



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년09월19일

(11) 등록번호 10-0760254

(24) 등록일자 2007년09월13일

(51) Int. Cl.

C23C 18/31(2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-7004667
 (22) 출원일자 2006년03월07일
 심사청구일자 2006년03월07일
 번역문제출일자 2006년03월07일
 (65) 공개번호 10-2006-0069488
 공개일자 2006년06월21일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2005/015066
 국제출원일자 2005년08월18일
 (87) 국제공개번호 WO 2006/035556
 국제공개일자 2006년04월06일

(30) 우선권주장

JP-P-2004-00279707 2004년09월27일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문현

JP12264761 A

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 8 항

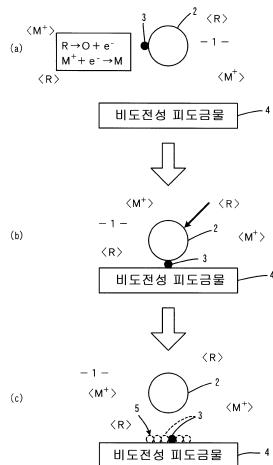
심사관 : 이근희

(54) 무전해 도금방법, 및 도금피막이 형성된 비도전성 피도금물

(57) 요 약

사전의 촉매부여 공정을 불필요로 하면서, 비도전성 피도금물 상에 무전해 도금에 의해 밀착력이 높은 도금피막을 저렴하게 형성할 수 있게 한다.

도금피막(5)을 형성하는 금속이온(M^+)과, 금속이온을 석출시키는 환원제(R)가 첨가된 도금욕(1) 속에, 환원제(R)의 산화반응에 대하여 촉매활성을 나타내는 도전성 매체(2)를 투입한다. 금속이온은, 환원제의 산화반응에 의해 생긴 전자를 받아서 환원되어서 매체(2)의 표면에 석출되고, 그것에 의한 석출 금속(3)이 매체(2)의 표면에 부착된다. 석출 금속(3)은, 매체(2)가 피도금물(4)에 충돌할 때, 피도금물(4)의 표면에 가압됨으로써 피도금물(4)의 표면에 전이되고, 이 석출 금속(3)을 핵으로 해서 도금피막(5)이 형성되어 간다.

대표도 - 도1

(56) 선 행 기술 조사 문현
EP00587725 B1
JP50118931 A

특허청구의 범위

청구항 1

도금피막을 형성하는 금속이온과 상기 금속이온을 석출시키는 환원제가 첨가된 도금욕을 사용하여, 비도전성 피도금물 상에 도금피막을 무전해 도금에 의해 형성하는, 무전해 도금방법으로서,

상기 환원제의 산화반응에 대하여 촉매활성을 나타내는 도전성 매체를 준비하는 공정; 및

상기 비도전성 피도금물 상에 상기 도금피막을 형성하기 위해서, 상기 도금욕 내에서 상기 도전성 매체를 상기 비도전성 피도금물에 접촉시키는 공정을 구비하는 것을 특징으로 하는 무전해 도금방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 도금욕을 구성하는 도금액의 통과를 허용하는 용기를 준비하는 공정과, 상기 용기 내에 상기 비도전성 피도금물과 상기 도전성 매체를 투입하는 공정을 더 구비하고, 상기 도전성 매체를 비도전성 피도금물에 접촉시키는 공정은, 상기 비도전성 피도금물과 상기 도전성 매체를 투입한 상기 용기를 상기 도금욕 내에서 회전, 요동 또는 진동시키면서, 상기 비도전성 피도금물과 상기 도전성 매체를 접촉시키는 공정을 구비하는 것을 특징으로 하는 무전해 도금방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 도전성 매체를 비도전성 피도금물에 접촉시키는 공정은, 상기 금속이온을 상기 도전성 매체 상에 석출시킴으로써 상기 도전성 매체 상에 석출 금속을 부착시키는 공정과, 상기 도전성 매체를 상기 비도전성 피도금물에 접촉시킴으로써 상기 도전성 매체 상에 부착된 상기 석출 금속을 상기 비도전성 피도금물 상에 전이시키는 공정을 구비하는 것을 특징으로 하는 무전해 도금방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 도금피막은 Ni, Co, Au 혹은 Pt 또는 이들의 합금으로 이루어지고, 상기 환원제는 인산계 화합물을 함유하며, 상기 도전성 매체의 적어도 표면은, Ni, Co, Au 및 Pt 중 1종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 무전해 도금방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 도금피막은 Ni, Co, Au 혹은 Pt 또는 이들의 합금으로 이루어지고, 상기 환원제는 봉소계 화합물을 함유하며, 상기 도전성 매체의 적어도 표면은, Ni, Co, Au 및 Pt 중 1종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 무전해 도금방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 도금피막은 Ni, Co 혹은 Pt 또는 이들의 합금으로 이루어지고, 상기 환원제는 질소계 화합물을 함유하며, 상기 도전성 매체의 적어도 표면은, Ni, Co 및 Pt 중 1종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 무전해 도금방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 도금피막은 Cu, Ag 혹은 Au 또는 이들의 합금으로 이루어지고, 상기 환원제는 알데히드계 화합물을 함유하며, 상기 도전성 매체의 적어도 표면은, Cu, Ag 및 Au 중 1종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 무전해 도금방법.

청구항 8

Ni, Co, Cu, Ag, Au 및 Pt에서 선택되는 1종 이상의 금속 또는 그들의 합금으로 이루어지는 도금피막이 형성된 비도전성 피도금물로서,

상기 도금피막은, 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 무전해 도금방법에 의해 형성된 것이며, 또한, 상기 도금피막이, 상기 환원제의 환원 작용에 대하여 촉매활성을 나타내는 물질로 이루어지는 층을 개재하지 않고, 상기 비도전성 피도금물에 직접 밀착된 상태에 있는 것을 특징으로 하는 비도전성 피도금물.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은, 비도전성 피도금물 상으로의 무전해 도금방법, 및 이 무전해 도금방법에 의한 도금피막이 형성된 비도전성 피도금물에 관한 것이다.

배경기술

<2> 장식 도금, 전자부품의 전극형성 등의 여러가지 분야에 있어서, 금속막을 형성하는 것이 행해지고 있다. 금속막의 형성에는, 종종 도금이 적용된다. 피도금물이 비도전성인 경우에는, 금속막의 형성을 위해, 통상 전기도금을 적용하는 것이 불가능하여, 무전해 도금이 적용된다. 무전해 도금에 있어서는, 전형적으로는, 도금욕에 환원제를 첨가하고, 상기 환원제의 산화반응에 의해 생기는 전자를 이용해서 금속을 피도금물의 표면에 석출시키는 것이 행하여진다. 이 도금방법은 자기촉매형의 무전해 도금이라고 불린다.

<3> 자기촉매형의 무전해 도금에서는, 환원제의 산화반응에 대하여 피도금물의 표면을 촉매활성으로 할 필요가 있다. 이 때문에, 종래로부터, 예를 들면 일본 특허공개 2002-314309호 공보(특허문현1)에 기재되어 있는 바와 같이, 사전에 Pd(바나듐)를 함유한 촉매액에 피도금물을 침지시킴으로써, 피도금물의 표면을 촉매활성화시키는 것이 일반적이다.

<4> 이 Pd를 주성분으로 하는 촉매는, 자기촉매형의 무전해 도금에 있어서는 가장 촉매작용이 크고, 또 적용가능한 환원제의 종류가 많다고 하는 이점이 있어, 공업적으로는 가장 널리 사용되고 있는 것이다.

<5> 그러나, Pd를 함유한 촉매액에 피도금물을 침지하려고 할 경우, Pd촉매를 부여하기 위한 사전처리로서 탈지공정이나 에칭공정이 필요하게 되는 등, 제조공정이 번잡해진다고 하는 문제가 있다. 또한 Pd가 고가이라고 하는 문제도 있다. 또한, 피도금물과 도금피막 사이에 촉매로서 남은 Pd로 이루어지는 중간층이, 피도금물에 대한 도금피막의 밀착력을 약화시킨다고 하는 문제도 있다.

<6> 또, 일본 특허공개 2003-183843호 공보(특허문현2)에는, 피도금물 표면에 형성된 도전성의 전극부분에 대하여, 도금피막을 형성하는 금속이온과 이 금속이온을 석출시키는 환원제가 첨가된 도금욕을 사용해서 무전해 도금을 실시하는 도금방법에 있어서, 도금욕 속에, 환원제의 산화반응에 대하여 촉매활성을 나타내는 도전성 매체를 피도금물과 함께 투입하는 것을 특징으로 하는 도금방법이 개시되어 있다.

<7> 특허문현2에 기재된 도금방법에서는, 상술의 Pd촉매 부여를 전극부분에 행하지 않아도, 전극부분에 무전해 도금피막을 형성할 수 있다. 그러나, 특허문현2에는, 비도전체로 이루어지는 피도금물에 대한 도금피막의 형성에 대해서는 개시가 없다.

<8> 특허문현1 : 일본 특허공개 2002-314309호 공보

<9> 특허문현2 : 일본 특허공개 2003-183843호 공보

발명의 상세한 설명

<10> 본 발명의 목적은, 비도전성 피도금물에 대하여 사전의 촉매부여 공정을 거치지 않고 도금피막을 형성할 수 있는, 무전해 도금방법을 제공하려고 하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은, 밀착력이 높은 도금피막이 형성된 비도전성 피도금물을 제공하려고 하는 것이다.

<11> 본 발명은, 비도전성 피도금물에 대하여 도금피막을 형성하는 금속이온과 이 금속이온을 석출시키는 환원제가 첨가된 도금욕을 사용하여 무전해 도금을 실시하는, 도금방법에 우선 적용되는 것으로서, 환원제의 산화반응에 대하여 촉매활성을 나타내는 도전성 매체를 피도금물에 접촉시키는 것을 특징으로 하고 있다.

<13> 본 발명에 따른 무전해 도금방법에 있어서, 피도금물에 도전성 매체를 보다 효율적으로 접촉시키기 위해서, 도금액의 통과를 허용하는 용기를 준비하고, 이 용기 내에 비도전성 피도금물과 도전성 매체를 투입하여, 비도전성 피도금물과 도전성 매체를 투입한 용기를 도금욕 내에서 회전, 요동 또는 진동시키는 것이 바람직하다.

<14> 본 발명에 따른 무전해 도금방법에 있어서, 바람직하게는, 상기 금속이온을 도전성 매체 상에 석출시킴으로써 도전성 매체 상에 석출 금속을 부착시키고, 도전성 매체를 비도전성 피도금물에 접촉시킴으로써, 도전성 매체 상에 부착된 석출 금속을 비도전성 피도금물 상에 전이시키고, 그것에 의하여, 비도전성 피도금물 상에 도금피

막이 형성된다.

- <15> 본 발명에 따른 무전해 도금방법의 바람직한 제1실시형태에서는, 도금피막은 그 주성분이 Ni, Co, Au 혹은 Pt 또는 이들의 합금으로 이루어지고, 환원제는 인산계 화합물을 함유하며, 도전성 매체의 적어도 표면은 Ni, Co, Au 및 Pt 중 적어도 1종을 함유한다.
- <16> 본 발명에 따른 무전해 도금방법의 바람직한 제2실시형태에서는, 도금피막은 그 주성분이 Ni, Co, Au 혹은 Pt 또는 이들의 합금으로 이루어지고, 환원제는 봉소계 화합물을 함유하며, 도전성 매체의 적어도 표면은 Ni, Co, Au 및 Pt 중 적어도 1종을 함유한다.
- <17> 본 발명에 따른 무전해 도금방법의 바람직한 제3실시형태에서는, 도금피막은 그 주성분이 Ni, Co 혹은 Pt 또는 이들의 합금으로 이루어지고, 환원제는 질소계 화합물을 함유하며, 도전성 매체의 적어도 표면은 Ni, Co 및 Pt 중 적어도 1종을 함유한다.
- <18> 본 발명에 따른 무전해 도금방법의 바람직한 제4실시형태에서는, 도금피막은 그 주성분이 Cu, Ag 혹은 Au 또는 이들의 합금으로 이루어지고, 환원제는 알데히드계 화합물을 함유하며, 도전성 매체의 적어도 표면은 Cu, Ag 및 Au 중 적어도 1종을 함유한다.
- <19> 본 발명은, 또한 Ni, Co, Cu, Ag, Au 및 Pt에서 선택되는 적어도 1종의 금속 또는 그들의 합금을 주성분으로 하는 도금피막이 형성된 비도전성 피도금물에도 적용된다. 여기에서, 도금피막은 상술한 본 발명에 따른 무전해 도금방법에 의해 형성된 것을 특징으로 함과 아울러, 상술의 환원제의 환원 작용에 대하여 촉매활성을 나타내는 물질로 이루어지는 층을 개재하지 않고, 비도전성 피도금물에 직접 밀착한 상태에 있는 것을 특징으로 하고 있다.
- <20> 발명의 효과
- <21> 본 발명에 따른 무전해 도금방법에 의하면, 비도전성 피도금물에 대하여 사전에 Pd 등의 촉매부여를 행할 필요가 없기 때문에, 번잡한 공정을 필요로 하지 않고, 또 저비용으로 도금피막을 형성할 수 있다.
- <22> 또한 본 발명에 따른 무전해 도금방법에 의하면, Pd촉매 등으로 이루어지는 중간층을 개재하지 않고, 비도전성 피도금물 상에 도금피막이 직접 밀착하기 때문에, 피도금물에 대한 밀착력이 높은 도금피막을 얻을 수 있다.

실시예

- <28> 우선, 본 발명에 따른 무전해 도금방법에 대하여 설명한다.
- <29> 요약하면, 본 발명에 따른 무전해 도금방법은, 도금피막을 형성하는 금속이온과 금속이온을 석출시키는 환원제가 첨가된 도금욕을 사용하여, 비도전성 피도금물에 대하여 무전해 도금을 실시하는 도금방법으로서, 환원제의 산화반응에 대하여 촉매활성을 나타내는 도전성 매체를 피도금물에 접촉시키는 것을 특징으로 하고 있다.
- <30> 도 1을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 도 1(a)에 나타나 있는 바와 같이, 무전해 도금욕(1) 속에 함유되는 금속이온(M^+)은, 도전성 매체(2)의 촉매작용에 의해, 환원제(R)의 산화반응($R+O+e^- \rightarrow M$)에 의해 생긴 전자(e^-)를 받아서 환원되어($M^++e^- \rightarrow M$), 도전성 매체(2)의 표면에 석출·부착되기 쉬워진다. 이렇게 하여, 우선 도전성 매체(2)의 표면에 금속이온(M^+)에 유래하는 석출 금속(3)이 부착된다.
- <31> 이어서, 도 1(b)에 나타내는 바와 같이, 도전성 매체(2)상에 부착된 석출 금속(3)은, 도전성 매체(2)가 화살표로 나타내어지는 바와 같이 비도전성 피도금물(4)에 충돌했을 때, 피도금물(4)의 표면에 가압되거나, 또는 문질러 비벼지는 것에 의해, 도 1(c)에 나타내는 바와 같이 피도금물(4)의 표면에 전이된다. 이와 같이, 피도금물(4)의 표면에 전이된 석출 금속(3)은, 피도금물(4)에 대하여 앵커효과에 의해 밀착된다고 생각된다.
- <32> 이어서, 피도금물(4)에 밀착된 석출 금속(3)을 핵으로 해서, 도 1(c)에 있어서 파선으로 나타내는 바와 같이, 피도금물(4)상에 석출 금속(3)이 차례차례로 석출되어 도금피막(5)이 형성되어 간다. 특히 석출 금속(3)이 환원제에 대하여 촉매활성을 가질 경우, 상기와 같은 석출 금속(3)의 핵이 형성된 후는, 형성된 도금피막(5)이 확대됨에 따라서 가속도적으로 도금피막(5)이 형성되어 간다.
- <33> 상술한 도금피막(5)은, 환원제의 환원 작용에 대하여 촉매활성을 나타내는 물질로 이루어지는 층을 개재하지 않고, 비도전성 피도금물(4)에 직접 밀착된 상태에 있다.
- <34> 구체적인 실시형태로서, 도금액의 통과를 허용하는 용기를 준비하고, 이 용기 내에 비도전성 피도금물과 도전성

매체를 투입하고, 비도전성 피도금물과 도전성 매체를 투입한 용기를 도금욕 내에서 회전, 요동 또는 진동시킴으로써 비도전성 피도금물과 도전성 매체를 효율적으로 접촉시키는 방법을 적용하는 것이 바람직하다. 이 경우, 통상의 전기도금법에서 사용되는 배럴을 상기 용기로서 유리하게 사용할 수 있다. 또한 배럴을 경사시킨 상태에서 회전, 요동 또는 진동시켜도 좋다.

<35> 본 발명에 따른 도금방법과 특허문헌2에 기재된 도금방법을 비교하면, 사전의 Pd 등의 촉매부여가 불필요한 것, 및 환원제에 대하여 촉매활성을 나타내는 도전성 매체를 피도금물과 접촉시키는 것에 관해서는 공통된다. 단, 특허문헌2에 기재된 도금방법에서는, 피도금물이 전극 등의 도전체부분을 갖고, 도금피막은 이 도전체 부분에만 형성된다고 하는 점에서 크게 다르다.

<36> 즉, 특허문헌2에 기재된 도금방법에서는, 피도금물의 도전체 부분의 표면에 촉매활성을 갖는 도전체 매체가 접촉되었을 때에, 그 접촉점의 근방에서 환원제의 산화반응이 생기고, 그 산화반응에 의해 생긴 전자가 피도금물의 도전체 상을 흐른다. 이 도전체 상의 전자를, 도금욕 중의 도전체 상 근방의 금속이온이 받아, 도전체 상에 금속이 석출된다. 이 반응의 반복에 의해, 도전체 상에만 도금피막이 형성되어 가는 것이다.

<37> 한편, 피도금물의 도전체 부분 이외의 비도전체 부분에 있어서는, 환원제의 산화반응에 의해 석출된 전자가 흐르는 일이 없기 때문에, 특허문헌2에 기재된 기구에서는 도금피막은 형성되지 않는다. 단, 비도전체 부분에 있어서도, 상술의 본건발명의 기구, 즉, 도전성 매체가 피도금물에 충돌할 때, 도전성 매체에 석출·부착된 석출금속이 피도금물에 전이되며 또한 밀착하는 기구에 따라서, 도금피막이 형성되는 것도 추측된다. 그러나, 특허문헌2에 기재된 기구에 의하면, 도금욕 중의 금속이온은, 우선적으로 도전체 부분 상으로 석출되는 것이기 때문에, 비도전체 부분에는 도금피막은 거의 형성되지 않는다.

<38> 이상으로부터, 같은 금속이온과 환원제에 대하여 촉매활성을 가지는 동일한 도전성 매체를 이용하여도, 피도금물이 도전체 부분을 포함하는가 포함하지 않는가에 따라, 도금피막 형성의 기구가 완전하게 다르다고 하는 것이다. 즉, 본 발명에 따른 도금방법은, 비도전체 상에 도금피막을 형성하는 것을 목적으로 하고 있기 때문에, 본 발명의 대상이 되는 피도금물은 실질상 도전체 부분을 포함해서는 안된다.

<39> 본 발명에 따른 도금방법은, 상술한 바와 같은 기구에 기초한 것이므로, 상술의 특허문헌1에 기재된 도금방법의 경우와 비교하여, 혹은 특허문헌2에 기재와 같은 도금피막을 형성해야 할 표면이 도전체일 경우와 비교하여, 성막 속도가 늦어지는 경향이 있다. 그러나, 상술한 바와 같이, 자기촉매성을 가지는 석출 금속의 핵이 형성된 후는 성막 속도가 보다 빨라지는 것을 고려하면, 이것은, 실용상 문제가 되는 레벨은 아니다.

<40> 이상과 같이, 본 발명에 따른 도금방법에 의하면, 도금욕 중의 금속이온은, 주로 촉매활성을 가지는 도전성 매체 상에 우선 석출되고, 그 후에 도전성 매체가 피도금물과 접촉함으로써, 석출 금속이 피도금물에 전이되고 또한 밀착된다. 이 밀착된 석출 금속을 핵으로 해서, 석출 금속의 자기촉매성에 의해 도금피막이 형성된다. 이와 같이 하여, 피도금물이 비도전성이여도 사전의 촉매부여 공정을 거치지 않고 무전해 도금 피막을 형성시킬 수 있다.

<41> 또, 도전성 매체의 적어도 표면은, 도금욕 중의 환원제에 대하여 촉매활성을 나타내는 것이 아니면 안된다. 이하, 사용될 수 있는 환원제의 종류와, 그것에 적합한 도전성 매체를 구성하는 금속원소에 대하여 설명한다.

<42> 환원제로서는, 일반적으로 널리 사용되고 있는 인산계 화합물, 봉소계 화합물, 질소화합물, 및 알데히드계 화합물 등을 들 수 있다. 이들의 환원제에 관해서는, 촉매활성을 갖는 금속에 관한 연구 보고가 이미 이루어져 있다.

<43> 예를 들면, Au, Ni, Co 및 Pt는, 인산계 환원제인 차아인산나트륨(NaH_2PO_2)의 산화반응에 대하여 촉매활성인 것이 보고되어 있다(오노 쎈, 와카바야시 오사무, 하루야마 시로 저, 「무전해 도금에 있어서의 차아인산나트륨의 애노드 산화에 대한 금속의 촉매활성」, 금속표면기술, 제34권, 제12호, 1983년, pp.594-599).

<44> 따라서, 인산계 환원제를 사용할 경우, 도전성 매체의 적어도 표면을 구성하는 금속으로서, Au, Ni, Co 및 Pt 중 적어도 1종을 사용함으로써, 비도전성 피도금물의 표면에, 사전의 촉매부여 공정을 거치지 않고 Ni, Co, Au, Pt 등의 도금피막을 형성하는 것이 가능해진다.

<45> 또한 환원제로서, 테트라봉소나트륨(NaBH_4)이나 DMAB($(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$) 등의 봉소계 화합물을 사용했을 경우, Ni, Co, Pt 및 Au는, 이들 봉소계 화합물의 산화반응에 대하여 촉매활성인 것이 보고되어 있다(오노 쎈, 와카바야시 오사무, 하루야마 시로 저, 「무전해 도금에 있어서의 봉수소화 나트륨 및 디메틸아민 보란의 애노드 산화에 대

한 금속의 촉매활성」, 전기화학, 제53권, 제3호, 1985년, pp. 196-201).

<46> 따라서, 봉소계 화합물로 이루어지는 환원제를 사용할 경우, 도전성 매체의 적어도 표면을 구성하는 금속으로서, Au, Ni, Co 및 Pt 중 적어도 1종을 사용함으로써, 비도전성 피도금물의 표면에, 사전의 촉매부여 공정을 거치지 않고, Ni, Co, Au, Pt 등의 도금피막을 형성하는 것이 가능해진다.

<47> 또한, 환원제로서, 질소계 화합물로서의 히드라존(N_2H_4)을 사용했을 경우, Co, Ni 및 Pt는 N_2H_4 의 산화반응에 대하여 촉매활성인 것이 보고되어 있다(오노 센, 와카바야시 오사무, 하루야마 시로 저, 「무전해 도금에 있어서의 포름알데히드 및 히드라진의 애노드 산화에 대한 금속의 촉매활성」, 전기화학, 제53권, 제3호, 1985년, pp. 190-195).

<48> 따라서, 환원제에 질소계 화합물을 사용할 경우, 도전성 매체의 적어도 표면을 구성하는 금속으로서, Ni, Co 및 Pt 중 적어도 1종을 사용함으로써 비도전성 피도금물의 표면에, 사전의 촉매부여 공정을 거치지 않고, Ni, Co, Pt 등의 도금피막을 형성하는 것이 가능해진다.

<49> 또한 환원제로서 포름알데히드(HCHO)를 사용했을 경우, Cu, Au 및 Ag는 HCHO의 산화반응에 대하여 촉매활성인 것이 보고되어 있다(오노 센, 와카바야시 오사무, 하루야마 시로 저, 「무전해 도금에 있어서의 포름알데히드 및 히드라진의 애노드 산화에 대한 금속의 촉매활성」, 전기화학, 제53권, 제3호, 1985년, pp. 190-195).

<50> 따라서, 환원제에 알데히드계 화합물을 사용할 경우, 도전성 매체의 적어도 표면을 구성하는 금속으로서, Cu, Au 및 Ag 중 적어도 1종을 사용함으로써, 비도전성 피도금물의 표면에 사전의 촉매부여 공정을 거치지 않고, Cu, Au, Ag 등의 도금피막을 형성하는 것이 가능해진다.

<51> 이상, 본 발명에 따른 도금방법에 바람직한 도금욕과 도전성 매체의 관계에 대하여 설명했다. 상기 설명은, 환원제에 대해서 인산계 화합물, 봉소계 화합물, 질소계 화합물 및 알데히드계 화합물의 4종류로 나누어서 행했지만, 본 발명에 따른 도금방법은, 상기 4종류에 한정되는 것은 아니다. 도금욕 중의 금속성분 및 도전성 매체 표면의 금속성분이, 채용한 환원제에 대하여 촉매활성을 나타내는 것으면, 당연히 또 다른 조합도 고려된다.

<52> 또한 도전성 매체에 대해서는, 적어도 그 표면이 도전성을 갖고, 또한 환원제에 대하여 촉매활성을 갖고 있으면 되고, 내부에서의 도전성 및 촉매활성은 문제가 되지 않는다.

<53> 도전성 매체의 크기에 대해서는, 피도금물의 크기에 따라 적당하게 선택된다. 도전성 매체 및 피도금물의 각각의 크기를 체적으로 말하면, 도전성 매체의 체적은 피도금물의 체적의 1/1000~1/1정도인 것이 바람직하다. 도전성 매체가 지나치게 작으면, 피도금물과의 충돌시에 있어서, 석출 금속을 가압하는 힘이 약해지기 때문에 피막형성이 늦어진다. 한편, 도전성 매체가 지나치게 크면, 피도금물과의 충돌 확률이 낮아지기 때문에 피막형성이 늦어진다.

<54> 도금욕의 여러가지 조건, 예를들면, 금속이온 농도, 환원제의 농도, pH, 온도, 및 안정제나 계면활성제 등의 각종 첨가제의 종류 및 양 등은, 실시하려고 하는 도금방법에 따라 선택된 환원제나 금속이온의 종류에 따라 적당하게 조정되어야 할 것이다.

<55> 다음에 본 발명에 따른 도금방법을 이용하여 무전해 도금 피막을 형성한 비도전성 피도금물에 대하여 설명한다.

<56> 본 발명에 따른 비도전성 피도금물은, 상술한 바와 같이, Ni, Co, Cu, Ag, Au 및 Pt에서 선택되는 적어도 1종의 금속 또는 그들의 합금을 주성분으로 하는 도금피막이 형성된 비도전성 피도금물로서, 상기 도금피막이, 예를들면 Pd를 주성분으로 하는 금속 또는 화합물로 이루어지는 층을 개재하지 않고, 피도금물에 직접 밀착한 상태에 있는 것을 특징으로 하고 있다.

<57> 이와 같이, 본 발명에 의하면, 사전의 Pd 등의 촉매부여 공정이 필요없기 때문에 피도금물과 도금피막 사이에 중간층이 존재하지 않는다. 따라서, 도금피막의 밀착력이 높아진다.

<58> 비도전성 피도금물은, 적어도 도금피막을 형성하는 표면 부분이 비도전성인 것이 전제가 된다. 도금피막의 형성되지 않는 피도금물 내부의 비도전성까지는 문제가 안된다. 가령 표면에 도전체 부분이 있는 경우에는, 상술의 이유에 의해 비도전체 부분에 도금피막이 형성되지 않기 때문에 본 발명의 범위 외가 된다.

<59> 또한 본 발명에 의한 도금피막은, 피도금물이 비도전성이기 때문에, 피도금물에 대하여 앵커효과에 의해 직접 밀착되어 있는 상태이다라고 생각된다. 따라서, 피도금물의 표면의 표면조도가 클수록, 도금피막의 밀착력은 커지는 경향이 있다. 피도금물의 표면조도(Ra)는, 0.1 μm 이상인 것이 바람직하고, 1 μm 이상인 것이 보다

바람직하다.

- <60> 본 발명의 도금방법을 이용하여, 예를 들면 Ni피막을 형성한 후, 그 표면에 통상 자주 행하여지는 치환 Au도금을 형성하는 것은, 아무런 지장을 주지 않는다. 또한 Sn도금을 형성해도, 특별히 문제를 일으키는 것은 아니다.
- <61> 이하, 본 발명에 따른 무전해 도금방법 및 비도전성 피도금물을, 보다 구체적인 실시예에 기초하여 설명한다.
- <62> 실시예1
- <63> 비도전성 피도금물로서, 세로 3mm, 가로 3mm 및 높이 7mm의 직육면체상의 유전체 세라믹 유닛을 100개 준비했다.
- <64> 한편, 다음과 같은 조성 및 조건을 갖는 도금욕을 준비했다.
- <65> 금속염: 황산동 0.04몰/리터
- <66> 환원제: 포름알데히드 0.70몰/리터
- <67> 작화제: EDTA 0.08몰/리터
- <68> pH: 12.0
- <69> 옥온: 45°C
- <70> 이어서, 내용적이 $1.90 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ 의 요동 배럴에, 상기 100개의 유전체 세라믹 유닛을 투입함과 아울러, 지름 약 0.7mm의 Cu구를 8.6g(약 1500개) 투입하고, 이 요동 배럴을 상기 도금욕에 침지하고, 공기교반을 실시하면서, 8~16왕복/분의 속도로 요동 배럴을 60분간 요동시켜, 유전체 세라믹 유닛의 표면에 Cu도금피막을 형성했다.
- <71> 상기와 같이 무전해 도금을 행함으로써, 사전의 촉매처리 공정을 거치지 않고, 밀착 강도 및 석출 편차에 문제가 없는, 막두께 약 $2.0 \mu\text{m}$ 의 Cu도금피막을 형성할 수 있었다. 또, 도금피막의 막두께는, 형광X선 막두께 측정기(세이코인스트루먼트사 제품 SEA5120)로 측정한 것이다. 상기 도금피막이 형성된 유전체 세라믹 유닛은, 유전체 공진기로서 사용하는 것에 바람직하다.
- <72> 실시예2
- <73> 비도전성 피도금물로서, 세로 5mm, 가로 5mm 및 높이 1.5mm의 플라스틱제 케이스체를 100개 준비했다.
- <74> 한편, 도금욕으로서 시판의 Ni-P 합금욕으로서의 에바라유지라이트제품 「에바실드 TN」을 준비하고, 옥온을 63°C로 설정했다.
- <75> 이어서, 내용적이 $1.90 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ 의 요동 배럴에, 상기 100개의 플라스틱제 케이스를 투입함과 아울러, 지름 약 0.7mm의 Ni구를 7.9g(약 1500개) 투입하고, 이 요동 배럴을 상기 도금욕에 침지하고, 공기교반을 실시하면서, 8~16왕복/분의 속도로 요동 배럴을 60분간 요동시켜, 플라스틱제 케이스체의 표면에 Ni-P 피막을 형성했다.
- <76> 상기와 같이 무전해 도금을 행함으로써, 사전의 촉매처리 공정을 거치지 않고, 밀착 강도 및 석출 편차에 문제가 없는, 막두께 약 $6.0 \mu\text{m}$ 의 Ni-P 도금피막을 형성할 수 있었다. 상기 도금피막이 형성된 플라스틱제 케이스체는, 전자파 실드 챠로서 사용하는 것에 바람직하다.
- <77> 실시예3
- <78> 비도전성 피도금물로서, 지름 약 3.0mm의 Al₂O₃ 구체를 100개 준비했다.
- <79> 한편, 도금욕으로서 시판의 Ni-B 합금욕으로서의 오쿠노세이야쿠 제품 「톱케미아로이 B-1」을 준비하고, pH를 6.7로, 옥온을 60°C로 각각 설정했다.
- <80> 이어서, 내용적이 $1.90 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ 의 회전 배럴에, 상기 100개의 Al₂O₃ 구체를 투입함과 아울러, 지름 약 0.7mm의 Ni구를 7.9g(약 1500개) 투입하고, 이 회전 배럴을 상기 도금욕에 침지하고, 공기교반을 실시하면서, 0.05s⁻¹(=3rpm)의 회전속도로 회전 배럴을 40분간 회전시켜, Al₂O₃ 구체의 표면에 Ni-B 피막을 형성했다.
- <81> 상기와 같이 무전해 도금을 행함으로써, 사전의 촉매처리 공정을 거치지 않고, 밀착 강도 및 석출 편차에 문제가 없는, 막두께 약 $1.5 \mu\text{m}$ 의 Ni-B 도금피막을 형성할 수 있었다. 상기 도금피막이 형성된 Al₂O₃ 구체는, 저온발

열체로서 사용하는 것에 바람직하다.

도면의 간단한 설명

- <23> 도 1은 본 발명에 따른 무전해 도금방법에 의한 도금피막 형성과정을 도해적으로 나타내는 설명도이다.
- <24> < 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명 >
- <25> 1 : 무전해 도금욕 2 : 도전성 매체
- <26> 3 : 석출 금속 4 : 비도전성 피도금물
- <27> 5 : 도금피막

도면

도면1

