加工性が要求されている。

[0011] 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、耐応力緩和特性、耐力-曲げバランスに優れ、圧延方向に対して曲げの軸が直交方向になるように曲げ加工してもれた曲げ加工性を有し、コネクタ等の端子、リレー、リードフレーム等の電子・電気機器用導電部に適した電子・電気機器用銅合金、それを用いた電子・電気機器用銅合金薄板、電子・電気機器用導電部品及び端子を提供することを課題としている。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明に係る電子・電気機器用銅合金は、Znを2.0mass%を超えて15.0mass%以下、Snを0.10mass%以上0.90mass%以下、Niを0.05mass%以上1.00mass%未満、Feを0.001mass%以上0.100mass%未満、Pを0.005mass%以上0.100mass%以下含有し、残部がCuおよび不可避免的不純物からなり、Feの含有量とNiの含有量との比 Fe/Ni が、原子比で、 $0.002 \leq Fe/Ni < 1.500$ を満たし、かつ、NiおよびFeの合計含有量 $(Ni+Fe)$ とPの含有量との比 $(Ni+Fe)/P$ が、原子比で、 $3.0 < (Ni+Fe)/P < 100.0$ を満たし、さらに、Snの含有量とNiおよびFeの合計量 $(Ni+Fe)$ との比 $Sn/(Ni+Fe)$ が、原子比で、 $0.10 < Sn/(Ni+Fe) < 5.00$ を満たすとともに、圧延方向に対して平行方向に引張試験を行った際の強度TSと、0.2%耐力YSと、から算出される降伏比 YS/TS が90%を超えることを特徴とする。

[0013] 上述の構成の電子・電気機器用銅合金によれば、NiおよびFeを、Pとともに添加し、Sn、Ni、Fe、およびPの相互間の添加比率を規制する

ことにより、母相から析出したFeとNiとPとを含有する〔Ni, Fe〕-P系析出物を適切に存在させているので、耐応力緩和特性に十分に優れ、しかも強度（耐力）も高く、曲げ加工性にも優れることになる。

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

[0014] そして、圧延方向に対して平行方向に引張試験を行った際の強度TSと0.2%耐力YSとから算出される降伏比 YS/TS が90%を超えていることから、0.2%耐力YSが強度TSに対して相対的に高くなっている。よって、耐力-曲げバランスが向上し、圧延方向に対して曲げの軸を直交方向にしたときの曲げ加工性が優れることになる。これにより、リレーや大型端子のように、銅合金圧延板の圧延方向に対して曲げの軸が直交するように曲げ加工させた場合であっても、割れ等の発生を抑制することができる。

[0015] 本発明の他の態様による電子・電気機器用銅合金は、Znを2.0mass%を超えて15.0mass%以下、Snを0.10mass%以上0.90mass%以下、Niを0.05mass%以上1.00mass%未満、Feを0.001mass%以上0.100mass%未満、Coを0.001mass%以上0.100mass%未満、Pを0.005mass%以上0.100mass%以下含有し、残部がCuおよび不可避的不純物からなり、FeとCoの合計含有量とNiの含有量との比 $(Fe+Co)/Ni$ が、原子比で、 $0.002 \leq (Fe+Co)/Ni < 1.500$ を満たし、かつNi、FeおよびCoの合計含有量 $(Ni+Fe+Co)$ とPの含有量との比 $(Ni+Fe+Co)/P$ が、原子比で、 $3.0 < (Ni+Fe+Co)/P < 100.0$ を満たし、さらにSnの含有量とNi、FeおよびCoの合計含有量 $(Ni+Fe+Co)$ との比 $Sn/(Ni+Fe+Co)$

)が、原子比で、 $0.10 < \text{Sn} / (\text{Ni} + \text{Fe} + \text{Co}) < 5.00$ を満たすとともに、圧延方向に対して平行方向に引張試験を行った際の強度TSと、0.2%耐力YSと、から算出される降伏比YS/TSが90%を超えることを特徴とする。

[0016] 上述の構成の電子・電気機器用銅合金によれば、Ni、FeおよびCoを、Pとともに添加し、Sn、Ni、Fe、CoおよびPの相互間の添加比率を適切に規制することにより、母相から析出したFeとNiとCoとPとを含有する〔Ni, Fe, Co〕-P系析出物を適切に存在させると同時に、ガス不純物元素であるH, O, S, Cの含有量を適量以下に抑制しているので、耐応力緩和特性に十分に優れ、しかも強度（耐力）も高く、曲げ加工性にも優れることになる。

なお、ここで〔Ni, Fe, Co〕-P系析出物とは、Ni-Fe-Co-Pの4元系析出物、あるいはNi-Fe-P、Ni-Co-P、もしくはFe-Co-Pの3元系析出物、あるいはFe-P、Ni-P、もしくはCo-Pの2元系析出物であり、さらにこれらに他の元素、例えば主成分のCu、Zn、Sn、不純物のO、S、C、Cr、Mo、Mn、Mg、Zr、Tiなどを含有した多元系析出物を含むことがある。また、この〔Ni, Fe, Co〕-P系析出物は、リン化合物、もしくはリンを固溶した合金の形態で存在する。

[0017] そして、圧延方向に対して平行方向に引張試験を行った際の強度TSと0.2%耐力YSとから算出される降伏比YS/TSが90%超えとなっていることから、0.2%耐力YSが強度TSに対して相対的に高くなっている。よって、耐力-曲げバランスが向上し、圧延方向に対して曲げの軸を直交方向にしたときの曲げ加工性が優れることになる。これにより、リレーや大型端子のように、銅合金圧延板の圧延方向に対して曲げの軸が直交方向になるように曲げ加工させた場合であっても、割れ等の発生を抑制することができる。

[0018] ここで、本発明の電子・電気機器用銅合金においては、平均結晶粒径が5

0 μ m以下とされていることが好ましい。

結晶粒径と降伏比YS/T Sとの関係を調査した結果、結晶粒径を小さくすることによって降伏比YS/T Sを向上することが可能であることが判明した。そして、本発明のCu-Zn-Sn系合金においては、平均結晶粒径を50 μ m以下に抑制することにより、上述の降伏比を大きく向上させて確実に90%を超えるようにす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、0.2%耐力が300MPa以上の機械特性を有することが好ましい。

このような0.2%耐力が300MPa以上の機械特性を有する電子・電気機器用銅合金は、例えば電磁リレーの可動導電片あるいは端子のバネ部のごとく、特に高強度が要求される導電部品に適している。

[0020] 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0.05mm以上1.0mm以下の範囲内にあることを特徴とする。

このような構成の電子・電気機器用銅合金薄板は、コネクタ、その他の端子、電磁リレーの可動導電片、リードフレームなどに好適に使用することができる。

[0021] 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。

この場合、Snめっきの下地の基材は0.10mass%以上0.90mass%以下のSnを含有するCu-Zn-Sn系合金で構成されているため、使用済みのコネクタなどの部品をSnめっきCu-Zn系合金のスクラップとして回収して良好なリサイクル性を確保することができる。

[0022] 本発明の電子・電気機器用導電部品は、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・電気機器用導電部品は、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・電気機器用導電部品とは、コネクタ等の端子

、リレー、リードフレーム等を含むものである。

[0023] 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。

[0024] これらの構成の電子・電気機器用導電部品及び端子によれば、耐力緩和特性に優れているので、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。さらに、圧延方向に対して平行方向における降伏比が90%を超えとされ、耐力一曲げバランスに優れていることから、銅合金圧延板の圧延方向に対して曲げの軸が直角方向になるように曲げ加工したリレーや大型端子等にも適用することができる。

発明の効果

[0025] 本発明によれば、耐力緩和特性、耐力一曲げバランスに優れ、圧延方向に対して曲げの軸が直角方向になるように曲げ加工して優れた曲げ加工性を有し、コネクタ等の端子、リレー、リードフレーム等の電子・電気機器用導電部品に適した電子・電気機器用銅合金、それを用いた電子・電気機器用銅合金薄板、電子・電気機器用導電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

[0026] [図1]本発明の電子・電気機器用銅合金の製造方法の工程例を示すフローチャートである。

発明を実施するための形態

[0027] 以下に、本発明の一実施形態である電子・電気機器用銅合金について説明する。

本実施形態である電子・電気機器用銅合金は、Znを2.0mass%を超えて15.0mass%以下、Snを0.10mass%以上0.90ma

ss%以下、Niを0.05mass%以上1.00mass%未満、Feを0.001mass%以上0.100mass%未満、Pを0.005mass%以上0.100mass%以下含有し、残部がCuおよび不可避的不純物からなる組成を有する。

[0028] そして、各合金元素の相互間の含有量比率として、Feの含有量とNiの含有量との比 Fe/Ni が、原子比で、次の(1)式

$$0.002 \leq Fe/Ni < 1.500 \quad \dots (1) \text{ を満}$$

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

$$3.0 < (Ni+Fe)/P < 100.0 \quad \dots (2) \text{ を満}$$

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

$$0.10 < Sn/(Ni+Fe) < 5.00 \quad \dots (3) \text{ を満}$$

たすように定められている。

[0029] さらに、本実施形態である電子・電気機器用銅合金は、上記のZn、Sn、Ni、Fe、Pのほか、さらにCoを0.001mass%以上、0.100mass%未満含有してもよい。そして、各合金元素の相互間の含有量比率として、FeおよびCoの合計含有量とNiの含有量との比 $(Fe+Co)/Ni$ が、原子比で、次の(1')式

$$0.002 \leq (Fe+Co)/Ni < 1.500 \quad \dots (1') \text{ を満}$$

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

$$3.0 < (Ni+Fe+Co)/P < 100.0 \quad \dots (2') \text{ を満}$$

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

$$0.10 < Sn/(Ni+Fe+Co) < 5.00 \quad \dots (3') \text{ を満}$$

たすように定められている。

[0030] ここで、上述のように成分組成を規定した理由について説明する。

[0031] (Zn : 2.0 mass%を超えて15.0 mass%以下)

Znは、本実施形態で対象としている銅合金において基本的な合金元素であり、強度およびばね性の向上に有効な元素である。また、ZnはCuより安価であるため、銅合金の材料コストの低減にも効果がある。Znが2.0 mass%以下では、材料コストの低減効果が十分に得られない。一方、Znが15.0 mass%以上を超える場合は、耐食性が低下するとともに、冷間圧延性も低下してしまう。

そこで、本実施形態では、Znの含有量を2.0 mass%を超え15.0 mass%以下の範囲内とした。なお、Znの含有量は、上記の範囲内でも3.0 mass%を超え11.0 mass%以下の範囲内が好ましい。

[0032] (Sn : 0.10 mass%以上0.90 mass%以下)

Snの添加は強度向上に効果があり、Snめっき付きCu-Zn合金材のリサイクル性の向上に有利となる。さらに、SnがNiおよびFeと共存すれば、耐応力緩和特性の向上にも寄与することが本発明者等の研究により判明している。Snが0.10 mass%未満ではこれらの効果が十分に得られず、一方、Snが0.90 mass%を超えれば、熱間加工性および冷間圧延性が低下し、熱間圧延や冷間圧延で割れが発生してしまうおそれがあり、導電率も低下してしまう。

そこで、本実施形態では、Snの含有量を0.10 mass%以上0.90 mass%以下の範囲内とした。なお、Snの含有量は、上記の範囲内でも特に0.20 mass%以上0.80 mass%以下の範囲内が好ましい。

[0033] (Ni : 0.05 mass%以上1.00 mass%未満)

Niは、Fe、Pとともに添加することにより、[Ni, Fe]-P系析出物を母相から析出させることができ、また、Fe、Co、Pとともに添加することにより、[Ni, Fe, Co]-P系析出物を母相から析出させることができる。これら[Ni, Fe]-P系析出物もしくは[Ni, Fe,

Co] - P系析出物によって再結晶の際に結晶粒界をピン止めする効果により、平均結晶粒径を小さくすることができ、強度、曲げ加工性、耐応力腐食割れ性を向上させることができる。さらに、これらの析出物の存在により、耐応力緩和特性を大幅に向上させることができる。加えて、NiをSn、Fe、Co、Pと共存させることで、固溶強化によっても耐応力緩和特性を向上させることができる。ここで、Niの添加量が0.05mass%未満では、耐応力緩和特性を十分に向上させることができない。一方、Niの添加量が1.00mass%以上となれば、固溶Niが多くなって導電率が低下し、また高価なNi原材料の使用量の増大によりコスト上昇を招く。

そこで、本実施形態では、Niの含有量を0.05mass%以上1.00mass%未満の範囲内とした。なお、Niの含有量は、上記の範囲内でも特に0.20mass%以上、0.80mass%未満の範囲内とすることが好ましい。

[0034] (Fe: 0.001mass%以上0.100mass%未満)

Feは、Ni、Pとともに添加することにより、[Ni, Fe] - P系析出物を母相から析出させることができ、また、Ni、Co、Pとともに添加することにより、[Ni, Fe, Co] - P系析出物を母相から析出させることができる。これら[Ni, Fe] - P系析出物もしくは[Ni, Fe, Co] - P系析出物によって再結晶の際に結晶粒界をピン止めする効果により、平均結晶粒径を小さくすることができ、強度、曲げ加工性、耐応力腐食割れ性を向上させることができる。さらに、これらの析出物の存在により、耐応力緩和特性を大幅に向上させることができる。ここで、Feの添加量が0.001mass%未満では、結晶粒界をピン止めする効果が十分に得られず、十分な強度が得られない。一方、Feの添加量が0.100mass%以上となれば、一層の強度向上は認められず、固溶Feが多くなって導電率が低下し、また冷間圧延性も低下してしまう。

そこで、本実施形態では、Feの含有量を0.001mass%以上0.100mass%未満の範囲内とした。なお、Feの含有量は、上記の範囲

内でも特に0.002mass%以上0.080mass%以下の範囲内とすることが好ましい。

[0035] (Co: 0.001mass%以上0.100mass%未満)

Coは、必ずしも必須の添加元素ではないが、少量のCoをNi、Fe、Pとともに添加すれば、[Ni, Fe, Co]-P系析出物が生成され、耐応力緩和特性をより一層向上させることができる。ここで、Co添加量が0.001mass%未満では、Co添加による耐応力緩和特性のより一層の向上効果が得られず、一方、Co添加量が0.100mass%以上となれば、固溶Coが多くなって導電率が低下し、また高価なCo原材料の使用量の増大によりコスト上昇を招く。

そこで、本実施形態では、Coを添加する場合に、Coの含有量を0.001mass%以上0.100mass%未満の範囲内とした。Coの含有量は、上記の範囲内でも特に0.002mass%以上0.080mass%以下の範囲内とすることが好ましい。

なお、Coを積極的に添加しない場合でも、不純物として0.001mass%未満のCoが含有されることがある。

[0036] (P: 0.005mass%以上0.100mass%以下)

Pは、Fe、Ni、さらにはCoとの結合性が高く、Fe、Niとともに適量のPを含有させれば、[Ni, Fe]-P系析出物を析出させることができ、またFe、Ni、Coとともに適量のPを含有させれば、[Ni, Fe, Co]-P系析出物を析出させることができ、そしてこれらの析出物の存在によって耐応力緩和特性を向上させることができる。ここで、Pの含有量が0.005mass%未満では、十分に[Ni, Fe]-P系析出物または[Ni, Fe, Co]-P系析出物を析出させることが困難となり、十分に耐応力緩和特性を向上させることができなくなる。一方、Pの含有量が0.100mass%を超えれば、Pの固溶量が多くなって、導電率が低下するとともに圧延性が低下して冷間圧延割れが生じやすくなってしまふ。

そこで、本実施形態では、Pの含有量を0.005mass%以上0.1

0.0 mass %以下の範囲内とした。Pの含有量は、上記の範囲内でも特に0.010 mass %以上0.080 mass %以下の範囲内が好ましい。

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

[0037] 以上の各元素の残部は、基本的にはCuおよび不可避免の不純物とすればよい。ここで、不可避免の不純物としては、Mg, Al, Mn, Si, (Co), Cr, Ag, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Re, Ru, Os, Se, Te, Rh, Ir, Pd, Pt, Au, Cd, Ga, In, Li, Ge, As, Sb, Ti, Tl, Pb, Bi, S, O, C, Be, N, H, Hg, B、Zr、希土類等が挙げられる。

これらの不可避免不純物は、総量で0.3 mass %以下であることが望ましい。

[0038] 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、各合金元素の個別の含有量の範囲を上述のように調整するばかりではなく、それぞれの元素の含有量の相互の比率が、原子比で、前記(1)～(3)式、あるいは(1')～(3')式を満たすように規制することが重要である。そこで、以下に(1)～(3)式、(1')～(3')式の限定理由を説明する。

[0039] (1)式： $0.002 \leq Fe/Ni < 1.500$

本発明者等らは、詳細な実験の結果、Fe、Niのそれぞれの含有量を前述のように調整するだけでなく、それらの比Fe/Niを、原子比で、0.002以上かつ1.500未満の範囲内とした場合に、十分な耐応力緩和特性の向上を図り得ることを見出した。ここで、Fe/Ni比が1.500以上の場合、耐応力緩和特性が低下する。Fe/Ni比が0.002未満の場合、強度が低下するとともに高価なNiの原材料使用量が相対的に多くなってコスト上昇を招く。そこで、Fe/Ni比は、上記の範囲内に規制することとした。なお、Fe/Ni比は、上記の範囲内でも、特に0.002以上1.000以下の範囲内が望ましく、さらには0.005以上0.50

0以下の範囲内が望ましい。

[0040] (2) 式: $3.0 < (Ni + Fe) / P < 100.0$

(Ni + Fe) / P比が3.0以下では、固溶したPの割合の増大に伴って耐応力緩和特性が低下し、また同時に固溶したPにより導電率が低下するとともに、圧延性が低下して冷間圧延割れが生じやすくなり、さらに曲げ加工性も低下する。一方、(Ni + Fe) / P比が100.0以上となれば、固溶したNi、Feの割合の増大により導電率が低下するとともに高価なNiの原材料使用量が相対的に多くなってコスト上昇を招く。そこで、(Ni + Fe) / P比を上記の範囲内に規制することとした。なお、(Ni + Fe) / P比の上限値は、上記の範囲内でも、50.0以下、好ましくは40.0以下、さらに好ましくは20.0以下、さらには15.0未満、最適には12.0以下とすることが望ましい。

[0041] (3) 式: $0.10 < Sn / (Ni + Fe) < 5.00$

Sn / (Ni + Fe)比が0.10以下では、十分な耐応力緩和特性向上効果が発揮されず、一方、Sn / (Ni + Fe)比が5.00以上の場合、相対的に(Ni + Fe)量が少なくなって、[Ni, Fe] - P系析出物の量が少なくなり、耐応力緩和特性が低下してしまう。そこで、Sn / (Ni + Fe)比を上記の範囲内に規制することとした。なお、Sn / (Ni + Fe)比の下限は、上記の範囲内でも、特に0.20以上、好ましくは0.25以上、最適には0.30超えとすることが望ましい。また、Sn / (Ni + Fe)比の上限は、上記の範囲内でも、2.50以下、好ましくは1.50以下とすることが望ましい。

[0042] (1') 式: $0.002 \leq (Fe + Co) / Ni < 1.500$

Coを添加した場合、Feの一部をCoで置き換えたと考えればよく、(1')式も基本的には(1)式に準じている。ここで、(Fe + Co) / Ni比が1.500以上の場合には、耐応力緩和特性が低下するとともに高価なCo原材料の使用量の増大によりコスト上昇を招く。(Fe + Co) / Ni比が0.002未満の場合には、強度が低下するとともに高価なNiの原

材料使用量が相対的に多くなってコスト上昇を招く。そこで、 $(Fe + Co) / Ni$ 比は、上記の範囲内に規制することとした。なお、 $(Fe + Co) / Ni$ 比は、上記の範囲内でも、特に0.002以上1.000以下の範囲内が望ましく、さらには0.005以上0.500以下の範囲内が望ましい。

[0043] (2')式： $3.0 < (Ni + Fe + Co) / P < 100.0$

Coを添加する場合の(2')式も、前記(2)式に準じている。 $(Ni + Fe + Co) / P$ 比が3.0以下では、固溶したPの割合の増大に伴って耐応力緩和特性が低下し、また同時に固溶したPにより導電率が低下するとともに、圧延性が低下して冷間圧延割れが生じやすくなり、さらに曲げ加工性も低下する。一方、 $(Ni + Fe + Co) / P$ 比が100.0以上となれば、固溶したNi、Fe、Coの割合の増大により導電率が低下するとともに高価なCoやNiの原材料使用量が相対的に多くなってコスト上昇を招く。そこで、 $(Ni + Fe + Co) / P$ 比を上記の範囲内に規制することとした。なお、 $(Ni + Fe + Co) / P$ 比の上限値は、上記の範囲内でも、50.0以下、好ましくは40.0以下、さらに好ましくは20.0以下、さらには15.0未満、最適には12.0以下とすることが望ましい。

[0044] (3')式： $0.10 < Sn / (Ni + Fe + Co) < 5.00$

Coを添加する場合の(3')式も、前記(3)式に準じている。 $Sn / (Ni + Fe + Co)$ 比が0.10以下では、十分な耐応力緩和特性向上効果が発揮されず、一方、 $Sn / (Ni + Fe + Co)$ 比が5.00以上では、相対的に $(Ni + Fe + Co)$ 量が少なくなって、 $[Ni, Fe, Co] - P$ 系析出物の量が少なくなり、耐応力緩和特性が低下してしまう。そこで、 $Sn / (Ni + Fe + Co)$ 比を上記の範囲内に規制することとした。なお、 $Sn / (Ni + Fe + Co)$ 比の下限は、上記の範囲内でも、特に0.20以上、好ましくは0.25以上、最適には0.30超えとすることが望ましい。また、 $Sn / (Ni + Fe + Co)$ 比の上限は、上記の範囲内でも、2.50以下、好ましくは1.50以下とすることが望ましい。

[0045] 以上のように各合金元素を、個別の含有量だけではなく、各元素相互の比率として、(1)～(3)式もしくは(1′)～(3′)式を満たすように調整した電子・電気機器用銅合金においては、[Ni, Fe]-P系析出物もしくは[Ni, Fe, Co]-P系析出物が、母相から分散析出したものとなり、このような析出物の分散析出によって、耐応力緩和特性が向上するものと考えられる。

[0046] 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、[Ni, Fe]-P系析出物もしくは[Ni, Fe, Co]-P系析出物が存在していることが重要である。これらの析出物は、本発明者等の研究により、Fe₂P系またはNi₂P系の結晶構造である六方晶(space group: P-62m(189))もしくはFe₂P系の斜方晶(space group: P-nma(62))であることが判明している。そして、これらの析出物は、その平均粒径が100nm以下と微細であることが望ましい。このように微細な析出物が存在することによって、優れた耐応力緩和特性を確保することができると同時に、結晶粒微細化を通じて、強度と曲げ加工性を向上させることができる。ここで、このような析出物の平均粒径が100nmを越えれば、強度や耐応力緩和特性の向上に対する寄与が小さくなる。また、特に限定されないが析出物の平均粒径の下限値は1nmであることが好ましい。

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、組織の平均結晶粒径が好ましくは50μm以下であり、より好ましくは0.1～100μmの範囲内である。平均結晶粒径が50μm以下であれば、以下の降伏比を向上することができる。

[0047] 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、その成分組成を上述のように調整するだけではなく、以下のように機械的特性について規定している。

すなわち、圧延方向に対して平行方向に引張試験を行った際の強度TSと、0.2%耐力YSと、から算出される降伏比YS/TSが90%を超える

ように構成している。

ここで、上述のように、圧延方向に平行な方向における降伏比を規定した理由について以下に説明する。

[0048] (降伏比)

圧延方向に対して平行方向に引張試験を行った際の強度TSと0.2%耐力YSとから算出される降伏比 YS/TS が90%を超えていると、強度TSに対して相対的に0.2%耐力が高くなる。曲げ性は、破壊の問題であり、強度と強い相関がある。このため、強度に対して相対的に0.2%耐力が高い場合には、耐力-曲げバランスが高くなり、曲げ加工性に優れることになる。

ここで、上述の作用効果を確実に奏功せしめるためには、降伏比を92%以上、さらには93%以上とすることが好ましい。降伏比の上限値は特に限定されないが99%であることが好ましい。

[0049] 次に、前述のような実施形態の電子・電気機器用銅合金の製造方法の好ましい例について、図1に示すフローチャートを参照して説明する。

[0050] [溶解・鑄造工程：S01]

まず、前述した成分組成の銅合金溶湯を溶製する。銅原料としては、純度が99.99mass%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。添加元素としては、純度が99%以上のものを使用することが好ましいが、添加元素を含む母合金やスクラップを原料として用いてもよい。また、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。

[0051] [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600～1000℃において1秒～24時間加熱すればよい。熱処理温度が600℃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1000℃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。

[0052]〔熱間加工：S03〕

次いで、粗加工の効率化と組織の均一化のために、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600～1000℃、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S02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は特に限定されないが、例えば圧延、線引き、押出、溝圧延、鍛造、プレス等を採用することができる。

[0053]〔中間塑性加工：S04〕

次に、加熱工程S02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S03を施した熱間加工材に対して、中間塑性加工を施す。この中間塑性加工S04における温度条件は特に限定はないが、冷間又は温間加工となる-200℃から+200℃の範囲内とすることが好ましい。中間塑性加工の加工率も特に限定されないが、通常は10～99%程度とする。塑性加工方法は特に限定されないが、例えば圧延、線引き、押出、溝圧延、鍛造、プレス等を採用することができる。なお、溶体化の徹底のために、S02～S04を繰り返してもよい。

[0054]〔中間熱処理工程：S05〕

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

[0055] 中間熱処理の具体的手法としては、バッチ式の加熱炉を用いても、あるいは連続焼鈍ラインを用いて連続的に加熱してもよい。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望ましく、また連続焼鈍ラインを用いる場合は、加熱到達温度250~800℃とし、かつその範囲内の温度で、保持なし、もしくは1秒~5分程度保持することが好ましい。また、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2000℃/秒~1000℃/時間程度の冷却速度で冷却すればよい。

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

[0056] [仕上げ塑性加工：S06]

中間熱処理工程S05の後には、最終寸法、最終形状まで仕上げ加工を行う。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が、1~99%、特に1~70%の範囲内が好ましい。加工率が1%未満では、耐力を向上させる効果が十分に得られず、一方70%を超えれば、実質的に再結晶組織が失われて加工組織となり、曲げ加工性が低下してしまうおそれがある。

なお、加工率は、好ましくは1～70%、より好ましくは、5～70%とする。仕上げ塑性加工後は、これをそのまま製品として用いてもよいが、通常は、さらに仕上げ熱処理を施すことが好ましい。

なお、本実施形態の電子・電気機器用銅合金における「圧延方向」とは、最終の仕上げ塑性加工S06における圧延加工によるものとする。

[0057] [仕上げ熱処理工程：S07]

仕上げ塑性加工後には、必要に応じて、耐応力緩和特性の向上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、仕上げ熱処理工程S07を行う。この仕上げ熱処理は、50～800℃の範囲内の温度で、0.1秒～24時間行うことが望ましい。仕上げ熱処理の温度が50℃未満、または仕上げ熱処理の時間が0.1秒未満では、十分な歪み取りの効果が得られなくなるおそれがあり、一方、仕上げ熱処理の温度が800℃を超える場合は再結晶のおそれがあり、さらに仕上げ熱処理の時間が24時間を超えることは、コスト上昇を招くだけである。なお、仕上げ塑性加工S06を行わない場合には、仕上げ熱処理工程S07は省略してもよい。

[0058] 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300MPa以上とされている。

また、加工方法として圧延を適用した場合、板厚0.05mm以上1.0mm以下程度の電子・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・電気機器用導電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0.1μm以上10μm以下程度の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・電気機器用導電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。

[0059] 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、母相から析出したFeとNiとPとを含有する〔Ni, Fe〕-P

系析出物、あるいは、 $[Ni, Fe, Co]$ - P系析出物を適切に存在させているので、耐力緩和特性に十分に優れ、しかも強度（耐力）も高く、曲げ加工性にも優れることになる。

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、圧延方向に対して平行方向に引張試験を行った際の強度TSと0.2%耐力YSとから算出される降伏比 YS/TS が90%を超えとされているので、0.2%耐力YSが強度TSに対して相対的に高くなっており、耐力-曲げバランスが向上し、圧延方向に対して曲げの軸を直角方向にしたときの曲げ加工性が優れることになる。よって、リレーや大型端子のように、銅合金圧延板の圧延方向に対して曲げの軸が直角方向になるように曲げ加工させた場合であっても、割れ等の発生を抑制することができる。

[0060] 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300MPa以上の機械特性を有するので、例えば電磁リレーの可動導電片あるいは端子のバネ部のごとく、特に高強度が要求される導電部品に適している。

[0061] また、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。

また、表面にSnめっきを施した場合には、使用済みのコネクタなどの部品をSnめっきCu-Zn系合金のスクラップとして回収して良好なリサイクル性を確保することができる。

[0062] 以上、本発明の実施形態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、製造方法の一例を挙げて説明したが、これに限定されることはなく、最終的に得られた電子・電気機器用銅合金が、本発明の範囲内の組成であり、かつ、圧延方向に対して平行方向に引張試験を行った際の強度TSと

0. 2%耐力YSとから算出される降伏比YS/TSが90%超えとされていけばよい。

実施例

[0063] 以下、本発明の効果を確認すべく行った確認実験の結果を本発明の実施例として、比較例とともに示す。なお、以下の実施例は、本発明の効果を説明するためのものであって、実施例に記載された構成、プロセス、条件が本発明の技術的範囲を限定するものでない。

[0064] Cu-40%Zn母合金および純度99.99mass%以上の無酸素銅(ASTM B152 C10100)からなる原料を準備し、これを高純度グラファイト坩堝内に装入して、N₂ガス雰囲気において電気炉を用いて溶解した。銅合金溶湯内に、各種添加元素を添加して、表1, 2, 3, 4に示す成分組成の合金溶湯を溶製し、カーボン鑄型に注湯して鑄塊を製出した。なお、鑄塊の大きさは、厚さ約40mm×幅約50mm×長さ約200mm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、800℃で所定時間保持後、水焼き入れを実施した。

[0065] 次に、熱間加工S03として熱間圧延を実施した。熱間圧延開始温度が800℃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300~700℃から水焼き入れを行った。その後、切断および表面研削を行い、厚さ約15mm×幅約160mm×長さ約100mmの熱間圧延材を製出した。

[0066] その後、中間塑性加工S04および中間熱処理工程S05を、それぞれ1回行なうか、又は2回繰り返して実施した。

具体的には、中間塑性加工および中間熱処理をそれぞれ1回実施する場合には、圧延率約90%以上の冷間圧延(中間塑性加工)を行った後、再結晶と析出処理のための中間熱処理として、200~800℃で、所定時間の熱処理を実施し、水焼き入れした。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、中間塑性加工および中間熱処理をそれぞれ2回実施する場合には、圧延率約50～90%の一次冷間圧延（一次中間塑性加工）を行った後、一次中間熱処理として、200～800℃で所定時間の熱処理を実施して水焼入れした後、圧延率約50～90%の二次冷間圧延（二次中間塑性加工）を施し、200～800℃の間で所定の時間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。

[0067] その後、表5, 6, 7, 8に示す圧延率で仕上げ圧延（仕上げ塑性加工S06）を実施した。

最後に、仕上げ熱処理工程S07として、150～400℃で熱処理を実施した後、水焼入れし、切断および表面研磨を実施した後、厚さ0.25mm×幅約160mmの特性評価用条材を製出した。

[0068] これらの特性評価用条材について、平均結晶粒径、導電率、機械的特性（耐力、強度、降伏比）、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り、また、その結果を表5, 6, 7, 8に示す。

[0069] [結晶粒径観察]

平均粒径が10 μ mを超える場合については、圧延面に対して法線方向に垂直な面、すなわちND（Normal Direction）面を観察面とし、鏡面研磨、エッチングを行ってから、光学顕微鏡にて、圧延方向が写真の横になるように撮影し、1000倍の視野（約300×200 μ m²）で観察を行った。そして、結晶粒径をJIS H 0501:1986（ISO 2624:1973と対応する）の切断法に従い、写真縦、横の所定長さの線分を5本ずつ引き、完全に切られる結晶粒数を数え、その切断長さの平均値を平均結晶粒径として算出した。

また、平均結晶粒径10 μ m以下の場合は、圧延面に対して法線方向に垂直な面、すなわちND面を観察面として、EBSD測定装置及びOIM解析ソフトによって、次のように結晶粒界および結晶方位差分布を測定した。

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

[0070] [導電率]

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

[0071] [機械的特性]

特性評価用条材からJIS Z 2241:2011（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のオフセット法により、0.2%耐力YS、強度TSを測定し、降伏比YS/TSを算出した。なお、試験片は、引張試験の引張方向が特性評価用条材の圧延方向に対して平行方向になるように採取した。

[0072] [曲げ加工性]

J C B A（日本伸銅協会技術標準）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。曲げの軸が圧延方向に直交するようにW曲げした。特性評価用条材から幅 1 0 m m × 長さ 3 0 m m × 厚さ 0. 2 5 m m の試験片を複数採取し、曲げ角度が 9 0 度、曲げ半径が 0. 1 2 5 m m の W 型の治具を用い、この治具の W 型の下型に載せた試験片にこの治具の W 型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。それぞれ 3 つのサンプルで割れ試験を実施し、各サンプルの 4 つの視野においてクラックが観察されなかったものを○で、1 つの視野以上でクラックが観察されたものを×で示した。

[0073]〔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 1 0 m m）を採取し、試験片の表面最大応力が耐力の 8 0 % となるよう、初期たわみ変位を 2 m m 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。

表面最大応力 (M P a) = $1.5 E t \delta_0 / L_s^2$ ただし、E : たわみ係数 (M P a) t : 試料の厚み (t = 0. 2 5 m m) δ_0 : 初期たわみ変位 (2 m m) L_s : スパン長さ (m m) である。

[0074] 耐応力緩和特性の評価は、1 5 0 °C の温度で、1 0 0 0 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。

残留応力率 (%) = $(1 - \delta_t / \delta_0) \times 100$ ただし、 δ_t : 1 5 0 °C で 1 0 0 0 h 保持後の永久たわみ変位 (m m) - 常温で 2 4 h 保持後の永久たわみ変位 (m m) δ_0 : 初期たわみ変位 (m m) である。

残留応力率が、7 0 % 以上のものを○、7 0 % 未満ものを×と評価した。

[0075] なお、No. 1～3、No. 28～29、No. 32は、15.0mass%弱のZnを含有するCu-15Zn合金をベースとする本発明例、No. 4～16、No. 30、No. 33～36は、10.0mass%前後のZnを含有するCu-10Zn合金をベースとする本発明例、No. 17～26、No. 37～39は、5.0mass%前後のZnを含有するCu-5Zn合金をベースとする本発明例、No. 27、No. 31は、3.0mass%前後のZnを含有するCu-3Zn合金をベースとする本発明例である。

また、No. 51、52は、Znの含有量が本発明範囲の上限を越えた比較例であり、さらに、No. 53～58は、15.0mass%弱のZnを含有するCu-15Zn合金をベースとする比較例、No. 59は、5.0mass%前後のZnを含有するCu-5Zn合金をベースとする比較例である。

[0076]

[表1]

[本発明例]

No.	合金成分組成										合金元素原子比		
	添加元素 (mass%)						Cu	(Fe+Co) /Ni 原子比	(Ni+Fe+Co) /P 原子比	Sn/ (Ni+Fe+Co) 原子比			
	Zn	Sn	Ni	Fe	P	Co							
1	14.9	0.67	0.50	0.020	0.050	-	残	0.042	5.5	0.64			
2	14.9	0.67	0.50	0.020	0.050	-	残	0.042	5.5	0.64			
3	14.9	0.67	0.50	0.020	0.050	-	残	0.042	5.5	0.64			
4	8.8	0.62	0.56	0.021	0.049	-	残	0.039	6.3	0.53			
5	8.7	0.62	0.57	0.022	0.040	-	残	0.041	7.8	0.52			
6	10.5	0.26	0.38	0.017	0.062	-	残	0.047	3.4	0.32			
7	9.2	0.86	0.51	0.028	0.058	-	残	0.058	4.9	0.79			
8	11.0	0.56	0.13	0.057	0.032	-	残	0.461	3.1	1.46			
9	10.5	0.66	0.87	0.028	0.055	-	残	0.034	8.6	0.36			
10	8.5	0.50	0.58	0.002	0.053	-	残	0.004	5.8	0.42			
11	9.3	0.53	0.46	0.001	0.052	-	残	0.002	4.7	0.57			
12	10.0	0.56	0.60	0.008	0.055	-	残	0.014	5.8	0.46			
13	10.3	0.70	0.73	0.015	0.085	-	残	0.022	4.6	0.46			
14	10.6	0.55	0.64	0.036	0.057	0.002	残	0.062	6.3	0.40			
15	10.1	0.54	0.64	0.035	0.058	0.001	残	0.059	6.2	0.39			
16	9.3	0.53	0.58	0.035	0.059	0.051	残	0.151	6.0	0.39			

[0077]

[表2]

[本發明例]

No.	合金成分組成							合金元素原子比			
	添加元素 (mass%)							Cu	(Fe+Co) /Ni 原子比	(Ni+Fe+Co) /P 原子比	Sn/ (Ni+Fe+Co) 原子比
	Zn	Sn	Ni	Fe	P	Co					
17	5.4	0.60	0.55	0.053	0.049	-	殘	0.101	6.5	0.49	
18	5.1	0.30	0.45	0.017	0.050	-	殘	0.040	4.9	0.32	
19	5.1	0.87	0.11	0.083	0.034	-	殘	0.793	3.1	2.18	
20	4.8	0.56	0.31	0.054	0.055	-	殘	0.183	3.5	0.75	
21	5.7	0.60	0.78	0.016	0.046	-	殘	0.022	9.1	0.37	
22	4.5	0.51	0.55	0.006	0.048	-	殘	0.011	6.1	0.45	
23	5.7	0.64	0.63	0.084	0.059	-	殘	0.140	6.4	0.44	
24	4.6	0.58	0.51	0.009	0.027	-	殘	0.019	10.2	0.55	
25	4.9	0.66	0.61	0.022	0.068	-	殘	0.038	4.9	0.52	
26	4.9	0.56	0.65	0.008	0.045	0.026	殘	0.053	8.0	0.40	
27	2.8	0.59	0.47	0.029	0.055	-	殘	0.065	4.8	0.58	

[0078]

[表3]

[本発明例]

No.	合金成分組成										合金元素原子比		
	添加元素 (mass%)						Cu	(Fe+Co) /Ni 原子比	(Ni+Fe+Co) /P 原子比	Sn/ (Ni+Fe+Co) 原子比			
	Zn	Sn	Ni	Fe	P	Co							
28	14.4	0.72	0.90	0.022	0.005	—	残	0.026	97.4	0.39			
29	14.5	0.66	0.84	0.013	0.010	—	残	0.016	45.0	0.38			
30	10.1	0.59	0.91	0.032	0.018	—	残	0.037	27.7	0.31			
31	2.7	0.64	0.94	0.022	0.006	0.012	残	0.037	85.8	0.32			
32	14.4	0.61	0.96	0.025	0.012	0.015	残	0.043	44.0	0.30			
33	10.1	0.56	0.69	0.012	0.020	0.024	残	0.053	19.2	0.38			
34	10.2	0.20	0.81	0.022	0.037	—	残	0.029	11.9	0.12			
35	9.3	0.27	0.60	0.016	0.035	—	残	0.028	9.3	0.22			
36	9.8	0.31	0.57	0.013	0.041	—	残	0.024	7.5	0.26			
37	4.5	0.19	0.78	0.021	0.037	0.034	残	0.072	11.9	0.11			
38	7.1	0.27	0.56	0.011	0.031	0.037	残	0.086	10.4	0.22			
39	5.6	0.34	0.59	0.022	0.024	0.034	残	0.097	14.2	0.26			

[0079]

[表4]

[比較例]

No.	合金成分組成							合金元素原子比			
	添加元素 (mass%)							Cu	(Fe+Co) /Ni 原子比	(Ni+Fe+Co) /P 原子比	Sn/ (Ni+Fe+Co) 原子比
	Zn	Sn	Ni	Fe	P	Co					
51	28.9	—	—	—	—	—	殘	—	—	—	
52	21.4	0.61	0.59	0.021	0.051	—	殘	0.037	6.3	0.49	
53	14.1	1.10	—	—	—	—	殘	—	—	—	
54	14.4	—	1.20	—	—	—	殘	0.000	—	0.00	
55	14.8	—	—	—	0.004	—	殘	—	—	—	
56	14.1	0.41	—	0.210	0.110	—	殘	—	1.1	0.92	
57	14.7	0.01	0.04	—	0.001	—	殘	0.000	21.1	0.12	
58	5.1	—	—	—	—	—	殘	—	—	—	

[0080]

[表5]

[本発明例]

No.	工程						評価					
	均質化 温度 (°C)	熱間圧延 開始温度 (°C)	仕上げ 圧延率 (%)	仕上げ 熱処理 温度(°C)	結晶 粒径 (μm)	導電率 (%IACS)	耐力 (MPa)	強度 (MPa)	降伏比	曲げ 加工性	耐力 緩和 特性	
1	800	800	59	400	1.5	25	551	600	91.8%	○	○	
2	800	800	55	350	1.5	25	558	601	92.8%	○	○	
3	800	800	47	300	1.5	25	575	608	94.5%	○	○	
4	800	800	46	350	1.6	29	546	572	95.4%	○	○	
5	800	800	27	400	2.7	30	461	477	96.7%	○	○	
6	800	800	43	400	2.2	31	486	506	96.1%	○	○	
7	800	800	42	350	2.0	27	556	575	96.7%	○	○	
8	800	800	44	350	2.5	29	501	518	96.7%	○	○	
9	800	800	55	400	1.8	26	563	589	95.6%	○	○	
10	800	800	49	350	2.2	31	518	538	96.3%	○	○	
11	800	800	45	350	2.1	31	516	539	95.7%	○	○	
12	800	800	47	350	2.2	29	513	537	95.5%	○	○	
13	800	800	56	350	1.8	26	578	607	95.2%	○	○	
14	800	800	50	350	2.0	28	513	532	96.4%	○	○	
15	800	800	45	350	2.0	28	511	528	96.7%	○	○	
16	800	800	42	350	1.9	28	561	579	97.0%	○	○	

[0081] [表6]

[本発明例]

No.	工程						評価					
	均質化 温度 (°C)	熱間圧延 開始温度 (°C)	仕上げ 圧延率 (%)	仕上げ 熱処理 温度(°C)	結晶 粒径 (μm)	導電率 (%IACS)	耐力 (MPa)	強度 (MPa)	降伏比	曲げ 加工性	耐力 緩和 特性	
17	800	800	66	300	1.6	32	473	491	96.2%	○	○	
18	800	800	45	300	2.5	36	461	475	97.0%	○	○	
19	800	800	58	300	1.9	30	478	494	96.8%	○	○	
20	800	800	54	350	2.0	34	435	453	96.1%	○	○	
21	800	800	53	350	2.3	31	474	492	96.4%	○	○	
22	800	800	43	350	2.6	36	429	445	96.5%	○	○	
23	800	800	46	350	2.2	29	470	493	95.4%	○	○	
24	800	800	51	300	2.9	35	422	440	95.9%	○	○	
25	800	800	56	350	1.9	30	477	496	96.1%	○	○	
26	800	800	47	300	2.3	32	462	480	96.1%	○	○	
27	800	800	56	350	2.3	35	452	474	95.4%	○	○	

[0082] [表7]

No.	工程						評価					
	均質化 温度 (°C)	熱間圧延 開始温度 (°C)	仕上げ 圧延率 (%)	仕上げ 熱処理 温度(°C)	結晶 粒径 (μm)	導電率 (%IACS)	耐力 (MPa)	強度 (MPa)	降伏比	曲げ 加工性	耐力 緩和 特性	
28	800	800	45	350	5.1	25	519	552	94.1%	○	○	
29	800	800	48	350	4.4	24	520	548	94.9%	○	○	
30	800	800	61	350	3.6	27	501	527	95.1%	○	○	
31	800	800	69	350	5.3	35	431	457	94.4%	○	○	
32	800	800	46	350	4.1	24	466	493	94.6%	○	○	
33	800	800	61	350	3.7	27	454	478	95.0%	○	○	
34	800	800	58	350	5.5	29	455	483	94.3%	○	○	
35	800	800	59	350	4.4	30	500	529	94.5%	○	○	
36	800	800	63	350	3.4	29	498	525	94.9%	○	○	
37	800	800	68	300	6.0	33	425	451	94.3%	○	○	
38	800	800	59	350	4.5	33	494	522	94.6%	○	○	
39	800	800	68	350	3.8	35	434	457	95.0%	○	○	

[0083] [表8]

[比較例]

No.	工程					評価					
	均質化 温度 (°C)	熱間圧延 開始温度 (°C)	仕上げ 圧延率 (%)	仕上げ 熱処理 温度(°C)	結晶 粒径 (μm)	導電率 (%IACS)	耐力 (MPa)	強度 (MPa)	降伏比	曲げ 加工性	耐応力 緩和 特性
51	800	800	85	150	0.7	28	719	808	89.0%	×	×
52	800	800	88	150	0.6	24	752	840	89.5%	×	×
53	800	800	22	300	5.6	26	481	521	92.4%	○	×
54	800	800	28	250	4.8	27	488	530	92.0%	○	×
55	800	800	42	400	76	33	341	377	90.5%	○	×
56	800	800	53	250	1.0	23	559	602	92.9%	○	×
57	800	800	36	350	3.2	36	416	454	91.6%	○	×
58	800	800	25	400	69	59	266	295	90.4%	○	×

[0084] 比較例No. 51は、Cu-30Zn合金であって、曲げ加工性が劣っていた。

比較例No. 52は、圧延方向に平行な方向における降伏比が90%以下とされたCu-20Znベースの合金であり、曲げ加工性が劣っていた。

比較例No. 53は、Ni, Fe, Pを添加しなかったCu-15Znベースの合金であり、本発明例のCu-15Znベースの合金よりも耐応力緩和特性が劣っていた。

比較例No. 54は、Sn, Fe, Pを添加しなかったCu-15Znベースの合金であり、本発明例のCu-15Znベースの合金よりも耐応力緩和特性が劣っていた。

比較例No. 55は、Sn, Ni, Feを添加しなかったCu-15Znベースの合金であり、本発明例のCu-15Znベースの合金よりも耐応力緩和特性が劣っていた。

比較例No. 56は、Niを添加しなかったCu-15Znベースの合金であり、本発明例のCu-15Znベースの合金よりも耐応力緩和特性が劣っていた。

比較例No. 57は、Feを添加しなかったCu-15Znベースの合金であり、本発明例のCu-15Znベースの合金よりも耐応力緩和特性が劣っていた。

比較例No. 58は、Sn, Ni, Fe, Pを添加しなかったCu-5Zn合金であって、耐応力緩和特性が劣っていた。また、耐力が266MPaと低い値を示した。

[0085] 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るばかりでなく、各合金成分の相互間の比率が本発明で規定する範囲内であり、圧延方向に平行な方向における降伏比が90%を超えるように構成された本発明例No. 1~39は、いずれも耐応力緩和特性が優れており、さらに、耐力-曲げバランスにも優れており、コネクタやその他の端子部材に十分に適用可能であることが確認された。

産業上の利用可能性

[0086] 本発明の電子・電気機器用銅合金は、耐応力緩和特性、耐力-曲げバランスに優れ、圧延方向に対して曲げの軸が直交方向になるように曲げ加工しても優れた曲げ加工性を有し、電子・電気機器用導電部品に適している。従って、半導体装置のコネクタ、その他の端子、あるいは電磁リレーの可動導電片や、リードフレームなどの電子・電気機器用導電部品として使用することができる。

請求の範囲

[請求項1] Znを2.0mass%を超えて15.0mass%以下、Snを0.10mass%以上0.90mass%以下、Niを0.05mass%以上1.00mass%未満、Feを0.001mass%以上0.100mass%未満、Pを0.005mass%以上0.100mass%以下含有し、残部がCuおよび不可避免的不純物からなり、

Feの含有量とNiの含有量との比 Fe/Ni が、原子比で、

$0.002 \leq Fe/Ni < 1.500$ を満たし、

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

$3.0 < (Ni+Fe)/P < 100.0$ を満たし、

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

$0.10 < Sn/(Ni+Fe) < 5.00$ を満たすとともに、

圧延方向に対して平行方向に引張試験を行った際の強度TSと、0.2%耐力YSと、から算出される降伏比 YS/TS が90%を超えることを特徴とする電子・電気機器用銅合金。

[請求項2] Znを2.0mass%を超えて15.0mass%以下、Snを0.10mass%以上0.90mass%以下、Niを0.05mass%以上1.00mass%未満、Feを0.001mass%以上0.100mass%未満、Coを0.001mass%以上0.100mass%未満、Pを0.005mass%以上0.100mass%以下含有し、残部がCuおよび不可避免的不純物からなり、

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

$0.002 \leq (Fe+Co)/Ni < 1.500$ を満たし、

かつNi、FeおよびCoの合計含有量 $(Ni+Fe+Co)$ とP

の含有量との比 $(Ni + Fe + Co) / P$ が、原子比で、

3. $0 < (Ni + Fe + Co) / P < 100$. 0 を満たし、

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

0. $10 < Sn / (Ni + Fe + Co) < 5.00$ を満たすとともに、

圧延方向に対して平行方向に引張試験を行った際の強度 TS と、0.2% 耐力 YS と、から算出される降伏比 YS / TS が 90% を超えることを特徴とする電子・電気機器用銅合金。

[請求項3] 請求項 1 又は請求項 2 に記載の電子・電気機器用銅合金において、平均結晶粒径が $50 \mu m$ 以下とされていることを特徴とする電子・電気機器用銅合金。

[請求項4] 請求項 1 から請求項 3 のいずれか一項に記載の電子・電気機器用銅合金において、0.2% 耐力が 300 MPa 以上の機械特性を有することを特徴とする電子・電気機器用銅合金。

[請求項5] 請求項 1 から請求項 4 のいずれか一項に記載の電子・電気機器用銅合金の圧延材からなり、厚みが 0.05 mm 以上 1.0 mm 以下の範囲内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6] 請求項 5 に記載の電子・電気機器用銅合金薄板において、表面に Sn めっきが施されていることを特徴とする電子・電気機器用銅合金薄板。

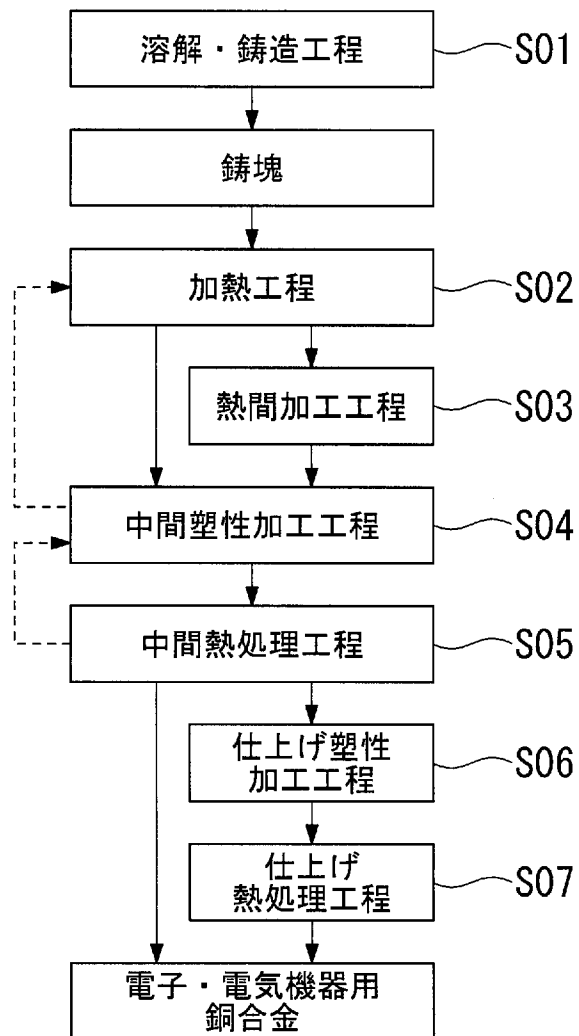
[請求項7] 請求項 1 から請求項 4 のいずれか一項に記載の電子・電気機器用銅合金からなることを特徴とする電子・電気機器用導電部品。

[請求項8] 請求項 1 から請求項 4 のいずれか一項に記載の電子・電気機器用銅合金からなることを特徴とする端子。

[請求項9] 請求項 5 または請求項 6 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・電気機器用導電部品。

[請求項10] 請求項5または請求項6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/JP2013/084903

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C22C9/04(2006.01)i, H01B1/02(2006.01)i, H01B5/02(2006.01)i, C22F1/00
(2006.01)n, 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)
C22C9/04, H01B1/02, H01B5/02, C22F1/00, 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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 Y	JP 2002-530523 A (Olin Corp.), 17 September 2002 (17.09.2002), claims; paragraphs [0024], [0039], [0040], [0042], [0056] to [0059] & US 6471792 B1 & EP 1133578 A & WO 2000/029632 A1	1-5, 7-10 6
Y A	JP 2012-158829 A (Mitsubishi Materials Corp.), 23 August 2012 (23.08.2012), claims & WO 2012/096237 A1 & CN 103282525 A	6 1-5, 7-10
A	JP 63-161134 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 04 July 1988 (04.07.1988), entire text (Family: none)	1-10

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 18 February, 2014 (18.02.14)	Date of mailing of the international search report 04 March, 2014 (04.03.14)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/084903

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 5-33087 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 09 February 1993 (09.02.1993), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2006-283060 A (Dowa Mining Co., Ltd.), 19 October 2006 (19.10.2006), entire text (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C22C9/04(2006.01)i, H01B1/02(2006.01)i, H01B5/02(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n, 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（IPC））
 Int.Cl. C22C9/04, H01B1/02, H01B5/02, C22F1/00, 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 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2014年
 日本国実用新案登録公報 1996-2014年
 日本国登録実用新案公報 1994-2014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
X Y	JP 2002-530523 A（オリン コーポレイション）2002.09.17, 【特許 請求の範囲】, 【0024】, 【0039】, 【0040】, 【0042】, 【0056】 - 【0059】 & US 6471792 B1 & EP 1133578 A & WO 2000/029632 A1	1-5, 7-10 6
Y A	JP 2012-158829 A（三菱マテリアル株式会社）2012.08.23, 【特許 請求の範囲】 & WO 2012/096237 A1 & CN 103282525 A	6 1-5, 7-10
A	JP 63-161134 A（三井金属鉱業株式会社）1988.07.04, 全文（ファ ミリーなし）	1-10

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 18.02.2014	国際調査報告の発送日 04.03.2014
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/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） 岸 智之 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	4 K	4427
--	--	-----	------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 5-33087 A (古河電気工業株式会社) 1993.02.09, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2006-283060 A (同和鉱業株式会社) 2006.10.19, 全文 (ファミリーなし)	1-10