

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6423025号
(P6423025)

(45) 発行日 平成30年11月14日(2018.11.14)

(24) 登録日 平成30年10月26日(2018.10.26)

(51) Int.Cl. F I
C 2 5 D 7/00 (2006.01) C 2 5 D 7/00 H

請求項の数 6 (全 16 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2017-6184 (P2017-6184) (22) 出願日 平成29年1月17日 (2017.1.17) (65) 公開番号 特開2018-115361 (P2018-115361A) (43) 公開日 平成30年7月26日 (2018.7.26) 審査請求日 平成30年6月27日 (2018.6.27)</p> <p>早期審査対象出願</p>	<p>(73) 特許権者 000176822 三菱伸鋼株式会社 東京都千代田区丸の内三丁目4番1号 (73) 特許権者 000006264 三菱マテリアル株式会社 東京都千代田区大手町一丁目3番2号 (74) 代理人 100101465 弁理士 青山 正和 (72) 発明者 井上 雄基 福島県会津若松市扇町128の7 三菱伸 鋼株式会社 若松製作所内 (72) 発明者 牧 一誠 福島県会津若松市扇町128の7 三菱伸 鋼株式会社 若松製作所内</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	---

(54) 【発明の名称】 挿抜性に優れた錫めっき付銅端子材及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

銅又は銅合金からなる基材の上に、ニッケル又はニッケル合金層、銅錫合金層、錫層がこの順に積層されてなる錫めっき付銅端子材であって、前記錫層は、平均厚みが0.2 μm以上1.2 μm以下であり、前記銅錫合金層は、Cu₆Sn₅を主成分とし、該Cu₆Sn₅の銅の一部がニッケルに置換した化合物合金層であり、平均結晶粒径が0.2 μm以上1.5 μm以下であり、一部が前記錫層の表面に露出しており、前記錫層の表面に露出する前記銅錫合金層の露出面積率が1%以上60%以下であり、前記ニッケル又はニッケル合金層は、その平均厚みが0.05 μm以上1.0 μm以下であり、平均結晶粒径が0.01 μm以上0.5 μm以下であり、結晶粒径の標準偏差/平均結晶粒径が1.0以下であり、前記銅錫合金層と接する面の算術平均粗さRaが0.005 μm以上0.5 μm以下であり、表面の動摩擦係数が0.3以下であることを特徴とする錫めっき付銅端子材。

【請求項2】

前記Cu₆Sn₅合金層中にニッケルが1at%以上25at%以下含有されていることを特徴とする請求項1記載の錫めっき付銅端子材。

【請求項3】

前記銅錫合金層は、前記ニッケル又はニッケル合金層の少なくとも一部の上に配置されるCu₃Sn合金層と、該Cu₃Sn合金層又は前記ニッケル又はニッケル合金層の少なくともいずれかの上に配置される前記Cu₆Sn₅合金層とからなり、かつ、前記Cu₆

10

20

S n₅合金層に対するC u₃S n合金層の体積比率が20%以下であることを特徴とする請求項1又は2記載の錫めっき付銅端子材。

【請求項4】

前記銅錫合金層の平均高さR c / 前記銅錫合金層の平均厚みが0.7以上であることを特徴とする請求項1から3のいずれか一項記載の錫めっき付銅端子材。

【請求項5】

摺動距離1.0mm、摺動速度80mm/min、接触荷重5Nで同種材の表面上を往復摺動させる試験により、前記基材が露出するまでの回数が20回以上であることを特徴とする請求項1から4のいずれか一項記載の錫めっき付銅端子材。

【請求項6】

銅又は銅合金からなる基材上に、ニッケルまたはニッケル合金めっき層、銅めっき層及び錫めっき層をこの順で形成した後に、リフロー処理することにより、前記基材の上にニッケル又はニッケル合金層/銅錫合金層/錫層を形成した錫めっき付銅端子材を製造する方法であって、前記ニッケル又はニッケル合金めっき層の厚みを0.05μm以上1.0μm以下とし、前記銅めっき層の厚みを0.05μm以上0.40μm以下とし、前記錫めっき層の厚みを0.5μm以上1.5μm以下とし、前記リフロー処理は、めっき層を20 / 秒以上75 / 秒以下の昇温速度で240 / 以上300 / 以下のピーク温度まで加熱する加熱工程と、前記ピーク温度に達した後、30 / 秒以下の冷却速度で2秒以上15秒以下の間冷却する一次冷却工程と、一次冷却後に100 / 秒以上300 / 秒以下の冷却速度で冷却する二次冷却工程とを有することを特徴とする錫めっき付銅端子材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、自動車や民生機器等の電気配線の接続に使用されるコネクタ用端子、特に多ピンコネクタ用の端子として有用な錫めっき付銅端子材及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

錫めっき付銅端子材は、銅又は銅合金からなる基材の上に銅(Cu)めっき及び錫(Sn)めっきを施した後にリフロー処理することにより、表層の錫層の下層に銅錫(Cu-Sn)合金層が形成されたものであり、端子材として広く用いられている。

近年、例えば自動車においては急速に電装化が進行し、電装機器の多機能・高集積化に伴い、使用するコネクタの小型・多ピン化が顕著になっている。コネクタが多ピン化すると、単ピンあたりの挿入力は小さくても、コネクタを挿着する際にコネクタ全体では大きな力が必要となり、生産性の低下が懸念されている。そこで、錫めっき付銅端子材の摩擦係数を小さくして単ピンあたりの挿入力を低減することが試みられている。

【0003】

例えば、基材を粗らして、銅錫合金層の表面露出度を規定したもの(特許文献1)があるが、接触抵抗が増大するといった問題があった。また、基材の上にニッケル又はニッケル合金層を形成し、その上に銅錫合金層をC u₆S n₅の銅の一部がニッケル(Ni)に置換した化合物合金からなる層により形成し、その銅錫合金層の表面露出度を規定したものの(特許文献2及び3)もあるが、耐摩耗性が劣るといった問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2007-100220号公報

【特許文献2】特開2014-240520号公報

【特許文献3】特開2016-056424号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【0005】

錫めっき付銅端子材の摩擦係数を低減させるには、表層の錫層を薄くし、錫に比べ硬い銅錫合金層の一部を表層に露出させると摩擦係数を非常に小さくすることができる。しかしながら、表層に銅錫合金層が露出すると銅酸化物が表層に形成され、その結果接触抵抗の増大を引き起こしてしまう。また銅錫合金層と錫層との界面を急峻な凹凸形状とし、表層付近を錫と銅錫合金の複合構造とすると、硬い銅錫合金層の間にある軟らかい錫が潤滑剤の作用を果たし動摩擦係数を小さくすることができるが、耐摩耗性に劣るという問題があった。

【0006】

本発明は、前述の課題に鑑みてなされたものであって、優れた電気接続特性を発揮しながら動摩擦係数を0.3以下にまで低減して、挿抜性に優れた錫めっき付銅端子材及びその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

基材からの銅の拡散を防止するために、基材の上にニッケル又はニッケル合金層が形成される。このニッケル又はニッケル合金層の上の銅錫合金層と錫層に関しては、前述したように、銅錫合金層と錫層との界面を急峻な凹凸形状とし、表層付近を錫と銅錫合金の複合構造とすると、硬い銅錫合金層の間にある軟らかい錫が潤滑剤の作用を果たし動摩擦係数を下げることができる。但し、銅錫合金層を急峻な凹凸形状とし、表層付近を錫と銅錫合金の複合構造とするためには、錫めっき層及び銅めっき層のめっき膜厚を限定的な範囲とする必要があり、耐摩耗性の低下を招く。耐摩耗性を高めるためには錫層と比較して硬い銅錫合金層を厚く形成する必要があり、そのためには、銅めっき層の厚みを厚くする必要がある。しかしながら、単純に銅めっき層の厚みを厚くすると銅錫合金層を急峻な凹凸形状とすることができない。

本発明者らは鋭意研究した結果、銅錫合金層と基材の間に存在するニッケル又はニッケル合金層の結晶粒径を微細に制御することにより、銅めっき層の厚みを厚くしても銅錫合金層を急峻な凹凸形状とすることができ、表層付近の錫と銅錫合金の複相構造化による動摩擦係数の低減、ならびに、耐摩耗性の向上の両立を見出した。さらにニッケル又はニッケル合金層の表面粗さRa及び結晶粒径のばらつきを小さくすることにより、摩耗がニッケル又はニッケル合金層まで進行した際、突出した部分が先行して摩耗することにより発生した摩耗粉が研削効果を発揮して摩耗速度を加速することを抑制でき、耐摩耗性及び光沢度を向上させることができる。これらの知見の下、以下の解決手段とした。

【0008】

すなわち、本発明の錫めっき付銅端子材は、銅又は銅合金からなる基材の上に、ニッケル又はニッケル合金層、銅錫合金層、錫層がこの順に積層されてなる錫めっき付銅端子材であって、前記錫層は、平均厚みが0.2 μm以上1.2 μm以下であり、前記銅錫合金層は、Cu₆Sn₅を主成分とし、該Cu₆Sn₅の銅の一部がニッケルに置換した化合物合金層であり、平均結晶粒径が0.2 μm以上1.5 μm以下であり、一部が前記錫層の表面に露出しており、前記錫層の表面に露出する前記銅錫合金層の露出面積率が1%以上60%以下であり、前記ニッケル又はニッケル合金層は、その平均厚みが0.05 μm以上1.0 μm以下であり、平均結晶粒径が0.01 μm以上0.5 μm以下であり、結晶粒径の標準偏差÷平均結晶粒径(以降、結晶粒径の標準偏差/平均結晶粒径、と表記する)が1.0以下であり、前記銅錫合金層と接する面の算術平均粗さRaが0.005 μm以上0.5 μm以下であり、表面の動摩擦係数が0.3以下である。

【0009】

錫層の平均厚みを0.2 μm以上1.2 μm以下としたのは、0.2 μm未満では電氣的接続信頼性の低下を招き、1.2 μmを超えると表層を錫と銅錫合金の複合構造とすることができず、錫だけで占められるので動摩擦係数が増大するためである。錫層の上限厚みは望ましくは1.1 μm以下、より望ましくは1.0 μm以下である。

銅錫合金層は、Cu₆Sn₅を主成分とし、該Cu₆Sn₅の銅の一部がニッケルに置

10

20

30

40

50

換した(Cu, Ni)₆Sn₅合金が存在することにより、錫層との界面を急峻な凹凸形状とすることができる。また、銅錫合金層の平均結晶粒径を0.2 μm以上1.5 μm以下としたのは、0.2 μm未満では銅錫合金層は微細になり過ぎてしまい、表面に露出するほど縦方向(表面法線方向)に十分な成長していないため、端子材表面の動摩擦係数を0.3以下とすることができず、1.5 μmを超えると横方向(表面法線方向に直交する方向)に大きく成長し、急峻な凹凸形状とならず、同様に動摩擦係数を0.3以下とすることができない。銅錫合金層の平均結晶粒径の下限は望ましくは0.3 μm以上、より望ましくは0.4 μm以上、さらに望ましくは0.5 μm以上である。また、銅錫合金層の平均結晶粒径の上限は望ましくは1.4 μm以下、より望ましくは1.3 μm以下、さらに望ましくは1.2 μm以下である。

10

【0010】

ニッケル又はニッケル合金層の平均厚みを0.05 μm以上1.0 μm以下としたのは、0.05 μm未満では、(Cu, Ni)₆Sn₅合金に含有するNi含有量が少なくなり、急峻な凹凸形状の銅錫合金層が形成されなくなり、1.0 μmを超えると曲げ加工等が困難となる。ニッケル又はニッケル合金層の平均厚みは望ましくは0.075 μm以上、より好ましくは0.1 μm以上である。なお、Ni又はNi合金層に基材からのCuの拡散を防ぐ障壁層としての機能をもたせ耐熱性を向上させる場合には、ニッケルまたはニッケル合金めっき層の厚みは0.1 μm以上とすることが望ましい。

ニッケル又はニッケル合金層の平均結晶粒径を0.01 μm以上0.5 μm以下としたのは、0.01 μm未満では曲げ加工性及び耐熱性が低下し、0.5 μmを超えるとリフロー処理時にニッケル又はニッケル合金層のニッケルが銅錫合金層形成時に取り込まれにくくなり、Cu₆Sn₅中にニッケルを含有しなくなるからである。また、ニッケル又はニッケル合金層の結晶粒が粗大な時、摺動試験による基材の露出までの回数が20回以上とならないことが判明した。ニッケル又はニッケル合金層の平均結晶粒径の上限は望ましくは0.4 μm以下、より望ましくは0.3 μm以下、さらに望ましくは0.2 μm以下である。

20

ニッケル又はニッケル合金層の結晶粒径の標準偏差/平均結晶粒径は、結晶粒径のばらつきを示しており、この値が1.0以下であると、銅めっき層の厚みを厚くしても(Cu, Ni)₆Sn₅合金に含有するNi含有量が増え、錫層との界面を急峻な凹凸形状とすることができる。ニッケル又はニッケル合金層の結晶粒径の標準偏差/平均結晶粒径は望ましくは0.95以下、より望ましくは0.9以下である。

30

ニッケル又はニッケル合金層の銅錫合金層と接する面の算術平均粗さRaを0.005 μm以上0.5 μm以下としたのは、0.5 μmを超えるとニッケル又はニッケル合金層に突出した部分が形成され、摩耗がニッケル又はニッケル合金層まで進行した際、突出した部分が先行して摩耗することにより発生した摩耗粉が研削効果を発揮して摩耗速度を加速させてしまい、摺動試験による基材の露出までの回数が20回以上とならない。ニッケル又はニッケル合金層の銅錫合金層と接する面の算術平均粗さRaの下限は望ましくは0.01 μm以上、さらに望ましくは0.02 μm以上、上限は望ましくは0.4 μm以下、さらに望ましくは0.3 μm以下である。

動摩擦係数の上限は望ましくは0.29以下、より望ましくは0.28以下である。

40

【0011】

錫層の表面における銅錫合金層の露出面積率が1%未満では動摩擦係数を0.3以下とすることが困難であり、60%を超えると、電気接続特性が低下するおそれがある。面積率の下限は望ましくは1.5%以上、上限は50%以下である。より望ましくは、下限は2%以上、上限は40%以下である。

さらに、前述した銅錫合金層の平均結晶粒径が0.2 μm以上1.5 μm以下で、錫層の表面における銅錫合金層の露出面積率が1%以上60%以下のときに、光沢度も高くなる。

【0012】

本発明の錫めっき付銅端子材において、前記Cu₆Sn₅合金層中にニッケルが1 at

50

%以上25at%以下含有されているとよい。

【0013】

ニッケル含有量を1at%以上と規定したのは、1at%未満ではCu₆Sn₅の銅の一部がニッケルに置換した化合物合金層が形成されず、急峻な凹凸形状となりにくいためであり、25at%以下と規定したのは、25at%を超えると銅錫合金層の形状が微細になりすぎる傾向にあり、銅錫合金層が微細になりすぎると動摩擦係数を0.3以下にすることができない場合があるためである。Cu₆Sn₅合金層中のニッケル含有量の下限は望ましくは2at%以上、上限は20at%以下である。

【0014】

本発明の錫めっき付銅端子材において、前記銅錫合金層は、前記ニッケル又はニッケル合金層の少なくとも一部の上に配置されるCu₃Sn合金層と、該Cu₃Sn合金層又は前記ニッケル又はニッケル合金層の少なくともいずれかの上に配置される前記Cu₆Sn₅合金層とからなり、かつ、前記Cu₆Sn₅合金層に対するCu₃Sn合金層の体積比率が20%以下であるとよい。

10

【0015】

ニッケル又はニッケル合金層、又は当該層の少なくとも一部にCu₃Sn合金層が形成され、それらの上にCu₆Sn₅合金層が形成されることにより、銅錫合金層の表面を急峻な凹凸形状とするのに有利である。この場合、Cu₆Sn₅合金層に対するCu₃Sn合金層の体積比率が20%以下としたのは、Cu₃Sn合金層の体積比率が20%を超えるとCu₆Sn₅合金層が縦方向に成長せず、Cu₆Sn₅合金層が急峻な凹凸形状となりにくいためである。Cu₆Sn₅合金層に対するCu₃Sn合金層の体積比率は望ましくは15%以下、より望ましくは10%以下である。

20

【0016】

本発明の錫めっき付銅端子材において、前記銅錫合金層の平均高さRc÷銅錫合金層の平均厚み(以降、銅錫合金層の平均高さRc/銅錫合金層の平均厚み、と表記する)が0.7以上であるとよい。

【0017】

銅錫合金層の平均高さRc/銅錫合金層の平均厚みが0.7以上としたのは、0.7未満ではCu₆Sn₅合金層が急峻な凹凸形状となり難く、動摩擦係数を0.3以下とするのが難しいためである。さらには、摺動試験による基材の露出までの回数が20回以上とならないためである。銅錫合金層の平均高さRc/銅錫合金層の平均厚みは望ましくは0.75以上、より望ましくは0.8以上である。

30

【0018】

本発明の錫めっき付銅端子材において、摺動距離1.0mm、摺動速度80mm/min、接触荷重5Nで同種材の表面上を往復摺動させる試験により、前記基材が露出するまでの回数が20回以上とすることができる。

【0019】

本発明の錫めっき付銅端子材において、前記錫層の光沢度が500GU以上とすることができる。

【0020】

本発明の錫めっき付銅端子材の製造方法は、銅又は銅合金からなる基材上に、ニッケルまたはニッケル合金めっき層、銅めっき層及び錫めっき層をこの順で形成した後に、リフロー処理することにより、前記基材の上にニッケル又はニッケル合金層/銅錫合金層/錫層を形成した錫めっき付銅端子材を製造する方法であって、前記ニッケル又はニッケル合金めっき層の厚みを0.05μm以上1.0μm以下とし、前記銅めっき層の厚みを0.05μm以上0.40μm以下とし、前記錫めっき層の厚みを0.5μm以上1.5μm以下とし、前記リフロー処理は、めっき層を20/秒以上75/秒以下の昇温速度で240/秒以上300/秒以下のピーク温度まで加熱する加熱工程と、前記ピーク温度に達した後、30/秒以下の冷却速度で2秒以上15秒以下の間冷却する一次冷却工程と、一次冷却後に100/秒以上300/秒以下の冷却速度で冷却する二次冷却工程とを有

40

50

する。

【0021】

前述したように基材にニッケル又はニッケル合金めっきすることにより、リフロー処理後(Cu, Ni)₆Sn₅合金を形成させ、これにより銅錫合金層の凹凸が急峻になって動摩擦係数を0.3以下とすることができる。

ニッケル又はニッケル合金めっき層の厚みが0.05 μm未満では、(Cu, Ni)₆Sn₅合金に含有するニッケル含有量が少なくなり、急峻な凹凸形状の銅錫合金が形成されなくなり、1.0 μmを超えると曲げ加工等が困難となる。なお、ニッケル又はニッケル合金層に基材からの銅の拡散を防ぐ障壁層としての機能をもたせ耐熱性を向上させる場合、あるいは、耐摩耗性を向上させる場合には、ニッケル又はニッケル合金めっき層の厚みは0.1 μm以上とすることが望ましい。めっき層は、純ニッケルに限定されず、ニッケルコバルト(Ni-Co)やニッケルタングステン(Ni-W)等のニッケル合金でも良い。

10

銅めっき層の厚みが0.05 μm未満では、(Cu, Ni)₆Sn₅合金に含有するニッケル含有量が大きくなり、銅錫合金の形状が微細になりすぎてしまい、表面に露出するほど縦方向(表面法線方向)に十分に成長しないため、動摩擦係数を0.3以下とすることができず、0.40 μmを超えると、(Cu, Ni)₆Sn₅合金に含有するニッケル含有量が少なくなり、横方向(表面法線方向に直交する方向)に大きく成長し、急峻な凹凸形状の銅錫合金層が形成されなくなる。

錫めっき層の厚みが0.5 μm未満であると、リフロー後の錫層が薄くなって電気接続特性が損なわれ、1.5 μmを超えると、表面への銅錫合金層の露出が少なくなって動摩擦係数を0.3以下にすることが難しい。

20

【0022】

リフロー処理においては、加熱工程における昇温速度が20 /秒未満であると、錫めっきが溶融するまでの間に銅原子が錫の粒界中を優先的に拡散し粒界近傍で金属間化合物が異常成長するため、急峻な凹凸形状の銅錫合金層が形成されなくなる。一方、昇温速度が75 /秒を超えると、金属間化合物の成長が不十分となり、その後の冷却において所望の金属間化合物層を得ることができない。また、加熱工程でのピーク温度が240 未満であると、錫が均一に溶融せず、ピーク温度が300 を超えると、金属間化合物が急激に成長し銅錫合金層の凹凸が大きくなるので好ましくない。さらに、冷却工程においては、冷却速度の小さい一次冷却工程を設けることにより、銅原子が錫粒内に穏やかに拡散し、所望の金属間化合物構造で成長する。この一次冷却工程の冷却速度が30 /秒を超えると、急激に冷却される影響で金属間化合物が十分に成長することができなくなり、銅錫合金層が表面に露出しなくなる。冷却時間が2秒未満であっても同様に金属間化合物が成長できない。冷却時間が15秒を超えると、Cu₆Sn₅合金の成長が過度に進み粗大化し、銅めっき層の厚みによっては、銅錫合金層の下にニッケル錫化合物層が形成され、ニッケル又はニッケル合金層のバリア性が低下する。この一次冷却工程は空冷が適切である。そして、この一次冷却工程の後、二次冷却工程によって急冷して金属間化合物層の成長を所望の構造で完了させる。この二次冷却工程の冷却速度が100 /秒未満であると、金属間化合物がより進行し、所望の金属間化合物形状を得ることができない。

30

40

【発明の効果】

【0023】

本発明によれば、動摩擦係数を低減したので、低接触抵抗と低挿抜性を両立させることができ、また低荷重でも効果があり小型端子に最適である。特に、自動車および電子部品等に使用される端子において、接合時の低い挿入力、安定した接触抵抗を必要とする部位において優位性を持つ。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】実施例22の銅合金端子材の断面の顕微鏡写真である。

【図2】比較例7の銅合金端子材の断面の顕微鏡写真である。

50

【図3】摺動試験後の実施例22のメス端子試験片表面の顕微鏡写真である。

【図4】摺動試験後の比較例10のメス端子試験片表面の顕微鏡写真である。

【図5】動摩擦係数を測定するための装置を概念的に示す正面図である。

【発明を実施するための形態】

【0025】

本発明の実施形態の錫めっき付銅端子材を説明する。

本実施形態の錫めっき付銅端子材は、銅又は銅合金からなる基材の上に、ニッケル又はニッケル合金層、銅錫合金層、錫層がこの順に積層されている。

基材は、銅又は銅合金からなるものであれば、特に、その組成が限定されるものではない。

ニッケル又はニッケル合金層は、純ニッケル、ニッケルコバルト(Ni-Co)やニッケルタングステン(Ni-W)等のニッケル合金からなる層である。

このニッケル又はニッケル合金層の平均厚みは0.05μm以上1.0μm以下であり、平均結晶粒径が0.01μm以上0.5μm以下であり、結晶粒径の標準偏差/平均結晶粒径が1.0以下であり、銅錫合金層と接する面の算術平均粗さRaが0.005μm以上0.5μm以下である。

【0026】

銅錫合金層は、Cu₆Sn₅を主成分とし、該Cu₆Sn₅の銅の一部がニッケルに置換した化合物合金層であり、平均結晶粒径が0.2μm以上1.5μm以下であり、一部が前記錫層の表面に露出している。また、このCu₆Sn₅合金層中にニッケルが1at%以上25at%以下含有されている。

さらに、このCu₆Sn₅合金層とニッケル又はニッケル合金層との間には、部分的にCu₃Sn合金層が存在する。このため、Cu₆Sn₅合金層は、ニッケル又はニッケル合金層の上のCu₃Sn合金層の上、又はCu₃Sn合金層が存在しないニッケル又はニッケル合金層の上にまたがるように形成されている。この場合、Cu₆Sn₅合金層に対するCu₃Sn合金層の体積比率は20%以下である。

この銅錫合金層は、後述するように基材の上にニッケル又はニッケルめっき層、銅めっき層、錫めっき層を順に形成してリフロー処理することにより形成されたものである。

また、銅錫合金層と錫層との界面は、急峻な凹凸状に形成され、銅錫合金層の一部が錫層の表面に露出しており、錫層を溶解除去して、銅錫合金層を表面に現出させたときに測定される銅錫合金層の平均高さRc/銅錫合金層の平均厚みが0.7以上である。

【0027】

錫層は、その平均厚みが0.2μm以上1.2μm以下であり、この錫層の表面に銅錫合金層の一部が露出している。そして、その露出面積率が1%以上60%以下である。

【0028】

このような構造の端子材は、銅錫合金層と錫層の界面が急峻な凹凸形状となり、錫層の表面から数百nmの深さの範囲で、硬い銅錫合金層と錫層との複合構造とされ、その硬い銅錫合金層の一部が錫層にわずかに露出した状態とされ、その周囲に存在する軟らかい錫が潤滑剤の作用を果たし、0.3以下の低い動摩擦係数が実現される。この銅錫合金層の露出面積率は1%以上60%以下の限られた範囲であるから、錫層の持つ優れた電気接続特性を損なうことはない。

【0029】

次に、この錫めっき付銅端子材の製造方法について説明する。

基材として、純銅又はCu-Mg-P系等の銅合金からなる板材を用意する。この板材に脱脂、酸洗等の処理をすることによって表面を清浄にした後、ニッケルめっき、銅めっき、錫めっきをこの順序で施す。

【0030】

ニッケルめっきは一般的なニッケルめっき浴を用いればよく、例えば硫酸(H₂SO₄)と硫酸ニッケル(NiSO₄)を主成分とした硫酸浴を用いることができる。めっき浴の温度は20以上60以下、電流密度は5~60A/dm²以下とされる。5A/dm

10

20

30

40

50

²未満ではニッケル又はニッケル合金層の平均結晶粒径が微細にならず、銅錫合金層と接する面の表面粗さRaが大きくなり、(Cu, Ni)₆Sn₅合金に含有するニッケル含有量が少なくなり、急峻な凹凸形状の銅錫合金層が形成されなくなるためである。このニッケルめっき層の膜厚は0.05 μm以上1.0 μm以下とされる。0.05 μm未満では、(Cu, Ni)₆Sn₅合金に含有するニッケル含有量が少なくなり、急峻な凹凸形状の銅錫合金層が形成されなくなり、1.0 μmを超えると曲げ加工等が困難となるためである。

【0031】

銅めっきは一般的な銅めっき浴を用いればよく、例えば硫酸銅(CuSO₄)及び硫酸(H₂SO₄)を主成分とした硫酸銅浴等を用いることができる。めっき浴の温度は20 ~ 50、電流密度は1 ~ 30 A/dm²とされる。この銅めっきにより形成される銅めっき層の膜厚は0.05 μm以上0.40 μm以下とされる。0.05 μm未満では、(Cu, Ni)₆Sn₅合金に含有するNi含有量が大きくなり、銅錫合金の形状が微細になりすぎてしまい、0.40 μmを超えると、(Cu, Ni)₆Sn₅合金に含有するニッケル含有量が少なくなり、急峻な凹凸形状の銅錫合金層が形成されなくなるためである。

10

【0032】

錫めっき層形成のためのめっき浴としては、一般的な錫めっき浴を用いればよく、例えば硫酸(H₂SO₄)と硫酸第一錫(SnSO₄)を主成分とした硫酸浴を用いることができる。めっき浴の温度は15 ~ 35、電流密度は1 ~ 30 A/dm²とされる。この錫めっき層の膜厚は0.5 μm以上1.5 μm以下とされる。錫めっき層の厚みが0.5 μm未満であると、リフロア後の錫層が薄くなって電気接続特性が損なわれ、1.5 μmを超えると、表面への銅錫合金層の露出が少なくなって動摩擦係数を0.3以下にすることが難しい。

20

【0033】

めっき処理を施した後、加熱してリフロア処理を行う。

すなわち、リフロア処理はCO還元性雰囲気にした加熱炉内でめっき後の処理材を20 ~ 75 /秒の昇温速度で240 ~ 300のピーク温度まで3 ~ 15秒間加熱する加熱工程と、そのピーク温度に達した後、30 /秒以下の冷却速度で2 ~ 15秒間冷却する一次冷却工程と、一次冷却後に100 ~ 300 /秒の冷却速度で0.5 ~ 5秒間冷却する二次冷却工程とを有する処理とする。一次冷却工程は空冷により、二次冷却工程は10 ~ 90の水を用いた水冷により行われる。

30

【0034】

このリフロア処理を還元性雰囲気で行うことにより錫めっき表面に熔融温度の高い錫酸化物皮膜が生成するのを防ぎ、より低い温度かつより短い時間でリフロア処理を行うことが可能となり、所望の金属間化合物構造を作製することが容易となる。また、冷却工程を二段階とし、冷却速度の小さい一次冷却工程を設けることにより、銅原子が錫粒内に穏やかに拡散し、所望の金属間化合物構造で成長する。そして、その後急冷を行うことにより金属間化合物層の成長を止め、所望の構造で固定化することができる。ところで、高電流密度で電析した銅と錫は安定性が低く室温においても合金化や結晶粒肥大化が発生し、リフロア処理で所望の金属間化合物構造を作ることが困難になる。このため、めっき処理後速やかにリフロア処理を行うことが望ましい。具体的には15分以内、望ましくは5分以内にリフロアを行う必要がある。めっき後の放置時間が短いことは問題とならないが、通常の処理ラインでは構成上1分後程度となる。

40

【実施例】

【0035】

板厚0.25 mmの銅合金(Mg; 0.5質量%以上0.9質量%以下 - P; 0.04質量%以下)を基材とし、ニッケルめっき、銅めっき、錫めっきを順に施した。この場合、ニッケルめっき、銅めっき及び錫めっきのめっき条件は実施例、比較例とも同じで、表1に示す通りとした。表1中、Dkはカソードの電流密度、ASDはA/dm²の略であ

50

る。

【0036】

【表1】

めっき液組成	ニッケルめっき		銅めっき		錫めっき	
	硫酸ニッケル	300g/L	硫酸銅	250g/L	硫酸錫	75g/L
硫酸	2g/L	硫酸	50g/L	硫酸	85g/L	
				添加剤	10g/L	
液温	45℃		25℃		25℃	
Dk	20 ASD		5 ASD		2 ASD	

10

【0037】

めっき処理を施した後、加熱してリフロー処理を行った。このリフロー処理は、最後の錫めっき処理をしてから1分後に行い、加熱工程、一次冷却工程、二次冷却工程を行った。各めっき層の厚さ、リフロー条件は、表2に示す通りとした。

【0038】

【表2】

	めっき層厚さ(μm)			リフロー条件				
	Ni	Cu	Sn	昇温速度(°C/秒)	ピーク温度(°C)	一次冷却速度(°C/秒)	一次冷却時間(秒)	二次冷却速度(°C/秒)
実施例1	0.2	0.1	0.5	40	240	20	5	250
実施例2	0.1	0.15	0.7	40	270	20	5	170
実施例3	0.3	0.25	1	40	270	20	5	170
実施例4	0.2	0.2	1.2	50	300	20	5	170
実施例5	0.3	0.35	1.5	50	300	10	5	250
実施例6	0.4	0.05	0.6	40	300	30	3	170
実施例7	0.3	0.4	1.3	40	270	20	5	170
実施例8	0.07	0.15	0.7	60	240	30	3	150
実施例9	1	0.25	0.8	40	270	20	5	170
実施例10	0.1	0.25	1.5	40	240	30	5	300
実施例11	0.3	0.05	0.6	40	240	20	5	300
実施例12	0.2	0.35	0.7	30	270	10	5	170
実施例13	0.3	0.1	1.2	40	270	20	5	170
実施例14	0.3	0.3	0.6	40	270	10	5	170
実施例15	0.4	0.35	1.3	40	270	20	5	170
実施例16	0.3	0.2	0.7	40	270	20	5	170
実施例17	0.2	0.15	0.6	25	300	10	10	170
実施例18	0.4	0.2	0.8	40	270	20	5	170
実施例19	0.2	0.25	0.9	40	270	20	5	170
実施例20	0.5	0.4	1	40	240	20	5	250
実施例21	0.3	0.35	0.7	30	240	15	5	170
実施例22	0.3	0.2	0.8	40	270	20	5	170
実施例23	0.06	0.25	0.8	30	240	20	6	150
実施例24	1	0.25	0.8	50	300	30	4	170
実施例25	0.5	0.3	1.4	50	300	30	4	170
実施例26	0.3	0.05	0.5	40	240	20	5	300
実施例27	0.2	0.35	0.7	30	270	10	8	200
実施例28	0.3	0.3	0.7	40	270	20	5	170
実施例29	0.3	0.15	0.6	60	300	30	3	200
実施例30	0.4	0.15	0.9	40	270	20	5	170
実施例31	0.3	0.3	0.7	40	270	20	5	170
実施例32	0.1	0.3	0.7	25	300	10	10	170
実施例33	0.4	0.35	1	30	300	30	8	150
実施例34	0.3	0.25	0.9	40	240	20	4	150
比較例1	0.3	0.2	0.4	40	270	20	5	170
比較例2	0.3	0.2	1.7	40	270	20	5	170
比較例3	0.5	0.03	0.5	40	270	20	5	170
比較例4	0.3	0.5	1.2	40	270	20	5	170
比較例5	0.02	0.2	0.9	40	270	20	5	170
比較例6	0.3	0.05	0.6	80	320	30	3	250
比較例7	0.3	0.4	0.9	30	330	20	8	170
比較例8	0.15	0.25	0.9	18	250	10	10	150
比較例9	0.3	0.15	0.6	20	320	20	5	170
比較例10	0.3	0.1	0.7	25	330	10	11	200

20

30

40

50

【0039】

これらの試料について、錫層の厚み、ニッケル又はニッケル合金層の厚み、ニッケル又はニッケル合金層の表面粗さ R_a 、ニッケル又はニッケル合金層の結晶粒径、銅錫合金層の結晶粒径、 $(Cu, Ni)_6Sn_5$ 合金層中のニッケル含有量、 Cu_3Sn 合金層に対する Cu_3Sn 合金層の体積比率、銅錫合金層の錫層表面上の露出面積率、銅錫合金層の平均高さ R_c / 銅錫合金層の平均厚みを測定するとともに、動摩擦係数、耐摩耗性、光沢度、電気的信頼性を評価した。

【0040】

(各層の厚みの測定方法)

ニッケル又はニッケル合金層の厚み、錫層及び銅錫合金層の厚みは、エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製蛍光X線膜厚計(SEA5120A)にて測定した。錫層の厚み及び銅錫合金層の厚みの測定には、最初にリフロー後のサンプルの全錫層の厚みを測定した後、銅錫合金層を腐食しない成分からなるめっき被膜剥離用のエッチング液に5分間浸漬することにより錫層を除去し、その下層の銅錫合金層を露出させ銅錫合金層の厚みを測定した後、(全錫層の厚み - 銅錫合金層の厚み)を錫層の厚みと定義した。ニッケル又はニッケル合金層の厚みの測定には、ニッケル又はニッケル合金層を腐食しない成分からなるめっき被膜剥離用のエッチング液に1時間程度浸漬することにより錫層及び銅錫合金層を除去し、その下層のニッケル又はニッケル合金層を露出させニッケル又はニッケル合金層の厚みを測定した。

【0041】

($(Cu, Ni)_6Sn_5$ 合金層中のニッケル含有量、 Cu_3Sn 合金層の有無の測定方法)

$(Cu, Ni)_6Sn_5$ 合金層中のニッケル含有量、 Cu_3Sn 合金層の有無は、断面STEM像の観察及びEDS分析による面分析で合金の位置を特定し、点分析で $(Cu, Ni)_6Sn_5$ 合金層中のニッケルの含有量を、深さ方向の線分析により Cu_3Sn 合金層の有無を求めた。また、断面観察に加え、より広範囲における Cu_3Sn 合金層の有無については、錫めっき被膜剥離用のエッチング液に浸漬して錫層を除去し、その下層の銅錫合金層を露出させた後、 CuK 線によるX線回折パターンを測定することで判定した。

測定条件は以下のとおりである。

PANalytical製:MPD1880HR

使用管球:Cu K 線

電圧:45 kV

電流:40 mA

【0042】

(銅錫合金層の平均結晶粒径の測定方法)

銅錫合金層の平均結晶粒径はリフロー処理後の断面EBSD分析結果より測定した。リフロー処理工程が終了した材料からサンプルを採取し、圧延方向に直交する断面を観察し、結晶粒径の平均値及び標準偏差を測定した。耐水研磨紙、ダイヤモンド砥粒を用いて機械研磨を行った後、コロイダルシリカ溶液を用いて仕上げ研磨を行った。そして、EBSD測定装置(HITACHI社製S4300-SE, EDAX/TSL社製(現 AMETEK社) OIM Data Collection)と、解析ソフト(EDAX/TSL社製(現 AMETEK社) OIM Data Analysis ver. 5.2)によって、電子線の加速電圧15kV、測定間隔0.1mmステップで3.0mm×250mm以上の測定面積で、各結晶粒の方位差の解析を行った。解析ソフトOIMにより各測定点のCI値を計算し、結晶粒径の解析からはCI値が0.1以下のものは除外した。結晶粒界は、二次元断面観察の結果、隣り合う2つの結晶間の配向方位差が15°以上となる測定点間から、双晶を除くものを結晶粒界として結晶粒界マップを作成した。結晶粒径の測定方法は、結晶粒の長径(途中で粒界に接しない条件で粒内に最も長く引ける直

10

20

30

40

50

線の長さ)と短径(長径と直角に交わる方向で、途中で粒界に接しない条件で粒内に最も長く引ける直線の長さ)の平均値を結晶粒径とした。

(ニッケル又はニッケル合金層の平均結晶粒径の測定方法)

ニッケル又はニッケル合金層の平均結晶粒径は、断面を走査イオン顕微鏡により観察した。結晶粒径の測定方法は、結晶粒の長径(途中で粒界に接しない条件で粒内に最も長く引ける直線の長さ)と短径(長径と直角に交わる方向で、途中で粒界に接しない条件で粒内に最も長く引ける直線の長さ)の平均値を結晶粒径とした。

【0043】

(ニッケル又はニッケル合金層の算術平均粗さ R_a の測定方法)

ニッケル又はニッケル合金層の銅錫合金層と接する面の算術平均粗さ R_a は錫めっき被膜剥離用のエッチング液に浸漬し錫層及び銅錫合金層を除去し、その下層のニッケル又はニッケル合金層を露出させた後、オリンパス株式会社製レーザ顕微鏡(OLS3000)を用い、対物レンズ100倍(測定視野 $128\ \mu\text{m} \times 128\ \mu\text{m}$)の条件で、長手方向で7点、短手方向で7点、計14点測定した R_a の平均値より求めた。

10

【0044】

(銅錫合金層の露出面積率の測定方法)

銅錫合金層の露出面積率は、表面酸化膜を除去後、 $100 \times 100\ \mu\text{m}$ の領域を走査イオン顕微鏡により観察した。測定原理上、最表面から約20nmまでの深さ領域に Cu_6Sn_5 合金が存在すると、白くイメージングされるので、画像処理ソフトを使用し、測定領域の全面積に対する白い領域の面積の比率を銅錫合金層の露出面積率とみなした。

20

【0045】

(Cu_6Sn_5 合金層と Cu_3Sn 合金層の体積比率の測定方法)

銅錫合金層の Cu_6Sn_5 合金層と Cu_3Sn 合金層の体積比率は、断面を走査イオン顕微鏡により観察した。

【0046】

(銅錫合金層の平均高さ R_c / 銅錫合金層の平均厚みの測定方法)

銅錫合金層の平均高さ R_c は、錫めっき被膜剥離用のエッチング液に浸漬し錫層を除去し、その下層の銅錫合金層を露出させた後、株式会社オリンパス製レーザ顕微鏡(OLS3000)を用い、対物レンズ100倍(測定視野 $128\ \mu\text{m} \times 128\ \mu\text{m}$)の条件で、長手方向で7点、短手方向で7点、計14点測定した R_c の平均値より求めた。この方法により求めた平均高さ R_c を銅錫合金層の平均厚みで割る事により、銅錫合金層の平均高さ R_c / 銅錫合金層の平均厚みを算出した。

30

これらの測定結果を表3に示す。

【0047】

【表 3】

	平均錫厚 (μm)	平均ニッケル又は ニッケル合金厚 (μm)	ニッケル又はニッ ケル合金層Ra (μm)	ニッケル又はニッケル 合金層平均結晶粒径 (μm)	ニッケル又はニッケル 合金層結晶粒径標準 偏差／平均結晶粒径	錫層 平均結晶粒径 (μm)	錫層Pc/ 銅層平均 厚み	(Cu, Ni) ₆ Sn ₆ 中のNi含有量 (at%)	(Cu, Ni) ₆ Sn ₆ に 対するCu ₃ Sn 体積比率(%)	銅層表面 露出率 (%)
実施例1	0.21	0.18	0.04	0.04	0.68	0.72	0.92	13	1	51
実施例2	0.34	0.09	0.07	0.09	0.74	0.74	1.23	9	4	34
実施例3	0.65	0.29	0.21	0.22	0.83	0.91	1.46	3	12	21
実施例4	0.92	0.19	0.16	0.14	0.7	0.81	1.51	8	9	25
実施例5	1.07	0.29	0.1	0.18	0.76	1.34	1.52	3	14	4
実施例6	0.3	0.36	0.21	0.2	0.8	0.42	0.81	23	1	14
実施例7	0.79	0.3	0.01	0.16	0.65	1.35	1.35	3	18	16
実施例8	0.36	0.05	0.07	0.11	0.6	0.7	1.21	2	6	28
実施例9	0.43	0.97	0.34	0.21	0.86	0.82	1.44	18	8	35
実施例10	1.16	0.08	0.07	0.25	0.66	0.64	1.1	9	8	3
実施例11	0.39	0.26	0.24	0.19	0.77	0.31	0.73	22	0	7
実施例12	0.28	0.19	0.04	0.04	0.64	1.47	1.55	5	14	41
実施例13	0.87	0.28	0.05	0.12	0.63	0.74	1.35	11	3	2
実施例14	0.26	0.29	0.08	0.06	0.67	1.03	1.42	5	10	59
実施例15	0.91	0.39	0.02	0.02	0.68	1.21	1.48	14	4	11
実施例16	0.41	0.29	0.39	0.49	0.9	0.68	1.07	4	12	21
実施例17	0.28	0.19	0.41	0.3	0.96	0.65	0.98	9	9	16
実施例18	0.47	0.39	0.008	0.16	0.63	0.79	1.36	3	5	38
実施例19	0.56	0.19	0.48	0.31	0.87	0.92	1.47	10	7	24
実施例20	0.64	0.49	0.22	0.18	0.72	1.16	0.94	4	21	8
実施例21	0.3	0.29	0.09	0.08	0.65	1.12	0.68	4	15	12
実施例22	0.44	0.28	0.11	0.19	0.65	0.79	1.36	11	3	39
実施例23	0.28	0.05	0.12	0.34	0.81	1.39	0.64	1	19	8
実施例24	0.41	0.95	0.08	0.12	0.75	0.95	1.62	27	4	40
実施例25	1.15	0.46	0.15	0.14	0.72	1.12	1.5	26	6	7
実施例26	0.29	0.23	0.19	0.18	0.83	0.29	0.56	21	1	8
実施例27	0.26	0.19	0.38	0.41	0.38	1.44	0.83	3	22	5
実施例28	0.35	0.29	0.21	0.22	0.65	1.07	0.74	0.5	17	3
実施例29	0.28	0.277	0.05	0.04	0.64	0.83	1.57	2	2	57
実施例30	0.53	0.36	0.01	0.02	0.65	0.72	1.46	26	3	16
実施例31	0.36	0.29	0.42	0.47	0.86	1.1	0.65	2	21	8
実施例32	0.09	0.31	0.37	0.33	0.94	1.24	0.71	2	21	8
実施例33	0.59	0.4	0.43	0.42	0.87	1.31	0.74	0	31	5
実施例34	0.57	0.29	0.47	0.33	0.89	0.99	0.83	3	21	9
比較例1	0.14	0.29	0.07	0.21	0.76	0.67	1.21	6	8	72
比較例2	1.41	0.29	0.04	0.13	0.64	0.79	1.34	9	6	0
比較例3	0.33	0.46	0.1	0.15	0.72	0.16	0.84	19	0	6
比較例4	0.81	0.3	0.08	0.22	0.73	1.64	0.62	1	26	7
比較例5	0.52	0.01	0.13	0.27	0.81	1.34	0.65	0	10	2
比較例6	0.4	0.28	0.02	0.04	0.68	0.18	0.77	19	2	1
比較例7	0.41	0.3	0.21	0.18	0.75	1.84	0.59	0.5	18	3
比較例8	0.58	0.15	0.68	0.34	0.86	1.22	1.2	5	8	13
比較例9	0.28	0.29	0.52	0.56	0.98	1.08	1.15	2	5	22
比較例10	0.47	0.29	0.32	0.36	1.08	1.12	1.15	6	10	24

10

20

30

40

【0048】

動摩擦係数、光沢度、電気的信頼性は以下のように評価した。

(動摩擦係数の測定方法)

動摩擦係数については、嵌合型のコネクタのオス端子とメス端子の接点部を模擬するよ
うに、各試料について内径 1.5 mmの半球状としたメス試験片を作成し、板状の同種
の試料をオス試験片としてアイコーエンジニアリング株式会社製の摩擦測定機(横型荷重
試験機 型式M-2152ENR)を用い、両試験片間の摩擦力を測定して動摩擦係数を
求めた。図5により説明すると、水平な台11上にオス試験片12を固定し、その上にメ

50

ス試験片13の半球凸面を置いてめっき面同士を接触させ、メス試験片13に錘14によって100gf以上500gf以下の荷重Pをかけてオス試験片12を押さえた状態とする。この荷重Pをかけた状態で、オス試験片12を摺動速度80mm/minで矢印により示した水平方向に10mm引っ張ったときの摩擦力Fをロードセル15によって測定した。その摩擦力Fの平均値 F_{av} と荷重Pより動摩擦係数($=F_{av}/P$)を求めた。

【0049】

(耐摩耗性の評価方法)

耐摩耗性については、嵌合型のコネクタのオス端子とメス端子の接点部を模擬するように、各試料について内径1.5mmの半球状としたメス試験片を作成し、板状の同種の試料をオス試験片としてアイコーエンジニアリング株式会社製の摩擦測定機(横型荷重試験機 型式M-2152ENR)を用い、繰り返し摺動試験を実施して求めた。図5により説明すると、水平な台11上にオス試験片12を固定し、その上にメス試験片13の半球凸面を置いてめっき面同士を接触させ、メス試験片13に錘14によって100gf以上500gf以下の荷重Pをかけてオス試験片12を押さえた状態とする。この荷重Pをかけた状態で、オス試験片12を摺動速度80mm/minで矢印により示した水平方向1mmの距離を往復摺動させた。1回の往復を摺動回数1として繰り返し摺動させ、基材が露出した摺動回数から求めた。摺動回数が20回以上でも基材が露出しなかったものを「○」、摺動回数が20回に満たないうちに基材が露出したものを「×」とした。

10

【0050】

(光沢度の測定方法)

光沢度は、日本電色工業株式会社製光沢度計(型番:VG-2PD)を用いて、JIS Z 8741に準拠し、入射角60度にて測定した。

20

【0051】

(接触抵抗値の測定方法)

電氣的信頼性を評価するため、大気中で150℃で500時間加熱し、接触抵抗を測定した。測定方法はJIS-C-5402に準拠し、4端子接触抵抗試験機(山崎精機研究所製:CRS-113-AU)により、摺動式(1mm)で0から50gまでの荷重変化-接触抵抗を測定し、荷重を50gとしたときの接触抵抗値で評価した。

これらの測定結果、評価結果を表4に示す。

【0052】

30

【表 4】

	動摩擦係数	耐摩耗性	光沢度 ($\times 102GU$)	接触抵抗 ($m\Omega$)
実施例1	0.23	○	5.5	7.55
実施例2	0.24	○	6.3	3.8
実施例3	0.28	○	6.9	3.79
実施例4	0.28	○	7.3	1.79
実施例5	0.29	○	8	1.18
実施例6	0.28	○	7.4	5.69
実施例7	0.27	○	6.9	2.75
実施例8	0.25	○	6.6	4.69
実施例9	0.24	○	6.2	5.57
実施例10	0.29	○	8.3	1.85
実施例11	0.28	○	7.6	4.37
実施例12	0.23	○	6.1	5.84
実施例13	0.29	○	8.3	1.96
実施例14	0.24	○	5.2	8.54
実施例15	0.28	○	7.7	2.53
実施例16	0.25	○	7.1	3.2
実施例17	0.26	○	7.5	3.18
実施例18	0.24	○	6.4	5.67
実施例19	0.26	○	7.1	3.54
実施例20	0.28	○	8.1	2.1
実施例21	0.27	○	7.8	1.69
実施例22	0.24	○	6.8	4.33
実施例23	0.29	○	7.4	3.22
実施例24	0.24	○	5.6	5.8
実施例25	0.3	○	7.9	1.98
実施例26	0.28	○	7.6	4.64
実施例27	0.29	○	8.1	2.55
実施例28	0.3	○	8.2	1.79
実施例29	0.23	○	4.5	8.41
実施例30	0.26	○	6.9	3.1
実施例31	0.27	○	6.2	2.42
実施例32	0.28	○	7.8	1.67
実施例33	0.29	○	7.8	2.83
実施例34	0.28	○	7.4	2.96
比較例1	0.23	○	4.6	14.38
比較例2	0.46	○	8.1	1.13
比較例3	0.33	○	7.5	12.77
比較例4	0.31	○	7.2	5.76
比較例5	0.38	○	7.3	1.51
比較例6	0.41	○	8	12.49
比較例7	0.4	○	6.9	2.06
比較例8	0.3	×	6.5	3.49
比較例9	0.26	×	5.9	2.45
比較例10	0.28	×	6.3	4.48

10

20

30

40

【0053】

表3及び表4から明らかなように、実施例はいずれも動摩擦係数が0.3以下と小さく、良好な耐摩耗性と接触抵抗値を示した。

これに対して、各比較例は以下のような不具合が認められた。

比較例1は表面に露出する銅錫合金層が多過ぎるため、表面に残留する錫層が少なくな

50

り過ぎるため接触抵抗が悪くなる。比較例 2 は表面に露出する銅錫合金層が少なすぎるため、動摩擦係数の低減効果が得られない。比較例 3、6 は銅錫合金層の結晶粒径が小さすぎるため、表面に露出する銅錫合金層が少なく、動摩擦係数の低減効果が得られず、接触抵抗も悪くなる。比較例 4、5、7 は銅錫合金層が急峻な凹凸形状とならず、動摩擦係数の低減効果が得られない。比較例 8、9、10 はニッケル層の銅錫合金層と接する面の算術平均粗さ R_a が高すぎるため、摺動試験において基材露出が見られ、耐摩耗性が悪くなる。

図 1 は実施例 22 の銅合金端子材の断面の顕微鏡写真であり、図 2 は比較例 7 の銅合金端子材の断面の顕微鏡写真である。これらの写真を比較してわかるように、実施例のものは Cu_6Sn_5 合金層が急峻な凹凸形状を有しているのに対し、比較例では Cu_6Sn_5 合金層は急峻な凹凸形状となっていない。

10

図 3 は実施例 22 の摺動試験後のメス端子試験片の摺動面の顕微鏡写真であり、図 4 は比較例 10 の摺動試験後のメス端子試験片の摺動面の顕微鏡写真である。これらの写真を比較してわかるように、実施例のものは基材露出は見られないが、比較例では基材が露出している部分が見られる。

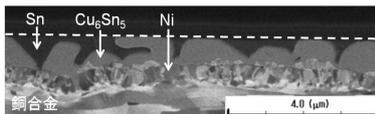
【符号の説明】

【0054】

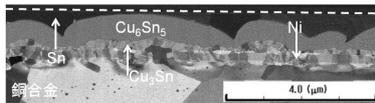
- 11 台
- 12 オス試験片
- 13 メス試験片
- 14 錘
- 15 ロードセル

20

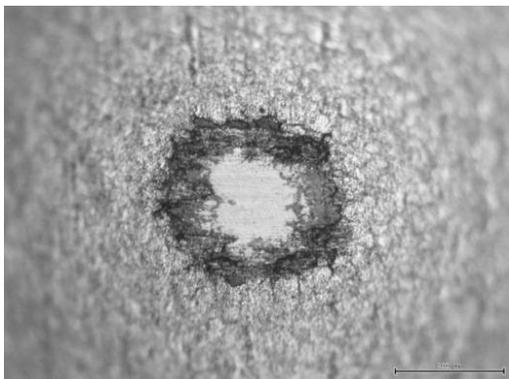
【図 1】



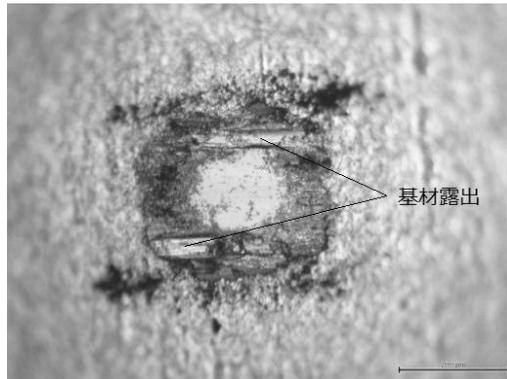
【図 2】



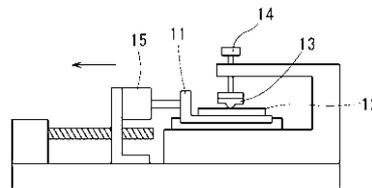
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

- (72)発明者 船木 真一
福島県会津若松市扇町128の7 三菱伸銅株式会社 若松製作所内
- (72)発明者 玉川 隆士
茨城県那珂市向山1002-14 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内
- (72)発明者 中矢 清隆
茨城県那珂市向山1002-14 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内

審査官 坂本 薫昭

- (56)参考文献 特開2015-063750(JP,A)
特開2016-056424(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|---------|---------|
| C 2 5 D | 7 / 0 0 |
| C 2 5 D | 5 / 1 2 |
| C 2 5 D | 5 / 5 0 |