

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2020년 6월 18일 (18.06.2020)



WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

WO 2020/122381 A1

(51) 국제특허분류:

C04B 41/90 (2006.01)

C04B 41/88 (2006.01)

C04B 41/51 (2006.01)

C04B 41/45 (2006.01)

C23C 14/18 (2006.01)

C25D 3/12 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2019/012644

(22) 국제출원일:

2019년 9월 27일 (27.09.2019)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2018-0161353 2018년 12월 13일 (13.12.2018) KR

(71) 출원인: 주식회사 케이씨씨 (KCC CORPORATION)

[KR/KR]: 06608 서울시 서초구 사평대로 344, Seoul (KR).

(72) 발명자: 조영래 (CHO, Young Lae); 55317 전라북도

완주군 봉동읍 봉동로 456-9 102동 414호, Jeollabuk-do (KR). 홍주섭 (HONG, Ju Seop); 12248 경기도 남양주시 다산중앙로81번길 25, 3510동 1702호, Gyeonggi-do (KR). 김경환 (KIM, Kyong Hwan); 55316 전라북도 완주군 봉동읍 원둔산6길 26-3, Jeollabuk-do (KR). 김홍겸 (KIM, Hong Kyum); 18475 경기도 화성시 동탄청계로 303-14, 1124-1901, Gyeonggi-do (KR). 정기균 (JUNG, Ki Kyun); 54833 전라북도 전주시 덕진구 송천로 109, Jeollabuk-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP

GROUP); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국

내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역

내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: CERAMIC HOUSING AND METHOD FOR PLATING CERAMIC SUBSTRATE

(54) 발명의 명칭: 세라믹 하우징 및 세라믹 기체의 도금 방법

(57) Abstract: The present invention provides a ceramic housing having a form in which a ceramic substrate, a metallization layer, a first plating layer, a second plating layer, and a third plating layer are stacked in order, wherein the metallization layer comprises molybdenum and manganese, the first plating layer comprises nickel, the second plating layer and the third plating layer both comprise silver, the second plating layer has a thickness of 0.5 μm to 3 μm , and the second plating layer uses a plating solution having a lower concentration of silver than that of the third plating layer and is manufactured at a higher current than that of the third plating layer.

(57) 요약서: 본 발명은 세라믹 기재, 금속화층, 제1 도금층, 제2 도금층 및 제3 도금층이 순차적으로 적층된 형태를 포함하고, 상기 금속화층은 몰리브덴 및 망간을 포함하고, 상기 제1 도금층은 니켈을 포함하며, 상기 제2 도금층 및 제3 도금층은 각각 은을 포함하고, 상기 제2 도금층은 두께가 0.5 내지 3 μm 이며, 상기 제2 도금층은 제3 도금층보다 은 농도가 낮은 도금액을 사용하고, 제3 도금층보다 높은 전류에서 제조되는, 세라믹 하우징을 제공한다.



WO 2020/122381 A1

명세서

발명의 명칭: 세라믹 하우징 및 세라믹 기재의 도금 방법 기술분야

- [1] 본 발명은 세라믹 하우징 및 세라믹 기재의 도금 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 자동차 산업에서 세라믹과 같은 내화 재료는 금속 부품류에 결합되는 마모 패드를 포함하여 많은 부분에 적용되고 있다. 또한, 세라믹은 전력 그리드 튜브, 진공 차단기, 반도체 패키징, 다중층 기판, 볼 그리드 어레이, 파워 손실 패키징 및 센서 패키징과 같은 다양한 전기 및 전자 부품에 사용되고 있다. 그러나, 세라믹과 금속은 접합이 어려운 단점이 있었다. 따라서, 종래에는 세라믹의 표면을 금속화 처리한 후 금속과 접합하는 것이 일반적이었다.
- [3] 구체적으로, 미국 등록특허 제6,840,429호(특허문헌 1)에는 소재의 표면을 4B족 전이 금속, 탄화수소 수지 및 스티렌 블록 공중합체를 포함하는 바인더, 및 유체 캐리어를 포함하는 코팅 조성물로 코팅하는 단계; 코팅된 표면을 건조하는 단계; 건조된 코팅 표면에 납땜 충전 소재를 바르는 단계; 및 상기 납땜 충전 소재를 가열하는 단계;를 포함하는 비금속 내화 소재의 처리방법이 개시되어 있다. 그러나, 특허문헌 1과 같이 세라믹 소재의 표면을 코팅 조성물로 코팅하고, 무전해 도금이나 전해 도금을 이용하여 니켈 도금층을 형성하고, 납땜 충전 소재를 바른 후 가열하여 처리할 경우, 세라믹 소재와 금속 소재를 접합하기 위한 공정이 길어지는 문제가 있었다.
- [4] 또한, 한국 공개특허 제2015-0135155호(특허문헌 2)에는 알루미늄 구성요소 부분 상에 몰리브덴을 포함하는 금속화층을 배치하는 단계; 스크린 인쇄에 의해 금속화층 상에 니켈과 용융점 억제제를 포함하는 금속층을 배치하는 단계; 1,000°C보다 낮은 온도에서 금속층을 소결하여 금속 배리어층을 형성하는 단계; 및 금속화층과 금속 배리어층을 통해 브레이징에 의해 알루미늄 구성요소의 부분을 니켈 함유 금속 구성요소에 결합하는 단계를 포함하는 밀봉 방법이 개시되어 있다. 그러나, 상기 특허문헌 2와 같이 세라믹 기재 상에 금속화층을 배치하고, 상기 금속화층 상에 니켈을 포함하는 금속층을 배치할 때, 금속화층과 금속층 사이에 이물질이 존재할 경우, 브레이징 시 상기 이물질로 인해 금속층이 금속화층으로부터 박리되는 블러스터(blast) 현상이 발생하는 문제가 있었다.
- [5] 따라서, 브레이징 시 금속화층과 금속층 사이의 블러스터 현상 발생이 적고, 금속화층과 금속층 사이의 접합강도가 우수한 세라믹 기재의 도금 방법에 대한 연구개발이 필요한 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 이에, 본 발명은 금속화층과 금속층 사이의 접합강도가 강해 금속층이

박리되는 블러스터 현상 발생이 적고, 금속층을 균일한 두께로 도금할 수 있는 세라믹 기재의 도금 방법 및 이를 이용하여 제조된 세라믹 하우징을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [7] 본 발명은 세라믹 기재, 금속화층, 제1 도금층, 제2 도금층 및 제3 도금층이 순차적으로 적층된 형태를 포함하고, 상기 금속화층은 몰리브덴 및 망간을 포함하고, 상기 제1 도금층은 니켈을 포함하며, 상기 제2 도금층 및 제3 도금층은 각각 은을 포함하고, 상기 제2 도금층은 두께가 0.5 내지 3 μm 이며, 상기 제2 도금층은 제3 도금층보다 은 농도가 낮은 도금액을 사용하고, 제3 도금층보다 높은 전류에서 제조되는, 세라믹 하우징을 제공한다.
- [8] 또한, 본 발명은 세라믹 기재 상에 몰리브덴 및 망간을 포함하는 금속화층을 형성하는 단계; 상기 금속화층 상에 니켈을 포함하는 제1 도금층을 형성하는 제1 도금단계; 상기 제1 도금층 상에 은을 포함하는 제2 도금층을 형성하는 제2 도금단계; 및 상기 제2 도금층 상에 은을 포함하는 제3 도금층을 형성하는 제3 도금단계를 포함하고, 상기 제2 도금단계는 상기 제3 도금단계보다 높은 전류에서 수행되고, 상기 제2 도금단계의 도금액은 상기 제3 도금단계의 도금액보다 은 농도가 낮은, 세라믹 기재의 도금 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [9] 본 발명에 따른 세라믹 기재의 도금 방법은 금속화층과 도금층 사이에서 발생하는 블러스터 발생을 억제하고, 도금층을 균일한 두께로 형성할 수 있다.
- [10] 또한, 본 발명에 따른 세라믹 하우징은 균일한 두께의 도금층을 포함하고, 금속화층과 도금층 사이의 접합강도가 강해 도금층이 박리되는 현상의 발생이 적은 장점이 있다.

[11]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [12] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.
- [13] 세라믹 하우징
- [14] 본 발명에 따른 세라믹 하우징은 세라믹 기재, 금속화층, 제1 도금층, 제2 도금층 및 제3 도금층이 순차적으로 적층된 형태를 포함한다.
- [15]
- [16] 세라믹 기재
- [17] 상기 세라믹 기재는 통상적으로 하우징의 소재로 사용하는 것이라면 특별히 제한하지 않는다. 구체적으로, 상기 세라믹 기재는 전기 절연성 세라믹을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 세라믹 기재는 알루미늄, 이트리아, 지르코니아, 이트리아 안정화 지르코니아, 이트륨 알루미늄 가넷, 마그네시아 알루미늄 스피넬, 또는 이트륨 알루미늄이트 페로브스카이트를 포함할 수 있다.

[18]

[19] 금속화층

[20] 상기 금속화층은 세라믹 기재 상에 형성되어 세라믹과 금속의 중간 가교 역할을 하며, 전도성 특성을 가지기 때문에 도금이 가능하게 만드는 효과가 있다.

[21] 상기 금속화층은 폴리브덴 및 망간을 포함한다. 또한, 상기 금속화층은 텅스텐, 니오븀 및 탄탈로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속을 추가로 포함할 수 있다.

[22] 상기 금속화층은 두께가 10 내지 50 μm 일 수 있고, 예를 들어, 15 내지 40 μm 일 수 있다. 상기 금속화층의 두께가 상기 범위 내일 경우, 세라믹 기재와 이종 재료의 결합이 가능하게 도와주며, 적절한 결합력, 진공도, 및 도전성을 갖는 효과가 있다.

[23]

[24] 제1 도금층

[25] 제1 도금층은 금속화층 상에 형성되어 금속화층 및 제2 도금층 사이의 접합강도를 높이는 역할, 및 금속화층과 제2 도금층의 열팽창계수(CTE)가 불일치되는 문제를 저감시키는 역할을 한다.

[26] 상기 제1 도금층은 니켈을 포함한다. 또한, 상기 제1 도금층은 코발트, 크롬, 붕소, 인, 아연, 주석 및 철로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속을 추가로 포함할 수 있다.

[27] 상기 제1 도금층은 두께가 1 내지 20 μm 일 수 있고, 예를 들어, 2 내지 10 μm 일 수 있다. 상기 제1 도금층의 두께가 상기 범위 내일 경우, 우수한 접합강도를 가지며 외관 불량이 없는 건전한 니켈 도금층(제1 도금층)을 형성하며, 금속화층의 부식을 방지하는 효과가 있다.

[28]

[29] 제2 도금층

[30] 제2 도금층은 제1 도금층 상에 형성되어 제1 도금층과 제3 도금층 간의 접합강도를 높이는 역할을 한다.

[31] 상기 제2 도금층은 은을 포함한다. 또한, 상기 제2 도금층은 금, 백금, 비스무트, 코발트, 니켈, 인듐 및 주석으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속을 추가로 포함할 수 있다.

[32] 상기 제2 도금층은 두께가 0.5 내지 3 μm 일 수 있고, 예를 들어, 1 내지 3 μm 일 수 있다. 상기 제2 도금층의 두께가 상기 범위 내일 경우, 균일한 두께의 도금층을 형성하여 제1 도금층 상에 블러스터가 없는 건전한 제3 도금층을 형성할 수 있다.

[33] 또한, 상기 제2 도금층은 제3 도금층보다 은 농도가 낮은 도금액을 사용하고, 제3 도금층보다 높은 전류에서 제조된다. 이로 인해, 제2 도금층은 제3 도금층보다 평균 두께가 얇을 수 있다. 상술한 바와 같이, 제2 도금층이 제3 도금층보다 은 농도가 낮은 도금액을 사용하고 제3 도금층보다 높은 전류에서

제조되어 제2 도금층이 제3 도금층보다 평균 두께가 얇을 경우, 제2 도금층이 제3 도금층과 제1 도금층 간의 접합강도를 높일 수 있다.

[34]

[35] 제3 도금층

[36] 제3 도금층은 제2 도금층 상에 형성되어 이후 공정에서 솔더(solder) 재료 없이 금속 하우징 부분과 결합이 되도록 하는 역할을 한다.

[37] 상기 제3 도금층은 은을 포함한다. 또한, 상기 제3 도금층은 금, 백금, 비스무트, 코발트, 니켈, 인듐 및 주석으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속을 추가로 포함할 수 있다.

[38] 상기 제3 도금층의 두께는 세라믹 하우징의 적용 대상 및 크기 등에 따라 적절하게 조절할 수 있다. 예를 들어, 상기 제3 도금층은 두께가 20 내지 50 μm , 또는 25 내지 50 μm 일 수 있다. 제3 도금층의 두께가 상기 범위 내일 경우, 브레이징 시 세라믹 하우징과 금속 간의 필렛(fillet) 형성이 잘 이루어져 우수한 접합강도를 갖는 효과가 있다.

[39]

[40] 상기 세라믹 하우징은 표면조도가 2.0 내지 6.5 μm 일 수 있다. 구체적으로, 상기 세라믹 하우징은 표면조도가 2.0 내지 5.0 μm , 또는 3.0 내지 4.5 μm 일 수 있다. 세라믹 하우징의 표면조도가 상기 범위 내일 경우, 브레이징 시 접합 불량을 방지할 수 있다.

[41] 또한, 세라믹 하우징은 금속에 대한 접합강도가 2,000 내지 3,000 kgf/cm^2 일 수 있다. 구체적으로, 세라믹 하우징은 금속에 대한 접합강도가 2,200 내지 2,900 kgf/cm^2 , 또는 2,500 내지 2,800 kgf/cm^2 일 수 있다.

[42] 상술한 바와 같은 본 발명에 따른 세라믹 하우징은 균일한 두께의 도금층을 포함하고, 금속화층과 도금층 사이의 접합강도가 강해 도금층이 박리되는 현상의 발생이 적은 장점이 있다. 또한, 상기 세라믹 하우징은 통상적으로 세라믹과 금속을 접합하기 위해 사용되는 은 및 구리를 포함하는 솔더층을 형성하지 않을 수 있다.

[43]

[44] 세라믹 기체의 도금 방법

[45] 본 발명에 따른 세라믹 기체의 도금 방법은 세라믹 기재 상에 몰리브덴 및 망간을 포함하는 금속화층을 형성하는 단계; 상기 금속화층 상에 니켈을 포함하는 제1 도금층을 형성하는 제1 도금단계; 상기 제1 도금층 상에 은을 포함하는 제2 도금층을 형성하는 제2 도금단계; 및 상기 제2 도금층 상에 은을 포함하는 제3 도금층을 형성하는 제3 도금단계;를 포함한다.

[46] 금속화층을 형성하는 단계

[47] 상기 금속화층을 형성하는 단계에서는 세라믹 기재 상에 몰리브덴 및 망간을 포함하는 금속화층을 형성한다.

[48] 상기 세라믹 기재 및 금속화층의 소재, 및 상기 금속화층의 두께는 상기 세라믹

하우징에서 정의한 바와 같다.

- [49] 금속화층의 형성은 통상적으로 세라믹 기재의 표면에 금속층을 적층하기 위해 사용되는 방법을 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 금속화층의 형성은 물리브덴 및 망간을 포함하는 금속 페이스트를 세라믹 기재 상에 증착 또는 도포함으로써 수행될 수 있다. 상기 증착은 예를 들어, 물리적 기상 증착 기법, 스크린 인쇄 및 스퍼터링 등을 들 수 있다. 또한, 상기 도포는 예를 들어, 침지, 분무, 잉크 인쇄, 주사기 또는 노즐 브러싱, 또는 테이프 전사 등을 들 수 있다.
- [50] 상기 세라믹 기재의 표면은 금속화층 형성 전에 제조시 형성된 표면 손상을 제거하고 표면 평탄도를 향상시키기 위해 폴리싱 처리될 수 있다. 또한, 상기 세라믹 기재의 표면은 금속화층 접합에 영향을 미칠 수 있는 오염물을 제거하기 위하여 금속화층 형성 전에 화학적으로 세척될 수 있다. 나아가, 상기 세라믹 기재는 금속화층 형성 전에 어닐링하여, 오염물을 감소시키고 잔류 응력을 감소시킬 수 있다. 즉, 상기 세라믹 기재는 금속화층 형성 전에 폴리싱, 화학적 세척, 어닐링 등의 전처리 단계를 거칠 수 있다.
- [51] 또한, 상기 금속화층이 형성된 세라믹 기재는 탕세, 탈지, 초음파 세척, 산세 및 수세하는 단계를 거칠 수 있다. 상기 탈지 및 산세는 예를 들어, 산성 용액을 이용하여 수행할 수 있으며, 상기 탕세, 초음파 세척 및 수세는 물을 이용하여 수행할 수 있다. 상술한 바와 같이, 상기 금속화층이 형성된 세라믹 기재는 제1 도금단계 이전에 세척하는 단계를 거칠 수 있으며, 이로 인해, 이후 진행되는 제1 도금층의 형성을 보다 용이하게 할 수 있다.
- [52]
- [53] 제1 도금단계
- [54] 제1 도금단계에서는 상기 금속화층 상에 니켈을 포함하는 제1 도금층을 형성한다. 이때, 상기 제1 도금층의 소재 및 두께는 상기 세라믹 하우징에서 정의한 바와 같다.
- [55] 상기 제1 도금은 니켈을 포함하는 제1 도금액에 상기 금속화층이 형성된 세라믹 기재를 침지하고 전류를 인가하여 수행할 수 있다. 이때, 상기 제1 도금액은 니켈 및 붕산을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 제1 도금액은 50 내지 75 g/l, 또는 55 내지 70 g/l의 니켈, 및 10 내지 40 g/l, 또는 10 내지 35 g/l의 붕산을 포함할 수 있다. 상기 제1 도금액의 니켈 농도가 상기 범위 내일 경우, 니켈 도금층을 균일하게 생성할 수 있으며, 붕산 농도가 상기 범위 내일 경우, 도금액의 pH의 변동을 완화시키는 완충제 역할 및 도금액의 내부응력을 완화하는 효과가 있다.
- [56] 또한, 상기 제1 도금액의 pH는 3.0 내지 5.5, 또는 3.0 내지 5.0일 수 있다. 상기 제1 도금액의 pH가 상기 범위 내일 경우, 제1 도금층 표면의 외관 불량이 방지되는 효과가 있다.
- [57] 상기 제1 도금은 40 내지 60 °C에서 1 내지 5 A/dm²의 전류 하에서 수행할 수 있다. 구체적으로, 상기 제1 도금은 40 내지 55 °C에서 1.5 내지 4 A/dm²의 전류

하에서 수행할 수 있다. 상기 제1 도금시 온도가 상기 범위 내일 경우, 도금 속도가 균일하게 유지되며, 전류가 상기 범위 내일 경우, 제1 도금층의 두께를 균일하게 생성할 수 있고, 표면이 건전한 니켈 도금층을 형성할 수 있다.

[58]

[59] 제2 도금단계

[60] 제2 도금단계에서는 상기 제1 도금층 상에 은을 포함하는 제2 도금층을 형성한다. 본 단계는 제1 도금층 상에 제2 도금층으로 은 도금층을 얇게 형성시킴으로써 다음 단계인 제3 도금시 제3 도금층과 제1 도금층 사이의 접합강도를 향상시키기 위해 수행한다.

[61] 상기 제2 도금층의 소재 및 두께는 상기 세라믹 하우징에서 정의한 바와 같다.

[62] 상기 제2 도금은 은을 포함하는 제2 도금액에 상기 제1 도금층 및 금속화층이 형성된 세라믹 기재를 침지하고 전류를 인가하여 수행할 수 있다. 이때, 상기 제2 도금액은 은 및 시안(CN)을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 제2 도금액은 1 내지 15 g/l, 또는 1.5 내지 10 g/l의 은 및 45 내지 160 g/l, 또는 50 내지 100 g/l의 시안을 포함할 수 있다. 상기 제2 도금액의 은 농도가 상기 범위 내일 경우, 은 도금 시 도금 속도를 빠르게 하며, 전류 밀도를 높이는 효과가 있고, 시안 농도가 상기 범위 내일 경우, 은 도금시 금속 착이온을 효과적으로 형성하며 양극을 용해시켜 은 도금 효율을 높일 수 있다.

[63] 상기 제2 도금은 15 내지 30 °C에서 3 내지 6 A/dm²의 전류 하에서 10 내지 60 초 동안 수행할 수 있다. 구체적으로, 상기 제2 도금은 18 내지 28 °C에서 3 내지 5.5 A/dm²의 전류 하에서 10 내지 50 초 동안 수행할 수 있다. 상기 제2 도금시 온도가 상기 범위 내일 경우, 균일한 도금 속도를 유지할 수 있고, 전류가 상기 범위 내일 경우, 균일한 두께의 제2 도금층을 형성할 수 있다.

[64] 상기 제2 도금단계는 상기 제3 도금단계보다 높은 전류에서 수행된다. 구체적으로, 상기 제2 도금단계에서 사용하는 전류는 상기 제3 도금단계에서 사용하는 전류보다 1.1 내지 3 배, 또는 1.3 내지 2.5 배 클 수 있다. 제2 도금단계의 전류가 제3 도금단계의 전류보다 높을 경우, 제1 도금층 전면에 얇은 두께의 제2 도금층이 형성됨으로써 다음 단계인 제3 도금시 제1 도금층과 제3 도금층의 접합강도가 좋아져 블러스터 발생이 적은 세라믹 하우징을 제조할 수 있다.

[65] 상기 제2 도금단계의 도금액(제2 도금액)은 상기 제3 도금단계의 도금액(제3 도금액)보다 은 농도가 낮다. 구체적으로, 상기 제3 도금단계에서 도금액의 은 농도는 상기 제2 도금단계에서 도금액의 은 농도보다 5 내지 25 배, 또는 8 내지 20 배 클 수 있다. 상술한 바와 같이, 제2 도금액의 은 농도가 제3 도금액의 은 농도보다 낮은 경우, 제1 도금층 전면에 얇은 두께의 제2 도금층이 형성됨으로써 다음 단계인 제3 도금시 제1 도금층과 제3 도금층의 접합강도가 좋아져 블러스터 발생이 적은 세라믹 하우징을 제조할 수 있다.

[66]

[67] 제3 도금단계

[68] 제3 도금단계에서는 상기 제2 도금층 상에 은을 포함하는 제3 도금층을 형성한다. 구체적으로, 본 단계에서는 은 도금층을 목표 두께로 형성할 수 있다.

[69] 상기 제3 도금층의 소재 및 두께는 상기 세라믹 하우징의 은 도금층에서 정의한 바와 같다.

[70] 상기 제3 도금은 은을 포함하는 제3 도금액에 상기 제2 도금층, 제1 도금층 및 금속화층이 형성된 세라믹 기재를 침지하고 전류를 인가하여 수행할 수 있다. 이때, 상기 제3 도금액은 은 및 시안(CN)을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 제3 도금액은 20 내지 150 g/l, 또는 20 내지 100 g/l 의 은 및 30 내지 150 g/l, 또는 35 내지 145 g/l 의 시안을 포함할 수 있다. 상기 제3 도금액의 은 농도가 상기 범위 내일 경우, 도금 속도를 향상시키며, 전류 밀도를 높이는 효과가 있으며, 시안 농도가 상기 범위 내일 경우, 도금 시 금속 착 이온을 만들고 양극 용해하여 도금 효율을 향상시키는 효과가 있다.

[71] 상기 제3 도금은 29 내지 45 °C에서 0.5 내지 3.5 A/dm²의 전류 하에서 10 내지 60 분 동안 수행할 수 있다. 구체적으로, 상기 제3 도금은 29 내지 40 °C에서 1 내지 3.3 A/dm²의 전류 하에서 20 내지 55 분 동안 수행할 수 있다. 상기 제3 도금 시 온도가 상기 범위 내일 경우, 균일한 도금 속도를 유지하는 효과가 있으며, 전류가 상기 범위 내일 경우, 균일한 두께의 도금층을 형성하며, 도금층의 표면조도를 적절하게 조절할 수 있다.

[72]

[73] 제3 도금층이 형성된 세라믹 기제는 이후 수세, 탕세 및 건조될 수 있다. 상기 수세는 물을 이용하여 수행할 수 있으며, 상기 탕세는 70 내지 90 °C의 물을 이용하여 수행할 수 있다.

[74] 상술한 바와 같은 본 발명에 따른 세라믹 기제의 도금 방법은 금속화층과 금속화층 상의 도금층 사이에서 발생하는 블러스터 발생을 억제하고, 도금층을 균일한 두께로 형성할 수 있다. 또한, 상기 도금 방법은 통상적으로 세라믹과 금속을 접합하기 위해 사용되는 은 및 구리를 포함하는 솔더 층을 형성하지 않을 수 있다.

[75]

발명의 실시를 위한 형태

[76] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[실시예]

[78] 실시예 1. 세라믹 기제의 도금

[79] 세라믹 기재 상에 물리브덴, 망간 및 알파-알루미나로 이루어진 금속화층이 형성된 샘플을 75 °C의 물로 탕세하였다. 이후, 샘플을 10중량%의 산성

수용액으로 탈지한 후 물 및 초음파 세척기를 이용하여 초음파 세척하고, 수세하였다. 이후, 니켈 70 g/l 및 붕산 35 g/l를 포함하고 pH 4.0인 제1 도금액을 이용하여 45 °C에서 2.5 A/dm²의 전류 하에서 10 분 동안 제1 도금하여 제1 도금층을 형성하였다.

[80] 이후, 상기 제1 도금층이 형성된 샘플을 수세하고, 은 2 g/l 및 시안(CN) 80 g/l를 포함하는 제2 도금액을 이용하여 25 °C에서 4 A/dm²의 전류 하에서 55 초 동안 제2 도금하여 제2 도금층을 형성하였다.

[81] 이후, 상기 제2 도금층이 형성된 샘플을 수세하고, 은 40 g/l 및 시안(CN) 100 g/l를 포함하는 제3 도금액을 이용하여 30 °C에서 2.0 A/dm²의 전류 하에서 40 분 동안 제3 도금하여 제3 도금층을 형성하였다. 이후, 수세하고, 75 °C의 물로 탕세한 후 건조하여 세라믹 하우징을 제조하였다.

[82]

[83] 실시예 2 내지 4 및 비교예 1 내지 4.

[84] 하기 표 1에 나타낸 바와 같이, 제2 도금액의 은 및 시안 농도, 제2 도금시 도금 조건, 제3 도금액의 은 및 시안 농도, 및 제3 도금시 도금 조건을 조절한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 세라믹 기재를 도금하여 세라믹 하우징을 제조하였다.

[85] [표1]

		실시 예1	실시 예2	실시 예3	실시 예4	비교 예1	비교 예2	비교 예3	비교 예4
제2도 금액	은 농도(g/l)	2	7	10	12	-	20	0.5	10
	시안 농도(g/l)	80	130	95	110	-	60	80	130
제2도 금	전류(A/dm ²)	4	3.5	4.5	4.0	-	4	3	7
	시간(초)	50	40	30	15	-	50	20	70
	온도(°C)	25	20	25	23	-	25	25	25
제3도 금액	은 농도(g/l)	40	60	50	60	40	40	40	50
	시안 농도(g/l)	100	80	125	130	100	100	100	100
제3도 금	전류(A/dm ²)	2.0	3.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	시간(분)	40	25	40	40	40	40	40	40
	온도(°C)	30	40	32	30	30	30	30	40

[86]

[87] 시험예 1. 블러스터 발생 측정

[88] 실시예 1 및 비교예 1에서 생산한 200 개의 세라믹 하우징을 대상으로 블러스터

발생량을 측정하고, 이로부터 발생률을 계산하였으며, 그 결과를 표 2에 나타냈다.

[89] 구체적으로, 블러스터 발생량은 세라믹 하우징을 600 °C에서 3시간 동안 열처리한 후 세라믹 하우징의 표면을 육안으로 관찰하였다.

[90] [표2]

	제2 도금 수행여부	생산량	블러스터 발생량	블러스터 발생률
실시예 1	유	200개	10개	5%
비교예 1	무	200개	186개	93%

[91]

[92] 표 2에서 보는 바와 같이, 제2 도금을 수행한 실시예 1은 블러스터 발생량 및 발생률이 낮았다. 반면, 제2 도금을 수행하지 않은 비교예 1은 블러스터 발생량 및 발생률이 높았다. 이를 통해, 제2 도금층이 제1 도금층(니켈 도금층)과 제3 도금층 사이의 접합강도를 향상시키는 것을 알 수 있었다.

[93]

[94] 시험예 2. 세라믹 하우징의 물성 측정

[95] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 4의 세라믹 하우징 100개를 대상으로 은 도금층(제2 도금층 + 제3 도금층)의 평균 두께, 표면조도 및 접합강도를 측정 및 계산하였으며, 그 결과를 하기 표 3에 나타냈다.

[96] 구체적으로, 상기 은 도금층의 두께는 XRF(X-ray-Fluorescence)를 이용하여 측정하였으며, 표면조도는 간이 표면조도 측정기를 사용하여 접촉식으로 측정하였다. 또한, 접합강도는 실시예 및 비교예의 세라믹 하우징에 구리 핀을 접합시킨 후 만능시험기(Universal Testing machine)을 이용하여 구리 핀을 떼어내면서 접합강도를 측정하였다.

[97] [표3]

	은 도금층의 평균 두께(μm)		표면조도(μm)	접합강도(kgf/cm^2)
	제2 도금층	제3 도금층		
실시예 1	1.0	35.7	3.2	2,780
실시예 2	1.5	35.9	3.5	2,510
실시예 3	2.1	37.2	3.8	2,600
실시예 4	2.8	45.8	4.0	2,250
비교예 1	0.0	35.5	3.8	560
비교예 2	4.3	36.0	7.6	1,110
비교예 3	0.3	34.1	5.2	730
비교예 4	3.5	36.3	8.2	1,420

[98]

[99] 표 3에서 보는 바와 같이, 실시예 1 내지 4의 세라믹 하우징은 표면조도가 적절하고 접합강도가 우수하여 통상적으로 세라믹과 금속을 접합하기 위해 사용되는 은 및 구리를 포함하는 솔더 층을 형성하지 않을 수 있다.

[100] 반면, 제2 도금층을 형성하지 않은 비교예 1은 실시예 1 내지 4와 비교하여 접합강도가 현저히 저하됨을 확인할 수 있었다. 또한, 비교예 2 및 4는 제2 도금층의 평균 두께가 3 μm 를 초과하여 표면조도가 불량함과 동시에 접합강도도 저하됨을 확인할 수 있었다. 나아가, 제2 도금층이 너무 얇은 비교예 3은 접합강도가 현저히 낮았다.

청구범위

- [청구항 1] 세라믹 기재, 금속화층, 제1 도금층, 제2 도금층 및 제3 도금층이 순차적으로 적층된 형태를 포함하고,
상기 금속화층은 몰리브덴 및 망간을 포함하고,
상기 제1 도금층은 니켈을 포함하며,
상기 제2 도금층 및 제3 도금층은 각각 은을 포함하고,
상기 제2 도금층은 두께가 0.5 내지 3 μm 이며,
상기 제2 도금층은 제3 도금층보다 은 농도가 낮은 도금액을 사용하고,
제3 도금층보다 높은 전류에서 제조되는, 세라믹 하우징.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 금속화층은 두께가 10 내지 50 μm 이고,
상기 제1 도금층은 두께가 1 내지 20 μm 이며,
상기 제3 도금층은 두께가 20 내지 50 μm 인, 세라믹 하우징.
- [청구항 3] 세라믹 기재 상에 몰리브덴 및 망간을 포함하는 금속화층을 형성하는 단계;
상기 금속화층 상에 니켈을 포함하는 제1 도금층을 형성하는 제1 도금단계;
상기 제1 도금층 상에 은을 포함하는 제2 도금층을 형성하는 제2 도금단계; 및
상기 제2 도금층 상에 은을 포함하는 제3 도금층을 형성하는 제3 도금단계;를 포함하고,
상기 제2 도금단계는 상기 제3 도금단계보다 높은 전류에서 수행되고,
상기 제2 도금단계의 도금액은 상기 제3 도금단계의 도금액보다 은 농도가 낮은, 세라믹 기재의 도금 방법.
- [청구항 4] 청구항 3에 있어서,
상기 제3 도금단계의 도금액의 은 농도는 상기 제2 도금단계의 도금액의 은 농도보다 5 내지 25 배 큰, 세라믹 기재의 도금 방법.
- [청구항 5] 청구항 3에 있어서,
상기 제2 도금단계에서 도금액은 은 농도가 1 내지 15 g/l이고, 10 내지 60 초 동안 수행되는, 세라믹 기재의 도금 방법.
- [청구항 6] 청구항 3에 있어서,
상기 제3 도금단계에서 도금액은 은 농도가 20 내지 150 g/l이고, 10 내지 60 분 동안 수행되는, 세라믹 기재의 도금 방법.
- [청구항 7] 청구항 3에 있어서,
상기 제2 도금단계에서 사용하는 전류는 상기 제3 도금단계에서 사용하는 전류보다 1.1 내지 3 배 큰, 세라믹 기재의 도금 방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/012644

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 41/90(2006.01)i, C04B 41/88(2006.01)i, C04B 41/51(2006.01)i, C04B 41/45(2006.01)i, C23C 14/18(2006.01)i, C25D 3/12(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B 41/90; C04B 37/02; C04B 41/51; C23C 28/02; C23C 4/08; C25D 3/56; C25D 5/18; H01H 85/00; H01L 33/48; H01L 33/60; C04B 41/88; C04B 41/45; C23C 14/18; C25D 3/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: ceramic, molybdenum, manganese, nickel, silver, plating, double layer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2016-0044000 A (ABB TECHNOLOGY AG.) 22 April 2016 See paragraphs [0015]-[0019] and claim 1.	1-7
A	JP 2002-167679 A (KYOCERA CORP.) 11 June 2002 See paragraphs [0001], [0042]-[0045] and claim 1.	1-7
A	KR 10-2006-0063679 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 12 June 2006 See claim 5 and figure 2.	1-7
A	JP 09-129115 A (KYOCERA CORP.) 16 May 1997 See paragraphs [0025], [0037], [0040], [0043] and claim 1.	1-7
A	JP 06-049682 A (NIPPON PISTON RING CO., LTD.) 22 February 1994 See paragraph [0005] and claim 1.	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02 JANUARY 2020 (02.01.2020)

Date of mailing of the international search report

02 JANUARY 2020 (02.01.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/012644

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2016-0044000 A	22/04/2016	CN 105683413 A EP 3047049 A1 JP 2016-531819 A JP 6300903 B2 KR 10-1943953 B1 KR 10-2018-0049178 A RU 2016115182 A RU 2016115379 A RU 2643737 C2 US 2016-0184913 A1 WO 2015-039757 A1	15/06/2016 27/07/2016 13/10/2016 28/03/2018 30/01/2019 10/05/2018 25/10/2017 12/01/2018 05/02/2018 30/06/2016 26/03/2015
JP 2002-167679 A	11/06/2002	None	
KR 10-2006-0063679 A	12/06/2006	EP 1670295 A2 EP 1670295 A3 EP 1670295 B1 EP 2405723 A1 EP 2405723 B1 JP 2006-228856 A JP 2006-303419 A JP 2010-028146 A JP 4436265 B2 JP 5133963 B2 KR 10-1154801 B1 US 2006-0147746 A1 US 7648775 B2	14/06/2006 06/05/2009 13/06/2012 11/01/2012 05/06/2013 31/08/2006 02/11/2006 04/02/2010 24/03/2010 30/01/2013 03/07/2012 06/07/2006 19/01/2010
JP 09-129115 A	16/05/1997	None	
JP 06-049682 A	22/02/1994	DE 4394869 C2 DE 4394869 T0 DE 4394869 T1 US 5552030 A WO 94-008072 A1	30/07/1998 20/10/1994 20/10/1994 03/09/1996 14/04/1994

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C04B 41/90(2006.01)i, C04B 41/88(2006.01)i, C04B 41/51(2006.01)i, C04B 41/45(2006.01)i, C23C 14/18(2006.01)i, C25D 3/12(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C04B 41/90; C04B 37/02; C04B 41/51; C23C 28/02; C23C 4/08; C25D 3/56; C25D 5/18; H01H 85/00; H01L 33/48; H01L 33/60; C04B 41/88; C04B 41/45; C23C 14/18; C25D 3/12

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 세라믹(ceramic), 몰리브덴(molybdenum), 망간(manganese), 니켈(nickel), 은(silver), 도금(plating), 2층(double layer)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2016-0044000 A (에이비비 테크놀로지 아게) 2016.04.22 단락 [0015]-[0019] 및 청구항 1 참조.	1-7
A	JP 2002-167679 A (KYOCERA CORP.) 2002.06.11 단락 [0001], [0042]-[0045] 및 청구항 1 참조.	1-7
A	KR 10-2006-0063679 A (엔지케이 스파크 플러그 캄파니 리미티드) 2006.06.12 청구항 5 및 도 2 참조.	1-7
A	JP 09-129115 A (KYOCERA CORP.) 1997.05.16 단락 [0025], [0037], [0040], [0043] 및 청구항 1 참조.	1-7
A	JP 06-049682 A (NIPPON PISTON RING CO., LTD.) 1994.02.22 단락 [0005] 및 청구항 1 참조.	1-7

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가진 국제출원일 이후 “X”에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2020년 01월 02일 (02.01.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 01월 02일 (02.01.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

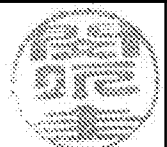
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

민인규

전화번호 +82-42-481-3326



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2016-0044000 A	2016/04/22	CN 105683413 A EP 3047049 A1 JP 2016-531819 A JP 6300903 B2 KR 10-1943953 B1 KR 10-2018-0049178 A RU 2016115182 A RU 2016115379 A RU 2643737 C2 US 2016-0184913 A1 WO 2015-039757 A1	2016/06/15 2016/07/27 2016/10/13 2018/03/28 2019/01/30 2018/05/10 2017/10/25 2018/01/12 2018/02/05 2016/06/30 2015/03/26
JP 2002-167679 A	2002/06/11	없음	
KR 10-2006-0063679 A	2006/06/12	EP 1670295 A2 EP 1670295 A3 EP 1670295 B1 EP 2405723 A1 EP 2405723 B1 JP 2006-228856 A JP 2006-303419 A JP 2010-028146 A JP 4436265 B2 JP 5133963 B2 KR 10-1154801 B1 US 2006-0147746 A1 US 7648775 B2	2006/06/14 2009/05/06 2012/06/13 2012/01/11 2013/06/05 2006/08/31 2006/11/02 2010/02/04 2010/03/24 2013/01/30 2012/07/03 2006/07/06 2010/01/19
JP 09-129115 A	1997/05/16	없음	
JP 06-049682 A	1994/02/22	DE 4394869 C2 DE 4394869 T0 DE 4394869 T1 US 5552030 A WO 94-008072 A1	1998/07/30 1994/10/20 1994/10/20 1996/09/03 1994/04/14