

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008 年 8 月 21 日 (21.08.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/099892 A1

(51) 国際特許分類:

C22C 9/06 (2006.01)

C22F 1/00 (2006.01)

C22C 9/04 (2006.01)

C22F 1/08 (2006.01)

SHO) [JP/JP]; 〒6518585 兵庫県神戸市中央区脇浜町
二丁目 10 番 26 号 Hyogo (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2008/052455

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 畚野 章 (FU-
GONO, Akira). 坂本 浩 (SAKAMOTO, Hiroshi).

(22) 国際出願日:

2008 年 2 月 14 日 (14.02.2008)

(74) 代理人: 田中 光雄, 外 (TANAKA, Mitsuo et al.); 〒
5400001 大阪府大阪市中央区城見 1 丁目 3 番 7 号
IMP ビル 青山特許事務所 Osaka (JP).

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2007-035726

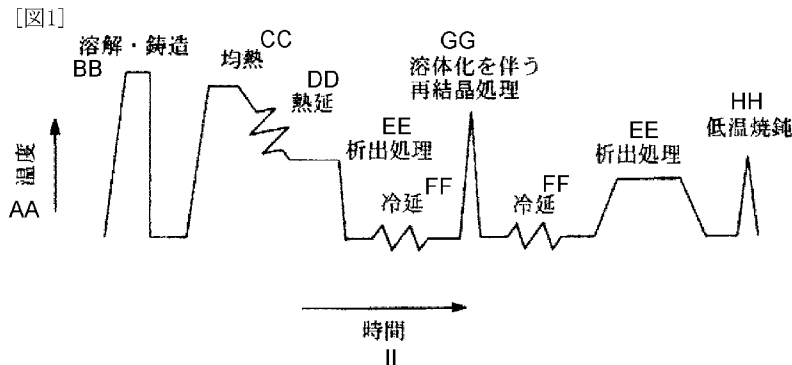
2007 年 2 月 16 日 (16.02.2007) JP

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会
社神戸製鋼所 (KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO

[続葉有]

(54) Title: COPPER ALLOY SHEET FOR ELECTRICAL AND ELECTRONIC PARTS EXCELLING IN STRENGTH AND
FORMABILITY

(54) 発明の名称: 強度と成形性に優れる電気電子部品用銅合金板



AA TEMP.

BB MELT/CAST

CC SOAK

DD HOT ROLLING

EE PRECIPITATION TREATMENT

FF COLD ROLLING

GG RECRYSTALLIZATION TREATMENT
INVOLVING CONVERSION TO SOLN.

HH LOW-TEMP. ANNEALING

II TIME

(57) Abstract: A Cu-Ni-Si copper alloy sheet for electrical and electronic parts that simultaneously has high strength and excellent bend workability. The copper alloy sheet comprises, by mass, 1.5 to 4.5% Ni, 0.3 to 1.0% Si, optionally at least one selected from among 0.01 to 1.3% Sn, 0.005 to 0.2% Mg, 0.01 to 5% Zn, 0.01 to 0.5% Mn and 0.001 to 0.3% Cr, and the balance Cu and unavoidable impurities. With respect to the copper alloy sheet, the average crystal grain diameter is 10 μ m or less, the standard deviation of crystal grain diameter (σ) satisfies $2\sigma < 10 \mu$ m and the amount of dispersed grains of 30 to 300 nm diameter lying on crystal grain boundary is 500 grains/mm or more.

(57) 要約: 本発明は、高強度と優れた曲げ加工性を両立させた電気電子部品用 Cu-Ni-Si 系銅合金板を得る。
Ni: 1.5~4.5% (質量%、以下同じ)、Si: 0.3~1.

[続葉有]

WO 2008/099892 A1



NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

添付公開書類:
— 国際調査報告書

0%を含み、必要に応じてS n : 0.01~1.3%、M g : 0.005~0.2%、Z n : 0.01~5%、
M n : 0.01~0.5%、C r : 0.001~0.3%の1種又は2種以上を含有し、残部がC u及び不可避免的
不純物からなる。平均結晶粒径が10 μ m以下、結晶粒径の標準偏差 σ が2 σ <10 μ m、結晶粒界上に存在する
粒径30~300nmの分散粒子の存在量が500個/mm以上である。

明 細 書

強度と成形性に優れる電気電子部品用銅合金板

技術分野

[0001] 本発明は、端子・コネクタ、リレーなど電気電子部品、半導体用材料(リードフレーム、放熱板)、電気回路用材料(自動車JB(ジャンクションブロック)、民生用(household)電機部品用回路)等に用いられる電気電子部品用銅合金板に関する。

背景技術

[0002] 自動車分野において環境規制対応、快適性、安全性の追求から、多くの電気電子部品が搭載されるようになり、使用される端子・コネクタやリレー部品等について、いっそうの挟ピッチ化や小型化が要求されている。また、情報通信や民生分野においても同様な要求がある。Cu-Ni-Si系合金は、高強度、高耐熱性、高い耐応力緩和特性及び比較的高い導電率を兼備する合金としてこれらの用途に広く用いられている。

[0003] 一方、電気電子部品の小型化に伴い、電気電子部品用銅合金板は、高強度、高導電率はもちろんのこと、密着曲げ(180 bending)あるいはノッチング後90° 曲げ(90 bending after notching)などに耐える優れた曲げ加工性が要求されることが多くなっている。しかも、電気電子部品の小型化に伴い、従来きびしい曲げ加工は圧延方向に直角の曲げ線で行われる(いわゆるG. W. (good way))のが通例であったのが、圧延方向に平行の曲げ線で行われる(いわゆるB. W. (bad way))ことが多くなっている。

[0004] 下記特許文献1～5には、Cu-Ni-Si系合金の曲げ加工性を、G. W. 及びB. W. の両方において改善する手段が開示されている。

特許文献1, 2では、Cu-Ni-Si系合金の組成及び加工熱処理条件を限定することにより、特許文献3では、板表面における結晶方位の集積度を制御することにより、特許文献4では、耐力／引張強度比、均一伸び／全伸び比及び加工硬化指数を限定することにより、特許文献5では、溶体化焼鈍後の導電率と圧延平行及び直角方向の耐力値を制御し、かつ溶体化焼鈍後の仕上げ冷間圧延の加工率を規定するこ

とにより、それぞれ曲げ加工性を改善している。

[0005] 特許文献1:特開平5-59505号公報

特許文献2:特開平5-179377号公報

特許文献3:特開2000-80428号公報

特許文献4:特開2002-266042号公報

特許文献5:特開2006-219733号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、Cu-Ni-Si系合金において、高強度と曲げ加工性の両立は難しいのが現状であった。

従って、本発明は、Cu-Ni-Si系銅合金において、高強度と優れた曲げ加工性を両立させた電気電子部品用銅合金板を得ることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、Cu-Ni-Si系合金板の曲げ加工性について種々検討した結果、平均結晶粒径とそのばらつきを表す標準偏差(σ)が、Cu-Ni-Si系合金板の曲げ加工性に大きく影響することを見出し、その知見に基づいて本発明に到達した。

本発明に係る強度と成形性に優れる電気電子部品用銅合金板は、Ni:1.5~4.5%、Si:0.3~1.0%を含み、残部がCu及び不可避免的不純物からなり、平均結晶粒径が $10\mu\text{m}$ 以下、かつ結晶粒径の標準偏差 σ が $2\sigma < 10\mu\text{m}$ を満たすことを特徴とする。

この平均結晶粒径及び標準偏差を得るためには、結晶粒界上に存在する30~300nmの分散粒子の存在量を500個/mm以上とする必要がある。

[0008] 上記Cu-Ni-Si系合金は、Ni、Siのほか、必要に応じてSn:0.01~1.3%、Mg:0.005~0.2%、Zn:0.01~5%、Mn:0.01~0.5%、Cr:0.001~0.3%の1種又は2種以上を含有することができる。また、必要に応じて、B、C、P、S、Ca、V、Ga、Ge、Nb、Mo、Hf、Ta、Bi、Pbの群から1種又は2種以上を各元素:0.0001~0.1%、2種以上の場合は合計で0.1%以下、Be、Al、Ti、Fe、Co、Zr、Ag、Cd、In、Sb、Te、Auの群から1種又は2種以上を各元素:0.001~1%、2種以上の場

合は合計で1%以下、かつ両元素群の合計で1%以下含有することができる。

発明の効果

- [0009] 本発明によれば、Cu-Ni-Si系銅合金において、高強度と、圧延平行方向と圧延垂直方向の両方において優れた曲げ加工性を有する電気電子部品用銅合金板を得ることができる。

図面の簡単な説明

- [0010] [図1]本発明に係る銅合金板の製造方法を模式的に説明する図である。

発明を実施するための最良の形態

- [0011] 以下、本発明に係る電気電子部品用銅合金板について詳細に説明する。まず、本発明に係る銅合金の組成について説明する。

Ni, Siは、Ni₂Siの析出物を生成して合金の強度を向上させる元素である。しかし、Niが1.5%未満又は／及びSiが0.3%未満では強度が不足し、一方、Niが4.5%を越え又は／及びSiが1%を越えると、鑄造時にNi又はSiが晶出又は析出し熱間加工性が劣化する。従って、Niの含有量は1.5～4.5%、Siの含有量は0.3～1.0%とする。Ni含有量は望ましくは1.7～3.9%、さらに望ましくは1.7～3.3%であり、Si含有量は望ましくは0.35～0.90%、さらに望ましくは0.35～0.75%である。なお、NiとSiの含有量比率(Ni/Si比)は4.0～5.0、特に約4.5が望ましく、Ni/Si比がこの比率から大きく外れると、過剰となったNi又はSiがCuマトリックス中に固溶して導電率を低下させる。

- [0012] 本発明の銅合金は、副成分として、さらにSn、Mg、Zn、Mn、Cr、その他を添加することができる。

SnはCuマトリックス中に固溶し、強度を向上させる。そのためには0.01%以上の添加が必要である。一方、1.3%を越えると導電率を低下させ、熱間加工性を劣化させる。従って、Sn含有量は0.01～1.3%とする。望ましくは0.01～0.6%、さらに望ましくは0.01～0.3%である。

MgはCuマトリックス中に固溶し、強度を向上させる。そのためには0.005%以上の添加が必要である。一方、0.2%を越えると曲げ加工性及び導電率を低下させる。従って、Mgの含有量は0.005～0.2%とする。望ましくは0.005～0.15%、さら

に望ましくは0.005～0.05%である。

Znは、銅合金板のSnめつき剥離性を向上させる。そのためには0.01%以上の添加が必要である。一方、5%を越えると曲げ加工性及び導電率を低下させる。従って、Zn含有量は0.01～5%とする。望ましくは0.01～2%、さらに望ましくは0.01～1.2%である。

Mn、Crは熱間圧延性を向上させる。そのためにはMnは0.01%以上、Crは0.01%以上の添加が必要である。一方、Mnは0.5%を越えると導電率を低下させ、Crは0.3%を越えると晶出物を生成し、成形性など諸特性を低下させる。従って、Mn含有量は0.01～0.5%、Cr含有量は0.001～0.3%とする。望ましくはそれぞれ0.01～0.3%、0.001～0.1%である。

[0013] B、C、P、S、Ca、V、Ga、Ge、Nb、Mo、Hf、Ta、Bi、Pbの各元素は、プレス打ち抜き性(punching quality)を向上させる作用を有する。これらの元素は0.0001%未満では効果がなく、0.1%を越えると熱間圧延性が劣化する。また、Be、Al、Ti、Fe、Co、Zr、Ag、Cd、In、Sb、Te、Auの各元素は、プレス打ち抜き性を向上させる作用を有し、また、Ni₂Siの析出物との共存により強度を向上させる。Ti、Zrについてはさらに熱間圧延性を向上させる効果がある。これらの元素は、0.001%未満では効果がなく、1%を越えると熱間及び冷間圧延性が劣化する。従って、上記元素を添加する場合は、B～Pbについては各元素0.0001～0.1%(2種以上添加する場合は合計で0.1%以下)、Be～Auについては各元素0.001～1%とし、両方の合計で1%以下とする。

[0014] 本発明に係る銅合金板の結晶組織について説明する。

本発明に係る銅合金板は、平均結晶粒径が10 μ m以下、かつ結晶粒径の標準偏差 σ が $2\sigma < 10 \mu$ mを満たす。なお、結晶粒径の標準偏差 σ は、個々の結晶粒の粒径の平均結晶粒径からのずれの平均である。結晶粒径の分布が正規分布に近似しているのであれば、平均結晶粒径をdとしたとき、本発明に係る銅合金板において全結晶粒の約95%が $(d-2\sigma) \sim (d+2\sigma) \mu$ mの範囲内の結晶粒径を有する。すなわち平均結晶粒径を大きく越える粗大な結晶粒の存在割合は極めて小さい。

[0015] 平均結晶粒径が10 μ mを超え、又は結晶粒径の標準偏差 σ が $2\sigma < 10 \mu$ mを満たす

たさない場合、G. W. 及びB. W. の両方において曲げ加工性が低下し、 $R=0.05$ mmのW曲げ加工で割れが発生する。平均結晶粒径 d と標準偏差 σ は好ましくは $d \leq 2\sigma$ の関係を満たし、平均結晶粒径は好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下である。平均結晶粒径 d も標準偏差 σ も小さい方がよく、その下限値は特に規定しないが、本発明組成の銅合金板において、平均結晶粒径は $3.0\mu\text{m}$ 前後が現時点での実作業上の限度である。

[0016] 本発明組成の銅合金板において従来の標準的な製造方法は、溶解・鋳造→均熱処理→熱間圧延→熱間圧延後の急冷→冷間圧延→再結晶＋溶体化処理→冷間圧延→析出処理→低温焼鈍であり、熱間圧延後に急冷することにより Ni_2Si の析出を抑制し、溶体化処理においてほぼ完全な溶体化を行い、続く析出処理において微細な Ni_2Si を析出させるというものであった。この製造方法によれば、溶体化処理において同時に再結晶が行われ、このとき再結晶粒が粗大化してしまう。

[0017] これに対し、本発明組成の銅合金板において本発明に規定する平均結晶粒径及び結晶粒の標準偏差を得るためには、溶体化処理において再結晶粒の粗大化を防止する必要がある。このため本発明者らは、結晶粒成長抑制 (grain growth inhibition) のピン止め効果 (pinning effect) を有する分散粒子を、溶体化処理の時点で銅合金中に多数存在させておくこととした。その手段として、これに限定されるわけではなく、例えば熱間圧延後直ちに室温まで急冷するのではなく、冷却途中で所定温度に所定時間保持して析出処理を行う方法がある。そして、溶体化処理では析出物が溶体化し切らない条件を選択する(本願明細書では、このような処理を、従来の溶体化処理を区別する意味で、溶体化を伴う再結晶処理と称する)。

なお、一般に析出強化型銅合金の粒界上に存在する分散粒子は、曲げ加工時の割れの起点になるとされ(例えば特開2005-97639号公報参照)、これを低減するため熱間圧延後は直ちに急冷し、溶体化処理では完全な溶体化を目指していた。

[0018] この製造方法は、図1に模式的に示すように、溶解・鋳造→均熱処理→熱間圧延→熱間圧延後の析出処理→冷間圧延→溶体化を伴う再結晶処理→冷間圧延→析出処理→低温焼鈍となる。各工程の好ましい条件について以下説明する。

均熱処理は 850°C 以上で10分間以上保持する条件とし、続いて熱間圧延を行う。

熱間圧延開始から700℃までの冷却速度は熱間圧延中を含めて20℃／分以上とする。700℃までの冷却速度がこれより遅いと、粗大化した析出粒子が生成して、後の溶体化を伴う再結晶処理においてピン止め効果を発揮する析出粒子が不足し、また強化作用を有する微細な析出粒子の析出を阻害するためである。

- [0019] 熱間圧延後の析出処理は、熱間圧延後の冷却途中の300～600℃の温度域で、10分以上保持する条件で行い、次いで急冷する。なお、700℃からこの析出処理の保持温度までは、熱間圧延開始から700℃までの冷却に続いて20℃／分以上の冷却速度で冷却すればよいが、これは必須ではない。この析出処理により、後の再結晶処理においてピン止め効果を発揮する分散粒子を析出させる。保持温度が300℃未満又は600℃を超え、あるいは10分未満であると析出が不十分となり、ピン止め効果を発揮する分散粒子が不足する。

熱間圧延後の冷間圧延は50％以上、望ましくは80％以上とする。この冷間圧延により再結晶の核生成サイト(nucleation site)が導入される。

- [0020] 溶体化を伴う再結晶処理は、析出物が溶体化し切らない条件を選択する。具体的には、600～950℃の温度範囲、望ましくは650～900℃で3分以下の保持という条件から選択すればよい。ただし、銅合金中のNi, Si含有量によって好適な再結晶処理の温度があり、Ni, Si含有量が少ない場合は上記範囲内でより低温側、Ni, Si含有量が多い場合はより高温側で保持する必要がある。具体的には上記範囲内でNi, Si含有量にほぼ比例した温度が選択される。具体的な好ましい温度は実施例に示している。この温度範囲において保持温度に平衡する析出固溶反応が生じて一定の析出物が存在し、あるいは加熱中に成長した析出物が短時間加熱のため完全には溶体化せず、この析出物が再結晶処理の間ピン止め効果を発揮して再結晶粒の粗大化を防止する。望ましい保持時間はNi, Si含有量と保持温度により変化するが、一般的に高温で保持する場合ほど短時間となる。この処理の後、50℃／sec以上の冷却速度で冷却する。

- [0021] 溶体化を伴う再結晶処理後の冷間圧延を50％以下の加工率で行う。この冷間圧延の加工率が高いと曲げ加工性が劣化するため、加工率は50％以下が望ましい。この冷間圧延により析出物の核生成サイトが導入される。

続いて350～500℃で30分～24時間の析出処理を行う。この条件自体、従来と同じであり、保持温度が350℃未満であるとNi₂Siの析出が不十分となり、500℃を越えると銅合金板の強度が低下し、必要な耐力が得られない。また、30分未満ではNi₂Siの析出が不十分となり、24時間を超えると生産性が阻害される。

低温焼鈍は、歪み取りのため、必要に応じて300～600℃で1秒～1分間保持の条件で実施する。

[0022] なお、以上述べた製造方法において、熱延後に冷間圧延と溶体化を伴う再結晶処理を繰り返し行ったり、最終冷間圧延を析出処理後に行ったり、低温焼鈍を省略することもできる。析出処理後に冷間圧延を行う場合、その加工率は、析出処理前の冷間圧延の加工率と合わせて50%以下とするのが望ましい。

[0023] 本発明に規定する平均結晶粒径 d 及び結晶粒径の標準偏差 σ を有する銅合金板において、結晶粒界上の分散粒子の分布状態を見ると、粒径30～300nmの分散粒子が500個/mm以上存在する。溶体化処理後急冷した後の析出処理において析出した析出物は微細で、一般に粒径が数nm～30nm未満(多くは10nm未満)であり、一方、晶出物は粗大で一般に粒径が300nmを超えるものが多いことから、最終の銅合金板において結晶粒界上に見られる粒径30～300nmの分散粒子は、全部又は大部分が、熱延後の析出処理において析出した析出物(Ni₂Si)が、溶体化を伴う再結晶処理の間溶体化し切らずに残留したものであり、これが再結晶処理の間結晶粒界でピン止め効果を発揮し、再結晶粒の粗大化を防止したものと推測される。粒径30～300nmの分散粒子の存在量は、好ましくは1000個/mm以上であり、特に上限はないが、10000個/mmで効果がほぼ飽和すると思われる。

実施例

[0024] 表1, 2に示す組成の銅合金を、クリプトル炉(cryptol furnace)において大気中で木炭被覆下に溶解、鑄造した。鑄塊を950℃で1時間保持する均質化加熱を行い、続いて熱間圧延を行い、700℃以上で熱間圧延を終了して厚さ20mmとし、No. 1～30については冷却途中の500℃で120分間保持した後、室温まで水冷した。熱間圧延開始から500℃まで冷却する間の冷却速度は50℃/分とした。No. 31～33については、熱間圧延開始から700℃までの冷却速度を50℃/分とし、700℃から水冷

した。

[0025] [表1]

No.	化学組成							冷却速度 ℃/min	保持時間 min	再結晶処理		平均結晶粒徑 μ m	標準偏差 2 σ μ m	結晶粒界上の析出 粒子個数 10 ³ 個/mm	機械的特性		
	Ni	Si	Sn	Zn	Mn	Mg	Cr			温度 ℃	時間 sec				耐力 MPa	導電率 %IACS	W曲げ R=0.05
1	1.8	0.40	0.1	1.10	0.015	0.020	-	50	120	720	60	3.3	4.4	3.5	560	44	LD
2	3.2	0.70	0.2	1.00	0.02	-	-	50	120	800	60	3.4	4.1	5.0	750	40	LD
3	3.2	0.70	0.1	1.00	0.02	-	-	50	120	820	60	9.0	5.3	1.5	760	39	LD
4	3.2	0.70	0.1	1.00	0.02	-	-	50	120	840	60	9.0	7.5	0.7	770	38	LD
5	3.6	0.80	0.1	0.80	0.06	-	-	50	120	850	60	3.2	3.9	5.0	800	38	LD
6	4.2	0.93	0.1	0.80	0.045	-	-	50	120	880	60	3.5	4.0	6.5	850	35	LD
7	3.2	0.70	-	0.30	0.02	-	-	50	120	800	60	3.1	3.8	5.0	730	47	LD
8	3.2	0.70	-	-	-	-	-	50	120	800	60	3.8	4.4	5.0	720	50	LD
9	3.2	0.70	0.02	-	-	-	-	50	120	800	60	3.7	4.6	5.0	730	48	LD
10	3.2	0.70	-	-	-	0.006	-	50	120	800	60	3.6	4.4	5.0	725	49	LD
11	3.2	0.70	-	0.02	-	-	-	50	120	800	60	3.9	4.2	5.0	720	49	LD
12	3.2	0.70	-	4.5	-	-	-	50	120	800	60	4.0	4.8	5.0	750	35	LD
13	3.2	0.70	-	-	-	-	0.002	50	120	800	60	3.7	4.3	5.0	720	50	LD
14	3.2	0.70	-	-	-	-	0.29	50	120	800	60	3.1	3.8	5.5	740	47	LD
15	3.2	0.70	1.25	0.30	0.02	-	-	50	120	800	60	3.4	4.6	5.5	780	30	LD
16	3.2	0.70	0.2	1.00	0.06	0.080	0.005	50	120	800	60	3.6	4.7	4.0	760	38	LD
17	1.6	0.35	0.5	0.40	-	-	-	50	120	660	60	3.4	4.3	2.5	560	47	LD

[0026] [表2]

No.	化学組成							冷却速度 ℃/min	保持時間 min	再結晶処理		平均結晶粒徑 d μm	標準偏差 2σ μm	結晶粒界上の析出 粒子個数 10 ⁴ 個/mm	機械的特性		
	Ni	Si	Sn	Zn	Mn	Mg	Cr			温度 ℃	時間 sec				耐力 MPa	導電率 %IACS	W曲げ R=0.05
18	1.8	0.45	0.5	0.80	-	0.18	-	50	120	720	60	3.2	3.5	3.5	580	40	LD TD
19	2.8	0.60	0.5	0.50	-	-	-	50	120	780	60	3.8	4.1	4.5	700	38	LD TD
20	2.3	0.50	0.2	0.55	-	0.100	-	50	120	750	60	3.5	3.8	4.0	630	40	LD TD
21	3.8	0.80	-	-	0.30	0.100	-	50	120	860	60	3.1	3.9	5.5	810	37	LD TD
22	2.7	0.60	0.3	1.25	-	-	-	50	120	780	60	3.7	4.8	4.5	700	37	LD TD
23	2.7	0.60	-	0.80	-	-	-	50	120	780	60	3.5	4.5	4.5	680	40	LD TD
24	2.0	0.40	-	-	-	0.100	-	50	120	730	60	3.4	3.7	3.5	600	42	LD TD
25	4.7 *	1.20 ₄	0.1	1.00	0.04	-	-	50	120								LD TD
26	1.3 *	0.25 ₄	0.1	1.00	0.04	-	-	50	120	650	60	4.2	6.5	1.5	470	52	LD TD
27	3.2	0.70	1.5 *	1.00	0.04	-	-	50	120								LD TD
28	3.2	0.70	1.2	6.00 ₄	0.04	-	-	50	120	800	60	3.5	4.7	5.0	790	32	LD TD
29	3.2	0.70	0.1	1.00	-	0.300 ₄	-	50	120	800	60	3.4	3.9	5.0	770	33	LD TD
30	3.2	0.70	0.2	1.00	0.02	-	-	50	120	900	60	12.0 *	7.4	0.3 *	775	37	LD TD
31	3.2	0.70	0.2	1.00	0.02	-	-	50	-	800	60	6.0	11.0 *	2.0	750	40	LD TD
32	3.2	0.70	0.2	1.00	0.02	-	-	50	-	900	60	13.0 *	7.4	0.3 *	775	33	LD TD
33	3.2	0.70	0.2	1.00	0.02	-	-	50	-	950	60	30.0 *	18.0 *	0 *	780	32	LD TD

[0027] 次に、板の両面を1mmずつ面削した後、厚さ0.25mmまで冷間圧延(加工率98.6%)し、表1, 2に示す条件で溶体化を伴う再結晶処理を行い、次いで水冷した。ただし、No. 25はNi、Si含有量が過剰、No. 27はSn含有量が過剰であり、熱間圧延で割れが生じたため、この冷間圧延を含め、以降の工程は行わなかった。

続いて、厚さ0.2mmまで冷間圧延(加工率20%)した後、500℃×2時間の析出処理を行った。

[0028] No. 1～24, 26, 28～33について、得られた銅合金板から切り出した試験片を用い、引張試験による強度(0.2%耐力)測定、導電率測定、W曲げ試験、結晶粒径の測定、及び結晶粒界上の分散粒子の測定を、下記要領で行った。その結果を表1, 2に示す。

(引張試験)

圧延方向を長手方向としたJIS5号試験片を用い、JISZ2241の規定に準拠して引張試験を行い、0.2%耐力を求めた。耐力は500MPa以上を合格とする。

[0029] (導電率測定)

圧延方向を長手方向とした幅10mm×長さ300mmの試験片を用い、JISH0505に示された非鉄金属材料導電率測定法に準拠し、ダブルブリッジ式電気抵抗測定装置により電気抵抗を測定し、平均断面積法(average cross section method)により導電率を算出した。

[0030] (W曲げ試験)

JCBA T307に示されたW曲げ試験に準拠し、圧延方向に対して平行(longitudinal to rolling direction、以下略してL. D.)及び圧延方向に対して垂直(transverse to rolling direction、以下略してT. D.)の各方向を長手方向とする幅10mm×長さ30mmの試験片を用い、曲げ半径 $R=0.05\text{mm}$ としてW曲げ試験を行った。W曲げ試験後、50倍の倍率で光学顕微鏡にて曲げ外側を外観観察し、割れの有無を判定した。割れなしの場合は○(合格)、割れなしの場合は×(不合格)とした。

[0031] (結晶粒径の測定)

TSL社製後方散乱電子回折像システム(back scattered electron diffraction pattern system)を搭載した電界放出型走査電子顕微鏡(field-emission electron microscop

pe)を用い、結晶方位解析法(crystal orientation analytic method)により測定した。測定エリア $125 \times 125 \mu\text{m}$ に対して $0.4 \mu\text{m}$ ステップで電子線を照射し、結晶方位差が 15° 以上を結晶粒界とみなした。エリア内の各結晶粒の面積を測定し、結晶粒径(円相当径)を求めた。測定された結晶粒の数を n 、各結晶粒の面積を a_n 、各結晶粒径を d_n 、全面積を A としたとき、各結晶粒の全面積に対する占有率を $F_n (= a_n / A)$ とすると、平均結晶粒径は $\Sigma (d_n \cdot F_n)$ で表される。結晶粒径 d_n と結晶粒の全面積に対する占有率 F_n より結晶粒径の標準偏差 σ を求めた。

[0032] (結晶粒界上の分散粒子の測定)

電解研磨により薄膜サンプルを作成し、電界放出型電子顕微鏡を用い倍率50000倍で得られた明視野像を用いて、粒界上に存在する $30 \sim 300\text{nm}$ の粒子の個数を測定した。

[0033] 表1, 2に示すように、No. 1~24は、本発明に規定する組成を有し、平均結晶粒径が $10 \mu\text{m}$ 以下、及び結晶粒径の標準偏差 σ が $2\sigma < 10 \mu\text{m}$ という本発明の要件も満たす。また、結晶粒界上に存在する粒径 $30 \sim 300\text{nm}$ の分散粒子の存在量は、いずれも $500\text{個}/\text{mm}$ 以上となっている。特にNo. 1, 2, 5~24は分散粒子の存在量が多く、平均結晶粒径が $5 \mu\text{m}$ 以下と小さく、かつ $d \leq 2\sigma$ を満たす。その特性を見ると、No. 1~24はいずれも、強度及びW曲げ加工性(L. D. とT. D. の双方)に優れている。

[0034] 一方、No. 26, 28, 29は、平均結晶粒径と結晶粒径の標準偏差、及び結晶粒界上に存在する粒径 $30 \sim 300\text{nm}$ の分散粒子の存在量が本発明の規定を満たすが、No. 26はNi及びSi含有量が少ないため強度が劣り、No. 28はZn含有量が過剰、No. 29はMg含有量が過剰なためそれぞれ曲げ加工性が劣る。

[0035] No. 30は、平均結晶粒径が規定を超え、かつ粒界上の分散粒子の数が少なく、曲げ加工性が劣る。Ni, Si含有量の割りに再結晶処理温度が高く、析出粒子が再固溶して粒界上の分散粒子が不足し、再結晶処理において結晶粒が粗大化したものと考えられる。

No. 31は、結晶粒径の標準偏差が規定を超え、曲げ加工性が劣る。最終製品において分散粒子の条件が満たされていても、再結晶処理において結晶粒径の標準

偏差が大きくなったのは、熱間圧延後の析出処理を行わなかったことが影響したものと考えられる。

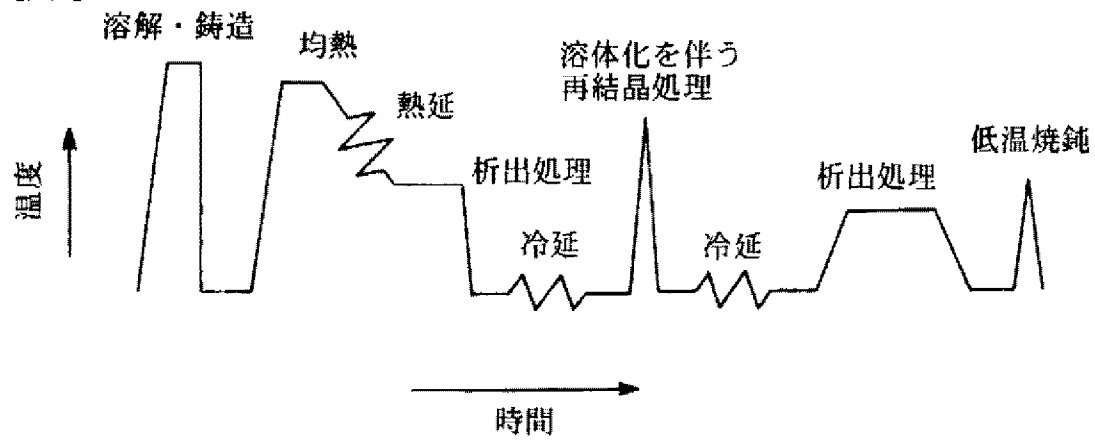
No. 32は、平均結晶粒径が規定を超え、かつ粒界上の分散粒子の数が少なく、曲げ加工性が劣る。熱間圧延後の析出処理が行われず、さらにNi, Si含有量の割りに再結晶処理温度が高いため溶体化が進み、粒界上の分散粒子が不足して、再結晶処理において結晶粒が粗大化したものと考えられる。

No. 33は、平均結晶粒径と結晶粒径の標準偏差が規定を超え、かつ粒界上に所定粒径の分散粒子の数がなく、曲げ加工性が劣る。熱間圧延後の析出処理が行われず、さらにNi, Si含有量の割りに再結晶処理温度が高く溶体化が進み、粒界上にピン止めの粒子が存在しなくなり、再結晶処理において結晶粒が粗大化しかつ粒径の標準偏差が大きくなったものと考えられる。

請求の範囲

- [1] Ni:1.5~4.5%(質量%、以下同じ)、Si:0.3~1.0%を含み、残部がCu及び不可避的不純物からなり、平均結晶粒径が $10\mu\text{m}$ 以下、かつ結晶粒径の標準偏差 σ が $2\sigma < 10\mu\text{m}$ を満たし、結晶粒界上に存在する粒径30~300nmの分散粒子の存在量が500個/mm以上であることを特徴とする強度と成形性に優れる電気電子部品用銅合金板。
- [2] さらにSn:0.01~1.3%、Mg:0.005~0.2%の1種又は2種を含有することを特徴とする請求項1に記載された強度と成形性に優れる電気電子部品用銅合金板。
- [3] さらにZn:0.01~5%を含有することを特徴とする請求項1に記載された強度と成形性に優れる電気電子部品用銅合金板。
- [4] さらにMn:0.01~0.5%、Cr:0.001~0.3%の1種又は2種を含有することを特徴とする請求項1に記載された強度と成形性に優れる電気電子部品用銅合金板。
- [5] B、C、P、S、Ca、V、Ga、Ge、Nb、Mo、Hf、Ta、Bi、Pbの群から1種又は2種以上を各元素:0.0001~0.1%、2種以上の場合は合計で0.1%以下、Be、Al、Ti、Fe、Co、Zr、Ag、Cd、In、Sb、Te、Auの群から1種又は2種以上を各元素:0.001~1%、2種以上の場合は合計で1%以下、かつ両元素群の合計で1%以下含有することを特徴とする請求項1に記載された強度と成形性に優れる電気電子部品用銅合金板。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/052455

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C9/06(2006.01)i, C22C9/04(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)

C22C1/00-49/14, C22F1/00-3/02

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2008

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 3-162553 A (Japan Energy Corp.), 12 July, 1991 (12.07.91), Claims; page 3, lower left column, line 2 to lower right column, line 15; table 1 (Family: none)	1-5
X	JP 3-188247 A (Japan Energy Corp.), 16 August, 1991 (16.08.91), Claims; page 3, lower right column, line 4 to page 4, upper left column, line 18; table 1 (Family: none)	2-5
A	JP 10-110228 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 28 April, 1998 (28.04.98), Claims; Par. No. [0012] (Family: none)	5

☐ 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
11 March, 2008 (11.03.08)Date of mailing of the international search report
18 March, 2008 (18.03.08)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

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, C22C9/04(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 (I P C))

Int.Cl. C22C1/00-49/14, C22F1/00-3/02

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 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 3-162553 A (日本鉱業株式会社) 1991.07.12, 特許請求の範囲、第3頁左下欄第2行一同頁右下欄第15行、 第1表 (ファミリーなし)	1 - 5
X	JP 3-188247 A (日本鉱業株式会社) 1991.08.16, 特許請求の範囲、第3頁右下欄第4行一第4頁左上欄第18行、 第1表 (ファミリーなし)	2 - 5
A	JP 10-110228 A (古河電気工業株式会社) 1998.04.28,	5

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 1 . 0 3 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 3 . 2 0 0 8

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

河野 一夫

4 K

9 8 3 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	特許請求の範囲、【0 0 1 2】 (ファミリーなし)	