# 摺動接点の初期抵抗上昇に及ぼすSnめっき厚さの影響

Thickness Effect of Tin Layer on Initial Resistance Increase in Relatively Moving Contacts

> 水戸瀬賢悟\* 吉田和生\* Kengo Mitose Kazuo Yoshida

須齋京太\* Kyota Susai

概要 接点表面のSnめっきの厚さが、微摺動時の接点抵抗に及ぼす影響を調査した。Snめっきを施したCu-Ni-Si合金条を加工して、半球形状のインデント加工を施した試験片(ライダー)と、平板状の試験片(フラット)とを作製した。両試験片を3Nで接触させ、20℃、湿度65%の環境の下、低周波の微摺動磨耗試験を行った。摺動距離を30µmとし、5mAを通電して接点抵抗を計測した。Snめっき厚さが0.5µmのフラットの場合、接点抵抗は少ない摺動回数で上昇した。抵抗が上昇する時期で試験を止めてサンプリングし、波長分散型X線分光法、及びオージェ電子分光法により接点領域を分析した結果、Snの酸化が抵抗上昇の主因であると推定した。更に、Snめっき厚さを薄くすることにより、抵抗上昇を抑制できることを見出した。

## 1. はじめに

自動車用コネクタでは、雄端子と雌端子とが接し、電気的な 導通を担う。Snめっきを施された接点が数十 µm程の微小距 離を繰り返し摺動すると,抵抗の上昇することが知られており, この現象はフレッティングとして広く認知されている<sup>1)</sup>。この 微摺動が継続すると,接点は電気抵抗の上昇により終には機能 を失ってしまう。この劣化過程は単純ではなく,抵抗の変化は, 端子に使われる材料,接点の接触力,摺動の変位量などに依存 する。

フレッティングの特徴は、少ない回数の摺動を受けた後、抵 抗が上昇してピークを迎え、その後一定期間低い値を取り、最 終的に再び上昇する挙動にあり<sup>1)~3)</sup>、表面がSn-Pb同士、Au とSn-Pb<sup>4)</sup>、及びSn同士の接点<sup>5).6)</sup>において発生する。また、 摺動時の抵抗を継続して測定する以外にも、回路の瞬断回数を 測ることでフレッティングを捉えた例もある<sup>7).8)</sup>。

抵抗変化の機構を明らかにする上では、表面Snの酸化現象 と酸化粉の移動現象を理解することが重要であり<sup>1)</sup>,摺動に伴 う表面元素の変化を捉える手法として、空間分解能と表面感度 に優れるオージェ電子分光法(AES)が活用されてい る<sup>6),9),10)</sup>。更に、Sn同士の接点においては、表面Snの厚さ がフレッティングに影響を及ぼす重要な因子の一つであるとの 報告例がある<sup>11),12)</sup>。

少ない摺動回数にて接点抵抗がピークを生じる現象は,信頼 性の観点で重大な問題であり,抑制の検討に向け劣化のメカニ ズムを明確にする必要がある。本研究では,Snめっき厚さの 微摺動磨耗に及ぼす影響を調べることを目的とし,微摺動磨耗

\* 研究開発本部 メタル総合研究所

試験による接点抵抗の変化を,表面分析より得られた状態変化 の挙動と関連付け,劣化機構の解明を試みた。

# 2. 実験方法

## 2.1 材料

微摺動磨耗試験では, 雄端子を模擬した試験片(フラット), 及び雌端子を模擬した試験片(ライダー)を用いるが, 両試験 片の母材として, 高強度, 高導電性及び低応力緩和性を有する Cu-Ni-Si合金条を選定した。**表1**に合金の成分元素と量を示す。

表1 試験片に使用した合金条の組成 (mass%) Chemical composition of coupons (mass%).

_					-	
	Ni	Si	Zn	Sn	Mg	Cu
	2.0-2.8	0.45-0.6	0.4-0.55	0.1-0.25	0.05-0.2	bal.

条表面には、Ni, Cu, 無光沢Snをこの順に電気めっきにより施し、めっき時間を変えてSn層の厚さを調整した。高温環境で生じるCu-Sn金属間化合物層の成長を抑制する仕様であり、Ni下地層は拡散障壁となる<sup>13)</sup>。ただし、本研究では耐熱性については検討しなかった。Snをリフロー法により溶融し凝固させためっき条をライダーに使用し、溶融処理しないめっき条をフラットに使用した。

Sn及びNiめっきの厚さを蛍光X線により計測した。Snめっ き厚さについては、表層の純粋なSnとその下層のCu-Sn金属 間化合物層中のSnを合わせた厚さとした。図1は試験片のめっ き構成の断面略図を、表2は計測しためっき厚さを示す。

residual pure Sn
CuSn intermetallic
Ni under plating
copper alloy strip

図1 試験片のめっき構成 Schematic cross section of coupons.

表2	試験片のめっき厚さ計測値 (µm)					
	Measured plating layer thickness of $coupons(\mu m)$ .					

	Sn	Ni
flat (a)	0.25	0.6
flat (b)	0.5	0.6
rider	0.9	0.5

# 2.2 試験片の作製

厚さ0.25 mmの条を,幅10 mm,長さ30 mmに切断し,半 径1.0 mmの半球形状の張り出し加工(ディンプル)を施すこと により,雌端子模擬試験片(ライダー)を作製した。雄端子模 擬試験片(フラット)については,条を幅20 mm,長さ50 mm に切断したものとした。試作したライダーとフラットを,アセ トン液中で10分間超音波洗浄をして油分等の汚染物質を除去 し,微摺動磨耗試験用の試料とした。

ライダーのディンプル頂点,及び未加工部の表面を,AES により分析して張り出し加工のめっき表面への影響を調査し た。Arイオンスパッタリングを併用し,一辺50 μmの正方形 の領域を深さ方向に分析した。

#### 2.3 電気抵抗測定

図2に微摺動磨耗試験機の模式図を示す。ライダーのディン プルとフラットを3 Nの荷重で接触させ、温度及び湿度を一定 に保った槽の中に設置した。本研究では、20℃、湿度65%RH とした。ステッピングモータにより、フラットをライダーに対 し任意の距離だけ相対運動させる仕様としており、本研究では 摺動距離30 µmの直線運動とした。また、摺動中の相対変位は、 渦電流変位計(NCDT3300, Micro-Epsilon製)、あるいはレー ザ変位計(LK-035, (㈱キーエンス製)を用いて計測し、実験中 オシロスコープにより監視した。摺動の往復運動の周波数を約 3.3 Hzとした。

安定化電源を用い,5 mAの定電流を,ライダーを正極に, フラットを負極に組んだ回路へ供給した。開回路電圧を20 mV とし,電源の出力電流応答をFASTモード(3 ms以内に設定電 流の±0.05%に到達)に設定した。

接点抵抗は、四端子法により電圧降下を計測し、計算により 求めた。試験片が摺動する間継続して電位差を計測し、微小電 位を増幅してデータロガー(NR250,(㈱キーエンス製)を用い て記録した。データロガーでは、1 sの間に4 msずつ4回サン プリングしそれらの平均値を毎秒の電圧降下の値として記録し た。

試験の摺動回数を5000回までとした。ただし,抵抗値がその初期値から100 mΩ上昇した場合には5000回に至らなくて も終了し,別の試験片をセットして次の試験を開始した。

再現性の確認のため,試験は各実験条件で3回繰り返して 行った。

#### 2.4 表面及び深さ方向の元素分析

抵抗が上昇する直前,及び抵抗がピークへ到達した段階において,摺動操作を中断しフラットの接点表面の劣化状態を走査 電子顕微鏡 (SEM)により観察し,表面の元素分布を波長分散 型X線分光法 (WDX)により計測した。更に,高い空間分解能 と表面感度を備えたAESにより,Arイオンスパッタリングを 併用して深さ方向の元素分布を分析した。分析領域を接点の大 きさ程度の150 μm×100 μmとした。また,スパッタリング 速度は,酸化層で4 nm/min,金属層で20 nm/minとした。

#### 結果及び考察

#### 3.1 ディンプル部の表面分析

ライダーのディンプル頂点と未加工部の深さ方向の元素分布 を、図3及び図4に示す。両試料とも、表面から順に、Sn、 Sn-Cu, Niの構造であることが分かった。また、表層のSn濃 度の落ち込みは、図には示していないがOとCの存在によるも のであった。

両試料のプロファイルを比較すると、各元素の濃度分布には 若干の差異はあるが、SnとNiが交差するまでの時間など、プ ロファイルの形についてはほぼ同等であった。よって、張り出 し加工のSnめっきへの影響はなかったものと言える。



図2 微摺動磨耗試験機の模式図 Schematic of fretting experiment set up.



図3 ディンプル頂点部のAES 深さ方向プロファイル AES depth profile of dome top in rider.



**図4** 未加工部のAES深さ方向プロファイル AES depth profile of un-protruded region in rider.

# 3.2 電気抵抗の変化

ライダーのディンプルと,Snめっき厚さ0.5  $\mu$ mのフラット を摺動させ,接触抵抗の変化を調べた。結果を図5に示す。お よそ100回の摺動後,抵抗は上昇してピークに到達し低下した。 その後,抵抗安定の期間を経て,およそ2000回の摺動後,抵 抗は再び上昇し100 m  $\Omega$ を超えた。数百回の摺動により抵抗が 極大に達し,2000 ~ 3000回の摺動までほぼ一定の低い値を示 したとの報告例<sup>5).6)</sup>と類似の挙動であった。

また、3回の実験結果がほぼ同等の抵抗変化を示したことより、本試験は再現性の高いことが分かった。次項において、摺動50回、及び92回の時点で摺動試験を中断しフラットの接点部を分析試料に供したが、高い再現性を示したことより、異なる回の試験から得られた試料においても図5と同等の抵抗プロファイルを示すと考えられ、表面状態と抵抗変化の挙動を比較することは可能と考える。



図5 Snめっき厚さ0.5 µmのフラットにおける接点抵抗の摺 動回数依存性 Measured contact resistance patterns for 0.5 µm tin flat vs. rider.

# 3.3 表面及び深さ方向の元素分析3.3.1 初期品の分析

Snめっき厚さ0.5 μmのフラットのAES分析結果を,図6と 図7に示す。図6の表面元素プロファイルより,表面には,C, O及びSnの存在が分かった。また,図7のArイオンスパッタ リングによる深さ方向の元素分析結果より,O及びCは試料の 表面のみに強く検出され,nmオーダの非常に薄い酸化皮膜の 存在が示唆される<sup>6)</sup>。O及びCの表面層の下層には,めっき及 び母材の構成元素が検出された。



図6 初期のフラット表面のAES分析結果 AES intensity analysis of unworn flat.



図7 初期のフラットにおける AES 深さ方向プロファイル AES depth profile of unworn flat.

#### 3.3.2 微摺動磨耗試験後の接点の分析

Snめっき厚さ0.5 μmのフラットを用いて微摺動磨耗試験を 実施し、試験を50回及び92回で止め、それぞれの接点表面の 構成元素の分布をWDXにより調べた。図8-aは50回の摺動後 の接点であり、抵抗が初期の安定期に対応するものである。一 方、図8-bは92回の摺動後の像であり、抵抗がピークに到達 する時期に相当する。前述のとおり、抵抗の摺動回数推移は高 い再現性を備えていることが判明しているので、別の試験で取 得したこれら2つの試料、並びに図5の抵抗変化の挙動につい ては、比較可能と考えてよい。

図8-aより、50回の摺動後、Sn層は部分的に除去されたが 表面には残存しており、また、下層めっき元素のCu及びNiの 強度が高くなった。抵抗がピークになる92回の摺動後(図8-b) も、Sn、Cu及びNiの分布に大きい変化は認められなかったが、 Oの分布は変化しており、50回の摺動後は接点部にまばらに存 在したが、92回の摺動後は接点全面に存在するようになった。 また、50回摺動後のO分布は、痕跡部の周辺にやや強く存在 したことより、接点のガスタイト部が接点周囲から消失し始め た様子が推定される。以上より、抵抗の上昇とO量の増大とに 相関が見られ、表面に存在するSnが酸化し抵抗が上昇したも のと推定する。



図8-a 50 回摺動後のフラット接点近傍のWDX 元素マッピング WDX mapping of flat side contact spot after 50 cycles.



図8-b 92 回摺動後のフラット接点近傍のWDX 元素マッピング WDX mapping of flat side contact spot after 92 cycles.

図9に50回摺動後のフラット接点近傍のSEM像を示す。図 中の白枠の幅は150 µmに相当する。高摺動回数にて発生する フレッティングでは粒状の体積物が 観測され抵抗の増大に影 響するとの事例<sup>14)</sup>に対し、50回の低摺動回数では表面には粒 状物がほとんど存在しなかった。

図10に50回摺動後のフラット接点近傍のAES深さ方向プロファイルを示す。分析領域は図9の白枠内とした。図5より50回の時点では接点抵抗はまだ低い値で安定しているが,図7と図10の比較より,50回の摺動の間にSnが薄くなり,Oが深く侵入することが分かり,Cは大きな変化がなく比較的表面に留まっていた。図10において,SnとOのプロファイルが相似形であることより,Sn酸化物として存在することが示唆され, スパッタリング時間5分程までを酸化層,それ以降を金属層とすれば,Oは約0.1 μmの深さまで侵入していることが分かる。

表面領域のO及びSnの元素濃度比(O/Sn)を求めると、ス パッタリング時間が0~5分までの期間においては、0.5~0.6 のほぼ一定の値になった。ここで、上述したようにスパッタリ ング時間5分までの領域を酸化層とみなして、速度4 nm/min より換算すると、この領域は最表面から数十nm程度までの極 表層に相当する。摺動回数100~600にかけて、接点抵抗と接 触力の積算値が急上昇し、その際のO/Sn比が0.55を示したと する報告<sup>15)</sup>と類似の挙動と考えられる。

図11に92回摺動後のフラット接点近傍のSEM像を示す。こ の段階で接触抵抗は40 m Ω以上となりピーク値に相当する。 摺動50回と比べて,表面荒れが大きいように思われる。

図12に92回摺動後のフラット接点近傍のAES深さ方向プロファイルを示す。分析領域は図11の白枠内とした。図10と図12を比べると、Snの厚さに関しては、摺動数が50回から92回にかけて大きく変化しなかったが、表面近傍のO/Sn比は0.6~0.8に上昇した。以上より、初期、50回摺動、92回摺動と摺動回数の増加とともに、接点表面のSnの酸化が表面全域に進行し、高い接点抵抗を呈したものと推定する。

酸化Snの生成が接点抵抗の安定を阻害する要因と考えられ るので、逆に、表面のSnを薄い構成とすれば、酸化の絶対量 を減少させて接点抵抗を改善することができるものと予測され る。



図9 50回摺動後のフラット接点近傍のSEM像 SEM image of flat side contact spot after 50 cycles.



図10 50回摺動後のフラット接点近傍のAES深さ方向プロ ファイル AES depth profile of flat side contact spot after 50

ALS depth profile of flat side contact spot after 50 cycles.



図11 92回摺動後のフラット接点近傍のSEM像 SEM image of flat side contact spot after 92 cycles.



図12 92回摺動後のフラット接点近傍のAES深さ方向プロ ファイル AES depth profile of flat side contact spot after 92 cycles.

#### 3.4 薄いSnめっき構成のフレッティング特性

Snめっき厚さ0.25 μmのフラットを用いて微摺動試験を 行った結果を,図13に示す。

図13より,薄いSnめっきの場合,最終的には0.5 μmのSn めっきと同様に100 m Ω以上の高い抵抗に至ったが,初期の抵 抗の変化を小さく抑え,安定した接点抵抗を示すことが分かり, フレッティング低減に効果のあることが認められた。Sn量が 少ないため,酸化Snの発生が抑えられたものと考えられる。 また薄Sn化は端子組み込み時の挿入力低減に向けても期待される構成である<sup>16</sup>。



図13 Snめっき厚さ0.25 μmのフラットにおける接点抵抗の摺 動回数依存性 Measured contact resistance patterns for 0.25 m tin flat vs. rider.

# 4. おわりに

Snめっきを施したCu合金条より作製した模擬接点(ライ ダー,フラット)について, 微摺動磨耗試験による抵抗測定と, 試験片の表面分析とを実施した結果,次のことが判明した。

- Snめっき厚さ0.5 μmのフラットは、初期段階では極表面 にOが存在したが、摺動を受けると接点部では酸化Snが サブμmの深さにわたって形成され、抵抗がピークとなる 時点では酸化Snは接点全面を覆った。微摺動時の抵抗増 加はSnの酸化に因るものと推定した。
- 2) Snめっき厚さ0.25 μmのフラットを使用し, 微摺動磨耗 試験を実施した結果,抵抗の上昇を低く抑えることができ た。酸素と反応するSnの量を少なくすることは, 微摺動 する接点において抵抗の安定に有効であることが判明し た。

今後,薄いSnめっきの効果を検証すべく,AESなどの表面 分析手法により更なる検討を行いたい。

なお、本論文は、38 th IICIT Connector and Interconnection Technology Symposium and Trade Show において発表した論 文<sup>17)</sup>の内容を含む。

# 参考文献

- P. G. Slade: "Electrical Contacts, Principles and Applications", Marcel Dekker, Inc., New York, (1999)299, 332.
- T. Hammam: "Tin coating techniques for copper-base alloysthe effects on friction, wear and electric properties", Proc. 43rd IEEE Holm Conference on Electric Contacts, (1997), 201.
- T. Hammam: "The impact of sliding motion and current load on the deterioration of tin-coated contact terminals", Proc. 45th IEEE Holm Conference on Electric Contacts, (1999), 203.
- M. Antler, N. Aukland, H. Hardee and A. Wehr: "Recovery of severely degraded tin-lead plated connector contacts due to fretting corrosion", Proc. 43rd IEEE Holm Conference on Electric Contacts, (1997), 20.
- N. Aukland, C. Harrington and G. Drew: "A preliminary study on the effect of normal force and power on fretted surfaces", Proc. IICIT Connector and Interconnection Symposium and Tradeshow, (2001), 109.

- 6) S. Noël, N. Lecaude, C. Bodin, L. Boyer, L. Tristani, E. M. Zindine, G. Gavazzi, I. Buresch and D. Siemers: "Electrical and tribological properties of hot-dipped tin separable contacts with fluorinated lubricant layers", Proc. 45th IEEE Holm Conference on Electric Contacts, (1999), 225.
- C. Maul, J. W. McBride and J. Swingler: "Influences on the length and severity of intermittences in electrical contacts" Proc. 46th IEEE Holm Conference on Electric Contacts, (2000), 240.
- C. Maul, J. W. McBride and J. Swingler: "Intermittency phenomena in electrical connectors", IEEE Trans. Comp. Packag. Technol., 24 (2001), 370.
- 9) Fei Xei, G. T. Flowers, M. J. Bozack, B. I. Rickett and R. D. Malucci: "An evaluation of the contact interface performance of two lead-free connector finishes", Proc. IICIT Connector and Interconnection Symposium and Tradeshow, (2003), 281.
- N. A. Stennett and J. Swingler: "The effect of power on low frequency fretting corrosion", Proc. 39th IEEE Holm Conference on Electric Contacts, (1993), 205.
- T. Ito, M. Matsushima, K. Takata and Y. Hattori: "Factors influencing the fretting corrosion of tin plated contacts", Proc. 52nd IEEE Holm Conference on Electrical Contacts, (2006), 267.

- T. Ito, M. Matsushima, K. Takata and Y. Hattori: "Factors influencing the fretting corrosion of tin plated contacts", Proc. 23rd International Conference on Electrical Contacts (ICEC), (2006), 76.
- J. T. Brennan, S. Chen and J. C. Fister: "New barrier layer for tin coatings", Proc. IICIT Connector and Interconnection Symposium and Tradeshow, (1997), 187.
- 14) C. E. Heaton and S. L. McCarthy: "High cycle fretting corrosion studies on tin-coated contact materials", Proc. 47th IEEE Holm Conference on Electric Contacts, (2001), 209.
- R. D. Malucci: "Characteristic of films developed in fretting experiment on tin plated contacts", Proc. 45th IEEE Holm Conference on Electric Contacts, (1999), 175.
- 16) T. Hammam: "Tin coating techniques for copper-base alloysthe effects on friction, wear and electric properties", Proc. 43rd IEEE Holm Conference on Electric Contacts, (1997), 201.
- 17) K. Susai and K. Yoshida: "Thickness effect of tin layer on initial resistance increase in relatively moving contacts", Proc. Connector and Interconnection Technology Symposium and Trade Show, (2007).