 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0145556
	(43) 공개일자 2014년12월23일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C22C 9/02 (2006.01) C22F 1/08 (2006.01)	(71) 출원인 제이엑스 닷코 닷세키 킨조쿠 가부시키키가이사 일본국 도쿄토 치요다쿠 오테마치 2초메 6반 3고
(21) 출원번호 10-2014-0070584	(72) 발명자 하타노 다카야키
(22) 출원일자 2014년06월11일 심사청구일자 2014년06월11일	일본 가나가와켄 고자군 사무카와마치 구라미 3반 치 제이엑스 닷코 닷세키 킨조쿠 가부시키키가이사 구라미고쥬 나이
(30) 우선권주장 JP-P-2013-124743 2013년06월13일 일본(JP)	(74) 대리인 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 도전성 및 휨 변형 계수가 우수한 구리 합금판

(57) 요약

(과제) 고강도, 고도전성, 높은 휨 변형 계수 및 우수한 응력 완화 특성을 겸비한 구리 합금판 그리고 이 구리 합금판에 의한 대전류용 전자 부품 및 방열용 전자 부품을 제공한다.

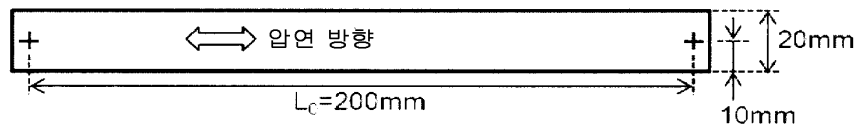
(해결 수단) Sn 을 0.005 ~ 0.25 질량% 함유하고, 잔부가 구리 및 불가피적 불순물로 이루어지고, 350 MPa 이상의 인장 강도를 가지고, 다음 식에 의해 주어지는 A 값이 0.5 이상인 구리 합금판이다.

$$A = 2X_{(111)} + X_{(220)} - X_{(200)}$$

$$X_{(hk1)} = I_{(hk1)} / I_{0(hk1)}$$

(단, $I_{(hk1)}$ 및 $I_{0(hk1)}$ 은 각각 X 선 회절법을 사용하여 압연면 및 동분에 대하여 구한 (hk1) 면의 회절 적분 강도이다)

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

Sn 을 0.005 ~ 0.25 질량% 함유하고, 잔부가 구리 및 불가피적 불순물로 이루어지고, 350 MPa 이상의 인장 강도를 가지고, 다음 식에 의해 주어지는 A 값이 0.5 이상인 것을 특징으로 하는 구리 합금판.

$$A = 2X_{(111)} + X_{(220)} - X_{(200)}$$

$$X_{(hkl)} = I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}$$

(단, $I_{(hkl)}$ 및 $I_{0(hkl)}$ 은 각각 X 선 회절법을 사용하여 압연면 및 동분에 대하여 구한 (hkl) 면의 회절 적분 강도이다)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

Ag, Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Zn, Mg, Si, P, Sn 및 B 중 1 종 이상을 0.2 질량% 이하 함유하는 것을 특징으로 하는 구리 합금판.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

250 ℃ 에서 30 분 가열하였을 때의 압연 방향의 열 신축률이 80 ppm 이하로 조정된 것을 특징으로 하는 구리 합금판.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

도전율이 80 % IACS 이상이고, 관폭 방향의 휨 변형 계수가 115 GPa 이상인 것을 특징으로 하는 구리 합금판.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

250 ℃ 에서 30 분 가열하였을 때의 압연 방향의 열 신축률이 80 ppm 이하로 조정되어 있고, 도전율이 80 % IACS 이상, 관폭 방향의 휨 변형 계수가 115 GPa 이상, 150 ℃ 에서 1000 시간 유지 후의 관폭 방향의 응력 완화율이 50 % 이하인 것을 특징으로 하는 구리 합금판.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

두께가 0.1 ~ 2.0 mm 인 것을 특징으로 하는 구리 합금판.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 구리 합금판을 사용한 대전류용 전자 부품.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 구리 합금판을 사용한 방열용 전자 부품.

명세서

기술분야

본 발명은 구리 합금판 및 통전용 또는 방열용 전자 부품에 관한 것으로, 특히, 전기·전자 기기, 자동차 등에

[0001]

탑재되는 단자, 커넥터, 릴레이, 스위치, 소켓, 버스바, 리드 프레임, 방열판 등의 전자 부품의 소재로서 사용되는 구리 합금판, 및 그 구리 합금판을 사용한 전자 부품에 관한 것이다. 그 중에서도, 전기 자동차, 하이브리드 자동차 등에서 사용되는 대전류용 커넥터나 단자 등의 대전류용 전자 부품의 용도, 또는 스마트폰이나 태블릿 PC 에서 사용되는 액정 프레임 등의 방열용 전자 부품의 용도에 바람직한 구리 합금판 및 그 구리 합금판을 사용한 전자 부품에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 전기·전자 기기, 자동차 등에는, 단자, 커넥터, 스위치, 소켓, 릴레이, 버스바, 리드 프레임, 방열판 등의 전기 또는 열을 전달하기 위한 부품이 장착되어 있고, 이들 부품에는 동합금이 사용되고 있다. 여기서, 전기 전도성과 열 전도성은 비례 관계에 있다.
- [0003] 최근, 전자 부품의 소형화에 수반하여, 휨 변형 계수를 높이는 것이 요구되고 있다. 커넥터 등이 소형화되면, 판 스프링의 변위를 크게 취하는 것이 어려워진다. 이 때문에, 작은 변위로 높은 접촉력을 얻는 것이 필요해져, 보다 높은 휨 변형 계수가 요구되는 것이다.
- [0004] 또, 휨 변형 계수가 높으면, 굽힘 가공시의 스프링 백이 작아져, 프레스 성형 가공이 용이해진다. 후육재(厚肉材)가 사용되는 대전류 커넥터 등에서는 특히 이 장점은 크다.
- [0005] 그리고 스마트폰이나 태블릿 PC 의 액정에는, 액정 프레임이라고 불리는 방열 부품이 사용되고 있지만, 이와 같은 방열 용도의 구리 합금판에 있어서도, 보다 높은 휨 변형 계수가 요구된다. 휨 변형 계수를 높이면 외력이 더해졌을 때의 방열판의 변형이 경감되고, 방열판 주위에 배치되는 액정 부품, IC 칩 등에 대한 보호성이 개선되기 때문이다.
- [0006] 여기서, 커넥터 등의 판 스프링부는, 통상, 그 길이 방향이 압연 방향과 직교하는 방향(굽힘 변형시의 굽힘축이 압연 방향과 평행)으로 채취된다. 이하, 이 방향을 관폭 방향(TD)이라고 한다. 따라서, 휨 변형 계수의 상승은, TD에 있어서 특히 중요하다.
- [0007] 한편, 전자 부품의 소형화에 수반하여, 통전부에 있어서의 동합금의 단면적이 작아지는 경향이 있다. 단면적이 작아지면, 통전하였을 때의 동합금으로부터의 발열이 증대된다. 또, 성장이 현저한 전기 자동차나 하이브리드 전기 자동차에서 사용되는 전자 부품에는, 배터리의 커넥터 등의 현저하게 높은 전류가 흐르는 부품이 있어서, 통전시의 동합금의 발열이 문제가 되고 있다. 발열이 과대해지면, 동합금은 고온 환경에 노출되게 된다.
- [0008] 커넥터 등의 전자 부품의 전기 접점에서는, 구리 합금판에 휨이 주어져 이 휨에 의해 발생하는 응력에 의하여, 접점에서의 접촉력을 얻고 있다. 휨을 준 구리 합금판을 고온 하에 장시간 유지시키면, 응력 완화 현상에 의하여, 응력, 즉 접촉력이 저하되고, 접촉 전기 저항의 증대를 초래한다. 이 문제에 대처하기 위해, 구리 합금판에는 발열량이 줄어들도록 도전성이 보다 우수할 것이 요구되고, 또 발열해도 접촉력이 저하되지 않도록 응력 완화 특성이 보다 우수할 것도 요구되고 있다. 마찬가지로, 방열 용도의 구리 합금판에 있어서도, 외력에 의한 방열판의 크리프 변형을 억제하는 점으로부터, 응력 완화 특성이 우수할 것이 요망되고 있다.
- [0009] 도전율이 높고, 비교적 높은 강도를 갖는 재료로서, Cu-Sn 계 합금이 알려져 있다. 예를 들어, 0.10 ~ 0.15 질량%의 Sn을 함유하는 동합금이 CDA(Copper Development Association) 합금 번호 C14415로서 실용에 제공되고 있다. 또, Cu-Sn 합금은, 이전보다 동합금박으로서 휴대 전화의 플렉시블 프린트 기판이나 리튬 이온 이차 전지 등의 이차 전지의 부극(負極) 집전체 재료에도 사용되고 있다(특허문헌 1, 2).

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2003-286528호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2011-142071호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 그러나, Cu-Sn 계 합금은, 높은 도전율과 강도를 갖지만, 그 TD의 휨 변형 계수는 대전류를 흘리는 부품의 용도 또는 대열량을 방산하는 부품의 용도로서 만족할 수 있는 레벨이 아니었다. 또, 종래의 Cu-Sn 계 합금의 응력 완화 특성의 레벨은 대전류를 흘리는 부품의 용도 또는 대열량을 방산하는 부품의 용도로서 반드시 충분하다고는 말할 수 없었다. 특히, 높은 휨 변형 계수와 우수한 응력 완화 특성을 겸비한 Cu-Sn 계 합금은 지금까지 보고되어 있지 않았다.
- [0012] 예를 들어, 특허문헌 1에서는, 수소 및 산소 농도를 낮게 조정하여, 제조성, 품질 및 특성을 개선한 Cu-Sn 계 합금박이 개시되어 있다. 그러나, 특허문헌 1의 Cu-Sn 계 합금박에서는, 휨 변형 계수의 제어는 실시되지 않았다.
- [0013] 특허문헌 2에서는, TD의 영률(진동법에 의해 측정)이 133.5 GPa인 두께 0.01 mm의 Cu-Sn 계 합금박이 개시되어 있다. 그러나, 휨 변형 계수와 특허문헌 2의 진동법에 의한 영률은, 탄성 계수라고 하는 점에서 유사하지만, 양자의 값은 일치하지 않는다. 또, 특허문헌 2에서는, 최종 냉간 압연 조건을 조정함으로써 영률을 제어하고 있지만, 이 수법에서는, 두께 0.1 mm 이상의 Cu-Sn 계 합금판의 휨 변형 계수를 제어할 수는 없었다. 이것은 0.1 mm의 두께를 경계로 하여 압연 중인 금속 조직의 변형 거동이 크게 변화하기 때문이다.
- [0014] 한편, 후술하는 바와 같이, Cu-Sn 계 합금판의 응력 완화 특성을 개선하기 위해서는, 최종 압연 후에 변형 제거 어닐링을 실시할 필요가 있지만, 특허문헌 1 및 2의 Cu-Sn 계 합금박 모두 이 변형 제거 어닐링이 실시되지 않았다.
- [0015] 그래서, 본 발명은, 고강도, 고도전성, 높은 휨 변형 계수 및 우수한 응력 완화 특성을 겸비한 구리 합금판 및 대전류 용도 또는 방열 용도에 바람직한 전자 부품을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0016] 본 발명자는 예의 검토를 거듭한 결과, Cu-Sn 계 합금판에 대하여, 압연면에 배향하는 결정립의 방위가 TD의 휨 변형 계수에 영향을 미치는 것을 알아냈다. 구체적으로는, 그 휨 변형 계수를 높이기 위해서는, 압연면에 있어서 (111)면 및 (220)면을 늘리는 것이 유효하고, 반대로 (200)면의 증가는 유해하였다.
- [0017] 그리고, 실험적 검토를 거쳐, 그 휨 변형 계수의 지표가 되는 결정 방위 지수를 발명하여, 이 지수를 제어함으로써 그 휨 변형 계수의 개선을 이룰 수 있었다. 그리고 상기 결정 방위 제어에 더하여, 열 신축률을 적정 범위로 조정함으로써 응력 완화 특성이 현저하게 향상되는 것도 알아냈다.
- [0018] 이상의 지견을 기초로 하여 완성한 본 발명은, 일 측면에 있어서, Sn을 0.005 ~ 0.25 질량% 함유하고, 잔부가 구리 및 불가피적 불순물로 이루어지고, 350 MPa 이상의 인장 강도를 가지고, 다음 식에 의해 주어지는 A값이 0.5 이상인 것을 특징으로 하는 구리 합금판이다.
- [0019]
$$A = 2X_{(111)} + X_{(220)} - X_{(200)}$$
- [0020]
$$X_{(hkl)} = I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}$$
- [0021] 단, $I_{(hkl)}$ 및 $I_{0(hkl)}$ 은 각각 X선 회절법을 사용하여 압연면 및 동분(銅粉)에 대하여 구한 (hkl)면의 회절 적분 강도이다.
- [0022] 본 발명에 관련된 구리 합금판은 일 실시양태에 있어서, Ag, Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Zn, Mg, Si, P, Sn 및 B 중 1종 이상을 0.2 질량% 이하 함유한다.
- [0023] 본 발명에 관련된 구리 합금판은 다른 일 실시양태에 있어서, 250 °C에서 30분 가열하였을 때의 압연 방향의 열 신축률이 80 ppm 이하로 조정되어 있다.
- [0024] 본 발명에 관련된 구리 합금판은 또 다른 일 실시양태에 있어서, 도전율이 80 % IACS 이상이고, 판폭 방향의 휨 변형 계수가 115 GPa 이상이다.
- [0025] 본 발명에 관련된 구리 합금판은 다른 일 실시양태에 있어서, 도전율이 80 % IACS 이상, 판폭 방향의 휨 변형 계수가 115 GPa 이상, 150 °C에서 1000시간 유지 후의 판폭 방향의 응력 완화율이 50 % 이하이다.
- [0026] 본 발명에 관련된 구리 합금판은 다른 일 실시양태에 있어서, 두께가 0.1 ~ 2.0 mm이다.

[0027] 본 발명은 다른 일 측면에 있어서, 상기 구리 합금판을 사용한 대전류용 전자 부품이다.

[0028] 본 발명은 다른 일 측면에 있어서, 상기 구리 합금판을 사용한 방열용 전자 부품이다.

발명의 효과

[0029] 본 발명에 의하면, 고강도, 고도전성, 높은 휨 변형 계수 및 우수한 응력 완화 특성을 겸비한 구리 합금판 및 대전류 용도 또는 방열 용도에 바람직한 전자 부품을 제공하는 것이 가능하다. 이 구리 합금판은, 단자, 커넥터, 스위치, 소켓, 릴레이, 버스바, 리드 프레임, 방열판 등의 전자 부품의 소재로서 바람직하게 사용할 수 있고, 특히 대전류를 통전하는 전자 부품의 소재 또는 대열량을 방산하는 전자 부품의 소재로서 유용하다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1 은, 열 신축률 측정용 시험편을 설명하는 도면이다.

도 2 는, 응력 완화율의 측정 원리를 설명하는 도면이다.

도 3 은, 응력 완화율의 측정 원리를 설명하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이하, 본 발명에 대해 설명한다.

[0032] (목표 특성)

[0033] 본 발명의 실시형태에 관련된 Cu-Sn 계 합금판은, 80 % IACS 이상의 도전율을 가지고, 또한 350 MPa 이상의 인장 강도를 갖는다. 도전율이 80 % IACS 이상이면, 통전시의 발열량이 순동과 동등하다고 할 수 있다. 또, 인장 강도가 350 MPa 이상이면, 대전류를 통전하는 부품의 소재 또는 대열량을 방산하는 부품의 소재로서 필요한 강도를 가지고 있다고 말할 수 있다.

[0034] 본 발명의 실시형태에 관련된 Cu-Sn 계 합금판의 TD 의 휨 변형 계수는 115 GPa 이상, 보다 바람직하게는 120 GPa 이상이다. 스프링 휨 계수란, 캔틸레버에 탄성 한계를 초과하지 않는 범위에서 하중을 가하고, 그 때의 휨량으로부터 산출되는 값이다. 구리 합금판의 탄성 계수의 지표로는, 인장 시험에 의해 구하는 영률도 있지만, 스프링 휨 계수의 쪽이 커넥터 등의 판 스프링 접점에 있어서의 접촉력과 보다 양호한 상관을 나타낸다. 종래의 Cu-Sn 계 합금판의 휨 변형 계수는 110 GPa 정도이고, 이것을 115 GPa 이상으로 조정함으로써, 커넥터 등으로 가공한 후에 분명하게 접촉력이 향상되고, 또, 방열판 등으로 가공한 후에 외력에 대해 분명하게 탄성 변형하기 어려워진다.

[0035] 본 발명의 실시형태에 관련된 구리 합금판의 응력 완화 특성에 대해서는, TD 로 0.2 % 내력의 80 % 의 응력을 부가하고, 150 °C 에서 1000 시간 유지하였을 때의 구리 합금판의 응력 완화율 (이하, 간단히 응력 완화율로 적는다) 이 50 % 이하이고, 보다 바람직하게는 40 % 이하, 더욱 바람직하게는 30 % 이하이다. 통상적인 Cu-Sn 계 합금판의 응력 완화율은 70 ~ 80 % 정도이지만, 이것을 50 % 이하로 함으로써, 커넥터로 가공한 후에 대전류를 통전해도 접촉력 저하에 수반되는 접촉 전기 저항의 증가가 생기기 어려워지고, 또, 방열판으로 가공한 후에 열과 외력이 동시에 가해져도 크리프 변형이 생기기 어려워진다.

[0036] (합금 성분 농도)

[0037] Sn 농도는 0.005 ~ 0.25 질량%, 바람직하게는 0.05 ~ 0.20 질량% 로 한다. Sn 이 0.25 질량% 를 초과하면, 80 % IACS 이상의 도전율을 얻는 것이 어려워지고, Sn 이 0.005 % 미만이면, 350 MPa 이상의 인장 강도 및 50 % 이하의 응력 완화율을 얻기가 어려워진다.

[0038] Cu-Sn 계 합금에는, 강도나 내열성을 개선하기 위해서, Ag, Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Zn, Mg, Si, P 및 B 중 1 종 이상을 함유시킬 수 있다. 단, 첨가량이 지나치게 많으면, 도전율이 저하되어 80 % IACS 를 밑돌거나, 제조성이 악화되거나 하기 때문에, 첨가량은 총량으로 0.2 질량% 이하, 보다 바람직하게는 0.1 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.05 질량% 이하로 제한된다. 또, 첨가에 의한 효과를 얻기 위해서는, 첨가량을 총량으로 0.001 질량% 이상으로 하는 것이 바람직하다.

[0039] (압연면의 결정 방위)

[0040] 다음 식에 의해 주어지는 결정 방위 지수 A (이하, 간단히 A 값이라고 적는다) 를 0.5 이상, 보다 바람직하게는

1.0 이상으로 조정한다. 여기서, $I_{(hkl)}$ 및 $I_{0(hkl)}$ 은 각각 X 선 회절법을 사용하여 압연면 및 동분에 대해 구한 (hkl) 면의 회절 적분 강도이다.

[0041] $A = 2X_{(111)} + X_{(220)} - X_{(200)}$

[0042] $X_{(hkl)} = I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}$

[0043] A 값을 0.5 이상으로 조정하면, 휨 변형 계수가 115 GPa 이상이 되고, 동시에 응력 완화 특성도 향상된다. A 값의 상한치에 대해서는, 휨 변형 계수 및 응력 완화 특성 개선면에서는 제한되지 않지만, A 값은 전형적으로는 10.0 이하의 값을 취한다.

[0044] (열 신축률)

[0045] 구리 합금판에 열을 가하면, 극미소한 치수 변화가 생긴다. 본 발명에서는, 이 치수 변화의 비율을 「열 신축률」이라고 한다. 본 발명자는, A 값을 제어한 Cu-Sn 계 동합금에 대하여, 열 신축률을 조정함으로써, 응력 완화율을 현저하게 개선할 수 있다는 것을 알아냈다.

[0046] 본 발명에서는, 열 신축률로서, 250 °C 에서 30 분 가열하였을 때의 압연 방향의 치수 변화율을 사용한다. 이 열 신축률의 절대치 (이하, 간단히 열 신축률이라고 적는다) 를 80 ppm 이하로 조정하는 것이 바람직하고, 50 ppm 이하로 조정하는 것이 더욱 바람직하다. 열 신축률의 하한치에 대해서는, 구리 합금판의 특성면에서는 제한되지 않지만, 열 신축률이 1 ppm 이하가 되는 경우는 적다. A 값을 0.5 이상으로 조정하는 것에 더하여, 열 신축률을 80 ppm 이하로 조정함으로써, 응력 완화율이 50 % 이하가 된다.

[0047] (두께)

[0048] 제품의 두께는 0.1 ~ 2.0 mm 인 것이 바람직하다. 두께가 지나치게 얇으면, 통전부 단면적이 작아져, 통전시의 발열이 증가하기 때문에 대전류를 흘리는 커넥터 등의 소재로서 부적합하고, 또, 약간의 외력에 의해 변형되게 되기 때문에 방열판 등의 소재로서도 부적합하다. 한편, 두께가 지나치게 두꺼우면, 굽힘 가공이 곤란해진다. 이와 같은 관점에서, 보다 바람직한 두께는 0.2 ~ 1.5 mm 이다. 두께가 상기 범위가 됨으로써, 통전시의 발열을 억제하면서, 굽힘 가공성을 양호한 것으로 할 수 있다.

[0049] (용도)

[0050] 본 발명의 실시형태에 관련된 구리 합금판은, 전기·전자 기기, 자동차 등에서 사용되는 단자, 커넥터, 릴레이, 스위치, 소켓, 버스바, 리드 프레임, 방열판 등의 전자 부품의 용도에 바람직하게 사용할 수 있고, 특히, 전자 자동차, 하이브리드 자동차 등에서 사용되는 대전류용 커넥터나 단자 등의 대전류용 전자 부품의 용도, 또는 스마트폰이나 태블릿 PC 에서 사용되는 액정 프레임 등의 방열용 전자 부품의 용도에 유용하다.

[0051] (제조 방법)

[0052] 순동 원료로서 전기동 등을 용해한 후, Sn 및 필요에 따라 다른 합금 원소를 첨가하고, 두께 30 ~ 300 mm 정도의 잉곳으로 주조한다. 이 잉곳을 예를 들어 800 ~ 1000 °C 의 열간 압연에 의해, 두께 3 ~ 30 mm 정도의 판으로 한 후, 냉간 압연과 재결정 어닐링을 반복하고, 최종 냉간 압연에 의해 소정의 제품 두께로 마무리하고 마지막으로 변형 제거 어닐링을 실시한다.

[0053] A 값을 0.5 이상으로 조정하는 방법은 특정 방법에 한정되지 않지만, 예를 들어 열간 압연 조건의 제어에 의해 가능해진다.

[0054] 본 발명의 열간 압연에서는, 850 ~ 1000 °C 로 가열한 잉곳을 1 쌍의 압연 롤 사이에 반복하여 통과시키고, 목표의 판 두께로 마무리해 간다. A 값에는 1 패스당의 가공도가 영향을 미친다. 여기서, 1 패스당의 가공도 R (%) 이란, 압연 롤을 1 회 통과하였을 때의 판 두께 감소율이며, $R = (T_0 - T)/T_0 \times 100$ (T_0 : 압연 롤 통과 전의 두께, T : 압연 롤 통과 후의 두께) 에 의해 주어진다.

[0055] 이 R 에 대하여, 전체 패스 중 최대치 (Rmax) 를 25 % 이하로 하고, 전체 패스의 평균치 (Rave) 를 20 % 이하로 하는 것이 바람직하다. 이들 양 조건을 만족함으로써, A 값이 0.5 이상이 된다. 보다 바람직하게는 Rave 를 19 % 이하로 한다.

[0056] 재결정 어닐링에서는, 압연 조직의 일부 또는 모두를 재결정화시킨다. 최종 냉간 압연 전의 재결정 어닐링에서는, 구리 합금판의 평균 결정 입경을 50 μm 이하로 조정한다. 평균 결정 입경이 지나치게 크면, 제품의

인장 강도를 350 MPa 이상으로 조정하는 것이 어려워진다.

- [0057] 최종 냉간 압연 전의 재결정 어닐링의 조건은, 목표로 하는 어닐링 후의 결정 입경에 기초하여 결정한다. 구체적으로는, 배치로 또는 연속 어닐링로를 사용하여 노 내 온도를 250 ~ 800 °C 로 하여 어닐링을 실시하면 된다. 배치로에서는 250 ~ 600 °C 의 노 내 온도에 있어서 30 분내지 30 시간의 범위에서 가열 시간을 적절히 조정하면 된다. 연속 어닐링로에서는 450 ~ 800 °C 의 노 내 온도에 있어서 5 초내지 10 분의 범위에서 가열 시간을 적절히 조정하면 된다.
- [0058] 최종 냉간 압연에서는, 1 쌍의 압연 롤 사이에 재료를 반복 통과시켜, 목표의 판 두께로 마무리해 간다. 최종 냉간 압연의 가공도는 25 ~ 99 % 로 하는 것이 바람직하다. 여기서 가공도 r (%) 은, $r = (t_0 - t)/t_0 \times 100$ (t_0 : 압연 전의 판 두께, t : 압연 후의 판두께) 에 의해 주어진다. r 이 지나치게 작으면, 인장 강도를 350 MPa 이상으로 조정하는 것이 어려워진다. r 이 지나치게 크면, 압연재의 에지가 균열되는 경우가 있다.
- [0059] 열간 압연 조건 제어에 의한 A 값의 조정에 더하여, 제품의 열 신축률을 80 ppm 이하로 조정함으로써, 응력 완화율이 50 % 이하가 된다. 열 신축률을 80 ppm 이하로 조정하는 방법은, 특정 방법에 한정되지 않지만, 예를 들어 최종 압연 후에 적절한 조건에서 변형 제거 어닐링을 실시함으로써 가능해진다.
- [0060] 즉, 변형 제거 어닐링 후의 인장 강도를 변형 제거 어닐링 전 (최종 압연 된) 의 인장 강도에 대하여, 10 ~ 100 MPa 낮은 값, 바람직하게는 20 ~ 80 MPa 낮은 값으로 조정함으로써, 열 신축률이 80 ppm 이하가 된다. 인장 강도의 저하량이 지나치게 작으면, 열 신축률을 80 ppm 이하로 조정하는 것이 어려워진다. 인장 강도의 저하량이 지나치게 크면, 제품의 인장 강도가 350 MPa 미만이 되는 경우가 있다.
- [0061] 구체적으로는, 배치로를 사용하는 경우에는, 100 ~ 500 °C 의 노 내 온도 에 있어서 30 분내지 30 시간의 범위에서 가열 시간을 적절히 조정함으로써, 또 연속 어닐링로를 사용하는 경우에는 300 ~ 700 °C 의 노 내 온도에 있어서 5 초내지 10 분의 범위에서 가열 시간을 적절히 조정함으로써, 인장 강도의 저하량을 상기 범위로 조정하면 된다.
- [0062] 실시예
- [0063] 이하에 본 발명의 실시예를 비교예와 함께 나타내지만, 이들 실시예는 본 발명 및 그 이점을 보다 잘 이해하기 위해서 제공하는 것이고, 발명이 한정되는 것을 의도하는 것은 아니다.
- [0064] 용동 (溶銅) 에 합금 원소를 첨가한 후, 두께가 200 mm 인 잉곳으로 주조하였다. 잉곳을 850 °C 에서 3 시간 가열하고, 열간 압연에 의해 두께 15 mm 의 판으로 하였다. 열간 압연 후의 판 표면의 산화 스케일을 연삭, 제거한 후, 어닐링과 냉간 압연을 반복하고, 최종 냉간 압연에 의해 소정의 제품 두께로 마무리하였다. 마지막으로 변형 제거 어닐링을 실시하였다.
- [0065] 열간 압연에서는, 1 패스당의 가공도의 최대치 (R_{max}) 및 평균치 (R_{ave}) 를 다양하게 변화시켰다.
- [0066] 최종 냉간 압연 전의 어닐링 (최종 재결정 어닐링) 은, 어닐링시의 두께가 2 mm 를 초과하는 경우에는 배치로를, 두께가 2 mm 이하인 경우에는 연속 어닐링로를 사용하여 실시하였다. 배치로의 경우에는, 가열 시간을 5 시간으로 하고, 노 내 온도를 250 ~ 600 °C 의 범위에서 조정하여, 어닐링 후의 결정 입경을 변화시켰다. 연속 어닐링로의 경우에는, 노 내 온도를 700 °C 로 하고, 가열 시간을 5 초내지 15 분의 사이에서 적절히 조정하여, 어닐링 후의 결정 입경을 변화시켰다. 최종 냉간 압연에서는, 가공도 (r) 를 다양하게 변화시켰다.
- [0067] 변형 제거 어닐링에서는, 연속 어닐링로를 사용하여 노 내 온도를 500 °C 로 하여 가열 시간을 1 초내지 10 분의 사이에서 조정하여, 인장 강도의 저하량을 다양하게 변화시켰다. 또한, 일부의 실시예에서는 변형 제거 어닐링을 실시하지 않았다.
- [0068] 제조 도중의 재료 및 변형 제거 어닐링 후의 재료 (제품) 에 대하여, 다음의 측정을 실시하였다.
- [0069] (성분)
- [0070] 변형 제거 어닐링 후의 재료의 합금 원소 농도를 ICP-질량 분석법으로 분석하였다.
- [0071] (최종 재결정 어닐링 후의 평균 결정 입경)
- [0072] 압연 방향과 직교하는 단면을 기계 연마에 의하여 경면으로 마무리한 후, 에칭에 의해 결정 입계를 출현시켰다.

이 금속 조직 상에 있어서, JIS H 0501 (1999년) 의 절단법에 따라 측정하여, 평균 결정 입경을 구하였다.

[0073] (제품의 결정 방위)

[0074] 변형 제거 어닐링 후의 재료의 압연면에 대하여, 두께 방향으로 (hk1) 면의 X 선 회절 적분 강도 ($I_{(hk1)}$) 를 측정하였다. 또, 구리 분말 (칸토 화학 주식회사 제조, 구리 (분말), 2N5, >99.5 %, 325 mesh) 에 대해서도, (hk1) 면의 X 선 회절 적분 강도 ($I_{0(hk1)}$) 를 측정하였다. X 선 회절 장치에는 (주) 리가쿠 제조 RINT2500 을 사용하여, Cu 관 구 (球) 로, 관 전압 25 kV, 관 전류 20 mA 로 측정을 실시하였다. 측정면 ((hk1)) 은 (111), (220) 및 (200) 의 3 면으로 하고, 다음 식에 의해 A 값을 산출하였다.

[0075]
$$A = 2X_{(111)} + X_{(220)} - X_{(200)}$$

[0076]
$$X(hk1) = I_{(hk1)} / I_{0(hk1)}$$

[0077] (인장 강도)

[0078] 최종 냉간 압연 후 및 변형 제거 어닐링 후의 재료에 대하여, JIS Z 2241 에 규정하는 13B 호 시험편을 인장 방향이 압연 방향과 평행이 되도록 채취하고, JIS Z 2241 에 준거하여 압연 방향과 평행하게 인장 시험을 실시하여, 인장 강도를 구하였다.

[0079] (열 신축률)

[0080] 변형 제거 어닐링 후의 재료로부터, 폭 20 mm, 길이 210 mm 의 단책 (短冊) 형상의 시험편을, 시험편의 길이 방향이 압연 방향과 평행이 되도록 채취하고, 도 1 같이 L_0 (= 200 mm) 의 간격을 두고 2 점의 타흔을 각인하였다. 그 후, 250 °C 에서 30 분 가열하고, 가열 후의 타흔 간격 (L) 을 측정하였다. 그리고, 열 신축률 (ppm) 로서 $(L - L_0) / L_0 \times 10^6$ 의 식에 의해 산출되는 값의 절대치를 구하였다.

[0081] (도전율)

[0082] 변형 제거 어닐링 후의 재료로부터, 시험편의 길이 방향이 압연 방향과 평행이 되도록 시험편을 채취하고, JIS H 0505 에 준거하여 4 단자법에 의하여 20 °C 에서의 도전율을 측정하였다.

[0083] (휨 변형 계수)

[0084] TD 의 휨 변형 계수를 일본 신동 (伸銅) 협회 (JACBA) 기술 표준 「구리 및 구리 합금판조의 캔틸레버에 의한 휨 변형 계수 측정 방법」 에 준하여 측정하였다.

[0085] 관 두께 t, 폭 w (= 10 mm) 의 단책 형상의 시험편을, 시험편의 길이 방향이 압연 방향과 직교하도록 채취하였다. 이 시료의 편단 (片端) 을 고정시키고, 고정단으로부터 L (= 100 t) 의 위치에 P (= 0.15 N) 의 하중을 가하고 이 때의 휨 d 으로부터, 다음 식을 사용하여 TD 의 휨 변형 계수 E 를 구하였다.

[0086]
$$E = 4 \cdot P \cdot (L/t)^3 / (w \cdot d)$$

[0087] (응력 완화율)

[0088] 변형 제거 어닐링 후의 재료로부터, 폭 10 mm, 길이 100 mm 의 단책 형상의 시험편을, 시험편의 길이 방향이 압연 방향과 직교하도록 채취하였다. 도 2 와 같이, l = 50 mm 의 위치를 작용점으로 하여, 시험편에 y_0 의 휨을 주어 TD 의 0.2 % 내력 (JIS Z 2241 에 준거하여 측정) 의 80 % 에 상당하는 응력 (s) 을 부하하였다. y_0 는 다음 식에 의해 구하였다.

[0089]
$$y_0 = (2/3) \cdot l^2 \cdot s / (E \cdot t)$$

[0090] 여기서, E 는 TD 의 휨 변형 계수이고, t 는 시료의 두께이다. 150 °C 에서 1000 시간 가열 후에 하중 제거하고, 도 3 과 같이 영구 변형량 (높이) y 를 측정하여, 응력 완화율 $\{ [y \text{ (mm)} / y_0 \text{ (mm)}] \times 100 \text{ (\%)} \}$ 을 산출하였다.

[0091] 표 1 에 평가 결과를 나타낸다. 표 1 의 최종 재결정 어닐링 후의 결정 입경에 있어서의 「< 10 μm」 의 표기는, 압연 조직의 전체가 재결정화되고 그 평균 결정 입경이 10 μm 미만인 경우, 및 압연 조직의 일부만이 재

결정화된 경우의 쌍방을 포함하고 있다. 또, 변형 제거 어닐링의 인장 강도의 저하에 있어서의 「0 MPa」의 표기는, 변형 제거 어닐링을 실시하지 않은 것을 나타낸다.

표 2 에는, 열간 압연의 각 패스에 있어서의 재료의 마무리 두께 및 1 패스당의 가공도로서, 표 1 의 발명에 1, 발명에 4, 비교예 1 및 비교예 2 의 것을 예시하였다.

표 1

No	제품 두께 (mm)	성분 (질량%)		열간 압연 조건		최종 가공 조건		최종 가공 후 인장 조건		변형 제거 어닐링 후 (제품)		결정립 크기 (μm)	결정립의 방향성 (%)	인장 강도 (MPa)	도전율 (%IACS)	변형 제거 어닐링 후 인장 강도 (MPa)	변형 제거 어닐링 후 인장 강도 (%)
		Sn	Ag, Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Zn, Mg, Si, P, B	최대 가공도 (R _{max} , %)	평균 가공도 (R _{ave} , %)	인장 강도 (MPa)	인장 강도의 저하 (%)	인장 강도 (MPa)	인장 강도의 저하 (%)	인장 강도 (MPa)	도전율 (%IACS)						
발명예 1	0.30	0.119	-	19.6	16.9	30	85	41	8.4	425	88	133	20	133	20		
발명예 2	0.30	0.118	-	21.2	18.3	30	85	35	10	433	88	128	24	128	24		
발명예 3	0.30	0.120	-	23.5	18.5	30	85	16	15	446	88	122	40	122	40		
발명예 4	0.30	0.122	-	24.4	19.4	30	85	29	20	432	87	118	37	118	37		
발명예 5	0.25	0.146	-	19.2	17.3	20	95	22	4.0	506	86	128	30	128	30		
발명예 6	0.25	0.147	-	22.5	19.0	20	95	23	25	504	86	121	27	121	27		
발명예 7	0.25	0.150	-	20.6	18.3	20	95	25	38	489	85	125	29	125	29		
발명예 8	0.25	0.152	-	21.8	18.4	20	95	12	1.8	521	85	124	43	124	43		
발명예 9	0.80	0.103	-	22.6	18.5	<10	50	23	33	382	90	116	34	116	34		
발명예 10	0.80	0.100	-	21.5	18.5	<10	50	22	35	384	90	125	29	125	29		
발명예 11	0.80	0.101	-	21.8	18.1	30	50	23	45	382	90	124	29	124	29		
발명예 12	0.80	0.102	-	21.5	18.4	40	50	22	33	383	90	123	28	123	28		
발명예 13	0.80	0.099	-	21.5	18.4	40	50	22	33	383	90	124	28	124	28		
발명예 14	0.80	0.010	-	19.6	16.9	20	50	21	35	365	83	130	26	130	26		
발명예 15	0.20	0.199	-	20.3	17.2	30	28	22	30	365	83	134	27	134	27		
발명예 16	0.20	0.198	-	19.8	17.0	30	45	24	25	360	83	130	26	130	26		
발명예 17	0.20	0.197	-	20.3	17.2	20	45	20	47	369	83	130	25	130	25		
발명예 18	0.10	0.188	0.05Ag, 0.005Mn, 0.005Mg, 0.005Cr	20.3	17.1	50	45	36	11	361	81	133	19	133	19		
발명예 19	0.10	0.185	0.04Ag, 0.01Zn	20.9	18.3	10	45	23	23	374	81	122	24	122	24		
발명예 20	1.00	0.197	0.005P, 0.0005S, 0.001B, 0.005Zn	21.4	18.4	30	45	32	16	374	81	122	24	122	24		
발명예 21	1.00	0.180	0.01Ni, 0.005Fe, 0.005Co	22.3	18.2	30	45	25	27	384	82	128	26	128	26		
발명예 22	1.20	0.245	-	20.5	17.8	30	40	24	30	371	80	126	27	126	27		
발명예 23	1.20	0.095	-	20.5	17.5	10	70	31	21	2.8	402	93	127	24	127	24	
발명예 24	0.30	0.120	-	19.6	16.9	30	85	3	9.3	462	88	135	56	135	56		
발명예 25	0.25	0.146	-	21.6	18.7	20	95	5	82	2.0	520	86	123	54	123	54	
발명예 26	0.30	0.119	-	20.5	17.1	30	85	0	11.7	466	88	133	62	133	62		
비교예 1	0.30	0.123	-	27.9	18.0	30	85	27	18	0.3	442	87	112	51	112	51	
비교예 2	0.30	0.121	-	23.5	20.9	30	85	31	15	0.2	431	88	114	55	114	55	
비교예 3	0.30	0.117	-	26.5	22.0	30	85	38	8	-0.3	428	88	110	60	110	60	
비교예 4	0.30	0.120	-	28.0	18.8	30	85	0	11.5	0.4	467	88	114	76	114	76	
비교예 5	0.25	0.152	-	23.8	21.5	30	95	24	3.0	-0.9	503	88	109	88	109	88	
비교예 6	0.30	0.102	-	25.7	18.3	<10	50	22	32	0.0	386	90	113	52	113	52	
비교예 7	0.80	0.094	-	21.4	18.2	20	50	22	38	1.5	341	98	125	51	125	51	
비교예 8	0.20	0.200	-	22.6	18.3	30	23	23	28	1.7	338	123	28	17	123	28	
비교예 9	0.80	0.097	-	19.8	17.0	60	50	24	3.0	3.6	340	91	126	18	126	18	
비교예 10	1.20	0.261	-	19.8	17.0	30	40	22	23	3.3	377	79	127	25	127	25	

- 인 용가하지 않는 것을 나타낸다.

[0092]

[0093]

표 2

패스	발명에 1		발명에 4		비교예 1		비교예 2	
	두께 (mm)	가공도 (%)	두께 (mm)	가공도 (%)	두께 (mm)	가공도 (%)	두께 (mm)	가공도 (%)
0	200	-	200	-	200	-	200	-
1	175	12.5	175	12.5	174	13.0	164	18.0
2	148	15.4	145	17.1	148	14.9	133	18.9
3	123	16.9	120	17.2	123	16.9	107	19.5
4	102	17.1	100	16.7	102	17.1	86	19.6
5	82	19.6	81	19.0	83	18.6	66	23.3
6	67	18.3	66	18.5	68	18.1	51	22.7
7	55	17.9	52	21.2	49	27.9	39	23.5
8	45	18.2	41	21.2	40	18.4	30	23.1
9	37	17.8	31	24.4	33	17.5	23	23.3
10	30	18.9	24	22.6	27	18.2	18	21.7
11	25	16.7	19	20.8	22	18.5	15	16.7
12	21	16.0	15	21.1	18	18.2	-	-
13	18	14.3	-	-	15	16.7	-	-
14	15	16.7	-	-	-	-	-	-
최대 가공도	-	19.6	-	24.4	-	27.9	-	23.5
평균 가공도	-	16.9	-	19.4	-	18.0	-	20.9

[0094]

[0095]

발명에 1 ~ 26 의 구리 합금판에서는, Sn 농도를 0.005 ~ 0.25 % 로 조정하고, 열간 압연에 있어서 Rmax 를 25 % 이하, Rave 를 20 % 이하로 하고, 최종 재결정 어닐링에 있어서 결정 입경을 50 μm 이하로 조정하고, 최종 냉간 압연에 있어서 가공도를 25 ~ 99 % 로 하였다. 그 결과, A 값이 0.5 이상이 되고, 80 % IACS 이상의 도전율, 350 MPa 이상의 인장 강도, 115 GPa 이상의 휨 변형 계수가 얻어졌다.

[0096]

또한 발명에 1 ~ 23 에서는, 최종 압연 후의 변형 제거 어닐링에 있어서 인장 강도를 10 ~ 100 MPa 저하시켰기 때문에, 열 신축률이 80 ppm 이하가 되고, 그 결과 50 % 이하의 응력 완화율이 얻어졌다. 한편, 발명에 24, 25 는 변형 제거 어닐링에서의 인장 강도 저하량이 10 MPa 에 못 미쳤기 때문에, 또 발명에 26 은 변형 제거 어닐링을 실시하지 않았기 때문에, 열 신축률이 80 ppm 를 초과하고, 그 결과 응력 완화율이 50 % 를 초과하였다.

[0097]

비교예 1 ~ 6 에서는, Rmax 또는 Rave 가 본 발명의 규정으로부터 벗어났기 때문에, A 값이 0.5 미만이 되었다. 그 결과, 휨 변형 계수가 115 GPa 에 못 미쳤다.

[0098]

이 중 비교예 1 ~ 3, 5, 6 에서는, 인장 강도를 10 ~ 100 MPa 저하시키는 조건으로 변형 제거 어닐링을 실시함으로써, 열 신축률을 80 ppm 이하로 조정하였음에도 불구하고, 응력 완화율이 50 % 를 초과하였다.

[0099]

또, 비교예 4 에서는, A 값이 0.5 미만이 되었던 것에 더하여 변형 제거 어닐링을 실시하지 않고 열 신축률이 80 ppm 을 초과하였기 때문에, 응력 완화율이 80 % 가까이까지 증대하였다. 비교예 4 와 발명에 26 을 비교하면, 변형 제거 어닐링을 실시하지 않았고 열 신축률이 80 ppm 을 초과하여도, A 값을 0.5 이상으로 조정함으로써 응력 완화율이 분명하게 작아지는 것을 알 수 있다. 또한, 특허문헌 1 및 2 의 Cu-Sn 계 합금박의 경우, Rmax 및 Rave 의 제어가 실시되지 않았고, 또 변형 제거 어닐링도 실시되지 않았기 때문에, 그 응력 완화 특성의 레벨은 비교예 4 에 가깝다고 말할 수 있다.

[0100]

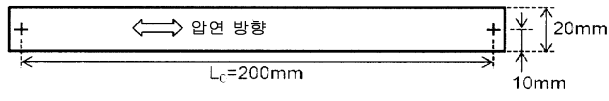
비교예 7 에서는, Sn 농도가 0.005 질량% 미만이었기 때문에, 응력 제거 어닐링 후의 인장 강도가 350 MPa 미만이 되고, 또 응력 완화율이 50 % 를 초과하였다.

[0101]

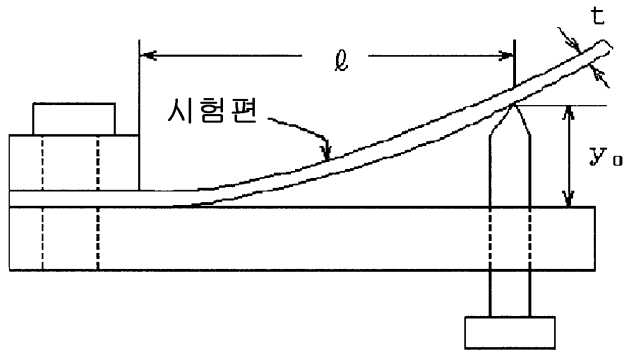
비교예 8 에서는, 최종 냉간 압연에 있어서의 가공도가 25 % 에 못 미쳤기 때문에, 또 비교예 9 에서는 최종 냉간 압연 전의 재결정 어닐링된 결정 입경이 50 μm 를 초과하였기 때문에, 변형 제거 어닐링 후의 인장 강도가 350 MPa 에 못 미쳤다. 비교예 10 에서는, Sn 농도가 0.25 질량% 를 초과하였기 때문에, 도전율이 80 % IACS 미만이 되었다.

도면

도면1



도면2



도면3

