



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년06월30일  
(11) 등록번호 10-1532559  
(24) 등록일자 2015년06월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C25D 3/58 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2008-0126233  
(22) 출원일자 2008년12월12일  
심사청구일자 2013년10월29일  
(65) 공개번호 10-2009-0063146  
(43) 공개일자 2009년06월17일  
(30) 우선권주장  
61/007,392 2007년12월12일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2001164396 A  
JP2006348383 A  
KR100671459 B1

(73) 특허권자  
룸 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈 엘엘씨  
미국 매사추세츠 01752 말보로우 포레스트 스트리트 455  
(72) 발명자  
에글리 안드레  
스위스 체하-6260 라이덴 스톨펜백 9  
첸 쉰  
홍콩 관링 샷 밍 로드 23 도우닝 뷰즈 블록 4 플로어 29 플랫 에이치  
(74) 대리인  
최규팔, 이은선

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 김재중

(54) 발명의 명칭 **청동 전기도금**

(57) 요약

백색 청동용 전해질 및 백색 청동의 침착방법이 개시된다. 상기 백색 청동을 침착시키기 위한 전해질은 시아나이드를 함유하지 않으며, 균일한 백색을 제공한다.

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

하나 이상의 주석 이온 공급원; 하나 이상의 구리 이온 공급원; 및 1-(2-디메틸아미노에틸)-5-머캅토-1,2,3,4-테트라졸, 1-(2-디에틸아미노에틸)-5-머캅토-1,2,3,4-테트라졸, 1-(3-메톡시페닐)-5-머캅토테트라졸, 1-(3-우레이도페닐)-5-머캅토테트라졸, 1-((3-N-카복시메틸)-우레이도페닐)-5-머캅토테트라졸, 1-((3-N-에틸 옥살아미도)페닐)-5-머캅토테트라졸, 1-(4-아세트아미도페닐)-5-머캅토-테트라졸 및 1-(4-카복시페닐)-5-머캅토테트라졸로부터 선택되는 하나 이상의 머캅토테트라졸;을 포함하는 전기도금용 조성물.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 시아나이드를 함유하지 않는, 전기도금용 조성물.

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

제1항에 있어서, 머캅토테트라졸의 양이 0.001 g/L 내지 100 g/L 범위인, 전기도금용 조성물.

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

a) 하나 이상의 주석 이온 공급원; 하나 이상의 구리 이온 공급원; 및 1-(2-디메틸아미노에틸)-5-머캅토-1,2,3,4-테트라졸, 1-(2-디에틸아미노에틸)-5-머캅토-1,2,3,4-테트라졸, 1-(3-메톡시페닐)-5-머캅토테트라졸, 1-(3-우레이도페닐)-5-머캅토테트라졸, 1-((3-N-카복시메틸)-우레이도페닐)-5-머캅토테트라졸, 1-((3-N-에틸 옥살아미도)페닐)-5-머캅토테트라졸, 1-(4-아세트아미도페닐)-5-머캅토-테트라졸 및 1-(4-카복시페닐)-5-머캅토테트라졸로부터 선택되는 하나 이상의 머캅토테트라졸;을 포함하는 전기도금용 조성물과 기재를 접촉시키고,

b) 상기 전기도금용 조성물을 통해 전류를 발생시켜 기재상에 구리 및 주석을 포함하는 합금을 침착시키는 것을 포함하는 방법.

**청구항 7**

제6항에 있어서, 전류밀도가 0.01 A/dm<sup>2</sup> 내지 20 A/dm<sup>2</sup> 범위인, 방법.

**청구항 8**

제6항에 있어서, 전기도금용 조성물 내의 머캅토테트라졸의 양이 0.001 g/L 내지 100 g/L 범위인, 방법.

**청구항 9**

제6항에 있어서, 기체가 전자 장비 부품 또는 보석인, 방법.

**청구항 10**

삭제

**발명의 설명**

**발명의 상세한 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 시아나이드 무함유 전해질로부터 백색 청동을 전기도금하는 것에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 시아나이드 무함유 전해질로부터 청동을 전기도금하여 색과 휘도가 균일한 백색 청동 침착물을 제공하는 것에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 각종 형태의 전해질을 기초로 하여 주석 및 주석 합금을 침착시키는 방법이 산업계에 공지되어 실제로 널리 이용되고 있다. 시아나이드 전해질로부터 주석 및 주석 합금을 침착시키는 방법이 일반적이다. 그러나, 이러한 전해질은 독성이 있어서 사용시 환경적인 면에서 문제가 되기 때문에 수년동안 무시아나이드 전해질, 예를 들어 pH 5 내지 9의 범위에서 작동하는 피로포스페이트 또는 옥살레이트계 전해질을 개발하는데 몰두해 왔다. 하지만, 이 방법은 침착 속도가 느린 것과 같이 경제적 및 기술적인 단점이 있다.

[0003] 이러한 이유로, 현재에는 2가 주석이 산 전해질중에 금속성 주석을 줄여 질적으로 균등한 코팅을 이루면서 침착 속도를 증진시킬 수 있기 때문에, 산 전해질로부터 주석 및 주석 합금을 침착시키는데 이용가능한 방법 쪽으로 주로 개발되고 있는 실정이다. 그러나, 이와 같은 방법은 소위 구리 함량이 적어도 10%인 "순(true)" 청동으로 불리는 것과 같은 구리 함량이 높은 주석/구리 합금의 침착에 제한이 따른다. 예를 들어, 주석과 구리의 전위 차로 인해, 2가 주석의 산화 속도가 더 빨리 일어날 수 있어서 2가 주석은 산 전해질에서 4가로 산화된다. 산 환경에서 주석은 그의 4가 형태로 더 이상 전기침착될 수 없다. 이로 인해 두 금속이 균일하게 침착할 수 없어서 침착 속도가 저하하게 된다. 또한, 4가 주석으로의 산화로 인해서 슬러지(sludge)가 형성되어 전해질 안정성을 열악하게 하여 전해질 수명을 단축시킬 수 있다. 이러한 오염은 또한 결합 불량 및 코팅내 기공 형성을 초래할 수 있다.

[0004] 이러한 공정 단점 때문에, 전착된 청동 코팅은 잘 쓰이지 않고 있다. 그러나, 청동 전착은 일부 기술 분야, 예를 들어 전기 부품을 코팅하기 위한 전자업계 또는 기계공학 및 오버레이(over lay) 및 마찰층의 코팅을 위한 공정 기술에서 관심을 끌고 있다. 또한, 백색 청동은 니켈 대체물로서 침착될 수 있다. 이따금, 청동 코팅은 값비싼 은이나 엘러지를 유발하는 니켈의 대체품으로 보석 제품에 이용된다.

[0005] U.S. 20060137991호에 주석 및 구리 이온, 알킬셀판산과 α-나프톨 에톡실레이트 및 노닐페놀 에톡실레이트의 방향족 습윤제를 함유하는 산 전해질로부터 청동 코팅을 침착시키는 방법이 개시되었다. 이 전해질은 시아나이드를 함유하고 있지 않지만, 시아나이드를 함유하지 않고 균일한 광휘성 백색 청동 침착물을 제공하는 전해질이 여전히 필요한 실정이다.

**발명의 내용**

**해결 하고자하는 과제**

[0006] 본 발명에 의해 시아나이드를 함유하지 않고 균일한 광휘성 백색 청동 침착물을 제공하는 전해질이 제공된다.

**과제 해결수단**

[0007] 일 측면으로, 하나 이상의 주석 이온 공급원, 하나 이상의 구리 이온 공급원과 머캅토트리아졸 및 머캅토테트라졸로 구성된 그룹중에서 선택된 하나 이상의 머캅탄을 포함하는 조성물이 제공된다. 수성 주석/구리 합금 전기도금 조성물은 시아나이드를 함유하지 않으며, 친환경적이다. 주석 및 구리 이온 공급원 및 머캅탄 외에, 조성물은 하나 이상의 통상적인 첨가제를 포함할 수도 있다.

[0008] 다른 측면으로, 기재를 하나 이상의 주석 이온 공급원, 하나 이상의 구리 이온 공급원과 머캅토트리아졸 및 머캅토테트라졸로 구성된 그룹중에서 선택된 하나 이상의 머캅탄을 포함하는 조성물과 접촉시키고; 기재상에 합금을 침착시키는 단계를 포함하는 방법이 제공된다. 이러한 방법으로 침착된 합금은 기재상에 안정하고 균일한 광휘성 백색 청동 침착물을 제공한다.

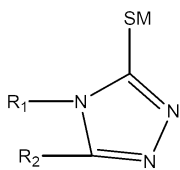
**효과**

[0009] 백색 청동은 전자 부품을 코팅하기 위한 전자 산업 및 오버레이 및 마찰층을 갖는 코팅을 위한 공정 기술에 이용될 수 있다. 백색 청동은 또한 보석 및 니켈 대체물로서 이용될 수도 있다. 플라스틱이 또한 백색 청동으로 도금될 수 있다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

- [0010] 명세서 전반에 걸쳐 사용된 다음 약어들은 달리 언급이 없으면 다음과 같은 의미를 가진다: °C = 섭씨 온도; g = 그램; L = 리터; mL = 밀리리터; mm = 밀리미터; A = 암페어; dm = 데시미터; μm = 마이크로미터 및 ppm = 백만분율(parts per million). 용어 "전기도금", "도금" 및 "침착"은 명세서를 통해 상호호환적으로 사용된다. 용어 "필름" 및 "층"은 명세서를 통해 상호호환적으로 사용된다. 모든 수치 범위는 포괄적이며, 어떤 순서로도 조합이 가능하나, 단 이러한 수치 범위는 논리상 합해서 100%를 넘으면 안된다.
- [0011] 조성물은 하나 이상의 주석 이온 공급원, 하나 이상의 구리 이온 공급원과 머캅토타리아졸 및 머캅토타테트라졸로 구성된 그룹중에서 선택된 하나 이상의 머캅탄을 포함한다. 수성 전해질 조성물은 시아나이드를 함유하지 않으며, 친환경적이다.
- [0012] 주석 공급원에는 제1주석 유기 황산염, 예컨대 메탄설포산 제1주석, 황산 제1주석, 글루콘산 제1주석, 시트르산 제1주석, 락트산 제1주석 및 할로겐화 제1주석, 예를 들면 브롬화 제1주석, 염화 제1주석, 염화 제1주석 이수화물이 포함되나, 이들에만 제한되는 것은 아니다. 이러한 제1주석 염의 대다수는 상업적으로 구입이 가능하다. Sn<sup>2+</sup> 증량으로 전환된 양에 기초한 제1주석 염의 함량은 1 g/L 내지 150 g/L 또는 예컨대 5 g/L 내지 30 g/L일 수 있다.
- [0013] 구리 이온 공급원에는 제1구리 염 또는 제2구리 염이 포함되나, 이들에만 제한되는 것은 아니다. 제1구리 염(Cu<sup>+</sup>)으로는 산화 제1구리, 염화 제1구리, 브롬화 제1구리 및 요오드화 제1구리를 들 수 있으나, 이들에만 제한되는 것은 아니다. 제2구리 염(Cu<sup>2+</sup>)으로는 제2구리 유기황산염, 예컨대 메탄설포산 제2구리, 황산 제2구리, 염화 제2구리, 브롬화 제2구리, 요오드화 제2구리, 산화 제2구리, 인산 제2구리, 피로인산 제2구리, 아세트산 제2구리, 시트르산 제2구리, 글루콘산 제2구리, 타르트산 제2구리, 락트산 제2구리, 숙신산 제2구리, 설패산 제2구리, 제2구리 보로플루오라이드, 포름산 제2구리 및 제2구리 실리코플루오라이드를 들 수 있으나, 이들에만 제한되는 것은 아니다. Cu<sup>+</sup> 또는 Cu<sup>2+</sup> 증량으로 전환된 양에 기초한 구리 염의 함량은 0.5 g/L 내지 150 g/L 또는 예컨대 10 g/L 내지 50 g/L일 수 있다.
- [0014] 머캅탄은 머캅토타리아졸 및 머캅토타테트라졸로 구성된 그룹중에서 선택된 화합물을 포함한다. 이러한 머캅탄은 문헌으로부터 공지된 방법으로 제조될 수 있거나, 상업적으로 입수할 수 있다. 이론적인 결부없이, 이러한 머캅탄은 주석 및 구리 이온을 이들의 낮은 산화 상태에서 안정화시켜 주석/구리 합금의 균일성을 향상시킬 것으로 판단된다. 이러한 머캅탄은 조성물중에 0.001 g/L 내지 100 g/L 또는 예컨대 0.01 g/L 내지 50 g/L 또는 예컨대 1 g/L 내지 10 g/L의 양으로 포함된다.
- [0015] 머캅토타리아졸은 하기 화학식 1을 가진다:

**화학식 1**

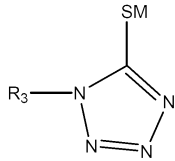


- [0016] 상기 식에서,
- [0017] M은 수소, NH<sub>4</sub>, 나트륨 또는 칼륨이고,
- [0018] R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 독립적으로 치환되거나 비치환된 (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)알킬 또는 치환되거나 비치환된 (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)아릴이다.
- [0019] 치환기에는 알콕시, 페녹시, 할로겐, 니트로, 아미노, 설포, 설패밀, 치환된 설패밀, 설포닐페닐, 설포닐-알킬, 플루오로설포닐, 설포아미도페닐, 설포아미도-알킬, 카복시, 카복실레이트, 우레이도, 카바밀, 카바밀-페닐, 카바밀알킬, 카보닐알킬 및 카보닐페닐이 포함되나, 이들에만 제한되는 것은 아니다. 상기 머캅토타리아졸로는 5-에틸-3-머캅토-4-페닐-1,2,4-트리아졸, 3-머캅토-5-펜틸-4-페닐-1,2,4-트리아졸, 4,5-디페닐-3-머캅토-1,2,4-트리아졸, 3-머캅토-4-페닐-5-운데실-1,2,4-트리아졸, 4,5-디에틸-3-머캅토-1,2,4-트리아졸, 4-에틸-3-머캅토-5-펜틸-1,2,4-트리아졸, 4-에틸-3-머캅토-5-페닐-1,2,4-트리아졸, 5-p-아미노페닐-4-에틸-3-머캅토-

1,2,4-트리아졸, 5-p-아세트아미드페닐-4-에틸-3-머캅토-1,2,4-트리아졸, 5-p-카프론아미드페닐-4-에틸-3-머캅토-1,2,4-트리아졸 및 4-에틸-5-p-라우로아미드페닐-3-머캅토-1,2,4-트리아졸을 들 수 있으나, 이들에만 제한되는 것은 아니다.

[0021] 머캅토테트라졸은 하기 화학식 2를 가진다:

**화학식 2**



[0022] 상기 식에서,

[0023] M은 수소, NH<sub>4</sub>, 나트륨 또는 칼륨이고,

[0024] R<sub>3</sub>은 치환되거나 비치환된 (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)알킬 또는 치환되거나 비치환된 (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)아릴이다.

[0025] 치환기에는 알콕시, 페녹시, 할로젠, 니트로, 아미노, 치환된 아미노, 설포, 설파밀, 치환된 설파밀, 설포닐페닐, 설포닐-알킬, 플루오로설포닐, 설포아미도페닐, 설포아미드-알킬, 카복시, 카복실레이트, 우레이도 카바밀, 카바밀-페닐, 카바밀알킬, 카보닐알킬 및 카보닐페닐이 포함되나, 이들에만 제한되는 것은 아니다. 상기 머캅토테트라졸로는 1-(2-디메틸아미노에틸)-5-머캅토-1,2,3,4-테트라졸, 1-(2-디에틸아미노에틸)-5-머캅토-1,2,3,4-테트라졸, 1-(3-메톡시페닐)-5-머캅토테트라졸, 1-(3-우레이도페닐)-5-머캅토테트라졸, 1-((3-N-카복시메틸)-우레이도페닐)-5-머캅토테트라졸, 1-((3-N-에틸 옥살아미도)페닐)-5-머캅토테트라졸, 1-(4-아세트아미도페닐)-5-머캅토-테트라졸 및 1-(4-카복시페닐)-5-머캅토테트라졸을 들 수 있으나, 이들에만 제한되는 것은 아니다.

[0026] 전형적으로, 머캅토테트라졸이 주석/구리 합금 조성물에 사용된다. 보다 전형적으로는, R<sub>3</sub>이 치환되거나 비치환된 아미노 치환체를 포함하는 머캅토테트라졸이 조성물에 사용된다.

[0027] 조성물은 또한 하나 이상의 임의적인 첨가제를 포함할 수 있다. 이러한 첨가제로는 계면활성제 또는 습윤제, 착화제 또는 킬레이트제, 향산화제, 증백제, 그레인 리파이너(grain refiner), 완충액 및 전도성 제제 (conductivity agent)가 포함되나, 이들에만 제한되는 것은 아니다.

[0028] 계면활성제 또는 습윤제로는 하나 이상의 알킬 그룹을 가지는 지방족 알콜의 에틸렌 옥사이드("EO") 및/또는 프로필렌 옥사이드("PO") 유도체 또는 방향족 알콜의 에틸렌 옥사이드- 및/또는 프로필렌 옥사이드- 유도체가 포함되나, 이들에만 제한되는 것은 아니다. 지방족 알콜은 포화되거나 불포화된 것일 수 있다. 상기 지방족 및 방향족 알콜은 예를 들어 설페이트 또는 설포네이트 그룹에 의해 추가로 치환될 수 있다. 적합한 습윤제로는 12 몰의 EO를 함유하는 에톡실화 폴리스티렌화 페놀, 5 몰의 EO를 함유하는 에톡실화 부탄올, 16 몰의 EO를 함유하는 에톡실화 부탄올, 8 몰의 EO를 함유하는 에톡실화 부탄올, 12 몰의 EO를 함유하는 에톡실화 옥탄올, 12 몰의 EO를 함유하는 에톡실화 옥틸페놀, 에톡실화/프로폭실화 부탄올, 에틸렌 옥사이드/프로필렌 옥사이드 블록 코폴리머, 8 또는 13 몰의 EO를 함유하는 에톡실화 베타-나프톨, 10 몰의 EO를 함유하는 에톡실화 베타-나프톨, 10 몰의 EO를 함유하는 에톡실화 비스페놀 A, 13 몰의 EO를 함유하는 에톡실화 비스페놀 A, 30 몰의 EO를 함유하는 설페이트화 에톡실화 비스페놀 A 및 8 몰의 EO를 함유하는 에톡실화 비스페놀 A를 들 수 있으나, 이들에만 제한되는 것은 아니다. 전형적으로, 이러한 비이온성 계면활성제 또는 습윤제는 0.1 g/L 내지 50 g/L 및 바람직하게는 0.5 g/L 내지 10 g/L의 양으로 첨가된다.

[0029] 착화제 또는 킬레이트제에는 카복실산 및 그의 염, 예컨대 옥살산, 말론산, 숙신산, 타르타르산 및 말산이 예시되나 이들에 한정되지 않는 디카복실산, 시트르산 및 트리카복알릴산이 예시되나 이들에 한정되지 않는 트리 카복실산, 페닐아세트산, 벤조산 및 아니스산이 예시되나 이들에 한정되지 않는 방향족 카복실산, 이미노디아세트산, 니트로로트리아세트산(NTA), 에틸렌디아민 테트라아세트산(EDTA), 에틸렌디아민-디숙신산 및 디에틸렌트리아민 펜타아세트산이 예시되나 이들에 한정되지 않는 아미노 카복실산, N-헤테로사이클릭 카복실산, 예컨대 피콜린산, 디피콜린산, 피라진 카복실산 및 피라진 디카복실산이 포함되나, 이들에만 제한되는 것은 아니다. 상기 언급된 산의 염들이 또한 사용될 수 있다. 이러한 염으로는 알칼리 금속 염, 예컨대 나트륨, 칼륨 및 리튬

염을 들 수 있으나, 이들에만 제한되는 것은 아니다. 상기 착화제 또는 킬레이트제는 조성물중에 10 g/L 내지 100 g/L, 또는 예컨대 15 g/L 내지 50 g/L의 양으로 사용된다.

[0031] 주석이 가용성 2가 상태로 유지되는 것을 돕기 위하여 조성물에 항산화제가 첨가될 수 있다. 이러한 항산화제로는 카복실산, 예컨대 갈릭산 및 아세트산, 크레졸, 하이드로퀴논, 하이드로퀴논-설펜산 및 하이드록실화 방향족 화합물, 예컨대 레소시놀, 카테콜 및 피로카테콜이 포함되나, 이들에만 제한되는 것은 아니다. 이러한 항산화제는 조성물중에 0.1 g/L 내지 5 g/L의 양으로 포함된다.

[0032] 제1주석의 산화를 최소화하는데 기여할 수 있는 그밖의 다른 화합물로는 방향족 디올, 예컨대 비치환 및 치환된 벤젠디올, 나프탈렌디올, 안트라센디올 또는 이들의 혼합물이 포함되나, 이들에만 제한되는 것은 아니다. 치환된 벤젠디올 및 나프탈렌디올상에 존재할 수 있는 치환체로는 탄소원자수 12 이하의 알킬, 할로젠, 예컨대 클로로, 사이클로알킬, 예컨대 사이클로헥실 및 아릴, 예컨대 페닐이 포함되나, 이들에만 제한되는 것은 아니다. 방향족 디올로는 1,2-벤젠디올, 메틸-1,4-벤젠디올, 사이클로헥실-1,4-벤젠디올, 페닐-1,4-벤젠디올, 1,2-나프탈렌디올 및 1,4-나프탈렌디올을 들 수 있으나, 이들에만 제한되는 것은 아니다. 방향족 디올은 조성물중에 0.05 g/L 내지 10 g/L의 양으로 포함될 수 있다.

[0033] 주석/구리 합금 조성물에 첨가될 수 있는 임의적인 증백제에는 방향족 알데하이드, 예컨대 클로로벤즈알데하이드, 방향족 알데하이드 유도체, 예컨대 벤잘아세톤 및 지방족 알데하이드, 예컨대 아세트알데하이드 및 글루타르알데하이드가 포함되나, 이들에만 제한되는 것은 아니다. 그밖의 적합한 증백제로는 질산 비스무스, 질산 코발트, 안티모닐 클로라이드 및 셀렌산을 들 수 있으나, 이들에만 제한되는 것은 아니다. 이러한 증백제는 조성물중에 0.5 g/L 내지 3 g/L의 양으로 포함된다.

[0034] 전기도금동안 조성물의 전류를 적당히 유지하도록 전도성 제제가 전해질 조성물에 포함될 수 있다. 이러한 전도성 제제에는 알칼리 금속 황산염, 예컨대 황산나트륨, 알칼리 금속 알칸설포네이트, 예컨대 나트륨 메탄 설포네이트, 알칼리 금속 클로라이드, 예컨대 염화나트륨 또는 염화칼륨, 황산암모늄, 메탄 설펜산, 황산, 시트르산, 아세트산 나트륨, 탄산나트륨, 시트레이트의 희석제 가용 염, 예컨대 암모늄 시트레이트, 락테이트, 글루코네이트, 예컨대 나트륨 글루코네이트, 칼륨 피로포스페이트 또는 이들의 혼합물이 포함되나, 이들에만 제한되는 것은 아니다. 이러한 전도성 제제는 또한 조성물의 pH를 유지하는데도 기여할 수 있다. 전도성 제제는 예컨대, 5 gm/L 내지 300 gm/L 또는 예컨대 20 gm/L 내지 150 gm/L의 양으로 사용된다.

[0035] 침착물 외관 및 작동 전류 밀도 범위를 추가로 개선시키기 위하여 그레이인 리파이너가 첨가될 수 있다. 이러한 그레이인 리파이너에는 알콕실레이트, 예컨대 폴리에톡실화 아민 JEFFAMINE T-403 또는 TRITON RW, 설페이트화 알킬 에톡실레이트, 예컨대 TRITON QS-15, 및 젤라틴 또는 젤라틴 유도체가 포함되나, 이들에만 제한되는 것은 아니다. 이러한 그레이인 리파이너의 양은 0.01 내지 20 mL/L, 또는 예컨대 0.5 내지 8 mL/L, 또는 예컨대 1 내지 5 mL/L의 범위이다.

[0036] 기타 그레이인 리파이너는 1 ppm 내지 10 ppm 양의 금속을 포함한다. 이러한 금속으로는 비스무스, 안티몬, 은, 인듐, 텔루륨, 셀레늄, 철, 코발트, 아연 및 크롬이 포함되나, 이들에만 제한되는 것은 아니다. 철, 코발트, 크롬 및 아연이 사용되는 경우, 전해질의 pH 범위는 8 내지 10이다. 금속은 전해질중에 그의 이온 형태로 포함되며, 그의 수용성 염으로 전해질에 첨가된다.

[0037] 사용될 수 있는 은 염으로는 은 알칸설포네이트, 황산은, 염화은, 글루콘산은, 시트르산은, 락트산은 및 질산은이 포함되나, 이들에만 제한되는 것은 아니다. 비스무스 염에는 질산비스무스, 아세트산비스무스 및 타르트산 비스무스가 포함되나, 이들에만 제한되는 것은 아니다. 인듐 염에는 염화인듐, 황산인듐 및 인듐 알칸설포네이트가 포함되나, 이들에만 제한되는 것은 아니다. 안티몬 염으로는 락트산안티몬 및 안티몬 칼륨 타르트레이트가 포함되나, 이들에만 제한되는 것은 아니다. 전형적으로, 셀레늄 및 텔루륨은 이들의 디옥사이드로서 첨가된다. 철 염으로는 브롬화 제2철 및 무수 염화 제2철이 포함되나, 이들에만 제한되는 것은 아니다. 코발트 염으로는 질산 제1코발트, 브롬화 제1코발트 및 염화 제1코발트가 포함되나, 이들에만 제한되는 것은 아니다. 아연 염으로는 락트산 아연 및 질산 아연이 포함되나, 이들에만 제한되는 것은 아니다. 크롬 염으로는 브롬화 제1크롬, 염화 제1크롬 및 포름산 제1크롬이 포함되나, 이들에만 제한되는 것은 아니다.

[0038] 백색 청동 이원 합금은 5wt% 내지 60wt% 주석 및 40wt% 내지 95wt% 구리 또는 예컨대 10wt% 내지 40wt% 주석 및 60wt% 내지 90wt% 구리를 포함한다. 전형적으로, 산성 전해질로부터 전착된 백색 청동 침착물은 평형 및 비평형 구조체, 예컨대  $Cu_6Sn_5$  또는  $Cu_3Sn$ 을 가진다. 백색 청동 이원 합금은 균일한 백색의 광휘성 색을 지녀 크롬과 같은 전기도금후 금속 상층에 기여한다. 또한, 이원 합금은 안정하다.

- [0039] 주석/구리의 이원 합금 외에, 상술된 금속들은 백색 청동의 부식 및 내마모성을 향상시키기 위하여 삼원 합금을 형성하는 양으로 포함될 수 있다. 전형적으로, 제 3의 금속은 조성물중에 0.5 g/L 내지 100 g/L, 또는 예컨대 1 g/L 내지 50 g/L 또는 예컨대 5 g/L 내지 20 g/L의 양으로 포함된다. 이러한 삼원 합금으로는 주석/구리/은, 주석/구리/비스무스, 주석/구리/안티몬, 주석/구리/인듐, 주석/구리/코발트 및 주석/구리/아연이 포함되나, 이들에만 제한되는 것은 아니다.
- [0040] 삼원 합금은 10wt% 내지 30wt% 주석, 30wt% 내지 65wt% 구리 및 5wt% 내지 60wt%의 제 3의 금속을 포함한다. 전형적으로, 삼원 합금은 15wt% 내지 25wt% 주석, 50wt% 내지 60wt% 구리 및 15wt% 내지 45wt%의 제 3의 금속을 포함한다. 삼원 합금은 균일한 광휘성 백색 외관을 나타내며, 안정하다.
- [0041] 기재는 0.01  $\mu\text{m}$  내지 20  $\mu\text{m}$  또는, 예컨대 0.1  $\mu\text{m}$  내지 10  $\mu\text{m}$  또는, 예컨대 1  $\mu\text{m}$  내지 5  $\mu\text{m}$  범위의 백색 청동 필름을 전기도금하는데 충분한 시간동안 전해질 조성물과 접촉된다. 전해질 조성물은 수직 적용으로 적용될 수 있으며, 이 경우, 복합 기재는 전해질 조성물조에 침지되거나, 또는 전해질 조성물이 수평 전기도금에서와 같이, 기재상에 분무될 수 있다. 그밖의 다른 전기도금의 예로는 랙(rack) 도금, 베럴(barrel) 도금 및 고속도금, 예컨대 후프(hoop) 도금 또는 제트(jet) 도금을 들 수 있으나, 이들로 제한되는 것은 아니다.
- [0042] 캐소드(cathode) 전류밀도는 0.01  $\text{A}/\text{dm}^2$  내지 20  $\text{A}/\text{dm}^2$ 의 범위일 수 있다. 이 범위는 사용한 방법에 따라 달라질 수 있다. 예를 들어, 랙 도금의 경우, 전류밀도는 0.5  $\text{A}/\text{dm}^2$  내지 5  $\text{A}/\text{dm}^2$  또는 예컨대 1  $\text{A}/\text{dm}^2$  내지 3  $\text{A}/\text{dm}^2$ 일 수 있다. 베럴 도금의 경우, 전류밀도는 0.01  $\text{A}/\text{dm}^2$  내지 1  $\text{A}/\text{dm}^2$  또는 예컨대 0.1  $\text{A}/\text{dm}^2$  내지 0.5  $\text{A}/\text{dm}^2$ 일 수 있다. 애노드(anode)는 가용성 또는 불용성 애노드일 수 있다. 가용성 애노드의 예는 주석 전극이다. 불용성 애노드의 예는 이산화이리듐 또는 이산화백금이다. 기타 유형의 가용성 및 불용성 애노드가 적합하다. 전류를 생성하는데 임의의 적절한 전력원이 이용될 수 있다. 여러가지가 당업자들에게 널리 알려졌다.
- [0043] 도금 온도는 15  $^{\circ}\text{C}$  내지 100  $^{\circ}\text{C}$ , 또는 예컨대 20  $^{\circ}\text{C}$  내지 50  $^{\circ}\text{C}$ 일 수 있다. 전기도금 조성물은 교반될 수 있다. 교반되는 경우, 캐소드 로킹, 또는 펌핑, 애노드 회전 또는 교반기에 의한 액체 유동화로 교반된다.
- [0044] 전해질의 pH 범위는 0 내지 10이다. 전형적으로, pH 범위는 1 내지 8이다. 보다 전형적으로 pH 범위는 2 내지 5이다.
- [0045] 기재로는 철, 철 합금, 구리, 구리 합금, 니켈, 니켈 합금, 보석, 전자 부품 및 플라스틱을 들 수 있으나, 이들에만 제한되는 것은 아니다. 전자 부품으로는 커넥터(connector), 리드 프레임(lead frame), 패키징(packaging), 광전자 부품 및 인쇄배선판이 포함되나, 이들로 제한되는 것은 아니다. 전해질 조성물로 도금될 수 있는 플라스틱에는 폴리아닐린 및 폴리티오펜을 들 수 있으나, 이들에만 제한되는 것은 아니다. 전도성 필러를 포함하는 플라스틱, 예컨대 폴리에틸렌, 폴리이미드, 폴리우레탄, 아크릴 및 에폭시 수지가 전해질 조성물로 도금될 수 있다.
- [0046] 이하, 실시예로 본 발명의 구체예를 보다 상세히 설명하겠으나, 이들로 본 발명의 영역이 제한되지는 않는다.

[0047] **실시예 1**

[0048] 하기 수성 전해질 조성물을 제조하였다:

**표 1**

성분	양
황산 제1주석	7 g/L
황산구리 오수화물	0.5 g/L
황산 (진한)	200 mL/L
에틸렌디아민 디숙신산	10 g/L
1-(2-디메틸아미노에틸)-5-머캅토-1,2,3,4-테트라졸	1 g/L
피콜린산	0.5 g/L
피로카테콜	50 g/L
EO/PO 블록 코폴리머	50 g/L
벤잘아세톤	0.5 g/L

[0050] 다섯개의 구리 주괴를 상기 수성 전해질을 포함하는 다섯개의 별도 Hu11 셀에 도입하였다. pH를 1로 유지하고, 온도는 30 ℃로 유지하였다. 각 Hu11 셀의 애노드는 이산화백금 불용성 애노드이다. 구리 주괴와 애노드를 통상의 정류기에 연결하였다.

[0051] 전기도금을 10 A/dm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 행하였다. 구리 주괴를 각각이 20 μm의 백색 청동층으로 코팅될 때까지 전기도금하였다. 백색 청동 도금된 구리 주괴를 탈이온수로 세정하고, 공기 건조시켰다. 각 주괴상의 백색 청동 코팅은 균일한 광휘성 백색을 띠었다.

[0052] **실시예 2**

[0053] 하기 수성 전해질 조성물을 제조하였다:

**표 2**

성분	양
황산 제1주석	5 g/L
황산구리 오수화물	10 g/L
황산 (진한)	250 mL/L
NTA	35 g/L
1-(2-디에틸아미노에틸)-5-머캅토-1,2,3,4-테트라졸	2 g/L
피롤린산	0.5 g/L
피로카테콜	50 g/L
EO/PO 블록 코폴리머	200 mL/L
벤잘아세톤	0.5 g/L
질산비스무스	2 g/L

[0055] 다섯개의 구리 주괴를 상기 수성 전해질을 포함하는 다섯개의 별도 Hu11 셀에 도입하였다. pH를 1 미만으로 유지하고, 온도는 30 ℃로 유지하였다. 각 Hu11 셀의 애노드는 이산화백금 불용성 애노드이다. 구리 주괴와 애노드를 통상의 정류기에 연결하였다.

[0056] 전기도금을 5 A/dm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 행하였다. 구리 주괴를 각각이 10 μm의 백색 청동층으로 코팅될 때까지 전기도금하였다. 백색 청동 도금된 구리 주괴를 탈이온수로 세정하고, 공기 건조시켰다. 각 주괴상의 백색 청동 코팅은 균일한 광휘성 백색을 띠었다.

[0057] **실시예 3**

[0058] 하기 수성 전해질 조성물을 제조하였다:

**표 3**

성분	양
메탄설폰산 제1주석	10 g/L
메탄설폰산 제2구리	15 g/L
메탄설폰산	40 g/L
EDTA	25 g/L
5-에틸-3-머캅토-4-페닐-1,2,4-트리아졸	0.01 g/L
하이드로퀴논	0.1 g/L
아세트알데하이드	0.05 g/L
EO/PO 블록 코폴리머	10 g/L

[0060] 다섯개의 니켈 주괴를 상기 수성 전해질을 포함하는 다섯개의 별도 Hu11 셀에 도입하였다. pH를 2로 유지하고, 온도는 40 ℃로 유지하였다. 각 Hu11 셀의 애노드는 이산화백금 불용성 애노드이다. 니켈 주괴와 애노드를 통상의 정류기에 연결하였다.

[0061] 전기도금을 2 A/dm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 행하였다. 니켈 주피를 각각이 8 μm의 백색 청동층으로 코팅될 때까지 전기도금하였다. 백색 청동 도금된 니켈 주피를 탈이온수로 세정하고, 공기 건조시켰다. 각 주피상의 백색 청동 코팅은 균일한 광휘성 백색을 띠었다.

[0062] **실시예 4**

[0063] 하기 수성 전해질 조성물을 제조하였다:

**표 4**

성분	양
메탄설폰산 제1주석	15 g/L
메탄설폰산 제2구리	20 g/L
염화 제1코발트	1 g/L
4,5-디에틸-3-머캅토-1,2,4-트리아졸	3 g/L
메탄설폰산	50 g/L
NTA	30 g/L
하이드로퀴논	25 g/L
글루타르알데하이드	1 g/L
안티모닐 클로라이드	10 ppm

[0065] 다섯개의 폴리아닐린 플레이트를 상기 수성 전해질을 포함하는 다섯개의 별도 Hull 셀에 도입하였다. pH를 3으로 유지하고, 온도는 50 °C로 유지하였다. 각 Hull 셀의 애노드는 이산화백금 불용성 애노드이다. 폴리아닐린 플레이트와 애노드를 통상의 정류기에 연결하였다.

[0066] 전기도금을 5 A/dm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 행하였다. 폴리아닐린 플레이트를 각각이 10 μm의 백색 청동층으로 코팅될 때까지 전기도금하였다. 백색 청동 도금된 폴리아닐린 플레이트를 탈이온수로 세정하고, 공기 건조시켰다. 각 플레이트상의 백색 청동 코팅은 균일한 광휘성 백색을 띠었다.

[0067] **실시예 5**

[0068] 하기 수성 전해질 조성물을 제조하였다:

**표 5**

성분	양
황산 제1주석	10 g/L
황산구리 오수화물	25 g/L
1-(3-메톡시페닐)-5-머캅토테트라졸	0.01 g/L
황산 (진한)	250 mL/L
EDTA	20 g/L
피콜린산	0.5 g/L
하이드로퀴논	20 g/L
EO/PO 블록 코폴리머	15 g/L
셀렌산	1 g/L

[0070] 다섯개의 강철 주피를 상기 수성 전해질을 포함하는 다섯개의 별도 Hull 셀에 도입하였다. pH를 1로 유지하고, 온도는 20 °C로 유지하였다. 각 Hull 셀의 애노드는 이산화백금 불용성 애노드이다. 강철 주피와 애노드를 통상의 정류기에 연결하였다.

[0071] 전기도금을 15 A/dm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 행하였다. 강철 주피를 각각이 20 μm의 백색 청동층으로 코팅될 때까지 전기도금하였다. 백색 청동 도금된 강철 주피를 탈이온수로 세정하고, 공기 건조시켰다. 각 주피상의 백색 청동 코팅은 균일한 광휘성 백색을 띠었다.