



<p>(51) 国際特許分類6 C25D 5/12</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/15876</p> <p>(43) 国際公開日 2000年3月23日(23.03.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/04951</p> <p>(22) 国際出願日 1999年9月10日(10.09.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/258036 1998年9月11日(11.09.98) JP 特願平10/273136 1998年9月28日(28.09.98) JP 特願平10/273276 1998年9月28日(28.09.98) JP 特願平10/273451 1998年9月28日(28.09.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日鉱金属株式会社 (NIPPON MINING & METALS CO., LTD.)[JP/JP] 〒105-0001 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 浅原 肇(ASAHARA, Hajime)[JP/JP] 深町一彦(FUKAMACHI, Kazuhiko)[JP/JP] 〒253-0101 神奈川県高座郡寒川町倉見3番地 日鉱金属株式会社 倉見工場内 Kanagawa, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 末成幹生(SUENARI, Mikio) 〒104-0031 東京都中央区京橋二丁目6番14号 日立第6ビル4階 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AU, CN, KR, SG, US, 欧州特許 (DE, FR, GB, IT)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: METAL MATERIAL</p> <p>(54)発明の名称 金属材料</p> <div style="text-align: center;"> <p>MALE PIN 2. オスピン</p> <p>FEMALE PIN 1. メスピン</p> </div> <p>(57) Abstract A metal material which is improved in heat resistance and insertion/extraction property and which is produced by plating a copper or copper alloy base material with, as an intermediate layer, a nickel alloy or copper alloy plated intermediate layer containing phosphorus and/or boron, plating the front layer thereof with tin or a tin alloy and then by reflow-treating the resultant material to restrict the concentration of phosphorus or boron in plating layers.</p>		

(57)要約

銅または銅合金の母材上に、中間層としてリン及び、またはホウ素を含有するニッケル合金若しくは銅合金めっき中間層をめっきし、表層に錫または錫合金をめっきした後リフロー処理を施し、めっき層中のリンまたはホウ素の濃度を限定することにより耐熱性および挿抜性を向上させる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサオ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア 共和国	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノールウェー	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NZ	ニュー・ジーランド	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	KR	韓国				

明 細 書

金属材料

技 術 分 野

本発明は銅または鋼合金の母材に、ニッケル合金または銅合金からなる合金めっきの中間層を設け、この中間層に錫または錫合金めっきの表層を設けた金属材料に関するものである。特に、本発明は、高耐熱性に優れ、ろう付け性および外觀の耐時効劣化性ならびに接点部材に使用した場合の挿抜性に優れた電子部品用金属材料に関するものである。

背 景 技 術

電子部品用金属材料において、錫または錫合金めっきを施した接触子等の金属材料は、主として民生用のコネクタ接点および自動車電装用ワイヤーハーネスとして大量に使われている。しかしながら、錫または錫合金のめっき材は、下地金属である銅、ニッケル等と表層のめっき層との間で相互拡散が進行し、経時的に接触抵抗、耐熱剥離性、はんだ付け性といった諸特性が劣化する。すなわち時効により特性が劣化する。この現象は高温であるほど促進されるため、自動車のエンジン回り等では特に劣化が激しい。

このような状況の中で、米国の3大自動車メーカーにより設立された自動車部品の規格を決定しているUSCARにおいて、コネクタ材の耐熱性の要求が高まてきており、最も厳しい使用条件では、常時の使用温度が155℃、最高使用温度が175℃での耐熱性が要求されている。また、国内においても、特に自動車関連のコネクタ材では耐熱性の要求が高まってきたり、150℃程度での耐熱性が求められてきている。

さらに、コネクタメーカーの生産拠点を海外への移転により、材料がめっきされた後、長期間放置されてから使用されるケースがある。このため、長期間保存しても、めっき材の諸特性が劣化しない材料、すなわち耐時効性が高い材料が求められてきている。なお、めっき材の特性劣化は高温下で促進される。したがって高温下での特性劣化が少ない材料は、長期間保存しても特性が劣化しない材料

とすることができる。したがって、この分野でも耐熱性の高いめつき材が求められていることになる。

上記した特性の劣化は、銅またはニッケルを中間層としてめつきすればある程度は緩和される。しかしながら、銅を中間層とした場合、耐熱剥離性が著しく劣化する。ニッケルを中間層とした場合も、ニッケルが銅の拡散を抑制するため、銅を下地とした場合より特性は改善されるものの、はんだ付け性の観点から十分満足されるものではない。このほかめつき後に封孔処理を施す等の後処理も試みられているが、改善には至っていない。

また、銅の拡散を抑制する手段として、中間に銅-ニッケル合金を介在させる手段が提案されているが（PCT/US 96/19768）、この手法では接触抵抗の上昇を抑制することについて言及されているものの、はんだ付け性の時効劣化防止については解決されていない。

さらに、錫めつき材固有の問題点として、錫めつき材はその軟らかさからコネクタの接点において、オスとメスを凝着させるガスタイト構造が採られる。このため、金めつき等で構成されるコネクタに比べ、コネクタの挿入力が高いという欠点がある。

このような状況の中で、近年、自動車部品のみならず一般のコネクタにおいて、小型化、軽量化および多機能化の進展に伴い、コネクタの多芯化の要求が益々強くなってきている。しかしながら、現在の錫めつき材のままで多芯化を行うと、コネクタの挿入力が増大してしまう。錫めつきのコネクタが多く用いられている自動車の組立工程では、コネクタの接合が人力で行われているため、挿入力の増大は作業性の低下に直結する。

これに対応する手段として、銅またはニッケルを中間層としてめつきし、表層の錫めつきまたは錫合金めつきの摩擦抵抗を低減させ、挿抜性を改善させる手法も提案されているが（特開平9-320668）この手法によればコネクタの挿入に関する問題は回避できるが、前述の通り耐熱性、特にはんだ付け性の経時劣化を防ぐことはできない。

発 明 の 開 示

本発明は、自動車のエンジン回り等での高温環境下の経時劣化を防止するとともに、挿抜抵抗を改善することができ、さらに、長期間保管してもはんだ付け性等の特性が劣化しない金属材料を提供することを目的としている。

本発明の金属材料は、銅または銅合金の母材に、0.05～20重量%のリンおよび0.05～20重量%のホウ素の少なくとも一方を含有するニッケル合金または銅合金からなる合金めっきの中間層を設け、この中間層に、錫または錫合金めっきの表層を設けたことを特徴としている。以下、本発明の作用と好ましい態様を説明する。以下の説明において「%」は重量%を意味するものとする。

本発明の好ましい態様によれば、中間層は、リンを0.05～20%含有し、残部がニッケルおよび不可避的不純物からなる合金であり、あるいは、ホウ素を0.05～20%含有し、残部がニッケルおよび不可避的不純物からなる合金である。また、本発明の他の好ましい態様によれば、中間層は、リンを0.05～20%、ホウ素を0.05～20%含有し、残部がニッケルおよび不可避的不純物からなる合金である。

中間層のベースとなる金属のうちニッケルは、リン、ホウ素、銅、錫、亜鉛を中間層に含有させるための元素であり、上記いずれの元素との間でも合金めっきが可能である。この他、ニッケルの作用としては、耐熱性の劣化の原因である銅の拡散を抑制する効果がある。しかしながら、ニッケルのみを下地とした場合、高温加熱後のはんだ付け性の劣化を防ぐことができない。これは、加熱によりめっき層の内部が酸化されることが原因と考えられる。すなわち、一般に、ニッケルの酸化物ははんだに対する濡れが悪いため、内部が酸化されるとニッケルの酸化物が存在することによりはんだ付け性が低下するものと推定される。

一方、リン、ホウ素のどちらか一方または両方を含有したニッケルの合金を中間層とした場合には、加熱によりリン、ホウ素が表面へ拡散することにより、内部および表層の酸化を防止し、はんだ付け性の劣化が抑制されると推定される。

さらに、リンやホウ素が表面に拡散することにより、これらの酸化物皮膜が形成され、この皮膜がコネクタに使用した場合の挿抜抵抗を下げるものと推定される。この他、ニッケルにリンまたはホウ素を添加した合金は母材や表層のめっきに比べ極めて硬いという特性が有る。例えばニッケル中にリンが1～15%含

有された合金めっきを行なった場合、ビッカース硬さ（Hv）が700前後にまで達する。これに対し表層の錫または錫合金のめっきの硬さは10（Hv）前後である。このように表層と中間層の硬さが著しく異なるため、表層の薄膜金属が固体潤滑剤として作用し、挿抜抵抗が下がるものと推定される。

中間層中のリンおよびホウ素の含有量は、要求される耐熱性に応じて決めればよいが、0.05%未満では効果が不十分であり、より好ましくは0.5%以上であることが望ましい。また、これらの金属のニッケルとの合金化が可能な上限値は20%であり、これ以上リン、ホウ素を含有させることは困難である。また、リンおよびホウ素が15%を超えると、めっき皮膜内の引張り応力が高くなり、めっきの割れが生じ易いので15%以下であることがより望ましい。

本発明の好ましい態様によれば、中間層は、リンを0.05~20%、ならびに、Sn、Cu、およびZnのうち1種若しくは2種以上を併せて10~60%含有し、残部がニッケルおよび不可避的不純物からなる合金であり、あるいは、ホウ素を0.05~20%、Sn、Cu、Zn、の1種若しくは2種以上を併せて10~60%含有し、残部がニッケルおよび不可避的不純物からなる合金である。

リン、ホウ素の他に添加される元素として、銅および亜鉛は、ニッケル-リン、ニッケル-ホウ素合金の加工性が低いことを補う場合に添加する。また、錫は中間層の硬さをさらに向上させることにより、より挿抜性を向上させる場合に必要に応じて添加する。錫、銅、亜鉛の1種以上の含有量の合計値が10%未満であると、それぞれの元素の効果が十分発揮されない。また、含有量の合計値が60%を超えると、ニッケル本来の効果である銅の拡散抑制が不十分となる。

なお、コバルトは、ニッケルめっきの浴やアノードに不可避不純物として含まれるため、浴に使用するニッケル塩類やアノードの品位によっては、めっき皮膜中に1~2%程度混入する可能性があるが、この程度の量ではニッケル-リン合金およびニッケル-リン-ホウ素合金めっきの特性に大きな影響は与えないので、不純物としてのコバルトは無視できる。

ここで、リンおよび/またはホウ素を含有したニッケルの合金を中間層とした場合、リフロー処理あるいはその後の時効処理により、リンおよびホウ素が表面

および表層の錫または錫合金めっき層の内部に拡散し、これらの元素が内部および表層の酸化を防止し、はんだ付け性の劣化を抑制すると推定される。

よって、本発明の他の好ましい態様による金属材料は、リンおよび/またはホウ素を合計で0.05~20%含有する電気めっきされたニッケル合金からなる中間層を有し、表層を設けた後リフロー処理および/または加熱処理を施すことにより、中間層に含まれるリンおよび/またはホウ素を錫または錫合金めっき層表面に拡散させたものである。また、その場合の表層中のリンおよび/またはホウ素の濃度は、酸化防止効果を適度に得るために0.01~1%とすることが望ましい。この場合において、中間層は、前記と同様に、リンおよび/またはホウ素を合計で0.05~20%、Sn、Cu、Znの1種若しくは2種以上を併せて10~60%含有するニッケル合金とすることができる。

中間層の厚さは、0.5 μ m未満であると前記した耐熱性の効果が得られないため、0.5 μ m以上、好ましくは1.0 μ m以上必要である。中間層の厚さが厚くなりすぎるとプレス性が損なわれるため、上限を3 μ m以下とする。

表層と中間層の間に主に錫と銅とで形成される拡散層の厚さは、1 μ m以下であることが好ましい。1 μ mを超えると表層の純Sn或いはSn合金めっき層が相対的に薄くなり、耐熱性が劣化するからである。また、拡散層を構成する粒子の粒径は、めっきの表層を電解法により純粋なめっき部のみを溶解させることによりこれを剥離して観察することができる。拡散層の粒子の平均粒径が1 μ mを超えると、はんだが拡散層表面で濡れる際、濡れる表面積が小さくなりはんだ付け性が低下する。このため、はんだの濡れ性を向上させるため1 μ m以下であることが必要で、より好ましくは0.8 μ m以下であることが望ましい。

表層の錫または錫合金のめっき層の厚さは、0.3 μ m未満では、接触抵抗の劣化が防げないため、0.3 μ m以上必要である。厚さの上限については厚さの増加とともに挿抜性が低下するため3 μ m以下であることが必要である。リフロー処理を行うと、錫または錫合金めっき層の一部は中間層との間で拡散層を形成し、純粋なめっき層の厚さが薄くなるため、リフロー前の錫めっき層の厚さは0.5 μ m以上である必要があり、生産性等も考慮すると1~2 μ mであることが望ましい。

さらに、上記した金属の薄膜潤滑効果を出すため、表層の錫または錫合金めっき層と中間層の厚さの比は1 : 2 ~ 1 : 3の範囲にすることが好ましい。

この他、リフローの効果として、上記拡散層の形成のほか、中間層に含まれるリン、ホウ素の表層への拡散を促し、めっき層内部の酸化を防ぐほか、表層にこれらの酸化物の保護皮膜を形成する作用がある。また、リフロー以外の手段として、例えば100℃で12時間の時効を行うことで、リンの拡散を行わせることも可能である。さらに、上記リフロー処理だけでリンあるいはホウ素の拡散が不十分な場合、必要に応じて時効処理をさらに行うことで、はんだ付け性、挿抜性といった特性を改善することも可能である。また、リフロー処理をおこなわず、時効処理によってのみリンまたはホウ素の拡散を行わせることも可能である。

表層のめっき層は、錫の他錫合金、主として錫-鉛といったはんだめっきのほか、錫-銀、錫-ビスマスといった鉛を含有しないはんだを選択することも可能である。

中間層のめっき液として、基本となるニッケル-リンの合金めっきでは、公知の硫酸ニッケル-塩化ニッケル-リン酸-亜リン酸系等を用いることができる。ここで、リン酸はpHの調整剤であり、亜リン酸はその添加量を変えることにより、めっき皮膜中のリンをコントロールするものである。しかし、本出願において、いずれのめっきにおいても、めっき浴の組成や条件は任意に選択できる。リンの他の合金元素はそれぞれ、ホウ素はボランアミン錯体（めっき皮膜中にホウ素を添加するための供給源になる。）、銅は硫酸銅等、錫は硫酸錫等、亜鉛は硫酸亜鉛等の金属塩を必要量添加することで合金化する。なお、銅の添加にあたっては、銅の自然電位が他に比べて高いので、錯化剤を使用する。錯化剤として添加するグリシンは、銅とニッケルを共析させるためのものである。錯化剤は、めっき浴のpHにより最適なものを選ぶ必要がある。ただし、これらの条件の選定では本願発明の効果は何ら制限されるものではない。

表層の錫めっきまたは錫合金めっきについては、電気めっきと熔融めっきのいずれを用いても良い。電気めっきの場合には、公知の硫酸系、メタンスルホン酸系、フェノールスルホン酸系等のめっき液が使用できる。電気めっきをした後、リフロー処理を行い、或いは必要に応じてその後時効処理、またはめっき直後に

時効処理を行うことで、ニッケル-錫の拡散層を成長させるとともに、中間層に含まれるリン、ホウ素を表層に拡散させ、耐熱性、挿抜性の改善を行う。また、めっき後の時効処理を省略する手段として、表層の錫または錫合金めっき層にあらかじめリンおよび/またはホウ素を含有させる手段も有効である。この場合は溶融めっきに限られ、溶融錫あるいは溶融錫合金にあらかじめリンおよび/またはホウ素を溶解しておくことで合金化が可能である。

なお、以上はニッケルを含む合金を中間層としたものであるが、本発明は表層の錫または錫合金めっき層の下にニッケルを含む合金層が存在していればその下の母材である銅合金との間に別のめっき層があっても問題はなく、そのような場合においても本発明は有効である。さらに、本発明では、表層の錫または錫合金めっき層の下に銅を含む合金層を介在させることができる。

すなわち、本発明のさらに他の態様によれば、中間層は、リンを0.05~15%含有し、残部が銅および不可避的不純物からなる合金、または、リンを0.05~15%、ならびに、Sn、NiおよびZnのうち1種若しくは2種以上を併せて10~60%含有し、残部が銅および不可避的不純物からなる合金である。あるいは、中間層は、リンを0.05~15%、ホウ素を0.05~15%、残部が銅および不可避的不純物からなる合金、または、リンを0.05~15%、ホウ素を0.05~15%、ならびにSn、Ni、およびZnのうち1種若しくは2種以上を併せて10~60%含有し、残部が銅および不可避不純物からなる合金である。以下、銅をベースとした合金層を中間層とした場合の作用と好ましい態様とを説明する。

中間層において、銅はめっきの母材となるものである。また、めっきにより形成された銅は、母材に含まれる銅に比べ表層の錫めっき層への拡散が遅いという特徴を持つ。従って、ニッケルを主体としたものよりはんだ付け性の面で若干劣るものの、中間層を持たないものよりは劣化は少ない。また、中間層あるいは表層にリン、ホウ素といった活性金属が含まれているため、これらが表層に拡散し、内部および表層の酸化を抑制するため、単純に銅を中間層とした場合より特性、特にはんだ付け性は向上する。

また、リンおよびホウ素が表面に拡散することにより、ニッケルをベースとし

た合金層を下地とした場合と同じく、これらの酸化物皮膜が形成され、この皮膜がコネクタに使用した場合の挿抜抵抗を下げるものと堆定される。中間層が合金化しているため銅単純層よりも硬さが増し、薄膜金属潤滑効果も得られる。

中間層中のリンおよびホウ素の含有量は、要求される特性に応じて任意に設定できるが、中間層が銅をベースとした合金層である場合も0.05%未満では上記のような効果が不十分となるため、0.5%以上であることが望ましい。また、銅をベースとした合金層を中間層とした場合には、リンおよびホウ素は15%が合金化の限界値であるほか、特にリンの含有量が10%を超えるとめっき皮膜がもろくなるので、リンの含有量は10%以下であることが望ましい。

リン、ホウ素のほかに添加される元素として、錫、ニッケル、亜鉛の1種以上を併せて10~60%含有させる。錫、ニッケル、亜鉛の合計量が10%未満であると、それぞれの元素の効果が発揮されない。また、60%を超えると、スクラップとしての価値が低下してしまう。

中間層の厚さは、ニッケルをベースとする合金層を中間層とする場合と同様に、0.5~3.0 μm が望ましく、1.0~3.0 μm であればさらに好適である。また、表層と中間層の間に主に錫と銅とで形成された拡散層の厚さは1 μm 以下が望ましく、かつ拡散層を構成する粒子の平均粒径は1.5 μm 以下であることが望ましく、1.0 μm 以下であればさらに好適である。これらの数値範囲の根拠は上記と同じである。また、上記と同じ理由により、表層の錫または錫合金のめっき層の厚さは0.3~3.0 μm が望ましい。また、リフロー前の錫めっき層の厚さは0.5 μm 以上が望ましく、1~2 μm であればさらに好適である。さらに、表層の錫または錫合金めっき層と中間層の厚さの比は1:2~1:3の範囲にすることが好ましい。

また、リフローあるいは溶融めっきだけでリン/およびまたはホウ素の拡散が不十分な場合、必要に応じ例えば100℃で12時間の時効処理を行うことで、はんだ付け性、挿抜性といった特性を改善することも可能である。また、リフロー処理を行わずめっき後直接時効処理をすることも有効である。

表層のめっき層は、錫の他錫合金、主として錫-鉛といったはんだめっきのほか、錫-銀、錫-ビスマスといった鉛を含有しないはんだを選択することも可能

である。

中間層のめっき液として、基本となる銅-リンの合金めっきは、ピロリン酸系の銅めっき浴に次亜リン酸ナトリウムを添加した浴をベースとする。また、目標とする銅の組成に応じて錯化剤も適宜添加する。しかし、本出願において、いずれのめっきにおいても、めっき浴の組成や条件は任意に選択できる。リンの他の合金元素はそれぞれ、ホウ素はボランアミン錯体（めっき皮膜中にホウ素を添加するための供給源になる。）、他の金属塩はめっき浴に応じて最適なものを選ぶ。ただし、これらの条件の選定では本発明の効果は何ら制限されるものではない。

表層の錫めっきまたは錫合金めっきについては電気めっきの場合、熔融めっきの場合のいずれにおいても公知のめっき条件でめっきしてよい。電気めっきの場合は、めっき後リフロー処理をおこない、拡散層を形成させるほか、中間層のリンおよび/またはホウ素を拡散させ、耐熱性、挿抜性の改善を行う。

この他、めっき後の時効処理を省略する手段として、表層の錫または錫合金めっき層にあらかじめリンまたはホウ素いずれか一方、あるいは両方を含むさせる手段も有効である。この場合、熔融めっきに限られるが、熔融錫あるいは熔融錫合金にあらかじめリンまたはホウ素を溶解しておくことで合金化が可能である。

図面の簡単な説明

第1図は本発明に係る挿抜性の評価テストを実施する説明図である。

発明を実施するための最良の形態

第1実施例

次に、本発明の効果を実施例に基づき具体的に説明する。母材には、耐熱性の評価用として厚さ0.2mmのリン青銅2種（JISC5191）、挿抜性の評価として厚さ0.5mm無酸素銅（JISC1020）を脱脂、酸洗したものをを用いた。表層のめっきはリフロー錫について評価した。

ニッケル-リン系、およびこれに錫、銅、亜鉛を添加した系のめっき条件を第1表～第4表、ニッケル-リン-ホウ素系、およびこれに錫、銅、亜鉛を添加した系のめっき条件とを第5表～第8表に示す。

第1表

ニッケル-リン合金めっき条件

	条件	
めっき液組成	硫酸ニッケル	150 g/L
	塩化ニッケル	45 g/L
	リン酸	50 g/L
	亜リン酸	0.25~10 g/L
めっき液温度	70℃	
電流密度	10 A/dm ²	
めっき厚	2.0 μm	

第2表

ニッケル-リン-錫合金めっき条件

	条件	
めっき液組成	硫酸ニッケル	150 g/L
	硫酸第一錫	20 g/L
	リン酸	50 g/L
	亜リン酸	0.25~10 g/L
めっき液温度	70℃	
電流密度	10 A/dm ²	
めっき厚	2.0 μm	

第3表

ニッケル-リン-銅合金めっき条件

	条件	
めっき液組成	硫酸ニッケル	100 g/L
	硫酸銅	10 g/L
	グリシン	30 g/L
	リン酸	25 g/L
	亜リン酸	0.25~10 g/L
めっき液温度	25℃	
電流密度	2 A/dm ²	
めっき厚	2.0 μm	

第4表

ニッケル-リン-亜鉛合金めっき条件

	条件	
めっき液組成	硫酸ニッケル	150 g/L
	硫酸亜鉛	20 g/L
	硫酸ナトリウム	150 g/L
	リン酸	40 g/L
	亜リン酸	0.25~10 g/L
めっき液温度	70℃	
電流密度	10 A/dm ²	
めっき厚	2.0 μm	

第5表

ニッケル-リン-ホウ素合金めっき条件

	条件	
めっき液組成	硫酸ニッケル	150 g/L
	塩化ニッケル	45 g/L
	リン酸	50 g/L
	亜リン酸	0.25~10 g/L
	ポランジメチルアミン錯体	0.5~1.0 g/L
めっき液温度	50℃	
電流密度	5 A/dm ²	
めっき厚	2.0 μm	

第6表

ニッケル-リン-ホウ素-錫合金めっき条件

	条件	
めっき液組成	硫酸ニッケル	150 g/L
	硫酸第一錫	20 g/L
	リン酸	50 g/L
	亜リン酸	0.5~10 g/L
	ポランジメチルアミン錯体	0.5~1.0 g/L
めっき液温度	50℃	
電流密度	3 A/dm ²	
めっき厚	2.0 μm	

第7表
ニッケル-リン-ホウ素-銅合金めっき条件

	条件
めっき液組成	硫酸ニッケル 100 g/L
	硫酸銅 10 g/L
	グリシン 30 g/L
	リン酸 25 g/L
	亜リン酸 0.25~10 g/L
	ホウ酸ジメチルアミン錯体 0.5~1.0 g/L
めっき液温度	25℃
電流密度	2 A/dm ²
めっき厚	2.0 μm

第8表
ニッケル-リン-ホウ素-亜鉛合金めっき条件

	条件
めっき液組成	硫酸ニッケル 150 g/L
	硫酸亜鉛 20 g/L
	硫酸ナトリウム 150 g/L
	リン酸 40 g/L
	亜リン酸 0.25~10 g/L
	ホウ酸ジメチルアミン錯体 0.5~1.0 g/L
めっき液温度	50℃
電流密度	3 A/dm ²
めっき厚	2.0 μm

また、表層の錫めっきの条件を第9表に示す。

第9表
リフロー錫めっき条件

めっき液組成	メタンスルホン酸 100 g/L
	メタンスルホン酸錫 200 g/L
	界面活性剤 2 g/L
めっき液温度	40℃
電流密度	10 A/dm ²
めっき液温度	40℃
リフロー条件	260℃、5s、60℃クエンチ
めっき厚	1.5 μm

また、各下地合金の組成、拡散層の厚さ、粒径、表層めっき層厚さを第10表に示す。

第10表

各下地合金の組成と拡散層厚み粒径、及び表層めっき層の厚み

No.	中間層組成	中間層厚み	拡散層厚み	拡散層平均粒径	表層めっき層厚み
		μm	μm	μm	μm
1	Ni-1.0%P	1.7	0.3	0.2	1.2
2	Ni-6.4%P	1.5	0.5	0.2	1.0
3	Ni-11.2%P	1.4	0.6	0.2	0.9
4	Ni-0.8%P-15.2Cu	1.6	0.4	0.4	1.1
5	Ni-4.4%P-15.2Cu	1.6	0.4	0.4	1.1
6	Ni-9.2%P-16.1Cu	1.4	0.6	0.4	0.9
7	Ni-1.2%P-15.5%Sn	1.5	0.5	0.4	1.0
8	Ni-6.6%P-15.5%Sn	1.5	0.5	0.4	1.0
9	Ni-12.2%P-16.0%Sn	1.3	0.7	0.5	0.8
10	Ni-0.9%P-15.2%Zn	1.6	0.4	0.3	1.1
11	Ni-5.5%P-15.2%Zn	1.6	0.4	0.3	1.1
12	Ni-10.3%P-15.5%Zn	1.4	0.6	0.4	0.9
13	Ni-0.8%P-0.25%B	1.7	0.3	0.2	1.2
14	Ni-5.2%P-0.25%B	1.7	0.3	0.2	1.2
15	Ni-10.4%P-1.2%B	1.5	0.5	0.3	1.0
16	Ni-0.7%P-0.4%B-15.2%Cu	1.6	0.4	0.4	1.1
17	Ni-4.4%P-0.4%B-15.2%Cu	1.6	0.4	0.4	1.1
18	Ni-9.2%P-1.2%B-16.1%Cu	1.4	0.6	0.3	0.9
19	Ni-0.8%P-0.4%B-14.4%Sn	1.7	0.3	0.5	1.2
20	Ni-5.2%P-0.4%B-14.4%Sn	1.7	0.3	0.5	1.2
21	Ni-10.2%P-1.1%B-15.1%Sn	1.5	0.5	0.3	1.0
22	Ni-0.7%P-0.3%B-5.4%Zn	1.6	0.4	0.3	1.1
23	Ni-4.4%P-0.3%B-5.4%Zn	1.6	0.4	0.3	1.1
24	Ni-9.2%P-1.4%B-5.6%Zn	1.4	0.6	0.4	0.9

この他、比較材として中間層が無いもの、 $0.5\ \mu\text{m}$ の銅を中間層としたもの、 $2.0\ \mu\text{m}$ のニッケルを中間層としたもの、Ni-0.01%P合金、Ni=0.01%B合金を中間層としたものも用意した。

評価は、耐熱性の評価として、評価材を 155°C 、16時間加熱後の外観、はんだ付け性、熱剥離の有無、接触抵抗の変化を評価した。挿抜性の評価は評価材を第1図に示すようにオスピン、メスピンの形状に加工し、オスピンをメスピンに挿入する際の最大挿入力を評価した。

はんだ付け性は25%ロジン-エタノールをフラックスとし、メニスコグラフィによりはんだ濡れ時間を測定することで評価した。熱剥離の有無はめっき材を 90° 繰返し曲げを行い、曲げ部の状況を目視で観察することで評価した。接触抵抗は、第1図に示すようにオスピン、メスピンを嵌合させ、この状態で 155°C 、16時間加熱した前後の接触抵抗（電気抵抗）を評価した。結果を第11表に示す。これより、いずれも、実施材の方が優れていることがわかる。

第 1 1 表

耐熱性の評価結果

	No.	中間層組成	外観 (1)	熱剥離 (2)	はんだ付け性(3)		接触抵抗(4)	
					加熱前	加熱後	加熱前	加熱後
実 施 例	1	Ni-1.0%P	◎	○	◎	◎	○	○
	2	Ni-6.4%P	◎	○	◎	◎	○	○
	3	Ni-11.2%P	◎	○	◎	◎	○	○
	4	Ni-0.8%P-15.2Cu	◎	○	◎	◎	○	○
	5	Ni-4.4%P-15.2Cu	◎	○	◎	◎	○	○
	6	Ni-9.2%P-16.1Cu	◎	△	◎	◎	○	○
	7	Ni-1.2%P-15.5%Sn	◎	△	◎	◎	○	○
	8	Ni-6.6%P-15.5%Sn	◎	○	◎	◎	○	○
	9	Ni-12.2%P-16.0%Sn	◎	○	◎	◎	○	○
	10	Ni-0.9%P-15.2%Zn	◎	○	◎	◎	○	○
	11	Ni-5.5%P-15.2%Zn	◎	○	◎	◎	○	○
	12	Ni-10.3%P-15.5%Zn	◎	○	◎	◎	○	○
	13	Ni-0.8%P-0.25%B	◎	○	◎	◎	○	○
	14	Ni-5.2%P-0.25%B	◎	○	◎	◎	○	○
	15	Ni-10.4%P-1.2%B	◎	○	◎	◎	○	○
	16	Ni-0.7%P-0.4%B-15.2%Cu	◎	○	◎	◎	○	○
	17	Ni-4.4%P-0.4%B-15.2%Cu	◎	○	◎	◎	○	○
	18	Ni-9.2%P-1.2%B-16.1%Cu	◎	△	◎	◎	○	○
	19	Ni-0.8%P-0.4%B-14.4%Sn	◎	△	◎	◎	○	○
	20	Ni-5.2%P-0.4%B-14.4%Sn	◎	○	◎	◎	○	○
	21	Ni-10.2%P-1.1%B-15.1%Sn	◎	○	◎	◎	○	○
	22	Ni-0.7%P-0.3%B-5.4%Zn	◎	○	◎	◎	○	○
	23	Ni-4.4%P-0.3%B-5.4%Zn	◎	○	◎	◎	○	○
	24	Ni-9.2%P-1.4%B-5.6%Zn	◎	○	◎	◎	○	○
比 較 例	25	無し	△	○	◎	△	○	△
	26	Cu	○	×	◎	○	○	×
	27	Ni	◎	○	◎	△	○	△
	28	Ni-0.01%P	◎	○	◎	○	○	△
	29	Ni-0.01%B	◎	○	◎	○	○	△

(1) 外観 ◎：光沢外観 ○：一部くもりあり △：半光沢

(2) 熱剥離 ○：剥離無し △：一部剥離 ×：全面剥離

(3) はんだ付け性 ◎：濡れ1～2秒 ○：濡れ2～3秒

△：濡れ3秒以上 ×：濡れない

(4) 接触抵抗 ○：10Ω以下 △：10～20mΩ ×：20mΩ以上

挿抜性の評価結果を第12表に示す。これにより、端子の挿入力はいずれの系においても、比較材に比べて優れていることが分かる。

第12表

挿抜性の評価結果

	No.	中間層組成	挿抜性
実 施 例	1	Ni-1.0%P	○
	2	Ni-6.4%P	○
	3	Ni-11.2%P	○
	4	Ni-0.8%P-15.2Cu	○
	5	Ni-4.4%P-15.2Cu	○
	6	Ni-9.2%P-16.1Cu	○
	7	Ni-1.2%P-15.5%Sn	○
	8	Ni-6.6%P-15.5%Sn	○
	9	Ni-12.2%P-16.0%Sn	○
	10	Ni-0.9%P-15.2%Zn	○
	11	Ni-5.5%P-15.2%Zn	○
	12	Ni-10.3%P-15.5%Zn	○
	13	Ni-0.8%P-0.25%B	○
	14	Ni-5.2%P-0.25%B	○
	15	Ni-10.4%P-1.2%B	○
	16	Ni-0.7%P-0.4%B-15.2%Cu	○
	17	Ni-4.4%P-0.4%B-15.2%Cu	○
	18	Ni-9.2%P-1.2%B-16.1%Cu	○
	19	Ni-0.8%P-0.4%B-14.4%Sn	○
	20	Ni-5.2%P-0.4%B-14.4%Sn	○
	21	Ni-10.2%P-1.1%B-15.1%Sn	○
	22	Ni-0.7%P-0.3%B-5.4%Zn	○
	23	Ni-4.4%P-0.3%B-5.4%Zn	○
	24	Ni-9.2%P-1.4%B-5.6%Zn	○
比 較 例	25	無し	×
	26	Cu	△
	27	Ni	×
	28	Ni-0.01%P	×
	29	Ni-0.01%B	×

挿抜性：○：1.2N以下 △：1.2～1.4N ×：1.4N以上

第2実施例

次に、本発明の第2実施例を説明する。母材には、耐熱性の評価用として厚さ0.2mmのリン青銅2種（J I S C 5 1 9 1）、挿抜性の評価として厚さ0.5mmの無酸素銅（J I S C 1 0 2 0）を脱脂、酸洗したものをを用いた。また、表層のめっきはリフロー錫について評価した。

ニッケル-ホウ素系、およびこれに錫、銅、亜鉛を添加した系のめっき条件を第13表～第16表に示す。

また、表層の錫めっきの条件を第17表に示す。また、各下地めっきの組成、および拡散層厚さ、拡散層粒径、表層めっき層厚さを第18表に示す。この他、比較材として中間層が無いもの、0.5 μ mの銅を中間層としたもの、2.0 μ mのニッケルを中間層としたもの、Ni-0.01%P合金、Ni-0.01%B合金を中間層としたものを用意した。

第13表

ニッケル-ホウ素合金めっき条件

	条件	
めっき液組成	硫酸ニッケル	280 g/L
	塩化ニッケル	20 g/L
	ほう酸	40 g/L
	ホランジメチルアミン錯体	1~4 g/L
めっき液温度	45℃	
電流密度	10 A/dm ²	
めっき厚	2.0 μ m	

第 1 4 表

ニッケル-ホウ素-錫合金めっき条件

	条件
めっき液組成	硫酸ニッケル 280 g/L
	塩化ニッケル 20 g/L
	ほう酸 40 g/L
	ポランジメチルアミン錯体 1~4 g/L
	硫酸第一錫 20 g/L
めっき液温度	45℃
電流密度	10 A/dm ²
めっき厚	2.0 μm

第 1 5 表

ニッケル-ホウ素-銅合金めっき条件

	条件
めっき液組成	硫酸ニッケル 200 g/L
	硫酸銅 10 g/L
	グリシン 30 g/L
	ほう酸 25 g/L
	ポランジメチルアミン錯体 1~4 g/L
めっき液温度	45℃
電流密度	2 A/dm ²
めっき厚	2.0 μm

第16表

ニッケル-ホウ素-亜鉛合金めっき条件

	条件
めっき液組成	硫酸ニッケル 280 g/L 硫酸亜鉛 20 g/L 硫酸ナトリウム 150 g/L ほう酸 50 g/L ホランジメチルアミン錯体 1~4 g/L
めっき液温度	45℃
電流密度	10 A/dm ²
めっき厚	2.0 μm

第17表

リフロー錫めっき条件

	条件
めっき液組成	メタンスルホン酸 100 g/L メタンスルホン酸錫 200 g/L 界面活性剤 2 g/L
めっき液温度	40℃
電流密度	10 A/dm ²
めっき液温度	40℃
リフロー条件	260℃、5s、60℃クエンチ
めっき厚	1.5 μm

第 18 表

各下地合金の組成と拡散層の厚み粒径、及び表面めっき層の厚み

No.	中間層組成	中間層	拡散層	拡散層平均	表面めっき
		厚み	厚み	粒径	層厚み
		μm	μm	μm	μm
30	Ni-1.2B	1.9	0.5	0.4	1.1
31	Ni-2.0%B	1.9	0.6	0.2	1.0
32	Ni-1.6%B-15.2Cu	1.8	0.4	0.6	1.3
33	Ni-2.5%B-16.1Cu	1.8	0.6	0.4	1.1
34	Ni-1.2%B-13.5%Sn	1.9	0.5	0.4	1.1
35	Ni-2.2%B-13.7%Sn	1.8	0.7	0.5	1.0
36	Ni-1.3%B-15.2%Zn	1.9	0.4	0.3	1.2
37	Ni-2.1%B-15.5%Zn	1.8	0.6	0.4	1.1

実施例 1 と同じ条件で耐熱性、はんだ付け性、熱剥離の有無、接触抵抗の変化を評価した。以上の結果を第 19 表に示す。これより、全てにおいて実施材の方が優れていることがわかる。

第 19 表

耐熱性の評価結果

	No.	中間層組成	外観 (1)	熱剥離 (2)	はんだ付け性(3)		接触抵抗(4)	
					加熱前	加熱後	加熱前	加熱後
実施例	30	Ni-1.2%B	◎	○	◎	◎	○	○
	31	Ni-2.0%B	◎	○	◎	◎	○	○
	32	Ni-1.6%B-15.2Cu	◎	○	◎	◎	○	○
	33	Ni-2.5%B-16.1Cu	◎	△	◎	◎	○	○
	34	Ni-1.2%B-13.5%Sn	◎	○	◎	◎	○	○
	35	Ni-2.2%B-13.7%Sn	◎	○	◎	◎	○	○
	36	Ni-1.3%B-15.2%Zn	◎	○	◎	◎	○	○
	37	Ni-2.1%B-15.5%Zn	◎	○	◎	◎	○	○
比較例	38	無し	△	○	◎	△	○	△
	39	Cu	○	×	◎	○	○	×
	40	Ni	◎	○	◎	△	○	△
	41	Ni-0.01%B	◎	○	◎	△	○	△

(1) 外観 ◎：光沢外観 ○：一部くもりあり △：半光沢

(2) 熱剥離 ○：剥離無し △：一部剥離 ×：全面剥離

(3) はんだ付け性 ◎：濡れ1～2秒 ○：濡れ2～3秒

△：濡れ3秒以上 ×：濡れない

(4) 接触抵抗 ○：10Ω以下 △：10～20mΩ ×：20mΩ以上

また、挿抜性の評価結果を第20表に示す。これより、端子の挿入力はいずれの系においても比較材に比べて優れていることが判る。

第20表

挿抜性の評価結果

	No.	中間層組成	挿抜性
実施例	30	Ni-1.2%B	○
	31	Ni-2.0%B	○
	32	Ni-1.6%B-15.2Cu	○
	33	Ni-2.5%B-16.1Cu	○
	34	Ni-1.2%B-13.5%Sn	○
	35	Ni-2.2%B-13.7%Sn	○
	36	Ni-1.3%B-15.2%Zn	○
	37	Ni-2.1%B-15.5%Zn	○
比較例	38	無し	×
	39	Cu	△
	40	Ni	×
	41	Ni-0.01%B	×

挿抜性 ○：1.2N以下 △：1.2～1.4N
×：1.4N以上

第3実施例

次に、本発明の第3実施例を説明する。母材には、耐熱性の評価用として厚さ0.2mmのリン青銅2種（JISC5191）、挿抜性の評価として厚さ0.5mmの無酸素銅（JISC1020）を脱脂、酸洗したものを用いた。また、表層のめっきはリフロー錫について評価した。さらに、上記めっき材をリン酸塩処理したもの、封孔処理、およびルブリカント処理したものについても評価を行った。

ニッケル-リン-ホウ素系、およびこれに錫、銅、亜鉛を添加した系のめっき条件を第21表～第24表に示す。また、表層の錫めっきの条件を第25表に示す。また、各めっき材の中間層厚さ、拡散層の厚さおよび拡散層平均粒径、表層のめっき厚を第26表に示す。この他、比較材として中間層が無いもの、0.5 μ mの銅を中間層としたもの、2.0 μ mのニッケルを中間層としたもの、およびNi-0.01%B合金を中間層としたものも用意した。なお、各材料のリフロー処理後の錫めっき部のリンおよびホウ素の含有量については、いずれも請求項にある0.01～1%の範囲であることを確認している。

また、リン酸塩処理の条件を第27表に示す。

第21表

ニッケル-リン-ホウ素合金めっき条件

	条件	
めっき液組成	硫酸ニッケル	150 g/L
	塩化ニッケル	45 g/L
	リン酸	50 g/L
	亜リン酸	5～10 g/L
	ボランジメチルアミン錯体	0.5～1 g/L
めっき液温度	50℃	
電流密度	5 A/dm ²	
めっき厚	2.0 μ m	

第 2 2 表

ニッケル-リン-ホウ素-錫合金めっき条件

	条件
めっき液組成	硫酸ニッケル 150 g/L 硫酸第一錫 20 g/L リン酸 50 g/L 亜リン酸 5~10 g/L ポランジメチルアミン錯体 0.5~1 g/L
めっき液温度	50℃
電流密度	3 A/dm ²
めっき厚	2.0 μm

第 2 3 表

ニッケル-リン-ホウ素-銅合金めっき条件

	条件
めっき液組成	硫酸ニッケル 100 g/L 硫酸銅 10 g/L グリシン 30 g/L リン酸 25 g/L 亜リン酸 5~10 g/L ポランジメチルアミン錯体 0.5~1 g/L
めっき液温度	25℃
電流密度	2 A/dm ²
めっき厚	2.0 μm

第24表

ニッケル-リン-ホウ素-亜鉛合金めっき条件

	条件
めっき液組成	硫酸ニッケル 150 g/L
	硫酸亜鉛 20 g/L
	硫酸ナトリウム 150 g/L
	リン酸 40 g/L
	亜リン酸 5~10 g/L
	ホウ素/アルミニウム錯体 0.5~1 g/L
めっき液温度	50℃
電流密度	3 A/dm ²
めっき厚	2.0 μm

第25表

リフロー錫めっき条件

	条件
めっき液組成	メタンスルホン酸 100 g/L
	メタンスルホン酸錫 200 g/L
	界面活性剤 2 g/L
めっき液温度	40℃
電流密度	10 A/dm ²
めっき液温度	40℃
リフロー条件	260℃、5s、60℃クエンチ
めっき厚	1.5 μm

第 2 6 表

各下地合金の組成と拡散層の厚み、粒径及び表層めっき厚み

No.	中間層組成	表層の P 及び B 濃度 (%)	中間層厚み	拡散層厚み	拡散層平均粒径	表層厚み
			μm	μm	μm	μm
42	Ni-5.2%P-0.25%B	P:0.1,B:0.1	1.8	0.3	0.2	1.4
43	Ni-10.4%P-1.2%B	P:0.2,B:0.2	1.9	0.5	0.3	1.1
44	Ni-4.4%P-0.4N-15.2%Cu	P:0.1,B:0.1	1.7	0.4	0.4	1.4
45	Ni-9.2%P-1.2B-16.1%Cu	P:0.2,B:0.2	1.8	0.6	0.3	1.1
46	Ni-5.2%P-0.4%B-4.4%Sn	P:0.1,B:0.1	1.7	0.3	0.5	1.0
47	Ni-10.2%P-1.1%B-5.1%Sn	P:0.2,B:0.2	1.8	0.5	0.3	1.2
48	Ni-4.4%P-0.3%B-5.4%Zn	P:0.1,B:0.1	1.8	0.4	0.3	1.3
49	Ni-9.2%P-1.4%B-5.6%Zn	P:0.2,B:0.2	1.9	0.6	0.4	1.0

第 2 7 表

リン酸塩処理の条件

処理液	Sn (H ₂ PO ₄) ₂ · 2H ₂ O 70 g/L H ₃ PO ₄ 50 g/L
処理温度	90℃
処理時間	10分
処理方法	無電解

実施例 1 と同じ条件で耐熱性、はんだ付け性、熱剥離の有無、接触抵抗の変化を評価した。以上の結果を第 2 8 表に示す。これより、これより、接触抵抗の面で一部比較材より劣る部分が見られたが、全体の傾向としては、実施材の方が優れていることがわかる。

第 28 表

耐熱性の評価結果

	No.	条件		外観 (1)	熱剥離 (2)	はんだ付け性(3)		接触抵抗(4)	
		中間層	後処理			加熱前	加熱後	加熱前	加熱後
実 施 例	42	Ni-5.2%P-0.25%B	なし	◎	○	◎	◎	○	○
	43-1	Ni-10.4%P-1.2%B	なし	◎	○	◎	◎	○	△
	44	Ni-4.4%P-0.4%B-15.2%Cu	なし	◎	○	◎	◎	○	○
	45	Ni-9.2%P-1.2%B-16.1%Cu	なし	◎	△	◎	◎	○	○
	46	Ni-5.2%P-0.4%B-4.4%Sn	なし	◎	○	◎	◎	○	○
	47-1	Ni-10.2%P-1.1%B-5.1%Sn	なし	◎	○	◎	◎	○	△
	48	Ni-4.4%P-0.3%B-5.4%Zn	なし	◎	○	◎	◎	○	○
	49	Ni-9.2%P-1.4%B-5.6%Zn	なし	◎	○	◎	◎	○	△
	43-2	Ni-10.4%P-1.2%B	封孔処 理	◎	○	◎	◎	○	○
	43-3	Ni-10.4%P-1.2%B	ルブリカント 処理	◎	○	◎	◎	○	○
	43-4	Ni-10.4%P-1.2%B	リン酸塩 処理	◎	○	◎	◎	○	△
	47-2	Ni-10.2%P-1.1%B-5.1%Sn	封孔処 理	◎	○	◎	◎	○	○
	47-3	Ni-10.2%P-1.1%B-5.1%Sn	封孔処 理	◎	○	◎	◎	○	○
	47-4	Ni-10.2%P-1.1%B-5.1%Sn	リン酸塩 処理	◎	○	◎	◎	○	△
比 較 例	50	無し	なし	△	○	◎	△	○	△
	51	Cu	なし	○	×	◎	○	○	×
	52	Ni	なし	◎	○	◎	△	○	△
	53	Ni-0.01%P-0.01%B	なし	◎	○	◎	△	○	△

(1) 外観 ◎：光沢外観 ○：一部くもりあり △：半光沢

(2) 熱剥離 ○：剥離無し △：一部剥離 ×：全面剥離

(3) はんだ付け性 ◎：濡れ1～2秒 ○：濡れ2～3秒

△：濡れ3秒以上 ×：濡れない

(4) 接触抵抗 ○：10Ω以下 △：10～20mΩ ×：20mΩ以上

なお、封孔処理およびルブリカント処理は金めっき用の封孔処理用として市販されている液を塗布し、ブローで乾燥させた。挿抜性の評価結果を第29表に示す。これより、端子の挿入力はいずれの系においても、比較材に比べて優れていることが分かる。

第29表

挿抜性の評価結果

	No.	条件		挿抜性
		中間層組成	後処理	
実施例	42	Ni-5.2%P-0.25%B	なし	○
	43-1	Ni-10.4%P-1.2%B	なし	○
	44	Ni-4.4%P-0.4%B-15.2%Cu	なし	○
	45	Ni-9.2%P-1.2%B-16.1%Cu	なし	○
	46	Ni-5.2%P-0.4%B-4.4%Sn	なし	○
	47-1	Ni-10.2%P-1.1%B-5.1%Sn	なし	○
	48	Ni-4.4%P-0.3%B-5.4%Zn	なし	○
	49	Ni-9.2%P-1.4%B-5.6%Zn	なし	○
	43-2	Ni-10.4%P-1.2%B	封孔処理	○
	43-3	Ni-10.4%P-1.2%B	ルブリカント処理	○
	43-4	Ni-10.4%P-1.2%B	リン酸塩処理	◎
	47-2	Ni-10.2%P-1.1%B-5.1%Sn	封孔処理	○
	47-3	Ni-10.2%P-1.1%B-5.1%Sn	ルブリカント処理	○
	47-4	Ni-10.2%P-1.1%B-5.1%Sn	リン酸塩処理	◎
比較例	50	無し	なし	×
	51	Cu	なし	△
	52	Ni	なし	×
	53	Ni-0.01%P-0.01%B	なし	×

挿抜性 ◎: 0.8N以下 ○: 0.8~1.2N △: 1.2~1.4N
×: 1.4N以上

第4実施例

次に、本発明の第4実施例を説明する。母材には、耐熱性の評価用として厚さ0.2mmのリン青銅2種（JISC5191）、挿抜性の評価として厚さ0.5mmの無酸素銅（JISC1020）を脱脂、酸洗したものをを用いた。また、表層のめっきは基本的にはリフロー錫について評価したが、一部溶融めっきについても評価した。溶融めっきは錫を270℃で溶解し、めっき厚が2μmになるようにめっきを行った。

銅-リン系、およびこれに錫、ニッケル、亜鉛を添加した系のめっき条件を第30表～第33表、銅-リン-ホウ素系、およびこれに錫、ニッケル、亜鉛を添加した系のめっき条件を第34表～第37表に示す。また、表層の錫めっきの条件を第38表に示す。また、各条件下各下地合金の組成、拡散層の厚さ、粒径、表層めっき層厚さを第39表に示す。なお、比較材として、中間層の無いもの、銅0.5μmを中間層としたもの、ニッケル2.0μmを中間層としたもの、Cu-0.01%P合金を中間層としたものも用意した。

第30表

銅-リン合金めっき条件

	条件
めっき液組成	ピロリン酸カリウム 350 g/L ピロリン酸銅 80 g/L 硝酸カリウム 12 g/L 次亜リン酸ナトリウム 10~20 g/L
めっき液温度	70℃
電流密度	5 A/dm ²
めっき厚	2.0 μm

第31表

銅-リン-錫合金めっき条件

	条件
めっき液組成	ピロリン酸カリウム 350 g/L ピロリン酸銅 80 g/L 錫酸カリウム 20 g/L 硝酸カリウム 12 g/L ピロリン酸錫 20 g/L 次亜リン酸ナトリウム 10~20 g/L
めっき液温度	70℃
電流密度	5 A/dm ²
めっき厚	2.0 μm

第32表

銅-リン-ニッケル合金めっき条件

	条件
めっき液組成	ピロリン酸カリウム 350 g/L ピロリン酸銅 80 g/L 硫酸ニッケル 20 g/L 硝酸カリウム 12 g/L 次亜リン酸ナトリウム 10~20 g/L
めっき液温度	60℃
電流密度	5 A/dm ²
めっき厚	2.0 μm

第 3 3 表

銅-リン-亜鉛合金めっき条件

	条件
めっき液組成	ピロリン酸カリウム 350 g/L ピロリン酸銅 80 g/L 硫酸亜鉛 10 g/L 硝酸カリウム 12 g/L 次亜リン酸ナトリウム 10~20 g/L
めっき液温度	60℃
電流密度	1 A/dm ²
めっき厚	2.0 μm

第 3 4 表

銅-リン-ホウ素合金めっき条件

	条件
めっき液組成	ピロリン酸カリウム 350 g/L ピロリン酸銅 80 g/L 硝酸カリウム 12 g/L 次亜リン酸ナトリウム 10~20 g/L ホウランジメチルアミン錯体 0.5~1 g/L
めっき液温度	50℃
電流密度	5 A/dm ²
めっき厚	2.0 μm

第 3 5 表

銅-リン-ホウ素-錫合金めっき条件

	条件
めっき液組成	ピロリン酸カリウム 350 g/L ピロリン酸銅 80 g/L ピロリン酸錫 20 g/L 錫酸カリウム 20 g/L 硝酸カリウム 12 g/L 次亜リン酸ナトリウム 10~20 g/L ポランジメチルアミン錯体 0.5~1 g/L
めっき液温度	50℃
電流密度	3 A/dm ²
めっき厚	2.0 μm

第 3 6 表

銅-リン-ホウ素-ニッケル合金めっき条件

	条件
めっき液組成	ピロリン酸カリウム 350 g/L ピロリン酸銅 80 g/L 硫酸ニッケル 20 g/L 硝酸カリウム 12 g/L 次亜リン酸ナトリウム 10~20 g/L ポランジメチルアミン錯体 0.5~1 g/L
めっき液温度	50℃
電流密度	5 A/dm ²
めっき厚	2.0 μm

第 3 7 表

銅-リン-ホウ素-亜鉛合金めっき条件

	条件
めっき液組成	ピロリン酸カリウム 350 g/L
	ピロリン酸銅 80 g/L
	硫酸亜鉛 10 g/L
	硝酸カリウム 12 g/L
	次亜リン酸ナトリウム 20 g/L
	ホウジマリン錯体 0.5 g/L
めっき液温度	50℃
電流密度	3 A/dm ²
めっき厚	2.0 μm

第 3 8 表

リフロー錫めっき条件

	条件
めっき液組成	メタンスルホン酸 100 g/L
	メタンスルホン酸錫 200 g/L
	界面活性剤 2 g/L
めっき液温度	40℃
電流密度	10 A/dm ²
めっき液温度	40℃
リフロー条件	260℃、5s、60℃クエンチ
めっき厚	1.5 μm

第 3 9 表

各下地合金の組成と拡散層の厚み粒径、及び表層めっき層の厚み

No.	中間層組成	めっき方法	中間層厚み	拡散層厚み	拡散層平均粒径	表層めっき層厚み
			μm	μm	μm	μm
54	Cu-1.0%P	リフロー	1.7	0.4	1.2	1.2
55	Cu-2.5%P	リフロー	1.5	0.5	1.2	1.0
56	Cu-5.5%P	リフロー	1.4	0.6	1.0	0.9
57	Cu-1.0%P-13.0Ni	リフロー	1.6	0.4	1.4	1.1
58	Cu-2.4%P-13.2Ni	リフロー	1.6	0.4	1.4	1.1
59	Cu-6.6%P-13.1Ni	リフロー	1.4	0.6	1.2	0.9
60	Cu-1.2%P-15.5%Sn	リフロー	1.5	0.5	1.1	1.0
61	Cu-2.4%P-15.5%Sn	リフロー	1.5	0.5	1.0	1.0
62	Cu-5.7%P-16.0%Sn	リフロー	1.3	0.7	1.3	0.8
63	Cu-1.1%P-15.2%Zn	リフロー	1.6	0.4	1.3	1.1
64	Cu-2.5%P-15.2%Zn	リフロー	1.6	0.4	1.3	1.1
65	Cu-5.7%P-15.5%Zn	リフロー	1.4	0.6	1.2	0.9
66	Cu-0.8%P-0.25%B	リフロー	1.7	0.3	1.2	1.2
67	Cu-2.5%P-0.25%B	リフロー	1.7	0.3	1.2	1.2
68	Cu-5.5%P-1.2%B	リフロー	1.5	0.5	1.3	1.0
69	Cu-1.1%P-0.4%B-13.2%Ni	リフロー	1.6	0.4	1.4	1.1
70	Cu-3.1%P-0.4%B-13.2%Ni	リフロー	1.6	0.4	1.4	1.1
71	Cu-6.6%P-1.2%B-13.1%Ni	リフロー	1.4	0.6	1.3	0.9
72	Cu-0.8%P-0.4%B-14.4%Sn	リフロー	1.7	0.3	1.5	1.2
73	Cu-2.4%P-0.4%B-14.4%Sn	リフロー	1.7	0.3	1.5	1.2
74	Cu-5.5%P-1.1%B-15.1%Sn	リフロー	1.5	0.5	1.3	1.0
75	Cu-0.7%P-0.3%B-15.4%Zn	リフロー	1.6	0.4	1.3	1.1
76	Cu-2.2%P-0.3%B-15.4%Zn	リフロー	1.6	0.4	1.3	1.1
77	Cu-5.5%P-1.4%B-15.6%Zn	リフロー	1.4	0.6	1.4	0.9
78	Cu-1.0%P	溶融	1.7	0.4	1.2	1.7
79	Cu-2.5%P	溶融	1.5	0.5	1.2	1.5
80	Cu-5.5%P	溶融	1.4	0.6	1.0	1.4

実施例 1 と同じ条件で耐熱性、はんだ付け性、熱剥離の有無、接触抵抗の変化を評価した。以上の結果を第 4 0 表に示す。これより、いずれも、本実施例の方が優れていることがわかる。

第 4 0 表
耐熱性の評価結果

	No.	中間層組成	外観 (1)	熱剥離 (2)	はんだ付け性(3)		接触抵抗(4)	
					加熱前	加熱後	加熱前	加熱後
実 施 例	54	Cu-1.0%P	◎	△	◎	◎	○	○
	55	Cu-2.5%P	◎	△	◎	◎	○	○
	56	Cu-5.5%P	◎	×	◎	◎	○	○
	57	Cu-1.0%P-13.0Ni	◎	○	◎	◎	○	○
	58	Cu-2.4%P-13.2Ni	◎	○	◎	◎	○	○
	59	Cu-6.6%P-13.1Ni	◎	△	◎	◎	○	○
	60	Cu-1.2%P-15.5%Sn	◎	○	◎	◎	○	○
	61	Cu-2.4%P-15.5%Sn	◎	△	◎	◎	○	○
	62	Cu-5.7%P-16.0%Sn	◎	△	◎	◎	○	○
	63	Cu-1.1%P-15.2%Zn	◎	○	◎	◎	○	○
	64	Cu-2.5%P-15.2%Zn	◎	○	◎	◎	○	○
	65	Cu-5.7%P-15.5%Zn	◎	○	◎	◎	○	○
	66	Cu-0.8%P-0.25%B	◎	△	◎	◎	○	○
	67	Cu-2.5%P-0.25%B	◎	△	◎	◎	○	○
	68	Cu-5.5%P-1.2%B	◎	×	◎	◎	○	○
	69	Cu-1.1%P-0.4%B-13.2%Ni	◎	○	◎	◎	○	○
	70	Cu-3.1%P-0.4%B-13.2%Ni	◎	○	◎	◎	○	○
	71	Cu-6.6%P-1.2%B-13.1%Ni	◎	△	◎	◎	○	○
	72	Cu-0.8%P-0.4%B-14.4%Sn	◎	△	◎	◎	○	○
	73	Cu-2.4%P-0.4%B-14.4%Sn	◎	△	◎	◎	○	○
74	Cu-5.5%P-1.1%B-15.1%Sn	◎	△	◎	◎	○	○	
75	Cu-0.7%P-0.3%B-15.4%Zn	◎	○	◎	◎	○	○	
76	Cu-2.2%P-0.3%B-15.4%Zn	◎	○	◎	◎	○	○	
77	Cu-5.5%P-1.4%B-15.6%Zn	◎	○	◎	◎	○	○	
78	Cu-1.0%P	◎	△	◎	◎	○	○	
79	Cu-2.5%P	◎	△	◎	◎	○	○	
80	Cu-5.5%P	◎	×	◎	◎	○	○	
比 較 例	81	無し	△	○	◎	△	○	△
	82	Cu	○	×	◎	○	○	×
	83	Ni	◎	○	◎	△	○	△
	84	Cu-0.01%P	○	×	◎	○	○	×

(1) 外観 ◎：光沢外観 ○：一部くもりあり △：半光沢

(2) 熱剥離 ○：剥離無し △：一部剥離 ×：全面剥離

(3) はんだ付け性 ◎：濡れ1～2秒 ○：濡れ2～3秒

△：濡れ3秒以上

(4) 接触抵抗 ○：10Ω以下 △：10～20mΩ ×：20mΩ以上

挿抜性の評価結果を第41表に示す。これより、端子の挿入力はいずれの系においても、比較材に比べて優れていることが分かる。

第41表

挿抜性の評価結果

	No.	中間層組成	挿抜性
実 施 例	54	Cu-1.0%P	○
	55	Cu-2.5%P	○
	56	Cu-5.5%P	○
	57	Cu-1.0%P-13.0Ni	○
	58	Cu-2.4%P-13.2Ni	○
	59	Cu-6.6%P-13.1Ni	○
	60	Cu-1.2%P-15.5%Sn	○
	61	Cu-2.4%P-15.5%Sn	○
	62	Cu-5.7%P-16.0%Sn	○
	63	Cu-1.1%P-15.2%Zn	○
	64	Cu-2.5%P-15.2%Zn	○
	65	Cu-5.7%P-15.5%Zn	○
	66	Cu-0.8%P-0.25%B	○
	67	Cu-2.5%P-0.25%B	○
	68	Cu-5.5%P-1.2%B	○
	69	Cu-1.1%P-0.4%B-13.2%Ni	○
	70	Cu-3.1%P-0.4%B-13.2%Ni	○
	71	Cu-6.6%P-1.2%B-13.1%Ni	○
	72	Cu-0.8%P-0.4%B-14.4%Sn	○
	73	Cu-2.4%P-0.4%B-14.4%Sn	○
	74	Cu-5.5%P-1.1%B-15.1%Sn	○
	75	Cu-0.7%P-0.3%B-15.4%Zn	○
	76	Cu-2.2%P-0.3%B-15.4%Zn	○
	77	Cu-5.5%P-1.4%B-15.6%Zn	○
	78	Cu-1.0%P	○
	79	Cu-2.5%P	○
	80	Cu-5.5%P	○
	比 較 例	81	無し
82		Cu	△
83		Ni	×
84		Cu-0.01%P	×

挿抜性 ○：1.2N以下 △：1.2～1.4N
×：1.4N以上

以上記述した通り、本発明により、耐熱性、挿抜性を同時に満足させる材料を供給することが可能になる。

請 求 の 範 囲

1. 銅または銅合金の母材に、0.05～20重量%のリンおよび0.05～20重量%のホウ素の少なくとも一方を含有するニッケル合金または銅合金からなる合金めっきの中間層を設け、この中間層に、錫または錫合金めっきの表層を設けたことを特徴とする金属材料。
2. 前記中間層は、リンを0.05～20重量%含有し、残部がニッケルおよび不可避免的不純物からなる合金であることを特徴とする請求項1に記載の金属材料。
3. 前記中間層は、リンを0.05～20重量%、ならびに、Sn、CuおよびZnのうち1種若しくは2種以上を併せて10～60重量%含有し、残部がニッケルおよび不可避免的不純物からなる合金であることを特徴とする請求項1に記載の金属材料。
4. 前記中間層は、リンを0.05～20重量%、ホウ素を0.05～20重量%含有し、残部がニッケルおよび不可避免的不純物からなる合金であることを特徴とする請求項1に記載の金属材料。
5. 前記中間層は、リンを0.05～20重量%、ホウ素を0.05～20重量%、ならびに、Sn、CuおよびZnのうち1種若しくは2種以上を併せて10～60重量%含有し、残部がニッケルおよび不可避免不純物からなる合金であることを特徴とする請求項1に記載の金属材料。
6. 前記中間層は、ホウ素を0.05～20重量%含有し、残部がニッケルおよび不可避免的不純物からなる合金であることを特徴とする請求項1に記載の金属材料。

7. 前記中間層は、ホウ素を0.05～20重量%、Sn、Cu、Znの1種若しくは2種以上を併せて10～60重量%含有し、残部がニッケルおよび不可避免的不純物からなる合金であることを特徴とする請求項1に記載の金属材料。

8. 前記中間層は、リンおよび／またはホウ素を合計で0.05～20重量%含有する電気めっきされたニッケル合金であり、前記表層を設けた後リフロー処理を施した後の上記表層中のリンおよび／またはホウ素の濃度が0.01～1重量%であることを特徴とする請求項1に記載の金属材料。

9. 前記中間層は、リンおよび／またはホウ素を合計で0.05～20重量%、Sn、Cu、Znの1種若しくは2種以上を併せて10～60重量%含有するニッケル合金であることを特徴とする請求項1に記載の金属材料。

10. 前記中間層は、リンおよび／またはホウ素を合計で0.05～20重量%含有する電気めっきされたニッケル合金であり、前記表層を設けた後にリフロー処理および／または加熱処理を施し、これにより中間層に含まれるリンおよび／またはホウ素を錫または錫合金めっき層表面に拡散させたことを特徴とする請求項1に記載の金属材料。

11. 錫または錫合金めっき層中の炭素濃度が0.05～0.5重量%であることを特徴とする請求項1に記載の金属材料。

12. リフロー処理後または加熱処理後に、有機リン化合物もしくは無機リン化合物の皮膜を形成したことを特徴とする請求項8に記載の金属材料。

13. 前記表層の厚さが0.3～3 μ mであることを特徴とする請求項1に記載の金属材料。

14. 前記中間層の厚さが0.5～3 μ mであることを特徴とする請求項1に

記載の金属材料。

15. 前記表層が錫または錫合金を電気めっき後にリフロー処理しためっき皮膜であることを特徴とする請求項1に記載の金属材料。

16. めっき後もしくはリフロー後に時効処理したことを特徴とする請求項1に記載の金属材料。

17. 前記表層と前記中間層の間に主に錫とニッケルとで形成された拡散層の厚さが1 μ m以下であり、かつ拡散層を構成する粒子の平均粒径が1 μ m以下であることを特徴とする請求項1に記載の金属材料。

18. 請求項12に記載の金属材料の製造方法であって、リフロー処理後または加熱処理後に、材料をリン酸イオンを0.1~2 mol/L含む水溶液に浸漬または水溶液中で該材料を陽極として電解処理することを特徴とする金属材料の製造方法。

19. 請求項10に記載の金属材料の製造方法であって、リフロー処理後または加熱処理後に、封孔処理および／またはルブリカント処理を施すことを特徴とする金属材料の製造方法。

20. 前記中間層は、リンを0.05~15重量%含有し、残部が銅および不可避免的不純物からなる合金であることを特徴とする請求項1に記載の金属材料。

21. 前記中間層は、リンを0.05~15重量%、ならびに、Sn、NiおよびZnのうち1種若しくは2種以上を併せて10~60重量%含有し、残部が銅および不可避免的不純物からなる合金であることを特徴とする請求項1に記載の金属材料。

22. 前記中間層は、リンを0.05～1.5重量%、ホウ素を0.05～1.5重量%、残部が銅および不可避免的不純物からなる合金であることを特徴とする請求項1に記載の金属材料。

23. 前記中間層は、リンを0.05～1.5重量%、ホウ素を0.05～1.5重量%、ならびにSn、Ni、およびZnのうち1種若しくは2種以上を併せて10～60重量%含有し、残部が銅および不可避不純物からなる合金であることを特徴とする請求項1に記載の金属材料。

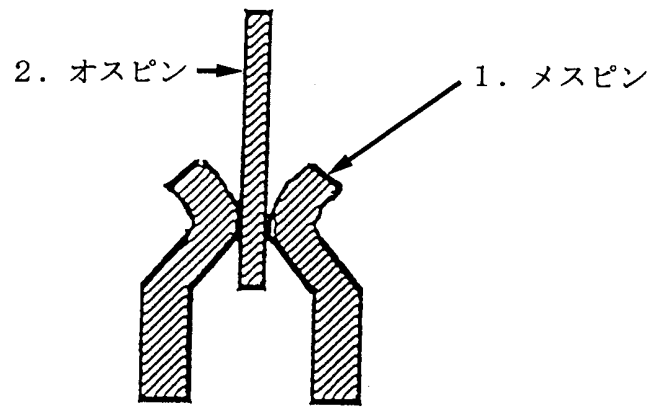
24. 前記表層と前記中間層の間に主に錫と銅とで形成された拡散層の厚さが1 μ m以下であり、かつ拡散層を構成する粒子の平均粒径が1.5 μ m以下であることを特徴とする請求項20に記載の金属材料。

25. 錫または錫合金層が、リンおよび/またはホウ素をそれぞれ0.05～1重量%含有することを特徴とする請求項20に記載の金属材料。

26. 錫または錫合金層が、熔融錫めっき法にて施されたことを特徴とする請求項21に記載の金属材料。

27. 請求項1に記載の金属材料を接触子とした耐熱性及び耐時効性および挿抜性に優れた端子およびコネクタ。

第 1 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04951

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ C25D5/12

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)
Int.Cl⁶ C25D1/00-7/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

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	JP, 10-60666, A (Kobe Steel, Ltd.), 03 March, 1998 (03.03.98), page 1, left column, line 1 to page 5, right column, line 30 (Family: none)	1-3,8-10,15-16 18,20-21,24,27
X	JP, 63-121693, A (Hitachi Cable, Ltd.), 25 May, 1998 (25.05.98), page 1, lower left column, line 1 to page 3, lower right column, line 20 (Family: none)	1-3,9,13-14, 16-17,26,27
X	JP, 2-138484, A (AISIN SEIKI CO., LTD.), 28 May, 1990 (28.05.90), page 1, lower left column, line 1 to page 3, upper right column, line 20 (Family: none)	1- 2,8,13,14, 20-21,26-27
X	JP, 61-91394, A (Nippon Mining Co., Ltd.), 09 May, 1986 (09.05.86), page 1, lower left column, line 1 to page 4, upper right column, line 4 (Family: none)	1-3,8-9,15-16, 27

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 document 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
29 November, 1999 (29.11.99)

Date of mailing of the international search report
07 December, 1999 (07.12.99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int. Cl⁶ C25D5/12</p>											
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int. Cl⁶ C25D1/00-7/12</p>											
<p>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</p> <table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 60%;">日本国実用新案公報</td> <td>1926-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-1999年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-1999年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-1999年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1926-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-1999年	日本国登録実用新案公報	1994-1999年	日本国実用新案登録公報	1996-1999年	
日本国実用新案公報	1926-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-1999年										
日本国登録実用新案公報	1994-1999年										
日本国実用新案登録公報	1996-1999年										
<p>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)</p>											
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 15%;">引用文献の カテゴリー*</th> <th style="width: 65%;">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</th> <th style="width: 20%;">関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">x</td> <td>JP、10-60666、A (株式会社神戸製鋼所)、3.3月、1998 (03.03.98)、第1頁左欄第1行~第5頁右欄第30行 (ファミリーなし)</td> <td style="text-align: center;">1-3, 8 -10, 15 -16, 1 8, 20-2 1, 24, 2 7</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">X</td> <td>JP、63-121693、A (日立電線株式会社)、25.5月、1998 (25.05.98) 第1頁左下欄第1行~第3頁右下欄第20行 (ファミリーなし)</td> <td style="text-align: center;">1-3, 9, 13-14, 16-17, 26, 27</td> </tr> </tbody> </table>			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 請求の範囲の番号	x	JP、10-60666、A (株式会社神戸製鋼所)、3.3月、1998 (03.03.98)、第1頁左欄第1行~第5頁右欄第30行 (ファミリーなし)	1-3, 8 -10, 15 -16, 1 8, 20-2 1, 24, 2 7	X	JP、63-121693、A (日立電線株式会社)、25.5月、1998 (25.05.98) 第1頁左下欄第1行~第3頁右下欄第20行 (ファミリーなし)	1-3, 9, 13-14, 16-17, 26, 27
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 請求の範囲の番号									
x	JP、10-60666、A (株式会社神戸製鋼所)、3.3月、1998 (03.03.98)、第1頁左欄第1行~第5頁右欄第30行 (ファミリーなし)	1-3, 8 -10, 15 -16, 1 8, 20-2 1, 24, 2 7									
X	JP、63-121693、A (日立電線株式会社)、25.5月、1998 (25.05.98) 第1頁左下欄第1行~第3頁右下欄第20行 (ファミリーなし)	1-3, 9, 13-14, 16-17, 26, 27									
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>											
<table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」 同一パテントファミリー文献</p> </td> </tr> </table>			<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」 同一パテントファミリー文献</p>							
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」 同一パテントファミリー文献</p>										
<p>国際調査を完了した日</p> <p style="text-align: center;">29.11.99</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">07.12.99</p>									
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p style="text-align: center;">日本国特許庁 (ISA/JP)</p> <p style="text-align: center;">郵便番号100-8915</p> <p style="text-align: center;">東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 60%;"> <p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p style="text-align: center;">廣野 知子</p> </td> <td style="width: 40%; text-align: center;"> <p>4E 9266</p> </td> </tr> <tr> <td colspan="2"> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3425</p> </td> </tr> </table>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p style="text-align: center;">廣野 知子</p>	<p>4E 9266</p>	<p>電話番号 03-3581-1101 内線 3425</p>						
<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p style="text-align: center;">廣野 知子</p>	<p>4E 9266</p>										
<p>電話番号 03-3581-1101 内線 3425</p>											

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 請求の範囲の番号
X	JP、2-138484、A (アイシン精機株式会社)、28. 5月. 1990 (28. 05. 90)、第1頁左下欄第1行~第3頁右上欄第20行 (ファミリーなし)	1-2, 8, 13, 14, 20, 21, 26-27
X	JP、61-91394、A (日本鉱業株式会社)、9. 5月. 1986 (09. 05. 86)、第1頁左下欄第1行~第4頁右上欄第4行 (ファミリーなし)	1-3, 8- 9, 15-1 6, 27