

(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

2022年3月17日(17.03.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/054953 A1

(51) 国際特許分類:

C25D 5/12 (2006.01)

C25D 7/00 (2006.01)

C25D 3/54 (2006.01)

H01R 13/03 (2006.01)

C25D 5/50 (2006.01)

〒1058417 東京都港区虎ノ門二丁目1
0番4号 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号 :

PCT/JP2021/033594

(22) 国際出願日 :

2021年9月13日(13.09.2021)

(25) 国際出願の言語 :

日本語

(26) 国際公開の言語 :

日本語

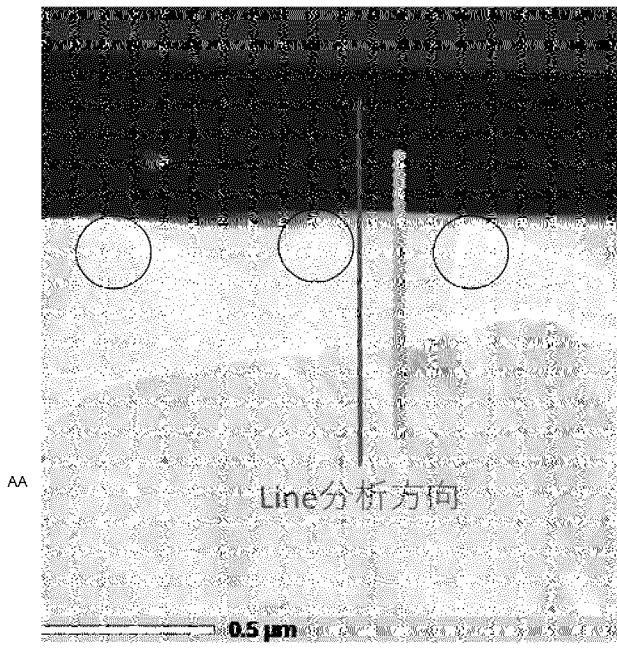
(30) 優先権データ :

特願 2020-154101 2020年9月14日(14.09.2020) JP

(71) 出願人: J X 金属株式会社 (JX NIPPON
MINING & METALS CORPORATION) [JP/JP];(72) 発明者: 片山 晃一 (KATAYAMA,Koichi);
〒3170056 茨城県日立市白銀町1-1-2 J
X 金属株式会社技術開発センター内 Ibaraki
(JP). 成井 浩徳(NARUI,Hironori); 〒3170056
茨城県日立市白銀町1-1-2 J X 金属
株式会社技術開発センター内 Ibaraki (JP).
大江 淳雄(OE,Atsuo); 〒3170056 茨城県日立
市白銀町1-1-2 J X 金属株式会社技術
開発センター内 Ibaraki (JP).(74) 代理人: アクシス国際特許業務法人 (AXIS
PATENT INTERNATIONAL); 〒1050004 東京
都港区新橋二丁目6番2号 新橋アイ
マークビル Tokyo (JP).

(54) Title: PLATED MATERIAL AND ELECTRONIC COMPONENT

(54) 発明の名称: めっき材料及び電子部品



AA Line analysis direction

(57) Abstract: The present invention provides: a plated material which has low insertion force (low friction) and durability at high temperatures; and an electronic component. A plated material which is provided with: a base plating layer that is composed of Ni or an Ni alloy, and is provided on the surface of a base material; an intermediate layer that is composed of an In-Ni-Sn alloy, and is provided on the base plating layer; and a surface layer that is composed of an In-Sn alloy, and is provided on the intermediate layer.

(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, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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 :

— 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：低挿入力（低摩擦）及び高温耐久性を有するめっき材料及び電子部品を提供する。基材の表面に設けられた、Ni または Ni 合金からなる下地めっき層と、下地めっき層の上に設けられた、In-Ni-Sn 合金からなる中間層と、中間層の上に設けられた、In-Sn 合金からなる表層とを備えためっき材料。

明 細 書

発明の名称：めっき材料及び電子部品

技術分野

[0001] 本発明は、めっき材料及び電子部品に関する。

背景技術

[0002] 民生用及び車載用電子機器用接続部品であるコネクタには、黄銅やリン青銅の表面にNiやCuの下地めっきを施し、さらにその上にSn又はSn合金めっきを施した材料が使用されている。近年、Sn又はSn合金めっきは、めっき材をプレス加工で成形したオス端子及びメス端子嵌合時の挿入力の低減化が求められている。

[0003] また、製造工程でめっき表面に、短絡等の問題を引き起こす針状結晶であるウィスカが発生することがあり、このウィスカを良好に抑制する必要もある。さらに高温環境下で使用しても、めっきの接触抵抗などの特性が劣化しないことも要求されている。

[0004] 特許文献1には、基材に下地めっきを施し、次に第1層のSnめっきを施し、更にその上に第1層の1/2以下の平均厚さのInめっきを施し、続いてリフローして外観良好なSn-In合金めっきを得ることができると記載されている。

[0005] また、特許文献2には、基材表面にSnめっき層を施し、このめっき上にAg、Bi、Cu、In、Znめっきを施し、リフロー処理することが記載されている。

[0006] また、特許文献3には、導電性基材の外側にスズもしくはスズ合金からなる第1めっき層と、該第1めっき層の表面にインジウムからなる第2めっき層とを有する多層めっき材料をリフロー処理することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平11-279791号公報

特許文献2：特開2002－317295号公報

特許文献3：特開2010－280955号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] しかしながら、特許文献1や2に記載の技術については、近年求められている挿入力の低減化方法、また高温環境下での特性劣化防止方法が明らかになっていない。
- [0009] また、特許文献3に記載の技術は、所定のリフロー条件によって、導電性基材の表面にスズ、スズ－銀合金、スズ－ビスマス合金、スズ－銅合金、及びスズ－銀－銅合金等の第1めっき層と、該第1めっき層の表面にインジウムからなる第2めっき層とを形成しているが、リフロー条件及びめっき構成について、さらなる改良の余地がある。
- [0010] 本発明は上記の課題を解決するためになされたものであり、低挿入力（低摩擦）及び高温耐久性を有するめっき材料及び電子部品を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0011] 本発明者らは、鋭意検討の結果、基材上に下地めっき層と中間層と表層とを形成し、これら各層を所定の金属で構成することで、上記課題を解決することができることを見出した。
- [0012] 以上の知見を基礎として完成した本発明の実施形態は一側面において、基材の表面に設けられた、NiまたはNi合金からなる下地めっき層と、前記下地めっき層の上に設けられた、In－Ni－Sn合金からなる中間層と、前記中間層の上に設けられた、In－Sn合金からなる表層と、を備えためっき材料である。
- [0013] 本発明のめっき材料は一実施形態において、前記In－Ni－Sn合金の一部が表面に露出している。
- [0014] 本発明のめっき材料は別の一実施形態において、前記めっき材料の表面に

おける、前記 In-Ni-S 合金の露出面積率が 35% 以下である。

[0015] 本発明の実施形態は別の一側面において、本発明の実施形態に係るめっき材料を備えた電子部品である。

発明の効果

[0016] 本発明の実施形態によれば、低挿入力（低摩擦）及び高温耐久性を有するめっき材料及び電子部品を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]実施例 2 に係るめっき材料の面分析結果である。

[図2]図 1 における In-Ni-S 合金露出領域である。

[図3]実施例 2 に係るめっき材料の断面観察写真である。

[図4]実施例 3 に係るめっき材料の断面観察写真である。

[図5]実施例 4 に係るめっき材料の断面観察写真である。

[図6]実施例 5 に係るめっき材料の断面観察写真である。

[図7]二値化した E P M A 画像の例である。

[図8]実施例 2 に係るライン分析による深さ方向の各元素濃度のグラフである。

[図9]実施例 3 に係るライン分析による深さ方向の各元素濃度のグラフである。

[図10]実施例 4 に係るライン分析による深さ方向の各元素濃度のグラフである。

[図11]実施例 5 に係るライン分析による深さ方向の各元素濃度のグラフである。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明のめっき材料及び電子部品の実施形態について説明するが、本発明は、これに限定されて解釈されるものではなく、本発明の範囲を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて、種々の変更、修正、改良を加え得るものである。

[0019] <めっき材料の構成>

本発明の実施形態に係るめっき材料は、基材上に下地めっき層が設けられ、下地めっき層上に中間層が設けられ、中間層上に表層が設けられている。

[0020] (基材)

基材としては、特に限定されないが、例えば、銅及び銅合金、Fe系材、ステンレス、チタン及びチタン合金、アルミニウム及びアルミニウム合金などの金属基材を用いることができる。また、金属基材に樹脂層を複合させたものであっても良い。金属基材に樹脂層を複合させたものとは、例としてFPCまたはFFC基材上の電極部分などがある。

[0021] (下地めっき層)

下地めっき層は、基材上に設けられており、NiまたはNi合金からなる。NiまたはNi合金によって下地めっき層を形成することで、硬い下地めっき層により真実接触面積が減り、凝着しにくくなり、摩擦（挿入力）が低下する。また、下地めっき層が、基材の構成金属の表層への拡散を防止して耐熱性やはんだ濡れ性などを向上させる。下地めっき層のNi合金は、Niと、Cr、Mn、P、Fe及びCoからなる群であるA構成化合物群から選択された1種又は2種以上とで構成することができる。下地めっき層の構成金属として、半光沢Ni、光沢Niを使用した場合はS等の添加剤による有機物を含有しても良い。

[0022] 下地めっき層のビッカース硬さは、Hv150～500程度であるのが好ましい。下地めっき層のビッカース硬さが、Hv150未満では摩擦力低減への影響が小さく、Hv500を超えると曲げ加工性が悪くなるおそれがある。下地めっき層のビッカース硬さは、Hv170～350であるのがより好ましい。

[0023] (中間層)

中間層は、下地めっき層の上に設けられており、In-Ni-Sn合金からなる。このような構成を有する中間層は、柔らかい表層の厚みを減らし、見かけ上の硬度が高くなり、摩擦力を低減する。中間層の組成は、Ni70at.%以下、及び、残部がIn及びSnであるのが好ましい。

[0024] (表層)

表層は、中間層の上に設けられており、In-Sn合金からなる。このような構成によれば、低摩擦（低挿入力）、及び、低ウィスカ性のめっき材を得ることができる。

[0025] 表層の組成は、Sn 12～63 at. %、及び、残部Inであるのが好ましい。このような構成によれば、めっき材料の摩擦（挿入力）がより低くなり、またウィスカがより発生しにくくなる。Sn組成が12 at. %未満では、めっき材料の耐食性が低下するおそれがあり、63 at. %を超えると、挿入力が高くなるおそれがある。

[0026] 本発明の実施形態に係るめっき材料において、表層は中間層の表面を完全に覆っていてもよい。また、所望の低挿入力（低摩擦）及び高温耐久性が得られる範囲において、中間層を構成するIn-Ni-Sn合金の一部が表面に露出していてもよい。これは、リフロー処理により、表面に形成されたIn-Sn合金との合金化反応が進み、中間層を構成するIn-Ni-Sn合金が、一部表層まで到達した状態である。例として、図4に、めっき材料の断面TEM像を示す。図4ではライン分析方向を矢印で示しており、また、丸枠で示した箇所では、薄い表層に対して、中間層の一部が（図4では3箇所）露出している。

[0027] 本発明の実施形態に係るめっき材料において、めっき材料の表面における、中間層を構成するIn-Ni-Sn合金の露出面積率が35%以下であるのが好ましい。めっき材料の表面における、中間層を構成するIn-Ni-Sn合金の露出面積率は35%超であってもよいが、特に35%以下であると、めっき材料の挿入力の低下をより良好に抑制することができる。めっき材料の表面における、中間層を構成するIn-Ni-Sn合金の露出面積率は、後述の実施例で実施した「中間層合金露出率」の評価に基づいて測定することができる。

[0028] 表層のビッカースの硬さは、Hv5～150であるのが好ましく、Hv10～100であるのがより好ましい。

[0029] <めっき材料の製造方法>

本発明の実施形態に係るめっき材料の製造方法としては、まず、基材上に、Ni または Ni 合金層を設け、さらに、In と Sn を積層させてめっきする。当該めっきとしては、湿式（電気、無電解）めっきを用いることができる。また、乾式（スパッタ、イオンプレーティング等）めっき等を用いてもよい。めっき後は、リフロー処理（加熱処理）をすることで、本発明の実施形態に係るめっき材料を形成することができる。

[0030] リフローの条件、すなわち加熱温度と加熱時間を調整することにより、中間層及び表層の厚さや組成が決定される。リフロー条件は、最高到達点 160～300°C であり、加熱時間 8～20 秒を、室温から到達温度までの加熱時間で実施する。

[0031] (後処理)

上述のように、リフロー処理を施した後に、表層上に、更に摩擦を低下させ、また低ウィスカ性及び耐久性も向上させる目的で後処理を施しても良い。後処理によって潤滑性や耐食性が向上し、酸化が抑制されて、耐熱性やはんだ濡れ性等の耐久性を向上させることができる。具体的には、一般的な電子材料用のコンタクトオイルや酸化防止剤などが該当する。

[0032] <めっき材料の用途>

本発明の実施形態に係るめっき材料の用途は特に限定しないが、例えば電子部品用金属材料として使用することができ、当該電子部品用金属材料を接点部分に備えたコネクタ端子、電子部品用金属材料を接点部分に備えた FFC 端子または FPC 端子、電子部品用金属材料を外部接続用電極に備えた電子部品などが挙げられる。なお、端子については、圧着端子、はんだ付け端子、プレスフィット端子等、配線側との接合方法によらない。外部接続用電極には、タブに表面処理を施した接続用部品や半導体のアンダーバンプメタル用に表面処理を施した材料などがある。

[0033] また、このように形成されたコネクタ端子を用いてコネクタを作製しても良く、FFC 端子または FPC 端子を用いて FFC または FPC を作製して

も良い。

[0034] また、本発明の実施形態に係るめっき材料は、ハウジングに取り付ける装着部の一方側にメス端子接続部が、他方側に基板接続部がそれぞれ設けられ、該基板接続部を基板に形成されたスルーホールに圧入して該基板に取り付ける圧入型端子に用いても良い。

[0035] コネクタはオス端子とメス端子の両方が本発明の実施形態に係るめっき材料であっても良いし、オス端子またはメス端子の片方だけであっても良い。なおオス端子とメス端子の両方を本発明の実施形態に係るめっき材料にすることで、更に凝着摩擦力が小さくなり、挿入力が向上する。

実施例

[0036] 以下、本発明の実施例と比較例を共に示すが、これらは本発明をより良く理解するために提供するものであり、本発明が限定されることを意図するものではない。

[0037] <めっき材料の作製>

実施例及び比較例として、下記の素材に対し、電解脱脂、酸洗をこの順で行った。次に、表1に示す条件で、第1めっき、第2めっき、第3めっき、リフロー処理、後処理の順に実施し、めっき材料のサンプルを製造した。第1～第3めっきの厚さは、それぞれ、挿入力の低減効果、中間層が露出し過ぎない程度に、リフロー条件と合わせて適宜決定することができる。

[0038] (素材)

(1) 板材：厚み0.20mm、幅25mm、成分Cu-30Zn

(2) オス端子：厚み0.64mm、幅0.64mm、成分Cu-30Zn

[0039] (第1めっき条件)

・無光沢Niめっき

めっき方法：電気めっき

めっき液：スルファミン酸Niめっき液

めっき温度：55°C

電流密度：0.5～4 A/dm²

[0040] (第2めっき条件)

・Snめっき

めっき方法：電気めっき

めっき液：メタンスルホン酸Snめっき液

めっき温度：40°C

電流密度：0.5～4 A/dm²

[0041] (第3めっき条件)

・Inめっき

めっき方法：電気めっき

めっき液：硫酸Inめっき液

めっき温度：30°C

電流密度：0.5～8 A/dm²

[0042] (リフロー処理)

リフロー処理は、電気管状炉を650°Cに設定し、電気管状炉内におかれたりサンプルが160°C～300°Cに達したことを熱電対で確認して、表1に示す処理時間及び温度で実施した。

[0043] (後処理)

実施例6、7については、下記の条件によって後処理を行った。

・後処理剤：株式会社テトラ製1988k2

・後処理剤の組成：飽和炭化水素系ワックス

・処理方法：めっき材の表層表面にスプレー噴射し、温風乾燥

[0044] (中間層、表層の構造 [組成] の決定及び厚さ測定)

得られた試料の中間層、表層の構造の決定及び厚さ測定は、STEM（走査型電子顕微鏡）分析による線分析で行った。分析した元素は、中間層、表層の組成と、Oである。これら元素を指定元素とする。また、指定元素の合計を100%として、各元素の濃度（at. %）を分析した。

[0045] <評価>

・中間層合金露出率

以下の評価方法によって、実施例2～5に係る試料の表面における、中間層を構成するIn-Ni-Sn合金の露出面積率を評価した。

まず、EPMA：電子プローブマイクロアナライザー（JXA-8500F、日本電子株式会社製）を用いて、面分析により試料の表面を測定した。

走査：ステージスキャン

加圧電流：8.0 kV、15.0 kV

照射電流： $5.034 \times 10^{-8} A$ 、 $2.481 \times 10^{-8} A$ 、 $2.477 \times 10^{-8} A$ 、 $2.480 \times 10^{-8} A$

測定倍率：1000倍

時間：25 ms、35 ms

測定点数： 370×280 、 230×170

測定間隔：(X軸、Y軸) = ($0.30 \mu m$ 、 $0.30 \mu m$)、($0.50 \mu m$ 、 $0.50 \mu m$)

[0046] 面積率を求める際には、以下の手順により行う。

1. InとSnとNiの面分析の結果を表示する。例として、実施例2の当該面分析結果を図1に示す。

2. 当該面分析結果で表示されるNiは、中間層のIn-Ni-Sn合金に由来するNiである。そのため、Niが表示されている領域は、In-Ni-Sn合金の一部が表面に露出している領域と判定し、当該領域を線分で囲った。例として、実施例2の当該線分で囲ったIn-Ni-Sn合金露出領域を図2に示す。また、上記In-Ni-Sn合金露出領域の試料表面における面積率を算出した。この算出結果を、表2の「中間層合金露出率(%)：EPMA」に示す。

3. また、上記In-Ni-Sn合金露出領域の試料表面における面積率を以下の手順で二値化した。

(1) 図2に示した面分析画像をtextデータで保存し、表計算ソフトのエクセル（マイクロソフト社製）に貼り付け、全セル数の最大値、最小値を

算出し、対応した黒（黒から白にグラデーションがかかる）を付ける。

(2) 上記数値が20以上のセルの数を数え、全セル数で割る。なお、数値が20以上のものを算出したのは、二値化前の画像と変わらないと判断したためである。

当該二値化したEPMMA画像の例を図7に示す。また、当該二値化の結果を表2の「中間層合金露出率（%）：二値化」に示す。当該二値化の評価において、実施例2～5の試料は、いずれも中間層合金露出率が35%以下となつた。

[0047] · 断面分析

透過電子顕微鏡：TEM（日本電子株式会社製JEM-2100F）を用いて、加速電圧：200kVとして、実施例2～5に係る試料の断面分析を行つた。

[0048] 図3に実施例2に係る断面TEM像を示す。図4に実施例3に係る断面TEM像を示す。図5に実施例4に係る断面TEM像を示す。図6に実施例5に係る断面TEM像を示す。図3～6ではライン分析方向を矢印で示している。また、図4の実施例3において丸枠で示した箇所では、薄い表層に対して、中間層の一部が（図4では3箇所）露出している。さらに、上記ライン分析による深さ方向の各元素濃度のグラフについて、図8（実施例2）、図9（実施例3）、図10（実施例4）及び図11（実施例5）に示す。

[0049] · 挿入力

得られた試料の挿入力は、市販のSnリフローめっきメス端子（025型住友TS／矢崎09011シリーズメス端子非防水）を用いてめっきを施したオス端子と挿抜試験することによって評価した。また、挿入力低減率は、以下の式で算出した。

$$\text{挿入力低減率} = (\text{測定した挿入力} / \text{比較例1の挿入力}) \times 100\% \quad (1)$$

[0050] 試験に用いた測定装置は、アイコーエンジニアリング製1311NRであり、オスピンの摺動距離3mmで評価した。サンプル数は5個とした。挿入力は、各サンプルの最大値を平均した値を採用した。

[0051] · 接触抵抗

接触抵抗は山崎精機研究所製の精密摺動試験装置C R S – G 2 0 5 0型を用い、接点荷重3 Nに設定し、四端子法にて測定した。コネクタを模倣するため、接点部の凸材はS nめっき板材（C u – 3 0 Z nにS nを1 μmめっき）をϕ 3 m mの半球状に加工したものを使用した。当該接触抵抗を表2に「接触抵抗（初期）」として示す。

[0052] · 耐熱性

耐熱性は、大気加熱（1 8 0 °C、1 2 0 時間以上）試験後のサンプルの接触抵抗を測定し、評価した。目標とする特性は、接触抵抗1 0 m Ω以下である。当該接触抵抗を表2に「接触抵抗（1 8 0 °C加熱後）」として示す。

[0053] また、下地めっき層を無光沢N iめっきで構成している。この場合、下地めっき層の押し込み硬さはH v 1 5 0 ~ 5 0 0の範囲である。

[0054] 試験条件及び評価結果を表1、2に示す。

[0055] [表1]

	第1 めっき	第2 めっき	第3 めっき	リフロー条件			後処理
	Ni厚み (μm)	Sn厚み (μm)	In厚み (μm)	炉	設定温度	処理時間、温度	
実施例1	1	0.15	0.45	電気炉	650°C	16s、240°C	–
実施例2	1	0.3	0.3	電気炉	650°C	18s、260°C	–
実施例3	1	0.15	0.45	電気炉	650°C	18s、260°C	–
実施例4	1	0.15	0.45	電気炉	650°C	10s、180°C	–
実施例5	1	0.45	0.45	電気炉	650°C	10s、180°C	–
実施例6	1	0.15	0.45	電気炉	650°C	18s、260°C	テトラ製1988k2
実施例7	1	0.15	0.45	電気炉	650°C	16s、240°C	テトラ製1988k2
比較例1	1	0.6	0	電気炉	650°C	24s、300°C	–
比較例2	1	0	0.6	電気炉	650°C	16s、240°C	–
比較例3	1	0.45	0.15	電気炉	650°C	10s、180°C	–
比較例4	1	0.45	0.15	電気炉	650°C	16s、240°C	–
比較例5	1	0.15	0.45	電気炉	650°C	6s、120°C	–

[0056] [表2]

	下地 めっき 層	中間層	表層				挿入力 (N)	挿入力 低減率 (%)	接触抵抗		
			組成(at.%)		中間層合金 露出率(%)				初期	180°C 加熱後	180°C 加熱時間 (h)
	組成	合金	Sn	In	EPMA	二重化			荷重3N (mΩ)		
実施例1	Ni	In-Sn-Ni	24.5	75.5	-	-	1.08	28	2.73	3.86	240
実施例2	Ni	In-Sn-Ni	49.4	50.6	12.7	7	1.08	28	2.31	未実施	未実施
実施例3	Ni	In-Sn-Ni	24.5	75.5	41.0	31	1.10	27	2.33	4.57	475
実施例4	Ni	In-Sn-Ni	24.5	75.5	16.4	8	1.14	25	2.28	4.46	475
実施例5	Ni	In-Sn-Ni	49.4	50.6	8.6	5	1.19	21	2.41	4.36	475
実施例6	Ni	In-Sn-Ni	24.5	75.5	-	-	1.05	30	未実施	未実施	未実施
実施例7	Ni	In-Sn-Ni	24.5	75.5	-	-	1.06	30	2.65	4.21	120
比較例1	Ni	Sn-Ni	100	0	-	-	1.51	0	2.26	5.08	475
比較例2	Ni	In-Ni	0	100	-	-	1.22	19	2.46	3.34	475
比較例3	Ni	In-Sn-Ni	74.5	25.5	-	-	1.33	16	2.36	3.35	496
比較例4	Ni	In-Sn-Ni	74.5	25.5	-	-	1.27	12	2.38	3.38	504
比較例5	Ni	In-Sn-Ni	24.5	75.5	-	-	1.33	12	2.91	未実施	未実施

[0057] (評価結果)

実施例1～7は、低挿入力を有するめっき材料であった。また、耐熱性試験において、120時間以上の加熱後も、接触抵抗が10mΩ以下と良好な値であり、低接触抵抗、高温耐久性が良好であった。実施例2、6については、耐熱性（接触抵抗）の評価は未実施であるが、実施例1、3～5、7の結果から同様に、良好な評価が得られるものと考えられる。

[0058] また、実施例1～7の下地めっき層は全て無光沢Niめっきであるが、光沢Niめっき、または、Ni合金めっきでも、硬度が近いことから、同様に低挿入力、低接触抵抗、高温耐久性を有するめっき材料を製造することができると考えられる。

[0059] また、実施例1～7は、表層のSnが低減されているため、ウィスカの発生が良好に抑制されているものと考えられる。

[0060] 比較例1は表層がSnめっきであり、メス端子がSnであるため、凝着しやすく挿入力が高めであった。

比較例2は表層がInめっきであり、挿入力低減率が20%に届かなかつた。実施したリフロー条件では、中間層の成長が不十分であったためと思われる。またIn単独では製造コストが上がる問題がある。

比較例3は、表層の組成において、Snが多いため、凝着しやすく、挿入力が高めであった。

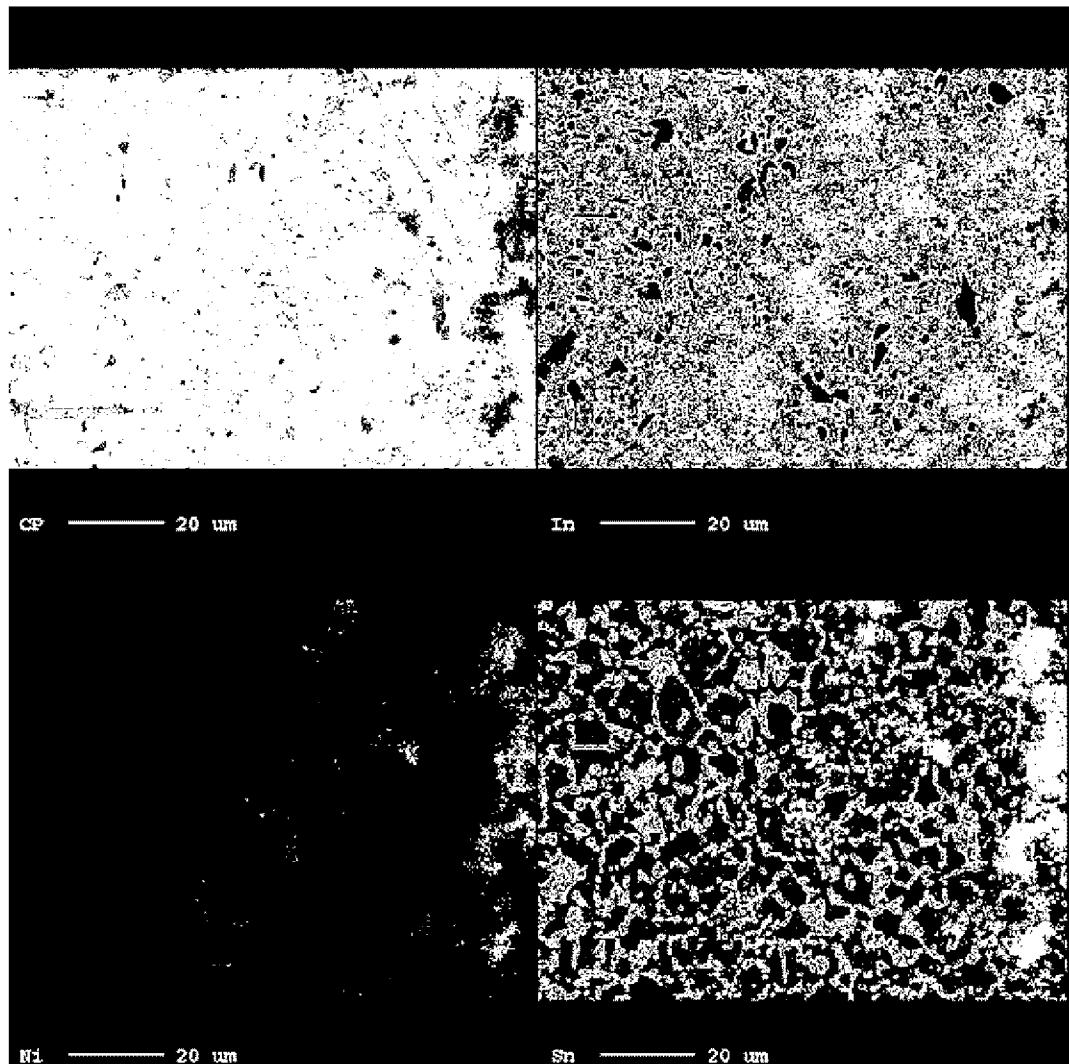
比較例4は比較例3より高温でリフローを実施し、中間層の成長を狙ったが、挿入力の改善はみられなかった。

比較例5はInの融点に届かないリフロー条件であるため、表面形態がInの電着粒を反映しており、柔らかくかつ流れている。そのため、接触面積が大きく、挿入力があまり下がらなかった。

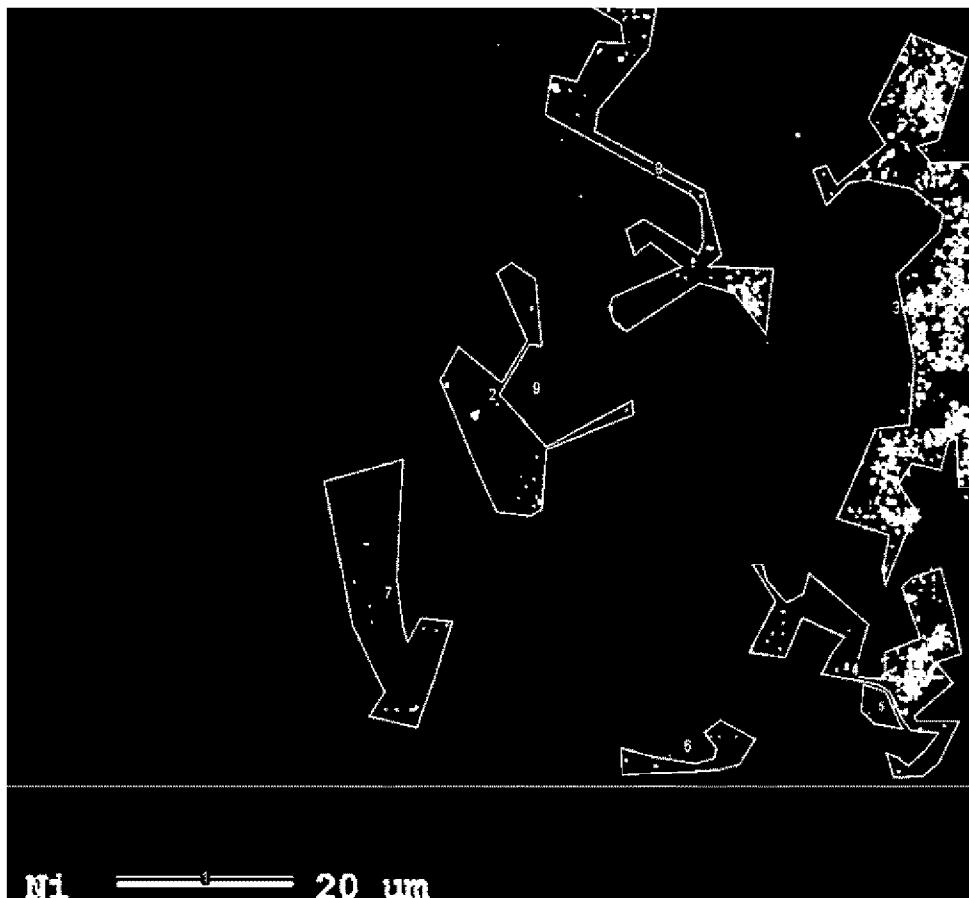
請求の範囲

- [請求項1] 基材の表面に設けられた、Ni またはNi 合金からなる下地めっき層と、
前記下地めっき層の上に設けられた、In-Ni-Sn 合金からなる中間層と、
前記中間層の上に設けられた、In-Sn 合金からなる表層と、
を備えためっき材料。
- [請求項2] 前記 In-Ni-Sn 合金の一部が表面に露出している請求項1に
記載のめっき材料。
- [請求項3] 前記めっき材料の表面における、前記 In-Ni-Sn 合金の露出
面積率が 35 %以下である請求項2に記載のめっき材料。
- [請求項4] 請求項1～3 のいずれか一項に記載のめっき材料を備えた電子部品
。

[図1]

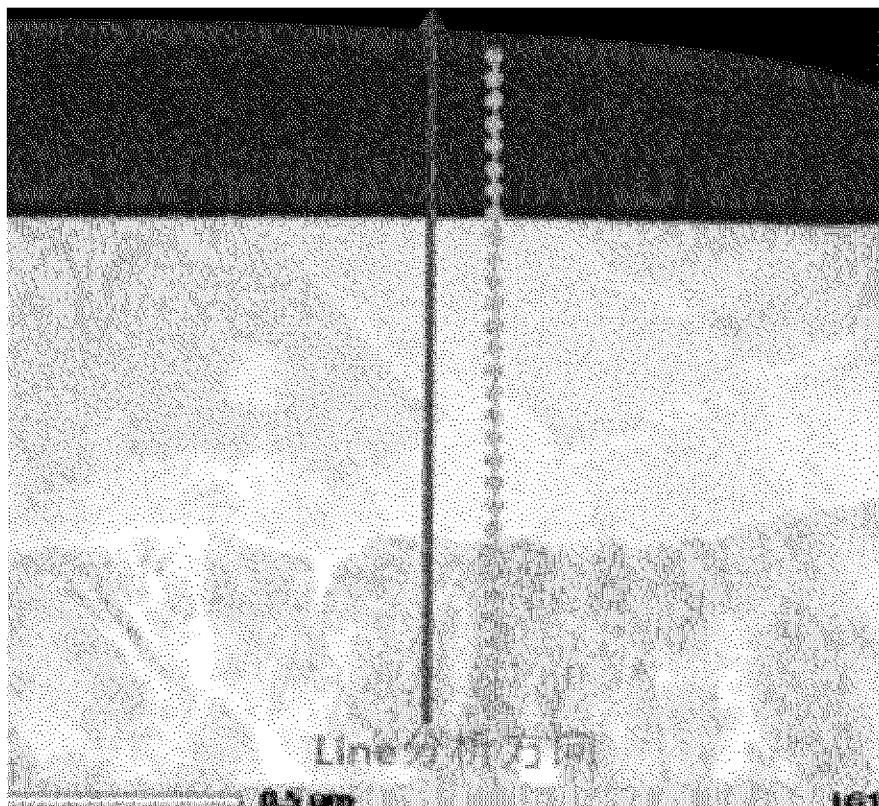


[図2]

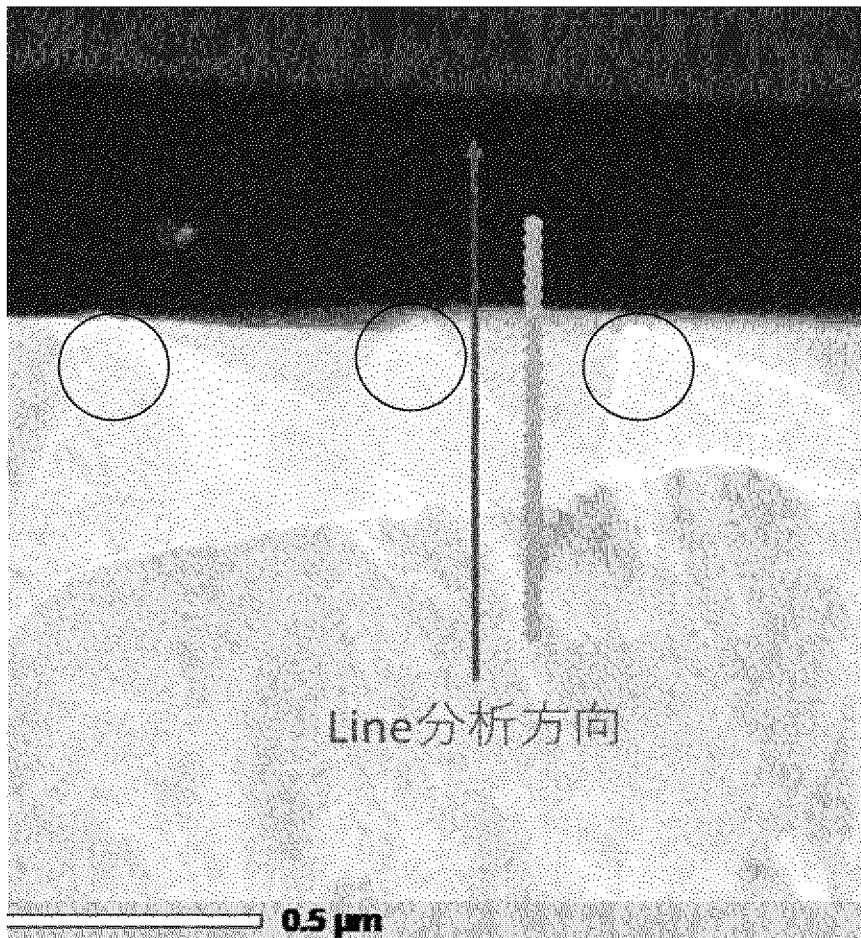


Ni ————— 20 μm

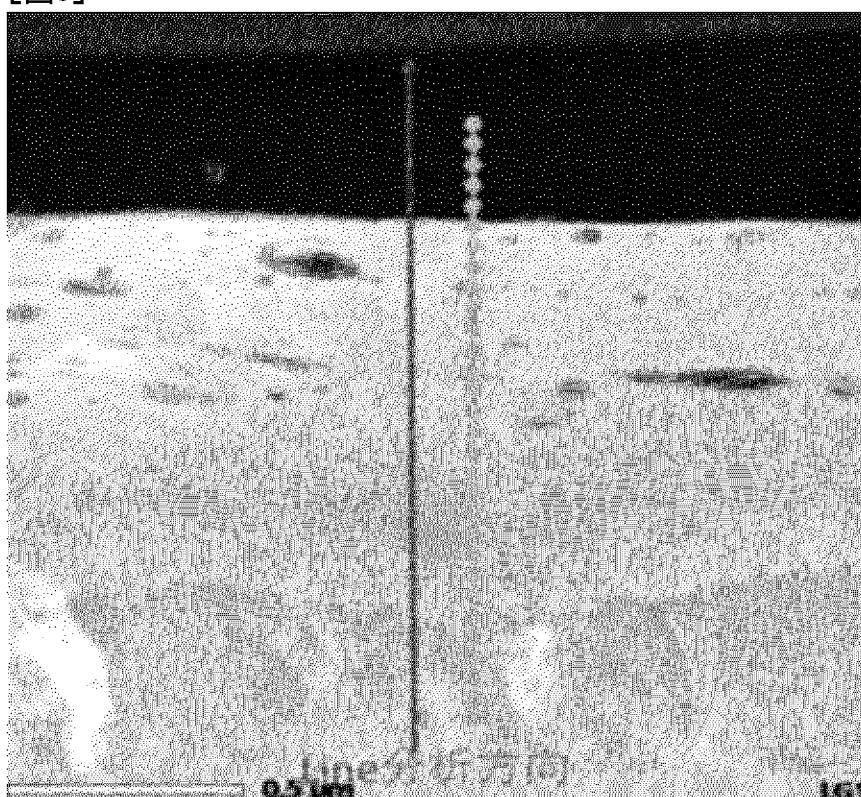
[図3]



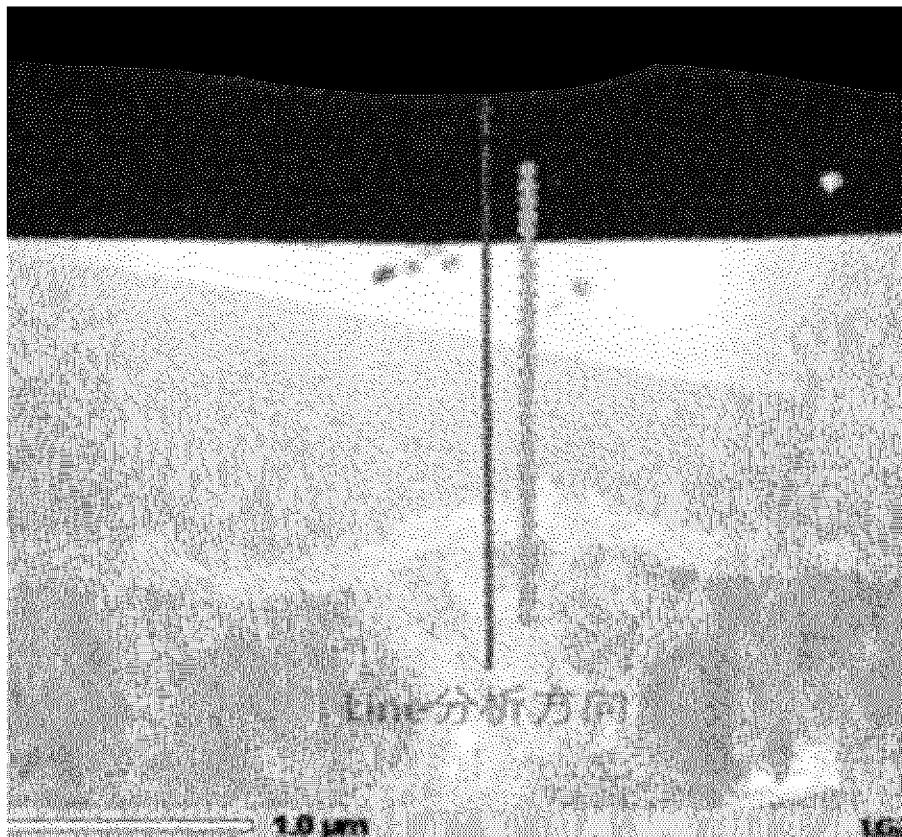
[図4]



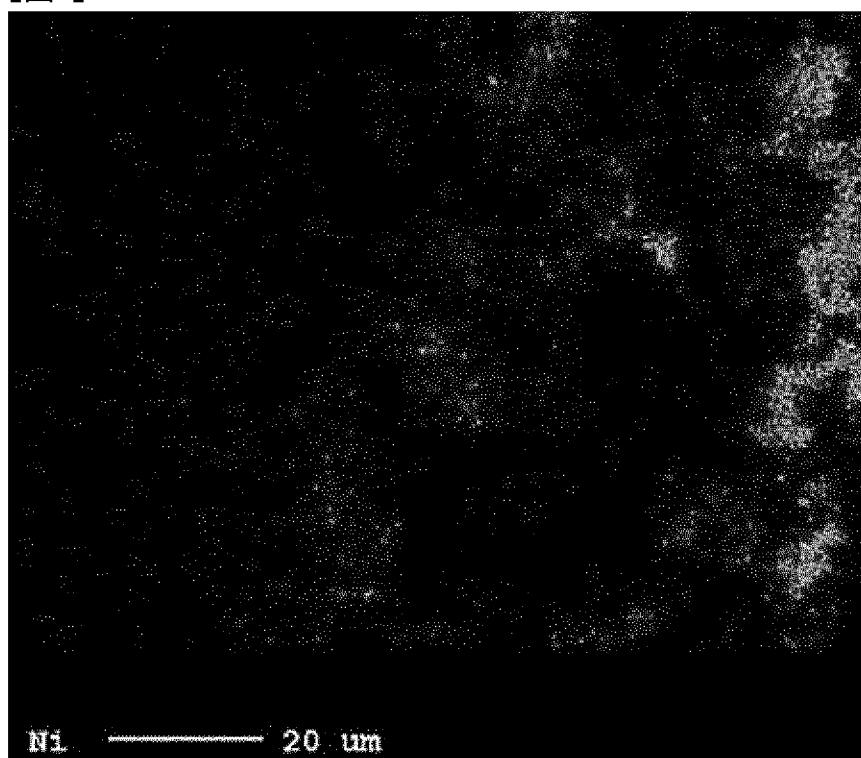
[図5]



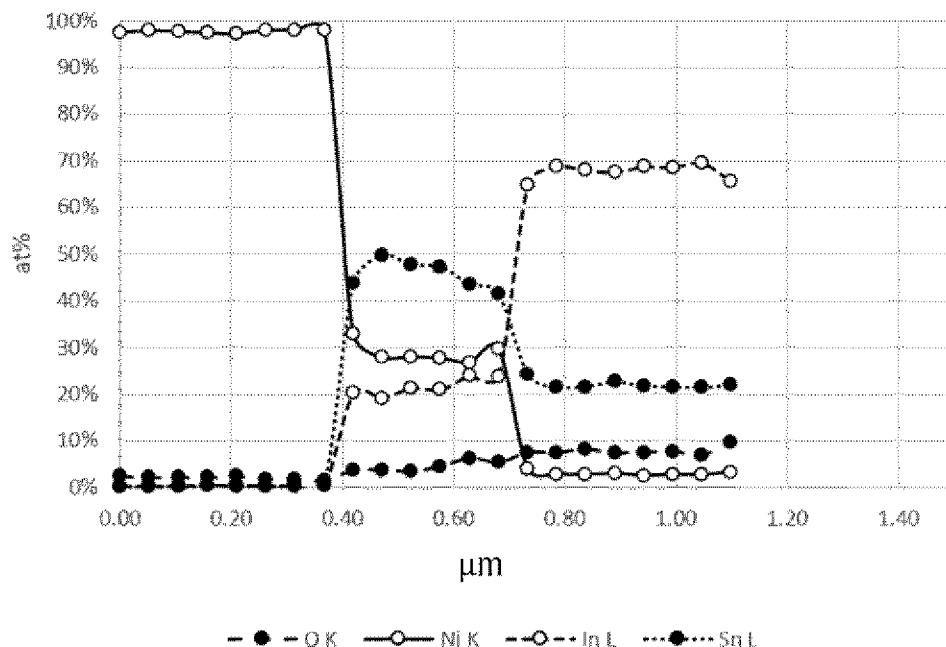
[図6]



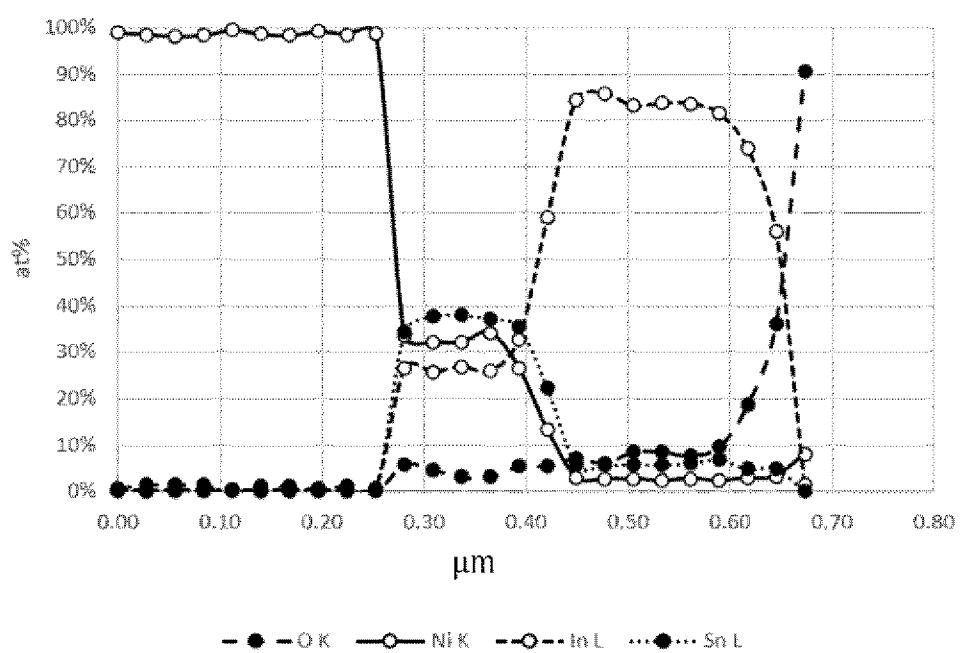
[図7]



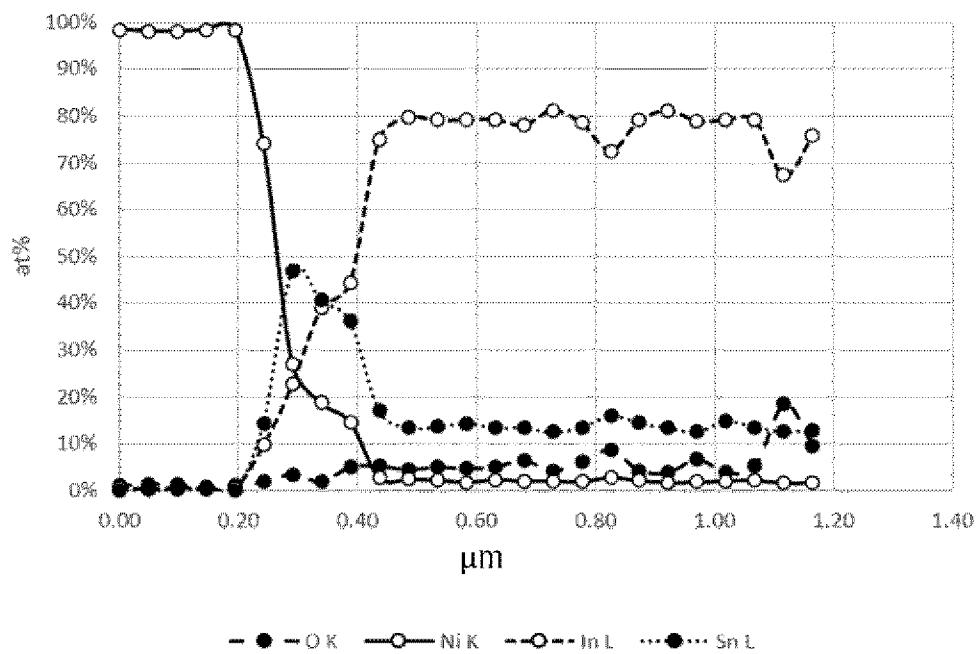
[図8]



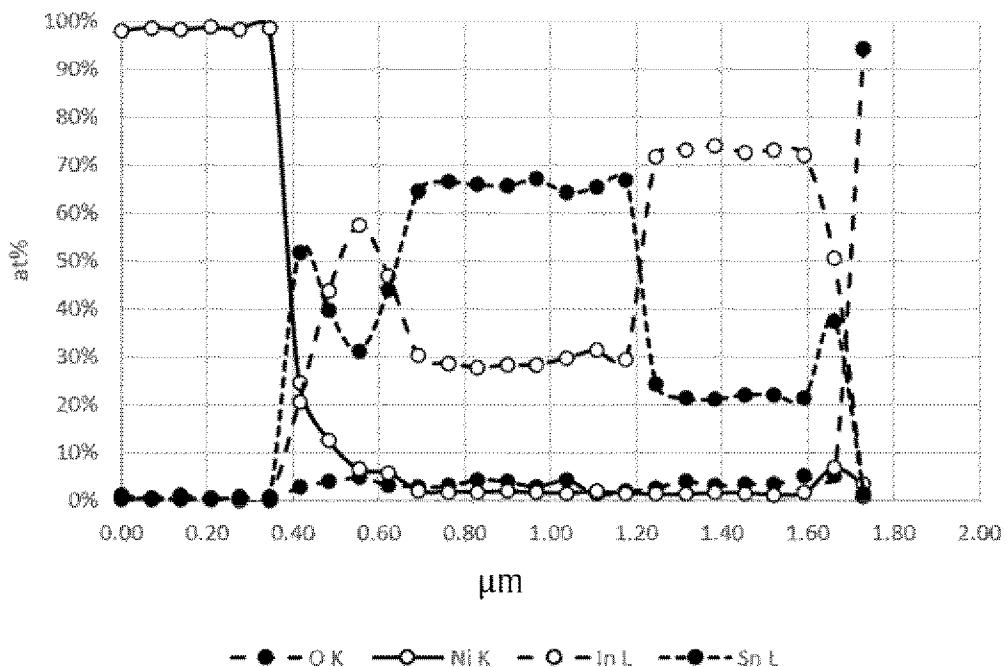
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/033594

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D 5/12(2006.01)i; **C25D 3/54**(2006.01)i; **C25D 5/50**(2006.01)i; **C25D 7/00**(2006.01)i; **H01R 13/03**(2006.01)i
FI: C25D5/12; C25D7/00 H; C25D5/50; C25D3/54; H01R13/03 D

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)

C25D5/12; C25D3/54; C25D5/50; C25D7/00; H01R13/03

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021

Registered utility model specifications of Japan 1996-2021

Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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 2012-140678 A (KYOWA ELECTRIC WIRE CO., LTD.) 26 July 2012 (2012-07-26) paragraph [0022], fig. 3	1-4
X	JP 2010-265540 A (KYOWA ELECTRIC WIRE CO., LTD.) 25 November 2010 (2010-11-25) paragraphs [0026], [0028], fig. 3, 4	1-4
P, X	JP 2020-158822 A (AUTO NETWORK GIJUTSU KENKYUSHO KK) 01 October 2020 (2020-10-01) claims, paragraph [0012]	1-4
A	JP 11-279791 A (NIPPON MINING & METALS CO., LTD.) 12 October 1999 (1999-10-12)	1-4
A	JP 2010-84228 A (KYOWA ELECTRIC WIRE CO., LTD.) 15 April 2010 (2010-04-15)	1-4

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
11 October 2021

Date of mailing of the international search report
26 October 2021

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT**Information on patent family members**

International application No.

PCT/JP2021/033594

Patent document cited in search report		Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2012-140678	A 26 July 2012	(Family: none)	
JP	2010-265540	A 25 November 2010	(Family: none)	
JP	2020-158822	A 01 October 2020	(Family: none)	
JP	11-279791	A 12 October 1999	(Family: none)	
JP	2010-84228	A 15 April 2010	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号

PCT/JP2021/033594

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 C25D 5/12(2006.01)i; C25D 3/54(2006.01)i; C25D 5/50(2006.01)i; C25D 7/00(2006.01)i;
 H01R 13/03(2006.01)i
 FI: C25D5/12; C25D7/00 H; C25D5/50; C25D3/54; H01R13/03 D

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））
 C25D5/12; C25D3/54; C25D5/50; C25D7/00; 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 - 2021年
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021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
X	JP 2012-140678 A (協和電線株式会社) 26.07.2012 (2012-07-26) [0022] [図3]	1-4
X	JP 2010-265540 A (協和電線株式会社) 25.11.2010 (2010-11-25) [0026] [0028] [図3] [図4]	1-4
P, X	JP 2020-158822 A (株式会社オートネットワーク技術研究所) 01.10.2020 (2020-10-01) [特許請求の範囲] [0012]	1-4
A	JP 11-279791 A (日鉄金属株式会社) 12.10.1999 (1999-10-12)	1-4
A	JP 2010-84228 A (協和電線株式会社) 15.04.2010 (2010-04-15)	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）

“0” 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抵触するものではなく、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つて、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つて、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

11.10.2021

国際調査報告の発送日

26.10.2021

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

〒100-8915

日本国

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

大塚 美咲 4E 1147

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/033594

引用文献		公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2012-140678	A	26.07.2012	(ファミリーなし)
JP	2010-265540	A	25.11.2010	(ファミリーなし)
JP	2020-158822	A	01.10.2020	(ファミリーなし)
JP	11-279791	A	12.10.1999	(ファミリーなし)
JP	2010-84228	A	15.04.2010	(ファミリーなし)