

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6103811号
(P6103811)

(45) 発行日 平成29年3月29日(2017.3.29)

(24) 登録日 平成29年3月10日(2017.3.10)

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

請求項の数 8 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2012-78748 (P2012-78748)	(73) 特許権者	000001199
(22) 出願日	平成24年3月30日(2012.3.30)		株式会社神戸製鋼所
(65) 公開番号	特開2013-209680 (P2013-209680A)		兵庫県神戸市中央区脇浜海岸通二丁目2番4号
(43) 公開日	平成25年10月10日(2013.10.10)	(74) 代理人	100100974
審査請求日	平成26年9月1日(2014.9.1)		弁理士 香本 薫
審判番号	不服2015-20158 (P2015-20158/J1)	(72) 発明者	鶴 将嘉
審判請求日	平成27年11月10日(2015.11.10)		山口県下関市長府港町14番1号 株式会社神戸製鋼所 長府製造所内
		合議体	
		審判長	鈴木 正紀
		審判官	河野 一夫
		審判官	河本 充雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接続部品用導電材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

銅合金板条からなる母材の表面に、Cu含有量が20～70at%で平均の厚さが0.2～3.0μmのCu-Sn合金被覆層と平均の厚さが0.2～5.0μmのSn被覆層がこの順に形成され、その材料表面はリフロー処理されていて、少なくとも一方向における算術平均粗さRaが0.15μm以上で、全ての方向における算術平均粗さRaが3.0μm以下であり、前記Sn被覆層の表面に前記Cu-Sn合金被覆層の一部が露出して形成され、前記Cu-Sn合金被覆層の材料表面露出面積率が3～75%であり、少なくとも一方向における平均の材料表面露出間隔が0.01～0.5mmである接続部品用導電材料において、前記Sn被覆層の表面に露出したCu-Sn合金被覆層が、Sn被覆層の間に不規則的に分布するランダム組織と母材の圧延方向に平行に延びる線状組織からなり、前記線状組織として長さ50μm以上、幅10μm以下のものが1mm²あたり35個以上含まれることを特徴とする接続部品用導電材料。

【請求項2】

圧延方向に垂直方向の摩擦係数が平行方向の摩擦係数より小さいことを特徴とする請求項1に記載された接続部品用導電材料。

【請求項3】

前記Sn被覆層の表面に露出する前記Cu-Sn合金被覆層の厚さが0.2μm以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載された接続部品用導電材料。

【請求項4】

10

20

前記母材の表面と前記Cu-Sn合金被覆層の間にさらにCu被覆層を有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載された接続部品用導電材料。

【請求項5】

前記母材の表面と前記Cu-Sn合金被覆層の間にさらにNi被覆層が形成されていることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載された接続部品用導電材料。

【請求項6】

前記Ni被覆層とCu-Sn合金被覆層との間にさらにCu被覆層を有することを特徴とする請求項5に記載された接続部品用導電材料。

【請求項7】

前記母材の表面は、少なくとも一方向における算術平均粗さRaが $0.3\mu\text{m}$ 以上で、全ての方向における算術平均粗さRaが $4.0\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載された接続部品用導電材料。

10

【請求項8】

前記母材の表面は、少なくとも一方向における凹凸の平均間隔Smが $0.01\sim 0.5\text{m}$ mであることを特徴とする請求項7に記載された接続部品用導電材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、主として自動車分野や一般民生分野で用いられるコネクタ用端子等の接続部品用導電材料に関し、特に雄端子と雌端子の挿抜に際しての摩擦の低減及び使用時の微摺動磨耗の低減が達成できるSnめっき付接続部品用導電材料に関する。

20

【背景技術】

【0002】

自動車の電装分野では、電子制御の多用及び高度化によりコネクタが多極化し、自動車の組立工程においてコネクタの挿入力が増大し、作業者の肉体的負担が増大している。このため、コネクタの低挿入力化が求められてきた。

コネクタの低挿入力化には、コネクタを構成する個々のSnめっき付端子の挿入力を低減する必要があるが、これまで(1)銅合金母材表面にNi下地層、Cu-Sn合金被覆層及びSn被覆層からなる表面被覆層を有するSnめっき付き接続部品用導電材料(特許文献1参照)、(2)微細な凹凸を形成した銅合金母材表面にNi下地層、Cu-Sn合金被覆層及びSn被覆層からなる表面被覆層を有し、Cu-Sn合金被覆層の一部が最表面に露出したSnめっき付き接続部品用導電材料(特許文献2,3参照)が提案され、自動車分野等において実際に使用されるケースが増えている。

30

【0003】

上記(1)のSnめっき付き接続部品用導電材料は、Sn被覆層の下に硬質なCu-Sn合金被覆層を形成したことにより、それ以前のSnめっき付き接続部品用導電材料に比べて、摩擦係数を3割程度低減することができる。また、上記(2)のSnめっき付き接続部品用導電材料は、最表面に露出した硬質なCu-Sn合金被覆層が荷重を受け持つため、摩擦係数を大幅に低減することが可能である。

端子材料として上記Snめっき付き接続部品用導電材料を使用することにより、コネクタを低挿入力化することができる。しかし、今後もコネクタの多極化が進展することが予想されるため、さらなる摩擦係数の低減が求められている。

40

【0004】

一方、コネクタの挿入力低減には端子の接圧を低くすることが有効である。しかし、接圧を低くすると、自動車のエンジンの振動及び走行に伴う振動により、雄端子と雌端子の間に微摺動が発生し、これにより端子表面のSnめっきが摩耗する。この摩耗により生じた摩耗粉が接点部へかみ込み、酸化して、接触抵抗及び発熱の増大をもたらす。この微摺動磨耗現象を防止するには、接圧をある程度大きくすることが有効であるが、接圧を大きくすると挿入力も増大してしまうため、接圧を大きくするにも限界がある。

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特許第4090302号公報

【特許文献2】特許第4024244号公報

【特許文献3】特許第4771970号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、このような従来技術の問題点に鑑みてなされたもので、従来の接続部品用導電材料（前記（1）、（2）参照）に比べ、さらに摩擦係数が低く、かつ耐微摺動摩耗性に優れた接続部品用導電材料を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、前記特許文献2、3に記載された接続部品用導電材料を発展させたものであり、銅合金板条からなる母材の表面に、Cu含有量が20～70at%で平均の厚さが0.2～3.0 μm のCu-Sn合金被覆層と平均の厚さが0.2～5.0 μm のSn被覆層がこの順に形成され、その材料表面はリフロー処理されていて、少なくとも一方向における算術平均粗さRaが0.15 μm 以上で、全ての方向における算術平均粗さRaが3.0 μm 以下であり、前記Sn被覆層の表面に前記Cu-Sn合金被覆層の一部が露出して形成され、前記Cu-Sn合金被覆層の材料表面露出面積率が3～75%であり、少なくとも一方向における平均の材料表面露出間隔が0.01～0.5mmである接続部品用導電材料において、前記Sn被覆層の表面に露出したCu-Sn合金被覆層が、Sn被覆層の間に不規則的に分布するランダム組織と母材の圧延方向に平行に延びる線状組織からなり、前記線状組織として長さ50 μm 以上、幅10 μm 以下のものが1mm²あたり35個以上含まれることを特徴とする。この接続部品用導電材料では、圧延方向に対し垂直方向の摩擦係数が平行方向の摩擦係数より小さくなる。

20

【0008】

前記接続部品用導電材料では、前記Sn被覆層の表面に露出する前記Cu-Sn合金被覆層の厚さ（露出部の厚さ）が0.2 μm 以上であることが望ましい。

前記接続部品用導電材料において、前記母材の表面と前記Cu-Sn合金被覆層の間にさらにCu被覆層を有していてもよい。

30

また、前記母材の表面と前記Cu-Sn合金被覆層の間にさらにNi被覆層が形成されていてよい。この場合、前記Ni被覆層とCu-Sn合金被覆層との間にさらにCu被覆層を有していてもよい。

さらに、前記母材の表面は、少なくとも一方向における算術平均粗さRaが0.3 μm 以上で、全ての方向における算術平均粗さRaが4.0 μm 以下であることが望ましく、さらに、少なくとも一方向における凹凸の平均間隔Smが0.01～0.5mmであることが望ましい。

なお、本発明において、Sn被覆層、Cu被覆層及びNi被覆層は、それぞれSn、Cu、Ni金属のほか、Sn合金、Cu合金及びNi合金を含む。

40

【発明の効果】

【0009】

本発明に係る接続部品用導電材料は、Sn被覆層の表面に露出するCu-Sn合金被覆層が、Sn被覆層の間に不規則的に分布するランダム組織に加えて、圧延方向に対し平行方向に延びる特定の形態の線状組織を所定以上の密度で含むことにより、特に圧延方向に対し垂直方向の摩擦係数が従来の接続部品用導電材料より低くなる。嵌合型端子等の接続部品を、挿入方向が圧延方向に垂直方向になるように、前記接続部品用導電材料（銅合金板条）から打抜き加工することで、挿入力を低減することができる。前記接続部品用導電材料は同方向の耐微摺動摩耗性にも優れている。

【図面の簡単な説明】

50

【 0 0 1 0 】

【図 1】実施例 No. 3 の試験材の最表面構造の走査電子顕微鏡組成像である。

【図 2】摩擦係数測定治具の概念図である。

【図 3】微摺動摩擦測定治具の概念図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 1 】

本発明に係る接続部品用導電材料において、Cu - Sn 合金被覆層中の Cu 含有量、Cu - Sn 合金被覆層の平均の厚さ、Sn 被覆層の平均の厚さ、材料表面の算術平均粗さ Ra、Cu - Sn 合金被覆層の材料表面露出面積率、材料表面に露出した Cu - Sn 合金被覆層の露出間隔、Sn 被覆層の表面に露出する Cu - Sn 合金被覆層の厚さ、Cu 被覆層の平均の厚さ、Ni 被覆層の平均の厚さ、母材表面の算術平均粗さ、及び母材表面の凹凸の平均間隔 Sm の各規定は、特許文献 2 と同じである。以下、これらの規定について一応説明した上で、本発明に係る接続部品用導電材料の特徴部分である、Sn 被覆層の表面に露出した Cu - Sn 合金被覆層の形態について具体的に説明する。

10

【 0 0 1 2 】

(1) Cu - Sn 合金被覆層中の Cu 含有量

Cu 含有量が 20 ~ 70 at % の Cu - Sn 合金被覆層は、Cu₆Sn₅ 相を主体とする金属間化合物からなる。Cu₆Sn₅ 相は Sn 被覆層を形成する Sn 又は Sn 合金に比べて非常に硬く、それを材料の最表面に部分的に露出形成すると、端子挿抜の際に Sn 被覆層の掘り起こしによる変形抵抗や凝着をせん断するせん断抵抗を抑制でき、摩擦係数を非常に低くすることができる。さらに、本発明では Cu₆Sn₅ 相が Sn 被覆層の表面に部分的に突出しているため、端子挿抜や振動環境下などにおける電気接点部の摺動・微摺動の際に接圧力を硬い Cu₆Sn₅ 相で受けて Sn 被覆層同士の接触面積を一段と低減できるため、摩擦係数をさらに低くすることができ、微摺動による Sn 被覆層の摩耗や酸化も減少する。一方、Cu₃Sn 相はさらに硬いが、Cu₆Sn₅ 相に比べて Cu 含有量が多いため、これを Sn 被覆層の表面に部分的に露出させた場合には、経時や腐食などによる材料表面の Cu の酸化物量などが多くなり、接触抵抗を増加させ易く、電氣的接続の信頼性を維持することが困難となる。また、Cu₃Sn 相は Cu₆Sn₅ 相に比べて脆いため、成形加工性などが劣るといった問題点がある。従って、Cu - Sn 合金被覆層の構成成分を、Cu 含有量が 20 ~ 70 at % の Cu - Sn 合金に規定する。この Cu - Sn 合金被覆層には、Cu₃Sn 相が一部含まれていてもよく、下地めっき層、母材及び Sn めっき中の成分元素などが含まれていてもよい。しかし、Cu - Sn 合金被覆層の Cu 含有量が 20 at % 未満では凝着力が増して摩擦係数を低くすることが困難となる上に、耐微摺動摩耗性も低下する。一方、Cu 含有量が 70 at % を超えると経時や腐食などによる電氣的接続の信頼性を維持することが困難となり、成形加工性なども悪くなる。従って、Cu - Sn 合金被覆層中の Cu 含有量を 20 ~ 70 at % に規定する。より望ましくは 45 ~ 65 at % である。

20

30

【 0 0 1 3 】

(2) Cu - Sn 合金被覆層の平均の厚さ

本発明では、Cu - Sn 合金被覆層の平均の厚さを、Cu - Sn 合金被覆層に含有される Sn の面密度 (単位 : g / mm²) を Sn の密度 (単位 : g / mm³) で除した値と定義する (下記実施例に記載した Cu - Sn 合金被覆層の平均の厚さ測定方法は、この定義に準拠するものである) 。 Cu - Sn 合金被覆層の平均の厚さが 0 . 2 μm 未満では、特に本発明のように Cu - Sn 合金被覆層を材料表面に部分的に露出形成させる場合には、高温酸化などの熱拡散による材料表面の Cu の酸化物量が多くなり、接触抵抗を増加させ易く、電氣的接続の信頼性を維持することが困難となる。一方、平均の厚さが 3 . 0 μm を超える場合には、経済的に不利であり、生産性も悪く、硬い層が厚く形成されるために成形加工性なども悪くなる。従って、Cu - Sn 合金被覆層の平均の厚さを 0 . 2 ~ 3 . 0 μm に規定する。より望ましくは 0 . 3 ~ 1 . 0 μm である。

40

【 0 0 1 4 】

50

(3) Sn被覆層の平均の厚さ

本発明では、Sn被覆層の平均の厚さを、Sn被覆層に含有されるSnの面密度(単位: g/mm^2)をSnの密度(単位: g/mm^3)で割った値と定義する(下記実施例に記載したSn被覆層の平均の厚さ測定方法は、この定義に準拠するものである)。Sn被覆層の平均の厚さが $0.2\mu m$ 未満では、熱拡散によりSn被覆層表面に拡散するCuの量が多くなることから、Sn被覆層表面のCuの酸化物量が多くなり、接触抵抗を増加させ易く、また耐食性も悪くなることから、電氣的接続の信頼性を維持することが困難となる。一方、平均の厚さが $5.0\mu m$ を超える場合には、経済的に不利であり、生産性も悪くなる。従って、Sn被覆層の平均の厚さを $0.2\sim 5.0\mu m$ に規定する。より望ましくは $0.5\sim 3.0\mu m$ である。

10

【0015】

(4) 材料表面の算術平均粗さRa

材料表面の全ての方向において算術平均粗さRaが $0.15\mu m$ 未満の場合、Cu-Sn合金被覆層の材料表面突出高さが全体に低く、電気接点部の摺動・微摺動の際に接圧力を硬いCu₆Sn₅相で受ける割合が小さくなり、特に、微摺動によるSn被覆層の摩耗量を低減することが困難となる。一方、いずれかの方向において算術平均粗さRaが $3.0\mu m$ を超える場合、高温酸化などの熱拡散による材料表面のCuの酸化物量が多くなり、接触抵抗を増加させ易く、電氣的接続の信頼性を維持することが困難となる。従って、材料表面の表面粗さは、少なくとも一方向の算術平均粗さRaが $0.15\mu m$ 以上、かつ全ての方向の算術平均粗さRaが $3.0\mu m$ 以下と規定する。より望ましくは $0.2\sim 2.0\mu m$ である。なお、本発明では、材料表面の圧延垂直方向において、算術平均粗さRaが最も大きくなる。

20

【0016】

(5) Cu-Sn合金被覆層の材料表面露出面積率

本発明では、Cu-Sn合金被覆層の材料表面露出面積率を、材料の単位表面積あたりに露出するCu-Sn合金被覆層の表面積に100をかけた値として算出する。Cu-Sn合金被覆層の材料表面露出面積率が3%未満では、Sn被覆層同士の凝着量が増し、さらに端子挿抜の際の接触面積が増加するため摩擦係数を低くすることが困難となり、耐微摺動摩耗性も低下する。一方、材料表面露出面積率が75%を超える場合には、経時や腐食などによる材料表面のCuの酸化物量などが多くなり、接触抵抗を増加させ易く、電氣的接続の信頼性を維持することが困難となる。従って、Cu-Sn合金被覆層の材料表面露出面積率を3~75%に規定する。より望ましくは10~50%である。

30

【0017】

(6) Cu-Sn合金被覆層の平均の材料表面露出間隔

本発明では、Cu-Sn合金被覆層の平均の材料表面露出間隔を、材料表面に描いた直線を横切るCu-Sn合金被覆層の平均の幅(前記直線に沿った長さ)とSn被覆層の平均の幅を足した値と定義する。Cu-Sn合金被覆層の平均の材料表面露出間隔が $0.01mm$ 未満では、高温酸化などの熱拡散による材料表面のCuの酸化物量が多くなり、接触抵抗を増加させ易く、電氣的接続の信頼性を維持することが困難となる。一方、平均の材料表面露出間隔が $0.5mm$ を超える場合には、特に小型端子に用いた際に低い摩擦係数を得ることが困難となる場合が生じてくる。一般的に端子が小型になれば、インデントやリブなどの電気接点部(挿抜部)の接触面積が小さくなるため、挿抜の際にSn被覆層同士のみでの接触確率が増加する。これにより凝着量が増すため、低い摩擦係数を得ることが困難となる。従って、Cu-Sn合金被覆層の平均の材料表面露出間隔を少なくとも一方向(特に圧延垂直方向)において $0.01\sim 0.5mm$ とすることが望ましい。より望ましくは、Cu-Sn合金被覆層の平均の材料表面露出間隔を全ての方向において $0.01\sim 0.5mm$ にする。これにより、挿抜の際のSn被覆層同士のみでの接触確率が低下する。さらに望ましくは全ての方向において $0.05\sim 0.3mm$ である。

40

【0018】

(7) Sn被覆層の表面に露出するCu-Sn合金被覆層の厚さ

50

本発明のようにCu-Sn合金被覆層の一部をSn被覆層の表面に露出させる場合、製造条件によりSn被覆層の表面に露出するCu-Sn合金被覆層の厚さが前記Cu-Sn合金被覆層の平均の厚さと比較して極めて薄くなる場合が生じる。なお本発明では、Sn被覆層の表面に露出するCu-Sn合金被覆層の厚さを、断面観察により測定した値と定義する（前記Cu-Sn合金被覆層の平均の厚さ測定方法とは異なる）。Sn被覆層の表面に露出するCu-Sn合金被覆層の厚さが0.2μm未満の場合、特に本発明のようにCu-Sn合金被覆層を材料表面に部分的に露出形成させる場合には、高温酸化などの熱拡散による材料表面のCuの酸化物量が多くなり、また耐食性も低下することから、接触抵抗を増加させ易く、電気的接続の信頼性を維持することが困難となる。従って、Sn被覆層の表面に露出するCu-Sn合金被覆層の厚さを0.2μm以上とすることが望ましい。より望ましくは0.3μm以上である。

10

【0019】

(8) Cu被覆層の平均の厚さ

黄銅や丹銅のようなZn含有Cu合金を母材として用いる場合などには、母材とCu-Sn合金被覆層の間にCu被覆層を有していてもよい。このCu被覆層はリフロー処理後にCuめっき層が残留したものである。Cu被覆層は、Znやその他の母材構成元素の材料表面への拡散を抑制するのに役立ち、はんだ付け性などが改善されることが広く知られている。Cu被覆層は厚くなりすぎると成形加工性などが劣化し、経済性も悪くなることから、Cu被覆層の厚さは3.0μm以下が好ましい。

Cu被覆層には、母材に含まれる成分元素等が少量混入していてもよい。また、Cu被覆層がCu合金からなる場合、Cu合金のCu以外の構成成分としてはSn、Zn等が挙げられる。Snの場合は50質量%未満、他の元素については5質量%未満が望ましい。

20

【0020】

(9) Ni被覆層の平均の厚さ

母材とCu-Sn合金被覆層の間（Cu被覆層がない場合）、又は母材とCu被覆層の間に、Ni被覆層が形成されていてもよい。Ni被覆層はCuや母材構成元素の材料表面への拡散を抑制して、高温長時間使用後も接触抵抗の上昇を抑制するとともに、Cu-Sn合金被覆層の成長を抑制してSn被覆層の消耗を防止し、また亜硫酸ガス耐食性が向上することが知られている。また、Ni被覆層自身の材料表面への拡散はCu-Sn合金被覆層やCu被覆層により抑制される。このことから、Ni被覆層を形成した接続部品用材料は、耐熱性が求められる接続部品に特に適する。Ni被覆層は厚くなりすぎると成型加工性などが劣化し、経済性も悪くなることから、Ni被覆層の厚さは3.0μm以下が好ましい。

30

Ni被覆層には、母材に含まれる成分元素等が少量混入していてもよい。また、Ni被覆層がNi合金からなる場合、Ni合金のNi以外の構成成分としては、Cu、P、Coなどが挙げられる。Cuについては40質量%以下、P、Coについては10質量%以下が望ましい。

【0021】

(10) Sn被覆層の表面に露出したCu-Sn合金被覆層の形態

Sn被覆層の表面に露出したCu-Sn合金被覆層の形態は、銅合金母材の表面を粗面化する手段としてバフ研磨等を用いた場合、例えば特許文献2の図2に示されるように、研磨方向（通常は圧延方向）に沿って長く伸びる線状組織となる。一方、母材の表面を粗面化する手段としてショットブラスト等により粗面化したワークロールを用いた場合、特許文献2の図3に示すように、Cu-Sn合金被覆層がSn被覆層の間に不規則的に分布した状態のランダム組織となるか、又は特許文献3の図9に示されるように、前記ランダム組織と圧延方向に沿って伸びる線状組織からなる混合組織となる。Sn被覆層の表面に露出したCu-Sn合金被覆層の形態が、上記ランダム組織又は混合組織からなる場合は、長く伸びた線状組織のみからなる場合より、圧延垂直方向及び圧延平行方向共に、摩擦係数がやや小さいことが分かっている。

40

一方、これまで、上記ランダム組織と混合組織の間で、摩擦係数の違いは見出されてい

50

なかったが、本発明者は、上記混合組織において、線状組織が一定以上の密度（ 1 mm^2 あたりの個数）で形成されたとき、摩擦係数が一層低減することを見出した。

本発明に係る接続部品用導電材料では、Sn被覆層の表面に露出したCu-Sn合金被覆層が、ランダム組織と線状組織からなり、圧延方向に対し平行方向に伸びる長さ $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上、幅 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の線状組織が 1 mm^2 あたり35個以上含まれる。長さ $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上、幅 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の線状組織の密度（ 1 mm^2 あたりの個数）は、本発明に係る接続部品用導電材料において、Sn被覆層の表面に露出したCu-Sn合金被覆層の形態を特徴付ける組織である。この線状組織の密度が35個以上より少ないと、特許文献2の接続部品用導電材料に比べて、圧延方向に垂直方向及び平行方向の摩擦係数の低減効果が小さい。

10

【0022】

次に、本発明に係る接続部品用導電材料の製造方法について説明する。

(1) 本発明に係る接続部品用導電材料は、基本的に特許文献2に記載された製造方法で製造することができる。

すなわち、まず、銅合金板条からなる母材の表面を粗面化して、少なくとも一方向における算術平均粗さRaが $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上で、全ての方向における算術平均粗さRaが $4.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下の表面粗さとする。前記母材の表面は、少なくとも一方向における凹凸の平均間隔Smが $0.01\sim 0.5\text{ mm}$ の表面粗さであることが望ましい。母材表面の粗面化に当たっては、ショットブラスト等により粗面化したワークロールで母材を圧延後、さらに母材を圧延平行方向に機械研磨（パフ研磨やブラシ研磨等）するか、逆に、母材を圧延平行方向に機械研磨した後、ショットブラスト等により粗面化した前記ワークロールで圧延する。あるいは、粗面化したワークロールによる圧延のみで、母材表面を粗面化することができる。この場合、やや粗めのパフ又はブラシ等を用いて圧延ロールを円周方向に研磨後（圧延ロールの円周方向に研磨目が形成される）、さらにショットブラストによる粗面化を行ったワークロール、あるいは圧延ロールをショットブラストにより粗面化後、さらにブラシ又はパフを用いて円周方向に研磨したワークロールを使用することが望ましい。なお、このような粗面化方法によれば、母材表面の算術平均粗さRaは、圧延垂直方向で最も大きくなる。

20

また、ワークロールによる圧延で母材表面を粗面化する場合、同一ロールで複数回の圧延（パス）を行うと、ロールの凹凸の形態によっては、最初の圧延で母材に転写された凹凸が2回目以降の圧延で母材に転写された凹凸とが緩衝して適正な凹凸が得られなくなることがあるため、1回の圧延で母材に凹凸を転写することが望ましい。従って、圧延加工率が大きく、複数回の圧延パスが必要になる場合は、その最終パスを粗面化されたワークロールで行なうことが望ましい。また、ロールの凹凸を母材に転写するには、凹凸を形成する圧延パスの圧下率が大きいほうが望ましく、その圧下率は10%以上、さらには15%以上、さらには20%以上が望ましい。

30

【0023】

(2) 続いて、粗面化した母材の表面にSnめっき層を形成し、又はCuめっき層とSnめっき層をこの順に形成した後、リフロー処理を行い、Cu-Sn合金被覆層と、Sn被覆層をこの順に形成する。

40

母材表面にSnめっき層のみを形成する場合、Cu-Sn合金被覆層はCu合金母材とSnめっき層から形成され、母材表面にCuめっき層とSnめっき層を形成する場合、Cu-Sn合金被覆層はCuめっき層とSnめっき層から形成される。Cuめっき層を形成する場合、母材とCuめっき層の間にNiめっき層を形成することもできる。リフロー処理後にも残留したCuめっき層がCu被覆層となる。

【0024】

(3) 粗面化した母材表面の算術平均粗さRaが、母材表面の全ての方向において $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 未満の場合、本発明の接続部品用導電材料の製造が非常に困難となる。具体的にいえば、リフロー処理後の材料表面の少なくとも一方向における算術平均粗さRaを $0.15\text{ }\mu\text{m}$ 以上とし、かつCu-Sn合金被覆層の材料表面露出面積率を3~75%としながら

50

、同時にSn被覆層の平均の厚さを0.2～5.0 μmとすることが非常に困難となる。一方、いずれかの方向において算術平均粗さRaが4.0 μmを超える場合、熔融Sn又はSn合金の流動作用によるSn被覆層表面の平滑化が困難となる。従って、母材の表面粗さは、少なくとも一方向の算術平均粗さRaが0.3 μm以上、かつ全ての方向の算術平均粗さRaが4.0 μm以下とする。この表面粗さとしたことにより、熔融Sn又はSn合金の流動作用(Sn被覆層の平滑化)に伴い、リフロー処理で成長したCu-Sn合金被覆層の一部が材料表面に露出する。

母材の表面粗さについては、より望ましくは、少なくとも一方向の算術平均粗さRaが0.4 μm以上かつ全ての方向の算術平均粗さRaが3.0 μm以下である。

【0025】

(4) 上記製造方法は、銅合金板条からなる母材の表面を粗化処理したうえで、該母材表面に直接に、あるいはNiめっき層やCuめっき層を介してSnめっき層を施し、続いてリフロー処理する方法であり、リフロー処理後の材料表面は、少なくとも一方向(特に圧延垂直方向)における平均の材料表面露出間隔が0.01～0.5 mmであることが望ましい。Cu合金母材又はCuめっき層と熔融したSnめっき層の間に形成されるCu-Sn合金被覆層は、通常、母材の表面形態を反映して成長するため、前記材料表面のCu-Sn合金被覆層の露出間隔は、母材表面の凹凸の平均間隔Smをおよそ反映する。従って、前記一方向において算出された凹凸の平均間隔Smが0.01～0.5 mmであることが望ましい。さらに望ましくは0.05～0.3 mmである。これにより、材料表面に露出するCu-Sn合金被覆層の露出形態を制御することが可能となる。

【0026】

(5) リフロー処理を行う場合のリフロー条件は、Snめっき層の熔融温度～600 × 3～30秒間とする。Sn金属の場合、加熱温度が230 未満では熔融せず、低すぎないCu含有量のCu-Sn合金被覆層を得るには、望ましくは240 以上であり、600 を越えると母材が軟化し、歪みが発生するとともに、高すぎるCu含有量のCu-Sn合金被覆層が形成され、接触抵抗を低く維持することができない。加熱時間が3秒未満では熱伝達が不均一となり、十分な厚みのCu-Sn合金被覆層を形成できず、30秒を越える場合には、材料表面の酸化が進行するため、接触抵抗が増加し、耐微摺動摩耗性も劣化する。

このリフロー処理を行うことにより、Cu-Sn合金被覆層が形成され、熔融Sn又はSn合金が流動してSn被覆層が平滑化され、0.2 μm以上の厚さを有するCu-Sn合金被覆層が材料表面に露出する。また、めっき粒子が大きくなり、めっき応力が低下し、ウイスカが発生しなくなる。いずれにしても、Cu-Sn合金層を均一に成長させるためには、熱処理はSn又はSn合金の熔融する温度で、300 以下のできるだけ少ない熱量で行うことが望ましい。

【実施例】

【0027】

Zn: 30質量%、残部Cuからなる厚さ4.5 mmの銅合金(黄銅)の鑄塊を、850 × 3時間均熱後、熱間圧延して1.5 mmの板厚とし、600 以上で焼き入れ、続いて冷間粗圧延、再結晶焼鈍、及び仕上げ冷間圧延を行い、仕上げ冷間圧延において表面粗化処理を行い又は行わず、板厚0.25 mmで、各々の表面粗さを有するCu合金母材に仕上げた。さらに低温焼鈍後、各々の厚さのNiめっき、Cuめっき及びSnめっきを施した後、280 で10秒間のリフロー処理を行って、表1に示す試験材No. 1～8を得た。表面粗化処理として、試験材No. 1, 5, 6は、ブラシ研磨とショットブラストで粗面化したワークロールを用いて圧下した。試験材No. 2～4は、ショットブラストにより粗面化したワークロールを用いて圧下し、続いて圧延方向に沿ってバフ研磨した。試験材No. 7, 8は表面粗化処理を行わなかった。

【0028】

試験材No. 1～8のCu合金母材の表面粗さ、Niめっき、Cuめっき及びSnめっきの平均の厚さは、下記要領で測定した。その結果を表1に示す。

表 1

No.	めつき層平均厚さ (μm)				表面被覆層平均厚さ (μm)			Cu-Sn 合金 中 Cu 含有 量 (%)	材料表面 粗さ Ra (μm)	Cu-Sn 合 金露出率 (%)	線状 Cu-Sn 合金密度 (個/mm ²)	母材粗さ	
	Niめつ き層	Cuめつ き層	Snめつ き層	Ni被 覆層	Cu-Sn 合金 被覆層	Sn被 覆層	Ra (μm)					Sm (mm)	
1	0.3	0.15	0.6	0.3	0.35	0.3	60	0.37	40	35	0.45	0.07	
2	-	0.2	2.3	-	0.55	2.0	55	1.25	50	50	2.80	0.25	
3	-	0.2	0.8	-	0.60	0.4	45	0.40	60	40	0.60	0.09	
4	0.3	0.2	0.9	0.3	0.50	0.5	50	0.57	50	80	0.72	0.15	
5	0.3	0.15	0.8	0.3	0.45	0.5	55	0.34	28	20	0.43	0.08	
6	-	0.2	0.9	-	0.45	0.6	58	0.44	50	5	0.68	0.14	
7	0.3	0.15	0.7	0.3	0.50	0.4	55	0.07	0	0	0.11	0.06	
8	-	0.15	1.0	-	0.45	0.5	55	0.05	0	0	0.09	0.04	

10

20

30

40

50

【 0 0 3 0 】

[C u 合金母材の表面粗さ測定]

接触式表面粗さ計（株式会社東京精密；サーフコム1400）を用いて、J I S B 0 6 0 1 - 1 9 9 4 に基づいて測定した。表面粗さ測定条件は、カットオフ値を 0 . 8 mm、基準長さを 0 . 8 mm、評価長さを 4 . 0 mm、測定速度を 0 . 3 mm / s、及び触針先端半径を 5 μ m R とした。

[N i めっきの平均の厚さ測定]

蛍光 X 線膜厚計（セイコーインスツルメンツ株式会社；S F T 3 2 0 0）を用いて、リフロー処理前の試験材の N i めっきの平均の厚さを算出した。測定条件は、検量線に S n / N i / 母材の 2 層検量線を用い、コリメータ径を 0 . 5 mm とした。N i めっき層の平均の厚さはリフロー処理の前後でほとんど変化しない。

10

【 0 0 3 1 】

[C u めっきの平均の厚さ測定]

ミクロトーム法にて加工したリフロー処理前の試験材の断面 S E M（走査型電子顕微鏡）を 1 0 , 0 0 0 倍の倍率で観察し、画像解析処理により C u めっきの平均の厚さを算出した。

[S n めっきの平均の厚さ測定]

蛍光 X 線膜厚計（セイコーインスツルメンツ株式会社；S F T 3 2 0 0）を用いて、リフロー処理前の試験材の S n めっきの平均の厚さを算出した。測定条件は、検量線に S n / 母材の単層検量線又は S n / N i / 母材の 2 層検量線を用い、コリメータ径を 0 . 5 mm とした。

20

【 0 0 3 2 】

続いて、得られた試験材 N o . 1 ~ 8 の表面被覆層構成及び材料表面粗さを、表 1 にあわせて示す。なお、C u - S n 合金被覆層の C u 含有量、C u - S n 合金被覆層の平均の厚さ、S n 被覆層の平均の厚さ、C u - S n 合金被覆層の材料表面露出面積率、C u - S n 合金被覆層の平均の材料表面露出間隔、材料表面に露出した C u - S n 合金被覆層の線状組織の密度、材料表面に露出する C u - S n 合金被覆層の厚さ、及び材料表面粗さについては、下記要領で測定した。

【 0 0 3 3 】

[C u - S n 合金被覆層の C u 含有量測定]

まず、試験材を p - ニトロフェノール及び苛性ソーダを成分とする水溶液に 1 0 分間浸漬し、S n 被覆層を除去した。その後、E D X（エネルギー分散型 X 線分光分析器）を用いて、C u - S n 合金被覆層の C u 含有量を定量分析により求めた。

30

[C u - S n 合金被覆層の平均の厚さ測定]

まず、試験材を p - ニトロフェノール及び苛性ソーダを成分とする水溶液に 1 0 分間浸漬し、S n 被覆層を除去した。その後、蛍光 X 線膜厚計（セイコーインスツルメンツ株式会社；S F T 3 2 0 0）を用いて、C u - S n 合金被覆層に含有される S n 成分の膜厚を測定した。測定条件は、検量線に S n / 母材の単層検量線又は S n / N i / 母材の 2 層検量線を用い、コリメータ径を 0 . 5 mm とした。得られた値を C u - S n 合金被覆層の平均の厚さと定義して算出した。

40

【 0 0 3 4 】

[S n 被覆層の平均の厚さ測定]

まず、蛍光 X 線膜厚計（セイコーインスツルメンツ株式会社；S F T 3 2 0 0）を用いて、試験材の S n 被覆層の膜厚と C u - S n 合金被覆層に含有される S n 成分の膜厚の和を測定した。その後、p - ニトロフェノール及び苛性ソーダを成分とする水溶液に 1 0 分間浸漬し、S n 被覆層を除去した。再度、蛍光 X 線膜厚計を用いて、C u - S n 合金被覆層に含有される S n 成分の膜厚を測定した。測定条件は、検量線に S n / 母材の単層検量線又は S n / N i / 母材の 2 層検量線を用い、コリメータ径を 0 . 5 mm とした。得られた S n 被覆層の膜厚と C u - S n 合金被覆層に含有される S n 成分の膜厚の和から、C u - S n 合金被覆層に含有される S n 成分の膜厚を差し引くことにより、S n 被覆層の平

50

均の厚さを算出した。

【 0 0 3 5 】

[C u - S n 合金被覆層の材料表面露出面積率測定]

試験材の表面を、E D X (エネルギー分散型 X 線分光分析器) を搭載した S E M (走査型電子顕微鏡) を用いて 2 0 0 倍の倍率で観察し、得られた組成像の濃淡 (汚れや傷等のコントラストは除く) から画像解析により C u - S n 合金被覆層の材料表面露出面積率を測定した。図 1 に N o . 3 の試験材の S E M 組成像を示す。

[C u - S n 合金被覆層の平均の材料表面露出間隔測定]

試験材の表面を、E D X (エネルギー分散型 X 線分光分析器) を搭載した S E M (走査型電子顕微鏡) を用いて 2 0 0 倍の倍率で観察し、得られた組成像から、材料表面に圧延方向に垂直方向に引いた直線を横切る C u - S n 合金被覆層の平均の幅 (前記直線に沿った長さ) と S n 被覆層の平均の幅を足した値の平均を求めることにより、C u - S n 合金被覆層の平均の材料表面露出間隔を測定した。

10

【 0 0 3 6 】

[材料表面に露出した C u - S n 合金被覆層の線状組織の密度測定]

試験材の表面を、E D X (エネルギー分散型 X 線分光分析器) を搭載した S E M (走査型電子顕微鏡) を用いて 2 0 0 倍の倍率で観察し、得られた組成像 1 mm^2 中に見られる C u - S n 合金被覆層のうち、圧延平行方向の長さが $50 \mu\text{m}$ 以上、幅が $10 \mu\text{m}$ 以下の線状組織の個数をカウントした。試験材 N o . 3 の表面の S E M 組成像を図 1 に示す。白く見える部分が最表面の S n 被覆層、黒く見える部分が材料表面に露出した C u - S n 合金被覆層である。C u - S n 合金被覆層は、白い S n 被覆層の間に不連続的に分散した状態のランダム組織と、圧延方向に沿って延びる線状組織からなる。

20

[材料表面に露出する C u - S n 合金被覆層の厚さ測定]

マイクロトム法にて加工した試験材の断面を S E M (走査型電子顕微鏡) を用いて 1 0 , 0 0 0 倍の倍率で観察し、画像解析処理により材料表面に露出する C u - S n 合金被覆層の厚さを算出した。

【 0 0 3 7 】

[材料表面粗さ測定]

接触式表面粗さ計 (株式会社東京精密 ; サーフコム 1 4 0 0) を用いて、J I S B 0 6 0 1 - 1 9 9 4 に基づいて測定した。表面粗さ測定条件は、カットオフ値を 0.8 mm 、基準長さを 0.8 mm 、評価長さを 4.0 mm 、測定速度を 0.3 mm/s 、及び触針先端半径を $5 \mu\text{m R}$ とした。なお、表面粗さ測定方向は、圧延方向に垂直な方向 (表面粗さが最も大きく出る方向) とした。

30

【 0 0 3 8 】

また、得られた試験材について、摩擦係数評価試験、高温放置後の接触抵抗評価試験、及び微摺動時の接触抵抗評価試験を、下記の要領で行った。その結果を、表 2 に示す。

【 0 0 3 9 】

【表 2】

表 2

No.	摩擦係数		高温放置後の接 触抵抗 (mΩ)	微摺動時の接 触抵抗 (mΩ)	
	圧延垂直	圧延平行			
発 明 例	1	0.24	0.26	0.3	5
	2	0.21	0.24	0.7	3
	3	0.23	0.24	0.9	4
	4	0.20	0.24	0.3	2
比 較 例	5	0.26	0.28	0.4	8
	6	0.27	0.27	1.1	6
	7	0.41	0.40	0.3	10
	8	0.56	0.57	1.0	20

10

【0040】

[摩擦係数評価試験]

嵌合型接続部品における電気接点のインデント部の形状を模擬し、図 2 に示すような装置を用いて評価した。まず、各試験材 (No. 1 ~ 8) から切り出した板材のオス試験片 1 を水平な台 2 に固定し、その上に試験材 No. 8 から切り出した半球加工材 (内径を 1.5 mm とした) のメス試験片 3 をおいて被覆層同士を接触させた。続いて、メス試験片 3 に 3.0 N の荷重 (錘 4) をかけてオス試験片 1 を押さえ、横型荷重測定器 (アイコーエンジニアリング株式会社; Model - 2152) を用いて、オス試験片 1 を水平方向に引っ張り (摺動速度を 80 mm/min とした)、摺動距離 5 mm までの最大摩擦力 F (単位: N) を測定した。オス試験片 1 の摺動方向は圧延方向に垂直方向及び平行方向とした。摩擦係数を下記式 (1) により求めた。なお、5 はロードセル、矢印は摺動方向である。

20

$$\text{摩擦係数} = F / 3.0 \dots (1)$$

【0041】

[高温放置後の接触抵抗評価試験]

各試験材に対し、大気中にて 160 × 120 hr の熱処理を行った後、接触抵抗を四端子法により、開放電圧 20 mV、電流 10 mA、無摺動の条件にて測定した。

30

【0042】

[微摺動時の接触抵抗評価試験]

嵌合型接続部品における電気接点のインデント部の形状を模擬し、図 3 に示すような摺動試験機 (株式会社山崎精機研究所; CRS - B1050CHO) を用いて評価した。まず、試験材 No. 8 から切り出した板材のオス試験片 6 を水平な台 7 に固定し、その上に各試験材 (No. 1 ~ 8) から切り出した半球加工材 (内径を 1.5 mm とした) のメス試験片 8 をおいて被覆層同士を接触させた。続いて、メス試験片 8 に 2.0 N の荷重 (錘 9) をかけてオス試験片 6 を押さえ、オス試験片 6 とメス試験片 8 の間に定電流を印加し、ステッピングモータ 10 を用いてオス試験片 6 を水平方向に摺動させ (摺動距離を 50 μm、摺動周波数を 1 Hz とした)、摺動回数 1000 回までの最大接触抵抗を四端子法により、開放電圧 20 mV、電流 10 mA の条件にて測定した。なお、オス試験片 6 の摺動方向は圧延方向に垂直方向とした。矢印は摺動方向である。

40

【0043】

表 2 に示すように、No. 1 ~ 4 は、表面被覆層構成に関して本発明に規定する要件を全て満たし、摩擦係数が低く、特に圧延方向に垂直方向の摩擦係数が低くなっている。また、高温長時間放置後の接触抵抗及び微摺動時の接触抵抗についても、優れた特性を示す。

一方、No. 5, 6 は、特許文献 2, 3 に記載された接続部品用導電材料に相当し、表

50

面被覆層構成に関して本発明に規定する要件のうち、材料表面に露出したCu-Sn合金被覆層の線状組織の密度の規定のみを満たさず、そのため、No. 1～4に比べると摩擦係数が高く、微摺動時の接触抵抗も高い。なお、No. 5, 6は、ブラシ研磨とショットブラストにより粗面化したワークロールで圧延して表面粗化処理を行っているが、圧下率が小さく、ブラシ研磨による研磨目も浅いため、材料表面に露出したCu-Sn合金被覆層の線状組織の密度が低く、摩擦係数及び微摺動時の接触抵抗の改善が十分でなかった。

また、No. 7, 8は、表面粗化処理を行わない通常母材を用いたもので、特許文献1に記載された接続部品用導電材料に相当し、Cu-Sn合金被覆層が材料表面に露出していないため、No. 5, 6に比べても、摩擦係数が高く、微摺動時の接触抵抗も高い。

【符号の説明】

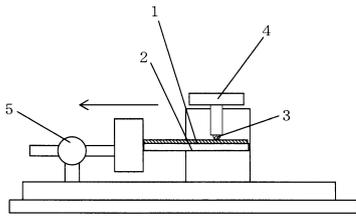
【0044】

- 1 オス試験片
- 2 台
- 3 メス試験片
- 4 錘
- 5 ロードセル
- 6 オス試験片
- 7 台
- 8 メス試験片
- 9 錘
- 10 ステッピングモータ

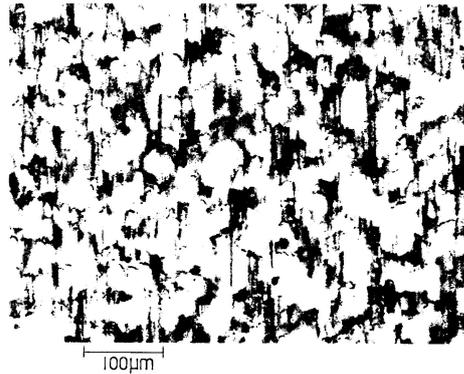
10

20

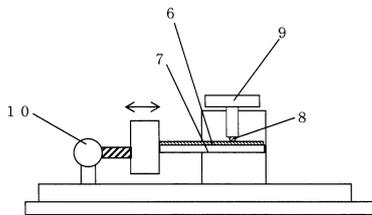
【図2】



【図1】



【図3】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2007-258156(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C25D 7/00