

(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  
2014 年 12 月 11 日(11.12.2014)



(10) 国際公開番号

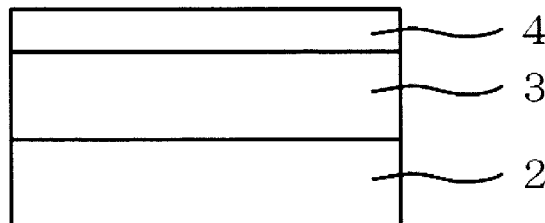
WO 2014/196291 A1

- (51) 国際特許分類:  
C25D 5/10 (2006.01) C25D 7/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/062006
- (22) 国際出願日: 2014 年 4 月 30 日(30.04.2014)
- (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 2013-120525 2013 年 6 月 7 日(07.06.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社 J C U (JCU CORPORATION)  
[JP/JP]; 〒1100015 東京都台東区東上野 4 丁目 8 番 1 号 T I X TOWER UENO 16 階 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 沼口 智子 (NUMAGUCHI Satoko); 〒2150033 神奈川県川崎市麻生区栗木 2-4-3 株式会社 J C U 内 Kanagawa (JP). 竹花 渉 (TAKEHANA Wataru); 〒2150033 神奈川県川崎市麻生区栗木 2-4-3 株式会社 J C U 内 Kanagawa (JP). 時尾 香苗 (TOKIO Kanae); 〒2150033 神奈川県川崎市麻生区栗木 2-4-3 株式会社 J C U 内 Kanagawa (JP). 福島 敏明 (FUKUSHIMA Toshiaki); 〒2150033 神奈川県川崎市麻生区栗木 2-4-3 株式会社 J C U 内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 小野国際特許事務所 (THE PATENT CORPORATE BODY OF ONO & CO.); 〒1010024 東京都千代田区神田和泉町 1-13-1 水戸部ビル 4 階 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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: NOBLE METAL-COATED MEMBER AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 貴金属被覆部材およびその製造方法

【図1】



1

(57) Abstract: Provided is a noble metal-coated member having further improved corrosion resistance. The noble metal-coated member is characterized by comprising a member, a nickel-cobalt alloy layer containing cobalt in an amount of 0.5 to 99 mass% and a noble metal layer, wherein the nickel-cobalt alloy layer and the noble metal layer are laminated in this order on the surface of the member.

(57) 要約: より耐食性の向上した貴金属被覆部材を提供する。部材の表面に、コバルトを 0.5～99 質量% 含有するニッケル-コバルト合金層と貴金属層をこの順で積層したことを特徴とする。



WO 2014/196291 A1

## 明 細 書

発明の名称： 貴金属被覆部材およびその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、耐食性が向上した貴金属被覆部材に関する。

### 背景技術

[0002] 部材の表面に金等の貴金属層を設けた貴金属被覆部材は、貴金属が被覆されているため、装飾品に用いられてきた。また、近年では貴金属が安定であり、特に、耐ウイスカ性、耐摩耗性、耐食性に優れ、更に低い接触抵抗を有するため、産業用機器のピッチコネクタ、スイッチ、リレー等の接点や端子等の被覆に用いられることが増えている。

[0003] しかしながら、貴金属を被覆に用いる場合、貴金属が高価であることから薄くすることが要求されるが、薄い貴金属層はピンホールが多く存在するため下地めっきが腐食され、更に素材までもが腐食されやすくなるという難点がある。また、下地めっきに用いられるニッケルめっきに、従来光沢剤等として用いられる硫黄が含まれていると、より腐食されやすいという問題もある。そのため、貴金属被覆部材に耐食性を付与することが要求されている。

[0004] このような貴金属被覆部材の腐食（耐食性）の問題に対応するため、例えば、銅系素材からなる部材の表面に、めっきによりニッケルーリン層、ニッケルースズ層、パラジウム－ニッケル層またはコバルトースズ層等と、金等の貴金属層を順次形成してなる技術が報告されている（特許文献１）。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0005] 特許文献１：特開２００４－３０７９５４号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献１に記載の技術ではニッケル層に硫黄が含まれないようにすることで耐食性が多少向上するものの、表面の粗さが大きくなり

、挿抜性が低下し、傷あと（挿抜痕）から腐食が発生するという問題があった。そのため、本発明はより耐食性を向上した貴金属被覆部材を提供することが課題である。

### 課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、部材の表面に貴金属層を設ける前に、コバルトを特定の含有量で含有するニッケルコバルト合金層を設けることにより、貴金属層が薄い場合やニッケル層に硫黄が含まれる場合であっても貴金属被覆部材に耐食性を付与できることを見出し、本発明を完成させた。
- [0008] すなわち、本発明は、部材の表面に、コバルトを0.5～99質量%含有するニッケルコバルト合金層と貴金属層をこの順で積層したことを特徴とする貴金属被覆部材である。
- [0009] また、本発明は、部材の表面に、コバルトを0.5～99質量%含有するニッケルコバルト合金層と貴金属層をこの順で積層させることを特徴とする貴金属被覆部材の製造方法である。
- [0010] 更に、本発明は、部材の表面に、コバルトを0.5～99質量%含有するニッケルコバルト合金層と貴金属層をこの順で積層させることを特徴とする貴金属被覆部材の耐食性向上方法である。

### 発明の効果

- [0011] 本発明によれば、貴金属被覆部材に耐食性を付与することができる。具体的には、被覆する貴金属層の厚さを薄くしてもピンホール等による問題が起これにくいため耐食性を向上できる。また、ニッケル層に硫黄が含有されていたとしても耐食性に影響がないため、光沢剤を含有する従来のニッケルめっき液が持つ挿抜性も維持できる。

### 図面の簡単な説明

- [0012] [図1]本発明の貴金属被覆部材の構成の1例を示す図面である。  
[図2]本発明の貴金属被覆部材の構成の別の例を示す図面である。

## 発明を実施するための形態

- [0013] 本発明の貴金属被覆部材に用いられる部材は、特に限定されないが、例えば、その表面が銅、銅合金、ニッケル、ニッケル合金、ステンレス等の金属や合金で形成されたものであればよい。また、部材の内部の素材や部材の形状は特に限定されない。
- [0014] 上記部材の表面には、コバルトを0.5～99質量%（以下、単に「%」という）、好ましくは1～80%含有するニッケル－コバルト合金層を設ける。このニッケル－コバルト合金層は、公知の形成方法により形成することができ、例えば、ニッケル－コバルトめっき液を用いためっき、ニッケル－コバルト合金をスパッタ源としたスパッタリング、蒸着等で形成することができる。なお、このニッケル－コバルト合金層の厚さは、特に限定されないが、例えば、0.01～100  $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.5～5  $\mu\text{m}$ である。
- [0015] なお、上記ニッケル－コバルト合金層には、更に、硫黄等が含有されていてもよい。硫黄等の含有量は特に限定されないが、例えば、0.001～1%、好ましくは0.001～0.25%である。ニッケル－コバルト合金層に硫黄等を含有させるには、上記めっき液やスパッタ源に硫黄や硫黄を含む化合物等を含有させればよい。硫黄を含有すると析出が微細になり表面も平滑となる。
- [0016] 次に、ニッケル－コバルト合金層の上に、貴金属層を設ける。貴金属としては、例えば、金、銀、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウムが挙げられ、これらの貴金属の中でも金、銀、パラジウムが好ましい。この貴金属層は、公知の形成方法により形成することができ、例えば、貴金属めっき、貴金属をスパッタ源としたスパッタリング、蒸着等で形成することができる。なお、この貴金属層の厚さは特に限定されないが、例えば、0.01  $\mu\text{m}$ 以上、好ましくは0.01～10  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは0.05～2  $\mu\text{m}$ である。
- [0017] また、この貴金属層には、更に、コバルト等を含有させてもよい。コバルト等の含有量は特に限定されないが、例えば、0.1～8%、好ましくは0.

2～0.4%である。金層にコバルト等を含有させるには、上記めっき液やスパッタ源にコバルトやコバルトを含む化合物等を含有させればよい。コバルトを含有すると析出が微細となり、かつ皮膜の硬度が高くなる。

[0018] 本発明の貴金属被覆部材には、ニッケル－コバルト合金層と貴金属層の間に、更に、ニッケルスズ層、パラジウム層およびパラジウム－ニッケル層から選ばれる1種または2種以上の中間層、好ましくは2種の中間層を設けてもよい（ただし、貴金属層をパラジウムで形成する場合や、中間層としてパラジウム層を単独で設ける場合には、2種以上の中間層の貴金属層側の層としてパラジウム層を除くことができる）。これらの中間層を設けることにより更に耐食性が向上する。

[0019] 上記中間層のうち、ニッケルスズ層は、公知の形成方法により形成することができ、例えば、ニッケルスズめっき、ニッケルスズ合金をスパッタ源としたスパッタリング、蒸着等で形成することができる。なお、ニッケルスズ層に含まれるスズの含有量は、特に限定されないが、例えば、40%～70%である。また、ニッケルスズ層の厚さは特に限定されないが、例えば、0.001～10 $\mu$ m、好ましくは0.05～1 $\mu$ mである。

[0020] また、パラジウム層は、公知の形成方法により形成することができ、例えば、パラジウムめっき、パラジウムをスパッタ源としたスパッタリング、蒸着等で形成することができる。なお、パラジウム層の厚さは特に限定されないが、例えば、0.001～10 $\mu$ m、好ましくは0.05～2 $\mu$ mである。

[0021] 更に、パラジウム－ニッケル層は、公知の形成方法により形成することができ、例えば、パラジウム－ニッケルめっき、パラジウム－ニッケル合金をスパッタ源としたスパッタリング、蒸着等で形成することができる。なお、パラジウム－ニッケル層に含まれるニッケルの含有量は、特に限定されないが、例えば、10～50%、好ましくは15～20%である。また、パラジウム－ニッケル層の厚さは特に限定されないが、例えば、0.001～10 $\mu$ m、好ましくは0.05～2 $\mu$ mである。

[0022] 本発明の貴金属被覆部材には、更に、挿抜性向上のための封孔処理剤層を

設けてもよい。この封孔処理剤層は、市販の封孔処理剤で形成することができる。また、この封孔処理剤層は貴金属層上に設けることが好ましい。

[0023] 本発明の貴金属被覆部材を形成するための好ましい態様を、各層をめっき液で形成する例を挙げて以下に示す。

[0024] (1) 銅、銅合金、ニッケル、ニッケル合金、ステンレス等で形成された部材を、浸漬脱脂処理、電解脱脂処理、酸活性処理等の公知の処理法で前処理した後、以下の組成のニッケルーコバルトめっき液に以下の条件で浸漬して、上記した厚さで部材の表面にニッケルーコバルト合金層を設ける。

[0025] <ニッケルーコバルトめっき液組成>

(ワット浴)

硫酸ニッケル：200～400 g/l、好ましくは250～300 g/l

塩化ニッケル：30～60 g/l、好ましくは40～50 g/l

ホウ酸：30～50 g/l、好ましくは30～40 g/l

硫酸コバルト：0.4～70 g/l、好ましくは0.4～40 g/l

サッカリンナトリウム：0.5～8 g/l、好ましくは1～3 g/l

(スルファミン酸浴)

スルファミン酸ニッケル：300～800 g/l、好ましくは300～600 g/l

塩化ニッケル：5～15 g/l、好ましくは5～10 g/l

ホウ酸：30～60 g/l、好ましくは30～40 g/l

硫酸コバルト：0.4～70 g/l、好ましくは30～40 g/l

サッカリンナトリウム：0.5～8 g/l、好ましくは1～3 g/l

[0026] <ニッケルーコバルトめっき条件>

浴温：45～60℃、好ましくは50～55℃

pH：3.0～4.5、好ましくは3.5～4.0

電流密度：2～20 A/dm<sup>2</sup>、好ましくは4～10 A/dm<sup>2</sup>

[0027] (2) 上記(1)のニッケルーコバルト合金層を設けた部材に、必要により

、上記した厚さでニッケルースズ層、パラジウム層およびパラジウム－ニッケル層から選ばれる１種または２種以上の中間層を設ける。なお、これら中間層の形成に用いるめっき液の組成およびめっきの条件は以下の通りである。

[0028] <ニッケルースズめっき液組成>

塩化スズ（II）：20～40 g/l、好ましくは25～30 g/l

塩化ニッケル：15～45 g/l、好ましくは20～40 g/l

ピロリン酸カリウム：100～300 g/l、好ましくは150～250 g/l

グリシン：10～30 g/l、好ましくは10～25 g/l

アンモニア水（28%）：5 ml/l

[0029] <ニッケルースズめっき条件>

浴温：40～60℃、好ましくは40～50℃

pH：7.5～8.5、好ましくは7.5～8

電流密度：1～10 A/dm<sup>2</sup>、好ましくは2～5 A/dm<sup>2</sup>

[0030] <パラジウムめっき液組成>

ジアミノパラジウム亜硫酸塩：10～30 g/l、好ましくは10～15 g/l

塩化アンモニウム：5～140 g/l、好ましくは80～120 g/l

ホウ酸：5～50 g/l、好ましくは10～20 g/l

3-ピリジンスルホン酸：1～10 g/l、好ましくは3～5 g/l

亜セレンカリウム：0.01～0.1 g/l、好ましくは0.03～0.05 g/l

[0031] <パラジウムめっき条件>

浴温：40～60℃、好ましくは45～55℃

pH：7～9、好ましくは8～9

電流密度：0.5～5 A/dm<sup>2</sup>、好ましくは1～3 A/dm<sup>2</sup>

[0032] <パラジウム－ニッケルめっき液組成>

ジクロロジアンミンパラジウム：20～100 g/l、好ましくは20～50 g/l

硫酸ニッケル6水和物：50～400 g/l、好ましくは100～200 g/l

硫酸アンモニウム：10～70 g/l、好ましくは30～50 g/l

3-ピリジンスルホン酸：1～10 g/l、好ましくは3～5 g/l

[0033] <パラジウム-ニッケルめっき条件>

浴温：40～60℃、好ましくは45～55℃

pH：7～9、好ましくは8～9

電流密度：0.5～5 A/dm<sup>2</sup>、好ましくは1～3 A/dm<sup>2</sup>

[0034] (3) 上記(1)のニッケル-コバルト合金層を設けた部材または上記(2)のニッケル-コバルト合金層を設けた部材に、必要により、ニッケルスズ層、パラジウム層およびパラジウム-ニッケル層から選ばれる1種または2種以上の中間層を設けた部材に、上記した厚さで貴金属層を設ける。なお、貴金属めっき液の組成およびめっきの条件は以下の通りである。

[0035] <金めっき液組成>

シアン化金カリウム：金濃度4～16 g/l、好ましくは8～12 g/l

硫酸コバルト：0.25～25 g/l、好ましくは0.5～10 g/l

クエン酸：10～150 g/l、好ましくは50～100 g/l

[0036] <金めっき条件>

浴温：20～55℃、好ましくは30～50℃

pH：3～5、好ましくは3.5～4.5

電流密度：0.4～40 A/dm<sup>2</sup>、好ましくは5 A/dm<sup>2</sup>

[0037] 本発明の貴金属被覆部材の好ましい態様は、図1に示すような、部材(2)の上に、ニッケル-コバルト合金層(3)、貴金属層(4)をこの順で設けたものにおいて、貴金属層が金層のものである。また、本発明の貴金属被覆部材の別の好ましい態様は、図2に示すような部材(2)の上に、ニッケ

ルーコバルト合金層（３）、中間層（５）、貴金属層（４）をこの順で設けたものにおいて、中間層がニッケルスズ層および／またはパラジウム層であり、貴金属層が金層のものである。

[0038] 斯くして得られる本発明の貴金属被覆部材は、耐食性を有するものである。

[0039] なお、ここで耐食性があるとは、例えば、塩水噴霧試験（ＪＩＳ Ｃ ６ ０ ０ ６ ８－２－１ １）や硝酸ばっ気試験（ＪＩＳ Ｈ ８ ６ ２ ０に準拠）を行った後に、腐食部分が全体の３０％以下、好ましくは１０％以下であることをいう。

[0040] 上記した本発明の貴金属被覆部材は、上記のような耐食性を有するため、産業用機器のピッチコネクタ、スイッチ、リレー等の接点や端子等に好適である。

## 実施例

[0041] 以下、本発明を実施例を挙げて詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。

[0042] 実 施 例 １

金被覆部材の形成：

（１）ニッケルーコバルト合金層の形成

銅合金で形成された厚み約０．１０ｍｍのコネクタ形成用部材を、脱脂した後、以下の組成のニッケルーコバルトめっき液に、浴温５５℃、電流密度１０Ａ／ｄｍ<sup>２</sup>の条件で浸漬し、部材の表面に１．５μｍのニッケルーコバルト合金層を形成させた。なお、このニッケルーコバルト合金層のコバルトの含有量は２０％であった。

[0043] ＜ニッケルーコバルトめっき液組成＞

硫酸ニッケル：３００ｇ／ｌ

塩化ニッケル：４０ｇ／ｌ

ホウ酸：３０ｇ／ｌ

ＳＢ－１０Ｂ（商品名：株式会社ＪＣＵ製）\*１：４０ｍｌ／ｌ

S B - 1 0 D (商品名：株式会社 J C U 製) \* 2 : 2 5 m l / l

\* 1 : コバルトを含有するコバルト添加剤

\* 2 : 硫黄を含有する光沢剤

[0044] (2) 金層の形成

上記 (1) で得た部材を、水洗した後、以下の組成の金めっき液に浴温 45℃、電流密度 2 A / d m<sup>2</sup> の条件で浸漬し、部材の表面に 0.1 μm の金層を形成させ、金被覆部材を得た。なお、この金層のコバルトの含有量は 0.2 ~ 0.4 % であった。

[0045] <金めっき液組成>

シアン化金カリウム：金濃度 8 g / l

硫酸コバルト：0.75 g / l

クエン酸：75 g / l

[0046] 実 施 例 2

金被覆部材の形成：

実施例 1 の (1) と (2) と同様にして部材の表面に 1.5 μm のニッケル-コバルト合金層と、0.1 μm の金層を形成させた後、260℃のオーブンにて 2 分間熱処理を行って金被覆部材を得た。なお熱処理は熱を加えても耐食性が劣化しないかを確認するために実施した。

[0047] 実 施 例 3

金被覆部材の形成：

実施例 1 の (1) と同様に部材の表面に 1.5 μm のニッケル-コバルト合金層を形成させた部材を、以下の組成のニッケルスズめっき液に、浴温 55℃、電流密度 2 A / d m<sup>2</sup> の条件で浸漬し、部材の表面に 0.3 μm のニッケルスズ層を形成させた。その後、実施例 1 の (2) と同様に部材の表面に 0.1 μm の金層を形成させ、金被覆部材を得た。なお、ニッケルスズ層のスズの含有量は 60 % であった。

[0048] <ニッケルスズめっき液組成>

S B - 2 0 M U (商品名：株式会社 J C U 製) \* 3 : 5 0 0 m l / l

\* 3 : ニッケルースズめっき液

[0049] 実施例 4

金被覆部材の形成 :

実施例 3 と同様に部材の表面に  $0.1 \mu\text{m}$  の金層を形成させた後、 $260^\circ\text{C}$  のオープンにて 2 分間熱処理を行って金被覆部材を得た。

[0050] 実施例 5

金被覆部材の形成 :

実施例 1 の (1) と同様に部材の表面に  $1.5 \mu\text{m}$  のニッケル-コバルト合金層を形成させた部材を、以下の組成のパラジウムめっき液に浴温  $55^\circ\text{C}$ 、電流密度  $2 \text{ A/dm}^2$  の条件で浸漬し、部材の表面に  $0.05 \mu\text{m}$  のパラジウム層を形成させた。その後、実施例 1 の (2) と同様に部材の表面に  $0.1 \mu\text{m}$  の金層を形成させ、金被覆部材を得た。

[0051] <パラジウムめっき液組成>

ジアミノパラジウム亜硫酸塩 :  $15 \text{ g/l}$

塩化アンモニウム :  $100 \text{ g/l}$

ホウ酸 :  $10 \text{ g/l}$

3-ピリジンスルホン酸 :  $5 \text{ g/l}$

亜セレンカリウム :  $0.05 \text{ g/l}$

[0052] 実施例 6

金被覆部材の形成 :

実施例 5 と同様に部材の表面に  $0.1 \mu\text{m}$  の金層を形成させた後、 $260^\circ\text{C}$  のオープンにて 2 分間熱処理を行って金被覆部材を得た。

[0053] 実施例 7

金被覆部材の形成 :

実施例 1 の (1) と同様に部材の表面に  $1.5 \mu\text{m}$  のニッケル-コバルト合金層を形成させた試料を、実施例 3 に記載の組成のニッケルースズめっき液に浴温  $55^\circ\text{C}$ 、電流密度  $2 \text{ A/dm}^2$  の条件で浸漬し、部材の表面に  $0.3 \mu\text{m}$  のニッケルースズ層を形成させた。その後、実施例 5 に記載の組成のパラ

ジウムめっき液に浴温 55℃、電流密度 2 A / dm<sup>2</sup> の条件で浸漬し、部材の表面に 0.05 μm のパラジウム層を形成させた。最後に、実施例 1 の (2) と同様に部材の表面に 0.1 μm の金層を形成させ、金被覆部材を得た。

[0054] 実施例 8

金被覆部材の形成：

実施例 7 と同様に試料の表面に 0.1 μm の金層を形成させた後、260℃ のオーブンにて 2 分間熱処理を行って金被覆部材を得た。

[0055] 実施例 9

金被覆部材の形成：

実施例 1 で用いたニッケルーコバルトめっき液を以下の組成のニッケルーコバルトめっき液とする以外は、実施例 1 と同様にして金被覆部材を得た。

[0056] <ニッケルーコバルトめっき液組成>

SB-10A (商品名：株式会社 JCU 製) \*4 : 300 ml / l

SB-10B (商品名：株式会社 JCU 製) \*1 : 40 ml / l

SB-10C (商品名：株式会社 JCU 製) \*5 : 120 ml / l

SB-10D (商品名：株式会社 JCU 製) \*2 : 25 ml / l

塩化ニッケル : 25 g / l

\*4 : ニッケルを含有する添加剤

\*5 : pH 緩衝剤を含有する添加剤

[0057] 実施例 10

金被覆部材の形成：

実施例 2 で用いたニッケルーコバルトめっき液を実施例 9 に記載の組成のものとする以外は、実施例 2 と同様にして金被覆部材を得た。

[0058] 実施例 11

金被覆部材の形成：

実施例 3 で用いたニッケルーコバルトめっき液を実施例 9 に記載の組成のものとする以外は、実施例 3 と同様にして金被覆部材を得た。

[0059] 実施例 12

金被覆部材の形成：

実施例 4 で用いたニッケル－コバルトめっき液を実施例 9 に記載の組成のものとする以外は、実施例 4 と同様にして金被覆部材を得た。

[0060] 実 施 例 1 3

金被覆部材の形成：

実施例 5 で用いたニッケル－コバルトめっき液を実施例 9 に記載の組成のものとする以外は、実施例 5 と同様にして金被覆部材を得た。

[0061] 実 施 例 1 4

金被覆部材の形成：

実施例 6 で用いたニッケル－コバルトめっき液を実施例 9 に記載の組成のものとする以外は、実施例 6 と同様にして金被覆部材を得た。

[0062] 実 施 例 1 5

金被覆部材の形成：

実施例 7 で用いたニッケル－コバルトめっき液を実施例 9 に記載の組成のものとする以外は、実施例 7 と同様にして金被覆部材を得た。

[0063] 実 施 例 1 6

金被覆部材の形成：

実施例 8 で用いたニッケル－コバルトめっき液を実施例 9 に記載の組成のものとする以外は、実施例 8 と同様にして金被覆部材を得た。

[0064] 比 較 例 1 ～ 8

金被覆部材の形成：

実施例 1 ～ 8 で用いたニッケル－コバルトめっき液を以下の組成のニッケルめっき液とする以外は、実施例 1 ～ 8 と同様にして金被覆部材を得た。

[0065] <ニッケルめっき液組成>

硫酸ニッケル：300 g / l

塩化ニッケル：40 g / l

ホウ酸：30 g / l

サッカリンナトリウム：2 g / l

## [0066] 比較例 9～16

金被覆部材の形成：

実施例9～16で用いたニッケル-コバルトめっき液を以下の組成のニッケルめっき液とする以外は、実施例9～16と同様にして金被覆部材を得た。

## [0067] &lt;ニッケルめっき液組成&gt;

SB-10A（商品名：株式会社JCU製）\*4：300ml／l

SB-10C（商品名：株式会社JCU製）\*5：120ml／l

SB-10D（商品名：株式会社JCU製）\*2：25ml／l

塩化ニッケル：25g／l

## [0068] 比較例 17～20

金被覆部材の形成：

実施例1、2、7、8で用いたニッケル-コバルトめっき液を以下の組成のニッケルめっき液とする以外は、実施例1、2、7、8と同様にして金被覆部材を得た。

## [0069] &lt;ニッケルめっき液組成&gt;

硫酸ニッケル：300g／l

塩化ニッケル：40g／l

ホウ酸：30g／l

SB-10D（商品名：株式会社JCU製）\*2：25ml／l

## [0070] 比較例 21～24

金被覆部材の形成：

実施例9、10、15、16で用いたニッケル-コバルトめっき液を以下の組成のニッケルめっき液とする以外は、実施例9、10、15、16と同様にして金被覆部材を得た。

## [0071] &lt;ニッケルめっき液組成&gt;

SB-10A（商品名：株式会社JCU製）\*4：300ml／l

SB-10C（商品名：株式会社JCU製）\*5：120ml／l

S B - 1 0 D (商品名 : 株式会社 J C U 製) \* 2 : 2 5 m l / l

塩化ニッケル : 2 5 g / l

[0072] 試 験 例 1

耐食性試験 :

実施例 1 ~ 1 6 および比較例 1 ~ 2 4 で得られた金被覆部材を用い、これらについて以下の塩水噴霧試験および硝酸ばっ気試験を行った。これらの試験後に目視で以下の評価基準に基づいて金被覆部材の腐食の度合いを評価した。それらの結果を表 1 に示した。

[0073] <塩水噴霧試験方法 ( J I S H 8 5 0 2 に準拠) >

試験温度 : 3 5 ± 2 °C

塩水条件 : 5 ± 1 % 塩化ナトリウム溶液

試験時間 : 2 4 時間

[0074] <硝酸ばっ気試験方法 ( J I S H 8 6 2 0 に準拠) >

( 1 ) 試験片の汚れをエタノール、ベンジン、ガソリンなどの溶剤を用いて除去し乾燥させる。

( 2 ) デシケーターの底部に適量の硝酸を入れ、磁製板の上に試験片を載せ、ふたをする。

( 3 ) 約 2 3 °C で 1 時間放置する。

( 4 ) 試験片をデシケーターから取り出して、静かに水洗いして乾燥する。

[0075] <腐食の度合いの判断基準>

( 評価 )            ( 内容 )

◎ : 腐食部分が全体の 1 0 % 以下

○ : 腐食部分が全体の 1 0 % より多く ~ 3 0 % 以下

△ : 腐食部分が全体の 3 0 % より多く ~ 5 0 % 以下

× : 腐食部分が全体の 5 0 % より多く ~ 8 0 % 以下

× × : 腐食部分が全体の 8 0 % より多い

[0076]

[表1]

|        | 塩水噴霧試験 | 硝酸ばっ気試験 |
|--------|--------|---------|
| 実施例 1  | ○      | ○       |
| 実施例 2  | ○      | ○       |
| 実施例 3  | ○      | ○       |
| 実施例 4  | ○      | ○       |
| 実施例 5  | ◎      | ◎       |
| 実施例 6  | ◎      | ◎       |
| 実施例 7  | ◎      | ◎       |
| 実施例 8  | ◎      | ◎       |
| 実施例 9  | ○      | ○       |
| 実施例 10 | ○      | ○       |
| 実施例 11 | ○      | ○       |
| 実施例 12 | ○      | ○       |
| 実施例 13 | ◎      | ◎       |
| 実施例 14 | ◎      | ◎       |
| 実施例 15 | ◎      | ◎       |
| 実施例 16 | ◎      | ◎       |
| 比較例 1  | × ×    | × ×     |
| 比較例 2  | × ×    | × ×     |
| 比較例 3  | ×      | ×       |
| 比較例 4  | ×      | ×       |
| 比較例 5  | △      | △       |
| 比較例 6  | △      | △       |
| 比較例 7  | △      | △       |
| 比較例 8  | △      | △       |
| 比較例 9  | × ×    | × ×     |
| 比較例 10 | × ×    | × ×     |
| 比較例 11 | ×      | ×       |
| 比較例 12 | ×      | ×       |
| 比較例 13 | △      | △       |
| 比較例 14 | △      | △       |
| 比較例 15 | △      | △       |
| 比較例 16 | △      | △       |
| 比較例 17 | ○      | ○       |
| 比較例 18 | ○      | ○       |
| 比較例 19 | ◎      | ◎       |
| 比較例 20 | ◎      | ◎       |
| 比較例 21 | ○      | ○       |
| 比較例 22 | ○      | ○       |
| 比較例 23 | ◎      | ◎       |
| 比較例 24 | ◎      | ◎       |

[0077] 以上の結果から、実施例のように、コバルトを含むニッケルめっき層（硫黄を含む）と、金属層を順次形成することにより耐食性が得られることがわかった。また、中間層を設けた場合には耐食性が向上することがわかった。一方、比較例のように、コバルトを含まないニッケルめっき層（硫黄を含む）に、中間層や金属層を順次形成しても耐食性は低いものしか得られないことが

わかった。

[0078] 試 験 例 2

耐傷性試験：

実施例 1 ～ 1 6 および比較例 1 ～ 2 4 で得られた金被覆部材を用い、これらについて以下のひっかき試験を行った。この試験後に目視で以下の評価基準に基づいて金被覆部材の傷の度合いを評価した。また、ひっかき試験後に、傷がついた部位からの腐食性を評価するために試験例 1 と同様にして硝酸ばっ気試験を行い、腐食の度合いを評価した。それらの結果を表 2 に示した。

[0079] <ひっかき試験>

連続加重表面性測定機（新東科学株式会社製：トライボギア T Y P E : 2 2 H）を用い、先端がジルコニア球である冶具に一定荷重（5 0 0 g f）をかけて金被覆部材の表面に傷をつけた。

[0080] <傷の度合いの判断基準>

| （評価） | （内容）       |
|------|------------|
| ◎    | かなり傷がつきにくい |
| ○    | 傷がつきにくい    |
| △    | やや傷がつきにくい  |
| ×    | 傷がつきやすい    |
| ××   | かなり傷がつきやすい |

[0081]

[表2]

|        | ひっかき試験 | 硝酸ばっき試験 |
|--------|--------|---------|
| 実施例 1  | △      | △       |
| 実施例 2  | △      | △       |
| 実施例 3  | ○      | ○       |
| 実施例 4  | ○      | ○       |
| 実施例 5  | ○      | ○       |
| 実施例 6  | ○      | ○       |
| 実施例 7  | ◎      | ◎       |
| 実施例 8  | ◎      | ◎       |
| 実施例 9  | △      | △       |
| 実施例 10 | △      | △       |
| 実施例 11 | ○      | ○       |
| 実施例 12 | ○      | ○       |
| 実施例 13 | ○      | ○       |
| 実施例 14 | ○      | ○       |
| 実施例 15 | ◎      | ◎       |
| 実施例 16 | ◎      | ◎       |
| 比較例 1  | ×      | ×       |
| 比較例 2  | ×      | ×       |
| 比較例 3  | △      | △       |
| 比較例 4  | △      | △       |
| 比較例 5  | △      | △       |
| 比較例 6  | △      | △       |
| 比較例 7  | ○      | ○       |
| 比較例 8  | ○      | ○       |
| 比較例 9  | ×      | ×       |
| 比較例 10 | ×      | ×       |
| 比較例 11 | △      | △       |
| 比較例 12 | △      | △       |
| 比較例 13 | △      | △       |
| 比較例 14 | △      | △       |
| 比較例 15 | ○      | ○       |
| 比較例 16 | ○      | ○       |
| 比較例 17 | ××     | ××      |
| 比較例 18 | ××     | ××      |
| 比較例 19 | ×      | ×       |
| 比較例 20 | ×      | ×       |
| 比較例 21 | ××     | ××      |
| 比較例 22 | ××     | ××      |
| 比較例 23 | ×      | ×       |
| 比較例 24 | ×      | ×       |

[0082] 以上の結果から、実施例のように、コバルトを含むニッケルめっき層（硫黄を含む）と、金層を順次形成することにより耐傷性が得られることがわかった。また、中間層を設けた場合には耐傷性が向上し、特に中間層を2種設けた場合には耐傷性が顕著に向上することがわかった。一方、比較例のよう

に、コバルトを含まないニッケルめっき層（硫黄を含む）に、中間層や金層を順次形成しても耐傷性は低いものしか得られないことがわかった。

#### [0083] 実施例 17

ニッケルーコバルト合金層におけるコバルト含有量と耐食性および耐傷性の関係：

ニッケルーコバルト合金層におけるコバルト含有量と耐食性および耐傷性の関係を調べるために、めっき液中のニッケル濃度とコバルト濃度を調整し、ニッケル、コバルトの共析量を変えた 1.5  $\mu\text{m}$  のニッケルーコバルト合金層を形成する以外は、実施例 15 と同様にしてニッケルスズ層、パラジウム層、金層を形成させ、金被覆部材を得た。これらの金被覆部材について、試験例 1 および 2 と同様にして耐食性および耐傷性を評価した。それらの結果を表 3 に示した。

#### [0084] [表3]

| 合金層中の共析量（％） |      | 耐食性試験  |         | 耐傷性試験  |         |
|-------------|------|--------|---------|--------|---------|
| ニッケル        | コバルト | 塩水噴霧試験 | 硝酸ばっ気試験 | ひっかき試験 | 硝酸ばっ気試験 |
| 99.7        | 0.3  | △      | △       | △      | △       |
| 99.5        | 0.5  | ○      | ○       | ○      | ○       |
| 98.5        | 1.5  | ◎      | ◎       | ◎      | ◎       |
| 84.8        | 15.2 | ◎      | ◎       | ◎      | ◎       |
| 67.1        | 32.9 | ◎      | ◎       | ◎      | ◎       |
| 48.6        | 51.4 | ◎      | ◎       | ◎      | ◎       |
| 30.3        | 69.7 | ◎      | ◎       | ◎      | ◎       |
| 14.9        | 85.1 | ◎      | ◎       | ◎      | ◎       |

[0085] ニッケル合金層中のコバルト量が 0.5％を超える場合には、耐食性や耐傷性が向上することがわかった。

#### 産業上の利用可能性

[0086] 本発明の貴金属被覆部材は、耐食性が高いため産業用機器のピッチコネクタ、スイッチ、リレー等の接点や端子等の被覆に好適に利用できる。

#### 符号の説明

[0087] 1、6 貴金属被覆部材  
2 部材

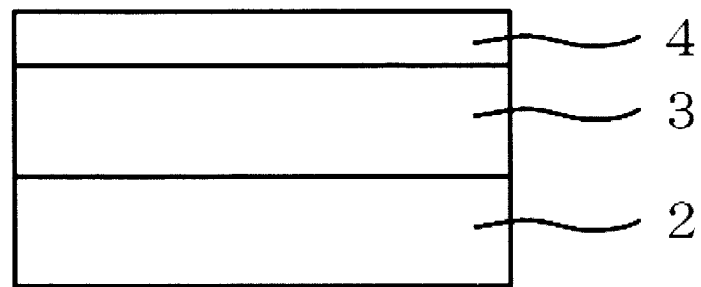
- 3 ニッケル－コバルト合金層
- 4 貴金属層
- 5 中間層

以 上

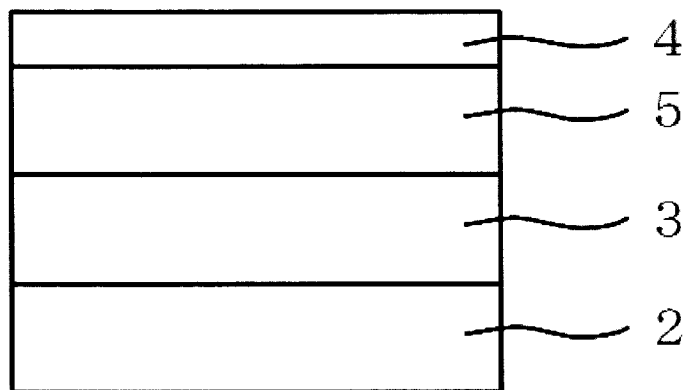
### 請求の範囲

- [請求項1] 部材の表面に、コバルトを0.5～99質量%含有するニッケル－コバルト合金層と貴金属層をこの順で積層したことを特徴とする貴金属被覆部材。
- [請求項2] 貴金属層の厚さが、0.01～10  $\mu\text{m}$ である請求項1記載の貴金属被覆部材。
- [請求項3] 部材の表面が、金属で形成されたものである請求項1または2記載の貴金属被覆部材。
- [請求項4] ニッケル－コバルト合金層と貴金属層の間に、ニッケルスズ層、パラジウム層およびパラジウム－ニッケル層から選ばれる1種または2種以上の中間層を設けたものである請求項1～3の何れかに記載の貴金属被覆部材。
- [請求項5] コバルトを0.5～99質量%含有するニッケル－コバルト合金層が、更に硫黄を含有するものである請求項1～4の何れかに記載の貴金属被覆部材。
- [請求項6] 各層をめっきで形成したものである請求項1～5の何れかに記載の貴金属被覆部材。
- [請求項7] 部材の表面に、コバルトを0.5～99質量%含有するニッケル－コバルト合金層と貴金属層をこの順で積層させることを特徴とする貴金属被覆部材の製造方法。
- [請求項8] 部材の表面に、コバルトを0.5～99質量%含有するニッケル－コバルト合金層と貴金属層をこの順で積層させることを特徴とする貴金属被覆部材の耐食性向上方法。

[図1]

1

[図2]

6

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/062006

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D5/10(2006.01)i, C25D7/00(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)

C25D5/10, C25D7/00

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 | 1996-2014 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2014 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2014 |

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.   |
|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| X<br><u>Y</u> | JP 62-199794 A (Nippon Mining Co., Ltd.),<br>03 September 1987 (03.09.1987),<br>claims; page 2, lower right column, line 15 to<br>page 4, upper right column, line 8<br>& US 4767508 A | 1-3, 6-8<br><u>4, 6</u> |
| X<br><u>Y</u> | JP 62-199795 A (Nippon Mining Co., Ltd.),<br>03 September 1987 (03.09.1987),<br>claims; page 2, lower right column, line 19 to<br>page 5, line 6<br>& US 4767508 A                     | 1-3, 6-8<br><u>4, 6</u> |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
23 July, 2014 (23.07.14)

Date of mailing of the international search report  
05 August, 2014 (05.08.14)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/062006

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category*     | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Relevant to claim No.   |
|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| X<br><u>Y</u> | JP 60-13078 B2 (NGK Spark Plug Co., Ltd.),<br>04 April 1985 (04.04.1985),<br>claims; page 2, right column, line 25 to page<br>5, left column, line 4<br>& US 4349585 A & US 4465742 A<br>& US 34484 E                                                                                                                                                                                            | 1-3, 6-8<br><u>4, 6</u> |
| X<br><u>Y</u> | JP 2001-3194 A (Nippon Mining & Metals Co.,<br>Ltd.),<br>09 January 2001 (09.01.2001),<br>claims; paragraphs [0028], [0035], [0038]<br>(Family: none)                                                                                                                                                                                                                                            | 1-3, 6-8<br><u>4, 6</u> |
| X<br><u>Y</u> | JP 63-83291 A (Kyocera Corp.),<br>13 April 1988 (13.04.1988),<br>claims; page 3, upper left column, line 17 to<br>page 7, upper right column, line 5<br>(Family: none)                                                                                                                                                                                                                           | 1-3, 5-8<br><u>4-6</u>  |
| Y             | JP 2006-117983 A (Matsushita Electric Works,<br>Ltd.),<br>11 May 2006 (11.05.2006),<br>claims; paragraph [0019]<br>(Family: none)                                                                                                                                                                                                                                                                | 4-6                     |
| Y             | JP 2008-270192 A (The Furukawa Electric Co.,<br>Ltd.),<br>06 November 2008 (06.11.2008),<br>claims; paragraph [0011]<br>& JP 2008-270193 A & US 2010/0186993 A1<br>& US 2010/0163276 A1 & EP 2139012 A1<br>& EP 2175460 A1 & WO 2008/123259 A1<br>& WO 2008/123260 A1 & KR 10-2009-0127405 A<br>& CN 101681728 A & TW 200842212 A<br>& KR 10-2009-0127406 A & CN 101681729 A<br>& TW 200907116 A | 4-6                     |
| Y             | JP 59-180908 A (The Furukawa Electric Co.,<br>Ltd.),<br>15 October 1984 (15.10.1984),<br>claims; page 2, lower left column, lines 2 to<br>10<br>(Family: none)                                                                                                                                                                                                                                   | 4-6                     |
| A             | JP 2008-196010 A (Hitachi Cable, Ltd.),<br>28 August 2008 (28.08.2008),<br>claims; paragraph [0012]<br>(Family: none)                                                                                                                                                                                                                                                                            | 1-8                     |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C25D5/10(2006.01)i, C25D7/00(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（I P C））

Int.Cl. C25D5/10, C25D7/00

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   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 4 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 4 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 4 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<br>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<br>請求項の番号          |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| X<br>Y<br>—     | JP 62-199794 A（日本鉱業株式会社）1987.09.03,<br>特許請求の範囲、第2頁右下欄15行—第4頁右上欄8行<br>& US 4767508 A | 1-3, 6-8<br><u>4, 6</u> |
| X<br>Y<br>—     | JP 62-199795 A（日本鉱業株式会社）1987.09.03,<br>特許請求の範囲、第2頁右下欄19行—第5頁6行<br>& US 4767508 A    | 1-3, 6-8<br><u>4, 6</u> |

☒ 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

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 3 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

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）

向井 佑

4 E

5 0 7 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                         |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号          |
| X<br>Y<br>—           | JP 60-13078 B2 (日本特殊陶業株式会社) 1985. 04. 04,<br>特許請求の範囲、第 2 頁右欄 2 5 行—第 5 頁左欄 4 行<br>& US 4349585 A & US 4465742 A & US 34484 E                                                                                                                                                                                                        | 1-3, 6-8<br><u>4, 6</u> |
| X<br>Y<br>—           | JP 2001-3194 A (日鉱金属株式会社) 2001. 01. 09,<br>特許請求の範囲、【0028】、【0035】、【0038】<br>(ファミリーなし)                                                                                                                                                                                                                                                | 1-3, 6-8<br><u>4, 6</u> |
| X<br>Y<br>—           | JP 63-83291 A (京セラ株式会社) 1988. 04. 13,<br>特許請求の範囲、第 3 頁左上欄 1 7 行—第 7 頁右上欄 5 行<br>(ファミリーなし)                                                                                                                                                                                                                                           | 1-3, 5-8<br><u>4-6</u>  |
| Y                     | JP 2006-117983 A (松下電工株式会社) 2006. 05. 11,<br>特許請求の範囲、【0019】<br>(ファミリーなし)                                                                                                                                                                                                                                                            | 4-6                     |
| Y                     | JP 2008-270192 A (古河電気工業株式会社) 2008. 11. 06,<br>特許請求の範囲、【0011】<br>& JP 2008-270193 A & US 2010/0186993 A1 & US 2010/0163276 A1<br>& EP 2139012 A1 & EP 2175460 A1 & WO 2008/123259 A1<br>& WO 2008/123260 A1 & KR 10-2009-0127405 A & CN 101681728 A<br>& TW 200842212 A & KR 10-2009-0127406 A & CN 101681729 A<br>& TW 200907116 A | 4-6                     |
| Y                     | JP 59-180908 A (古河電気工業株式会社) 1984. 10. 15,<br>特許請求の範囲、第 2 頁左下欄 2—10 行<br>(ファミリーなし)                                                                                                                                                                                                                                                   | 4-6                     |
| A                     | JP 2008-196010 A (日立電線株式会社) 2008. 08. 28,<br>特許請求の範囲、【0012】<br>(ファミリーなし)                                                                                                                                                                                                                                                            | 1-8                     |