(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0032972
(43) 공개일자 2019년03월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 18/50 (2006.01) *C23C 18/16* (2006.01)
C23C 18/34 (2006.01) *C23C 18/52* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C23C 18/50 (2013.01)
C23C 18/1675 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0121487
(22) 출원일자 2017년09월20일
심사청구일자 2017년09월20일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
이주열
경상남도 김해시 장유로288번길 15, 104동 1102호
김만
경상남도 창원시 의창구 도계로 135, 117동 1004호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 피씨알

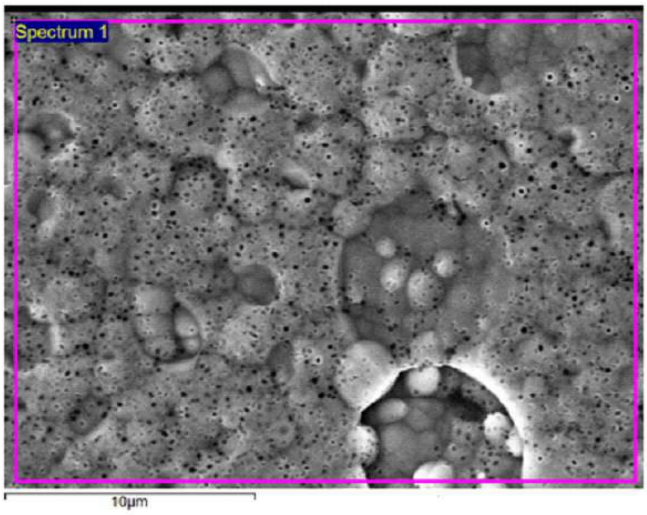
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **무전해 도금액, 무전해 도금 방법 및 이를 이용하여 형성된 도금층**

(57) 요 약

본 명세서는, 무전해 도금액, 무전해 도금 방법, 및 도금층에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C23C 18/168 (2013.01)
C23C 18/34 (2013.01)
C23C 18/52 (2013.01)

(72) 발명자
이주영
경상남도 김해시 부곡로 78, 103동 903호
임동찬
경상남도 창원시 의창구 북면 감계로 259, 309동 1701호
이상열
경상남도 김해시 관동로 117

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 PNK5170
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 국가과학기술연구회
연구사업명 주요사업
연구과제명 유연 전도성 투명기판 제조 공정 기술개발(3/3)
기 여 율 1/1
주관기관 국가과학기술연구회
연구기간 2017.01.01 ~ 2017.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

니켈 전구체; 텅스텐 전구체; 착화제; 디메틸아미노보레인을 포함하는 환원제; 및 폴리테트라플루오로에틸렌을 포함하는 불소계 윤활성 고분자;를 포함하고,

상기 불소계 윤활성 고분자의 함량은 상기 텅스텐 전구체 1 g 당 0.2 ㎖ 이상 30 ㎖ 이하인 것인 무전해 도금액.

청구항 2

청구항 1 에 있어서,

상기 니켈 전구체는 $Ni(CH_3COO)_2$, $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, $C_{32}H_{16}N_8Ni$, $NiCl_2$, 및 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것인 무전해 도금액.

청구항 3

청구항 1 에 있어서,

상기 텅스텐 전구체는 Na_2WO_4, WCl_4, WCl_6, $WOCl_4$ 및 H_2WO_4 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것인 무전해 도금액.

청구항 4

청구항 1 에 있어서,

상기 착화제는 사과산, 말론산, 글루콘산, 숙신산 및 시트르산으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것인 무전해 도금액.

청구항 5

청구항 1 에 있어서,

상기 니켈 전구체의 함량은 상기 무전해 도금액 1 ℓ 당 5 g 이상 20 g 이하인 것인 무전해 도금액.

청구항 6

청구항 1 에 있어서,

상기 텅스텐 전구체의 함량은 상기 무전해 도금액 1 ℓ 당 0.4 g 이상 20 g 이하인 것인 무전해 도금액.

청구항 7

청구항 1 에 있어서,

상기 착화제의 함량은 상기 무전해 도금액 1 ℓ 당 10 g 이상 50 g 이하인 것인 무전해 도금액.

청구항 8

청구항 1 에 있어서,

상기 환원제의 함량은 상기 무전해 도금액 1 ℓ 당 0.1 g 이상 10 g 이하인 것인 무전해 도금액.

청구항 9

청구항 1 에 있어서,

상기 불소계 윤활성 고분자의 함량은 상기 무전해 도금액 1 ℓ 당 1 ㎖ 이상 30 ㎖ 이하인 것인 무전해 도금액.

청구항 10

청구항 1 에 있어서,

상기 무전해 도금액은 붕산을 포함하는 완충제를 더 포함하는 것인 무전해 도금액.

청구항 11

청구항 10 에 있어서,

상기 완충제의 함량은 상기 무전해 도금액 1 ℓ 당 0.1 g 이상 5 g 이하인 것인 무전해 도금액.

청구항 12

피도금 소재를 준비하는 단계;

청구항 1 에 따른 무전해 도금액에 상기 피도금 소재를 투입하는 단계; 및

상기 피도금 소재의 표면에 도금층을 형성하는 도금층 형성 단계;를 포함하는 무전해 도금 방법.

청구항 13

청구항 12 에 있어서,

상기 도금층 형성단계;는 pH 3.5 이상 pH 6 이하의 분위기에서 수행되는 것인 무전해 도금 방법.

청구항 14

청구항 12 에 있어서,

상기 도금층 형성단계;는 65 ℃ 이상 90 ℃ 미만의 온도에서 수행되는 것인 무전해 도금 방법.

청구항 15

피도금 소재 상에 구비되고,

청구항 12 에 따른 무전해 도금 방법에 의하여 형성되며,

니켈, 텅스텐, 붕소 및 불소를 포함하고,

상기 텅스텐의 함량에 대한 상기 불소의 함량의 비는 15 : 1 내지 1 : 16 인 것인 도금층.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 무전해 도금액, 무전해 도금 방법 및 이를 이용하여 형성된 도금층에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 무전해 도금은 전기를 가하지 않고 금속이온을 환원시키는 것으로서, 내마모성, 내부식성, 균일한 도금 두께, 공정의 용이성 등의 장점을 가지고 있다. 따라서, 무전해 도금은 상기 장점 때문에 자동차나 항공기의 내열 코팅, 반도체 제조 장비 배관의 내부식성 코팅 등으로 활용되고 있다.

[0003] 특히, 반도체 제조 장비 배관은 배관 내의 이물질에 의한 오염, 강한 대기에 의한 부식 등으로 인한 장비의 수명 단축, 공정 수율 저하 등의 문제점을 가지고 있었다.

[0004] 상기 문제점을 해결하기 위하여, 기존에는 반도체 제조 장비 배관에 형성된 오염막을 직접 제거하는 방법을 사용하였다. 다만, 상기 오염막을 직접 제거하는 경우, 오염막 제거 과정에서 모재에 손상을 미치게 되고, 반도체 제조 장비의 수명이 감소하는 문제를 여전히 포함하고 있었다.

[0005] 이에, 상기 문제점을 해결하기 위하여, 반도체 제조 장비의 물질 이동 배관의 코팅을 위하여 무전해 도금을 이

용하는 방법이 시도되고 있다.

[0006] 특히, 상기 무전해 도금을 위한 도금액에 고분자 재료를 포함하여, 고분자 재료의 입자를 분산시키는 방법이 각광받고 있다. 구체적으로, 도금액에 높은 녹는점 및 낮은 표면에너지를 가지는 고분자 재료를 첨가할 경우, 도금층의 비접착(anti-adherent) 특성이 우수한 것으로 알려져 있다. 다만, 고분자 재료는 낮은 경도를 가지므로, 상기 도금층이 쉽게 분쇄되는 문제점이 있다.

[0007] 이에, 우수한 비접착 특성을 구현하면서도 우수한 경도를 가지는 도금층을 형성하기 위한 도금액에 대한 연구가 필요한 실정이다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0008] (비특허문헌 0001) Protection of Metals, Vol. 41, No. 1, 2005, pp. 55-62.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은, 무전해 도금액, 무전해 도금 방법 및 이를 이용하여 형성된 도금층에 관한 것이다.

[0010] 다만, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 상기 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 하기의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 실시상태는, 니켈 전구체; 텅스텐 전구체; 착화제; 디메틸아미노보레인을 포함하는 환원제; 및 폴리테트라플루오로에틸렌을 포함하는 불소계 윤활성 고분자;를 포함하고, 상기 불소계 윤활성 고분자의 함량은 상기 텅스텐 전구체 1 g 당 0.2 ㎖ 이상 30 ㎖ 이하인 것인 무전해 도금액을 제공한다.

[0012] 또한, 본 발명의 다른 실시상태는 무전해 도금 방법을 제공한다.

[0013] 본 발명의 일 실시상태는, 피도금 소재를 준비하는 단계; 상기 무전해 도금액에 상기 피도금 소재를 투입하는 단계; 및 상기 피도금 소재의 표면에 도금층을 형성하는 도금층 형성 단계;를 포함하는 무전해 도금 방법을 제공한다.

[0014] 나아가, 본 발명의 또 다른 실시상태는 도금층을 제공한다.

[0015] 본 발명의 일 실시상태는, 피도금 소재 상에 구비되고, 상기 무전해 도금 방법에 의하여 형성되며, 니켈, 텅스텐, 붕소 및 불소를 포함하고, 상기 텅스텐의 함량에 대한 상기 불소의 함량의 비는 15 : 1 내지 1 : 16 인 것인 도금층 을 제공한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명의 일 실시상태에 따른 무전해 도금액은 우수한 비접착 특성을 갖는 도금층을 제공할 수 있는 장점이 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시상태에 따른 무전해 도금액은, 저렴한 전구체를 사용하면서도 우수한 물성을 갖는 도금층을 제조할 수 있는 장점이 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시상태에 따른 무전해 도금액은 높은 경도를 가지는 도금층을 제공할 수 있는 장점이 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시상태에 따른 무전해 도금액은, 안정성을 확보한 도금층을 제공할 수 있는 장점이 있다. 구체적으로, 본 발명의 일 실시상태에 따른 무전해 도금액으로부터 유래되는 도금층은 외부에 오랜 시간동안 노출되어도, 그 조성의 변화가 거의 없는 장점이 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시상태에 따른 무전해 도금액은, 높은 안정성을 가지므로, 이에 포함된 니켈, 텅스텐이 동시에 도금되고, 불소계 윤활성 고분자가 안정적으로 분산될 수 있는 pH 및 온도의 범위가 넓은 장점이 있다.

[0021] 본 발명의 일 실시상태에 따른 무전해 도금 방법은 기존의 도금 방법보다 낮은 온도에서 수행될 수 있으므로, 도금액 가열시 소모되는 비용면에서 경제성을 확보한 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1 은 실시예 16 에 따른 도금층의 표면을 주사 전자 현미경으로 촬영한 이미지를 나타낸 것이다.

도 2 은 참고예 1, 실시예 14 내지 실시예 17 에 따른 도금층의 표면을 주사 전자 현미경으로 촬영한 이미지를 나타낸 것이다.

도 3 는 실시예 18 및 실시예 19 에 따른 도금층의 표면을 주사 전자 현미경으로 촬영한 이미지를 나타낸 것이다.

도 4 는 실시예 20 의 안정성 평가 전후에 따른 도금층 표면을 주사 전자 현미경으로 촬영한 이미지를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0024] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0025] 본 발명자들은 기존과 같은 무전해 도금액, 예를 들면 고분자 재료를 포함하는 무전해 도금액을 사용하여 도금층을 제조하는 경우의 도금층의 경도가 낮은 문제를 해결하기 위하여 여러 연구를 수행한 결과, 하기와 같은 발명을 하게 되었다.

[0026] 구체적으로, 본 발명자들은 기존과 같은 무전해 도금액에 텅스텐 전구체, 착화제 및 환원제를 더 포함함으로써, 고분자 재료 특유의 비접착 특성을 구현함과 동시에 도금층의 경도를 높일 수 있는 무전해 도금액을 발명하기에 이르렀다.

[0027] 본 발명에 따른 무전해 도금액으로부터 유래되는 도금층은, 기존의 무전해 도금액으로부터 유래되는 도금층보다, 비접착 특성을 확보하였을 뿐 아니라, 높은 경도를 가지며, 외부 환경에 긴 시간동안 노출되어도 내부 조성이 변하지 않아 내구성이 우수한 장점이 있다.

[0029] 이하, 본 명세서에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0030] 본 발명의 일 실시상태는, 니켈 전구체; 텅스텐 전구체; 착화제; 디메틸아미노보레인을 포함하는 환원제; 및 폴리테트라플루오로에틸렌을 포함하는 불소계 윤활성 고분자;를 포함하고, 상기 불소계 윤활성 고분자의 함량은 상기 텅스텐 전구체 1 g 당 0.2 ㎖ 이상 30 ㎖ 이하인 것인 무전해 도금액을 제공한다.

[0031] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 니켈(Ni) 전구체는 $Ni(CH_3COO)_2$, $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, $C_{32}H_{16}N_8Ni$, $NiCl_2$ 및 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상, 바람직하게는 $Ni(CH_3COO)_2$, $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2$ 및 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상, 보다 바람직하게는 $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, $Ni(CH_3COO)_2$ 및 $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0032] 종래에는 당업계에서 일반적으로 사용되는 니켈 전구체를 사용하였으나, 본 발명은 상기 니켈 전구체의 종류를 전술한 바와 같이 구체적으로 특정함으로써, 상기 무전해 도금액에 포함되는 불소계 윤활성 고분자와의 상용성을 높이게 되어, 상기 무전해 도금액을 이용한 도금층에 상기 불소계 윤활성 고분자가 뭉치지 않고 고르게 분산되도록 하여 도금층의 우수한 비접착 특성을 구현할 수 있다.

[0033] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 니켈 전구체는 상기 무전해 도금액을 이용하여 피도금 소재 표면에 도금층을 형성하는 경우, 상기 도금층에 포함되는 니켈을 제공할 수 있다. 즉, 상기 도금층에 포함되는 니켈은 상기 니켈 전구체로부터 유래되는 것일 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 텅스텐(W) 전구체는 Na_2WO_4, WCl_4, WCl_6, $WOCl_4$ 및 H_2WO_4 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상, 바람직하게는 Na_2WO_4 일 수 있으며, 상기 텅스텐(W) 전구체는 파라텅스텐산 암모늄(Ammonium Para Tungstate; APT)가 제외된 것일 수 있다.

[0035] 종래에는 파라텅스텐산 암모늄 등의 당업계에서 일반적으로 사용되는 텅스텐 전구체를 사용하였으나, 종래의 방법의 경우 상기 불소계 윤활성 고분자와의 상용성을 확보할 수 없음에 따라, 이를 이용한 문전해 도금 시 도금층 내에 불소계 윤활성 고분자가 뭉치게 되고, 고르게 분산되지 않는 문제점이 있었다.

[0036] 이에 본 발명은 상기 텅스텐 전구체의 종류를 구체적으로 특정함으로써, 상기 불소계 윤활성 고분자와의 상용성을 높여, 상기 무전해 도금액을 이용한 도금층 형성시 도금층 내에 불소계 고분자가 뭉치지 않고 고르게 분산되어 도금층의 우수한 비접착특성을 확보할 수 있고, 상기 텅스텐 전구체로부터 유래된 텅스텐에 의하여 도금층의 높은 경도를 확보할 수 있는 장점이 있다.

[0037] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 텅스텐 전구체는 상기 무전해 도금액을 이용하여 피도금 소재 표면에 도금층을 형성하는 경우, 상기 도금층에 포함되는 텅스텐을 제공할 수 있다. 즉, 상기 도금층에 포함되는 텅스텐은 상기 텅스텐 전구체로부터 유래되는 것일 수 있다.

[0038] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 착화제는 사과산(malic acid; 말릭산), 말론산(malonic acid), 글루콘산(gluconic acid), 숙신산(succinic acid), 시트르산(citric acid) 및 이들의 금속염으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0039] 바람직하게는, 상기 착화제는 말릭산 또는 글루콘산, 보다 바람직하게는 글루콘산 및 이의 금속염을 포함할 수 있다.

[0040] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 착화제는 상기 니켈 전구체 및 상기 텅스텐 전구체로부터 유래되는 금속 이온 주위에 배위하여 착이온을 생성하는 분자 또는 이온을 의미할 수 있다. 구체적으로, 상기 착화제는 상기 니켈 전구체 및 상기 텅스텐 전구체로부터 유래되는 금속 이온이 수산화물 등의 형태로 침전되는 것을 방지할 수 있으며, 상기 금속 이온의 석출전위를 염기성 방향으로 이동시켜, 적절한 도금속도를 확보할 수 있다.

[0041] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 환원제는 디메틸아미노보레인 (Dimethylamino Borane; DMAB)을 포함할 수 있다.

[0042] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 환원제가 DMAB 를 포함함으로써, 상기 무전해 도금액을 이용하여 피도금 소재 상에 도금층을 형성하는 경우, 상기 도금층에 붕소가 잔부로 포함될 수 있다. 상기 도금층에 붕소가 포함되는 경우, 상기 도금층의 산화가 어렵게 되어 상기 도금층의 경도를 향상시킬 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 환원제는 상기 무전해 도금액을 이용하여 피도금 소재 표면에 도금층을 형성하는 경우, 상기 도금층에 포함되는 붕소를 제공할 수 있다. 즉, 상기 도금층에 포함되는 붕소는 상기 환원제로부터 유래되는 것일 수 있다.

[0044] 또한, 상기 환원제는 상기 무전해 도금액에 포함되는 상기 니켈 전구체 및 상기 텅스텐 전구체 각각으로부터 유래되는 니켈 양이온 및 텅스텐 양이온 각각을 환원시키는 것일 수 있다.

[0045] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 불소계 윤활성 고분자는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)을 포함할 수 있다.

[0046] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 불소계 윤활성 고분자는 상기 무전해 도금액을 이용하여 피도금 소재 표면에 도금층을 형성하는 경우, 상기 도금층에 포함되는 불소를 제공할 수 있다. 즉, 상기 도금층에 포함되는 불소는 상기 불소계 윤활성 고분자로부터 유래되는 것일 수 있다.

[0047] 구체적으로, 상기 불소계 윤활성 고분자의 입자는 상기 도금층 내에서 분산되는 것일 수 있으며, 상기 불소계 윤활성 고분자는 화학적으로 안정되고, 비교적 녹는점이 높으며, 표면에너지가 낮으므로, 상기 도금층의 비접착 특성을 구현할 수 있다.

[0048] 또한, 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 불소계 윤활성 고분자는 에멀젼(emulsion)이 형성된 용액형 고분자로 상기 무전해 도금액에 포함되는 것일 수 있다. 구체적으로 상기 불소계 윤활성 고분자는 물을 용매로 하는 용액에 에멀젼 형태로 약 60 중량% 로 포함된 것일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 불소계 윤활성 고분자는 폴리테트라플로오로에틸렌(PTFE)의 에멀젼이 물에 약 60 중량% 로 분산된 용액형 수지(665800 ALDRICH, SIGMA-

ALDRICH社)일 수 있다. 또한, 상기 용액에 포함되는 PTFE 에멀젼의 입자의 크기는 약 500 nm 일 수 있다.

[0049] 상기 에멀젼 입자의 크기는, 상기 용액에 포함되는 에멀젼 입자 하나의 일측 말단에서 타측 말단까지의 최대값을 의미할 수 있다.

[0050] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 불소계 윤활성 고분자의 함량은 상기 텅스텐 전구체 1 g 당 0.2 ㎖ 이상 30 ㎖ 이하, 0.2 ㎖ 이상 15 ㎖ 이하, 0.5 ㎖ 이상 30 ㎖ 이하, 0.5 ㎖ 이상 15 ㎖ 이하, 0.5 ㎖ 이상 5 ㎖ 이하, 0.7 ㎖ 이상 15 ㎖ 이하, 0.7 ㎖ 이상 5 ㎖ 이하, 또는 0.9 ㎖ 일 수 있다.

[0051] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 불소계 윤활성 고분자의 함량은 상기 텅스텐 전구체에 대한 상기 불소계 윤활성 고분자의 상대적 함량을 의미할 수 있다.

[0052] 상기 함량 범위에서, 상기 무전해 도금액을 이용하여 형성된 도금층의 상기 불소계 윤활성 고분자에 의한 비접착특성 및 상기 텅스텐 전구체에 의한 도금층의 고경도 특성을 최대화할 수 있다.

[0053] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 무전해 도금액은 용매를 더 포함할 수 있다. 즉, 상기 니켈 전구체, 상기 텅스텐 전구체, 상기 착화제, 상기 환원제 및 상기 불소계 윤활성 고분자 각각이 상기 용매에 투입되는 것일 수 있다.

[0054] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 용매는 수계 용매, 구체적으로 증류수(distilled water), 탈이온수(deionized water) 또는 초순수 일 수 있다.

[0055] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 니켈 전구체의 함량은 상기 무전해 도금액 1 ℓ 당 5 g 이상 20 g 이하, 5 g 이상 15 g 이하, 10 g 이상 20 g 이하, 10 g 이상 15 g 이하, 10 g 이상 14 g 이하, 12 g 이상 15 g 이하, 또는 12 g 이상 14 g 이하일 수 있다.

[0056] 상기 함량 범위에서, 상기 무전해 도금액을 이용하여 형성된 도금층의 상기 니켈 전구체에 의한 표면 활성을 최대화할 수 있다.

[0057] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 텅스텐 전구체의 함량은 상기 무전해 도금액 1 ℓ 당 0.4 g 이상 20 g 이하, 0.4 g 이상 15 g 이하, 10 g 이상 20 g 이하, 10 g 이상 15 g 이하, 10 g 이상 14 g 이하, 12 g 이상 15 g 이하, 또는 12 g 이상 14 g 이하일 수 있다.

[0058] 상기 함량 범위에서, 상기 무전해 도금액을 이용하여 형성된 도금층의 상기 텅스텐 전구체에 의한 고경도 특성을 최대화할 수 있다.

[0059] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 착화제의 함량은 상기 무전해 도금액 1 ℓ 당 10 g 이상 50 g 이하, 20 g 이상 50 g 이하, 30 g 이상 50 g 이하, 또는 30 g 이상 40 g 이하일 수 있다.

[0060] 상기 함량 범위에서, 상기 무전해 도금액에 포함된 상기 니켈 전구체 및 상기 텅스텐 전구체의 이온화가 가능하게 되어, 상기 무전해 도금액을 이용하여 형성된 도금층에 니켈 및 텅스텐이 포함될 수 있고, 상기 도금층의 상기 니켈 전구체에 의한 표면 활성 및 상기 텅스텐 전구체에 의한 고경도 특성을 최대화할 수 있다.

[0061] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 환원제의 함량은 상기 무전해 도금액 1 ℓ 당 0.1 g 이상 10 g 이하, 0.1 g 이상 5 g 이하, 0.5 g 이상 10 g 이하, 0.5 g 이상 5 g 이하, 0.5 g 이상 3 g 이하, 1 g 이상 5 g 이하, 또는 1 g 이상 3 g 이하일 수 있다.

[0062] 상기 함량 범위에서, 상기 무전해 도금액을 이용하여 형성된 도금층의 고경도 특성을 확보할 수 있고, 외부 환경에 오랜 시간동안 노출되어도 내부 조성이 변하지 않아 내구성이 우수한 도금층을 제공할 수 있다.

[0063] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 불소계 윤활성 고분자의 함량은 상기 무전해 도금액 1 ℓ 당 1 ㎖ 이상 30 ㎖ 이하, 1 ㎖ 이상 20 ㎖ 이하, 5 ㎖ 이상 30 ㎖ 이하, 5 ㎖ 이상 20 ㎖ 이하, 5 ㎖ 이상 15 ㎖ 이하, 10 ㎖ 이상 20 ㎖ 이하, 또는 10 ㎖ 이상 15 ㎖ 이하일 수 있다.

[0064] 상기 함량 범위에서, 상기 무전해 도금액을 이용하여 형성된 도금층의 상기 불소계 윤활성 고분자에 의한 비접착특성을 최대화할 수 있다. 구체적으로, 상기 함량 범위에서 상기 불소계 윤활성 고분자의 응집을 방지할 수 있고, 상기 불소계 윤활성 고분자가 상기 도금층에 혼입되지 않으면서 상기 도금층에 분산될 수 있다.

[0065] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 무전해 도금액은 완충제를 더 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 완충제는 붕산을 포함할 수 있다. 즉, 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 무전해 도금액은 붕산을 포함하는 완충

제를 더 포함할 수 있다.

[0066] 상기 완충제는 상기 무전해 도금액의 산도를 조절하여, 향후 이를 이용한 무전해 도금이 가능하게 되는 상기 무전해 도금액의 적절한 pH 범위를 제공할 수 있다. 구체적으로, 상기 무전해 도금액이 상기 완충제를 포함하지 않는 경우, 상기 무전해 도금액이 빠른 시간, 구체적으로 30 분 내지 1 시간, 내에 화학적으로 불안정하게 되어 상기 무전해 도금액의 무전해 도금이 진행되지 않는 문제점이 발생할 수 있다.

[0067] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 완충제는 상기 무전해 도금액의 pH 를 일정하게 유지하기 위하여 상기 무전해 도금액에 포함되는 것일 수 있다.

[0068] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 완충제의 함량은 상기 무전해 도금액 1 ℓ 당 0.1 g 이상 5 g 이하, 0.1 g 이상 4 g 이하, 0.5 g 이상 5 g 이하, 0.5 g 이상 4 g 이하, 0.5 g 이상 1 g 이하, 0.7 g 이상 4 g 이하, 또는 0.7 g 이상 1 g 이하일 수 있다.

[0069] 상기 함량 범위에서, 상기 무전해 도금액이 도금층으로 환원될 수 있는 최적 pH 조건 및 상기 무전해 도금액이 도금층으로 환원되는 반응속도를 최대화할 수 있다.

[0070] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 무전해 도금액의 pH 는 2 이상 5 이하, 2 이상 4 이하, 3 이상 5 이하, 또는 3 이상 4 이하일 수 있다.

[0071] 본 발명의 다른 실시상태는, 무전해 도금 방법을 제공한다.

[0072] 본 발명의 일 실시상태는, 피도금 소재를 준비하는 단계; 상기 무전해 도금액에 상기 피도금 소재를 투입하는 단계; 및 상기 피도금 소재의 표면에 도금층을 형성하는 도금층 형성 단계;를 포함하는 무전해 도금 방법을 제공한다.

[0073] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 무전해 도금 방법은 피도금 소재를 준비하는 단계;를 포함한다.

[0074] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 피도금 소재는 구리(Cu), 철(Fe), 은(Ag), 또는 이들 중 적어도 2 종이 포함된 합금일 수 있으나, 그 종류가 제한되는 것은 아니다.

[0075] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 무전해 도금 방법은 상기 피도금 소재를 준비하는 단계; 후 상기 무전해 도금액에 피도금 소재를 투입하는 단계; 전에 상기 피도금 소재를 세척하고, 상기 피도금 소재의 표면을 식각하는 단계;를 더 포함할 수 있으며, 이로써 상기 무전해 도금이 효율적으로 이루어질 수 있다.

[0076] 상기 피도금 소재의 표면을 식각함으로써, 상기 피도금 소재의 표면이 개질 및/또는 활성화될 수 있으며, 상기 피도금 소재와 상기 무전해 도금액 간의 반응성이 증대될 수 있다.

[0077] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 피도금 소재를 세척하는 경우, 당업계의 일반적인 기술상식에 따라 적절한 방법을 사용할 수 있으며, 그 방법이 어느 하나의 방법에 국한되는 것은 아니다.

[0078] 또한, 상기 피도금 소재의 표면을 식각하는 경우, 당업계의 일반적인 기술상식에 따라 적절한 방법을 사용할 수 있으며, 그 방법이 어느 하나의 방법에 국한되는 것은 아니다.

[0079] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 무전해 도금액에 상기 피도금 소재를 투입하는 단계;를 포함한다.

[0080] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 무전해 도금액에 대한 설명은 전술한 바와 같다. 또한, 상기 피도금 소재를 투입하는 방법은 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0081] 본 발명의 일 실상태에 따르면, 상기 무전해 도금 방법은 상기 피도금 소재의 표면에 도금층을 형성하는 도금층 형성단계;를 포함한다.

[0082] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 도금층 형성단계;는 상기 무전해 도금액에 포함된 금속 양이온들의 환원반응 및 비금속 음이온들의 산화반응에 의하여 상기 도금층이 형성되는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 무전해 도금액에 포함된 텅스텐 양이온 및 니켈 양이온의 환원반응 및 붕소 음이온의 산화반응에 의하여 상기 도금층이 형성되는 것일 수 있다. 또한, 상기 무전해 도금액에 포함된 불소계 윤활성 고분자가 상기 도금층 내에 분산될 수 있다.

[0083] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 도금층 형성단계;는 pH 3.5 이상 pH 6 이하, pH 3.5 이상 pH 4.5 이하, pH 4 이상 pH 6 이하, 또는 pH 4 이상 pH 4.5 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 pH 분위기를 형성하기 위하여 산성 용액 또는 염기성 용액을 적절하게 첨가할 수 있다. 또한, 상기 pH 분위기를 유지하기 위하여 상기 무전해

도금액에 전술한 바와 같은 완충제가 첨가될 수 있다.

[0084] 상기 pH 분위기에서 상기 무전해 도금액의 도금이 가능할 수 있고, 상기 도금층에 포함되는 성분들이 적절하게 분산될 수 있다. 구체적으로 상기 pH 범위를 초과하는 경우, 상기 도금층이 형성되지 않거나, 상기 도금층에 포함되는 성분들이 고르게 분산되지 않는 문제점이 발생할 수 있다.

[0085] 구체적으로, 상기 산성 용액 또는 상기 염기성 용액의 종류는 당업계에서 사용되는 일반적인 산성 용액 또는 염기성 용액을 의미할 수 있으며, 그 종류가 어느 하나에 국한되는 것은 아니다.

[0086] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 도금층 형성단계;는 65 ℃ 이상 90 ℃ 미만, 65 ℃ 이상 80 ℃ 이하, 65 ℃ 이상 75 ℃ 이하, 또는 65 ℃ 이상 70 ℃ 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있다.

[0087] 상기 온도 범위 범위에서 수행되어야, 상기 도금층의 적절한 형성속도를 확보할 수 있으며, 고온 처리에 의한 도금층이 분해되는 문제점을 방지할 수 있다.

[0089] 본 발명의 또 다른 실시상태는, 상기 무전해 도금 방법으로 형성된 도금층을 제공한다.

[0090] 본 발명의 일 실시상태는, 피도금 소재 상에 구비되고, 상기 무전해 도금 방법에 의하여 형성되며, 니켈, 텅스텐, 붕소 및 불소를 포함하고, 상기 텅스텐의 함량에 대한 상기 불소의 함량의 비는 15 : 1 내지 1 : 16 인 것인 도금층을 제공한다.

[0091] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 도금층은 상기 무전해 도금액으로 형성된 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 도금층은 상기 무전해 도금액을 이용하여 피도금 소재의 표면에 형성된 것일 수 있다. 또한, 상기 도금층의 형성방법은 어느 한 방법에 의하여 국한되는 것은 아니다.

[0092] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 피도금 소재에 대한 설명은 전술한 바와 같다.

[0093] 본 발명의 일 실시상태, 구체적으로 실시예 16 에 따른 도금층의 표면을 주사 전자 현미경으로 촬영한 이미지를 도 1 에 나타내었다.

[0094] 도 1 에 따르면, 검은색 점에 해당하는 상기 불소계 윤활성 고분자가 서로 뭉치지 않고, 도금층 내에 고르게 분산된 것을 확인할 수 있었으며, 이를 통하여 상기 도금층의 비접착 특성이 충분히 구현되면서도, 도금층의 높은 경도를 확보할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0095] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 도금층은 니켈 금속 및 텅스텐 금속이 도금된 것이고, 상기 붕소 원자가 비금속 형태로 포함되는 것이며, 상기 불소를 포함하는 상기 불소계 윤활성 고분자가 상기 금속층 내에서 분산된 것일 수 있다.

[0096] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 니켈은 상기 무전해 도금액에 포함된 상기 니켈 전구체로부터 유래되는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 무전해 도금액에서 상기 니켈 전구체가 니켈 양이온의 형태로 전환되고, 상기 니켈 양이온이 니켈 금속으로 환원되면서, 상기 도금층에 포함되는 것일 수 있다. 즉, 상기 니켈은 금속 형태로 상기 금속층에 포함되는 것일 수 있다.

[0097] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 텅스텐은 상기 무전해 도금액에 포함된 상기 텅스텐 전구체로부터 유래되는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 무전해 도금액에서 상기 텅스텐 전구체가 텅스텐 양이온의 형태로 전환되고, 상기 텅스텐 양이온이 텅스텐 금속으로 환원되면서, 상기 도금층에 포함되는 것일 수 있다. 즉, 상기 텅스텐은 금속 형태로 상기 금속층에 포함되는 것일 수 있다.

[0098] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 붕소는 상기 무전해 도금액에 포함된 상기 환원제로부터 유래되는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 무전해 도금액에서 상기 환원제에 포함된 붕소가 상기 무전해 도금액에 포함된 금속 양이온을 환원시키면서, 붕소가 Ni_2B, H_3BO_3, $B(OH)_3$ 등의 다양한 화합물 형태로 전환되면서, 일부 붕소가 상기 도금층에 포함되는 것일 수 있다.

[0099] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 불소는 상기 무전해 도금액에 포함된 상기 불소계 윤활성 고분자로부터 유래되는 것일 수 있다.

[0100] 구체적으로, 상기 무전해 도금액에서 상기 불소계 윤활성 고분자가 분산된 형태로 존재할 수 있으며, 상기 무전해 도금액을 이용한 도금 과정에서 상기 불소계 윤활성 고분자가 상기 도금층에 분산된 형태로 존재할 수 있다.

[0101] 또한, 상기 불소계 윤활성 고분자가 불소원자를 포함하므로, 상기 도금층은 상기 불소원자를 포함할 수 있다. 즉, 상기 불소는 원자형태로 상기 도금층에 포함되는 것일 수 있다.

[0102] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 텅스텐의 함량에 대한 상기 불소의 함량의 비는 15 : 1 내지 1 : 16 일 수 있다.

[0103] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 니켈의 함량은 35 중량% 이상 85 중량% 이하일 수 있다.

[0104] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 텅스텐의 함량은 0.5 중량% 이상 30 중량% 이하일 수 있다.

[0105] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 붕소의 함량은 1 중량% 이상 50 중량% 이하일 수 있다.

[0106] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 불소의 함량은 1 중량% 이상 20 중량% 이하일 수 있다.

[0107] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 니켈, 상기 텅스텐, 상기 붕소, 및 상기 불소의 함량은 각각 상기 금속층에 대한 함량을 의미할 수 있다.

[0108] 또한, 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 니켈, 상기 텅스텐, 상기 붕소, 및 상기 불소의 함량은 각각 상기 금속층에 대한 함량을 중량% 로 나타낸 것일 수 있다.

[0109] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 상기 니켈, 상기 텅스텐, 상기 붕소, 및 상기 불소의 함량은 각각 주사전자 현미경-에너지분산형 X선 분광 분석기(Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy ;EDX)를 이용하여 측정된 것일 수 있다.

[0110] 상기 범위의 니켈, 텅스텐, 붕소 및 불소를 포함함으로써, 상기 도금층은 우수한 비접착 특성을 나타낼 수 있고, 높은 경도를 가질 수 있다.

[0112] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 기술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0114] **피도금 소재의 준비**

[0115] 10 ㎜ X 10 ㎜ X 0.35 ㎜(가로 X 세로 X 높이)로 절단한 구리 기판을 사용하였다.

[0116] 상기 구리 기판을 탈지액을 이용하여 세척하였으며, 10 % 황산 용액을 이용하여 구리 표면의 산화막을 식각하고, 초순수로 세정하여, 상기 구리 기판을 전처리하였다.

[0118] **[실험예 1] 불소계 윤활성 고분자의 함량 고정시, 텅스텐 전구체 함량 변화에 따른 도금층 조성**

[0119] 상기 무전해 도금액 내의 텅스텐 전구체의 함량에 따른 도금층의 조성의 경향성을 나타내기 위하여 반응조에 물 1 ℓ 및 하기 표 1 과 같은 함량의 물질을 첨가하여 무전해 도금액을 제조하였다.

표 1

[0121]

구분	니켈 전구체 (g)	텅스텐 전구체 (g)	착화제 (g)	환원제 (g)	불소계 윤활성 고분자 (㎖)	완충제 (g)	pH	온도 (℃)
실시예 1	13.2	0.4	50	3	12	1	5	70
실시예 2	13.2	2.0	50	3	12	1	5	70
실시예 3	13.2	6.0	50	3	12	1	5	70
실시예 4	13.2	13.2	50	3	12	1	5	70
실시예 5	13.2	20.0	50	3	12	1	5	70

[0123] 전처리된 피도금 소재를 상기 무전해 도금액이 담긴 반응조에 넣고 상기 표 1 에 나타난 온도 및 pH 조건에 따라 무전해 도금을 수행하여 피도금 소재의 표면에 도금층을 형성하였다.

[0124] 상기 실시예 1 내지 실시예 5 에 따른 도금층의 붕소를 제외한 구성 원소의 함량을 에너지분산형 X선 분광 분석기(Multilab-2000, Thermo Scientific 社)을 측정하고, 이들의 상대적 함량을 하기 표 2 에 나타내었다.

표 2

[0126]

구분	Ni(중량%)	F(중량%)	W(중량%)
실시예 1	81.42	11.53	7.05
실시예 2	84.04	14.32	1.64
실시예 3	83.44	15.58	0.98
실시예 4	74.86	6.95	18.19
실시예 5	71.53	4.37	24.1

[0128] 참고로, 상기 표 2 에서 각 원소의 함량은 붕소를 제외한 나머지 원소의 총합 100 중량%를 기준으로 나타낸 것이다.

[0130] 상기 표 1 및 표 2 에 따르면, 불소계 윤활성 고분자의 함량을 12 ml 로 고정시키며, 도금액 내의 텅스텐 전구체의 함량을 증가시키는 경우, 도금층 내의 니켈 및/또는 불소의 함량이 대체로 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

[0131] 다만, 상기 표 2 에 따른 결과는 텅스텐 전구체의 함량에 따른 도금층 내의 다른 성분의 함량 변화의 경향성을 나타낸 것이며, 상기 표 2 와 같이 도금층 내의 니켈, 불소 및 텅스텐의 함량의 범위를 충족하는 경우, 우수한 비접착 특성 및 적절한 경도를 확보할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0133] **[실험예 2] 텅스텐 전구체의 함량 고정시, 불소계 윤활성 고분자의 함량 변화에 따른 도금층 조성**

[0134] 상기 무전해 도금액 내의 불소계 윤활성 고분자의 함량 변화에 따른 도금층 내의 조성 변화를 확인하기 위하여, 하기 표 3 과 같은 조성을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실험예 1 과 같은 방법으로 무전해 도금액을 제조하였다.

표 3

[0136]

구분	니켈 전구체 (g)	텅스텐 전구체 (g)	착화제 (g)	환원제 (g)	불소계 윤활성 고분자 (㎖)	완충제 (g)	pH	온도 (℃)
실시예 6	13.2	8	50	3	12	1	4.9	85
실시예 7	13.2	8	50	3	4	1	4.9	70

[0138] 전처리된 피도금 소재를 상기 무전해 도금액이 담긴 반응조에 넣고 상기 표 3 에 나타난 온도 및 pH 조건에 따라 무전해 도금을 수행하여 피도금 소재의 표면에 도금층을 형성하였다.

[0139] 상기 실시예 6 및 실시예 7 에 따른 도금층의 구성 원소의 함량을 에너지분산형 X선 분광 분석기(Multilab-

2000, Thermo Scientific 社)을 측정하고, 이를 하기 표 4 에 나타내었다.

표 4

[0141]

구분	Ni(중량%)	F(중량%)	W(중량%)	B(중량%)
실시예 6	79.81	16.39	1.42	2.38
실시예 7	77.09	14.48	1.43	7

[0143] 상기 표 3 및 표 4 에 따르면, 텅스텐 전구체의 함량을 8 g 로 고정시키며, 도금액 내의 불소계 윤활성 고분자의 함량을 증가시키는 경우, 도금층 내의 니켈 및 불소의 함량이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

[0144] 참고로, 상기 실시예 6 및 실시예 7 의 경우 검은색 도금층이 형성되었으며, 이외의 경우에는 은백색 도금층이 형성되었다.

[0145] 다만, 상기 표 4 에 따른 결과는 불소계 윤활성 고분자의 함량에 따른 도금층 내의 다른 성분의 함량 변화의 경향성을 나타낸 것이며, 상기 표 4 와 같이 도금층 내의 니켈, 불소, 붕소 및 텅스텐의 함량의 범위를 충족하는 경우, 우수한 비접착 특성 및 적절한 경도를 확보할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0147] 또한, 상기 무전해 도금액 내의 불소계 윤활성 고분자의 함량 변화에 따른 도금층 내의 조성 변화를 확인하기 위하여, 하기 표 5 및 표 6 과 같은 조성을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실험예 1 과 같은 방법으로 무전해 도금액을 제조하였다.

표 5

[0149]

구분	니켈 전구체 (g)	텅스텐 전구체 (g)	착화제 (g)	환원제 (g)	불소계 윤활성 고분자 (㎖)	완충제 (g)	pH	온도 (℃)
실시예 8	13.2	13	50	3	12	1	4.9	85
실시예 9	13.2	13	50	3	4	1	4.9	70
실시예 10	13.2	13	50	3	20	1	4.9	85

표 6

[0151]

구분	니켈 전구체 (g)	텅스텐 전구체 (g)	착화제 (g)	환원제 (g)	불소계 윤활성 고분자 (㎖)	완충제 (g)	pH	온도 (℃)
실시예 11	13.2	20	50	3	12	1	4.9	85
실시예 12	13.2	20	50	3	4	1	4.9	70
실시예 13	13.2	20	50	3	20	1	4.9	85

[0153] 전처리된 피도금 소재를 상기 무전해 도금액이 담긴 반응조에 넣고 상기 표 5 및 표 6 에 나타난 온도 및 pH 조건에 따라 무전해 도금을 수행하여 피도금 소재의 표면에 도금층을 형성하였다.

[0154] 상기 실시예 8 내지 실시예 13 에 따른 도금층의 구성 원소의 함량을 에너지분산형 X선 분광 분석기(Multilab-2000, Thermo Scientific 社)을 측정하고, 이를 하기 표 7 및 표 8 에 나타내었다.

표 7

[0156]

구분	Ni(중량%)	F(중량%)	W(중량%)	B(중량%)
실시예 8	66.27	6.95	18.18	8.6
실시예 9	69.62	6.01	23.32	1.05
실시예 10	73.01	5.94	17.09	3.96

표 8

[0158]

구분	Ni(중량%)	F(중량%)	W(중량%)	B(중량%)
실시예 11	78	1.69	18.14	2.17
실시예 12	67.02	3.78	26.95	2.25
실시예 13	73.71	4.98	17.2	4.11

[0160] 표 7 및 표 8 에 따르면, 텅스텐 전구체의 함량을 고정하고, 불소계 윤활성 고분자의 함량을 증가시키는 경우, 불소의 함량이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 고정되는 텅스텐 전구체의 함량이 증가함에 따라 도금층 내에 포함된 텅스텐의 함량 역시 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

[0161] 다만, 상기 표 7 및 표 8 에 따른 결과는 불소계 윤활성 고분자의 함량에 따른 도금층 내의 다른 성분의 함량 변화의 경향성을 나타낸 것이며, 상기 표 7 및 표 8 과 같이 도금층 내의 니켈, 불소, 붕소 및 텅스텐의 함량의 범위를 충족하는 경우, 우수한 비접착 특성 및 적절한 경도를 확보할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0163] **[실험예 3] 무전해 도금액의 pH 범위에 따른 도금층 조성**

[0164] 하기 표 9 와 같은 조성을 사용한 것을 제외하고는 상기 실험예 1 과 같은 방법으로 무전해 도금액을 제조하였다.

표 9

[0166]

구분	니켈 전구체 (g)	텅스텐 전구체 (g)	착화제 (g)	환원제 (g)	불소계 윤활성 고분자 (㎖)	완충제 (g)	pH	온도 (℃)
참고예 1	13.2	13.2	50	2.0	12	1	3.47	70
실시예 14	13.2	13.2	50	2.0	12	1	4.0	70
실시예 15	13.2	13.2	50	2.0	12	1	4.5	70
실시예 16	13.2	13.2	50	2.0	12	1	5	70
실시예 17	13.2	13.2	50	2.0	12	1	6	70
비교예 1	13.2	13.2	50	2.0	12	1	7	70

[0168] 전처리된 피도금 소재를 상기 무전해 도금액이 담긴 반응조에 넣고 상기 표 9 와 같은 온도 및 pH 조건에서 무전해 도금을 수행하여 피도금 소재의 표면에 도금층을 형성하였다. 참고로, 참고예 1 은 별도의 산/염기 처리를 하지 않은 도금액 자체를 의미한다.

[0170] 상기 참고예 1, 실시예 14 내지 실시예 17 및 비교예 1 에 따른 도금층의 구성 원소의 함량을 에너지분산형 X선 분광 분석기(Multilab-2000, Thermo Scientific 社)을 측정하고, 이를 하기 표 10 에 나타내었다.

[0171] 또한, 상기 참고예 1, 실시예 14 내지 실시예 17 에 따른 도금층의 표면을 주사 전자 현미경으로 촬영한 이미지

를 도 2 에 나타내었다.

표 10

[0173]

구분	Ni(중량%)	F(중량%)	W(중량%)	B(중량%)
참고예 1	44.47	0.01	13.8	41.72
실시예 14	39.66	3.78	9.96	46.60
실시예 15	41.01	0.36	8.79	49.84
실시예 16	53.54	13.16	6.92	26.38
실시예 17	77.88	11.73	9.67	0.72
비교예 1	도금 불가			

[0175] 상기 표 10 에 따르면, 무전해 도금액의 pH 가 증가할수록, 도금층 내의 니켈의 함량이 증가하였지만, pH 가 7 이상인 경우, 도금층이 형성되지 않는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 무전해 도금액의 pH 를 본 발명의 일 실시상태에 따른 범위로 유지하여야 무전해 도금액의 도금이 가능함을 확인할 수 있었다.

[0176] 또한, 도 2 에 따르면, 무전해 도금액의 pH 가 3.5 이상 6 이하의 범위에서 증가할수록 상기 무전해 도금액에 포함된 불소계 윤활성 고분자의 입자가 고르게 분산되며, pH 7 인 비교예 1 의 경우 도금층이 형성되지 않는 것을 확인할 수 있었다.

[0177] 상기 결과를 종합하여 보면, 본 발명의 일 실시상태에 따른 무전해 도금액에 전술한 pH 범위의 분위기를 유지하여야 상기 무전해 도금액을 이용한 원활한 도금이 가능한 것을 확인할 수 있었다.

[0179] **[실험예 4] 무전해 도금액의 온도 범위에 따른 도금층 조성**

[0180] 하기 표 11 과 같은 조성을 사용한 것을 제외하고는 상기 실험예 1 과 같은 방법으로 무전해 도금액을 제조하였다.

표 11

[0182]

구분	니켈 전구체 (g)	텅스텐 전구체 (g)	착화제 (g)	환원제 (g)	불소계 윤활성 고분자 (㎖)	완충제 (g)	pH	온도 (℃)
실시예 18	13.2	13.2	50	2.0	6	1	5	65
실시예 19	13.2	13.2	50	2.0	6	1	5	85
비교예 2	13.2	13.2	50	2.0	6	1	5	90

[0184] 전처리된 피도금 소재를 상기 무전해 도금액이 담긴 반응조에 넣고 상기 표 11 에 나타난 온도 및 pH 의 조건에서 무전해 도금을 수행하여 피도금 소재의 표면에 도금층을 형성하였다.

[0185] 또한, 실시예 18, 실시예 19 및 비교예 2 에 따른 도금층의 구성 원소의 함량을 에너지분산형 X선 분광 분석기(Multilab-2000, Thermo Scientific 社)을 측정하고, 이를 하기 표 12 에 나타내었다.

[0186] 또한, 실시예 18 및 실시예 19 에 따른 도금층의 표면을 주사 전자 현미경으로 촬영한 이미지를 도 3 에 나타내었다.

표 12

[0188]

구분	Ni(중량%)	F(중량%)	W(중량%)	B(중량%)
실시예 18	51.05	6.55	8.06	34.34
실시예 19	75.54	4.21	17.72	2.53
비교예 2	도금은 되지만, 도금액이 열에 의하여 분해됨			

[0190] 상기 표 12 에 따르면, 무전해 도금액의 온도가 증가함에 따라 도금층 내의 니켈의 함량이 증가하지만, 무전해 도금액의 온도가 90 ℃ 이상인 비교예 2 의 경우 도금층의 형성이 가능하지만, 열에 의하여 무전해 도금액 자체가 분해되는 것을 확인할 수 있었다.

[0191] 참고로, 무전해 도금액의 온도가 65 ℃ 인 실시예 18 의 경우, 도금층이 형성되는 속도는 느리지만, 도금층의 형성이 가능한 것을 확인할 수 있었다.

[0192] 나아가, 도 3 에 따르면 실시예 18 및 실시예 19 의 경우 도금층의 형성이 가능한 것을 확인할 수 있고, 본 발명의 일 실시상태에 따른 온도 범위에서 도금층이 형성되어야 불소계 윤활성 고분자의 입자가 고르게 분산되는 것을 확인할 수 있었다.

[0193] 상기 결과를 종합하여 보면, 본 발명의 일 실시상태에 따른 무전해 도금액에 전술한 온도 범위의 분위기를 유지하여야 상기 무전해 도금액을 이용한 원활한 도금이 가능한 것을 확인할 수 있었다.

[0195] **[실험예 5] 무전해 도금액의 안정성 평가**

[0196] 하기 표 13 과 같은 조성을 사용한 것을 제외하고는 상기 실험예 1 과 같은 방법으로 무전해 도금액을 제조하였다.

표 13

[0198]

구분	니켈 전구체 (g)	텅스텐 전구체 (g)	착화제 (g)	환원제 (g)	불소계 윤활성 고분자 (㎖)	완충제 (g)	pH	온도 (℃)
실시예 20	12	13.2	50	2.0	12	1	4.9	70

[0200] 전처리된 피도금 소재를 상기 무전해 도금액이 담긴 반응조에 넣고 상기 표 9 와 같은 온도 및 pH 조건에서 무전해 도금을 수행하여 피도금 소재의 표면에 도금층을 형성하였다.

[0201] 또한, 상기 실시예 20 에 따른 도금층의 구성 원소의 함량을 에너지분산형 X선 분광 분석기(Multilab-2000, Thermo Scientific 社)을 측정하고, 상기 실시예 20 에 따른 도금층을 약 1주 동안 방치한 후 마찬가지의 방법으로 도금층의 구성 원소의 함량을 측정하여 이를 하기 표 14 에 나타내었다.

[0202] 나아가, 상기 실시예 20 에 따른 도금층의 1주일 방치 전 및 1주일 방치 후의 표면을 주사 전자 현미경으로 촬영한 이미지를 도 4 에 나타내었다.

표 14

[0204]

구분	Ni(중량%)	F(중량%)	W(중량%)	B(중량%)
1주일 경과 전	72.18	7.82	16.58	3.42
1주일 경화 후	70.84	9.38	16.26	3.53

[0206] 도 4 에서 실시예 20 에 따른 도금층의 1주일 경과 전의 표면의 주사 전자 현미경 이미지는 좌측에, 1주일 경과 후의 표면의 주사 전자 현미경 이미지는 우측에 나타내었다.

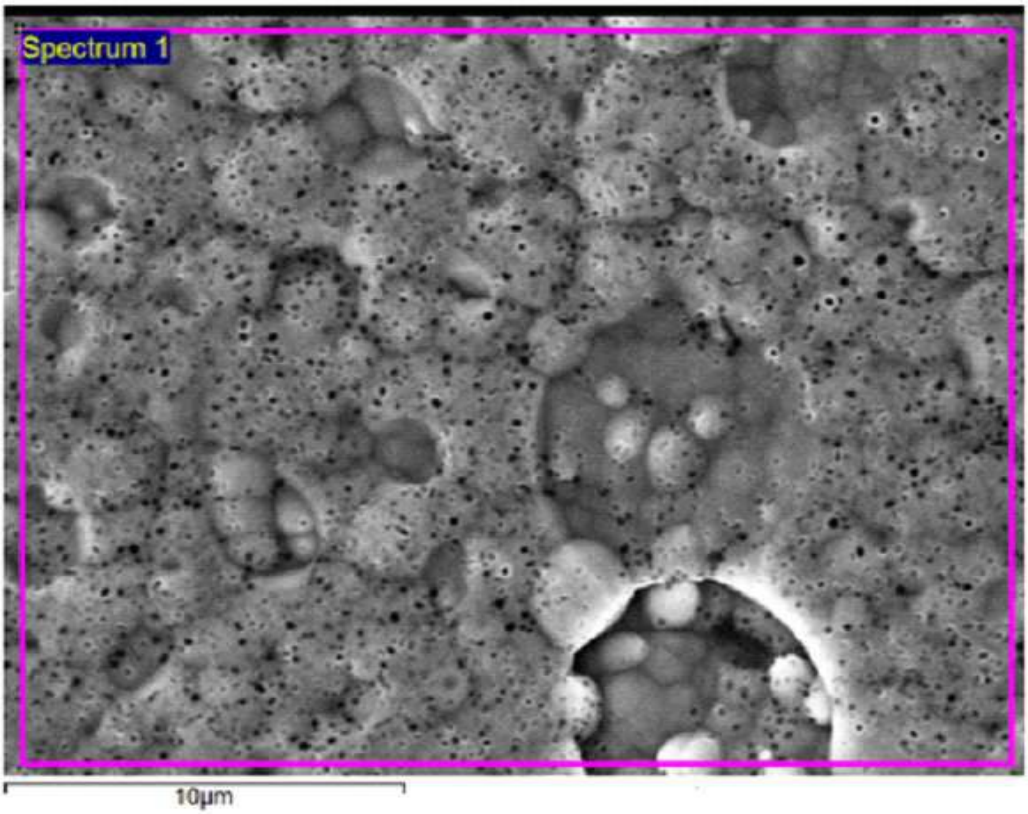
[0207] 도 4 에 따르면, 실시예 20 에 따른 도금층 표면에 검은색 점으로 나타나는 불소계 윤활성 고분자의 입자가 고르게 분산된 형태가 1주일이 경과하더라도 큰 변화가 없는 것을 확인할 수 있었다.

[0208] 또한, 상기 표 14 에 따르면, 1주일이 경과하더라도 실시예 20 에 따른 도금층의 표면 조성의 큰 변화가 없음을 확인할 수 있었다.

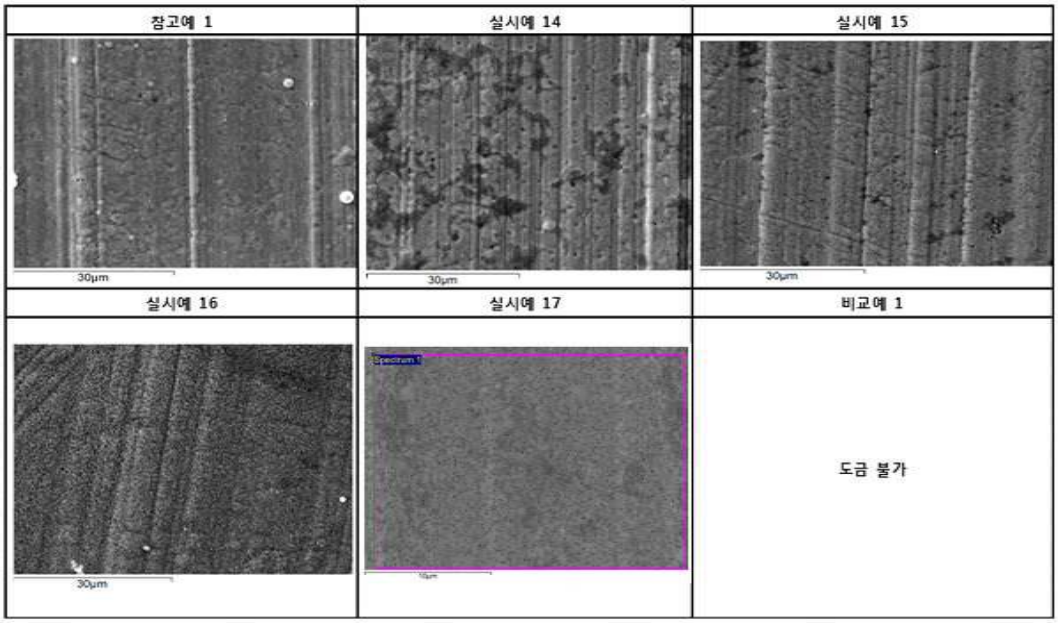
[0209] 상기 결과를 종합하여 보면, 본 발명의 일 실시상태에 따른 무전해 도금액을 이용하여 형성된 도금층은 시간 경과에 따라 조성의 큰 변화가 없음을 확인할 수 있으며, 이에 따라 본 발명의 일 실시상태에 따른 무전해 도금액은 시간 경과에 따른 안정성이 뛰어난 도금층을 제공할 수 있음을 확인할 수 있다.

도면

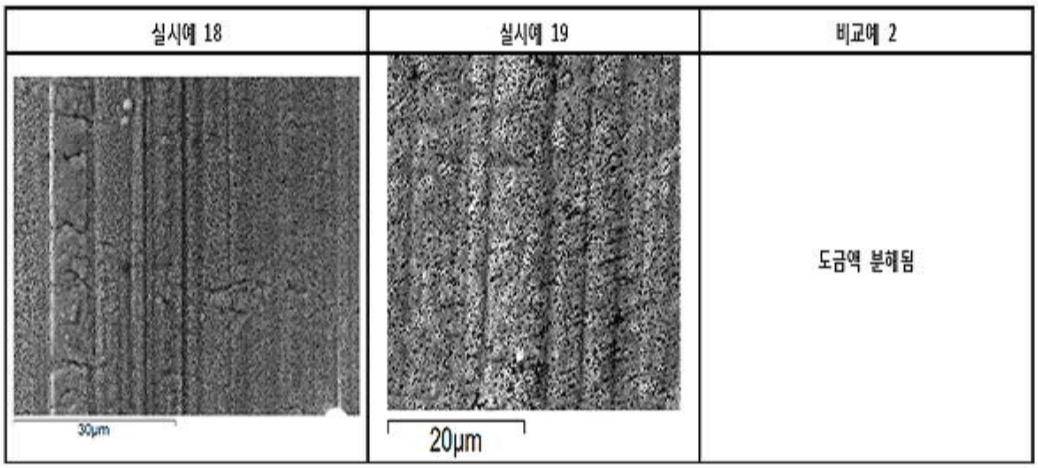
도면1



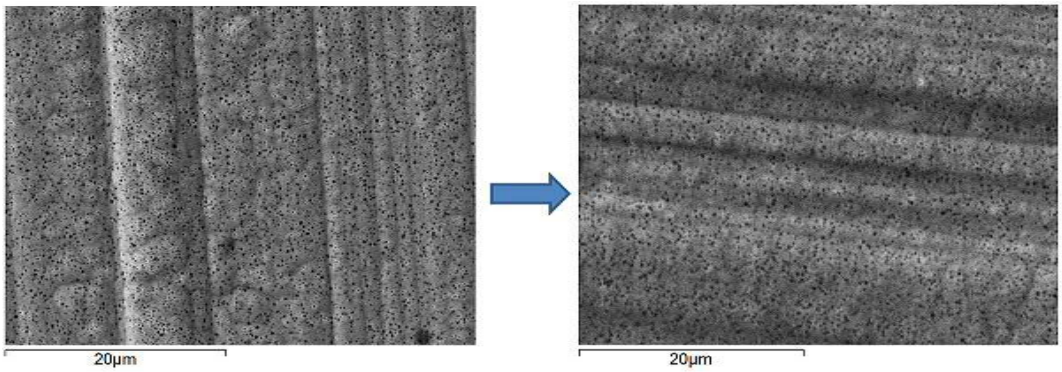
도면2


참고예 1
실시예 14
실시예 15
실시예 16
실시예 17
비교예 1
도금 불가

도면3


실시예 18
실시예 19
비교예 2
도금액 분해됨
20μm

도면4


20μm
20μm