



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년12월26일
(11) 등록번호 10-2059693
(24) 등록일자 2019년12월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25D 5/10 (2006.01) C22C 9/00 (2006.01)
C22C 9/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0006111
(22) 출원일자 2013년01월18일
심사청구일자 2017년11월07일
(65) 공개번호 10-2013-0086970
(43) 공개일자 2013년08월05일
(30) 우선권주장
JP-P-2012-014380 2012년01월26일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2006152389 A*
KR1020100108266 A
KR1020110084297 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
미쓰비시 마테리알 가부시카이가이사
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 3초메 2방 3고
(72) 발명자
다니노우치 유키
일본 이바라키켄 나카시 무코야마 1002-14 미쓰비시 마테리알 가부시카이가이사 주요겐큐쇼 나이
가토 나오키
일본 이바라키켄 나카시 무코야마 1002-14 미쓰비시 마테리알 가부시카이가이사 주요겐큐쇼 나이
구보타 겐지
일본 이바라키켄 나카시 무코야마 1002-14 미쓰비시 마테리알 가부시카이가이사 주요겐큐쇼 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 김재중

(54) 발명의 명칭 **삽입 배출성이 우수한 주석 도금 구리 합금 단자재 및 그 제조 방법**

(57) 요약

(과제) 우수한 전기 접속 특성을 발휘하면서 동마찰 계수를 0.3 이하로까지 저감시켜, 삽입 배출성이 우수한 주석 도금 구리 합금 단자재 및 그 제조 방법을 제공한다.

(해결 수단) Cu 또는 Cu 합금으로 이루어지는 기재 상의 표면에 Sn 계 표면층이 형성되고, 그 Sn 계 표면층과 상기 기재 사이에 Ni 를 함유하는 CuNiSn 합금층이 형성된 주석 도금 구리 합금 단자재로서, 상기 CuNiSn 합금층은, Ni 를 10 at% 이상 40 at% 이하 함유하는 단면 직경 0.1 μm 이상 0.8 μm 이하, 종횡비 1.5 이상의 미세한 기둥상 결정의 CuNiSn 합금 입자와, 단면 직경이 0.8 μm 를 초과하는 조대한 CuNiSn 합금 입자에 의해 구성되고, 또한 Sn 계 표면층의 평균 두께가 0.2 μm 이상 0.6 μm 이하이고, Sn 계 표면층의 표면에 노출되는 CuNiSn 합금층의 면적률이 10 % 이상 40 % 이하이며, 동마찰 계수가 0.3 이하이다.

대표도 - 도3



명세서

청구범위

청구항 1

Cu 또는 Cu 합금으로 이루어지는 기재 상의 표면에 Sn 계 표면층이 형성되고, 그 Sn 계 표면층과 상기 기재 사이에 Ni 를 함유하는 CuNiSn 합금층이 형성된 주석 도금 구리 합금 단자재로서, 상기 CuNiSn 합금층은, Ni 를 10 at% 이상 28 at% 이하 함유하는 단면 직경 0.1 μm 이상 0.8 μm 이하, 종횡비 1.5 이상의 미세한 기동상 결정의 CuNiSn 합금 입자와, 단면 직경이 0.8 μm 를 초과하는 조대한 CuNiSn 합금 입자에 의해 구성되고, 또한 상기 Sn 계 표면층의 평균 두께가 0.2 μm 이상 0.6 μm 이하이고, 상기 Sn 계 표면층의 표면에 노출되는 상기 CuNiSn 합금층의 면적률이 10 % 이상 40 % 이하이며, 동마찰 계수가 0.3 이하인 것을 특징으로 하는 구리 합금 단자재.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 기재와 상기 CuNiSn 합금층 사이에 두께가 0.05 μm 이상 0.5 μm 이하인 Ni 또는 Ni 합금으로 이루어지는 배리어층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 구리 합금 단자재.

청구항 3

Cu 또는 Cu 합금으로 이루어지는 기재 상에, Cu 도금층, Ni 도금층 및 Sn 도금층을 이 순서로 형성한 후에, 리플로우 처리함으로써, 상기 기재 상에 CuNiSn 합금층을 개재하여 Sn 계 표면층을 형성한 주석 도금 구리 합금 단자재를 제조하는 방법으로서, 상기 Cu 도금층의 두께를 0.1 μm 이상 0.5 μm 이하, 상기 Ni 도금층의 두께를 0.005 μm 이상 0.06 μm 이하, 상기 Sn 도금층의 두께를 0.7 μm 이상 1.5 μm 이하로 하고, 상기 리플로우 처리를 기재의 표면 온도가 240 °C 이상 360 °C 이하가 될 때까지 승온 후, 당해 온도에 1 초 이상 12 초 이하의 시간 유지한 후, 급랭함으로써 실시하는 것을 특징으로 하는 구리 합금 단자재의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 자동차나 민생 기기 등의 전기 배선의 접속에 사용되는 커넥터용 단자, 특히 다핀 커넥터용 단자로서 유용한 주석 도금 구리 합금 단자재 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

[0002] 본원은, 2012년 1월 26일에 일본에 출원된 일본 특허출원 2012-14380호에 기초하여 우선권을 주장하고, 그 내용을 여기에 원용한다.

배경 기술

[0003] 주석 도금 구리 합금 단자재는, 구리 합금으로 이루어지는 기재 상에 Cu 도금 및 Sn 도금을 실시한 후에 리플로우 처리함으로써, 표층의 Sn 계 표면층의 하층에 CuSn 합금층이 형성된 것으로, 단자재로서 널리 사용되고 있다.

[0004] 최근, 예를 들어 자동차에 있어서는 급속히 전장화가 진행되고, 이에 수반하여 전기 기기의 회로수가 증가하기 때문에, 사용하는 커넥터의 소형·다핀화가 현저해지고 있다. 커넥터가 다핀화되면, 단핀당 삽입력은 작아도, 커넥터를 삽착할 때에 커넥터 전체에서는 큰 힘이 필요해져, 생산성의 저하가 염려되고 있다. 그래서, 주석 도금 구리 합금제의 마찰 계수를 작게 하여 단핀당 삽입력을 저감시키는 것이 시도되고 있다.

[0005] 예를 들어, 기재를 거칠게 하여, CuSn 합금층의 표면 노출도를 규정한 것 (특허문헌 1) 이 있지만, 접촉 저항이 증대되고, 헨더 젖음성이 저하된다고 하는 문제가 있었다. 또, CuSn 합금층의 평균 조도를 규정한 것 (특허문헌 2) 도 있지만, 추가적인 삽입 배출성 향상을 위해, 예를 들어 동마찰 계수를 0.3 이하로 할 수 없는 것과 같은 문제가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2007-100220호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2007-63624호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 주석 도금 구리 합금 단자재의 마찰 계수를 저감시키려면, 표층의 Sn 층을 얇게 하고, Sn 에 비해 단단한 CuSn 합금층의 일부를 표층에 노출시키면 마찰 계수를 매우 작게 할 수 있다. 그러나, 표층에 CuSn 합금층이 노출되면 Cu 산화물이 표층에 형성되고, 그 결과 접촉 저항의 증대, 땀납 젖음성의 저하를 일으켜 버린다. 또, CuSn 합금층의 평균 조도를 제어해도 동마찰 계수를 0.3 이하로까지 저감시킬 수 없는 문제가 있었다.
- [0008] 본 발명은, 전술한 과제를 감안하여 이루어진 것으로서, 우수한 전기 접속 특성을 발휘하면서 동마찰 계수를 0.3 이하로까지 저감시켜, 삽입 배출성이 우수한 주석 도금 구리 합금 단자재 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 동마찰 계수는, 표층으로부터 수백 nm 의 범위의 구조가 큰 영향을 주고 있으며, 연구 결과, 표층 부근을 Sn 과 기계적 강도가 우수한 합금 입자의 복합 구조로 하면, 단단한 합금 입자의 간극에 적당히 존재하는 부드러운 Sn 이 윤활제의 작용을 완수해 동마찰 계수가 낮아지는 것을 알아냈다. 그 때문에, Sn 층의 하층에 존재하는 Cu-Sn 계 합금층의 표면 요철을 적절한 범위에서 크게 하는 것이, 동마찰 계수의 저하에 유리하다. 그러나, 통상적인 CuSn 합금층은 도 5 에 나타내는 바와 같이 조대(粗大)하고 요철이 작기 때문에, 동마찰 계수를 0.3 이하로 하기 위해 Sn 층의 두께를 0.1 μm 미만으로 해야 하여, 땀납 젖음성의 저하, 접촉 저항의 증대를 초래한다.
- [0010] 그래서, 본 발명자들은 예의 연구한 결과, 합금층을, Ni 를 함유한 Cu-Sn 계 합금층 (CuNiSn 합금층) 으로 함으로써, Ni 함유량이 큰 미세한 기동상 결정의 CuNiSn 입자와, Ni 함유량이 작은 비교적 조대한 CuNiSn 입자를 혼재시키고, 또한 Sn 표면층의 평균 두께를 0.2 μm 이상 0.6 μm 이하로 함으로써, 동마찰 계수 0.3 이하를 실현할 수 있다는 것을 알아냈다. 또, 리플로우 Sn 도금재는, 동마찰 계수 측정시의 수직 하중이 작아지면 동마찰 계수가 증대되는 것으로 알려져 있지만, 본 발명품은, 수직 하중을 낮춰도 동마찰 계수가 거의 변화하지 않아, 소형 단자에 사용해도 효과를 발휘할 수 있다는 것도 알아냈다.
- [0011] 본 발명은, 이들의 지견하에서, 이하의 해결 수단으로 하였다.
- [0012] 즉, 본 발명의 주석 도금 구리 합금 단자재는, Cu 또는 Cu 합금으로 이루어지는 기재 상의 표면에 Sn 계 표면층이 형성되고, 그 Sn 계 표면층과 상기 기재 사이에 Ni 를 함유하는 CuNiSn 합금층이 형성된 주석 도금 구리 합금 단자재로서, 상기 CuNiSn 합금층은, Ni 를 10 at% 이상 40 at% 이하 함유하는 단면 직경 0.1 μm 이상 0.8 μm 이하, 종횡비 1.5 이상의 미세한 기동상 결정의 CuNiSn 합금 입자와, 단면 직경이 0.8 μm 를 초과하는 조대한 CuNiSn 합금 입자에 의해 구성되고, 또한 상기 Sn 계 표면층의 평균 두께가 0.2 μm 이상 0.6 μm 이하이고, 상기 Sn 계 표면층의 표면에 노출되는 상기 CuNiSn 합금층의 면적률이 10 % 이상 40 % 이하이며, 동마찰 계수가 0.3 이하인 것을 특징으로 한다.
- [0013] Ni 를 함유하지 않는 CuSn 합금층의 경우, 도 5 및 도 7 에 나타내는 바와 같이 조대하고 요철이 작은 CuSn 합금 입자가 Sn 바로 아래로 성장한다. 그 결과, 합금 입자 간의 간극이 작아, 피막 표층에서 적절한 복합 조직을 얻을 수 없다. 한편, Ni 함유량에 차이를 가져, 미세한 기동상형 CuNiSn 입자와 조대한 CuNiSn 입자를 불균일하게 성장시키면, 도 1, 도 3 및 도 4 에 나타내는 바와 같이, 기계적 강도가 우수하고 또한 입자 간 간극이 큰 합금 조직이 형성되어, 피막 표층이 Sn 과 CuNiSn 합금 입자에 의해 적절히 복합 조직화할 수 있기 때문에, 낮은 동마찰 계수가 실현된다.
- [0014] 미세한 기동상형 CuNiSn 합금 입자의 Ni 함유량을 10 at% 이상 40 at% 이하로 한정된 것은, 10 at% 미만에서

는 단면 직경 0.8 μm 이하, 중형비 1.5 이상의 충분히 미세한 기동상 결정립이 되지 않고, 40 at% 를 초과하면 Ni 의 고용한을 일탈하기 때문이다.

- [0015] 조대한 CuNiSn 합금 입자는, 단면 직경이 0.8 μm 를 초과하면, Ni 함유량으로서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 0.5 at% 이상 10 at% 이하가 된다.
- [0016] 또한, CuNiSn 합금층을 구성하는 개개의 결정립을 분석하면, 20 % 이하의 범위에서 상기 서술한 조성·사이즈 범위를 일탈하는 CuNiSn 합금 입자를 함유하고 있는 경우가 있어, 본 발명은, 그러한 CuNiSn 합금 입자를 20 % 이하의 범위에서 갖는 경우도 포함하는 것으로 한다.
- [0017] CuNiSn 합금층과 기재 사이에는, Ni 를 함유하지 않는 CuSn 합금층이 형성되어도, 형성되지 않아도 어느 쪽이더라도 된다. 또, 양호한 마찰 특성을 저해하지 않는 범위이면, 상기 Sn 계 표면층과 상기 기재 사이에, Ni_3Sn_4 등의 Ni-Sn 계 합금이나 Ni 응집체가 존재하고 있어도 된다.
- [0018] Sn 계 표면층의 평균 두께를 0.2 μm 이상 0.6 μm 이하로 한 것은, 0.2 μm 미만에서는 땀납 젖음성의 저하, 전기적 접속 신뢰성의 저하를 초래하기 때문이고, 0.6 μm 를 초과하면 표층을 Sn 과 CuNiSn 합금의 복합 구조로 할 수 없으며, Sn 만으로 차지되기 때문에 동마찰 계수가 증대되기 때문이다. 보다 바람직한 Sn 계 표면층의 평균 두께는 0.3 μm 이상 0.5 μm 이하이다.
- [0019] 또, Sn 계 표면층의 표면에 있어서의 CuSn 합금층의 노출 면적률이 10 % 미만에서는 동마찰 계수를 0.3 이하로 할 수 없으며, 40 % 를 초과하면, 땀납 젖음성 등의 전기 접속 특성이 저해된다. 보다 바람직한 면적률은, 10 % 이상 30 % 이하이다.
- [0020] 본 발명의 주석 도금 구리 합금 단자재에 있어서, 상기 기재와 상기 CuNiSn 합금층 사이에 두께가 0.05 μm 이상 0.5 μm 이하인 Ni 또는 Ni 합금으로 이루어지는 배리어층이 형성되어 있어도 된다.
- [0021] 기재/CuSn/CuNiSn/Sn 혹은 기재/CuNiSn/Sn 의 구조의 경우, 100 $^{\circ}\text{C}$ 를 초과하는 고온하에서 유지하면, 기재로부터 Cu 가 확산되어, 표층의 Sn 이 전부 CuSn 합금화되어 전기적 신뢰성의 저하를 초래할 우려가 있다. 그래서, 기재와 CuSn 합금 또는 CuNiSn 합금 사이에 Ni 또는 Ni 합금의 도금층을 배리어층으로서 삽입함으로써 기재로부터의 Cu 의 확산을 방지하여, 100 $^{\circ}\text{C}$ 를 초과하는 고온하에서도 높은 전기적 신뢰성을 유지할 수 있다. 또한, 배리어층이 0.05 μm 미만에서는 충분한 장벽 효과가 얻어지지 않고, 0.5 μm 를 초과하면 굽힘 가공시에 있어서 배리어층에 균열을 일으키기 때문에, 0.05 μm 이상 0.5 μm 이하로 한정하고 있다.
- [0022] 본 발명의 주석 도금 구리 합금 단자재의 제조 방법은, Cu 또는 Cu 합금으로 이루어지는 기재 상에, Cu 도금층, Ni 도금층 및 Sn 도금층을 이 순서로 형성한 후에, 리플로우 처리함으로써, 상기 기재 상에 CuNiSn 합금층을 개재하여 Sn 계 표면층을 형성한 주석 도금 구리 합금 단자재를 제조하는 방법으로서, 상기 Cu 도금층의 두께를 0.1 μm 이상 0.5 μm 이하, 상기 Ni 도금층의 두께를 0.005 μm 이상 0.06 μm 이하, 상기 Sn 도금층의 두께를 0.7 μm 이상 1.5 μm 이하로 하고, 상기 리플로우 처리를 기재의 표면 온도가 240 $^{\circ}\text{C}$ 이상 360 $^{\circ}\text{C}$ 이하가 될 때까지 승온 후, 당해 온도에 1 초 이상 12 초 이하의 시간 유지한 후, 급랭함으로써 실시하는 것을 특징으로 한다.
- [0023] Cu 도금층과 Sn 도금층 사이에 얇게 Ni 도금층을 형성해 둠으로써, 리플로우 처리 후에 Sn 계 표면층과 기재 사이에 기계적 강도가 우수하고 또한 입자 간 간극이 큰 CuNiSn 합금층을 형성한다. Cu 도금층의 막두께는, 0.1 μm 미만에서는 기재 중의 첨가 원소의 피막으로의 확산을 억제할 수 없으며, 0.5 μm 를 초과해도 추가적인 특성 향상은 관찰되지 않는다. Ni 도금층의 막두께는, 0.005 μm 미만에서는 CuNiSn 층으로의 Ni 의 고용 효과가 불충분해지고, 0.06 μm 를 초과하면 도 8 에 나타내는 바와 같이, Ni_3Sn_4 등의 Ni-Sn 계 합금이 우선적으로 생성되어, CuNiSn 층의 적절한 성장을 저해한다. Sn 도금층의 두께는 0.7 μm 미만이면, 리플로우 후의 Sn 계 표면층이 얇아져 전기 접속 특성이 저해되고, 1.5 μm 를 초과하면, 표면으로의 CuNiSn 합금층의 노출이 적어져 동마찰 계수를 0.3 이하로 하는 것이 어렵다.
- [0024] 리플로우 처리에 있어서는, 기재의 표면 온도가 240 $^{\circ}\text{C}$ 이상 360 $^{\circ}\text{C}$ 이하의 온도가 될 때까지 승온 후, 당해 온도에 1 초 이상 12 초 이하의 시간 유지한 후, 급랭하는 것이 중요하다. 온도가 240 $^{\circ}\text{C}$ 미만 혹은 유지 시간이 지나치게 짧은 경우에는 Sn 의 용해가 진행되지 않아 원하는 CuNiSn 합금층을 얻을 수 없고, 360 $^{\circ}\text{C}$ 를 초과 혹은 유지 시간이 지나치게 길면 CuNiSn 합금이 지나치게 성장하여 표면으로의 노출률이 지나치게 커지고, 또한 Sn 계 표면층의 산화가 진행되어 바람직하지 않다.

발명의 효과

[0025] 본 발명에 의하면, 동마찰 계수를 저감시켰기 때문에, 저접촉 저항, 양호한 땀납 젖음성과 저삽입 배출성을 양립시킬 수 있으며, 또한 저하중으로도 효과가 있어 소형 단자에 최적이다. 특히, 자동차 및 전자 부품 등에 사용되는 단자에 있어서, 접합시의 낮은 삽입력, 안정적인 접촉 저항, 양호한 땀납 젖음성을 필요로 하는 부위에 있어서 우수성을 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1 은 실시예 1 의 구리 합금 단자재에 있어서의 Sn 계 표면층을 제거한 후의 CuNiSn 합금층의 표면 상태를 나타내는 SEM 현미경 사진이다.

도 2 는 실시예 1 의 구리 합금 단자재의 표면의 SIM 현미경 사진이다.

도 3 은 실시예 1 의 구리 합금 단자재의 단면의 SIM 현미경 사진이다. 단면 방향을 2 배로 확대하여 표시하고 있다.

도 4 는 실시예 2 의 구리 합금 단자재에 있어서의 Sn 계 표면층을 제거한 후의 CuNiSn 합금층의 표면 상태를 나타내는 SEM 현미경 사진이다.

도 5 는 비교예 1 의 구리 합금 단자재에 있어서의 Sn 계 표면층을 제거한 후의 CuNiSn 합금층의 표면 상태를 나타내는 SEM 현미경 사진이다.

도 6 은 비교예 1 의 구리 합금 단자재의 표면의 SIM 현미경 사진이다.

도 7 은 비교예 1 의 구리 합금 단자재의 단면의 SIM 현미경 사진이다. 단면 방향을 2 배로 확대하여 표시하고 있다.

도 8 은 비교예 2 의 구리 합금 단자재에 있어서의 Sn 계 표면층을 제거한 후의 NiSn 합금층의 표면 상태를 나타내는 SEM 현미경 사진이다.

도 9 는 동마찰 계수를 측정하기 위한 장치를 개념적으로 나타내는 정면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 본 발명의 일 실시형태의 주석 도금 구리 합금 단자재를 설명한다.

[0028] 본 실시형태의 주석 도금 구리 합금 단자재는, 구리 합금으로 이루어지는 기재 상에, Sn 계 표면층이 형성되고, Sn 계 표면층과 기재 사이에 CuNiSn 합금층이 형성되어 있다.

[0029] 기재는, Cu 또는 Cu 합금으로 이루어지는 것이면, 특별히 그 조성이 한정되는 것은 아니다.

[0030] CuNiSn 합금층은, 후술하는 바와 같이 기재 상에 Cu 도금층, Ni 도금층 및 Sn 도금층을 순서대로 형성하여 리플로우 처리함으로써 형성된 것으로, Ni 의 함유량이 상이한 CuNiSn 합금, 즉, Ni 고용량이 많아, Ni 를 10 at% 이상 40 at% 이하 함유하는 단면 직경 0.1 μm 이상 0.8 μm 이하, 종횡비 1.5 이상의 미세한 기둥상 결정의 CuNiSn 합금 입자와, Ni 고용량이 예를 들어 0.5 at% 이상 10 at% 이하로 적고, 단면 직경이 0.8 μm 를 초과하는 조대한 CuNiSn 합금 입자에 의해 구성된다.

[0031] Sn 계 표면층은 평균 두께가 0.2 μm 이상 0.6 μm 이하로 형성된다.

[0032] 그리고, 이 Sn 계 표면층의 표면에, 하층의 CuNiSn 합금층의 일부가 노출되어 있으며, 그 노출 부분의 면적률이 10 % 이상 40 % 이하가 된다.

[0033] 이와 같은 구조의 단자재는, Sn 계 표면층의 표면에서부터 수백 nm 의 깊이의 범위에서, 단단한 CuNiSn 합금층이 개재하여 Sn 계 표면층과의 복합 구조가 되고, 그 단단한 CuNiSn 합금층의 일부가 Sn 계 표면층에 약간 노출된 상태가 되고, 그 주위에 존재하는 부드러운 Sn 이 윤활제의 작용을 하여, 0.3 이하의 낮은 동마찰 계수가 실현된다. 게다가, CuNiSn 합금층의 노출 면적률은 10 % 이상 40 % 이하의 한정된 범위이기 때문에, Sn 계 표면층이 갖는 우수한 전기 접촉 특성을 저해하는 경우는 없다.

[0034] 이 경우, CuNiSn 합금층이, 단면 직경 0.8 μm 이하이고 종횡비 1.5 이상의 미세한 기둥상 결정의 CuNiSn 합금 입자와, 단면 직경이 0.8 μm 를 초과하는 조대한 CuNiSn 합금 입자가 혼재한 구성으로 되어 있음으로써, 도 1, 도 3 및 도 4 에 나타내는 바와 같이, 기계적 강도가 우수하고 또한 입자 간 간극이 큰 합금 조직이 표층까지 일부 도달한 상태를 얻을 수 있어, 그 결과, 낮은 동마찰 계수가 실현된다.

- [0035] 미세한 기둥상 결정 CuNiSn 입자의 Ni 함유량을 10 at% 이상 40 at% 이하로 한정하는 것은, 이 미만에서는 단면 직경 0.8 μm 이하, 종횡비 1.5 이상의 충분히 미세한 기둥상 결정립이 되지 않고, 이것을 초과하면 Ni의 고용량을 일탈하기 때문이다. 13 at% 이상 28 at% 이하가 보다 바람직하다.
- [0036] 조대한 CuNiSn 입자의 Ni 함유량은, 단면 직경이 0.8 μm 를 초과하고 있으면 특별히 한정되는 것은 아니고, 단면 직경과 상관하지만, 예를 들어 0.5 at% 이상 10 at% 이하가 된다. Ni 함유량이 많아지면 입자가 작아지고, Ni 함유량이 적어지면 표층 방향으로의 합금 성장이 불충분해져 복합 조직을 얻는 것이 어려워진다. 이 조대한 CuNiSn 입자는, 종횡비를 갖는 기둥상의 결정립, 구상의 결정립 모두가 존재하는 경우가 있어, 기둥상 입자인 경우에는 그 짧은 쪽의 직경, 구상 입자인 것은 그 직경을 단면 직경으로 한다.
- [0037] 또한, CuNiSn 합금층은, 20% 이하의 범위에서 상기의 Ni 함유량과 입자 형상의 한정 범위를 일탈하는 입자를 함유하고 있어도 된다. 또, CuNiSn 합금층과 기재 사이에는, Ni를 함유하지 않는 CuSn 합금층이 형성되어도, 형성되지 않아도 어느 쪽이어도 된다. 통상적으로 CuSn 합금층이 형성되지만, 구리 합금층, Cu 도금 두께에 따라서는 CuSn 합금층이 형성되지 않는 경우도 있지만, 마찰 특성에 대해 특별히 영향은 없다. 또한, 양호한 마찰 특성을 저해하지 않는 범위이면, 상기 Sn 계 표면층과 상기 기재 사이에, Ni_3Sn_4 등의 Ni-Sn 계 합금이나 Ni 응집체가 존재하고 있어도 된다.
- [0038] Sn 계 표면층의 두께는, 0.2 μm 미만에서는 땀납 젖음성의 저하, 전기적 접속 신뢰성의 저하를 초래하고, 0.6 μm 를 초과하면 표층을 Sn 과 CuNiSn 합금의 복합 구조로 할 수 없고, Sn만으로 차지되기 때문에 동마찰 계수가 증대된다. 보다 바람직한 Sn 계 표면층의 평균 두께는 0.3 μm 이상 0.5 μm 이하이다.
- [0039] CuNiSn 합금층의 표면으로의 노출 면적률은, 10% 미만에서는 동마찰 계수를 0.3 이하로 할 수 없으며, 40%를 초과하면, 땀납 젖음성 등의 전기 접속 특성이 저하된다. 보다 바람직한 면적률은, 10% 이상 30% 이하이다.
- [0040] 다음으로, 이 단자재의 제조 방법에 대하여 설명한다.
- [0041] Cu 또는 Cu 합금으로 이루어지는 기재의 판재에 탈지, 산세 등의 처리를 함으로써 표면을 청정하게 한 후, Cu 도금, Ni 도금, Sn 도금을 이 순서로 실시한다.
- [0042] Cu 도금은 일반적인 Cu 도금욕을 사용하면 되고, 예를 들어 황산구리 (CuSO_4) 및 황산 (H_2SO_4) 을 주성분으로 한 황산구리욕 등을 사용할 수 있다. 도금욕의 온도는 20 $^\circ\text{C}$ 이상 50 $^\circ\text{C}$ 이하, 전류 밀도는 1 A/dm^2 이상 20 A/dm^2 이하가 된다. 이 Cu 도금에 의해 형성되는 Cu 도금층의 막두께는 0.1 μm 이상 0.5 μm 이하가 된다. 0.1 μm 미만에서는 합금 기재의 영향이 커, 기재 상의 압연 자국의 영향에 의한 불량 발생을 방지할 수 없으며, 또한 기재 중의 첨가 원소의 피막으로의 확산을 억제할 수 없고, 0.5 μm 를 초과하여 Cu 도금해도 추가적인 특성 향상은 관찰되지 않고, 경제적으로 불리해진다.
- [0043] Ni 도금층 형성을 위한 도금욕으로는, 일반적인 Ni 도금욕을 사용하면 되고, 예를 들어 황산 (H_2SO_4) 과 황산니켈 (NiSO_4) 을 주성분으로 한 황산욕이나 염산 (HCl) 과 염화니켈 (NiCl_2) 을 주성분으로 한 염화욕을 사용할 수 있다. 도금욕의 온도는 20 $^\circ\text{C}$ 이상 50 $^\circ\text{C}$ 이하, 전류 밀도는 0.5 A/dm^2 이상 ~ 30 A/dm^2 이하가 된다. 이 Ni 도금층의 막두께는 0.005 μm 이상 0.06 μm 이하가 된다. 0.005 μm 미만에서는 CuNiSn 층으로의 Ni의 고용량이 불충분해지고, 0.06 μm 를 초과하면 Ni_3Sn_4 등의 Ni-Sn 계 합금이 우선적으로 생성되어, CuNiSn 층의 적절한 성장을 저해하기 때문이다.
- [0044] Sn 도금층 형성을 위한 도금욕으로는, 일반적인 Sn 도금욕을 사용하면 되고, 예를 들어 황산 (H_2SO_4) 과 황산제1주석 (SnSO_4) 을 주성분으로 한 황산욕을 사용할 수 있다. 도금욕의 온도는 15 $^\circ\text{C}$ 이상 35 $^\circ\text{C}$ 이하, 전류 밀도는 1 A/dm^2 이상 ~ 30 A/dm^2 이하가 된다. 이 Sn 도금층의 막두께는 0.7 μm 이상 1.5 μm 이하가 된다. Sn 도금층을 이 범위의 두께로 함으로써, 리플로우 처리 후의 Sn 계 표면층의 두께를 0.2 μm 이상 0.6 μm 이하로 조정할 수 있다.
- [0045] 리플로우 처리 조건으로는, 환원 분위기 중에서 기재의 표면 온도가 240 $^\circ\text{C}$ 이상 360 $^\circ\text{C}$ 이하가 되는 조건에서 1 초 이상 12 초 이하의 시간 가열하고, 급랭이 된다. 더욱 바람직하게는 260 $^\circ\text{C}$ 이상 300 $^\circ\text{C}$ 이하에서 5 초 이상 10 초 이하의 시간 가열 후 급랭이다. 이 경우, 유지 시간은, 도금 두께가 얇을수록 적고, 두꺼워

지면 길어지는 경향이 있다. 온도가 240 ℃ 미만 혹은 유지 시간이 지나치게 짧은 경우에는, Sn 의 용해가 진행되지 않아 원하는 CuNiSn 합금층을 얻을 수 없고, 360 ℃ 를 초과하거나 혹은 유지 시간이 지나치게 길면 CuNiSn 합금이 지나치게 성장하여 원하는 형상을 얻을 수 없으며, 또한 CuNiSn 합금층이 표층에까지 도달하여, 표면에 잔류하는 Sn 계 표면층이 지나치게 적어지기 (CuNiSn 합금층의 표면으로의 노출률이 지나치게 커지기) 때문이다. 또, 가열 조건이 높으면 Sn 계 표면층의 산화가 진행되어 바람직하지 않다.

[0046] 실시예

[0047] 판두께 0.25 mm 의 구리 (OFC) 및 3 종의 구리 합금 (Cu-Ni 2 질량%-Zn 1.0 질량%-Sn 0.5 질량%-Si 0.5 질량%, Cu-Mg 0.7 질량%-P 0.005 질량%, Cu-Zn 30 질량%) 을 기재로 하고, Cu 도금, Ni 도금, Sn 도금을 순서대로 실시하였다. 일부의 샘플에 대해서는, Cu 도금 전에 배리어층으로서 Ni 도금을 실시하고 있다. 이 경우, Cu 도금, Ni 도금 및 Sn 도금의 도금 조건은 실시예, 비교예 모두 동일하며, 표 1 에 나타내는 바와 같이 하였다. 표 1 중, Dk 는 캐소드의 전류 밀도, ASD 는 A/dm² 의 약어이다.

표 1

도금액 조성	Cu 도금		Ni 도금		Sn 도금	
	황산구리	250g/L	황산니켈	300g/L	황산주석	75g/L
	황산	50g/L	황산	2g/L	황산	85g/L
					첨가제	10g/L
액 온	25℃		45℃		25℃	
Dk	5 ASD		5 ASD		5 ASD	

[0048]

[0049] 표 2 에 나타내는 두께로 도금 처리 후, 실시예, 비교예 모두 동일하게 표 2 에 나타내는 조건에서 리플로우 처리로서, 환원 분위기 중에서, 기재 표면 온도가 소정 온도가 되는 조건에서 유지한 후, 수행하였다.

[0050] 비교예로서, Cu 도금 두께, Ni 도금 두께, Sn 도금 두께를 변량하여 Sn 계 표면층의 막두께를 규정 밖인 것으로 한 것 등을 준비하였다.

[0051] 이들 시료의 조건을 표 2 에 나타낸다.

표 2

	기재 조성 (mass%)	도금 막두께 (μm)				리플로우 조건
		배리어Ni	Cu	Ni	Sn	
실시예1	Cu-Ni2-Zn1.0-Sn0.5-Si0.5	0	0.3	0.01	1	270℃ × 2sec
실시예2	Cu-Mg0.7-P0.005	0	0.3	0.06	0.8	270℃ × 3sec
실시예3	Cu-Mg0.7-P0.005	0	0.3	0.01	0.7	270℃ × 3sec
실시예4	Cu-Mg0.7-P0.005	0	0.3	0.01	1	245℃ × 6sec
실시예5	Cu-Zn30	0	0.5	0.01	1.5	270℃ × 12sec
실시예6	OFC	0	0.3	0.005	1	270℃ × 6sec
실시예7	Cu-Mg0.7-P0.005	0	0.3	0.03	0.8	270℃ × 1sec
실시예8	OFC	0	0.1	0.01	1	270℃ × 0.5sec
실시예9	Cu-Mg0.7-P0.005	0	0.3	0.01	1	270℃ × 12sec
실시예10	Cu-Mg0.7-P0.005	0	0.3	0.01	1	360℃ × 3sec
실시예11	Cu-Mg0.7-P0.005	0.05	0.3	0.01	1	270℃ × 3sec
실시예12	Cu-Mg0.7-P0.005	0.5	0.3	0.01	1	270℃ × 3sec
실시예13	Cu-Ni2-Zn1.0-Sn0.5-Si0.5	0	0.1	0.01	1	270℃ × 6sec
비교예1	Cu-Ni2-Zn1.0-Sn0.5-Si0.5	0	0.3	0	1	270℃ × 2sec
비교예2	OFC	0.35	0.3	0.15	1	270℃ × 2sec
비교예3	Cu-Mg0.7-P0.005	0	0.3	0.08	1	270℃ × 3sec
비교예4	Cu-Ni2-Zn1.0-Sn0.5-Si0.5	0	0.3	0.01	1.8	270℃ × 6sec
비교예5	Cu-Mg0.7-P0.005	0	0.3	0.01	1	235℃ × 1sec
비교예6	Cu-Mg0.7-P0.005	0	0.3	0.01	1	370℃ × 6sec

[0052]

[0053] 이들 시료에 대하여, 리플로우 후의 Sn 계 표면층의 평균 두께, CuNiSn 합금층의 표면 노출 면적률을 측정함과 함께, 기둥상 결정의 CuNiSn 합금 입자의 평균 단면 직경, 그 평균 중형비, 및 그 입자의 평균 Ni 함유량을 측정하였다.

[0054] 또, 재료의 동마찰 계수, 땀납 젖음성, 전기적 신뢰성을 평가하였다.

[0055] 리플로우 후의 Sn 계 표면층 및 CuNiSn 합금층의 두께는, SII·나노테크놀로지 주식회사 제조 형광 X 선 막두께계 (SFT9400) 로 측정하였다. 처음에 리플로우 후의 시료의 전체 Sn 계 표면층의 두께를 측정한 후, 예를 들어 레이블드 주식회사 제조의 L80 등의, 순 Sn 를 에칭하여 CuNiSn 합금을 부식시키지 않는 성분으로 이루어지는 도금 피막 박리용 에칭액에 몇 분간 침지함으로써 Sn 계 표면층을 제거하고, 그 하층의 CuNiSn 합금층을

노출시켜 CuNiSn 합금층의 두께를 측정 한 후, (전체 Sn 계 표면층의 두께-CuSn 합금층의 두께) 를 Sn 계 표면층의 두께로 정의하였다.

- [0056] CuNiSn 합금층의 노출 면적률은, 표면 산화막을 제거 후, $100 \times 100 \mu\text{m}$ 의 영역을 주사 이온 현미경에 의해 관찰하였다. 측정 원리상, 최표면에서부터 약 20 nm 까지의 깊이 영역에 CuNiSn 합금이 존재하면, 도 2 및 도 6에 나타내는 바와 같이 하얗게 이미징되기 때문에, 화상 처리 소프트웨어를 사용하여, 측정 영역의 전체 면적에 대한 흰 영역의 면적의 비율을 CuNiSn 합금의 노출률로 간주하였다.
- [0057] 미세한 기동상 결정의 CuNiSn 합금 입자의 단면 직경과 종횡비의 평균값은, 전자 현미경 (SEM) 에 의해 합계 20 입자를 관찰하여 산출하였다.
- [0058] 또, 미세한 기동상 결정의 Ni 함유량의 평균값에 대해서는, 에너지 분산형 X 선 분석 검출기가 부착된 닛폰 전자사 제조의 주사형 투과 전자 현미경 (JEM-2010F) 을 사용하여 합계 10 입자를 측정하여 산출하였다.
- [0059] 동마찰 계수에 대해서는, 끼워맞춤형 커넥터의 수단자와 암단자의 접점부를 모의하도록, 각 시료에 대하여 관상의 수시험편과 내경 1.5 mm 의 반구상으로 한 암시험편을 제작하고, 주식회사 트리니티 랩(lab) 제조의 마찰 측정기 (μV1000) 를 사용하여, 양 시험편 간의 마찰력을 측정하여 동마찰 계수를 구하였다. 도 9 에 의해 설명하면, 수평한 받침대 (11) 상에 수시험편 (12) 을 고정시키고, 그 위에 암시험편 (13) 의 반구 볼록면을 놓고 도금면끼리를 접촉시켜, 암시험편 (13) 에 추 (14) 에 의해 100 gf 및 500 gf 의 하중 P 를 가하여 수시험편 (12) 을 누른 상태로 한다. 이 하중 P 를 가한 상태에서, 수시험편 (12) 을 슬라이딩 속도 80 mm/분으로 화살표에 의해 나타난 수평 방향으로 10 mm 잡아당겼을 때의 마찰력 F 를 로드 셀 (15) 에 의해 측정하였다. 그 마찰력 F 의 평균값 Fav 와 하중 P 로부터 동마찰 계수 (=Fav/P) 를 구하였다. 표 3 에는, 하중 P 를 0.98 N (100 gf) 으로 했을 때와, 하중 P 를 4.9 N (500 gf) 으로 했을 때의 양방의 동마찰 계수를 기재하였다.
- [0060] 뱀납 젖음성에 대해서는, 시험편을 10 mm 폭으로 잘라내고, 로진계 활성 플럭스를 사용하여 메니스코그래프법으로 제로 크로스 타임을 측정하였다 (뱀납욕 온도 230 °C 의 Sn-37 % Pb 뱀납에 침지시키고, 침지 속도 2 mm /sec, 침지 깊이 2 mm, 침지 시간 10 sec 의 조건에서 측정하였다). 뱀납 제로 크로스 타임이 3 초 이하를 ○ 로 평가하고, 3 초를 초과한 경우를 × 로 평가하였다.
- [0061] 전기적 신뢰성을 평가하기 위해, 대기 중에서 150 °C×500 시간 가열하여, 접촉 저항을 측정하였다. 측정 방법은 JIS-C-5402 에 준거하여, 4 단자 접촉 저항 시험기 (야마자키 정밀 기계 연구소 제조 : CRS-113-AU) 에 의해, 슬라이딩식 (1 mm) 으로 0 부터 50 g 까지의 하중 변화-접촉 저항을 측정하고, 하중을 50 g 으로 했을 때의 접촉 저항값으로 평가하였다.
- [0062] 이들의 측정 결과, 평가 결과를 표 3 에 나타낸다.

표 3

실험예	리플로우 후 평균 Sn 두께(μm)	CuNiSn 노출률 (%)	미세·기동상인 평균 단면 직경(μm)	평균 Ni 함유량 (at%)	동마찰 계수 100gf 수직 하중	동마찰 계수 500gf 수직 하중	멤납 젖음성	접촉 저항 (mΩ)	비고
실시예1	0.40	30	0.5	16	0.24	0.22	○	3.36	
실시예2	0.30	32	0.2	28	0.27	0.25	○	2.89	
실시예3	0.23	37	0.3	16	0.28	0.24	○	3.52	
실시예4	0.40	22	0.5	17	0.29	0.26	○	3.28	
실시예5	0.58	15	0.3	14	0.30	0.28	○	2.11	
실시예6	0.32	15	0.8	13	0.30	0.27	○	4.05	
실시예7	0.37	30	0.5	23	0.23	0.21	○	3.86	
실시예8	0.55	10	0.6	15	0.30	0.28	○	2.36	
실시예9	0.22	39	0.4	20	0.25	0.22	○	7.65	
실시예10	0.26	38	0.3	16	0.23	0.21	○	5.54	
실시예11	0.40	28	0.4	18	0.25	0.22	○	1.58	
실시예12	0.43	25	0.4	16	0.26	0.22	○	0.96	
실시예13	0.35	35	0.6	16	0.24	0.23	○	4.21	CuSn층 형성되지 않음
비교예1	0.47	0	미생성	3	0.44	0.40	○	2.19	CuSn합금만이 형성
비교예2	0.85	0	미생성		0.52	0.46	○	0.88	NiSn합금만이 형성
비교예3	0.55	2	7	25	0.44	0.40	○	2.99	NiSn합금이 우선적으로 형성
비교예4	1.40	0	0.4	5	0.70	0.54	○	1.85	
비교예5	0.60	0	0.3	4	0.44	0.35	○	2.03	
비교예6	0.18	70	0.8	3	0.29	0.28	×	11.86	

[0063]

[0064]

[0065]

이 표 3 으로부터 분명한 바와 같이, 실시예는 모두 동마찰 계수가 0.3 이하로 작고, 멤납 젖음성이 양호하고, 광택도도 높게 외관이 양호하고 접촉 저항도 작은 것이었다. 또한, 실시예 1 ~ 실시예 12 에서는, 기재와 CuNiSn 합금층 사이에 CuSn 합금층의 존재가 관찰되었다. 또, 실시예 11, 12 에서는, Ni 배리어층을 형성한 것에 의해, 가열 시험 후에도 접촉 저항이 2 mΩ 이하로, 높은 전기적 신뢰성이 유지되고 있다.

도 1 ~ 도 3 은 실시예 1 의 시료의 현미경 사진이고, 도 4 는 실시예 2 의 시료의 현미경 사진이고, 도 5 ~ 도 7 은 비교예 1 의 현미경 사진이며, 도 8 은 비교예 2 의 현미경 사진이다. 도 2 및 도 6 에서 검은 부분이 Sn, 흰 부분이 CuNiSn 합금이다. 이들 사진을 비교하여 알 수 있는 바와 같이, 실시예의 것은, CuNiSn 합금층이, 미세한 기동상 결정의 CuNiSn 합금 입자와, 조대한 CuNiSn 합금 입자가 혼재하고, 이로써, 표층 부분이 CuNiSn 합금층과 Sn 계 표면층의 복합 구조가 되어, Sn 계 표면층에 CuNiSn 합금층의 일부가 분산되어 노출 되어 있다. 도 8 로부터 알 수 있는 바와 같이, Cu 도금층과 Sn 도금층 사이의 Ni 도금층의 두께가 두꺼운 경우, 주로 Ni₃Sn₄ 가 생성되어, CuNiSn 합금층의 적절한 성장은 실현되지 않는다. 비교예 1 에서는, Sn 계 표면층 아래에 조대한 Cu₆Sn₅ 합금 입자가 관찰되고, Sn 계 표면층으로의 노출도 적은 것이었다. 비교예 3 ~ 비교예 5 에서는, CuNiSn 합금층의 성장이 불충분하기 때문에, Sn 계 표면층으로의 노출이 적고, 그 결과, 동마찰 계수가 0.3 을 초과한다. 비교예 6 에서는, CuNiSn 합금층의 표면 노출률이 지나치게 크기 때문에, 멤납 젖음성이 손상되어 있다.

부호의 설명

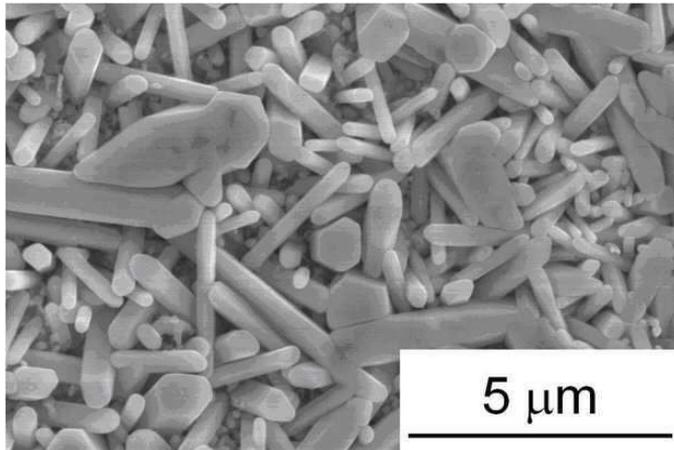
[0066]

11 : 받침대

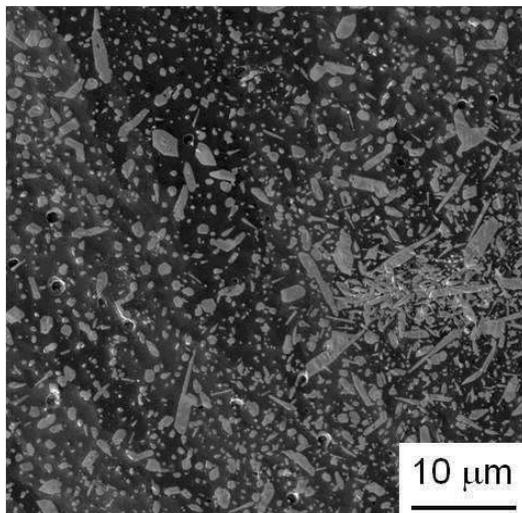
- 12 : 수시험편
- 13 : 암시험편
- 14 : 추
- 15 : 로드 셀

도면

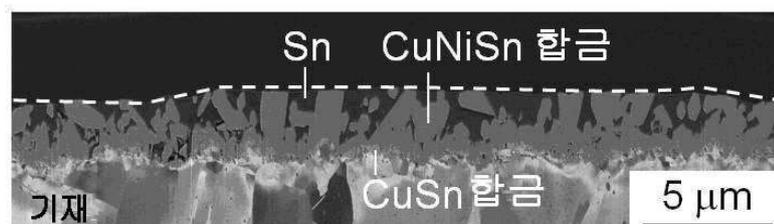
도면1



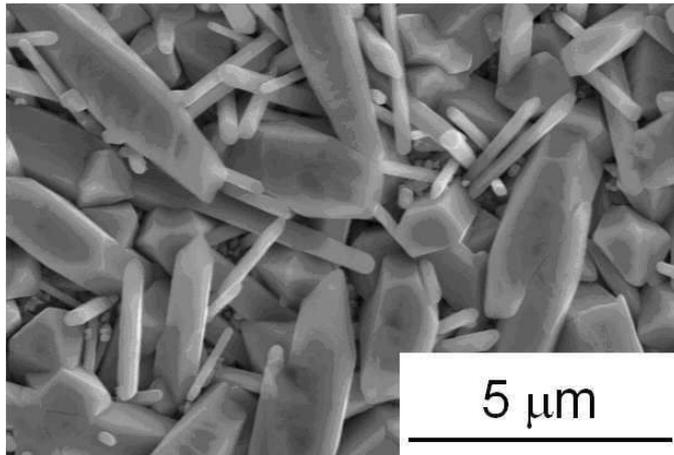
도면2



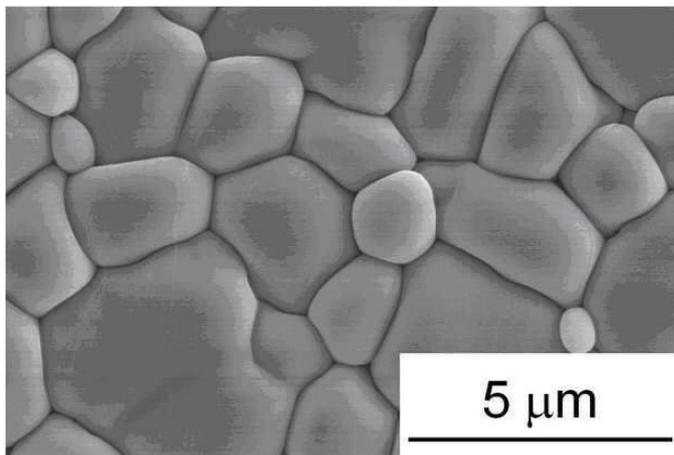
도면3



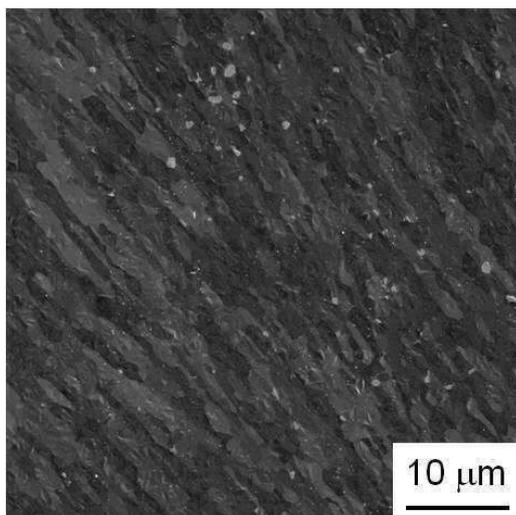
도면4



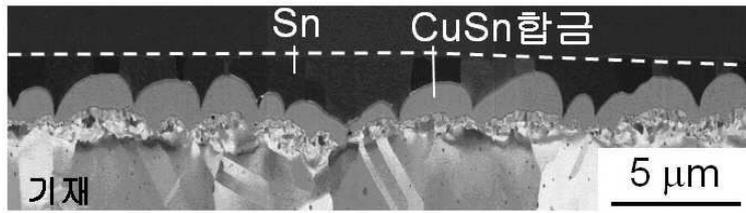
도면5



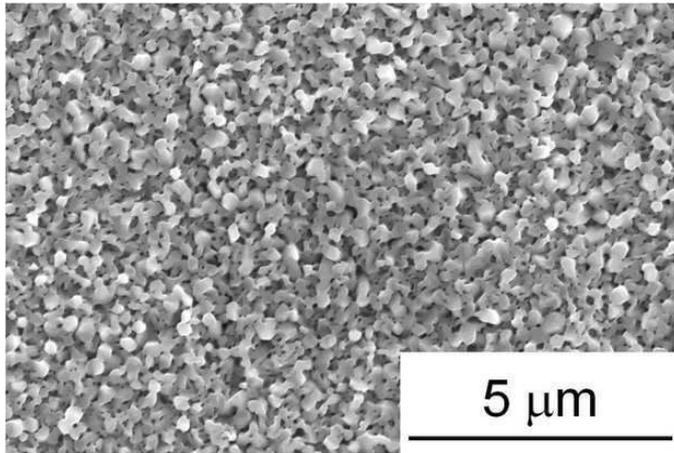
도면6



도면7



도면8



도면9

