

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年9月22日(22.09.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/196676 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 24/08 (2006.01) H01R 13/03 (2006.01)
H01R 43/16 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/011541

(22) 国際出願日: 2022年3月15日(15.03.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2021-046404 2021年3月19日(19.03.2021) JP

(71) 出願人: 株式会社オートネットワーク技術研究所 (AUTONETWORKS TECHNOLOGIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5108503 三重県四日市市西末広町1番14号 Mie (JP). 住友電装株式会社 (SUMITOMO WIRING SYSTEMS, LTD.) [JP/JP]; 〒5108503 三重県四日市市西末広町1番14号 Mie (JP). 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪

府大阪市中央区北浜四丁目5番3号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 渡邊 玄 (WATANABE Hajime); 〒5108503 三重県四日市市西末広町1番14号 株式会社オートネットワーク技術研究所内 Mie (JP). 川田 大輔 (KAWADA Daisuke); 〒5108503 三重県四日市市西末広町1番14号 株式会社オートネットワーク技術研究所内 Mie (JP).

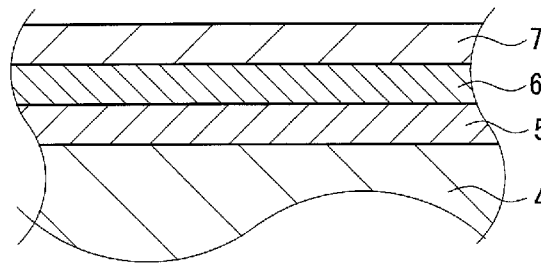
(74) 代理人: 山野 宏, 外 (YAMANO Hiroshi et al.); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島六丁目1番3号 アストロ新大阪第2ビル10階 啓明特許事務所 Osaka (JP).

(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, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(54) Title: TERMINAL, TERMINAL-EQUIPPED WIRE, AND METHOD FOR MANUFACTURING TERMINAL

(54) 発明の名称: 端子、端子付き電線、及び端子の製造方法

Fig. 2



(57) Abstract: Provided is a terminal comprising a terminal-shaped parent material configured from copper or a copper alloy, a nickel layer disposed on at least part of the surface of the parent material, an IMC layer disposed directly on at least part of the nickel layer, and an indium layer disposed directly on the IMC layer, the IMC layer being configured from an intermetallic compound that contains nickel and indium, and the average thickness of the IMC layer being 0.13 μm or greater.

(57) 要約: 銅又は銅合金によって構成される端子形状の母材と、前記母材の表面の少なくとも一部に配置されるニッケル層と、前記ニッケル層の直上の少なくとも一部に配置されるIMC層と、前記IMC層の直上に配置されるインジウム層とを備え、前記IMC層は、ニッケルとインジウムを含む金属間化合物によって構成され、前記IMC層の平均厚さが0.13 μm 以上である、端子。



WO 2022/196676 A1

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： 端子、端子付き電線、及び端子の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、端子、端子付き電線、及び端子の製造方法に関する。

本出願は、2021年3月19日付の日本国出願の特願2021-046404に基づく優先権を主張し、前記日本国出願に記載された全ての記載内容を援用するものである。

背景技術

[0002] 特許文献1には、銅又は銅合金の母材と、母材の表面に形成される複数の被覆層とを備える接続用端子が開示されている。複数の被覆層は、母材の表面から順に、下地めっき層、硬質めっき層、及び表面めっき層を含む。下地めっき層はニッケル又はニッケル合金によって構成されている。硬質めっき層は銅とインジウムを含む金属間化合物によって構成されている。表面めっき層はインジウム又はインジウム合金によって構成されている。表面めっき層は、端子の最表面に配置される層である。

[0003] インジウムを含む表面めっき層の効果には、インジウムめっき端子と相手端子との間の摩擦係数を低減できるという効果、及びインジウムめっき端子と相手端子との間の接触抵抗を低減できるという効果がある。反面、インジウムの融点が低いため、インジウムを含む表面めっき層は耐熱性に劣るという問題がある。この表面めっき層が、インジウムの融点に迫る高温環境にさらされた場合、母材に含まれる銅などが表面めっき層に拡散し、金属間化合物が形成される。金属間化合物が端子の最表面に露出すると、端子の接触抵抗が増加してしまう。特許文献1では、下地めっき層によって、母材に含まれる銅が表面めっき層に拡散することが抑制されている。また、硬質めっき層によって、下地めっき層に含まれるニッケルなどが表面めっき層に拡散することが抑制されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開 2 0 1 2 - 2 8 1 3 9 号公報

発明の概要

[0005] 本開示の端子は、

銅又は銅合金によって構成される端子形状の母材と、

前記母材の表面の少なくとも一部に配置されるニッケル層と、

前記ニッケル層の直上の少なくとも一部に配置されるIMC層と、

前記IMC層の直上に配置されるインジウム層とを備え、

前記IMC層は、ニッケルとインジウムを含む金属間化合物によって構成され、

前記IMC層の平均厚さが0.13 μm 以上である。

[0006] 本開示の端子付き電線は、

電線と、

前記電線の端部に取付けられた端子とを備え、

前記端子は、本開示の端子である。

[0007] 本開示の端子の製造方法は、

銅又は銅合金によって構成される母材を用意する工程と、

前記母材の表面の少なくとも一部にニッケル層を形成する工程と、

前記ニッケル層の表面の少なくとも一部にインジウム層を形成する工程と

、

前記ニッケル層と前記インジウム層とを有する前記母材をインジウムの融点以上の雰囲気温度で熱処理する工程とを含む。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1は、実施形態1に記載される端子付き電線の概略構成図である。

[図2]図2は、実施形態1に記載される端子の断面の一部を示す模式断面図である。

[図3]図3は、試験例1の試験結果を示すグラフである。

[図4A]図4Aは、試料Aの反射電子像を示す図である。

[図4B]図4 Bは、試料Aの2値化画像を示す図である。

[図5A]図5 Aは、試料Bの反射電子像を示す図である。

[図5B]図5 Bは、試料Bの2値化画像を示す図である。

[図6A]図6 Aは、試料Cの反射電子像を示す図である。

[図6B]図6 Bは、試料Cの2値化画像を示す図である。

[図7A]図7 Aは、試料Dの反射電子像を示す図である。

[図7B]図7 Bは、試料Dの2値化画像を示す図である。

[図8A]図8 Aは、試料Eの反射電子像を示す図である。

[図8B]図8 Bは、試料Eの2値化画像を示す図である。

発明を実施するための形態

[0009] [本開示が解決しようとする課題]

端子の生産性の観点から、端子の製造時に母材上に設けられる被覆層の数を減らしたいというニーズがある。特許文献1では、特許文献1の図2を参照する製造方法に示されるように、母材の表面に順次、ニッケルめっき層と、銅めっき層と、インジウムめっき層を形成し、更に熱処理を行っている。

[0010] 上記事情に鑑み、本開示は、最表面にインジウム層を備えながらも生産性に優れる端子と、その端子の製造方法を提供することを目的の一つとする。
また、本開示は、最表面にインジウム層を有する端子を備える端子付き電線を提供することを目的の一つとする。

[0011] [本開示の効果]

本開示の端子は、最表面にインジウム層を備えながらも生産性に優れる。

[0012] 本開示の端子付き電線は、生産性に優れる本開示の端子を備えるため、生産性に優れる。

[0013] 本開示の端子の製造方法は、本開示の端子を生産性良く製造できる。

[0014] [本開示の実施形態の説明]

本発明者らは、最表面にインジウム層を備える端子を作製するにあたり、母材上に形成する被覆層の数、及び被覆層の構成元素を検討した。まず、母材の直上にニッケル層を形成し、ニッケル層の直上の少なくとも一部にイン

ジウム層を形成した端子を検討した。しかし、この端子では、インジウムの融点が低いことから、車載環境などの高温環境においてニッケル層とインジウム層との間で相互拡散が生じ易い。そこで、本発明者らは更に検討を重ね、ニッケル層とインジウム層との間に人為的に一定以上の厚さの金属間化合物層を形成することで、インジウム層とニッケル層との間の相互拡散を劇的に抑制できることを見出した。本開示は上記知見に基づいて得られたものである。

[0015] 最初に本開示の実施形態の内容を列記して説明する。

[0016] < 1 > 実施形態に係る端子は、

銅又は銅合金によって構成される端子形状の母材と、

前記母材の表面の少なくとも一部に配置されるニッケル層と、

前記ニッケル層の直上の少なくとも一部に配置されるIMC (Intermetallic compounds) 層と、

前記IMC層の直上に配置されるインジウム層とを備え、

前記IMC層は、ニッケルとインジウムを含む金属間化合物によって構成され、

前記IMC層の平均厚さが0.13 μm 以上である。

[0017] 後述する試験例に示されるように、ニッケル層の直上の少なくとも一部にインジウム層を形成すれば、ニッケル層とインジウム層との間にIMC層が常温においても形成される。常温において形成されたIMC層の平均厚さは0.1 μm 程度である。そのIMC層は、常温・常圧環境下にある限り成長し難い。つまり、平均厚さが0.13 μm 以上のIMC層は、人為的に成長させられたIMC層であると言える。

[0018] 上記実施形態に係る端子は、後述する端子の製造方法に示されるように、母材の表面に順次、ニッケル層とインジウム層を形成した後、熱処理を行うだけで作製される。従って、実施形態に係る端子は生産性に優れる。

[0019] 実施形態の端子では、人為的に形成されたIMC層が、ニッケル層とインジウム層との間の相互拡散を効果的に抑制する。その結果、実施形態に係る

端子が高温環境にさらされても、インジウム層のインジウムがニッケルと合金化し難く、合金化に伴う端子の接触抵抗の増加が抑制される。従って、実施形態に係る端子では、最表面にインジウム層が設けられたことによって得られる効果が長期にわたって維持される。

[0020] <2>実施形態に係る端子において、

前記IMC層の平均厚さが $0.18\mu\text{m}$ 以上であってもよい。

[0021] IMC層の平均厚さが $0.18\mu\text{m}$ 以上であれば、より一層、インジウム層とニッケル層との間の相互拡散を抑制できる。

[0022] <3>実施形態に係る端子において、

前記IMC層の平均厚さが $0.24\mu\text{m}$ 以下であってもよい。

[0023] 後述する端子の製造方法に記載されるように、IMC層は、ニッケル層の直上に形成されたインジウム層の一部によって形成される。従って、IMC層が厚くなるほど、インジウム層が薄くなる。IMC層の平均厚さが $0.24\mu\text{m}$ 以下であれば、インジウム層の厚さが十分に確保される。その結果、インジウム層によって得られる効果が十分に発揮される。

[0024] <4>実施形態に係る端子において、

第一撮像条件で得られた反射電子像を第一画像処理条件で処理した2値化画像における低輝度領域の面積率が50%以下であってもよい。

前記第一撮像条件は、

撮像装置が走査型電子顕微鏡であり、

前記走査型電子顕微鏡の加速電圧が15kVであり、

撮像対象が、前記インジウム層から露出された前記IMC層の表面であり、

前記第一画像処理条件は、

輝度の階調数が256であり、

輝度の閾値が140である。

[0025] 後述する端子の製造方法に記載されるように、IMC層は、熱処理によってニッケル層とインジウム層との間で相互拡散が生じることによって形成さ

れる。熱処理によって形成されたIMC層の厚さはばらつきがある。

[0026] 走査型電子顕微鏡（SEM）によって撮像された反射電子像は256階調の輝度で表現されたグレースケール画像である。SEMは加速電圧の大きさによって、電子ビームが侵入する深さが異なる。加速電圧が15kVで撮像された反射電子像において、IMC層が薄い箇所では、IMC層の直下にあるニッケル層の情報が含まれ、輝度が低くなる。従って、反射電子像において低輝度の領域が小さいほど、IMC層において一定以上の厚さを有する領域が大きい。IMC層の表面の反射電子像を画像処理して得られた2値化画像における低輝度領域の面積率が50%以下であれば、IMC層において一定以上の厚さを有する領域が十分に確保される。その結果、インジウム層によって得られる効果が十分に発揮される。

[0027] <5>実施形態に係る端子付き電線は、
電線と、
前記電線の端部に取付けられた端子とを備え、
前記端子は、実施形態に係る端子である。

[0028] 実施形態に係る端子付き電線は、生産性に優れる。端子付き電線に備わる実施形態の端子が生産性に優れるからである。

[0029] 実施形態に係る端子付き電線は、相手端子と接続し易い。端子の最表面に設けられるインジウム層が、端子付き電線と相手端子との間の摩擦抵抗を低減させるからである。

[0030] <6>実施形態に係る端子の製造方法は、
銅又は銅合金によって構成される母材を用意する工程と、
前記母材の表面の少なくとも一部にニッケル層を形成する工程と、
前記ニッケル層の表面の少なくとも一部にインジウム層を形成する工程と、
、
前記ニッケル層と前記インジウム層とを有する前記母材をインジウムの融点以上の雰囲気温度で熱処理する工程とを含む。

[0031] 実施形態に係る端子の製造方法は、実施形態に係る端子を製造できる。

上記熱処理する工程によって、ニッケル層とインジウム層との境界付近でニッケルとインジウムとの相互拡散が急激に進行する。その結果、ニッケル層とインジウム層との間に、IMC層が厚く形成される。このIMC層は、常温において形成されるIMC層よりも厚い。

[0032] 上記端子の製造方法では、成膜工程は2回のみである。従って、上記端子の製造方法によれば、摩擦係数と接触抵抗が低い端子を生産性良く製造できる。

[0033] [本開示の実施形態の詳細]

以下、図面を適宜参照して、本開示の実施の形態を詳細に説明する。図中の同一符号は、同一名称物を示す。本発明は、実施形態の例示に限定されるものではなく、請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味及び範囲内での全ての変更が含まれることが意図される。

[0034] <実施形態1>

図1に示される端子付き電線1は、端子2と電線3とを備える、電線3は、導体30と導体30の外周を被覆する絶縁被覆31とを備える。端子2は、電線3の端部において絶縁被覆31から露出される導体30に接続されている。本例の端子2はメス端子であって、ワイヤバレル20とインシュレーションバレル21とを備えている。ワイヤバレル20が導体30を把持することで、導体30と端子2とが電氣的に接続される。インシュレーションバレル21は、電線3の絶縁被覆31の外周を把持している。本例の端子付き電線1の特徴の一つは、端子2の構成が従来と異なる点にある。以下、端子2の構成を詳細に説明する。

[0035] <<端子>>

端子2の形状は特に限定されない。本例の端子2は、特にメス端子に限定されるわけではない。例えば端子2は、オス端子でも良いし、平端子でも良い。

[0036] 端子2の被覆層の構成については図2を参照して説明する。図2は、端子2の断面の一部を模式的に示している。図2に示されるように、端子2は、

母材 4 と、ニッケル層 5 と、IMC 層 6 と、インジウム層 7 とを備える。ここで、図 2 は模式図であり、図 2 における各層の厚さの比率は、実際とは異なる。

[0037] (母材)

母材 4 は、端子形状を備える。母材 4 は銅又は銅合金によって構成される。銅合金は、一般的な銅端子の材料と同じもので良い。例えば、銅合金は、黄銅又はリン青銅などである。

[0038] (ニッケル層)

ニッケル層 5 は、母材 4 の直上の少なくとも一部に形成されている。ニッケル層 5 は、構成元素の 98 質量%以上がニッケルからなる層である。ニッケル層 5 は、母材 4 に含まれる銅が最表面のインジウム層 7 に拡散することを抑制するバリア層として機能する。母材 4 との境界には、母材 4 の銅とニッケルとを含む境界層が形成されている。

[0039] ニッケル層 5 の平均厚さは、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。ニッケル層 5 の平均厚さが $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であれば、母材 4 に含まれる銅のインジウム層 7 への拡散が十分に抑制される。ニッケル層 5 の平均厚さが $10\ \mu\text{m}$ 以下であれば、ニッケル層 5 を形成する時間が短くて済む。ニッケル層 5 の下限は、 $0.5\ \mu\text{m}$ 、更には $1\ \mu\text{m}$ であっても良い。ニッケル層 5 の上限は、 $5\ \mu\text{m}$ 、更には $3\ \mu\text{m}$ であっても良い。従って、ニッケル層 5 の平均厚さは、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下、更には $1\ \mu\text{m}$ 以上 $3\ \mu\text{m}$ 以下であっても良い。

[0040] ニッケル層 5 の平均厚さは、例えば以下のようにして求められる。端子 2 のうち、相手端子と接触する部分における異なる複数箇所のニッケル層 5 の厚さを蛍光 X 線膜厚計によって測定する。測定する端子 2 の数は 3 つ以上とすることが好ましい。ニッケル層 5 の厚さの測定値の合計を測定数で割れば、ニッケル層 5 の平均厚さが求められる。

[0041] (IMC 層)

IMC 層 6 は、ニッケル層 5 の直上に形成されている。IMC 層 6 は、ニ

ッケルとインジウムとの金属間化合物によって構成される層である。IMC層6は、構成元素の96質量%以上がニッケル及びインジウムからなる層である。IMC層6におけるニッケルとインジウムの原子比は、3:7以上4:6以下である。ニッケル層5がバリア層となっているため、IMC層6には実質的に銅は含まれない。

[0042] IMC層6は、ニッケル層5とインジウム層7との間の相互拡散を抑制するバリア層として機能する。IMC層6によって、ニッケル層5に含まれるニッケルがインジウム層7に拡散することが抑制される。その結果、インジウム層7におけるニッケルとインジウムとの金属間化合物の形成が抑制される。

[0043] IMC層6の平均厚さは0.13 μm 以上である。IMC層6の平均厚さは、ニッケル層5の平均厚さの測定方法と同様の測定方法によって求められる。IMC層6の平均厚さが0.13 μm 以上であれば、ニッケル層5とインジウム層7との間の相互拡散が効果的に抑制される。従って、端子2が繰り返し高温環境にさらされても、インジウム層7に金属間化合物が形成され難い。そのため、長期にわたって端子2の接触抵抗の上昇が抑制される。高温環境は、例えば自動車のエンジンルーム内である。エンジンルーム内では、端子2の近傍の雰囲気温度が、インジウムの融点に迫る温度となる場合がある。

[0044] 相互拡散の抑制効果は、IMC層6の平均厚さに依存する。従って、IMC層6の平均厚さは0.18 μm 以上であることが好ましい。一方、IMC層6の平均厚さは0.24 μm 以下であることが好ましい。

[0045] IMC層6の平均厚さは、例えば以下のようにして求められる。まず、選択的エッチングなどで、端子2の表面からインジウム層7を除去する。次いで、端子2のうち、相手端子と接触する部分における異なる複数箇所のIMC層6の厚さを蛍光X線膜厚計によって測定する。測定する端子2の数は3つ以上とすることが好ましい。IMC層6の厚さの測定値の合計を測定数で割ることでIMC層6の平均厚さが求められる。

- [0046] I M C 層 6 の厚さはばらつきがある。I M C 層 6 において一定以上の厚さを有する領域が大きいほど、相互拡散の抑制効果が高い。換言すれば、I M C 層 6 の厚さが薄い箇所の割合が小さいほど好ましい。I M C 層 6 の厚さが薄い箇所の割合は、以下のように、第一撮像条件で得られた反射電子像を第一画像処理条件で処理した 2 値化画像における低輝度領域の面積率を測定することで求められる。
- [0047] 反射電子像は次のようにして得られる。まず、選択的エッチングなどで、端子 2 の表面からインジウム層 7 を除去する。I M C 層 6 の表面の反射電子像を S E M によって撮像する。S E M の加速電圧は 1 5 k V である。倍率は 5 0 0 0 倍である。反射電子像の面積は、例えば $3 0 0 \mu \text{m}^2$ 以上 $1 2 0 0 \mu \text{m}^2$ 以下である。
- [0048] 撮像された反射電子像は次のようにして画像処理される。反射電子像から輝度値が 0 から 2 5 5 までの 2 5 6 階調の輝度値ヒストグラムを取得する。輝度値ヒストグラムの横軸は輝度値を表し、縦軸はピクセル数を表す。輝度値が 0 に近いほど暗く、輝度値が 2 5 5 に近いほど明るい。次いで、反射電子像の輝度の調整を行って、輝度値ヒストグラムの最小値を 0、輝度値ヒストグラムの最大値を 2 5 5 とする 2 5 6 階調の輝度に変換された画像を取得する。
- [0049] 輝度に変換された画像を 2 値化処理して 2 値化画像を生成し、低輝度領域を抽出する。2 値化画像は、輝度の閾値を 1 4 0 に設定して 2 値化処理した画像である。2 値化画像において、輝度が 1 4 0 以下の領域は低輝度領域であり、輝度が 1 4 0 超の領域は高輝度領域である。低輝度領域は I M C 層 6 の厚さが薄い領域である。高輝度領域は I M C 層 6 が一定以上の厚さを有する領域である。I M C 層 6 の厚さによって輝度が異なる理由は、反射電子像において I M C 層 6 が薄い箇所ではニッケル層 5 の影響によって輝度が低くなるからである。
- [0050] 2 値化画像から低輝度領域の面積率を測定する。低輝度領域の面積率は、2 値化画像の面積に占める低輝度領域の面積の割合を百分率で表したもので

ある。低輝度領域の面積率は I MC 層 6 の厚さが薄い箇所の割合の指標となる。低輝度領域の面積率が小さいほど、I MC 層 6 の厚さが薄い領域の割合が小さい。上述した反射電子像の輝度値ヒストグラムの取得、輝度値ヒストグラムに基づいて反射電子像の輝度を変換する処理、2 値化処理、及び低輝度領域の面積率の演算などは、公知の画像処理ソフトウェアを使用して行うことができる。

[0051] 低輝度領域の面積率が 50%以下であれば、I MC 層 6 において一定以上の厚さを有する領域が十分に確保される。その結果、ニッケル層 5 とインジウム層 7 との間の相互拡散が効果的に抑制される。低輝度領域の面積率は、45%以下、40%以下、30%以下でもよい。低輝度領域の面積率の下限は 0 でもよい。低輝度領域の面積率は、例えば 0 以上 50%以下、5%以上 45%以下、10%以上 40%以下でもよい。

[0052] (インジウム層)

インジウム層 7 は、I MC 層 6 の直上に形成されている。インジウム層 7 は、構成元素の 96 質量%以上がインジウムからなる層である。インジウム層 7 は、端子 2 の表面の摩擦係数を減少させ、端子挿入力を低減させる。また、インジウム層 7 は、端子 2 の表面の接触抵抗を低減させる。

[0053] インジウム層 7 の平均厚さは、例えば 0.05 μm 以上 10 μm 以下であることが好ましい。インジウム層 7 の平均厚さが 0.05 μm 以上であれば、端子 2 の表面の摩擦抵抗が十分に低減する。インジウム層 7 の平均厚さが 10 μm 以下であれば、高価なインジウムの使用量が低減される。

[0054] 端子 2 が高温環境にさらされた場合、インジウム層 7 にニッケルが拡散することを完全に防止することはできない。インジウム層 7 の厚さが厚いと、インジウム層 7 にニッケルが拡散しても、インジウム層 7 の表面に金属間化合物が露出し難くなる。従って、インジウム層 7 の平均厚さは 1 μm 以上であることが好ましい。

[0055] 本例の端子 2 では、人為的に形成された I MC 層 6 が、ニッケル層 5 とインジウム層 7 との間の相互拡散を効果的に抑制する。その結果、端子 2 が高

温環境にさらされても、インジウム層 7 のインジウムがニッケルと合金化し難く、合金化に伴う端子 2 の接触抵抗の増加が抑制される。そのため、本例の端子 2 では、最表面にインジウム層 7 が設けられたことによって得られる効果が長期にわたって維持される。

[0056] 《端子の製造方法》

実施形態に係る端子 2 は例えば以下の工程によって製造される。

- ・銅又は銅合金によって構成される母材 4 を用意する工程 A
- ・母材の表面の少なくとも一部にニッケル層 5 を形成する工程 B
- ・ニッケル層 5 の表面の少なくとも一部にインジウム層 7 をめっきする工程 C
- ・ニッケル層 5 とインジウム層 7 とを有する母材 4 をインジウムの融点以上の雰囲気温度で熱処理する工程 D

[0057] （工程 A）

工程 A では母材 4 を用意する。母材 4 は、端子形状であっても良いし、端子形状とする前の原料形状であっても良い。例えば、本例の端子 2 は雌端子である。従って、母材 4 は、板材でも良いし、板材をプレスによって端子形状にしたものであっても良い。

[0058] （工程 B）

工程 B では、母材 4 の表面の少なくとも一部にニッケル層 5 を形成する。ニッケル層 5 は、めっき法、スパッタ法、又は蒸着法などによって形成される。めっき法は、電解めっき法でも良いし、無電解めっき法でも良いし、熔融めっき法でも良い。めっき法、スパッタ法、及び蒸着法は公知の条件に従って実施される。

[0059] 工程 B の前に、母材 4 は前処理される。前処理は、脱脂、酸洗、及び水洗である。脱脂、酸洗、及び水洗は、公知の手法によって実施される。

[0060] （工程 C）

工程 C では、ニッケル層 5 の表面の少なくとも一部にインジウム層 7 を形成する。インジウム層 7 は、めっき法、スパッタ法、又は蒸着法などによ

て形成される。めっき法、スパッタ法、及び蒸着法は公知の条件に従って実施される。工程Cの前に、ニッケル層5を有する母材4は水洗される。

[0061] (工程D)

工程Dでは、ニッケル層5とインジウム層7とを有する母材4を熱処理する。熱処理は、インジウムの融点である156.6℃以上の雰囲気温度で実施する。この熱処理によって、ニッケル層5とインジウム層7との間にIMC層6が形成される。

[0062] 雰囲気温度は、インジウムの融点である156.6℃以上である。雰囲気温度は、156.6℃以上300℃以下であることが好ましい。より好ましい雰囲気温度は200℃以上、更に好ましい雰囲気温度は220℃以上である。雰囲気は、大気雰囲気でも良いし、窒素雰囲気でも良い。熱処理時間は、5秒以上60秒以下であることが好ましい。熱処理時間が5秒以上であれば、IMC層6の平均厚さが0.13μm以上となり易い。処理時間が長くなるほど、IMC層6の平均厚さが厚くなる。雰囲気温度が高くなれば、処理時間は短くても良い。

[0063] 上記熱処理は、例えばリフロー炉によって実施される。この場合、母材4が所定の雰囲気温度のリフロー炉内を通過する間に、IMC層6が形成される。リフロー炉を用いた熱処理では、熱処理時間はリフロー炉の長さに依存する。従って、一つのリフロー炉を用いてIMC層6の平均厚さを調整するためには、リフロー炉内の雰囲気温度を変化させる。

[0064] 《端子の製造方法の効果》

本例の端子の製造方法は、本例の端子2を生産性良く製造することができる。上述したように、本例の端子2を作製する際に成膜工程を必要とする層は、ニッケル層5とインジウム層7の二層だけである。また、IMC層6は、ごく短時間の熱処理によって形成される。従って、本例の端子の製造方法によれば、端子2を生産性良く製造できる。

[0065] リフロー炉を用いた熱処理によれば、連続的に大量の端子2を熱処理できる。また、リフロー炉を用いた熱処理によれば、熱処理時間を厳密に管理で

きる。バッチ炉では、熱処理後にバッチ炉から端子2を取り出すまでの間に、端子2に過剰な熱が加わるおそれがある。

[0066] <試験例1>

試験例1では、端子2の耐熱性に及ぼすIMC層6の平均厚さの影響を調べた。

まず、IMC層6の平均厚さが異なる試料A、B、C、D、Eの端子を作製した。各端子の作製手順は以下の通りである。

[0067] まず、リン青銅からなる板状の母材を複数用意した。各母材の表面に順次、ニッケル層とインジウム層を形成した。ニッケル層とインジウム層は電解めっきによって形成した。母材上にニッケル層とインジウム層を形成したものがベース試料となる。一部のベース試料には熱処理を行わなかった。熱処理されなかったベース試料が試料Aである。残りのベース試料を四つのグループに分け、各グループに対して異なる熱処理を行った。熱処理では、所定温度に予熱したリフロー炉にベース試料を導入した後、リフロー炉の温度を本加熱温度に昇温した。試料B、試料C、試料D、及び試料Eを得るためのリフロー炉の予熱温度、リフロー炉の本加熱温度、及びベース試料がリフロー炉を通過する時間は以下の通りである。

- ・ 試料B…予熱温度：160℃、本加熱温度：200℃、時間：13秒
- ・ 試料C…予熱温度：140℃、本加熱温度：220℃、時間：13秒
- ・ 試料D…予熱温度：160℃、本加熱温度：220℃、時間：26秒
- ・ 試料E…予熱温度：180℃、本加熱温度：220℃、時間：13秒

[0068] 各試料のIMC層の平均厚さは以下のようにして求めた。まず、試料A、B、C、D、Eの端子をそれぞれ3つずつ用意した。各端子のインジウム層を選択的エッチングにより除去し、IMC層を露出させた。露出させたIMC層における異なる2箇所のIMC層の厚さを蛍光X線膜厚計を用いた検量線法によって測定した。IMC層を測定する箇所は、試料の端子が相手端子と接触する部分に対応する。蛍光X線膜厚計は、株式会社日立ハイテクサイエンス製のFT-150であった。各試料から得られた6つの測定結果の合

計を6で割ったものが、各試料のIMC層の平均厚さである。各試料の平均厚さを表1に示す。

[0069] 更に、各試料のIMC層の表面の反射電子像から低輝度領域の面積率を求めた。低輝度領域の面積率は以下のようにして求めた。まず、試料A, B, C, D, Eの端子を用意した。各端子のインジウム層を選択的エッチングにより除去し、IMC層を露出させた。露出させたIMC層の表面をSEMを用いて撮像して反射電子像を取得した。SEMの加速電圧は15kVとした。倍率は5000倍とした。撮像した反射電子像の面積は約 $500\mu\text{m}^2$ とした。SEMは日本電子株式会社製のJSM-6480を使用した。撮像した反射電子像を画像処理ソフトウェアに取り込んだ。画像処理ソフトウェアを用いて、反射電子像から輝度値が0から255までの256階調の輝度値ヒストグラムを取得した。次いで、反射電子像を画像処理して、輝度値ヒストグラムの最小値を0、輝度値ヒストグラムの最大値を255とする256階調の輝度に変換した。変換した画像を2値化処理して2値化画像を生成した。2値化処理の輝度の閾値は140に設定した。生成した2値化画像から低輝度領域を抽出し、低輝度領域の面積率の演算を行った。画像処理ソフトウェアは「Image J」を使用した。各試料の低輝度領域の面積率を表1に示す。

[0070] 図4Aに示す試料Aの反射電子像は、全体的に暗い領域が多く、明るい領域が少ない。図4Bに示すように、試料Aの2値化画像において、黒く見える低輝度領域の割合が大きい。これに対し、図5Aから図8Aに示す試料B, C, D, Eの各反射電子像は、図4Aに示す試料Aの反射電子像に比較して、暗い領域が少なく、明るい領域が多い。そのため、図5Bから図8Bに示すように、試料B, C, D, Eの各2値化画像において、黒く見える低輝度領域の割合が小さい。

[0071]

[表1]

試料	初期 IMC 厚 (μm)	低輝度領域の 面積率 (%)	備考
A	0.11	65	リフローなし
B	0.13	50	リフロー有り
C	0.18	44	
D	0.20	37	
E	0.24	18	

[0072] ここで、熱処理に供されていない試料 A において IMC 層が形成されていたのは、インジウム層を電解めっきによって形成する際、インジウムがニッケルと合金化し易いためと推察される。

[0073] 耐熱性試験は以下のように実施した。各試料を、 125°C の雰囲気中に96時間放置した。各試料のインジウム層を選択的エッチングによって除去し、上記蛍光X線膜厚計によって各試料のIMC層の平均厚さを求めた。測定した平均厚さに基づいて、合金化速度を求めた。合金化速度は、 125°C の雰囲気下で1時間あたりにIMC層がどの程度成長するかを把握する指標である。合金化速度は、以下の式で求められる。各試料の合金化速度を図3に示す。

合金化速度 = { (試験後のIMC層の平均厚さ) - (試験前のIMC層の平均厚さ) } / 試験時間

[0074] 図3のグラフの横軸は耐熱性試験前のIMC層の平均厚さ(μm)、縦軸は合金化速度($\mu\text{m}/\text{hr}$)である。試料A, B, C, D, Eの合金化速度は、グラフ中にプロットされている。図中の直線は、試験前のIMC層の平均厚さと合金化速度との相関関係を示す直線である。グラフ中の直線は、試料B, C, D, Eの合金化速度から最小二乗法によって求めた近似線である。このグラフから明らかなように、 125°C の雰囲気下で、試料Aの合金化速度に比べて、試料B, C, D, Eの合金化速度は有意に遅かった。つまり

、IMC層の平均厚さが0.13 μm 以上であれば、インジウム層の合金化を大きく遅らせられることが分かった。従って、平均厚さが0.13 μm 以上のIMC層6を備える実施形態の端子2は、車載環境において、長期にわたってその性能を維持できると考えられる。

[0075] また、図3のグラフに示されるように、試験前のIMC層の平均厚さが厚くなるほど、合金化速度が遅くなっている。この結果から、IMC層の平均厚さを厚くしておくことが、端子2の耐熱性を向上させることに有効であることが明らかになった。

[0076] 更に、図3に示される各試料の合金化速度の結果から、IMC層の表面の低輝度領域の面積率が小さいほど、合金化速度が遅くなっている。従って、低輝度領域の面積率が50%以下であることが、端子2の耐熱性を向上させることに有効であることが明らかになった。

符号の説明

- [0077] 1 端子付き電線
2 端子
20 ワイヤバレル、21 インシュレーションバレル
3 電線
30 導体、31 絶縁被覆
4 母材
5 ニッケル層
6 IMC層
7 インジウム層

請求の範囲

- [請求項1] 銅又は銅合金によって構成される端子形状の母材と、
前記母材の表面の少なくとも一部に配置されるニッケル層と、
前記ニッケル層の直上の少なくとも一部に配置されるIMC層と、
前記IMC層の直上に配置されるインジウム層とを備え、
前記IMC層は、ニッケルとインジウムを含む金属間化合物によって構成され、
前記IMC層の平均厚さが $0.13\mu\text{m}$ 以上である、
端子。
- [請求項2] 前記IMC層の平均厚さが $0.18\mu\text{m}$ 以上である、請求項1に記載の端子。
- [請求項3] 前記IMC層の平均厚さが $0.24\mu\text{m}$ 以下である、請求項1又は請求項2に記載の端子。
- [請求項4] 第一撮像条件で得られた反射電子像を第一画像処理条件で処理した2値化画像における低輝度領域の面積率が50%以下であり、
前記第一撮像条件は、
撮像装置が走査型電子顕微鏡であり、
前記走査型電子顕微鏡の加速電圧が15kVであり、
撮像対象が、前記インジウム層から露出された前記IMC層の表面であり、
前記第一画像処理条件は、
輝度の階調数が256であり、
輝度の閾値が140である、
請求項1から請求項3のいずれか一項に記載の端子。
- [請求項5] 電線と、
前記電線の端部に取付けられた端子とを備え、
前記端子は、請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の端子である、

端子付き電線。

[請求項6]

銅又は銅合金によって構成される母材を用意する工程と、

前記母材の表面の少なくとも一部にニッケル層を形成する工程と、

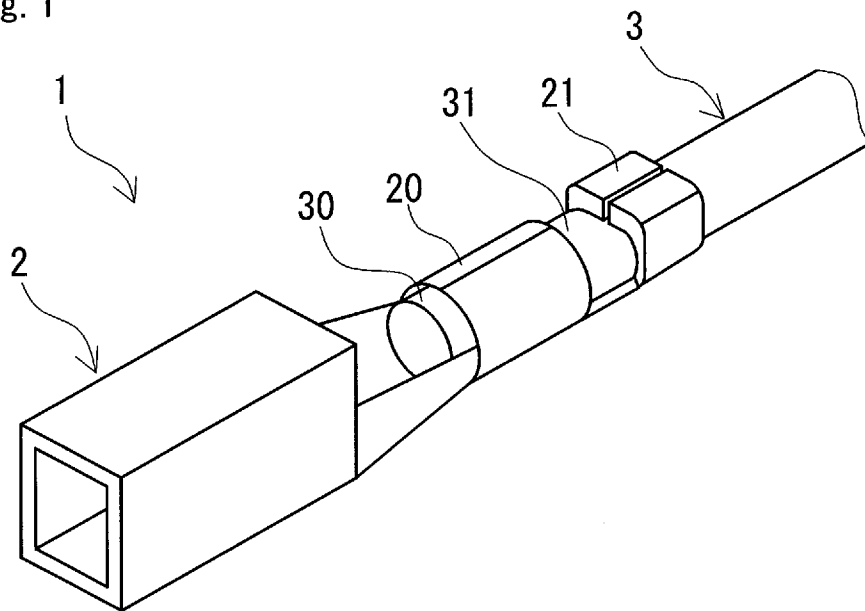
前記ニッケル層の表面の少なくとも一部にインジウム層を形成する工程と、

前記ニッケル層と前記インジウム層とを有する前記母材をインジウムの融点以上の雰囲気温度で熱処理する工程とを含む、

端子の製造方法。

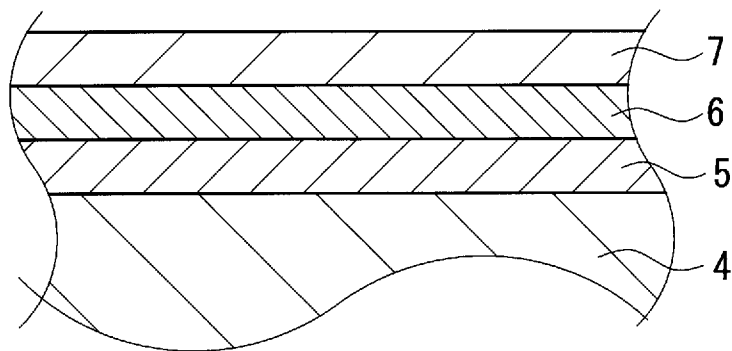
[図1]

Fig. 1



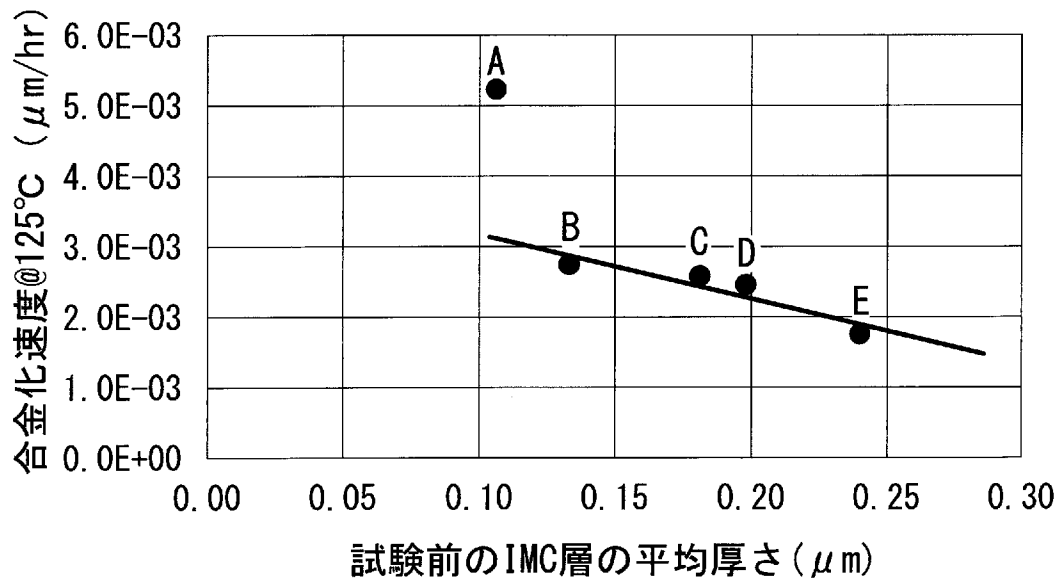
[図2]

Fig. 2



[図3]

Fig. 3



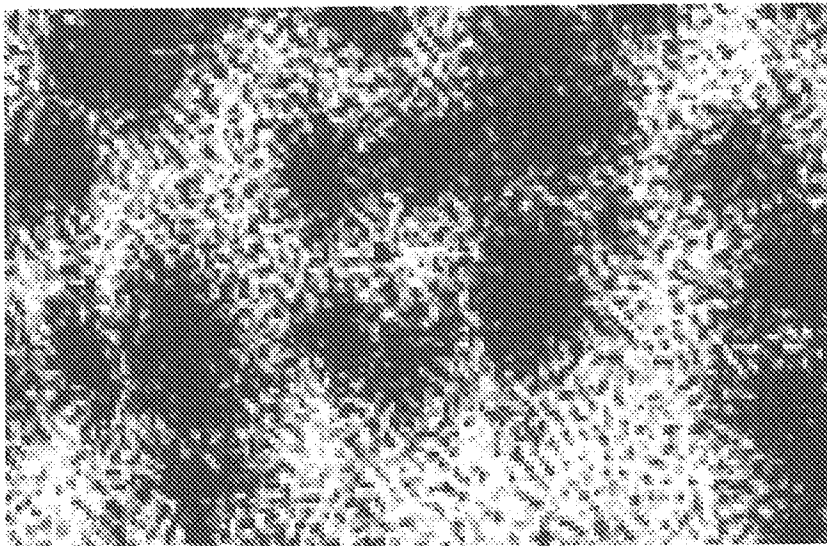
[図4A]

Fig. 4A

5 μm

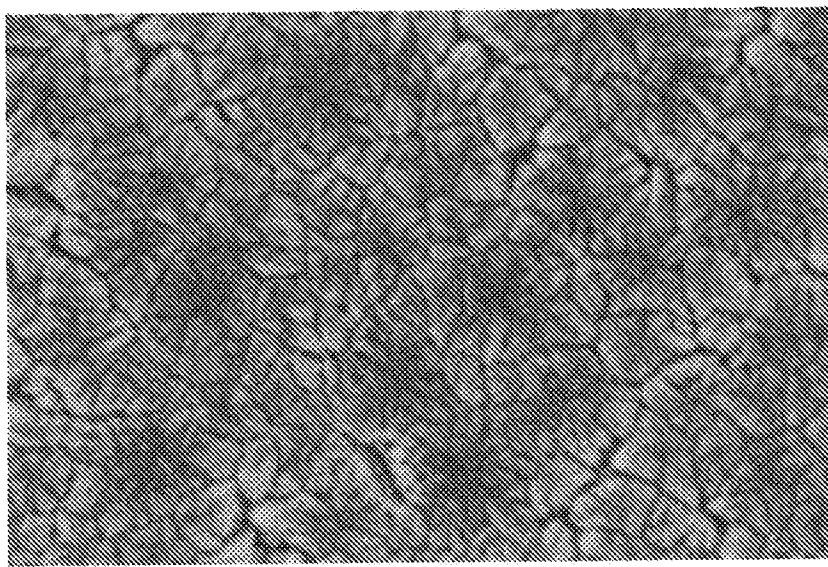
[図4B]

Fig. 4B



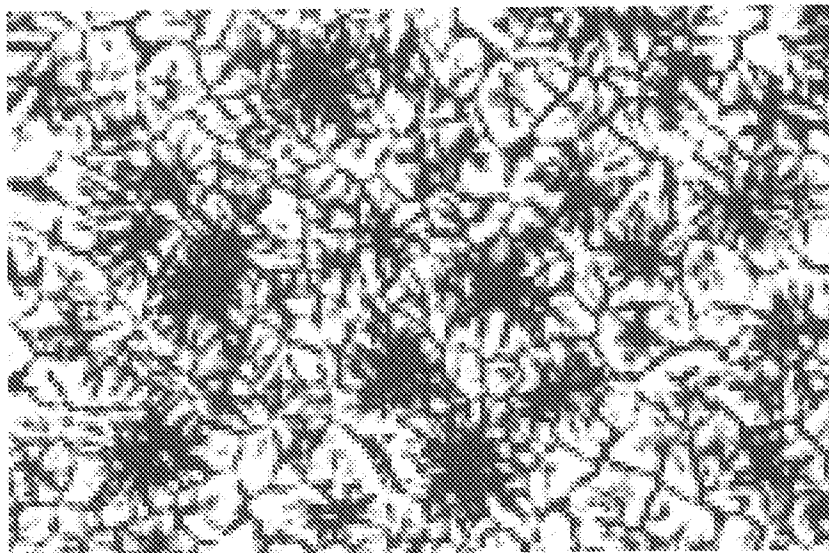
[図5A]

Fig. 5A


 $5\ \mu\text{m}$

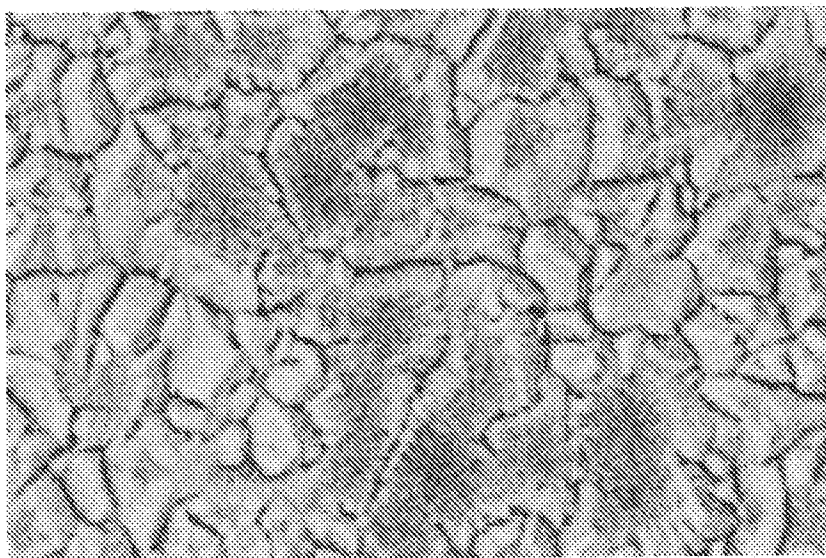
[図5B]

Fig. 5B



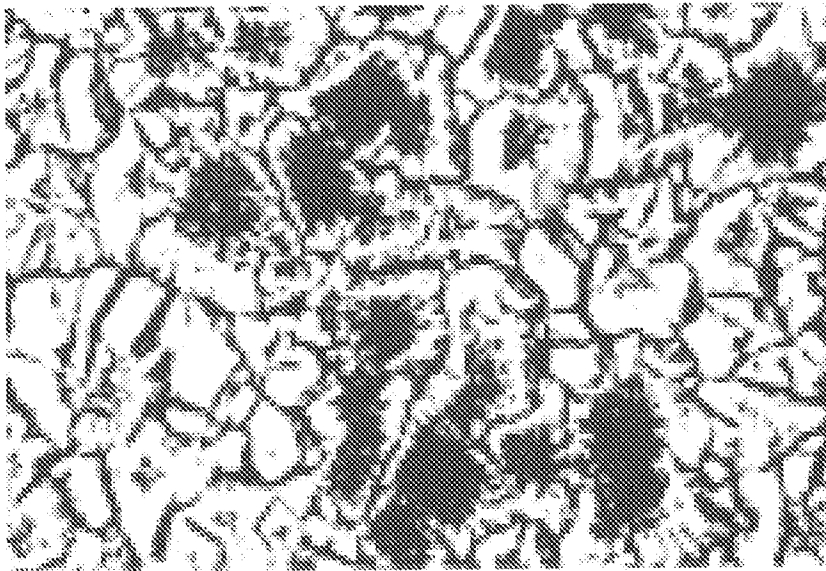
[図6A]

Fig. 6A


5 μ m

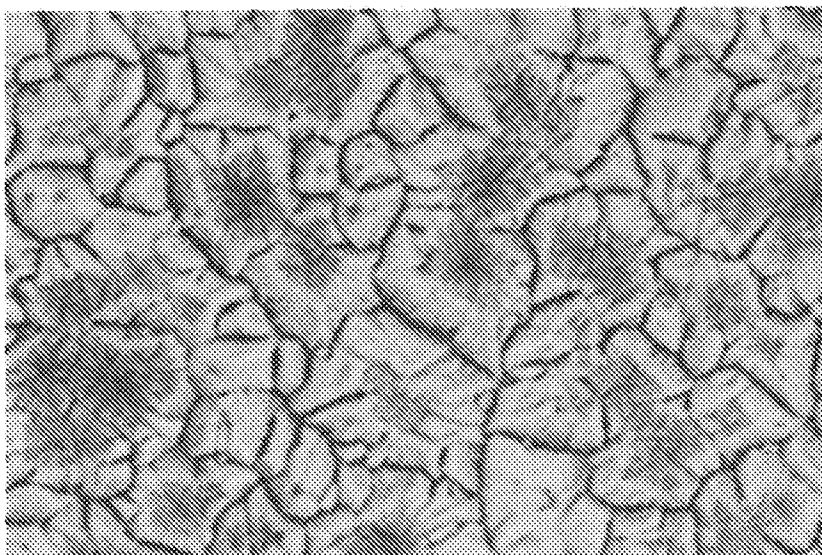
[図6B]

Fig. 6B



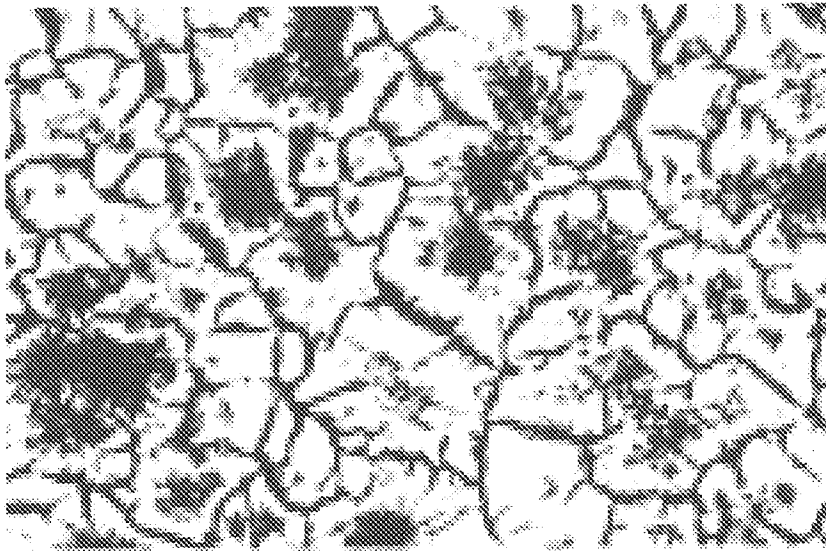
[図7A]

Fig. 7A


 $5\ \mu\text{m}$

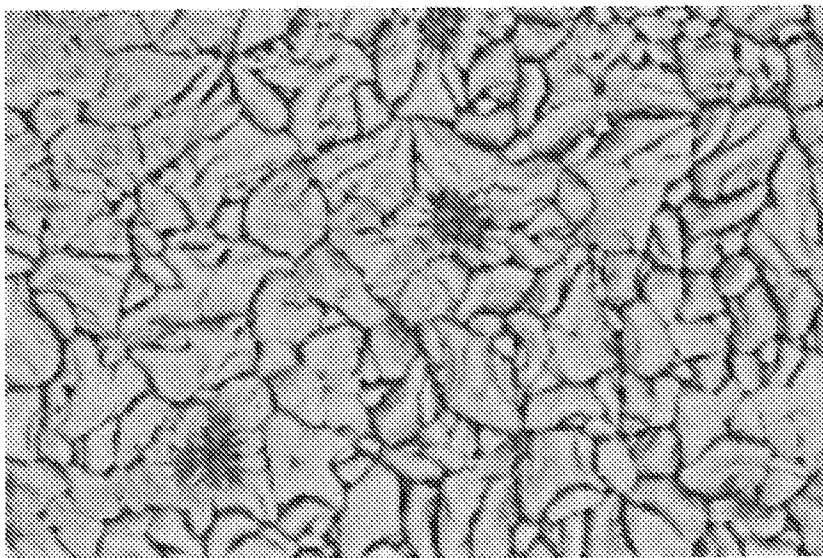
[図7B]

Fig. 7B



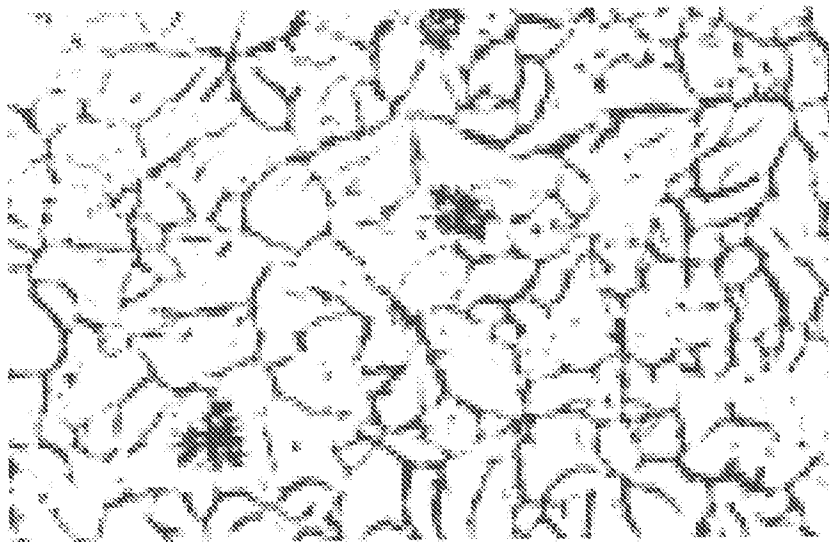
[図8A]

Fig. 8A


 $5\ \mu\text{m}$

[図8B]

Fig. 8B



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/011541

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C23C 24/08**(2006.01)i; **H01R 43/16**(2006.01)i; **H01R 13/03**(2006.01)i

FI: H01R13/03 D; H01R43/16; C23C24/08 A

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C24/08; H01R43/16; H01R13/03

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-28139 A (SHINKO LEADMIKK KK) 09 February 2012 (2012-02-09) paragraphs [0021]-[0024], [0033], [0034], fig. 1, 2	1-6
A	JP 53-103938 A (SUMITOMO ELECTRIC IND., LTD.) 09 September 1978 (1978-09-09)	1-6
A	JP 2009-76473 A (OLIN CORP.) 09 April 2009 (2009-04-09)	1-6
A	JP 2015-137417 A (AUTO NETWORK GIJUTSU KENKYUSHO KK) 30 July 2015 (2015-07-30)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 May 2022

Date of mailing of the international search report

05 July 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/011541

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2012-28139	A	09 February 2012	(Family: none)	
JP	53-103938	A	09 September 1978	(Family: none)	
JP	2009-76473	A	09 April 2009	US	5780172 A
				US	5916695 A
				WO	1997/022472 A1
				EP	1203654 A2
				CA	2240239 A1
				KR	10-0467896 B1
JP	2015-137417	A	30 July 2015	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C23C 24/08(2006.01)i; H01R 43/16(2006.01)i; H01R 13/03(2006.01)i FI: H01R13/03 D; H01R43/16; C23C24/08 A														
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）） C23C24/08; H01R43/16; H01R13/03														
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの														
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年													
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）														
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
X	JP 2012-28139 A（神鋼リードミック株式会社）09.02.2012（2012 - 02 - 09） 段落 [0021] - [0024] , [0033] - [0034] , 第1-2図	1-6												
A	JP 53-103938 A（住友電気工業株式会社）09.09.1978（1978 - 09 - 09）	1-6												
A	JP 2009-76473 A（オリン コーポレーション）09.04.2009（2009 - 04 - 09）	1-6												
A	JP 2015-137417 A（株式会社オートネットワーク技術研究所）30.07.2015（2015 - 07 - 30）	1-6												
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“X” 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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 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	“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	“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	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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の日の後に公表された文献	
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 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													
“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	“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													
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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の日の後に公表された文献														
国際調査を完了した日 23.05.2022		国際調査報告の発送日 05.07.2022												
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 高橋 裕一 3T 3743 電話番号 03-3581-1101 内線 3368												

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/011541

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2012-28139	A	09.02.2012	(ファミリーなし)			
JP	53-103938	A	09.09.1978	(ファミリーなし)			
JP	2009-76473	A	09.04.2009	US	5780172	A	
				US	5916695	A	
				WO	1997/022472	A1	
				EP	1203654	A2	
				CA	2240239	A1	
				KR	10-0467896	B1	
JP	2015-137417	A	30.07.2015	(ファミリーなし)			