

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年7月29日(29.07.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/084532 A1

- (51) 国際特許分類:
C25D 7/00 (2006.01) C25D 5/50 (2006.01)
C25D 5/12 (2006.01) H01R 13/03 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/003219
- (22) 国際出願日: 2009年7月9日(09.07.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-009752 2009年1月20日(20.01.2009) JP
特願 2009-039303 2009年2月23日(23.02.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三菱伸銅株式会社(MITSUBISHI SHINDOH CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1408550 東京都品川区北品川4-7-35 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 櫻井健(SAKURAI, Takeshi) [JP/JP]; 〒9658522 福島県会津若松市扇町128-7三菱伸銅株式会社 若松製作所内 Fukushima (JP). 石川誠一(ISHIKAWA, Seiichi) [JP/JP]; 〒9658522 福島県会津若松市扇町128-7三菱伸銅株式会社 若松製作所内 Fukushima (JP). 久保田賢治(KUBOTA, Kenji) [JP/JP]; 〒9658522 福島県会津若松市扇町128

—7三菱伸銅株式会社 若松製作所内 Fukushima (JP). 玉川隆士(TAMAGAWA, Takashi) [JP/JP]; 〒9658522 福島県会津若松市扇町128-7三菱伸銅株式会社 若松製作所内 Fukushima (JP).

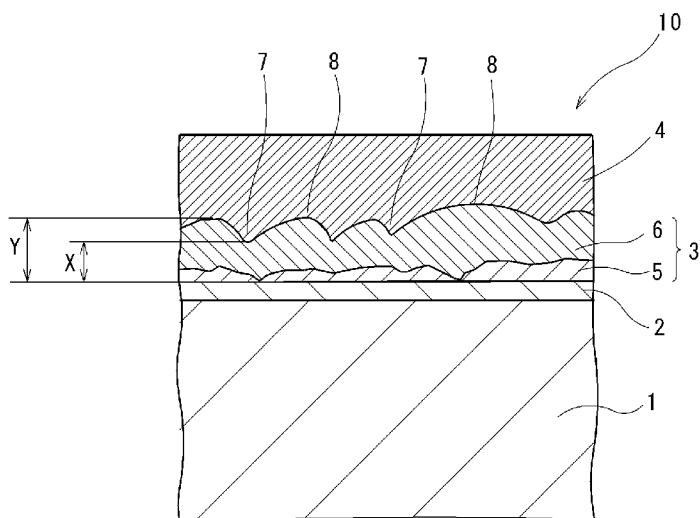
- (74) 代理人: 青山正和(AOYAMA, Masakazu); 〒1100006 東京都台東区秋葉原3-3 アキバビル701青陽特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

[続葉有]

(54) Title: CONDUCTIVE MEMBER AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 導電部材及びその製造方法

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a conductive member having a stable contact resistance, which is hardly separated and requires a small inserting/drawing force when used as a connector. The conductive member is characterized in that a Cu-Sn intermetallic compound layer (3) and an Sn surface layer (4) are formed in this order on the surface of a Cu substrate (1) through an Ni base layer (2); the Cu-Sn intermetallic compound layer (3) is composed of a Cu₃Sn layer (5) arranged on the Ni base layer (2) and a Cu₆Sn₅ layer (6) arranged on the Cu₃Sn layer (5); the Cu-Sn intermetallic compound layer (3) obtained by bonding the Cu₃Sn layer (5) and the Cu₆Sn₅ layer (6) is provided with recesses and projections in the surface which is in contact with the Sn surface layer (4); thicknesses X at the recessed portions (7) are set to 0.05-1.5 μm; the area coverage of the Cu₃Sn layer (5) relative to the Ni base layer (2) is not less than 60%; the ratio of the thicknesses Y at the projected portions (8) to the thicknesses at the recessed portions (7) in the Cu-Sn intermetallic compound layer (3) is 1.2-5; and the average thickness of the Cu₃Sn layer (5) is 0.01-0.5 μm.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2010/084532 A1

CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, 添付公開書類:
TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

【課題】安定した接触抵抗を有するとともに、剥離し難く、また、コネクタとして用いる場合に挿抜力を小さくする。【解決手段】 Cu系基材1の表面に、Ni系下地層2を介して、Cu-Sn金属間化合物層3、Sn系表面層4がこの順に形成されるとともに、Cu-Sn金属間化合物層3はさらに、Ni系下地層2の上に配置されるCu₃Sn層5と、Cu₃Sn層5の上に配置されるCu₆Sn₅層6とからなり、これらCu₃Sn層5及びCu₆Sn₅層6を合わせたCu-Sn金属間化合物層3のSn系表面層4と接する面に凹凸を有しており、その凹部7の厚さXが0.05~1.5 μmとされ、かつ、Ni系下地層2に対するCu₃Sn層5の面積被覆率が60%以上であり、Cu-Sn金属間化合物層3の凹部7に対する凸部8の厚さYの比率が1.2~5であり、Cu₃Sn層5の平均厚さは0.01~0.5 μmである。

明 細 書

発明の名称：導電部材及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、電気接続用コネクタ等に用いられ、Cu又はCu合金からなる基材の表面に複数のめっき層を形成した導電部材及びその製造方法に関する。

本出願は、2009年1月20日に日本に出願された特願2009-9752号、及び2009年2月23日に日本に出願された特願2009-39303号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 自動車の電気接続用コネクタやプリント基板の接続端子等に用いられる導電部材として、電気接続特性の向上等のために、Cu又はCu合金からなるCu系基材の表面にSn系金属のめっきを施したものが多く使用されている。

そのような導電部材として、例えば特許文献1から特許文献4記載のものがある。特許文献1から特許文献3記載の導電部材は、Cu又はCu合金からなる基材の表面にNi、Cu、Snを順にめっきして3層のめっき層を形成した後に、加熱してリフロー処理することにより、最表面層にSn層が形成され、Ni層とSn層との間にCu-Sn金属間化合物層（例えばCu₆Sn₅）が形成された構成とされている。また、特許文献4記載のものは、下地めっき層を例えばNi-FeやFe等から構成し、その上にCu、Snを順にめっきして、リフロー処理する技術とされている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第3880877号公報

特許文献2：特許第4090488号公報

特許文献3：特開2004-68026号公報

特許文献4：特開2003-171790号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ところで、このようなコネクタや端子が自動車のエンジン廻りのような例えば150℃程度にまで達する高温環境下で使用される場合、その高温に長時間さらされることにより、SnとCuとが互いに熱拡散して表面状態が経時変化し易く、接触抵抗が上昇する傾向がある。また、Cu系基材の表面にCuの拡散によってカーケンダルポイドが発生して、剥離が生じるおそれもあり、これらの解決が望まれている。

一方、特許文献4記載のものは、Fe-NiやFeの下地めっき層とCuとの密着性が悪く、剥離し易いという問題がある。

また、コネクタに用いる場合には、回路の高密度化に伴いコネクタも多極化し、自動車配線の組み立て時の挿入力が大きくなってきているため、挿抜力を小さくすることができる導電部材が求められている。

[0005] 本発明はこのような事情に鑑みてなされたもので、安定した接触抵抗を有するとともに、剥離し難く、また、コネクタとして用いる場合に挿抜力を小さくかつ安定させることができる導電部材及びその製造方法を提供する

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、かかる課題を解決するために、従来のめっき表面を分析したところ、従来技術のめっき材の断面は下地銅合金、Ni層、Cu₆Sn₅層、Sn系表面層の3層構造となっているが、Ni層の上のごく一部にCu₃Sn層が存在することを確認した。そして、このCu₆Sn₅層とCu₃Sn層とがNi層の上に所定の状態で混在していることが、高温時の接触抵抗、カーケンダルポイドの発生、コネクタでの使用時の挿抜力に影響することを見出した。

[0007] すなわち、本発明の導電部材は、Cu系基材の表面に、Ni系下地層を介して、Cu-Sn金属間化合物層、Sn系表面層がこの順に形成されるとともに、Cu-Sn金属間化合物層はさらに、前記Ni系下地層の上に配置さ

れる Cu_3Sn 層と、該 Cu_3Sn 層の上に配置される Cu_6Sn_5 層とからなり、これら Cu_3Sn 層及び Cu_6Sn_5 層を合わせた前記 $Cu-Sn$ 金属間化合物層の前記 Sn 系表面層と接する面に凹凸を有しており、その凹部の厚さが $0.05\sim 1.5\mu m$ とされ、かつ、前記 Ni 系下地層に対する Cu_3Sn 層の面積被覆率が 60% 以上であり、前記 $Cu-Sn$ 金属間化合物層の前記凹部に対する凸部の厚さの比率が $1.2\sim 5$ であり、前記 Cu_3Sn 層の平均厚さは $0.01\sim 0.5\mu m$ であることを特徴とする。

[0008] この導電部材は、 Ni 系下地層と Sn 系表面層との間の $Cu-Sn$ 金属間化合物層が、 Cu_3Sn 層と Cu_6Sn_5 層との二層構造とされ、その下層の Cu_3Sn 層が Ni 系下地層を覆い、その上から被さるように Cu_6Sn_5 層が存在している。この Cu_3Sn 合金層と Cu_6Sn_5 層とを合わせた $Cu-Sn$ 金属間化合物層は、その膜厚が必ずしも一様ではなく、凹凸を有しているが、その凹部の厚さが $0.05\sim 1.5\mu m$ であることが重要である。 $0.05\mu m$ 未満では、高温時に凹部から Sn が Ni 系下地層へと拡散し、 Ni 系下地層に欠損が発生するおそれがあり、その欠損により、基材の Cu が拡散して Cu_6Sn_5 層が表面まで達し、表面に Cu 酸化物が形成されることにより、接触抵抗が増大することになる。また、このとき、 Ni 系下地層の欠損部からの Cu の拡散により、カーケンダルポイドが発生し易い。一方、凹部の厚さが $1.5\mu m$ を超えると、 $Cu-Sn$ 合金層がもろくなり、曲げ加工時にめっき皮膜の剥離が発生しやすくなる。したがって、 $Cu-Sn$ 金属間化合物層の凹部の厚さは、 $0.05\sim 1.5\mu m$ が望ましい。

そして、このように所定の厚さの $Cu-Sn$ 金属間化合物層が Sn 系表面層の下層に配置されることにより、柔軟な Sn の下地を硬くして、多極コネクタなどで使用したときの挿抜力の低減及びそのバラツキの抑制を図ることができる。

[0009] また、 Ni 系下地層に対する Cu_3Sn 層の面積被覆率が 60% 以上としたのは、その被覆率が低いと、被覆されていない部分から高温時に Ni 系下地層の Ni 原子が Cu_6Sn_5 層に拡散して、 Ni 系下地層に欠損が発生し、そ

の欠損部分から基材のCuが拡散することにより上記の場合と同様に接触抵抗の増大やカーケンダルボイドの発生を招くからである。この高温時の接触抵抗の増大やカーケンダルボイドの発生を防止して、従来技術以上の耐熱性を実現するためには、Ni系下地層が少なくとも60%以上被覆されていることが必要であり、さらに80%以上の面積被覆率とすることが望ましい。

[0010] また、Cu-Sn金属間化合物層の凹部に対する凸部の厚さの比率が小さくなってCu-Sn金属間化合物層の凹凸が少なくなると、コネクタ使用時の挿抜力が低減して好ましいが、これが1.2未満であると、Cu-Sn金属間化合物層の凹凸がほとんどなくなってCu-Sn金属間化合物層が著しく脆くなり、曲げ加工時に皮膜の剥離が発生し易くなるため好ましくない。また、5を超え、Cu-Sn金属間化合物層の凹凸が大きくなると、コネクタとして用いたときの挿抜時にCu-Sn金属間化合物層の凹凸が抵抗となるため、挿抜力を低減する効果が乏しい。

[0011] また、Ni系下地層を被覆しているCu₃Sn層の平均厚みが0.01μm未満であると、Ni系下地層の拡散を抑える効果が乏しい。また、Cu₃Sn層の厚みが0.5μmを超えると、高温時にCu₃Sn層がCu₆Sn₅層に変化し、Sn系表面層を減少させ、接触抵抗が高くなるため好ましくない。

この平均厚さは、Cu₃Sn層の部分で、その厚さを複数個所測定したときの平均値である。

[0012] 本発明の導電部材において、前記Cu系基材と前記Ni系下地層との間にFe系下地層が介在しているとさらによく、前記Fe系下地層は、0.1~1.0μmの厚さであるとよい。

この導電部材において、FeはNiよりもCu₆Sn₅への拡散速度が遅いため、高温時にFe系下地層が耐熱性の高いバリア層として有効に機能し、表面の接触抵抗を安定して低く維持することができる。また、Feは硬いので、コネクタ端子等の使用において高い耐摩耗性を発揮する。そして、このFe系下地層とCu-Sn金属間化合物層との間にNi系下地層が介在していることにより、Fe系下地層とCu-Sn金属間化合物層との密着を良好

に維持できる。つまり、FeとCuとは固溶せず金属間化合物も形成しないため、層の界面に原子の相互拡散が起きず、これらの密着性を得ることはできないが、両者の間にバインダーとしてFeとCuとの双方と固溶可能なNi元素を介在させることにより、これらの密着性を向上させることができる。

また、外部環境により腐食して酸化物を形成し易いFeの上にNi系下地層を被覆することにより、Snめっき欠陥部からFeが表面に移動してFe酸化物が形成されることを防ぐ効果がある。

この場合、Fe系下地層が0.1 μ m未満と少ないと、Cu系基材1におけるCuの拡散防止機能が十分でなく、また、1.0 μ mを超えると、曲げ加工時にFe系下地層にクラックが生じ易くなって、好ましくないからである。

[0013] そして、本発明の導電部材の製造方法は、Cu系基材の表面に、Ni又はNi合金、Cu又はCu合金、Sn又はSn合金をこの順にめっきしてそれぞれのめっき層を形成した後、加熱してリフロー処理することにより、前記Cu系基材の上に、Ni系下地層、Cu-Sn金属間化合物層、Sn系表面層を順に形成した導電部材を製造する方法であって、前記Ni又はNi合金によるめっき層を電流密度が20~50 A/dm²の電解めっきにより形成し、前記Cu又はCu合金によるめっき層を電流密度が20~60 A/dm²の電解めっきにより形成し、前記Sn又はSn合金によるめっき層を電流密度が10~30 A/dm²の電解めっきにより形成し、前記リフロー処理は、前記めっき層を形成してから1~15分経過した後に、めっき層を20~75 $^{\circ}$ C/秒の昇温速度で240~300 $^{\circ}$ Cのピーク温度まで加熱する加熱工程と、前記ピーク温度に達した後、30 $^{\circ}$ C/秒以下の冷却速度で2~10秒間冷却する一次冷却工程と、一次冷却後に100~250 $^{\circ}$ C/秒の冷却速度で冷却する二次冷却工程とを有することを特徴とする。

高電流密度でのCuめっきは粒界密度を増加させ、均一な合金層形成を助けると同時に被覆率の高いCu₃Sn層を形成することが可能となる。Cuめ

っきの電流密度を $20\sim 60\text{ A/dm}^2$ としたのは、電流密度が 20 A/dm^2 未満ではCuめっき結晶の反応活性が乏しいため、合金化する際に平滑な金属間化合物を形成する効果が乏しく、一方、電流密度が 60 A/dm^2 を超えると、Cuめっき層の平滑性が低くなるため、平滑なCu-Sn金属間化合物層を形成することができないからである。

また、Snめっきの電流密度を $10\sim 30\text{ A/dm}^2$ としたのは、電流密度が 10 A/dm^2 未満ではSnの粒界密度が低くなって、合金化する際に平滑なCu-Sn金属間化合物層を形成する効果が乏しく、一方、電流密度が 30 A/dm^2 を超えると、電流効率が著しく低下するため望ましくないからである。

[0014] また、Niめっきの電流密度を 20 A/dm^2 以上とすることにより、結晶粒が微細化しリフローや製品化された後の加熱時にNi原子がSnや金属間化合物に拡散し難くなり、Niめっき欠損が減り、カーケンダルポイドの発生を防ぐことができる。一方、電流密度が 50 A/dm^2 を超えると、電解時のめっき表面での水素発生が激しくなり、気泡付着により皮膜にピンホールが発生し、これを起点として下地のCu系基材が拡散しカーケンダルポイドが発生し易くなる。このため、Niめっきの電流密度を $20\sim 50\text{ A/dm}^2$ とするのが望ましい。

[0015] また、高電流密度で電析したCuとSnは安定性が低く、室温においても合金化や結晶粒肥大化が発生し、リフロー処理で所望の金属間化合物構造をつくるのが困難になる。このため、めっき処理後、速やかにリフロー処理を行うことが望ましい。具体的には15分以内、望ましくは5分以内にリフロー処理を行うと良い。

従来技術よりも高電流密度でCu又はCu合金とSn又はSn合金のめっき処理を行い、なおかつ、めっき後、速やかにリフロー処理を行うことにより、リフロー時にCuとSnが活発に反応し、 Cu_3Sn 層によりNi系下地層を多く被覆し、均一な Cu_6Sn_5 層が生成される。

[0016] また、リフロー処理においては、加熱工程における昇温速度が 20°C/秒

未満であると、S nめっきが溶融するまでの間にC u原子がS nの粒界中を優先的に拡散し粒界近傍で金属間化合物が異常成長するため、被覆率の高いC u₃S n層が形成され難い。一方、昇温速度が75°C/秒を超えると、金属間化合物の成長が不十分かつC uめっきが過剰に残存し、その後の冷却において所望の金属間化合物層を得ることができない。

また、加熱工程でのピーク温度が240°C未満であると、S nが均一に溶融せず、ピーク温度が300°Cを超えると、金属間化合物が急激に成長しC u-S n金属間化合物層の凹凸が大きくなるので好ましくない。

さらに、冷却工程においては、冷却速度の小さい一次冷却工程を設けることにより、C u原子がS n粒内に穏やかに拡散し、所望の金属間化合物構造で成長する。この一次冷却工程の冷却速度が30°C/秒を超えると、急激に冷却される影響で金属間化合物は滑らかな形状に成長することができず、凹凸が大きくなる。冷却時間が2秒未満であっても同様に金属間化合物は滑らかな形状に成長することができない。冷却時間が10秒を超えると、C u₆S n₅層の成長が過度に進み、C u₃S n層の被覆率が低下する。この一次冷却工程は空冷が適切である。

そして、この一次冷却工程の後、二次冷却工程によって急冷して金属間化合物層の成長を所望の構造で完了させる。この二次冷却工程の冷却速度が100°C/秒未満であると、金属間化合物がより進行し、所望の金属間化合物形状を得ることができない。

このようにめっきの電析条件とリフロー条件を緻密に制御することによって、二層構造で凹凸が少なくC u₃S n層による被覆率の高いC u-S n金属間化合物層を得ることができる。

[0017] また、本発明の導電部材の製造方法は、C u系基材の表面に、F e又はF e合金、N i又はN i合金、C u又はC u合金、S n又はS n合金をこの順にめっきしてそれぞれのめっき層を形成した後、加熱してリフロー処理することにより、前記C u系基材の上に、F e系下地層、N i系下地層、C u-S n金属間化合物層、S n系表面層を順に形成した導電部材を製造する方法

であって、前記Fe又はFe合金によるめっき層を電流密度が $5 \sim 25 \text{ A/dm}^2$ の電解めっきにより形成し、前記Ni又はNi合金によるめっき層を電流密度が $20 \sim 50 \text{ A/dm}^2$ の電解めっきにより形成し、前記Cu又はCu合金によるめっき層を電流密度が $20 \sim 60 \text{ A/dm}^2$ の電解めっきにより形成し、前記Sn又はSn合金によるめっき層を電流密度が $10 \sim 30 \text{ A/dm}^2$ の電解めっきにより形成し、前記リフロー処理は、前記めっき層を形成してから $1 \sim 15$ 分経過した後に、めっき層を $20 \sim 75^\circ\text{C/秒}$ の昇温速度で $240 \sim 300^\circ\text{C}$ のピーク温度まで加熱する加熱工程と、前記ピーク温度に達した後、 30°C/秒 以下の冷却速度で $2 \sim 10$ 秒間冷却する一次冷却工程と、一次冷却後に $100 \sim 250^\circ\text{C/秒}$ の冷却速度で冷却する二次冷却工程とを有することを特徴とする。

Feめっきの電流密度が 5 A/dm^2 未満では、Feめっき粒子が肥大化し、Snの拡散を抑える効果が乏しく、一方、電流密度が 25 A/dm^2 を超えると、水素発生によるピンホールが生じ易くなって、好ましくない。

発明の効果

- [0018] 本発明によれば、二層構造のCu-Sn金属間化合物層のうち、下層を構成する Cu_3Sn 層がNi系下地層を適切に被覆するとともに、その上にさらに Cu_6Sn_5 層が形成されることにより、高温時のCuの拡散を防止し、表面状態を良好に維持して接触抵抗の増大を抑制することができるとともに、めっき皮膜の剥離やカーケンダルポイドの発生を防止し、さらに、コネクタ使用時の挿抜力を低減しそのバラツキを抑制することができる。

図面の簡単な説明

- [0019] [図1]本発明に係る導電部材の第1実施形態の表層部分をモデル化して示した断面図である。

[図2]本発明の製造方法に係るリフロー条件の温度と時間の関係をグラフにした温度プロファイルである。

[図3]第1実施形態の導電部材について実施例の表層部分における断面顕微鏡写真である。

[図4]比較例の導電部材の表層部分における断面顕微鏡写真である。

[図5]導電部材の動摩擦係数を測定するための装置を概念的に示す正面図である。

[図6]本実施例及び比較例の各導電部材における接触抵抗の経時変化を示すグラフである。

[図7]本発明に係る導電部材の第2実施形態の表層部分をモデル化して示した断面図である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明の実施形態を説明する。

(第1実施形態)

まず、第1実施形態について説明する。この第1実施形態の導電部材10は、例えば自動車の車載用コネクタの端子に用いられるものであり、図1に示すように、Cu系基材1の表面に、Ni系下地層2を介して、Cu-Sn金属間化合物層3、Sn系表面層4がこの順に形成されるとともに、Cu-Sn金属間化合物層3はさらに、Cu₃Sn層5とCu₆Sn₅層6とから構成されている。

Cu系基材1は、Cu又はCu合金から構成された例えば板状のものである。Cu合金としては、その材質は必ずしも限定されないが、Cu-Zn系合金、Cu-Ni-Si系(コルソン系)合金、Cu-Cr-Zr系合金、Cu-Mg-P系合金、Cu-Fe-P系合金、Cu-Sn-P系合金が好適であり、例えば、三菱伸銅株式会社製MSP1、MZC1、MAX251C、MAX375、MAX126が好適に用いられる。

Ni系下地層2は、Ni又はNi合金を電解めつきして形成されたものであり、Cu系基材1の表面に、例えば0.1~0.5μmの厚さに形成される。このNi系下地層2が0.1μm未満と少ないと、Cu系基材1のCuの拡散防止機能が十分でなく、また、0.5μmを超えると、歪みが大きくなって剥離し易いととともに、曲げ加工時に割れが生じ易くなる。

[0021] Cu-Sn金属間化合物層3は、後述するようにNi系下地層2の上をめ

つきしたCuと表面のSnとがリフロー処理によって拡散して形成された合金層である。このCu-Sn金属間化合物層3は、さらに、Ni系下地層2の上に配置されるCu₃Sn層5と、該Cu₃Sn層5の上に配置されるCu₆Sn₅層6とから構成されている。この場合、Cu-Sn金属間化合物層3全体としては凹凸が形成されており、その凹部7におけるCu₃Sn層5とCu₆Sn₅層6とを合わせた厚さXは、0.05~1.5μmとされる。

この凹部7の厚さXが0.05μm未満では、高温時に凹部7からSnがNi系下地層2へと拡散し、Ni系下地層2に欠損が発生するおそれがある。表面層4を形成しているSnは、端子の接触抵抗を低く維持するものであるが、Ni系下地層2に欠損が生じると、Cu系基材1のCuが拡散してCu-Sn合金層3が成長し、そのCu₆Sn₅層6が導電部材10の表面まで達し、これにより、表面にCu酸化物が形成され、接触抵抗を増大させることになる。また、このとき、Ni系下地層2の欠損部からのCuの拡散により、これらの界面にカーケンダルポイドも発生し易い。したがって、凹部7の厚さXは最低0.05μm必要であり、より好ましくは0.1μmあるとよい。

一方、凹部7におけるCu₃Sn層5とCu₆Sn₅合金層6とを合わせた厚さXが1.5μmを超えると、Cu-Sn金属間化合物層3がもろくなり、曲げ加工時にめっき皮膜の剥離が発生しやすくなる。

[0022] また、このCu-Sn金属間化合物層3の凹部7に対する凸部8の厚さの比率は1.2~5とされている。この比率が小さくなってCu-Sn金属間化合物層3の凹凸が少なくなると、コネクタ使用時の挿抜力が低減して好ましいが、これが1.2未満であると、Cu-Sn金属間化合物層3の凹凸がほとんどなくなってCu-Sn金属間化合物層3が著しく脆くなり、曲げ加工時に皮膜の剥離が発生し易くなる。また、凹部7に対する凸部8の厚さの比率が5を超えるほどに凹凸が大きくなると、コネクタとして用いたときの挿抜時にCu-Sn金属間化合物層3の凹凸が抵抗となるため、挿抜力を低減する効果が乏しい。

この凹部7に対する凸部8の比率は、例えば、凹部7の厚さXが $0.3\mu\text{m}$ で、凸部8の厚さYが $0.5\mu\text{m}$ であると、その比率(Y/X)は、1.67である。この場合、 Cu_3Sn 層5と Cu_6Sn_5 層6とを合わせたCu-Sn金属間化合物層3の厚さは、最大で $2\mu\text{m}$ とするのが望ましい。

[0023] また、このCu-Sn金属間化合物層3のうちの下層に配置される Cu_3Sn 層5は、Ni系下地層2を覆っており、その面積被覆率が60~100%とされている。この面積被覆率が60%未満となって低いと、被覆されていない部分から高温時にNi系下地層2のNi原子が Cu_6Sn_5 層6に拡散して、Ni系下地層2に欠損が発生するおそれがある。そして、その欠損部分からCu系基材1のCuが拡散することにより、Cu-Sn金属間化合物層3が成長して導電部材10の表面まで達し、これにより、表面にCu酸化物が形成され、接触抵抗が増大する。また、Ni系下地層2の欠損部からのCuの拡散により、カーケンダルポイドも発生し易い。

Ni系下地層2の少なくとも60%以上が Cu_3Sn 層5によって被覆されていることにより、高温時の接触抵抗の増大やカーケンダルポイドの発生を防止することができる。より望ましくは80%以上が被覆されているとよい。

この面積被覆率は、皮膜を集束イオンビーム(FIB; Focused Ion Beam)により断面加工し、走査イオン顕微鏡(SIM; Scanning Ion Microscope)で観察した表面の走査イオン像(SIM像)から確認することができる。

このNi系下地層2に対する面積被覆率が60%以上ということは、面積被覆率が100%満たない場合に、Ni系下地層2の表面には局部的に Cu_3Sn 層5が存在しない部分が生じることになるが、その場合でも、Cu-Sn金属間化合物層3の凹部7における Cu_3Sn 層5と Cu_6Sn_5 層6とを合わせた厚さが $0.05\sim 1.5\mu\text{m}$ とされているので、 Cu_6Sn_5 層6が $0.05\sim 1.5\mu\text{m}$ の厚さでNi系下地層2を覆っていることになる。

[0024] また、Cu-Sn金属間化合物層3の下層を構成している Cu_3Sn 層5においては、その平均厚さは $0.01\sim 0.5\mu\text{m}$ とされる。この Cu_3Sn 層

5は、Ni系下地層2を覆っている層であるので、その平均厚さが0.01 μm 未満と少ない場合には、Ni系下地層2の拡散を抑える効果が乏しくなる。また、0.5 μm を超えると、高温時にCu₃Sn層5がSnリッチのCu₆Sn₅層6に変化し、その分、Sn系表面層4を減少させ、接触抵抗が高くなるため好ましくない。この平均厚さは、Cu₃Sn層5が存在する部分で、その厚さを複数箇所測定したときの平均値である。

なお、このCu-Sn金属間化合物層3は、Ni系下地層2の上にめっきしたCuと表面のSnとが拡散することにより合金化したものであるから、リフロー処理等の条件によっては下地となったCuめっき層の全部が拡散してCu-Sn金属間化合物層3となる場合もあるが、そのCuめっき層が残る場合もある。このCuめっき層が残る場合は、そのCuめっき層は例えば0.01~0.1 μm の厚さとされる。

[0025] 最表面のSn系表面層4は、Sn又はSn合金を電解めっきした後にリフロー処理することによって形成されたものであり、例えば0.05~2.5 μm の厚さに形成される。このSn系表面層4の厚さが0.05 μm 未満であると、高温時にCuが拡散して表面にCuの酸化物が形成され易くなることから接触抵抗が増加し、また、はんだ付け性や耐食性も低下する。一方、2.5 μm を超えると、柔軟なSn系表面層4の下層に存在するCu-Sn金属間化合物層3による表面の下地を硬くする効果が薄れ、コネクタとしての使用時の挿抜力が増大し、コネクタの多ピン化に伴う挿抜力の低減を図り難い。

[0026] 次に、このような導電部材を製造する方法について説明する。

まず、Cu系基材として、Cu又はCu合金の板材を用意し、これを脱脂、酸洗等によって表面を清浄にした後、Niめっき、Cuめっき、Snめっきをこの順序で順次行う。また、各めっき処理の間には、酸洗又は水洗処理を行う。

Niめっきの条件としては、めっき浴に、硫酸ニッケル(NiSO₄)、ホウ酸(H₃BO₃)を主成分としたワット浴、スルファミン酸ニッケル(Ni(

$\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$) とホウ酸 (H_3BO_3) を主成分としたスルファミン酸浴等が用いられる。酸化反応を起こし易くする塩類として塩化ニッケル (NiCl_2) などが加えられる場合もある。また、めっき温度は $45 \sim 55^\circ\text{C}$ 、電流密度は $20 \sim 50 \text{ A/dm}^2$ とされる。

Cuめっきの条件としては、めっき浴に硫酸銅 (CuSO_4) 及び硫酸 (H_2SO_4) を主成分とした硫酸銅浴が用いられ、レベリングのために塩素イオン (Cl^-) が添加される。めっき温度は $35 \sim 55^\circ\text{C}$ 、電流密度は $20 \sim 60 \text{ A/dm}^2$ とされる。

Snめっきの条件としては、めっき浴に硫酸 (H_2SO_4) と硫酸第一錫 (SnSO_4) を主成分とした硫酸浴が用いられ、めっき温度は $15 \sim 35^\circ\text{C}$ 、電流密度は $10 \sim 30 \text{ A/dm}^2$ とされる。

[0027] いずれのめっき処理も、一般的なめっき技術よりも高い電流密度で行われる。その場合に、めっき液の攪拌技術が重要となるが、めっき液を処理板に向けて高速で噴きつける方法やめっき液を処理板と平行に流す方法などとするにより、処理板の表面に新鮮なめっき液を速やかに供給し、高電流密度によって均質なめっき層を短時間で形成することができる。そのめっき液の流速としては、処理板の表面において 0.5 m/秒 以上とすることが望ましい。また、この従来技術よりも一桁高い電流密度でのめっき処理を可能とするために、陽極には、アノード限界電流密度の高い酸化イリジウム (IrO_2) を被覆したTi板等の不溶性陽極を用いることが望ましい。

これらの各めっき条件をまとめると、以下の表1～表3に示す通りとなる。

[0028] [表1]

Niめっき条件		
組成	NiSO ₄	300 g/L
	H ₃ BO ₃	30 g/L
条件	温度	45～55℃
	電流密度	20～50 A/dm ²
	液流速	0.5 m/秒以上
	アノード	酸化イリジウム被覆チタン

[0029] [表2]

Cuめっき条件		
組成	CuSO ₄	250 g/L
	H ₂ SO ₄	60 g/L
	Cl ⁻	50 mg/L
条件	温度	35～55℃
	電流密度	20～60 A/dm ²
	液流速	0.5 m/秒以上
	アノード	酸化イリジウム被覆チタン

[0030] [表3]

Snめっき条件		
組成	SnSO ₄	60 g/L
	H ₂ SO ₄	80 g/L
	光沢剤	10 mg/L
条件	温度	15～35℃
	電流密度	10～30 A/dm ²
	液流速	0.5 m/秒以上
	アノード	酸化イリジウム被覆チタン

[0031] そして、この三種類のめっき処理を施すことにより、Cu系基材の上にNi系下地層、Cuめっき層、Snめっき層が順に形成される。

次に、加熱してリフロー処理を行う。そのリフロー処理としては、図2に示す温度プロファイルとする条件が望ましい。

すなわち、リフロー処理はCO還元性雰囲気にした加熱炉内でめっき後の処理材を20～75℃/秒の昇温速度で240～300℃のピーク温度まで2.9～11秒間加熱する加熱工程と、そのピーク温度に達した後、30℃/秒以下の冷却速度で2～10秒間冷却する一次冷却工程と、一次冷却後に100～250℃/秒の冷却速度で0.5～5秒間冷却する二次冷却工程とを有する処理とする。一次冷却工程は空冷により、二次冷却工程は10～90℃の水を用いた水冷により行われる。

このリフロー処理を還元性雰囲気で行うことによりSnめっき表面に熔融温度の高い酸化皮膜が生成するのを防ぎ、より低い温度かつより短い時間でリフロー処理を行うことが可能となり、所望の金属間化合物構造を作製することが容易となる。また、冷却工程を二段階とし、冷却速度の小さい

一次冷却工程を設けることにより、Cu原子がSn粒内に穏やかに拡散し、所望の金属間化合物構造で成長する。そして、その後に急冷を行うことにより金属間化合物層の成長を止め、所望の構造で固定化することができる。

ところで、高電流密度で電析したCuとSnは安定性が低く室温においても合金化や結晶粒肥大化が発生し、リフロー処理で所望の金属間化合物構造を作ることが困難になる。このため、めっき処理後速やかにリフロー処理を行うことが望ましい。具体的には15分以内、望ましくは5分以内にリフローを行う必要がある。めっき後の放置時間が短いことは問題とならないが、通常の処理ラインでは構成上1分後程度となる。

[0032] 以上のように、Cu系基材1の表面に表1～表3に示すめっき条件により三層のめっきを施した後、図2に示す温度プロファイル条件でリフロー処理することにより、図1に示すように、Cu系基材1の表面に形成したNi系下地層2がCu₃Sn層5によって覆われ、その上にさらにCu₆Sn₅層6が形成され、最表面にSn系表面層4が形成される。

[0033] (実施例1)

次に第1実施形態の実施例を説明する。

Cu合金板(Cu系基材)として、厚さ0.25mmの三菱伸銅株式会社製MAX251C材を用い、これにNi、Cu、Snの各めっき処理を順次行った。この場合、表4に示すように、各めっき処理の電流密度を変えて複数の試料を作成した。各めっき層の目標厚さについては、Niめっき層の厚さは0.3μm、Cuめっき層の厚さは0.3μm、Snめっき層の厚さは1.5μmとした。また、これら三種類の各めっき工程間には、処理材表面からめっき液を洗い流すための水洗工程を入れた。

本実施例におけるめっき処理では、Cu合金板にめっき液を高速で噴きつけ、なおかつ酸化イリジウムを被覆したTi板の不溶性陽極を用いた。

上記の三種類のめっき処理を行った後、その処理材に対してリフロー処理を行った。このリフロー処理は、最後のSnめっき処理をしてから1分後に行い、加熱工程、一次冷却工程、二次冷却工程について種々の条件で行った

。

以上の試験条件を表 4 にまとめた。

[0034]

[表4]

試料	めっき重密度(A/dm ²)			加熱		一次冷却		二次冷却 速度 (°C/秒)	Ni系下地層 (μm)	Cu-Sn金属間化合物層				Sn系表面層 最小膜厚 (μm)		
	Ni	Cu	Sn	速度 (°C/秒)	ピーク温度 (°C)	速度 (°C/秒)	時間 (秒)			Cu ₃ Sn 平均膜厚 (μm)	Cu ₃ Sn 面積被覆率 (%)	凹部厚さ:X (μm)	凸部厚さ:Y (μm)		凹凸比率 Y/X	
実施例	1	40	30	40	270	20	5	170	0.3	0.01	60	0.05	0.25	5	1.5	
	2	40	40	40	270	20	5	170	0.3	0.03	90	1.5	1.8	1.2	0.5	
	3	40	50	20	40	270	20	5	170	0.3	0.1	1.5	1.8	1.2	0.5	
	4	40	40	30	40	270	20	5	170	0.3	0.4	100	0.1	0.5	1	
	5	20	40	20	40	270	20	5	170	0.15	0.05	70	0.08	0.34	4.25	0.1
	6	50	40	10	40	270	20	5	170	0.4	0.2	100	0.3	0.75	2.5	0.05
	7	40	40	20	250	10	10	100	0.3	0.1	80	0.5	1	2	0.5	
	8	40	40	20	240	20	3	150	0.3	0.1	80	0.2	0.4	2	0.5	
	9	40	40	20	280	30	2	200	0.3	0.05	70	0.2	0.84	4.2	0.3	
	10	40	40	20	280	20	5	200	0.3	0.2	70	0.3	1.35	4.5	0.4	
	11	40	40	20	300	20	5	200	0.3	0.05	60	0.08	0.32	4	1	
	12	40	40	20	300	20	5	250	0.3	0.1	60	0.06	0.3	5	0.5	
	13	40	40	20	15	270	20	5	170	0.3	0.01	40	0.05	0.1	2	1
	14	40	40	20	80	270	20	5	170	0.3	0.04	60	0.02	0.05	2.5	1
15	40	40	20	40	230	20	5	170	0.3	0.2	70	0.1	0.6	6	0.03	
16	40	40	20	40	310	20	5	170	0.3	0.2	70	0.2	1.7	8.5	0.2	
17	40	40	20	40	270	35	5	170	0.3	0.05	60	0.2	1.48	7.4	0.1	
18	40	40	20	40	270	20	1	170	0.3	0.03	60	0.08	0.45	5.63	0.15	
19	40	40	20	40	270	20	11	170	0.3	0.01	40	0.5	2.25	4.5	0.05	
20	40	40	20	40	270	20	5	95	0.3	0.05	50	0.05	0.23	4.6	0.05	
21	40	40	20	40	270	20	5	260	0.3	0.05	60	0.5	4.3	8.6	0.05	
22	15	40	20	40	270	20	5	170	0.1	0.05	60	0.05	0.38	7.6	0.05	
23	60	40	10	40	270	20	5	170	0.5	0.05	60	0.2	1.3	6.5	0.1	
24	40	15	15	40	270	20	5	170	0.3	<0.01	50	0.03	0.15	5	0.03	
25	30	65	20	40	270	20	5	170	0.2	0.3	70	1.8	5.4	3	0.04	
26	40	40	5	40	270	20	5	170	0.3	0.05	60	1.6	10.4	6.5	0.03	
27	30	30	40	40	270	20	5	170	0.2	0.6	80	1	3.6	3.6	1.7	
28	10	10	5	40	270	20	5	170	0.1	0.05	50	0.05	0.41	8.2	0.05	
29	2	2	2	40	270	20	5	170	0.05	<0.01	40	0.02	0.1	5	0.02	
比較例																

[0035] 本実施例の処理材断面は、透過電子顕微鏡を用いたエネルギー分散型X線

分光分析（TEM-EDS分析）の結果、Cu系基材、Ni系下地層、Cu₃Sn層、Cu₆Sn₅層、Sn系表面層の4層構造となっており、なおかつCu₆Sn₅層の表面には凹凸があり、その凹部の厚さが0.05μm以上であった。またCu₆Sn₅層とNi系下地層の界面には不連続なCu₃Sn層があり、集束イオンビームによる断面の走査イオン顕微鏡（FIB-SIM像）から観察されるCu₃Sn層のNi系下地層に対する表面被覆率は60%以上であった。

これらの試料のうち、本実施例について試料2、比較例について試料29の断面観察を行った結果を図3及び図4に示す。図3が試料1、図4が試料29の断面顕微鏡写真である。本実施例の試料1ではCu₆Sn₅層が成長しているものの、Sn系表面層がまだ残存している。一方、試料29の断面では、Ni系下地層が破損しSn系表面層がほとんど残存しておらず、Cu₆Sn₅層が表面まで達し、Cu酸化物が端子表面を覆っている。

[0036] 表4のように作製した試料について、175°C×1000時間経過後の接触抵抗、剥離の有無、カーケンダルポイドの有無を測定した。また、動摩擦係数も測定した。

接触抵抗は、試料を175°C×1000時間放置した後、山崎精機株式会社製電気接点シミュレーターを用い荷重0.49N（50gf）摺動有りの条件で測定した。

剥離試験は、9.8kNの荷重にて90°曲げ（曲率半径R：0.7mm）を行った後、大気中で160°C×250時間保持し、曲げ戻して、曲げ部の剥離状況の確認を行った。また、断面観察により、剥離の原因となるNi系下地層とその下のCu系基材界面におけるカーケンダルポイドの有無を確認した。

動摩擦係数については、嵌合型のコネクタのオス端子とメス端子の接点部を模擬するように、各試料によって板状のオス試験片と内径1.5mmの半球状としたメス試験片とを作成し、アイコーエンジニアリング株式会社製の横型荷重測定器（Model-2152NRE）を用い、両試験片間の摩擦

力を測定して動摩擦係数を求めた。図5により説明すると、水平な台21上にオス試験片22を固定し、その上にメス試験片23の半球凸面を置いてめっき面どうしを接触させ、メス試験片23に錘24によって4.9N(500gf)の荷重Pをかけてオス試験片22を押さえた状態とする。この荷重Pをかけた状態で、オス試験片22を摺動速度80mm/分で矢印で示す水平方向に10mm引っ張ったときの摩擦力Fをロードセル25によって測定した。その摩擦力Fの平均値F_{av}と荷重Pより動摩擦係数(=F_{av}/P)を求めた。

これらの結果を表5に示す。

[0037]

[表5]

試料	高温環境評価試験			動摩擦係数	
	接触抵抗 (mΩ)	剥離の有無	カーケンダル ボイドの有無		
実施例	1	5.2	○	○	0.22
	2	2.5	○	○	0.32
	3	3	○	○	0.35
	4	2.5	○	○	0.21
	5	6.1	○	○	0.35
	6	2.6	○	○	0.22
	7	3	○	○	0.23
	8	3.5	○	○	0.25
	9	2	○	○	0.36
	10	2.5	○	○	0.33
	11	4	○	○	0.38
	12	3	○	○	0.38
比較例	13	7.7	○	×	0.42
	14	7.8	○	×	0.44
	15	7.1	×	×	0.44
	16	6.3	×	×	0.54
	17	5.2	×	×	0.53
	18	5.1	×	×	0.51
	19	3	×	○	0.35
	20	7.2	○	×	0.39
	21	2	×	×	0.58
	22	4.5	○	×	0.52
	23	7.2	×	×	0.55
	24	10.5	○	×	0.45
	25	5.4	×	×	0.36
	26	5.5	×	×	0.58
	27	11.2	○	○	0.32
	28	7.8	○	×	0.51
	29	12.1	○	×	0.35

[0038] この表5から明らかなように、本実施例の導電部材においては、高温時の接触抵抗が小さく、剥離やカーケンダルボイドの発生がなく、かつ動摩擦係数も小さいことから、コネクタ使用時の挿抜力も小さく良好であると判断できる。

[0039] また、接触抵抗に関しては、試料6と試料29について、175℃×1000時間の加熱中の経時変化も測定した。その結果を図6に示す。

この図6に示すように、本発明の試料6では高温時に長時間さらされても接触抵抗の上昇はわずかであるのに対して、従来技術の試料29の場合は、1000時間経過で接触抵抗が10mΩ以上にまで上昇した。前述したように、本発明の試料6では、Sn系表面層が残存した4層構造となっているのに対して、従来技術の試料29では、Ni系下地層が破損して、Cu酸化物が表面を覆ってしまったことにより、接触抵抗の上昇となったと考えられる。

[0040] 次に、めっき処理後リフロー処理するまでの間の放置時間によるめっき剥離性について実験した。剥離試験は前述と同じように、9.8kNの荷重にて90°曲げ（曲率半径R：0.7mm）を行った後、大気中で160℃、250時間保持し、曲げ戻して、曲げ部の剥離状況の確認を行った。また、断面観察により、剥離の原因となるNi系下地層とその下のCu系基材界面におけるカーケンダルボイドの有無を確認した。その結果を表6に示す。

[0041] [表6]

めっきーリフロー処理間の放置時間	めっき電流密度(A/dm ²)			評価	
	Ni	Cu	Sn	剥離の有無	カーケンダルボイド
1分	40	40	20	○	○
5分	40	40	20	○	○
15分	40	40	20	○	○
30分	40	40	20	○	×
60分	40	40	20	×	×

[0042] この表6からわかるように、めっき後の放置時間が長くなると剥離やカーケンダルボイドが発生する。これは、放置時間が長いことにより、高電流密度で析出したCu結晶粒が肥大化すると共に自然にCuとSnが反応することによりCu₆Sn₅を生成し、リフロー時の平滑なCu₆Sn₅とCu₃Snとの合金化を妨げるからと考えられる。平滑なCu-Sn金属間化合物層が存在しないと、加熱時にNi系下地層に欠損が生じ、そこから基材のCu原子が流出しカーケンダルボイドが発生しやすくなるのである。

[0043] 以上の研究の結果、Cu₆Sn₅層とCu₃Sn層には、Ni系下地層とSn

系表面層との反応を防ぐ効果があり、その中でも Cu_3Sn 合金層の方がその効果がより高い。また、 Cu_6Sn_5 層の凹部から Sn 原子が Ni に拡散し Sn と Ni が反応するため、 Cu_6Sn_5 層に凹凸が比較的少なく、なおかつ Cu_3Sn 層がより Ni 系下地層の表面を多く被覆することにより、加熱時の接触抵抗劣化を防ぐとともに、剥離やカーケンダルポイドの発生を防止し、さらにコネクタ使用時の挿抜力を低減することが可能となることがわかった。なお、前述のTEM-EDS分析により、 Cu_6Sn_5 層内に0.76~5.32重量%の Ni の混入が認められており、本発明においては、 $Cu-Sn$ 金属間化合物層内にわずかな量の Ni が混入しているものも含むものとする。

[0044] (第2実施形態)

次に第2実施形態について図7により説明する。この図7において、第1実施形態と共通する部分には同一符号を付して説明を簡略化する。

この第2実施形態の導電部材30は、図7に示すように、 Cu 系基材1の表面に、 Fe 系下地層31を介して、 Ni 系下地層2、 $Cu-Sn$ 金属間化合物層3、 Sn 系表面層4がこの順に形成されるとともに、 $Cu-Sn$ 金属間化合物層3はさらに、 Cu_3Sn 層5と Cu_6Sn_5 層6とから構成されている。

Cu 系基材1は第1実施形態のものと同じである。

Fe 系下地層31は、 Fe 又は Fe 合金を電解めつきして形成されたものであり、 Cu 系基材1の表面に0.1~1.0 μm の厚さに形成される。この Fe 系下地層31が0.1 μm 未満と少ないと、 Cu 系基材1の Cu の拡散防止機能が十分でなく、また、1.0 μm を超えると、曲げ加工時に Fe 系下地層31にクラックが生じ易くなる。 Fe 合金としては、例えば $Fe-Ni$ 合金が用いられる。

この Fe 系下地層31の上に Ni 系下地層2が形成される。この Ni 系下地層2は、第1実施形態のものと同様に Ni 又は Ni 合金を電解めつきして形成されたものであるが、 Fe 系下地層31の表面に、例えば0.05~0

3 μm の厚さに形成される。このNi系下地層2が0.05 μm 未満と少ないと、高温時にNiの拡散により欠損部が生じて剥離するおそれがあり、また、0.3 μm を超えると、歪みが大きくなって剥離し易いとともに、曲げ加工時に割れが生じ易くなる。

また、このNi系下地層2の上に形成されるCu-Sn金属間化合物層3、Sn系表面層4は、いずれも第1実施形態のものと同様であり、Cu-Sn金属間化合物層3はさらに、Ni系下地層2の上に配置されるCu₃Sn層5と、該Cu₃Sn層5の上に配置されるCu₆Sn₅層6とからなり、これらCu₃Sn層5及びCu₆Sn₅層6を合わせたCu-Sn金属間化合物層3のSn系表面層4と接する面に凹凸を有しており、その凹部の厚さXが0.05~1.5 μm とされ、かつ、Ni系下地層2に対するCu₃Sn層5の面積被覆率が60%以上であり、Cu-Sn金属間化合物層3の凹部に対する凸部の厚さYの比率が1.2~5であり、Cu₃Sn層5の平均厚さは0.01~0.5 μm とされる。Sn系表面層4は0.05~2.5の厚さに形成されている。その他、第1実施形態のものと同様であるので、その詳細な説明は省略する。

[0045] 次に、この第2実施形態の導電部材を製造する方法について説明する。

まず、Cu系基材として、Cu又はCu合金の板材を用意し、これを脱脂、酸洗等によって表面を清浄にした後、Feめっき又はFe-Niめっき、Niめっき、Cuめっき、Snめっきをこの順序で順次行う。また、各めっき処理の間には、酸洗又は水洗処理を行う。

Feめっきの条件としては、めっき浴に、硫酸第一鉄 (FeSO₄)、塩化アンモニウム (NH₄Cl) を主成分とした硫酸浴が用いられる。Fe-Niめっきとする場合は、硫酸ニッケル (NiSO₄)、硫酸第一鉄 (FeSO₄)、ホウ酸 (H₃BO₃) を主成分としためっき浴が用いられる。めっき温度は45~55℃、電流密度は、5~25 A/dm²とされる。表7にはFeめっきの場合の条件を示し、表8にはFe-Niめっきの場合の条件を示している。

[0046] [表7]

F e めっき条件		
組成	F e S O ₄	2 5 0 g / L
	N H ₄ C l	3 0 g / L
条件	温度	4 5 ~ 5 5 °C
	電流密度	5 ~ 2 5 A / d m ²
	液流速	0 . 5 m / 秒以上
	アノード	酸化イリジウム被覆チタン

[0047] [表8]

F e - N i めっき条件		
組成	N i S O ₄	1 0 5 g / L
	F e S O ₄	1 0 g / L
	H ₃ B O ₃	4 5 g / L
条件	温度	4 5 ~ 5 5 °C
	電流密度	5 ~ 2 5 A / d m ²
	液流速	0 . 5 m / 秒以上
	アノード	酸化イリジウム被覆チタン

[0048] N i めっき、C u めっき、S n めっきの各条件は、第 1 実施形態の場合と同じであり、表 1 ~ 表 3 の各条件が適用され、N i 又は N i 合金によるめっき層を電流密度が 2 0 ~ 5 0 A / d m² の電解めっきにより形成し、C u 又は C u 合金によるめっき層を電流密度が 2 0 ~ 6 0 A / d m² の電解めっきにより形成し、S n 又は S n 合金によるめっき層を電流密度が 1 0 ~ 3 0 A / d m² の電解めっきにより形成する。

そして、これら 4 種類のめっき処理を施した後、加熱してリフロー処理を行う。このリフロー処理も、第 1 実施形態の場合と同じであり、めっき層を形成してから 1 ~ 1 5 分経過した後に、めっき層を 2 0 ~ 7 5 °C / 秒の昇温速度で 2 4 0 ~ 3 0 0 °C のピーク温度まで加熱する加熱工程と、ピーク温度に達した後、3 0 °C / 秒以下の冷却速度で 2 ~ 1 0 秒間冷却する一次冷却工程と、一次冷却後に 1 0 0 ~ 2 5 0 °C / 秒の冷却速度で冷却する二次冷却工程とを有する。その詳細方法は第 1 実施形態と同様であるので、その説明は省略する。

このようにして C u 系基材 1 の表面に表 7 又は表 8 と、表 1 ~ 表 3 との組み合わせのめっき条件により四層のめっきを施した後、第 1 実施形態と同様

の図2に示す温度プロファイル条件でリフロー処理することにより、図7に示すように、Cu系基材1の表面がFe系下地層31によって覆われ、その上にNi系下地層2を介してCu₃Sn層5、その上にさらにCu₆Sn₅層6がそれぞれ形成され、最表面にSn系表面層4が形成される。

[0049] (実施例2)

次に、第2実施形態の実施例について説明する。

前述の実施例1の場合と同様に、Cu合金板(Cu系基材)として、厚さ0.25mmの三菱伸銅株式会社製MAX251C材を用い、これにFe、Ni、Cu、Snの各めっき処理を順次行った。この場合、表6に示すように、各めっき処理の電流密度を変えて複数の試料を作成した。各めっき層の目標厚さについては、Feめっき層の厚さは0.5μm、Niめっき層の厚さは0.3μm、Cuめっき層の厚さは0.3μm、Snめっき層の厚さは1.5μmとした。また、これら四種類の各めっき工程間には、処理材表面からめっき液を洗い流すための水洗工程を入れた。

本実施例におけるめっき処理では、Cu合金板にめっき液を高速で噴きつけ、なおかつ酸化イリジウムを被覆したTi板の不溶性陽極を用いた。

上記の四種類のめっき処理を行った後、その処理材に対してリフロー処理を行った。このリフロー処理は、最後のSnめっき処理をしてから1分後に行い、加熱工程、一次冷却工程、二次冷却工程について種々の条件で行った。

以上の試験条件を表9にまとめた。

[0050]

[表9]

試料	めっき電流密度(A/dm ²)			加熱		一次冷却		二次冷却		Fe系下地層 (μm)	Ni系薄膜層 (μm)	Cu-Sn金属間化合物層			Sn系表面層 最小膜厚 (μm)		
	Fe	Ni	Cu	Sn	速度 (°C/秒)	ピーク温度 (°C)	速度 (°C/秒)	時間 (秒)	速度 (°C/秒)			凹部厚さ:Y (μm)	凹部厚さ:X (μm)	凹凸比率 Y/X			
																平均膜厚 (μm)	面積被覆率
実施例	31	15	40	30	40	270	20	5	170	0.3	0.4	60	0.05	0.25	5	1.2	
	32	15	40	40	20	270	20	5	170	0.6	0.3	90	1.5	1.8	1.2	0.7	
	33	20	40	50	20	40	270	20	5	170	0.6	0.3	100	1.3	1.8	1.4	0.5
	34	20	40	40	30	40	270	20	5	170	0.5	0.3	90	0.1	0.5	5	1
	35	20	20	40	20	40	270	20	5	170	0.6	0.15	70	0.08	0.34	4.25	0.3
	36	20	50	40	10	40	270	20	5	170	0.5	0.4	100	0.4	1	2.5	0.05
	37	20	40	40	20	20	250	10	10	100	0.5	0.3	80	0.5	1	2	0.5
	38	20	40	40	20	40	240	20	3	150	0.6	0.3	70	0.2	0.4	2	0.6
	39	20	40	40	20	50	280	30	2	200	0.4	0.3	80	0.3	0.84	2.8	0.3
	40	5	40	40	20	50	280	20	5	200	0.4	0.2	70	0.3	1.35	4.5	0.4
	41	25	40	40	20	60	300	20	5	200	0.8	0.3	60	0.08	0.32	4	0.08
	42	20	40	40	20	75	300	20	5	250	0.7	0.3	60	0.06	0.3	5	0.5
43	20	40	40	20	15	270	20	5	170	0.7	0.3	40	0.05	0.1	2	1	
44	20	40	40	20	80	270	20	5	170	0.7	0.3	60	0.02	0.05	2.5	1	
45	20	40	40	20	40	230	20	5	170	0.6	0.3	70	0.1	0.6	6	0.03	
46	20	40	40	20	40	310	20	5	170	0.6	0.3	60	0.2	1.7	8.5	0.2	
47	20	40	40	20	40	270	35	5	170	0.6	0.3	70	0.2	1.48	7.4	0.1	
48	20	40	40	20	40	270	20	1	170	0.6	0.3	60	0.08	0.45	5.63	0.15	
49	20	40	40	20	40	270	20	11	170	0.5	0.3	40	0.5	2.25	4.5	0.05	
50	20	40	40	20	40	270	20	5	95	0.6	0.3	50	0.08	0.28	3.5	0.05	
51	20	40	40	20	40	270	20	5	260	0.7	0.3	60	0.5	4.3	8.6	0.05	
52	2	40	40	20	40	270	20	5	170	0.08	0.2	60	0.05	0.5	10	1.2	
53	30	40	40	20	40	270	20	5	170	1.3	0.3	70	1.1	1.3	1.2	0.1	
54	20	15	40	20	40	270	20	5	170	0.6	0.1	60	0.05	0.38	7.6	0.05	
55	20	60	40	10	40	270	20	5	170	0.7	0.5	60	0.2	1.3	6.5	0.1	
56	20	40	15	15	40	270	20	5	170	0.7	0.3	50	0.03	0.15	5	0.03	
57	20	30	65	20	40	270	20	5	170	0.8	0.2	70	1.8	5.4	3	0.04	
58	20	40	40	5	40	270	20	5	170	0.7	0.3	60	1.6	10.4	6.5	0.03	
59	20	30	30	40	40	270	20	5	170	0.7	0.2	70	1	3.6	3.6	0.02	
60	20	10	10	5	40	270	20	5	170	0.8	0.1	50	0.05	0.41	8.2	0.05	
61	2	2	2	2	40	270	20	5	170	0.05	0.05	40	0.02	0.1	5	1.5	
比較例																	

[0051] 本実施例の処理材断面は、透過電子顕微鏡を用いたエネルギー分散型X線分光分析（TEM-EDS分析）の結果、Cu系基材、Fe系下地層、Ni系薄膜層、Cu₃Sn層、Cu₆Sn₅層、Sn系表面層の5層構造となっており、なおかつCu₆Sn₅層の表面には凹凸があり、その凹部の厚さが0.05 μm以上であった。またCu₆Sn₅層とNi系薄膜層の界面には不連続なCu₃Sn層があり、集束イオンビームによる断面の走査イオン顕微鏡（FIB-SIM像）から観察されるCu₃Sn層のNi系薄膜層に対する表面被覆率は60%以上であった。

[0052] 表9のように作製した試料について、175°C×1000時間経過後の接触抵抗、剥離の有無、耐摩耗性、耐食性を測定した。また、動摩擦係数も測定した。

接触抵抗は、試料を175°C×1000時間放置した後、山崎精機株式会社製電気接点シミュレーターを用い荷重0.49 N（50 gf）摺動有りの条件で測定した。

剥離試験は、9.8 kNの荷重にて90°曲げ（曲率半径R：0.7 mm）を行った後、大気中で160°C×250時間保持し、曲げ戻して、曲げ部の剥離状況の確認を行った。

耐摩耗性は、JIS H 8503に規定される往復運動摩耗試験によって、試験荷重が9.8 N、研磨紙No. 400とし、素地（Cu系基材）が露出するまでの回数を測定し、50回試験を行ってもめっきが残存していた試料を○、50回以内に素地が露出した試料を×とした。

耐食性については、JIS H 8502に規定される中性塩水噴霧試験により、24時間試験を行い、赤錆の発生が認められなかったものを○、赤錆の発生が認められたものを×とした。

動摩擦係数については、嵌合型のコネクタのオス端子とメス端子の接点部を模擬するように、各試料によって板状のオス試験片と内径1.5 mmの半球状としたメス試験片とを作成し、アイコーエンジニアリング株式会社製の横型荷重測定器（Model-2152 NRE）を用い、両試験片間の摩擦

力を測定して動摩擦係数を求めた。具体的方法は前述の実施例の場合と同様であり、図5に示すように、水平な台21上にオス試験片22を固定し、その上にメス試験片23の半球凸面を置いてめっき面どうしを接触させ、メス試験片23に錘24によって4.9N(500gf)の荷重Pをかけてオス試験片22を押さえた状態とする。この荷重Pをかけた状態で、オス試験片22を摺動速度80mm/分で矢印で示す水平方向に10mm引っ張ったときの摩擦力Fをロードセル25によって測定した。その摩擦力Fの平均値 F_{av} と荷重Pより動摩擦係数(= F_{av}/P)を求めた。

これらの結果を表10に示す。

[0053]

[表10]

試料	高温環境評価試験			耐食性	動摩擦係数	
	接触抵抗 (mΩ)	剥離の 有無	耐摩耗性			
実施例	31	5.2	○	○	○	0.22
	32	2.5	○	○	○	0.32
	33	3	○	○	○	0.35
	34	2.5	○	○	○	0.21
	35	6.1	○	○	○	0.38
	36	2.6	○	○	○	0.22
	37	3	○	○	○	0.23
	38	2.8	○	○	○	0.21
	39	2	○	○	○	0.36
	40	2.5	○	○	○	0.33
	41	4	○	○	○	0.38
	42	3	○	○	○	0.38
比較例	43	7.7	○	○	×	0.42
	44	7.3	○	×	○	0.41
	45	7.1	×	×	×	0.44
	46	6.3	○	×	○	0.54
	47	5.2	○	×	○	0.51
	48	5.1	○	×	○	0.51
	49	3	×	○	×	0.35
	50	7.2	○	×	×	0.39
	51	5.6	×	×	×	0.58
	52	10.6	×	×	○	0.55
	53	5.2	×	○	○	0.36
	54	4.5	○	×	×	0.52
	55	7.2	×	×	×	0.55
	56	10.5	○	×	×	0.48
	57	5.4	×	×	×	0.36
58	8.5	×	×	×	0.58	
59	10.8	○	○	×	0.32	
60	7.8	×	×	×	0.53	
61	12.1	×	×	○	0.35	

[0054] この表10から明らかなように、本実施例の導電部材においては、高温時の接触抵抗が小さく、剥離の発生がなく、耐摩耗性、はんだ付け性ともに優れるものであった。また、動摩擦係数も小さいことから、コネクタ使用時の挿抜力も小さく良好であると判断できる。

[0055] また、接触抵抗に関して、試料36と試料61について、175℃×10

00時間の加熱中の経時変化も測定したところ、前述の図6に示した実施例及び比較例の関係と同様に、本発明の試料36では高温時に長時間さらされても接触抵抗の上昇はわずかであったのに対して、従来技術の試料61の場合は、1000時間経過で接触抵抗が10mΩ以上にまで上昇した。本発明の試料6では、Fe系下地層の耐熱性により、Sn系表面層が残存した5層構造となっているのに対して、従来技術の試料31では、Fe系下地層が薄くてバリア層としての機能が十分でないため、Cu酸化物が表面を覆ってしまったことにより、接触抵抗の上昇となったと考えられる。

また、めっき処理後リフロー処理するまでの間の放置時間によるめっき剥離性について実験した。剥離試験は前述と同じように、9.8kNの荷重にて90°曲げ（曲率半径R：0.7mm）を行った後、大気中で160°C、250時間保持し、曲げ戻して、曲げ部の剥離状況の確認を行った。その結果を表11に示す。

[0056] [表11]

めっきーリフロー処理間の放置時間	めっき電流密度(A/dm ²)				評価 剥離の有無
	Fe	Ni	Cu	Sn	
1分	20	40	40	20	○
5分	20	40	40	20	○
15分	20	40	40	20	○
30分	20	40	40	20	×
60分	20	40	40	20	×

[0057] この表11からわかるように、めっき後の放置時間が長くなると剥離が発生する。これは、放置時間が長いことにより、高電流密度で析出したCu結晶粒が肥大化すると共に自然にCuとSnが反応することによりCu₆Sn₅を生成し、リフロー時の平滑なCu₆Sn₅とCu₃Snとの合金化を妨げるからと考えられる。

[0058] 以上の研究の結果、Fe系下地層を設けたことにより、耐熱性が向上し、また、Feの延性により、曲げ加工時のめっき剥離やクラックの発生を防止

することができる。さらに、硬度が高く韌性に富むFe系下地層を有するため、耐摩耗性が良く、コネクタ端子としての摺動摩耗を防ぐことができる。さらに、はんだ付け性も向上し、従来の三層めっきによる導電部材よりもはんだ付けが容易になる。また、 Cu_6Sn_5 層と Cu_3Sn 層には、Ni系薄膜層とSn系表面層との反応を防ぐ効果があり、その中でも Cu_3Sn 合金層の方がその効果がより高い。また、 Cu_6Sn_5 層の凹部からSn原子がNiに拡散しSnとNiが反応するため、 Cu_6Sn_5 層に凹凸が比較的少なく、なおかつ Cu_3Sn 層がよりNi系薄膜層の表面を多く被覆することにより、加熱時の接触抵抗劣化を防ぐとともに、剥離の発生を防止し、さらにコネクタ使用時の挿抜力を低減することが可能となることがわかった。

なお、前述のTEM-EDS分析により、 Cu_6Sn_5 層内に0.76~5.32重量%のNiの混入が認められており、本発明においては、Cu-Sn金属間化合物層内にわずかな量のNiが混入しているものも含むものとする。

符号の説明

- [0059]
- 1 Cu系基材
 - 2 Ni系下地層
 - 3 Cu-Sn金属間化合物層
 - 4 Sn系表面層
 - 5 Cu_3Sn 層
 - 6 Cu_6Sn_5 層
 - 7 凹部
 - 8 凸部
 - 10 導電部材
 - 30 導電部材
 - 31 Fe系下地層

請求の範囲

- [請求項1] Cu系基材の表面に、Ni系下地層を介して、Cu-Sn金属間化合物層、Sn系表面層がこの順に形成されるとともに、Cu-Sn金属間化合物層はさらに、前記Ni系下地層の上に配置されるCu₃Sn層と、該Cu₃Sn層の上に配置されるCu₆Sn₅層とからなり、これらCu₃Sn層及びCu₆Sn₅層を合わせた前記Cu-Sn金属間化合物層の前記Sn系表面層と接する面に凹凸を有しており、その凹部の厚さが0.05～1.5μmとされ、かつ、前記Ni系下地層に対するCu₃Sn層の面積被覆率が60%以上であり、前記Cu-Sn金属間化合物層の前記凹部に対する凸部の厚さの比率が1.2～5であり、前記Cu₃Sn層の平均厚さは0.01～0.5μmであることを特徴とする導電部材。
- [請求項2] 前記Cu系基材と前記Ni系下地層との間にFe系下地層が介在していることを特徴とする請求項1記載の導電部材。
- [請求項3] 前記Fe系下地層は、0.1～1.0μmの厚さであることを特徴とする請求項2記載の導電部材。
- [請求項4] Cu系基材の表面に、Ni又はNi合金、Cu又はCu合金、Sn又はSn合金をこの順にめっきしてそれぞれのめっき層を形成した後、加熱してリフロー処理することにより、前記Cu系基材の上に、Ni系下地層、Cu-Sn金属間化合物層、Sn系表面層を順に形成した導電部材を製造する方法であって、前記Ni又はNi合金によるめっき層を電流密度が20～50A/dm²の電解めっきにより形成し、前記Cu又はCu合金によるめっき層を電流密度が20～60A/dm²の電解めっきにより形成し、前記Sn又はSn合金によるめっき層を電流密度が10～30A/dm²の電解めっきにより形成し、前記リフロー処理は、前記めっき層を形成してから1～15分経過した後、めっき層を20～75℃/秒の昇温速度で240～300℃

のピーク温度まで加熱する加熱工程と、前記ピーク温度に達した後、 $30^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以下の冷却速度で $2\sim 10$ 秒間冷却する一次冷却工程と、一次冷却後に $100\sim 250^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ の冷却速度で冷却する二次冷却工程とを有することを特徴とする導電部材の製造方法。

[請求項5]

Cu系基材の表面に、Fe又はFe合金、Ni又はNi合金、Cu又はCu合金、Sn又はSn合金をこの順にめっきしてそれぞれのめっき層を形成した後、加熱してリフロー処理することにより、前記Cu系基材の上に、Fe系下地層、Ni系下地層、Cu-Sn金属間化合物層、Sn系表面層を順に形成した導電部材を製造する方法であって、

前記Fe又はFe合金によるめっき層を電流密度が $5\sim 25\text{A}/\text{dm}^2$ の電解めっきにより形成し、

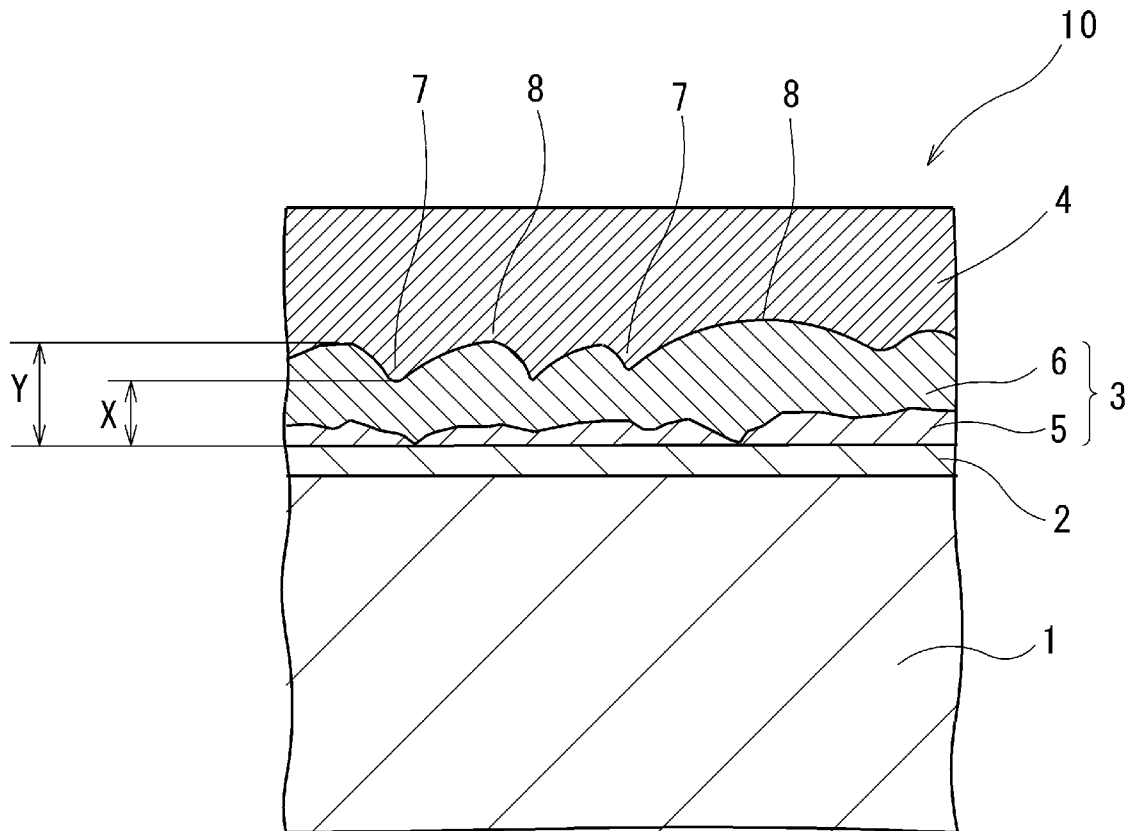
前記Ni又はNi合金によるめっき層を電流密度が $20\sim 50\text{A}/\text{dm}^2$ の電解めっきにより形成し、

前記Cu又はCu合金によるめっき層を電流密度が $20\sim 60\text{A}/\text{dm}^2$ の電解めっきにより形成し、前記Sn又はSn合金によるめっき層を電流密度が $10\sim 30\text{A}/\text{dm}^2$ の電解めっきにより形成し、前記リフロー処理は、前記めっき層を形成してから $1\sim 15$ 分経過した後に、めっき層を $20\sim 75^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ の昇温速度で $240\sim 300^{\circ}\text{C}$ のピーク温度まで加熱する加熱工程と、前記ピーク温度に達した後、 $30^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以下の冷却速度で $2\sim 10$ 秒間冷却する一次冷却工程と、一次冷却後に $100\sim 250^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ の冷却速度で冷却する二次冷却工程とを有することを特徴とする導電部材の製造方法。

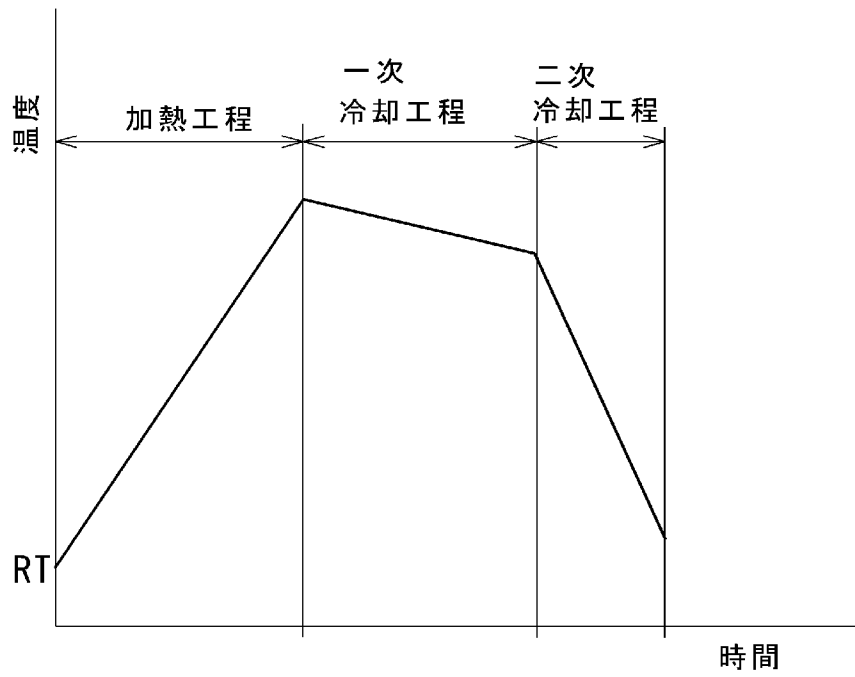
[請求項6]

請求項4又は5に記載の製造方法により製造された導電部材。

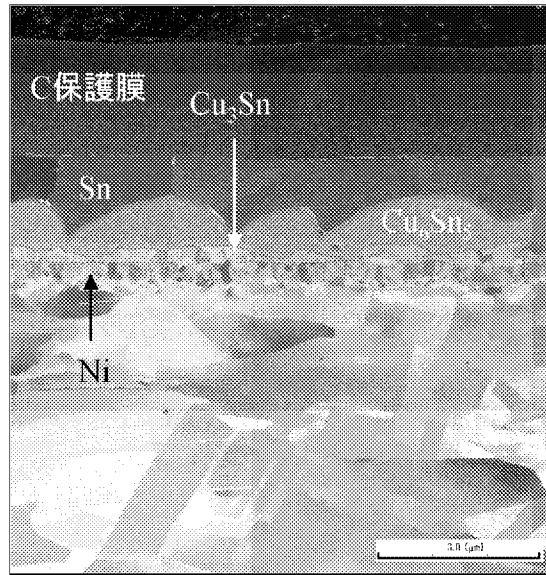
[図1]



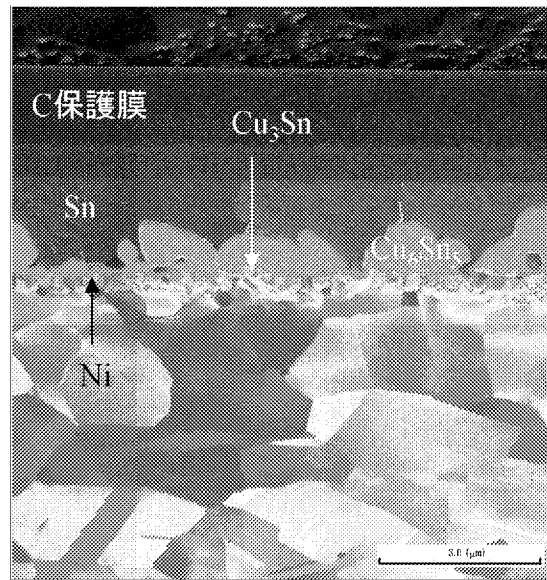
[図2]



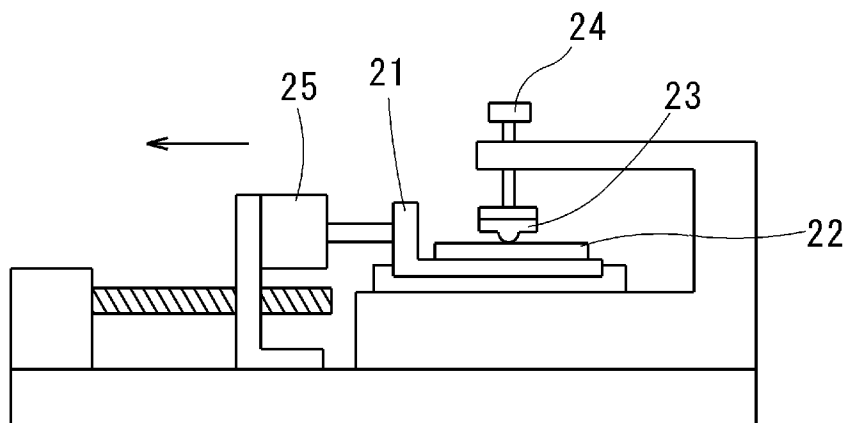
[図3]



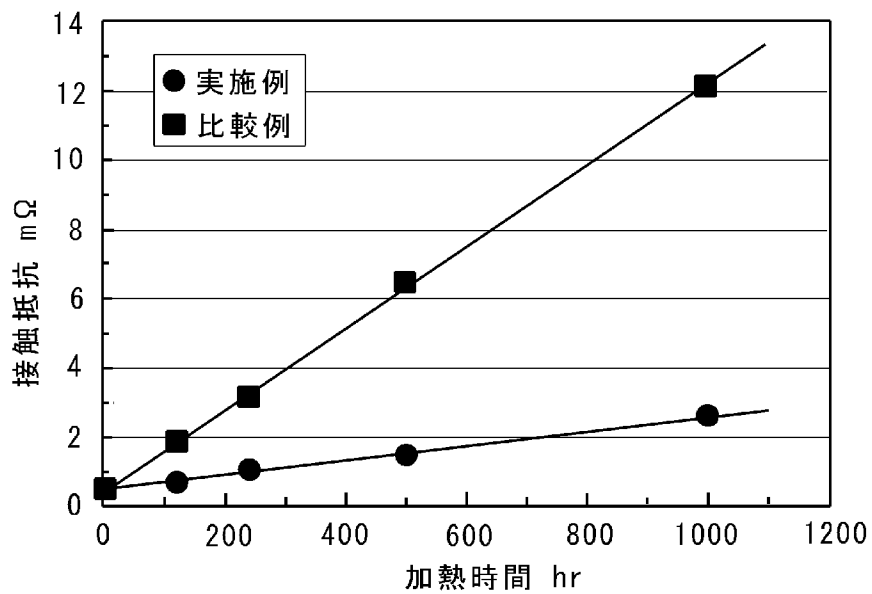
[図4]



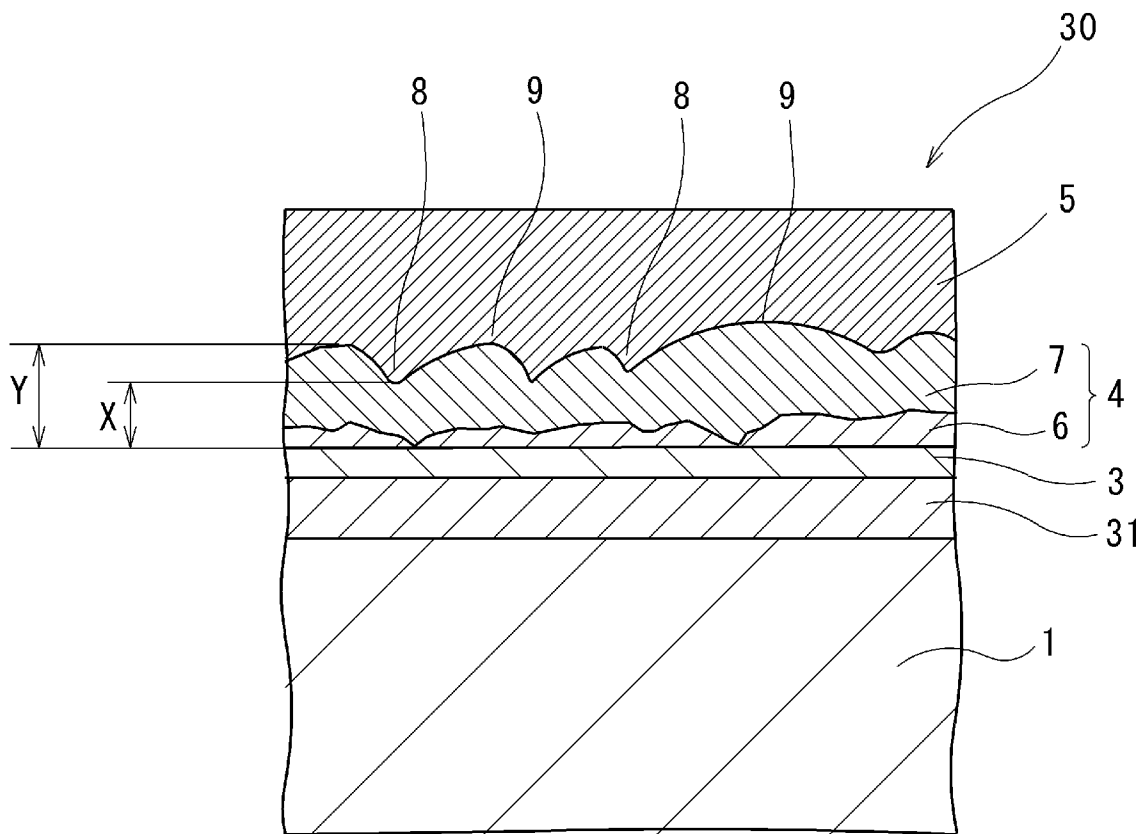
[図5]



[圖6]



[圖7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP2009/003219
--

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 C25D7/00(2006.01)i, C25D5/12(2006.01)i, C25D5/50(2006.01)i, H01R13/03(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C25D7/00, C25D5/12, C25D5/50, H01R13/03

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-277715 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 25 October, 2007 (25.10.07), (Family: none)	1-6
A	JP 2007-258156 A (Kobe Steel, Ltd.), 04 October, 2007 (04.10.07), (Family: none)	1-6
A	JP 2007-247060 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 27 September, 2007 (27.09.07), & WO 2007/097338 A1 & EP 1995356 A1 & US 2009/0061253 A & CN 101384755 A	1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 28 August, 2009 (28.08.09)	Date of mailing of the international search report 08 September, 2009 (08.09.09)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/003219

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-344188 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 15 December, 2005 (15.12.05), (Family: none)	1-6
A	JP 2000-260230 A (Kyowa Electric Wire Co., Ltd.), 22 September, 2000 (22.09.00), (Family: none)	1-6
A	JP 2000-54189 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 22 February, 2000 (22.02.00), (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C25D7/00(2006.01)i, C25D5/12(2006.01)i, C25D5/50(2006.01)i, H01R13/03(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C25D7/00, C25D5/12, C25D5/50, H01R13/03

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-277715 A (古河電気工業株式会社) 2007. 10. 25, (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2007-258156 A (株式会社神戸製鋼所) 2007. 10. 04, (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2007-247060 A (古河電気工業株式会社) 2007. 09. 27, & WO 2007/097338 A1 & EP 1995356 A1 & US 2009/0061253 A & CN 101384755 A	1-6

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 08. 2009

国際調査報告の発送日

08. 09. 2009

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)	4E	3032
瀧口 博史		
電話番号 03-3581-1101 内線 3425		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2005-344188 A (古河電気工業株式会社) 2005. 12. 15, (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2000-260230 A (協和電線株式会社) 2000. 09. 22, (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2000-54189 A (古河電気工業株式会社) 2000. 02. 22, (ファミリーなし)	1-6