

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2024-46910

(P2024-46910A)

(43)公開日

令和6年4月5日(2024.4.5)

(51)Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 5 D 5/06 (2006.01)	C 2 5 D 5/06	4 K 0 2 4
C 2 5 D 5/30 (2006.01)	C 2 5 D 5/30	
C 2 5 D 17/00 (2006.01)	C 2 5 D 17/00	H

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁)

(21)出願番号 特願2022-152277(P2022-152277)

(22)出願日 令和4年9月26日(2022.9.26)

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(74)代理人 110002572

弁理士法人平木国際特許事務所

(72)発明者 西山 正明

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 佐藤 祐規

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 村井 盾哉

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

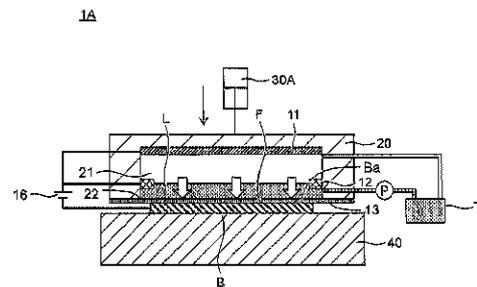
(54)【発明の名称】金属めっき皮膜の成膜方法及び成膜装置

(57)【要約】

【課題】均一な膜質の金属皮膜を安定してアルミニウム基材上に被覆することができる金属皮膜の成膜方法及びその成膜装置を提供する。

【解決手段】亜鉛下地層を有するアルミニウム基材上に金属皮膜を成膜する方法であって、陽極と陰極としての前記アルミニウム基材との間に固体電解質膜を配置し、前記陽極と前記固体電解質膜との間に前記アルミニウム基材上にめっきしようとする金属の金属イオンを含む溶液を配置し、前記陽極に電圧を印加しながら、前記固体電解質膜と前記アルミニウム基材との接触、並びに前記溶液の加圧及び当該加圧に伴う前記固体電解質膜を介する前記アルミニウム基材の加圧を行い、前記固体電解質膜の内部に含有された前記金属イオンを前記アルミニウム基材の亜鉛下地層上に析出させる前記方法に関する。

【選択図】図1B



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

亜鉛下地層を有するアルミニウム基材上に金属皮膜を成膜する方法であって、陽極と陰極としての前記アルミニウム基材との間に固体電解質膜を配置し、前記陽極と前記固体電解質膜との間に前記アルミニウム基材上にめっきしようとする金属の金属イオンを含む溶液を配置し、前記陽極に電圧を印加しながら、前記固体電解質膜と前記アルミニウム基材との接触、並びに前記溶液の加圧及び当該加圧に伴う前記固体電解質膜を介する前記アルミニウム基材の加圧を行い、前記固体電解質膜の内部に含有された前記金属イオンを前記アルミニウム基材の亜鉛下地層上に析出させる前記方法。

10

【請求項 2】

前記溶液が、ニッケルイオンを含む溶液である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

陽極と、前記陽極と並列に接続された予備陽極と、亜鉛下地層を有するアルミニウム基材である陰極と、前記陽極と前記陰極との間に配置された金属イオンを含む溶液を収容する溶液収容部と、前記溶液収容部内の前記溶液を加圧するための加圧部と、前記加圧部による前記溶液の加圧時に前記陰極表面とともに加圧される前記溶液収容部に備えられた固体電解質膜と、前記陽極及び/又は前記予備陽極と前記陰極との間に電圧を印加する電源部とを備える、金属皮膜の成膜装置であって、

20

前記予備陽極が、前記溶液収容部において、該溶液収容部に前記溶液が導入されてすぐに前記電源部と前記溶液と前記固体電解質膜と前記陰極と導通することができるような位置に配置されており、

前記成膜装置が、前記予備陽極に電圧を印加しながら前記溶液を導入することで、前記電源部と前記予備陽極と前記固体電解質膜と前記溶液と前記陰極との導通と同時に通電が起こり、前記金属イオンの金属皮膜を前記陰極上に成膜させるためのものである、前記成膜装置。

【請求項 4】

前記予備陽極が、前記溶液収容部の下方における前記固体電解質膜の直上に配置されている、請求項 3 に記載の成膜装置。

30

【請求項 5】

前記溶液が、ニッケルイオンを含む溶液である、請求項 3 又は 4 に記載の成膜装置。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、金属めっき皮膜（本明細書等では、単に「皮膜」、「金属皮膜」ともいう）の成膜方法及び装置に関する。

【背景技術】**【0002】**

従来、電子回路基板などを製造する際には、金属回路パターンを形成すべく、基板の表面に金属皮膜が成膜される。例えば、このような金属皮膜の成膜技術として、Si などの半導体基板の表面に、無電解めっき処理などのめっき処理により金属皮膜を成膜したり、スパッタリングなどの PVD 法により金属皮膜を成膜したりする成膜技術が提案されている。

40

【0003】

しかしながら、無電解めっき処理などのめっき処理を行った場合には、めっき処理後の水洗が必要であり、水洗された廃液を処理する必要がある。また、スパッタリングなどの PVD 法により基板表面に成膜を行った場合には、被覆された金属皮膜に内部応力が生じるため、膜厚を厚膜化するには制限があり、特に、スパッタリングの場合には、高真空化でしか、成膜できない場合があった。

50

【0004】

このような点を鑑みて、例えば、陽極と、陰極と、陽極と陰極との間に配置される固体電解質と、陽極と陰極との間に電圧を印加する電源部とを用いた、金属皮膜の成膜装置が提案されている。

【0005】

この装置では、陽極は、金属皮膜を構成する金属材料からなり、陽極と陰極に電源部により電圧を印加することにより、陽極の一部がイオン化し、金属イオンは、固体電解質を通過して、陰極側に配置された基板に析出し、基板表面に金属皮膜を被覆することができる。

【0006】

さらに、このような技術において陽極として不溶性陽極を使用することができるものとして、例えば、特許文献1には、陽極と陰極との間に固体電解質膜を配置し、該固体電解質膜を基板に接触させると共に、前記陰極を前記基板に導通させ、前記陽極と前記陰極との間に電圧を印加し、該固体電解質膜の内部に含有された金属イオンを前記陰極側に析出することにより、前記金属イオンの金属からなる金属皮膜を前記基板の表面に成膜する金属皮膜の成膜方法であって、前記陽極と前記固体電解質膜との間に前記金属イオンを含む溶液を配置すると共に、前記固体電解質膜を前記基板に接触させたときに、前記溶液を加圧することにより、該溶液の液圧で前記固体電解質膜を介して前記基板を加圧しながら、前記金属皮膜の成膜を行うことを特徴とする金属皮膜の成膜方法が開示されている。

【0007】

特許文献2には、陽極と、前記陽極と陰極となる基材との間に配置された固体電解質膜と、前記陽極と前記基材との間に電圧を印加する電源部と、を備えており、前記固体電解質膜を前記基材の表面に接触させると共に、前記陽極と前記基材との間に電圧を印加して、該固体電解質膜の内部に含有された金属イオンから金属を前記基材の表面に析出させることにより、前記金属からなる金属皮膜を成膜する金属皮膜の成膜装置であって、前記成膜装置は、前記基材を載置する載置台と、前記金属皮膜を成膜する際に、前記載置台に載置された前記基材の表面に前記固体電解質膜が密着するように前記基材側から該固体電解質膜を吸引する吸引部と、を備えることを特徴とする金属皮膜の成膜装置が開示されている。

【0008】

特許文献3には、陽極と、陰極として機能する金属基材と、ニッケルイオンと塩化物イオンとを含む溶液を含む固体電解質膜とを、前記固体電解質膜が前記陽極と前記金属基材との間に位置するように、且つ前記固体電解質膜が前記金属基材の表面に接触するように配置すること、及び前記陽極と前記金属基材との間に電圧を印加することによって、前記固体電解質膜と接触した前記金属基材の表面にニッケル皮膜を形成すること、を含む、ニッケル皮膜の形成方法であって、前記溶液は、ニッケル源としての少なくとも1つのニッケル塩、溶媒、及び場合によりpH緩衝剤を含み、前記少なくとも1つのニッケル塩が、塩化ニッケル、硫酸ニッケル及び酢酸ニッケルからなる群から選択され、前記塩化物イオンの濃度が0.002~0.1mol/Lである、ニッケル皮膜の形成方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2014-051701号公報

【特許文献2】国際公開第2015/072481号

【特許文献3】特開2018-159120号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

基材表面に金属皮膜を被覆する固相電析法(SED)において、基材として金属アルミ

10

20

30

40

50

ニウムを使用する場合、アルミニウム基材表面上には酸化皮膜が形成されており、当該酸化皮膜上にはめっきが密着しない。したがって、めっきしようするアルミニウム基材表面上には、通常亜鉛などにより事前にめっき処理がなされている。

【0011】

しかしながら、アルミニウム基材上に成膜されている亜鉛皮膜（亜鉛下地層）は、酸及び塩基に溶解する両性元素であり、アルミニウム基材上にさらに成膜しようとする銅やニッケルなどの金属が溶解している溶液に触れることで容易に腐食され得る。

【0012】

本発明は、このような点を鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、均一な膜質の金属皮膜を安定してアルミニウム基材上に被覆することができる金属皮膜の成膜方法及びその成膜装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

そこで、本発明者は、前記課題を解決するための手段を種々検討した結果、陽極と陰極としての亜鉛下地層を有するアルミニウム基材との間に固体電解質膜を配置し、さらに前記陽極と前記固体電解質膜との間に前記アルミニウム基材上にめっきしようとする金属の金属イオンを含む溶液を配置して、前記固体電解質膜と前記アルミニウム基材の前記亜鉛下地層とを接触させたときに、前記溶液を加圧することにより、該溶液の液圧で前記固体電解質膜を介して前記アルミニウム基材を加圧しながら、前記固体電解質膜の内部に含有された前記金属イオンを前記アルミニウム基材上に析出させることにより、前記金属からなる金属皮膜を成膜する方法において、前記アルミニウム基材と前記溶液を含む前記固体電解質膜とを接触させる前から前記陽極への電圧の印加を開始することにより、電源部と前記陽極と前記溶液と前記固体電解質膜と前記アルミニウム基材とが電気回路を形成（導通又は回路接続）したと同時に通電することで、均一な膜質の金属皮膜を前記アルミニウム基材の亜鉛下地層上に安定して被覆することができることを見出し、本発明を完成した。

【0014】

すなわち、本発明の要旨は以下の通りである。

(1) 亜鉛下地層を有するアルミニウム基材上に金属皮膜を成膜する方法であって、

陽極と陰極としての前記アルミニウム基材との間に固体電解質膜を配置し、

前記陽極と前記固体電解質膜との間に前記アルミニウム基材上にめっきしようとする金属の金属イオンを含む溶液を配置し、

前記陽極に電圧を印加しながら、前記固体電解質膜と前記アルミニウム基材との接触、並びに前記溶液の加圧及び当該加圧に伴う前記固体電解質膜を介する前記アルミニウム基材の加圧を行い、前記固体電解質膜の内部に含有された前記金属イオンを前記アルミニウム基材の亜鉛下地層上に析出させる

前記方法。

(2) 前記溶液が、ニッケルイオンを含む溶液である(1)に記載の方法。

(3) 陽極と、前記陽極と並列に接続された予備陽極と、亜鉛下地層を有するアルミニウム基材である陰極と、前記陽極と前記陰極との間に配置された金属イオンを含む溶液を収容する溶液収容部と、前記溶液収容部内の前記溶液を加圧するための加圧部と、前記加圧部による前記溶液の加圧時に前記陰極表面とともに加圧される前記溶液収容部に備えられた固体電解質膜と、前記陽極及び/又は前記予備陽極と前記陰極との間に電圧を印加する電源部とを備える、金属皮膜の成膜装置であって、

前記予備陽極が、前記溶液収容部において、該溶液収容部に前記溶液が導入されてすぐに前記電源部と前記溶液と前記固体電解質膜と前記陰極と導通することができるような位置に配置されており、

前記成膜装置が、前記予備陽極に電圧を印加しながら前記溶液を導入することで、前記電源部と前記予備陽極と前記固体電解質膜と前記溶液と前記陰極との導通と同時に通電が起こり、前記金属イオンの金属皮膜を前記陰極上に成膜させるためのものである、

前記成膜装置。

(4) 前記予備陽極が、前記溶液収容部の下方における前記固体電解質膜の直上に配置されている、(3)に記載の成膜装置。

(5) 前記溶液が、ニッケルイオンを含む溶液である(3)又は(4)に記載の成膜装置。

【発明の効果】

【0015】

本発明によって、均一な膜質の金属皮膜を安定してアルミニウム基材上に被覆することができる金属皮膜の成膜方法及びその成膜装置が提供される。

【図面の簡単な説明】

10

【0016】

【図1A】成膜装置1Aの模式的断面図を示す図である。

【図1B】図1Aの成膜装置1Aを用いて、アルミニウム基材Bの表面(亜鉛下地層)Ba上に金属皮膜Fを成膜する工程を説明する図である。

【図2】実施例のI-1. 亜鉛下地層の腐食実験におけるアルミニウム基材の亜鉛下地層上にニッケルイオンを含む溶液を滴下した際のアルミニウム基材の亜鉛下地層の様子を示すデジタルマイクロスコープ像である。

【図3】実施例1における電圧印加時間と極間電位の関係を示すグラフである。

【図4】比較例1における電圧印加時間と極間電位の関係を示すグラフである。

【図5】実施例1におけるアルミニウム基材の亜鉛下地層上にめっきされたニッケル皮膜の様子を示すデジタルマイクロスコープ像(N=3)である。

20

【図6】比較例1におけるアルミニウム基材の亜鉛下地層上にめっきされたニッケル皮膜の様子を示すデジタルマイクロスコープ像(N=3)である。

【図7】比較例2におけるアルミニウム基材の亜鉛下地層上にめっきされたニッケル皮膜の様子を示すデジタルマイクロスコープ像(N=2)である。

【図8】従来の金属皮膜を成膜する方法と本発明の金属皮膜を成膜する方法とを比較した図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明の好ましい実施形態について詳細に説明する。

30

本明細書では、適宜図面を参照して本発明の特徴を説明する。図面では、明確化のために各部の寸法及び形状を誇張しており、実際の寸法及び形状を正確に描写してはいない。それ故、本発明の技術的範囲は、これら図面に表された各部の寸法及び形状に限定されるものではない。なお、本発明の金属めっき皮膜の成膜方法及び成膜装置は、下記実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、当業者が行い得る変更、改良などを施した種々の形態にて実施することができる。

【0018】

本発明は、亜鉛下地層を有するアルミニウム基材上に金属皮膜を成膜する方法であって、陽極と陰極としての前記アルミニウム基材との間に固体電解質膜を配置し、前記陽極と前記固体電解質膜との間に前記アルミニウム基材上にめっきしようとする金属の金属イオンを含む溶液を配置し、前記陽極に電圧を印加しながら、前記固体電解質膜と前記アルミニウム基材との接触、並びに前記溶液の加圧及び当該加圧に伴う前記固体電解質膜を介する前記アルミニウム基材の加圧を行い、前記固体電解質膜の内部に含有された前記金属イオンを前記アルミニウム基材の亜鉛下地層上に析出させる前記方法に関する。

40

【0019】

本発明によれば、成膜時に、陽極と固体電解質膜との間に金属イオンを含む溶液が配置された状態で、陽極と亜鉛下地層を有するアルミニウム基材との間に配置された電源部により陽極への電圧の印加を開始し、その後、固体電解質膜とアルミニウム基材とを接触させることで、電源部と陽極と溶液と固体電解質膜とアルミニウム基材とが電氣的に導通すると同時に通電が起こる。これにより、溶液に含まれる金属イオンが陽極側から陰極側に

50

向かって移動し固体電解質膜の内部に含有され、さらにこの金属イオンを固体電解質膜の陰極側、すなわち、アルミニウム基材の亜鉛下地層上に析出させることができる。

【0020】

金属イオンを含む溶液は、当該金属を溶解するために酸性、又はアルカリ性であることが多い。このような溶液は、アルミニウム基材表面上の亜鉛下地層と接触すると、酸化還元反応に基づいて、亜鉛を酸化して亜鉛イオンとして溶液中に溶解させ、さらに水素ガスを発生させ得る。さらに、当該反応では、基材に存在する電子も亜鉛の溶解及び水素ガスの発生（腐食）に影響し得る。本発明では、導通と同時に通電が起こることにより、当該酸化還元反応が起こる前に、金属イオンの金属への還元、すなわち亜鉛下地層上に金属皮膜を成膜するための析出電位を与えることができ、基材に存在する電子も、亜鉛の腐食ではなく、金属皮膜の成膜に使用され得る。したがって、本発明によれば、溶液によるアルミニウム基材表面上の亜鉛下地層の腐食、具体的には、溶液（特に、酸性溶液）と亜鉛との接触による酸化還元反応に基づく亜鉛の部分溶解及び水素ガスの発生を抑制することができる。

10

【0021】

また、本発明では、固体電解質膜をアルミニウム基材に接触させたときに、金属イオンを含む溶液を加圧することにより、この溶液の液圧で固体電解質膜を介してアルミニウム基材を加圧しながら、金属皮膜の成膜を行う。この結果、パスカルの原理により、固体電解質膜は、加圧された溶液の液圧によりアルミニウム基材表面を均一に加圧することができる。

20

【0022】

ここで、上述した金属皮膜は、成膜するにしたがってその膜厚が増加する。成膜すべき膜厚が薄く、さらに固体電解質膜に可撓性があるのであれば、固体電解質膜とアルミニウム基材との距離を一定としてもよい。しかしながら、より好ましい態様としては、金属皮膜の成膜時の金属皮膜の膜厚の増加量に応じて、固体電解質膜とアルミニウム基材との距離を増加させる。この態様によれば、成膜される金属皮膜の膜厚の増加に応じて、固体電解質膜とアルミニウム基材との距離を増加させるので、金属皮膜の増加により固体電解質膜が撓む（変形する）ことがほとんどなく、より均一性に優れた金属皮膜を成膜することができる。

30

【0023】

またさらにより好ましい態様としては、溶液を密閉空間内に収容し、該密閉空間の溶液を加圧するとともに、該溶液の加圧状態に保持しながら金属皮膜の成膜を行い、金属皮膜の膜厚の増加量を、溶液の液圧を測定することにより推定する。

【0024】

この態様によれば、膜厚の増加に伴い、密閉空間内において加圧された溶液が固体電解質膜を介してさらに加圧されるので、この溶液の液圧の増加量に基づいて、金属皮膜の膜厚自体を管理することができる。ここで、この推定した金属皮膜の膜厚の増加量を用いれば、上述した態様の如く、膜厚の増加量に応じて固体電解質膜とアルミニウム基材との距離を容易に増加させることができる。

40

【0025】

さらに好ましい態様としては、陽極に、アルミニウム基材の表面のうち金属皮膜が成膜される成膜領域に応じた形状の陽極を用いて、金属皮膜の成膜を行う。この態様によれば、成膜領域に応じた形状の陽極を用いることにより、陽極からアルミニウム基材に向かう電気力線を均一にすることができる。これにより、所望の成膜領域に均一性に優れた金属皮膜を成膜することができる。

【0026】

本発明では、さらに、上述した金属皮膜の成膜方法を実施するのにより好適な金属皮膜の成膜装置を開示する。本発明にかかる金属皮膜の成膜装置は、陽極と、予備陽極と、陰極と、溶液収容部と、加圧部と、固体電解質膜と、電源部とを備える。前記陰極は、亜鉛下地層を有するアルミニウム基材である。前記溶液収容部は、前記陽極と前記陰極との間

50

に配置された金属イオンを含む溶液を収容するためのものである。前記加圧部は、前記溶液収容部内の前記溶液を加圧するためのものである。前記電源部は、前記陽極及び／又は前記予備陽極と前記陰極との間に電圧を印加するためのものである。前記固体電解質膜は、前記陽極と前記陰極との間に配置された前記溶液収容部の、前記加圧部により加圧された溶液の液圧により、前記固体電解質膜が加圧されると共に、該加圧された固体電解質膜により前記陰極表面が加圧されるような位置に配置されている。前記予備陽極は、前記溶液収容部において、該溶液収容部に前記溶液が導入されてすぐに、前記電源部と前記溶液と前記固体電解質膜と前記陰極と導通することができる位置、例えば前記溶液収容部の下方、すなわち前記固体電解質膜の直上に、前記陽極と並列に接続されるよう配置されている。本発明の金属皮膜の成膜装置では、前記予備陽極に電圧を印加しながら前記溶液を導入することで、前記電源部と前記予備陽極と前記固体電解質膜と該固体電解質膜内部に含有された前記溶液と前記陰極との導通と同時に通電が起こり、前記金属イオンの金属からなる金属皮膜が前記陰極上に成膜される。

10

【0027】

本発明の成膜装置によれば、成膜時に、陽極と金属イオンを含む溶液を収容するための溶液収容部と固体電解質膜と陰極である亜鉛下地層を有するアルミニウム基材とが配置された状態で、陽極とアルミニウム基材との間に配置された電源部により陽極と並列接続された予備陽極への電圧の印加を開始し、その後、溶液収容部に金属イオンを含む溶液を導入するとすぐに、電源部と予備陽極と溶液と固体電解質膜とアルミニウム基材とが電氣的に導通し、通電が起こる。これにより、溶液に含まれる金属イオンが予備陽極側から陰極側に向かって移動し固体電解質膜の内部に含有され、さらにこの金属イオンを固体電解質膜の陰極側、すなわち、アルミニウム基材の亜鉛下地層上に析出させることができる。

20

【0028】

金属イオンを含む溶液は、当該金属を溶解するために酸性、又はアルカリ性であることが多い。このような溶液は、アルミニウム基材表面上の亜鉛下地層と接触すると、酸化還元反応に基づいて、亜鉛を酸化して亜鉛イオンとして溶液中に溶解させ、さらに水素ガスを発生させ得る。さらに、当該反応では、基材に存在する電子も亜鉛の溶解及び水素ガスの発生（腐食）に影響し得る。本発明では、導通と同時に通電が起こることにより、当該酸化還元反応が起こる前に、金属イオンの金属への還元、すなわち亜鉛下地層上に金属皮膜を成膜するための析出電位を与えることができ、基材に存在する電子も、亜鉛の腐食ではなく、金属皮膜の成膜に使用され得る。したがって、本発明によれば、特に、溶液収容部に溶液を満たすまでに時間がかかり得る大規模での成膜において、溶液によるアルミニウム基材表面上の亜鉛下地層の腐食、具体的には、溶液（特に、酸性溶液）と亜鉛との接触による酸化還元反応に基づく亜鉛の部分溶解及び水素ガスの発生を抑制することができる。なお、溶液が陽極に接触する程度に溶液収容部を満たした後は、電圧の印加を予備陽極から陽極に切り替えることができる。

30

【0029】

さらに、本発明では、固体電解質膜をアルミニウム基材に接触させたときに、溶液収容部内の溶液を加圧部により加圧することにより、溶液の液圧で固体電解質膜を介してアルミニウム基材を加圧しながら、金属皮膜の成膜を行うことができる。この結果、パスカルの原理により、溶液収容部内の固体電解質膜は、加圧された溶液の液圧によりアルミニウム基材表面を均一に加圧することができる。

40

【0030】

ここで、上述した金属皮膜は、成膜するにしたがってその膜厚が増加する。ここで、成膜すべき膜厚が薄く、さらに固体電解質膜に可撓性があるのであれば、固体電解質膜とアルミニウム基材との距離を一定としてもよい。しかしながら、より好ましい態様としては、金属皮膜の成膜時の金属皮膜の膜厚の増加量に応じて、固体電解質膜とアルミニウム基材との距離を増加させる。この態様によれば、成膜される金属皮膜の膜厚の増加に応じて、固体電解質膜とアルミニウム基材との距離を増加させるので、金属皮膜の増加により固体電解質膜が撓む（変形する）ことがほとんどなく、より均一性に優れた金属皮膜を成膜

50

することができる。

【0031】

また、好ましい態様としては、陽極及び／又は予備陽極は、アルミニウム基材の表面のうち金属皮膜が成膜される成膜領域に応じた形状となっている。この態様によれば、成膜領域に応じた形状の陽極及び／又は予備陽極を用いることにより、陽極及び／又は予備陽極からアルミニウム基材に向かう電気力線を均一にすることができる。これにより、所望の成膜領域に均一性に優れた金属皮膜を成膜することができる。

【0032】

以下に本発明の実施形態に係る金属皮膜の成膜方法を好適に実施することができる成膜装置について説明する。

10

【0033】

図1Aは、成膜装置1Aの模式的断面図である。成膜装置1Aは、陽極11と、陰極としての表面Baに亜鉛下地層を有するアルミニウム基材Bと、陽極11とアルミニウム基材Bとの間に配置された固体電解質膜13と、陽極11及び／又は予備陽極12とアルミニウム基材Bとの間に電圧を印加する電源部16とを備えている。

【0034】

成膜装置1Aは、ハウジング20をさらに備えている。ハウジング20には、陽極11と固体電解質膜13との間に金属イオンを含む溶液Lが配置できるように、金属イオンを含む溶液Lを収容する溶液収容部21が形成されている。

20

【0035】

溶液収容部21には、アルミニウム基材Bの表面(亜鉛下地層)Baの大きさよりも大きい開口部22が形成されている。開口部22は、固体電解質膜13で覆われている。金属イオンを含む溶液Lは、溶液収容部21内に流動可能な状態、すなわちポンプP及び場合により開閉弁(図示せず)により、導入可能な状態で、並びに／又は排出可能な状態で、タンクT中に収容されている。なお、図1Aでは、金属イオンを含む溶液Lの導入及び／又は排出は、1つのタンクTにおいて実施されるが、当該導入及び／又は排出は、別々の2つ以上のタンクで実施されてもよい。

【0036】

さらに、ハウジング20の溶液収容部21には、下方、すなわち固体電解質膜13の直上に予備陽極12が備えられている。

30

【0037】

成膜装置1Aは、基材Bを載置する載置台40をさらに備えている。

【0038】

成膜装置1Aは、ハウジング20の上部に加圧部30Aをさらに備えている。

【0039】

図1Bは、図1Aの成膜装置1Aを用いて、アルミニウム基材Bの表面Baに金属皮膜Fを形成する工程を説明するものである。

【0040】

図1Bに示す通り、電源部16によって、予備陽極12に電圧を印加した状態で、アルミニウム基材Bを、亜鉛下地層Baと固体電解質膜13とが接触するように載置台40に載置し、載置台40とハウジング20とを相対的に移動させて、固体電解質膜13と載置台40との間にアルミニウム基材Bを挟み込み、その後金属イオンを含む溶液Lを溶液収容部21に導入することで、固体電解質膜13を介して金属イオンを含む溶液Lをアルミニウム基材Bの表面Baに配置する。

40

【0041】

図1Bの配置になることで、予め予備陽極12に電圧を印加していたことにより、電源部16と、予備陽極12と、金属イオンを含む溶液Lと、固体電解質膜13と、アルミニウム基材Bとが電氣的に導通すると同時に電気が流れ、固体電解質膜13に含まれる金属イオンをアルミニウム基材Bの表面Baで還元し、表面Baに金属を析出させて、金属皮膜Fを形成することができる。

50

【0042】

なお、成膜装置には、金属皮膜の成膜時の金属皮膜の膜厚の増加量に応じて、固体電解質膜とアルミニウム基材との距離を増加させるように、固体電解質膜とアルミニウム基材とを相対的に移動させる移動部（加圧部）が備えられている。本発明によれば、移動部により、成膜される金属皮膜の膜厚の増加に応じて、固体電解質膜とアルミニウム基材との距離を増加させることができるので、金属皮膜の増加による固体電解質膜の変形がほとんどなく、より均一性に優れた金属皮膜を成膜することができる。

【0043】

また、成膜装置には、ハウジング20の密閉空間に収容された金属イオンを含む溶液Lの液圧を測定する圧力計（液圧測定部）（図示せず）が備えられていてもよい。

10

【0044】

さらに、成膜装置には、液圧測定部により測定された溶液の液圧に基づいて、金属皮膜の成膜時の金属皮膜の膜厚の増加量を推定し、該推定した金属皮膜の膜厚の増加量に基づいて、移動部による固体電解質膜とアルミニウム基材との相対的な移動量を制御する制御装置（制御部）（図示せず）が備えられていてもよい。

【0045】

圧力計により測定された金属イオンを含む溶液Lの圧力の値は、信号として加圧部30Aや配管、ポンプPなどの制御を行うための制御部に入力されるように、圧力計は、制御部に電氣的に接続されていることが好ましい。この態様によれば、金属イオンを含む溶液Lを密閉空間内に収容し、密閉空間の溶液を加圧部30Aで加圧するとともに、溶液の加圧状態に保持しながら金属皮膜の成膜を行うので、金属皮膜の増加量に応じて、溶液の液圧も増加する。これにより、金属皮膜の膜厚の増加量を、溶液の液圧を測定するにより推定し、金属皮膜の膜厚を管理することができる。制御部で、この推定した金属皮膜の膜厚の増加量に基づいて固体電解質膜とアルミニウム基材との距離を制御することができるため、その結果、より均一性に優れた金属皮膜を自動的に成膜することができる。

20

【0046】

本発明では、陽極としては、以下に限定されるものではないが、例えばアルミニウム基材上に被覆する金属、例えば、ニッケル、無酸素銅、又は金属イオンを含む溶液に溶解しない金属イオンの金属よりも貴なる金属、例えば金を挙げることができる。したがって、陽極は、溶解性陽極であってもよいし、不溶性陽極であってもよい。

30

【0047】

予備陽極としては、以下に限定されるものではないが、前記の陽極と同じ構成、すなわち、例えばアルミニウム基材上に被覆する金属、例えば、ニッケル、無酸素銅、又は金属イオンを含む溶液に溶解しない金属イオンの金属よりも貴なる金属、例えば金であってもよい。予備陽極は、溶解性予備陽極であってもよいし、不溶性予備陽極であってもよい。

【0048】

本発明では、アルミニウム基材（陰極）の表面上には亜鉛下地層が形成されている。アルミニウム基材表面上の亜鉛下地層は、アルミニウム基材のめっき処理しようとする表面に存在すればよい。亜鉛下地層は、当該技術分野で公知の方法により形成させてよく、例えば、ダブルジケート法により形成されていてもよい。なお、亜鉛下地層を形成させるアルミニウム基材としては、アルミニウムなどの金属材料からなる基材、又は樹脂若しくはシリコン基材の処理表面にアルミニウム金属が下地層として形成されている基材を用いることができる。

40

【0049】

本発明では、固体電解質膜としては、金属イオンを含む溶液に接触させることにより、金属イオンを内部に含浸することができ、通電したときにアルミニウム基材表面の亜鉛下地層上において金属イオン由来の金属が析出することができるものであれば、限定されるものではない。固体電解質膜の材質としては、例えば、デュポン社製のナフィオン（登録商標）などのフッ素系樹脂、炭化水素系樹脂、ポリアミック酸樹脂、旭硝子社製のセレミオン（CMV、CMD、CMFシリーズ）などのイオン交換機能を有する樹脂を挙げるこ

50

とができる。

【0050】

本発明において、固体電解質膜の厚さは、例えば、通常 $1\mu\text{m} \sim 400\mu\text{m}$ 、好ましくは $3\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ である。

【0051】

本発明において、アルミニウム基材の亜鉛下地層上に被覆させる金属皮膜としては、例えばニッケル皮膜、銅皮膜、金皮膜を挙げることができる。金属イオンを含む溶液を作製する際に、添加して溶解させる金属化合物としては、当該金属の、例えば、塩化物若しくは臭化物などのハロゲン化合物、硫酸塩、スルファミン酸塩若しくは硝酸塩などの無機塩、又は酢酸塩若しくはクエン酸塩などの有機酸塩を挙げることができる。具体的には、ニッケル化合物としては、例えば、塩化ニッケル、硫酸ニッケル、スルファミン酸ニッケル、硝酸ニッケル又は酢酸ニッケルなどを挙げることができる。銅化合物としては、例えば、塩化銅、硫酸銅、又は酢酸銅などを挙げることができる。これらは、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて使用することができる。金属イオンの濃度は、以下に限定されるものではないが、例えば、 $0.1\text{mol/L} \sim 2.0\text{mol/L}$ 、より好ましくは、 $0.8\text{mol/L} \sim 1.2\text{mol/L}$ である。金属イオンを含む溶液としては、ニッケルイオンを含む溶液が好ましい。

10

【0052】

本発明では、金属イオンを含む溶液のpHは、限定されない。本発明では、電源部と陽極（予備陽極）と溶液と固体電解質膜とアルミニウム基材とが導通したと同時に通電するため、溶液のpHによる亜鉛下地層の腐食が抑制される。したがって、金属イオンを含む溶液のpHは、特に、酸性、例えばpH $1 \sim 4$ であっても、塩基性、例えばpH $8 \sim 11$ であってもよい。金属イオンを含む溶液のpHは、好ましくは $2.0 \sim 5.0$ であり、より好ましくは $2.5 \sim 4.5$ である。このようなpHに設定することによって、金属の析出電流効率を向上させることができ、金属皮膜を高速で形成し易くできる。なお、金属皮膜の成膜速度は、pH以外にも、例えば、溶液中の金属イオンや、電流値、陽極材料、陽極面積、温度などの条件により調整することができる。

20

【0053】

本発明では、金属イオンを含む溶液は、金属イオンに加えて、任意の他の成分を含んでもよい。金属イオンを含む溶液は、例えば、溶媒、pH緩衝剤を含んでもよい。溶媒としては、例えば、水又はエタノールを挙げることができる。pH緩衝剤としては、例えば、酢酸緩衝剤、又はコハク酸緩衝剤を挙げることができる。

30

【実施例】

【0054】

以下、実施例及び比較例を用いて本発明をより詳細に説明するが、本発明の技術的範囲はこれらにより限定されるものではない。

【0055】

I-1. 亜鉛下地層の腐食実験

(1) アルミニウム基材表面上にダブルジケート法により亜鉛下地層をめっきした。

(2) (1)において調製した亜鉛下地層を有するアルミニウム基材をホットプレート上で 60°C に加熱した。

40

(3) (2)において 60°C に加熱されたアルミニウム基材の亜鉛下地層上に、ニッケルイオンを含む溶液（トップセドナBN（スルファミン酸ニッケル）、奥野製薬工業株式会社製、pH 4 ）を数滴滴下した。

(4) (3)において溶液を滴下したアルミニウム基材表面上の亜鉛下地層の様子を、溶液滴下直後（0秒）、10秒後、20秒後、30秒後、及び3分後に、デジタルマイクロスコープ（VHX-1000、株式会社キーエンス製）により確認した。

【0056】

I-2. 結果

図2に結果を示す。図2より、アルミニウム基材表面上の亜鉛下地層は、ニッケルイオ

50

ンを含む溶液を滴下して約10秒～20秒後には、腐食（溶解及び水素ガスの発生）を開始し、腐食ムラを形成することがわかった。

【0057】

II-1. アルミニウム基材へのめっき処理実験

[実施例1]

(1)ハウジング中に、陽極としてのニッケル陽極と、陽極と接するように配置されためっきしようとする金属の金属イオンを含む溶液を充填するための溶液収容部と、溶液収容部の開口部を覆うように配置された固体電解質膜（Nafion NRE212、Dupont製）とを準備し、陽極、溶液収容部及び固体電解質膜を含む陽極部を組み立てた。

(2)(1)で準備した陽極部の溶液収容部中に、ニッケルイオンを含む溶液（トップセドナBN（スルファミン酸ニッケル）、奥野製薬工業株式会社製、pH4）を充填した。

(3)(2)でニッケルイオンを含む溶液が充填された陽極部の陽極に、該陽極に接続された電源を使用して、電圧を印加した。

(4)(3)において陽極に電圧を印加しながら、固体電解質膜と、陰極としてのダブルジケート法で成膜した亜鉛下地層を有するアルミニウム基材（アルミニウム板（A1050）、50mm×50mm×2mm）とを接触させることで、電源、陽極、溶液、固体電解質膜、及びアルミニウム基材を導通し、温度55、電流密度48.8mA/cm²で通電した。なお、当該アルミニウム基材は、20mm×10mmの開口になるようPIテープにてマスキングを実施し、当該開口部のみを成膜するようにした。

(5)(4)で通電した回路において、溶液の加圧を開始することで、当該溶液の液圧に伴い、固体電解質膜、さらに当該固体電解質膜を介してアルミニウム基材を加圧した。

(6)(5)において、1MPaで300秒間加圧することで、アルミニウム基材の亜鉛下地層上にニッケル皮膜を析出させた。

【0058】

[比較例1]

(1)ハウジング中に、陽極としてのニッケル陽極と、陽極と接するように配置されためっきしようとする金属の金属イオンを含む溶液を充填するための溶液収容部と、溶液収容部の開口部を覆うように配置された固体電解質膜（Nafion NRE212、Dupont製）とを準備し、陽極、溶液収容部及び固体電解質膜を含む陽極部を組み立てた。

(2)(1)で準備した陽極部の溶液収容部中に、ニッケルイオンを含む溶液（トップセドナBN（スルファミン酸ニッケル）、奥野製薬工業株式会社製、pH4）を充填した。

(3)(2)で溶液が充填された陽極部における固体電解質膜と陰極としてのダブルジケート法で成膜した亜鉛下地層を有するアルミニウム基材（アルミニウム板（A1050）、50mm×50mm×2mm）とを接触させた。なお、当該アルミニウム基材は、20mm×10mmの開口になるようPIテープにてマスキングを実施し、当該開口部のみを成膜するようにした。

(4)(3)で陽極部と陰極とを接触させた状態で、溶液の加圧を開始することで、当該溶液の液圧に伴い、固体電解質膜、さらに当該固体電解質膜を介してアルミニウム基材を加圧し、固体電解質膜とアルミニウム基材表面上の亜鉛下地層との間の加圧力を安定化させた。なお、加圧は、基材（表面の微小な凹凸などを含む）と陽極部における固体電解質膜の追従性を向上させ、基材と固体電解質膜とを均一に接触させることを目的として実施した。

(5)(4)において約30秒～約1分間安定化させた後、電源を用いて陽極に電圧を印加し、電源、陽極、溶液、固体電解質膜、及びアルミニウム基材を導通し、温度55、電流密度48.8mA/cm²で通電した。

(6)(5)において、1MPaで300秒間加圧することで、アルミニウム基材の亜鉛下地層上にニッケル皮膜を析出させた。

【0059】

[比較例2]

比較例1において、(4)及び(5)の工程における加圧力安定化時間を約5秒～約1

0 秒間に変更した以外は、比較例 1 と同様にニッケル皮膜を析出させた。

【 0 0 6 0 】

II - 2 . 結果

図 3 に、実施例 1 における電圧印加時間と極間電位の関係を示す。図 4 に、比較例 1 における電圧印加時間と極間電位の関係を示す。図 3 及び 4 により、比較例 1 では、陽極に電圧を印加する前において、亜鉛の腐食に伴う電位差が発生していることがわかった。

【 0 0 6 1 】

図 5 に、実施例 1 におけるアルミニウム基材の亜鉛下地層上にめっきされたニッケル皮膜の様子をデジタルマイクロスコープにより観察した像 (N = 3) を示す。図 6 に、比較例 1 におけるアルミニウム基材の亜鉛下地層上にめっきされたニッケル皮膜の様子をデジタルマイクロスコープにより観察した像 (N = 3) を示す。図 7 に、比較例 2 におけるアルミニウム基材の亜鉛下地層上にめっきされたニッケル皮膜の様子をデジタルマイクロスコープにより観察した像 (N = 2) を示す。図 5 ~ 7 より、固体電解質膜と陰極としての亜鉛下地層を有するアルミニウム基材とを接触させる前から、陽極に電圧を印加することにより、均一な膜質のニッケル皮膜を安定してアルミニウム基材上に被覆することができることがわかった。なお、図 6 及び 7 より、固体電解質膜と陰極としての亜鉛下地層を有するアルミニウム基材との接触から 10 秒以内に陽極に電圧を印加したとしても、アルミニウム基材表面上の亜鉛下地層において腐食が起こり、形成されるニッケル皮膜に析出ムラができてしまうことがわかった。

【 0 0 6 2 】

以上に記載した実験により、図 8 に記載するように、金属イオンを含む溶液の送液後に通電・成膜していた従来プロセスを、陽極への電圧の印加後に金属イオンを含む溶液を送液して送液と同時に通電・成膜する本発明のプロセスに変更することで、均一な膜質の金属皮膜を安定してアルミニウム基材の亜鉛下地層上に成膜することができる。

【 符号の説明 】

【 0 0 6 3 】

- 1 A 成膜装置
- 1 1 陽極
- 1 2 予備陽極
- 1 3 固体電解質膜
- 1 6 電源部
- 2 0 ハウジング
- 2 1 溶液収容部
- 2 2 開口部
- 3 0 A 加圧部
- 4 0 載置台
- L 金属イオンを含む溶液
- T タンク
- P ポンプ
- B アルミニウム基材 (陰極)
- B a アルミニウム基材の表面 (亜鉛下地層)
- F 金属皮膜

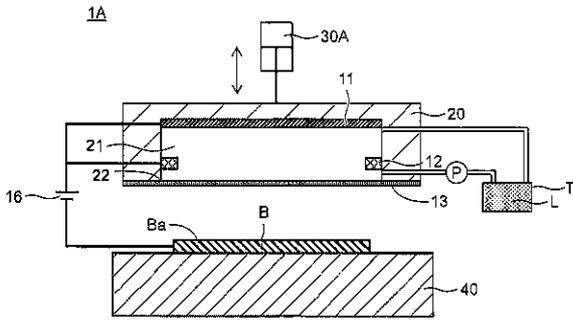
10

20

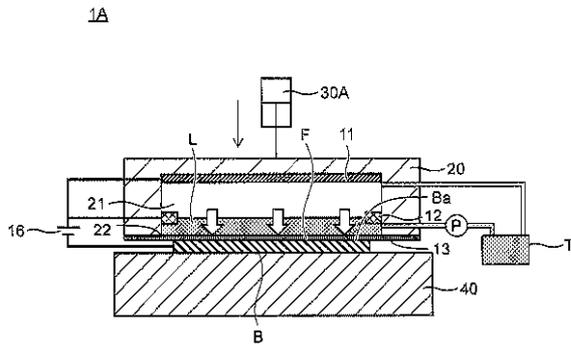
30

40

【 図 1 A 】

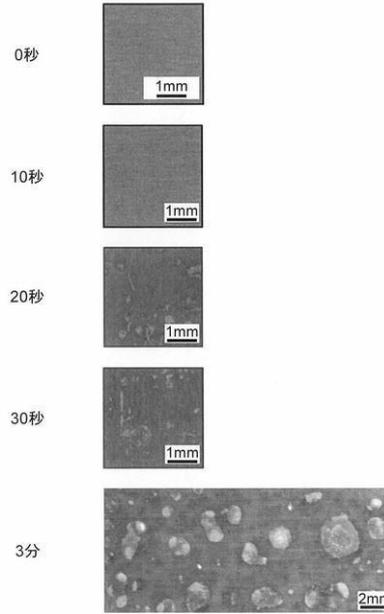


【 図 1 B 】



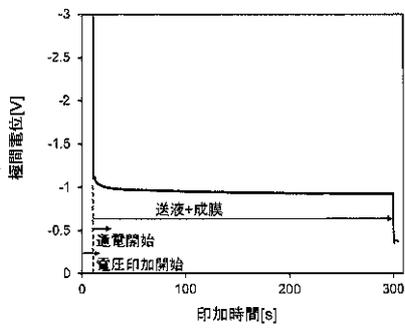
【 図 2 】

アルミニウム基材と
溶液との接触時間

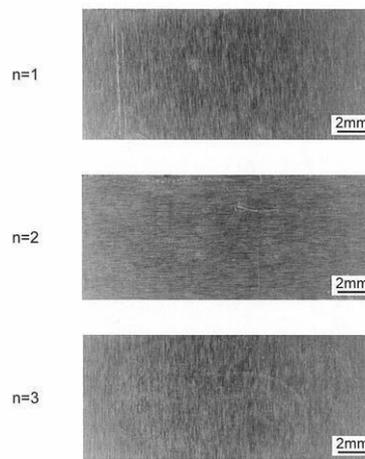


10

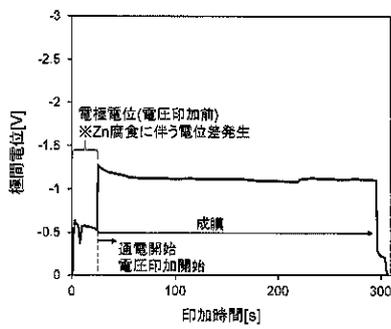
【 図 3 】



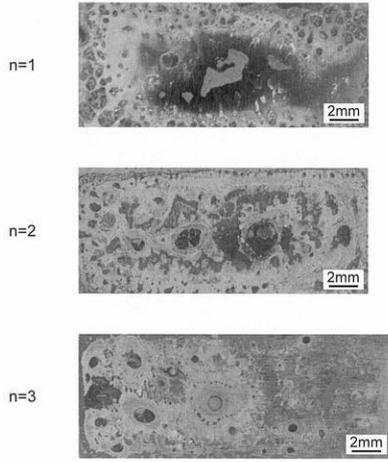
【 図 5 】



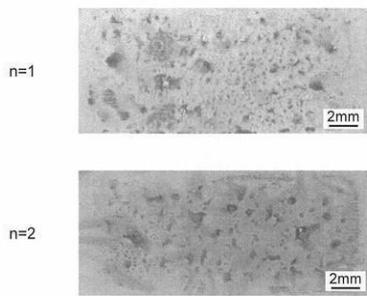
【 図 4 】



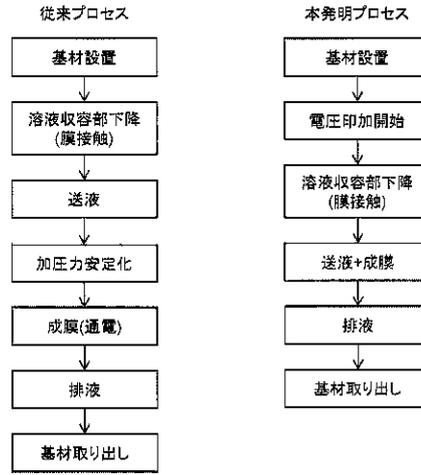
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4K024 AA03 AA05 AB01 AB02 AB06 BA06 CB08 CB09 DA08