



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I429764 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：100129928

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 22 日

(51)Int. Cl. : C22C9/00 (2006.01)

C22C9/04 (2006.01)

C22F1/08 (2006.01)

(30)優先權：2010/08/24 日本

JP2010-187294

(71)申請人：J X 日鑛日石金屬股份有限公司 (日本) JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：岡藤康弘 OKAFUJI, YASUHIRO (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

TW 200823303A

TW 200900515A

WO 2009/096546A1

審查人員：潘煒琳

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：4 共 0 頁

(54)名稱

電子材料用 Cu-Co-Si 系合金

(57)摘要

本發明係一種以提供導電性、強度、及彎曲加工性之平衡得到改良之 Cu-Co-Si 系合金為目的之電子材料用銅合金，含有 0.5 ~ 3.0 質量%之 Co、及 0.1 ~ 1.0 質量%之 Si，剩餘部分由 Cu 及不可避免之雜質所構成，且 Co 及 Si 之質量%比(Co/Si)為 $3.5 \leq \text{Co/Si} \leq 5.0$ ，於與壓延方向平行之剖面中，粒徑在 1 ~ 50nm 之範圍之第二相粒子的平均粒徑為 2 ~ 10nm，且該第二相粒子彼此之平均距離為 10 ~ 50nm。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種析出硬化型銅合金，尤其是關於一種適合用於各種電子零件之 Cu-Co-Si 系合金。

【先前技術】

對於連接器、開關、繼電器、接腳 (pin)、端子及引線框架等各種電子零件所使用之電子材料用銅合金，作為其基本特性，要求同時具有高強度及高導電性（或導熱性）。近年來，電子零件之高積體化及小型化、薄壁化快速發展，與此相對應地，對於電子機器零件中所使用之銅合金的要求程度也漸漸提高。尤其是可動連接器等中所使用之銅合金的高電流化持續發展，為了不使連接器大型化，期望該銅合金即使厚壁化（0.3mmt 以上）亦具有良好之彎曲性，且具有 60%（65）IACS 以上之導電率與 650MPa 左右以上之 0.2% 安全限應力。

兼具有相對較高之導電性、強度、及彎曲加工性之代表性銅合金，先前已知有通常稱之為卡遜（Corson）系銅合金之 Cu-Ni-Si 系合金。於該銅合金中，藉由在銅基材中析出微細之 Ni-Si 系金屬間化合物粒子而謀求強度與導電率之提高。然而，由於 Cu-Ni-Si 系難以一面保持高強度一面達成 60%IACS 以上之導電率，故而 Cu-Co-Si 系合金受到關注。Cu-Co-Si 系合金由於鈷矽化物（Co₂Si）之固容量較少，故而具有較 Cu-Ni-Si 系之銅合金更能實現高導電化之優點。

對 Cu-Co-Si 系銅合金之特性產生較大影響之步驟，可列舉固溶化處理、時效處理、最終壓延加工度，其中時效條件係對鈷矽化物之析出物分佈及大小產生較大影響之步驟之一。

專利文獻 1 (日本特開平 9-20943 號公報) 中記載有一種以實現高強度、高導電性、及高彎曲加工性為目的而開發之 Cu-Co-Si 系合金，作為該銅合金之製造方法，記載有如下方法：熱壓延後，實施 85% 以上之冷壓延，於 450~480°C 退火 5~30 分鐘後，實施 30% 以下之冷壓延，進而於 450~500°C 進行 30~120 分鐘之時效處理。

專利文獻 2 (日本特開 2008-56977 號公報) 中記載有一種著眼於銅合金之組成與銅合金中析出之夾雜物大小及總量的 Cu-Co-Si 系合金，且記載於固溶化處理後實施於 400°C 以上、600°C 以下加熱 2 小時以上、8 小時以下之時效處理。

專利文獻 3 (日本特開 2009-242814 號公報) 中例示有一種 Cu-Co-Si 系合金作為可穩定地實現以 Cu-Ni-Si 系難以實現之 50%IACS 以上之高導電率的析出型銅合金材料。此處，記載有如下方法：面削後於 400~800°C 實施 5 秒~20 小時之時效處理，並依序進行 50~98% 之冷壓延、900°C~1050°C 之固溶化處理、及 400~650°C 之時效熱處理。

於專利文獻 4 (WO2009-096546 號) 中記載有一種 Cu-Co-Si 系合金，其特徵在於包含 Co 與 Si 兩者之析出物

尺寸為 5~50nm。且記載固溶化再結晶熱處理後之時效處理較佳為以 450~600°C ×1~4 小時進行。

專利文獻 5(WO2009-116649 號)中記載有一種強度、導電率及彎曲加工性優異之 Cu-Co-Si 系合金。該文獻之實施例中記載有：於 525°C ×120 分鐘之條件下進行時效處理，自室溫起達到最高溫度之升溫速度在 3~25°C / 分鐘之範圍內，關於降溫，至 300°C 係於爐內以 1~2°C / 分鐘之範圍進行冷卻。

專利文獻 6(WO2010-016428 號)中記載有藉由將 Co / Si 比調整至 3.5~4.0 可提高 Cu-Co-Si 系合金之強度、導電率、及彎曲加工性。於再結晶熱處理後實施之時效熱處理中，加熱條件設為於溫度 400~600°C 進行 30~300 分鐘（於實施例中為 525°C ×2 小時），升溫速度設為 3~25K / 分鐘，降溫速度設為 1~2K / 分鐘。又，彎曲性之評價係進行於 90 度 W 彎曲中 R / t = 0 時之評價或於 180 度彎曲中 R / t = 0.5 時之評價，若 GW 及 BW 之一者彎曲，則成為 ○，亦包括 GW 為 ○ 但 BW 成為 × 之結果，無法評價正確之 R / t。又，評價厚度薄至 0.2mmt，無法應對 0.3mmt 等之厚壁化。

[專利文獻 1]日本特開平 9-20943 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2008-56977 號公報

[專利文獻 3]日本特開 2009-242814 號公報

[專利文獻 4]WO2009-096546 號

[專利文獻 5]WO2009-116649 號

[專利文獻 6]WO2010-016428 號

【發明內容】

如上所述，雖然提出有各種 Cu-Co-Si 系合金之特性改良之方案，但並未確立最佳之時效處理條件，以鈷矽化物為代表之第二相粒子之析出狀態尚留有改善的空間。WO2009-096546 號中記載有對有助於強度等之第二相粒子的尺寸進行控制，但實施例中所揭示之內容僅係以 10 萬倍的倍率觀察之結果，這種倍率難以準確測量出 10nm 以下的微細析出物的尺寸。並且，雖然於 WO2009-096546 號中，揭示了析出物的尺寸為 5~50nm，但發明例所揭示之析出物的平均尺寸均為 10nm 以上。

因此，本發明之課題在於提供一種藉由改善第二相粒子之析出狀態而使導電性、強度、及彎曲加工性之平衡得到改良之 Cu-Co-Si 系合金。

本發明人使用穿透式電子顯微鏡 (TEM) 以 100 萬倍之倍率對 1~50nm 左右之超微細之第二相粒子之分佈與合金特性之關係進行了潛心研究，結果發現，此種超微細之第二相粒子之粒徑與第二相粒子彼此之距離對合金特性產生明顯影響。並且可知，利用適當之時效處理控制第二相粒子之平均粒徑與第二相粒子彼此之平均距離，藉此可使 Cu-Co-Si 系合金之導電性、強度、及彎曲加工性之平衡得以改良。

以上述見解為基礎而完成之本發明於一方面，係一種電子材料用銅合金，含有 0.5~3.0 質量%之 Co、及 0.1~1.0

質量%之 Si，剩餘部分由 Cu 及不可避免之雜質所構成，Co 及 Si 之質量%比 (Co/Si) 為 $3.5 \leq \text{Co/Si} \leq 5.0$ ，於與壓延方向平行之剖面中，粒徑在 1~50nm 之範圍之第二相粒子的平均粒徑為 2~10nm，且該第二相粒子彼此之平均距離為 10~50nm。

本發明之電子材料用銅合金，於另一實施形態中，與壓延方向平行之剖面中的平均結晶粒徑為 3~30 μm 。

本發明之電子材料用銅合金，於再另一實施形態中，進而含有選自由 Ni、Cr、Sn、P、Mg、Mn、Ag、As、Sb、Be、B、Ti、Zr、Al 及 Fe 所組成之群中之至少 1 種合金元素，且該合金元素之總量為 2.0 質量%以下。

又，本發明於另一方面，係一種伸銅品，其係對本發明之電子材料用銅合金進行加工而獲得。

又，本發明於再另一方面，係一種電子零件，其具備有本發明之電子材料用銅合金。

根據本發明，可獲得一種強度、導電性、及彎曲加工性之平衡得到提高之 Cu-Co-Si 系合金。

【實施方式】

(組成)

本發明之電子材料用銅合金具有如下組成：含有 0.5~3.0 質量%之 Co、及 0.1~1.0 質量%之 Si，剩餘部分由 Cu 及不可避免之雜質所構成，且 Co 及 Si 之質量%比 (Co/Si) 為 $3.5 \leq \text{Co/Si} \leq 5.0$ 。

若 Co 之添加量過少，則無法獲得作為連接器等電子零

件材料所必需之強度，另一方面，若添加量過多，則於鑄造時生成結晶相而導致鑄造破裂。又，引起熱間加工性之下降而導致熱壓延破裂。因此，設為 0.5~3.0 質量%。Co 之添加量較佳為 0.7~2.0 質量%。

若 Si 之添加量過少，則無法獲得作為連接器等電子零件材料所必需之強度，另一方面，若添加量若過多，則導電率下降顯著。因此，設為 0.1~1.0 質量%。Si 之添加量較佳為 0.15~0.6 質量%。

關於 Co 及 Si 之質量比 (Co/Si)，與強度提高相關之第二相粒子即鈷矽化物之組成為 Co_2Si ，以質量比計為 4.2 可最有效地提高特性。若 Co 及 Si 之質量比過於偏離該值，則任一元素會過剩地存在，過剩元素不但與強度提高無關，而且會導致導電率下降，故而不合適。因此，於本發明中，將 Co 及 Si 之質量%比設為 $3.5 \leq \text{Co}/\text{Si} \leq 5.0$ ，較佳為 $3.8 \leq \text{Co}/\text{Si} \leq 4.5$ 。

若添加特定量之選自由 Ni、Cr、Sn、P、Mg、Mn、Ag、As、Sb、Be、B、Ti、Zr、Al 及 Fe 所組成之群中之至少 1 種元素作為其他添加元素，則具有根據添加元素而改善強度、導電率、彎曲加工性、進而鍍敷性及鑄塊組織之微細化而導致的熱間加工性等的效果。該情形時之合金元素之總量若過剩，則導電率之下降或製造性之劣化明顯，故而最多為 2.0 質量%，較佳為最多為 1.5 質量%。另一方面，為了充分獲得所期望之效果，較佳為將上述合金元素之總量設為 0.001 質量%以上，更佳為設為 0.01 質量%以上。

又，上述合金元素之含量較佳為每種合金元素最多設為 0.5 質量%。其原因在於，若各合金元素之添加量超過 0.5 質量%，則不僅不會進一步推進上述效果，而且會使導電率之下降或製造性之劣化變得明顯。

(第二相粒子)

於本發明中，所謂「第二相粒子」，係指具有與母相不同組成之所有粒子，除由 Co 及 Si 之金屬間化合物（鈷矽化物）所構成之第二相粒子以外，亦包括除 Co 及 Si 以外亦含有其他添加元素或不可避之雜質之第二相粒子。

於本發明中，於與壓延方向平行之剖面中，著眼於粒徑處於 1~50nm 之範圍的第二相粒子，並規定其平均粒徑及粒子間之平均距離。藉由控制此種超微細之第二相粒子之粒徑與第二相粒子彼此之距離而提高合金特性。

具體而言，於與壓延方向平行之剖面中，若粒徑處於 1~50nm 之範圍之第二相粒子的平均粒徑過大，則存在無法獲得充分之強度之傾向，反之，若過小，則存在無法獲得充分之導電率之傾向。因此，較佳為將該平均粒徑控制在 2~10nm，更佳為控制在 2~5nm。

又，不僅控制平均粒徑，控制該第二相粒子彼此之平均距離亦重要。若減小第二相粒子彼此之平均距離，則可獲得較高之強度，較佳為將第二相粒子彼此之平均距離設為 50nm 以下，更佳為設為 30nm 以下。就可析出之添加元素之量與析出物之徑之方面而言，下限為 10nm。

於本發明中，第二相粒子之平均粒徑係藉由以下步驟

而測定。利用穿透式電子顯微鏡，於 100 萬倍之倍率以含有 1~50nm 之第二相粒子 100 個以上之方式進行拍攝，測定各粒子之長徑，將其合計除以粒子個數所得之數值設為平均粒徑。所謂長徑，係指於觀察視野中，於各第二相粒子中連接粒子之輪廓線上最遠之 2 點而成之線段之長度。

於本發明中，第二相粒子彼此之平均距離係藉由以下步驟而進行測定。利用穿透電子顯微鏡，於 100 萬倍之倍率以含有 1~50nm 之第二相粒子 100 個以上之方式進行拍攝，並將觀察視野內之第 2 相粒子個數÷(觀察面積×試樣厚度)再乘以 1/3，藉此求出第二相粒子彼此之平均距離。

(結晶粒徑)

由於結晶粒對強度造成影響，且通常滿足強度與結晶粒之 $-1/2$ 次方成比例之霍爾佩奇 (Hall-Petch) 公式，故而結晶粒越小越佳。然而，於析出強化型合金中，必需留意第二相粒子之析出狀態。於時效處理中，結晶粒內析出之第二相粒子有助於強度提高，但晶界中析出之第二相粒子幾乎無利於強度提高。因此，結晶粒越小，析出反應中之晶界反應之比例變得越高，故而無利於強度提高之粒界析出占支配作用，於結晶粒徑未達 $3\mu\text{m}$ 之情形時，無法獲得所期望之強度。另一方面，粗大之結晶粒使得彎曲加工性降低。

因此，就獲得所期望之強度及彎曲加工性之觀點而言，較佳為將平均結晶粒徑設為 $3\sim 30\mu\text{m}$ 。進而，就高強度及良好之彎曲加工性並存之觀點而言，更佳為將平均結

晶粒徑控制在 $5 \sim 15 \mu\text{m}$ 。

(強度、導電性及彎曲加工性)

本發明之 Cu-Co-Si 系合金於一實施形態中，可使 0.2%安全限應力 (YS) 為 $500 \sim 600\text{Mpa}$ 且導電率具有 $65 \sim 75\% \text{IACS}$ ，較佳為可使 0.2%安全限應力 (YS) 為 $600 \sim 650\text{Mpa}$ 且導電率具有 $65 \sim 75\% \text{IACS}$ ，更佳為可使 0.2%安全限應力 (YS) 為 650MPa 以上且導電率具有 $65\% \text{IACS}$ 以上。

本發明之 Cu-Co-Si 系合金於一實施形態中，於 0.3mm 之厚度下，使用 W 字型之金屬模具進行 Badway (彎曲軸與壓延方向為相同方向) 之 W 彎曲試驗，可將彎曲部分不發生龜裂之最小彎曲半徑 (MBR) 除以板厚 (t) 所得之值即 MBR/t 設為 1.0 以下，較佳為可設為 0.5 以下，更佳為亦可設為 0.1 以下。

(製造方法)

其次，對本發明之銅合金之製造方法進行說明。

本發明之銅合金除了對一部分步驟進行改良以外，可藉由採用卡遜系合金之製造步驟而製造。

對卡遜系銅合金之慣例之製造步驟進行概述。首先，使用大氣熔解爐熔解電解銅、Co、Si 等原料，獲得所期望之組成之熔液。然後，將該熔液鑄造成鑄錠。之後，進行熱壓延，重複冷壓延與熱處理，而加工成具有所期望之厚度及特性之條或板。熱處理有固溶化處理與時效處理。於固溶化處理中，使矽化物 (例：Co-Si 系化合物) 固溶於

Cu 基地中，同時使 Cu 基地再結晶。有時亦以熱壓延兼作固溶化處理。於時效處理中，使經固溶化處理而固溶之矽化物（例：Co-Si 系化合物）以微細粒子之方式析出。利用該時效處理提高強度與導電率。於時效後進行冷壓延，之後進行去應變退火。於上述各步驟之間，可適當進行用以去除表面之氧化皮之研削、研磨、珠粒噴擊酸洗等。再者，固溶化處理之後亦可依序進行冷壓延、時效處理。

對於上述慣例之製造步驟，於製造本發明之銅合金方面必需留意以下方面。

於鑄造時之凝固過程中，粗大之結晶物於其冷卻過程中不可避免地生成粗大之析出物，故而於其後之步驟中必需將該等粗大晶化物、析出物固溶於母相中。因此，較佳為於熱壓延中將材料溫度設為 $950^{\circ}\text{C} \sim 1070^{\circ}\text{C}$ 而加熱 1 小時以上後進行，為了更加均質地進行固溶，較佳為加熱 3~10 小時後進行。與其他卡遜系合金之情形相比， 950°C 以上之溫度條件係較高之溫度設定。若熱壓延前之保持溫度未達 950°C ，則固溶不充分，若超過 1070°C ，則材料有可能熔解。

熱壓延時若材料溫度未達 600°C ，則已固溶之元素之析出變得明顯，故而難以獲得較高之強度。又，為了進行均質之再結晶化，較佳為將熱壓延結束時之溫度設為 850°C 以上。因此，較佳為將熱壓延時之材料溫度設為 $600^{\circ}\text{C} \sim 1070^{\circ}\text{C}$ 之範圍，更佳為設為 $850 \sim 1070^{\circ}\text{C}$ 之範圍。於熱壓延結束後之冷卻過程中，較佳為儘可能地加快冷卻速度，抑制第二相粒子之析出。加快冷卻之方法，有水冷。

進行熱壓延後，於適當重複退火（包括時效處理或再結晶退火）與冷壓延後實施固溶化處理。於固溶化處理中，重要的是藉由充分之固溶而降低粗大之第二相粒子之數量，且防止結晶粒粗大化。具體而言，將固溶化處理溫度設定為 $850^{\circ}\text{C} \sim 1050^{\circ}\text{C}$ 而使第二相粒子固溶。固溶化處理後之冷卻亦越快越佳，具體而言，較理想為設為 $10^{\circ}\text{C} / \text{sec}$ 以上。

又，材料溫度保持在最高到達溫度之適當時間係根據 Co 及 Si 濃度、及最高到達溫度而不同，為了防止再結晶及因其後之結晶粒成長而引起之結晶粒之粗大化，典型的是將材料溫度保持在最高到達溫度之時間控制在 480 秒以下，較佳為 240 秒以下，更佳為 120 秒以下。然而，若材料溫度保持在最高到達溫度之時間過短，則存在無法降低粗大之第二相粒子之數量之情形，故而較佳為設為 10 秒以上，更佳為設為 30 秒以上。

固溶化處理步驟後進行時效處理。於製造本發明之銅合金之方面，期望嚴格控制時效處理之條件。其原因在於，時效處理對控制第二相粒子之分佈狀態產生最大影響。以下對具體之時效處理條件進行說明。

首先，若材料溫度自 350°C 起達到至保持溫度時之升溫速度過高，則析出部位較少，故而第二相粒子之數量變少，且第二相粒子之粒子間距離容易變大。另一方面，若過低，則升溫中第二相粒子變大。因此，設為 $10 \sim 160^{\circ}\text{C} / \text{h}$ ，較佳為設為 $10 \sim 100^{\circ}\text{C} / \text{h}$ ，更佳為設為 $10 \sim 50^{\circ}\text{C} / \text{h}$ 。升溫

速度係藉由（保持溫度 - 350°C） / （材料溫度自 350°C 起上升至保持溫度所需要之時間）而求出。

其次，於將材料之保持溫度（°C）設為 x 、保持溫度之保持時間（h）設為 y 之情形時，以滿足下式： $4.5 \times 10^{16} \times \exp(-0.075x) \leq y \leq 5.6 \times 10^{18} \times \exp(-0.075x)$ 之方式設定保持溫度及保持時間。若 $y > 5.6 \times 10^{18} \times \exp(-0.075x)$ ，則存在第二相粒子過度成長而平均粒徑超過 10nm 之傾向，若 $4.5 \times 10^{16} \times \exp(-0.075x) > y$ ，則存在第二相粒子之成長不充分而平均粒徑未達 2nm 之傾向。

時效處理較佳為以滿足下式： $4.5 \times 10^{16} \times \exp(-0.075x) \leq y \leq 7.1 \times 10^{17} \times \exp(-0.075x)$ 之方式設定保持溫度及保持時間。若於該條件下實施時效處理，則第二相粒子之平均粒徑容易成為 2~5nm。

於圖 4 中，將 x 軸設為材料之保持溫度（°C）、 y 軸設為保持溫度之保持時間（h）而將上述式表示成圖表。

最後，藉由降低材料溫度自保持溫度降低至 350°C 時之降溫速度，而希望提高導電率。然而，若過低，則強度下降，因此，將降溫速度設為 5~200°C/h，較佳為 10~150°C/h，更佳為 20~100°C/h。降溫速度係藉由（保持溫度 - 350°C） / （開始降溫後，材料溫度自保持溫度降低至 350°C 所需要之時間）而求出。

再者，於依序實施固溶化、冷壓延、時效處理之情形時，於時效處理前施加應變而析出速度較快，故而將時效溫度降低加工度（%） $\times 2^\circ\text{C}$ 左右即可。

若時效處理進行多階段時效，則可獲得更加良好之特性。

詳細之條件較佳為於上述條件下進行第一階段之時效處理後，將階段間之溫度差設為 $20^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、各階段之保持時間設為 $3 \sim 20\text{h}$ 而向低溫側進行多階段時效。

將階段間之溫度差設定為 $20^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 之原因在於：若溫度差未達 20°C ，則第二相粒子過度成長而強度下降，另一方面，若溫度差超過 100°C ，則析出速度過慢而效果較小。階段間之溫度差較佳為 $30 \sim 70^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $40 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 。例如，於 480°C 下進行第一階段之時效處理之情形時，可於比第一階段低 $20 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 之保持溫度即 $380 \sim 460^{\circ}\text{C}$ 下進行第二階段之時效處理。第三階段以後亦相同。再者，即使進行保持溫度未達 350°C 之時效處理，第二相粒子之分佈狀態亦幾乎無變化，故而無需超出需要地設定時效處理之階段數。較佳之階段數為二階段或三階段，更佳為三階段。

將各階段之保持時間設定為 $3 \sim 20\text{h}$ 之原因在於：若保持時間未達 3h ，則無法獲得效果，另一方面，若超過 20h ，則時效時間變得過長，從而增加製造成本。保持時間較佳為 $4 \sim 15\text{h}$ ，更佳為 $5 \sim 10\text{h}$ 。

以上對材料溫度自保持溫度起降低至 350°C 時之降溫速度進行了闡述，即使於進行多階段時效之情形時，亦較佳為於材料溫度為 350°C 以上時以相同之降溫速度進行。進行多階段時效之情形的降溫速度係藉由（第一階段之保持溫度 - 350°C ） / （於第一階段結束後開始降溫後，材料溫

度自保持溫度起降低至 350°C 所需要之時間－各階段中之保持時間) 而求出。即，自降溫時間扣除各階段中之保持時間來計算降溫速度。

時效處理後，視需要進行冷壓延。壓延加工度較佳為 5～40%。冷壓延後，視需要進行去應變退火。退火溫度為 300～600°C 且較佳為 5 秒～10 小時。

本發明之 Cu-Si-Co 系合金可加工成各種伸銅品，例如板、條、管、棒及線，進而，本發明之 Cu-Si-Co 系銅合金可用於引線框架、連接器、接腳、端子、繼電器、開關、二次電池用箔材等電子零件等。

[實施例]

以下表示本發明之實施例與比較例，但該等實施例係為了更好地理解本發明及其優點而提供者，而非意圖限定發明。

<例 1>

使用高頻熔解爐，於 Ar 環境中，以 1300°C 對具有含有表 1 中記載之質量濃度之 Co 及 Si，且剩餘部分由 Cu 及不可避免之雜質所構成之成分組成的 Cu-Co-Si 系銅合金進行熔化，而鑄造成厚度 30mm 之鑄錠。

其次，將該鑄錠加熱至 1000°C 並保持 3 小時後，進行熱壓延直至板厚達到 10mm。熱壓延結束時之材料溫度為 850°C。其後，進行水冷。

其次，於材料溫度 600°C、加熱時間 10 小時之條件下實施第一時效處理。

其次，以 95% 以上之加工度實施第一冷壓延。

其次，使 Co 濃度為 0.5~1.0 質量%者於材料溫度 850℃、加熱時間 100 秒之條件下實施固溶化處理，Co 濃度為 1.2 質量%者於材料溫度 900℃、加熱時間 100 秒之條件下實施固溶化處理，Co 濃度為 1.5~1.9 質量%者於加熱溫度 950℃、加熱時間 100 秒之條件下實施固溶化處理，Co 濃度為 2.0 質量%以上者於加熱溫度 1000℃、加熱時間 100 秒之條件下實施固溶化處理，其後進行水冷。

繼而，於表 1 中記載之條件下實施第二時效處理。

繼而，於軋縮率 20%之條件下實施第二冷壓延，而獲得板厚 0.3mm 者與板厚 0.2mm 者之兩種。

最後，於材料溫度 400℃、加熱時間 30 秒之條件下實施去應變退火，而製成各試驗片。同一編號之試驗片存在板厚 0.2mm 與板厚 0.3mm 兩種。

再者，於各步驟間適當進行面削、酸洗、脫脂。

[表 1]

No	添加元素			第二時效處理條件						升溫 速度	降溫 速度
	Co	Si	Co/Si	第一階段		第二階段		第三階段			
				時效 溫度	時間	時效 溫度	時間	時效 溫度	時間		
mass%	mass%		°C	h	°C	h	°C	h	°C/h	°C/h	
1	0.5	0.12	4.2	500	10					10	100
2	0.8	0.2	4.0	510	10					90	100
3	1.2	0.3	4.0	490	20					90	100
4	1.2	0.3	4.0	510	10					150	100
5	1.2	0.3	4.0	530	5					70	100
6	1.5	0.3	5.0	520	5					50	100
7	1.7	0.45	3.8	510	5					50	100
8	1.9	0.45	4.2	550	5					45	100
9	2.1	0.5	4.2	500	50					90	100
10	2.3	0.46	5.0	520	10					40	100
11	2.5	0.7	3.6	500	10					100	5
12	0.5	0.12	4.2	500	10	450	5			10	100
13	0.8	0.2	4.0	510	10	450	7			90	100
14	1.2	0.3	4.0	490	20	400	10			90	100
15	1.2	0.3	4.0	510	10	480	4			150	100
16	1.2	0.3	4.0	530	5	490	5			70	100
17	1.5	0.3	5.0	520	5	470	6			50	100
18	1.7	0.45	3.8	510	5	460	6			50	100
19	1.9	0.45	4.2	550	5	530	3			45	100
20	2.1	0.5	4.2	500	50	450	5			90	100
21	2.3	0.46	5.0	520	10	470	6			40	100
22	2.5	0.7	3.6	500	30	450	5			100	100
23	0.5	0.12	4.2	500	10	450	5	400	5	10	100
24	0.8	0.2	4.0	510	10	450	7	410	7	90	100
25	1.2	0.3	4.0	490	20	400	10	380	10	90	100
26	1.2	0.3	4.0	510	10	480	4	420	4	150	100
27	1.2	0.3	4.0	530	5	490	5	440	5	70	100
28	1.5	0.3	5.0	520	5	470	6	440	6	50	100
29	1.7	0.45	3.8	510	5	460	6	440	6	50	100
30	1.9	0.45	4.2	550	5	530	3	430	3	45	100
31	2	0.48	4.2	500	50	450	5	400	5	90	200
32	2.3	0.46	5.0	520	10	470	6	400	6	40	20
33	2.5	0.7	3.6	500	30	450	5	400	5	100	5
34	1.2	0.3	4.0	480	5					50	100
35	1.2	0.3	4.0	550	20					50	100
36	1.2	0.3	4.0	550	5					5	100
37	0.8	0.2	4.0	550	3					300	100
38	0.9	0.23	3.9	525	2					300	100
39	2.4	0.62	3.9	525	2					300	100
40	1.2	0.3	4.0	480	5	430	5			50	100
41	1.2	0.3	4.0	550	20	500	5			50	100
42	1.2	0.3	4.0	480	5	430	5	380	5	50	100
43	1.2	0.3	4.0	550	20	500	5	450	5	50	100

如下述般對以上述方式獲得之各試驗片進行各種特性評價。

(1) 0.2%安全限應力 (YS) 及拉伸強度 (TS)

依據 JIS-Z2241 進行壓延平行方向之拉伸試驗，測定 0.2%安全限應力 (YS: MPa) 及拉伸強度 (TS: MPa)。

(2) 導電率 (EC)

進行利用雙電橋之體積電阻率測定而求出導電率 (EC: %IACS)。

(3) 平均結晶粒徑 (GS)

以觀察面成為與壓延方向平行之厚度方向之剖面之方式對試驗片進行樹脂填埋，利用機械研磨對觀察面進行鏡面拋光，繼而，於相對於水 100 容量份，以質量濃度 36% 之鹽酸為 10 容量份之比例進行混合而成之溶液中溶解相對於該溶液之重量而為 5% 之重量的三氯化鐵。將試樣於以此種方式製成之溶液中浸漬 10 秒使金屬組織露出。其次，利用光學顯微鏡將該金屬組織放大至 100 倍而拍攝觀察視野為 0.5mm^2 之範圍的照片。繼而，對於各結晶，依據該照片求出各個結晶粒之壓延方向之最大徑與厚度方向之最大徑的平均值，對各觀察視野算出平均值，進而，將觀察視野 15 處之平均值設為平均結晶粒徑。

(4) 彎曲加工性

< W 彎曲 >

使用將厚度 0.2mm 與 0.3mm 之試樣切成寬度 100mm、長度 200mm 者作為彎曲用試驗片。使用 W 字型之金屬模具

對試驗片進行 Badway (彎曲軸與壓延方向為相同方向) 之 W 彎曲試驗, 求出彎曲部分不發生龜裂之最小彎曲半徑 (MBR) 除以板厚 (t) 所得之值即 MBR/t 。

< 180°彎曲 >

使用將厚度 0.2mm 之試樣切成寬度 100mm、長度 200mm 者作為彎曲用試驗片。以特定之彎曲半徑 (R) 將其 Badway 彎曲成 170°左右後, 製成彎曲內側半徑 (R) 之 2 倍之夾持物並壓彎至 180°而進行 180°彎曲試驗, 求出彎曲部分不發生龜裂之最小彎曲半徑 (MBR) 除以板厚 (t) 所得之值即 MBR/t 。

(5) 粒徑處於 1~50nm 之範圍的第二相粒子之平均粒徑及平均距離

使用各試驗片之一部分, 利用雙噴射式電解研磨裝置製作厚度 10~100nm 之觀察用試樣, 利用穿透式電子顯微鏡 (HITACHI-H-9000), 依據上述方法進行測定。將 10 個視野之平均值設為測定值。

於本實施例中, 使用穿透式電子顯微鏡之試樣製作中通常使用之電解研磨法, 亦可利用 FIB (Focused Ion Beam, 聚焦離子束) 製作薄膜而進行測定。

將結果示於表 2 中。以下對各試驗片之結果進行說明。

No.1~33 為發明例, 由於固溶化處理後進行之第二時效處理條件適當, 故而強度、導電率、及彎曲加工性之平衡優異。又, 可知藉由增加時效處理之階段數可進一步提高該平衡。尤其是對於彎曲性, 0.2mm 厚度下之評價結果

[表 2]

No	YS	TS	EC	GS	0.3mmt	0.2mmt	0.2mmt	100 萬倍 TEM :		
					W 彎曲 (B.W.)	W 彎曲 (B.W.)	180°彎曲 (B.W.)	第二相粒子		
	MPa	MPa	%IACS	μm	MBR/t	MBR/t	MBR/t	平均徑	距離	
								nm	nm	
發明例	1	561	582	68	5	0.0	0	0	2.3	19
	2	596	614	66	6	0.1	0	0	3.5	25
	3	645	655	60	15	0.7	0	0.1	2.8	18
	4	620	638	61	15	0.4	0	0	8.7	46
	5	630	642	62	15	0.4	0	0	5.0	31
	6	670	687	58	17	0.8	0	0.3	4.1	24
	7	690	702	55	20	0.9	0	0.3	3.5	19
	8	644	659	59	25	0.5	0	0.1	8.9	47
	9	698	716	55	27	0.9	0	0.3	6.0	31
	10	700	712	55	25	0.9	0	0.3	6.0	30
	11	704	714	53	22	0.9	0	0.3	4.3	21
	12	564	577	70	5	0.0	0	0	2.4	20
	13	609	621	69	6	0.2	0	0	3.5	24
	14	659	670	65	15	0.8	0	0.3	2.9	18
	15	633	650	67	15	0.5	0	0.3	8.7	45
	16	637	648	67	15	0.4	0	0	5.0	30
	17	680	690	63	17	0.8	0	0.4	4.1	24
	18	701	715	60	20	1.0	0	0.4	3.5	19
	19	652	667	63	25	0.5	0	0.3	9.0	47
	20	708	723	61	27	1.0	0	0.4	6.0	30
	21	709	727	60	25	0.9	0	0.4	6.1	30
	22	715	731	60	22	1.0	0	0.4	5.7	27
	23	571	583	71	5	0.0	0	0	2.4	20
	24	608	620	70	6	0.1	0	0	3.7	26
	25	650	663	68	15	0.7	0	0.2	2.9	18
	26	634	652	67	15	0.4	0	0.2	8.8	45
	27	643	653	69	15	0.4	0	0.2	5.2	32
	28	682	695	64	17	0.9	0	0.4	4.2	24
	29	701	719	63	20	1.0	0	0.4	3.7	20
	30	654	667	66	25	0.5	0	0.3	9.0	47
	31	704	720	62	27	1.0	0	0.4	6.2	32
	32	706	721	62	25	0.9	0	0.4	6.2	31
	33	718	732	60	22	1.0	0	0.4	5.7	27
比較例	34	614	624	55	15	0.5	0	0.5	1.4	9
	35	495	505	66	15	0	0	0	13.1	81
	36	524	555	67	15	0.1	0	0	10.8	67
	37	519	543	67	22	0.5	0	0	9.9	62
	38	615	629	67	13	0.7	0	0.5	11.3	76
	39	695	712	60	5	1.5	0.2	0.5	11.3	57
	40	619	629	59	15	0.6	0	0.5	1.4	9
	41	500	510	69	15	0.2	0	0	13.2	80
	42	618	630	60	15	0.6	0	0.5	1.4	9
	43	501	512	70	15	0.1	0	0	13.3	65

< 例 2 >

對於具有含有表 3 中記載之質量濃度之 Co、Si 及其他元素，且剩餘部分由 Cu 及不可避免之雜質所構成之成分組成的 Cu-Co-Si 系銅合金，藉由與例 1 之 No.27 同樣之製造方法製造試驗片。對於所得之試驗片，以與例 1 相同之方式進行特性評價。將結果示於表 4 中。可知即使添加各種元素，亦可獲得本發明之效果。

[表 3]

No	添加元素			
	Co	Si	Co/Si	其他
	mass%	mass%		mass%
2-1	1.2	0.3	4.0	Ni : 0.5、As : 0.1、Sb : 0.1
2-2	1.2	0.3	4.0	Cr : 2.0
2-3	1.2	0.3	4.0	Sn : 0.1、P : 0.1、Mn : 0.1
2-4	1.2	0.3	4.0	Mg : 0.1、B : 0.1、Al : 0.1
2-5	1.2	0.3	4.0	Ag : 1、Be : 0.2
2-6	1.2	0.3	4.0	Ti : 0.2、Zr : 0.1、Fe : 0.1

[表 4]

No	YS	TS	EC	GS	0.3mmt	0.2mmt	0.2mmt	100 萬倍 TEM :	
					W 彎曲 (B.W.)	W 彎曲 (B.W.)	180°彎曲 (B.W.)	第二相粒子	
					MPa	MPa	%IACS	μm	MBR/t
2-1	705	721	63	12	0.6	0	0.4	5.1	31
2-2	648	657	69	13	0.5	0	0	5.3	32
2-3	657	667	65	10	0.5	0	0	5.2	33
2-4	664	672	65	15	0.5	0	0	5.1	31
2-5	728	734	64	13	0.5	0	0	5.2	32
2-6	665	674	70	15	0.5	0	0	5.0	30

< 例 3 >

對於具有含有表 5 中記載之質量濃度之 Co、Si，且剩餘部分由 Cu 及不可避免之雜質所構成之成分組成的 Cu-Co-Si 系銅合金，至第一時效處理利用與例 1 之 No.5 相同之製造方法，於第一時效處理後以 95% 以上之加工度實施第一冷壓延。

其次，於材料溫度 900°C、加熱時間 100 秒之條件下實施固溶化處理，其後進行水冷。

其次，以表 5 中記載之特定之加工度進行第二冷壓延，其後進行第二時效處理，而製造板厚 0.2mm 者與板厚 0.3mm 之試驗片。再者，於各步驟之間適當進行面削、酸洗、脫脂。

對於所得之試驗片，以與例 1 相同之方式進行特性評價。將結果示於表 6 中。可知即使變更時效處理與冷壓延之順序，亦可藉由將時效溫度降低加工度 $\times 2^\circ\text{C}$ 來進行時效處理，而獲得本發明之效果。

[表 5]

No	添加元素			第二 冷壓延 加工度	第二時效處理條件						升溫 速度	降溫 速度
	Co	Si	Co/ Si		第一階段		第二階段		第三階段			
					時效 溫度	時 間	時效 溫度	時 間	時效 溫度	時 間		
	mass%	mass%			°C	h	°C	h	°C	h		
3-1	1.2	0.3	4.0	20%	490	5					70	100
3-2	1.2	0.3	4.0	20%	490	5	450	5			70	100
3-3	1.2	0.3	4.0	20%	490	5	450	5	400	5	70	100
3-4	1.2	0.3	4.0	10%	510	5	470	5	430	5	70	100
3-5	1.2	0.3	4.0	30%	470	5	430	5	390	5	70	100

[表 6]

No	YS	TS	EC	GS	0.3mmt	0.2mmt	0.2mmt	100 萬倍 TEM :	
					W 彎曲 (B.W.)	W 彎曲 (B.W.)	180°彎曲 (B.W.)	第二相粒子	
					MBR/t	MBR/t	MBR/t	平均徑	距離
	MPa	MPa	%IACS	μm				nm	nm
3-1	613	641	62	15	0.4	0	0	5.0	31
3-2	615	645	67	15	0.4	0	0	5.0	30
3-3	623	653	69	15	0.4	0	0	5.1	32
3-4	619	638	69	15	0.3	0	0	5.1	32
3-5	630	661	69	15	0.4	0	0	5.1	32

【圖式簡單說明】

圖 1：藉由一階段時效處理而製造之發明例 N0.1~11 及比較例 No.34~39，對導電率（EC）與 0.2%安全限應力（YS）之關係進行繪圖而成之圖。

圖 2：藉由二階段時效處理而製造之發明例 N0.12~22 及比較例 No.40~41，對導電率（EC）與 0.2%安全限應力（YS）之關係進行繪圖而成之圖。

圖 3：藉由三階段時效處理而製造之發明例 No.23~33 及比較例 No.42~43，對導電率（EC）與 0.2%安全限應力

(YS) 之關係進行繪圖而成之圖。

圖 4：將 x 軸設為材料之保持溫度 ($^{\circ}\text{C}$)、y 軸設為保持溫度下之保持時間 (h) 而將時效處理之較佳條件的邊界線圖表化。

【主要元件符號說明】

無

發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100129928 C11C1/50 (2006.01)

※申請日：100.8.22 ※IPC 分類：F04 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文) C22F1/08 (2006.01)

電子材料用 Cu-Co-Si 系合金

二、中文發明摘要：

本發明係一種以提供導電性、強度、及彎曲加工性之平衡得到改良之 Cu-Co-Si 系合金為目的之電子材料用銅合金，含有 0.5~3.0 質量%之 Co、及 0.1~1.0 質量%之 Si，剩餘部分由 Cu 及不可避免之雜質所構成，且 Co 及 Si 之質量%比 (Co/Si) 為 $3.5 \leq \text{Co/Si} \leq 5.0$ ，於與壓延方向平行之剖面中，粒徑在 1~50nm 之範圍之第二相粒子的平均粒徑為 2~10nm，且該第二相粒子彼此之平均距離為 10~50nm。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1.一種電子材料用銅合金，含有 0.5~3.0 質量%之 Co、及 0.1~1.0 質量%之 Si，剩餘部分由 Cu 及不可避免之雜質所構成，Co 及 Si 之質量%比 (Co/Si) 為 $3.5 \leq \text{Co/Si} \leq 5.0$ ，於與壓延方向平行之剖面中，粒徑在 1~50nm 之範圍之第二相粒子的平均粒徑為 2~10nm，且該第二相粒子彼此之平均距離為 10~50nm。

2.如申請專利範圍第 1 項之電子材料用銅合金，其中，與壓延方向平行之剖面中的平均結晶粒徑為 3~30 μm 。

3.如申請專利範圍第 1 項之電子材料用銅合金，其進而含有選自由 Ni、Cr、Sn、P、Mg、Mn、Ag、As、Sb、Be、B、Ti、Zr、Al 及 Fe 所組成之群中之至少 1 種合金元素，且該合金元素之總量為 2.0 質量%以下。

4.如申請專利範圍第 2 項之電子材料用銅合金，其進而含有選自由 Ni、Cr、Sn、P、Mg、Mn、Ag、As、Sb、Be、B、Ti、Zr、Al 及 Fe 所組成之群中之至少 1 種合金元素，且該合金元素之總量為 2.0 質量%以下。

5.一種伸銅品，其係對申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之電子材料用銅合金進行加工而獲得。

6.一種電子零件，其具備有申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之電子材料用銅合金。

八、圖式：

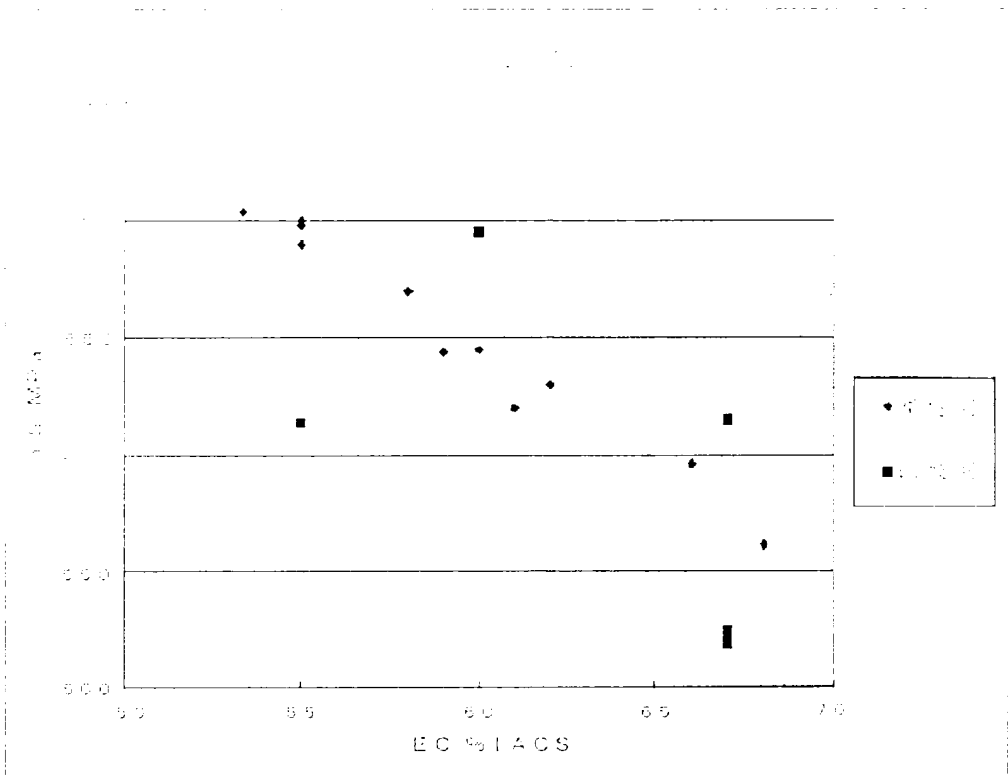


圖 1

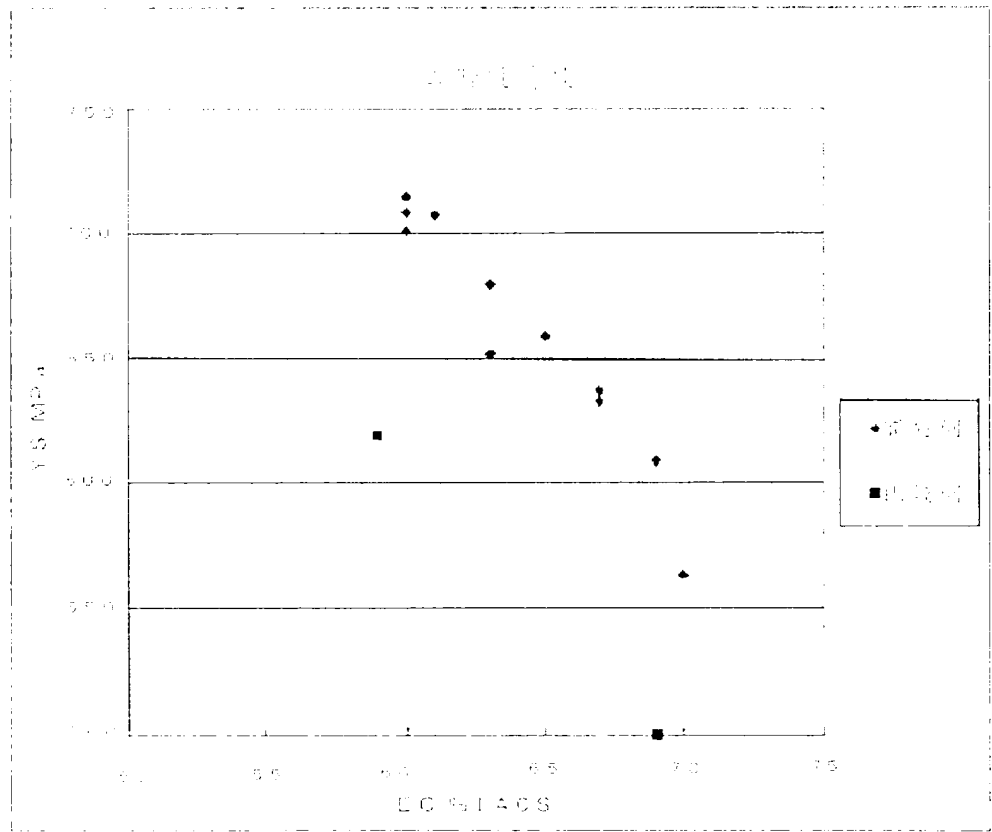


圖 2

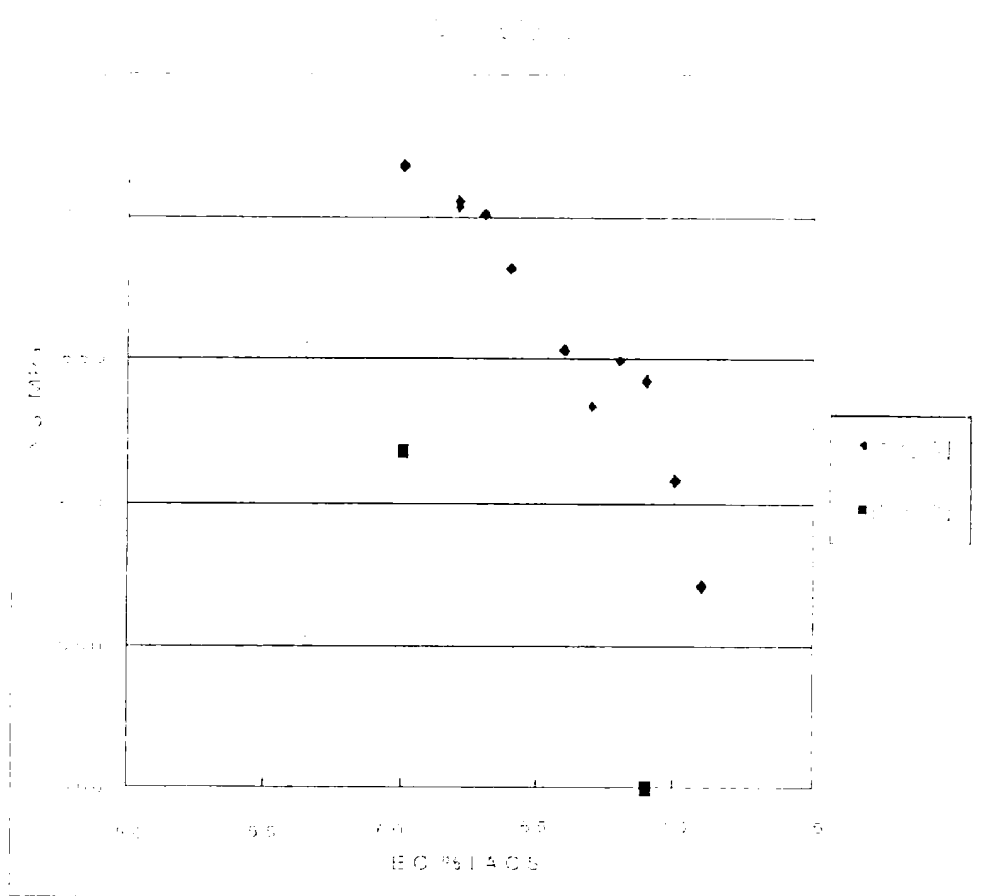


圖 3

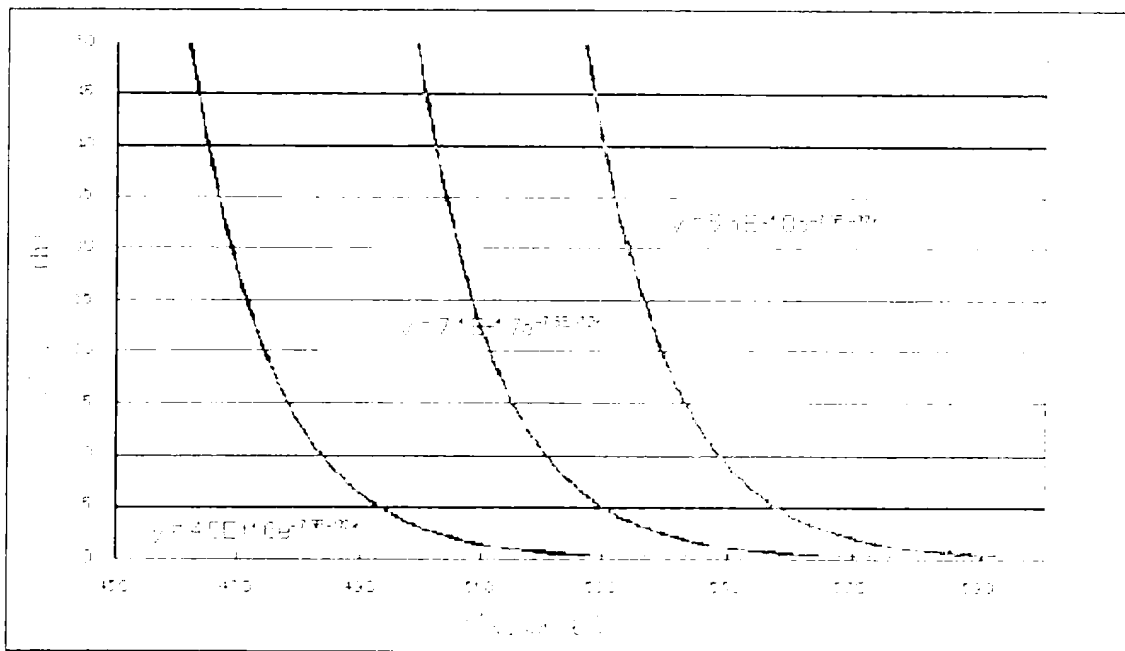


圖 4

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

102年6月6日修正頁(本)
對線

102年6月6日替換頁

為 $MBR/t=0$ ，即使厚至 0.3mm 之板厚，亦可獲得良好之結果。

另一方面，No.34 由於時效處理時之溫度較低且時間亦較短，故而第二相粒子之成長不充分而使平均粒徑為 2nm 以下。因此，與發明例相比，特性之平衡較差。

No.35 由於時效處理時之溫度較高且時間亦較長，故而第二相粒子過度成長而使平均粒徑為 10nm 以上。因此，與發明例相比，特性之平衡較差。

No.36 由於時效處理時之升溫速度過低，故而升溫中第二相粒子過度成長而使平均粒徑為 10nm 以上。因此，與發明例相比，特性之平衡較差。

No.37 由於時效處理時之升溫速度過高，故而析出部位之數量變少而使粒子間距離為 50nm 以上。因此，與發明例相比，特性之平衡較差。

No.38 與 No.39 由於時效處理時之升溫速度過高，故而析出部位之數量變少而使粒子間距離為 50nm 以上。因此，與發明例相比，彎曲性較差。

No.40 係相對於 No.34 而追加第二階段之時效處理之例，由於第一階段之時效處理時之溫度較低且時間亦較短，故而第二相粒子之成長不足而使平均粒徑為 2nm 以下。因此，與發明例相比，特性之平衡較差。

No.41 係相對於 No.35 而追加第二階段之時效處理之例，由於第一階段之時效處理時之溫度較高且時間亦較長，故而第二相粒子過度成長而使平均粒徑為 10nm 以上。

102年6月6日修正
對線頁(本)

102年6月6日替換頁

因此，與發明例相比，特性之平衡較差。

No.42係相對於No.34而追加第二階段及第三階段之時效處理之例，由於第一階段之時效處理時之溫度較低且時間亦較短，故而第二相粒子之成長不足而使粒徑為2nm以下。因此，與發明例相比，特性之平衡較差。

No.43係相對於No.35而追加第二階段及第三階段之時效處理之例，由於第一階段之時效處理時之溫度較高且時間亦較長，故而第二相粒子過度成長而使平均粒徑為10nm以上。因此，與發明例相比，特性之平衡較差。