(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106029954 B
(45)授权公告日 2018.03.02

(21)申请号 201580009044.3

(22)申请日 2015.02.20

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106029954 A

(43)申请公布日 2016.10.12

(30)优先权数据
2014-030398 2014.02.20 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.08.17

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2015/054829 2015.02.20

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2015/125927 JA 2015.08.27

(73)专利权人 株式会社神户制钢所
地址 日本兵库县

(72)发明人 鹤将嘉 桂进也

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
代理人 张玉玲

(51)Int.Cl.
C25D 7/00(2006.01)
C22C 9/02(2006.01)
C22C 9/04(2006.01)
C22C 9/05(2006.01)
C22C 9/06(2006.01)
C22C 9/10(2006.01)
C25D 5/12(2006.01)
C25D 5/50(2006.01)
C22F 1/00(2006.01)
C22F 1/08(2006.01)

(56)对比文件
CN 103367961 A,2012.10.23,
CN 101605917 A,2009.12.16,
CN 102239280 A,2011.11.09,
CN 100583309 C,2010.01.20,
CN 101845647 A,2010.09.29,
CN 103361512 A,2013.10.23,
JP 2003183882 A,2003.07.03,

审查员 张海平

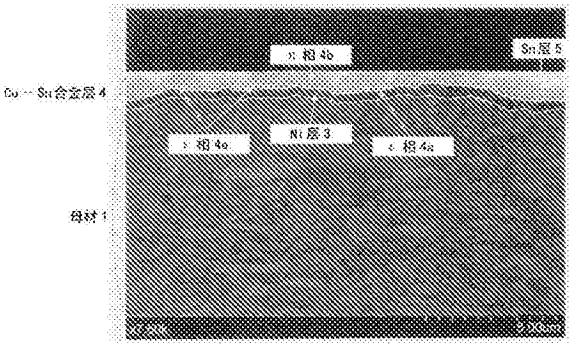
权利要求书2页 说明书18页 附图3页

(54)发明名称

耐热性优异的带表面被覆层的铜合金板条

(57)摘要

一种耐热性优异的带表面被覆层的铜合金板条，其特征在于，以铜合金板条作为母材，在表面按顺序形成有由Ni层、Cu-Sn合金层和Sn层构成的表面被覆层，所述Ni层的平均厚度为0.1～3.0μm，所述Cu-Sn合金层的平均厚度为0.2～3.0μm，所述Sn层的平均厚度为0.05～5.0μm，并且所述Cu-Sn合金层为1)由η相构成，或2)由ε相和η相构成，所述ε相存在于所述Ni层与η相之间，所述ε相的平均厚度对于所述Cu-Sn合金层的平均厚度的比率为30%以下，所述ε相的长度对于所述Ni层的长度的比率为50%以下，在所述表面被覆层的最表面所述Cu-Sn合金层的一部分露出，其表面露出面积率为3～75%，所述表面被覆层的表面粗糙度中，至少一个方向的算术平均粗糙度Ra为0.15μm以上，并且全部的方向的算术平均粗糙度Ra为3.0μm以下。



CN 106029954 B

1.一种耐热性优异的带表面被覆层的铜合金板条，其特征在于，以含有1.0～4.5质量%的Ni和Co之中一种以上、0.2～1.0质量%的Si、余量由铜和不可避免的杂质构成的铜合金板条作为母材，在其表面按顺序形成由Ni层、Cu－Sn合金层和Sn层构成的表面被覆层，所述Ni层的平均厚度为0.1～3.0μm，所述Cu－Sn合金层的平均厚度为0.2～3.0μm，所述Sn层的平均厚度为0.05～5.0μm，并且所述Cu－Sn合金层由ε相的Cu_3Sn和η相的Cu_6Sn_5构成，所述ε相的Cu_3Sn存在于所述Ni层与η相的Cu_6Sn_5之间，所述ε相的Cu_3Sn的平均厚度相对于所述Cu－Sn合金层的平均厚度的比率为30%以下，所述ε相的Cu_3Sn的长度相对于所述Ni层的长度的比率为50%以下，

在所述表面被覆层的最表面上所述Cu－Sn合金层的一部分露出，其表面露出面积率为3～75%，所述表面被覆层的表面粗糙度中，至少一个方向的算术平均粗糙度Ra为0.15μm以上，并且全部的方向的算术平均粗糙度Ra为3.0μm以下。

2.根据权利要求1所述的耐热性优异的带表面被覆层的铜合金板条，其特征在于，所述母材的平均晶粒直径为10μm以下，并且晶粒直径的标准偏差σ满足$2\sigma<10\mu m$，存在于结晶晶界上的粒径为30～300nm的分散粒子的存在量是500个/mm以上。

3.根据权利要求1或2任一项所述的耐热性优异的带表面被覆层的铜合金板条，其特征在于，作为母材的所述铜合金板条，还含有Sn:0.01～1.3质量%、Mg:0.005～0.2质量%、Zn:0.01～5质量%、Mn:0.01～0.5质量%、Cr:0.001～0.3质量%、P:0.005～0.15质量%中的一种或两种以上。

4.根据权利要求1或2任一项所述的耐热性优异的带表面被覆层的铜合金板条，其特征在于，作为母材的所述铜合金板条，含有来自B、C、S、Ca、V、Ga、Ge、Nb、Mo、Hf、Ta、Bi、Pb的群中的一种以上，其中，一种元素时为0.0001～0.1质量%，两种以上时合计为0.1质量%以下；

含有来自Be、Al、Ti、Fe、Zr、Ag、Cd、In、Sb、Te、Au的群中的一种以上，其中，一种元素时为0.001～1质量%，两种以上时合计1质量%以下，

并且两个元素群的合计为1质量%以下。

5.根据权利要求3所述的耐热性优异的带表面被覆层的铜合金板条，其特征在于，作为母材的所述铜合金板条，含有来自B、C、S、Ca、V、Ga、Ge、Nb、Mo、Hf、Ta、Bi、Pb的群中的一种以上，其中，一种元素时为0.0001～0.1质量%，两种以上时合计为0.1质量%以下；

含有来自Be、Al、Ti、Fe、Zr、Ag、Cd、In、Sb、Te、Au的群中的一种以上，其中，一种元素时为0.001～1质量%，两种以上时合计为1质量%以下，

并且两个元素群的合计为1质量%以下。

6.根据权利要求1或2任一项所述的耐热性优异的带表面被覆层的铜合金板条，其特征在于，代替所述Ni层而形成Co层或Fe层，所述Co层或Fe层的平均厚度为0.1～3.0μm。

7.根据权利要求3所述的耐热性优异的带表面被覆层的铜合金板条，其特征在于，代替所述Ni层而形成Co层或Fe层，所述Co层或Fe层的平均厚度为0.1～3.0μm。

8.根据权利要求1或2任一项所述的耐热性优异的带表面被覆层的铜合金板条，其特征在于，在所述母材表面与Ni层之间，或在所述Ni层与Cu－Sn合金层之间形成有Co层或Fe层，Ni层和Co层或Ni层和Fe层的合计的平均厚度为0.1～3.0μm。

9.根据权利要求3所述的耐热性优异的带表面被覆层的铜合金板条，其特征在于，在所

述母材表面与Ni层之间，或在所述Ni层与Cu－Sn合金层之间形成有Co层或Fe层，Ni层和Co层或Ni层和Fe层的合计的平均厚度为0.1～3.0μm。

10.根据权利要求1或2任一项所述的耐热性优异的带表面被覆层的铜合金板条，其特征在于，在大气中经160℃×1000小时加热后的材料表面，距最表面比15nm深的位置不存在Cu_2O。

11.根据权利要求3所述的耐热性优异的带表面被覆层的铜合金板条，其特征在于，在大气中经160℃×1000小时加热后的材料表面，距最表面比15nm深的位置不存在Cu_2O。

12.根据权利要求6所述的耐热性优异的带表面被覆层的铜合金板条，其特征在于，在大气中经160℃×1000小时加热后的材料表面，距最表面比15nm深的位置不存在Cu_2O。

13.根据权利要求7所述的耐热性优异的带表面被覆层的铜合金板条，其特征在于，在大气中经160℃×1000小时加热后的材料表面，距最表面比15nm深的位置不存在Cu_2O。

14.根据权利要求8所述的耐热性优异的带表面被覆层的铜合金板条，其特征在于，在大气中经160℃×1000小时加热后的材料表面，距最表面比15nm深的位置不存在Cu_2O。

15.根据权利要求9所述的耐热性优异的带表面被覆层的铜合金板条，其特征在于，在大气中经160℃×1000小时加热后的材料表面，距最表面比15nm深的位置不存在Cu_2O。

耐热性优异的带表面被覆层的铜合金板条

技术领域

[0001] 本发明涉及主要在汽车领域和一般民生领域作为端子等的连接装置用导电材料使用，能够将端子接触点部分的接触电阻长时间维持在低值的带表面被覆层的铜合金板条。

背景技术

[0002] 在用于汽车等的电线的连接的连接器中，使用的是公端子和母端子的组合所构成的嵌合型连接端子。近年来，汽车的引擎室中也搭载有电气设备，对于连接器，要求其确保经过高温长时间后的电特性(低接触电阻)。

[0003] 作为表面被覆层而在最表面形成有Sn层的带表面被覆层的铜合金板条，若在高温环境下长时间保持，则接触电阻增大。相对于此，例如在专利文献1(作为专利文献1的日本特开2004－68026号公报，因参照而被引入本说明书。)中，记述将形成于母材(铜合金板条)的表面的表面被覆层制成衬底层(Ni等)/Cu－Sn合金层/Sn层的3层构造。据此3层构造的表面被覆层，由衬底层抑制来自母材的Cu的扩散，由Cu－Sn合金层抑制衬底层的扩散，由此，即使经过高温长时间后，仍能够维持低接触电阻。

[0004] 在作为专利文献2～5(作为专利文献2的日本特开2006－77307号公报、作为专利文献3的日本特开2006－183068号公报、作为专利文献4的日本特开2007－258156号公报和作为专利文献5的日本特开2013－185193号公报，因参照而引入本说明书。)中，记述的是具有上述3层构造的表面被覆层，Cu－Sn合金层在表面上露出的带表面被覆层的铜合金板条。其中在专利文献2～4中，使用对于表面进行了糙面化处理的母材，在专利文献4中，公开有以Cu－Ni－Si系合金作为母材的实施例。另外，专利文献5所述的带表面被覆层的铜合金板条，以Cu－Ni－Si系合金作为母材。

[0005] 在专利文献6(作为专利文献6的日本特开2010－168598号公报，因参照而引入本说明书。)中记述，在由Ni层/Cu－Sn合金层/Sn层构成的3层构造的表面被覆层中，使Cu－Sn合金层为Ni层侧的ε(Cu_3Sn)相和Sn相侧的η(Cu_6Sn_5)相的二相，ε相被覆Ni层的面积被覆率为60％以上。为了得到该表面被覆层，由加热工序、一次冷却工序和二次冷却工序构成重熔处理，分别需要在加热工序中精密控制升温速度和到达温度，在一次冷却工序精密控制冷却速度和冷却时间，以及在二次冷却工序中精密控制冷却速度。在专利文献6中记述，利用该表面被覆层，即使经过高温长时间后，仍能够维持低接触电阻，并且能够防止表面被覆层的剥离。

[0006] 作为形成最表面为Sn层的表面被覆层的母材，例如使用的是专利文献7(作为专利文献7的日本特开2008－196042号公报，因参照而引入本说明书。)所述的Cu－Ni－Si系的铜合金板条。该铜合金板条具有优异的弯曲加工性、剪切冲孔性和耐应力弛豫特性，由该铜合金板条成形的端子由于耐应力弛豫特性优异，所以即使经过高温长时间之后，仍具有高保持应力，能够维持高的电可靠性(低接触电阻)。

[0007] 【先行技术文献】

[0008] 【专利文献】

[0009] 【专利文献1】日本特开2004－68026号公报

[0010] 【专利文献2】日本特开2006－77307号公报

[0011] 【专利文献3】日本特开2006－183068公报

[0012] 【专利文献4】日本特开2007－258156号公报

[0013] 【专利文献5】日本特开2013－185193号公报

[0014] 【专利文献6】日本特开2010－168598号公报

[0015] 【专利文献7】日本特开2008－196042号公报

[0016] 在专利文献1～3、5中公开，即使经过160℃×120Hr的高温长时间后，也可维持低接触电阻。在专利文献4、6中公开，即使经过175℃×1000Hr的高温长时间后，仍维持低接触电阻，并且在经过175℃×1000Hr或160℃×250Hr的高温长时间后，未发生表面被覆层的剥离。

[0017] 在专利文献1～6所述的接触电阻的测量和耐热剥离性的试验中，高温长时间保持试验片期间，未对该试验片外加弹性应力。另一方面，在实际的嵌合型端子中，雄端子与雌端子的嵌合部在弹性的应力作用下保持接触。若使用形成有所述3层构造的表面被覆层的带表面被覆层的铜合金板条而形成雄端子或雌端子，分别在与雌端子或雄端子嵌合的状态下保持在高温环境下，则由于弹性应力，从ε相向η层的相变、母材和衬底层的元素的扩散活跃。因此，经过高温长时间后，接触电阻容易增大，并且母材与表面被覆层的界面或衬底层在Cu－Sn合金层的界面容易发生剥离。

[0018] 将以专利文献7所述的铜合金板条为母材，在其表面形成所述3层构造的表面被覆层的带表面被覆层的铜合金板条，作为雄端子或雌端子的原材使用时，也会发生这样的问题，要求这方面的改善。

发明内容

[0019] 本发明涉及在Cu－(Ni,Co)－Si系的铜合金板条所构成的母材表面形成有所述3层构造的表面被覆层的带表面被覆层的铜合金板条的改良。本发明的主要目的在于，提供一种在附加弹性应力的状态下，即使经过高温长时间后，仍能够维持低接触电阻的带表面被覆层的铜合金板条。另外，本发明另一目的在于，提供一种在附加弹性应力的状态下，即使经过高温长时间后，仍具有优异的耐热剥离性的带表面被覆层的铜合金板条。

[0020] 本发明的带表面被覆层的铜合金板条，以含有1.0～4.5质量％的Ni和Co之中一种以上、0.2～1.0质量％的Si、余量由铜和不可避免的杂质构成的铜合金板条为母材，在其表面按顺序形成有由Ni层、Cu－Sn合金层和Sn层构成的表面被覆层。所述Ni层的平均厚度为0.1～3.0μm，Cu－Sn合金层的平均厚度为0.2～3.0μm，Sn层的平均厚度为0.05～5.0μm。在所述表面被覆层的最表面上所述Cu－Sn合金层的一部分露出，其表面露出面积率为3～75％。所述表面被覆层的表面粗糙度，至少一个方向的算术平均粗糙度Ra为0.15μm以上，并且全部的方向的算术平均粗糙度Ra为3.0μm以下。所述Cu－Sn合金层只由η相(Cu_6Sn_5)构成，或由ε相(Cu_3Sn)和η相构成。所述Cu－Sn合金层由ε相和η相构成时，所述ε相存在于所述Ni层与η相之间，所述ε相的平均厚度相对于所述Cu－Sn合金层的平均厚度的比率在30％以下，所述ε相的长度相对于所述Ni层的长度的比率为50％以下。还有，上述Ni层和Sn层，分别

除了Ni、Sn金属以外，还含有Ni合金、Sn合金。

[0021] 上述带表面被覆层的铜合金板条，具有以下优选的实施的方式。

[0022] (1)作为母材的铜合金板条的平均晶粒直径为10μm以下，并且晶粒直径的标准偏差σ满足2σ＜10μm，存在于结晶晶界上的粒径为30～300nm的分散粒子的存在量是500个/mm以上。

[0023] (2)作为母材的铜合金板条，还含有Sn:0.01～1.3质量%、Mg:0.005～0.2质量%、Zn:0.01～5质量%、Mn:0.01～0.5质量%、Cr:0.001～0.3质量%、P:0.005～0.15质量%中的一种或两种以上。

[0024] (3)作为母材的所述铜合金板条，含有来自B、C、S、Ca、V、Ga、Ge、Nb、Mo、Hf、Ta、Bi、Pb群中的一种或两种以上，一种元素时为0.0001～0.1质量%，两种以上时，合计为0.1质量%以下；含有来自Be、Al、Ti、Fe、Zr、Ag、Cd、In、Sb、Te、Au群中的一种或两种以上，一种元素时为0.001～1质量%，两种以上时合计为1质量%以下，并且两元素群的合计为1质量%以下。

[0025] (4)替代所述Ni层而形成Co层或Fe层，所述Co层或Fe层的平均厚度为0.1～3.0μm。

[0026] (5)所述Ni层存在时，在所述母材表面与Ni层之间，或所述Ni层与Cu－Sn合金层之间形成有Co层或Fe层，Ni层与Co层或Ni层与Fe层的合计的平均厚度为0.1～3.0μm。

[0027] (6)在大气中160℃×1000小时加热后的材料表面(表面被覆层的表面)，距最表面15nm的深度的位置没有Cu_2O。

[0028] 根据本发明，在以Cu－Ni－Si系的铜合金板条为母材的带表面被覆层的铜合金板条中，在附加弹性应力的状态下，高温长时间加热后，能够维持优异的电特性(低接触电阻)。因此，该带表面被覆层的铜合金板条，例如适合作为配置在汽车的引擎室等的高温气氛下的多极连接器的原材使用。

[0029] 另外，在表面被覆层的截面中，通过使ε相的长度相对于Ni层的长度的比率为50%以下，即使在附加弹性应力的状态经过高温长时间后，也能够得到优异的耐热剥离性。

[0030] 此外，由于在表面被覆层的最表面有Cu－Sn合金层的一部分露出，所以本发明的带表面被覆层的铜合金板条，能够将摩擦系数抑制得低，特别适合作为嵌合型端子用材料。

附图说明

[0031] 图1表示实施例的No.20的试验材来自扫描型电子显微镜的截面组成像。

[0032] 图2是说明用于耐热剥离性的试验的试验夹具和试验方法的立体图。

[0033] 图3A是对于耐热剥离性的试验中进行的高温长时间加热后的90°弯曲和拉直进行说明的图。

[0034] 图3B是对于耐热剥离性的试验中进行的高温长时间加热后的90°弯曲和拉直进行说明的图。

[0035] 图4是摩擦系数测量夹具的概念图。

具体实施方式

[0036] 以下，对于本发明的带表面被覆层的铜合金板条的构成，具体地加以说明。

[0037] (I)作为母材的铜合金板条

[0038] (1)铜合金板条的化学组成

[0039] 本发明的Cu－Ni－Si系铜合金板条(母材)的化学组成，基本上如专利文献7所详细记述的那样。

[0040] Ni和Si经过时效处理，在铜合金中，作为Ni_2Si析出，使铜合金的强度和导电率提高。但是，若Ni的含量低于1.0质量％或Si的含量低于0.2质量％，则得不到作为目标的强度。另一方面，若Ni的含量高于4.5质量％，或Si的含量高于1.0质量％，则导电率降低。因此，Ni的含量为1.0～4.5质量％，Si的含量为0.2～1.0质量％。Ni的含量的上限优选为3.9质量％，更优选为3.3质量％，下限优选为1.5质量％，更优选为1.7质量％。Si的含量的上限优选为0.90质量％，更优选为0.75质量％，下限优选为0.25质量％，更优选为0.35质量％。

[0041] 本发明的铜合金，能够将Ni含量的一部或全部替换成Co。Co与Si一起作为Co_2Si、$(Ni,Co)_2Si$析出。Ni和Co的合计含量(包括Ni含量为0质量％的情况)为1.0～4.5质量％。Ni与Co的合计含量的上限优选为3.9质量％，更优选为3.3质量％，下限优选为1.5质量％，更优选为1.7质量％。

[0042] 本发明的铜合金，根据需要，作为副成分，还能够添加Sn、Mg、Zn、Mn、Cr其他成分。

[0043] Sn在Cu基体中固溶，使强度提高。为此Sn含量需要为0.01质量％以上。另一方面，若Sn含量高于1.3质量％，则使导电率降低，使热加工性劣化。因此，Sn含量为0.01～1.3质量％。Sn含量的上限优选为0.6质量％，更优选为0.3质量％。

[0044] Mg在Cu基体中固溶，使强度提高。为此Mg含量需要为0.005质量％以上。另一方面，若Mg含量高于0.2质量％，则使弯曲加工性和导电率降低。因此，Mg的含量为0.005～0.2质量％。Mg含量的上限优选为0.15质量％，更优选为0.05质量％。

[0045] Zn使铜合金板的表面被覆层的耐热剥离性提高。为此Zn含量需要为0.01质量％以上。另一方面，若Zn含量高于5质量％，则使弯曲加工性和导电率降低。因此，Zn含量为0.01～5质量％。Zn含量的上限优选为2质量％，更优选为1.2质量％。

[0046] Mn和Cr具有使铜合金板的热轧性提高的作用，根据需要添加其中一种或两种。Mn含量需要为0.01质量％以上，Cr需要为0.001质量％以上。另一方面，若Mn含量高于0.5质量％，则使导电率降低，若Cr含量高于0.3质量％，则晶化物生成，使成形性等诸特性降低。因此，Mn含量为0.01～0.5质量％，Cr含量为0.001～0.3质量％。Mn含量的上限优选为0.3质量％，Cr含量的上限优选为0.1质量％。

[0047] P与Ni、Co、Mg、Mn、Cr等的元素形成化合物而在母相中析出，使铜合金的强度和导电率提高。为了使所述效果发挥，需要使P的含量为0.005质量％以上。另一方面，若P的含量高于0.15质量％，则在晶界偏析，使热加工性降低。因此，P的含量为0.005～0.15质量％。

[0048] B、C、S、Ca、V、Ga、Ge、Nb、Mo、Hf、Ta、Bi、Pb各元素，具有使冲压穿孔性提高的作用。这些各元素的含量低于0.0001质量％时没有效果，若高于0.1质量％，则使热轧性劣化。另外，Be、Al、Ti、Fe、Zr、Ag、Cd、In、Sb、Te、Au各元素，具有使冲压穿孔性提高的作用，通过与Ni_2Si等的析出物的共存而使强度提高。关于Ti、Zr，还具有使热轧性提高的效果。这些各元素低于0.001质量％时没有效果，若高于1质量％，则使热轧性和冷轧性劣化。因此，添加上述元素时，在B～Pb的群中，各元素为0.0001～0.1质量％(添加两种以上时合计为0.1质量％以下)，在Be～Au的群中，各元素为0.001～1质量％(添加两种以上时合计为0.1质量％以下)。另外，添加两个群的元素时，合计为1质量％以下。

[0049] (2)铜合金板条的组织

[0050] 本发明的铜合金板条(母材),如专利文献7中详细记述那样,优选平均晶粒直径为10μm以下,并且晶粒直径的标准偏差σ满足2σ＜10μm。还有,晶粒直径的标准偏差σ,是各个晶粒的粒径从平均晶粒直径偏离的平均。如果晶粒直径的分布近似于正态分布,则设平均晶粒直径为d时,全部晶粒的约95%具有(d－2σ)～(d+2σ)μm的范围内的晶粒直径。即大幅超过平均晶粒直径的粗大的晶粒的存在比例极小。

[0051] 平均晶粒直径高于10μm,或晶粒直径的标准偏差σ不满足2σ＜10μm时,在G.W.(Good Way)和B.W.(Bad Way)的两方面,弯曲加工性降低。平均晶粒直径d和标准偏差σ优选满足d≤2σ的关系,平均晶粒直径优选为5μm以下。平均晶粒直径d的下限值没有特别规定,但在本发明组成的铜合金板中,3.0μm左右是当前的实际操作上的限度。

[0052] (3)铜合金板条的制造方法

[0053] 具有所述组织(晶粒直径分布)的铜合金板条(母材),能够以专利文献7所述的制造方法制造。制造工序(参照专利文献7的图1),由熔炼·铸造→均热处理→热轧→热轧后的析出处理→冷轧→伴随固溶的再结晶处理→冷轧→析出处理→低温退火构成。

[0054] 均热处理为在850℃以上保持10分钟以上的条件,接着进行热轧。从热轧开始至700℃的冷却速度包括热轧中在内为20℃/分钟以上。这是由于,若截至700℃的冷却速度比之慢,则粗大化的析出粒子生成,在后道工序的伴随固溶的再结晶处理中发挥钉扎效应的析出粒子不足,另外阻碍具有强化作用的微细的析出粒子的析出。

[0055] 热轧后的析出处理,在热轧后的冷却途中的300～600℃的温度域,以保持10分钟以上的条件进行,接着急冷。还有,从700℃至该析出处理的保持温度,继从热轧开始至700℃的冷却之后,以20℃/分钟以上的冷却速度冷却即可,但这并非必须。通过此析出处理,从而在后面的再结晶处理中,使发挥钉扎效应的分散粒子析出。若保持温度低于300℃或高于600℃,或者低于10分钟,则析出不充分,发挥钉扎效应的分散粒子不足。还有,作为使发挥钉扎效应的分散粒子析出的其他手段,有在从热轧结束至伴随固溶的再结晶处理期间,再加热热轧材或冷轧材而进行热处理,使Ni_2Si等的分散粒子析出的方法。

[0056] 热轧后的冷轧为50%以上,优选为80%以上。通过该冷轧,再结晶的核生成位点被导入。

[0057] 伴随固溶的再结晶处理,选择析出物未完全固溶的条件。具体来说,就是从600～950℃的温度范围,优选在650～900℃保持3分钟以下这样的条件中选择。但是,根据铜合金中的Ni、Co、Si含量,有合适的再结晶处理的温度,Ni、Co、Si含量少时,在上述范围内需要在较低温侧保持,Ni、Co、Si含量多时,需要在较高温侧保持。具体来说,在上述范围内选择与Ni、Co、Si含量大体上成正比例的温度。在该温度范围与保持温度平衡的析出固溶反应发生而存在一定的析出物,或在加热中生长的析出物因短时间加热而未完全固溶,该析出物在再结晶处理期间发挥钉扎效应而防止再结晶晶粒的粗大化。优选的保持时间根据Ni、Co、Si含量和保持温度而变化,但一般来说越以高温保持时,时间越短。在此处理之后,以50℃/sec以上的冷却速度冷却。

[0058] 以50%以下的加工率进行伴随固溶的再结晶处理后的冷轧。若该冷轧的加工率高,则弯曲加工性劣化,因此加工率优选为50%以下。通过该冷轧,析出物的核生成点被导入。

[0059] 接着以350～500℃进行30分～24小时的析出处理。该条件本身与以往相同，若保持温度低于350℃，则Ni_2Si等的析出不充分，若高于500℃，则铜合金板的强度降低，得不到需要的屈服强度。另外，低于30分钟时，Ni_2Si等的析出不充分，若超过24小时，则阻碍生产率。

[0060] 低温退火为了去应变，因此根据需要，以300～600℃保持1秒～1分钟的条件实施。

[0061] 在具有所述组织(晶粒直径分布)的铜合金板条(母材)中，若观察结晶晶界上的分散粒子的分布状态，则粒径为30～300nm的分散粒子存在500个/mm以上。在固溶处理后急冷之后的析出处理中析出的析出物微细，一般粒径为数nm且低于30nm(大部分低于10nm)，另一方面，晶化物粗大，一般多为粒径高于300nm的。因此，在最终的铜合金板中，在结晶晶界上所见到的粒径为30～300nm的分散粒子，其全部或大部分被推测是在热轧后的析出处理中析出的析出物(Ni_2Si等)，在伴随固溶的再结晶处理期间未完全固溶而残留的。于是，推测该分散粒子在再结晶处理期间在结晶晶界发挥钉扎效应，防止再结晶晶粒的粗大化。粒径为30～300nm的分散粒子的存在量，优选为1000个/mm以上，没有特别规定上限，但10000个/mm时认为效果大体饱和。

[0062] (II)表面被覆层

[0063] (1)Ni层的平均厚度

[0064] Ni层作为衬底层，抑制母材构成元素向材料表面的扩散，由此抑制Cu－Sn合金层的生长而防止Sn层的消耗，在高温长时间使用后抑制接触电阻的上升。但是，Ni层的平均厚度低于0.1μm时，由于Ni层中的凹坑缺陷增加等，导致不能充分发挥上述效果。另一方面，若Ni层其平均厚度高于3.0μm而为厚，则上述效果饱和，另外弯曲加工中发生裂纹等，面向端子的成形加工性降低，生产率和经济性也变差。因此，Ni层的平均厚度为0.1～3.0μm。Ni层的平均厚度，优选下限为0.2μm，上限为2.0μm。

[0065] 还有，在Ni层中，也可以少量混入母材中所含的成分元素等。Ni被覆层由Ni合金构成时，作为Ni合金的Ni以外的构成成分，可列举Cu、P、Co等。Ni合金中的Cu的比例为40质量%以下，关于P、Co优选为10质量%以下。

[0066] (2)Cu－Sn合金层的平均厚度

[0067] Cu－Sn合金层，防止Ni向Sn层的扩散。该Cu－Sn合金层其平均厚度低于0.2μm时，上述防扩散效果不充分，Ni扩散至Cu－Sn合金层或Sn层的表层而形成氧化物。Ni的氧化物由于体积电阻率大，是Sn的氧化物和Cu的氧化物的1000倍以上，所以接触电阻高，电可靠性降低。另一方面，若Cu－Sn合金层的平均厚度高于3.0μm，则弯曲加工中发生裂纹等，面向端子的成形加工性降低。因此，Cu－Sn合金层的平均厚度为0.2～3.0μm。Cu－Sn合金层的平均厚度，下限优选为0.3μm，上限优选为2.0μm，更优选为1.0μm。

[0068] (3)Cu－Sn合金层的相构成

[0069] Cu－Sn合金层只由η相(Cu_6Sn_5)构成或由ε相(Cu_3Sn)和η相构成。Cu－Sn合金层由ε相和η相构成时，ε相形成于Ni层与η相之间，与Ni层相接。Cu－Sn合金层是Cu镀层的Cu与Sn镀层的Sn经重熔处理而反应形成的层。设重熔处理前的镀Sn的厚度(ts)与镀Cu的厚度(tc)的关系为ts/tc＞2时，在平衡状态下只形成η相，但根据重熔处理条件，实际上也会形成作为非平衡的相的ε相。

[0070] 因为ε相比η相硬，因此若存在ε相，则被覆层变硬，有助于摩擦系数的降低。但是，ε

相的平均厚度厚时，因为ε相比η相脆，所以在弯曲加工中发生裂纹等，面向端子的成形加工性降低。另外，在150℃以上的温度下，作为非平衡相的ε相转化成作为平衡相的η相，ε相的Cu热扩散到η相和Sn层，若到达Sn层的表面，则材料表面的Cu的氧化物(Cu_2O)量变多，容易使接触电阻增加，维持电连接的可靠性困难。此外，ε相的Cu发生热扩散，由此在ε相存在的地方，Cu－Sn合金层与衬底层(除Ni层之外还包括后述的Co层、Fe层)的界面发生空隙，在Cu－Sn合金层与衬底层的界面容易发生剥离。出于以上的理由，ε相的平均厚度对于Cu－Sn合金层的平均厚度的比率为30％以下。Cu－Sn合金层只由η相构成时，该比率为0％。ε相的平均厚度对于Cu－Sn合金层的平均厚度的比率，优选为20％以下，更优选为15％以下。

[0071] 为了更有效地抑制Cu－Sn合金层与衬底层在界面的剥离，除了上述的限定以外，还希望在表面被覆层的截面，使ε相的长度相对于衬底层的长度的比率处于50％以下。这是由于，所述空隙在ε相存在的地方发生。ε相的长度相对于衬底层的长度的比率，优选为40％以下，更优选为30％以下。Cu－Sn合金层只由η相构成时，该比率为0％。

[0072] (4)Sn层的平均厚度

[0073] Sn层的平均厚度低于0.05μm时，高温氧化等的热扩散造成的材料表面的Cu的氧化物量变多，容易使接触电阻增加，另外耐腐蚀性也变差，由此难以维持电连接的可靠性。另外，若Sn层的平均厚度低于0.05μm，则摩擦系数上升，加工成嵌合端子时的插入力上升。另一方面，Sn层的平均厚度高于5.0μm时，在经济性上不利，生产率也变差。因此，Sn层的平均厚度为0.05～5.0μm。Sn层的平均厚度的下限优选为0.1μm，更优选为0.2μm，Sn层的平均厚度的上限优选为3.0μm，更优选为2.0μm，进一步优选为1.5μm。还有，作为端子而重视低插入力时，优选Sn层的平均厚度为0.05～0.4μm。

[0074] Sn层由Sn合金构成时，作为Sn合金的Sn以外的构成成分，可列举Pb、Bi、Zn、Ag、Cu等。优选Sn合金中的Pb的比例低于50质量％，关于其他的元素则低于10质量％。

[0075] (5)Cu－Sn合金层的露出面积率

[0076] 要求公端子与母端子降低插拔时的摩擦时，使Cu－Sn合金层在表面被覆层的最表面上部分地露出即可。Cu－Sn合金层与形成Sn层的Sn或Sn合金相比，非常地硬，通过使其在最表面部分性地露出，能够抑制端子插拔时因Sn层的翻转带来的变形阻力，和剪切Sn－Sn的粘合的剪切阻力，能够使摩擦系数非常地低。在表面被覆层的最表面露出的Cu－Sn合金层是η相，其露出面积率低于3％时，摩擦系数的减少不充分，无法充分取得端子的插入力降低效果。另一方面，Cu－Sn合金层的露出面积率高于75％时，经时和腐蚀等造成的表面被覆层(Sn层)的表面的Cu的氧化物量等变多，容易使接触电阻增加，维持电连接的可靠性困难。因此，Cu－Sn合金层的露出面积率为3～75％(参照专利文献2、3)。Cu－Sn合金层的露出面积率，优选下限为10％，上限为60％，更优选下限为15％，上限为50％。

[0077] 在表面被覆层的最表面露出的Cu－Sn合金层的露出形态可以是各种形态。在专利文献2、3中公开，露出的Cu－Sn合金层是不规则分布的无规组织，和平行延长的线状组织。在专利文献4中公开，露出的Cu－Sn合金层是不规则分布的无规组织的形态，在专利文献5中公开，作为露出的Cu－Sn合金层是与轧制方向平行延长的线状组织。在日本特开2013－209680号公报中公开，露出的Cu－Sn合金层是由不规则分布的无规组织和与轧制方向平行延长的线状组织构成的复合形态。在本发明的带表面被覆层的铜合金板条中，允许全部这些露出形态。

[0078] Cu－Sn合金层的露出形态为无规组织时，摩擦系数不管端子的插拔方向都会变低。另一方面，Cu－Sn合金层的露出形态是线状组织时，或是由无规组织和线状组织构成的复合形态时，端子的插拔方向相对于所述线状组织为垂直方向时，摩擦系数最低。因此，例如端子的插拔方向被设定为轧制垂直方向时，优选在轧制平行方向形成所述线状组织。

[0079] (6)表面被覆层的表面粗糙度

[0080] 专利文献3所述的带表面被覆层的铜合金板条，通过对母材(铜合金板条本身)进行糙面化处理，按顺序对母材表面进行镀Ni、镀Cu、镀Sn后，进行重熔处理而制造。经糙面化处理的母材的表面粗糙度，认为至少一个方向的算术平均粗糙度Ra为0.3μm以上，全部的方向的算术平均粗糙度Ra为4.0μm以下。所得到的带表面被覆层的铜合金板条，表面被覆层的表面粗糙度，至少一个方向的算术平均粗糙度Ra为0.15μm以上，全部方向的算术平均粗糙度Ra为3.0μm以下。由于母材被糙面化而在表面有凹凸，以及通过重熔处理，Sn层被平滑化，所以重熔处理后在表面露出的Cu－Sn合金层的一部分，从Sn层的表面突出。

[0081] 在本发明的带表面被覆层的铜合金板条中，与专利文献3所述的带表面被覆层的铜合金板条同样，使Cu－Sn合金层的一部分露出，关于表面被覆层的表面粗糙度，使至少一个方向的算术平均粗糙度Ra为0.15μm以上，全部的方向的算术平均粗糙度Ra为3.0μm以下。优选至少一个方向的算术平均粗糙度Ra为0.2μm以上，并且全部的方向的算术平均粗糙度Ra为2.0μm以下。

[0082] (7)Cu－Sn合金层的表面露出间隔

[0083] 在Cu－Sn合金层的一部分在最表面露出的表面被覆层中，优选使表面的至少一个方向的Cu－Sn合金层的平均的表面露出间隔，与专利文献3所述的带表面被覆层的铜合金板条同样，为0.01～0.5mm。在此，Cu－Sn合金层的平均的表面露出间隔定义为，横切在表面被覆层的表面绘制的直线的Cu－Sn合金层的平均的宽度(沿着所述直线的长度)和Sn层的平均的宽度相加的值。

[0084] Cu－Sn合金层的平均的表面露出间隔低于0.01mm时，高温氧化等的热扩散形成的材料表面的Cu的氧化物量变多，容易使接触电阻增加，维持电连接的可靠性困难。另一方面，Cu－Sn合金层的平均的表面露出间隔高于0.5mm时，特别是用于小型端子时会发生难以获得低摩擦系数的情况。一般来说如果端子为小型，则凹槽和凸缘等的电接点部分(插拔部)的接触面积变小，因此在插拔时，只有Sn层之间的接触概率增加。由此导致凝着量增加，所以得到低摩擦系数困难。因此，优选使Cu－Sn合金层的平均的表面露出间隔在至少一个方向上为0.01～0.5mm。更优选Cu－Sn合金层的平均的表面露出间隔在全部的方向上为0.01～0.5mm。由此，插拔时仅Sn层之间的接触概率降低。Cu－Sn合金层的平均的表面露出间隔中，优选下限为0.05mm，上限为0.3mm。

[0085] 形成于Cu镀层与熔融的Sn镀层之间的Cu－Sn合金层，通常反映母材(铜合金板条)的表面形态而生长，表面被覆层的Cu－Sn合金层的表面露出间隔，大致反映母材表面的凹凸的平均间隔Sm。因此，为了使被覆层表面的至少一个方向的Cu－Sn合金层的平均的表面露出间隔为0.01～0.5mm，希望在母材(铜合金板条)表面的至少一个方向上计算出的凹凸的平均间隔Sm为0.01～0.5mm。凹凸的平均间隔Sm中，优选下限为0.05mm，上限为0.3mm。

[0086] (8)Co层，Fe层的平均厚度

[0087] Co层和Fe层与Ni层同样，抑制母材构成元素向材料表面的扩散，从而抑制Cu－Sn

合金层的生长，防止Sn层的消耗，在高温长时间使用后抑制接触电阻的上升，并且对于得到良好的焊料润湿性有用。因此，能够使用Co层或Fe层作为衬底层来代替Ni层。但是，Co层或Fe层的平均厚度低于0.1μm时，与Ni层同样，由于Co层或Fe层中的凹坑缺陷增加等，而不能充分发挥上述效果。另外，若Co层或Fe层的平均厚度变厚而高于3.0μm，则与Ni层同样，上述效果饱和，另外弯曲加工中发生裂纹等，面向端子的成形加工性降低，生产率和经济性也变差。因此，将Co层或Fe层作为衬底层代替Ni层使用时，Co层或Fe层的平均厚度为0.1～3.0μm。Co层或Fe层的平均厚度中，优选下限为0.2μm，上限为2.0μm。

[0088] 另外，能够将Co层和Fe层作为衬底层，与Ni层一起使用。这种情况下，将Co层或Fe层，形成于母材表面与Ni层之间，或所述Ni层与Cu－Sn合金层之间。Ni层和Co层的合计的平均厚度或Ni层和Fe层的合计的平均厚度，出于与衬底镀层仅为Ni层、仅为Co层或仅为Fe层的情况相同的理由，为0.1～3.0μm。Ni层和Co层的合计的平均厚度或Ni层和Fe层的合计的平均厚度中，优选下限为0.2μm，上限为2.0μm。

[0089] (9) Cu_2O氧化膜的厚度

[0090] 大气中160℃×1000小时加热后，在表面被覆层的材料表面因Cu的扩散而形成Cu_2O氧化膜。Cu_2O与SnO_2和CuO相比，电阻值极高，形成于材料表面的Cu_2O氧化膜成为电的阻抗。Cu_2O氧化膜薄时，为自由电子比较容易通过Cu_2O氧化膜的状态(隧道效应)，接触电阻不太高，但若Cu_2O氧化膜的厚度高于15nm(距材料最表面比15nm更深的位置存在Cu_2O)，则接触电阻增大。Cu－Sn合金层中的ε相的比率越大，Cu_2O氧化膜形成得越厚(距最表面更深的位置形成有Cu_2O)。为了使Cu_2O氧化膜的厚度截止到15nm以下，防止接触电阻增大，需要使ε相的平均厚度对于Cu－Sn合金层的平均厚度的比率为30％以下

[0091] (III)带表面被覆层的铜合金板条的制造方法

[0092] 本发明的带表面被覆层的铜合金板条，如上述(II)(6)所述，能够以如下方式制造，即，使作为母材的铜合金板条的表面糙面化，其后，对于母材表面按顺序进行镀Ni、镀Cu、镀Sn之后，进行重熔处理。在重熔处理中，利用Cu镀层的Cu和Sn镀层的Sn的相互扩散而使Cu－Sn合金层形成，使Cu镀层消失，使熔融·凝固的Sn镀层适宜残留在表层部。

[0093] 关于镀液，镀Ni、镀Cu和镀Sn均使用专利文献1所述的镀液即可。镀覆条件为，镀Ni/电流密度：3～10A/dm^2，浴温：40～55℃，镀Cu/电流密度：3～10A/dm^2，浴温：25～40℃，镀Sn/电流密度：2～8A/dm^2，浴温：20～35℃即可。电流密度优选低的。

[0094] 还有，在本发明中，称为Ni镀层、Cu镀层、Sn镀层时，其意思是重熔处理前的表面镀层。称为Ni层、Cu－Sn合金层、Sn层时，其意思是重熔处理后的镀层，或通过重熔处理所形成的化合物层。

[0095] Cu镀层和Sn镀层的厚度，设想的是在重熔处理后，生成的Cu－Sn合金层为平衡状态的η单相而加以设定，但根据重熔处理的条件，会不能达到平衡状态而残留ε相。为了减小Cu－Sn合金层中的ε相的比率，通过调整加热温度和加热时间的一方或双方，以接近平衡状态的方式设定条件即可。即，有效的是延长重熔处理时间或使重熔处理温度高温化，或者进行这两方。为了使ε相的平均厚度相对于Cu－Sn合金层的平均厚度的比率为30％以下，在如下范围内选择重熔处理的条件，即，在Sn镀层的熔点以上、300℃以下的气氛温度下，为20～40秒，在高于300℃且600℃以下的气氛温度下为10～20秒。作为重熔处理炉，使用对于经加热处理的镀覆材料的热容拥有足够大的热容量的重熔处理炉。通过在上述范围内选择高温

间隔长时间的条件，能够在表面被覆层的截面中，使ε相的长度相对于衬底层的长度的比率为50％以下。

[0096] 重熔处理后的冷却速度大的另一方面，是Cu－Sn合金层的晶粒直径变小。由此Cu－Sn合金层的硬度变大，因此Sn层的表观硬度变大，对于加工成端子时的摩擦系数降低更有效。重熔处理后的冷却速度优选从Sn的熔点(232℃)至水温的冷却速度为20℃/秒以上，更优选为35℃/秒以上。具体来说，在重熔处理后，通过立即将Sn镀材在20～70℃的水温的水槽中连续地进行通板淬火，或从重熔加热炉出炉后，以20～70℃的水喷淋冷却，或通过喷淋和水槽的组合来达成。另外，重熔处理后，为了使表面的Sn氧化膜薄，优选在非氧化性气氛，或还原性气氛中进行重熔处理的加热。

[0097] 经糙面化的母材的表面粗糙度，如上述(II)(6)所述，至少一个方向的算术平均粗糙度Ra为0.3μm以上，全部的方向的算术平均粗糙度Ra为4.0μm以下。其结果是，能够制造在最表面具有平均厚度为0.05～5.0μm的Sn层，并且具有一部分的Cu－Sn合金层在表面露出的表面被覆层的带表面被覆层的铜合金板条。

[0098] 在铜合金板条的表面的糙面化中，例如，使用利用研磨和喷丸进行糙面化的轧辊，轧制铜合金板条。若使用由喷丸进行糙面化的辊，则在表面被覆层的最表面露出的Cu－Sn合金层的露出形态为无规组织。另外，研磨轧辊形成深的研磨痕后，若使用通过喷丸形成随机的凹凸而进行糙面化的辊，则在表面被覆层的最表面露出的Cu－Sn合金层的露出形态，成为由无规组织和与轧制方向平行延长的线状组织构成的复合形态。

[0099] 在上述制造方法中，Ni镀层、Cu镀层和Sn镀层，分别除了Ni、Cu和Sn金属以外，还包括Ni合金、Cu合金和Sn合金。Ni镀层由Ni合金构成时，和Sn镀层由Sn合金构成时，能够使用先前关于Ni层和Sn层说明的各合金。另外，Cu镀层由Cu合金构成时，作为Cu合金的Cu以外的构成成分，可列举Sn、Zn等。Cu合金中的Sn的比例优选低于50质量％，其他的元素优选低于5质量％。

[0100] 另外，在上述制造方法中，作为衬底镀层，也能够形成Co镀层或Fe镀层代替Ni镀层，或在形成Co镀层或Fe镀层之后，形成Ni镀层，或在形成Ni镀层之后，形成Co镀层或Fe镀层。

[0101] 【实施例】

[0102] 对于表1所示的组成A、B、C、D、E、F、G的铜合金，在炭粒电阻炉内、在大气中、木炭被覆下进行熔炼、铸造。对于铸块进行以950℃保持1小时的均质化加热，接着进行热轧，在700℃以上结束热轧，成为厚度20mm，以冷却途中的500℃保持120分钟后，水冷至室温。从热轧开始冷却至500℃期间的冷却速度为50℃/分钟。

[0103] 其次，对于板的两面各端面车削1mm之后，冷轧(加工率98.6％)至厚度0.3mm，以盐浴炉进行720～820℃×30～60秒的伴随固溶的再结晶处理，接着水冷。对于热处理后的板材的表面进行酸洗、研磨，以喷丸使之糙面化之后，冷轧(加工率33.3％)至板厚0.2mm，或通过利用研磨和喷丸进行糙面化的轧辊冷轧至板厚0.2mm。由此，得到表面粗糙化为各种表面粗糙度(表面粗糙度达到最大的轧制直角方向的算术平均粗糙度Ra为0.3μm以上)和形态的铜合金板(表2、3的No.1～31，51～55)。还有，只有No.32未进行糙面化处理。接着，对于该铜合金板，在露点－40℃的氢气气氛中进行450～500℃×2小时的析出处理。

[0104]

【表1】

合金编号	合金组成（质量%）										平均晶粒直径 μm	标准偏差2σ μm	晶界析出物个数 10^3个/mm	0.2%屈服强度 MPa	导电率 %IACS
	Ni	Co	Si	Sn	Mg	Zn	Mn	Cr	P	其他	Cu					
A	1.81	—	0.41	0.12	0.025	1.20	0.04	0.012	0.03	Fe:0.010, Al:0.018,Ta:0.0025	余量	4.2	4.6	3.9	580	45
B	2.51	—	0.53	0.22	0.012	1.06	0.06	0.006	—	Pb:0.0025,Zr:0.005 Ti:0.005	余量	3.7	4.0	4.2	655	41
C	1.47	1.00	0.55	0.10	0.045	0.59	—	0.09	—	—	余量	3.1	3.7	5.0	755	52
D	2.53	—	0.56	—	—	—	—	—	—	—	余量	4.2	5.3	4.4	620	47
E	3.16	—	0.71	1.25	—	0.4	—	—	—	—	余量	3.3	3.8	4.8	736	31
F	3.11	—	0.67	—	—	0.3	—	—	—	—	余量	4.3	5.7	4.5	721	38
G	2.93	—	0.61	—	0.16	—	—	—	—	—	余量	4.0	5.3	4.3	696	44

[0105] 使用从所得到的铜合金板(No.1、2、16、51、52、53、54)上切下的试验片，以专利文献7的实施例所述的方法，测量强度(0.2%屈服强度)、导电率、平均晶粒直径、晶粒直径的

标准偏差σ、和存在于结晶晶界上的直径为30～300nm的分散粒子的个数。其结果显示在表1中。

[0106] 另外，依据日本伸铜协会技术标准JCBA T307:2007“铜和铜合金板条的弯曲加工性评价”所示的W弯曲试验，使用以L.D.(相对于轧制方向平行)和T.D.(相对于轧制方向垂直)的各方向为纵长方向的宽10mm×长30mm的试验片，进行弯曲半径R＝0.2mm的W弯曲试验。W弯曲试验后，以50倍的倍率，用光学显微镜对于弯曲外侧进行外观观察。均未观察到裂纹。

[0107] 以析出处理后的铜合金板作为镀覆母材，在酸洗和脱脂后，实施各个厚度的衬底镀层(Ni、Co、Fe)、镀Cu和镀Sn后，进行重熔处理，由此得到表2、3所示的No.1～32，51～55的试验材。Cu镀层均消失。重熔处理的条件，在No.1～23、25、28、31、32、51～55中为300℃×20～30sec或450℃×10～15sec的范围，在No.24、26、27、29、30中为现有的条件(280℃×8sec)。

[0108] 对于No.1～32，51～55的试验材，测量衬底层(Ni层、Co层、Fe层)、Cu－Sn合金层和Sn层的平均厚度，ε相厚度比率，ε相长度比率，Cu_2O氧化膜的厚度，高温长时间加热后的接触电阻，并且进行耐热剥离性的试验。另外，按下述要领测量表面被覆层的表面粗糙度，Cu－Sn合金层的表面露出面积率和摩擦系数。

[0109] (Ni层的平均厚度的测量)

[0110] 使用荧光X射线膜厚仪(セイコーインスツルメンツ株式会社;SFT3200)，计算试验材的Ni层的平均厚度。测量条件为，校准线使用Sn/Ni/母材的双层校准线，准直器直径为φ0.5mm。

[0111] (Co层的平均厚度的测量)

[0112] 使用荧光X射线膜厚仪(セイコーインスツルメンツ株式会社;SFT3200)，计算试验材的Co层的平均的厚度。测量条件为，校准线使用Sn/Co/母材的2层校准线，准直器直径为φ0.5mm。

[0113] (Fe层的平均厚度的测量)

[0114] 使用荧光X射线膜厚仪(セイコーインスツルメンツ株式会社;SFT3200)，计算试验材的Fe层的平均厚度。测量条件为，校准线使用Sn/Fe/母材的2层校准线，准直器径为φ0.5mm。

[0115] (Cu－Sn合金层的平均厚度、ε相厚度比率、ε相长度比率的测量)

[0116] 利用扫描型电子显微镜，以10,000倍的倍率，观察由切片法加工的试验材的截面(轧制直角方向的截面)，利用所得到的截面组成像通过图像解析处理计算Cu－Sn合金层的面积，除以测量区域的宽度的值作为平均厚度。试验材的截面为轧制直角方向的截面。另外，在相同的组成像中，通过图像解析计算ε相的面积，除以测量区域的宽度的值作为ε相的平均厚度，通过用ε相的平均厚度除以Cu－Sn合金层的平均厚度，计算ε相厚度比率(ε相的平均厚度对于Cu－Sn合金层的平均厚度的比率)。此外，在相同的组成像中，测量ε相的长度(沿着测量区域的宽度方向的长度)，用其除以衬底层的长度(测量区域的宽度)，由此计算ε相长度比率(ε相的长度对于衬底层的长度的比率)。全部测量均分别各实施5个视野，将其平均值作为测量值。

[0117] 图1中显示No.20的试验材的来自扫描型电子显微镜的截面组成像(轧制直角方向

的截面)。在同组成像中,沿着Ni层与母材的边界,Ni层与Cu－Sn合金层(η相与ε相)的边界,和ε相与η相的边界划白色镂空线。如图1所示,在铜合金母材1的表面形成表面镀层,表面镀层由Ni层3、Cu－Sn合金层4和Sn层5构成,Cu－Sn合金层4由ε相4a和η相4b构成。ε相4a形成于Ni层3与η相4b之间,与Ni层相接。还有,Cu－Sn合金层4的ε相4a和η相4b,通过截面组成像的色调观察,和使用了EDX(能量色散型X射线光谱仪)的Cu含量的定量分析加以确认。(Sn层的平均厚度的测量)

[0118] 首先,使用荧光X射线膜厚仪(セイコーインスツルメンツ株式会社;SFT3200),测量试验材的Sn层的膜厚和Cu－Sn合金层中含有的Sn成分的膜厚之和。其后,在以p－硝基苯酚和氢氧化钠为成分的水溶液中浸渍10分钟,除去Sn层。再次,使用荧光X射线膜厚仪,测量Cu－Sn合金层中含有的Sn成分的膜厚。测量条件为,校准线使用Sn/母材的单层校准线或Sn/Ni/母材的双层校准线,使准直器直径为φ0.5mm。从所得到的Sn层的膜厚和Cu－Sn合金层中含有的Sn成分的膜厚之和中减去Cu－Sn合金层中含有的Sn成分的膜厚,由此计算Sn层的平均的厚度。

[0119] (高温长时间加热后的耐热剥离性的试验)

[0120] 从供试材上切下宽10mm,长100mm的试验片(长度方向为轧制平行方向),用图2所示的悬臂式的试验夹具,在试验片6的长度1的位置施加挠曲位移δ,向试验片6附加室温下的0.2%屈服强度的80%的弯曲应力。这种情况下,压缩力作用于试验片6的上表面,张力作用于下表面。在此状态下,对于试验片6在大气中进行160℃×1000hr的加热后,除去应力。还有,该试验方法,依据日本伸铜协会技术标准JCBAT309:2004“铜和铜合金薄板条的弯曲的应力弛豫试验方法”。在本实施例中,使挠曲位移δ为10mm,根据所述试验方法所述的公式,决定跨度距离1。

[0121] 对于加热后的试验片6,以弯曲半径R＝0.75mm进行90°弯曲(图3A)和拉直(图3B)。在图3A中,7为V字块,8为压制金属件。90°弯曲时,使由图2所示的试验夹具让压缩力作用的面向上,并且使附加应力时作为支点的部位6A与弯曲线一致。

[0122] 接着,在弯曲部6B的两面粘贴透明树脂胶带之后撕下,确认表面被覆层有没有附着到胶带(有无剥离),3个试验片均没有剥离时评价为○,任意1个剥离时均评价为×。

[0123] 另外,在包括弯曲部6B在内的截面(与弯曲线垂直的截面)切断试验片6,进行树脂包埋,研磨后,用扫描电子显微镜观察Ni层与Cu－Sn合金层的界面有无空隙、剥离。未见空隙和剥离时评价为○,可见空隙或剥离时评价为×。

[0124] (Cu_2O氧化膜的厚度的测量)

[0125] 从试验材上切下宽10mm,长100mm的试验片(长度方向为轧制平行方向),与所述耐热剥离性的试验同样,对试验片附加室温下的0.2%屈服强度的80%的弯曲应力(参照图2)。在此状态下,对于试验片在大气中进行160℃×1000hr的加热后,除去应力。对于加热后的试验片的表面被覆层,以对于Sn的蚀刻速率约为5nm/min的条件进行3分钟蚀刻后,用X射线光电子分光装置(VG社制ESCA－LAB210D)确认Cu_2O的有无。分析条件为A1kα300W(15kV,20mA),分析面积1mmφ。检测出Cu_2O时,判定为距表面被覆层的最表面比15nm更深的位置存在Cu_2O(Cu_2O氧化膜的厚度高于15nm(Cu_2O＞15nm)),未检测到时,判定为距表面被覆层的最表面深15nm以上的位置不存在Cu_2O(Cu_2O氧化膜的厚度在15nm以下(Cu_2O≤15nm))。

[0126] (高温长时间加热后的接触电阻的测量)

[0127] 从试验材上切下宽10mm，长100mm的试验片(长度方向为轧制平行方向)，与所述耐热剥离性的试验同样，对试验片附加室温下的0.2％屈服强度的80％的弯曲应力(参照图2)。在此状态下，对于试验片在大气中进行160℃×1000hr的加热后，除去应力。使用加热后的试验片，通过四端子法，以开路电压20mV、电流10mA、载荷3N、有滑动的条件，对于接触电阻实施5次测量，将其平均值作为接触电阻值。还有，在1次测量中，滑动距离为1mm，滑动开始后与滑动距离成正比例而增大载荷，以探针滑动1mm时载荷为10N的方式设定。本试验中的接触电阻为仅滑动0.3mm时(载荷3N时)的接触电阻。还有，接触电阻的测量使用株式会社山崎精机研究所制的电接点模拟器CRS－1103AU。

[0128] (表面被覆层的表面粗糙度)

[0129] 表面被覆层的表面粗糙度(算术平均粗糙度Ra)，使用接触式表面粗糙度计(株式会社东京精密;サーフコム1400)，基于JIS B0601－1994进行测量。表面粗糙度测量条件为，边界(cut off)值为0.8mm，基准长度为0.8mm，评价长度为4.0mm，测量速度为0.3mm/s，以及触针前端半径为5μmR。还有，表面粗糙度测量方向，为表面粗糙度达到最大的轧制直角方向。

[0130] (Cu－Sn合金层的表面露出面积率的测量)

[0131] 对于试验材的表面，使用搭载有EDX(能量色散型X射线光谱仪)的SEM(扫描型电子显微镜)以200倍的倍率进行观察，根据所得到的组成像的浓淡(污点和损伤等的对比度除外)，通过图像解析测量Cu－Sn合金层的表面露出面积率。同时观察Cu－Sn合金层的露出形态。露出形态为无规组织，或由线状组织+无规组织构成，线状组织全部在轧制平行方向上形成。

[0132] (摩擦系数的测量)

[0133] 模拟嵌合型连接装置的电接点的凹槽部的形状，使用图4所示这样的装置进行测量。首先，将从No.1～32、51～55的各试验材上切下的板材的公端子试验片9固定在水平的工作台10上，在其上放置从No.32的试验材上切下的半球加工材(使内径为φ1.5mm)的母端z试验片11并使表面之间接触。接着，对母端子试验片11施加3.0N的载荷(砝码12)而按压公端子试验片9，使用卧式载荷测量器(アイコーエンジニアリング株式会社;Model－2152)，沿水平方向牵引公端子试验片9(使滑动速度为80mm/min)，测量滑动距离至5mm的最大摩擦力F(单位:N)。根据下式(1)求得摩擦系数。还有，13是测力传感器，箭头是滑动方向，滑动方向为与轧制方向垂直的方向。

[0134] 摩擦系数＝F/3.0…(1)

[0135] 【表2】

[0136]

№	合金	表面被覆层厚度（μm）			表面被覆层算术平均粗糙度Ra（μm）	ε相厚度比率（%）	ε相长度比率（%）	Cu_2O厚度（nm）	Cu-Sn合金层露出形态	Cu-Sn合金层露出率（%）	高温加热后接触电阻（mΩ）	耐热剥离		摩擦系数
		衬底*	Cu-Sn	Sn								胶带剥离	衬底/Cu-Sn界面	
1	A	Ni:0.2	0.45	0.23	1.06	5	13	≤15	线+无规	55	1.0	○	○	0.25
2	B	Ni:0.4	0.50	0.45	0.65	13	23	≤15	线+无规	53	0.9	○	○	0.24
3	B	Ni:0.4	0.55	0.40	0.89	12	24	≤15	线+无规	61	0.9	○	○	0.22
4	B	Ni:0.5	0.75	0.95	0.76	0	0	≤15	无规	35	0.7	○	○	0.41
5	B	Ni:0.3	0.60	0.40	0.64	0	0	≤15	无规	55	0.9	○	○	0.23
6	B	Ni:0.4	0.55	0.40	0.23	0	0	≤15	无规	31	0.8	○	○	0.36
7	B	Ni:0.4	0.35	0.60	0.42	18	33	≤15	无规	5	0.8	○	○	0.44
8	B	Ni:0.2	0.30	0.09	0.80	0	0	≤15	无规	59	0.9	○	○	0.26
9	B	Ni:0.6	0.55	0.15	0.91	0	0	≤15	线+无规	54	0.8	○	○	0.19
10	B	Ni:0.4	0.75	0.45	1.40	0	0	≤15	无规	42	0.6	○	○	0.31
11	B	Co:0.5	0.70	0.40	0.97	0	0	≤15	线+无规	52	0.6	○	○	0.24
12	B	Fe:0.5	0.70	0.35	0.92	0	0	≤15	线+无规	50	0.7	○	○	0.22
13	B	Ni:0.4 Co:0.2	0.45	0.35	0.75	0	0	≤15	无规	41	0.6	○	○	0.27
14	B	Ni:0.3 Fe:0.3	0.50	0.40	0.83	0	0	≤15	无规	48	0.6	○	○	0.29
15	B	Co:0.3 Ni:0.3	0.60	0.35	0.91	0	0	≤15	无规	52	0.6	○	○	0.26
16	C	Ni:0.6	0.65	0.40	0.95	0	0	≤15	线+无规	55	0.8	○	○	0.24
17	C	Ni:2.4	0.80	0.35	0.79	0	0	≤15	线+无规	58	0.5	○	○	0.21
18	B	Ni:0.4	0.50	0.45	0.65	28	52	≤15	无规	53	0.9	×	×	0.24
19	B	Ni:0.6	0.50	0.45	0.22	0	0	≤15	线+无规	42	0.8	○	○	0.39
20	A	Ni:0.4	0.55	0.25	0.30	3	19	≤15	无规	40	0.8	○	○	0.28
51	D	Ni:0.4	0.45	0.60	0.53	10	15	≤15	线+无规	28	0.9	○	○	0.35
52	E	Co:0.6	0.30	0.30	0.26	25	43	≤15	无规	23	0.8	○	○	0.24
53	F	Ni:0.3 Co:0.3	0.60	0.45	0.73	0	0	≤15	无规	32	0.7	○	○	0.34
54	G	Ni:0.6	0.45	0.60	0.40	5	10	≤15	线+无规	24	0.9	○	○	0.40
55	G	Ni:0.4 Fe:0.3	0.45	0.55	0.51	0	0	≤15	无规	26	0.8	○	○	0.34

*衬底层为双层时，上段的层与Cu-Sn合金层相接，下段的层与母材相接。

[0137]

【表3】

№	合金	表面被覆层厚度（μm）			表面被覆层算术平均粗糙度 Ra（μm）	ε相厚度比率（%）	ε相长度比率（%）	Cu_xO厚度（nm）	Cu-Sn合金层露出形态	Cu-Sn合金层露出率（%）	高温加热后接触电阻（mΩ）	耐热剥离		摩擦系数
		衬底*	Cu-Sn	Sn								胶带剥离	衬底/Cu-Sn界面	
21	B	Ni:0.05	0.45	0.40	0.83	20	38	≤15	无规	50	5.2	○	○	0.33
22	B	Ni:0.5	0.05	1.00	0.86	5	13	> 15	无规	34	11.0	○	○	0.41
23	B	Ni:0.5	0.30	0	0.84	10	27	> 15	无规	100	6.3	○	○	0.61
24	B	Ni:0.5	0.50	0.25	0.87	50	80	> 15	无规	61	6.9	×	×	0.25
25	B	—	0.55	0.60	0.95	10	25	> 15	无规	43	9.5	○	—	0.38
26	B	Ni:0.5	0.65	0.50	0.86	34	48	> 15	无规	48	1.4	×	×	0.30
27	B	Ni:0.5	0.55	0.50	0.81	38	65	> 15	无规	53	4.2	×	×	0.29
28	B	Ni:0.5	0.30	0.04	0.84	4	11	> 15	无规	68	2.7	○	○	0.36
29	C	Co:0.4	0.50	0.30	0.85	45	68	> 15	无规	60	4.7	×	×	0.25
30	C	Ni:0.4	0.50	0.35	0.81	34	46	> 15	无规	57	1.6	×	×	0.32
31	C	Ni:0.4	0.50	0.03	0.77	0	0	> 15	无规	63	2.4	○	○	0.47
32	C	Ni:0.6	0.65	0.65	0.07	0	0	≤15	未露出	0	0.7	○	○	0.47

[0138] 以上的结果显示在表2、3中。

[0139] 表面被覆层的构成，各层的平均厚度和ε相的厚度比率，以及表面被覆层的Cu－Sn合金层的表面露出率和表面被覆层的表面粗糙度满足本发明的规定的No.1～20、51～55，高温长时间加热后的接触电阻在1.0mΩ以下，维持在很低的值。其中，ε相长度比率满足本发明的规定的No.1～17、19、20、51～55耐热剥离性也优异。另外，No.1～20与Cu－Sn合金层的表面露出率为0的No.32相比，摩擦系数低。

[0140] 另一方面，ε相厚度比率大的No.24、26、27、29、30，高温长时间加热后的接触电阻高，耐热剥离性也差。

[0141] 另外，衬底Ni层的平均厚度薄的No.21和没有衬底层的No.25，以及Cu－Sn合金层的平均厚度薄的No.22，高温长时间加热后的接触电阻高。Sn层消失的No.23，和Sn层的平均厚度薄的No.28、31，高温长时间加热后的接触电阻高。Cu－Sn合金层露出率为0的No.32摩擦系数高。还有，No.24、26、27、28，其表面被覆层的算术平均粗糙度Ra和Cu－Sn合金层露出率满足本发明的规定，摩擦系数低。

[0142] 未发生表面被覆层的剥离的No.1～17、19～23、28、31、32、51～55中，在Ni层与Cu－Sn合金层的界面未形成空隙，但表面被覆层的剥离发生了的No.18、24、26、27、29、30中，在所述界面大量形成空隙。还有，No.25没有进行空隙的观察。

[0143] 本发明包括以下的方式。

[0144] 方式1：

[0145] 一种耐热性优异的带表面被覆层的铜合金板条，其特征在于，以含有1.0～4.5质量％的Ni和Co之中一种以上、0.2～1.0质量％的Si、余量由铜和不可避免的杂质构成的铜合金板条作为母材，在其表面上按顺序形成有由作为衬底层的Ni层、Cu－Sn合金层和Sn层构成的表面被覆层，所述Ni层的平均厚度为0.1～3.0μm，所述Cu－Sn合金层的平均厚度为0.2～3.0μm，所述Sn层的平均厚度为0.05～5.0μm，并且所述Cu－Sn合金层由η相构成，所述Cu－Sn合金层的一部分在所述表面被覆层的最表面上露出，其表面露出面积率为3～75％，所述表面被覆层的表面粗糙度，至少一个方向的算术平均粗糙度Ra为0.15μm以上，并且全部的方向的算术平均粗糙度Ra为3.0μm以下。

[0146] 方式2：

[0147] 根据方式1所述的耐热性优异的带表面被覆层的铜合金板条，其特征在于，所述母材的平均晶粒直径为10μm以下，并且晶粒直径的标准偏差σ满足2σ＜10μm，存在于结晶晶界上的粒径30～300nm的分散粒子的存在量为500个/mm以上。

[0148] 方式3：

[0149] 一种耐热性优异的带表面被覆层的铜合金板条，其特征在于，以含有0.8～4.5质量％的Ni和Co之中一种以上、0.2～1.0质量％的Si、余量由铜和不可避免的杂质构成的铜合金板条作为母材，在其表面，按顺序形成有由Ni层、Cu－Sn合金层和Sn层构成的表面被覆层，所述Ni层的平均厚度为0.1～3.0μm，所述Cu－Sn合金层的平均厚度为0.2～3.0μm，所述Sn层的平均厚度为0.05～5.0μm，并且所述Cu－Sn合金层由ε相和η相构成，所述ε相存在于所述Ni层与η相之间，所述ε相的平均厚度相对于所述Cu－Sn合金层的平均厚度的比率为30％以下，在所述表面被覆层的最表面上所述Cu－Sn合金层的一部分露出，其表面露出面积率为3～75％，所述表面被覆层的表面粗糙度中，至少一个方向的算术平均粗糙度Ra为0.15μm以上，并且全部的方向的算术平均粗糙度Ra为3.0μm以下。

[0150] 方式4：

[0151] 根据方式3所述的耐热性优异的带表面被覆层的铜合金板条，其特征在于，所述母材的平均晶粒直径为10μm以下，并且晶粒直径的标准偏差σ满足2σ＜10μm，存在于结晶晶界上的粒径为30～300nm的分散粒子的存在量是500个/mm以上。

[0152] 方式5：

[0153] 根据方式3或4所述的耐热性优异的带表面被覆层的铜合金板条，其特征在于，在所述表面被覆层的截面，所述ε相的长度对于所述衬底层的长度的比率为50％以下。

[0154] 方式6：

[0155] 根据方式1～5任一项所述的耐热性优异的带表面被覆层的铜合金板条，其特征在于，作为母材的所述铜合金板条，还含有Sn：0.01～1.3质量％，Mg：0.005～0.2质量％的一种或两种。

[0156] 方式7：

[0157] 根据方式1～6中任一项所述的耐热性优异的带表面被覆层的铜合金板条，其特征在于，作为母材的所述铜合金板条，还含有Zn：0.01～5质量％。

[0158] 方式8：

[0159] 根据方式1～7中任一项所述的耐热性优异的带表面被覆层的铜合金板条，其特征在于，作为母材的所述铜合金板条，还含有Mn：0.01～0.5质量％，Cr：0.001～0.3质量％的一种或两种。

[0160] 方式9：

[0161] 根据方式1～8中任一项所述的耐热性优异的带表面被覆层的铜合金板条，其特征在于，作为母材的所述铜合金板条，含有来自B、C、P、S、Ca、V、Ga、Ge、Nb、Mo、Hf、Ta、Bi、Pb的群的一种以上，一种元素时为0.0001～0.1质量％，两种以上时合计为0.1质量％以下；含有来自Be、Al、Ti、Fe、Zr、Ag、Cd、In、Sb、Te、Au的群的一种以上，一种元素时为0.001～1质量％，两种以上时合计为1质量％以下，并且两元素群的合计为1质量％以下。

[0162] 方式10：

[0163] 根据方式1～9中任一项所述的耐热性优异的带表面被覆层的铜合金板条，其特征在于，作为衬底层，代替所述Ni层而形成Co层或Fe层，所述Co层或Fe层的平均厚度为0.1～3.0μm。

[0164] 方式11：

[0165] 根据方式1～10中任一项所述的耐热性优异的带表面被覆层的铜合金板条，其特征在于，作为衬底层，在所述母材表面与Ni层之间或在所述Ni层与Cu－Sn合金层之间形成有Co层或Fe层，Ni层和Co层或Ni层和Fe层的合计的平均厚度为0.1～3.0μm。

[0166] 方式12：

[0167] 根据方式1～11中任一项所述的耐热性优异的带表面被覆层的铜合金板条，其特征在于，在大气中经160℃×1000小时加热后的材料表面，距最表面比15nm更深的位置不存在Cu_2O。

[0168] 本申请伴随以申请日为2014年2月20日的日本国专利申请，专利申请第2014－030398号为基础申请的优先权主张。专利申请第2014－030398号因参照而被引入本说明书。

[0169] 【符号说明】

[0170] 1 铜合金母材

[0171] 3 Ni层

[0172] 4 Cu－Sn合金层

[0173] 4a ε相

[0174] 4b η相

[0175] 5 Sn层

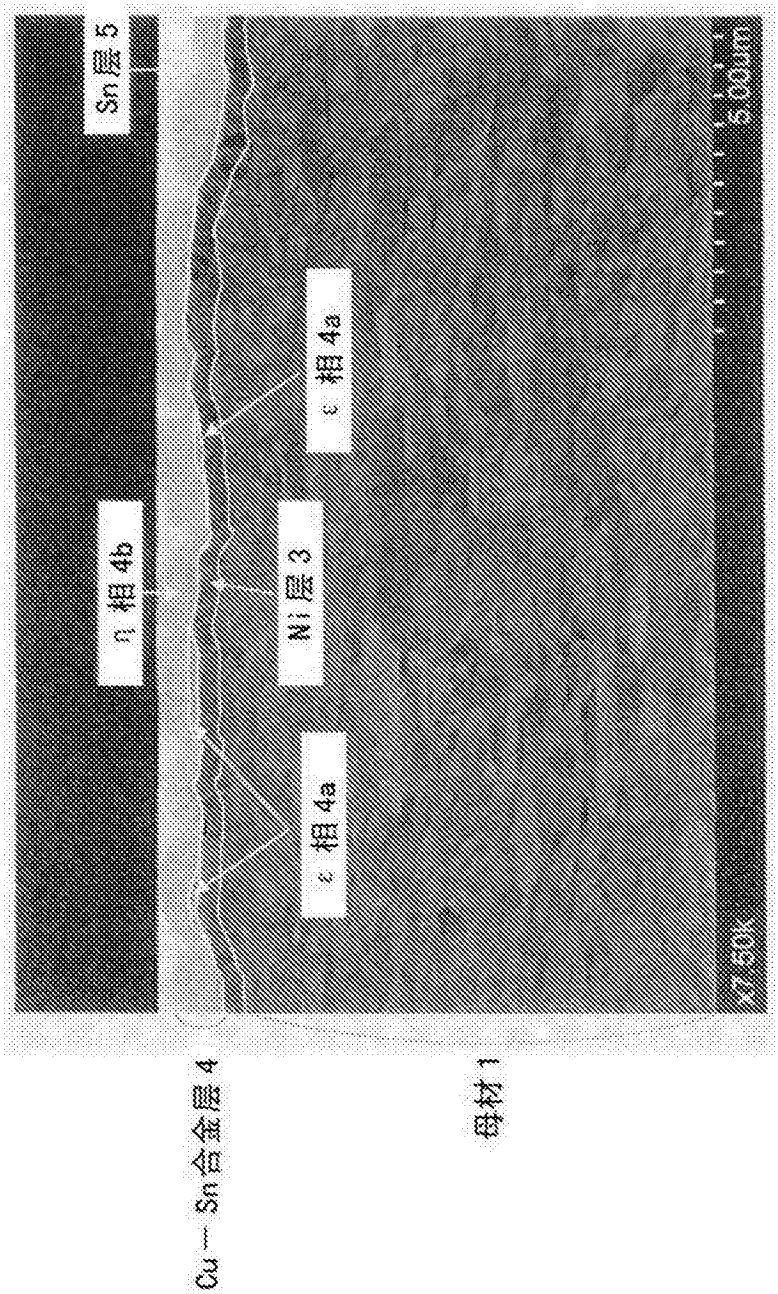


图1

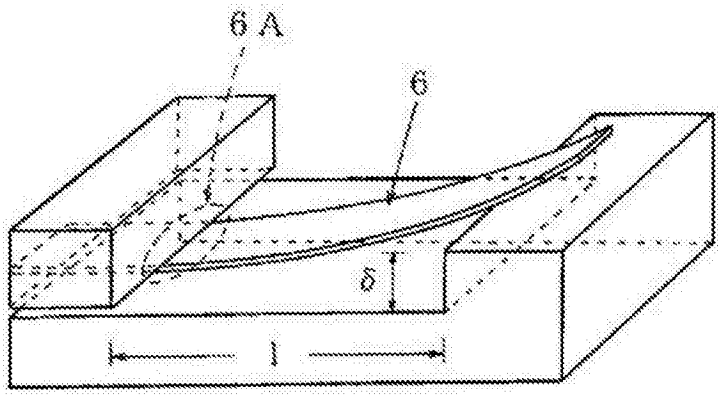


图2

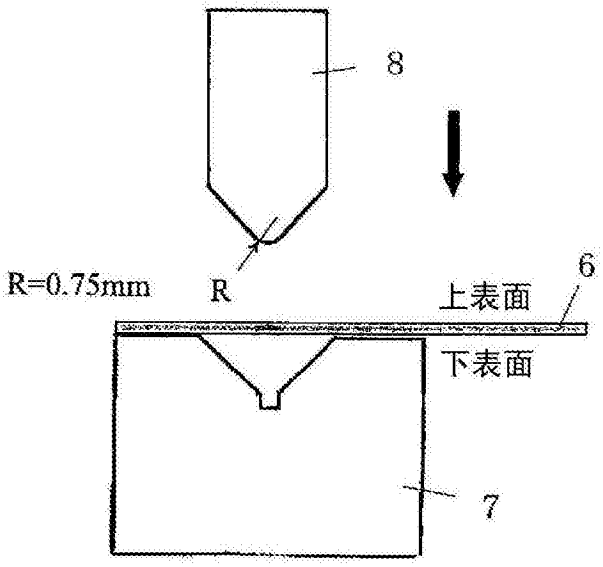


图3A

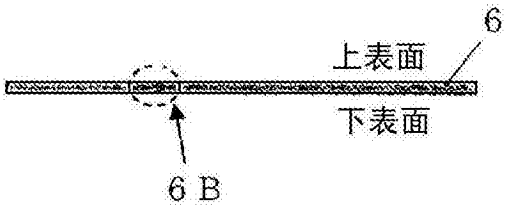


图3B

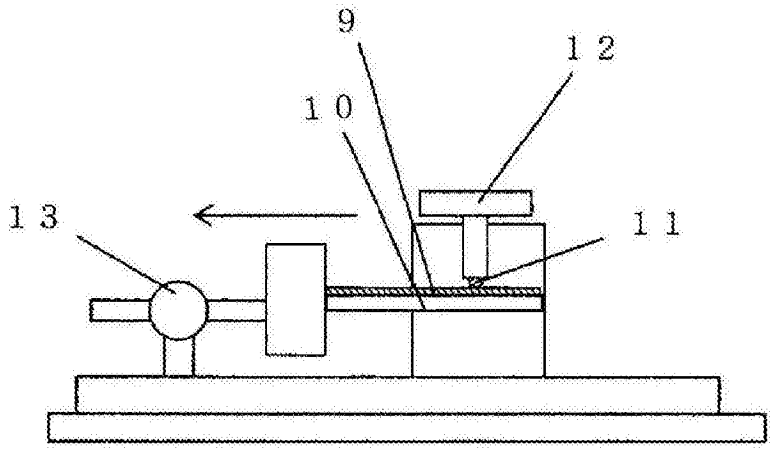


图4