(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl. [7]
C25D 3/02

(11) 공개번호 특2001-0086017
(43) 공개일자 2001년09월07일

(21) 출원번호 10-2001-7005925
(22) 출원일자 2001년05월10일
번역문 제출일자 2001년05월10일
(86) 국제출원번호 PCT/EP1999/08724
(86) 국제출원출원일자 1999년11월12일
(87) 국제공개번호 WO 2000/29645
(87) 국제공개일자 2000년05월25일

(81) 지정국 국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아-헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀랜드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 라이베리아, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크메니스탄, 터어키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 코스타리카, 도미니카연방, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 가나, 감비아, 그레나다, 인도, 인도네시아, 시에라리온, 유고슬라비아, 짐바브웨, 크로아티아,
AP ARIPO특허: 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 탄자니아,
EA 유라시아특허: 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크메니스탄,
EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀랜드, 사이프러스,
OA OAPI특허: 부르키나파소, 베넹, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기네, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기네비쏘,

(30) 우선권주장 19852219.3 1998년11월12일 독일(DE)

(71) 출원인 독토르. - 인제니오르 막스 슐뢰터 게엠베하 운트 코.카게
추후제출
독일 데-73312 가이슬링엔/슈타이게 암 탈그라벤 30

(72) 발명자 조르단만프레드
독일데-73084자라크파노라마슈트라세36
스트루베게르노트
독일데-73312가이슬링엔젭펠린슈트라세70

(74) 대리인 유미특허법인(대표변리사김원호송만호)

심사청구 : 없음

(54) 주석-아연 합금의 전기도금용 수용액

요약

본 발명은 Zn(II) 이온, Sn(II) 이온, 지방족 카르복시산, 및/또는 이들의 알칼리 염, 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 선택적으로 방향족 알데하이드, 방향족 케톤, 방향족 카르복시산, 및 이종원자 고리족 카르복시산 또는 이들의 알칼리 염 또는 전도성 염을 포함하는 수용액에 관한 것이다. 본 발명의 용액은 시아나이드 이온을 사용하지 않고도 색상이 균일하고 밝은 주석-아연 합금으로 전기도금하는 수단을 제공하고, 낮은 에너지를 소모하며, 욕의 관리가 까다롭지 않다.

색인어

전기도금, 도금, 주석, 아연

명세서

기술분야

본 발명은 주석-아연 합금의 도금용 수용액에 관한 것으로, 구체적으로 욕을 간단히 제어함으로써, 주석(II)-아연(II) 용액에서 시아나이드이 없이도 주석-아연 합금으로 도금하도록 하는 전기 도금욕에 관한 것이다.

전기도금에 의해 주석-아연 합금으로 코팅된 제품은 우수한 부식 방지 특성이 있다. 특히, 유압액(hydraulic fluid) 및 염의 수용액에 대한 부식방지 특성 때문에 자동차 산업에서 이 방법으로 코팅된 제품에 대해 흥미를 가지게 되었다. 이들의 부식 방지성과 우수한 납땜 특성(solderability) 덕분에, 주석-아연 합금으로 코팅된 제품은 또한 무선 산업, 전기 산업, 및 건설 산업에서도 사용될 수 있다.

배경기술

과거의 통상적인 전기도금욕은 산화 상태의 Sn(IV)의 주석 및 시아나이드 이온을 포함하였다. 그러나 상기 전기도금욕에서는 주석(IV) 이온을 도금시키는 데 주석(II)보다 높은 에너지가 필요하다는 단점이 있다. 또한, 주석-아연 합금으로 바람직하게 이루어진 양극(anode)의 용해에 따라, 욕의 제어에 있어서 주석(IV) 이온의 형성이 분극에 의한 막형성을 촉진시킨다는 문제점에 접하게 된다. 또한, 도금된 주석-아연 합금의 두께와 조성은 전류의 밀도, 즉 기판의 형상에 좌우된다. 또한, 시아나이드 이온의 독성은 산업상 이용을 더욱 어렵게 한다.

후자의 문제는 착화제로서 시아나이드 이온을 알칼리 타르트레이트로 대체하는 미합중국 특허 제5,378,346호에 의해 해소되었다. 그러나 주석(IV) 이온을 사용하여 야기된 문제는 해소되지 않는다.

EP 0 663 460호에 따르면, 2가의 주석 상태로 주석을 도금시켜서 필요한 에너지를 감소시킬 수 있는 전기도금욕이 알려져 있다. 주석-아연 도금의 속도 및 조성이 전류밀도에 의해 좌우되는 것도 적어졌다. 그러나, 이 참고문헌에서 제안된 양성의 계면활성제는 탁해지고 결함이 있는 도금을 방지하기 위해서 욕의 제어가 중요하고 매우 정밀하게 조정되고 관리되어야만 한다는 상황을 초래한다.

따라서, 본 발명의 목적은 시아나이드을 포함하지 않고, 주석(II) 이온을 포함하는 용액에서 주석을 도금하기 때문에 도금동안 에너지 소비를 감소시킬 수 있는 주석-아연 합금 도금용 전기 도금 용액을 제공하는 데 있고, 또한, 자유롭게 선택가능한 광범위한 변수에 구애받지 않고, 결함과 변색이 없이 도금할 수 있도록 욕을 제어하는 데 있다.

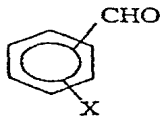
발명의 상세한 설명

상기 목적은 주석(Ⅱ)과 아연(Ⅱ) 이온을 포함하는 동시에 착화제(complexing agent)로서 지방족 카르복시산 및/또는 그의 알칼리 염 및 결정 미립화제(grain refining agents)로서 음이온성 및 비이온성 계면활성제의 혼합물을 포함하는 수용액을 제공함으로써 달성된다.

바람직한 실시예에서, 본 발명의 수용액은 광택제(brightener)로서 방향족 알데하이드 및/또는 방향족 케톤을 첨가한다. 바람직하게, 다음 식(Ⅰ) 및 (Ⅱ)의 알데하이드 또는 케톤이 각각 사용된다:

AR-R-CO-R' (Ⅰ)

상기 식에서, AR = 페닐, 나프틸이고; R = CH_2, CH = CH, 및 R'= H, C_{1-3} 알킬이다.



상기 식에서, X = H, CH_3, OCH_3, Cl, Br이다.

식 (Ⅱ)의 화합물은 특히 o-Cl-벤조알데하이드가 바람직하다.

용액의 pH값은 2 내지 8이 바람직하고, 3 내지 5가 특히 바람직하다.

주석(Ⅱ) 및 아연(Ⅱ) 이온을 염화물, 황산염, 또는 알킬 술폰산염의 형태로 사용하는 것이 바람직하다.

선택적으로, 각 음이온의 하나 이상의 전도성 염을 추가로 사용하며, NH_4Cl 및/또는 $NH_4(CH_3SO_3)$가 바람직하다.

본 발명에 따르는 수용액에서 바람직한 지방족 카르복시산은 하이드로카르복시산 및 아미노 카르복시산이고; 구연산 및 이의 알칼리 염이 특히 바람직하다.

본 발명의 비이온성 계면활성제는 다음의 식(Ⅲ)으로 표현되는 것이 바람직하다:

$R-O-(C_2H_4O)_nH$(Ⅲ)

상기 식에서, R = 알킬, 아릴, 알킬아릴, 및 n = 1 내지 100임. 가장 바람직한 것은 n은 6 내지 15이고, 아릴 라디칼의 탄소 원자의 총 개수가 8 내지 20인 것이다.

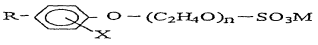
이들 비이온성 계면활성제 외에, 식 (Ⅳ) 및 (Ⅴ)의 티오에테르 또는 아민을 비이온성 계면활성제로 사용할 수도 있다.

$R'-S-(C_2H_4O)_nH$(Ⅳ)

$R''-N[)C_2H_4O)_nH]_2$ (Ⅴ)

상기 식에서, R' = C_{1-3} 알킬 또는 $-(C_2H_4O)_nH$이고, R" = C_{5-20} 알킬이고, n = 1 내지 100이고, 특히 n = 6 내지 15가 바람직하다. 특히 바람직한 것은 n = 8 내지 12인 $H(C_2H_4O)_n-S-H(C_2H_4O)_nH$ 및 n = 15 내지 25인 $C_{12}H_{25}-N[(C_2H_4)O_nH]_2$이다.

지방족 또는 방향족 술포네이트를 음이온성 계면활성제로 사용하는 것이 바람직하다. 바람직한 실시예에서, 다음의 식 (Ⅵ) 내지 (Ⅸ)로 표현되는 하나 이상의 화합물이 선택된다:

a')  (VI)

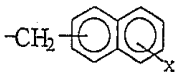
상기 식에서, R = C_{3-12} 알킬; X = H, $-SO_3M$; M = Na, K, NH_4이다.

b') $R'-O-(C_2H_4O)_n-R''-SO_3M$ (VII)

상기 식에서, R' = C_{3-12} 알킬; R'' = C_{2-5} 알킬, M = Na, K, NH_4이다.

c')  (VIII)

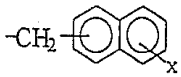
상기 식에서, R''' = H, C_{1-5} 알킬, $O-(C_2H_4O)_n-X$; 또는



및 X = SO_3M이며, 여기서 M = Na, K, NH_4임

d')  (IX)

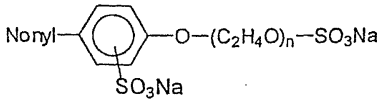
상기 식에서, R''' = H, C_{1-5} 알킬, $O-(C_2H_4O)_n-X$임; 또는



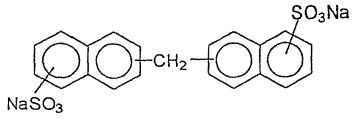
및 X = SO_3M이며, 여기서 M = Na, K, NH_4이고,

n = 8 내지 14이다.

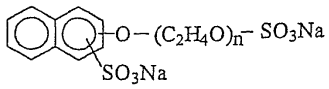
상기 화합물 중에서 특히 다음 식 (X) 내지 (XIII)으로 표현되는 음이온성 계면활성제를 선택하는 것이 바람직하다:



$C_{12}H_{25}-O-(C_2H_4O)_n-C_3H_6SO_3K$



및



상기 식에서, n = 8 내지 14이다.

선택적으로, 아연-주석 합금을 도금시키는 전기 도금욕은 방향족 및/또는 헤테로사이클릭 카르복시산 또는 식 (XIV)로 표현되는 그의 알칼리염을 포함할 수도 있다:

R-COOM(XIV)

상기 식에서, R =  이고, M = H, Na, K, NH_4이다.

이들 카르복시산의 바람직한 예는 니코틴산 및 Na 벤조에이트이다.

개별 성분의 농도는 다음의 범주 내에서 선택되는 것이 바람직하다:

아연(II)이온5 g/ℓ 내지 50 g/ℓ

(특히 바람직하게는 20 g/ℓ 내지 25 g/ℓ),

주석(II)이온0.5 g/ℓ 내지 5 g/ℓ

(특히 바람직하게는 1 g/ℓ 내지 3 g/ℓ),

지방족 카르복시산30 g/ℓ 내지 200 g/ℓ

(특히 바람직하게는 60 g/ℓ 내지 140 g/ℓ),

비이온성 계면활성제

- 식 (III)0 g/ℓ 내지 10 g/ℓ

(특히 바람직하게는 0 g/ℓ 내지 2 g/ℓ),

- 식 (IV) 또는 (V)0 g/ℓ 내지 10 g/ℓ

(특히 바람직하게는 0 g/ℓ 내지 2 g/ℓ),

음이온성 계면활성제5 g/ℓ 내지 30 g/ℓ

(특히 바람직하게는 10 g/ℓ 내지 15 g/ℓ),

방향족 알데하이드 및/또는 방향족 케톤 0 g/ℓ 내지 0.5 g/ℓ

(특히 바람직하게는 0 g/ℓ 내지 0.2 g/ℓ),

방향족 및/또는 이종원자 고리족

카르복시산 또는 그의 알칼리 염0.5 g/ℓ 내지 10 g/ℓ

(특히 바람직하게는 1 g/ℓ 내지 3 g/ℓ), 및

전도성 염10 g/ℓ 내지 150 g/ℓ

(특히 바람직하게는 30 g/ℓ 내지 70 g/ℓ).

본 발명은 상기 기재된 수용액을 주석-아연 코팅, 특히 10 중량% 내지 50 중량%의 아연 함량을 가지는 주석-아연 코팅으로 도금하는 데 사용하는 용도를 포함한다.

본 발명은 다음의 실시예에 의해 이해될 수 있을 것이다.

실시예

수용액을 다음의 성분으로부터 제조하였다:

구연산100 g/ℓ

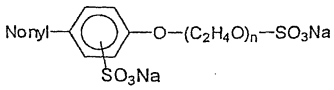
NH_4Cl50 g/ℓ

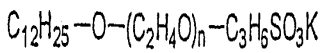
25% NH_4OH90 g/ℓ

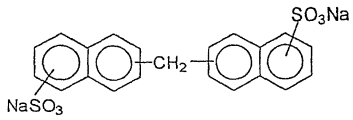
H_3BO_3 30 g/ℓ

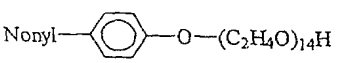
$Sn(CH_3SO_3)_2$에서 Sn^{2+} 3 g/ℓ

$ZnCl_2$ 33 g/ℓ









Na 벤조에이트2 g/ℓ

니코틴산0.1 g/ℓ

o-Cl 벤조알데하이드0.05 g/ℓ

이 용액으로, 30% 아연을 포함하는 주석-아연 합금을 다음의 조건하에서 밝은 회색의 10 ㎛ 두께를 가진 기판 표면에 도금시켰다:

I = 1 A/dm ^{2}

t = 20 분

T = 40℃.

산업상 이용 가능성

상기 결과에서는 본 발명에 따르는 수용액으로, 균일한 두께 및 조성을 가지고 색상이 균일하고 밝은 주석-아연 합금을 시아나이드 이온을 사용하지 않고 낮은 에너지를 소비하여 도금시킬 수 있다는 것을 나타낸다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

a) Zn(II) 이온;

b) Sn(II) 이온;

c) 지방족 카르복시산 및/또는 이의 알칼리 염;

d) 음이온성 계면활성제; 및

e) 비이온성 계면활성제

를 포함하는 주석-아연 합금의 전기도금용 수용액.

청구항 2.

제1항에 있어서,

방향족 알데하이드 및/또는 방향족 케톤을 추가로 포함하는 수용액.

청구항 3.

제2항에 있어서,

상기 방향족 알데하이드 및/또는 방향족 케톤이 다음의 식(I)으로 표현되는 수용액:

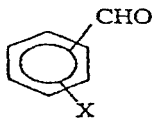
AR-R-CO-R'(I)

상기 식에서, AR = 페닐, 나프틸; R = CH_2, CH=CH; 및 R' = H, C_{1-3} 알킬임.

청구항 4.

제2항에 있어서,

상기 방향족 알데하이드가 다음의 식 (II)로 표현되는 수용액:



상기 식에서, X = H, CH_3, OCH_3, Cl, Br임.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수용액의 pH가 2 내지 8, 바람직하게 3 내지 5인 수용액.

청구항 6.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 Sn(II) 이온 및 Zn(II) 이온을 염화물, 황산염, 또는 알킬 술폰산염의 형태로 포함하는 동시에 선택적으로 적절한 음이온의 전도성 염도 포함하는 수용액.

청구항 7.

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 지방족 카르복시산이 하이드록시 카르복시산 및/또는 아미노 카르복시산 또는 그의 알칼리염인 수용액.

청구항 8.

제7항에 있어서,

상기 카르복시산이 구연산 또는 그의 알칼리염인 수용액.

청구항 9.

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 비이온성 계면활성제가 다음의 식(III)으로 표현되는 수용액:

$R-O-(C_2H_4O)_nH$ (III)

상기 식에서, R은 알킬, 아릴, 알킬아릴 라디칼이고, n = 1 내지 100임.

청구항 10.

제9항에 있어서,

다음의 식(IV) 및/또는 식(V)의 비이온성 계면활성제를 추가로 포함하는 수용액:

$R'-S-(C_2H_4O)_nH$(IV)

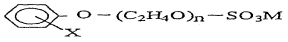
$R''N[(C_2H_4O)_nH]_2$(V)

상기 식에서, R' = C_{1-3} 알킬 또는 $-(C_2H_4)_nH$; R'' = C_{5-20} 알킬 및 n = 1-100임.

청구항 11.

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 음이온 계면활성제가 다음의 식 (VI) 내지 (IX)로 표현되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 수용액:

a')  (VI)

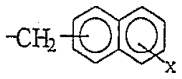
상기 식에서, R = C_{3-12} 알킬; X = H, $-SO_3M$; M = Na, K, NH_4이고;

b')$R'-O-(C_2H_4O)_n-R''-SO_3M$(VII)

상기 식에서, R' = C_{3-12} 알킬; R'' = C_{2-5} 알킬, M = Na, K, NH_4이고;

c')  (VIII)

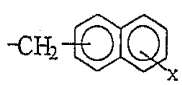
상기 식에서, R''' = H, C_{1-5} 알킬, $O-(C_2H_4O)_n-X$; 또는



및 X = SO_3M, M = Na, K, NH_4임

d')  (IX)

상기 식에서, R''' = H, C_{1-5} 알킬, $O-(C_2H_4O)_n-X$임; 또는



및 X = SO_3M, M = Na, K, NH_4이고,

n = 0 내지 100, 바람직하게는 6 내지 15임.

청구항 12.

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

방향족 및/또는 이종원소 고리족 카르복시산 또는 이의 알칼리 염을 추가로 포함하는 수용액.

청구항 13.

제12항에 있어서,

상기 카르복시산이 다음의 식(XIV):

R-COOM(XIV)

상기 식에서, R =  이고, M = H, Na, K, NH_4임.

청구항 14.

주석-아연 코팅으로 도금하기 위해서 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따르는 수용액을 사용하는 용도.

청구항 15.

제14항에 있어서,

아연이 10 중량% 내지 50 중량%인 상기 주석-아연 코팅을 도금하기 위해 수용액을 사용하는 용도.