(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4855100号
(P4855100)

(45)発行日　平成24年1月18日(2012.1.18)　(24)登録日　平成23年11月4日(2011.11.4)

(51)Int.Cl.		F I		
C23C 18/50	(2006.01)	C23C	18/50	
C22C 21/00	(2006.01)	C22C	21/00	E
C22C 1/10	(2006.01)	C22C	1/10	G
C22C 32/00	(2006.01)	C22C	32/00	R

請求項の数 6　(全 7 頁)

(21)出願番号　特願2006-42732(P2006-42732)
(22)出願日　平成18年2月20日(2006.2.20)
(65)公開番号　特開2007-217781(P2007-217781A)
(43)公開日　平成19年8月30日(2007.8.30)
審査請求日　平成20年11月12日(2008.11.12)

(73)特許権者　506365131
DOWAメタルテック株式会社
東京都千代田区外神田四丁目１４番１号
(74)代理人　100090918
弁理士　泉名　謙治
(74)代理人　100082887
弁理士　小川　利春
(74)代理人　100072774
弁理士　山本　量三
(72)発明者　川口　將徳
東京都千代田区有楽町１丁目１２番１号
旭硝子株式会社内

審査官　井上　猛

最終頁に続く

(54)【発明の名称】過共晶型ＡＩ合金又は該合金を含む複合材の濡れ性を改善する方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

急冷凝固させた過共晶型アルミニウム－シリコン合金又は該合金を含む複合材の表面を、アルカリによりエッチング処理し、次いで、酸水溶液によるデスマット処理を行うことなく、Ｎｉ－Ｐの無電解メッキ層を形成し、その上にＮｉ－Ｂの無電解メッキ層を形成することにより過共晶型アルミニウム－シリコン合金又は該合金を含む複合材をはんだ付けするにあたっての濡れ性を改善する方法。

【請求項２】

Ｎｉ－Ｐの無電解メッキ層が厚み２μｍ以上を有し、かつＮｉ－Ｂの無電解メッキ層が厚み３μｍ以上を有する請求項１に記載の濡れ性を改善する方法。

【請求項３】

前記アルミニウム－シリコン合金又は該合金を含む複合材の表面をエッチング処理した後で、Ｎｉ－Ｐの無電解メッキ層を形成する前にジンケート処理する請求項１又は２に記載の濡れ性を改善する方法。

【請求項４】

過共晶型アルミニウム－シリコン合金が１３～１９質量％のシリコンを含有する請求項１～３のいずれかに記載の濡れ性を改善する方法。

【請求項５】

過共晶型アルミニウム－シリコン合金を含む複合材が、１５～５０体積％の炭化ケイ素を含有する請求項１～４のいずれかに記載の濡れ性を改善する方法。

【請求項６】
急冷凝固させた過共晶型アルミニウム－シリコン合金又は該合金を含む複合材が、溶融した過共晶型アルミニウム－シリコン合金又は該合金を含む複合材を鋳型内に鋳込むことにより得られる請求項１～５のいずれかに記載の濡れ性を改善する方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、過共晶型アルミニウム－シリコン合金若しくは該合金を含む複合材をはんだ付けするにあたっての濡れ性を改善する方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
アルミニウム又はアルミニウム合金は濡れが悪いために、そのままでははんだ付けが困難である。従って、アルミニウム又はアルミニウム合金からなる製品にはんだ付けするに当たっては、その表面にＮｉメッキなどを施すことにより、濡れを確保してはんだ付けするのが一般的である。
【０００３】
特に、アルミニウム合金は、アルミニウム以外のシリコン、銅、マグネシウムなどの金属成分を含み、これらの金属成分がはんだとの濡れを一層阻害し、良好なはんだ付けができないのが一般である。これを改善するために、アルミニウム合金の表面をアルカリによりエッチング処理し、続く酸を用いたデスマット処理により清浄化した表面に対して、無電解メッキでＮｉ－ＰメッキやＮｉ－Ｂメッキするなどの工夫がされている（特許文献１、特許文献２など参照）。
【０００４】
しかしながら、アルミニウム合金のなかでも、ＡＤＣ１４等の過共晶型アルミニウム－シリコン合金は析出シリコン結晶のために、該合金をはんだ付けするに際し、実用に耐えるまでに充分に濡らすメッキ方法は見出されていない。一方で、これらの過共晶型アルミニウ－シリコン合金は、低熱膨張性、高弾性および良好な鋳造性を有しており、近年多くの分野で好んで用いられるようになっている。また、該合金をマトリックスとして含む炭化ケイ素複合材は、軽量性、高剛性、高熱伝導性、低膨張性及び耐磨耗性からして有望な材料として着目されている。
【０００５】
このような事情から、過共晶型アルミニウム－シリコン合金又は該合金を含む複合材の表面にはんだ付けするための濡れを与えるメッキ方法は業界で強く要望されている。
【０００６】
【特許文献１】特開２００２－２４９８９５号公報
【特許文献２】特開２００２－１４６５５９号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
本発明は、上記のような、従来はんだ付けが困難であった過共晶型アルミニウム－シリコン合金及び該合金を含む複合材のはんだ付けに際し、濡れをよくするための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】
【０００８】
本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、過共晶アルミニウム－シリコン合金又は該合金を含む複合材のはんだ付けにおける濡れの悪い原因は、その製造過程において合金組成物の溶融物を冷却し凝固する際にシリコン単独相に近い初晶が析出し、この初晶からのシリコン原子のメッキ層への拡散が生じることに起因するものであり、その結果、はんだの濡れが大きく阻害されることを見出した。
【０００９】

しかし、過共晶型アルミニウム－シリコン合金又は該合金を含む複合材を製造する場合、溶融した合金組成の冷却速度により上記シリコン単独相の初晶の生成が大きく変化し、該冷却速度を極めて大きくした場合、すなわち、急冷凝固させた場合には、上記シリコン単独相の初晶を実質上生成しないことを見出した。従って、例えば、溶融した合金組成を鋳型内に注湯して急冷凝固させた場合には、鋳型に接する表面層は大きい冷却速度で急冷凝固するために、少なくとも表面から数ミクロンの領域ではシリコン単独相の初晶が実質上生成しないことを見出した。

【００１０】

かくして、急冷凝固させた過共晶型アルミニウム－シリコン合金又は該合金を含む複合材は、表面層にシリコン単独相の初晶を含有せず、シリコン原子による悪影響を受けないために、その表面をアルカリによりエッチング処理し、次いで、Ｎｉ－Ｐの無電解メッキ層を形成し、その上にＮｉ－Ｂの無電解メッキ層を形成することにより、はんだ付けに対する濡れが極めて良好になり、本発明の上記課題を十分に達成できることを見出した。

【００１１】

かくして、本発明は、以下を特徴とする要旨からなる。

（１）急冷凝固させた過共晶型アルミニウム－シリコン合金又は該合金を含む複合材の表面を、アルカリによりエッチング処理し、次いで、酸水溶液によるデスマット処理を行うことなく、Ｎｉ－Ｐの無電解メッキ層を形成し、その上にＮｉ－Ｂの無電解メッキ層を形成することにより過共晶型アルミニウム－シリコン合金又は該合金を含む複合材をはんだ付けするにあたっての濡れ性を改善する方法。

（２）Ｎｉ－Ｐの無電解メッキ層が厚み２μｍ以上を有し、かつＮｉ－Ｂの無電解メッキ層が厚み３μｍ以上を有する上記（１）に記載の濡れ性を改善する方法。

（３）前記アルミニウム－シリコン合金又は該合金を含む複合材の表面をエッチング処理した後で、Ｎｉ－Ｐの無電解メッキ層を形成する前にジンケート処理する上記（１）又は（２）に記載の濡れ性を改善する方法。

（４）過共晶型アルミニウム－シリコン合金が１３～１９質量％のシリコンを含有する上記（１）～（３）のいずれかに記載の濡れ性を改善する方法。

（５）過共晶型アルミニウム－シリコン合金を含む複合材が、１５～５０体積％の炭化ケイ素を含有する上記（１）～（４）のいずれかに記載の濡れ性を改善する方法。

（６）急冷凝固させた過共晶型アルミニウム－シリコン合金又は該合金を含む複合材が、溶融した過共晶型アルミニウム－シリコン合金又は該合金を含む複合材を鋳型内に鋳込むことにより得られる上記（１）～（５）のいずれかに記載の濡れ性を改善する方法。

【発明の効果】

【００１２】

本発明によれば、従来はんだ付けが困難であった過共晶型シリコンアルミニウム合金、又は該合金を含む複合材のはんだ付けに対する濡れが極めて良好にせしめる方法が提供される。

【００１３】

その結果、過共晶型シリコンアルミニウム合金、又は該合金を含む複合材に対するはんだ付けが容易に行えるために、良好な低熱膨張性、高弾性及び鋳造性を有する過共晶型シリコンアルミニウム合金、更には、軽量性、高剛性、高熱伝導性、低膨張性及び耐磨耗性を有する過共晶型シリコンアルミニウム合金を含む複合材の使用分野をさらに拡大することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１４】

本発明のメッキ方法では、過共晶型シリコン－アルミニウム合金又は該合金を含む複合材は、これらの合金及び複合材を形成する組成物を溶融し、該溶融物を急激に冷却して凝固させ、シリコン単独相の初晶を実質上生成させなくすることが必要である。上記溶融物を急冷するための冷却速度は特に限定されるものでないが、過共晶型シリコン－アルミニウム合金又は該合金を含む複合材の好ましくは１μｍまで、特に好ましくは１０μｍまで

の表層内に、シリコン初晶が生成することを抑制せしめるような冷却速度を選定するのが良好である。このため、例えば、本発明では、通常７００～７５０℃の温度を有する溶融物を、好ましくは２００℃／秒以上、特には３００℃／秒以上の極めて大きい冷却速度で急冷するのが好適である。

【００１５】

上記溶融物の急冷を行う好ましい方法としては、好ましくは炭素鋼、工具鋼などの金属製の鋳型等を用い、過共晶型アルミニウム－シリコン合金組成の溶融物を金型内に、真空中又は不活性雰囲気中で注入し、急冷凝固させる手段が採用される。この場合、溶融物を鋳型内で鋳造することにより鋳型に接する溶融物の表面層が急冷凝固する。この結果、急冷凝固した領域は溶融物の表面層が主になるが、過共晶型アルミニウム－シリコン合金又は該合金を含む複合材は、その表面をメッキに供するため、表面領域だけで充分であり、また表面領域だけの方がむしろ好ましい。それは、合金又は合金を含む複合材全体にわたって、シリコンを含まない場合には、それにより過共晶型アルミニウム－シリコン合金又は合金を含む複合材の特性が損なわれるからである。

【００１６】

本発明において対象とされる過共晶型アルミニウム－シリコン合金は特に限定されないが、なかでもシリコンが好ましくは２０質量％以下、特には１８質量％以下を含有するものが好適である。かかる過共晶型アルミニウム－シリコン合金は既知のものであり、例えば、アルミニウム合金ダイカストである、ＪＩＳ合金ＡＤＣ－１４などが挙げられる。

【００１７】

また、本発明で対象とされる過共晶型アルミニウム－シリコン合金を含む複合材も特に限定されないが、なかでも、過共晶型アルミニウム－シリコン合金をマトリックスとし、炭化ケイ素、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム又は炭素などのフィラーを、好ましくは、１５～５０体積％、特には２０～４５体積％含有する複合材が好適である。特に、炭化ケイ素をフィラーとして含有する複合材は、軽量性、高剛性、高熱伝導性、低膨張性及び耐磨耗性に優れるために好ましい。このような過共晶型シリコン－アルミニウム合金を含む複合材は米国特許６,１０６,５８８などに記載される既知の方法で製造される。

【００１８】

本発明のメッキ方法では、上記の急冷凝固させた過共晶型アルミニウム－シリコン合金又は該合金を含む複合材を、まず、アルカリによりエッチング処理する。エッチング処理により、該合金を含む複合材の表面に存在する酸化膜の除去や脱脂が行われる。エッチング処理に使用されるアルカリとしては、好ましくは、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、リン酸ナトリウムなどが挙げられる。アルカリの濃度が例えば、水酸化ナトリウムの場合で２０～３０ｇ／lで使用される。エッチング処理は、例えば、該合金又は該合金を含む複合材をアルカリ中に４０～７０℃にて、数十秒～数分間浸漬することにより実施される。

【００１９】

本発明では、次いで、上記エッチング処理された該合金又は該合金を含む複合材に対して、無電解ニッケル－リン（Ｎｉ－Ｐ）メッキ及び無電解ニッケル－ホウ素（Ｎｉ－Ｂ）メッキが施される。かかる無電解メッキをする場合、従来では、合金に対して無電解Ｎｉ－Ｐメッキ及び無電解Ｎｉ－Ｂメッキが施される場合には、清浄化表面を得るために、アルカリによるエッチング処理に続いてＨＦ、又はＨＦ／HNO_3、希硫酸等の酸水溶液による処理、所謂デスマット処理が常法的に実施される。しかし、本発明では、かかるデスマット処理を行わずに無電解Ｎｉ－Ｐメッキ及び無電解Ｎｉ－Ｂメッキが行なわれる。それは、デスマット処理を実施した場合には、過共晶型アルミニウム－シリコン合金又は該合金を含む複合材の表面の組織の一部が溶出し、該合金内層のシリコン成分が表面に現出し、該シリコンが悪影響を及ぼすためである。

【００２０】
本発明における無電解Ｎｉ－Ｐメッキ及び無電解Ｎｉ－Ｂメッキは、常法にしたがって行うことができる。
【００２１】
上記過共晶型アルミニウム－シリコン合金又は該合金を含む複合材の表面に、無電解Ｎｉ－Ｐメッキ及び無電解Ｎｉ－Ｂメッキを行う場合、下地層として、好ましくは２μｍ以上、特に好ましくは３～５μｍの厚みにＮｉ－Ｐメッキし、そのオーバーコート層として、好ましくは３μｍ以上、特に好ましくは３～５μｍの厚みにＮｉ－Ｂメッキする。Ｎｉ－Ｐメッキの厚みが２μｍより薄いとオーバーコートのＮｉ－Ｂメッキの密着が悪くなる。一方、Ｎｉ－Ｐメッキの厚みが５μｍを超してもＮｉ－Ｂメッキの密着時の効果はほぼ飽和し、メッキコストのみが増大する。オーバーコートのＮｉ－Ｂメッキの厚みは厚くなるほどシリコン原子の拡散の遮蔽効果は高くなるが、５μｍを超す厚みでは効果がほぼ飽和しメッキコストのみが増大する。一方、Ｎｉ－Ｂメッキの厚みが３μｍより薄くなると、シリコン原子の拡散遮蔽効果が不十分になる。
【００２２】
本発明においては、上記のように、アルカリによるエッチング処理の後に直ちに無電解Ｎｉ－Ｐメッキ及び無電解Ｎｉ－Ｂメッキを行うが、アルカリによるエッチング処理後にジンケート処理し、次いで無電解メッキすることが好ましい。かくすることにより、得られるメッキ膜が均一にかつ滑らかになり、美観上も優れ、商品価値が向上したメッキ物を製造することができる。
【００２３】
上記のジンケート処理は、常法に従って、例えば、市販のジンケート処理液を使用し、約１５～約３０℃で約２０～約７０秒間浸漬することにより行われる。
【実施例】
【００２４】
以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されないことはもちろんである。
【００２５】
実施例１
過共晶アルミニウム－シリコン合金（ＪＩＳ呼称ＡＤＣ１４、シリコン含有量１７質量％）を、７５０℃に溶融し、この溶融物を約１５０℃に水冷した炭素鋼製金型に鋳込み、縦７２ｍｍ×横１２２ｍｍ×厚み４ｍｍのＩＧＢＴモジュール用ベースプレートの試験片を１００枚作製した。
【００２６】
作製した試験片の内の１枚を概２０ｍｍ角に複数個切断し、水洗のみしたサンプル１と塩酸で約１０μｍの深さまで表面をエッチング処理したサンプル２を作製した。両者の表面を顕微鏡とSEM-EDXで観察した結果、サンプル１の表面には初晶のシリコン単独相は認められず共晶組織のみであったのに対して、サンプル２では初晶のシリコン単独相と共晶組織の両者が観察された。
【００２７】
上記２０枚の試験片を二つのグループに分け、最初のグループについては、アルカリエッチング処理⇒デスマット処理⇒Ｎｉ－Ｐ無電解メッキ⇒Ｎｉ－Ｂ無電解メッキからなる工程１を実施した。一方、残りのグループについては、アルカリエッチング処理⇒Ｎｉ－Ｐ無電解メッキ⇒Ｎｉ－Ｂ無電解メッキからなる工程２を実施した。
【００２８】
アルカリエッチング条件は、市販の無電解メッキ用エッチング薬剤溶液（濃度３０ｇ／ｌ）を使用し、５５℃で５分間の浸漬処理で実施した。デスマット処理は、市販の無電解メッキ用デスマット液（濃度１００ｍｌ／ｌ）を使用し、２５℃で３０秒間の浸漬処理で実施した。また、Ｎｉ－Ｐ無電解メッキは、既知の方法により、Ｎｉ－Ｐメッキは市販の

無電解Ｎｉ－Ｐメッキ溶液（Ｎｉ溶度１００ｍｌ／ｌ）を使用し、温度約９０℃、ｐＨ５で約２０分間で実施した。Ｎｉ－Ｂ無電解メッキは、市販の無電解Ｎｉ－Ｂメッキ溶液（原液）を使用し、温度９０℃、約３０分間にて実施した。得られたＮｉ－Ｐメッキ及びＮｉ－Ｂメッキの厚みは、それぞれ、約５μｍと約３μｍであった。

【００２９】

上記のようにして工程１及び工程２で得られたメッキ物をクロスカット試験と空気中で２９０℃で１時間保持し、メッキ物におけるメッキ膜の基材への密着性を調べたが、いずれのメッキ物とも剥離やふくれは認められなかった。

【００３０】

また、工程１及び工程２のメッキ物を２３０℃±１０℃に保持した共晶はんだ槽中に約２０秒間浸漬し、はんだの濡れ具合を顕微鏡で測定した。工程１のメッキ物の美観は良好であったが、はんだ濡れ試験後のメッキ物を顕微鏡観察した結果、はんだを弾いた直径約０．５～２ｍｍのピンホールが無数に観察された。

【００３１】

一方、工程２のメッキ物は美観は良好ではなかったが、はんだ濡れ試験後のサンプルの顕微鏡観察では直径約０.０２５ｍｍ以下のピンホールが散在する程度であり、実用に対して問題となるはんだの濡れ不良は観察されなかった。

【００３２】

実施例２

上記実施例１で使用したものと同じＡＤＣ１４をマトリックスとし、炭化ケイ素粒子をフィラーとして４５体積％含有するＡｌＳｉＣ複合材：ＡＧＡＬＳ（旭硝子社商品名）を７５０℃にて溶融して実施例１にて使用した金型を用いてダイカスト成型し、縦７２ｍｍ×横１２２ｍｍ×厚み４ｍｍの矩形状のＩＧＢＴモジュール用ベースプレートを作製した。

【００３３】

上記ベースプレートについて、エッチング処理の後で無電解メッキの前にジンケート処理をし、かつＮｉ－Ｐ無電解メッキの厚みを約５．５μｍ、Ｎｉ－Ｂ無電解メッキの厚みを約２．５μｍにせしめた以外は実施例１に記載した工程２を同様に実施した。なお、ジンケート処理は市販のジンケート処理剤溶液（濃度４００ｍｌ／ｌ）を使用し、２２℃で３５秒間浸漬して実施した。

【００３４】

比較対照として、同じベースプレートについて、実施例１に記載した工程１を同様に実施した。

【００３５】

上記いずれで製作されたメッキ物も美観に優れ、かつクロスカット試験での剥離も認められなかった。これらのメッキ物を２３０±１０℃の共晶はんだ槽に約２０秒間浸漬してはんだの濡れ試験を行った。工程２によるメッキ物では直径約５０μｍ以下のはんだ濡れ不良によるピンホールが散在している程度で実用に十分供せたが、工程１によるメッキ物では直径約０．５～１ｍｍのピンホールが多数観察され実用に供すことができなかった。

【産業上の利用可能性】

【００３６】

本発明によれば、従来では困難であった、はんだ付けが容易に行える、過共晶型アルミニウム－シリコン合金又は該合金を含む複合材が提供されるので、かかる過共晶型シリコンアルミニウム合金又は該合金を含む複合材の有する、良好な低熱膨張、高弾性及び鋳造性、更には、軽量性、高剛性、高熱伝導性、低膨張性及び耐磨耗性と相俟って、これら過共晶型シリコンアルミニウム合金及び該合金を含む複合材の使用分野を格段に広げるものである。

フロントページの続き

(56)参考文献　特開平０６－１５９１３１（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－０８６４８２（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－１４３２９２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ２３Ｃ　１８／００－２０／０８