

(論文)

# リードフレーム用Cu-Fe-P系合金の軟化特性に及ぼす分散粒子量の影響

## Effect of Dispersoids on Softening Behavior in Cu-Fe-P Alloys for Lead Frames



有賀康博\*  
Yasuhiro Aruga



梶原 桂\*  
Katsura Kajihara



原 直広\*\*  
Naohiro Hara

Softening resistance behaviors in Cu-Fe-P alloys were investigated through the control of the dispersoid morphology combined with extracted residue analysis methods. Smaller dispersed Fe particles, produced by intermediate annealing at lower temperatures, suppressed movement of dislocations and grain boundaries and thus increased the annealing temperature in 150K compared with conventional materials. On the other hand, a higher intermediate temperature decreases the softening temperature in 50K. A new softening resistance KLF194 was developed based on the above observations.

まえがき = Cu-Fe-P 系合金は析出硬化型合金で、工業的には加工硬化され、IC リードフレームなどの高強度電子部品として広く使用されている。近年、リードフレームの小型化、薄型化、多ピン化に伴い、銅合金が有する良好な電気伝導性をできるだけ低下させずに機械的特性、特に強度や耐軟化特性を向上させることが要求されている。

本合金の軟化挙動に及ぼす分散粒子の影響については、従来から多くの研究が行われている<sup>1)~7)</sup>。直径約 1 μm 以上の粗大粒子は再結晶の主要な核形成サイトとなり、粒子のサイズが大きいほど再結晶核は形成しやすい<sup>6)</sup>。一方で、数 10nm 以下の微細な粒子が密に分散するほど、ピン止め力による粒界移動の拘束力が大きくなり、再結晶を抑制する。したがって、数 nm レベルから数 μm レベルまで分布する分散粒子のサイズと量を定量的に評価し、分散状態が及ぼす影響について調査を行うことが重要である。

しかしながら、従来の研究において、粒子サイズや体積率の測定は、SEM や TEM を用いた微小領域での評価手法に依存していた。また、電気抵抗から換算して固溶量や分散粒子量の影響を調査している報告もあるが<sup>7)</sup>、電気抵抗は不純物元素や結晶粒界などの影響を大きく受けるため、実用合金を対象にした場合は、電気抵抗だけでは定性的な議論しかできない。これらの議論が限定的な解釈に留まっているのは、固溶量や分散粒子量を直接的に評価する手法がなかったためである。

そこで著者らは、まず溶液中で銅マトリックスおよび固溶元素のアンミン錯体を形成させることに着目し、分散粒子のみを抽出して定量分析を行う抽出残渣分析法を新しく開発した<sup>8)</sup>。本研究では、この分析方法を用いて、

Cu-Fe-P 系合金中の粗大粒子および微細粒子の量の割合を定量的に評価し、それぞれの量が軟化特性に及ぼす影響を調査した。

### 1. 実験方法

#### 1.1 供試材

表 1 に示す化学成分の C194 合金鋳塊を大気炉で溶製し、熱間圧延を行った。その後、95%の加工率で冷間圧延を施し、1 273K で 1h 保持後に空冷した。続いて、分散粒子の量とサイズ分布を変化させるために、表 2 に示す 3 種類の時効処理を行った。773K での時効は微細粒子の増加、1 073K での時効は粗大粒子の増加を狙った処理である。各時効処理後に水冷し、0.20mmt まで最終冷延を行った。

分散粒子の存在状態の調査のため、SEM および TEM による観察と EDS による分析を行った。観察用サンプルの作製は、硝酸による化学研磨および機械的研磨によって 200 μm まで薄くした後 3mm に打抜き、硝酸アルコール液を用いて電解研磨による薄膜とした。導電率測定は、試料より圧延方向に平行に幅 10mm、長さ 180mm

表 1 化学成分

Table 1 Chemical compositions of specimen (mass%)

Fe	P	Zn	Cu
2.22	0.033	0.14	Rem.

表 2 試料の時効条件

Table 2 Intermediate annealing conditions of specimens

Specimen	Annealing condition
No.1	773K for 4h
No.2	1 073K for 2h plus 773K for 4h
No.3	1 073K for 2h

\* 技術開発本部 材料研究所 \*\* ㈱コベルコ科研 環境化学事業部

の試験片を採取し、電気抵抗をダブルブリッジにより測定して、平均断面積法により算出した。

### 1.2 軟化特性

軟化挙動を調査するため、0.20mmrの最終冷延板を623～873Kで60s熱処理し、水冷後の試料の硬さを、マイクロピッカース硬度計を用いて荷重500gにて測定した。

### 1.3 抽出残渣分析による分散粒子量の評価<sup>8)</sup>

分散粒子量の測定は、酢酸アンモニウム-メタノール溶液を用いて銅マトリックスおよび固溶元素を溶解させた後、メンブランフィルタ(ポアサイズ1μm, 0.1μm)を用いて反応液を吸引ろ過し、残渣を抽出してからICP発光分光分析法にて定量分析を行った。

## 2. 実験結果および考察

### 2.1 硬さおよび導電率

最終冷延板の硬さと導電率を表3に示す。3試料とも硬さは同じだが、試料3の導電率は試料1,2よりも30%IACS低い。%IACSは、20において1.7241μ<sup>2</sup>・cmの体積抵抗率を持つ国際標準軟銅(International Annealed Copper Standard)の導電性を100%とし、これに対する比率を%で計算し、表記する方式である。

### 2.2 粒子の分散状態

試料2のSEM像を写真1に示す。EDS分析により、これらの粒子はFe-PまたはFeの粒子であり、平均サイズは1.2μmである。

次に、0.1μm未満の微細な分散粒子の存在状態として、試料2のTEM像を写真2に示す。ここで観察される粒子の平均サイズは24nmであり、いずれもFe粒子である。

これらミクロンレベルの粗大粒子と0.1μm未満の微細粒子のいずれも、試料間の平均サイズの差はほとんどない。

### 2.3 分散粒子の定量分析法

開発した抽出分析法を用いて、ポアサイズ0.1μmのフィルタによって抽出した残渣のSEM像を写真3に示す。写真中、番号1および2の位置でのEDS分析にて、番号1ではFe、番号2ではFeとPが検出され、上記SEMやTEMで観察された相やサイズと一致している。すなわち、最終冷延板に存在している分散粒子を溶失させることなく抽出している。

ここで、銅マトリックスおよびFeの分散粒子を模擬した純銅および純鉄の分極測定結果を図1に示す。純銅と純鉄に大きな電位差があり、また、純銅に比べて純鉄が貴な電位であることから、電解時の電流密度や電位の制御によって、Feの分散粒子をほとんど溶解させずに銅マトリックスを溶解できる。

表3 試料のピッカース硬さと導電率

Table 3 Vickers hardness and electrical conductivity of specimens

Specimen	Vickers hardness (HV)	Electrical conductivity (%IACS)
No.1	146	56
No.2	145	56
No.3	145	26

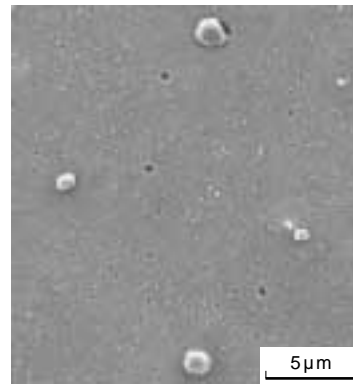


写真1 最終冷延後の試料2のSEM像  
Photo 1 SEM micrograph of final cold-rolled No.2 specimen

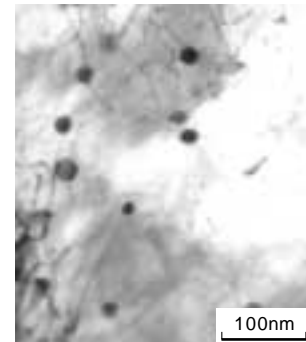


写真2 最終冷延後の試料2のTEM像  
Photo 2 TEM micrograph of final cold-rolled No.2 specimen

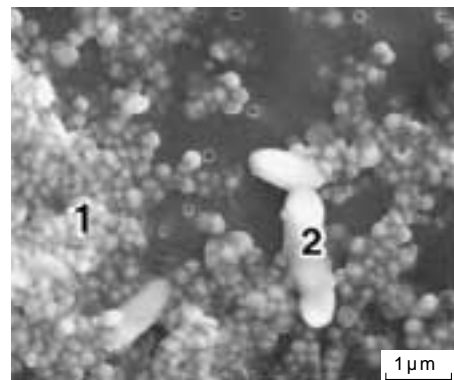


写真3 開発分析法によって抽出した粒子のSEM像(1)Fe,(2)Fe-P  
Photo 3 SEM micrograph showing particles extracted by the present method (1)Fe,(2)Fe-P

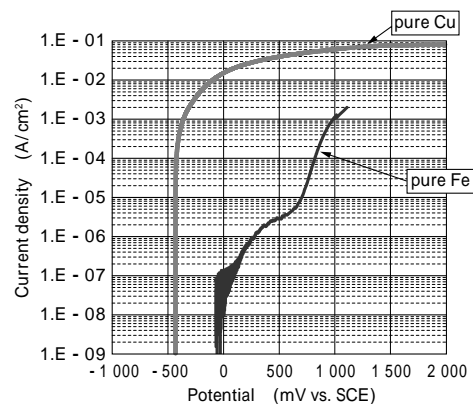


図1 純銅と純鉄の分極測定結果  
Fig. 1 Polarization measurements of pure Cu and pure Fe

FeおよびP量の分析結果を表4に示す。Fe量はいずれの試料も約1.5mass%であり、総添加量の約70%を占めている。一方でP量は、試料1と2が総添加量と同値

表4 抽出した残渣に含まれる Fe および P 量

Table 4 Contents of Fe and P in extracted residue using filters with pore size of 0.1 μm (mass%)

Specimen	Fe	P
No.1	1.54	0.033
No.2	1.51	0.033
No.3	1.48	0.026

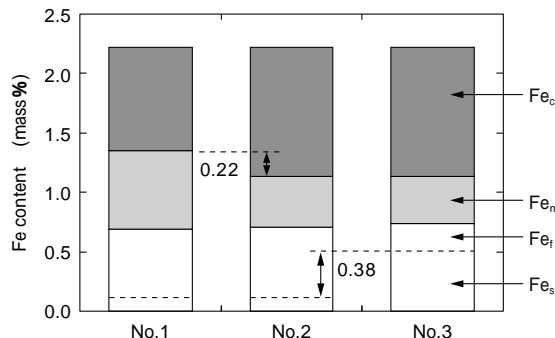


図2 各試料における粒子サイズごとのFe量の割合( $Fe_c$ : 1 μm以上の粒子,  $Fe_m$ : 0.1 μm以上1 μm未満の粒子,  $Fe_f$ : 0.1 μm未満の粒子,  $Fe_s$ : 固溶体)

Fig. 2 Behaviors of Fe in No.1, No.2 and No.3 specimens analyzed by ammine complex method, respectively ( $Fe_c$ : particles larger than 1 μm,  $Fe_m$ : particles within 0.1 μm and 1 μm,  $Fe_f$ : particles less than 0.1 μm,  $Fe_s$ : solid solution)

の0.033mass%であったのに対し、試料3は0.026mass%である。したがって、試料1,2に含まれるPは全て粗大なFe-P粒子として存在し、試料3では0.007mass%のPが固溶している。

#### 2.4 サイズごとの粒子量および固溶量の割合評価

次に、抽出分析のフィルタのポアサイズを変化させて、粒子サイズごとのFe量の割合を定量評価した。各試料における割合を図2に示す。

各試料ともに0.1 μm未満の粒子量 $Fe_f$ と固溶量 $Fe_s$ の和が約0.7mass%で、総添加量の約30%である。ここで、本分析法では $Fe_f$ と $Fe_s$ を分離することはできないため、次の仮定により、各試料間の微細粒子量の差を算出する。

まず、試料1と2には固溶Pがなく、導電率が同値であることから、固溶Fe量も同等と考えられる。一方、試料3の導電率は、試料2より30% IACS低い(電気抵抗差 = 3.552 μ cm)。分散粒子の導電率への影響は無視できるほど小さいため<sup>9)</sup>、この導電率の違いは固溶量の違いによるものと考えることができ、試料3にはこの導電率差に相当する固溶Fe量および固溶P量が試料2より多く含まれていると推定できる。すなわち、試料2と3の電気抵抗差は、近似的に次式で表現することができる。

$$= \rho_{Fe} \times \text{固溶Fe量} + \rho_P \times \text{固溶P量} \dots (1)$$

ここで、各元素の電気抵抗に及ぼす寄与度は、 $\rho_{Fe} = 9.2 \mu \text{ cm/mass\%}$ 、 $\rho_P = 7.0 \mu \text{ cm/mass\%}$ であり<sup>10)</sup>、試料3は固溶P量が0.007mass%あるため、(1)式より固溶Fe量は0.38mass%と算出される。

このようにして、抽出分析法および電気抵抗からの換算から、各試料における粒子サイズごとのFe量の割合を定量的に評価した。1 μm以上の粗大粒子量 $Fe_c$ は、試

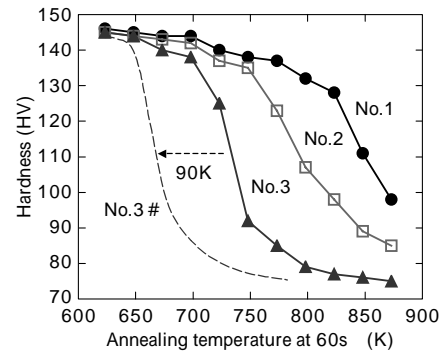


図3 各試料の軟化特性

Fig. 3 Softening curves of specimens intermediately annealed at 773K (No.1), at 1 073K + 773K (No.2) and at 1 073K (No.3), estimated without contribution of solute P to softening (No.3#)

料1よりも試料2が0.22mass%多いが、0.1 μm未満の微細粒子量 $Fe_f$ と固溶量 $Fe_s$ は同等である。また、試料2の微細粒子量 $Fe_f$ は試料3よりも0.38mass%多いが、0.1 μm以上1 μm未満の粒子量 $Fe_m$ と粗大粒子量 $Fe_c$ は同等である。

#### 2.5 軟化特性

各試料の軟化特性を図3に示す。他試料よりも粗大粒子量が少なく、微細粒子量が多い試料1が最も軟化しにくい。微細粒子量が少ない試料3が最も低温で軟化している。

前記のように、試料3は他試料よりも固溶Fe量が0.38mass%多く、Pが0.007mass%固溶している。つまり、これら固溶量の増加分による軟化の抑制効果が試料3のみに作用している。後節で粗大粒子および微細粒子の量の観点から軟化特性に及ぼす影響を議論するために、次節にて固溶量の影響を見積もる。

#### 2.6 軟化特性に及ぼす固溶量の影響

固溶元素による軟化特性への寄与については、銅母相と溶質原子サイズの差が大きい元素、また最大固溶限の小さい元素ほど軟化特性が向上することが知られている<sup>11)</sup>。これに従えば、軟化特性に及ぼすCu中の固溶Feの影響は小さい。また、鈴木ら<sup>12)</sup>は純銅の半軟化温度( $T_H$ :冷間加工による硬化量が1/2に減少する焼鈍温度)に及ぼす添加元素量の影響を報告している。これにならえば、Pが0.007mass%固溶することで、 $T_H$ が90K上昇し、固溶P量の影響を除いた場合の軟化曲線は、図3中のNo.3#と予測される。つまり、試料3は固溶Pによる軟化の抑制を除くと、700K以下で大きく軟化すると考えられる。

#### 2.7 粗大粒子量が軟化特性に及ぼす影響

試料1と2の差異は、試料の粗大粒子量 $Fe_c$ が試料1に比べて0.22mass%多いことである。両試料の平均粒子サイズは同等であるため、粗大粒子量の増加はほぼ数密度の増加とみなすことができる。これら粗大粒子は、再結晶の核生成サイトになって軟化を促進することが知られている<sup>6)</sup>。したがって、両試料の粗大粒子量の差から、試料2は試料1よりも再結晶核の形成頻度が約1.25倍高いと推定される。

図4から、試料1と2の軟化挙動の差は約750K以上の温度で顕著であることが分かる。高温域では再結晶粒

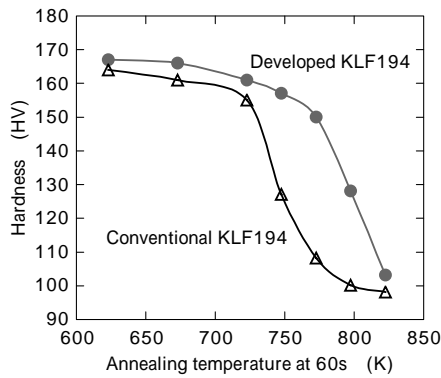


図4 KLF194 開発材の軟化特性  
Fig. 4 Softening curves of developed KLF194

の成長，粒界移動が活発になっている領域であるが，これらの成長や移動を抑制する微細粒子量は，試料1と2では有意な差はない。したがって，粗大粒子量が0.22mass%多いと再結晶核の形成頻度が増加し， $T_H$ を約50K低下させると解釈される。

### 2.8 微細粒子量が軟化特性に及ぼす影響

試料2と3では，試料2の方が微細粒子量 $Fe_f$ が0.38mass%多い。微細粒子量の少ない試料3は，固溶量の影響を除くと，試料2よりも $T_H$ が約150K低い。両試料の平均粒子サイズは同等であるから，わずかな微細粒子量の増加が，低温からの転位や粒界移動の拘束力を著しく増加させ，回復・再結晶を抑制していると考えられる。

転位および粒界移動の拘束力 $F$ は，次式に示す Zener drag の式で記述されている<sup>13)</sup>。

$$F = \frac{3f}{2r} \dots\dots\dots(2)$$

ここで， $r$ と $f$ はそれぞれ粒子の平均半径と体積率， $\gamma$ は粒界エネルギーである。試料2と3の $r$ は同等で， $\gamma$ も等しいとみなせる。したがって，試料2における拘束力 $F_2$ と，試料3における $F_3$ の差は，両試料の微細粒子の体積率 $f_2$ と $f_3$ ，すなわち微細粒子量 $Fe_{f2}$ と $Fe_{f3}$ で決まる。

本抽出分析法では，微細粒子量と固溶量を分離することができないため，各試料における微細粒子の体積率を厳密には定量化できない。そこで，市販のCu基合金の熱力学データベースを用いて，CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) 法による状態図計算を行った<sup>14)</sup>。それによれば，本試料の組成では，773Kの平衡状態で0.06mass%のFeが固溶する。試料2で行った773Kで4時間の時効によって平衡状態に達していると仮定すれば，試料2の固溶Fe量が0.06mass%，微細粒子量 $Fe_{f2}$ が0.65mass%となる。試料3の微細粒子量 $Fe_{f3}$ は $Fe_{f2}$ よりも0.38mass%少ないため， $Fe_{f3}$ は0.27mass%となる。したがって，試料2における拘束力 $F_2$ は，試料3における $F_3$ よりも約2.4倍大きく，転位や粒界の移動を抑制して， $T_H$ を約150K上昇させていると推察される。

表5 KLF194 開発材のビッカース硬さと導電率

Table 5 Mechanical properties and electric conductivity of developed KLF194

Tensile strength (MPa)	Proof strength (MPa)	Elongation (%)	Vickers hardness (HV)	Electrical conductivity (%IACS)
573	549	5	169	70

### 3. 製品明細への適用

以上より，特に微細粒子量増加によって耐軟化特性が著しく向上することが分かったため，この材料設計指針を当社リードフレーム用銅合金 KLF194 に適用した。開発材の機械的性質および導電率を表5に，軟化特性を図4に示す。開発材は，773Kで加熱しても150HV以上の硬さを維持しており，従来材に比べて軟化温度が約50K高い。分散粒子の精密な制御によって，製品明細においても耐軟化特性の著しい向上が図れることを実証した。

#### むすび=

- 1) 抽出残渣分析法にて，Cu-Fe-P系合金中の分散粒子に含まれるFe，P量の定量分析を行い，粗大粒子量および微細粒子量は，いずれも $10^{-1}$ %オーダの変化で，軟化特性に大きく影響を及ぼすことを見出した。
- 2) 粗大粒子量が多いと再結晶核の形成頻度が増加し，0.22mass%の増加によって軟化温度を約50K低下させる。一方で，微細粒子量が0.38mass%増加すると，転位および粒界移動の拘束力が約2.4倍大きくなり，軟化温度を約150K上昇させる。
- 3) 特に微細粒子量増加によって耐軟化特性が著しく向上する知見を当社製品 KLF194 に適用し，耐軟化特性を実証した。

#### 参考文献

- 1) 美馬源次郎ほか：日本金属学会誌，Vol.33 (1969) p.521.
- 2) 堀茂徳ほか：伸銅技術研究会誌，Vol.9 (1970) p.201.
- 3) 堀茂徳ほか：伸銅技術研究会誌，Vol.11 (1972) p.166.
- 4) 高橋恒夫ほか：伸銅技術研究会誌，Vol.16 (1977) p.73.
- 5) 高橋恒夫ほか：伸銅技術研究会誌，Vol.17 (1978) p.82.
- 6) 大迫敏行ほか：伸銅技術研究会誌，Vol.28 (1989) p.133.
- 7) 北和久ほか：材料，Vol.49 (2000) p.482.
- 8) 有賀康博ほか：銅と銅合金，Vol.43 (2004) p.74.
- 9) A. Boltax：Trans. Metall. Soc. AIME, Vol.218 (1960) p.812.
- 10) J. O. Linde：Ann. d. Phys., Vol.15 (1932) p.219.
- 11) 堀茂徳ほか：日本金属学会誌，Vol.45 (1981) p.1223.
- 12) 鈴木寿ほか：日本金属学会誌，47 (1983) p.794.
- 13) C. S. Smith：Trans. Metall. Soc. AIME, Vol.175 (1948) p.15.
- 14) 石田清仁：第43回銅及び銅合金技術研究会講演大会講演概要集 (2003) p.1.