



(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 I582249 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 05 月 11 日

(21)申請案號：101115440 (22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 01 日

(51)Int. Cl. : C22C9/06 (2006.01) C22C9/10 (2006.01)  
C22F1/08 (2006.01)

(30)優先權：2011/05/02 日本 JP2011-102996

(71)申請人：古河電氣工業股份有限公司 (日本) FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD. (JP)  
日本

(72)發明人：磯松岳己 ISOMATSU, TAKEMI (JP) ; 金子洋 KANEKO, HIROSHI (JP) ; 佐藤浩  
二 SATO, KOJI (JP) ; 江口立彥 EGUCHI, TATSUHIKO (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：  
WO 2009/148101A1

審查人員：陳衍任

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：1 共 43 頁

(54)名稱

銅合金板材及其製造方法

(57)摘要

提供一種彎曲加工性優異，具有優異之強度，各特性於壓延平行方向與壓延垂直方向之異向性較少，且適用於電氣、電子機器用之引線框架、連接器、端子材等，及汽車車載用等之連接器或端子材、繼電器、開關等的銅合金板材。一種銅合金板材及其製造方法，該銅合金板材具有下述組成：含有 1.0 質量%以上 5.0 質量%以下之 Ni、0.1 質量%以上 2.0 質量%以下之 Si，且剩餘部分由銅及不可避免之雜質構成，於利用電子背向散射繞射法之結晶方位分析中，具有自立方方位{001}<100>偏移 15°以內之方位的晶粒之面積率為 5%以上 50%以下，具有自立方方位{001}<100>偏移 15°以內之方位的晶粒於 60μm 見方內分散 40 個以上 100 個以下。

# 公告本

## 發明專利說明書

(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：101115440

※申請日：101.5.1

※IPC 分類：

C22C P 56

P 10

C22F 1/08

(2006.01)

(2006.01)

(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

銅合金板材及其製造方法

### 二、中文發明摘要：

提供一種彎曲加工性優異，具有優異之強度，各特性於壓延平行方向與壓延垂直方向之異向性較少，且適用於電氣、電子機器用之引線框架、連接器、端子材等，及汽車車載用等之連接器或端子材、繼電器、開關等的銅合金板材。一種銅合金板材及其製造方法，該銅合金板材具有下述組成：含有 1.0 質量%以上 5.0 質量%以下之 Ni、0.1 質量%以上 2.0 質量%以下之 Si，且剩餘部分由銅及不可避免之雜質構成，於利用電子背向散射繞射法之結晶方位分析中，具有自立方方位 {001}<100> 偏移 15° 以內之方位的晶粒之面積率為 5% 以上 50% 以下，具有自立方方位 {001}<100> 偏移 15° 以內之方位的晶粒於 60 μm 見方內分散 40 個以上 100 個以下。

### 三、英文發明摘要：

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

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種應用於電氣、電子機器用之引線框架、連接器、端子材、繼電器、開關、插座等之銅合金板材及其製造方法。

### 【先前技術】

用於電氣、電子機器用途之銅合金材料所要求之特性項目有導電率、保證應力（降伏應力）、拉伸強度、彎曲加工性、耐應力緩和特性等。近年來，隨著電氣、電子機器之小型化、輕量化、高功能化、高密度構裝化、或使用環境之高溫化，對於該等特性所要求之水準不斷提高。

先前，電氣、電子機器用材料，通常除鐵系材料以外，亦廣泛使用有磷青銅、紅黃銅、黃銅等銅系材料。該等合金藉由 Sn 或 Zn 之固溶強化與利用壓延或拉線等冷加工之加工硬化組合而提升強度。於該方法中，導電率不充分，又，由於藉由施加高壓延率之冷加工而獲得高強度，故而彎曲加工性或耐應力緩和特性不充分。

代替其之強化法，有使微細之第二相於材料中析出的析出強化法。該強化方法具有提高強度並且同時提升導電率之優勢，故而於多數之合金系中進行。然而，隨著近來之電子機器或汽車所使用之零件小型化，銅合金逐漸對更高強度之材料實施更小半徑之彎曲加工，強烈要求彎曲加工性優異之銅合金板材。進而，即便為具有高強度、高彈性及良好之彎曲加工性的板材，於壓延平行方向及壓延垂

直方向上存在特性差一事亦不佳，重要的是於任何方向均顯示良好之特性。尤其是用作超小型端子時，於窄寬度內對接腳模實施微細加工，於此處同樣重要的是於任一方向均顯示良好之特性。於先前之 Cu-Ni-Si 系銅合金中，為了獲得較高之強度，可提高壓延率而獲得較大之加工硬化，但該方法如上所述，會使彎曲加工性劣化，難以兼顧高強度與良好之彎曲加工性。

針對該提升彎曲加工性之要求，已有若干藉由控制結晶方位來解決之提案。例如，於 Cu-Ni-Si 系銅合金中有如下提案。於專利文獻 1 揭示有於 Cu-Ni-Si 系銅合金中，在如結晶粒徑與來自  $\{311\}$ 、 $\{220\}$ 、 $\{200\}$  面之 X 射線繞射強度 I 滿足某條件之結晶方位之情形時，彎曲加工性優異。又，於專利文獻 2 揭示有於 Cu-Ni-Si 系銅合金中，於來自  $\{200\}$  面及  $\{220\}$  面之 X 射線繞射強度滿足某條件之結晶方位之情形時，彎曲加工性優異。又，於專利文獻 3 揭示有於 Cu-Ni-Si 系銅合金中，藉由將立方 (cube) 方位  $\{001\}\langle 100\rangle$  之比例控制於 50% 以下來使彎曲加工性優異。於專利文獻 4 揭示有於 Cu-Ni-Si 系銅合金中，利用較強之冷加工使處於應變狀態之結晶組織再結晶而變為異向性小之結晶組織，並且藉由提高延伸率來使彎曲加工性變良好。於專利文獻 5 揭示有於 Cu-Ni-Si 系銅合金中，藉由將結晶粒徑與立方方位  $\{001\}\langle 100\rangle$  之比例控制為 20~60% 來使強度異向性較小且彎曲加工性優異。於專利文獻 6 揭示有於 Cu-Ni-Si 系銅合金中，藉由將結晶粒徑與立方

方位  $\{001\}\langle 100\rangle$  之比例控制為 5~50% 而無損機械強度、導電率或彎曲加工性且提升疲勞特性。

於專利文獻 1 及專利文獻 2 所記載之發明中，來自特定面之 X 射線繞射的結晶方位之分析係關於具有某寬度之結晶方位之分佈中極其一部分特定之面。又，於專利文獻 3 所記載之發明中，結晶方位之控制係藉由降低固溶熱處理後之壓延加工率來進行。又，未記載立方方位晶粒之面積、分散性，且關於彎曲加工性、強度之異向性亦無揭示。於專利文獻 4 所記載之發明中，利用較強之冷壓延使處於應變狀態之結晶組織再結晶來實現異向性較小之結晶組織，並藉由提高延伸率來實現良好之彎曲加工性，但未進行利用結晶方位控制之特性改善。於專利文獻 5 所記載之發明中，藉由調整固溶處理前之冷壓延中的軋縮率、固溶處理中之升溫速度等步驟而使立方方位聚集，並降低強度及彎曲加工性中之異向性。然而於專利文獻 5 中，由於固溶處理中之升溫速度慢，故而其升溫時間較長，其結果，立方方位晶粒粗大，並且立方方位晶粒之等分散性較差，強度之異向性亦較大。又，於專利文獻 6 所記載之發明中，藉由以 85~99.8% 之高軋縮率進行固溶處理前之冷壓延，並調整其後之固溶處理中之加熱溫度及保持時間，從而使立方方位聚集並提升疲勞特性。然而於專利文獻 6 中，固溶處理之結果為所獲得之立方方位晶粒粗大，並且立方方位晶粒之等分散性較差，強度之異向性亦較大。

又，用於電氣、電子機器用途之銅合金材料所要求之

特性項目之一，要求楊氏模數（縱彈性係數）較低。近年來，隨著連接器等電子零件之小型化的進展，對端子之尺寸精度或加壓加工之公差的要求變得嚴格。藉由降低材料之楊氏模數，可降低尺寸變動對接觸壓力之影響，故而可使設計變得容易。於楊氏模數之測定中，有如下兩種方法：根據利用拉伸試驗而得之應力－應變線圖之彈性區域之斜率來算出之方法，根據使梁（懸臂梁）彎曲時之應力－應變線圖之彈性區域之斜率來算出之方法。

[專利文獻 1]日本特開 2006-009137 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2008-013836 號公報

[專利文獻 3]日本特開 2006-283059 號公報

[專利文獻 4]日本特開 2005-350695 號公報

[專利文獻 5]日本特開 2011-162848 號公報

[專利文獻 6]日本特開 2011-012321 號公報

#### 【發明內容】

鑒於如上所述之先前技術之問題點，本發明之課題在於提供一種彎曲加工性優異，具有優異之強度，各特性於壓延平行方向與壓延垂直方向之異向性較少，且適用於電氣、電子機器用之引線框架、連接器、端子材等，及汽車車載用等之連接器或端子材、繼電器、開關等的銅合金板材。又，將提供適於獲得上述銅合金板材之製造方法作為另一課題。

本發明人等針對適用於電氣、電子機器用途之銅合金進行潛心研究，發現於 Cu-Ni-Si 系之銅合金板材中，為

了大幅提升彎曲加工性、強度、導電性，而於立方方位之聚集比例與彎曲加工性方面存在相關性。又，於具有該結晶方位及特性之銅合金板材中，發現具有進一步提升強度之作用的合金組成，此外，發現了下述銅合金板材，係：於本合金系中添加了具有可無損導電率或彎曲加工性而提升強度之作用的元素。又，為了實現如上所述之結晶方位，基於立方方位之聚集比例與彎曲加工性具有相關性，發現具有特定之步驟而成之製造方法。本發明係基於該等見解進行研究，結果得以完成者。

即，依據本發明，提供以下手段。

(1) 一種銅合金板材，其具有下述組成：含有 1.0 質量%以上 5.0 質量%以下之 Ni、0.1 質量%以上 2.0 質量%以下之 Si，且剩餘部分由銅及不可避免之雜質構成；

於利用電子背向散射繞射法之結晶方位分析中，具有自立方方位 {001}<100> 偏移 15° 以內之方位的晶粒之面積率為 5% 以上 50% 以下，具有自立方方位 {001}<100> 偏移 15° 以內之方位的晶粒於 60 μm 見方內分散 40 個以上 100 個以下。

(2) 一種銅合金板材，其具有下述組成：含有 1.0 質量%以上 5.0 質量%以下之 Ni、0.1 質量%以上 2.0 質量%以下之 Si、合計為 0.005 質量%以上 1.0 質量%以下之選自由 Sn、Zn、Ag、Mn、B、P、Mg、Cr、Zr、Fe 及 Hf 組成之群中之至少一者，且剩餘部分由銅及不可避免之雜質構成；且



於利用電子背向散射繞射法之結晶方位分析中，具有自立方方位 $\{001\}\langle 100\rangle$ 偏移 $15^\circ$ 以內之方位的晶粒之面積率為5%以上50%以下，具有自立方方位 $\{001\}\langle 100\rangle$ 偏移 $15^\circ$ 以內之方位的晶粒於 $60\mu\text{m}$ 見方內分散40個以上100個以下。

(3) 如上述(1)或(2)之銅合金板材，其中，具有自立方方位 $\{001\}\langle 100\rangle$ 偏移 $15^\circ$ 以內之方位的晶粒之平均晶粒面積為 $1.8\mu\text{m}^2$ 以上 $45.0\mu\text{m}^2$ 以下。

(4) 如上述(1)至(3)中任一項之銅合金板材，其中，母材之晶粒的平均晶粒面積為 $50\mu\text{m}^2$ 以下。

(5) 如上述(1)至(4)中任一項之銅合金板材，其中，壓延平行方向之彎曲係數與壓延垂直方向之彎曲係數的差以絕對值計為 $10\text{GPa}$ 以下，壓延平行方向之保證應力與壓延垂直方向之保證應力的差以絕對值計為 $10\text{MPa}$ 以下。

(6) 一種銅合金板材之製造方法，對鑄造銅合金原材料而得之鑄塊實施均質化熱處理及熱壓延，進而於藉由冷壓延成形為薄板後，實施使上述薄板中之溶質原子再固溶之中間固溶熱處理；

上述銅合金原材料係具有上述(1)項或(2)項中之銅合金板材的合金組成而成，該銅合金板材之製造方法依序包含下述各步驟而成：

於 $800^\circ\text{C}$ 以上 $1020^\circ\text{C}$ 以下進行3分鐘至10小時上述均質化熱處理，

以壓延率為 80%以上 99.8%以下進行上述冷壓延後，  
於未達再結晶溫度即 400°C 以上 700°C 以下之溫度進行  
5 秒至 20 小時之中間退火，

進而於加熱至 100°C 以上 400°C 以下後，於該溫度下進行  
壓延率為 5%以上 50%以下之中間溫壓延，

然後於 600°C 以上 1000°C 以下進行 5 秒至 1 小時之上  
述中間固溶熱處理，

於 400°C 以上 700°C 以下進行 5 分鐘至 10 小時之時效  
析出熱處理。

根據本發明之銅合金板材，可提供一種彎曲加工性優  
異、顯示優異之強度、且各特性於壓延平行方向與壓延垂  
直方向之異向性較少之銅合金板材。因此，可提供一種具  
有尤其適用於電氣、電子機器用之引線框架、連接器、端  
子材等，及汽車車載用等之連接器或端子材、繼電器、開  
關等之特性的銅合金板材。

又，根據本發明之製造方法，可較佳地製造上述銅合  
金板材。

本發明之上述及其他特徵以及優點係參照適當附隨之  
圖式並根據下述記載而明確。

#### 【實施方式】

針對本發明之銅合金板材較佳之一實施形態進行說  
明。再者，本發明中之「板材」亦包含「條材」。

本發明之銅合金板材具有下述組成：含有 1.0 質量%以  
上 5.0 質量%以下之 Ni、0.1 質量%以上 2.0 質量%以下之

Si，且剩餘部分由銅及不可避免之雜質構成。較佳為將 Ni 設為 3.0 質量%以上 5.0 質量%以下，將 Si 設為 0.5 質量%以上 2.0 質量%以下。尤佳為將 Ni 設為 4.0 質量%以上，將 Si 設為 1.0 質量%以上。

又，於利用電子背向散射繞射法之結晶方位分析中，立方方位 {001}<100>之面積率（以下有時亦稱為立方方位面積率）為 5%以上 50%以下，較佳為 10%以上 45%以下，更佳為 15%以上 40%以下，尤佳為 20%以上 35%以下。

或亦可將銅合金板材設為含有 1.0 質量%以上 5.0 質量%以下之 Ni、0.1 質量%以上 2.0 質量%以下之 Si，且含有合計為 0.005 質量%以上 1.0 質量%以下之選自由 Sn、Zn、Ag、Mn、B、P、Mg、Cr、Zr、Fe 及 Hf 組成之群中之至少一者。選自由 Sn、Zn、Ag、Mn、B、P、Mg、Cr、Zr、Fe 及 Hf 組成之群中之至少一者之合計較佳為 0.01 質量%以上 0.9 質量%以下，更佳為 0.03 質量%以上 0.8 質量%以下，尤佳為 0.05 質量%以上 0.5 質量%以下。於該情形時，Ni 及 Si 之較佳含量、尤佳含量、及立方方位面積率之較佳範圍、尤佳範圍與上述範圍相同。

又，於上述各銅合金板材中，具有自立方方位 {001}<100>偏移 15°以內之方位的晶粒之平均晶粒面積較佳為  $1.8 \mu\text{m}^2$  以上  $45.0 \mu\text{m}^2$  以下，更佳為  $3.8 \mu\text{m}^2$  以上  $36.0 \mu\text{m}^2$  以下。進而較佳為  $6.0 \mu\text{m}^2$  以上  $28.8 \mu\text{m}^2$  以下，尤佳為  $10.0 \mu\text{m}^2$  以上  $25.0 \mu\text{m}^2$  以下。

於本說明書中，亦有時省略具有自立方方位

{001}<100> 偏移  $15^\circ$  以內之方位的晶粒之平均晶粒面積而稱為立方方位面積率或立方方位 {001}<100> 之面積率等。又，亦有時省略具有自立方方位 {001}<100> 偏移  $15^\circ$  以內之方位的晶粒而稱為立方方位晶粒或立方方位 {001}<100> 之晶粒等。

含有立方方位之晶粒的母材之平均晶粒面積較佳為  $40\ \mu\text{m}^2$  以下，進而較佳為  $5\sim 30\ \mu\text{m}^2$ 。根據板材平面之  $300\times 300\ \mu\text{m}$  之範圍中的 EBSD (Electron Back Scatter Diffraction, 電子背向散射繞射) 測定結果算出晶粒面積之平均值，設為平均晶粒面積。

進而，於利用電子背向散射繞射法之結晶方位分析中，立方方位 {001}<100> 之晶粒於  $60\ \mu\text{m}$  見方內分佈 40 個以上 100 個以下且具有等分散性。該立方方位 {001}<100> 之晶粒於  $60\ \mu\text{m}$  見方內較佳為分佈 45 個以上 95 個以下並具有等分散性，特佳為分佈 50 個以上 90 個以下並具有等分散性。

又，進而，關於壓延平行方向及壓延垂直方向之彎曲加工性，較佳為不會因  $1\text{mm}$  寬度以下之窄寬度彎曲加工中之  $180^\circ\text{U}$  密合彎曲而於彎曲加工表面產生龜裂。

進而，又，壓延平行方向 ( // ) 之彎曲係數與壓延垂直方向 (  $\perp$  ) 之彎曲係數之差以絕對值計較佳為  $10\text{GPa}$  以下，更佳為  $8\text{GPa}$  以下，尤佳為  $5\text{GPa}$  以下。壓延平行方向之保證應力與壓延垂直方向之保證應力之差以絕對值計較佳為  $10\text{MPa}$  以下，更佳為  $8\text{MPa}$  以下，尤佳為  $5\text{MPa}$  以下。

該等之差，均為越小則表示等方性越高，故而較佳。理想而言，該等之差均為 0 (Zero)，即，最佳為壓延平行方向及壓延垂直方向之值相同。

本發明之銅合金板材於立方方位  $\{001\}\langle 100\rangle$  之面積率及其平均晶粒面積、及進而較佳為與母材之平均晶粒面積均為上述範圍內時，不因  $180^\circ\text{U}$  密合彎曲於彎曲部之頂點產生龜裂，而可獲得良好之彎曲特性，且彎曲異向性及保證應力異向性變小。另一方面，於上述面積率過小之情形時或平均晶粒面積過大之情形，或者於母材之平均晶粒面積過大之情形時，變得易於在彎曲部之頂點產生龜裂而無法獲得良好之彎曲特性，且彎曲異向性及保證應力異向性變大。

本發明之銅合金板材含有 1.0 質量%~5.0 質量%之 Ni、0.1 質量%~2.0 質量%之 Si。藉此，Ni-Si 系化合物 ( $\text{Ni}_2\text{Si}$  相) 析出於 Cu 基材中而提升強度及導電性。另一方面，若 Ni 之含量過少則無法獲得強度，若過多則鑄造時或熱加工時產生無助於強度提升之析出而無法獲得與添加量相當之強度，進而熱加工性及彎曲加工性下降。又，由於 Si 與 Ni 形成  $\text{Ni}_2\text{Si}$  相，故而若 Ni 量確定則 Si 添加量確定，但若 Si 量過少則無法獲得強度，若 Si 量過多則產生與 Ni 量過多之情形相同的問題。因此，Ni 及 Si 之添加量較佳為設為上述範圍。

繼而，對立方方位  $\{001\}\langle 100\rangle$  之面積率進行說明。

為了改善銅合金板材之彎曲加工性，本發明人等針對

產生於彎曲加工部之龜裂的產生原因進行了調查。其結果，確認其原因在於：塑性變形局部發展而形成剪切變形帶，因局部之加工硬化而產生微孔之生成及連接，從而達到成形極限。作為其對策，發現提高不易於彎曲變形中產生加工硬化之結晶方位的比例是有效的。即，發現如上所述於立方方位 $\{001\}\langle 100\rangle$ 之面積率為5%以上50%以下之情形時，顯示良好之彎曲加工性。

於立方方位 $\{001\}\langle 100\rangle$ 之面積率為上述範圍內之情形時，可充分發揮上述作用效果。又，即便不以較低之壓延率進行再結晶處理後之冷壓延加工，藉由於上述範圍內，強度亦不會明顯降低，故而較佳。即，可於不使強度明顯降低之情形下以較高之壓延率進行再結晶處理後之冷壓延加工。另一方面，於立方方位 $\{001\}\langle 100\rangle$ 之面積率過低之情形時，彎曲加工性劣化，相反地，於立方方位 $\{001\}\langle 100\rangle$ 之面積率過高之情形時，強度降低。因此，就上述觀點而言，將立方方位 $\{001\}\langle 100\rangle$ 之面積率設為5%以上50%以下，較佳之範圍為10%以上45%以下，更佳之範圍為15%以上40%以下，尤佳之範圍為20%以上35%以下。

繼而，對上述範圍之立方方位以外之方位進行說明。於本發明之銅合金板材中，產生S方位 $\{3\ 2\ 1\}\langle 4\ 3\ 6\rangle$ 、銅（copper）方位 $\{1\ 2\ 1\}\langle 1\ -1\ 1\rangle$ 、D方位 $\{4\ 11\ 4\}\langle 11\ -8\ 11\rangle$ 、黃銅（brass）方位 $\{1\ 1\ 0\}\langle 1\ -1\ 2\rangle$ 、高斯（Goss）方位 $\{1\ 1\ 0\}\langle 0\ 0\ 1\rangle$ 、RDW方位 $\{1\ 0\ 2\}\langle 0\ 1\ 0\rangle$ 等。關於該等方位成分，只要相對於所觀測之所有方位之面積，立方方位面積率於

上述之範圍內，則可被容許。

如上所述，於本發明中之上述結晶方位之分析中使用電子背向散射繞射分析（以下記為 EBSD）法。所謂 EBSD 法，係 Electron BackScatter Diffraction 之縮寫，其係使用「於掃描電子顯微鏡（SEM）內對試樣表面之 1 點照射電子束時所產生之反射電子繞射圖案（EBSP，electron back-scattering pattern）」來分析局部區域之結晶方位或結晶構造之結晶方位分析技術。

對含有 200 個晶粒以上之 1mm 見方之試樣面積以  $0.1 \mu\text{m}$  之步進(step)進行掃描並分析結晶方位。根據試樣之晶粒之大小而將測定面積設為  $300 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$ 。各方位之面積率係具有自立方方位  $\{001\}\langle 100 \rangle$  之理想方位偏移  $15^\circ$  以內之方位的晶粒之面積相對於總測定面積之比例。於利用 EBSD 法之方位分析中所獲得之資訊包含電子束穿透試樣至數 10nm 深度之方位資訊，但相對於所測定之寬度而言十分小，故而於本說明書中記載為面積率。又，由於方位分佈於板厚方向變化，故而利用 EBSD 法之方位分析較佳為於板厚方向任意選取若干點並取平均值。於本申請案中只要未特別說明，則將以上述方式測定而得者稱為具有某結晶方位之結晶面的面積率。

繼而，對立方方位  $\{001\}\langle 100 \rangle$  之晶粒的等分散性進行說明。

為了調查立方方位晶粒之分散性，藉由利用 EBSD 法之結晶方位分析以  $0.1 \mu\text{m}$  之步進掃描  $300 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$  之範

圍，其中將  $60\ \mu\text{m}$  見方設為 1 區塊，進行共計 25 區塊之分析。確認每 1 區塊之立方方位晶粒之面積率、個數、平均晶粒面積、進而包含立方方位粒之母材的平均晶粒面積，並調查分散性。將「如上所述每 1 區塊之立方方位面積率為 5% 以上 50% 以下、立方方位晶粒之個數為 40 個以上 100 個以下、及每 1 個立方方位晶粒之平均晶粒面積為  $1.8\ \mu\text{m}^2$  以上  $45.0\ \mu\text{m}^2$  以下、進而包含立方方位粒之母材的平均晶粒面積為  $50\ \mu\text{m}^2$  以下之情形」作為本發明中之每 1 視野 ( $300\ \mu\text{m}\times 300\ \mu\text{m}$ ) 之立方方位晶粒的等分散性而進行定量。等分散性係藉由如下方式計算：將 1 區塊之面積 ( $60\ \mu\text{m}\times 60\ \mu\text{m} = 3600\ \mu\text{m}^2$ ) 乘以該區塊之立方方位面積率而求出每 1 區塊之立方方位晶粒總面積，進而將該總面積之值除以 1 區塊內之立方方位晶粒個數而求出 1 區塊中之每 1 個立方方位晶粒的平均面積。該求得之值為平均晶粒面積。此處，所謂「等分散性」，係對每 1 區塊立方方位晶粒之平均晶粒面積及個數進行規定，此處即便假設立方方位晶粒之分佈狀態偏移，亦可於在聚集有 25 區塊之  $300\times 300\ \mu\text{m}$  整體中觀察時確認等分散性。例如，若將超小型連接器之窄寬度接腳 ( $0.25\text{mm} = 250\ \mu\text{m}$ ) 之彎曲加工部設為  $250\times 250\ \mu\text{m}$ ，則於至少 4 個以上之區塊含有立方方位群，可謂具有等分散性。假設即便如圖 1 中所示，立方方位聚集於鄰接之 4 區塊之角，分散性亦相等，壓延平行、垂直方向之異向性亦較小。此處之等分散性（於將相鄰之 4 區塊設為 1 群且至少為 4 群以上之情形時）進而較佳為即



便將 1 區塊之面積設定地更小亦可進行規定。例如，較佳為將 1 區塊之面積設為  $30\ \mu\text{m}$  見方，於該 1 區塊內存在 10 ~ 25 個立方方位  $\{001\}\langle 100\rangle$  之晶粒，立方方位  $\{001\}\langle 100\rangle$  之晶粒面積率為 5 ~ 50%，立方方位  $\{001\}\langle 100\rangle$  之晶粒之平均晶粒面積為  $1.8\sim 45.0\ \mu\text{m}^2$ 。於該情形時，母材之晶粒之平均晶粒面積較佳為  $40\ \mu\text{m}^2$  以下。

於立方方位晶粒之平均晶粒面積過小之情形時，有固溶熱處理不充分，殘留有未再結晶組織，且強度及彎曲加工性降低之可能性。另一方面，於立方方位晶粒之平均結晶面積過大之情形時，於彎曲加工時，於具有立方方位晶粒以外之方位的晶粒部分產生破裂（龜裂）之可能性較高。又，有時根據彎曲之方向而產生異向性。因此，立方方位晶粒之平均結晶面積較佳為設定為如上所述之範圍。

又，立方方位晶粒於  $60\ \mu\text{m}$  見方內分佈 40 個以上 100 個以下並且具有等分散性，故不於彎曲部之頂點產生龜裂而可獲得良好之彎曲特性，且彎曲異向性及保證應力異向性變小。另一方面，若分佈於  $60\ \mu\text{m}$  見方內之立方方位晶粒之個數過少，則於彎曲部之頂點產生龜裂而無法獲得良好之彎曲特性，且彎曲異向性及保證應力異向性變大。另一方面，於上述晶粒之個數過多之情形時，彎曲加工性、彎曲異向性、保證應力異向性優異，但強度下降。

尤其是於由上述銅合金板材構成之超小型連接器用之窄寬度接腳（例如  $0.25\text{mm}$  寬）之情形時，即便於可有效地改善彎曲加工性之立方方位  $\{001\}\langle 100\rangle$  晶粒之面積率範圍

內提高其面積率，立方方位晶粒之平均晶粒面積亦較大，又，於立方方位晶粒之分佈不均勻之情形時，在彎曲加工時於具有立方方位晶粒以外之方位的晶粒部分產生裂紋（龜裂）之可能性較高。又，有時根據彎曲之方向而產生異向性。因此，較佳為於利用 EBSD 法之結晶方位分析中，於  $60\ \mu\text{m}$  見方內立方方位晶粒分佈 40 個以上 100 個以下，並且具有等分散性。

因此，於本發明之銅合金板材中控制立方方位晶粒之平均晶粒面積、分散性。具體而言，藉由於再結晶固溶熱處理前之中間溫壓延中加熱至不進行再結晶之溫度，並於該溫度下實施壓延率為 5% 以上之壓延，從而可於壓延材整體中將應變之導入及釋放控制為適度之狀態。藉此，可實現立方方位之等分散性。又，同時亦可控制各結晶方位之平均晶粒面積。藉由控制該分散性，而提高窄寬度接腳之彎曲加工性，並降低彎曲異向性及保證應力異向性等強度之異向性。

繼而，對添加於本發明之銅合金板材中之副添加元素進行說明。

如上所述，本發明之銅合金板材於較佳之一形態中，除 Ni 及 Si 之主添加元素以外，亦可含有選自由 Sn、Zn、Ag、Mn、B、P、Mg、Cr、Zr、Fe 及 Hf 組成之群中之至少一種元素作為副添加元素，其含量係副添加元素合計為 0.005 質量% 以上 1.0 質量% 以下，較佳為 0.01 質量% 以上 0.9 質量% 以下，更佳為 0.03 質量% 以上 0.8 質量% 以下，尤

佳為 0.05 質量%以上 0.5 質量%以下。若該等副添加元素之總量為 1.0 質量%以下，則容易產生使導電率降低之危害。又，若為上述範圍內，則可充分有效利用下述添加效果，並且導電率不會明顯降低。若為尤佳之範圍內，則可獲得較高之添加效果及高導電率。另一方面，於副添加元素之含量過少之情形時，無法充分表現添加效果。另一方面，於副添加元素之含量過多之情形時，導電率變低而不佳。以下，說明各副添加元素之添加效果。

於上述副添加元素內，Mg、Sn、Zn 會提升銅合金板材之耐應力緩和特性。與分別單獨添加之情形相比，於一併添加之情形時因相乘效果而進一步提升耐應力緩和特性。又，有顯著改善焊接脆化之效果。耐應力緩和特性係依據日本電子材料工業會標準規格 EMAS-3003，於 150°C、1000 小時之條件下進行測定。利用懸臂梁法使銅合金板材負荷保證應力之 80% 之初始應力，將 150°C、1000 小時之試驗後之位移量設為耐應力緩和特性。

於上述副添加元素內，Mn、Ag、B、P 會提升銅合金板材之熱加工性，並且提升強度。

於上述副添加元素內，Cr、Zr、Fe、Hf 以化合物或單體微細地析出於母材中。作為單體，較佳為析出為 75nm 以上 450nm 以下，更佳為析出為 90nm 以上 400nm 以下，尤佳為析出為 100nm 以上 350nm 以下而有助於析出硬化。又，作為化合物，以 50nm 至 500nm 之大小析出。於任一情形時，均有藉由抑制晶粒之成長而使晶粒微細之效果，藉由使立

方方位  $\{001\}\langle 100\rangle$  之晶粒之分散狀態變佳，可良好地提升彎曲加工性。

繼而，對本發明之銅合金板材之彎曲加工性進行說明。

彎曲加工性較佳為利用壓縮試驗機對經  $90^\circ\text{W}$  彎曲加工之試驗片進行  $180^\circ$  密合彎曲加工而不於其彎曲部頂點產生裂紋（龜裂）。

換而言之，關於本發明之銅合金板材之壓延平行方向及壓延垂直方向之彎曲加工性，較佳為不因  $1\text{mm}$  寬度以下之窄寬度彎曲加工中之  $180^\circ\text{U}$  密合彎曲而於彎曲加工表面產生龜裂。

繼而，對彎曲係數之異向性及保證應力之異向性進行說明。

壓延平行方向（ $\diagup/\diagup$ ）之彎曲係數與壓延垂直方向（ $\perp$ ）之彎曲係數之差的絕對值較佳為  $10\text{GPa}$  以下，於該情形時，彎曲係數之異向性較小。又，壓延平行方向之保證應力與壓延垂直方向之保證應力之差的絕對值較佳為  $10\text{MPa}$  以下，於該情形時，保證應力之異向性較小。

繼而，對本發明之銅合金板材之製造方法之較佳的實施形態進行說明。

於製造本發明之銅合金板材時係使用如下之製造方法：對鑄造銅合金原材料而得之鑄塊實施熱處理（均質化處理）及熱壓延，進而於藉由冷壓延而成形為薄板後，進行未達上述薄板之再結晶溫度的中間退火，並且於加熱至  $100^\circ\text{C}$  以上  $400^\circ\text{C}$  以下後於該溫度下進行壓延率為  $5\%$  以上

之溫壓延（以下稱為中間溫壓延），其後進行使薄板中之溶質原子再固溶之中間固溶熱處理。

上述銅合金原材料係具有下述組成：含有 1.0 質量%以上 5.0 質量%以下之 Ni、0.1 質量%以上 1.0 質量%以下之 Si、及視需要合計為 0.005 質量%以上 1.0 質量%以下之選自由 Sn、Zn、Ag、Mn、B、P、Mg、Cr、Zr、Fe 及 Hf 組成之群中之至少 1 種，且剩餘部分由銅及不可避免之雜質構成。

此處所謂壓延率，係指用自壓延前之剖面面積減去壓延後之剖面面積而得之值除以壓延前之剖面面積並乘以 100 且以百分比表示之值。即，由下述式所示。

$$[\text{壓延率}] = \{ ([\text{壓延前之剖面面積}] - [\text{壓延後之剖面面積}]) / [\text{壓延前之剖面面積}] \} \times 100 (\%)$$

具體而言，作為較佳之一例可列舉如下之製造方法。

對上述銅合金原材料進行鑄造[步驟 1]而獲得鑄塊。於對該鑄塊進行均質化熱處理[步驟 2]、熱壓延[步驟 3]後，立即進行冷卻（例如，水浴冷卻、水淬火）[步驟 4]。繼而，為了去除表面之氧化被膜而進行端面切削[步驟 5]。其後，進行冷壓延[步驟 6]，以 80%以上之壓延率進行壓延而獲得薄板。

並且，於薄板之一部分再結晶之程度的溫度即 400°C 以上 700°C 以下之溫度進行 5 秒至 20 小時之中間退火[步驟 7]，其後，於加熱至 100°C 以上 400°C 以下後於該溫度下，對薄板實施壓延率為 5%以上 50%以下之中間溫壓延作為中

間溫壓延[步驟 8]。

其後，進行使溶質原子再固溶之中間固溶熱處理[步驟 9]。於該中間固溶熱處理中之薄板之再結晶集合組織中，立方方位面積率增加。

於該中間固溶熱處理[步驟 9]後，依序實施時效析出熱處理[步驟 10]、最終冷壓延[步驟 11]及調質退火[步驟 12]。

另一方面，先前之析出型銅合金之製造方法係如下方法：對銅合金原材料進行鑄造[步驟 1]而獲得鑄塊，並對其進行均質化熱處理[步驟 2]，進而依序進行熱壓延[步驟 3]、冷卻（水浴冷卻）[步驟 4]、端面切削[步驟 5]、冷壓延[步驟 6]而薄板化。並且於 700°C 以上 1000°C 以下之溫度範圍進行中間固溶熱處理[步驟 9]而使溶質原子再固溶後，藉由時效析出熱處理[步驟 10]、最終冷壓延[步驟 11]及視需要之調質退火[步驟 12]而滿足必需之強度。於上述一系列之步驟中，材料之集合組織係由於中間固溶化熱處理中產生之再結晶來大致決定，並由最終壓延中產生之方位的旋轉來做最後決定。

與本發明之製造方法相比較，先前未進行上述中間退火[步驟 7]及中間溫壓延[步驟 8]兩個步驟。

繼而，對更詳細地設定本發明之製造方法中之各步驟之條件的實施態樣進行說明。

於鑄造[步驟 1]中，將至少含有 1.0 質量%以上 5.0 質量%以下之 Ni，含有 0.1 質量%以上 1.0 質量%以下之 Si，關於其他副添加元素以視需要適當含有之方式摻合元素，且

剩餘部分由 Cu 及不可避免之雜質構成的合金原材料利用高頻熔解爐熔解，並將其以  $0.1^{\circ}\text{C} / \text{s}$  以上  $100^{\circ}\text{C} / \text{s}$  以下之冷卻速度冷卻而獲得鑄塊。並且，於  $800^{\circ}\text{C}$  以上  $1020^{\circ}\text{C}$  以下對該鑄塊實施 3 分鐘至 10 小時之均質化熱處理[步驟 2]。其後，進行熱壓延[步驟 3]，進而進行水淬火（相當於冷卻[步驟 4]）。並且於端面切削[步驟 5]去除氧化被膜。其後，實施壓延率為  $80\% \sim 99.8\%$  之冷壓延[步驟 6]而獲得薄板。

繼而，於  $400^{\circ}\text{C}$  以上  $700^{\circ}\text{C}$  以下進行 5 秒至 20 小時之中間退火[步驟 7]，進而，於在  $100^{\circ}\text{C}$  以上  $400^{\circ}\text{C}$  以下之條件下進行加熱後，於該溫度下進行壓延率為  $5\%$  以上  $50\%$  以下之中間溫壓延[步驟 8]。此處，所謂溫壓延，係指於上述  $100^{\circ}\text{C}$  以上  $400^{\circ}\text{C}$  以下之溫度進行壓延。

其後，於  $600^{\circ}\text{C}$  以上  $1000^{\circ}\text{C}$  以下進行 5 秒至 1 小時之中間固溶熱處理[步驟 9]。其後，較佳為依序進行如下步驟而獲得本發明之銅合金板材：於氮或氫等惰性氣體環境中之  $400^{\circ}\text{C}$  以上  $700^{\circ}\text{C}$  以下且 5 分鐘至 10 小時之時效析出熱處理[步驟 10]、壓延率為  $3\%$  以上  $25\%$  以下之最終之冷壓延[步驟 11]、於  $200^{\circ}\text{C}$  以上  $600^{\circ}\text{C}$  以下且 5 秒以上 10 小時以下之調質退火[步驟 12]。

於本發明之製造方法中，於對所獲得之板材之性狀無特別需要之情形時，亦可省略並不進行上述端面切削[步驟 5]、最終冷壓延[步驟 11]、調質退火[步驟 12]各步驟中之 1 個以上。

於本實施態樣中，於熱壓延[步驟 3]中在  $700^{\circ}\text{C}$  以上再

熱溫度（ $1020^{\circ}\text{C}$ ）以下之溫度區中，進行下述加工：用以破壞鑄造組織或偏析並形成均勻組織之加工、及用於由動態再結晶所生成之晶粒的微細化之加工。

於中間退火[步驟 7]中以不使合金中之組織整個面再結晶之程度進行熱處理。其後，加熱至不會進行再結晶之溫度帶即較佳為  $100^{\circ}\text{C}$  以上  $400^{\circ}\text{C}$  以下，更佳為  $120^{\circ}\text{C}$  以上  $380^{\circ}\text{C}$  以下，尤佳為  $140^{\circ}\text{C}$  以上  $360^{\circ}\text{C}$  以下，於該溫度下，較佳為以 5% 以上 50% 以下，更佳為以 7% 以上 45% 以下，尤佳為以 10% 以上 40% 以下之壓延率實施中間溫壓延[步驟 8]，並控制加工應變之導入及釋放。

若該中間溫間壓延[步驟 8]中之壓延率過低，則加工應變較小，而於後續步驟之中間固溶熱處理[步驟 9]中晶粒粗大化，彎曲皺褶變大，特性較差。另一方面，若中間溫壓延[步驟 8]中之壓延率過高，則於再結晶固溶熱處理[步驟 9]中成長之立方方位旋轉至其他方位，而使立方方位面積率降低。又，於中間溫壓延[步驟 8]中之加熱溫度低於  $100^{\circ}\text{C}$  之情形時，加工應變之釋放變少，相反地，於高於  $400^{\circ}\text{C}$  之情形時會進行加工應變之釋放，並且進行再結晶，於後續步驟之中間固溶熱處理[步驟 9]中，應變誘發晶界遷移中之立方方位晶粒之等分散性變得不充分。其結果，於中間溫壓延[步驟 8]中之加熱溫度過高或者過低之任一之情形時，均產生作為彎曲之異向性之彎曲異向性或作為強度之異向性之保證應力異向性。

於中間固溶熱處理[步驟 9]中，於再結晶集合組織中，



立方方位面積率增加。此處，若使中間固溶熱處理[步驟 9]前之中間退火[步驟 7]的熱處理溫度高於上述範圍之溫度，則形成氧化被膜而不佳。因此，較佳為將該中間退火[步驟 7]中之熱處理溫度設為 400°C 以上 700°C 以下。尤其是雖然難以毫無歧異地斷定，但藉由於中間退火[步驟 7]中將熱處理溫度設為上述溫度範圍，而有於中間固溶熱處理[步驟 9]中立方方位面積率增加之傾向。

於中間固溶熱處理[步驟 9]後，實施時效析出熱處理[步驟 10]、最終冷壓延[步驟 11]、調質退火[步驟 12]。為了於中間固溶熱處理[步驟 9]中形成之再結晶集合組織中使由應變誘發晶界遷移而產生之立方方位面積率增加，有效的是於中間溫壓延[步驟 8]中進行特定之加工。並且，藉由於中間溫壓延[步驟 8]中將結晶方位控制於特定方向而有助於立方方位晶粒之發展。進而，藉由利用進行時效析出熱處理[步驟 10]使添加元素自固溶體析出，而可藉由析出強化提升機械強度。又，亦可藉由進行最終冷壓延[步驟 11]而對板厚進行最終調整。進而，亦可藉由進行調質退火[步驟 12]而對板材之調質進行最終調整。

又，利用冷壓延[步驟 6]導入更進一步之加工應變，於中間退火[步驟 7]中於 400°C 以上 700°C 以下加入 5 秒至 20 小時之熱處理，進而進行中間溫壓延[步驟 8]，藉此於中間固溶處理[步驟 9]中之再結晶集合組織中，立方方位面積率明顯增加。

上述中間退火[步驟 7]之目的在於獲得未完全地再結晶

而是部分地再結晶之亞退火組織。上述中間溫壓延[步驟 8]之目的在於：藉由加熱溫度為 100°C 以上 400°C 以下、壓延率為 5% 以上之壓延，而進行微觀上不均勻之應變的導入及釋放。

藉由中間退火[步驟 7]及中間溫壓延[步驟 8]之作用效果，而可實現中間固溶處理[步驟 9]中之立方方位晶粒之成長及立方方位晶粒之微細化與等分散。於中間溫壓延[步驟 8]中，進行利用壓延之應變之導入、及利用加熱之應變之釋放，藉由適當地控制該等兩者，可提高中間固溶熱處理[步驟 9]之應變誘發晶界遷移中之立方方位晶粒的發展、立方方位晶粒的微細化及等分散性。即，可藉由導入應變而使立方方位晶粒發展，並可藉由釋放應變而提高立方方位晶粒之微細化及等分散性。於先前通常之方法中，如中間固溶處理[步驟 9]之類之熱處理係以為減少後續步驟中之負荷而使材料再結晶從而降低強度為主要目的，但於本發明中與該目的完全不同。

本發明之銅合金板材之板厚並無特別限制，通常為 0.03 ~ 0.50mm，較佳為 0.05 ~ 0.35mm。

本發明之銅合金板材較佳為藉由滿足上述之各要件，而滿足並具有例如連接器用銅合金板材所要求之下述特性。

特性之一之彎曲加工性較佳為於 180°密合 U 彎曲試驗中於彎曲加工表面部無龜裂。其詳細之條件係設為如實施例中所記載般。

特性之一之彎曲係數較佳為 130GPa 以下。其詳細之條件係設為如實施例中所記載般。本發明之銅合金板材所顯示之彎曲係數之下限值並無特別限制，通常為 90GPa 以上。

特性之一之保證應力較佳為 700MPa 以上。進而較佳為 750MPa 以上。其詳細之測定條件係設為如實施例中所記載般。本發明之銅合金板材所顯示之保證應力之上限值並無特別限制，通常為 900MPa 以下。

特性之一之導電率較佳為 5%IACS (International Annealed Copper Standard) 以上。進而較佳為 10%IACS 以上，尤佳為 20%IACS 以上。其詳細之測定條件係設為如實施例中所記載般。本發明之銅合金板材所顯示之導電率之上限值並無特別限制，通常為 50%IACS 以下。

#### [實施例]

以下，基於實施例進而詳細地說明本發明，但本發明並不限定於該等。

(實施例 1~14 及比較例 1~4)

將含有表 1 中所示之各量之 Ni、Si、副添加元素、且剩餘部分由 Cu 及不可避免之雜質構成的合金於高頻熔解爐中進行熔解，並將其以 0.1°C / 秒至 100°C / 秒之冷卻速度冷卻而進行鑄造[步驟 1]，獲得鑄塊。

於 800°C 以上 1020°C 以下對該鑄塊進行 3 分鐘至 10 小時之均質化熱處理[步驟 2]後，於 700°C 以上且再熱溫度 (1020°C) 以下進行作為熱加工之熱壓延[步驟 3]，進而進行水淬火 (相當於冷卻[步驟 4]) 而獲得熱壓延板。繼而，

進行該熱壓延板表面之端面切削[步驟 5]而去除氧化被膜。其後，進行壓延率為 80%至 99.8%之冷壓延[步驟 6]而獲得薄板。

繼而，於 400°C 以上 700°C 以下藉由 5 秒至 20 小時之熱處理進行薄板之中間退火[步驟 7]，進而，於加熱至 100°C 以上 400°C 以下後，於該溫度下進行以 5%以上且 50%以下之壓延率進行壓延之中間溫壓延[步驟 8]。

其後，於 600°C 以上 1000°C 以下實施 5 秒至 1 小時之中間固溶處理[步驟 9]。繼而，於惰性氣體環境中於 400°C 以上 700°C 以下進行 5 分鐘至 1 小時之時效析出熱處理[步驟 10]，以 3%至 25%之壓延率進行最終之冷壓延[步驟 11]，並於 200°C 以上 600°C 以下進行 5 秒以上 10 小時以下之調質退火[步驟 12]，製造了銅合金板材之供試材（實施例 1 至 14 及比較例 1 至 4）。將各供試材之最終板厚設為 0.08mm。

關於該等實施例 1 至 14 及比較例 1 至 4 之各組成及特性，係如表 1 及表 2 所示。

再者，於各熱處理或壓延之後，視材料表面之氧化或粗糙度之狀態進行酸洗或表面研磨，視形狀進行利用張力調平機（tension leveler）之矯正。又，熱加工[步驟 3]中之加工溫度係藉由設置於壓延機之入料側及出料側之放射溫度計進行測定。

對各供試材進行下述之特性調查。

（a）立方方位面積率

利用 EBSD 法於掃描步進為  $0.1\ \mu\text{m}$  之條件下對  $0.09\text{mm}^2$  ( $300\ \mu\text{m}\times 300\ \mu\text{m}$ ) 之測定面積進行測定。又，於該測定面積中，將  $60\ \mu\text{m}\times 60\ \mu\text{m}$  設為 1 區塊，於 1 視野中進行共計 25 區塊 (5 區塊 $\times$ 5 區塊) 之測定。該情形時之掃描步進係為了測定微細之晶粒而如上所述設為  $0.1\ \mu\text{m}$  之步進。於分析中，將  $300\ \mu\text{m}\times 300\ \mu\text{m}$  之測定面積中之 EBSD 測定結果分割為上述 25 區塊，確認各區塊之立方方位面積率、平均晶粒面積、晶粒之個數、含有立方方位粒之母材的平均晶粒面積。電子束係將來自掃描式電子顯微鏡之鎢絲 (tungsten filament) 之熱電子作為產生源。

#### (b) $180^\circ$ 密合 U 彎曲試驗

以垂直於壓延方向寬度成為  $0.25\text{mm}$ 、長度成為  $1.5\text{mm}$  之方式藉由利用加壓之衝壓進行加工。將對其彎曲之軸以與壓延方向成為直角之方式進行了 W 彎曲者設為 GW (Good Way)，將以與壓延方向平行之方式進行了 W 彎曲者設為 BW (Bad Way)，於依據日本伸銅協會技術標準 JCBA-T307 (2007) 進行  $90^\circ$  W 彎曲加工後，利用壓縮試驗機不附內側半徑而進行了  $180^\circ$  密合彎曲加工。利用 100 倍之掃描式電子顯微鏡觀察彎曲加工表面，調查有無龜裂。將無龜裂者表示為「○ (良)」，將有龜裂者表示為「× (差)」。關於此處之龜裂之尺寸，最大寬度為  $30\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ ，最大深度為  $10\ \mu\text{m}$  以上。

#### (c) 彎曲係數

試驗片係以垂直於壓延方向寬度為  $0.25\text{mm}$ 、平行於壓

延方向長度為 1.5mm 之方式藉由利用加壓之衝壓進行加工。以懸臂梁對試驗片之表背面分別測定 10 次，並顯示其平均值。

彎曲係數  $E$  (GPa) 係下述式 (1) 所示。

$$E = 4a / b \times (L / t)^3 \quad (1)$$

此處， $a$  為位移  $f$  與應力  $w$  之斜率， $b$  為供試材之寬度， $L$  為固定端與負荷點之距離， $t$  為供試材之板厚。

於該試驗中，確認變形於壓延平行方向與壓延垂直方向之異向性。

(d) 保證應力 [Y]

於彎曲係數之測定中，根據直至各試驗片之彈性界限為止之壓入量 (位移) 根據下述式 (2) 算出保證應力  $Y$  (MPa)。

$$Y = \{ (3E / 2) \times t \times (f / L) \times 1000 \} / L \quad (2)$$

$E$  為彎曲係數， $t$  為板厚， $L$  為固定端與負荷點之距離， $f$  為位移 (壓入深度)。

於該試驗中，確認保證應力於壓延平行方向與壓延垂直方向之異向性。

(e) 導電率 [EC]

於保持為  $20^\circ\text{C}$  ( $\pm 0.5^\circ\text{C}$ ) 之恆溫槽中利用四端子法測量比電阻而算出導電率。再者，將端子間距離設為 100mm。

關於本發明之實施例 1 至實施例 14、比較例 1 至比較例 4，以成為表 1 中所示之組成之方式摻合主原料 Cu、Ni、Si、及副添加元素，並進行熔解、鑄造。

如表 2 所示，於實施例 1 至實施例 14 之製造條件下，中間溫壓延[步驟 8]係於加熱至 100°C 以上 400°C 以下後，將壓延率設為 5% 以上。關於組織，實施例 1 至實施例 14 之立方方位面積率為 5% 以上 50% 以下，立方方位晶粒之平均晶粒面積為  $1.8 \mu\text{m}^2$  以上  $45.0 \mu\text{m}^2$  以下，每 1 區塊 ( $60 \mu\text{m} \times 60 \mu\text{m}$ ) 之立方方位晶粒個數為 40 個以上 100 個以下，含有立方方位粒之母材之平均晶粒面積為  $50 \mu\text{m}^2$  以下。於實施例 1 至實施例 14 之特性中，180°U 密合彎曲、彎曲異向性、保證應力異向性均顯示出優異之結果。

於比較例 1 至比較例 4 中，由於未滿足本發明之製造方法中之規定，故而表示不滿足立方方位面積率、每 1 區塊之立方方位粒個數之情形。

[表 1]

識別編號	合金成分			
	質量%			
	Ni	Si	其他	Cu
實施例 1	3.0	0.5	Sn=0.2、Zn=0.4、P=0.005	剩餘
實施例 2	1.5	0.7	Mn=0.1、Cr=0.05、Fe=0.01	剩餘
實施例 3	4.5	1.0	Ag=0.2、B=0.1、Mg=0.06	剩餘
實施例 4	1.0	0.5	Sn=0.4、Mg=0.1、Cr=0.05、Fe=0.01	剩餘
實施例 5	2.2	0.3	Zn=0.1、Hf=0.005	剩餘
實施例 6	5.0	0.1	Cr=0.005	剩餘
實施例 7	1.1	0.4	Sn=0.1、Zr=0.01	剩餘
實施例 8	2.3	0.6	Zn=0.5、Cr=0.15、Sn=0.15、Mg=0.1	剩餘
實施例 9	4.8	2.0	Zn=0.2、B=0.05、P=0.01	剩餘
實施例 10	3.8	1.4	Zn=0.5、Cr=0.2、Sn=0.2、Mg=0.1	剩餘
實施例 11	1.2	1.8	無	剩餘
實施例 12	1.0	0.5	無	剩餘
實施例 13	4.9	0.2	無	剩餘
實施例 14	4.8	1.9	無	剩餘
比較例 1	4.0	0.4	Sn=0.1、Mg=0.05、Fe=0.01	剩餘
比較例 2	3.0	0.6	Ag=0.3、Cr=0.2	剩餘
比較例 3	1.0	0.2	Zn=0.4	剩餘
比較例 4	2.0	0.1	Mn=0.3、B=0.1	剩餘

[表 2]

識別編號	製造步驟		組織				特性						導電率 (%IACS)		
	中間溫壓延 [步驟 8]		立方方位 晶粒之 平均晶 粒面積 ( $\mu\text{m}^2$ )	1 區塊 60 $\mu\text{m}$ 見方之立方方位 晶粒數 (個)	母材之晶粒 的平均晶粒面積 ( $\mu\text{m}^2$ )	180°U 密合彎曲		彎曲係數 (GPa)		保證應力 (MPa)		保證 應力 異向性			
	加熱溫度 (°C)	壓延率 (%)				{001}<100> 之面積率 (%)	GW	BW	GW	BW	GW			BW	GW
			GW	BW	GW							BW			
實施例 1	350	10	20	14.4	50	45	○	○	111	120	9	773	765	-8	32
實施例 2	200	5	34	14.6	84	18	○	○	109	113	4	760	756	-4	40
實施例 3	400	15	10	4.0	90	10	○	○	114	115	1	782	774	-8	30
實施例 4	100	20	5	1.8	100	5	○	○	120	123	3	790	781	-9	35
實施例 5	160	8	26	21.3	44	29	○	○	103	106	3	711	710	-1	39
實施例 6	220	40	13	7.2	65	9	○	○	109	110	1	730	725	-5	31
實施例 7	380	25	50	45.0	40	50	○	○	101	104	3	725	720	-5	40
實施例 8	270	18	15	7.3	74	22	○	○	128	126	-2	790	789	-1	38
實施例 9	120	22	9	4.1	80	30	○	○	130	129	-1	751	745	-6	33
實施例 10	330	30	30	11.4	95	12	○	○	100	103	3	700	710	10	30
實施例 11	180	10	11	7.2	55	42	○	○	113	118	5	760	755	-5	32
實施例 12	250	15	20	17.1	42	25	○	○	120	115	-5	800	794	-6	30
實施例 13	300	7	23	16.6	50	19	○	○	105	109	4	736	736	0	36
實施例 14	120	18	36	16.8	77	33	○	○	116	118	2	701	705	4	32
比較例 1	200	4	10	90.0	4	100	○	×	130	146	16	730	680	-50	36
比較例 2	500	20	15	108.0	5	75	○	×	115	138	23	715	644	-71	28
比較例 3	無	無	1	4.0	9	4	×	×	142	155	13	695	603	-92	37
比較例 4	50	35	18	81.0	8	47	○	×	123	147	24	704	650	-54	32



如表 1、2 所示，於滿足本發明之範圍即如下情形時彎曲之特性、彎曲係數之特性、保證應力之特性均良好：具有含有 1.0 質量%以上 5.0 質量%以下之 Ni、0.1 質量%以上 2.0 質量%以下之 Si、及視需要合計為 0.005 質量%以上 1.0 質量%以下之選自由 Sn、Zn、Ag、Mn、B、P、Mg、Cr、Zr、Fe 及 Hf 組成之群中之至少一種，且剩餘部分由銅及不可避免之雜質構成的組成，於利用電子背向散射繞射法之結晶方位分析中，立方方位 {001} <100> 之面積率為 5% 以上 50% 以下，除該等以外較佳為具有立方方位之晶粒的平均晶粒面積為  $1.8 \mu\text{m}^2$  以上  $45.0 \mu\text{m}^2$  以下，進而母材之晶粒的平均晶粒面積為  $50 \mu\text{m}^2$  以下。於彎曲之特性中，未於彎曲之頂部產生裂紋。又，於彎曲係數之特性中，彎曲係數異向性為 10GPa 以內，於保證應力之特性中，保證應力異向性為 10MPa 以內，且異向性較小。

因此，本發明之銅合金板材可提供一種適用於電氣、電子機器用之引線框架、連接器、端子材等，及汽車車載用等之連接器或端子材、繼電器、開關等的銅合金板材。

又，如表 2 所示，於比較例之試樣中，成為任一特性較差之結果。

即，由於比較例 1、2、4 之立方方位晶粒的平均晶粒面積過大，故而 BW 之彎曲特性及彎曲係數異向性、保證應力異向性較差。由於比較例 3 之立方方位面積率過小，故彎曲特性 (GW、BW) 及彎曲異向性、保證應力異向性較差。

再者，導電率均顯示為 30~45%IACS。

(先前例)

對下述表 3 所記載之合金組成 (剩餘部分為銅 (Cu)) 進行中間退火 [步驟 7] 及中間溫壓延 [步驟 8] 中之加熱，除此以外，以與上述實施例 1 相同之方式製作銅合金板材。對結果所獲得之銅合金板材之供試材以與上述實施例 1 相同之方法進行評價。將其結果示於表 4 中。

[表 3]

識別編號	合金成分			
	質量%			
	Ni	Si	其他	Cu
先前例 1	3.2	0.7	Zn=1.0、Sn=0.2	剩餘
先前例 2	2.0	0.5	Zn=1.0、Sn=0.2、Mn=0.2	剩餘
先前例 3	3.6	1.0	Zn=0.5、Sn=0.2	剩餘

[表 4]

識別編號	製造步驟		組織				特性								
	加熱溫度 (°C)	中間溫壓延 [步驟 8] 壓延率 (%)	立方方位 {001}<100>之 面積率 (%)	立方方位 晶粒之 平均晶 粒面積 ( $\mu\text{m}^2$ )	1 區塊 60 $\mu\text{m}$ 見方之立方方位 晶粒數 (個)	母材之晶粒的 平均晶粒面積 ( $\mu\text{m}^2$ )	180°U 密合 彎曲		彎曲係數 (GPa)		保證應力 (MPa)		導電率 (%IACS)		
							GW	BW	GW	BW	GW	BW		GW	BW
先前例 1	無	95	15	60.0	9	95	○	×	113	131	18	740	726	-14	40
先前例 2	無	95	18	92.6	7	177	○	×	116	133	17	715	698	-17	39
先前例 3	無	95	16	96.0	6	113	○	×	117	135	18	705	680	-25	35

由表 3、4 中可知，未滿足本發明所規定之合金組成，未進行中間退火[步驟 7]且未經由其後之中間溫壓延[步驟 8]中之加熱而製作之先前例 1、2 的銅合金板材，即便採用該等 2 個步驟以外之製造條件（各步驟及條件），任一者之立方方位之平均晶粒面積均較大，每 1 區塊之立方粒之個數較少，且彎曲係數與保證應力之異向性變大。

又，雖然滿足本發明所規定之合金組成，但未進行中間退火[步驟 7]且未經由其後之中間溫壓延[步驟 8]中之加熱而製作之先前例 3 的銅合金板材，即便採用該等 2 個步驟以外之製造條件（各步驟及條件），任一者之立方方位之平均晶粒面積均較大，每 1 區塊之立方粒之個數較少，彎曲之特性（BW）較差，且彎曲係數與保證應力之異向性變大。

與該等不同，關於利用先前之製造條件所製造之銅合金板材，為了明確與本發明之銅合金板材之不同，以該先前之製造條件製作銅合金板材，並進行與上述相同之特性項目之評價。再者，各板材之厚度只要未特別說明，則以成為與上述實施例相同厚度之方式調整加工率。

（比較例 101）…日本特開 2011-162848 公報本發明例 1 之條件

使由 3.2 質量%之 Ni、0.7 質量%之 Si、1.0 質量%之 Zn、0.2 質量%之 Sn 構成之組成的銅合金熔化，並進行鑄造。進行所獲得之鑄塊之端面切削，於均質化熱處理後以結束溫度成為 550~850°C 之方式進行熱壓延，並於利用水浴冷卻

之急冷之後，將表層之氧化層利用機械研磨去除（端面切削）。繼而，於藉由冷壓延而壓延至特定板厚後，進而以 90% 以上之加工率進行冷壓延，以  $0.1^{\circ}\text{C}/\text{s}$  以下之升溫速度加熱至  $800\sim 900^{\circ}\text{C}$  之溫度而進行固溶處理。

繼而，於  $500^{\circ}\text{C}$  進行時效處理。時效處理時間係視銅合金之組成而調整為於  $460^{\circ}\text{C}$  之溫度之時效下硬度成為峰值的時間。再者，關於該時效處理時間，係根據本發明例 1 之合金組成藉由預實驗而求出最佳之時效處理時間。

繼而，對上述時效處理後之板材進一步以 40% 之壓延率實施最終冷壓延。進而，於  $480^{\circ}\text{C}$  實施 30 秒之低溫退火。再者，視需要於中途進行研磨、端面切削，板厚統一為  $0.10\text{mm}$ 。

將其設為試樣 c01。

所獲得之試驗體 c01 與上述本發明之實施例於製造條件方面相比，未進行中間退火[步驟 7]，亦未實施固溶熱處理[步驟 9]前之加熱溫度下之中間溫壓延[步驟 8]。又，由於固溶熱處理之升溫速度較慢，故於到達溫度附近粒成長變得顯著，晶粒粗大化。所獲得之組織之立方方位晶粒之面積大於  $150\mu\text{m}^2$  以上。又，彎曲係數及強度之異向性亦較大為分別大於  $10\text{GPa}$ 、大於  $15\text{MPa}$ ，成為不滿足本發明中之要求特性之結果。

（比較例 102）…日本特開 2011-12321 公報實施例 1 及實施例 4 之條件

將由 2.8 質量%之 Ni、0.9 質量%之 Si 構成之組成的銅

合金（該公報之實施例 1），及由 2.8 質量%之 Ni、0.9 質量%之 Si、0.1 質量%之 Zn、0.1 質量%之 Mg、0.1 質量%之 Sn 構成之組成的銅合金（該公報之實施例 4）之各合金於無芯爐（高頻感應熔解爐）中於木炭被覆下進行大氣熔解，並於 4 邊由銅模包圍之鑄模中進行鑄造，製作厚度為 250mm、寬度為 620mm、長度為 2500mm 之鑄塊。

繼而，於鑄模之寬度 155mm 位置與厚度 125mm 位置之交點位置，將直徑為  $\phi 3$ mm 之 SUS 棒自鑄模上端部之液面於鉛垂方向插入並測定未凝固部之深度。將自所獲得之未凝固部深度減去鑄模長度（銅模長度）而得之值定義為自鑄模下端深度至凝固結束深度為止之距離。具體而言為 300mm（該公報之實施例 1）及 260mm（該公報之實施例 4）。以該距離成為 250mm 以上之方式，於 50~200mm/分鍾之範圍內調整鑄造速度進行鑄造而獲得鑄塊。

自所獲得之鑄塊切割固定部之 250×620×300mm 之區塊並取出，自寬度為 620mm 之中央部收取鑄造方向與平行剖面之切片（250×15×300mm）。由將其浸於硝酸 0.5~1 小時並進行蝕刻而得之巨組織獲得柱狀晶之 [100] 軸方向。測定與鑄造方向正交之面和柱狀晶之 [100] 軸方向相交的角度。具體而言為 13°（該公報之實施例 1）及 11°（該公報之實施例 4）。

進而於對鑄塊進行均質化處理之後，將溫度調整為 500~1000°C，並進行合計加工率為 60~96% 之壓延，其後對所獲得之壓延材直接進行水浴冷卻而製成厚度約為 10mm

之線圈。對該壓延材之表面進行研磨而去除氧化皮。將該時間點上之壓延材之立方方位比例設為 5~95%。其後，以記載之順序實施加工率為 85~99.8%之冷壓延、於 700~1020°C 進行 5 秒~1 小時之固溶熱處理、加工率為 1~6.0% 之最終冷壓延、於 200~600°C 進行 5 秒~10 小時之調質退火，獲得厚度為 0.15mm 之供試材。

將該等分別設為試樣 d01 (該公報之實施例 1) 及 d02 (該公報之實施例 4)。

所獲得之試驗體 d01 及 d02 與上述本發明之實施例於製造條件方面相比，未進行中間退火[步驟 7]，亦未實施固溶熱處理[步驟 9]前之加熱溫度下的中間溫壓延[步驟 8]。關於所獲得之組織之立方方位晶粒的面積率，分別為試樣 d01 (該公報之實施例 1) 為 35%及試樣 d02 (該公報之實施例 4) 為 7%，且粒成長變明顯，含有立方方位之晶粒之母材的平均晶粒面積較粗大，分別為試樣 d01 (該公報之實施例 1) 為  $254 \mu\text{m}^2$  及試樣 d02 (該公報之實施例 4) 為  $201 \mu\text{m}^2$ 。又，彎曲係數及強度之異向性亦較大，分別為大於 10GPa、大於 15MPa，成為未滿足本發明中之要求特性之結果。

雖說明本發明與其實施態樣，但只要本發明沒有特別指定，則即使在說明本發明之任一細部中，皆非用以限定本發明，且只要在不違反本案申請專利範圍所示之發明精神與範圍下，應作最大範圍的解釋。

本案主張基於 2011 年 5 月 2 日於日本提出申請之特願 2011-102996 之優先權，本發明係參照此申請案並將其內

容加入作為本說明書記載之一部份。

105年1月22日修正  
劃線(頁) (簽)

【圖式簡單說明】

圖 1 係說明以相鄰之 4 個區塊為 1 群且至少 4 群以上之情形時之等分散性的圖式。

【主要元件符號說明】

無



## 七、申請專利範圍：

1. 一種銅合金板材，其具有下述組成：含有 1.0 質量% 以上 5.0 質量% 以下之 Ni、0.1 質量% 以上 2.0 質量% 以下之 Si，且剩餘部分由銅及不可避免之雜質構成；

於利用電子背向散射繞射法 (Electron Back Scatter Diffraction) 之結晶方位分析中，具有自立方方位 {001}<100> 偏移 15° 以內之方位的晶粒之面積率為 5% 以上 50% 以下，具有自立方方位 {001}<100> 偏移 15° 以內之方位的晶粒於 60 μm 見方內分散 40 個以上 100 個以下。

2. 如申請專利範圍第 1 項之銅合金板材，其中，具有自立方方位 {001}<100> 偏移 15° 以內之方位的晶粒之平均晶粒面積為 1.8 μm<sup>2</sup> 以上 45.0 μm<sup>2</sup> 以下。

3. 一種銅合金板材，其具有下述組成：含有 1.0 質量% 以上 5.0 質量% 以下之 Ni、0.1 質量% 以上 2.0 質量% 以下之 Si、合計為 0.005 質量% 以上 1.0 質量% 以下之選自由 Sn、Zn、Ag、Mn、B、P、Mg、Cr、Zr、Fe 及 Hf 組成之群中之至少一者，且剩餘部分由銅及不可避免之雜質構成；且

於利用電子背向散射繞射法之結晶方位分析中，具有自立方方位 {001}<100> 偏移 15° 以內之方位的晶粒之面積率為 5% 以上 50% 以下，具有自立方方位 {001}<100> 偏移 15° 以內之方位的晶粒於 60 μm 見方內分散 40 個以上 100 個以下。

4. 如申請專利範圍第 3 項之銅合金板材，其中，具有自立方方位 {001}<100> 偏移 15° 以內之方位的晶粒之平均晶

粒面積為  $1.8 \mu\text{m}^2$  以上  $45.0 \mu\text{m}^2$  以下。

5.如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之銅合金板材，其中，母材之晶粒的平均晶粒面積為  $50 \mu\text{m}^2$  以下。

6.如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之銅合金板材，其中，壓延平行方向之彎曲係數與壓延垂直方向之彎曲係數的差以絕對值計為 10GPa 以下，壓延平行方向之保證應力與壓延垂直方向之保證應力的差以絕對值計為 10MPa 以下。

7.如申請專利範圍第 5 項之銅合金板材，其中，壓延平行方向之彎曲係數與壓延垂直方向之彎曲係數的差以絕對值計為 10GPa 以下，壓延平行方向之保證應力與壓延垂直方向之保證應力的差以絕對值計為 10MPa 以下。

8.一種銅合金板材之製造方法，對鑄造銅合金原材料而獲得之鑄塊實施均質化熱處理及熱壓延，進而於藉由冷壓延成形為薄板後，實施使該薄板中之溶質原子再固溶之中間固溶熱處理；

該銅合金原材料係具有申請專利範圍第 1 或 3 項之銅合金板材的合金組成而成；該銅合金板材之製造方法依序包含下述各步驟而成：

於  $800^\circ\text{C}$  以上  $1020^\circ\text{C}$  以下進行 3 分鐘至 10 小時該均質化熱處理，

以壓延率為 80% 以上 99.8% 以下進行該冷壓延後，

於未達再結晶溫度即  $400^\circ\text{C}$  以上  $700^\circ\text{C}$  以下之溫度進行 5 秒至 20 小時之中間退火，

進而於加熱至  $100^{\circ}\text{C}$  以上  $400^{\circ}\text{C}$  以下後，於該溫度下進行壓延率為 5% 以上 50% 以下之中間溫壓延，

然後於  $600^{\circ}\text{C}$  以上  $1000^{\circ}\text{C}$  以下以 5 秒至 1 小時進行該中間固溶熱處理，

於  $400^{\circ}\text{C}$  以上  $700^{\circ}\text{C}$  以下進行 5 分鐘至 10 小時之時效析出熱處理。

八、圖式：

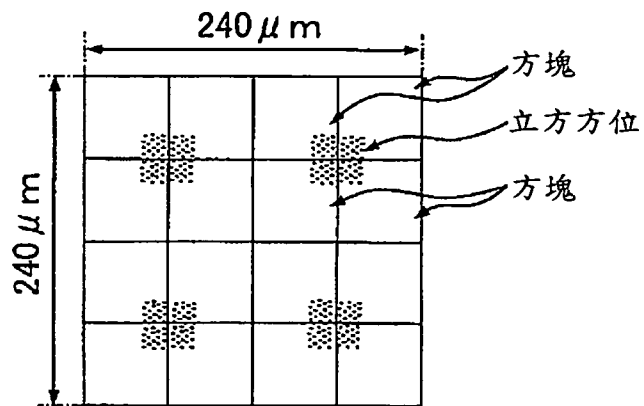


圖1