

(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2018-162489

(P2018-162489A)

(43) 公開日 平成30年10月18日(2018.10.18)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)		
C22C	9/06	(2006.01)	C22C	9/06		5G301		
C22F	1/02	(2006.01)	C22F	1/02				
C22F	1/08	(2006.01)	C22F	1/08	B			
C22C	9/10	(2006.01)	C22C	9/10				
H01B	1/02	(2006.01)	H01B	1/02	A			

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-59709 (P2017-59709)
 (22) 出願日 平成29年3月24日 (2017.3.24)

(71) 出願人 502362758
 J X 金属株式会社
 東京都千代田区大手町一丁目1番2号
 (74) 代理人 110000523
 アクシス国際特許業務法人
 (72) 発明者 中村 祐太
 茨城県日立市白銀町1-1-2 J X 金属
 株式会社技術開発センター内
 Fターム(参考) 5G301 AA03 AA08 AA09 AA12 AA13
 AA14 AA20 AA21 AA23 AB02
 AB05 AD03 AD05

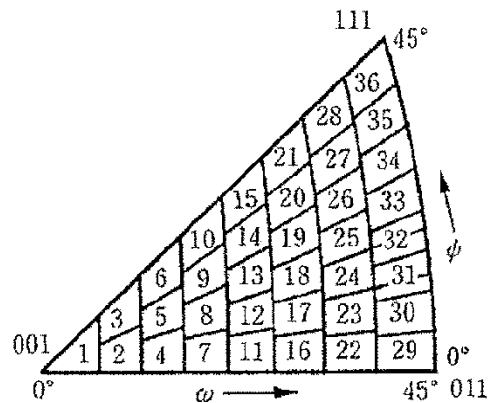
(54) 【発明の名称】 電子材料用銅合金

(57) 【要約】

【課題】電子材料に用いて好適な0.2%耐力、導電率及び曲げ加工性を有するとともに、曲げ加工時におけるスプリングバックを抑制した信頼性の高い電子材料用銅合金を提供する。

【解決手段】この発明の電子材料用銅合金は、0.5~3.0質量%のCo、0.1~1.0質量%のNiを含有し、Coに対するNiの質量比(Ni/Co)が0.1~1.0であり、さらにSiを質量割合で(Ni+Co)/Siが3~5となるように含有し、残部が銅および不可避的不純物からなり、EBSD(Electron Back Scatter Diffraction: 電子後方散乱回折)測定から得られる圧延平行方向(RD)の結晶方位を表したステレオ三角に対し、ベクトル法による表示で用いられる等面積分割を行って得られたボックス番号1、21、36の結晶方位の集積度をそれぞれ S_1 、 S_{21} 、 S_{36} としたとき、 $S = S_{21} / (S_1 + S_{36}) \geq 0.5$ の関係を満たす電子材料用銅合金。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

0.5～3.0質量%のCo、0.1～1.0質量%のNiを含有し、Coに対するNiの質量比(Ni/Co)が0.1～1.0であり、さらにSiを質量割合で(Ni+Co)/Siが3～5となるように含有し、残部が銅および不可避免的不純物からなり、EBSD(Electron Back Scatter Diffraction:電子後方散乱回折)測定から得られる圧延平行方向(RD)の結晶方位を表したステレオ三角に対し、ベクトル法による表示で用いられる等面積分割を行って得られたボックス番号1、21、36の結晶方位の集積度をそれぞれ S_1 、 S_{21} 、 S_{36} としたとき、

$$S = S_{21} / (S_1 + S_{36}) \quad 0.5$$

の関係を満たす電子材料用銅合金。

10

【請求項 2】

JIS H3130(2012)に準拠した90°W曲げ試験において、曲げ試験片における曲げ加工部(3箇所のうち中央部)の実際の曲げ変形角度を(°)とするとき、スプリングバック量を示す-90°の値が5°以下である請求項1に記載の電子材料用銅合金。

【請求項 3】

JIS H3130(2012)に準拠した90°W曲げ試験において、曲げ試験片における曲げ加工部(3箇所のうち中央部)の外周表面におけるJIS B0601(2013)に準拠した表面平均粗さRaが1.0μm以下である請求項1または2に記載の電子材料用銅合金。

20

【請求項 4】

さらにCrを0.5質量%以下で含有する請求項1～3のいずれか一項に記載の電子材料用銅合金。

【請求項 5】

さらにZn及びSnをそれぞれ0.5質量%以下、Mg、Mn、Fe、Ti、Al、P及びBをそれぞれ最大0.2質量%以下で含有し、それらのZn、Sn、Mg、Mn、Fe、Ti、Al、P及びBから選択される少なくとも一種類以上の合計が1.0質量%以下である請求項1～4のいずれか一項に記載の電子材料用銅合金。

30

【請求項 6】

請求項1～5のいずれか一項に記載の電子材料用銅合金を備えた電子部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、各種電子部品に用いることに好適な析出硬化型銅合金であるCu-Co-Ni-Si系合金に関するものであり、特に、曲げ加工時の寸法精度を向上させることのできる技術を提案するものである。

【背景技術】

【0002】

コネクタ、スイッチ、リレー、ピン、端子、リードフレーム等の各種電子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。そして、近年は、電子部品の高集積化及び小型化・薄肉化が急速に進み、これに伴って電子機器部品に使用される銅合金に対する要求はさらに高度化している。特にコネクタを大型化させないためには、650MPa以上の圧延平行方向の0.2%耐力と50%IACS以上の導電率が望まれる。

40

【0003】

高強度及び高導電性の観点から、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代えて、析出硬化型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

50

導性が向上する。このため、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称されるCu-Ni-Si系合金は比較的高い導電性、強度、及び曲げ加工性を有する代表的な銅合金であり、当業界では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り、強度と導電率の向上を図ることができる。

このようなコルソン系合金では、更なる特性の改善を目的として、Coを添加し、またはNiをCoに置き換えたCu-Co-Si系合金が提案されている。

10

【0005】

Cu-Co-Si系合金は一般の曲げ加工性に関し、特許文献1及び2には、Cu-Co-Si系合金で結晶方位を制御する技術が記載されている。

【0006】

具体的には、特許文献1では、EBSD (Electron Back-Scatterer 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{110}<112>の面積率が20%以下、Copper方位{121}<111>の面積率が20%以下、Cube方位{001}<100>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が記載されている。また、特許文献2には、EBSD測定における結晶方位解析において、cube方位{001}<100>の面積率が7~47%であることを特徴とする銅合金板材、さらには、S方位{231}<346>の面積率が5~40%である銅合金板材が記載されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2011-017072号公報

【特許文献2】特許4875768号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0008】

しかしながら、特許文献1及び2に係る銅合金板材は、曲げ加工性が優れているものの、曲げ加工時におけるスプリングバックについてはなお不十分な点が存するものと考えられる。スプリングバックとは、曲げ加工において、材料から成形工具を離すと材料の変形が若干戻ってしまう現象のことである。スプリングバックは、完成部品の寸法精度に悪影響を及ぼす。

【0009】

特許文献1及び2に係る銅合金板材は、Cube方位{001}<100>を発達させて曲げ加工性を改善しているが、Cube方位{001}<100>を発達させた材料のヤング率が低下する傾向にある。一方、スプリングバックの量は、材料の降伏応力に比例し、ヤング率に反比例するため、Cube方位{001}<100>を発達させればスプリングバックが大きくなってしまふ。

40

【0010】

このように、特許文献1及び2に係る銅合金板材は、曲げ加工時におけるスプリングバックにより、完成部品の寸法精度が十分ではなかった。

スプリングバック対策としては、合金に曲げ加工を施す前に曲げ部にVノッチを施す方法などがあるが、不可避免的に曲げ部強度が低下し、割れが生じやすくなる。

【0011】

この発明は、このような問題を解決することを課題とするものであり、その目的は、電子材料に用いて好適な0.2%耐力、導電率及び曲げ加工性を有するとともに、曲げ加工

50

時におけるスプリングバックを抑制した信頼性の高い電子材料用銅合金を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

発明者は鋭意検討の結果、Cu-Co-Si系合金のCoの一部をNiに置換したCu-Co-Ni-Si系合金において、圧延平行方向の結晶方位を表したステレオ三角に対し、ベクトル法による表示で用いられる等面積分割を行って得られた所定位置の結晶方位の集積度を制御することで、曲げ加工時におけるスプリングバックを抑制することができることを見出した。そして、このような結晶方位の集積度の制御は、均質化焼鈍、熱間圧延及び溶体化処理など処理条件を調節することにより実現できるとの新たな知見を得た。

10

【0013】

上記の知見の下、本発明は、0.5～3.0質量%のCo、0.1～1.0質量%のNiを含有し、Coに対するNiの質量比(Ni/Co)が0.1～1.0であり、さらにSiを質量割合で(Ni+Co)/Siが3～5となるように含有し、残部が銅および不可避免的不純物からなり、EBSD(Electron Back Scatter Diffraction: 電子後方散乱回折)測定から得られる圧延平行方向(RD)の結晶方位を表したステレオ三角に対し、ベクトル法による表示で用いられる等面積分割を行って得られたボックス番号1、21、36の結晶方位の集積度をそれぞれ S_1 、 S_{21} 、 S_{36} としたとき、

$$S = S_{21} / (S_1 + S_{36}) \quad 0.5$$

20

の関係を満たす電子材料用銅合金である。

【0014】

本発明の電子材料用銅合金は、JIS H3130(2012)に準拠した90°W曲げ試験において、曲げ試験片における曲げ加工部(3箇所のうち中央部)の実際の曲げ変形角度を(°)とすると、スプリングバック量を示す-90°の値が5°以下であることが好ましい。

【0015】

本発明の電子材料用銅合金は、JIS H3130(2012)に準拠した90°W曲げ試験において、曲げ試験片における曲げ加工部(3箇所のうち中央部)の外周表面におけるJIS B0601(2013)に準拠した表面平均粗さRaが1.0μm以下であることが好ましい。

30

【0016】

本発明の電子材料用銅合金は、さらにCrを0.5質量%以下で含有することが好ましい。

【0017】

本発明の電子材料用銅合金は、さらにZn及びSnをそれぞれ0.5質量%以下、Mg、Mn、Fe、Ti、Al、P及びBをそれぞれ最大0.2質量%以下で含有し、それらのZn、Sn、Mg、Mn、Fe、Ti、Al、P及びBから選択される少なくとも一種類以上の合計が1.0質量%以下であることが好ましい。

40

【0018】

さらに、本発明は、本発明の電子材料用銅合金を備えた電子部品も提供する。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、好適な0.2%耐力、導電率及び曲げ加工性を有するとともに、曲げ加工時におけるスプリングバックを抑制した信頼性の高い電子材料用銅合金を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】図1は、結晶方位を表すWilliams法とベクトル法の回転角のステレオ投影図表示を示す。

50

【図2】図2は、等面積分割で36個に区分したステレオ三角を示す。

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下に、この発明の実施の形態について詳細に説明する。

この発明の一の実施形態の電子材料用銅合金は、0.5～3.0質量%のCo、0.1～1.0質量%のNiを含有し、Coに対するNiの質量比(Ni/Co)が0.1～1.0であり、さらにSiを質量割合で(Ni+Co)/Siが3～5となるように含有し、残部が銅および不可避免的不純物からなり、EBSD(Electron Back Scatter Diffraction: 電子後方散乱回折)測定から得られる圧延平行方向(RD)の結晶方位を表したステレオ三角に対し、ベクトル法による表示で用いられる等面積分割を行って得られたボックス番号1、21、36の結晶方位の集積度をそれぞれ S_1 、 S_{21} 、 S_{36} としたとき、

$$S = S_{21} / (S_1 + S_{36}) \quad 0.5$$

の関係を満たす。

【0022】

(Co、Niの添加量)

Co、NiおよびSiは、適当な熱処理を施すことにより Co_2Si や Ni_2Si として母相中に析出し、導電率を劣化させずに高強度化が図れる。ただし、Ni濃度が0.1質量%未満の場合、またはCo濃度が0.5質量%未満の場合は析出硬化が不十分となり、他方の成分を添加しても所望とする強度が得られない。また、Ni濃度が1.0質量%を超える場合、またはCo濃度が3.0質量%を超える場合は十分な強度が得られるものの、導電性や曲げ加工性、熱間加工性が低下する。

好ましくは、0.2～0.8質量%のNi、1.0～2.5質量%のCoとする。

【0023】

(Coに対するNiの濃度比(Ni/Co))

Ni/Coを調整することにより、強度と導電率の両立を図る。Niの比率を高くする(Coの比率を低くする)と、強度は高くなり、導電率は低下する。一方、Coの比率を高くする(Niの比率を低くする)と、強度は低下し、導電率は高くなる。圧延方向に平行な方向での0.2%耐力を650MPa以上とし、かつ、導電率を50%IACS以上とするためには、Ni/Coを0.1～1.0、好ましくは0.2～0.7となるように調整しておくことよい。

【0024】

(Siの添加量)

Siは質量割合で(Ni+Co)/Siが3～5となるように調整する。上記割合とすれば、析出硬化後の強度と導電率を共に向上させることができる。上記割合が5を超えると、時効処理での Co_2Si や Ni_2Si の析出が不十分になり、強度が低下する。上記割合が3未満であると、 Co_2Si や Ni_2Si として析出しないSiが母相中に固溶し、導電率が低下する。

【0025】

(Crの添加量)

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Crを主成分としたbcc構造の析出粒子またはSiとの化合物を生成する。通常のCu-Co-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、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。しかしながら、Cr濃度が0.5質量%を超えると粗大な第二相粒子を形成しやすくなるため、製品特性を損なう。従って、この発明では、Crを最大で0.5質量%添加することができる。但し、0.03質量%未満ではその効果が小さいので、好ましくは0.03～0

10

20

30

40

50

． 5 質量%、より好ましくは 0.09 ~ 0.3 質量% 添加するのがよい。

【0026】

(Sn 及び Zn の添加量)

Sn 及び Zn においても、微量の添加で、導電率を損なわずに強度、応力緩和特性、めつき性等の製品特性を改善する。添加の効果は主に母相への固溶により発揮される。しかしながら、Sn 及び Zn の各濃度が 0.5 質量%を超えると特性改善効果が飽和するうえ、製造性を損なう。従って、この発明では、Sn 及び Zn はそれぞれ最大 0.5 質量% 添加することができる。但し、Sn 及び Zn の合計が 0.05 質量%未満ではその効果が小さいので、Sn 及び Zn の合計は、好ましくは 0.05 ~ 1.0 質量%、より好ましくは 0.1 ~ 0.5 質量%とすることができる。

10

【0027】

(Mg、Mn、Fe、Ti、Al、P 及び B の添加量)

Mg、Mn、Fe、Ti、Al は、微量の添加で、導電率を損なわずに強度、応力緩和特性等の製品特性を改善する。P は脱酸効果を有し、B は鑄造組織の微細化効果を有し、熱間加工性を向上させる効果を有する。添加の効果は主に母相への固溶により発揮されるが、第二相粒子に含有されることで一層の効果を発揮させることもできる。しかしながら、Mg、Mn、Fe、Ti、Al、P 及び B の各濃度が 0.2 質量%を超えると特性改善効果が飽和するうえ、製造性を損なう。従って、この発明では、Mg、Mn、Fe、Ti、Al、P 及び B をそれぞれ最大 0.2 質量% 添加することができる。但し、Mg、Mn、Fe、Ti、Al、P 及び B の合計が 0.01 質量%未満ではその効果が小さいので、Mg、Mn、Fe、Ti、Al、P 及び B の合計は、好ましくは 0.01 ~ 0.2 質量%、より好ましくは 0.04 ~ 0.2 質量%とすることができる。

20

【0028】

上述した Zn、Sn、Mg、Mn、Fe、Ti、Al、P 及び B を含有する場合、それらの Zn、Sn、Mg、Mn、Fe、Ti、Al、P 及び B から選択される少なくとも一種以上合計は 1.0 質量%以下とする。この合計が 1.0 質量%を超えると、導電率や曲げ加工性が低下し、また製造性が悪化する。

【0029】

(0.2% 耐力)

コネクタ等の所定の電子材料で要求される特性を満たすため、圧延平行方向の 0.2% 耐力は好ましくは 650 MPa 以上、より好ましくは 680 MPa 以上とする。0.2% 耐力の上限値は、特に規制されないが、50% IACS 以上の導電率となるには、典型的には 850 MPa 以下である。

30

0.2% 耐力は、引張試験機を用いて JIS Z 2241 に準拠して測定する。

【0030】

(導電率)

導電率は 50% IACS 以上とする。これにより、電子材料として有効に用いることができる。導電率は JIS H 0505 に準拠して 4 端子法で測定することができる。導電率は、55% IACS 以上であることが好ましい。

40

【0031】

(結晶方位の集積度)

圧延平行方向 (RD) の結晶方位を表したステレオ三角に対し、ベクトル法による表示で用いられる等面積分割を行って得られたボックス番号 1、21、36 の結晶方位の集積度をそれぞれ S_1 、 S_{21} 、 S_{36} としたとき、

$$S = S_{21} / (S_1 + S_{36}) \quad 0.5$$

の関係を満たせば、曲げ加工性が良好となり、また曲げ加工時におけるスプリングバックを有効に抑制することができる。

ここで、 S_1 は $\langle 001 \rangle$ 方向、 S_{21} は $\langle 211 \rangle$ 方向、 S_{36} は $\langle 111 \rangle$ 方向の集積度に相当する。

理由は必ずしも明らかではなくあくまでも推定であるが、結晶の塑性変形のしやすさを

50

表すシュミット (Schmid) 因子が、 $S_{21} : \langle 211 \rangle$ では 0.41 であり、 $S_{36} : \langle 111 \rangle$ 方向では 0.27 であることから、シュミット因子の小さい S_{36} の集積度を減らし、Schmid 因子の大きい S_{21} の集積度を大きくすることで、曲げ加工性を向上させることができると考えられる。また $S_1 : \langle 001 \rangle$ はスプリングバックに悪影響をもたらす Cube 方位 $\{001\} \langle 100 \rangle$ の集積に従って増加するため、 S_1 の集積度を小さくすることでスプリングバックを低減させられると考えられる。

この観点から、 S は、好ましくは 1.0 以上、さらに好ましくは 2.0 以上とする。

結晶方位の集積度は、EBSD (Electron Back Scatter Diffraction: 電子後方散乱回折) 測定により測定することができる。

図 1 は、銅合金の結晶方位を表すベクトル法 (2 軸極点図法) の回転角のステレオ投影図表示である。図 1 において、銅合金板表面の圧延平行方向 (RD) を表す点 RD は、それが載っているステレオ三角 (T1) 上の座標 () で示されている。このステレオ三角を、等面積分割 (Ruerらによる) で 36 個に区分したものが図 2 である。この図 2 のステレオ三角における結晶方位のうち、番号 1 で示された領域にあるものが「ボックス番号 1 の結晶方位」である (古林、「再結晶と材料組織」、第 1 版、内田老鶴圃、第 88 ~ 89 頁参照)。また、「ボックス番号 1 の結晶方位の集積度」は、ボックス番号 1 に相当する方位で表される極点図上の区画の平均強度を表す。ボックス番号 21、36 の結晶方位についても同様に規定する。

【0032】

(スプリングバック量)

スプリングバック量が小さいことは、曲げ加工時におけるスプリングバックが有効に抑制されたことの現れである。この観点から、スプリングバック量は 5° 以下とし、好ましくは 4.0° 以下、さらに好ましくは 3.5° 以下とする。

スプリングバック量は、JIS H 3130 (2012) に準拠した $90^\circ W$ 曲げ試験において、曲げ試験片における曲げ加工部 (3 箇所のうち中央部) の実際の曲げ変形角度を ($^\circ$) とするとき、 -90° の式にて測定することができる。

【0033】

(曲げ加工部外周表面粗さ Ra)

材料表面の微小な凹凸が起点となって亀裂へと成長していく現象があるため、曲げ加工部外周表面粗さ Ra が小さければ、亀裂への成長がしにくく、曲げ加工しやすい。この観点から、曲げ加工部外周表面粗さ Ra は $1.0 \mu\text{m}$ 以下とし、好ましくは $0.8 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.6 \mu\text{m}$ 以下とする。

曲げ加工部外周表面粗さ Ra は、JIS H 3130 (2012) に準拠した $90^\circ W$ 曲げ試験において、曲げ試験片における曲げ加工部 (3 箇所のうち中央部) の外周表面につき、JIS B 0601 (2013) に準拠して測定することができる。

【0034】

(製造方法)

上述したような Cu-Co-Ni-Si 系合金は、インゴットを製造する工程、均質化焼鈍工程、熱間圧延工程、溶体化処理工程、時効処理工程、最終冷間圧延工程を順次に行うことにより製造することができる。なお熱間圧延後、必要に応じて面削を行うことが可能である。

【0035】

具体的には、まず大気溶解炉等を用いて電気銅、Co、Ni、Si 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、溶体化処理、時効処理 ($450 \sim 550$ で $1 \sim 24$ 時間)、最終冷間圧延 (加工度 $10 \sim 50\%$) を行う。最終冷間圧延後に歪取焼鈍を行ってもよい。歪取焼鈍は、通常 Ar 等の不活性雰囲気中で $400 \sim 600$ で $30 \sim 300$ 秒間にわたって行うことができる。なお、溶体化処理後に時効処理、最終冷間圧延の順に行ってもよい。

【0036】

ここで、この製造方法では、インゴット製造の後に、所定の条件の均質化焼鈍、熱間圧

10

20

30

40

50

延及び溶体化処理を行うことが肝要である。従来技術では、これらの工程の条件が最適化されず、この発明のような特性を得ることができず、特にスプリングバックを有意に抑制し得なかった。

以下に、これらの均質化焼鈍、熱間圧延及び溶体化処理の各工程を中心に詳細に述べる。なおその他の工程は、Cu-Co-Ni-Si系合金の製造工程において通常採用される条件とすることが可能である。

【0037】

<インゴット製造>

溶解鑄造は一般的には大気溶解炉で行うが、真空中又は不活性ガス雰囲気中で行うことも可能である。電気銅を溶解した後に、Co、Ni、Si等各試料の組成に応じて原料を添加し、攪拌後一定時間保持して、所望の組成の溶湯を得る。そして、この溶湯を1250以上に調整した後、インゴットに鑄造する。Ni、Co、Si以外、Crを0.5質量%以下、Zn、Sn、Mg、Mn、Fe、Ti、Al、P及びBから選択される少なくとも一種以上を合計1.0質量%以下になるように添加することもできる。

10

【0038】

<均質化焼鈍>

均質化焼鈍を適切な温度・時間で行うことで、鑄造時に生じた粗大なCo-Ni-Si粒子を母相に固溶させ、積層欠陥エネルギーを低い状態にすることができる。積層欠陥エネルギーが低い材料では交差すべりが困難なために、動的回復が起こりにくく、転位が蓄積されやすい。続く熱間圧延において、この蓄積された転位を駆動力として動的再結晶が起こり、結晶粒が微細化される。製品において目的の結晶方位の集積度($S_{21} / (S_{11} + S_{36})$ 0.5)を得るためには、この熱間圧延終了時の結晶粒径が小さい方が好ましい。均質化焼鈍の温度が高すぎる場合、材料が溶解する可能性があるほか、動的再結晶が進行しすぎて熱間圧延終了時の結晶粒が粗大になり、製品において目的の結晶方位の集積度が得られない。均質化焼鈍の温度が低すぎる場合、粗大なCo-Ni-Si粒子を母相に固溶させることができず、製品において目的の方位が得られない。具体的には均質化温度は950~1025が好ましく、時間は1~24hが好ましい。

20

【0039】

<熱間圧延>

均質化焼鈍終了後のインゴットを炉から抽出して熱間圧延を行う。熱間圧延の最終パスにおける圧延ひずみ速度 (sec^{-1})を大きくすることによって、より大きなエネルギーで強加工することができ、動的再結晶により熱間圧延終了時の結晶粒径を小さくすることができる。ここで圧延ひずみ速度は次式で表される。

30

【数1】

$$\varepsilon = \frac{2\pi n}{60\sqrt{r}} \cdot \sqrt{\frac{R}{H_0}} \cdot \ln\left(\frac{1}{1-r}\right)$$

式中、n：ロール回転速度 (rpm)、r：圧下率、R：ロール半径 (mm)、 H_0 ：入側板厚 (mm)である。ひずみ速度が小さすぎる場合、熱間圧延終了時の結晶粒の微細化が不十分となり、製品において目的の結晶方位の集積度が得られない。ひずみ速度が大きすぎる場合は、圧延機の負荷荷重が過大となり現実的ではない。具体的にはひずみ速度は30~60 sec^{-1} 、好ましくは40~60 sec^{-1} とする。

40

また熱間圧延後は速やかに冷却することが望ましい。冷却速度が遅い場合、粗大なCo-Ni-Si粒子が析出してしまふ。粗大なCo-Ni-Si粒子が多く存在した場合、これらを溶体化処理にて十分に固溶させることができず、製品において所定の強度が得られない。また、ボックス番号21に相当する方位の集積度が十分に発達せず、曲げ加工性が低下する。この化合物の析出温度域は400以上であるため、熱間圧延終了後400以下まで急冷 (例えば、水冷) することにより、この析出を抑制することができる。具体的には、400までの冷却速度は15 / sec以上、好ましくは20 / sec以

50

上とする。

【0040】

<溶体化処理>

溶体化処理の目的は、熱間圧延時に析出したCo-Ni-Si粒子を固溶させ、溶体化処理以降の時効硬化能を高めることである。溶体化処理の温度が低すぎると、これらの析出物を十分に固溶させることができず、所定の強度が得られない。またボックス番号21に相当する方位の集積度が十分に発達せず、曲げ加工性が低下する。溶体化処理の温度が高すぎると、析出物による粒界のピン止め効果がなくなり、結晶粒が粗大化して強度が低下する。またボックス番号1に相当する方位の集積度が大きくなり、曲げ加工時のスプリングバックが大きくなる。溶体化処理の温度としては、溶体化処理前の銅合金素材が、第二相粒子組成の固溶限付近の温度になるまで加熱することが好ましい。具体的には、850~1000で0.5~10min加熱する。また、第二相粒子の析出や再結晶粒の粗大化を防止する観点から、溶体化処理後の冷却速度はできるだけ高い方が好ましい。具体的には、材料温度が溶体化処理温度から400まで低下するときの平均冷却速度を15/sec以上とするのが好ましく、50/sec以上とするのがより好ましい。

10

【0041】

<時効処理>

溶体化処理に引き続いて、適切な大きさの析出物が均一に分布するように時効処理を行うことで、所望の強度および導電率が得られる。時効処理の温度は、450より低いと導電率が低くなり、550より高いと強度が低下するので、450~550とすることが好ましい。また時効処理の時間は1~24hが好ましい。時効処理は、酸化被膜の発生を抑制するためにAr、N₂、H₂等の不活性雰囲気で行うことが好ましい。

20

【0042】

<最終冷間圧延>

時効処理後に引き続いて最終の冷間圧延を行うことで、転位を導入し強度上昇をはかる。圧延加工度が高いほど高強度の材料が得られるが、圧延加工度が高すぎるとせん断帯の存在する結晶粒の割合が多くなり曲げ加工性が悪化する。そこで、強度と曲げ加工性の良好なバランスを得るために、最終冷間圧延加工度を10~50%、好ましくは20~40%とする。

30

【0043】

<歪取焼鈍>

最終の冷間圧延に引き続いて、歪取焼鈍を行うことによって、加工中に材料に生じた残留応力を取り除くことができ、ばね性が向上する。歪取焼鈍の保持温度が高すぎると、また保持時間が長すぎると粗大なCo-Ni-Si粒子が析出して強度低下を招く。保持温度は400~600、好ましくは450~550とする。また保持時間は0.5~5min、好ましくは1~3minとする。

【0044】

なお、上記各工程の合間に適宜、表面の酸化スケール除去のための研削、研磨、ショットブラスト酸洗等の工程を行なうことができる。

【0045】

この発明のCu-Co-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、このCu-Co-Ni-Si系銅合金は、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部品等に使用することができる。特に、コネクタを製造する際のプレス時による高い寸法精度を得ることができる。

40

【実施例】

【0046】

次に、この発明の電子材料用銅合金を試作し、その性能を確認したので以下に説明する。但し、ここでの説明は単なる例示を目的とするものであり、それに限定されることを意図するものではない。

50

【 0 0 4 7 】

表 1 に示す成分組成の銅合金を、高周波溶解炉を用いて 1 3 0 0 で溶製し、厚さ 3 0 mm のインゴットに鑄造した。次いで、このインゴットを表 1 に示す条件で均質化した後、表 1 に記載の圧延ひずみ速度で板厚 1 0 mm まで熱間圧延し、熱間圧延終了温度を 9 0 0 とした。熱間圧延終了後は材料温度が 4 0 0 となるまで表 1 に示す平均冷却速度で水冷却し、その後は空气中に放置して冷却した。そして、表面のスケール除去のため厚さ 9 mm まで面削を施した後、冷間圧延を行い、表 1 に示す条件で溶体化処理を実施した後、5 0 0 で 1 2 h の時効処理を行い、最終冷間圧延により厚さ 0 . 1 mm の板とした。最後に、5 0 0 で 1 分間の歪取焼鈍を行った。

このようにして得られた各試験片に対し、以下の特性評価を行った。その結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 8 】

< 強度 (0 . 2 % 耐力) >

各試験片に対し、J I S Z 2 2 4 1 に基づいて圧延平行方向及び圧延直角方向の各方向の引張り試験を行って、0 . 2 % 耐力 (Y S : M P a) を測定し、また、それらの 0 . 2 % 耐力の差を算出した。

< 導電率 >

導電率 (E C ; % I A C S) については、J I S H 0 5 0 5 に準拠し、ダブルブリッジによる体積抵抗率測定により求めた。

< 結晶方位の集積度 >

結晶方位の集積度は 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) 測定を用いて評価した。まず試験片を 2 0 mm 四方に切り出し、圧延面表面をリン酸 6 7 % + 硫酸 1 0 % 溶液中で電圧 1 5 V で 6 0 s e c 電解研磨して、組織を現出させた。測定には日本電子株式会社製 J X A 8 5 0 0 F を用い、試験片の圧延面法線方向 (N D : N o r m a l D i r e c t i o n) を入射電子線に対して 7 0 ° 傾け、圧延平行方向 (R D : R o l l i n g D i r e c t i o n) を試料ホルダーの傾斜方向に合わせて設置し、その傾斜面にフォーカスした電子線を照射した。加速電圧 : 1 5 . 0 k V 、照射電流量 : 5×10^{-8} A 、ワーキングディスタンス : 1 5 m m とし、観察視野 5 0 0 μ m \times 5 0 0 μ m (ステップ幅 1 μ m) で $n = 5$ で測定を行い、その平均値を算出して測定値とした。測定プログラムは T S L O I M d a t a c o l l e c t i o n 、解析プログラムは T S L O I M A n a l y s i s を用いた。圧延平行方向 (R D) から逆極点図を撮影した場合に得られるステレオ三角に対し、ベクトル法による表示で用いられる等面積分割を行って得られたボックス番号 1 、 2 1 、 3 6 の結晶方位の集積度をそれぞれ S_1 、 S_{21} 、 S_{36} とし、 $S = S_{21} / (S_1 + S_{36})$ の値を評価した。

< 曲げ加工性 (曲げ加工後の表面平均粗さ R a) >

J I S - H 3 1 3 0 (2 0 1 2) に従い W 曲げ試験を G o o d w a y (曲げ軸が圧延方向と直交) 、 $R / t = 1 . 0$ ($t = 0 . 1$ mm) で実施し、この試験片の曲げ部の外周表面を観察した。観察方法はレーザーテック社製コンフォーカル顕微鏡 H D 1 0 0 を用いて曲げ部の外周表面を撮影し、付属のソフトウェアを用いて平均粗さ R a (J I S - B 0 6 0 1 : 2 0 1 3 に準拠) を測定し、比較した。なお、曲げ加工前の試料表面はコンフォーカル顕微鏡を用いて観察したところ凹凸は確認できず、平均粗さ R a はいずれも 0 . 2 μ m 以下であった。

曲げ加工後の表面平均粗さ R a が 1 . 0 μ m 以下の場合は、R a が 1 . 0 μ m を超える場合を x と評価した。

< スプリングバック角度 >

J I S H 3 1 3 0 (2 0 1 2) に準拠した 9 0 ° W 曲げ加工を行った試験片について、K E Y E N C E 社製マイクロスコプ V W - 6 0 0 0 を用いて曲げ断面を観察し曲げ角度 (d e g) を測定した。この曲げ角度と、金型で負荷した時の曲げ角度 (= 9 0 °) の差 - 9 0 ° をスプリングバック角度 (d e g) とした。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 9 】

【 表 1 】

	成分						均質化	熱間圧延		溶体化処理
	Co	Ni	Si	Ni/Co	(Ni+Co)/Si	添加元素	温度 (°C)	圧延ひずみ 速度 (s ⁻¹)	400°Cまで の冷却速度 (°C/sec)	温度 (°C)
発明例 1	1.5	0.5	0.48	0.33	4.2	—	1000°C×2h	45	35	925
発明例 2	1.5	0.5	0.48	0.33	4.2	—	1000°C×2h	58	35	925
発明例 3	1.5	0.5	0.48	0.33	4.2	—	1000°C×2h	35	35	925
発明例 4	1.5	0.5	0.48	0.33	4.2	—	1000°C×2h	45	15	925
発明例 5	1.5	0.5	0.48	0.33	4.2	—	1025°C×1h	45	35	925
発明例 6	1.5	0.5	0.48	0.33	4.2	—	950°C×5h	45	35	925
発明例 7	1.5	0.5	0.48	0.33	4.2	0.1Mg	1000°C×2h	45	35	1000
発明例 8	1.5	0.5	0.48	0.33	4.2	0.2Cr	1000°C×2h	45	35	850
発明例 9	1.5	0.5	0.48	0.33	4.2	0.2Sn-0.25Zn	1000°C×2h	45	35	925
発明例 10	1.5	0.5	0.48	0.33	4.2	0.1B	1000°C×2h	45	35	925
発明例 11	1.5	0.5	0.48	0.33	4.2	0.1Mn-0.1Fe	1000°C×2h	45	35	925
発明例 12	1.5	0.5	0.48	0.33	4.2	0.1Al-0.05Ti	1000°C×2h	45	35	925
発明例 13	1.5	0.5	0.48	0.33	4.2	0.2P	1000°C×2h	42	35	925
発明例 14	1.5	0.5	0.40	0.33	5.0	—	1000°C×2h	45	35	925
発明例 15	1.5	0.5	0.58	0.33	3.4	—	1000°C×2h	45	35	925
発明例 16	0.6	0.5	0.26	0.83	4.2	—	1000°C×1.5h	50	35	875
発明例 17	1.1	0.9	0.48	0.82	4.2	—	1000°C×3h	42	35	900
発明例 18	1.8	0.2	0.48	0.11	4.2	—	1000°C×2h	45	35	925
発明例 19	2.8	0.5	0.78	0.18	4.2	—	1000°C×3h	42	35	1000
比較例 1	1.5	0.5	0.48	0.33	4.2	—	1000°C×2h	10	35	925
比較例 2	1.5	0.5	0.48	0.33	4.2	—	1000°C×2h	80	35	—
比較例 3	1.5	0.5	0.48	0.33	4.2	—	900°C×2h	45	35	925
比較例 4	1.5	0.5	0.48	0.33	4.2	—	1050°C×2h	45	30	925
比較例 5	1.5	0.5	0.48	0.33	4.2	—	1000°C×2h	45	2	925
比較例 6	1.5	0.5	0.48	0.33	4.2	—	1000°C×2h	45	35	1025
比較例 7	1.5	0.5	0.48	0.33	4.2	—	1000°C×2h	45	35	825
比較例 8	1.5	0.1	0.36	0.07	4.2	—	1000°C×2h	45	35	925
比較例 9	0.8	1.4	0.52	1.75	4.2	—	1000°C×2h	45	35	975
比較例 10	2.0	—	0.48	0	4.2	—	1000°C×2h	45	35	975
比較例 11	0.4	0.3	0.17	0.75	4.2	—	1000°C×2h	45	35	925
比較例 12	3.5	0.5	0.95	0.14	4.2	—	1000°C×2h	45	35	975
比較例 13	1.6	1.5	0.66	0.94	4.7	—	1000°C×2h	45	35	975
比較例 14	1.5	0.5	0.35	0.33	5.7	—	1000°C×2h	45	35	975
比較例 15	1.5	0.5	0.74	0.33	2.7	—	1000°C×2h	45	35	975
比較例 16	1.5	0.5	0.48	0.33	4.2	0.5Sn-0.8Zn	1000°C×2h	45	35	975

【 0 0 5 0 】

10

20

30

【表 2】

	特性		結晶方位	曲げ表面粗さ	スプリングバック角度 $\Delta \theta$ (deg)
	0.2%耐力 (MPa)	導電率 (%IACS)	$S = S_{21} / (S_1 + S_{36})$		
発明例 1	754	62	2.5	○	2.8
発明例 2	768	60	2.9	○	2.4
発明例 3	744	61	0.8	○	4.5
発明例 4	733	64	0.9	○	4.6
発明例 5	750	60	2.3	○	3.3
発明例 6	735	63	2.1	○	4.5
発明例 7	762	61	1.8	○	3.9
発明例 8	766	59	1.7	○	4.2
発明例 9	755	59	2.0	○	4.4
発明例 10	747	57	2.1	○	3.5
発明例 11	755	60	2.1	○	3.8
発明例 12	770	62	2.2	○	2.8
発明例 13	742	56	3.0	○	3.5
発明例 14	699	57	2.4	○	3.1
発明例 15	755	53	2.4	○	3.1
発明例 16	665	68	2.2	○	3.4
発明例 17	699	66	1.8	○	3.6
発明例 18	687	64	1.9	○	4.4
発明例 19	831	56	1.5	○	3.9
比較例 1	738	59	0.5	×	7.1
比較例 2	熱間圧延不可				
比較例 3	644	63	0.2	×	6.2
比較例 4	744	60	0.4	×	6.6
比較例 5	625	64	0.2	×	5.0
比較例 6	639	64	0.3	○	8.4
比較例 7	630	65	0.3	×	4.8
比較例 8	627	64	0.9	○	4.2
比較例 9	666	46	1.1	○	3.9
比較例 10	622	65	0.6	○	4.2
比較例 11	535	70	1.0	○	3.8
比較例 12	883	45	0.7	×	4.5
比較例 13	790	47	0.7	×	4.2
比較例 14	627	54	1.1	○	3.9
比較例 15	744	47	1.3	○	4.6
比較例 16	738	48	1.4	×	4.1

【0051】

表 1、2 に示すように、発明例 1 ~ 19 はいずれも、所定の条件の均質化焼鈍、熱間圧延及び溶体化処理等を行ったことにより、圧延平行方向の 0.2% 耐力が 650 MPa 以上、導電率が 50% IACS 以上、さらに、 $S = S_{21} / (S_1 + S_{36}) = 0.5$ となった。その結果、良好な曲げ加工部外周表面粗さ R_a 、スプリングバック角度 を得ることができた。

【0052】

比較例 1 は、熱間圧延のひずみ速度が小さすぎるため、 $S = S_{21} / (S_1 + S_{36})$ が小さくなり、曲げ加工部外周表面粗さ R_a 及びスプリングバック角度 が悪化した。

比較例 2 は、熱間圧延のひずみ速度が大きすぎるため、熱間圧延に割れが生じてしまい、製品を得ることができなかった。

10

20

30

40

50

比較例 3 は、均質化処理における温度が低すぎたことにより、粗大な Co - Ni - Si 粒子を母相に固溶させることができず、 $S = S_{21} / (S_1 + S_{36})$ が小さくなり 0.2% 耐力、曲げ加工部外周表面粗さ Ra 及びスプリングバック角度 が悪化した。

比較例 4 は、均質化処理における温度が高すぎたことにより、熱間圧延後の結晶粒が粗大になり、 $S = S_{21} / (S_1 + S_{36})$ が小さくなり、曲げ加工部外周表面粗さ Ra 及びスプリングバック角度 が悪化した。

比較例 5 は、熱間処理後の冷却速度が遅すぎたため、粗大な Co - Ni - Si 粒子が析出してしまい、 $S = S_{21} / (S_1 + S_{36})$ が小さくなって、0.2% 耐力及び曲げ加工部外周表面粗さ Ra が悪化した。

比較例 6 は、溶体化処理における温度が高すぎたため、0.2% 耐力が悪化し、また $S = S_{21} / (S_1 + S_{36})$ が小さくなり、スプリングバック角度 が悪化した。

比較例 7 は、溶体化処理における温度が低すぎたため、0.2% 耐力が悪化し、また $S = S_{21} / (S_1 + S_{36})$ が小さくなり、曲げ加工部外周表面粗さ Ra が悪化した。

比較例 8、9 は、Ni / Co が所定の範囲から外れたことにより、0.2% 耐力ないし導電率が悪化した。

比較例 10 ~ 13 は、Co 又は Ni 量が所定の範囲から外れたことにより、0.2% 耐力、導電率ないし曲げ加工部外周表面粗さ Ra が悪化した。

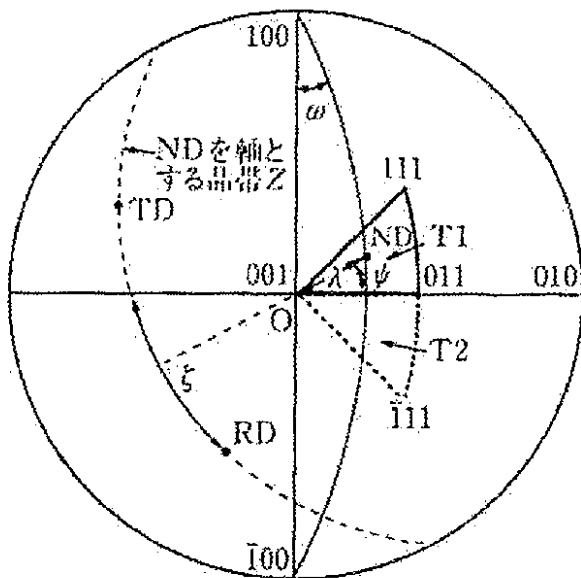
比較例 14、15 は、質量割合で $(Ni + Co) / Si$ が所定の範囲から外れたことにより 0.2% 耐力又は導電率が低くなった。

比較例 16 は、Cu、Co、Ni、Si 以外の添加元素の質量が大きすぎたことにより、導電率及び曲げ加工部外周表面粗さ Ra が悪化した。

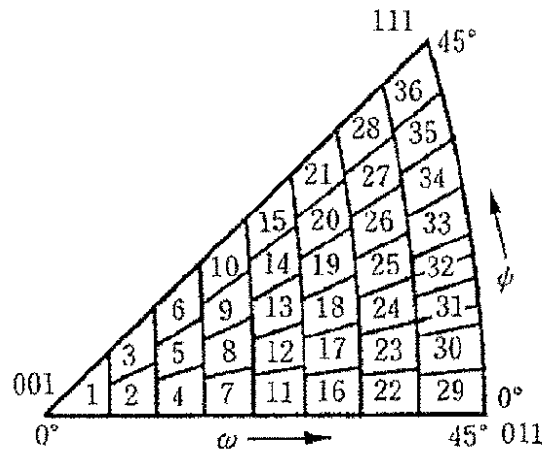
【0053】

以上より、この発明によれば、電子材料に用いて好適な 0.2% 耐力、導電率及び曲げ加工性を有するとともに、曲げ加工時におけるスプリングバックを抑制した信頼性の高い電子材料用銅合金が得られることが解かった。

【図 1】



【図 2】



10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)
C 2 2 F	1/00	(2006.01)	C 2 2 F	1/00	6 0 2	
			C 2 2 F	1/00	6 0 4	
			C 2 2 F	1/00	6 0 6	
			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 2 6	
			C 2 2 F	1/00	6 3 0 A	
			C 2 2 F	1/00	6 3 0 F	
			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 9 4 B	
			C 2 2 F	1/00	6 9 4 A	
			C 2 2 F	1/00	6 9 4 Z	
			C 2 2 F	1/00	6 8 4 A	
			C 2 2 F	1/00	6 9 2 A	
			C 2 2 F	1/00	6 9 2 B	
			C 2 2 F	1/00	6 9 1 Z	
			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 8 5 Z	
			C 2 2 F	1/00	6 8 6 Z	