

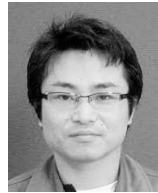
(解説)

コネクタ用錫めっき銅合金板条の性能向上技術

Technology for Improving the Performance of Tin Plated Copper Alloy for Connectors



鶴 将嘉*1
Masahiro TSURU



畚野 章*1
Akira FUGONO

Copper alloys have been used for connectors because of their electrical properties. However, they are easily oxidized, and the oxide layers have high electrical resistivity. Therefore, a surface treatment, such as tin plating, is applied to maintain connecting reliability. This paper describes the properties required for the copper alloys to be tin-plated. The copper alloys must have low contact resistance, a low friction coefficient, high fretting corrosion resistance, and high corrosion resistance. Also described is new reflowed tin plating, which satisfies these requirements.

まえがき＝自動車の高性能化に伴って搭載される電装品の数は増加しており、それらを結ぶ電気配線やコネクタの数も同様に増加している。コネクタ材料には、電気や熱を流す特性に優れた銅合金が広く用いられている。しかし、銅は大気中で酸化変色して酸化皮膜は通電の抵抗となるため、コネクタに使用される銅合金には錫(すず)めっきなどの表面処理がなされている。

本稿では、コネクタ用錫めっきに要求される電気的信頼性、端子挿抜性、および耐食性について解説するとともに、それら諸特性を兼備した新リフローめっきについて紹介する。

1. 当社錫めっきの種類

当社で量産している錫めっき付銅合金の断面構造の概略を図1に示す¹⁾。リフロー錫めっきは、錫と銅の金属間化合物層(IMC, intermetallic compound)と錫層の2層で構成される。ニッケル下地リフロー3層めっきは、ニッケル層、錫と銅の金属間化合物層、錫層の3層で構成される。新リフローめっきは、ニッケル層、錫と銅の金属間化合物層、錫と金属間化合物の混合層の3層で構成される。リフロー錫めっきの錫層厚さは、ニッケル下

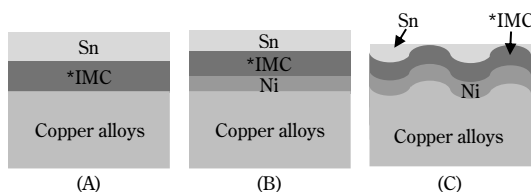


図1 錫めっき付銅合金の断面構造の概略

Fig. 1 Schematic image of cross-section of tin plated copper alloy (A) Reflowed tin plating, (B) Reflowed 3 layer tin plating with Ni undercoat, (C) New-reflowed 3 layer tin plating with Ni undercoat

*IMC: intermetallic compound layer of Sn and Cu

地リフロー3層めっきや新リフローめっきより厚い。

コネクタ用錫めっきに必要な特性について、それぞれのめっき材の特性比較とともに解説する。

2. コネクタ用錫めっきに必要な特性

2.1 電気的信頼性

コネクタの最も重要な機能は、電気信号や電力を劣化させることなく伝達することである。そのため、コネクタを使用する装置類の寿命にわたって接触抵抗を低く保つことが重要となる。接触抵抗は、接触する金属間に存在する酸化膜などの皮膜による抵抗(皮膜抵抗)と、電流が集中することによる抵抗(集中抵抗)の和として表される。皮膜抵抗は酸化皮膜の電気比抵抗や厚さに依存する。集中抵抗は真実接触面の面積に依存し、接点を形成する力(接圧)、表面の硬さ、および酸化皮膜の硬さに依存する。硬い錫酸化物が軟らかい錫の変形に追従できず容易に破壊されるため、錫めっきは皮膜抵抗および集中抵抗ともに低減しやすい。このため、とくに車載用電装品のコネクタ表面を保護する皮膜として広く使われているが、これらの複雑な要素のバランスが変化すると、コネクタの機能を損なう接触抵抗の増大につながりやすい。これらの観点から、接触抵抗特性と微摺(しゅう)動摩擦特性について説明する。

2.1.1 接触抵抗特性

自動車の高性能化に伴い、エンジンルームにも多くの電装品が搭載されるようになった。エンジンルームで使用される錫めっき銅合金材には優れた耐熱性が要求される。自動車電装品の最高到達温度は、室内で100~120℃であるのに対してエンジンルームでは150~160℃に到達する。そこで、リフロー錫めっき、ニッケル下地リフロー3層めっき、および新リフローめっきを対象に、160℃

*1 アルミ・銅事業部門 長府製造所 銅板工場

で保持した時の接触抵抗の変化の様子を調べた (図 2)。接触抵抗は、金プローブ (直径 1 mm) を使用した 4 端子法により、印加電流 10mA の条件で測定した。リフロー錫めっきの接触抵抗は時間の経過とともに増加しており、250 時間後には 1 mΩ を超える。それに対し、ニッケル下地リフロー 3 層めっきおよび新リフローめっきでは、1,000 時間経過後も接触抵抗 1 mΩ 以下を維持している。

リフロー錫めっきの 160℃ での酸化物構成の推移を表 1 に、また、金属および酸化物の電気比抵抗を表 2 に示す^{2)~4)}。リフロー錫めっきの表面には錫の酸化物 (SnO₂) が存在しており、加熱時間の経過とともに SnO₂ は厚くなる。SnO₂ の電気比抵抗は他の酸化物に比べ小さく、そのうえ SnO₂ は硬く容易に破壊できるため、接触抵抗への影響は小さいと考えられる。また、加熱により生成する銅の酸化物は、はじめに Cu₂O が生成し、時間の経過とともに厚くなる。さらに加熱すると CuO が生成する。CuO の電気比抵抗は SnO₂ より高く、Cu₂O より低い。また、CuO の厚さは 1,000 時間加熱後でも薄いため、接触抵抗への影響は小さいと考えられる。一方、加熱することで厚くなる Cu₂O は、電気比抵抗が高いうえに軟らかいため破壊されにくいことから、接触抵抗増加の原因

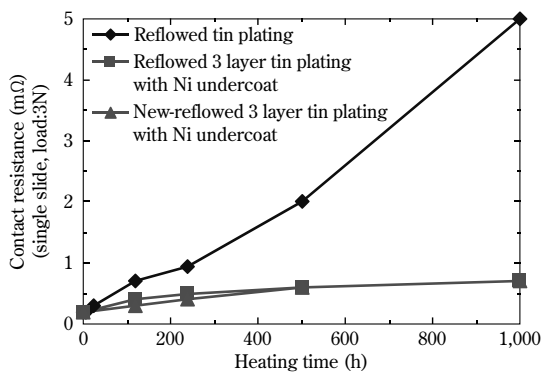


図 2 160℃での加熱時間と接触抵抗の関係

Fig. 2 Change of contact resistance in storage at 160℃
Measuring conditions
Probe : Au (Curvature radius : 1.0mm),
Sliding distance : 1mm,
Sliding velocity : 1mm/min, Load : 3N,
Direct current : 10mA, Open voltage : 20mV

表 1 リフロー錫めっきの 160℃ での酸化物構成の推移

Table 1 Change of oxide composition at 160℃ in reflowed tin plating

Etching time (min)	Etching depth* (nm)	Heating time (h)		
		0	120	1,000
0	0	SnO ₂	SnO ₂ , Cu ₂ O	SnO ₂ , Cu ₂ O, CuO
1	5	SnO ₂	SnO ₂ , Cu ₂ O	SnO ₂ , Cu ₂ O
3	15	—	SnO ₂	SnO ₂ , Cu ₂ O
5	25	—	—	SnO ₂

* : Etching rate 5 nm/min

表 2 電気比抵抗

Table 2 Electrical resistivity

	Ω · m		Ω · m
Cu	1.7×10 ⁻⁸	Cu ₂ O	10 ⁶ ~10 ⁷
Sn	12.6×10 ⁻⁸	CuO	1~10
Cu ₆ Sn ₅	12.5×10 ⁻⁷	SnO ₂	4×10 ⁻⁴
Cu ₃ Sn	20.5×10 ⁻⁷	NiO	10 ¹¹

は Cu₂O の厚さが支配的であると考えられる。

Cu₂O 生成の原因としては、母材成分の銅が加熱により錫めっき中へ拡散し、酸化したものと考えられる。そのため、Cu₂O 生成を抑制するには、錫めっき中の金属間化合物層の成長を抑制すればよい。

図 3 に 160℃ での金属間化合物層厚さの成長を示す。加熱による金属間化合物層の成長は、リフロー錫めっきに比べてニッケル下地リフローめっき、および新リフローめっきの方が遅い。これは、ニッケル下地めっきが錫層に対する銅の拡散バリアとして作用しているためである。金属間化合物層の成長が遅いため、ニッケル下地リフロー 3 層めっきや新リフローめっきは、加熱経時による接触抵抗の増加が小さい。ただし、ニッケルめっき上に直接錫めっきを行うと、ニッケルが錫めっき中へ拡散して錫とニッケルの金属間化合物層を形成し、ニッケル酸化物を生成して接触抵抗が増加する。ニッケル酸化物の電気比抵抗は銅の酸化物よりも大きく、銅酸化物を形成した場合よりも接触抵抗は大きくなる⁵⁾。

したがって、当社のニッケル下地リフロー 3 層めっきと新リフローめっきは、母材の拡散抑制を目的としたニッケル下地層、ニッケルの拡散抑制を目的とした金属間化合物層、および接触抵抗が低い錫層の 3 層構造としている。

2.1.2 微摺動摩耗特性

微摺動摩耗とは、接点が微小な摺動を繰返し起こして摩耗する現象をいう。振動や衝撃、通電時の発熱による熱伸縮に起因する現象である。この摩耗により実接触面積が減少し、さらに摩耗粉が酸化・堆積することによって接点間の接触抵抗が増大する。端子の小形化と多極化に伴う接点の小形化、挿入時抵抗低減のニーズの高まりは、微摺動摩耗特性の重要性をますます高める。

微摺動摩耗では、摩耗粉が接点部に堆積する一方で、一部の摩耗粉は摺動によって外部へ排出される。摩耗が進んで金属間化合物層まで摩耗すると、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て接触抵抗が低下する。さらに摺動が繰返されると、摩耗が進行して銅合金母材が露出し、最終的には母材の摩耗・酸化によって接触抵抗が増加する⁶⁾。

図 4 に微摺動摩耗試験の概略を示す。微摺動摩耗試験には (株) 山崎精機研究所製摺動試験機 (CRS-B1050CHO) を使用し、独自の試験条件にて実施した。すなわち、接

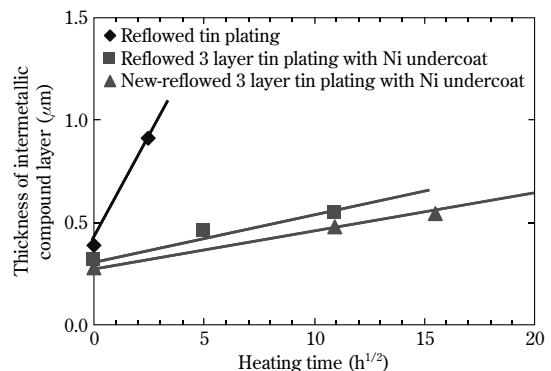


図 3 160℃での金属間化合物層厚さの成長

Fig. 3 Growth of intermetallic compound layer at 160℃

点部を模擬した板状の試験片と曲率半径1.5mmの半球状突起を有する試験片を接触させ、3Nの荷重を負荷して摺動（距離50 μ m、周波数1Hz）させた。10サイクルごとに接触抵抗値を測定し、摺動回数と接触抵抗の変化を調べた（図5）。表3にリフロー錫めっきと新リフローめっきの微摺動摩耗特性を示す。摺動初期の接触抵抗のピーク値はリフロー錫めっきが最も大きく、ニッケル下地リフロー3層めっき、新リフローめっきの順に小さくなっている。上述のように、摺動初期の接触抵抗ピークは、錫の摩耗粉の堆積・酸化によるものであるため、接触抵抗の上昇を小さくするには、摩耗粉の発生と堆積を抑制すればよい。そのためには、錫めっきの摩耗を抑制するか、接触荷重を大きくすればよい。ニッケル下地

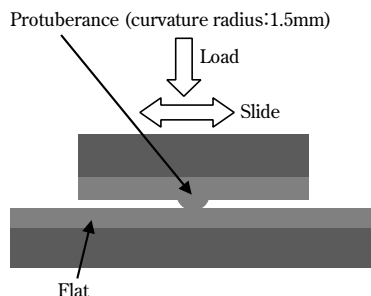


図4 微摺動摩耗試験の概略図

Fig. 4 Schematic diagram of fretting corrosion test

Test conditions
 Protuberance : Specimen, Flat : Reflowed tin plating
 Load : 3N, Sliding distance : 50 μ m
 Frequency : 1Hz,
 Direct Current : 10mA, Open voltage : 20mV

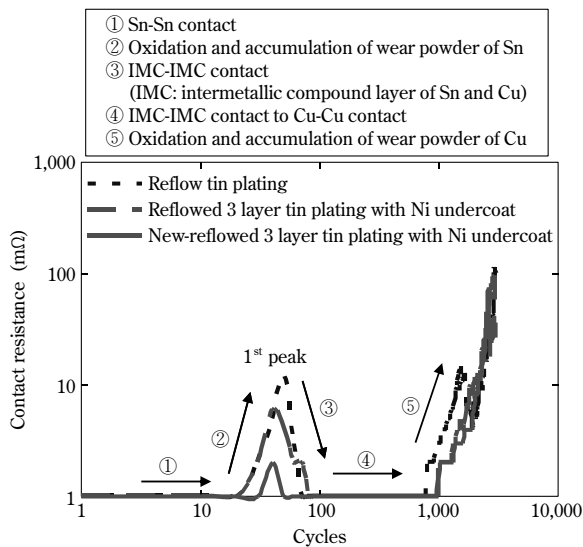


図5 摺動回数と接触抵抗の関係

Fig. 5 Change of contact resistance in fretting corrosion

表3 微摺動摩耗特性の比較

Table 3 Comparison of resistance to fretting corrosion

	Fretting cycles of 1 st peak start	Contact resistance point of 1 st peak (m Ω)	Fretting cycles of Cu-Cu contact *
Reflowed tin plating	30	12	100
New-reflowed 3 layer tin plating with Ni undercoat	40	2	200

* : by SEM examination of contact

フロー3層めっきは、リフロー錫めっきに比べて錫が薄いため、摩耗粉の発生が少なく、ピーク値が小さいと考えられる。一方、新リフローめっきは、表面に錫と金属間化合物層を混在させているため、めっきが削れにくくなる。さらに、接点部の凝着が起こりにくいため、摩耗粉の発生が少なく、ピーク値が小さいと考えられる。

摩耗粉が酸化すると接触抵抗を増加させるだけでなく、アブレシブ摩耗により摩耗が促進されると考えられる。アブレシブ摩耗とは、軟らかい材料と硬い材料との摺動による微小研削作用に基づく摩耗である。錫めっきの微摺動摩耗では、軟らかいめっき皮膜を硬い酸化摩耗粉が削り取ると考えられる。図6に、100サイクル後の接点部（半球状突起）の表面形状を示す。新リフローめっきの摩耗量はリフロー錫めっきに比べて小さい。新リフローめっきは摩耗粉の発生が少ないため、アブレシブ摩耗によるめっきの摩耗促進が小さいためと考えられる。

めっきが摩耗して母材が露出するタイミングは、リフロー錫めっきに比べて新リフローめっきの方が遅い。微摺動摩耗では、金属同士が凝着し、凝着部がせん断されるときに生じる摩耗（凝着摩耗）に加え、アブレシブ摩耗によって摩耗が加速されると考えられる。そのため、軟らかい錫層は摩耗によって早期に消失するが、金属間化合物層やニッケル層は硬いため摩耗しにくいと考えられる。したがって母材の露出を抑制するには、金属間化合物層やニッケル層を厚くすることが有効であると考えられる。新リフローめっきは摩耗粉の発生が少ないため、アブレシブ摩耗が少ないことに加えてニッケル層が摩耗しにくいことにより母材の露出が遅いと考えられる。

2.2 端子挿抜性

自動車や民生機器などの小形化や高性能化により、一台あたりの回路数が増加して使用されるコネクタの数も増加している。また、コネクタ一個あたりの極数が増加し、コネクタをかん合する際の挿入力も増大しているため、組立作業における作業性が低下するなどの問題が生じており、コネクタの挿入力低減が求められている。

コネクタの挿入力は接点部の摩擦抵抗に起因している。摩擦力は、凝着部を引離すのに要する力（凝着摩擦）と硬い表面の凸部が軟らかい表面を掘り起こすことによ

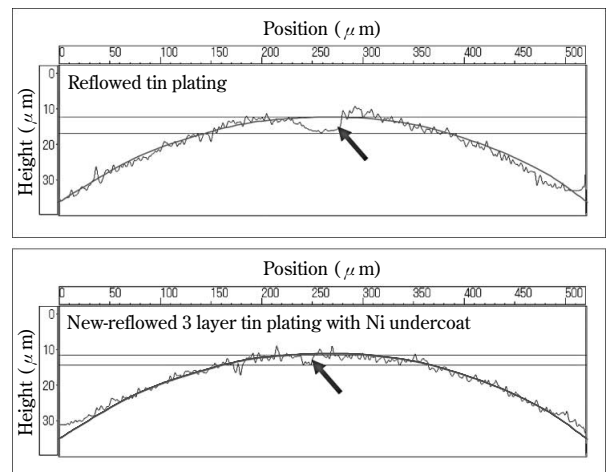


図6 100サイクル後の接点部（半球状突起）の表面形状

Fig. 6 Surface profile of protuberance after 100 fretting

る力(掘り起こしによる摩擦), および材料の押込みと引離しの際の変形力の違いから生じるエネルギーロス(弾性ヒステリシス損失)に基づく成分の和で表される。錫めっき材同士の摩擦の場合, 材料間に硬度差がないため掘り起こしによる摩擦は小さい。また, 弾性変形量が小さい金属同士の乾燥状態における摩擦では, 弾性ヒステリシス損失も小さい。したがって, 錫めっき同士の摩擦の場合, 凝着摩擦が主成分となり, 摩擦係数 μ は, 次式で表せる⁷⁾。

$$\mu = F/W = As/Ap = s/p$$

F: 摩擦力, W: 板厚法線方向荷重, A: 接触面積,
s: 凝着部のせん断強さ, p: 塑性流動圧力=材料の硬さ

上式より, 塑性流動圧力を上げることによって摩擦係数を低下させることが可能である。塑性流動圧力とは, 接触荷重を増大させたときに接触部付近の表面に近い内部が全て塑性変形するときの圧力のことで, 材料の硬さに相当する。そのため, 摩擦係数を低減するにはめっきを硬くするか, めっきを薄くして硬い母材の影響を受けやすくし, みかけ上の硬さを高めればよい。

図7に摩擦係数測定装置の概略図を示す。摩擦係数の測定は, 日本伸銅協会技術標準JCBA T311:2002に準拠して実施した。板状の試験片(Flat)と曲率半径1.5mmの半球状突起を有する試験片を接触させ, 板面の法線方向に3Nの荷重を負荷したときの摩擦力から摩擦係数を算出する。図8に錫めっき材の摩擦係数を示す。ニッケル下地リフロー3層めっきは, 錫層を薄くすることで摩擦係数を低減している。一方, 新リフローめっきは表面に錫と金属間化合物層を混在させることで摩擦係数を低減している。

2.3 耐食性

錫は表面に薄く安定な酸化皮膜を形成しているため耐食性に優れる。また, 銅よりも卑な金属である錫は, 銅に対して犠牲防食作用を有している。このため, 溶液中などの腐食環境下においても錫が存在していれば錫が優先的に腐食され, 銅は腐食されない。ただし, 錫層が薄い場合には, 錫層が消失して銅が腐食する場合がある。

表4に錫めっき材の耐食性試験結果を示す。耐食性試験は塩水噴霧試験により行った。リフローめっき, ニッケル下地リフロー3層めっき, 新リフローめっきはい

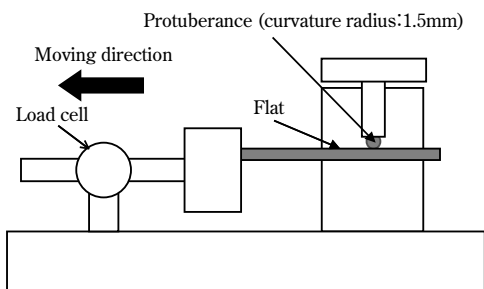


図7 摩擦係数測定装置の概略図

Measuring conditions
Protuberance: Reflowed tin plating, Flat: Specimen
Load: 3N, Sliding distance: 5mm
Sliding velocity: 80mm/min

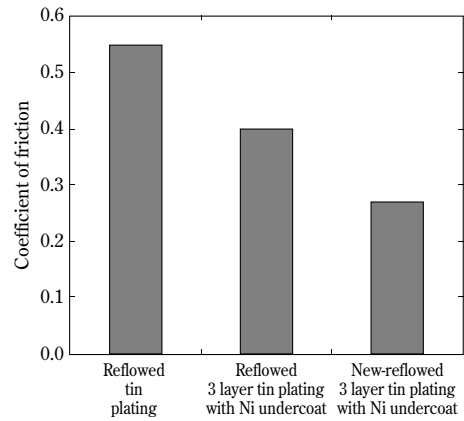


図8 摩擦係数

Fig. 8 Comparison of friction coefficient

表4 錫めっき材の耐食性試験結果
Table 4 Test results of salt spray corrosion

	Appearance	Contact resistance (mΩ)
Reflowed tin plating	○	<1
Reflowed 3 layer tin plating with Ni undercoat	○	<1
New-reflowed 3 layer tin plating with Ni undercoat	○	<1

※○: good, ×: corrosion

Test conditions

NaCl: 5%, Temp: 35°C, Test time: 6h

ずれも良好な耐食性を有している。

むすび=当社は長年にわたり, コネクタ用錫めっき付銅合金板条に要求される特性に対する影響因子とその向上技術の検討・開発を行い, リフローめっき, ニッケル下地リフロー3層めっき, 新リフローめっきなどの錫めっき付銅合金を製品化してきた。ニッケル下地リフロー3層めっきは優れた接触抵抗特性を有し, 端子挿抜性においても従来の錫めっきよりも優れる。最近開発した新リフローめっきは, 接触抵抗特性, 微摺動摩擦特性および端子挿抜性をさらに高めた高性能錫めっき材であり, 自動車や民生機器のコネクタ用材料として適用され始めている。しかしながら, 加熱経時における接触抵抗増大のメカニズムについては推定の部分もあり, さらに明らかにする必要がある。今後も引続き技術開発を進めていくとともに, さらに厳しいニーズにも応えるべく, 錫めっき技術の向上と新製品開発を行っていく。

参考文献

- 1) 原 利久ほか. R&D神戸製鋼技報. 2004, Vol.54, No.1, p.9.
- 2) W. J. Reichenecker. Tin and its Uses. 1981, No.130, p.14-16.
- 3) W. J. Reichenecker. Welding Journal. 1980, Vol.59, No.10, p.308-310.
- 4) ゲ・ヴェ サムソフ. 最新酸化物便覧—物理的・化学的性質—, 第2改訂増補版. 日・ソ通信社, 1979, p.209.
- 5) 原 利久ほか. "11th Symposium on "Microjoining and Assembly Technology in Electronics" 2005. 2005, p.255-258.
- 6) 佐藤尚幸ほか. 電子情報通信学会信学技報. 2008, R2007-64, p.31-36.
- 7) 村木正芳. 図解トライボロジー. 日刊工業新聞社, 2007, p.39-41.