



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년09월20일
(11) 등록번호 10-1900793
(24) 등록일자 2018년09월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25D 5/50 (2006.01) C23C 22/07 (2006.01)
C25D 3/30 (2006.01) C25D 3/38 (2006.01)
C25D 3/56 (2006.01) C25D 3/60 (2006.01)
C25D 5/12 (2006.01) C25D 5/34 (2006.01)
C25D 5/48 (2006.01) C25F 1/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C25D 5/505 (2013.01)
C23C 22/07 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0071794

(22) 출원일자 2017년06월08일

심사청구일자 2017년06월08일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020160070469 A*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 9 항

(73) 특허권자

주식회사 풍산

경기도 평택시 포승읍 평택항로156번길 134

(72) 발명자

박철민

울산광역시 남구 굴화4길 20, 111동 1604호(무거동, 굴화주공1차아파트)

남효문

울산광역시 남구 장검1길 21-34, 502호(무거동, 선진아트맨션)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김용인

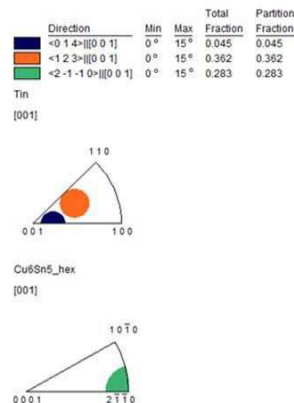
심사관 : 김재중

(54) 발명의 명칭 전기·전자, 자동차 부품용 동합금의 주석 도금 방법 및 이로부터 제조된 동합금의 주석 도금재

(57) 요약

본 발명은 삽입력, 내열박리성, 납땜성이 우수한 전기·전자 및 자동차 부품용 동합금을 주석 도금하는 방법 및 이로부터 제조된 동합금의 주석 도금재를 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C25D 3/30 (2013.01)
C25D 3/38 (2013.01)
C25D 3/562 (2013.01)
C25D 3/60 (2013.01)
C25D 5/12 (2013.01)
C25D 5/34 (2013.01)
C25D 5/48 (2013.01)
C25F 1/00 (2013.01)

(72) 발명자

이범재

울산광역시 울주군 범서읍 굴화1길 55, 106동 150
2호(굴화 강변 월드메르디앙)

김효영

울산광역시 남구 두왕로190번길 75, 1201호(
선암동, 선암SKView아파트)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020120023185 A*
JP2013174008 A
JP01048355 B2
KR1020160029033 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

전기·전자 또는 자동차 부품용 동합금의 주석 도금 방법으로서,

(a) 동합금 모재를 전해 탈지 및 산세하는 단계,

(b) 수득된 생성물을 구리 하지 도금하는 단계,

(c) 수득된 생성물을 주석 또는 주석 합금을 도금하는 단계,

(d) 수득된 생성물을 표면처리제를 미스트 분사하여 표면처리하는 단계, 및

(e) 수득된 생성물을 대기 분위기에서 200~250℃에서 1~30초 동안 실시하는 1단계 열처리, 및 300~700℃에서 3~1200초 동안 실시하는 2단계 열처리를 포함하는 2단계의 리플로우 처리 단계

를 포함하고,

주석 및 주석 합금 도금층 표면에 탄소(C), 인(P), 산소(O) 화합물이 존재하며, 상기 성분에 대한 관계식이 $0.5 < (C+P)/O < 2.5$ 를 만족하며, 수득된 동합금의 주석 도금층은 주석 및 주석 합금의 단면의 EBSD 분석 결과, Cu-Sn 화합물(Cu₆Sn₅)의 <2-1-10>||[001] 결정방향 분율 10~60%, 주석 또는 주석 합금층의 <123>||[001] 결정방향 분율 10~60%, 및 <014>||[001] 결정방향 분율 10% 이하인 것인, 전기·전자 또는 자동차 부품용 동합금의 주석 도금 방법.

청구항 2

제 1 항에서,

상기 (b) 구리 하지 도금 전 또는 후에, 니켈 도금을 실시하는 단계를 더 포함하는 것인 전기·전자 또는 자동차 부품용 동합금의 주석 도금 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

니켈 도금층의 XRD 분석 시, {111}, {002}, {022} 결정면에서 {002}, {111} 결정면의 강도비는 $1.25 < I\{002\}/I\{111\} < 2$ 를 만족하며, {002}, {022}의 결정면의 강도비는 $I\{002\}/I\{022\} > 10$ 를 만족하는 것인 전기·전자 또는 자동차 부품용 동합금의 주석 도금 방법.

청구항 4

제 1 항에서,

상기 표면처리제는 인산과 인산 에스테르, 아인산과 아인산 에스테르, 및 차아인산과 차아인산 에스테르로 이루어진 그룹 중에서 선택된 적어도 하나이고, 상기 표면처리제의 농도는 2~10g/mL인 것인 전기·전자 또는 자동차 부품용 동합금의 주석 도금 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

하지 도금의 두께는 0.1~2.0μm이고, 하지 도금은 구리 도금을 의미하는 것인 전기·전자 또는 자동차 부품용 동합금의 주석 도금 방법.

청구항 6

제 2 항에 있어서,

하지 도금은 0.1~2.0 μm 이고, 구리 도금 및 니켈 도금을 의미하는 것인 전기·전자 또는 자동차 부품용 동합금의 주석 도금 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

주석 도금층의 두께는 0.2~3.0 μm 이고, 리플로우 처리 후 Cu-Sn 화합물의 두께는 0.1~1.5 μm 이고, 주석의 두께는 0.1~1.5 μm 인 것인 전기·전자 또는 자동차 부품용 동합금의 주석 도금 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

주석 도금층은 Sn, Sn-Ag, Sn-Bi, Sn-Zn, Sn-Pb 또는 이들의 조합에서 선택되는 것인 전기·전자 또는 자동차 부품용 동합금의 주석 도금 방법.

청구항 9

제 2 항에 있어서,

니켈 도금층은 Ni, Ni-Pd, Ni-Co, Ni-Sn, Ni-P 또는 이들의 조합에서 선택되는 것인 전기·전자 또는 자동차 부품용 동합금의 주석 도금 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전기·전자, 자동차 부품용 동합금의 주석 도금 방법 및 이로부터 제조된 동합금의 주석 도금재에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 동을 포함한 동합금의 주석 도금재는 전기·전자, 자동차용 커넥터, 단자 릴레이, 스위치용 부품 등으로 주로 사용된다. 이러한 전기·전자, 자동차 부품은 경우에 따라 자동차 엔진룸과 같은 극단적인 사용 환경에서 사용되는데, 이때 주위 온도가 125~150 $^{\circ}\text{C}$ 까지 상승하므로, 시간 지날수록 열화에 의해 Cu-Sn 화합물이 도금 표면으로 확산이 이루어지고 주석 도금층의 면적이 최소화되어, 주석 도금층의 내식성, 접촉 저항, 납땀성 등의 특성이 나빠지게 된다. 특히 최근 경향인 단자 소형화에 따라 동합금 소재의 두께가 점점 얇아지는 경향이 있는데, 부품 두께가 얇아질수록 소재 자체의 열전도성이 높아져서 주석 도금층의 열화가 가속화되므로, 주석 도금층의 박리 현상이 더욱 일어나기 쉬워진다. 즉, 이와 같은 환경에서는 동 또는 동합금의 주석 도금층의 내열 박리성이 더욱 요구된다.

[0003] 또한 전기·전자, 자동차용 커넥터, 단자 릴레이, 스위치용 부품의 소형화에 따라 이들을 구성하는 단자의 핀수가 계속 증가하는 추세이며, 이에 따라 단자 조립 시 삽입력이 현장 작업자들에게 중요한 문제가 된다. 구체적으로, 예를 들어, 자동차 조립 시 200개 이상의 단자를 반복 조립하게 되는데, 단자에 걸리는 삽입력이 과다할 때 작업자의 근골격계에 무리가 가고, 심지어 근골격계 질환을 유발할 수 있다. 따라서, 선진국의 자동차 업계에서는 단자당 걸리는 삽입력을 규제하고 있다. 이 때문에 단자 업체에서 부품 형상 설계 최적화를 통하여 삽입력을 개선해오고 있으나, 설계 최적화로 극복할 수 있는 한계 시점에 다다르고 있다. 따라서 단자용 동합금의 주석 도금층의 마찰저항을 감소시켜 삽입력을 저감하기 위해 최근에는 많은 연구가 이루어지고 있다.

[0004] 일본 특허 출원 번호 제2013-071988호는 주석 피복 중의 표면에 Cu-Sn 화합물이 피복 합금층의 표면 면적율에 3~75%를 차지하며, Cu-Sn 화합물의 평균 결정 입경이 2 μm 미만으로 하고, 표면의 거칠기 Ra를 3.0 μm 이하로 제

어하여, 표면 마찰을 감소시켜 삽입력 저감을 구현하였다.

[0005] 일본 특허 출원 번호 제2013-001484호는 뛰어난 전기 연결 특성을 발휘하면서 동마찰 계수를 0.3 이하로 저감하고, 삽입-제외성에 뛰어난 주석 도금 동합금 단자 재료 및 그의 제조방법을 제공하는 발명으로, Cu 또는 Cu 합금으로부터 이루어지는 기재상의 표면에 Sn계 표면층이 형성되어, 해당 Sn계 표면층과 상기 기재와의 사이에 Ni를 함유하는 CuNiSn 합금층이 형성된 주석 도금 동합금 단자 재료이며, 상기 CuNiSn 합금층은 Ni를 10at% 이상 40at% 이하로 포함하고, 단면 지름 0.1 μ m 이상 0.8 μ m 이하, 종횡비 1.5 이상이 미세한 주상 결정의 CuNiSn 합금 입자와, 단면지름이 0.8 μ m을 넘는 거칠고 영성한 CuNiSn 합금입자에 의해 구성되고, 또한 Sn계 표면층의 평균 두께가 0.2 μ m 이상 0.6 μ m 이하이며, Sn계 표면층의 표면에 노출하는 CuNiSn 합금층의 면적율이 10% 이상 40% 이하이며, 동마찰 계수가 0.3 이하인 것을 특징으로 한다.

[0006] 그러나 CuNiSn 합금층을 표면에 노출시키는 것은 동마찰계수를 저감시키는 효과는 있지만, 표면의 내열박리성 및 납땀성이 오히려 떨어지는 문제점이 있다.

[0007] 즉, 상술한 일본 특허 출원 번호 제2013-071988호, 및 일본 특허 출원 번호 제2013-001484호와 같이, 기존에 사용된 동합금의 주석 도금 방법은 구리 도금 또는 니켈 도금과 구리 도금을 혼합한 하지 도금 후, 주석 도금을 순차적으로 실시하고, 리플로우 처리를 통하여 주석 피복 중에 Cu-Sn 화합물 또는 CuSnNi 화합물을 노출시켜서 삽입력을 저감시키는 방식이지만, 이 경우 주석층의 면적율이 상대적으로 낮아지므로, 주석층의 내열박리성 및 납땀성이 떨어지는 문제가 발생한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 상술한 문제점들을 해결하기 위하여, 본 발명에서는 낮은 삽입력을 유지하면서도 동시에 내열박리성과 납땀성이 우수한 동합금 주석 도금 방법 및 이로부터 제조된 동합금 주석 도금재를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 (a) 동합금 모재를 전해 탈지 및 산세하는 단계, (b) 수득된 생성물을 구리 하지 도금하는 단계, (c) 수득된 생성물을 주석 또는 주석 합금을 도금하는 단계, (d) 수득된 생성물을 표면처리제를 미스트 분사하여 표면처리하는 단계, 및 (e) 수득된 생성물을 200~250 $^{\circ}$ C에서 1~30초 동안 실시하는 1단계 열처리, 및 300~700 $^{\circ}$ C에서 3~1200초 동안 실시하는 2단계 열처리를 포함하는 2단계의 리플로우 처리 단계를 포함하고, 수득된 동합금의 주석 도금재는 주석 및 주석 합금의 단면의 EBSD 분석 결과, Cu-Sn 화합물(Cu₆Sn₅)의 <2-1-10>||[001] 결정방향 분율 10~60%, 주석 또는 주석 합금층의 <123>||[001] 결정방향 분율 10~60%, 및 <014>||[001] 결정방향 분율 10% 이하인 것인, 전기·전자 또는 자동차 부품용 동합금의 주석 도금 방법을 제공한다. 또한, 상기 (b) 구리 하지 도금 전 또는 후에, 니켈 도금을 실시하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 니켈 도금층은 XRD 분석 시, {111}, {002}, {022} 결정면에서 {002}, {111} 결정면의 강도비는 1.25<I{002}/I{111}>2를 만족하며, {002}, {022}의 결정면의 강도비는 I{002}/I{022}>10를 만족한다. 상기 표면처리제는 인산과 인산 에스테르, 아인산과 아인산 에스테르, 및 차아인산과 차아인산 에스테르로 이루어진 그룹 중에서 선택된 적어도 하나이고, 상기 표면처리제의 농도는 2~10g/mL이다. 상기 주석 및 주석 합금 도금층 표면에 탄소(C), 인(P), 산소(O) 화합물이 존재하며, 상기 성분에 대한 관계식이 0.5<(C+P)/O<2.5이다. 하지 도금의 두께는 0.1~2.0 μ m이고, 하지 도금은 구리 도금을 의미하거나, 또는 하지 도금은 0.1~2.0 μ m이고, 구리 도금 및 니켈 도금을 의미할 수 있다. 주석 도금층의 두께는 0.2~3.0 μ m이고, 리플로우 처리 후 Cu-Sn 화합물의 두께는 0.1~1.5 μ m이고, 주석의 두께는 0.1~1.5 μ m이다. 주석 도금층은 Sn, Sn-Ag, Sn-Bi, Sn-Zn, Sn-Pb 또는 이들의 조합에서 선택된다. 니켈 도금층은 Ni, Ni-Pd, Ni-Co, Ni-Sn, Ni-P 또는 이들의 조합에서 선택된다.

[0010] 본 발명은 또한 상술한 전기·전자 또는 자동차 부품용 동합금 주석 도금재의 제조 방법에 따라 제조된 전기·전자 또는 자동차 부품용 동합금 주석 도금재를 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명은 삽입력은 저감하며, 내열박리성 및 납땀성이 우수한 전기·전자, 자동차 부품용 동합금의 주석 도금 방법 및 이로부터 제조된 동합금의 주석 도금재를 제공할 수 있다. 또한 상기 방법을 통해 동합금의 주석 도금 제조 비용을 절감할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0012] 도 1은 각각 실시예 4에 따른 동합금 주석 도금층의 단면에 존재하는 Cu-Sn 화합물(Cu₆Sn₅)의 <2-1-10>|[001] 결정방향의 EBSD 사용한 분율 측정 결과 및 동합금 주석 도금층의 단면에 존재하는 Sn층 <123>|[001] 결정면 및 <014>|[001] 결정방향의 EBSD 사용한 분율 측정 결과이다.
- 도 2는 마찰계수 측정 장비의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 본 발명은 동을 포함한 동합금의 주석 도금 방법 및 이로부터 제조된 동합금 주석 도금체에 관한 것이다.
- [0014] 본 명세서에서는, 반대로 지시되지 않는 한, 용어 "동합금" 또는 "동합금재"는 상호 교환 가능하게 사용되며, 편의상 순동을 포함하는 것을 의미한다.
- [0015] 또한, 본 명세서에서는, 반대로 지시되지 않는 한, 특정한 "금속 도금층" 또는 "금속층"은 상호 교환 가능하게 사용되며, 편의상 해당 금속 및 그의 합금으로 이루어진 도금층을 포함하는 것을 의미한다.
- [0016] 본 발명에 따라서, 주석 도금의 대상이 되는 모재는 순동, 또는 인청동(Cu-Sn-P), 황동(Cu-Zn), 코르손(Corson)계 합금(Cu-Ni-Si), Cu-Fe-P계, 양백(Cu-Ni-Zn), 백동(Cu-Ni) 등과 같은 다양한 종류의 동합금이다. 모재는 일반적으로 판 형태로 제공되며, 필요에 따라 봉 또는 관 형태도 무관하다.
- [0017] 본 발명에 따르는 동합금의 주석 도금 방법은, (a) 동합금 모재를 전해 탈지 및 산세하는 단계, (b) 앞 단계에서 취득된 생성물을 구리 하지 도금하는 단계, (c) 앞 단계에서 취득된 생성물을 주석 또는 주석 합금을 도금하는 단계, (d) 앞 단계에서 취득된 생성물을 표면처리하는 단계, 및 (e) 앞 단계에서 취득된 생성물을 200~250℃에서 1~30초 동안 실시하는 1단계 열처리, 및 300~700℃에서 3~1200초 동안 실시하는 2단계 열처리를 포함하는 2단계의 리플로우 처리하는 단계를 포함한다. 상기 (b) 단계 전 또는 후에 니켈 또는 니켈 합금을 도금을 하는 단계를 추가할 수 있다. 또한, 각각의 단계 전·후에서는 순수한 물로써 약품을 세척하는 단계를 추가할 수 있다.
- [0018] 구체적으로, 상기 (a) 동합금 모재를 전해 탈지 및 산세하는 단계는, 동 또는 동합금 모재 상의 산화물이나 기름과 같은 오염물을 제거하는 단계이다. 전해 탈지 단계는, 예를 들어 전해 탈지 약품(예, UDC-5030L)을 물과 희석하여 대략 50~120g/L 농도로 실시할 수 있다. 산세 단계는 전해 탈지에서 제거하지 못한 산화물이나 수산화물과 같은 산성 수용액을 제거하는 단계로, 예를 들어 황산을 물에 희석한 농황산으로 실행할 수 있다. 전해 탈지 및 산세 단계는 당업자가 공지 기술을 활용할 수 있다.
- [0019] 상기 (b) 구리 하지 도금 단계는 모재 표면의 밀착성과 평활성을 증대시킴으로써, 이전 단계에서 취득된 동합금의 광택 불량, 거친 도금, 도금 박리와 같은 불량을 예방하는 단계이다. 예를 들어, 구리 하지 도금은 동하지 도금액은 CuSO₄(황산동) 140~180g/L 및 H₂SO₄(황산) 80~120g/L로 이루어지고, 시간 20~500초, 온도 30~60℃, 및 전류 1~10ASD의 조건으로 실시할 수 있다. 상기 동하지 도금액에서, 황산동(CuSO₄)은 지나치게 부족할 때에는, 원소재 표면에 동도금층이 균일하게 형성되지 못하므로, 이후 공정인 주석도금층 형성에서 주석도금의 광택 및 균일 전착성이 저하되어 국부적으로 거친 도금이 생성되는 등 도금 불량 발생될 가능성이 높다. 또한, 황산동이 지나치게 많을 때에는 황산의 농도가 높아져 전류밀도가 증가하고 그 결과로 황산동의 결정화가 발생된다.
- [0020] 한편, 내열성 향상을 위하여 필요에 따라 상기 (b) 구리 도금 단계의 전 또는 후에 니켈 도금을 실시할 수 있다. 여기서 니켈 도금은 니켈 또는 니켈 합금 도금을 의미할 수 있다. 니켈 또는 니켈 합금 도금액은, 예를 들어 설펠산 니켈 700~800g/L, 염화 니켈 3~10g/L, 붕산 30~60g/L 및 광택제 계열의 첨가제 5~20ml/L로 이루어질 수 있다. 상기 광택제 계열의 첨가제는 나프탈렌 또는 다이나이트로벤젠 설펠산(dinitrobenzene sulfonic acid, DNS)를 포함한 -C-SO₂-의 화학식을 가지는 유기 광택제에서 선택될 수 있다.
- [0021] 또한, 니켈/니켈 합금 도금은 온도 40~60℃, 전류 2~7ASD, 및 시간 10~1000초로 실시할 수 있다. 하지 도금층을 이루는 니켈층은 Ni, Ni-Pb 합금, Ni-Co 합금, Ni-Sn 합금, 또는 Ni-P 합금일 수 있다. 니켈 도금시, 전류가 2ASD 미만이거나 또는 시간이 10초 미만이면 니켈 하지의 결정 배향성 때문에 마찰력이 증가하여 삼입력이 오히려 나빠지고, 전류 7ASD 초과하거나 또는 시간 1000초를 초과하면 Ni층의 도금층의 응력의 증가로 인한 도금층의 취성이 발생한다.

- [0022] 상술한 바와 같이 도입된 니켈 도금층은 XRD 분석 시 {111}, {002}, {022} 결정면에서는 {002}, {111} 결정면의 강도비는 $1.25 < I_{\{002\}} / I_{\{111\}} < 2$ 를 만족하며, {002}, {022}의 결정면에서는 강도비는 $10 < I_{\{002\}} / I_{\{022\}}$ 를 동시에 만족한다. 상기 니켈 하지 도금층의 결정 배양성은 하기에서 더욱 상세하게 설명된다.
- [0023] 이어서, (c) 주석 또는 주석 합금을 도금하는 단계는 내식성 증대, 납땜성 개선에 중요한 공정이다. 주석 도금액은 당업계의 공지된 기술을 사용하여 준비할 수 있고, 예를 들어 유기산인 주석 메탄 설펜산(stannous methane sulfonate) 100~200ml/L, 유기산석인 메탄 설펜산(methane sulfonic acid) 100~200ml/L, 및 알코올이 포함된 휘발성 계열의 첨가제 50~150ml/L를 혼합하여 준비할 수 있다. 상기 알코올이 포함된 휘발성 계열의 첨가제는 아셀렌산, 아셀렌산 나트륨, 아비산 나트륨, 싸이오시안산 칼륨, 탄산납, 및 아연으로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상을 휘발성 알코올과 혼합한 것이다. 상기 첨가제는 조직 미세화 및 평활도를 확보할 수 있게 한다. 주석 도금은, 예컨대 온도 40~60℃, 전류 1~10ASD, 시간 10~1000초의 조건으로 실시할 수 있다. 주석 도금층의 종류는 Sn, Sn-Ag 합금, Sn-Bi 합금, Sn-Zn 합금 또는 Sn-Pb 합금에서 선택할 수 있다.
- [0024] 이어서, (d) 단계에서는 앞선 단계에서 수득된 생성물의 표면처리를 실시한다. 표면처리제는 인산염 계열 유기물인 표면처리제가 사용되며, 인산 및 인산 에스테르의 혼합 용액, 아인산 및 아인산 에스테르의 혼합 용액, 또는 차아인산 및 차아인산 에스테르의 혼합 용액 중에서 적어도 하나의 쌍이 선택될 수 있다. 혼합 비율은, 예를 들어 산과 에스테르가 1:2일 수 있다. 표면처리제는 상기 표면처리제를 수용액에 2~10g/ml로 희석하여 미스트 방식으로 사용할 수 있다.
- [0025] 상기 인산염 계열의 유기물인 표면처리제 약품은 Sn 도금 상에 균일하게 분포되어 주석 도금의 평활도를 증대시키며 삽입력을 저감시키는 역할을 한다. 표면처리제 약품의 농도는 2~10g/ml인데, 상기 표면처리제를 2g/ml 미만의 농도로 처리하는 경우, 도금층 표면의 충분한 산화막이 형성하지 않아서 마찰계수가 증대하며, 주석 도금층의 삽입력이 떨어지며, 상기 관계식 (C+P)/O도 0.5보다 낮다. 상기 표면처리제 약품의 농도가 10g/ml를 초과하면 얼룩이 형성하며 마찰계수가 증가하고, 납땜성이 저하되며, 하술되는 탄소(C), 인(P), 산소(O) 화합물(C, P, O 화합물)에 대한 관계식 (C+P)/O이 2.5를 초과한다.
- [0026] 상기 내용과 관련하여, 일반적으로 전기·전자, 자동차 부품용으로 요구되는 삽입력은 소재 도금층의 마찰계수로 표현할 수 있으며, 그 마찰계수 값이 0.4보다 작아야 하는 것으로 알려져 있다. 본 발명에서 도달하고자 하는 삽입력은 마찰계수 0.1 내지 0.4 범위이다. 상기 범위 내에서 도금층의 주요특성인 마찰계수뿐만 아니라 내열박리성, 납땜성이 동시에 만족되고 단자재로 적용될 수 있는 주석도금층의 특성이 유지될 수 있다. 상기 범위의 0.1보다 낮은 경우, 표면 처리 및 2단계 리플로우 처리 후 Cu-Sn 금속간 화합물이 분율이 증가하여 마찰계수는 양호하나 내열박리성, 납땜성이 불리하고, 0.4보다 높은 경우, Sn층의 분율이 높아져 내열박리성, 납땜성은 양호하나 마찰계수 측면에서는 불리하다.
- [0027] 납땜성은, 접음 시간이 3초 미만이면 통상적으로 전기전자 및 자동차용 소재로 바람직하게 사용할 수 있다. 본 발명에 따르는 동합금 주석 도금층에서 도달하고자 하는 납땜성의 접음 시간은 0.1초 내지 3초 범위이다. 상기 범위 내에서 Sn의 분율과 Sn-Cu 금속간 화합물의 분율을 최적 조건으로 조절하여 단자재로 적용될 수 있는 납땜성이 구현되며, 동시에 저삽입력에 유리한 마찰계수를 확보할 수 있다. 납땜성의 접음 시간이 0.1초 보다 짧은 경우, Sn의 분율이 많아 납땜성은 유리하나 경질의 Sn-Cu 금속간 화합물의 분율이 낮아져서 마찰계수가 측면에서 불리하고, 납땜성의 접음 시간이 3초보다 긴 경우, 경질의 Sn-Cu 금속간 화합물의 분율이 늘어나 마찰계수는 유리하나 납땜성은 불리하다.
- [0028] 본 발명에서 표면처리제는 미스트 방식을 사용한다. 일반적으로, 기존에 사용하던 표면 처리 방식으로는 담금질 또는 스프레이 방식이 있다. 담금질 방식은 생성물을 용액에 통과시킨 후 스퀴즈(squeeze) 작업을 하는데, 표면의 물기가 완전하게 제거되지 않기 때문에 생성물 표면에 얼룩이 발생한다. 스프레이 방식은, 스프레이가 표면처리제를 도금 표면에 균일하게 분사하지 못한다. 또한, 두 가지 방식 모두, 표면처리제 약품 탱크의 리사이클링(recycling) 문제와 공정 중 약품 오염 문제로 인하여, 생산성이 떨어지며 제조 비용이 많이 드는 단점이 있다. 본 발명에서는 기존의 담금질 방식이나 스프레이 방식이 아닌, 미스트 방식을 적용한다. 상기 미스트 방식은 약품과 공기의 혼합 방식으로 노즐을 통하여 분사되는 방식으로, 미세한 입자를 미량으로 주석 도금 표면에 균일하게 분사가능하여 약품의 흘러내림으로 인한 표면에 얼룩이 발생하는 것을 막을 수 있다. 또한, 약품의 소모량이 적고, 약품 탱크에 오염이 없으며, 표면처리제 약품 탱크의 교체 주기가 획기적으로 줄어들어 제조 비용을 절감할 수 있다. 상술한 표면처리 실시 후 2단계 리플로우 처리가 이어지므로, 별도의 열처리는 필요 없다.
- [0029] 이어서 (e) 단계에서는 앞선 단계에서 수득된 생성물에 2단계로 리플로우 처리한다. 1단계 열처리는 200~250℃에서 1~30초 동안 실시하고, 2단계 열처리는 300~700℃에서 3~1200초 동안 실시한다. 상기 1단계 열처리를 통하

여 주석 표면의 형성된 탄소(C), 인(P), 산소(O) 화합물의 형성을 안정화하며, 동시에 Cu-Sn 화합물(Cu₆Sn₅)의 <2-1-10>||[001] 결정방향의 성장을 촉진한다. 상기 2단계 열처리를 통하여, Sn 도금층의 <123>||[001] 결정방향을 성장시키며, <014>||[001] 결정방향 성장을 억제시킨다.

[0030] 상기 2단계 리플로우 처리에서, 1단계 열처리가 200℃ 미만 및 1초 미만에서 실시되거나, 또는 2단계 열처리가 300℃ 미만 및 3초 미만에서 실시되는 경우, 수득되는 Cu-Sn 화합물(Cu₆Sn₅)의 <2-1-10>||[001] 결정방향의 분율은 10% 이하가 되고, 주석 도금층의 <123>||[001] 결정방향의 분율은 10% 이하가 되며, 주석 도금층의 <014>||[001] 결정방향의 분율은 10%를 초과하여, 최종 수득되는 주석 도금층의 마찰계수가 증가된다. 상기 리플로우 처리에서, 1단계 열처리가 250℃ 초과 또는 30초 초과이거나, 또는 2단계 열처리가 700℃ 초과, 또는 1200초 초과인 경우, Cu-Sn 화합물(Cu₆Sn₅)의 <2-1-10>||[001] 결정방향의 분율은 60%를 초과되거나, 주석 합금층의 <123>||[001] 결정방향의 분율이 60%를 초과하면, 내열 박리성이 저하된다.

[0031] 또한 표면 처리 후 단일 단계인 1단계 리플로우 처리하는 경우를 2단계 리플로우 처리와 비교하였을 때, Cu-Sn 화합물(Cu₆Sn₅)의 <2-1-10>||[001] 결정방향의 분율이 10% 이하로 되며, 탄소(C), 인(P), 산소(O) 화합물의 형성에서 탄소(C)의 양이 증대하며 불안정한 화합물이 형성하여 관계식 (C+P)/O이 2.5를 초과하였다. 이에 따라 표면의 얼룩이 발생하며 마찰계수가 증가된다.

[0032] 상기 (e) 리플로우 단계에서, 상술한 2단계의 리플로우 열처리를 통해, 구리 하지, 또는 구리 하지와 니켈 합금 하지의 혼합 하지; 및 주석 도금층에 Cu-Sn 화합물(Cu₆Sn₅)의 결정방향의 성장이 촉진되며, 동시에 주석 도금층 표면에서 인산염 계열의 탄소(C), 인(P), 산소(O) 화합물이 형성된다. 보다 구체적으로, 상기 화합물은 상기 표면의 리플로우 단계를 거쳐 Sn 도금층과 반응하여 윤활성을 갖는 화합물이 표면 상에 산화물 형태로 형성되는데, 상기 화합물은 FE-SEM/EDS로 화합물 원소 성분 확인 결과 탄소, 인, 산소 화합물을 포함하며, 상기 화합물의 윤활성으로 인해 최종 생성된 동합금 주석 도금층의 삽입력, 내열박리성 및 납땀성을 동시에 확보할 수 있다.

[0033] 이때 상기 화합물의 탄소(C), 인(P), 산소(O)의 함량은 관계식 $0.5 < (C+P)/O < 2.5$ 를 만족시킨다. 상기 화합물의 (C+P)/O 값이 2.5 이상인 경우 표면의 납땀성이 떨어지며, (C+P)/O 값이 0.5 이하인 경우에는 삽입력이 떨어진다.

[0034] 최근, 마찰계수를 저감시키기 위하여 대표적으로 두 가지 방식이 사용되고 있다. 첫 번째 방식은 주석 도금 후 1단계 리플로우 처리를 통하여 주석 도금층의 피복 중에 생성된 Cu-Sn 화합물 또는 CuSnNi 화합물을 노출시켜서 삽입력을 저감시키는 방식으로, 이 경우 주석층의 면적율이 상대적으로 낮아지므로 주석층의 내열박리성 및 납땀성이 떨어지는 문제가 발생한다. 두 번째 방식은 주석 도금 열처리 후, Ag 도금과 같은 후처리 방식이 있다. 이 경우에는 내열성과 같은 부족한 물성을 보충하기 위한 공정으로 Ag 도금을 실행하므로 제조 공정 추가 및 Ag의 원재료로 인한 비용이 증대하는 단점이 있다.

[0035] 본 발명에 따르는 동합금 주석 도금 방법에서는, 주석 도금 후 표면에 표면처리제를 미스트 방식으로 균일하게 분사한 후, 2단계 리플로우 처리를 통하여 Cu-Sn 화합물층(Cu₆Sn₅)을 생성하고, Sn층의 결정 구조를 제어함으로써 주석 도금 표면의 마찰계수를 저감함으로써 우수한 납땀성, 내열박리성, 표면 광택을 가진 동합금 주석 도금층을 얻을 수 있다. 또한, 본 발명에 따르는 방법에서는 기존 방법과 비교시, 표면 처리제 약품의 2차 오염이 없으며, 표면 처리 후 별도의 열처리 없이 리플로우 처리를 실시함으로써 제조 비용도 줄일 수 있다.

[0036] 상술한 주석 도금 방법에 따라 생성된 동합금의 주석 도금층은 하기와 같은 특징을 가진다.

[0037] 1. 동합금 주석 도금층의 결정방향 분율

[0038] 상술한 방법에 따라 도금된 동합금 주석 도금층의 표면에서, Cu-Sn 화합물(Cu₆Sn₅)의 <2-1-10>||[001] 결정방향의 분율은 10~60%이다. 또한, Sn층의 <123>||[001] 결정방향의 분율은 10~60%이며, <014>||[001] 결정방향의 분율은 10% 이하이다. 상기 3가지 조건을 만족하는 경우, 삽입력, 내열박리성, 납땀성이 동시에 우수하다. 이는 주석 도금층 표면의 형상뿐만 아니라, 단자의 삽입 과정에서 주석 도금층의 Cu-Sn 화합물(Cu₆Sn₅) 층의 <2-1-10>||[001] 결정방향, 및 Sn층의 <123>||[001] 결정방향의 분율 증가에 따라, 응력의 집중을 저감하여 마찰계수를 낮추어 삽입력 저감 효과가 있는 것으로 생각한다. 또한, <014>||[001] 결정방향은 <123>||[001] 결정방향의 성장 배열성과 반대로 움직이며, <014>||[001] 결정방향이 10% 넘어가는 범위에서는 삽입력이 떨어지는 경향이 있다.

[0039] 2. 표면처리 및 리플로우 후 생성된 화합물

[0040] 본 발명에서는 표면처리 및 리플로우 처리를 통하여 동합금의 주석 도금재 표면의 윤활성을 갖는 화합물을 형성하고, 상기 화합물은 FE-SEM/EDS로 화합물 원소 성분 분석한 결과, C, P, O 원소가 존재하며, 이때 관계식 $0.5 < (C+P)/O < 2.5$ 이 유지된다. 상기 범위 내에 있을 때, 상기 화합물은 도금재의 내열박리성, 납땜성에 영향을 미치지 않고, 단자의 삽입 과정에서 표면 에너지가 감소하기 때문에 삽입력이 저감된다.

[0041] 3. 니켈 하지 도금층의 결정 배양성

[0042] 선택적인 니켈 하지 도금 후, 도금재의 XRD 분석결과 피크의 강도에 따른 니켈 도금층의 결정면의 결정 배향은 회절강도 값으로 나타낼 수 있다. 본 발명에서 니켈 도금 후, XRD 분석을 위한 결정면은 {111}, {002}, {022} 면이다. 상술한 본 발명의 니켈 도금 단계, {002}, {111} 결정면의 강도비는 $1.25 < I\{002\}/I\{111\} < 2$ 를 만족하며, 동시에 {002}, {022}의 결정면의 강도비가 $I\{002\}/I\{022\} > 10$ 범위를 만족할 때 마찰계수, 내열박리성, 납땜성이 양호하다. 즉, 마찰력을 저감시키기 위해서는 표면 처리, 주석층 결정면 제어뿐만 아니라 하지층인 니켈 및 니켈합금의 결정면 제어도 중요하다.

[0043] 4. 하지 도금층의 두께

[0044] 주석 도금을 하기 전에 밀착성과 평활성을 높여 주기 위하여, 구리 하지 도금을 실시한다. 하지 도금을 실시하지 않을 경우에는 팽택 불량, 거친 도금, 도금 박리 등 다양한 결함이 발생할 수 있다. 본 발명에서는 동 및 동합금재의 표면에 하지 도금으로서 구리 도금을 실시하고, 선택적으로 상기 구리 도금 전 또는 후에, 니켈 또는 니켈합금 도금을 추가로 실시할 수 있다.

[0045] 구리 도금만 실시한 경우 전체 하지 두께의 합은 $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 이다. 상기 두께가 $0.1 \mu\text{m}$ 미만이면, 모재 소재의 원소의 확산으로 인한 내열박리성이 떨어지며, $2.0 \mu\text{m}$ 초과이면 Cu-Sn 금속간 화합물을 충분히 형성하지 못하여 마찰계수가 떨어진다.

[0046] 또한, 니켈 또는 니켈합금 도금을 추가하는 경우에도, 전체 하지 두께의 합은 $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 이다. 구리 하지 도금층의 위 또는 아래에 니켈 또는 니켈합금 도금을 포함하는 경우에도, 전체 하지 두께는 동일하게 $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 범위이다. 전체 하지 두께가 $0.1 \mu\text{m}$ 미만일 경우에는 고온 환경에서 동 소재 표면에서 주석도금층으로 Cu-Sn 금속간 화합물의 확산을 억제하기 어려워 내열박리성이 떨어지며, $2.0 \mu\text{m}$ 초과되면 후공정인 2단계 리플로우 처리 공정에서 Cu-Sn 금속간 화합물을 충분히 형성하지 못하여 마찰계수가 떨어진다. 니켈 하지 도금층이 존재하는 경우, 구리 하지 도금층과 니켈 하지 도금층의 비율은 전체 두께 범위 내에서 생성되는 한 당업자가 임의로 적절하게 조절할 수 있다.

[0047] 전체 하지 두께가 $0.1 \mu\text{m}$ 미만이면 모재 소재의 원소의 확산으로 인한 내열박리성이 떨어지며, $2.0 \mu\text{m}$ 을 초과하여도 주석 도금층의 Cu-Sn 금속간 화합물이 충분히 형성하지 못하여 오히려 마찰계수가 떨어진다.

[0048] 5. 주석 도금층의 두께

[0049] 본 발명에 따르면, 상술한 하지층 상에 주석 도금층을 형성한다. 주석 도금층의 총 두께는 $0.2 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 이다. 상술한 표면처리 및 리플로우 처리 후, Cu-Sn 화합물의 도금 두께는 $0.1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 이고, 주석의 두께도 $0.1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 이다. Cu-Sn 화합물의 도금층 두께가 $0.1 \mu\text{m}$ 미만이면 주석 도금 표면의 마찰력이 증가하며 $1.5 \mu\text{m}$ 를 초과하면 납땜성이 저하된다. 또한, 주석 두께는 $0.1 \mu\text{m}$ 미만이면 납땜성이 저하되며, 주석 두께가 $1.5 \mu\text{m}$ 를 초과하면 주석 도금 표면의 마찰력이 증가하여 삽입력이 저하된다.

[0051] 실시예

[0052] 실시예 1

[0053] 코르손계 합금(Cu-Ni-Si)의 구리 합금 모재를 크기 10cm x 10cm로 절단하였다. 상기 샘플을 전해 탈지 약품인, UDC-5030L을 70g/L을 농도로 실시한 후, 농황산 10% 농도로 10초간 산세 처리하였다((a) 전해 탈지 및 산세 처리 단계).

[0054] 이어서, CuSO_4 (황산동) 160g/L 및 H_2SO_4 (황산) 100g/L로 구성되는 동하지 도금액을 준비하고, 도금액 온도를 40°C , 전류는 2ASD로 하여 60초로 동안 동하지 도금을 실시하고, 생성된 구리 도금 두께는 $0.3 \mu\text{m}$ 이었다((b) 구리 도금 단계).

[0055] 그 후, 주석 도금은 유기산인 주석 메탄 설펜산(stannous methane sulfonate) 150ml/L, 유기산석인 메탄 설펜

산(ethane sulfonic acid) 150ml/L, 및 아셀렌산, 아셀란산 나트륨, 싸이오시안산 칼륨, 메탄올을 1:1:2:5로 혼합한 첨가제를 휘발성 알코올 계열과 혼합한 첨가제 80ml/L를 포함한 주석 도금액을 사용하여, 온도 30℃, 전류 2ASD에서 60초로 실시하였다. 그 결과, 주석 도금층 0.4 μ m가 생성되었다((c) 주석 도금 단계).

[0056] 이어서 수득된 생성물을, 표면처리제로서 인산과 인산 에스테르를 1:2의 혼합 용액을 5g/ml을 수용액과 혼합 후 미스트 방식으로 표면처리하였다((d) 표면처리 단계).

[0057] 리플로우 처리는 1단계 열처리에서 250℃x3초로, 2단계 열처리에서 550℃x15초로 실시하였다((e) 리플로우 단계).

[0058] 최종 수득된 시편을 발명에 1이라고 하였다.

[0059] 실시예 2

[0060] 실시예 1에 개시된 구리 하지 도금 단계 전에, 설펡산 니켈 750g/L, 염화 니켈 5g/L, 붕산 40g/L 및 유기 광택제인 ICN-600H(인천화학(한국, 인천)) 10ml/L를 사용하여 준비한 니켈 도금액을 이용하여, 도금 조건은 온도 55℃에서 전류는 3ASD, 도금 시간은 40초로 니켈 도금하는 단계를 추가한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 주석 도금계를 제조하여, 최종 수득된 시편을 발명에 2라고 하였다.

[0061] 실시예 3 내지 14

[0062] 실시예 1 또는 실시예 2를 참고하여, 표 1 및 표 2에 기재된 세부적인 제조 조건에 따라 실시예 3 내지 14를 수행하였다. 실시예 3 내지 14에 따라 각각 시편을 제작하여 발명에 3 내지 14로 명명하였다.

[0063] 비교예 1 내지 14

[0064] 상술한 실시예들과 유사한 방식으로, 표 1 및 표 2에 기재된 조건하에서 각각 시편을 제작하여 비교예 1 내지 14로 명명하였다.

표 1

[0065]

No.	하지				주석 또는 주석합금 도금 (리플로우 처리 전)		주석 또는 주석합금 도금 (표면처리 및 리플로우 처리 후)		
	도금순서			총하지두께 (μ m)	종류	두께 (μ m)	Cu-Sn 화합물 (μ m)	주석 (μ m)	
	구리	니켈 또는 니켈 합금	구리						
발명예	1	없음	없음	Cu	0.3	Sn	0.4	0.32	0.08
	2	없음	Ni	Cu	0.35	Sn	0.6	0.42	0.18
	3	없음	없음	Cu	0.3	Sn-Ag	0.8	0.53	0.27
	4	없음	없음	Cu	0.3	Sn	1.0	0.82	0.18
	5	없음	없음	Cu	0.3	Sn	1.2	0.85	0.35
	6	없음	Ni-Co	Cu	0.4	Sn-Bi	0.4	0.35	0.05
	7	없음	Ni	Cu	0.3	Sn	0.6	0.42	0.18
	8	없음	Ni	Cu	0.3	Sn	0.8	0.65	0.15
	9	없음	Ni-P	Cu	0.4	Sn	1.2	0.82	0.38
	10	없음	Ni	Cu	0.3	Sn	1.0	0.83	0.17
	11	Cu	Ni	없음	0.5	Sn-Bi	0.8	0.75	0.05
	12	Cu	Ni-P	없음	0.4	Sn	1.0	0.82	0.18
	13	Cu	Ni	없음	0.3	Sn-Ag	1.0	0.85	0.15
	14	Cu	Ni-Co	없음	0.3	Sn	1.2	0.82	0.38

비교예	1	없음	Ni	Cu	0.3	Sn	0.8	0.62	0.18
	2	Cu	Ni	없음	0.3	Sn	1.0	0.85	0.15
	3	없음	없음	Cu	0.3	Sn	0.8	0.23	0.57
	4	없음	Ni-P	Cu	0.3	Sn	1.0	0.95	0.05
	5	없음	없음	Cu	0.3	Sn-Ag	4.0	0.86	3.1
	6	Cu	Ni	없음	0.3	Sn	0.05	0.15	0.05
	7	없음	없음	Cu	0.3	Sn	1.0	0.81	0.19
	8	없음	Ni	Cu	0.3	Sn	1.0	0.85	0.15
	9	없음	없음	Cu	0.3	Sn	0.8	0.57	0.23
	10	없음	Ni	Cu	0.3	Sn	0.8	0.58	0.22
	11	없음	Ni	Cu	0.3	Sn	1.0	0.82	0.18
	12	없음	없음	Cu	0.3	Sn	1.0	0.81	0.19
	13	없음	Ni	Cu	0.3	Sn	1.0	0.83	0.17
	14	없음	Ni	Cu	0.3	Sn	1.0	0.80	0.20

표 2

No.	표면 처리 (인산+ 인산에스테르)		리플로우 조건				
	방식	약품농도 (g/ml)	1단계 열처리		2단계 열처리		
			온도 (℃)	시간 (초)	온도 (℃)	시간 (초)	
발명예	1	미스트	5	250	3	550	15
	2	미스트	5	250	3	550	15
	3	미스트	5	250	3	500	15
	4	미스트	5	250	3	550	10
	5	미스트	10	250	3	500	15
	6	미스트	5	250	3	550	15
	7	미스트	7	250	3	550	15
	8	미스트	7	250	3	550	15
	9	미스트	5	250	3	550	15
	10	미스트	7	250	3	600	10
	11	미스트	5	250	3	600	15
	12	미스트	7	250	3	650	20
	13	미스트	7	250	3	600	15
	14	미스트	5	250	3	550	20
비교예	1	미스트	1	250	3	550	8
	2	미스트	50	250	3	550	8
	3	미스트	7	100	1	350	2
	4	미스트	7	300	35	800	1500
	5	미스트	7	250	3	550	8
	6	미스트	7	250	3	550	8
	7	침적	7	250	3	550	15
	8	침적	7	250	3	550	15
	9	스프레이	7	250	3	550	15
	10	스프레이	7	250	3	550	15
	11	미스트	7	-	-	550	15
	12	미스트	7	-	-	550	15
	13	미스트	7	250	3	550	15
	14	미스트	7	250	3	550	15

[0068] 시험예

[0069] 상기 실시예 및 비교예에 따라 수득된 시료 각각에 대하여 하기 평가를 실시하였다. 각 시료에 대한 Cu-Sn 화합물(Cu₆Sn₅), Sn층 결정방향 분율 측정, 마찰계수 측정, 내열박리성, 납땜성, 도금 두께 측정, 표면 성분 분석,

XRD 분석은 다음의 방법으로 평가하였다.

- [0070] (1) Cu-Sn 화합물(Cu₆Sn₅), Sn층 결정방향 분율 측정
- [0071] 수득된 시편들을 이온 밀링(ion milling)을 통하여 단면 연마 후 FE-SEM의 EBSD 장비를 활용하여 측정 후 TSL OIM 분석기를 활용하여 결정방향 분율을 분석하였다. 결정면 분율은 EBSD 결과로부터 방위를 측정하여 분율을 계산하였다. 결과를 표 3에 개시하였다.
- [0072] (2) 마찰계수 측정
- [0073] 마찰계수는 삼입력을 나타내는 지표로서, 마찰계수 측정 장비 Triboger Type: 14FW(제조사: HEIDON, 일본, 도료 소재)를 활용하여 마찰계수를 측정하였다. Sn 도금층의 판시료 시료대 위에 고정시키고 도면의 접촉자는 ϕ 10mm 스테인리스 볼(Stainless ball)을 이용하였으며 하중은 30g으로 하였다. 시료대의 이동속도는 13mm/sec이며, 이동 거리는 10mm이다. 마찰계수 식은 $\mu = F/W$ 로 산출하였다. 결과를 표 3에 개시하였다. 본 발명에 따르는 시편의 경우, 마찰계수는 0.1 내지 0.4 범위에 해당된다.
- [0074] (3) 내열박리성
- [0075] 내열박리성은 하기 방법으로 판정하였다. 수득된 시편을 길이 60mm, 폭 10mm로 절단하여 180℃에서 1시간 가열한 후, 시편을 꺼내어 냉각 후 90도로 굽히고 다시 원래대로 핀다. 시편 굽힘 부분 내경부에 접착 테이프(3M Masking Tape, #851A)를 부착하여 밀착시킨 후, 곧이어 시편으로부터 제거하고 굽힘 부분 내경부를 광학 현미경으로 관찰하여 도금 표면에 박리 흔적이 없는 경우에는 양호로, 도금 표면에 뜯겨져 나갔을 경우에는 박리로 판정한다. 결과를 표 3에 개시하였다.
- [0076] (4) 주석 도금층의 납땀성
- [0077] 납땀성은 시편을 평형 시스템(일반적으로 스프링 시스템)에 매달고, 235±5℃의 용융 납납조 중에 규정한 깊이까지 끝 쪽으로 담근다. 담근 시편은 작용하는 부력과 표면 장력에 의해 생기는 수직방향의 합성력을 변환기로서 검출하여 고속 차트 기록계에 시간의 함수로서 연속적으로 기록하고, 소재 표면과 솔더(solder)와의 접촉각과 하중을 구하여 납땀성(접음 시간, 초)을 측정하였다. 수득된 결과를 표 3에 개시하였다.
- [0078] (5) 도금 두께 측정
- [0079] X-선 튜브로부터 발생한 1차 X-선이 시료표면에 조사되어 2차 형광 X-선이 발생된다. 소재의 표면으로부터 발생하는 2차 형광 X-선의 세기는 표면에 도금된 두께에 따라 비례하여 증감된다. 이러한 과정을 도금두께와 2차 형광 X-선의 세기와의 상관관계로 계산하여 도금층의 두께를 5회 측정된 후 평균값을 측정하였다. 구리 하지 도금층, 니켈 하지 도금층, 주석 도금층의 각각의 도금 두께는 표 1에 개시하였다.
- [0080] (6) 주석 도금층의 표면 성분 분석
- [0081] 표면 처리, 및 리플로우 처리한 시편의 표면을 이온 밀링한 후 FE-SEM/EDS를 통하여 성분을 분석하였다. 결과를 표 3에 개시하였다.
- [0082] (7) 니켈 도금층의 결정구조 XRD 분석
- [0083] 시편을 1cm x 1cm 절단 후 XRD를 통하여 니켈 도금층의 결정구조를 분석 후 High Score Plus기기(제조사: Panalytical, 네덜란드)를 활용하여 주요 피크(Peak)의 강도비를 계산하였다. 결과를 표 4에 개시하였다.
- [0084] (8) 표면 얼룩 발생 여부
- [0085] 시편을 5cm x 5cm 절단 후 광학 현미경을 통하여 시편 표면의 얼룩 발생 여부를 확인하였다. 육안 관찰 시 얼룩이 없을 경우 미발생, 얼룩이 존재할 경우 발생으로 판정하였다. 결과를 표 3에 개시하였다.

표 3

No.	Cu-Sn 화합물 (Cu ₆ Sn ₅)	주석, 주석합금 결정면 분율		마찰계수	내열박리성	얼룩	납땀성 (접음 시간, 초)	인산염 관계식 (C+P/O)
	결정면 분율	<2-1-10> [0 01]	<123> [00 1]					

발명예	1	28	36	6	0.32	양호	미발생	2.85	1.8
	2	33	35	5	0.25	양호	미발생	2.27	2.2
	3	33	41	5	0.21	양호	미발생	1.15	2.4
	4	28	36	5	0.35	양호	미발생	0.65	1.6
	5	25	35	4	0.33	양호	미발생	2.75	2.3
	6	32	38	7	0.18	양호	미발생	0.72	2.3
	7	35	37	5	0.25	양호	미발생	1.25	2.3
	8	32	43	3	0.23	양호	미발생	1.16	2.8
	9	35	42	4	0.27	양호	미발생	0.85	2.4
	10	38	40	3	0.28	양호	미발생	1.34	2.2
	11	34	38	3	0.28	양호	미발생	0.75	2.1
	12	37	41	4	0.29	양호	미발생	0.78	2.3
	13	35	42	5	0.25	양호	미발생	0.92	1.9
	14	36	41	5	0.23	양호	미발생	0.87	2.2
비교예	1	35	38	5	0.46	양호	미발생	2.25	0.3
	2	32	35	7	0.22	양호	발생	4.52	3.2
	3	4	5	18	0.53	양호	미발생	0.85	2.2
	4	73	68	2	0.19	박리	미발생	5.21	1.6
	5	8	9	15	0.43	양호	미발생	0.57	2.3
	6	68	72	3	0.28	박리	미발생	0.53	2.2
	7	33	41	5	0.39	양호	발생	4.35	3.1
	8	31	42	4	0.41	양호	발생	4.11	3.2
	9	32	38	6	0.42	양호	발생	3.23	2.8
	10	31	37	6	0.39	양호	발생	3.21	2.9
	11	8	35	5	0.43	양호	발생	1.15	3.0
	12	7	36	6	0.42	양호	발생	0.98	3.1
	13	35	41	3	0.42	양호	미발생	1.25	1.8
	14	36	40	4	0.29	불량	미발생	1.25	1.5

[0087] 실시예 1 내지 14에 따른 주석 도금제는 표 1, 표 2 및 표 3에서 확인할 수 있듯이, 마찰계수, 내열박리성, 납땀성 모두 양호하였다.

[0088] 반면에, 비교예 1은 인산염 계열의 농도가 1g/ml 첨가한 용액을 침지 후 리플로우를 통한 열처리 후 (C+P)/O 관계식 결과가 0.46으로 양호하지 못하였다. 비교예 2에서는 인산염 계열의 농도가 50g/ml 용액으로 표면처리, 리플로우 처리 후 (C+P)/O관계식은 3.2이었고, 납땀성이 4.52초로 불량하다. 비교예 3은 표면처리, 리플로우 처리 과정에서 1단계 열처리는 100℃에서 1초, 2단계 열처리는 200℃에서 2초 동안 실시되어 Cu-Sn 화합물(Cu₆Sn₅)의 <2-1-10>||[001] 결정방향 분율은 4%, 주석층의 <123>||[001] 결정방향 분율은 5%, <014>||[001] 결정방향 분율은 18%이며, 마찰계수가 0.53이므로 요구되는 특성을 갖추지 못하였다. 비교예 4는 표면 처리 후 리플로우 처리 과정에서 1단계 열처리에서는 300℃, 35초, 2단계 열처리에서는 800℃에서 1500초 동안 열처리를 실시하여, Cu-Sn 금속간 화합물(Cu₆Sn₅)의 <2-1-10>||[001] 결정방향 분율은 73% Sn층의 <123>||[001] 결정방향 분율은 68%, <014>||[001] 결정방향은 분율은 2%이며, 내열박리성 시험에서 박리가 일어났다. 비교예 5는 주석 합금 도금 두께를 4μm으로 주석층의 Cu-Sn 화합물(Cu₆Sn₅) <2-1-10>||[001] 결정방향 분율은 8% Sn층의 <123>||[001] 결정방향 분율은 9%, <014>||[001] 결정방향은 분율은 15%를 가지고 있으며, 마찰계수가 떨어졌다. 비교예 6에서는 주석 도금 두께를 0.05μm일 경우에는 내열박리성이 떨어졌다. 비교예 7 및 8은 침적 방식으로 표면 처리를 실시한 결과 표면의 얼룩의 발생으로 인한 표면의 얼룩이 발생하고 이로 인하여 마찰계수, 납땀성이 떨어지며, 인산염 관계식에서는 탄소 (C)의 증가로 인하여 (C+P)/O의 값이 2.5를 초과하였다. 비교예 9 및 10은 스프레이 방식을 통하여 표면 처리를 실시한 결과 미량 얼룩이 발생하여 마찰계수 납땀성이 떨어지며 탄소(C)로 인하여 (C+P)/O의 값이 2.5를 초과하였다. 비교예 10 및 11은 표면 처리 후 1단계 리플로우 처리를 실시한 결과 Cu-Sn 화합물(Cu₆Sn₅)의 <2-1-10> 결정방향의 분율이 10%이 이하였으며, 얼룩이 발생하며 200~250℃ 열처리 과정의 생략으로 인한 탄소(C), 인(P), 산소(O)의 결합이 안정하게 형성하지 못하고 (C+P)/O의 값이 2.5를 초과하였다.

[0089] 한편, 니켈 도금층을 XRD 분석하여 수득된 니켈 도금층의 {111}, {002}, {022} 결정면 강도비는 표 4에 표시하였다. {111}, {002}, {022} 결정면에서는 {002}, {111} 결정면의 강도비는 1.25<I{002}/I{111}>²를 만족하며,

{002}, {022}의 결정면에서는 강도비는 $10 < I\{002}/I\{022}$ 를 동시에 만족한다.

표 4

[0090]

No.		도금 조건		강도비	
		전류 (ASD)	시간 (Sec.)	$I\{002}/I\{111}$	$I\{002}/I\{022}$
발명예	8	3	40	1.8	13.6
	10	3	40	1.5	18
	12	3	40	1.5	13.5
비교예	13	1	4	2.9	6.7
	14	10	1500	1.1	1

[0091]

표 4에서 확인할 수 있듯이, 발명예 8, 10 및 12의 경우 전류 2~7ASD 범위, 시간 10~1000초 범위의 도금 조건을 만족하므로, 수득된 니켈 도금층의 XRD 결과에서, {002}, {111}, {022} 결정면에서, 강도비가 각각 $1.25 < I\{002}/I\{111} < 2$, 및 $I\{002}/I\{022} > 10$ 를 동시에 만족하므로, 생성된 주석 도금재의 마찰계수, 내열박리성, 납땀성이 모두 양호하였다.

[0092]

반면에, 비교예 13(전류: 1ASD, 시간 4초 이하)은 $I\{002}/I\{111}$ 는 2.9, $I\{002}/I\{022}$ 6.7를 형성하였으며, 마찰계수가 떨어졌다. 비교예 14(전류: 10ASD, 시간 1500초)는 수득된 주석 도금재의 $I\{002}/I\{111}$ 는 1.1, $I\{002}/I\{022}$ 1이었으며, 내열박리성이 열화되었다.




[0093]

본 발명에서는 삽입력, 내열박리성, 납땀성이 우수한 도금을 제조하기 위하여, 표면처리제를 미스트 방식으로 균일하게 적용하고, 주석 또는 주석 합금 표면에 탄소, 인, 산소 화합물을 형성하였으며, 2단계 리플로우 처리를 통하여 표면 상에 생성되는 Cu-Sn 화합물(Cu_6Sn_5), 및 Sn층의 결정 구조를 제어함으로써, 우수한 삽입력을 수득한다. 또한 리플로우 처리시 사용되는 표면처리제 재활용이 가능하고, 표면처리 후 별도의 열처리 없이 리플로우에서 2단계 열처리를 실시하여 제조 비용 측면에서도 유리하다.

도면

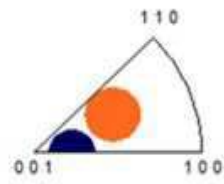
도면1



	Direction	Min	Max	Total Fraction	Partition Fraction
	$\langle 0\ 1\ 4 \rangle \ [0\ 0\ 1]$	0°	15°	0.045	0.045
	$\langle 1\ 2\ 3 \rangle \ [0\ 0\ 1]$	0°	15°	0.362	0.362
	$\langle 2\ -1\ -1\ 0 \rangle \ [0\ 0\ 1]$	0°	15°	0.283	0.283

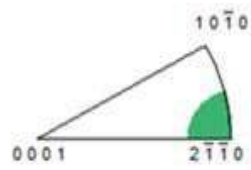
Tin

[001]



Cu6Sn5_hex

[001]



도면2

