



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0008043
 (43) 공개일자 2011년01월25일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) Int. Cl.
 C25D 15/00 (2006.01) C25D 13/00 (2006.01)
 C25D 17/00 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2010-7023293</p> <p>(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년03월04일
 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2010년10월18일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/CA2009/000264</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2009/127037
 국제공개일자 2009년10월22일</p> <p>(30) 우선권주장
 12/081,623 2008년04월18일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
 인테그란 테크놀로지스 인코포레이티드
 캐나다 온타리오 엠9더블유 4제트6 토론토 메리디안 로드 1</p> <p>(72) 발명자
 토만치거 클라우스
 캐나다 온타리오 엘5엔 2이8 미시소가 몬테비데오 로드 6197</p> <p>(74) 대리인
 제일광장특허법인, 김원준</p> |
|--|--|

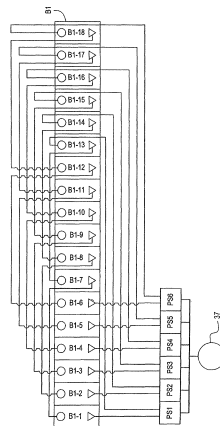
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 전착 방법 및 전착 장치

(57) 요약

본 발명은 공유되는 전해액을 사용하는 전기도금 시스템에서 직렬 전기 구성으로 적어도 2개의 파트를 동시에 전기도금하는 장치 및 방법에 관한 것으로, 우수한 두께 윤곽, 코팅 무게 및 코팅 마이크로구조 일정성을 갖는다. 높은 체적의 파트 및 낮은 원가와 동작 비용이 코팅 또는 독립적 형태로 산출된다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

적어도 2개의 영구 또는 임시 기관 각각에 금속 물질층을 동시에 전착하는(electrodepositing) 방법으로서,

(a) 복수의 이온적으로(ionically) 서로 통하는 전착 영역(electrodepositing zones))을 직렬로 전기 접속시키는 단계와,

(b) 단일 소스로부터 상기 이온적으로 서로 통하는 전착 영역 중 적어도 2개로 전기 전력을 직렬로 공급하는 단계와,

(c) 상기 이온적으로 서로 통하는 전착 영역 사이에서 공유되는 수용액 전해액에 상기 적어도 2개의 기관의 각 기관을 침수시키는 단계와,

(d) 각 기관에 음전하를 공급하고 각 기관에 동일한 전류를 제공하는 단계를 포함하는 전착 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

복수의 도금된 파트를 동시에 준비하되, 각 파트는 적어도 일부에 전착된 금속 물질층을 포함하고,

각 전착 영역은 적어도 하나의 캐소드 영역을 구비하고, 내부의 기관은 음극성(cathodic)이 되고,

각 전착 영역의 전착 파라미터는, 5 내지 10,000mA/cm² 범위의 평균 전류 밀도와, 0.1 내지 10,000ms 범위의 순방향 펄스 온 타임과, 0 내지 10,000ms 범위의 펄스 오프와, 0 내지 500ms 범위의 역방향 펄스 온 타임과, 5 내지 10,000 mA/cm² 범위의 피크 순방향 전류 밀도와, 5 내지 20,000mA/cm² 범위의 피크 역방향 전류 밀도와, 0 내지 1,000Hz 범위의 주파수와, 5 내지 100% 범위의 듀티 사이클과, 0 내지 100℃ 범위의 전해액 온도이며, 동작 전극은 상기 기관이거나 애노드 영역을 구성하고, 0 내지 1,000 RPM 범위의 회전 속도와, 0 내지 12 범위의 전해액 pH와, 1 내지 6,000ml/(min·cm²) 범위의 전해액 교반 속도(electrolyte agitation rate)을 가지며, 상기 애노드 영역에서 기하구조적 애노드 표면적의 0-95% 사이를 덮으며, 전해액 전기화학적으로 불활성 미립자 함유물은 체적 0 내지 70% 범위이며, 얻어진 상기 동시에 도금되는 파트의 파트 대 파트 변동은 ±20% 미만의 평균 층 무게 대 최대 층 무게 비율 및 ±20% 미만의 평균 층 무게 대 층 무게 표준 편차 비율 및 4개 이상의 기관의 경우에는 10 미만의 첨예도(kurtosis)에 의해 나타나는

전착 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

적어도 4개의 물품은 2개의 직렬 스트링에서 동시에 전착되고 각 스트링은 상이한 전력원에 의해 전력이 공급되며,

상기 전력원은 동기화되어 전기도금 영역으로부터 전착 영역으로의 전압 변동을 최소화시키는

전착 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 전착 파라미터는 각 전착된 금속 물질층이 20 마이크론 내지 5cm 범위의 두께를 갖도록 선택되고, 얻어진 파트 대 파트 변동성은 $\pm 20\%$ 미만의 평균 층 두께 대 최대 층 두께의 비율 및 $\pm 20\%$ 미만의 평균 층 두께 대 층 두께 표준 편차의 비율 및 4개 이상의 기관의 경우에 10 미만의 첨예도에 의해 나타나는 전착 방법.

청구항 5

제 2 항에 있어서,

상기 전착 파라미터는 상기 전착된 금속 물질층이 2nm 내지 5,000nm 범위의 평균 입자 크기, 5,000nm 초과 평균 입자 크기를 갖는 조립 마이크로구조 및 무정형 마이크로구조로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 동일한 마이크로 구조를 갖도록 선택되는

전착 방법.

청구항 6

제 2 항에 있어서,

상기 전착 파라미터는 모든 상기 증착된 금속 물질층이 동일한 등급의 입자 크기를 갖도록 선택되는

전착 방법.

청구항 7

제 2 항에 있어서,

상기 금속 물질은 Ag, Au, Cu, Co, Cr, Mo, Ni, Sn, Fe, Pd, Pb, Pt, Rh, Ru 및 Zn으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 원소의 금속 또는 합금이며, 선택적으로 하나 이상의 원소는 B, P, C, S 및 W로 구성되는 그룹으로부터 선택되는

전착 방법.

청구항 8

제 2 항에 있어서,

상기 금속 물질은

a. Ag, Au, Cu, Co, Cr, Mo, Ni, Sn, Fe, Pd, Pb, Pt, Rh, Ru 및 Zn로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 금속

b. C, O 및 S로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소 및

c. 선택적으로 B, P 및 W로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소

를 포함하는

전착 방법.

청구항 9

제 2 항에 있어서,

전착은 교정용 보철(an orthopedic prosthesis), 총신(gun barrel), 몰드(mold), 스포츠 제품, 셀룰러 전화 또는 자동차 부품의 기관으로 수행되는

전착 방법.

청구항 10

제 2 항에 있어서,
전착은 충진 내부로 수행되는
전착 방법.

청구항 11

직렬 전기 접속의 적어도 2개의 기관의 표면상으로 금속 물질을 동시에 전착하는 장치로서,
(a) 증착될 상기 금속 물질의 이온을 함유하는 전해액 용액으로 채워진 전해액 우물과,
(b) 직렬로 전기 접속되는 적어도 2개의 도금 셀과,
(c) 상기 우물로부터 각 도금 셀에 상기 전해액 용액을 공급하고 상기 전해액 용액을 상기 중앙 전해액 우물로 귀환시키는 전해액 순환 루프와,
(d) 각 도금 셀은
 (i) 적어도 하나의 애노드와,
 (ii) 시빙 전극(a thieving electrode)에 대해 선택적으로 위치되는 도금될 임시 또는 영구 기관 중 하나를 수용하고 유지할 수 있는 캐소드와,
 (iii) 분배기 플레이트, 동기화 전력 공급기 및 셀들 사이의 구불구불한 전해액 경로로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 도금 셀들 사이의 전압 차 및 분포 전류를 최소화시키는 수단을 포함하고,
(e) 적어도 2개의 도금 셀에 전기적으로 접속되는 적어도 하나의 전력원을 포함하는
전착 장치.

청구항 12

적어도 2개의 전력 공급기를 사용하며 직렬 전기 접속되는 적어도 4개의 기관의 표면으로 금속 물질을 동시에 전착하는 장치로서,
(a) 증착될 상기 금속 물질의 이온을 함유하는 전해액 용액으로 채워지는 전해액 우물과,
(b) 직렬로 전기 접속되는 적어도 2개의 도금 셀과,
(c) 각각 직렬로 전기접속되는 적어도 2개의 도금 셀의 적어도 2개의 스트링과,
(d) 상기 우물로부터 각 도금 셀로 상기 전해액 용액을 공급하고 상기 전해액 용액을 상기 전해액 우물로 귀환시키는 전해액 순환 루프와,
(e) 각각 상이한 도금 셀 스트링을 전기 접속시키는 적어도 2개의 전력 공급기 - 상기 전력 공급기는 도금 사이클 동안에 항상 전류 온 타임, 오프 타임, 역방향 타임 및 각 전류 밀도에 대해 동기화됨 - 와,
(f) 각 도금 셀은
 (i) 적어도 하나의 애노드와,
 (ii) 시빙 전극에 대해 선택적으로 위치되는 도금될 임시 또는 영구 기관 중 하나를 수용하고 유지할 수 있는 캐소드와,
 (iii) 증착될 상기 금속 물질의 이온을 함유하는 전해액과,

(iv) 분배기 플레이트, 동기화 전력 공급기 및 셀들 사이의 구불구불한 전해액 경로로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 도금 셀들 사이의 전압 차 및 분로 전류를 최소화시키는 수단을 포함하는

전착 장치.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, DC 또는 펄스 전착(electrodeposition)을 사용하여 공통 순환 전해액을 갖는 전기도금 시스템에서 금속 물질층을 복수의 파트로 동시에 전기도금하는 것에 관한 것이다. 2개 이상의 파트가 전기적으로 직렬 접속되어 하나의 스트링을 형성하고 파트들의 하나 이상의 스트링은 동시에 도금되어 일정한 층 두께 윤곽 및 일정한 층 무게를 갖는 물품을 생성한다.

배경기술

[0002] 현재의 무게가 가볍고 내구성 있는 물품은 종래 조립(coarse-grained) 금속 물질로는 달성될 수 없는 경우가 많은 다양한 물리적 특성을 요구한다. 전착(electrodeposition)을 사용하는 세립(fine-grained) 금속 물질의 합성은 종래 기술에 개시되어 있다. 구조적 애플리케이션에 있어서, 전기도금 또는 전기주조 파트는 마모, 부식, 미적 목적을 위한 코팅에서 사용되는 것보다 훨씬 두꺼운 두께를 요구하는데, 즉, 구조적 금속층의 요구되는 두께는 25 마이크론 내지 5센치미터에 이르며, 종래 애플리케이션과는 달리, 구조적 층 및 코팅은 종래 랙(rack) 도금 기술을 사용하여 일정하게 달성 가능하지 않은 무게 및 두께 오차범위를 요구하는데, 도금될 모든 파트가 병렬로 전기접속된다. 얇은 코팅과는 달리, 이들 애플리케이션에서, 얇은 코팅과는 달리, 전기도금 물질의 무게는 통상적으로 물품의 총 무게의 5-100%에 이른다.

[0003]

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 열악한 개별 파트 두께 및 무게 제어로 특징지어지는 "병렬 도금"을 구성하는 종래 랙 및 배럴 도금은 충분한 파트 재생성을 제공하지 못하며 산업용 설정은 엄격한 무게 및 두께 사양을 달성하기 위해 한 도금 셀에서 한 번에 하나의 파트를 도금하는 것을 허용하지 않으므로, 도금 방법은 쉽게 치수 조절 가능한 프로세스에 의해 경제적이고 동시적인 파트 생산을 가능하게 하는 도금 방법이 요구된다.

[0005] DC를 사용하여 하나의 도금 탱크에서 다수의 파트를 생산하는 방법이 알려져 있다. U.S. 5,312,532(1994)의 Andricacos는 2개 이상의 디스크를 동시에 전기도금하여 전착된 물질이 실질적으로 일정한 두께 및 구성을 갖도록 하는 멀티-컴파트먼트(compartment) 전기도금 시스템을 개시하고 있다. 전기도금 용액은 저장기와 멀티-컴파트먼트 탱크 사이에서 순환되는데, 이는 각 컴파트먼트에 대한 하나의 캐소드-페들-애노드(CPA) 어셈블리를 갖는다. 각 CPA 어셈블리는 웨이퍼를 지탱하고 하나의 시빙(thieving) 전극을 사용하는 애노드, 캐소드를 갖는데, 이는 웨이퍼 및 페들에 의해 덮이지 않는 컴파트먼트의 전체 바닥을 덮는다. Andricacos의 도금 공정은 모든 애노드 캐소드 세트에 전류를 제공하는 하나의 전력 공급기 및 각 모드 및 시빙 전극 세트에 전력을 제공하는 제 2 전력 공급기의 사용을 지정한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 주요 목적은 공유되는 전해액을 사용하는 전기도금 시스템의 직렬 전기 구성에서 적어도 2개의 파트를 동시에 도금하는 것인데, 우수한 두께 윤곽, 코팅 무게 및 높은 체적의 코팅 마이크로구조의 일정성과, 낮은 원가 및 동작 비용을 제공한다.

[0007] 본 발명의 일 실시예의 주요 목적은 적어도 2개의 영구 또는 임시 기관 각각에 금속 물질층을 동시에 전기도금하는 방법을 제공하는 것인데, 이 방법은

[0008] (a) 복수의 이온적으로 서로 통하는 전착 영역을 직렬로 전기 접속시키는 단계와.

- [0009] (b) 단일 소스로부터 이온적으로 서로 통하는 전착 영역 중 적어도 2개로 전기 전력을 직렬로 공급하는 단계와,
- [0010] (c) 이온적으로 서로 통하는 전착 영역 사이에서 공유되는 수용액 전해액에 적어도 2개의 기관의 각 기관을 침수시키는 단계와,
- [0011] (d) 각 기관에 음전하를 공급하고 각 기관에 동일한 전류를 제공하는 단계를 포함한다.
- [0012] 제 1 실시예의 각 경우의 목적은 각각 적어도 일부에 전착된 금속층을 포함하는 복수의 도금 파트를 동시에 준비하는 방법을 제공하는 것인데, 각 전기도금 영역은 적어도 하나의 캐소드 영역을 포함하고 내부의 기관은 음극성(cathodic)이 되어 각 전기도금 영역의 각 기관상에 금속 물질을 전착한다.
- [0013] 본 발명의 바람직한 실시예의 목적은 적어도 4개의 물품이 2개의 직렬 스트링에서 동시에 전착되는 방법을 제공하는 것인데, 각 스트링은 상이한 전력원에 의해 전력이 공급되며, 이 전력원은 전착 영역으로부터 전착 영역으로의 전압 변동을 최소화시키도록 동기화된다.
- [0014] 본 발명의 하나의 목적은 전착된 금속 물질층이 2nm 내지 5,000nm 범위의 평균 입자 크기, 5,000nm 초과 평균 입자 크기를 갖는 조립 마이크로구조 및 무정형 마이크로구조로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 동일한 마이크로 구조를 갖도록 전착 파라미터가 선택되는 방법을 제공하는 것이다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예의 목적은 모든 증착된 금속 물질층이 동일한 등급의 입자 크기를 갖도록 전착 파라미터가 선택되는 방법을 제공하는 것이다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예의 목적은 공유되는 전해액을 사용하는 도금 시스템에서 다수의 파트를 동시에 제조하는 것인데, 선택적으로 전착 금속 물질은 (기관 표면의 적어도 일부에) 코팅으로서 미립자를 포함하거나 독립형태이다. 전착된 물질은 물품의 무게의 5 내지 100%를 나타낸다. 바람직하게는 금속 물질의 마이크로구조는 세립 크기, 즉, 평균 입자 크기 2nm 내지 5,000nm의 결정 마이크로구조를 갖는다. 그러나, 마이크로구조는 무정형 및/또는 조립(평균 입자 크기 >5 μ m 또는 >10 μ m)일 수도 있다.
- [0017] 적어도 표면 파트 위에 전착되는 금속 물질층을 갖는 임시 또는 영구 기관은 평면 플레이트, 튜브형 물체 및/또는 복잡한 물품을 포함한다. 설명되는 공정을 사용하는 큰 체적에서 구성되는 물품은 교정용 보철, 스텐트 및 수술 도구를 포함하는 의료용 장비와, 총신, 샤프트, 튜브, 파이프 및 막대를 포함하는 원형 물체와, 몰드 및 몰딩 도구 및 장비와, 골프 샤프트, 헤드 및 페이스플레이트, 야구 방망이, 하키 스틱, 낚시, 스키 및 하이킹 폴을 포함하는 스포츠 제품과, 셀룰러 전화, PDA, 워크맨, 디스크맨, MP3 플레이어, 디지털 카메라 및 기타 녹화 장치를 포함하는 전자 장치용 부품 및 하우징과, 연료 레일, 그릴-가드, 브레이크 또는 클러치 파트, 페달, 러닝 보드, 스포일러, 머플러 부품, 휠, 차량 프레임, 구조적 브래킷 등과 같은 자동차 부품을 포함한다. 금속 물질층은 튜브, 배럴, 샤프트, 스틱, 배트, 롤러 또는 복잡한 파트의 내부 또는 외부에 전착될 수 있다.
- [0018] 본 명세서에서 사용되는 "배스 관리"의 의미는 제조 동안 전해액의 항상성(constancy)을 수립하고 유지하는 것이며 배스 온도, 필터링에 의한 불순물 제거, 가령, 미터링 수단을 사용하는 반응물질의 연속적인 추가를 포함한다. "배스 관리"는 시간 소모적이며 많은 비용이 소비되므로, 공통 전해액을 사용하여 단일 도금 탱크(본 명세서에서 "배스"라고도 지칭함)에서 파트를 도금하는 것은 다른 무엇보다 중요한 것이다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예의 목적은, 공유되는 전해액을 사용하는 도금 시스템에서 펄싱이 없거나 단극성 펄싱 및/또는 양극성 펄싱에 의존하여 DC 및/또는 펄스 전착 공정을 사용하여 금속물질을 동시에 직렬 전기 접속으로 여러 파트로 증착하는 것이다. 본 발명은 세립 결정으로부터 조립 결정(평균 크기가 10 마이크로론 초과) 및/또는 무정형 구조에 이르는 마이크로구조를 제공한다. 모든 경우에서, 금속 물질은 적어도 20 마이크로론, 바람직하게는 적어도 50 마이크로론 보다 훨씬 큰 증착 방향으로의 층 단면을 거친 두께에 도포된다. 전체 금속 물질은 전체 파트/물품 무게의 적어도 5%, 바람직하게는 10%, 더 바람직하게는 25% 및 100%에 이른다.
- [0020] 본 발명의 실시예의 범위 내에서 그라인딩(grinding), 폴리싱, 크롬 도금을 포함하는 전기도금, PVD, CVD, 이온 도금, 양극산화, 분말 코팅, 페인팅 및 스크린 프린팅의 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 후속 최종 동작에 도금된 파트를 노출시킨다.
- [0021] 본 발명의 바람직한 실시예의 목적은 공유되는 전해액을 사용하는 전기도금 시스템의 직렬 전기 구성에서 적어도 2개의 튜브형 파트를 동시에 도금하는 것인데, 각 파트를 회전시키고 길이를 따라 균일한 두께 윤곽을 얻어서 원주 코팅 두께의 우수한 일정성을 제공하는데, 일정한 파트 코팅 무게, 두께 윤곽 및 코팅 마이크로구조를 달성하기 위해 실딩 및 전류 시빙을 적합하게 사용한다.

- [0022] 본 발명의 일 실시예의 목적은 공유되는 전해액을 사용하는 전기도금 시스템의 직렬 전기 접속 또는 구성에서 적어도 2개의 파트를 동시에 도금하는 것인데, 균일하거나 적합하게 테이퍼링된 두께 윤곽 및 일정한 코팅 무게 및 코칭 마이크로구조를 제공한다.
- [0023] 본 발명의 바람직한 실시예의 목적은 공유되는 전해액을 사용하는 전기도금 시스템의 직렬 전기 구성에서 적어도 2개의 파트를 동시에 도금하는 것인데, 동시에 도금되는 평균 파트 무게로부터의 임의의 파트의 최대 무게 차이가 $\pm 20\%$ 미만, 바람직하게는 $\pm 10\%$ 미만, 훨씬 더 바람직하게는 $\pm 5\%$ 미만을 갖는 일정한 코팅 무게 및/또는 실행당 평균 무게로 나눈 실행당 표준 무게 편차가 $\pm 5\%$ 미만, 바람직하게는 $\pm 2.5\%$ 미만, 훨씬 더 바람직하게는 $\pm 1.5\%$ 미만인 표준 무게 편차, 그리고/또는 4개 이상의 기관의 경우에 실행당 첨예도가 ≤ 10 , 바람직하게는 $2.5 \leq$ 이고 훨씬 더 바람직하게는 ≤ 0 이다.
- [0024] 본 발명의 바람직한 실시예의 목적은 공유되는 전해액을 사용하는 전기도금 시스템의 직렬 전기 구성에서 적어도 2개의 파트를 동시에 도금하는 것인데, 전착 파라미터는 각 전착된 금속 물질층이 20 마이크로미터 내지 5cm 범위의 두께를 갖도록 선택되고, 얻어진 파트 대 파트 변동성은 $\pm 20\%$ 미만의 평균 층 두께 대 최대 층 두께의 비율 및 $\pm 20\%$ 미만의 평균 층 두께 대 층 두께 표준 편차의 비율 및 4개 이상의 기관의 경우에 10 미만의 첨예도에 의해 나타내어진다.
- [0025] 본 발명의 바람직한 실시예의 목적은 공유되는 전해액을 사용하는 전기도금 장치의 직렬 전기 접속에서 적어도 2개의 파트를 동시에 도금하는 것인데, 각 파트에 공급되는 쿨롱 단위로 측정되는 전하(= $A \times s$)가 균일하게 유지되는 것을 보장하도록 인접 셀들 사이의 분로 전류를 최소화시킴으로써 일정한 코칭 무게를 갖는다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예의 다른 목적은 직렬 전기 접속의 적어도 2개의 기관의 표면으로 금속 물질을 동시에 전착하는 장치를 제공하는 것인데, 이 장치는
- [0027] (a) 증착될 상기 금속 물질의 이온을 함유하는 전해액 용액으로 채워진 전해액 우물, 가령, 중앙 전해액 우물과,
- [0028] (b) 직렬로 전기 접속되고 단일 전력 공급기에 의해 전력이 공급되며 각각 전착 영역을 갖는 적어도 2개의 도금 셀과,
- [0029] (c) 우물 전해액으로부터 각 도금 셀에 전해액 용액을 공급하고 전해액 용액을 전해액 우물로 귀환시키는 전해액 순환 루프와,
- [0030] (d) 각 도금 셀은
- [0031] (i) 적어도 하나의 애노드와,
- [0032] (ii) 시빙 전극(a thieving electrode)에 대해 선택적으로 위치되는 도금될 임시 또는 영구 기관 중 하나를 수용하고 유지할 수 있는 캐소드와,
- [0033] (iii) 증착될 금속 물질의 이온을 함유하는 교반된 전해액과,
- [0034] (iv) 분배기 플레이트, 동기화 전력 공급기 및 구불구불한 전해액 경로로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 도금 셀들 사이의 전압 차 및 분로 전류를 최소화시키는 수단과,
- [0035] (v) 선택적으로 애노드와 캐소드 사이의 배치되는 실드 - 이 실드는 애노드 또는 캐소드의 0 내지 90% 사이에서 마스크하도록 구성됨 -
- [0036] 를 포함하고,
- [0037] (e) 적어도 2개의 도금 셀에 전기적으로 접속되는 적어도 하나의 전력원을 포함한다.
- [0038] 본 발명의 다른 목적은 일 실시예에서 적어도 2개의 전력 공급기를 사용하는 직렬 전기 접속에서 적어도 4개의 기관의 표면으로 금속 물질을 동시에 전착하는 장치를 제공하는 것인데, 이 장치는
- [0039] (a) 증착될 상기 금속 물질의 이온을 함유하는 전해액 용액으로 채워진 전해액 우물, 가령, 중앙 전해액 우물과,
- [0040] (b) 직렬로 전기 접속된 적어도 2개의 도금 셀과,
- [0041] (c) 각각 직렬로 접속되는 적어도 2개의 셀의 적어도 2개의 스트링과,

- [0042] (d) 전해액 우물로부터 각 도금 셀에 전해액 용액을 공급하고 전해액 용액을 전해액 우물로 귀환시키는 전해액 순환 루프와,
- [0043] (e) 각각 상이한 도금 셀 스트링을 전기 접속시키는 적어도 2개의 전력 공급기 - 전력 공급기는 전류 온 타임, 오프 타임 및 역방향 타임에 대해 동기화되고 도금 사이클 동안 각 전류 밀도가 일정함 - 와,
- [0044] (f) 각 도금 셀은 전착 영역을 제공하고
 - [0045] (i) 적어도 하나의 애노드와,
 - [0046] (ii) 시빙 전극에 대해 선택적으로 위치되는 도금될 임시 또는 영구 기관 중 하나를 수용하고 유지할 수 있는 캐소드와,
 - [0047] (iii) 펌프, 에듀케이터(educators), 스테러(stirrer), 셀의 전해액 용액을 교반하는 공기 교반 및 초음파 교반으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 교반 수단과,
 - [0048] (iv) 분배기 플레이트, 동기화 전력 공급기 및 구불구불한 전해액 경로로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 도금 셀들 사이의 전압 차 및 분로 전류를 최소화시키는 수단과,
 - [0049] (v) 선택적으로 애노드와 캐소드 사이의 배치되는 실드 - 이 실드는 애노드 또는 캐소드의 0 내지 90% 사이에서 마스크하도록 구성됨 -를 포함한다.
- [0050] 본 발명의 바람직한 실시예의 다른 목적은 공유되는 전해액을 사용하는 전기도금 시스템의 직렬 전기 접속에서 적어도 2개의 파트를 것인데, 다수의 파트를 도금하기 위해 요구되는 전력 공급기의 수를 최소화함으로써 일정한 코팅 무게가 제공되는데 각 실행에서 사용되는 전력 공급기의 전체 수와 제조되는 전체 파트 수 사이의 비율을 ≤ 1 , 바람직하게는 $\leq 1/2$, 훨씬 더 바람직하게는 ≤ 1.3 이다.
- [0051] 본 발명의 바람직한 실시예의 다른 목적은 공유되는 전해액을 사용하는 전기도금 시스템에서 적어도 4개의 파트, 각각 직렬 전기 구성의 적어도 2개의 파트 및 동시에 직렬로 접속되는 적어도 2개의 도금 셀의 적어도 2개의 세트를 동시에 도금하는 것이다.
- [0052] 본 발명의 다른 목적은 적어도 2개의 파트를 동시에 도금하는 것인데, 각각 공유되는 전해액을 사용하는 전기도금 장치의 직렬 전기 접속이며, 정적인 용해 가능하거나 크기적으로 안정된 애노드에 대해 1 내지 1,500 RPM의 회전 속도로 도금될 각 파트를 회전시킴으로써 파트들 사이에 일정한 원주 두께 윤곽을 제공한다.
- [0053] 이들 목적은 각 개별 파트에 공급되는 쿨롱의 제어(또는 의사 제어)를 유지하면서 파트의 "직렬 도금"에 의해 달성된다. 공유되는 전해액의 직렬 어레이의 모든 파트에 적합한 쿨롱 공급을 제어하기 위해 각 스트링에 대해 하나의 전력 공급기를 제공함으로써 여러 "스트링"이 동시에 도금된다. 이 목적을 위해, 모든 전력 공급기 모듈이 적합하게 동기화되어 실시간으로 개별 셀들 사이의 셀 전압 차이를 최소화시키는데, 즉, 펄스 전착을 사용하는 경우, 동일한 도금 스케줄이 항상 모든 파트에 동시에 부과되는데, 온 타임, 오프 타임, 역방향 타임 및 각 피트 순방향 전류 및 피크 역방향 전류를 포함하고, 이는 중앙 전력 공급기 제어 모듈로부터 모든 전력 공급기 모듈을 제어함으로써 달성될 수 있다. 도금 스케줄 프로파일은 유사한 사양을 갖는 전력 공급기를 사용함으로써도 유지된다. 공통 전해액의 사용을 가능하게 하고 각 파트의 쿨롱 공급을 통한 제어를 관리하기 위해, 셀 /파트들 사이의 "분로 전류"는 분배기/배플(baffles)의 적합한 사용에 의해 최소화되고 높은 저항 이온 경로가 전체 전해액 순환 루프(전해액 공급, 전해액 오버플로, 전해액 재순환)에 대해 제공된다. 이는 가열기, 필터 및 펌프를 포함하는 주요 전해액 우물을 관리함으로써 달성된다. 탱크는 개별 셀을 수용하는 여러 컴파트먼트로 구분될 수 있는데, 이는 공통 전해액을 모두 공유하고 이와 같이 모든 셀/영역은 이온적으로 서로 통한다. 적합한 파이프/에듀케이터는 공통 매니폴드로부터 각 셀로 전해액이 공급되게 하고 바람직하게는 각 셀은 분배기 플레이트에 의해 인접 셀로부터 구분된다. 각 셀/영역의 전해액은, 기계적 펌프, 에듀케이터, 스테러, 공기 교반, 초음파 교반, 중력 배수 등의 그룹으로부터 선택되는 수단에 의해 교반된다. 통상적으로, 각 셀은 전해액 재순환을 가능하게 하도록 자신 고유의 위어(wier)/전해액 귀환 흐름 매니폴드를 갖는다. 분배기 플레이트는 탱크의 상부/하부로의 모든 경로를 연장할 필요가 없으며 모든 셀은 셀의 상부 및/또는 하부에서 및/또는 전해액 공급 튜브 및 전해액 귀환 채널에 의해 "이온적으로 접속된다". 그러나, 분배기 및 다양한 튜브/채널은 인접 셀들 사이의 "이온 저항"을 충분히 증가시키도록 설계되어 왔으므로 구불구불한 전해액 경로를 제공하고 필수적으로 전체적으로 이온적으로 절연된 탱크"와 같이 동작하며, 셀 동작 전압 및 인접 셀들간의 각 전극 전위가 치명적인 양보다 많이 변하지 않는 한 원하는 코팅 일정성의 달성을 가능하게 한다.

- [0054] 적합한 두께 윤곽은 애노드를 적합하게 실딩하고 선택적으로 전류 시브를 사용함으로써 달성된다.
- [0055] 종래 전기도금은 통상적으로, 가령, 랙 도금(rack plating)을 포함하는데, 여기서는 도금될 파트가 적합한 "파트 랙"에 모두 위치된다. 이 "병렬 도금" 구성에서는 모든 파트가 하나의 전력 공급기에 전기 접속되고 도금 셀로의 전체 전류가 조절되어 양의 리드 버스바와 음의 리드 버스바 사이에서 인가되는 최종 전압을 결정할 수 있다. 그러나, 각 특정 파트에 공급되는 개별 전류 및 컬롱과 각 개별 파트의 최종 무게는 제어될 수 없다. 각 파트에 공급되는 개별 전류는 이 구성에서 옴 및 이온 저항에 의해 영향을 받으므로, 시스템에 옴 및 이온 저항에 차이가 존재하지 않으면 균일한 파트 무게만이 달성되는데, 이러한 경우는 거의 없다. 이 방안이 전기도금 산업에서 공통적으로 사용되고 전체 코팅 무게, 균일성 및 일정성이 중요하지 않고 코팅 무게 및 두께가 $\pm 50\%$ 또는 그 이상만큼 변동하고 불완전하게 코팅된 파트가 단순히 재코팅되는 박막 코팅을 위해서는 적합하지만, 이 방안은 재생산 가능성 및 일정한 코팅 특성을 요구하는 구조적 코팅에 대해서는 수용가능하지 않다. "병렬 도금" 방안은 모든 파트의 전기 벌크 및 표면 저항이 균일하고 랙에 균들하게 잘 접속될 것(유사한 콘택트 저항)에 의존하는데, 가령, 어떤 부식 또는 높은 옴 저항 접속이 방지될 것을 요구하여, 궁극적으로 수신하는 전류 일부를 제어하는 것은 개별 파트의 전위이다. 후술할 바와 같이, 통상적인 전기도금 시스템에 대한 내부 저항 손실을 교정하는 극성화 곡선은 매우 평평한 기울기를 갖는데, 즉, 파트 전위의 작은 변화가 전류의 상당한 변화(1 암페어 또는 수십 암페어)를 일으킬 수 있으므로 결과적으로 수신된 컬롱, 따라서 코팅 무게를 실현할 수 있다. 종래 도금 기술을 사용하여 원하는 제어를 달성하기 위해 한 번에 하나의 파트를 도금하여야 하는데, 이는 시간 소모적이고 비경제적이며, 많은 수의 파트를 요구하는 애플리케이션에 대해 실용적이지 않다.
- [0056] 진술한 목적들은 금속 물질 증착을 도포하는 방법에 관한 (종래 전기도금에 반대되는) 본 발명에 의해 달성되는데, 이 방법은 공통 전해액을 공유하는 멀티-셀 전기도금 시스템에서 수용액 또는 비-수용액 전해액으로부터 금속 물질을 전착하는 단계를 포함하고, 전착 파라미터는 5 내지 10,000mA/cm²에 이르는 평균 전류 밀도와, 0.1 내지 10,000ms 또는 DC 전착 공정에 의해 제공되는 바와 같은 범위 이르는 순방향 펄스 온 타임과, 0 내지 10,000ms에 이르는 펄스 오프 타임과, 0 내지 1,000ms에 이르는 역방향 펄스 온 타임과, 5 내지 10,000 mA/cm²에 이르는 피크 순방향 전류 밀도와, 역방향 펄스 온 타임이 0이고 피크 역방향 전류 밀도가 적용 가능하지 않을 때를 제외한 5 내지 20,000mA/cm²에 이르는 피크 역방향 전류 밀도와, 0 내지 1000Hz에 이르는 주파수와 5 내지 100%에 이르는 듀티 사이클과, 0 내지 1,500 RPM에 이르는 동작 전극(애노드 또는 캐소드) 회전 속도와, 배스 합성물(리터당 0.01 내지 20몰 범위의 농도로 도금될 금속 이온을 함유함)과, 0 내지 150°C에 이르는 배스(전해액) 온도와, 1 내지 6,000ml/(min·cm²) 애노드 또는 캐소드 영역에 이르는 배스(전해액) 교반 속도와, 탄젠트로 입사하는(즉, 수직인) 캐소드에서의 배스(전해액) 흐름 방향과, 기하구조 애노드 표면적의 0-95% 사이를 물리적으로 덮는 실딩 애노드와, 0 내지 70 vol% 사이의 배스의 전기화학적으로 불활성 물질 농도를 갖는다.
- [0057] 직렬 스트링에서 애노드 및 캐소드는 전기적으로 접속되는데, 즉, 셀(1)의 애노드가 셀(2)의 캐소드에 접속되고 셀(2)의 애노드가 셀(3)의 캐소드에 접속되는 식으로 하여 직렬 구성의 다수의 파트의 동시적 도금을 가능하게 한다. 선택적으로 전류 시브가 예지 효과를 처리하기 위해 제공되어 두께 윤곽 등을 최적화한다.
- [0058] 본 발명은 동시에 도금되는 모든 파트에 대해 균일한 증착 두께 윤곽, 마이크로구조 및 무게를 제공한다. 전기도금된 두께는 20마이크론 내지 5cm에 이르는데, 바람직하게는 2nm 내지 5,000nm에 이르는 입자 크기를 갖는 세립 마이크로구조, 5,000nm보다 큰 조립 마이크로구조 또는 무정형 마이크로구조를 가지며, 상이한 셀에서 동시에 도금되는 평균 파트 무게로부터 임의의 파트의 최대 증착 무게 차 및 표준 편차와 평균 무게 값 사이의 최대 비율은 $\pm 20\%$ 미만, 바람직하게는 $\pm 10\%$ 미만, 바람직하게는 $\pm 5\%$ 미만, 더 바람직하게는 2.5% 미만이다.
- [0059] 본 명세서에서 사용되는 용어 "제품" 및 "증착"은 증착 층 또는 독립형 증착 본체를 의미한다.
- [0060] 본 명세서에서 사용되는 용어 "두께"는 증착 방향으로의 깊이를 지칭한다.
- [0061] 본 명세서에서 사용되는 용어 "평균 캐소드 전류 밀도(I_{avg})"는 금속 물질을 증착하는 "평균 전류 밀도"를 의미하며 캐소드 마이너스 역방향 전하의 평균으로 표현되는데, ms 단위의 온-타임, 오프-타임 및 역방향 시간의 합으로 나뉘진 mA x ms 단위로 표현되는데, 즉, $= (I_{peak} \times t_{on} - I_{reverse} \times t_{an}) / (t_{on} + t_{an} + t_{off})$; 여기서 "x"는 "곱셈"을 의미한다.
- [0062] 본 명세서에서 사용되는 용어 "순방향 펄스"는 워크 피스상의 금속 증착에 영향을 주는 캐소드 증착 펄스를 의미하고 "순방향 펄스 온 타임"은 ms 단위로 표현되는 캐소드 증착 펄스의 기간: t_{on} 을 나타낸다.

- [0063] 본 명세서에서 사용되는 용어 "오프 타임"은 ms 단위의 전류가 전달되지 않는 기간: t_{off} 을 의미한다.
- [0064] 본 명세서에서 사용되는 용어 "역방향 펄스 온 타임"은 역방향(=애노드) 펄스의 기간: t_{an} 을 의미한다.
- [0065] 본 명세서에서 사용되는 "전극 면적"은 cm^2 단위로 표현되는 영구 기관 또는 임시 캐소드일 수 있는 워크 피스상에서 효율적으로 도금되는 기하구조를 의미한다.
- [0066] 본 명세서에서 사용되는 용어 "피크 순방향 전류 밀도"는 mA/cm^2 단위로 표현되는 캐소드 증착 펄스의 전류 밀도: I_{peak} 를 의미한다.
- [0067] 본 명세서에서 사용되는 용어 "피크 역방향 전류 밀도"는 mA/cm^2 단위로 표현되는 역방향/애노드 펄스의 전류 밀도: $I_{reverse}$ 또는 I_{anodic} 를 의미한다.
- [0068] 본 명세서에서 사용되는 용어 "듀티 사이클"은 모든 타임(온 타임, 오프 타임 및 애노드 타임(역방향 펄스 온 타임으로도 지칭됨))의 합으로 나눈 캐소드 온 타임을 의미한다.
- [0069] 본 명세서에서 사용되는 "평균(\bar{x})"은 데이터 세트의 산술 평균으로서 정의되는데, 가령, 평균 무게는 무게 데이터 세트의 산술 평균이다.
- [0070] 통계적으로, 무작위 변수의 변동, 확률 분산 또는 샘플은 통계 분산의 한 측정치이고, 예상되는 값으로부터 가능한 값의 제곱 거리를 평균화한다. 평균은 분산의 위치를 설명하는 하나의 방식이며 변동은 확산되는 비율 또는 정도를 포착하는 하나의 방식이다. "표준 편차"는 변동의 제곱근이며, 본래 변수와 동일한 단위를 가지고, 데이터의 일정성을 해석하기 위해 공통적으로 사용된다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "표준 편차"(σ)는 다음 공식에 따른 산술적 평균으로부터의 값의 근 평균 제곱 편차이다.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{(n-1)}}$$
- [0071]
- [0072] 여기서 \bar{x} 는 샘플 산술 평균이고 n은 샘플 크기이다.
- [0073] 본 명세서에서 사용되는 데이터 세트의 "첨예도(kurtosis)"는 정상 분포와 비교된 분포의 상대적 뾰족함 또는 평평함을 특징 짓는다. 첨예도는 확률 분포의 변동의 제곱으로 나눈 제 4 큐뮨런트(the fourth cumulant)로서 정의된다. 양의 샘플 첨예도는 상대적으로 뾰족한 데이터 세트 분포를 표시하는 반면 음의 샘플 첨예도는 상대적으로 평평한 데이터 세트 분포를 표시한다. 첨예도가 높다는 것은 많은 변동이 빈번하지 않은 극단적 편차로 인한 것이라는 의미이며, 빈번한 얕은 크기 편차에 반대된다. 첨예도(G)는

$$G = \left\{ \frac{n(n+1)}{(n-1)(n-2)(n-3)} \sum \left(\frac{x_i - \bar{x}}{\sigma} \right)^4 \right\} - \frac{3(n-1)^2}{(n-2)(n-3)}$$
- [0074]
- [0075] 으로서 정의되며, 여기서 x_i 는 i 번째 값, \bar{x} 는 샘플 산술 평균, n은 샘플 크기이고 σ 는 표준 편차이다.
- [0076] 본 명세서에서 사용되는 퍼센트로 표현되는 최소 또는 최대 "무게 차"는 100으로 곱해진 데이터 세트의 평균 무게로 나눈 각 실행 또는 데이터 세트의 관측된 최소 또는 최대 값이다.
- [0077] 본 명세서에서 사용되는 "퍼센트 무게 편차"는 예에서 "STDEV/Average 무게[%]"로서 표현되는 100으로 곱한 실행의 평균 무게로 나눈 각 실행의 표준 무게 편차이다.
- [0078] 본 명세서에서 사용되는 용어 "화학 합성물"은 전착 물질의 화학 합성물을 의미한다.
- [0079] 본 명세서에서 사용되는 "전기도금 영역" 및 "도금 셀"은 도금 베스에 담겨진 애노드 및 캐소드로 구성된 단일 "도금 유닛"을 의미한다. 멀티-셀 도금 시스템은 다수의 셀/영역을 포함하고 모든 셀/존은 공통 전해액을 공유한다.
- [0080] 본 명세서에서 사용되는 애노드의 "실딩"은, 가령, 폴리프로필렌 시트 또는 기타 전해액 구현 가능한 포일 또는 막을 사용하여 애노드 기하구조 영역의 0 내지 95%를 실딩하는 것을 포함하여, 필요에 따라, 국부 전류 밀도 및 증착 두께에 영향을 준다. 당업자가 알 수 있는 바와 같이, 실딩은 전극 사이의 전압 강하를 증가시켜서 동일한 전류에 대해 셀 전압이 실딩 레벨과 함께 증가한다.

- [0081] 본 명세서에서 사용되는 워크피트의 "시빙"은 워크피스에 대한 보조 캐소드를 부착하는 것을 수반하여 도금될 파트로부터 멀리 전류의 파트를 재유도하여 원하는 특성, 즉, 빈번하게 파트 에지 또는 그 부근에서의 원하는 두께 윤곽을 달성한다.
- [0082] 본 명세서에서 사용되는 "셀 스트링"은 한 셀의 애노드를 다음 셀의 캐소드에 접속시키고 다음 셀의 애노드가 그 다음 셀의 캐소드에 접속되는 식으로 함으로써 전기적으로 직렬 접속되는 스트링인데, 직렬로 접속되는 모든 셀의 각 셀 전압의 합이 인가되는 스트링 전압과 동일하다.
- [0083] 본 명세서에서 사용되는 "분로 전류"는 동작 전극, 즉, 전극이 공통 전해액에 담겨질 때 원하는 전기화학 반응이 일어나고 상이한 전기도금 영역/셀에 위치되는 전극들 사이에서 전개되는 "누설 전류"를 지칭한다. 공통 전해액을 공유하는 복수의 전기화학 셀의 경우, 전해액은 상이한 셀에 위치되는 전극들 사이의 분로 전류를 통한 이온 도전체로서 기능한다. 공통 전해액을 통한 이러한 분로 전류 "단락-회로" 셀은, 가령, 인접 셀들 사이의 이온 저항을 최대화시켜서 최소화되지 않으면, 셀 세트의 효율적인 동작을 방지할 수 있으며 도금 전류 및 최종 도금 무게에 대한 제어를 무효화시킨다. 분로 전류는 외부 전력이 셀에 제공되지 않거나 셀로부터 유도되지 않을 때 개방 회로 조건 하에서도 흐를 수 있으며, 균일하지 않거나 원치 않는 전극 도금 및 부식 반응을 얻을 수 있다. 상이한 셀의 전극들 사이의 분로 전류를 최소화하기 위해, 전해액은 각 셀로의 구분되거나 구불구불한 전해액 경로를 제공함으로써 셀을 통해서 셀로부터 전달되어, 상호 접속된 셀들 사이의 이온 저항을 증가시켜서 분로 전류의 흐름을 최소화해야 한다.
- [0084] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 전력 공급기를 "동기화"한다는 것은 파트 또는 직렬 파트 스트링에 전류를 공급하도록 사용되는 모든 전력 공급기가 제어된다는 것, 즉, 중앙 제어 유닛에 의해 모든 셀에 공급되는 전류가 항상 동일하도록 보장한다는 의미인데, 계단형(steped) DC 전류 프로파일이 사용되는 경우에는 전류는 "전력 공급기를 동기화"함으로써 동시에 한 레벨에서 다른 레벨로 변경되고, 펄스 전착의 경우에는 온-펄스 및 역방향 펄스의 타이밍 및 높이와, 오프 펄스가 도금 사이클 동안에 항상 동일하다. 전력 공급기를 동기화 하는 것은 모든 셀에서 동시에 전류가 증가하거나 감소하는 것을 보장하는데, 펄싱의 경우에, 온 타임, 오프 타임 및 역방향 타임이 동기화되어 셀들 사이의 전극 전위/셀 전압 차 및 "분로 전류"의 발생을 최소화시킨다.
- [0085] 본 명세서에서 사용되는 "병렬 도금"은 전해액을 유지하는 도금 셀의 하나 이상의 애노드가 서로 전기 접속되고, 도금될 2개 이상의 캐소드/워크피스/파트가 서로 전기 접속되고, 전력 공급기는 모든 병렬 접속된 애노드에 전력을 공급하기 위해 부착되는 하나의 리드를 가지고 사용되며 다른 전력 공급 리드가 전해액에 담겨지는 모든 병렬 접속되는 파트에 부착된다는 것을 의미한다. 병렬 접속되는 셀 및/또는 병렬 접속되는 파트는 동일한 인가 전압을 공유하며, 실제 셀 또는 파트 전류 및 파트당 쿨롱은 다수의 셀 변수에 의존하여 변할 수 있다.
- [0086] 본 명세서에서 사용되는 "직렬 도금"은 전력 공급기의 하나의 리드가 한 셀의 애노드에 전기 접속되고, 이 셀의 캐소드가 다른 셀의 애노드에 전기 접속되며, 이 다른 셀의 캐소드가 또 다른 셀의 애노드에 접속되는 식으로 하여 최종 캐소드가 공급 전원의 다른 리드에 접속되어 전기 회로를 폐쇄하는 것을 의미한다. 또한, 본 명세서에서 정의되는 "직렬 도금"은 공통 전해액에 담겨 지는 모든 전극을 포함한다. 분로 전류가 존재하지 않는 경우, 직렬 접속 셀 모두가 동일한 전류 및 쿨롱을 공유하지만, 셀 전압은 다수의 셀 변수에 의존하여 셀마다 변할 수 있다. 직렬 접속되는 모든 개별 셀 전압의 합은 원하는 전류를 유지하도록 요구되는 전체 인가 전압과 동일하지만, 각 셀을 통해 흐르는 전류는 동일하게 유지된다. "직렬 도금"은 적합한 전기도금 영역/셀의 "직렬 접속"에 의해 달성된다.
- [0087] 코팅의 무게가 도금 시간으로 곱해진 전류(쿨롱 단위로 측정된 "전하") 및 반응 효율에 의해 제어되기 때문에, 각 도금 셀에 대한 전용 전력 공급기를 사용하거나 하나의 전력 공급기를 사용하고 직렬 구성으로 모든 셀을 접속시켜서 파트를 도금함으로써 일정한 무게가 최적으로 달성될 수 있다. 이는, 각 도금 셀이 완전히 독립적이고 자신 고유의 전해액, 즉, 개별 셀에 의해 공유되지 않는 전해액을 포함하는 경우에 항상 달성된다. 도금 셀이 공통 전해액을 공유하는 경우, "분로 전류"가 인접 셀들 사이에 형성되어 각 캐소드/워크피스로 유도되는 쿨롱이 더 이상 정밀하게 제어될 수 없다. 공통 전해액을 공유하는 2개 이상의 셀들이 직렬로 접속되어 "셀 스트링"을 형성하고 멀티-컴파트먼트 도금 시스템이 또한 동시에 동작되는 다수의 "셀 스트링"을 포함하는 경우에는 상황이 더 복잡하다.
- [0088] 요약하면, 본 발명은 공통 전해액을 사용하여 멀티-컴파트먼트 도금 셀에서 다수의 파트/워크피스의 동시적 도금을 설명하는데, 직렬 도금을 사용하고 50V에 이르는 최대 인가 전압(V_{max})로 분로 전류 효과를 최소화함으로써

엄격한 파트 두께 윤곽 및 무게 허용범위를 제공하며, 원하는 우수한 파트 무게 및 두께 일정성을 달성하고 유지한다. 원하는 파트 일정성을 달성하기 위해, 평균 전류 밀도($I_{average}$), 피크 전류 밀도(I_{peak}), 역방향(또는 양극성) 전류 밀도(I_{anodic}), 온 타임, 오프 타임, 애노드 타임(역방향 펄스 온 타임이라고도 지칭됨), 주파수, 듀티 사이클, 워크피스 회전 속도, 교반 및 흐름 속도, 실딩, 온도, pH, 배스(전해액) 합성물 및 전해액의 미립자 함유물 및 전체 도금 시간을 포함하는 각 셀의 도금 파라미터가 모든 도금 셀에서 동일하게 유지된다. 구체적으로, 설명될 바와 같이, 온, 오프 및 역방향 타임과 피크 순방향 및 역방향 전류를 포함하는 선택된 전기 파라미터는 개별 직렬 스트링들 사이에서 동기화되어야 한다. 이는, 중앙 컴퓨터로부터의 모든 전력 공급을 제어하고 모든 스트링에 동일한 도금 스케줄을 임프린팅하고 모든 스트링을 동시에 도금 개시하고 종료함으로써 달성된다. 모든 이들 조건이 유지되는 경우, 도금 또는 형성되는 셀 위치에 무관하게, 입자 크기, 경도, 산출 세기, 영률, 복원력, 탄성 제한, 연성, 내부 및 잔여 스트레스, 단단함, 화학 합성, 열 팽창, 전기 전도성, 자기 강제력(magnetic coercive force), 두께 및 부식 저항성을 포함하는 도금된 파트의 최종 증착 특성이 필수적으로 모든 파트에서 동일하게 유지된다. 제공되는 내용 또한 아래의 실시예에서 설명된다.

- [0089] MMC(금속 매트릭스 합성물)의 경우에, 금속층의 원하는 체적 미립자 함유물은 전해액에 불활성 금속 첨가물을 추가하여 얻어진다. 배스(전해액)에서 부유하는 최소 전기화학적으로 불활성인 미립자 농도는, 예를 들어, 체적(vol%)이 0%, 5% 또는 10%일 수 있다. 전해액에서 부유하고 캐소드에 콘택트하는 미립자만이 증착에 포함될 것이므로, 교반 속도 및 흐름 방향은 적합한 파라미터로서 사용되어 배스(전해액) 및 증착의 미립자 함유물을 조절할 수 있다. 배스(전해액)에서 부유하는 최대 전기화학적으로 불활성인 미립자 농도는, 예를 들어, 50, 75 또는 95 vol%일 수 있으며 0 내지 95% 체적에 이르는 증착의 미립자 함유물에 영향을 줄 수 있다. 애노드와 캐소드 사이의 전해액의 미립자 함유물이 높을수록, 이온 저항이 높아지고 원하는 전류를 전달하기 위해 요구되는 셀 전압이 높아진다.
- [0090] 금속 매트릭스 합성물의 경우에, 미립자 크기, 미립자 형상 및 미립자 화학성분이 전해액에 불활성 첨가물을 추가하여 조절된다.
- [0091] 적합한 평균 캐소드 전류 밀도 및 피크 순방향 전류 밀도 및 피크 역방향 전류 밀도를 선택하는 것은 적합한 마이크로구조(평균 입자 크기 또는 무정형 증착)뿐만 아니라 합금 및 금속 매트릭스 합성을 달성할 수 있게 한다. 평균 및 피크 순방향 전류 밀도를 증가시키는 것은 통상적으로 입자 크기를 감소시킨다.
- [0092] 순방향 펄스 온 타임, 오프 타임 및 애노드 타임(역방향 펄스 온 타임)을 조절하는 것은 입자 크기, 합금 양 및 증착의 금속 매트릭스를 변경하는 데 사용될 수 있다. 온 타임을 증가시키는 것은 통상적으로 입자 크기를 증가시키고, 오프 타임을 증가시키는 것은 통상적으로 입자 크기를 감소시키며, 애노드 타임을 증가시키는 것은 통상적으로 입자 크기를 증가시킨다.
- [0093] 듀티 사이클, 캐소드 회전 속도, 배스 합성물, pH 및 교반 속도가 적합하게 조절되어 원하는 입자 크기, 합금 및 금속매트릭스 합성물을 달성하기 위해 조절될 수 있다.
- [0094] 요약하면, 전착 과정 동안에 전착 파라미터(조건)를 적합하게 조절하여 원하는 두께 윤곽 및 물질 특성을 생성함으로써 적합한 전착 특성이 얻어질 수 있음으로써 많은 현재 부품에 대한 요구조건을 만족시킨다.

발명의 효과

- [0095] 본 발명에 의하면 공유되는 전해액을 사용하는 전기도금 시스템의 직렬 전기 구성에서 적어도 2개의 파트를 동시에 도금함으로써, 우수한 두께 윤곽, 코팅 무게 및 높은 체적의 코팅 마이크로구조의 일정성과, 낮은 원가 및 동작 비용을 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [0096] 도 1은 멀티-셀 컴파트먼트의 단면 평면도를 도시하고 있다.
 도 1a는 도 1의 2개의 인접 셀의 확대도면이다.
 도 2는 18개의 셀 멀티-셀 컴파트먼트, 즉, 도 1의 컴파트먼트 B1의 18개의 파트를 동시에 도금하는 전기 배선

개략도를 도시하고 있는데, 각 스트링은 직렬 구성으로 3개의 파트를 포함한다.

도 3은 도금 셀의 다수의 워크피스(workpieces)에 대한 전압-전류 프로파일을 도시하고 있다.

도 4는 DC 도금을 위한 도금 셀의 다양한 코팅 레벨에서의 워크피스에 대한 전압-전류 프로파일을 도시하고 있다.

도 5는 펄스 전착을 위한 다양한 코팅 레벨에서의 워크피스에 대한 전압-전류 프로파일을 도시하고 있다.

도 6은 3-파트 및 4-파트 직렬 도금 스트링에 대한 전압-시간 프로파일을 도시하고 있다.

도 7은 3-단계 도금 프로파일을 사용하는 흑연/에폭시 튜브의 6개의 3-파트 스트링에 대한 전압-시간 프로파일을 도시하고 있다.

도 8은 단일 셀에서 도금되는 파트 및 멀티-도금 시스템에서 도금되는 파트에 대한 코팅 두께 프로파일을 도시하고 있는데, 단일 셀 탱크 및 멀티-셀 탱크 두께 프로파일 비교를 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0097] 전술한 바와 같이, 본 발명을 위한 장치는 2개 이상의 도금 셀을 위한 하나의 전력 공급기를 사용하며 직렬로 전기 접속되는 복수의 도금 셀을 포함한다.
- [0098] 각 도금 셀은 전착 존을 구성하며 하나 이상의 애노드 및 하나 이상의 캐소드를 가지며 증착될 금속 물질 이온을 포함하는 수분 함유 전해질 배스(an aqueous electrolyte bath)를 포함한다. 캐소드 및 애노드는 적합한 전력 공급기에 의해 제공되는 D.C. 또는 펄싱 전류 소스에 접속된다. 전착은 캐소드상에서 발생한다.
- [0099] 각 도금 탱크 또는 도금 셀은 액체 순환 시스템을 구비한다.
- [0100] 애노드는 가령, 백금 또는 흑연에 대해 치수적으로 안정적일 수 있거나 증착될 물질 소스로서 기능하는 용해 가능한 애노드일 수 있다.
- [0101] 독립적인 증착의 경우, 캐소드는 가령, 티타늄 및 흑연을 벗겨내는 증착을 촉진하는 물질로부터 제조되며, 임시 기관을 제공하기 위해 재사용 가능할 수 있다.
- [0102] 층 또는 코팅으로서의 증착의 경우, 캐소드는 금속이며 적합하게 금속화된 플라스틱(폴리머) 또는 설명되는 기타 물질이므로 영구 기관으로서 사용된다.
- [0103] 본 발명의 공정은 멀티-셀, 선택적으로 멀티-컴파트먼트를 제공하는 단계와, 공통(공유) 전해액을 포함하는 시스템을 도금하는 단계를 포함한다. 예를 들어, 컴파트먼트는 개별적인 도금 셀로 세부 분할된다. 각 도금 셀은 2개의 동작 전극, 즉, 애노드 및 캐소드를 포함하며 인접 도금 셀은 분배기 벽에 의해 서로 구분되어 분로 전류를 감소시킨다. 도금 시스템은 전해액 순환 시스템을 포함하는데, 즉, 유리하게는 전해액은 적합한 파이핑을 통해 중앙 전해액 웰로부터 각 도금 셀로 펌핑된다. 에듀케이터(educator)를 사용하여, 모든 셀에서 전해액 체적 및 전해액 흐름 속도가 일정하게 유지되도록 주의해야 한다. 전해액 귀환 흐름은, 바람직하게는 전해액 흐름의 이온 연속성을 방해하여 분로 전류의 효과를 추가적으로 최소화시키기 위해 액체 흐름이 방울로 차단되는 방안을 사용하는 오버플로 출구 및 매니폴딩을 통해 제공될 수 있다. 바람직하게는, 전해액 순환 루프는 불순물 및 먼지를 제거하기 위한 하나의 필터 또는 복수의 적합한 필터를 포함한다. 워크피스는 각 셀로 탑재되는데, 가령, 적합한 탑재 틀을 사용하여 복수의 워크피스를 한 번에 다수의 셀로 동시에 삽입할 수 있게 한다. 코팅될 워크피스는 본래 도전성이거나 적합하게 도전성으로 된다. 도금될 캐소드/워크피스 스트링 및 적합한 수의 애노드에 전기 접속이 제공되며, 사전 결정된 마이크로스트럭처를 갖는 원하는 금속 물질의 전기도금 및 모든 캐소드의 외부 표면의 적어도 일부상의 합성이 발생한다. 보다 상세히 설명할 바와 같이, 직류 또는 펄스 전류를 사용하여 직렬 스트링에 동시에 도금될 파트는 일정한 특성을 갖는 전착을 발생시킨다. 분로 전류를 최소화시키는 도금 셀 설계가 사용되며 모든 전력 공급기가 적합하게 동기화되어 엄격한 제조 사양을 만족하는 균일한 파트 무게, 두께 프로파일 및 마이크로구조를 유지시킨다.
- [0104] 캐소드 전류 밀도, 순방향 펄스 온 타임, 오프 타임, 역방향(애노드) 폴스 온 타임, 피크 순방향 전류 밀도, 피크 역방향 전류 밀도, 듀티 사이클, 전극 회전 속도, 배스(전해액) 온도, 배스(전해액) 합성, 배스(전해액) 교반 속도(agitation rate), 차폐 및 첨가물 삽입에 대한 범위가 위에 주어진다.
- [0105] 통상적인 전기도금 셀 전압은 셀당 2 내지 30V에 이르며 다양한 셀이 전기적으로 직렬 접속된다. 안정상의 이유로, 전체 스트링 전압은 ≤50 볼트에서 유지되는 것이 바람직하다. 각 3개의 셀이 하나의 스트링과 관련되며

스트링의 셀은 전기적으로 직렬 상호 접속되고 각 스트링은 단일 전력원으로부터 전력이 공급된다.

- [0106] 이제 공정 파라미터를 상세히 살펴본다.
- [0107] 스트링에 대한 전기적 파라미터, 즉, 캐소드 전류 밀도, 순방향 펄스 온 타임, 오프 타임, 역방향 펄스 온 타임, 피크 순방향 전류 밀도, 피크 역방향 전류 밀도, 듀티 사이클 및 주파수는 스트링에 대한 전력 공급기를 사용하여 조절된다.
- [0108] 전극 회전이 요구되는 경우, 가령, 캐소드에 연결되는 고정자 또는 가변 속도 모터를 사용하여 회전을 가능하게 함으로써 회전이 달성된다. 통상적으로 기어 또는 벨트 드라이브를 사용함으로써 다수의 워크피스를 회전시키기 위해 하나의 모터가 사용된다.
- [0109] 배스(전해액) 온도는 하나 또는 여러 가열기, 즉, 침례 가열기에 의해 제어될 수 있다. 보다 큰 시스템의 경우, 도금 동안에 가열되는 저항은 설정 최대 온도를 초과하여 상승하는 전해액 온도를 유지하기 위해 냉각기(chiller)의 삽입을 요구한다. 가열기 및 냉각기는 중앙 전해액 웰에 위치되는 것이 바람직하다.
- [0110] 배스(전해액) 합성은 하나 이상의 단계에 의해 유지될 수 있는데, 미티링 펌프를 사용하여 용액을 추가하는 단계와, 순환/바이패스 루프를 사용하여 선택된 성분을 추가, 제거 또는 수정하는 단계와, 애노드 전류 제어를 사용하여 용해 가능한 애노드를 사용하여 이온 종을 공급하는 단계와, 용해 가능한 애노드 및 치수적으로 안정된 애노드를 사용하는 단계와, 합금 증착의 경우에 개별적인 전류 제어를 사용하여 상이한 합성의 2개 이상의 용해 가능한 애노드를 사용하는 단계와, 공기 교반으로 배스 합성을 선택적으로 산화시키는 단계와, 교반으로 특정 함유물을 제어하는 단계와, 캐소드 표면에서 국부적 이온 농도에 영향을 주도록 혼합하는 단계를 포함한다. 배스는, 예를 들어, 리터당 0.01 몰에서 리터당 20몰에 이르는 농도 범위에서 도금될 금속 이온을 포함한다.
- [0111] 각 셀의 배스(전해액) 교반 속도는 펌프 속도, 흐름 방향을 적합하게 조절하고 에듀케이터에 의해 제어된다.
- [0112] 배스(전해액) pH는, 원하는 pH 범위를 유지하기 위해 적합한 레벨로 낮추거나 증가시키기 위해, 산 또는 염기의 추가에 의해 제어된다.
- [0113] 전착 층의 다양한 특성 파라미터가 아래에 나열된다.
- [0114] 전착의 최소 두께[μm] : 20;30;50
- [0115] 전착의 최대 두께[mm] : 5;25;50;
- [0116] 세립 하위층의 최소 두께[nm] : 1.5;25;50
- [0117] 세립 하위층의 최대 두께[μm] : 50,250,500
- [0118] 최소 평균 입자 크기[nm] : 2;5;무정형(즉, 입자가 없는 유리같은 구조)
- [0119] 최대 평균 입자 크기[nm] : 250; 500; 1,000; 5,000; 10,000; 250,000
- [0120] 하위층 또는 전착층의 (긴장 또는 압축 상태의) 최소 스트레스[ksi] : 0; 1; 5
- [0121] 하위층 또는 전착층의 (긴장 또는 압축 상태의) 최대 스트레스[ksi] : 25; 50; 200
- [0122] 전착의 최소 유연성[긴장 상태의 신장 %] : 0.5; 1; 2.5
- [0123] 전착의 최대 유연성[긴장 상태의 신장 %] : 5; 15; 30
- [0124] 경도[VHN] : 50 - 2,000
- [0125] 산출 강도[MPa] : 100 - 3,000
- [0126] 영률[MPa]; 50 -300
- [0127] 복원력[MPa]: 0.25 - 25
- [0128] 탄성 범위[%] : 0.25 - 2.5,
- [0129] 열 팽창 계수[ppm/K]: 0-50
- [0130] 마찰계수 : 0.01 - 1
- [0131] 전기 저항[micro Ohm-cm] : 1-100

- [0132] 사용되는 증착 비율은 적어도 0.001 mm/hr, 바람직하는 적어도 0.01 mm/hr, 보다 바람직하게는 적어도 0.10 mm/hr이다.
- [0133] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "증착 방향"이라는 용어는 전착 셀 및 캐소드상의 전착층의 최종 구성의 애노드와 캐소드 사이의 전류 흐름 방향을 의미하고, 캐소드가 평판인 경우 캐소드에 수직한 증착 방향을 의미한다.
- [0134] 이제, 전착된 금속 물질을 살펴본다.
- [0135] 일례에서, 금속 물질은 Ag, Au, Cu, Co, Cr, Mo, Ni, Sn, Fe, Pd, Pb, Pt, Rh, Ru 및 Zn으로 구성되는 그룹으로부터 선택된다.
- [0136] 다른 예에서, 금속 물질은 Ag, Au, Cu, Co, Cr, Mo, Ni, Sn, Fe, Pd, Pb, Pt, Rh, Ru, 및 Zn으로 구성되는 그룹으로부터 선택되며, 선택적으로는 하나 이상의 요소가 B, P, C, S 및 W로 구성되는 그룹으로부터 선택된다.
- [0137] 또 다른 예에서, 금속 물질은
- [0138] (i) Ag, Au, Cu, Co, Cr, Mo, Ni, Sn, Pd, Pt, Rh, Ru 및 Zn으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 금속
- [0139] (ii) C, O 및 S로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 요소
- [0140] (iii) 선택적으로는 적어도 하나 이상의 요소가 B, P 및 W로 구성되는 그룹으로부터 선택된다. 그룹 (ii) 요소는 10 ppm 내지 5%의 범위 내에 제공되며, 그룹 (iii) 요소는 500 ppm 내지 25%의 범위에 존재하고, 균형은 통상적으로 75% 내지 99.9%에 이르는 그룹(i) 요소이다.
- [0141] 이제, 전착이 미립자를 포함하는 금속 물질, 즉, 금속 매트릭스 합성물인 경우를 살펴본다. 금속 물질은 전술한 바와 같다. 금속 매트릭스 합성물을 준비하기 위해 적합한 미립자 첨가제는 금속(Ag, Al, Cu, In, Mg, Si, Sn, Pt, Ti, V, W, Zn) 분말; 금속 합금 분말; Al, Co, Cu, In, Mg, Ni, Si, Sn, V 및 Zn의 금속 산화 분말; Al, B 및 Si의 질화물; 탄소(흑연 분말, 탄소 분말, 흑연 섬유, Buckminster fullerene, 탄소 나노튜브, 다이아몬드); B, Cr, Bi, Si, W의 탄화물; 폴리테트라플루오르에틸렌(polytetrafluoroethylene), 폴리에틸렌, 폴리프로파일렌, 아크릴로니트릴-부타디엔-스타이렌 코폴리머, 폴리비닐 클로라이드, 에폭시 레진과 같은 폴리머를 포함한다. 미립자 평균 입자 크기는 통상적으로, 10,000nm(10 μ m) 미만, 보다 바람직하게는 500 μ m 미만, 보다 더 바람직하게는 100 μ m 미만이다.
- [0142] 제품이 미립자를 포함하는 경우에, 미립자는 도금 베스의 일부이며 금속 물질로 증착된다. 즉, 금속 매트릭스 합성물이 전착된다. 미립자 성분은 금속 성분의 경우와 같이 전기 화학 감소에 참가하지 않으며 단순히 포함에 의한 전착된 증착으로 포함된다. 미립자의 체적 함량은 베스에 미립자를 추가하여 이 미립자의 전착으로의 포함에 영향을 미침으로써 적합하게 조절될 수 있다. 교반 속도 및/또는 흐름 패턴은 베스에 떠 있는 미립자의 양을 제어하기 위해 사용될 수 있으며, 일반적으로 교반이 높을수록 증착의 미립자 함량이 증가된다.
- [0143] 이제, 전착이 독립적인 형태를 위한 경우를 살펴본다. 독립적인 형태는 전술한 바와 같은 티타늄 캐소드와 같은 벗겨질 수 있는 캐소드로부터 벗겨진다. 독립적인 형태의 용도는, 예를 들어, 포일, 플레이트, 튜브 및 복잡한 형상의 물품과 같은 전기 구조 물품을 위한 것이다.
- [0144] 이제, 전착이 기관상의 층 또는 코팅인 경우를 살펴본다. 이 경우, 영구 기관(기관은 벗겨질 수 있는 기관이 아닌 전착물 및 기관을 포함하는 물품을 형성하기 위한 전착물과 함께 유지된다)은 캐소드이다.
- [0145] 적합한 영구 기관은 다양한 금속 기관(가령, 모든 강철; 금속 및 Al, Cu, Co, Ni, Fe, Mo, Pt, Ti, W 및 Zr의 합금)을 포함하는데, 탄소 기반 물질(가령, 탄소, 다이아몬드, 흑연, 흑연 섬유 및 탄소 나노튜브) 기관 및 폴리머 기관을 포함한다. 폴리머 기관용의 적합한 폴리머 물질은 충전된 에폭시 레진 합성 물질, 충전되지 않은 에폭시 레진, 폴리아미드, 미네랄 충전 폴리아미드 레진 합성물, PVC(polyvinyl chloride), TPO(thermoplastic polyolefins), PTFE(polytetrafluoroethylene), 폴리카보네이트 및 ABS(acrylonitrile-butadiene-styrene)을 포함한다. 충전된 에폭시 레진 합성물용의 적합한 충전제는 유리 섬유, 탄소, 탄소 나노튜브, 흑연, 흑연 섬유, 금속, 금속 합금, 세라믹 및 운모(talc), 칼슘 실리케이트, 실리카, 칼슘 카보네이트, 알루미늄, 티타늄 다이옥사이드, 페라이트 및 혼합 실리케이트(가령, 벤토나이트 또는 부석(pumice))과 같은 미네랄 충전제를 포함하고, 무게의 70%에 이르는 양이 제공된다. 미네랄 충전된 폴리아미드 레진은 운모, 칼슘 실리케이트, 실리카, 칼슘 카보네이트, 알루미늄, 티타늄 다이옥사이드, 페라이트 및 혼합 실리케이트(가령, 벤토나이트 또는 부석)

과 같은 분말(가령, 0.2-20 마이크로) 미네랄 충전제 및 무게의 대략 40%에 이르는 미네랄 함량을 포함하며, 상대적으로 낮은 비용으로 높은 강도를 제공한다.

- [0146] 전착된 층 또는 코팅을 갖는 기관이 도전성이 나쁘거나 비도전성인 경우, 가령, 비전착성 증착, PVD, CVD에 의해 얇은 도전성 물질층을 도포함으로써, 또는 전기적으로 도전성인 페인트를 도포함으로써 도금을 위해 충분히 도전성으로 기관을 금속화할 수 있다. 따라서, 본 발명은 실질적으로 임의의 기관 물질에 층 또는 코팅을 제공하는 것을 포함한다.
- [0147] 전착 코팅 층은 최종 처리에 적합하게 노출될 수 있는데, 이는 특히 전기도금, 즉, 크롬 도금을 포함하고 폴리머 물질, 즉, 페인트 또는 접착제를 도포하는 것을 포함할 수 있다.
- [0148] 이제, 본 발명의 이점 및 용도를 살펴본다.
- [0149] 본 발명은, 우수한 금속 층 두께 윤곽 및 무게 일정성을 갖는 복수의 도금 셀에 전원을 공급하는 단일 전원을 갖는 일련의 도금 시스템에서 동시에 도금된 다수의 파트와 공유되는 전해액을 포함하는 다수의 개별적인 도금 셀로 세부 분할되는 다수의-셀 도금 시스템을 요구한다는 것을 유의하자. 이것의 장점은 도금 탱크의 동작 비용을 감소시키는 것과, 도금 시스템 플로어 공간을 최소화시키는 것과, 도금 시스템의 주요 장비 비용을 감소시키는 것과, 각 전원 공급기로서 전력 공급기가 직렬 접속으로 여러 셀에 전력을 공급한다는 것이다. 파트를 싣고 내리는 것은 통상적으로 적합한 틀의 사용에 의해 수행되며, 각 틀은 도금될 복수의 파트를 유지한다.
- [0150] 세립, 조립 또는 무정형 마이크로구조를 적어도 부분적으로 포함하는 전착 금속 물질은 원하는 전체 기계적 특성을 제공한다. 종래 조립 증착(평균 입자 크기 >20 마이크로)에 비교하면, 동일한 화학적 성질의 미립 증착은 높은 강도(높은 마모 저항)와, 보다 높은 산출 강도 및 인장 강도를 제공한다. 높은 연성 및 향상된 부식 성능은 통상적으로 조립 금속 증착에 의해 제공된다. 무정형 증착은 높은 강도, 높은 마모 저항을 제공하며 입자간 부식이 없으며 크게 감소된 연성으로 특징지어 진다.
- [0151] 전기적으로 직렬 접속되는 도금 셀을 사용하고 각 셀 스트링에 대해 하나의 전원을 사용하는 다수의 셀 도금 시스템으로부터 많은 애플리케이션이 이점을 취한다. 일례로서, 금속 도금 카본 섬유/에폭시 롤러, 골프 샤프트, 야구 방망이, 막대(rods), 튜브 등과 같이 단면에 걸친 균일한 두께, 길이 축에 따른 사전 결정된 두께 윤곽, 파트의 균일한 무게 및 높은 복원성을 포함하는 금속 층 특성, 마모를 감소시키기 위한 높은 외측 표면 강도를 요구하는 물품은 이러한 멀티-셀 도금 시스템의 높은 체적에서 경제적으로 제조된다.
- [0152] 전체적 또는 부분적으로 미립, 조립 및/또는 무정형이며 본 명세서에서 개시되는 발명에 의해 구성되는 전착 금속 물질로 구성되거나 코팅되는 파트는, 넓은 동작 온도 범위에 걸쳐 큰 치수 안정성을 요구하며 균열, 파쇄 또는 박리에 취약하지 않을 것을 요구하는 구조적 요소에 특히 유용하다. 본 명세서에의 전착 공정은 딱딱하고 강하며 거칠고 연성이며 경량이고 마모 및 부식 저항인 독립형 파트, 코팅 및 층을 합성하기에 특히 적합하다.
- [0153] 많은 분야, 가령, 항공 우주 산업 분야에서 동작 온도 범위에 걸쳐 변하지 않은 주요 치수를 갖는 물품의 치수 안정성은 치명적이다. 선택된 금속 및 합금 중에서, 니켈-철 합금(가령, Invar[®], 대략 무게의 36%의 니켈 및 무게의 64%의 철을 포함하는 합금)은 비정상적으로 낮은 열 팽창 계수(CTE)를 제공한다. 본 발명은 입자 개선을 통해 추가된 강도를 제공함으로써 CTE 매칭을 사용하여 높은 체적에서 경제적으로 편리하고 일정하게 물품을 제조할 수 있게 한다.
- [0154] 본 발명의 멀티-셀 전기도금 시스템을 사용하여 구성되는 물품은 내구성 있고 경량이며 높은 창도의 층 또는 코팅을 요구하는 다양한 애플리케이션에서 사용되는데 향상된 신뢰도, 내구성 및 성능 특징을 제공한다. 애플리케이션은 자동차 부품, 항공기 부품, 군용 부품, 소비자 제품, 의료 부품 및 스포츠 제품을 포함한다. 적합한 산업용 부품은, 특히, 가령, 연속적 공정 제조 장비, 수압 장비 등과 같은 산업용 애플리케이션에서 사용되는 막대, 롤, 튜브 또는 샤프트와, 스키 및 하이킹 폴, 낚시대, 골프 클럽 샤프트, 하키 스틱, 라크로스 스틱, 야구/소프트볼 방망이, 자전거 프레임과 같은 스포츠 제품과, 골프 클럽 헤드 페이스 플레이트와 같은 플레이트 및 소프트 라켓, 골프 클럽 헤드, 그릴-가드, 러닝 보드, 스포일러, 머플러 팁, 휠, 차량 프레임, 구조적 브래킷 및 CFC(carbon fiber composite) 몰드와 같은 자동차 부품과 같은 복잡한 형상을 포함한다. 소비자 제품은 워크맨, 디스크맨, MP3 플레이어, 셀룰러 전화 및 블랙베리와 같은 전자 제품과, 카메라 및 기타 녹화 장치 및 TV를 포함한다. 파트는 그 구조상에 또는 내부에 적어도 부분적으로 코팅되어 본 발명에 의한 가변 특성 금속 물질을 포함한다. 예를 들어, 전기도금은 교정용 보철(an orthopedic prosthesis)의 기관, 총신(gun barrel), 몰드, 스포츠 제품 또는 자동차 부품에 수행될 수 있다.

- [0155] 예들은 다음의 도금 문제점을 설명한다. 미립 Ni 또는 Ni-Fe를 사용하는 다수의 파트의 병렬 도금(종래 기술 예 1), 상이한 도금 셀에서의 애노드 Ni 용해 및 캐소드 Ni 증착을 위한 극성화 곡선 및 다양한 파트의 사용(배경 기술 예 1, 2 및 3), 한 번에 하나의 파트를 도금하는 하나의 단일 셀과 18개의 파트를 동시에 도금하는 멀티-셀 도금 시스템 사이의 코팅 무게 일정성 비교(실시예 I), 3-파트와 4-파트 스트링 사이의 일련의 도금 비교(실시예 II), 한 번에 하나의 파트를 도금하는 단일 셀과 동시에 18개의 파트를 도금하는 멀티-셀 도금 시스템 사이의 두께 분배 비교(실시예 III), 18개의 파트를 동시에 도금하는 멀티-셀 도금 시스템의 통계적 파트 두께 및 파트 무게 분석(실시예 IV), 18개의 파트를 동시에 도금하는 멀티-셀 도금 시스템에서 수행되는 여러 실행의 통계적 파트 무게 분석(실시예 V), 36개의 파트를 동시에 도금하는 멀티-셀 도금 시스템에서 수행되는 여러 실행의 통계적 파트 두께 및 파트 무게 분석(실시예 VI), 멀티-셀 도금 시스템 도금 시스템에서의 파트 무게 변동과 셀 대 셀 전압 변동 사이의 관계(실시예 VII).
- [0156] 본 발명의 사용에 있어서, 결정형 및/또는 무정형 금속 층이 제공되어 파트간에 일정한 전체 기계적 및 화학적 특성을 이점을 제공한다.
- [0157] 일례로, 본 발명의 금속 코팅은 실질적으로 동일한 화학구조로 구성된 파트에 적용되어 코팅 또는 층과 기관 사이의 우수한 야금 결합 및 외측 표면에 대한 개선된 입자 크기를 달성하여 매끄러움, 경도, 강도, 거칠기 및 마모 저항의 그룹으로부터 선택되는 물리적 특성을 향상시킨다.
- [0158] 다른 예에서, 본 발명은 준비, 온도 주기 또는 정규 사용 동안에 영구 기관으로부터 균열 및/또는 엽렬(delaminate)하지 않는 변화된 입자 크기, 내부 스트레스 및/또는 메짐성을 제공한다.
- [0159] 다른 예에서, 본 발명은 강하고 거칠고 단단하고 마모 및 마멸 저항적이며 경량인 미립 또는 조립 입자 크기를 물품에 제공한다.
- [0160] 다른 예에서, 본 발명은 미립 또는 조립 입자 크기 및/또는 무정형 마이크로구조를 갖는 금속, 금속 합금 또는 금속 매트릭스 합성 코팅 또는 층을 제공하여, 적합한 금속 층 마이크로구조를 적합하게 선택함으로써, 내부 스트레스, 강도, 경도, 거칠기, 연성, 마찰 계수, 스크래치 저항 및 마모 저항으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 특성을 향상시킨다.
- [0161] 다른 예에서, 본 발명은 미립자들의 적합한 체적 마찰을 포함하는 금속 층을 달성하기 위해 금속 매트릭스 합성물의 증착에 영향을 주도록 미립자 물질을 물품 및 코팅에 제공하여, 가령, 마모 성능을 향상시킨다.
- [0162] 다른 예에서, 본 발명은, 가령, 나노크리스탈린-NiW-다이아몬드 합성물 또는 나노크리스탈린 CoP-다이아몬드 금속 매트릭스 합성물을 사용하여 튜브, 가령, 총신의 내부 또는 외부에 금속 및/또는 금속 합금 및/또는 금속 매트릭스 합성물의 금속 코팅을 제공하기 위해 사용되어, 균열, 파쇄 및 부식 마모, 특히, 강철 기관 배럴 내측 표면에 근접한 열 충격 반응과 함께, 서비스 수명을 통해, 단단하고 마모 저항적으로 유지되는 가변 특성 층 및 최대 획득 가능한 열적 안정성의 일부로서 챔버 부근에서 저항성을 향상시킨다(열 팽창 계수, 영률, 강도 및 연성을 일치시킨다).
- [0163] 다른 예에서, 본 발명은 선택된 파트, 즉, 유압 부품의 슬라이딩 표면 또는 자동화 및 반자동화 소정의 동작과 같은 파트의 슬라이딩 메커니즘으로서 사용하기 위해 윤활성인 금속 코팅을 제공하는데, 금속, 합금 또는 금속 매트릭스 그레이드, 가령, 육각형 BN 미립자를 포함하는 나노크리스탈린 NiW 층 또는 육각형 BN 미립자를 포함하고 또한 다이아몬드 미립자를 포함하는 나노결정-CoP-층을 갖는 금속 매트릭스 합성물을 사용하여, 전술한 외측 표면의 마찰 계수 및 전술한 외측 표면의 마모 성능 및 신장성을 개선시킨다.
- [0164] 본 발명은, 예를 들어, 스포츠 제품(골프 클럽 및 샤프트, 하키 스틱, 야구 방망이, 테니스 라켓, 스키 및 스노우보드 장비, 보드 및 복잡한 형상, 가령 스케이트 보드)에 대한 코팅, 의료 장치(수술 툴, 스텐트(stents), 교정용 보철 부품 및 hp 임플란트), 자동차 및 항공 애플리케이션, 소비자 제품(전자 장치, 전화기, 장난감, 가전제품, 툴), 상업용 제품(총신, 몰드)을 포함하는 애플리케이션에 대한 금속 코팅, 층 또는 독립형 물품을 제공한다.
- [0165] 후속 단계에서, 금속 코팅 또는 층을 포함하는 파트는 요구되는 다른 최종 동작을 받을 수 있는데, 폴리싱, 왁싱, 페인팅, 도금, 즉, Cr-도금 등을 포함한다.
- [0166] 본 발명의 다른 예에 따르면, 패치 또는 섹션은 선택된 물품 영역상에 형성될 수 있으며, 가령, 선택적 증착 기술을 사용하여 전체 물품을 코팅할 필요가 없다.
- [0167] 이제, 복수의 파트의 전착 시에, 증착 방향 및/또는 증착(의 너비 또는 길이)를 따른) 내부에, 동시에 도금되는

파트 각각에 동일한 가변 특성이 제공되는, 즉, 각 셀에 대한 전착 파라미터가 동일하게 수정되어 10% 보다 많이 기관상의 증착의 변동을 야기하는 경우를 살펴본다.

- [0168] 이 경우에, 증착 특성은 증착 파라미터를 수정하여 변경되어 입자 크기를 변화시키므로 입자 크기에 의해 영향 받는 특성, 경도, 산출 세기 및 복원력 등이 변동되고 모든 파트에서 동일하다. 이는 2007년 12월 20일자로 출원된 단일 셀 전착에 관한 미국 출원 제 12/003,224 호에 개시되어 있다.
- [0169] 증착 방향의 입도(grading) 또는 다차원 입도는, 미세한 입자 층이 현저한 내부 스트레스 및/또는 메짐성이 없는 물품, 코팅 또는 층으로서 도포되는 금속 물질이 기관으로부터 균열 및/또는 갈라질 때 형성 또는 사용 중 변형시에 균열 및/또는 분해되는 독립형 구조의 경우에 특히 적합하다.
- [0170] 증착 방향의 입도 또는 다차원 입도는, 예를 들어, 흐름 속도의 변동을 가능하게 하는 수단을 갖는 재순환 루프를 구비한 전술한 각 전해액 셀에서 전달되어, 증착의 중심으로부터의 거리의 함수로서 상이한 배스 합성물을 제공하여 코팅 등급을 통해 분류될 수 있다. 이를 수행하는 다른 방식은 애노드 실딩 및/또는 특성이 변동될 영역에 보다 근접한 여러 애노드 중 하나를 배치하는 것이다.
- [0171] 상이한 입자 크기를 갖는 마이크로구조를 생성하도록 동작 파라미터가 수정되는 경우를 다시 살펴보면, 이는 아래 표 1에서 니켈에 관해 설명되어 있다.

표 1

입자 크기가 변동으로 인한 니켈 특성의 변화

	20 nm 입자 크기	100 nm 입자 크기	30 micron 입자 크기
경도 [VHN]	600	325	120
인장의 연장 [%]	2	16.7	30
산출 세기 [MPa]	850	670	150
영률 [GPA]	150	200	200
복원 계수 [GPA]	2.4	1.1	0.06

- [0172]
- [0173] 니켈 입자 크기의 변동이 물리적 특성에 어떻게 영향을 주는지에 대한 추가 설명은 다음과 같다. 경도가 (5마이크론보다 큰 종래 입자 크기에 대해) 120VHN로부터 (100nm의 입자 크기) 325VHN으로 증가되고 최종적으로 600VHN(입자 크기 20nm)으로 증가되며 산출 세기는 150MPa로부터 850MPa로 증가된다.
- [0174] 강조된 바와 같이, 본 발명의 주요 주제는, 직렬 배열의 다수의 파트를 동시에 전기도금하기 위해 다수의 셀에 대한 공통 전해액 및 단일 소스로부터의 전력을 사용하는 멀티-셀 전기도금 시스템의 사용이며 실질적으로 균일한 도금 두께 윤곽 및 도금 무게를 연속적으로 달성하는 목적을 갖는다. 이 시스템은 적어도 2개의 셀을 포함하는 멀티-셀 도금 탱크를 통해 순환되는 전기도금 용액을 포함하는데, 바람직하게는 각 전력원은 적어도 2개의 셀을 공급한다. 다음 설명은 중심 전해액 우물을 포함하고 배스 자기 기능을 수행하기 위해 쉽게 액세스 가능한 도금 시스템에 기초한다.
- [0175] 이제, 바람직한 멀티-셀 도금 시스템 및 그 동작은 도 1, 1a 및 2를 참조하여 설명한다.
- [0176] 도 1 및 1a를 계속 참조하면, 멀티-셀 도금 시스템(13)이 도시되어 있다. 시스템(13)에서, 4개의 컴파트먼트(B1, B2, B3 및 B4)가 도금 시스템의 길이를 따라 중심 전해액 우물(A)로부터 연장된다. 각 컴파트먼트(B1, B2, B3 및 B4)는 분배기/스페이서(11)에 의해 18개의 개별적인 도금 셀로 세부 분할된다. B1에 대한 셀은 B1-1 내지 B1-18로 표시된다. B2에 대한 셀은 B2-1 내지 B2-18로 표시된다. B3에 대한 셀은 B3-1 내지 B3-18로 표시된다. B4에 대한 셀은 B4-1 내지 B4-18로 표시된다. 일부 셀은 도시되지 않으며 빈 공간으로 표시된다. 단지 B1-1, B1'-2, B1-3, B1-4, B1-5, B1-6 및 B1-6 및 18만이 상세히(애노드, 캐소드 워크피스, 전해액 주입 라인 및 전해액 배출 라인) 도시되어 있으며 이를 후술한다. 전해액 분배 및 복귀에 대한 매니폴드가 B1에 대해 도시되어 있으며 상세히 후술할 것이다. B2, B3 및 B4에 대한 주입 및 배출 매니폴드는 도면을 간략히 하기 위해 도 1에서는 생략된다. 컴파트먼트 각각을 18개의 셀로 분할하는 것은 72개에 이르는 파트를 동시에 도금할 수 있게 한다. 필요에 따라, 합성물의 개수는 하나 이상의 컴파트먼트에 대해 증가되거나 감소될 수 있다. 유

사하게, 컴파트먼트당 셀의 개수는 파트 제조 요구조건을 만족시키도록 적합하게 증가되거나 감소될 수 있다.

[0177] 멀티-셀 도금 시스템(13)은 동작을 위해 전해액을 보유하는 중앙 우물(A)을 가지며 증착될 금속 물질(전해액 베스로 지칭됨)의 이온을 함유하는 전해액 용액으로 충전되며, 가열기(15), 냉각기(17) 및 온도 센서(도시 생략)를 포함한다. 미터링 펌프(도시 생략)는 화학 물질을 적합하게 제공하여 설정된 사양을 갖는 전해액 배스 합성물과 pH를 관리한다. 전해액은 펌프(19)에 의해 우물(A)로부터 당겨지고 필터(21)를 통해 펌핑되어 불순물을 제거하고, 이로부터 전해액 우물로부터 컴파트먼트의 반대 단부로 연장되는 18개의 멀티-셀 컴파트먼트 중 하나로 매니폴드(23)를 공급한다.

[0178] 각 컴파트먼트에 전해액을 공급하기 위해, 적합한 전해액 공급 파이핑이 제공되는데, 즉, 컴파트먼트의 바닥(컴파트먼트 B1에 대해 참조번호 23)을 따라 주기적 간격으로 노즐(25)을 사용하여 전해액 흐름을 도금 셀 각각으로 유도하는데, 흐름은 위로 또는 원하는 대로 유도된다. 전해액은 파이프(23)로부터 노즐(이덕터)(25)을 통해 각 셀로 진입한다. 전해액 공급 매니폴드는, 각 셀로의 전해액 흐름이 유사한 것을 보장하기 위해 충분한 압력을 유지하도록 적합한 크기로 구성된다. 각 셀의 사전 결정된 위치에서, 높이-조절 가능한 개구(27)가 제공되어 귀환 매니폴드(29)를 통해 전해액 역류에 영향을 주는데, 전해액을 다시 중앙 우물(A)로 방출하여 전해액 순환 루프를 연결한다. 도시된 시스템에서, 역류는 컨테이너 우물을 통해 매니폴드 시스템으로 유도되는데, 각 셀로부터 전해액을 수집하고 이를 중앙 전해액 우물로 재순환시킨다. 셀들 사이에 분로 흐름을 최소화시키고 균일한 파트 도금을 가능하게 하도록 전해액 순환 시스템 설계에 주의를 기울여야 한다. 전해액 순환 하드웨어는 모든 다른 컴파트먼트(도 1에서는 생략됨)에 대해 복제된다. 인접 셀(B1-2 및 B1-3)의 요소(23, 25, 27, 29, 31 및 33)를 도시하는 확대된 도면이 도 1a에 제공된다.

[0179] 전해액 용액이 셀들 사이에서 흐르도록 허용되고 모든 셀들이 공통 전해액을 공유하지만, 설명되는 바와 같이 배관의 크기를 적절하게 조정하고 분배기 플레이트(11)를 셀들 사이에 삽입함으로써, 셀(B1-2) 또는 셀(B1-3)의 애노드(31)(도 1a 참조)와 캐소드(워크피스 33) 사이의 이온 저항은 인접 셀의 지나는 애노드와 캐소드 사이의 이온 저항, 가령, 셀(B1-2)의 애노드(31)와 셀(B1-3)의 캐소드(33) 사이 및 B1-3의 애노드(31)와 B1-2의 캐소드 사이보다 훨씬 낮다. 애노드와 캐소드 사이의 이온 저항은 물리적 거리가 증가함에 따라 증가하는데, 즉, 가장 주목할 만한 효과는 직접적으로 인접한 셀의 애노드와 캐소드 사이이며, 다음으로 사이에 하나의 셀을 둔 셀의 애노드와 캐소드 사이, 다음으로 사이에 2개의 셀을 둔 셀의 애노드와 캐소드 사이 등이다. 따라서, 각 셀들 사이의 벗어난 전류는 아래에 설명되는 바와 같이 감소된다.

[0180] 도 1a에 도시된 바와 같이, 각 도금 셀은 애노드(31), 바람직하게는 Ni-라운즈(rounds)와 같은 용해 가능한 애노드 물질을 수용할 수 있는 Ti 애노드 바스킷과, 캐소드/워크피스(33)를 포함한다. 원하는 경우, 애노드는 적합하게 실딩되어 워크피스의 길이를 따라 원하는 두께 분배에 영향을 준다. 캐소드 장치는 여러 튜(컴파트먼트당 하나씩)로 구성되는데, 각 튜는 적절하게 이격되는 18개의 캐소드를 포함한다. 적합한 캐소드 고정체는 공급 막대(feeder rods)를 포함하는데, 원하는 경우에 이는 모터에 접속되어 사전 결정된 속도로 회전에 영향을 줄 수 있다. 기관 튜브의 경우에 도금될 워크피스는 캐소드 공급 막대상에 적합하게 장착된다. 일단 탑재되면 18개의 기관을 포함하는 캐소드 튜는 오버헤드 크레인에 의해 들어 올려지고 컴파트먼트로 내려져서 하나의 캐소드/워크 피스를 각 셀로 삽입한다. 또한, 이 튜는 배선의 일부를 포함하고 매칭 콘택트가 멀티-셀 도금 시스템 및 튜상에 제공되어 전기 회로를 적합하게 폐쇄시킨다.

[0181] 동작에서, 최초에 튜는 워크피스와 함께 존재하는데, 즉, 탑재/탑재 해제 영역에서, 튜가 각 전류 공급기에 탑재된다. 그 후, 워크피스와 존재하는 튜가 들어 올려지고 선택적인 금속화 및/또는 세정 단계 후에, 결과적으로 도금 컴파트먼트 위에 위치되고 자동 크레인(도시 생략)을 사용하여 내려진다/삽입된다. 일단 탑재되면, 캐소드 튜는 표시자 핀을 사용하여 자신의 베이스에서 적합하게 놓여진다. 캐소드 튜의 적합한 위치는 모든 워크피스가 각 도금 셀 위치에 고정되도록 보장한다. 튜와 도금 시스템 탱크 립상의 콘택트는 회전 시스템에 대한 콘택트를 폐쇄시키고 튜가 적합한 위치에 놓여지는 즉시, 원하는 경우에 모든 캐소드/워크피스가 회전될 수 있다. 그 후, 적합한 배선(도시 생략)을 통해 외부 전력 공급기(도시 생략)로부터 캐소드, 애노드 및 적용 가능한 경우에 시빙 전극으로 모든 워크 피스에 전기 전력을 공급함으로써 도금이 시작되며 전기도금 공정이 개시된다. 시빙 전극에 공급되는 전류는 시빙 전극을 적합하게 설계/크기 조정함으로써 조절되어 에지 효과를 보상하고 사전 결정된 두께 윤곽을 달성할 수 있다. 도금이 완료된 후, 캐소드 튜 어셈블리가 컴파트먼트로부터 제거되고 적합한 와싱 스테이션(washing station)을 통해 처리되며 최종적으로 탑재/탑재 해제 영역으로 복귀된다.

[0182] 스트링당 3개의 파트를 도금하는 경우에, 6개의 전력 공급기 모듈이 적합하게 사용되어 각 18개의 셀 컴파트먼트

트에 전력을 공급하고 전기 접속이 대응하게 구성된다. 도 2는 18개의 개별 도금 셀(B1-1 내지 B1-18)로 구성되는 이러한 셀 컴파트먼트(B1)의 전기 배선을 개략적으로 도시하고 있는데, 6개의 동기화된 전력 공급기(PS-1 내지 PS-6)에 의해 전력이 공급된다. 각 셀은 하나의 애노드(31) 및 하나의 캐소드(33)를 포함한다. 각 캐소드(33)는 하나의 워크피스만을 포함한다. 3개의 셀은 직렬로 접속되어 3-파트 스트링을 형성한다. 직렬 접속은, 도시된 바와 같이, 전력 공급기(PS-1)의 양극 리드를 셀(B1-1)의 애노드에 접속시키고, 셀(B1-1)의 캐소드를 셀(B1-7)의 애노드에 접속시키며, 셀(B1-7)의 캐소드를 셀(B1-13)의 애노드에 접속시키고, 셀(B1-13)의 캐소드를 전력 공급기의 음의 단자에 접속시킴으로써 달성된다. 동일한 논리가 도 2에 도시된 나머지 스트링에 대해서 반복된다.

[0183] 전력 공급기(PS-1 내지 PS-6)는 중앙 제어 모듈(37)에 접속되는데, 이는 적합한 도금 스케줄 및 펄스 도금 체제를 포함하는 모든 전기 도금 파라미터를 조정한다. 모든 전원 공급기를 적합하게 턴 온 및 턴 오프하여 모든 셀에서 동시에 도금을 개시하고 종료하기 위해 중앙 제어 모듈이 사용된다. 또한, 중앙 제어 모듈은 모든 전력 공급기 및 셀상에 동기화된 도금 스케줄을 임프린팅하는데, 피크 전류, 온 타임, 오프 타임, 리버스 타임 및 피크 리버스 전류를 포함한다. 사전 설정된 도금 스케줄은 멀티-스텝 도금 스케줄을 포함하여 기판 베이스로부터 외측 표면으로 상이한 입자 크기/경도를 부과할 수 있다. 통상적으로, 도금 스케줄은 가장 높은 평균 전류 밀도로 종료되도록 선택되어 파트 특성을 최적화시키고, 특히, 입자 크기를 적합하게 감소시킴으로써 증착의 외측 경도를 증가시킨다. 통상적으로, 도금 스케줄은 원하는 쿨롱(coulombs)을 전달하도록 프로그래밍되며, 일단 사전 결정된 전하가 전달되면, 전력 공급기는 턴 오프되고 캐소드 튜는 멀티-셀 도금 시스템으로부터 제거되어 적합한 와싱 탱크를 통해 처리되어 최종적으로 도금된 워크 피스가 제거되고 새로운 기판이 삽입되는데, 전체 도금 공정이 반복된다.

[0184] 예를 설명하기 전에 본 발명이 해결할 수 있는 문제점을 보다 상세히 설명한다. 다수의 도금 셀이 공통 전해액을 공유할 때, 이 전해액이 내부에 잠긴 모든 애노드와 캐소드를 효율적으로 접속시킴으로써 이온 도전성이 제공된다. 당업자는 이 문제를 분로 전류라고 지칭하며 다수의 파트 결합이 "분로-전류"의 존재에 의해 야기된다. 가장 주목할 만한 결합은 예측되지 않은 도금 두께, 무게 및 도금 표면 결합의 발생을 포함한다. 결합의 정도는 전해액 도전성, 다양한 저항성 경로에 영향을 주는 전해액 사이의 길이 및 인가되는 전압에 의존한다. 전해액의 분로 전류 저항성 경로를 최소화하고 인가되는 전압을 최소화하여 분로 전류를 최소화한다. 셀들 사이의 직렬 접속을 적용하는 것은 최대 인가 전압을 증가시키는데, 각 셀 전압이 다수의 셀에 의해 증가되므로 직렬 도금 구성을 적용하지 않기 때문이다. 한편, 분로 전류가 전체적으로 방지되거나 직렬 접속으로 최소화될 수 있는 경우, 각 파트에 인가되는 쿨롱(=A x sec)은 우수한 증착 무게 일정성을 보장하여 동일하게 유지된다. 특히 펄스 도금에 대해, 순방향 펄스 동안에 인가되는 피크 전류 및 피크 전압은 DC 도금의 경우보다 훨씬 높아서, 분로 전류를 최소화하여 파트 일정성에 영향을 주는 것이 훨씬 더 중요해 진다.

[0185] 종래 기술 예 1에 종래 기술이 설명된다. 배경은 배경 예 1-3에 의해 제공된다.

[0186] 본 발명은 실시예 I-VII에 설명된다.

[0187] 종래 기술 예 1

[0188] 공유되는 전해액을 사용하는 도금 셀 시스템의 다수의 파트의 병렬 도금 셀

[0189] 모든 파트를 병렬로 전기적으로 접속시키고 랙 도금(rack plating)으로 알려진 도금 랙에 공급되는 총 전류를 제어함으로써 동시에 파트를 도금하는 종래 기술을 설명하기 위해, 2개의 상이한 파트(셀룰로이드 구(celluloid sphere) 및 평평한 폴리아미드 인장 쿠폰(flat polyamide tensile coupons))가 선택되었다.

[0190] 실험 1에서 셀룰로이드로 구성된 탁구공(40mm 직경)이 Ni 필름(비전착성 니켈, MacDermid Inc, Denver, Colorado, USA)으로 적합하게 금속화된 후, 입자 정제기, 레벨러(leveler), 광택제(brightners), 특히 Nanoplate®

-B16 및 Nanoplate®

-A24를 사용하여 표 2에 도시된 Permalloy®

에 대해 나노크리스탈린 니켈-철 합금(n-Ni-20Fe) 층으로 변형된 Watt 니켈 배스를 사용하여 대략 4.5시간 동안 185 μ m의 평균 두께로 전기도금된다. 용해 가능한 Ni 라운드(Inco Ltd., Sudbury, Ontario, Canada) 및 용해 가능한 Fe 칩(Allied Metals Cop. of Troy, Michigan)이 애노드로서 사용되었다. 펄스 전력 공급기(Dynatronix, Amery, Wisconsin, USA)에 의해 도금 전류가 공급되었다.

표 2

n-Ni-20Fe 층에 대한 전해액 합성물, 도금 조건 및 선택된 코팅 특성

배스 화학 성분	
208 g/l NiSO ₄ ·6H ₂ O 36 g/l NiCl ₂ ·6H ₂ O 36 g/l H ₃ BO ₃ 36.8 g/l Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ 9.6 g/l FeCl ₂ ·6H ₂ O 4.2 ml/l Nanoplate [®] -B16 1.6 g/l Nanoplate [®] -A24	
도금 조건	
전해액 온도 [°C]	60
pH	2.5
전해액 교반 비율(캐소드 영역에 대해 정규화) [ml/(min.cm ²)]	50
회전 속도 [RPM]	10
배스 흐름 방향	탄젠트
미립자 배스 함유물(부유 중)	N/A
애노드 실딩	N/A
평균 전류 밀도 (I _{avg}) [mA/cm ²]	100
순방향 펄드 온 타임 [min]	280
오프 타임 [ms]	N/A
역방향 펄드 온 타임 [ms]	N/A
피크 역방향 전류 밀도 [mA/cm ²]	N/A
전체 사이클 시간 [ms]	N/A
주파수 [Hz]	0
듀티 사이클 [%]	100
Ni-20Fe 물질 특성	
경도 (VHN)	525
평균 입자 [nm]	20

[0191]

[0192]

표 3은 단일 셀 도금 탱크(40 리터 배스 체적) 및 병렬의 10개의 볼의 동시적 도금을 사용하는 볼 코팅 무게에 대하여 얻어지는 데이터를 설명하고 있는데, 모든 10개의 파트가 전력 공급기의 음의 리드에 접속되는 공통 전류 공급기에 접속된다. 도금 동안, 볼은 배스에 침수되어 회전하고 파트 랙은 정적 애노드에 대해 회전한다. 그램 단위의 평균 도금 무게, 표준 편차, 평균 무게로 나눈 표준 편차 %, 첨예도(kurtosis), 가장 높은 도금 무게 및 가장 낮은 도금 무게가 표시되는데, 이는 3개의 연속적인 실행에 대한 평균 도금 무게로부터 퍼센트 단위로 표현되는 무게 편차이다.

[0193]

이 데이터는 얻어지는 무게 일정성이 실행에 따라 변하며 표준 편차/평균 무게 비율이 1.6% 내지 5.6% 범위라는 것을 표시한다. 최대 무게는 평균 무게로부터 2.1%와 5.7% 사이에서 변하며 최소 무게는 평균 무게로부터 2.6%와 8.5% 사이에서 변한다. 이들 실행은 연속적으로 수행되었으며 모든 콘택트는 실행들 사이에 올바르게 세정 되었으므로 종래 제조 설정에서보다 우수한 무게 균일성이 달성된다. 콘택트도 시간에 따라 저하/부식되어 콘택트 저항에 영향을 주고 로컬 파트 현재 무게에 영향을 주므로, 달성되는 일정성이 시간에 따라 악화된다.

표 3

단일 셀 도금 탱크의 10개의 n-Ni-Fe로 코팅된 탁구공에 대한 위치 특정 무게

위치	실행 1	실행 2	실행 3
1	20.19	20.52	21.38
2	21.03	19.74	20.91
3	20.62	20.21	18.81
4	19.93	20.65	18.95
5	21.02	19.98	20.94
6	20.99	20.24	20.34
7	20.51	20.16	21.32
8	21.54	20.70	21.35
9	20.86	20.55	18.50
10	20.61	19.91	19.75
평균 무게 [g]	20.73	20.27	20.23
표준 편차	0.46	0.33	1.14
STDEV/평균 무게 [%]	2.23	1.63	5.62
첨예도	0.20	-1.27	-1.61
최대 무게 [g] (평균으로부터의 편차 [%])	21.54 (+3.9%)	20.70 (+2.1%)	21.38 (+5.7%)
최소 무게 [g] (평균으로부터의 편차 [%])	19.93 (-3.9%)	19.74 (-2.6%)	18.50 (-8.5%)

[0194]

[0195]

실험 2에서 세립 Ni 코팅이 폴리아미드 인장 쿠폰(63cm² 전체 표면적)에 적용되었는데, 이는 전술한 바와 같이 비전착성 Ni(MacDermid Inc., Denver, Colorado, USA)를 사용하여 금속화되었다. n-Ni에 대한 변형된 Watt의 배스용으로 사용되는 전해액 합성물 및 전기도금 조건이 표 4에 표시되어 있다. 용해 가능한 Ni 라운드(Inco Ltd., Sudbury, Ontario, Canada)가 애노드로서 사용되었다. 랙은 2개의 애노드 사이의 100 리터 배스에 담귀 지며 세립 니켈을 갖는 쿠폰의 전체 피막형성(encapsulation)에 영향을 준다. 도금 전류가 펄스 전력 공급기(Dynatronix, Amery, Wisconsin, USA)에 의해 공급되었으며 모든 시간은 90분이었다.

표 4

n-Ni에 대한 전해액 합성물, 도금 조건 및 선택된 코팅 특성

배스 화학 성분	
300 g/l NiSO ₄ ·6H ₂ O 45 g/l NiCl ₂ ·6H ₂ O 45 g/l H ₃ BO ₃ 5 ml/l Nanoplate [®] -B16 10 ml/l Nanoplate [®] -A24	
도금 조건	
전해액 온도 [°C]	60
pH	2.5
전해액 교반 비율(캐소드 영역에 대해 정규화)[ml/(min.cm ²)]	33
회전 속도 [RPM]	N/A
배스 흐름 방향	상향
미립자 배스 함유물(부유 중)	N/A
애노드 실딩	N/A
평균 전류 밀도 (I _{avg}) [mA/cm ²]	100
순방향 필드 온 타임[ms]	20
오프 타임[ms]	20
역방향 필드 온 타임[ms]	N/A
피크 역방향 전류 밀도 [mA/cm ²]	N/A
전체 사이클 시간 [ms]	40
주파수 [Hz]	25
듀티 사이클 [%]	50
Ni 물질 특성	
경도 (VHN)	425
평균 입자 크기 [nm]	20

[0196]

[0197]

표 5는 상업용 랙을 사용하여 폴리아미드 쿠폰 코팅 무게에 대해 얻어지는 데이터를 설명하고 있는데, 이는 각 실행에 하나의 행을 형성하는 6개의 금속화된 쿠폰을 가지고 제공된다. 그램 단위의 평균 도금 무게, 표준 편차, 평균 무게로 나눈 표준 편차 %, 침예도, 가장 높은 도금 무게 및 가장 낮은 도금 무게가 표시되는데, 이는 5개의 연속적인 실행에 대한 평균 도금 무게로부터 퍼센트 단위로 표현되는 무게 편차이다.

[0198]

이 데이터는 얻어지는 무게 일정성이 실행에 따라 변하여 표준 편차/평균 무게 비율이 ~28% 내지 43%에 이르는 것을 표시한다. 최대 무게는 평균 무게로부터 ~33% 와 ~43% 사이에서 변하고 최소 무게는 평균 무게로부터 ~18%와 ~20% 사이에서 변하며 병렬 도금 설정을 사용할 때 정확한 무게/두께 제어가 부족함을 설명하고 있다.

표 5

단일 셀 도금 탱크에서 랙을 사용하는 n-Ni로 코팅된 6개의 병렬 쿠폰에 대한 위치 특정 무게

위치	실행 1	실행 2	실행 3	실행 4	실행 5
1	10.79	11.11	10.10	10.36	10.81
2	7.05	6.96	6.73	6.58	6.72
3	6.95	6.64	6.57	6.50	6.60
4	6.62	6.39	6.60	6.53	6.53
5	6.85	6.53	7.03	6.97	6.91
6	10.36	10.53	11.22	11.55	11.32
평균 무게 [g]	8.10	8.03	8.04	8.08	8.15
표준 편차	1.92	2.18	2.07	2.26	2.27
STDEV/ 평균 무게 [%]	33.2	38.4	39.5	42.9	27.8
첨예도	-1.74	-1.70	-1.13	-1.18	-1.74
최대 무게 [g] (평균화로부터의 편차 [%])	10.79 (33.2%)	11.11 (38.4%)	11.22 (39.5%)	11.55 (42.9%)	11.32 (38.9%)
최소 무게 [g] (평균화로부터의 편차 [%])	6.62 (-18.3%)	6.39 (-20.4%)	6.57 (-18.3%)	6.50 (-19.6%)	6.53 (-19.9%)

[0199]

[0200] 배경 예 1

[0201] Ni 및 탄소/에폭시 튜브상에서 얻어지는 공유되는 전해액을 사용하는 단일 도금 셀 및 다수의 도금 셀에서의 극성화 곡선

[0202] 38"길이, ~1/2" 외측 직경의 니켈 및 금속화 흑연/에폭시 튜브(400cm² 표면적)가 목표 코팅 무게 40g에 이르는 세립 Ni으로 코팅되었다. 단일 도금 셀은 가열기, 재순환 시스템 및 단일 애노드 바스킷을 구비하는 튜브형 탱크(4 ft 높이, ID: 1ft, 전해액 체적: ~90 리터)를 포함하였다. 워크 피스는 회전자에 부착된 스테인리스 강철 공급기에 장착되었다. 유사하게, 36-멀티-셀 2 컴파트먼트 도금 시스템(2500 리터)의 경우, 각각 18개의 전류 공급기, 회전 수단 및 적합한 배선을 구비하는 2개의 캐소드 틀이 사용되었다. 전술한 단일 도금 셀 및 멀티-셀 도금 시스템은 모두 종래 기술 예 1의 표 4에서 설명된 동일한 변형된 Watts 니켈 배스를 포함하였다. 니켈 "R"-라운드(Inco Ltd., Sudbury, Ontario, Canada)가 애노드 물질로서 사용되었으며 각각 하나의 애노드를 포함한 36개의 Ti 애노드 바스킷에 추가되었다. 전극, 전해액 및 전극 거리(4")는 두 탱크에서 동일하다. 두 탱크에서, 도금 전류는 하나 이상의 전력 모듈(Dynatronix, Amery, Wisconsin, USA) 펄스 전력 공급기에 의해 공급되었으며 이는 중앙 컴퓨터에 의해 동기화되고 제어되었다. 사용되는 일반적인 전기도금 조건이 표 6에 표시되어 있으며 각 실험에서 사용되는 특정 전기 파라미터를 후술할 것이다.

표 6

도금 조건

도금 조건 전해액 온도: 60 °C pH: 2.5 전해액 교반 비율(캐소드 영역에 대해 정규화): 33 ml/(min.cm ²) 회전 속도 [RPM]: 15 배스 흐름 방향: 상향 미립자 배스 함유물(부유 중): N/A 애노드 실딩: 표시된 바와 같음 평균 전류 밀도 (I _{avg}) [mA/cm ²]: 표시된 바와 같음 순방향 필드 온 타임[ms]: 표시된 바와 같음 오프 타임[ms]: 표시된 바와 같음 역방향 필드 온 타임[ms]: 표시된 바와 같음 피크 역방향 전류 밀도 [mA/cm ²]: 표시된 바와 같음 전체 사이클 시간[ms]: 표시된 바와 같음 주파수 [Hz]: 표시된 바와 같음 듀티 사이클 [%]: 표시된 바와 같음

[0203]

[0204]

극성화 곡선은 다양한 전기 콘택트 수단을 사용하여 다양한 튜브에 대해 레코딩되는데, 실딩을 사용하거나 사용하지 않고 직류(DC) 및 펄스 전류를 사용하였다. 도 3은 전류를 0A에서 100A(250mA/cm²)로 단계적으로 증가시키고 적합한 셀 전압을 레코딩함으로써 얻어지는 다수의 샘플에 대한 단일 파트 도금 셀에서 측정되는 셀 전류/셀 전압 관계를 도시하고 있다. 곡선 1은 잘 알려진 전류 차단을 사용하여 내부 저항(IR) 손실을 위해 교정되는 셀 전압을 사용하는 Ni 튜브에 대한 DC 극성화 곡선을 도시하고 있다. 예상되는 바와 같이, IR-전압은 기관(Ni 또는 흑연-에폭시 튜브), 코팅 두께, 콘택트 배열 및 전극 거리의 선택에 의해 영향 받지 않았다. 곡선 2는, DC를 사용하고 실딩을 사용하지 않는 측벽 전기 콘택트를 통한 Ni 튜브의 전류/전압 응답을 도시하고 있는데, 즉, 15 RPM으로 회전되는 튜브의 코팅 두께가 튜브 길이 및 단면을 따라 필수적으로 동일하다. 이 "측벽을 통한"전기 콘택트의 경우, 튜브의 ID로 삽입되는 스테인리스 강철 전류 공급 막대에 의해 전류는 튜브의 내부에 제공된다. 그 후, 전류는 튜브 측벽을 통해 내측 튜브 표면으로부터 외측 튜브 표면으로 진행하고 도금이 외측 튜브 표면에서 개시되는데, 금속 Ni에 대한 Ni⁺⁺의 전기화학 감소가 발생한다. 곡선 4는 DC를 사용하는 15 RPM으로 회전되는 흑연/에폭시 튜브의 전류/전압 응답을 도시하고 있는데, 측벽 콘택트를 통하고 실딩 및 전류 시브(current thieves)를 사용하며, 3.5밀리로부터 7.5 밀리로 최종 13" 내의 튜브 두께의 증가에 대한 코팅 두께에 관해 설계되며, 이는 실시예 III에 보다 상세히 도시되어 있다. 곡선 3은 곡선 4와 동일한 구성을 도시하고 있는데, 추가 전기 콘택트가 튜브의 외측 표면에 제공되고, 이는 코칭 두께가 증가함에 따라 도금될 워크 피스의 옴 저항을 연속적으로 감소시켜서 요구되는 동작 전압을 감소시킨다. 즉, 이 구성에서, 도금 표면으로의 전류는 튜브에 삽입되는 스테인리스 강철 전류 공급기를 통해 측벽을 거치고(1) 코팅 표면으로 직접 제공되어(2) 코팅 자체가 다른 전류 공급기가 된다. 코팅 두께가 증가함에 따라, 코팅 층의 옴 저항이 감소되는데, 흑연/에폭시 튜브와 같은 열악한 도전 기관의 경우, 튜브로의 전류의 더 많은 부분이 코팅 층 자체를 통해 제공된다. 곡선 5는 (측벽 및 표면 전류 공급을 통한) 곡선 3과 동일한 구성을 도시하고 있는데, 제공되는 전류가 DC가 아닌 듀티 사이클 50%(8ms 온 이후 8ms 오프)를 갖는 펄스 전류이고 평균 전류가 x-축에 표시된다는 점이 다르다. 곡선 6은 (측벽 전류 공급만을 통한) 곡선 4와 동일한 구성을 도시하고 있는데, 제공되는 전류가 DC가 아닌 곡선 5에서와 같이 듀티 사이클 50%를 갖는 펄스 전류라는 점이 다르다. 도 3은 파트 선택의 극적 효과, 전체 동작 셀 전압에 대한 콘택트 장치와 실딩 및 시빙을 도시하고 있으며, 극적 전압은 IR 없는 셀 전압에 대해 증가한다.

[0205]

동일한 파트 및 도금 조건을 사용하여, 단일 셀에 레코딩된 극성화 곡선과 멀티-셀 도금 시스템에 레코딩된 극성화 곡선 사이에 차이가 발견되지 않았다. 유사하게, 이어진 예에서 설명된 바와 같이 멀티-셀 도금 시스템에서 여러 파트가 도금된 경우 극성화 곡선은 본질적으로 변하지 않고 유지되었으며, 2개의 파트가 직렬로 도금된 경우에 셀 전압을 두 배가 되었고, 3개의 파트가 직렬인 경우에는 3배, 4개의 직렬인 도금된 파트의 경우에는 4배가 되었다.

[0206] 배경 예 2

[0207] 단일 도금 셀 및 다수 도금 셀 시스템에서 상이한 코팅 무게의 흑연/에폭시 튜브의 DC 극성화 곡선

[0208] 사용되는 설정은 배경 예 1에서 설명되었다. 이 실험에서 도금된 파트는 금속화 흑연/에폭시 튜브이었다. 도 4는 Ni 코팅 무게가 증가됨에 따라 흑연/에폭시 튜브의 극성화 곡선의 변동을 도시하고 있다. 이 튜브는 실험 동안에 계속 15 RPM으로 회전된다. 곡선 1은 흑연/에폭시에 대한 DC 극성화 곡선을 도시하고 있으며 셀 전압은 "측벽 콘택트를 통한" 것에 대한 IR 손실을 위해 교정되었다. 모든 나머지 곡선은 측변을 통한 것과 표면 전기 콘택트를 통한 것 모두를 사용하여 레코딩되었으며 실딩을 사용한다. 곡선 4는 DC를 사용하고 측벽을 통한 것과 실딩/시빙을 갖는 표면 콘택트 모두를 사용하는 흑연/에폭시의 전류/전압 응답을 도시하고 있는데, 설명한 바와 같이, Ni의 어떤 현저한 증착이 외측 표면에 발생하기 이전이다. 곡선 3은 Ni 코팅 무게가 4g으로 증가된 후의 셀 전압의 감소를 도시하고 곡선 2는 40g의 Ni 코팅 무게가 달성된 후의 전압 응답을 도시하고 있다.

[0209] 배경 예 3

[0210] 단일 도금 셀 및 다수의 도금 셀 시스템의 상이한 코팅 무게에서의 흑연/에폭시 튜브의 펄스 전류 극성화 곡선

[0211] 사용되는 설정 및 수행되는 실험은 배경 예 2에서 설명된 것과 같은데, CD 도금이 펄스 전류 증착(50% 듀티 사이클)으로 대체되었다는 점이 다르다. 도 5는 Ni 코팅 무게가 증가함에 따른 금속화 흑연/에폭시 튜브의 극성화 곡선의 변동을 도시하고 있다. 곡선 1은 셀 전압이 IR 손실에 대해 교정된 흑연/에폭시에 대한 평균 도금 전류를 도시하고 있다. 곡선 4는 50% 듀티 사이클을 갖는 흑연/에폭시의 평균 전류/전압 응답을 도시하고 있는데, 측벽을 통한 것과 실딩/시빙을 갖는 표면 콘택트를 갖는 것 모두를 사용하며, 전술한 바와 같이, Ni의 어떤 현저한 증착이 외측 표면에 발생하기 전이다. 곡선 3은 Ni 코팅 무게가 4g으로 증가된 후의 동일한 조건 하에서 감소된 셀 전압을 도시하고 곡선 2는 40g의 Ni 코팅 무게가 달성된 후이다.

[0212] 실시예 1

[0213] 단일 도금 셀과 공유되는 전해액을 사용하는 다수의 도금 셀 시스템 사이의 코팅 무게 일정성의 비교

[0214] 38" 길이, ~1/2" 외측 직경 금속화 흑연/에폭시 튜브(400cm² 표면적)은 모든 예에서 측벽을 통한 것과 표면 콘택트를 사용하여 전술한 단일 도금 셀 또는 멀티-셀 컴파트먼트 도금 시스템의 표 4에서 설명된 배스 화학성분을 사용하는 38.5g의 목표 코팅 무게로 세립 Ni을 사용하여 코팅되었다. 사용된 3개의 특성 도금 스케줄 및 달성된 물질 특성은 표 7에 표시되어 있다.

표 7

전착 조건 사용 및 선택된 코팅 특성

도금 스케줄	1	2	3
전해액 온도 [°C]		60	
pH:		2.5	
전해액 교반 비율(캐소드 영역에 대해 정규화)[ml/(min.cm ²)]		33	
회전 속도 [RPM]		15	
배스 흐름 방향		상향	
미립자 배스 함유물(부유 중)		N/A	
애노드 실링		N/A	
평균 전류 밀도 (I _{avg}) [mA/cm ²]	25	50	100
피크 순방향 전류 밀도 [mA/cm ²]	61	200	400
순방향 펄스 온 타임[ms]	90	8	2
오프 타임[ms]	0	24	6
역방향 펄스 온 타임[ms]	10	0	0
피크 역방향 전류 밀도 [mA/cm ²]	300	N/A	N/A
전체 사이클 시간 [ms]	100	32	8
주파수 [Hz]	10	31	125
듀티 사이클 [%]	90	25	25
물질 특성			
경도 (VHN)	214	416	470
평균 입자 크기 [nm]	275	85	40

[0215]

[0216]

이 예는 한 번에 하나의 파트를 도금하는 단일 도금 셀에서 얻어지는 파트 일정성을 비교하고 이를 2개의 컴파트먼트에서 한 번에 36개의 파트를 도금하는 멀티-셀 컴파트먼트 도금 시스템에 비교하는데, 각 컴파트먼트는 6개의 매칭 스트링에 18개의 파트를 포함하고, 각각은 도 2에 도시된 바와 같이 직렬로 3개의 셀을 포함한다. 도금 스케줄은 38.5g의 공칭 도금 무게를 달성하도록 설정되었다(1분 동안 도금 스케줄 1, 이어서 17분 동안 도금 스케줄 2, 이어서 50분 동안 도금 스케줄 3, 총 68분 동안 파트당 39Ah).

[0217]

표 8은 얻어진 데이터를 도시하고 있다. 단일 셀 탱크를 사용하여, 18개의 튜브가 차례로 도금되었는데, 그램 단위의 평균 도금 무게, 표준 편차, 평균 무게로 나눈 표준 편차 %, 첨예도(kurtosis), 최고 도금 무게 및 최저 도금 무게가 표시되는데, 이는 평균 도금 무게로부터의 퍼센트 단위로 표현되는 최소 및 최대 무게 편차이다. 멀티-셀 도금 탱크의 경우에, 18개의 튜브를 포함하는 하나의 컴파트먼트가 동시에 도금되었고(6개의 3-셀 스트링은 각각 자신의 전력 공급기에 의해 제어되며 모든 6개의 전력 공급기가 동기화된) 동일한 파라미터가 단일 셀 실행에 대해서와 같이 레코딩된다. 2개의 연속적인 구분되는 실행에 대한 값이 표시된다. 이 데이터는, 얻어지는 무게 일정성은 한 번에 하나의 파트를 도금하는 것과 동시에 18개의 파트를 도금하는 것(직렬의 3개의 파트의 6개의 스트링)에 대해 유사하다.

표 8

한번에 하나씩 도금되는 튜브와 멀티 셀 도금 시스템을 사용하여 동시에 도금되는 18개의 튜브와의 코팅 무게 비교

위치	단일 셀 제어 [g]	멀티-셀 실행 1 [g]	멀티-셀 실행 2 [g]
1	38.9	38.4	38.6
2	38.7	38.8	38.5
3	38.5	38.5	38.5
4	38.4	38.4	38.5
5	38.3	38.4	38.5
6	39.9	38.6	38.5
7	38.2	38.5	38.3
8	38.4	38.9	39.2
9	38.6	38.4	38.1
10	38.4	37.8	38.3
11	37.5	38.2	38.1
12	37.5	38.1	38.3
13	36.7	38.5	38.2
14	37.4	39.6	40.0
15	37.2	38.4	38.1
16	39.2	38.0	38.1
17	40.3	39.2	38.8
18	40.5	38.1	38.1
평균 무게 [g]	38.48	38.49	38.48
표준 편차	1.03	0.43	0.48
STDEV/ 평균 무게 [%]	2.69	1.12	1.24
첨예도	-0.10	1.62	5.70
최대 무게(평균으로부터의 편차)	40.5 (+5.3%)	39.6 (+2.9%)	40.0 (+3.9%)
최소 무게(평균으로부터의 편차)	36.7 (-4.6%)	37.8 (-1.8)	38.1 (-1.0%)

[0218]

[0219]

실시예 II

[0220]

공유되는 전해액 도금 3 셀 및 4 셀 직렬 스트링을 사용하는 다수의 도금 셀 시스템

[0221]

멀티-셀 탱크는 3개 및 4개의 셀 스트링의 동시 도금을 가능하게 하도록 배선되었다. 3개의 셀 스트링의 경우, 셀 1, 셀 7 및 셀 13은 애노드 및 캐소드를 구비하였고, 나머지 셀은 전극을 포함하지 않았다. 4개의 셀 스트링의 경우, 셀 1, 셀 6, 셀 11 및 셀 16은 애노드 및 캐소드를 구비하였고, 나머지 셀은 전극을 포함하지 않았다. 38" 길이, ~1/2" 외측 직경 금속화 흑연/에폭시 튜브가 기관으로서 사용되었다. 배스 합성물 및 도금 조건은 배경 예 1의 실험 1에서 도시된 바와 같으나, 실험 1의 전기 도금 프로파일은 2개의 단계로 구성되는 점이 다른데, (1) 20분 동안 50mA/cm² 또는 20A의 전류 밀도의 DC 및 (2) 49분 동안 100mA/cm² 또는 40A의 전류 밀도의 DC이다. 전체 전하는 39.1Ah에 이르는 69분 스케줄을 거쳐 통하였다. 실당은 사용되지 않았다.

[0222]

도 6은 전압/시간 프로파일을 도시하는데, 각각 곡선 1은 4-셀 스트링의 전압을 도시하고 곡선 2는 3-셀 스트링의 전압을 표시한다. 도금될 워크 피스 튜브(흑연/에폭시 튜브) 표면으로의 전기 콘택트는 (측벽 도금을 통한) 스테인리스 강철 전류 공급기를 통해서 그리고 튜브 자체의 표면으로 콘택트를 구성함으로써 달성된다. 먼저, 모든 전류가 튜브 측벽을 통해 제공되지만, 표면에 도금될 금속 층의 두께가 높아짐에 따라, 더 많은 전류가 코팅 자체를 통해 공급되고 전류 공급기/워크 피스의 전체 옴 저항은 낮아지는데, 이는, 도 6이 도시하는 바와 같이 2개의 일정한 전류 도금 스케줄 각각에서 시간에 따른 전압 강하를 얻는다. 3개의 멀티-셀 실행 각각은 스트링 대 스트링 전압 및 변동에 관해 수행되고 분석되었다. 전압 프로파일은 반복 가능하였으며 모든 파트의 코팅 무게는 3개 또는 4개의 튜브가 동시에 도금되는지에 무관하게 ±2.5%보다 작은 파트 대 파트 무게 변동으로 매우 유사하였다.

[0223]

도 7은 3 단계 도금 스케줄을 사용하는 도금 실행(실험 2)의 모든 6개의 3-파트 스트링에 대한 전압/시간 프로

과일을 도시하고 있는데, 단계 1: 3분 동안의 10A DC, 단계 2: 16분 동안의 20A DC, 단계 3: 37분 동안의 40A DC이고 전체적으로 실딩을 사용하는 56분 동안의 30.5Ah이다.

[0224] 특히 실딩에 대해, 애노드 표면의 ~65%가 폴리프로필렌 시트로 덮여서 대략 0.0035"의 균일한 두께를 갖도록 의도되는 튜브의 25"를 따라 국부 전류 밀도를 감소시킨다. 실드는 일정한 쿠팅 두께로부터 증가된 코팅 두께로의 전이에서 테이퍼링되어 튜브의 나머지 13"의 전류 밀도를 점진적으로, 의도된 대로, 0.0075"로 증가시켰다. 전압 프로파일이 매번 모든 셀에서 유사하였기 때문에 모든 파트의 코팅 무게는 매우 유사하였으며 ±5% 미만의 파트 대 파트 무게 변동을 가졌다.

[0225] 실시예 3

[0226] 공유되는 전해액 도금 3 셀 직렬 스트링/SHIELDING을 사용하는 단일 도금 셀과 다수의 도금 셀 시스템 사이의 비교

[0227] 멀티-셀 탱크는 도 2에 도시된 바와 같은 3개의 셀 스트링의 동시적 도금을 가능하게 하도록 배선되었다. 배스 합성물 및 도금 조건은 배경 예 1의 실험 2에서 도시된 바와 같으나, 도금 스케줄이 3개의 단계로 구성된다라는 것이 다른데, (1) 1분 동안의 10A DC, (2) 17분 동안의 20A DC, (3) 50분 동안의 40A DC(68분 동안 39Ah)이다.

[0228] 애노드 실딩 및 전류 시브를 사용하여 두께 프로파일은 튜브의 한쪽 단부에서의 금속 층의 두께를 38" 길이 튜브의 13"에 걸쳐 0.0075"로부터 0.0035"로 점진적으로 감소시키도록 조절되었고, 나머지 25"의 두께는 0.0035"에서 유지되었다. 사용되는 애노드 실드로 인해 동작 전압은 10-25% 사이에서 증가된다. 특히 실딩에 대해, 애노드 표면의 ~65%가 폴리프로필렌 시트로 덮여서 균일한 두께를 갖도록 의도된 튜브의 25"를 따른 국부 전류 밀도를 감소시켰다. 실드는 일정한 코팅 두께로부터 증가된 코팅 두께로의 전이에서 테이퍼링되어 튜브의 나머지 13"의 전류 밀도를, 의도된 대로, 0.0075"로 점진적으로 증가시켰다. 전이 지역의 실제 테이퍼 형상은 시행 착오법에 의해 결정되었다.

[0229] 전류 시빙은 다음과 같이 튜브 팁 영역을 부드럽게 하도록 사용되었다: 1/2" 직경, 1/16"두께 Ni-와셔가 고무 스토퍼에 장착되었으며 고무 스토퍼/Ni-와셔 플러그는 튜브의 하단부로 삽입되었다. 고무 스토퍼는 Ni-와셔를 제자리에 유지시키고 동시에 튜브를 밀봉하여 전해액 유입을 방지한다. Ni-와셔는 전기 콘택트를 구성하는 튜브의 하단부에 대해 놓여지고 도금 실행 동안에 전기도금되었다. 실행 후 Ni-와셔/고무 플러그 어셈블리가 제거되고 폐기되었다. 각 와셔는 대략 코팅 1g을 수용하였으며 수상 돌기(dendrites)와 같은 에지 효과가 없도록 보장하고 팁 부근의 테이퍼는, 의도된 대로, 상당히 라이너로 유지되었다.

[0230] 위의 표에 표시된 바와 같은 단일 셀 탱크에서 도금된 4개의 튜브에 대한 선택된 튜브 두께 프로파일(곡선 설정 1) 및 멀티 셀 시스템의 18개의 튜브의 4개의 실행에서 도금된 4개의 튜브(곡선 설정 2)가 도 8에 표시되어 있는데, 목표 프로파일(점선) 또한 강조되어 있다. 코팅의 나노플레이트 무게는 38.0 내지 39.8g의 범위에 이른다. 이 테이퍼는 두께 복제 가능성이 0.0001"이내임(측정 정확도가 ±0.0005")을 표시한다. 두께 측정은 튜브를 1/2" 간격으로 절단하고 단면 금속 검사 기술(metallographic techniques)을 사용하여 전체 코팅 두께 및 두께 균일성을 측정함으로써 얻어졌다. 측정 정확도 내에서 임의의 절단면에 대해 어떠한 변경도 발견되지 않았는데 이는 도금 동안의 튜브 회전에 기인하였다. 모든 튜브의 전체 평균 도금 무게가 동일(38.5g)하기 때문에, 단일 셀 탱크에서 도금된 튜브의 전체 두께의 감시된 다소의 증가는 측정 부정확성으로 인한 것으로 보인다. 측정 정확도의 제한 내에서 도금된 탱크와 무관하게 모든 파트의 두께 프로파일은 비교 가능하다.

[0231] 실시예 IV

[0232] 공유되는 전해액/SHIELDING을 사용하는 다수의 도금 셀 시스템에 대한 두께 프로파일 및 무게 일정성 결정

[0233] 실시예 III에서 설명된 멀티 셀 탱크 및 조건이 사용되었다. 단일 도금 실행에서 18개의 파트가 18개의 금속화 흑연 섬유/에폭시 튜브와 함께 존재하는 하나의 컴파트먼트 및 하나의 톨을 사용하여 동시에 도금되었다. 도금 무게 및 테이퍼링된 단면의 팁으로부터의 코팅 두께 1"가 측정되었다. 표 9는 우수한 도금 두께 및 도금 무게 일정성이 얻어졌다는 것을 설명하고 있다.

표 9

멀티-셀 도금 시스템을 사용하여 동시에 도금된 18개의 튜브의 팁 코팅 두께와 코팅 무게 비교

스트링 번호	셀 위치 번호	팁 두께 1" 팁으로부터 [1,000 x in]	코팅 무게 [g]
1	1	6.8	38.3
	7	7.1	37.9
	13	6.9	37.9
2	2	7.2	38.4
	8	7.0	38.4
	14	7.4	39.6
3	3	6.8	38.4
	9	7.5	38.4
	15	7.0	38.4
4	4	6.5	38.4
	10	7.1	38.1
	16	7.2	38.2
5	5	7.0	38.5
	11	7.1	38.5
	17	6.8	38.4
6	6	7.3	38.3
	12	7.0	38.2
	18	7.1	38.2
실행 평균		7.0	38.4
표준 편차		0.24	0.36
STDEV/ 평균 무게 [%]		3.38	0.93
첨예도		0.65	9.09
최대값 (평균으로부터의 편차 [%])		7.5 (+6.5%)	39.6 (+3.2%)
최소값 (평균으로부터의 편차 [%])		6.5 (-7.7%)	37.9 (-1.2%)
측정 정확도		±0.5	± 0.1

[0234]

[0235] 실시예 V

[0236] 공유되는 전해액/SHEILDING을 사용하는 다수의 도금 셀 시스템에 대한 무게 일정성 결정

[0237] 실시예 III에서 설명된 멀티-셀 탱크 및 조건이 사용되었다. 18개의 파트의 4개의 도금 실행이 18개의 금속화 흑연 섬유/에폭시 튜브와 함께 존재하는 하나의 컴파트먼트 및 하나의 톨을 사용하여 수행되었으며 하나의 실행은 한 번에 하나의 파트를 도금하여 수행되었다. 3개의 실행이 수행되었는데, 10A-1분/20A-17분/40A-50분 스케줄로 전체 68분 내에 39.2 Ah이다. 4개의 실행에서 스케줄은 10A-1분/30A-10분/60A-34분으로 각각 변경되었고 동일한 상황에 대해 파트당 39.2Ah 스루풋이나 45분의 도금 시간 이내이다. 가속화 도금 실행(실행 #4)은 전체 도금 시간을 23분만큼 또는 34%만큼 감소시켜서 전체 도금 전압을 증가시켰다. 표 10은 한 번에 하나의 파트를 도금하는 최종 실행과 비교할 때 모든 다수의 파트 실행에서 우수한 도금 무게 일정성이 달성되고 비교 가능한 복제성을 갖는다는 것을 설명하고 있다.

[0238] 또한, 표 10은 4개의 실행, 3개의 "종래" 실행 및 하나의 "최고 비율" 실행에 대한 각 단계에서 최대 동작 전압을 보고하고 있다. 3개의 종래 실행의 데이터는 단계당 V_{max}가 실행들 사이에서 변하는 것을 제안한다. 관측된 스트링 대 스트링 전압 변동은 통상적으로 <4V이다. 모든 튜브 코팅 무게는 우수한 코팅 균일성을 표시하는 평균 코팅 무게의 5% 이내에서 유지된다.

표 10

4개의 멀티 셀 단일 컴파트먼트 도금 시스템 실행에 대한 위치 특정 무게 및 전압

위치	실행 1	실행 2	실행 3	실행 4	단일 셀 제어
1	38.6	38.3	38.3	38.6	38.2
2	38.6	38.4	38.5	38.7	38.6
3	38.8	38.4	38.4	38.9	38.4
4	38.7	38.4	34.5	38.8	38.7
5	38.7	38.5	38.5	38.8	38.8
6	38.6	38.3	38.3	38.7	39.2
7	38.3	37.9	37.9	38.3	38.6
8	38.6	38.4	38.4	38.8	38.9
9	38.7	38.4	38.6	38.8	39.1
10	38.2	38.1	38.1	38.7	38.7
11	38.6	38.5	38.6	39.0	38.9
12	38.3	38.2	38.2	38.5	38.5
13	38.2	37.9	37.9	38.2	38.5
14	39.3	39.6	40.0	39.7	38.2
15	38.7	38.4	37.5	38.8	38.3
16	38.2	38.2	38.2	38.6	38.7
17	38.5	38.4	38.5	38.8	38.2
18	38.4	38.2	38.3	38.5	38.4
실행 평균 [g]	38.6	38.4	38.2	38.7	38.6
표준 편차	0.27	0.36	1.04	0.31	0.30
STDEV/평균 무게 [%]	0.70	0.93	2.72	0.81	0.78
첨예도	2.17	9.09	10.15	4.99	-0.56
최대값 (평균으로부터의 편차 [%])	39.3 (+1.8%)	39.6 (+3.1%)	40.0 (+4.7%)	39.7 (+2.6%)	39.2 (+1.5%)
최소값 (평균으로부터의 편차 [%])	38.2 (-1.0%)	37.9 (-1.3%)	37.5 (-1.8%)	38.2 (-1.3%)	38.2 (-1.1%)
V _{max} 단계 1 [V]	23	23	16	16	-
V _{max} 단계 2 [V]	20	24	24	32	-
V _{max} 단계 3 [V]	28	27	27	39	-
도금 시간 [분]	75	75	75	45	75

[0239]

[0240] 실시예 VI

[0241] 공유되는 전해액/SHIELDING을 사용하는 다수의 도금 셀 시스템에 대한 무게 일정성 결정

[0242] 실시예 III에서 설명된 멀티-셀 탱크 및 조건이 사용되었으나 도금 스케줄이 목표 코팅 무게를 38.5gfm호부터 35.0g로 감소시키도록 변경되었다는 점이 다르다. 3개의 도금 실행이 18개의 흑연 섬유/에폭시 튜브와 각각 함께 존재하는 2개의 캐소드 틀을 갖는 두 컴파트먼트를 사용하여 수행되었다. 각각 34.2Ah를 전달하는 3개의 실행이 2개의 도금 스케줄을 사용하여 수행되었다. 도금 스케줄 1(실행 #1)은 3개의 전류 단계를 포함하는데, 10A-1분/20A-16분/40A-43분이고 전체 60분 내에 34.2 Ah이다. 도금 스케줄 2(실행 #2 및 #3)은 5개의 전류 단계를 포함하는데, 10A-1분/20A-2분/30A-3분/40A-4분/50A-35분이고 전체 45분 이내에 34.2 Ah이다. 34.2 Ah가 각 실행에서 사용되었으므로, 전체 도금 시간은 다른 2개의 실행 동안에 60분(실행 1)으로부터 45분으로 25%만큼 감소되었다. 표 11은 우수한 도금 무게 일정성이 얻어졌다는 것을 설명하고 있다.

[0243] 또한, 표 11은 3개의 실행, 모든 12개의 스트링에 대한 각 단계의 전압 범위를 표시하는 "종래" 실행 및 2개의 "최고 비율" 실행에 대한 각 단계에서 최대 동작 전압을 보고하고 있다. 관측된 스트링 대 스트링 전압 변동이

낮으므로 우수한 무게 및 두께 프로파일 균일성을 얻으며 모든 튜브 코팅 무게는 우수한 코팅 균일성을 표시하는 평균 코팅 무게의 5% 이내에서 유지된다.

표 11

3개의 멀티 셀 2개의 컴파트먼트 도금 시스템 실행에 대한 위치 특성 무게 및 전압

위치 번호	실행 1	실행 2	실행 3
1	34.3	35.5	35.4
2	35.0	35.4	35.3
3	34.5	35.6	35.4
4	34.6	35.6	35.4
5	34.8	35.6	35.3
6	34.2	35.4	35.1
7	34.4	35.2	35.4
8	34.9	35.5	35.4
9	34.0	35.5	35.3
10	34.9	35.7	35.1
11	34.5	35.5	35.5
12	34.4	35.4	34.7
13	34.6	35.3	35.0
14	34.7	35.7	35.6
15	34.5	35.1	35.0
16	34.7	35.5	35.3
17	35.1	35.3	35.6
18	34.8	35.4	35.5
19	35.0	34.5	35.5
20	34.4	35.5	35.8
21	34.7	35.1	35.4
22	34.8	35.4	35.7
23	34.8	35.4	35.3
24	34.5	35.5	35.5
25	34.7	35.2	35.1
26	34.5	35.4	35.3
27	34.8	35.2	35.4
28	34.5	35.3	35.5
29	34.5	35.6	35.5
30	34.4	34.5	35.5
31	34.7	34.9	35.3
32	34.7	35.9	35.4
33	34.9	34.7	35.9
34	34.6	35.1	34.6
35	34.6	34.5	35.2
36	34.6	34.7	35.3
실행 평균 [g]	34.6	35.3	35.3
표준 편차	0.23	0.35	0.26
STDEV/ 평균 무게 [%]	0.68	1.00	0.74
첨예도	0.39	0.50	1.75
최대 무게 [g](평균으로부터의 편차 [%])	35.0 (+1.2%)	35.9 (+1.7%)	35.9 (+1.7%)
최소 무게 [g](평균으로부터의 편차 [%])	34.0 (-1.7%)	34.5 (-2.3%)	34.6 (-2.0%)
단계			
스트링 V _{max} 단계 1 (10A) 범위 [V]	18-19	14-15	13-13
스트링 V _{max} 단계 2 (20 A) 범위 [V]	22-23	23-24	22-23
스트링 V _{max} 단계 3 (30A) 범위 [V]	N/A	30-30	29-29
스트링 V _{max} 단계 4 (40A) 범위 [V]	31-32	35-37	35-35
스트링 V _{max} 단계 5 (50A) 범위 [V]	N/A	40-40	38-39
도금 시간 [분]	60	45	45

[0244]

[0245] 실시예 VII

[0246] 공유되는 전해액을 사용하는 다수의 도금 셀 시스템에 대한 무게 일정성 결정

[0247] 실시예 II 실험 1(3개의 셀 스트링)에서 설명된 멀티-셀 탱크 및 조건이 사용되었다(표 12 참조). 도금 스케줄은 2개의 단계를 포함하는데, 20분 동안의 20A에 이어서 49분 동안 100mA/cm²이고 전체 39.3Ah를 전달한다. 실

딩은 사용되지 않았다.

[0248] 다수의 도금 실행이 수행되었고 선택된 파트 및 조건은 조작되어 셀들 사이의 동작 전압 차이를 생성하고 코팅 무게 균일성에 대한 전압 차의 효과가 평가되었다. 결과는 표 12에 표시된다.

[0249] 이전에 강조된 바와 같이 이상적으로는 단일 도금 탱크에서 한 번에 하나의 파트가 도금되어 균일한 도금 무게를 달성한다. 멀티-셀 도금 설계에서, 모든 셀은 이온적으로 접촉되어(즉, 하나의 전해액을 공유하므로 이온적으로 쇼트되어) 배스 관리를 단순화시키고 원가 및 동작 비용을 낮춘다. "분로 전류" 배플(baffles)을 제어하기 위해, 위어(weirs)상의 스페이서가 설계에 포함되어 최대한 구불구불한(tortuous) 쇼트/전류 공유하기 위한 경로를 구성한다. 우수한 도금 무게 균일성이 달성될 수 있다는 것을 설명하기 위해, 최초 실행은 3-셀 스트링에서 3개의 파트를 동시에 도금하여 수행되었다. 3개의 Ni 튜브가 실행 1에서 직렬로 도금되었다. 분로 전류를 최소화하고 파트들 사이의 전해액 저항을 최대화하기 위해, 사용된 셀은 #2, #8 및 #14이었다. 모든 나머지 셀은 각 셀에 담겨진 각 애노드 및 캐소드를 갖지만 전력 공급기에는 접촉되지 않는다. 실행 2는 도 1에 도시된 전기 구성을 사용하여 한 번에 18개의 파트를 도금하는 실행(각각 직렬인 3파트의 6개의 스트링)이다. 실행 3은 기관 측벽 도금을 통한 실행 1의 복제이나, 기관이 금속화 흑연/에폭시 튜브라는 점이 다르다. 금속화 흑연/에폭시 튜브의 저항성이 대응하는 Ni 튜브의 저항보다 훨씬 크므로, 도금 전압은 현저하게 높다. 무게 균일성은 매우 열악하며(~22% 무게 차) 일부 도금이 인접 셀에서 발생하였음을 표시한다. 실행 4는 실행 3과 유사하지만, 보조 전기 콘택트가 흑연/에폭시 튜브 표면에 제공되었으며 전류가 최초로 "측벽을 통해"서만 공급된다는 점이 달라서 NiFe 합금 코팅의 두께가 증가됨에 따라 더 많은 도금 전류가 코팅된 표면 자체를 통해 제공되어 도금 전압을 ~5V만큼 감소시켜서 인접 셀들 사이의 최대 전압 차이를 감소시키고 도금 무게 일정성을 향상시킨다. 실행 5는 실행 3과 유사하지만, 유틸 셀이 6V/셀 전압을 임프레싱하여 극성화된다는 점이 달라서 인접 셀들 사이의 최대 전압 차를 감소시키고 도금 무게 일정성을 향상시킨다. 실행 6은 실행 4와 유사하지만, 유틸 셀이 6V/셀 전압을 임프레싱하여 극성화된다는 점이 달라서 인접 셀들 사이의 최대 전압 차를 감소시키고 도금 무게 일정성을 향상시킨다. 실행 7은 실행 4와 유사하지만, 유틸 셀이 8V/셀 전압을 임프레싱하여 극성화된다는 점이 달라서 인접 셀들 사이의 최대 전압 차를 감소시키고 도금 무게 일정성을 향상시킨다.

표 12

일정 및 일정하지 않은 도금 무게를 산출하는 셀 전압 차를 탐색하는 다양한 멀티-셀 도금 시스템 실행

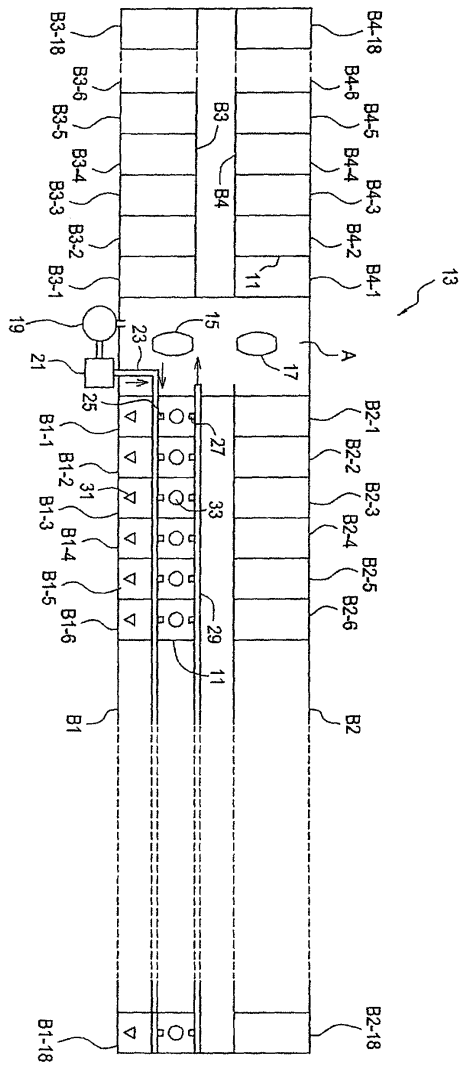
실행 번호	실행 정보	셀 당 최대 전압 @ 20 A [V]	셀 당 최대 전압 @ 40 A [V]	"비활성" 셀 전압 [V]	인접 셀의 최대 전압 차 [V]	관측된 무게 균일성 [%] 및 [g] 단위의 최대-최소 무게 차
1	하나의 3-파트 스트링의 3개의 금속 튜브	~4	~7	0	4-7	2.0%/0.8g 우수
2	6개의 3-파트 스트링의 18개의 금속 튜브	~4	~7	N/A	2-5	5.9%/2.3g 양호
3	하나의 3-파트 스트링의 3개의 흑연/에폭시 튜브 (측벽 콘택트만을 포함)	~13	~13	0	13	21.7%/8.5g 열악함
4	하나의 3-파트 스트링의 3개의 흑연/에폭시 튜브 (측벽 및 표면 콘택트를 포함)	~8	~8	0	8	9.7%/3.8g 수동가능함
5	실행 3과 같으나 비활성 셀의 6V로 극성화됨	~13	~13	6	7	3.8%/1.5g 양호
6	실행 4와 같으나 비활성 셀이 6V로 극성화됨	~11	~8	6	2-5	3.8%/1.5g 양호
7	실행 4와 같으나 비활성 셀이 8V로 극성화됨	~11	~8	8	0-3	0.5%/0.2g 우수

[0250]

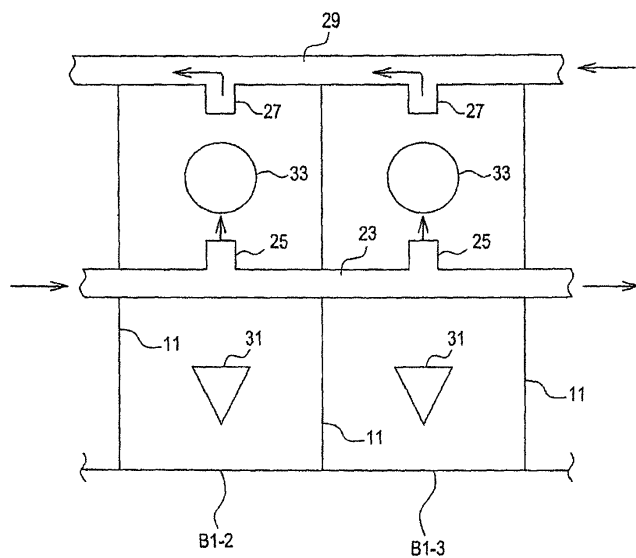
- [0251] 앞서 강조한 바와 같이, 코팅 무게 균일성이 심각하게 손상되기 전에 인접 셀들 사이에서 허용되는 높은 전압 차이는 전술한 바와 같은 분로 전류를 최소화시키는 주의 깊은 시스템 설계로 인한 것이다. 표 12는 7V에 이르는 셀 대 셀 전압 차가 코팅 무게 일정성이 손상되기 전에 허용될 수 있다는 것을 설명하고 있다.
- [0252] 모든 스트링이 사용되지 않는 실행에서, 사용되지 않는 전극은 "부동 전기화학 전위", 즉, 휴식 전위에 유지되며 스트링은 전력이 공급되어 인가된 전류에 대한 적합한 전기화학 전위를 가정한다. 이론에 의해 한정되기를 바라는 것은 아니지만, 외부 전압을 선택된 스트링에 인가하는 것은 인접 셀들 사이의 전위 차의 생성을 야기한다. 파라미터의 대부분(전해액 위치, 거리, 이온 경로 등)은 고정이며 주요 변수는 서로에 대해 모든 전극들 사이의 전위 차가 되며 이는 전위 및 셀 전압 차에 의존한다. 가령, 인접 셀의 전극들 사이의 전위 차가 높을수록 전개될 인식 가능한 "분로 전류"에 대한 위험이 높아져서 무게 균일성에 부정적인 영향을 준다. 이 실험에서 전압 차는 의도적이고 제어되도록 생성되었지만, 실제 시스템에서는 전극 전위차는 예측/제어될 수 없는 많은 이유로 발생한다. 표 12는 심각한 무게 균일성 문제를 경험하기 전에 사용되는 멀티-셀 도금 시스템이 인접 셀들 사이의 현저한 전위차를 허용할 수 있는 것을 표시한다. 물론, 허용될 수 있는 특정 전압 차는 멀티-셀 시스템 설계, 전해액 도전성, 파트 저항성, 실딩 레벨, 인가되는 전류 등에 의존한다.
- [0253] 변형
- [0254] 본 발명의 전술한 설명은 소정 동작 가능하고 바람직한 실시예를 설명하여 제공되었다. 본 발명은 이렇게 제한되지 않으며 그 변형 및 수정은 당업자에게 자명하고, 그 모두가 본 발명의 사상 및 범위 내에 존재한다.

도면

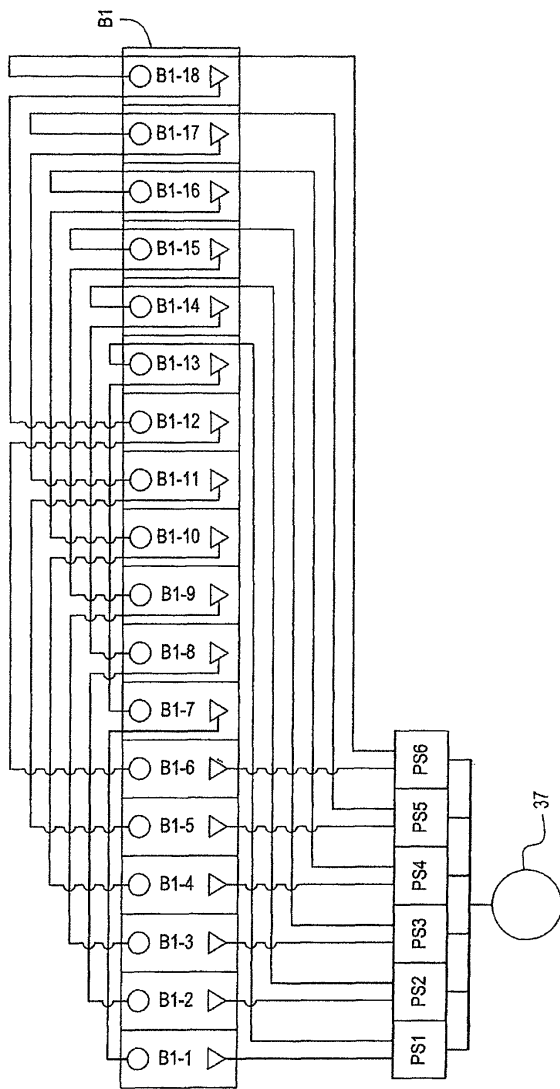
도면1



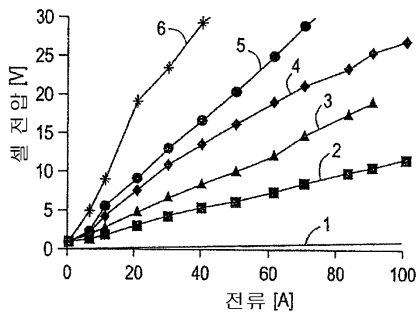
도면1a



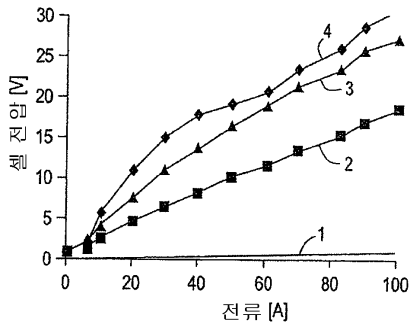
도면2



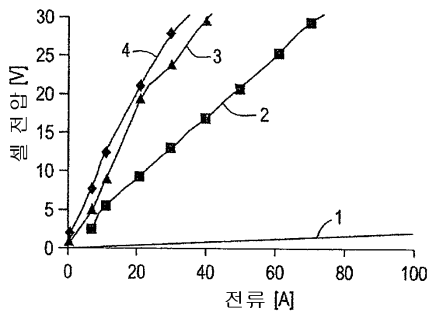
도면3



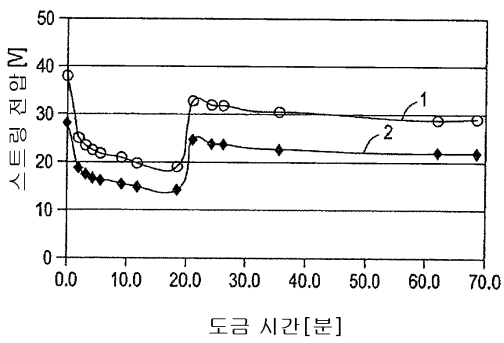
도면4



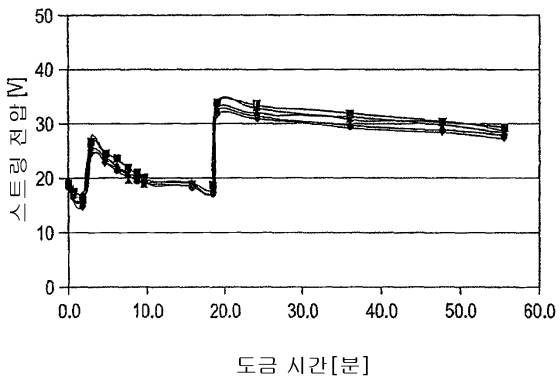
도면5



도면6



도면7



도면8

