



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105960484 B

(45)授权公告日 2019.01.15

(21)申请号 201580007214.4

C22C 9/02(2006.01)

(22)申请日 2015.02.13

C22C 9/04(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C22C 9/06(2006.01)

申请公布号 CN 105960484 A

C22F 1/00(2006.01)

(43)申请公布日 2016.09.21

C22F 1/08(2006.01)

(30)优先权数据

C25D 5/12(2006.01)

2014-025495 2014.02.13 JP

C25D 5/50(2006.01)

H01R 13/03(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.08.04

(56)对比文件

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2015/054032 2015.02.13

CN 101171349 A, 2008.04.30,

CN 103367961 A, 2013.10.23,

JP 特开2010-196084 A, 2010.09.09,

CN 1455829 A, 2003.11.12,

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/122505 JA 2015.08.20

JP 特开2003-183882 A, 2003.07.03,

CN 102239280 A, 2011.11.09,

(73)专利权人 株式会社神户制钢所

JP 特开2010-261067 A, 2010.11.18,

地址 日本兵库县

CN 102177265 A, 2011.09.07,

(72)发明人 鹤将嘉 桥本大辅

JP 特开2008-231492 A, 2008.10.02,

JP 特开2011-6760 A, 2011.01.13,

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

JP 特开2002-294368 A, 2002.10.09,

CN 101845647 A, 2010.09.29,

代理人 张玉玲

JP 平4-154942 A, 1992.05.27,

(51)Int.Cl.

C25D 7/00(2006.01)

审查员 睦乐萍

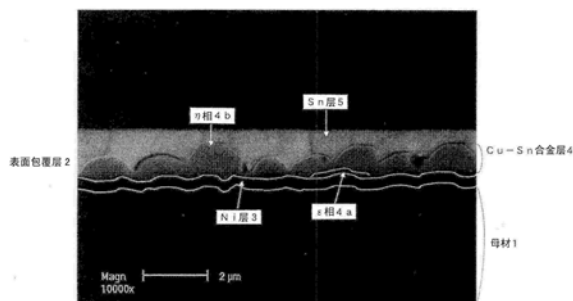
权利要求书2页 说明书25页 附图3页

(54)发明名称

耐热性优异的带表面包覆层的铜合金板条

(57)摘要

本发明提供一种带表面包覆层的铜合金板条,其特征在于,其以铜合金板条为母材,在该铜合金板条的表面依次形成厚度为 $0.1\sim 3.0\mu\text{m}$ 的Ni层、厚度为 $0.1\sim 3.0\mu\text{m}$ 的Cu-Sn合金层及厚度为 $0.05\sim 5.0\mu\text{m}$ 的Sn层,且上述Cu-Sn合金层 ϵ 相和 η 相构成,上述 ϵ 相存在于上述Ni层与 η 相之间,上述 ϵ 相的平均厚度相对于上述Cu-Sn合金层的平均厚度的比率为30%以下,上述 ϵ 相的长度相对于上述Ni层的长度的比率为50%以下。



1. 一种带表面包覆层的铜合金板条,其特征在于,其以铜合金板条为母材,所述铜合金板条包含Ni:0.4~2.5质量%、Sn:0.4~2.5质量%、P:0.027~0.15质量%,且Ni含量与P含量的质量比Ni/P不足25,还包含Fe:0.0005~0.15质量%、Zn:1质量%以下、Mn:0.1质量%以下、Si:0.1质量%以下、Mg:0.3质量%以下中的任意1种以上,余量由Cu及不可避免的杂质构成,

该铜合金板条具有在铜合金母相中分散有析出物的组织,所述析出物的直径为60nm以下,在500nm×500nm的视野内观察到20个以上的直径为5nm以上且60nm以下的析出物,

在该铜合金板条的表面依次形成由Ni层、Cu—Sn合金层及Sn层构成的表面包覆层,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0.1~3.0μm,所述Sn层的平均厚度为0.05~5.0μm,在所述表面包覆层的最外表面露出所述Cu—Sn合金层的一部分,该表面露出面积率为3~75%,

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,在表面包覆层的截面中,所述ε相的长度相对于所述Ni层的长度的比率为50%以下。

2. 根据权利要求1所述的带表面包覆层的铜合金板条,其特征在于,作为母材的所述铜合金板条还包含总量为0.1质量%以下的选自Cr、Co、Ag、In、Be、Al、Ti、V、Zr、Mo、Hf、Ta、B中的任意1种以上。

3. 根据权利要求1或2所述的带表面包覆层的铜合金板条,其特征在于,所述表面包覆层的表面粗糙度在至少一个方向的算术平均粗糙度Ra为0.15μm以上、且在全部方向的算术平均粗糙度Ra为3.0μm以下。

4. 根据权利要求1或2所述的带表面包覆层的铜合金板条,其特征在于,所述表面包覆层的表面粗糙度在全部方向的算术平均粗糙度不足0.15μm。

5. 根据权利要求3所述的带表面包覆层的铜合金板条,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。

6. 根据权利要求4所述的带表面包覆层的铜合金板条,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所述的带表面包覆层的铜合金板条,其特征在于,在所述母材表面与Ni层之间、或者所述Ni层与Cu—Sn合金层之间形成Co层或Fe层,且Ni层与Co层或者Ni层与Fe层的合计平均厚度为0.1~3.0μm。

8. 根据权利要求4所述的带表面包覆层的铜合金板条,其特征在于,在所述母材表面与Ni层之间、或者所述Ni层与Cu—Sn合金层之间形成Co层或Fe层,且Ni层与Co层或者Ni层与Fe层的合计平均厚度为0.1~3.0μm。

9. 根据权利要求3所述的带表面包覆层的铜合金板条,其特征在于,大气中以160℃×1000小时加热后的材料表面中,在距离最外表面深于15nm的位置不存在Cu₂O。

10. 根据权利要求4所述的带表面包覆层的铜合金板条,其特征在于,大气中以160℃×1000小时加热后的材料表面中,在距离最外表面深于15nm的位置不存在Cu₂O。

11. 根据权利要求5所述的带表面包覆层的铜合金板条,其特征在于,大气中以160℃×1000小时加热后的材料表面中,在距离最外表面深于15nm的位置不存在Cu₂O。

12. 根据权利要求6所述的带表面包覆层的铜合金板条,其特征在于,大气中以160℃×

1000小时加热后的材料表面中,在距离最外表面深于15nm的位置不存在Cu₂O。

13.根据权利要求7所述的带表面包覆层的铜合金板条,其特征在于,大气中以160℃×1000小时加热后的材料表面中,在距离最外表面深于15nm的位置不存在Cu₂O。

14.根据权利要求8所述的带表面包覆层的铜合金板条,其特征在于,大气中以160℃×1000小时加热后的材料表面中,在距离最外表面深于15nm的位置不存在Cu₂O。

15.根据权利要求3所述的带表面包覆层的铜合金板条,其特征在于,所述Sn层包含重熔Sn镀层和形成在其上的光泽或半光泽Sn镀层。

16.根据权利要求4所述的带表面包覆层的铜合金板条,其特征在于,所述Sn层包含重熔Sn镀层和形成在其上的光泽或半光泽Sn镀层。

17.根据权利要求5所述的带表面包覆层的铜合金板条,其特征在于,所述Sn层包含重熔Sn镀层和形成在其上的光泽或半光泽Sn镀层。

18.根据权利要求6所述的带表面包覆层的铜合金板条,其特征在于,所述Sn层包含重熔Sn镀层和形成在其上的光泽或半光泽Sn镀层。

耐热性优异的带表面包覆层的铜合金板条

技术领域

[0001] 本发明涉及主要在汽车领域、一般民生领域中作为端子等的连接部件用导电材料使用、且能够将端子接点部的接触电阻长时间维持为较低值的带表面包覆层的铜合金板条。

背景技术

[0002] 汽车等的电线连接所用的连接器使用由雄端子和雌端子的组合构成的嵌合型连接端子。近年来,在汽车的发动机室也搭载电装件,要求连接器确保经过长时间高温后的电特性(低接触电阻)。

[0003] 作为表面包覆层而在最外表面形成有Sn层的带表面包覆层的铜合金板条若长时间保持在高温环境下,则接触电阻增大。对此,例如在专利文献1(专利文献1即日本特开2004-68026号公报作为参照引入本说明书中。)记载了将形成在母材(铜合金板条)的表面的表面包覆层制成基体层(Ni等)/Cu-Sn合金层/Sn层的3层结构。根据该3层结构的表面包覆层,利用基体层抑制Cu从母材的扩散,利用Cu-Sn合金层抑制基体层的扩散,由此在经过长时间高温后也能维持低接触电阻。

[0004] 在专利文献2、3(专利文献2即日本特开2006-77307号公报及专利文献3即日本特开2006-183068号公报作为参照被引入本说明书中。)中记载了将对母材的表面进行粗糙面化处理的带表面包覆层的铜合金板条的表面包覆层制成上述3层结构。

[0005] 在专利文献4(专利文献4即日本特开2010-168598号公报通过参照而引入本说明书中。)中记载了如下内容:在包含Ni层/Cu-Sn合金层/Sn层的3层结构的表面包覆层中,将Cu-Sn合金层设为Ni层侧的 ϵ (Cu₃Sn)相与Sn相侧的 η (Cu₆Sn₅)相这2相, ϵ 相包覆Ni层的面积包覆率为60%以上。为了得到该表面包覆层,而使重熔(日文:リフロー(reflow))处理由加热工序、一次冷却工序及二次冷却工序构成,需要在加热工序中对升温速度和到达温度进行精密控制,在一次冷却工序中对冷却速度和冷却时间进行精密控制,并且在二次冷却工序中对冷却速度进行精密控制。在专利文献4中记载了利用该表面包覆层在经过长时间高温后也能够维持低接触电阻,且能够防止表面包覆层的剥离。

[0006] 作为形成最外表面为Sn层的表面包覆层的母材,使用例如专利文献5、6(专利文献5即日本特开2006-342389号公报及专利文献6即日本特开2010-236038号公报作为参照引入本说明书中。)中记载的Cu-Ni-Sn-P系的铜合金板条。该铜合金板条具有优异的弯曲加工性、剪切冲压性及耐应力松弛特性,由该铜合金板条成形的端子由于耐应力松弛特性优异而在经过长时间高温后也具有高保持应力,并且能够维持高电气可靠性(低接触电阻)。

[0007] 现有技术文献

[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2010—168598号公报
[0013] 专利文献5:日本特开2006—342389号公报
[0014] 专利文献6:日本特开2010—236038号公报

发明内容

[0015] 发明要解决的课题

[0016] 在专利文献1~3中公开以下内容:在经过 $160^{\circ}\text{C} \times 120\text{Hr}$ 的长时间高温后也能维持低接触电阻。另外,在专利文献4中公开了以下内容:在经过 $175^{\circ}\text{C} \times 1000\text{Hr}$ 的长时间高温后也维持低接触电阻,且在经过 $160^{\circ}\text{C} \times 250\text{Hr}$ 的长时间高温后也不产生表面包覆层的剥离。

[0017] 在专利文献1~4记载的接触电阻的测定及耐热剥离性的试验中,在长时间高温保持试验片的期间不能对该试验片施加弹性应力。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通过弹性应力来保持接触。使用形成有上述3层结构的表面包覆层的带表面包覆层的铜合金板条来成形雄端子或雌端子,并且在使之与各个雌端子或雄端子嵌合的状态下将其保持在高温环境下时,因弹性应力而使从 ϵ 相向 η 层的相变化、母材及基体层的元素的扩散变得活跃。因此,在经过长时间高温后接触电阻容易增大,且在母材、表面包覆层的界面或基体层和Cu—Sn合金层的界面变得容易发生剥离。

[0018] 在将以专利文献5、6中记载的铜合金板条作为母材、且在其表面形成有上述3层结构的表面包覆层的带表面包覆层的铜合金板条用作雄端子或雌端子的原材的情况下,也会产生此种问题,需要对其进行改善。

[0019] 本发明涉及对在包含Cu—Ni—Sn—P系的铜合金板条的母材表面形成有上述3层结构的表面包覆层的带表面包覆层的铜合金板条进行改良。本发明的主要目的在于提供在以附加了弹性应力的状态经过长时间高温后也能维持低接触电阻的带表面包覆层的铜合金板条。另外,本发明的另一目的还在于提供在以附加了弹性应力的状态经过长时间高温后也具有优异的耐热剥离性的带表面包覆层的铜合金板条。

[0020] 用于解决课题的手段

[0021] 本发明的带表面包覆层的铜合金板条以铜合金板条为母材,所述铜合金板条包含Ni:0.4~2.5质量%、Sn:0.4~2.5质量%、P:0.027~0.15质量%,且Ni含量与P含量的质量比Ni/P不足25,还包含Fe:0.0005~0.15质量%、Zn:1质量%以下、Mn:0.1质量%以下、Si:0.1质量%以下、Mg:0.3质量%以下中的任意1种以上,余量实质上由Cu及不可避免的杂质构成,该铜合金板条具有在铜合金母相中分散有析出物的组织,上述析出物的直径为60nm以下,在 $500\text{nm} \times 500\text{nm}$ 的视野内观察到20个以上的直径为5nm以上且60nm以下的析出物,在该铜合金板条的表面依次形成由Ni层、Cu—Sn合金层及Sn层构成的表面包覆层。上述Ni层的平均厚度为 $0.1 \sim 3.0\mu\text{m}$,上述Cu—Sn合金层的平均厚度为 $0.1 \sim 3.0\mu\text{m}$,上述Sn层的平均厚度为 $0.05 \sim 5.0\mu\text{m}$ 。在上述表面包覆层的最外表面露出上述Cu—Sn合金层的一部分,该表面露出面积率为3~75% (参照专利文献2)。上述Cu—Sn合金层仅由 η 相(Cu_6Sn_5)构成或由 ϵ 相(Cu_3Sn)和 η 相构成。在上述Cu—Sn合金层由 ϵ 相和 η 相构成的情况下,上述 ϵ 相存在于上述Ni层与 η 相之间,上述 ϵ 相的平均厚度相对于上述Cu—Sn合金层的平均厚度的比率为30%以下,上述 ϵ 相的长度相对于上述Ni层的长度的比率为50%以下。予以说明,上述Ni层及Sn层

除Ni、Sn金属外还包含Ni合金、Sn合金。

[0022] 上述带表面包覆层的铜合金板条具有以下的理想的实施方式。

[0023] (1) 作为母材的上述铜合金板条还包含总量为0.1质量%以下的选自Cr、Co、Ag、In、Be、Al、Ti、V、Zr、Mo、Hf、Ta、B中的任意1种以上。

[0024] (2) 表面包覆层的表面粗糙度包括在至少一个方向的算术平均粗糙度Ra为0.15 μm 以上、且在全部方向的算术平均粗糙度Ra为3.0 μm 的情况(参照专利文献3)和在全部方向的算术平均粗糙度Ra不足0.15 μm 的情况。

[0025] (3) 上述Sn层包含重熔Sn镀层和形成在其上的光泽或半光泽Sn镀层。

[0026] (4) 代替上述Ni层而形成Co层或Fe层,上述Co层或Fe层的平均厚度为0.1~3.0 μm 。

[0027] (5) 在存在上述Ni层的情况下,在上述母材表面与Ni层之间、或上述Ni层与Cu—Sn合金层之间形成Co层或Fe层,Ni层与Co层或者Ni层与Fe层的合计平均厚度为0.1~3.0 μm 。

[0028] (6) 在大气中以160 $^{\circ}\text{C}$ ×1000小时加热后的材料表面(表面包覆层的表面)中,在距离最外表面15nm的深度的位置不具有Cu₂O。

[0029] 发明效果

[0030] 根据本发明,在以Cu—Ni—Sn—P系的铜合金板条为母材的带表面包覆层的铜合金板条中,在以附加了弹性应力的状态长时间高温加热后,能够维持优异的电特性(低接触电阻)。因此,该带表面包覆层的铜合金板条适合作为例如汽车的发动机室等配置在高温气氛下的多极连接器的原材来使用。

[0031] 另外,在表面包覆层的截面中,将 ϵ 相的长度相对于Ni层的长度的比率设为50%以下,从而在以附加了弹性应力的状态经过长时间高温后也能得到优异的耐热剥离性。

[0032] 进而,在表面包覆层的最外表面露出了Cu—Sn合金层的一部分的带表面包覆层的铜合金板条能够将摩擦系数抑制得较低,尤其适合作为嵌合型端子用材料。

附图说明

[0033] 图1表示实施例的No.1的试验材的扫描型电子显微镜的截面组成图像。

[0034] 图2为对用于耐热剥离性的试验的试验夹具及试验方法进行说明的立体图。

[0035] 图3A为对在耐热剥离性的试验中进行的长时间高温加热后的90 $^{\circ}$ 弯曲及弯曲复原进行说明的图。

[0036] 图3B为对在耐热剥离性的试验中进行的高温长时间加热后的90 $^{\circ}$ 弯曲及弯曲复原进行说明的图。

[0037] 图4为摩擦系数测定夹具的示意图。

具体实施方式

[0038] 以下,对本发明的带表面包覆层的铜合金板条的构成进行具体说明。

[0039] (I) 作为母材的铜合金板条

[0040] (1) 铜合金板条的化学组成

[0041] 本发明的Cu—Ni—Sn—P系铜合金板条(母材)的化学组成基本上如专利文献5的详细记载所示。

[0042] Ni为在铜合金中固溶而使耐应力松弛特性强化、并且使强度提高的元素。但是,若

Ni含量不足0.4%质量,则该效果小,若超过2.5质量%,则容易与同时添加的P析出金属间化合物,固溶Ni减少而使耐应力松弛特性降低。另外,若Ni含量超过2.5质量%,则无法达成25% IACS的导电率,进而,在该制造工序中,需要最终提高连续退火温度,晶粒粗大化,使铜合金板条弯曲加工性降低。因此,Ni含量设为0.4~2.5质量%的范围,优选使下限为0.7质量%且上限为2.0质量%。在要求更高导电率(30% IACS以上)的情况下,优选使上限为1.6质量%。

[0043] Sn为在铜合金中固溶而带来由加工硬化所致的强度提高、并且还有助于提高耐热性的元素。在本发明的铜合金板中,为了提高弯曲加工性及剪切冲裁性,需要在高温进行最终退火,但是在Sn含量不足0.4质量%时,耐热性不会提高,在最终退火中再结晶软化加剧,因此无法充分提高最终退火的温度。另一方面,若Sn含量超过2.5质量%,则导电率降低而无法达成25% IACS。因此,Sn含量为0.4~2.5质量%。优选使下限为0.6质量%且上限为2.0质量%。在要求更高导电率(30% IACS以上)的情况下,优选使上限为1.6质量%。

[0044] 予以说明,通过在较高的温度下进行最终退火,从而还具有充分得到提高耐应力松弛特性所需的固溶Ni的优点。

[0045] P为在制造工序途中发现Ni-P析出物、且使最终退火时的耐热性提高的元素。由此,能够进行在较高温度下的最终退火,使弯曲加工性及剪切冲裁性提高。但是,在P含量不足0.027质量%时,容易与添加量比P添加量相对多的Ni化合而形成牢固的Ni-P金属间化合物,另一方面,若以超过0.15质量%的量添加P,则Ni-P金属间化合物析出量进一步增加。因此,在任意情况下,均在最终退火中不引起Ni-P金属间化合物的再固溶,弯曲加工性及剪切冲裁加工性降低,并且无法充分得到用于提高耐应力松弛特性的固溶Ni。因此,P含量为0.027~0.15质量%。优选是下限为0.05质量%且上限为0.08质量%。

[0046] 通过使Ni含量与P含量的质量比Ni/P不足25,从而在最终退火时能够兼顾由Ni-P析出物所致的耐热性的提高和Ni-P析出物的分解、再固溶。在该质量比Ni/P为25以上时,最终退火时的耐热性变得不充分,不得不在较低温度进行最终退火,弯曲加工性及剪切冲裁性不会提高,且无法得到充分的耐应力松弛特性。质量比Ni/P优选不足15。

[0047] 本发明的铜合金可以根据需要包含Fe作为副成分,Fe为在最终退火中抑制再结晶粒的粗大化的元素。在Fe含量为0.0005质量%以上时,提高最终退火温度而使添加元素充分固溶,同时可以抑制再结晶粒的粗大化。但是,若Fe含量超过0.15%,则导电率降低,无法达成约25% IACS。因此,Fe含量为0.0005~0.15质量%。

[0048] 本发明的铜合金可以根据需要含有Zn、Mn、Mg、Si中的1种以上作为副成分。Zn具有防止锡镀层剥离的效果、其以1质量%以下的范围进行添加。但是,若为作为汽车用端子使用的温度区域(约150~180℃),则在以0.05质量%以下进行添加时具有充分效果。Mn及Si作为脱氧剂发挥作用,分别以0.1质量%以下的范围进行添加。Mn及Si含量优选分别为0.001质量%以下及0.002质量%以下。Mg具有提高耐应力松弛特性的作用,且以0.3质量%以下的范围进行添加。

[0049] 另外,本发明的铜合金可以根据需要包含Cr、Co、Ag、In、Be、Al、Ti、V、Zr、Mo、Hf、Ta、B中的1种以上作为副成分。

[0050] 这些元素具有防止晶粒粗大化的作用,且以总量为0.1%以下的范围进行添加。

[0051] (2) 铜合金板条的组织

[0052] 如专利文献5所详细记载的那样,本发明的铜合金板条(母材)具有在铜合金母相中分散有Ni—P金属间化合物的析出物的组织。

[0053] 在析出物中,直径超过60nm的粒子在 R/t (R : 弯曲半径、 t : 板厚) 小的弯曲加工中成为裂纹产生的原因,若存在该粒子,则弯曲加工性降低。另一方面,析出物成为剪切冲裁时的裂纹的起点,其以高密度进行分布时剪切冲裁性优异。直径不足5nm的微细析出物在剪切应力场中与位错相互作用而引起局部的加工硬化,有助于剪切冲裁的传送和进行。若分散直径为5nm以上的析出物,则沿着其存在的场所产生剪切冲裁的截面,因此剪切冲裁性进一步提高,对于飞边的降低起作用。因此,对于不使弯曲加工性降低的直径为60nm以下的析出物粒子而言,期望在 $500\text{nm} \times 500\text{nm}$ 的视野内存在平均20个以上的5nm以上的析出物粒子,更期望存在30个以上。予以说明,本发明中所说的析出物粒子的直径是指析出物粒子的外接圆的直径(长径)。

[0054] (3) 铜合金板条的制造方法

[0055] 如专利文献5、6所详细记载的那样,本发明的铜合金板条(母材)可以通过以下方式来制造,即将铜合金铸锭均质化处理后,进行热轧及冷粗轧,接着,对冷粗轧后的铜合金板进行最终连续退火,再进行冷终轧及稳定化退火。

[0056] 均质化处理在 $800 \sim 1000^{\circ}\text{C} \times 0.5 \sim 4$ 小时的条件下进行,热轧在 $800 \sim 950^{\circ}\text{C}$ 下进行,热轧后进行水冷或自然冷却。冷粗轧按照使冷终轧中得到30~80%左右的加工率的方式选择加工率。在冷粗轧的途中适合夹入中间的再结晶退火。

[0057] 最终连续退火设为在实体温度为 650°C 以上的温度保持15~30秒钟的高温短时间退火,退火后以 $10^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上的冷却速度进行骤冷。由此,在低温区域产生的粗大析出物发生分解·再固溶,析出微细的Ni—P化合物。若保持温度不足 650°C ,则容易观察到析出直径超过60nm的析出物粒子,并且在Ni及P的含量极少的组成区域中,直径60nm以下的粒子不足。另一方面,即使保持温度为 650°C 以上,若保持时间短,则粗大析出物的分解·再固溶变得不充分,直径超过60nm的析出物残留。相反,若保持时间过长,则再结晶粒粗大化而具有招致弯曲加工性降低的可能性。

[0058] 冷终轧后的稳定化退火期望以 $250 \sim 450^{\circ}\text{C} \times 20 \sim 40$ 秒或 $200 \sim 400^{\circ}\text{C} \times 0.1 \sim 10$ 小时进行。通过在该条件下进行稳定化退火,从而可以抑制强度的降低而除去在冷终轧中所引入的应变。予以说明,在稳定化退火的条件为高温短时间时,存在应力松弛率降低且导电率变低的倾向,在稳定化退火的条件为低温长时间时,存在应力松弛率提高、导电率变高的倾向。

[0059] (II) 表面包覆层

[0060] (1) Ni层的平均厚度

[0061] Ni层作为基体层抑制母材构成元素在材料表面中的扩散,由此抑制Cu—Sn合金层的生长,防止Sn层的消耗,在长时间高温使用后抑制接触电阻的上升。但是,在Ni层的平均厚度不足 $0.1\mu\text{m}$ 的情况下,由于Ni层中的凹坑缺陷增加等,从而无法充分发挥上述效果。另一方面,若Ni层的平均厚度超过 $3.0\mu\text{m}$,则上述效果饱和,并且在弯曲加工中产生裂纹等对端子的成形加工性降低,生产率、经济性也变差。因此,Ni层的平均厚度为 $0.1 \sim 3.0\mu\text{m}$ 。Ni层的平均厚度的优选下限为 $0.2\mu\text{m}$ 且优选上限为 $2.0\mu\text{m}$ 。

[0062] 予以说明,在Ni层中可以少量混入母材中所含的成分元素等。在Ni包覆层包含Ni

合金的情况下,作为Ni合金的除Ni以外的构成成分,可列举Cu、P、Co等。Ni合金中的Cu的比例优选为40质量%以下,P、Co优选为10质量%以下。

[0063] (2) Cu—Sn合金层的平均厚度

[0064] Cu—Sn合金层防止Ni向Sn层扩散。在该Cu—Sn合金层的平均厚度不足 $0.1\mu\text{m}$ 时,上述扩散防止效果不充分,Ni扩散到Cu—Sn合金层或Sn层的表层而形成氧化物。Ni的氧化物的体积电阻率为Sn的氧化物、及Cu的氧化物的1000倍以上大小,因此接触电阻变高,且电气可靠性降低。另一方面,若Cu—Sn合金层的平均厚度超过 $3.0\mu\text{m}$,则在弯曲加工中产生裂纹等对端子的成形加工性降低。因此,Cu—Sn合金层的平均厚度为 $0.1\sim 3.0\mu\text{m}$ 。Cu—Sn合金层的平均厚度的优选下限为 $0.2\mu\text{m}$ 且优选上限为 $2.0\mu\text{m}$ 。

[0065] (3) Cu—Sn合金层的相构成

[0066] Cu—Sn合金层仅由 η 相(Cu_6Sn_5)构成或由 ϵ 相(Cu_3Sn)和 η 相构成。在Cu—Sn合金层由 ϵ 相和 η 相构成的情况下, ϵ 相形成在Ni层与 η 相之间,且与Ni层接触。Cu—Sn合金层为利用重熔处理使Cu镀层的Cu与Sn镀层的Sn反应而形成的层。在重熔处理前的Sn镀层的厚度(t_s)与Cu镀层的厚度(t_c)的关系设为 $t_s/t_c > 2$ 时,在平衡状态下仅形成 η 相,但是,利用重熔处理条件在实际中还形成作为非平衡相的 ϵ 相。

[0067] ϵ 相比 η 相硬,因此若存在 ϵ 相,则包覆层变硬,有助于降低摩擦系数。然而,在 ϵ 相的平均厚度较厚的情况下, ϵ 相比 η 相脆,因此在弯曲加工中产生裂纹等对端子的成形加工性降低。另外,在 150°C 以上的温度下,作为非平衡相的 ϵ 相转化为作为平衡相的 η 相, ϵ 相的Cu向 η 相及Sn层热扩散,若到达Sn层的表面,则材料表面的Cu的氧化物(Cu_2O)量变多,容易增加接触电阻,难以维持电连接的可靠性。进而,由于 ϵ 相的Cu发生热扩散,因此在存在 ϵ 相的部位会在Cu—Sn合金层与基体层(除Ni层外还包括后述的Co层、Fe层)的界面产生孔隙,容易发生Cu—Sn合金层与基体层的界面上的剥离。基于以上的理由, 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Cu—Sn合金层仅由 η 相构成时,该比率为0%。 ϵ 相的平均厚度相对于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。

[0068] 为了更有效地抑制Cu—Sn合金层与基体层的界面上的剥离,除上述的限定外,还期望在表面包覆层的截面中 ϵ 相的长度相对于基体层的长度的比率为50%以下。这是由于:上述孔隙发生在存在 ϵ 相的部位。 ϵ 相的长度相对于基体层的长度的比率优选为40%以下、更优选为30%以下。在Cu—Sn合金层仅由 η 相构成时,该比率为0%。

[0069] (4) Sn层的平均厚度

[0070] 在Sn层的平均厚度不足 $0.05\mu\text{m}$ 时,因高温氧化等的热扩散而使材料表面的Cu的氧化物量变多,容易使接触电阻增加,并且耐腐蚀性也变差,因此难以维持电连接的可靠性。另外,若Sn层的平均厚度不足 $0.05\mu\text{m}$,则摩擦系数上升,在加工成嵌合端子时的插入力上升。另一方面,在Sn层的平均厚度超过 $5.0\mu\text{m}$ 的情况下,经济性不利,生产率也变差。因此,Sn层的平均厚度为 $0.05\sim 5.0\mu\text{m}$ 。Sn层的平均厚度的下限优选为 $0.1\mu\text{m}$ 、更优选为 $0.2\mu\text{m}$,Sn层的平均厚度的上限优选为 $3.0\mu\text{m}$ 、更优选为 $2.0\mu\text{m}$ 。予以说明,在作为端子而重视低插入力的情况下,Sn层的平均厚度优选为 $0.05\sim 0.4\mu\text{m}$ 。

[0071] 在Sn层包含Sn合金的情况下,作为Sn合金的除Sn以外的构成成分,可列举Pb、Bi、Zn、Ag、Cu等。Sn合金中的Pb的比例优选不足50质量%不足,其他元素优选不足10质量%。

[0072] 予以说明,有时在重熔处理后还进行光泽或半光泽镀Sn(优选使平均厚度为 $0.01 \sim 0.2\mu\text{m}$)(参照日本特开2009-52076号公报)。此时,总的Sn层(重熔Sn镀层+光泽或半光泽Sn镀层)的平均厚度为 $0.05 \sim 5.0\mu\text{m}$ 。

[0073] (5) Cu—Sn合金层的露出面积率

[0074] 当要求在雄端子与雌端子的插拔时摩擦降低的情况下,可以使Cu—Sn合金层部分露出表面包覆层的最外表面。与形成Sn层的Sn或Sn合金相比,Cu—Sn合金层非常硬,通过使其部分露出最外表面,由此可以抑制在端子插拔时由Sn层的崛起所致的变形电阻、对Sn—Sn的凝着进行剪切的剪切电阻,可以使摩擦系数非常低。露出表面包覆层的最外表面的Cu—Sn合金层为 η 相,在该露出面积率不足3%时,摩擦系数的降低不充分,并且无法充分得到端子的插入力降低效果。另一方面,在Cu—Sn合金层的露出面积率超过75%的情况下,由经时、腐蚀等所致的表面包覆层(Sn层)的表面的Cu的氧化物量等变多,容易增加接触电阻,难以维持电连接的可靠性。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的优选下限为10%且优选上限为50%。

[0075] 露出表面包覆层的最外表面的Cu—Sn合金层的露出形态可以有多种。在专利文献2、3中公开了露出的Cu—Sn合金层不规则地分布的无规组织的形态和平行地延伸的线状组织的形态。另外,在日本特开2013-185193号公报中记载了母材的铜合金限定为Cu—Ni—Si系合金、且作为露出的Cu—Sn合金层而与轧制方向平行延伸的线状组织的情况(Cu—Sn合金层的露出面积率为10~50%)。日本特开2013-209680号公报中记载了作为露出的Cu—Sn合金层而包含不规则地分布的无规组织和与轧制方向平行延伸的线状组织的复合形态的情况(Cu—Sn合金层的总露出面积率为3~75%)。在本发明的带表面包覆层的铜合金板条中允许以上所有的露出形态。

[0076] 在Cu—Sn合金层的露出形态为无规组织的情况下,不管端子的插拔方向如何,摩擦系数均变低。另一方面,在Cu—Sn合金层的露出形态为线状组织的情况下或包含无规组织和线状组织的复合形态的情况下,在端子的插拔方向为上述线状组织的垂直方向时,摩擦系数最低。因此,例如在将端子的插拔方向设定为轧制垂直方向的情况下,期望将上述线状组织形成在轧制平行方向。

[0077] (6) 露出Cu—Sn合金层时的表面包覆层的表面粗糙度

[0078] (6a) 专利文献3中记载的带表面包覆层的铜合金板条通过以下方式制造,即,对母材(铜合金板条本身)进行粗糙面化处理,对母材表面依次进行镀Ni、镀Cu、镀Sn后,对其进行重熔处理。粗糙面化处理后的母材的表面粗糙度在至少一个方向的算术平均粗糙度 R_a 为 $0.3\mu\text{m}$ 以上、且在全部方向的算术平均粗糙度 R_a 为 $4.0\mu\text{m}$ 以下。所得的带表面包覆层的铜合金板条的表面包覆层的表面粗糙度在至少一个方向的算术平均粗糙度 R_a 为 $0.15\mu\text{m}$ 以上且在全部方向的算术平均粗糙度 R_a 为 $3.0\mu\text{m}$ 以下。由于母材被粗糙面化而在表面具有凹凸、以及利用重熔处理而使Sn层平滑化,因此在重熔处理后露出表面的Cu—Sn合金层的一部分从Sn层的表面突出。

[0079] 在本发明的带表面包覆层的铜合金板条中,也可以与专利文献3记载的带表面包覆层的铜合金板条同样,使Cu—Sn合金层的一部分露出,表面包覆层的表面粗糙度在至少一个方向的算术平均粗糙度 R_a 为 $0.15\mu\text{m}$ 以上且在全部方向的算术平均粗糙度 R_a 为 $3.0\mu\text{m}$ 以下。优选使至少一个方向的算术平均粗糙度 R_a 为 $0.2\mu\text{m}$ 以上、且全部方向的算术平均粗糙度

Ra为2.0 μ m以下。

[0080] (6b) 专利文献2中记载的带表面包覆层的铜合金板条利用与专利文献3中记载的带表面包覆层的铜合金板条同样的工艺(参照上述(6a))来制造。但是,母材(铜合金板条本身)的表面粗糙度在至少一个方向的算术平均粗糙度Ra为0.15 μ m以上且在全部方向的算术平均粗糙度Ra为4.0 μ m以下。在该表面粗糙度的范围中包括与专利文献3记载的带表面包覆层的铜合金板条的母材的表面粗糙度相比表面粗糙度更小的一侧。因此,在专利文献2记载的带表面包覆层的铜合金板条中,得到具有与上述(6a)记载的表面粗糙度同等或更小的表面粗糙度的表面包覆层。因此,在专利文献2记载的带表面包覆层的铜合金板条中包括表面包覆层的算术平均粗糙度Ra在全部方向不足0.15 μ m的情况。此时,推测可能还存在在表面露出的Cu—Sn合金层完全不从Sn层的表面突出的情况。

[0081] 在本发明的带表面包覆层的铜合金板条中,也可以与专利文献2记载的带表面包覆层的铜合金板条同样,使Cu—Sn合金层的一部分露出,得到具有与上述(6a)记载的表面粗糙度同等或更小的表面粗糙度的表面包覆层。因此,在本发明的带表面包覆层的铜合金板条中包含表面包覆层的算术平均粗糙度Ra在全部方向不足0.15 μ m的情况。

[0082] (6c) 另一方面,即使在母材(铜合金板条本身)表面的算术平均粗糙度在全部方向不足0.15 μ m的情况下,也能通过在依次进行镀Ni、镀Cu、镀Sn各镀敷后进行重熔处理,从而使最外表面残留规定厚度的Sn层,且使Cu—Sn合金层的一部分露出最外表面。制造方法将在后面进行叙述,但是结果可以得到在重熔处理后算术平均粗糙度Ra在全部方向不足0.15 μ m、在最外表面具有规定厚度的Sn层、且在表面露出Cu—Sn合金层的表面包覆层。该表面包覆层的Cu—Sn合金层不从Sn层的表面突出。

[0083] 予以说明,当在母材的表面形成较深的轧制痕迹、研磨痕迹时,母材的弯曲加工性降低、或者因表面生成的加工变质层而可能产生镀Ni的异常析出,但是,在如此地使母材的表面较浅地粗糙面化的情况下,可以回避该问题。

[0084] (7) Cu—Sn合金层的表面露出间隔

[0085] 在Cu—Sn合金层的一部分露出最外表面的表面包覆层中,期望使表面的至少一个方向的Cu—Sn合金层的平均表面露出间隔为0.01~0.5mm。在此,将Cu—Sn合金层的平均表面露出间隔定义为将横穿在表面包覆层的表面描绘的直线的Cu—Sn合金层的平均宽度(沿着上述直线的长度)与Sn层的平均宽度相加得到的值。

[0086] 在Cu—Sn合金层的平均表面露出间隔不足0.01mm时,由高温氧化等热扩散所致的材料表面的Cu的氧化物量变多,容易增加接触电阻,难以维持电连接的可靠性。另一方面,在Cu—Sn合金层的平均表面露出间隔超过0.5mm的情况下,尤其会产生在用于小型端子时难以得到低摩擦系数的情况。通常,若端子为小型,则凹部、板条等的电接点部(插拔部)的接触面积变小,因此在插拔时仅Sn层彼此的接触概率增加。由此,凝着量增加,因此难以得到低摩擦系数。因此,期望使Cu—Sn合金层的平均表面露出间隔在至少一个方向为0.01~0.5mm。更期望使Cu—Sn合金层的平均表面露出间隔在全部方向为0.01~0.5mm。由此,使插拔时仅Sn层彼此的接触概率降低。Cu—Sn合金层的平均表面露出间隔的优选下限为0.05mm且优选上限为0.3mm。

[0087] 在Cu镀层与熔融的Sn镀层之间形成的Cu—Sn合金层通常反映母材(铜合金板条)的表面形态而生长,表面包覆层中的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 S_m 。因此,为了使包覆层表面的至少一个方向的Cu—Sn合金层的平均表面露出间隔为 $0.01\sim 0.5\text{mm}$,期望使母材(铜合金板条)表面的至少一方向上计算得到的凹凸的平均间隔 S_m 为 $0.01\sim 0.5\text{mm}$ 。凹凸的平均间隔 S_m 的优选下限为 0.05mm 且优选上限为 0.3mm 。

[0088] (8) Co层、Fe层的平均厚度

[0089] 与Ni层同样,Co层和Fe层通过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,在长时间高温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起作用。因此,可以代替Ni层而使用Co层或Fe层作为基体镀层。但是,在Co层或Fe层的平均厚度不足 $0.1\mu\text{m}$ 的情况下,与Ni层同样,由于Co层或Fe层中的凹坑缺陷增加等,因而无法充分发挥上述效果。另外,若Co层或Fe层的平均厚度较厚而超过 $3.0\mu\text{m}$,则与Ni层同样,上述效果饱和,并且在弯曲加工中产生裂纹等对端子的成形加工性降低,使生产率或经济性也变差。因此,在代替Ni层而使用Co层或Fe层作为基体层的情况下,Co层或Fe层的平均厚度为 $0.1\sim 3.0\mu\text{m}$ 。Co层或Fe层的平均厚度的优选下限为 $0.2\mu\text{m}$ 且优选上限为 $2.0\mu\text{m}$ 。

[0090] 另外,也可以与Ni层一起使用Co层和Fe层作为基体镀层。此时,在母材表面与Ni层之间、或者上述Ni层与Cu—Sn合金层之间形成Co层或Fe层。基于与基体镀层仅为Ni层、仅为Co层或仅为Fe层的情况相同的理由,Ni层与Co层或Ni层与Fe层的合计平均厚度为 $0.1\sim 3.0\mu\text{m}$ 。Ni层与Co层的合计平均厚度或Ni层与Fe层的合计平均厚度的优选下限为 $0.2\mu\text{m}$ 且优选上限为 $2.0\mu\text{m}$ 。

[0091] (9) Cu_2O 氧化膜的厚度

[0092] 大气中以 $160^\circ\text{C}\times 1000$ 小时加热后,在表面包覆层的材料表面形成因Cu的扩散所致的 Cu_2O 氧化膜。与 SnO_2 、CuO相比, Cu_2O 的电阻值极高,形成于材料表面的 Cu_2O 氧化膜成为电阻。在 Cu_2O 氧化膜薄的情况下,自由电子成为较容易通过 Cu_2O 氧化膜的状态(隧道效果),接触电阻不太高,但是,若 Cu_2O 氧化膜的厚度超过 15nm (在距离材料最外表面深于 15nm 的位置存在 Cu_2O)存在,则接触电阻增大。Cu—Sn合金层中的 ϵ 相的比率越大, Cu_2O 氧化膜越厚地形成(在距离最外表面更深的位置形成 Cu_2O)。为了使 Cu_2O 氧化膜的厚度停留在 15nm 以下、防止接触电阻增大,需要使 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。

[0093] (III) 带表面包覆层的铜合金板条的制造方法

[0094] 在本发明的带表面包覆层的铜合金板条中包括Cu—Sn合金层不露出最外表面的情况和Cu—Sn合金层露出最外表面的情况,而且后者中包括母材(铜合金板条本身)的表面粗糙度大的情况(至少一个方向的算术平均粗糙度 $R_a\geq 0.15\mu\text{m}$)和表面粗糙度小的情况(全部方向的算术平均粗糙度 $R_a<0.15\mu\text{m}$)。以下,对这些带表面包覆层的铜合金板条的制造方法进行说明。

[0095] (1) Cu—Sn合金层不露出最外表面的情况

[0096] 该带表面包覆层的铜合金板条可以通过以下方式来制造,即,如专利文献1所记载的那样,在铜合金板条的表面形成Ni镀层作为基体镀层,接着,依次形成Cu镀层及Sn镀层,进行重熔处理,通过Cu镀层的Cu与Sn镀层的Sn的相互扩散,形成Cu—Sn合金层,使Cu镀层消失,在使熔融·凝固的Sn镀层适当残留在表层部。

[0097] 关于镀敷液,镀Ni、镀Cu及镀Sn都使用专利文献1记载的镀敷液即可。镀敷条件只要设为镀Ni/电流密度: $3\sim 10\text{A}/\text{dm}^2$ 、浴温: $40\sim 55^\circ\text{C}$ 、镀Cu/电流密度: $3\sim 10\text{A}/\text{dm}^2$ 、浴温: 25

~40℃、镀Sn/电流密度:2~8A/dm²、浴温:20~35℃即可。优选使电流密度很低。

[0098] 予以说明,在本发明中,在称作Ni镀层、Cu镀层、Sn镀层时,是指这些重熔处理前的表面镀层。在称作Ni层、Cu—Sn合金层、Sn层时,是指这些重熔处理后的镀层、或利用重熔处理形成的化合物层。

[0099] Cu镀层及Sn镀层的厚度被将设为在重熔处理后所生成的Cu—Sn合金层为平衡状态的 η 单相的情况,但是,根据重熔处理的条件,导致未到达平衡状态而残留 ϵ 相。为了使Cu—Sn合金层中的 ϵ 相的比率变小,只要通过调整加热温度与加热时间中的一者或两者而按照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、或进行这两者。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,而从在Sn镀层的熔点以上且300℃以下的气氛温度进行20~40秒、在超过300℃且600℃以下的气氛温度进行10~20秒的范围内选择重熔处理的条件。作为重熔处理炉,使用对被加热处理的镀敷材料的热容量具有充分大的热容量的重熔处理炉。通过选择在上述范围内集中长时间高温的条件,从而可以使表面包覆层的截面中 ϵ 相的长度相对于基体层的长度的比率为50%以下。

[0100] 重熔处理后的冷却速度越大,Cu—Sn合金层的晶粒直径越小。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将从Sn的熔点(232℃)至水温的冷却速度设为20℃/秒以上,更优选为35℃/秒以上。具体而言,可以在重熔处理后立即将镀Sn材在20~70℃的水温的水槽中连续通板淬火、或者利用重熔加热炉进行出炉后以20~70℃的水进行喷淋冷却、或者利用淋浴和水槽的组合来达成。另外,为了在重熔处理后减薄表面的Sn氧化膜,期望在非氧化性气氛或还原性气氛下进行重熔处理的加热。

[0101] 在上述制造方法中,Ni镀层、Cu镀层及Sn镀层除分别包含Ni、Cu及Sn金属外还包含Ni合金、Cu合金及Sn合金。在Ni镀层包含Ni合金情况下和在Sn镀层包含Sn合金的情况下,可以首先使用关于Ni层及Sn层说明的各合金。另外,在Cu镀层包含Cu合金的情况下,作为Cu合金的除Cu以外的构成成分,可列举Sn、Zn等。优选使Cu合金中的Sn的比例不足50质量%且其他元素不足5质量%。

[0102] 另外,在上述制造方法中,作为基体镀层,也可以代替Ni镀层而形成Co镀层或Fe镀层,或者形成Co镀层或Fe镀层后再Ni镀层,或者在形成Ni镀层后再形成Co镀层或Fe镀层。

[0103] (2) Cu—Sn合金层露出最外表面且母材的表面粗糙度大的情况

[0104] 该带表面包覆层的铜合金板条可以通过以下方式制造,即,如上述(II)(6a)、(6b)所记载的那样,对作为母材的铜合金板条的表面进行粗糙面化,之后,在上述(1)记载的条件下进行镀敷及重熔处理。粗糙面化的母材的表面粗糙度在至少一个方向的算术平均粗糙度Ra为0.15 μ m以上或0.3 μ m以上且在全部方向的算术平均粗糙度Ra为4.0 μ m以下。结果可以制造具有在最外表面具有平均厚度为0.05~5.0 μ m的Sn层且一部分的Cu—Sn合金层露出表面的表面包覆层(参照上述(II)(6a)、(6b))的带表面包覆层的铜合金板条。此时,Sn层的平均厚度的下限优选为0.2 μ m,上限优选为2.0 μ m、更优选为1.5 μ m。

[0105] 予以说明,也可以在重熔处理后进一步进行光泽或半光泽镀Sn。但是,此时,在表面包覆层的最外表面的Cu—Sn合金层的露出消失。

[0106] 在铜合金板条的表面的粗糙面化中例如使用利用研磨、喷丸进行粗糙面化的轧

辊,对铜合金板条进行轧制。若使用利用喷丸进行粗糙面化的辊,则在表面包覆层的最外表面露出Cu—Sn合金层的露出形态变为无规组织。另外,若使用对轧辊进行研磨而形成较深的研磨痕迹后、利用喷丸形成无规的凹凸来进行粗糙面化的辊,则在表面包覆层的最外表面露出的Cu—Sn合金层的露出形态为包含无规组织和与轧制方向平行延伸的线状组织的复合形态。

[0107] (3) Cu—Sn合金层露出最外表面且母材的表面粗糙度小的情况

[0108] 即使在作为母材的铜合金板条的表面的算术平均粗糙度 R_a 在全部方向不足 $0.15\mu\text{m}$ 的情况下,也可以如上述(II)(6c)所记载的那样制造一部分的Cu—Sn合金层露出表面的带表面包覆层的铜合金板条。此时,利用以下说明的方法在作为母材的铜合金板条的表面沿着轧制平行方向(与轧制方向平行的方向)形成抛光轮的研磨痕迹或轧制痕迹,将表面粗糙度最大的轧制直角方向的算术平均粗糙度 R_a 调整为不足 $0.15\mu\text{m}$ 的范围。镀敷方法、重熔处理条件可以为上述(1)记载的条件。结果可以制造具有在最外表面具有平均厚度为 $0.05\mu\text{m}$ 以上的Sn层且一部分的Cu—Sn合金层露出表面的表面包覆层(参照上述(II)(6c))的带表面包覆层的铜合金板条。

[0109] 作为母材的铜合金板条在热轧后利用粗轧制、最终前轧制、中间退火、研磨、最终轧制、根据需要还进行的去应力退火及研磨的工序来制造。作为形成上述研磨痕迹或轧制痕迹的方法,可以适合利用在研磨及最终轧制工序中下述(a)、(b)的任意方法。

[0110] (a) 在中间退火后的研磨工序中,将旋转的抛光轮按压到铜合金板条(抛光轮的旋转轴与轧制方向成直角),对表面进行研磨。作为在该研磨中使用的抛光轮,使用包含比通常的最终用的磨粒略粗的磨粒的抛光轮。而且,选择使抛光轮的转速比通常大、增大对铜合金板条的按压压力或减小铜合金板条的输送速度中的任意1种以上的实施条件,在铜合金板条的表面形成比通常略粗的研磨痕迹。研磨后的最终轧制使用通常的最终轧辊(关于在辊轴线方向测定的表面粗糙度,算术平均粗糙度 R_a : $0.02\sim 0.08\mu\text{m}$ 左右、最大高度粗糙度 R_z : $0.2\sim 0.9\mu\text{m}$ 左右)并按照10%以下的压下率以1道次进行。

[0111] (b) 最终轧制工序按照利用轧痕比通常的最终轧辊粗的辊(关于在辊轴线方向测定的表面粗糙度,算术平均粗糙度 R_a : $0.07\sim 0.18\mu\text{m}$ 左右、最大高度粗糙度 R_z : $0.7\sim 1.5\mu\text{m}$ 左右)进行轧制和利用通常的最终轧辊进行轧制2个阶段来实施。利用轧痕比通常的最终轧辊粗的辊进行的轧制期望将1道次或多道次的总压下率设为10%以上,由此在铜合金板条的表面形成比通常的最终轧辊略粗的轧制痕迹。接着,利用通常的最终轧辊进行的轧制按照10%以下的压下率以1道次(最终轧道)进行。

[0112] 在上述(a)、(b)的任意情况下,Ni、Cu、Sn的各镀层的厚度也按照以下方式进行调整。首先,Ni镀层的厚度为 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 。Ni镀层的上限优选为 $0.8\mu\text{m}$ 。之后,进行镀Cu及镀Sn,但是将Sn镀层的平均厚度设为Cu镀层的平均厚度的2倍以上,且按照在重熔处理后残留平均厚度为 $0.05\sim 0.7\mu\text{m}$ 的Sn层的方式调整Cu镀层和Sn镀层的平均厚度。Sn层的平均厚度的上限优选为 $0.4\mu\text{m}$ 。

[0113] 通过按照上述方式调整制造条件,从而即使在使用全部方向的算术平均粗糙度 R_a 不足 $0.15\mu\text{m}$ 的母材的情况下,能够使Cu—Sn合金层的一部分露出表面包覆层的最外表面。此时,表面包覆层的算术平均粗糙度 R_a 在轧制直角方向最大,大致为 $0.03\mu\text{m}$ 以上且不足 $0.15\mu\text{m}$ 的范围内。另外,Cu—Sn合金层的表面露出形态为以与轧制方向平行的线状露出

Cu—Sn合金层的形态、或在以与轧制方向平行的线状露出的Cu—Sn合金层的周围露出点状或岛状(不规则形态)的Cu—Sn合金层的形态。Cu—Sn合金层露出最外表面,但反映出母材(铜合金板条)的较小的表面粗糙度而为平坦,不从Sn层突出。

[0114] 予以说明,在重熔处理后也可以进一步进行光泽或半光泽镀Sn。但是,此时,表面包覆层在最外表面上的Cu—Sn合金层的露出消失。

[0115] 即使在母材的表面粗糙度小、在重熔处理后表面残留较厚(0.05~0.7 μ m)的Sn层的情况下,也会产生在表面露出Cu—Sn合金层的现象,其机制并不明确。推测其原因在于:与进行通常的最终轧制或研磨的情况相比,在最终轧制、研磨工序中,在沿着母材的轧制痕迹、研磨痕迹的表面区域蓄积的加工能量大,由此在该区域中Cu—Sn合金的晶体生长速度变大。予以说明,为了产生该现象,需要使Ni镀层的平均厚度(Ni层的平均厚度)及重熔处理后的Sn层的平均厚度停留在上述的范围。

[0116] 实施例1

[0117] 边将铜合金用木炭包覆边将其在大气中熔化,制作含有Ni:0.83质量%、Sn:1.23质量%、P:0.074质量%、Fe:0.025质量%、Zn:0.16质量%、Mn:0.01质量%且余量由Cu和不可避免的杂质构成的厚度75mm的铸锭。在铸锭中分析到的氧(O)及氢(H)的含量分别为12ppm、1ppm。将该铸锭在950℃均质化处理2小时后,热轧至16.5mm,从750℃以上的温度进行水淬火。对该热轧材的双面进行面切削,制成厚度14.5mm后,冷轧至0.7mm。接着,利用盐浴炉进行660℃、20秒的短时间热处理,酸洗研磨后,冷轧至0.25mm。之后,利用硝石炉进行400℃、20秒的短时间热处理,制成镀敷用母材。

[0118] 利用透射型电子显微镜(TEM)对母材进行了观察,结果:在视野内不存在直径超过60nm的析出物,在500nm $\times$ 500nm的视野内,直径5nm以上且60nm以下的析出物的个数为72个。

[0119] 另外,利用专利文献5的实施例中记载的方法测定了母材的各种特性。其结果如下所示。导电率:34% IACS。0.2%屈服强度:560MPa(LD)、575MPa(TD)。伸长率:10%(LD)、9%(TD)。W弯曲加工(R/t=2):LD、TD均无裂纹。应力松弛率:11%(LD)、14%(TD)。予以说明,LD是指轧制平行方向,TD是指轧制直角方向。以上的特性与专利文献5的实施例中记载的铜合金板(No.1~4)的特性大致同等。

[0120] 对上述母材,酸洗及脱脂后,实施各个厚度的基体镀敷(Ni、Co、Fe)、镀Cu及镀Sn后,进行重熔处理,由此得到表1所示的No.1~26的试验材。均使Cu镀层消失。关于重熔处理的条件,在No.1~21、23、26中为300℃ $\times$ 20~30sec或450℃ $\times$ 10~15sec的范围,在No.22中为以往的条件(280℃ $\times$ 8sec)。另外,No.24的重熔处理的条件为290℃ $\times$ 10sec, No.25的重熔处理的条件为285℃ $\times$ 8sec。

[0121] 予以说明,母材的表面未进行粗糙面化而轧制直角方向的表面粗糙度的算术平均粗糙度Ra为0.025 μ m、最大高度粗糙度Rz为0.1 μ m。除利用重熔处理而使Sn镀层消失的No.21外,Cu—Sn合金层未露出最外表面。

[0122] 关于No.1~26的试验材,按照下述要领测定了基体层(Ni层、Co层、Fe层)、Cu—Sn合金层及Sn层的平均厚度、 ϵ 相厚度比率(ϵ 相的平均厚度相对于Cu—Sn合金层的平均厚度的比率)、 ϵ 相长度比率(ϵ 相的长度相对于Ni层的长度的比率)。另外,关于No.1~26的试验材,按照下述要领测定Cu₂O氧化膜的厚度、长时间高温加热后的接触电阻,且进行了耐热剥

离性的试验。

[0123] (Ni层的平均厚度的测定)

[0124] 使用X射线荧光测厚仪(日本精工株式会社;SFT3200)算出试验材的Ni层的平均厚度。测定条件为:校准曲线使用Sn/Ni/母材的2层校准曲线,瞄准直径为 $\phi 0.5\text{mm}$ 。

[0125] (Co层的平均厚度的测定)

[0126] 使用X射线荧光测厚仪(日本精工株式会社;SFT3200)算出试验材的Co层的平均的厚度。测定条件为:校准曲线使用Sn/Co/母材的2层校准曲线,瞄准直径为 $\phi 0.5\text{mm}$ 。

[0127] (Fe层的平均厚度的测定)

[0128] 使用X射线荧光测厚仪(日本精工株式会社;SFT3200)算出试验材的Fe层的平均厚度。测定条件为:校准曲线使用Sn/Fe/母材的2层校准曲线,瞄准直径为 $\phi 0.5\text{mm}$ 。

[0129] (Cu—Sn合金层的平均厚度、 ϵ 相厚度比率、 ϵ 相长度比率的测定)

[0130] 利用扫描型电子显微镜以10000倍的倍率观察利用切片法进行了加工的试验材的截面(轧制直角方向的截面),从所得的截面组成图像利用图像解析处理计算Cu—Sn合金层的面积,并将其除以测定区域的宽度而得到的值设为平均厚度。试验材的截面为轧制直角方向的截面。另外,在相同的组成图像中,通过图像解析计算 ϵ 相的面积,将其除以测定区域的宽度,并将所得的值设为 ϵ 相的平均厚度,将 ϵ 相的平均厚度除以Cu—Sn合金层的平均厚度,由此计算 ϵ 相厚度比率(ϵ 相的平均厚度相对于Cu—Sn合金层的平均厚度的比率)。进而,在相同的组成图像中,测定 ϵ 相的长度(测定区域的沿着宽度方向的长度),将其除以基体层的长度(测定区域的宽度),由此计算 ϵ 相长度比率(ϵ 相的长度相对于基体层的长度的比率)。任一测定均分别各在5个视野实施,将其平均值作为测定值。

[0131] 图1表示No.1的试验材的基于扫描型电子显微镜的截面组成图像(轧制直角方向的截面)。在同组成图像中,描绘Ni层与母材的边界、Ni层与Cu—Sn合金层(η 相与 ϵ 相)的边界、以及 ϵ 相与 η 相的边界而引出中空的直线。如图1所示,在铜合金母材1的表面形成表面镀层2,表面镀层2由Ni层3、Cu—Sn合金层4及Sn层5构成,Cu—Sn合金层4由 ϵ 相4a和 η 相4b构成。 ϵ 相4a形成在Ni层3与 η 相4b之间且与Ni层接触。予以说明,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EDX(能量分散型X射线分光分析机)的Cu含量的定量分析来确认。

[0132] (Sn层的平均厚度的测定)

[0133] 首先,使用X射线荧光测厚仪(日本精工株式会社;SFT3200)测定试验材的Sn层的膜厚和Cu—Sn合金层所含有的Sn成分的膜厚之和。然后,在以对硝基苯酚及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X射线荧光测厚仪测定Cu—Sn合金层所含有的Sn成分的膜厚。关于测定条件,校准曲线使用Sn/母材的单层校准曲线或Sn/Ni/母材的2层校准曲线,瞄准直径为 $\phi 0.5\text{mm}$ 。从得到的Sn层的膜厚和Cu—Sn合金层所含有的Sn成分的膜厚之和减去Cu—Sn合金层所含有的Sn成分的膜厚,由此算出Sn层的平均厚度。

[0134] (长时间高温加热后的耐热剥离性的试验)

[0135] 从供试材切出宽10mm、长100mm的试验片(长度方向为轧制平行方向),利用图2所示的悬臂梁式的试验夹具,对试验片6的长度1的位置赋予挠度位移 δ ,对试验片6附加室温的0.2%屈服强度的80%的弯曲应力。此时,对试验片6的上表面作用压缩力,对下表面作用拉伸力。在该状态下,在大气中对试验片6进行 $160^\circ\text{C} \times 1000\text{hr}$ 的加热后,除去应力。予以说

明,该试验方法依据日本展铜协会技术标准JCBAT309:2004“基于铜及铜合金薄板条的弯曲的应力松弛试验方法”。在本实施例中,挠度位移 δ 设为10mm,根据上述试验方法中记载的式子,确定跨距长度1。

[0136] 对加热后的试验片6,在弯曲半径 $R=0.75\text{mm}$ 下进行 90° 弯曲(图3A)及弯曲复原(图3B)。在图3A中,7为V字块体,8为挤压模具。在 90° 弯曲时,将利用图2所示的试验夹具作用压缩力的面朝上,且在附加应力时使成为支点的部位6A与弯曲线一致。

[0137] 接着,在弯曲部6B的双面贴附透明树脂胶带后,将其剥离,确认表面包覆层有无在胶带上附着(有无剥离),将3个试验片均无剥离的情况评价为○,将哪怕任意1个试验片发生剥离的情况评价为×。

[0138] 另外,在包含弯曲部6B的截面(与弯曲线垂直的截面)切割试验片6,用树脂进行填埋,并研磨后,利用扫描电子显微镜观察在Ni层与Cu—Sn合金层的界面有无孔隙、剥离。将未观察到孔隙及剥离的情况评价为○,将观察到孔隙或剥离的情况评价为×。

[0139] (Cu₂O氧化膜的厚度的测定)

[0140] 从试验材切出宽10mm、长100mm的试验片(长度方向为轧制平行方向),与上述耐热剥离性的试验同样地对试验片附加室温的0.2%屈服强度的80%的弯曲应力(参照图2)。在该状态下,在大气中对试验片进行 $160^\circ\text{C}\times 1000\text{hr}$ 的加热后,除去应力。对于加热后的试验片的表面包覆层,在对Sn的蚀刻速率为约 $5\text{nm}/\text{min}$ 的条件下进行3分钟蚀刻后,利用X射线光电子分光装置(VG公司制ESCA—LAB210D)确认有无Cu₂O。分析条件设为Alk α 300W(15kV, 20mA)、分析面积 $1\text{mm}\Phi$ 。在检测到Cu₂O的情况下,判定在距离表面包覆层的最外表面深于15nm的位置存在Cu₂O(0氧化膜的厚度超过15nm($\text{Cu}_2\text{O}>15\text{nm}$)),在未检测到Cu₂O的情况下,判定在距离表面包覆层的最外表面深于15nm以上的位置不存在Cu₂O(Cu_2O 氧化膜的厚度为15nm以下($\text{Cu}_2\text{O}\leq 15\text{nm}$))。

[0141] (长时间高温加热后的接触电阻的测定)

[0142] 从试验材切出宽10mm、长100mm的试验片(长度方向为轧制平行方向),与上述耐热剥离性的试验同样地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)。在该状态下,在大气中对试验片进行 $160^\circ\text{C}\times 1000\text{hr}$ 的加热后,除去应力。使用加热后的试验片,利用四端子法在释放电压20mV、电流10mA、载荷3N、有滑动的条件下对接触电阻实施5次测定,将其平均值设为接触电阻值。

[0143] [表1]

[0144] 表1

No.	表面包覆层厚度 (μm)			ϵ 相厚度 比率 (%)	ϵ 相长 度比率 (%)	Cu_2O 厚度 (nm)	高温加热后 接触电阻 ($\text{m}\Omega$)	耐热剥离	
	基体 *	Cu-Sn	Sn					胶带 剥离	基体/Cu-Sn 界面
1	Ni:0.3	0.5	0.9	2	15	≤ 15	0.6	○	○
2	Ni:0.6	0.6	0.15	0	0	≤ 15	0.8	○	○
3	Ni:0.8	0.6	0.6	5	27	≤ 15	0.7	○	○
4	Ni:0.4	0.6	2.4	13	38	≤ 15	0.4	○	○
5	Ni:0.3	1.7	0.4	17	45	≤ 15	0.9	○	○
6	Ni:1.5	0.2	0.5	25	47	≤ 15	1.0	○	○
7	Ni:2.4	0.9	0.9	13	28	≤ 15	0.6	○	○
8	Co:0.5	0.5	0.7	15	39	≤ 15	0.9	○	○
9	Fe:0.4	0.6	1.1	12	27	≤ 15	0.9	○	○
10	Ni:0.3 Co:0.4	0.5	0.5	8	24	≤ 15	0.5	○	○
11	Ni:0.3 Fe:0.4	0.5	0.5	8	28	≤ 15	0.4	○	○
12	Ni:0.5	0.4	0.35	18	38	≤ 15	0.7	○	○
13	Ni:0.8	0.8	0.6	26	43	≤ 15	0.9	○	○
14	Ni:0.5	0.5	0.3	26	52	≤ 15	0.9	×	×
15	Ni:0.8	0.7	0.4	28	58	≤ 15	0.9	×	×
16	Ni:0.5	0.5	0.08	0	0	≤ 15	1.0	○	○
17	Ni:0.3	0.4	0.4	0	0	≤ 15	0.8	○	○
18	Co:0.3 Ni:0.3	0.6	0.5	0	0	≤ 15	0.4	○	○
19	Ni:0.05	0.5	0.4	20	40	≤ 15	5	○	○
20	Ni:0.4	0.05	1.0	5	15	> 15	12	○	○
21	Ni:0.5	0.5	0	10	30	> 15	6	○	○
22	Ni:0.5	0.4	0.2	50	90	> 15	7	×	×
23	—	0.4	0.8	10	25	> 15	10	○	—
24	Ni:0.8	0.8	0.5	34	48	> 15	1.3	×	×
25	Ni:0.8	0.9	0.5	37	65	> 15	3.8	×	×
26	Ni:0.4	0.4	0.03	4	11	> 15	2.5	○	○

[0145]

[0146] *在基体层为2层的情况下,上段的层与Cu-Sn合金层接触,下段的层与母材接触。

[0147] 将以上的结果示于表1中。

[0148] 表面包覆层的构成及各层的平均厚度、以及 ϵ 相厚度比率满足本发明的规定的No.1~18中, Cu_2O 氧化膜的厚度也为15nm以下,长时间高温加热后的接触电阻维持在1.0m Ω 以下这样的较低的值。另外, ϵ 相长度比率满足本发明的规定的No.1~13、16~18中,耐热剥离性也优异。

[0149] 另一方面,在Ni层的平均厚度薄的No.19、Cu-Sn合金层的平均厚度薄的No.20、Sn层消失的No.21、重熔处理在以往的条件下进行且 ϵ 相厚度比率高的No.22、不存在Ni层的No.23、重熔处理在与以往的条件接近的条件下进行且 ϵ 相厚度比率高的No.24、25、以及Sn层的平均厚度薄的No.26中,长时间高温加热后的接触电阻均分别变高。在No.20~26中, Cu_2O 氧化膜的厚度超过15nm。另外,在 ϵ 相厚度比率高的No.24以及 ϵ 相厚度比率和 ϵ 相长度比率均高的No.22、25中,在长时间高温加热后发生表面包覆层的剥离。

[0150] 在未发生表面包覆层的剥离的No.1~13、16~21、26中,在Ni层与Cu—Sn合金层的界面未形成孔隙,但是在发生表面包覆层的剥离的No.14、15、22、24、25中,在上述界面形成大量孔隙。由此,使在Ni层与Cu—Sn合金层的界面形成的孔隙相连,从而确认到发生表面包覆层的剥离。予以说明, No.23未进行孔隙的观察。

[0151] 实施例2

[0152] 使用在实施例1中制造的板厚0.7mm的铜合金板(利用盐浴炉进行660℃、20秒的短时间热处理,再进行酸洗研磨)。将该铜合金板冷轧至板厚0.25mm后,通过利用喷丸进行粗糙面化或利用研磨及喷丸进行粗糙面化后的轧辊冷轧至板厚0.25mm。由此,得到表面粗糙化为各种表面粗糙度(表面粗糙度最大的轧制直角方向的算术平均粗糙度Ra为0.15μm以上)及形态后的铜合金板(表2的No.27~43)。但是, No.34未进行表面粗糙化处理。之后,利用硝石炉进行400℃、20秒的短时间热处理,制成镀敷用母材。

[0153] 该母材的析出物的析出状态、导电率及力学特性与实施例1的母材大致相同。

[0154] 对该母材,酸洗及脱脂后,实施各个厚度的基体镀敷(Ni,Co)、镀Cu及镀Sn后,进行重熔处理,由此得到No.27~43的试验材。关于重熔处理的条件,在No.27~40、43中为300℃×25~35sec或450℃×10~15sec的范围,在No.41中为以往的条件(280℃×8sec),在No.42中为290℃×8sec。

[0155] 关于No.27~43的试验材,利用与实施例1相同的要领测定基体层(Ni层、Co层)、Cu—Sn合金层及Sn层的平均厚度、ε相厚度比率、ε相长度比率、Cu₂O氧化膜的厚度、长时间高温加热后的接触电阻,且进行了耐热剥离性的试验。另外,利用下述要领测定了表面包覆层的表面粗糙度、Cu—Sn合金层的表面露出面积率及摩擦系数。

[0156] (表面包覆层的表面粗糙度)

[0157] 表面包覆层的表面粗糙度(算术平均粗糙度Ra)使用接触式表面粗糙度计(东京精密株式会社;SURFCOM 1400)基于JIS B0601—1994进行了测定。关于表面粗糙度测定条件,截止值设为0.8mm,基准长度设为0.8mm,评价长度设为4.0mm,测定速度设为0.3mm/s,以及触针前端半径设为5μmR。予以说明,表面粗糙度测定方向为表面粗糙度最大的轧制直角方向。

[0158] (Cu—Sn合金层的表面露出面积率的测定)

[0159] 使用搭载了EDX(能量分散型X射线分光分析器)的SEM(扫描型电子显微镜)以200倍的倍率观察试验材的表面,根据得到的组成图像的浓淡(污垢、损伤等的对比除外),通过图像解析测定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。露出形态由无规组织、或线状组织+无规组织构成,线状组织均沿轧制平行方向形成。

[0160] (摩擦系数的测定)

[0161] 模拟嵌合型连接部件的电气接点的凹部的形状,使用图4所示的装置进行测定。首先,将从No.27~43的各试验材切出的板材的雄试验片7固定于水平的台8上,在其上放置从No.23(实施例1)的试验材切出的半球加工材(内径为Φ1.5mm)的雌试验片9而使表面彼此接触。

[0162] 接着,对雌试验片9施加3.0N的载重(锤10)而按压雄试验片7,使用横型载荷测定器(日本爱光公司;Mode—2152)将雄试验片7沿水平方向拉伸(滑动速度为80mm/min),测定直至滑动距离5mm的最大摩擦力F(单位:N)。摩擦系数通过下述式(1)求出。

[0163] 予以说明,11是测力传感器,箭头是滑动方向,滑动方向是与轧制方向垂直的方向。

[0164] 摩擦系数=F/3.0 • • • (1)

[0165] [表2]

[0166]

表 2

No.	表面包覆层厚度 (μm)			表面包覆层算术 平均粗糙度 Ra (μm)	ϵ 相厚 度比率 (%)	ϵ 相长 度比率 (%)	Cu ₂ O 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 (m Ω)	耐热剥离		摩擦系 数
	基体	* Ni:0.4	Cu-Sn 0.45	Sn 0.25							胶带剥离	基体/Cu-Sn 界面	
27	Ni:0.2	0.4	0.5	0.3	1.13	4	12	≤ 15	线+无规	58	1.0	○	0.23
28	Ni:0.4	0.5	0.5	0.5	0.62	13	24	≤ 15	无规	52	0.9	○	0.26
29	Ni:0.4	0.6	0.3	0.3	0.98	13	22	≤ 15	线+无规	60	0.9	○	0.22
30	Ni:0.5	0.8	1.0	1.0	0.80	0	0	≤ 15	线+无规	34	0.7	○	0.42
31	Ni:0.4	0.6	0.4	0.4	0.62	0	0	≤ 15	无规	55	0.9	○	0.24
32	Ni:0.4	0.6	0.4	0.4	0.12	0	0	≤ 15	无规	24	0.8	○	0.38
33	Ni:0.4	0.3	0.6	0.6	0.40	15	33	≤ 15	无规	2	0.8	○	0.52
34	Ni:0.4	0.5	0.95	0.95	0.08	19	37	≤ 15	—	0	0.7	○	0.56
35	Ni:0.4	0.5	0.3	0.3	0.58	25	52	≤ 15	无规	57	1.0	×	0.25
36	Ni:0.2	0.4	0.07	0.07	0.74	0	0	≤ 15	无规	54	0.9	○	0.23
37	Ni:0.5	0.5	0.16	0.16	0.84	5	13	≤ 15	线+无规	49	0.8	○	0.19
38	Ni:1.5	0.7	0.4	0.4	1.26	0	0	≤ 15	线+无规	39	0.6	○	0.27
39	Co:0.5	0.7	0.35	0.35	1.14	0	0	≤ 15	线+无规	50	0.6	○	0.25
40	Ni:0.4	0.5	0.4	0.4	0.94	5	16	≤ 15	无规	39	0.7	○	0.28
	Co:0.3												
41	Ni:0.4	0.6	0.3	0.3	0.88	51	76	> 15	无规	62	5	×	0.24
42	Ni:0.4	0.5	0.4	0.4	0.63	35	48	> 15	无规	52	1.8	×	0.28
43	Ni:0.4	0.4	0.03	0.03	0.73	0	0	> 15	无规	58	2.8	○	0.30

*在基体层为2层的情况下,上段的层与Cu-Sn合金层接触,下段的层与母材接触。

[0167] 将以上的结果示于表2中。

[0168] 在表面包覆层的构成及各层的平均厚度、以及 ϵ 相的厚度比率满足本发明的规定的No.27~40中,长时间高温加热后的接触电阻维持在 $1.0\text{m}\Omega$ 以下这样的较低的值。其中,在 ϵ 相长度比率满足本发明的规定的No.27~34、36~40中,耐热剥离性也优异。另外,在表面包覆层的Cu—Sn合金层的表面露出率满足本发明的规定的No.27~32、35~40中,与Cu—Sn合金层的表面露出率为2%的No.33和Cu—Sn合金层的表面露出率为0%的No.34相比,摩擦系数较低。但是,在表面包覆层的算术平均粗糙度Ra不足 $0.15\mu\text{m}$ 的No.32中,与表面包覆层的各层的厚度大致相同且表面包覆层的算术平均粗糙度Ra大的No.27~29、31、35相比,摩擦系数较高。

[0169] 另一方面,在 ϵ 相厚度比率大的No.41、42中,长时间高温加热后的接触电阻高,耐热剥离性也差。在Sn层的平均厚度薄的No.43中,长时间高温加热后的接触电阻变高。予以说明,在No.41、42中,Cu—Sn合金层露出率满足本发明的规定,表面包覆层的算术平均粗糙度Ra也较大,摩擦系数低。

[0170] 另外,在未发生表面包覆层的剥离的No.27~34、36~40、43中,在Ni层与Cu—Sn合金层的界面未形成孔隙,但是在发生了表面包覆层的剥离的No.35、41、42中,在上述界面形成大量孔隙。

[0171] 实施例3

[0172] 边将铜合金用木炭包覆边将其在大气中熔化,制作含有Ni:0.84质量%、Sn:1.26质量%、P:0.084质量%、Fe:0.022质量%、Zn:0.15质量%且余量由Cu和不可避免的杂质构成的厚度75mm的铸锭。在铸锭中分析到的氧(O)及氢(H)的含量分别为10ppm、1ppm。将该铸锭在 950°C 均质化处理2小时后,热轧至16.5mm,从 750°C 以上的温度进行水淬火。对该热轧材的双面进行面切削,制成厚度14.5mm后,冷轧至0.7mm。接着,利用盐浴炉进行 650°C 、20秒的短时间热处理,酸洗研磨后,冷轧至0.25mm。之后,进行 350°C 、2小时的热处理,制成镀敷用母材。

[0173] 在该制造工序中,利用上述(III)(3)中记载的方法,得到表面粗糙化为各种表面粗糙度(表面粗糙度最大的轧制直角方向的算术平均粗糙度Ra不足 $0.15\mu\text{m}$)的铜合金板(表3的No.44~52)。

[0174] 利用透射型电子显微镜(TEM)对母材进行了观察,结果:在视野内不存在直径超过60nm的析出物,在 $500\text{nm}\times 500\text{nm}$ 的视野内直径5nm以上且60nm以下的析出物的个数为86个。

[0175] 另外,利用专利文献5的实施例中记载的方法测定了母材(No.44)的各种特性。其结果如以下所示。导电率:39% IACS。0.2%屈服强度:560MPa(LD)、570MPa(TD)。伸长率:12%(LD)、10%(TD)。W弯曲加工($R/t=2$):LD、TD均无裂纹。应力松弛率:13%(LD)、16%(TD)。

[0176] 对上述母材进行酸洗及脱脂后,实施各个厚度的镀Ni、镀Cu及镀Sn后,进行重熔处理,由此得到No.44~52的试验材。关于重熔处理的条件,在No.42~50、52中为 $300^{\circ}\text{C}\times 25\sim 35\text{sec}$ 或 $450^{\circ}\text{C}\times 10\sim 15\text{sec}$ 的范围,在No.51中为以往的条件($280^{\circ}\text{C}\times 8\text{sec}$)。

[0177] 关于No.44~52的试验材,利用与实施例1相同的要领测定Ni层、Cu—Sn合金层及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、长时间高温加热后的接触电阻,且进行了耐热剥离性的试验。另外,利用与实施例2相同的要领测定表面包覆层的表面粗糙度、Cu—Sn合金层的表面露出面积率及摩擦系数(轧制直角方向:⊥、轧制平行方

向：//)。予以说明,Cu—Sn合金层的表面露出形态全部为轧制平行方向的线状组织。

[0178] [表3]

[0179]

表 3

No.	表面包覆层厚度 (μm)			表面包覆层算术 平均粗糙度 Ra (μm)	ϵ 相厚 度比率 (%)	ϵ 相长 度比率 (%)	Cu ₂ O 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 ($\text{m}\Omega$)	耐热剥离		摩擦系数	
	基体	Cu—Sn	Sn								胶带剥 离	基体/Cu— Sn界面	$\perp$	$\parallel$
44	Ni:0.4	0.5	0.25	0.04	0	0	≤ 15	线	36	0.9	○	○	0.39	0.46
45	Ni:0.4	0.5	0.25	0.06	8	18	≤ 15	线	38	1.0	○	○	0.36	0.45
46	Ni:0.3	0.6	0.15	0.10	6	14	≤ 15	线	40	1.0	○	○	0.34	0.38
47	Ni:0.5	0.5	0.4	0.04	12	46	≤ 15	线	26	0.7	○	○	0.41	0.46
48	Ni:0.4	0.5	0.25	0.07	25	46	≤ 15	线	44	1.0	○	○	0.36	0.40
49	Ni:0.4	0.4	0.25	0.09	23	53	≤ 15	线	30	0.9	×	×	0.38	0.44
50	Ni:0.5	0.45	0.08	0.13	4	14	≤ 15	线	43	1.0	○	○	0.27	0.31
51	Ni:0.4	0.5	0.20	0.12	36	59	> 15	线	40	4.9	×	×	0.36	0.43
52	Ni:0.3	0.5	0.02	0.09	4	14	> 15	线	48	2.1	○	○	0.48	0.55

[0180] 将以上的结果示于表3中。

[0181] 在No.44~52中,母材表面的算术平均粗糙度Ra均不足 $0.15\mu\text{m}$,但是Cu—Sn合金层在表面覆盖层的表面以线状露出。

[0182] 在表面包覆层的构成及各层的平均厚度、以及 ϵ 相的厚度比率满足本发明的规定的No.44~50中,长时间高温加热后的接触电阻维持在 $1.0\text{m}\Omega$ 以下这样的较低的值。另外,在No.44~50中,Cu—Sn合金层的表面露出率满足本发明的规定,与Cu—Sn合金层的表面露出率为0%的No.34(表2)相比,摩擦系数较小,尤其使轧制直角方向的摩擦系数变小。其中,在 ϵ 相长度比率满足本发明的规定的No.44~48、50中,耐热剥离性也优异。

[0183] 另一方面,在 ϵ 相的厚度比率及长度比率不满足本发明的规定的No.51中,长时间高温加热后的接触电阻高,耐热剥离性也差。在Sn层的平均厚度薄的No.52中,长时间高温加热后的接触电阻变高。

[0184] 另外,在未发生表面包覆层的剥离的No.43~48、50、52中,在Ni层与Cu—Sn合金层的界面未形成孔隙,但是在发生表面包覆层的剥离的No.49、51中,在上述界面形成大量孔隙。

[0185] 实施例4

[0186] 边将铜合金用木炭包覆边将其在大气中熔化,制作具有表4所示组成的厚度75mm的铸锭。在铸锭中分析到的氧(O)的含量为7~20ppm,氢(H)的含量均为1ppm。将该铸锭在850~950℃均质化处理2小时后,热轧至16.5mm,从700℃以上的温度进行水淬火。对该热轧材的双面进行面切削,制成厚度14.5mm后,冷轧至0.7mm。接着,利用盐浴炉进行660~680℃、20秒的短时间热处理,冷却至0.25mm后,通过利用利用喷丸进行粗糙面化、或利用研磨及喷丸进行粗糙面化后的轧辊冷轧至板厚0.25mm。由此得到表面粗糙化为各种表面粗糙度(表面粗糙度最大的轧制直角方向的算术平均粗糙度Ra为 $0.15\mu\text{m}$ 以上)及形态的铜合金板(表4的No.53~58)。之后,利用硝石炉进行400℃、20秒的短时间热处理、或350~400℃×2时间的热处理,制成镀敷用母材。[表4]

[0187]

表 4

No.	合金组成 (质量%)						导电率 %IACS	0.2%屈服 强度		W弯曲加 工性*		应力缓和率 %		直径超过 60nm的析 出物个数	直径为5~ 60nm的析出 物个数
	Ni	Sn	P	Fe	Zn, Mn, Si, Mg	其他									
53	0.45	0.56	0.045	0.02	—	Cr:0.04 Zr:0.02	余量	LD	TD	LD	TD	LD	TD	0	48
54	0.64	0.75	0.065	0.008	Zn:0.04	—	余量	LD	TD	LD	TD	LD	TD	0	61
55	1.06	0.92	0.055	—	—	—	余量	LD	TD	LD	TD	LD	TD	0	78
56	1.55	1.26	0.110	0.06	Zn:0.25	Co:0.02 Al:0.02	余量	LD	TD	LD	TD	LD	TD	0	84
57	1.95	1.56	0.088	—	Zn:0.2 Mn:0.02 Mg:0.04	Ti:0.007 B:0.008	余量	LD	TD	LD	TD	LD	TD	0	91
58	2.37	2.26	0.135	0.04	Zn:0.2 Mn:0.02	—	余量	LD	TD	LD	TD	LD	TD	0	98

*○表示无破裂

[0188] 使用所得的母材 (No.53~58), 利用透射型电子显微镜 (TEM) 观察有无直径超过 60nm 的析出物及在 500nm×500nm 的视野内存在的直径 5nm 以上且 60nm 以下的析出物的个数。另外, 利用专利文献 5 的实施例中记载的方法测定了母材的各种特性。将其结果一并示于表 4 中。

[0189] 如表 4 所示, No.53~58 的母材中不存在直径超过 60nm 的析出物, 在 500nm×500nm

的视野内存在的直径5nm以上且60nm以下的析出物的个数满足专利文献5的规定。另外,在No.53~56的母材中,得到与专利文献5的实施例大致相同的特性。在较高的Ni、高Sn的No.57、58的铜合金板中,导电率不足30% IACS,但是得到较高的强度。

[0190] 对该母材进行酸洗及脱脂后,实施各个厚度的基体镀敷(Ni、Co)、镀Cu及镀Sn后,进行重熔处理,由此得到No.53~58的试验材。重熔处理的条件为 $325^{\circ}\text{C} \times 25 \sim 35 \text{sec}$ 。

[0191] 关于No.53~58的试验材,利用与实施例1相同的要领测定基体层(Ni层、Co层)、Cu—Sn合金层及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、长时间高温加热后的接触电阻,且进行了耐热剥离性的试验。另外,利用与实施例2相同的要领测定表面包覆层的表面粗糙度、Cu—Sn合金层的表面露出面积率及摩擦系数(轧制直角方向)。

[0192] [表5]

[0193]

表 5

No	表面包覆层厚度 (μm)			表面包覆层算术 平均粗糙度	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 ($\text{m}\Omega$)	耐热剥离		摩擦系 数
	下地*	Cu-Sn	Sn								胶带剥离	基体/Cu-Sn 界面	
53	Ni:0.2	0.4	0.2	0.59	0	0	≤ 15	线+无规	42	1.0	○	○	0.23
54	Ni:0.4	0.6	0.4	0.67	4	11	≤ 15	线+无规	56	0.8	○	○	0.29
55	Ni:0.4	0.55	0.25	0.78	10	18	≤ 15	线+无规	62	0.9	○	○	0.23
56	Co:0.5	0.8	0.8	0.45	0	0	≤ 15	无规	30	0.7	○	○	0.40
57	Ni:0.5	1.0	0.35	0.88	0	0	≤ 15	线+无规	51	0.9	○	○	0.26
58	Ni:0.9	0.6	0.3	0.34	0	0	≤ 15	无规	27	0.9	○	○	0.34

[0194] 将以上的结果示于表5中。

[0195] 在No.53~58中,表面包覆层的构成及各层的平均厚度、 ϵ 相的厚度比率、 ϵ 相的长度比率、以及表面包覆层的算术平均粗糙度及Cu-Sn合金层的表面露出率均满足本发明的规定。因此,在No.53~58中,长时间高温加热后的接触电阻均维持在 $1.0\text{m}\Omega$ 以下的较低的值,并且长时间高温加热后的耐热剥离性优异,摩擦系数低。

[0196] 本发明包含以下的方案。

[0197] 方案1:

[0198] 一种耐热性优异的带表面包覆层的铜合金板条,其特征在于,其以铜合金板条作为母材,所述铜合金板条包含Ni:0.4~2.5质量%、Sn:0.4~2.5质量%、P:0.027~0.15质量%,且Ni含量与P含量的质量比Ni/P不足25,余量由Cu及不可避免的杂质构成,在该铜合金板条的表面依次形成由作为基体层的Ni层、Cu—Sn合金层及Sn层构成的表面包覆层,上述Ni层的平均厚度为0.1~3.0 μm ,上述Cu—Sn合金层的平均厚度为0.1~3.0 μm ,上述Sn层的平均厚度为0.05~5.0 μm ,且上述Cu—Sn合金层由 η 相构成。

[0199] 方案2:

[0200] 根据方案1所述的耐热性优异的带表面包覆层的铜合金板条,其特征在于,作为母材的上述铜合金板条具有在铜合金母相中分散有析出物的组织,上述析出物的直径为60nm以下,在500nm $\times$ 500nm的视野内观察到20个以上的直径为5nm以上且60nm以下的析出物。

[0201] 方案3:

[0202] 一种耐热性优异的带表面包覆层的铜合金板条,其特征在于,其以铜合金板条作为母材,所述铜合金板条包含Ni:0.4~2.5质量%、Sn:0.4~2.5质量%、P:0.027~0.15质量%,Ni含量与P含量的质量比Ni/P不足25,余量实质上由Cu及不可避免的杂质构成,在该铜合金板的表面依次形成由Ni层、Cu—Sn合金层及Sn层构成的表面包覆层,上述Ni层的平均厚度为0.1~3.0 μm ,上述Cu—Sn合金层的平均厚度为0.1~3.0 μm ,上述Sn层的平均厚度为0.05~5.0 μm ,且上述Cu—Sn合金层由 ϵ 相和 η 相构成,上述 ϵ 相存在于上述Ni层与 η 相之间,上述 ϵ 相的平均厚度相对于上述Cu—Sn合金层的平均厚度的比率为30%以下。

[0203] 方案4:

[0204] 根据方案3所述的耐热性优异的带表面包覆层的铜合金板条,其特征在于,作为母材的上述铜合金板条具有在铜合金母相中分散有析出物的组织,上述析出物的直径为60nm以下,在500nm $\times$ 500nm的视野内观察到20个以上的直径为5nm以上且60nm以下的析出物。

[0205] 方案5:

[0206] 根据方案3或4所述的耐热性优异的带表面包覆层的铜合金板条,其特征在于,在上述表面包覆层的截面中,上述 ϵ 相的长度相对于上述基体层的长度的比率为50%以下。

[0207] 方案6:

[0208] 根据方案1~5中任一项所述的耐热性优异的带表面包覆层的铜合金板条,其特征在于,作为母材的上述铜合金板条还包含Fe:0.0005~0.15质量%。

[0209] 方案7:

[0210] 根据方案1~6中任一项所述的耐热性优异的带表面包覆层的铜合金板条,其特征在于,作为母材的上述铜合金板条还包含Zn:1质量%以下、Mn:0.1质量%以下、Si:0.1质量%以下、Mg:0.3质量%以下中的任意1种以上。

[0211] 方案8:

[0212] 根据方案1~7中任一项所述的耐热性优异的带表面包覆层的铜合金板条,其特征在于,作为母材的上述铜合金板条还包含总量为0.1质量%以下的Cr、Co、Ag、In、Be、Al、Ti、V、Zr、Mo、Hf、Ta、B中的任意1种以上。

[0213] 方案9:

[0214] 根据方案1~8中任一项所述的耐热性优异的带表面包覆层的铜合金板条,其特征在于,在上述表面包覆层的最外表面露出上述Cu—Sn合金层的一部分,该表面露出面积率为3~75%。

[0215] 方案10:

[0216] 根据方案9所述的带表面包覆层的铜合金板条,其特征在于,上述表面包覆层的表面粗糙度在至少一个方向的算术平均粗糙度Ra为0.15 μ m以上、且在全部方向的算术平均粗糙度Ra为3.0 μ m以下。

[0217] 方案11:

[0218] 根据方案9所述的带表面包覆层的铜合金板条,其特征在于,上述表面包覆层的表面粗糙度在全部方向的算术平均粗糙度不足0.15 μ m。

[0219] 方案12:

[0220] 根据方案1~8中任一项所述的带表面包覆层的铜合金板条,其特征在于,上述Sn层包含重熔Sn镀层和形成在其上的光泽或半光泽Sn镀层。

[0221] 方案13:

[0222] 根据方案1~12中任一项所述的耐热性优异的带表面包覆层的铜合金板条,其特征在于,代替上述Ni层而形成Co层或Fe层作为基体层,上述Co层或Fe层的平均厚度为0.1~3.0 μ m。

[0223] 方案14:

[0224] 根据方案1~12中任一项所述的耐热性优异的带表面包覆层的铜合金板条,其特征在于,在上述母材表面与Ni层之间、或上述Ni层与Cu—Sn合金层之间形成Co层或Fe层作为基体层,Ni层与Co层或Ni层与Fe层的合计平均厚度为0.1~3.0 μ m。

[0225] 方案15:

[0226] 根据方案1~14中任一项所述的耐热性优异的带表面包覆层的铜合金板条,其特征在于,大气中以160℃ $\times$ 1000小时加热后的材料表面中,在距离最外表面深于15nm的位置不存在Cu₂O。

[0227] 本申请伴有以申请日为2014年2月13日的日本专利申请即日本特愿第2014—025495号为基础申请的优先权。日本特愿第2014—025495号作为参照引入本说明书中。

[0228] 符号说明

[0229] 1 铜合金母材

[0230] 2 表面镀层

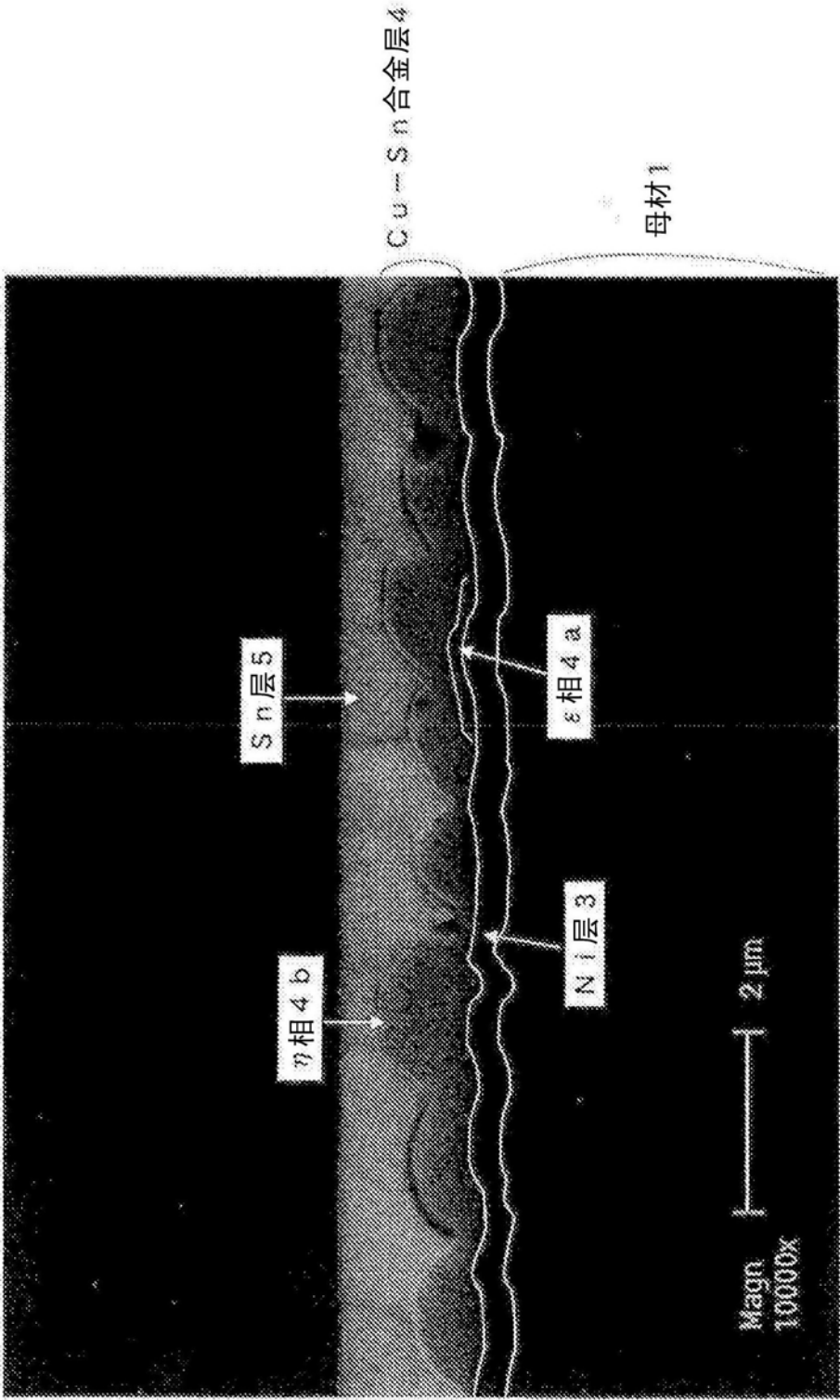
[0231] 3 Ni层

[0232] 4 Cu—Sn合金层

[0233] 4a ϵ 相

[0234] 4b η 相

[0235] 5 Sn层



表面包覆层 2

图1

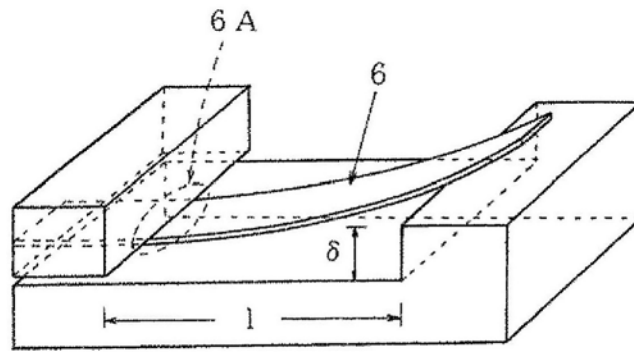


图2

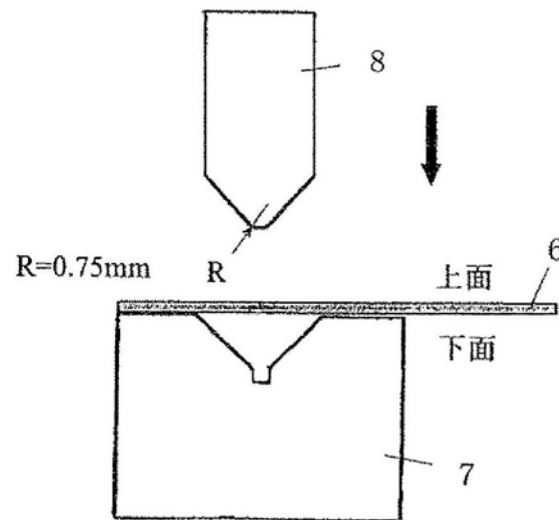


图3A

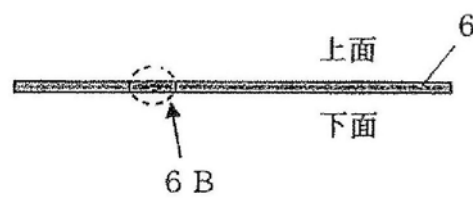


图3B

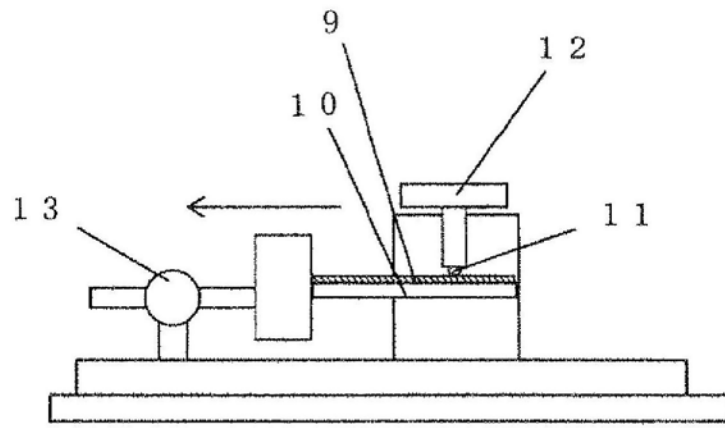


图4