

# 摺動性と耐食性に優れる Cu-Sn 合金めっきの開発

## Development of Cu-Sn Alloy Plating with Superior Excellent Sliding Characteristics and Corrosion Resistance

吉田和生\*  
Kazuo Yoshida

北河秀一\*  
Shuichi Kitagawa

水戸瀬賢悟\*  
Kengo Mitose

須齋京太\*  
Kyota Susai

**概要** 自動車端子用めっき材料の検討の一環として、Cu-Sn拡散層が表面に露出したサンプルを作製し、耐微摺動摩耗性、耐腐食性、摩擦係数、はんだ濡れ性の評価を行った。その結果、Cu-Sn拡散層材料(Cu-Sn合金めっき)は従来のめっき材料である表面にSnが形成されたものと比べ、はんだ濡れ性においてはやや劣るものの、耐微摺動摩耗性においてはきわめて優れており、摩擦係数は同等以上の性能で、かつ耐腐食性は実用上十分であることが判明した。

### 1. はじめに

自動車用コネクタは、オス端子とメス端子の接続によって、電氣的に導通する役割を果たしており、これらの端子表面には防食を目的として一般にSnめっきが施されている。また、オス端子とメス端子の接続部は、メス端子内部の接触部がある一定の接圧でオス端子のタブを挟みこむ構造となっている。この接圧が高いほどオス端子とメス端子はより安定的に電氣的導通が確保されるものの、コネクタを嵌合する際に発生する端子挿入力は大きくなる。

近年、自動車用コネクタの高性能化に伴い端子数が増え端子挿入力も増加する傾向にあり、カーメーカのコネクタ嵌合作業者の負荷増大が問題となりつつある。そのため、一端子当たりの挿入力を小さくすることが求められている。その対策として、接圧を低く設計することが一つのアイデアとして挙げられる。しかし、Snめっき接点が高接圧で20~30 μm程度の微小距離を繰返し摺動すると、急激に接触抵抗が上昇してしまうことが知られている。この現象は、微摺動摩耗、あるいはフレッティングと呼ばれ<sup>1)</sup>、影響因子として、接圧、摺動距離、接点形状、塗布油、めっき種、めっき厚などが主だったものとして挙げられる<sup>2),3)</sup>。

この問題に対し、我々は材料研究の立場から、Sn層の厚さに着目し調査を行ったところ、Sn層を薄く(0.25 μm)することが、酸化堆積物の起源であるSn摩耗粉の発生量を減じ、微摺動摩耗時の抵抗上昇防止に対して一定の効果を有する<sup>4)</sup>ことを明らかにした。

この結果を踏まえ、本研究ではさらにSn層を薄くさせ、Cu-Sn拡散層を表層に意図的に露出させた材料を作製して、耐微摺動摩耗性のほか耐食性、摩擦係数、はんだ濡れ性について調査した。

### 2. 材料

母材を選定するにあたって、本研究では自動車用端子として多く用いられている高強度、高導電性及び低応力緩和性を有する厚さ0.25 mmのCu-Ni-Si合金条を選定した。表1にこの合金組成を示す。

表1 評価に用いた銅合金条の組成 (mass%)  
Chemical composition of the Cu-Ni-Si alloy substrate (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.

なお、これ以外の銅合金を用いたとしても本研究には差し支えない。この合金条に、Ni、Cu、無光沢Snの順に電気めっきを施して、さらにリフロー処理を加えた。なお、各めっき層は電流密度を変えて厚さを調整した。これらの断面模式図を図1に、表2にめっき材の表面面積率と各層の厚みを示す。

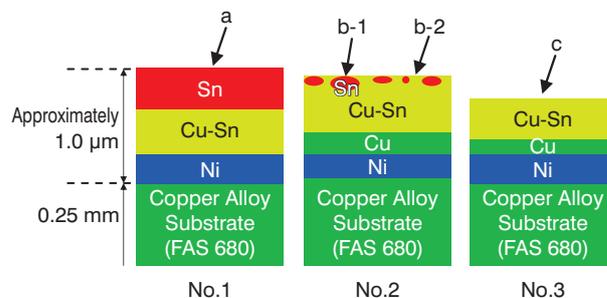


図1 めっきサンプルの断面模式図  
Section images of the plating samples.

\* 研究開発本部メタル総合研究所

**表2** めっき層の表面面積率と平均厚み  
The surface area rate and the average thickness of the plating.

No.	Surface area rate [%]		Thickness [μm]			
	Sn	Cu-Sn	Sn	Cu-Sn	Cu	Ni
1	100	0	0.40	0.43	0	0.50
2	40	60	0.12	0.40	0.20	0.50
3	0	100	0	0.23	0.02	0.50

図1のNo.1は最表層が純Sn層によって形成されたサンプルの断面模式図である。それに対しNo.2はCu-Sn拡散層が最表層に部分的に露出し、No.3は最表層の全面にCu-Sn拡散層が露出したサンプルの断面模式図である。表2に示したSurface area rate (表面面積率)とは、最表面に露出しているめっき層の割合を表している。この表面面積率は以下のように定義した。

まず、FIB加工によりめっき層の断面を出し、このめっき断面をAESによって分析した。このAESによって、めっき断面中の各めっき層部を元素ごとのカラーマッピングによって、純Sn層、Cu-Sn拡散層、純Cu層、Ni層、母材を明確に区別した。

このとき、No.2の純Sn層、Cu-Sn拡散層などのめっき層は一樣な厚みの層として形成されてはならず、Cu-Sn拡散層は凹凸が出来ていたりし、純Sn層は所々に分散的に存在していることが判明した。

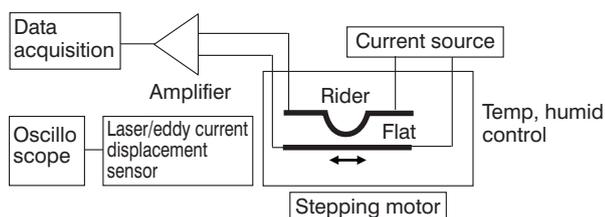
そのため、本報告では、めっき最表面に各めっき層が露出している割合を表面面積率と規定し、観察視野中(11.7 μm幅)のめっき最表面に露出している純Sn層とCu-Sn拡散層の長さを断面模式図の図1中の矢印a、b-1、b-2、cのようにそれぞれ測定して、それぞれが全体の長さに占める割合を求めた値とした。

また、厚さ(Thickness)については、同じくこの断面の観察視野から任意に5箇所、純Sn層、Cu-Sn拡散層、Ni層の厚みを測定し、それらの平均を求めた値とした。

### 3. 実験方法

#### 3.1 微摺動摩耗試験

図2に微摺動摩耗試験機の模式図を示す。



**図2** 微摺動摩耗試験機の模式図  
Schematic view of the fretting experiment tester.

試験片として、メス端子内部に存在するオスタブとの接点(ディンプル)を模擬するため、この供試材に半径1.0 mmの半球形状の張り出し加工を施した。これをライダー(Rider)(図2参照)と呼ぶ。また、オス端子のオスタブ部を模擬するため、条の供試材を平板状に切断した。これをフラット(Flat)(図2参照)と呼ぶ。これら作製した試験片ライダーとフラットを、アセトン液中で5分間超音波洗浄し油分等の汚染物質を除去し

た後、微摺動摩耗試験用の試料とした。本報では、ライダー側のめっき材料は表面全域にSnが形成されたNo.1に統一し、フラット側にNo.1～3のめっき材料を用いて、接触荷重3 N、摺動距離20 μmとして試験した。

#### 3.2 摩擦係数測定

バウデン試験機により、動摩擦係数を以下の条件で測定した。  
[n=3]

測定条件：荷重300 g；0.5R張出R-Snめっきプローブ

摺動条件：片道1回；摺動距離10 mm、摺動速度100 mm/min

#### 3.3 環境試験前後の接触抵抗測定

##### 3.3.1 環境試験条件

環境試験4条件について、以下のとおり説明する。

- ・高温放置試験

恒温槽中において、以下条件の加熱を行う。

加熱条件：160℃×120h

- ・高温高湿試験

プレッシャークッカー中において、以下条件の加熱を行う。

加熱条件：(105℃, 100%RH)×16h

- ・混合ガス試験

混合ガス試験機中において、以下条件の曝露を行う。

曝露条件：(30℃, 70%RH)×48h

ガス濃度：H<sub>2</sub>S 100 ppb, NO<sub>2</sub> 200 ppb, Cl<sub>2</sub> 20 ppb

- ・塩水噴霧試験

塩水噴霧試験機(JIS Z 2371に準拠)中において、以下条件の曝露を行う。

曝露条件：35℃×24h

塩水濃度：5% NaCl

##### 3.3.2 接触抵抗測定方法

接触抵抗測定機により、定電流通電時の電圧を測定する。

[n=10]

測定条件：荷重100 g；5R張出Agプローブ

通電条件：電流10 mA

#### 3.4 はんだ濡れ性

測定試験片として、No.1～3の加熱なしサンプルと加熱(155℃×16h)後のサンプルを用い、ソルダーチェッカーにより、はんだ濡れ時間を測定した。[n=2]

はんだ種：Sn-3Ag-0.5Cu；245℃

フラックス：RMAタイプ(ソルボンドRM615)

浸漬条件：浸漬速度 10 mm/sec, 浸漬時間：10 sec, 浸漬深さ：9.9 mm

## 4. 結果, 考察

### 4.1 微摺動摩耗試験結果

微摺動摩耗試験の結果を図3に示す。なお、初期の接触抵抗は、No.1 0.8 mΩ, No.2 1.0 mΩ, No.3 0.5 mΩとほぼ同程度であった。

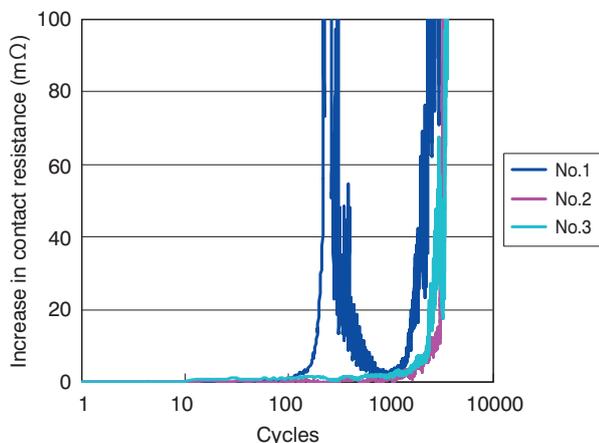


図3 微摺動摩耗試験の接触抵抗の変化  
Profile of contact resistance on fretting test.

純Snが表面に残るめっき材料No.1は摺動約100回で100 mΩ程度の抵抗上昇を生じた後、10 mΩ以下まで低下した。その後しばらくは低い接触抵抗が維持されるが、摺動1000回を超えて再度抵抗が上昇した。

つぎに、表面にCu-Sn合金層を形成させためっき材料のNo.2, No.3は摺動回数1000回を超えるまで10 mΩ以下を保ち、その後はNo.1と同様に抵抗上昇した。

この結果から、最表面に純Snが形成されているNo.1のようなめっき材料は、摩耗によりSn酸化物が発生し抵抗が急激に上昇しやすいが、最表面に純Snが形成されていないNo.3,あるいは形成されていたとしてもその量が少ないNo.2のようなめっき材料は抵抗上昇の原因であるSn酸化物が発生しにくいいため、耐微摺動摩耗性に優れると考えられる<sup>5)</sup>。

### 4.2 摩擦係数測定結果

摩擦係数測定結果を図4に示す。

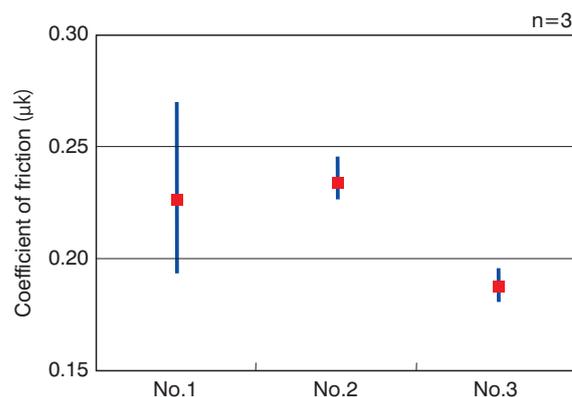


図4 摩擦係数測定結果  
The coefficient of friction in the samples.

No.1, No.2は大差なく、No.3がもっとも低い摩擦係数となった。No.3は表面のCu-Sn拡散層が硬いため摩擦時に削れ量が少ないと考えられる。また、接触子のSnと接触することから、Sn/Cu-Snの接触はSn/Snのように同種材が接触するときと比べ凝着が起きにくいと考えられる。これらがNo.3が低い摩擦係数となった主な理由と考える。

### 4.3 環境試験前後の接触抵抗測定結果

環境試験後の接触抵抗上昇値 (n=10の平均値) を図5に示す。なお、初期の接触抵抗についてはNo.1 1.4 mΩ, No.2 1.2 mΩ, No.3 1.8 mΩで同程度であった。

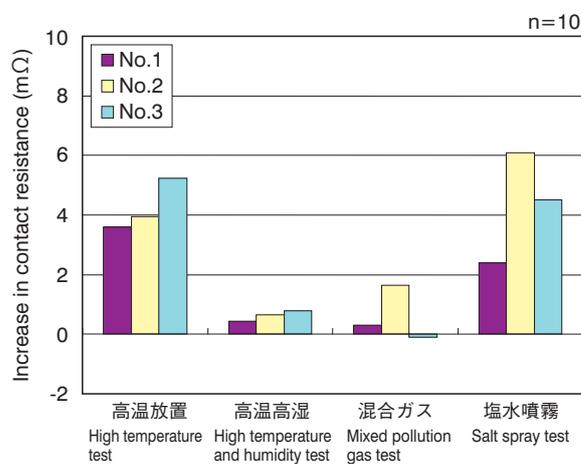


図5 環境試験後の接触抵抗測定結果  
Contact resistance after the environmental test.

3種のサンプルとも、環境試験後に電気接点として問題となるような10 mΩを超える抵抗上昇は起きなかった。また、3種間においても抵抗上昇値に大差はなかった。このことから、最表面にCu-Sn拡散層が露出しためっき材料は実用上十分な耐腐食性を有すると言える。

#### 4.4 はんだ濡れ性評価結果

はんだ濡れ性測定結果を図6に示す。

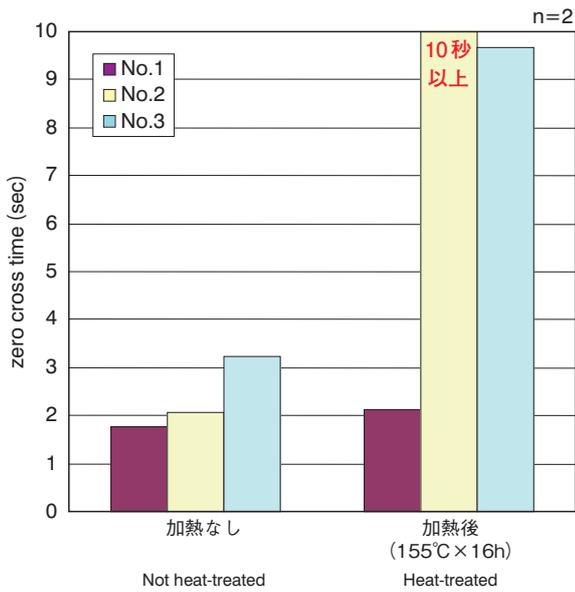


図6 はんだ濡れ時間測定結果  
Wetting time of Sn-3Ag-0.5Cu solder.

試験片には加熱なしと、表面がある程度酸化した状態を模擬するため加熱(155°C × 16h)させたものを用いた。その結果No.1は加熱なし、加熱後ともにゼロクロスタイムは2秒程度であったが、No.2は加熱後が10秒以上、No.3も加熱後は10秒弱とはんだ濡れ性が劣化することが判明した。これはCu-Sn拡散層表面にフラックスで除去しにくい酸化物として安定なCu-Sn系複合酸化物<sup>6)</sup>が形成されたためと考えられる。

#### 5. おわりに

Cu-Sn合金めっきは従来のめっき材料である表面にSnが形成されたものと比べ、はんだ濡れ性においてはやや劣るものの、耐微摺動摩耗性においてはきわめて優れており、摩擦係数は同等以上で、かつ耐腐食性は実用上十分であることが判明した。

以上より、Cu-Sn拡散層材料は、自動車端子用めっき材料として有望であると考えられる。

なお、本論文は第50回銅及び銅合金技術研究会講演大会において発表した内容<sup>5)</sup>を含む。

#### 参考文献

- 1) P. G. Slade: "Electrical Contacts, Principle and applications" Marcel Dekker, Inc., New York (1999), 299-332
- 2) 鈴木基彦, 原利久: 銅及び銅合金技術研究会講演大会, (2005), 19-20
- 3) 伊藤哲也, 松島政人, 高田憲作, 服部康弘: SEIテクニカルレビュー第171号, (2007), 75-79
- 4) 水戸瀬賢悟, 吉田和生, 須齋京太: 古河電工時報, 121(2008), 28-33
- 5) 吉田和生, 北河秀一, 水戸瀬賢悟, 須齋京太: 銅と銅合金, vol.50 (2011), 170-174
- 6) 高尾尚史, 山本修之, 長谷川英雄: 豊田中央研究所R&Dレビュー, vol.31, no.4 (1996. 12), 61-69