



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0044860
(43) 공개일자 2020년04월29일

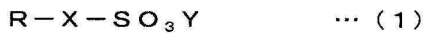
- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25D 3/56 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C25D 3/562 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-7008220</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2018년08월03일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2020년03월20일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/029216</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2019/044383
국제공개일자 2019년03월07일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2017-168391 2017년09월01일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
가부시끼가이샤 제이씨유
일본국 도쿄도 다이토쿠 히가시우에노 4-8-1</p> <p>(72) 발명자
호리 마사오
일본 가나가와켄 가와사키시 아사오쿠 구리기 2-4-3 가부시끼가이샤 제이씨유 나이</p> <p>(74) 대리인
특허법인코리아나</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **저열팽창 계수를 갖는 철-니켈 합금용 전기 도금액 및 이것을 사용한 전기 도금 방법**

(57) 요약

이하의 일반식 (1)



(단, R 은 비닐기 또는 에틸닐기, X 는 치환되어 있어도 되는, 알킬렌기 또는 페닐렌기, Y 는 알칼리 금속을 나타낸다)

로 나타내는 불포화 술폰산 화합물을 함유하는 철-니켈 합금용 전기 도금액으로서,

추가로, 카르복실기를 1 개 이상, 하이드록시기를 2 개 이상 갖고, 탄소수가 2 개 이상인 카르복실산 화합물을 2 종 이상 함유하는 것을 특징으로 하는 저열팽창 계수를 갖는 철-니켈 합금용 전기 도금액 및 이것을 사용한 전기 도금 방법에 의해, 폭넓은 온도대에서 성능이 우수한 철-니켈 합금을 도금으로 얻는 기술을 제공한다.

명세서

청구범위

청구항 1

이하의 일반식 (1)



(단, R 은 비닐기 또는 에틸닐기, X 는 치환되어 있어도 되는, 알킬렌기 또는 페닐렌기, Y 는 알칼리 금속을 나타낸다)

로 나타내는 불포화 술폰산 화합물을 함유하는 철-니켈 합금용 전기 도금액으로서,

추가로, 카르복실기를 1 개 이상, 하이드록시기를 2 이상 갖고, 탄소수가 2 개 이상인 카르복실산 화합물을 2 종 이상 함유하는 것을 특징으로 하는 저열팽창 계수를 갖는 철-니켈 합금용 전기 도금액.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

카르복실산 화합물이, 타르타르산나트륨 및 글루콘산나트륨인 저열팽창 계수를 갖는 철-니켈 합금용 전기 도금액.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

타르타르산나트륨을 10 ~ 80 g/l 함유하는 것인 저열팽창 계수를 갖는 철-니켈 합금용 전기 도금액.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

불포화 술폰산 화합물이, 알릴술폰산나트륨, 비닐술폰산나트륨 및 프로핀술폰산나트륨으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상인 저열팽창 계수를 갖는 철-니켈 합금용 전기 도금액.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

철을 5 ~ 20 g/l 및 니켈을 30 ~ 70 g/l 함유하는 것인 저열팽창 계수를 갖는 철-니켈 합금용 전기 도금액.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

철-니켈 합금용 전기 도금액이, 와트액 또는 술팜산액인 저열팽창 계수를 갖는 철-니켈 합금용 전기 도금액.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

저열팽창 계수를 갖는 철-니켈 합금이, 철과 니켈의 비율이 양자의 합계량을 100 질량% 로 하여, 철이 55 ~ 70 질량% 및 니켈이 30 ~ 45 질량% 이고, 25 ~ 400 °C 의 범위에서 측정되는 열팽창 계수가 $4.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 이하인 저열팽창 계수를 갖는 철-니켈 합금용 전기 도금액.

청구항 8

피도금물을, 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 저열팽창 계수를 갖는 철-니켈 합금용 전기 도금액으로 전기 도금하는 것을 특징으로 하는 저열팽창 계수를 갖는 철-니켈 합금의 전기 도금 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

전기 도금을, 교반하여 욕온 20 ~ 60 ℃ 에서 애노드에 철, 니켈을 병용하여, 음극 전류 밀도 0.5 ~ 3 A/dm² 로 실시하는 저열팽창 계수를 갖는 철-니켈 합금의 전기 도금 방법.

청구항 10

피도금물을, 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 저열팽창 계수를 갖는 철-니켈 합금용 전기 도금액으로 전기 도금함으로써 얻어지는 저열팽창 계수를 갖는 철-니켈 합금 도금 피복 제품.

청구항 11

철-니켈 합금용 전기 도금욕에, 추가로, 이하의 일반식 (1)



(단, R 은 비닐기 또는 에틸닐기, X 는 치환되어 있어도 되는, 알킬렌기 또는 페닐렌기, Y 는 알칼리 금속을 나타낸다)

로 나타내는 불포화 술폰산 화합물을 함유시킨 것을 특징으로 하는 저열팽창 계수 및 고경도를 갖는 철-니켈 합금용 전기 도금욕.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

불포화 술폰산 화합물이, 알릴술폰산나트륨, 비닐술폰산나트륨 및 프로핀술폰산나트륨으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상인 저열팽창 계수 및 고경도를 갖는 철-니켈 합금용 전기 도금욕.

청구항 13

제 11 항 또는 제 12 항에 있어서,

철을 4 ~ 20 g/l 및 니켈을 20 ~ 70 g/l 함유하는 것인 저열팽창 계수 및 고경도를 갖는 철-니켈 합금용 전기 도금욕.

청구항 14

제 11 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

철-니켈 합금용 전기 도금욕이, 와트욕 또는 술팜산욕인 저열팽창 계수 및 고경도를 갖는 철-니켈 합금용 전기 도금욕.

청구항 15

제 11 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

저열팽창 계수 및 고경도를 갖는 철-니켈 합금이, 철과 니켈의 비율이 양자의 합계량을 100 질량% 로 하여, 철이 55 ~ 64 질량% 및 니켈이 36 ~ 45 질량% 이고, 열팽창 계수가 $9.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 이하이고, 비커스 경도가 200 HV 이상인 저열팽창 계수 및 고경도를 갖는 철-니켈 합금용 전기 도금욕.

청구항 16

피도금물을, 제 11 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 기재된 저열팽창 계수 및 고경도를 갖는 철-니켈 합금용 전기 도금욕으로 전기 도금하는 것을 특징으로 하는 저열팽창 계수 및 고경도를 갖는 철-니켈 합금의 전기 도금 방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

전기 도금 후에, 열처리를 실시하지 않는 저열팽창 계수 및 고경도를 갖는 철-니켈 합금의 전기 도금 방법.

청구항 18

피도금물을, 제 11 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 기재된 저열팽창 계수 및 고경도를 갖는 철-니켈 합금용 전기 도금욕으로 전기 도금함으로써 얻어지는 저열팽창 계수 및 고경도를 갖는 철-니켈 합금 도금 피복 제품.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

전기 도금 후에, 열처리를 실시하지 않는 저열팽창 계수 및 고경도를 갖는 철-니켈 합금 도금 피복 제품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 저열팽창 계수를 갖는 철-니켈 합금을 형성시키기 위한 전기 도금액 및 이것을 사용한 전기 도금 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 철-니켈 합금은, 특정한 조성 (인바 조성) 이 되면 저열팽창 계수 및 고경도가 되는 것이 알려져 있다. 이 인바 조성의 철-니켈 합금은 온도에 의해 치수가 변화하지 않기 때문에, 포토마스크, 바이메탈 등에 이용되고 있다.

[0003] 이와 같은 인바 조성의 철-니켈 합금은, 통상적으로 용제 합금이지만, 도금에 의해 인바 조성의 철-니켈 합금을 직접 석출시킬 수 있으면, 용도가 확대되는 것은 분명하다.

[0004] 그러나, 용제로 얻어지는 철-니켈 합금과, 도금으로 얻어지는 철-니켈 합금은 합금상이 상이하기 때문에, 단순히 인바 조성과 동일한 조성이 되는 철-니켈 합금을 도금으로 얻어도, 용제의 것과 동일한 성질은 얻어지지 않는다.

[0005] 지금까지 도금으로 인바 조성과 동일한 성질의 철-니켈 합금을 석출시키는 기술로는, 니켈염, 제1철염, 착화제 및 완충제를 함유하는 수용액 중에 평균 입경 3 μm 이하의 미립자를 분산시킨 철-니켈 합금 도금액으로 전기 도금을 실시한 후, 400 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 열처리를 실시하는 방법이 보고되어 있다 (특허문헌 1, 비특허문헌 1). 이 기술에 의해 저열팽창 계수 및 고경도를 갖는 철-니켈 합금이 얻어지고 있다.

[0006] 그러나, 상기 기술에서는, 도금액에 미립자를 함유시키는 것이 필수이거나, 교반의 조건을 제어하는 것이 필수이거나, 나아가서는 도금 후에도 열처리가 필수이기 때문에, 공정이 번잡하였다. 그 때문에, 보다 간편하게 인바 조성과 동일한 성질의 철-니켈 합금을 도금으로 얻는 기술이 요구되고 있었다.

[0007] 본 출원인은, 특정한 불포화 술폰산 화합물을 함유하는 철-니켈 합금용 전기 도금액에 의해 상기 문제를 해결하여, 저열팽창 계수 및 고경도를 갖는 철-니켈 합금을 얻고 있다 (특허문헌 2).

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2011-168831호
(특허문헌 0002) 일본 특허 제6084889호

비특허문헌

[0009] (비특허문헌 0001) 야마모토 등, 「표면 기술」, 제62권, 12호, p702 ~ 707, 2011년

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 상기와 같은 도금으로 얻어지는 인바 조성의 철-니켈 합금은 광택성이 부족하거나, 또, 통상적인 사용에서는 문제는 없지만, 더욱 폭넓은 온도대에서 성능을 유지할 수 없는 등의 과제가 있었다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위해 예의 연구한 결과, 본 발명자들은 종래 공지된 불포화 술폰산 화합물을 함유하는 철-니켈 합금용 전기 도금액에, 특정한 구조를 갖는 카르복실산 화합물을 2 종 이상 함유시킨 도금액으로 전기 도금을 함으로써, 광택성을 갖고, 조성이 균일하고, 폭넓은 온도대에서 저열팽창 계수를 갖는 철-니켈 합금이 얻어지는 것을 알아내어, 본 발명을 완성시켰다.

[0012] 즉, 본 발명은 이하의 일반식 (1)

[0013] [화학식 1]

[0014]
$$R-X-SO_3Y \quad \dots (1)$$

[0015] (단, R 은 비닐기 또는 에틸닐기, X 는 치환되어 있어도 되는, 알킬렌기 또는 페닐렌기, Y 는 알칼리 금속을 나타낸다)

[0016] 로 나타내는 불포화 술폰산 화합물을 함유하는 철-니켈 합금용 전기 도금액으로서,

[0017] 추가로, 카르복실기를 1 개 이상, 하이드록시기를 2 개 이상 갖고, 탄소수가 2 개 이상인 카르복실산 화합물을 2 종 이상 함유하는 것을 특징으로 하는 저열팽창 계수를 갖는 철-니켈 합금용 전기 도금액이다.

[0018] 또, 본 발명은, 피도금물을, 상기 저열팽창 계수를 갖는 철-니켈 합금용 전기 도금액으로 전기 도금하는 것을 특징으로 하는 저열팽창 계수를 갖는 철-니켈 합금의 전기 도금 방법이다.

[0019] 또한, 본 발명은, 피도금물을, 상기 저열팽창 계수를 갖는 철-니켈 합금용 전기 도금액으로 전기 도금함으로써 얻어지는 저열팽창 계수를 갖는 철-니켈 합금 도금 피복 제품이다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 의하면 용제로 얻어지는 인바 조성의 철-니켈 합금보다 폭넓은 온도대에서 저열팽창 계수를 갖는 철-니켈 합금을, 전기 도금만으로 얻을 수 있다.

[0021] 그 때문에, 본 발명은, 용제로 제조되는 인바 조성의 철-니켈 합금과 동일한 용도에 사용할 수 있는 것은 물론, 파워 일렉트로닉스 등의 새로운 용도로의 응용을 기대할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 본 발명의 저열팽창 계수를 갖는 철-니켈 합금용 도금액 (이하, 「본 발명 도금액」이라고 한다) 에 사용되는, 카르복실기를 1 개 이상, 하이드록시기를 2 개 이상 갖고, 탄소수가 2 개 이상인 카르복실산 화합물은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 글루콘산, 갈락톤산, 만논산, 타르타르산 등의 카르복실산이나, 타르타르산나트륨, 글루콘산나트륨 등의 상기 카르복실산의 알칼리 금속염 등을 들 수 있다. 이들 카르복실산 화합물 중에서도 타르타르산나트륨, 글루콘산나트륨이 바람직하다. 또한, 상기 카르복실산 화합물에 있어서, 카르복실기나 하이드록시기의 수를 계산하는 경우, 카르복실기 중의 하이드록시기는, 하이드록시기의 수에는 넣지 않는다. 그 때문에, 말론산이나 말산은 상기 카르복실산 화합물에는 포함되지 않는다. 이들 카르복실산 화합물은 본 발명 도금액에 2 종 이상, 바람직하게는 2 종 함유시킬 필요가 있다.

[0023] 본 발명 도금액에 있어서의, 카르복실산 화합물의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 2 종류의 합계량으로서, 30 ~ 260 g/l, 바람직하게는 55 ~ 200 g/l, 특히 바람직하게는 80 ~ 160 g/l 이다. 본 발명 도금액에, 카르복실산 화합물로서, 글루콘산나트륨과 타르타르산나트륨의 2 종을 사용하는 경우에는, 글루

콘산나트륨은, 20 ~ 180 g/ℓ, 바람직하게는 40 ~ 140 g/ℓ, 특히 바람직하게는 60 ~ 120 g/ℓ 이고, 타르타르산나트륨은, 10 ~ 80 g/ℓ, 바람직하게는 15 ~ 60 g/ℓ, 특히 바람직하게는 20 ~ 40 g/ℓ 이다. 또 글루콘산나트륨/타르타르산나트륨의 농도비는 질량비로 10 ~ 1.25, 바람직하게는 6.5 ~ 1.5, 특히 바람직하게는 5 ~ 2.5 이다.

[0024] 본 발명 도금액에 사용되는 일반식 (1)

[0025] [화학식 2]

[0026] $R-X-SO_3Y \quad \cdots (1)$

[0027] 로 나타내는 불포화 술폰산 화합물은, 상기 식에 있어서, R 은 비닐기 또는 에틸닐기이고, 바람직하게는 비닐기이다. 또, X 는 치환되어 있어도 되는, 알킬렌기 또는 페닐렌기이고, 바람직하게는 치환되어 있지 않은 알킬렌기 또는 페닐렌기이고, 보다 바람직하게는 치환되어 있지 않은 알킬렌기이다. 치환기로는 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기, 할로젠, 하이드록실기 등을 들 수 있고, 알킬렌기로는 탄소수 1 ~ 10 의 것, 바람직하게는 탄소수 1 ~ 3 의 것, 보다 바람직하게는 탄소수 1 의 것을 들 수 있다. 또한, Y 는 알칼리 금속이고, 바람직하게는 리튬, 나트륨, 칼륨이고, 보다 바람직하게는 나트륨이다.

[0028] 보다 구체적인 불포화 술폰산 화합물로는, 알릴술폰산나트륨, 비닐술폰산나트륨, 프로핀술폰산나트륨 등을 들 수 있고, 바람직하게는 알릴술폰산나트륨이다. 이들 불포화 술폰산 화합물은, 1 종 또는 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0029] 본 발명 도금액에 있어서의, 불포화 술폰산 화합물의 함유량은 1 ~ 10 질량% (이하, 간단히 「%」라고 한다), 바람직하게는 4 ~ 8 % 이다.

[0030] 본 발명 도금액의 베이스가 되는 철-니켈 합금용 전기 도금액으로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 철 이온, 니켈 이온, 글루콘산 등의 착화제, 붕산, 아세트산 등의 완충제를 함유하는 종래 공지된 것을 들 수 있다. 보다 구체적인 철-니켈 합금용 전기 도금액으로는, 염화물액, 황산염액, 황산염-염화물액, 시안액, 시트르산액, 피롤린산액, 와트액, 술폰산액 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 와트액, 술폰산액이 바람직하다.

[0031] 또, 본 발명 도금액에는, 상기한 철-니켈 합금용 전기 도금액에, 추가로 코발트, 몰리브덴, 텅스텐을 함유시켜도 된다. 이 경우의 코발트, 몰리브덴, 텅스텐의 첨가량은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 0.1 ~ 100 g/ℓ, 바람직하게는 0.5 ~ 50 g/ℓ 이다. 또, 코발트원으로는, 황산코발트, 술폰산코발트, 몰리브덴산나트륨, 텅스텐산나트륨 등을 들 수 있다.

[0032] 또한, 본 발명 도금액에는, 상기한 철-니켈 합금용 전기 도금액에 있어서, 특히 철을 5 ~ 20 g/ℓ, 바람직하게는 7.5 ~ 17.5 g/ℓ, 특히 바람직하게는 10 ~ 15 g/ℓ, 니켈을 30 ~ 70 g/ℓ, 바람직하게는 40 ~ 60 g/ℓ 함유시킨 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0033] 이하에, 본 발명 도금액의 바람직한 양태로서, 와트액, 술폰산액의 조성을 기재한다.

[0034] <와트액>

[0035] 황산니켈 6수화물 : 80 ~ 230 g/ℓ, 바람직하게는 110 ~ 200 g/ℓ

[0036] 염화니켈 6수화물 : 40 ~ 80 g/ℓ, 바람직하게는 50 ~ 70 g/ℓ

[0037] 붕산 : 30 ~ 60 g/ℓ

[0038] 황산제1철 7수화물 : 25 ~ 100 g/ℓ, 바람직하게는 37.5 ~ 75 g/ℓ

[0039] 글루콘산나트륨 : 20 ~ 180 g/ℓ, 바람직하게는 40 ~ 140 g/ℓ, 특히 바람직하게는 60 ~ 120 g/ℓ

[0040] 타르타르산나트륨 2수화물 : 10 ~ 80 g/ℓ, 바람직하게는 15 ~ 60 g/ℓ, 특히 바람직하게는 20 ~ 40 g/ℓ

[0041] 사카린산나트륨 : 1 ~ 5 g/ℓ, 바람직하게는 2 ~ 4 g/ℓ

[0042] 알릴술폰산나트륨 : 1.5 ~ 10 g/ℓ, 바람직하게는 3.5 ~ 8.5 g/ℓ

[0043] <술폰산액>

- [0044] 술팜산니켈 4수화물 : 160 ~ 370 g/ℓ , 바람직하게는 210 ~ 320 g/ℓ
- [0045] 붕산 : 30 ~ 60 g/ℓ
- [0046] 브롬화니켈 : 5 ~ 15 g/ℓ , 바람직하게는 6 ~ 10 g/ℓ
- [0047] 술팜산철 5수화물 : 30 ~ 125 g/ℓ , 바람직하게는 45 ~ 95 g/ℓ
- [0048] 글루콘산나트륨 : 20 ~ 180 g/ℓ , 바람직하게는 40 ~ 140 g/ℓ , 특히 바람직하게는 60 ~ 120 g/ℓ
- [0049] 타르타르산나트륨 2수화물 : 10 ~ 80 g/ℓ , 바람직하게는 15 ~ 60 g/ℓ , 특히 바람직하게는 20 ~ 40 g/ℓ
- [0050] 사카린산나트륨 : 1 ~ 5 g/ℓ , 바람직하게는 2 ~ 4 g/ℓ
- [0051] 알릴술포산나트륨 : 1.5 ~ 10 g/ℓ , 바람직하게는 3.5 ~ 8.5 g/ℓ
- [0052] 본 발명 도금액을 사용하여 피도금물에 전기 도금하는 방법은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 피도금물에, 알칼리 탈지, 산 활성화 등의 전처리를 실시한 후, 이것을 본 발명 도금액에 침지하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0053] 전기 도금의 조건은, 특별히 한정되지 않고, 통상적인 철-니켈 합금의 전기 도금의 조건을 사용하면 되고, 예를 들어, 액온 20 ~ 60 ℃ 에서, 애노드에 철, 니켈을 병용하여, 음극 전류 밀도 0.5 ~ 3 A/dm² 으로 실시하면 된다. 또, 전기 도금시에는 패들 등으로 교반하는 것이 바람직하다.
- [0054] 또한, 전기 도금의 조건으로서, 도금액의 온도를 높게 하면 얻어지는 철-니켈 합금에 있어서의 철의 비율이 낮아지고, 또, 교반 속도를 빠르게 하면 철의 비율은 높아지고, 또한, 도금액의 철 농도를 상대적으로 내리면 철의 비율이 낮아지는 경향을 알고 있기 때문에, 당업자라면 이들 조건의 조정에 의해 철-니켈 합금에 있어서의 철과 니켈의 비율을 제어할 수도 있다.
- [0055] 본 발명 도금액으로 전기 도금할 수 있는 피도금물은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 표면이, 구리, 니켈, 스테인리스 등의 금속, ABS, 폴리이미드 등의 수지 등으로 형성된 것 등을 들 수 있다.
- [0056] 상기와 같이 하여 피도금물에 전기 도금하여 얻어지는 철-니켈 합금 도금 피복 제품은, 저열팽창 계수 및 고경도를 갖는다. 구체적으로는, 철과 니켈의 비율이, 양자의 합계량을 100 % 로 하여, 철이 55 ~ 70 % 및 니켈이 30 ~ 45 % , 바람직하게는 철이 56 ~ 64 % 및 니켈이 36 ~ 44 % 이고, 25 ~ 400 ℃ 의 범위에서 측정되는 열팽창 계수가 $4.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 이하, 바람직하게는 $4.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 이하, 특히 바람직하게는 $3.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 이하, $0.05 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 이상이다. 또한, 열팽창 계수는, 예를 들어, 질소 분위기하에서 측정되는 것이 바람직하다.
- [0057] 이와 같은 성질을 갖는 철-니켈 합금 도금 피복 제품은, 조성이 균일하고, 저열팽창 계수를 갖기 때문에 메탈 마스크, 파워 일렉트로닉스 분야의 배선 기관 등에 이용할 수 있다.
- [0058] 실시예
- [0059] 이하, 본 발명을 실시예를 들어 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 전혀 한정되는 것은 아니다.
- [0060] 실시예 1
- [0061] 철-니켈 합금용 전기 도금액의 조제 :
- [0062] 물에, 술팜산니켈·4수화물 270 g/ℓ , 붕산 30 g/ℓ , 브롬화니켈 7 g/ℓ , 술팜산철·5수화물 87 g/ℓ , 글루콘산나트륨 100 g/ℓ , 타르타르산나트륨 25 g/ℓ , 사카린나트륨 3.2 g/ℓ 및 알릴술포산나트륨 (36 %) 16 ml/ℓ 를 첨가, 혼합하여, 철-니켈 합금용 전기 도금액을 조제하였다. 이 도금액의 pH 는 3.8 이고, 니켈과 철의 함량은 각각 50.7 g/ℓ 및 13.7 g/ℓ 였다.
- [0063] 실시예 2
- [0064] 철-니켈 합금용 전기 도금액의 조제 :
- [0065] 물에, 술팜산니켈·4수화물 270 g/ℓ , 붕산 30 g/ℓ , 브롬화니켈 7 g/ℓ , 술팜산철·5수화물 92 g/ℓ , 글루콘산나트륨 100 g/ℓ , 타르타르산나트륨 15 g/ℓ , 사카린나트륨 3.2 g/ℓ 및 알릴술포산나트륨 (36 %) 16 ml/ℓ 를 첨가, 혼합하여, 철-니켈 합금용 전기 도금액을 조제하였다. 이 도금액의 pH 는 3.8 이고, 니켈과 철의 함

유량은 각각 50.7 g/ℓ 및 14.5 g/ℓ 였다.

[0066] 실시예 3

[0067] 철-니켈 합금용 전기 도금액의 조제 :

[0068] 물에, 술폰산니켈·4수화물 270 g/ℓ, 붕산 30 g/ℓ, 브롬화니켈 7 g/ℓ, 술폰산철·5수화물 87 g/ℓ, 글루콘산 나트륨 100 g/ℓ, 타르타르산나트륨 60 g/ℓ, 사카린나트륨 3.2 g/ℓ 및 알릴술폰산나트륨 (36 %) 16 ml/ℓ 를 첨가, 혼합하여, 철-니켈 합금용 전기 도금액을 조제하였다. 이 도금액의 pH 는 3.8 이고, 니켈과 철의 함유량은 각각 50.7 g/ℓ 및 13.7 g/ℓ 였다.

[0069] 비교예 1

[0070] 철-니켈 합금용 전기 도금액의 조제 :

[0071] 물에, 술폰산니켈·4수화물 156 g/ℓ, 붕산 30 g/ℓ, 브롬화니켈 7 g/ℓ, 술폰산철·5수화물 47 g/ℓ, 글루콘산 나트륨 60 g/ℓ, 사카린나트륨 3.2 g/ℓ 및 알릴술폰산나트륨 (36 %) 16 ml/ℓ 를 첨가, 혼합하여, 철-니켈 합금용 전기 도금액을 조제하였다. 이 도금액의 pH 는 3.8 이고, 니켈과 철의 함유량은 각각 30 g/ℓ 및 7.5 g/ℓ 였다.

[0072] 비교예 2

[0073] 철-니켈 합금용 전기 도금액의 조제 :

[0074] 물에, 술폰산니켈·4수화물 270 g/ℓ, 붕산 30 g/ℓ, 브롬화니켈 7 g/ℓ, 술폰산철·5수화물 87 g/ℓ, 글루콘산 나트륨 100 g/ℓ, 말론산나트륨 25 g/ℓ, 사카린나트륨 3.2 g/ℓ 및 알릴술폰산나트륨 (36 %) 16 ml/ℓ 를 첨가, 혼합하여, 철-니켈 합금용 전기 도금액을 조제하였다. 이 도금액의 pH 는 3.8 이고, 니켈과 철의 함유량은 각각 50.7 g/ℓ 및 13.7 g/ℓ 였다.

[0075] 비교예 3

[0076] 철-니켈 합금용 전기 도금액의 조제 :

[0077] 물에, 술폰산니켈·4수화물 270 g/ℓ, 붕산 30 g/ℓ, 브롬화니켈 7 g/ℓ, 술폰산철·5수화물 87 g/ℓ, 글루콘산 나트륨 100 g/ℓ, 말산나트륨 15 g/ℓ, 사카린나트륨 3.2 g/ℓ 및 알릴술폰산나트륨 (36 %) 16 ml/ℓ 를 첨가, 혼합하여, 철-니켈 합금용 전기 도금액을 조제하였다. 이 도금액의 pH 는 3.8 이고, 니켈과 철의 함유량은 각각 50.7 g/ℓ 및 13.7 g/ℓ 였다.

[0078] 실시예 4

[0079] 철-니켈 합금 전기 도금 피막의 형성 :

[0080] 이하의 방법으로, 실시예 1 ~ 3, 비교예 1 ~ 3 에서 조제한 철-니켈 합금용 전기 도금액을 사용하여, 전기 도금을 하였다.

[0081] 구리판 (60 × 80 mm) 에, 알칼리 탈지 (55 ℃, 10 분) 및 산 활성화 (실온, 30 초) 을 실시한 후, 실시예 1 ~ 3, 비교예 1 ~ 3 에서 조제한 철-니켈 합금용 전기 도금액에 이하의 조건에서 침지하여 목표 막 두께 10 μm 로 전기 도금을 하여 철-니켈 합금 전기 도금 피막을 얻었다. 또한, 비교예 2 에서 조제한 철-니켈 합금용 전기 도금액에 대해서는, 상기 조건 중, 액온을 40 ℃ 로, 교반을 패들 교반 (6 m/min) 을 대신하여 전기 도금을 하여 철-니켈 합금 전기 도금 피막을 얻었다.

[0082] <도금 조건>

[0083] 도금 시간 : 60 분

[0084] 액온 : 45 ℃

[0085] 애노드 : 철, 니켈

[0086] 음극 전류 밀도 : 1 A/dm²

[0087] 교반 : 패들 교반 (3 m/min)

[0088] 시험예 1

[0089] 물성 측정 :

[0090] 실시예 1 ~ 3 및 비교예 1 ~ 3 에서 얻어진 도금 피막에 대해, 외관을 육안으로 평가한 후, 열팽창 계수를 질소 분위기하, 표 1 에 기재된 범위에서 열·응력·변형 측정 장치 (SII·나노테크놀로지 제조 : TMA/SS 6100 : 하중 50 mN : 승온 속도 5 °C/min) 를 사용하여 측정하였다. 또, 피막 조성의 균일성을 XRF 로 조사하고, 이하의 평가 기준으로 평가하였다. 이들 결과를 표 1 에 나타내었다. 또한, 피막 중의 철-니켈의 질량비를 형광 X 선 분석법으로 구한 결과, 철-니켈의 질량비는, 모두 64 : 36 이었다 (소수점 한 자릿수를 사사오입). 또한, 비교로서 야금 인바 합금 (철-니켈의 질량비는, 64 : 36) 에 대해서도 동일한 측정을 실시하였다.

[0091] <피막 조성의 균일성의 평가 기준>

[0092] 평가 내용

[0093] ○ : 5 개 지점 측정하고, 편차가 평균값으로부터 ±3 % 이내

[0094] × : 5 개 지점 측정하고, 편차가 평균값으로부터 ±3 % 이상

표 1

	외관	열팽창 계수			피막 조성의 균일성
		25~200°C	25~300°C	25~400°C	
실시예 1	광택 외관	—	$2.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	$1.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	○
실시예 2	광택 외관	—	—	—	○
실시예 3	광택 외관	—	—	—	○
비교예 1	하얗게 흐려짐	$4.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	$5.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	$4.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	○
비교예 2	회색 외관	피막에 다수의 크랙 발생. 평가 불가			×
비교예 3	회색 외관	피막에 다수의 크랙 발생. 평가 불가			×
용제 인바	광택 외관	$1.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	$1.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	$4.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	○

[0095] — : 측정 안 함

[0096] 이 결과로부터 글루콘산나트륨과 타르타르산나트륨을 2 종 혼합하면, 피막 중의 철 64 % 의 피막에 있어서 광택 외관, 양호한 조성 균일성을 갖는 것 및 폭넓은 온도 영역에서 저열팽창률을 나타내는 것을 알 수 있었다.

[0097] 실시예 5

[0098] 철-니켈 합금용 전기 도금액의 조제 :

[0099] 실시예 1 의 철-니켈 합금용 전기 도금액에 있어서, 숄팜산니켈·4수화물을 297 g/ℓ 로 하는 것 이외에는 동일하게 하여, 철-니켈 합금용 전기 도금액을 조제하였다.

[0100] 실시예 6

[0101] 철-니켈 합금용 전기 도금액의 조제 :

[0102] 실시예 1 의 철-니켈 합금용 전기 도금액에 있어서, 숄팜산니켈·4수화물을 315 g/ℓ 로 하는 것 이외에는 동일하게 하여, 철-니켈 합금용 전기 도금액을 조제하였다.

[0103] 실시예 7

[0104] 철-니켈 합금용 전기 도금액의 조제 :

[0105] 실시예 1 의 철-니켈 합금용 전기 도금액에 있어서, pH 를 3.4 로 하는 것 이외에는 동일하게 하여, 철-니켈 합금용 전기 도금액을 조제하였다.

[0106] 실시예 8

[0107] 철-니켈 합금용 전기 도금액의 조제 :

[0108] 실시예 1 의 철-니켈 합금용 전기 도금액에 있어서, pH 를 4.2 로 하는 것 이외에는 동일하게 하여, 철-니켈 합

금용 전기 도금액을 조제하였다.

[0109] 실시예 9

[0110] 철-니켈 합금 전기 도금 피막의 형성 :

[0111] 실시예 5 ~ 8 에서 조제한 철-니켈 합금용 전기 도금액을 사용하여, 실시예 5 와 동일하게 하여, 전기 도금을 하였다. 또, 실시예 1 에서 조제한 철-니켈 합금용 전기 도금액을 사용하여 액온을 35 ℃ (실시예 10), 55 ℃ (실시예 11) 또는 교반을 패들 교반 (6 m/min) (실시예 12) 으로 하는 것 이외에는 실시예 5 와 동일하게 하여, 전기 도금을 하였다. 철-니켈의 질량비와 피막 조성의 균일성을 실시예 5 와 동일하게 하여 평가하였다. 그 결과를 표 2 에 나타내었다.

표 2

	철-니켈의 질량비	피막 조성의 균일성	외관
실시예 1	64:36	○	광택 외관
실시예 5	61:39	○	광택 외관
실시예 6	59:41	○	광택 외관
실시예 7	61:39	○	광택 외관
실시예 8	66:34	○	광택 외관
실시예 10	70:30	○	광택 외관
실시예 11	55:45	○	광택 외관
실시예 12	68:32	○	광택 외관

[0112] 이상의 결과로부터, 철-니켈의 질량비는, 도금액 중의 니켈 농도, pH, 액온, 교반 속도를 조정함으로써 조정 가능한 것을 알 수 있었다.

[0114] 참고예 1

[0115] 철-니켈 합금용 전기 도금액의 조제 :

[0116] 물에, 술폰산니켈 156 g/ℓ, 붕산 30 g/ℓ, 브롬화니켈 7 g/ℓ, 술폰산철 50 g/ℓ, 글루콘산나트륨 60 g/ℓ, 사카린나트륨 3.2 g/ℓ 및 알릴술폰산나트륨 (36 %) 16 ml/ℓ 를 첨가, 혼합하여, 철-니켈 합금용 전기 도금액을 조제하였다. 이 도금액의 pH 는 3.8 이고, 니켈과 철의 함유량은 각각 30 g/ℓ 및 8 g/ℓ 였다.

[0117] 참고예 2

[0118] 철-니켈 합금용 전기 도금액의 조제 :

[0119] 물에, 황산니켈 75 g/ℓ, 염화니켈 55 g/ℓ, 붕산 40 g/ℓ, 황산제1철 40 g/ℓ, 글루콘산나트륨 60 g/ℓ, 사카린나트륨 3.2 g/ℓ 및 알릴술폰산나트륨 (36 %) 16 ml/ℓ 를 첨가, 혼합하여, 철-니켈 합금용 전기 도금액을 조제하였다. 이 도금액의 pH 는 3.0 이고, 니켈과 철의 함유량은 각각 30 g/ℓ 및 8 g/ℓ 였다.

[0120] 참고예 3

[0121] 철-니켈 합금 전기 도금 피막의 형성 :

[0122] 폴리이미드제의 기판 (10 × 40 mm) 에, 알칼리 탈지 (40 ℃, 10 분) 및 산 활성화 (실온, 30 초) 을 실시한 후, 참고예 1 에서 조제한 철-니켈 합금용 전기 도금액에 이하의 조건에서 침지하여 목표 막 두께 10 μm 로 전기 도금을 하여 철-니켈 합금 전기 도금 피막을 얻었다.

[0123] <도금 조건>

[0124] 도금 시간 : 30 분

[0125] 액온 : 50 ℃

[0126] 애노드 : 철, 니켈

[0127] 음극 전류 밀도 : 2 A/dm²

- [0128] 교반 : 패들 교반 (3 m/min)
- [0129] 참고예 4
- [0130] 철-니켈 합금 전기 도금 피막의 형성 :
- [0131] 온도를 40 ℃ 로 하는 것 이외에는 참고예 3 과 동일하게 하여 전기 도금을 하여 철-니켈 합금 전기 도금 피막을 얻었다.
- [0132] 참고예 5
- [0133] 철-니켈 합금 전기 도금 피막의 형성 :
- [0134] 교반을 6 m/min, 온도를 40 ℃ 로 하는 것 이외에는 참고예 3 과 동일하게 하여 전기 도금을 하여 철-니켈 합금 전기 도금 피막을 얻었다.
- [0135] 참고예 6
- [0136] 철-니켈 합금 전기 도금 피막의 형성 :
- [0137] 참고예 2 에서 조제한 철-니켈 합금용 전기 도금액을 사용하고, 온도를 40 ℃ 로 하는 것 이외에는 참고예 3 과 동일하게 하여 전기 도금을 하여 철-니켈 합금 전기 도금 피막을 얻었다.
- [0138] 참고 시험예 1
- [0139] 물성 측정 :
- [0140] 참고예 3 ~ 6 에서 얻어진 도금 피막에 대해, 외관을 육안으로 평가한 후, 스파이럴 응력계 ((주) 야마모토 도금 시험기사 제조 : 스파이럴 도금 응력계) 를 사용하여 응력, 마이크로미터 ((주) 미츠토요사 제조) 로 연전성, 마이크로 비커스 경도계 ((주) 아카시 제작소사 제조 : 하중 0.25 N) 를 사용하여 경도를 측정하였다. 또, 열팽창 계수를 질소 분위기하, 25 ~ 200 ℃ 의 범위에서 열·응력·변형 측정 장치 (SII·나노테크놀로지 제조 : TMA/SS 6100 : 하중 50 mN : 승온 속도 5 ℃/min) 를 사용하여 측정하였다. 또한, 피막 중의 철-니켈의 질량비를 형광 X 선 분석법으로 구하였다. 이들 결과를 표 3 에 나타내었다.

표 3

	참고예 3	참고예 4	참고예 5	참고예 6
외관	균일	균일	균일	균일
응력 (k g f / m m ²)	2	1.7	2	10
전연성	0.5	0.5	0.5	0.5
경도 (H v)	350	380	370	380
열팽창 계수 (/ ℃)	6.4×10^{-6}	4.4×10^{-6}	4.9×10^{-6}	4.3×10^{-6}
철-니켈의 질량비	52:48	58:42	64:36	58:42

- [0141]
- [0142] 이상의 결과로부터, 상기 도금액에 의해, 전기 도금만으로 열처리를 실시하지 않아도 저열팽창 계수 및 고경도를 갖는 철-니켈 합금 피막이 얻어지는 것을 알 수 있었다. 또, 저열팽창 계수가 얻어지는 철-니켈 합금의 조성은 철 58 % 및 니켈 42 % 부근에 있는 것을 알 수 있었다.
- [0143] 참고 비교예 1
- [0144] 비교 도금 :
- [0145] 알릴술폰산나트륨 (36 %) 을 함유하지 않는 것 이외에는, 참고예 2 와 동일하게 철-니켈 합금용 전기 도금액을 조제하고, 이것을 사용하여 참고예 6 과 동일한 조건에서 철-니켈 합금 전기 도금 피막을 얻었다. 또한, 피막의 외관은 균일하지 않았다. 얻어진 피막에 대해 시험예 1 과 동일하게 하여 피막 중의 철-니켈의 질량비와, 열팽창 계수 (/ ℃) 를 측정하였다. 그 결과, 철-니켈의 질량비는 철 64 % 및 니켈 36 % 이고, 25 ~ 200 ℃ 의 열팽창 계수 (/ ℃) 는 $8.6 \times 10^{-6} / \text{℃}$ 였다.
- [0146] 참고예 7

- [0147] 철-니켈 합금 전기 도금 피막의 형성 :
- [0148] 알릴술폰산나트륨 (36 %) 을 비닐술폰산으로 하는 것 이외에는, 참고예 2 와 동일하게 철-니켈 합금용 전기 도금액을 조제하고, 이것을 사용하여 참고예 6 과 동일한 조건에서 철-니켈 합금 전기 도금 피막을 얻었다. 균일한 피막 외관이 얻어지고, 철-니켈의 질량비는 철 55 및 니켈 45 % 였다. 이 피막은 저열팽창 계수 및 고경도를 갖는다.
- [0149] 참고예 8
- [0150] 철-니켈 합금 전기 도금 피막의 형성 :
- [0151] 알릴술폰산나트륨 (36 %) 을 프로판술폰산으로 하는 것 이외에는, 참고예 2 와 동일하게 철-니켈 합금용 전기 도금액을 조제하고, 이것을 사용하여 참고예 6 과 동일한 조건에서 철-니켈 합금 전기 도금 피막을 얻었다. 얻어진 피막의 철-니켈의 질량비는 철 62 % 및 니켈 38 % 였다. 이 피막은 저열팽창 계수 및 고경도를 갖는다.
- [0152] 참고예 9
- [0153] 철-니켈 합금용 전기 도금액의 조제 :
- [0154] 물에, 술폰산니켈 270 g/ℓ, 붕산 30 g/ℓ, 브롬화니켈 7 g/ℓ, 술폰산철 87 g/ℓ, 글루콘산나트륨 100 g/ℓ, 사카린나트륨 3.2 g/ℓ 및 알릴술폰산나트륨 (36 %) 16 ml/ℓ 를 첨가, 혼합하여, 철-니켈 합금용 전기 도금액을 조제하였다. 이 도금액의 pH 는 3.8 이고, 니켈과 철의 함유량은 각각 50.7 g/ℓ 및 13.7 g/ℓ 였다.
- [0155] 참고예 10
- [0156] 철-니켈 합금 전기 도금 피막의 형성 :
- [0157] 구리판 (60 × 80 mm) 에, 알칼리 탈지 (55 ℃, 10 분) 및 산 활성화 (실온, 30 초) 을 실시한 후, 참고예 9 에서 조제한 철-니켈 합금용 전기 도금액에 이하의 조건에서 침지하여 목표 막 두께 10 μm 로 전기 도금을 하여 철-니켈 합금 전기 도금 피막을 얻었다.
- [0158] <도금 조건>
- [0159] 도금 시간 : 60 분
- [0160] 액온 : 45 ℃
- [0161] 애노드 : 철, 니켈
- [0162] 음극 전류 밀도 : 1 A/dm²
- [0163] 교반 : 패들 교반 (3 m/min)
- [0164] 참고예 11
- [0165] 철-니켈 합금용 전기 도금액의 조제 :
- [0166] 물에, 술폰산니켈 270 g/ℓ, 붕산 30 g/ℓ, 브롬화니켈 7 g/ℓ, 술폰산철 76.5 g/ℓ, 글루콘산나트륨 100 g/ℓ, 사카린나트륨 3.2 g/ℓ 및 알릴술폰산나트륨 (36 %) 16 ml/ℓ 를 첨가, 혼합하여, 철-니켈 합금용 전기 도금액을 조제하였다. 이 도금액의 pH 는 3.8 이고, 니켈과 철의 함유량은 각각 50.7 g/ℓ 및 12.0 g/ℓ 였다.
- [0167] 참고예 12
- [0168] 철-니켈 합금 전기 도금 피막의 형성 :
- [0169] 구리판 (60 × 80 mm) 에, 알칼리 탈지 (55 ℃, 10 분) 및 산 활성화 (실온, 30 초) 을 실시한 후, 참고예 9 에서 조제한 철-니켈 합금용 전기 도금액에 이하의 조건에서 침지하여 목표 막 두께 10 μm 로 전기 도금을 하여 철-니켈 합금 전기 도금 피막을 얻었다.
- [0170] <도금 조건>
- [0171] 도금 시간 : 60 분

- [0172] 액온 : 30 ℃
- [0173] 애노드 : 철, 니켈
- [0174] 음극 전류 밀도 : 1 A/dm²
- [0175] 교반 : 패들 교반 (3 m/min)
- [0176] 참고 시험예 2
- [0177] 물성 측정 :
- [0178] 참고예 9, 11 에서 얻어진 도금 피막에 대해, 외관을 육안으로 평가한 후, 열팽창 계수를 질소 분위기하, 표 4 에 기재된 범위에서 열·응력·변형 측정 장치 (SII·나노테크놀로지 제조 : TMA/SS 6100 : 하중 50 mN : 승온 속도 5 ℃/min) 를 사용하여 측정하였다. 또, 피막 조성의 균일성을 XRF 로 조사하고, 지금까지와 동일한 평가 기준으로 평가하였다. 이들 결과를 표 4 에 나타내었다.

표 4

	철-니켈의 질량비	외관	열팽창 계수	피막 조성의 균일성
			25~200℃	
참고예 9	58:42	광택	$4.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	○
참고예 11	64:36	광택	$5.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	—

[0179] — : 측정 안 함

[0180] 산업상 이용가능성

[0181] 본 발명은, 용제로 제조되는 인바 조성의 철-니켈 합금과 동일한 용도에 사용할 수 있는 것은 물론, 파워 일렉트로닉스 등의 새로운 용도로의 응용을 기대할 수 있다.