



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2008-0017276  
 (43) 공개일자 2008년02월26일

(51) Int. Cl.  
*C25D 3/48* (2006.01) *C25D 3/62* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2007-0083820  
 (22) 출원일자 2007년08월21일  
 심사청구일자 없음  
 (30) 우선권주장  
 JP-P-2006-00224465 2006년08월21일 일본(JP)

(71) 출원인  
**롬 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈, 엘.엘.씨.**  
 미국 매사추세츠 01752 말보로우 포레스트 스트리트 455  
 (72) 발명자  
**오리하시 마사노리**  
 일본 사이타마 362-0075 아게오시 카시와자 3-2-6-403  
**타키자와 야수시**  
 일본 사이타마 362-0047 아게오시 이마이주미 1-28-23  
 (74) 대리인  
**이은선, 최규팔**

전체 청구항 수 : 총 8 항

**(54) 경질금 합금 도금 배스**

**(57) 요약**

금 시아나이드(gold cyanide), 코발트 염, 및 헥사메틸렌테트라민을 함유하는 금 도금 용액을 사용하여, 높은 침착 선택성 (deposition selectivity)를 가진 금 도금 용액을 제공하는, 경질금 도금 용액 및 도금 방법.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

금 시아나이드 또는 그의 염, 가용성 코발트 염, 무기 전도성 염 성분, 킬레이트제 및 헥사메틸렌테트라민을 함유한, 금 및 코발트를 포함하는 산성 금 코발트 합금 도금 용액.

### 청구항 2

제 1항에 있어서, 킬레이트제는 카복실기를 함유하는 화합물인 금 코발트 합금 도금 용액.

### 청구항 3

제 1항에 있어서, 도금 배스의 pH는 3 - 6인 금 코발트 합금 도금 용액.

### 청구항 4

제 1항에 있어서, 무기 전도성 염 성분은 암모늄 포스페이트인 금 코발트 합금 도금 용액.

### 청구항 5

금 시아나이드, 또는 그의 염, 가용성 코발트 염, 무기 전도성 염 성분, 킬레이트제, 및 헥사메틸렌테트라민을 함유하는 산성 금 합금 도금 용액을 사용하여, 고전류 밀도로 전해 도금함으로써 경질금 도금 막을 형성하는 방법.

### 청구항 6

제 5항에 있어서, 도금 용액의 pH는 3 - 6인 방법.

### 청구항 7

니켈이 커넥터 (connector)의 연결 영역에 도금되고, 금은 니켈 막에 도금되며, 여기에서 경질금 도금 막이 형성되고, 금 도금은 금 시아나이드, 또는 그의 염, 가용성 코발트 염, 무기 전도성 염 성분, 킬레이트제, 및 헥사메틸렌테트라민을 함유하는 산성 금 합금 도금 용액을 사용하여 전해 도금되는, 커넥터 제조 방법.

### 청구항 8

금 시아나이드, 또는 그의 염, 가용성 코발트 염, 인산 염, 카복실기를 함유한 킬레이트제, pH 조절제, 완충제, 헥사메틸렌테트라민 및 물로 구성되고, 3 - 6의 pH를 가지는 금 및 코발트를 포함하는 산성 금 코발트 합금 도금 용액.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 기술분야

<1> 본 발명은 산성 금 코발트 합금 도금 용액에 관한 것이다.

#### 배경기술

<2> 금의 우수한 전기적 특성 및 항부식성 등 때문에, 최근 금 도금이 전자 기기 및 전자 부품에서 전자 부품 등의 접촉 종단의 표면을 보호하기 위해 널리 사용되고 있다. 금 도금은 반도체 성분의 전극 종단에 대한 표면 처리, 전자 부품, 예를 들어 전자 기기에 연결되는 커넥터(connector)의 표면 처리, 또는 플라스틱 막에서 형성되는 리드(lead)로서 사용된다. 금 도금을 사용하는 물질은 금속, 플라스틱, 세라믹, 및 반도체 등을 포함한다.

<3> 전자 기기를 연결하기 위해 사용되는 커넥터는 사용 방식이 표면 처리용으로 사용되는 금 도금 막이 항부식성, 내마모성, 및 전기 전도성을 갖는 것을 요구하기 때문에, 경질금 도금을 사용한다. 경질금 도금의 예는 금 코발트 합금 도금 및 금 니켈 합금 도금 등을 포함하여, 오랫동안 알려져 왔으며, DE 1111897 및 JP S60-155696에 개시되었다.

- <4> 전자 부품, 예를 들어 커넥터는 일반적으로 구리 또는 구리 합금으로 제조된다. 금 도금이 표면 처리로 수행될 때, 구리의 표면은 니켈 도금이 되어 구리 물질에 대한 장벽층을 형성한다. 금 도금은 그 후 니켈 도금층의 표면상에서 수행된다.
- <5> 이들 전자 부품, 예를 들어 커넥터상에서 국소적인 경질금 도금을 수행하기 위해 사용되는 표준 방법은 스팟 도금 (spot plating), 제한적인 액체 표면으로의 도금, 래크 도금 (rack plating), 및 배럴 도금 (barrel plating), 등을 포함한다.

**발명의 내용**

**해결 하고자하는 과제**

- <6> 그러나, 통상적인 금 도금 용액에는 금 도금 막을 필요로 하는 전자 부품의 영역의 국소적인 도금을 수행할 때, 금 또는 금 합금이 또한 주변 영역, 다시 말하면 금 도금 막을 필요로 하지 않는 영역에도 침착된다는 문제가 있다.
- <7> 본 발명의 목적은 커넥터 표면에서 금 막의 특성을 유지하고, 원하는 영역에서 금 도금 막을 침착시키지만, 원하지 않는 영역에서는 도금을 제한하는 경질금 도금 용액 및 도금 방법을 제공하는 것이다.

**과제 해결수단**

- <8> 상기의 문제를 해결하기 위해서 및 경질금 도금 용액에 대한 부지런한 연구 결과로 본 발명자들은 커넥터 적용에 필요한 항부식성, 내마모성, 및 전기 전도성을 갖는 경질금 도금 막이 형성될 수 있고, 원하지 않는 영역에 금 도금 막이 침착되는 것은 금 코발트 도금 용액을 약산성으로 유지하고, 헥사메틸렌테트라민을 첨가함으로써 억제할 수 있음을 발견하였고, 따라서 본 발명을 달성할 수 있었다.

**효과**

- <9> 본 발명의 일면은 커넥터용 표면 처리로 사용되는 경질 금 도금 방법이고, 금 시아나이드 염, 가용성 코발트 염, 전도성 염 성분, 킬레이트제, 헥사메틸렌테트라민, 및 필요하다면 pH 조절제로 구성된 산성 도금 수용액을 사용하여 전해 도금을 수행하는 금 코발트 도금 방법을 제공한다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

- <10> 본 발명의 산성 도금 용액은 넓은 범위의 전류 밀도를 사용할 수 있고, 특히, 고전류밀도로도 좋은 경질금 도금 막을 제공할 수 있다. 전자 부품, 예를 들어 본 발명의 경질금 도금 용액을 사용하는 커넥터에 요구되는 항부식성, 내마모성, 및 전기 전도성을 가진 경질금 도금 막을 형성함으로써, 금 도금 막은 원하는 위치에서 침착되면서, 원하지 않는 위치에서의 침착은 억제될 수 있다. 즉, 본 발명의 경질금 도금은 우수한 침착 선택성을 가진다. 도금 막이 불필요한 영역에서 도금 막의 침착을 방지하는 것은 금의 불필요한 소비를 감소시키고, 따라서 경제적 관점에서 유리하다.
- <11> 본 발명의 경질금 도금 용액은 금 시아나이드 염, 가용성 코발트 염, 전도성 염 성분, 킬레이트제, 및 헥사메틸렌테트라민, 및 필요하다면 pH 조절제도 또한 포함할 수 있다. 본 발명의 경질금 도금 용액은 산성으로, 특히, pH가 3 - 6 사이로 유지된다.
- <12> 본 발명의 주요 성분인 금 이온의 원(source)은 포타슘 디시아노아우레이트, 포타슘 테트라시아노아우레이트, 암모늄 시아노아우레이트, 포타슘 디클로로아우레이트, 소듐 디클로로아우레이트, 포타슘 테트라클로로아우레이트, 소듐 테트라클로로아우레이트, 금 포타슘 티오설페이트, 금 소듐 티오설페이트, 금 포타슘 설페이트, 금 소듐 설페이트, 및 이들의 두개 이상의 배합물일 수 있다. 본 발명의 바람직한 도금 용액은 금 시아나이드 염, 및 특히, 포타슘 디시아노아우레이트를 사용한다.
- <13> 도금 용액에 첨가되는 이들 금 염의 양은 일반적으로, 금 농도가 1 g/L - 20 g/L의 범위내이고, 바람직하게는 3 g/L - 16 g/L의 범위내이다.
- <14> 본 발명에서 사용될 수 있는 코발트의 원은 임의의 가용성 코발트 화합물, 예를 들어, 코발트 설페이트, 코발트 클로라이드, 코발트 카보네이트, 코발트 설페메이트, 코발트 글루코네이트, 및 이들의 두개 이상의 배합물일 수 있다. 본 발명의 도금 용액용으로, 무기 코발트 염 및 특히 염기성 코발트 카보네이트가 바람직하다.

- <15> 도금 용액에서, 코발트 염의 양은 일반적으로 0.05 g/L - 3 g/L의 범위내이고, 바람직하게는 0.1 g/L - 1 g/L의 범위내이다.
- <16> 본 발명에서 사용될 수 있는 킬레이트제는 임의의 흔히 알려진 화합물일 수 있다. 예로서 시트르산, 칼슘 시트레이트, 소듐 시트레이트, 타르타르산, 옥살산, 숙신산, 또는 카복실기를 함유한 다른 화합물, 또는 분자중 그의 인산기 또는 염을 갖는 화합물을 포함한다. 인산을 함유한 화합물의 예는 아미노트리메틸렌 인산, 1-하이드록시에틸렌-1,1-이인산, 에틸렌디아민 테트라메틸렌 인산, 디에틸렌트리아민 펜타메틸렌 인산 및 분자내에 복수의 인산기를 갖는 다른 화합물 및 그의 알칼리 금속 염 또는 암모늄 염을 포함한다. 더욱이, 질소 화합물, 예를 들어, 암모니아, 에틸렌디아민, 또는 트리에탄올아민은 또한, 카복실기를 함유한 화합물과 함께 보조 킬레이트제로 사용될 수 있다. 킬레이트제는 또한, 두개 이상의 유형의 배합물일 수 있다. 상기의 킬레이트제는 또한, 후에 언급되는 전도성 염으로 작용하는 화합물일 수 있다. 킬레이트제로 작용하고, 또한 전도성 염으로 작용하는 화합물의 사용이 바람직하다.
- <17> 도금 용액에 첨가되는 킬레이트제의 양은 일반적으로 0.1 g/L - 300 g/L의 범위내이고, 바람직하게는 1 g/L - 200 g/L의 범위내이다.
- <18> 본 발명에서 사용될 수 있는 전도성 염은 유기 화합물 또는 무기 화합물일 수 있다. 이들 유기 화합물의 예는 킬레이트제로 작용하는 상기의 화합물이고, 시트르산, 타르타르산, 아디프산, 말산, 숙신산, 락트산, 및 벤조산, 및 카복실산 또는 그의 염 또는 인산기 또는 그의 염을 함유하는 다른 화합물을 포함한다. 이들 무기 화합물의 예는 인산, 아황산, 아질산, 질산, 또는 황산의 알칼리 금속 염 또는 암모늄 염을 포함한다. 더구나, 이들 화합물의 두개 이상의 배합물이 사용될 수 있다. 바람직하게, 염 형태, 예를 들어 암모늄 디하이드로젠 포스페이트 또는 디암모늄 포스페이트가 첨가된다.
- <19> 도금 용액에 첨가되는 전도성 염의 양은 일반적으로 0.1 g/L - 300 g/L이고, 바람직하게는 1 g/L - 200 g/L이다.
- <20> 본 발명의 주요 성분인 헥사메틸렌테트라민은 도금 용액에 일반적으로 0.05 g/L - 10 g/L의 범위내이고, 바람직하게는 0.1 g/L - 5 g/L의 범위내로 첨가된다.
- <21> 본 발명의 경질금 도금 용액의 pH는 산성 범위로 조절된다. 바람직하게, pH는 3 - 6이다. 더욱 바람직하게, pH는 3.5 - 5로 조절된다. pH는 알칼리 금속 하이드록시드, 예를 들어, 포타슘 하이드록시드 등, 또는 산성 물질, 예를 들어 시트르산, 또는 인산이 첨가되어 조절될 수 있다. 금 도금 용액에 pH 완충 효과를 주는 화합물의 첨가는 특히 바람직하다. pH 완충 효과를 가지는 화합물의 예는 시트르산, 타르타르산, 옥살산, 숙신산, 인산, 아황산, 및 그의 염을 포함한다. pH 완충 효과를 가지는 이들 화합물을 첨가하여, 도금 용액의 pH는 일정하게 유지될 수 있고, 도금 작업은 장시간 수행될 수 있다.
- <22> 본 발명의 경질금 도금 용액은 조정될 수 있거나, 또는 상기 성분에 대하여 임의의 알려진 방법을 사용할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 도금 용액은 금 시아나이드 또는 그의 염, 가용성 코발트 염, 전도성 염 성분, 킬레이트제, 및 헥사메틸렌테트라민의 상기 양을 동시에 또는 따로 물에 첨가하고, 교반한 후, 필요하다면 pH 조절제 또는 pH 완충제를 첨가하여 pH를 조절하여 수득될 수 있다.
- <23> 본 발명의 경질금 도금을 수행할 때, 도금 용액의 온도는 20 °C - 80 °C, 바람직하게는 30 °C - 60 °C여야 한다. 전류 밀도는 0.1 - 60 A/dm<sup>2</sup>의 범위내일 수 있다. 특히, 본 발명의 도금 용액은 20 - 60 /dm<sup>2</sup>의 고전류 밀도를 사용할 수 있다. 캐소드 (cathode)는 가용성 캐소드 또는 불용성 캐소드일 수 있으나, 불용성 캐소드의 사용이 바람직하다. 바람직하게, 도금 용액은 전해 도금중 교반된다.
- <24> 본 발명의 경질금 도금 용액을 사용하여 커넥터를 제조하는 방법은 흔히 알려진 방법일 수 있다. 표준 방법, 예를 들어 스팟 도금, 제한적인 액체 표면으로의 도금, 래크 도금, 및 배로우 도금 (barrow plating), 등은 커넥터와 같은 전자 부품의 국소적 경질금 도금을 수행하도록 사용될 수 있다. 금 도금이 커넥터의 최종 표면일 때, 중간금속층, 예를 들어 니켈 막 등은, 바람직하게, 커넥터 성분의 표면상에서 니켈 도금으로 수행된다. 그 후, 본 발명의 금 합금 도금 용액을 사용하여, 니켈막과 같은 전도성 층상에서 스팟 전해 도금으로 금 막이 형성될 수 있다.
- <25>
- <26> 구체예 1

- <27> 하기의 물질로 구성된 금 코발트 도금 용액을 제조하였다.
- <28> 포타슘 디시아노아우레이트 6g/L (4g/L의 금)
- <29> 염기성 코발트 카보네이트 1.74 g/L (0.25 g/L의 코발트)
- <30> 트리포타슘 시트레이트 모노하이드레이트 30 g/L
- <31> 암모늄 디하이드로젠 포스페이트 5 g/L
- <32> 헥사메틸렌테트라민 1.5 g/L
- <33> 무수 시트르산 22.87 g/L
- <34> 물 (탈이온수) 나머지
- <35> 상기의 도금 용액의 pH를 포타슘 하이드록시드를 사용하여 pH 4.3으로 조절하였다.

<36> 언더코트 (undercoat)로서 니켈 도금이 침착되어 있는 구리 플레이트(plate)를 도금의 대상으로 제조하였다. 금 도금 막의 선택성 침착 특성을 확인하기 위해, 구리 플레이트의 전체 표면에 걸쳐 실리콘 고무를 사용하여 마스크를 형성하고, 마스크의 부분(10 mm 직경)을 제거하였다. 그러나, 마스크 층과, 마스크가 없는 노출된 부분의 가장자리 주변의 니켈 도금된 층 사이에 0.5 mm 두께의 에폭시 수지 플레이트를 프레스하여, 마스크가 없는 부분의 가장자리를 따라서 니켈 도금층과 마스크 부분의 마스크 층 사이에 갭 (폭 1.5 mm)을 형성하였다. 그 결과, 도금 대상물이 도금 용액에서 적셔질 때, 도금 용액은 마스크 층 및 니켈 도금 층 사이의 갭 부분으로 도금 용액이 침투할 수 있게 되었다. 상기의 이러한 갭 부분에 존재하는 마스크 층은 마스크가 없는 노출된 부분에 비해 전해 도중 전류 밀도가 낮았다.

<37> 상기의 도금 대상물을 제조된 도금 용액에서 적시고, 금 도금을 온도 50 °C의 베스에서 펌프로 교반하면서, 티타늄 백금 불용성 캐소드를 사용하여 표 1에 나타난 전류 밀도에서 수행하였다. 도금 시간은 각각에 대하여 1초였다. 이때, 0.1 μm 두께의 막을 가진 경질금 도금 막이 도금 대상물상에서 형성되었다. 도금 대상물의 마스크가 없이 노출된 영역에서 떨어져 있는 침착 범위를 도금 막의 침착 선택성으로 측정하였다. 마스크가 없는 영역에서 벗어나 있는 영역에서 침착된 길이를 표 1에 나타내었다. 단위는 마이크로미터 (μm)이다.

<38> 비교 실시예 1

<39> 통상적인 경질 도금 용액의 예로서, 금 코발트 도금 용액을, 헥사메틸렌테트라민이 포함되지 않은 것을 제외하고는 구체예 1과 동일하게 제조하고, 이 용액을 구체예 1과 동일한 방식으로 시험하였다. 결과는 표 1에 나타내었다.

<40> 표 1

	20 ASD	30 ASD	40 ASD	50 ASD	60 ASD
구체예 1	0.003	0.003	0.003	0.002	0.002
비교 실시예 1	0.027	0.021	0.035	0.042	0.027

<42>  
<43> 구체예 2

<44> 금 코발트 도금 용액을 헥사메틸렌테트라민의 양이 표 2에 나타난 양으로 변경된 것을 제외하고는 구체예 1과 동일하게 제조하였다.

<45> 비교 실시예 2 - 8

<46> 표 2에 나타난 화합물을 헥사메틸렌테트라민대신 나타난 양으로 첨가한 것을 제외하고는 구체예 1과 동일하게 제조하였다. 할 셀 시험 (hull cell test)을 하기 나타난 대로, 구체예 2, 비교 실시예 1, 및 비교 실시예 2 - 8의 도금 베스에서 수행하였다.

<47> 할 셀 시험

<48> 백금 클래드 (platinum clad) 티타늄 불용성 캐소드 및 구리 할 셀 패널 애노드 (anode)를 사용하는 할 셀 시험을 캐소드 및 애노드 사이의 전류가 1 A로 3분간 50 °C인 베스에서, 캐소드 락커 (rocker)가 2 m/분의 속도로

교반하면서 수행하였다.

<49> 할 셀 패널의 외양은 표 2에서 결과로 나타내었다. 도금 막의 형광 x-선 박막 두께 게이지 (gauge) (SFT-9400, SII사 제조) 측정 결과는 표 3에 전체 9개 위치 (왼쪽으로부터 1-9의 순서)에 대하여 나타내었다 (할 셀 패널 1cm 아래의 위치는 왼쪽 가장자리 (고전류 밀도 측)로부터 1 cm 지점에서 시작하고, 오른쪽 가장자리 (저전류 밀도 측)로부터 1 cm 지점으로 계속됨).

<50> 표 2

		농도	외양	
			도금 연소 영역(plating burn region)	광택 영역
구체예 2	헥사메틸렌테트라민	1 g/L	3 cm	7 cm
		2 g/L	2 cm	8 cm
		3 g/L	2 cm	8 cm
		5 g/L	2 cm	8 cm
비교 실시예 1	표준 베스	-	5.5 cm	4.5 cm
비교 실시예 2	사카린	1 g/L	4 cm	6 cm
		5 g/L	4 cm	6 cm
비교 실시예 3	비피리딜	1 g/L	2 cm	8 cm
		5 g/L	3 cm	7 cm
비교 실시예 4	바르비투르산	1 g/L	4.5 cm	5.5 cm
		5 g/L	4.5 cm	5.5 cm
비교 실시예 5	테트라에틸렌 펜타민	1 g/L	6 cm	4 cm
		5 g/L	6 cm	4 cm
비교 실시예 6	트리에틸렌 테트라민	1 g/L	7 cm	3 cm
		5 g/L	7 cm	3 cm
비교 실시예 7	피리딜 3 설펜산	1 g/L	3.5 cm	6.5 cm
		5 g/L	3 cm	7 cm
비교 실시예 8	이미다졸	1 g/L	4 cm	6 cm
		5 g/L	4 cm	6 cm

<52> 표 3

	농도	측정위치 및 막 두께 (μ m)								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
구체예 1	1g/L	0.662	0.818	0.774	0.633	0.628	0.568	0.432	0.241	0.188
	2g/L	0.598	0.621	0.667	0.624	0.566	0.509	0.402	0.208	0.102
	3g/L	0.592	0.603	0.652	0.511	0.492	0.397	0.269	0.174	0.054
	5g/L	0.55	0.54	0.456	0.315	0.247	0.183	0.145	0.051	0.022
비교 실시예 1	-	0.788	0.889	0.825	0.854	0.796	0.829	0.6	0.32	0.309
비교 실시예 2	1g/L	0.693	0.715	0.671	0.568	0.494	0.625	0.48	0.322	0.177
	5g/L	0.659	0.668	0.637	0.67	0.708	0.751	0.627	0.337	0.229
비교 실시예 3	1g/L	0.637	0.568	0.584	0.637	0.631	0.661	0.45	0.297	0.25
	5g/L	0.551	0.578	0.568	0.601	0.567	0.598	0.467	0.312	0.212
비교 실시예 4	1g/L	0.456	0.593	0.604	0.57	0.683	0.685	0.538	0.302	0.167
	5g/L	0.51	0.608	0.598	0.572	0.686	0.617	0.601	0.379	0.221
비교 실시예 5	1g/L	0.591	0.61	0.655	0.606	0.537	0.542	0.386	0.28	0.172
	5g/L	0.515	0.49	0.494	0.524	0.479	0.443	0.291	0.205	0.11
비교 실시예 6	1g/L	0.459	0.598	0.616	0.598	0.55	0.511	0.378	0.302	0.155
	5g/L	0.546	0.648	0.56	0.593	0.545	0.545	0.429	0.279	0.229
비교 실시예 7	1g/L	0.661	0.734	0.717	0.731	0.707	0.645	0.495	0.303	0.194
	5g/L	0.541	0.56	0.623	0.645	0.666	0.74	0.508	0.362	0.215
비교 실시예 8	1g/L	0.589	0.658	0.665	0.677	0.668	0.631	0.481	0.286	0.218
	5g/L	0.585	0.645	0.635	0.628	0.573	0.636	0.52	0.262	0.243

<53> 할 셀 시험의 결과로부터, 표 2에 나타내었듯이 본 발명의 도금 용액은 넓은 광택 범위를 가지며, 고전류 밀도에서라도 좋은 도금 막을 형성한다는 것이 확인되었다. 더구나, 표 3에 나타내었듯이, 도금 침착은 저전류밀도 영역에서 불량한 것으로 확인되었다. 도금 침착 특성이 저전류 밀도 영역에서 불량하다는 것은 도금 침착이 침착을 원하지 않는 영역에서 발생하지 않을 것임을 나타내며, 도금 침착 선택성이 우수할 것이라는 것을 의미한다.

<55> 상기 구체예에서 나타내었듯이, 본 발명의 경질금 도금 용액을 사용하는 전해 도금일 때, 금 합금 도금 막은 전

류 밀도의 넓은 범위에 걸쳐 원하는 영역에서 침착될 것이고, 원하지 않는 영역에서의 금 합금 도금 막의 침착은 억제될 것이므로, 향상된 침착 선택성을 가진 경질금 도금 막이 제공될 수 있다.