

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C25D 15/00

(11) 공개번호   특2000-0005262  
(43) 공개일자   2000년01월25일

(21) 출원번호	10-1998-0707961	(87) 국제공개번호	WO 1997/38469
(22) 출원일자	1998년10월07일	(87) 국제공개일자	1997년10월16일
번역문제출일자	1998년10월07일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1997/05559		
(86) 국제출원출원일자	1997년04월04일		
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 국내특허 : 아일랜드 일본		
(30) 우선권 주장	08/627,542 1996년04월04일 미국(US)		
(71) 출원인	핸디 앤드 해르만   딕슨 폴 이.  미국, 매사추세츠 02760, 노쓰 아틀보로, 엘름 스트리트 72 소우자 테레세 알.		
(72) 발명자	미국, 로드아일랜드 02921, 크랜스톤, 70 킴벌리 레인 노섬 올바르 알렌 이.  미국, 로드아일랜드 02806, 바링톤, 10 매튜선 레인		
(74) 대리인	강명구		

**심사청구 : 없음**

**(54) 저마찰 연성 다층 전착물**

**요약**

본 발명은 분리가능한 전자 커넥터에 초기에 낮은 마찰계수와 낮은 삼입력 및 프레팅 부식을 갖는 감소된 마찰의 침전물을 제공하기 위해서 공침전된 비이온성 폴리머 입자를 포함하는 납, 주석, 은 또는 이의 합금으로된 표면층(4)을 포함하는 복합제품 및 그 제조방법에 관계한다. 폴리머 입자는 침전물의 마찰계수를 0.45이하로 감소시키기 위해서 0.1 내지 0.45 $\mu$ 의 직경을 가진다. 또한, 이 침전물은 탁원한 전기적 성질을 가지며 성공적으로 땀납될 수 있다. 본 발명은 또한 복합제품의 표면층(4)은 도금하기 위한 용액에도 관계하며 표면층(4)은 분리가능한 전자 커넥터의 삼입력과 프레팅 부식을 감소시킨다.

**대표도**

**도1**

**명세서**

**기술분야**

본 발명은 기관상의 다층 연성 금속 매트릭스 전착물에 관계하며 전착물은 전기도금에 의해 생성된다. 연성 금속 매트릭스 전착물은 주석, 납, 은 또는 폴리테트라플루오로에틸렌("PTFE")이나 기타 비이온성 불화탄소 수지 폴리머입자 공-침전물을 포함하는 이의 합금으로된 표면층을 포함하여서 침전물에 초기의 낮은 마찰계수를 제공하며, 이것은 더 높은 마찰계수를 갖는 물건의 부위를 노출하기 위해서 제거될 수 있다. 본 발명은 복합제품의 표면층을 도금하는 용액에도 관계하며, 표면층은 분리가능한 전자 커넥터의 삼입력과 프레팅 부식(fretting corrosion)을 감소시킨다.

**배경기술**

구리, 황동, 청동, 강철, 스텐레스강 등의 구리 또는 철 함유 합금과 같이 전기분야에 유용한 종래의 기관과 이러한 분야의 유용한 두께의 연성 금속 코팅은 0.60이상의 높은 마찰계수를 가진다. 기관 재료는 후속 적용되는 연성 매트릭스보다 더 단단하다. 주석, 납, 은 또는 이들의 합금은 전기성분의 다양한 성질을 향상시키기 위해서 기관상에 직접 도금된다.

플레이트 땀납이라 불리는 주석-납 합금 도금 방법은 과량의 불화붕산 및 붕산을 사용하여 불화붕산염으로서 이들 2개의 금속이 용액에 존재하게 하는 것이다. 더 매끈한 침전물을 얻기 위해서 펄톤, 글루, 젤라틴 또는 고기단백질과 같은 다양한 단백질을 첨가하는 것이 통상적이다. 펄톤을 포함하는 불화붕산염 기초 조(bath)가 통상 사용되며 더 매끈한 매트 침전물을 획득하는데 상업적으로 성공적이었다. 방향족 알칸 피리딘 화합물, 에틸렌 옥사이드, 습윤제 및 포름알데히드와 같은 다양한 광택제를 첨가함으로써 불화붕산염 기초조로 부터 더 광택이 나는 주석-납 땀납 침전물이 수득될 수 있다.

1 내지 5개의 탄소원자를 포함한 알칸 또는 알킬 술폰산이 전기도금용액에 사용될 수 있다(미국특허 제 2,525,942 호, Proell 참조). 수많은 특허는 침적물의 광택성, 침적물의 유용 전류 밀도 범위 또는 탭납성을 향상시키고 전기도금조의 성능을 향상시키기 위해서 다양한 첨가제의 사용을 기술한다(미국특허 제 4,565,609 호, 4,701,244 호, 5,066,367 호, Nobel).

전자 커넥터에서 사용하는 저마찰 코팅이 제안되었다. 예컨대, "니켈-폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 폴리머 복합물"이란 명칭의 G.N.K. Ramesh Babu ("Babu")의 문헌은 니켈-PTFE 복합물의 용도를 발표한다. Babu의 복합물은 25mL/L PTFE 현탁액을 포함하는 Watts 니켈조를 사용하여 수득된다. 복합물에서 PTFE의 부피%는 조에서 PTFE 농도와 전류밀도로 증가되고 조가 pH 3 및 50°C에서 6.0A/dm<sup>2</sup>으로 작동될 때 점착성이고 매끈하고 균질적이고 반 광택이 나는 침적물을 생성시킨다.

"전착된 구리 복합물의 마찰 및 마모특성"이란 명칭의 "Bhalla"의 문헌은 PTFE 입자가 구리 복합물 코팅에서 분산고체인 경우에 저마찰을 발표한다. Cu-PTFE 복합물이 최저의 마모지수를 보일지라도 2A/dm<sup>2</sup> 및 30°C에서 전착될 때 Cu-PTFE는 구리-흑연보다 더 높은 마찰계수를 가진다. 따라서 구리-흑연 복합물은 최상의 자체 윤활코팅이라는 결론을 내릴 수 있다.

"무전극 니켈 용액에 현탁된 PTFE 입자의 제타 포텐셜과 공침전"이란 명칭의 "Hu"의 문헌은 PTFE 입자의 제타 포텐셜이 기타 표면활성제가 분산물에 미치는 효과보다 긍정적이며 PTFE 입자는 저마찰 계수를 갖는 복합 필름을 제조할 때 Ni-P와 공침전하기 쉽다는 것을 발표한다.

그러나, 종래적인 주석, 납 및 주석-납 합금은 커넥터의 접촉부위와 주름부위를 포함하여 전자 커넥터의 부식 방지를 위해 선호되는 전기 마감처리제이다. 이들 종래적인 전기도금 재료의 주문제점은 주석, 납, 은 및 이의 합금의 마찰계수가 0.6 이상이라는 점이다.

베어링 표면의 마찰을 감소시키려는 시도로 미국특허 제 4,312,772 호는 예컨대 강철 금속지지부상에 소결함으로써 형성된 다공성 금속 또는 합금층을 발표한다. 다공성 금속 또는 합금층은 1 내지 25부피%의 불화납, 1 내지 30부피%의 납, 3 내지 30중량%의 납을 함유한 납-주석 합금이나 납-주석 합금, 나머지는 PTFE인 혼합물로 함침된 구리 또는 구리-기초 합금이다. 여기서, 불화납과 납, 납-주석 합금 또는 이의 혼합물의 총량은 2 내지 35부피%이다. 이 문헌은 PTFE의 높은 함량 때문에 불량한 전기적 특성을 가지며 전기 커넥터가 요구될때는 사용되지 않는다.

미국특허 제 4,098,654 호는 코팅층을 형성할 공침전된 금속과 폴리플루오로카본 수지 입자로된 전기도금조를 발표하는데, 10μ 미만의 크기를 갖는 양전하를 띤 불화탄소 입자는 양이온성 및 비이온성 불화탄소 계면활성제의 존재하에서 조에 분산유지된다.

종래의 납, 주석, 은 또는 이의 합금에서 나타나는 높은 마찰계수는 커넥터의 프레팅 부식뿐만 아니라 분리가능한 커넥터를 연결시키는데 필요한 높은 삽입력을 가져온다. 이러한 높은 삽입력은 더 큰 커넥터가 제조될 것을 필요로 하므로 전기성분의 크기를 증가시킨다. 높은 삽입력은 이러한 성분을 조립할 때 높은 파괴율을 가져오므로 모듈로 사용될 수 있는 커넥터의 수를 한정시킨다.

따라서, 미국특허 5,028,492 및 5,141,702 는 주석, 납, 주석/납 합금, 90% 이상의 주석함량을 가지는 주석/인동 합금과 주석/은 합금에서 선택된 연성 금속 매트릭스와 삽입 성분을 소켓에 삽입할 때 마찰을 줄이기 위해서 금속 매트릭스에 균일 분산된 폴리머 성분을 포함한 복합 코팅 제조용 조성물 및 제조방법에 관계한다. 선호되는 코팅은 주석 매트릭스에 0.5중량%의 폴리테트라플루오로에틸렌을 포함한다. 이들 조성물은 벌크 형태로 코팅으로서 커넥터상에 놓이거나 무전극 도금 또는 전기분해 도금에 의해서 위치된다.

금속 매트릭스에 폴리머 성분의 분산은 마찰 감소 및 윤활성에서 최소한의 이득으로 전기적 특성을 감소시킨다. 또한, 연성 금속 매트릭스에 마찰감소성분의 사용은 커넥터의 삽입을 용이하게 하지만 이의 제거도 쉬워서 불리하다. 따라서 필요한 것은 삽입을 위해 증가된 마찰감소, 연결을 유지하기 위해서 높은 마찰계수, 향상된 전기적 성질을 모두 가지는 성분이다.

#### 발명의 요약

본 발명은 전자 커넥터를 조립할 때 감소된 삽입력을 제공하기 위해서 초기에 감소된 마찰계수를 가지는 전기도금된 침적물을 제공한다. 삽입후 이러한 전착물의 마찰계수는 증가하여서 커넥터가 연결상태로 유지되게 한다. 이것은 양호한 전기적 연결이 형성되게 하여서 전자 성분의 소형화를 허용한다. 추가로, 장벽층과 감소된-마찰의 전착물은 분리가능한 커넥터의 프레팅 부식을 최소화한다.

이러한 잇점은 전기전도성 기판과 적어도 기판의 일부상에 침적되며 납, 주석, 은 또는 이의 합금과 0.1 내지 0.45μ의 직경을 가지는 공-침전된 폴리머 입자를 포함하는 표면층을 포함하는 복합제품을 제공함으로써 달성되며, 표면층은 침적물에 초기에 낮은 마찰계수를 제공하며 더 높은 마찰계수를 갖는 물건의 부위를 노출시키기 위해서 제거될 수 있기에 충분한 두께를 가짐을 특징으로 한다.

또다른 구체예에서, 물건은 적어도 기판 일부와 표면층 사이에 삽입된 적어도 하나의 중간층을 가진다. 선호되는 구체예에서 물건의 중간층은 기판상에 직접 침적되는 주석, 납, 은 또는 이의 합금으로된 전도성 금속이다. 전도성 금속은 1 내지 8μ의 두께를 가진다.

또다른 구체예에서, 중간층은 기판 및 표면층과 상이한 장벽층이며, 장벽층은 기판과 기질 사이에 이온이동을 감소시키기에 충분한 두께를 가진다. 선호되는 구체예에서 장벽층은 니켈, 코발트, 은, 철, 또는 이의 합금이며 0.5 내지 10μ의 총 두께로 존재한다. 또다른 구체예에서 장벽층은 기판상에 직접 침전되며 중간층이 장벽층 위로 침전된다. 중간층은 0.5 내지 8μ의 두께를 가질 수 있다.

표면층의 폴리머 입자는 적어도 4000 사이클에서 접촉 저항을 10밀리오옴 이하로 유지하면서 침적물의 마찰계수를 0.02 내지 0.45로 감소시키도록 5중량% 이상의 양으로 존재하는 불화탄소 입자이다.

또다른 구체예에서 본 발명은 전기전도성 기판과 위에서 기술된 하나의 층구조를 포함하는 복합 제품에 관계한다.

또한, 본 발명은 성분에 위에서 기술된 표면층을 제공함으로써 분리가능한 전자 성분을 조립하는데 필요한 힘을 감소시키는 방법을 제공하는데, 층은 성분의 적어도 일부상에 침적된다. 이 방법은 성분의 적어도 일부와 표면층 사이에 적어도 하나의 중간층을 삽입시키는 것을 포함한다. 중간층은 1 내지  $8\mu$ 의 두께를 가지는 주석, 납, 은 또는 이의 합금과 같은 기판상에 직접 침전되는 전도성 금속일 수 있다. 혹은, 중간층은 기판 및 표면층과 상이한 장벽층일 수 있다. 장벽층은 표면층과 기판 사이에 이온 이동을 감소시키기 위해 충분한 두께를 가진다. 장벽층은 니켈, 코발트, 은, 철 또는 이의 합금에서 선택되며 0.5 내지  $10\mu$ 의 총두께를 가진다.

필요하다면 장벽층은 기판상에 직접 침적되고 중간층이 장벽층위로 침적될 수 있다. 모든 방법에서 표면층은 알칼리 황산 또는 황산을 포함하는 용액을 사용한 도금에 의해 제공된다.

본 발명은 감소된 마찰의 납, 주석 또는 주석-납 공침전물을 도금하기 위한 용액에도 관계한다. 이 용액은 용액에 2 이하의 pH를 부여하기 위해 충분한 양으로 황산, 황산염 및 황산염, 매끈하고 침착성이고 균질적인 침전물을 침전시키기 위해 충분한 양으로 비발포성 비이온성 계면활성제, 주석 또는 납 금속을 침전시키기 위해 충분한 양으로 가용성 주석화합물 또는 납화합물, 불화탄소 입자를 포함하지 않은 침착물보다 낮은 마찰계수를 갖는 침착물을 형성하도록 납 또는 주석 금속과 함께 공침전하기 위해 충분한 양으로 존재하는  $0.1\mu$  내지  $0.45\mu$ 의 직경을 가지는 불화탄소 입자를 포함한다.

선호되는 구체예에서 산 성분은 메탄 황산, 에탄 황산 또는 프로판 황산이다. 또다른 구체예에서, 용액은 금속산화물 슬러지 형성을 감소시키기 위해 충분한 양으로 존재하는 항산화제를 더욱 포함한다. 선호되는 구체예에서 불화탄소 입자는 0.2 내지  $0.3\mu$ 의 직경을 가지며 용액의 10 내지 50중량%의 양으로 존재한다. 더욱 선호되는 구체예에서, 불화탄소 입자는 폴리테트라플루오로에틸렌을 포함하고 침착물의 마찰계수를 0.02 내지 0.8로 감소시키기 위해 충분한 양으로 존재한다.

### 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 복합제품의 구조를 보여준다.

#### \* 부호설명

- |           |           |
|-----------|-----------|
| 1 ... 기판  | 2 ... 중간층 |
| 3 ... 장벽층 | 4 ... 표면층 |

### 발명의 상세한 설명

본 발명은 복합제품의 표면층으로서 전자분야에 사용하는 감소된 마찰계수를 갖는 주석, 납, 은 및 이의 합금 침전물을 제공하기 위한 도금조 및 도금방법을 포함한다. 본 발명의 잇점은 전자 커넥터를 부착할 때 필요한 삽입력을 감소시키고 분리가능한 커넥터의 프레팅 부식을 감소시키며 원치않는 전자 커넥터의 제거를 한정시키는 마찰계수 증가능력을 포함한다.

본 발명은 연성 금속 매트릭스 침전물 표면층 또는 표면층이 금속 매트릭스의 최상부층을 형성하는 다층 금속 매트릭스를 제공함으로써 종래적인 전착물보다 낮게 마찰계수를 감소시킨다. 표면층은 기판의 적어도 일부상에 침전되며 주석, 납, 은 또는 이의 합금과  $0.1$  내지  $0.45\mu$ 의 직경을 갖는 공침전된 복수의 폴리머 입자를 포함하며, 표면층은 침전물에 비교적 낮은 초기 마찰계수를 제공하지만 더 높은 마찰계수를 갖는 물건부위를 노출시키기 위해서 제거될 수 있는 두께를 가진다.

본 발명의 또다른 구체예에서, 적어도 하나의 중간층이 기판과 표면층 사이에 포함된다. 이러한 복합제품은 기판의 적어도 일부상에 하나 이상의 중간층을 침전시키고 (기판의 모든 표면이 덮힐 수 있다) 최상부 중간층의 적어도 일부, 특히 중간층의 모든 표면상에 표면층을 침전시킴으로써 형성된다. 이러한 중간층은 기판과 다른 중간층 또는 표면층 사이에 이온 이동을 방지하는 금속 장벽층일 수 있다. 장벽은 다층 연성 금속 매트릭스의 중간층으로서 침전될 수 있지만 기판상에 직접 침전될 수 있다. 장벽층으로 적합한 유연하고 연성인 금속의 예로는 니켈, 코발트, 은, 철 또는 이의 합금 또는 이의 혼합물이다. 예컨대 스테레스강과 크롬 또는 코발트를 포함하는 기타 니켈-철 합금이 사용될 수 있다.

장벽층 침전은 공지된 방법으로 달성될 수 있다. 예컨대, 장벽층은 고온 주석 디핑으로 알려진 담금방법에 의해 기판 또는 다른 중간층상에 도금되고 이어서 에어 나이프를 사용하여 코팅을 평탄화하고 균일한 장벽층 침전물을 생성시킨다. 침전물의 무전극 도금 또는 전기도금이 활용될 수 있다. 하나의 장벽층이 적합할지라도 경우에 따라서는 다층 장벽층이 사용될 수 있다.

각 장벽층은 기판과 중간층 또는 표면층간의 이온 이동을 방지하기 위해 충분한 두께를 가져야 한다. 최소한의 유용한 두께는  $0.5\mu$  이상, 특히  $1\mu$  이상 ( $\sim 40\mu$  인치)이지만 각 장벽층의 최대 두께는 사용되는 연성 금속에 따라 좌우된다. 예컨대 은 장벽층은 최대  $8\mu$  ( $\sim 320\mu$  인치)를 가져야 한다. 그러나 장벽층의 두께가 증가하면 마찰계수도 증가한다. 또한, 장벽층은 너무 두꺼워서 너무 부드럽게 되거나 증가된 마찰계수를 가지게 됨이 없이 기판에 상당한 마찰 성질을 부여함을 방지하는 최대 두께를 가져야 한다. 장벽층 또는 장벽층과 중간층의 조합은 최종 마찰계수가 폴리머 입자가 공침전된 표면층의 침전으로 본 발명의 목적을 충족시키는 기판의 마찰계수보다 충분히 낮다면 특정 중간층보다 더 두꺼울 수 있다. 최대의 층두께의 예는 다음과 같다: 최대  $6\mu$  ( $\sim 240\mu$  인치) 두께의 주석층, 최대  $3\mu$  ( $\sim 120\mu$  인치) 두께의 니켈층. 따라서 주석 중간층은 1 내지  $6\mu$ , 특히 2 내지  $5\mu$ , 더더욱 3 내지  $4\mu$ 이며 니켈층은 1 내지  $3\mu$ , 특히 1.5 내지  $2.5\mu$ 의 두께를 가진다.

중간층 조합이 사용될 수 있다. 기판상에 침전된 제 1 층은 표면층이 금속간 화합물을 형성하는 경향을 감소시키는 재료로된 장벽층이다. 표면층이 주석을 포함하고 기판이 구리일 때 니켈로된 제 1 장벽층이 금속간 화합물 형성을 방지하도록 선호된다. 제 1 장벽층 두께는 0.5 내지  $10\mu$ , 특히 1 내지  $4\mu$ , 더더욱 1.5 내지  $3\mu$ 이다.

필요할 때 장벽층이거나 제 1 중간층일 수 있는 제 1 층상에 제 2 중간층 또는 추가 중간층이 침전될 수 있다. 제 2 층은 폴리머 입자가 없이 필요한 전기적 특성 또는 기타 침전물의 특성을 가지는 것이다. 이것은 더 얇은 표면층이 사용될 수 있게 하여서 수많은 싸이클 후에도 침전물이 제 2 중간층의 특성을 유지하게 한다. 이 층은 대체로 주석 또는 주석합금이지만 다른 연성금속이 중간층으로 사용하기에 적합할 수 있다. 이 층은 제 1 중간층과 유사한 두께를 가질 수 있다.

장벽층 또는 다른 중간층으로 초기에 도금된 기판에 표면층이 제공된다. 이를 위해서 가장 편리한 방법은 전기도금이다. 장벽층이 코팅된 기판은 주석, 비이온성 계면활성제, 향산화제, 폴리머 입자 현탁액, 납을 포함하는 알칼리술포산, 알칼리 황산 또는 알칼리술포산염 용액으로 준비된 도금조에 담긴다. 알칼리술포산 또는 황산, 알칼리술포산염은 저급 알칼리를 포함하며, 선회되는 알칼리는 메탄, 에탄 또는 프로판이며 메탄술포산이 비용 및 구매가능성 때문에 가장 선호된다. 이 용액은 2미만, 특히 1미만의 pH를 가지는 고산성이다.

중간층은 아래에 기술된 방법으로 도금될 수 있으며 이 방법은 주로 표면층 형성을 기술한다. 주석과 납은 금속 또는 합금형태로 첨가되어서 산과 반응하여 금속 술포산염을 형성한다. 또한, 주석과 납이 2가 금속염과 같은 가용성 화합물 형태로 알칼리술포산과 물의 용액에 첨가될 수 있다. 염화주석과 같이 다양한 염이 사용될 수 있지만 앞서 제조된 금속 술포산염 형태로 금속을 용액에 첨가하는 것이 이득이 된다. 이러한 특징은 전기도금 분야에 공지된다. 또한 당해분야의 통상의 지식을 가진 자는 주석, 납 또는 주석-납 합금 침전물 수득을 위해 첨가되는 금속의 양을 결정할 수 있을 것이다.

표면층 도금에 있어서 다른 금속에 비해서 주석을 사용하는 이유는 저렴한 가격, 부식방지 성질, 낮은 접촉 저항성, 땀납 재료에서 종래적인 사용 때문이다. 예컨대 니켈은 불량한(즉 높은) 접촉 저항성을 가지며 구리는 쉽게 부식한다. 그러나 땀납 재료에 단독으로 사용된 주석은 장시간후 특정온도 및 습도에서 휘스커를 형성한다. 따라서 주석-납 합금으로 납을 사용하는 것이 이득이 되는데, 그 이유는 주석 단독 사용시 일어나는 휘스커 형성을 방지하기 때문이다.

용액의 선회되는 알칼리술포산은 2 내지 40, 특히 5 내지 35, 더더욱 8 내지 30부피%를 차지한다. 주석 메탄술포네이트로서 주석은 1 내지 150, 특히 30 내지 130, 더더욱 60 내지 110g/l의 양으로 첨가된다. 납 메탄술포네이트로서 납은 0 내지 100, 특히 3 내지 80, 더더욱 6 내지 60g/l의 양으로 첨가된다. 필요한 전착물에 따라서 주석 단독, 납 단독 또는 이의 조합이 사용될 수 있다.

선회되는 계면활성제 또는 습윤제는 거품을 형성하지 않거나 매우 소량의 거품을 발생시키는 비이온성 계면활성제이다. 혼합 계면활성제가 전하를 가지지 않는 한 사용될 수도 있다. 양이온 계면활성제처럼 전하를 갖는 계면활성제는 침전물에 PTFE 입자의 균일 분산을 방해하므로 도금된 제품에 불량한 전기적 성질을 부여한다. 예컨대, 미국특허 4,880,507 및 4,994,155 에 기술된 비이온성 계면활성제가 사용될 수 있다. 계면활성제는 0.3 내지 25, 특히 0.4 내지 16, 더더욱 0.5 내지 10g/l의 양으로 존재한다. MASIL SF19 와 MACOL 300 계면활성제와 같은 계면활성제가 선회되며 이들은 단독 또는 조합으로 사용된다. 이러한 비이온 계면활성제는 실리콘 계면활성제와 폴리알카리 글리콜 계면활성제이다. 이 계면활성제는 PPG사로부터 구매가능하다(Pittsburgh, PA). 이러한 계면활성제의 조합은 표준 계면활성제보다 더 낮은 마찰을 갖는 더 매끈하고 더 점착성인 침전물을 가져오며 다층 연성 금속 매트릭스의 매우 얇은 표면층 도금을 촉진시킨다.

다양한 향산화제가 금속 슬러지 형성을 방지하는데 사용될 수 있지만 히드록시-페닐 화합물이 선호된다. 특히 이득이 되는 화합물은 피로카테콜, 히드로퀴논, 레소시놀, 플로로글루시놀, 피로갈올, 3-아미노 페놀, 히드로퀴논 황산 에스테르, 카테콜 등이다(미국특허 5,066,376, 5,094,726). 히드로퀴논, 레소시놀 또는 카테콜과 같이 디히드록시 치환 벤젠이 특히 사용된다. 가장 선호되는 향산화제는 히드로퀴논이다. 향산화제는 0.2 내지 2, 특히 0.5 내지 1.8, 더더욱 0.8 내지 1.6g/l의 양으로 첨가된다. 이들 향산화제는 4가 주석과 금속 술포산과 조합함으로써 주석의 산화를 지연시키는 주석 산화물 슬러지의 형성을 감소시키는 작용한다. 4가 주석 또는 슬러지의 감소는 향산화제가 다른 도금조 성분의 용해도에 악영향을 주거나 침전시킬 정도의 양으로 존재하지 않는 한 도금속도를 증가시킨다.

전기도금조는 금속과 공침전하는 폴리머 입자를 포함한다. 모든 폴리머 입자가 사용될 수 있지만 낮은 마찰과 윤활성 때문에 불화탄소 입자를 사용하는 것이 선호된다. 특히, PTFE 입자는 다른 불화탄소에 비해서 저렴한 가격과 손쉬운 구매가능성 때문에 선호된다. 최대 1μ의 입자크기가 적합하지만 입자는 0.1 내지 0.45, 특히 0.15 내지 0.35, 더더욱 0.2 내지 0.3μ의 직경을 가져야 한다.

더욱 선호되는 구체예에서 60% 수용액에서 TEFLON TE 3667-N 입자가 사용된다. 이 용액은 1 내지 50, 특히 2 내지 35, 더더욱 3 내지 20부피%의 양으로 첨가된다. 따라서, TEFLON TE 3667-N이 사용될 때 입자의 양은 0.5 내지 30부피%이다. 유사한 입자크기 및 양의 다른 불화탄소 입자가 사용될 수 있다. "PTFE"는 편의상 모든 적당한 폴리머 입자를 지칭한다.

본 발명의 도금용액은 다음 방법에 따라서 제조된다. 알칼리술포산, 주석산 염, 납산 염, 계면활성제 혼합물, 향산화제 및 PTFE 입자를 포함하는 각 성분이 임의의 순서로 수용액에 첨가된다. 선회되는 구체예에서 과량의 알칼리술포산에 주석, 납 또는 주석-납 합금 술포산염을 넣고 산함량은 필요한 pH로 조절하고 PTFE를 첨가하고 계면활성제 및 향산화제를 첨가하고 여과에 의해 비용해 물질을 제거하고 최종 필요한 부피까지 물로 희석하여 도금조가 준비된다. 도금과정에 필수적이지는 않지만 도금속도를 증가시키고 용액에 PTFE 입자를 균질 분산시키기 위해서 교반이 사용된다.

용액은 5 내지 200ASF(암페어/피트<sup>2</sup>), 특히 15 내지 180, 더더욱 25 내지 150ASF의 음극 전류밀도를 사용하여 도금되어서 매끈한 점착성 침전물을 생성한다. 전기 성분을 위해 적당한 두께의 기판이 사용될 수 있지만, 대체로 이들 기판은 구리, 황동, 청동, 강철, 스테인리스강 등의 구리 또는 철함유 합금이다. 기판금속은 기판상에 침전된 다층 연성 금속 매트릭스보다 일반적으로 더 단단하다. 표면층의 도금은 20 내지 40, 특히 22 내지 35, 더더욱 24 내지 30°C의 온도에서 일어나야 한다. 장벽층이나 기타 중간층과는 다르게 매우 얇은 PTFE 공침전된 표면층이 필요하다. 표면층은 0.5 내지 8μ의 두께를 가지지만 0.5 내지 1.5, 특히 0.8 내지 1.3μ의 두께가 선호된다. 이렇게 얇은 층은 성분 삼입 마찰을 감소시키지만

전기 성분의 통상의 사용은 저마찰 표면층을 마모시켜서 마찰을 증가시키고 성분과 커넥터의 미끄러짐으로 인한 접촉 파괴 가능성을 감소시킨다. 당해분야의 통상의 지식을 가진자는 과도한 실험없이도 필요한 침전물 두께를 얻기 위해서 상기 조건내에서 작동시킬 수 있다.

다중 중간층 사용시 표면층의 두께는 0.5 내지 3, 특히 0.5 내지 1.5 $\mu$ 이다. 물론 표면층이 0.5 내지 8 $\mu$ 의 두께를 가질 수 있다. 더 낮은 마찰계수와 더 두꺼운 표면은 공침전된 성분이 빈번히 제거되고 재연결되는 전자분야에서 바람직하며 표면층이 얇게 마모되거나 중간층까지 마모되는 것은 바람직하지 않다.

도 1은 본 발명에 따른 복합 제품의 구조를 보여준다. 구리와 같은 전도성 금속으로된 기판(1)이 준비된다. 기판(1)위에 중간층(2, 3)이 침전된다. 중간층(2, 3)은 2개의 장벽층, 장벽층과 표면층(4) 또는 다른 중간층과 동일한 재료로된 중간층, 또는 이온 이동을 감소 또는 방지시키는 두 개의 중간층일 수 있다. 선호되는 구체예에서 중간층(2)은 기판(1)과 중간층(3)간의 이온 이동을 방지하는 니켈 장벽층이며 중간층(3)은 표면층(4) 마모를 통해서 필요한 최종 전기적 성질을 가지는 은과 같은 재료를 포함한다. 표면층(4)은 중간층 상부에 침전되어서 접촉 저항성을 증가시키지 없이 삼입력을 감소시키기 위해서 마찰계수를 감소시킨다. 전자 성분과 같은 복합제품 사용동안 표면층은 빠르게 마모될 수 있어서 중대한 전자 연결의 미끄러짐을 방지하도록 중간층(3)의 마찰계수를 증가시킨다.

복합제품의 몇가지 기본 구조는 다음과 같다:

- (1) 기판(1)상에 직접 공침전된 PTFE/은 표면층(4);
- (2) 기판(1)상에 직접 공침전된 PTFE/주석-납 표면층(4);
- (3) 기판(1)의 적어도 일부를 덮는 니켈 장벽층(3)상에 침전된 표면층(4);
- (4) 기판(1)상에 침전된 하나 이상의 중간층(2)이 침전되는 장벽층(3)상에 침전된 표면층(4);
- (5) 기판(1)상에 침전된 장벽층(2)상에 침전된 하나 이상의 중간층(3)상에 침전된 표면층(4).

표면층 침전물 또는 코팅은 115°C 및 50g 수직항력에서 4000시간 후에도 MIL-STD-1344A 방법 3002.1로 측정시 낮은 접촉 저항성을 갖는다. 이러한 침전물의 접촉 저항은 15밀리오옴 이하, 특히 10밀리오옴 이하, 더더욱 3.5밀리오옴 이하이다. 표면층의 낮은 접촉저항은 이들 값을 500 싸이클 이상, 특히 1500 싸이클 이상, 더더욱 4000싸이클 이상, 가장 선호적으로 10,000싸이클 이상에서도 유지시킨다. 침전물은 90도 구부림 테스트 동안 파괴 및 파열에 저항하며 연성이며 400g 하중 사용시 0.55 미만, 특히 0.02 내지 0.45, 더더욱 0.04 내지 0.35, 가장 선호적으로 0.06 내지 0.25의 감소된 마찰계수를 갖는다. 이 침전물은 MIL-STD-883D 방법 2003.7에 따라서 땀납 가능하다. 게다가 이 침전물은 마모지수 감소와 파괴까지 싸이클 횟수의 증가로 알 수 있듯이 공지기술의 침전물에 비해서 증가된 내마모성을 갖는다. 추가로, 본 발명에서 프레팅 부식도 감소된다.

이러한 성질은 침전물에서 5중량% 이상, 특히 10 내지 50, 더더욱 20 내지 25중량%의 PTFE 입자를 포함시킴으로써 획득된다. 주석 또는 주석-납이 사용될 때 본 발명의 침전물의 외양은 불화탄소 입자를 포함하지 않은 주석 또는 주석-납 침전물의 외양과 동일하다. 그러나 본 발명의 침전물은 불화탄소 입자를 포함하지 않은 침전물보다 더 양호한 미끄러짐 감각을 가진다.

상기 향상된 특성은 전기 커넥터의 신뢰성 및 수명을 증가시키고 감소된 삼입력의 결과로서 커넥터 조립 동안 결함을 감소시키고 주름 형성 결함을 감소시킨다. 본 발명은 또한 성분을 커넥터에 삽입시킨후 마찰을 증가시켜서 침전물을 갖는 성분이 사용동안 커넥터로 부터 미끄러지는 것을 방지하며 바람직하지 않은 접촉 파괴를 방지한다. 본 발명에 의해 제조된 커넥터는 종래의 방식으로 전기도금된 주석, 납, 및 주석-납 합금과 동일한 방식으로 동일한 용도로 사용된다.

## 실시예

### 실시예 1-3

표 1에 도시된 양으로 위에서 기술된 방법에 따라 3개의 도금 조성물이 제조된다. 결과의 침전물은 마찰 및 마모 테스트를 받고 결과는 표 1에 도시된다.

[표 1]

성분	실시예 1	실시예 2	실시예 3
70% 메탄술폰산	10부피%	10부피%	10부피%
주석 메탄술폰네이트로서 주석	105g/ℓ	105g/ℓ	105g/ℓ
납 메탄 술폰네이트로서 납	7.5g/ℓ	7.5g/ℓ	7.5g/ℓ
히드로퀴논	0.5g/ℓ	0.5g/ℓ	0.5g/ℓ
MASIL <sup>(1)</sup> SF19	1g/ℓ	1g/ℓ	1g/ℓ
MACOL <sup>(2)</sup> 300	0.5g/ℓ	0.5g/ℓ	0.5g/ℓ
TEFLON <sup>(3)</sup> TE3667-N	없음	45g/ℓ	90g/ℓ
온도(°C)	25	28	30
교반(cm/s)(액체흐름)	150	150	150
전류밀도(A/SF)	50	50	50
침전물 두께( $\mu$ 인치)	150	150	150

하중대 마찰계수(100그램 수직항력), 1cm 트랙, 0.5cm/sec의 5싸이클에서	0.75	0.07	0.06
하중대 마찰계수(400그램 수직항력), 1cm 트랙, 0.5cm/sec의 5싸이클에서	0.37	테스트 안됨	0.06
파괴 싸이클(400그램 수직항력) 1cm 트랙상에서, 0.5cm/sec	30	테스트 안됨	155

1 PPG (피츠버그, PA)의 계면활성제 상표명

2 PPG (피츠버그, PA)의 계면활성제 상표명

3 DuPont Corp. (Wilmington, DE)의 불소폴리머 수치

실시에 1-3 은 전기 커넥터상에 주석, 납, 은 또는 이의 합금과 PTFE 공침전물로 직접 전기도금된 복합제품의 성능을 보여준다. 용액에 존재하는 PTFE의 양과 도금온도를 증가시키면 결과의 마찰계수는 크게 감소되고 파괴까지 싸이클 횟수(즉 내마모성)가 크게 증가된다. 최저의 마찰계수와 최고의 파괴까지 싸이클 횟수는 PTFE/주석-납이 기판상에 직접 전착될 때 최적의 성능을 위해 필요하다.

반면에 침전물을 얇게 마모하는데 비교적 적은 수의 싸이클이 본 발명에서 필요하다. 커넥터가 용액에서 코팅될 때 접촉 시스템에 함께 잠긴다. 이것은 다층 금속 매트릭스를 기판에 첨가하여 감소된 마찰을 증가시킴으로써 달성된다. 마찰은 공침전된 불화탄소 입자를 포함한 표면층을 빠르게 마모시켜 얇게 함으로써 달성된다. 마모는 두가지 과정으로 일어난다: (1) 사용동안 성분의 충돌에 의해 야기되는 미시운동, (2) 온도동요. 마찰이 증가하여 성분을 고정시키기에 충분하기 이전에 다양한 마모가 필요하고 일어날 수 있지만 이러한 "고정"을 위해서 10 내지 20 싸이클이면 충분하다. 이것은 금속 매트릭스의 표면층의 얇은 성질에 의해 주로 결정되며 표면층보다 높은 마찰계수를 가지는 최상부 중간층을 통해 마모가 일어난다.

실시에 4-5

본 발명에 따라 도금된 기판의 접촉 저항은 실시예 3 의 도금 조성물을 사용하여 2개의 샘플을 제조함으로써 테스트 된다. 실시예 4 는 425 황동 기판상에서 본 발명에 따른 120 $\mu$ 인치 도금층의 접촉 저항을 테스트 한다. 실시예 5 는 425 황동 기판상에서 80 $\mu$ 인치 니켈층상의 본 발명의 120 $\mu$ 인치 도금층의 접촉저항을 테스트한다.

## [표 2]

열시효 노출 데이터에 대한 낮은 신호레벨 접촉저항(표준편차)

115°C에서 열노출 (시간)	실시에 4: 120 $\mu$ 인치 PTFE-주석도금/425 황동(밀리오옴)	실시에 5: 120 $\mu$ 인치 PTFE-주석도금 180 $\mu$ 인치 니켈/425 황동(밀리오옴)
0	1.97 $\pm$ 0.42	2.23 $\pm$ 0.68
1,000	1.82 $\pm$ 0.62	2.54 $\pm$ 0.87
4,000	1.16 $\pm$ 0.19	1.87 $\pm$ 0.48

침전물이 유전재료인 PTFE를 포함할지라도 PTFE 함유 침전물을 양호한 접촉 저항을 보인다. 실시예 5 는 기판과 표면층사이에 중간층을 사용한 것이다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1

전기전도성 기질; 기질의 적어도 일부상에 침전된 주석, 납, 은 또는 이의 합금으로된 표면층을 포함하는 복합제품에 있어서,

상기 표면층이 0.1 내지 0.45 $\mu$ 의 직경을 가지는 복수의 공침전된 폴리머 입자를 포함하며 침전물에 비교적 낮은 초기 마찰계수를 제공하며 더 높은 마찰 계수를 갖는 물건 부위를 노출시키기 위해서 제거될 수 있는 두께를 가짐을 특징으로 하는 복합제품.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 기질과 표면층 사이에 하나 이상의 중간층을 더욱 포함하는 복합제품.

### 청구항 3

제 2 항에 있어서, 중간층이 기질상에 직접 침전된 전도성 금속을 포함함을 특징으로 하는 복합제품.

### 청구항 4

제 3 항에 있어서, 전도성 금속이 1 내지 8 $\mu$ 의 두께를 갖는 주석, 납, 은 또는 이의 합금을 포함함을 특징으로 하는 복합제품.

### 청구항 5

제 2 항에 있어서, 한 개의 중간층은 기질 및 표면층과 상이한 장벽층이며 장벽층은 기질과 표면층간의

이온 이동을 감소시키기에 충분한 두께를 가짐을 특징으로 하는 복합제품.

#### 청구항 6

제 5 항에 있어서, 장벽층은 니켈, 코발트, 은, 철 또는 이의 합금을 포함하고 0.5 내지 10 $\mu$ 의 총 두께로 존재함을 특징으로 하는 복합제품.

#### 청구항 7

제 5 항에 있어서, 기질상에 직접 침전된 장벽층과 장벽층 상의 중간층을 포함하는 복합제품.

#### 청구항 8

제 7 항에 있어서, 장벽층이 0.5 내지 10 $\mu$ 의 두께를 가지는 금속 또는 합금을 포함함을 특징으로 하는 복합제품.

#### 청구항 9

제 1 항에 있어서, 표면층이 0.5 내지 8 $\mu$ 의 두께를 가짐을 특징으로 하는 복합제품.

#### 청구항 10

제 1 항에 있어서, 폴리머 입자가 4000사이클 이상에서 10밀리오옴 이하로 접촉 저항을 유지하면서 침전물의 마찰계수를 0.02 내지 0.45로 감소시키기 위해서 10 내지 50중량%의 양으로 표면층에 존재하는 비이온성 불화탄소 입자를 포함함을 특징으로 하는 복합제품.

#### 청구항 11

전자성분의 일부 위로 표면층이 침전되게하여 성분의 표면을 제공하는 단계를 포함하는 분리가능한 전자성분을 조립하는데 필요한 힘을 감소시키는 방법에 있어서,

상기 표면층이 주석, 납, 은 또는 이의 합금과 0.1 내지 0.45 $\mu$ 의 직경의 복수의 공침전된 폴리머 입자를 포함하며, 표면층이 침전물에 낮은 초기 마찰계수를 부여하고 더 높은 마찰계수를 갖는 물건의 부위를 노출하기 위해서 제거될 수 있는 두께를 가짐을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 12

제 11 항에 있어서, 성분의 적어도 일부와 표면층사이에 적어도 하나의 중간층을 삽입함을 더욱 포함하는 방법.

#### 청구항 13

제 12 항에 있어서, 중간층이 기질상에 직접 침전된 전도성 금속을 포함함을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 14

제 13 항에 있어서, 전도성 금속이 1 내지 8 $\mu$ 의 두께를 가지는 주석, 납, 은, 또는 이의 합금을 포함함을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 15

제 12 항에 있어서, 하나의 중간층을 기질 및 표면층과 상이한 장벽층이며 장벽층은 기질과 표면층간의 이온 이동을 방지하기에 충분한 두께를 가짐을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 16

제 15 항에 있어서, 장벽층이 니켈, 코발트, 은, 철, 또는 이의 합금을 포함하고 0.5 내지 10 $\mu$ 의 총두께로 존재함을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 17

제 15 항에 있어서, 기질상에 직접침전된 장벽층과 장벽층상의 중간층을 포함하는 방법.

#### 청구항 18

제 17 항에 있어서, 장벽층이 0.5 내지 10 $\mu$ 의 두께를 가지는 금속 또는 합금을 포함함을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 19

제 11 항에 있어서, 폴리머 입자가 불화탄소 입자이며 침전물의 마찰계수를 0.02 내지 0.45로 감소시키기 위해서 10 내지 50중량%의 양으로 표면층에 불화탄소 입자를 제공하는 방법.

#### 청구항 20

제 15 항에 있어서, 표면층이 전기도금에 의해 제공됨을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 21

제 20 항에 있어서, 표면층의 전기도금이 알칼리술포산 또는 황산을 포함한 용액을 사용하여 수행됨을 특징으로 하는 방법.



**청구항 22**

용액에 2 이하의 pH를 부여하기에 충분한 양으로 존재하는 황산, 술폰산 또는 술폰산염에서 선택된 알칸 성분;

주석 또는 납을 침전시키기에 충분한 양으로 존재하고 가용성 주석화합물 또는 납화합물;

매끈하고 점착성이 균일한 침전물을 침전시키기에 충분한 양으로 존재하는 비이온성이고 거품이 나지않은 계면활성제;

0.1 내지  $0.45\mu$ 의 직경을 가지며 주석 또는 금속과 함께 공침전하기에 충분한 양으로 존재하여서 불화탄소 입자를 함유하지 않는 침전물보다 작은 마찰계수를 갖는 침전물을 형성시키는 불화탄소입자로 구성된 감소된 마찰의 주석, 납 또는 주석-납 공침전물을 도금시키는 용액.

**청구항 23**

제 22 항에 있어서, 알칸 성분이 메탄 술폰산, 에탄 술폰산 또는 프로판 술폰산 임을 특징으로 하는 용액.

**청구항 24**

제 22 항에 있어서, 금속 산화물 슬러지 형성을 감소시키기에 충분한 양으로 존재하는 황산제를 더욱 포함하는 용액.

**청구항 25**

제 22 항에 있어서, 불화탄소입자가 0.2 내지  $0.3\mu$ 의 직경을 가지며 용액의 10 내지 50중량%의 양으로 존재함을 특징으로 하는 용액.

**청구항 26**

제 22 항에 있어서, 불화탄소입자가 폴리테트라플루오로에틸렌을 포함하며 침전물의 마찰계수를 0.02 내지 0.8로 감소시키기에 충분한 양으로 존재함을 특징으로 하는 용액.

**청구항 27**

용액에 2 이하의 pH를 부여하기에 충분한 양으로 존재하는 알칸 술폰산, 주석, 납 또는 둘다를 침전시키기에 충분한 양으로 존재하는 가용성 주석화합물 또는 납화합물, 매끈하고 점착성이고 균일한 침전물을 침전시키기에 충분한 양으로 존재하는 거품이 나지않고 비이온성인 계면활성제, 0.1 내지  $0.5\mu$ 의 직경을 가지는 불화탄소입자를 함유한 용액에 기질을 담그고, 4000 사이클 이상에서 3.5 밀리오움을 초과하지 않은 접촉 저항을 갖는 감소된 마찰의 주석, 납 또는 주석-납 합금 침전물을 전착시키는 단계를 포함하는 감소된 마찰계수의 침전물을 기질에 제공하는 방법.

**청구항 28**

침전물의 마찰계수와 전자성분을 연결시키는데 필요한 힘을 감소시키기 위해서 불화탄소 입자 공침전물을 포함하는 납, 주석, 또는 납-주석 침전물을 성분의 표면에 제공하며 주석, 납 또는 주석-납 합금 침전물은 제 27 항의 방법으로 생성되는 감소된 조립력을 써서 분리가능한 전자성분을 조립하는 방법.

**청구항 29**

제 27 항에 있어서, 침전물이 50 내지  $40\mu$  인치의 두께를 가짐을 특징으로 하는 방법.

**도면**



도면1

