

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5587935号
(P5587935)

(45) 発行日 平成26年9月10日(2014.9.10)

(24) 登録日 平成26年8月1日(2014.8.1)

(51) Int.Cl.		F I	
C 2 5 D	5/50	(2006.01)	C 2 5 D 5/50
C 2 5 D	7/00	(2006.01)	C 2 5 D 7/00 H
H O 1 R	13/03	(2006.01)	H O 1 R 13/03 D

請求項の数 5 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2012-83213 (P2012-83213)	(73) 特許権者	502362758
(22) 出願日	平成24年3月30日 (2012.3.30)		J X 日鉱日石金属株式会社
(65) 公開番号	特開2013-213249 (P2013-213249A)		東京都千代田区大手町二丁目6番3号
(43) 公開日	平成25年10月17日 (2013.10.17)	(74) 代理人	110000523
審査請求日	平成25年9月30日 (2013.9.30)		アクシス国際特許業務法人
		(72) 発明者	原田 宏司
			神奈川県高座郡寒川町倉見3番地 J X 日鉱
			日石金属株式会社倉見工場内
		(72) 発明者	金濱 慶太郎
			神奈川県高座郡寒川町倉見3番地 J X 日鉱
			日石金属株式会社倉見工場内
		審査官	國方 康伸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 S nめっき材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

銅又は銅合金製の基材上に直接又は下地めっきを介してリフロー S nめっき層を有する S nめっき材であって、リフロー S nめっき層は上側の S n層と下側の C u - S n合金層で構成され、 S n層を断面観察したときに粒径が 1 0 ~ 1 0 0 n m の C u - S n合金粒子が 5 0 ~ 1 0 0 0 個 / μ m² の個数密度で存在する S nめっき材。

【請求項2】

リフロー S nめっき層の最表面に露出した C u - S n合金層の面積率が 0 . 5 ~ 4 % であり、最表面から見て C u - S n合金層の個数が 0 . 0 3 3 m m² 当たり 1 0 0 ~ 9 0 0 個である請求項1に記載の S nめっき材。

【請求項3】

S n層を断面観察したときに粒径が 1 0 ~ 1 0 0 n m の C u - S n合金粒子が 4 0 0 ~ 8 0 0 個 / μ m² の個数密度で存在する請求項1又は2に記載の S nめっき材。

【請求項4】

銅又は銅合金製の基材の表面が C u 下地めっき層、又は、 N i 及び C u をこの順に積層した C u / N i 二層下地めっき層で被覆されており、その上にリフロー S nめっき層を有する請求項1 ~ 3 の何れか一項に記載の S nめっき材。

【請求項5】

請求項1 ~ 4 の何れか一項に記載の S nめっき材を備えた電子部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、コネクタ、端子、リレー、スイッチ等の導電性ばね材として好適であり、銅又は銅合金表面にリフロー処理を施したSnめっき層を有するSnめっき材に関する。

【背景技術】

【0002】

自動車用及び民生用の端子、コネクタ、電気電子機器の各種端子、コネクタ、リレー又はスイッチ等には、Snの優れた半田濡れ性、耐食性、電気接続性を生かし、銅又は銅合金の表面にSnめっきが施されている（特許文献1）。また、Snめっき後にSnの融点以上に加熱して溶融するリフロー処理が施され、密着性や外観等を向上させている。

10

【0003】

上記したSnめっき層を有する銅材料（以下、「Snめっき材」と称する）をプレス加工してコネクタ等を製造する際、銅材料をパッドで押えるが、銅材料表面にパッドが接触することで銅材料表面のSnめっき層からSn粉が発生し、プレス機に混入するという問題が生じていた。

【0004】

この問題に対し、本発明者は銅又は銅合金表面のSnめっき層をリフロー処理した後、最表面にCu-Sn合金層を部分的に露出させると、露出したCu-Sn合金層が最表面のSn層を保持し（ピン止めし）、Sn粉の発生を抑制することを見出し、未公開の特願2011-080394において、最表面に露出したCu-Sn合金層の面積率を0.5～4%とし、最表面から見て前記Cu-Sn合金層の個数を0.033mm²当たり100～900個としたSnめっき材を提案した。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2006-283149号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明者が提案した上記Snめっき材はSn粉の発生を抑制する上で有効であるものの、未だ改善の余地が残されている。そこで、本発明はSnめっき材において摩擦によるSn粉の発生を抑制するための更なる改良を提供すること目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

銅又は銅合金表面のSnめっき層をリフロー処理すると、基材（銅又は銅合金）中のCuが表面のSnめっき層に拡散し、Snめっき層と基材との間にCu-Sn合金層が形成する。特願2011-080394では最表面にSn層よりも硬いCu-Sn合金層を所定の面積率で露出させることにより、プレス加工時にパッドで最表面を保持する際に生じる擦り傷が伸張するのを抑制し、Sn粉の発生を防止することを狙っている。

【0008】

しかしながら、表層の大部分を占めるSnめっき層自体は依然として柔らかいため、上記手段では、Cu-Sn合金層が露出していないSn層部分での擦り傷は十分に抑制することができない。そのため、Sn粉の発生は避けられない。一方で、Cu-Sn合金層の露出面積を過度に高くしてしまうと、表面のSnめっき層が少なくなって半田濡れ性が低下するという問題が生じる。

40

【0009】

そこで、本発明者は半田濡れ性を保持しながらSn粉の発生を効果的に抑制可能な手法について鋭意検討したところ、リフロー処理によって基材から成長したCu-Sn合金層を適度に最表面に露出させることに加えて、リフロー処理後のSn層中に微細なCu-Sn合金粒子を分散させることが有効であることを見出した。

50

【0010】

本発明は斯かる知見を基礎として完成したものであり、一側面において、銅又は銅合金製の基材上に直接又は下地めっきを介してリフロースンめっき層を有するSnめっき材であって、リフロースンめっき層は上側のSn層と下側のCu-Sn合金層で構成され、Sn層を断面観察したときに粒径が10～100nmのCu-Sn合金粒子が50～1000個/ μm^2 の個数密度で存在するSnめっき材である。

【0011】

本発明に係るSnめっき材は別の一実施形態において、リフロースンめっき層と基材の間にCu-Sn合金層を有し、最表面に露出したCu-Sn合金層の面積率が0.5～4%であり、最表面から見てCu-Sn合金層の個数が0.033 mm^2 当たり100～900個である。

10

【0012】

本発明に係るSnめっき材は別の一実施形態において、Sn層を断面観察したときに粒径が10～100nmのCu-Sn合金粒子が400～800個/ μm^2 の個数密度で存在する。

【0013】

本発明に係るSnめっき材は別の一実施形態において、銅又は銅合金製の基材の表面がCu下地めっき層、又は、Ni及びCuをこの順に積層したCu/Ni二層下地めっき層で被覆されており、その上にリフロースンめっき層を有する。

【0014】

本発明は別の一側面において、本発明に係るSnめっき材を備えた電子部品である。

20

【発明の効果】

【0015】

本発明に係るSnめっき材では摩擦によって発生するSn粉の量が抑制されるため、例えば、Snめっき材をプレス加工する場合、プレス金型に送り込む手前で材料を保持するパッド部分において、パッドによって削り取られるSnめっきが少なくなることでパッド表面に付着するSn粉が少なくなり、プレス加工時にプレス機内にSn粉が混入するというトラブルを防止可能である。また、本発明に係るSnめっき材ははんだ濡れ性にも優れている。

【図面の簡単な説明】

30

【0016】

【図1】本発明の一実施形態に係るSnめっき材のめっき構成を表す模式図である。

【図2】半田濡れ性を評価するときの t_2 を説明するための図である。

【図3】本発明に係るSnめっき材(実施例1-1)について、リフロースンめっき層の厚み方向と平行な断面をSEM観察(倍率20,000)したときの写真例である。

【図4】図3の白枠部の拡大写真である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明に係るSnめっき材の実施形態について説明する。

【0018】

40

(1) 基材の組成

本発明に係るSnめっき材の基材としては、銅又は銅合金基材を使用することができる。例えば、銅としては純度99.9質量%以上のタフピッチ銅や無酸素銅などが挙げられ、銅合金としては黄銅、りん青銅、ベリリウム銅、洋白、丹銅、チタン銅及びコルソン合金などが挙げられ、端子やコネクタ等の各種電子部品の要求特性に従い、適宜選択でき、何等制限されない。

【0019】

(2) リフロースンめっき層

基材上にはリフロースンめっき層が形成される。リフロースンめっき層は、基材の表面に直接形成することができ、又は下地めっきを介して形成することができる。下地めっき

50

としては、リフロー処理時にCuがSnめっき層中に拡散してCu-Sn合金を形成することが可能であれば特に制限はないが、典型的にはCuが挙げられ、これをめっきしてもよく、又はNi、Cuの順にめっきしてCu/Ni二層下地めっきとしてもよい。

【0020】

リフローSnめっき層は、例えば、脱脂及び酸洗をした基材上に、必要に応じて下地めっき層を形成した後、Snめっき層を形成し、次いでリフロー処理を施しSnめっき層を加熱溶解させる工程を経ることにより製造することができる。Snめっき層の形成は電気Snめっきや無電解Snめっきのような湿式めっき、或いはCVDやPVDのような乾式めっきにより行うことができるが、生産性、コストの観点から電気めっきが好ましい。大量生産を行う上では、リールトゥリールの連続めっきラインで上記一連の工程を実施する

10

【0021】

Snめっき層に対してリフロー処理を施すと、Snめっき層が溶解して、上側のSn層と下側のCu-Sn合金層で構成されるリフローSnめっき層に変化する。リフロー処理によって、基材及び/又は下地めっき中のCuが表面のリフローSnめっき層に拡散し、リフローSnめっき層中にCu-Sn合金層が形成され、最表面にはSn層が残存する。また、Sn層中に微細なCu-Sn合金の粒子が析出する。図1には、本発明の一実施形態に係るSnめっき材のめっき構成を模式的に表している。

【0022】

(3) リフローSnめっき層中のCu-Sn合金粒子

本発明に係るSnめっき材においては、リフローSnめっき層の厚み方向と平行な断面を観察したときに粒径が10~100nmのCu-Sn合金粒子がSn層中に50~1000個/ μm^2 の個数密度で存在することが特徴の一つである。推定効果としては、Sn層中に分散した微細なCu-Sn合金粒子が本来に柔らかいリフローSnめっき層を強化し、耐摩耗性を向上させ、Sn粉発生を抑制する。また、微細なCu-Sn合金粒子がSn層の最表面近傍に多数存在することで、パッドで僅かにSnめっきが削り取られた際に表面に露出するCu-Sn合金粒子が多数存在し、それ以上のSn粉の発生を抑制する。Cu-Sn合金粒子は後述するCu-Sn合金層と同様の組成を有しており、粒径が10~100nmのCu-Sn合金粒子の個数密度を50~1000個/ μm^2 に設定したのは、個数密度が少なすぎると粉落ちの抑制効果が十分に得られない一方で、多すぎると半田濡れ性に悪影響を与えるためである。粒径が10~100nmのCu-Sn合金粒子の個数密度は、粉落ち防止効果と半田濡れ性のバランスを考慮すると、400~800個/ μm^2 が好ましく、500~800個/ μm^2 がより好ましい。

20

30

【0023】

本発明において、Cu-Sn合金粒子の個数密度は、FIB(収束イオンビーム、Focused Ion Beam)をSnめっき表面より照射してエッチング加工し、加工された断面をSEMにて、倍率20000倍で2視野以上を観察し、この領域で観察されるSn層中の10~100nmの粒径のCu-Sn合金粒子数を数える事で測定する。各Cu-Sn合金粒子の粒径は当該粒子を取り囲む最小円の直径として定義する。

【0024】

Sn層中の粒径が10~100nmのCu-Sn合金粒子の個数密度は、リフロー処理後の冷却速度が大きな影響を与える。一般には、冷却速度が速いと、Sn層中に析出するCu-Sn粒子の個数が少なくなる傾向にあり、冷却速度が遅いと、Sn層中に析出するCu-Sn粒子の個数が多くなる。材料がリフロー炉から出てきた直後に水冷された場合には冷却速度が速すぎるので、空冷、あるいはリフロー炉から出てきて数秒間空冷した後に水冷することが好ましい。この際、空冷領域において冷却風を送り込むファンの周波数を変化させることで冷却速度を調整することができる。

40

【0025】

(4) Cu-Sn合金層

Cu-Sn合金層は、通常はCu₆Sn₅及び/又はCu₃Sn₄の組成を有しているが、

50

上記した下地めっきの成分や、基材を銅合金としたときの合金元素を含んでもよい。Cu - Sn合金層はSn層よりも硬いことから、Snめっき材の最表面に部分的に露出することにより、リフローSnめっき層で発生した擦り傷の伝搬を阻止するので（ピン留め効果）、Sn粉の発生を抑制する効果が得られる。最表面に露出したCu - Sn合金層の面積率は、低すぎるとCu - Sn合金層によるピン留め効果が生じない一方で、高すぎると表面のSn量が少なくなって半田濡れ性、耐食性、電気接続性等が劣化すると共に、表面が鮫肌状となって外観も劣るようになることから、0.5～4%とするのが好ましく、1～4%とするのがより好ましい。

【0026】

Cu - Sn合金層の面積率は以下の手順で測定することができる。まず、Snめっき材の表面の走査電子顕微鏡（SEM）像の反射電子像を取得する。最表面に露出したCu - Sn合金層は、Snに比べて暗い画像となるため、この像を2値化した後反転して白い画像に変換し、Cu - Sn合金層の面積を求めることで算出できる。（2値化は、例えばSEM装置の輝度レンジ255中120に設定する。）

【0027】

最表面に露出したCu - Sn合金層の面積率を単に規定するだけでは、例えば粗大なCu - Sn合金層がわずかな個数露出する場合も含まれるが、この場合には、上記ピン止め効果が生じ難く、同じ面積率であっても最表面に多数のCu - Sn合金層が分散している方がよい。そこで、最表面に露出したCu - Sn合金層の個数を制御することが望ましい。具体的には、最表面から見て、露出したCu - Sn合金層の個数が0.033mm²当たり100～900個であることが好ましく、200～900個であることがより好ましい。上記個数が0.033mm²当たり100個未満であると上記ピン留め効果が生じ難く、900個を超えると表面のSn量が少なくなって半田濡れ性、耐食性、電気接続性等が劣化すると共に、表面が鮫肌状となって外観も劣る場合がある。

なお、最表面にはCu - Sn合金層以外に前述したCu - Sn合金粒子も観察される場合があるが、両者を判別することは困難であることから、ここでは、両者を区別することなく、最表面に露出しているCu - Sn合金粒子もCu - Sn合金層として扱う。

【0028】

露出したCu - Sn合金層の個数は、上記した反射電子像を2値化して得られる白い画像の中で、検出可能な最小面積0.2μm²以上の大きさで露出した部分の個数をコンピュータソフトウェアで数えて得ることができる。

【0029】

最表面に露出したCu - Sn合金層の面積率及び個数は主に、リフロー温度、リフロー時間、及びSnめっき厚の調整によって制御することができる。これらを調整することで、基材側から表面へのCu - Sn合金層の成長度合を制御し、最表面に到達する（露出する）Cu - Sn合金層の面積率及び個数を制御することができる。リフロー時の炉内温度が高いほど、材料が良く加熱されてCu - Sn合金層が成長しやすい。また、加熱用のファン周波数を高くすると、材料表面に吹き付ける熱風的作用により、Cu - Sn合金層の核生成が促進され、表面のCu - Sn合金層の粒径が小さくなりやすい。リフロー処理前のSnめっき層の厚みは例示的には0.1～5.0μmとすることができ、リフロー処理後のリフローSnめっき層の厚みは例示的には0.1～4.5μmとすることができ、

なお、ここでいうリフローSnめっき層の厚みは、Sn層とCu - Sn合金層の合計の厚みとして、電解式膜厚計を用いて測定した値をいう。

【0030】

（5）用途

本発明に係るSnめっき材は端子、コネクタ、リレー、及びスイッチ等の各種電子部品の材料として好適に使用できる。

【実施例】

【0031】

以下に本発明の実施例を示すが、以下の実施例に本発明が限定されることを意図するも

10

20

30

40

50

のではない。

【0032】

(例1)

タフピッチ銅を原料とし、表1～表5に示す元素を添加したインゴットを鑄造し、900以上で厚さ10mmまで熱間圧延を行い、表面の酸化スケールを面削した後、冷間圧延と熱処理とを繰り返し、最後に最終冷間圧延で厚み0.2mmの板(基材)に仕上げた。最終冷間圧延での圧延加工度を10～50%とした。

【0033】

次に、この基材の表面を脱脂及び酸洗の後、電気めっき法によりNiめっき層、Cuめっき層の順に下地めっき層を形成し、場合によってはNiめっきを省略、あるいはNiとCu両方の下地めっきを省略し、次に電気めっき法によりSnめっき層を形成した。下地Niめっきを施す場合は硫酸浴(液温約50、電流密度5A/dm²)で電気めっきし、下地Niめっきの厚みを0.3μmとした。下地Cuめっきを施す場合は硫酸浴(液温約50、電流密度30A/dm²)で電気めっきし、下地Cuめっきの厚みを0.5μmとした。Snめっきは、フェノールスルホン酸浴(液温約35、電流密度12A/dm²)で電気めっきし、電着時間を調整することでSnめっき層の厚みを0.1～5.0μmとした。各めっき層の厚みは電解式膜厚計で測定した。

【0034】

次に、雰囲気をCO濃度1.0vol.%とした加熱炉中に、各試料を7秒間装入しファンから熱風を送りながらSnめっき層を溶融させた後、ファンから冷風を送ることにより冷却し、表面にリフロー処理を施したSnめっき材を得た。なお、表1～5に示すように、リフロー条件及び冷却条件を変えた。リフローSnめっき層の厚みを表中に示す。リフローSnめっき層の厚みは、株式会社電測製のCT-1型電解式膜厚計を用い、サンプル上の任意の5点について測定した平均値を測定値とした。

【0035】

加熱リフロー条件は、加熱炉の温度とファンの周波数により調整した。加熱炉の温度及びファン周波数が高いほど、試料が良く加熱されてCu-Sn合金層が成長した。加熱用のファン周波数を高くすると、材料表面に吹き付ける風の作用により、Cu-Sn合金層の核生成が促進され、Cu-Sn合金層の粒径が小さくなり、Snめっき最表面に露出する個々のCu-Sn合金層の大きさが小さくなった。

【0036】

また、冷却条件として、冷風を送るファンの周波数を変えた。冷却用のファン周波数を高くすると冷却速度が速くなり、リフローSnめっき層中に析出するCu-Sn粒子の個数が少なくなった。冷却用のファン周波数を低くすると冷却速度が遅くなり、リフローSnめっき層中に析出するCu-Sn粒子の個数が多くなった。なお、空冷を5秒間実施した後に、液温60の冷却湯洗槽を通して冷却した。

【0037】

このようにして得られた各Snめっき材について、諸特性の評価を行った。

(1) 最表面から観察したCu-Sn合金層の面積率

Snめっき材の表面の走査電子顕微鏡(SEM)像の反射電子像を取得した。最表面に露出したCu-Sn合金層は、Snに比べて暗い画像となるため、この像を2値化した後反転して白い画像に変換し、Cu-Sn合金層の面積を求めることで面積率を算出した。2値化は、SEM装置の輝度レンジ255中120に設定して行った。

(2) 最表面から観察したCu-Sn合金層の個数密度

上記した反射電子像を2値化して得られる白い画像の個数をSEMに搭載されている粒子解析ソフトで数えて得た。なお、この個数は、2000倍の倍率の面積(0.0066mm²)につき5視野の総数をカウントし、0.033mm²あたりに換算した。

(3) 断面から観察したCu-Sn合金粒子の個数密度

Snめっき表面よりFIBにてエッチング加工した断面を、SEMにて20000倍で5視野観察し、Sn層中に観察される粒径10～100nmのCu-Sn合金粒子の総数

10

20

30

40

50

をカウントして、 $1\mu\text{m}^2$ あたりに換算した。ここで、粒子の粒径とは、一つの粒子を取り囲む最小円の直径とした。

なお、Cu-Sn合金粒子は、CuとSnのみを含有することをAES (Auger Electron Spectroscopy: オージェ電子分光法) により確認した。

(4) Sn粉発生

Snめっき材を摩擦試験装置 (スガ試験機株式会社製、スガ磨耗試験機) 上に置き、試料表面にフェルトを載せ、フェルトの上に30gのウェイトを荷重した状態で、フェルトを試料表面で1cmの振幅で往復運動 (走査距離10mm、走査速度13mm/s、往復回数15回) させた。往復運動後にフェルトの上にSn粉の付着が認められない場合、もう一度同じ往復運動を実施して試料側のフェルト表面を観察し、Snの付着度合を目視評価した。評価基準は以下の通りである。評価が Δ であれば、Sn粉の発生が少なく実用上問題ないが、 Δ や Δ であればより好ましい。

○ : 2回目の往復運動後、フェルトにSn粉の付着が見られない。

△ : 1回目の往復運動後にフェルトにSn粉の付着が見られず、2回目の往復運動後にフェルトにSn粉の付着が薄く認められる。

△ : 1回目の往復運動後にフェルトにSn粉の付着が薄く認められる。

× : 1回目の往復運動後にフェルトにSn粉の付着が濃く認められる。

(5) はんだ濡れ性

JIS C60068-2-54:2009に従い、各試料のはんだ濡れ性を評価した。ここで、はんだ濡れ性の評価方法は、図2に示すように、溶融はんだに試料を浸漬して引き上げる際に、浸漬開始から表面張力による浮力が「0」となるまでの時間 (t_2) を測定した。この時間が2秒以下であれば、実用上問題ない。

得られた結果を表1に示す。

【0038】

【表 1】

	添加元素 (質量%)	下地 めっき	リフロ- めっき厚 (μm)	リフロ-条件		冷却条件		Cu-Sn 合金層の 面積率(%)	表面露出Cu- Sn合金層個数 (/0.033mm ²)	断面Cu-Sn 合金粒個数 (個/ μm^2)	評価	
				リフロ-温 度(°C)	ファン周波 数(Hz)	ファン周波数 (Hz)	Sn粉 発生				はんだ濡 れ性t2(s)	
実施例1-1	8Sn-0.1P	Cu	1.3	550	25	20	3.44	742	753	◎	1.6	
実施例1-2		Cu	1.3	550	25	30	2.92	318	426	○	1.3	
実施例1-3		Cu	1.2	525	25	30	0.98	112	463	○	0.8	
実施例1-4		Cu	1.2	575	25	20	3.97	714	792	◎	1.9	
実施例1-5		Cu	1.2	575	25	30	3.48	780	411	○	1.6	
実施例1-6		Cu	1.3	500	20	20	0.57	118	593	○	0.5	
実施例1-7		Cu	1.3	500	20	30	0.42	104	376	△	0.5	
実施例1-8		Cu	1.3	600	20	20	3.98	882	790	◎	1.9	
実施例1-9		Cu	1.3	600	20	30	3.40	803	510	◎	1.6	
実施例1-10		Cu	0.1	500	15	10	3.52	841	923	◎	1.8	
実施例1-11		Cu	4.8	600	35	20	0.56	143	63	○	0.5	
比較例1-1		Cu	1.2	550	25	10	4.13	512	1153	◎	2.4	
比較例1-2		Cu	1.2	550	25	40	2.12	531	42	×	1.1	
比較例1-3※	Cu	1.3	500	20	湯洗	0.34	82	13	×	0.5		

※炉内でリフロ-後、直ちに60°Cの水槽に浸漬

【0039】

表1より、基材として何れの銅合金を使用した場合であっても、断面Cu-Sn合金粒子の個数密度が本発明の範囲内にあるときに、Sn粉の発生を抑制する効果及び良好なは

10

20

30

40

50

んだ濡れ性の両立が上手く達成できたことが分かる。一方、冷却時のファン周波数が高く、冷却速度が速すぎた場合には、断面Cu-Sn合金粒子の個数密度が増加せず、Sn粉の発生を抑制できなかった。また、冷却時のファン周波数が低く、冷却速度が遅すぎた場合には、断面Cu-Sn合金粒子の個数密度が過剰となり、んだ濡れ性が悪化した。

また、比較例1-3では、Snめっき層を溶融させた後、直ちに液温60の水槽に通すことによって試料を冷却したために、冷却速度が速すぎたことから、断面Cu-Sn合金粒子が十分に析出しなかった。そのため、Sn粉の発生が多くなった。

【0040】

(例2)

表2～表5に記載される添加元素を添加した各種銅合金を母材とし、表に記載される条件以外は例1と同様の条件で試料を作製して評価した結果を表2～5に示す。

10

【0041】

【 表 2 】

	添加元素 (質量%)	下地 めっき	リフロー-Sn めっき厚 (μm)	リフロー条件		冷却条件 ファン周波数 (Hz)	Cu-Sn 合金層の 面積率(%)	表面露出Cu- Sn合金層個数 (/0.033mm ²)	断面Cu-Sn 合金粒個数 (個/ μm^2)	評価	
				リフロー温 度(°C)	ファン周波 数(Hz)					Sn粉 発生	はんだ濡 れ性t2(s)
実施例2-1	3Ti	Cu	0.6	550	20	15	3.67	836	793	◎	1.8
実施例2-2		Cu	0.6	550	20	35	2.77	305	394	○	1.2
実施例2-3		Ni-Cu	1.2	575	25	25	3.69	704	772	◎	1.8
比較例2-1	3Ti-0.2Fe	Cu	0.6	575	25	10	4.11	883	1289	◎	2.6
比較例2-2		Ni-Cu	1.2	575	25	40	2.51	607	47	x	1.3
実施例2-4		Cu	0.6	550	20	15	3.58	801	787	◎	1.7
実施例2-5		Cu	0.6	550	20	35	2.75	302	390	○	1.3
実施例2-6	3Ti-0.2Fe	Ni-Cu	1.2	575	25	25	3.65	689	724	◎	1.6
比較例2-3		Cu	0.6	575	25	10	4.08	846	1184	◎	2.4
比較例2-4		Ni-Cu	1.2	575	25	40	2.50	575	40	x	1.3

【 0 0 4 2 】

10

20

30

40

【 表 3 】

	添加元素 (質量%)	下地 めっき	リフロー-Sn めっき厚 (μm)	リフロー条件		冷却条件 ファン周波数 (Hz)	Cu-Sn 合金層の 面積率(%)	表面露出Cu- Sn合金層個数 (/0.033mm ²)	断面Cu-Sn 合金粒個数 (個/ μm^2)	評価	
				リフロー温 度(°C)	ファン周波 数(Hz)					Sn粉 発生	はんだ濡 れ性t2(s)
実施例3-1	3.0Ni-0.65Si-0.15Mg	Cu	1.1	525	25	30	0.96	105	457	○	0.8
実施例3-2		Cu	1.1	525	25	10	1.41	224	687	◎	1.0
実施例3-3		Ni-Cu	1.2	550	25	20	3.54	768	790	◎	1.8
比較例3-1	1.6Ni-0.4Si-0.5Sn-0.4Zn	Cu	1.1	550	25	10	4.41	530	1093	◎	2.7
比較例3-2		Ni-Cu	1.2	550	30	40	2.04	518	41	x	1.1
実施例3-4		Cu	1.0	525	25	30	0.94	116	504	○	0.8
実施例3-5	1.6Ni-0.4Si-0.5Sn-0.4Zn	Cu	1.0	525	25	10	1.40	253	699	◎	1.0
実施例3-6		Ni-Cu	1.2	550	25	20	3.62	778	789	◎	1.8
比較例3-3		Cu	1.0	550	25	10	4.52	562	1204	◎	2.8
比較例3-4		Ni-Cu	1.2	550	30	40	2.11	534	44	x	1.2
実施例3-7	2.8Ni-0.6Si-0.5Sn-0.4Zn	Cu	1.2	525	25	30	0.96	119	423	○	0.8
実施例3-8		Cu	1.2	525	25	10	1.38	207	650	◎	1.0
実施例3-9		Ni-Cu	1.1	550	25	20	3.41	712	790	◎	1.8
比較例3-5		Cu	1.2	550	25	10	4.15	497	1042	◎	2.2
比較例3-6	1.95Ni-0.69Si-0.11Co-0.1Cr	Ni-Cu	1.1	550	30	40	2.03	488	35	x	1.1
実施例3-10		Cu	1.3	525	25	30	0.93	102	436	○	0.6
実施例3-11		Cu	1.3	525	25	10	1.33	224	621	◎	1.1
実施例3-12	1.9Co-0.44Si	Ni-Cu	1.2	550	25	20	3.38	752	783	◎	1.8
比較例3-7		Cu	1.3	550	25	10	4.38	524	1079	◎	2.6
比較例3-8	1.9Co-0.44Si	Ni-Cu	1.1	550	30	40	2.02	510	42	x	1.1
実施例3-13		Cu	1.0	525	25	30	0.96	124	492	○	0.7
実施例3-14		Cu	1.1	525	25	10	1.51	253	701	◎	1.1
実施例3-15		Ni-Cu	1.1	550	25	20	3.48	754	784	◎	1.8
比較例3-9		Cu	1.2	550	25	10	4.10	523	1075	◎	2.2
比較例3-10		Ni-Cu	1.0	550	30	40	2.06	520	47	x	1.2

【 0 0 4 3 】

10

20

30

40

【 表 4 】

	添加元素 (質量%)	下地 めっき	リフロ- めっき厚 (μm)	リフロ-条件		冷却条件 ファン周波数 (Hz)	Cu-Sn 合金層の 面積率(%)	表面露出Cu- Sn合金層個数 (/0.033mm ²)	断面Cu-Sn 合金粒個数 (個/ μm^2)	評価	
				リフロ-温 度(°C)	ファン周波 数(Hz)					Sn粉 発生	はんだ濡 れ性t2(s)
実施例4-1	8Zn-0.3Sn	Cu	1.3	500	20	20	0.69	124	624	○	0.6
実施例4-2		Cu	1.2	500	20	30	0.55	107	387	△	0.5
実施例4-3		Ni-Cu	1.2	550	40	40	2.14	487	122	△	1.1
比較例4-1		Cu	1.2	550	25	10	4.10	506	1114	◎	2.2
比較例4-2		Ni-Cu	1.2	550	30	40	2.51	607	37	x	1.3
実施例4-4		Cu	1.1	500	20	20	0.64	112	574	○	0.6
実施例4-5	2.7Zn-0.18Sn	Cu	1.2	500	20	30	0.52	104	367	△	0.5
実施例4-6		Ni-Cu	1.2	550	40	40	2.11	480	112	△	1.1
比較例4-3		Cu	1.2	550	25	10	4.04	492	1105	◎	2.1
比較例4-4		Ni-Cu	1.1	550	30	40	2.47	548	32	x	1.3
実施例4-7		Cu	1.3	500	20	20	0.71	146	646	○	0.6
実施例4-8		Cu	1.3	500	20	30	0.53	120	381	△	0.5
実施例4-9	30Zn	Ni-Cu	1.3	550	40	40	2.24	492	145	△	1.2
比較例4-5		Cu	1.2	550	25	10	4.25	553	1308	◎	2.4
比較例4-6		Ni-Cu	1.2	550	30	40	2.63	646	41	x	1.4
実施例4-10		—	1.2	500	20	20	0.73	129	638	○	0.6
実施例4-11		—	1.2	500	20	30	0.46	117	376	△	0.5
実施例4-12		Ni-Cu	1.3	550	40	40	2.09	479	120	○	1.1
比較例4-7	タフピッチ銅	—	1.3	550	25	10	4.13	524	1088	◎	2.2
比較例4-8		Ni-Cu	1.3	550	30	40	2.53	587	37	x	1.3
実施例4-13		—	1.1	500	20	20	0.73	116	612	○	0.6
実施例4-14		—	1.1	500	20	30	0.47	115	379	△	0.5
実施例4-15		Ni-Cu	1.2	550	40	40	2.09	465	134	○	1.1
比較例4-9		—	1.2	550	25	10	4.11	492	1103	◎	2.2
比較例4-10	無酸素銅	Ni-Cu	1.1	550	30	40	2.37	584	34	x	1.2

【 0 0 4 4 】

10

20

30

40

【 表 5 】

	添加元素 (質量%)	下地 めっき	リフロ- めつき厚 (μm)	リフロ-条件		冷却条件 ファン周波数 (Hz)	Cu-Sn 合金層の 面積率(%)	表面露出Cu- Sn合金層個数 (/0.033mm ²)	断面Cu-Sn 合金粒個数 (個/ μm^2)	評価	
				リフロ-温 度(°C)	ファン周波 数(Hz)					Sn粉 発生	はんだ濡 れ性t2(s)
実施例5-1	4Sn-0.1P	Cu	1.2	575	25	20	3.88	767	832	◎	1.8
実施例5-2		Cu	1.1	575	25	30	3.32	742	376	○	1.5
実施例5-3		Ni-Cu	1.2	600	20	20	3.69	704	772	◎	1.8
比較例5-1	2Sn-0.04P-0.2Ni-0.15Zn	Cu	1.2	550	25	10	4.18	502	1084	◎	2.3
比較例5-2		Ni-Cu	1.2	550	25	40	2.05	516	30	x	1.1
実施例5-4		Cu	1.1	575	25	20	3.78	749	813	◎	1.7
実施例5-5		Cu	1.1	575	25	30	3.27	730	364	○	1.5
実施例5-6		Ni-Cu	1.2	600	20	20	3.62	683	748	◎	1.7
比較例5-3		Cu	1.2	550	25	10	4.11	514	1123	◎	2.3
比較例5-4	10Sn-0.1P	Ni-Cu	1.1	550	25	40	2.13	534	41	x	1.1
実施例5-7		Cu	1.3	575	25	20	3.93	784	853	◎	1.9
実施例5-8		Cu	1.3	575	25	30	3.40	761	369	○	1.5
実施例5-9		Ni-Cu	1.2	600	20	20	3.82	742	795	◎	1.8
比較例5-5		Cu	1.2	550	25	10	4.23	558	1251	◎	2.4
比較例5-6		Ni-Cu	1.3	550	25	40	2.16	531	44	x	1.1

【 0 0 4 5 】

表 2 ~ 5 より、基材として何れの銅合金あるいは銅を使用した場合であっても、断面 C

10

20

30

40

50

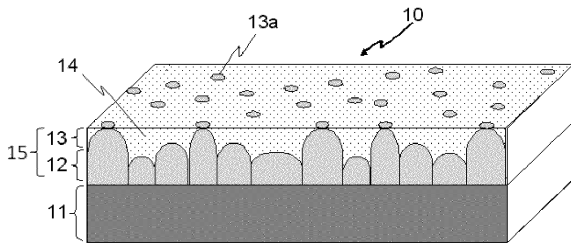
u - S n合金粒子の個数密度が本発明の範囲内にあるときに、S n粉の発生を抑制する効果及び良好なはんだ濡れ性の両立が上手く達成できたことが分かる。一方、冷却時のファン周波数が高く、冷却速度が速すぎた場合には、断面C u - S n合金粒子の個数密度が増加せず、S n粉の発生を抑制できなかった。また、冷却時のファン周波数が低く、冷却速度が遅すぎた場合には、断面C u - S n合金粒子の個数密度が過剰となり、はんだ濡れ性が悪化した。

【符号の説明】

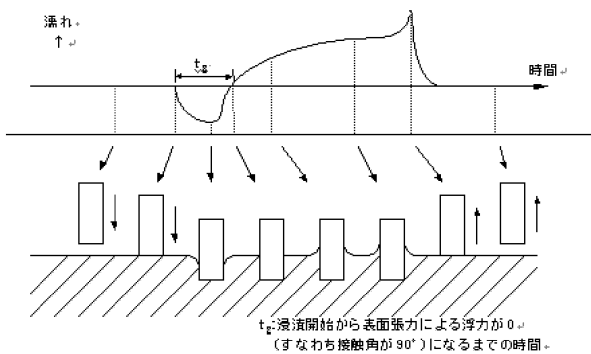
【 0 0 4 6 】

- 1 0 S nめっき材
- 1 1 基材
- 1 2 C u - S n合金層
- 1 3 S n層
- 1 3 a 最表面に露出したC u - S n合金層
- 1 4 C u - S n合金粒子
- 1 5 リフロ－S nめっき層
- 1 6 N i下地めっき層
- 1 7 C u下地めっき層

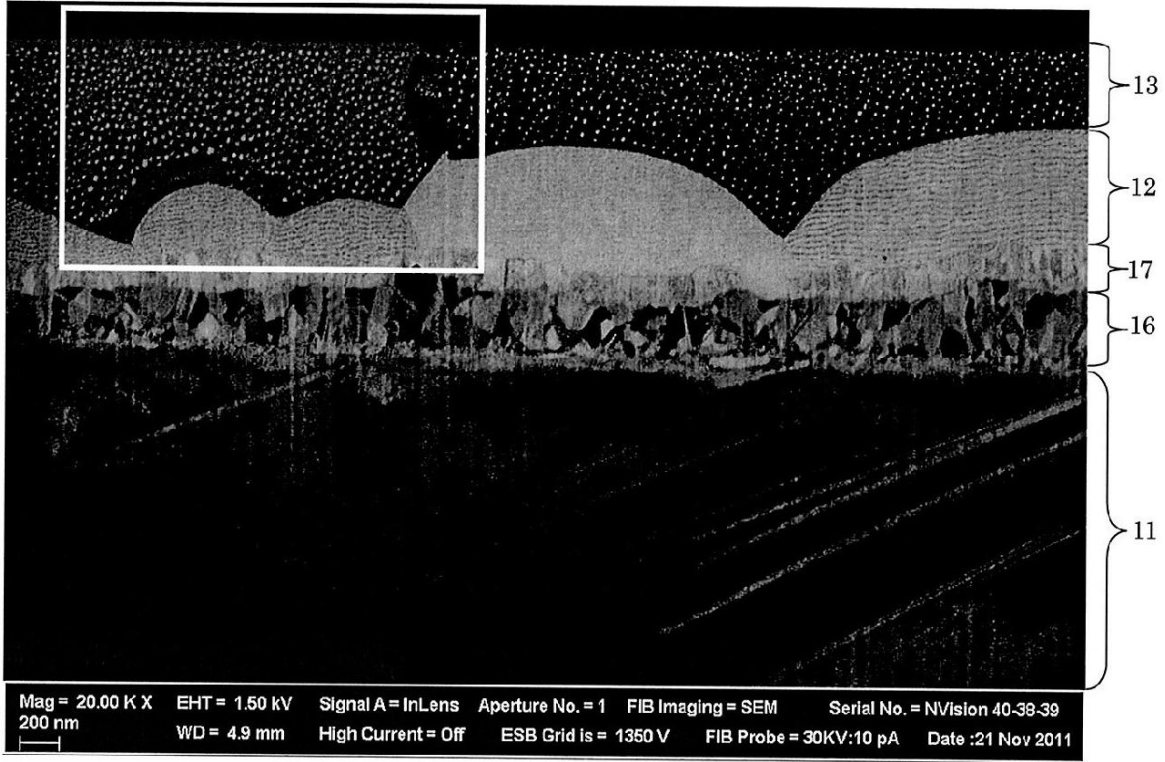
【 図 1 】



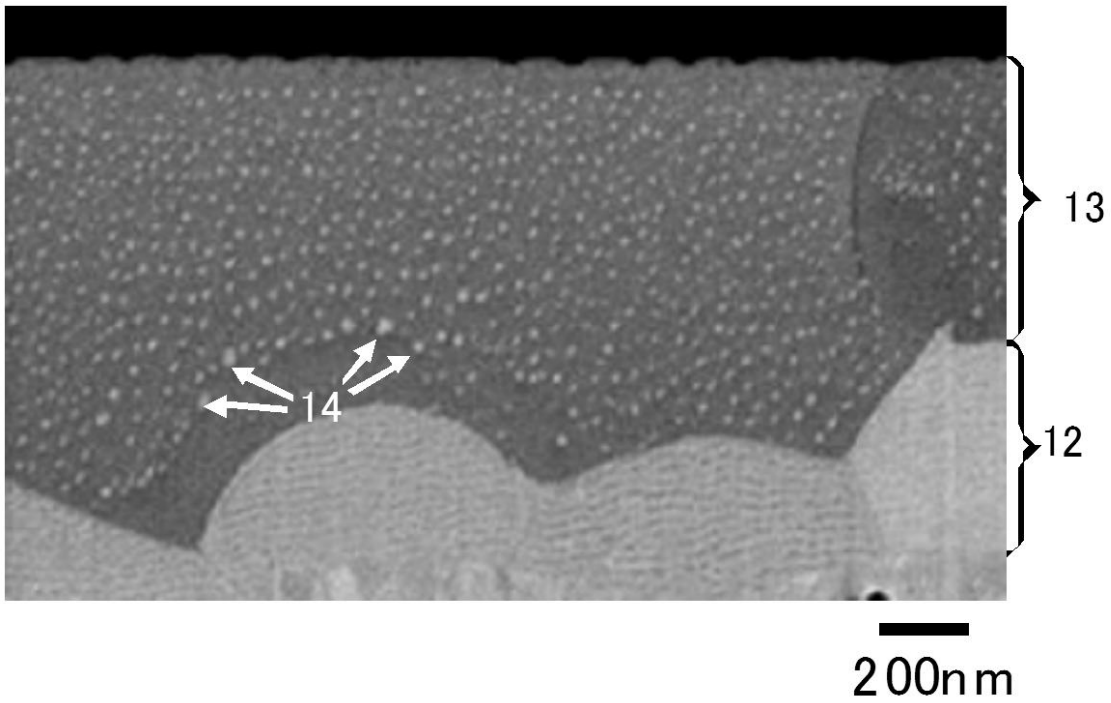
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平11-140569(JP,A)
特開2012-214864(JP,A)
特開2013-209680(JP,A)
特開2002-298963(JP,A)
特開2010-236068(JP,A)
特開2003-293187(JP,A)
特開2000-169995(JP,A)
特開2006-183068(JP,A)
特開2011-042860(JP,A)
特開2010-150647(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C25D 5/00 - 7/12
H01R 13/03