



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0127921
(43) 공개일자 2013년11월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25D 17/00 (2006.01) C25D 21/16 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0052387
(22) 출원일자 2013년05월09일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
JP-P-2012-111115 2012년05월15일 일본(JP)

(71) 출원인
가부시키키가이샤 에바라 세이사꾸쇼
일본국 도쿄도 오타쿠 하네다아사히쵸 11-1
(72) 발명자
아라키 유지
일본 도쿄도 오타쿠 하네다아사히쵸 11-1 가부시
키키가이샤 에바라 세이사꾸쇼 내
시모야마 마사시
일본 도쿄도 오타쿠 하네다아사히쵸 11-1 가부시
키키가이샤 에바라 세이사꾸쇼 내
(74) 대리인
성재동, 장수길

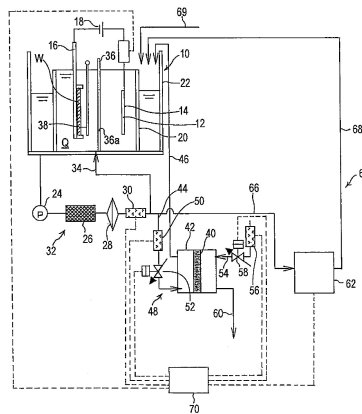
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 도금 장치 및 도금액 관리 방법

(57) 요약

도금 장치는, 기관의 표면에 Sn 합금 도금막을 성막하는 장치이다. 이 장치는, 내부에 유지한 도금액 중에 불용성 애노드와 기관을 서로 대향시켜 침지시키는 도금조와, 상기 도금조 내의 도금액을 빼내어 도금조로 복귀시키는 도금액 투석 라인과, 상기 도금액 투석 라인 내에 설치되고, 음이온 교환막을 이용한 투석에 의해 도금액으로부터 유리산을 제거하는 투석조와, 상기 도금액 중의 유리산 농도를 측정하는 유리산 농도 분석 장치와, 상기 유리산 농도 분석 장치에 의해 측정된 유리산 농도에 기초하여, 상기 도금액 투석 라인 내를 흐르는 도금액의 유량을 제어하는 제어부를 갖는다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

기판의 표면에 Sn 합금 도금막을 성막하는 도금 장치에 있어서,
 내부에 유지한 도금액 중에 불용성 애노드와 기판을 서로 대향시켜 침지시키는 도금조와,
 상기 도금조 내의 도금액을 빼내어 도금조로 복귀시키는 도금액 투석 라인과,
 상기 도금액 투석 라인 내에 설치되고, 음이온 교환막을 이용한 투석에 의해 도금액으로부터 유리산을 제거하는 투석조와,
 상기 도금액 중의 유리산 농도를 측정하는 유리산 농도 분석 장치와,
 상기 유리산 농도 분석 장치에 의해 측정된 유리산 농도에 기초하여, 상기 도금액 투석 라인 내를 흐르는 도금액의 유량을 제어하는 제어부를 갖는 것을 특징으로 하는, 도금 장치.

청구항 2

제1항에 있어서, 도금 처리 중에 상기 도금조 내의 도금액을 빼내어 도금조로 복귀시켜 순환시키는 도금액 순환 라인을 구비하고,
 상기 도금액 투석 라인은, 상기 도금액 순환 라인에 접속되어 있는 것을 특징으로 하는, 도금 장치.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 제어부는, 도금액의 유리산 농도가 60~250g/L로 되도록, 상기 도금액 투석 라인 내를 흐르는 도금액의 유량을 제어하는 것을 특징으로 하는, 도금 장치.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 도금조와 상기 투석조 사이에 위치하는 도금액량 조정 기구를 상기 도금액 투석 라인에 설치하고, 상기 제어부는, 상기 투석조의 음이온 교환막의 단위 m^2 로 나타낸 유효 막 면적을 단위 L/h로 나타낸 도금액의 유량으로 나눈 계수가 0.3~0.7로 되도록, 상기 도금액량 조정 기구를 제어하는 것을 특징으로 하는, 도금 장치.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 투석조에는, 내부에 수량 조정 기구를 설치한 급수 라인이 접속되고, 상기 제어부는, 상기 급수 라인을 통과하여 상기 투석조 내에 공급되는 물의 유량이, 상기 도금액 투석 라인을 통과하여 상기 투석조 내에 공급되는 도금액의 유량의 30%~100%로 되도록, 상기 수량 조정 기구를 제어하는 것을 특징으로 하는, 도금 장치.

청구항 6

기판의 표면에 Sn 합금 도금막을 성막하는 도금 장치에 있어서,
 내부에 유지한 도금액 중에 불용성 애노드와 기판을 서로 대향시켜 침지시키는 도금조와,
 상기 도금조 내의 도금액을 빼내어 도금조로 복귀시키는 도금액 투석 라인과,
 상기 도금액 투석 라인 내에 설치되고, 음이온 교환막을 이용한 투석에 의해 도금액으로부터 유리산을 제거하는 투석조와,
 도금조 내의 도금액에 인가된 전기량의 적산값에 기초하여, 상기 도금액 투석 라인 내를 흐르는 도금액의 유량을 제어하는 제어부를 갖는 것을 특징으로 하는, 도금 장치.

청구항 7

제6항에 있어서, 도금 처리 중에 상기 도금조 내의 도금액을 빼내어 도금조로 복귀시켜 순환시키는 도금액 순환

라인을 구비하고,

상기 도금액 투석 라인은, 상기 도금액 순환 라인에 접속되어 있는 것을 특징으로 하는, 도금 장치.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 제어부는, 도금액의 유리산 농도가 60~250g/L로 되도록, 상기 도금액 투석 라인 내를 흐르는 도금액의 유량을 제어하는 것을 특징으로 하는, 도금 장치.

청구항 9

제6항에 있어서, 상기 도금조와 상기 투석조 사이에 위치하는 도금액량 조정 기구를 상기 도금액 투석 라인에 설치하고, 상기 제어부는, 상기 투석조의 음이온 교환막의 단위 m²로 나타낸 유효 막 면적을 단위 L/h로 나타낸 도금액의 유량으로 나눈 계수가 0.3~0.7로 되도록, 상기 도금액량 조정 기구를 제어하는 것을 특징으로 하는, 도금 장치.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 투석조에는, 내부에 수량 조정 기구를 설치한 급수 라인이 접속되고, 상기 제어부는, 상기 급수 라인을 통과하여 상기 투석조 내에 공급되는 물의 유량이, 상기 도금액 투석 라인을 통과하여 상기 투석조 내에 공급되는 도금액의 유량의 30%~100%로 되도록, 상기 수량 조정 기구를 제어하는 것을 특징으로 하는, 도금 장치.

청구항 11

도금액 중에 서로 대향시켜 침지시킨 불용성 애노드와 기관 표면 사이에 전압을 인가하여 상기 표면이 Sn 합금으로 이루어지는 도금막을 형성하고,

상기 도금조 내의 도금액 중의 유리산 농도를 유리산 농도 분석 장치에 의해 측정하고,

상기 도금조 내의 도금액을 도금액 투석 라인을 통해 빼내어, 상기 도금액을 상기 도금조로 복귀시키고,

상기 유리산 농도 분석 장치에 의해 측정된 유리산 농도에 기초하여, 상기 도금액 투석 라인 내를 흐르는 도금액의 유량을 제어하면서, 음이온 교환막을 구비한 투석조에 의해, 상기 도금액 투석 라인 내를 흐르는 도금액으로부터 유리산을 제거하는 것을 특징으로 하는, 도금액 관리 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 도금액의 유리산 농도가 60~250g/L로 되도록 상기 도금액 투석 라인 내를 흐르는 도금액의 유량을 제어하는 것을 특징으로 하는, 도금액 관리 방법.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 도금조와 상기 투석조 사이에 위치하는 도금액량 조정 기구를 상기 도금액 투석 라인에 설치하고, 상기 투석조의 음이온 교환막의 단위 m²로 나타낸 유효 막 면적을 단위 L/h로 나타낸 도금액의 유량으로 나눈 계수가 0.3~0.7로 되도록, 상기 도금액량 조정 기구를 제어하는 것을 특징으로 하는, 도금액 관리 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 투석조에는, 내부에 수량 조정 기구를 설치한 급수 라인이 접속되고, 상기 급수 라인을 통과하여 상기 투석조 내에 공급되는 물의 유량이, 상기 도금액 투석 라인을 통과하여 상기 투석조 내에 공급되는 도금액의 유량의 30%~100%로 되도록, 상기 수량 조정 기구를 제어하는 것을 특징으로 하는, 도금액 관리 방법.

청구항 15

도금액 중에 서로 대향시켜 침지시킨 불용성 애노드와 기관 표면 사이에 전압을 인가하여 상기 표면이 Sn 합금으로 이루어지는 도금막을 형성하고,

상기 도금조 내의 도금액을 도금액 투석 라인을 통해 빼내어, 상기 도금액을 상기 도금조로 복귀시키고,

상기 도금조 내의 도금액에 인가된 전기량의 적산값에 기초하여, 상기 도금액 투석 라인 내를 흐르는 도금액의 유량을 제어하면서, 음이온 교환막을 구비한 투석조에 의해, 상기 도금액 투석 라인 내를 흐르는 도금액으로부터 유리산을 제거하는 것을 특징으로 하는, 도금액 관리 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 도금액의 유리산 농도가 60~250g/L로 되도록, 상기 도금액 투석 라인 내를 흐르는 도금액의 유량을 제어하는 것을 특징으로 하는, 도금액 관리 방법.

청구항 17

제15항에 있어서, 상기 도금조와 상기 투석조 사이에 위치하는 도금액량 조정 기구를 상기 도금액 투석 라인에 설치하고, 상기 투석조의 음이온 교환막의 단위 m²로 나타낸 유효 막 면적을 단위 L/h로 나타낸 도금액의 유량으로 나눈 계수가 0.3~0.7로 되도록, 상기 도금액량 조정 기구를 제어하는 것을 특징으로 하는, 도금액 관리 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 투석조에는, 내부에 수량 조정 기구를 설치한 급수 라인이 접속되고, 상기 급수 라인을 통과하여 상기 투석조 내에 공급되는 물의 유량이, 상기 도금액 투석 라인을 통과하여 상기 투석조 내에 공급되는 도금액의 유량의 30%~100%로 되도록, 상기 수량 조정 기구를 제어하는 것을 특징으로 하는, 도금액 관리 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 예를 들어 무연(Pb-free)이며, 솔더링성이 양호한 Sn-Ag 등의 Sn 합금으로 이루어지는 도금막을 기판 표면에 성막하는 데 사용되는 도금 장치 및 상기 도금 장치에서 사용되는 도금액을 관리하는 도금액 관리 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 전기 도금으로 기판 표면에 성막한 Sn-Ag 등의 Sn 합금으로 이루어지는 도금막을, 무연의 뿔납 범프에 사용하는 것이 알려져 있다. 이 Sn 합금 도금에 있어서는, 전극으로서 불용성 애노드가 일반적으로 사용되고, 도금액 중에 서로 대향시켜 침지시킨 불용성 애노드와 기판 표면 사이에 전압을 인가하여 상기 표면에 Sn 합금 도금막을 성막하도록 하고 있다. Sn-Ag 외에, Sn-Cu, Sn-Bi 등의 Sn 합금 도금에 있어서도, 일반적으로 전극으로서 불용성 애노드가 사용된다.

[0003] Sn 합금 도금, 예를 들어 Sn-Ag 도금을 연속해서 행하는 경우에는, 도금액으로서, Sn 이온(Sn²⁺)과 수용성의 염 또는 착체를 형성하는 산 또는 착화제와의 염 또는 착체, 예를 들어 메탄술폰산 주석과, Ag 이온(Ag⁺)과 수용성의 염 또는 착체를 형성하는 산 또는 착화제와의 염 또는 착체, 예를 들어 메탄술폰산 은을 성분으로서 포함하는 도금액을 사용하고, 도금 처리의 진행에 수반하여 소비된 금속 이온(Sn 이온이나 Ag 이온)을 보급(補給)하기 위해, 도금액에 이들의 염 또는 착체를 공급하는 것이 알려져 있다(일본 특허 제4698904호 공보 참조).

[0004] 이러한 금속 이온의 보급 방법에서는, 도금 처리의 진행에 수반하여, 금속 이온과 유리산, 예를 들어 메탄술폰산이 서로 분리되어, 금속 이온은 도금에 의해 소비되므로, 도금액의 유리산 농도가 서서히 증가한다. 이로 인해, 도금액의 일부를 취출하여, 이온 교환 수지법, 전기 투석법, 확산 투석법 등으로 도금액 중의 유리산을 제거하는 것이 제안되어 있다(일본 특허 출원 공개 평1-312099호 공보 참조).

[0005] 불용성 애노드를 사용하는 전기 도금에 있어서, 도금액을 확산 투석에 의해 순환 처리하여 도금액 중의 유리산을 제거하여, 도금액의 pH를 조정하도록 한 것(일본 특허 출원 공개 소57-29600호 공보 참조)이 제안되어 있다. 또한, 전해조나 투석조의 액의 공급의 최적화를 도모하도록 하거나(일본 특허 출원 공개 소59-28584호 공보 참조), 확산 투석을 이용한 산 회수에 있어서, 원액의 흐름 방향과 물의 흐름 방향을 역방향으로 하는 것(일본

특허 출원 공개 평9-75681호 공보 참조)이 제안되어 있다.

[0006] 일본 특허 출원 공개 소57-29600호 공보에 기재된 발명은, 도금액의 유리산 농도를 측정하는 일 없이, 투석 처리에 의해 도금액 중의 유리산을 제거하여, 도금액의 pH를 조정하도록 하고 있다. 이로 인해, 금속 이온을 보급하면서, 도금 처리를 연속적으로 행해 가면, 유리산의 제거량이 지나치게 많아 도금액의 유리산 농도가 지나치게 낮아지거나, 유리산의 제거량이 지나치게 적어 도금액의 유리산 농도가 지나치게 높아지는 경우가 있다고 생각된다. 이와 같이, 유리산 농도가 지나치게 낮아지거나, 지나치게 높아진 도금액을 사용하여 도금 처리를 행하면, 도금 처리에 의해 성막되는 도금막의 외관이나 막 두께의 면내 균일성이 나빠져, 도금액을 폐기할 필요가 발생하여, 비용 상승으로 연결되어 버린다. 이것은, 다른 선행 기술에 있어도 마찬가지이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기 사정에 비추어 이루어진 것으로, 도금액의 유리산 농도를 바람직한 범위 내로 조정함으로써, 도금액의 보다 장시간에 걸쳐 사용을 가능하게 한 도금 장치 및 도금액 관리 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 형태는, 기관의 표면에 Sn 합금 도금막을 성막하는 도금 장치에 있어서, 내부에 유지한 도금액 중에 불용성 애노드와 기관을 서로 대향시켜 침지시키는 도금조와, 상기 도금조 내의 도금액을 빼내어 도금조로 복귀시키는 도금액 투석 라인과, 상기 도금액 투석 라인 내에 설치되고, 음이온 교환막을 이용한 투석에 의해 도금액으로부터 유리산을 제거하는 투석조와, 상기 도금액 중의 유리산 농도를 측정하는 유리산 농도 분석 장치와, 상기 유리산 농도 분석 장치에 의해 측정된 유리산 농도에 기초하여, 상기 도금액 투석 라인 내를 흐르는 도금액의 유량을 제어하는 제어부를 갖는 것을 특징으로 한다.

[0009] 본 발명의 다른 형태는, 기관의 표면에 Sn 합금 도금막을 성막하는 도금 장치에 있어서, 내부에 유지한 도금액 중에 불용성 애노드와 기관을 서로 대향시켜 침지시키는 도금조와, 상기 도금조 내의 도금액을 빼내어 도금조로 복귀시키는 도금액 투석 라인과, 상기 도금액 투석 라인 내에 설치되고, 음이온 교환막을 이용한 투석에 의해 도금액으로부터 유리산을 제거하는 투석조와, 도금조 내의 도금액에 인가된 전기량의 적산값에 기초하여, 상기 도금액 투석 라인 내를 흐르는 도금액의 유량을 제어하는 제어부를 갖는 것을 특징으로 한다.

[0010] 본 발명의 또 다른 형태는, 도금액 중에 서로 대향시켜 침지시킨 불용성 애노드와 기관 표면 사이에 전압을 인가하여 상기 표면이 Sn 합금으로 이루어지는 도금막을 형성하고, 상기 도금조 내의 도금액 중의 유리산 농도를 유리산 농도 분석 장치에 의해 측정하고, 상기 도금조 내의 도금액을 도금액 투석 라인을 통해 빼내어, 상기 도금액을 상기 도금조로 복귀시키고, 상기 유리산 농도 분석 장치에 의해 측정된 유리산 농도에 기초하여, 상기 도금액 투석 라인 내를 흐르는 도금액의 유량을 제어하면서, 음이온 교환막을 구비한 투석조에 의해, 상기 도금액 투석 라인 내를 흐르는 도금액으로부터 유리산을 제거하는 것을 특징으로 하는 도금액 관리 방법이다.

[0011] 본 발명의 또 다른 형태는, 도금액 중에 서로 대향시켜 침지시킨 불용성 애노드와 기관 표면 사이에 전압을 인가하여 상기 표면이 Sn 합금으로 이루어지는 도금막을 형성하고, 상기 도금조 내의 도금액을 도금액 투석 라인을 통해 빼내어, 상기 도금액을 상기 도금조로 복귀시키고, 상기 도금조 내의 도금액에 인가된 전기량의 적산값에 기초하여, 상기 도금액 투석 라인 내를 흐르는 도금액의 유량을 제어하면서, 음이온 교환막을 구비한 투석조에 의해, 상기 도금액 투석 라인 내를 흐르는 도금액으로부터 유리산을 제거하는 것을 특징으로 하는 도금액 관리 방법이다.

발명의 효과

[0012] 본 발명에 따르면, 도금액의 유리산 농도의 분석값이나 도금조 내의 도금액에 인가한 전기량의 적산값에 기초하여, 투석조에 공급되어 유리산이 제거되는 도금액의 유량을 제어함으로써, 도금액의 유리산 농도를 바람직한 범위 내로 조정하면서 도금 처리를 행할 수 있고, 이에 의해 외관이나 막 두께의 면내 균일성이 양호한 도금막을 보다 장시간에 걸쳐 안정적으로 성막하여, 도금액의 수명을 연장시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0013] 도 1은 본 발명의 실시 형태의 도금 장치를 도시하는 개요도.
- 도 2는 도 1에 도시하는 기관 홀더의 개략을 도시하는 사시도.
- 도 3은 도 1에 도시하는 기관 홀더의 평면도.
- 도 4는 도 1에 도시하는 기관 홀더의 우측면도.
- 도 5는 도 4의 A부 확대도.
- 도 6은 본 발명의 다른 실시 형태의 도금 장치를 도시하는 개요도.
- 도 7은 본 발명의 또 다른 실시 형태의 도금 장치를 도시하는 개요도.
- 도 8은 도금액의 투석 처리를 행하면서 도금 처리를 행한 경우와, 도금액의 투석 처리를 행하지 않고 도금 처리를 행한 경우에 있어서의, 도금액에 인가한 전기량의 적산값(Ah/L)과 유리산 농도(g/L)의 관계를 나타내는 그래프.
- 도 9는 도금액의 투석 처리를 행하면서 도금 처리를 행한 경우와, 도금액의 투석 처리를 행하지 않고 도금 처리를 행한 경우에 있어서의, 도금액에 인가한 전기량의 적산값(Ah/L)과 범프의 높이(도금막의 막 두께)의 기관 면내 균일성(%)의 관계를 나타내는 그래프.
- 도 10은 도금액의 투석 처리를 행하면서 도금 처리를 행한 경우에 있어서의, 도금액에 인가한 전기량의 적산값의 증가에 수반되는 범프의 단면 형상의 변화를 모식적으로 도시하는 도면.
- 도 11은 도금액의 투석 처리를 행하지 않고 도금 처리를 행한 경우에 있어서의, 도금액에 인가한 전기량의 적산값의 증가에 수반되는 범프의 단면 형상의 변화를 모식적으로 도시하는 도면.
- 도 12는 투석조에서 도금액의 투석 처리를 행하면서 도금 처리를 행한 경우에 있어서의, 음이온 교환막의 유효막 면적 $A(\text{m}^2)$ 를 투석조에 공급되는 도금액의 유량 $v(\text{L/h})$ 로 나눈 계수 $a(=A/v)$ 와 유리산 제거율(%)의 관계를 나타내는 그래프.
- 도 13은 투석조에 공급되는 물의 유량을 일정하게 한 경우에 있어서의, 투석조에 공급되는 물의 유량 $V(\text{L/h})$ 와 투석조에 공급되는 도금액의 유량 $v(\text{L/h})$ 의 비(V/v)와 유리산 제거율(%)의 관계를 나타내는 그래프.
- 도 14는 투석조에 공급되는 도금액의 유량을 일정하게 한 경우에 있어서의, 투석조에 공급되는 물의 유량 $V(\text{L/h})$ 와 투석조에 공급되는 도금액의 유량 $v(\text{L/h})$ 의 비(V/v)와 유리산 제거율(%)의 관계를 나타내는 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 이하, 본 발명의 실시 형태에 대해 도면을 참조하여 설명한다. 이하의 예에서는, Sn 이온(Sn^{2+})의 공급원으로서 메탄술폰산 주석 용액을, Ag 이온(Ag^+)의 공급원으로서 메탄술폰산 은 용액을 각각 사용한 도금액을 이용하여, 기관의 표면이 Sn-Ag 합금으로 이루어지는 도금막을 형성하도록 하고 있다. 또한, 도 1 내지 도 7에 있어서, 동일 또는 상당하는 부재에는 동일한 부호를 붙여, 중복된 설명을 생략한다.
- [0015] 도 1은, 본 발명의 실시 형태의 도금 장치를 도시하는 개요도이다. 도 1에 도시하는 바와 같이, 이 도금 장치는, 내부에 도금액(Q)을 유지하는 도금조(10)와, 예를 들어 티탄으로 이루어지는 불용성 애노드(12)를 보유 지지하여 도금조(10)의 도금액(Q)에 침지시켜 소정의 위치에 배치하는 애노드 홀더(14)와, 기관(W)을 착탈 가능하게 보유 지지하여 도금조(10)의 도금액(Q)에 침지시켜 불용성 애노드(12)와 대향하는 소정의 위치에 배치하는 기관 홀더(16)를 구비하고 있다.
- [0016] 도금 처리시에, 불용성 애노드(12)는, 도금 전원(18)의 양극(陽極)에 접속되고, 기관(W)의 표면에 형성된 시드층 등의 도전층(도시하지 않음)은, 도금 전원(18)의 음극(陰極)에 접속되고, 이에 의해 도전층의 표면에 Sn-Ag 합금으로 이루어지는 도금막이 형성된다. 이 도금막은, 예를 들어 무연의 땀납 범프에 사용된다.
- [0017] 도금조(10)는, 도금액(Q)을 내부에 저류하는 내조(20)와, 이 내조(20)를 포위하는 오버플로우조(22)를 갖고, 내조(20)의 상단부를 오버플로우한 도금액(Q)은, 오버플로우조(22) 내로 유입된다. 오버플로우조(22)의 저부에는, 펌프(24), 열교환기(온도 조절기)(26), 필터(28) 및 유량계(30)를 개재 장착한 도금액 순환 라인(32)의 일단부가 접속되고, 이 도금액 순환 라인(32)의 타단부는, 도금액 복귀관(34)을 통해 내조(20)의 저부에 접속되어 있다.

- [0018] 도금조(10)의 내부에는, 불용성 애노드(12)와 도금조(10) 내에 배치되는 기관 홀더(16) 사이에 위치하여, 도금조(10) 내의 전위 분포를 조정하는 조정판(레귤레이션 플레이트)(36)이 배치되어 있다. 조정판(36)은, 본 예에서는, 재질로서, 유전체인 염화비닐을 사용하고 있고, 전장(電場)의 확대를 충분히 제한할 수 있는 크기의 중앙 구멍(36a)을 갖고 있다. 조정판(36)의 하단부는, 도금조(10)의 바닥판에 도달해 있다.
- [0019] 도금조(10)의 내부에는, 도금조(10) 내에 배치되는 기관 홀더(16)와 조정판(36) 사이에 위치하여, 연직 방향으로 연장되고, 기관(W)과 평행하게 왕복 운동하여, 기관 홀더(16)와 조정판(36) 사이의 도금액(Q)을 교반하는 교반구로서의 교반 퍼들(38)이 배치되어 있다. 도금 중에 도금액(Q)을 교반 퍼들(교반구)(38)로 교반함으로써, 충분한 이온을 기관(W)의 표면에 균일하게 공급할 수 있다.
- [0020] 도금액 순환 라인(32)의 도금액 복귀관(34)에는, 내부에 음이온 교환막(40)을 내장한 투석조(42)에 도금액(Q)을 공급하는 도금액 공급관(44)이 접속되고, 투석조(42)로부터 연장되는 도금액 배출관(46)은, 오버플로우조(22)의 정상부에 접속되어 있다. 이 도금액 공급관(44)과 도금액 배출관(46)에 의해, 도금액 순환 라인(32)에 접속되고, 상기 도금액 순환 라인(32)으로부터 도금액(Q)의 일부를 취출하여 순환시키는 도금액 투석 라인(48)이 구성되어 있다. 도금액 공급관(44)에는, 유량계(50) 및 도금액량 조정 기구로서의 도금액량 조정 밸브(52)가 개재 장착되어 있다. 투석조(42)에는, 이 내부에 물(순수)을 공급하는 급수 라인(54)이 접속되고, 이 급수 라인(54)에는, 유량계(56) 및 수량 조정 기구로서의 수량 조정 밸브(58)가 개재 장착되어 있다. 또한, 투석조(42)에는 액체 배출 라인(60)이 접속되어 있다.
- [0021] 이에 의해, 도금액 투석 라인(48) 내를 흐르는 도금액(Q)은, 투석조(42) 내로 공급되어, 음이온 교환막(40)을 이용한 투석에 의해 유리산(예를 들어, 메탄술폰산)이 제거된 후, 오버플로우조(22)로 복귀된다. 이 투석에 의해 도금액(Q)으로부터 제거된 유리산은, 급수 라인(54)을 통해 투석조(42) 내로 공급되는 물(순수)에 확산되어, 액체 배출 라인(60)으로부터 외부로 배출된다.
- [0022] 음이온 교환막(40)으로서, 예를 들어 AGC 엔지니어링(주)제의 DSV(유효 막 면적 0.0172m²)가 사용되고, 도금액의 투석량(유리산의 제거량)에 맞추어, 임의의 매수(예를 들어, 19매)의 음이온 교환막(40)이 투석조(42)에 내장된다.
- [0023] 도금액 순환 라인(32)의 도금액 복귀관(34)에는, 내부에 유리산 농도 분석 장치(62)를 개재 장착한 도금액 분석 라인(64)의 도금액 추출관(66)이 접속되고, 유리산 농도 분석 장치(62)로부터 연장되는 추출액 배출관(68)은, 오버플로우조(22)의 정상부에 접속되어 있다. 이에 의해, 도금액 순환 라인(32)을 순환하고 있는 도금액(Q)의 일부가 도금액 추출관(66)을 통해 추출되어 유리산 농도 분석 장치(62)로 보내지고, 유리산 농도 분석 장치(62)에서 도금액(Q)의 유리산 농도가 측정된 후, 오버플로우조(22)로 복귀된다.
- [0024] 오버플로우조(22)의 정상부에는, 보금액을 공급하는 보금액 공급 라인(69)이 접속되어 있다. 이 보금액 공급 라인(69)을 통해, 도금액이나 금속 이온, 즉, Sn 이온(Sn²⁺)의 공급원으로서 메탄술폰산 주석 용액이나 Ag 이온(Ag⁺)의 공급원으로서 메탄술폰산 은 용액이, 도금액 순환 라인(32)을 통해 순환하는 도금액(Q)에 보급된다.
- [0025] 유리산 농도 분석 장치(62)의 분석 결과(유리산 농도 분석값)나, 유량계(30, 50, 56)의 측정 결과는, 제어부(70)에 입력되어, 이 제어부(70)로부터의 출력에 의해, 도금액량 조정 밸브(도금액량 조정 기구)(52) 및 수량 조정 밸브(수량 조정 기구)(58)의 개방도가 조정되고, 이에 의해 도금액 투석 라인(48) 내를 흘러 투석조(42)로 공급되는 도금액(Q)의 유량 및 급수 라인(54) 내를 흘러 투석조(42)로 공급되는 물의 유량이 제어된다.
- [0026] 기관 홀더(16)는, 도 2 내지 도 5에 도시하는 바와 같이, 예를 들어 염화비닐제이며 직사각형 평판 형상인 제1 보유 지지 부재(고정 보유 지지 부재)(154)와, 이 제1 보유 지지 부재(154)에 힌지(156)를 통해 개폐 가능하게 장착한 제2 보유 지지 부재(가동 유지 부재)(158)를 갖고 있다. 또한, 본 예에서는, 제2 보유 지지 부재(158)를, 힌지(156)를 통해 개폐 가능하게 구성한 예를 나타내고 있지만, 예를 들어 제2 보유 지지 부재(158)를 제1 보유 지지 부재(154)에 대치한 위치에 배치하고, 이 제2 보유 지지 부재(158)를 제1 보유 지지 부재(154)를 향해 전진시켜 개폐하도록 해도 된다.
- [0027] 제2 보유 지지 부재(158)는, 베이스부(160)와 링 형상의 시일 홀더(162)를 갖는다. 시일 홀더(162)는 염화비닐 제로, 하기하는 압박 링(164)과의 미끄러짐을 좋게 하고 있다. 시일 홀더(162)의 상면에는, 기관 홀더(16)에 의해 기관(W)을 보유 지지하였을 때, 기관(W)의 표면 외주부에 압접하여 기관(W)과 제2 보유 지지 부재(158) 사이의 간극을 시일하는 기관측 시일 부재(166)가 장착되어 있다. 시일 홀더(162)의 제1 보유 지지 부재(154)와 대향하는 면에는, 기관측 시일 부재(166)의 외측 위치에서 제1 보유 지지 부재(154)에 압접하여 제1 보유 지지

부재(154)와 제2 보유 지지 부재(158) 사이의 간극을 시일하는 홀더측 시일 부재(168)가 장착되어 있다.

- [0028] 도 5에 도시하는 바와 같이, 기관측 시일 부재(166)는, 시일 홀더(162)와, 상기 시일 홀더(162)에 볼트 등의 체결구(169a)를 통해 장착되는 제1 고정 링(170a) 사이에 끼움 지지되어 시일 홀더(162)에 장착되고, 홀더측 시일 부재(168)는, 시일 홀더(162)와, 상기 시일 홀더(162)에 볼트 등의 체결구(169b)를 통해 장착되는 제2 고정 링(170b) 사이에 끼움 지지되어 시일 홀더(162)에 장착되어 있다.
- [0029] 제2 보유 지지 부재(158)의 시일 홀더(162)의 외주부에는 단차부가 설치되고, 이 단차부에, 압박 링(164)이 스페이서(165)를 통해 회전 가능하게 장착되어 있다. 또한, 압박 링(164)은, 시일 홀더(162)의 측면에 외측으로 돌출되도록 장착된 압박판(172)(도 3 참조)에 의해 탈출 불가능하게 장착되어 있다. 이 압박 링(164)은, 산이나 알칼리에 대해 내식성이 우수하고, 충분한 강성을 갖는, 예를 들어 티탄으로 구성되고, 스페이서(165)는 압박 링(164)이 원활하게 회전할 수 있도록 마찰 계수가 낮은 재료, 예를 들어 PTFE로 구성되어 있다.
- [0030] 압박 링(164)의 외측에 위치하고, 제1 보유 지지 부재(154)에는 내측으로 돌출되는 돌출부를 갖는 역 L자 형상의 클램퍼(174)가 압박 링(164)의 원주 방향을 따라 등간격으로 기립 설치되어 있다. 한편, 압박 링(164)의 원주 방향을 따른 클램퍼(174)와 대향하는 위치에는, 외측으로 돌출되는 돌기부(164b)가 설치되어 있다. 그리고, 클램퍼(174)의 내측 돌출부의 하면 및 압박 링(164)의 돌기부(164a)의 상면은, 압박 링(164)의 회전 방향을 따라 서로 역방향으로 경사지는 테이퍼면으로 되어 있다. 압박 링(164)의 원주 방향을 따른 복수 개소(예를 들어, 3개소)에는, 상방으로 돌출되는 작은 돌기(164a)가 설치되어 있다. 이에 의해, 회전 핀(도시하지 않음)을 회전시켜 작은 돌기(164a)를 옆으로부터 눌러 돌림으로써 압박 링(164)을 회전시킬 수 있다.
- [0031] 이에 의해, 제2 보유 지지 부재(158)를 개방한 상태에서, 제1 보유 지지 부재(154)의 중앙부에 기관(W)을 삽입하고, 힌지(156)를 통해 제2 보유 지지 부재(158)를 폐쇄하고, 압박 링(164)을 시계 방향으로 회전시켜, 압박 링(164)의 돌기부(164b)를 클램퍼(174)의 내측 돌출부의 내부에 미끄러져 들어가게 함으로써, 압박 링(164)과 클램퍼(174)에 각각 설치한 테이퍼면을 통해, 제1 보유 지지 부재(154)와 제2 보유 지지 부재(158)를 서로 체결하여 로크하고, 압박 링(164)을 반시계 방향으로 회전시켜 압박 링(164)의 돌기부(164b)를 역 L자 형상의 클램퍼(174)로부터 빠지게 함으로써 이 로크를 해제하도록 되어 있다. 그리고, 이와 같이 하여 제2 보유 지지 부재(158)를 로크하였을 때, 기관측 시일 부재(166)의 내주면측의 하방 돌출부 하단부가 기관 홀더(16)에 의해 보유 지지한 기관(W)의 표면 외주부에, 홀더측 시일 부재(168)의 외주측의 하방 돌출부 하단부가 제1 보유 지지 부재(154)의 표면에 각각 압접하고, 시일 부재(166, 168)를 균일하게 압박하여, 기관(W)과 제2 보유 지지 부재(158) 사이의 간극 및 제1 보유 지지 부재(154)와 제2 보유 지지 부재(158) 사이의 간극을 시일한다.
- [0032] 제1 보유 지지 부재(154)의 중앙부에는, 기관(W)의 크기에 맞추어 링 형상으로 돌출되고, 표면이 기관(W)의 외주부에 접촉하여 상기 기관(W)을 지지하는 지지면(180)으로 되는 돌조부(182)가 설치되어 있고, 이 돌조부(182)의 원주 방향을 따른 소정 위치에 오목부(184)가 형성되어 있다.
- [0033] 그리고, 도 3에 도시하는 바와 같이, 이 각 오목부(184) 내에, 핸드(190)에 설치한 외부 접점으로부터 연장되는 복수의 배선에 각각 접속한 복수(도시에서는 12개)의 도전체(전기 접점)(186)가 배치되어, 제1 보유 지지 부재(154)의 지지면(180) 상에 기관(W)을 적재하였을 때, 이 도전체(186)의 단부가 기관(W)의 측방에서 제1 보유 지지 부재(154)의 표면에 스프링성을 가진 상태로 노출되어, 도 5에 도시하는 전기 접점(188)의 하부에 접촉하도록 되어 있다.
- [0034] 도전체(186)에 전기적으로 접속되는 전기 접점(188)은, 볼트 등의 체결구(189)를 통해 제2 보유 지지 부재(158)의 시일 홀더(162)에 고착되어 있다. 이 전기 접점(188)은, 판 스프링 형상으로 형성되고, 기관측 시일 부재(166)의 외측에 위치하여, 내측에 판 스프링 형상으로 돌출되는 접점부를 갖고 있고, 이 접점부에 있어서, 그 탄성력에 의한 스프링성을 갖고 용이하게 굴곡되어, 제1 보유 지지 부재(154)와 제2 보유 지지 부재(158)로 기관(W)을 보유 지지하였을 때에, 전기 접점(188)의 접점부가, 제1 보유 지지 부재(154)의 지지면(180) 상에 지지된 기관(W)의 외주면에 탄성적으로 접촉하도록 구성되어 있다.
- [0035] 제2 보유 지지 부재(158)의 개폐는, 도시하지 않은 실린더와 제2 보유 지지 부재(158)의 자중에 의해 행해진다. 즉, 제1 보유 지지 부재(154)에는 관통 구멍(154a)이 형성되고, 관통 구멍(154a)을 통해 압박 막대로 제2 보유 지지 부재(158)의 시일 홀더(162)를 상방으로 밀어올림으로써 제2 보유 지지 부재(158)를 개방하고, 실린더 로드를 수축시킴으로써, 제2 보유 지지 부재(158)를 그 자중에 의해 폐쇄하도록 되어 있다.
- [0036] 기관 홀더(16)의 제1 보유 지지 부재(154)의 단부에는, 기관 홀더(16)를 반송하거나, 현수 지지할 때의 지지부로서 되는 한 쌍의 대략 T자 형상의 핸드(190)가 연결되어 있다.

- [0037] 본 예에서는, 유리산 농도 분석 장치(62)의 유리산 농도 분석값에 기초하여, 도금액량 조정 밸브(52) 및 수량 조정 밸브(58)의 개방도를 조정하여, 도금액 투석 라인(48) 내를 흘러 투석조(42)에 공급되어 유리산이 제거되는 도금액(Q)의 유량 및 급수 라인(54) 내를 흘러 투석조(42)에 공급되는 물의 유량을 제어함으로써, 도금 처리에 사용되는 도금액(Q)의 유리산 농도가, 예를 들어 바람직한 60~250g/L로 되도록 조정된다.
- [0038] 즉, 펌프(24)를 구동시켜, 도금액 순환 라인(32)을 통해, 도금조(10) 내의 도금액(Q)을 순환시킨 상태에서, 기관 홀더(16)로 보유 지지한 기관(W)을 도금조(10) 내에 소정의 위치에 배치하고, 불용성 애노드(12)를 도금 전원(18)의 양극에, 기관(W)의 표면에 형성된 시드층 등의 도전층을 도금 전원(18)의 음극에, 각각 접속하여, 기관(W)의 도금 처리를 개시한다. 이때, 도금액량 조정 밸브(52) 및 수량 조정 밸브(58)는 폐쇄되어 있다.
- [0039] 이와 같이, 도금액 순환 라인(32)을 통해 도금조(10) 내의 도금액(Q)을 순환시키면, 도금액 추출관(66)을 통해 도금액(Q)의 일부가 추출되어 유리산 농도 분석 장치(62)로 보내지고, 이 유리산 농도 분석 장치(62)에서 도금액(Q)의 유리산 농도 분석이, 예를 들어 1일에 수회 행해진다. 그리고, 이 분석 결과(유리산 농도 분석값)는, 제어부(70)에 입력된다.
- [0040] 제어부(70)는, 유리산 농도 분석 장치(62)의 분석 결과(유리산 농도 분석값)를 기초로, 도금 처리에 사용되는 도금액(Q)의 유리산 농도가, 예를 들어 60~250g/L로 되도록 도금액량 조정 밸브(52) 및 수량 조정 밸브(58)에 신호를 보내 도금액량 조정 밸브(52) 및 수량 조정 밸브(58)의 개방도를 조정한다. 즉, 도금액 투석 라인(48)을 통해 투석조(42)로 보내져 유리산(메탄술폰산)이 제거되는 도금액의 유량 및 이 유리산(메탄술폰산)의 제거에 사용되는 물의 유량을 제어함으로써, 도금 처리에 사용되는 도금액(Q)의 유리산 농도가, 예를 들어 60~250g/L로 되도록 한다. 이 도금액량 조정 밸브(52) 및 수량 조정 밸브(58)의 개방도는, 유리산 농도 분석 장치(62)에서 도금액(Q)의 유리산 농도 분석이 행해질 때마다 조정된다.
- [0041] 이와 같이, 유리산 농도 분석 장치(62)의 유리산 농도 분석값에 기초하여, 도금액으로부터 유리산을 제거하는 투석조(42)를 갖는 도금액 투석 라인(48) 내를 흐르는 도금액의 유량을 제어함으로써, 도금액의 유리산 농도를, 예를 들어 60~250g/L의 바람직한 범위 내로 조정하면서 도금 처리를 행할 수 있다.
- [0042] 본 실시 형태에 따르면, 도금액 순환 라인(32)을 통해 도금액을 순환시키면서, 도금액 투석 라인(48) 내를 흐르는 도금액의 유량을 제어하여 도금액으로부터 유리산을 제거할 수 있다.
- [0043] 여기에, 투석조(42)의 음이온 교환막(40)의 유효 막 면적 $A(m^2)$ 를, 도금액 투석 라인(48)을 통해 투석조(42)에 공급되는 도금액의 유량 $v(L/h)$ 로 나눈 계수 $a(=A/v)$ 가, 0.3~0.7($a=0.3\sim0.7$)로 되도록 도금액량 조정 밸브(52)의 개방도를 조정하는 것이 바람직하다. 또한, 급수 라인(54)을 통해 투석조(42) 내에 공급되는 물의 유량 $V(L/h)$ 가, 도금액 투석 라인(48)을 통해 투석조(42) 내에 공급되는 도금액의 유량 $v(L/h)$ 의 30%~100%($V/v=0.3\sim1$)로 되도록 수량 조정 밸브(58)의 개방도를 조정하는 것이 바람직하다.
- [0044] 또한, 이 예에서는, 도금조(10) 내의 도금액(Q)에 인가한 전기량의 적산값이 제어부(70)에서 계산된다. 여기서, 도금액(Q)에 인가한 전기량이라 함은, 도금 전원(18)의 양극으로부터 불용성 애노드(12), 도금액(Q), 기관(W)의 표면에 형성된 도전층을 거쳐서 도금 전원(18)의 음극으로 흐르는 전류와, 전류를 흘린 시간의 곱이며, 적산값이라 함은, 예를 들어 도금조(10)에 새로운 도금액(Q)을 넣고 나서 그 도금액(Q)을 폐기할 때까지의 사이에 도금액(Q)에 인가한 전기량의 총합이다. 도금액(Q)의 유리산은 도금액(Q)에 포함되는 금속 이온이 도금에 의해 소비되는 데 수반하여 발생하므로, 도금액(Q)에 인가한 전기량의 적산값을 유리산 농도 상승의 기준으로 할 수 있다. 따라서, 제어부(70)는 도금액(Q)에 인가한 전기량의 적산값에 기초하여, 도금 처리에 사용되는 도금액(Q)의 유리산 농도가, 예를 들어 60~250g/L로 되도록 도금액량 조정 밸브(52) 및 수량 조정 밸브(58)에 신호를 보내 도금액량 조정 밸브(52) 및 수량 조정 밸브(58)의 개방도를 조정할 수 있도록 되어 있다. 예를 들어, 소정량의 도금액(Q)을 사용하여 금속 이온을 보급하면서 도금 처리를 연속적으로 행하여, 도금액에 인가한 전기량의 적산값이 일정값에 도달하면, 도금액량 조정 밸브(52) 및 수량 조정 밸브(58)를 일정 개방도로 개방하여 투석 처리를 행하여, 유리산을 제거한다.
- [0045] 이와 같이, 도금조(10) 내의 도금액(Q)에 인가한 전기량의 적산값에 기초하여, 도금액으로부터 유리산을 제거하는 투석조(42)를 갖는 도금액 투석 라인(48) 내를 흐르는 도금액의 유량을 제어함으로써, 도금액의 유리산 농도를, 예를 들어 60~250g/L의 바람직한 범위 내로 조정하면서 도금 처리를 행할 수 있다.
- [0046] 이 예에서는, 유리산 농도 분석 장치(62)에서 분석된 유리산 농도 분석값 및 도금액(Q)에 인가한 전기량의 적산값 중 적어도 한쪽에 기초하여, 도금 처리에 사용되는 도금액(Q)의 유리산 농도가, 예를 들어 60~250g/L로 되도록, 제어부(70)는 도금액량 조정 밸브(52) 및 수량 조정 밸브(58)에 신호를 보내 도금액량 조정 밸브(52) 및

수량 조정 밸브(58)의 개방도를 조정하도록 하고 있다. 유리산 농도 분석 장치(62)에서 분석된 유리산 농도 분석값 및 도금액(Q)에 인가한 전기량의 적산값 중 한쪽에 의해 도금액량 조정 밸브(52) 및 수량 조정 밸브(58)를 제어하도록 해도 된다.

[0047] 또한, 도금액량 조정 밸브(52) 및 수량 조정 밸브(58) 대신에, 타이머를 통해 온·오프 제어되는 개폐 밸브를 각각 사용하여 도금액량 조정 기구 및 수량 조정 기구를 구성하여, 이 개폐 밸브를 갖는 도금액량 조정 기구 및 수량 조정 기구에 의해, 도금액 투석 라인(48) 내를 흘러 투석조(42)에 공급되는 도금액(Q)의 유량 및 급수 라인(54) 내를 흘러 투석조(42)에 공급되는 물의 유량을 제어하도록 해도 된다.

[0048] 도 6은, 본 발명의 다른 실시 형태의 도금 장치의 개요도이다. 본 예의 도 1에 도시하는 예와 다른 점은, 도금액 투석 라인(48)에, 도금액량 조정 밸브(52) 대신에, 도금액량 조정 기구로서의 개폐 밸브(80)와 제1 튜브 펌프(82)를 설치하고, 급수 라인(54)에, 수량 조정 밸브(58) 대신에, 수액량 조정 기구로서의 개폐 밸브(84)와 제2 튜브 펌프(86)를 설치하여, 도금액량 조정 기구로서의 개폐 밸브(80) 및 제1 튜브 펌프(82) 및 수액량 조정 기구로서의 개폐 밸브(84) 및 제2 튜브 펌프(86)를 제어부(70)에 의해 제어하도록 하고 있는 점에 있다.

[0049] 본 예에 따르면, 개폐 밸브(80)를 개방한 상태에서, 제1 튜브 펌프(82)를 제어부(70)에 의해 제어함으로써, 도금액 투석 라인(48) 내를 흐르는 도금액의 유량을 조정하고, 개폐 밸브(84)를 개방한 상태에서, 제2 튜브 펌프(86)를 제어부(70)에 의해 제어함으로써, 급수 라인(54) 내를 흐르는 물의 유량을 조정할 수 있다.

[0050] 도 7은, 본 발명의 또 다른 실시 형태의 도금 장치의 개요도이다. 본 예의 도 6에 도시하는 예와 다른 점은, 도금액 투석 라인(48)의 도금액 공급관(44)을, 도금액 순환 라인(32)의 도금액 복귀관(34)에 접속하는 대신에, 도금액 공급관(44)이 오버플로우조(22)의 저부로부터 연장되어 있는 점에 있다. 본 예에 따르면, 오버플로우조(22) 내에 유입되어 저류된 도금액(Q)의 일부를, 도금액 투석 라인(48)을 통해 투석조(42)에 공급하고, 투석조(42)에서 유리산을 제거한 후, 오버플로우조(22)로 복귀시킬 수 있다.

[0051] 도금액 중의 유리산(메탄술폰산)이 제거 가능한 것을 확인하기 위해, 음이온 교환막으로서, AGC 엔지니어링(주)제의 DSV(유효 막 면적 0.0172m²)를 사용하여, 음이온 교환막을 9매 내장한 투석조 단독으로 도금액의 유리산 제거 시험을 행하였다. 도금액의 투석조에의 공급 유량은 2.9ml/min, 순수의 투석조에의 공급 유량은 2.9ml/min이었다. 이로 인해, 투석조의 음이온 교환막의 유효 막 면적 A(m²)를, 투석조에 공급되는 도금액의 유량 v(L/h)로 나눈 계수 a(=A/v)는 0.9(a=A/v=0.9)이고, 투석조에 공급되는 물의 유량 V(L/h)는, 투석조에 공급되는 도금액의 유량 v(L/h)의 100%(V/v=1)이다.

[0052] 이 실험의 결과, 투석 전에 유리산 농도 242g/L였던 도금액은, 투석 후, 유리산 농도 45g/L의 도금액으로 되었다. 이에 의해, 유리산을 도금액으로부터 제거할 수 있는 것을 확인할 수 있었다. 그러나, 투석 후의 도금액은, 도금 처리에 적합하지 않을 정도로 탁하게 되어 있었다. 이것으로부터, 유리산 농도 60g/L 미만의 도금액은 도금 처리에 적합하지 않고, 도금액의 유리산 농도는 60g/L 이상이며, 바람직하게는 80g/L 이상이 바람직하다.

[0053] 다음에, 음이온 교환막의 면적을 줄인 투석조를 사용하여, 즉, 음이온 교환막으로서, AGC 엔지니어링(주)제의 DSV(유효 막 면적 0.0172m²)를 사용하여, 음이온 교환막을 5매 내장한 투석조 단독으로 도금액의 유리산 제거 시험을 행하였다. 도금액의 투석조에의 공급 유량은 2.9ml/min, 순수의 투석조에의 공급 유량은 1.7ml/min이었다. 이로 인해, 투석조의 음이온 교환막의 유효 막 면적 A(m²)를, 투석조에 공급되는 도금액의 유량 v(L/h)로 나눈 계수 a(=A/v)는 0.45(a=A/v=0.45)이고, 투석조에 공급되는 물의 유량 V(L/h)는, 투석조에 공급되는 도금액의 유량 v(L/h)의 59%(V/v=0.59)이다.

[0054] 이 실험의 결과, 투석 전에 유리산 농도 256g/L였던 도금액은, 투석 후, 유리산 농도 115g/L의 도금액으로 되었다.

[0055] 또한, 음이온 교환막을 5매 내장한 투석조에의 도금액의 공급 유량을 2.9ml/min으로 한 상태에서, 순수의 투석조에의 공급 유량을 1.7ml/min으로부터 1.23ml/min으로 변경하여 도금액의 유리산 제거 시험을 행하였다. 이로 인해, 투석조의 음이온 교환막의 유효 막 면적 A(m²)를, 투석조에 공급되는 도금액의 유량 v(L/h)로 나눈 계수 a(=A/v)는 0.45(a=A/v=0.45)이고, 투석조에 공급되는 물의 유량 V(L/h)는, 투석조에 공급되는 도금액의 유량 v(L/h)의 42%(V/v=0.42)이다.

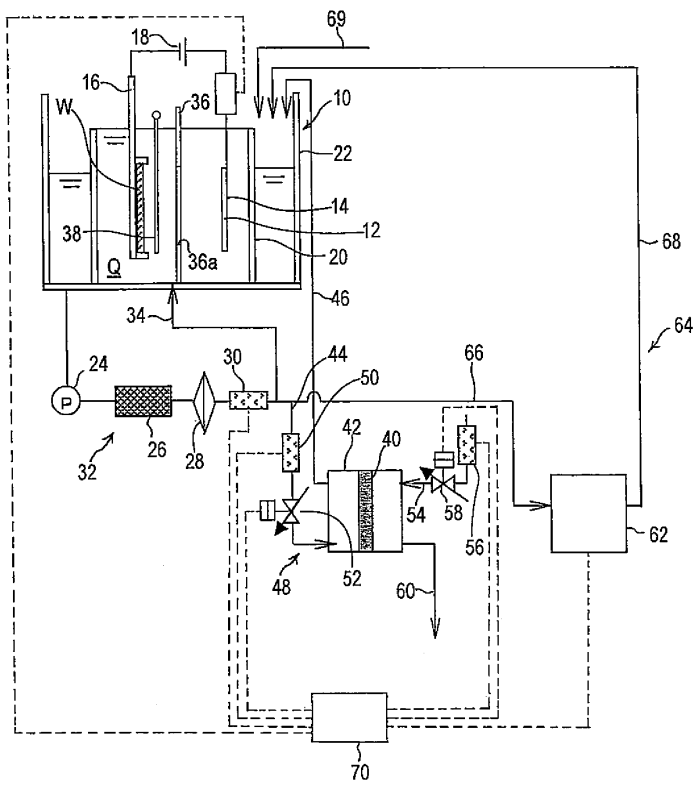
[0056] 이 실험의 결과, 투석 전에 유리산 농도 256g/L였던 도금액은, 투석 후, 유리산 농도 150g/L의 도금액으로 되었다. 이에 의해, 투석조에 공급되는 물의 유량을 감소시킴으로써, 유리산의 제거 효과가 감소하는 것을 알 수

(d)는, 도금액에 인가한 전기량의 적산값(Ah/L)이 100Ah/L일 때의 범프(도금막)의 단면 형상을 각각 모식적으로 도시하고 있다.

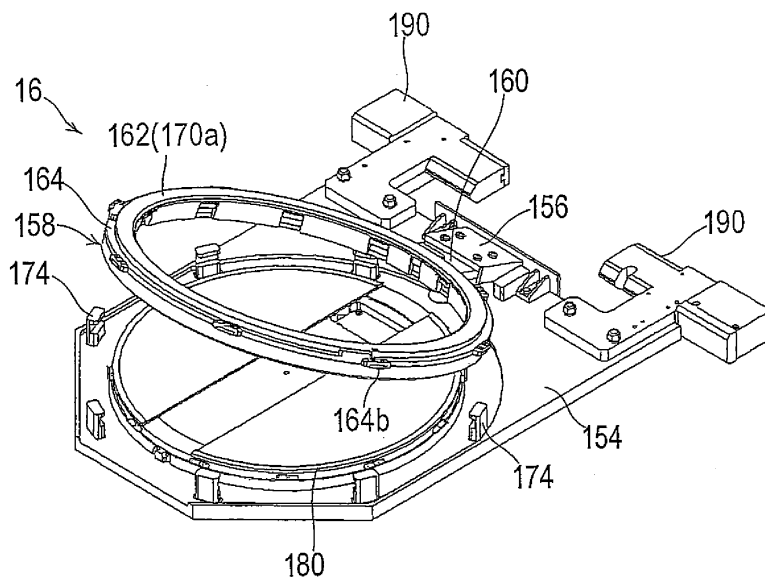
- [0066] 도 11의 (a) 내지 도 11의 (d)로부터, 도금액에 인가한 전기량의 적산값이 59Ah/L에 도달하면, 범프(도금막)의 표면이 거칠어지고, 도금액에 인가한 전기량의 적산값이 100Ah/L에 도달하면, 범프(도금막)의 표면이 상당히 거칠게 되어 버리는 것을 알 수 있다. 이와 같이, 범프(도금막)의 표면이 거칠어지는 것은, 유리산 농도의 증가에 수반하여, 막 중의 Ag가 저하되기 때문이라고 생각된다.
- [0067] 도 12는, 상기 음이온 교환막을 19매 내장한 투석조에서 도금액의 투석 처리(유리산 제거 처리)를 행한 경우에 있어서의, 도금 처리를 행하였을 때의 음이온 교환막의 유효 막 면적 $A(m^2)$ 를 투석조에 공급되는 도금액의 유량 $v(L/h)$ 로 나눈 계수 $a(=A/v)$ 와 유리산 제거율의 관계를 나타내는 그래프이다. 이때의 투석조에 공급되는 물의 유량은 6.3ml/min이다.
- [0068] 이 도 12로부터, 상기 계수 $a(=A/v)$ 가 0.3~0.7로 되도록 제어함으로써, 유리산 제거율을 약 30~65%의 적정값으로 할 수 있는 것을 알 수 있다. 이것은, 전술한 각 도금 장치에 있어도 마찬가지이며, 전술한 바와 같이, 투석조(42)의 음이온 교환막(40)의 유효 막 면적 $A(m^2)$ 를, 도금액 투석 라인(48)을 통해 투석조(42)에 공급되는 도금액의 유량 $v(L/h)$ 로 나눈 계수 $a(=A/v)$ 가 0.3~0.7($a=0.3\sim 0.7$)로 되도록 도금액량 조정 밸브(52)의 개방도를 조정함으로써, 유리산 제거율을 약 30~65%의 적정값으로 할 수 있다.
- [0069] 도 13 및 도 14는, 상기 음이온 교환막을 19매 내장한 투석조를 사용한 도금액의 투석 처리(유리산 제거 처리)를 행한 경우에 있어서의, 투석조에 공급되는 물의 유량 $V(L/h)$ 와 투석조에 공급되는 도금액의 유량 $v(L/h)$ 의 비(V/v)와 유리산 제거율의 관계를 나타내는 그래프이다. 도 13은, 투석조에 공급되는 물의 유량을 6.3ml/min으로 일정하게 하고, 투석조에 공급되는 도금액의 유량을 변화시키고 있다. 도 14는, 투석조에 공급되는 도금액 유량을 10.3ml/min으로 일정하게 하고, 투석조에 공급되는 물의 유량을 변화시키고 있다.
- [0070] 이 도 13 및 도 14로부터, 상기 비($=V/v$)가 0.3~1로 되도록 제어함으로써, 유리산 제거율을 약 30~65%의 적정값으로 할 수 있는 것을 알 수 있다. 이것은, 전술한 각 도금 장치에 있어도 마찬가지이며, 전술한 바와 같이, 급수 라인(54)을 통해 투석조(42) 내에 공급되는 물의 유량 $V(L/h)$ 가, 도금액 투석 라인(48)을 통해 투석조(42) 내에 공급되는 도금액의 유량 $v(L/h)$ 의 30%~100%($V/v=0.3\sim 1$)로 되도록 수량 조정 밸브(58)의 개방도를 조정함으로써, 유리산 제거율을 약 30~65%의 적정값으로 할 수 있다.
- [0071] 지금까지 본 발명의 일 실시 형태에 대해 설명하였지만, 본 발명은 상술한 실시 형태에 한정되지 않고, 그 기술적 사상의 범위 내에 있어서 여러 다른 형태로 실시되어도 되는 것은 물론이다.

도면

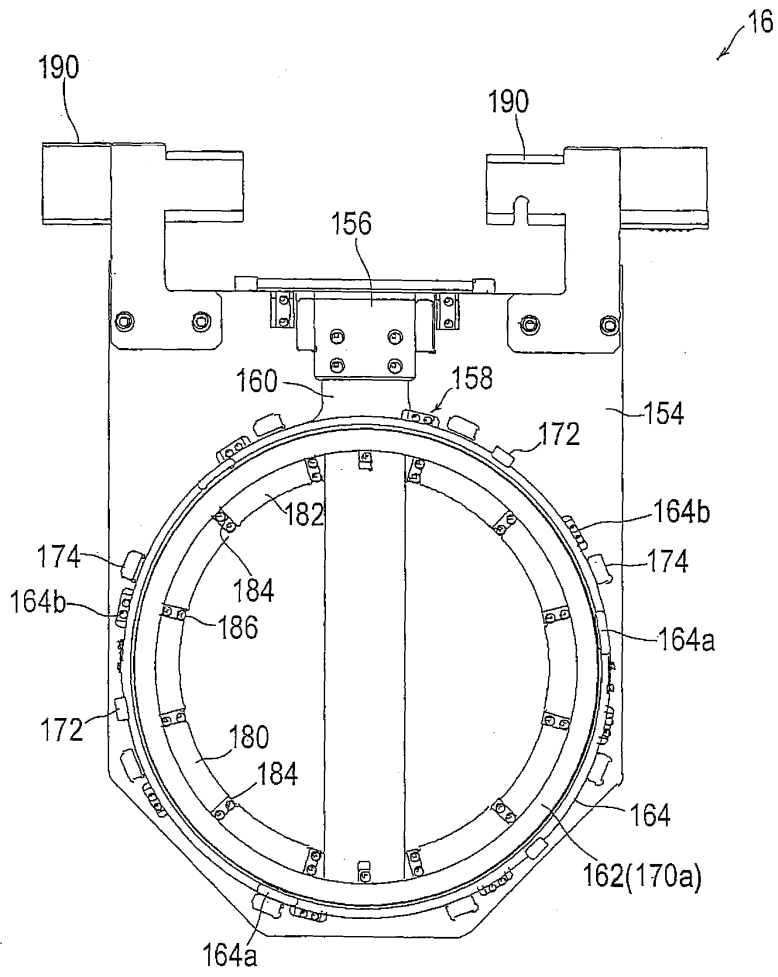
도면1



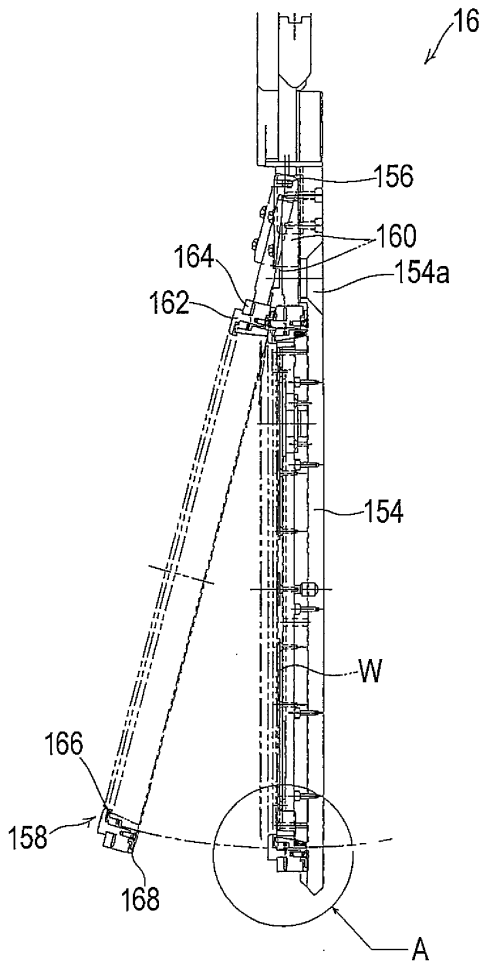
도면2



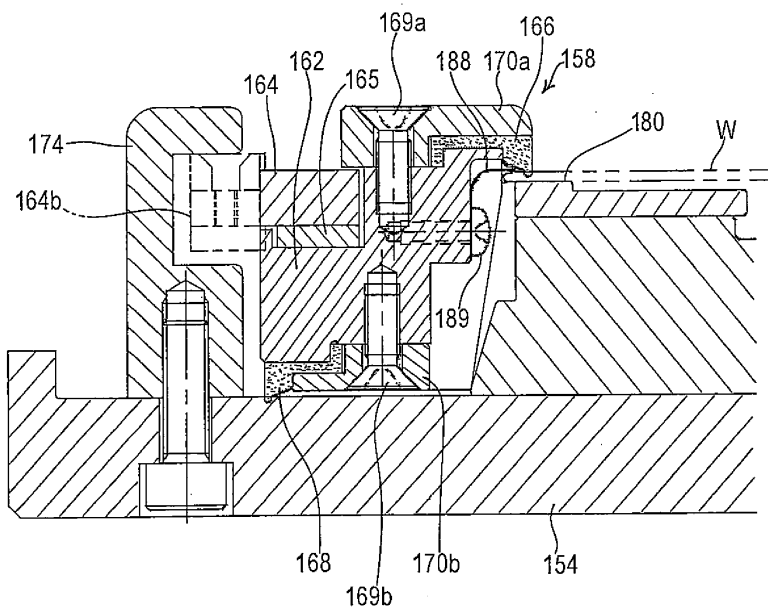
도면3



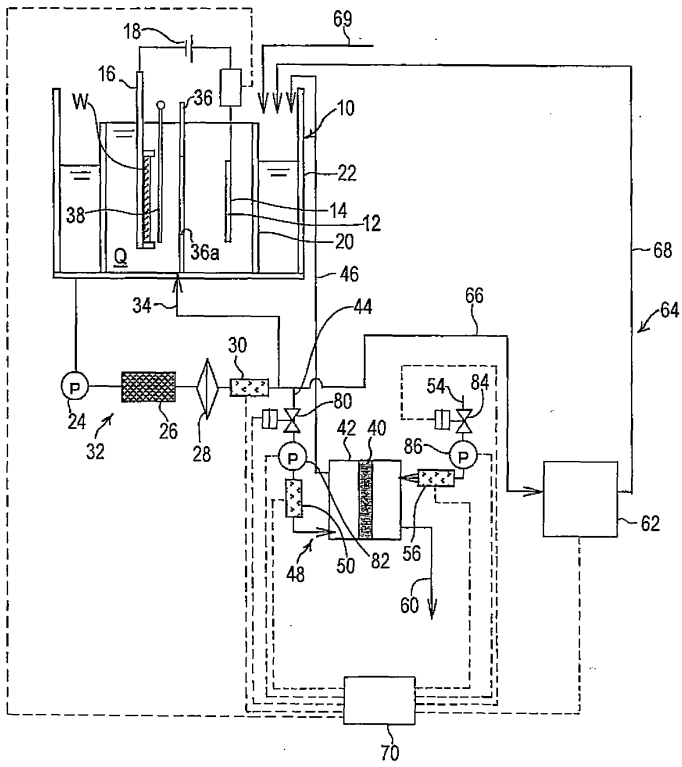
도면4



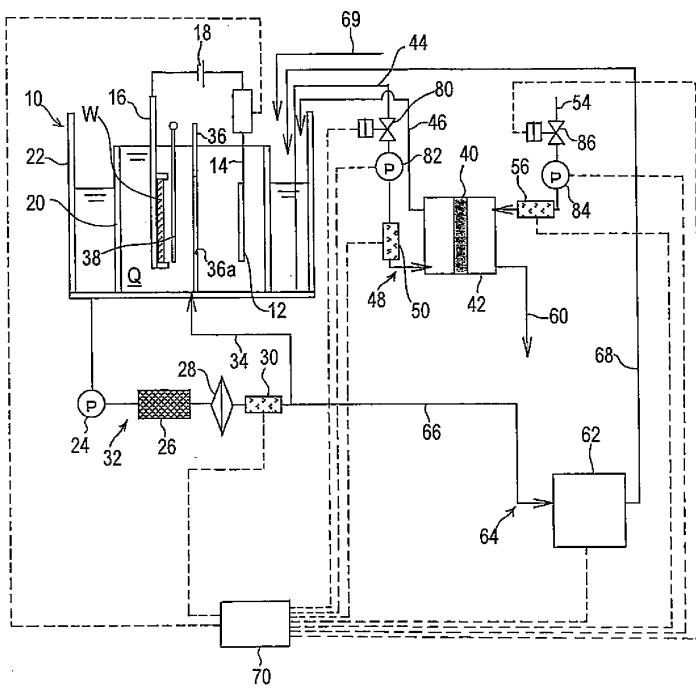
도면5



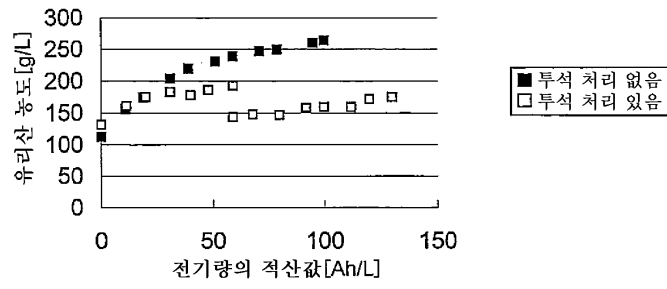
도면6



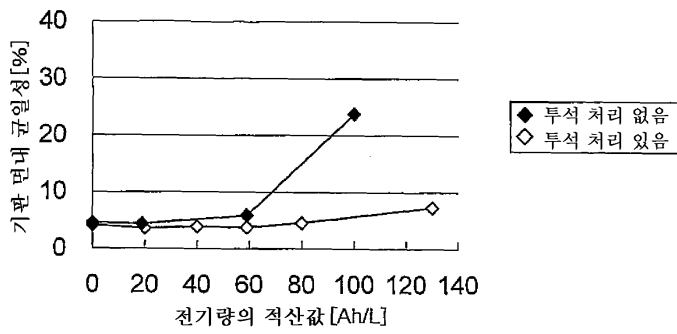
도면7



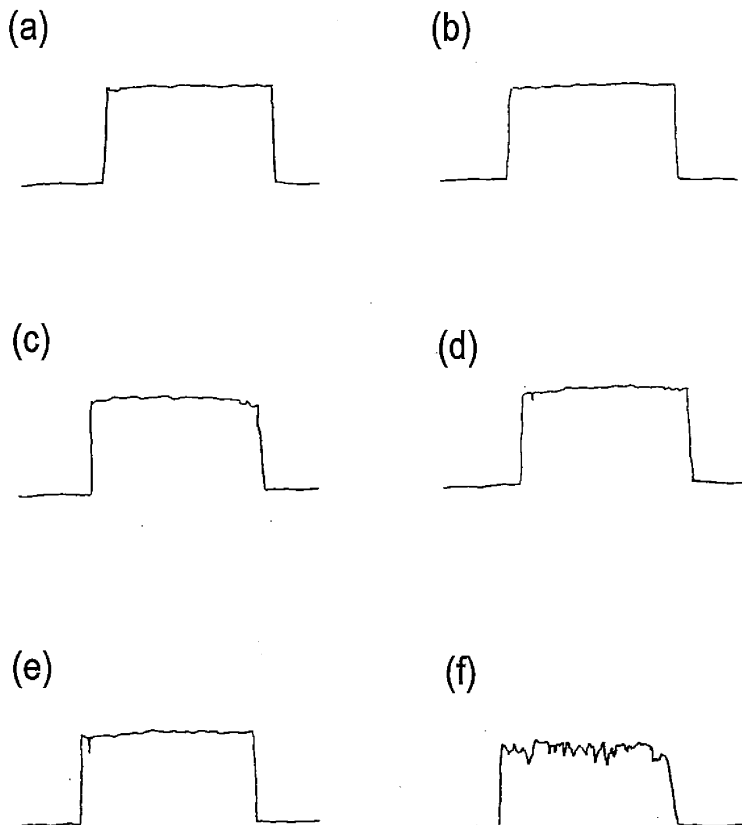
도면8



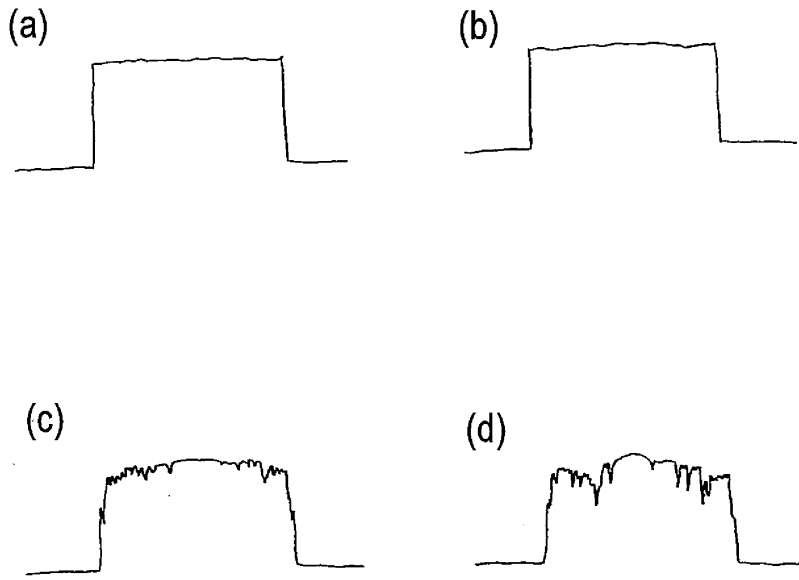
도면9



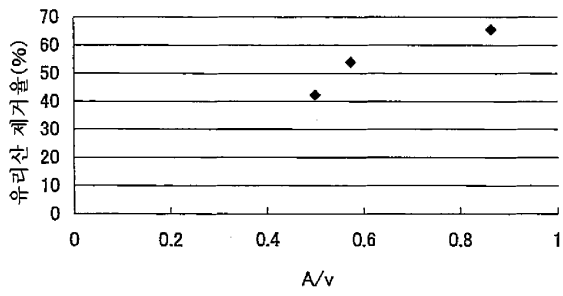
도면10



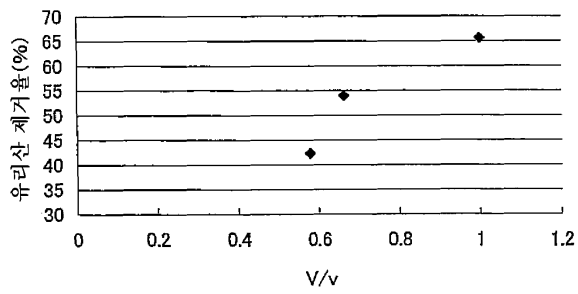
도면11



도면12



도면13



도면14

