

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年10月16日 (16.10.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/123433 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 9/06 (2006.01) *C22C 9/10* (2006.01)
C22C 9/00 (2006.01) *C22F 1/08* (2006.01)
C22C 9/01 (2006.01) *H01B 1/02* (2006.01)
C22C 9/02 (2006.01) *H01B 5/02* (2006.01)
C22C 9/04 (2006.01) *C22F 1/00* (2006.01)
C22C 9/05 (2006.01) *C22F 1/02* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/056138
- (22) 国際出願日: 2008年3月28日 (28.03.2008)
- (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2007-094441 2007年3月30日 (30.03.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日鉱金属株式会社 (Nippon Mining & Metals Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒1050001 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 江良 尚彦 (ERA, Naohiko) [JP/JP]; 〒3170056 茨城県日立市白銀町1-1-1
- 1-2日鉱金属株式会社技術開発センター内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: アクシス国際特許業務法人 (AXIS Patent International); 〒1030027 東京都中央区日本橋3丁目13番11号油脂工業会館 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, 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, JP, 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, 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.
- (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, 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).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: CU-NI-SI-BASED ALLOY FOR ELECTRONIC MATERIAL

(54) 発明の名称: 電子材料用Cu-Ni-Si系合金

(57) Abstract: Disclosed is a Corson alloy having dramatically improved properties (e.g., high strength and high conductivity) which are achieved by allowing the effect of the addition of Cr to a Cu-Ni-Si-based alloy to exhibit more effectively. Specifically disclosed is a copper alloy for an electronic material, which comprises 1.0 to 4.5 mass% of Ni, 0.50 to 1.2 mass% of Si, 0.0030 to 0.3 mass% of Cr (provided that the weight-based ratio of Ni to Si (i.e., a Ni/Si ratio) by weight is as follows: $3 \leq \text{Ni/Si} \leq 5.5$), with the remainder being Cu and unavoidable impurities. In the copper alloy, a Cr-Si compound having a size of 0.1 to 5 μm (inclusive) is dispersed in the material at a dispersion density of 1×10^6 particles/ mm^2 or less, wherein the atom-based ratio of the concentration of Cr to that of Si in the dispersed particle is 1 to 5.

(57) 要約: 本発明の課題は、Cu-Ni-Si系合金においてCr添加の効果をより良く発揮させることで飛躍的に特性の向上即ち、高強度・高導電性のコルソン系合金を提供することである。Ni: 1.0~4.5質量%、Si: 0.50~1.2質量%、Cr: 0.0030~0.3質量%を含有し(但し、NiとSiの重量比が $3 \leq \text{Ni/Si} \leq 5.5$ である。)、残部Cuおよび不可避免的不純物から構成される銅合金であって、材料中に分散する大きさが0.1 μm 以上5 μm 以下のCr-Si化合物について、その分散粒子中のSiに対するCrの原子濃度比が1~5であって、その分散密度が 1×10^6 個/ mm^2 以下である電子材料用銅合金。

WO 2008/123433 A1

明 細 書

電子材料用Cu-Ni-Si系合金

技術分野

[0001] 本発明は析出硬化型銅合金に関し、とりわけ各種電子機器部品に用いるのに好適なCu-Ni-Si-Cr系合金に関する。

背景技術

[0002] リードフレーム、コネクタ、ピン、端子、リレー、スイッチ等の各種電子機器部品に使用される電子材料用銅合金には、基本特性として高強度及び高導電性(又は熱伝導性)を両立させることが要求される。近年、電子部品の高集積化及び小型化・薄肉化が急速に進み、これに対応して電子機器部品に使用される銅合金に対する要求レベルはますます高度化している。

[0003] 高強度及び高導電性の観点から、近年、電子材料用銅合金として従来のりん青銅、黄銅等に代表される固溶強化型銅合金に替わり、析出硬化型の銅合金の使用量が増加している。析出硬化型銅合金では、溶体化処理された過飽和固溶体を時効処理することにより、微細な析出物が均一に分散して、合金の強度が高くなると同時に、銅中の固溶元素量が減少し電気伝導性が向上する。このため、強度、ばね性などの機械的性質に優れ、しかも電気伝導性、熱伝導性が良好な材料が得られる。

[0004] 析出硬化型銅合金のうち、コルソン系合金と一般に呼ばれるCu-Ni-Si系銅合金は比較的高い導電性、強度、応力緩和特性及び曲げ加工性を兼備する代表的な銅合金であり、業界において現在活発に開発が行われている合金の一つである。この銅合金では、銅マトリックス中に微細なNi-Si系金属間化合物粒子を析出させることによって強度と導電率の向上が図れる。

[0005] Ni-Si系金属間化合物粒子の析出物は化学量論組成で一般に構成されており、例えば、特許文献1では合金中のNiとSiの質量比を金属間化合物であるNi₂Siの質量組成比(Niの原子量×2:Siの原子量×1)に近づけることにより、すなわちNiとSiの重量濃度比をNi/Si=3~7とすることにより良好な電気伝導性が得られることが記載されている。

[0006] しかし、特許文献1で記載されるようにはNiとSiの質量比を金属間化合物であるNi₂Siの質量組成比(Niの原子量×2:Siの原子量×1)に近づけることにより、特性改善が図れるが、現実には、過剰なSiによって幾分かの導電率の低下が見られる。

そこで、CrなどのSiと化合物を作る元素を添加し、過剰となったSiと化合させることで導電率を上げることが考えられる。Crはその1つの元素であり、Cr含有Cu-Ni-Si系合金がある。

[0007] 合金元素としてCrが添加されたCu-Ni-Si系合金としては特許文献2、特許文献3に記載のものが挙げられる。

特許文献2では、Ni:1.5~4.0重量%、Si:0.35~1.0重量%、随意的に、Zr、Cr、Snの群から選ばれる少なくとも1種の金属:0.05~1.0重量%、残部がCuおよび不可避的不純物から成るコルソン合金を加熱(又は冷却)する際に、400~800°Cの温度域では、前記コルソン合金の引張熱歪が 1×10^{-4} 以下となるように前記コルソン合金を加熱(又は冷却)することを特徴とするコルソン合金の熱処理方法が記載されている。この方法によれば、熱処理時の鑄塊割れを防止することができるとされている。

[0008] 特許文献3には、Ni:2~5重量%、Si:0.5~1.5重量%、Zn:0.1~2重量%、Mn:0.01~0.1重量%、Cr:0.001~0.1重量%、Al:0.001~0.15重量%、Co:0.05~2重量%を含有し、不純物成分のSの含有量を15ppm以下に規制し、残部がCu及び不可避的不純物からなることを特徴とする曲げ加工性が優れた高力銅合金が記載されている。この発明によれば、Crは鑄塊の粒界を強化して、熱間加工性を高める元素であるとされている。また、0.1重量%を超えてCrが含有されると溶湯が酸化し、鑄造性が劣化するとされている。その他、該銅合金はクリプトル炉において大気中で木炭を被覆して溶解鑄造することが記載されている。

[0009] また、CrとSiの化合物という観点では特許文献4が挙げられる。特許文献4には、Cr:0.1~0.25重量%、Si:0.005~0.1重量%、Zn:0.1~0.5重量%、Sn:0.05~0.5重量%を含み、CrとSiの重量比が3~25で残部がCuおよび不可避的不純物から成る銅合金において、銅母相中に0.05 μm~10 μmの大きさを有するCrSi化合物が $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$ 個/mm²の個数密度で存在し、且つ、Cr化合物(CrS

i化合物以外)の大きさを10 μ m以下とするエッチング加工性および打ち抜き加工性に優れた電子機器用銅合金について、鋳塊の熱間加工温度と時効熱処理温度が記載されている。この方法によれば、エッチング加工性とプレス打ち抜き性の双方を好適に使用することができると思われる。

[0010] 特許文献1:特開2001-207229号公報

特許文献2:特許第2862942号公報

特許文献3:特許第3049137号公報

特許文献4:特開2005-113180号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0011] 近年の電子部品の急速な高集積化と小型化・薄肉化における材料特性の飛躍的な向上の要求は、本発明の合金系であるCr含有Cu-Ni-Si系合金も同様である。

しかしながら、特許文献1ではCrは添加されておらず、現実には、過剰なNi、Siによって幾分かの導電率の低下が見られ、飛躍的に特性の向上に至ってはいない。特許文献2及び特許文献3ではCu-Ni-Si系合金にCrを添加しているが、特許文献2では添加して固溶強化を図る、特許文献3では熱間加工性を高めることを目的としており、本発明の鍵であるCr-Si化合物に関する記載は見当たらない。従って、これらの特許文献から本発明が解決しようとする課題の解決手段を容易に想定させるものではない。

[0012] 特許文献4では、CrSi化合物の個数密度と大きさを制御することでエッチング加工性および打ち抜き加工性を改善するとの記載はあるが、Niが添加されていないことからNi-Si化合物の形成を考慮することなく、Cr-Si化合物形成のみの条件を考えればよく、本発明が解決しようとする課題の解決手段を容易に想定させるものではない。

。

そこで、本発明の課題は、Cu-Ni-Si系合金においてCr添加の効果をより良く発揮させることで飛躍的に特性の向上即ち、高強度・高導電性のコルソン系合金を提供することである。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者は上記課題を解決するために鋭意研究を行った結果、以下の発明を見出した。Cu-Ni-Si系合金においてNiに対してSiが過剰となる組成とし、Ni添加分のNiシリサイドを確実に析出させて高強度化させる一方、過剰となったSiを添加したCrとの化合物として生成させ、高導電化を図る。そして本発明の重要なポイントは、CrとSiとの化合が成長しすぎて、Niと化合するべきSiが不足しないようにCr-Si化合物の成長を制御することにある。具体的には、本発明者はCr-Si化合物の組成と大きさ、個数密度に着目するに至り、熱処理工程の温度と冷却速度を制御することでその効果をより良く引き出すことができることを見出した。

[0014] すなわち、本発明は

(1) Ni: 1.0~4.5質量%、Si: 0.50~1.2質量%、Cr: 0.003~0.3質量%を含有し(但し、NiとSiの重量比が $3 \leq \text{Ni}/\text{Si} \leq 5.5$ である。)、残部Cuおよび不可避免的不純物から構成される電子材料用銅合金であって、材料中に分散する大きさが $0.1 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ のCr-Si化合物について、その分散粒子中のSiに対するCrの原子濃度比が1~5であって、その分散密度が 1×10^6 個/ mm^2 以下である電子材料用銅合金。

(2) 大きさが $0.1 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ のCr-Si化合物について、その分散密度が 1×10^4 個/ mm^2 よりも高い請求項1記載の電子材料用銅合金。

(3) 更にSn、及びZnから選択される1種又は2種以上を0.05~2.0質量%含有する(1)又は(2)に記載の電子材料用銅合金。

(4) 更にMg、Mn、Ag、P、As、Sb、Be、B、Ti、Zr、Al、Co及びFeから選択される1種又は2種以上を0.001~2.0質量%含有する(1)~(3)の何れか一項に記載の電子材料用銅合金。

(5) (1)~(4)の何れか一項に記載の銅合金を用いた伸銅品。

(6) (1)~(4)の何れか一項に記載の銅合金を用いた電子機器部品。

である。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、合金元素であるCr添加の効果がより良く発揮されるため、強度及び導電率が顕著に向上した電子材料用コルソン系銅合金が得られる。

発明を実施するための最良の形態

[0016] Ni及びSiの添加量

Ni及びSiは、適当な熱処理を施すことにより金属間化合物としてNiシリサイド(Ni_2Si 等)を形成し、導電率を劣化させずに高強度化が図れる。SiとNiの質量比は上述したように量論組成に近い $3 \leq \text{Ni}/\text{Si} \leq 5.5$ が好ましく、 $3.5 \leq \text{Ni}/\text{Si} \leq 5.0$ がより好ましい。

[0017] しかしながら、Ni/Siが上記範囲の比を有していてもSi添加量が0.5質量%未満では所望の強度が得られず、1.2質量%を超えると高強度化は図れるが導電率が著しく低下し、更には偏析部で液相を生成して熱間加工性が低下するので好ましくない。そこで、Si:0.5~1.2質量%とすればよく、好ましくは0.5~0.8質量%である。Ni添加量はSi添加量に応じて上記の好ましい比を満足するように設定すればよく、Si添加量とバランスをとるためにNi:2.5~4.5質量%とすればよく、好ましくはNi:3.2~4.2質量%、より好ましくはNi:3.5~4.0質量%である。

[0018] Crの添加量

通常のCu-Ni-Si系合金においてはNi-Si濃度を上昇させると、析出粒子の総数が増加するので、析出強化による強度上昇が図れる。一方、添加濃度上昇に伴い、析出に寄与しない固容量も増すので、導電率は低下し、結局時効析出のピーク強度は上昇するが、ピーク強度となる導電率は低下する。しかしながら、上記のCu-Ni-Si系合金にCrを0.003~0.3質量%、好ましくは0.01~0.1質量%添加すると最終特性において、同じのNi-Si濃度を有するCu-Ni-Si系合金と比べて強度を損なわずに導電率を上昇でき、更に熱間加工性が改善されて歩留が高くなる。

[0019] Cu-Ni-Si系合金にCrを添加した場合に析出する粒子の組成はCrを主成分としたbcc構造の析出粒子を単体析出しやすいが、Siとの化合物も析出しやすい。Crは、適当な熱処理を施すことにより銅母相中でSiとの化合物であるクロムシリサイド(Cr_3Si 等)を容易に析出することができるため、溶体化処理、冷延、時効処理を組み合わせ合わせて合金特性を作り込む工程で Ni_2Si 等として析出しなかった固溶Si成分をCr-Si化合物として析出させることができる。このため、固溶Siによる導電率の低下を抑制し、強度を損なわずに導電率の上昇を図ることができる。

[0020] このとき、Cr粒子中のSi濃度が低いと、母相にSiが残留するため導電率が低下し、一方Cr粒子中のSi濃度が高いとNi-Si粒子を析出するためのSi濃度が減少するため強度が低下する。更に、Cr中のSi濃度が高い場合には、粗大なCr-Si化合物が増え、曲げ、疲労強度などが劣化する。更に、溶体化後の冷却速度を徐冷したり、時効熱処理時間を過度に延長したりしてもCr-Si化合物が粗大化してNi-Si化合物を形成するSi濃度が減少し、強化に寄与するNi-Si化合物が不足する。これはCu中でのSiとCrの拡散速度がNiよりも速いのでCr-Si化合物は粗大化しやすく、Cr-Si化合物の析出速度は、Ni-Si化合物の析出速度より速くなるためである。

[0021] よって溶体化後の冷却速度を制御し、最大強度となる時効条件より高温、長時間となる条件を回避すれば、Cr-Si化合物の組成と大きさと密度を制御できる。よってCr濃度を0.003質量%以上、0.3質量%とし、Cr-Si化合物におけるSiに対するCrの原子濃度比を1~5とした。

[0022] また、Crは溶解鑄造時の冷却過程において結晶粒界に優先析出するため粒界を強化でき、熱間加工時の割れが発生しにくくなり、歩留低下を抑制できる。すなわち、溶解鑄造時に粒界析出したCrは溶体化処理などで再固溶するが、続く時効析出時に珪化物を生成する。通常のCu-Ni-Si系合金では添加したSi量のうち、時効析出に寄与しなかったSiは母相に固溶したまま導電率の上昇を抑制するが、珪化物形成元素であるCrを添加して、珪化物をさらに析出させることにより、従来のCu-Ni-Si系合金に比べて、固溶Si量を低減でき、強度を損なわずに導電率を上昇できる。

[0023] Cr-Si化合物の大きさ、分散密度

Cr-Si化合物の大きさは、曲げ加工性および疲労強度等に影響を及ぼし、これが $5\mu\text{m}$ を超えるか、または $0.1\sim 5\mu\text{m}$ のCr-Si化合物の分散密度が 1×10^6 個/ m^2 を超える場合には曲げ加工性や疲労強度が顕著に劣化する。さらに個数密度は母相中のSi濃度の過不足に影響するため、大きな粒子が多数個分散した状態では所望の強度特性が得られない。よって分散密度の上限は 1×10^6 個/ mm^2 以下であればよく、好ましくは 5×10^5 個/ mm^2 以下、より好ましくは 1×10^5 個/ mm^2 以下であればよい。また、 1×10^4 個/ mm^2 以下の場合にはCr添加による改善効果が小さい

め、これを超えることが望ましい。

[0024] Sn及びZn

本発明に係るCu-Ni-Si系合金にSn及びZnから選択される1種又は2種以上を総量で0.05～2.0質量%添加することで強度、導電率を大きく損なわずに応力緩和特性等を改善できる。その添加量は、0.05質量%未満では効果が不足し、2.0質量%を超えると铸造性、熱間加工性などの製造性、製品の導電率を損なうので0.05～2.0質量%添加するのが好ましい。

[0025] その他の添加元素

Mg、Mn、Ag、P、As、Sb、Be、B、Ti、Zr、Al、Co及びFe所定量を添加することで様々な効果を示すが、相互に補完し、強度、導電率だけでなく曲げ加工性、めっき性や鑄塊組織の微細化による熱間加工性の改善のような製造性をも改善する効果もあるので本発明に係るCu-Ni-Si系合金にこれらの1種又は2種以上を求められる特性に応じて総量を2.0質量%以下として適宜添加することができる。その添加量は、これらの元素の総量が0.001質量%未満だと所望の効果が得られず、2.0質量%を超えると導電率の低下や製造性の劣化が顕著になるので総量で0.001～2.0質量%とするのが好ましく、0.01～1.0質量%とするのがより好ましい。

なお、本発明に係るCu-Ni-Si系合金の特性に悪影響を与えない範囲で本明細書に具体的に記載されていない元素が添加されてもよい。

[0026] 次に本発明の製造方法に関して説明する。本発明に係るCu-Ni-Si系合金は、Ni-Si化合物、Cr-Si化合物を制御する溶体化処理、時効処理の条件を除いて、Cu-Ni-Si系合金の慣例の製造方法により製造可能であり、当業者であれば組成や求められる特性に応じて最適な製法を選択することができるため特別の説明を要しないと考えられるが、以下に例示目的のための一般的な製造方法を説明する。

[0027] まず大気溶解炉を用い、電気銅、Ni、Si、Cr等の原料を溶解し、所望の組成の溶湯を得る。そして、この溶湯をインゴットに鑄造する。その後、熱間圧延を行い、冷間圧延と熱処理を繰り返して、所望の厚み及び特性を有する条や箔に仕上げる。熱処理には溶体化処理と時効処理がある。溶体化処理では、700～1000℃の高温で加熱して、Ni-Si系化合物やCr-Si系化合物をCu母地中に固溶させ、同時にCu母

地を再結晶させる。溶体化処理を、熱間圧延で兼ねることもある。

[0028] この溶体化処理では、加熱温度とともに冷却速度も重要である。従来は加熱後の冷却速度を制御していなかったため、加熱炉の出側に水槽を設けて水冷とするか、大気雰囲気での空冷を採用していた。この場合には加熱温度の設定により冷却速度が変動しやすく、従来の冷却速度は1°C/秒以下から10°C/秒以上の範囲で変動していた。よって、本発明例のような合金系の特性の制御が困難であった。

[0029] 冷却速度は、1°C/秒から10°C/秒の範囲が望ましい。時効処理では、350～550°Cの温度範囲で1h以上、典型的には3～24h加熱し、溶体化処理で固溶させたNi及びSiの化合物とCr及びSiの化合物を微細粒子として析出させる。この時効処理で強度と導電率が上昇する。より高い強度を得るために、時効前及び/又は時効後に冷間圧延を行なうことがある。また、時効後に冷間圧延を行なう場合には、冷間圧延後に歪取焼鈍(低温焼鈍)を行なうことがある。

[0030] 本発明に係るCu-Ni-Si系銅合金は一実施形態において、0.2%耐力が780MPa以上でかつ導電率が45%IACS以上とすることができ、更には0.2%耐力が860MPa以上でかつ導電率が43%IACS以上とすることができ、更には0.2%耐力が890MPa以上でかつ導電率が40%IACS以上とすることもできる。

[0031] 本発明に係るCu-Ni-Si系合金は種々の伸銅品、例えば板、条、管、棒及び線に加工することができ、更に、本発明によるCu-Ni-Si系銅合金は、高い強度及び高い電気伝導性(又は熱伝導性)を両立させることが要求されるリードフレーム、コネクタ、ピン、端子、リレー、スイッチ、二次電池用箔材等の電子機器部品に使用することができる。

実施例

[0032] 以下に本発明の具体例を示すが、これら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。

[0033] 本発明の実施例に用いる銅合金は、表1に示すようにNi、Si及びCrの含有量をいくつかわりさせた銅合金に適宜Sn、Zn、Mg、Mn、Co及びAgを添加した組成を有する。また、比較例に用いる銅合金は、それぞれ本発明の範囲外のパラメータをもつCu-Ni-Si系合金である。

[0034] 表1に記載の各種成分組成の銅合金を、高周波溶解炉で1300°Cで溶製し、厚さ30mmのインゴットに鑄造した。次いで、このインゴットを1000°Cで加熱後、板厚10mmまで熱間圧延し、速やかに冷却を行った。表面のスケール除去のため厚さ8mmまで面削を施した後、冷間圧延により厚さ0.2mmの板とした。次に溶体化処理をArガス雰囲気中でNiおよびCrの添加量に応じて800~900°Cに120秒保持した後、冷却速度を変化させて室温まで冷却した。冷却速度は、加熱後の試料に吹き付けるガス流量を変化させて制御し、試料の最高到達温度から400°Cまで冷却する時間を計測して冷却速度とした。ガスを吹き付けないときの炉冷速度は5°C/sであり、更に冷却速度を遅くした例として加熱出力を制御しながら降温した場合の冷却速度を1°C/sとした。その後0.1mmまで冷間圧延して、最後に添加量に応じて400~550°Cで各1~12時間かけて不活性雰囲気中で時効処理を施して、試料を製造した。

[0035] このようにして得られた各合金につき強度及び導電率の特性評価を行った。強度については圧延平行方向での引っ張り試験を行って0.2%耐力(YS;MPa)を測定し、導電率(EC;%IACS)についてはWブリッジによる体積抵抗率測定により求めた。

曲げ性の評価は、W字型の金型を用いて試料板厚と曲げ半径の比が1となる条件で90°曲げ加工を行なった。評価は曲げ加工部表面を光学顕微鏡で観察し、クラックが観察されない場合を実用上問題ないと判断して○とし、クラックが認められた場合を×とした。疲労試験は、JIS Z 2273に従って両振り応力を負荷し、破断までの繰返し数が 10^7 回となる応力(MPa)を求めた。

[0036] Cr-Si化合物の観察は、材料の板面を電解研磨後FE-AES観察により、多数箇所において大きさ0.1 μ m以上の粒子を対象とし、実際にその表層の吸着元素(C、O)を除くためAr⁺でスパッタリングを行い、各粒子ごとのオージェスペクトルを測定し、検出された元素を感度係数法により半定量値として重量濃度換算した際に、CrとSiが検出された粒子を対象とした。Cr-Si化合物の「組成」「大きさ」「分散密度」は、FE-AES観察下で多数箇所分析した大きさ0.1~5 μ mのCr-Si粒子の平均組成、最小円の直径、各観察視野での平均個数とした。

表1及び表2に結果を示す。

[0037] [表1]

	Ni	Si	Cr	Sn	Zn	Mg, Mn, Ag, P, As, Sb, B, Se, Bi, Ti, Zr, Al, Co, Fe	溶体化 温度 (X120s)	冷却 速度 (°C/s)	時効 温度 (°C)	時効 時間 (h)	C-Si粒子の分散 密度 ($\times 10^5$ 個/ mm^2)	C-Si粒子 の組成	YS	EC	曲げ加 工性	疲労
1	2.7	0.6	0.005				800	1	450	6	0.3	4	760	4B	○	275
2	2.7	0.6	0.05				800	2	450	6	0.5	3	765	4B	○	280
3	2.7	0.6	0.05				800	4	450	6	0.4	3	765	4B	○	280
4	2.7	0.6	0.05				800	8	450	6	0.2	3	765	47	○	280
5	2.7	0.6	0.05				800	2	400	12	0.5	3	770	47	○	280
6	2.7	0.6	0.05				800	2	500	2	0.5	3	770	47	○	280
7	2.7	0.6	0.1				800	4	450	6	1	2	770	46	○	285
8	2.7	0.6	0.05			0.1Mg	800	4	450	6	0.5	3	785	46	○	285
8	2.7	0.6	0.05			1.0Ca	800	4	450	6	0.5	3	790	4B	○	285
8	2.7	0.6	0.05			1.0Ca, 0.1Mg	800	4	450	6	0.5	3	800	47	○	285
9	2.7	0.6	0.05			0.1Mn	800	4	450	6	0.5	3	785	46	○	285
10	2.7	0.6	0.05	0.3			800	4	450	6	0.5	3	785	46	○	285
11	2.7	0.6	0.05	0.3		0.1Ag	800	4	450	6	0.5	3	785	46	○	285
12	2.7	0.6	0.05	0.3	0.5		800	4	450	6	0.5	3	785	45	○	285
13	2.7	0.6	0.05	0.3	0.5	0.1Mg	800	4	450	6	0.5	3	800	45	○	285
14	4.0	0.9	0.005				900	2	450	4	0.7	4	860	44	○	300
15	4.0	0.9	0.05				900	3	450	4	1.1	3	870	43	○	300
16	4.0	0.9	0.05				900	6	450	4	0.8	3	870	43	○	300
17	4.0	0.9	0.05				900	9	450	4	0.4	3	870	43	○	300
18	4.0	0.9	0.05				900	3	400	10	1.1	3	870	43	○	300
19	4.0	0.9	0.05				900	3	500	2	1.1	3	870	43	○	300
20	4.0	0.9	0.1				900	6	450	4	2.2	2	870	44	○	300
21	4.0	0.9	0.17				900	7	450	4	5.6	2	875	43	○	300
22	4.0	0.9	0.05			0.2Mg	900	3	450	4	1.1	3	890	41	○	325
23	4.0	0.9	0.05			0.1Mn	900	3	450	4	1.1	3	890	41	○	325
24	4.0	0.9	0.05	0.3			900	3	450	4	1.1	3	890	41	○	325
25	4.0	0.9	0.05	0.3		0.1Ag	900	3	450	4	1.1	3	890	41	○	325

実施例

組成: 質量%

[0038] [表2]

	Ni	Si	Cr	Sn	Zn	Mg, Mn, Ag, P, As, Sb, B e, B, Ti, Zr, Al, Co, Fe	溶体化 温度 (×120s)	冷却 速度 (°C/s)	時効 温度 (°C)	時効 時間 (h)	Cr-Si粒子の分散 密度 (×10 ⁵ 個/mm ²)	Cr-Si粒子 の組成	YS	EC	曲げ加 工性	疲労
比較 例	1	2.7	0.6	0.05			800	0.5	450	6	15	3	700	51	X	225
	2	2.7	0.6	0.1			800	0.5	450	6	20	3	720	49	X	230
	3	4.0	0.9	0.05			900	0.5	450	6	25	3	820	43	X	270
	4	2.7	0.6	0.05			800	15	450	6	0.05	20	740	43	○	240
	5	2.7	0.6	0.1			800	15	450	6	0.1	25	750	43	○	240
	6	2.7	0.6	0.05			800	4	600	6	20	7	680	53	X	200
	7	4.0	0.9	0.05			900	5	600	6	25	8	780	44	X	250
	8	2.7	0.6	0.5			800	4	450	6	14	3	710	51	X	230
	9	4.0	0.9	0.5			900	6	450	4	18	3	810	44	X	270

組成:質量%

[0039] 発明例1～25では、適正な冷却速度によりCr-Si化合物の分散密度が 1×10^6 以下かつ、Cr/Siが1～5の範囲であるために、良好な特性が得られている。

一方、比較例1～3は冷却速度が遅いため、Cr-Si化合物が成長しすぎて、十分な強度が得られず、また曲げ加工性も悪かった。

比較例4、5では、冷却速度が早いため、成長せず、過剰なSiが合金中に固溶し、強度と導電率が劣った。比較例6、7は時効温度が高いためにCr-Si化合物が成長しすぎて、十分な強度が得られず、また曲げ加工性も悪かった。比較例8、9は、Crの濃度が高すぎるため、Cr-Si化合物が成長しすぎて、十分な強度が得られず、また曲げ加工性も悪かった。

請求の範囲

- [1] Ni:1.0~4.5質量%、Si:0.50~1.2質量%、Cr:0.003~0.3質量%を含有し(但し、NiとSiの重量比が $3 \leq \text{Ni}/\text{Si} \leq 5.5$ である。)、残部Cuおよび不可避免的不純物から構成される電子材料用銅合金であつて、材料中に分散する大きさが $0.1 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ のCr-Si化合物について、その分散粒子中のSiに対するCrの原子濃度比が1~5であつて、その分散密度が 1×10^6 個/ mm^2 以下である電子材料用銅合金。
- [2] 大きさが $0.1 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ のCr-Si化合物について、その分散密度が 1×10^4 個/ mm^2 より高い請求項1記載の電子材料用銅合金。
- [3] 更にSn、及びZnから選択される1種又は2種以上を0.05~2.0質量%含有する請求項1又は2に記載の電子材料用銅合金。
- [4] 更にMg、Mn、Ag、P、As、Sb、Be、B、Ti、Zr、Al、Co及びFeから選択される1種又は2種以上を0.001~2.0質量%含有する請求項1~3の何れか一項に記載の電子材料用銅合金。
- [5] 請求項1~4の何れか一項に記載の銅合金を用いた伸銅品。
- [6] 請求項1~4の何れか一項に記載の銅合金を用いた電子機器部品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/056138

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C9/06(2006.01)i, C22C9/00(2006.01)i, C22C9/01(2006.01)i, C22C9/02(2006.01)i, C22C9/04(2006.01)i, C22C9/05(2006.01)i, C22C9/10(2006.01)i, C22F1/08(2006.01)i, H01B1/02(2006.01)i, H01B5/02(2006.01)i,
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, H01B1/02, H01B5/02

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.
A	JP 2005-350696 A (Hitachi Cable, Ltd.), 22 December, 2005 (22.12.05), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 7-18356 A (Mitsubishi Electric Corp.), 20 January, 1995 (20.01.95), Full text (Family: none)	1-6

 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
28 May, 2008 (28.05.08)

Date of mailing of the international search report
10 June, 2008 (10.06.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/056138

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

C22F1/00(2006.01)n, C22F1/02(2006.01)n

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

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C22C9/06(2006.01)i, C22C9/00(2006.01)i, C22C9/01(2006.01)i, C22C9/02(2006.01)i, C22C9/04(2006.01)i, C22C9/05(2006.01)i, C22C9/10(2006.01)i, C22F1/08(2006.01)i, H01B1/02(2006.01)i, H01B5/02(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n, C22F1/02(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. C22C1/00-49/14, C22F1/00-3/02, H01B1/02, H01B5/02

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 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2008年
 日本国実用新案登録公報 1996-2008年
 日本国登録実用新案公報 1994-2008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
A	JP 2005-350696 A (日立電線株式会社) 2005.12.22, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 7-18356 A (三菱電機株式会社) 1995.01.20, 全文 (ファミリーなし)	1-6

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 28.05.2008	国際調査報告の発送日 10.06.2008
--------------------------	--------------------------

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) 河野 一夫	4 K	9 8 3 3
	電話番号 03-3581-1101 内線 3435		