

	すが	わら	あきら
氏名	菅	原	章
授与学位	博	士	(工学)
学位授与年月日	平成9年(1997)9月10日		
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項		
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)材料加工学専攻		
学位論文題目	耐応力緩和特性に優れた銅合金に関する研究		
指導教官	東北大学教授 池田 圭介		
論文審査委員	東北大学教授	池田 圭介	東北大学教授 花田 修治
	東北大学教授	丸山 公一	

論文内容要旨

近時の電気・電子部品用銅合金ばね材料は、高温による応力緩和の問題が顕在化している。しかしながら、従来は応力緩和特性を主要特性として合金開発がなされたことがなく、既存合金もしくは若干改良された合金が用いられてきた。また、材料における応力緩和特性のデータにおいても試験方法や条件がまちまちで、体系的に整理されていなかった。そこで本研究では、銅合金材料の応力緩和特性のデータベースを構築し、有効な添加元素を抽出した後に、新たに応力緩和特性を主要特性とした合金設計を試行した。また、製造工程や条件の適正化を行い、製造コスト面からの検討も加えた。そして、実際にコネクタ材として適用するために、成形加工性、耐食性、耐応力腐食割れ性及び耐マイグレーション性を検討し、得られた銅合金の有用性を検証した。

また、コネクタの多極化による挿入力の増大に対応するために、表面の摩擦抵抗を小さくすることを検討した。具体的には、表面処理や熱拡散を検討することによって、電気性能を低下させることなく表面の摩擦抵抗を低減することを試行した。

第1章では、近時の自動車用コネクタ材の耐用温度の上昇を明らかにし、423Kでの耐応力緩和特性の重要性を示した。そして、銅合金を耐応力緩和特性、引張強さと導電率の関係、製造コストの観点から分類、位置づけし、応力緩和特性を主要特性とした銅合金の開発の必要性について言及した。また、近時のコネクタの課題である多極化するコネクタ端子の挿入力(摩擦抵抗)低減の必要性についても言及した。

第2章では、55種類の銅合金の耐応力緩和特性、引張強さ、導電率及び製造コストの関係について詳しく検討した。具体的には、固溶強化型銅合金であるCu-Sn-P系14種類、Cu-Zn系8種類、Cu-Ni系及びCu-Ni-Zn系3種類と、析出強化型銅合金であるCu-Ni-Ti系14種類、Cu-Ni-Be系5種類、Cu-Ni-Si系3種類、Cu-Ni-Al系4種類及び希薄添加銅合金（分散強化型）4種類の耐応力緩和特性、引張強さ、導電率、製造工程及びその条件について検討した。この結果、耐応力緩和特性に優れた銅合金はCu-Ni-Ti、Cu-Ni-Be、Cu-Ni-Si合金等の析出強化型の銅合金、もしくはNiを多量に固溶したCu-Ni合金であった。また、耐応力緩和特性の向上には、Niの添加が有望であること、Niの423KにおけるCu中での拡散係数が他の元素と比較し著しく小さいことを見出した。析出強化型銅合金はコストの面で、Cu-Ni固溶型銅合金は導電率の面で劣り、したがって耐応力緩和特性、引張強さ、導電率及びコスト共に優れた銅合金は未だ存在しないことを明らかにした。

第3章では、耐応力緩和特性の向上に有効なNiを添加したCu-Ni合金をベースとし、強度面からSnを、製造性の面からPを添加し、合金設計を試行した。添加量の最適化と製造条件の検討により、Cu-1Ni-0.9Sn-0.05P（本研究ではCNSPと呼ぶ）を得た。CNSPは、10~50nmのNi-P系の化合物

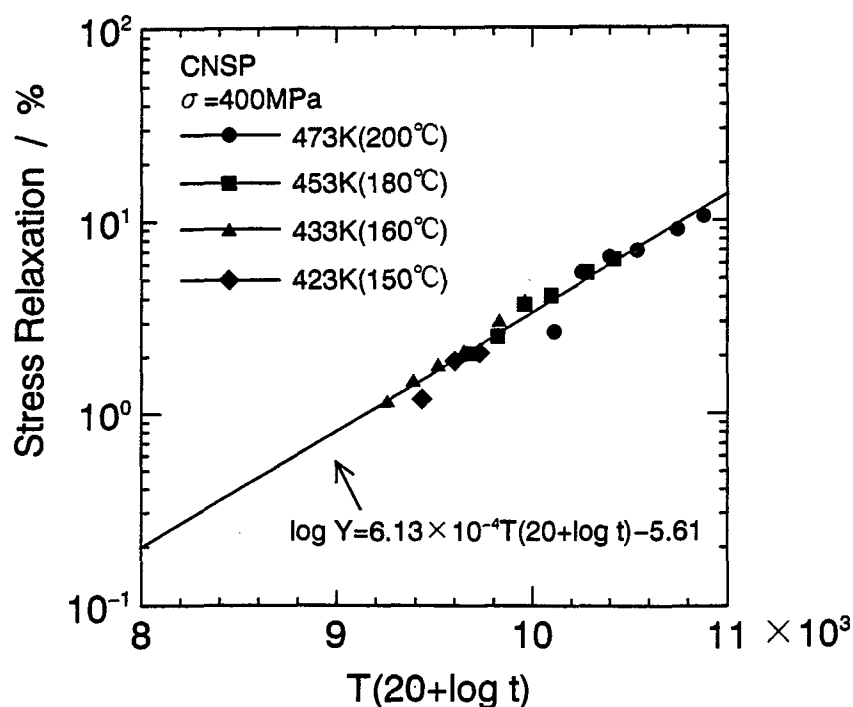


図1. L-M相関を用いて整理したCNSPの応力緩和特性

表1 5年後の応力緩和率の推定値(%)

Temperature (K)	313	333	353	373	393	423
CNSP	0.13	0.26	0.53	1.06	2.12	6.02
Cu-2Sn-0.1Fe-0.03P	0.30	0.86	2.52	7.35	21.5	-
Cu-29.1Zn	3.73	7.31	14.4	28.2	55.3	-

が析出し、P未添加合金より導電率と耐応力緩和特性が向上していた。次に、CNSPの423~473Kの応力緩和試験結果と低Snりん青銅、黄銅の393、423Kの応力緩和試験結果をLarson-Millerの式によって整理し(図1)、長時間の応力緩和率を推定した(表1)。

この結果、5年後の応力緩和率が3%となる耐用温度は、CNSPが403K、低Snりん青銅が356K、黄銅が307Kであり、CNSPは長時間保持後も優れた耐応力緩和特性を示すことが推定できた。

第4章では、CNSPの成形加工性、特に曲げ加工性について検討した。はじめにCNSPの板材の集合組織を検討したところ、(100)極点図で、低加工率である質別1/2Hは(112)[11I]と純銅型の集合組織を、高加工率であるEHは(110)[1I2]と黄銅型の圧延集合組織を示し、加工率(質別)の違いにより圧延集合組織が異なった。次に、90°W曲げにより曲げ加工性を検討したところ、加工率が小さい方が曲げ加工性や異方性に優れており、これはn値や集合組織と関連づけられた。また、クラックを生じない最小(限界)曲げ半径の比較においてはCNSPは黄銅やりん青銅に匹敵したが、曲げ面の肌荒れは目立っていた。この曲げ面の肌荒れは、曲げ加工による延性分断破面の幅やくびれの状態及び引張試験による均一伸びの値と良く対応した。また、CNSPを実際のコネクタ端子に成形加工し、適用可能であることを検証した。

第5章では、CNSPの耐湿性、耐塩水性、耐ガス腐食性(SO₂、H₂Sガス)、耐応力腐食割れ性及び耐マイグレーション性について検討し、コネクタ等の高耐食性が要求される電気・電子部品に対し適用可能であることを立証した。耐湿性では、はんだ付け性やはんだの耐熱密着性についても検討し、断面のEPMA観察から添加元素のNi、Sn、Pはこれらの特性に悪影響を与えないことがわかった。また、耐応力腐食割れ性及び耐マイグレーション性については、添加したNiの効果によってりん青銅よりも優れ特性を示すことを見出した。

第6章では、表面処理を検討することによって、コネクタの挿入力（摩擦抵抗）を低減することを目的とした。めっき種類と特性、硬さ、コストの関係を検討した結果、Snめっき熱拡散処理によるCu-Sn拡散層の応用が有力であることを見出した。特に、拡散温度と拡散相（図2）及び硬さの関係から、硬質なCu₃Sn（ε相）が摩擦抵抗低減に適していると考えられた。

次に、オス及びメス端子にSnめっき熱拡散処理し、挿入力を検討したところ、いずれかまたは両方にSnめっき熱拡散（バフがけ有り）を用いることで、Snめっき同士の従来の組み合わせよりも、約17%摩擦係数を低減することができた。また、接触抵抗や拡散層の密着性について検討したところ、コネクタ等の電気・電子部品の表面処理として充分適用可能であることを見出した。

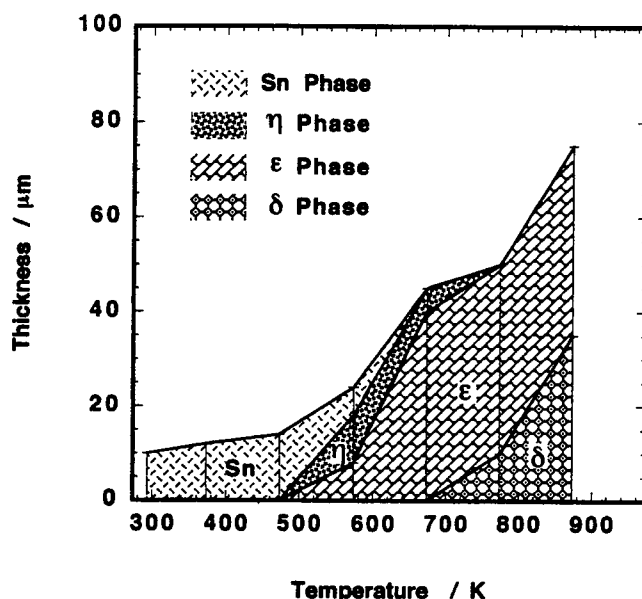


図2. 拡散温度とCu-Sn拡散相及び厚さの関係

第7章では、本研究を総括した。

以上より、本研究は、銅合金の組成と耐応力緩和特性、引張強さ、導電率及びコストの関係をデータベース化し、これらから有効元素を導きだし合金設計を試みた結果、耐応力緩和特性をはじめとした材料特性、耐食性及び製造コストに優れたCu-1Ni-0.9Sn-0.05P合金を得たものであり、従来の銅合金を更に一歩進めることができたと言える。また、銅合金表面にSnめっき熱拡散法によって生じさせたCu-Sn系金属間化合物の摩擦抵抗、機械的、電気的特性に及ぼす影響について検討した結果、コネクタの挿入力の低減に極めて有効な処理方法を提案できた。

審査結果の要旨

銅及び銅合金は導電材料として多種多用に利用されているが、リードフレーム、リードコネクタ、接点材などのように導電性に加えてバネ性を兼ね備えていることが要求される用途も多い。これまでは、常用温度が120°C以下に限定されていたため、既存銅合金もしくは改良合金で十分に対応できたが、近年、高密度実装化に伴い、使用環境温度が高まりつつあり、応力緩和の問題が顕在化している。一般に析出型の銅合金が導電性、応力緩和性ともに優れているが、その多くは活性合金元素を含み、製造工程が多工程にわたる。それ故にコスト面で従来材の2~4倍に跳ね上がり、加えて加工性に難点があることから、従来材に替わる新規な銅合金が模索されている。本論文は、希薄固溶合金でありながら、導電性と耐応力緩和特性を両立させた合金の開発過程と実用上不可欠なプレス成形性、耐腐蝕性を始めとする諸特性を綿密に検討するとともに、高密度実装時の問題点である表面摩擦低減を図る表面処理法について述べており、全編7章よりなる。

第1章は序論であり、銅合金の耐応力緩和特性の現状と本研究の目的について述べている。

第2章では、これまで耐応力緩和性に関するデータが欠如していたことに鑑み、データベースの構築を行い、銅中での拡散速度の違いNi、Co、Feの遷移金属が耐応力緩和性の向上に有効であり、中でもNiの効果は顕著であるという新しい知見を得ている。

第3章では、導電性と耐応力緩和性を具備した合金の設計を行い、Cu-1Ni-0.9Sn-0.05P合金が既存合金より導電性に優れているのみならず、150°C、1000時間での応力緩和率が2%未満、同温度で5年後の推定緩和率が6%程度であることを示している。Ni、Sn、Pのいずれも銅合金の一般的な合金元素であり、製造工程上何等の問題もないこと、脱酸剤として添加したPの一部がナノスケールの微細なNi-P系析出物として固溶Niとともに耐応力緩和性の向上に寄与していることを明らかにしている。

第4章では、リードフレームやコネクタなどの電子部品として利用する際に要求される曲げ、絞りなどの成形性について検討し、銅合金としては成形性に優れている黄銅やりん青銅に匹敵することを示すとともに、 n 値や集合組織と成形性との関係について言及している。

第5章は、本材料を電子部品として利用する際の使用環境を考慮した耐湿性、耐塩水腐蝕性、耐ガス腐蝕性、耐応力腐蝕割れ感受性および耐マイグレーション性に関する結果について述べたものである。低濃度合金ゆえに前述の諸特性は純銅にほぼ匹敵するか上回り、耐応力腐蝕割れ感受性や耐マイグレーション性は、添加したNiの効果によりりん青銅を凌ぐことを示している。

第6章では、メッキ性とメッキ後の拡散熱処理について述べており、拡散処理により表面にCu₃Sn(ϵ 相)の薄膜を形成させることにより、接触抵抗を増加させることなく、表面摩擦抵抗を約20%低減できることを見出しており多ピンコネクタに用いた場合に挿入力を減らし、高密度実装化に有効な処理法であることを示している。

第7章は総括である。

以上要するに本論文は、銅合金の導電性、強度および耐応力緩和性に関するデータベースを構築するとともに、その結果に基づいて合金設計を行い、導電性、バネ性に優れた合金を開発する道を切り拓いたもので、材料加工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。