

(技術資料)

金めっき代替可能な自動車端子用銅合金向けすずめっき

上田雄太郎*1・鶴 将嘉*1・三井俊幸*1

Tin-plated Copper Alloys for Replacing Gold-plated Terminals

Yutaro UEDA・Masahiro TSURU・Toshiyuki MITSUI

要旨

自動車用の端子にはめっき付き銅合金が用いられる。低圧回路で用いられる端子用めっきには、すずめっきと金めっきがある。コストと電気的な信頼性のバランスが良く汎用的なすずめっきに対して、低荷重で電気的な信頼性の必要な部位には金めっきが使用される。しかしながら、金めっきは製造コストが高いため、安価なすずめっきによる代替ニーズがある。そこで、すずめっき表面の酸化皮膜の破壊機構に着目して、表面に微細なすずの凸形状を付与することで、低荷重でも低い接触抵抗が得られた。本稿では、金めっきの一部を代替可能と考える低接圧対応すずめっきの性能について紹介する。

Abstract

Plated copper alloys are used for automotive terminals. The terminal plating used in low-voltage circuits includes tin plating and gold plating. Tin is a general-purpose plating material that offers an excellent balance between cost and electrical reliability, while gold plating is used in areas where electrical reliability is critical at low contact loads. Gold plating, however, is subject to high manufacturing costs, and there is a need for tin plating as a low-cost alternative. Therefore, attention has been focused on the fracture mechanism of the oxide film on a tin-plated surface, and by providing the surface with fine convex shapes of tin, low contact resistance has been obtained even under low contact loads. This paper introduces the performance of tin plating for low contact pressure, which can partially replace gold plating.

検索用キーワード

コネクタ, 端子, 金めっき代替, すずめっき, 低接圧, 接触信頼性, 接触抵抗, 耐熱性, 摩擦係数, 耐微摺動(しゅうどう)摩耗性

まえがき = 自動車の電動化, 自動化を背景に電装品が増え, それらを電氣的に接続する電線, 端子も増加している。

端子には, 自動車が製造されてから寿命を迎えるまで電気信号や電力を伝達し続ける接触信頼性が求められる。

接触信頼性を確保するため, 端子にはめっき付き銅合金が用いられる。電圧30V以下, 電流10A以下の電気回路(以下, 低圧回路という)で用いられる端子用めっきには, 主にすずめっきと金めっきがある^{1), 2)}。

すずめっきは, 製造コストと接触信頼性のバランスが良く, 幅広い用途で使用されているが, 接触信頼性で金めっきに劣る。金は耐食性が良好な金属で, 金めっきは接触信頼性の要求が高い部位に使用される^{1), 2)}。しかしながら, 金めっきは非常に高価なため, 金より安価なめっきの代替により製造コストを低減したいというニーズがある。したがって, 当社は金より製造コストが安価で, すずめっきよりも接触信頼性に優れためっきの開発に取り組んだ。

本稿では, 金めっきの代替として開発した低接圧対応すずめっきの性能について紹介する。

1. 端子用めっきとめっきへの要求特性について

1.1 めっき構成

一般に自動車電装系の端子接点に使用されるリフローすずめっきと金めっきの比較により, 金めっきを代替する接点用めっきへの要求特性について述べる。めっき付き銅合金の断面構造の概略図を図1に示す。リフローすずめっきとは, 銅合金に電気めっきによりすずを成膜した後, すずの融点以上に加熱, 溶融させる処理(以下, リフロー処理という)を施しためっきのことである。リフローすずめっきは, 銅合金とすず成膜の間にすずと銅の金属間化合物(以下, 銅すず系金属間化合物という, Intermetallic compound layer of Tin & Copper)を有

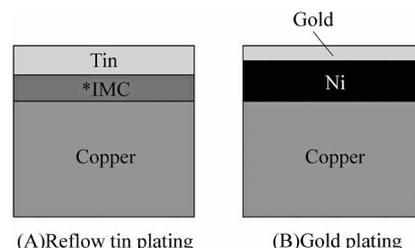


図1 めっき付き銅合金の断面構造の概略図
Fig.1 Schematic images of cross section of tin plated copper alloys
*IMC: Intermetallic compound layer of Tin & Copper

*1 素形材事業部門 銅板ユニット 銅板工場

し、表面はすずで覆われている。

金めっきは、ニッケルの下地層の上に金をめっきした2層で構成される。金は軟らかく摩耗し易いため、金めっきには耐摩耗性の観点からコバルトやニッケルなどを少量添加した硬質な合金めっきが一般的に用いられる¹⁾。

1.2 接触信頼性

金めっきを代替する上で、接触信頼性は最も重要な特性の一つである。接触信頼性を確保するためには、端子接点の接触電気抵抗（以下、接触抵抗という）を低く維持することが必要である。接触抵抗とは、接触する二つの表面間に発生する電気抵抗のことであり、皮膜そのものの電気抵抗である皮膜抵抗と電流が集中することによる集中抵抗の和として式（1）で示される^{2), 3)}。

$$R = R_f + R_c \dots\dots\dots (1)$$

ここに、 R は接触抵抗（ $m\Omega$ ）、 R_f は皮膜抵抗（ $m\Omega$ ）、 R_c は集中抵抗（ $m\Omega$ ）である。

同種金属が接触した場合の皮膜抵抗と集中抵抗は、式（2）で示される。

$$R_f = \frac{\rho_f d}{\pi a^2}, R_c = \frac{\rho}{2a} \dots\dots\dots (2)$$

ここに、 ρ_f は皮膜の固有抵抗（ $\Omega \cdot m$ ）、 d は皮膜の厚さ（ m ）、 ρ は金属の固有抵抗（ $\Omega \cdot m$ ）、 a は接触面半径（ m ）である。

式（2）より、皮膜抵抗は、皮膜の固有抵抗が小さいほど低減し、集中抵抗は、接触面の半径が大きいほど、すなわち接触面積が大きいほど低減する。

図2にリフローすずめっき、および金めっきの荷重と接触抵抗の関係を示す。接触抵抗は、四端子法により測定した電圧降下をもとに算出した。測定には、板状のめっき材試験片と、金線をU字に曲げたプローブを使用した。プローブを試験片に押し当て、垂直荷重を徐々に増加させながら、0.5~5 Nの範囲で各荷重における電圧降下を測定した。試験中にプローブを摺動（しゅうどう）させる場合もあるが^{4), 5)}、本試験では接触抵抗に及ぼす酸化膜破壊の影響を確認するため、酸化膜の破壊が緩やかになるように摺動は行わずに試験を行った。図2より、リフローすずめっきは、荷重の増加に伴い接触抵抗が大幅に減少し、2.0 N以上では接触抵抗の減少が緩やかになった。いっぽうで、金めっきは、0.5~5 Nでリフロー

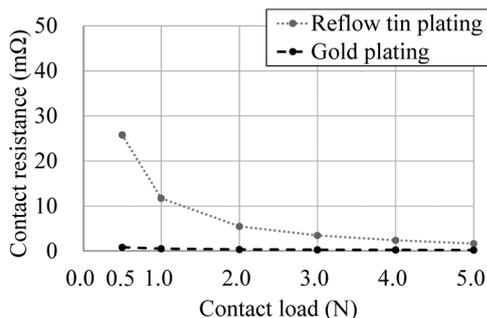


図2 すずめっきおよび金めっきの接触荷重-接触抵抗の関係
Fig.2 Relationship between contact load and contact resistance of tin plating and gold plating

すずめっきより低い接触抵抗を維持していた。

一般的に、金属の酸化皮膜は金属に比べて固有抵抗が高いため、酸化皮膜が形成された部位は絶縁状態となる。その結果、導通する接触面積が小さくなり、集中抵抗が増加して接触抵抗が増加すると考えられる^{2), 3)}。

リフローすずめっきの表面は保護性の酸化皮膜で覆われており、絶縁破壊を利用できない低圧回路では接圧だけで酸化皮膜を機械的に破壊できず、接触抵抗が金めっきよりも高くなったと考えられる。金めっきは、表面に単分子程度のごく薄い酸化皮膜で表面を覆われているだけで、トンネル効果による導通が確保される^{2), 6)}。

リフローすずめっきの場合、軟らかいすず（ビッカース硬さ：50~70 MPa）の上に硬い酸化皮膜（ビッカース硬さ：16.5 GPa）が薄く形成されるという報告がある⁷⁾。酸化皮膜を表面に有するすずめっきは、荷重を負荷するとすずめっきが変形するが、荷重の増加に伴うすずめっきの変形に対しては、酸化皮膜が追従できずに破壊され、すずと金の接触が得られやすい⁴⁾。酸化皮膜の破壊により接触面積が増加、集中抵抗が減少したことで、接触抵抗が減少したと考える。したがって、すずめっきは、接触荷重を大きくとれ、酸化皮膜を十分に破壊可能な部位に、金めっきは、接触信頼性の要求が高く接触荷重が小さい部位に一般的に使用される²⁾。

すずめっきは、低い接触荷重での接触信頼性が金めっきに及ばない。そこで低圧回路用の低接圧端子でも接触信頼性が維持可能なすずめっきを開発した。ここでは、すずめっきの接触抵抗が金めっきに及ばない荷重領域を低接圧と定義する。

2. 低接圧におけるすずめっきの接触信頼性向上

2.1 すずめっきの酸化皮膜破壊機構について

先述のように、すずめっきは、表面に固有抵抗の高い酸化皮膜を形成し、酸化皮膜に覆われた部位が絶縁状態となり、集中抵抗の増加により接触抵抗が増加する。また、表層の硬い酸化皮膜を破壊できる接触荷重をかけることで、接触抵抗を低減している。したがって、すずめっきの接触抵抗を低減するためには、すずの酸化を抑制するか、もしくはすずの酸化皮膜を破壊しやすくすることが有効と考えられる。

すずの酸化を抑制することについては、酸化しにくい金や銀などの貴金属や酸化を抑制する有機物との組合せが有効と考えられるが、めっきの製造にかかるコストの増加や省資源の観点から望ましくない。そこで低い接触荷重でもすずの酸化皮膜を効率よく機械的に破壊する方法を検討した。

また、酸化皮膜を効率的に破壊することについては、接触荷重を局所的に集中させ、単位面積当たりの接触荷重（面圧）を高くすることが有効と考えた。面圧を高くするために、すずめっき表面に微細な凸形状を付与する開発コンセプトを考案した。

2.2 表面への凸形状付与による接触抵抗の改善

コンセプト検証のために、リフローすずめっきの表面に微細な凸形状を付与した開発すずめっき（以下、粗化

すずめっきという)を作製した。図3に、レーザ顕微鏡によるすずめっきの表面観察結果、および算術平均高さSa (ISO25178)を示す。比較としてリフローすずめっき材についても示す。粗化すずめっきは、Saがリフローすずめっきより高く、粗い表面であった。Saは、表面の平均面からの高さの絶対値の算術平均のことで、二次元の粗さパラメータRaを三次元に拡張したパラメータである⁸⁾。

図4に接触抵抗試験の概略図を示す。端子接点用めっきは、異種金属接触による腐食や熱起電力発生を防止するためにオス端子とメス端子に同種金属のめっきを使用するのが一般的であり⁹⁾、端子の接点はすずめっき同士の接触が想定される。したがって、本試験では半球形状に加工したリフローすずめっきの先端を評価用のすず

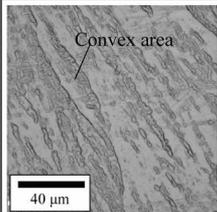
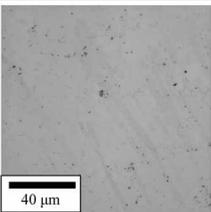
Sample	Rough tin plating	Reflow tin plating
LASER microscope images		
Surface roughness [Sa; μm]	0.19	0.01

図3 表面形状を変更したすずめっきの表面観察結果
Fig.3 Laser microscope images and surface roughness of tin plating with different surface roughness

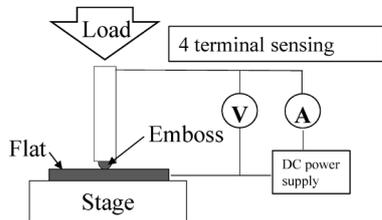


図4 接触抵抗試験の概略図
Fig.4 Schematic image of contact resistance test

めっき板材料に接触させて、接触抵抗を測定した。

図5にすずめっきの荷重と接触抵抗の関係を示す。荷重0.2~0.8 Nにおいて、粗化すずめっきは、リフローすずめっきよりも接触抵抗が低く、荷重0.5 Nにおける粗化すずめっきの接触抵抗は4 mΩ、リフローすずめっきは7 mΩであった。

図6に荷重0.5 N負荷後のめっきサンプルの接触痕観察結果を示す。レーザ顕微鏡による観察結果から、変形が認められたエリアを白実線で示す。接触痕中央付近の断面プロファイル(観察位置を白点線で示す)より、リフローすずめっきは接触痕付近が全体的に窪んでいることに対し、粗化すずめっきはすずの凸形状部の先端が周囲よりも低かった。

図7にめっきサンプルの接触痕中央付近と非接触部のSEM観察結果(反射電子像)を示す。反射電子像の白色部分がすず、灰色部がすずの酸化物であり、すず部を白色、それ以外を黒色にする画像処理を行った。粗化すずめっきの非接触部は、全面がすずの酸化物で覆われていたのに対し、粗化すずめっきとリフローすずめっきの接触痕中央付近は、表面にすずとすずの酸化物が確認され、すずの面積率は粗化すずめっきの方が大きかった。

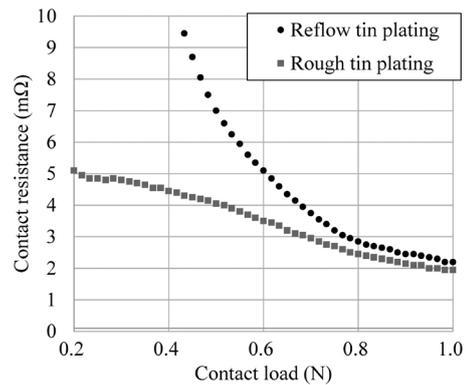
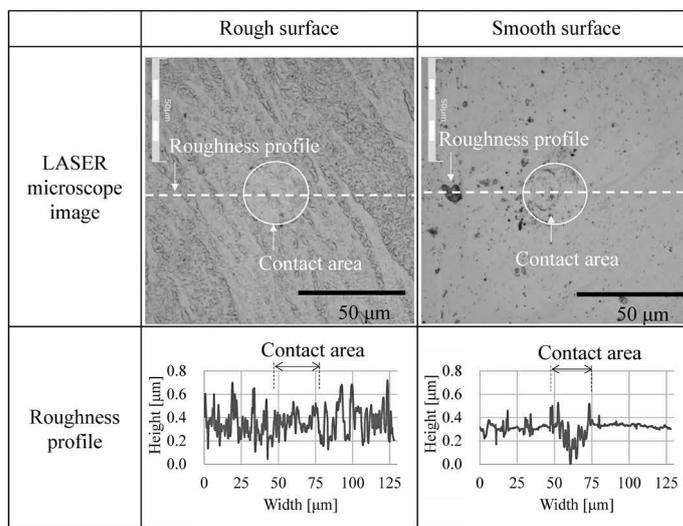


図5 表面形状を変更したすずめっきの接触荷重と接触抵抗の関係
Fig.5 Relationship between contact load and contact resistance of tin plating with different surface roughness



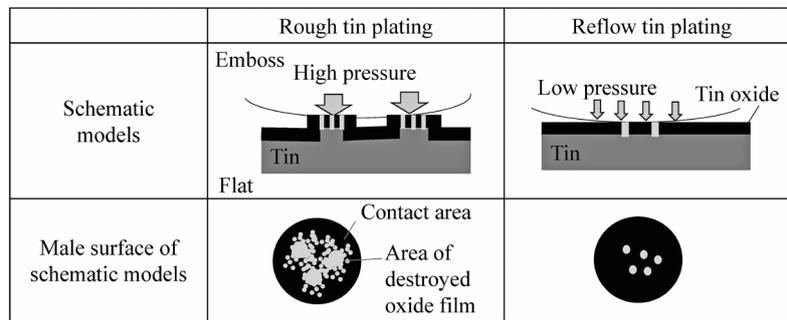
出典:参考文献10)のFig.4を一部修正

図6 接触痕の形状観察結果
Fig.6 LASER microscope images of contact marks on the surface of test samples after applying 0.5N load

Sample	Rough tin plating		Reflow tin plating
	Out of contact area	Center of contact area	Center of contact area
BSE images			
Images after binarization			
White area ratio (%)	0	17	5

出典:参考文献10)のFig. 6を一部修正

図7 非接触部および接触部の表面観察結果
Fig.7 SEM images of contact and out of contact area



出典:参考文献10)のFig. 7を一部修正

図8 接点の概略図
Fig.8 Schematic models of contact area

た。そのため、接触部分において、負荷荷重によりすずの酸化皮膜の一部が破壊されて、すずが表面に露出したものと考えられる。接触痕の観察結果から、リフローすずめっきに対して、粗化すずめっきは島状のすずが多く分散していた。

図8に接点の概略図を示す。図6, 7によるめっき表面の観察結果から、粗化すずめっきは、凸部に荷重が集中することで、表層のすずの酸化皮膜の破壊が促進され、接触抵抗が低減したと推定する。

3. 耐熱性、耐微摺動摩耗性、端子挿抜性を兼備させた低接圧対応すずめっき

自動車に搭載された端子は、熱や振動にさらされるため、高温、振動環境下でも接触抵抗を低く維持することが要求される。リフローすずめっきは、高温、振動環境下ですずの酸化物の影響を受けやすくなり、接触抵抗が増加する懸念がある。したがって、金めっきを代替するには高温環境に対応できる耐熱性、および振動や温度変化に対応できる耐微摺動摩耗性が求められる^{1), 2)}。

3.1 耐熱性

自動車のエンジンルームは車内より高温になりやすく¹⁾、加速寿命試験では耐熱温度150~160℃が要求される。

リフローすずめっきは、高温環境中で素材の銅とすず

の相互拡散が促進され、銅すず系金属間化合物が形成される³⁾。結果として、すずが少なくなり、表層に固有抵抗の高い銅の酸化皮膜が形成されることで抵抗増加につながる懸念がある^{3)~5)}。

耐熱性の向上には、銅とすずの拡散を抑制するために、リフローすずめっきの銅すず系金属間化合物層の下層にニッケル層を導入した3層構成が有効であることが分かっている^{3)~5)}。

3.2 耐微摺動摩耗性

エンジン駆動や自動車走行時の振動、周辺環境の温度変化や通電時の発熱などによる熱伸縮に起因して、接点は微小なずれを生じる^{3)~5)}。この接点のずれにより、めっきが摩耗する現象を微摺動摩耗と呼ぶ。軟らかいすずは摺動によって容易に削れるため、微摺動摩耗の影響を受けやすく、接触抵抗が増加する懸念がある。したがって、微摺動摩耗による抵抗増加の抑制が要求される。耐微摺動摩耗特性の向上には、表面に銅すず系金属間化合物を露出させることが有効であることが分かっている^{3)~5)}。

3.3 摩擦係数

自動車の組み立て作業において、ワイヤーハーネスのコネクタ嵌合(かんごう)は手作業で行われることから、作業者の負荷軽減を目的に、コネクタ嵌合時の挿入力上限の規格を引き下げる動きがあり、コネクタの挿入力低

減が要求される^{3)~5)}。コネクタの挿入力には、めっきの摩擦係数が影響するため、めっきの摩擦係数低減が求められる^{3)~5)}。いっぽうで、リフローすずめっきは、すずが軟らかいため摩耗しやすい。すずの摩耗は、摺動時に抵抗力となり、摩擦係数の増加を引き起こす懸念がある。

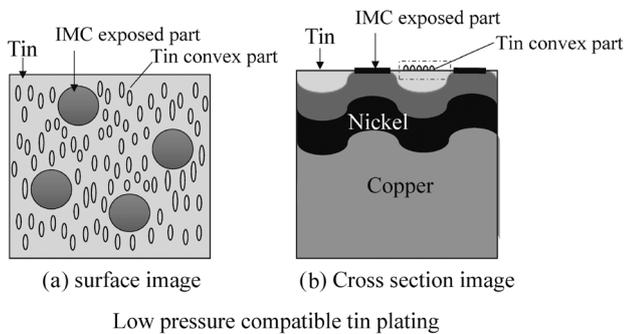
摩擦係数の低減には、表層に銅すず系金属間化合物を露出させることが有効であることが分かっている^{3)~5)}。

3.4 低接圧対応すずめっきの性能

図9に低接圧対応すずめっきの表面および断面構造の概略図を示す。低接圧対応すずめっきは、耐熱性の向上を目的として、すず／銅すず系金属間化合物／ニッケルの3層で構成した。さらに、耐微摺動摩耗性、低摩擦係数を付与するため、銅すず系金属間化合物を表面に露出させた表面構造とした。加えて、2章で述べたように、最表層のすずの表面には、接触信頼性の向上のため凸形状を付与した。

図10に加熱試験前後のめっきの荷重および接触抵抗の関係を示す。酸化膜の接触抵抗への影響を確認するため、試験荷重2.0 N以下での接触抵抗を調査した。リフローすずめっきは、加熱後に接触抵抗が大幅に増加したことに對して、低接圧対応すずめっきと金めっきは、低い接触抵抗を維持した。

リフローすずめっきは、高温環境にさらされることにより銅すず系金属間化合物の形成が促進され、すずが少なくなった結果、表層に固有抵抗の高い銅の酸化皮膜が形成されたことで接触抵抗が増加したと考える^{3)~5)}。2章で述べたように、低接圧対応すずめっきは、すずの凸



Low pressure compatible tin plating

図9 低接圧対応すずめっきの構造の概略図

Fig.9 Schematic models of low pressure compatible tin plating

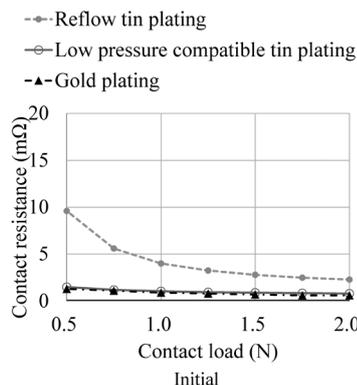


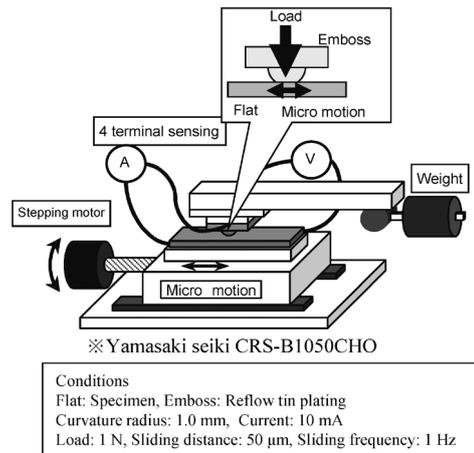
図10 160°C x 120 h 保持前後の接触荷重と接触抵抗の関係

Fig.10 Relationship between contact load and contact resistance before and after 160°C x 120 h. annealing

形状により初期の接触抵抗を低減したと推察される。また、低接圧対応すずめっきと金めっきは、素材の銅成分がめっき表層へ拡散するのを下地のニッケル層が抑制した結果、接触抵抗を低く維持したと考察される^{1), 3)}。

図11に微摺動摩耗試験の概略図および試験条件を示す。板状の試験片 (Flat) と曲率半径 1 mm の半球形状に加工した試験片 (Emboss) を接触させ、荷重 1 N を負荷して保持した。その後、板状の試験片を摺動距離 50 μm で繰り返し摺動させ、摺動時の接触抵抗を四端子法で測定した。

図12にめっきの荷重 1 N における微摺動摩耗試験中の接触抵抗挙動を示す。すずめっきは、10~100 サイクル付近に接触抵抗のピークが認められ、低接圧対応すず



※Yamasaki seiki CRS-B1050CHO

Conditions
Flat: Specimen, Emboss: Reflow tin plating
Curvature radius: 1.0 mm, Current: 10 mA
Load: 1 N, Sliding distance: 50 μm, Sliding frequency: 1 Hz

図11 微摺動摩耗試験の概略図

Fig.11 Schematic image of fretting test system

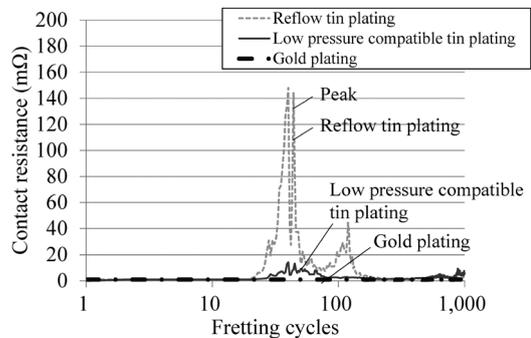
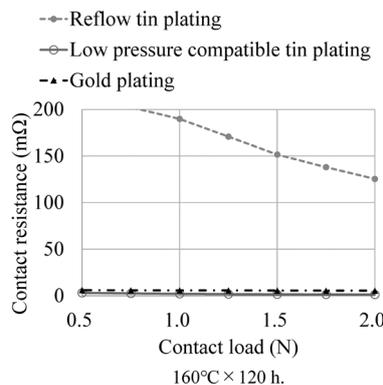


図12 めっきの微摺動摩耗試験中の接触抵抗の挙動

Fig.12 Changes of contact resistance of plating on fretting test



めっきの方が接触抵抗のピークは低かった。いっぽうで、金めっきはピークが認められず、抵抗を低く維持していた。

すずめっきの微摺動摩擦では、摺動により軟らかいすずの摩耗粉が発生し、摩耗粉の一部は外部へ排出されるものの、残りは接点間に堆積する。堆積したすずの摩耗粉が酸化することにより接触抵抗が増加する^{4), 5)}。その後、銅すず系金属間化合物まで摩耗すると、すずが枯渇することで摩耗粉の発生よりも排出が多くなり、接点部に堆積した摩耗粉が減少し、接触抵抗が減少する。したがって、接触抵抗のピークの低減にはすずの摩耗を抑制することが重要である。低接圧対応すずめっきは、銅すず系金属間化合物を表面に露出させたことで、すずの摩耗を抑制した結果、接触抵抗のピーク高さが低減したと推察される³⁾。

金めっきは、めっきが硬いため摩耗が抑制されたことと、金の摩耗粉が酸化しにくいいため、摩耗粉が発生しにくくなり、接触抵抗のピークが抑制されたと考えられる¹²⁾。

図13に摩擦係数の測定方法の概略図、および試験条件を示す。摩擦係数の測定は、日本伸銅協会技術標準JCBA T311:2002を参考にして実施した。板状の試験片(Flat)と曲率半径1mmの半球形状の試験片(Emboss)を接触させ、板面の法線方向に1Nの荷重を負荷させた。荷重を保持したまま、板状の試験片を摺動させたときの摩擦力から摩擦係数を算出した。

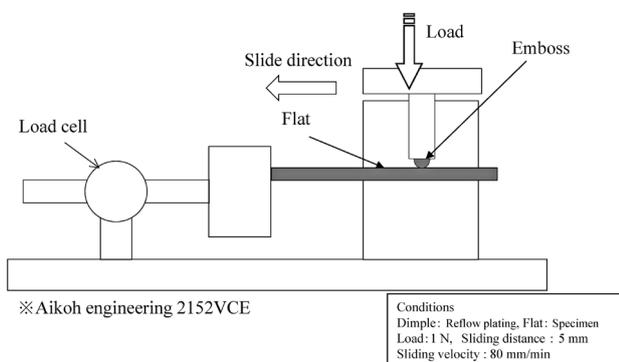


図13 摩擦係数測定方法の概略図

Fig.13 Schematic image of measuring apparatus of friction coefficient

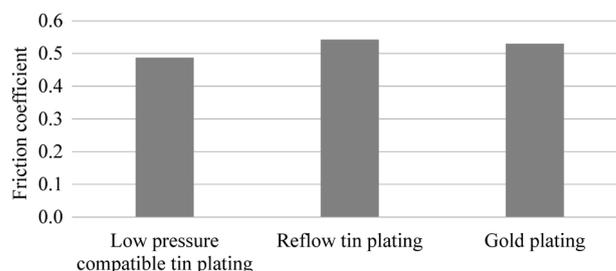


図14 めっきの動摩擦係数

Fig.14 Friction coefficient of plating

図14にめっきの動摩擦係数を示す。低接圧対応すずめっきは、リフローすずめっきおよび金めっきに対して同等以下の動摩擦係数を示した。すず同士の摩擦では、すずの凝着摩耗が主体となり、見かけ上の硬さを高めることで摩擦係数が低減すると言われている^{3)~5)}。すずよりも硬い銅すず系金属間化合物を表面に露出させたことですずの摩耗を抑制したと考察される^{3)~5)}。

むすび=従来のリフローすずめっきに対して、低い接触荷重での接触信頼性、耐熱性、耐微摺動摩擦性に優れた低接圧対応すずめっきを開発した。耐微摺動摩擦性は、金めっきには及ばないため、耐微摺動摩擦性の懸念が少ない用途において、貴重な金を用いためっきの一部を代替することができる。ラボ試作で良好な性能が得られたため、今後量産化に向けて取り組んでいく。

参考文献

- 1) 古藤田哲哉. 貴金属めっき. 第1版. 槇書店, 2001, p.119-121.
- 2) コネクタ最新技術'99 編集委員会. コネクタ最新技術'99. 初版. (株)日本アドバンステクノロジー, 1999, p.1-12.
- 3) 鶴 将嘉ほか. R&D神戸製鋼技報. 2012, Vol.62, No.2, p.59-62.
- 4) 上田雄太郎ほか. R&D神戸製鋼技報. 2022, Vol.71, No.2, p.22-28.
- 5) 坂本 浩. R&D神戸製鋼技報. 2019, Vol.69, No.1, p.19-24.
- 6) 玉井輝雄. 表面技術. 2004, Vol.55, No.12, p.102-107.
- 7) 玉井輝雄ほか. 信学技報 IEICE Technical Report. EMD2008-2, p.7-12.
- 8) 株式会社キーエンス. 表面粗さ測定入門 面粗さ編, p.9-18.
- 9) 安東泰博ほか. 電子通信論文誌C. 1983, Vol.61, p.11.
- 10) 上田雄太郎ほか. 銅と銅合金. 2024, Vol.63, No.1, p.221-225.
- 11) 泉 重郎. ESPEC技術情報誌. 1997, No.9, p.5-11.
- 12) 山中拓哉ほか. 信学技報 IEICE Technical Report. EMD2012-104, p.7-11.