

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-39789
(P2007-39789A)

(43) 公開日 平成19年2月15日(2007.2.15)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 2 C 9/06 (2006.01)	C 2 2 C 9/06	
C 2 2 C 9/04 (2006.01)	C 2 2 C 9/04	
C 2 2 C 9/02 (2006.01)	C 2 2 C 9/02	
C 2 2 F 1/08 (2006.01)	C 2 2 F 1/08 B	
C 2 2 F 1/00 (2006.01)	C 2 2 F 1/00 6 2 3	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 15 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2006-90634 (P2006-90634)	(71) 出願人	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18年3月29日 (2006. 3. 29)	(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
(31) 優先権主張番号	特願2005-96487 (P2005-96487)		
(32) 優先日	平成17年3月29日 (2005. 3. 29)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2005-192997 (P2005-192997)		
(32) 優先日	平成17年6月30日 (2005. 6. 30)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

(54) 【発明の名称】 すぐめっきの耐熱剥離性に優れるCu-Ni-Si-Zn-Sn系合金条およびそのすぐめっき条

(57) 【要約】

【課題】 すぐめっきの耐熱剥離特性を改善したCu-Ni-Si-Zn-Sn系合金条およびそのすぐめっき条を提供する。

【解決手段】 1.0~4.5質量%のNi、Niの質量%に対し1/6~1/4のSi、0.1~2.0質量%のZnおよび0.05~2.0質量%のSnを含有し、必要に応じてAg、Cr、Co、MnおよびMoのなかの一種以上を合計で0.01~0.5質量%含有する銅合金条において、P、As、SbおよびBi濃度の合計を100質量ppm以下、CaおよびMg濃度の合計を100質量ppm以下、OおよびS濃度がそれぞれ15質量ppm以下に規制し、さらに導電率EC(%IACS)を次式の範囲に調整する。
 $50 < EC + (22 \times [\%Sn] + 4.5 \times [\%Zn]) < 60$ ([%i]は元素iの質量%濃度)

【特許請求の範囲】

【請求項1】

1.0～4.5質量%のNi、Niの質量%に対し1/6～1/4のSi、0.1～2.0質量%のZnおよび0.05～2.0質量%のSnを含有し、残部がCuおよび不可避免の不純物からなり、不可避免の不純物中P、As、SbおよびBi濃度の合計が100質量ppm以下、CaおよびMg濃度の合計が100質量ppm以下であり、OおよびS濃度がそれぞれ15質量ppm以下であり、導電率EC(%IACS)が次式の範囲に調整されていることを特徴とするSnめっきの耐熱剥離性に優れるCu-Ni-Si-Zn-Sn系合金条

$$50 < EC + (22 \times [\% Sn] + 4.5 \times [\% Zn]) < 60$$

10

([%i]は元素iの質量%濃度)

【請求項2】

Ag、Cr、Co、MnおよびMoのなかの1種以上を合計で0.01～0.5質量%含有することを特徴とする請求項1のCu-Ni-Si-Zn-Sn系合金条。

【請求項3】

請求項1または請求項2のCu-Ni-Si-Zn-Sn系合金条を母材とし、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、Sn相の厚みが0.1～1.5μm、Sn-Cu合金相の厚みが0.1～1.5μm、Cu相の厚みが0～0.8μmであることを特徴とする、耐熱剥離性に優れるCu-Ni-Si-Zn-Sn系合金すずめっき条。

20

【請求項4】

請求項1または請求項2のCu-Ni-Si-Zn-Sn系合金条を母材とし、表面から母材にかけて、Sn相、Sn-Cu合金相、Ni相の各層でめっき皮膜が構成され、Sn相の厚みが0.1～1.5μm、Sn-Cu合金相の厚みが0.1～1.5μm、Ni相の厚みが0.1～0.8μmであることを特徴とする、耐熱剥離性に優れるCu-Ni-Si-Zn-Sn系合金すずめっき条。

【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、スイッチ等の導電性ばね材として好適な、良好な耐熱剥離性を有するCu-Ni-Si-Zn-Sn系合金すずめっき条に関する。

30

【背景技術】

【0002】

端子、コネクタ等を使用される電子材料用銅合金には、合金の基本特性として高い強度、高い電気伝導性又は熱伝導性を両立させることが要求される。また、これらの特性以外にも、曲げ加工性、耐応力緩和特性、耐熱性、めっきとの密着性、半田濡れ性、エッチング加工性、プレス打ち抜き性、耐食性等が求められる。

高強度及び高導電性の観点から、近年、電子材料用銅合金としては従来のりん青銅、黄銅等に代表される固溶強化型銅合金に替わり、時効硬化型の銅合金の使用量が増加している。時効硬化型銅合金では、溶体化処理された過飽和固溶体を時効処理することにより、微細な析出物が均一に分散して、合金の強度が高くなると同時に、銅中の固溶元素量が減少し電気伝導性が向上する。このため、強度、ばね性などの機械的性質に優れ、しかも電気伝導性、熱伝導性が良好な材料が得られる。

40

【0003】

時効硬化型銅合金のうち、Cu-Ni-Si系合金は高強度と高導電率とを併せ持つ代表的な銅合金であり、電子機器用材料として実用化されている。この銅合金では、銅マトリックス中に微細なNi-Si系金属間化合物粒子が析出することにより強度と導電率が上昇する。

Cu-Ni-Si系合金の一般的な製造プロセスでは、まず大気溶解炉を用い、木炭被覆下で、電気銅、Ni、Si等の原料を溶解し、所望の組成の溶湯を得る。そして、この

50

溶湯をインゴットに鑄造する。その後、熱間圧延、冷間圧延および熱処理を行い、所望の厚みおよび特性を有する条や箔に仕上げる。

【0004】

Cu-Ni-Si系合金条にはSnめっきを施すことがある。この場合、Snめっきの耐熱剥離特性等を改善する目的で、合金に少量のZnを添加することが多い。さらに、強度を改善すること、およびSnめっきスクラップを原料として用いること等を目的とし、少量のSnが添加されることが多い(以下、Cu-Ni-Si-Zn-Sn系合金)。Cu-Ni-Si-Zn-Sn系合金のSnめっき条は、Snの優れた半田濡れ性、耐食性、電気接続性を生かし、自動車用および民生用の端子、コネクタ等として使われている。

【0005】

Cu-Ni-Si-Zn-Sn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、脱脂および酸洗の後、電気めっき法により下地めっき層を形成し、次に電気めっき法によりSnめっき層を形成し、最後にリフロー処理を施しSnめっき層を溶融させる工程で製造される。

Cu-Ni-Si-Zn-Sn系合金Snめっき条の下地めっきとしては、Cu下地めっきが一般的であり、耐熱性が求められる用途に対してはCu/Ni二層下地めっきが施されることもある。ここで、Cu/Ni二層下地めっきとは、Ni下地めっき、Cu下地めっき、Snめっきの順に電気めっきを行なった後にリフロー処理を施しためっきであり、リフロー後のめっき皮膜層の構成は表面からSn相、Cu-Sn相、Ni相、母材となる。この技術の詳細は特許文献1、特許文献2、特許文献3等に開示されている。

【0006】

Cu-Ni-Si-Zn-Sn系合金のリフローSnめっき条には、高温で長時間保持した際にめっき層が母材より剥離する現象(以下、熱剥離)が生じやすいという弱点があり、従来から改善が試みられてきた。

特許文献4では、硬さを指標として時効条件を限定することにより、熱剥離の改善を図っている。特許文献5では、Mgを0.1質量%以下にし、SおよびOを0.0015質量%以下にすれば、熱剥離を改善できるとしている。

【0007】

【特許文献1】特開平6-196349号公報

【特許文献2】特開2003-293187号公報

【特許文献3】特開2004-68026号公報

【特許文献4】特開63-262448号公報

【特許文献5】特開平5-059468号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかし、これら従来技術だけでは、耐熱剥離性が良好な材料を工業的に安定して製造するには至っておらず、特に105近傍の温度環境下での耐熱剥離性が不安定という課題があった。また、耐熱剥離性に対し、より長期間の信頼性が求められるようになり、従来技術の更なる改善が必要となった。なお、特許文献4、特許文献5とも、熱剥離改善効果が検証された試験温度は150であり、このときの試験時間は最長で1000hである。

本発明の目的は、すずめっきの耐熱剥離特性を改善したCu-Ni-Si-Zn-Sn系合金条およびそのすずめっき条を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、Cu-Ni-Si-Zn-Sn系合金のリフローSnめっき条の耐熱剥離特性を改善する方策を鋭意研究した。その結果、従来から知られているSおよびO濃度の規制に加え、P、As、Sb、Bi、CaおよびMgの濃度を規制し、さらに導電率を指標として固溶Si濃度を規制することにより、耐熱剥離性を大幅に改善できることを見出

10

20

30

40

50

した。

【0010】

本発明は、この発見に基づき成されたものであり、

(1) 1.0 ~ 4.5 質量%のNi、Niの質量%に対し1/6 ~ 1/4のSi、0.1 ~ 2.0 質量%のZnおよび0.05 ~ 2.0 質量%のSnを含有し、残部がCuおよび不可避的不純物からなり、不可避的不純物中P、As、SbおよびBi濃度の合計が100 質量ppm以下、CaおよびMg濃度の合計が100 質量ppm以下であり、OおよびS濃度がそれぞれ15 質量ppm以下であり、導電率EC(%IACS)が次式の範囲に調整されていることを特徴とするSnめっきの耐熱剥離性に優れるCu-Ni-Si-Zn-Sn系合金条

$$50 < EC + (22 \times [\%Sn] + 4.5 \times [\%Zn]) < 60$$

([%i]は元素iの質量%濃度)

(2) Ag、Cr、Co、MnおよびMoのなかの一種以上を合計で0.01 ~ 0.5 質量%含有することを特徴とする上記(1)のCu-Ni-Si-Zn-Sn系合金条

(3) 上記(1)又は(2)のCu-Ni-Si-Zn-Sn系合金条を母材とし、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、Sn相の厚みが0.1 ~ 1.5 μm、Sn-Cu合金相の厚みが0.1 ~ 1.5 μm、Cu相の厚みが0 ~ 0.8 μmであることを特徴とする、耐熱剥離性に優れるCu-Ni-Si-Zn-Sn系合金すずめっき条

(4) 上記(1)又は(2)のCu-Ni-Si-Zn-Sn系合金条を母材とし、表面から母材にかけて、Sn相、Sn-Cu合金相、Ni相の各層でめっき皮膜が構成され、Sn相の厚みが0.1 ~ 1.5 μm、Sn-Cu合金相の厚みが0.1 ~ 1.5 μm、Ni相の厚みが0.1 ~ 0.8 μmであることを特徴とする、耐熱剥離性に優れるCu-Ni-Si-Zn-Sn系合金すずめっき条

を提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

(1) 母材の成分

(イ) NiとSi濃度

Ni及びSiは、時効処理を行うことにより、Ni₂Siを主とする金属間化合物の微細な粒子を形成する。その結果、合金の強度が著しく増加し、同時に電気伝導度も上昇する。

Siの添加濃度(質量%)は、Niの添加濃度(質量%)の1/6 ~ 1/4の範囲とする。Siがこの範囲から外れると、導電率が低下する。特に、Si添加量がNiの1/4を超えると、耐熱剥離性に有害な固溶Siが増え、めっき層が早期に剥離するため注意が必要である。より好ましいSiの範囲は、Niの1/5.5 ~ 1/4.2である。

Niは1.0 ~ 4.5 質量%の範囲で添加する。Niが1.0 質量%を下回ると十分な強度が得られない。Niが4.5 質量%を超えると、熱間圧延で割れが発生する。

【0012】

(ロ) Zn濃度

Znはめっきの耐熱剥離性を改善する元素であり、0.1 質量%以上の添加でその効果が発現する。一方、2.0 質量%を超えるZnを添加しても、さらに耐熱剥離特性が向上することはなく導電率が低下するのみである。より好ましいZnの添加量は、0.2 ~ 1.5 質量%である。

【0013】

(ハ) Sn濃度

Snは母材の高強度化のために添加する。Snが0.05 質量%未満では高強度化の効果が発現せず、2.0 質量%を超えると導電率の低下が著しくなる。より好ましいSnの添加量は、0.1 ~ 1.0 質量%である。

【0014】

10

20

30

40

50

(二) 不純物

5 B 族の P、As、Sb および Bi は、めっきと母材との界面に濃化することにより、熱剥離を促進する元素である。そこで、これらの濃度を合計で 100 質量 ppm 以下に規制する。より好ましい濃度は 5 質量 ppm 以下である。

P は銅合金の脱酸剤や合金元素として良く用いられる元素であり、特開平 01 - 263243 に見られるように、比較的少量の P が Cu - Ni - Si 系合金に添加されることもある。また、特許第 3391427 号の実施例において Sn めっき素材として開示されている Cu - Ni - Si - Zn - Sn 合金も、0.01 質量%以上の P を含有している。P 濃度を低く抑えるためには、脱酸剤や合金元素として P を添加しないことはもちろん、P を含有する銅合金スクラップを原料として用いないことなども必要である。

10

【0015】

As、Sb および Bi は、伸銅品の主要原料である電気銅が含有する代表的な不純物である。これらの濃度を低く抑えるためには、品位の低い電気銅の使用を避ける必要がある。

P、As、Sb および Bi の合計濃度の下限値は特に規制されるものではないが、1 質量 ppm 未満に下げようとするとな大な精錬コストが必要となるため、1 質量 ppm 以上にするのが通常である。

【0016】

次に、めっきと母材の界面に濃化することにより熱剥離を促進する元素として、P、As、Sb、Bi 以外に、Mg と Ca がある。そこで、Mg と Ca の濃度を合計で 100 質量 ppm 以下に規制する。より好ましい濃度は 5 質量 ppm 以下である。

20

Mg は銅合金の脱酸剤や合金元素として良く用いられる元素であり、Cu - Ni - Si 系合金に Mg を添加し応力緩和特性等を改善した合金もある（特許第 2572042 号）。Mg を低く抑えるためには、脱酸剤や合金元素として Mg を添加しないことはもちろん、Mg を含有する銅合金スクラップを原料として用いないことなども必要である。

【0017】

Ca は、Cu - Ni - Si - Zn - Sn を溶製する際に、耐火物や溶湯被覆剤等から混入しやすい元素である。溶湯と接触する資材に Ca を含有しないものを用いることが肝要である。

Mg および Ca の合計濃度の下限値は特に規制されるものではないが、0.5 ppm 未満に下げようとするとな大な精錬コストが必要となるため、0.5 ppm 以上にするのが通常である。

30

O および S の各濃度は、特許文献 2 と同様、15 質量 ppm 以下に規制する。いずれかの濃度が 15 質量 ppm を超えると、めっき耐熱剥離性が劣化する。

【0018】

(ホ) Ag、Cr、Co、Mn、および Mo

Ag、Cr、Co、Mn、および Mo は、強度、耐熱性の改善のため、合計で 0.01 ~ 0.5 質量% 添加される。その添加量合計が 0.01 質量% 未満では、強度、耐熱性改善の効果が発現せず、0.5 質量% を超えて添加されると、導電率が低下する。高導電率の要求から、合計で 0.01 ~ 0.15 質量% 添加されることが好ましい。

40

【0019】

(ヘ) 母材の導電率

Cu 中に固溶している Si は、めっきと母材との界面に濃化し、熱剥離を促進する。本発明合金の製造プロセスでは、時効処理により強度と導電率を作りこむ。時効処理において、Cu 中に固溶している Si と Ni が反応し、微細な Ni₂Si 粒子が生成する。そして、Ni₂Si 粒子の作用により強度が上昇し、Cu 中に固溶する Si と Ni が減少する結果として導電率が上昇する。したがって、導電率を固溶 Si 濃度の指標として用いることが可能であり、導電率が高いほど固溶 Si 濃度が低く、耐熱剥離性は良好といえる。ただし、導電率を指標として耐熱剥離性を精度良く制御するためには、本発明合金が含有する Sn と Zn の導電率への影響を補正する必要がある。本発明者は、良好な耐熱剥離性を

50

得るための導電率 EC (% I A C S) の条件として、次の実験式を得た。ここで [% i] は元素 i の質量 % 濃度である。

$$50 < EC' < 60$$

ここで、 $EC' = EC + (22 \times [\% Sn] + 4.5 \times [\% Zn])$

EC' が 50 以下の場合、固溶 Si が多すぎ良好な耐熱剥離特性が得られない。一方、60 以上の EC' を得るためには、高温または長時間の時効を行う必要があり、この場合 Ni_2Si 粒子が粗大化して強度が低下する。したがって、 EC' が 50 ~ 60 の範囲に収まるように時効処理を行えばよい。

【0020】

(ト) めっきの厚み

10

(ト-1) Cu 下地めっきの場合 (請求項 3)

Cu - Ni - Si - Zn - Sn 系合金母材上に、電気めっきにより Cu めっき層および Sn めっき層を順次形成し、その後リフロー処理を行う。このリフロー処理により、Cu めっき層と Sn めっき層が反応して Sn - Cu 合金相が形成され、めっき層構造は、表面側より Sn 相、Sn - Cu 合金相、Cu 相となる。

リフロー後のこれら各相の厚みは、

- ・ Sn 相 : 0.1 ~ 1.5 μ m
- ・ Sn - Cu 合金相 : 0.1 ~ 1.5 μ m
- ・ Cu 相 : 0 ~ 0.8 μ m

の範囲に調整する。

20

Sn 相が 0.1 μ m 未満になると半田濡れ性が低下し、1.5 μ m を超えると加熱した際にめっき層内部に発生する熱応力が高くなり、めっき剥離が促進される。より好ましい範囲は 0.2 ~ 1.0 μ m である。

【0021】

Sn - Cu 合金相は硬質なため、0.1 μ m 以上の厚さで存在すると挿入力の低減に寄与する。一方、Sn - Cu 合金相の厚さが 1.5 μ m を超えると、加熱した際にめっき層内部に発生する熱応力が高くなり、めっき剥離が促進される。より好ましい厚みは 0.5 ~ 1.2 μ m である。

Cu - Ni - Si - Zn - Sn 系合金では Cu 下地めっきを行うことにより、半田濡れ性が向上する。したがって、電着時に 0.1 μ m 以上の Cu 下地めっきを施す必要がある。この Cu 下地めっきは、リフロー時に Sn - Cu 合金相形成に消費され消失しても良い。すなわち、リフロー後の Cu 相厚みの下限値は規制されず、厚みがゼロになってもよい。

30

【0022】

Cu 相の厚みの上限値は、リフロー後の状態で 0.8 μ m 以下とする。0.8 μ m を超えると加熱した際にめっき層内部に発生する熱応力が高くなり、めっき剥離が促進される。より好ましい Cu 相の厚みは 0.4 μ m 以下である。

電気めっき時の各めっきの厚みを、Sn めっきは 0.5 ~ 1.9 μ m の範囲、Cu めっきは 0.1 ~ 1.1 μ m の範囲で適宜調整し、230 ~ 600、3 ~ 30 秒間の範囲のなかの適当な条件でリフロー処理を行うことにより、上記めっき構造が得られる。

40

【0023】

(ト-2) Cu / Ni 下地めっきの場合 (請求項 4)

Cu - Ni - Si - Zn - Sn 系合金母材上に、電気めっきにより Ni めっき層、Cu めっき層および Sn めっき層を順次形成し、その後リフロー処理を行う。このリフロー処理により、Cu めっきは Sn と反応して Sn - Cu 合金相となり、Cu 相は消失する。一方 Ni 層は、ほぼ電気めっき上がりの状態で残留する。その結果、めっき層の構造は、表面側より Sn 相、Sn - Cu 合金相、Ni 相となる。

リフロー後のこれら各相の厚みは、

- ・ Sn 相 : 0.1 ~ 1.5 μ m
- ・ Sn - Cu 合金相 : 0.1 ~ 1.5 μ m

50

・Ni相：0.1～0.8 μm

の範囲に調整する。

【0024】

Sn相が0.1 μm未満になると半田濡れ性が低下し、1.5 μmを超えると加熱した際にめっき層内部に発生する熱応力が高くなり、めっき剥離が促進される。より好ましい範囲は0.2～1.0 μmである。

Sn-Cu合金相は硬質なため、0.1 μm以上の厚さで存在すると挿入力の低減に寄与する。一方、Sn-Cu合金相の厚さが1.5 μmを超えると、加熱した際にめっき層内部に発生する熱応力が高くなり、めっき剥離が促進される。より好ましい厚みは0.5～1.2 μmである。

10

【0025】

Ni相の厚みは0.1～0.8 μmとする。Niの厚みが0.1 μm未満ではめっきの耐食性や耐熱性が低下する。Niの厚みが0.8 μmを超えると加熱した際にめっき層内部に発生する熱応力が高くなり、めっき剥離が促進される。より好ましいNi相の厚みは0.1～0.3 μmである。

電気めっき時の各めっきの厚みを、Snめっきは0.5～1.9 μmの範囲、Cuめっきは0.1～0.7 μm、Niめっきは0.1～0.8 μmの範囲で適宜調整し、230～600、3～30秒間の範囲のなかの適当な条件でリフロー処理を行うことにより、上記めっき構造が得られる。

【実施例】

20

【0026】

市販の電気銅をアノードとして、硝酸銅浴中で電解を行い、カソードに高純度銅を析出させた。この高純度銅中のP、As、Sb、Bi、Ca、MgおよびS濃度は、いずれも1質量ppm未満であった。以下、この高純度銅を実験材料に用いた。

高周波誘導炉用い、内径60 mm、深さ200 mmの黒鉛るつぼ中で2 kgの高純度銅を溶解した。溶湯表面を木炭片で覆った後、所定量のNi、Si、ZnおよびSnを添加し、溶湯温度を1200 に調整した。次に、P、As、Sb、Bi、Ca、MgおよびSを添加して不純物濃度を調整した。O濃度が高い試料を作製する場合は、溶湯表面の一部を被覆した木炭から露出させた。

その後、溶湯を金型に鑄込み、幅60 mm、厚み30 mmのインゴットを製造し、以下の工程で、Cu下地リフロー-Snめっき材およびCu/Ni下地リフロー-Snめっき材に加工した。

30

【0027】

(工程1) 950 で3時間加熱した後、厚さ8 mmまで熱間圧延する。

(工程2) 熱間圧延板表面の酸化スケールをグラインダーで研削、除去する。

(工程3) 板厚0.3 mmまで冷間圧延する。

(工程4) 溶体化処理として800 で10秒間加熱し水中で急冷する。

(工程5) 時効処理として、所定温度に保持した電気炉中に所定時間挿入した後、大気中で冷却する。

(工程6) 10質量%硫酸-1質量%過酸化水素溶液による酸洗および#1200エメリ一紙による機械研磨を順次行ない、表面酸化膜を除去する。

40

(工程7) 板厚0.25 mmまで冷間圧延する。

(工程8) アルカリ水溶液中で試料をカソードとして電解脱脂を行う。

(工程9) 10質量%硫酸水溶液を用いて酸洗する。

(工程10) 次の条件でNi下地めっきを施す(Cu/Ni下地の場合のみ)。

・めっき浴組成：硫酸ニッケル250 g/L、塩化ニッケル45 g/L、ホウ酸30 g/L。

・めっき浴温度：50 。

・電流密度：5 A/dm²。

・Niめっき厚みは、電着時間により調整。

50

(工程11) 次の条件でCu下地めっきを施す。

- ・めっき浴組成：硫酸銅 200 g / L、硫酸 60 g / L。
- ・めっき浴温度：25 。
- ・電流密度：5 A / dm²。
- ・Cuめっき厚みは、電着時間により調整。

(工程12) 次の条件でSnめっきを施す。

- ・めっき浴組成：酸化第1錫 41 g / L、フェノールスルホン酸 268 g / L、界面活性剤 5 g / L。
- ・めっき浴温度：50 。
- ・電流密度：9 A / dm²。
- ・Snめっき厚みは、電着時間により調整。

10

(工程13) リフロー処理として、温度を400 度、雰囲気ガスを窒素(酸素1 vol %以下)に調整した加熱炉中に、試料を10秒間挿入し水冷する。

このように作製した試料について、次の評価を行った。

【0028】

(a) 母材の成分分析

機械研磨と化学エッチングによりめっき層を完全に除去した後、Ni、Si、ZnおよびSn濃度をICP-発光分光法で、P、As、Sb、Bi、Ca、MgおよびS濃度をICP-質量分析法で、O濃度を不活性ガス溶解-赤外線吸収法で測定した。

(b) 母材の導電率測定

機械研磨と化学エッチングによりめっき層を完全に除去した後、4端子法により導電率を測定した。

20

(c) 強度

引張り方向が圧延方向と平行になる方向に、JIS-Z2201(2003年)に規定された13B号試験片を採取した。この試験片を用いてJIS-Z2241(2003年)に従って引張試験を行い0.2%オフセット耐力を求めた。この測定はめっき付のまま行った。

(d) 電解式膜厚計によるめっき厚測定

リフロー後の試料に対しSn相およびSn-Cu合金相の厚みを測定した。なお、この方法ではCu相およびNi相の厚みを測ることはできない。

30

【0029】

(e) GDSによるめっき厚測定

リフロー後の試料をアセトン中で超音波脱脂した後、GDS(グロー放電発光分光分析装置)により、Sn、Cu、Niの深さ方向の濃度プロファイルを求めた。測定条件は次の通りである。

- ・装置：JOBIN YBON社製 JY5000RF-PSS型
- ・Current Method Program：CNBinteel-12aa-0
- ・Mode：Constant Electric Power = 40W。
- ・Ar-Presser：775 Pa。
- ・Current Value：40 mA (700 V)。
- ・Flush Time：20 sec。
- ・Preburne Time：2 sec。
- ・Determination Time：Analysis Time = 30 sec、Sampling Time = 0.020 sec / point。

40

【0030】

Cu濃度プロファイルデータより、リフロー後に残留しているCu下地めっき(Cu相)の厚みを求めた。GDSによる代表的な濃度プロファイルとして後述する実施例2のCu下地めっきのデータを図1に示す。深さ1.6 μmのところ、母材よりCu濃度が高い層が認められる。この層はリフロー後に残留しているCu下地めっきであり、この層の

50

厚みを読み取りCu相の厚みとした。なお、母材よりCuが高い層が認められない場合は、Cu下地めっきは消失した(Cu相の厚みはゼロ)と見なした。また、Ni濃度プロファイルデータより、Ni下地めっき(Ni相)の厚みを求めた。

【0031】

(f) 耐熱剥離性

幅10mmの短冊試験片を採取し、105 または150 の温度で、大気中3000時間まで加熱した。その間、100時間毎に試料を加熱炉から取り出し、曲げ半径0.5mmの90°曲げと曲げ戻し(90°曲げを往復一回)を行なった。そして、曲げ内周部表面を光学顕微鏡(倍率50倍)で観察し、めっき剥離の有無を調べた。

(1) 実施例1

【0032】

Cu/Ni下地めっき材については、Niの厚みを0.2 μ m、Cuの厚みを0.3 μ m、Snの厚みを0.8 μ mとして電気めっきを行ったところ、400で10秒間リフローした後のSn相の厚みは約0.4 μ m、Cu-Sn合金相の厚みは約1 μ mとなり、Cu相は消失し、Ni相は電着時の厚み(0.2 μ m)のまま残留していた。

本発明合金である発明例1~25については、Cu下地、Cu/Ni下地にかかわらず、105、150とも3000h加熱してもめっき剥離が生じていない。

【0034】

発明例1~4および比較例1~3では、Mg、Ca、S、O濃度が低い条件下で、P、As、SbおよびBi濃度を変化させている。P、As、Sb、Biの合計濃度が100ppmを超えると、剥離時間が3000hを下回っている。剥離時間の短縮はP、As、Sb、Biの合計濃度が高いほど顕著である。また、150での剥離時間が105での剥離時間より短かく、P、As、Sb、Biの悪影響は150でより顕著に発現するといえる。

発明例1、5~8および比較例4~5では、P、As、Sb、Bi、S、O濃度が低い条件下で、MgおよびCa濃度を変化させている。MgとCaの合計濃度が100ppmを超えると、105での剥離時間が3000hを下回っている。一方、150では剥離時間の短縮が認められず、MgとCaの悪影響は105でより顕著に発現するといえる。

【0035】

比較例6および7は、それぞれSおよびOが15質量ppmを超える合金である。両者ともに105および150のめっき剥離時間が3000hを下回っている。

【0036】

比較例8は、Si濃度がNi濃度の1/4を超えた合金であり、105および150のめっき剥離時間がかなり短縮している。また、固溶Siの増加に伴い導電率が低下しEC'が50未満になっている。

比較例9は、Zn濃度が0.1%を下回る合金であり、105および150のめっき剥離時間がかなり短縮している。

(2)実施例2

【0037】

【表2】

	成分 (質量%)				時効条件		導電率,		0.2%耐力 (MPa)	めっき剥離時間(h)				
	Ni	Si	Zn	Sn	温度 (°C)	時間 (h)	EC (%ACS)	EC' (%ACS)		Cu下地		Cu/Ni下地		
										105°C	150°C	105°C	150°C	
発 明 例	26	1.59	0.35	0.41	0.51	450	6	37.4	50.5	732	>3000	>3000	>3000	>3000
	27	1.60	0.33	0.41	0.50	470	6	41.3	54.1	740	>3000	>3000	>3000	>3000
	28	1.62	0.30	0.40	0.47	470	8	44.6	56.7	738	>3000	>3000	>3000	>3000
	29	1.83	0.39	1.02	0.49	470	6	39.6	55.0	752	>3000	>3000	>3000	>3000
	30	1.84	0.41	1.05	0.12	470	6	47.0	54.4	712	>3000	>3000	>3000	>3000
	31	2.84	0.63	0.42	0.49	470	7	43.6	56.3	807	>3000	>3000	>3000	>3000
比 較 例	10	1.62	0.32	0.40	0.46	470	3	35.6	47.5	715	1200	2500	2600	>3000
	11	1.60	0.36	0.35	0.51	490	6	47.6	60.4	634	>3000	>3000	>3000	>3000
	12	1.82	0.41	1.05	0.52	430	6	32.4	48.6	756	1300	2200	2500	>3000
	13	1.80	0.40	1.10	0.11	470	3	39.4	46.8	725	900	1900	1800	>3000
	14	2.84	0.64	0.41	0.50	440	4	33.1	45.9	791	800	1600	1500	>3000

【0038】

母材の導電率と耐熱剥離性との関係を調査した実施例を表2に示す。母材の導電率は時効条件により変化させた。全試料とも、P、As、SbおよびBiの合計濃度を5質量ppm以下に、MgとCaの合計濃度を5質量ppm以下に、OおよびS濃度をそれぞれ1

5 質量 ppm 以下に調整した。

Cu 下地めっき材については、Cu の厚みを 0.6 μm、Sn の厚みを 0.8 μm とし、電気めっきを行ったところ、試料によらず、400 で 10 秒間リフローした後の Sn 相の厚みは約 0.4 μm、Cu-Sn 合金相の厚みは約 1 μm となり、Cu 相の厚みは約 0.3 μm となった。

Cu/Ni 下地めっき材については、Ni の厚みを 0.3 μm、Cu の厚みを 0.2 μm、Sn の厚みを 0.8 μm とし、電気めっきを行ったところ、400 で 10 秒間リフローした後の Sn 相の厚みは約 0.5 μm、Cu-Sn 合金相の厚みは約 0.8 μm となり、Cu 相は消失し、Ni 相は電着時の厚み (0.3 μm) のまま残留していた。

【0039】

本発明合金である発明例 26 ~ 31 については、105、150 とともに 3000 時間加熱してもめっき剥離が生じていない。

発明例 26 ~ 28 および比較例 10 ~ 11 は、同様の成分の母材に対し、時効条件を変えたものである。EC' が 50 を下回ると (比較例 10)、105 または 150 での剥離時間が 3000 h を下回っている。剥離時間の短縮は 105 の方が顕著である。EC' が 60 を超えると (比較例 11)、0.2% 耐力が著しく低下している。

母材成分が同様の発明例 29 と比較例 12 の関係、発明例 30 と比較例 13 との関係、発明例 31 と比較例 14 との関係についても、上記と同じことがいえる。

(3) 実施例 3

【0040】

【表 3】

	電着時の厚み (μm)		リフロー条件	リフロー後の厚み (μm)			めっき剥離時間 (h)		
	Sn相	Cu相		Sn相	Sn-Cu合金相	Cu相	105°C	150°C	
発 明 例	32	0.90	0.20	400°C×10秒	0.47	0.95	0.00	>3000	>3000
	33	0.90	0.50	400°C×10秒	0.50	1.02	0.11	>3000	>3000
	34	0.90	0.80	400°C×10秒	0.50	1.01	0.47	>3000	>3000
	35	0.90	1.00	400°C×10秒	0.48	0.07	0.68	>3000	>3000
	36	0.50	0.80	400°C×10秒	0.11	1.05	0.50	>3000	>3000
	37	0.60	0.80	400°C×10秒	0.22	1.05	0.48	>3000	>3000
	38	1.20	0.80	400°C×10秒	0.81	0.98	0.49	>3000	>3000
	39	1.80	0.80	400°C×10秒	1.43	1.05	0.47	>3000	>3000
	40	1.80	0.80	400°C×15秒	1.22	1.38	0.30	>3000	>3000
比 較 例	15	2.00	0.80	400°C×10秒	1.52	0.86	0.51	1600	1300
	16	2.00	0.80	400°C×30秒	1.21	1.55	0.10	1500	1400
	17	0.90	1.20	400°C×10秒	0.48	1.12	0.84	600	1100

【0041】

めっきの厚みが耐熱剥離性に及ぼす影響を調査した実施例を表 3 および 4 に示す。何れの実施例も、母材組成は Cu-1.62% Ni-0.35% Si-0.41% Zn-0.50% Sn、P、As、Sb および Bi の合計濃度は 3.5 質量 ppm、Mg と Ca の合計濃度は 2.6 質量 ppm、O 濃度は 12 質量 ppm、S 濃度は 9 質量 ppm であり、EC' は 55.4 である。

表 3 は Cu 下地めっきでのデータである。本発明合金である発明例 32 ~ 40 については、105、150 とともに 3000 h 加熱してもめっき剥離が生じていない。

【0042】

発明例 32 ~ 35 および比較例 17 では、Sn の電着厚みを 0.9 μm とし、Cu 下地の厚みを変化させている。リフロー後の Cu 下地厚みが 0.8 μm を超えた比較例 17 で

10

20

30

40

50

は 105、150 とも、剥離時間が 3000 h を下回っている。

【0043】

発明例 34、36～39 および比較例 15～16 では Cu 下地の電着厚みを 0.8 μm とし、Sn の厚みを変化させている。Sn の電着厚みを 2.0 μm とし他と同じ条件でリフローを行った比較例 15 では、リフロー後の Sn 相の厚みが 1.5 μm を超えている。また Sn の電着厚みを 2.0 μm としリフロー時間を延ばした比較例 16 ではリフロー後の Sn - Cu 合金相厚みが 1.5 μm を超えている。Sn 相または Sn - Cu 合金相の厚みが規定範囲を超えたこれら合金では、105、150 とも、剥離時間が 3000 h を下回っている。

【0044】

【表 4】

		電着時の厚み (μm)			リフロー条件	リフロー後の厚み (μm)			めっき剥離時間 (h)	
		Sn相	Cu相	Ni相		Sn相	Sn-Cu合金相	Ni相	105℃	150℃
発 明 例	41	0.90	0.20	0.15	400℃×10秒	0.47	0.95	0.15	>3000	>3000
	42	0.90	0.20	0.50	400℃×10秒	0.50	1.02	0.20	>3000	>3000
	43	0.90	0.20	0.70	400℃×10秒	0.50	1.01	0.70	>3000	>3000
	44	0.50	0.15	0.20	400℃×10秒	0.15	1.00	0.20	>3000	>3000
	45	0.60	0.15	0.20	400℃×10秒	0.24	1.02	0.20	>3000	>3000
	46	1.20	0.15	0.20	400℃×10秒	0.77	1.03	0.20	>3000	>3000
	47	1.80	0.15	0.20	400℃×10秒	1.40	1.05	0.20	>3000	>3000
	48	1.80	0.60	0.20	400℃×15秒	1.26	1.40	0.20	>3000	>3000
比 較 例	18	2.00	0.15	0.20	400℃×10秒	1.57	1.02	0.20	2600	2200
	19	2.00	0.80	0.20	400℃×30秒	1.34	1.53	0.20	2200	2400
	20	0.90	0.20	0.90	400℃×10秒	0.48	0.98	0.90	2200	2600

【0045】

表 4 は Cu / Ni 下地めっきでのデータである。何れの実施例も Cu 相は消失していた。本発明合金の合金条にめっきした発明例 41～48 については、105、150 とも 3000 時間加熱してもめっき剥離が生じていない。

発明例 41～43 および比較例 20 では、Sn の電着厚みを 0.9 μm、Cu の電着厚みを 0.2 μm とし、Ni 下地の厚みを変化させている。リフロー後の Ni 相の厚みが 0.8 μm を超えた比較例 20 では 105、150 とも、剥離時間が 3000 h を下回っている。

【0046】

発明例 44～47 および比較例 18 では Cu 下地の電着厚みを 0.15 μm、Ni 下地の電着厚みを 0.2 μm とし、Sn の厚みを変化させている。リフロー後の Sn 相の厚みが 1.5 μm を超えた比較例 18 では 105、150 とも、剥離時間が 3000 h を下回っている。

Sn の電着厚みを 2.0 μm、Cu の電着厚みを 0.8 μm とし、リフロー時間を他の実施例より延ばした比較例 19 では、Sn - Cu 合金相厚みが 1.5 μm を超え、105、150 とも、剥離時間が 3000 h を下回っている。

【図面の簡単な説明】

【0047】

【図 1】実施例 2 の GDS による銅の濃度プロファイルデータを示した図である。

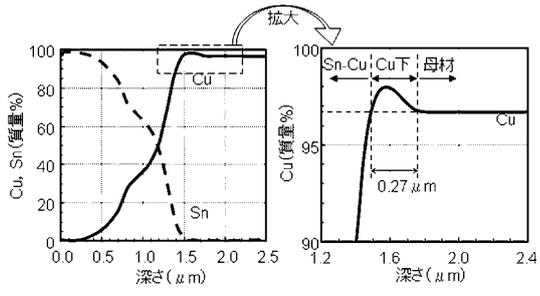
10

20

30

40

【 図 1 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

C 2 2 F	1/00	6 3 1 A
C 2 2 F	1/00	6 5 0 A
C 2 2 F	1/00	6 6 1 A
C 2 2 F	1/00	6 8 1
C 2 2 F	1/00	6 8 2
C 2 2 F	1/00	6 8 3
C 2 2 F	1/00	6 8 5
C 2 2 F	1/00	6 8 6 B