

(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  
2018年4月26日(26.04.2018)



(10) 国際公開番号  
**WO 2018/074256 A1**

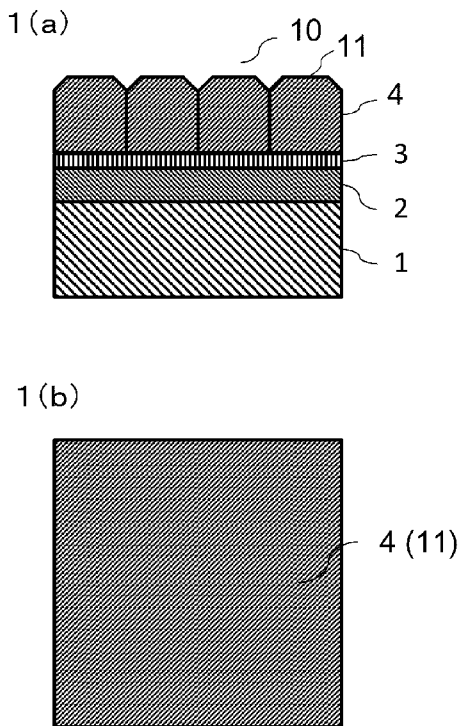
- (51) 国際特許分類:  
*C25D 7/00* (2006.01)      *H01B 5/02* (2006.01)  
*C25D 5/12* (2006.01)      *H01H 1/025* (2006.01)  
*C25D 5/50* (2006.01)      *H01R 13/03* (2006.01)
- (21) 国際出願番号:                      PCT/JP2017/036412
- (22) 国際出願日:                        2017年10月6日(06.10.2017)
- (25) 国際出願の言語:                    日本語
- (26) 国際公開の言語:                   日本語
- (30) 優先権データ:  
 特願 2016-203629    2016年10月17日(17.10.2016) JP
- (71) 出願人: 古河電気工業株式会社(FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 北河 秀一 (KITAGAWA, Shuichi); 〒1008322 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 橘 昭頼(TACHIBANA, Akira); 〒1008322 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古河電

気工業株式会社内 Tokyo (JP). 奥野 良和 (OKUNO, Yoshikazu); 〒1008322 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 藤井 恵人(FUJII, Yoshito); 〒1008322 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 中津川 達也(NAKATSUGAWA, Tatsuya); 〒1008322 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 川田 紳悟(KAWATA, Shingo); 〒1008322 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人イイダアンドパートナーズ, 外(IIDA & PARTNERS et al.); 〒1050004 東京都港区新橋3丁目1番10号 石井ビル3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, DJ, DK, DM, DO,

(54) Title: CONDUCTIVE BAR MATERIAL

(54) 発明の名称: 導電性条材



(57) **Abstract:** [Problem] To provide a conductive bar material which maintains low contact resistance in a high temperature environment and exhibits excellent heat resistance, while having excellently low insertion resistance. [Solution] A conductive bar material which sequentially comprises a layer composed of Ni or an Ni alloy, a layer mainly composed of Cu, and an alloy layer composed of Cu and Sn in this order on a conductive substrate composed of Cu or a Cu alloy, and which is configured such that: the thickness of the layer composed of Ni or an Ni alloy is 0.1-2.0 μm; the thickness of the layer mainly composed of Cu is 0.01-0.1 μm; the thickness of the alloy layer composed of Cu and Sn is 0.1-2.0 μm; the surface roughness Ra is 0.05-1.0 μm; an oxide of Cu and an oxide of Sn are contained in an oxide film that is formed on the surface; the thickness of the oxide film is 50 nm or less; the proportion (%) of the oxide of Sn is 90% or more; and the contact resistance of this bar material after being heated at the temperature of 140°C for 120 hours in the atmosphere is 10 mΩ or less under a load of 1N via an Ag probe.



WO 2018/074256 A1

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, 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:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 【課題】高温環境下で低接触抵抗を維持して耐熱性に優れ、かつ、低挿入性に優れる導電性条材を提供する。【解決手段】CuまたはCu合金からなる導電性基材の上に、NiまたはNi合金からなる層、Cuを主成分とする層、CuおよびSnからなる合金層をこの順に有する導電性条材であって、前記NiまたはNi合金からなる層の厚さが0.1~2.0μm、前記Cuを主成分とする層の厚さが0.01~0.1μm、前記CuおよびSnからなる合金層の厚さが0.1~2.0μmであって、表面粗さRaが0.05~1.0μmであり、表面に形成される酸化物膜中にCuの酸化物およびSnの酸化物が含まれ、酸化物膜の厚さが50nm以下であり、Snの酸化物の割合(%)が90%以上であり、かつ、この導電性条材を温度140℃で120時間の条件で大気中において加熱した後の接触抵抗が、Agプローブを介した荷重1Nの条件下で10mΩ以下である、導電性条材。

## 明 細 書

発明の名称：導電性条材

### 技術分野

[0001] 本発明は、車載部品、電気電子部品、リードフレーム、リレー、スイッチ、ソケット等に好適な導電性条材に関する。

### 背景技術

[0002] 電気接点材には、従来から電気伝導性に優れた銅（Cu）または銅合金が利用されてきたが、近年は接点特性の向上が進み、銅または銅合金をそのまま用いるケースは減少している。このような従来の材料に代わって銅または銅合金上に各種表面処理した材料が製造・利用されている。特に電気接点材として、電気接点部に銅または銅合金上にスズ（Sn）またはSn合金がめっきされた部材が汎用されている。

[0003] このめっき材料は、導電性基材の優れた導電性と強度、およびめっき層の優れた電気接続性と耐食性とはんだ付け性を備えた高性能導電体として知られており、電気・電子機器に用いられる各種の端子やコネクタなどに広く用いられている。このめっき材料は、通常、銅などの導電性基材の合金成分が前記めっき層に拡散するのを防止するため、導電性基材上にバリア機能を有するニッケル（Ni）、コバルト（Co）などが下地めっきされる。

[0004] このめっき材料を端子として用いた場合、例えば自動車のエンジンルーム内などの高温環境下では、端子表面のSnめっき層のSnが易酸化性のため、Snめっき層の表面に酸化皮膜が形成される。この酸化皮膜は脆いため端子接続時に破れて、その下の未酸化Snめっき層が露出して良好な電気接続性が得られる。

[0005] しかし、近年の電気接点材の使用環境として、高温環境下において使用されるケースが多くなっている。例えば自動車のエンジンルーム内でのセンサー用接点材料などは、100℃～200℃等の高温環境下で使用される可能性が高まっている。このため、従来の民生機器で想定された使用温度よりも

高温における接点特性等の信頼性が求められている。特に接点特性の信頼性を左右する原因として、高温下では、導電性基材成分の拡散および表面酸化により最表層での接触抵抗を増大させてしまうことが問題となっている。

[0006] また、車両の組み立て性向上のため、挿入力を下げる試みとして、硬いCuと軟らかいSnとの合金層を拡散させる方式がとられている。しかし、表面に存在するCuの酸化により接触抵抗が悪化することが問題とされてきた。そのため、この導電性基材成分の拡散抑制および酸化防止について種々検討がなされてきた。

[0007] 特許文献1では、所定の銅合金（Cu-Ni-Sn-P合金）よりなる母材上に形成された拡散バリア層としてのNiまたはNi合金層（以下、単にNi層という。）、拡散バリア層の上層として拡散バリア層状に形成された中間層としてのCu-Sn合金層、最表層としてのSnまたはSn合金層（以下、単にSn層という。）（これら3つの層は、導電性の表面皮覆層である。）を各々所定の層厚で有することにより長期の接触信頼性を維持している。

このように、特許文献1では、接続用端子の長期にわたる接触信頼性を維持する方法として、Cu-Sn合金中間層を拡散バリア層として用いている。Cu-Sn合金中間層の種類は規定されているが、表面に形成される酸化物膜（Cu<sub>2</sub>O膜）の規定及びその制御については記載されていない。特許文献1では、Sn層/Cu-Sn層/Ni層の構成及びそれらの厚さを規定しているが、酸化物の内、Cu<sub>2</sub>O膜が表面近傍に存在しないことを規定している。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0008] 特許文献1：特開2015-151570

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0009] 近年、例えば車載部品においては、環境温度の高温化や電気駆動車の普及による電流量増加により、これまで以上に材料に高温下での良好な電気接続性（以下、単に耐熱性という。）が求められている。その他の用途においても、環境温度の高温化や、部品の小型化や高出力化に伴う回路電流密度の増加が見られており、やはり耐熱性の向上が求められている。

[0010] 前記特許文献1に記載された従来の技術では、近年の高温耐久性の要求の高まりに対応するには不十分である。つまり、高温環境下で形成される拡散層の形状により、母材のCu合金が、Ni層、Cu-Sn合金層を介して、Sn層に拡散し、Sn層と反応してSn層厚が減少する。さらには、もしSn層がなくなってしまうと最表層に母材のCu合金が露出し、さらには酸化銅（Cu<sub>2</sub>O膜）を形成し接触抵抗が上昇するという問題がある。

[0011] 上記の事情に鑑み、本発明の課題は、高温環境下で低接触抵抗を維持して耐熱性に優れ、かつ、低挿入性に優れる導電性条材を提供することである。

#### 課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、車載部品、電気電子部品、リードフレーム、リレー、スイッチ、ソケット等に好適なSnめっき材について鋭意研究を行い、CuまたはCu合金からなる導電性基材の上に、NiまたはNi合金からなる層、Cuを主成分とする層、CuおよびSnからなる合金層をこの順に有する導電性条材であって、これら3つの層厚を各々所定の範囲に規定し、表面粗さRaが所定の範囲であり、表面に形成される酸化物膜中にCuの酸化物およびSnの酸化物が含まれ、その厚さが所定の範囲であり、Snの酸化物が所定の割合以上であって、この導電性条材を温度140℃で120時間の条件で大気中において加熱した後の接触抵抗が、Agプローブを介した荷重1Nの条件下で所定の範囲以下である導電性条材であることで、課題を解決することを見出した。

[0013] 本発明によれば、下記的手段が提供される。

(1) CuまたはCu合金からなる導電性基材の上に、NiまたはNi合金からなる層、Cuを主成分とする層、CuおよびSnからなる合金層をこの

順に有する導電性条材であって、

前記NiまたはNi合金からなる層の厚さが0.1~2.0 $\mu$ m、前記Cuを主成分とする層の厚さが0.01~0.1 $\mu$ m、前記CuおよびSnからなる合金層の厚さが0.1~2.0 $\mu$ mであって、

表面粗さRaが0.05~1.0 $\mu$ mであり、表面に形成される酸化物膜中にCuの酸化物およびSnの酸化物が含まれ、酸化物膜の厚さが50nm以下であり、Snの酸化物の割合(%)が90%以上であり、かつ、この導電性条材を温度140°Cで120時間の条件で大気中において加熱した後の接触抵抗が、Agプローブを介した荷重1Nの条件下で10m $\Omega$ 以下であることを特徴とする導電性条材。

(2) 前記NiまたはNi合金からなる層の厚さが0.2~1.0 $\mu$ m、前記Cuを主成分とする層の厚さが0.01~0.05 $\mu$ m、前記CuおよびSnからなる合金層の厚さが0.4~1.5 $\mu$ mである(1)項に記載の導電性条材。

(3) 前記表面に形成される酸化物膜中に銅の酸化物がCuOまたはCu<sub>2</sub>Oからなり、Snの酸化物がSnOまたはSnO<sub>2</sub>からなる(1)又は(2)項に記載の導電性条材。

(4) 前記導電性条材の表面の動摩擦係数が、0.30以下である(1)~(3)のいずれか1項に記載の導電性条材。

## 発明の効果

[0014] 本発明の導電性条材によれば、表面でのCu系酸化物の成長による接触抵抗の増加を防ぐことができる。また、接点部分の摺動やフレッシング等で表面がワイピングされ、新生面が露出した後に再形成される酸化物膜でもSnの酸化物の割合(%)が90%以上である(Cu系酸化物の割合が10%を超えない)ため、実使用上、高温長時間保持後においても、接触抵抗の上昇を抑えることによって耐熱性に優れる。また、本発明の導電性条材は、挿入力が小さくて、低挿入性に優れる。

ここで、「ワイピング」とは、接点部が摺動することにより、表面の汚れ

や酸化物膜が取り除かれ、新生面が生じる現象をいう。

本発明の上記及び他の特徴及び利点は、適宜添付の図面を参照して、下記の記載からより明らかになるであろう。

### 図面の簡単な説明

[0015] [図1]図1 (a) は、本発明の導電性条材の一実施形態（表面に、SnまたはSn合金層が存在しない場合）の側面断面図であり、図1 (b) は、図1 (a) を紙面の上方から見た場合の平面図である。

[図2]図2 (a) は、本発明の導電性条材の別の実施形態（表面に、SnまたはSn合金層が海島状に存在する場合）の側面断面図であり、図2 (b) は、図2 (a) を紙面の上方から見た場合の平面図である。

### 発明を実施するための形態

[0016] 本発明の導電性条材の好ましい一実施形態について、詳細に説明する。図1 (a) および1 (b) に示すように、本発明の導電性条材(10)は、CuまたはCu合金からなる導電性基材(1)上に、NiまたはNi合金からなる層(2)、Cuを主成分とする層(3)、CuおよびSnからなる合金層（例えば、Cu<sub>3</sub>Sn層、Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>層などのCu-Sn合金層）(4)が、この順で形成された構成である。

[0017] 導電性基材(1)の母材は、通常、導電性材料に用いられているCuまたはCu合金からなる導電性基材を、特に制限なく用いることができる。

導電性基材(1)の形状には特に制限は無く、例えば板、条、箔、線などがある。以下では実施形態として板材、条材について説明するが、その形状はこれらに限定されるものではない。CuまたはCu合金の種類は特に限定されるものではなく、使用する用途の強度、導電率等の要求に応じて、適宜選択すれば良い。

導電性基材(1)に用いることができる銅合金の一例として、CDA (Copper Development Association) 掲載合金である「C14410 (Cu-0.15Sn、古河電気工業(株)製、商品名:EFTEC3)」、 「C19400 (Cu-Fe系合金材料、Cu-2

、 $3\text{Fe}-0.03\text{P}-0.15\text{Zn}$ ）」、「C18045 ( $\text{Cu}-0.3\text{Cr}-0.25\text{Sn}-0.5\text{Zn}$ 、古河電気工業（株）製、商品名：EFT EC64T)」、「C64770（コルソン系合金（ $\text{Cu}-\text{Ni}-\text{Si}$ 系合金）材料、古河電気工業（株）製、商品名：EFT EC-97)」、「C64775（コルソン系合金材料、古河電気工業（株）製、商品名：EFT EC-820）」等を用いることができる。（なお、前記銅合金の各元素の前の数字の単位は銅合金中の質量%を示す。）また、TPC（タフピッチ銅）やOFC（無酸素銅）、りん青銅、黄銅（例えば、70質量% $\text{Cu}-30$ 質量% $\text{Zn}$ 。7/3黄銅と略記する。）等も用いることができる。導電性や放熱性を向上させるという観点からは、導電率が10% IACS以上の銅合金の条材とすることが好ましい。なお、銅合金を導電性基材（1）として取り扱う時での本発明の「基材成分」とは、基金属である銅のことを示すものとする。導電性基材（1）の厚さには特に制限はないが、通常、0.05～2.00mmであり、好ましくは、0.1～1.2mmである。

[0018] NiまたはNi合金からなる層（2）は、例えばNiが用いられ、導電性基材（1）からCuおよびSnからなる合金層（4）である表面層への基材成分Cuの拡散を抑制する拡散バリア層として作用する。NiまたはNi合金からなる層（2）の厚さは0.1～2.0 $\mu\text{m}$ であり、0.2～1.0 $\mu\text{m}$ が好ましい。薄すぎると基材成分Cuの拡散抑制効果が小さくなり、導電性条材（10）の耐熱性が低下する。また厚すぎると曲げ加工性が低下し、曲げ部の割れが生じる恐れがある。またNiまたはNi合金からなる層（2）はNi合金で形成されていても良く、例えばNi-P、Ni-Cu、Ni-Cr、Ni-Sn、Ni-Zn、Ni-Fe等を用いることができる。

[0019] Cuを主成分とする層（3）とCuおよびSnからなる合金層（4）は、NiまたはNi合金からなる層（2）上に、Cuを主成分とする層（3）、およびSnまたはSn合金からなる層である表面層（5）を順に形成した後、リフロー処理することで、Cuを主成分とする層（3）とSnまたはSn合金からなる層（5）とが反応することで得られる。

[0020] Cuを主成分とする層(3)とは、Cuが50質量%以上で構成されていることを意味する。さらには75質量%以上で構成されていることが好ましい。例えば、Cu、Cu-Ni、Cu-Snからなる。Cuを主成分とする層(3)の厚さは0.01~0.1 $\mu$ mであり、0.01~0.05 $\mu$ mであることが好ましい。薄すぎると拡散バリア層としての効果が小さくなり、導電性条材(10)の耐熱性が低下する。また厚すぎると加熱劣化後のめっき表面でのCu濃度が上昇し、Cu酸化物の濃度が増加する恐れがある。

[0021] また、CuおよびSnからなる合金層(4)は、主にCu<sub>3</sub>SnやCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>などからなる。主にCu<sub>3</sub>SnやCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>からなるとは、Cu<sub>3</sub>SnやCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>が50質量%以上で構成されていることを意味する。表面層(5)であるSnまたはSn合金からなる層が、リフロー処理によってCuを主成分とする層(3)と反応した後は、CuおよびSnからなる合金層(4)が、基材成分の拡散を防止する拡散バリア層として作用する。CuおよびSnからなる合金層(4)の厚さは0.1~2.0 $\mu$ mであり、0.4~1.5 $\mu$ mであることが好ましい。さらには0.35~0.7 $\mu$ mであることが好ましい。薄すぎると拡散バリア層としての効果が小さくなり、導電性条材(10)の耐熱性が低下する。また厚すぎると曲げ加工性が低下し、曲げ部の割れが生じる恐れがある。

また、SnまたはSn合金からなる層(5)が残存する場合、海島状に存在することが好ましい。(図2(a)および2(b)参照。)

[0022] 本発明の導電性条材(10)において、SnまたはSn合金からなる層(表面層)(5)は、CuまたはCu合金からなる導電性基材(1)の上に、NiまたはNi合金からなる層(2)、Cuを主成分とする層(3)およびSnまたはSn合金からなる層(表面層)(5)を順に形成した後にリフロー処理した際、CuおよびSnからなる合金層(4)の形成に使われることにより、図1(a)および1(b)に示すように、全てCuおよびSnからなる合金層(4)の形成に使われ、消失してしまってもよい。また、図2(a)および2(b)に示すように、SnまたはSn合金からなる層(表面層

) (5)の一部が使われず、海島状に残存しても良い。残存したSnまたはSn合金からなる層(表面層)(5)の厚さは、0~0.1 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、0~0.05 $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。厚すぎると動摩擦係数が高くなるため、摺動部材として不適である。

[0023] 次に、本実施形態の導電性条材(10)の製造方法について説明する。本実施形態の導電性条材(10)は通常、CuまたはCu合金からなる導電性基材(1)上にNiまたはNi合金めっき→CuまたはCu合金めっき(Cuを主成分とする層を形成する。)→SnまたはSn合金めっきを順に行い、その後、リフロー処理を行なうことで製造される。本実施形態の製造方法においては、CuまたはCu合金めっきのめっき条件が重要であり、浴温を30~60 $^{\circ}\text{C}$ 、電流密度を6~30 $\text{A}/\text{dm}^2$ に調整する。各工程の前後に、脱脂、酸洗、水洗、乾燥処理を適宜行ってもよい。本発明の製造方法は、従来と同程度の工程数でありながら、それぞれのめっき工程条件、特にCuまたはCu合金めっきのめっき条件を適切に調整することで、材料特性の向上を実現した。

[0024] <NiまたはNi合金からなる層(2)を形成するNiまたはNi合金めっき>

NiまたはNi合金は、一般的な方法でめっきすれば良い。めっき浴としては、例えばスルファミン浴やワット浴、硫酸浴等を使用できる。めっき条件は、浴温20~60 $^{\circ}\text{C}$ 、電流密度1~20 $\text{A}/\text{dm}^2$ でめっきすればよい。

[0025] <Cuを主成分とする層(3)を形成するためのCuまたはCu合金めっき>

CuまたはCu合金は、次のような方法でめっきすれば良い。具体的には、浴温を30~60 $^{\circ}\text{C}$ 程度、電流密度を6~30 $\text{A}/\text{dm}^2$ 程度の範囲で制御する。攪拌強度は例えば、攪拌速度を300~1000 $\text{rpm}$ の範囲に調整すればよい。めっき浴としては、例えば硫酸浴やシアン浴を使用できる。

[0026] <CuおよびSnからなる合金層(4)を形成するためのSnまたはSn合金めっき>

S nまたはS n合金は、一般的な方法でめっきすれば良い。めっき浴としては、例えば硫酸浴等を使用できる。めっき条件は、浴温10～40℃、電流密度1～30A/dm<sup>2</sup>でめっきすればよい。

[0027] <リフロー処理>

上記3つの層を形成した後のリフロー処理は、一般的な方法で実施できる。例えば400～800℃に設定した炉内に材料を通過させ、5～20秒間加熱した後、冷却すればよい。リフロー処理により、CuまたはCu合金めっきとS nまたはS n合金めっきが反応し、CuおよびS nからなる合金層(4)が形成される。

[0028] したがって、リフロー処理によりCuまたはCu合金めっきとS nまたはS n合金めっきを、S nまたはS n合金めっきが無くなるまで反応させてCuおよびS nからなる合金層(4)を形成した場合は、図1(a)および1(b)のようにNiまたはNi合金めっき層(2)の上に、Cuを主成分とする層(3)、さらにその上にCuおよびS nからなる合金層(4)が形成される。

[0029] またリフロー処理によりCuを主成分とする層(3)とS nまたはS n合金からなる層(表面層)(5)を、S nまたはS n合金からなる層(表面層)(5)が海島状のようなまだらに一部残るように反応させてCuおよびS nからなる合金層(4)を形成した場合は、図2(a)および2(b)のように表面の酸化物膜(11)が形成される表面層としてS nまたはS n合金からなる層(5)が一部残る。

なお、S nまたはS n合金からなる層(5)が厚い場合は残るが、海島状のようなまだらになる。ただし、S nまたはS n合金からなる層(5)が厚すぎると、摩擦係数が下がらないため、残る場合は上記海島状になる。

[0030] ここで、導電性条材(10)は、表面粗さ(算術平均粗さ)Raが0.05～1.0μmである。さらには0.05～0.7μmが好ましい。表面粗さRaは、JIS B 0601:2001に従って測定し、求めることができる。表面粗さRaが上記範囲にあることで、表面層と化合物層の接する

面積が小さくなり、母材からの元素拡散を抑えることができ、ひいては表面のCu酸化物量を減らすことが可能になる。

[0031] また、導電性条材(10)の表面の酸化物膜(11)中には、Cuの酸化物がCuOまたはCu<sub>2</sub>Oからなり、Snの酸化物がSnOまたはSnO<sub>2</sub>からなる。本発明の導電性条材(10)においては、酸化物膜の厚さが50nm以下である。さらには4~30nmが好ましい。また、Snの酸化物の割合(%)が、90%以上である。さらには94~96%が好ましい。酸化物膜の厚さとSnの酸化物の割合は、以下のようにして求めることができる。

まず、導電性条材(10)を、塩化カリウムを含む導電性液体に浸漬し、既定の面積(ここでは1cm<sup>2</sup>)、一定電流(ここでは10mA)を流すカソード還元法によって表面を還元させ、その時の還元電位および電流値から酸化物膜の厚さを計算にて求める。

また、酸化物組成に関しては、XPS(X線光電子分光法)を用いて、表面の酸化物膜を同定し、Sn酸化物の割合(%)を求める。

さらに、本発明の導電性条材(10)を温度140℃で120時間の条件で大気中において加熱した後の接触抵抗が、Agプローブを介した荷重1Nの条件下で10mΩ以下である。

[0032] 導電性条材(10)の表面の動摩擦係数が、0.30以下であることが好ましい。さらに好ましくは0.05以上0.25以下である。この動摩擦係数が大きすぎると、端子やスイッチに加工した際に、摩耗が大きくなり、接点としての寿命が短くなる可能性や、挿入力が上昇し部品の組み立て性が悪化するといった問題が生じる可能性がある。なお、動摩擦係数は、表面に存在する軟らかいSnの存在量に依存し、SnまたはSn合金からなる層(表面層)の厚さを極力薄くすることで低下させることができる。

[0033] (導電性基材(10)の用途)

本実施形態の導電性基材(10)は、特に高温下での耐熱性(電気接続性)に優れ、かつ、挿入力が小さいものである。このため本発明の導電性基材(10)は、小型端子、高圧大電流端子等の車載部品その他、端子、コネクタ

、リードフレームなどの電気電子部品に好適である。

**実施例**

[0034] 以下に、実施例に基づき本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0035] 板厚0.25mmの銅合金基材（商品名：EFTEC-97、導電率40%IACS）に電解脱脂、酸洗を行った後、Niめっき、Cuめっき、Snめっきを順に施し、表2に示したリフロー時の温度の炉中を5~10秒間通過させリフロー処理した。各めっき条件を表1に示す。なお、各発明例では、リフロー処理後に、CuめっきとSnめっきを反応させて、Sn層を消失させCu-Sn合金層に変換した試験例（実施例1~7）（図1（a）および1（b）参照）とSn層が残存した試験例（実施例8~9）（図2（a）および2（b）参照）がある。比較例では、発明例と同様に、Sn層が消失した試験例（比較例1~5、8および9）（図1（a）および1（b）参照）と、Sn層が残存した試験例（比較例6~7）（図2（a）および2（b）参照）とがある。また、比較例4、7では、リフロー処理後にCu層が消失していた。

このような条件で、後述の表2に示す通り、本発明の範囲に入る例として、層厚構成の異なる発明例1~9の導電性条材（10）を作成した。

また比較例として、本発明の規定から外れている導電性条材も作製した（比較例1~9）。

[0036] [表1]

表1

	Niめっき	Cuめっき	Snめっき
浴組成	Ni(NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O:500g/L NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O:30g/L H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> :30g/L	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O:250g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :50g/L	SnSO <sub>4</sub> :80g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :80g/L
浴温	55°C	40°C	25°C
電流密度	10A/dm <sup>2</sup>	10A/dm <sup>2</sup>	2A/dm <sup>2</sup>

[0037] [カソード電解脱脂]

脱脂液：NaOH 60g/リットル

脱脂条件：2.5 A / dm<sup>2</sup>、温度60℃、脱脂時間60秒

[0038] [酸洗]

酸洗液：10%硫酸

酸洗条件：30秒、浸漬、室温

[0039] このようにして製造した供試材について、下記の試験により特性の評価を実施した。

[0040] (導電性条材の層厚測定)

JIS H 8501の10に記載された定電流溶解法により、導電性条材の各層の平均層厚を測定した。

[0041] (表面粗さRa)

導電性条材(10)の表面粗さRaは、JIS B 0601:2001に従って測定し、求めた。

[0042] (組織観察－酸化物膜の厚さとSnの酸化物の割合)

塩化カリウムを含む導電性液体に浸漬し、既定の面積(ここでは1cm<sup>2</sup>)、一定電流(ここでは10mA)を流すカソード還元法によって表面を還元させ、その時の還元電位および電流値から酸化物膜の厚さを計算にて求めた。また、酸化物組成に関しては、XPS(X線光電子分光法)を用いて、表面の酸化物膜を同定し、Sn酸化物の割合(%)を求めた。

[0043] (高温下での耐熱性)

高温下での耐熱性として、140℃、120時間の条件で大気中において加熱後の接触抵抗は、定電流測定法(4端子法)にて測定した抵抗値から算出し、Agプローブを介した荷重1Nの条件下で10mΩ以下であることを優れている(O)と判断とした。一方、この接触抵抗が10mΩよりも大きかった場合を劣る(X)と判断した。

[0044] (動摩擦係数)

動摩擦係数は、バウデン試験機を用いて、押し付け荷重3N、プローブはSnめっきとし、0.5R張出として測定した。動摩擦係数が0.30以下である試験例をO(良)、動摩擦係数が0.30より大きい場合の試験例を

× (劣) と評価した。

ここで、この動摩擦係数が0.30以下であるとは、挿入力が低いことを意味する。

[0045] [表2]

試験No.	リフロア後の層厚(μm)				表面粗さ Ra(μm)	リフロア時の炉温 °C	酸化物膜		評価	
	Ni	Cu	CuSn	Sn			厚さ (nm)	Sn酸化物の割合(%)	140°C、120時間加熱後の接触抵抗	動摩擦係数
発明例1	0.5	0.02	0.50	0	0.5	550	5.6	94.6	○	○
発明例2	0.49	0.02	0.51	0	0.5	600	5.9	94.1	○	○
発明例3	0.5	0.01	0.49	0	0.5	650	6.5	95.4	○	○
発明例4	0.51	0.01	0.35	0	0.2	550	5.4	94.0	○	○
発明例5	0.5	0.01	0.35	0	0.5	650	6.5	95.4	○	○
発明例6	0.5	0.03	0.70	0	0.7	550	4.9	94.0	○	○
発明例7	0.5	0.05	0.70	0	0.7	650	6.2	95.1	○	○
発明例8	0.5	0.05	0.50	0.01	0.05	600	4.8	96.0	○	○
発明例9	0.5	0.05	0.70	0.03	0.7	650	5.0	94.0	○	○
比較例1	0.1	0.1	0.51	0	0.5	600	10.0	87.0	×	×
比較例2	0.5	0.02	0.5	0	0.5	700	12.0	87.5	×	×
比較例4	0.5	0	0.5	0	0.5	600	6.1	95.1	○	○
比較例5	0.5	0.5	0.5	0	0.5	600	11.0	81.2	×	○
比較例6	0.5	0.01	0.5	0.3	0.5	600	4.5	99.0	×	×
比較例7	0.5	0	0.5	0.3	0.5	600	4.8	99.0	○	×
比較例8	0.5	0.02	0.5	0	2.0	600	5.2	80.0	×	×
比較例9	0	0.3	0.5	0	0.5	600	60.0	60.0	×	×

表2

[0046] 表2に、作製した導電性条材(10)の各層のめっき厚(層厚)、表面粗さ $R_a$ ( $\mu\text{m}$ )、リフロー時の炉温( $^{\circ}\text{C}$ )、酸化物膜の厚さ( $\text{nm}$ )及びSn酸化物の割合(%)、並びに前記特性の評価結果をまとめて示した。

ここで表2中、「リフロー後の層厚( $\mu\text{m}$ )」と記載した欄には、各層の層厚( $\mu\text{m}$ )を示した。この内、「Ni」と記載した欄はNiまたはNi合金からなる層(2)の厚さを示し、「Cu」と記載した欄はCuを主成分とする層(3)の厚さを示し、「CuSn」と記載した欄はCuおよびSnからなる合金層(4)の厚さを示し、「Sn」と記載した欄は表面に海島状に残存したSnまたはSn合金からなる層(5)の厚さを、それぞれ示す。

実施例8~9は、SnまたはSn合金からなる層が海島状に存在しており、その存在比が、全表面に対する面積比で25%未満であった。一方、比較例6~7は、これを満たさずに大きかった。

[0047] 表2において、本発明の条件を満たす、発明例1~9はいずれも高温下での耐熱性、低挿入性(所定の低い動摩擦係数)の両方に優れていた。

これに対し、比較例1は、Sn酸化物の割合が低すぎたため、高温下での耐熱性が劣った。比較例2では、Cu系酸化物の割合が多く、高温下での耐熱性が劣るとともに、接触抵抗が悪化してしまった。比較例4では、Cu下地が残存せずめっき密着性が劣る結果(上記表には示していない。)となった。比較例5では、Cu下地が厚すぎ、Cu系酸化物の割合が大きく、接触抵抗が悪化してしまった。比較例6では残存するSn層が厚く、高温下での耐熱性が劣るとともに、動摩擦係数が高くなりすぎた。比較例7ではSn層が厚いととともにCu下地が残存せず、動摩擦係数が高くなるとともに密着性が悪化(上記表には示していない。)した。比較例8では表面粗さ( $R_a$ 、 $\mu\text{m}$ )が粗く、高温下での耐熱性が劣るとともに、形成される銅系酸化物の割合が高くなって接触抵抗が悪化してしまった。比較例9は、Ni皮膜が存在せず、また、酸化物膜厚が厚かったため、高温下での耐熱性と動摩擦係数が両方とも劣った。

以上から、本発明の条件を満たす導電性条材が優れた特性を示すことが確

認された。

[0048] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであるとする。

[0049] 本願は、2016年10月17日に日本国で特許出願された特願2016-203629に基づく優先権を主張するものであり、これはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

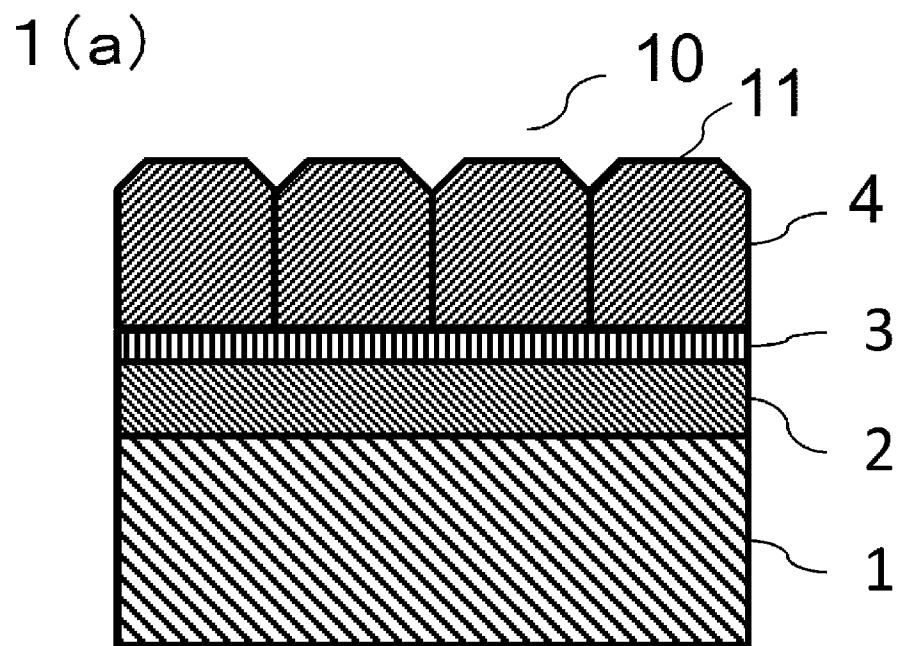
### 符号の説明

- [0050]
- 1 CuまたはCu合金からなる導電性基材
  - 2 NiまたはNi合金からなる層
  - 3 Cuを主成分とする層
  - 4 CuおよびSnからなる合金層
  - 5 SnまたはSn合金からなる層（表面層）
  - 10 導電性条材
  - 11 表面の酸化物膜

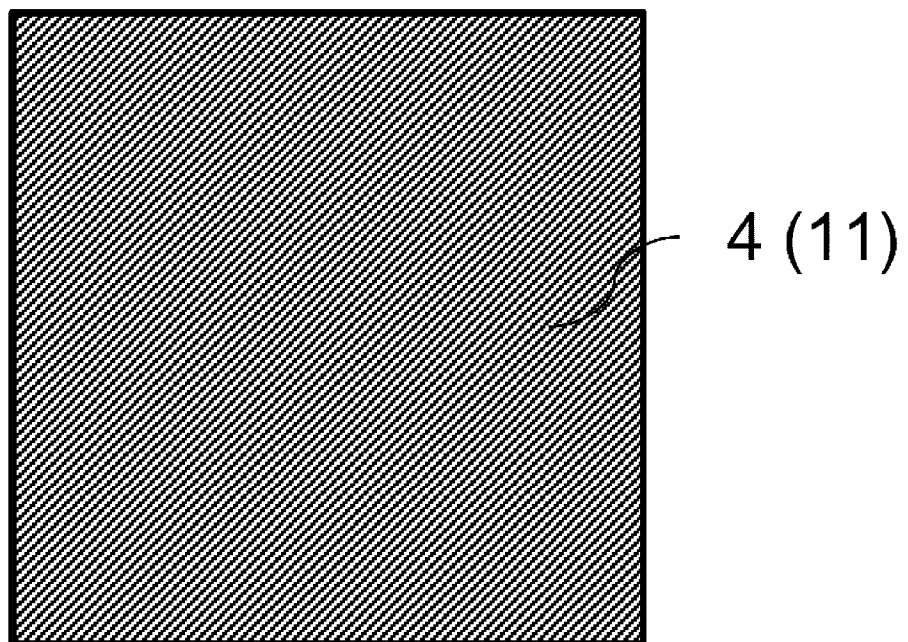
## 請求の範囲

- [請求項1] CuまたはCu合金からなる導電性基材の上に、NiまたはNi合金からなる層、Cuを主成分とする層、CuおよびSnからなる合金層をこの順に有する導電性条材であって、
- 前記NiまたはNi合金からなる層の厚さが0.1～2.0 $\mu\text{m}$ 、前記Cuを主成分とする層の厚さが0.01～0.1 $\mu\text{m}$ 、前記CuおよびSnからなる合金層の厚さが0.1～2.0 $\mu\text{m}$ であって、
- 表面粗さRaが0.05～1.0 $\mu\text{m}$ であり、表面に形成される酸化物膜中にCuの酸化物およびSnの酸化物が含まれ、酸化物膜の厚さが50nm以下であり、Snの酸化物の割合(%)が90%以上であり、かつ、この導電性条材を温度140℃で120時間の条件で大気中において加熱した後の接触抵抗が、Agプローブを介した荷重1Nの条件下で10m $\Omega$ 以下であることを特徴とする導電性条材。
- [請求項2] 前記NiまたはNi合金からなる層の厚さが0.2～1.0 $\mu\text{m}$ 、前記Cuを主成分とする層の厚さが0.01～0.05 $\mu\text{m}$ 、前記CuおよびSnからなる合金層の厚さが0.4～1.5 $\mu\text{m}$ である請求項1に記載の導電性条材。
- [請求項3] 前記表面に形成される酸化物膜中に銅の酸化物がCuOまたはCu<sub>2</sub>Oからなり、Snの酸化物がSnOまたはSnO<sub>2</sub>からなる請求項1または2に記載の導電性条材。
- [請求項4] 前記導電性条材の表面の動摩擦係数が、0.30以下である請求項1～3のいずれか1項に記載の導電性条材。

[図1]

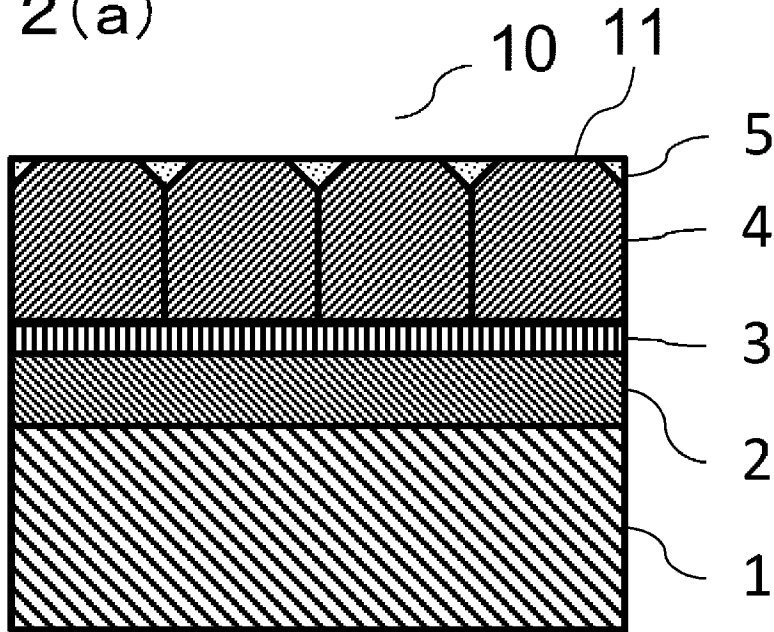


1 (b)

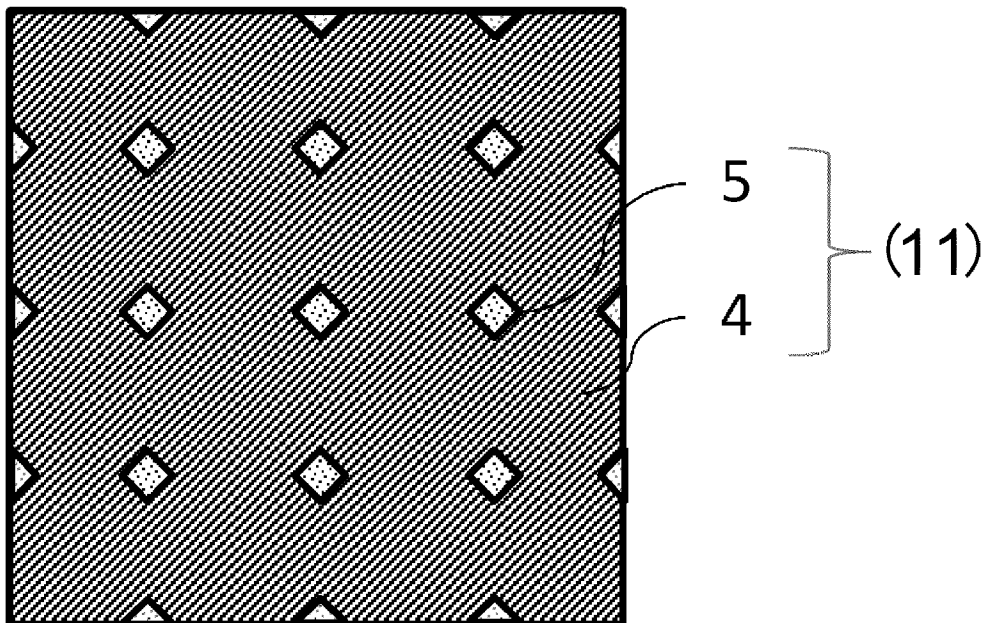


[図2]

2(a)



2(b)



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2017/036412

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
*C25D7/00(2006.01)i, C25D5/12(2006.01)i, C25D5/50(2006.01)i, H01B5/02(2006.01)i, H01H1/025(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, H01B5/02, H01H1/025, 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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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 2015-63750 A (Mitsubishi Materials Corp.), 09 April 2015 (09.04.2015), claims; paragraphs [0014] to [0027], table 3 & US 2015/0056466 A1 claims; paragraphs [0029] to [0064], table 3 & EP 2843086 A2 & CN 104425940 A & KR 10-2015-0024252 A & TW 201512430 A	1-4
A	JP 2014-240520 A (Mitsubishi Materials Corp.), 25 December 2014 (25.12.2014), claims; paragraphs [0015] to [0029] & US 2014/0004373 A1 claims; paragraphs [0037] to [0075] & EP 2682263 A2 & KR 10-2014-0004021 A & CN 103531933 A & TW 201413068 A	1-4

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 31 October 2017 (31.10.17)	Date of mailing of the international search report 07 November 2017 (07.11.17)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2017/036412

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 2013-231223 A (Dowa Metaltech Co., Ltd.), 14 November 2013 (14.11.2013), claims; paragraphs [0023] to [0079], table 3 (Family: none)	1-4
A	JP 2012-201932 A (Dowa Metaltech Co., Ltd.), 22 October 2012 (22.10.2012), claims; paragraphs [0024] to [0058], table 4 (Family: none)	1-4

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, H01B5/02(2006.01)i, H01H1/025(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, H01B5/02, H01H1/025, 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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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 2015-63750 A (三菱マテリアル株式会社) 2015.04.09, [特許請求の範囲], 段落[0014]-[0027][表3] & US 2015/0056466 A1, 特許請求の範囲, 段落[0029]-[0064]表3 & EP 2843086 A2 & CN 104425940 A & KR 10-2015-0024252 A & TW 201512430 A	1-4

☑ 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  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31.10.2017

国際調査報告の発送日

07.11.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/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)

宮本 靖史

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

4E

3760

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 2014-240520 A (三菱マテリアル株式会社) 2014. 12. 25, [特許請求の範囲], 段落[0015]-[0029] & US 2014/0004373 A1, [特許請求の範囲], 段落[0037]-[0075] & EP 2682263 A2 & KR 10-2014-0004021 A & CN 103531933 A & TW 201413068 A	1-4
A	JP 2013-231223 A (DOWAメタルテック株式会社) 2013. 11. 14, [特許請求の範囲], 段落[0023]-[0079][表 3] (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2012-201932 A (DOWAメタルテック株式会社) 2012. 10. 22, [特許請求の範囲], 段落[0024]-[0058][表 4] (ファミリーなし)	1-4