

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C23C 3/02

(45) 공고일자 1988년 12월 03일
(11) 공고번호 특 1988-0002601

(21) 출원번호	특 1982-0002904	(65) 공개번호	특 1984-0000678
(22) 출원일자	1982년 06월 29일	(43) 공개일자	1984년 02월 25일
(30) 우선권 주장	8103174 1981년 07월 02일 네덜란드(NL)		
(71) 출원인	엔.브이, 필립스 글로에이람펜 파브리에켄 디.제이.삭커스 네덜란드공화국 에이드호벤 5621 비에이 그로엔우드세베그 1		
(72) 발명자	아리안 몰렌아르 네덜란드공화국 에이드호벤 그로엔우드세베그 1		
(74) 대리인	이병호		

심사관 : 홍성철 (책자공보 제1489호)

(54) 기질상에 금-합금층 및 패턴을 제조하는 방법, 제조된 제품 및 이에 사용되는 용액

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

기질상에 금-합금층 및 패턴을 제조하는 방법, 제조된 제품 및 이에 사용되는 용액

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 전기를 사용하지 않고 기질상에 금-합금층 및 패턴(pattern)을 도금하는 방법, 이에 따라 생성된 제품 및 이러한 금속 도금물을 수득할 수 있는 용액에 관한 것이다.

영국 특허 명세서 제1,322,203호에는 알칼리금속-보로하이드라이드와 알킬-치환 아미노보란을 환원제로서 사용하는 방법이 기술되어 있다. 관련된 용액은 착화합물-형성체로서 수용성 금염(gold salt), 알칼리성 화합물 및 시아나이드와 임의로 다른 금속염을 함유하며, 다소 불안정하다. 안전성을 증진시키기 위해, 보통 금화합물이 시아노-금산염(aurate) 착화합물 형태로 사용되는 경우 다량의 유리 시안화물을 0.01몰/l 또는 그 이상의 농도로 가한다. 더우기, 욕(bath)이 작동되어야 하는 다소 고온(70내지 80℃) 및 여전히 유력한 불안정성은 실제사용에 방해가 된다.

금을 금속물체 또는 금속표면층을 갖는 물체에 도금하는데 사용되는 용액이 미합중국 특허 명세서 제3,468,676호로부터 공지되어 있다. 상기 용액은 시안화금 착화합물 형태의 금, 및 팔라듐, 코발트, 로듐, 백금, 구리 및 은중의 한 금속의 수용성염을 0.1내지 10g/l의 양으로 함유한다. 상기 미합중국 특허 명세서에 따른 모든 용액은 수산화 암모늄의 농도(NH₃로서 계산)가 20g/l내지 포화 농도로서 높다는 것이 특징이다. 용액은 임의로 100ml/l 이하의 37% 포름알데히드용액 또는 동량의 다른 강도의 포름알데히드용액, 10g/l 이하의 나트륨 또는 칼륨 시트레이트 및 100g/l 이하의 알칼리 금속-하이포포스파이트의 혼합물을 함유할 수 있다. 이러한 용액은 70 내지 80℃에서 조작하는 것이 바람직하다. 고농도로 존재하는 암모니아의 휘발성은 NH₃-가스의 고도의 부식성 및 견딜 수 없는 악취 때문에 제조과정시 피할 수 없는 단점이 된다.

본 발명의 목적은 상술한 단점들을 가지고 있지 않으며 금속성 표면뿐 아니라 비금속성 표면에도 도금될 수 있는, 전기를 사용하지 않고 금 및 금-합금을 기질상에 도금하는 데 사용되는 용액을 제공하는 것이다.

한편, 공개된 선행기술인 영국 특허원 제8126486호에는 니켈, 코발트, 철, 백금, 팔라듐, 로듐, 루테튬 및 이리듐중에서 선택된 합금금속을 약 0.5내지 약 5%정도의 매우 소량으로 함유하는 구리합금층 또는 패턴을 제조하는 방법이 기술되어 있다. 이러한 합금금속을 금속도금물로 만들므로써 환원-산화메카니즘이 영향을 받으며 합금성분을 함유하지 않은 선행기술의 전기부재하 구리-도금욕에서의 경우보다 상당히 적은 양의 수소가 생성된다. 이러한 제조방법으로 도금된 금속의 연성(延性)이 증진된다. 합금금속에 대한 구리의 비는 도금물에서 보다 용액내에서 상당히 높다.

상기에서 언급한 특허원을 출원하기 까지의 연구 체제내에서 수행한 실험에 있어서 금을 구리 도금물로 만들려고 시도하여 놀라운 결과를 얻었다. 전기 부재하에서 구리-도금욕을 사용하고, 금염(gold salt)을 첨가함으로써 용해된 상태에서 구리 이론에 대한 금이온의 비율보다 금의 함량이 훨씬 많은 금속 도금물을 수득하였으며 이는 상술한 금속중의 다른 하나를 사용하여 구리도금물을 제조하는 동안의 거동과는 완전히 다르다. 이러한 방법에서, 주성분으로서 금을 함유하는 합금을 도금하는 것이 가능하다는 것이 증명되었으며, 또한 1중량% 미만의 구리를 함유하는 금합금을 도금하는

것도 가능하다. 또한, 주성분으로서 구리를 함유한 합금을 수득하는 것이 가능하게 보인다 ; 이 모든 것은 전기부재하 도금용 용액내의 금이온에 대한 구리 이온의 비와 도금 속도에 따라 좌우된다.

본 발명에 따라, 금속이온에 대한 착화합물 형성화합물 하나 이상과 한가지의 금속화합물을 함유하는 pH 11 내지 14의 용액을 기질과 접촉시킴으로써 기질상에 금합금층 및 패턴을 생성시키는 방법은, 용액은 전기부재하의 도금에 촉매작용을 하는 기질상에 금 또는 금-구리합금의 도금시키기 위해 구리이온, 포름알데히드 또는 포름알데히드-생성화합물 및 pH조절용 알칼리 금속 수산화물을 함유하며, 금속화합물의 착화상수(complexing constant)가 구리착화합물 또는 구리착화합물들의 경우보다 10^5 배 이상이라는 점이 특징이다. 메카니즘은 시안화 금-이온의 환원을 위한 새로 도금된 구리의 촉매효과나 구리이온이 포름알데히드에 의해 금속으로 환원된후, 구리가 금으로 치환되는 것에 근거한다고 추측된다. 후자의 경우, 도금물내에서 금에 대한 구리의 비는 구리이온의 환원 속도와 구리가 금으로 치환하는 속도에 의해 결정된다. 도금메카니즘을 완전히 알 수는 없지만, 구리이온과 환원제로서 포름알데히드와의 반응에 의한 구리함유 표면의 형성이 촉매작용에 필수적이라는 것은 분명하다. 구리 이온을 첨가하지 않은 시안화 금이온과 포름알데히드를 함유하는 알칼리성 용액은 구리 표면상 또는 pd-핵을 갖지 않거나 pd-핵만을 갖는 기질상에 도금이 완전히 끝난후 매우 얇은 금의 층을 생성시킨다.

구리 착화합물에 대해 여러가지 가능성이 있다. 구리 착화합물의 log k 값으로 표시되는 많은 가능성을 여기에 열거한다. 착화상수(complexing constant) k는 다음 식으로 정의된다.

$$k = \frac{[CuLx^{(2-x)(m)+}]}{[Cu^{2+}][L^{m-}]^x}$$

상기식에서, L은 착화제이다.

[표 1]

L	log k	L	log k
니트릴로트리아세트산	17.4	에틸렌디아민-N,N'-디에틸포스포산	17.5
에틸렌디아민-N,N'-디아세트산	16.2	에틸렌디아민-테트라메틸포스포산	23.0
에틸렌디아민테트라-아세트산	18.8	칼륨 나트륨 타르트레이트(pH=12)	19.1
에틸렌디아민-이소프로필포스포산	20.3		

칼륨 금(I) 시아나이드의 로그 k(log k)의 값은 38이고 칼륨 금(III)시아나이드의 로그 k는 56이다.

이 방법에서는 구리에 대한 착화합물 형성제로서 에틸렌디아민테트라-아세트산 테트라나트륨염을 사용하고 금속화합물로서 칼륨 금 시아나이드를 사용하는 방법이 바람직하다.

본 발명의 방법에 따라, 칼륨 금 시아나이드를 함유하는 용액이 추가로 가용성 유리 시아나이드를 10^{-2} 내지 10^{-4} 몰/l로 함유할때 유리하다. 이를 가함으로써 용액의 안정성이 더욱 증진된다. 특정 양식에 따라 금 합금을 도금하는 동안 최적의 선택성과 용액의 안전성을 증진시키기 위해서는 도금과정 도중에 산소 또는 공기를 용액에 통과시키는 것이 유리하다.

특수한 태양에 따르면, 용액은 Cu-이온 이외에 Ni, Co, Fe, Pt, Pd, Rh, Ru 또는 Ir의 착이온 하나 이상을 함유한다.

본 발명의 방법의 적용중 흥미있는 것은 반전도성 III-V족 화합물 예를 들어, InSb, Imp, 또는 GaAs의 표면상에 금속층 또는 패턴을 도금하는 것인데 이는 저항성 접촉을 제공한다. 이외에도 인쇄회로에 대한 전기부재하 금속도금층 또는 패턴 및 비전도체의 선택적 또는 전면 금-도금의 전통적 분야에 많이 사용된다. 추가의 실제적으로 순수한 금을 구리에 대해 가능한 방법으로 적용시킬 수 있으며, 따라서 금을 사용하여 인쇄된 전도성 패턴을 설계하고 만드는 것이 본 발명에 의해 가능하다.

더욱 흥미로운 적용은 두꺼운 필름회로내의 도체 피드(conductor path)에 금합금을 선택적으로 도금하는 것이며, 도체 페드는 미세하게 분산된 금속이나 투명한 매트릭스내의 AgPd와 같은 금속합금 형태이다. 투명한 매트릭스의 존재에도 불구하고 금합금의 도금을 위한 이들 금속의 촉매효과는 완전히 보존되는 것으로 밝혀졌다.

[실시예 1]

4.9×1.2cm²의 유리판을 다음과 같이 처리한다.

- 거친 정도 (Ra)가 0.8 내지 1.0/μm가 될때까지 카보런덤을 사용하여 판의 한쪽면을 거칠게 만든다.
- 찬물로 세척한다.
- 주위온도에서 4% HG 용액내에 10초간 판을 침지시킨다.
- 찬물로 세척한다.
- 주위온도에서 "데콘 90(Decon 90)"의 5% 용액내에 24시간 이상 판을 침지시켜 기름을 제거한다.

- f) 차가운 탈이온수로 세척한다.
 g) 0.1ml/l의 진한 HCl과 100mg/l의 SnCl₂를 함유하는 용액(실온)내에 1분간 판을 침지시킨다.
 h) 주위온도에서 탈이온수에 1분간 침지시킨다.
 i) 1g/l의 AgNO₃를 함유하는 용액(주위온도)에 1분간 침지시킨다.
 j) 주위온도에서 탈이온수에 1분간 침지시킨다.
 k) 3.5ml/l의 진한 HCl과 100mg/l의 PdCl₂를 함유하는 용액(주위온도)에 1분간 침지시킨다.
 l) 주위온도에서 탈이온수에 1분간 침지시킨다.
 m) 90℃에서 탈이온수에 1분간 침지시킨다.

하나의 판을 1당 다음 성분을 함유하는 용액(50℃)내에서 전기부재하에 도금한다 : 0.01몰 황산구리, 0.014몰 칼륨 금(Ⅰ)시아나이드, 0.072몰 에틸렌디아민 테트라아세트산 테트라 Na-염, 0.12몰 수산화나트륨, 0.30몰 포름알데히드용액은 매회 1 1/2 시간후 2회 대체한다.

거칠게 만든 유리표면사에 도금된 금속의 양은 다음과 같다.

1 1/2 시간후 21.6mg, 3시간후 40.9mg, 4 1/2 시간후 57.4mg.

또한 이의 조성은 Au가 98.5중량%이고 Cu가 1.5중량%이다. 다른 또하나의 판을 0.005몰/l의 황산구리를 함유하는 용액(50℃) (이 용액은 추가로 상술한 바와 동일한 농도의 동일한 욕(bath) 성분을 함유한다) 내에서 도금한다. 이 용액에 의해 1 1/2 시간후 99중량%이상의 Au가 함유된 7.0mg의 도금물이 수득된다.

유리판상의 팔라듐액을 함유하는 잠상(latent image : 이러한 상은 상술한 바와 동일한 방법으로 수득된다)을 황산구리가 함유되지 않은 상술한 조성의 용액과 접촉시킨 결과, 1 1/2 시간후 0.2mg 미만의 중량 증가를 나타내었다.

[실시예 2]

실시예 1의 방법으로 핵이 만들어진 유리판을 전기부재하에 1당 다음 성분을 함유하는 다음 용액(50℃로 가열)을 도금한다 :

CuSO₄ · 5H₂O, (A) 0.035몰, (B) 0.035몰, EDTA · 4Na, 0.135몰, 0.072몰, NaOH, 0.135몰, 0.12몰, KAu(CN)₂, 0.00035몰, 0.00017몰, 포름알데히드, 0.075몰, 0.10몰.

유리판을 용액 A와 접촉시킴으로써 1 1/2 시간후 거칠은 유리상에 2.5m/cm²가 도금되었으며 도금물의 조성은 Au가 20중량%이고 Cu가 80중량%이다. 용액 B를 사용한 결과, 1 1/2 시간후 6.3중량%의 Au와 93.7중량%의 Cu로 이루어진 합금형태로 2.8mg/cm²가 도금되었다.

[실시예 3]

실시예 1에 기술된 바와 같이 핵이 만들어진 유리판을 50℃에서 전기부재하에 1당 다음 조성을 갖는 용액(용액중의 칼륨 금 시아나이드의 양 x는 다음 표에 따라 변화시킨다)의 범위내에서 도금한다.

CuSO₄ · 5H₂O, 0.04몰, 에틸렌디아민 테트라아세트산 4Na, 0.072몰, NaOH, 0.12몰, KAu(CN)₂, xKCN, 0.0015몰, HCHO, 0.10몰

다음표에는 x값, 도금속도 및 생성된 합금의 조성이 기재되어 있다.

용액	x (몰/l)	도금된 합금의 양 (mg/cm ² , 2시간)	조성(중량%)		용액	x (몰/l)	도금된 합금의 양 (mg/cm ² , 2시간)	조성(중량%)	
			Au	Cu				Au	Cu
1	0.00017	2.5	5.8	94.2	5	0.0035	4.5	65	35
2	0.00035	2.8	7.4	92.2	6	0.007	2.7(1시간)	74.9	25.1
3	0.00087	3.1	17.3	82.7	7	0.014	2.3	약 99	약 1
4	0.0017	3.6	48.3	51.7					

[실시예 4]

실시예 1에 기술된 방법에 의해 핵이 만들어진 유리판을 70℃에서 1당 다음 성분을 함유하는 용액내에서 도금한다.

0.08몰, 황산구리 0.013몰, 0.11몰, 에틸렌디아민-N, N'-비스이소프로필 포스폰산, 0.53몰, 수산화나트륨, 0.013몰, 칼륨 금(Ⅰ)시아나이드, 0.09몰, 포름알데히드.

5시간후 99.9중량%의 금이 함유된 금속 1.0mg/cm²이 도금되었다.

[실시예 5]

실시예 1에 기술된 방법과 같이 핵이 생성된 유리판을 50℃에서 1당 다음 성분을 함유하는 용액내에

서 도금한다.

0.042몰, 황산구리, 0.21몰, 칼륨나트륨 타르트레이트, 0.35몰, 수산화나트륨, 0.20몰, 포름알데히드 및 4×10^{-4} 몰칼륨 금(III)시아나이드[KAu(CN)₄]

$\frac{1}{2}$ H₂O를 100ml의 물에 용해시켜 수득한 용액 1당, 40ml로 도금용 용액의 다른 성분에 가하고 2.6g의 KCN을 가한후 물을 가하여 용액을 1l로 만든다.

2시간후 23중량%의 Au와 77중량%의 Cu의 조성을 갖는 금속 8.2mg/cm²이 도금되었다.

[실시예 6]

실시예 1에 기술된 방법과 같이 핵이 만들어진 유리판을 실온에서 전기부재하여 1당 다음 성분을 함유하는 용액내에서 도금한다.

0.042몰, 황산구리, 0.84몰, 에틸렌디아민테트라-아세트산 4Na, 0.105몰, 수산화나트륨, 0.014몰, KAu(CN)₂, 0.30몰, 포름알데히드.

약 4시간후, 91중량%의 Au와 9중량%의 Cu의 조성을 갖는 금속 2.0mg/cm²이 도금되었다.

[실시예 7]

미합중국 특허 명세서 제3,758,304호에 따라, 이산화티타늄 입자가 분산되어 있는 에폭시 수지 표면층을 가진 에폭시 수지 기질상에 광학적으로 구리 패턴을 생성시킨다. 패턴의 전도 부위는 서로 연결되지 않는다. 생성물을 먼저 30g/l의 아미노-아세트산을 함유하는 pH 3.5의 용액(주위온도)으로 1분간 처리한다. 탈이온수로 세척한후, 구리 패턴을 전기부재하에 50℃에서 1당 다음 성분을 함유하는 용액내에서 1시간동안 도금한다.

0.04몰, CuSO₄ · 5H₂O, 0.072몰, EDTA 4Na · 4H₂O, 0.12몰, NaOH, 0.014몰, KAu(CN)₂, 0.10몰, HCHO.

Au의 함량이 약 99중량%인 금층(gold layer)이 구리 패턴상에 선택적으로 도처에 형성되었다.

[실시예 8]

P-GoAs 표면을 물내에서 20중량% KOH-용액으로 70℃에서 약 4분간 처리한다. 탈이온수로 잠시 세척한후, 실온에서 0.3g의 PdCl₂, 9ml의 진한 HCl(d=1.29), 864ml의 아세트산, 22.5ml의 40% HF 용액 및 9ml의 물을 함유하는 용액과 약 3분간 접촉시켜 핵을 생성시킨다.

[참고 : J.Electrochem, Soc.127, 1935-1940(1980)]5분간 흐르는 물로 세척한후, GaAs를 실시예 7에 기술된 조성을 갖는 용액내에서 금속화시킨다. 도금된 금 합금층은 잘 접착되어 저항성 접촉으로 거동한다.

[실시예 9]

도금될 다른 패턴은 투명한 매트릭스내의 AgPd 도체로 구성되며, 이를 스크린 인쇄를 사용하여 산화알루미늄 판상에 생성시킨다. 판을 실시예 1에 기술된 조성을 갖는 용액(50℃)내에서 전기부재하에 도금시키는데 이때 산소를 용액에 서서히 통과시킨다. 적당한 선택성을 갖는 금속층이 AgPd 패턴상에 도금된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

금속이온에 대한 착화합물 형성 화합물 하나 이상과 한가지의 금속화합물로 이루어지는 pH 11 내지 14의 용액을 기질과 접촉시켜 기질상에 금-합금층 및 패턴을 전기 부재하에서 도금시키는 방법에 있어서, 전기 부재하의 도금에 촉매작용을 하는 기질상에 금 또는 금-구리 합금을 도금하기 위해 용액이 구리이온, 포름알데히드 또는 포름알데히드 생성 화합물 및 pH 조절용 알칼리 금속 수산화물을 함유하며, 금속화합물의 착화상수(Complexing Constant)는 구리 착화합물 또는 구리 착화합물들의 착화상수의 10⁵배 이상임을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 칼륨 금 시아나이드가 착화합물로서 존재함을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 에틸렌디아민 테트라아세트산 테트라나트륨염이 구리이온에 대한 착화합물-형성제로서 존재함을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제4항에 있어서, 가용성 유리 시아나이드가 10⁻² 내지 10⁻⁴ 몰/l의 농도로 용액에 첨가됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 산소 또는 공기가 용액을 통과함을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, Cu이온 이외에 용액이 또한 Ni, Co, Fe, Pt, Pd, Rh, Ru 및 Ir중의 하나 이상의 착이온을 함유함을 특징으로 하는 방법

청구항 7

pH가 11내지 14이고 착화합물-형성 화합물 하나 이상과 한가지의 금착화합물을 함유하며, 전기부재 하에 금합금을 기질상에 도금하는데 사용되는 용액에 있어서, 구리염을 함유하며, 금착화합물과 구리착화합물이 착화상수(Complexing Constant)를 갖되 금착화합물의 착화상수가 구리착화합물의 착화상수보다 10^5 배 이상이고, 포름알데히드 또는 포름알데히드 생성 화합물 및 pH조절용 알칼리 금속 수산화물을 함유함을 특징으로 하는 용액.

청구항 8

제7항에 있어서, 금착화합물로서 칼륨 금시아나이드를 함유함을 특징으로 하는 용액.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, 에틸렌디아민 테트라아세트산 테트라 Na-염의 제2구리 착화합물을 함유함을 특징으로 하는 용액.

청구항 10

제7항에 있어서, 또한 가용성 CN-를 10^{-2} 내지 10^{-4} 몰/l의 농도로 함유함을 특징으로 하는 용액.

청구항 11

제7항에 있어서, CU이온 이외에 또한 Co, Fe, Ni, Pt, Pd, Rh, Ru 및 Ir중의 하나 이상의 착이온을 함유함을 특징으로 하는 용액.