



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2014년11월21일  
 (11) 등록번호 10-1464074  
 (24) 등록일자 2014년11월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C23C 30/00 (2006.01) C23C 28/00 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2013-0029205  
 (22) 출원일자 2013년03월19일  
 심사청구일자 2013년03월19일  
 (65) 공개번호 10-2013-0111316  
 (43) 공개일자 2013년10월10일  
 (30) 우선권주장  
 JP-P-2012-083213 2012년03월30일 일본(JP)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020070041621 A  
 KR1020010062800 A

(73) 특허권자  
 제이엑스 닛코 닛세키 킨조쿠 가부시키키가이샤  
 일본국 도쿄도 치요다쿠 오테마치 2초메 6반 3고  
 (72) 발명자  
 하라다 고지  
 일본 가나가와켄 고자군 사무카와마치 구라미 3반  
 치 제이엑스 닛코 닛세키 킨조쿠 가부시키키가이샤  
 구라미고쥬 나이  
 가네하마 게이타로  
 일본 가나가와켄 고자군 사무카와마치 구라미 3반  
 치 제이엑스 닛코 닛세키 킨조쿠 가부시키키가이샤  
 구라미고쥬 나이  
 (74) 대리인  
 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 여경숙

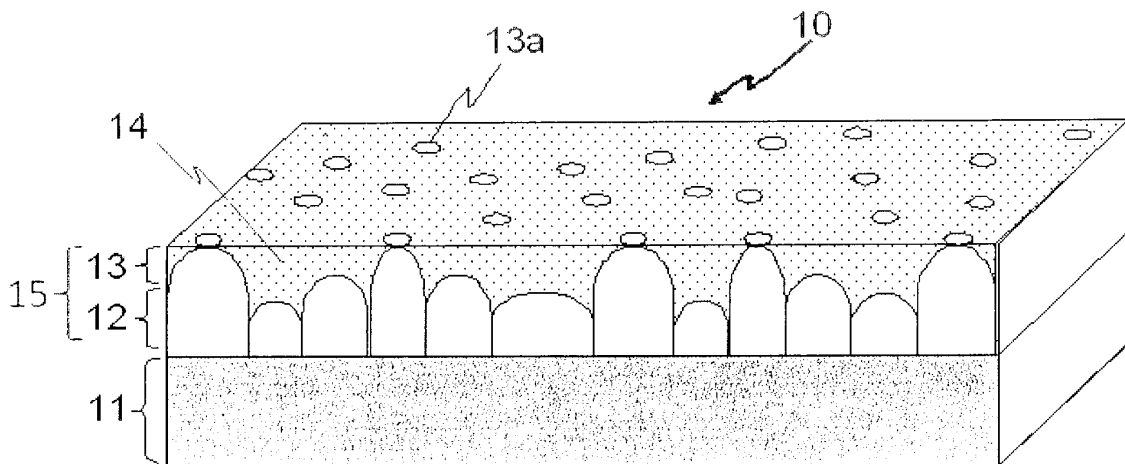
(54) 발명의 명칭 Sn 도금재

**(57) 요약**

(과제) Sn 도금재에 있어서 마찰에 의한 Sn 가루의 발생을 억제하기 위한 추가적인 개량을 제공한다.

(해결 수단) 구리 또는 구리 합금체의 기재 상에 직접 또는 하지 도금을 개재하여 리플로우 Sn 도금층을 갖는 Sn 도금재로서, 리플로우 Sn 도금층은 상층의 Sn 층과 하층의 Cu-Sn 합금층으로 구성되고, Sn 층을 단면 관찰하였을 때에 입경이 10 ~ 100 nm 인 Cu-Sn 합금 입자가 50 ~ 1000 개/ $\mu\text{m}^2$ 의 개수 밀도로 존재하는 Sn 도금재.

**대표도** - 도1



**특허청구의 범위**

**청구항 1**

구리 또는 구리 합금제의 기재 상에 직접 또는 하지 도금을 개재하여 리플로우 Sn 도금층 (15) 을 갖는 Sn 도금재 (10) 로서, 리플로우 Sn 도금층 (15) 은 상층의 Sn 층 (13) 과 하층의 Cu-Sn 합금층 (12) 으로 구성되고, Sn 층을 단면 관찰하였을 때에 입경이 10 ~ 100 nm 인 Cu-Sn 합금 입자가 50 ~ 1000 개/ $\mu\text{m}^2$  의 개수 밀도로 존재하는 Sn 도금재.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

하층의 Cu-Sn 합금층 (12) 의 일부는 상층의 Sn 층(13) 을 넘어 최표면에 노출되어 있고, 최표면에 노출된 Cu-Sn 합금층 (13a) 의 면적률이 0.5 ~ 4 % 이고, 최표면에서 보아 Cu-Sn 합금층 (13a) 의 개수가 0.033  $\text{mm}^2$  당 100 ~ 900 개인 Sn 도금재.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서,

Sn 층을 단면 관찰하였을 때에 입경이 10 ~ 100 nm 인 Cu-Sn 합금 입자가 400 ~ 800 개/ $\mu\text{m}^2$  의 개수 밀도로 존재하는 Sn 도금재.

**청구항 4**

제 1 항에 있어서,

구리 또는 구리 합금제의 기재의 표면이 Cu 하지 도금층, 또는, Ni 및 Cu 를 이 순서로 적층한 Cu/Ni 2 층 하지 도금층으로 피복되어 있고, 그 위에 리플로우 Sn 도금층을 갖는 Sn 도금재.

**청구항 5**

제 1 항에 있어서,

하층의 Cu-Sn 합금층 (12) 의 일부는 상층의 Sn 층(13) 을 넘어 최표면에 노출되어 있고, 최표면에 노출된 Cu-Sn 합금층 (13a) 의 면적률이 0.5 ~ 4 % 이고, 최표면에서 보아 Cu-Sn 합금층 (13a) 의 개수가 0.033  $\text{mm}^2$  당 100 ~ 900 개이며, Sn 층을 단면 관찰하였을 때에 입경이 10 ~ 100 nm 인 Cu-Sn 합금 입자가 400 ~ 800 개/ $\mu\text{m}^2$  의 개수 밀도로 존재하는 Sn 도금재.

**청구항 6**

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 Sn 도금재를 구비한 전자 부품.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은, 커넥터, 단자, 릴레이, 스위치 등의 도전성 스프링재로서 바람직하고, 구리 또는 구리 합금 표면에 리플로우 처리를 실시한 Sn 도금층을 갖는 Sn 도금재에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 자동차용 및 민생용의 단자, 커넥터, 전기 전자 기기의 각종 단자, 커넥터, 릴레이 또는 스위치 등에는, Sn 의 우수한 땀납 젖음성, 내식성, 전기 접촉성을 살려, 구리 또는 구리 합금의 표면에 Sn 도금이 실시되고 있다 (특허문헌 1). 또한, Sn 도금 후에 Sn 의 용점 이상으로 가열하여 용융시키는 리플로우 처리가 실시되어, 밀착성이나 외관 등을 향상시키고 있다.

[0003] 상기한 Sn 도금층을 갖는 구리 재료 (이하, 「Sn 도금재」라고 칭한다) 를 프레스 가공하여 커넥터 등을 제조할 때, 구리 재료를 패드로 누르는데, 구리 재료 표면에 패드가 접촉됨으로써 구리 재료 표면의 Sn 도금층으로부터 Sn 가루이 발생하여, 프레스기에 혼입된다는 문제가 발생하였다.

[0004] 이 문제에 대하여, 본 발명자는 구리 또는 구리 합금조 (條) 표면의 Sn 도금층을 리플로우 처리한 후에 최표면에 Cu-Sn 합금층을 부분적으로 노출시키면, 노출된 Cu-Sn 합금층이 최표면의 Sn 층을 유지시켜 (핀 고정하여), Sn 가루의 발생을 억제하는 것을 알아내어, 미공개된 일본 특허출원 2011-080394호에 있어서, 최표면에 노출된 Cu-Sn 합금층의 면적률을 0.5 ~ 4 % 로 하고, 최표면에서 보아 상기 Cu-Sn 합금층의 개수를 0.033 mm<sup>2</sup> 당 100 ~ 900 개로 한 Sn 도금재를 제안하였다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2006-283149호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0006] 본 발명자가 제안한 상기 Sn 도금재는 Sn 가루의 발생을 억제하는 데에 있어서 유효하기는 하지만, 여전히 개선의 여지가 남아 있다. 그래서, 본 발명은 Sn 도금재에 있어서 마찰에 의한 Sn 가루의 발생을 억제하기 위한 추가적인 개량을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0007] 구리 또는 구리 합금 표면의 Sn 도금층을 리플로우 처리하면, 기재 (구리 또는 구리 합금) 중의 Cu 가 표면의 Sn 도금층으로 확산되어, Sn 도금층과 기재 사이에 Cu-Sn 합금층이 형성된다. 일본 특허출원 2011-080394호에서는 최표면에 Sn 층보다 경질인 Cu-Sn 합금층을 소정의 면적률로 노출시킴으로써, 프레스 가공시에 패드로 최표면을 유지할 때에 발생하는 찰상이 신장되는 것을 억제하여, Sn 가루의 발생을 방지하는 것을 도모하고 있다.

[0008] 그러나, 표층의 대부분을 차지하는 Sn 도금층 자체는 여전히 연질이기 때문에, 상기 수단으로는, Cu-Sn 합금층이 노출되어 있지 않은 Sn 층 부분에서의 찰상은 충분히 억제할 수 없다. 그 때문에, Sn 가루의 발생은 피할 수 없다. 한편, Cu-Sn 합금층의 노출 면적을 과도하게 높게 해 버리면, 표면의 Sn 도금층이 적어져 땀납 젖음성이 저하된다는 문제가 발생한다.

[0009] 그래서, 본 발명자는 땀납 젖음성을 유지하면서 Sn 가루의 발생을 효과적으로 억제할 수 있는 수법에 대하여 예의 검토한 결과, 리플로우 처리에 의해 기재로부터 성장한 Cu-Sn 합금층을 적당히 최표면에 노출시키는 것에 더하여, 리플로우 처리 후의 Sn 층 중에 미세한 Cu-Sn 합금 입자를 분산시키는 것이 유효하다는 것을 알아냈다.

[0010] 본 발명은 이러한 지견 (知見) 을 기초로 하여 완성한 것이고, 일 측면에 있어서, 구리 또는 구리 합금제의 기재 상에 직접 또는 하지 도금을 개재하여 리플로우 Sn 도금층을 갖는 Sn 도금재로서, 리플로우 Sn 도금층은 상층의 Sn 층과 하층의 Cu-Sn 합금층으로 구성되고, Sn 층을 단면 관찰하였을 때에 입경이 10 ~ 100 nm 인 Cu-Sn 합금 입자가 50 ~ 1000 개/ $\mu\text{m}^2$  의 개수 밀도로 존재하는 Sn 도금재이다.

[0011] 본 발명에 관련된 Sn 도금재는 다른 일 실시형태에 있어서, 최표면에 노출된 Cu-Sn 합금층의 면적률이 0.5 ~ 4 % 이고, 최표면에서 보아 Cu-Sn 합금층의 개수가 0.033 mm<sup>2</sup> 당 100 ~ 900 개이다.

[0012] 본 발명에 관련된 Sn 도금재는 다른 일 실시형태에 있어서, Sn 층을 단면 관찰하였을 때에 입경이 10 ~ 100 nm 인 Cu-Sn 합금 입자가 400 ~ 800 개/ $\mu\text{m}^2$  의 개수 밀도로 존재한다.

[0013] 본 발명에 관련된 Sn 도금재는 다른 일 실시형태에 있어서, 구리 또는 구리 합금제의 기재의 표면이 Cu 하지 도금층, 또는, Ni 및 Cu 를 이 순서로 적층한 Cu/Ni 2 층 하지 도금층으로 피복되어 있고, 그 위에 리플로우 Sn 도금층을 갖는다.

[0014] 본 발명은 다른 일 측면에 있어서, 본 발명에 관련된 Sn 도금재를 구비한 전자 부품이다.

**발명의 효과**

[0015] 본 발명에 관련된 Sn 도금재에서는 마찰에 의해 발생하는 Sn 가루의 양이 억제되기 때문에, 예를 들어, Sn 도금재를 프레스 가공하는 경우, 프레스 금형에 보내기 바로 전에 재료를 유지하는 패드 부분에 있어서, 패드에 의해 깎아 내어지는 Sn 도금이 적어짐으로써 패드 표면에 부착되는 Sn 가루가 적어져, 프레스 가공시에 프레스기 내에 Sn 가루가 혼입된다는 트러블을 방지할 수 있다. 또한, 본 발명에 관련된 Sn 도금재는 땀납 젖음성도 우수하다.

**도면의 간단한 설명**

[0016] 도 1 은, 본 발명의 일 실시형태에 관련된 Sn 도금재의 도금 구성을 나타내는 모식도이다.  
 도 2 는, 땀납 젖음성을 평가할 때의 t2 를 설명하기 위한 도면이다.  
 도 3 은, 본 발명에 관련된 Sn 도금재 (실시예 1-1) 에 대하여, 리플로우 Sn 도금층의 두께 방향과 평행한 단면을 SEM 관찰 (배율 20,000) 하였을 때의 사진예이다.  
 도 4 는, 도 3 의 백색 프레임부의 확대 사진이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0017] 이하, 본 발명에 관련된 Sn 도금재의 실시형태에 대하여 설명한다.

[0018] (1) 기재의 조성

[0019] 본 발명에 관련된 Sn 도금재의 기재로는, 구리 또는 구리 합금 기재를 사용할 수 있다. 예를 들어, 구리로는 순도 99.9 질량% 이상의 터프 피치 구리나 무산소 구리 등을 들 수 있고, 구리 합금으로는 황동, 인청동, 베틸륨구리, 양은, 단동, 티탄구리 및 코르손 합금 등을 들 수 있고, 단자나 커넥터 등의 각종 전자 부품의 요구 특성에 따라 적절히 선택할 수 있고, 전혀 제한되지 않는다.

[0020] (2) 리플로우 Sn 도금층

[0021] 기재 상에는 리플로우 Sn 도금층이 형성된다. 리플로우 Sn 도금층은, 기재의 표면에 직접 형성할 수 있고, 또는 하지 도금을 개재하여 형성할 수 있다. 하지 도금으로는, 리플로우 처리시에 Cu 가 Sn 도금층 중으로 확산되어 Cu-Sn 합금을 형성할 수 있으면 특별히 제한은 없지만, 전형적으로는 Cu 를 들 수 있고, 이것을 도금 해도 되고, 또는 Ni, Cu 순으로 도금하여 Cu/Ni 2 층 하지 도금으로 해도 된다.

[0022] 리플로우 Sn 도금층은, 예를 들어, 탈지 및 산세를 한 기재 상에, 필요에 따라 하지 도금층을 형성한 후, Sn 도금층을 형성하고, 이어서 리플로우 처리를 실시하여 Sn 도금층을 가열 용융시키는 공정을 거침으로써 제조할 수 있다. Sn 도금층의 형성은 전기 Sn 도금이나 무전해 Sn 도금과 같은 습식 도금, 혹은 CVD 나 PVD 와 같은 건식 도금에 의해 실시할 수 있지만, 생산성, 비용의 관점에서 전기 도금이 바람직하다. 대량 생산을 실시하는 데에 있어서는, 릴 투 릴의 연속 도금 라인에서 상기 일련의 공정을 실시하는 것이 바람직하다.

[0023] Sn 도금층에 대하여 리플로우 처리를 실시하면, Sn 도금층이 용융되어, 상층의 Sn 층과 하층의 Cu-Sn 합금층으로 구성되는 리플로우 Sn 도금층으로 변화된다. 리플로우 처리에 의해, 기재 및/또는 하지 도금 층의 Cu 가 표면의 리플로우 Sn 도금층으로 확산되어, 리플로우 Sn 도금층 중에 Cu-Sn 합금층이 형성되고, 최표면에는 Sn 층이 잔존한다. 또한, Sn 층 중에 미세한 Cu-Sn 합금 입자가 석출된다. 도 1 에는, 본 발명의 일 실시형태에 관련된 Sn 도금재의 도금 구성을 모식적으로 나타내고 있다.

[0024] (3) 리플로우 Sn 도금층 중의 Cu-Sn 합금 입자

[0025] 본 발명에 관련된 Sn 도금재에 있어서는, 리플로우 Sn 도금층의 두께 방향과 평행한 단면을 관찰하였을 때에 입경이 10 ~ 100 nm 인 Cu-Sn 합금 입자가 Sn 층 중에 50 ~ 1000 개/ $\mu\text{m}^2$  의 개수 밀도로 존재하는 것이 특징 중 하나이다. 주정 효과로는, Sn 층 중에 분산된 미세한 Cu-Sn 합금 입자가 본래적으로 연질인 리플로우 Sn 도금층을 강화시키고, 내마모성을 향상시켜, Sn 가루 발생을 억제한다. 또한, 미세한 Cu-Sn 합금 입자가 Sn 층의 최표면 근방에 다수 존재함으로써, 패드에 의해 약간 Sn 도금이 깎아 내어질 때에 표면에 노출되는 Cu-Sn 합금 입자가 다수 존재하여, 그 이상의 Sn 가루의 발생을 억제한다. Cu-Sn 합금 입자는 후술하는 Cu-Sn 합

금층과 동일한 조성을 갖고 있고, 입경이 10 ~ 100 nm 인 Cu-Sn 합금 입자의 개수 밀도를 50 ~ 1000 개/ $\mu\text{m}^2$  로 설정한 것은, 개수 밀도가 지나치게 적으면 가루 떨어짐의 억제 효과가 충분히 얻어지지 않는 한편, 지나치게 많으면 땀납 젖음성에 악영향을 주기 때문이다. 입경이 10 ~ 100 nm 인 Cu-Sn 합금 입자의 개수 밀도는, 가루 떨어짐 방지 효과와 땀납 젖음성의 밸런스를 고려하면, 400 ~ 800 개/ $\mu\text{m}^2$  가 바람직하고, 500 ~ 800 개/ $\mu\text{m}^2$  가 보다 바람직하다.

[0026] 본 발명에 있어서, Cu-Sn 합금 입자의 개수 밀도는, FIB (수속 이온 빔, Focused Ion Beam) 를 Sn 도금 표면으로부터 조사하여 에칭 가공하고, 가공된 단면을 SEM 으로, 배율 20000 배로 2 시야 이상을 관찰하여, 이 영역에서 관찰되는 Sn 층 중의 10 ~ 100 nm 인 입경의 Cu-Sn 합금 입자수를 셈으로써 측정한다. 각 Cu-Sn 합금 입자의 입경은 당해 입자를 둘러싸는 최소 원의 직경으로서 정의한다.

[0027] Sn 층 중의 입경이 10 ~ 100 nm 인 Cu-Sn 합금 입자의 개수 밀도는, 리플로우 처리 후의 냉각 속도가 큰 영향을 준다. 일반적으로는, 냉각 속도가 빠르면 Sn 층 중에 석출되는 Cu-Sn 입자의 개수가 적어지는 경향이 있고, 냉각 속도가 느리면 Sn 층 중에 석출되는 Cu-Sn 입자의 개수가 많아진다. 재료가 리플로우로 (爐) 에서 나온 직후에 수행된 경우에는 냉각 속도가 지나치게 빠르므로, 공랭, 혹은 리플로우로에서 나와 수 초간 공랭한 후에 수행하는 것이 바람직하다. 이 때, 공랭 영역에 있어서 냉각풍을 보내는 팬의 주파수를 변화시킴으로써 냉각 속도를 조절할 수 있다.

[0028] (4) Cu-Sn 합금층

[0029] Cu-Sn 합금층은, 통상은  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  및/또는  $\text{Cu}_3\text{Sn}_4$  의 조성을 갖고 있지만, 상기한 하지 도금의 성분이나, 기재를 구리 합금으로 하였을 때의 합금 원소를 함유해도 된다. Cu-Sn 합금층은 Sn 층보다 경질인 점에서, Sn 도금재의 최표면에 부분적으로 노출됨으로써, 리플로우 Sn 도금층에서 발생한 찰상의 전파를 저지하기 때문에 (핀 고정 효과), Sn 가루의 발생을 억제하는 효과가 얻어진다. 최표면에 노출된 Cu-Sn 합금층의 면적률은, 지나치게 낮으면 Cu-Sn 합금층에 의한 핀 고정 효과가 발생하지 않는 한편, 지나치게 높으면 표면의 Sn 량이 적어져 땀납 젖음성, 내식성, 전기 접속성 등이 열화됨과 함께, 표면이 거칠어져 외관도 열등해지는 점에서, 0.5 ~ 4 % 로 하는 것이 바람직하고, 1 ~ 4 % 로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0030] Cu-Sn 합금층의 면적률은 이하의 순서로 측정할 수 있다. 먼저, Sn 도금재의 표면의 주사 전자 현미경 (SEM) 이미지의 반사 전자 이미지를 취득한다. 최표면에 노출된 Cu-Sn 합금층은, Sn 에 비해 어두운 화상이 되기 때문에, 이 이미지를 2 값화한 후 반전시켜 백색의 화상으로 변환시키고, Cu-Sn 합금층의 면적을 구함으로써 산출할 수 있다 (2 값화는, 예를 들어 SEM 장치의 휘도 레인지 255 중 120 으로 설정한다).

[0031] 최표면에 노출된 Cu-Sn 합금층의 면적률을 단순히 규정하는 것만으로는, 예를 들어 조대한 Cu-Sn 합금층이 몇 안 되는 개수로 노출되는 경우도 포함되지만, 이 경우에는, 상기 핀 고정 효과가 잘 발생하지 않아, 동일한 면적률이라 하더라도 최표면에 다수의 Cu-Sn 합금층이 분산되어 있는 편이 바람직하다. 그래서, 최표면에 노출된 Cu-Sn 합금층의 개수를 제어하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 최표면에서 보아, 노출된 Cu-Sn 합금층의 개수가 0.033  $\text{mm}^2$  당 100 ~ 900 개인 것이 바람직하고, 200 ~ 900 개인 것이 보다 바람직하다. 상기 개수가 0.033  $\text{mm}^2$  당 100 개 미만이면 상기 핀 고정 효과가 잘 발생하지 않고, 900 개를 초과하면 표면의 Sn 량이 적어져 땀납 젖음성, 내식성, 전기 접속성 등이 열화됨과 함께, 표면이 거칠어져 외관도 열등한 경우가 있다.

[0032] 또한, 최표면에는 Cu-Sn 합금층 이외에 전술한 Cu-Sn 합금 입자도 관찰되는 경우가 있지만, 양자를 판별하는 것은 곤란한 점에서, 여기서는, 양자를 구별하지 않고, 최표면에 노출되어 있는 Cu-Sn 합금 입자도 Cu-Sn 합금층으로서 취급한다.

[0033] 노출된 Cu-Sn 합금층의 개수는, 상기한 반사 전자 이미지를 2 값화하여 얻어지는 백색 화상 중에서, 검출 가능한 최소 면적 0.2  $\mu\text{m}^2$  이상의 크기로 노출된 부분의 개수를 컴퓨터 소프트웨어로 세어 얻을 수 있다.

[0034] 최표면에 노출된 Cu-Sn 합금층의 면적률 및 개수는 주로, 리플로우 온도, 리플로우 시간, 및 Sn 도금 두께의 조정에 의해 제어할 수 있다. 이들을 조정함으로써, 기재측으로부터 표면으로의 Cu-Sn 합금층의 성장 정도를 제어하여, 최표면에 도달하는 (노출되는) Cu-Sn 합금층의 면적률 및 개수를 제어할 수 있다. 리플로우시의 노 내 온도가 높을수록, 재료가 잘 가열되어 Cu-Sn 합금층이 성장하기 쉽다. 또한, 가열용의 팬 주파수를 높게 하면, 재료 표면에 분사되는 열풍의 작용에 의해, Cu-Sn 합금층의 핵 생성이 촉진되어, 표면의 Cu-Sn 합금

층의 입경이 작아지기 쉽다. 리플로우 처리 전의 Sn 도금층의 두께는 예시적으로는 0.1 ~ 5.0  $\mu\text{m}$  로 할 수 있고, 리플로우 처리 후의 리플로우 Sn 도금층의 두께는 예시적으로는 0.1 ~ 4.5  $\mu\text{m}$  로 할 수 있다.

[0035] 또한, 여기서 말하는 리플로우 Sn 도금층의 두께는, Sn 층과 Cu-Sn 합금층의 합계 두께로서, 전해식 막두께계를 사용하여 측정된 값을 말한다.

[0036] (5) 용도

[0037] 본 발명에 관련된 Sn 도금재는 단자, 커넥터, 릴레이, 및 스위치 등의 각종 전자 부품의 재료로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0038] 실시예

[0039] 이하에 본 발명의 실시예를 나타내지만, 이하의 실시예에 본 발명이 한정되는 것을 의도하는 것은 아니다.

[0040] (예 1)

[0041] 터프 피치 구리를 원료로 하여, 표 1 ~ 표 5 에 나타내는 원소를 첨가한 잉곳을 주조하고, 900  $^{\circ}\text{C}$  이상에서 두께 10 mm 까지 열간 압연을 실시하고, 표면의 산화 스케일을 면삭한 후, 냉간 압연과 열처리를 반복하고, 마지막으로 최종 냉간 압연에 의해 두께 0.2 mm 의 판 (기재) 으로 마무리하였다. 최종 냉간 압연에서의 압연 가공도를 10 ~ 50 % 로 하였다.

[0042] 다음으로, 이 기재의 표면을 탈지 및 산세 후, 전기 도금법에 의해 Ni 도금층, Cu 도금층의 순으로 하지 도금층을 형성하고, 경우에 따라서는 Ni 도금을 생략, 혹은 Ni 와 Cu 양방의 하지 도금을 생략하고, 다음으로 전기 도금법에 의해 Sn 도금층을 형성하였다. 하지 Ni 도금을 실시하는 경우에는 황산욕 (액온 약 50  $^{\circ}\text{C}$ , 전류 밀도 5  $\text{A}/\text{dm}^2$ ) 에서 전기 도금하고, 하지 Ni 도금의 두께를 0.3  $\mu\text{m}$  로 하였다. 하지 Cu 도금을 실시하는 경우에는 황산욕 (액온 약 50  $^{\circ}\text{C}$ , 전류 밀도 30  $\text{A}/\text{dm}^2$ ) 에서 전기 도금하고, 하지 Cu 도금의 두께를 0.5  $\mu\text{m}$  로 하였다. Sn 도금은, 페놀술폰산욕 (액온 약 35  $^{\circ}\text{C}$ , 전류 밀도 12  $\text{A}/\text{dm}^2$ ) 에서 전기 도금하고, 전착 시간을 조정함으로써 Sn 도금층의 두께를 0.1 ~ 5.0  $\mu\text{m}$  로 하였다. 각 도금층의 두께는 전해식 막두께계로 측정하였다.

[0043] 다음으로, 분위기를 CO 농도 1.0 vol.% 로 한 가열로 중에, 각 시료를 7 초간 장입하고 팬으로부터 열풍을 보내면서 Sn 도금층을 용융시킨 후, 팬으로부터 냉풍을 보냄으로써 냉각시켜, 표면에 리플로우 처리를 실시한 Sn 도금재를 얻었다. 또한, 표 1 ~ 5 에 나타내는 바와 같이, 리플로우 조건 및 냉각 조건을 바꾸었다. 리플로우 Sn 도금층의 두께를 표 중에 나타낸다. 리플로우 Sn 도금층의 두께는, 주식회사 덴소쿠 제조의 CT-1 형 전해식 막두께계를 사용하여, 샘플 상의 임의의 5 점에 대하여 측정된 평균치를 측정치로 하였다.

[0044] 가열 리플로우 조건은, 가열로의 온도와 팬의 주파수에 의해 조정하였다. 가열로의 온도 및 팬 주파수가 높을수록, 시료가 잘 가열되어 Cu-Sn 합금층이 성장하였다. 가열용의 팬 주파수를 높게 하면, 재료 표면에 분사되는 바람의 작용에 의해, Cu-Sn 합금층의 핵 생성이 촉진되고, Cu-Sn 합금층의 입경이 작아져, Sn 도금 최표면에 노출되는 각각의 Cu-Sn 합금층의 크기가 작아졌다.

[0045] 또한, 냉각 조건으로서, 냉풍을 보내는 팬의 주파수를 바꾸었다. 냉각용의 팬 주파수를 높게 하면 냉각 속도가 빨라져, 리플로우 Sn 도금층 중에 석출되는 Cu-Sn 입자의 개수가 적어졌다. 냉각용의 팬 주파수를 낮게 하면 냉각 속도가 느려져, 리플로우 Sn 도금층 중에 석출되는 Cu-Sn 입자의 개수가 많아졌다. 또한, 공랭을 5 초간 실시한 후에, 액온 60  $^{\circ}\text{C}$  의 냉각 탕세조를 통과시켜 냉각시켰다.

[0046] 이와 같이 하여 얻어진 각 Sn 도금재에 대하여, 제특성의 평가를 실시하였다.

[0047] (1) 최표면에서 관찰한 Cu-Sn 합금층의 면적률

[0048] Sn 도금재의 표면의 주사 전자 현미경 (SEM) 이미지의 반사 전자 이미지를 취득하였다. 최표면에 노출된 Cu-Sn 합금층은, Sn 에 비해 어두운 화상이 되기 때문에, 이 이미지를 2 값화한 후 반전시켜 백색 화상으로 변환시키고, Cu-Sn 합금층의 면적을 구함으로써 면적률을 산출하였다.

[0049] 2 값화는, SEM 장치의 휘도 레인지 255 중 120 으로 설정하여 실시하였다.

[0050] (2) 최표면에서 관찰한 Cu-Sn 합금층의 개수 밀도

[0051] 상기한 반사 전자 이미지를 2 값화하여 얻어지는 백색 화상의 개수를 SEM 에 탑재되어 있는 입자 해석 소프트웨어로 세어 얻었다. 또한, 이 개수는, 2000 배 배율의 면적 (0.0066  $\text{mm}^2$ ) 에 대하여 5 시야의 총수를 카운트

하고, 0.033 mm<sup>2</sup> 당으로 환산하였다.

[0052]

(3) 단면에서 관찰한 Cu-Sn 합금 입자의 개수 밀도

[0053]

Sn 도금 표면으로부터 FIB 로 에칭 가공한 단면을, SEM 으로 20000 배로 5 시야 관찰하여, Sn 층 중에 관찰되는 입경 10 ~ 100 nm 의 Cu-Sn 합금 입자의 총수를 카운트하고, 1 μm<sup>2</sup> 당으로 환산하였다. 여기서, 입자의 입경이란, 1 개의 입자를 둘러싸는 최소 원의 직경으로 하였다.

[0054]

또한, Cu-Sn 합금 입자는, Cu 와 Sn 만을 함유하는 것을 AES (Auger Electron Spectroscopy : 오거 전자 분광법) 에 의해 확인하였다.

[0055]

(4) Sn 가루 발생

[0056]

Sn 도금재를 마찰 시험 장치 (스가 시험기 주식회사 제조, 스가 마모 시험기) 상에 두고, 시료 표면에 펠트를 얹고, 펠트 상에 30 g 의 웨이트를 하중한 상태에서, 펠트를 시료 표면에서 1 cm 의 진폭으로 왕복 운동 (주사 거리 10 mm, 주사 속도 13 mm/s, 왕복 횟수 15 회) 시켰다. 왕복 운동 후에 펠트 상에 Sn 가루의 부착이 확인되지 않는 경우, 한번 더 동일한 왕복 운동을 실시하여 시료측의 펠트 표면을 관찰하고, Sn 의 부착 정도를 육안 평가하였다. 평가 기준은 이하와 같다. 평가가 △ 이면 Sn 가루의 발생이 적고 실용상 문제없지만, ○ 나 ◎ 이면 보다 바람직하다.

[0057]

◎ : 2 회째의 왕복 운동 후, 펠트에 Sn 가루의 부착이 관찰되지 않는다.

[0058]

○ : 1 회째의 왕복 운동 후에 펠트에 Sn 가루의 부착이 관찰되지 않고, 2 회째의 왕복 운동 후에 펠트에 Sn 가루의 부착이 열게 확인된다.

[0059]

△ : 1 회째의 왕복 운동 후에 펠트에 Sn 가루의 부착이 열게 확인된다.

[0060]

× : 1 회째의 왕복 운동 후에 펠트에 Sn 가루의 부착이 짙게 확인된다.

[0061]

(5) 땀납 젖음성

[0062]

JIS C 60068-2-54 : 2009 에 따라, 각 시료의 땀납 젖음성을 평가하였다. 여기서, 땀납 젖음성의 평가 방법은, 도 2 에 나타내는 바와 같이, 용융 땀납에 시료를 침지하여 끌어올릴 때에, 침지 개시부터 표면 장력에 의한 부력이 「0」 이 될 때까지의 시간 (t2) 을 측정하였다. 이 시간이 2 초 이하이면, 실용상 문제없다.

[0063]

얻어진 결과를 표 1 에 나타낸다.

표 1

| 실시예                 | 첨가 원소 (질량%) | 하지 도금 | 리플로우 Sn 도금 두께 ( $\mu\text{m}$ ) |        | 리플로우 온도 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 냉각 조건      |            | Cu-Sn 합금층의 면적률 (%) | 표면 노출 Sn 합금층 개수 ( $/0.033\text{mm}^2$ ) | 단면 Cu-Sn 합금 입자 개수 ( $/\mu\text{m}^2$ ) | 평가 |                        |
|---------------------|-------------|-------|---------------------------------|--------|--------------------------------|------------|------------|--------------------|---|--|----|------------------------|
|                     |             |       | 리플로우 후                          | 리플로우 전 |                                | 팬 주파수 (Hz) | 팬 주파수 (Hz) |                    |   |  | 발생 | 땀납 젖음성 $t_2(\text{s})$ |
| 실시예1-1              |             | Cu    | 1.3                             | 1.3    | 550                            | 25         | 20         | 3.44               | 742                                     | 753                                    | ◎  | 1.6                    |
| 실시예1-2              |             | Cu    | 1.3                             | 1.3    | 550                            | 25         | 30         | 2.92               | 318                                     | 426                                    | ○  | 1.3                    |
| 실시예1-3              |             | Cu    | 1.2                             | 1.2    | 525                            | 25         | 30         | 0.98               | 112                                     | 463                                    | ○  | 0.8                    |
| 실시예1-4              |             | Cu    | 1.2                             | 1.2    | 575                            | 25         | 20         | 3.97               | 714                                     | 792                                    | ◎  | 1.9                    |
| 실시예1-5              |             | Cu    | 1.2                             | 1.2    | 575                            | 25         | 30         | 3.48               | 780                                     | 411                                    | ○  | 1.6                    |
| 실시예1-6              |             | Cu    | 1.3                             | 1.3    | 500                            | 20         | 20         | 0.57               | 118                                     | 593                                    | ○  | 0.5                    |
| 실시예1-7              | 8Sn-0.1P    | Cu    | 1.3                             | 1.3    | 500                            | 20         | 30         | 0.42               | 104                                     | 376                                    | △  | 0.5                    |
| 실시예1-8              |             | Cu    | 1.3                             | 1.3    | 600                            | 20         | 20         | 3.98               | 882                                     | 790                                    | ◎  | 1.9                    |
| 실시예1-9              |             | Cu    | 1.3                             | 1.3    | 600                            | 20         | 30         | 3.40               | 803                                     | 510                                    | ◎  | 1.6                    |
| 실시예1-10             |             | Cu    | 0.1                             | 0.1    | 500                            | 15         | 10         | 3.52               | 841                                     | 923                                    | ◎  | 1.8                    |
| 실시예1-11             |             | Cu    | 4.8                             | 4.8    | 600                            | 35         | 20         | 0.56               | 143                                     | 63                                     | ○  | 0.5                    |
| 비교예1-1              |             | Cu    | 1.2                             | 1.2    | 550                            | 25         | 10         | 4.13               | 512                                     | 1153                                   | ◎  | 2.4                    |
| 비교예1-2              |             | Cu    | 1.2                             | 1.2    | 550                            | 25         | 40         | 2.12               | 531                                     | 42                                     | x  | 1.1                    |
| 비교예1-3 <sup>※</sup> |             | Cu    | 1.3                             | 1.3    | 500                            | 20         | 湯洗         | 0.34               | 82                                      | 13                                     | x  | 0.5                    |

※ 노 내에서 리플로우 후, 즉시 60 °C 의 수조에 침지

[0064]

[0065]

표 1로부터, 기재로서 어느 구리 합금을 사용한 경우라 하더라도, 단면 Cu-Sn 합금 입자의 개수 밀도가 본 발명의 범위 내에 있을 때에, Sn 가루의 발생을 억제하는 효과 및 양호한 땀납 젖음성의 양립을 잘 달성할 수 있었음을 알 수 있다. 한편, 냉각시의 팬 주파수가 높아, 냉각 속도가 지나치게 빠른 경우에는, 단면 Cu-Sn 합금 입자의 개수 밀도가 증가하지 않아, Sn 가루의 발생을 억제할 수 없었다. 또한, 냉각시의 팬 주파수가 낮아, 냉각 속도가 지나치게 느린 경우에는, 단면 Cu-Sn 합금 입자의 개수 밀도가 과잉이 되어, 땀납 젖음성이 악화되었다.

[0066]

또한, 비교예 1-3 에서는, Sn 도금층을 용융시킨 후, 즉시 액온 60 °C 의 수조에 통과시킴으로써 시료를 냉각시켰기 때문에, 냉각 속도가 지나치게 빨랐던 점에서, 단면 Cu-Sn 합금 입자가 충분히 석출되지 않았다. 그 때문에, Sn 가루의 발생이 많아졌다.

[0067]

(예 2)

[0068]

표 2 ~ 표 5 에 기재되는 첨가 원소를 첨가한 각종 구리 합금을 모체로 하고, 표에 기재되는 조건 이외에는 예 1 과 동일한 조건에서 시료를 제작하여 평가한 결과를 표 2 ~ 5 에 나타낸다.



표 2

|         | 첨가 원소<br>(질량%) | 하지<br>도금 | 리플로우 Sn       |         | 리플로우 조건               |                       | 냉각 조건      |            | Cu-Sn<br>합금종의<br>면적률 (%) | 표면 노출<br>Sn 합금층 개수<br>(/0.033mm <sup>2</sup> ) | 단면 Cu-Sn<br>합금 입자 개수<br>(개/μm <sup>2</sup> ) | 평가 |     |
|---------|----------------|----------|---------------|---------|-----------------------|-----------------------|------------|------------|--------------------------|--|--|----|-----|
|         |                |          | 도금 두께<br>(μm) | 온도 (°C) | 리플로우<br>팬 주파수<br>(Hz) | 리플로우<br>팬 주파수<br>(Hz) | Sn가투<br>발생 | 멤브<br>젯(s) |                          |  |  |    |     |
| 실시예 2-1 |                | Cu       | 0.6           | 550     | 20                    | 15                    | 15         | 3.67       | 836                      | 793  | ◎  | ◎  | 1.8 |
| 실시예 2-2 |                | Cu       | 0.6           | 550     | 20                    | 35                    | 35         | 2.77       | 305                      | 394  | ○  | ○  | 1.2 |
| 실시예 2-3 | 3Ti            | Ni-Cu    | 1.2           | 575     | 25                    | 25                    | 25         | 3.69       | 704                      | 772  | ◎  | ◎  | 1.8 |
| 비교예 2-1 |                | Cu       | 0.6           | 575     | 25                    | 10                    | 10         | 4.11       | 883                      | 1289   | ◎  | ◎  | 2.6 |
| 비교예 2-2 |                | Ni-Cu    | 1.2           | 575     | 25                    | 40                    | 40         | 2.51       | 607                      | 47   | x  | x  | 1.3 |
| 실시예 2-4 |                | Cu       | 0.6           | 550     | 20                    | 15                    | 15         | 3.58       | 801                      | 787  | ◎  | ◎  | 1.7 |
| 실시예 2-5 |                | Cu       | 0.6           | 550     | 20                    | 35                    | 35         | 2.75       | 302                      | 390  | ○  | ○  | 1.3 |
| 실시예 2-6 | 3Ti-0.2Fe      | Ni-Cu    | 1.2           | 575     | 25                    | 25                    | 25         | 3.65       | 689                      | 724  | ◎  | ◎  | 1.6 |
| 비교예 2-3 |                | Cu       | 0.6           | 575     | 25                    | 10                    | 10         | 4.08       | 846                      | 1184   | ◎  | ◎  | 2.4 |
| 비교예 2-4 |                | Ni-Cu    | 1.2           | 575     | 25                    | 40                    | 40         | 2.50       | 575                      | 40   | x  | x  | 1.3 |

표 3

|         | 합가 원소<br>(질량%)             | 하지<br>도금 | 리플로우 Sn<br>도금 두께<br>( $\mu m$ ) | 리플로우 온도<br>( $^{\circ}C$ ) | 리플로우 조건<br>주파수<br>(Hz) | 범각 조건<br>주파수<br>(Hz) | Cu-Sn<br>합금층의<br>면적률 (%) | 표면 노출 Cu-Sn<br>합금층 개수<br>( $/0.033mm^2$ ) | 단면 Cu-Sn<br>합금층 개수<br>(개/ $\mu m^2$ ) | 평가<br>Sn가리막남 것양성<br>발생 | 평가<br>단(s) |
|---------|----------------------------|----------|---------------------------------|----------------------------|------------------------|----------------------|--------------------------|---|---------------------------------------|------------------------|------------|
| 실시예3-1  | 3.0Ni-0.65Si-0.15Mg        | Cu       | 1.1                             | 525                        | 25                     | 30                   | 0.96                     | 105                                       | 457                                   | ○                      | 0.8        |
| 실시예3-2  |                            | Cu       | 1.1                             | 525                        | 25                     | 10                   | 1.41                     | 224                                       | 667                                   | ◎                      | 1.0        |
| 실시예3-3  |                            | Ni-Cu    | 1.2                             | 550                        | 25                     | 20                   | 3.54                     | 768                                       | 790                                   | ◎                      | 1.8        |
| 비교예3-1  |                            | Cu       | 1.1                             | 550                        | 25                     | 10                   | 4.41                     | 530                                       | 1093                                  | ◎                      | 2.7        |
| 비교예3-2  | 1.6Ni-0.4Si-0.5Sn-0.4Zn    | Ni-Cu    | 1.2                             | 550                        | 30                     | 40                   | 2.04                     | 518                                       | 411                                   | x                      | 1.1        |
| 실시예3-4  |                            | Cu       | 1.0                             | 525                        | 25                     | 30                   | 0.94                     | 116                                       | 504                                   | ○                      | 0.8        |
| 실시예3-5  |                            | Cu       | 1.0                             | 525                        | 25                     | 10                   | 1.40                     | 253                                       | 699                                   | ◎                      | 1.0        |
| 실시예3-6  |                            | Ni-Cu    | 1.2                             | 550                        | 25                     | 20                   | 3.62                     | 778                                       | 789                                   | ◎                      | 1.8        |
| 비교예3-3  | 2.8Ni-0.6Si-0.5Sn-0.4Zn    | Cu       | 1.0                             | 550                        | 25                     | 10                   | 4.52                     | 562                                       | 1204                                  | ◎                      | 2.8        |
| 비교예3-4  |                            | Ni-Cu    | 1.2                             | 550                        | 30                     | 40                   | 2.11                     | 534                                       | 441                                   | x                      | 1.2        |
| 비교예3-7  |                            | Cu       | 1.2                             | 525                        | 25                     | 30                   | 0.96                     | 119                                       | 423                                   | ○                      | 0.8        |
| 실시예3-8  |                            | Cu       | 1.2                             | 525                        | 25                     | 10                   | 1.38                     | 207                                       | 650                                   | ◎                      | 1.0        |
| 실시예3-9  | 1.95Ni-0.69Si-0.11Co-0.1Cr | Ni-Cu    | 1.1                             | 550                        | 25                     | 20                   | 3.41                     | 712                                       | 790                                   | ◎                      | 1.8        |
| 비교예3-5  |                            | Cu       | 1.2                             | 550                        | 25                     | 10                   | 4.15                     | 497                                       | 1042                                  | ◎                      | 2.2        |
| 비교예3-6  |                            | Ni-Cu    | 1.1                             | 550                        | 30                     | 40                   | 2.03                     | 488                                       | 655                                   | x                      | 1.1        |
| 실시예3-10 |                            | Cu       | 1.3                             | 525                        | 25                     | 30                   | 0.93                     | 102                                       | 436                                   | ○                      | 0.6        |
| 실시예3-11 | 1.9Co-0.44Si               | Cu       | 1.3                             | 525                        | 25                     | 10                   | 1.33                     | 224                                       | 621                                   | ◎                      | 1.1        |
| 실시예3-12 |                            | Ni-Cu    | 1.2                             | 550                        | 25                     | 20                   | 3.38                     | 752                                       | 783                                   | ◎                      | 1.8        |
| 비교예3-7  |                            | Cu       | 1.3                             | 550                        | 25                     | 10                   | 4.38                     | 524                                       | 1079                                  | ◎                      | 2.6        |
| 비교예3-8  |                            | Ni-Cu    | 1.1                             | 550                        | 30                     | 40                   | 2.02                     | 510                                       | 492                                   | x                      | 1.1        |
| 실시예3-13 | 1.9Co-0.44Si               | Cu       | 1.0                             | 525                        | 25                     | 30                   | 0.96                     | 124                                       | 492                                   | ○                      | 0.7        |
| 실시예3-14 |                            | Cu       | 1.1                             | 525                        | 25                     | 10                   | 1.51                     | 253                                       | 701                                   | ◎                      | 1.1        |
| 실시예3-15 |                            | Ni-Cu    | 1.1                             | 550                        | 25                     | 20                   | 3.48                     | 754                                       | 784                                   | ◎                      | 1.8        |
| 비교예3-9  |                            | Cu       | 1.2                             | 550                        | 25                     | 10                   | 4.10                     | 523                                       | 1075                                  | ◎                      | 2.2        |
| 비교예3-10 |                            | Ni-Cu    | 1.0                             | 550                        | 30                     | 40                   | 2.06                     | 520                                       | 477                                   | x                      | 1.2        |

[0070]

표 4

|         | 합가 원소<br>(철랄%) | 하지<br>도금 | 리플로우Sn<br>도금 두께<br>( $\mu m$ ) | 리플로우Sn<br>온도(°C) | 리플로우조진<br>주파수<br>(Hz) | 냉각 조진<br>주파수<br>(Hz) | Cu-Sn<br>합금층의<br>면적률(%) | 표면 노출 Cu-<br>Sn 합금층 개수<br>(/0.033mm <sup>2</sup> ) | 단면 Cu-Sn<br>합금 입자 개수<br>(개/ $\mu m^2$ ) | 합가<br>평가<br>평균<br>점성<br>t2(s) |     |
|---------|----------------|----------|--------------------------------|------------------|-----------------------|----------------------|-------------------------|--|---|-------------------------------|-----|
| 실시예4-1  | 8Zn-0.3Sn      | Cu       | 1.3                            | 500              | 20                    | 20                   | 0.69                    | 124  | 624                                     | ○                             | 0.6 |
| 실시예4-2  |                | Cu       | 1.2                            | 500              | 20                    | 30                   | 0.55                    | 107  | 387                                     | △                             | 0.5 |
| 실시예4-3  |                | Ni-Cu    | 1.2                            | 550              | 40                    | 40                   | 2.14                    | 487  | 122                                     | △                             | 1.1 |
| 비교예4-1  |                | Cu       | 1.2                            | 550              | 25                    | 10                   | 4.10                    | 506  | 1114                                    | ◎                             | 2.2 |
| 비교예4-2  | 2.7Zn-0.18Sn   | Ni-Cu    | 1.2                            | 550              | 30                    | 40                   | 2.51                    | 607  | 37                                      | x                             | 1.3 |
| 실시예4-4  |                | Cu       | 1.1                            | 500              | 20                    | 20                   | 0.64                    | 112  | 574                                     | ○                             | 0.6 |
| 실시예4-5  |                | Cu       | 1.2                            | 500              | 20                    | 30                   | 0.52                    | 104  | 367                                     | △                             | 0.5 |
| 실시예4-6  |                | Ni-Cu    | 1.2                            | 550              | 40                    | 40                   | 2.11                    | 480  | 112                                     | △                             | 1.1 |
| 비교예4-3  | 30Zn           | Cu       | 1.2                            | 550              | 25                    | 10                   | 4.04                    | 492  | 1105                                    | ◎                             | 2.1 |
| 비교예4-4  |                | Ni-Cu    | 1.1                            | 550              | 30                    | 40                   | 2.47                    | 548  | 32                                      | x                             | 1.3 |
| 실시예4-7  |                | Cu       | 1.3                            | 500              | 20                    | 20                   | 0.71                    | 148  | 646                                     | ○                             | 0.6 |
| 실시예4-8  |                | Cu       | 1.3                            | 500              | 20                    | 30                   | 0.53                    | 120  | 381                                     | △                             | 0.5 |
| 실시예4-9  | 타프 피치 구리       | Ni-Cu    | 1.3                            | 550              | 40                    | 40                   | 2.24                    | 492  | 145                                     | △                             | 1.2 |
| 비교예4-5  |                | Cu       | 1.2                            | 550              | 25                    | 10                   | 4.25                    | 553  | 1308                                    | ◎                             | 2.4 |
| 비교예4-6  |                | Ni-Cu    | 1.2                            | 550              | 30                    | 40                   | 2.63                    | 646  | 41                                      | x                             | 1.4 |
| 실시예4-10 |                | -        | 1.2                            | 500              | 20                    | 20                   | 0.73                    | 129  | 638                                     | ○                             | 0.6 |
| 실시예4-11 | 무산소 구리         | -        | 1.2                            | 500              | 20                    | 30                   | 0.46                    | 117  | 376                                     | △                             | 0.5 |
| 실시예4-12 |                | Ni-Cu    | 1.3                            | 550              | 40                    | 40                   | 2.09                    | 479  | 120                                     | ○                             | 1.1 |
| 비교예4-7  |                | -        | 1.3                            | 550              | 25                    | 10                   | 4.13                    | 524  | 1088                                    | ◎                             | 2.2 |
| 비교예4-8  |                | Ni-Cu    | 1.3                            | 550              | 30                    | 40                   | 2.53                    | 587  | 57                                      | x                             | 1.3 |
| 실시예4-13 | 무산소 구리         | -        | 1.1                            | 500              | 20                    | 20                   | 0.73                    | 116  | 612                                     | ○                             | 0.6 |
| 실시예4-14 |                | -        | 1.1                            | 500              | 20                    | 30                   | 0.47                    | 115  | 379                                     | △                             | 0.5 |
| 실시예4-15 |                | Ni-Cu    | 1.2                            | 550              | 40                    | 40                   | 2.09                    | 465  | 134                                     | ○                             | 1.1 |
| 비교예4-9  |                | -        | 1.2                            | 550              | 25                    | 10                   | 4.11                    | 492  | 1103                                    | ◎                             | 2.2 |
| 비교예4-10 |                | Ni-Cu    | 1.1                            | 550              | 30                    | 40                   | 2.37                    | 584  | 34                                      | x                             | 1.2 |

[0071]

표 5

|        | 첨가 원소 (질량%)            | 하지 도금 | 리플로우 Sn 도금 두께 (μm) | 리플로우 온도 (°C) | 리플로우 팬 주파수 (Hz) | 냉각 조건 | 냉각 팬 주파수 (Hz) | Cu-Sn 합금층의 면적률 (%) | 표면 노출 Sn 합금층 개수 (/0.033mm <sup>2</sup> ) | 단면 Cu-Sn 합금 입자 개수 (개/μm <sup>2</sup> ) | Sn 가루 발생 | 평가  |
|--------|------------------------|-------|--------------------|--------------|-----------------|-------|---------------|--------------------|--|--|----------|-----|
| 실시예5-1 |                        | Cu    | 1.2                | 575          | 25              | 20    | 20            | 3.88               | 767                                      | 832                                    | ◎        | 1.8 |
| 실시예5-2 |                        | Cu    | 1.1                | 575          | 25              | 30    | 30            | 3.32               | 742                                      | 376                                    | ○        | 1.5 |
| 실시예5-3 | 4Sn-0.1P               | Ni-Cu | 1.2                | 600          | 20              | 20    | 20            | 3.69               | 704                                      | 772                                    | ◎        | 1.8 |
| 비교예5-1 |                        | Cu    | 1.2                | 550          | 25              | 10    | 10            | 4.18               | 502                                      | 1084                                   | ◎        | 2.3 |
| 비교예5-2 |                        | Ni-Cu | 1.2                | 550          | 25              | 40    | 40            | 2.05               | 516                                      | 30                                     | x        | 1.1 |
| 실시예5-4 |                        | Cu    | 1.1                | 575          | 25              | 20    | 20            | 3.78               | 749                                      | 813                                    | ◎        | 1.7 |
| 실시예5-5 |                        | Cu    | 1.1                | 575          | 25              | 30    | 30            | 3.27               | 730                                      | 364                                    | ○        | 1.5 |
| 실시예5-6 | 2Sn-0.04P-0.2Ni-0.15Zn | Ni-Cu | 1.2                | 600          | 20              | 20    | 20            | 3.62               | 683                                      | 748                                    | ◎        | 1.7 |
| 비교예5-3 |                        | Cu    | 1.2                | 550          | 25              | 10    | 10            | 4.11               | 514                                      | 1123                                   | ◎        | 2.3 |
| 비교예5-4 |                        | Ni-Cu | 1.1                | 550          | 25              | 40    | 40            | 2.13               | 534                                      | 41                                     | x        | 1.1 |
| 실시예5-7 |                        | Cu    | 1.3                | 575          | 25              | 20    | 20            | 3.93               | 784                                      | 853                                    | ◎        | 1.9 |
| 실시예5-8 |                        | Cu    | 1.3                | 575          | 25              | 30    | 30            | 3.40               | 761                                      | 369                                    | ○        | 1.5 |
| 실시예5-9 | 10Sn-0.1P              | Ni-Cu | 1.2                | 600          | 20              | 20    | 20            | 3.82               | 742                                      | 795                                    | ◎        | 1.8 |
| 비교예5-5 |                        | Cu    | 1.2                | 550          | 25              | 10    | 10            | 4.23               | 558                                      | 1251                                   | ◎        | 2.4 |
| 비교예5-6 |                        | Ni-Cu | 1.3                | 550          | 25              | 40    | 40            | 2.16               | 531                                      | 44                                     | x        | 1.1 |

[0072]

[0073]

표 2 ~ 5로부터, 기재로서 어느 구리 합금 혹은 구리를 사용한 경우라 하더라도, 단면 Cu-Sn 합금 입자의 개수 밀도가 본 발명의 범위 내에 있을 때에, Sn 가루의 발생을 억제하는 효과 및 양호한 땀납 젖음성의 양립을 잘 달성할 수 있었음을 알 수 있다. 한편, 냉각시의 팬 주파수가 높아, 냉각 속도가 지나치게 빠른 경우에는, 단면 Cu-Sn 합금 입자의 개수 밀도가 증가하지 않아, Sn 가루의 발생을 억제할 수 없었다. 또한, 냉각시의 팬 주파수가 낮아, 냉각 속도가 지나치게 느린 경우에는, 단면 Cu-Sn 합금 입자의 개수 밀도가 과잉이 되어, 땀납 젖음성이 악화되었다.

**부호의 설명**

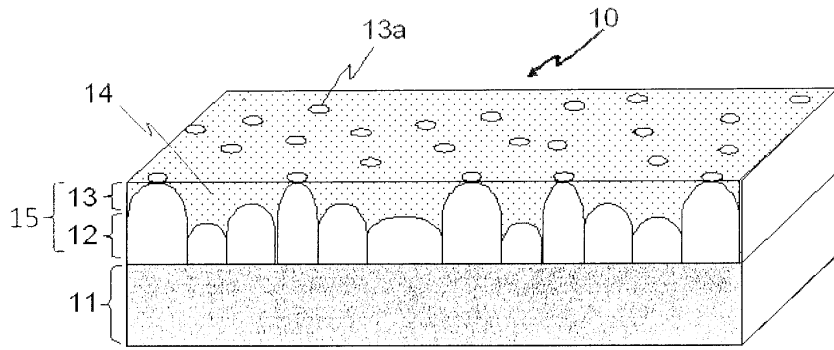
[0074]

- 10 : Sn 도금재
- 11 : 기재
- 12 : Cu-Sn 합금층
- 13 : Sn 층
- 13a : 최표면에 노출된 Cu-Sn 합금층

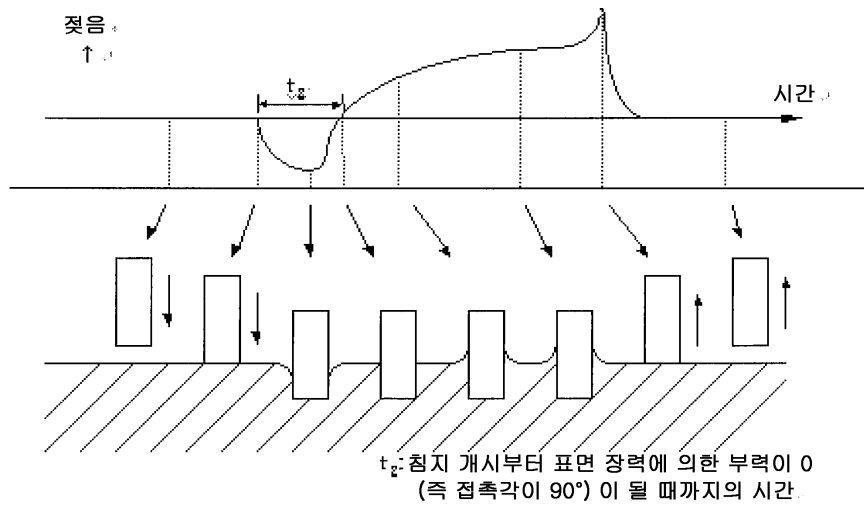
- 14 : Cu-Sn 합금 입자
- 15 : 리플로우 Sn 도금층
- 16 : Ni 하지 도금층
- 17 : Cu 하지 도금층

도면

도면1



도면2



도면3



도면4

