



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0110989
(43) 공개일자 2008년12월22일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) Int. Cl.
<i>C25D 3/66</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2008-7019466</p> <p>(22) 출원일자 2008년08월08일
심사청구일자 없음
번역문제출일자 2008년08월08일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/051329
국제출원일자 2007년02월12일</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2007/093574
국제공개일자 2007년08월23일</p> <p>(30) 우선권주장
06101714.1 2006년02월15일
유럽특허청(EPO)(EP)
60/778,971 2006년03월06일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
아크조 노벨 엔.브이.
네덜란드 아른헴 (우편번호:엔엘-6824 비엠) 벨페르베그 76</p> <p>(72) 발명자
쿠즈마노비크 보리스
네덜란드 드 빌트 프란코이스 마우리아크베그 137
반 스트리엔 코르넬리스 조한네스 고바르두스
네덜란드 엘스트 크라아이에캄프 61
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
김명신, 박지하, 박성용</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 이온성 액체를 사용하여 금속을 전착시키는 방법

(57) 요약

본 발명은 기재상에 금속을 전기도금 또는 전기연마하는 방법에 관한 것으로서,

$N^+R_1R_2R_3R_4 X^-$ 또는 $N^+R_5R_6R_7R_8 Y^-$ 의 그룹으로부터 선택된 이온성 액체가 전해질로서 사용되며, 이온성 액체에 첨가된 금속 염이 금속 공급원으로 사용되거나 또는 금속 애노드(anode)가 금속 공급원으로서 사용되며, R_1 내지 R_8 중 어느 하나는 독립적으로 수소, 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 아랄킬기를 나타내며, 이들은 OH, Cl, Br, F, I, 페닐, NH_2 , CN , NO_2 , $COOR_9$, CHO, COR_9 또는 OR_9 로부터 선택된 기로 치환될 수 있고, R_5 내지 R_8 중 1 이상은 지방알킬 사슬이며, R_5 내지 R_8 중 1 이상은 (폴리)옥시알킬렌기이며, 여기서 알킬렌은 C_1 내지 C_4 알킬렌이며, 옥시알킬렌 유닛의 전체 수는 1 내지 50개의 옥시알킬렌 유닛이며, R_1 내지 R_8 중 1 이상은 C_1 내지 C_4 알킬 사슬이고, R_9 는 알킬 또는 시클로알킬기이며, X^- 는 N-아실 설포닐이미드 음이온($-CO-N^--SO_2-$) 관능기를 갖는 음이온이고, Y^- 는 할로게나이드 음이온, 카르복실레이트 음이온, 설페이트(유기 및 무기 설페이트), 설포네이트, 카르보네이트, 니트레이트, 니트라이트, 티오시아네이트, 히드록시드, 또는 설포닐이미드 음이온과 같은 $N^+R_5R_6R_7R_8$ 암모늄 양이온과 상용성이 있는 음이온인 것을 특징으로 한다.

(72) 발명자

마텔 콜린 에릭

네덜란드 아펠도른 오란제스트라아트 40

자이틀러 미카엘

독일 알프터 임 비센그룬드 18

스필만 조한나 크리스티나

네덜란드 바른스벨트 넵게르만호프 9

특허청구의 범위

청구항 1

기재상에 금속을 전기도금(electroplating) 또는 전기연마(electropolishing)하는 방법으로서,

$N^+R_1R_2R_3R_4 X^-$ 또는 $N^+R_5R_6R_7R_8 Y^-$ 의 그룹으로부터 선택된 이온성 액체가 전해질로서 사용되며, 이온성 액체에 첨가된 금속 염이 금속 공급원으로 사용되거나 또는 금속 애노드(anode)가 금속 공급원으로서 사용되며, R_1 내지 R_8 중 어느 하나는 독립적으로 수소, 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 아랄킬기를 나타내며, 이들은 OH, Cl, Br, F, I, 페닐, NH_2 , CN, NO_2 , $COOR_9$, CHO, COR_9 또는 OR_9 로부터 선택된 기로 치환될 수 있고, R_5 내지 R_8 중 1 이상은 지방 알킬 사슬이며, R_5 내지 R_8 중 1 이상은 (폴리)옥시알킬렌기이며, 여기서 알킬렌은 C_1 내지 C_4 알킬렌이며, 옥시알킬렌 유닛의 전체 수는 1 내지 50개의 옥시알킬렌 유닛이며, R_1 내지 R_8 중 1 이상은 C_1 내지 C_4 알킬 사슬이고, R_9 는 알킬 또는 시클로알킬기이며, X^- 는 N-아실 설포닐이미드 음이온($-CO-N^--SO_2^-$) 관능기를 갖는 음이온이고, Y^- 는 할로게나이드 음이온, 카르복실레이트 음이온, 설페이트(유기 및 무기 설페이트), 설포네이트, 카르보네이트, 니트레이트, 니트라이트, 티오시아네이트, 히드록시드, 또는 설포닐이미드 음이온과 같은 $N^+R_5R_6R_7R_8$ 암모늄 양이온과 상용성이 있는 음이온인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

Y^- 는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- 의 그룹; $R_{10}COO^-$ 음이온의 그룹(여기서, R_{10} 은 수소, C_1-C_{22} 알킬, 알케닐 또는 방향족기일 수 있음); $R_{11}SO_4^-$ 음이온의 그룹(여기서, R_{11} 은 존재하지 않을 수 있으며, 양이온이 2가인 경우 수소, C_1-C_{22} 알킬, 알케닐, 또는 방향족기일 수 있음); $R_{12}SO_3^-$ 음이온의 그룹(여기서, R_{12} 는 존재하지 않을 수 있으며, 이 경우 양이온은 2가 양이온, 수소, C_1-C_{22} 알킬, 알케닐 또는 방향족기임); $R_{13}CO_3^-$ 음이온의 그룹(여기서, R_{13} 은 존재하지 않을 수 있으며, 이 경우 양이온은 2가 양이온, 수소, C_1-C_{22} 알킬, 알케닐 또는 방향족기임); 및 $R_{14}-N^--SO_2^-R_{15}$ 음이온의 그룹(여기서, R_{14} 및/또는 R_{15} 는 독립적으로 수소, C_1-C_{22} 알킬, 알케닐 또는 방향족기일 수 있으며, R_{14} 는 카르보닐기에 의해 질소 원자에 연결될 수 있음)으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

Y^- 는 Cl^- , Br^- 또는 $CH_3SO_4^-$ 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

$N^+R_5R_6R_7R_8 Y^-$ 의 이온성 액체는 이온성 액체 100 g 당 1 g I_2 이상의 요오드가(iodine value)를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

이온성 액체의 암모늄 양이온 대 금속 염의 금속 양이온 또는 금속 애노드로부터 유래된 금속 양이온의 몰비는 1,000:1 내지 3:1 사이에 있는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,
 몰비는 100:1 내지 7:1 사이에 있는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,
 금속들 크로뮴, 알루미늄 또는 구리 중 하나가 부착되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,
 이온성 액체는 콜린 사카리네이트, 콜린 아세실과메이트, 헥사데실트리메틸 암모늄 클로라이드, 옥타데실트리메틸 암모늄 클로라이드, 코코트리메틸 암모늄 클로라이드, 탈로우 트리메틸 암모늄 클로라이드, 수소화 탈로우트리메틸 암모늄 클로라이드, 수소화 팜트리메틸 암모늄 클로라이드, 올레일트리메틸 암모늄 클로라이드, 소야트리메틸 암모늄 클로라이드, 코코벤질디메틸 암모늄 클로라이드, C₁₂₋₁₆-알킬벤질디메틸 암모늄 클로라이드, 수소화 탈로우벤질디메틸 암모늄 클로라이드, 디옥틸디메틸 암모늄 클로라이드, 디데실디메틸 암모늄 클로라이드, 디코코디메틸 암모늄 니트라이드, 디코코디메틸 암모늄 클로라이드, 디(수소화 탈로우)디메틸 암모늄 클로라이드, 디(수소화 탈로우)벤질메틸 암모늄 클로라이드, 디탈로우디메틸 암모늄 클로라이드, 디옥타데실디메틸 암모늄 클로라이드, 수소화 탈로우(2-에틸헥실)디메틸 암모늄 클로라이드, 수소화 탈로우(2-에틸헥실)디메틸 암모늄 메틸설페이트, 트리헥사데실메틸 암모늄 클로라이드, 옥타데실메틸비스(2-히드록시에틸) 암모늄 클로라이드, 코코비스(2-히드록시에틸)메틸 암모늄 니트레이트, 코코비스(2-히드록시에틸)메틸 암모늄 클로라이드, 코코비스(2-히드록시에틸)벤질 암모늄 클로라이드, 올레일비스(2-히드록시에틸)메틸 암모늄 클로라이드, 코코[폴리옥시에틸렌(15)]메틸 암모늄 클로라이드, 코코[폴리옥시에틸렌(15)]메틸 암모늄 메틸설페이트, 코코[폴리옥시에틸렌(17)]메틸 암모늄 클로라이드, 옥타데실[폴리옥시에틸렌(15)]메틸 암모늄 클로라이드, 수소화 탈로우[폴리옥시에틸렌(15)]메틸 암모늄 클로라이드, 트리스(2-히드록시에틸)탈로우 암모늄 아세테이트, 탈로우-1,3-프로판 펜타메틸 디암모늄 디클로라이드의 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 전해질로서 이온성 액체를 사용하여 기재상에 금속을 전착시키는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 이온성 액체는 100 ℃ 이하의 용융점을 갖는 비휘발성 염이다. 많은 것이 실온에서조차도 액체이며 이들은 상대적으로 용매의 새로운 부류를 나타낸다.
- <3> 통상, 이온성 액체는 많은 용도, 예를 들면 코팅내 첨가제로서 반응 용매, 추출 용매, 배터리 및 전착에 있어서 전해질, 촉매, 열교환액(heat exchange fluids)으로 사용될 수 있다.
- <4> 지금까지, 전착에 전해질로서 사용하기에 적당한 모든 상업적으로 입수할 수 있는 이온성 액체는 상대적으로 고가이며, 예를 들면 1 킬로그램당 약 50 유로 내지 약 1,000 유로이다. 본 명세서에서 용어 전착(electrodeposition)은 전기도금(electroplating) 및 전기연마(electropolishing) 둘다를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- <5> 이온성 액체의 다수의 사용예가 예를들면 머크(Merck) 및 아이올리텍(Iolitec)의 웹사이트에 기술되어 있다: www.ionicliquids-merck.de 및 www.iolitec.com (2006.02.03일자).
- <6> 전착 방법에 사용될 수 있는 이온성 액체는 특히 트리옥틸메틸암모늄 트리플루오로메탄 설페이트, N-메틸, N-트리옥틸-암모늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드, 트리메틸-N-헥실암모늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드, N-부틸, N-트리메틸암모늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드, 1-부틸-1-메틸-피롤리디늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드, 1-헥실-3-메틸이미다졸륨 트리스(펜타플루오로에틸)트리플루오로포스페이트, 1-부틸-

3-메틸이미다졸륨 트리플루오로아세테이트가 있으며, 상기는 모두 꽤 고가이며, 불소-함유 이온성 액체의 분해 생성물로서 형성되는 매우 위험한 HF의 위험이 발생된다.

- <7> 전착에 사용되는 것으로 보고되어 있는 가령 콜린 클로라이드/크로뮴 클로라이드 헥사히드레이트 또는 콜린 클로라이드/아연 클로라이드와 같은 공용 혼합물의 값은 마찬가지로 고가이다. 또한, 전착 공정 중에 상기 이온성 액체의 구성 성분(building component)인 금속 염의 소모는 상기 이온성 액체의 분해를 이룰 것이다.
- <8> WO 2002/026381에서는 콜린 클로라이드 및 (수화된) 금속 염 가령 크로뮴(III) 클로라이드의 이온성 액체(공용 혼합물), 및 전착 및 전기연마에서 이의 용도를 기술하고 있다. 상기 혼합물은 콜린 클로라이드 및 (수화된) 금속 염을 암모늄 대 금속 이온의 비율이 1:1 내지 1:2.5로 구성되며, 특히 금속 기재상에 크로뮴, 코발트, 아연 또는 은을 부착시키는데 특히 적당하다.
- <9> 그러나, 기재(예컨대, 양호한 외관 또는 적당한 경도를 갖는 전기코팅된 기재)상에 전착된 금속의 양호한 품질을 제공하는 전착 공정에 사용하기에 적당한 이온성 액체가 요구되며, 동시에 이들은 경제적으로 매력적이며, 또는 즉 낮은 가격에 높은 품질로 이용할 수 있다. 또한, 독성 화학물질의 사용에 기초하지 않는 에너지 효율성이 있고 대규모로 도금할 수 있는 전착 공정에 사용하기에 적당한 전해질이 상기 산업에서 요구된다. 더우기, 용매내 낮은 금속 농도만을 요구하는 기재상에 금속을 부착하는 방법이 요구되며, 경제적인 관점에서 개선되며, 공정을 더 잘 제어할 수 있다.
- <10> 또한, 기재상에 금속을 전착하는 방법이 요구되며, 여기서 이온성 액체는 전해질로서 사용되며, 이온성 액체는 양호한 전기 전도성을 가지며, 만족스러운 전기화학적 안정성 범위를 가지며, 기재상에 만족스럽게 부착시킬 금속 염의 충분한 양을 용해시킬 수 있다.
- <11> 마지막으로, 전기화학적 방법을 사용하여 특정 금속을 부착시키는 더욱 적당한 방법을 요구하며, 상기 물질은 당분야에 공지된 방법을 사용하여 부착되며, 상당한 건강 및 환경적 위험을 일으킨다. 알루미늄 및 티타늄은 수용액으로부터 부착될 수 없고 비(非)수성 유기 전해질로부터 부착될 수 있는 금속의 예이다. 이러한 유기 배스(bath)는 폭발이나 화재의 위험이 존재하기 때문에, 더욱 허용가능한 용매내 상기 금속의 전착이 매우 유익하다. 또한, 본 산업적 크로뮴 부착 방법은 크롬산에 기초하며, 높은 발암성 크로뮴(VI)을 포함한다(예를들면, Modern Electroplating by F.A. Lowenheim, 1942 또는 Electroplating Engineering Handbook by L.J. Durney, 1996 참조). 또한, 종래의 크로뮴 도금 배스는 강산의 사용을 요구하므로 중대한 폐기 문제를 가지며, 본 발명의 화합물의 사용으로 상기 폐기의 어려움을 최소화하거나 또는 제거할 수 있다.

발명의 상세한 설명

- <12> 본 발명은 기재상에 금속을 전기도금 또는 전기연마하는 방법을 제공하며, $N^+R_1R_2R_3R_4 X^-$ 및 $N^+R_5R_6R_7R_8 Y^-$ 의 기로부터 선택된 이온성 액체가 전해질로서 사용되며, 이온성 액체에 첨가된 금속 염이 금속 공급원으로 사용되거나 또는 금속 애노드(anode)가 금속 공급원으로서 사용되며, R_1 내지 R_8 중 어느 하나는 독립적으로 수소, 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 아랄킬기를 나타내며, 상기는 OH, Cl, Br, F, I, 페닐, NH_2 , CN, NO_2 , $COOR_9$, CHO, COR_9 또는 OR_9 로부터 선택된 기로 치환될 수 있고, R_5 내지 R_8 중 1 이상은 지방 알킬 사슬이며, R_5 내지 R_8 중 1 이상은 (폴리)옥시알킬렌기이며, 여기서 알킬렌은 C_1 내지 C_4 알킬렌이며, 옥시알킬렌 유닛의 전체 수는 1 내지 50개의 옥시알킬렌 유닛이며, R_1 내지 R_8 중 1 이상은 C_1 내지 C_4 알킬 사슬이고, R_9 는 알킬 또는 시클로알킬기이며, X^- 는 N-아실 설포닐이미드 음이온($-CO-N^--SO_2-$) 관능기를 갖는 음이온이고, Y^- 는 할로게나이드 음이온, 카르복실레이트 음이온, 설페이트(유기 및 무기 설페이트), 설포네이트, 카르보네이트, 니트레이트, 니트라이트, 티오시아네이트, 히드록시드, 또는 설포닐이미드 음이온과 같은 $N^+R_5R_6R_7R_8$ 암모늄 양이온과 상용성이 있는 음이온이며; 바람직하게는 Cl^- , Br^- 또는 $CH_3SO_4^-$ 이다.
- <13> 하나의 실시양태에서, Y^- 는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- 의 그룹; $R_{10}COO^-$ 음이온의 그룹(여기서, R_{10} 은 수소, C_1 - C_{22} 알킬, 알케닐 또는 방향족기일 수 있음); $R_{11}SO_4^-$ 음이온의 그룹(여기서, R_{11} 은 존재하지 않을 수 있으며, 양이온이 2개인 경우 수소, C_1 - C_{22} 알킬, 알케닐, 또는 방향족기일 수 있음); $R_{12}SO_3^-$ 음이온의 그룹(여기서, R_{12} 는 존재하지 않을

수 있으며, 이 경우 양이온은 2가 양이온, 수소, C₁-C₂₂ 알킬, 알케닐 또는 방향족기임); R₁₃CO₃⁻ 음이온의 그룹 (여기서, R₁₃은 존재하지 않을 수 있으며, 이 경우 양이온은 2가 양이온, 수소, C₁-C₂₂ 알킬, 알케닐 또는 방향족기임); 및 R₁₄-N⁻-SO₂-R₁₅ 음이온의 그룹(여기서, R₁₄ 및/또는 R₁₅는 독립적으로 수소, C₁-C₂₂ 알킬, 알케닐 또는 방향족기일 수 있으며, R₁₄는 카르보닐기에 의해 질소 원자에 연결될 수 있음)으로부터 선택된다.

- <14> 지방 알킬 사슬은 포화 및/또는 불포화 사슬을 포함하는 것을 의미하며, 8-22개의 탄소 원자; 바람직하게는 10-22개의 탄소 원자, 가장 바람직하게는 12-20개의 탄소 원자를 포함한다.
- <15> 하나의 실시양태에서, N⁺R₅R₆R₇R₈ Y⁻ 이온성 액체는 이온성 액체 100 gr당 I₂ 1 g 이상, 바람직하게는 2 g 이상, 더 바람직하게는 3 g 이상, 가장 바람직하게는 5 g 이상의 요오드가(iodine value)를 갖는다. 상기 요오드가는 통상 이온성 액체 100 gr당 I₂ 210 g 이하이다.
- <16> 바람직한 실시양태에서, X⁻는 감미료(sweetener)로서 알려져 있는 화합물에 기초한다. 또다른 바람직한 실시양태에서, N⁺R₁R₂R₃R₄는 아민이며, 여기서 R₁ 내지 R₄는 수소 또는 알킬 또는 시클로알킬이며, 선택적으로 OH 또는 C1로 치환되며; 더 바람직하게, 이의 3 이상은 알킬, 더 바람직하게는 C₁ 내지 C₄ 알킬이다.
- <17> 바람직한 실시양태에서, 이온성 액체는 콜린 사카리네이트, 콜린 아세실과메이트, 헥사데실트리메틸 암모늄 클로라이드, 옥타데실트리메틸 암모늄 클로라이드, 코코트리메틸 암모늄 클로라이드, 탈로우 트리메틸 암모늄 클로라이드, 수소화 탈로우트리메틸 암모늄 클로라이드, 수소화 팜트리메틸 암모늄 클로라이드, 올레일트리메틸 암모늄 클로라이드, 소야트리메틸 암모늄 클로라이드, 코코벤질디메틸 암모늄 클로라이드, C12-16-알킬벤질디메틸 암모늄 클로라이드, 수소화 탈로우벤질디메틸 암모늄 클로라이드, 디옥틸디메틸 암모늄 클로라이드, 디데실디메틸 암모늄 클로라이드, 디코코디메틸 암모늄 니트레이트, 디코코디메틸 암모늄 클로라이드, 디(수소화 탈로우)디메틸 암모늄 클로라이드, 디(수소화 탈로우)벤질메틸 암모늄 클로라이드, 디탈로우디메틸 암모늄 클로라이드, 디옥타데실디메틸 암모늄 클로라이드, 수소화 탈로우(2-에틸헥실)디메틸 암모늄 클로라이드, 수소화 탈로우(2-에틸헥실)디메틸 암모늄 메틸설페이트, 트리헥사데실메틸 암모늄 클로라이드, 옥타데실메틸비스(2-히드록시에틸) 암모늄 클로라이드, 코코비스(2-히드록시에틸)메틸 암모늄 니트레이트, 코코비스(2-히드록시에틸)메틸 암모늄 클로라이드, 코코비스(2-히드록시에틸)벤질 암모늄 클로라이드, 올레일비스(2-히드록시에틸)메틸 암모늄 클로라이드, 코코[폴리옥시에틸렌(15)]메틸 암모늄 클로라이드, 코코[폴리옥시에틸렌(15)]메틸 암모늄 메틸설페이트, 코코[폴리옥시에틸렌(17)]메틸 암모늄 클로라이드, 옥타데실[폴리옥시에틸렌(15)]메틸 암모늄 클로라이드, 수소화 탈로우[폴리옥시에틸렌(15)]메틸 암모늄 클로라이드, 트리스(2-히드록시에틸)탈로우 암모늄 아세테이트, 탈로우-1,3-프로판 펜타메틸 디암모늄 디클로라이드 중 어느 하나로부터 선택된다.
- <18> US 4,849,438에서는 콜린 사카리네이트, 콜린 사카리네이트를 제조하는 방법, 및 진균 및 박테리아로부터 식물을 보호하기 위해 사용되는 콜린 사카리네이트의 용도를 기술하고 있다. 제조 실시예 1의 콜린 사카리네이트 반응 생성물은 먼저 오일 물질이며, 이후에는 콜린 사카리네이트 1mol 당 0.3 mol의 H₂O가 존재하기 때문에 결정 형태이다. 제조 실시예 3에서, 콜린 사카리네이트는 콜린 클로라이드와 소듐 사카리네이트의 반응에 의해서 제조된다. 콜린 사카리네이트는 이온성 액체인 것은 알 수 없지만, 실시예 3에서 이온성 액체인 것으로 이해된다.
- <19> E.B. Carter 등의 Chemical Communications 2004, (6), 630-631에서는 사카리네이트 및 아세실과메이트 음이온 및 4차 암모늄 양이온, 가령 트리에틸메틸 암모늄 또는 이미다졸륨 양이온의 이온성 액체를 기술하고 있다.
- <20> J. Tang 등의 Polymer 46 (2005), pp. 12460-12467에서는 도데실트리메틸 암모늄계 이온성 액체 및 이의 CO₂ 수착(sorption)이 기술되어 있다.
- <21> 그러나, 상기 문헌에서는 기재상에 금속을 전착시키는 방법에 사용되는 N-아실 설포닐 이미드계 또는 지방 알킬계 이온성 액체의 적합성을 개시 또는 제시한 것은 없다.
- <22> 형성된 상기에 개시된 이온성 액체는 가능한 식품 등급으로 안전하며, 상기는 상대적으로 낮은 농도의 금속 염을 포함하기 때문에 전착 또는 전기연마 방법에서 용매로서 적용될 수 있다. 한편, 금속 염 농도 범위는 넓으며, 또는 즉 본 발명에 따른 기재상에 금속을 전착시키는 방법은 비교적 적은 금속 염 농도의 넓은 범위에 걸쳐

제어가능하다. 본 발명에 따른 방법으로부터 기인된 도금된 기재는 전해질로서 다른 이온성 액체를 사용하는 당분야의 방법과 비교하여 개선된 외관(appearance)을 갖는다. 전착 방법에서 전해질로서 당분야에 기술된 이온성 액체의 일부를 사용하는 경우, 특히 본 발명의 명세서에 명시된 바람직한 양으로 금속이 사용되지 않는 경우 기재상에 부착된 금속 층을 수득할 수 없다.

- <23> 본 발명에 따른 방법에 사용하는 상기에 기술된 이온성 액체는 염들의 간단한 반응, 예를 들면 콜린 클로라이드 및 소듐 사카리네이트(아세실과메이트)의 복분해 반응(metathesis reaction)에 의해서 제조되어 콜린 사카리네이트(아세실과메이트) 이온성 액체를 형성할 수 있다.
- <24> 또한, 계면활성제 및 유동 변형제로서 사용되는 시판용 화합물에 기초하여 제조된 이온성 액체, 가령 수소화 탈로우 메틸 [폴리옥시에틸렌(15)] 암모늄 클로라이드, 코코알킬메틸 [폴리옥시에틸렌(15)] 암모늄 클로라이드, 코코알킬메틸 [폴리옥시에틸렌(15)] 암모늄 메틸설페이트, 옥타데실메틸 [폴리옥시에틸렌(15)] 암모늄 클로라이드 및 디(수소화 탈로우) 디메틸 암모늄 클로라이드는 본 발명에 따른 방법에 사용하기에 적당한 것이 발견되었다.
- <25> 바람직한 실시양태에서, 용해된 염 또는 금속 애노드로부터 나오는 이온성 액체의 암모늄 양이온 대 금속 염의 금속 양이온의 몰비는 1,000:1 내지 3:1 사이이다. 더 바람직하게는 이온성 액체의 암모늄 양이온 대 금속 염의 금속 양이온의 몰비는 500:1 내지 5:1 사이이며, 가장 바람직하게는 100:1 내지 7:1 사이이며, 상기는 고품질의 금속 층, 이온성 액체내 금속의 우수한 용해도, 및 공정 비용과 도금된 기재 제품의 외관 사이의 양호한 균형을 제공한다.
- <26> 본 발명에 따른 또다른 바람직한 전착 방법에서, 금속들, 크로뮴, 알루미늄, 티타늄, 아연 또는 구리 중 하나가 부착되며; 더 바람직하게는 크로뮴 또는 알루미늄이 부착되며, 가장 바람직하게는 크로뮴이 부착된다.
- <27> 전착은 90 °C 이하의 온도, 더 바람직하게는 실온에서 개방된 전착 용기에서 실시되는 것이 바람직하지만, 그러나 전착은 상기 조건에 제한되지 않는다. 금속 애노드가 사용되는 실시양태에서, 애노드는 금속 조각(piece), 덩어리(chunk), 칩(chip), 또는 당분야의 통상의 지식을 가진 사람에게 공지된 적당한 형태일 수 있다.
- <28> 본 발명에 따른 이온성 화합물은 전기연마에서 적용을 발견하였다. 예를 들면, 스테인레스 스틸은 본 발명에 따른 화합물을 사용하여 연마될 수 있다. 스테인레스 스틸은 전기연마에 있어서 대규모의 상업적 적용을 형성하며, 전통적으로 연마 베스는 진한 황산 및 인산계 혼합물을 포함한다. 상기는 매우 독성이며 부식성이 강하여 사용된 고전류 밀도에 의해 막대한 기체 발생의 결과로서 전기 연마 동안 독성이고 부식성의 "미스트(mist)"를 형성하는 경향이 있다. 본 발명에 따른 바람직한 전기연마 방법의 주된 잇점은 종래 방법과 비교하여 좀 더 환경 친화적이라는 것이다. 제공된 추가의 잇점은 실온에서 실시될 수 있으며, 더 적은 전력을 소비하면서 작용할 수 있으며, 종래 기술과 비교하여 번쩍이는 반사 피니쉬(bright reflective finishes)를 제공한다. 본 발명에 따른 물질의 추가의 잇점은 전해질 베스에 사용되는 경우 특히 도금 베스 또는 전기연마 베스에 사용되는 경우, 종래에 사용되는 산성 베스와 비교하여 수소 발생이 상당히 감소된다. 상기는 다수의 중요한 결과를 갖는다. 먼저, 매우 높은 전류 효율(current efficiency)을 나타낸다. 90% 이상의 전류 효율은 우호적인 상황에서 수득될 수 있다. 또한, 감소된 수소 발생은 안전성 관점에서 유익하며, 전기화학 공정 중에 기재 물질에서 발생하는 수소의 양을 크게 감소시킨다. 또한, 종래 방법에 의해서 제조된 전기도금과 비교하여 도금된 물질에서 개선된 표면 피니쉬를 가지며, 미세-크래킹(micro-cracking)이 크게 감소된다. 이는 코팅에서 부식 저항성이 향상되고/되거나 종래 코팅에서 부식 저항성과 비교하여 더 얇은 코팅을 사용할 수 있으므로, 제조 비용이 더 저렴해지고, 원료의 소비가 적어지며, 환경 친화적이 된다.

실시예

- <29> 제조 실시예 A - 반건조 콜린 사카리네이트 이온성 액체의 제조
- <30> 1,080 g의 소듐 사카리네이트 히드레이트(99%, Acros제)가 732 g의 고체 콜린 클로라이드(99%, Acros제)와 용매로서 6 l의 아세톤을 사용하여 혼합된다. 8시간동안 교반한 이후에, 이온 교환 반응이 일어나며, 형성된 현탁액이 여과된다. 상기 여과액은 약 60 °C의 온도 및 약 40 mbar의 최소 압력에서 Rotavap에서 용매의 추가의 증발이 관찰되지 않을 때까지 증발시킨다. 남아있는 생성물은 액체이며, 원소 화학적 조성 분석(클로라이드, 나트륨 및 황 농도)에 의해서 콜린 사카리네이트인 것이 확인되었다.
- <31> 제조 실시예 B - 건조 콜린 사카리네이트 이온성 액체의 제조
- <32> 소듐 사카리네이트 히드레이트(99%, Acros제)가 120 °C의 온도에서 질량의 추가적 감소가 관찰되지 않을 때까지

건조시켜서 존재하는 물을 제거한다. 건조 소듐 사카리네이트가 콜린 클로라이드(99%, Acros제)와 1:1 몰비로 용매로서 아세톤을 사용하여 혼합한다. 8시간 동안 교반한 이후에, 이온 교환 반응이 일어나고, 형성된 현탁액이 여과된다. 상기 여과액은 약 85 °C의 온도 및 약 40 mbar의 최소 압력에서 Rotavap에서 용매의 추가의 증발이 관찰되지 않을 때까지 증발시킨다. 남아있는 생성물은 액체이며, 원소 화학적 조성 분석(클로라이드, 나트륨 및 황 농도, 및 물 농도)에 의해서 건조 콜린 사카리네이트인 것이 확인되었다.

- <33> 실시예 1 - 반건조 콜린 사카리네이트에서 브래스(brass)상에 구리의 전기도금
- <34> 약 2 중량%의 물을 포함하는 준비된 콜린 사카리네이트 이온성 액체에, 구리(II) 클로라이드 디히드레이트 염을 충전하고, 상기 혼합물은 고체 염이 용해될 때까지 교반된다. 제조된 용액에서 구리의 농도는 약 11 g/kg이며, 반면에 아민 염 대 구리-히드레이트 염의 몰비는 21:1이다.
- <35> 약 250 ml의 용액을 애노드측에 65 mm 길이 및 캐소드측에 102 mm 길이를 갖는 전기 가열 장치, 48 mm의 최단거리의 애노드-캐소드 거리, 127mm 최장거리의 애노드-캐소드 거리 및 65 mm 깊이의 홀 셀(Hull cell)에 넣는다. 상기 셀은 70-80 °C의 온도로 가열한다. 상기 액체는 중심위치에서 상부에 도입된 임펠러를 사용하여 교반된다.
- <36> 백금도금된 티타늄 플레이트가 애노드로 도입되고 DC 전원의 포지티브 단자에 연결되며, 반면에 브래스 플레이트는 캐소드(기재)로서 사용되고 네가티브 단자에 연결된다. 상기 배스로 도입되기 이전에, 기재 플레이트는 상업적 연마 분말(commercial scouring powder)로 세척하고, 탈염수, 아세톤 및 에탄올, 마지막으로 4M-HCl 수용액으로 세정한다. 상기 두 플레이트들을 연결하고 상기 셀로 도입하며, 전압 차이는 30V로 설정한다. 전류 흐름(current flow)이 일련으로 연결된 계량장치에서 모니터된다.
- <37> 전기도금 1.5 시간 후에, 캐소드는 전원으로부터 분리하고 셀로부터 꺼낸다. 상기 플레이트를 물과 아세톤으로 세척한 후 건조시킨다. 전기도금 중에 이온성 액체내 잠겨져 있는 플레이트의 일부에서, 오렌지색/갈색 구리-부착된 층이 관찰된다. 상기 층의 두께는 캐소드의 상이한 위치에서 전류 밀도의 차이에 의해서 플레이트의 한 면으로부터 다른 면으로 감소된다.
- <38> 실시예 2 - 습식 콜린 사카리네이트에서 카본 스틸상에 Cr(III) 염으로부터 크로뮴의 전기도금
- <39> 약 7 중량%의 물을 함유하는 준비된 콜린 사카리네이트 이온성 액체로, 크로뮴(III) 클로라이드 헥사히드레이트 염이 충전되고, 상기 혼합물은 고체 염이 용해될 때까지 교반한다. 크로뮴 염에 대한 아민 염의 비율을 증가시키고 동시에 크로뮴 염의 용해도를 향상시키기위해서, 콜린 클로라이드가 첨가된다. 상기 제조된 용액에서, 크로뮴(III)의 농도는 약 20 g/kg이며, 반면에 아민염 대 크로뮴 히드레이트 염의 몰비는 9:1이다.
- <40> 약 250 ml의 용액을 실시예 1에 기술된 홀 셀로 넣는다. 상기 셀을 70-80 °C의 온도로 가열한다. 상기 액체를 중심 위치한 상부 도입된 임펠러를 사용하여 교반한다.
- <41> 백금도금된 티타늄 플레이트가 애노드로 도입되고 DC 전원의 포지티브 단자에 연결되며, 반면에 카본 스틸은 캐소드(기재)로서 사용되고 네가티브 단자에 연결된다. 상기 배스로 도입되기 이전에, 기재 플레이트는 상업적 연마 분말로 세척하고, 탈염수, 아세톤 및 에탄올, 마지막으로 4M-HCl 수용액으로 세정한다. 상기 두 플레이트들을 연결하고 상기 셀로 도입하며, 전압 차이는 30V로 설정한다. 전류 흐름이 일련으로 연결된 계량장치에서 모니터된다.
- <42> 전기도금 5 시간 후에, 캐소드는 전원으로부터 분리하고 셀로부터 꺼낸다. 상기 플레이트를 물과 아세톤으로 세척한 후 건조시킨다. 전기도금 중에 이온성 액체내 잠겨져 있는 플레이트의 일부에, 밝은 갈색(메탈 색상)-부착된 층이 관찰된다. 상기 층의 두께는 캐소드의 상이한 위치에서 전류 밀도의 차이에 의해서 플레이트의 한 면으로부터 다른 면으로 감소되며, 하나의 측면에서 볼 수 있는 층을 갖지 않는다. 상기 플레이트의 화학적 조성은 X-선 분산과 조합된 주사전자 현미경으로 분석된다(SEM/EDX).
- <43> 상기 분석은 기재의 잠겨진 부분에서 크로뮴의 존재를 확인하며(도 1a), 반면에 잠겨지지 않은 표면에서는 크로뮴이 발견되지 않았다(도 1b).
- <44> 실시예 3 - 반건조 콜린 사카리네이트에서 카본 스틸상에 Cr(III) 염으로부터 크로뮴의 전기도금
- <45> 약 2 중량%의 물을 함유하는 준비된 콜린 사카리네이트 이온성 액체로, 크로뮴(III) 클로라이드 헥사히드레이트 염이 충전되고, 상기 혼합물은 고체 염이 용해될 때까지 교반한다. 상기 제조된 용액에서, 크로뮴(III)의 농도는 약 12 g/kg이며, 반면에 아민염 대 크로뮴 히드레이트 염의 몰비는 13:1이다.

- <46> 약 250 ml의 용액을 실시예 1에 기술된 홀 셀로 넣는다. 상기 셀을 70-80 °C의 온도로 가열한다. 상기 액체를 중심 위치한 상부 도입된 임펠러를 사용하여 교반한다.
- <47> 백금도금된 티타늄 플레이트가 애노드로 도입되고 DC 전원의 포지티브 단자에 연결되며, 반면에 카본 스틸은 캐소드(기재)로서 사용되고 네가티브 단자에 연결된다. 상기 배스로 도입되기 이전에, 기재 플레이트는 상업적 연마 분말로 세척하고, 탈염수, 아세톤 및 에탄올, 마지막으로 4M-HCl 수용액으로 세정한다. 상기 두 플레이트들을 연결하고 상기 셀로 도입하며, 전압 차이는 30V로 설정한다. 전류 흐름이 일련으로 연결된 계량장치에서 모니터된다.
- <48> 전기도금 5 시간 후에, 캐소드는 전원으로부터 분리하고 셀로부터 꺼낸다. 상기 플레이트를 물과 아세톤으로 세척한 후 건조시킨다. X-선 분산과 조합된 주사전자 현미경(SEM/EDX)에 의한 화학적 분석은 매우 얇게 부착된 층의 존재를 나타낸다.
- <49> 비교 실시예 4 - 크로뮴(III) 클로라이드 헥사히드레이트 및 콜린 클로라이드의 2:1 몰비의 공유 혼합물에서 카본 스틸상에 Cr(III) 염으로부터 크로뮴의 전기도금
- <50> 크로뮴(III) 클로라이드 헥사히드레이트 및 콜린 클로라이드가 2:1 몰비로 혼합된다. 상기 고체 혼합물을 약 120 °C의 온도에서 오븐에서 수시간동안 가열한다. 상기 혼합물은 더 이상 고체가 관찰되지 않을 때까지 가끔 진탕한다. 어두운 녹색의 액체 생성물을 실온으로 냉각시킨다.
- <51> 실시예 2를 반복하지만, 실시예 2에서 사용된 용액 대신에 크로뮴(III) 클로라이드 헥사히드레이트 및 콜린 클로라이드의 2:1 몰비의 준비된 공유 혼합물을 사용한다.
- <52> 도 2에서, 실시예 2 및 비교 실시예 4의 기재의 외관을 도시하였다. 본 발명에 따른 방법은 도금된 기재의 가시적 외관이 개선되는 것이 분명하게 입증되었다.(어두운 매트 부착물 대신에 반짝이는 금속성 색상).
- <53> 실시예 5 - 코코알킬메틸 [폴리옥시에틸렌(15)] 암모늄 클로라이드에서 카본 스틸상에 CrCl₃ 헥사히드레이트 염으로부터 크로뮴의 전기도금
- <54> 크로뮴(III) 클로라이드 헥사히드레이트 염을 0.2 중량%의 물을 포함하는 코코알킬메틸[폴리옥시에틸렌(15)] 암모늄 클로라이드 이온성 액체에 첨가하고, 상기 혼합물을 약 50 °C의 온도에서 고체 염이 용해될 때까지 교반한다. 상기 제조된 용액에서, 크로뮴(III) 클로라이드 헥사히드레이트의 농도는 75 g/kg이다.
- <55> 약 250 ml의 용액을 실시예 1에 기술된 홀 셀로 넣는다. 상기 셀을 70-80 °C의 온도로 가열한다.
- <56> 백금도금된 티타늄 플레이트가 애노드로 도입되고 DC 전원의 포지티브 단자에 연결되며, 반면에 카본 스틸은 캐소드(기재)로서 사용되고 네가티브 단자에 연결된다. 상기 배스로 도입되기 이전에, 기재 플레이트는 상업적 연마 분말로 세척하고, 탈염수, 아세톤 및 에탄올, 마지막으로 4M-HCl 수용액으로 세정한다. 상기 두 플레이트들을 연결하고 상기 셀로 도입하며, 전압 차이는 30V로 설정한다. 상기 액체는 중심 위치에서 상부-도입된 임펠러를 사용하여 교반한다. 전극들 사이의 전류 흐름은 일련으로 연결된 계량장치에서 모니터된다.
- <57> 전기도금 18 시간 후에, 캐소드는 전원으로부터 분리하고 셀로부터 꺼낸다. 상기 플레이트를 물과 아세톤으로 세척한 후 건조시킨다. 기재의 X-선 분산과 조합된 주사전자 현미경(SEM/EDX)에 의한 화학적 분석이 실시된다. 플레이트의 잠겨진 부분 및 플레이트의 잠겨지지 않은 부분이 분석된다. 잠겨지지 않은 부분에서 철, 카본 및 산소가 발견되는 반면에, 잠겨진 부분에서는 크로뮴, 철, 카본 및 산소를 포함하며, 이는 기재상에 크로뮴의 부착을 확인하였다. 상기에 추가로, 금속 층에 의한 플레이트의 잠겨진 부분의 피복(coverage)이 육안으로 관찰될 수 있다.
- <58> 실시예 6 - 코코알킬메틸 [폴리옥시에틸렌(15)] 암모늄 클로라이드에서 카본 스틸상에 크로뮴의 공급원으로서 CrCl₂를 사용하여 크로뮴의 전기도금
- <59> 건조 크로뮴(II) 클로라이드를 0.2 중량%의 물을 포함하는 코코알킬메틸[폴리옥시에틸렌(15)] 암모늄 클로라이드 이온성 액체에 첨가하고, 상기 혼합물을 약 50 °C의 온도에서 고체 염이 용해될 때까지 교반한다. 상기 제조된 용액에서, 크로뮴(II) 클로라이드의 농도는 30 g/kg이다.
- <60> 약 250 ml의 용액을 실시예 1에 기술된 홀 셀로 넣는다. 상기 셀을 70-80 °C의 온도로 가열한다.
- <61> 백금도금된 티타늄 플레이트가 애노드로 도입되고 DC 전원의 포지티브 단자에 연결되며, 반면에 카본 스틸은 캐소드(기재)로서 사용되고 네가티브 단자에 연결된다. 상기 배스로 도입되기 이전에, 기재 플레이트는 상업적

연마 분말로 세척하고, 탈염수, 아세톤 및 에탄올, 마지막으로 4M-HCl 수용액으로 세정한다. 상기 두 플레이트들을 연결하고 상기 셀로 도입하며, 전압 차이는 30V로 설정한다. 상기 액체는 중심 위치에서 상부-도입된 임펠러를 사용하여 교반한다. 전극들 사이의 전류 흐름은 일련으로 연결된 계량장치에서 모니터된다.

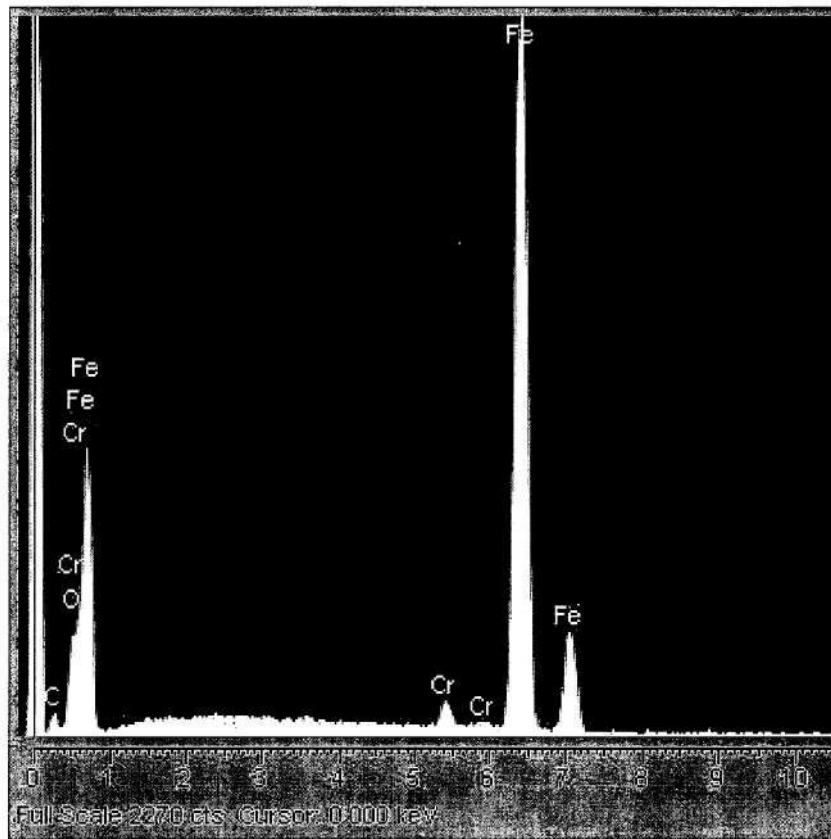
- <62> 전기도금 18 시간 후에, 캐소드는 전원으로부터 분리하고 셀로부터 꺼낸다. 상기 플레이트를 물과 아세톤으로 세척한 후 건조시킨다. 전기도금 중에 이온성 액체에 잠겨진 플레이트의 일부에서, 밝은 청회색 금속 부착된 층이 면적의 95% 이상을 피복하는 것으로 관찰된다. 기재의 X-선 분산과 조합된 주사전자 현미경(SEM/EDX)에 의한 화학적 분석이 실시된다. 플레이트의 잠겨진 부분 및 플레이트의 잠겨지지 않은 부분이 분석된다. 잠겨지지 않은 부분에서 철, 카본 및 산소가 발견되는 반면에, 잠겨진 부분에서는 크로뮴, 철, 및 카본을 포함하며, 이는 기재상에 크로뮴의 부착을 확인하였다.
- <63> 실시예 7 - 습식 코코알킬메틸 [폴리옥시에틸렌(15)] 암모늄 메틸설페이트에서 카본 스틸상에 크로뮴 공급원으로서 CrCl₃ 헥사히드레이트를 사용하여 크로뮴의 전기도금
- <64> 크로뮴(III) 클로라이드 헥사히드레이트를 10 중량%의 물이 크로뮴 염의 첨가 이전에 도입된 코코알킬메틸[폴리옥시에틸렌(15)] 암모늄 메틸설페이트 이온성 액체로 충전한다. 상기 혼합물을 약 50 °C의 온도에서 고체 염이 용해될 때까지 교반한다. 상기 제조된 용액에서, 크로뮴(III) 클로라이드 헥사히드레이트의 농도는 74 g/kg이다.
- <65> 약 250 ml의 용액을 실시예 1에 기술된 홀 셀로 넣는다. 상기 셀을 70-80 °C의 온도로 가열한다.
- <66> 백금도금된 티타늄 플레이트가 애노드로 도입되고 DC 전원의 포지티브 단자에 연결되며, 반면에 카본 스틸은 캐소드(기재)로서 사용되고 네가티브 단자에 연결된다. 상기 배스로 도입되기 이전에, 기재 플레이트는 상업적 연마 분말로 세척하고, 탈염수, 아세톤 및 에탄올, 마지막으로 4M-HCl 수용액으로 세정한다. 상기 두 플레이트들을 연결하고 상기 셀로 도입하며, 전압 차이는 30V로 설정한다. 상기 액체는 중심 위치에서 상부-도입된 임펠러를 사용하여 교반한다. 전극들 사이의 전류 흐름은 일련으로 연결된 계량장치에서 모니터된다.
- <67> 전기도금 5 시간 후에, 캐소드는 전원으로부터 분리하고 셀로부터 꺼낸다. 상기 플레이트를 물과 아세톤으로 세척한 후 건조시킨다. 기재의 X-선 분산과 조합된 주사전자 현미경(SEM/EDX)에 의한 화학적 분석이 실시된다. 플레이트의 잠겨진 부분 및 플레이트의 잠겨지지 않은 부분이 분석된다. 잠겨지지 않은 부분에서 철, 카본 및 산소가 발견되는 반면에, 잠겨진 부분에서는 크로뮴, 철, 카본 및 산소를 포함하며, 이는 기재상에 크로뮴의 부착을 확인하였다.
- <68> 실시예 8 - 코코알킬메틸 [폴리옥시에틸렌(15)] 암모늄 클로라이드에서 카본 스틸상에 크로뮴 공급원으로서 크로뮴(III) 아세틸아세토네이트를 사용한 크로뮴의 전기도금
- <69> 크로뮴(III) 아세틸아세토네이트(97%, Acros 제)를 0.2 중량%의 물을 포함하는 코코알킬메틸[폴리옥시에틸렌(15)] 암모늄 클로라이드 이온성 액체에 첨가하고, 상기 혼합물을 약 50 °C의 온도에서 고체 염이 용해될 때까지 교반한다. 상기 제조된 용액에서, 크로뮴(III) 아세틸아세토네이트의 농도는 10 g/kg이다.
- <70> 약 250 ml의 용액을 실시예 1에 기술된 홀 셀로 넣는다. 상기 셀을 70-80 °C의 온도로 가열한다.
- <71> 백금도금된 티타늄 플레이트가 애노드로 도입되고 DC 전원의 포지티브 단자에 연결되며, 반면에 카본 스틸은 캐소드(기재)로서 사용되고 네가티브 단자에 연결된다. 상기 배스로 도입되기 이전에, 기재 플레이트는 상업적 연마 분말로 세척하고, 탈염수, 아세톤 및 에탄올, 마지막으로 4M-HCl 수용액으로 세정한다. 상기 두 플레이트들을 연결하고 상기 셀로 도입하며, 전압 차이는 30V로 설정한다. 상기 액체는 중심 위치에서 상부-도입된 임펠러를 사용하여 교반한다. 전극들 사이의 전류 흐름은 일련으로 연결된 계량장치에서 모니터된다.
- <72> 전기도금 5 시간 후에, 캐소드는 전원으로부터 분리하고 셀로부터 꺼낸다. 상기 플레이트를 물과 아세톤으로 세척한 후 건조시킨다. 기재의 X-선 분산과 조합된 주사전자 현미경(SEM/EDX)에 의한 화학적 분석이 실시된다. 플레이트의 잠겨진 부분 및 플레이트의 잠겨지지 않은 부분이 분석된다. 잠겨지지 않은 부분에서 철, 카본 및 산소가 발견되는 반면에, 잠겨진 부분에서는 크로뮴, 철, 카본 및 산소를 포함하며, 이는 기재상에 크로뮴의 부착을 확인하였다.
- <73> 실시예 9 - 코코알킬메틸 [폴리옥시에틸렌(15)] 암모늄 클로라이드에서 카본 스틸상에 크로뮴 공급원으로서 크로뮴 애노드(크로뮴 금속 칩)를 사용하여 크로뮴의 전기도금
- <74> 0.2 중량%의 물을 포함하는 코코알킬메틸[폴리옥시에틸렌(15)] 암모늄 클로라이드 이온성 액체 약 250 ml를 실

시에 1에 기술된 홀 셀로 넣는다. 상기 셀을 70-80 °C의 온도로 가열한다.

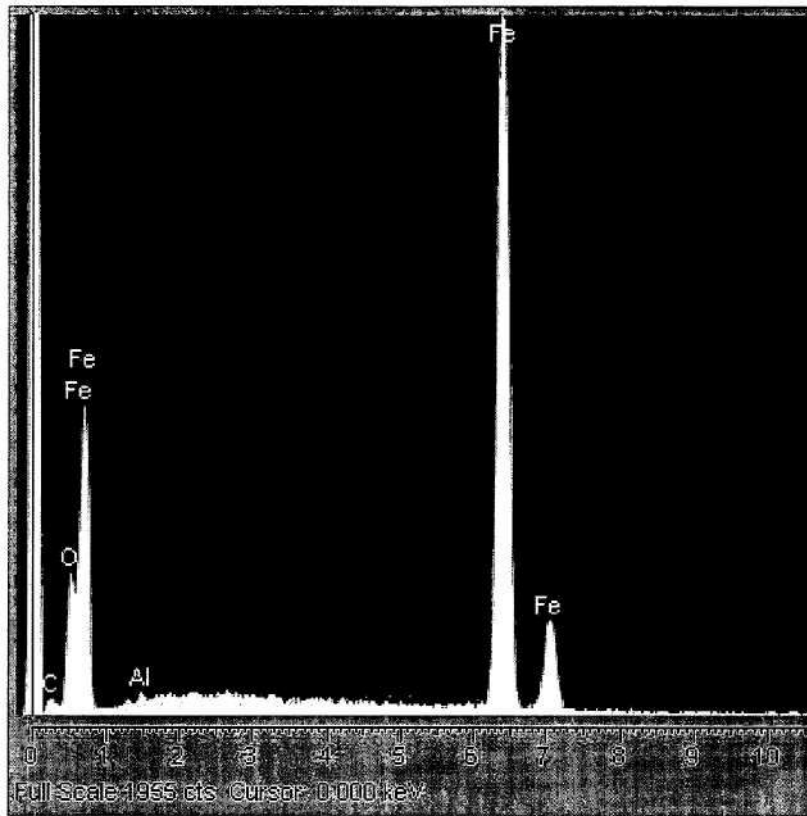
- <75> 2 mm 두께의 크로뮴 금속 칩을 티타늄 바스켓에 넣는다. 상기 바스켓은 애노드로서 도입되고 DC 전원의 포지티브 단자에 연결되며, 반면에 카본 스틸은 캐소드(기재)로서 사용되고 네가티브 단자에 연결된다. 상기 배스로 도입되기 이전에, 기재 플레이트는 상업적 연마 분말로 세척하고, 탈염수, 아세톤 및 에탄올, 마지막으로 4M-HCl 수용액으로 세정한다. 상기 두 플레이트들을 연결하고 상기 셀로 도입하며, 전압 차이는 30V로 설정한다. 상기 액체는 중심 위치에서 상부-도입된 임펠러를 사용하여 교반한다. 전극들 사이의 전류 흐름은 일련으로 연결된 계량장치에서 모니터된다.
- <76> 전기도금 5 시간 후에, 캐소드는 전원으로부터 분리하고 셀로부터 꺼낸다. 상기 플레이트를 물과 아세톤으로 세척한 후 건조시킨다. 기재의 X-선 분산과 조합된 주사전자 현미경(SEM/EDX)에 의한 화학적 분석이 실시된다. 플레이트의 잠겨진 부분 및 플레이트의 잠겨지지 않은 부분이 분석된다. 잠겨지지 않은 부분에서 철, 카본 및 산소가 발견되는 반면에, 잠겨진 부분에서는 크로뮴, 철, 카본 및 산소를 포함하며, 이는 기재상에 크로뮴의 부착을 확인하였다.
- <77> 비교 실시예 10 - N-메틸-N-트리옥틸암모늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드에서 카본 스틸상에 CrCl₃ 헥사히드레이트 염으로부터 크로뮴의 전기도금
- <78> 실시예 5가 반복되지만, 실시예 5에서 사용된 코코알킬메틸 [폴리옥시에틸렌(15)] 암모늄 클로라이드 이온성 액체 대신에 N-메틸-N-트리옥틸암모늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드 이온성 액체(98%, Solvent Innovation 제)를 사용한다.
- <79> 전기도금 18 시간 후에, 캐소드는 전원으로부터 분리하고 셀로부터 꺼낸다. 상기 플레이트를 물과 아세톤으로 세척한 후 건조시킨다. 기재의 X-선 분산과 조합된 주사전자 현미경(SEM/EDX)에 의한 화학적 분석이 실시된다. 플레이트의 잠겨진 부분 및 플레이트의 잠겨지지 않은 부분이 분석된다. 크로뮴은 상기 플레이트의 부분에서 발견되지 않았다. 그러므로, 검출가능한 크로뮴 부착이 발생하지 않았다. 동일한 조건하에 적용된 동일한 크로뮴 공급원을 사용하여(실시예 5), 크로뮴 부착물은 코코알킬메틸 [폴리옥시에틸렌(15)] 암모늄 클로라이드 이온성 액체를 사용하는 경우 형성되며, 본 특허에 포함되며, 본 발명에 따른 방법의 잇점은 명확하게 입증되었다.
- <80> 비교 실시예 11 - N-메틸-N-트리옥틸암모늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드에서 카본 스틸상에 CrCl₂로부터 크로뮴의 전기도금
- <81> 실시예 6이 반복되지만, 실시예 6에서 사용된 코코알킬메틸 [폴리옥시에틸렌(15)] 암모늄 클로라이드 이온성 액체 대신에 N-메틸-N-트리옥틸암모늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드 이온성 액체(98%, Solvent Innovation 제)를 사용한다.
- <82> 전기도금 5 시간 후에, 캐소드는 전원으로부터 분리하고 셀로부터 꺼낸다. 상기 플레이트를 물과 아세톤으로 세척한 후 건조시킨다. 기재의 X-선 분산과 조합된 주사전자 현미경(SEM/EDX)에 의한 화학적 분석이 실시된다. 플레이트의 잠겨진 부분 및 플레이트의 잠겨지지 않은 부분이 분석된다. 크로뮴은 상기 플레이트의 부분에서 발견되지 않았다. 그러므로, 검출가능한 크로뮴 부착이 발생하지 않았다. 동일한 조건하에 적용된 동일한 크로뮴 공급원을 사용하여(실시예 6), 크로뮴 부착물은 코코알킬메틸 [폴리옥시에틸렌(15)] 암모늄 클로라이드 이온성 액체를 사용하는 경우 형성되며, 본 특허에 포함되며, 본 발명에 따른 방법의 잇점은 명확하게 입증되었다.

도면

도면1a



도면1b



도면2

