表面処理後に加工熱処理を施した Cu-Ni-Sn 合金の諸特性*

菅原 章**, 田辺 郁**, 西畑 三樹男***

Characteristics after Rolling and Aging of Cu-Ni-Sn Alloys that have Reflowed Tin Plating or several Immersing Treatments

Akira SUGAWARA, Fumi TANABE, Mikio NISHIHATA

Spring limits, contact resistance and solderability after cold rolling and aging treatments on four surface treatments of thin plates made of Cu-Ni-Sn alloys are investigated.

The results are as follows;

- 1) Spring limits are strongly affected by aging treatments. The preferred treatment condition is 523~623K, for 30min.
- 2) Surface properties are improved by pretreatments after active flux or pickle.
- 3) Mechanical properties after cold rolling are not influenced by surface treatments.
- 4) Contact resistance and solderability are strongly affected by cold rolling or aging treatments, due to the formation of tin oxide film on the surface.

Key Words: Copper Alloy, Surface Treatment, Spring Limit, Contact Resistance, Solderability

1. はじめに

近時、エレクトロニクス分野の接続部品の小型化、高密度実装化、高集積化が進み、これらを構成する材料もますます薄くかつ細線化される傾向にある。また、使用環境も過酷になり、構成材料は強度、ばね性、電気伝導性だけでなく、耐応力緩和特性や耐食性のよりいっそうの向上が要求されている。そしてさらに材料は、組立コストの低減のために、はんだ付けや接点付けなどの二次加工が容易な表面性状であること、あるいは表面処理等を施すことが求められてきている。

従来、表面処理は素材の製造工程の最終工程で、したがって最終板厚で行われていた。そのため、板厚が薄くなると通板時間が長くなり、単位重量当たりの表面処理コストは増大した。そこで、目標板厚よりも厚い段階で表面処理し、その後冷間圧延によって板厚を減少し、薄板材を製造する方法が考えられた。一般に圧延速度は、表面処理ラインの速度の数十~数百倍であり、よって圧延後の脱脂や熱処理等の後処理を考慮しても有利であると考えられた。ところが、表面処理材を圧延したときの材料特性や表面特性、さらに熱処理後の特性に関する報告は少ない。

そこで、本報告は、耐応力緩和特性に優れた Cu-Ni-Sn (NB-109) 合金¹⁾を母材とし、表面処理としてはんだや Sn を積層し、あるいは Sn めっきを施し²⁾、これをさらに冷間

圧延、またはさらに熱処理した材料の機械的性質、接触抵抗、はんだ付け性等について検討したものである。

2. 試料

工業ラインで製造した Cu-1.06Ni-0.96Sn-0.079P 合金 (NB-109 合金、質別 H、板厚 0.25mm)³⁾の素条に、以下に示す 4 種類の表面処理を施し、その後冷間圧延 (50% R. R.) を加え、厚さ 0.125mm に仕上げた。このときの表面処理層の厚さを Table 1 に示す。Table 1 より、圧延加工後の表面処理層の厚さは、圧延加工前²⁾の約 50% であり、したがって圧延加工率とよく一致した。

3. 実験方法および実験結果

3.1 冷間加工後の機械的性質、接触抵抗、はんだ付け性、曲げ加工性について

Table 2 に冷間加工材の機械的性質を示す。Table 2 より、はんだ積層材 (No. 1, 2)、Sn 積層材 (No. 3)、Sn めっき材 (No. 4)、裸材 (No. 5) とともに引張強さおよび硬さが、前報²⁾以上の特性値を示しており、加工硬化によってこれらの特性値が向上することがわかった。ただし、ばね限界値は圧延加工によって低下した。

Fig. 1 に冷間加工材の接触抵抗値を示す。接触抵抗値は、金属接触抵抗測定機 (東伸工業 (株) 製) を用い、4 端子法で、一定レンジごとに一定電流 ($\pm$ mA) を負荷し、接点間の電圧 (mV) を測定し求めた^{4) 5)} (荷重; 0~0.196 N,

原稿受付日 1994年9月20日

* ばね技術研究会1993年度秋季講演会にて発表

** 同和鉱業 (株) (Dowa Mining Co., Ltd.)

*** 日本ベルパーツ (株) (Nippon Bell Parts Co., Ltd.)

Table 1 Thickness of coated layer

No.	Surface Treatment	Composition (wt%)	Thickness (μm)
1	Solder Immersing	Sn - Pb 65 - 35	0.32
2	Solder Immersing	Sn - Pb 90 - 10	0.37
3	Tin Immersing	Sn 100	0.35
4	Reflowed Tin Plating	Sn 100	0.74
5	Bare Material	-	-

Table 2 Mechanical properties

No.	Tensile Strength (N/mm ²)	Vickers Hardness(HV) Load (N) 1.961, 2.942, 4.903	Spring Limit (N/mm ²)
1	583	177, 181, 181	220
2	574	177, 182, 179	252
3	570	177, 179, 179	254
4	606	175, 181, 181	280
5	596	186, 186, 187	241

Fig. 1 Relationship between contact resistance and contact force on surface treatment

Table 3 Wetting time

No.	1	2	3	4	5
Surface Treatment	65Sn 35Pb	90Sn 10Pb	Tin Immersing	Reflowed Tin Plating	Bare Material
Wetting Time (s)	0.9	0.7	1.4	2.1	0.1

プローブ；Ag-Pd)。なお、測定前に、試料をアセトン中に浸漬し脱脂した。

Fig. 1 より、接触力 0.1 N における接触抵抗値に着目すると、裸材が一番低く 30mΩ 程度であり、順に No.1; 40mΩ, No.2, 4; 70mΩ, 最後に No.3; 200mΩ という結果になった。これより、No.3 (Sn 積層材) の接触抵抗値が他の表面処理材より大きく、表面処理の種類によって圧延加工後の接触抵抗値に差が生じた。

Table 3 に、各試料のはんだぬれ時間を示す。ここで、はんだぬれ時間は、はんだ浴（はんだ組成 65wt% Sn-35wt% Pb, 523K）に試料を浸漬（深さ 2 mm, 速度 16mm/s）後、浮力が 0 になるまでの時間とした⁶⁾。ただし、フラックスは塩素含有量 0.1wt% の弱活性ロジンフラックスを使用した。

Table 3 より、表面処理材 (No.1 ~ 4) は、裸材 (No.5) に比べぬれ時間が長く、はんだ付け性が裸材より劣っていた。また、各種表面処理材のうち、Sn めっき材、Sn 積層材が、はんだ積層材よりぬれ時間が長く、表面処理の種類によってはんだ付け性に差が生じた。

次に、ぬれ時間が最も短かった裸材と、ぬれ時間が最も

Fig. 2 AES analysis of the surface on bare material

Fig. 3 AES analysis of the surface on reflowed tin plating

Fig. 4 Surface of bending test specimens $R=0.1(R/t=0.8)$

Fig. 5 Relationship between spring limit and annealing temperature on NB-109 alloys

長かった Sn めっき材の表面皮膜について、AES により深さ方向の分析を行った。ただし、スパッタ速度は SiO_2 換算で $100\text{\AA}/\text{min}$ とした。Fig. 2, 3 より、裸材はスパッタ後直ちに C, O が減少し⁷⁾、Cu が主となるのに対し、Sn めっき材は、特に O が、スパッタ後約 3 分まで検出された。したがって、圧延加工時に生成した Sn の酸化皮膜が接触抵抗やはんだ付け性に影響したと考えられる。

また、各試料の曲げ加工性および表面処理層の密着性を調査するために、 90°W 曲げ試験 (JIS H 3110 参考) を行った。ただし、曲げ半径を $R=0.1\text{mm}$ ($R/t=0.8$)、曲げ軸を圧延方向と直角とし、最大圧縮荷重を 14.7kN とした。

曲げ加工後の中央凸部の表面を観察した結果、しわが観察されたが、表面処理層は剥離せず (Fig. 4 参照)、曲げ加工性、表面処理層の密着性ともに問題がなかった。

以上の結果から、表面処理材を圧延加工すると、強度、硬さが向上し (ばね限界値は低下し)、また、曲げ加工性や表面処理層の密着性は充分であったが、圧延加工中に生成した Sn の酸化皮膜によって、接触抵抗やはんだ付け性が劣化することがわかった。

3.2 熱処理特性

一般に、銅合金は低温焼なまし (熱処理) を行うことにより、冷間加工材のばね限界値が向上する。したがって、前述の冷間加工材を熱処理し、このときのばね限界値および硬さ、引張強さ、接触抵抗、はんだ付け性、表面粗さ、成形加工性について調査、検討した結果を以下に示す。ただし、低温焼なまし (熱処理) の条件は、温度を $373\sim 623\text{K}$ とし、時間は 30min とした。

Fig. 5 は、熱処理温度とばね限界値の関係である。これより、各試料のばね限界値は、 423K から上昇し、 $523\sim 623\text{K}$ で最大となり、また、表面処理の種類やその有無による特有の傾向はなかった。

Fig. 6, 7 は、熱処理温度とビッカース硬さの関係である。Fig. 6 より、 423K 以下の温度では、裸材の方が硬さは大き

Fig. 6 Effect of annealing temperature on vickers hardness (Load: 4.903N)

Fig. 7 Effect of annealing temperature on vickers hardness (Load: 1.961N)

いが、473K 以上では、表面処理材の硬さが裸材よりも大きい傾向にある。特に、Sn めっき材の場合は、523K にて HV (0.2) 207 と高い値を示した (Fig. 7 参照)。これは、熱処理によって生じた Cu-Sn 系金属間化合物の影響によると考えられる。また Fig. 6, 7 の比較から、試験荷重を小さくすると、硬さが大きくなる傾向があり、金属間化合物層や酸化皮膜の硬さの影響がより大きくなったためと考えられる。

Fig. 8 は、熱処理温度と引張強さの関係である。これよ

Fig. 8 Relationship tensile strength and annealing temperature on NB-109 alloys

Fig. 9 Effect of annealing temperature on contact resistance of NB-109 alloys with solder immersing (65Sn-35Pb)

り、各表面処理材に特有の傾向や特性値を示すことはなく、473K から徐々に低下する傾向を示した。

以上 Fig. 5 ~ 8 より、ばね限界値の向上と硬さ、引張強さのバランスから、最も適した低温焼なましの温度条件は、523K であることがわかった。

Fig. 9 ~ 13 は、各試料の熱処理温度と接触抵抗値の関係を示したものである。Fig. 9 ~ 12 より、表面処理材は、熱処理後のほうが熱処理前よりも接触抵抗値が低下する場合があることがわかった (Fig. 9, 10, 12 の 473K, Fig. 11 の

Fig. 10 Effect of annealing temperature on contact resistance of NB-109 alloys with solder immersing (90Sn-10Pb)

Fig. 12 Effect of annealing temperature on contact resistance of NB-109 alloys with reflowed tin plating

Fig. 11 Effect of annealing temperature on contact resistance of NB-109 alloys with tin immersing

Fig. 13 Effect of annealing temperature on contact resistance of bare material (NB-109 alloys)

423Kに注目したい)。これに対し、裸材は熱処理温度に関係なく、熱処理後のほうが熱処理前より接触抵抗値が増加した (Fig. 13)。

また、低温焼なましの最適条件であった 523K において、表面処理材は熱処理前より接触抵抗値がわずかに増加したが、接触力が 0.1 N 以上では安定したプロファイルを示した。

以上、熱処理温度や材料によって接触抵抗値が変化することは、熱処理による皮膜生成と、その皮膜の組成、厚さ、

構造、密度、密着性等が影響したためと考えられる。

Table 4 は、各試料の熱処理条件とはんだぬれ時間の関係である。熱処理温度が 473K 以上になると各試料のぬれ時間が 20s 以上となり、はんだ付け性が大きく低下した。特に、接触抵抗値が相対的に小さかった 473K の温度において、はんだぬれ時間は大きく、したがって 473K においては、接触抵抗とはんだ付け性は一致しなかった。けれども、573K 以上では接触抵抗値が大きく、またはんだぬれ時間が長く、両者は一致した。また、各試料について、はんだ

Table 4 Relationship between wetting time and heat treatment

No.		1	2	3	4	5
Treatment	Temperature (K)	65 Sn 35 Pb	90 Sn 10 Pb	Tin Immersing	Reflowed Tin Plating	Bare Material
Wetting Time (s)	Room Temperature	0.9	0.7	1.4	2.1	0.1
	373	1.3	0.9	1.6	2.0	0.1
	423	6.5	3.5	6.5	2.1	2.4
	473 ~ 623	> 20	> 20	> 20	> 20	> 20

Fig. 14 AES analysis of the surface on solder immersing (65Sn-35Pb)(473K)

Fig. 15 AES analysis of the surface on reflowed tin plating (473K)

Fig. 16 AES analysis of the surface on bare material (473K)

Fig. 17 Relationship between surface roughness and annealing temperature on solder immersing (65Sn-35Pb)

だ付け性が低下しはじめた473Kの熱処理における表面を、AESにより深さ方向の分析を行った結果、特にOの深さプロファイルが注目された。はんだ積層材、Sn積層材および裸材それぞれにおいて、4～10minスパッタしてもOが検出された (Fig. 14～16)。これより、酸化皮膜厚さを換算 (SiO_2 換算) すると、およそ400～1000Åになることがわかった。

また、Fig. 17～21は、熱処理温度と表面粗さの関係である。ばらつきはあるが、全体的に熱処理温度が高くなると、最大高さ (Rmax)、中心線平均粗さ (Ra) ともに増加する傾向があった。ただし、各表面処理材ともに523Kにおいて、Rmax

Fig. 18 Relationship between surface roughness and annealing temperature on solder immersing (90Sn-10Pb)

Fig. 20 Relationship between surface roughness and annealing temperature on reflowed tin plating

Fig. 19 Relationship between surface roughness and annealing temperature on tin immersing

Fig. 21 Relationship between surface roughness and annealing temperature on bare material

が $1.0\sim 1.5\mu\text{m}$ であり、表面粗さとしては充分であった。以上より、熱処理温度が高くなると、拡散や酸化によって表面粗さが変化することがわかった。

次に、523Kにて30minの熱処理をした材料に、90°W曲げ試験を行った結果、しわが観察されたが表面処理層は剥離しなかった。したがって、表面処理層の密着性には問題がないことがわかった。

以上より、ばね限界値の向上を目的とした熱処理（低温焼なまし）条件は、機械的性質、接触抵抗、表面粗さ、曲げ加工性を考慮すると523Kの温度が最適であることがわかった。しかし、この条件では特にばねのばね付け性が低下す

ることがわかった。これは、AESによる分析結果から、表面に酸化物が生成したためであることがわかった。

ここで、ばねのばね付け性は、フラックスによる影響が大きい。今回の試験で用いた弱活性ロジンフラックスを活性ロジンフラックス（塩素含有量0.3wt%）に変えて試験したところ、523Kの熱処理材において、ぬれ時間が1～3sになり、ばねのばね付け性が大幅に改善された。

このことから、ばねのばね付け性の改善は、この酸化物を除去または還元可能なフラックスの選定、またはばねのばね付け直前に酸洗するなど前処理を行うことで、ぬれ時間を1～3s程度まで向上させることがわかった。

4 ま と め

工業ラインで製造した Cu-1.06Ni-0.96Sn-0.079P 合金 (NB-109 合金, 質別 H, 板厚 0.25mm) の素条に, はんだ (65Sn-35Pb, 90Sn-10Pb) 及び Sn を溶融浸漬法によって積層し, または Sn めっきを施し, その後冷間加工 (50% R. R.), 熱処理を加えた。このときの機械的性質, 及び熱処理特性について以下の結果を得た。

- (1) 4 種類の表面処理 (はんだ積層: 65Sn-35Pb, 90Sn-10Pb, Sn 積層, Sn めっき) 材に, 加工率50%の冷間加工を施した材料は, 裸材と比較すると, ほとんど同等の機械的性質 (引張強さ, ビッカース硬さ, ばね限界値, 曲げ加工性) を示した。ところが, 接触抵抗値及びはんだ付け性は表面処理材のほうが裸材よりも劣り, これは圧延時に生じた Sn の酸化皮膜によるものであることがわかった。
- (2) 機械的性質, 接触抵抗, 曲げ加工性, 表面粗さを考慮したうえで, ばね限界値を向上させるに適した熱処理 (低温焼なまし) 条件は, 523K にて 30min であった。
- (3) 表面処理材, 裸材ともに熱処理 (低温焼なまし) を行くと, 特にはんだ付け性が低下する傾向を示した。このときの表面層を AES により分析したところ, O が深さ方向に SiO₂ 換算で 400~1000Å まで検出された。したがって, 熱処理によって生じた Sn, Cu 等の酸化皮膜がはんだ

だ付け性を低下させたことがわかった。また, はんだ付け性は, 活性フラックスにより, ぬれ時間が 3 s 以下となり, 大きく改善されることがわかった。

最後に, 本試験結果から, 表面処理材を冷間圧延, 熱処理し得た薄板材料は, 表面皮膜の除去を行うことによって, 近時のエレクトロニクスの接続部品として十分に使用可能であるといえる。

5. 参 考 文 献

- 1) 西畑三樹男, 菅原 章, 日本金属学会会報, 32-5 (1993) 334.
- 2) 菅原 章, 西畑三樹男, 国井敏弘, ばね論文集 No.38, (1992), 13.
- 3) 例えば, 米国特許 No.5, 322, 575
- 4) 西畑三樹男, 佐藤守俊, 浅見克敏, 土田良行, ばね技術研究会, 1991年秋季講演会前刷集13.
- 5) 西畑三樹男, 山本直広, 国井敏弘, 菊地倫久, 菅原 章, ばね技術研究会, 1992年春季講演会前刷集33.
- 6) 西畑三樹男, 山本直広, 国井敏弘, 菊地倫久, 菅原 章, ばね技術研究会, 1992年春季講演会前刷集37.
- 7) 菅原 章, 天津 勇, 日本電子材料技術協会, No.27, (1991), 92.