

明 細 書

発明の名称：電子部品用金属材料及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、電子部品用金属材料及びその製造方法に関する。

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N iやC uの下地めっきを施し、さらにその上にS n又はS n合金めっきを施した材料が使用されている。S n又はS n合金めっきは、一般的に低接触抵抗及び高はんだ濡れ性という特性が求められ、更に近年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勘合時の挿入力の低減化も求められている。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。

[0003] これに対し、特許文献1には、表面から厚さ0.05 μ m以上の表層がN i, C o又はこれらの合金からなる基材上に、A g又はA g合金を部分被覆し、露出する基材表面と部分被覆したA g又はA g合金層上に、I n, Z n, S n, P d又はこれらの合金を0.01~1.0 μ mの厚さに被覆した銀被覆電気材料が開示されている。そしてこれによれば、電気材料としての優れた半田付け性や機械的電気接続における接続性を長期にわたり維持することができる」と記載されている。

[0004] また、特許文献2には、C uまたはC u合金基材表面にN i、C oまたはこれらを含む合金の第1被覆層を設け、その表面にA gまたはA g合金の第2被覆層を設け、さらにその表面にS nまたはS n合金の被覆層を設けてなるS nまたはS n合金被覆材料が開示されている。そしてこれによれば、高温における使用に拘わらず、表面の酸化変色がなく接触抵抗の増加が少なく、長期間にわたり、外観および接触特性が良好なS nまたはS n合金被覆材料を提供することができると記載されている。

[0005] また、特許文献3には、CuまたはCu合金基材表面にNi, Coまたはこれらを含む合金の第1被覆層を設け、その表面にAgまたはAg合金の第2被覆層を設け、さらにその表面にSnまたはSn合金の溶融凝固被覆層を設けてなるSnまたはSn合金被覆材料が開示されている。そしてこれによれば、高温における使用に拘わらず、表面の酸化変色がなく接触抵抗の増加が少なく、長期化にわたり、外観および接触特性が良好なSnまたはSn合金被覆材料を提供することができると記載されている。

[0006] また、特許文献4には、導電性の帯条体の片面にAg層又はAg合金層が被覆され、他面にSn層又はSn合金層が被覆されている電気接点用材料が開示されている。そしてこれによれば、硫化環境等に曝されても半田付性の劣化が少ない電気接点用材料又は電気接点部品を提供することができると記載されている。

[0007] また、特許文献5には、(a)銀、パラジウム、白金、ビスマス、インジウム、ニッケル、亜鉛、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、クロム、アンチモンよりなる群から選ばれた下地用の金属薄膜のいずれかを被メッキ物上に形成した後、(b)上記下地用の金属薄膜上にスズ又はスズ合金のメッキ皮膜を形成することを特徴とする前処理によるスズホイスカーの防止方法が開示されている。そしてこれによれば、銅系素地を初めとする被メッキ物の表面上にハンダ付け性などを良好に確保するために形成するスズ系皮膜において、簡便な操作でスズホイスカーを有効に防止することができると記載されている。

[0008] また、特許文献6には、メッキ用基体の表面に銀メッキ層を形成し、さらに該銀メッキ層の表面に厚さ0.001~0.1 μ mの錫またはインジウムまたは亜鉛のメッキ層を形成してなる銀メッキ構造体を熱処理して得られるメッキ構造が開示されている。そしてこれによれば、耐熱性に優れ、かつ銀の硫化による反射率低下の少ない発光素子収納用支持体及び、硫化により変色しにくく、銀本来の光沢を有し、接触抵抗が小さい電気部品用被覆方法を提供することができると記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開昭61-124597号公報

特許文献2：特開平1-306574号公報

特許文献3：特開平2-301573号公報

特許文献4：特開平9-78287号公報

特許文献5：特開2003-129278号公報

特許文献6：特開2011-122234号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、特許文献1に記載の技術では、Snが極薄に形成されている領域での接触抵抗が大きくなるという問題がある。

また、特許文献2～5に記載の技術では、はんだ濡れ性又は接触特性は良好であるが、挿抜性やウスカの抑制に関して満足できるものとはいえない。

また、特許文献6に記載の技術では、接触抵抗は改善されているものの、はんだ濡れ性に関して満足できるものとはいえない。

このように、従来のSn/Ag/Ni下地めっき構造を有する電子部品用金属材料には挿抜性やウスカに問題があり、挿抜性やウスカに問題が無い仕様としても、耐久性（耐熱性、耐ガス腐食性、高はんだ濡れ性）についても満足できる仕様とすることは困難であり、明らかになっていなかった。

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、低挿抜性（低挿抜性とは、オス端子とメス端子を勘合させた時に生じる挿入力が高いことを言う。）、低ウスカ性及び高耐久性を有する電子部品用金属材料及びその製造方法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、基材上に中層と最表層とを順に設け、中

層及び最表層を所定の金属を用い、且つ、所定の厚み又は付着量で形成することで、低挿抜性、低ウィスカ性及び高耐久性のいずれも備えた電子部品用金属材料を作製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は一側面において、基材と、前記基材の最表層を構成し、S n, I n, またはそれらの合金で形成されたA層と、前記基材とA層との間に設けられて中層を構成し、A g, A u, P t, P d, R u, R h, O s, I r, またはそれらの合金で形成されたB層と、を備え、前記最表層（A層）の厚みが0.002～0.2 μm であり、前記中層（B層）の厚みが0.001～0.3 μm である、低ウィスカ性及び高耐久性を有する電子部品用金属材料である。

[0013] 本発明は別の側面において、基材と、前記基材の最表層を構成し、S n, I n, またはそれらの合金で形成されたA層と、前記基材とA層との間に設けられて中層を構成し、A g, A u, P t, P d, R u, R h, O s, I r, またはそれらの合金で形成されたB層と、を備え、前記最表層（A層）のS n, I nの付着量が1～150 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であり、前記中層（B層）のA g, A u, P t, P d, R u, R h, O s, I rの付着量が1～330 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ である、低ウィスカ性及び高耐久性を有する電子部品用金属材料である。

[0014] 本発明の電子部品用金属材料は一実施形態において、前記最表層（A層）の合金組成がS n, I n, またはS nとI nとの合計で50質量%以上であり、残合金成分がA g, A s, A u, B i, C d, C o, C r, C u, F e, M n, M o, N i, P b, S b, W, Z nからなる群より選択される1種、もしくは2種以上の金属からなる。

[0015] 本発明の電子部品用金属材料は別の一実施形態において、前記中層（B層）の合金組成がA g, A u, P t, P d, R u, R h, O s, I r, またはA gとA uとP tとP dとR uとR hとO sとI rとの合計で50質量%以上であり、残合金成分がB i, C d, C o, C u, F e, I n, M n, M o, N i, P b, S b, S e, S n, W, T l, Z nからなる群より選択され

る1種、もしくは2種以上の金属からなる。

[0016] 本発明の電子部品用金属材料は更に別の一実施形態において、前記最表層（A層）の表面のビッカース硬さがHv300以上である。

[0017] 本発明の電子部品用金属材料は更に別の一実施形態において、超微小硬さ試験により、前記最表層（A層）の表面に荷重0.1mNで打根を打って測定して得られた硬度である、前記最表層（A層）の表面の押し込み硬さが2500MPa以上である。

[0018] 本発明の電子部品用金属材料は更に別の一実施形態において、前記最表層（A層）の表面のビッカース硬さがHv1000以下である。

[0019] 本発明の電子部品用金属材料は更に別の一実施形態において、超微小硬さ試験により、前記最表層（A層）の表面に荷重0.1mNで打根を打って測定して得られた硬度である、前記最表層（A層）の表面の押し込み硬さが10000MPa以下である。

[0020] 本発明の電子部品用金属材料は更に別の一実施形態において、前記最表層（A層）の表面の算術平均高さ（Ra）が0.1μm以下である。

[0021] 本発明の電子部品用金属材料は更に別の一実施形態において、前記最表層（A層）の表面の最大高さ（Rz）が1μm以下である。

[0022] 本発明の電子部品用金属材料は更に別の一実施形態において、前記最表層（A層）の表面の反射濃度が0.3以上である。

[0023] 本発明の電子部品用金属材料は更に別の一実施形態において、XPS（X線光電子分光）でDepth分析を行ったとき、前記最表層（A層）のSnまたはInの原子濃度（at%）の最高値を示す位置（D₁）、前記中層（B層）のAg, Au, Pt, Pd, Ru, Rh, OsまたはIrの原子濃度（at%）の最高値を示す位置（D₂）が、最表面からD₁、D₂の順で存在する。

[0024] 本発明の電子部品用金属材料は更に別の一実施形態において、XPS（X線光電子分光）でDepth分析を行ったとき、前記最表層（A層）のSnまたはInの原子濃度（at%）の最高値が10at%以上である。

[0025] 本発明の電子部品用金属材料は更に別の一実施形態において、XPS（X

線光電子分光)でDepth分析を行ったとき、前記中層(B層)のAg, Au, Pt, Pd, Ru, Rh, OsまたはIrの原子濃度(at%)の最高値が10at%以上である。

[0026] 本発明の電子部品用金属材料は更に別の一実施形態において、前記最表層(A層)の厚みが0.01~0.1 μ mである。

[0027] 本発明の電子部品用金属材料は更に別の一実施形態において、前記最表層(A層)のSn, Inの付着量が7~75 μ g/cm²である。

[0028] 本発明の電子部品用金属材料は更に別の一実施形態において、前記中層(B層)の厚みが0.005~0.1 μ mである。

[0029] 本発明の電子部品用金属材料は更に別の一実施形態において、前記中層(B層)のAg, Au, Pt, Pd, Ru, Rh, Os, Irの付着量が4~120 μ g/cm²である。

[0030] 本発明の電子部品用金属材料は更に別の一実施形態において、前記基材とB層との間に設けられて下層を構成し、Ni, Cr, Mn, Fe, Co, Cuからなる群から選択された1種、もしくは2種以上で形成されたC層をさらに備える。

[0031] 本発明の電子部品用金属材料は更に別の一実施形態において、下層(C層)の合金の組成がNi, Cr, Mn, Fe, Co, Cuの合計で50質量%以上であり、さらにB, P, Sn, Znからなる群から選択された1種、もしくは2種以上を含む。

[0032] 本発明の電子部品用金属材料は更に別の一実施形態において、XPS(X線光電子分光)でDepth分析を行ったとき、前記最表層(A層)のSnまたはInの原子濃度(at%)の最高値を示す位置(D₁)、前記中層(B層)のAg, Au, Pt, Pd, Ru, Rh, OsまたはIrの原子濃度(at%)の最高値を示す位置(D₂)、前記下層(C層)のNi, Cr, Mn, Fe, CoまたはCuの原子濃度(at%)の最高値示す位置(D₃)が最表面からD₁、D₂、D₃の順で存在する。

[0033] 本発明の電子部品用金属材料は更に別の一実施形態において、XPS(X

線光電子分光)でDepth分析を行ったとき、前記最表層(A層)のSnまたはInの原子濃度(at%)の最高値、及び、前記中層(B層)のAg, Au, Pt, Pd, Ru, Rh, OsまたはIrの原子濃度(at%)の最高値がそれぞれ10at%以上であって、前記下層(C層)のNi, Cr, Mn, Fe, CoまたはCuの原子濃度(at%)が25%以上である深さが50nm以上である。

[0034] 本発明の電子部品用金属材料は更に別の一実施形態において、前記下層(C層)の厚みが0.05μm以上である。

[0035] 本発明の電子部品用金属材料は更に別の一実施形態において、前記下層(C層)のNi, Cr, Mn, Fe, Co, Cuの付着量が、0.03mg/cm²以上である。

[0036] 本発明の電子部品用金属材料は更に別の一実施形態において、前記下層(C層)の表面のビッカース硬さがHv300以上である。

[0037] 本発明の電子部品用金属材料は更に別の一実施形態において、前記下層(C層)の表面のビッカース硬さと厚みとが下記式：

$$\text{ビッカース硬さ (Hv)} \geq -376.22 \text{Ln (厚み } \mu\text{m)} + 86.411$$

を満たす。

[0038] 本発明の電子部品用金属材料は更に別の一実施形態において、超微小硬さ試験により、前記下層(C層)の表面に荷重0.1mNで打根を打って測定して得られた硬度である、前記下層(C層)の表面の押し込み硬さが2500MPa以上である。

[0039] 本発明の電子部品用金属材料は更に別の一実施形態において、超微小硬さ試験により、前記下層(C層)の表面に荷重0.1mNで打根を打って測定して得られた硬度である、前記下層(C層)の表面の押し込み硬さと厚みとが下記式：

$$\text{押し込み硬さ (MPa)} \geq -3998.4 \text{Ln (厚み } \mu\text{m)} + 1178.9$$

を満たす。

[0040] 本発明の電子部品用金属材料は更に別の一実施形態において、前記下層（C層）の表面のビッカース硬さがHv1000以下である。

[0041] 本発明の電子部品用金属材料は更に別の一実施形態において、超微小硬さ試験により、前記下層（C層）の表面に荷重0.1mNで打根を打って測定して得られた硬度である、前記下層（C層）の表面の押し込み硬さが1000MPa以下である。

[0042] 本発明の電子部品用金属材料は更に別の一実施形態において、前記基材が金属基材であって、前記金属基材の表面のビッカース硬さがHv90以上である。

[0043] 本発明の電子部品用金属材料は更に別の一実施形態において、前記基材が金属基材であって、超微小硬さ試験により、前記金属基材の表面に荷重0.1mNで打根を打って測定して得られた硬度である、前記金属基材の表面の押し込み硬さが1000MPa以上である。

[0044] 本発明の電子部品用金属材料は更に別の一実施形態において、前記基材が金属基材であって、JIS C 6511に従い、前記金属基材の圧延平行方向について、引張速度を50mm/minとして引張試験を行うことで測定した前記金属基材の伸びが5%以上である。

[0045] 本発明の電子部品用金属材料は更に別の一実施形態において、前記基材が金属基材であって、W字型の金型を用いて前記金属基材の厚さと曲げ半径との比が1となる条件で90°曲げ試験を行ったとき、前記金属基材の割れの発生しない最小曲げ半径/金属基材の厚さである、前記金属基材の最小曲げ半径比（MBR/t）が3以下である。

[0046] 本発明の電子部品用金属材料は更に別の一実施形態において、XPS（X線光電子分光）でDepth分析を行ったとき、前記最表層（A層）のSnまたはInの原子濃度（at%）の最高値示す位置（D₁）と前記下層（C層）のNi, Cr, Mn, Fe, Co, CuまたはZnの原子濃度（at%）の最高値示す位置（D₃）との間に、Ag, Au, Pt, Pd, Ru, Rh,

OsまたはIrについて40at%以上の領域が1nm以上の厚さで存在する。

[0047] 本発明の電子部品用金属材料は更に別の一実施形態において、XPS（X線光電子分光）のSurvey測定で前記最表層（A層）の表面の元素分析を行ったとき、Sn、Inが2at%以上である。

[0048] 本発明の電子部品用金属材料は更に別の一実施形態において、XPS（X線光電子分光）のSurvey測定で前記最表層（A層）の表面の元素分析を行ったとき、Ag、Au、Pt、Pd、Ru、Rh、OsまたはIrが7at%未満である。

[0049] 本発明の電子部品用金属材料は更に別の一実施形態において、XPS（X線光電子分光）のSurvey測定で前記最表層（A層）の表面の元素分析を行ったとき、Oが50at%未満である。

[0050] 本発明は更に別の一側面において、本発明の電子部品用金属材料を接点部分に用いたコネクタ端子である。

[0051] 本発明は更に別の一側面において、本発明のコネクタ端子を用いたコネクタである。

[0052] 本発明は更に別の一側面において、本発明の電子部品用金属材料を接点部分に用いたFFC端子である。

[0053] 本発明は更に別の一側面において、本発明の電子部品用金属材料を接点部分に用いたFPC端子である。

[0054] 本発明は更に別の一側面において、本発明のFFC端子を用いたFFCである。

[0055] 本発明は更に別の一側面において、本発明のFPC端子を用いたFPCである。

[0056] 本発明は更に別の一側面において、本発明の電子部品用金属材料を外部接続用電極に用いた電子部品である。

[0057] 本発明は更に別の一側面において、本発明の電子部品用金属材料の製造方法であり、前記最表層（A層）及び前記中層（B層）を、それぞれ湿式めつ

きによる表面処理で形成する工程を含む電子部品用金属材料の製造方法である。

[0058] 本発明の電子部品用金属材料の製造方法は、前記湿式めっきの方法が電気めっきである。

[0059] 本発明の電子部品用金属材料の製造方法は別の実施形態において、前記最表層（A層）を、酸性めっき液を用いためっき処理で形成する。

[0060] 本発明の電子部品用金属材料の製造方法は更に別の実施形態において、

前記中層（B層）を、シアン含有めっき液を用いためっき処理で形成する。

[0061] 本発明の電子部品用金属材料の製造方法は更に別の実施形態において、

前記下層（C層）を、スルホン酸浴またはフット浴を用いためっき処理

で形成する工程を含む。

[0062] 本発明の電子部品用金属材料の製造方法は更に別の実施形態において、

前記スルホン酸浴及び前記フット浴で用いるめっき液が光沢N！めっき

液である。

[0063] 本発明の電子部品用金属材料の製造方法は更に別の実施形態において、

前記下層（C層）を形成するためのめっき液に、添加剤としてサッカリンが

含有されている。

発明の効果

[0064] 本発明によれば、低挿抜性、低ウイスク力性及び高耐久性を有する電子部品用金属材料及びその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0065] [図1] 本発明の実施形態に係る電子部品用金属材料の構成を示す模式図である。

[図2] 実施例 61 に係る XPS（X線光電子分光）の Depth 測定結果である。

る。

[図3] 実施例 61 に係る XPS（X線光電子分光）の Survey 測定結果である。

発明を実施するための形態

[0066] 以下、本発明の実施形態に係る電子部品用金属材料について説明する。図1に示すように、実施形態に係る電子部品用金属材料10は、基材11の表面に下層（C層）12が形成され、下層（C層）12の表面に中層（B層）13が形成され、中層（B層）13の表面に最表層（A層）14が形成されている。なお、C層は本発明において必須ではなく、形成しなくてもよい。

[0067] <電子部品用金属材料の構成>

（基材）

基材11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。

基材11のビッカース硬さはHv90以上であるのが好ましい。基材11のビッカース硬さがHv90以上であると、硬い基材によって薄膜潤滑効果が向上し、挿抜力がより低下する。

基材11の押し込み硬さは1000MPa以上であるのが好ましい。基材11の押し込み硬さが1000MPa以上であると、硬い基材によって薄膜潤滑効果が向上し、挿抜力がより低下する。

基材11の伸びは5%以上であるのが好ましい。基材11の伸びが5%以上であると、曲げ加工性が向上し、本発明の電子部品用金属材料をプレス成形した場合に、成形した部分にクラックが入り難くなり、耐ガス腐食性（耐久性）低下を抑制する。

基材11の最小曲げ半径比（ MBR/t ）は3以下であるのが好ましい。基材11の最小曲げ半径比（ MBR/t ）が3以下であると、曲げ加工性が向上し、本発明の電子部品用金属材料をプレス成形した場合に、成形した部分にクラックが入り難くなり、耐ガス腐食性（耐久性）低下を抑制する。

[0068] （最表層（A層））

最表層（A層）14は、Sn，In，またはそれらの合金である必要があ

る。S n 及び I n は、酸化性を有する金属ではあるが、金属の中では比較的に柔らかいという特徴がある。よって、S n 及び I n 表面に酸化膜が形成されていても、例えば電子部品用金属材料を接点材料としてオス端子とメス端子を適合する時に、容易に酸化膜が削られ、接点が金属同士となるため、低接触抵抗が得られる。

また、S n 及び I n は塩素ガス、亜硫酸ガス、硫化水素ガス等のガスに対する耐ガス腐食性に優れ、例えば、中層（B層）13に耐ガス腐食性に劣るAg、下層（C層）12に耐ガス腐食性に劣るNi、基材11に耐ガス腐食性に劣る銅及び銅合金を用いた場合には、電子部品用金属材料の耐ガス腐食性を向上させる働きがある。なおS n 及び I n では、厚生労働省の健康障害防止に関する技術指針に基づき、I n は規制が厳しいため、S n が好ましい。

[0069] 最表層（A層）14の組成は、S n、I n、またはS n と I n との合計で50質量%以上であり、残合金成分がAg、As、Au、Bi、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Mo、Ni、Pb、Sb、W、Znからなる群より選択される1種、もしくは2種以上の金属で構成されていても良い。最表層（A層）14が、例えばS n -Agめっきで形成される等により、その組成が合金になることで、低挿抜性、低ウイスカ性、及び、耐久性（耐熱性、耐ガス腐食性、はんだ濡れ性等）などをより向上させる場合がある。

[0070] 最表層（A層）14の厚みは0.002~0.2μmである必要がある。最表層（A層）14の厚みは0.01~0.1μmであるのが好ましい。最も表層（A層）14の厚みが0.002μm未満であると、十分な耐ガス腐食性が得られず、電子部品用金属材料を塩素ガス、亜硫酸ガス、硫化水素ガス等のガス腐食試験を行うと腐食して、ガス腐食試験前と比較して大きく接触抵抗が増加する。より十分な耐ガス腐食性が得られるためには、0.01μm以上の厚みが好ましい。また、厚みが大きくなると、S n や I n の凝着磨耗が大きくなり、挿抜力が大きくなり、ウイスカも発生しやすくなる。より十分な低挿抜性、低ウイスカ性を得るためには、0.2μm以下とする。よ

り好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ 以下である。なお、厚みを $0.1\ \mu\text{m}$ 以下にするとウィスカが発生しない。ウィスカはらせん転位が生じることによって発生するが、らせん転位が生じるためには数百 nm 以上の厚みのバルクが必要である。最表層（A層）14の厚みが $0.2\ \mu\text{m}$ 以下では、らせん転位が生じる十分な厚みではなく、基本的にはウィスカが発生しない。また最表層（A層）と中層（B層）は常温において短回路拡散が進みやすく、合金が形成しやすいためウィスカが発生しない。

[0071] 最表層（A層）14の Sn 、 In の付着量は、 $1\sim150\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ である必要がある。最表層（A層）14の付着量は、 $7\sim75\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であるのが好ましい。ここで、付着量で定義する理由を説明する。例えば、最表層（A層）14の厚みを蛍光X線膜厚計で測定する場合、最表層（A層）とその下の中層（B層）との間に形成した合金層により、測定される厚みの値に誤差が生じる場合がある。一方、付着量で制御する場合、合金層の形成状況に左右されず、より正確な品質管理をすることができる。最表層（A層）14の Sn 、 In の付着量が $1\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 未満であると、十分な耐ガス腐食性が得られず、電子部品用金属材料を塩素ガス、亜硫酸ガス、硫化水素ガス等のガス腐食試験を行うと腐食して、ガス腐食試験前と比較して大きく接触抵抗が増加する。より十分な耐ガス腐食性が得られるためには、 $7\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上の付着量が好ましい。また付着量が多くなると、 Sn や In の凝着磨耗が大きくなり、挿抜力が大きくなり、ウィスカも発生しやすくなる。より十分な低挿抜性、低ウィスカ性を得るためには、 $150\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下とする。より好ましくは $75\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下である。なお、付着量を $75\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下にするとウィスカが発生しない。ウィスカはらせん転位が生じることによって発生するが、らせん転位が生じるためには数百 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上の付着量のバルクが必要である。最表層（A層）14の付着量が $150\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下では、らせん転位が生じる十分な付着量ではなく、基本的にはウィスカが発生しない。また最表層（A層）と中層（B層）は常温において短回路拡散が進みやすく、合金が形成しやすいためウィスカが発生しない。

[0072] (中層 (B層))

中層 (B層) 13は、Ag, Au, Pt, Pd, Ru, Rh, Os, Ir, またはそれらの合金で形成されている必要がある。Ag, Au, Pt, Pd, Ru, Rh, Os, Irは、金属の中では比較的耐熱性を有するという特徴がある。よって基材11や下層 (C層) 12の組成が最表層 (A層) 14側に拡散するのを抑制して耐熱性を向上させる。また、これら金属は、最表層 (A層) 14のSnやInと化合物を形成してSnやInの酸化膜形成を抑制し、はんだ濡れ性を向上させる。なお、Ag, Au, Pt, Pd, Ru, Rh, Os, Irの中では、導電率の観点でAgがより望ましい。Agは導電率が高い。例えば高周波の信号用途にAgを用いた場合、表皮効果により、インピーダンス抵抗が低くなる。

中層 (B層) 13の合金組成がAg, Au, Pt, Pd, Ru, Rh, Os, Ir, またはAgとAuとPtとPdとRuとRhとOsとIrとの合計で50質量%以上であり、残合金成分がBi, Cd, Co, Cu, Fe, In, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, W, Ti, Znからなる群より選択される1種、もしくは2種以上の金属で構成されていても良い。中層 (B層) 13が、例えばSn-Agめっきで形成される等により、その組成が合金になることで、低挿抜性、低ウィスカ性、及び、耐久性 (耐熱性、耐ガス腐食性、はんだ濡れ性等)などを向上させる場合がある。

[0073] 中層 (B層) 13の厚みは0.001~0.3 μm である必要がある。中層 (B層) 13の厚みは0.005~0.1 μm であるのが好ましい。厚みが0.001 μm 未満であると、基材11や下層 (C層) 12と最表層 (A層) が合金を形成し、耐熱性試験後の接触抵抗やはんだ濡れ性が悪い。より十分な耐熱性やはんだ濡れ性が得られるためには、0.005 μm 以上の厚みが好ましい。また厚みが大きくなると、硬い基材11または下層12 (C層) による薄膜潤滑効果が低下して挿抜力が大きくなるため、より十分な低挿抜性を得るためには0.3 μm 以下、より好ましくは0.1 μm 以下である。

[0074] 中層（B層）13のAg, Au, Pt, Pd, Ru, Rh, Os, Ir, またはそれら合金の付着量は $1 \sim 330 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ である必要がある。中層（B層）13の付着量は $4 \sim 120 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であるのが好ましい。ここで、付着量で定義する理由を説明する。例えば、中層（B層）13の厚みを蛍光X線膜厚計で測定する場合、最表層（A層）14とその下の中層（B層）13との間に形成した合金層により、測定される厚みの値に誤差が生じる場合がある。一方、付着量で制御する場合、合金層の形成状況に左右されず、より正確な品質管理をすることができる。付着量が $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 未満であると、基材11や下層（C層）12と最表層（A層）が合金を形成し、耐熱性試験後の接触抵抗やはんだ濡れ性が悪い。より充分な耐熱性やはんだ濡れ性が得られるためには、 $4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上の付着量が好ましい。また付着量が多いと、硬い基材11または下層（C層）による薄膜潤滑効果が低下して挿抜力が大きく増加するため、より充分な低挿抜性を得るためには $330 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下、より好ましくは $120 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下である。

[0075] （下層（C層））

基材11と中層（B層）13との間には、Ni, Cr, Mn, Fe, Co, Cuからなる群から選択された1種、もしくは2種以上からなる下層（C層）12を形成するのが好ましい。Ni, Cr, Mn, Fe, Co, Cuからなる群から選択された1種、もしくは2種以上の金属を用いて下層（C層）12を形成することで、硬い下層（C層）形成により薄膜潤滑効果が向上して低挿抜性が向上し、下層（C層）12は基材11の構成金属が中層（B層）に拡散するのを防止し、耐熱性試験や耐ガス腐食性試験後の接触抵抗増加及びはんだ濡れ性劣化を抑制するなど、耐久性が向上する。

[0076] 下層（C層）12の合金組成が、Ni, Cr, Mn, Fe, Co, Cuの合計で50質量%以上であり、さらにB, P, Sn, Znからなる群から選択された1種、もしくは2種以上を含んでも良い。下層（C層）12の合金組成がこのような構成となることで、下層（C層）がより硬化することで更に薄膜潤滑効果が向上して低挿抜性が向上し、下層（C層）12の合金化は

基材 1 1 の構成金属が中層（B 層）に拡散するのを更に防止し、耐熱性試験や耐ガス腐食性試験後の接触抵抗増加及びはんだ濡れ性劣化を抑制するなど、耐久性が向上する。

[0077] 下層（C 層）1 2 の厚みは $0.05\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。下層（C 層）1 2 の厚みが $0.05\ \mu\text{m}$ 未満であると、硬い下層（C 層）による薄膜潤滑効果が低下して低挿抜性が悪くなり、基材 1 1 の構成金属は中層（B 層）に拡散しやすくなり、耐熱性試験や耐ガス腐食性試験後の接触抵抗増加及びはんだ濡れ性劣化しやすいなど、耐久性が悪くなる。

[0078] 下層（C 層）1 2 の Ni, Cr, Mn, Fe, Co, Cu の付着量が、 $0.03\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 以上であるのが好ましい。ここで、付着量で定義する理由を説明する。例えば、下層（C 層）1 2 の厚みを蛍光 X 線膜厚計で測定する場合、最表層（A 層）1 4、中層（B 層）1 3、及び基材 1 1 等と形成した合金層により、測定される厚みの値に誤差が生じる場合がある。一方、付着量で制御する場合、合金層の形成状況に左右されず、より正確な品質管理をすることができる。また付着量が $0.03\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 未満であると、硬い下層（C 層）による薄膜潤滑効果が低下して低挿抜性が悪くなり、基材 1 1 の構成金属は中層（B 層）に拡散しやすくなり、耐熱性試験や耐ガス腐食性試験後の接触抵抗増加及びはんだ濡れ性劣化しやすいなど、耐久性が悪くなる。

[0079] （熱処理）

最表層（A 層）1 4 を形成させた後に、低挿抜性、低ウィスカ性、耐久性（耐熱性、耐ガス腐食性、はんだ濡れ性等）を向上させる目的で熱処理を施しても良い。熱処理によって最表層（A 層）1 4 と中層（B 層）1 3 が合金層を形成しやすくなり、Sn の凝着力を一層小さくすることにより低挿抜性が得られ、また低ウィスカ性及び耐久性も更に向上させる。なお、この熱処理については、処理条件（温度×時間）は適宜選択できる。また、特にこの熱処理はしなくてもよい。

[0080] （後処理）

最表層（A層）14上、または最表層（A層）14上に熱処理を施した後、低挿抜性や耐久性（耐熱性、耐ガス腐食性、はんだ濡れ性等）を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が向上し、更なる低挿抜性が得られ、また最表層（A層）と中層（B層）の酸化が抑制されて、耐熱性、耐ガス腐食性及びはんだ濡れ性等の耐久性が向上する。具体的な後処理としてはインヒビターを用いた、リン酸塩処理、潤滑処理、シランカップリング処理等がある。なお、この熱処理については、処理条件（温度×時間）は適宜選択できる。また、特にこの熱処理はしなくてもよい。

[0081] <電子部品用金属材料の特性>

最表層（A層）の表面（最表層の表面から測定した）のビッカース硬さはHv300以上であるのが好ましい。最表層（A層）14の表面のビッカース硬さがHv300以上であると、硬い最表層（A層）によって薄膜潤滑効果が向上し、低挿抜性が向上する。また一方で、最表層（A層）14表面（最表層の表面から測定した）のビッカース硬さはHv1000以下であるのが好ましい。最表層（A層）14の表面のビッカース硬さがHv1000以下であると、曲げ加工性が向上し、本発明の電子部品用金属材料をプレス成形した場合に、成形した部分にクラックが入り難くなり、耐ガス腐食性（耐久性）低下を抑制する。

最表層（A層）14の表面（最表層の表面から測定した）の押し込み硬さは2500MPa以上であるのが好ましい。最表層（A層）14の表面の押し込み硬さが2500MPa以上であると、硬い最表層（A層）によって薄膜潤滑効果が向上し、低挿抜性が向上する。また一方で最表層（A層）14の表面（最表層の表面から測定した）の押し込み硬さは10000MPa以下であるのが好ましい。最表層（A層）14の表面の押し込み硬さが10000MPa以下であると、曲げ加工性が向上し、本発明の電子部品用金属材料をプレス成形した場合に、成形した部分にクラックが入り難くなり、耐ガス腐食性（耐久性）低下を抑制する。

[0082] 最表層（A層）14の表面の算術平均高さ（Ra）は0.1μm以下であ

るのが好ましい。最表層（A層）14の表面の算術平均高さ（ R_a ）が $0.1\mu m$ 以下であると比較的腐食しやすい凸部が少なくなり平滑となるため、耐ガス腐食性が向上する。

最表層（A層）14の表面の最大高さ（ R_z ）は $1\mu m$ 以下であるのが好ましい。最表層（A層）14の表面の最大高さ（ R_z ）が $1\mu m$ 以下であると比較的腐食しやすい凸部が少なくなり平滑となるため、耐ガス腐食性が向上する。

最表層（A層）14の表面の反射濃度が 0.3 以上であるのが好ましい。最表層（A層）14の表面の反射濃度が 0.3 以上であると比較的腐食しやすい凸部が少なくなり平滑となるため、耐ガス腐食性が向上する。

[0083] 下層（C層）12のビッカース硬さは $H_v 300$ 以上あるのが好ましい。下層（C層）12のビッカース硬さが $H_v 300$ 以上であると、下層（C層）がより硬化することで更に薄膜潤滑効果が向上して低挿抜性が向上する。また一方で、下層（C層）12のビッカース硬さ $H_v 1000$ 以下あるのが好ましい。下層（C層）12のビッカース硬さが $H_v 1000$ 以下であると、曲げ加工性が向上し、本発明の電子部品用金属材料をプレス成形した場合に、成形した部分にクラックが入り難くなり、耐ガス腐食性（耐久性）低下を抑制する。

[0084] 下層（C層）12のビッカース硬さと下層（C層）12の厚みとが下記式：

$$\text{ビッカース硬さ (Hv)} \geq -376.22 \ln(\text{厚み } \mu m) + 864.11$$

を満たすことが好ましい。下層（C層）12のビッカース硬さと下層（C層）12の厚みとが上記式を満たすと、下層（C層）がより硬化することで更に薄膜潤滑効果が向上して、低挿抜性が向上する。

なお、本発明において、「 $\ln(\text{厚み } \mu m)$ 」とは、厚み（ μm ）の自然対数の数値を意味する。

[0085] 下層（C層）12の押し込み硬さは $2500 MPa$ 以上であるのが好まし

い。下層（C層）12の押し込み硬さが2500MPa以上であると、下層（C層）がより硬化することで更に薄膜潤滑効果が向上して低挿抜性が向上する。また一方で、下層（C層）12の押し込み硬さが10000MPa以下であるのが好ましい。下層（C層）12の押し込み硬さが10000MPa以下であると、曲げ加工性が向上し、本発明の電子部品用金属材料をプレス成形した場合に、成形した部分にクラックが入り難くなり、耐ガス腐食性（耐久性）低下を抑制する。

[0086] 下層（C層）12の押し込み硬さと下層（C層）12の厚みとが下記式：

$$\text{押し込み硬さ (MPa)} \geq -3998.4 \ln(\text{厚み } \mu\text{m}) + 1178.9$$

を満たすことが好ましい。下層（C層）12の押し込み硬さと下層（C層）12の厚みとが上記式を満たすと、下層（C層）がより硬化することで更に薄膜潤滑効果が向上して低挿抜性が向上する。

[0087] XPS（X線光電子分光）でDepth分析を行ったとき、最表層（A層）14のSnまたはInの原子濃度（at%）の最高値を示す位置（D₁）、中層（B層）13のAg, Au, Pt, Pd, Ru, Rh, OsまたはIrの原子濃度（at%）の最高値を示す位置（D₂）が、最表面からD₁、D₂の順で存在することが好ましい。最表面からD₁、D₂の順で存在しない場合、十分な耐ガス腐食性が得られず、電子部品用金属材料を塩素ガス、亜硫酸ガス、硫化水素ガス等のガス腐食試験を行うと腐食して、ガス腐食試験前と比較して大きく接触抵抗が増加するおそれがある。

XPS（X線光電子分光）でDepth分析を行ったとき、最表層（A層）14のSnまたはInの原子濃度（at%）の最高値が10at%以上であることが好ましい。最表層（A層）14のSnまたはInの原子濃度（at%）の最高値が10at%未満である場合、十分な耐ガス腐食性が得られず、電子部品用金属材料を塩素ガス、亜硫酸ガス、硫化水素ガス等のガス腐食試験を行うと腐食して、ガス腐食試験前と比較して大きく接触抵抗が増加するおそれがある。

XPS (X線光電子分光) でDepth分析を行ったとき、中層 (B層) 13のAg, Au, Pt, Pd, Ru, Rh, OsまたはIrの原子濃度 (at%) の最高値が10at%以上であることが好ましい。中層 (B層) 13のAg, Au, Pt, Pd, Ru, Rh, OsまたはIrの原子濃度 (at%) の最高値が10at%未満である場合、基材11や下層 (C層) 12と最表層 (A層) が合金を形成し、耐熱性試験後の接触抵抗やはんだ濡れ性が悪くなるおそれがある。

XPS (X線光電子分光) でDepth分析を行ったとき、最表層 (A層) 14のSnまたはInの原子濃度 (at%) の最高値を示す位置 (D_1)、中層 (B層) 13のAg, Au, Pt, Pd, Ru, Rh, OsまたはIrの原子濃度 (at%) の最高値を示す位置 (D_2)、下層 (C層) 12のNi, Cr, Mn, Fe, CoまたはCuの原子濃度 (at%) の最高値示す位置 (D_3) が最表面から D_1 、 D_2 、 D_3 の順で存在することが好ましい。最表面から D_1 、 D_2 、 D_3 の順で存在しない場合、十分な耐ガス腐食性が得られず、電子部品用金属材料を塩素ガス、亜硫酸ガス、硫化水素ガス等のガス腐食試験を行うと腐食して、ガス腐食試験前と比較して大きく接触抵抗が増加するとなるおそれがある。

XPS (X線光電子分光) でDepth分析を行ったとき、最表層 (A層) 14のSnまたはInの原子濃度 (at%) の最高値、及び、中層 (B層) 13のAg, Au, Pt, Pd, Ru, Rh, OsまたはIrの原子濃度 (at%) の最高値がそれぞれ10at%以上であって、下層 (C層) 12のNi, Cr, Mn, Fe, CoまたはCuの原子濃度 (at%) が25at%以上である深さが50nm以上であることが好ましい。最表層 (A層) 14のSnまたはInの原子濃度 (at%) の最高値、及び、中層 (B層) 13のAg, Au, Pt, Pd, Ru, Rh, OsまたはIrの原子濃度 (at%) の最高値がそれぞれ10at%未満であって、下層 (C層) 12のNi, Cr, Mn, Fe, CoまたはCuの原子濃度 (at%) が25at%以上である深さが50nm未満である場合、低挿抜性や耐久性 (耐熱性、

耐ガス腐食性、はんだ濡れ性等)は、基材成分が最表層(A層)14または中層(B層)13に拡散して悪くなるおそれがある。

XPS(X線光電子分光)でDepth分析を行ったとき、最表層(A層)14のSnまたはInの原子濃度(at%)の最高値示す位置(D₁)と下層(C層)12のNi, Cr, Mn, Fe, Co, CuまたはZnの原子濃度(at%)の最高値示す位置(D₃)との間に、Ag, Au, Pt, Pd, Ru, Rh, OsまたはIrについて40at%以上の領域が1nm以上の厚さで存在することが好ましい。1nm未満の厚さで存在すると、例えばAgの場合、はんだ濡れ性や耐熱性が悪くなるおそれがある。

XPS(X線光電子分光)のSurvey測定で前記最表層(A層)の表面の元素分析を行ったとき、Sn, Inが1at%以上であることが好ましい。Sn, Inが2at%未満であると、例えばAgの場合、耐硫化性が劣り、接触抵抗が大きく増加するおそれがある。また、例えばPdの場合、Pdが酸化して接触抵抗が高くなるおそれがある。

XPS(X線光電子分光)のSurvey測定で前記最表層(A層)の表面の元素分析を行ったとき、Ag, Au, Pt, Pd, Ru, Rh, OsまたはIrが7at%未満であることが好ましい。Ag, Au, Pt, Pd, Ru, Rh, OsまたはIrが7at%以上であると、例えばAgの場合、耐硫化性が劣り、接触抵抗が大きく増加するおそれがある。また、例えばPdの場合、Pdが酸化して接触抵抗が高くなるおそれがある。

XPS(X線光電子分光)のSurvey測定で前記最表層(A層)の表面の元素分析を行ったとき、Oが50at%未満であることが好ましい。Oが50at%以上であると、接触抵抗が高くなるおそれがある。

[0088] <電子部品用金属材料の用途>

本発明の電子部品用金属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を接点部分に用いたコネクタ端子、電子部品用金属材料を接点部分に用いた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用い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。

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。

コネクタはオス端子とメス端子の両方が本発明の電子部品用金属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電子部品用金属材料にすることで、更に低挿抜性が向上する。

[0089] <電子部品用金属材料の製造方法>

本発明の電子部品用金属材料の製造方法としては、湿式（電気、無電解）めっき、乾式（スパッタ、イオンプレーティング等）めっき等を用いることができる。

但し、乾式めっきよりも湿式めっきの方が、めっき皮膜中に、めっき液中に存在する極微量の不純物成分が共析されウィスカの発生を抑制し、また電着組織が硬くなることで低挿抜性を向上させる場合がある。また製造コストの観点からは、湿式めっきであることが好ましい。

湿式めっきの中では電気めっきの方が好ましい。電気めっきは無電解めっきと比較して均一な皮膜が形成されるため、耐久性（耐熱性、耐ガス腐食性、はんだ濡れ性等）を向上させる場合がある。

最表層（A層）14は、酸性めっき液を用いためっき処理で形成することが好ましい。酸性めっきを用いることにより、中層（B層）13との密着性が向上する。

中層（B層）13は、シアン含有めっき液を用いためっき処理で形成することが好ましい。シアン含有めっきを用いることにより、緻密な皮膜ができ、耐久性（耐熱性、耐ガス腐食性、はんだ濡れ性等）が向上する。

下層（C層）12は、スルファミン酸浴またはワット浴を用いためっき処

理で形成することが好ましい。スルファミン酸浴またはワット浴を用いることにより、基材との密着性が向上する。

またスルファミン酸浴またはワット浴で用いるめっき液が、光沢Niめっき液であることが好ましい。めっき液として光沢Niめっきを用いることにより、皮膜が平滑かつ硬くなり、低挿抜性や耐久性（耐熱性、耐ガス腐食性、はんだ濡れ性等）が向上する。

またスルファミン酸浴またはワット浴に添加剤としてサッカリンが含まれていることが好ましい。サッカリンを添加することにより、緻密で硬い皮膜となり、皮膜が平滑かつ硬くなり、低挿抜性や耐久性（耐熱性、耐ガス腐食性、はんだ濡れ性等）が向上する。

実施例

[0090] 以下、本発明の実施例を比較例と共に示すが、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。

[0091] 実施例及び比較例として、基材、下層（C層）、中層（B層）、最表層（A層）をこの順に設けて熱処理を行うことで形成した試料を、以下の表1～7に示す条件でそれぞれ作製した。また、下層（C層）については、形成しない例も作製した。

表1に基材の作製条件を、表2に下層（C層）の作製条件を、表3に中層（B層）の作製条件を、表4に最表層（A層）の作製条件を、表5に熱処理条件をそれぞれ示す。また、表6（表6-1、表6-2、表6-3）に各実施例で使用した各層の作製条件及び熱処理の条件を、表7に各比較例で使用した各層の作製条件及び熱処理の条件それぞれ示す。

[0092]

[表1]

No.	形状	厚み [mm]	幅 [mm]	成分 [質量%]	質別
1	板材	0.30	30	Cu-30Zn	1/4H
	オス材	0.64	2.3		
2	板材	0.30	30	Cu-30Zn	H
	オス材	0.64	2.3		
3	板材	0.30	30	Cu-10Sn-0.1 5P	EH
	オス材	0.64	2.3		
4	板材	0.30	30	Cu-3Ti	SH
	オス材	0.64	2.3		

[0093] [表2]

No.	表面処理方法	詳細
1	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℃ 電流密度：0.5～4 A/dm ²
2	電気めっき	めっき液：硫酸Cuめっき液 めっき温度：30℃ 電流密度：2.3 A/dm ²
3	電気めっき	めっき液：硫酸クロム液 めっき温度：30℃ 電流密度：4 A/dm ²
4	スパッタ	ターゲット：所定の組成を有するもの 装置：株式会社アルバック製のスパッタ装置 出力：DC50W アルゴン圧力：0.2Pa
5	電気めっき	めっき液：硫酸Fe液 めっき温度：30℃ 電流密度：4 A/dm ²
6	電気めっき	めっき液：硫酸Co浴 めっき温度：30℃ 電流密度：4 A/dm ²
7	電気めっき	めっき液：スルファミン酸Niめっき液+サッカリン めっき温度：55℃ 電流密度：4 A/dm ²
8	電気めっき	めっき液：スルファミン酸Niめっき液+サッカリン+ 添加剤 めっき温度：55℃ 電流密度：4 A/dm ²

[0094]

[表3]

No.	表面処理方法	詳細
1	電気めっき	めっき液：シアン化Agめっき液 めっき温度：40℃ 電流密度：0.2～4 A/dm ²
2	電気めっき	めっき液：シアン化Auめっき液 めっき温度：40℃ 電流密度：0.2～4 A/dm ²
3	電気めっき	めっき液：塩化白金酸めっき液 めっき温度：40℃ 電流密度：0.2～4 A/dm ²
4	電気めっき	めっき液：ジアンミン第1パラジウム塩化物めっき液 めっき温度：40℃ 電流密度：0.2～4 A/dm ²
5	電気めっき	めっき液：硫酸Ruめっき液 めっき温度：40℃ 電流密度：0.2～4 A/dm ²
6	スパッタ	ターゲット：所定の組成を有するもの 装置：株式会社アルバック製のスパッタ装置 出力：DC50W アルゴン圧力：0.2Pa
7	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℃ 電流密度：0.2～4 A/dm ²
8	電気めっき	めっき液：硫酸Cuめっき液 めっき温度：30℃ 電流密度：2.3 A/dm ²

[0095] [表4]

No.	表面処理方法	詳細
1	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℃ 電流密度：0.2～4 A/dm ²
2	スパッタ	ターゲット：所定の組成を有するもの 装置：株式会社アルバック製のスパッタ装置 出力：DC50W アルゴン圧力：0.2Pa
3	電気めっき	めっき液：シアン化Agめっき液 めっき温度：40℃ 電流密度：0.2～4 A/dm ²

[0096]

[表5]

No.	温度 [℃]	時間 [秒]
1	300	5
2	300	20

[0097] [表6-1]

実施例No.	最表層(A層) 条件No. (表 4 参照)	中層(B層) 条件No. (表 3 参照)	下層(C層) 条件No. (表 2 参照)	熱処理 条件No. (表 5 参照)	素材No. (表 1 参照)
1	1	1	...	...	1
2	1	1	...	...	1
3	1	1	...	...	1
4	1	1	...	...	1
5	1	1	...	...	1
6	1	1	...	...	1
7	2	1	...	...	1
8	2	1	...	...	1
9	2	1	...	...	1
10	2	1	...	...	1
11	2	1	...	...	1
12	2	1	...	...	1
13	2	1	...	...	1
14	2	1	...	...	1
15	2	1	...	...	1
16	2	1	...	...	1
17	2	1	...	...	1
18	2	1	...	...	1
19	2	1	...	...	1
20	2	1	...	...	1
21	2	1	...	...	1
22	2	1	...	...	1
23	2	1	...	...	1
24	2	1	...	...	1
25	1	2	...	...	1
26	1	3	...	...	1
27	1	4	...	...	1
28	1	5	...	...	1
29	1	6	...	...	1
30	1	6	...	...	1

[0098]

[表6-2]

実施例No.	最表層(A層) 条件No. (表 4 参照)	中層(B層) 条件No. (表 3 参照)	下層(C層) 条件No. (表 2 参照)	熱処理 条件No. (表 5 参照)	素材No. (表 1 参照)
31	1	6	---	---	1
32	1	6	---	---	1
33	1	6	---	---	1
34	1	6	---	---	1
35	1	6	---	---	1
36	1	6	---	---	1
37	1	6	---	---	1
38	1	6	---	---	1
39	1	6	---	---	1
40	1	6	---	---	1
41	1	6	---	---	1
42	1	6	---	---	1
43	1	6	---	---	1
44	1	6	---	---	1
45	1	6	---	---	1
46	1	6	---	---	1
47	1	6	---	---	1
48	1	6	---	---	1
49	1	6	---	---	1
50	1	6	---	---	1
51	1	6	---	---	1
52	1	6	---	---	1
53	1	6	---	---	1
54	1	1	---	---	2
55	1	1	---	---	3
56	1	1	---	---	4
57	1	1	---	---	2
58	1	1	---	---	2
59	1	1	---	---	2
60	1	1	---	---	2

[0099]

[表6-3]

実施例No.	最表層(A層) 条件No. (表 4 参照)	中層(B層) 条件No. (表 3 参照)	下層(C層) 条件No. (表 2 参照)	熱処理 条件No. (表 5 参照)	素材No. (表 1 参照)
61	1	1	1	---	2
62	1	1	1	---	2
63	1	1	3	---	2
64	1	1	4	---	2
65	1	1	5	---	2
66	1	1	6	---	2
67	1	1	2	---	2
68	1	1	4	---	2
69	1	1	4	---	2
70	1	1	4	---	2
71	1	1	4	---	2
72	1	1	4	---	2
73	1	1	4	---	2
74	1	1	4	---	2
75	1	1	4	---	2
76	1	1	4	---	2
77	1	1	1	---	2
78	1	1	1	---	2
79	1	1	1	---	2
80	1	1	1	---	2
81	1	1	1	---	2
82	1	1	1	---	2
83	1	1	1	---	2
84	1	1	1	---	2
85	1	1	1	---	2
86	1	1	1	---	2
87	1	1	1	---	2
88	1	1	7	---	2
89	1	1	8	---	2
90	1	1	7	---	2
91	1	1	7	---	2
92	1	1	8	---	2
93	1	1	8	---	2
94	1	1	4	---	2
95	1	1	4	---	2
96	1	1	1	1	2
97	1	1	1	2	2

[0100]

[表7]

比較例No.	最表層(A層) 条件No.	中層(B層) 条件No.	下層(C層) 条件No.	熱処理 条件No.	素材No.
1	1	---	1	1	1
2	1	---	1	1	1
3	1	---	1	---	1
4	1	8	1	1	1
5	1	8	1	1	1
6	1	8	1	---	1
7	1	---	2	1	1
8	1	---	1	1	1
9	1	1	---	---	1
10	1	1	---	---	1
11	1	1	---	---	1
12	1	---	---	---	1
13	1	1	---	---	1
14	1	---	---	---	1
15	1	1	---	---	1
16	1	1	---	---	1
17	3	7	---	---	1
18	2	---	---	---	1
19	3	7	1	---	2
20	2	---	1	---	2
21	1	---	1	---	2
22	1	1	1	---	2
23	1	---	1	---	2

[0101] (厚みの測定)

最表層（A層）、中層（B層）、下層（C層）の厚みは、最表層（A層）、中層（B層）、下層（C層）の組成を有していない基材にそれぞれ表面処理を施し、それぞれ蛍光X線膜厚計（Seiko Instruments 製 SEA5100、コリメータ0.1mmΦ）で実際の厚みを測定した。例えば、Snめっきの場合には、基材がCu-10質量%Sn-0.15質量%Pであると、基材にSnが有しており、正確なSnめっきの厚みがわからないため、Snが基材の組成を有していない、Cu-30質量%Znで厚みを測定した。

[0102] (付着量の測定)

各試料を硫酸や硝酸等で酸分解し、ICP（誘導結合プラズマ）発光分光

分析により各金属の付着量を測定した。なお具体的に用いる酸は、それぞれのサンプルを有する組成によって異なる。

[0103] (組成の決定)

測定した付着量に基づき、各金属の組成を算出した。

[0104] (層構造の決定)

得られた試料の層構造は、XPS (X線光電子分光) 分析による深さ (Depth) プロファイルで決定した。分析した元素は、最表層 (A層)、中層 (B層)、下層 (C層) の組成と、C及び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。XPS (X線光電子分光) 分析での厚みは、分析によるチャートの横軸の距離 (SiO₂換算での距離) に対応する。

また、得られた試料の表面は、XPS (X線光電子分光) 分析によるSurvey測定にて定性分析も行った。定性分析の濃度の分解能は0.1at%とした。

XPS装置としては、アルバック・ファイ株式会社製5600MCを用い、到達真空度: 5.7×10^{-9} Torr、励起源: 単色化AlK α 、出力: 210W、検出面積: 800 μ m Φ 、入射角: 45度、取り出し角: 45度、中和銃なしとし、以下のスパッタ条件で測定した。

イオン種: Ar⁺

加速電圧: 3kV

掃引領域: 3mm $\times$ 3mm

レート: 2.8nm/min. (SiO₂換算)

[0105] (評価)

各試料について以下の評価を行った。

A. 挿抜力

挿抜力は、市販のSnリフローめっきメス端子 (090型住友TS/矢崎090IIシリーズメス端子非防水/F090-SMTS) を用いて、実施例及び比較例に係るめっきしたオス端子と挿抜試験することによって評価した。

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 5 mm で評価した。サンプル数は 5 個とし、挿抜力は、挿入力と抜去力が同等であるため、各サンプルの最大挿入力の値を平均した値を採用した。挿抜力のブランク材としては、比較例 1 のサンプルを採用した。

挿抜力の目標は、比較例 1 の最大挿抜力と比較して 90% 未満である。これは、比較例 4 が比較例 1 の最大挿入力と比較して 90% であり、耐久性（耐熱性、耐ガス腐食性、はんだ濡れ性等）も良好であり、この比較例 4 よりも、より大きな挿抜力の減少を目標とした。

[0106] B. ウィスカ

ウィスカは、JEITA RC-5241 の荷重試験（球圧子法）にて評価した。すなわち、各サンプルに対して荷重試験を行い、荷重試験を終えたサンプルを SEM（JEOL 社製、型式 JSM-5410）にて 100～10000 倍の倍率で観察して、ウィスカの発生状況を観察した。荷重試験条件を以下に示す。

球圧子の直径： $\Phi 1\text{ mm} \pm 0.1\text{ mm}$

試験荷重： $2\text{ N} \pm 0.2\text{ N}$

試験時間：120 時間

目標とする特性は、長さ $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上のウィスカが発生しないことであるが、最大の目標としては、ウィスカが 1 本も発生しないこととした。

[0107] C. 接触抵抗

接触抵抗は、山崎精機製接点シミュレーター CRS-113-Au 型を使用し、接点荷重 50 g の条件で 4 端子法にて測定した。サンプル数は 5 個とし、各サンプルの最小値から最大値の範囲を採用した。目標とする特性は、接触抵抗 $10\text{ m}\Omega$ 以下である。接触抵抗は、 $1\sim 3\text{ m}\Omega$ 、 $3\sim 5\text{ m}\Omega$ 及び $5\text{ m}\Omega <$ で区分した。

[0108] D. 耐熱性

耐熱性は、大気加熱（ $155^\circ\text{C} \times 500\text{ h}$ ）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 $10\text{ m}\Omega$ 以下であるが、最大の目標としては、接触抵抗が、耐熱性試験前後で変化がない（同等である）こととした。耐熱性は、接触抵抗が $1\sim4\text{ m}\Omega$ 、 $2\sim4\text{ m}\Omega$ 、 $2\sim5\text{ m}\Omega$ 、 $3\sim6\text{ m}\Omega$ 、 $3\sim7\text{ m}\Omega$ 、 $6\sim9\text{ m}\Omega$ 、 $10\text{ m}\Omega<$ で区分した。

[0109] E. 耐ガス腐食性

耐ガス腐食性は、下記の（１）～（３）に示す３つの試験環境で評価した。耐ガス腐食性の評価は、（１）～（３）の環境試験を終えた試験後のサンプルの接触抵抗で測定した。なお目標とする特性は、接触抵抗 $10\text{ m}\Omega$ 以下であるが、最大の目標としては、接触抵抗が、耐ガス腐食性試験前後で変化がない（同等である）こととした。耐ガス腐食性は、接触抵抗が $1\sim3\text{ m}\Omega$ 、 $1\sim4\text{ m}\Omega$ 、 $2\sim4\text{ m}\Omega$ 、 $2\sim6\text{ m}\Omega$ 、 $3\sim5\text{ m}\Omega$ 、 $3\sim7\text{ m}\Omega$ 、 $4\sim7\text{ m}\Omega$ 、 $5\sim8\text{ m}\Omega$ 、 $6\sim9\text{ m}\Omega$ 、 $10\text{ m}\Omega<$ で区分した。

（１）塩水噴霧試験

塩水濃度：５％

温度： 35°C

噴霧圧力： $98\pm10\text{ kPa}$

曝露時間： 96 h

（２）亜硫酸ガス腐食試験

亜硫酸濃度： 25 ppm

温度： 40°C

湿度： $80\%\text{RH}$

曝露時間： 96 h

（３）硫化水素ガス腐食試験

亜硫酸濃度： 3 ppm

温度： 40°C

湿度： $80\%\text{RH}$

曝露時間： 96 h

[0110] F. はんだ濡れ性

はんだ濡れ性はめっき後のサンプルの評価した。ソルダーチェーンカ (レスカ社製 SAT-5000) を使用し、フラックスとして市販の 2.5% ロジンメタノールフラックスを用い、メニスコグラフ法にてはんだ濡れ時間を測定した。はんだは Sn-3Ag-0.5Cu (250°C) を用いた。サンプル数は 5 個とし、各サンプルの最小値から最大値の範囲を採用した。目標とする特性は、ゼロクロスタイム 5 秒以下である。ゼロクロスは、1~3s、2~3s、3~5s、4~5s、5s< で区分した。

[0111] G. 曲げ加工性

曲げ加工性は、W 字型の金型を用いて試料の板厚と曲げ半径の比が 1 となる条件で 90° 曲げで評価した。評価は曲げ加工部表面を光学顕微鏡で観察し、クラックが観察されない場合の実用上問題ないと判断した場合には〇とし、クラックが認められた場合を×とした。

[0112] H. ビッカース硬度

最表面層 (A 層) のビッカース硬度は、サンプル表面より荷重 980.7mN (HV0.1)、荷重保持時間 15 秒で打根を打って測定した。また、下層 (C 層) のビッカース硬度は、下層 (C 層) 断面より荷重 980.7mN (HV0.1)、荷重保持時間 15 秒で打根を打って測定した。

[0113] I. 押し込み硬度

最表面層 (A 層) の押し込み硬度は、超微小硬度試験 (エリオニクス製 EN-T-2100) により、サンプル表面に荷重 0.1mN で打根を打って測定した。また、下層 (C 層) の押し込み硬度は、下層 (C 層) 断面より荷重 980.7mN (HV0.1)、荷重保持時間 15 秒で打根を打って測定した。

[0114] J. 表面粗さ

表面粗さ (算術平均高さ (Ra) 及び最大高さ (Rz)) の測定は、JIS B 0601 に準拠し、非接触式三次元測定装置 (三鷹光器社製、形式 NH-3) を用いて行った。カットオフは 0.25mm、測定長さは 1.50mm で、1 試料当たり 5 回測定した。

[0115] K. 反射濃度

反射濃度は、デンストメーター（ND-1，日本電色工業社製）を使用して測定した。

[0116] L. 伸び

伸びは、JIS C 6511に従い、各サンプルの圧延平行方向について引張試験を行うことで測定した。引張速度は50mm/minとした。

[0117] M. 最小曲げ半径比（MBR/t）

最小曲げ半径比は、曲げ加工性と同じ方法で、割れの発生しない最小曲げ半径／試験片厚さを測定した。

各条件及び評価結果を表8～22に示す。

[0118]

[表8]

		最表層(A層)			中層(B層)			下層(C層)			熱処理	基材
		組成	厚み	付着量	組成	厚み	付着量	組成	厚み	付着量	条件	組成
			[μm]	[$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]		[μm]	[$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]		[μm]	[mg/cm^2]		
実施例	1	Sn	0.200	145.6	Ag	0.300	315.0				なし	Cu-30Zn(t/4H)
	2	Sn	0.200	145.6	Ag	0.001	1.1				なし	Cu-30Zn(t/4H)
	3	Sn	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(t/4H)
	4	Sn	0.002	1.5	Ag	0.300	315.0				なし	Cu-30Zn(t/4H)
	5	Sn	0.002	1.5	Ag	0.001	1.1				なし	Cu-30Zn(t/4H)
	6	Sn	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(t/4H)
	7	In	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(t/4H)
	8	Sn-2Ag	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(t/4H)
	9	Sn-2As	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(t/4H)
	10	Sn-2Au	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(t/4H)
	11	Sn-2Bi	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(t/4H)
	12	Sn-2Cd	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(t/4H)
	13	Sn-2Co	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(t/4H)
	14	Sn-2Cr	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(t/4H)
	15	Sn-2Cu	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(t/4H)
	16	Sn-2Fe	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(t/4H)
	17	Sn-2In	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(t/4H)
	18	Sn-2Mn	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(t/4H)
	19	Sn-2Mo	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(t/4H)
	20	Sn-2Ni	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(t/4H)
	21	Sn-2Pb	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(t/4H)
	22	Sn-2Sb	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(t/4H)
	23	Sn-2W	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(t/4H)
	24	Sn-2Zn	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(t/4H)
	25	Sn	0.030	21.8	Au	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(t/4H)
	26	Sn	0.030	21.8	Pt	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(t/4H)
	27	Sn	0.030	21.8	Pd	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(t/4H)
	28	Sn	0.030	21.8	Ru	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(t/4H)
	29	Sn	0.030	21.8	Rh	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(t/4H)
	30	Sn	0.030	21.8	Os	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(t/4H)
	31	Sn	0.030	21.8	Ir	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(t/4H)
	32	Sn	0.030	21.8	Ag-2Au	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(t/4H)
	33	Sn	0.030	21.8	Ag-2Bi	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(t/4H)
	34	Sn	0.030	21.8	Ag-2Cd	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(t/4H)
	35	Sn	0.030	21.8	Ag-2Co	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(t/4H)
	36	Sn	0.030	21.8	Ag-2Cu	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(t/4H)
	37	Sn	0.030	21.8	Ag-2Fe	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(t/4H)
	38	Sn	0.030	21.8	Ag-2In	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(t/4H)
	39	Sn	0.030	21.8	Ag-2Ir	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(t/4H)
	40	Sn	0.030	21.8	Ag-2Mn	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(t/4H)
目標			$0.002 \leq$ ≤ 0.2	$1 \leq$ ≤ 150		$0.001 \leq$ ≤ 0.3	$1 \leq$ ≤ 330					

[0119]

[表9]

		最表層(A層)			中層(B層)			下層(C層)			熱処理	基材
		組成	厚み	付着量	組成	厚み	付着量	組成	厚み	付着量	条件	組成
			[μm]	[$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]		[μm]	[$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]		[μm]	[mg/cm^2]		
実施例	41	Sn	0.030	21.8	Ag-2Mo	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(1/4H)
	42	Sn	0.030	21.8	Ag-2Ni	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(1/4H)
	43	Sn	0.030	21.8	Ag-2Pb	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(1/4H)
	44	Sn	0.030	21.8	Ag-2Pd	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(1/4H)
	45	Sn	0.030	21.8	Ag-2Pt	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(1/4H)
	46	Sn	0.030	21.8	Ag-2Rh	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(1/4H)
	47	Sn	0.030	21.8	Ag-2Ru	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(1/4H)
	48	Sn	0.030	21.8	Ag-2Sb	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(1/4H)
	49	Sn	0.030	21.8	Ag-2Se	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(1/4H)
	50	Sn	0.030	21.8	Ag-2Sn	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(1/4H)
	51	Sn	0.030	21.8	Ag-2W	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(1/4H)
	52	Sn	0.030	21.8	Ag-2Ti	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(1/4H)
	53	Sn	0.030	21.8	Ag-2Zn	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(1/4H)
比較例	1	Sn	1.000	728.0				Ni	0.5	0.4	300°C × 5秒	Cu-30Zn(1/4H)
	2	Sn	0.600	436.8				Ni	0.5	0.4	300°C × 5秒	Cu-30Zn(1/4H)
	3	Sn	0.600	436.8				Ni	0.5	0.4		Cu-30Zn(1/4H)
	4	Sn	0.600	436.8	Cu	0.300		Ni	0.5	0.4	300°C × 5秒	Cu-30Zn(1/4H)
	5	Sn	0.400	291.2	Cu	0.300		Ni	0.5	0.4	300°C × 5秒	Cu-30Zn(1/4H)
	6	Sn	0.400	291.2	Cu	0.300		Ni	0.5	0.4		Cu-30Zn(1/4H)
	7	Sn	1.000	728.0				Cu	0.5	0.4	300°C × 5秒	Cu-30Zn(1/4H)
	8	Sn	1.000	728.0				Ni	1.0	0.9	300°C × 5秒	Cu-30Zn(1/4H)
	9	Sn	0.300	218.4	Ag	0.300	315.0				なし	Cu-30Zn(1/4H)
	10	Sn	0.300	218.4	Ag	0.001	1.1				なし	Cu-30Zn(1/4H)
	11	Sn	0.200	145.6	Ag	0.500	525.0				なし	Cu-30Zn(1/4H)
	12	Sn	0.200	145.6	Ag						なし	Cu-30Zn(1/4H)
	13	Sn	0.002	1.5	Ag	0.500	525.0				なし	Cu-30Zn(1/4H)
	14	Sn	0.002	1.5	Ag						なし	Cu-30Zn(1/4H)
	15	Sn	0.001	0.7	Ag	0.300	315.0				なし	Cu-30Zn(1/4H)
	16	Sn	0.001	0.7	Ag	0.001	1.1				なし	Cu-30Zn(1/4H)
	17	Ag	0.030	31.5	Sn	0.030	21.8				なし	Cu-30Zn(1/4H)
	18	Sn-50Ag	0.030	26.7							なし	Cu-30Zn(1/4H)
目標			0.002 ≤ ≤ 0.2	1 ≤ ≤ 150		0.001 ≤ ≤ 0.3	1 ≤ ≤ 330					

[0120]

[表10]

	ウィスカ		挿抜力		接触抵抗	耐熱性	耐ガス腐食性			はんだ濡れ	総合判定	
	長さ 20 μ m未満の本数	長さ 20 μ m以上の本数	最大 挿入力	最大挿 入力/比 較例Iの 最大挿 入力		接触抵抗	塩水噴霧	亜硫酸ガス	硫化水素	ゼロクロ ス タイム		
							接触抵抗	接触抵抗	接触抵抗			
	[本]	[本]	[N]	[%]	[m Ω]	[m Ω]	[m Ω]	[m Ω]	[m Ω]	[秒]		
実施例	1	≦1	0	5.34	89	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	2	≦1	0	5.16	86	1~3	6~9	2~4	2~4	2~4	4~5	○
	3	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	4	0	0	5.16	86	1~3	2~4	4~7	5~8	6~9	1~3	○
	5	0	0	4.98	83	1~3	6~9	4~7	5~8	6~9	4~5	○
	6	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	7	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	8	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	9	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	10	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	11	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	12	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	13	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	14	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	15	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	16	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	17	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	18	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	19	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	20	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	21	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	22	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	23	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	24	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	25	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	26	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	27	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	28	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	29	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	30	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	31	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	32	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	33	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	34	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	35	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	36	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	37	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	38	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	39	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	40	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
目標		0		<90	≦10	≦10	≦10	≦10	≦10	≦5		

[0121]

[表11]

		ウイスカ		挿抜力		接触抵抗	耐熱性 接触抵抗	耐ガス腐食性			はんだ濡れ セロロシタイム	総合判定
		長さ20 μ m未満の本数	長さ20 μ m以上の本数	最大挿入力	最大挿入力/比較例1の最大挿入力			塩水噴霧	亜硫酸ガス	硫化水素		
		[本]	[本]	[N]	[%]	[m Ω]	[m Ω]	接触抵抗	接触抵抗	接触抵抗	[秒]	
実施例	41	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	42	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	43	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	44	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	45	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	46	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	47	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	48	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	49	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	50	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	51	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	52	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
	53	0	0	5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	○
比較例	1	----	≤ 3	6	----	1~3	3~7	1~3	1~3	1~3	1~3	----
	2					1~3					5<	×
	3			7.2	120	1~3					1~3	×
	4			5.4	90	1~3	3~7	1~3	1~3	1~3	1~3	×
	5					1~3					5<	×
	6			6.3	105	1~3					1~3	×
	7	----	≤ 3	6	100	1~3	3~7	1~3	1~3	1~3	1~3	×
	8	---	≤ 3	6	100	1~3	3~7	1~3	1~3	1~3	1~3	×
	9	1~5	0	5.46	91	1~3					1~3	×
	10	1~5	0	5.28	88	1~3					4~5	×
	11			5.58	93	1~3					1~3	×
	12					1~3					5<	×
	13			5.4	90	1~3					1~3	×
	14					1~3					5<	×
	15					1~3				10<	1~3	×
	16					1~3				10<	4~5	×
	17					1~3				10<	1~3	×
	18					1~3				10<	1~3	×
目標			0		<90	≤ 10	≤ 10	≤ 10	≤ 10	≤ 10	≤ 5	

[0122]

[表12]

		最表層(A層)				中層(B層)				下層(C層)				熱処理	基材	ビッカース 硬さ	押し込み 硬さ	挿抜力		曲げ加工 性
		組成	厚み	付着量	組成	厚み	付着量	組成	厚み	付着量	条件	組成								
			[μm]	[μg/cm ²]		[μm]	[μg/cm ²]		[μm]	[mg/cm ²]										
実施例	I	Sn	0.200	145.6	Ag	0.3	315				なし	Cu-30Zn(I/4H)	130	1500	5.34	89	○			
	54	Sn	0.200	145.6	Ag	0.3	315				なし	Cu-30Zn(H)	300	3400	5.10	85	○			
	55	Sn	0.200	145.6	Ag	0.3	315				なし	Cu-10Sn-0.15P(EH)	600	6700	4.20	70	○			
	56	Sn	0.200	145.6	Ag	0.3	315				なし	Cu-3Ti(SH)	1200	13000	3.90	65	×			
目標			0.002 ≤ ≤ 0.2	1 ≤ ≤ 150		0.001 ≤ ≤ 0.3	1 ≤ ≤ 330											< 90		

[0124] [表14]

		最表層(A層)				中層(B層)				下層(C層)				熱 処 理	基材	XPS(Depth)				接触 抵抗	耐熱性		耐ガス腐食性				はんだ 濡れ	総合 判定
		組成	厚み	付着量	組成	厚み	付着量	組成	厚み	付着量	条件	組成	D ₁ 、D ₂ の順序			D ₁	D ₂	接触 抵抗	接触 抵抗		塩水 噴霧	亜硫 酸 ガス	硫化 水素	セ'ロクロス タイム				
			[μm]	[μg/cm ²]		[μm]	[μg/cm ²]		[μm]	[mg/cm ²]						[at%]	[at%]				[mΩ]	[mΩ]	[mΩ]		[mΩ]	[mΩ]		
実施 例	3	Sn	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5					なし	Cu-30Zn(1/4H)	D ₁ ⇒D ₂	35	87	1〜3	2〜4	2〜4	2〜4	2〜4	1〜3	○					
	5	Sn	0.002	1.5	Ag	0.001	1.1					なし	Cu-30Zn(1/4H)	D ₁ ⇒D ₂	12	14	1〜3	6〜9	4〜7	5〜8	6〜9	4〜5	○					
比較 例	14	Sn	0.002	1.5	Ag							なし	Cu-30Zn(1/4H)	D ₁	12	<10	1〜3					5<	×					
	16	Sn	0.001	0.7	Ag	0.001	1.1					なし	Cu-30Zn(1/4H)	D ₁ ⇒D ₂	<10	14	1〜3					10<	4〜5	×				
	17	Ag	0.030	31.5	Sn	0.030	21.8					なし	Cu-30Zn(1/4H)	D ₂ ⇒D ₁			1〜3					10<	1〜3	×				
	18	Sn-Ag50	0.030	26.7								なし	Cu-30Zn(1/4H)	D ₁ ⇔D ₂			1〜3					10<	1〜3	×				
目標			0.002≤ ≤0.2	1≤ ≤150		0.001≤ ≤0.3	1≤ ≤330							D ₁ ⇒D ₂	10≤	10≤	≤10	≤10	≤10	≤10	≤10	≤5						

[0125] [表15]

実施例	最表層 (A層)			中層 (B層)			下層 (C層)			熱処理 条件	基材 組成	挿抜力		耐熱性 接触 抵抗	耐ガス腐食性			はんだ 濡れ		
	組成	厚み [μm]	付着量 [μg/cm ²]	組成	厚み [μm]	付着量 [μg/cm ²]	組成		最大 挿入 力 [N]			最大挿入 力/ 比較例 1の最大 挿入 力 [%]	接触 抵抗		塩水 噴霧 接触 抵抗	亜硫 酸 ガス 接触 抵抗	硫化 水素 接触 抵抗			
							厚み [μm]	付着量 [μg/cm ²]											厚み [μm]	付着量 [mg/cm ²]
3	Sn	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5			なし	Cu-30Zn(1/4H)	5.04	84	2~4	2~4	2~4	1~3				
60	Sn	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5			なし	Cu-30Zn(H)	4.86	81	2~4	2~4	2~4	1~3				
61	Sn	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5	Ni	1.0	0.9	なし	Cu-30Zn(H)	4.44	74	1~4	1~4	1~4	1~3			
62	Sn	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5	Ni	1.0	0.9	なし	Cu-30Zn(H)	4.44	74	1~4	1~4	1~4	1~3			
63	Sn	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5	Cr	1.0	0.9	なし	Cu-30Zn(H)	3.78	63	1~4	1~4	1~4	1~3			
64	Sn	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5	Mn	1.0	0.9	なし	Cu-30Zn(H)	4.62	77	1~4	1~4	1~4	1~3			
65	Sn	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5	Fe	1.0	0.9	なし	Cu-30Zn(H)	4.44	74	1~4	1~4	1~4	1~3			
66	Sn	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5	Co	1.0	0.9	なし	Cu-30Zn(H)	4.32	72	1~4	1~4	1~4	1~3			
67	Sn	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5	Cu	1.0	0.9	なし	Cu-30Zn(H)	4.56	76	1~4	1~4	1~4	1~3			
68	Sn	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5	Ni- Cr	1.0	0.9	なし	Cu-30Zn(H)	4.08	68	1~4	1~4	1~4	1~3			
69	Sn	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5	Ni- Mn	1.0	0.9	なし	Cu-30Zn(H)	4.56	76	1~4	1~4	1~4	1~3			
70	Sn	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5	Ni- Fe	1.0	0.9	なし	Cu-30Zn(H)	4.44	74	1~4	1~4	1~4	1~3			
71	Sn	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5	Ni- Co	1.0	0.9	なし	Cu-30Zn(H)	4.2	70	1~4	1~4	1~4	1~3			
72	Sn	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5	Ni- Cu	1.0	0.9	なし	Cu-30Zn(H)	4.44	74	1~4	1~4	1~4	1~3			
73	Sn	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5	Ni-B	1.0	0.9	なし	Cu-30Zn(H)	3.78	63	1~4	1~4	1~4	1~3			
74	Sn	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5	Ni-P	1.0	0.9	なし	Cu-30Zn(H)	3.78	63	1~4	1~4	1~4	1~3			
75	Sn	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5	Ni- Sn	1.0	0.9	なし	Cu-30Zn(H)	4.32	72	1~4	1~4	1~4	1~3			
76	Sn	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5	Ni- Zn	1.0	0.9	なし	Cu-30Zn(H)	4.44	74	1~4	1~4	1~4	1~3			
目標		0.002≦ ≦0.2	1≦ ≦150		0.001≦ ≦0.3	1≦ ≦330						<90	≦10	≦10	≦10	≦10	≦5			

[0126] [表16]

		最表層(A層)			中層(B層)			下層(C層)			熱 処理	基材	XPS(Depth)				挿抜力		耐熱 性	耐ガス腐食性				はんだ 濡れ	
		組成	厚み	付着量	組成	厚み	付着量	組成	厚み	付着量	条件	組成	D ₁ , D ₂ , D ₃ の順序	D ₁	D ₂	D ₃ 25%以上 の厚み	最大 挿入力	最大挿入 力/比較 例1の最 大挿入力		接触 抵抗	塩水 噴霧	亜硫 酸 ガス	硫化 水素	セロウロ タイム	
		[μm]	[μg/cm ²]		[μm]	[μg/cm ²]		[μm]	[mg/cm ²]				[at%]	[at%]	[nm]	[N]	[%]	[mΩ]	[mΩ]	[mΩ]	[mΩ]	[mΩ]	[秒]		
実施例	3	Sn	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(1/4H)	D ₁ ⇒D ₂	35	87		5.04	84	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	
	60	Sn	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5				なし	Cu-30Zn(H)	D ₁ ⇒D ₂	35	87		4.86	81	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	
	77	Sn	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5	Ni	0.03	0.03	なし	Cu-30Zn(H)	D ₁ ⇒D ₂ ⇒D ₃	35	87	40	4.80	80	1~3	2~4	2~4	2~4	2~4	1~3	
	78	Sn	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5	Ni	0.1	0.09	なし	Cu-30Zn(H)	D ₁ ⇒D ₂ ⇒D ₃	35	87	100<	4.62	77	1~3	1~4	1~4	1~4	1~4	1~3	
	61	Sn	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5	Ni	1	0.89	なし	Cu-30Zn(H)	D ₁ ⇒D ₂ ⇒D ₃	35	87	100<	4.44	74	1~3	1~4	1~4	1~4	1~4	1~3	
比較例	79	Sn	0.002	1.5	Ag	0.001	1.1	Ni	1	0.89	なし	Cu-30Zn(H)	D ₁ ⇒D ₂ ⇒D ₃	12	14	100<	4.32	72	1~3	1~4	4~7	5~8	6~9	1~3	
	19	Ag	0.030	21.8	Sn	0.030	31.5	Ni	1	0.89	なし	Cu-30Zn(H)	D ₂ ⇒D ₁ ⇒D ₃						1~3					10<	1~3
	20	Sn-Ag50	0.030	21.8				Ni	1	0.89	なし	Cu-30Zn(H)	D ₁ ⇒D ₂ ⇒D ₃						1~3					10<	1~3
	21	Sn	0.002	1.5				Ni	1	0.89	なし	Cu-30Zn(H)	D ₁ ⇒D ₃	12	<10	100<			1~3					5<	
	22	Sn	0.001	0.7	Ag	0.001	1.1	Ni	1	0.89	なし	Cu-30Zn(H)	D ₁ ⇒D ₂ ⇒D ₃	<10	14	100<			1~3					10<	4~5
目標			0.002≤ ≤0.2	1≤ ≤150		0.001≤ ≤0.3	1≤ ≤330											<90	≤10	≤10	≤10	≤10	≤10	≤5	

[0127] [表17]

		最表層(A層)			中層(B層)			下層(C層)			熱 処理	基材	ウイスカ		挿抜力		接触 抵抗	耐熱 性	耐ガス腐食性				はんだ 濡れ	
		組成	厚み	付着量	組成	厚み	付着量	組成	厚み	付着量			長さ20 μm 未満 の本数	長さ20 μm 以上 の本数	最大 挿入 力	最大挿入 力/比較 例1の最大 挿入力			接触 抵抗	塩水 噴霧	亜硫酸 ガス	硫化 水素		セロク ロス タイム
			[μm]	[μg/cm ²]		[μm]	[μg/cm ²]		[μm]	[mg/cm ²]														
実施例	61	Sn	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5	Ni	1.0	0.89	なし	Cu-30Zn(H)	0	0	4.44	74	1~3	1~4	1~4	1~4	1~4	1~3		
	80	Sn	0.010	7.3	Ag	0.030	31.5	Ni	1.0	0.89	なし	Cu-30Zn(H)	0	0	4.32	72	1~3	1~4	1~4	1~4	1~4	1~3		
	81	Sn	0.005	3.6	Ag	0.030	31.5	Ni	1.0	0.89	なし	Cu-30Zn(H)	0	0	4.26	71	1~3	1~4	2~6	3~7	4~7	1~3		
	82	Sn	0.100	72.8	Ag	0.030	31.5	Ni	1.0	0.89	なし	Cu-30Zn(H)	0	0	4.56	76	1~3	1~4	1~4	1~4	1~4	1~3		
	83	Sn	0.200	145.6	Ag	0.030	31.5	Ni	1.0	0.89	なし	Cu-30Zn(H)	≦1	0	4.8	80	1~3	1~4	1~4	1~4	1~4	1~3		
目標			0.002≦ ≦0.2	1≦ ≦150		0.001≦ ≦0.3	1≦ ≦330						0		<90	≦10	≦10	≦10	≦10	≦10	≦5			

[0128] [表18]

		最表層(A層)				中層(B層)				下層(C層)				熱 処理	基材	挿抜力		接触 抵抗	耐熱 性	耐ガス腐食性			はんだ 濡れ
		組成	厚み	付着量	組成	厚み	付着量	組成	厚み	付着量	条件	組成	最大 挿入 力	最大挿 入力/比 較例1の 最大挿 入力	接触 抵抗	接触 抵抗	塩水 噴霧		亜硫酸 ガス	硫化 水素	セロクロ ス タイム		
			[μm]	[μg/cm ²]		[μm]	[μg/cm ²]		[μm]	[mg/cm ²]			[N]	[%]			[mΩ]		[mΩ]	[mΩ]		[mΩ]	[mΩ]
実施 例	61	Sn	0.03	21.8	Ag	0.03	31.5	Ni	1	0.89	なし	Cu-30Zn(H)	4.44	74	1~3	1~4	1~4	1~4	1~4	1~3			
	84	Sn	0.03	21.8	Ag	0.001	1.1	Ni	1	0.89	なし	Cu-30Zn(H)	4.20	70	1~3	6~9	1~4	1~4	1~4	4~5			
	85	Sn	0.03	21.8	Ag	0.007	7.4	Ni	1	0.89	なし	Cu-30Zn(H)	4.26	71	1~3	2~5	1~4	1~4	1~4	2~3			
	86	Sn	0.03	21.8	Ag	0.1	105.0	Ni	1	0.89	なし	Cu-30Zn(H)	4.50	75	1~3	1~4	1~4	1~4	1~4	1~3			
	87	Sn	0.03	21.8	Ag	0.3	315.0	Ni	1	0.89	なし	Cu-30Zn(H)	4.86	81	1~3	1~3	1~4	1~4	1~4	1~3			
目標			0.002≤ ≤0.2	1≤ ≤150		0.001≤ ≤0.3	1≤ ≤330							＜90	≤10	≤10	≤10	≤10	≤10	≤5			

[0130] [表20]

		最表層(A層)				中層(B層)			下層(C層)				熱処理	基材	曲げ加工性
		組成	厚み	付着量	組成	厚み	付着量	組成	厚み	付着量	ピッカース硬さ	押し込み硬さ	条件	組成	
			[μm]	[μg/cm ²]		[μm]	[μg/cm ²]		[μm]	[mg/cm ²]	Hv	[MPa]			
実施例	61	Sn	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5	Ni	1.0	0.89	130	1500	なし	Cu-30Zn(H)	○
	88	Sn	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5	Ni(半光沢)	1.0	0.89	300	3400	なし	Cu-30Zn(H)	○
	89	Sn	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5	Ni(光沢)	1.0	0.89	600	6700	なし	Cu-30Zn(H)	○
	74	Sn	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5	Ni-P	1.0	0.89	1200	13000	なし	Cu-30Zn(H)	×
目標			0.002≦ ≦0.2	1≦ ≦150		0.001≦ ≦0.3	1≦ ≦330								

[0131] [表21]

[illegible]

[0132] [表22]

	最表層(A層)				中層(B層)				下層(C層)				熱処理	基材	XPS(Depth)	XPS(Survey)				接触抵抗	耐熱性	耐ガス腐食性				はんだ濡れ	
	組成	厚み	付着量	組成	厚み	付着量	組成	厚み	付着量	条件	組成	D ₁ とD ₃ との間にAg, Au, Pt, Pd, Ru, Rh, Os, Irが濃度40at%以上を有する厚さ(領域)				最表面のSn, Inの濃度	最表面のAg, Au, Pt, Pd, Ru, Rh, Os, Irの濃度	最表面のOの濃度	接触抵抗			接触抵抗	塩水噴霧	亜硫酸ガス	硫化水素		セロウロスタイム
		[μm]	[μg/cm ²]			[μm]	[μg/cm ²]			[μm]	[mg/cm ²]			[nm]	[at]	[at%]	[at%]	[mΩ]	[mΩ]	[mΩ]	[mΩ]	[mΩ]	[秒]				
実施例	61	Sn	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5	Ni	1.0	0.89	なし	Cu-30Zn(H)	30	7.3	2.6	24.1	1~3	1~4	1~4	1~4	1~4	1~3					
	84	Sn	0.030	21.8	Ag	0.001	1.1	Ni	1.0	0.89	なし	Cu-30Zn(H)	1	7.4	2.1	25.1	1~3	3~6	1~4	1~4	1~4	4~5					
	79	Sn	0.002	1.5	Ag	0.001	1.1	Ni	1.0	0.89	なし	Cu-30Zn(H)	1	3.4	2.5	35.1	1~3	3~6	4~7	5~8	6~9	4~5					
	96	Sn	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5	Ni	1.0	0.89	300℃×5秒	Cu-30Zn(H)	30	4.1	1.7	38.2	1~3	1~4	1~4	1~4	1~4	1~3					
	97	Sn	0.030	21.8	Ag	0.030	31.5	Ni	1.0	0.89	300℃×20秒	Cu-30Zn(H)	30	2.2	1.2	57.1	3~5	3~6	3~5	3~5	3~5	3~5					
比較例	22	Sn	0.001	0.7	Ag	0.001	1.1	Ni	1.0	0.89	なし	Cu-30Zn(H)	1	1.2	2.5	24.1	1~3					10<	4~5				
	23	Sn	0.030	21.8				Ni	1.0	0.89	なし	Cu-30Zn(H)		7.3		25.1	1~3						5<				
目標			0.002≤ ≤0.2	1≤ ≤150		0.001≤ ≤0.3	1≤ ≤330											≤10	≤10	≤10	≤10	≤10	≤5				

[0133] 実施例 1 ～ 97 は、低挿抜性、低ウィスカ性及び耐久性のいずれも優れた電子部品金属材料であった。

比較例 1 はブランク材である。

比較例 2 は、比較例 1 のブランク材の S n めっきを薄くして作製したものであるが、はんだ濡れ性が悪かった。

比較例 3 は、比較例 2 と比較して熱処理を施さないで作製したものであるが、挿抜力が目標よりも高かった。

比較例 4 は、比較例 2 と比較して中層に C u めっきを施して作製したものであるが、挿抜力は比較例 1 と比較して 90% であった。

比較例 5 は、比較例 4 と比較して S n めっきを薄くして作製したものであるが、はんだ濡れ性が悪かった。

比較例 6 は、比較例 5 と比較して熱処理を施さないで作製したものであるが、挿抜力が目標よりも高かった。

比較例 7 は、比較例 1 のブランク材と比較して下層に C u めっきを施して作製したものであるが、比較例 1 と特性は変わらなかった。

比較例 8 は、比較例 1 のブランク材と比較して下層の N i めっきを厚く施して作製したものであるが、比較例 1 と特性は変わらなかった。

比較例 9 は、実施例 1 と比較して最表層の S n めっきを厚くして施して作製したものであるが、挿抜力が目標よりも高かった。

比較例 10 は、比較例 9 と比較して中層の A g めっきを薄く施して作製したものであるが、挿抜力は目標を下回ったものの、ウィスカは目標とする $20\mu\text{m}$ 以上の長さものはなかったが、 $20\mu\text{m}$ 未満のウィスカは 1 本以上確実に発生していた。

比較例 11 は、実施例 1 と比較して中層の A g めっきを厚くして施して作製したものであるが、挿抜力が目標よりも高かった。

比較例 12 は、比較例 11 と比較して中層の A g めっきをせずに作製したものであるが、はんだ濡れ性が悪かった。

比較例 13 は、実施例 4 と比較して中層の A g めっきを厚くして施して作

製したものであるが、挿抜力が目標よりも高かった。

比較例 14 は、比較例 13 と比較して中層の Ag めっきをせずに作製したものであるが、はんだ濡れ性が悪かった。

比較例 15 は、実施例 4 と比較して最表層の Sn めっきを薄くして施して作製したものであるが、耐ガス腐食性が悪く、硫化水素ガス腐食試験後の接触抵抗が目標を上回った。

比較例 16 は、実施例 5 と比較して最表層の Sn めっきを薄くして施して作製したものであるが、XPS (X線光電子分光) での Depth 測定で、前記最表層 (A 層) の Sn または In の原子濃度 (at%) の最高値が 10 at% 以下であり、耐ガス腐食性が悪く、硫化水素ガス腐食試験後の接触抵抗が目標を上回った。

比較例 17 は、実施例 3 と比較して、Sn と Ag のめっき順序を逆にして作製したものであるが、XPS (X線光電子分光) での Depth 測定で前記最表層 (A 層) の Sn または In の原子濃度 (at%) の最高値を示す位置 (D_1)、前記中層 (B 層) の Ag, Au, Pt, Pd, Ru, Rh, Os または Ir の原子濃度 (at%) の最高値を示す位置 (D_2) が D_2 、 D_1 の順で存在するため、耐ガス腐食性が悪く、硫化水素ガス腐食試験後の接触抵抗が目標を上回った。

比較例 18 は、XPS (X線光電子分光) での Depth 測定で前記最表層 (A 層) の Sn または In の原子濃度 (at%) の最高値を示す位置 (D_1)、前記中層 (B 層) の Ag, Au, Pt, Pd, Ru, Rh, Os または Ir の原子濃度 (at%) の最高値を示す位置 (D_2) が $D_1 \cong D_2$ であるため、耐ガス腐食性が悪く、硫化水素ガス腐食試験後の接触抵抗が目標を上回った。

比較例 19 は、実施例 60 と比較して、Sn と Ag のめっき順序を逆にして作製したものであるが、XPS (X線光電子分光) での Depth 測定で前記最表層 (A 層) の Sn または In の原子濃度 (at%) の最高値を示す位置 (D_1)、前記中層 (B 層) の Ag, Au, Pt, Pd, Ru, Rh, O

s または I r の原子濃度 (a t %) の最高値を示す位置 (D_2) が D_2 、 D_1 の順で存在するため、耐ガス腐食性が悪く、硫化水素ガス腐食試験後の接触抵抗が目標を上回った。

比較例 20 は、X P S (X 線光電子分光) での D e p t h 測定で前記最表層 (A 層) の S n または I n の原子濃度 (a t %) の最高値を示す位置 (D_1)、前記中層 (B 層) の A g, A u, P t, P d, R u, R h, O s または I r の原子濃度 (a t %) の最高値を示す位置 (D_2) が $D_1 \div D_2$ であるため、耐ガス腐食性が悪く、硫化水素ガス腐食試験後の接触抵抗が目標を上回った。

比較例 21 は、実施例 79 と比較して中層の A g めっきをせずに作製したものであるが、はんだ濡れ性が悪かった。

比較例 22 は、実施例 79 と比較して最表層の S n めっきを薄くして施して作製したものであるが、X P S (X 線光電子分光) での D e p t h 測定で、前記最表層 (A 層) の S n または I n の原子濃度 (a t %) の最高値を示す位置 (D_1) が 10 a t % 以下であり、耐ガス腐食性が悪く、硫化水素ガス腐食試験後の接触抵抗が目標を上回った。

比較例 23 は、実施例 84 と比較して中層の A g めっきを施さないで作製したものであるが、はんだ濡れ性が悪かった。

[0134] また、図 2 に実施例 61 に係る X P S (X 線光電子分光) の D e p t h 測定結果を示す。図 2 より、最表層 (A 層) の S n または I n の原子濃度 (a t %) の最高値を示す位置 (D_1)、前記中層 (B 層) の A g, A u, P t, P d, R u, R h, O s または I r の原子濃度 (a t %) の最高値を示す位置 (D_2) が D_1 、 D_2 の順で存在し、 D_1 が 35 a t %、 D_2 が 87 % であることが分かる。

また、図 3 に実施例 61 に係る X P S (X 線光電子分光) の S u r v e y 測定結果を示す。図 3 より、O が 24.1 a t % であり、A g が 2.6 a t % で、S n が 7.3 a t % であることが分かる。

符号の説明

[0135] 1 0 電子部品用金属材料

1 1 基材

1 2 下層 (C層)

1 3 中層 (B層)

1 4 最表層 (A層)

請求の範囲

[請求項1]

基材と、

前記基材の最表層を構成し、S n, I n, またはそれらの合金で形成されたA層と、

前記基材とA層との間に設けられて中層を構成し、A g, A u, P t, P d, R u, R h, O s, I r, またはそれらの合金で形成されたB層と、

を備え、

前記最表層（A層）の厚みが0.002～0.2μmであり、

前記中層（B層）の厚みが0.001～0.3μmである、低ウィスカ性及び高耐久性を有する電子部品用金属材料。

[請求項2]

基材と、

前記基材の最表層を構成し、S n, I n, またはそれらの合金で形成されたA層と、

前記基材とA層との間に設けられて中層を構成し、A g, A u, P t, P d, R u, R h, O s, I r, またはそれらの合金で形成されたB層と、

を備え、

前記最表層（A層）のS n, I nの付着量が1～150μg/cm²であり、

前記中層（B層）のA g, A u, P t, P d, R u, R h, O s, I rの付着量が1～330μg/cm²である、低ウィスカ性及び高耐久性を有する電子部品用金属材料。

[請求項3]

前記最表層（A層）の合金組成がS n, I n, またはS nとI nとの合計で50質量%以上であり、残合金成分がA g, A s, A u, B i, C d, C o, C r, C u, F e, M n, M o, N i, P b, S b, W, Z nからなる群より選択される1種、もしくは2種以上の金属からなる請求項1または2に記載の電子部品用金属材料。

- [請求項4] 前記中層（B層）の合金組成がA g, A u, P t, P d, R u, R h, O s, I r, またはA gとA uとP tとP dとR uとR hとO sとI rとの合計で50質量%以上であり、残合金成分がB i, C d, C o, C u, F e, I n, M n, M o, N i, P b, S b, S e, S n, W, T l, Z nからなる群より選択される1種、もしくは2種以上の金属からなる請求項1～3のいずれかに記載の電子部品用金属材料。
- [請求項5] 前記最表層（A層）の表面のビッカース硬さがH v 300以上である請求項1～4のいずれかに記載の電子部品用金属材料。
- [請求項6] 超微小硬さ試験により、前記最表層（A層）の表面に荷重0.1 m Nで打根を打って測定して得られた硬度である、前記最表層（A層）の表面の押し込み硬さが2500 M P a以上である請求項1～5のいずれかに記載の電子部品用金属材料。
- [請求項7] 前記最表層（A層）の表面のビッカース硬さがH v 1000以下である、高曲げ加工性を有する請求項1～6のいずれかに記載の電子部品用金属材料。
- [請求項8] 超微小硬さ試験により、前記最表層（A層）の表面に荷重0.1 m Nで打根を打って測定して得られた硬度である、前記最表層（A層）の表面の押し込み硬さが10000 M P a以下である、高曲げ加工性を有する請求項1～7のいずれかに記載の電子部品用金属材料。
- [請求項9] 前記最表層（A層）の表面の算術平均高さ（R a）が0.1 μ m以下である、耐ガス腐食性がより優れた請求項1～8のいずれかに記載の電子部品用金属材料。
- [請求項10] 前記最表層（A層）の表面の最大高さ（R z）が1 μ m以下である、耐ガス腐食性がより優れた請求項1～9のいずれかに記載の電子部品用金属材料。
- [請求項11] 前記最表層（A層）の表面の反射濃度が0.3以上である、耐ガス腐食性がより優れた請求項1～10のいずれかに記載の電子部品用金

属材料。

- [請求項12] XPS (X線光電子分光) でDepth分析を行ったとき、前記最表層 (A層) のSnまたはInの原子濃度 (at%) の最高値を示す位置 (D_1)、前記中層 (B層) のAg, Au, Pt, Pd, Ru, Rh, OsまたはIrの原子濃度 (at%) の最高値を示す位置 (D_2) が、最表面から D_1 、 D_2 の順で存在する請求項1～11のいずれかに記載の電子部品用金属材料。
- [請求項13] XPS (X線光電子分光) でDepth分析を行ったとき、前記最表層 (A層) のSnまたはInの原子濃度 (at%) の最高値が10 at%以上である請求項1～12のいずれかに記載の電子部品用金属材料。
- [請求項14] XPS (X線光電子分光) でDepth分析を行ったとき、前記中層 (B層) のAg, Au, Pt, Pd, Ru, Rh, OsまたはIrの原子濃度 (at%) の最高値が10 at%以上である請求項1～13のいずれかに記載の電子部品用金属材料。
- [請求項15] 前記最表層 (A層) の厚みが0.01～0.1 μm である、ウイスカがフリーである請求項1～14のいずれかに記載の電子部品用金属材料。
- [請求項16] 前記最表層 (A層) のSn, Inの付着量が7～75 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ である、ウイスカがフリーである請求項1～15のいずれかに記載の電子部品用金属材料。
- [請求項17] 前記中層 (B層) の厚みが0.005～0.1 μm である請求項1～16のいずれかに記載の電子部品用金属材料。
- [請求項18] 前記中層 (B層) のAg, Au, Pt, Pd, Ru, Rh, Os, Irの付着量が4～120 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ である請求項1～17のいずれかに記載の電子部品用金属材料。
- [請求項19] 前記基材とB層との間に設けられて下層を構成し、Ni, Cr, Mn, Fe, Co, Cuからなる群から選択された1種、もしくは2種

以上で形成されたC層をさらに備えた請求項1～18のいずれかに記載の電子部品用金属材料。

[請求項20] 下層(C層)の合金の組成がNi, Cr, Mn, Fe, Co, Cuの合計で50質量%以上であり、さらにB, P, Sn, Znからなる群から選択された1種、もしくは2種以上を含む請求項19に記載の電子部品用金属材料。

[請求項21] XPS(X線光電子分光)でDepth分析を行ったとき、前記最表層(A層)のSnまたはInの原子濃度(at%)の最高値を示す位置(D₁)、前記中層(B層)のAg, Au, Pt, Pd, Ru, Rh, OsまたはIrの原子濃度(at%)の最高値を示す位置(D₂)、前記下層(C層)のNi, Cr, Mn, Fe, CoまたはCuの原子濃度(at%)の最高値を示す位置(D₃)が最表面からD₁、D₂、D₃の順で存在する請求項19または20に記載の電子部品用金属材料。

[請求項22] XPS(X線光電子分光)でDepth分析を行ったとき、前記最表層(A層)のSnまたはInの原子濃度(at%)の最高値、及び、前記中層(B層)のAg, Au, Pt, Pd, Ru, Rh, OsまたはIrの原子濃度(at%)の最高値がそれぞれ10at%以上であって、前記下層(C層)のNi, Cr, Mn, Fe, CoまたはCuの原子濃度(at%)が25%以上である深さが50nm以上である請求項19～21のいずれかに記載の電子部品用金属材料。

[請求項23] 前記下層(C層)の厚みが0.05μm以上である請求項19～22のいずれかに記載の電子部品用金属材料。

[請求項24] 前記下層(C層)のNi, Cr, Mn, Fe, Co, Cuの付着量が、0.03mg/cm²以上である請求項19～23のいずれかに記載の電子部品用金属材料。

[請求項25] 前記下層(C層)の表面のビッカース硬さがHV300以上である請求項19～24のいずれかに記載の電子部品用金属材料。

[請求項26] 前記下層（C層）の表面のビッカース硬さと厚みとが下記式：

$$\begin{aligned} \text{ビッカース硬さ (Hv)} \geq & -376.22Ln (\text{厚み } \mu\text{m}) \\ & + 86.411 \end{aligned}$$

を満たす請求項19～25のいずれかに記載の電子部品用金属材料。

[請求項27] 超微小硬さ試験により、前記下層（C層）の表面に荷重0.1mNで打根を打って測定して得られた硬度である、前記下層（C層）の表面の押し込み硬さが2500MPa以上である請求項19～26のいずれかに記載の電子部品用金属材料。

[請求項28] 超微小硬さ試験により、前記下層（C層）の表面に荷重0.1mNで打根を打って測定して得られた硬度である、前記下層（C層）の表面の押し込み硬さと厚みとが下記式：

$$\begin{aligned} \text{押し込み硬さ (MPa)} \geq & -3998.4Ln (\text{厚み } \mu\text{m}) \\ & + 1178.9 \end{aligned}$$

を満たす請求項19～27のいずれかに記載の電子部品用金属材料。

[請求項29] 前記下層（C層）の表面のビッカース硬さがHv1000以下である、高曲げ加工性を有する請求項19～28のいずれかに記載の電子部品用金属材料。

[請求項30] 超微小硬さ試験により、前記下層（C層）の表面に荷重0.1mNで打根を打って測定して得られた硬度である、前記下層（C層）の表面の押し込み硬さが10000MPa以下である、高曲げ加工性を有する請求項19～29のいずれかに記載の電子部品用金属材料。

[請求項31] 前記基材が金属基材であって、前記金属基材の表面のビッカース硬さがHv90以上である請求項1～30のいずれかに記載の電子部品用金属材料。

[請求項32] 前記基材が金属基材であって、超微小硬さ試験により、前記金属基材の表面に荷重0.1mNで打根を打って測定して得られた硬度である、前記金属基材の表面の押し込み硬さが1000MPa以上である請求項1～31のいずれかに記載の電子部品用金属材料。

- [請求項33] 前記基材が金属基材であって、J I S C 6 5 1 1 に従い、前記金属基材の圧延平行方向について、引張速度を5 0 m m / m i n として引張試験を行うことで測定した前記金属基材の伸びが5 % 以上である、高曲げ加工性を有する請求項1 ～ 3 2 のいずれかに記載の電子部品用金属材料。
- [請求項34] 前記基材が金属基材であって、W字型の金型を用いて前記金属基材の厚さと曲げ半径との比が1 となる条件で9 0 ° 曲げ試験を行ったとき、前記金属基材の割れの発生しない最小曲げ半径／金属基材の厚さである、前記金属基材の最小曲げ半径比 (M B R / t) が3 以下である、高曲げ加工性を有する請求項1 ～ 3 3 のいずれかに記載の電子部品用金属材料。
- [請求項35] X P S (X 線光電子分光) で D e p t h 分析を行ったとき、前記最表層 (A 層) の S n または I n の原子濃度 (a t %) の最高値示す位置 (D₁) と前記下層 (C 層) の N i , C r , M n , F e , C o , C u または Z n の原子濃度 (a t %) の最高値示す位置 (D₃) との間に、A g , A u , P t , P d , R u , R h , O s または I r について 4 0 a t % 以上の領域が1 n m 以上の厚さで存在する請求項1 9 ～ 3 4 のいずれかに記載の電子部品用金属材料。
- [請求項36] X P S (X 線光電子分光) の S u r v e y 測定で前記最表層 (A 層) の表面の元素分析を行ったとき、S n , I n が2 a t % 以上である請求項1 ～ 3 5 のいずれかに記載の電子部品用金属材料。
- [請求項37] X P S (X 線光電子分光) の S u r v e y 測定で前記最表層 (A 層) の表面の元素分析を行ったとき、A g , A u , P t , P d , R u , R h , O s または I r が7 a t % 未満である請求項1 ～ 3 6 のいずれかに記載の電子部品用金属材料。
- [請求項38] X P S (X 線光電子分光) の S u r v e y 測定で前記最表層 (A 層) の表面の元素分析を行ったとき、O が5 0 a t % 未満である請求項1 ～ 3 7 のいずれかに記載の電子部品用金属材料。

- [請求項39] 請求項1～38のいずれかに記載の電子部品用金属材料を接点部分に用いたコネクタ端子。
- [請求項40] 請求項39に記載のコネクタ端子を用いたコネクタ。
- [請求項41] 請求項1～38のいずれかに記載の電子部品用金属材料を接点部分に用いたFFC端子。
- [請求項42] 請求項1～38のいずれかに記載の電子部品用金属材料を接点部分に用いたFPC端子。
- [請求項43] 請求項41に記載のFFC端子を用いたFFC。
- [請求項44] 請求項42に記載のFPC端子を用いたFPC。
- [請求項45] 請求項1～38のいずれかに記載の電子部品用金属材料を外部接続用電極に用いた電子部品。
- [請求項46] 請求項1～38のいずれかに記載の電子部品用金属材料の製造方法であり、前記最表層（A層）及び前記中層（B層）を、それぞれ湿式めっきによる表面処理で形成する工程を含む電子部品用金属材料の製造方法。
- [請求項47] 前記湿式めっきの方法が電気めっきである請求項46に記載の電子部品用金属材料の製造方法。
- [請求項48] 前記最表層（A層）を、酸性めっき液を用いためっき処理で形成する請求項46又は47に記載の電子部品用金属材料の製造方法。
- [請求項49] 前記中層（B層）を、シアン含有めっき液を用いためっき処理で形成する請求項46～48のいずれかに記載の電子部品用金属材料の製造方法。
- [請求項50] 請求項19～30のいずれかに記載の電子部品用金属材料の製造方法であり、前記下層（C層）を、スルファミン酸浴またはワット浴を用いためっき処理で形成する工程を含む電子部品用金属材料の製造方法。
- [請求項51] 前記スルファミン酸浴及び前記ワット浴で用いるめっき液が光沢Niめっき液である請求項50に記載の電子部品用金属材料の製造方法

。

[請求項52] 前記下層（C層）を形成するためのめっき液に、添加剤としてサッカリンが含有されている請求項50又は51に記載の電子部品用金属材料の製造方法。