



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0005773
(43) 공개일자 2016년01월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C25D 5/20 (2006.01) C23C 18/16 (2006.01)
C25D 15/00 (2006.01) C25D 21/10 (2006.01)
C25D 3/22 (2006.01) C25D 3/38 (2006.01)
C25D 3/56 (2006.01) C25D 5/50 (2006.01)
C25D 7/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C25D 5/20 (2013.01)
C23C 18/1662 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-7034902

(22) 출원일자(국제) 2014년05월09일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2015년12월08일

(86) 국제출원번호 PCT/GB2014/051431

(87) 국제공개번호 WO 2014/181127

국제공개일자 2014년11월13일

(30) 우선권주장

1308473.6 2013년05월10일 영국(GB)

(71) 출원인

더 로얄 민트 리미티드

영국 폰티클런 란트리산트 (우: 씨에프72 8
와이티)

(72) 발명자

제임스, 데이비드 매튜

영국 씨에프72 8와이티 폰티클런 란트리산트 더
로얄 민트 리미티드 (내)

토마스, 엘리스 리스

영국 씨에프72 8와이티 폰티클런 란트리산트 더
로얄 민트 리미티드 (내)

히버트, 길리엄

영국 씨에프72 8와이티 폰티클런 란트리산트 더
로얄 민트 리미티드 (내)

(74) 대리인

특허법인 남앤드남

전체 청구항 수 : 총 54 항

(54) 발명의 명칭 **물품의 도금**

(57) 요약

본 발명은 금속성 물품, 예를 들어 주화(coin)로서 사용되거나 이로 변환될 수 있는 금속성 디스크를 전기도금하는 것을 포함하지만 이로 제한되지 않는, 도금 분야에 관한 것이다. 본원에 기술된 본 발명의 구체에는 보안 목적을 위해 발광 입자가 검색될 수 있도록 도금된 금속성 층에 발광 입자를 도입한다.

(52) CPC특허분류

C25D 15/00 (2013.01)

C25D 21/10 (2013.01)

C25D 3/12 (2013.01)

C25D 3/22 (2013.01)

C25D 3/38 (2013.01)

C25D 3/562 (2013.01)

C25D 3/565 (2013.01)

C25D 5/50 (2013.01)

C25D 7/005 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

액체 매질, 물품 상에 금속성 층을 형성시키기에 적합한 전구체 종들, 및 액체 매질에 현탁되고 일부 또는 전부가 10 μm 이하의 직경을 갖는 복수의 발광 입자를 포함하는 도금 용액을 제공하고;

전구체 종들이 물품 상에 금속성 층을 형성시키고 금속성 층이 형성되는 동안 발광 입자가 금속성 층 내에 증착되도록, 도금 용액 내에서 물품을 도금하는 것을 포함하는, 물품을 도금하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 발광 입자가 ASTM UOP856-07에 따라 레이저 광 산란을 이용하여 측정하는 경우에 10 μm 이하의 D50 분포를 갖는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 발광 입자가 ASTM UOP856-07에 따라 레이저 광 산란을 이용하여 측정하는 경우에 0.5 μm 내지 1 μm 의 D50 분포를 갖는 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 물품이 도금 공정 동안 연속적으로 이동하는 그릇 내에 존재하는 동안에 도금이 수행되며, 도금 공정이 전기도금 공정인 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 발광 입자가 ASTM UOP856-07에 따라 레이저 광 산란을 이용하여 측정하는 경우에 10 μm 이하의 D50 분포를 가지며, 물품이 도금 공정 동안 연속적으로 이동하는 그릇 내에 존재하는 동안에 도금이 수행되며, 도금 공정이 전기도금 공정인 방법.

청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서, 그릇이 전체 도금 기간 동안 일정한 속도로 회전하는 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 물품이 도금 용액의 용기 내에 배치되어 있는 그릇 내에 존재하는 동안 도금이 수행되며, 도금 용액이 도금 전 및/또는 동안에, 도금 용액의 용기에서 도금 용액을 교반하는 교반 유닛으로 순환되고, 이후에 도금 용액의 용기로 되돌아가게 되는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 그릇이 도금 공정 동안 연속적으로 이동하는 동안 도금이 수행되며, 도금 공정이 전기도금 공정인 방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 발광 입자가 ASTM UOP856-07에 따라 레이저 광 산란을 이용하여 측정하는 경우에 10 μm 이하의 D50 분포를 가지며, 그릇이 도금 공정 동안 연속적으로 이동하는 동안 도금이 수행되며, 도금 공정이 전기도금 공정인 방법.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 그릇이 전체 도금 기간 동안 일정한 속도로 회전하는 방법.

청구항 11

제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 교반 유닛이 원심분리 펌프이거나 이를 포함하는 방법.

청구항 12

제7항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 교반이 교반 유닛에서 도금 용액 내에서의 임펠러(impeller)를 5 m/s 내지 50 m/s의 첨단 속도(tip speed)로 회전시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 물품의 도금 전 및/또는 동안, 도금 용액이 초음파 처리로 처리되는 방법.

청구항 14

액체 매질, 물품 상에 금속성 층을 형성시키는데 적합한 전구체 종들, 및 액체 매질에 현탁된 복수의 발광 입자를 포함하는 도금 용액을 제공하고;

전구체 종들이 물품 상에 금속성 층을 형성시키며 금속성 층이 형성되는 동안 발광 입자가 금속성 층 내에 증착 되도록 도금 용액 내에서 물품을 도금하는 것을 포함하며,

물품의 도금 전 또는 동안, 도금 용액이 초음파 처리로 처리되며,

물품이 도금 공정 동안 연속적으로 이동하는 그릇 내에 존재하는 동안 도금이 수행되는, 물품을 도금하는 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 물품이 도금 공정 동안 연속적으로 이동하는 그릇 내에 존재하는 동안 도금이 수행되는 방법.

청구항 16

제14항 또는 제15항에 있어서, 복수의 발광 입자의 일부 또는 전부가 0.5 μm 내지 1 μm 의 직경을 갖는 방법.

청구항 17

제13항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 제13항 또는 제14항에 직접적으로 또는 간접적으로 종속될 때, 도금 용액이 물품의 도금을 개시하기 전에 30분 이상의 기간 동안 초음파 처리로 처리되는 방법.

청구항 18

제13항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 제13항 또는 제14항에 직접적으로 또는 간접적으로 종속될 때, 도금 용액이 물품의 도금을 개시하기 전에 1시간 이상의 기간 동안 초음파 처리로 처리되는 방법.

청구항 19

제13항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 제13항 또는 제14항에 직접적으로 또는 간접적으로 종속될 때, 도금 용액이 물품의 도금을 개시하기 전에 3시간 이상의 기간 동안 초음파 처리로 처리되는 방법.

청구항 20

제13항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 제13항 또는 제14항에 직접적으로 또는 간접적으로 종속될 때, 도금 용액이 물품의 도금을 개시하기 전에 15분 이상의 기간 동안 초음파 처리로 처리되는 방법.

청구항 21

제13항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 제13항 또는 제14항에 직접적으로 또는 간접적으로 종속될 때, 도금 용액이 물품 도금의 개시로부터 15분 내지 1시간의 기간 동안 초음파 처리로 처리되는 방법.

청구항 22

제20항 또는 제21항에 있어서, 도금 용액이 물품의 도금 동안 초음파 처리로 처리된 후에, 물품 상에 금속성 층의 사전결정된 깊이가 증착될 때까지 물품의 도금이 지속하는 방법.

청구항 23

제13항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 제13항 또는 제14항, 제17항 내지 제22항에 직접적으로 또는 간접적으로 종속될 때, 도금 용액에 인가된 초음파 처리의 주파수가 10 kHz 이상, 임의적으로 10 kHz 내지 30 kHz인 방법.

청구항 24

제13항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 제13항 또는 제14항, 제17항 내지 제22항에 직접적으로 또는 간접적으로 종속될 때, 도금 용액에 인가된 초음파 처리의 주파수가 15 kHz 이상, 임의적으로 15 kHz 내지 25 kHz인 방법.

청구항 25

제13항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 제13항 또는 제14항, 제17항 내지 제24항에 직접적으로 또는 간접적으로 종속될 때, 도금 용액에 인가된 초음파 처리의 출력이 1000 W 이상인 방법.

청구항 26

제13항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 제13항 또는 제14항, 제17항 내지 제24항에 직접적으로 또는 간접적으로 종속될 때, 도금 용액에 인가된 초음파 처리의 출력이 1400 W 이상, 임의적으로 1400 W 내지 2000 W인 방법.

청구항 27

제1항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 물품이 금속성 디스크를 포함하는 방법.

청구항 28

제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 물품의 도금 동안 도금 용액 내에서 물품을 연속적으로 회전시키는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 29

제1항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, 소용돌이가 도금 용액 내에서 형성되는 각 속도 미만의 각 속도에서 도금 용액을 교반하는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 30

제1항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, 도금 용액을 1800 rpm 미만의 각 속도에서 교반하는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 31

제1항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서, 도금 용액을 500 내지 1800 rpm의 각 속도에서 교반하는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 32

제1항 내지 제31항 중 어느 한 항에 있어서, 물품의 도금을 달성하기 위해 전위를 인가하는 것을 추가로 포함하며, 물품을 도금하는 동안 전류 밀도가 0.1 A/dm^2 내지 1.5 A/dm^2 인 방법.

청구항 33

제1항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서, 물품의 도금을 달성하기 위해 전위를 인가하는 것을 추가로 포함하며, 물품을 도금하는 동안 전류 밀도가 0.3 A/dm^2 내지 1 A/dm^2 인 방법.

청구항 34

제1항 내지 제33항 중 어느 한 항에 있어서, 물품이 스틸(steel)을 포함하며, 금속성 층이 아연, 구리, 니켈,

및 이들 중 하나 이상의 합금으로부터 선택된 금속을 포함하며, 임의적으로 합금의 금속(들)이 아연, 구리 및 니켈로부터 선택되는 방법.

청구항 35

제1항 내지 제34항 중 어느 한 항에 있어서, 복수의 발광 입자가 란타나이드(lanthanide) 및/또는 악티나이드(actinide)를 포함하는 방법.

청구항 36

제1항 내지 제35항 중 어느 한 항에 있어서, 복수의 발광 입자가 상향-변환(up-converting) 또는 하향-변환(down-converting) 인광체 물질을 포함하는 방법.

청구항 37

제1항 내지 제36항 중 어느 한 항에 있어서, 금속성 층이 대략 10 μm 이상의 깊이를 가질 때까지, 물품의 도금이 지속되는 방법.

청구항 38

제1항 내지 제37항 중 어느 한 항에 있어서, 금속성 층이 대략 10 내지 30 μm 의 깊이를 가질 때까지, 물품의 도금이 지속되는 방법.

청구항 39

제1항 내지 제38항 중 어느 한 항에 따른 물품을 도금하는 방법을 수행하고, 도금된 물품을 형성한 후에, 도금된 물품의 일부 또는 전부의 하나 이상의 표면에 패턴을 스탬핑(stamping)하는 것을 포함하는, 패턴화된 물품을 제조하는 방법.

청구항 40

제39항에 있어서, 물품이 도금 전에, 금속성 디스크를 포함하는 방법.

청구항 41

액체 매질, 도금 공정 동안 금속성 층을 형성시키기 위한 전구체 종들, 및 액체 매질에 현탁된 복수의 발광 입자를 포함하며, 발광 입자의 일부 또는 전부가 10 μm 이하의 직경을 가지며, 임의적으로, 발광 입자가 10 μm 이하의 평균 직경(mean diameter)을 갖는 도금 용액.

청구항 42

제41항에 있어서, 발광 입자의 일부 또는 전부가 5 μm 이하의 직경을 가지며, 임의적으로 발광 입자가 5 μm 이하의 평균 직경을 갖는 도금 용액.

청구항 43

제41항에 있어서, 발광 입자의 일부 또는 전부가 0.5 μm 내지 1 μm 의 직경을 가지며, 임의적으로 발광 입자가 0.5 μm 내지 1 μm 의 평균 직경을 갖는 도금 용액.

청구항 44

제41항 내지 제43항 중 어느 한 항에 있어서, 전구체 종들이 도금 공정 동안 금속성 층을 형성시키기 위한 것이며, 금속성 층이 아연, 주석, 구리, 니켈, 및 이들 중 하나 이상을 포함하는 합금으로부터 선택된 금속을 포함하며, 임의적으로, 합금의 금속이 이들 중 하나 이상으로 이루어진 도금 용액.

청구항 45

물품 상에 전기도금된 금속성 층을 갖는 물품으로서, 발광 입자가 전기도금된 금속성 층에 균질하게 분산되며, 발광 입자의 일부 또는 전부가 10 μm 이하의 직경을 가지며, 임의적으로, 발광 입자가 10 μm 이하의 평균 직경을 가지고, 예를 들어 0.5 μm 내지 1 μm 의 평균 직경을 갖는 물품.

청구항 46

물품 상에 전기도금된 금속성 층을 갖는 물품으로서, 발광 입자가 전기도금된 금속성 층에서 전기도금된 금속성 층의 제1 부분에 분산되며, 발광 입자가 실질적으로 부재인 전기도금된 금속성 층의 제2 부분이 제1 부분과 물품 사이에 배치되며, 제2 부분의 깊이가 4 μm 미만인 물품.

청구항 47

제45항 또는 제46항에 있어서, 물품이 디스크 형태인 물품.

청구항 48

제45항 내지 제37항 중 어느 한 항에 있어서, 물품이 금속성 층의 형성 후 디스크 상에 스탬핑된 3차원 패턴을 갖는 디스크 형태인 물품.

청구항 49

제45항 내지 제48항 중 어느 한 항에 있어서, 물품이 스틸을 포함하며, 금속성 층이 아연, 주석, 구리, 및 니켈, 또는 이들의 조합으로부터 선택된 금속을 포함하며, 임의적으로, 금속성 층의 금속(들)이 아연, 주석, 구리, 및 니켈, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 물품.

청구항 50

제1항 내지 제40항 중 어느 한 항에 따른 방법에 따라 생산 가능한 물품.

청구항 51

제50항에 있어서, 물품이 제45항 내지 제49항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은 물품.

청구항 52

제1항 내지 제40항 중 어느 한 항에 따른 방법을 수행하기 위한 장치로서,

도금 용액을 보유하기 위한 용기,

도금 용액 내에 복수의 물품을 보유하기 위한 그릇, 및

도금 전 및/또는 동안 도금 용액을 교반하기 위한 수단을 포함하며,

도금 용액 내에 복수의 물품을 보유하기 위한 그릇이 도금 공정 동안 연속적으로 이동하도록 구성되며,

도금 전 및/또는 동안 도금 용액을 교반하기 위한 수단이 도금 용액을 초음파 처리로 처리하기 위한 수단이고/거나, 도금 용액을 교반하기 위한 수단이 물품을 도금시키는 도금 용액을 보유하기 위한 용기로부터 분리된 교반 유닛에 위치되며, 장치가 물품을 도금시키는 도금 용액을 보유하기 위한 용기에서 물품의 도금 전 및/또는 동안 도금 용액을 교반시키는 교반 유닛으로 도금 용액을 순환시키고 이후에 물품을 도금시키는 도금 용액을 보유하기 위한 용기로 도금 용액을 되돌아가게 하도록 구성되는 장치.

청구항 53

제52항에 있어서, 교반 유닛에서 도금 용액을 교반하기 위한 수단이 임펠러를 포함하는 장치.

청구항 54

제52항 또는 제53항에 있어서, 교반 유닛에서 도금 용액을 교반하기 위한 수단이 원심분리 펌프를 포함하는 장치.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 금속성 물품, 예를 들어 주화(coin)로서 사용되거나 주화로 변환될 수 있는 금속성 디스크를 전기도금하는 것을 포함하지만, 이로 제한되지 않는 도금 분야에 관한 것이다. 본원에 기술된 본 발명의 구체예는 보

[0001]

안 목적을 위해 검색될 수 있도록 도금된 금속성 층에 발광 입자를 도입한다.

배경 기술

- [0002] 주화(coin) (예를 들어, 통화 화폐(monetary currency) 및 토큰(token)) 및 다른 금속 물체의 위조는 계속 진행 중인 문제이다. (주화는 또한 본원에서 "동전(coinage)"으로서 지칭될 수 있다.) 주화를 위조할 수 있는 것과 관련한 어려움을 증가시키기 위해 여러 수단들이 배치된다. 이는 주화의 표면들 상에 복잡한 3차원 패턴화를 포함한다.
- [0003] 다른 타입의 통화, 예를 들어 은행권(bank note)은 종종 특정 보안 특징들을 포함한다. 이러한 보안 특징들은 금속성 스트립, 워터마크, 홀로그램, 형광 마커, 광학적 가변 잉크, 복잡한 인쇄 패턴, 및 엠보싱을 포함할 수 있다. 그러나, 주화에 유사한 보안 특징들을 포함시키는 것은 더욱 어렵거나 실용적이지 못하다.
- [0004] 주화는 통상적으로 디스크 상에 3차원 패턴을 형성시키기 위해 금속 디스크 (또는 블랭크(blank)를 기계적으로 스탬핑(stamping)(또한, 스트라이킹(striking)으로서 지칭됨)시킴으로써 형성되고, 이는 주화에 이의 식별을 제공하고 이의 가치를 나타낸다. 몇몇 최근의 주화를 생산하는 방법은 통상적으로 덜 고가의 금속의 주화 블랭크를 제공하고 주화 블랭크 상에 보다 높은 가치의 금속을 도금 (예를 들어, 전기도금 또는 무전해 도금)시키는 것을 포함한다. 도금된 주화 블랭크는 이후에 최종 주화를 형성시키기 위해 두드려질 수 있다. 임의 보안 특징을 이러한 주화에 도입하기 위하여, (이의 도금된 표면의) 이의 피니시(finish)의 품질을 포함하는 주화의 패턴화 뿐만 아니라 이의 구조적 보존성에 영향을 미치지 않아야 한다. 주화에 보안 특징의 도입은 또한 주화 생산의 비용을 허용되지 않는 수준으로 증가하는 것을 방지하기 위해 상당히 경제적이어야 한다. 임의 보안 특징의 기능화(functioning)는 또한 이상적으로 지속되고 여러 경우에서 수 년인 주화가 상업적 (예를 들어, 공공) 유통에 있는 전체 기간 동안 충분히 일정하게 유지되어야 한다.

발명의 내용

- [0005] 제1 양태에서, 액체 매질, 물품 상에 금속성 층을 형성시키기에 적합한 전구체 종들, 및 적어도 일부가 10 μm 이하의 직경을 갖는 액체 매질 중에 현탁된 복수의 발광 입자를 포함하는 도금 용액을 제공하고; 전구체 종들이 물품 상에 금속성 층을 형성시키고 발광 입자가 형성되는 동안 금속성 층 내에 증착되도록 물품을 도금 용액으로 도금하는 것을 포함하는, 물품을 도금하는 방법이 제공된다.
- [0006] 임의적으로, 물품의 도금 전 및/또는 동안, 도금 용액은 초음파(ultrasound) (또한, 본원에서 "울트라소닉(ultrasonic)"이라 지칭됨) 처리로 처리된다.
- [0007] 제2 양태에서, 액체 매질, 물품 상에 금속성 층을 형성시키기에 적합한 전구체 종들, 및 액체 매질에 현탁된 복수의 발광 입자를 포함하는 도금 용액을 제공하고; 물품을 도금 용액으로 도금하는 것을 포함하며, 이에 따라 전구체 종들이 물품 상에 금속성 층을 형성시키며, 발광 입자가 형성되는 동안 금속성 층 내에 증착되며, 여기서 물품의 도금 전 및/또는 동안, 도금 용액이 초음파 처리로 처리되는, 물품을 도금하는 방법이 제공된다.
- [0008] 제3 양태에서, 패턴화된 물품을 제조하는 방법으로서, 제1 또는 제2 양태에 따른 물품을 도금하는 방법을 수행하고, 복수의 도금된 물품을 형성시킨 후에, 물품 각각의 적어도 하나의 표면 상에 패턴을 스탬핑하는 것을 포함하는 방법이 제공된다.
- [0009] 제4 양태에서, 액체 매질, 도금 공정 동안 금속성 층을 형성시키기 위한 전구체 종들, 및 액체 매질 중에 현탁되고 적어도 일부가 10 μm 이하의 직경을 갖는 복수의 발광 입자를 포함하는 도금 용액이 제공된다.
- [0010] 제5 양태에서, 제1, 제2 및/또는 제3 양태의 방법에 따라 생산 가능한 물품이 제공된다.
- [0011] 제6 양태에서, 물품 상에 전기도금된 금속성 층을 갖는 물품으로서, 발광 입자가 전기도금된 금속성 층에 균질하게 분산되며, 발광 입자들 중 적어도 일부가 10 μm 이하의 직경을 갖는 물품이 제공된다.
- [0012] 제7 양태에서, 물품 상에 전기도금된 금속성 층을 갖는 물품으로서, 발광 입자가 전기도금된 금속성 층에서 전기도금된 금속성 층의 제1 부분에 분산되며, 발광 입자가 실질적으로 존재하지 않는 전기도금된 금속성 층의 제2 부분이 제1 부분과 물품 사이에 배치되며, 제2 부분의 깊이가 4 μm 미만인 물품이 제공된다.
- [0013] 제8 양태에서, 본원에 기술된 임의의 양태의 방법을 수행하기 위해 사용될 수 있는 장치가 제공된다.
- [0014] 본 발명의 구체예는 보안 특징을 제공하기 위해 물품 상의 도금된 (예를 들어, 전기- 또는 무전해 도금) 층 내에 발광 입자 (또한, 본원에서 "타간트 입자(taggant particle)" 또는 간단하게 "타간트" 또는 "마커"로서 지칭

됨)를 도입한다. 일부 구체예에서, 입자의 균질한 분포 및 발광 입자로부터 얻어진 강력한 전자기 신호가 존재하는 전기도금된 층이 형성된다. 일부 구체예에서, 전기도금된 물품은 이의 도금된 층으로부터 발광 입자를 누락시킨 균등한 전기도금된 물품과 비교하여 패턴의 품질 및 이의 피니시에 악영향을 미치지 않으면서, 패턴으로(예를 들어, 기계적으로) 스탬핑된다. 발광 입자가 증착되기 전에, 본원에 기술된 구체예에서 용액으로 도금할 때, 발광 입자가 본질적으로 존재하지 않는 금속성 층이 먼저 놓여질 수 있다(즉, 도금될 수 있다). 그러나, 본원에 기술된 기술을 사용하여, 이러한 입자-부재 층의 깊이가 감소될 수 있다. 본원에 기술된 구체예는 주화 또는 주화 블랭크(또는 "동전"으로서 지칭됨)의 생산에 적용 가능하다.

[0015] 본 명세서의 설명은 각 청구항 및 종속항에 의해 허용되는 청구항 조합의 대상을 포함한다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은 본원에 기술된 도금 공정의 구체예를 수행하기 위한 장치의 일 예를 개략적으로 도시한 것이다.
- 도 2는 발광 입자의 크기에 따른 발광 신호 강도의 변화를 도시한 것이다.
- 도 3은 본 발명의 구체예에 따라 도금된 물품 단면의 주사전자현미경("SEM") 이미지를 도시한 것이다.
- 도 4는 대략 5 μm 또는 보다 큰 직경을 갖는 발광 입자가 전기도금된 층에 분산된 전기도금되고 패턴화된 물품의 표면의 주사전자현미경 사진을 도시한 것이다.
- 도 5 내지 도 8은 다양한 품질의 피니시 표준물의 전기도금되고 두드러진 코인의 디지털 이미지를 도시한 것이다.
- 도 9는 도금된 층에 도입된 발광 입자의 균질한, 또는 균일한 분포를 나타내는 예시적인 전기도금된 물품의 단면의 주사전자현미경 사진 이미지를 도시한 것이다.
- 도 10은 도금된 층에 도입된 발광 입자의 비-균질한 또는 비-균일한 분포를 나타내는 예시적인 전기도금된 물품의 단면의 주사전자현미경 사진 이미지를 도시한 것이다.
- 도 11은 본 발명의 구체예에 따라 구성된 단계들의 흐름도를 도시한 것이다.
- 도 12는 하기 실시예 2에 기술된 바와 같은, 본원에 기술된 도금 공정들의 구체예를 수행하기 위한 장치의 예를 개략적으로 도시한 것이다.
- 도 13은 하기 실시예 2로부터의 일부 결과, 특히 도 12의 장치를 이용하여 고전단 펌프의 사용을 포함하는 공정, 및 고전단 펌프를 사용하지 않은 공정 하에서 발광 입자의 도입 백분율의 비교를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 본원에서 일반적으로 기술되고 도면에 예시되는 바와 같이 본 발명의 구성요소들이 광범위한 상이한 구성으로 배열되고 디자인될 수 있는 것으로 용이하게 이해될 것이다. 이에 따라, 도면에 나타난 바와 같이, 본 발명의 구체예의 설명은 청구된 바와 같은 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 의도되지 않고, 단지 본 발명의 선택된 구체예의 대표예이다.
- [0018] 본 명세서 전반에 걸쳐 기술된 본 발명의 특성들, 구조들, 또는 특징들은 하나 이상의 구체예에서 임의의 적합한 방식으로 조합될 수 있다. 예를 들어, 본 명세서 전반에 걸쳐 구 "예," "예시적 구체예," "일부 구체예," "구체예" 또는 다른 유사한 언어의 사용은 구체예와 관련하여 기술된 특정 특성, 구조 또는 특징이 본 발명의 적어도 하나의 구체예에 포함될 수 있다는 사실을 지칭한다. 이에 따라, 본 명세서 전반에 걸쳐, 구 "구체예에서," "예시적 구체예," "일부 구체예에서," "다른 구체예에서," 또는 다른 유사한 언어의 출현은 반드시 동일한 구체예의 그룹을 모두 지칭하는 것은 아니며, 기술된 특성, 구조, 또는 특징은 하나 이상의 구체예에서 임의의 적합한 방식으로 조합될 수 있다.
- [0019] 본 발명의 구체예는 하기에서 추가로 기술되는 바와 같은 다양한 양태들의 임의적 및 바람직한 특성들을 포함하는, 전술된 양태를 제공한다. 달리 명시하지 않는 한, 임의의 임의적 또는 바람직한 특성은 임의의 다른 임의적 또는 바람직한 특성과, 그리고 본원에 언급된 본 발명의 임의의 양태들과 조합될 수 있다.
- [0020] 본원에서, "현탁액," "콜로이드성 현탁액," "안정된 현탁액," 또는 임의의 유사한 용어는 일반적으로 둘 이상의 물질들의 혼합물을 지칭하는 것으로서, 여기서 적어도 하나는 다른 하나에 미시적 수준으로 분산되지만, 여기에 화학적으로 결합되지 않는다. 현탁액에 콜로이드로서 작용하는 입자들은 최근에 혼합되거나 교반되는 경우에

현탁액 전반에 걸쳐 고르게 분포되는 경향이 있지만, 연장된 시간 동안 방해받지 않게 놓여 있는 경우에 중력에 의해 용액의 바닥에 가라앉을 것이다(또한, 본원에서 "침강"으로서 지칭됨).

[0021] 본원에서, "전기도금," "도금," "도금 공정," 또는 임의의 유사한 용어는 기관 상에 금속성 층의 형성을 지칭한다.

[0022] 본원에 기술된 도금 방법은 운반 매질에서 금속 이온을 포함하는 전구체 종들의 환원을 포함할 수 있으며, 이에 따라 금속 이온은 금속성 층을 형성시킨다. 사용되는 방법은 전기 전위가 복수의 물품에 인가되는 전기도금 방법일 수 있으며, 이에 따라, 전구체 종들이 금속성 층을 형성한다. 구체예에서, 본 방법은 무전해 도금을 포함할 수 있으며, 여기서 전구체는 금속 이온을 포함하며, 운반 매질은 금속 이온을 화학적으로 환원시킬 수 있는 환원제를 추가로 포함하며, 이에 따라 이러한 것은 금속성 층을 형성시킨다.

[0023] 물품 (도금 이전)은 임의 형상 또는 크기를 가질 수 있다. 구체예에서, 물품은 디스크 형태일 수 있다. 디스크는 원형 또는 일부 다른 규칙적인 형상일 수 있다. 규칙적인 형상은 예를 들어, n개의 면(side)을 갖는 형상일 수 있으며, 여기서 n은 3 이상이며, 임의적으로 n은 3 내지 15, 임의적으로 3 내지 10, 임의적으로 3 내지 12로부터 선택된다. 물품이 규칙적인 형상을 갖는 경우에, 형상의 면은 직선 또는 곡선일 수 있다. 디스크는 천공되거나 비-천공될 수 있다. 일부 구체예에서, 디스크는 천공을 포함할 수 있는데, 이는 디스크의 면의 중앙 부분에 위치할 수 있고 임의적으로 디스크를 통해 전체적으로 연장할 수 있다. 임의적으로, 천공은 예를 들어, 이금속성 주화의 생산에서 추가의 보다 작은 디스크를 수용하기 위한 것일 수 있다. 디스크는 이의 전체 면(또는 단면)을 가로질러 실질적으로 동일한 두께를 가질 수 있다.

[0024] 일 구체예에서, 물품 (도금되기 전)은 구형 또는 실질적으로 구형일 수 있고, 도금되기 전 및/또는 후에, 볼 베어링(ball bearing)으로서 사용하기에 적합할 수 있다.

[0025] 일 구체예에서, 물품은, 도금되기 전 및/또는 후에, 기계적 또는 전기적 품목(item)의 임의 이동 부분, 임의 구조적 부분, 전기 전도성 부분 및/또는 임의 하우징(housing)을 포함하지만 이로 제한되지 않는 기계적 또는 전기적 품목의 구성요소로서 사용하기에 적합하다. 기계적 또는 전기적 품목은 시계, 운송 수단 및 항공기를 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0026] 물품 (도금되기 전)은 하나 이상의 제1 금속(들)을 포함하거나, 이를 필수적으로 포함하거나, 이로 이루어질 수 있다. 하나 이상의 제1 금속(들)은 원소 형태 또는 합금 형태일 수 있다. 일 구체예에서, 하나 이상의 제1 금속(들)은 주기율표의 3족 내지 14족으로부터, 임의적으로 주기율표의 3족 내지 12족으로부터 선택된 금속을 포함하며, 여기서 금속은 합금 또는 원소 형태이다. 일 구체예에서, 제1 금속은 철, 알루미늄, 구리, 티탄, 아연, 은, 금, 백금으로부터 선택된 금속을 포함하며, 금속은 합금 또는 원소 형태이다. 구체예에서, 하나 이상의 제1 금속(들)은 철을 포함한다. 구체예에서, 하나 이상의 제1 금속(들)은 스틸(steel)을 포함한다. 물품이 제1 금속(들)을 필수적으로 포함하는 경우에, 금속(들)은 물품의 적어도 95 중량%(중량-중량%), 임의적으로 물품의 적어도 98 중량%, 임의적으로 물품의 적어도 99 중량%, 임의적으로 물품의 적어도 99.5 중량%를 차지할 수 있다.

[0027] 물품 (도금되기 전)은 코어를 포함할 수 있는데, 이는 그 위에 하나 이상의 층을 갖는 금속 또는 비-금속을 포함할 수 있으며, 하나 이상의 층은 코어 및/또는 다른 층과는 다른 금속(들)을 포함할 수 있다.

[0028] 일 구체예에서, 본원에 기술된 방법에 따라 도금된 물품은 비-금속을 포함하며, 비-금속은 금속성 층이 비-금속 상에 형성되며 발광 입자가 형성되는 동안 금속성 층 내에 증착되도록, 무전해 도금을 사용한 본원에 기술된 방법을 이용하여 도금될 수 있다. 비-금속은 플라스틱, 유리, 및 세라믹 물질로부터 선택될 수 있다.

[0029] 일 구체예에서, 물품은 본원에 기술된 방법에 따라 도금되기 전에, 비-금속을 포함하며, 비-금속은 예를 들어 비-금속 상에 제1 금속성 층(제1 금속성 층은 발광 입자가 결여됨)을 형성시키기 위해 무전해 도금으로 코팅되고, 예를 들어, 무전해 도금을 이용하여 도금될 수 있으며, 물품은 이후에, 제1 금속성 층 상에 제2 금속성 층을 형성시키기 위해 본원에 기술된 방법에 따라, 예를 들어 전기도금 또는 무전해 도금을 이용하여 도금될 수 있으며, 제2 금속성 층은 금속성 층이 형성되는 동안 발광 입자가 증착된 금속성 층이다.

[0030] 구체예에서, 물품 (도금되기 전)은 디스크 형태일 수 있고, 제1 금속을 포함하거나, 이를 필수적으로 포함하거나, 이로 이루어질 수 있다. 디스크는 디스크의 면을 가로질러 측정하는 경우, 0.5 cm 내지 10 cm, 임의적으로 0.5 cm 내지 5 cm, 임의적으로 0.5 cm 내지 3 cm의 직경을 가질 수 있다. 디스크가 규칙적인 형상을 갖는 경우에, 직경은 디스크의 면을 가로지르는 가장 큰 치수일 수 있다. 디스크는 0.3 mm 내지 10 mm, 임의적으로 0.3

mm 내지 5 mm, 임의적으로 0.3 mm 내지 2 mm의 두께를 가질 수 있다.

- [0031] 도금된 금속성 층(또한, 도금된 금속 매트릭스로서 지칭됨)은 금속을 포함하는데, 이는 본원에서 제2 금속으로 지칭될 수 있다. 제2 금속은 전이 금속으로부터 선택될 수 있다. 제2 금속은 아연, 구리, 주석, 니켈, 및 황동(brass)을 포함하지만 이로 제한되지 않는 이들 중 하나 이상의 합금으로부터 선택될 수 있다. 합금의 금속 성분은 아연, 구리 및 니켈 또는 합금 중 적어도 두 개를 포함하거나, 이를 필수적으로 포함하거나, 이로 이루어질 수 있고, 아연, 구리, 니켈 및 주석 중 적어도 두 개를 포함하거나, 이를 필수적으로 포함하거나, 이로 이루어질 수 있다. 전구체 종들은 제2 금속의 이온, 및 하나 이상의 적절한 음이온을 포함할 수 있다. 제2 금속이 둘 이상의 금속의 합금을 포함하는 경우에, 전구체는 합금을 구성하는 상이한 타입의 금속의 이온을 포함할 수 있다. 예를 들어, 제2 금속이 황동인 경우, 전구체는 구리 및 아연, 및 임의적으로 하나 이상의 다른 금속, 예를 들어 주석의 이온을 포함할 수 있다. 구체예에서, 물품은 스틸을 포함하거나, 이를 필수적으로 포함하거나, 이로 이루어질 수 있으며, 금속성 층은 아연, 구리, 주석, 니켈, 및 이들 중 하나 이상의 합금으로부터 선택된 금속을 포함한다. 합금의 금속 성분은 아연, 구리 및 니켈 중 두 개 또는 합금을 포함하거나, 이를 필수적으로 포함하거나, 이로 이루어질 수 있고, 아연, 구리, 니켈 및 주석 중 적어도 두 개를 포함하거나, 이를 필수적으로 포함하거나, 이로 이루어질 수 있다. 전구체 물질은 금속성 층에 증착되는 금속의 금속 이온을 포함할 수 있다. 도금 용액은 5 g/L 내지 150 g/L의 금속성 층을 형성하는 금속 이온을 포함할 수 있다. 도금 용액은 5 g/L 내지 150 g/L의 금속 이온을 포함할 수 있으며, 여기서 금속은 아연, 구리, 주석, 및 니켈, 및 이들의 조합으로부터 선택된다.
- [0032] 구체예에서, 도금 용액은 5 g/L 내지 50 g/L의 아연 이온, 임의적으로 10 g/L 내지 30 g/L의 아연 이온, 임의적으로 15 g/L 내지 25 g/L의 아연 이온, 임의적으로 16 g/L 내지 22 g/L의 아연 이온을 포함할 수 있다. 금속성 층을 형성하는 금속 이온인 전구체 이온은 아연 이온일 수 있거나, 아연 이온 및 예를 들어 구리 이온, 니켈 이온 및 임의적으로 주석 이온, 및 이들의 조합으로부터 선택된 하나 이상의 다른 금속 이온의 혼합물일 수 있다. 전구체 이온이 하나 이상의 다른 금속 이온과 조합한 아연 이온인 경우, 도금 용액은 총 5 g/L 내지 150 g/L의 금속성 층을 형성시키는 금속 이온을 포함할 수 있다.
- [0033] 구체예에서, 도금 용액은 10 g/L 내지 150 g/L의 구리 이온, 임의적으로 20 g/L 내지 120 g/L의 구리 이온, 임의적으로 20 g/L 내지 100 g/L의 구리 이온, 임의적으로 30 g/L 내지 90 g/L의 구리 이온을 포함할 수 있다. 금속성 층을 형성시키는 금속 이온인 전구체 이온은 구리 이온일 수 있거나, 구리 이온 및 예를 들어 아연 이온, 니켈 이온 및 임의적으로 주석 이온, 및 이들의 조합으로부터 선택된 하나 이상의 다른 금속 이온의 혼합물일 수 있다. 전구체 이온이 하나 이상의 다른 금속 이온과 조합한 구리 이온인 경우, 도금 용액은 총 5 g/L 내지 150 g/L의 금속성 층을 형성시키는 금속 이온을 포함할 수 있다.
- [0034] 구체예에서, 도금 용액은 10 g/L 내지 150 g/L의 니켈 이온, 임의적으로 30 g/L 내지 130 g/L의 니켈 이온, 임의적으로 40 내지 120 g/L의 니켈 이온을 포함할 수 있다. 금속성 층을 형성하는 금속 이온인 전구체 이온은 니켈 이온일 수 있거나, 니켈 이온 및 예를 들어, 아연 이온, 구리 이온 및 임의적으로 주석 이온 및 이들의 조합으로부터 선택된 하나 이상의 다른 금속 이온의 혼합물일 수 있다. 전구체 이온이 하나 이상의 다른 금속 이온과 조합한 니켈 이온인 경우, 도금 용액은 총 5 g/L 내지 150 g/L의 금속성 층을 형성시키는 금속 이온을 포함할 수 있다.
- [0035] 금속성 층은, 물품(들) 상에 도금한 후에, 적어도 5 μm , 임의적으로 적어도 10 μm , 임의적으로 적어도 15 μm , 임의적으로 적어도 20 μm , 임의적으로 적어도 25 μm 의 두께를 가질 수 있다. 금속성 층은 5 μm 내지 50 μm , 임의적으로 10 μm 내지 40 μm , 임의적으로 15 μm 내지 35 μm , 임의적으로 15 μm 내지 35 μm , 임의적으로 15 μm 내지 30 μm , 임의적으로 20 내지 30 μm 의 두께를 가질 수 있다. 금속성 도금의 깊이는 x-선 형광법("XRF") 및 주사 전자 현미경법("SEM")을 포함하지만 이로 제한되지 않는 임의 적합한 기술을 사용하여 측정될 수 있다.
- [0036] 물품이 도금 용액의 용기 내에 배치된 그릇 내에 있는 동안 도금이 수행될 수 있다. 구체예에서, 그릇은 도금 용액 내에 이동한다. 그릇은 도금 동안 그릇 내에 물품을 텀플링하도록 작용할 수 있다. 구체예에서, 그릇은 도금 용액 내에서 회전한다. 이러한 그릇은 배럴(barrel) 형태를 가질 수 있다. 이는 배럴 도금이라 지칭될 수 있다. 물품은, 그릇이 회전할 때, 물품이 그릇 내에서 서로에 대해 이동(예를 들어, 회전 및/또는 텀플링)시키도록, 그릇(예를 들어, 배럴) 내에서 자유롭게 이동할 수 있다. 이는 물품의 모든 측면 상에 비교적 일관된 플레이트 두께를 제공하는 것으로 확인된다.
- [0037] 본 발명의 구체예에서, 물품이 도금 공정 동안 연속적으로 이동하는 그릇 내에 존재하는 동안 도금이 수행된다. 물품이 도금 공정 동안 연속적으로 회전하는 그릇 내에 존재하는 동안 도금이 수행될 수 있다. 그릇은 실질적인

로 수평인 축 상에서 회전할 수 있다. 그릇은 도금 동안 일정한 속도로 이동(예를 들어, 회전)할 수 있다. 임의적으로, 물품은 다수의 물품의 도금 동안, 배럴에서, 및 임의적으로 일정한 속도로 연속적으로 회전된다. 임의적으로, 배럴의 회전은 주기적으로 중단된다. 그릇(예를 들어, 배럴)은 1 내지 50 rpm, 임의적으로 4 내지 30 rpm, 임의적으로 4 내지 15 rpm, 임의적으로 4 내지 12 rpm, 임의적으로 6 내지 10 rpm, 임의적으로 약 8 rpm의 속도로 회전할 수 있다. 회전 속도는 도금 동안 달라질 수 있거나, 예를 들어, 전체 도금 기간 동안 일정하게 유지될 수 있다.

[0038] 일부 구체예에서, 전기적 전위는, 이러한 것이 도금 용액 내에 캐소드를 형성하도록, 물품에 적용되며, 추가 전극은 애노드를 형성하는 도금 용액 내에 존재한다. 애노드는 임의의 적합한 형태일 수 있다. 일부 구체예에서, 애노드는 금속성 메시 물질을 포함하며, 이는 바스켓을 형성시킬 수 있다. 물품이 상술된 바와 같은 그릇 내에 있는 경우에, 그릇은 비-전도성 물질, 예를 들어 플라스틱을 포함하거나 이로부터 형성될 수 있으며, 전극은 그릇으로 연장할 수 있으며, 이러한 전극은 도금 동안 캐소드로서 작용한다. 캐소드로서 작용하는 전극은 도금 동안 그릇 내에서 물품의 적어도 일부와 접촉할 수 있다.

[0039] 본원에 기술된 발광, 또는 형광 물질 또는 물질(형광 입자는 발광 입자의 세브세트임)은 제1 파장에서 광을 흡수할 수 있고, 이후에 제2 파장에서 광을 방출할 수 있으며, 이는 제1 파장 보다 더욱 짧거나 ("안티-스토크 방출") 더욱 길("스토크 방출") 수 있거나, 제1 파장과 실질적으로 동일할 수 있다. 발광 입자는 적외선("IR"), 가시광선, 또는 자외선("UV") 범위, 예를 들어 전자기 스펙트럼의 200 nm 내지 5 μm 의 범위의 광을 흡수할 수 있다.

[0040] 발광 입자는 인광체 물질일 수 있거나 이를 포함할 수 있다. 인광체 물질은 통상적으로, 소량의 도펀트로 이루어진, 대개 전이 금속, 란타나이드 또는 악티나이드로 이루어진 발광 중심으로 도핑된 결정상 격자로 통상적으로 이루어진 호스트(host)로 이루어진다. 인광체의 디자인, 합성, 및 광학적 특징의 설명은 문헌 [Chapter 6 of "Luminescence and the Solid State" by R.C. Ropp, second edition]에 제공되며, 이러한 문헌은 본원에 참고로 포함된다.

[0041] 구체예에서, 발광 물질은 무기 인광체, 예를 들어 이트륨 알루미늄 가넷("YAG") 인광체로부터 선택된 인광체를 포함할 수 있다. YAG 인광체는 금속, 예를 들어 전이 금속, 란타나이드 및 악티나이드로부터 선택된 금속으로 도핑된 이트륨 알루미늄 가넷을 포함할 수 있다. YAG 인광체는 Ce, Nd, Tb, Sm, Dy, 및 Cr(IV)으로부터 선택된 금속으로 도핑된 이트륨 알루미늄 가넷을 포함할 수 있다.

[0042] 본 발명의 구체예에서, 발광 입자의 적어도 일부는 10 μm 이하, 임의적으로 5 μm 이하, 임의적으로 3 μm 이하, 임의적으로 2 μm 이하의 직경을 갖는다. 구체예에서, 발광 입자의 적어도 일부는 0.5 μm 내지 1 μm , 임의적으로 0.6 μm 내지 1 μm , 임의적으로 0.7 μm 내지 0.9 μm , 임의적으로 약 0.8 μm 의 직경을 갖는다. 본원의 실시예에서 추가로 기술되는 바와 같이, 입자 크기는 다른 인자들 중에서, 도금된 층에 도입되자마자 발광 입자로부터 방출된 발광 신호에 영향을 미칠 수 있다. 도 2에 도시된 바와 같이, 대략 0.5 μm 내지 1 μm 의 직경을 갖는 발광 입자는 가장 강력한 (가장 높은) 발광 신호를 갖는 것으로 확인되었고, 심지어 주화에 충돌된 후에도 물품의 표면 품질 (예를 들어, 표면의 피니시(finish)의 품질)에 영향을 미치는 것으로 나타나지 않는다. 이러한 것은 또한, 도금 용액에 있을 때 발광 입자의 비교적 안정한 현탁액을 가능하게 한다.

[0043] 발광 입자의 직경 (및 상응하게, 평균 직경의 결정) 및/또는 임의의 입자 크기 분포 측정은 예를 들어 ASTM UOP856-07에 따라, 주사전자현미경 사진("SEM"), 및/또는 레이저 광 산란을 포함하지만 이로 제한되지 않는 임의의 적합한 기술을 이용하여 측정될 수 있다. 발광 입자의 직경은 입자를 가로질러 측정된 가장 큰 치수일 수 있다. ASTM UOP856-07은 레이저 광 산란을 이용하여 분말 및 슬러리의 입자 크기 분포를 결정하기 위한 널리 공지된 표준화된 방법이다. 이러한 표준은 ASTM International로부터 상업적으로 입수 가능하다. 이러한 표준에 따른 레이저 광 산란 측정은 Microtrac Inc.로부터 상업적으로 입수 가능한 Microtrac Model S3500 기기 또는 Malvern Instruments Mastersizer 3000로 수행될 수 있다. 구체예에서, 발광 입자는 ASTM F1877-05(2010)에 기술된 바와 같이 특정분석될 수 있다. ASTM UOP856-07에 따라 측정된 입자 크기 분포, 예를 들어 D_{50} , D_{90} 및 D_{99} 는 부피 입자 크기 분포로서 규정될 수 있다. ASTM UOP856-07에 따라 측정된 중간 입자 크기는 부피 중간 입자 크기로서 규정될 수 있다.

[0044] 본원에 기술된 도금 공정에서 사용되는 발광 입자는 10 μm 이하, 임의적으로 5 μm 이하, 임의적으로 3 μm 이하, 임의적으로 2 μm 이하의 평균 직경을 가질 수 있다. 구체예에서, 발광 입자는 0.5 μm 내지 5 μm , 예를 들어, 0.5 μm 내지 1 μm , 임의적으로 0.6 μm 내지 1 μm , 임의적으로 0.7 μm 내지 0.9 μm , 임의적으로 약 0.8 μm 의 평

균 직경을 가질 수 있다. 입자의 평균 직경은 입자가 도금 용액에 도입되기 전에 측정될 수 있다.

[0045] 본원에 기술된 도금 공정에서 사용되는 발광 입자는 10 μm 이하, 임의적으로 5 μm 이하, 임의적으로 3 μm 이하, 임의적으로 2 μm 이하의 D50 분포를 가질 수 있다. D50 분포는 입자 집단의 50%가 D50 수치 미만의 크기를 가지며 입자 집단의 50%가 D50 수치 보다 큰 크기를 갖는 것으로서 정의된다. 구체예에서, 발광 입자는 0.5 μm 내지 1 μm , 임의적으로 0.6 μm 내지 1 μm , 임의적으로 0.7 μm 내지 0.9 μm , 임의적으로 약 0.8 μm 의 D50 분포를 갖는다. 입자의 D50 분포는 입자가 도금 용액에 도입되기 전에 측정될 수 있다. D50은 때때로 당해 분야에서 d50으로 지칭된다.

[0046] 본원에 기술된 도금 공정에서 사용되는 발광 입자는 10 μm 이하, 임의적으로 5 μm 이하, 임의적으로 3 μm 이하, 임의적으로 2 μm 이하, 임의적으로 1 μm 이하의 D90 분포를 가질 수 있다. D90 분포는 입자 집단의 90%가 D90 수치 미만의 크기를 가지고 입자 집단의 10%가 D90 수치 초과 크기를 갖는 것으로서 규정된다. 발광 입자는 0.5 μm 내지 5 μm , 임의적으로 1 μm 내지 4 μm , 임의적으로 1 μm 내지 3 μm 의 D90 분포를 가질 수 있다. 입자의 D90 분포는 입자가 도금 용액에 도입되기 전에 측정될 수 있다. D90은 때때로 당해 분야에서 d90으로 지칭된다.

[0047] 구체예에서, 예를 들어, 본원에 기술된 도금 용액 중 및/또는 물품 중의 발광 입자는 10 μm 이상, 임의적으로 8 μm 이상, 임의적으로 7 μm 이상, 임의적으로 5 μm 이상, 임의적으로 4 μm 이상, 임의적으로 3 μm 이상의 직경을 갖는 입자가 결여되거나 실질적으로 결여된다. "실질적으로 결여된"은 입자의 5 중량% 또는 그 미만, 임의적으로 2 중량% 또는 그 미만, 임의적으로 1 중량% 또는 그 미만이 기술된 직경을 가짐을 지시할 수 있다. 임의적으로, 입자는 10 μm 이하, 임의적으로 8 μm 이하, 임의적으로 7 μm 이하, 임의적으로 5 μm 이상, 임의적으로 4 μm 이하, 임의적으로 3 μm 이하의 D99 분포를 가질 수 있다. D99 분포는 입자 집단의 99%가 D99 수치 미만의 크기를 가지고 입자 집단의 1%가 D99 수치를 초과하는 크기를 갖는 것으로서 규정된다. 임의적으로, 입자는 10 μm 내지 3 μm , 임의적으로 7 μm 내지 3 μm , 임의적으로 5 μm 내지 3 μm 의 D99를 가질 수 있다.

[0048] 구체예에서, 발광 입자는 적어도 2 kg/dm^3 , 임의적으로 적어도 3 kg/dm^3 , 임의적으로 적어도 4 kg/dm^3 , 임의적으로 적어도 5 kg/dm^3 의 밀도를 가질 수 있다. 구체예에서, 발광 입자는 적어도 2 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3 , 임의적으로 3 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3 , 임의적으로 4 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3 , 임의적으로 5 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3 의 밀도를 가질 수 있다.

[0049] 발광 입자는 하기 표 A, B, 및 C에 나열된 바와 같이 크기 및 밀도의 조합을 가질 수 있다. 표 A 내지 표 C에서 언급된 직경, D₅₀ 분포 및 D₉₀ 분포는 본원에서 이미 기술된 바와 같이 측정될 수 있다. 특히, 직경, D₅₀ 분포 및 D₉₀ 분포는 예를 들어 ASTM UOP856-07에 따라 레이저 광 산란을 이용하여 측정된다.

[0050]

표 A

특징	평균 직경	밀도
A	5 μm 이하	적어도 2 kg/dm^3
B	5 μm 이하	적어도 3 kg/dm^3
C	5 μm 이하	적어도 4 kg/dm^3
D	5 μm 이하	적어도 5 kg/dm^3
E	5 μm 이하	2 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3
F	5 μm 이하	3 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3
G	5 μm 이하	4 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3
H	5 μm 이하	5 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3
I	3 μm 이하	적어도 2 kg/dm^3
J	3 μm 이하	적어도 3 kg/dm^3
K	3 μm 이하	적어도 4 kg/dm^3
L	3 μm 이하	적어도 5 kg/dm^3
M	3 μm 이하	2 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3
N	3 μm 이하	3 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3
O	3 μm 이하	4 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3
P	3 μm 이하	5 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3
Q	0.5 μm 내지 1 μm	적어도 2 kg/dm^3
R	0.5 μm 내지 1 μm	적어도 3 kg/dm^3
S	0.5 μm 내지 1 μm	적어도 4 kg/dm^3
T	0.5 μm 내지 1 μm	적어도 5 kg/dm^3
U	0.5 μm 내지 1 μm	2 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3
V	0.5 μm 내지 1 μm	3 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3
W	0.5 μm 내지 1 μm	4 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3
X	0.5 μm 내지 1 μm	5 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3
Y	0.7 μm 내지 0.9 μm	적어도 2 kg/dm^3
Z	0.7 μm 내지 0.9 μm	적어도 3 kg/dm^3
AA	0.7 μm 내지 0.9 μm	적어도 4 kg/dm^3
AB	0.7 μm 내지 0.9 μm	적어도 5 kg/dm^3
AC	0.7 μm 내지 0.9 μm	2 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3
AD	0.7 μm 내지 0.9 μm	3 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3
AE	0.7 μm 내지 0.9 μm	4 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3
AF	0.7 μm 내지 0.9 μm	5 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3

[0051]

[0052]

표 B

특징	D50 분포	밀도
BA	5 μm 이하	적어도 2 kg/dm^3
BB	5 μm 이하	적어도 3 kg/dm^3
BC	5 μm 이하	적어도 4 kg/dm^3
BD	5 μm 이하	적어도 5 kg/dm^3
BE	5 μm 이하	2 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3
BF	5 μm 이하	3 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3
BG	5 μm 이하	4 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3
BH	5 μm 이하	5 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3
BI	3 μm 이하	적어도 2 kg/dm^3
BJ	3 μm 이하	적어도 3 kg/dm^3
BK	3 μm 이하	적어도 4 kg/dm^3
BL	3 μm 이하	적어도 5 kg/dm^3
BM	3 μm 이하	2 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3
BN	3 μm 이하	3 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3
BO	3 μm 이하	4 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3
BP	3 μm 이하	5 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3
BQ	0.5 μm 내지 1 μm	적어도 2 kg/dm^3
BR	0.5 μm 내지 1 μm	적어도 3 kg/dm^3
BS	0.5 μm 내지 1 μm	적어도 4 kg/dm^3
BT	0.5 μm 내지 1 μm	적어도 5 kg/dm^3
BU	0.5 μm 내지 1 μm	2 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3
BV	0.5 μm 내지 1 μm	3 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3
BW	0.5 μm 내지 1 μm	4 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3
BX	0.5 μm 내지 1 μm	5 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3
BY	0.7 μm 내지 0.9 μm	적어도 2 kg/dm^3
BZ	0.7 μm 내지 0.9 μm	적어도 3 kg/dm^3
CA	0.7 μm 내지 0.9 μm	적어도 4 kg/dm^3
CB	0.7 μm 내지 0.9 μm	적어도 5 kg/dm^3
CC	0.7 μm 내지 0.9 μm	2 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3
CD	0.7 μm 내지 0.9 μm	3 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3
CE	0.7 μm 내지 0.9 μm	4 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3
CF	0.7 μm 내지 0.9 μm	5 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3

[0053]

[0054]

표 C

특징	D90 분포	밀도
DA	5 μm 이하	적어도 2 kg/dm^3
DB	5 μm 이하	적어도 3 kg/dm^3
DC	5 μm 이하	적어도 4 kg/dm^3
CD	5 μm 이하	적어도 5 kg/dm^3
DE	5 μm 이하	2 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3
DF	5 μm 이하	3 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3
DG	5 μm 이하	4 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3
DH	5 μm 이하	5 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3
DI	3 μm 이하	적어도 2 kg/dm^3
DJ	3 μm 이하	적어도 3 kg/dm^3
DK	3 μm 이하	적어도 4 kg/dm^3
DL	3 μm 이하	적어도 5 kg/dm^3
DM	3 μm 이하	2 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3
DN	3 μm 이하	3 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3
DO	3 μm 이하	4 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3
DP	3 μm 이하	5 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3
DQ	0.5 μm 내지 5 μm	적어도 2 kg/dm^3
DR	0.5 μm 내지 5 μm	적어도 3 kg/dm^3
DS	0.5 μm 내지 5 μm	적어도 4 kg/dm^3
DT	0.5 μm 내지 5 μm	적어도 5 kg/dm^3
DU	0.5 μm 내지 5 μm	2 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3
DV	0.5 μm 내지 5 μm	3 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3
DW	0.5 μm 내지 5 μm	4 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3
DX	0.5 μm 내지 5 μm	5 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3
DY	1 μm 내지 3 μm	적어도 2 kg/dm^3
DZ	1 μm 내지 3 μm	적어도 3 kg/dm^3
EA	1 μm 내지 3 μm	적어도 4 kg/dm^3
EB	1 μm 내지 3 μm	적어도 5 kg/dm^3
EC	1 μm 내지 3 μm	2 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3
ED	1 μm 내지 3 μm	3 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3
EE	1 μm 내지 3 μm	4 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3
EF	1 μm 내지 3 μm	5 kg/dm^3 내지 9 kg/dm^3

[0055]

[0056]

구체예에서, 발광 입자는 도금 용액 1 리터(L) 당 1 그램(g) 이상의 발광 입자(즉, 1 g/L 이상), 임의적으로 2 g/L 이상, 임의적으로 3 g/L 이상, 임의적으로 4 g/L 이상, 임의적으로 5 g/L 이상의 양으로 도금 용액에 존재할 수 있다. 구체예에서, 발광 입자는 도금 용액 1L 당 10 g 이하의 발광 입자(즉, 10 g/L 이하), 임의적으로 8 g/L 이하, 임의적으로 7 g/L 이하, 임의적으로 6 g/L 이하, 임의적으로 5 g/L 이하의 양으로 도금 용액에 존재할 수 있다. 구체예에서, 발광 입자는 도금 용액 1L 당 1 g 내지 10 g 발광 입자(즉, 1 g/L 내지 10 g/L), 임의적으로 2 g/L 내지 8 g/L, 임의적으로 3 g/L 내지 6 g/L의 양으로 도금 용액에 존재할 수 있다. 이에 따라, 본 명세서에서는 발광 입자 크기와 관련된 본원의 정보의 각 항목 및 표 A, B 및 C의 하기 특징 각각과 이러한 문단에서 언급된 각 양 또는 범위의 조합을 기술한다: A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, L, M, N, O, P, Q, R, S, T, U, V, W, X, Y, Z, AA, A, AC, AD, AE, AF, BA, BB, BC, BD, BE, BF, BG, BH, BI, BJ, BK, BL, BM, BN, BO, BP, BQ, BR, BS, BT, BU, BV, BW, BX, BY, BZ, CA, CB, CC, CD, CE, CF, DA, DB, DC, DD, DE, DF, DG, DH, DI, DJ, DK, DL, DM, DN, DO, DP, DQ, DR, DS, DT, DU, DV, DW, DX, DY, DZ, EA, EB, EC, ED, EE, EF.

[0057]

본 발명의 구체예에서 사용되는 액체 매질의 타입은 특별히 제한되지 않는다. 액체 매질은 물을 포함하거나 물일 수 있다. 도금 용액은 2 내지 6의 pH, 임의적으로 3 내지 5의 pH, 임의적으로 3.5 내지 4.5의 pH, 임의적으로 약 4의 pH일 수 있다.

[0058]

복수의 물품을 도금하는 동안 전기 전류 밀도는 0.1 A/dm^2 내지 1.5 A/dm^2 , 임의적으로 0.3 A/dm^2 내지 1 A/dm^2 , 임의적으로 0.3 A/dm^2 내지 0.5 A/dm^2 , 임의적으로 약 0.4 A/dm^2 일 수 있다. 이에 따라, 본 명세서에서는 발광 입자 크기와 관련된 본원의 정보의 각 항목 및 표 A, B 및 C의 하기 특징 각각과 이러한 문단에 언급된 각 양 또는 범위의 조합을 기술한다: A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, L, M, N, O, P, Q, R, S, T, U, V, W, X, Y,

Z, AA, A, AC, AD, AE, AF, BA, BB, BC, BD, BE, BF, BG, BH, BI, BJ, BK, BL, BM, BN, BO, BP, BQ, BR, BS, BT, BU, BV, BW, BX, BY, BZ, CA, CB, CC, CD, CE, CF, DA, DB, DC, DD, DE, DF, DG, DH, DI, DJ, DK, DL, DM, DN, DO, DP, DQ, DR, DS, DT, DU, DV, DW, DX, DY, DZ, EA, EB, EC, ED, EE, EF.

[0059] 본 발명의 구체예에서, 복수의 물품을 도금하기 전 또는 동안에, 도금 용액은 초음파(ultrasonic), 또는 울트라 소닉(ultrasonic)("US") 처리(또는 본원에서 소니케이션(sonication)으로서 지칭됨)로 처리될 수 있다. 도금 공정이 시작하기 전에 도금 용액을 초음파 처리로 처리하는 것은 도금 용액 중의 입자의 매우 안정한 현탁액을 형성시키는 것으로 확인되었으며, 이는 또한, 최종 도금된 물품에서 발광 입자로부터 보다 높은 발광 신호를 유도한다. 도금 공정 동안 도금 용액을 초음파 처리로 처리하는 것은 구체예에서 금속성 층의 초기 발광 입자-부재 부분(층)의 깊이를 감소시키는 것으로 확인되었다(예를 들어, 도 3에서 층 B 참조). 이러한 초기 층은 도금 공정의 자연적인 결과로서, 여기서 이러한 초기 핵형성 또는 시드 층은, 금속성 도금된 층을 형성시키기 위해 도금 용액으로부터의 양이온이 캐소드의 표면(즉, 도금된 물품) 상에서 전자적 환원을 일으킴에 따라 단지 금속 입자로 먼저 증착된다. 이러한 초기 층이 형성된 후에, 발광 입자는 이러한 것이 도금 용액에 현탁된 결과로서 캐소드 표면과 접촉함에 따라 성장하는 금속 매트릭스(금속 도금된 층)에 도입될 것이다. 이러한 초기 발광 입자-부재 부분이 비-작용성이기 때문에(즉, 전자기 에너지를 방출하지 않기 때문에), 구체예에서, 이러한 초기 층의 두께, 또는 깊이가 최소화되는 것이 요망된다.

[0060] 도금 용액은 금속성 층의 형성(즉, 도금 공정)을 개시하기 전에 (예를 들어, 적어도 30분의 시간 동안), 임의적으로 금속성 층의 형성을 개시하기 전 적어도 1시간의 시간 동안, 임의적으로 금속성 층의 형성을 개시하기 전 적어도 3시간의 시간 동안, 임의적으로 금속성 층의 형성을 개시하기 전 적어도 4시간의 시간 동안, 임의적으로 금속성 층의 형성을 개시하기 전 적어도 5시간의 시간 동안 초음파 처리로 처리될 수 있다.

[0061] 초음파 처리는 전체 도금 기간 동안의 도금 공정 동안 또는 도금 시간의 단지 일부 동안 적용될 수 있다. 초음파는 초기 도금 시간 동안, 예를 들어 전체 도금 공정이 2시간 이상 소요되는 물품의 도금 개시로부터 5분 내지 1시간의 시간 동안, 예를 들어 15분 내지 1시간의 시간 동안, 또는 금속성 층의 요망되는 깊이가 물품의 기판(예를 들어, 디스크) 상에 증착될 때까지 적용될 수 있다. 예를 들어, 초음파 처리는 물품의 도금 개시로부터 적어도 15분의 시간 동안 적용될 수 있다. 구체예에서, 도금 용액이 물품의 도금 동안 초음파 처리로 처리된 후에, 물품의 도금은 금속성 층의 사전결정된 깊이가 물품 상에 증착될 때까지 계속된다. 초음파 처리는 이러한 문단에서 언급된 시간 동안 처리하는 동안 및 바로 이전 문단에서 언급된 시간 동안 처리하기 전에 적용될 수 있다.

[0062] 도금 공정 전 및/또는 동안에, 적용된 초음파 처리의 주파수는 적어도 10 kHz, 임의적으로 적어도 15 kHz, 임의적으로 10 kHz 내지 30 kHz, 임의적으로 15 kHz 내지 25 kHz, 임의적으로 약 20 kHz일 수 있다. 이러한 문단에 기술된 바와 같은 초음파 주파수는 본원에서 이미 기술된 시간 동안 처리하기 전에 적용될 수 있다. 이러한 문단에 기술된 바와 같은 초음파 주파수는 본원에서 이미 기술된 시간 동안 처리하는 동안 적용될 수 있다. 이러한 문단에 기술된 바와 같은 초음파 주파수는 본원에서 이미 기술된 시간 동안 처리하기 전에 및 본원에서 이미 기술된 시간 동안 처리하는 동안 적용될 수 있다.

[0063] 도금 공정 전 및/또는 동안, 적용된 초음파 처리의 출력(power)은 적어도 100 W, 임의적으로 적어도 200 W, 예를 들어, 적어도 1000 W, 임의적으로 적어도 1400 W일 수 있다. 도금 공정 전 또는 동안에, 적용된 초음파 처리의 출력은 100 W 내지 2000 W (예를 들어, 1000 W 또는 1400 W 내지 2000 W)의 수치, 임의적으로 100 W 내지 1800 W의 수치, 임의적으로 200 W 내지 700 W의 수치, 임의적으로 약 500 W일 수 있다. 이러한 문단에 기술된 바와 같은 초음파 출력은 본원에서 이미 기술된 시간 동안 처리하기 전에 적용될 수 있다. 이러한 문단에 기술된 바와 같은 초음파 출력은 본원에서 이미 기술된 시간 동안 처리하는 동안 적용될 수 있다. 이러한 문단에 기술된 바와 같은 초음파 출력은 본원에서 이미 기술된 시간 동안 처리하기 전 및 본원에서 이미 기술된 시간 동안 처리하는 동안 적용될 수 있다.

[0064] 공정 전 적용된 초음파 처리, 공정 동안 적용된 초음파 처리 또는 공정 전 및 동안의 둘 모두에서 적용되는 초음파 처리는 하기 표 D에 기술된 주파수 및 출력의 조합으로 적용될 수 있다.

[0065]

표 D

주파수	출력
적어도 10 kHz	적어도 100 W
적어도 15 kHz	적어도 100 W
10 kHz 내지 30 kHz	적어도 100 W
15 kHz 내지 25 kHz	적어도 100 W
약 20 kHz	적어도 100 W
적어도 10 kHz	적어도 200 W
적어도 15 kHz	적어도 200 W
10 kHz 내지 30 kHz	적어도 200 W
15 kHz 내지 25 kHz	적어도 200 W
약 20 kHz	적어도 200 W
10 kHz 내지 30 kHz	적어도 200 W
적어도 10 kHz	적어도 1400 W
적어도 15 kHz	적어도 1400 W
10 kHz 내지 30 kHz	적어도 1400 W
15 kHz 내지 25 kHz	적어도 1400 W
약 20 kHz	적어도 1400 W
적어도 10 kHz	100 W 내지 2000 W
적어도 15 kHz	100 W 내지 2000 W
10 kHz 내지 30 kHz	100 W 내지 2000 W
15 kHz 내지 25 kHz	100 W 내지 2000 W
약 20 kHz	100 W 내지 2000 W
적어도 10 kHz	100 W 내지 1800 W
적어도 15 kHz	100 W 내지 1800 W
10 kHz 내지 30 kHz	100 W 내지 1800 W
15 kHz 내지 25 kHz	100 W 내지 1800 W
약 20 kHz	100 W 내지 1800 W
적어도 10 kHz	200 W 내지 700 W
적어도 15 kHz	200 W 내지 700 W
10 kHz 내지 30 kHz	200 W 내지 700 W
15 kHz 내지 25 kHz	200 W 내지 700 W
약 20 kHz	200 W 내지 700 W
적어도 10 kHz	약 500 W
적어도 15 kHz	약 500 W
10 kHz 내지 30 kHz	약 500 W
15 kHz 내지 25 kHz	약 500 W
약 20 kHz	약 500 W
적어도 10 kHz	약 500 W
적어도 15 kHz	약 500 W
10 kHz 내지 30 kHz	약 500 W
15 kHz 내지 25 kHz	약 500 W
약 20 kHz	약 500 W

[0066]

[0067]

표 D에 기술된 바와 같은 초음파 처리는 본원에서 이미 기술된 시간 동안 처리 전에 적용될 수 있다. 표 D에 기술된 바와 같은 초음파 처리는 본원에서 이미 기술된 시간 동안 처리 동안 적용될 수 있다. 표 D에 기술된 바와 같은 초음파 처리는 본원에서 이미 기술된 시간 동안 처리 전 및 본원에서 이미 기술된 시간 동안 처리 동안에 적용될 수 있다.

[0068]

표 D의 각 열(row)에 기술된 초음파 처리는 복수의 물품을 도금하는 동안 0.1 A/dm^2 내지 1.5 A/dm^2 , 임의적으로 0.3 A/dm^2 내지 1 A/dm^2 , 임의적으로 0.3 A/dm^2 내지 0.5 A/dm^2 , 임의적으로 약 0.4 A/dm^2 의 전기적 전류 밀도와 조합될 수 있다.

[0069]

본 명세서에서는 본 명세서에서 언급된 초음파 주파수와 발광 입자 크기와 관련한 본원의 정보의 각 항목 및 표 A, B 및 C의 하기 각 특징들의 조합을 기술한다: A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, L, M, N, O, P, Q, R, S, T, U, V, W, X, Y, Z, AA, A, AC, AD, AE, AF, BA, BB, BC, BD, BE, BF, BG, BH, BI, BJ, BK, BL, BM, BN, BO, BP, BQ, BR, BS, BT, BU, BV, BW, BX, BY, BZ, CA, CB, CC, CD, CE, CF, DA, DB, DC, DD, DE, DF, DG, DH, DI, DJ, DK, DL, DM, DN, DO, DP, DQ, DR, DS, DT, DU, DV, DW, DX, DY, DZ, EA, EB, EC, ED, EE, EF.

[0070]

본 명세서에서는 본 명세서에서 언급된 초음파 출력과 발광 입자 크기와 관련한 본원의 정보의 각 항목 및 표 A, B 및 C의 하기 각 특징들의 조합을 기술한다: A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, L, M, N, O, P, Q, R, S, T, U, V, W, X, Y, Z, AA, A, AC, AD, AE, AF, BA, BB, BC, BD, BE, BF, BG, BH, BI, BJ, BK, BL, BM, BN, BO, BP, BQ, BR, BS, BT, BU, BV, BW, BX, BY, BZ, CA, CB, CC, CD, CE, CF, DA, DB, DC, DD, DE, DF, DG,

DH, DI, DJ, DK, DL, DM, DN, DO, DP, DQ, DR, DS, DT, DU, DV, DW, DX, DY, DZ, EA, EB, EC, ED, EE, EF.

[0071] 본 명세서에서는 상기 표 D의 각 열의 특징들과 발광 입자 크기와 관련한 본원의 정보의 각 항목 및 표 A, B 및 C의 하기 각 특징들의 조합을 기술한다: A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, L, M, N, O, P, Q, R, S, T, U, V, W, X, Y, Z, AA, A, AC, AD, AE, AF, BA, BB, BC, BD, BE, BF, BG, BH, BI, BJ, BK, BL, BM, BN, BO, BP, BQ, BR, BS, BT, BU, BV, BW, BX, BY, BZ, CA, CB, CC, CD, CE, CF, DA, DB, DC, DD, DE, DF, DG, DH, DI, DJ, DK, DL, DM, DN, DO, DP, DQ, DR, DS, DT, DU, DV, DW, DX, DY, DZ, EA, EB, EC, ED, EE, EF.

[0072] 본 발명의 구체예에서, 도금 용액은 예를 들어, 물품의 도금이 수행되는 용기에서 도금 용액 내에서 소용돌이가 형성되는 임계 각 속도 미만의 속도에서 교반될 수 있다. 유체 역학에서, 소용돌이는 흐름이 직선 또는 곡선의 가상의 축에 대해 주로 스피닝 운동인 유체 내에서의 영역이다. 구체예에서, 도금 용액은 1800 rpm 미만의 속도로 회전하는 교반기에 의해 교반된다. 구체예에서, 도금 용액은 500 내지 1800 rpm의 속도로 회전하는 교반기에 의해 교반된다. 본 발명의 구체예에서, 도금 용액을 소용돌이가 도금 용액에서 형성되는 임계 각 속도 미만으로 교반시키는 것은 입자의 응집을 방해하면서 발광 입자 및 도금된 금속의 동시-증착을 가능하게 하기 위해 도금 용액에서 충분한 난류(turbulence)를 생성시키는 교반 속도이다.

[0073] 추가 양태에서, 물품을 도금하는 방법으로서, 액체 매질, 물품 상에 금속성 층을 형성시키기에 적합한 전구체 종들, 및 액체 매질에 현탁된 복수의 발광 입자를 포함하는 도금 용액을 제공하고; 전구체 종들이 물품 상에 금속성 층을 형성시키며 형성되는 동안에 발광 입자가 금속성 층 내에 증착되도록, 물품을 도금 용액으로 도금하는 것을 포함하며, 물품의 도금 전 및/또는 동안에, 도금 용액에 교반되는 방법이 제공된다.

[0074] 일 구체예에서, 본원에 기술된 임의의 양태에서, 도금 용액은 금속성 층의 형성(즉, 도금 공정) 전 및/또는 동안 교반될 수 있다. 일 구체예에서, 도금 용액은 도금 용액을 고전단으로 처리시킴으로써 교반된다. 고전단은 도금 용액의 난류 운동, 바람직하게 본원에서 규정될 수 있는, 도금 용액 내에서 응집된 발광 입자의 탈응집화를 야기시킬 수 있는 난류 흐름으로서 규정될 수 있다. 고전단은 도금 용액을 난류 흐름으로 처리하는 것으로서 규정될 수 있다. 도금 용액은 도금이 수행되는 용기에서, 또는 본원의 교반 유닛으로서 지칭될 수 있는 분리 유닛에서 교반될 수 있다. 도금 용액은 도금 용액을 교반하는 것, 도금 용액을 흔들어 주는 것, 도금 용액을 초음파 처리하는 것, 및 임의의 다른 적합한 방법으로부터 선택된 방법에 의해 교반될 수 있다. 일 구체예에서, 도금 용액은 도금 용액을 원심분리 펌프를 통해 진행시킴으로써 교반될 수 있다. 일 구체예에서, 도금 용액은 도금 용액에서 임펠러(impeller)를 회전시킴으로써 교반되며, 바람직하게 여기서 임펠러는 바람직하게 복수의 블레이드(blade)를 갖는 적어도 하나의 블레이드를 가지며, 이들 각각은 블레이드의 회전 축에 대해 직각인 면에 대해 실질적으로 직각인 표면을 갖는다. 다시 말해서, 임펠러는 회전 축을 가질 수 있으며, 면은 회전 축이 면에 대해 수직이도록 규정될 수 있으며, 임펠러는 실질적으로 상기 면에 대해 직각인 표면을 갖는 하나 이상의 블레이드를 갖는다. 이러한 임펠러는 때때로, 고전단 임펠러로서 지칭될 수 있는데, 왜냐하면, 임펠러의 블레이드가 액체의 라미나(laminar) 흐름 보다는 난류 흐름을 달성할 수 있기 때문이다. 임펠러의 하나 이상의 블레이드는 임펠러의 축으로부터 방사상으로 연장할 수 있거나, 회전 축이 수직인 면에 놓여 있는 시트로부터 연장할 수 있다. "실질적으로 직각"은 70° 내지 110°, 임의적으로 80° 내지 100°, 임의적으로 85° 내지 95°, 임의적으로 약 90°의 각도를 명시할 수 있다. 일 구체예에서, 도금 용액은 도금 용액에서 고전단 임펠러일 수 있는 임펠러를 적어도 1 m/s의 첨단 속도, 임의적으로 적어도 3 m/s의 첨단 속도, 바람직하게 적어도 5 m/s의 첨단 속도로 회전시킴으로써 교반된다. 고전단 임펠러 및/또는 원심분리 펌프의 임펠러일 수 있는 임펠러는 5 m/s 내지 50 m/s의 첨단 속도, 임의적으로 5 m/s 내지 40 m/s의 첨단 속도, 임의적으로 5 m/s 내지 40 m/s의 첨단 속도, 임의적으로 5 내지 25 m/s의 첨단 속도로 회전할 수 있다. 일 구체예에서, 임펠러, 예를 들어 고전단 임펠러는 물품이 도금되는 용기 내에 위치된다. 일 구체예에서, 임펠러, 예를 들어 고전단 임펠러는 물품이 도금되는 것과 별도의 용기, 즉 교반 유닛에 위치된다.

[0075] 일 구체예에서, 도금 용액은 도금 용액을 균질기, 바람직하게 고압 균질기로 통과시킴으로써 교반된다. 균질기는 도금 용액을 고전단으로 처리하는, 난류 고속 흐름을 달성하는 것일 수 있다. 고압 균질기는 도금 용액을 도관을 따라 흐름이 대략 90°의 각도에서 전환되는 포인트까지의 압력 하에서 진행시키는 것을 수반할 수 있다.

[0076] 일 구체예에서, 물품이 도금 용액의 용기(이러한 용기는 본원에서 줄여서 도금 용기라 지칭함) 내에 배치된 그릇 내에 있는 동안 도금이 수행되며, 도금 용액은 도금 전 및/또는 동안, 도금 용액의 용기에서 교반 유닛으로 전환되며, 여기서 도금 용액이 교반되고, 이후에 도금 용기로 회수되고, 임의적으로 도금 용액의 교반 유닛으로의 전환 및 물품이 도금되는 그릇으로 도금의 회수는 연속적이고, 예를 들어 물품 상에 금속성 층의 전체 도금 동안 일어난다. 일 구체예에서, 물품이 도금 용액의 용기 내에 배치된 그릇 내에 있는 동안 도금이 수행되며,

도금 용액은 도금 전 및/또는 동안에, 도금 용액의 용기에서 교반 유닛으로 순환되며, 여기서 도금 용액이 교반 되고, 이후에 도금 용액의 용기로 회수된다.

[0077] 일 구체예에서, 도금은, 물품이 도금 용액의 용기 내에 배치되어 있는 그릇 내에 존재하는 동안 수행되며, 도금 동안, 금속성 층을 형성시키기 위해 도금의 일부 또는 모든 도금을 위한 것일 수 있는 도금 용액은 예를 들어 예를 들어 도금 용액의 용기에서 도금 용액을 교반하는 교반 유닛으로 펌핑시키고 이후에 도금 용기로 되돌아가 게 함으로써 파이프와 같은 도관을 따라 전환되며, 임의적으로 교반 유닛으로 도금 용액을 전환시키고 물품을 도금하는 그릇으로 되돌아가게 하는 것은 지속된다. 이는 도금 용액을 초음파로 처리하는 것 보다 더욱더 효과 적일 수 있는데, 왜냐하면 도금 용액으로부터의 보다 많은 발광 입자가 물품 상에 금속성 층에 도입될 수 있기 때문이다. 교반 유닛은 임펠러, 예를 들어 고전단 임펠러, 원심분리 펌프, 도금 용액을 초음파로 처리하기 위 한 초음파 유닛, 균질기(이는 난류 흐름을 야기시키기 위해 고압을 사용할 수 있음), 정적 믹서, 및 도금 용액 을 난류 흐름으로 처리하기 위한 임의의 다른 수단으로부터 선택된 수단을 포함할 수 있다. 정적 믹서는 액체 가 일련의 정적 배플(static baffle)을 지나 흐르게 하는 것으로서, 정적 배플을 지나는 흐름은 액체에서 난류 흐름을 유도한다. 교반 유닛은 하기에 기술될 수 있는 바와 같이, 원심분리 펌프를 포함할 수 있다.

[0078] 교반은 교반, 셰이킹(shaking), 도금 용액을 초음파로 처리함, 및 임의의 다른 적합한 방법, 예를 들어 도금 용 액을 난류 흐름으로 처리하는 임의의 다른 방법으로부터 선택된 방법을 포함할 수 있다.

[0079] 일 구체예에서, 물품이 도금 용액의 용기 내에 배치된 그릇 내에 있는 동안 도금이 수행되며, 도금 용액은 도금 전 및/또는 동안 도금 용액의 용기에서 원심분리 펌프로 전환되며, 이후에 도금 용기로 회수되며, 임의적으로 도금 용액의 원심분리 펌프로의 전환 및 물품이 도금되는 그릇으로 도금의 회수는 연속적이다.

[0080] 원심분리 펌프는 액체(예를 들어, 본 출원에서 도금 용액)가 회전 임펠러에 도달할 때까지 도관을 따라 진행 되는 펌프일 수 있으며, 이는 회전 임펠러의 축 방향을 따라 수 있으며, 임펠러는 이후에 액체를 외측으로 방사 상으로 유도한다. 액체가 외측으로 방사상으로 유도된 후에, 액체는 도관을 따라 요망되는 위치로, 예를 들어 물품이 도금되는 용기로 역으로 유도될 수 있다.

[0081] 원심분리 펌프는 축에 대해 회전하여 도금 용액을 외측에서 방사상으로 유도하는 회전 임펠러, 및 임의적으로 도금 용액이 외측으로 방사상으로 유도됨에 따라 도금 용액이 흐르는 고정자(stator)를 포함할 수 있다. 원심 분리 펌프가 회전 임펠러 및 고정기를 갖는 경우에, 이는 본원에서 '회전자 고정자'로 지칭될 수 있다. 고정자 는 실질적으로 정지상태로 존재하며, 임펠러는 회전한다. 고정자는 도금 용액이 외측으로 방사상으로 유도됨에 따라 도금 용액을 관통하여 흐르게 하는 복수의 천공을 갖는 환형 바디일 수 있다. 일 구체예에서, 임펠러는 환형 바디 둘레에 원주로 이격된 복수의 천공들을 갖는 환형 바디를 포함한다. 일 구체예에서, 임펠러는 환형 바디 둘레에 원주로 이격된 복수의 천공들을 갖는 환형 바디를 포함하며, 천공은 임의적으로 임펠러의 축로부터 외측으로 방사상으로 존재하는 각도로부터 오프셋되는 각도에 있는 벽에 의해 규정된다. 일 구체예에서, 고 정자는 환형 바디 둘레에 원주로 이격된 복수의 천공들을 갖는 환형 바디를 포함하며, 천공들은 임의적으로 임 펠러의 축으로부터 외측으로 방사상으로 존재하는 각도로 부터 오프셋된 각도에 있는 벽에 의해 규정된다.

[0082] 일 구체예에서, 임펠러는 동심으로 배열된 복수의 환형 바디들을 가지며, 각 환형 바디는 환형 바디 둘레에 원 주로 이격된 복수의 천공들을 가질 수 있으며, 임의적으로 고정자는 환형 바디 둘레에 원주로 이격된 복수의 천 공들을 갖는 환형 바디를 가지며, 이는 임펠러의 동심으로 배열된 환형 바디들 중 적어도 두 개 사이에 배열된 환형 바디 둘레에 원주로 이격된 복수의 천공들을 갖는 환형 바디를 갖는다.

[0083] 일 구체예에서, 고정자는 동심으로 배열된 복수의 환형 바디를 가지며, 각 환형 바디는 환형 바디 둘레에 원주 로 이격된 복수의 천공을 가지며, 임의적으로, 임펠러는 환형 바디 둘레 원주로 이격된 복수의 천공을 갖는 환 형 바디를 가지며, 이는 고정자의 동심으로 배열된 환형 바디 중 적어도 둘 사이에 배열된다.

[0084] 일 구체예에서, 고정자 및 임펠러 각각은 동심으로 배열된 복수의 환형 바디를 가지며, 각 환형 바디는 환형 바 디 둘레에 원주로 이격된 복수의 천공을 가지며, 고정자 및 임펠러의 환형 바디는 고정자 환형 바디와 임펠러 환형 바디의 동심으로의 교대 배열이 존재하도록 서로 맞물린다. 이러한 배열에서, 도금 용액은 고정자 및 임 펠러의 천공을 통해 교대로 방사상으로 진행할 것이다.

[0085] 일 구체예에서, 원심분리 펌프는 고정자를 갖지 않는다.

[0086] 원심분리 펌프의 임펠러는 적어도 1 m/s의 첨단 속도의 첨단 속도, 임의적으로 적어도 3 m/s, 바람직하게 적어 도 5 m/s의 첨단 속도로 회전할 수 있다. 원심분리 펌프의 임펠러는 5 m/s 내지 50 m/s의 첨단 속도, 임의적으 로 5 m/s 내지 40 m/s의 첨단 속도, 임의적으로 5 m/s 내지 40 m/s의 첨단 속도, 임의적으로 5 m/s 내지 25

m/s의 침단 속도로 회전할 수 있다. 임펠러의 침단 속도는 임펠러의 회전 축으로부터 방사상으로 더욱 멀리 위치한 임펠러의 부분의 m/s 단위의 주변 속도로서 규정된다. 침단 속도 = 각 속도 (초당 회전수) x 임펠러의 직경 x π . 상술된 범위 내의 침단 속도를 갖는 임펠러를 사용할 때, 고전단력과 유량 간의 적합한 균형이, 도금 용액을 적절한 양의 전단으로 처리하면서 높은 부피의 도금 용액이 원심분리를 통해 진행될 수 있게 하는 것으로 확인되는 것으로 밝혀졌다. 이는 금속성 층에 적절하게 높은 양의 발광 입자의 포함을 촉진시키는 것으로 확인되었다.

[0087] 일 구체예에서, 도금이 수행되는 용기는 부피(V_1)의 도금 용액을 함유할 수 있으며, 도금 용액은 도금 전 및/또는 동안, 도금 용액의 용기로부터 교반 유닛으로 순환되며, 이는 도금 용액이 교반되는 원심분리 펌프일 수 있고, 이후에 도금 용액의 용기로 회수되며, 시간 당 교반 유닛을 통과하는 액체의 부피(V_2)는 $X V_1$ 이며, 여기서 n 은 적어도 1, 임의적으로 적어도 3, 임의적으로 적어도 5, 임의적으로 적어도 10, 임의적으로 적어도 15이다. 임의적으로, n 은 3 내지 25, 임의적으로 5 내지 25이다. 일 구체예에서, 원심분리 펌프의 임펠러는 적어도 5 m/s의, 임의적으로 적어도 10 m/s, 임의적으로 적어도 15 m/s, 임의적으로 15 m/s 내지 30 m/s, 임의적으로 15 m/s 내지 25 m/s의 침단 속도로 회전하며, n 은 적어도 10, 임의적으로 적어도 15, 임의적으로 10 내지 25, 임의적으로 15 내지 20이다. 임의적으로, 원심분리 펌프의 임펠러는 15 m/s 내지 30 m/s의 침단 속도로 회전하며, n 은 10 내지 25, 임의적으로 15 내지 20이다.

[0088] 물품의 도금이 수행되는 용기는 적어도 1 L의 도금 용액, 임의적으로 적어도 5 L의 도금 용액, 임의적으로 적어도 10 L의 도금 용액, 임의적으로 적어도 15 L의 도금 용액, 임의적으로 적어도 20 L의 도금 용액, 임의적으로 적어도 30 L의 도금 용액, 임의적으로 적어도 50 L의 도금 용액, 임의적으로 적어도 100 L의 도금 용액, 임의적으로 적어도 200 L의 도금 용액, 임의적으로 적어도 250 L의 도금 용액, 임의적으로 적어도 300 L의 도금 용액을 포함한다. 본원에 기술된 초음파 기술이 도금 용액의 부피가 약 20L 이하일 때 특히 효과적인 것으로 확인되었다. 그러나, 도금 용액의 부피가 20L를 초과할 때, 초음파 기술이 여전히 이용되지만, 이러한 기술은 덜 효율적이게 되고 보다 많은 비용이 들 수 있다. 이에 따라, 초음파 보다 더욱 에너지 효율적이고 금속성 층의 도금 및 발광 입자의 증착에 악영향을 미치지 않으면서, 초음파와 동일하거나 유사한 효능을 허용하는 기술을 고안하는 것이 과제이다. 본원에 기술된 바와 같이, 도금 용액을 교반 유닛으로 순환시키는 것은 초음파에 대한 적합한 대안을 제공하는 것으로 확인되었고, 높은 부피를 포함하는 전체 부피, 예를 들어 적어도 100 L, 예를 들어 적어도 300 L의 도금 용액에서 사용될 수 있다.

[0089] 도금은 물품이 도금 용액의 용기 내에 배치된 그릇 내에 존재하는 동안 수행될 수 있으며, 도금 용액은 교반 유닛으로 전환되거나 순환되고, 이후에 도금 용액의 용기로 되돌아가고(여기서, 도금이 수행된다), 임의적으로 그릇은 도금 용액 내에서 이동한다. 그릇은 도금 동안 그릇 내에 물품을 텀블링하도록 작용할 수 있다. 구체예에서, 그릇은 도금 용액 내에서 회전한다. 이러한 그릇은 배럴 형태일 수 있다. 이러한 것은 배럴 도금으로 언급될 수 있다. 물품은 그릇이 회전할 때 물품이 그릇 내에서 서로에 대해 이동(예를 들어, 회전 및/또는 텀블링)하도록 그릇(예를 들어, 배럴) 내에도 이동하기 위해 자유로울 수 있다. 이는 물품의 모든 측면 상에 비교적 일관된 플레이트 두께를 제공하는 것으로 확인되었다.

[0090] 일 구체예에서, 도금은 물품이 도금 용액의 용기 내에 배치된 그릇 내에 있는 동안 수행되며, 도금 용액은 도금 전 또는 동안, 그릇에서 도금 용액을 교반시키는 교반 유닛, 예를 들어 원심분리 펌프로 전환, 예를 들어 순환되며, 이후에 도금 용기로 되돌아가고, 그릇은 예를 들어 도금 용액 내에서 이동, 예를 들어 회전하고, 바람직하게 도금의 전체 기간 전반에 걸쳐 도금 용액 내에서 연속적으로 이동, 예를 들어 회전한다(임의적으로 일정한 속도로 회전한다). 그릇(예를 들어, 배럴)은 1 내지 50 rpm, 임의적으로 4 내지 30 rpm, 임의적으로 4 내지 15 rpm, 임의적으로 4 내지 12 rpm, 임의적으로 6 내지 10 rpm, 임의적으로 약 8 rpm의 속도로 회전할 수 있다. 회전 속도는 도금 동안 달라질 수 있거나 예를 들어 전체 도금 기간 동안 일정하게 유지될 수 있다. 물품은 그릇이 회전할 때, 물품이 그릇 내에서 서로에 대해 이동(예를 들어, 회전 및/또는 텀블링)하도록, 그릇(예를 들어, 배럴) 내에서 이동하기 위해 자유로울 수 있다.

[0091] 다른 양태에서, 본원에 기술된 임의 양태의 방법을 수행하기 위한 것일 수 있는 장치가 제공된다. 일 구체예에서, 장치는

[0092] 도금 용액을 보유하기 위한 용기,

[0093] 도금 용액 내에 복수의 물품을 보유하기 위한 수단, 예를 들어 그릇, 및

[0094] 임의적으로, 도금 전 및/또는 동안 도금 용액을 교반하기 위한 수단을 포함한다.

- [0095] 도금 용액을 보유하기 위한 용기는 줄여서 본원에서 도금 용기로 지칭될 수 있다. 장치는 물품이 도금 용액의 용기 내에 있을 때, 예를 들어 전기도금이 수행될 수 있도록, 물품에 전기적 전위를 가하기 위한 수단을 포함할 수 있다.
- [0096] 도금 용액 내에 복수의 물품을 보유하기 위한 수단, 예를 들어 그릇은 도금 공정 동안 연속적으로 이동하도록 구성될 수 있다. 복수의 물품을 보유하기 위한 수단, 예를 들어 그릇은 실질적으로 수평인 축 상에서 회전하도록 구성될 수 있다. 복수의 물품을 보유하기 위한 수단, 예를 들어 그릇은 도금 동안 일정한 속도로 이동(예를 들어, 회전)하도록 구성될 수 있다. 임의적으로, 그릇은 배열이거나 이를 포함하며, 장치는 물품이 복수의 물품의 도금 동안에 배열에서 그리고 임의적으로 일정한 속도로 연속적으로 회전되도록 구성된다. 임의적으로, 배열의 회전은 주기적으로 중단된다. 그릇(예를 들어, 배열)은 1 내지 50 rpm, 임의적으로 4 내지 30 rpm, 임의적으로 4 내지 15 rpm, 임의적으로 4 내지 12 rpm, 임의적으로 6 내지 10 rpm, 임의적으로 약 8 rpm의 속도로 회전할 수 있다. 회전 속도는 도금 동안 달라질 수 있거나, 예를 들어 전체 도금 기간 동안 일정하게 유지될 수 있다.
- [0097] 도금 용액을 교반하기 위한 수단은 도금 용액을 초음파 처리로 처리하기 위한 수단일 수 있으며, 장치는 예를 들어, 물품의 도금 전 및/또는 동안, 본원에 기술된 바와 같이 도금 용액에 초음파를 가하도록 구성될 수 있다.
- [0098] 일 구체예에서, 장치는 도금 용액을 교반하기 위한 수단을 포함하며, 수단은 본원에 기술된 바와 같이 도금 용액을 교반하도록 구성될 수 있고, 예를 들어, 도금 용액이 금속성 층의 형성(즉, 도금 공정) 전 및/또는 동안 교반되도록 구성될 수 있다. 일 구체예에서, 도금 용액을 교반하기 위한 수단은 물품을 도금시키는 도금 용액을 보유하기 위한 용기 내에 존재할 수 있다. 일 구체예에서, 도금 용액을 교반하기 위한 수단은 물품을 도금시키는 도금 용액을 보유하기 위한 용기로부터 분리된 교반 유닛에 위치되어 있으며, 장치는 물품을 도금시키는 도금 용액을 보유하기 위한 용기에서 도금 용액을 교반시키는 교반 유닛으로 도금 용액을 전환, 예를 들어 순환시키도록 구성될 수 있으며, 이후에 물품을 도금시키는 도금 용액을 보유하기 위한 용기(이는 줄여서, 본원에서 도금 용기로서 지칭될 수 있다)로 되돌아갈 수 있다. 도금 용액을 교반하기 위한 수단은 임펠러를 포함할 수 있으며, 이는 본원에 기술된 바와 같이 작동하도록 구성될 수 있다. 도금 용액을 교반하기 위한 수단은 원심분리 펌프를 포함할 수 있으며, 이는 본원에 기술된 바와 같이 작동하도록 구성될 수 있다.
- [0099] "...이도록 구성된(adapted such that)" 및 다른 유사한 구들은 장치가 특정 작동을 수행할 수 있고, 구체예에서 특정 작동을 수행하도록 프로그래밍됨을 명시할 수 있다.
- [0100] 일 양태에서, 본원에 기술된 임의 양태의 방법을 수행하기 위한 것일 수 있는 장치로서,
- [0101] 도금 용액을 보유하기 위한 용기,
- [0102] 복수의 물품을 도금 용액 내에 유지시키기 위한 그릇, 및
- [0103] 도금 전 및/또는 동안 도금 용액을 교반하기 위한 수단을 포함하며,
- [0104] 복수의 물품을 도금 용액 내에 유지시키기 위한 그릇이 도금 공정 동안 연속적으로 이동하도록 구성되며,
- [0105] 도금 전 및/또는 동안 도금 용액을 교반하기 위한 수단이 도금 용액을 초음파 처리로 처리하기 위한 수단이고/거나, 도금 용액을 교반하기 위한 수단이 물품을 도금시키는 도금 용액을 보유하기 위한 용기로부터 분리된 교반 유닛에 위치되며, 장치가 예를 들어 물품의 도금 전 및/또는 동안 물품을 도금시키는 도금 용액을 보유하기 위한 용기에서 도금 용액을 교반시키는 교반 유닛으로 도금 용액을 전환, 예를 들어 순환시키고 물품을 도금시키는 도금 용액을 보유하기 위한 용기로 도금 용액을 되돌아가게 하도록 구성되는 장치가 제공된다. 교반 유닛에서 도금 용액을 교반하기 위한 수단은 임펠러를 포함할 수 있으며, 이는 본원에 기술된 바와 같이 작동하도록 구성될 수 있다. 교반 유닛에서 도금 용액을 교반하기 위한 수단은 원심분리 펌프를 포함할 수 있는데, 이는 본원에 기술된 바와 같이 작동하도록 구성될 수 있다.
- [0106] 본원에 기술된 바와 같이, 본 발명의 구체예는 액체 매질, 도금 공정 동안 금속성 층을 형성시키기 위한 전구체 종들, 및 액체 매질에 현탁되고 적어도 일부가 10 μm 이하의 직경을 갖는 복수의 발광 입자를 포함하는 도금 용액을 제공한다. 액체 매질, 전구체 종들, 금속성 층, 도금 공정, 및 발광 입자는 본원에 기술된 바와 같을 수 있다.
- [0107] 구체예에서, 도금 용액에서 발광 입자의 적어도 일부는 5 μm 이하의 직경을 갖는다. 구체예에서, 도금 용액에서 발광 입자의 적어도 일부는 0.5 μm 내지 1 μm 의 직경을 갖는다.

- [0108] 구체예에서, 도금 용액에서, 전구체 종들은 도금 공정 동안 금속성 층을 형성시키기 위한 것으로서, 여기서 금속성 층은 아연, 구리, 주석, 니켈, 및 이들 중 하나 이상의 합금으로부터 선택된 금속을 포함할 수 있다.
- [0109] 본 발명의 일부 구체예에 따라 도금된 물품은 금속성 층 전반에 걸쳐 균질한 분포(이는 또한, 본원에서 균일한 또는 통계적으로 랜덤 분포, 또는 공간적 균질성으로서 지칭될 수 있음)의 발광 입자를 갖는다. 본 발명의 구체예는 도금 공정 동안 특정 입자 크기 범위의 발광 입자(예를 들어, 0.5 μm 내지 1 μm 의 직경을 갖는 입자) 및 물품의 일정한 운동(즉, 연속적으로 회전하는 그릇에서)의 조합을 이용함으로써 균질한 분포를 갖는 도금된 물품을 형성시킬 수 있다. 본원에서 추가로 논의되는 바와 같이, 도금된 금속성 층에 동시-증착된 발광 입자로부터 방출되는 발광 신호의 수준은 도금된 층에 도입된 발광 입자의 파괴 퍼센트에 비례할 수 있다. 또한, 하기에서 논의되는 바와 같이, 적어도 도금된 층의 양호한 품질 피니시 및 도금된 물품의 사용 수명 전반에 걸쳐 일정한 신호를 달성하기 위하여, 이러한 발광 입자는 도금된 층에서 균질한 분포를 갖는다. 필연적으로, 도금된 금속성 층에 발광 입자의 균질한 분포를 갖는 도금된 물품은 통상적으로 도금된 물품이 시간에 따라 사용시 마모됨에 따라(예를 들어, 공공 유통에서의 주화), 보다 일관된 발광 신호를 형성시킬 것이다.
- [0110] 도금된 금속성 층 내에서 동시 증착된 발광 입자의 균질한 분포는 다양한 방법을 이용하여 결정될 수 있다. 공간적 균질성의 수준을 결정하기 위한 로부스트 통계학 방법(Robust statistical method)은 예를 들어, 용이하게 입수 가능한, 예를 들어 최근접 이웃 방법(nearest neighbor method) 및 리플레이의 k-함수(Ripley's k-function)이다. 도 9 내지 도 10을 참조로 하여, 본 발명의 구체예에 따라 도금된 물품이 동시 증착된 발광 입자의 균질한 분포를 갖는지의 여부를 결정하는 다른 방법은 도금된 물품의 단면을 세 개의 비교적 등거리의 층들로 분리하는 것이다. 도 9 내지 도 10에서, 이러한 등거리 층들은 예시적인 도금된 샘플의 이미지를 가로질러 네 개의 수평의 검정색 라인에 의해 지시된다. 각 층에서 발광 입자에 의해 점유된 도금된 층의 대략적인 백분율(밝은 스폿)의 비교는 균질성의 추정을 제공한다. 각 층에서 백분율의 분석은 이미지 처리 소프트웨어, 예를 들어 GNU[®] Image Manipulation Program 또는 Adobe[®] Photoshop을 이용하여 결정될 수 있다. 도 9는 본 발명에 구체예에 따른 발광 입자가 동시 증착된 금속성 층으로 도금된 물품의 단면의 디지털 이미지를 도시한 것으로서, 여기서 도금된 금속성 층 전반에 걸쳐 발광 입자의 균질한 분포가 존재한다는 것이 용이하게 관찰될 수 있다. 상반되게, 도 10은 발광 입자가 동시 증착된 금속성 층이 도금된 물품의 단면의 디지털 이미지를 도시한 것으로서, 여기서 도금된 금속성 층 전반에 걸쳐 발광 입자의 균질한 분포가 존재하지 않는다는 것이 용이하게 관찰될 수 있다.
- [0111] 본원에 기술된 바와 같이, 본 발명의 구체예는 위에 전기도금된 금속성 층을 갖는 물품을 제공하며, 여기서 발광 입자는 전기도금된 층에 배치되며, 발광 입자의 적어도 일부는 10 μm 이하의 직경을 가지며, 도금된 금속성 층에서 발광 입자의 분포는 (초기 발광 입자-부재 층을 제외하고) 균질하다. 물품은 본원에 기술된 방법에 따라 재현 가능할 수 있다. 물품, 금속성 층, 및 발광 입자는 본원에 기술된 바와 같을 수 있다.
- [0112] 일 예로서 도 3을 참조로 하여, 본 발명의 구체예는 위에 전기도금된 금속성 층(층 A 및 층 B)을 갖는 물품(층 C)을 제공하며, 여기서 발광 입자는 전기도금된 층에서 전기도금된 층의 제1 부분(층 A)에 배치되며, 실질적으로 발광 입자가 존재하지 않는 전기도금된 층(초기 발광 입자-부재 층)의 제2 부분(층 B)은 제1 부분(층 A)과 물품(층 C) 사이에 배치되며, 제2 부분(층 B)의 깊이는 4 μm 미만일 수 있다. 도금된 물품은 본원에 기술된 방법에 따라 재현 가능할 수 있다. 물품, 금속성 층, 및 발광 입자는 본원에 기술된 바와 같을 수 있다. 구체예에서, 물품은 디스크 형태일 수 있다. 구체예에서, 물품은 도금된 금속성 층의 형성 후에 위에 스탬핑된 3차원 패턴을 갖는 디스크 형태일 수 있다. 구체예에서, 물품은 스틸을 포함할 수 있으며, 금속성 층은 아연, 구리, 주석, 니켈, 및 이들 중 하나 이상으로부터 선택된 합금으로부터 선택된 금속을 포함할 수 있다.
- [0113] 본 발명의 구체예는 하기 비제한적인 실시예(또한, 본원에서 "실험," "시운전(trial run)," "시행(trial)," 및 "진행(run)"으로서 지칭됨) 및 첨부된 도면을 참조로 하여 추가로 기술된다.
- [0114] **실시예**
- [0115] 실시예 1
- [0116] 하기 비제한적인 실시예는 도 11에 예시된 도금 단계의 변형을 활용할 수 있다. 이미 논의된 대로, 그리고 아래에서 추가로 설명되는 바와 같이, 도금 용액은 도금되는 금속 입자 및 수반하는 발광 입자의 포함에 의해 단계 (1101)에서 제조된다. 도금 용액의 음파처리하는 본원에 기재된 다양한 구현의 단계 (1102)에서 수행될 수 있다. 도금 용액은 또한 본원에 기재된 다양한 구현의 단계 (1103)에서 섞이거나, 교반될 수 있다. 도금 공정은 본원에 기재된 다양한 구현의 단계 (1104)에서 수행된다. 그리고, 최종 도금된 물품에 대해 요구되는 경우, 도

금된 물품은 단계 (1105)에서 패턴화될 수 있고 (예를 들어, 기계적으로 스탬핑되거나 스트라이킹됨), 이 때 도금되는 층이 또한 그러한 패턴화를 겪는다.

[0117] 약 10.636 미크론의 D90 분포 및 약 8.95 미크론의 평균 입자 크기를 갖는 발광 입자를 니켈 설과메이트에 약 15 g/l로 투입하고, 6시간 동안 섞고, 교반하고, 음파처리하였다; 그 후 용액이 침전되게 두었다. 1시간 후, 용액의 상위 50%를 분리된 용기에 디켄팅하였다. 이어서 이러한 상위 용액을 여러 페이지 카트리지 필터를 통해 통과시켜 평균 입자 크기를 감소시켰다. 그 후 이러한 최종 여과액을 증발시키고 남아 있는 농축액을 니켈 설과메이트에 투입하여 물품 (예를 들어, 동전)을 감소된 크기의 발광 입자로 전기도금하였다. 이러한 입자 크기는 도금된 물품의 SEM 분석에 의해 확인되었다.

[0118] 발광 입자는 도핑된 란타나이드 옥시설과이드였다. 실험 매트릭스를 설계하고, 먼저 니켈 설과메이트 기반 도금 용액, 구리 (시아나이드), 그리고 이어서 다이렉스 브라스 (시아나이드) 도금 용액을 이용하여 수행하였다 (본원에서 "시험", "시험 진행" 또는 "도금 진행" 또는 유사한 용어로도 언급됨).

[0119] 스틸 금속 물품 (예를 들어, 주화 블랭크)을 칭량한 다음 도금 배럴로 보냈다. 그 전에, 이들을 약 60°C에서 알칼리성 클리너로 세정하여 남아 있을 수 있는 임의의 절삭유를 제거할 수 있다. 그 후 스틸 물품 (연강일 수 있음)을 탈미네랄수에서 역시 약 60°C로 세정한 다음 산 에칭시킬 수 있다 (예를 들어, 50°C에서 120 g/l의 황산 용액 이용). 그 후 스틸 물품을 도금 배스로 옮기고 전류를 가하였다. 도금 배럴은 전체 도금 작업 동안 전류 또는 회전 중단 없이 계속하여 회전되었다.

[0120] 도금 사이클이 완료된 후, 도금된 물품을 도금 용액으로부터 제거하고 다시 고온 탈미네랄수에서 세정하였다. 그 후 이들을 건조시켰다 (예를 들어, 랩 트레이로 옮겨서 건조까지 열풍 건조기에 두었다). 이어서 이들을 어닐링시켜 (예를 들어, 제어된 대기에서 가열됨) 기재 금속 및 도금층을 연화시킴으로써, 도금되는 물품의 표면 상에 산화물 층을 생성하였다. 이러한 산화물 층은 마감 공정 동안 제거될 수 있다 (예를 들어, 회전하는 고에너지 피니셔에서 산 비누 및 스테인레스 강 매질 이용). 완성된 도금된 물품은 고객 요구에 따라 블랭크 (예를 들어, 주화 블랭크)으로서 마감되거나 패턴을 갖도록 스트라이킹되어 (예를 들어, 동전을 생성함) 공급될 수 있다.

[0121] 찬 상태의 도금된 물품을 다시 칭량하였고, 도금 두께를 조사하였다 (예를 들어, X-선 형광 ("XRF") 이용). 도금된 층에 공동-침착된 발광 입자로부터의 신호 강도 (방출된 전자기 에너지)를 측정하였다 (예를 들어, 각각의 물품으로부터 방출된 전자기 에너지, 또는 적어도 상대 신호 강도를 측정할 수 있는 적절한 신호 측정 장치에 의해). 그 후 도금된 물품을 추가로 프로세싱하고 패턴을 갖도록 스트라이킹하였다. 발광 신호 강도를 각각의 그러한 단계에서 측정하였고, 도금된 물품을 단면으로 절단하여 조사하였다 (예를 들어, 주사 전자 현미경 ("SEM") 하에).

[0122] 실험 결과의 분석으로부터, 최적 조건, 파라미터, 및 변수가 도출되었다. 결과를 확인하기 위해 일련의 확인 도금 진행이 수행되었다. 수행된 실험에 대한 추가의 자세한 내용, 및 결과는 하기에 제공된다.

[0123] 도 1은 다음 목록의 시판되는 물품을 이용할 수 있는, 본 발명의 구체예에 따른 도금 공정을 수행하기 위해 이용될 수 있는 장치 (100)를 도식적으로 예시한다. 본 발명의 구체예는 이러한 특정 배치로 제한되지 않는다. 장치 (100)는 도금 용액을 담기 위한 그릇 (101), 도금 공정 동안 도금 용액 내부에서 물품을 텀블링시키기 위한 텀블러 (예를 들어, 회전하는)(102), 도금 공정 동안 캐소드로서 작용하는 전극 (103)으로서, 회전하는 텀블러의 배럴로 연장되는 전극 (103), 전력원 (104), 도금 공정 동안 애노드로서 작용하는 추가의 전극 (105) (예를 들어, 바구니 형태의), 온도 측정을 위한 온도 송신 ("TT") 장치 (106) (예를 들어, Pt100 센서)로서, 커넥터 (108)를 통해 온도 제어 ("TC") 장치 (107)에 연결되는 온도 송신 장치 (106), 교반기 (109), 도금 용액을 순환시키는 펌프 (110) (예를 들어, 도관 (111) 및 공압 밸브일 수 있는 밸브 (112) 주위에)를 포함한다.

[0124] 본 발명의 구체예를 수행하기 위한 장비 및 설비가 다음 구체예로 한정되는 것은 아니지만, 다음 장치 및 설비를 실험에 이용하였다:

[0125] · 핫플레이트 - Jenway 572 핫플레이트 및 교반기.

[0126] · 저울 - Kern 572 정밀 저울.

[0127] · 텀블러 - 비치(Beach) 2.25 kg 배럴 텀블러.

[0128] · 펌프 - 2x EHeim 300 l/hr, 600 l/hr.

- [0129] · 펌프 - 용적형 필터 펌프.
- [0130] · 16L 폴리-프로필렌 도금 배쓰.
- [0131] · 교반기 - Stuart 범용 Ss10.
- [0132] · 소노트로드(Sonotrode) - Heilscher UIP1000hd (초음파 진동 생성용).
- [0133] · 전자 스톱워치/카운트다운 타이머.
- [0134] · 도금 리그(plating rig)/배럴 - Schloetter.
- [0135] · 애노드 바구니 - Schloetter 1등급 티탄 300 x 150 x 25 mm
- [0136] · 가열기 - Braude Thermomaster 제어기 및 1kW 가열기.
- [0137] · 정류기 - AE-PS 3016-10 B.
- [0138] · pH - Mettler Toledo seven easy pH 미터.
- [0139] · XDC - Fischerscope X-선 시스템 XDL.
- [0140] · 벨트 어닐링 노 - Wellman.
- [0141] · 스테인레스 강 마감 매질 (4 mm, 공의 형태).
- [0142] · 시험 프레스 또는 생성 코인 프레스 - Schuler.
- [0143] · 발광 측정 장치 - 사용된 특정 발광 물질에 대해 적절하게 선택된 LED 및 여과된 포토다이오드 검출기
- [0144] · 주사 전자 현미경 ("SEM") - Phillips.
- [0145] 본 발명의 구체예를 수행하기 위한 물질 및 방법이 다음 구체예로 한정되는 것은 아니지만, 다음 물질 및 방법을 실험에 이용하였다:
- [0146] (a) 물질
- [0147] · 가성 기반 클리너 5 부피%.
- [0148] · 황산 120 g/L.
- [0149] · 발광 입자.
- [0150] · 계면활성제/습윤제.
- [0151] · 도금 배쓰 용액 - 표 1을 참조하라.
- [0152] · pH 제어 화학물질 - (예를 들어, 설펡산)
- [0153] · 산 비누.
- [0154] · 도금용 물품 (예를 들어, 연강 부분).
- [0155] 도금 배쓰 (용액)에 대한 예시적인 화학 배쓰 조성물이 표 1에 재현된다.

[0156] 표 1

아연 도금	사양	
	저	고
아연 g/l	8	44
EL/에치 산 g/l	10	180
탱크 13 Zn g/l	0	32
EL/세정클 %	1	20
하이드록사이드 g/l	65	370
카보네이트 g/l	40	440
OC 1150 농도	0	0.6
구리 도금	사양	
	저	고
시아나이드 g/l	2	5
구리 g/l	15	180
카보네이트 g/l	12	200
EL/에치 산 g/l	55	400
세정클ER 1 %	2	20
세정클ER 2 %	2	20
EL/세정클 %	2	20
하이드록사이드 g/l	4	32
OC 1150 농도	0	0.6
니켈 도금	사양	
	저	고
전체 니켈 g/l	30	200
니켈 할로라이드 g/l	2	30
붕산 g/l	12	70
철 ppm	0	100
pH	2.5	6.5
EL/에치 산 g/l	55	400
세정클ER 1 %	2	20
세정클ER 2 %	2	20
EL/세정클 %	2	20
설파산 g/l	50	360

[0157]

(b) 도 11에 제시된 공정을 본질적으로 구현하는 방법 (다음 단계들 중 다수가 임의적임을 주목하라).

[0158]

(i) 표 1에 지시된 조성물 중 하나를 갖는 표준 도금 배쓰 또는 용액 (예를 들어, 16 L)을 제조하였다.

[0159]

(ii) 요망되는 양의 발광 입자 (타간트), 계면활성제, 및 다른 첨가제를 도금 배쓰에 첨가하였다 (타간트는 약 3 내지 6 g/L의 양으로 존재하였다).

[0160]

(iii) 물품을 칭량하고 계수하였다. 도금 배럴에 대한 전형적인 부하량은 물품의 150-450 g이었다.

[0161]

(iv) 소노트로드를 필요한 진폭으로 설정하고 도금 배쓰의 음과 전처리를 위해 시간을 맞추었다.

[0162]

(v) 가성-기반 클리너를 이용하여 물품으로부터 절삭유를 제거하였다. 클리너를 약 60℃로 가열시켰다. 물품 및 클리너를 그릇에 부하시켰다. 그릇을 오프라인 텀블러에 부하시켜 약 10 rpm의 속도로 10분 동안 회전시켰다.

[0163]

(vi) 클리너를 탈미네랄수를 이용하여 물품으로부터 제거하였다.

[0164]

(vii) 물품의 표면을 황산으로 황산화시켰다. 산을 약 50℃로 가열시켰다. 물품 및 산을 그릇에 부하시켰다. 그릇을 오프라인 텀블러에 부하시켜 약 10 rpm의 속도로 5분 동안 회전시켰다.

[0165]

(viii) 산을 탈미네랄수를 이용하여 물품으로부터 제거하였다.

[0166]

(ix) 물품을 도금 배럴에 부하시키고, 도금 리그에 부착시키고 전해질 (도금 배쓰)에 담갔다.

[0167]

(x) 소노트로드를 도금을 위해 필요한 진폭으로 설정하였다.

[0168]

- [0169] (xi) 필요한 전류를 정류기 전류 출력의 조작에 의해 설정하였고 생성된 전압을 물품을 가로질러 인가하였다.
- [0170] (xii) 다수의 표준 분석 방법을 수행하여 전해질 (도금 배쓰)에서의 개별적인 용질 농도가 요망되는 사양 한계 내에 있음을 보장하였다 (예를 들어, 표 2를 참조하라).
- [0171] (xiii) pH를 Mettler Toledo pH 프로브를 이용하여 측정하고 도금 배쓰 화학에 특이적인 화학 첨가에 의해 제어하였다.
- [0172] (xiv) 요망되는 체류 시간에 도달한 후, 전류를 중단시키고, 도금 배럴을 리그로부터 제거하고 탈미네랄수에서 세정하였다.
- [0173] (xv) 세정된 도금된 물품을 타올로 말려서, 금속 트레이 상에 두고, 모든 물이 제거될 때까지 약 120℃에서 건조시켰다.
- [0174] (xvi) 도금된 물품이 냉각되게 한 후 재칭량하여 질량에서의 변화를 측정하였다.
- [0175] (xvii) 플레이트 두께를 25개의 도금된 물품으로부터 XRF에 의해 측정하였다.
- [0176] (xviii) 발광 신호 진폭을 25개의 도금된 물품의 샘플로부터 측정 장치를 이용하여 측정하였다.
- [0177] (xix) 도금된 물품의 4분의 3을 환원 분위기 및 약 850℃의 최대 노 온도를 갖는 Belt 노를 이용하여 어닐링시켰다.
- [0178] (xx) 발광 신호 진폭을 25개의 어닐링되고 도금된 물품의 샘플 상에서 측정 장치를 이용하여 측정하였다; 신호를 다시 실험실 데이터 시트 상에 기록하였다.
- [0179] (xxi) 어닐링되고 도금된 물품의 3분의 2를 1:1 질량 비의 스테인레스 강 매질과 함께 그릇에 부하시켰다.
- [0180] (xxii) 약 25 ml의 탈미네랄수 및 약 0.5 ml의 산 비누의 첨가물을 그릇에 첨가하였고 이를 텀블러에서 10 rpm으로 약 15분 동안 진행시켜 어닐링되고 도금된 물품의 표면에 대한 마감 절차를 시뮬레이션하였다.
- [0181] (xxiii) 발광 신호 진폭을 완성된 물품의 샘플로부터 측정 장치를 이용하여 다시 측정하였다.
- [0182] (xxiv) 완성된 물품의 일부를 생성 또는 시험 Schuler 프레스 상에서 패턴을 갖도록 프레스하여 코인을 스트라이킹하였다.
- [0183] (xxv) 발광 신호 진폭을 측정 장치를 이용하여 스트라이킹된 코인의 샘플로부터 측정하였다.
- [0184] 표 2는 수행된 특정 시험 진행에서 도금 공정에 대한 조건을 나타낸다.

[0185]

표 2

진행 기준 번호	1	16	17	
도금 타입	니켈	니켈	니켈	
금속 디스크 데이터				
직경	17.59	17.59	17.59	mm
게이지	1.16	1.16	1.16	mm
부품 당 평균 초기 중량	3.15	3.15	3.15	그램
초기 질량	173.99	310.93	310.77	그램
도금된 부품	55	100	100	퍼센트
도금전 데이터				
알칼리 세정 시간	10	10	10	분
세정제 온도	60	60	60	° C
세정제 농도	7.5	7.2	7.5	%
세정제 타입	알칼리 기반	알칼리 기반	알칼리 기반	
회전 속도	10	10	10	rpm
산 타입	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	
산 세정 시간	5	5	5	분
산 온도	50	50	50	° C
산 농도	120	120	120	g/l
밀 회전 속도	10	10	10	rpm
진행 전 초기 음파처리	0	0.5	0.5	hrs
배치 화학				
니켈 적가 - EDTA 부피	34.3	26.1	26.4	ml
클로라이드 적가-Ag아니요 ₃ 부피	1.4	4.6	1.325	ml
붕산 적가 - NaOH 부피	5.5	1.25	4.45	ml
pH	4.2	4	4.2	log ₁₀ (1/mol)
전해질 밀도	1.3	1.3	1.3	kg/dm ³
타간트 밀도	8	8	8	kg/dm ³
습윤제/계면활성제	없음	없음	없음	
Bath 사양				
에노드 바스켓 물질	클래스 1 티탄	클래스 1 티탄	클래스 1 티탄	
에노드 물질	황 탈분극화된 Ni 샷	황 탈분극화된 Ni 샷	황 탈분극화된 Ni 샷	
에노드 백 물질	직조된 PP	직조된 PP	직조된 PP	
필터 타입	카트리지	카트리지	카트리지	
필터 크기	1	1	1	µm
필터 물질	PP	PP	PP	
히터 크기	1000	1000	1000	와트
중량 속도	1	1	1	dm ³ /hr
봄 직경	8	8	8	mm
봄 물질	구리	구리	구리	
매달린 부분 길이	50	50	50	mm
배럴 직경	70	70	70	mm
배럴 길이	100	100	100	mm

[0186]

배럴 기공 크기	0.5	0.5	0.5	mm
배치 부피	18	18	18	dm ³
필터 크기	1	1	1	µm
도금 데이터				
초음파 출력	2000	2000	2000	와트
도금 시간	3	6	6	시간
전류 밀도	Std R.M.	Std R.M.	Std R.M.	A/dm ²
초음파 주파수	20	20	20	kHz
온도	60	60	60	° C
배럴 회전 속도	8	8	8	rpm
초음파 진폭	0	50	50	%
진행 전 초음파처리	없음	없음	있음	
진행의 첫 30분 초음파처리	없음	있음	있음	
나머지 진행 동안 초음파처리	없음	있음	없음	
교반기	1250	1250	1250	rpm
필터 펌프	0	0	0	l/hr
제순환하는 유량	0	60	60	l/hr
최종 질량	177.25	322.26	323.26	그램

[0187]

[0188]

결과

[0189]

각각 타간트 (발광) 입자 크기, 도금 이전 및/또는 동안에 초음파의 이용, 전류 밀도와 같은 전기화학 파라미터, 및 도금 용액에서 난류 생성 (예를 들어, 교반)과 같은 다양한 인자를 갖는 복수의 시험 진행은 일반

적으로 상기 방법을 이용하여 수행되었다. 각각의 시험 진행은 스트라이킹 프레스 (예를 들어, Schuler) 상에서 스트라이킹 후에 분석되었고, 발광 신호 측정치는 대조군으로서 스트라이킹 전과 후에 취해졌다. 발광 신호 강도는 측정 장치를 이용하여 측정되었다. 일부 진행의 자세한 내용은 표 3에 개요된다.

표 3

진행 기준 번호	입자 크기	도금 전 US	초기 30분 동안 US	나머지 진행 동안 US	침강	시각적 허용?	신호 세기
1	큼	오프	오프	오프	전체	아니요	저
2	큼	오프	오프	오프	전체	아니요	저
3	큼	오프	오프	오프	고	아니요	저
4	큼	오프	오프	오프	고	아니요	저
5	큼	오프	오프	오프	고	아니요	저
6	큼	오프	오프	오프	고	아니요	저
7	큼	오프	오프	오프	고	아니요	저
8	큼	오프	온	온	고	아니요	저
9	큼	오프	오프	오프	고	아니요	저
10	큼	오프	온	온	고	아니요	저
11	큼	오프	온	온	고	아니요	저
12	큼	오프	온	온	고	아니요	저
13	큼	오프	온	온	고	아니요	저
14	큼	오프	온	온	고	아니요	저
15	큼	오프	온	온	고	아니요	저
16	중간	오프	온	온	고	예	저
17	중간	온	온	오프	저	예	가장 높음
18	중간	온	온	오프	저	예	가장 높음
19	작음	온	온	온	저	예	중간
20	작음	온	온	온	저	예	중간
21	작음	온	온	오프	저	예	중간
22	작음	오프	오프	온	저	예	고
23	작음	오프	오프	온	저	예	고
24	작음	오프	오프	온	저	예	중간
25	작음	온	온	온	저	예	중간
26	작음	온	온	온	저	예	중간
27	작음	온	오프	오프	저	예	고
28	작음	온	오프	오프	저	예	중간
29	작음	온	오프	오프	저	예	중간

본원에서 논의된 대로, 도금된 물품의 마감 품질은 파라미터 및 변수들이 본 발명의 구체예에서 구현되어지는 결정 인자일 수 있다. 종래 기술은 어떤 파라미터 및 변수들이 다양한 마감 품질을 생성하는 지를 결정한 적이 없으나, 본 발명자들은 그렇게 하였다. 표 3의 진행 참조 번호 1, 16, 및 17은 표 2의 이러한 진행 참조 번호에 해당한다. 표 3은 다양한 마감 품질 및 발광 신호 강도를 갖는 도금된 물품의 예와, 어떤 파라미터, 변수들이 그러한 마감 품질을 생성하였는 지를 제공한다. 도금된 물품의 마감 품질은 "매우 나쁨", "나쁨", "좋음" 및 "우수함"의 마감 품질로서 분류되었다. 이러한 마감 품질의 비교를 위해 도금된 물품 상에 생성된 결과들도 5-8을 참조한다. 도 5는 매우 나쁜 마감 품질을 갖는 도금되고 패턴화되거나, 스트라이킹된 코인의 디지털 이미지를 도시한다 (예를 들어, 패턴 디자인은 손상되고, 마감은 무광택 마감을 지니며, 표면에 큰 결점이 존재한다). 도 6은 나쁜 마감 품질을 갖는 도금되고 패턴화되거나, 스트라이킹된 코인의 디지털 이미지를 도시한다 (예를 들어, 패턴 디자인은 손상되고, 마감은 매끄러운 마감을 지니며, 표면에 작은 결점이 존재한다). 도 7은 좋은 마감 품질을 갖는 도금되고 패턴화되거나, 스트라이킹된 코인의 디지털 이미지를 도시한다 (예를 들어, 패턴 디자인은 뚜렷하고, 마감은 빛나는 마감을 지니며, 표면에 어떤 결점도 존재하지 않는다). 도 8은 우수한 마감 품질을 갖는 도금되고 패턴화되거나, 스트라이킹된 코인의 디지털 이미지를 도시한다 (예를 들어, 패턴 디자인은 완벽하고, 마감은 거울-같은 마감을 지니며, 표면에 결함이 전혀 없다).

표 3에서, 도금된 물품이 좋거나 우수한 마감 품질을 갖는 경우, 이는 시각적으로 허용되는 것으로 표에 명시되었다.

1. 결과의 논의

a. 입자 크기 분포

결과의 분석으로부터, 발광 입자 크기는 생성된 도금된 물품의 다수의 특성에 영향을 줄 수 있다. 도 2를 참조하면, 각각의 입자 크기 분포로부터 가장 높은 발광 신호 측정치를 신호 강도에 대해 플롯팅하였다. 상기 도면에서, x 축 상의 "입자 크기"는 하기 논의에서 SEM 분석을 이용한 평균 직경을 나타낸다. y 축은 측정된 발광 신호 강도를 나타낸다 (예를 들어, LED 및 실험에 이용된 인광체에 대해 적절하게 선택된 여과된 포토다이오드 신호 검출기 이용). 도 2에서의 "작음", "중간" 및 "큼" 크기 표시는 하기에서 추가로 설명된다. 도 2의 진행 번호 표시는 또한 표 2 및 3의 진행 참조 번호에 해당함을 추가로 주목하라. 도 2의 평균 입자 크기는 미크론

단위이다.

- [0197] 상기 결과는 발광 신호에서의 증가가 전기도금된 층에 공동-침착된 미립자 물질 (발광 입자)의 양에서의 증가와 일치함을 나타낸다. 도금된 예의 다양한 표면 및 이러한 표면의 신호 반응의 SEM 분석을 통해, 가장 높은 입자 집단이 또한 가장 큰 신호를 돌려보냈다.
- [0198] b. 도금 공정 동안 도금 용액의 음파처리
- [0199] 더 높은 발광 입자 크기 (약 $>1 \mu\text{m}$)에서, 도금 배쓰의 음파처리(초음파 처리)의 이용은 신호 검출기에 의해 수신되는 발광 신호를 감소시켰음이 발견되었다. 이는 공동-침착된 발광 입자의 양이 도금 동안 음파처리에 의해 현저하게 감소함을 암시한다. 예를 들어, 약 $1.0\text{-}5.0 \mu\text{m}$ 의 큰 입자 크기에서, 도금 동안 배쓰의 음파처리는 약 165 단위 크기의 원래 신호로부터 약 120까지 신호를 감소시켰다 (약 30% 감소).
- [0200] 약 $0.5\text{-}1.0 \mu\text{m}$ 의 발광 입자 크기 범위 (중간 크기)는 음파처리 하에 더 큰 입자 크기와 유사한 방식으로 거동하였는데, 이는 침묵 조건에 비해 약 1262 단위 크기의 원래 신호로부터 약 184까지 신호에서의 극적인 감소를 나타낸다 (약 85% 감소). 약 $0.2\text{-}0.5 \mu\text{m}$ 의 소 크기 입자는 음파처리 파라미터에서의 임의의 변화에 대해 발광 신호에서의 어떤 변화도 나타내지 않았다.
- [0201] 뿐만 아니라 발광 신호 강도, 공정 고려사항, 예를 들어 침강 및 파울링 속도도 도금 용액의 음파처리에 의해 변경되었다. 이러한 인자는 하기에 추가로 논의된다.
- [0202] 도금 용액의 음파처리는 도금된 금속 매트릭스 내에서 응집된 발광 입자의 공동-침착을 억제하는 것으로 나타났다. 콜로이드가 도금 단계 전에 (도금 공정을 시작하기 전에) 충분히 탈-응집되면, 초음파 또는 침묵 (즉, 음파처리 없음) 도금 조건 하에 공동-침착되는 응집된 발광 입자는 거의 없었다.
- [0203] c. 도금 용액의 도금 전 음파처리의 효과
- [0204] 약 $0.2\text{-}0.5 \mu\text{m}$ 의 소 크기 범위의 입자의 경우, 도금 전 음파처리 (도금 공정을 시작하기 전에)는 발광 신호 강도에 아무런 영향을 주지 않았다. 약 $5\text{-}10 \mu\text{m}$ 및 $10+ \mu\text{m}$ 의 가장 큰 입자의 경우, 도금 전 음파처리는 발광 신호 강도에 적은 영향을 미칠 수 있다. 그러나, 약 $0.5\text{-}1.0 \mu\text{m}$ 에서, 도금 전 음파처리는 금속 도금된 층으로부터 생성된 발광 신호 수준을 증가시킬 수 있다.
- [0205] d. 도금 공정을 시작한 후에 초기 기간 동안 음파처리
- [0206] 도 3은 본 발명의 구체예에 따라 전기도금된 예시적인 기질 (물품)의 단면 이미지를 도시한다.
- [0207] 도 3에서, 층 C는 물품의 기질 부분을 표시하고, 층 B는 도금 공정 동안 초기에 놓인 전기도금된 금속의 초기 무발광층의 부분을 표시하고, 층 A는 그 안에 분산된 발광 입자를 갖는 전기도금된 층의 부분을 표시한다.
- [0208] 전기도금-기질 계면에서의 예시적인 낮은 발광 입자 함량 (임의의 공동-침착 공정에 고유한)은, 도금의 처음 약 30분 동안 초음파 처리 (음파처리)를 가한 경우 현저하게 감소될 수 있다. 이러한 무발광 입자층 (도 3에서 층 B)은 약 $2\text{-}4 \mu\text{m}$ 의 두께에 도달한 것으로 관찰되었다. 그러나, 음파처리의 적용에 의해, 이는 감소될 수 있다 (예를 들어, 약 $1 \mu\text{m}$). 음파처리를 적용하는 이점은 이상적인 입자 분포를 갖는 도금된 층의 비율이 더 커진다는 것과, 또한 플레이트를 덜 이용하므로 비용을 절감하면서 여전히 동일한 기능적 수명에 대한 기대를 보장한다는 것이다.
- [0209] e. 공정에 대한 음파처리의 물리적 효과
- [0210] 음파처리는 도금 용액의 액체상 (매질)을 통해 현탁액에 고체 미립자를 분산시키기 위한 에너지를 제공한다. 음파처리된 조건 하에 현탁액이 훨씬 더 균질한 것이 실험 동안 관찰되었다. 음파처리를 하지 않은 경우, 고체 미립자의 일부의 침강이 도금 배쓰의 모든 낮은 에너지 영역에서 관찰되었다.
- [0211] 결과로부터, 음파처리를 하지 않은 경우, 약 $1 \mu\text{m}$ 보다 큰 모든 입자 크기에 대해 비교적 불충분한 현탁을 및 높은 침강율이 관찰된 것으로 나타났다. 약 $1 \mu\text{m}$ 보다 작은 입자 크기에서, 합리적인 현탁이 가능할 수 있지만, 이는 항상 도금 배쓰의 음파처리에 의해 향상되는 것으로 관찰되었다.
- [0212] 도금 배쓰의 초음파 전처리 (즉, 도금을 시작하기 전에)가 효과적인 것이 입증되었다. 도금 배쓰가 도금 전 뿐만 아니라 도금 공정을 통해 음파처리되었을 때 (예를 들어, 약 5시간 동안) 가장 양호한 현탁액이 모든 입자 크기에서 형성되었다 (이것이 반드시 최종 도금된 물품에서 가장 양호한 신호 강도를 제공하는 것은 아니지만).
- [0213] 도금 공정 동안 단독으로 수행된 음파처리 (즉, 도금 전 음파처리 없음)는 약 $1 \mu\text{m}$ 보다 큰 입자 크기에서 합리

적인 현탁액. 및 약 1 μm 미만의 입자 크기에서 양호한 현탁액을 생성하였다.

[0214] 그러나, 가장 작은 (예를 들어, 약 0.2-0.5 μm) 입자를 제외한 모든 경우에, 초음파 전처리가 더 효과적이다. 이는, 도금 용액이 도금 전에 교반되지 않은 채로 남아 있는 동안, 발광 입자의 응집물이 형성되고, 이는 도금 공정 동안 단독의 음파처리를 제공함에 의해 제공될 수 있는 에너지보다 더 큰 에너지를 분리에 요구한다는 사실에 기인할 수 있다.

[0215] 가장 작은 입자 범위 (예를 들어, 약 0.2-0.5 μm)에서의 차이는 모든 소 입자의 고유 특성 때문이었다 (열역학적으로 표면 영역을 따라 응집이 유리하므로 자유 에너지는 감소한다). 가장 작은 입자를 시험했을 때, 이러한 효과는 시험 동안 음파처리 없이, 더 큰 응집물이 즉시 형성되는 지점까지 확대되었다.

[0216] 모든 경우에, 음파처리는 도금 배스의 조건을 개선시켰다 (즉, 음파처리가 수행된 도금 공정 이용시 침강 및 배관들 및 도금 배스의 파울링이 현저하게 덜 존재하였다). 음파처리된 진행 동안 형성된 입자의 침강물은 탈미네랄수의 분사에 의해 용이하게 제거되었다. 침강물은 도금 배스가 잔잔하게 유지될 때 (음파처리 없음) 훨씬 더 빨리 형성되었고, 침강물은 완전히 제거하기가 매우 어려운 점토 같은 질감을 형성하였다. 도금 공정 전 및 도금 공정을 통한 음파처리는 가장 양호한 공정 조건을 제공하였으나, 도금 배스가 유희 상태인 동안 대부분의 침강물이 도금 전에 형성되므로, 도금 전 음파처리가 파울링을 억제하는데 더 중요한 인자였음이 관찰되었다. 파울링 및 침강은 열 교환기, 펌프, 및 필터 효율에 부정적인 효과를 지닌다.

[0217] f. 전류 밀도

[0218] 도금 공정을 위한 매우 효과적인 전류 밀도는 0.3-1.0 A/dm^2 의 범위 내에 있는 것이 발견되었다. 이는 복합재 형성 및 매트릭스 도금 조건 둘 모두를 고려한 것이다. 이용된 전류 밀도는 균일 부착성 (불규칙한 모양의 캐소드 상에 금속의 비교적 균일한 분포를 제공하는 도금 용액의 능력)과 같은 표준 전기도금 문제를 고려한 것이다. 이러한 이유로, 전류 밀도는 도금된 기질 (물품)의 외형에 크게 의존적이다.

[0219] g. 난류

[0220] 실험 동안, 도금 배스에 난류가 도입되었다 (예를 들어, 교반기 및 이덕터 시스템의 혼합 이용). 교반기의 각속도, 교반기의 직경, 및 배스 외형은 배스에서 난류의 수준에 영향을 준다. 교반기 임펠러의 분당 회전수 ("rpm")가 낮아수록, 도금 배스에서의 침강물은 높아지고 벌크 액체상에서의 미립자 물질의 농도는 낮아지는 것이 발견되었다. 이러한 좋지 않은 현탁은 보다 낮은 공동-침착 수준 및 앞서 언급된 파울링과 관련된 공정 문제를 발생시켰다.

[0221] 교반기를 합리적인 속도 (예를 들어, 와류가 형성되는 속도 (임계 각속도) 미만)로 가동시키는 것은 적당한 교반 및 도금된 층에서 발광 및 금속 입자의 최대 공동-침착 속도를 제공하였다. 이러한 임계 각속도를 넘어 교반기 속도를 증가시키는 것은 측정가능하게 더 양호한 현탁을 제공하지 않거나 공동-침착의 수준을 증가시키지 않았다.

[0222] 교반기의 각속도가 매우 높은 수준의 난류를 제공하도록 증가된 전기도금 시험 동안, 비록 양호한 현탁이 존재하였으나, 공동-침착 속도는 낮은 것이 관찰되었다. 현탁액의 과잉 교반 (예를 들어, 도금 배스에 와류가 형성될 때보다 큰 속도의 각속도)은 공동-침착 공정의 느슨한 흡수 단계 동안 도금되는 기질 표면으로부터 발광 입자를 제거하는 것으로 여겨진다. 이러한 현상은 도금 배스가 도금 동안 음파처리되는 전기도금 시험에서 보이는 공동-침착의 수준에서의 감소와 유사한 것으로 여겨진다.

[0223] 도금 배스의 교반은 보다 양호한 현탁을 제공하는데 도움이 되었으나, 침강은 여전히 시험된 모든 교반기 속도에서 낮은 비율로 발생하였다. 일단 침강층이 형성되면, 도금 배스의 난류는 미립자 물질을 재분산하는데 필요한 에너지를 제공할 수 없었다. 도금 배스의 음파처리는 침강층을 파괴하는데 도움이 되고 이의 형성을 억제하는 것을 돕는다.

[0224] 음파처리와 조합된 합리적인 교반 수준 (예를 들어, 임계 각속도 미만)은 보다 양호한 공정 조건을 제공하였다. 음파처리는 도금 용액의 입자를 탈응집시킬 뿐 아니라 (이들의 효과적인 입자 직경을 더 작게 만들어 침강율을 더 낮춘다) 입자의 침강물을 파괴한다. 음파처리와 조합된 기계적 교반은 이러한 입자를 분산하는 에너지를 제공하고 도금 배스를 양호한 콜로이드 현탁액으로 유지한다.

[0225] h. 전기화학 파라미터

[0226] 약 0.3-1.0 A/dm^2 범위의 상이한 전류 밀도를 전기도금 시험 동안 이용하였다. 입자의 혼입에 대한 전류 밀도

의 효과는 균일 부착성에서의 현저한 변화에 의해 애매해졌다.

- [0227] 평균 플레이트 두께는 실험에서 도금된 25개 물품 중 임의의 샘플로부터 측정되었다. 이러한 데이터로부터, 공동-침착된 물질의 부피는 플레이트 두께를 현저하게 변화시키지 않았음이 명백하였다.
- [0228] 물품의 도금 전 및 도금 후 질량을 기록하였다. 이상적인 도금 상수와 비교에 의해 패러데이 법칙을 이용하여 캐소드 효율을 측정하였다. 미립자 물질의 존재는 캐소드 효율에 무시할 정도의 효과를 지니는 것이 확인되었다.
- [0229] i. 최종 제품의 품질
- [0230] 동전 생성에 관해, 스트라이킹된 (즉, 코인의 최종 디자인으로 스탬핑되거나 패턴화된) 코인 상에 생성된 전기 도금된 마감의 품질은 전기도금 파라미터가 상거래에서의 사용에 허용되는 마감 품질을 스트라이킹된 코인의 표면 상에서 달성하는 궁극적인 결정 요인일 수 있다. 그러나, 마감 품질에 관한 하기 논의는 동전의 생성에 제한되지 않고, 표면 마감의 품질이 도금된 물품의 사용에 중요한 임의의 도금된 물품에 적용될 수 있음에 주목하라.
- [0231] 본 발명의 구체예에 따라 도금된 후 스트라이킹된 코인의 표면 품질은 많은 변수들의 함수인 것으로 관찰되었다. 발광 입자 크기는 플레이트 품질 및 생성된 마감에 매우 크게 기여하였다. 약 5 μm 보다 큰 입자는 도 4에서 확인할 수 있는 바와 같이 표면 마감의 품질을 감소시키는 것으로 보인다. 도 4에서, 흰색 화살표는 도금된 물품의 표면 상의 피팅 중 일부를 가리킨다.
- [0232] 최고 품질의 도금된 물품은 가장 작은 발광 입자 크기 (약 0.2-0.5 μm)로 제조되었다. 약 0.5-1.0 μm 의 입자 크기 범위로부터 도금된 물품도 매우 우수하였다.
- [0233] 존재하는 임의의 응집물은 완성된 도금된 물품의 표면 품질에 큰 감소를 제공하였다. 응집물이 전기도금된 표면에 매립됨에 따라, 이들은 파괴되어 도 4에 도시된 대로 완성된 도금된 물품의 표면 상에 피트를 야기할 수 있다. 이러한 공정은 응집물 중의 입자-입자 부착이 매우 약하다는 사실 때문에 발생할 수 있다. 대조적으로, 도금된 층에 혼입된 단독의 발광 입자는 도금된 금속 매트릭스의 단립 구조(grain structure)에 의해 제자리에 기계적으로 유지되는데, 이는 우수한 표면 마감을 갖는 더 강한 복합 제품이 되게 한다. 따라서, 마감 품질의 관점에서 더 작은 탈응집된 입자가 요망된다.
- [0234] 2. 결론
- [0235] a. 입자 크기
- [0236] 약 0.5 내지 1.0 μm 의 중간 발광 입자 크기 분포는 정확한 공정 조건 하에 높은 발광 신호 출력을 지닌 우수한 품질의 마감 물품을 생성할 수 있다 (예를 들어, 도 8을 참조하라). 도금된 물품 상의 양호한 마감 품질은 약 0.2 내지 5.0 μm 의 크기를 갖는 입자로 수득될 수 있다 (예를 들어, 도 7을 참조하라).
- [0237] 상기 약 10.0 μm 의 발광 입자는 시험된 플레이트 두께에서 전기침착된 층에 용이하게 혼입되지 않는다.
- [0238] 상기 약 5.0 μm 의 발광 입자는 표면 피팅을 갖는 제품을 생성할 수 있다 (예를 들어, 도 4를 참조하라).
- [0239] 발광 입자 크기가 작을수록, 도금 베스에서 입자의 양호한 현탁액을 형성하는 것이 더 용이하다.
- [0240] 입자 크기가 작을수록, 발광 입자는 더 응집하기 쉽다.
- [0241] 약 0.2-0.5 μm 범위의 발광 입자는 자발적으로 응집물을 형성한다.
- [0242] b. 음파처리
- [0243] 최적의 음파처리 조건이 추정되었다. 도금 공정을 시작하기 전에 (예를 들어, 약 5시간 동안) 그리고 도금의 처음 수 분 동안 (예를 들어, 30) 도금 용액을 음파처리한 경우, 우수한 결과가 얻어졌다. 음파처리에 관한 다른 결론은 하기에 요약된다.
- [0244] 음파처리는 도금 베스에서 입자의 균질한 콜로이드 현탁액의 형성을 돕는다.
- [0245] 도금의 처음 수 분 동안 (예를 들어, 30-60) 도금 베스의 음파처리는 무발광 입자 핵형성 구역의 두께를 현저하게 감소시킨다 (예를 들어, 도 3의 층 B).
- [0246] 초음파 전처리 (예를 들어, 약 5시간 동안)는 도금 공정 기계의 파울링 및 도금 공정 동안 발생하는 침강 (예를

들어, 도금 용액의 바닥에)을 현저하게 감소시킨다

[0247] 도금 전 뿐만 아니라 도금 동안의 음파처리 (예를 들어, 약 5시간 동안)는 침묵 조건 하에, 안정한 현탁액을 형성하지 않는 시스템으로부터 양호한 콜로이드 현탁액을 생성하는데 이용될 수 있다.

[0248] 도금 공정 동안의 음파처리는 물품 상에 도금되는 금속 매트릭스로의 발광 입자의 포함을 억제시킨다.

[0249] 도금 공정 동안의 음파처리는 안정한 현탁액을 유지하는데 있어서 초음파 전처리 (예를 들어, 약 5시간)만큼 효과적이지 않다. 이는, 약 0.2-0.5 μm 범위의 입자를 제외한 모든 입자 크기에서 관찰되었다.

[0250] c. 난류

[0251] 교반 (난류의 정도)과 관련하여, 공정에 매우 우수한 조건은 와류를 생성하는 임계 각속도 바로 아래의 속도로 도금 베스를 교반시키는 rpm으로 설정된 교반기 (예를 들어, 오버헤드 타입)였음이 확인되었다 (이는 낮은 에너지 영역을 위한 재순환 스트림과 조합될 수 있다). 음파처리와 조합된 기계적 베스 교반은 우수한 공정 조건을 제공하였다. 다른 결론은 하기에 요약된다.

[0252] 난류 정도가 높을수록, 도금 베스에서의 침강율은 낮아지고, 도금 용액에서 발광 미립자 물질의 농도는 높아졌다.

[0253] 난류를 증가시키는 것은 임계점까지 발광 입자의 공동-침착 정도를 증가시켰다. 임계점을 넘으면, 공동-침착 정도는 증가하지 않았고, 실제로 매우 높은 수준의 난류에서 감소하였다.

[0254] 침강층이 형성되면, 난류 단독으로는 미립자 물질을 현탁액으로 돌려보낼 수 없다.

[0255] 음파처리와 조합된 합리적인 난류 수준은 우수한 현탁액을 제공하였다.

[0256] d. 전기화학 파라미터

[0257] 도금 용액내 미립자 물질의 존재에 의해 야기된 캐소드 효율에서의 임의의 변화는 측정할 수 없었고, 따라서 미미하였다.

[0258] 미립자 물질은 시험된 각각의 전류 밀도로부터 공동-침착될 수 있었다.

[0259] 복합재 및 순수한 금속 제품 간에 플레이트 두께에서의 측정가능한 변화는 없었다.

[0260] 실시예 2

[0261] 본 발명자들은 또한, 초음파 대신에 고전단 펌프를 사용하는 대안적인 도금 공정을 수행하였다. 이러한 대안적인 도금 공정에서, 도금 동안 도금 용액은 도금 베스로부터 전환되었고, 고전단 원심분리 펌프를 통해 진행되었고, 이후에 도금 베스로 재순환되었다.

[0262] 장비의 실험 셋업은 재순환 펌프가 고전단 펌프에 의해 대체되며 소노트로드(sonotrode)가 사용되지 않는 것을 제외하고 실시예 1과 동일하다. 장비의 예는 도 12에서 확인될 수 있다.

[0263] 도 12는 도금 공정을 수행하기 위해 사용될 수 있는 장치(1200)를 개략적으로 도시한 것이다. 장치(1200)는 도금 용액을 보유하기 위한 그릇(1201), 도금 공정 동안 도금 용액 내에서 물품을 텀블링시키기 위한 텀블러(예를 들어, 회전기)(1202), 도금 공정 동안 캐소드로서 작용하는 전극(1203)으로서 회전 텀블러의 베럴으로 연장하는 전극(1203), 전력원(1204), 도금 공정 동안 애노드로서 작용하는 추가 전극(1205)(예를 들어, 바스켓 형태), 커넥터(1208)를 통해 온도 조절기("TC") 디바이스(1207)에 연결된 온도 측정을 위한 온도 전송기("TT") 디바이스(1206)(예를 들어 pt100 센서에서), 교반기(1209), 도금 용액을 (예를 들어, 도관(1211) 및 밸브(1212), 예를 들어 공압 밸브 둘레로) 순환시키는 고전단 펌프(1210)를 포함한다.

[0264] 탈응집 챔버는 회전기 고정기로서 또는 단순 임펠러로서 셋업될 수 있으며, 하기 결과는 회전기 고정기를 사용한 것이다. 도금 파라미터는 초음파를 사용한 기술에 대해 상술된 것과 매우 유사하며(실시예 1), 이에 따라, 이러한 것은 여기에서 추가로 기술되지 않을 것이다. 하기에서, 본 출원인은 고전단 펌프 장치의 사용, 및 사용되는 파라미터를 기술한다. 고전단 유입구 파이프는 탱크의 측면 상의 배출구에 직접적으로 연결되며, 리턴 레그(return leg)는 탱크의 측면 위로 공급된다. 고전단 펌프는 25m/s의 침단 속도(임펠러의 원주 속도)로 그리고 7.5 베스 부피/hr의 턴오버(turnover) 속도에서 작동되었다. 고전단 펌프는 최대 탈응집화를 확보하기 위해 도금 진행 동안 연속적으로 사용된다. 도 13에서의 결과는 도금 동안 고전단 탈응집화와 도금 이전의 초음파 탈응집화(도입에 악영향을 미치는 바 도금 동안 수행되지 않음)를 비교하는 비교 시험을 도시한 것이다. 도

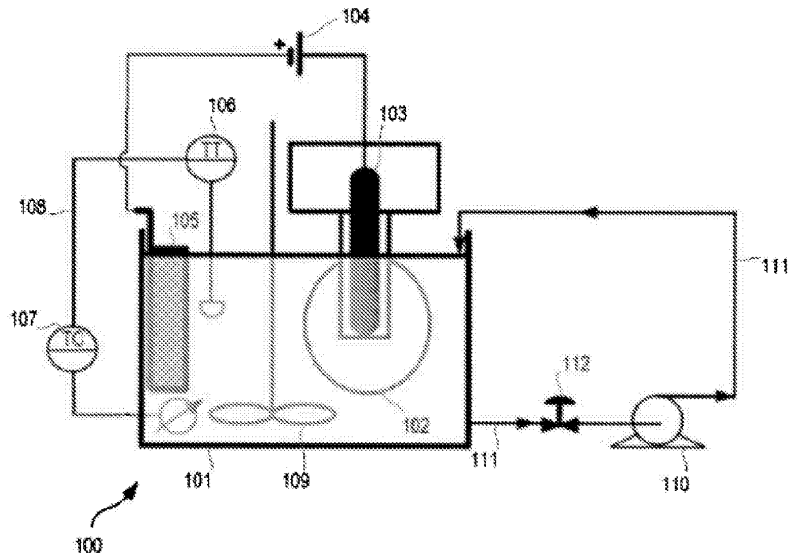
13은 고전단(HS) 및 표준(std) 진행 조건(즉, 고전단 없이) 하에서 도입 백분율의 비교를 도시한 것이다.

[0265]

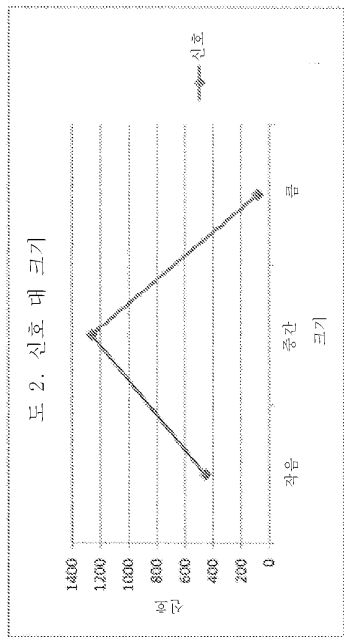
도 13에서, 타간트로 점유된 증착물의 부피 백분율이 고전단 처리 하에서 증가된 것을 명확하게 나타내고 있다. 표준 진행 조건 하에서, 도입의 중간 부피 백분율은 0.37%vol인 것으로 측정되었다. 고전단 셋업을 사용하는 경우에, 도입의 중간 부피 백분율은 1.57%vol인 것으로 측정되었다.

도면

도면1

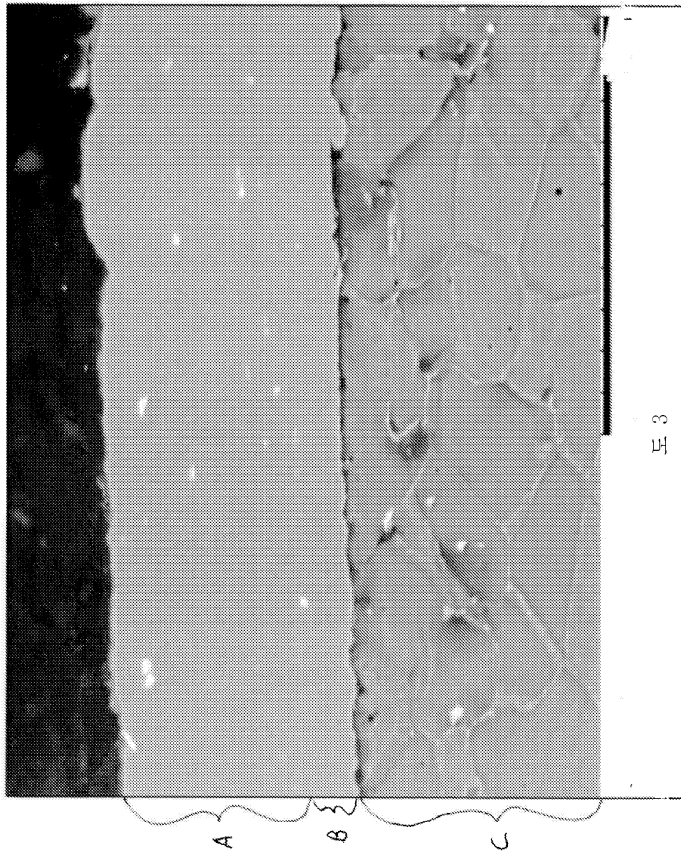


도면2

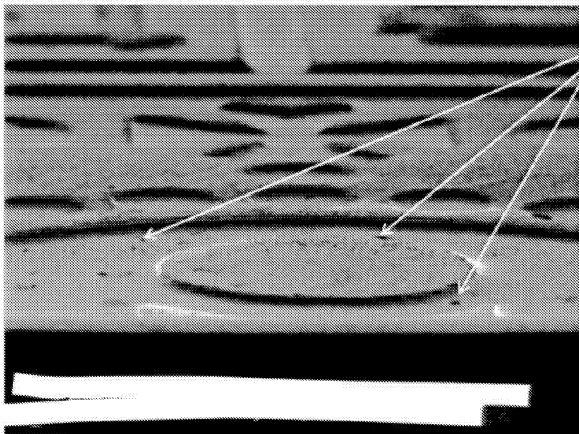


인덱스	크기	평균 입력 크기	신호
71	작음	0.33	454
17	중간	0.70	1262
1	큼	3.28	85

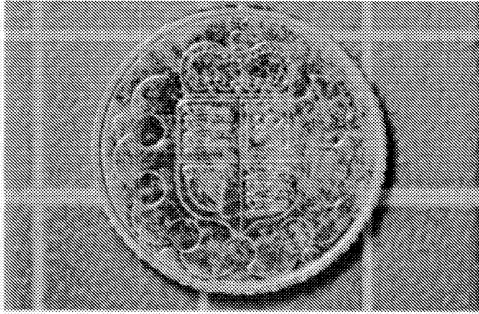
도면3



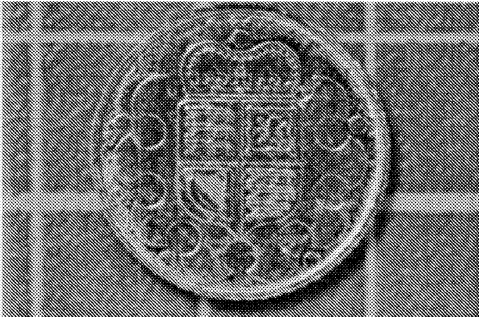
도면4



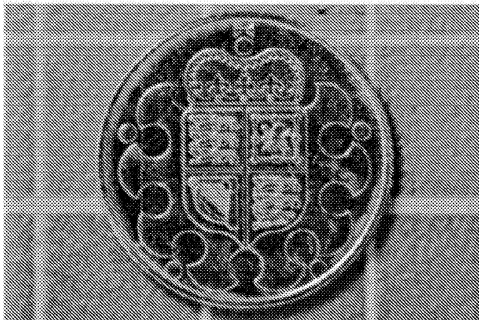
도면5



도면6



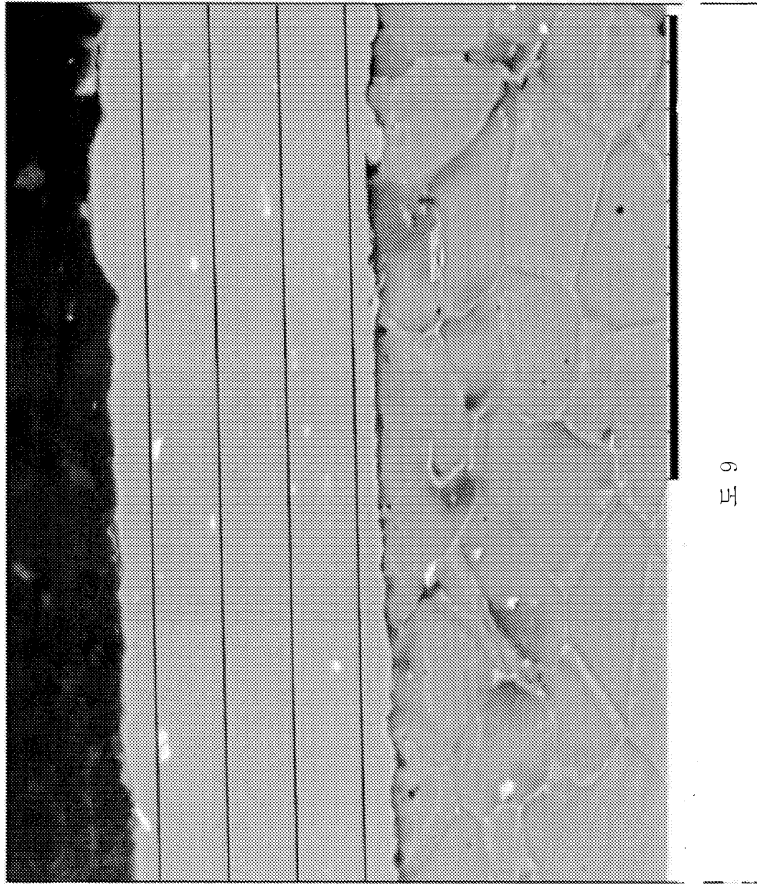
도면7



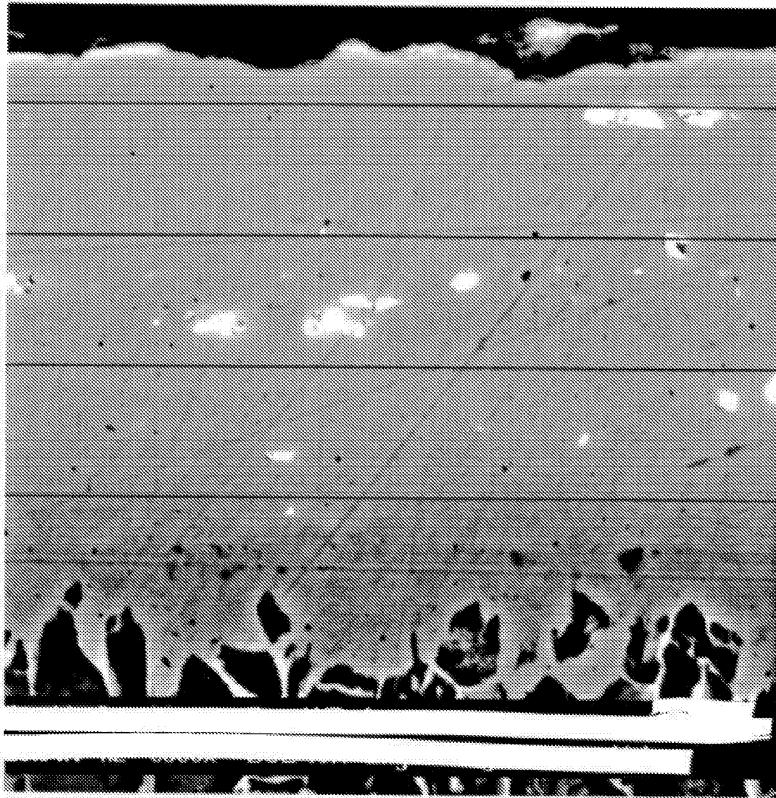
도면8



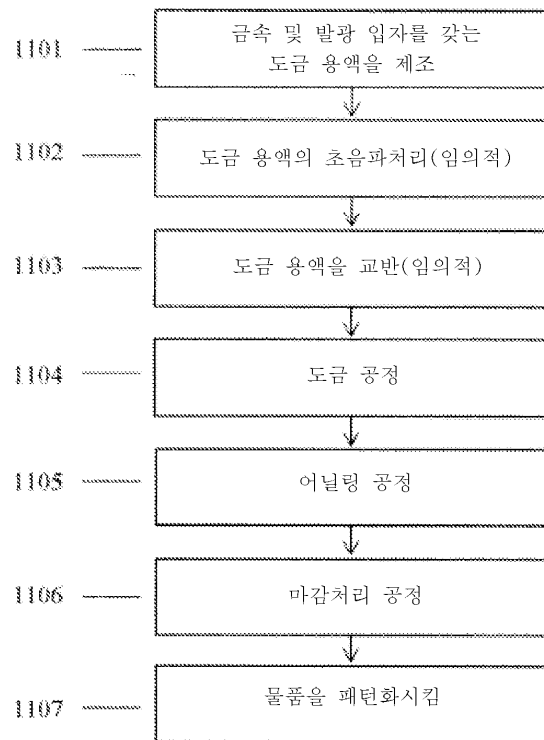
도면9



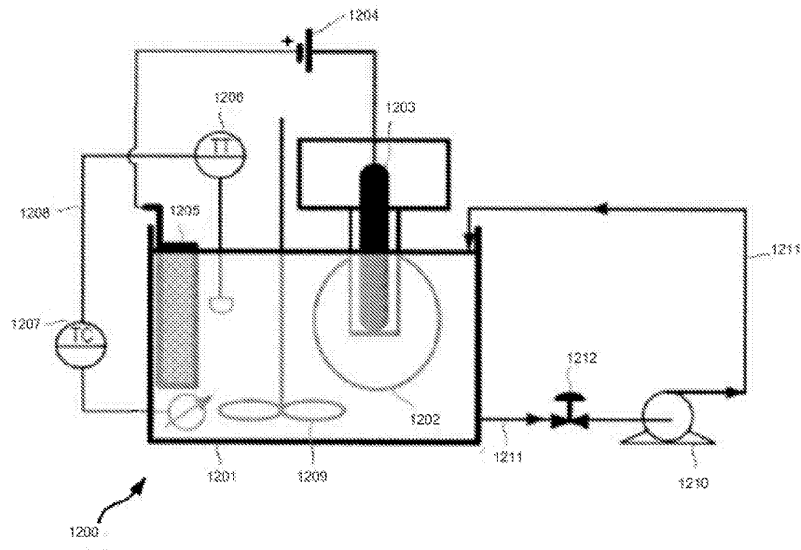
도면10



도면11



도면12



도면13

