

(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9月25日(25.09.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/147862 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 9/04 (2006.01) *H01L 23/48* (2006.01)
C22F 1/08 (2006.01) *H01L 23/50* (2006.01)
H01B 1/02 (2006.01) *C22F 1/00* (2006.01)
H01B 5/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/073213
- (22) 国際出願日: 2013年8月29日(29.08.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-055076 2013年3月18日(18.03.2013) 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, 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, 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), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

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

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

(57) Abstract: Provided is a copper alloy for electrical and electronic equipment, having reliable and sufficiently excellent copper alloy stress relaxation properties and having excellent strength and bending workability. Also provided are a copper alloy thin sheet for electrical and electronic equipment and a conductive component and a terminal for electrical and electronic equipment. The copper alloy for electrical and electronic equipment contains more than 2 mass% but less than 23 mass% Zn, 0.1-0.9 mass% Sn, at least 0.05 mass% but less than 1.0 mass% Ni, at least 0.001 mass% but less than 0.10 mass% Fe, and 0.005-0.1 mass% P, with the remainder being Cu and unavoidable impurities. The copper alloy for electrical and electronic equipment fulfills, by atomic rate, $0.002 \leq \text{Fe}/\text{Ni} < 1.5$, $3 < (\text{Ni} + \text{Fe})/\text{P} < 15$, and $0.3 < \text{Sn}/(\text{Ni} + \text{Fe}) < 5$. The special grain boundary length ratio ($L\sigma/L$), being the ratio between the sum ($L\sigma$) of each grain boundary length for $\Sigma 3$, $\Sigma 9$, $\Sigma 27a$, and $\Sigma 27b$ and length (L) of all crystal grain boundaries is at least 10%.

(57) 要約: 銅合金の耐応力緩和特性が確実かつ十分に優れているとともに強度、曲げ加工性に優れた電子・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。Znを2mass%を超えて23mass%未満、Snを0.1mass%以上0.9mass%以下、Niを0.05mass%以上1.0mass%未満、Feを0.001mass%以上0.10mass%未満、Pを0.005mass%以上0.1mass%以下含有し、残部がCuおよび不可避免的な不純物からなり、原子比で、 $0.002 \leq \text{Fe}/\text{Ni} < 1.5$ 、 $3 < (\text{Ni} + \text{Fe})/\text{P} < 15$ 、 $0.3 < \text{Sn}/(\text{Ni} + \text{Fe}) < 5$ を満たし、全ての結晶粒界長さLに対する $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 27a$ 、 $\Sigma 27b$ の各粒界長さの和 $L\sigma$ の比率である特殊粒界長さ比率($L\sigma/L$)が10%以上である。



WO 2014/147862 A1

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や、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ものである。

本願は、2013年3月18日に、日本に出願された特願2013-055076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] 上述の電子・電気用導電部品として、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合金にさらにSnを添加し、Cu-Zn-Sn系合金を使用する場合がある。

[0003] 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、上記導電部品は、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を構成する銅合金の場合は、銅合金の曲げ加工性、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、銅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銅合金の耐応力緩和特性を向上させることができることとされ、またFeの添加も、銅合金の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いる。上記の強度、弾性、耐熱性の向上は、銅合金の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、銅合金の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、銅合金の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、銅合金の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：日本国特開平05-33087号公報（A）

特許文献2：日本国特開2006-283060号公報（A）

特許文献3：日本国特許第3953357号公報（B）

特許文献4：日本国特許第3717321号公報（B）

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、銅合金の耐応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化合物と耐応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、銅合金の耐応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、銅合金の耐応力緩和特性の十分な向上を図ることができない。

[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、銅合金の耐応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、銅合金の耐応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] 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、銅合金の耐応力緩和特性が確実にかつ十分に優れているとともに強度、曲げ加工性に優れた電子・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

[0011] 本発明者らは、鋭意実験・研究を重ねたところ、Cu-Zn-Sn系合金に、NiおよびFeを適量添加するとともに、Pを適量添加し、FeおよびNiの含有量の比 Fe/Ni と、NiおよびFeの合計含有量 $(Ni+Fe)$ とPの含有量との比 $(Ni+Fe)/P$ と、Snの含有量とNiおよびFeの合計含有量 $(Ni+Fe)$ との比 $Sn/(Ni+Fe)$ とを、それぞれ原子比で適切な範囲内に調整することにより、Feおよび/またはNiとPとを含有する析出物を適切に析出させ、同時に母材(α 相主体)におけるEBSD法にて測定した全ての結晶粒界長さLに対する特殊粒界のうち $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 27a$ 、 $\Sigma 27b$ の各粒界長さの和 $L\sigma$ の比率である特殊粒界長さ比率($L\sigma/L$)を適切に調整することによって銅合金の耐応力緩和特性を確実にかつ十分に向上させると同時に強度、曲げ加工性に優れた銅合金が得られることを見い出して、本発明をなすに至った。

さらに、上記のNiおよび/またはFe、Pと同時に適量のCoを添加することにより、銅合金の耐応力緩和特性および強度をより一層向上させることができることを見い出した。

[0012] 本願発明の第一の態様に係る電子・電気機器用銅合金は、Znを2mass%を超えて23mass%未満、Snを0.1mass%以上0.9mass%以下、Niを0.05mass%以上1.0mass%未満、Feを0.001mass%以上0.10mass%未満、Pを0.005mass%以上0.1mass%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、 $0.02 \leq Fe/Ni < 1.5$ を満たし、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、 $3 < (Ni+Fe)/P < 15$ を満たし、Snの含有量とNiおよびFeの合計含有量 $(Ni+Fe)$ との比 $Sn/(Ni+Fe)$ が、原子比で、 $0.3 < Sn/(Ni+Fe) < 5$ を満たすと同時に、Cu、ZnおよびSnを含有する α 相を、

E B S D法により $1000 \mu\text{m}^2$ 以上の測定面積を測定間隔 $0.1 \mu\text{m}$ ステップで測定して、データ解析ソフト O I M により解析された C I 値が 0.1 以下である測定点を除いて解析し、隣接する測定間の方位差が 15° を超える測定点間を結晶粒界とし、全ての結晶粒界長さ L に対する $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 27a$ 、 $\Sigma 27b$ の各粒界長さの和 L_σ の比率である特殊粒界長さ比率 (L_σ / L) が 10% 以上であることを特徴としている。

[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 (α 相主体) から析出した Fe および / または 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、銅合金の耐応力緩和特性が確実かつ十分に優れ、しかも強度 (耐力) も高い。

また、特殊粒界長さ比率 (L_σ / L) を 10% 以上に設定することで、結晶性の高い粒界 (原子配列の乱れが少ない粒界) が増加することにより、曲げ加工時の破壊の起点となる粒界の割合を少なくすることが可能となり、曲げ加工性に優れることになる。

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 などを含む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] なお、E B S D法とは、後方散乱電子回折像システム付の走査型電子顕微鏡による電子線反射回折 (Electron Backscatter Diffraction Patterns: EBSD) 法を意味する。EBSD法では、走査型電子顕微鏡中に大きく傾斜した状態で配置した試料表面に電子線を照射し、電子線の反射回折によって形成される結晶パターン (菊池パターン) に基づき、測定点の結晶方位を測定する。結晶パターンは複数のバンドとして得られる。結晶パターンから 3 本のバンドを選び、結晶方位

として1もしくは複数の解を算出する。3本のバンドの全組合せに対しこの計算が行われ、各組合せから計算される解のうち全体として最も多く現れた解を、測定点における結晶方位とする。

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

さらにCI値とは、信頼性指数（Confidence Index）であって、EBSD装置の解析ソフトOIM Analysis（Ver. 5.3）を用いて解析したときに、結晶方位決定の信頼性を表す数値として表示される数値である（例えば、「EBSD読本：OIMを使用するにあたって（改定第3版）」鈴木清一著、2009年9月、株式会社TSLソリューションズ発行）。より詳細には、EBSD法において一つの測定点の結晶方位を決定する際に算出されたそれぞれの解について、その出現数に応じて重み付けができる。最終的に決定されたその点の結晶方位の信頼性を、重み付けに基づいて求めたものがCI値である。すなわち、結晶パターンが明確であればCI値が高く、結晶パターンが明確でない場合はCI値が低い。ここで、EBSDにより測定してOIMにより解析した測定点の組織が加工組織である場合、結晶パターンが明確ではないため結晶方位決定の信頼性が低くなり、CI値が低くなる。特にCI値が0.1以下の場合にその測定点の組織が加工組織であると判断される。

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

Vol. 14, p. 1479, (1966)) を満たす結晶粒界であるとして定義される。

[0016] 本願発明の第二の態様による電子・電気機器用銅合金は、Znを2mass%を超えて23mass%未満、Snを0.1mass%以上0.9mass%以下、Niを0.05mass%以上1.0mass%未満、Feを0.001mass%以上0.10mass%未満、Coを0.001mass%以上0.1mass%未満、Pを0.005mass%以上0.1mass%以下含有し、残部がCuおよび不可避免の不純物からなり、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、 $0.002 \leq (Fe + Co) / Ni < 1.5$ 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、 $3 < (Ni + Fe + Co) / P < 15$ 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、 $0.3 < Sn / (Ni + Fe + Co) < 5$ を満たし、Cu、ZnおよびSnを含有する α 相を、EBSD法により $1000 \mu m^2$ 以上の測定面積を測定間隔 $0.1 \mu m$ ステップで測定して、データ解析ソフトOIMにより解析されたCI値が0.1以下である測定点を除いて解析し、隣接する測定間の方位差が 15° を超える測定点間を結晶粒界とし、全ての結晶粒界長さLに対する $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 27a$ 、 $\Sigma 27b$ の各粒界長さの和 L_σ の比率である特殊粒界長さ比率 (L_σ / L) が10%以上であることを特徴としている。

なお、上記第二の態様に係る銅合金は、上記第一の態様に係る銅合金であって、さらにCoを0.001mass%以上0.1mass%未満含有し、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、 $0.002 \leq (Fe + Co) / Ni < 1.5$ 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、 $3 < (Ni + Fe + Co) / P < 15$ 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、 $0.3 < Sn / (Ni + Fe + Co) < 5$ を満たし、Cu、ZnおよびSnを含有する α 相を、EBSD法により $1000 \mu m^2$ 以上の測定面積を測定間隔 $0.1 \mu m$ ステップで測定して、データ解析ソフトOIMにより解析されたCI値が0.1以下である測定点を除いて解析し、隣接する測定間の方位差が 15° を超える測定点間を結晶粒界とし、全ての結晶粒界長さLに対する $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 27a$ 、 $\Sigma 27b$ の各粒界長さの和 L_σ の比率である特殊粒界長さ比率 (L_σ / L) が10%以上であることを特徴としている。

i + Fe + Co) との比 $S_n / (Ni + Fe + Co)$ が、原子比で、 $0.3 < S_n / (Ni + Fe + Co) < 5$ を満たすのもであってもよい。

[0017] 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 (α 相主体) から析出した Fe と Ni と Co とから選択される少なくとも一種の元素と、P と、を含有する [Ni, Fe, Co] - P 系析出物が適切に存在させているので、銅合金の耐応力緩和特性が確実かつ十分に優れ、しかも強度 (耐力) も高い。

また、特殊粒界長さ比率 (L_σ / L) を 10% 以上に設定することで、結晶性の高い粒界 (原子配列の乱れが少ない粒界) が増加することにより、曲げ加工時の破壊の起点となる粒界の割合を少なくすることが可能となり、曲げ加工性に優れることになる。

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、Co、Cr、Mo、Mn、Mg、Zr、Ti などを含む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、リン化物、もしくはリンを固溶した合金の形態で存在する。

[0018] 上記第一又は第二の態様に係る銅合金は、圧延材であって、その一表面 (圧延面) が前記の特殊粒界長さの比率 (L_σ / L) の条件を満たすものであってもよい。例えば、上記圧延材は、板材や条材の形態を有し、板表面又は条の表面が、前記の一表面における特殊粒界長さの比率 (L_σ / L) の条件を満たすものであってもよい。

上記第一又は第二の態様に係る電子・電気機器用銅合金においては、Cu、Zn および Sn を含有する α 相の平均結晶粒径 (双晶を含む) が $0.5 \mu m$ 以上 $10 \mu m$ 以下の範囲内とされていることが好ましい。

このように、Cu、ZnおよびSnを含有する α 相の平均結晶粒径（双晶を含む）が $0.5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下の範囲内とすることによって銅合金の耐応力緩和特性を維持したまま、十分な強度（耐力）を持たせることが可能となる。

[0019] さらに、上記第一又は第二の態様に係る電子・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] 本願発明の第三の態様に係る電子・電気機器用銅合金薄板は、上述の第一又は第二の態様に係る電子・電気機器用銅合金の圧延材からなる薄板本体を有し、前記薄板本体の厚みが 0.05mm 以上 1.0mm 以下の範囲内にあることを特徴とする。なお、前記銅合金薄板本体は、条材の形態を有する薄板（テープ状の銅合金）であってもよい。

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] 本願発明の第三の態様に係る電子・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 $0.1\text{mass}\%$ 以上 $0.9\text{mass}\%$ 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] 本願発明の第四の態様に係る電子・電気機器用導電部品は、上述の第一又は第二の態様に係る電子・電気機器用銅合金からなることを特徴とする。

また、本願発明の第五の態様に係る端子は、上述の第一又は第二の態様に係る電子・電気機器用銅合金からなることを特徴とする。

さらに、本願発明の第四の態様に係る電子・電気機器用導電部品は、上述

の第三の態様に係る電子・電気機器用銅合金薄板からなることを特徴とする。

また、本願発明の第五の態様に係る端子は、上述の第三の態様に係る電子・電気機器用銅合金薄板からなることを特徴とする。

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、特に、銅合金の耐応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、相手側導電部材との接触圧を保つことができる。また、電子・電気機器用導電部品及び端子の薄肉化を図ることができる。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、銅合金の耐応力緩和特性が確実かつ十分に優れているとともに強度、曲げ加工性に優れた電子・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

[0024] [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

[0025] 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2mass%を超えて23mass%未満、Snを0.1mass%以上0.9mass%以下、Niを0.05mass%以上1.0mass%未満、Feを0.001mass%以上0.10mass%未満、Pを0.005mass%以上0.1mass%以下含有し、残部がCuおよび不可避免的不純物からなる組成を有する。

[0026] 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

$$0.002 \leq Fe/Ni < 1.5 \quad (1)$$

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

$$3 < (Ni + Fe) / P < 15 \quad (2)$$

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

$$0.3 < Sn / (Ni + Fe) < 5 \quad (3)$$

を満たすように定められている。

[0027] 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、0.10mass%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

$$0.002 \leq (Fe + Co) / Ni < 1.5 \quad (1')$$

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

$$3 < (Ni + Fe + Co) / P < 15 \quad (2')$$

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

$$0.3 < Sn / (Ni + Fe + Co) < 5 \quad (3')$$

を満たすように定められている。

なお、上記の(1)、(2)、(3)式を満足する銅合金であって、さらにCoを0.001mass%以上0.1mass%未満含有し、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、 $0.002 \leq (Fe + Co) / Ni < 1.5$ 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 $(Ni + Fe$

+C o) / P が、原子比で、 $3 < (N i + F e + C o) / P < 15$ を満たし、さらに S n の含有量と N i、F e および C o の合計含有量 $(N i + F e + C o)$ との比 $S n / (N i + F e + C o)$ が、原子比で、 $0.3 < S n / (N i + F e + C o) < 5$ を満たす場合には、上記の (1') 式、(2') 式、(3') 式も満足される。

[0028] ここで、上述のように成分組成を規定した理由について以下に説明する。

[0029] 亜鉛 (Z n) : 2 m a s s % 超えて 23 m a s s % 未満

Z n 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、Z n は C u 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。Z n が 2 m a s s % 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、Z n が 23 m a s s % 以上では、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。

したがって、Z n の含有量は 2 m a s s % 超え 23 m a s s % 未満の範囲内とした。なお、Z n 量は、上記の範囲内でも 2 m a s s % 超え 15 m a s s % 以下の範囲内が好ましく、更には 5 m a s s % 以上 15 m a s s % 以下の範囲内が好ましい。

[0030] 錫 (S n) : 0.1 m a s s % 以上 0.9 m a s s % 以下

S n の添加は銅合金の強度向上に効果があり、S n めっき付き C u - Z n 合金材のリサイクル性の向上に有利となる。さらに、S n が N i および F e と共存すれば、銅合金の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。S n が 0.1 m a s s % 未満ではこれらの効果が十分に得られず、一方、S n が 0.9 m a s s % を超えれば、熱間加工性および冷間圧延性が低下し、銅合金の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、S n の添加量は 0.1 m a s s % 以上 0.9 m a s s % 以下の範囲内とした。なお、S n 量は、上記の範囲内でも特に 0.2 m a s s % 以上 0.8 m a s s % 以下の範囲内が好ましい。

[0031] ニッケル (Ni) : 0.05 mass %以上1.0 mass %未満

Niは、Fe、Pとともに添加することにより、[Ni, Fe] - P系析出物を銅合金の母相 (α 相主体) 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系析出物を銅合金の母相 (α 相主体) 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、銅合金の強度、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、銅合金の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向上させることができる。ここで、Niの添加量が0.05 mass %未満では、銅合金の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1.0 mass %以上となれば、固溶Niが多くなって銅合金の導電率が低下し、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Niの添加量は0.05 mass %以上1.0 mass %未満の範囲内とした。なお、Niの添加量は、上記の範囲内でも特に0.2 mass %以上、0.8 mass %未満の範囲内とすることが好ましい。

[0032] 鉄 (Fe) : 0.001 mass %以上0.10 mass %未満

Feは、Ni、Pとともに添加することにより、[Ni, Fe] - P系析出物を銅合金の母相 (α 相主体) 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系析出物を銅合金の母相 (α 相主体) 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、銅合金の強度、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、銅合金の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0.001 m

mass%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0.10mass%以上となれば、一層の強度向上は認められず、固溶Feが銅合金の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Feの添加量は0.001mass%以上0.10mass%未満の範囲内とした。なお、Feの添加量は、上記の範囲内でも特に0.002mass%以上0.08mass%以下の範囲内とすることが好ましい。

[0033] コバルト (Co) : 0.001mass%以上0.10mass%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、銅合金の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ない。一方、Co添加量が0.10mass%以上となれば、固溶Coが多くなって銅合金の導電率が低下し、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、Coを添加する場合のCoの添加量は0.001mass%以上0.10mass%未満の範囲内とした。Coの添加量は、上記の範囲内でも特に0.002mass%以上0.08mass%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。

[0034] 燐 (P) : 0.005mass%以上0.10mass%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銅合金の耐応力緩和特性を向上させることができる。ここで、P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、

十分に銅合金の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量が0.10mass%を超えれば、P固溶量が多くなって、銅合金の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、Pの含有量は、0.005mass%以上0.10mass%以下の範囲内とした。P量は、上記の範囲内でも特に0.01mass%以上0.08mass%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。

[0035] 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。

これらの不可避不純物は、総量で0.3質量%以下であることが望ましい。

[0036] 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添加量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。

[0037] (1)式: $0.002 \leq \text{Fe}/\text{Ni} < 1.5$

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1.5未満の範囲内とした場合に、十分な、銅合金の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1.5以上の場合、銅合金の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0.5以下の範囲内が望ましい。さらに好ましくは0.005以上0.2以下の範囲内が望ましい。

[0038] (2) 式: $3 < (Ni + Fe) / P < 15$

$(Ni + Fe) / P$ 比が3以下では、固溶Pの割合の増大に伴って、銅合金の耐応力緩和特性が低下し、また同時に固溶Pにより銅合金の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15以上となれば、固溶したNi、Feの割合の増大により銅合金の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、 $(Ni + Fe) / P$ 比は、上記の範囲内でも、特に3を超え、12以下の範囲内が望ましい。

[0039] (3) 式: $0.3 < Sn / (Ni + Fe) < 5$

$Sn / (Ni + Fe)$ 比が0.3以下では、十分な、銅合金の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、銅合金の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、 $Sn / (Ni + Fe)$ 比は、上記の範囲内でも、特に0.3を超え、1.5以下の範囲内が望ましい。

[0040] (1') 式: $0.002 \leq (Fe + Co) / Ni < 1.5$

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1.5以上の場合には、銅合金の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0.5以下の範囲内が望ましい。さらに好ましくは0.005以上0.2以下の範囲内が望ましい。

[0041] (2')式: $3 < (Ni + Fe + Co) / P < 15$

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以下では、固溶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Pにより銅合金の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15以上となれば、固溶したNi、Fe、Coの割合の増大により銅合金の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、 $(Ni + Fe + Co) / P$ 比は、上記の範囲内でも、特に3を超え、12以下の範囲内が望ましい。

[0042] (3')式: $0.3 < Sn / (Ni + Fe + Co) < 5$

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0.3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以上の場合、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、銅合金の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、 $Sn / (Ni + Fe + Co)$ 比は、上記の範囲内でも、特に0.3超え、1.5以下の範囲内が望ましい。

[0043] 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（ α 相主体）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銅合金の耐応力緩和特性が向上するものと考えられる。

[0044] 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、その成分組成を上述のように調整するだけでなく、以下のように結晶組織について規定している。

まず、Cu、ZnおよびSnを含有する α 相を、EBSD法により1000 μm^2 以上の測定面積を測定間隔0.1 μm ステップで測定して、データ解析ソフトOIMにより解析されたCI値が0.1以下である測定点を除いて解析し、隣接する測定間の方位差が15°を超える測定点間を結晶粒界とし、全ての結晶粒界長さLに対する $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 27a$ 、 $\Sigma 27b$ の各粒界長さの和 L_σ の比率である特殊粒界長さ比率（ L_σ/L ）が10%以上とされている。

さらに、Cu、ZnおよびSnを含有する α 相の平均結晶粒径（双晶を含む）が0.5 μm 以上10 μm 以下の範囲内とされている。

[0045] ここで、上述のように結晶組織を規定した理由について以下に説明する。

[0046] （特殊粒界長さ比率）

特殊粒界は、結晶学的にCSL理論（Kronberg et al.: Trans. Met. Soc. AIME, 185, 501 (1949)）に基づき定義される Σ 値で $3 \leq \Sigma \leq 29$ に属する対応粒界であって、かつ、当該対応粒界における固有対応部位格子方位欠陥 Dq が、 $Dq \leq 15^\circ / \Sigma^{1/2}$ （D. G. Brandon: Acta Metallurgica, Vol. 14, p. 1479, (1966)）を満たす結晶粒界であるとして定義される。特殊粒界は結晶性の高い粒界（原子配列の乱れが少ない粒界）であるため、加工時の破壊の起点となりにくくなるため、全ての結晶粒界長さLに対する $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 27a$ 、 $\Sigma 27b$ の各粒界長さの和 L_σ の比率である特殊粒界長さ比率（ L_σ/L ）を高くすると、銅合金の耐応力緩和特性を維持したまま、さらに曲げ加工性を向上させることができる。なお、特殊粒界

長さ比率 (L_{σ}/L) は、15%以上とすることが好ましい。

さらに好ましくは20%以上が望ましい。

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

[0047] （平均結晶粒径）

銅合金の耐応力緩和特性には、材料の結晶粒径もある程度の影響を与えることが知られており、一般には結晶粒径が小さいほど、銅合金の耐応力緩和特性は低下する。本実施形態である電子・電気機器用銅合金の場合、成分組成と各合金元素の比率の適切な調整、及び、結晶性の高い特殊粒界の比率を適切にすることによって良好な、銅合金の耐応力緩和特性を確保できるため、結晶粒径を小さくして、強度と曲げ加工性の向上を図ることができる。したがって製造プロセス中における再結晶および析出のための仕上げ熱処理後の段階で、平均結晶粒径が10 μm 以下となるようにすることが望ましい。強度と曲げバランスをさらに向上させるためには、0.5 μm 以上8 μm 以下、さらに好ましくは0.5 μm 以上5 μm 以下の範囲内とすることが好ましい。

[0048] 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系の結晶構造を持つこと、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100 nm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、銅合金の耐応力緩和特性を確保できると同時に、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、銅合金の強度や、耐応力緩和特性の向上に対する寄与が小さくなる。

[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99.99%以上の4NCu（無酸素銅等）を使用することが望ましいが、スクラップを原料として用いてもよい。また、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、鑄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鑄塊加熱は、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については、特に限定されないが、最終形状が板や条の場合は熱間圧延を適用すればよい。また最終形状が線や棒の場合には、押出や溝圧延を、また最終形状がバルク形状の場合には、鍛造やプレスを適用すればよい。

[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鑄塊、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。加工方法は特に限定されないが、最終形状が板、条の場合は、圧延を適用すればよい。また最終形状が線や棒の場合には、押出や溝圧延、さらに最終形状がバルク形状の場合には、鍛造やプレスを適用する事ができる。なお、溶体化の徹底のために、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、銅合金の耐応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、 α 相の平均結晶粒径が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 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、 $300 \sim 800^\circ\text{C}$ の温度で、5分～24時間加熱することが望ましく、また連続焼鈍ラインを用いる場合は、加熱到達温度 $250 \sim 800^\circ\text{C}$ とし、かつその範囲内の温度で、保持なし、もしくは1秒～5分程度保持することが好ましい。また、中間熱処理の雰囲気は、非酸化性雰囲気（窒素ガス雰囲気、不活性ガス雰囲気、還元性雰囲気）とすることが好ましい。

中間熱処理後の冷却条件は、特に限定しないが、通常は $2000^\circ\text{C}/\text{秒} \sim 100^\circ\text{C}/\text{時間}$ 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。仕上げ塑性加工における加工方法は特に限定されないが、最終製品形態が板や条である場合には、圧延（冷間圧延）を適用すればよい。その他、最終製品形態に応じて、鍛造やプレス、溝圧延などを適用してもよい。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、 $1 \sim 99\%$ 、特に $1 \sim 70\%$ 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 $1 \sim 70\%$ 、より好ましくは、 $5 \sim 70\%$ 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。

[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、銅合金の耐力緩和特性の向上および低温焼鈍硬化のために、または残留ひずみの除去のために、仕上げ熱処

理工程 S 0 7 を行う。この仕上げ熱処理は、5 0 ～ 8 0 0 °C の範囲内の温度で、0. 1 秒～2 4 時間行うことが望ましい。仕上げ熱処理の温度が 5 0 °C 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 8 0 0 °C 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 2 4 時間を超えることは、コスト上昇を招くだけである。なお、仕上げ塑性加工 S 0 6 を行わない場合には、仕上げ熱処理工程 S 0 7 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 3 0 0 M P a 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. 0 5 ～ 1. 0 m m 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. 1 ～ 1 0 μ m 程度の S n めっきを施し、S n 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 S n 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、 α 相主体の母相から [N i , F e] - P 系析出物もしくは [N i , F e , C o] - P 系析出物が適切に存在すると同時に、 α 相の結晶粒の全ての結晶粒界長さ L に対する $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 2 7 a$ 、 $\Sigma 2 7 b$ の各粒界長さの和 $L \sigma$ の比率である特殊粒界長さ比率 ($L \sigma / L$) が 1 0 % 以上とされているので、銅合金の耐力緩和特性が確実かつ十分に優れ、しかも強度（耐力）も高く、曲げ加工性も優れることになる。

[0060] 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、 α 相の平均粒径が 0. 5 μ m 以上 1 0 μ m 以下の範囲内とされているので、銅合金の耐力緩和特性が確実かつ十分に優れ、しかも強度（耐力）も高く、曲げ加工

性も優れることになる。

[0061] 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。

[0062] 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、銅合金の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。

[0063] 本実施形態である電子・電気機器用導電部材及び端子は、上述の電子・電気機器用銅合金薄板よりなり、かつ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ための導電部材であって、しかも板面の少なくとも一部に曲げ加工が施されて、その曲げ部分のバネ性により相手側導電部材との接触を維持するように構成されているので、銅合金の耐力緩和特性に優れており、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、相手側導電部材との接触圧を保つことができる。

[0064] 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、Cu、ZnおよびSnを含有する α 相の特殊粒界長さ比率(L_{σ}/L)が本発明の範囲内に設定されていればよい。

実施例

[0065] 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。

[0066] まず、Cu-40%Zn母合金および純度99.99質量%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25mm×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。

[0067] 次に、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℃から水焼入れを行い、切断および表面研削実施後、厚さ約11mm×幅約160mm×長さ約100mmの熱間圧延材を製出した。

[0068] その後、中間塑性加工および中間熱処理を、それぞれ1回行うか、又は2回繰り返して実施した。

具体的には、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。

[0069] 一次もしくは二次中間熱処理後の平均結晶粒径を次のようにして調べた。

平均粒径が10 μm 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 μm^2)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 μm 以下の場合は、圧延の幅方向に対して垂直な面、すなわちTD面を観察面として、SEM-EBSD (Electron Backscatter Diffraction Patterns) 測定装置によって、平均結晶粒径を測定した。具体的には、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い、その後、走査型電子顕微鏡を用いて、試料表面の測定範囲内の個々の測定点(ピクセル)に電子線を照射し、後方散乱電子線回折による方位解析により、隣接する測定点間の方位差が15°以上となる測定点間を結晶粒界とし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。

このようにして調べた一次もしくは二次中間熱処理後の段階での平均結晶粒径を表5、6に示す。

[0070] その後、表3、4に示す圧延率で仕上げ圧延を実施した。

最後に、200～400℃で仕上げ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 0.25 mm × 幅約 160 mm の特性評価用条材を製出した。

[0071] これらの特性評価用条材について銅合金の導電率、機械的特性（耐力）を調べるとともに、耐力緩和特性を調べ、さらに組織観察を行った。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 に示す。

[0072] [機械的特性]

特性評価用条材から JIS Z 2201 : 1998（現在の JIS Z 2241 : 2011 に対応し、JIS Z 2241 : 2011 は ISO 6892-1 : 2009 に基づく）に規定される 13B 号試験片を採取し、JIS Z 2241 : 2011 のオフセット法により、0.2% 耐力 $\sigma_{0.2}$ を測定した。ここで、オフセット法とは、引張試験において塑性伸びが伸び計標点距離（引張前の長さ）に対する規定の百分率に等しくなったときの応力を測定するものである。本実施例では前記規定の百分率が 0.2% となったときの応力を測定した。なお、試験片は、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直交する方向となるように採取した。

[0073] [導電率]

特性評価用条材から幅 10 mm × 長さ 60 mm 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。

[0074] [耐力緩和特性]

銅合金の耐力緩和特性試験は、日本伸銅協会技術標準 JCBAT309 : 2004 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、Zn 量が 2% を越え、15% 未満の試料（表 5、6 中の「2-15 Zn 評価」の欄に記入したもの）については、150℃ の温度、Zn 量が 15% 以上、23% 未満の試

料（表 5、6 中の「15-23 Zn 評価」の欄に記入したもの）については、120℃の温度で所定時間保持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直交する方向に試験片（幅 10 mm）を採取し、試験片の表面最大応力が耐力の 80%となるよう、初期たわみ変位を 2 mm と設定し、スパン長さを調整した。上記表面最大応力は次式で定められる。

表面最大応力 (MPa) = $1.5 E t \delta_0 / L_s^2$ ただし、E : たわみ係数 (MPa) t : 試料の厚み (t = 0.25 mm) δ_0 : 初期たわみ変位 (2 mm) L_s : スパン長さ (mm) である。

[0075] 銅合金の耐力緩和特性の評価は、Zn 量が 2% を越え、15% 未満の試料（表 5、6 中の「2-15 Zn 評価」の欄に記入したもの）については、150℃の温度で、1000 h 保持後の曲げ癖から、残留応力率を測定し、銅合金の耐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。また、Zn 量が 15% 以上、23% 未満の試料（表 5、6 中の「15-23 Zn 評価」の欄に記入したもの）については、120℃の温度で、1000 h 保持後の曲げ癖から、残留応力率を測定し、銅合金の耐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 : 120℃、もしくは 150℃で 1000 h 保持後の永久たわみ変位 (mm) - 常温で 24 h 保持後の永久たわみ変位 (mm) δ_0 : 初期たわみ変位 (mm) である。

残留応力率が、70% 以上のものを A、70% 未満ものを B と評価した。

[0076] [結晶粒径観察]

圧延の幅方向に対して垂直な面、すなわち TD 面 (Transverse direction) を観察面として、EBSD 測定装置及び OIM 解析ソフトによって、次のように結晶粒界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 AME

TEK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 20 kV、測定間隔 0.1 μm ステップで 1000 μm^2 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結晶粒界とし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。

[0077] [析出物の観察]

各特性評価用条材について、透過型電子顕微鏡 (TEM: 日立製作所製、H-800、HF-2000、HF-2200 および日本電子製 JEM-2010F) および EDX 分析装置 (Noran 製、EDX 分析装置 Vantage) を用いて、次のように析出物観察を実施した。

TEM を用いて 150,000 倍 (観察視野面積は約 $4 \times 10^5 \text{ nm}^2$) および 750,000 倍 (観察視野面積は約 $2 \times 10^4 \text{ nm}^2$) で 10~100 nm の粒径の析出物の観察を実施した。さらに、析出物の電子線回折パターンより、析出物の結晶構造を同定した。加えて、EDX (エネルギー分散型 X 線分光法) を用いて、析出物の組成を分析した。

[0078] [曲げ加工性]

JCBA (日本伸銅協会技術標準) T307-2007 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平行になるように W 曲げした。特性評価用条材から幅 10 mm × 長さ 30 mm × 厚さ 0.25 mm の試験片を複数採取し、曲げ角度が 90 度、曲げ半径が 0.5 mm の W 型の治具を用い、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。評価結果を表5、6に示す。

[0079] 〔特殊粒界長さ比率〕

圧延の幅方向に対して垂直な面、すなわちTD面(Transverse direction)を観察面として、EBSD測定装置及びOIM解析ソフトによって、次のように結晶粒界および結晶方位差分布を測定した。耐水研磨紙、ダイヤモンド砥粒を用いて機械研磨を行った後、コロイダルシリカ溶液を用いて仕上げ研磨を行った。そして、EBSD測定装置(FEI社製Quanta FEG 450, EDAX/TSL社製(現 AMETEK社) OIM Data Collection)と、解析ソフト(EDAX/TSL社製(現 AMETEK社) OIM Data Analysis ver. 5.3)によって、電子線の加速電圧20kV、測定間隔0.1 μm ステップで1000 μm^2 以上の測定面積で、CI値が0.1以下である測定点を除いて、各結晶粒の方位差の解析を行ない、隣接する測定点間の方位差が15°以上となる測定点間を結晶粒界とした。

また、測定範囲における結晶粒界の全粒界長さLを測定し、隣接する結晶粒の界面が特殊粒界を構成する結晶粒界の位置を決定するとともに、特殊粒界のうち $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 27a$ 、 $\Sigma 27b$ 粒界の各長さの和 L_σ と、上記測定した結晶粒界の全粒界長さLとの粒界長さ比率 L_σ/L を求め、特殊粒界長さ比率(L_σ/L)とした。

[0080] 上記の各組織観察結果、各評価結果について、表5、6に示す。

[0081]

[表1]

[本発明例]

No.	合金成分組成 (単位 : mass%)							合金元素原子比		
	Zn	Sn	Ni	Fe	P	Co	Cu	(Fe+Co) /Ni 原子比	(Ni+Fe+Co) /P 原子比	Sn/ (Ni+Fe+Co) 原子比
1	22.7	0.55	0.56	0.016	0.044	—	残	0.030	6.9	0.47
2	22.7	0.55	0.56	0.016	0.044	—	残	0.030	6.9	0.47
3	22.7	0.55	0.56	0.016	0.044	—	残	0.030	6.9	0.47
4	18.9	0.24	0.29	0.022	0.054	—	残	0.080	3.1	0.38
5	19.5	0.88	0.45	0.010	0.044	—	残	0.023	5.5	0.94
6	20.4	0.59	0.85	0.017	0.051	—	残	0.021	9.0	0.34
7	19.3	0.46	0.24	0.021	0.041	—	残	0.092	3.4	0.87
8	20.1	0.61	0.57	0.005	0.056	—	残	0.009	5.4	0.52
9	22.1	0.57	0.57	0.002	0.053	—	残	0.004	5.7	0.49
10	20.4	0.64	0.50	0.001	0.058	—	残	0.002	4.6	0.63
11	21.1	0.49	0.49	0.075	0.060	—	残	0.161	5.0	0.43
12	20.4	0.66	0.51	0.010	0.029	—	残	0.021	9.5	0.63
13	19.8	0.48	0.53	0.001	0.054	0.001	残	0.004	5.2	0.45
14	18.3	0.57	0.61	0.002	0.062	0.002	残	0.007	5.2	0.46
15	17.2	0.60	0.65	0.040	0.080	—	残	0.065	4.6	0.43
16	19.6	0.62	0.65	0.011	0.057	0.024	残	0.055	6.3	0.45
17	15.2	0.60	0.54	0.010	0.053	—	残	0.019	5.5	0.54
18	10.2	0.62	0.57	0.012	0.049	—	残	0.022	6.3	0.53
19	10.2	0.62	0.57	0.012	0.049	—	残	0.022	6.3	0.53
20	9.6	0.23	0.35	0.012	0.051	—	残	0.036	3.8	0.31
21	9.3	0.89	0.52	0.023	0.045	—	残	0.046	6.4	0.81
22	10.0	0.73	0.29	0.011	0.044	—	残	0.040	3.6	1.20
23	9.2	0.59	0.85	0.025	0.055	—	残	0.031	8.4	0.33
24	9.6	0.62	0.56	0.006	0.049	—	残	0.011	6.1	0.54
25	10.6	0.54	0.48	0.002	0.052	—	残	0.004	4.9	0.55
26	10.2	0.56	0.49	0.001	0.049	—	残	0.002	5.3	0.56
27	11.4	0.75	0.65	0.047	0.088	—	残	0.076	4.2	0.53
28	9.0	0.52	0.57	0.001	0.050	0.001	残	0.004	6.0	0.45
29	8.9	0.57	0.54	0.002	0.046	0.002	残	0.008	6.2	0.52
30	8.2	0.49	0.56	0.021	0.054	0.014	残	0.064	5.8	0.41
31	4.5	0.64	0.53	0.019	0.053	—	残	0.038	5.5	0.58
32	4.5	0.64	0.53	0.019	0.053	—	残	0.038	5.5	0.58
33	4.9	0.31	0.47	0.017	0.045	—	残	0.038	5.7	0.31
34	5.9	0.70	0.46	0.036	0.056	—	残	0.082	4.7	0.70
35	6.2	0.58	0.31	0.056	0.058	—	残	0.190	3.4	0.78
36	5.4	0.60	0.87	0.015	0.045	—	残	0.018	10.4	0.33
37	4.9	0.51	0.60	0.007	0.054	—	残	0.012	5.9	0.42
38	5.2	0.69	0.65	0.083	0.063	—	残	0.134	6.2	0.46
39	5.5	0.60	0.57	0.010	0.027	—	残	0.018	11.3	0.51
40	5.3	0.71	0.62	0.022	0.078	—	残	0.037	4.4	0.55
41	4.9	0.62	0.58	0.009	0.051	0.022	残	0.054	6.3	0.50
42	3.6	0.59	0.49	0.032	0.055	—	残	0.069	5.0	0.56

[表2]

[比較例]

No.	合金成分組成 (単位 : mass%)							合金元素原子比		
	Zn	Sn	Ni	Fe	P	Co	Cu	(Fe+Co) /Ni 原子比	(Ni+Fe+Co) /P 原子比	Sn/ (Ni+Fe+Co) 原子比
50	28.9	—	—	—	—	—	残	—	—	—
51	21.4	0.61	0.59	0.021	0.051	—	残	0.037	6.3	0.49
52	20.1	1.1	—	—	—	—	残	—	—	—
53	19.4	—	1.2	—	—	—	残	0.000	—	0.00
54	14.8	—	—	—	0.004	—	残	—	0.0	—
55	14.1	0.41	—	0.21	0.110	—	残	—	1.1	0.92
56	14.7	0.01	0.04	—	0.001	—	残	0.000	21.1	0.12
57	5.1	—	—	—	—	—	残	—	—	—

[0083]

[表3]

[本発明例]

No.	工程				
	均質化 温度 (°C)	熱間圧延 開始温度 (°C)	中間熱処理後 平均結晶粒径 (μm)	仕上げ 圧延率 (%)	仕上げ 熱処理 温度 (°C)
1	800	800	2.9	35	400
2	800	800	2.7	24	350
3	800	800	2.0	9	300
4	800	800	3.2	26	350
5	800	800	2.4	31	350
6	800	800	2.5	25	300
7	800	800	2.7	21	325
8	800	800	2.6	29	350
9	800	800	2.5	28	325
10	800	800	2.5	25	300
11	800	800	2.4	25	325
12	800	800	2.4	31	300
13	800	800	2.6	27	350
14	800	800	2.5	26	325
15	800	800	2.0	29	350
16	800	800	2.1	29	300
17	800	800	2.3	43	350
18	800	800	2.6	34	350
19	800	800	2.6	56	350
20	800	800	2.8	46	325
21	800	800	2.5	48	300
22	800	800	3.9	55	350
23	800	800	2.9	54	375
24	800	800	2.6	55	325
25	800	800	2.8	51	300
26	800	800	3.2	56	300
27	800	800	3.1	54	350
28	800	800	2.7	53	300
29	800	800	2.6	54	325
30	800	800	3.8	49	350
31	800	800	2.9	53	350
32	800	800	3.1	69	300
33	800	800	3.5	61	350
34	800	800	3.2	54	375
35	800	800	3.4	58	300
36	800	800	3.3	63	350
37	800	800	4.9	52	325
38	800	800	3.3	55	300
39	800	800	4.0	58	325
40	800	800	3.5	53	350
41	800	800	3.3	60	325
42	800	800	4.0	69	300

[表4]

[比較例]

No.	工程				
	均質化 温度 (°C)	熱間圧延 開始温度 (°C)	中間熱処理後 平均結晶粒径 (μm)	仕上げ 圧延率 (%)	仕上げ 熱処理 温度 (°C)
50	800	800	2.6	29	300
51	800	800	2.0	92	300
52	800	800	6.7	19	300
53	800	800	6.1	26	250
54	800	800	116	42	300
55	800	800	1.8	54	250
56	800	800	4.5	34	300
57	800	800	80	22	200

[0085]

[表5]

[本発明例]

No.	組織		評価				
	特殊粒界 長さ比率 $L\sigma/L$	平均結晶 粒径 (μm)	導電率 (%IACS)	耐力 (MPa)	曲げ 加工性	耐応力緩和特性	
						2-15Zn 評価	15-23Zn 評価
1	29%	2.4	25	563	A	—	A
2	36%	2.1	25	516	A	—	A
3	57%	1.9	24	455	A	—	A
4	38%	2.6	26	583	A	—	A
5	26%	1.8	23	577	A	—	A
6	32%	2.0	22	634	A	—	A
7	40%	2.1	26	524	A	—	A
8	39%	2.0	24	546	A	—	A
9	34%	2.1	24	526	A	—	A
10	33%	2.0	25	525	A	—	A
11	34%	1.9	22	604	A	—	A
12	29%	1.9	24	559	A	—	A
13	36%	2.1	26	528	A	—	A
14	41%	2.0	25	560	A	—	A
15	35%	1.5	23	604	A	—	A
16	31%	1.6	23	601	A	—	A
17	29%	1.5	26	581	A	—	A
18	32%	1.6	29	567	A	A	—
19	20%	1.4	28	603	A	A	—
20	25%	1.7	33	541	A	A	—
21	24%	1.5	28	554	A	A	—
22	25%	2.3	30	519	A	A	—
23	22%	1.6	29	543	A	A	—
24	19%	1.4	30	596	A	A	—
25	23%	1.6	30	546	A	A	—
26	27%	1.7	31	530	A	A	—
27	28%	1.7	29	598	A	A	—
28	33%	1.5	31	512	A	A	—
29	30%	1.4	32	533	A	A	—
30	28%	2.3	31	514	A	A	—
31	29%	1.5	36	513	A	A	—
32	11%	0.8	36	567	A	A	—
33	23%	2.1	38	502	A	A	—
34	25%	1.9	32	505	A	A	—
35	24%	1.9	32	512	A	A	—
36	29%	1.7	32	511	A	A	—
37	27%	4.2	37	445	A	A	—
38	26%	1.8	33	500	A	A	—
39	20%	2.1	35	461	A	A	—
40	21%	1.8	32	512	A	A	—
41	19%	1.6	35	511	A	A	—
42	15%	1.8	38	495	A	A	—

[表6]

[比較例]

No.	組織		評価				
	特殊粒界 長さ比率 $L\sigma/L$	平均結晶 粒径 (μm)	導電率 (%IACS)	耐力 (MPa)	曲げ 加工性	耐応力緩和特性	
						2-15Zn 評価	15-23Zn 評価
50	36%	2.6	28	531	A	—	B
51	8%	0.7	24	887	B	—	—
52	53%	5.8	26	517	A	—	B
53	38%	5.4	27	522	A	—	B
54	46%	100	33	402	A	B	—
55	17%	1.0	23	603	A	B	—
56	41%	3.3	36	449	A	B	—
57	29%	69	59	287	A	B	—

[0087] 以上の各試料の評価結果について次に説明する。

なお、No. 1～16は、20%前後のZnを含有するCu-20Zn合金をベースとする本発明例、No. 17は、15%前後のZnを含有するCu-15Zn合金をベースとする本発明例、No. 18～30は、10%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. 31～41は、5%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. 42は、3%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. 50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. 51～53は、20%前後のZnを含有するCu-20Zn合金をベースとする比較例、No. 54～56は、15%前後のZnを含有するCu-15Zn合金をベースとする比較例、No. 57は、5%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。

[0088] 表5に示しているように、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、組織観察の結果、全ての結晶粒界長さLに対する $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 27a$ 、 $\Sigma 27b$ の各粒界長さの和 $L\sigma$ の比率である特殊粒界長さ比率($L\sigma/L$)比率が本発明の範囲内とされた本発明例No. 1～42は、いずれも、銅合金の耐応力緩和特性が優れており、さらに耐力、曲げ加工性に

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。

[0089] 一方、表6に示しているように、比較例No. 50～57は、銅合金の耐応力緩和特性、あるいは、曲げ加工性が本発明例よりも劣っていた。

[0090] すなわち、比較例No. 50は、Cu-30Zn合金であって、銅合金の耐応力緩和特性が劣っていた。

また、比較例No. 51は、全ての結晶粒界長さLに対する $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 27a$ 、 $\Sigma 27b$ の各粒界長さの和 L_σ の比率である特殊粒界長さ比率（ L_σ/L ）が8%と本発明の範囲を外れており、曲げ加工性に劣る結果となった。

比較例No. 52は、Snが多くNi, Fe, P, Coを添加しなかったCu-20Zn合金であり、本発明例のCu-20Znベースの合金よりも、銅合金の耐応力緩和特性が劣っていた。

比較例No. 53は、Sn, Fe, P, Coを添加しなかったCu-20Znベースの合金であり、本発明例のCu-20Znベースの合金よりも、銅合金の耐応力緩和特性が劣っていた。

比較例No. 54は、Sn, Ni, Fe, Coを添加せず、さらに平均結晶粒径が粗大な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力及び耐応力緩和特性が劣っていた。

比較例No. 55は、Niを添加せず、Fe, Pが本発明の範囲から外れた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、銅合金の耐応力緩和特性が劣っていた。

比較例No. 56は、Fe, Co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力が低いばかりでなく、銅合金の耐応力緩和特性も劣っていた。

比較例No. 57は、平均結晶粒径が粗大なCu-5Zn合金であり、本発明例のCu-5Znベースの合金よりも銅合金の耐力及び、耐応力緩和特性が劣っていた。

産業上の利用可能性

[0091] 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、相手側導電部材との接触圧を保つことができる電子・電気機器用導電部品及び端子を提供することができる。また、電子・電気機器用導電部品及び端子の薄肉化を図ることができる。

請求の範囲

[請求項1]

Znを2mass%を超えて23mass%未満、Snを0.1mass%以上0.9mass%以下、Niを0.05mass%以上1.0mass%未満、Feを0.001mass%以上0.10mass%未満、Pを0.005mass%以上0.1mass%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、

$0.002 \leq Fe/Ni < 1.5$ 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、

$3 < (Ni + Fe)/P < 15$ 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、

$0.3 < Sn/(Ni + Fe) < 5$ を満たすとともに、

Cu、ZnおよびSnを含有する α 相を、EBSD法により1000 μm^2 以上の測定面積を測定間隔0.1 μm ステップで測定して、データ解析ソフトOIMにより解析されたCI値が0.1以下である測定点を除いて解析し、隣接する測定間の方位差が 15° を超える測定点間を結晶粒界とし、全ての結晶粒界長さLに対する $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 27a$ 、 $\Sigma 27b$ の各粒界長さの和 L_σ の比率である特殊粒界長さ比率 (L_σ/L) が10%以上であることを特徴とする電子・電気機器用銅合金。

[請求項2]

Znを2mass%を超えて23mass%未満、Snを0.1mass%以上0.9mass%以下、Niを0.05mass%以上1.0mass%未満、Feを0.001mass%以上0.10mass%未満、Coを0.001mass%以上0.1mass%未満、Pを0.005mass%以上0.1mass%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 $(\text{Fe} + \text{Co}) / \text{Ni}$ が、原子比で、

$0.002 \leq (\text{Fe} + \text{Co}) / \text{Ni} < 1.5$ を満たし、

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

$3 < (\text{Ni} + \text{Fe} + \text{Co}) / \text{P} < 15$ 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 $(\text{Ni} + \text{Fe} + \text{Co})$ との比 $\text{Sn} / (\text{Ni} + \text{Fe} + \text{Co})$ が、原子比で、

$0.3 < \text{Sn} / (\text{Ni} + \text{Fe} + \text{Co}) < 5$ を満たし、

Cu 、 Zn および Sn を含有する α 相を、EBSD法により1000 μm^2 以上の測定面積を測定間隔0.1 μm ステップで測定して、データ解析ソフトOIMにより解析されたCI値が0.1以下である測定点を除いて解析し、隣接する測定間の方位差が15°を超える測定点間を結晶粒界とし、全ての結晶粒界長さ L に対する $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 27a$ 、 $\Sigma 27b$ の各粒界長さの和 L_σ の比率である特殊粒界長さ比率 (L_σ / L) が10%以上であることを特徴とする電子・電気機器用銅合金。

[請求項3] 請求項1または請求項2に記載の電子・電気機器用銅合金において、

Cu 、 Zn および Sn を含有する α 相の平均結晶粒径（双晶を含む）が0.5 μm 以上10 μm 以下の範囲内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、

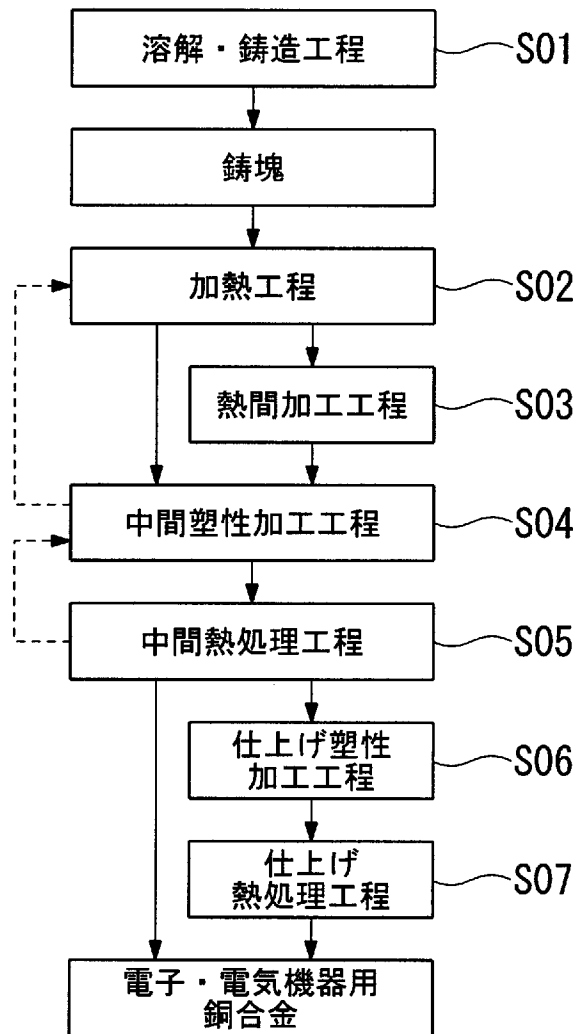
0.2%耐力が300 MPa以上の機械特性を有することを特徴とする電子・電気機器用銅合金。

[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/JP2013/073213

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C9/04(2006.01)i, C22F1/08(2006.01)i, H01B1/02(2006.01)i, H01B5/02(2006.01)i, H01L23/48(2006.01)i, H01L23/50(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)

C22C1/00-49/14, C22F1/00-3/02, H01B1/02, H01B5/02, H01L23/48, H01L23/50

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 5303678 B1 (Mitsubishi Materials Corp.), 02 October 2013 (02.10.2013), claims; tables 1 to 3, 9 to 11 (Family: none)	1-10
P, X	WO 2013/039207 A1 (Mitsubishi Materials Corp.), 21 March 2013 (21.03.2013), claims; tables 1, 3, 9 to 12 (Family: none)	1-10
A	JP 2007-84920 A (Nippon Mining & Metals Co., Ltd.), 05 April 2007 (05.04.2007), (Family: none)	1-10



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
12 November, 2013 (12.11.13)

Date of mailing of the international search report
26 November, 2013 (26.11.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/073213

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 2005-60773 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 10 March 2005 (10.03.2005), (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C22C9/04(2006.01)i, C22F1/08(2006.01)i, H01B1/02(2006.01)i, H01B5/02(2006.01)i, H01L23/48(2006.01)i, H01L23/50(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. C22C1/00-49/14, C22F1/00-3/02, H01B1/02, H01B5/02, H01L23/48, H01L23/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
E, X	JP 5303678 B1（三菱マテリアル株式会社）2013. 10. 02, 特許請求の範囲、【表 1】－【表 3】、【表 9】－【表 1 1】 （ファミリーなし）	1 - 1 0
P, X	W0 2013/039207 A1（三菱マテリアル株式会社）2013. 03. 21, 請求の範囲、【表 1】、【表 3】、【表 9】－【表 1 2】 （ファミリーなし）	1 - 1 0
A	JP 2007-84920 A（日鉱金属株式会社）2007. 04. 05,	1 - 1 0

☒ 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 2 . 1 1 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 6 . 1 1 . 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）

河野 一夫

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

4 K

9 8 3 3

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	(ファミリーなし) JP 2005-60773 A (三井金属鉱業株式会社) 2005. 03. 10, (ファミリーなし)	1 - 1 0