

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-203214

(P2017-203214A)

(43) 公開日 平成29年11月16日(2017.11.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 5 D 7/00 (2006.01)	C 2 5 D 7/00 H	4 K O 2 4
C 2 5 D 5/10 (2006.01)	C 2 5 D 5/10	5 E O 8 5
C 2 5 D 5/12 (2006.01)	C 2 5 D 5/12	
C 2 5 D 5/50 (2006.01)	C 2 5 D 5/50	
H O 1 R 13/03 (2006.01)	H O 1 R 13/03 D	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-92816 (P2017-92816)
 (22) 出願日 平成29年5月9日 (2017.5.9)
 (31) 優先権主張番号 特願2016-94713 (P2016-94713)
 (32) 優先日 平成28年5月10日 (2016.5.10)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000006264
 三菱マテリアル株式会社
 東京都千代田区大手町一丁目3番2号
 (74) 代理人 100101465
 弁理士 青山 正和
 (72) 発明者 久保田 賢治
 茨城県那珂市向山1002-14 三菱マ
 テリアル株式会社 中央研究所内
 (72) 発明者 樽谷 圭栄
 茨城県那珂市向山1002-14 三菱マ
 テリアル株式会社 中央研究所内
 (72) 発明者 中矢 清隆
 茨城県那珂市向山1002-14 三菱マ
 テリアル株式会社 中央研究所内

最終頁に続く

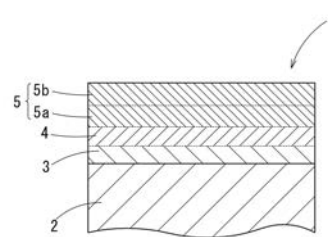
(54) 【発明の名称】 錫めっき付銅端子材及び端子並びに電線端末部構造

(57) 【要約】

【課題】 アルミニウム線材からなる電線の末端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の生じない端子材及びその端子材を用いた端子を提供する。

【解決手段】 銅又は銅合金からなる基材2の上に亜鉛又は亜鉛合金からなる中間亜鉛層4と、錫又は錫合金からなる錫層5とがこの順に積層されており、中間亜鉛層4は、厚みが0.1 μm以上5.0 μm以下で、亜鉛濃度が5質量%以上であり、錫層5の亜鉛濃度が0.4質量%以上1.5質量%以下であり、錫層5の結晶粒径が0.1 μm以上3.0 μm以下であるとよい。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

銅又は銅合金からなる基材の上に亜鉛又は亜鉛合金からなる中間亜鉛層と、錫又は錫合金からなる錫層とがこの順に積層されており、前記中間亜鉛層は、厚みが $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $5.0 \mu\text{m}$ 以下で、亜鉛濃度が 5 質量% 以上であり、前記錫層の亜鉛濃度が 0.4 質量% 以上 1.5 質量% 以下であることを特徴とする錫めっき付銅端子材。

【請求項 2】

腐食電位が銀塩化銀電極に対して -500 mV 以下 -900 mV 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の錫めっき付銅端子材。

【請求項 3】

前記錫層の結晶粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $3.0 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の錫めっき付銅端子材。

【請求項 4】

前記錫層は、前記基材側に配置され結晶粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $0.8 \mu\text{m}$ 以下で厚みが $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $5.0 \mu\text{m}$ 以下の第一錫層と、該第一錫層の上に配置され結晶粒径が $0.8 \mu\text{m}$ を超え $3.0 \mu\text{m}$ 以下で厚みが $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $5.0 \mu\text{m}$ 以下の第二錫層とにより形成されていることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の錫めっき付銅端子材。

【請求項 5】

前記中間亜鉛層がニッケル、マンガン、モリブデン、錫、カドミウム、コバルトのいずれか 1 種以上を含む亜鉛合金からなり、前記亜鉛濃度が 6.5 質量% 以上 9.5 質量% 以下であることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の錫めっき付銅端子材。

【請求項 6】

前記錫層の上に、亜鉛濃度が 5 at% 以上 40 at% 以下で厚みが SiO_2 換算で 1 nm 以上 10 nm 以下の表面金属亜鉛層が形成されていることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の錫めっき付銅端子材。

【請求項 7】

前記基材と前記中間亜鉛層との間に、ニッケル又はニッケル合金からなる下地層が形成されており、該下地層は、厚みが $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $5.0 \mu\text{m}$ 以下であり、ニッケル含有率が 80 質量% 以上であることを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の錫めっき付銅端子材。

【請求項 8】

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、プレス加工により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それぞれ連結されていることを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の錫めっき付銅端子材。

【請求項 9】

請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の錫めっき付銅端子材からなることを特徴とする端子。

【請求項 10】

請求項 9 記載の端子がアルミニウム又はアルミニウム合金からなる電線の端末に圧着されていることを特徴とする電線端末部構造。

【発明の詳細な説明】

【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っきを施した錫めっき付銅端子材及びその端子材からなる端子、並びにその端子を用いた電線端末部構造に関する。

【背景技術】

【0002】

10

20

30

40

50

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により、その電線を上記別の機器に接続することが行われている。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。

【0003】

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。

【0004】

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。

10

【0005】

この腐食の防止法としては、例えば特許文献2や特許文献3記載のものがある。

特許文献2には、第1の金属材料で構成された地金部と、第1の金属材料よりも標準電極電位の値が小さい第2の金属材料で構成され、地金部の表面の少なくとも一部にめっきで薄く設けられた中間層と、第2の金属材料よりも標準電極電位の値が小さい第3の金属材料で構成され、中間層の表面の少なくとも一部にめっきで薄く設けられた表面層とを有する端子が開示されている。第1の金属材料として銅又はこの合金、第2の金属材料として鉛又はこの合金、あるいは錫又はこの合金、ニッケル又はこの合金、亜鉛又はこの合金が記載されており、第3の金属材料としてはアルミニウム又はこの合金が記載されている。

20

【0006】

特許文献3には、被覆電線の端末領域において、端子金具の一方端に形成されるかしめ部が被覆電線の被覆部分の外周に沿ってかしめられ、少なくともかしめ部の端部露出領域及びその近傍領域の全外周をモールド樹脂により完全に覆ってなるワイヤーハーネスの端末構造が開示されている。

【0007】

また、特許文献4が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。

30

【0008】

さらに、特許文献5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めっき材であって、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。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2004-134212号公報

【特許文献2】特開2013-33656号公報

【特許文献3】特開2011-222243号公報

【特許文献4】特開2015-133306号公報

50

【特許文献5】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】

【0010】

しかしながら、特許文献3記載の構造では腐食は防げるものの、樹脂モールド工程の追加により製造コストが増大し、さらに、樹脂による端子断面積増加によりワイヤーハーネスの小型化が妨げられるという問題があり、特許文献2記載の第3の金属材料であるアルミニウム系めっきを実施するためにはイオン性液体などを用いるため、非常にコストがかかるという問題があった。

【0011】

ところで、銅又は銅合金の基材上に錫めっきをしてなる錫めっき端子材を用いることが多い。この錫めっき端子材をアルミニウム製電線に圧着する場合、錫とアルミニウムとは腐食電位が近いこと電食を生じ難いはずであるが、塩水などが圧着部に付着すると電食が生じる。

【0012】

この場合、特許文献4のように $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ 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5のように $\text{Sn}-\text{Cu}$ 系合金層上に $\text{Sn}-\text{Zn}$ 合金を積層し、最表層に亜鉛濃化層を持つものは、 $\text{Sn}-\text{Zn}$ 合金めっきの生産性が悪く、 $\text{Sn}-\text{Cu}$ 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るといった問題があった。

【0013】

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末端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の生じない錫めっき付銅端子材及びその端子材からなる端子、並びにその端子を用いた電線末端部構造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】

本発明の錫めっき付銅端子材は、銅又は銅合金からなる基材の上に、亜鉛又は亜鉛合金からなる中間亜鉛層と、錫又は錫合金からなる錫層とがこの順に積層されており、前記中間亜鉛層は、厚みが $0.1\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下で、亜鉛濃度が5質量%以上であり、前記錫層の亜鉛濃度が0.4質量%以上15質量%以下である。

【0015】

この錫めっき付銅端子材は、表面の錫層に、錫よりもアルミニウムと腐食電位が近い亜鉛が含有されていることから、アルミニウム線の腐食を防止する効果が高く、さらに基材と錫層との間に、銅錫合金層よりもアルミニウムと腐食電位が比較的近い亜鉛又は亜鉛合金からなる中間亜鉛層が形成されているので、錫層が消失したとしても中間亜鉛層により電食の発生を抑えることができる。

【0016】

錫層の亜鉛濃度が0.4質量%未満では腐食電位を卑化してアルミ線を防食する効果が乏しく、15質量%を超えると錫層の耐食性が著しく低下するため腐食環境に曝されると錫層が腐食され接触抵抗が悪化する。

【0017】

中間亜鉛層は、その厚みが $0.1\mu\text{m}$ 未満では、錫層の消失後に基材が露出し易く、基材の銅とアルミニウムとの間で電食を生じてしまい、厚みが $5.0\mu\text{m}$ を超えるとプレス加工性が悪化するため好ましくない。中間亜鉛層の亜鉛濃度が5質量%未満では、中間亜鉛層の耐食性が悪化し塩水などの腐食環境に晒された際に中間亜鉛層が速やかに腐食消失して基材が露出してアルミニウムとの間で電食を生じ易い。

【0018】

本発明の錫めっき付銅端子材において、腐食電位が銀塩化銀電極に対して -500mV

10

20

30

40

50

以下 - 900 mV 以上であるとよい。

腐食電流を低く抑えることができ、優れた防食効果を有する。

【0019】

本発明の錫めっき付銅端子材において、前記錫層の結晶粒径が 0.1 μm 以上 3.0 μm 以下であるとよい。

【0020】

錫層中の亜鉛は、亜鉛又は亜鉛合金めっきを施した後に錫めっきを施して拡散処理する方法により錫層中に分散されるが、錫層の結晶粒径が微細であると、その結晶粒界に亜鉛が存在し易くなるため、防食効果が高められる。その結晶粒径が 0.1 μm 未満では、粒界密度が高過ぎて亜鉛の拡散が過剰になって錫層の耐食性が悪化し、腐食環境にさらされた際に錫層が腐食され、アルミニウム線との接触抵抗が悪化するおそれがある。結晶粒径が 3.0 μm を超えると、亜鉛の拡散が不足してアルミニウム線を防食する効果が乏しくなる。

10

【0021】

本発明の錫めっき銅端子材において、前記錫層は、前記基材側に配置され結晶粒径が 0.1 μm 以上 0.8 μm 以下で厚みが 0.1 μm 以上 5.0 μm 以下の第一錫層と、該第一錫層の上に配置され結晶粒径が 0.8 μm を超え 3.0 μm 以下で厚みが 0.1 μm 以上 5.0 μm 以下の第二錫層とにより形成されている。

【0022】

錫層をさらに二層構造とし、その下層の第一錫層を上層の第二錫層より微細な結晶粒とすることにより、第一錫層は拡散経路を多くして亜鉛を多く含有させ、第二錫層の亜鉛拡散経路を少なくすることにより表面への過剰な亜鉛拡散による表面の接触抵抗の増大を抑えながら、高い防食性を発揮させることができる。

20

【0023】

第一錫層の結晶粒径が 0.1 μm 未満では亜鉛の拡散が過剰となり接触抵抗が増加し、0.8 μm を超えると、亜鉛の拡散が不十分となり腐食電流がやや大きくなる。第二錫層の結晶粒径が 0.8 μm 以下では亜鉛の拡散が過剰となり接触抵抗がやや劣り、3.0 μm を超えると亜鉛の拡散が不十分となり防食効果が劣る。

【0024】

本発明の錫めっき付銅端子材において、前記中間亜鉛層がニッケル、マンガン、モリブデン、錫、カドミウム、コバルトのいずれか 1 種以上を含む亜鉛合金からなり、前記亜鉛濃度が 65 質量% 以上 95 質量% 以下である。

30

【0025】

中間亜鉛層をこれらのいずれか一種以上を含む合金とすることにより、過剰な亜鉛拡散を防ぎながら中間亜鉛層自体の耐食性を向上させるので、腐食環境に晒され錫層が消失した際も、長く膜を保ち続け腐食電流の増大を防ぐことができる。ニッケル亜鉛合金または錫亜鉛合金は、中間亜鉛層の耐食性を向上させる効果高く、特に好ましい。

【0026】

本発明の錫めっき付銅端子材において、前記錫層の上に、亜鉛濃度が 5 at% 以上 40 at% 以下で厚みが SiO₂ 換算で 1 nm 以上 10 nm 以下の表面金属亜鉛層が形成されているとよい。アルミニウム製電線との接触による電食の発生をより確実に抑えることができる。

40

【0027】

本発明の錫めっき付銅端子材において、前記基材と前記中間亜鉛層との間に、ニッケル又はニッケル合金からなる下地層が形成されており、該下地層は、厚みが 0.1 μm 以上 5.0 μm 以下であり、ニッケル含有率が 80 質量% 以上である。

【0028】

基材と中間亜鉛層との間の下地層は、銅又は銅合金からなる基材から中間亜鉛層や錫層への銅の拡散を防止する機能がある。この下地層の厚みは、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。また、

50

そのニッケル含有率は80質量%未満では銅が中間垂鉛層や錫層へ拡散することを防止する効果が小さい。

【0029】

また、本発明の錫めっき銅合金端子材において、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、プレス加工により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それぞれ連結されている。

【0030】

そして、本発明の端子は、上記の錫めっき付銅端子材からなる端子であり、本発明の電線端末部構造は、その端子がアルミニウム又はアルミニウム合金からなる電線の端末に圧着されている。

【発明の効果】

【0031】

本発明の錫めっき銅端子材によれば、表面の錫層に垂鉛を含有させたことにより、アルミニウム製電線に対する防食効果が高められ、また、その錫層と基材との間に中間垂鉛層を設けたので、錫層が消失した場合でもアルミニウム製電線との電食を防止して電気抵抗値の上昇や固着力の低下を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図1】本発明の錫めっ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2】実施形態の端子材の平面図である。

【図3】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4】図3の端子を圧着した電線の端末部を示す正面図である。

【図5】本発明の他の実施形態を模式的に示す断面図である。

【図6】試料15の端子材の断面の顕微鏡写真である。

【図7】試料14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)が垂鉛に関する解析図である。

【発明を実施するための形態】

【0033】

本発明の実施形態の錫めっき付銅端子材、端子及び電線端末部構造を説明する。

【0034】

本実施形態の錫めっき付銅端子材1は、図2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に形成されたフープ材であり、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3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。

【0035】

この端子10は、図3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。

【0036】

図4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。

【0037】

そして、この錫めっき付銅端子材1は、図1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、垂鉛又は垂鉛合金からなる中間垂鉛層4、錫層5がこの順に積層されている。

【0038】

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

10

20

30

40

50

ない。

【0039】

下地層3は、厚さが0.1μm以上5.0μm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から中間亜鉛層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0.1μm未満では銅の拡散を防止する効果に乏しく、5.0μm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、0.3μm以上2.0μm以下がより好ましい。

【0040】

また、下地層3のニッケル含有率は80質量%未満では銅が中間亜鉛層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。

10

【0041】

中間亜鉛層4は、厚みが0.1μm以上5.0μm以下であり、亜鉛濃度が5質量%以上である。

この中間亜鉛層4の厚みが0.1μm未満では表面の腐食電位を卑化させる効果がなく、5.0μm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。中間亜鉛層4の厚さは、0.3μm以上2.0μm以下がより好ましい。

【0042】

中間亜鉛層4の亜鉛濃度が5質量%未満では、中間亜鉛層4の耐食性が悪化し塩水などの腐食環境に晒された際に中間亜鉛層4が速やかに腐食消失して基材が露出してアルミニウムとの間で電食を生じ易い。より好ましくは、中間亜鉛層4の亜鉛濃度は65質量%以上である。

20

【0043】

この中間亜鉛層4は、ニッケル、マンガン、モリブデン、錫、カドミウム、コバルトのいずれか1種以上を含む亜鉛合金であるとよい。

【0044】

これらニッケル、マンガン、モリブデン、錫、カドミウム、コバルトは、中間亜鉛層自体の耐食性を向上させるために好適であり、中間亜鉛層4をこれらのいずれか一種以上を含む合金とすることにより、過剰な腐食環境に晒され錫層5が消失した際も、長く膜を保ち続け腐食電流の増大を防ぐことができる。この場合、ニッケル、マンガン、モリブデン、錫、カドミウム、コバルトのいずれか一種以上からなる添加物は、中間亜鉛層4中に5質量%以上含有されているとよい。したがって、中間亜鉛層4の亜鉛濃度は5質量%以上95質量%以下であり、好ましくは65質量%以上95質量%以下である。

30

【0045】

錫層5は、亜鉛濃度が0.4質量%以上15質量%以下である。この錫層5の亜鉛濃度が0.4質量%未満では腐食電位を卑化してアルミニウム線を防食する効果が乏しく、15質量%を超えると錫層5の耐食性が著しく低下するため腐食環境に曝されると錫層5が腐食され接触抵抗が悪化する。この錫層5の亜鉛濃度は、1.5質量%以上6.0質量%以下がより好ましい。

【0046】

また、錫層5の厚みは0.2μm以上10.0μm以下が好ましく、薄過ぎるとはんだ濡れ性の低下、接触抵抗の増大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傾向にある。

40

【0047】

また、この錫層5の結晶粒径は、0.1μm以上3.0μm以下が好ましく、0.3μm以上2μm以下が特に好ましい。後述する拡散処理において、錫層5の結晶粒界に亜鉛が介在して防食効果を高めることができる。その結晶粒径が0.1μm未満では、粒界密度が高過ぎて亜鉛の拡散が過剰になって錫層の耐食性が悪化し、腐食環境にさらされた際に錫層が腐食され、アルミニウム線との接触抵抗が悪化するおそれがある。結晶粒径が3.0μmを超えると、亜鉛の拡散が不足してアルミニウム線を防食する効果が乏しくなる

50

。

【0048】

また、この錫層5は中間亜鉛層4の上に形成された第一錫層5aと、その上に形成された第二錫層5bとの積層構造とされている。第一錫層5aは、結晶粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $0.8\mu\text{m}$ 以下で厚みが $0.1\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下に形成され、第二錫層5bは、結晶粒径が $0.8\mu\text{m}$ を超え $3.0\mu\text{m}$ 以下で厚みが $0.1\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下に形成される。

【0049】

錫層5をさらに二層構造とし、その下層の第一錫層5aを上層の第二錫層5bより微細な結晶粒とすることにより、第一錫層5aは拡散経路を多くして亜鉛を多く含有させ、第二錫層5bの亜鉛拡散経路を少なくすることにより表面への過剰な亜鉛拡散による表面の接触抵抗の増大を抑えながら、高い防食性を発揮させることができる。

この錫層5は、純錫が最も好ましいが、亜鉛、ニッケル、銅などを含む錫合金としてもよい。

【0050】

そして、このような構成の錫めっき付銅端子材1は、腐食電位が銀塩化銀電極に対して -500mV 以下 -900mV 以上($-500\text{mV} \sim -900\text{mV}$)であり、アルミニウムの腐食電位が -700mV 以下 -900mV 以上であるから、優れた防食効果を有している。

【0051】

次に、この錫めっき付銅端子材1の製造方法について説明する。

基材2として、銅又は銅合金からなる板材を用意する。この板材に裁断、穴明け等の加工を施すことにより、図2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。そして、このフープ材に脱脂、酸洗等の処理をすることによって表面を清浄にした後、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っき、中間亜鉛層4を形成するための亜鉛又は亜鉛合金めっき、錫層5を形成するための錫又は錫合金めっきをこの順序で施す。

【0052】

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っ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っきにより形成することができる。ニッケル合金めっ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。

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っきが望ましい。

【0053】

中間亜鉛層4を形成するための亜鉛又は亜鉛合金めっきは、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、亜鉛めっきであれば公知の硫酸塩浴や塩化物浴、ジケート浴などを用いることができる。亜鉛合金めっきとしては、亜鉛銅合金めっきであればシアン浴、亜鉛ニッケル合金めっきであれば硫酸塩浴、塩化物浴、アルカリ浴を用いることができ、錫亜鉛合金めっきであればクエン酸などを含む錯化剤浴を用いることができる。亜鉛コバルト合金めっきは硫酸塩浴、亜鉛マンガン合金めっきはクエン酸含有硫酸塩浴、亜鉛モリブデンめっきは硫酸塩浴を用いて成膜することができる。

【0054】

錫層5を形成するための錫又は錫合金めっきは、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っきすることができる。錫層

10

20

30

40

50

5の結晶粒径を $0.8\mu\text{m}$ 以下に制御する場合、結晶粒径を微細化する添加剤としてホルマリン、ベンズアルデヒド、ナフトアルデヒドなどのアルデヒド類や、メタクリル酸、アクリル酸といった不飽和炭化水素化合物を添加するとよい。

【0055】

このようにして、基材2の上にニッケル又はニッケル合金めっき、亜鉛めっき又は亜鉛合金めっき、錫又は錫合金めっきをこの順序で施した後、熱処理を施す。

【0056】

この熱処理は、素材の表面温度が 30 以上 190 以下となる温度で加熱する。この熱処理により、亜鉛めっき又は亜鉛合金めっき層中の亜鉛が錫めっき層内に拡散する。亜鉛の拡散は速やかに起こるため、 30 以上の温度に 24 時間以上晒すことでよい。ただし、亜鉛合金は溶融錫をはじめ、錫層5に錫をはじめ箇所を形成するため、 190 を超える温度には加熱しない。また、 160 を超えて長時間晒すと逆に錫が中間亜鉛層側に拡散し亜鉛の拡散を阻害するおそれがある。このため、より好ましい条件としては、加熱温度とが 30 以上 160 以下、保持時間が 30 分以上 60 分以下である。

10

【0057】

このようにして製造された錫めっき付銅端子材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、亜鉛又は亜鉛合金からなる中間亜鉛層4、錫層5がこの順に積層されている。

【0058】

そして、プレス加工等によりフープ材のまま図3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。

20

【0059】

図4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。

【0060】

この端子10は、アルミニウム製心線12aに圧着された状態であっても、錫層5は、錫よりもアルミニウムと腐食電位が近い亜鉛が含有されていることから、アルミニウム線の腐食を防止する効果が高く、電食の発生を有効に防止することができる。

【0061】

また、図2のフープ材の状態でめっき処理し、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。

30

【0062】

しかも、錫層5の下に中間亜鉛層4が形成されているので、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、その下の中間亜鉛層4はアルミニウムと腐食電位が近いので、電食の発生を確実に抑えることができる。

【0063】

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。

【0064】

例えば、先の実施形態では、最表面を錫層5により形成したが、図5に示すように、錫層5の上に表面金属亜鉛層6が形成されていてもよい。この表面金属亜鉛層6は、前述した熱処理によって亜鉛めっき又は亜鉛合金めっき層中の亜鉛が錫めっき層を經由して表面に拡散することにより錫層5の表面に形成されるものであり、亜鉛濃度が $5\text{at}\%$ 以上 $40\text{at}\%$ 以下で厚みが SiO_2 換算で 1nm 以上 10nm 以下に形成される。表面が表面金属亜鉛層により形成されるので、アルミニウム製電線との接触による電食の発生をより確実に抑えることができる。

40

なお、表面金属亜鉛層6の上には薄く酸化物層7が形成される。

【実施例】

【0065】

基材としてC1020の銅板を用い、脱脂、酸洗した後、下地層を形成する場合には二

50

ッケルめっきを行い、亜鉛めっき又は亜鉛合金めっき、錫めっきを順に施した。主なめっきの条件は以下のとおりとし、中間亜鉛層の亜鉛含有率はめっき液中の亜鉛イオンと添加合金元素イオンの比率を変量して調整した。下記の亜鉛ニッケル合金めっき条件は、亜鉛濃度が15質量%となる例である。また、試料1～5、15及び17～20は錫めっきを単層とし、試料6～14及び16は錫めっきを結晶粒径が異なる二層構造とした。試料17は、亜鉛又は亜鉛合金めっきを実施せず、銅板を脱脂、酸洗した後、ニッケルめっき、錫めっきの順に施した。試料1～13は下地層としてのニッケルめっきを施さなかった。下地層にニッケル合金めっきを施した試料として、試料16ではニッケル-リンめっきを実施した。

【0066】

<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
- ・電流密度：5 A / dm²

【0067】

<亜鉛めっき条件>

- ・硫酸亜鉛七水和物：250 g / L
- ・硫酸ナトリウム：150 g / L
- ・pH = 1.2
- ・浴温：45
- ・電流密度：5 A / dm²

【0068】

<ニッケル亜鉛合金めっき条件>

- ・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
- ・電流密度：5 A / dm²

【0069】

<錫亜鉛合金めっき条件>

- ・めっき浴組成
 - 硫酸錫(II)：40 g / L
 - 硫酸亜鉛七水和物：5 g / L
 - クエン酸三ナトリウム：65 g / L
- 非イオン性界面活性剤：1 g / L
- ・pH = 5.0
- ・浴温：25
- ・電流密度：3 A / dm²

【0070】

<亜鉛マンガン合金めっき条件>

- ・めっき浴組成
 - 硫酸マンガン一水和物：110 g / L
 - 硫酸亜鉛七水和物：50 g / L
 - クエン酸三ナトリウム：250 g / L
- ・pH = 5.3

10

20

30

40

50

- ・浴温：30
- ・電流密度：5 A / dm²

【0071】

< 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：35
- ・電流密度：5 A / dm²

【0072】

次に、そのめっき層付銅板に30 ~ 160 の温度で30分以上60分以内の範囲内で表1に示す熱処理を施して試料とした。

【0073】

得られた試料について、下地層及び中間亜鉛層のそれぞれの厚み、下地層のニッケル含有量、中間亜鉛層及び錫層中の亜鉛濃度、錫層の結晶粒径、錫層の上の表面金属亜鉛層の厚みと亜鉛濃度、表面の腐食電位をそれぞれ測定した。

【0074】

下地層及び中間亜鉛層の厚みは走査イオン顕微鏡により断面を観察することにより測定した。

中間亜鉛層及び下地層のニッケル含有率は、セイコーインスツル株式会社製の集束イオンビーム装置：FIB（型番：SMI3050TB）を用いて、試料を100nm以下に薄化した観察試料を作製し、この観察試料を日本電子株式会社製の走査透過型電子顕微鏡：STEM（型番：JEM-2010F）を用いて、加速電圧200kVで観察を行い、STEMに付属するエネルギー分散型X線分析装置：EDS（Thermo社製）を用いて測定した。

【0075】

錫層中の亜鉛濃度は日本電子株式会社製の電子線マイクロアナライザー：EPMA（型番JXA-8530F）を用いて、加速電圧6.5V、ビーム径30μmとし、試料表面を測定した。

【0076】

錫層中の結晶粒径については、集束イオンビーム（FIB）により断面加工し、測定した走査イオン顕微鏡（SIM）像を用いて表面と平行に5μm分の長さになる線を引き、その線が結晶粒界と交わった数を用いて線分法により求めた。第一錫層と第二錫層とは、SIM像に現れる境界線により区別した。

【0077】

表面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。

【0078】

X線源：Standard MgK 350W
 パスエネルギー：187.85eV（Survey）、58.70eV（Narrow）
 測定間隔：0.8eV/step（Survey）、0.125eV（Narrow）

試料面に対する光電子取り出し角：45deg

分析エリア：約800μm

【0079】

10

20

30

40

50

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。

【0080】

SiO_2 のエッチングレートの算出方法は、 20nm の厚さである SiO_2 膜を $2.8 \times 3.5\text{mm}$ 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 20nm 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 $2.5\text{nm}/\text{min}$ である。XPSは深さ分解能が約 0.5nm 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。

10

【0081】

腐食電位は試料を $10 \times 50\text{mm}$ に切り出し、端面などの銅露出部をエポキシ樹脂で被覆した後に、 $23 \sim 5$ 質量%の塩化ナトリウム水溶液に浸漬し、飽和塩化カリウム水溶液を内塔液に充填したメトローム社製のダブルジャンクションタイプの銀塩化銀電極(Ag/AgCl電極)を参照極として、北斗電工株式会社製HA1510の自然電位測定機能を用いて測定した。

20

これらの測定結果を表1に示す。

【0082】

【 表 1 】

試料No.	下地層		中間亜鉛層		第一錫層		第二錫層		錫層の Zn含有率 (%)		表面金属亜鉛層		腐食電位 (mV vs. Ag/AgCl)
	厚み(μm)	Ni含有率	厚み(μm)	Zn含有率	合金種	厚み(μm)	結晶粒径(μm)	厚み(μm)	結晶粒径(μm)	Zn含有率	膜厚(nm)	濃度(at%)	
1	-	-	0.10	60	Zn-Cu	1.0	4.00	-	-	0.6	0.5	3.0	-550
2	-	-	2.00	5	Zn-Fe	1.0	3.30	-	-	0.4	0.5	1.0	-510
3	-	-	5.00	100	Zn	1.0	9.00	-	-	15	18.0	55.0	-890
4	-	-	3.00	100	Zn	2.0	0.10	-	-	9	12.0	50.0	-750
5	-	-	3.00	100	Zn	3.0	3.00	-	-	5	0.5	3.0	-650
6	-	-	2.00	50	Zn-Cu	0.1	0.40	5.0	3.00	8	0.5	3.0	-700
7	-	-	2.00	100	Zn	5.0	0.70	0.1	0.85	2	0.5	3.0	-590
8	-	-	2.00	65	Zn-Sn	2.0	0.50	2.0	0.90	6	0.5	4.0	-610
9	-	-	2.00	90	Zn-Ni	2.0	0.50	2.0	2.50	3	0.5	3.0	-600
10	-	-	2.00	80	Zn-Mn	1.0	0.20	1.0	0.90	10	12.0	50.0	-810
11	-	-	2.00	70	Zn-Mo	1.0	0.60	1.0	2.50	2	0.5	2.0	-580
12	-	-	2.00	75	Zn-Cd	1.0	0.30	1.0	2.10	5	1.0	5.0	-620
13	-	-	2.00	95	Zn-Co	1.0	0.50	1.0	1.50	4	10.0	40.0	-600
14	0.10	100	1.00	80	Zn-Ni	3.0	0.50	2.0	1.80	6	3.2	12.0	-710
15	1.00	100	0.50	75	Zn-Ni	2.0	0.25	-	-	3	10.0	40.0	-680
16	5.00	90(Ni-P)	1.00	65	Zn-Sn	4.0	0.40	1.0	1.50	4	5.0	25.0	-650
17	1.00	100	-	-	-	2.0	2.00	-	-	0	測定不能	測定不能	-420
18	2.50	70(Ni-Fe)	5.20	96	Zn-Ni	2.0	0.05	-	-	18	25.0	68.0	-950
19	0.05	100	0.05	10	Zn-Ni	2.0	0.30	-	-	0.1	0.5	3.0	-450
20	6.00	100	6.00	58	Zn-Ni	3.0	5.00	-	-	0.3	0.8	12.0	-480

10

20

30

40

【 0 0 8 3 】

得られた試料について、腐食電流、曲げ加工性、接触抵抗について測定、評価を行った

50

。

【 0 0 8 4 】

< 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、5 質量% の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 H A 1 5 1 0 を用い、試料を 1 5 0 で 1 時間加熱した後と加熱前との腐食電流を比較した。1 0 0 0 分間の平均電流値と、さらに長時間試験を実施した 1 0 0 0 ~ 3 0 0 0 分間の平均電流値を比較した。

【 0 0 8 5 】

< 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、実体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。

【 0 0 8 6 】

< 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。平板試料のめっき表面に対して測定を実施した。

これらの結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 7 】

【表 2】

試料No.	腐食電流			曲げ加工性	接触抵抗 (mΩ)
	0~1000min.の平均値		1000~3000min.の平均値		
	加熱前	加熱後	加熱前		
1	4.0	7.5	6.0	優	1.8
2	3.5	6.9	4.5	優	1.6
3	3.9	8.0	5.0	優	1.8
4	1.2	5.5	2.0	優	1.9
5	2.5	6.5	2.6	優	1.8
6	1.3	7.8	3.1	優	0.9
7	1.9	5.5	2.5	優	0.6
8	1.8	3.9	1.9	優	0.8
9	0.6	4.3	1.1	優	0.5
10	0.9	3.1	1.5	優	1.1
11	1.1	3.5	1.2	優	0.8
12	1.0	3.6	1.4	優	0.9
13	1.2	2.9	1.3	優	1.3
14	0.5	1.0	0.8	優	0.6
15	0.3	0.5	0.6	優	0.7
16	0.7	0.9	0.8	優	0.4
17	8.5	8.5	8.0	優	0.5
18	2.0	8.0	3.0	不良	2.5
19	5.5	8.0	7.5	良	1.3
20	6.0	6.5	6.1	不良	2.5

【 0 0 8 8 】

10

20

30

40

50

図6は試料15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）、中間亜鉛層（亜鉛合金層）、錫層が形成されていることが確認できる。

【0089】

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（錫亜鉛酸化物層）主体であり、2.5nm以降は、金属亜鉛濃化層が認められ、金属亜鉛主体であると判断できる。

【0090】

表2の結果から、中間亜鉛層が厚み0.1μm以上5.0μm以下、亜鉛含有率が5質量%以上で形成され、錫層の亜鉛濃度が0.4質量%以上15質量%以下で、腐食電位が銀塩化銀電極（Ag/AgCl電極）の参照電極に対して-500mV～-900mVの範囲内である試料1～3は、0～1000分間加熱前の腐食電流が低く、曲げ加工性も良好であることがわかる。

10

【0091】

また、錫層の結晶粒径が0.1～3.0μmの範囲である試料4、5は、結晶粒径が肥大した試料1～3より0～1000分間加熱前の腐食電流が低く、電食防止効果が高まっている。錫の結晶粒径が0.1～0.7μmの微細な結晶粒径の錫層（第一錫層）の上に結晶粒径が0.8～3.0μmの錫層（第二錫層）を積層した試料6、7は防食効果が試料1～5と同等以上でありながら接触抵抗がより低く接続信頼性が高まっている。試料8～13は中間亜鉛層をニッケル、マンガン、モリブデン、錫、カドミウム、コバルトのいずれか1種以上を含む亜鉛合金としたため、1000～3000分とさらに長時間腐食試験を継続した場合も腐食電流の増加が非常に少なく、長時間アルミニウムを防食する能力が向上している。試料14～16は基材と中間亜鉛層との間に、厚みが0.1μm以上5.0μm以下で、ニッケル含有率が80質量%以上の下地層が形成されているため、下地層を有しない試料1～15より加熱後でも優れた電食防止効果を有している。

20

【0092】

これらの中でも、拡散処理として拡散処理として30℃以上160℃以下の温度に30分以上60分以下の時間保持することにより、表面金属亜鉛層が亜鉛濃度が5at%以上40at%以下で厚みがSiO₂換算で1nm以上10nm以下の厚さで形成されている試料12～16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。

30

【0093】

これに対して、比較例の試料17は、中間亜鉛層を有していないため、腐食電位が低く、高い腐食電流であった。また、試料18は、中間亜鉛層の厚みが5.0μmを超えており、下地層のニッケル含有率が低いため、加熱後の腐食電流値が顕著に悪化し曲げ加工性が劣っており、さらに錫層の結晶粒径が0.1μm以下であるために亜鉛拡散が過剰となり腐食電位が-900mV vs. Ag/AgCl以下となったため接触抵抗が悪化している。試料19は、下地層の厚みが薄く、中間亜鉛層の厚みも非常に薄いため、錫層の密着性が劣り、曲げ加工時にクラックが発生し、錫層の亜鉛濃度が低いため、加熱前の腐食電流値が高く加熱後はさらに腐食電流値が高くなっている。試料20は、下地層の厚みが5μmを超えており、錫層の結晶粒径が大きいことにより錫層中の亜鉛濃度が低く、腐食電流が高く、曲げ加工時にクラックが生じた。

40

【符号の説明】

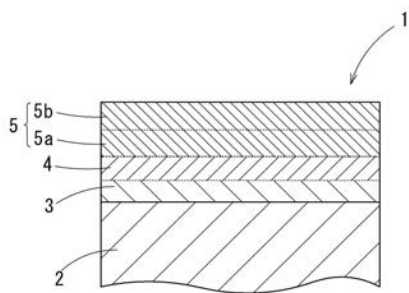
【0094】

- 1 錫めっき付銅端子材
- 2 基材
- 3 下地層
- 4 中間亜鉛層
- 5 錫層
- 5 a 第一錫層
- 5 b 第二錫層

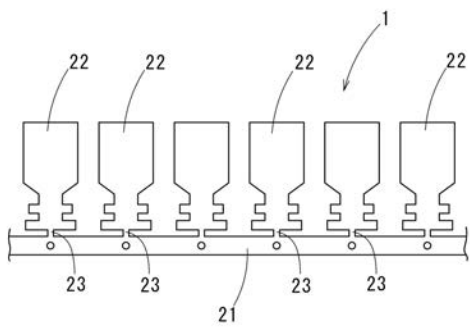
50

- 6 表面金属垂鉛層
- 7 氧化物層
- 10 端子
- 11 接続部
- 12 電線
- 12a 心線
- 12b 被覆部
- 13 心線かしめ部
- 14 被覆かしめ部

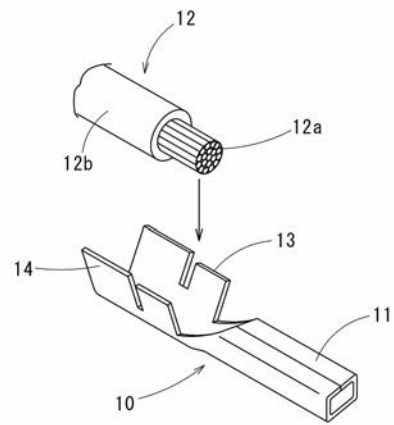
【図1】



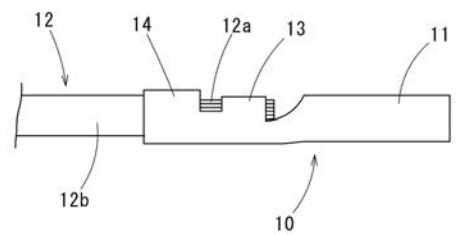
【図2】



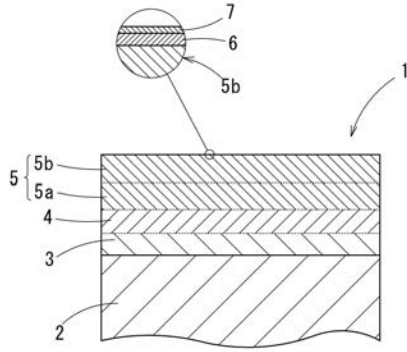
【図3】



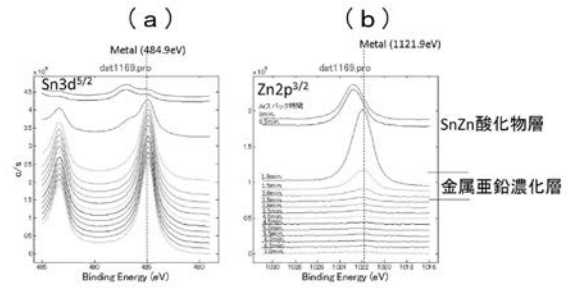
【図4】



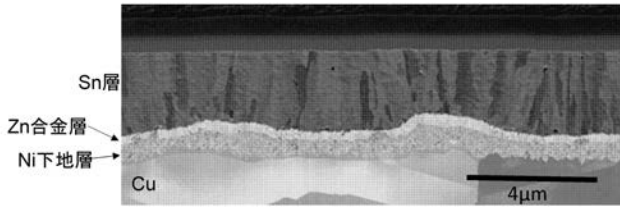
【 図 5 】



【 図 7 】



【 図 6 】



 フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I			テーマコード(参考)		
H 0 1 R 4/62 (2006.01)	H 0 1 R	4/62	A			
H 0 1 R 4/18 (2006.01)	H 0 1 R	4/18	A			

Fターム(参考) 4K024 AA03 AA05 AA07 AA14 AA17 AB02 AB03 BA09 BB10 BC01
 BC10 CA01 CA02 CA03 CA04 CA06 DA03 DA04 DB01 GA04
 GA08 GA16
 5E085 BB01 BB12 CC03 CC09 DD13 EE12 FF01 GG12 HH06 HH22
 JJ06