



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101842523 B

(45) 授权公告日 2013. 09. 18

(21) 申请号 200880113941. 9

C25D 5/12 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 10. 30

C25D 5/50 (2006. 01)

(30) 优先权数据

2007-284016 2007. 10. 31 JP

H01R 13/03 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 04. 29

(56) 对比文件

JP 特开 2005-344188 A, 2005. 12. 15, 权利要求 1-2, 说明书第 55、76-80 段以及附图 1-2.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2008/069787 2008. 10. 30

审查员 闫蕾

(87) PCT申请的公布数据

W02009/057707 JA 2009. 05. 07

(73) 专利权人 JX 日矿日石金属株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 田中幸一郎

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 庞立志 李炳爱

(51) Int. Cl.

C25D 7/00 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

电子部件用镀 Sn 材料

(57) 摘要

在具有 Ni 层、Cu-Sn 合金层和 Sn 层的 3 层结构的镀 Sn 材料中,实现插入力的降低和耐热性的改善。镀 Sn 材料,其中,在铜或铜合金的表面依次形成有厚度 $0.2 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 的由 Ni 或 Ni 合金构成的底材镀覆层、厚度 $0.1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 的由 Cu-Sn 合金构成的中间镀覆层、和厚度 $0.1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 的由 Sn 或 Sn 合金构成的表面镀覆层,形成前述中间镀覆层的 Cu-Sn 合金的平均结晶粒径,在对该镀覆层的断面进行观察时,为 $0.05 \mu\text{m}$ 以上、不足 $0.5 \mu\text{m}$ 。



1. 镀 Sn 材料, 其中, 在铜或铜合金的表面依次形成有厚度 $0.2 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 的由 Ni 或 Ni 合金构成的底材镀覆层、厚度 $0.1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 的由 Cu-Sn 合金构成的中间镀覆层、和厚度 $0.1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 的由 Sn 或 Sn 合金构成的表面镀覆层, 形成前述中间镀覆层的 Cu-Sn 合金的平均结晶粒径, 在对该镀覆层的断面进行观察时, 为 $0.05 \mu\text{m}$ 以上、不足 $0.5 \mu\text{m}$ 。

2. 权利要求 1 所述的镀 Sn 材料, 其中, 形成前述中间镀覆层的 Cu-Sn 合金的晶粒之中, 与邻接于该镀覆层的两侧的层同时接触的晶粒的数量的比例为 60% 以下。

3. 权利要求 1 或 2 所述的镀 Sn 材料, 其中, 前述中间镀覆层表面的平均粗糙度 Ra 为 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 。

4. 权利要求 1 或 2 所述的镀 Sn 材料, 其中, 在所述底材镀覆层与前述中间镀覆层之间, 层状或岛状地以厚度 $0.3 \mu\text{m}$ 以下形成有镀 Cu 层。

5. 权利要求 3 所述的镀 Sn 材料, 其中, 在所述底材镀覆层与前述中间镀覆层之间, 层状或岛状地以厚度 $0.3 \mu\text{m}$ 以下形成有镀 Cu 层。

6. 镀 Sn 材料的制造方法, 其包含下述步骤: 在铜或铜合金的表面, 依次形成厚度 $0.2 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 的镀 Ni 或 Ni 合金层、厚度 $0.05 \sim 1.2 \mu\text{m}$ 的镀 Cu 或 Cu 合金层、和厚度 $0.3 \sim 1.7 \mu\text{m}$ 的镀 Sn 或 Sn 合金层的步骤, 和然后使镀覆材料的最高到达温度为 $250 \sim 350^\circ\text{C}$, 使表面 Sn 层熔融后进行冷却直至凝固为止的时间为 $0.5 \sim 5$ 秒, 且回流焊处理的总时间为 30 秒以内的回流焊处理的步骤。

电子部件用镀 Sn 材料

技术领域

[0001] 本发明涉及电子部件,特别是适宜作为连接器或端子等导电性弹性材料的镀 Sn 材料。

背景技术

[0002] 作为端子或连接器等导电性弹性材料,使用着实施了镀 Sn 的铜或铜合金条(以下,称作“镀 Sn 材料”)。镀 Sn 材料一般通过下述步骤来制造,即,在连续镀覆线上,脱脂和酸洗之后,通过电镀法形成 Cu 底材镀覆层、接着通过电镀法形成 Sn 层,最后实施回流焊(リフロー)处理使 Sn 层熔融。

[0003] 近年来,因电子·电气部件的电路数增大,对电路供给电信号的连接器的多极化不断发展。镀 Sn 材料由于其柔软度而在连接器的接点采用使公接头与母接头粘着的密封(气密)结构,故与由镀金等构成的连接器相比,每 1 极的连接器的插入力高。因此连接器的多极化导致连接器插入力的增大,成为问题。

[0004] 例如,在汽车组装线上,使连接器嵌合的作业目前基本均以人力进行。连接器的插入力变大,则在组装线上对作业人员造成负担,并直接关系到作业效率的降低。进一步地,还被指出有可能损害作业人员的健康。因此,强烈期望降低镀 Sn 材料的插入力。

[0005] 另一方面,就镀 Sn 材料而言,经时性地,母材或底材镀覆的成分扩散至 Sn 层而形成合金相,从而导致 Sn 层消失,接触电阻、焊接性等各种特性发生劣化。向铜或铜合金镀 Cu 底材 Sn 的情形中,该合金相主要为 Cu_6Sn_5 、 Cu_3Sn 等金属间化合物,特性的经时劣化越高温越被促进。

[0006] 随着连接器制造商的生产基地向海外转移,存在原料经镀覆后,被长时间放置后再使用的情况。因此,即使长时间保存,镀覆材料的各种特性也不发生劣化的材料、即耐时效性高的材料不断受到要求。镀覆材料的特性劣化在高温下受到促进。因而高温下的特性劣化少、即耐热性高的材料,可换而言之长时间保存特性也不发生劣化的材料。

[0007] 进一步地,作为环境对策,正不断发展焊料的无 Pb 化。焊料的实装温度与以往的 Pb-Sn 焊料相比为高温,因此从该观点出发也需要高耐热性。

[0008] 如上所述,对于镀 Sn 材料,插入力的减小和耐热性的改善成为近年来的课题。

[0009] 对于镀 Sn 材料,通过将镀 Sn 层减薄来降低插拔力。另一方面,通过将镀 Sn 层增厚来提高耐热性。因此,对于镀 Sn 材料,为了兼具低插入力与高耐热性,故使底材镀覆层为 Ni 与 Cu 的 2 层,通过表面镀 Sn 后进行回流焊处理,从而制成具有 Ni 层、Cu-Sn 合金层和 Sn 层的 3 层结构的镀 Sn 材料,由此设法将镀 Sn 的厚度减薄,同时使耐热性提高。

[0010] 日本特开 2002-226982 号公报中记载了下述方法,其通过在原料表面上,从该表面侧起依次被覆 Ni 或 Ni 合金层、Cu 层、Sn 或 Sn 合金层后,实施回流焊处理,由此制造耐热性被膜(权利要求 6)。该耐热性被膜在最表面形成有厚度 X 为 $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ 的 Sn 或 Sn 合金层,在其内侧形成有厚度 Y 为 $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ 的、含有以 Cu-Sn 为主体的金属间化合物的合金层,进一步地在其内侧形成有厚度 Z 为 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 的 Ni 或 Ni 合金层(权利要求 1)。

该文献中还记载了应使原料表面的粗糙度为规定范围,记载了由此使得被覆于原料上的各层的表面平滑度稳定,从而提高密合性或外观等(段落 0010)。记载了回流焊处理条件理想的是 300 ~ 900℃ 的温度、1 ~ 300 秒钟的条件(段落 0011)。

[0011] 日本特开 2004-68026 号公报中记载了连接部件用导电材料,其特征在于,在由 Cu 或 Cu 合金构成的母材表面,依次形成由 Ni 层、Cu-Sn 合金层、Sn 层构成的表面镀覆层,且前述 Ni 层的厚度为 0.1 ~ 1.0 μm,前述 Cu-Sn 合金层的厚度为 0.1 ~ 1.0 μm,其 Cu 浓度为 35 ~ 75at%,前述 Sn 层的厚度为 0.5 μm 以下(权利要求 2)。此外,该文献中记载了:从镀 Sn 的均一电镀性等观点出发,应将 Sn 层中的碳量限制为 0.001 ~ 0.1 质量%(段落 0013)。

[0012] 此外,该文献中记载了连接部件用导电材料的制造方法,其特征在于,在由 Cu 或 Cu 合金构成的母材表面上,依次形成由厚度 0.1 ~ 1.0 μm 的镀 Ni 层、厚度 0.1 ~ 0.45 μm 的镀 Cu 层和含有 0.001 ~ 0.1 质量%碳的厚度 0.4 ~ 1.1 μm 的镀 Sn 层构成的表面镀覆层,然后进行热处理而形成 Cu-Sn 合金层,使前述表面镀覆层为 Ni 层、Cu-Sn 合金层和 Sn 层(权利要求 10)。记载了作为热处理而进行回流焊处理时,在 230 ~ 600℃ 的温度下进行 3 ~ 30 秒钟(段落 0019)。

[0013] 日本特许第 3880877 号公报中记载有实施了镀覆的铜或铜合金,其特征在于,在铜或铜合金的表面上,形成 Ni 或 Ni 合金层,在最表面侧形成厚度 0.25 ~ 1.5 μm 的 Sn 或 Sn 合金层,在所述 Ni 或 Ni 合金层与前述 Sn 或 Sn 合金层之间形成 1 层以上含有 Cu 与 Sn 的中间层,这些中间层之中,与前述 Sn 或 Sn 合金层接触的中间层的 Cu 含量为 50 重量%以下, Ni 含量为 20 重量%以下,且平均结晶粒径为 0.5 ~ 3.0 μm。其中,中间层的平均结晶粒径是使用电解式膜厚计,通过 SEM 对 Sn 层经剥离后的材料表面进行表面观察,根据 JIS H0501(求积法)而求出(段落 0063)。

[0014] 此外,该文献中记载有实施了镀覆的铜或铜合金的制造方法,该方法是在铜或铜合金的表面上,实施厚度 0.05 ~ 1.0 μm 的镀 Ni 或 Ni 合金,接着实施厚度 0.03 ~ 1.0 μm 的镀 Cu,在最表面实施厚度 0.15 ~ 3.0 μm 的镀覆厚度的镀 Sn 或 Sn 合金,然后进行至少 1 次以上的加热处理并进行冷却,由此在所述镀 Ni 或 Ni 合金与前述镀 Sn 或 Sn 合金层之间形成 1 层以上含有 Sn 与 Cu 的中间层的、实施了镀覆的铜或铜合金的制造方法,其特征在于,在 400 ~ 900℃ 的温度下进行前述加热处理,且进行前述冷却,从而使前述 Sn 或 Sn 合金层发生熔融后至凝固为止的时间为 0.05 ~ 60 秒,由此使前述中间层中与前述 Sn 或 Sn 合金层接触的中间层的平均结晶粒径为 0.5 ~ 3.0 μm。

[0015] 专利文献 1:日本特开 2002-226982 号公报

[0016] 专利文献 2:日本特开 2004-68026 号公报

[0017] 专利文献 3:日本特许第 3880877 号公报

发明内容

[0018] 发明要解决的课题

[0019] 这样,对于具有 Ni 层、Cu-Sn 合金层与 Sn 层的 3 层结构的镀 Sn 材料,除了各镀覆层的厚度之外,对原料的粗糙度、层中的特定元素的含量、剥离 Sn 层后从镀覆面观察时的 Cu-Sn 扩散层的平均结晶粒径等进行控制,由此实现其特性的提高。然而,具有 Ni 层、

Cu-Sn 合金层与 Sn 层的 3 层结构的镀 Sn 材料尚留有改良的余地。

[0020] 因此,本发明的课题在于,在具有 Ni 层、Cu-Sn 合金层与 Sn 层的 3 层结构的镀 Sn 材料中,由与迄今为止不同的观点出发来实现插入力的降低和耐热性的改善。

[0021] 解决课题的方法

[0022] 本发明针对给该 3 层结构的镀 Sn 材料的插入力和耐热性造成影响的其它因素进行了研究,结果发现重要的是从断面观察 Cu-Sn 合金层时的平均结晶粒径。

[0023] 根据本发明人的实验结果,可知通过使从断面观察 Cu-Sn 合金层时的 Cu-Sn 合金层的平均结晶粒径为 $0.05\mu\text{m}$ 以上、不足 $0.5\mu\text{m}$,可提高耐热性。

[0024] 此外,形成 Cu-Sn 合金层的结晶粒径在镀覆厚度方向上变长时,则变得 1 个晶粒在厚度方向上贯通 Cu-Sn 合金层,但由于这种粒子形成的粒界会成为 Ni 层向 Sn 层扩散的管道,因此随着贯通粒的比例增加,耐热性降低。根据本发明人实验结果,可知使贯通 Cu-Sn 合金层的晶粒数量的比例为 60% 以下,可显著地提高耐热性。

[0025] 进一步地,可知 Cu-Sn 合金层表面的平均粗糙度 Ra 有助于插入力的降低,且可以一定程度地提高粗糙度。这被认为是由于所形成的扩散层的凹凸变大时,扩散层的凸部分发挥如同支撑的作用,所以可防止连接器嵌合时镀 Sn 材料被过度地削掉,从而使插入力降低的缘故。其中,当粗糙度极端地大时,Sn 层与 Cu-Sn 层的接触面积增加,因此 Cu 层向 Sn 层的扩散受到促进,耐热性降低。根据本发明人的实验结果,可以使 Cu-Sn 层表面的平均粗糙度 Ra 为 $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ 。

[0026] 虽然专利文献 3 中确实对 Cu-Sn 扩散层的平均结晶粒径进行了规定,但其中所规定的是剥离 Sn 层后的 Cu-Sn 扩散层表面的平均结晶粒径。本发明中将从断面观察 Cu-Sn 扩散层时的平均结晶粒径作为问题。Cu-Sn 扩散层位于由 Ni 或 Ni 合金构成的底材镀覆层与由 Sn 或 Sn 合金构成的表面镀覆层的中间,具有抑制因热所致的 Ni 或 Sn 的厚度方向的扩散的作用,故认为从断面观察 Cu-Sn 扩散层的结晶粒径并规定能更优异地控制耐热性。此外,Sn-Cu 层成长为凸起状。因此,为了对 Sn-Cu 层的表面进行观察而将 Sn 层除去以进行观察时,凸起会成为阻碍而使晶粒的观察困难,因而无法正确地把握其平均直径。

[0027] 制造具有以上那样构成的 Ni 层、Cu-Sn 合金层与 Sn 层的 3 层结构的镀 Sn 材料时,重要的是回流焊处理的条件。具体地说,在材料表面上形成 Ni 层、Cu 层与 Sn 层后的回流焊处理时,重要的是使镀覆材料的最高到达温度为 $250\sim 350^{\circ}\text{C}$,表面 Sn 层熔融后进行冷却直至凝固为止的时间为 $0.5\sim 5$ 秒,且使回流焊处理的总时间为 30 秒以内。

[0028] 以上述见解为基础完成的本发明在一个侧面中,是镀 Sn 材料,其中,在铜或铜合金的表面依次形成有厚度 $0.2\sim 1.5\mu\text{m}$ 的由 Ni 或 Ni 合金构成的底材镀覆层、厚度 $0.1\sim 1.5\mu\text{m}$ 的由 Cu-Sn 合金构成的中间镀覆层、和厚度 $0.1\sim 1.5\mu\text{m}$ 的由 Sn 或 Sn 合金构成的表面镀覆层,形成前述中间镀覆层的 Cu-Sn 合金的平均结晶粒径,在对该镀覆层的断面进行观察时为 $0.05\mu\text{m}$ 以上、不足 $0.5\mu\text{m}$ 。

[0029] 本发明所涉及的镀 Sn 材料在一实施方式中,形成前述中间镀覆层的 Cu-Sn 合金的晶粒之中,与邻接于该镀覆层的两侧的层同时接触的晶粒的数量的比例为 60% 以下。

[0030] 本发明所涉及的镀 Sn 材料在另一实施方式中,前述中间镀覆层表面的平均粗糙度 Ra 为 $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ 。

[0031] 本发明所涉及的镀 Sn 材料在又另一实施方式中,在所述底材镀覆层与前述中间

镀覆层之间,层状或岛状地以厚度 $0.3\mu\text{m}$ 以下形成有镀 Cu 层。

[0032] 此外,本发明在另一个侧面中是镀 Sn 材料的制造方法,其包括下述步骤:在铜或铜合金的表面,依次形成厚度 $0.2\sim 1.5\mu\text{m}$ 的镀 Ni 或 Ni 合金层、厚度 $0.05\sim 1.2\mu\text{m}$ 的镀 Cu 或 Cu 合金层、与厚度 $0.3\sim 1.7\mu\text{m}$ 的镀 Sn 或 Sn 合金层的步骤;和然后,进行使镀覆材料的最高到达温度为 $250\sim 350^{\circ}\text{C}$,使表面 Sn 层熔融后进行冷却直至凝固为止的时间为 $0.5\sim 5$ 秒,且回流焊处理的总时间为 30 秒以内的回流焊处理的步骤。

[0033] 发明效果

[0034] 根据本发明,在具有 Ni 层、Cu-Sn 合金层与 Sn 层的 3 层结构的镀 Sn 材料中,可实现插入力的降低和耐热性的改善。

[0035] 附图说明

[0036] [图 1] 对 No. 3 的试验片进行 FIB 加工,对露出的镀覆断面进行观察得到的 TEM 图像。

[0037] [图 2] 在图 1 中注上各镀覆层界面和晶界得到的图。

[0038] 符号说明

[0039] 1 母材

[0040] 2 Ni 层

[0041] 3 Cu 层

[0042] 4 Cu-Sn 合金层

[0043] 5 Sn 层

具体实施方式

[0044] 本发明所涉及的镀 Sn 材料,基本上是在铜或铜合金母材表面上,依次形成有由 Ni 或 Ni 合金构成的底材镀覆层、由 Cu-Sn 合金构成的中间镀覆层、和由 Sn 或 Sn 合金构成的表面镀覆层的镀 Sn 材料。这种构成的镀 Sn 材料的基本制造方法是:在铜或铜合金母材表面,依次进行镀 Ni 或 Ni 合金、镀 Cu 或 Cu 合金、镀 Sn 或 Sn 合金,然后进行回流焊处理。

[0045] 铜或铜合金母材

[0046] 本发明中可使用的铜或铜合金母材,并无特别限制,可以使用公知的任意铜或铜合金母材。例如,作为铜合金可举出:黄铜、磷青铜、铍铜、铜镍锌合金(洋白)、红铜、钛铜和柯森铜镍硅合金等,可以依照端子或连接器等各种电子部件的要求特性来适宜选择,并无任何限制。

[0047] 由 Ni 或 Ni 合金构成的底材镀覆层

[0048] 在铜或铜合金母材的表面形成由 Ni 或 Ni 合金构成的底材镀覆层。作为 Ni 合金,例如可举出: Ni-Pd 合金、Ni-Co 合金、Ni-Sn 合金。在底材镀覆中,从镀覆速度快、成本低等理由出发,特别优选单独镀 Ni。底材镀覆层可通过例如:电镀镍或非电解镀镍之类的湿式镀覆、或 CVD、PVD 之类的干式镀覆而获得。从生产率、成本的观点出发,优选电镀。

[0049] 回流焊处理后的底材镀覆层的厚度为 $0.2\sim 1.5\mu\text{m}$,优选 $0.3\sim 1.0\mu\text{m}$ 。底材镀覆层的厚度不足 $0.2\mu\text{m}$ 时,则无法抑制加热时母材成分的扩散,接触电阻增大。另一方面,回流焊后的底材镀覆层的厚度超过 $1.0\mu\text{m}$ 时,则成为弯曲加工中破裂发生的原因。由于底材镀覆层即使经回流焊处理,厚度也基本不变,因此为了在回流焊处理后使底材镀覆层的

厚度为上述范围,在回流焊处理前以所述范围的厚度进行底材镀覆即可。

[0050] 由 Cu-Sn 合金构成的中间镀覆层

[0051] 回流焊处理后的由 Cu-Sn 合金构成的中间镀覆层的厚度为 $0.1 \sim 1.5 \mu\text{m}$, 优选 $0.3 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 。由于 Cu-Sn 合金是硬质的, 因而中间镀覆层以 $0.1 \mu\text{m}$ 以上的厚度存在时, 有助于插入力的降低。另一方面, 中间镀覆层的厚度超过 $1.5 \mu\text{m}$ 时, 则成为弯曲加工中破裂发生的原因。

[0052] 为了获得这种厚度的中间镀覆层, 可以使回流焊处理前的镀 Cu 或 Cu 合金层的厚度为 $0.05 \sim 1.2 \mu\text{m}$, 优选 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 。镀 Cu 或 Cu 合金层的厚度若不足 $0.05 \mu\text{m}$, 则得到的 Cu-Sn 合金层的厚度变得不充分, 相反地, 镀 Cu 或 Cu 合金层的厚度超过 $1.2 \mu\text{m}$ 时, 则 Cu-Sn 合金层变得过厚, 或即使回流焊处理后仍容易残存镀 Cu 层。

[0053] 镀 Cu 或 Cu 合金层, 在回流焊处理时被 Cu-Sn 合金层形成所消耗, 其最大厚度优选为不足 $0.3 \mu\text{m}$, 更优选为零。原因是残存镀 Cu 或 Cu 合金层时, 会因长时间置于高温下而消耗表面的镀 Sn 层而形成 Cu-Sn 合金层, 使得接触电阻或焊接性发生劣化。但是, 镀 Cu 层全部被消耗后镀 Sn 层仍为熔融状态 (回流焊过度) 时, 则镀 Ni 层扩散至熔融了的镀 Sn 层, 有时导致不优选的结果。因此, 可使镀 Cu 层不为 0, 即超过 0、不足 $0.3 \mu\text{m}$ 地将镀 Cu 层积极地残留。镀 Cu 层残存时, 存在残存为层状的情形与残存为岛状的情形。

[0054] 作为回流焊处理前的“镀 Cu 或 Cu 合金”, 除了单独镀 Cu 之外, 可举出例如: 镀 Cu-Ni 合金、Cu-Zn 合金、Cu-Sn 合金之类的铜合金。它们之中, 从易于管理镀覆浴、获得均一的被膜、成本廉价等理由出发, 特别优选单独镀 Cu。Cu 或 Cu 合金的镀覆层可以通过例如电镀铜或非电解镀铜之类的湿式镀覆、或者 CVD 或 PVD 之类的干式镀覆来获得。从生产率、成本的观点出发, 优选电镀。

[0055] 因此, 采用镀 Cu 合金作为镀 Cu 或 Cu 合金的情形, 或如后述, 采用镀 Sn 合金作为镀 Sn 或 Sn 合金的情形中, 镀 Cu-Sn 合金中也有时会含有 Cu 及 Sn 以外的元素, 但在本发明中, 那样的情形也称作“镀 Cu-Sn 合金”。

[0056] 形成中间镀覆层的 Cu-Sn 合金的晶粒的平均粒径对镀 Sn 材料的耐热性造成影响。平均粒径小的优选, 具体地, 使从断面观察中间镀覆层时的 Cu-Sn 合金的平均结晶粒径为 $0.05 \mu\text{m}$ 以上、不足 $0.5 \mu\text{m}$ 。Cu-Sn 合金的晶粒的平均结晶粒径优选为不足 $0.4 \mu\text{m}$ 。其中, 结晶粒径若过小, 则产生 Cu-Sn 合金层的强度增加, 弯曲加工性变差等不良情况, 因此该晶粒的平均粒径优选为 $0.05 \mu\text{m}$ 以上。本发明所涉及的形成中间镀覆层的 Cu-Sn 合金的平均结晶粒径典型地为 $0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$ 。

[0057] 此外, 随着形成中间层的 Cu-Sn 合金的晶粒之中, 贯通中间层的晶粒的数量的比例增加, 耐热性降低。因此, 这类贯通粒子的比例优选为低的, 具体地, 使贯通 Cu-Sn 合金层的晶粒的数量的比例为 60% 以下, 优选为 50% 以下。贯通粒子的比例典型地为 30 ~ 60%。本发明中, 贯通粒子的比例是指, 形成前述中间镀覆层的 Cu-Sn 合金的晶粒之中, 与邻接于该镀覆层的两侧的层同时接触的晶粒的数量的比例。

[0058] 进一步地, Cu-Sn 合金的中间镀覆层表面的平均粗糙度 Ra 对插入力造成影响, 可以一定程度地提高粗糙度。其中, 粗糙度极端地大时, Sn 层与 Cu-Sn 层的接触面积增大, 因此 Cu 层向 Sn 层的扩散受到促进, 耐热性降低。因此, 使中间镀覆层表面的平均粗糙度 Ra 为 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 。中间镀覆层表面的平均粗糙度 Ra 优选为 $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$, 更优选为 $0.15 \sim$

0.25 μm 。

[0059] Sn 为熔融状态期间, Cu 会熔解并向 Sn 扩散。此时, 由于 Cu 波状地扩散, 故形成表面粗糙度大的 Cu-Sn 合金层表面。如果 Sn 为熔融状态的时间长, 则 Cu 的扩散会进一步进行, 粗糙度变大。熔融至凝固的时间超过 5 秒时, Cu-Sn 合金层的表面粗糙度容易超过 0.5 μm 。因此, 熔融至凝固的时间优选为 5 秒以下。另一方面, 考虑到线上的制造时, 若熔融至凝固的时间不足 0.5 秒, 则产生未熔融部分的可能性变高, 本身难以得到具有一定厚度的 Cu-Sn 合金层。应予说明, Cu-Sn 合金表面粗糙度只要不添加光泽剂或添加剂, 一般为 0.1 μm 以上。

[0060] 回流焊的总时间越长, 则 Cu 向 Sn 的扩散越进行, 所形成的 Cu-Sn 合金粒子越成长。总时间超过 30 秒的回流焊中, 从断面观察 Cu-Sn 合金层时的结晶粒径为 0.5 μm 以上。

[0061] 回流焊的条件优选尽量为低温。较低温度的回流焊中, 不仅抑制过量 Cu 的熔融、扩散的进行, 抑制纯 Sn 的消耗, 而且在扩散过程中新晶粒容易形成, 且难以形成从 Ni 层贯通至 Sn 层的晶粒。其中, 温度过低时, 则产生回流焊不良, 因此使镀覆材料的最高到达温度为 250 ~ 350℃ 的回流焊条件即可。

[0062] 因此, 对形成中间镀覆层的 Cu-Sn 合金的平均结晶粒径、贯通粒子的比例及平均粗糙度 Ra 进行控制时, 重要的是在回流焊处理时, 使镀覆材料的最高到达温度为 250 ~ 350℃, 优选 280 ~ 320℃, 使表面 Sn 层熔融后进行冷却直至凝固为止的时间为 0.5 ~ 5 秒, 优选 0.5 ~ 2 秒, 且使回流焊处理的总时间为 30 秒以内、优选 5 ~ 15 秒。

[0063] 表面 Sn 层熔融后冷却直至凝固为止的时间可通过下述方式给出, 即, 用反射浓度计测定表面的光泽度, 确认 Sn 的熔融后开始冷却, 测定镀覆材料的温度低于 Sn 的熔点为止的时间。

[0064] 回流焊处理的总时间可通过下述方式给出, 即, 测量镀覆材料的温度到达 50℃ 时起直至到达回流焊温度后再次回到 50℃ 为止的时间。

[0065] 由 Sn 或 Sn 合金构成的表面镀覆层

[0066] 回流焊处理后的由 Sn 或 Sn 合金构成的表面镀覆层的厚度为 0.1 ~ 1.5 μm , 优选 0.2 ~ 1.0 μm 。厚度为不足 0.1 μm 时, 则高温环境下的焊料润湿性或接触电阻的劣化会受到显著促进, 超过 1.5 μm 时, 则插入力显著增大。为了在回流焊处理后使表面镀覆层的厚度为上述范围, 可以使回流焊处理前的表面镀覆层的厚度为 0.3 ~ 1.7 μm , 优选 0.4 ~ 1.2 μm 。回流焊处理前的表面镀覆层的厚度若不足 0.3 μm , 则 Sn 成分会因回流焊处理而向镀 Cu 或 Cu 合金层扩散而被消耗, 因此在回流焊处理后无法残存所需厚度的表面镀覆层。此外, 厚度超过 1.7 μm 时, 即使回流焊处理后也会残存超过所需厚度的表面镀覆层。

[0067] 作为“Sn 或 Sn 合金”, 除了单独镀 Sn 之外, 可举出例如 Sn-Ag 合金、Sn-Bi 合金、Sn-Zn 合金、Sn-Pb 合金之类的镀 Sn 合金。它们之中, 从镀覆浴的安全性、管理的容易性、可在较低温度下进行热处理等理由出发, 特别优选单独镀 Sn。Sn 或 Sn 合金的镀覆层, 可通过例如电镀 Sn 或非电解镀 Sn 之类的湿式镀覆、或者 CVD 或 PVD 之类的干式镀覆来获得。从生产率、成本的观点出发, 优选电镀。

[0068] 实施例

[0069] 以下表示本发明的实施例, 但它们仅用于例示, 而不欲限定本发明。

[0070] 1. 评价方法

[0071] 各试验片的评价如下述地进行。

[0072] [镀覆厚度]

[0073] 回流焊处理前的镀 Ni 层的厚度通过荧光 X 射线膜厚计 (エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社制、型号 SEA5100) 来测定。镀 Cu 层的厚度,在镀 Ni 上进行了镀 Cu 的状态下通过电解式膜厚计 (電測株式会社制、型号 CT-3) 来测定。镀 Sn 层的厚度通过荧光 X 射线膜厚计 (同上) 来测定。对于各镀覆层,以 5 处的平均值为镀覆层的厚度。

[0074] 回流焊处理后的镀 Ni 层的厚度通过荧光 X 射线膜厚计 (同上) 来测定。镀 Cu 层、镀 Sn 层的厚度通过电解式膜厚计 (同上) 来测定。对于各镀覆层,以 5 处的平均值为镀覆层的厚度。此外,进行基于 TEM 的断面观察,将观察视野在宽度方向上 9 等分,将整个宽度作为 9 而对 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9 处的 Cu-Sn 扩散层的厚度 (计 10 点) 进行实测,以其平均值作为 Cu-Sn 扩散层的厚度。

[0075] [形成中间镀覆层的 Cu-Sn 合金的平均结晶粒径]

[0076] 以日立制的集束离子束加工观察装置 FB-2100 对各试验片进行加工,使镀覆断面露出后,用日立制的扫描透射电子显微镜 (TEM) HD-2700 (加速电压 :200kV、射束尺寸 :0.2nm) 对 Cu-Sn 合金的中间镀覆层的断面进行观察 (倍率 27800 倍、观察视野 $1.3\mu\text{m}\times 1.3\mu\text{m}$)。对于 Cu-Sn 合金的各晶粒,实测在镀覆厚度方向上能画出的最长直线、和在与镀覆厚度方向垂直的方向上能画出的最长直线的长度,由两者的平均算出各个结晶粒径。这样算出视野中全部 Cu-Sn 合金的结晶粒径,以其平均作为 Cu-Sn 合金的平均结晶粒径。图 1 中例示性地显示对 No. 3 观察 Cu-Sn 合金的中间镀覆层的断面时的 TEM 画像。

[0077] [贯通中间镀覆层的 Cu-Sn 合金粒子的比例]

[0078] 以日立制的集束离子束加工观察装置 FB-2100 对各试验片进行加工,使镀覆断面露出后,通过日立制的扫描透射电子显微镜 (TEM) HD-2700 (加速电压 :200kV、射束尺寸 :0.2nm) 对 Cu-Sn 合金的中间镀覆层的断面进行观察 (倍率 27800 倍、观察视野 $1.3\mu\text{m}\times 1.3\mu\text{m}$)。将与邻接的镀覆层 (镀 Ni 层或镀 Cu 层与 Sn 层) 两者接触的晶粒作为贯通粒,对视野中全部 Cu-Sn 合金的晶粒的数量和其中的贯通粒的数量进行计数,算出贯通粒的比例。图 1 中例示性地显示对 No. 3 观察 Cu-Sn 合金的中间镀覆层的断面时的 TEM 画像。此外,图 2 是在图 1 中注上镀覆层界面及晶界,并在各晶粒上标注了字母得到的图。19 个晶粒 A ~ S 之中, A、C、D、H、L、R 及 S 这 7 个是贯通粒,故此时,贯通粒的比例为 $7/19 = 36.8\%$ (约 35%)。

[0079] [镀 Cu-Sn 合金层表面的平均粗糙度 (Ra)]

[0080] 将各试验片的表面 Sn 层进行化学性研磨而完全除去后,通过三鹰光器制的非接触型三维形状测定装置 NH-3 (He-Ne 激光、波长 :633nm 输出 :1.8mW) 对 Cu-Sn 合金层表面的粗糙度进行测定。

[0081] [焊接性]

[0082] 将各试验片在 155℃ 下 16 小时大气加热后,对焊接性进行测定。使用レスカ社制可焊性测试仪 (solder checker) SAT-5000,通过弧面状沾焊料法 (meniscograph method) 来测定焊料润湿时间 T_2 。试料尺寸 :宽 10mm× 长 20mm、焊剂 :25% 松香 - 甲醇溶液、焊料温度 :250℃、焊料组成 :Sn-3.0Ag-0.5Cu (千住金属制 705M)、浸渍速度 :20mm/sec、浸渍时间 :10 秒钟、浸渍深度 :2mm。

[0083] [接触电阻]

[0084] 将各试验片在 155℃ 下 1000 小时大气加热,然后对接触电阻进行测定。使用山崎精機社制的电接点模拟器 CRS-1,用四端子法进行测定。探针:金探针,接触荷重:50g,滑动速度:1mm/min、滑动距离:1mm。

[0085] [插入力]

[0086] 将各试验片加压加工为 090 型插入式端子 (maleterminal) (宽:2.3mm、厚:0.64mm) 的形状后,使用アイコーエンジニアリング制的桌上荷重测定器 1310NR,测定与接口式端子 (femaleterminal) 嵌合时的荷重。接口式端子:住友電装制 090 型 SMTS 端子、插入速度:50mm/min、插入距离:5mm/min。

[0087] 2. 试验片的制作

[0088] 准备 17 片具有 Zn:30 质量% - 剩余部分为 Cu 及不可避免的杂质的组成的铜合金条 (板厚 0.32mm×宽 30mm×长 100mm),按以下程序对各自实施镀覆。

[0089] (程序 1) 在碱性水溶液中将试料制为阴极、进行电解脱脂。

[0090] (程序 2) 使用 10 质量%硫酸水溶液进行酸洗。

[0091] (程序 3) 使用含有硫酸镍 250g/L、氯化镍 45g/L、硼酸 40g/L 的镀镍浴,在温度 55℃、电流密度 4.0A/dm² 的条件下实施镀 Ni。镀 Ni 层的厚度由电镀时间来进行调整。此时各试验片的镀 Ni 层的厚度示于表 1。

[0092] (程序 4) 使用含有硫酸铜 200g/L、硫酸 60g/L 的镀铜浴,在温度 30℃、电流密度 2.3A/dm² 的条件下实施镀 Cu。镀 Cu 层的厚度由电镀时间来进行调整。此时各试验片的镀 Cu 层的厚度示于表 1。

[0093] (程序 5) 使用含有氧化亚锡 40g/L、苯酚磺酸 270g/L、表面活性剂 5g/L 的镀 Sn 浴,在温度 45℃、电流密度 4.0A/dm² 的条件下实施镀 Sn。镀 Sn 层的厚度由电镀时间来进行调整。此时各试验片的镀 Sn 层的厚度示于表 1。

[0094] (程序 6) 表 1 所记载的条件下进行回流焊处理。回流焊处理后的各试验片的镀覆厚度也示于表 1。

[0095] [表 1]

[0096]

No.	回流焊前镀覆厚度 (μm)			回流焊条件				回流焊后镀覆厚度(μm)			
	Ni	Cu	Sn	材料的 最高温度 ($^{\circ}\text{C}$)	熔融至凝固 为止的时间(秒)	回流焊的 总时间(秒)		Ni	Cu	CuSn	Sn
1	0.5	0.2	0.8	300	1	8		0.5	0	0.38	0.58
2	1.2	0.3	0.7	300	1	8		1.2	0.25	0.41	0.45
3	0.6	0.25	1.3	300	1	8		0.6	0.12	0.20	1.12
4	0.9	0.25	1	280	1	10		0.9	0.05	0.42	0.86
5	0.6	0.2	0.6	280	1	10		0.6	0	0.4	0.34
6	0.6	0.3	0.6	300	1	8		0.6	0.1	0.38	0.42
7	0.9	0.4	1.3	280	10	25		0.9	0	0.82	0.9
8	0.6	0.2	0.8	400	2	5		0.6	0	0.43	0.59
9	1.2	0.5	1	250	5	45		1.2	0	0.94	0.54
10	0.6	0.3	0.9	250	5	60		0.6	0	0.61	0.6
11	0.1	0.3	0.5	280	1	10		0.1	0.1	0.4	0.3
12	0.9	0.9	0.9	280	1	10		0.9	0.63	0.51	0.68
13	0.4	0.1	1.1	280	0.05	10		0.4	0.09	0.05	1
14	0.6	0.2	0.25	280	1	10		0.6	0	0.32	0.08
15	0.6	0.4	2	280	1	10		0.6	0.12	0.45	1.82
16	无	0.3	0.8	280	1	10		无	0.12	0.3	0.71
17	0.6	无	0.8	280	1	10		0.42	无	—	0.48

[0097] 3. 结果

[0098] 对于由以上程序而得的各试验片,将各特性评价得到的结果示于表 2。

[0099] [表 2]

[0100]

No.	镀 Cu-Sn 合金层			性能		
	粒径 (μm)	贯通粒 (%)	粗糙度 (μm)	焊接性 (秒)	接触电阻 ($\text{m}\Omega$)	插入力 (N)
1	0.42	55	0.30	1.5	2	4.7
2	0.36	50	0.21	2.2	5.5	4.7
3	0.12	35	0.25	1	2	5.5
4	0.18	20	0.20	1.2	1.8	5.1
5	0.05	0	0.12	2.5	6.7	4.5
6	0.43	50	0.05	2.7	4.7	5.4
7	0.38	50	0.60	5.4	28	5.1
8	0.45	80	0.27	4.5	25	4.8
9	0.72	55	0.32	3.2	15	4.7
10	1.66	60	0.19	4.2	25	5
11	0.46	35	0.32	10秒以上	52	4.4
12	0.41	50	0.40	10秒以上	38	5
13	0.35	45	0.42	10秒以上	113	5.3
14	0.3	55	0.32	10秒以上	18	4.2
15	0.38	50	0.28	1	4.5	6.8
16	0.4	45	0.36	3.4	40	5.1
17	-	-	-	10秒以上	130	4.8

[0101] No. 1 ~ No. 5 除了回流焊后各层的镀覆厚度, 镀 Cu-Sn 合金层的粒径、贯通粒及粗糙度也全部在优选范围内, 加热后也显示良好的焊接性与接触电阻, 插拔性也高。

[0102] No. 6 是镀 Cu-Sn 合金层表面的粗糙度小的例子。将 No. 2 与 No. 6 进行比较时, 它们回流焊后的各镀覆厚度近似, 镀 Cu-Sn 合金层的晶粒的粒径及贯通粒的比例也近似。然而, No. 2 的镀 Cu-Sn 合金层表面的粗糙度大, 插入力小。

[0103] No. 7 是镀 Cu-Sn 合金层表面的粗糙度高的例子。因此, 加热后的接触电阻高。

[0104] No. 8 是镀 Cu-Sn 合金层的贯通粒的比例高的例子。将 No. 1 与 No. 8 进行比较时, 它们回流焊后的各镀覆厚度近似, 镀 Cu-Sn 合金层的晶粒的粒径及表面粗糙度也近似。然而, No. 8 的贯通镀 Cu-Sn 合金层的晶粒的比例大, 加热后的接触电阻高。

[0105] No. 9 是镀 Cu-Sn 合金层的晶粒的平均粒径大的例子。将 No. 2 与 No. 9 进行比较时, 它们回流焊后的各镀覆厚度近似, 贯通镀 Cu-Sn 合金层的晶粒的比例也近似。然而, 形成镀 Cu-Sn 合金层的晶粒的大小与 No. 2 相比相当大, 因此接触电阻变差。

[0106] No. 10 是镀 Cu-Sn 合金层的晶粒的平均粒径更大的例子。将 No. 1 与 No. 10 进行比较时, 它们回流焊后的各镀覆厚度近似, 贯通镀 Cu-Sn 合金层的晶粒的比例也近似。然而, 形成镀 Cu-Sn 合金层的晶粒的大小与 No. 1 相比相当大, 因此接触电阻变差。

[0107] No. 11 是镀 Ni 层的厚度过小的例子, No. 12 是镀 Cu 层的厚度过大的例子, No. 13 是镀 Cu-Sn 合金层的厚度过小的例子, No. 14 是镀 Sn 层的厚度过小的例子。它们均耐热性显著地低。

[0108] No. 15 是镀 Sn 层的厚度过大的例子。插入力显著地高。

[0109] No. 16 是仅进行 Cu 底材镀覆与 Sn 表面镀覆的例子。耐热性低。

[0110] No. 17 是仅进行 Ni 底材镀覆与 Sn 表面镀覆的例子。焊接性和耐热性都低。



图 1

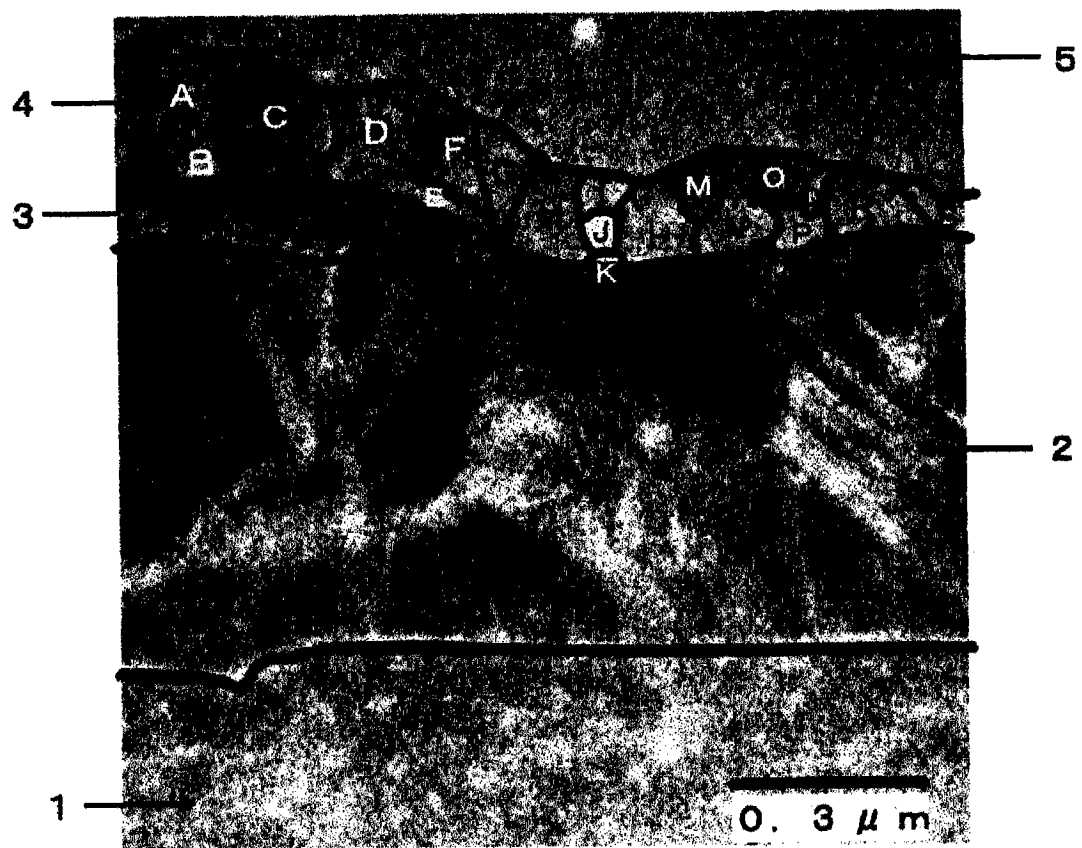


图 2