



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201930655 A

(43)公開日：中華民國 108 (2019) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：107138141

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 10 月 29 日

(51)Int. Cl. : C25D5/12 (2006.01)

C25D7/00 (2006.01)

H01R13/03 (2006.01)

(30)優先權：2017/10/30 日本

2017-208844

(71)申請人：日商三菱綜合材料股份有限公司(日本) MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION
(JP)

日本

(72)發明人：久保田賢治 KUBOTA, KENJI (JP)；樽谷圭榮 TARUTANI, YOSHIE (JP)；玉川隆
士 TAMAGAWA, TAKASHI (JP)；中矢清隆 NAKAYA, KIYOTAKA (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：5 共 37 頁

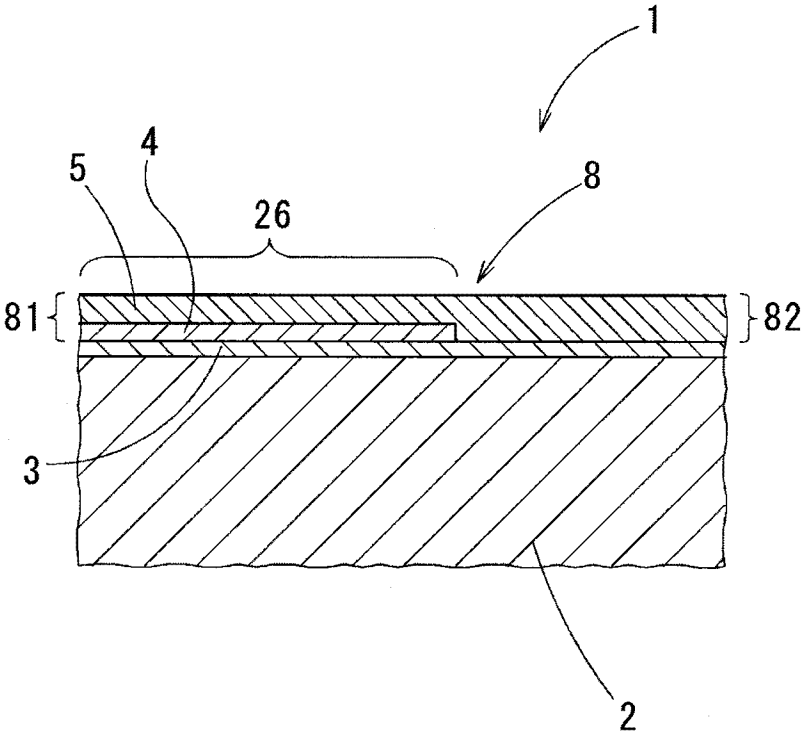
(54)名稱

防蝕端子材及防蝕端子以及電線終端部構造

(57)摘要

一種防蝕端子材，具有由銅或銅合金所構成的基材、與層積在前述基材上的皮膜之防蝕端子材，其特徵係：前述皮膜具有：由鋅合金所構成的鋅層與由錫或錫合金所構成的錫層依此順序被層積而形成且設置在被形成端子時會接觸電線的心線的心線接觸預定部之第 1 皮膜，與具有前述錫層且不具有前述鋅層之、設置在被形成前述端子時會成為接點部的接點預定部之第 2 皮膜；前述鋅層，其厚度為 0.1 μ m 以上 5.0 μ m 以下，鋅濃度為 30 質量%以上 95 質量%以下，其餘部分包含鎳、鐵、錳、鉬、鈷、鎘、鉛、錫之任 1 種以上。

指定代表圖：



【圖 1】

符號簡單說明：

- 1 . . . 防蝕端子材
- 2 . . . 基材
- 3 . . . 底層
- 4 . . . 鋅層
- 5 . . . 錫層
- 8 . . . 皮膜
- 26 . . . 心線接觸預定部
- 81 . . . 第 1 皮膜
- 82 . . . 第 2 皮膜

【發明說明書】

【中文發明名稱】

防蝕端子材及防蝕端子以及電線終端部構造

【技術領域】

【0001】本發明係有關用作被壓接在由鋁線材構成的電線終端的端子、且防止腐蝕效果高之防蝕端子材及由該防蝕端子材構成之防蝕端子、以及使用該防蝕端子之電線終端部構造。

【0002】本發明根據2017年10月30日於日本提出申請之特願2017-208844號專利申請案主張優先權，於此處援用其內容。

【先前技術】

【0003】從前，藉由在由銅或銅合金構成之電線的終端部、壓接由銅或銅合金構成之端子，將該端子接續在被設在機器之端子，而進行將該電線接續在機器。為了電線的輕量化等，有將電線的心線，取代銅或銅合金、而由鋁或鋁合金構成之場合。

【0004】例如，在專利文獻1揭示，具備由絞合複數根鋁製或鋁合金製的素線之絞合線所構成之芯線以絕緣包覆蓋之電線、與在該電線的終端具有利用絕緣被膜的剝離而露出來的露出芯線電性地被連接的连接部之端子之附端子電線。

【0005】將電線(導線)由鋁或鋁合金構成、將端子由銅或銅合金構成時，當水進入端子與電線之壓接部時，會發生因異金屬的電位差造成的異種金屬接觸腐蝕之情形。於是，伴隨該電線的腐蝕，有發生在壓接部之電性電阻值上升或壓接力降低之虞。

【0006】例如在專利文獻1～3記載此類的異種金屬間的腐蝕之防止方法。

【0007】在專利文獻1揭示，在由鐵或鐵合金所構成的基材層與在最外側被形成的錫層之間，形成由對基材層具有犧牲防蝕作用的金屬所構成的防蝕層之端子。此外，在專利文獻1，記載防蝕層是由鋅或鋅合金所構成的層。

【0008】在專利文獻2揭示，具有由金屬材料構成的基材、在基材上被形成的合金層、與在合金層的表面被形成的導電性皮膜層之連接用電性接點材料。專利文獻2的連接用電性接點材料，合金層必須含有錫，同時進而包含從銅、鋅、鈷、鎳及鈮選擇出的1種或2種以上添加元素，導電性皮膜層包含 $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ (氫氧化氧化物)。在專利文獻2記載，利用包含 $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ 之導電性皮膜層，可以提升於高溫環境下的耐久性、且跨長期間維持低的接觸電阻。

【0009】在專利文獻3揭示，在銅或銅合金的表面、依序具有鍍鎳底層、鍍錫-銅中間層及鍍錫表面層之鍍錫材。在該鍍錫材，鍍鎳底層係由鎳或鎳合金構成，鍍錫-銅中間層係由至少在與鍍錫表面層相接之側形成錫-銅-鋅

合金層之錫-銅系合金構成，鍍錫表面層係由含有鋅5～1000質量ppm的錫合金構成，再者，在最表面具有鋅濃度超過0.1質量%至10質量%的高濃度鋅層。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0010】

[專利文獻1] 日本特開2013-218866號公報

[專利文獻2] 日本特開2015-133306號公報

[專利文獻3] 日本特開2008-285729號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0011】然而，如專利文獻1記載，在於底層設置由鋅或鋅合金構成的防蝕層之場合，在在防蝕層上實施鍍錫形成錫層時，可能有錫置換使防蝕層與錫層之密貼性變差之問題。如專利文獻2記載，設置包含 $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ 的導電性皮膜層之場合，在暴露於腐蝕環境或加熱環境時，由於發生氫氧化氧化物的缺損，而可能有持續性低之問題。如專利文獻3記載，在錫-銅系合金層上層積錫-鋅合金、在最表層具有高濃度鋅層，問題在於鍍錫-鋅合金的生產性差、錫-銅合金層的銅(Cu)露出表層之場合對鋁線材的防蝕效果消失。

【0012】本發明係有鑒於前述課題而作成，其目的在

於作為被壓接在由鋁線材構成的電線終端的端子，能提供使用銅或銅合金基材的防止腐蝕效果高之防蝕端子材、由該防蝕端子材構成之防蝕端子、以及使用該防蝕端子之電線終端部構造。

[供解決課題之手段]

【0013】本發明之防蝕端子材，具有由銅或銅合金所構成的基材、與層積在前述基材上的皮膜之防蝕端子材，其特徵係：前述皮膜具有：由鋅合金所構成的鋅層與由錫或錫合金所構成的錫層依此順序被層積而形成且設置在被形成端子時會接觸電線的心線的心線接觸預定部之第1皮膜，與具有前述錫層且不具有前述鋅層之、設置在被形成前述端子時會成為接點部的接點預定部之第2皮膜；前述鋅層，其厚度為 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下，鋅濃度為30質量%以上95質量%以下，其餘部分包含鎳、鐵、錳、鉬、鈷、鎘、鉛、錫之任1種以上。

【0014】該防蝕端子材，心線接觸預定部的第1皮膜是鋅層與錫層層積而形成，鋅層的鋅會擴散到錫層中。因此，在心線接觸預定部的錫層的腐蝕電位接近於鋁，可以抑制在與鋁線材接觸之場合下異種金屬接觸腐蝕的發生。而且，第1皮膜係在錫層的底層具有鋅層，萬一，在因磨耗等造成錫層全部或一部分消失之場合，也能利用其下的鋅層抑制異種金屬接觸腐蝕的發生，且可抑制電性電阻值的升高或往鋁線材的壓接力的降低。

【0015】藉由鋅層為包含鎳、鐵、錳、鋁、鈷、鎘、鉛、錫之任1種以上之鋅合金，能邊防止過多的鋅擴散邊提升鋅層自身的耐蝕性。因此，即使在暴露於腐蝕環境、錫層消失時，也能長時間繼續保持鋅層、防止腐蝕電流的增大。又，鎳鋅合金或錫鋅合金，提升鋅層的耐蝕性之效果高，特佳。

【0016】於鋅層的鋅濃度為未滿30質量%，鋅層的耐蝕性惡化，在暴露於鹽水等腐蝕環境時鋅層快速腐蝕消失而使基材露出來，在與鋁線材之間容易發生腐蝕。另一方面，鋅層的鋅濃度超過95質量%時，鋅往錫層的擴散變得過多，鋁線材與端子之接觸電阻升高。

【0017】鋅層，由於其厚度未滿 $0.1\mu\text{m}$ 則沒有第1皮膜(錫層)表面的腐蝕電位低化之效果、厚度超過 $5.0\mu\text{m}$ 時則壓製加工性惡化，故有在往端子壓製加工時發生破裂之虞。鋅層的厚度，為 $0.3\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 以下更佳。

【0018】另一方面，在接點預定部的第2皮膜，在錫層下沒有鋅層。鋅存在於錫層的表面時，在高溫高濕環境下作為接點的接續可信賴性可能受損。因此，在接點預定部的第2皮膜，藉由作成沒有鋅層的構造，而在暴露於高溫高濕環境時也可抑制接觸電阻的升高。

【0019】在本發明之防蝕端子材，前述鋅層對被成形作為前述端子後的表面之面積率最好是30%以上80%以下。

【0020】鋅層，並不存在於接點預定部，但必須存在

於心線接觸預定部。於這些接點預定部及心線接觸預定部以外的部分，鋅層未必有存在之必要，但鋅層存在的部位之比率愈高愈好，最好是以基材表面全體的30%以上80%以下的面積率存在。

【0021】在本發明之防蝕端子材，前述第1皮膜的前述錫層中的錫或錫合金的平均結晶粒徑最好是 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $8.0\mu\text{m}$ 以下。

【0022】第1皮膜的錫層中的鋅，係藉由利用在基材上實施鍍鋅合金形成鋅層後實施鍍錫並予以擴散處理等之方法而形成錫層，從鋅層分散到錫層中。此時，由於鋅係經由錫的結晶粒界而擴散到錫層中，所以錫層中的錫或錫合金的平均結晶粒徑細微，則鋅的擴散量增加，可提高防蝕效果，而且在暴露於腐蝕環境、錫中的鋅濃度降低時也能繼續地供給鋅並具有高的持續力。

【0023】但是，錫層中的錫或錫合金的平均結晶粒徑未滿 $0.5\mu\text{m}$ ，則粒界密度過高、鋅的擴散過多，錫層的耐蝕性便降低。因此，在暴露於腐蝕環境時有錫層被腐蝕，與鋁線材的接觸電阻惡化(升高)之虞。另一方面，錫層中的錫或錫合金的平均結晶粒徑超過 $8.0\mu\text{m}$ 時，則鋅的擴散不足，使鋁線材防蝕的效果缺乏。第1皮膜的錫層中的錫或錫合金的平均結晶粒徑為 $1.2\mu\text{m}$ 以上 $3.0\mu\text{m}$ 以下特佳。

【0024】本發明之防蝕端子材，前述第1皮膜之前述錫層，在前述心線接觸預定部最好是由厚度為 $0.8\mu\text{m}$ 以上 $6.0\mu\text{m}$ 以下、鋅濃度為0.4質量%以上15質量%以下之錫合

金所構成。

【0025】第1皮膜的錫層的厚度為未滿 $0.8\mu\text{m}$ ，則錫層的厚度太薄，焊料潤濕性減少，有招致接觸電阻增大之虞。另一方面，第1皮膜的錫層的厚度超過 $6.0\mu\text{m}$ 時，則錫層的厚度過厚，招致表面的動摩擦係數增大，有以連接器等使用時的裝卸電阻變大之傾向。

【0026】如前述，第1皮膜的錫層含有鋅時，則腐蝕電位低化並具有鋁線材防蝕之效果，但是該鋅濃度未滿 0.4% 則腐蝕電位低化並缺乏鋁線材防蝕之效果，而超過 15% 時錫層的耐蝕性顯著降低，在暴露於腐蝕環境時可能有錫層被腐蝕、第1皮膜與鋁線材之間的接觸電阻惡化之虞。在第1皮膜的錫層厚度為 $0.8\mu\text{m}$ 以上 $6.0\mu\text{m}$ 以下之場合，第1皮膜的錫層的鋅濃度為 0.6% 以上 6.0% 以下更佳。

【0027】在本發明之防蝕端子材，在前述基材與前述皮膜之間，最好是具備由鎳或鎳合金所構成的底層。

【0028】基材與皮膜之間的底層，係具有抑制在施加熱負荷時銅從基材往皮膜表面擴散、接觸電阻升高之效果。

【0029】本發明之防蝕端子材，最好是具備帶板狀的載體部，與在前述載體部的長邊方向隔著間隔被連結複數個、且具有前述心線接觸預定部及前述接點預定部的端子用構件之形狀。

【0030】本發明之防蝕端子，係由上述防蝕端子材之

端子。本發明之電線終端部構造，其防蝕端子是壓接在由鋁或鋁合金的鋁線材所構成之電線的終端。

[發明之效果]

【0031】根據本發明，藉由在心線接觸預定部使第1皮膜的錫層含有鋅，可提高對鋁製電線的防蝕效果。此外，由於鋅從第1皮膜的錫層下的鋅層朝錫層的表面部分擴散去，而能將鋅層維持在高濃度、且長期性耐蝕性佳。再者，萬一，在因磨耗等造成錫層全部或一部分消失之場合，也能利用其下的鋅層抑制異種金屬接觸腐蝕的發生，且可抑制電性電阻值的升高或往鋁線材的壓接力的降低。另一方面，接點預定部，由於沒有鋅層，而在暴露於高溫高濕環境時也可抑制因鋅的腐蝕生成物堆積造成的接點的接觸電阻的升高。

【圖式簡單說明】

【0032】

圖1係模式地顯示相關於本發明實施型態之防蝕端子材之重要部分剖面圖。

圖2係實施形態之防蝕端子材之平面圖。

圖3係例示適用實施形態的防蝕端子材之防蝕端子之立體圖。

圖4係顯示壓接圖3的防蝕端子之電線終端部之電線終端部構造之正面圖。

圖5係模式地顯示本發明其他實施型態之重要部分剖面圖。

【實施方式】

【0033】說明關於本發明實施形態之防蝕端子材、防蝕端子以及電線終端部構造。

【0034】本實施形態的防蝕端子材1，如在圖2顯示全體，供成形複數個端子用之被形成帶板狀之帶狀材，在平行地延伸的一對帶狀載體部21之間，被成形作為端子的複數個端子用構件22在載體部21的長邊方向隔著間隔被配置，各端子用構件22介著細幅的連結部23而被連結在兩載體部21。各端子用構件22被成形成例如圖3所示之類的形狀，且藉由自連結部23被切斷，完成作成防蝕端子10(參照圖4)。

【0035】該防蝕端子10(圖3之例之母端子)，從先端起，將嵌合公端子15(參照圖4)的連接部11、填塞電線12露出的心線(鋁線材)12a之心線壓接部13、填塞電線12的包覆部12b之包覆壓接部14依序並排、且一體形成。連接部11被形成角筒狀，且將連接在該先端的彈簧片11a以折入的方式插入內部(參照圖4)。

【0036】圖4係顯示在電線12填塞防蝕端子10之終端部構造。在該電線終端部構造，心線壓接部13的附近直接接觸電線12的心線12a。

【0037】在圖2所示的帶狀材，在成形成防蝕端子10

時將形成連接部11並接觸到公端子15、成為接點的部分作為接點預定部25，在心線壓接部13附近將心線12a所接觸的部分的表面作為心線接觸預定部26。

【0038】該場合，接點預定部25，被形成在實施型態的母端子10時，係與被形成角筒狀的連接部11的內面、及被折入該連接部11內的彈簧片11a成為對向面。如圖2所示，在展開連接部11的狀態，連接部11的兩側部的表面、彈簧片11a的背面為接點預定部25。

【0039】防蝕端子材1，如圖1模式地顯示剖面(相當於沿著圖2的A-A線之剖面)，在由銅或銅合金所構成的基材2上形成皮膜8，在基材2與皮膜8之間形成由鎳或鎳合金所構成的底層3。

【0040】皮膜8，係由被形成在心線接觸預定部26的表面之第1皮膜81、與被形成在除心線接觸預定部26外的部分(包含接點預定部25)的表面之第2皮膜82。其中第1皮膜81，係由鋅合金所構成的鋅層4、與由錫或錫合金所構成的錫層5依此順序層積在基材2上。

【0041】在被形成在接點預定部25的表面之第2皮膜82，僅層積錫層5，並無設置鋅層4。鋅層4，最好是以被成形作成端子10後的表面(端子用構件22的表面)的面積率30%以上80%以下存在。

【0042】基材2，是由銅或銅合金構成的話，則並未特別限定其組成。

【0043】底層3，厚度為0.1 μ m以上5.0 μ m以下，且鎳

含有率為80質量%以上。該底層3，係具有防止銅自基材2往鋅層4或錫層5擴散之功能。底層3的厚度為未滿 $0.1\mu\text{m}$ 則缺乏防止銅擴散之效果，而超過 $5.0\mu\text{m}$ 時則在壓製加工時容易發生破裂。底層3的厚度，為 $0.3\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 以下更佳。

【0044】底層3的鎳含有率為未滿80質量%，則防止銅往鋅層4或錫層5擴散之效果小。該鎳含有率設在90質量%以上更佳。

【0045】其次，說明被形成在除接點預定部25外的部分(包含心線接觸預定部26)的表面之第1皮膜81。

【0046】如前述，第1皮膜81，係鋅層4與錫層5層積而形成，鋅層4的鋅會擴散到錫層5中。因此，第1皮膜81的錫層5，腐蝕電位與鋁相近，可以抑制在與鋁線材接觸之場合下腐蝕的發生。

【0047】鋅層4，厚度為 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下，由含有鋅的鋅合金所構成。該鋅層4，鋅濃度為30質量%以上95%質量%以下，其餘部分包含鎳、鐵、錳、鉬、鈷、鎘、鉛、錫之任1種以上。

【0048】這些鎳、鐵、錳、鉬、鈷、鎘、鉛、錫，係適於提高鋅層4自身的耐蝕性，藉由以包含該等之任1種以上之鋅合金形成鋅層4，即使暴露在過多的腐蝕環境在錫層5消失時，可以長時間繼續保持鋅層、防止腐蝕電流的增大。

【0049】又，鎳鋅合金或錫鋅合金提升鋅層4的耐蝕

性之效果高，鋅層4以包含鎳、錫之任1種以上之鋅合金形成特佳。如前述，鋅層4的鋅濃度為30質量%以上95%質量%以下，由鎳、鐵、錳、鉬、鈷、鎳、鉛、錫之任1種以上所構成之添加物，係在鋅層4中包含5質量%以上。

【0050】於該鋅層4的鋅濃度為未滿30質量%，鋅層4的耐蝕性會惡化，在暴露於鹽水等腐蝕環境時鋅層4快速腐蝕消失而使基材2露出來，在與心線(鋁線材)12a之間容易發生腐蝕。更好是鋅層4的鋅濃度為65質量%以上。另一方面，鋅層4的鋅濃度超過95質量%時，鋅往錫層5的擴散會過多，心線12a與端子10之接觸電阻升高。

【0051】由於該鋅層4的厚度為未滿 $0.1\mu\text{m}$ 則第1皮膜81(錫層5)表面的腐蝕電位低化之效果缺乏，而超過 $5.0\mu\text{m}$ 時則壓製加工性降低，故有在往端子10壓製加工時發生破裂之虞。鋅層4的厚度，為 $0.3\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 以下更佳。

【0052】第1皮膜81的錫層5，鋅濃度為0.4質量%以上15質量%以下。如前述，第1皮膜81的錫層5含有鋅時，則腐蝕電位低化並具有鋁製的心線12a防蝕之效果，但是由於該錫層5的鋅濃度未滿0.4質量%則腐蝕電位低化並缺乏心線12a防蝕之效果，而超過15質量%時錫層5的耐蝕性顯著降低，所以在暴露於腐蝕環境時可能有錫層5被腐蝕、第1皮膜81與心線12a之接觸電阻惡化之虞。該第1皮膜81的錫層5，在厚度為 $0.8\mu\text{m}$ 以上 $6.0\mu\text{m}$ 以下之場合，鋅濃度為0.6質量%以上6.0質量%以下更佳。

【0053】第1皮膜81的錫層5的厚度，為 $0.8\mu\text{m}$ 以上

6.0 μm 以下佳。該錫層5的厚度為未滿0.8 μm ，則錫層5的厚度太薄，焊料潤濕性減少，有招致接觸電阻降低之虞。另一方面，錫層5的厚度超過6.0 μm 時，則錫層5的厚度過厚，招致第1皮膜81表面的動摩擦係數增大，有在心線接觸預定部26以連接器等使用時的裝卸電阻變大之傾向。

【0054】第1皮膜81的錫層5中錫或錫合金的平均結晶粒徑為0.5 μm 以上8.0 μm 以下佳，1.2 μm 以上3.0 μm 以下特佳。第1皮膜81的錫層5中的鋅係自鋅層4經由錫結晶粒界而分散(擴散)到錫層5中，而由於錫層5中的錫或錫合金的平均結晶粒徑細微(平均結晶粒徑0.5 μm 以上8.0 μm 以下)，會增加鋅的擴散量，所以可提高防蝕效果。此外，即使在暴露於腐蝕環境且錫層5中的鋅濃度降低時也會繼續供給鋅，因而也會提高防蝕效果的持續力。

【0055】錫層5中的錫或錫合金的平均結晶粒徑未滿0.5 μm ，則粒界密度過高、鋅的擴散過多，錫層5的耐蝕性便降低。因此，在暴露於腐蝕環境時有錫層5被腐蝕，與心線12a的接觸電阻惡化(升高)之虞。另一方面，錫層5中的錫或錫合金的平均結晶粒徑超過8.0 μm 時，則鋅的擴散不足，使心線12a的防蝕效果缺乏。

【0056】具有以上層構成的第1皮膜81，如前述，係存在於除接點預定部25外之部分的表面。如前述，具有該鋅層4的第1皮膜81，係必需存在於與鋁製心線12a接觸的心線接觸預定部26，在該等以外的部分，則未必需要鋅層4的存在。但是，於異種金屬接觸腐蝕下自分離的部位也

有腐蝕電流環繞，因而最好是鋅層4存在的部位的比率較高，且最好是鋅層4以被成形作為端子10後的表面全體的30%以上80%以下的面積率存在。

【0057】在被形成在接點預定部25的第2皮膜82，沒有鋅層4，僅存在錫層5。鋅層存在於第2皮膜82的錫層5的表面時，有在高溫高濕環境下鋅的腐蝕生成物堆積、作為接點的接續可信賴性受損之虞。因此，在接點預定部25的第2皮膜82，藉由作成沒有鋅層4的構造，而在暴露於高溫高濕環境時也可備有接觸電阻的升高。又，設置在基材2與第2皮膜82之間之底層3的組成或膜厚等，係與構成存在於除接點預定部25外的部分的表面之基材2與第1皮膜81之間被形成的底層3者相同。

【0058】第1皮膜81及第2皮膜82的錫層5，為純錫最佳，但作成包含鋅、鎳、銅等的錫合金亦可。

【0059】又，在第1皮膜81與第2皮膜82的表面，亦即錫層5的表面，形成鋅或錫的氧化物層。

【0060】其次，針對該防蝕端子材1之製造方法加以說明。

【0061】作為基材2，準備由銅或銅合金構成的板材。藉由對該板材實施裁斷、鑽孔等加工，成形成如圖2所示之、介著連結部23將複數個端子用構件22連結到載體部21而作成的帶狀材。

【0062】然後，在藉由對該帶狀材進行脫脂、酸洗等處理而將表面清淨化之後，實施供在其全面形成底層3用

之鍍鎳或鎳合金。再者，之後，利用遮罩(圖示略)覆蓋接點預定部25，於此狀態下實施供形成鋅層4用之鍍鋅合金，取下遮罩，實施供在全面形成錫層5用之鍍錫或錫合金。

【0063】供在基材2的表面形成底層3用之鍍鎳或鎳合金只要是可以得到緻密的鎳主體的膜者則並未特別限定，而可以採用公知的瓦特浴或胺基磺酸鎳浴、檸檬酸浴等利用電鍍而形成。作為鍍鎳合金係可以利用鎳鎢(Ni-W)合金、鎳磷(Ni-P)合金、鎳鈷(Ni-Co)合金、鎳鉻(Ni-Cr)合金、鎳鐵(Ni-Fe)合金、鎳鋅(Ni-Zn)合金、鎳硼(Ni-B)合金等。

【0064】考量往防蝕端子10的壓製彎曲性與對銅的障壁性時，由胺基磺酸鎳浴得到的純鎳電鍍最佳。

【0065】形成鋅層4的方法並未特別限定，但從生產性的觀點而言最好是採用電鍍法。鍍鋅合金，只要能以要求的組成得到緻密的膜則並未特別限定，可以採用公知的硫酸鹽浴或氯化物浴、鋅酸鹽浴等。作為鍍鋅合金，若是鍍鋅錫合金則可以採用包含檸檬酸等之錯化劑浴；若是鍍鋅鎳合金則可以採用硫酸鹽浴、氯化物浴、鹼浴；若是鍍鋅鈷合金則可以採用硫酸鹽浴；若是鍍鋅錳合金則可以採用含有檸檬酸的硫酸鹽浴；若是鍍鋅鉬則可以用硫酸鹽浴進行成膜。該等電鍍，儘管圖示省略，但預先以遮罩膠帶等遮罩覆蓋接點預定部25，形成在除接點預定部25外的部分。此外，電鍍法之外，也可以採用蒸鍍法。

【0066】供形成錫層5用之鍍錫或錫合金，雖可以利用公知的方法進行，但為了將錫層5中的錫或錫合金的平均結晶粒徑控制在最適值，可以採用例如有機酸浴(例如苯酚磺酸浴、烷磺酸浴或烷醇磺酸浴)、硼氟酸浴、鹵素浴、硫酸浴、焦磷酸浴等酸性浴，或者鉀浴或鈉浴等鹼浴來進行電鍍。圖示雖省略，但鍍錫或錫合金，係從接點預定部25取下遮罩後，對包含接點預定部25及心線接觸預定部26之全面實施。

【0067】將錫層5中的錫或錫合金的平均結晶粒徑控制在 $0.8\mu\text{m}$ 以下之場合，作為平均結晶粒徑細微化的添加劑可以添加福馬林、苯甲醛、萘甲醛等醛類，或甲基丙烯酸、丙烯酸之不飽和碳化氫化合物。

【0068】為了於常溫(25°C)下進行鋅層4與錫層5的相互擴散，在使鍍鋅層的表面成為清淨狀態之後層積鍍錫層是最重要的。由於在鍍鋅層的表面會快速形成氫氧化物或氧化物，在利用電鍍處理進行連續成膜之場合，為了除去氫氧化物或氧化物，可以在用氫氧化鈉水溶液或氯化銨水溶液洗淨之後立即進行鍍錫層成膜。又，在以蒸鍍等乾式法進行錫層成膜時，可以在利用氫濺鍍處理蝕刻鋅層表面之後進行錫層成膜。

【0069】如此作法，在對基材2上依序實施鍍鎳或鎳合金、鍍鋅合金、鍍錫或錫合金之後，實施熱處理。

【0070】該熱處理，以素材的表面溫度成為 30°C 以上 190°C 以下之溫度予以加熱。利用該熱處理，於接點預定

部 25 以外的部分，鍍鋅層中的鋅會擴散到鍍錫層內及鍍錫層上。由於鋅的擴散會快速發生，而可以在 30℃ 以上的溫度暴露 24 小時以上。但是，由於鋅合金彈撥(cissing)熔融錫、在錫層 5 形成錫彈撥處，而不加熱到超過 190℃ 的溫度。此外，當超過 160℃ 並長時間暴露時，相反地有錫在鋅層 4 側擴散、阻礙鋅往錫層 5 的擴散之虞。因此，作為更佳的條件，加熱溫度在 30℃ 以上 160℃ 以下、保溫時間為 30 分鐘以上 60 分鐘以下。

【0071】以此方式被製造出的防蝕端子材 1，整體而言在基材 2 上形成由鎳或鎳合金所構成的底層 3，在利用遮罩預先覆蓋的接點預定部 25 在底層 3 上形成錫層 5，且於接點預定部 25 以外的部分在底層 3 上形成鋅層 4、錫層 5。此外，在該等的皮膜 8 的錫層 5 的表面薄薄地形成氧化物層。

【0072】然後，利用壓製加工等將帶狀材加工成圖 3 所示的端子的形狀，且藉由切斷連結部 23，形成防蝕端子 10。

【0073】圖 4 係顯示在電線 12 填塞防蝕端子 10 之終端部構造，心線壓接部 13 附近直接接觸在電線 12 的心線 12a。

【0074】該防蝕端子 10，在心線接觸預定部 26，在錫層 5 中，由於含有比錫更接近鋁的腐蝕電位的鋅，所以在該心線接觸預定部 26 的錫層 5 的腐蝕電位接近鋁。因此，防止鋁製心線(鋁線材)12a 的腐蝕之效果高，即使於心線接觸預定部 26 被心線 12a 壓接之狀態下，也能有效地防止發

生異種金屬接觸腐蝕。該場合，由於在圖2的帶狀材的狀態下進行電鍍處理、熱處理，由於除防蝕端子10的端面也於連結部23被連結的些許部分外基材2並未露出來，所以能發揮優良的防蝕效果。

【0075】而且，由於在錫層5下形成鋅層4，萬一，在因磨耗等造成錫層5的全部或一部分消失之場合，也由於其下的鋅層4係與鋁的腐蝕電位相近，而能確實地抑制異種金屬接觸腐蝕的發生。

【0076】另一方面，在接點預定部25的第2皮膜82，由於在錫層5下沒有鋅層4，而在暴露於高溫高濕環境時也能抑制接觸電阻的升高。

【0077】又，本發明並不以上述實施型態為限定，在不逸脫本發明的主旨的範圍可以施加種種的變更。

【0078】例如，於先前的實施型態，作為在接點預定部25不形成鋅層4之方法，實施型態係在以遮罩覆蓋接點預定部25之狀態下實施鍍鋅合金，但也可以是在包含接點預定部25的全面實施鍍鋅合金，利用部分蝕刻將接點預定部25的鍍鋅合金層去除之方法。

【0079】於先前的實施型態，皮膜8的最表面是利用錫層5被形成，但如圖5所示，亦可在接點預定部25以外的部分，在錫層5上形成表面金屬鋅層6。該表面金屬鋅層6，係利用前述的熱處理，藉由鍍鋅合金層中的鋅經由鍍錫層擴散到表面而在錫層5的表面被形成之層，與設置在錫層5下並構成第1皮膜81的鋅層4不同。從而，在前述的

鋅層4的面積率，並不包含根據該表面金屬鋅層6的面積之比率。由於第1皮膜81的表面是利用表面金屬鋅層6而形成，而可以更確實地抑制因與鋁製心線12a接觸造成的腐蝕發生。又，在表面金屬鋅層6上薄薄地形成氧化物層7。

【0080】表面金屬鋅層6，除了利用從鍍鋅合金層的擴散而被形成外，也可以藉由對錫層5的表面實施鍍鋅而形成。該鍍鋅可以利用公知的方法來進行，例如可以採用鋅酸鹽浴、硫酸鹽浴、氯化鋅浴、氰化物浴來進行電鍍。

[實施例]

【0081】在作為基材使用C1020的銅板，且將該銅板沖裁成圖2所示的帶狀材，並予以脫脂、酸洗之後，形成底層之場合進行鍍鎳，其後，除圖2的接點預定部25外，實施鍍鋅合金。再者，其後，對全面實施鍍錫。然後，對該附鍍層銅板以30℃～190℃的溫度於1小時以上36小時以下的範圍內進行熱處理，得到表1所示的防蝕端子材的試料1～16。

【0082】作為比較例，也製作出在對心線接觸預定部實施鍍鋅時，於短時間、低電流密度形成鋅層的試料18；未以遮罩覆蓋接點預定部、且對全面實施鍍鋅，而在接點預定部也形成鋅層的試料19；以及，包含接點預定部以外的部分也不實施鍍鋅，將銅板脫脂、酸洗後，依序實施鍍鎳、鍍錫的試料17。

【0083】主要的電鍍條件設定如以下，鋅層的鋅濃度

(鋅含有率)係調整並改變電鍍液中的鋅離子與添加金屬元素離子的比率。又，各添加金屬元素的含有量，在表1在各添加金屬元素的末尾的欄括弧內記載比率(質量%)。

【0084】下述的鋅鎳合金電鍍條件，係鎳含有率成為15質量%之例。此外，試料1~13,17~19係未實施作成底層3的鍍鎳，試料14~16則是實施鍍鎳形成底層3。

【0085】

<鍍鎳條件>

・電鍍浴組成

胺基磺酸鎳：300g/L

氯化鎳：5g/L

硼酸：30g/L

・浴溫：45℃

・電流密度：5A/dm²

【0086】

<鍍鋅條件>

・電鍍浴組成

硫酸鋅七水合物：250g/L

硫酸鈉：150g/L

・pH=1.2

・浴溫：45℃

・電流密度：5A/dm²

【0087】

<鋅鎳合金電鍍條件>

·電鍍浴組成

硫酸鋅七水合物：75g/L

硫酸鎳六水合物：180g/L

硫酸鈉：140g/L

·pH=2.0

·浴溫：45℃

·電流密度：5A/dm²

【0088】

<錫鋅合金電鍍條件>

·電鍍浴組成

硫酸錫(II)：40g/L

硫酸鋅七水合物：5g/L

檸檬酸三鈉：65g/L

非離子性界面活性劑：1g/L

·pH=5.0

·浴溫：25℃

·電流密度：3A/dm²

【0089】

<鍍鋅錳合金條件>

·電鍍浴組成

硫酸錳一水合物：110g/L

硫酸鋅七水合物：50g/L

檸檬酸三鈉：250g/L

·pH=5.3

·浴溫：30℃

·電流密度：5 A/dm²

【0090】

<鍍鋅鉬合金條件>

·電鍍浴組成

七鉬酸六鉍(VI)：1 g/L

硫酸鋅七水合物：250 g/L

檸檬酸三鈉：250 g/L

·pH=5.3

·浴溫：30℃

·電流密度：5 A/dm²

【0091】

<鍍錫條件>

·電鍍浴組成

甲基磺酸錫：200 g/L

甲基磺酸：100 g/L

光澤劑

·浴溫：25℃

·電流密度：5 A/dm²

【0092】 針對得到的各試料，分別測定鋅層及錫層各自的厚度、鋅層及錫層中的鋅濃度、錫層的平均結晶粒徑、鋅層的面積率。

【0093】 鋅層的厚度，係藉由利用掃描離子顯微鏡觀察剖面而測定。此外，鋅層的鋅濃度，係使用 Seiko

Instruments(股)公司製的聚焦離子束裝置：FIB(型號：SMI3050TB)、製作將試料薄化成100nm以下的觀察試料，將該觀察試料使用日本電子(股)公司製的掃描穿透式電子顯微鏡：STEM(型號：JEM-2010F)、於加速電壓200kV進行觀察，且使用附屬於STEM的X射線能量散布分析裝置：EDS(Thermo公司製)予以測定。以在膜厚方向在等間隔5點測定出的數值的平均值作為鋅濃度。

【0094】錫層中的鋅濃度係使用日本電子(股)公司製的電子微探分析儀：EPMA(型號JXA-8530F)、設成加速電壓6.5V、電子束徑 $\phi 30\mu\text{m}$ ，測定試料表面。

【0095】針對錫層中的錫及錫合金的平均結晶粒徑，利用聚焦離子束(FIB)予以剖面加工，使用測定出的掃描離子顯微鏡(SIM)像並畫出平行於表面成 $5\mu\text{m}$ 長的線，使用該線與結晶粒界相交的數並利用線分法而求出。

【0096】

[表1]

試料 No.	底層之 有無	心線接觸預定部						接點預定部		鋅層 面積率 (%)
		錫層			鋅層			錫層	鋅層 之有無	
		平均 結晶 粒徑 (μ m)	鋅 濃度 (質量%)	厚度 (μ m)	鋅 濃度 (質量%)	厚度 (μ m)	添加 金屬 元素 (質量%)	鋅 濃度 (質量%)		
1	無	8.5	0.3	0.5	30	5.0	Co(70)	0	無	10
2	無	0.4	25.0	0.6	95	0.1	Ni(5)	0	無	27
3	無	0.4	20.0	7.0	90	0.3	Fe(10)	0	無	22
4	無	0.4	0.2	8.0	35	4.5	Mn(65)	0	無	25
5	無	10.0	0.3	0.3	40	4.0	Mo(60)	0	無	28
6	無	9.5	18.3	10.0	85	0.6	Cd(15)	0	無	29
7	無	0.3	16.0	0.7	45	3.2	Pb(75)	0	無	18
8	無	0.3	0.3	6.6	40	1.0	Sn(60)	0	無	28
9	無	9.0	21.2	9.0	60	0.8	Ni(15), Sn(25)	0	無	30
1 0	無	0.5	26.2	7.5	92	2.0	Ni(18)	0	無	45
1 1	無	8.0	0.1	6.5	32	0.5	Sn(13), Co(55)	0	無	70
1 2	無	1.0	15.0	0.8	82	1.5	Ni(9), Sn(9)	0	無	60
1 3	無	4.0	0.4	6.0	86	0.8	Co(14)	0	無	50
1 4	有	2.0	6.0	2.0	75	2.0	Ni(19), Sn(6)	0	無	70
1 5	有	3.0	1.2	3.0	66	0.8	Ni(14), Sn(20)	0	無	55
1 6	有	0.6	4.0	5.0	88	1.2	Ni(10), Sn(2)	0	無	70
1 7	無	3.0	0	2.0	—	—	—	0	無	0
1 8	無	0.2	0.2	8.0	25	0.05	Ni(75)	0	無	20
1 9	無	0.2	28.0	9.0	100	6.0	—	28	有	100

【0097】將得到的試料1～19成形成090型(根據汽車業界所慣用的端子規格之稱呼)的母端子，填塞純鋁線材，針對各端子，測定出放置腐蝕環境後及放置高溫高濕環境後的純鋁線材與母端子間的接觸電阻、將另外準備的公端子嵌合連接在放置高熱環境後的母端子時的端子間的接觸電阻。

【0098】

<腐蝕環境放置試驗>

將填塞純鋁線材的 090 型的母端子、在 23℃ 的 5% 氯化鈉水溶液浸漬 24 小時後，在 85℃、85%RH 的高溫高濕下放置 24 小時。其後，利用四端子法測定出純鋁線材與端子間的接觸電阻。電流值設為 10mA。

【0099】

<高溫高濕環境試驗>

將填塞純鋁線材的 090 型的母端子、在 85℃、85%RH 下放置 96 小時。其後，利用四端子法測定出純鋁線材與端子間的接觸電阻。電流值設為 10mA。

【0100】

<高熱環境放置試驗>

將填塞純鋁線材的 090 型的母端子、在 150℃ 下放置 500 小時。其後，嵌合具有鍍錫的 090 型的公端子，利用四端子法測定出端子間的接觸電阻(電阻值)。

【0101】 將這些結果顯示於表 2。

【0102】

[表2]

試料 No.	放置腐蝕環境 (mΩ)	放置高溫高濕環境 (mΩ)	放置高熱環境 (mΩ)
1	6.9	1.5	2.4
2	7.8	3.9	5.0
3	3.9	3.3	4.9
4	3.5	1.9	4.0
5	4.1	1.8	2.9
6	2.6	2.2	3.1
7	2.9	1.5	2.8
8	2.8	2.0	3.0
9	1.9	2.6	3.1
10	1.5	1.9	3.3
11	1.8	1.5	2.3
12	1.0	1.5	3.0
13	1.2	1.8	2.5
14	0.7	1.0	1.1
15	0.6	0.9	1.0
16	0.8	1.2	1.5
17	2000 以上	3.5	10.2
18	31	5.5	9.8
19	25	12	12

【0103】由表2的結果可知，在鋁製的心線(鋁線材)所接觸的部分(心線接觸預定部)、由鋅合金所構成的鋅層以厚度0.1μm以上5.0μm以下、鋅濃度30質量%以上95質量%以下被形成之試料1～16，相比於試料17～19，具有較佳的防蝕性。在基材與皮膜之間具有鎳的底層之試料14～16係試料1～16中具有最佳防蝕性。

【0104】被成形作為鋅層的端子後的對表面的面積率為30%以上之試料9～16，相較於試料1～8，放置腐蝕環境試驗後的電阻值可被抑制較低。其中，心線接觸預定部的錫層中的錫或錫合金的平均結晶粒徑在0.5μm以上8.0μm以下的範圍之試料10～16，由於將錫的結晶粒徑控制在最適的大小，而可將鋅往錫層中的擴散量控制於最適，且放置腐蝕環境試驗之電阻值的升高可更被抑制。心線接觸預

定部的錫層的厚度為 $0.8\mu\text{m}$ 以上 $6.0\mu\text{m}$ 以下、鋅濃度為 0.4 質量%以上 15 質量%以下之試料 $12\sim 16$ ，相較於試料 $1\sim 11$ ，放置腐蝕環境試驗之電阻值的升高可更進一步被抑制。在基材與鋅層之間形成由鎳或鎳合金所構成的底層之試料 $14\sim 16$ ，相較於其他試料，放置高熱環境後的電阻值的升高較被抑制。

【0105】相對於此，比較例的試料 17 ，由於在心線接觸預定部未具有鋅層，而於放置腐蝕環境試驗被觀察到激烈的腐蝕，且電阻值顯著增加。此外，試料 18 ，由於心線接觸預定部的鋅層的膜厚與鋅濃度並不適切，而於放置高溫高濕環境、放置高熱環境、放置腐蝕環境試驗後電阻值增大。試料 19 ，由於在接點預定部具有鋅層、鋅層的膜厚與鋅濃度並不適切，而於放置高溫高濕環境、放置高熱環境、放置腐蝕環境試驗後電阻值增大。

[產業上利用可能性]

【0106】作為被壓接在由鋁線材構成的電線終端的端子，能提供使用銅或銅合金基材的防止腐蝕效果高之防蝕端子材、由該防蝕端子材構成之防蝕端子、以及使用該防蝕端子之電線終端部構造。

【符號說明】

【0107】

1：防蝕端子材

- 2：基 材
- 3：底 層
- 4：鋅 層
- 5：錫 層
- 6：表面金屬鋅層
- 7：氧化物層
- 8：皮 膜
- 81：第 1 皮膜
- 82：第 2 皮膜
- 10：防蝕端子
- 11：連 接 部
- 11a：彈 簧 片
- 12：電 線
- 12a：心 線 (鋁 線 材)
- 12b：包 覆 部
- 13：心 線 壓 接 部
- 14：包 覆 壓 接 部
- 25：接 點 預 定 部
- 26：心 線 接 觸 預 定 部



201930655

【發明摘要】

【中文發明名稱】

防蝕端子材及防蝕端子以及電線終端部構造

【中文】

一種防蝕端子材，具有由銅或銅合金所構成的基材、與層積在前述基材上的皮膜之防蝕端子材，其特徵係：前述皮膜具有：由鋅合金所構成的鋅層與由錫或錫合金所構成的錫層依此順序被層積而形成且設置在被成形成端子時會接觸電線的心線的心線接觸預定部之第1皮膜，與具有前述錫層且不具有前述鋅層之、設置在被成形成前述端子時會成為接點部的接點預定部之第2皮膜；前述鋅層，其厚度為 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下，鋅濃度為30質量%以上95質量%以下，其餘部分包含鎳、鐵、錳、鉬、鈷、鎳、鉛、錫之任1種以上。

【指定代表圖】第(1)圖。

【代表圖之符號簡單說明】

1：防蝕端子材

2：基材

3：底層

4：鋅層

5：錫層

8：皮膜

26：心線接觸預定部

81：第1皮膜

82：第2皮膜

【特徵化學式】無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種防蝕端子材，具有由銅或銅合金所構成的基材、與層積在前述基材上的皮膜之防蝕端子材，其特徵係：

前述皮膜具有：由鋅合金所構成的鋅層與由錫或錫合金所構成的錫層依此順序被層積而形成且設置在被形成端子時會接觸電線的心線的心線接觸預定部之第1皮膜，與具有前述錫層且不具有前述鋅層之、設置在被形成前述端子時會成為接點部的接點預定部之第2皮膜；

前述鋅層，其厚度為 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下，鋅濃度為30質量%以上95質量%以下，其餘部分包含鎳、鐵、錳、鉬、鈷、鎘、鉛、錫之任1種以上。

【第2項】

如申請專利範圍第1項記載之防蝕端子材，其中前述鋅層，其對被成形作為前述端子後的表面之面積率為30%以上80%以下。

【第3項】

如申請專利範圍第1或2項記載之防蝕端子材，其中前述第1皮膜的前述錫層中錫或錫合金之平均結晶粒徑為 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $8.0\mu\text{m}$ 以下。

【第4項】

如申請專利範圍第1至3項任一項記載之防蝕端子材，其中前述第1皮膜之前述錫層，係在前述心線接觸預定部由厚度為 $0.8\mu\text{m}$ 以上 $6.0\mu\text{m}$ 以下、鋅濃度為0.4質量%以上15

質量%以下之錫合金所構成。

【第5項】

如申請專利範圍第1至4項任一項記載之防蝕端子材，其中在前述基材與前述皮膜之間，係具備由鎳或鎳合金所構成的底層。

【第6項】

如申請專利範圍第1至5項任一項記載之防蝕端子材，其中具備

帶板狀的載體部，與

在前述載體部的長邊方向隔著間隔被連結複數個、且具有前述心線接觸預定部及前述接點預定部的端子用構件。

【第7項】

一種防蝕端子，其特徵係

由申請專利範圍第1至6項任一項記載之防蝕端子材所構成。

【第8項】

一種電線終端部構造，其特徵係

申請專利範圍第7項記載之防蝕端子是壓接在由鋁或鋁合金的鋁線材所構成之電線的終端。

【第9項】

如申請專利範圍第1至6項任一項記載之防蝕端子材，其中

前述鋅層的前述厚度為 $0.3\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 以下。

【第10項】

如申請專利範圍第1項記載之防蝕端子材，其中
前述鋅層的前述鋅濃度為65質量%以上。

【第11項】

如申請專利範圍第1項記載之防蝕端子材，其中
前述鋅層所含的鎳、鐵、錳、鉬、鈷、鎘、鉛、錫的
任1種以上的合計為5質量%以上。

【第12項】

如申請專利範圍第3項記載之防蝕端子材，其中
前述錫層中錫或錫合金的平均結晶粒徑為1.2 μm 以上
3.0 μm 以下。

【第13項】

如申請專利範圍第4項記載之防蝕端子材，其中
前述錫層的前述鋅濃度為0.6質量%以上6.0質量%以
下。

【第14項】

如申請專利範圍第4項記載之防蝕端子材，其中
前述錫層的前述鋅濃度為0.6質量%以上6.0質量%以
下。

【第15項】

如申請專利範圍第5項記載之防蝕端子材，其中
前述底層的厚度為0.1 μm 以上5.0 μm 以下。

【第16項】

如申請專利範圍第15項記載之防蝕端子材，其中

前述底層的厚度為 $0.3\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 以下。

【第17項】

如申請專利範圍第5項記載之防蝕端子材，其中
在前述底層的鎳含有率為80質量%以上。

【第18項】

如申請專利範圍第14項記載之防蝕端子材，其中
在前述底層的前述鎳含有率為90質量%以上。

【第19項】

如申請專利範圍第7項記載之防蝕端子，其中
具備電線之填塞心線之心線壓接部、前述電線之填塞
包覆部之包覆壓接部、與連接別的端子之連接部。

