狭ピッチコネクタ用 Cu-Ni-Si 系銅合金条の開発

Development of a Cu-Ni-Si Copper Alloy Strip for Narrow Pitch Connectors

洋* 金子 Hiroshi Kaneko

廣 瀬 清 慈* Kiyoshige Hirose

佐藤浩二*

田中信行*2 Nobuyuki Tanaka

金森宏明*2 Hiroaki Kanamori

三原邦照*3 Kuniteru Mihara

Koji Sato

江口立彦" Tatsuhiko Eguchi

概要 電子機器の小型化及び多機能化により,基板やモジュールを接続するコネクタは小型化や多 極化に伴う狭ピッチ化が進んでいる。これら小型コネクタの電気接点材として使用される銅合金条に は、高強度でなおかつ、良好な曲げ加工性が求められている。我々は、金属組織の制御によってこの 相反する特性の改良を行い, Cu-Ni-Si系 (コルソン系)の新合金EFTEC-820 (C64775: Cu-2.3Ni-0.65Si-0.5Zn-0.15Sn-0.1Mg-0.15Cr)を開発した。本報では、本開発材の改善された特性及び、そ れらを実現する結晶粒の微細化を中心とした当社独自の技術を報告する。

1. はじめに

1.1 開発背景

近年、携帯電話やノート型PCなどの電子機器用コネクタは、 低背化や狭ピッチ化が進行している。これらのコネクタに使用 される材料には、高い強度及び曲げ加工性、更に良好なめっき 性が要求されている。

また、自動車ワイヤーハーネス用コネクタは、ECUなどの 電子機器や配線の増加を背景とした、多極化に伴う端子の小型 化と、エンジンルーム内に代表される使用環境の高温化が進行 している。車載端子用の材料には、高い強度と良好な曲げ加工 性の両立,及び,高温環境下での接続信頼性について,更なる 向上が要求されている。

当社ではこれらの要求に対応する,高性能銅合金条EFTEC-820を開発した。

1.2 EFTEC-820の特長

EFTEC-820の成分を表1に示す。NiとSiが主成分である Cu-Ni-Si系合金であり, Zn, Sn, Mg, Crを副添加元素として含む。

EFTEC-820の化学組成 (質量%)(代表値) 表1 Chemical composition of EFTEC-820 (mass%) (Representative value).

Ni	Si	Zn	Sn	Mg	Cr	Cu
2.3	0.65	0.5	0.15	0.1	0.15	Bal.

* 研究開発本部メタル総合研究所

*2 金属カンパニー条事業部生産改革部

*3 金属カンパニー条事業部品質保証部

各種銅合金の導電率と引張強度の関係を図1に, EFTEC-820 の機械的特性の代表値を表2に、物理的特性の代表値を表3に それぞれ示す。質別がHとEHの2種類から構成され、高強度 と良好な曲げ加工性を有する。38%IACSの導電率を示すため、 信号系コネクタだけでなく一部のパワー系コネクタにも適用で きる。



各種銅合金とEFTEC-820の導電性と引張強度 図1 Electrical conductivity versus tensile strength of EFTEC-820 and other copper alloys.

表2 EFTEC-820の機械的特性(代表値) Mechanical features of EFTEC-820(Representative value).

	Н	EH
Tensile strength (MPa)	790	840
0.2% proof stress (MPa)	745	815
Elongation (%)	10	7
Vickers hardness	245	255
Young's modulus (GPa)	130	
Poisson's ratio	0.	33
Minimum bendable radius (Bad way, 90° –W bend, w=1 mm)	OR	0.7 tR

表3 EFTEC-820の物理的特性(代表値)

Physical features of EFTEC-820 (Representative value).

Electrical conductivity	%IACS	38
Thermal conductivity	W/mK	157
Coeff. of thermal expansion	$\times 10^{-6}$ /°C	$17.8(20 \sim 300^{\circ} C)$
Density	g/cm ³	8.8

1.3 EFTEC-820の合金設計

EFTEC-820の合金設計の概要を表4に示す。銅合金を高強 度化するためには、圧延などの塑性加工による加工硬化が一般 的手法だが、同時に曲げ加工性が劣化するため、近年の厳しい 要求特性を満足できない手法であった。これに対し、我々は析 出組織及び、結晶粒径の二つの金属組織を積極的に制御するこ とにより、強度と曲げ加工性を大幅に改善した。

表4 EFTEC-820の3つの利点とそれらを実現する技術 Three features of EFTEC-820 and techniques to achieve them.

Property	Techniques		
1. High strength	Increase in precipitates density		
2. Good bendability	Refinement of grains with Zener-pinning		
3 Good reliability	Improvement in heat resistance and		
o. Good renability	plating performance		

次章より、金属組織制御による合金設計の詳細と、EFTEC-820の良好な特性について、紹介する。

2. 高強度化

EFTEC-820はCu-Ni-Si系合金であり,Ni-Si系化合物が微細 に析出することによって硬化する。EFTEC-820では,適切な 熱処理プロセスにより,析出物を高密かつ微細に制御し,強度 を改善している。図2に透過型電子顕微鏡(TEM: transmission electron microscopy)を用いた観察によるNi-Si系化合物の析出 状態を示す。(a)のEFTEC-820では整合ひずみの存在を示す Ashby-Brownコントラスト¹⁾が高密に観察されており,この格 子のひずみによって高強度化が実現している。比較として,同 じ成分にて引張強度が100 MPa程度低い場合の析出組織を図2 (b)に示すが,析出物が粗大で,(a)のような高密なひずみコン トラストは見られない。



図2 Ni-Si析出物の透過型電子顕微鏡像。((a) EFTEC-820, (b) 析出物が粗大化した合金) Transmission electron microscope images of Ni-Si precipitants. ((a) EFTEC-820, (b) Other Cu-Ni-Si alloy with large precipitates.)

3. 曲げ加工性の改善

Cu-Ni-Si系にCrを添加することによって結晶粒が微細化する現象の発現と、それによる曲げ加工性の改善効果について示す。

3.1 調査方法

表5に示すようなCr量について4水準の化学組成の合金を, 熱間圧延と冷間圧延により薄板状に形成した。その後に, 1073Kの溶体化熱処理により再結晶組織を得た。溶体化熱処理 後の試料にて,光学顕微鏡観察により平均結晶粒径を,TEM によって析出物の平均粒径及び体積分率を測定した。析出物の 構成元素は,TEMに付属のEDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)により分析した。

その後に、時効析出熱処理及び冷間圧延を行い、引張強度が 約790 MPaの質別H及び約840 MPaの質別EHに調質した。

Chemical compositions of specimens (mass%).							
alloy name	Ni	Si	Zn	Sn	Mg	Cr	Cu
alloy-1	2.30	0.55	0.50	0.15	0.08	-	Bal.
alloy-2	2.32	0.68	0.50	0.15	0.09	0.05	Bal.
alloy-3	2.32	0.68	0.50	0.15	0.08	0.10	Bal.
alloy-4	2.32	0.69	0.50	0.15	0.09	0.20	Bal.

表5 試料の化学組成(質量%)

曲げ加工性は、日本伸銅協会技術標準JCBA-T307 (2007) に 準拠し、90°W曲げ及び、180°U密着曲げによって評価した。 その評価方法を図3に示す。90°W曲げ試験においては、内側 曲げ半径を変化させて曲げ加工を行い、M.B.R. (Minimum bendable radius:曲げ部頂点にクラックが発生しない最も小さ い半径)を板厚で割って規格化し、曲げ加工性の指標として使 用した。また、様々なコネクタの設計を想定し、試験片の幅は 0.25 mmから10 mmまで変化させ、その依存性を調査した。 180°U密着曲げ試験では、内側半径を付けずに曲げ加工を行い、 曲げ部頂点のクラックの有無により評価した。

比較材に,当社の従来からのCu-Ni-Si系材料であるC64770 (EFTEC-97)及び,C52100(8 mass%Sn-Cu)を使用した。曲げ 加工性を評価した材料の成分を**表6**に示す。



- 図3 曲げ加工性評価試験における加工形状((a)90°W曲げ 試験,(b)180°U密着曲げ試験) Test method of bendability evaluation.((a)90° W-type bend test,(b)180°U-type bend test.))
- 表6 曲げ加工性を評価した試験片の化学組成(質量%)(代表値) Chemical composition of bend test specimens (mass%) (Representative value).

	Ni	Si	Zn	Sn	Mg	Cr	Р	Cu
C64775 (EFTEC-820)		0.65				0.15		
Former Cu-Ni-Si alloy C64770 (EFTEC-97)	2.30	0.55	0.5	0.15	0.1	_	_	Bal.
C52100	-	_	-	8.0	-	-	0.1]

3.2 Crの添加による結晶粒微細化効果

溶体化熱処理材の平均結晶粒径とCr量との関係を図4に示 す。Crの添加によって結晶粒径が微細化し、無添加の場合に 約20 μmであるのに対し、添加した場合は約5 μmの結晶粒が 得られた。その効果は、添加量0.1 mass%で飽和した。



図4 溶体化処理された試料における,添加Cr量と結晶粒径の関係

The relation between mean grain size and Cr content of specimens solution treated.

溶体化熱処理の後のalloy-1~4の析出物の状態を透過型電 子顕微鏡 (TEM) によって観察した結果を図5に示す。4種の 合金において,20~100 nmの大きさの球形状の析出物が分散 していた。添加Cr量が多いほど,析出物の体積分率が増加した。 図5(a) に示すように,Crを添加しない場合にも,固溶しなかっ たNi-Si系化合物が見られるが,Crを添加した場合よりもその 数は顕著に少なかった。図6は結晶粒界に見られた析出物を成 分分析した結果であり,Ni-Si-Crの三元化合物であった。



500 nm

図5 溶体化処理された試料の透過型電子顕微鏡像((a), (b), (c), (d) はそれぞれ, alloy-1, -2, -3, -4を示す) Transmission Electron Microscope images of specimens solution treated. ((a), (b), (c), (d) indicate alloy-1, -2, -3, -4 respectively.)



図6 結晶粒界上の化合物から得られたEDXスペクトル EDX spectrum of a compound on grain boundary.

粒子が分散する組織において, Zener-pinningと呼ばれるような分散粒子が結晶粒界をピン止めする効果について, 様々な 実験結果の報告と理論モデルの提案がなされており, 結晶粒径 [*R*], 分散粒子の平均粒径[*r*], 分散粒子の体積分率[*f*]を用 いて式(1)のような関係が成立することが報告されている²⁾。 (1)

$$R = \beta \cdot r / f (\beta = 3/4 \sim 4/9)$$

そこで、alloy1 ~ 4において、粒子の分散状態を平均粒径[r] と体積分率[f]の比で整理し、結晶粒径[R] との関係を解析した結果を**図7**に示す。これらからr/f とRとの間には、比例係数が0.5程度の比例関係が見られ、本合金系においてもZenerpinningの力が作用していることが確認された。即ち、Cr添加量の増加に伴って結晶粒成長の抑制効果が増大した理由は、Ni と Siが固溶する溶体化熱処理によっても、第2相として分散する Cr系化合物が増加し、高いピン止め力が得られたためである³。



図7 平均結晶粒径とr/fの関係(r:粒子の平均粒径, f:粒子 の体積分率) Relationship between average grain size and r/f (r:radius, f:volume fraction of particle).

3.3 結晶粒径と曲げ加工性の関係

溶体化熱処理及び時効析出熱処理を施したalloy-1とalloy-4 のW曲げ加工部の断面を観察した結果を図8に示す。結晶粒 径が約20 μmのalloy-1では表層のシワが大きく、微少なクラッ クが発生しているのに対し、Crの添加により結晶粒径を5 μm に制御したalloy-4ではクラックは見られなかった。図中の矢 印の延長線上は、金属組織の変化が周囲よりも大きいと確認で きた。矢印で示した領域と領域の間の領域は変形前と同様の組 織であり、この矢印で示した変形領域が全体の変形の大部分を 吸収していた。これらの変形領域は、曲げ表面から約40°の方 向に5 µm 程度の幅の帯状の形状であり、結晶粒界を突き抜け、 複数の結晶粒をまたいで発達していることから,剪断帯⁴⁾であ ると確認された。alloy-1に見られる、曲げ表面からの微少なク ラックはこの剪断帯に沿って形成していた。つまり、本合金系 の曲げ加工時のクラック発生の過程は、剪断帯の生成、剪断帯 内への変形の集中、それによる剪断帯に沿った破壊、の順に進 展するものと考えられた。一方, Crの添加によって結晶粒を 微細に制御したalloy-4は, alloy-1に比べて剪断帯の数が多く観 察された。その結果、一つ一つの剪断帯が担う変形量が少なく なる効果により、クラックの発生を抑制できたものと考えられ た。



図8 曲げ加工性試験試料の断面における組織観察((a) に alloy-1の,(b)にalloy-4の結果を示す。白矢印の延長線 上に剪断帯が観察された) Cross section microstructures in bend specimens.((a) and(b) indicate alloy-1 and - 4 respectively. Extended

lines of arrows indicate the shear bands.)

上記の局所的な変形を半定量化するために,EBSD (electron back-scattering diffraction)法を用いた局所ひずみの解析結果 を図9に示す。EBSD法は電子線を試料に照射した際に得られ る回折像から結晶方位を測定する方法であり,電子線を走査し て連続的な方位分布の情報が得られるため,材料中の微視的な 変形状態を解析する手法としていくつか提案されている^{5).6)}。材料が強くひずんでいる部位では,原理的に鮮明な回折像を得 られないため,全ての測定点において信頼性の高い方位情報を 得ることは困難であるが,定性的な議論はできるものと考えら れる。局所的なひずみ量を表す量として局所的な微少方位差を 用い,図9に示すように0.1 μm 間隔の測定点間の微少な方位差 を解析してカラーマップで示し,その方位差が15°以上の場合 は結晶粒界として,黒線で示した。

結晶粒径が約20 µmのalloy-1において,面積率で約70%程 度は青色の低ひずみ領域であり,ひずみ量の大きい赤色領域は 表層から約40°の方向に,結晶粒界を突き抜けて帯状に発達し ていた。一方,結晶粒径を約5 µmに制御したalloy-4において は,変形領域が表面から約40°の方向の帯状であるのはalloy-1 と同様だが,赤色の面積率が減少し,中程度のひずみ量である 緑色の面積率が上昇していた。このようにEBSD法を用いた半 定量的な解析によっても,結晶粒の微細化は曲げ変形時に発生 する剪断帯を分散する効果があることが確認された。



■局所方位差の測定結果

alloy-1 (0 Cr), GS=19 μm, TS=735 MPa







図9 曲げ加工性評価試験試料の断面における局所方位差の解析 Evaluation with KAM analysis of cross section microstructures of bend specimens alloy-1 and -4.

3.4 EFTEC-820の曲げ加工性

3.4.1 90°W曲げ試験

図10に曲げ加工性と引張強度の関係を示す。同じ曲げ加工 性で比較した場合に,従来Cu-Ni-Si系のC64770及びリン青銅 系のC52100に対して,EFTEC-820は引張強度で50 MPa以上 の高い強度を示す。



図10 曲げ加工性と引張強度の関係 Relation between bendability and tensile strength.

図11に、W曲げ試験において試験の幅を変えた場合の限界 曲 げ 半 径 を 示 し た。EFTEC-820(H)は、試験片の幅が 0.25 mmから10 mm まで、クラックが発生せず、極めて良好 な曲げ加工性を示した。EFTEC-820(EH)は、試験片の幅が 狭いほど、小さい限界曲げ半径を示し、試験片幅が1 mm以下 の場合では、1tの内側半径でクラックを発生させずに曲げ加工 が可能であった。一方、C52100は1 mm幅においても限界曲 げ半径は2 tであった。

このように、EFTEC-820は高い強度を持ち、かつ、1 t以下 の厳しい曲げ半径においてもクラックなく曲げ加工ができ、汎 用的なコンタクト材として使用されるりん青銅よりも良好な特 性を示した。





3.4.2 180°U密着曲げ試験

図12に,180°U密着曲げ試験後の曲げ頂点部の断面観察結 果を示す。(a)に示すように,EFTEC-820は曲げ加工部にクラッ クが発生せず良好だった。一方,従来のCu-Ni-Si系合金では厳 しい加工に耐えられず,(b)中の矢印で示すように,数10 μm の深さのクラックが発生した。



図12 180°U密着曲げ試験した試料の断面観察。((a) は EFTEC-820(H)を,(b)は当社の従来のCu-Ni-Si合金で あるC64770を示す) Cross section of U-type bend specimens.((a) and (b) indicate EFTEC-820 and former Cu-Ni-Si alloy(C64770) respectively. An arrow in (b) indicates a crack.)

このように,180°U密着曲げのような厳しい曲げ加工においても,EFTEC-820は良好な曲げ加工性を示すことが確認された。

4. 信頼性

銅合金がコネクタの電気接点材として使用される間に、熱的 なストレスと機械的なストレスを複合的に受けた場合に、応力 緩和と呼ばれるような、材料のクリープ現象による接点の接触 圧力の低下が起きる場合がある。また、熱的なストレスによっ て、Snめっきした材料のめっき密着性が低下する場合がある。 更に、化学的なストレスに対して、NiやAuなどのめっきが母 材の不均一性によって不十分な場合に、部分的な腐食を生じる 問題がある。EFTEC-820は、これらの信頼性低下原因を配慮 して設計しており、この3つの特性の評価結果を示す。

4.1 耐応力緩和特性

4.1.1 調査方法

応力緩和率の測定方法を、図13に示す。日本伸銅協会技術標準 JCBA-T309 (2004) に準拠し、片持ち梁法にて0.2%耐力の80%の 応力を負荷し、120℃から170℃の温度に1000時間保持した。その 後に除荷し、残留した塑性変位から応力緩和率を測定した。



Stress relaxation rate(%)=h1/h0×100

図13 耐応力緩和率の評価方法 Measurement method of stress relaxation rate.

4.1.2 調査結果

応力緩和率の測定結果を図14に示す。保持温度が高いほど, 高い応力緩和率を示した。特に150℃,170℃の温度では、比 較材のC52100は30%以上の応力緩和率となり,初期応力から 大きく接圧が低下する。しかし,EFTEC-820ではこの温度に おいても低い応力緩和率であり,初期の接圧から大きく低下せ ず,高い信頼性を示す。EFTEC-820の良好な耐応力緩和特性は, 微量に添加されたSnとMgの効果による⁷⁾。





4.2 Snめっき材の特性4.2.1 調査方法

リフロー Snめっきの耐熱性の評価方法を図15に示す。リフ ロー Snめっきを施したEFTEC-820(H)に90°曲げを行った後, 100℃から160℃の温度に120時間保持し,試験片を曲げ戻して から,粘着テープにてピール試験を行った。剥がしたあとの粘 着テープと,サンプルの概観を観察することによって,Snめっ きの剥離の有無を確認した。



図15 リフロー Sn めっきの耐熱性の評価方法 Measurement method of heat resistance of reflow Sn plating.

4.2.2 調査結果

測定結果を表7及び図16に示す。EFTEC-820は100 $\mathbb{C} \sim$ 160 \mathbb{C} の全ての温度でめっきの剥離は見られず,良好であった。 比較のために併記したSnめっきの耐熱性が低いCu-Ni-Si系材料(Other Cu-Ni-Si alloy)では,Snめっきが曲げ部の頂点を基 点にして剥がれていた⁸⁾。

めっきが剥離する原因の一つにカーケンダルボイドの生成が 挙げられるが、EFTEC-820に副添加元素として添加している Znはこれを抑制する効果がある。更に、めっき前の母材表面 状態を最適化し、Snめっきの耐熱特性を向上させている。

表7	Snめっきした試験片の耐熱剥離試験結果
	The result of heat adhesion test of reflow Sn plating.

	Holding temperature (°C)			
	100°C 120°C 140°C 160°C			160°C
EFTEC-820	0	0	0	0
Other Cu-Ni-Si alloy	0	×	×	×

 \circ : Peeling of Sn-plating didn't occur \times : occurred

	Tape	Specimen		
EFTEC-820	a here i			
Other Cu-Ni-Si alloy				

図16 Sn めっきした試験片を140℃で保持した場合の耐熱剥離 試験の結果

The result of heat peeling test on reflow Sn plating at 140°C.

4.3 Au/Niめっき

4.3.1 調査方法

希釈した硫酸でめっきの前処理を行った後、1 μ mの厚さで Niめっきを施し、その後に、0.1 μ mの厚さでAuめっきを施し た。その後に、下記の(1) ~ (3)の環境試験を行い、表面の接 触抵抗を測定することで、腐食の影響を調査した。

(1) 硫化試験

H₂S濃度:3 ppm, 保持温度: 40℃, 保持時間:24h, 湿度: 70%RH

(2) 混合ガス試験

H₂S濃度:100 ppb, NO₂濃度:200 ppb, Cℓ₂濃度:200 ppb, 保持温度:30℃,保持時間:24 h,湿度:70%RH

(3) 塩水噴霧試験(ISO9227)

NaCl濃度:5%, 保持温度:35℃, 保持時間:24 h, 96 h

4.3.2 調査結果

図17に環境試験後に測定した接触抵抗値を示す。EFTEC-820では、大きな接触抵抗の上昇は見られず、施されためっき によって銅母材が腐食していないことが確認された。一方、比 較材のC19900は、混合ガス試験及び、塩水噴霧試験後にて接 触抵抗が大きく上昇し、これらのサンプルには緑色の銅の腐食 生成物が観察された。これは、めっきの均一性が不十分でピン ホールが発生し、母材が腐食したためである。



図17 環境試験後の接触抵抗

The result of contact resistance after environmental tests.

5. まとめ

- Cu-Ni-Si系へのCrの微量添加によって、Cr化合物の分散 によるZener-pinning効果が発現し、効果的に結晶粒を 微細化できることを確認した。
- (2)結晶粒微細化によって曲げ加工性が改善され、ミクロ組織及びEBSD法による解析結果から、曲げ変形時のクラックの原因となる剪断帯が分散されている効果を確認した。
- (3)本開発品の耐応力緩和特性,リフローSnめっきした場合の耐熱性, Au/Niめっき性も良好であった。

6. おわりに

今回, Cu-Ni-Si系(コルソン系) 銅合金において, 析出物と 結晶粒径の積極的な制御により, 高強度と良好な曲げ加工性を 両立する新合金を開発した。引張強度で800 MPa前後の高強 度を持ちながら, 良好な曲げ性を有するため, 小型化が進行す るB to BタイプやFPCタイプなどのコネクタに最適である。

また,耐応力緩和特性やSnめっきした場合のめっきの耐熱 性も良好であるため,車載用小型端子への適用に対しても有効 である。

更に,この高強度・高曲げ性の特性を活用し,既存コネク タの銅合金接点材をEFTEC-820に置き換えることで薄肉化が 図れ,省資源やコストダウンに貢献できると考えられる。

参考文献

- MF Ashby and LM Brown, "Diffraction contrast from spherically symmetrical coherency strains", Phil. Mag. B, (1963), 1083-1103.
- (2) I. Ohnuma and K. Ishida, "Fundamentals and Applications of Precipitation in Steels", The Iron and Steel Institute of Japan, (Oct., 2001), 103-115.
- (3) Hiroshi Kaneko, Kiyoshige Hirose, Tatsuhiko Eguchi and Nobuyuki Tanaka, "Effect of Microstructure on the Bendability of Cu-Ni-Si alloy", Journal of the JRICu, vol.48, No.1, (2009), 61-65.
- (4) K. Kawasaki and M. Matsuo, "Deformation Structures as Nucleation Sites for Recrystallization", Tetsu-to-Hagane, ISIJ, vol. 80, No. 15, (1984), 1808-1815.
- (5) A. J. Wilkinson and D. J. Dingley, "Quantitative Deformation Studies Using Electron Back Scatte Patterns", Acta metal. mater., vol. 39, No.12, (1991), 3047-3055.
- (6) Angus J. Wilkinson, "A New Method For Determining Small misorientations From Electron Back Scatter Diffraction Patterns", Scripta mater. Vol. 44, No. 10, (2001), 2379-2385.
- (7) T. Usami and T. Hirai, "Copper alloy material for parts of electronic and electric machinery and tools" in: US patent, 7,172,662 B2 (Feb. 2007).
- (8) Hiroshi Kaneko, Kiyoshige Hirose, Nobuyuki Tanaka and Tatsuhiko Eguchi, "High Strength and Good Bendability Copper alloy C64775 (EFTEC-820) for Terminals and Connectors", Proceedings of the 58th IWCS/IICIT, International Wire & Cable Symposium (2009), 351-357.