

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3388410号
(P3388410)

(45)発行日 平成15年3月24日(2003.3.24)

(24)登録日 平成15年1月17日(2003.1.17)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

C 2 5 D 5/50

C 2 5 D 5/50

請求項の数5(全 4 頁)

(21)出願番号 特願2000-377157(P2000-377157)
(22)出願日 平成12年12月12日(2000.12.12)
(65)公開番号 特開2002-180283(P2002-180283A)
(43)公開日 平成14年6月26日(2002.6.26)
審査請求日 平成12年12月12日(2000.12.12)
前置審査

(73)特許権者 500494204
鈴鹿工業高等専門学校長
三重県鈴鹿市白子町
(72)発明者 兼松 秀行
三重県鈴鹿市桜島町5丁目3番地の1
(72)発明者 増尾 嘉彦
愛知県安城市住吉町2-5-52
(72)発明者 沖 猛雄
愛知県津島市天王通り3-39
(74)代理人 100072051
弁理士 杉村 興作 (外1名)
審査官 日比野 隆治

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 すず-ニッケル合金膜の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 所定の基板上に、ニッケル層を厚さ10μm～50μmに析出させるとともに、すず層を厚さ10μm～50μmに析出させて、前記ニッケル層と前記すず層とがこの順に積層されてなる多層膜を形成した後、この多層膜にレーザ光を照射することにより、すずの融点以上の温度に加熱して前記すず層を溶解させ、すずの液相拡散を利用して、すず-ニッケル合金膜を製造することを特徴とする、すず-ニッケル合金膜の製造方法。

【請求項2】 前記レーザ光を、150W/cm²～500W/cm²の強度で前記多層膜に照射することを特徴とする、請求項1に記載のすず-ニッケル合金膜の製造方法。

【請求項3】 前記レーザ光の照射時間が、5～60秒

であることを特徴とする、請求項1又は2に記載のすず-ニッケル合金膜の製造方法。

【請求項4】 前記すず層及び前記ニッケル層は、電気メッキ法により析出させることを特徴とする、請求項1～3のいずれか一に記載のすず-ニッケル合金膜の製造方法。

【請求項5】 前記すず-ニッケル合金膜は、Ni₃Sn相、Ni₃Sn₂相及びNi₃Sn₄相の少なくとも一つを有することを特徴とする、請求項1～4のいずれか一に記載のすず-ニッケル合金膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、すず-ニッケル合金膜の製造方法に関し、詳しくは装飾用として好適に用いることのできるすず-ニッケル合金膜の製造方法に関

する。

【0002】

【従来の技術】すず - ニッケル合金膜は、装飾用クロムめっき膜の代替としてここ数年注目されてきた。クロムめっき膜自体は耐摩耗性、耐食性を初めとするいくつかの優れた性質を持っているが、環境に有害な元素として、その使用については、現在も規制が比較的厳しく、今後においてもその規制が強化される方向にある。この意味から、代替めっき膜としてのすず - ニッケル合金膜の重要性は今後ますます増すと考えられる。

【0003】従来の技術は、このすず - ニッケル膜を水溶液からの合金電析を用いて製造する。そのため、二つの異なる金属の電析を、同一の電位で可能ならしめねばならず、様々な工夫が要求されていた。また、使用される化学種も限定され、さらには、環境性に反するような添加剤なども必要とされていた。

【0004】さらに、水溶液中からの電析によって得た合金膜は、常に平衡状態図には認められない非平衡なNiSn相から構成されていた。したがって、前記合金膜を使用する際の摩耗や加熱などによって前記NiSn相が他の安定相へ移行するが生じ、使用中において前記合金膜の特性が変化してしまう場合が生じていた。このため、前記合金膜に対して所定の目的で付与していた機能が使用中において変化してしまい、目的とする機能性を十分に得ることができないという問題もあった。

【0005】前記非平衡NiSn相の生成を防止すべく、電析条件、添加剤などを工夫することについても種々試みられたが、前記NiSn相以外の安定な相を生成することはできなかった。

【0006】本発明は、上記非平衡NiSn相を含まない安定なすず - ニッケル合金膜を製造する方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成すべく、本発明は、所定の基板上に、ニッケル層を厚さ10 μ m ~ 50 μ mに析出させるとともに、すず層を厚さ10 μ m ~ 50 μ mに析出させて、前記ニッケル層と前記すず層とがこの順に積層されてなる多層膜を形成した後、この多層膜にレーザー光を照射することにより、すずの融点以上の温度に加熱して前記すず層を溶解させ、すずの液相拡散を利用して、すず - ニッケル合金膜を製造することを特徴とする、すず - ニッケル合金膜の製造方法に関する。

【0008】本発明者らは、NiSn相を含まない安定なすず - ニッケル合金膜を得るべく鋭意検討を実施した。その結果、前記合金膜を所定の基板上に直接的に電析させる代わりに、前記合金膜を構成すべき元素であるニッケル及びすずからなる各層を、それぞれ所定の膜厚に順次積層させて多層膜を形成した後、この多層膜にレーザー光を照射することによって前記多層膜をすずの融点

以上に加熱して、前記すず層を溶解させ、すずの液相拡散を利用することによって目的とするすず - ニッケル合金膜が得られることを見出したものである。

【0009】本発明の方法によれば、レーザー照射によるすず元素及びニッケル元素の短時間での拡散を通じて前記合金膜を製造するため、非平衡なNiSnの生成を回避して、極めて短時間にすず - ニッケル合金膜を作製することができる。したがって、前記合金膜に当初付与した機能を長時間に亘って維持することができるとともに、製造時間短縮によってランニングコストを低減することができる。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を発明の実施の形態に基づいて詳細に説明する。本発明においては、ニッケル層とすず層とをこの順に析出及び積層させて、前記ニッケル層と前記すず層とがこの順に積層されてなる多層膜を形成することが必要である。

【0011】前記多層膜がすず層上にニッケル層が積層された構成を有するとすると、最初に所定の基板上にすず層を例えば電析によって形成した後、前記すず層上に例えばワット浴のような強酸性浴を用いてニッケル層を形成する。したがって、このニッケル層を形成する間に、前記すず層は前記強酸性浴に長時間浸漬されることになり、その結果、すず層が溶解してその厚さを大きく減じてしまう。

【0012】このため、このような多層膜を用いてすず - ニッケル合金膜を形成すると、合金膜中に占めるすずの量が減少し、得られる安定相の種類も限定されてしまう。したがって、所望のすず含有量を得たい場合には、減じられる厚さを考慮してその分の厚さを補い、比較的厚いすず層を形成する必要がある。

【0013】一方、上記のような好ましい態様にしたがって、前記多層膜をニッケル層及びすず層をこの順に積層して形成する場合においては、上述のようにすず層が強酸性浴によってその厚さを減じられることがないため、すず層の形成をより簡易に行うことができる。

【0014】また、前記多層膜を構成するすず層の厚さは、10 ~ 50 μ mに設定し、同じくニッケル層の厚さは、10 ~ 50 μ mに設定する。これによって、後のレーザー光照射によって各種の安定な相からなるすず - ニッケル合金膜を得ることができる。また、上記のような厚さのすず層及びニッケル層は、例えば、電析によって上記各層を形成する場合の、形成条件の変動幅をある程度許容することができる。すなわち、すず層及びニッケル層を形成する際の電析条件が、前記各層の形成中に若干変動したとしても、上記厚さの範囲内にほぼ収めることができる。

【0015】上記すず層及びニッケル層は、所定の基板上に析出させることによって形成するが、その形成手段は特に限定されない。しかしながら、操作性が簡易で

あること、及び厚い層を比較的短時間で形成することができることから、電界メッキ法を用いた電析によって形成することが好ましい。

【0016】すず層を電界メッキ法によって形成する場合、硫酸酸性浴、メタノスルホン酸浴、テトラフルオロホウ酸浴などの酸性浴やアルカリ浴などの電気メッキ浴を好ましくは用いることができる。一方、ニッケル層を電界メッキ法によって形成する場合、電気メッキ用ワット浴などを用いることができる。

【0017】本発明においては、すず層とニッケル層とからなる多層膜を形成した後、この多層膜にレーザー光を照射することが必要である。レーザー光の強度は、 $150\text{ W/cm}^2 \sim 500\text{ W/cm}^2$ であることが好ましく、さらには $200\text{ W/cm}^2 \sim 300\text{ W/cm}^2$ であることが好ましい。これによって、すず層を構成するすず元素とニッケル層を構成するニッケル元素との拡散を、良好な制御性の下に、より効果的に行うことができる。

【0018】レーザー光強度が上記範囲を超えると、すず元素が蒸発したり、すず元素とニッケル元素との拡散が瞬時に行われたりすることによって、すず元素とニッケル元素との拡散を良好な制御性の下に実施できず、目的とするすず - ニッケル合金を得ることができない場合がある。また、レーザー光強度が上記範囲未満の場合においては、すず元素とニッケル元素との拡散に長時間を要し、本発明の効果を十分に発揮できない場合がある。

【0019】また、レーザー光の照射時間は、レーザー光強度、すず層及びニッケル層の厚さ、並びに目的とする合金化の度合いなどに応じて、任意に設定することができる。しかしながら、レーザー光の照射時間は、 $5 \sim 60$ 秒であることが好ましく、さらには $20 \sim 60$ 秒であることが好ましい。

【0020】これによって、上記レーザー光強度やすず層及びニッケル層の厚さなどに大きく依存することなく、前記すず層を構成するすず元素と前記ニッケル層を構成するニッケル元素との拡散を良好な制御性の下に実施することができ、目的とするすず - ニッケル合金膜を効率よく得ることができる。また、上記照射時間は、極めて短く、目的とするすず - ニッケル合金膜を極めて短時間で作製できることが分かる。

【0021】特に、上記のような強度範囲にあるレーザー光を、上記照射時間の範囲内で、すず層とニッケル層とからなる多層膜に照射すると、この多層膜はすずの融点である 232 以上、沸点である 2623 未満の温度に容易に加熱される。これによって、すず層が溶解して液相となり、この液相が前記ニッケル層を構成するニッケル粒子の間隙などに速やかに拡散する。したがって、合金度合いの高いすず - ニッケル合金膜を比較的短時間で簡易に形成することができる。

【0022】上記のようなレーザー光を出力するレーザー光源としては、He - Neレーザー、CO₂レーザー及びエキ

シマレーザーなどの気体レーザーや、Nd : YAGレーザーなどの固体レーザーなどを用いることができる。

【0023】以上のような工程を経ることによって、非平衡NiSn相を含まない安定なすず - ニッケル合金膜を形成することができる。そして、特に、前記合金膜が安定相として、Ni₃Sn相、Ni₃Sn₂相、及びNi₃Sn₄相の少なくとも一つを含んでいることが好ましい。これによって、合金膜の特性、その結果として合金膜に付与される機能性を長時間保持することができる。

【0024】

【実施例】以下、本発明を実施例において具体的に示す。

(実施例1) 基板として板厚2mmの純鉄を用い、これを塩化ニッケル六水和物15g、硫酸ニッケル90g、ホウ酸12gを含む総量300mlのワット浴中に浸漬し、 5 A/dm^2 の電流密度で5分間電析し、ニッケル層を厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ に電析させた。

【0025】次いで、表面に前記ニッケル層を有する前記純鉄を、42%ホウフッ化水素酸18ml、44.6%ホウフッ化すず2ml、ポリエチレングリコール(分子量2000)15mgを含む総量300mlのフルオロホウ酸浴中に浸漬し、 1 A/dm^2 の電流密度で5分間定電流電解することによって、前記純鉄上の前記ニッケル層上にすず層を厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ に電析させ、前記ニッケル層と前記すず層とからなる多層膜を形成した。

【0026】次いで、CO₂レーザー源よりレーザー光を出力させるとともに、カライドスコープにより前記レーザー光を均一にし、前記多層膜の表面に前記レーザー光を 300 W/cm^2 の強度で20秒間照射して、すず - ニッケル合金膜を作製した。

【0027】図1は、このようにして作製したすず - ニッケル合金膜のX線回折パターンを示す図である。図1から明らかなように、すず - ニッケル合金膜中には、安定相であるNi₃Sn相及びNi₃Sn₄相からのピークが観察され、非安定相であるNiSnからのピークはごく微量しか観察されないことが分かる。したがって、本実施例によって、非平衡なNiSnの生成がほとんど回避された、長期信頼性に富むすず - ニッケル合金膜を極めて短時間で作製できることが分かる。なお、同様の結果は、走査型電子顕微鏡に組み込まれた電子線マイクロアナライザによっても観察された。

【0028】(実施例2) 実施例1と同様にしてニッケル層とすず層とがこの順に形成されてなる多層膜を作製した後、この多層膜に対し、実施例1と同様にして、前記CO₂レーザー源より強度 200 W/cm^2 のレーザー光を60秒間照射し、すず - ニッケル合金膜を作製した。

【0029】図2は、このようにして作製したすず - ニッケル合金膜のX線回折パターンを示す図である。図2から明らかなように、すず - ニッケル合金膜中には、安

定相であるNi₃Sn相及びNi₃Sn₄相からのピークが観察され、非安定相であるNiSnからのピークはごく微量しか観察されないことが分かる。したがって、本実施例によって、非平衡なNiSnの生成がほとんど回避された、長期信頼性に富むず - ニッケル合金膜を極めて短時間で作製できることが分かる。なお、同様の結果は、走査型電子顕微鏡に組み込まれた電子線マイクロアナライザによっても観察された。

【0030】(比較例1)塩化ニッケル六水和物80g、塩化すず二水和物17g、重フッ化アンモニウム11g、及びフッ化ナトリウム28gを含む総量300mlの浴を用い、浴温70℃、カソード電流密度4A/dm²にて5分間電析させることによって、すず - ニッケル合金膜を厚さ15μmに形成した。得られた合金膜をX線回折によって調べたところ、前記合金膜は非平衡相であるNiSn相から構成されていることが判明した。

【0031】(比較例2)実施例1及び2と同様にし、厚さ30μmのニッケル層と厚さ30μmのすず層とがこの順に積層してなる多層膜を作製した後、この多層膜を電気炉中に設置し200℃に加熱した。その結果、10日間以上という極めて長い時間の加熱処理の

後、Ni₃Sn相などの平衡相を有する、長期安定性に足らず - ニッケル合金膜が得られることが分かった。

【0032】以上、具体例を挙げながら発明の実施の形態に基づいて本発明を詳細に説明してきたが、本発明は上記内容に限定されるものではなく、本発明の範疇を逸脱しない限りにおいてあらゆる変形や変更が可能である。

【0033】

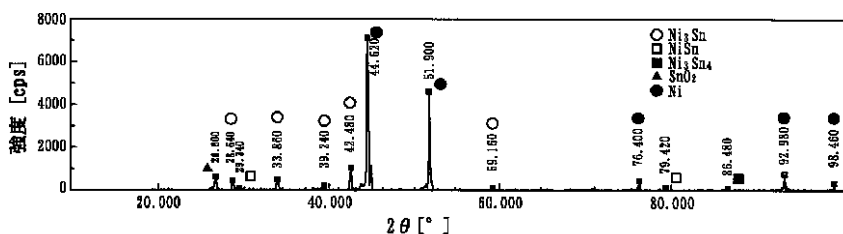
【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、非平衡NiSn相を含まない安定なすず - ニッケル合金膜を極めて短時間で得ることができる。したがって、この合金膜を使用する際の摩耗や加熱などによる前記合金膜の特性変化を抑制することができる。このため、前記合金膜に付与した機能性を長時間に亘って維持することができる。

【図面の簡単な説明】

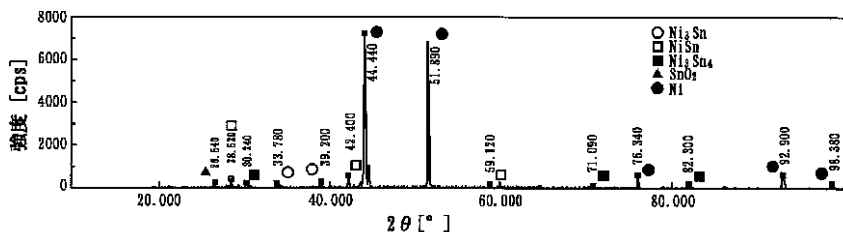
【図1】 本発明の製造方法によって得たすず - ニッケル合金膜のX線回折プロファイルの一例である。

【図2】 本発明の製造方法によって得たすず - ニッケル合金膜のX線回折プロファイルの他の例である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(56) 参考文献 特開2002 - 129375 (J P , A)
 JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE , VOL . 19 ,
 NO . 12 (1984) , P . 3815 - 3825

(58) 調査した分野 (Int . Cl . 7 , D B 名)
 C25D 5/50