

(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3月20日(20.03.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/041865 A1

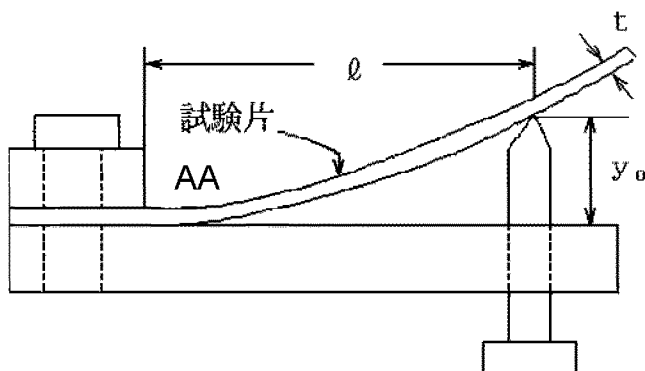
- (51) 国際特許分類:
C22C 9/00 (2006.01) C22C 9/06 (2006.01)
C22C 9/02 (2006.01) C22C 9/10 (2006.01)
C22C 9/04 (2006.01) C22F 1/08 (2006.01)
C22C 9/05 (2006.01) C22F 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/067269
- (22) 国際出願日: 2013年6月24日(24.06.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-200663 2012年9月12日(12.09.2012) JP
特願 2013-106504 2013年5月20日(20.05.2013) JP
- (71) 出願人: J X 日鉱日石金属株式会社(JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008164 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 波多野 隆紹(HATANO, Takaaki); 〒2530101 神奈川県高座郡寒川町倉見三番地 J X 日鉱日石金属株式会社倉見工場内 Kanagawa (JP).
柿谷 明宏(KAKITANI, Akihiro); 〒2530101 神奈川県高座郡寒川町倉見三番地 J X 日鉱日石金属株式会社倉見工場内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: アクシス国際特許業務法人(AXIS PATENT INTERNATIONAL); 〒1050004 東京都港区新橋二丁目6番2号 新橋アイマークビル 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).

[続葉有]

(54) Title: COPPER ALLOY PLATE HAVING EXCELLENT ELECTROCONDUCTIVE PROPERTIES AND STRESS RELAXATION PROPERTIES

(54) 発明の名称: 導電性及び応力緩和特性に優れた銅合金板

[図1]



AA Test piece

(57) Abstract: Provided are: a copper alloy plate having high strength, excellent electroconductive properties, and excellent stress relaxation properties; a method for producing the copper alloy plate; and an electronic component for large current use and a heat-dissipating electronic component that use said copper alloy plate. This copper alloy plate comprises: 0.01-0.5 mass% Fe; P in an amount that is 1/6 to 1 time, in mass%, the concentration of Fe in mass%; and copper and inevitable impurities thereof as the remainder. The copper alloy plate is characterized in that: the electrical conductivity thereof is 65% IACS or greater; the 0.2% proof stress thereof is 330 MPa or greater; and the stress relaxation rate after being kept at 150°C for 1000 hours while being applied with a stress that is 80% of the 0.2% proof stress is 50% or less.

(57) 要約: 高強度、高導電性および優れた応力緩和特性を兼ね備えた銅合金板、銅合金板の製造方法並びに該銅合金板を用いた大電流用電子部品及び放熱用電子部品を提供する。本発明は、0.01～0.5質量%

のFeを含有し、さらにFeの質量%濃度に対し1/6倍～1倍の質量%のPを含有し、残部が銅およびその不可避的不純物から成り、65% IACS以上の導電率、および330 MPa以上の0.2%耐力を有し、かつ、0.2%耐力の80%の応力を付加し150°Cで1000時間保持後の応力緩和率が50%以下であることを特徴とする、銅合金板である。

WO 2014/041865 A1



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：導電性及び応力緩和特性に優れる銅合金板

技術分野

[0001] 本発明は、銅合金板及び通電用又は放熱用電子部品に関し、特に、電機・電子機器、自動車等に搭載される端子、コネクタ、リレー、スイッチ、ソケット、バスバー、リードフレーム、放熱板等の電子部品の素材として使用される銅合金板、及び該銅合金板を用いた電子部品に関する。中でも、電気自動車、ハイブリッド自動車等で用いられる大電流用コネクタや端子等の大電流用電子部品の用途、又はスマートフォンやタブレットPCで用いられる液晶フレーム等の放熱用電子部品の用途に好適な銅合金板及び該銅合金板を用いた電子部品に関するものである。

背景技術

[0002] 自動車や電機・電子機器等には、端子、コネクタ、スイッチ、ソケット、リレー、バスバー、リードフレーム、放熱板等の電気又は熱を伝えるための部品が組み込まれており、これら部品には銅合金が用いられている。ここで、電気伝導性と熱伝導性は比例関係にある。

近年、電子部品の小型化に伴い、通電部における銅合金の断面積が小さくなる傾向にある。断面積が小さくなると、通電した際の銅合金からの発熱が増大する。また、伸長著しい電気自動車やハイブリッド電気自動車で用いられる電子部品には、バッテリー部のコネクタ等、著しく高い電流が流されるものがあり、通電時の銅合金の発熱が問題になっている。

[0003] コネクタ等の電子部品の電気接点では、銅合金板にたわみが与えられ、このたわみで発生する応力により、接点での接触力を得ている。たわみを与えた銅合金を高温下で長時間保持すると、応力緩和現象により、応力すなわち接触力が低下し、接触電気抵抗の増大を招く。

そこで、前記発熱の問題に対処するため、銅合金には、発熱量が減ずるよう導電性により優れることが求められ、さらに発熱しても接触力が低下しな

いよう応力緩和特性により優れることも求められている。

一方、例えばスマートフォンやタブレットPCの液晶には液晶フレームと呼ばれる放熱部品が用いられている。このような放熱用途の銅合金板においても、応力緩和特性を高めると、外力による放熱板のクリープ変形が抑制され、放熱板周りに配置される液晶部品、ICチップ等に対する保護性が改善される、等の効果を期待できる。このため、放熱用途の銅合金板においても、応力緩和特性に優れることが望まれている。

[0004] 比較的高い導電率と強度を有し、安価に製造できる銅合金としてCu-Fe-P系合金が知られており、例えばJIS合金番号C1921 (Cu-0.1質量%Fe-0.03質量%P)、C1940 (Cu-2.4質量%Fe-0.1質量%P-0.1質量%Zn)等が実用に供されている。また、Cu-Fe-P系合金の改良技術が、例えば特許文献1～5に開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2004-099978号公報
特許文献2：特開2005-139501号公報
特許文献3：特開2005-206891号公報
特許文献4：特開2006-083465号公報
特許文献5：特開2007-031794号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 銅合金の応力緩和特性は、特定の合金元素を添加することにより改善できる。応力緩和改善効果が顕著な元素として、例えばZr、Ti等があげられる。ところが、これら元素は極めて活性であるため、インゴット溶製時にその一部が酸化する。この酸化物がインゴットに巻き込まれると、製品表面に傷が発生したり、圧延中の材料が切れたりする。このように、合金元素添加

による応力緩和特性の改善は、一般的に、銅合金の製造コストの著しい上昇を招く。

[0007] したがって、合金元素の添加に頼らず、製造プロセスの調整により、銅合金の応力緩和特性を改善できれば、工業的に極めて意義深いといえる。

[0008] そこで、本発明は、高強度、高導電性および優れた応力緩和特性を兼ね備えた銅合金を提供することを目的とし、具体的には、安価で導電性と強度に優れるCu-Fe-P系合金の応力緩和特性を改善することを課題とする。さらには、本発明は、該銅合金板の製造方法、及び大電流用途又は放熱用途に好適な電子部品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

[0009] 本発明者らは、Cu-Fe-P系合金において、ばね限界値を指標に金属組織を調整すること、圧延面に配向する結晶粒の方位を制御することにより、応力緩和特性が向上することを見出した。

以上の知見を背景に、以下の発明を完成させた。

(1) 0.01～0.5質量%のFeを含有し、さらにFeの質量%濃度に対し1/6倍～1倍の質量%のPを含有し、残部が銅およびその不可避免的不純物から成り、65% IACS以上の導電率、および330MPa以上の0.2%耐力を有し、かつ、0.2%耐力の80%の応力を付加し150℃で1000時間保持後の応力緩和率が50%以下であることを特徴とする、銅合金板。

(2) ばね限界値 K_b (MPa)と、0.2%耐力 σ (MPa)との関係が、 $K_b \geq (\sigma - 100)$ で与えられることを特徴とする、(1)に記載の銅合金板。

(3) X線回折法を用い圧延面において厚み方向に求めた(111)面および(311)面の回折積分強度をそれぞれ $I_{(111)}$ および $I_{(311)}$ としたときに、 $I_{(111)}/I_{(311)}$ が5.0以下であることを特徴とする(1)または(2)に記載の銅合金板。

(4) 0.5質量%以下のSnを含有することを特徴とする、(1)～(3)

）の何れかに記載の銅合金板。

（５）１．０質量％以下のＺｎを含有することを特徴とする、（１）～（４）の何れかに記載の銅合金板。

（６）Ａｇ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｍｇ、ＳｉおよびＢのなかの一種以上を２質量％以下含有することを特徴とする（１）～（５）の何れかに記載の銅合金板。

（７）（１）～（６）の何れかに記載の銅合金板を用いた高電流用電子部品。

（８）（１）～（６）の何れかに記載の銅合金板を用いた放熱用電子部品。

（９）インゴットを、８００～１０００℃で厚み３～３０ｍｍまで熱間圧延した後、冷間圧延と再結晶焼鈍とを繰り返し、最終の冷間圧延の後、歪取焼鈍を施す銅合金板の製造方法であって、

（Ａ）該最終冷間圧延前の再結晶焼鈍において、炉内温度を３５０～８００℃として、銅合金板の平均結晶粒径を５０μｍ以下に調整し、

（Ｂ）該最終冷間圧延において、総加工度を２５～９９％、１パスあたりの圧延加工度を２０％以下とし、

（Ｃ）該歪取焼鈍において、連続焼鈍炉を用い、炉内温度を３００～７００℃、炉内で銅合金板に付加される張力を１～５ＭＰａとして、銅合金板を通板し、０．２％耐力を１０～５０ＭＰａ低下させる、
ことを特徴とする、（１）～（６）の何れかに記載の銅合金板の製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、高強度、高導電性および優れた応力緩和特性を兼ね備えた銅合金板及びその製造方法、並びに大電流用途又は放熱用途に好適な電子部品を提供することが可能である。この銅合金は、端子、コネクタ、スイッチ、ソケット、リレー、バスバー、リードフレーム、放熱板等の電子部品の素材として好適に使用することができ、特に大電流を通電する電子部品の素材又は大熱量を放散する電子部品の素材として有用である。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]応力緩和率の測定原理を説明する図である。

[図2]応力緩和率の測定原理を説明する図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明について説明する。

(特性)

本発明では、銅合金板の導電率および0.2%耐力を、それぞれ65% IACS以上および330MPa以上に調整することを目標とする。導電率が65% IACS以上であれば、通電時の発熱が減少し、応力緩和による接触力低下が軽減される。また、0.2%耐力が330MPa以上であれば、大電流を通電する部品の素材又は大熱量を放散する部品の素材として必要な強度を有しているといえる。

応力緩和特性については、0.2%耐力の80%の応力を付加し150℃で1000時間保持した時の応力緩和率を50%以下、より好ましくは40%以下、さらに好ましくは30%に低減することを目標とする。通常のCu-Fe-P系合金の該応力緩和率は70~80%程度であり、これを50%以下にすることで、コネクタに加工した後に大電流を通電しても接触力低下に伴う接触電気抵抗の増加が生じ難くなり、また、放熱板に加工した後に熱と外力が同時に加わってもクリープ変形が生じ難くなる。

上記特性を兼ね備える本発明の銅合金板は、高電流用電子部品の用途に好適である。

[0013] (合金成分濃度)

Fe濃度は0.01~0.5質量%、P濃度は0.01~0.3質量%とする。

Feが0.5質量%を超えると、65% IACS以上の導電率を得ることが難しくなる。Feが0.01質量%未満になると、330MPa以上の0.2%耐力を得ることが難しくなる。

本発明の銅合金には、Feに加えPを添加する。Pには合金の製造プロセスにおいて、溶湯を脱酸する効果がある。また、Feと化合物を形成するこ

とにより、合金の導電率や強度を高める効果がある。

Feの質量%濃度(%Fe)とPの質量%濃度(%P)との比(%Fe/%P)は1～6、好ましくは2～5に調整する。Fe/Pをこのように調整することで、より高い導電率が得られる。

[0014] 本発明のCu-Fe-P系合金には、0.5質量%以下のSnを添加することができる。Snには圧延の際の合金の加工硬化を促進し、合金の強度を改善する効果がある。また、前述したZrやTiほどではないが、Snには応力緩和特性を改善する効果もある。

Snが0.5質量%を超えると、導電率の低下が大きくなる。Sn添加の効果を得るためには、Snの添加量を0.001質量%以上にするのが好ましい。より好ましいSn濃度の範囲は0.005～0.3質量%、さらに好ましいSn濃度の範囲は0.01～0.1質量%である。

なお、Snは溶銅中で酸化物を形成しにくいため、0.5質量%以下の濃度で添加する限り、Sn添加が合金の製造性や品質を悪化させることはない。

また、本発明のCu-Fe-P系合金には、Snめっきの耐熱剥離性を改善するために、1質量%以下のZnを添加することができる。Znが1質量%を超えると、導電率の低下が大きくなる。Zn添加の効果を得るためには、Znの添加量を0.001質量%以上にするのが好ましい。より好ましいZn濃度の範囲は0.01～0.5質量%である。Znについても溶銅中で酸化物を形成しにくいため、1質量%以下の濃度で添加する限り、合金の製造性や品質を悪化させることはない。

[0015] さらに、本発明のCu-Fe-P系合金には、強度や耐熱性を改善するために、Ag、Co、Ni、Cr、Mn、Mg、SiおよびBのなかの一種以上を含有させることができる。ただし、添加量が多すぎると、導電率が低下したり、製造性が悪化したりするので、添加量は総量で2質量%以下、より好ましくは0.5質量%以下、さらに好ましくは0.1質量%以下に制限される。また、添加による効果を得るためには、添加量を総量で0.001質

量％以上にすることが好ましい。

[0016] (ばね限界値)

製品のばね限界値を K_b (MPa)、0.2%耐力を σ (MPa)としたときに、 $K_b \geq (\sigma - 100)$ の関係に、より好ましくは、 $K_b \geq (\sigma - 50)$ の関係に調整することで、応力緩和特性が向上する。 $K_b < (\sigma - 100)$ の場合は、応力緩和率が50%を超える。 K_b の上限値は特に規制されないが、通常は σ を超える値になることは少ない。

[0017] (圧延面の結晶方位)

製品の圧延面において、 $I_{(111)}/I_{(311)}$ を5.0以下、好ましくは2.0以下に調整することにより、応力緩和特性が向上する。ここで、 $I_{(111)}$ および $I_{(311)}$ はそれぞれX線回折法を用い厚み方向に求めた(111)面および(311)面の回折積分強度である。 $I_{(111)}/I_{(311)}$ が5.0を超えると、応力緩和率が50%を超える。 $I_{(111)}/I_{(311)}$ の下限値は応力緩和特性改善の点からは制限されないものの、 $I_{(111)}/I_{(311)}$ は典型的には0.01以上の値をとる。

[0018] (厚み)

製品の厚みは0.1～2.0mmであることが好ましい。厚みが薄すぎると、通電部断面積が小さくなり通電時の発熱が増加するため、大電流を流すコネクタ等の素材として不適であり、また、わずかな外力で変形するようになるため放熱板等の素材としても不適である。一方で、厚みが厚すぎると、曲げ加工が困難になる。このような観点から、より好ましい厚みは0.2～1.5mmである。厚みが上記範囲となることにより、通電時の発熱を抑えつつ、曲げ加工性を良好なものとすることができる。

[0019] (用途)

本発明の実施の形態に係る銅合金板は、電機・電子機器、自動車等で用いられる端子、コネクタ、リレー、スイッチ、ソケット、バスバー、リードフレーム、放熱板等の電子部品の用途に好適に使用することができ、特に、電気自動車、ハイブリッド自動車等で用いられる大電流用コネクタや端子等の大電流用電子部品の用途、又はスマートフォンやタブレットPCで用いられ

る液晶フレーム等の放熱用電子部品の用途に有用である。

[0020] (製造方法)

純銅原料として電気銅等を溶解し、Fe、Pおよび必要に応じ他の合金元素を添加し、厚み30～300mm程度のインゴットに鑄造する。このインゴットを例えば800～1000℃の熱間圧延により厚み3～30mm程度の板とした後、冷間圧延と再結晶焼鈍とを繰り返し、最終の冷間圧延で所定の製品厚みに仕上げ、最後に歪取り焼鈍を施す。最終冷間圧延後のばね限界値は、100MPaに満たないほど低い、その後の歪取焼鈍により上昇する。

[0021] 再結晶焼鈍では、圧延組織の一部または全てを再結晶化させる。また、適当な条件で焼鈍することにより、FeまたはFeとPとの化合物が析出し、合金の導電率が上昇する。

最終冷間圧延前の再結晶焼鈍では、銅合金板の平均結晶粒径を50μm以下に調整する。平均結晶粒径が大きすぎると、0.2%耐力を330MPa以上に調整することが難しくなる。

[0022] 最終冷間圧延前の再結晶焼鈍の条件は、目標とする焼鈍後の結晶粒径および目標とする製品の導電率に基づき決定する。具体的には、バッチ炉または連続焼鈍炉を用い、炉内温度を350～800℃として焼鈍を行えばよい。バッチ炉では350～600℃の炉内温度において30分から30時間の範囲で加熱時間を適宜調整すればよい。連続焼鈍炉では450～800℃の炉内温度において5秒から10分の範囲で加熱時間を適宜調整すればよい。一般的にはより低温でより長時間の条件で焼鈍を行うと、同じ結晶粒径でより高い導電率が得られる。

[0023] 最終冷間圧延では、一对の圧延ロール間に材料を繰り返し通過させ、目標の板厚に仕上げてゆく。最終冷間圧延の総加工度と1パスあたりの加工度を制御する。

総加工度R(%)は、 $R = (t_0 - t) / t_0 \times 100$ (t_0 : 最終冷間圧延前の板厚、 t : 最終冷間圧延後の板厚) で与えられる。また、1パスあたりの

加工度 r (%) とは、圧延ロールを 1 回通過したときの板厚減少率であり、

$$r = (T_0 - T) / T_0 \times 100$$
 (T_0 : 圧延ロール通過前の厚み、 T : 圧延ロール通過後の厚み) で与えられる。

総加工度 R は 25 ~ 99 % とする。 R が小さすぎると、0.2 % 耐力を 330 MPa 以上に調整することが難しくなる。 R が大きすぎると、圧延材のエッジが割れることがある。

[0024] 1 パスあたりの加工度 r は 20 % 以下とする。 r が大きすぎると $I_{(111)} / I_{(311)}$ が増加し、全パスの中に r が 20 % を超えるパスが一つでも含まれると $I_{(111)} / I_{(311)}$ を 5.0 以下に調整することが難しくなる。

[0025] 本発明の歪取焼鈍は連続焼鈍炉を用いて行う。バッチ炉の場合、コイル状に巻き取った状態で材料を加熱するため、加熱中に材料が塑性変形を起こし材料に反りが生じる。したがって、バッチ炉は本発明の歪取焼鈍に不適である。

[0026] 連続焼鈍炉において、炉内温度を 300 ~ 700 °C とし、5 秒から 10 分の範囲で加熱時間を適宜調整し、歪取焼鈍後の 0.2 % 耐力 (σ) を歪取焼鈍前の 0.2 % 耐力 (σ_0) に対し 10 ~ 50 MPa 低い値、好ましくは 15 ~ 45 MPa 低い値に調整する。これにより、最終冷間圧延上がりにおいて低かった K_b が十分に上昇する。 $(\sigma_0 - \sigma)$ が小さすぎても大きすぎても、 K_b が十分に上昇せず、前記 $K_b \geq (\sigma - 100)$ の関係を得ることが難しくなる。

[0027] さらに、連続焼鈍炉内において材料に付加される張力を 1 ~ 5 MPa、より好ましくは 1 ~ 4 MPa に調整する。張力が大きすぎると、 $I_{(111)} / I_{(311)}$ を 5.0 以下に調整することが難しくなる。また、 K_b の上昇が充分ではなくなる傾向にある。一方、張力が小さすぎると、焼鈍炉を通板中の材料が炉壁と接触し、材料の表面やエッジに傷が付くことがある。

[0028] 本発明は、 $K_b \geq (\sigma - 100)$ なる特徴および $I_{(111)} / I_{(311)} \leq 5.0$ なる特徴を Cu - Fe - P 系合金に付与することにより、応力緩和特性を改善することを一つの特徴としているが、そのための製造条件を整理して示すと、

(1) $Kb \geq \sigma - 100$ のためには、

- a. 歪取焼鈍において、 $(\sigma_0 - \sigma) = 10 \sim 50 \text{ MPa}$ に調整する。
- b. 歪取焼鈍における炉内張力を 5 MPa 以下に調整する。

(2) $I_{(111)} / I_{(311)} \leq 5.0$ のためには、

- a. 最終冷間圧延において、1パスあたりの加工度を 20% 以下に調整する。
- b. 歪取焼鈍における炉内張力を 5 MPa 以下に調整する。

実施例

[0029] 以下に本発明の実施例を比較例と共に示すが、これらの実施例は本発明及びその利点をよりよく理解するために提供するものであり、発明が限定されることを意図するものではない。

溶銅に合金元素を添加した後、厚みが 200 mm のインゴットに鑄造した。インゴットを 950°C で3時間加熱し、熱間圧延により厚み 15 mm の板にした。熱間圧延板表面の酸化スケールをグラインダーで研削、除去した後、焼鈍と冷間圧延を繰り返し、最終の冷間圧延で所定の製品厚みに仕上げた。最後に連続焼鈍炉を用い歪取焼鈍を行った。

[0030] 最終冷間圧延前の焼鈍（最終再結晶焼鈍）は、バッチ炉を用い、加熱時間を5時間とし炉内温度を $350 \sim 700^\circ\text{C}$ の範囲で調整し、焼鈍後の結晶粒径と導電率を変化させた。焼鈍後の結晶粒径の測定においては、圧延方向に直角な断面を鏡面研磨後に化学腐食し、切断法（JIS H0501（1999年））により平均結晶粒径を求めた。

[0031] 最終冷間圧延では、総加工度および1パスあたりの加工度を制御した。また、最終冷間圧延後の材料の 0.2% 耐力を求めた。

連続焼鈍炉を用いた歪取り焼鈍では、炉内温度を 500°C とし加熱時間を1秒から15分の間で調整し、焼鈍後の 0.2% 耐力を種々変化させた。また、炉内において材料に付加する張力を種々変化させた。なお、一部の例では歪取り焼鈍を行わなかった。

製造途中の材料および歪取焼鈍後の材料につき、次の測定を行った。

[0032] (成分)

歪取焼鈍後の材料の合金元素濃度を I C P - 質量分析法で分析した。

[0033] (0.2%耐力)

最終冷間圧延後および歪取焼鈍後の材料につき、J I S Z 2 2 4 1 に規定する 1 3 B 号試験片を引張方向が圧延方向と平行になるように採取し、J I S Z 2 2 4 1 に準拠して圧延方向と平行に引張試験を行い、0.2%耐力を求めた。

[0034] (ばね限界値)

歪取焼鈍後の材料から、幅 1 0 m m、長さ 1 0 0 m m の短冊形状の試験片を、試験片の長手方向が圧延方向と平行になるように採取し、J I S H 3 1 3 0 に規定されているモーメント式試験により圧延方向と平行な方向のばね限界値を測定した。

[0035] (導電率)

歪取焼鈍後の材料から、試験片の長手方向が圧延方向と平行になるように試験片を採取し、J I S H 0 5 0 5 に準拠し四端子法により 2 0 ° C で導電率を測定した。

[0036] (結晶方位)

歪取焼鈍後の材料の表面に対し、厚み方向に (1 1 1) 面および (3 1 1) 面の X 線回折積分強度を測定した。X 線回折装置には (株) リガク製 R I N T 2 5 0 0 を使用し、C u 管球にて、管電圧 2 5 k V、管電流 2 0 m A で測定を行った。

[0037] (応力緩和率)

歪取焼鈍後の材料から、幅 1 0 m m、長さ 1 0 0 m m の短冊形状の試験片を、試験片の長手方向が圧延方向と平行になるように採取した。図 1 のように、 $l = 5 0 \text{ m m}$ の位置を作用点として、試験片に y_0 のたわみを与え、圧延方向の 0.2% 耐力の 8 0 % に相当する応力 (s) を負荷した。 y_0 は次式により求めた。

$$y_0 = (2/3) \cdot l^2 \cdot s / (E \cdot t)$$

ここで、 E は圧延方向のヤング率であり、 t は試料の厚みである。150℃にて1000時間加熱後に除荷し、図2のように永久変形量（高さ） y を測定し、応力緩和率 $\{ [y \text{ (mm)} / y_0 \text{ (mm)}] \times 100 \text{ (\%)} \}$ を算出した。

[0038] 表1に評価結果を示す。ここで、最終冷間圧延では複数のパスを実施したが、これら各パスの加工度の中での最大値を示してある。また、最終再結晶焼鈍後の結晶粒径における「 $< 10 \mu\text{m}$ 」の表記は、圧延組織の全てが再結晶化しその平均結晶粒径が $10 \mu\text{m}$ 未満であった場合、および圧延組織の一部のみが再結晶化した場合の双方を含んでいる。

Fe濃度を0.01～0.5質量%、P濃度をFe濃度の $1/6$ 倍～1倍に調整し、最終冷間圧延前の再結晶焼鈍において、結晶粒径を $50 \mu\text{m}$ 以下に調整し、最終冷間圧延において、総加工度を25～99%に、1パスあたりの加工度を20%以下に調整し、歪取焼鈍において、材料を連続焼鈍炉に張力1～5MPaで通板して0.2%耐力を10～50MPa低下させた、本発明の銅合金板では、 $K_b \geq (\sigma - 100)$ なる関係および $I_{(111)} / I_{(311)} \leq 5.0$ なる関係が得られ、65% IACS以上の導電率、330MPa以上の0.2%耐力、50%以下の応力緩和率を達成できた。

[0039] 比較例1、2は歪取焼鈍を行わなかったものであり、応力緩和率が極めて大きい。

比較例3～5では、歪取焼鈍を行ったものの、炉内での材料張力が5MPaを超えたため、 $I_{(111)} / I_{(311)}$ が5.0を超え、特に張力が高かった比較例5では $(\sigma - K_b)$ も100を超えた。比較例3～5の応力緩和率は50%を超えた。

比較例6、7では、最終冷間圧延における1パスあたりの加工度が20%を超えたため、 $I_{(111)} / I_{(311)}$ が5.0を超え、応力緩和率が50%を超えた。

比較例8、9では、歪取焼鈍における0.2%耐力の低下量がそれぞれ過小および過大であり、 $(\sigma_0 - \sigma)$ が10～50MPaの範囲から外れた。このため $(\sigma - K_b)$ が100を超え、応力緩和率が50%を超えた。

[0040] 比較例 10 では最終冷間圧延における総加工度が 25% に満たなかったため、また比較例 11 では最終冷間圧延前の再結晶焼鈍上がりの結晶粒径が $50\mu\text{m}$ を超えたため、歪取焼鈍後の 0.2% 耐力が 330 MPa に満たなかった。

[0041] 比較例 12 では、Fe 濃度 0.01 質量% 未満だったため、歪取焼鈍後の 0.2% 耐力が 330 MPa に満たなかった。

比較例 13 では Fe 濃度が 0.5 質量% を超えたため、比較例 14、15 では P 濃度が Fe 濃度の $1/6$ 倍～1 倍の範囲から外れたため、導電率が 65% IACS に満たなかった。

[0042]

[表1]

	製品厚 み (mm)	成分(質量%)						最終再結晶 組織	最終圧延		歪取焼純 張力 (MPa)	最終圧延後 の0.2%耐 力、 σ_0 (MPa)	σ_0 - σ (MPa)	(ばね)限界 値、 K_b (MPa)	σ - K_b (MPa)	導電率 (%IACS)	$I_{(111)}$ / $I_{(100)}$	(応力緩和) 率 (%)	
		Fe	P	Fe/P	Sn	Zn	Al, Co, Ni, Cr, Mn, Mg, Si, B		結晶粒径 (μm)	総加工度 (%)									1/2以下の加工度 の最大値 (%)
発明例 1	0.25	0.10	0.04	2.5	-	-	-	20	90	17	1.2	442	418	24	399	19	88	0.6	22
発明例 2	0.25	0.08	0.02	4.0	-	-	-	20	90	16	2.6	444	421	23	398	23	89	1.1	25
発明例 3	0.25	0.09	0.03	3.0	-	-	-	20	90	17	3.5	442	420	22	393	27	88	1.3	27
発明例 4	0.25	0.11	0.03	3.7	-	-	-	20	90	18	4.4	445	421	24	386	35	88	2.1	34
発明例 5	0.40	0.30	0.11	2.7	-	-	-	<10	80	7	1.9	550	514	36	490	24	79	0.2	20
発明例 6	0.40	0.28	0.08	3.5	-	-	-	<10	80	18	2.1	548	512	36	490	22	80	0.8	28
発明例 7	0.40	0.29	0.09	3.2	-	-	-	<10	80	18	4.6	548	508	40	468	40	80	3.8	42
発明例 8	1.20	0.41	0.15	2.7	-	0.30	-	10	30	16	1.9	475	464	11	379	85	72	1.3	40
発明例 9	1.20	0.42	0.20	2.1	-	0.12	-	10	30	18	2.1	480	466	14	414	52	74	1.2	46
発明例 10	1.20	0.40	0.13	3.1	-	0.25	-	10	30	14	2.2	473	447	26	430	17	73	2.0	28
発明例 11	1.20	0.39	0.12	3.3	-	0.50	-	10	30	16	1.8	478	445	33	439	6	71	1.4	25
発明例 12	1.20	0.40	0.17	2.4	-	0.41	-	10	30	16	2.3	472	424	48	373	51	71	0.9	33
発明例 13	0.64	0.22	0.07	3.1	0.01	0.15	-	30	50	8	1.5	445	429	16	411	18	83	0.3	29
発明例 14	0.64	0.20	0.06	3.3	0.05	0.12	-	30	50	7	1.6	450	432	18	413	19	81	0.1	25
発明例 15	0.64	0.18	0.07	2.6	0.18	0.11	-	30	50	9	1.5	458	443	15	423	20	73	0.7	23
発明例 16	0.64	0.21	0.08	2.6	0.30	0.15	-	30	50	8	1.4	467	450	17	432	18	66	0.5	18
発明例 17	0.15	0.20	0.05	3.3	0.10	0.25	0.05Ag, 0.01Co, 0.005Mn, 0.005Mg, 0.01Cr	40	60	11	2.2	483	431	32	404	27	75	1.1	27
発明例 18	0.15	0.19	0.07	2.7	0.09	0.23	0.005Mn, 0.005Mg, 0.01Cr	20	60	12	2.3	482	447	35	422	25	76	1.2	29
発明例 19	0.15	0.21	0.05	4.2	0.10	0.20	0.003Si, 0.001B	50	60	10	2.3	440	405	35	376	29	75	1.0	26
発明例 20	0.15	0.20	0.06	3.3	0.11	0.24	0.008Ni	40	60	11	2.0	464	430	34	406	24	74	1.1	30
比較例 1	0.25	0.09	0.03	3.0	-	-	-	20	90	18	なし	443	-	-	83	360	87	52	78
比較例 2	0.64	0.20	0.06	3.3	0.28	0.16	-	30	50	8	なし	463	-	-	72	391	67	59	70
比較例 3	0.40	0.30	0.10	3.0	-	-	-	<10	80	16	5.1	551	515	36	463	52	80	52	52
比較例 4	0.25	0.10	0.04	2.5	-	-	-	20	90	16	5.7	443	420	23	365	55	89	54	58
比較例 5	0.25	0.11	0.03	3.7	-	-	-	20	90	17	7.6	446	421	25	312	109	88	84	65
比較例 6	0.25	0.10	0.04	2.5	-	-	-	20	90	22	3.4	447	421	26	396	25	87	57	60
比較例 7	0.40	0.31	0.12	2.6	-	-	-	<10	80	25	2.2	552	514	38	490	24	79	55	56
比較例 8	1.20	0.40	0.10	4.0	-	0.29	-	10	30	15	2.0	470	461	9	247	214	72	0.7	68
比較例 9	1.20	0.38	0.09	4.2	-	0.24	-	10	30	17	2.0	476	419	57	316	103	73	1.1	54
比較例 10	0.64	0.20	0.08	2.5	0.02	0.10	-	30	20	9	1.6	330	312	18	296	16	84	0.7	28
比較例 11	0.64	0.21	0.08	2.6	0.02	0.10	-	60	50	8	1.7	345	325	20	308	17	83	0.8	27
比較例 12	0.64	0.007	0.01	0.7	0.02	0.15	-	30	50	8	1.5	340	324	16	305	19	82	0.7	27
比較例 13	0.64	0.52	0.15	3.5	0.29	0.13	-	30	50	10	1.5	487	472	15	453	19	63	0.7	28
比較例 14	0.64	0.20	0.03	6.7	0.19	0.11	-	30	50	9	1.5	439	419	20	401	18	64	1.0	28
比較例 15	0.64	0.19	0.21	0.9	0.20	0.10	-	30	50	10	1.5	456	439	17	419	20	61	0.7	24

- は添加していないことを示す。

請求の範囲

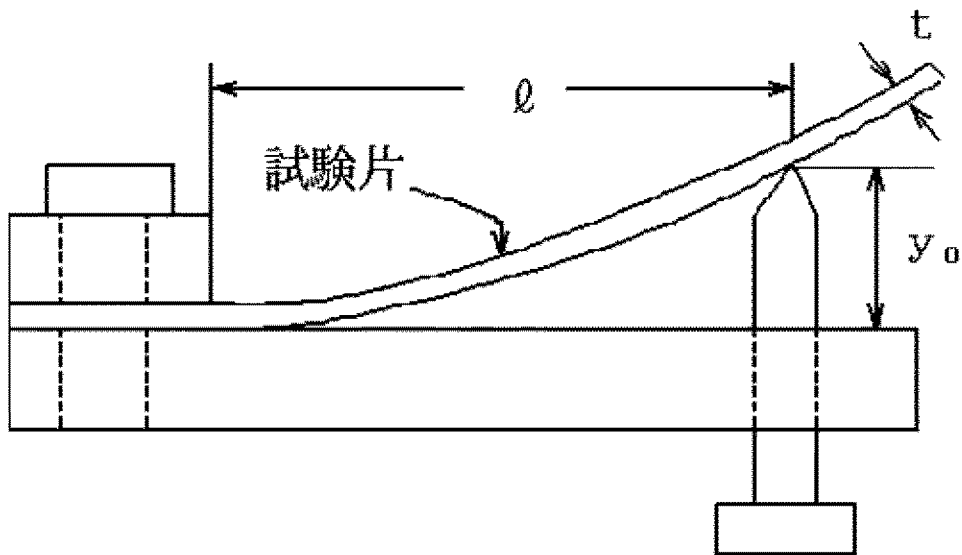
- [請求項1] 0.01～0.5質量%のFeを含有し、さらにFeの質量%濃度に対し1/6倍～1倍の質量%のPを含有し、残部が銅およびその不可避的不純物から成り、65% IACS以上の導電率、および330 MPa以上の0.2%耐力を有し、かつ、0.2%耐力の80%の応力を付加し150℃で1000時間保持後の応力緩和率が50%以下であることを特徴とする、銅合金板。
- [請求項2] ばね限界値 K_b (MPa)と、0.2%耐力 σ (MPa)との関係が、 $K_b \geq (\sigma - 100)$ で与えられることを特徴とする、請求項1に記載の銅合金板。
- [請求項3] X線回折法を用い圧延面において厚み方向に求めた(111)面および(311)面の回折積分強度をそれぞれ $I_{(111)}$ および $I_{(311)}$ としたときに、 $I_{(111)}/I_{(311)}$ が5.0以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の銅合金板。
- [請求項4] 0.5質量%以下のSnを含有することを特徴とする、請求項1～3の何れか1項に記載の銅合金板。
- [請求項5] 1.0質量%以下のZnを含有することを特徴とする、請求項1～4の何れか1項に記載の銅合金板。
- [請求項6] Ag、Co、Ni、Cr、Mn、Mg、SiおよびBのなかの一種以上を2質量%以下含有することを特徴とする請求項1～5の何れか1項に記載の銅合金板。
- [請求項7] 請求項1～6の何れか1項に記載の銅合金板を用いた高電流用電子部品。
- [請求項8] 請求項1～6の何れか1項に記載の銅合金板を用いた放熱用電子部品。
- [請求項9] インゴットを、800～1000℃で厚み3～30mmまで熱間圧延した後、冷間圧延と再結晶焼鈍とを繰り返し、最終の冷間圧延の後、歪取焼鈍を施す銅合金板の製造方法であって、

(A) 該最終冷間圧延前の再結晶焼鈍において、炉内温度を350～800℃として、銅合金板の平均結晶粒径を50 μ m以下に調整し、

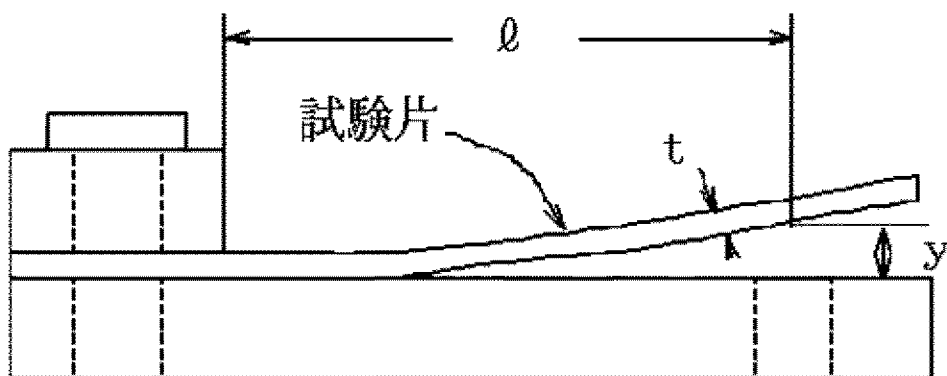
(B) 該最終冷間圧延において、総加工度を25～99%、1パスあたりの圧延加工度を20%以下とし、

(C) 該歪取焼鈍において、連続焼鈍炉を用い、炉内温度を300～700℃、炉内で銅合金板に付加される張力を1～5MPaとして、銅合金板を通板し、0.2%耐力を10～50MPa低下させる、ことを特徴とする、請求項1～6の何れか1項に記載の銅合金板の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/067269

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C9/00(2006.01)i, C22C9/02(2006.01)i, C22C9/04(2006.01)i, C22C9/05(2006.01)i, C22C9/06(2006.01)i, C22C9/10(2006.01)i, C22F1/08(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C9/00-9/10, C22F1/08, C22F1/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
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)

JSTPlus (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2012/026610 A1 (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 01 March 2012 (01.03.2012), paragraphs [0031], [0034], [0049], [0051], [0065] & JP 2012-180593 A & CN 103069025 A & TW 201211282 A	1-8 9
X A	JP 2006-200036 A (Kobe Steel, Ltd.), 03 August 2006 (03.08.2006), paragraphs [0089] to [0090] & US 2006/0137773 A1 & EP 1674587 A1 & KR 10-2006-0073490 A & CN 1793394 A	6-8 1-5, 9

☒ 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
29 July, 2013 (29.07.13)

Date of mailing of the international search report
06 August, 2013 (06.08.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/067269

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2012-167310 A (Kobe Steel, Ltd.), 06 September 2012 (06.09.2012), paragraphs [0039], [0047] (Family: none)	6-8 1-5
A	JP 2006-83465 A (Kobe Steel, Ltd.), 30 March 2006 (30.03.2006), paragraphs [0050] to [0059], [0093] to [0094] & US 2009/0010797 A1 & EP 1803829 A1 & WO 2006/019035 A1 & CN 101001965 A	1-9
A	JP 2008-45204 A (Kobe Steel, Ltd.), 28 February 2008 (28.02.2008), paragraphs [0060] to [0070] & US 2009/0311128 A1 & US 2012/0308429 A1 & EP 2045344 A1 & EP 2339038 A2 & EP 2339039 A2 & WO 2008/010378 A1 & KR 10-2009-0023422 A & CN 101466856 A & CN 101899587 A & KR 10-1136265 B	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C22C9/00(2006.01)i, C22C9/02(2006.01)i, C22C9/04(2006.01)i, C22C9/05(2006.01)i, C22C9/06(2006.01)i, C22C9/10(2006.01)i, C22F1/08(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C22C9/00-9/10, C22F1/08, C22F1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	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)

JSTPlus (JDreamIII)

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 A	WO 2012/026610 A1 (古河電気工業株式会社) 2012.03.01, [0031]、 [0034]、[0049]、[0051]、[0065] & JP 2012-180593 A & CN 103069025 A & TW 201211282 A	1-8 9
X A	JP 2006-200036 A (株式会社神戸製鋼所) 2006.08.03, 【0089】 - 【0090】 & US 2006/0137773 A1 & EP 1674587 A1 & KR 10-2006-0073490 A & CN 1793394 A	6-8 1-5, 9
X	JP 2012-167310 A (株式会社神戸製鋼所) 2012.09.06, 【0039】、	6-8

☒ 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

2 9 . 0 7 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 6 . 0 8 . 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 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)

藤代 佳

4 K

3 8 3 7

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 請求項の番号
A	【0047】 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2006-83465 A (株式会社神戸製鋼所) 2006. 03. 30, 【0050】 - 【0059】、【0093】 - 【0094】 & US 2009/0010797 A1 & EP 1803829 A1 & WO 2006/019035 A1 & CN 101001965 A	1-9
A	JP 2008-45204 A (株式会社神戸製鋼所) 2008. 02. 28, 【0060】-【0070】 & US 2009/0311128 A1 & US 2012/0308429 A1 & EP 2045344 A1 & EP 2339038 A2 & EP 2339039 A2 & WO 2008/010378 A1 & KR 10-2009-0023422 A & CN 101466856 A & CN 101899587 A & KR 10-1136265 B	1-9