

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4570948号
(P4570948)

(45) 発行日 平成22年10月27日 (2010.10.27)

(24) 登録日 平成22年8月20日 (2010.8.20)

(51) Int. Cl. F I
C 2 5 D 7/00 (2006.01) C 2 5 D 7/00 H
C 2 5 D 5/34 (2006.01) C 2 5 D 5/34
C 2 5 D 5/50 (2006.01) C 2 5 D 5/50

請求項の数 1 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2004-358897 (P2004-358897)	(73) 特許権者	591007860 日鉱金属株式会社 東京都港区虎ノ門2丁目10番1号
(22) 出願日	平成16年12月10日 (2004.12.10)	(74) 代理人	110000523 アクシス国際特許業務法人
(65) 公開番号	特開2006-161146 (P2006-161146A)	(72) 発明者	泉 千尋 神奈川県 高座郡 寒川町 倉見三番地 日鉱金属加工株式会社 倉見工場内
(43) 公開日	平成18年6月22日 (2006.6.22)	(72) 発明者	波多野 隆紹 神奈川県 高座郡 寒川町 倉見三番地 日鉱金属加工株式会社 倉見工場内
審査請求日	平成19年9月20日 (2007.9.20)	審査官	瀧口 博史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ウィスカー発生を抑制したCu-Zn系合金のSnめっき条及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

平均濃度で20～40質量%のZnを含有する銅合金に対して、以下の処理を順次施すことを特徴とする、ウィスカー発生が抑制されたCu-Zn系合金のSnめっき条の製造方法。

a. 母材の表面から深さ方向に0.1μmの位置での平均Zn濃度を、10～40質量%に調整するための表層の除去

b. 厚み0.1～0.4μmのCu下地めっき

c. 厚み0.5～2.0μmのSnめっき

d. 加熱時間t(秒)および加熱温度T()を次式の範囲に調整することを特徴とする
リフロー処理

$$t > 5、T > 250、T < -14t + 670$$

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ウィスカーの発生が抑制されたCu-Zn系合金のSnめっき条及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

JIS-C2600およびC2680等の黄銅に代表されるCu-Zn系合金は、りん

青銅、ベリリウム銅、コルソン合金等と比較するとばね性が劣るものの、廉価なため、コネクタ用素材として広く使用されている。この場合、コネクタとして接触抵抗や熱安定性を得るために、Cu-Zn系合金条にSnめっきを施すことが多い。

Cu-Zn系合金のSnめっき条は、Snの優れたはんだ付け性、耐食性、電気接続性を生かし、主として民生用のコネクタ接点、自動車電装用ワイヤーハーネスをはじめとする端子、コネクタ等の様々な電気、電子部品に大量に使われている。

【0003】

Cu-Zn系合金のSnめっきでは、通常、Snめっきに先立ちCu下地めっきを施す。これは、Cu下地めっきを施さない或いは施してもCu下地めっき層が薄い場合、リフロー処理の際に、母材中のZnがSnめっき表面にZn濃化層を形成し、はんだ付け性が低下するためである。即ち、Cu下地層はZnの拡散を抑制する効果を持つからである。特許文献1の実施例に示されるようにCu-Zn系合金のリフローSnめっきのCu下地めっきは0.5μm以上が施されていた。

【特許文献1】特開平5-9785号公報(「0006」)

【0004】

Cu-Zn系合金のSnめっき条は、一般的に連続めっきラインにおいて、次の工程で製造される。Cu-Zn系合金条を、前処理として脱脂、酸洗した後に、電気めっき法により、Cu下地めっき層を形成した後、Snめっき層を形成する。電気めっき後のSnめっき条には、Snめっき層を溶解させるリフロー処理を施すことが多い。

また、Snめっき材を常温に放置すると、Snめっき表面からSnの単結晶が成長することが知られている。このSnの単結晶は、ウイスキーと呼ばれるものであり、電子部品内の回路の短絡を引き起こすことがある。ウイスキーは、電着時に生ずるSnめっき皮膜の内部応力が原因で発生する。したがって、リフロー処理でSnを溶解させ皮膜の内部応力を除去することは、ウイスキーの発生を抑制する手段として有効である。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

これに対して、Snめっき材を電気、電子部品のコネクタ等に使用する場合、接点部ではめっき表面に局部的な応力が加わり、Snめっき皮膜内部には歪が発生するため、従来、耐ウイスキー性が良好とされてきたリフローSnめっき条であっても微小なウイスキーが発生することがある。近年、電子、電気部品の回路数増大により、回路に電気信号を供給するコネクタの多極化が進んでいる。このため端子間の間隔が狭くなり、従来は問題にならなかったような微小なウイスキーでも回路の短絡を引き起こす危険性が生じてきた。このような背景により、従来、耐ウイスキー性が良好とされてきたリフローSnめっき条に対し、さらなるウイスキーの制御が求められるようになった。

本発明の目的は、ウイスキーの発生が抑制されたCu-Zn系合金のリフローSnめっき条を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者等は、Cu-Zn系合金のリフローSnめっき条に対し、ウイスキー発生を抑制する方策を鋭意研究し、Snめっき表面にZnを濃化させるとウイスキーが抑制されることを知見した。しかし、上述したように、Snめっき表面にZnが濃化すると、はんだ付け性が低下する。そこで、本発明者等は、ウイスキー発生の抑制と良好なはんだ付け性が両立するZn濃化状態を探索し、これを見出すことに成功した。同時に、この適度なZn濃化状態を得るための製造条件として、母材表面の性状、Cu下地めっき厚、Snめっき厚、リフロー処理での加熱条件を明らかにすることができた。

【0007】

即ち、本発明は以下のとおりである。

(1) 平均濃度で20~40質量%のZnを含有する銅合金を母材として、表面から母材にかけてSn相、Sn-Cu合金相、Cu相の各層でめっき皮膜が構成され、該Sn相の

10

20

30

40

50

最表層のZn濃度が3～35質量%であることを特徴とする、ウイスキー発生が抑制されたCu-Zn系合金のSnめっき条。

【0008】

(2)平均濃度で20～40質量%のZnを含有する銅合金に対して、以下の処理を順次施すことを特徴とする、ウイスキー発生が抑制されたCu-Zn系合金のSnめっき条の製造方法、

a.母材の表面から深さ方向に0.1μmの位置でのZn濃度を、10～40質量%に調整するための表層の除去

b.厚み0.1～0.4μmのCu下地めっき

c.厚み0.5～2.0μmのSnめっき

d.加熱時間t(秒)および加熱温度T()を次式の範囲に調整することを特徴とするリフロー処理

$$t > 5, T > 250, T < -14t + 670.$$

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、ウイスキーの発生が抑制された、Cu-Zn系合金のリフローSnめっき材を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明について、以下詳細に説明する。

本発明のSnめっきが対象とする銅合金母材は20～40質量%のZnを含有するCu-Zn系合金である。また、Zn以外の合金元素として、強度を改善する目的でSn、Ag、Pb、Fe、Ni、Mn、Si、Al、Tiから選択された1種以上の元素を合計で10質量%以下含有でき、この濃度範囲であれば本発明の効果は得られる。

【0011】

(1)めっきの構造

本発明のSnめっきの基本的な構造は、従来のCu下地リフローSnめっきと同様、表面から母材にかけてSn相、Sn-Cu合金相、Cu相の各層で構成される。本発明の特徴は、Sn相の最表層に適度な濃度のZnを濃化させることにある。

Snめっき層に局部的な応力が負荷されると、めっき表面にウイスキーが発生する。Snめっき最表層のZnには、このウイスキー発生を抑制する作用がある。これは、ZnがSnめっき層の局部的に応力の高い場所に拡散、凝集することで、応力を緩和するためと推測される。

【0012】

ZnのSnめっき層表面への濃化は、リフロー処理での加熱においてZnが拡散することによって生ずる。Snめっき最表層のZn濃度が3質量%未満では、ウイスキーの発生を抑制する効果が認められない。Snめっき最表層のZn濃度が35質量%を超えると、材料のはんだ付け性が著しく劣化するため好ましくない。したがって、Snめっき最表層のZn濃度は、3～35質量%とする。より好ましいSnめっき最表層のZn濃度は、5～15質量%である。ここで、Snめっき最表層のZn濃度とは、GDS(グロー放電発光分析)により分析した、表面から深さ方向に0.01μmの位置でのZn濃度である。

なお、本発明の効果は、Sn相最表層のZnを上記範囲に濃化させれば発揮されるので、リフロー後のSn相、Sn-Cu合金相、Cu相の厚みは、特に限定されない。同様に、電着時の厚みおよびリフロー条件によっては、Cu相の全てがSn-Cu合金相に変化する(Cu層が残留しない)こともあるが、本発明はCu相が残留しない状態をも含むものである。

【0013】

(1)製造方法

上記めっきの構造は、めっきを施す母材表層のZn濃度、Cu下地めっきの厚み、Snめっきの厚みおよびリフロー条件の4つを適正範囲に調整することにより得られる。

10

20

30

40

50

a. めっきを施す母材表層のZn濃度

Cu-Zn系合金を母材としSnめっきした材料では、加熱により母材中のZnがSnめっき層へ拡散する。後述するリフロー条件で加熱した場合、母材表層のZn濃度が10質量%未満であると、Snめっき最表層のZn濃度が3質量%よりも低くなり、母材表層のZn濃度が40質量%を超えると、Snめっき最表層のZn濃度が35質量%を超える。したがって、母材に用いる銅合金の表層のZn濃度を10~40質量%に調整する必要がある。ここで、母材表層のZn濃度とは、GDSにより分析した、表面から深さ方向に0.1μmの位置でのZn濃度である。

【0014】

一方、母材であるCu-Zn系合金は、溶解・鋳造で製造したインゴットを必要に応じて熱間圧延した後、冷間圧延と焼鈍を繰り返して条に加工される。Cu-Zn系合金の焼鈍では、脱Zn現象が生じることが知られている。脱Zn現象とは、焼鈍においてCu-Zn系合金が高温に熱せられた際に、蒸気圧の低いZnが気相中に逃散しCu-Zn系合金表面のZn濃度が低下する現象である。したがって、Cu-Zn系合金表面のZn濃度を上記範囲に調整するためには、焼鈍で生じた脱Zn層を除去することが必要である。この除去方法としては、回転式バフを用いる機械研磨、腐食液を用いる化学研磨等がある。

【0015】

本発明では、Snめっきに供される直前のCu-Zn系合金表面のZn濃度を、上記範囲に調整することが肝要であり、そのための手段や工程順序は特に限定されない。例えば、コネクタ用のCu-Zn系合金は、焼鈍後に冷間圧延を施した調質状態でSnめっきに供されることが多いが、この場合、脱Zn層除去の研磨は、冷間圧延前(焼鈍直後)に行っても良いし、冷間圧延後(めっき直前)に行っても良い。

【0016】

b. Cu下地めっき厚

Cu-Zn系合金にSnめっきする場合、母材からSnめっき層へのZnの拡散を抑制するため、Cuを下地めっきすることが一般的である。後述するリフロー条件で加熱した場合、Cu下地めっきの厚みが0.1μm未満であると、Snめっき層へのZnの拡散を十分に抑制することができず、Snめっき最表層のZn濃度が35質量%を超える。Cu下地めっきの厚みが0.4μmを超えると、Snめっき層へのZnの拡散が進行せず、Snめっき最表層のZn濃度が3質量%に満たない。したがって、Cu下地めっきの厚みは、0.1~0.4μmとする。

【0017】

c. Snめっき厚

Snめっきの厚みが0.5μm未満では、後述するリフロー条件で加熱した場合、Snめっき最表層のZn濃度が35質量%を超え、はんだ付け性が劣化する。Snめっきの厚みが2.0μmを超えると、後述するリフロー条件で加熱した場合、Snめっき最表層のZn濃度が3質量%に満たない。したがって、Snめっきの厚みは0.5~2.0μmとする。

【0018】

d. リフロー条件

Snめっき最表層のZn濃度が本発明の範囲となるリフロー条件を以下に示す。加熱温度が250未満では、母材からSnめっき層へのZnの拡散が十分でなく、Snめっき最表層のZn濃度が3質量%に満たない。加熱温度が600を超えると、Znの拡散が著しくなるため、Snめっき最表層のZn濃度が35質量%を超えるばかりでなく、母材が再結晶し、軟化するため、材料に必要な機械的強度が得られない。したがって、リフロー処理での加熱温度は250~600とする。

また、加熱時間が5秒未満では、Snめっき層が溶融されず、リフロー光沢がえられないだけでなく、Snめっき層へのZnの拡散が十分でなく、Snめっき最表面のZn濃度が3質量%に満たない。加熱時間が30秒を超えると、Znの拡散が著しくなるため、Snめっき最表面のZn濃度が35質量%を超える。したがって、リフロー処理での加熱時

10

20

30

40

50

間は5～30秒とする。

さらに、Snめっき層へのZnの拡散は、温度と時間の両因子の関係によって決定されるので、リフローの温度を、 $T < -14t + 670$ の範囲に限定する。すなわち、リフロー処理条件は、図1の斜線の範囲である。ここで、Tは加熱温度(°C)、tは加熱時間(秒)を表す。

【実施例】

【0019】

表1に示されるCu-Zn系合金(厚さ0.2mm)を供試材として用いた。表1にはGDSで分析した、表面から深さ方向に0.1μmの位置でのZn濃度も示してある。母材表層のGDS分析データの一例として、図2に発明例No.1および比較例No.11のチャートを示す。

【0020】

【表1】

	Nb.	母材の組成 (質量%)	母材表層の Zn濃度(質量%)	Cu下地めっき厚 (μm)	Snめっき厚 (μm)	リフロー時間 (s)	リフロー温度 (°C)	Snめっき最表層の Zn濃度(質量%)
発 明 例	1	Cu-35%Zn	35.5	0.30	1.0	6	550	12.7
	2	Cu-30%Zn	24.2	0.40	0.8	15	350	7.49
	3	Cu-40%Zn	39.8	0.25	1.2	25	300	20.5
	4	Cu-20%Zn	17.6	0.10	0.7	20	300	34.4
	5	Cu-25%Zn	11.8	0.30	0.5	10	400	10.8
	6	Cu-35%Zn	33.3	0.20	1.5	8	500	30.5
	7	Cu-30%Zn-10%Ni	28.7	0.15	1.3	10	300	26.8
	8	Cu-25%Zn-0.8%Sn	22.4	0.40	0.9	12	450	3.81
	9	Cu-20%Zn-3.3%Al	15.0	0.20	2.0	28	250	22.4
	10	Cu-35%Zn-3%Mn	30.3	0.35	1.1	18	350	9.87
比 較 例	11	Cu-35%Zn	8.1	0.30	0.9	12	350	1.44
	12	Cu-40%Zn	43.2	0.20	1.2	15	400	45.1
	13	Cu-35%Zn	33.8	0.05	0.8	6	450	52.1
	14	Cu-30%Zn-0.8%Sn	27.2	0.07	1.0	10	420	43.2
	15	Cu-25%Zn	24.1	0.50	1.5	20	350	2.26
	16	Cu-33%Zn	30.4	0.70	0.8	18	300	0.47
	17	Cu-40%Zn	37.7	0.40	0.3	15	300	37.2
	18	Cu-30%Zn	19.4	0.15	2.2	25	300	1.21
	19	Cu-35%Zn-0.8%Sn	31.6	0.25	0.6	3	500	2.33
	20	Cu-30%Zn-5%Al	26.4	0.30	1.3	35	400	44.5
	21	Cu-20%Zn-2.5%Fe	12.2	0.10	1.0	20	200	1.57
	22	Cu-40%Zn-1%Si	38.0	0.35	1.8	10	650	43.8
	23	Cu-28%Zn	22.8	0.15	0.9	15	500	38.7
	24	Cu-25%Zn-0.3%Ag	19.3	0.20	0.7	23	400	42.7

【0021】

各供試材を脱脂、酸洗した後、表1に示す条件でめっきおよびリフロー処理した。表2、表3にめっき浴の組成を示す。CuおよびSnめっき厚みの調整は、電着時間を変えることで行った。

【0022】

10

20

30

40

【表 2】

めっき浴組成	硫酸銅:200g/L 硫酸:60g/L
めっき浴温度	25℃
電流密度	5A/dm ²

【 0 0 2 3 】

【表 3】

めっき浴組成	酸化第1錫:41 g/L フェノールスルホン酸:268g/L 界面活性剤:5g/L
めっき浴温度	50℃
電流密度	9A/dm ²

10

【 0 0 2 4 】

リフロー後の供試材について、Snめっき最表層のZn濃度をGDSにより分析した。表1に、供試材のSnめっき表面から深さ方向に0.01μmの位置におけるZn濃度を示す。Snめっき表層のGDS分析データの一例として、図3に発明例No.1および比較例No.11のチャートを示す。

20

【 0 0 2 5 】

各供試材について、ウィスカーの長さおよびはんだ付け性を、次の方法で評価した。

(1) ウィスカー長さ

供試材表面に、直径が0.7mmの球状の圧子(ステンレス製)を150gの荷重で負荷したまま室温で7日間放置し、めっき表面の圧子接点部にウィスカーを発生させた。発生したウィスカーを電子顕微鏡で観察し、各供試材で最も長く成長したウィスカーの長さが、10μm以下の供試材は評価とし、10μmを超えた材料は評価×とした。

【 0 0 2 6 】

(2) はんだ付け性

供試材を脱脂後、フラックスとして25質量%ロジン-75質量%エタノールを塗布し、はんだ付けを行った(はんだ組成:60質量%Sn-40質量%Pb)。はんだの付着面積が80%以上の場合を「良好」とし、付着面積が80%未満の場合を「不良」と評価した。

30

本発明例および比較例の評価結果を表4に示す。

【 0 0 2 7 】

【表 4】

	Nb.	発生したウイスキアの最大長さ	半田外観
発 明 例	1	○	良好
	2	○	良好
	3	○	良好
	4	○	良好
	5	○	良好
	6	○	良好
	7	○	良好
	8	○	良好
	9	○	良好
	10	○	良好
比 較 例	11	×	良好
	12	○	不良
	13	○	不良
	14	○	不良
	15	×	良好
	16	×	良好
	17	○	不良
	18	×	良好
	19	×	良好
	20	○	不良
	21	×	良好
	22	○	不良
	23	○	不良
	24	○	不良

10

20

【 0 0 2 8 】

本発明例 No. 1 ~ 10 は、いずれも Sn めっき最表層の Zn 濃度が本発明の範囲内であるため、ウイスキアの長さが 10 μm 以下であり、また良好なはんだ付け性を示した。

一方、比較例 No. 11 は母材表層の Zn 濃度が低すぎるため、Sn めっき最表層の Zn 濃度が本発明の範囲よりも低く、10 μm を超えるウイスキアが発生した。比較例 No. 12 は母材表層の Zn 濃度が高すぎるため、Sn めっき最表層の Zn 濃度が本発明の範囲よりも高く、はんだ付け性が劣った。

30

【 0 0 2 9 】

比較例 No. 13、14 は Cu 下地めっきが薄すぎるため、Sn めっき最表層の Zn 濃度が本発明の範囲よりも高く、はんだ付け性が劣った。比較例 No. 15、16 は Cu 下地めっきが厚すぎるため、Sn めっき最表層の Zn 濃度が本発明の範囲よりも低く、10 μm を超えるウイスキアが発生した。

【 0 0 3 0 】

比較例 No. 17 は Sn めっきが薄すぎるため、Sn めっき最表層の Zn 濃度が本発明の範囲よりも高く、はんだ付け性が劣った。比較例 No. 18 は Sn めっきが厚すぎるため、Sn めっき最表層の Zn 濃度が本発明の範囲よりも低く、10 μm を超えるウイスキアが発生した。

40

【 0 0 3 1 】

比較例 No. 19 はリフロー時間が短いため、Sn めっき最表層の Zn 濃度が本発明の範囲よりも低く、10 μm を超えるウイスキアが発生した。比較例 No. 20 はリフロー時間が長すぎるため、Sn めっき最表層の Zn 濃度が本発明の範囲よりも高く、はんだ付け性が劣った。比較例 No. 21 はリフロー温度が低すぎるため、Sn めっき最表層の Zn 濃度が本発明の範囲よりも低く、10 μm を超えるウイスキアが発生した。比較例 No. 24 はリフロー温度が高すぎるため、Sn めっき最表層の Zn 濃度が本発明の範囲よりも高く、はんだ付け性が劣った。

50

【 0 0 3 2 】

また、比較例 No . 2 2、2 3 は、 $T < - 1 4 t + 6 7 0$ を満足しないため、S nめっき最表層のZ n濃度が本発明の範囲よりも高く、はんだ付け性が劣った。

【 図面の簡単な説明 】

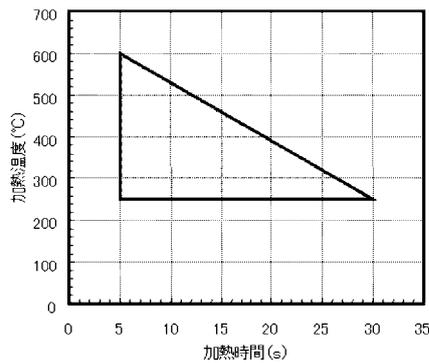
【 0 0 3 3 】

【 図 1 】 リフロー処理条件（温度と時間）を表した図である。

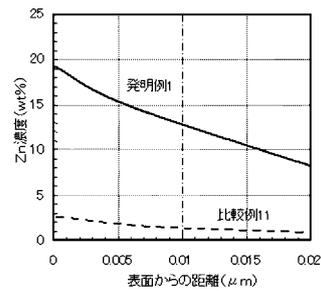
【 図 2 】 発明例 No . 1、比較例 No . 1 1 を母材の表面から深さ方向 $1 \mu m$ までのZ n濃度をG D Sで分析したチャートである。

【 図 3 】 発明例 No . 1、比較例 No . 1 1 をS nめっき表面から深さ方向に $0 . 0 2 \mu m$ までのZ n濃度をG D Sで分析したチャートである。

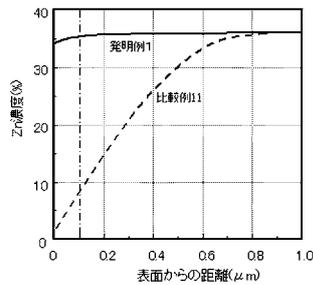
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2002-317295(JP,A)
特開2004-232014(JP,A)
特開2004-300524(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C25D 5/00
C25D 7/00