

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年10月7日(07.10.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/199468 A1

(51) 国際特許分類:
C25D 3/56 (2006.01) C25D 21/12 (2006.01)
C25D 5/14 (2006.01) B32B 15/01 (2006.01)
C25D 5/18 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/038064

(22) 国際出願日: 2020年10月7日(07.10.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2020-061864 2020年3月31日(31.03.2020) JP

(71) 出願人: 株式会社日立製作所(HITACHI, LTD.)
[JP/JP]; 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 青柳 拓也(AOYAGI Takuya); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 兼元 大(KANEMOTO Hiroshi); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作

所内 Tokyo (JP). 岩崎 富生(IWASAKI Tomio); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 川村 利則(KAWAMURA Toshinori); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 鈴木 斉(SUZUKI Hitoshi); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP).

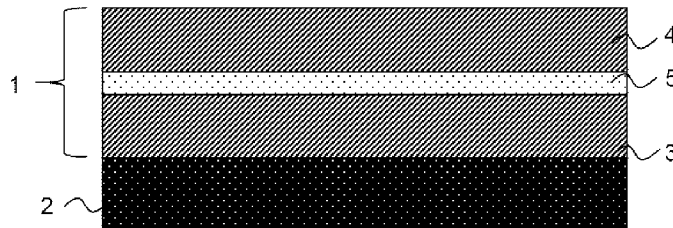
(74) 代理人: 特許業務法人平木国際特許事務所(HIRAKI & ASSOCIATES); 〒1056232 東京都港区愛宕二丁目5-1 愛宕グリーンヒルズMORIタワー32階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(54) Title: LAMINATE, METAL PLATING LIQUID, AND LAMINATE MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称: 積層体、金属めっき液、および積層体の製造方法

図 1



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a laminate which does not contain hexavalent chromium and has excellent corrosion resistance and abrasion resistance; and a laminate manufacturing method. To achieve the purpose, a laminate according to the present invention is composed of a substrate and a film laminate part in which at least two metal films are laminated, and is characterized in that: an interfacial layer is provided between adjacent metal films; the film laminate part includes a first metal element containing, as a main component, at least one element among Ni, Cr, Co, and W, and a second metal element which is a metal element having smaller cohesive energy than the first metal element; and the content ratio of the second metal element contained in the interfacial layer is higher than the content ratio of the second metal element contained in the adjacent metal films.



WO 2021/199468 A1

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約 : 本発明は、6価クロムを含まず、耐食性および耐摩耗性に優れた積層体、および積層体の製造方法を提供することを目的とする。上記課題を解決するために、本発明に係る積層体は、基材と、金属皮膜を二層以上積層した皮膜積層部とよりなり、隣接する金属皮膜の間に界面層を有し、皮膜積層部は、Ni、Cr、Co、Wの少なくとも一つの元素を主成分である第一の金属元素、第一の金属元素よりも凝集エネルギーが小さい金属元素である第二の金属元素を含み、界面層に含まれる第二の金属元素の含有比は、隣接する金属皮膜に含まれる第二の金属元素の含有比よりも多いことを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：積層体、金属めっき液、および積層体の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、基材上に複数層の皮膜が積層された積層体、金属めっき液、および積層体の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、様々な機器において、以前よりも過酷環境下で使用される傾向が強まっている。例えば、洋上風力発電設備や、海水淡水化装置で用いられる配管やポンプ、融雪剤等が多量に散布される塩害が著しい地域における自動車や建設機器などが挙げられる。

[0003] そのような機器に用いられている金属部品では、腐食や摩耗などの複合的要因により金属部品表面の劣化が進行し易く、機器のメンテナンス頻度の増大、さらには機器寿命の短縮を招くことが危惧される。

[0004] 現状、前述した複合的要因による劣化が進行し易い金属部品には、耐食性および耐摩耗性に優れた6価クロムめっきによる表面処理がしばしば採用されている。

[0005] しかしながら、6価クロムは、REACH規則 (Regulation concerning the Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals, establishing a European Chemicals Agency) 等の環境規制や排水規制において環境高懸念物質として指定されており、その使用削減が世界的に望まれている。そのような背景を受け、6価クロムめっきに代替するめっき技術として様々な表面処理技術が提案されている。

[0006] 例えば、特許文献1には、被めっき材の表面に複数のNi合金めっき皮膜が形成され、各層Ni合金めっき皮膜がP、B、Sから選ばれる元素を異なる濃度で含有し、かつ隣接するNi合金めっき皮膜の相互の電位的関係が、外側のNi合金めっき皮膜がその内側Niめっき皮膜より30 mV以上卑なる関係をもって設けられている多層Ni合金めっき皮膜等が開示されている。

[0007] また、特許文献2には、硫黄を含有する複数層のニッケル合金皮膜が基材上に積層された皮膜積層体であって、各膜の前記Ni濃度の差が1質量%以内であり、膜間にS濃縮層を有するものが開示されている。また、S濃縮層の犠牲防食作用により孔食を膜厚水平方向に転換することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開昭63-105990号公報

特許文献2：WO2019/064672号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、金属部品適用先の拡大、過酷化により、さらなる耐摩耗性、特に摺動摩耗、凝着摩耗等の改善が望まれる。

[0010] そこで本発明の目的は、6価クロムを用いず、耐食性および耐摩耗性に優れた積層体および積層体の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 上記課題を解決するために、本発明に係る積層体は、基材と、金属皮膜を二層以上積層した皮膜積層部とよりなり、隣接する金属皮膜の間に界面層を有し、皮膜積層部はNi、Cr、Co、Wの少なくとも一つの元素を主成分である第一の金属元素と、前記第一の金属元素よりも凝集エネルギーが小さい金属元素である第二の金属元素とを含み、界面層に含まれる第二の金属元素の含有比は、隣接する金属皮膜に含まれる第二の金属元素の含有比よりも多いことを特徴とする。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、6価クロムを含まず、耐食性および耐摩耗性に優れた積層体を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0013] [図1]本発明に係る積層体の一例を示す概略断面模式図である。
- [図2]本発明に係る積層体の一例を示す概略断面模式図である。
- [図3]本発明に係る積層体の一例を示す概略断面模式図である。
- [図4]本発明に係る積層体の一例を示す概略断面模式図である。
- [図5]本発明の一実施形態に係る分子動力学シミュレーションである。
- [図6]本発明の一比較形態に係る分子動力学シミュレーションである。
- [図7]本発明の一実施形態に係る分子動力学シミュレーションである。
- [図8]本発明の一実施形態に係る分子動力学シミュレーションである。
- [図9]本発明の一実施形態に係る断面SEM像である。
- [図10]本発明の一実施形態に係るアトムプローブによる原子マップ図である。
- [図11]本発明の一比較形態に係る耐摩耗試験後の断面SEM像である。
- [図12]本発明の一実施形態に係る耐摩耗試験後の断面SEM像である。

発明を実施するための形態

- [0014] 以下、本発明の実施形態として、皮膜構造体の一例について図面を用いて詳細に説明する。なお、本発明は、ここで取り上げた実施形態に限定されることはなく、発明の技術的思想を逸脱しない範囲で、公知技術と適宜組み合わせたり公知技術に基づいて改良したりすることが可能である。

[0015] (積層体)

図1は、本発明に係る積層体の一例を示す概略断面模式図である。図1に示したように、積層体は、基材2表面に皮膜積層部1が形成されている。ここでは、皮膜積層部1は、金属皮膜3と金属皮膜4との2層が積層されている。

- [0016] 基材2は、特に限定は無く、積層体の用途に応じて適宜選択できる。例えば、炭素鋼、低合金鋼、ステンレス鋼、銅、アルミニウム、それらの合金などを適宜利用できる。ただし、基材に凝集エネルギーの小さい金属元素が含まれること（例えば、後述するようにCuなどが基材中に含まれる場合）が好ましい。これは、積層体の製造プロセスにめっきプロセスを適用する場合

には、基材からめっき液への凝集エネルギーの小さい金属元素の溶出があるため、めっき液中にあえて凝集エネルギーの小さい金属元素を添加剤として導入する必要がないためである。その場合、基材中に含有成分として凝集エネルギーの小さい金属元素が含まれていても良いし、基材が複数材料で構成（例えば、SUS基材の上に薄膜が形成）されているような場合であっても良く、含まれる形態に関しては特に制限されるものではない。

[0017] 本発明の積層体の特徴は、皮膜積層部1において、隣接する金属皮膜3と金属皮膜4との間（界面領域）に界面層5を備えることである。金属皮膜3, 4は、Ni、Cr、Co、Wの少なくとも一つの元素（第一の金属元素）を主成分とする。界面層5は、金属皮膜3, 4を構成する主成分（第一の金属元素）の凝集エネルギーよりも小さい凝集エネルギーの金属元素（第二の金属元素）の含有量が、隣接する金属皮膜3, 4よりも多い。

[0018] なお、凝集エネルギーとは、凝集状態にある物質の原子を無限遠まで引き離すのに要するエネルギー（cohesive energy）である。今回、発明者らは、キッテル 固体物理学入門（上）第5版：丸善株式会社（1978年）（参考文献1）のp. 70に掲載されているOK、1気圧の固体を基底状態にあるばらばらの中性原子にするのに要するエネルギー値を用いて検討を行った。尚、同文献p. 28には、格子定数（最近接原子間距離）等が掲載されている。

[0019] 金属皮膜3および4は、耐摩耗性の表面処理用途として用いられ、Ni、Cr、Co、Wから選ばれる少なくとも一つの元素（第一の金属元素）を主成分として含む金属で構成される。ここで、主成分とは50原子%以上含むことを指し、Crは有害な6価クロムを使用して作製したものは対象外とする。例えば、Ni、Cr、Co、Wの単金属や、Ni-Cr、Ni-Co、Ni-W、Cr-W、Co-Wなどの合金が挙げられる。ただし、耐摩耗性と耐食性の観点から、Niを含むことが望ましい。より望ましくは、Ni濃度が90原子%以上である。また、金属皮膜3および4に含まれる凝集エネルギーの小さい金属元素は、1原子%以内が望ましい。このようにすること

で、皮膜積層部1の全体の特性を損なうことなく、耐摩耗性のみを向上することができる。

[0020] Niをベースとした金属皮膜3および4については、結晶質であることが好ましい。硬度を増大させることを目的に、さらにPもしくは／およびBを添加することで、Niの結晶粒径を微細にして金属皮膜を硬質化・高耐摩耗化することができる。また、この結晶粒径は小さい方が硬質化できるため好ましく、より具体的にはX線回折測定より算出した平均結晶粒径で4 nm以上10 nm以下が望ましく、6 nm以上8 nm以下とすることがより望ましい。これらの成分は、積層体に求められる特性によって適宜調整することができるが、高硬度化の観点からNiに対して3原子%以上含むことが好ましい。

[0021] また、同様に硬質化を目的として、同様に、酸化物（例えば、TiO₂やAl₂O₃）の粒子や、炭化物（SiC、ダイヤモンド、B₄C、WC、Cr₃C₂）の粒子を含む複合金属皮膜であっても良い。さらに、潤滑性を増大させることを目的として、例えば、BN、TiN、MoS₂、ZnF、黒鉛などの粒子を含む複合金属皮膜としても良い。

[0022] なお、Niをベースとした金属皮膜3および4については、平滑面をだすことを目的として、Sを1原子%以内で含んでいることが好ましい。Sは、めっきで金属皮膜を形成する際に、Niの(111)面に選択的に吸着するため、配向面を(100)配向とすることができる。これにより、金属皮膜3および4の内部応力を低減することができ、クラック発生の抑制および耐摩耗性を向上することが期待できる。

[0023] 各金属皮膜3および4の厚みは、4 nm以上1000 nm以下とすることが好ましい。より好ましくは、8 nm以上500 nm以下である。4 nmより小さくなってしまうと、層の厚みが平均結晶粒径以下となり、原理的に皮膜積層部1としての全体の特性に影響を及ぼしてしまうため好ましくない。また、1000 nmより大きくなると、耐摩耗性を向上する効果を発現しにくくなってしまう。これにより、耐摩耗性を向上することができる。耐摩耗

性に関しては、基本的には、金属皮膜3および4の厚みは薄ければ薄い方がよい。特に50nm以下が望ましいが、金属薄膜が薄い場合には目標となる被膜厚さまでの積層数が増加し、製造時間が長くなる。

[0024] さらに、各金属皮膜3および4の厚みは、図2に示すように同程度とするほか、適宜厚い金属皮膜、薄い金属皮膜を混在させてもよい。図3は、表面部で金属皮膜の厚みを小さくした例、図4は基材近傍領域で金属皮膜の厚みを小さくした例である。製造プロセス上の観点からは、図2のように同等の厚みとすることが望ましい。

[0025] 界面層5は、前述の通り、金属皮膜3および4よりも凝集エネルギーの小さい金属元素（第二の金属元素）が多く含まれる層である。基本的には、界面層5の主成分は金属皮膜3もしくは4と同じ成分で構成することが製造上の観点から好ましい。この凝集エネルギーの小さい金属元素が多く含まれることは、界面層5の結合力を金属皮膜3および4よりも弱くすることを意味し、界面層5を弱くすることによって、摩耗時に表面および内部に発生するクラックの進展方向を積層体の積層方向に対して垂直方向（界面層の面内方向）に変化させる効果が得られる。このクラックの進展方向の変化によって、積層体の摩耗速度を低速化することができ、耐摩耗性が向上する。

[0026] 界面層5を構成する凝集エネルギーの小さい金属元素（第二の金属元素）は、製造上の形成し易さなどを考慮して様々な元素から選択することが可能である。金属皮膜3および4に主成分として含まれるNi、Cr、Co、W（第一の金属元素）のうち、Crの凝集エネルギーが最も小さく、395kJ/molである。Crよりも凝集エネルギーの小さい金属元素としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、Sc、Mn、Fe、Co、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Tl、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Ybが挙げられる。

[0027] 金属皮膜3および4に主成分として含まれる上述の金属元素に対して、どの程度凝集エネルギーの小さい金属元素を使用するのが良いかは、選定した

金属元素の添加量などの設計条件によって適切に選択することができる。

[0028] 例えば、少量の添加で界面層5の結合力を弱くして、界面層5でのせん断を容易にする場合には、凝集エネルギーを極力小さい金属元素を選択することに加えて、金属皮膜3および4との格子ミスマッチが12%よりも大きくなる金属元素を選択することが望ましい。これにより、わずかな添加量で界面層5の結合力を弱くすることができる。例えば、Niを主成分として含む金属皮膜3および4の場合には、参考文献1のp. 28に記載されている最近接原子間距離の値を用いて、2.79 Å以上もしくは2.19 Å以下である金属元素がこれに該当し、アルカリ金属、Beを除くアルカリ土類金属、Sc、Ag、Au、Cd、Hg、Al、In、Tl、Sn、Pb、Sb、Bi、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Ybが挙げられる。

[0029] 一方で、例えば、添加量としてある程度量が導入できる場合には、界面層5の結合力は、金属皮膜3および4よりは弱くなくてはならないが、なるべくこれに近い方が良い。すなわち、凝集エネルギーは金属皮膜3および4に僅かに小さく、且つ格子ミスマッチも12%以内の金属元素を選択することが望ましい。例えば、Niを主成分として含む金属皮膜3および4の場合には、上述と同様に選択すると、Be、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Geが挙げられる。

[0030] また、めっきプロセスで皮膜積層部1を形成する場合には、凝集エネルギーの小さい金属元素の方が、金属皮膜3および4に主成分として含まれる金属元素よりも標準電極電位が高く貴な元素であることが望ましい。これによって、界面層5に含まれる凝集エネルギーの小さい金属元素を、金属皮膜3および4よりも多く含有させることが容易になる。また、界面層5を形成するために必要なめっき液への添加剤の量を少なくすることもできる。

[0031] これを考慮すれば、凝集エネルギーの小さい金属元素としては、例えば、Cu、Sn、Zn、Ag、Mn、Bi、In、Sbから選ばれる金属元素を含むことが望ましい。より好ましくはCuである。

[0032] 界面層5には、凝集エネルギーの小さい金属元素の他に、半金属元素であるSがさらに含まれていても良い。Sがさらに含有することによって、せん断時に界面層5での滑りが生じやすくなるだけでなく、金属皮膜3および4が硬質化・平滑化され、皮膜積層部1の耐摩耗性が向上する。また、含有されるSによってめっき膜内部の引張応力を低減できるため、界面部で応力を緩和することが可能となる。これによりクラックの発生を抑制し、耐摩耗性が向上する。

[0033] 界面層5の厚みは、100nm以下で構成されることが望ましい。これ以上になると、金属皮膜3および4に加えて界面層5の特性が大きく皮膜積層部1の特性として影響するため好ましくない。界面層5の厚みは、特に10nm以下が好ましく、これにより皮膜積層部1にほとんど影響を与えずに耐摩耗性のみを向上することが可能となる。

[0034] (積層体を製造するためのめっき液)

本発明に係る積層体を製造するためのめっき液について説明する。本発明の積層体の製造方法(皮膜積層部の製膜方法)としては、湿式処理(例えば、電気めっき)や乾式処理(例えば、スパッタリング)などの処理方法を利用できるが、量産性の観点からは、電気めっきが好ましい形態である。

[0035] 皮膜積層部1を製膜するための電気めっき液は、Ni、Cr、Co、Wから選ばれる少なくとも一つ以上の金属塩が主成分として含まれ、且つこれらの金属元素よりも凝集エネルギーの小さい金属元素を含む化合物が含まれる。

[0036] 主成分である、金属皮膜3および4を形成するためのめっき液中に含有される金属塩としては、6価クロムを含まないこと以外に限定は無く、硫酸化物、塩化物など一般的なものが使用できる。例えば、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、硫酸銅、塩化銅、硫酸コバルト、塩化コバルト、塩化タングステンなどが挙げられ、これらを複合的に用いることもできる。

[0037] 界面層5を形成するための凝集エネルギーの小さい金属元物は、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、Sc、Mn、Fe、Co、Cu、Ag、

Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Tl、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Ybが使用できる。

[0038] めっき液中に含まれる凝集エネルギーの小さい金属元素を含む化合物の形態としては、特に限定はなく、その金属元素を含む金属塩や、有機金属化合物などを使用できる。例えば、塩化物や硫化物、有機金属化合物がそれに該当する。

[0039] なお、これらをめっき液に添加することで、これらの凝集エネルギーの小さい金属元素は、界面層5のみではなく、金属皮膜3および4にも微量含まれる。

[0040] 金属皮膜3および4に主成分として含まれる上述の金属元素に対して、どの程度凝集エネルギーの小さい金属元素を使用するのが良いかは、選定した金属元素の添加量などの設計条件によってめっき液の添加量も適切に選択することができる。

[0041] 例えば、少量の添加で界面層5の結合力を弱くして、界面層5でのせん断を容易にする場合には、凝集エネルギーを極力小さい金属元素を選択してめっき液に加えることに加えて、金属皮膜3および4との格子ミスマッチが12%よりも大きくなる金属元素を選択してめっき液に加えることが望ましい。例えば、Niを主成分として含む金属皮膜3および4の場合には、アルカリ金属、Beを除くアルカリ土類金属、Sc、Ag、Au、Cd、Hg、Al、In、Tl、Sn、Pb、Sb、Bi、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Ybを含む塩化物や硫化物、有機金属化合物が挙げられる。

[0042] 一方で、例えば、添加量としてある程度量が導入できる場合には、界面層5の結合力は、金属皮膜3および4よりは弱くなくてはならないが、なるべくこれに近い方が良い。すなわち、凝集エネルギーは金属皮膜3および4に僅かに小さく、且つ格子ミスマッチも12%以内の金属元素を選択してめっき液へ加えることが望ましい。例えば、Niを主成分として含む金属皮膜3

および4の場合には、Be、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Geを含む塩化物や硫化物、有機金属化合物を添加することが好ましい。

[0043] ただし、めっき法にて本願発明の積層体を構成する場合には、めっき液に添加した量がそのまま金属皮膜3および4や界面層5になるわけではないため、適宜成分量を調整することができる。例えば、めっきの主成分としてNi、凝集エネルギーの小さい金属元素としてCuを使用する場合、Cuのめっき液への添加量はNi塩の3/100000以下でよい。

[0044] また、めっきプロセスで皮膜積層部1を形成する場合には、凝集エネルギーの小さい金属元素の方が、金属皮膜3および4に主成分として含まれる金属元素よりも貴であることが望ましい。これを考慮すれば、めっきの主成分がNiの場合、凝集エネルギーの小さい金属元素としては、例えば、Cu、Sn、Zn、Mn、Bi、Inから選ばれることが望ましい。より好ましくは、Cuである。

[0045] また、めっき液には、一般的なめっき成分として、還元剤、錯化剤、pH調整剤、支持塩やその他の添加剤を含むことも可能である。例えば、金属皮膜3および4の主成分がNiの場合、硬度を増加させることを目的として、金属皮膜にPもしくは/およびBの成分を含有させることが望ましい。この場合、主成分としては、例えば、リン化合物としてホスホン酸、ホウ素化合物としてホウ酸などを使用して含有させることができる。

[0046] また、同様に添加剤による硬質化を目的として、めっき液中に酸化物（例えば、TiO₂やAl₂O₃）の粒子や、炭化物（SiC、ダイヤモンド、B₄C、WC、Cr₃C₂）の粒子を含有・分散させることも可能である。また、潤滑性を増大させることを目的として、BN、TiN、MoS₂、ZnF₂、黒鉛などの粒子を同様にめっき液中に含有・分散させることも可能である。

[0047] 界面層5のせん断時のすべりをよくすること、および金属皮膜3および4の硬質化・平滑化を目的として、凝集エネルギーの小さい金属元素の他に、半金属元素である硫黄を含む硫黄含有有機化合物がめっき液中に含まれることが望ましい。硫黄含有有機化合物としては、公知の光沢剤であるサッカリ

ン、ラウリル硫酸ナトリウム、アリルスルホン酸、チオ尿素などを使用できる。これらの添加剤は、金属皮膜3および4の表面に吸着し易く、界面層5を容易に形成することができる。

[0048] なお、電気めっき液の各種成分濃度は適宜調整することができる。

[0049] (積層体の製造方法)

本発明に係る積層体の製造方法について説明する。上述の通り、本発明の積層体の製造方法（皮膜積層部の製膜方法）としては、湿式処理（例えば、電気めっき）や乾式処理（例えば、スパッタリング）などの処理方法を利用できるが、量産性の観点から電気めっきが好ましい形態であるため、以下に電気めっきで積層体を製造する方法について記載する。

本発明に係る積層体の製造方法の一例である電気めっきプロセスを以下に示す。

1. 金属皮膜3のめっき処理ステップ
2. 界面層5を形成するための処理ステップ
3. 金属皮膜4のめっき処理ステップ
4. 水洗ステップ
5. 乾燥ステップ
6. アニール処理ステップ。

[0050] なお、2層の金属皮膜3, 4を積層した皮膜積層部1について記載したが、積層体が適用される部品や製品に要求される耐食性、耐摩耗性、寿命などの仕様に応じて、金属皮膜の層数は適宜設定することができる。その場合、皮膜積層部1の金属皮膜3および4の層数に応じて、上記1～3のステップを適宜繰り返し行えばよい。

[0051] 本発明の積層体の皮膜積層部1において、優れた耐摩耗性を発現させるためには、上記プロセスにおける2. 界面層5を形成するためのステップと6. アニール処理ステップとが重要となる。

[0052] 界面層5を形成するためのステップは、めっき処理と異なる条件により界面層を形成できれば適宜選択可能である。例えば、めっき処理の停止条件下

で、金属皮膜に吸着する化合物（界面層前駆体物質）をめっき液に添加することで、めっき処理の停止時間を界面層5を形成するステップとすることができる。具体的には、めっき液に浸漬したままで、十分なめっき処理の停止時間（たとえば30秒間以上）とすることにより、金属皮膜3の表面に界面層5を形成する前駆体物質が吸着し、後に3. 金属皮膜4のめっき処理ステップと同時に界面層5が形成できる。また、この界面層5の形成処理であるめっき処理後の停止と金属皮膜4のめっき処理ステップの間には水洗を入れないことが特徴である。水洗を入れると、表面に吸着した界面層5を形成するための吸着物が流れてしまい、界面層5を形成することができない。

[0053] アニール処理ステップでは、アニール温度を300℃以下とすることが好ましい。これは、本発明者等が鋭意研究した結果から得られた知見である。アニール温度を300℃以下とすることにより、ニッケル合金皮膜の平均結晶粒径を8 nm以下に維持することができる。アニール温度が300℃超になると、ニッケル合金皮膜の結晶粒が粗大化し易くなって皮膜積層部1の硬度が低下する。アニール処理時間は、特に限定は無いが、例えば1時間以上行くと良好である。

[0054] なお、1. 金属皮膜3のめっき処理ステップおよび3. 金属皮膜4のめっき処理ステップの電解条件は、所望の皮膜厚さに応じて電流密度や処理時間を適宜調整すればよく、各皮膜の厚さを統一する観点から、同じ条件とすることが好ましい。

[0055] また、必要に応じて、1. 金属皮膜3のめっき処理ステップの前に、基材2の前処理として、脱脂、酸洗などの不純物除去ステップを行ってもよい。さらに、皮膜積層部1の密着性を改善するための密着相を形成ステップ（例えば、ストライクめっきなど）として行ってもよい。

[0056] 以上説明したように、本発明の積層体の製造方法は、1つのめっき浴を用いて、同じ電解条件にて金属皮膜を複数層形成するため、簡便で生産性が高い（すなわち、低コストである）という利点がある。

[0057] 本発明において、基材2の形状（すなわち、積層体の形状）は特に限定さ

れず、任意の形状（例えば、塊、平板、曲板、円筒、角柱）の部品に適用できる。ただし、電気めっきにより皮膜を形成する場合は、部品形状（基材2の形状）によっては電流分布の影響で場所により皮膜厚さがばらつく可能性がある。そこで、事前に電流分布の影響を解析および実測により測定し、必要に応じて、被めっき物と対極との間に遮蔽板等を設置するなどして、めっき箇所による皮膜厚さのばらつきを抑制できる条件下で実施することが好ましい。

[0058] 以下、実施例を用いて更に詳細に説明する。ただし、本発明は、ここで取り上げた実施例の記載に限定されることはなく、適宜組み合わせてもよい。

[0059] （界面モデルの分子動力学シミュレーション）

<実施例1、比較例1>

[0060] 本発明の効果を示すため、構造モデルに対する分子動力学シミュレーションを行い、凝集エネルギーの相対関係による被膜積層部の変形の挙動を評価した。本実施例では、例えばR. Car and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett., 50, 2471. (1985). (参考文献2) に示されているような手法を用いて検討した。図5～図8に示すように、金属皮膜の種類を変えた積層体の金属皮膜3および4にせん断力を加え、そのときの破壊部位や変形を検討した。応力に関しては、例えば、S. C. Chowdhury, B. Z. G. Haque and J. W. Gillespie, J. Mater. Sci., 51, 10139 (参考文献3) には、分子動力学法を用いてビリアルの式から応力を計算する手法が掲載されている。発明者らは、参考文献3の式(1)に掲載されているように、分子動力学シミュレーションを用いてビリアルの式から応力を算出した。

[0061] 実施例1では、金属皮膜35および45としてNi（凝集エネルギー 428 kJ/mol ）を選択し、界面層55の凝集エネルギーの小さい金属元素としてCu（凝集エネルギー 336 kJ/mol ）を選択し、図5に示すような構造モデルを構築した。この構造モデルに対し、摩耗試験時に加わるせん断を変形速度 10 m/s の速度で与えた。

[0062] その結果、Cu層およびCuとNiの界面部分がすべり変形を生じ、内部

破壊が抑制されることが判明した。これは、せん断時に、界面層55でせん断が発生するせん断応力（168MPa）の方が、金属皮膜35、45を構成するNi層の内部の引張応力（98.7MPa）よりも大きいため、金属皮膜35、45では引張変形がほとんど起こらず、界面層55でせん断されたためと考えられる。すなわち、凝集エネルギーが小さい金属元素が界面層55に存在する場合には、摩耗試験時に、内部にクラックが進展せずに、界面層55に沿ってせん断・進展することが推察される。

[0063] 一方で、図6には比較例1を示す。比較例1では、金属皮膜36、46として、実施例1と同様にNiを選択し、界面層56にはNiよりも凝集エネルギーの大きい金属元素であるW（凝集エネルギー 859kJ・mol）を選択した。実施例1と同様に、図6に示すような構造モデルを構築し、構造モデルに対し、同様にせん断を変形速度10m/sの速度で与えた。

[0064] その結果、Niよりなる金属皮膜36にクラックが発生し、さらに発生したクラックは界面層56を突き抜けて、金属皮膜46へ進展することが判明した。これは、せん断時に発生する金属皮膜36および46であるNi層内部の引張応力（216MPa）が、界面でのせん断応力（187MPa）よりも大きいため、せん断変形よりも内部破壊が優先的に生じた結果であると考えられる。すなわち、凝集エネルギーが大きい金属元素を用いた界面層56では、摩耗試験時に、クラックが界面層56を突き抜けて内部に進展するため、耐摩耗性の向上は見込めないことが判明した。

[0065] 以上の結果より、隣接する金属皮膜3および4の凝集エネルギーよりも、凝集エネルギーの小さい金属元素が界面層5に存在するとき、金属皮膜の摩耗試験時にクラックの内部進展が抑制され、耐摩耗性が向上することが分かった。

[0066] なお、界面層5がなく、実施例1、比較例1と同様の厚みの皮膜（比較例2）の場合に関しては計算していないが、せん断されるような界面層5が存在しないので、比較例1と同様の結果になると推察される。

[0067] また、本実施例1では、界面層5に適用する凝集エネルギーの小さい金属

元素としてCuを選択したが、同様の効果の得られる界面層5の他の例について検討した。Cu以外の金属元素が存在する場合であっても、界面層5の凝集エネルギーが、金属皮膜3および4の凝集エネルギーよりも小さい場合には、原理的に同様の現象が発生すると考えられる。

[0068] すなわち、界面層5に存在する金属元素は、Cuに限るところではなく、凝集エネルギーの小さい金属元素であれば制限されるところではない。したがって、本検討の結果はCu以外でも例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、Sc、Mn、Fe、Co、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Tl、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Ybなどの金属元素でも成立すると考えられる。

[0069] <実施例2>

実施例1、比較例1では、界面層5に適用する金属元素として金属単体を検討した。さらに、本実施例2として、界面層5に複数の元素が混在する場合について検討を行った。

[0070] 図7に示すように、実施例1と同様に金属皮膜37および47としてNiを選択し、界面層57に凝集エネルギーの小さい金属元素であるCuに加えて、半金属元素であるS（凝集エネルギー 275 kJ/mol ）が混在して層を形成する構造モデルを構築した。ここで、Sを選定した理由は、凝集エネルギーが小さいことに加えて、めっきプロセスを想定した場合に、S含有化合物が光沢剤として広く一般的に添加され、めっき液やめっき膜に導入しやすく、耐摩耗性以外の観点で添加が必須となる可能性を持つ元素なためである。

[0071] 実施例1同様にせん断を与えたところ、図7右図に示すように界面層57ですべり変形が生じて内部破壊が抑制されることが判明した。これは、実施例1同様に、せん断時に界面層57でせん断が発生するせん断応力（ 172 MPa ）の方が金属皮膜37および47であるNi層内部の引張応力（ 57.3 MPa ）よりも大きいために、金属皮膜37および47では引張変形が

ほとんど起こらず、界面層 5 7 でせん断されたためと考えられる。

[0072] したがって、凝集エネルギーの小さい金属元素に加えて、半金属元素である S が混在するような場合でも同様の効果が得られることが判明した。

[0073] <実施例 3>

実施例 3 では、実施例 1 同様に金属皮膜 3 8 および 4 8 として Ni を選択し、界面層 5 8 に同じ金属元素である Ni に加えて、凝集エネルギーの小さい Cu、S が混在する構造モデル図 8 を構築した。実施例 1 同様にせん断を与えたところ、図 8 に示すようにすべり変形が生じて内部破壊が抑制されることが分かった。これは、実施例 1 同様に、せん断時に界面層 5 8 でせん断が発生するせん断応力 (155 MPa) の方が金属皮膜 3 8 および 4 8 である Ni 層内部の引張応力 (116 MPa) よりも大きいために、金属皮膜 3 8 および 4 8 では引張変形がほとんど起こらず、界面層 5 でせん断されたためと考えられる。

[0074] したがって、界面層 5 を構成する元素は、実施例 1, 2 で示したような金属皮膜 3 および 4 と完全に異なる元素のみで構成される必要はなく、層中に凝集エネルギーの小さい元素が点在すれば同様の効果があることが分かった。このように、金属皮膜よりもせん断応力の大きい界面層を形成するためには、金属皮膜 3 または 4 よりも、凝集エネルギーの小さい元素の含有比を界面層で多くすることで達成可能である。

[0075] (めっき法による積層体の作製)

<実施例 4 ~ 10、比較例 2 ~ 4>

(積層体の製造方法)

皮膜積層部 1 を形成する基材として、表面を機械研磨により算術平均粗さ $Ra < 0.05 \mu m$ に仕上げた SUS 303 材 (50 mm × 70 mm × 3 mm) を用いた。金属皮膜 3 および 4 の製膜には、ワット浴を基本とした表 1 に示す Ni-P 電気めっき液を用いた。この電気めっき液中に、界面層 5 を形成するための添加剤として表 1 に示す化合物を添加した。凝集エネルギーの小さい金属元素としては、Cu、Sn、Zn、Mn、Bi、In を検討し

た。耐摩耗性や光沢性の向上のためのS源としては、サッカリンを用いた。また、比較例として、界面層5を形成しない添加剤がないめっき液も作製した。

[0076] 積層体の製造プロセスは、前述のフローに従って実施した。具体的には、まず、基材の前処理として、脱脂・酸洗の不純物除去ステップを行った。さらに、基材の酸化皮膜を除去して、めっき膜の密着性を向上するために、Niのストライクめっきを実施した。

[0077] 金属皮膜のめっき処理ステップでは、各皮膜の厚さが500nmとなるようにし、層数を20層（めっき膜全体としての厚みは10 μ m）とした。めっき処理ステップの電解条件は、対極にNi板を用いて定電流で行った。界面層5を形成するための処理ステップでは、電解の停止で実施することとし、停止時間を30秒間とした。また、比較として皮膜積層部とせずに単層皮膜としたものも作製した。さらに、作製した皮膜に対してアニール処理を実施した。アニール処理ステップでは、アニール温度を300 $^{\circ}$ Cとし、保持時間を2hとした。

[0078] （積層体の評価方法）

作製した積層体の結晶相の同定および結晶粒径測定は、広角X線回折を用いて実施した。作製した積層体の耐摩耗性評価は、往復摺動試験機を用いて行った。耐摩耗性評価は、相手材（軸受鋼SUJ2：10mm ϕ ）を無潤滑の条件下で荷重9.8N、速度0.1m/sで0.04m往復摺動させた後、試験片の摩耗痕を数か所の段差測定によって平均値を測定した。この際、耐摩耗試験によって膜が割れて剥がれてしまったものを×、剥がれずに摩耗状態で留まったものを○として表1に示した。

[0079] 実施例4～10および比較例2～4に使用しためっき液の組成、めっき膜の複数層・単層構造、および耐摩耗性の評価結果を表1に示す。

[0080]

[表1]

	原料化合物 (g/L)	比較例 2	比較例 3	比較例 4	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
基本 液組成	硫酸ニッケル六水和物	262.9	262.9	262.9	262.9	262.9	262.9	262.9	262.9	262.9	262.9
	塩化ニッケル六水和物	27.4	27.4	27.4	27.4	27.4	27.4	27.4	27.4	27.4	27.4
	ホスホン酸	32.8	32.8	32.8	32.8	32.8	32.8	32.8	32.8	32.8	32.8
	クエン酸三ナトリウム二水和物	147.05	147.05	147.05	147.05	147.05	147.05	147.05	147.05	147.05	147.05
添加剤	サッカリン	0	0	0	0	2	2	2	2	2	2
	硫酸銅五水和物	0	0	0.002	0.002	0.002	0	0	0	0	0
	硫酸錫	0	0	0	0	0	0.002	0	0	0	0
	硫酸亜鉛七水和物	0	0	0	0	0	0	0.002	0	0	0
	硫酸マンガン	0	0	0	0	0	0	0	0.002	0	0
	硫酸ビスマス	0	0	0	0	0	0	0	0	0.002	0
	硫酸インジウム	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.002
膜構造 特性	めっき膜の層構造	単層	20層	単層	20層	20層	20層	20層	20層	20層	20層
	耐摩耗性評価	x	x	x	○	○	○	○	○	○	○

- [0081] Cuを添加した実施例の界面層成分を確認したところ、成分比はat%で、Cu:0.03at%、Ni:93.4at%、P:6.5at%、S:0.05~0.07at%であった。また、めっき液のCu成分の含有量は硫酸銅五水和物換算で2.3mg/Lであった。
- [0082] 表1の比較例2~3に示したように、界面層5を形成する添加剤がめっき液中に存在しないめっき液については、単層および20層のどちらも耐摩耗試験にてクラック導入・進展によって金属皮膜が剥がれてしまった。また、凝集エネルギーの小さい金属元素であるCuを含んでいても、界面層5を形成しなかった比較例4についても同様に金属皮膜は剥がれた。
- [0083] 一方で、界面層5を形成した実施例4では、耐摩耗試験後に膜が剥がれず、比較例2~4よりも耐摩耗性が向上していることが確認できた。これは、実施例1のシミュレーションの結果とも相関が取れており、実施例4では膜中に発生したクラックの内部進展を抑制されたために耐摩耗性が向上したと考えられる。
- [0084] また、表1に示したように、凝集エネルギーの小さい金属元素の他に、光沢剤であるSを含んだ場合であっても同様に耐摩耗性が向上していることから、Sを含んでいても良いことが確認できた。
- [0085] さらに、表1に示したように、凝集エネルギーの小さい金属元素としては、Cu以外にSn、Zn、Mn、Bi、Inを添加剤として用いた場合であっても同様に耐摩耗特性の向上を確認できた。したがって、以上より実施例1のシミュレーションを支持する結果が実験からも得ることができた。
- [0086] 実施例5の積層体をXRDにより分析したところ、比較例2および3がNiの(111)ピークのみが出現し、結晶粒径が8nmであったのに対して、実施例5では(111)の他に(200)ピークが出現し、結晶粒径が6nmであった。したがって、耐摩耗性を向上させるためには、積層体の配向面は(100)配向が望ましいと分かった。
- [0087] 図9に実施例5の断面SEM像を示す。これに示すように、作製した膜は皮膜積層部から形成されていることが確認できた。また、この複数層の界面

には、金属皮膜に含まれるよりも多くのSが偏在することをSIMS分析によって確認した。また、XRFによって膜中に含まれる元素の濃度を分析したところ、Ni：93.36、P：6.56、S：0.07、Cu：0.01原子%であった。

[0088] 図10には、アトムプローブによって分析した界面部の原子マップを示す。図10に示すように、界面部の主成分もNiとPであるが、凝集エネルギーの小さい金属元素であるCuが0.04原子%界面に偏在していることが確認できた。このとき、界面層は10nm以下で存在していることを確認した。また、Sに関してはNiのピークと重なるために、その分布を確認することができなかった。

[0089] <実施例11～14>

本実施例では、凝集エネルギーの小さい金属元素としてCuを選択し、Cuの望ましい添加量について検討を行った。また、めっき液を変化したこと以外は、実施例4～10に示す方法と同一の手法にて検討を実施した。

[0090] 実施例11～14の結果を表2に示す。このとき、耐摩耗性についてはサッカリンを添加せずに硫酸銅五水和物を0.002g/L添加した実施例11の耐摩耗性を100として、各実施例を比較した。

[0091]

[表2]

	原料化合物 (g/L)	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
基本 液組成	硫酸ニッケル六水和物	262.9	262.9	262.9	262.9
	塩化ニッケル六水和物	27.4	27.4	27.4	27.4
	ホスホン酸	32.8	32.8	32.8	32.8
	クエン酸三ナトリウム二水和物	147.05	147.05	147.05	147.05
添加剤	サッカリン	0	2	2	2
	硫酸銅五水和物	0.002	0.002	0.01	0.02
膜構造 特性	めっき膜の層構造	20層	20層	20層	20層
	耐摩耗性評価	○	○	○	○
	耐摩耗性(%)	100	108	100	80

[0092] 表2に示すように、硫酸銅五水和物として、めっき液中の濃度が0.02 g/Lよりも大きくなると、耐摩耗性は劣化することが判明した。したがって、凝集エネルギーの小さい金属元素としてCuを選択した場合には、めっき液中に硫酸銅五水和物としての濃度が0.02 g/L以下、特に0.01 g/L以下で含むことが望ましいことが分かった。

[0093] <実施例15～18、比較例5>

本実施例では、実施例12のめっき液を用いて金属皮膜3および4の厚みを変えた検討の実施例を示す。金属皮膜の厚みに関しては、電解時間によって表3に示す厚みになるように調整した。その他の条件に関しては、実施例4～10と同一である。

金属皮膜の厚みを調整した実施例15～18および、界面層5を形成するための処理ステップを実施しない比較例5の結果を表3に示す。

[0094]

[表3]

	比較例5	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
各層厚 (nm)	10000	500	250	100	50
めっき膜の層構造	単層	20層	40層	100層	200層
耐摩耗性(%)	100	105	114	123	131

[0095] 表3に示すように、各層厚を薄くするほど耐摩耗性が向上することが判明

した。

[0096] 比較例 5 および実施例 1 5 の耐摩耗試験後、試験片の樹脂埋め込み、切断して断面観察を行った。断面 SEM 像を図 1 1、図 1 2 にそれぞれに示す。

これらに示すように、凝集エネルギーの小さい金属元素を多く含む界面層 5 を導入した皮膜積層部 1 2 を有する実施例 1 5 と、界面層 5 を導入しない単層膜 1 1 を有する比較例 5 では、耐摩耗試験後の表面の摩耗状態が異なることが分かる。表面剥離発生箇所の観察の結果、実施例 1 5（図 1 2）では、摺動面 7 0 に対し、剥離部が均一に横に伸びていて、皮膜積層部 1 2 中にあまりクラックが進展していないことが判明した。すなわち、実施例 1 を支持した結果であり、界面層の存在によってクラックの内部進展が抑制されることで耐摩耗性が向上したことが確認できた。一方、比較例 5（図 1 1）では、摺動面 7 0 に対し、剥離部が下方方向に深くなっており、単層膜 1 1 中の剥離の内部進展が進行する傾向にあった。

符号の説明

- [0097] 1 …皮膜積層部
2 …基材
3, 4 …金属皮膜
5 …界面層
3 5、4 5 …Ni、5 5 …Cu
3 6、4 6 …Ni、5 6 …W
3 7、4 7 …Ni、5 7 …Cu、S
3 8、4 8 …Ni、5 8 …Ni、Cu、S
1 1 …単層膜
6 0 …埋め込み用樹脂
7 0 …摺動面
1 2 …皮膜積層部

請求の範囲

- [請求項1] 基材と、金属皮膜を二層以上積層した皮膜積層部とよりなる積層体であって、
隣接する前記前記金属皮膜の間に界面層を有し、
前記皮膜積層部は、Ni、Cr、Co、Wの少なくとも一つの元素を主成分である第一の金属元素と、前記第一の金属元素よりも凝集エネルギーが小さい金属元素である第二の金属元素とを含み、
前記界面層に含まれる前記第二の金属元素の含有比は、前記隣接する金属皮膜に含まれる第二の金属元素の含有比よりも多い、ことを特徴とする積層体。
- [請求項2] 請求項1に記載の積層体において、
前記第二の金属元素は、Cu、Sn、Zn、Ag、Mn、Bi、In、Sbから選ばれる少なくとも一つであることを特徴とする積層体。
- [請求項3] 請求項1または2に記載の積層体において、
前記第二の金属元素は、前記金属皮膜の析出電位よりも貴であることを特徴とする積層体。
- [請求項4] 請求項1乃至3のいずれかに記載の積層体において、
前記第二の金属元素は、Cuであることを特徴とする積層体。
- [請求項5] 請求項1乃至4のいずれかに記載の積層体において、
前記界面層は、Sを含むことを特徴とする積層体。
- [請求項6] 請求項1乃至5のいずれかに記載の積層体において、
前記界面層の厚みは、100nm以下であることを特徴とする積層体。
- [請求項7] 請求項1乃至6のいずれかに記載の積層体において、
前記界面層の厚みは、10nm以下であることを特徴とする積層体。
- [請求項8] 請求項1乃至7のいずれかに記載の積層体において、

- 前記金属皮膜は、Niを含むことを特徴とする積層体。
- [請求項9] 請求項1乃至8のいずれかに記載の積層体において、
前記金属皮膜は、さらにP、Bの少なくともいずれかを含むことを特徴とする積層体。
- [請求項10] 請求項1乃至9のいずれかに記載の積層体において、
前記金属皮膜は、結晶質であることを特徴とする積層体。
- [請求項11] 請求項10に記載の積層体において、
前記金属皮膜中に析出している結晶は(100)配向であることを特徴とする積層体。
- [請求項12] 請求項10または11に記載の積層体において、
前記金属皮膜中に析出している結晶の結晶子径は、10nm以下であることを特徴とする積層体。
- [請求項13] 請求項1乃至12のいずれかに記載の積層体において、
前記金属皮膜の厚みは、8nm以上500nm以下であることを特徴とする積層体。
- [請求項14] 請求項1乃至13のいずれかに記載の積層体において、
前記基材の主成分は銅であることを特徴とする積層体。
- [請求項15] 請求項1に記載の積層体の製造方法であって、
複数回の金属皮膜のめっき処理ステップを有し、めっき処理ステップの間にめっき処理停止ステップを有することを特徴とする積層体の製造方法。
- [請求項16] 少なくとも金属塩と、錯化剤と、pH調整剤、支持塩、添加剤、を含むめっき液であって、
前記金属塩には、Ni、Cr、Co、Wから選ばれる少なくとも一つの元素が含まれ、
且つ前記元素よりも凝集エネルギーの小さい金属元素が含まれることを特徴とするめっき液。
- [請求項17] 請求項16に記載のめっき液であって、

前記凝集エネルギーの小さい金属元素を含む金属塩は、Cu、Sn、Zn、Ag、Mn、Bi、In、Sbから選ばれる少なくとも一つを含む金属塩であることを特徴とするめっき液。

[請求項18]

請求項16または17に記載のめっき液であって、

前記凝集エネルギーの小さい金属元素を含む金属塩は、Cuを含む金属塩であることを特徴とするめっき液。

[請求項19]

請求項16乃至18のいずれかに記載のめっき液であって、

前記めっき液は、Niを含む金属塩と、Cuを含む金属塩と、リン含有化合物と、硫黄含有化合物とを含むことを特徴とするめっき液。

[請求項20]

請求項16乃至19のいずれかに記載のめっき液であって、

前記めっき液は、Niを含む金属塩と、Cuを含む金属塩と、ホスホン酸と、サッカリンとを含むことを特徴とするめっき液。

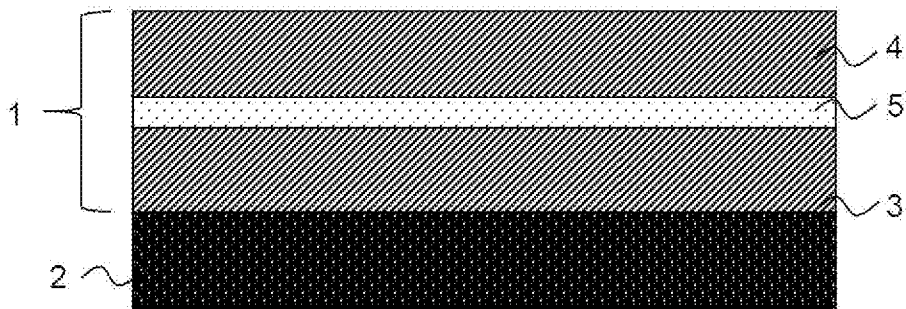
[請求項21]

請求項16乃至20のいずれかに記載のめっき液であって、

前記めっき液におけるCuを含む金属塩の濃度が、硫酸銅五水和物換算で、0.02mg/L以下であることを特徴とするめっき液。

[図1]

図 1



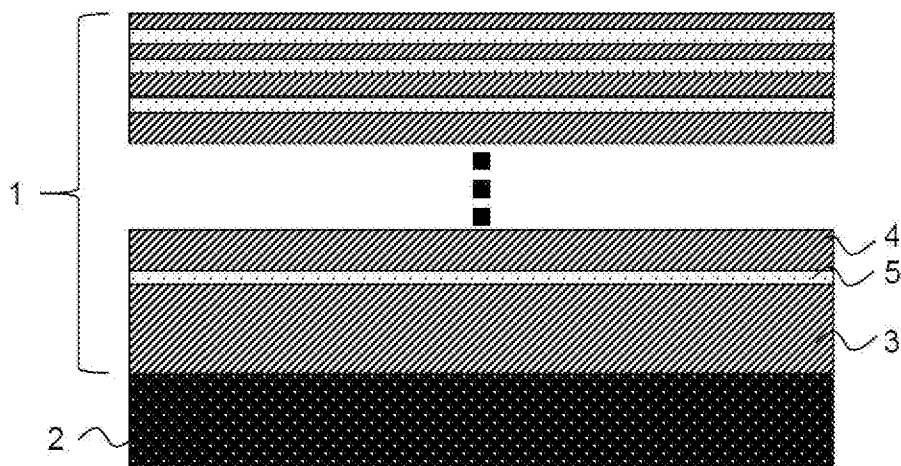
[図2]

図 2



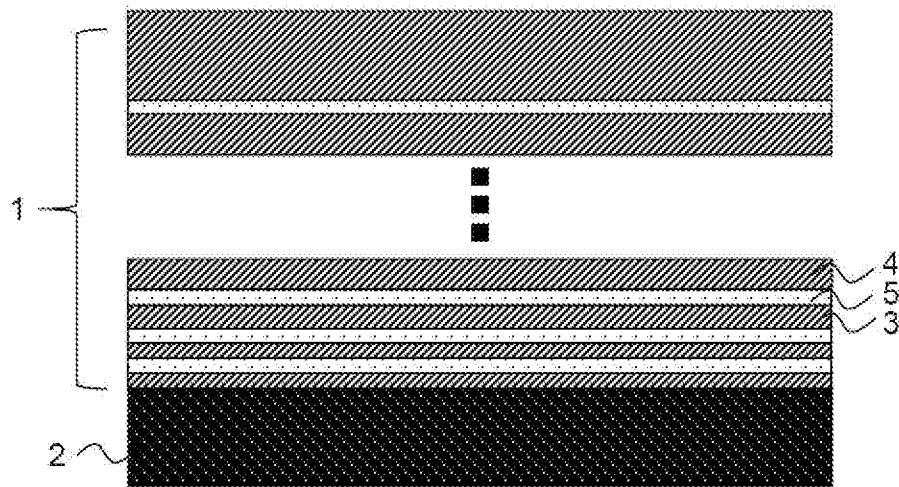
[図3]

図 3



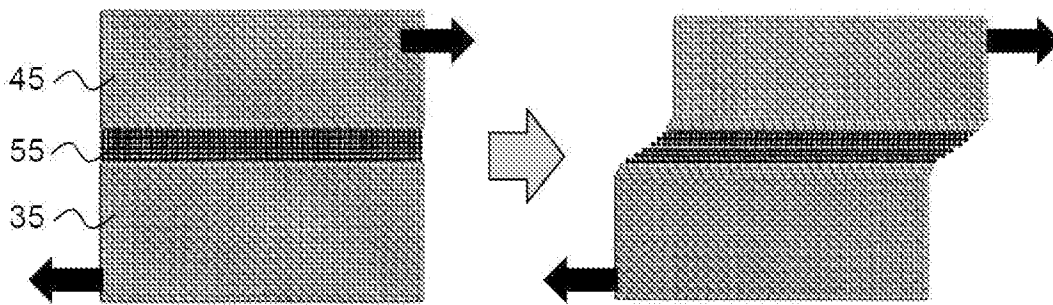
[図4]

図 4



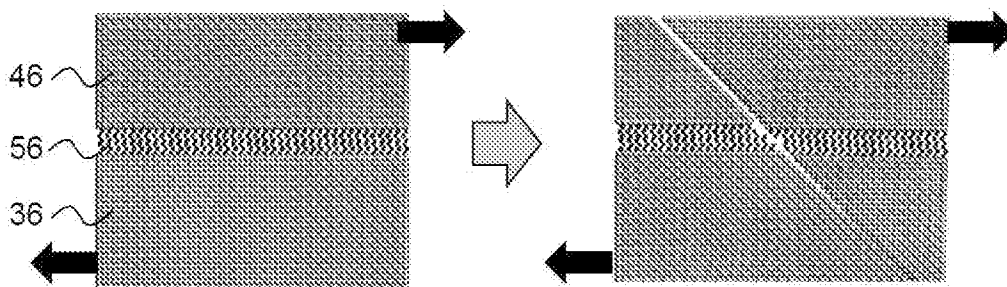
[図5]

図 5



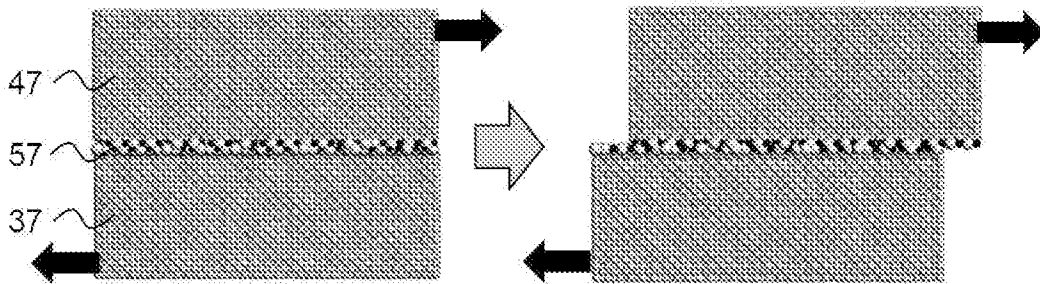
[図6]

図 6



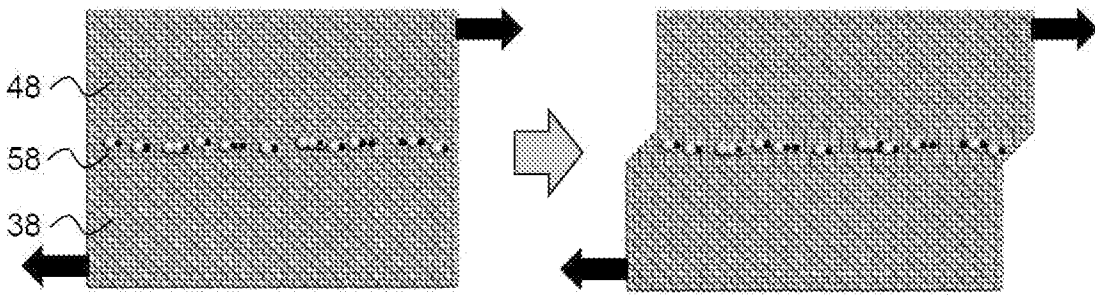
[図7]

図 7



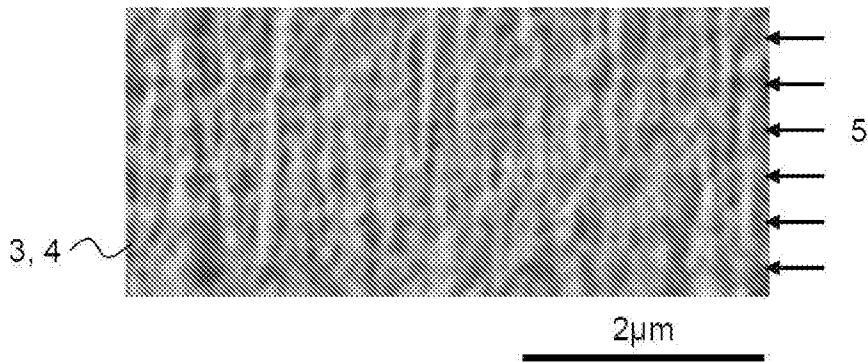
[図8]

図 8



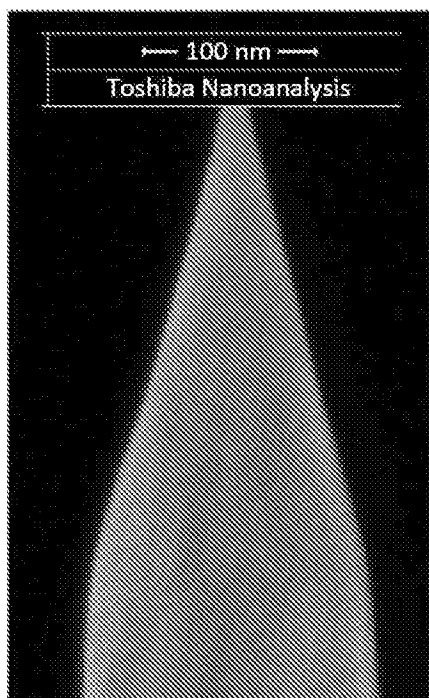
[図9]

図 9

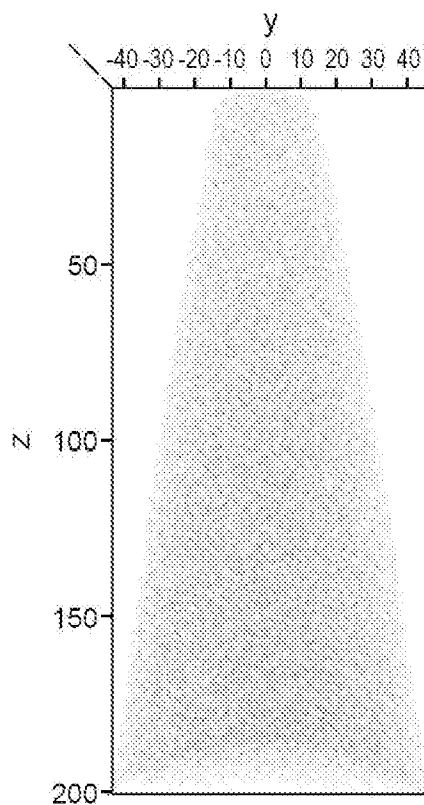


[図10]

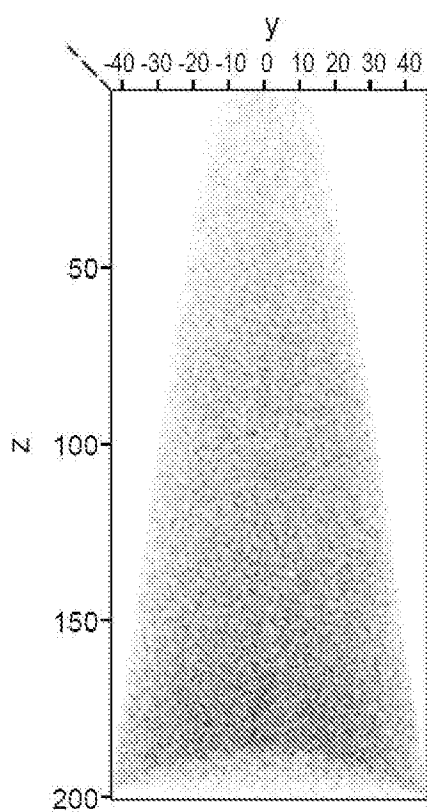
[図10]



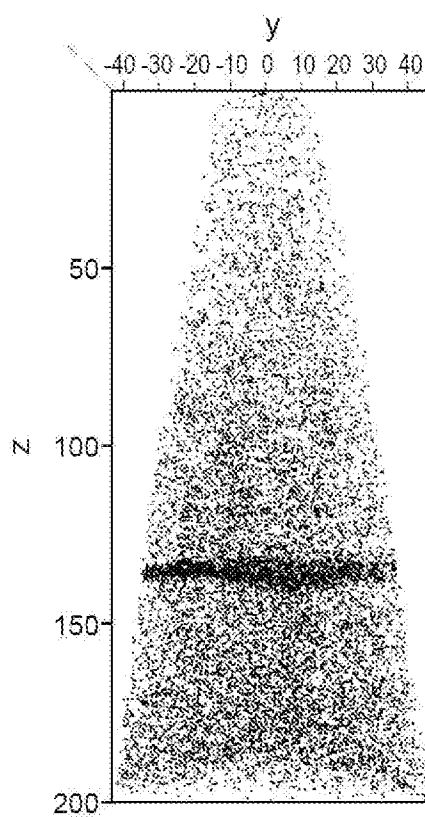
SEM image



Ni map



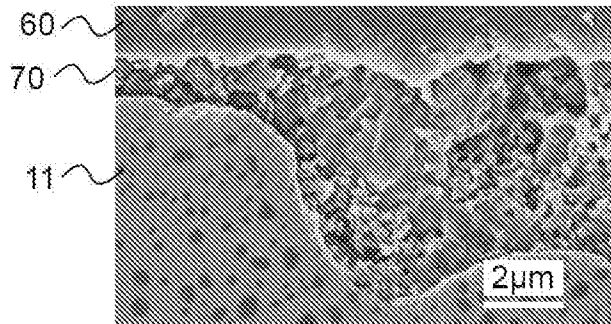
P map



Cu map

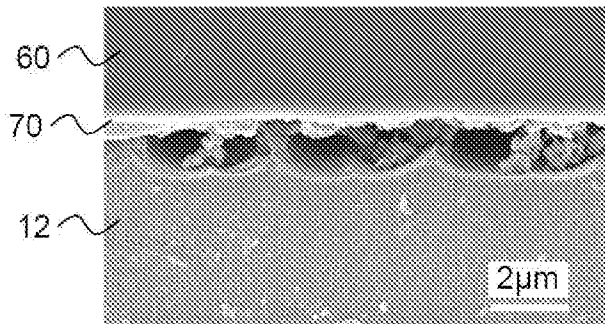
[図11]

図 1 1



[図12]

図 1 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/038064

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C25D 3/56(2006.01)i; C25D 5/14(2006.01)i; C25D 5/18(2006.01)i; C25D 21/12(2006.01)i; B32B 15/01(2006.01)i FI: B32B15/01 H; C25D3/56 101; C25D5/14; C25D5/18; C25D21/12 A According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C25D3/56; C25D5/14; C25D5/18; C25D21/12; B32B15/01 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020 Registered utility model specifications of Japan 1996-2020 Published registered utility model applications of Japan 1994-2020 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-180297 A (HONDA MOTOR CO., LTD.) 26 June 2002 (2002-06-26) claims, paragraph [0018], fig. 1-11	1-4, 6-8, 10-15 5, 9, 16-21
X Y	JP 2002-180284 A (HONDA MOTOR CO., LTD.) 26 June 2002 (2002-06-26) claims, paragraphs [0015], [0026], fig. 1-11	1-4, 6-8, 10-15 5, 9, 16-21
X Y	渡辺徹, めっき法による多層膜の作製, 表面科学, 1993, vol. 14, no. 9, pp. 565-569, pp. 667-668, (WATANABE, Tohru, "Preparation of Multi Layer Film by Plating Method", Hyomen Kagaku)	1-4, 6-8, 10-15 5, 9, 16-21
Y	JP 53-77840 A (MISHIMAKOSAN CO., LTD.) 10 July 1978 (1978-07-10) example 1	5, 9, 16-21
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 02 December 2020 (02.12.2020)	Date of mailing of the international search report 15 December 2020 (15.12.2020)	
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/038064

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2019/064672 A1 (HITACHI, LTD.) 04 April 2019 (2019-04-04) claims, examples	5, 9, 16-21
A	JP 2014-82350 A (TAKAMATSU PLATING CO., LTD.) 08 May 2014 (2014-05-08) abstract	1-21
A	JP 2017-196657 A (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) 02 November 2017 (2017-11-02) abstract	1-21
A	WO 2016/178372 A1 (HITACHI, LTD.) 10 November 2016 (2016-11-10) abstract	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/038064

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2002-1 80297 A	26 Jun. 2002	US 2006/0123935 A1 claims, paragraph [0048], fig. 1-20 WO 2002/050342 A2 AU 2261602 A	
JP 2002-180284 A	26 Jun. 2002	US 2004/0211672 A1 claims, paragraphs [0047], [0056], fig. 1-20 WO 2002/050342 A2 AU 2261602 A	
JP 53-77840 A	10 Jul. 1973	(Family: none)	
WO 2019/064672 A1	04 Apr. 2019	(Family: none)	
JP 2014-82350 A	08 May 2014	(Family: none)	
JP 2017-196657 A	02 Nov. 2017	(Family: none)	
WO 2016/178372 A1	10 Nov. 2016	US 2018/0264782 A1 abstract EP 3293001 A1 CN 107531017 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C25D 3/56(2006.01)i; C25D 5/14(2006.01)i; C25D 5/18(2006.01)i; C25D 21/12(2006.01)i; B32B 15/01(2006.01)i FI: B32B15/01 H; C25D3/56 101; C25D5/14; C25D5/18; C25D21/12 A</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C25D3/56; C25D5/14; C25D5/18; C25D21/12; B32B15/01</p>										
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年									
<p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
X Y	JP 2002-180297 A（本田技研工業株式会社）26.06.2002（2002 - 06 - 26） [特許請求の範囲] [0018] [図1-11]	1-4, 6-8, 10-15 5, 9, 16-21								
X Y	JP 2002-180284 A（本田技研工業株式会社）26.06.2002（2002 - 06 - 26） [特許請求の範囲] [0015] [0026] [図1-11]	1-4, 6-8, 10-15 5, 9, 16-21								
X Y	渡辺徹, めつき法による多層膜の作製, 表面科学, 1993, Vol.14, No.9, p.565-569 第567-568頁	1-4, 6-8, 10-15 5, 9, 16-21								
Y	JP 53-77840 A（三島光産株式会社）10.07.1978（1978 - 07 - 10） 実施例1	5, 9, 16-21								
Y	WO 2019/064672 A1（株式会社日立製作所）04.04.2019（2019 - 04 - 04） [特許請求の範囲][実施例]	5, 9, 16-21								
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
* 引用文献のカテゴリー	<p>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p>									
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	<p>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p>									
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	<p>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p>									
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	<p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>									
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献										
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献										
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日									
02.12.2020	15.12.2020									
名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）									
日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	小石 真弓 4S 9727									
	電話番号 03-3581-1101 内線 3474									

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2014-82350 A (株式会社高松メッキ) 08.05.2014 (2014 - 05 - 08) [要約]	1-21
A	JP 2017-196657 A (新日鐵住金株式会社) 02.11.2017 (2017 - 11 - 02) [要約]	1-21
A	WO 2016/178372 A1 (株式会社日立製作所) 10.11.2016 (2016 - 11 - 10) [要約]	1-21

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/038064

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2002-180297 A	26.06.2002	US 2006/0123985 A1 Claims, [0048], Fig. 1-20 WO 2002/050342 A2 AU 2261602 A	
JP 2002-180284 A	26.06.2002	US 2004/0211672 A1 Claims, [0047][0056], Figs. 1-20 WO 2002/050342 A2 AU 2261602 A	
JP 53-77840 A	10.07.1978	(ファミリーなし)	
WO 2019/064672 A1	04.04.2019	(ファミリーなし)	
JP 2014-82350 A	08.05.2014	(ファミリーなし)	
JP 2017-196657 A	02.11.2017	(ファミリーなし)	
WO 2016/178372 A1	10.11.2016	US 2018/0264782 A1 Abstract EP 3293001 A1 CN 107531017 A	