

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-17072

(P2011-17072A)

(43) 公開日 平成23年1月27日(2011.1.27)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
<b>C 2 2 C</b> 9/06 (2006.01)		C 2 2 C 9/06	5 G 3 0 1
<b>C 2 2 C</b> 9/00 (2006.01)		C 2 2 C 9/00	
<b>C 2 2 C</b> 9/10 (2006.01)		C 2 2 C 9/10	
<b>C 2 2 C</b> 9/02 (2006.01)		C 2 2 C 9/02	
<b>C 2 2 C</b> 9/04 (2006.01)		C 2 2 C 9/04	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 15 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2009-164163 (P2009-164163)	(71) 出願人	000005290 古河電気工業株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号
(22) 出願日	平成21年7月10日 (2009.7.10)	(74) 代理人	100076439 弁理士 飯田 敏三
		(74) 代理人	100131288 弁理士 宮前 尚祐
		(72) 発明者	金子 洋 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古河電気工業株式会社内
		(72) 発明者	佐藤 浩二 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古河電気工業株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 銅合金材料

(57) 【要約】

【課題】 曲げ加工性に優れ、優れた強度を有し、電気・電子機器用のリードフレーム、コネクタ、端子材等、自動車車載用などのコネクタや端子材、リレー、スイッチなどに適した銅合金材料を提供する。

【解決手段】 E B S D ( E l e c t r o n B a c k - S c a t t e r D i f f r a c t i o n : 電子後方散乱回折) 測定における結晶方位解析において、 B r a s s 方位 { 1 0 } < 1 1 2 > の面積率が 2 0 % 以下、 C o p p e r 方位 { 1 2 1 } < 1 1 1 > の面積率が 2 0 % 以下、 C u b e 方位 { 0 0 1 } < 1 0 0 > の面積率が 5 ~ 6 0 % であり、 0 . 2 % 耐力が 5 0 0 M P a 以上、導電率が 3 0 % I A C S 以上である銅合金材料。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

E B S D ( E l e c t r o n B a c k - S c a t t e r D i f f r a c t i o n : 電子後方散乱回折)測定における結晶方位解析において、B r a s s 方位 { 1 1 0 } < 1 1 2 > の面積率が 2 0 % 以下、C o p p e r 方位 { 1 2 1 } < 1 1 1 > の面積率が 2 0 % 以下、C u b e 方位 { 0 0 1 } < 1 0 0 > の面積率が 5 ~ 6 0 % であり、0 . 2 % 耐力が 5 0 0 M P a 以上、導電率が 3 0 % I A C S 以上であることを特徴とする銅合金材料。

## 【請求項 2】

N i と C o のいずれか 1 種または 2 種を合計で 0 . 5 ~ 5 . 0 m a s s % 、 S i を 0 . 1 ~ 1 . 5 m a s s % 含有し、残部が銅及び不可避不純物からなる組成を有し、E B S D ( E l e c t r o n B a c k - S c a t t e r D i f f r a c t i o n : 電子後方散乱回折)測定における結晶方位解析において、B r a s s 方位 { 1 1 0 } < 1 1 2 > の面積率が 2 0 % 以下、C o p p e r 方位 { 1 2 1 } < 1 1 1 > の面積率が 2 0 % 以下、C u b e 方位 { 0 0 1 } < 1 0 0 > の面積率が 5 ~ 6 0 % であることを特徴とする銅合金材料。

10

## 【請求項 3】

B r a s s 方位および C o p p e r 方位の結晶粒の平均結晶粒面積が、C u b e 方位の平均結晶粒面積よりも小さいことを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の銅合金材料。

## 【請求項 4】

前記銅合金が、S n 、 Z n 、 A g 、 M n 、 B 、 P 、 M g 、 C r 、 F e 、 T i 、 Z r および H f からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を合計で 0 . 0 0 5 ~ 2 . 0 m a s s % 含有することを特徴とする請求項 2 または 3 記載の銅合金材料。

20

## 【請求項 5】

板材であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の銅合金材料。

## 【請求項 6】

コネクタ用材料であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の銅合金材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

30

## 【0001】

本発明は銅合金材料に関し、詳しくは車載部品用や電気・電子機器用のリードフレーム、コネクタ、端子材、リレー、スイッチ、ソケットなどに適用される銅合金材料に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

車載部品用や電気・電子機器用のリードフレーム、コネクタ、端子材、リレー、スイッチ、ソケットなどの用途に使用される銅合金材料に要求される特性項目は、導電率、耐力(降伏応力)、引張強度、曲げ加工性、耐力緩和特性がある。近年、電気・電子機器の小型化、軽量化、高機能化、高密度実装化や、使用環境の高温化に伴って、これらの要求特性のレベルが高まっている。

40

近年の銅合金材料が使用される状況には、以下の様な変化が挙げられる。

一つ目に、自動車や電機・電子機器の高機能化とともに、コネクタの多極化が進行しているため、端子や接点部品の一つ一つの小型化が進行している。例えば、タブ幅が約 1 . 0 m m の端子を 0 . 6 4 m m へダウンサイズする動きが進んでいる。

二つ目に、鉱物資源の低減や、部品の軽量化を背景に、基体材料の薄肉化が進行しており、なおかつパネ接圧を保つために、従来よりも高強度な基体材料が使用されている。

三つ目に使用環境の高温化が進行している。例えば自動車部品では、二酸化炭素発生量の低減のために、車体軽量化を進めるため、従来、ドアに設置していた様なエンジン制御用の E C U などの電子機器をエンジンルーム内やエンジン付近に設置し、電子機器とエン

50

ジンの間のワイヤーハーネスを短くする動きが進んでいる。

【0003】

そして、上記の変化に伴い、銅合金材料には下記の様な問題が生じている。

端子の小型化に伴い、接点部分やパネ部分に施される曲げ加工の曲げ半径は小さくなり、材料には従来よりも厳しい曲げ加工が施される。そのため、材料にクラックが発生する問題が生じている。

材料の高強度化に伴い、材料の曲げ加工性は、一般的に強度とトレードオフにあるため、材料にクラックが発生する問題が生じている。

接点部分やパネ部分に施される曲げ加工部にクラックが発生すると、接点部分の接圧が低下することにより、接点部分の接触抵抗が上昇し、電氣的接続が絶縁され、コネクタとしての機能が失われるため、重大な問題となる。

10

【0004】

この曲げ加工性向上の要求に対して、結晶方位の制御によって解決する提案がいくつかなされている。特許文献1では、Cu-Ni-Si系銅合金において、結晶粒径と、{311}、{220}、{200}面からのX線回折強度がある条件を満たす様な結晶方位の場合に、曲げ加工性が優れることが見出されている。また、特許文献2では、Cu-Ni-Si系銅合金において、{200}面および{220}面からのX線回折強度がある条件を満足する結晶方位の場合に、曲げ加工性が優れることが見出されている。また、特許文献3では、Cu-Ni-Si系銅合金において、Cube方位{100} < 001 >の割合の制御によって曲げ加工性が優れることが見出されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2006-009137号公報

【特許文献2】特開2008-013836号公報

【特許文献3】特開2006-283059号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ところで、特許文献1または特許文献2に記載された発明においては、特定面からのX線回折による結晶方位の測定は、ある広がりを持った結晶方位の分布の中のごく一部の特定の面にのみ関するものである。しかも、板面方向の結晶面のみを測定しているに過ぎず、圧延方向や板幅方向にどの結晶面が向いているかについては制御出来ない。よって、曲げ加工性を完全に制御するには、不十分な方法であった。また、特許文献3に記載された発明においては、Cube方位の有効性が指摘されているが、その他の結晶方位成分については制御されておらず、曲げ加工性の改善が不十分な場合があった。

30

【0007】

上記のような課題に鑑み、本発明の目的は、曲げ加工性に優れ、優れた強度を有し、電気・電子機器用のリードフレーム、コネクタ、端子材等、自動車車載用などのコネクタや端子材、リレー、スイッチなどに適した銅合金材料を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、種々検討を重ね、電気・電子部品用途に適した銅合金について研究を行い、Brass方位及びCopper方位を低減し、なおかつ、Cube方位の集積割合を制御することで、曲げ加工時のクラックが抑制されることを見出し、これに基づき本発明に至った。また、最も曲げ加工性に優れる場合について、各結晶方位ごとの結晶粒の大きさに特徴があることを見出した。また、それに加えて、本合金系において特定の添加元素を用いることにより、導電率や曲げ加工性を損なうことなく、強度や応力緩和特性を向上させうることを見出した。本発明は、これらの知見に基づきなすに至ったものである。

50

## 【0009】

すなわち、本発明は、

(1) EBSD (Electron Back Scatter Diffraction: 電子後方散乱回折) 測定における結晶方位解析において、Brass方位{1 1 0} < 1 1 2 >の面積率が20%以下、Copper方位{1 2 1} < 1 1 1 >の面積率が20%以下、Cube方位{0 0 1} < 1 0 0 >の面積率が5~60%であり、0.2%耐力が500MPa以上、導電率が30% IACS以上であることを特徴とする銅合金材料、

(2) NiとCoのいずれか1種または2種を合計で0.5~5.0mass%、Siを0.1~1.5mass%含有し、残部が銅及び不可避不純物からなる組成を有し、EBSD (Electron Back Scatter Diffraction: 電子後方散乱回折) 測定における結晶方位解析において、Brass方位{1 1 0} < 1 1 2 >の面積率が20%以下、Copper方位{1 2 1} < 1 1 1 >の面積率が20%以下であり、Cube方位{0 0 1} < 1 0 0 >の面積率が5~60%、であることを特徴とする銅合金材料、

(3) Brass方位およびCopper方位の結晶粒の平均結晶粒面積が、Cube方位の平均結晶粒面積よりも小さいことを特徴とする、(1)または(2)項記載の銅合金材料、

(4) 前記銅合金が、Sn、Zn、Ag、Mn、B、P、Mg、Cr、Fe、Ti、ZrおよびHfからなる群から選ばれる少なくとも1種を合計で0.005~2.0mass%含有することを特徴とする(2)または(3)項記載の銅合金材料、

(5) 板材であることを特徴とする(1)~(4)のいずれか1項に記載の銅合金材料、および

(6) コネクタ用材料であることを特徴とする(1)~(5)のいずれか1項に記載の銅合金材料を提供するものである。

## 【発明の効果】

## 【0010】

本発明の銅合金材料は、曲げ加工性に優れ、優れた強度を有し、電気・電子機器用のリードフレーム、コネクタ、端子材等、自動車車載用などのコネクタや端子材、リレー、スイッチなどに好適である。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0011】

【図1】応力緩和特性の試験方法の説明図であり、(a)は熱処理前、(b)は熱処理後の状態をそれぞれ示す。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0012】

本発明の銅合金材料の好ましい実施の態様について、詳細に説明する。ここで、「銅合金材料」とは、銅合金素材が所定の形状(例えば、板、条、箔、棒、線など)に加工されたものを意味する。なお、実施形態として板材、条材について以下に説明する。

## 【0013】

材料の曲げ加工時のクラックが発生する原因を明らかにするために、本発明者らは、曲げ変形した後の材料の金属組織を詳細に調査した。その結果、基体材料は均一に変形しているのではなく、特定の結晶方位の領域のみに変形が集中する、不均一な変形が進行することが観察された。そして、その不均一変形により、曲げ加工した後の基体材料表面には、数ミクロンの深さのシワや、微細なクラックが発生することが解った。

そして、基体材料のBrass方位とCopper方位が少なく、Cube方位面積率が多い場合に、不均一な変形が抑制され、基体材料の表面に発生するシワが低減され、クラックが抑制されることが解った。

## 【0014】

10

20

30

40

50

Brass方位とCopper方位の面積率は、それぞれ20%以下でかつ、Cube方位の面積率が5～60%の場合に、上記の効果が得られる。好ましくはBrass方位とCopper方位の面積率はそれぞれ15%以下で、Cube面積率が10～55%、更に好ましくはBrass方位とCopper方位の面積率はそれぞれ0.5～10%で、Cube面積率が15～50%である。

#### 【0015】

本明細書における結晶方位の表示方法は、材料の圧延方向(RD)をX軸、板幅方向(TD)をY軸、圧延法線方向(ND)をZ軸の直角座標系を取り、材料中の各領域がZ軸に垂直な(圧延面に平行な)結晶面の指数(h k l)と、X軸に平行な結晶方向の指数[u v w]とを用いて、(h k l)[u v w]の形で示す。また、(1 3 2)[6 -4 3]と(2 3 1)[3 -4 6]などのように、銅合金の立方晶の対称性のもとで等価な方位については、ファミリーを表すカッコ記号を使用し、{h k l}<u v w>と示す。

Cube方位とは、圧延面法線方向(ND)に(100)面を、圧延方向(RD)に(100)面を向いている状態であり、{0 0 1}<1 0 0>の指数で示される。

Brass方位とは、圧延面法線方向(ND)に(110)面を、圧延方向(RD)に(112)面を向いている状態であり、{1 1 0}<1 1 2>の指数で示される。

Copper方位とは、圧延面法線方向(ND)に(112)面を、圧延方向(RD)に(111)面を向いている状態であり、{1 2 1}<1 1 1>の指数でそれぞれ示される。

#### 【0016】

本発明における上記結晶方位の解析には、EBSD法を用いた。EBSDとは、Electron Back Scatter Diffraction(電子後方散乱回折)の略で、走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)内で試料に電子線を照射したときに生じる反射電子菊池線回折(菊池パターン)を利用した結晶方位解析技術のことである。本発明においては、結晶粒を200個以上含む、500μm四方の試料面積に対し、0.5μmのステップでスキャンし、方位を解析した。

上記指数で示される理想方位からのずれ角度については、共通の回転軸を中心に回転角を計算し、ずれ角度とした。例えば、S方位(2 3 1)[6 -4 3]に対して、(1 2 1)[1 -1 1]は(20 10 17)方向を回転軸にして、19.4°回転した関係になっており、この角度をずれ角度とした。共通の回転軸は最も小さいずれ角度で表現できるものを採用した。全ての測定点に対してこのずれ角度を計算して小数第一位までを有効数字とし、Brass方位、Copper方位、Cube方位のそれぞれから10°以内の方位を持つ結晶粒の面積を全測定面積で除し、面積率とした。

EBSDによる方位解析において得られる情報は、電子線が試料に侵入する数10nmの深さまでの方位情報を含んでいるが、測定している広さに対して十分に小さいため、本明細書中では面積率として記載した。また、方位分布は板表面から測定した。

#### 【0017】

なお、EBSD測定にあたっては、鮮明な菊池線回折像を得るために、機械研磨の後に、コロイダルシリカの砥粒を使用して、基体表面を鏡面研磨した後に、測定を行うことが好ましい。

#### 【0018】

各結晶方位ごとの平均結晶粒面積について示す。まず、上述の方法でBrass、Copper、Cubeの理想方位からのずれ角度が10°以内の領域情報をそれぞれ抽出した。そして、1つ1つの結晶粒が、いくつの測定ピクセルから構成されているかを解析し、一つ一つの結晶粒面積を求めた。そして、20個以上の結晶粒から平均値を算出した。結晶粒の定義は、2点以上の測定点からなり、ずれ角度が10°以上の測定点に囲まれていることとした。

10

20

30

40

50

## 【0019】

Brass方位およびCopper方位の結晶粒の平均結晶粒面積が、Cube方位の平均結晶粒面積よりも小さい場合に、クラックの発生を抑制する効果がある。これは、曲げ加工性には悪影響するBrass方位とCopper方位の結晶粒が分散することによる効果と考えられる。

好ましくは、Brass方位およびCopper方位の平均結晶粒面積が、Cube方位の平均結晶粒面積の90%以下、更に好ましくは同値が20~80%である。

## 【0020】

本発明のコネクタ用材料としては、銅または銅合金が用いられる。コネクタに要求される導電性、機械的強度および耐熱性を有する銅、リン青銅、黄銅、洋白、ベリリウム銅、  
10  
コルソン系合金(Cu-Ni-Si系)などの銅合金が好ましい。特に、Brass方位とCopper方位を低減し、Cube方位の面積率を高めたい場合は、純銅系の材料やベリリウム銅、コルソン系合金を含む析出型合金が好ましい。更に、最先端の小型端子材料に求められるような、高強度と高導電性を両立させるためには、Cu-Ni-Si系、Cu-Ni-Co-Si系、Cu-Co-Si系が好ましい。

## 【0021】

本発明において、銅(Cu)に添加する第1の添加元素群であるニッケル(Ni)とコバルト(Co)とケイ素(Si)について、それぞれの添加量を制御することにより、Ni-Si、Co-Si、Ni-Co-Siの化合物を析出させて銅合金の強度を向上させることができる。その添加量は、NiとCoのいずれか1種または2種を合計で、好ましくは0.5~5.0mass%、さらに好ましくは0.6~4.5mass%、より好ましくは0.8~4.0mass%、Siの含有量は好ましくは0.1~1.5mass%、さらに好ましくは0.2~1.2mass%である。これらの元素の添加量は合計で5.1mass%よりも多いと導電率を低下させやすく、また、合計で0.6mass%よりも少ないと強度が不足しやすい。  
20

## 【0022】

次に、耐応力緩和特性などの特性(二次特性)を向上させる添加元素の効果について示す。好ましい添加元素としては、Sn、Zn、Ag、Mn、B、P、Mg、Cr、Fe、Ti、ZrおよびHfが挙げられる。添加効果を十分に活用し、かつ導電率を低下させないためには、総量で0.005~2.0mass%であることが好ましく、さらに好ましくは0.01~1.5mass%、より好ましくは、0.03~0.8mass%である。これらの添加元素が総量で多すぎると導電率を低下させる弊害を生じるため好ましくない。なお、これらの添加元素が総量で少なすぎると、これらの元素を添加した効果がほとんど発揮されない。  
30

## 【0023】

以下に、各元素の添加効果を示す。Mg、Sn、Znは、Cu-Ni-Si系、Cu-Ni-Co-Si系、Cu-Co-Si系銅合金に添加することで耐応力緩和特性が向上する。それぞれを添加した場合よりも併せて添加した場合に相乗効果によってさらに耐応力緩和特性が向上する。また、半田脆化を著しく改善する効果がある。  
40

## 【0024】

Mn、Ag、B、Pは添加すると熱間加工性を向上させるとともに、強度を向上する。

## 【0025】

Cr、Fe、Ti、Zr、Hfは、主な添加元素であるNiやCoやSiとの化合物や単体で微細に析出し、析出硬化に寄与する。また、化合物として50~500nmの大きさで析出し、粒成長を抑制することによって結晶粒径を微細にする効果があり、曲げ加工性を良好にする。

## 【0026】

次に、基体材料のBrass方位、Copper方位、Cube方位の面積率を制御する方法について説明する。ここでは、析出型銅合金の板材(条材)を例に挙げて説明するが、固溶型合金、希薄系合金、純銅系合金に展開することが可能である。  
50

一般に、析出型銅合金は、均質化熱処理した鋳塊を熱間と冷間の各ステップで薄板化し、700～1020の温度範囲で最終溶体化熱処理を行って溶質原子を再固溶させた後に、時効析出熱処理と仕上げ冷間圧延によって必要な強度を満足させるように製造される。時効析出熱処理と仕上げ冷間圧延の条件は、所望の強度及び導電性などの特性に応じて、調整される。銅合金の集合組織については、この一連のステップにおける、最終溶体化熱処理中に起きる再結晶によってそのおおよそが決定し、仕上げ圧延中に起きる方位の回転により、最終的に決定される。

#### 【0027】

最終溶体化熱処理においてBrass方位及びCopper方位の面積率を減少させ、Cube方位の面積率を上昇させるためには、この時の再結晶及び結晶粒成長において、Cube方位の結晶粒がBrass方位、Copper方位の結晶粒に先立って、優先的に再結晶するとともに、結晶粒成長させることが重要である。そして、Brass、Copper方位の結晶粒には、Cube方位の結晶粒よりも、転位などの格子欠陥を多く含むことが、そのための駆動力となる。

このような機構でCube方位粒の優先成長を促進する製造方法は、下記の様にいくつかのポイントが挙げられる。

一つ目に、最終溶体化熱処理の400から750の範囲の昇温速度を2/秒～50/秒の範囲で最適化することが挙げられる。この範囲の場合に、Cube方位の優先再結晶が引き起こされる。これよりも速い場合は、Cube方位とその他の方位の成長が同時に起きてしまい、遅い場合は溶質原子の析出とその析出物の粗大化が顕著になってしまい、溶体化熱処理中に溶質原子を固溶出来なくなってしまうため、好ましくない。

二つ目に、この最終溶体化熱処理の前に、焼鈍工程とその焼鈍の後に圧延工程を導入する方法が挙げられる。焼鈍工程は300～700にて5分間～20時間の条件で、圧延工程は3～35%の比較的低い加工率で行うことが好ましい。

三つ目に、上記の最終溶体化熱処理の前の焼鈍工程の前には、80～99%の比較的高い加工率の冷間圧延を行うことが好ましい。

#### 【0028】

上記内容を満たすことで、たとえばコネクタ用銅合金板材に要求される特性を満足することができる。本発明の銅合金材料の一つの好ましい実施態様では、0.2%耐力が500MPa以上、かつ導電率が30%IACS以上である。特に好ましくは、0.2%耐力については600MPa以上、曲げ加工性については90°W曲げ試験においてクラックなく曲げ加工が可能な最小曲げ半径を板厚で割った値が1以下、導電率については35%IACS以上、耐力緩和特性については後述する150に1000時間保持する測定方法によって30%以下の良好な特性有する銅合金材料であり、このような特性を実現可能なことが、本発明の一つの利点である。なお、本発明において、0.2%耐力はJIS Z2241に基づく値である。

#### 【実施例】

#### 【0029】

以下に、実施例に基づき本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 【0030】

##### 実施例1

表1-1～1-2の合金成分の欄の組成に示すように、少なくともNiとCoの中から1種または2種を合計で0.5～5.0mass%、Siを0.3～1.5mass%含有し、残部がCuと不可避不純物から成る合金を高周波溶解炉により溶解し、これを鋳造して鋳塊を得た。これを900～1020で3分から10時間の均質化熱処理後、熱間加工を行った後に水焼き入れ（水冷に相当）を行い、酸化スケール除去のために面削を行った。この状態を提供材とし、下記A～Eのいずれかの工程にて、本発明例1-1～1-19および比較例1-1～1-9の銅合金材料の供試材を製造した。なお、表1-1～1-2にA～Eのいずれの工程を用いたのかを示した。

10

20

30

40

50

## 【0031】

## (工程A)

75～85%の加工率の冷間圧延を行い、昇温速度が50～200 / 秒の昇温速度で750～1000 において5秒～1時間保持する最終溶体化熱処理を行う。その後、350～600 において5分間～20時間の時効析出熱処理、2～30%の加工率の仕上げ圧延、300～700 で10秒～2時間保持する調質焼鈍を行う。

## 【0032】

## (工程B)

85～99%の加工率の冷間圧延を行い、300～700 で5分～20時間保持する熱処理、35～55%の加工率の冷間加工、昇温速度が2～50 / 秒の昇温速度で750～1000 において5秒～1時間保持する最終溶体化熱処理を行う。その後、350～600 において5分間～20時間の時効析出熱処理、2～30%の加工率の仕上げ圧延、300～700 で10秒～2時間保持する調質焼鈍を行う。

10

## 【0033】

## (工程C)

85～99%の加工率の冷間圧延を行い、300～700 で5分～20時間保持する熱処理、5～35%の加工率の冷間加工、昇温速度が2～50 / 秒の昇温速度で750～1000 において5秒～1時間保持する最終溶体化熱処理を行う。その後、350～600 において5分間～20時間の時効析出熱処理、2～30%の加工率の仕上げ圧延、300～700 で10秒～2時間保持する調質焼鈍を行う。

20

## 【0034】

## (工程D)

85～99%の加工率の冷間圧延を行い、600～900 で10秒～5分間保持する熱処理、35～55%の加工率の冷間加工、昇温速度が2～50 / 秒の昇温速度で750～1000 において5秒～1時間保持する最終溶体化熱処理を行う。その後、350～600 において5分間～20時間の時効析出熱処理、2～30%の加工率の仕上げ圧延、300～700 で10秒～2時間保持する調質焼鈍を行う。

## 【0035】

## (工程E)

85～99%の加工率の冷間圧延を行い、昇温速度が50～200 / 秒の昇温速度で750～1000 において5秒～1時間保持する最終溶体化熱処理を行う。その後、350～600 において5分間～20時間の時効析出熱処理、2～30%の加工率の仕上げ圧延、300～700 で10秒～2時間保持する調質焼鈍を行う。

30

## 【0036】

なお、各熱処理や圧延の後に、材料表面の酸化や粗度の状態に応じて酸洗浄や表面研磨を、形状に応じてテンションレベラーによる矯正を行った。

## 【0037】

この供試材について下記の特性調査を行った。ここで、供試材の厚さは0.15mmとした。結果を表1-1～1-2に示す。

## 【0038】

a. Brass方位、Copper方位、Cube方位の面積率：

EBSD法により、約500 $\mu$ m四方の測定領域で、スキャンステップが0.5 $\mu$ mの条件で測定を行った。測定面積は結晶粒を200個以上含むことを基準として調整した。上述した様に、各理想方位から10°以内について、面積率を算出した。

40

## 【0039】

b. 曲げ加工性：

圧延方向に垂直に幅10mm、長さ25mmに切出し、これに曲げの軸が圧延方向に直角になるようにW曲げしたものをGW (Good Way)、圧延方向に平行になるようにW曲げしたものをBW (Bad Way)とし、曲げ部を50倍の光学顕微鏡で観察し、クラックの有無を調査した。

50

曲げ加工部にクラックがなく、シワも軽微なものを、クラックがないがシワが大きいものを、クラックのあるものを×と判定した。各曲げ部の曲げ角度は90°、曲げ部の内側半径は0.15mmとした。

【0040】

c. 0.2%耐力 [YS] :

圧延平行方向から切り出したJIS Z2201-13B号の試験片をJIS Z2241に準じて3本測定しその平均値を示した。

【0041】

d: 導電率 [EC] :

20 (±0.5) に保たれた恒温槽中で四端子法により比抵抗を計測して導電率を算出した。なお、端子間距離は100mmとした。

【0042】

e. 応力緩和率 [SR] :

日本伸銅協会の仮規格である、JCSA T309:2001 (旧日本電子材料工業会標準規格 EMAS-3003に相当) に準じ、以下に示すように、150 で1000時間保持後の条件で測定した。片持ち梁法により耐力の80%の初期応力を負荷した。

【0043】

図1は応力緩和特性の試験方法の説明図であり、(a)は熱処理前、(b)は熱処理後の状態である。図1(a)に示すように、試験台4に片持ちで保持した試験片1に、耐力の80%の初期応力を付与した時の試験片1の位置は、基準から $l_0$ の距離である。これを150の恒温槽に1000時間保持(前記試験片1の状態での熱処理)し、負荷を除いた後の試験片2の位置は、図1(b)に示すように基準から $H_t$ の距離である。3は応力を負荷しなかった場合の試験片であり、その位置は基準から $H_1$ の距離である。この関係から、応力緩和率(%)は $(H_t - H_1) / l_0 \times 100$ と算出した。式中、 $l_0$ は、基準から試験片1までの距離であり、 $H_1$ は、基準から試験片3までの距離であり、 $H_t$ は、基準から試験片2までの距離である。

【0044】

f. 各方位の結晶粒の平均結晶粒面積 [GS] :

EBSDによる方位解析においてBrass、Copper、Cubeの各理想方位から±10°以内の領域のデータを抽出し、1つ1つの結晶粒が、いくつのピクセルから構成されているかを解析し、一つ一つの結晶粒面積を求めた。そして、20個以上の結晶粒から平均値を算出した。結晶粒の定義は、2点以上の測定点からなり、ずれ角度が10°以上の測定点に囲まれていることとした。

【0045】

10

20

30

【表 1 - 1】

表 1-1

識別番号	合金成分			工程	結晶方位面積率 %			曲げ加工性		YS MPa	EC %IACS	SR %	Brass粒の 平均結晶粒 面積 μm <sup>2</sup>	Copper粒の 平均結晶粒 面積 μm <sup>2</sup>	cube粒の 平均結晶粒 面積 μm <sup>2</sup>
	Ni	Co	Si		Brass 方位 %	Copper 方位 %	Cube 方位 %	GW	BW						
	mass%	mass%	mass%												
本発明例1-1	0.49	1.02	0.37	D	12	7	15	○	○	639	53.9	25.4	43	40	45
本発明例1-2	0.98	0.51	0.39	D	15	10	25	○	○	696	51.0	24.7	75	70	78
本発明例1-3	-	0.82	0.46	C	13	4	36	◎	◎	668	52.8	24.8	49	51	58
本発明例1-4	0.49	1.53	0.36	B	14	9	32	◎	◎	701	51.7	25.5	55	57	65
本発明例1-5	0.78	1.22	0.43	C	16	11	21	○	◎	694	50.7	23.6	41	37	44
本発明例1-6	0.98	1.02	0.49	D	12	5	22	○	○	714	49.7	24.8	47	44	51
本発明例1-7	2.27	-	0.66	B	7	12	34	○	○	690	40.3	26.5	87	81	92
本発明例1-8	0.88	1.73	0.62	D	5	3	15	○	○	813	46.3	25.3	64	60	77
本発明例1-9	1.08	1.53	0.56	C	8	5	21	◎	◎	809	45.6	25.7	64	66	75
本発明例1-10	-	1.41	0.39	B	16	12	22	○	○	774	44.5	25.3	68	62	71
本発明例1-11	1.32	1.17	0.62	C	12	10	23	○	◎	715	52.7	25.6	36	37	42
本発明例1-12	1.32	1.17	0.62	C	9	6	35	◎	◎	845	42.8	25.6	44	46	52
本発明例1-13	1.47	1.122	0.60	D	11	3	33	○	○	764	43.8	24.2	64	60	67
本発明例1-14	-	1.86	0.56	C	17	12	32	○	○	742	43.2	24.5	93	86	97
本発明例1-15	2.45	0.51	0.72	B	3	1	41	○	○	807	42.8	23.2	47	43	51
本発明例1-16	3.05	-	0.70	B	1	1	35	○	○	799	42.7	22.8	36	33	45
本発明例1-17	1.47	1.53	0.84	C	3	4	55	◎	◎	833	42.5	22.2	31	32	36
本発明例1-18	3.68	-	0.93	C	5	3	15	◎	○	622	42.7	22.4	55	57	65
本発明例1-19	3.14	1.84	1.22	C	11	6	21	○	○	832	40.8	20.2	37	34	41

【表 1 - 2】

表1-2

識別番号	合金成分			工程	結晶方位面積率 %			曲げ加工性		YS MPa	EC %IACS	SR %	Brass粒の 平均結晶粒 面積 μm <sup>2</sup>	Copper粒の 平均結晶粒 面積 μm <sup>2</sup>	cube粒の 平均結晶粒 面積 μm <sup>2</sup>
	Ni	Co	Si		Brass 方位	Copper 方位	Cube 方位	GW	BW						
	mass%	mass%	mass%		%	%	%	○	○						
比較例1-1	0.22	0.15	0.65	B	8	5	20	○	○	482	28.5	22.6	61	63	71
比較例1-2	4.12	1.44	0.95	C	15	11	21	○	○	734	23.8	26.5	64	59	69
比較例1-3	—	1.12	0.08	D	11	10	22	○	○	488	37.8	35.8	34	35	40
比較例1-4	2.82	—	1.72	E	9	6	33	○	○	737	18.1	24.5	42	43	49
比較例1-5	1.50	2.50	0.9	E	35	16	15	x	x	796	46.0	23.5	44	46	52
比較例1-6	1.50	1.20	1.6	A	13	26	22	x	x	847	44.1	29.6	64	60	70
比較例1-7	—	1.02	0.35	E	24	32	28	x	x	593	55.1	25.8	93	86	98
比較例1-8	2.50	—	0.59	A	14	18	2	x	x	597	44.7	25.8	47	43	51
比較例1-9	2.72	—	0.62	E	16	19	70	x	x	576	38.2	35.2	36	33	41

10

20

30

40

【 0 0 4 7 】

表 1 1 に示すように、本発明例 1 - 1 ~ 1 - 1 9 は、曲げ加工性、耐力、導電率、応力緩和特性に優れた。特に、Brass 方位および Copper 方位の結晶粒の平均結晶粒面積が、Cube 方位の平均結晶粒面積よりも小さい本発明例 1 - 3、1 - 4、1 - 5

50

、 1 - 9、 1 - 11、 1 - 12、 1 - 17、 1 - 18では、GW、BWの少なくとも一方においてクラックがなく、シワも軽微なものという極めて優れた曲げ加工性を示した。

一方、表1-2に示すように、本発明の規定を満たさない場合は、特性が劣る結果となった。

すなわち、比較例1-1は、NiとCoの総量が少ないために、析出硬化に寄与する析出物の密度が低下し強度が優れなかった。また、NiまたはCoと化合物を形成しないSiが金属組織中に過剰に固溶し導電率が優れなかった。比較例1-2は、NiとCoの総量が多いために、導電率が劣った。比較例1-3は、Siが少ないために強度が劣った。比較例1-4は、Siが多いために導電率が劣った。

比較例1-5はBrass方位の面積率が高く、曲げ加工性が劣った。比較例1-6はCopper方位の面積率が高く、曲げ加工性が劣った。比較例1-7は、Brass方位とCopper方位の両方の面積率が高く、曲げ加工性が劣った。比較例1-8はCube方位の面積率が低く、曲げ加工性が劣った。比較例1-9はCube方位の面積率が高く、曲げ加工性が劣った。

【0048】

実施例2

表2の合金成分の欄に示す組成で、残部がCuと不可避不純物からなる銅合金について、実施例1と同様にして、本発明例2-1~2-17、比較例2-1~2-3の銅合金材料の供試材を製造し、実施例1と同様に特性を調査した。結果を表2に示す。

【0049】

10

20

【表 2】

表2

識別番号	合金成分			その他 の元素 mass%	工程	結晶方位面積率 %			曲げ加工性 クラック有無		YS MPa	EC %IACS	SR %	Brass粒の 平均結晶粒 面積 μm <sup>2</sup>	Copper粒の 平均結晶粒 面積 μm <sup>2</sup>	cube粒の 平均結晶粒 面積 μm <sup>2</sup>
	Ni mass%	Co mass%	Si mass%			Brass 方位 %	Copper 方位 %	Cube 方位 %	GW	BW						
本発明例2-1	0.50	1.00	0.36	0.15Sn, 0.2Ag	D	11	7	14	○	○	655	53.9	23.1	41	38	51
本発明例2-2	1.00	0.80	0.38	0.03Zr, 0.05Mn	D	14	10	24	○	○	716	50.7	20.5	71	66	75
本発明例2-3	—	0.80	0.45	0.32Ti, 0.21Fe	C	12	4	34	○	○	691	52.2	21.6	47	48	55
本発明例2-4	0.50	1.50	0.35	0.2Ag, 0.05B, 0.1Mg	B	13	9	30	○	○	718	51.7	23.2	52	54	62
本発明例2-5	0.80	1.20	0.42	0.14Mg, 0.15Sn, 0.3Zn	C	15	10	20	○	○	714	50.4	19.4	39	36	44
本発明例2-6	1.00	1.00	0.48	0.23Cr, 0.14Mg, 0.10P	D	11	5	21	○	○	738	49.0	21.6	45	42	50
本発明例2-7	2.32	—	0.65	0.2Hf, 0.2Zn	B	7	11	32	○	○	707	40.2	24.2	82	77	86
本発明例2-8	0.90	1.70	0.61	0.04Zr, 0.42Ti, 0.11Mg	D	5	3	14	○	○	836	45.9	21.0	61	57	66
本発明例2-9	1.10	1.50	0.55	0.15Sn, 0.2Ag	C	8	5	20	○	○	834	44.9	22.4	61	63	71
本発明例2-10	—	1.38	0.38	0.11Mg, 0.32Zn	B	15	11	21	○	○	793	44.4	23.0	64	59	66
本発明例2-11	1.35	1.15	0.61	0.14Mg, 0.15Sn, 0.3Zn	C	11	10	22	○	○	736	52.4	21.3	34	35	40
本発明例2-12	1.35	1.15	0.61	0.22Cr, 0.05Mn	C	9	6	33	○	○	871	42.1	22.3	42	43	49
本発明例2-13	1.5	1.1	0.59	0.11Mg, 0.32Zn, 0.5Ti	E	10	3	31	○	○	783	43.7	22.0	61	57	66
本発明例2-14	—	1.82	0.55	0.14Mg, 0.15Sn, 0.3Zn	C	16	11	30	○	○	763	42.8	20.3	88	82	103
本発明例2-15	2.50	0.50	0.71	0.23Cr, 0.11Mg, 0.32Zn	B	3	1	39	○	○	832	42.1	20.0	44	41	58
本発明例2-16	3.11	—	0.69	0.20Cr, 0.2Sn, 0.2Ag	B	1	1	33	○	○	821	42.6	18.6	34	32	43
本発明例2-17	1.50	1.50	0.82	0.04Mn, 0.2Fe, 0.1Hf	C	3	4	52	○	○	859	42.1	19.0	29	30	34
比較例2-1	2.32	—	0.65	0.62Hf, 1.55Zn	B	5	3	14	○	○	707	28.2	24.2	52	54	62
比較例2-2	1.35	1.15	0.61	0.42Mg, 0.82Sn, 1.53Zn	C	10	6	20	○	○	736	27.2	21.3	35	33	33
比較例2-3	—	1.82	0.55	0.61Mn, 0.32Cr, 1.42Ag	D	9	6	33	○	○	763	25.2	20.3	41	40	43

10

20

30

40

表 2 に示すように、本発明例 2 - 1 ~ 本発明例 2 - 17 は、曲げ加工性、耐力、導電率、応力緩和特性に優れた。

一方、本発明の規定を満たさない場合は、特性が優れなかった。すなわち、比較例 2 - 1、2 - 2、2 - 3 (いずれも、請求項 4 に係る発明の比較例) は、その他の元素の添加量が多いために、導電率が劣った。

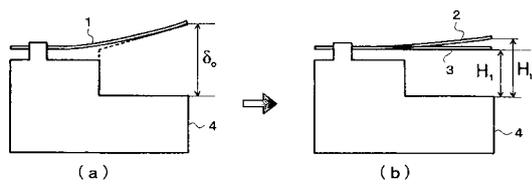
この様に、本発明により、コネクタ材として最適な特性が実現可能である。

【符号の説明】

【 0 0 5 1 】

- 1 初期応力を付与した時の試験片
- 2 負荷を除いた後の試験片
- 3 応力を負荷しなかった場合の試験片
- 4 試験台

【 図 1 】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I		テーマコード(参考)
<b>C 2 2 C</b> 9/05 (2006.01)	C 2 2 C	9/05	
<b>C 2 2 F</b> 1/08 (2006.01)	C 2 2 F	1/08	B
<b>H 0 1 B</b> 1/02 (2006.01)	H 0 1 B	1/02	A
<b>C 2 2 F</b> 1/00 (2006.01)	C 2 2 F	1/00	6 0 2
	C 2 2 F	1/00	6 2 2
	C 2 2 F	1/00	6 2 3
	C 2 2 F	1/00	6 2 4
	C 2 2 F	1/00	6 2 5
	C 2 2 F	1/00	6 3 0 A
	C 2 2 F	1/00	6 3 0 K
	C 2 2 F	1/00	6 6 1 A
	C 2 2 F	1/00	6 8 2
	C 2 2 F	1/00	6 8 3
	C 2 2 F	1/00	6 8 5
	C 2 2 F	1/00	6 8 6 B
	C 2 2 F	1/00	6 9 1 A
	C 2 2 F	1/00	6 9 1 B
	C 2 2 F	1/00	6 9 1 C
	C 2 2 F	1/00	6 9 4 A
	C 2 2 F	1/00	6 0 4

(72)発明者 江口 立彦

東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古河電気工業株式会社内

Fターム(参考) 5G301 AA08 AA14 AA19 AB02 AB05 AD03 AD05