研究論文

Cu 合金への Sn/Ag 多層めっきによる 高温時接触抵抗安定化とそのメカニズム

褚 松竹^{a,*}, 熊谷淳一^a, 沖田孝宏^a, 玉川隆士^a, 岡田恒輝^b, 中矢清隆^b, 加藤直樹^b

^a 三菱伸銅(株) 若松開発部(〒 965-8522 福島県会津若松市扇町 128-7)

^b 三菱マテリアル(株) 中央研究所(〒 311-0102 茨城県那珂市向山 1002-14)

Contact Resistance Stability and Mechanism of Multilayered Sn/Ag Electroplating on Cu Alloys under High Temperature Circumstance

Song-Zhu CHU^{a,*}, Junichi KUMAGAI^a, Takahiro OKITA^a, Takashi TAMAKAWA,^a
Koki OKADA,^b Kiyotaka NAKAYA^b and Naoki KATO^b

^a Dept. of Research & Development, Mitsubishi Shindoh Co., Ltd.(128-7, Ohgi-machi Aizuwakamatsu-shi, Fukushima 965-8522)

^b Central Research Institute, Mitsubishi Materials Co., Ltd.(1002-14, Mukohyama, Naka-shi, Ibaraki 311-0102)

The contact resistances of multilayered Sn/Ag electroplating with a 50 nm-thick Ag-Sn alloy film as Ag₃Sn nano-flakes in 50-200 nm across on copper alloys were investigated after aging at ambient temperatures of 150, 175, and 200 °C for 120 h to 3000 h in air. The microstructures and surface characteristics of the Sn/Ag coatings after aging at different temperatures and periods were elaborated using SEM, FE-SEM, XRD, TEM, GDOES, and AES. The Sn/Ag coatings exhibited low and stable contact resistances equivalent to that of as-plated sample even after aging at 200 °C for 3000 h, compared to the ever-increasing contact resistances for conventional reflowed Sn coatings without Ag plating, especially at the low-load side. The excellent stability of the contact resistance of the multilayered Sn/Ag coatings can be ascribed mainly to Ag₃Sn microparticles that are agglutinated on the coating surfaces, and to their good oxidizing resistance, irrespective of the oxidation of Cu-Sn alloys during aging. Moreover, the oxide films on the Sn/Ag coatings after aging were much thinner than those on the reflowed Sn coatings. In particular, a tiny amount of Ag was included the Cu-Sn intermetallic compounds and agglutinated at the Cu₃Sn/Cu interface with aging. This phenomenon can be attributed to the inward Ag diffusion countered against the outward Cu diffusion from the base materials, which enhanced the anti-oxidation and adhesion characteristics of the coatings, thus leading to a high reliability under high-temperature circumstance for electrical devices in automotive applications.

Keywords : Sn/Ag Coating, Electrical Contact Resistance, Anti-Oxidation, Automotive Connector, Cu Alloy.

1. 緒 言

電気・電子機器には電気接続用部品として端子・コネクタが使用されているが、とりわけ車載用途のものについては、高温環境下で安定した電気導電性を保持するために耐熱性と電気接続信頼性が要求される。近年、自動車の電装化の進展にともない、ECU (Electric Control Unit) に代表される電子部品の搭載数は年々増加し、電装品を車内からエンジンルームや排気システムに装着せざるを得ない状況になっている。そのため、端子・コネクタ材料の耐熱性要求は従来まで一般的であった 100 ~ 120 °C から 150 ~ 160 °C^{1)~2)} に変わり、装着場所によっては 175 °C (USCAR : Class IV)、さらには 200 °C (USCAR : Class V)³⁾ まで要求されるようになってきている。また、電子制御機能の増加にともない端子の小型化・多極化が主流になってきている。そのため低挿入力の観点から、極間の嵌合力は従来の 5 ~ 6 N/ピンから 3 N/ピン以下へ低減しつつ

あるので、端子には低荷重でも安定な電気接続性が求められている。さらに、環境面での配慮からハイブリッド車・電気自動車の発展が急速に進んでいる現在、大電流での抵抗発熱を考慮すると極めて高い電気接続信頼性がより一層要求される。そして、製品の信頼性向上のために長期間高温環境においても優れた導電性を保持できる超高耐熱端子材の提供が強く望まれている。

従来の自動車用の端子材では、導電性の高い銅合金基材の表面にはんだ濡れ性と耐酸化性を付与する目的として、Cu 下地層と Sn 層をめっきした 2 層リフロー Sn めっき材が一般的に使用されている。しかし、長期間高温環境下に曝されると、Sn 層は酸化され、そして、Cu-Sn 合金化の進行により Sn 層が消失し、さらに Cu-Sn 合金層の表面酸化により電気接触抵抗が上昇し、端子の電気接続信頼性が低下するといった問題がある⁴⁾。その問題を解決するために、過去数年間に、Sn めっき層の Cu-Sn 合金化を抑制する目的で、素材と Sn めっき層の間に Ni またはその合金を拡散バリア層として導入するさまざまな耐熱めっきが開発されている^{1)~5)}。しかし

* E-mail : chusongz@mitsubishi-shindoh.co.jp

ながら、160℃以上の高温になる場合は、バリア層となる元素の拡散も加速されてしまい、いずれ最終的にはSn層は消失し、Cu-Sn合金の酸化により電気接触抵抗が上昇する問題が残されている。したがって、現在、より厳しい使用環境条件下で使用される小型端子や電気接点について、高い電気接続信頼性が要求される場合、コストの高い貴金属めっき、Au/Ni、Au/Pd/Ni、厚Agめっきなどを利用するのが主流となっている。

そこで、著者らは、過去の研究において、従来の一般型、低コストのめっき端子材であるリフローSnめっきの表面改質の観点に着目し、優れた耐熱性、耐微摺動摩耗性、耐Snウィスカ性兼ね備え、環境にも優しいSn/Ag多層めっきを開発した^{6)~7)}。本研究では、さらに、上述の小型端子と大電流端子の二つのニーズを満足する次世代高性能端子材を目指し、Sn/Ag多層めっき材における200℃で3000hまでの長時間高温環境での電気接触抵抗の安定性を評価し、その耐熱メカニズムを解明するための研究結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 リフローSnめっき材

高強度端子材銅合金(CDA No.-C64725, Cu-2.0Ni-1.0Zn-0.5Si-0.5Sn, 板厚0.25mm)を基材とし、硫酸浴中でCu下地層とSn層(1μm)を電気めっきした後に、320℃で熱処理して2層リフローSnめっき材(以後、Sn-RFめっきに略称)を作製した。

2.2 Sn/Ag多層めっき材

上記のSnめっき材の表面に、アルカリ性のシアン系Agめっき液中で電気めっきによりAgを50nmめっきし、さらに、数十℃での低温合金化処理によりAgを完全にSnと合金化させ、Sn/Ag-Sn多層めっき材(以後、Sn/Ag多層めっきに略称)を作製した⁶⁾。ここで、多層構造の記述形式として、左側に記述された層は基板に近く、右側の層は表面に近いという表現方法をとっている。

2.3 耐熱性評価

前述のSn/AgとSn-RFめっき材を、それぞれ、150℃、175℃および200℃で大気中に0、120、240、500、1000、2000および3000h保持し、その時間毎の電気接触抵抗と荷重変化のプロファイルを4端子接触抵抗試験機(山崎精機研究所製:CRS-113-AU, 20mV, 10mA, φ0.5mm Au接触子)により測定した。ここでは、実際の端子の挿抜動作と振動状況を想定して移動距離0.5mmの摺動式を採用し、また、小型端子向けのより厳しい条件で評価するために、低荷重(50gf)と最小測定レンジ(20mΩ)を選択した。また、データの再現性と測定場所によるばらつき状況を考慮し、Sn/Ag多層めっきは3回、Sn-RFめっきは5回測定を行い、その平均結果をグラフにした。

2.4 試料の特性分析と観察

加熱前後の試料の表面形態と断面構造をEDX検出器付き走査電子顕微鏡(SEM: HITACHI-S3400N)と高分解能電子顕微鏡(FE-SEM: HITACHI-S4800)により観察した。2次電子像(SEM-Secondary Electron Image)および反射電子像(BSE-Backscattering Electron Image)を用いて表面状態と組成差を観

察し、EDXにより元素分析を行った。

また、加熱前後のめっき層の結晶構造をX線回折装置(XRD: Rigaku-2000, 35kV/30mA, Cu Kα)により同定した。また、試料の断面結晶組織を調べるために、Cross-polishing (CP)またはFocused ion beam (FIB)加工した後に、FE-SEM, SIM (Scanning Ion Microscopy)および透過電子顕微鏡(TEM: JOEL-JEM2010F, 200kV)により調べた。

さらに、加熱前後のめっき層の深さ方向の元素分布状態をマークス型高周波グロー放電発光表面分析装置(GDOES: HORIBA-JY-5000RF, 測定面積φ4mm; RF周波数-13.56MHz, 高周波出力: 35W, Ar-600Pa)により調べた。また、微小領域AES (ULVAC-PHI: PHI-700)により加熱後のSn/Ag多層めっきに対して最表面のAg₃Sn粒子とCu₃Sn合金領域の酸化膜組成を分析した。

3. 実験結果および考察

3.1 Sn/Ag多層めっきの微細構造

図1には、Agを50nmめっきして低温合金化処理したSn/Ag多層めっきとAgめっき前のSn-RFめっきの表面と断面状態を示す。Sn-RFめっきはSnを溶融処理したため、Sn表面が水面のように平滑になり、Sn層とCu基材の界面に丘状のCu-Sn合金層が成長した。それに対してSn/Ag多層めっきはSnめっき層の表面に薄いAg-Sn合金層が生成し、Sn層とはっきりとした分層状態となる。そのAg-Sn合金層は、厚さ100~200nm、大きさ200~500nmの薄片粒子から構成され、後述のXRD測定(図2を参照)により単純なAg₃Sn金属間化合物であることが判明している。ここでは、一般的なSn-Ag合金めっき(例えば、Sn-Ag合金電気めっき^{8)~15)}、リフローAg-Sn合金めっき¹⁶⁾およびSn-Ag Hot-Dipめっき¹⁷⁾ではAgとSnの成分がめっき層全体に分散することが知られているが、本研究のSn/Ag多層めっきはナノオーダーの極めて薄いAg膜がSn層の表面のみを被覆するので、貴金属であるAgの使用量を削減し、Agの優れた導電性をめっき表面に有効に利用できるように考案して作製したものである。

3.2 Sn/Ag多層めっきの結晶構造

図2には、製造工程における低温合金化処理後すなわち初

Fig. 1 Surface and cross-sectional FE-SEM images of (a, b) a multilayered Sn/Ag coating after alloying treatment and (c, d) a reflowed Sn coating on Cu alloy substrates.

期および耐熱評価後の Sn/Ag 多層めっきの XRD 測定結果を示す。初期の Sn/Ag 多層めっき(a)においては、純 Ag 結晶のピークが検出されず、金属間化合物 ϵ -Ag₃Sn の (111), (002) および (110) 面のみが検出されたことから、Ag 成分が完全に合金化され、過去のノーシアン Ag めっきと同じ結晶構造であることが判明した⁶⁾。また、耐熱評価温度が 150 °C (b) から 200 °C (c) まで高くなると、Ag₃Sn の結晶化が進み、結晶面 (111) と (110) のピークが徐々に消えて、(002) 面の優先配向が強くなり、それ以上は保持時間を延長しても結晶体および結晶方位は変化しない(d)。すなわち、めっき層表面の

Fig. 2 XRD patterns of multilayered Sn/Ag coatings on Cu alloys before (a) and after aging at (b) 150 °C, 120 h, (c) 200 °C, 120 h, and (d) 200 °C, 3000 h, respectively.

Ag₃Sn の結晶構造はめっき後、長時間高温環境下に保持しても安定であることがわかった。また、それと同時に、Ag₃Sn 層下の純 Sn 層は高温下での Cu-Sn 合金化により完全に消失し、120 h 経過の時点で 150 °C の場合では金属間化合物 η -Cu₆Sn₅ と ϵ -Cu₃Sn の混合相になるが、より高温の 200 °C の場合、全て ϵ -Cu₃Sn まで進行し、それ以降 Cu-Sn 合金の結晶構造も変化しないことがわかる。すなわち、 ϵ -Ag₃Sn 相と ϵ -Cu₃Sn 相の両相とも最終的に安定な金属間化合物であることがわかった。

3. 3 高温環境における電気接触抵抗の経時変化

図 3 には、Sn/Ag 多層めっきと通常の Sn-RF めっきそれぞれの、初期めっき、および 150 °C, 175 °C, 200 °C において、120 h, 500 h, 2000 h, 3000 h 保持した後の平均電気接触抵抗と荷重との相関プロファイルを示す。いずれの試料において、荷重の増加とともに接触抵抗値が低くなる。これは、実際の端子・コネクタの動作と同様、負荷力の増加により接触面積が増加し、さらに摺動動作により表面酸化膜が削られて金属同士が接触するためである。通常の Sn-RF めっき(下例)は、温度の上昇と保持時間の延長とともに低荷重側の接触抵抗が大幅に上昇しかなり不安定となり、低荷重での電気接続信頼性が顕著に劣化する。それに対して、Sn/Ag 多層めっき(上列)は温度の上昇と時間の経過によらず、長時間高温環境下に保持しても初期と同等な抵抗-荷重の相関を示し、優れた耐熱性を有することが認められた。また、最大荷重 50 gf での抵抗値を比較すると、Sn/Ag 多層めっきは初期の低い値 (1.16 mΩ) を、加熱温度を上げ加熱時間を延長しても極めて安定に維持し、200 °C で 3000 h 保持後においても初期と同じ 1 mΩ 台を保持できた。一方、Sn-RF めっきの接触抵抗値は、初期は 0.95 mΩ と低い値だが、加熱温度の上昇および時間の経過とともに徐々に上昇し、200 °C で 2000 h の時点で、初期の 5 倍となる約 5 mΩ にまで上昇し、電気接続信頼性が低下していることがわかる。さらに、測定レンジを 20 mΩ にした場合の電気接続開始に必要な最小荷重(図の中の矢印を参照)

Fig. 3 Average electrical contact resistance vs. load profiles of multilayered Sn/Ag and reflowed Sn coatings on Cu alloys before and after aging at different temperatures and periods.

を比較すると、通常の Sn-RF めっきは温度の上昇と時間の延長とともに明確に増加することに対し、Sn/Ag 多層めっきは初期とはほとんど変わらない。したがって、Sn/Ag 多層めっきは、一般的な部品端子だけではなく、低荷重での電気信頼性が求められる小型化・多ピン化の端子・コネクタへの応用にも適用すると考えられる。

3. 4 熱履歴によるめっき層の表面と断面構造の変化

図 4 には、それぞれの時間と温度で耐熱試験後の Sn/Ag 多層めっきと Sn-RF めっきの表面写真を示す。また、各試料に対する EDX による局所的な定性分析の結果も図 4 に示している。Sn/Ag 多層めっきは、表層の Ag_3Sn が Cu-Sn 合金化の進行による純 Sn の消失とともにナノ粒子から $1 \sim 2 \mu\text{m}$ のマイクロ粒子まで凝集し、めっき表面に島状粒子として均一に分布し、温度と保持時間によらず安定な状態を保っていることがわかる。一方、通常の Sn-RF めっきでは、高温環境下で Cu 素材と Sn めっき層の間の熱拡散により Cu-Sn 合金化が顕著に進行し、 150°C で 120 h 保持後には純 Sn 層が消失してめっき層全体が Cu_6Sn_5 になっている。 200°C では Cu-Sn 合金化反応がさらに速いため、120 h 保持後にはめっき層全体が Cu_3Sn になる。また、 200°C で 3000 h 保持後において (c, f)、Sn/Ag 多層めっきは全表面に亘って明確な酸化物が確認されないのに対し、Sn-RF めっきは Cu_3Sn の表面に大量の黒い粒子状または膜状の Cu 酸化物 (CuO) が観察された。

図 5 には、それぞれ、図 4 に対応する各温度と時間の Sn/Ag と Sn-RF のめっき層断面構造を示す。Sn/Ag 多層めっき表面の Ag_3Sn 粒子は、高温環境下での Cu-Sn 合金化の進行に関らず、常にめっき層表面に定着し、温度上昇とともに、表面から徐々に凸状態となるが、さらに時間を長くしてもそ

れ以上変化しないことがわかる。一方、通常の Sn-RF めっきは、高温環境下での Cu と Sn の相互拡散により、めっき層が $\text{Sn} \rightarrow \text{Cu}_6\text{Sn}_5 \rightarrow \text{Cu}_3\text{Sn}$ の順に Cu-Sn 合金化が進行していく。次に、めっき層と素材の界面付近を比較すると、Sn-RF めっきは、温度上昇と時間延長とともに、めっき界面にボイド (白い矢印を参照) が生じ、部分的にスポンジ状の層が観察されたが、Sn/Ag 多層めっきはボイドの生成が明らかに少なかった。特に、 200°C で長時間保持すると (図 5c)、Sn/Ag 多層めっきの Cu Alloy/ Cu_3Sn 界面には、数 nm の大きさの白い微粒子 (黒い矢印を参照) が観察され、EDX 分析により Ag 成分が検出された。また、いずれのめっきも、素材との界面から上の厚みは加熱の温度と時間に比例して徐々に厚くなっている。これは、Cu と Sn の相互拡散と Cu-Sn 合金化の進行に対応した素材からの Cu 元素の供給による現象だと考えられる。

3. 5 熱履歴によるめっき層深さ方向の元素拡散への影響

図 6 には、初期めっき材と 200°C で 500 h、2000 h 保持後の Sn/Ag と Sn-RF めっきの深さ方向の組成変化を分析した GDOES 測定結果を示す。めっき層全体の元素分布を見ると、加熱前には Sn/Ag 多層めっきの Ag は主に表面付近に分布するが、加熱後には Ag と Cu の分布曲線が一部重なった交叉状態となっている。これは、 Ag_3Sn 粒子が全部または部分的に Cu-Sn 合金層の表面部分に填まっているためだと考えられる (図 5 を参照)。また、Sn/Ag と Sn-RF めっきの両方とも、めっき表面に O のピークが現れ、表面に酸化膜の生成が確認された。そして、スパッタ時間から判断すると、いずれの場合にも加熱時間の経過とともに酸化膜 (点線間の領域を参照) が厚くなるが、Sn/Ag 多層めっきの酸化膜の厚さは Sn-RF めっきより薄く、500 h の時点でおおよそ Sn-RF の $2/3$ 、2000 h の時点でおおよそ Sn-RF の $1/10$ であった。すなわち、Sn/Ag

Fig. 4 SEM images of the surface morphologies of (a-c) multilayered Sn/Ag and (d-f) reflowed Sn coatings on Cu alloys after aging at (a, d) 150°C , 120 h, (b, e) 200°C , 120 h, and (c, f) 200°C , 3000 h, respectively.

Fig. 5 Cross-sectional FE-BSE images of (a-c) multilayered Sn/Ag and (d-f) reflowed Sn coatings on Cu alloys after aging at (a, d) 150°C and 120 h, (b, e) 200°C and 120 h, and (c, f) 200°C and 3000 h, respectively.

多層めっきは酸化膜成長速度が Sn-RF めっきより遅く、めっき層表面の耐酸化性が高いことが認められた。また、表面酸化膜の組成を比較すると、Sn/Ag 多層めっきは O ピークの領域において弱い Sn ピークのみが検出されたことから、その酸化膜は主に Sn の酸化物で構成されることがわかる。一方、Sn-RF めっきは、O ピークの領域で Sn 以外に強い Cu のピークも検出されたため、表面の酸化膜は複雑な Cu と Sn の混合物で、主に Cu の酸化物から構成されることが明らかになった。特に、2000 h 経過した時点で、Sn-RF めっきは表面の Cu 酸化物が顕著に厚くなり、Cu の酸化が加速されて進行しているのに対し、Sn/Ag 多層めっき表面にはわずかしき Cu 酸化物が確認されなかった。これは最表面の Ag めっきにより Cu 酸化物の生成が大幅に抑制されたものと考えられる。

さらに、Sn/Ag 多層めっきの高温環境下における Ag の熱拡散挙動を調べるために、各温度と時間毎に Ag 元素の深さ方向の分布を GDOES 測定により詳細に調べた結果を図 7 に示す。初期の Sn/Ag 多層めっきでは Ag はめっき層の表面のみに存在するが、加熱後はめっき層内部の Cu-Sn 合金相領域にも検出されたため、Ag₃Sn 中の一部の Ag 成分は Cu の拡散と逆行してめっき層内部へ拡散することが明らかになった。また、Cu-Sn 合金相領域における Ag の成分(ピーク強度)は温度の上昇にともなって増加し、Cu-Sn 合金相中の Ag 固溶量は加熱温度に依存することを示唆している。そして、Cu-Sn 合金層と素材との界面付近の Ag の強度は加熱時間の経過にともなって段々に増加しており、これは Ag 成分の濃縮が生じたことを意味する。すなわち、Ag の熱拡散はめっき層領域のみに発生し、最終的にめっき層と素材との界面に濃縮して Ag 微粒子となる。これは、FE-SEM の断面観察結果(図 5c)からも確認できる。

3. 6 加熱後の Sn/Ag 多層めっき層表面の酸化物生成状態

図 8 には、加熱後に Ag₃Sn 粒子と Cu₃Sn 部分の上に生成した酸化膜の状態を特定するために、200 °C で 500 h 保持後

の Sn/Ag 多層めっきに対して行った微小領域 AES 分析結果を示す。Ag₃Sn 粒子上には主に SnO₂・SnO からなる Sn 酸化膜が生成するのにに対し、Cu₃Sn の上には SnO₂・SnO 以外に少量の CuO・Cu₂O も生成し、表面酸化膜は複雑な Cu と Sn の混合酸化物から構成されていることがわかる。これは、Ag₃Sn 相の貴金属元素である Ag の耐酸化性が高いため、卑金属の Sn のみが酸化されるのに対し、Cu₃Sn 相には Cu と Sn の両成分とも比較的酸化されやすいために全体の耐酸化性が低いと考えられる。また、Cu₃Sn 自体の酸化のほか、Cu₃Sn 相中より Ag₃Sn 相中へは、Cu が熱拡散し難いので、Ag₃Sn 粒子の上に絶縁性が高い Cu 酸化膜も殆ど生成しない。さらに、酸素濃度とスパッタ時間の関係から判断すると、酸素濃度が 0% に近くなるまでのスパッタ時間(矢印を参照)は、Ag₃Sn 粒子が約 7 min に対して Cu₃Sn 領域は約 9 min 必要な

Fig. 7 GDOES depth profiles of Ag element in Sn/Ag coatings after aging at different temperatures and periods.

Fig. 6 GDOES depth profiles of multilayered Sn/Ag and reflowed Sn coatings on Cu alloys before and after aging at 200 °C for 500 h and 2000 h.

Fig. 8 (a) Surface morphology and (b, c) AES depth profiles corresponding to the Ag_3Sn and Cu_3Sn regions of a Sn/Ag coating after aging at 200°C for 500 h.

ので、 Ag_3Sn 表面に生成した酸化膜厚さは Cu_3Sn より薄いと判断される。特に、 O/O_{1-x} の積分強度の割合を比較すると、 Ag_3Sn のほうが Cu_3Sn より小さく、表面酸化の速度が比較的遅いことが明らかになった。

3. 7 熱履歴による Sn/Ag 多層めっきの微細結晶組織の変化

図 9 には、耐熱評価前後の Ag_3Sn 粒子付近の断面 TEM 像とそれぞれの Ag_3Sn 粒子の局部電子線回折パターンを示す。低温合金化処理後の Ag-Sn 合金層は、薄膜状と部分的な粒子状から構成され、加熱後はマイクロサイズの凝集粒子となり、結晶化が進行する。そして、電子線回折パターンから計算した面間隔 d 値からも Ag-Sn 合金は $\varepsilon\text{-Ag}_3\text{Sn}$ 相であることが確認され、XRD 測定の結果(図 2)と一致する。また、Cu-Sn 合金に関しては、 Cu_6Sn_5 相は結晶サイズが大きく、均一な組織を有するが、 Cu_3Sn 相は結晶粒が比較的細かく、結晶面方位性もランダムな状態となる。なお、 Ag_3Sn 粒子付近の Cu_3Sn 結晶粒子は内部のものより大きく、テクスチャーも若干違うことがわかる。

表 1 には、加熱後の試料に対して EDS 点分析の結果を示す。表面に近い場所の No.1 と No.2 の数値から、 Ag_3Sn 粒子の組成は Ag_3Sn の化学量論値より若干乖離している。これは、

Table 1 Results of EDS Spot Analysis in Fig. 9.

No.	Compositions (at.%)				Notes
	Ag	Sn	Cu	O	
1	58.2	18.9	2.4	10.5	Sn 酸化物と Ag_3Sn (Cu)
2	85.2	13.5	1.3	-	Ag-Sn 合金 Ag_3Sn (Cu)
3	2.2	25.8	72.0	-	Cu-Sn 合金 Cu_3Sn (Ag)
4	-	11.3	11.6	53.6	Cu と Sn の酸化物
5	-	27.1	72.9	-	Cu-Sn 合金 Cu_3Sn

Fig. 9 Cross-sectional TEM images of Sn/Ag films of (a) before and (b) after aging at 200°C for 500 h. Insets a' and b' are the corresponding electron diffraction patterns of Ag_3Sn regions in (a) and (b), respectively.

Ag₃Sn 粒子表面の Sn の優先酸化により Ag が濃縮したことが原因と考えられる。また、Cu₃Sn (No.4) と Ag₃Sn (No.1) の表面付近の組成を比較すると、Ag₃Sn 表面に O が少なく、Cu₃Sn 表面に O が多く検出されたことから、Ag₃Sn は Cu₃Sn より酸化しにくく、薄い酸化物しか形成しないと考えられる。さらに、Ag₃Sn 粒子内部 (No.1 と No.2) から微量の Cu が、その粒子付近の Cu₃Sn (No.3) から微量の Ag が検出されており、これは Ag と Cu の相互拡散による固溶現象だと考えられる。したがって、図 9 における Ag₃Sn 粒子付近の Cu₃Sn 粒子特異組織は微量の Ag の固溶現象に起因していることが考えられる。

3. 8 Cu-Sn 合金化の進行に対する Ag めっきの影響

Ag めっきによる Cu-Sn 合金化の進行に対する影響を調べるために、それぞれ、短時間低温と長時間高温で加熱した後の Sn/Ag と Sn-RF めっきの断面を FIB 加工して SIM によりめっき層全体の結晶組織を観察した結果を図 10 に示す。低温 (150 °C) で短時間 (500 h) 保持後の場合 (図 10a, c)、前述の TEM 観察と同じく、均一な組織を有する η-Cu₆Sn₅ 部分と細かい結晶構造を有する ε-Cu₃Sn 部分が観察されるが、Sn-RF めっき (c) では Cu-Sn 合金層の大半が ε-Cu₃Sn 相になっているのに対し、Sn/Ag 多層めっき (a) は η-Cu₆Sn₅ 相がまだ半分以上に残っており、Cu-Sn 合金化の進行が極端に遅いことがわかる。また、高温 (200 °C) で長時間 (2000 h) 保持後の場合 (図 10b, d)、Sn/Ag 多層めっき、Sn-RF めっきともに、Cu-Sn 合金化の進行により Cu-Sn 合金層は完全に ε-Cu₃Sn のみになった。ただし、Sn/Ag 多層めっきでは大きい ε-Cu₃Sn 結晶粒が生成したのに対し、Sn-RF めっきは短時間低温保持後と変わらない細かい結晶粒となっており、表面に銅酸化物粒子の生成も確認された。前述の TEM 観察と EDS 分析の結果を考慮すると、Sn/Ag 多層めっきにおける Cu₃Sn に特有な組織は Ag の固溶により Cu-Sn 合金化の進行を遅らせ、Cu₃Sn の再結晶過程と粒子の成長に影響を及ぼしたと考えられる。すなわち、最表面の Ag めっきは Cu-Sn 合金化と Cu 拡散を抑え、めっき層全体の耐酸化性を向上し、結果として電気接続信頼性を向上したと考えられる。

Fig. 10 Cross-sectional FIB-SIM images of (a, b) Sn/Ag and (c, d) Sn-RF coatings on Cu alloys after aging at (a, c) 150 °C for 500 h and (b, d) 200 °C for 2000 h, respectively.

3. 9 Sn/Ag 多層めっきの耐熱メカニズム

図 11 には、Sn/Ag 多層めっきと従来の Sn-RF めっきを対照して、耐熱評価におけるめっき層表面付近の断面構造をまとめた模式図を示す。Sn/Ag 多層めっきの耐熱性向上のメカニズムは以下のような理由と考えられる。

i) Ag₃Sn 粒子に関する微細構造：通常の Sn-RF めっきは接触子が表面の Sn 酸化膜を破り Sn 金属と接触するのに対して、Sn/Ag 多層めっきは表面に存在する Ag₃Sn 微粒子に直接接触することとなる (図 11a, d)。Ag₃Sn は電気抵抗が低い貴金属元素 Ag を主成分として構成されるため、一般金属の Cu-Sn 合金、すなわち、Cu₆Sn₅ と Cu₃Sn より優位な導電性を有すると思われる。また、Sn/Ag 多層めっきは、表面の Ag₃Sn 粒子が温度の上昇と時間の経過とともにめっき表面に凸状態となり、表面の薄い Sn 酸化膜が端子間の摺動により除去されやすいため、低荷重側での抵抗上昇を抑制でき、広い荷重領域において安定な電気接触抵抗値を保持できたと考えられる (図 3, 図 11b)。さらに、Ag₃Sn 結晶粒子は室温から 200 °C の高温下でも長時間にわたって結晶構造が安定であるため (図 2)、Cu-Sn 合金化の進行とその酸化状態に関らずに常にめっき層表面に存在する。その結果、Ag 合金の優れた導電性を有効に生かした微細な導電通路として作用し、めっき材全体の電気接続性を安定に維持することができたと考えられる (図 5, 図 11c, f)。

ii) 表面酸化膜の生成状態：一般的には、高温環境における端子部品の電気接続性劣化または電気接触抵抗上昇現象は表面酸化膜の生成が主要因と考えられている。また、めっき材の場合には、その表面酸化膜の生成は主にめっき層自体

Fig. 11 Schematic drawings of the mechanism of electrical conductive stability under high temperature circumstance for (a-c) multi-layered Sn/Ag and (d-f) Sn-RF coatings on Cu alloys.

の酸化と素材から表面へ拡散する元素の酸化の二つの原因が挙げられる。Sn/Ag 多層めっきは、Ag めっきの無い Sn-RF めっきと比べて表面酸化膜が薄く、素材からの Cu の拡散による混入も少ないため(図 6)、接点摺動動作により表面の酸化膜が除去されやすく、接触抵抗の上昇が少なくと考えられる(図 3, 図 11b, c)。ここでは、 Ag_3Sn は貴金属元素 Ag を含んでいるため耐酸化性が一般金属の Sn と Cu より高く、表面の酸化膜の生成が Cu-Sn 合金より少ない。また、 Ag_3Sn 以外の Cu-Sn 合金部分も、Ag の固溶により耐酸化性が改善され、結果として Sn/Ag 多層めっきの全体の耐酸化性が向上されて電気接触抵抗の上昇を抑えたと考えられる。

また、Sn/Ag 多層めっき表面の酸化膜は Sn 酸化物と少量の Cu 酸化物から構成され、特に Ag_3Sn 粒子表面に主に Sn 酸化物が生成するのに対し、Sn-RF めっきの表面酸化膜は比較的厚く、Sn 酸化物以外に多量の Cu 酸化物が生成し、酸化膜が硬くて削り難いため、電気接続に必要な荷重が大きくなる(図 3, 図 11e, f, 表 1, 図 6 と 図 8)。さらに、最も重要な因子はめっき層表面に生成する酸化物の比抵抗値だと考えられる。特に、大気環境下での熱履歴により酸化する場合、Cu と Sn の酸化物の比抵抗値が、それぞれ、 $10^6 \sim 10^7 \Omega \cdot \text{m}$ と $4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$ となっており、Cu 酸化物の絶縁性が Sn 酸化物と比べて桁違いに大きいことである²⁾。したがって、Sn/Ag 多層めっきは、大気中で使用する場合、最表面への Ag めっきにより絶縁性が高い Cu 酸化膜の生成を有効に抑えたため、全体特に低荷重側で安定かつ低い電気接触抵抗を保持できたと考えられる(図 3)。

iii) Cu-Sn 合金中への Ag の固溶と素材元素拡散の抑制：一般的に、Cu 合金を基材とするめっき材は、高温環境においていかに素材からの Cu 元素の熱拡散と酸化を抑えるかが安定な電気接続性を維持する上で重要な鍵である。Sn/Ag 多層めっきは Ag の内部への拡散と Cu-Sn 合金中への固溶により、素材 Cu 元素の外部への拡散を抑制し、Cu-Sn 合金化の進行による Cu_6Sn_5 から Cu_3Sn への晶型転換を延滞させる(図 7, 図 9, 図 10, 図 11b, c)。通常、 Cu_3Sn は Cu_6Sn_5 より酸化しやすいので、 Cu_3Sn への転晶が遅れることは、Sn/Ag 多層めっきの表面酸化の抑制および接触抵抗の安定化に繋がると考えられる。また、Sn/Ag 多層めっきは Ag の固溶により Cu_3Sn 結晶粒子サイズが大きくなり、元素の拡散経路となる粒界も少なくなるため、Cu の拡散を妨げることとなり、結果としてめっき表面に Cu 酸化膜の生成が抑制され、めっき層の表面導電性が改善したと考えられる(図 4, 図 6, 図 11c, f)。

iv) めっき層と素地との界面の密着性向上：耐熱評価における電気接触抵抗値はめっき層と基材を含めてめっき材全体の導電性を反映するため、高温時にめっき層と素地との界面の密着性も端子部品の電気接続性に対して大きな影響を与える。一般的に、 $\varepsilon\text{-Cu}_3\text{Sn}$ の密度は 11.3 g/cm^3 であり、 $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ の密度 8.31 g/cm^3 より高いため、 Cu_6Sn_5 から Cu_3Sn へ転晶の際に体積の収縮によりめっき界面にボイドを生成しやすいことが知られている¹⁸⁾。通常の Sn-RF めっきの場合は、高温下での Cu 拡散と Cu-Sn 合金化の促進によりめっき層中の Cu_6Sn_5 が Cu_3Sn に変わるとともに、めっき層と素材との界面に微小なボイドを生じ、さらに、Cu と Sn の相互拡散速度

の不均一さによりめっき界面にボイドの成長が促進され、結局めっき層と素材との間の密着性を損なって、電気接続性の悪化に及んだと考えられる(図 5e, f と 図 11e, f, 図 3)。それに対して、Sn/Ag 多層めっきは、Ag の内部への拡散により Cu の外部への拡散を抑制し、 Cu_6Sn_5 から Cu_3Sn への合金化進行を遅らせ、晶型転換による体積変化の過程も緩やかになるため、めっき界面でのボイドの生成が抑制される(図 5b, c と 図 11b, c)。さらに、内部へ拡散する Ag はめっき界面に Ag 微粒子として濃縮し、界面での空間をある程度補充するとともにアンカー効果にもなるため、めっき層と素地との間の密着性が向上され、結果的にめっき材全体の電気接続性を改善できたと考えられる。

4. 結 言

本研究では次世代超高耐熱自動車端子材を目指して、銅合金基材上への Sn/Ag 多層めっきを用い、通常の Sn-RF めっきを対照にし、 150°C 、 175°C および 200°C で 120 h から 3000 h まで加速耐熱試験を行い、Sn/Ag 多層めっきの高温時接触抵抗安定性およびその耐熱メカニズムを検討した。

その結果、通常の Sn-RF めっきは 200°C で 500 h 保持すると抵抗が上昇するのに対し、Sn/Ag 多層めっきは 3000 h 保持しても、初期めっきと同程度の $1 \text{ m}\Omega$ 台の低い電気接触抵抗値を保持でき、極めて安定な電気接続性を有することが認められた。特に、低荷重側において、Sn-RF めっきは温度と時間とともに、導通に必要な荷重が顕著に増加するのに対し、Sn/Ag 多層めっきは低荷重側の接触抵抗の上昇が少なく、荷重変化によらず安定な導電性を維持でき、現時点で Sn 系めっきにおいて最も優れる耐熱めっきだと思われる。

また、Sn/Ag 多層めっきの耐熱メカニズムは、(a) 導電性と耐酸化性の良い Ag_3Sn 粒子が、高温環境における Cu-Sn 金属間化合物の酸化にも関わらず、導電通路として作用しめっき層表面の電気接続安定性を保持すること、(b) Cu-Sn 合金中への Ag の固溶によりめっき層表面の全面酸化を抑制すること、(c) Ag のめっき層内部への拡散により、素材からの Cu の熱拡散を抑え、 Cu_6Sn_5 から Cu_3Sn へ結晶転換を緩和すること、(d) めっき界面への Ag 拡散と濃縮によりめっき界面のボイド生成を抑制してめっき層と基材の密着性が向上すること、が挙げられると考えられる。

Sn/Ag 多層めっき材は、貴金属めっきより低コスト、かつ省貴金属化の Pb フリーめっき材であり、特に高温環境において優れた耐熱性を有するため、次世代超高耐熱めっき材として一般車、ハイブリッド車および電気自動車向けの小型多極端子から大型大電流端子までの幅広い応用が期待される。

(Received May 12, 2011 ; Accepted August 23, 2011)

文 献

- 1) T. Hara, M. Suzuki ; *Kobe Steel Eng. Reports*, **54**, (1), 9 (2004).
- 2) Y. Masago, K. Taira ; *Kobe Steel Eng. Reports*, **59**, (1), 133 (2009).
- 3) I. Buresch, J. Ganz, K. Kaspar ; 21. International Conference on Electrical Contacts, Zürich, (09/2002).
- 4) T. Hara, M. Nishimura ; *J. Jpn. Copper & Copper Alloys*, **42**, 179 (2003).

- 5) H. Narieda, Y. Suzuki, Y. Inohana, A. Sugawara, T. Ozaki ; *J. Jpn. Copper & Copper Alloys*, **41**, 214 (2008).
 - 6) S.-Z. Chu, J. Kumagai ; *J. Jpn. Copper & Copper Alloys*, **47**, 112 (2008).
 - 7) S.-Z. Chu, T. Okita, T. Sakurai, J. Kumagai ; *J. Jpn. Copper & Copper Alloys*, **48**, 112 (2009).
 - 8) S. Arai, T. Watanabe ; *J. Jpn. Inst. Metals*, **60**, (12), 1149 (1996).
 - 9) S. Arai, T. Watanabe ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **49**, (1), 73 (1998).
 - 10) T. Ise, M. Yuasa, I. Sekine, Y. Sgindou ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **49**, (12), 68 (1998).
 - 11) H. Nawafune, K. Shiba, S. Mizumoto, T. Takeuchi, K. Aoki ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **51**, (12), 54 (2000).
 - 12) S. Arai, N. Kaneko, N. Shinohara ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **52**, 369 (2001).
 - 13) N. Kaneko, Y. Shiraya, S. Arai, N. Shinohara ; *Electrochemistry*, **71**, (5), 322 (2003).
 - 14) W. J. Boettinger, C. E. Johnson, L. A. Bendersky, K.-W. Moon, M. E. Williams, G. R. Stanford ; *Acta Materialia*, **53**, 5033 (2005).
 - 15) H. Nakano, S. Oue, M. Uranaka, M. Masuda, H. Fukushima, Y. Saka, S. Sawada, Y. Hattori ; *J. Jpn. Inst. Metals*, **73**, (8), 622 (2009).
 - 16) H. Tanaka, Y. Ogiwara ; *J. Jpn. Copper & Copper Alloys*, **43**, 256 (2004).
 - 17) I. Beresch ; 2nd Symposium Connectors, Lemgo, March 04-05, (2009).
 - 18) H. Nakano, S. Oue, D. Yoshihara, H. Fukushima, Y. Saka, S. Sawada, Y. Hattori ; *J. Jpn. Inst. Metals*, **75**, (1), 61 (2010).
- ~~~~~