

(解説)

錫めっき付き銅合金板条

Tin Plated Copper Alloy Materials



原 利久*
Toshihisa Hara



鈴木基彦*
Motohiko Suzuki

At Kobe Steel, the mass production of the electro tin plated copper alloy strips started in 1974. These have been used for terminals of electric parts in automobile, etc. The tin plating process has been continuously developed since 1974. At present, 3 kinds of tin plating are supplied to the market: electro bright tin plating, reflow tin plating, and reflow tin plating with a nickel barrier layer (TN plating). This paper presents the properties of each of these tin plating techniques as related to terminal usage.

まえがき = 銅は、電気を流す特性、熱を流す特性に優れており電気配線に使われている。しかし、銅は酸化変色しやすい金属であり、酸化皮膜は通電の抵抗となる。そのため、外気に触れる部分には錫めっきを付与した銅材料が用いられている。当社は、1974年より自動車用電気部品の端子などに用いられる電気錫めっき銅合金板条の量産を開始し、さらに技術開発を続けてきた。現在用途に応じて、電気光沢錫めっき銅合金板条、リフロ錫めっき銅合金板条、ニッケル下地リフロ錫めっき銅合金板条の3種類の錫めっき付き銅合金板条を市場に提供しており、これらについて紹介する。

1. 錫めっき付き銅合金板条の特性

電気部品用銅合金材料に要求される特性を以下に示す。

1.1 接触抵抗

電気部品用接点に要求される特性の一つに、接触抵抗が低いことが挙げられる。接触抵抗は、表層の酸化皮膜を掻き取る摺動動作を行って測定することができる。錫はこの接触抵抗値が低いという大変優れた特性を持っている。

錫自体は硬度 HV30 程度でやわらかく、表面に薄く安定な錫酸化皮膜を形成しているが、この錫酸化皮膜は少しの力で破壊され、摺動動作を行うと錫自体が持つ低い接触抵抗値を示す。

錫酸化皮膜自体は接触抵抗が高く、さらに加熱を受けると母材成分である銅が表層へ拡散し、 Cu_6Sn_5 金属間化合物 (層) や Cu_3Sn 金属間化合物 (層) などの拡散層が形成され、表面には錫だけでなく、拡散してきた亜鉛や銅の酸化物が形成される。図 1 に Cu-Sn 2 元系状態図における 層と 層の位置関係を示す¹⁾。

最表面の金属間化合物が Cu_6Sn_5 の時点では低い接触

抵抗値を示すが、 Cu_3Sn が表面に達すると、表面で銅の酸化物が形成され、摺動動作を行っても接触抵抗は増加してくる。

図 2 に、160 °C で加熱した時の錫めっき付き銅合金材料の接触抵抗の変化を示す。

1.2 耐食性

錫の酸化物は、強く安定であり非常に耐食性が良い。また、錫は銅に対して犠牲防食性を有する金属であり、酸性溶液中においても錫が存在するうちは、銅は侵食されない。

錫の酸化皮膜は無色透明で、経時による変色などを起こさない利点も持っている。

耐食性試験としては、塩水噴霧試験、亜硫酸ガス試験やサイクル試験などの方法が行われている。

塩水噴霧試験は、JIS 3135 に準じ 35 °C、5%NaCl 中で 2 または 6 時間放置を標準として耐食性を確認する加速試験法であるが、6 時間で変色が出なければ自動車で 10 年使用しても変色不具合を発生することはない。

錫めっきが厚いほど、またニッケル下地めっきを施すほうが耐食性に優れる。

1.3 耐熱性

従来、錫めっき銅合金材への耐熱性の要求は、100 ~ 120 °C であった。

錫めっきと銅の拡散による合金化は、30 °C でも起こり、錫と銅の合金層が厚く成長する。銅合金として多く用いられているリン青銅合金材の使用限界温度は、130 ~ 140 °C であった。最近、自動車では電装品がエンジンルームに搭載される場合もあり、150 ~ 160 °C という厳しい使用環境においても特性が劣化しないことが要求されるようになった。

当社は、強度が高く 200 °C での耐熱性にも優れる銅合金材料の開発も行っている。

*アルミ・銅カンパニー 長府製造所 銅板研究室

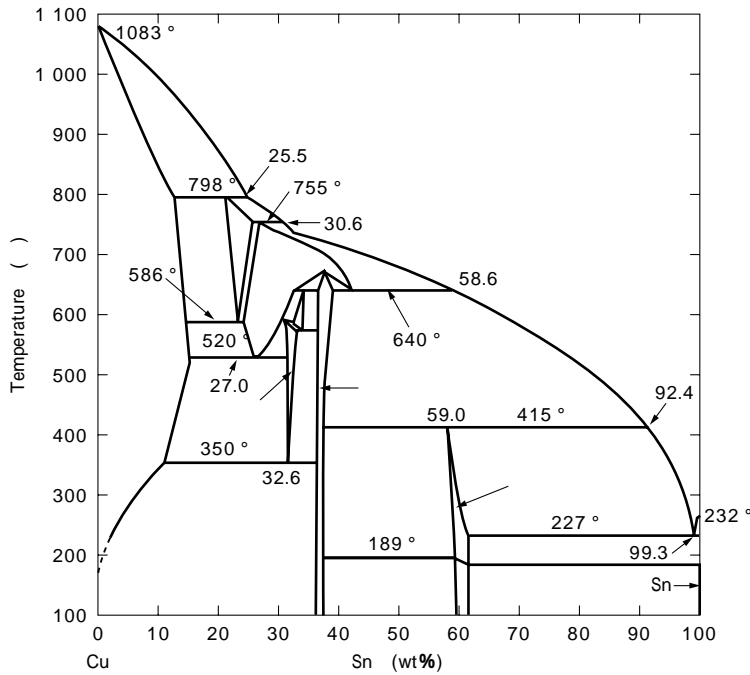


図1 Cu-Sn 2 元系平衡状態図

Fig. 1 Constitution of Cu-Sn binary alloy and intermediate phases

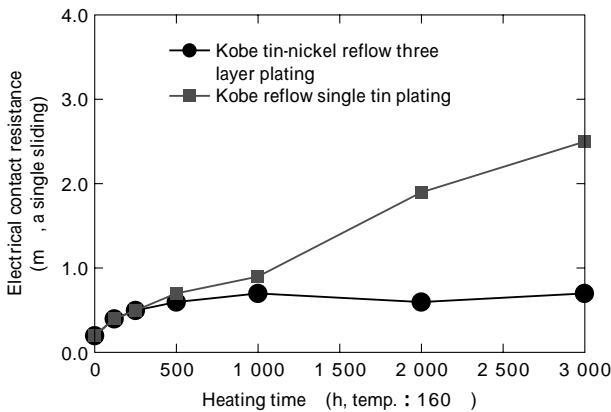


図2 160 °Cでの加熱時間と接触抵抗の関係

Fig. 2 Relation between heating time and contact resistance at 160°C

応力緩和特性に優れた銅合金材料が要求されるとともに、錫めっきの耐熱性能向上が望まれている。

また、電子機器の高性能化により、配線に流れる電流量も多くなり、パワー系と制御系の回路が混在する状態となっていることも耐熱性を要求される一因となっている。

錫めっき銅合金材を加熱すると、合金層が成長し、元素ごとの拡散速度の差により合金層の界面にポイドが発生する。ポイド（空孔）の発生状態は、銅合金素材の組成により異なる。

1.4 はんだ付け性

近年、環境問題からはんだの鉛フリー化が進展し、はんだとして、Sn-3.0%Ag-0.5%Cu が用いられるようになった。はんだの融点は、錫鉛共晶の 183 から 217 °C へ高くなった。

そのため、はんだ付け温度は従来条件より 20 °C ほど高くなり、錫めっき銅合金材が受ける熱量も急激に増えている。

また、電子部品の小型化と実装密度の向上により、は

んだ付け回数も増える傾向にある。

はんだ付け温度が高くなると、銅合金成分の錫めっき表面への拡散が増える傾向にあり、錫めっき下地となる銅合金の選定や、下地バリア層（下地として施す錫めっきやニッケルめっき）が非常に重要になってきている。

はんだ付け性は、錫めっきが厚いほど安定している。

1.5 耐ウィスカ性

ウィスカとは、錫が内部応力によりらせん転位を起こし、錫単結晶がひげ状に伸びるものである²⁾。ウィスカは配線間の短絡を引き起こす場合がある。

ウィスカが伸びる力は、めっき皮膜の応力、拡散や加工による歪であり、圧縮応力を受けたキズ部所に出やすい傾向がある。

図3に示すように、錫めっきした銅合金材を熱処理することにより、ウィスカ発生を抑制することができる。

ウィスカの長さは0.5mmを超えることもあり、短絡を防ぐため、配線間隔が0.5mm以下のものでは熱処理を施すことが望ましい。

1.6 端子の挿抜力

電子機器の小型化や高機能化により、回路数が多くな

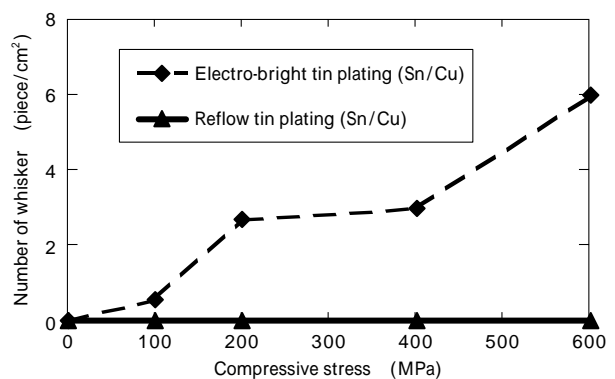


図3 圧縮応力とウィスカ成長の関係

Fig. 3 Relation between compressive force and growth of whisker

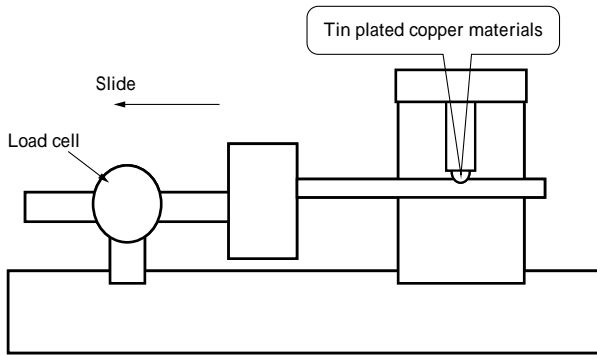


図4 摩擦係数の測定装置概略図

Fig. 4 Measuring instrument of the coefficient of friction

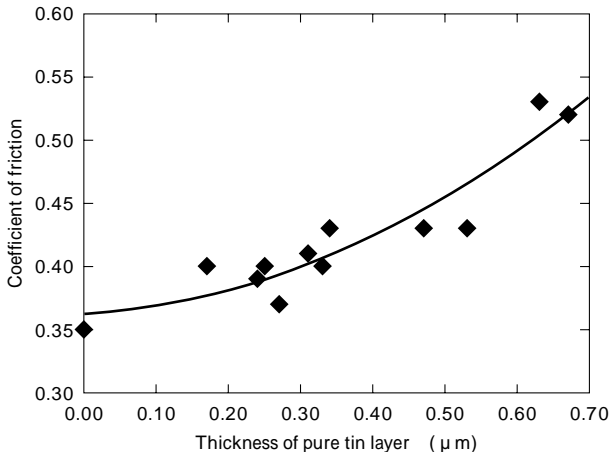


図5 錫めっき厚さと摩擦係数の関係

Fig. 5 Relation between the coefficient of friction and thickness of tin plating

り、接続部のピン数も 50 ピンを超える状態となっている。端子全体での差し込み力を 100 N 以下にするため、錫めっき端子の挿入力を低くすることが求められている。

図4に荷重 3N、メス接点部曲率 1.5R で摩擦係数を測定した装置の略図を示す。

図5に示すように、錫めっき厚さは薄いほど、挿入力が低くなるのがわかっており、錫を薄くしても耐食性や接触抵抗が劣化しない技術が求められている。

この用途に、3層錫めっきが適している。

また、表面に潤滑剤をつけると挿入力が半減することがわかっているが、油の種類によっては錫の腐食を促進させ、信頼性を低下させる問題が発生する。

1.7 微摺動摩擦特性

端子の低挿入力化と小型化の進展により、微摺動に対する評価が要求されている。錫めっきの種類による微摺動後の電気特性への影響は小さいが、端子の接圧力が大きく影響する。端子全体として接圧力が 3N 以下の場合には、微摺動試験で接触抵抗の増加が起こり易くなる。

2. 量産している錫めっき付き銅合金材料の種類

2.1 電気光沢錫めっき銅合金板条

電気光沢錫めっきとは、図6に示すように銅合金素材の上に電気的に錫を析出させたものである。錫めっき浴としては、硫酸ベース浴やアルコールスルホン酸などの有機酸ベース浴が用いられている。

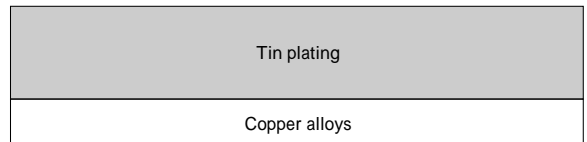


図6 電気錫めっき銅合金材の断面概略図

Fig. 6 Schematic representation of cross-section of electrical tin-plated copper materials

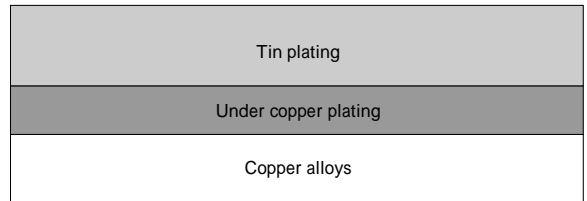


図7 下地銅めっき付き電気錫めっき銅合金材の断面概略図

Fig. 7 Schematic representation of cross-section of electrical tin-plated copper materials (under copper plating)

電気光沢錫めっきは、配線間の短絡を起こし易いウィスラの発生を促進する傾向があるが、リフロ錫めっきや溶融錫めっきに比べ、プレス打抜き性や耐食性に優れた特徴を持っている。従って、配線間隔の広い大型電子部品の用途に適した材料とすることができる。

電気光沢錫めっきを施す場合、図7に示すように下地に銅めっきを行うこともある。亜鉛を多く含む銅合金では、素材の亜鉛が錫めっきへ拡散し、電気特性やはんだ濡れ性を低下させるという問題が発生する場合がある。この場合には、錫めっきの下に銅めっきを行うことにより、銅合金成分中の亜鉛やニッケル成分の錫への拡散を抑制し、はんだ付け性の劣化や接触抵抗の増大を防ぐことができる。

しかし、めっきした銅は活性で、錫との合金化が速く、合金層の界面にポイド(空孔)を生じ易いため、銅合金素材が亜鉛などの拡散し易い成分を含まない場合には銅めっきを施さない。錫めっき厚さが 0.5 μm のときに、最もポイドが発生し易いと報告されている³⁾⁴⁾。

2.2 リフロ錫めっき銅合金板条

リフロ錫めっきとは、電気錫めっき後に 230 ~ 600 で 3 ~ 500 秒熱処理を加え、錫を一瞬溶融させたものである。

錫の溶融により、錫結晶粒径は大きくなり、めっき応力は緩和され、写真1に示すように錫と銅の界面に合金層が成長した状態になる。

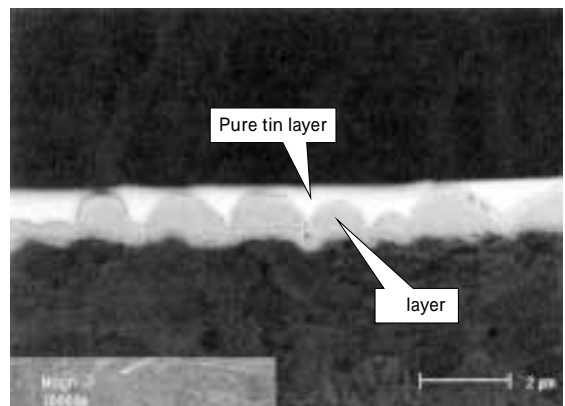


写真1 リフロ錫めっきの断面写真

Photo 1 Cross-section of reflow tin plating

熱処理で内部応力が緩和されることにより、配線間短絡の原因となるウイスカの発生が抑えられるため、図8の構成のリフロ錫めっき材は小型電子部品のような用途に適した材料と言える。

2.3 ニッケル下地リフロ3層錫めっき銅合金板条

さらに、高い耐熱性、耐食性が要求される部材に対しては、銅合金成分の錫めっきへの拡散を防止する目的で、ニッケル下地処理を行うことが有効である。ニッケル下地は、銅合金素材成分が錫めっき表層へ拡散するのを防ぐ効果がある。

しかし、ニッケルめっき上に直接錫めっきを行うと、150 以上の加熱ではニッケルと錫の金属間化合物が成長し、逆に、はんだ付け性の劣化や接触抵抗の増加という現象が確認された。

鋭意研究した結果、錫めっきの下地は銅と錫の合金層 (Cu_6Sn_5 層) であることが望ましいことを突止め、当社のニッケル下地リフロ錫めっき材は、図9に示すような層を有する3層構造としている。

ニッケル下地の上に、順次銅と錫めっきを行い加熱すると、銅は錫と合金化し安定な合金層 (Cu_6Sn_5 層) が形成される。写真2にニッケル下地リフロ3層錫めっきの断面写真を示す。

銅と錫の金属間化合物である Cu_6Sn_5 (層) は、はんだ濡れ性や接触抵抗が錫に近い優れた特性を持ち、下地ニッケル成分の表面への拡散を抑制する効果がある。

3. 錫めっき付き銅合金板条のまとめ

- 1) 電気部品用材料として、耐食性や電気的特性などに優れる、電気光沢錫めっき銅合金材を提供している。
- 2) 配線間隔が狭く、ウイスカによる短絡が懸念される場合には、錫めっき材に熱処理を施したリフロ錫めっき銅合金材を提供している。
- 3) さらに、150 以上などの厳しい環境で使用される

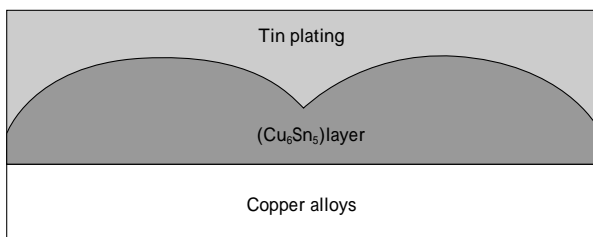


図8 リフロ錫めっき銅合金材の断面概略図

Fig. 8 Schematic representation of cross-section of reflow tin-plated copper materials

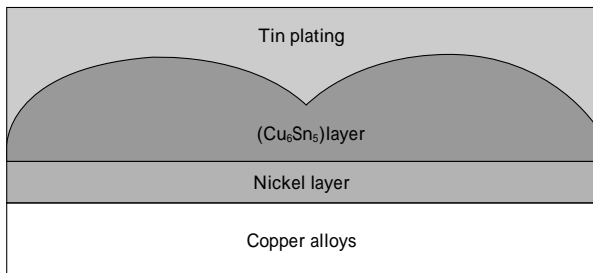


図9 ニッケル下地リフロ3層錫めっき銅合金材の断面概略図

Fig. 9 Schematic representation of cross-section of Kobe TN reflow plated copper materials

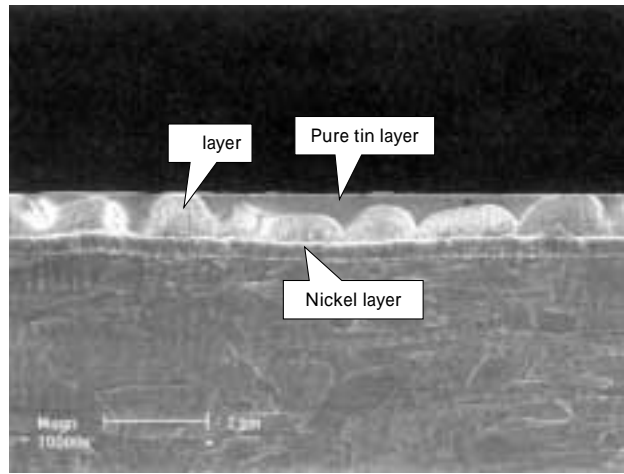


写真2 リフロ3層錫めっきの断面写真

Photo 2 Cross-section of Kobe TN plating

場合には、ニッケル下地とともに、その上に Cu_6Sn_5 金属間化合物を形成させたリフロ3層錫めっき銅合金材を提供している。

このように、用途に応じた品種を揃えることができた。

むすび = 長年に渡る錫めっき銅合金材の研究により、客先での使用条件や要求特性に合わせて、3種類の錫めっき銅合金材料を量産化してきた。

電気光沢錫めっき材からスタートして、リフロ錫めっき材、リフロ3層錫めっき材の現品種まで確立してきた。ニッケル下地のリフロ3層錫めっき材は、半導体リードフレーム用に、スチームエージング後または耐熱試験後のはんだ濡れ性を確保するため1992年に開発されたが、自動車の電装化の進展、鉛フリーはんだ使用による組立て温度の上昇、電気部品の小型化や高性能化により、端子やコネクタ・電気配線分野へ適用されはじめている。

今後、高性能錫めっき銅合金材料を世界中に広めるとともに、さらに厳しいニーズに応えられる錫めっき技術の向上と新製品開発を目指し、研究を進める所存である。

参考文献

- 1) 村上陽太郎ほか：非鉄金属材料学，(1978) p.43，朝倉書店。
- 2) B. D. Dunn : A laboratory study of tin whisker growth, ESA STR-223, (September 1987).
- 3) 副田益光ほか：伸銅技術研究誌，Vol.25 (1986) p.162.
- 4) 深町一彦ほか：表面技術，Vol.42, No.10 (1991) p.71.