

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(10) 国際公開番号

WO 2017/104682 A1

(43) 国際公開日

2017年6月22日 (22.06.2017)

W P O | P C T

- (51) 国際特許分類 :
C25D 5/12 (2006.01) C2SD 5/50 (2006.01)
C22C 18/00 (2006.01) C25D 7/00 (2006.01)
C23C 10/28 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号 : PCT/JP2016/087137
- (22) 国際出願日 : 2016年12月14日 (14.12.2016)
- (25) 国際出願の言語 : 日本語
- (26) 国際公開の言語 : 日本語
- (30) 優先権一タ :
特願 2015-2443 11 2015 年 12 月 15 日 (15.12.2015) JP
特願 2016-150740 2016 年 7 月 29 日 (29.07.2016) JP
- (71) 出願人 : 三菱マテリアル株式会社 (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒10081 17 東京都千代田区大手町一丁目3-2 Tokyo (JP).
- (72) 発明者 : 久保田 賢治 (KUBOTA Kenji); 〒3110102 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 Ibaraki (JP). 樽谷 圭栄 (TARUTANI, Yoshie); 〒3110102 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 Ibaraki (JP). 中矢 清隆 (NAKAYA, Kiyotaka); 〒3110102 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 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人 : 青山 正和 (AOYAMA, Masakazu); 〒1010045 東京都千代田区神田鍛冶町3-3-9 共同ビル (新千代田) 3階 青陽特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, ML, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING TIN-PLATED COPPER TERMINAL MATERIAL

(54) 発明の名称 : 錫めつき付き銅端子材の製造方法

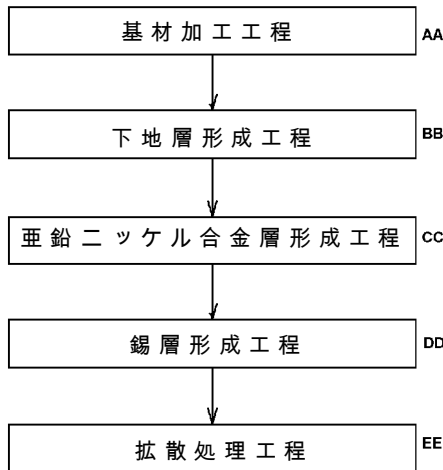


FIG. 1:
AA Substrate-working step
BB Base layer-forming step
CC Zinc nickel alloy layer-forming step
DD Tin layer-forming step
EE Diffusion step

(57) Abstract: The present invention is a method for manufacturing a tin-plated copper terminal material, which uses a copper or copper alloy substrate, for terminals to be pressure welded on the ends of electric wires made of aluminum wire and which is not susceptible to electric erosion and has excellent tin layer adhesiveness. The method comprises: a zinc nickel alloy layer-forming step for forming a zinc nickel alloy layer, in which the nickel content is 5 mass% to 50 mass%, on a substrate made of copper or copper alloy at a thickness of 0.1 μm to 5.0 μm; and a tin-plating step for forming a tin layer by performing tin-plating on the zinc nickel alloy layer. More preferably, after the tin-plating step, the method also comprises a diffusion step for diffusing the zinc of the zinc nickel alloy layer into the tin layer by maintaining at 40°C to 160°C for at least 30 minutes.

(57) 要約 : アルミニウム線材からなる電線の端末に圧着される端子として銅又は銅合金基材を用いて電食が生じにくく、かつ錫層の密着性に優れた錫めつき付き銅端子材の製造方法であり、銅又は銅合金からなる基材の上にニッケル含有率が5質量%以上50質量%以下の亜鉛ニッケル合金層を0.1 μm以上5.0 μm以下の厚さで形成する亜鉛ニッケル合金層形成工程と、亜鉛ニッケル合金層の上に錫めつきを施して錫層を形成する錫めつき工程とを有しており、錫めつき工程の後に40°C以上160°C以下に30分以上保持して、亜鉛ニッケル合金層の亜鉛を錫層に拡散させる拡散処理工程を有するとなおよい。



WO 2017/104682 A1



口ツバ (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))
- 補正された請求の範囲及び説明書 (条約第 19 条(I))

明 細 書

発明の名称 : 錫めつき付き銅端子材の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、アルミニウム線材からなる電線の端末に圧着される端子として用いられ、銅又は銅合金からなる基材の表面に錫又は錫合金からなるめつきを施した錫めつき付き銅端子材の製造方法に関する。

[0002] 本願は、2015年12月15日に出願された特願2015-244311及び2016年7月29日に出願された特願2016-150740に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0003] 従来、銅又は銅合金で構成されている電線の端末部に、銅又は銅合金で構成された端子を圧着し、この端子を別の機器に設けられた端子に接続することで、その電線を上記別の機器に接続している。また、電線の軽量化等のために、電線を、銅又は銅合金に代えて、アルミニウム又はアルミニウム合金で構成している場合がある。

[0004] 例えば、特許文献1には、アルミニウム合金からなる自動車ワイヤーハーネス用アルミ電線が開示されている。

[0005] ところで、電線(導線)をアルミニウム又はアルミニウム合金で構成し、端子を銅又は銅合金で構成すると、水が端子と電線との圧着部に入ったときに、異金属の電位差による電食が発生することがある。そして、その電線の腐食に伴い、圧着部での電気抵抗値の上昇や圧着力の低下が生ずるおそれがある。

[0006] このような異金属の電位差による腐食を防止する方法としては、例えば特許文献2～4に記載のものがある。

[0007] 特許文献2では、基材が鉄又は鉄合金により形成されているが、この基材と錫層との間に、基材に対して犠牲防食作用を有する金属からなる防食層を形成しており、その防食層として亜鉛、亜鉛ニッケル合金や黄銅、鉄クロム

合金等が挙げられている。

[0008] また、特許文献3に開示のコネクタ用電気接点材料は、金属材料よりなる基材と、基材上に形成された合金層と、合金層の表面に形成された導電性皮膜層とを有し、その合金層が、Snを必須に含有するとともに、さらにCu、Zn、Co、Ni及びPdから選択される1種または2種以上の添加元素を含んでおり、導電性皮膜層が、 $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ の水酸化酸化物を含んだものとされている。そして、この $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ の水酸化酸化物を含む導電性皮膜層により、高温環境下での耐久性が向上し、長期間にわたって低い接触抵抗を維持することができると記載されている。

[0009] さらに、特許文献4には、銅又は銅合金の表面に、下地Niめっき層、中間Sn-Cuめっき層及び表面Snめっき層を順に有するSnめっき材であつて、下地Niめっき層はNi又はNi合金で構成され、中間Sn-Cuめっき層は少なくとも表面Snめっき層に接する側にSn-Cu-Zn合金層が形成されたSn-Cu系合金で構成され、表面Snめっき層はZnを5～1000質量ppm含有するSn合金で構成され、最表面にZn濃度が0.1質量%を超えて10質量%までのZn高濃度層をさらに有するSnめっき材が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [001 0] 特許文献1 :特開2004-134212号公報
特許文献2 :特開2013-218866号公報
特許文献3 :特開2015-133306号公報
特許文献4 :特開2008-285729号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[001 1] しかしながら、特許文献2記載のように、防食層として亜鉛又は亜鉛合金

からなる層を設けた場合に、その防食層の上に錫めつきしようとする、錫置換が生じて、防食層と錫層との密着性が悪くなるという問題がある。

[001 2] また、特許文献3のように $S n_3O_2(OH)_2$ の水酸化酸化物層を設けた場合でも、腐食環境や加熱環境に曝された際に速やかに水酸化酸化物層に欠損が生じるため持続性が低いという問題があった。さらに特許文献4のように $S n-Cu$ 系合金層上に $S n-Zn$ 合金を積層し、最表層に亜鉛濃化層を持つものは、 $S n-Cu$ 合金層の銅が表層に露出した場合にアルミニウム線材に対する防食効果がなくなり、かつ $S n-Zn$ 合金めつきの生産性が悪いという問題があった。

[001 3] 本発明は、前述の課題に鑑みてなされたものであって、アルミニウム線材からなる電線の端末に圧着される端子として銅又は銅合金基材を用いて電食が生じにくく、かつ錫層の密着性に優れた錫めつき付き銅端子材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

[0014] 本発明の錫めつき付き銅端子材の製造方法は、銅又は銅合金からなる基材の上にニッケル含有率が5質量%以上50質量%以下の亜鉛ニッケル合金層を $0.1\mu m$ 以上 $5.0\mu m$ 以下の厚さで形成する亜鉛ニッケル合金層形成工程と、前記亜鉛ニッケル合金層の上に錫めつきを施して錫層を形成する錫めつき工程と、を有する。

[001 5] 錫めつき工程の前に、ニッケルを所定量含有した亜鉛ニッケル合金層を形成することにより、錫めつき時の置換反応を抑制し、錫層の密着性を向上させることができる。この場合、亜鉛ニッケル合金層中のニッケル含有率が5質量%未満では、錫めつき時に置換反応が発生し、錫層の密着性が著しく低下する。

[001 6] また、錫層の下に亜鉛ニッケル合金層を形成したことにより、亜鉛ニッケル合金層中の金属亜鉛が拡散して錫層の表面に濃縮する。この金属亜鉛の腐食電位はアルミニウムと近いので、アルミニウム製電線と接触した場合の電食の発生を抑えることができる。この場合、亜鉛ニッケル合金層中のニッケル

ル含有率が50質量%を超えると、亜鉛が十分に拡散せず、表面の腐食電位を卑化させる効果が得られない。

[0017] なお、亜鉛ニッケル合金層の厚みを0.1 μm 以上5.0 μm 以下としたのは、厚みが0.1 μm 未満では表面の腐食電位を卑化させる効果がなく、5.0 μm を超えると端子へのプレス加工時に割れが発生するおそれがあるからである。

[0018] このようにして製造した端子材を加工して得た端子は、錫層の下の亜鉛ニッケル合金層から亜鉛が錫層の表面部分に徐々に拡散してくるので、金属亜鉛層が高濃度に維持される。また、万一、摩耗等により錫層の全部又は一部が消失した場合でも、その下の亜鉛ニッケル合金層により電食の発生を抑えることができる。

[0019] 本発明の錫めつき付き銅端子材の製造方法において、前記亜鉛ニッケル合金層の結晶構造が α 相単相であるのが好ましい。

[0020] α 相は η 相よりも耐食性が高いため錫めつき時の置換反応を抑え、界面でのポイド発生を著しく抑制することができる。

[0021] 本発明の錫めつき付き銅端子材の製造方法において、前記亜鉛ニッケル合金層形成工程の前に、前記基材の表面にニッケル含有率が80質量%以上のニッケル又はニッケル合金からなる下地層を0.1 μm 以上5.0 μm 以下の厚さで形成する下地層形成工程を有するとよい。

[0022] 基材にニッケル又はニッケル合金からなる下地層を設けた上で亜鉛ニッケル合金層を形成することにより、亜鉛ニッケル合金層の密着性が高められる。下地層の厚みが0.1 μm 未満では亜鉛ニッケル合金層の密着性を高める効果に乏しく、5.0 μm を超える厚さで成膜しても効果は飽和する。その下地層中のニッケル含有率は80質量%未満では密着性を高める効果に乏しい。

[0023] また、この下地層を設けることにより、銅又は銅合金からなる基材から亜鉛ニッケル合金層や錫層への銅の拡散を防止する効果もある。

[0024] 本発明の錫めつき付き銅端子材の製造方法において、前記錫めつき工程の

後に40℃以上160℃以下に30分以上保持して、前記亜鉛ニッケル合金層の亜鉛を前記錫層に拡散させる拡散処理工程を有するとよい。

[0025] 前述した亜鉛ニッケル合金層中の金属亜鉛の拡散は、常温においても生じることがあるが、この温度条件で拡散処理を施すことにより、亜鉛の拡散を速やかに生じさせることができる。40℃未満では亜鉛を短時間で拡散させる効果に乏しい。40℃以上の温度に30分以上曝せば、錫層の表面に金属亜鉛の濃縮層を確実に形成することができる。160℃を超えると、逆に錫が亜鉛ニッケル合金層側に拡散し、亜鉛の拡散を阻害する。さらに190℃を超えると錫層が熔融し、亜鉛ニッケル合金層が熔融錫をはじめ、錫はじき箇所が発生するため好ましくない。

[0026] 本発明の錫めつき付き銅端子材の製造方法において、前記基材は、予めプレス加工によりフープ材に形成されており、前記フープ材は、帯板状に形成されるとともに、その長さ方向に沿うキャリア部に、端子に成形されるべき複数の端子用部材が前記キャリア部の長さ方向に間隔をおいて並んだ状態で前記キャリア部にそれぞれ連結されているとよい。

[0027] 予め端子用部材を加工しておくことにより、基材の端面も亜鉛ニッケル合金層及び錫層が形成され、端面も含めて優れた防食効果を発揮することができる。

発明の効果

[0028] 本発明の錫めつき付き銅端子材の製造方法によれば、錫めつき工程の前に、ニッケルを含有した亜鉛ニッケル合金層を形成することにより、錫めつき時の置換反応を抑制し、錫層の密着性を向上させることができる。さらに、錫層の表面に拡散して形成される金属亜鉛層により、アルミニウム製電線と接触による電食の発生を抑えることができる。しかも、錫層の下の亜鉛ニッケル合金層からの拡散により金属亜鉛層を高濃度に維持することができ、長期的に耐食性に優れた端子を形成することができる。

図面の簡単な説明

[0029] [図1]本発明に係る錫めつき付き銅合金端子材の製造方法の一実施形態を示す

フローチャートである。

[図2]本発明の製造方法により製造される錫めつき付き銅合金端子材の実施形態を模式的に示す断面図である。

[図3]実施形態の端子材の平面図である。

[図4]亜鉛ニッケル合金層表面のX線回折パターンを示す図である。

[図5]試料2の端子材の断面の顕微鏡写真である。

[図6]試料2の端子材の表面部分におけるXPS分析による深さ方向の各元素の濃度分布図である。

[図7]試料2の端子材の表面部分における深さ方向の化学状態解析図であり、(a)が錫、(b)が亜鉛に関する解析図である。

[図8]試料2、試料8の端子材及びめつきを有しない銅製端子材のそれぞれのガルバニック腐食経過を測定したグラフである。

[図9]試料13の端子材の断面の顕微鏡写真である。

[図10]実施形態の端子材が適用される端子の例を示す斜視図である。

[図11]図10の端子を圧着した電線の端末部を示す正面図である。

発明を実施するための形態

[0030] 本発明の実施形態の錫めつき付き銅端子材の製造方法を説明する。

本実施形態の製造方法により形成される錫めつき付き銅端子材について説明しておく、この錫めつき付き銅端子材1は、図3に全体を示したように、複数の端子を成形するための帯板状のフープ材であり、長さ方向に沿うキャリア部21に、端子として成形すべき複数の端子用部材22がキャリア部21の長さ方向に間隔をおいて配置され、各端子用部材22が細幅の連結部23を介してキャリア部21に連結されている。各端子用部材22は例えば図10に示すような端子10の形状に成形され、連結部23から切断されることにより、端子10として完成する。

[0031] この端子10は、図10の例ではメス端子を示しており、先端から、オス端子(図示略)が嵌合される接続部11、電線12の露出した心線12aがかしめられる心線かしめ部13、電線12の被覆部12bがかしめられる被

覆かしめ部 14 がこの順で一体に形成されている。

[0032] 図 11 は電線 12 に端子 10 をかした末端部構造を示しており、心線かしめ部 13 が電線 12 の心線 12a に直接接触することになる。

[0033] そして、この錫めつき付き銅端子材 1 は、図 2 に断面を模式的に示したように、銅又は銅合金からなる基材 2 上にニッケル又はニッケル合金からなる下地層 3、亜鉛ニッケル合金層 4、錫層 5 がこの順に積層されるとともに、さらに、錫層 5 の上に、その最表面に形成される酸化物層 6 の下に、金属亜鉛層 7 が形成されている。

[0034] 次に、この錫めつき付き銅端子材 1 の製造方法について説明する。

基材 2 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。

[0035] そして、この基材 2 をプレス加工等によって図 3 に示す形状のフープ材に加工し（基材加工工程）、このフープ材にニッケル又はニッケル合金からなる下地層 3 を形成するための下地層形成工程、亜鉛ニッケル合金層 4 を形成するための亜鉛ニッケル合金層形成工程、錫又は錫合金からなる錫層 5 を形成する錫めつき工程、錫層 5 を形成した後、所定の温度に一定時間保持することにより亜鉛ニッケル合金層の亜鉛を錫層に拡散させる拡散処理工程をこの順序で施す。

[0036] 以下、図 1 のフローチャートにしたがって個々に説明する。

[0037] < 基材加工工程 >

この板材に裁断、穴明け等の加工を施すことにより、図 3 に示すような、キャリア部 21 に複数の端子用部材 22 を連結部 23 を介して連結されてなるフープ材に成形する。プレス加工後、脱脂、酸洗等の処理をすることによって表面を清浄にする。

[0038] < 下地層形成工程 >

基材加工工程後のフープ材に下地層 3 を形成する。

この下地層 3 を形成するためのニッケル又はニッケル合金めつきは緻密なニッケル主体の膜が得られるものであれば特に限定されず、公知のワット浴

やスルファミン酸浴、クエン酸浴などを用いて電気めつきにより形成することができる。ニッケル合金めつきとしてはニッケルタングステン (Ni - W) 合金、ニッケルリン (Ni - P) 合金、ニッケルコバルト (Ni - Co) 合金、ニッケルクロム (Ni - Cr) 合金、ニッケル鉄 (Ni - Fe) 合金、ニッケル亜鉛 (Ni - Zn) 合金、ニッケルボロン (Ni - B) 合金などを利用することができる。

[0039] 端子 10 へのプレス曲げ性と銅に対するバリア性を勘案すると、スルファミン酸浴から得られる純ニッケルめつきが望ましい。

[0040] このようにして形成される下地層 3 は、厚さが 0.1 μm 以上 5.0 μm 以下で、ニッケル含有率は 80 質量%以上である。この下地層 3 は、基材 2 から亜鉛ニッケル合金層 4 や錫層 5 への銅の拡散を防止する機能があり、その厚みが 0.1 μm 未満では銅の拡散を防止する効果に乏しく、5.0 μm を超えるとプレス加工時に割れが生じ易い。下地層 3 の厚さは、0.3 μm 以上 2.0 μm 以下がより好ましい。

[0041] また、そのニッケル含有率は 80 質量%未満では銅が亜鉛ニッケル合金層 4 や錫層 5 へ拡散することを防止する効果が小さい。このニッケル含有率は 90 質量%以上とするのがより好ましい。

[0042] < 亜鉛ニッケル合金層形成工程 >

亜鉛ニッケル合金層 4 を形成するための亜鉛ニッケル合金めつきは、緻密な膜を所望の組成で得られるものであれば特に限定されず、公知の硫酸塩浴や塩化物塩浴、中性浴などを用いることができる。錫めつき工程での錫置換を防ぐためにニッケル含有率を所定の値に制御することが肝要である。

[0043] この場合、めつき浴中の亜鉛とニッケルの濃度比を調整することにより、亜鉛ニッケル合金層 4 のニッケル含有率及び結晶構造を調整することができる。

[0044] この亜鉛ニッケル合金層 4 は、厚みが 0.1 μm 以上 5.0 μm 以下であり、亜鉛、ニッケルが含有されるとともに、錫層 5 に接しているので錫も含有している。この亜鉛ニッケル合金層 4 のニッケル含有率は 5 質量%以上 5

0 質量%以下である。

[0045] この亜鉛ニッケル合金層4の厚みが0.1 μm 未満では表面の腐食電位を卑化させる効果がなく、5.0 μm を超えると端子10へのプレス加工時に割れが発生するおそれがある。亜鉛ニッケル合金層4の厚さは、0.3 μm 以上2.0 μm 以下がより好ましい。

[0046] 亜鉛ニッケル合金層4のニッケル含有率が5質量%未満では、錫層5を形成するための後述する錫めつき時に置換反応が発生し、錫めつき(錫層5)の密着性が著しく低下する。亜鉛ニッケル合金層4中のニッケル含有率が50質量%を超えると表面の腐食電位を卑化させる効果がない。このニッケル含有率は7質量%以上20質量%以下とするのがより好ましい。

[0047] また、この亜鉛ニッケル合金層4は α 相単相であるのが好ましい。 α 相は η 相よりも耐食性が高いため錫めつき時の置換反応を抑え、界面でのポイド発生を著しく抑制することができる。

[0048] α 相単相の亜鉛ニッケルめつき層を得るためには弱酸性の硫酸浴や塩化物浴といった酸性の浴を用い、浴中の亜鉛とニッケルの比率を α 相単相となるように制御するとよい。

[0049] γ 相単相であることの判別は亜鉛ニッケルめつきを実施した素材をX線回折法により解析することで確認できる。銅をX線源に使用した場合、 $2\theta = 36.5^\circ$ と $2\theta = 38.3^\circ$ 付近に η 相が、 $2\theta = 43.1^\circ$ 付近に α 相のピークを確認することができる。図4(a)は α 相と η 相の混相状態であることを示し、同図(b)は α 相の単相状態であることを示す。 α 相のピークは銅のピークと近接しているため、めつき厚によっては銅のピークと重なり確認できないこともある。ニッケル濃度が比較的低い場合の亜鉛ニッケル合金の主な相は η 相と α 相であり、 η 相の有無により α 相単相か否か判別することができる。

[0050] < 錫めつき工程 >

錫層5を形成するための錫又は錫合金めつきは、公知の方法により行うことができるが、例えば有機酸浴(例えばフェノールスルホン酸浴、アルカン

スルホン酸浴又はアルカノールスルホン酸浴)、硼フッ酸浴、ハロゲン浴、硫酸浴、ピロリン酸浴等の酸性浴、或いはカリウム浴やナトリウム浴等のアルカリ浴を用いて電気めつきすることができる。

[0051] なお、高速でのめつき皮膜形成と、めつき皮膜の緻密さ及び亜鉛の拡散し易さを勘案すると、酸性の有機酸浴や硫酸浴を用いるのが好ましい。

[0052] この工程で形成される錫層5は、厚み0.1 μm 以上10 μm 以下が好ましく、薄過ぎるとはんだ濡れ性の低下および、接触抵抗の低下を招くおそれがあり、厚過ぎると、表面の動摩擦係数の増大を招き、コネクタ等での使用時の着脱抵抗が大きくなるおそれがある。

[0053] < 拡散処理工程 >

この拡散処理工程は、素材の表面温度が40 $^{\circ}\text{C}$ 以上160 $^{\circ}\text{C}$ 以下となる温度で30分以上保持する。この拡散処理により、亜鉛ニッケル合金層中の亜鉛が錫層上に拡散し、表面に薄く金属亜鉛層を形成する。亜鉛の拡散は速やかに起こるため、40 $^{\circ}\text{C}$ 以上の温度に30分以上晒すことで金属亜鉛層7を形成することができる。ただし、160 $^{\circ}\text{C}$ を超えると逆に錫が亜鉛ニッケル側に拡散し亜鉛の拡散を阻害する、さらに190 $^{\circ}\text{C}$ を超えると亜鉛ニッケル合金は熔融錫をはじめ、錫層5に錫をはじめ箇所を形成するため、190 $^{\circ}\text{C}$ を超える温度には加熱しない。

[0054] このようにして製造された錫めつき付き銅端子材1は、全体としては基材2の上にニッケル又はニッケル合金からなる下地層3、亜鉛ニッケル合金層4、錫層5がこの順に積層されているが、その錫層5の表面に酸化物層6が薄く形成され、その酸化物層6の下に金属亜鉛層7が形成されている。

[0055] 金属亜鉛層7は、例えば、亜鉛濃度が5at%以上40at%以下で厚みがSiO₂換算で1nm以上10nm以下に形成される。

[0056] なお、最表面には、亜鉛や錫の酸化物層6が形成される。

[0057] そして、プレス加工等によりフープ材のまま図10に示す端子10の形状に加工され、連結部23が切断されることにより、端子10に形成される。

[0058] 図11は電線12に端子10をかしめた端末部構造を示しており、心線か

しめ部 13 が電線 12 の心線 12a に直接接触することになる。

[0059] この端子 10 は、錫層 5 の最表面の酸化物層 6 の下に金属亜鉛層 7 が形成されているので、アルミニウム製心線 12a に圧着された状態であっても、金属亜鉛の腐食電位がアルミニウムと非常に近いことから、電食の発生を防止することができる。この場合、図 3 のフープ材の状態でもめっき処理し、熱処理したことから、端子 10 の端面も基材 2 が露出していないので、優れた防食効果を発揮することができる。

[0060] しかも、錫層 5 の下に亜鉛ニッケル合金層 4 が形成されており、その亜鉛が錫層 5 の表面部分に拡散してくるので、摩耗等による金属亜鉛層 7 の消失を抑制し、金属亜鉛層 7 が高濃度に維持される。また、万一、摩耗等により錫層 5 の全部又は一部が消失した場合でも、その下の亜鉛ニッケル合金層 4 はアルミニウムと腐食電位が近いので、電食の発生を抑えることができる。

[0061] なお、本発明は上記実施形態に限定されることはなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々の変更を加えることが可能である。

[0062] 上記実施形態では、錫めっき工程の後に拡散処理工程を設けたが、この拡散処理工程は必ずしも必要ではなく、拡散処理工程を経ないで端子に加工してもよい。前述の拡散処理工程を経ると、亜鉛が速やかに拡散して好ましいが、拡散処理工程を経ないでも、例えば 10℃ 以上の常温に放置しておくことにより、亜鉛ニッケル合金層 4 から金属亜鉛が錫層 5 に拡散して、錫層 5 の表面に金属亜鉛層 7 を形成することができる。

実施例

[0063] 基材の銅板を電解脱脂、酸洗した後、下地層としてのニッケルめっき、亜鉛ニッケル合金めっき、錫めっきを順に施した。各めっきの条件は以下のとおりとした。また、これらのめっき処理により得られる下地層、亜鉛ニッケル合金層さは表 1 に示す厚さとした。また、試料 1 は下地層を形成せず、試料 9 は、亜鉛ニッケル合金めっきを実施しなかった。ニッケル合金めっきについては、試料 2 ではニッケル—鉄めっき、試料 4 ではニッケル—リンめっき、試料 5 ではニッケル—タングステンめっきを実施した。

[0064] < ニッケルめっき条件 >

• めっき浴組成

スルファミン酸ニッケル : 300 g / L

塩化ニッケル : 5 g / L

ホウ酸 : 30 g / L

- 浴温 : 45 °C

• 電流密度 : 5 A / dm²

[0065] < 亜鉛ニッケル合金めっき条件 >

• めっき浴組成

硫酸亜鉛七水和物 : 75 g / L

硫酸ニッケル六水和物 : 180 g / L

硫酸ナトリウム : 140 g / L

• pH = 2.0

- 浴温 : 45 °C

• 電流密度 : 5 A / dm²

この亜鉛ニッケル合金めっき条件は、ニッケル含有率が15質量%となる例であり、亜鉛ニッケル合金層中のニッケル含有率は、めっき浴中の亜鉛とニッケルの濃度比を調整することにより、表1に示す含有率とした。

[0066] < 錫めっき条件 >

• めっき浴組成

メタンスルホン酸錫 : 200 g / L

メタンスルホン酸 : 100 g / L

光沢剤

- 浴温 : 25 °C

• 電流密度 : 5 A / dm²

[0067] なお、ニッケル含有率は、電子線マイクロアナライザー (EPMA) 日本電子株式会社製 JXA-8530F を用いて、所定のめっき条件にて亜鉛ニッケル合金めっきのみ成膜した試料を表面から加速電圧 6.5 kV で観察を

行い、 $\phi 30 \mu\text{m}$ のビーム径にて測定した。

亜鉛ニッケル層の結晶構造については、亜鉛ニッケルめつきを施して錫層を形成する前に、表面をX線回折法により解析して確認した。銅をX線源に使用した。

[0068] [表 1]

試料 No.	下地層		Zn-Ni合金層			拡散処理	
	厚み (μm)	Ni含有率 (%)	厚み (μm)	Ni含有率 (%)	結晶構造	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (分)
1	0	-	0.1	5	η γ 混相	-	-
2	5.5	60(Ni-Fe)	5.0	50	不明	-	-
3	0.05	100	1.0	7	γ 単相	-	-
4	0.1	90(Ni-P)	5.0	20	γ 単相	-	-
5	5.0	80(Ni-W)	2.0	18	γ 単相	130	90
6	2.0	100	1.5	15	γ 単相	35	25
7	1.0	100	1.5	15	γ 単相	40	35
8	1.0	100	1.5	15	γ 単相	120	60
9	1.0	100	-	-	γ 単相	-	-
10	2.5	100	5.2	6	η γ 混相	-	-
11	0.2	100	2.5	4	η γ 混相	-	-
12	2.3	100	3.5	58	不明	-	-
13	2.0	100	0.07	6	η γ 混相	-	-

[0069] 次に、そのめつき層付き銅板のうち試料5～8については表1に示す温度条件で拡散処理を施して試料とした。得られた試料について、錫層表面の金属亜鉛層の厚みと濃度を測定し、腐食電流、曲げ加工性、界面ポイドの有無、接触抵抗について測定、評価を行った。

[0070] < 金属亜鉛層の厚みと濃度 >

金属亜鉛層の厚みと濃度については、各試料について、アルバック・ファイ株式会社製のXPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 分析装置 : ULVAC PHI model-5600LSを用い、試料表面をアルゴンイオンでエッチングしながらXPS分析により測定した。その分析条件は以下の通りである。

[0071] X線源 : Standard MgK α 350W

パスエネルギー : 187.85 eV (Survey)、58.70 eV (Narrow)

測定間隔 : 0.8 eV / step (Survey)、0.125 eV (Narrow)

試料面に対する光電子取り出し角 : 45 deg

分析エリア : 約 800 μm^2

[0072] 厚みについては、あらかじめ同機種で測定した SiO_2 のエッチングレートを用いて、測定に要した時間から「 SiO_2 換算膜厚」を算出した。

[0073] SiO_2 のエッチングレートの算出方法は、20 nm の厚さである SiO_2 膜を 2.8 X 3.5 mm の長方形領域に対してアルゴンイオンでエッチングを行い、 SiO_2 膜を 20 nm エッチングするのに要した時間で割ることによって算出した。上記分析装置の場合には 8 分要したためエッチングレートは 2.5 nm / min である。XPS は深さ分解能が約 0.5 nm と優れるが、Ar イオンビームでエッチングされる時間は各材料により異なるため、膜厚そのものの数値を得るためには、膜厚が既知かつ平坦な試料を調達し、エッチングレートを算出しなければならない。上記は容易でないため、膜厚が既知である SiO_2 膜にて算出したエッチングレートで規定し、エッチングに要した時間から算出される「 SiO_2 換算膜厚」を利用した。このため「 SiO_2 換算膜厚」は実際の酸化物の膜厚と異なる点に注意が必要である。 SiO_2 換算エッチングレートで膜厚を規定すると、実際の膜厚は不明であっても、一義的であるため定量的に膜厚を評価することができる。

[0074] < 腐食電流 >

腐食電流については、直径 2 mm の露出部を残し樹脂で被覆した純アルミニウム線と直径 6 mm の露出部を残し樹脂で被覆した試料とを距離 1 mm にて露出部を対向させて設置し、23 $^{\circ}\text{C}$ の 5 質量%食塩水中でアルミニウム線と試料との間に流れる腐食電流を測定した。腐食電流測定には北斗電工株式会社製無抵抗電流計 HA 15 10 を用い、試料を 150 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間加熱した後と加熱前との腐食電流を比較した。1000 分間の平均電流値を比較した。

[0075] < 曲げ加工性 >

曲げ加工性については、試験片を圧延方向が長手となるように切出し、J I S H 3 1 1 0 に規定されるW曲げ試験治具を用い、圧延方向に対して直角方向となるように 9.8×10^3 Nの荷重で曲げ加工を施した。その後、実顕微鏡にて観察を行った。曲げ加工性評価は、試験後の曲げ加工部に明確なクラックが認められないレベルを「優」と評価し、クラックは認められるが、発生したクラックにより銅合金母材の露出が認められないレベルを「良」と評価し、発生したクラックにより銅合金母材が露出しているレベルを「不良」と評価した。

[0076] < 接触抵抗 >

接触抵抗の測定方法はJ C B A — T 3 2 3 に準拠し、4端子接触抵抗試験機（株式会社山崎精機研究所製：C R S — 1 1 3 — A U）を用い、摺動式（1 mm）で荷重0.98 N時の接触抵抗を測定した。平板試料のめつき表面に対して測定を実施した。

[0077] < 界面ポイド >

錫めつき時の錫置換による界面ポイドの有無は、サンプルをクロスセクションポリッシャーにて断面加工し、ニッケル亜鉛合金層と錫層との界面付近を電解放射型走査電子顕微鏡にて観察し、直径 $0.3 \mu\text{m}$ を超える明確なポイドが認められたものを有とし、明確なポイドがないものを無とした。

[0078] これらの結果を表2に示す。

[0079]

[表2]

試料 No.	金属亜鉛層		腐食電流 (μA)		曲げ加工性	界面ポイド	接触抵抗 ($m\Omega$)
	SiO ₂ 厚み (nm)	濃度 (at%)	加熱前	加熱後			
1	7	20	3.0	6.5	優	小	0.7
2	2	6	3.0	5.5	良	小	1.8
3	2.5	25	3.6	4.9	優	無	0.6
4	1	5	3.3	2.6	優	無	1.0
5	5	10	3.5	3.3	優	無	1.5
6	5	30	2.9	3.1	優	無	1.2
7	2.5	18	1.7	1.9	優	無	0.8
8	4	30	1.2	1.5	優	無	0.9
9	-	-	8.5	9.0	優	無	0.8
10	3	10	3.1	3.9	不良	小	1.3
11	10	40	4.9	5.3	不良	多	3.5
12	0.6	5	6.9	7.5	良	小	2.0
13	1.25	9	5.5	7.1	良	小	1.3

[0080] 図5は、試料7についての断面の顕微鏡写真であり、基材側から下地層（ニッケル層）、亜鉛ニッケル合金層、錫層が形成されていることが確認できるが、錫層の最表面部については判別できない。

[0081] 図6は、試料7のXPS分析による表面部分における深さ方向の各元素の濃度分布図であり、亜鉛濃度が高い金属亜鉛層が表面付近に存在しているのがわかる。

[0082] 図7は、試料7の深さ方向の化学状態解析図である。結合エネルギーのケミカルシフトから、最表面から1.25nmまでの深さでは酸化物主体であり、2.5nm以降は金属亜鉛主体であると判断できる。

[0083] 表2の結果から、ニッケル含有率が5質量%以上50質量%以下の亜鉛ニッケル合金層を厚み0.1 μm 以上5.0 μm 以下で形成した後に錫めつきした試料1～8は、錫置換に起因するポイドの発生はごくわずかが、全く認められず、優れた電食防止効果を有し、曲げ加工性も良好であることがわかる。その中でも、単相の亜鉛ニッケル合金層であった試料3～8は、ポイドは全く認められなかった。

[0084] また、基材と亜鉛ニッケル合金層との間に、厚みが0.1 μm 以上5.0 μm 以下で、ニッケル含有率が80質量%以上の下地層を形成した試料4～8は、下地層を有しない試料1より優れた電食防止効果を有しており、その

中でも、拡散処理として40℃以上160℃以下の温度に30分以上保持した試料7, 8は、曲げ加工性が良好で、接触抵抗も他より低く、特に優れた結果となっている。

[0085] これに対して、比較例の試料9は、亜鉛ニッケル合金層を形成しなかったため、高い腐食電流であった。また、試料10は、亜鉛ニッケル合金層の厚みが5.0 μ mを超えており、致命的なめつき面の割れが発生しており、曲げ加工性が劣っている。試料11は、亜鉛ニッケル合金層のニッケル含有率が5質量%未満であったため、界面ポイドが発生し、錫層の密着性が劣り、曲げ加工時にクラックが発生した。試料12は、亜鉛ニッケル合金層のニッケル含有率が50質量%を超えており、亜鉛の拡散が不十分で腐食電流が高くなった。試料13は亜鉛ニッケル合金層が0.07 μ mと薄かったために、亜鉛の拡散が不十分で腐食電流が高くなった。

[0086] なお、図8は試料7及び試料9の腐食電流の測定結果を示す。参考として、めつきを施さない無酸素銅(C1020)の端子材についても値を示している。腐食電流が正の値で大きいほどアルミニウム線がガルバニック腐食を受けており、この図8で示されるように実施例の試料7は腐食電流が小さく、電食の発生を抑制できることがわかる。

[0087] 図9は試料11の断面観察結果であり、錫めつき時に亜鉛ニッケル合金層が錫置換反応を受け、明確なポイドが形成され、接合界面が粗雑になっていることが分かる。

産業上の利用可能性

[0088] 銅又は銅合金基材を用いた端子でありながら、アルミニウム線材からなる電線の端末に圧着しても電食の生じない端子として利用することができる。

符号の説明

- [0089] 1 錫めつき付き銅端子材
2 基材
3 下地層
4 亜鉛ニッケル合金層

- 5 錫層
- 6 酸化物層
- 7 金属亜鉛層
- 10 端子
- 11 接続部
- 12 電線
- 12 a 心線
- 12 b 被覆部
- 13 心線かしめ部
- 14 被覆かしめ部

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含有率が5質量%以上50質量%以下の亜鉛ニッケル合金層を0.1 μm 以上5.0 μm 以下の厚さで形成する亜鉛ニッケル合金層形成工程と、前記亜鉛ニッケル合金層の上に錫めつきを施して錫層を形成する錫めつき工程と、を有することを特徴とする錫めつき付き銅端子材の製造方法。
- [請求項2] 前記亜鉛ニッケル合金層の結晶構造が α 相単相であることを特徴とする請求項1記載の錫めつき付き銅端子材の製造方法。
- [請求項3] 前記亜鉛ニッケル合金層形成工程の前に、前記基材の表面にニッケル含有率が80質量%以上のニッケル又はニッケル合金からなる下地層を0.1 μm 以上5.0 μm 以下の厚さで形成する下地層形成工程を有することを特徴とする請求項1又は2記載の錫めつき付き銅端子材の製造方法。
- [請求項4] 前記錫めつき工程の後に40 $^{\circ}\text{C}$ 以上160 $^{\circ}\text{C}$ 以下に30分以上保持して、前記亜鉛ニッケル合金層の亜鉛を前記錫層に拡散させる拡散処理工程を有することを特徴とする請求項1記載の錫めつき付き銅端子材の製造方法。
- [請求項5] 前記基材は、予めプレス加工によりフープ材に形成されており、前記フープ材は、帯板状に形成されるとともに、その長さ方向に沿うキャリア部に、端子に成形されるべき複数の端子用部材が前記キャリア部の長さ方向に間隔をおいて連結されていることを特徴とする請求項1記載の錫めつき付き銅端子材の製造方法。

補正された請求の範囲

[2017年3月22日(22.03.2017) 国際事務局受理]

[請求項 1] (補正後) 銅又は銅合金からなる基材の上にニッケル含有率が5質量%以上20質量%以下の亜鉛ニッケル合金層を0.1 μ m以上5.0 μ m以下の厚さで形成する亜鉛ニッケル合金層形成工程と、前記亜鉛ニッケル合金層の上に錫めつきを施して錫層を形成する錫めつき工程と、前記錫めつき工程の後に40 $^{\circ}$ C以上160 $^{\circ}$ C以下に30分以上60分以下保持して、前記亜鉛ニッケル合金層の亜鉛を前記錫層に拡散させ該錫層表面に金属亜鉛層を形成する拡散処理工程と、を有し、前記亜鉛ニッケル合金層の結晶構造が γ 相単相であることを特徴とする錫めつき付き銅端子材の製造方法。

[請求項 2] (削除)

[請求項 3] (補正後) 前記亜鉛ニッケル合金層形成工程の前に、前記基材の表面にニッケル含有率が80質量%以上のニッケル又はニッケル合金からなる下地層を0.1 μ m以上5.0 μ m以下の厚さで形成する下地層形成工程を有することを特徴とする請求項1記載の錫めつき付き銅端子材の製造方法。

[請求項 4] (削除)

[請求項 5] 前記基材は、予めプレス加工によりフープ材に形成されており、前記フープ材は、帯板状に形成されるとともに、その長さ方向に沿うキャリア部に、端子に成形されるべき複数の端子用部材が前記キャリア部の長さ方向に間隔をおいて連結されていることを特徴とする請求項1記載の錫めつき付き銅端子材の製造方法。

条約第19条 (1) に基づく説明書

請求の範囲第1項は、補正前の第2項及び第4項の内容を付加するとともに、0053段落の記載を根拠に、錫層表面に金属亜鉛層を形成することを追加した。また、拡散処理工程の温度及び保持時間について、0084段落に「その中でも、拡散処理として40℃以上160℃以下の温度に30分以上保持した試料7, 8は、曲げ加工性が良好で、接触抵抗も他より低く、特に優れた結果となっている。」と記載されていることから、保持時間の上限を表1及び表2の試料8の結果より「60分」とした。本願発明は、この拡散処理工程によって、錫層の表面に金属亜鉛層を形成し、アルミニウム製電線との接触による電食の発生を抑えるものである。

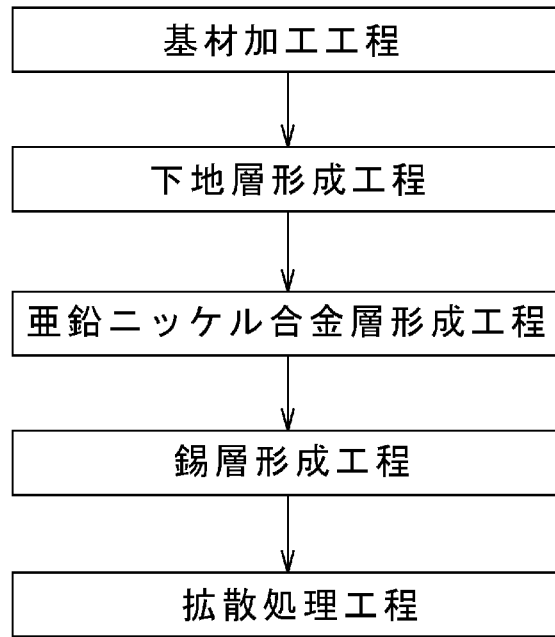
引用文献1及び引用文献2は、ニッケル合金中間層にりん及び又はほう素を含有しており、リフロー処理によってりん及びほう素を錫または錫合金めつき層に拡散させている。そのリフロー処理の温度は、それぞれ0037段落に記載されているように260℃に達する高温である。この場合、引用文献2では0023段落に「リフロー以外の手段として、時効、例えば100℃で12時間を行うことで、リンの拡散を行わせることも可能である。」と記載されているが、12時間という長時間の処理である。

引用文献3には、下地めつき層2にNi-Zn合金を用いることが記載されているが、下地めつき層2の上に複数の中間めつき層を介して錫又は錫合金からなる表面めつき層5に亜鉛を拡散させる発明を開示しない。

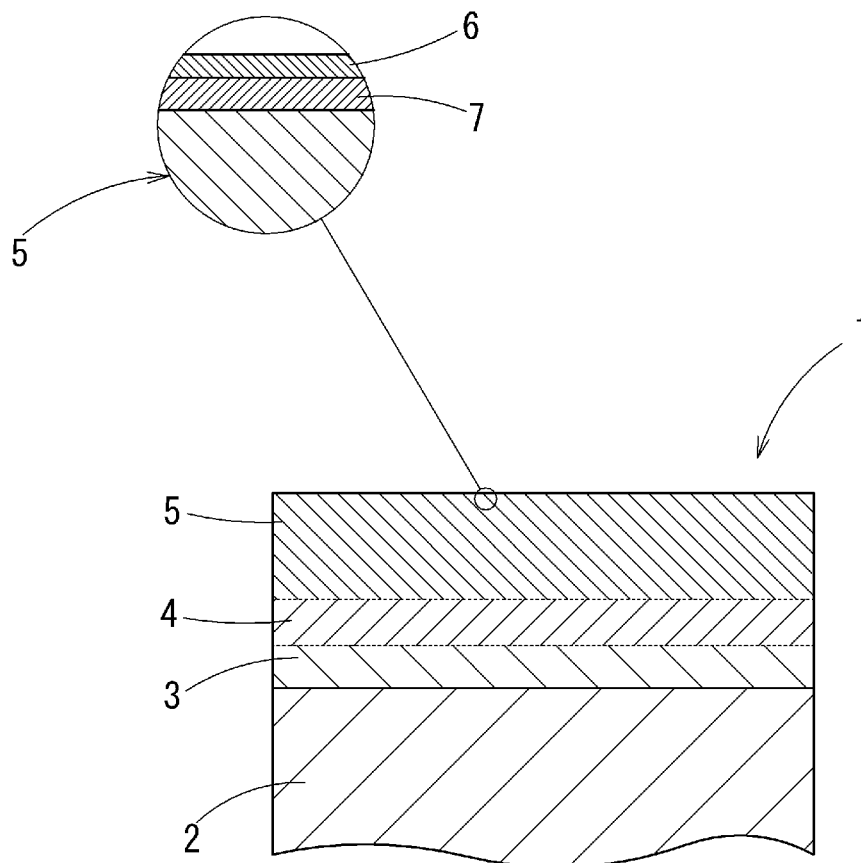
引用文献4は、0059段落に「高温放置後のスズ表面のAES測定の結果においても、ニッケル層表面に亜鉛は観測されず、亜鉛のスズ層への拡散と表面偏析が起こっていないことを示している。」と記載され、本願発明のように亜鉛ニッケル合金層の亜鉛を錫層に拡散させて金属亜鉛層を形成するものではない。

その他、いずれの文献にも、亜鉛ニッケル合金層から亜鉛を錫層に拡散させて金属亜鉛層を形成することで、アルミニウム製電線との接触による電食の発生を抑えることについては記載も示唆もない。

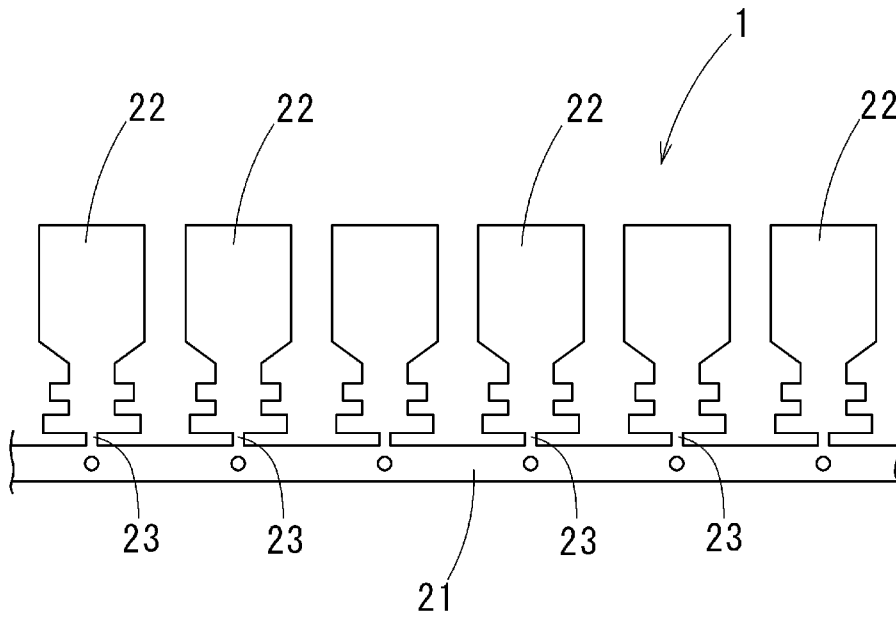
[図1]



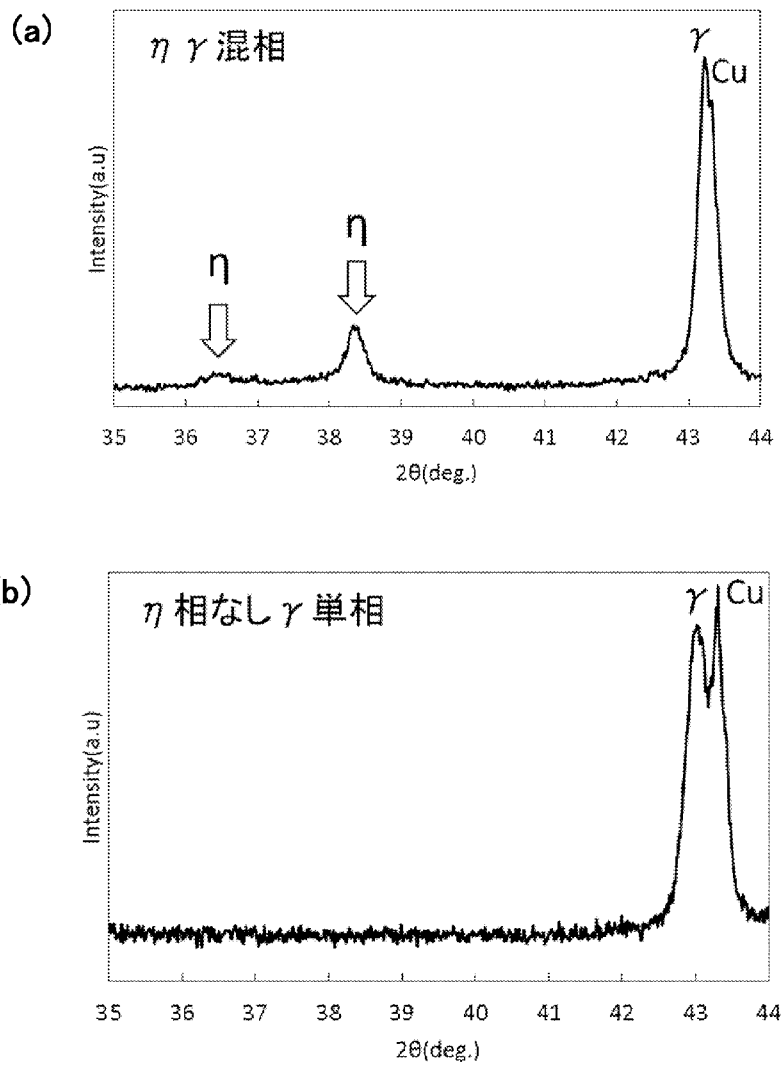
[図2]



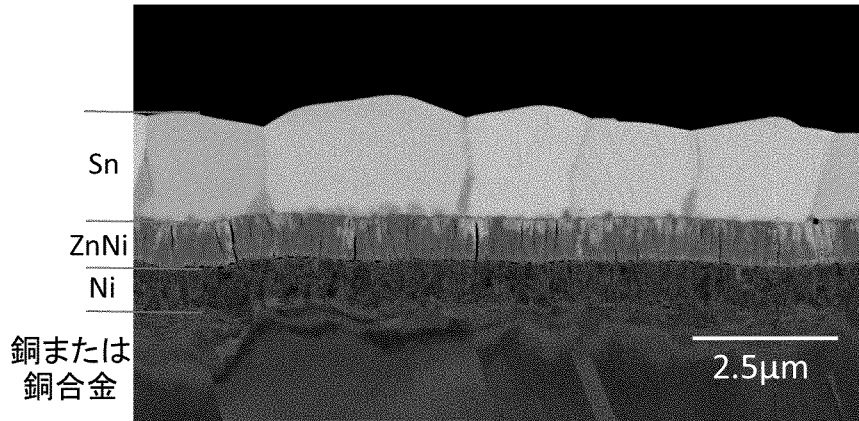
[図3]



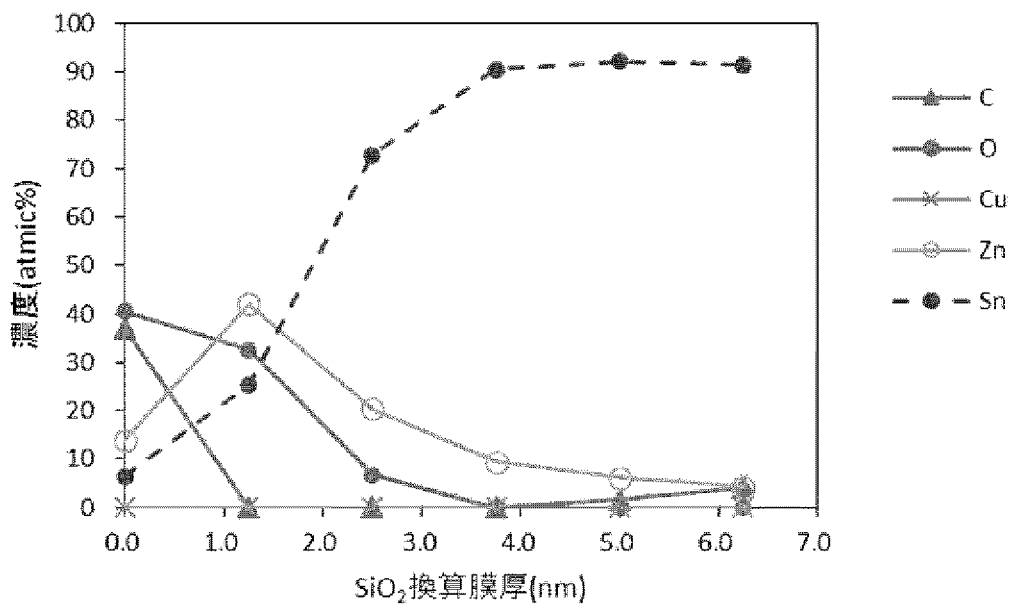
[図4]



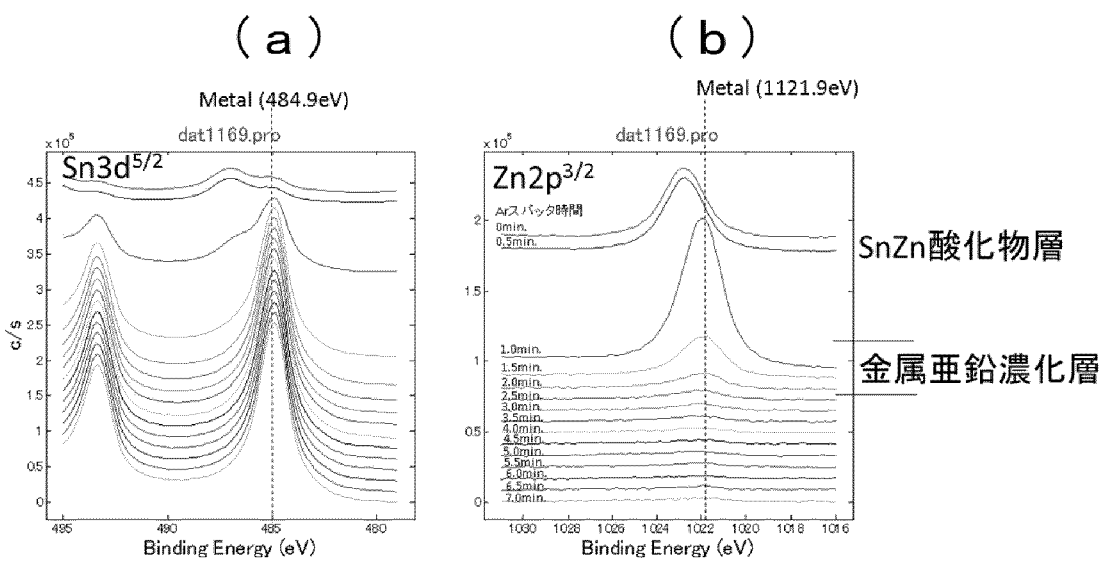
[図5]



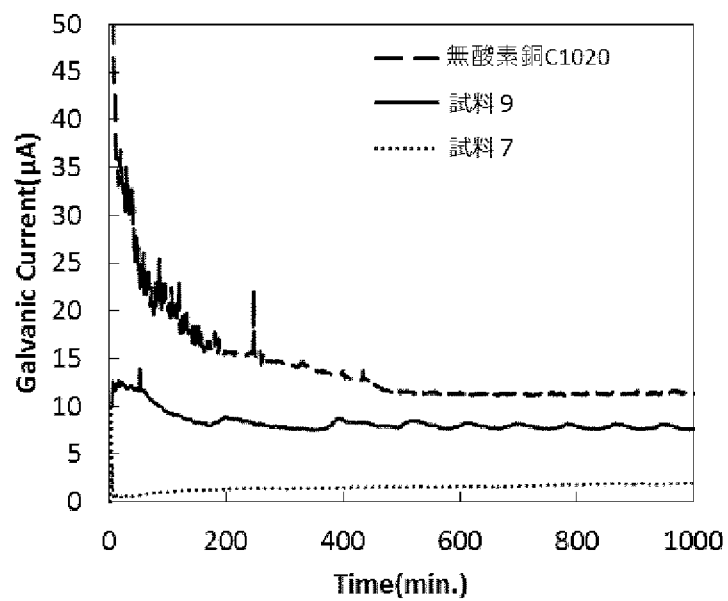
[図6]



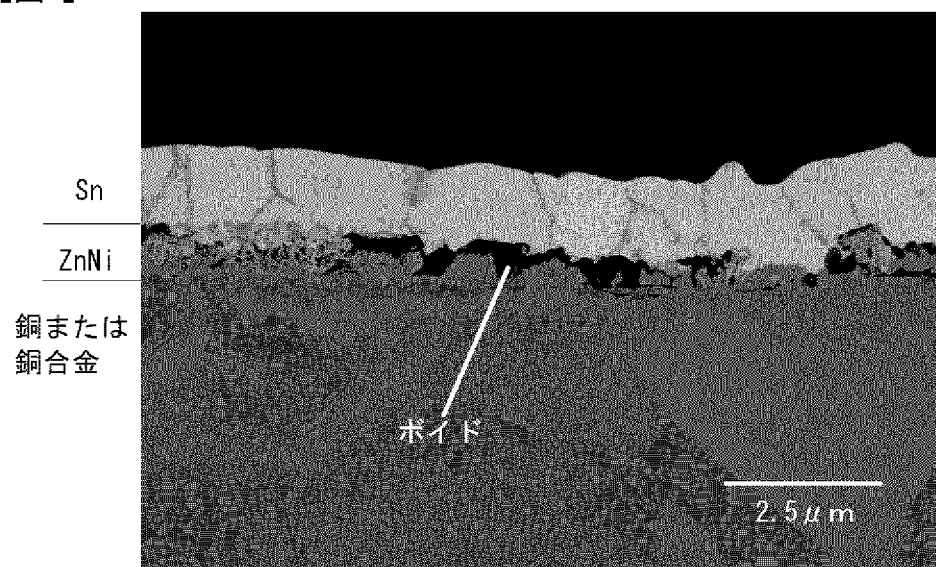
[図7]



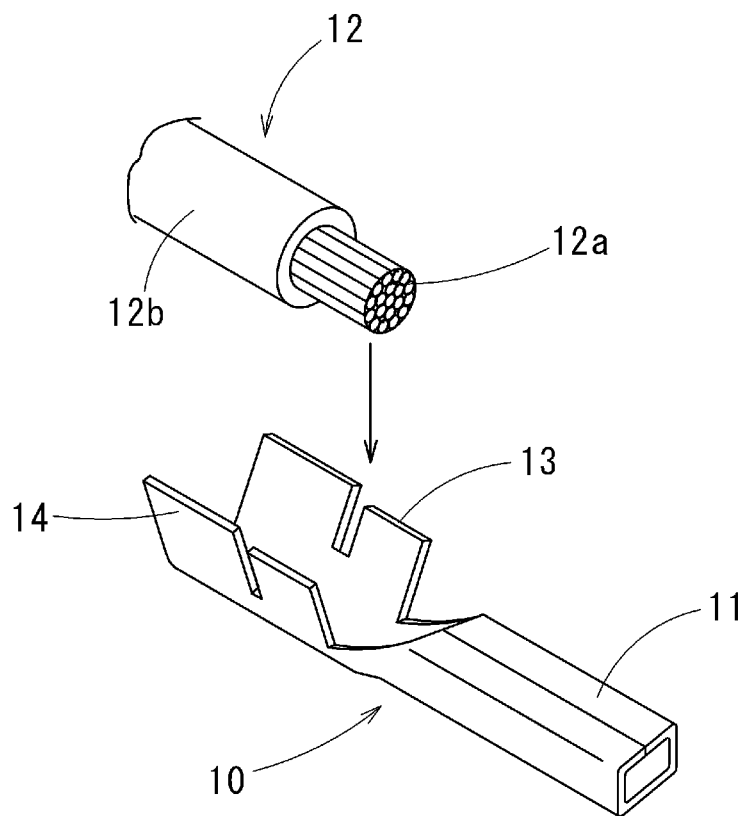
[図8]



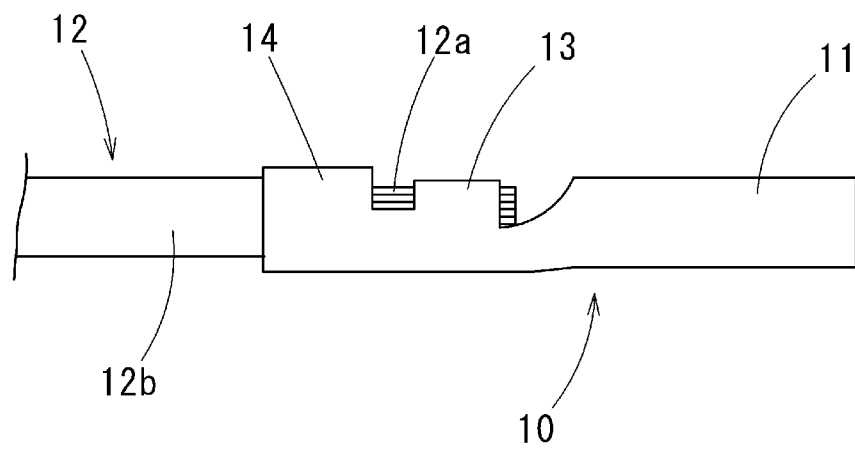
[図9]



[図10]



[図11]



*

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT / JP2 016 / 087137

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</p> <p>C25D5/1 2 (2006.01)i, C22C1 8/00 (2006.01)i, C23C1 0/28 (2006.01)i, C25D5/5 0 (2006.01)i, C25D 7/0 0 (2006.01)i, H01B1 3/0 0 (2006.01)i</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																				
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C25D5/12, C22C18/00, C23C10/28, C25D5/50, C25D7/00, H01B13/00</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td>Jitsuyo</td> <td>Shinan</td> <td>Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Jitsuyo</td> <td>Shinan</td> <td>Toroku</td> <td>Koho</td> <td>1996-2017</td> </tr> <tr> <td>Kokai</td> <td>Jitsuyo</td> <td>Shinan</td> <td>1971-2017</td> <td>Toroku</td> <td>Jitsuyo</td> <td>Shinan</td> <td>Koho</td> <td>1994-2017</td> </tr> </table> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>			Jitsuyo	Shinan	Koho	1922-1996	Jitsuyo	Shinan	Toroku	Koho	1996-2017	Kokai	Jitsuyo	Shinan	1971-2017	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2017
Jitsuyo	Shinan	Koho	1922-1996	Jitsuyo	Shinan	Toroku	Koho	1996-2017												
Kokai	Jitsuyo	Shinan	1971-2017	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2017												
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:15%;">Category*</th> <th style="width:65%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td></td> <td> <p>JP 2000-169996 A (Nippon Mining & Metals Co., Ltd.), 20 June 2000 (2006.2000), claims ; paragraphs [0001] to [0045] & US 6613451 B1 columns 1 to 32 & JP 2000-169997 A & JP 2000-169995 A & WO 2000/015876 A1 & AU 5649699 A & KR 10-0392528 B</p> </td> <td style="text-align: center;"> <p><u>1, 4</u> <u>1-5</u></p> </td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		<p>JP 2000-169996 A (Nippon Mining & Metals Co., Ltd.), 20 June 2000 (2006.2000), claims ; paragraphs [0001] to [0045] & US 6613451 B1 columns 1 to 32 & JP 2000-169997 A & JP 2000-169995 A & WO 2000/015876 A1 & AU 5649699 A & KR 10-0392528 B</p>	<p><u>1, 4</u> <u>1-5</u></p>												
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
	<p>JP 2000-169996 A (Nippon Mining & Metals Co., Ltd.), 20 June 2000 (2006.2000), claims ; paragraphs [0001] to [0045] & US 6613451 B1 columns 1 to 32 & JP 2000-169997 A & JP 2000-169995 A & WO 2000/015876 A1 & AU 5649699 A & KR 10-0392528 B</p>	<p><u>1, 4</u> <u>1-5</u></p>																		
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>																				
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table border="0" style="width:100%;"> <tr> <td style="width:50%;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width:50%;"> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>																
<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>																			
<p>Date of the actual completion of the international search 13 January 2017 (13.01.17)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 24 January 2017 (24.01.17)</p>																		
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigasaka, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan</p>		<p>Authorized officer Telephone No.</p>																		

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	JP 2000- 144482 A (Nippon Mining & Metals Co., Ltd.), 26 May 2000 (26.05.2000), claims ; paragraphs [0001] to [0043] & US 6613451 B1 columns 1 to 32 & WO 2000/015876 A1 & AU 5649699 A & KR 10- 0392528 B	1, 4 1-5
Y	JP 2003- 328157 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 19 November 2003 (19.11.2003), claims ; paragraphs [0001] to [0015], [0022] to [0024] ; fig. 1 to 2 (Family : none)	1- 5
Y	WO 2013/ 161125 A1 (Autonetwerks Technologies, Ltd.), 31 October 2013 (31.10.2013), paragraphs [0001] to [0016], [0023] ; claims ; fig. 1 & JP 2013-227630 A	1-5
Y	JP 08- 041681 A (Kobe Steel, Ltd.), 13 February 1996 (13.02.1996), paragraphs [0001] to [0011] (Family : none)	2- 3
Y	JP 11- 193494 A (Kobe Steel, Ltd.), 21 July 1999 (21.07.1999), claims 1 to 3 ; paragraphs [0001] to [0005], [0011] (Family : none)	3
Y	JP 2014- 164927 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 08 September 2014 (08.09.2014), paragraphs [0020] to [0022] ; fig. 2 (Family : none)	5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C25D5/12 (2006. 01) i, C22C18/00 (2006. 01) i, C23C10/28 (2006. 01) i, C25D5/50 (2006. 01) i, C25D7/00 (2006. 01) i, H01B13/00 (2006. 01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C25D5/12, C22C18/00, C23C10/28, C25D5/50, C25D7/00, H01B13/00

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-
 日本国公開実用新案公報 1971-2
 日本国実用新案登録公報 1996-
 日本国登録実用新案公報 1994-2

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)
 9年

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 2000-169996 A (日鉱金属株式会社) 2000. 06. 20, 特許請求の範囲, 段落 0001-0045	1, 4
Y	& US 6613451 BI, 第1-32f & JP 2000-169997 A & JP 2000-169995 A & WO 2000/015876 AI & AU 5649699 A & KR 10-0392528 B	1-5

☑ c 欄の続きにも文献が列举されている。 「: 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
 I」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
 F」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 G」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 &」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 13. 01. 2017	国際調査報告の発送日 24. 01. 2017
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA / JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 祢屋 健太郎 電話番号 03-3581-1101 内線 3425

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2000-144482 A (日鉱金属株式会社) 2000. 05. 26, 特許請求の範囲, 段落 0001—0043	<u>1, 4</u>
Y	& US 6613451 B1, 第 1—32f 欄 & WO 2000/015876 A1 & AU 5649699 A & KR 10-0392528 B	1 - 5
Y	JP 2003-328157 A (古河電気工業株式会社) 2003. 11. 19, 特許請求の範囲, 段落 0001—0015, 0022 - 0024, 図 1—2 (ファミリーなし)	1 - 5
Y	WO 2013/161125 A1 (株式会社オートネットワーク技術研究所) 2013. 10. 31, 段落 0001—0016, 0023, 請求の範囲, 図 1 & JP 2013-227630 A	1 - 5
Y	JP 08-041681 A (株式会社神戸製鋼所) 1996. 02. 13, 段落 0001—0011 (ファミリーなし)	2 - 3
Y	JP 11-193494 A (株式会社神戸製鋼所) 1999. 07. 21, 請求項 1—3, 段落 0001—0005, 0011 (ファミリーなし)	3
Y	JP 2014-164927 A (古河電気工業株式会社) 2014. 09. 08, 段落 0020—0022, 図 2 (ファミリーなし)	5