

(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
2015 年 4 月 2 日(02.04.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/045449 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 28/00 (2006.01) C25D 5/34 (2006.01)
B32B 15/04 (2006.01) C25D 13/20 (2006.01)
C23C 18/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/058768
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 27 日(27.03.2014)
- (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 2013-199730 2013 年 9 月 26 日(26.09.2013) JP
- (71) 出願人: 豊田合成 株式会社(TOYODA GOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒4528564 愛知県清須市春日長畑 1 番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 安藤 宏明(ANDO, Hiroaki); 〒4528564 愛知県清須市春日長畑 1 番地 豊田合成 株式会社 内 Aichi (JP). 井土 尚泰(IDO, Takayasu); 〒4528564 愛知県清須市春日長畑 1 番地 豊田合成 株式会社 内 Aichi (JP). 吉田 順治(YOSHIDA, Junji); 〒4528564 愛知県清須市春日長畑 1 番地 豊田合成 株式会社 内 Aichi (JP). 度会 弘志(WATARAI, Hiroshi); 〒4528564 愛知県清須市春日長畑 1 番地 豊田合成 株式会社 内 Aichi (JP). 森本 健二郎(MORIMOTO, Kenjiro); 〒4528564 愛知県清須市春日長畑 1 番地 豊田合成 株式会社 内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 恩田 誠, 外(ONDA, Makoto et al.); 〒5008731 岐阜県岐阜市大宮町二丁目 1 2 番地 1 Gifu (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, 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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: LAMINATE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 積層体及びその製造方法

(57) Abstract: The problem addressed by the present invention is to provide: a laminate that has increased adhesiveness between an Sn plating layer and a coating film laminated on the Sn plating layer, and that can prevent delamination at the interface surface; and a method for producing the laminate. The method for producing a laminate resulting from electrically forming a deposit layer on an Sn plating layer laminated to the surface of a substrate is provided with: an Sn plating step for laminating a glossy Sn plating layer comprising Sn or an Sn alloy onto a substrate in a plating solution containing Sn and a brightener; an acid dipping processing step after the Sn plating step for immersing the glossy Sn plating layer on the substrate in a sulfuric acid solution having a concentration of at least 10 mass% or a hydrochloric acid solution having a concentration of at least 3.5 mass% at 50-80°C for 1-30 minutes; and a deposit layer forming step after the acid dipping processing step for electrically forming a deposit layer on the Sn plating layer.

(57) 要約: 本発明の課題は、Snめっき層とSnめっき層上に積層される皮膜との間の付着性を向上させ、境界面での剥離を防止することが可能な積層体及びその製造方法を提供することである。基材の表面に積層されたSnめっき層上に電気的に析出層を形成してなる積層体の製造方法は、光沢剤とSnを含むめっき浴中で、基材上にSn又はSn合金からなる光沢Snめっき層を積層するSnめっき工程と、前記Snめっき工程後に、前記基材上の光沢Snめっき層を10質量%以上の濃度の硫酸溶液又は3.5質量%以上の濃度の塩酸溶液のいずれかに、50～80℃で1～30分間浸漬する酸浸漬処理工程と、前記酸浸漬処理工程後に、前記Snめっき層上に電気的に析出層を形成する析出層形成工程とを備える。

WO 2015/045449 A1

明 細 書

発明の名称： 積層体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、基材の表面にS nめっき層を備えた積層体及びその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、各種車両用部品等の表面処理として金属めっき処理を施した積層体が用いられている。この種の積層体としては、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体（ABS）樹脂に金属めっき処理を行って金属様外観を付与したものが知られている。ABS樹脂の金属めっき処理工程は、一般に、S n触媒存在下で無電解Niめっき処理を行ってABS樹脂基材に導電性を付与した後、Cuめっき処理、半光沢Ni（SBN）めっき処理、光沢Ni（BN）めっき処理、ジュールNi（DN）めっき処理、Crめっき処理を、順次電気めっき法により行うといった工程によっている。Cuめっき層は、主にABS樹脂基材の延びに追従可能な延性を付与するために積層されており、積層体に剛性を付与する合成樹脂製の基材と、各めっき層を構成する金属との線膨張率の違いに基づく熱応力を緩和し、各めっき層の密着性低下と積層体表面のクラック発生を防止するといった機能を担っている。また、各Niめっき層は、犠牲防食の観点から、最表層のCrめっき層の腐食を抑制して積層体に防食性を付与するといった機能を担っている。さらに、Crめっき層は、積層体に光輝外観を付与するとともに、耐チッピング性（耐傷つき性）を付与するといった機能を担っている。これら従来の積層体の各層は、それぞれ異なる機能を備えたものであり、積層体を適用する部材等に対して要求されるべき必要な機能を付与するものである。

[0003] しかし、このような積層体では、金属めっき層が多数積層された多層構造となることから、加工工程が複雑となって加工時間が長くなり、また、材料費が嵩んでコスト高となるといった問題があった。

[0004] そこで、これら各層の機能を統合することによって積層数を減らして工程を簡略化し、材料費を低減することが検討されている。本発明者らは、積層体のクラック発生を防止して割れを抑制する観点から、例えば合成樹脂製の基材に対して追従可能な適度な延性を備える金属としてS nに着目した。

[0005] 特許文献1には、鋼板上にS nめっき処理を施した後、少量のN iめっき層を形成し、その上に樹脂皮膜を被覆してなる樹脂被覆錫めっき鋼板の製造方法に係る発明が記載されている。また、特許文献2には、鋼板上にS nめっき処理を施した後、シランカップリング剤を塗布し、その上に樹脂皮膜を被覆してなるS nめっき鋼板の製造方法に係る発明が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平5－98465号公報

特許文献2：特開2003－231989号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかし、これら各特許文献に記載される表面処理は、S nめっき浴中に光沢剤を含有させない無光沢S nめっき処理によるものであり、S nめっき層によって満足すべき光輝性を付与することができないといった問題があった。また、S nめっき層と当該S nめっき層上に積層される皮膜との付着性が十分でなく、得られたS nめっき鋼板表面での皮膜の剥がれが起こりやすくなるといった問題があった。したがって、これを例えば各種車両用部品に適用すると、各種車両用部品に必要な性能としては満足いくものが得られず、改良の余地があるものであった。

[0008] 本発明は、これら従来の技術に存在する課題を解決するためになされたものであり、その目的は、光沢S nめっき層上に積層される析出層の、当該光沢S nめっき層に対する付着性を向上させ、その境界面での剥離を防止することが可能な積層体及びその製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0009] 上記の目的を達成するために、本発明の積層体の製造方法は、基材の表面に積層されたSnめっき層上に電氣的に析出層を形成してなる積層体の製造方法であって、光沢剤とSnを含むめっき浴中で、基材上にSn又はSn合金からなる光沢Snめっき層を積層するSnめっき工程と、前記Snめっき工程後に、前記基材上の光沢Snめっき層を10質量%以上の濃度の硫酸溶液又は3.5質量%以上の濃度の塩酸溶液のいずれかに、50～80℃で1～30分間浸漬する酸浸漬処理工程と、前記酸浸漬処理工程後に、前記光沢Snめっき層上に電氣的に析出層を形成する析出層形成工程と、を備えることを要旨とする。
- [0010] この構成によれば、光沢Snめっき層を高い濃度の酸溶液で浸漬処理することで、光沢Snめっき層表面が荒れて微小の凹凸部分が形成される。そして、光沢Snめっき層の上層に析出させる析出層が、光沢Snめっき層表面に形成された凹部内に入り込み、光沢Snめっき層／析出層界面の形態によりアンカー効果が生じ、光沢Snめっき層と析出層との間の物理的密着性を向上させることができる。また、高い濃度の酸溶液での浸漬処理により、光沢Snめっき層表面から酸化物皮膜が除去される。これにより、酸化物皮膜が存在することによる光沢Snめっき層と析出層との間の化学的密着性の低下を抑制することができる。
- [0011] 光沢Snめっき層を積層することにより、積層体に好適な延性と光輝外観とを付与することができることに加え、光沢Snめっき層の上に積層される析出層の、光沢Snめっき層に対する付着性を向上させて、その境界面における剥離を防止することができる。
- [0012] 上記積層体の製造方法において、前記酸浸漬処理工程は、酸浸漬処理後の光沢Snめっき層表面の粗さが0.040～0.080 μm 、うねりが0～0.040 μm となるように行われることが好ましい。
- [0013] この構成によれば、光沢Snめっき層に対する析出層の付着性を良好にすることができる。

上記積層体の製造方法は、前記酸浸漬処理工程後に、該酸浸漬処理工程で使用した酸溶液より低濃度の酸溶液で基材上の光沢Snめっき層表面をすすぐ酸すすぎ処理工程を備えることが好ましい。

[0014] この構成によれば、析出層形成工程への酸の持ち込みが抑制され、光沢Snめっき層に対する析出層の付着性が低下することを抑制することができる。

上記積層体の製造方法において、前記酸すすぎ処理工程は、前記酸浸漬処理工程で使用した酸溶液中の酸と同じ種類の酸を使用することが好ましい。

[0015] この構成によれば、酸浸漬処理工程で使用した光沢Snめっき層上の酸溶液の置換を容易に行うことができる。

上記積層体の製造方法において、前記基材は、合成樹脂に無電解めっき処理を施してなることが好ましい。

[0016] この構成によれば、加工成形が容易であり、各種装飾部品の製造に好適である。

上記の目的を達成するために、本発明の積層体は、基材と、該基材上に積層された光沢Snめっき層と、該光沢Snめっき層上に積層された析出層とを備え、前記光沢Snめっき層は、光沢剤を含むSn又はSn合金からなり、前記光沢Snめっき層表面の粗さが0.040～0.080 μ mであるとともに、うねりが0～0.040 μ mであることを要旨とする。

発明の効果

[0017] 本発明の積層体の製造方法によれば、光沢Snめっき層上に積層される析出層の、当該光沢Snめっき層に対する付着性を向上させ、その境界面での剥離を防止することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]光沢Snめっき層表面のSEM写真であって、(A)は酸浸漬処理前の光沢Snめっき層表面、(B)は80質量%の硫酸溶液を用いて50℃で5分間の酸浸漬処理をした光沢Snめっき層表面、(C)は80質量%の硫酸溶液を用いて50℃で30分間の酸浸漬処理をした光沢Snめっき層表面。

[図2]実施例4の積層体に対するチップング試験後の表面の写真であって、（A）は酸浸漬未処理で析出層を形成した積層体の表面、（B）は80質量%の硫酸溶液を用いて50℃で5分間の酸浸漬処理後に析出層を形成した積層体の表面、（C）は80質量%の硫酸溶液を用いて50℃で30分間の酸浸漬処理後に析出層を形成した積層体の表面。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明を具体化した一実施形態について説明する。

本実施形態の積層体の製造方法は、合成樹脂製の基材表面に無電解Niめっき処理或いは無電解Cuめっき処理によって導電性を付与した後、電解めっき処理によって光沢Snめっき層を積層し、当該光沢Snめっき層表面を酸浸漬処理及び酸すすぎ処理した後、光沢Snめっき層上に電氣的に析出層を形成するものである。

[0020] 合成樹脂製の基材は、剛性、加工容易性、耐熱性等を考慮して適宜選択することができる。例えばアクリルニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体（ABS）樹脂、ポリカーボネート（PC）樹脂、PC／ABSアロイ（PC／ABSブレンド樹脂）、ポリプロピレン（PP）樹脂、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）樹脂、変性ポリフェニレンエーテル（PPE）樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、またはオレフィン系熱可塑性エラストマー（TPO）等公知の合成樹脂から適宜選択することができる。これら各種合成樹脂を、例えば射出成形法、押出成形法、ブロー成形法、圧縮成形法等、公知の成形方法によって成形して用いることができる。

[0021] 基材の表面に光沢Snめっき層を積層する前処理として、まず、基材表面に導電性を付与するための無電解Niめっき処理或いは無電解Cuめっき処理を行う。

無電解Niめっき処理は、従来公知の方法で行うことができる。例えば、ABS樹脂基材を界面活性剤含有浴に浸漬して基材表面を脱脂した後、クロム酸／硫酸溶液に浸漬して基材表面のエッチング処理を行う。続いて、基材表面にPd／Sn混合コロイド触媒等に代表される触媒を付与して活性化後

、無電解Niめっき処理を行う。無電解Niめっき処理は、ホスフィン酸塩、テトラヒドロホウ酸塩、ジメチルアミンボラン（DMAB）、或いはヒドラジン等の還元剤、硫酸ニッケル、塩化ニッケル等のニッケル剤、錯化剤、促進剤、安定剤、pH調整剤、界面活性剤等を含有するめっき浴に浸漬することによって行うことができる。

[0022] 無電解Cuめっき処理についても、従来公知の方法で行うことができる。ABS樹脂基材の前処理は、無電解Niめっき処理の場合と同様に行えばよい。無電解Cuめっき処理は、還元剤としてホルムアルデヒドを用いるホルムアルデヒド浴が代表的なものとして挙げられるが、これに限られるものではない。還元剤としてテトラヒドロホウ酸カリウム、DMAB、水酸化ホウ素ナトリウム等の水素化ホウ素系、グリオキシル酸塩、次亜リン酸塩、ホスフィン酸塩、コバルト（II）塩、ヒドラジン等を用いる浴によって行うこともできる。例えば、ホルムアルデヒド浴にて行う場合、還元剤としてのホルムアルデヒドの他に、銅塩としての硫酸銅、錯化剤としてのロシエル塩或いはエチレンジアミン四酢酸（EDTA）、pH調整剤、安定剤、促進剤、皮膜改良剤、界面活性剤等を含有するめっき浴に浸漬することによって行うことができる。

[0023] 次に、無電解めっき層上に光沢Snめっき層を積層するSnめっき処理を行う。まず、無電解めっき処理により、無電解めっき層が形成されて導電性が付与された基材表面を水洗して汚れを除去し、その後、光沢剤とSnを含むめっき浴中で、無電解めっき層上に光沢Snめっき層を積層する。

[0024] Snめっき処理は、従来公知の電解めっき法により行うことができる。Snめっき浴は、酸性浴、アルカリ性浴、中性浴のいずれで行ってもよい。また、酸性浴の場合、硫酸浴、ホウフッ化物浴、有機スルホン酸浴のいずれでも行うことができる。例えば、有機スルホン酸浴で行う場合、硫酸第一スズ、クレゾールスルホン酸、ホルマリン系化合物（ホルムアルデヒド）、アミン-アルデヒド系光沢剤、界面活性剤、pH調整剤等をメタンスルホン酸に溶解したメタンスルホン酸浴中、処理温度10～20℃、陰極電流密度0

、 $3 \sim 1.5 \text{ A/dm}^2$ 、陽極電流密度 $1.0 \sim 3.0 \text{ A/dm}^2$ の条件で電解めっき処理を行うことができる。

[0025] なお、Snめっき処理は、Sn合金めっき浴により行ってもよい。例えば、Sn-Pb合金めっき浴、Sn-Co合金めっき浴、Sn-Ni合金めっき浴、Sn-Ni-Cu合金めっき浴、Sn-Cu-Zn合金めっき浴、Sn-Fe合金めっき浴、Sn-Fe-Zn合金めっき浴等により、各種Sn合金めっき処理を行ってもよい。これらSn合金めっき処理は、従来公知の方法により行うことができる。

[0026] 積層される光沢Snめっき層が積層体に好適な光輝外観を付与すべく、Snめっき浴中には光沢剤を含有させる。光沢剤としては、通常公知の光沢剤を適宜使用することができる。例えば、アルデヒド化合物系光沢剤、或いは、不飽和カルボン酸化合物系光沢剤としては、1-ナフトアルデヒド、2-ナフトアルデヒド、o-クロロベンズアルデヒド、m-クロロベンズアルデヒド、p-クロロベンズアルデヒド、2,4-ジクロロベンズアルデヒド、2,6-ジクロロベンズアルデヒド、o-メトキシベンズアルデヒド、p-メトキシベンズアルデヒド、3-インドールカルボキシアリデヒド、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、サリチルアルデヒド、パラアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、プロピオンアルデヒド、n-バレルアルデヒド、アリルアルデヒド、グルタルアルデヒド、2-チオフェンアルデヒド、3-チオフェンアルデヒド、o-アニスアルデヒド、m-アニスアルデヒド、p-アニスアルデヒド、p-ニトロベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、スクシンジアルデヒド、カプロンアルデヒド、イソバレルアルデヒド、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、クロトン酸、ピロピレン-1,3-ジカルボン酸、ケイ皮酸、安息香酸、フマル酸、フタル酸、シトラコン酸、イタコン酸等が挙げられる。

[0027] また、他の光沢剤として、バニリン、アクロレイン、グリオキサール、アルドール、1-ベンジリデン-7-ヘプタナール、2,4-ヘキサジエナール

、シンナムアルデヒド、アミン-アルデヒド縮合物、酸化メシチル、イソホロン、ジアセチル、ヘキサンジオン-3,4、アセチルアセトン、3-クロロベンジリデンアセトン、sub.ピリジリデンアセトン、sub.フルフリジンアセトン、sub.テニリデンアセトン、4-(1-ナフチル)-3-ブテン-2-オン、4-(2-フリル)-3-ブテン-2-オン、4-(2-チオフェニル)-3-ブテン-2-オン、クルクミン、ベンジリデンアセチルアセトン、ベンザルアセトン、アセトフェノン、(2,4-, 3,4-)ジクロロアセトフェノン、ベンジリデンアセトフェノン、2-シンナミルチオフェン、2-(ω -ベンゾイル)ビニルフラン、ビニルフェニルケトン、(o-, m-, p-)トルイジン、(o-, p-)アミノアニリン、アニリン、(o-, p-)クロロアニリン、(2,5-, 3,4-)クロロメチルアニリン、N-モノメチルアニリン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、N-フェニル-(α -, β -)ナフチルアミン、メチルベンズトリアゾール、1,2,3-トリアジン、1,2,4-トリアジン、1,3,5-トリアジン、1,2,3-ベンズトリアジン、イミダゾール、2-ビニルピリジン、インドール、キノリン、モノエタノールアミンとo-バニリンの反応物等が挙げられる。

[0028] 光沢剤は、1種類を選択して用いてもよく、或いは複数種類を組み合わせることもできる。光沢剤の添加量は、添加する光沢剤の種類によっても異なるが、Snめっき浴中の合計濃度として0.01~1.0g/lであることが好ましい。光沢剤の濃度を0.01g/l以上とすると、基材表面へのSnの分散性、密着性が良好になるとともに、基材表面に適度な光輝外観を付与することができる。

[0029] 次に、光沢Snめっき層が積層された基材を酸溶液中に浸漬して、光沢Snめっき層表面の酸浸漬処理を行う。ここでいう酸浸漬処理は、従来公知のめっき処理においてめっき処理の前処理として行う酸表面処理より高温、高濃度の酸性溶液中に浸漬することにより行うものである。

[0030] まず、本実施形態の酸浸漬処理の位置づけについて説明する。

Snめっき処理により積層されたSnは、合成樹脂製の基材に追従可能な

適度な延性を備える金属であり、従来の積層体においては、例えば、S nめっき層上にN iめっき層を積層した場合、両者の界面における付着性は比較的良好である。しかし、S nめっき層を多機能化するために、S nめっき浴中に光沢剤を混合してS nめっき層に光輝外観を付与しようとする、光沢S nめっき皮膜の表面形状が平滑となってしまうことが観察される。走査型電子顕微鏡（SEM）写真での観察によれば、無光沢S nめっき層表面には凹凸形状が観察されて、無光沢S nめっき層とN iめっき層との界面における密着性が比較的良好であったのに対し、光沢S nめっき層ではその表面が平滑となり、光沢S nめっき層とN iめっき層との界面では剥がれが生じていることが観察された。

[0031] また、S nめっき層の表面組成をエネルギー分散型X線分析（EDS）により測定したところ、無光沢S nめっき層の表面では、酸素の分布が測定されず、表面に酸化物皮膜が形成されていないと考えられたが、光沢S nめっき層の表面では、EDSにより測定した酸素比率が23.5atm%であり、酸化物皮膜が形成されていることが予測された。

[0032] これらのことより、光沢S nめっき層の表面は、その平滑性によりN iめっき層との間の物理的密着性が低下し、光沢S nめっき層表面の酸化物皮膜の存在によりN iめっき層との間の金属結合量が減少して化学的密着性が低下していることが予測された。そして、これら2つの要因により光沢S nめっき層に対するN iめっき層の付着性が低下することが考えられた。こういった現象は、光沢剤の濃度に依存しており、光沢剤が低濃度であるほど付着性が向上するとの知見が得られた。

[0033] そこで、ここでの酸浸漬処理は、光沢S nめっき層に含有される光沢剤の種類と濃度に対して、光沢S nめっき層上に積層される析出層との間の物理的密着性、及び化学的密着性を向上させるために、光沢S nめっき層表面を好適な表面状態とするといった観点に立ってなされるものである。したがって、使用する光沢剤の種類、濃度に応じて、酸浸漬処理に使用する酸溶液の濃度、処理温度、及び処理時間を適宜決定することができる。

[0034] 使用する酸溶液は、硫酸溶液或いは塩酸溶液が好ましく、80質量%の硫酸溶液或いは35質量%の塩酸溶液を水で適宜希釈して使用することができる。使用する光沢剤の種類、濃度によって、酸溶液の濃度は適宜決定することができるが、光沢Snめっき層と、その上に電氣的に析出させる析出層との密着性の観点から言えば、硫酸溶液の場合は、10質量%以上の濃度で使用するものが好ましく、20質量%以上の濃度で使用するものがより好ましい。塩酸溶液の場合は、3.5質量%以上の濃度で使用するものが好ましい。

[0035] 酸浸漬処理温度は、硫酸溶液、塩酸溶液ともに室温以上80℃以下で行うことが好ましく、50℃以上70℃以下で行うことがより好ましい。80℃を超える温度で酸浸漬処理を行うと、ABS樹脂基材が変性してその剛性が保てなくなる場合が生じるため好ましくない。また、室温より低い温度で酸浸漬処理を行うと、酸溶液による反応が遅くなって十分な酸浸漬効果が得られず、酸浸漬処理時間が長く必要となるため好ましくない。

[0036] 酸浸漬処理時間は硫酸溶液、塩酸溶液ともに1分以上であることが好ましく、2分以上であることがより好ましく、3分以上であることがさらに好ましい。1分未満であると、十分な酸浸漬効果が得られず、光沢Snめっき層と析出層との界面における高い密着性を得ることが困難になる。酸浸漬処理時間は、酸浸漬処理で使用される酸溶液の濃度により異ならせることができる。酸溶液の濃度が高いほど短い酸浸漬処理時間であっても好適な酸浸漬効果を得ることができる。

[0037] 次に、酸溶液中で酸浸漬処理した基材上の光沢Snめっき層表面の酸すすぎ処理を行う。ここで行う酸すすぎ処理は、酸浸漬処理を行うことによって光沢Snめっき層表面を被覆している酸溶液を、次の析出層形成工程に持ち込まないようにするための処理である。

[0038] 酸すすぎ処理は、酸浸漬処理で使用した酸溶液と同じ種類の酸溶液であって、酸浸漬処理工程で使用したものより低濃度の酸溶液を使用して行うことが好ましい。酸すすぎ処理においても酸浸漬処理と同様、使用する光沢剤の

種類、濃度に応じて、酸すすぎ処理に使用する酸溶液の濃度を適宜決定することができる。例えば、10質量%以上80質量%以下のいずれかの濃度の硫酸溶液を酸浸漬処理工程で使用した場合、酸すすぎ工程では、8質量%以上の濃度で、かつ、酸浸漬処理で使用した硫酸溶液の濃度より低濃度の硫酸溶液を使用することが好ましい。また、酸すすぎ処理での酸すすぎ処理温度は任意の温度とすればよく、酸すすぎ処理時間も任意の時間とすればよい。基材表面を被覆している酸溶液濃度が、酸すすぎ処理に使用する酸溶液濃度に等しくなる状態を目安として、酸すすぎ処理温度、酸すすぎ処理時間を適宜決定すればよい。

[0039] 次に、酸すすぎ処理を行った光沢Snめっき層上に電氣的に析出層を形成する析出層形成工程を行う。形成する析出層は、通常の電気めっき法によって得られる金属めっき層であってもよく、或いは、電着塗装法によって得られる塗膜であってもよい。

[0040] 金属めっき法によって析出層を構成する金属については、積層体に要求される各種機能を考慮して適宜選択すればよい。これにより、積層体に耐食性、光沢性、平滑性、耐チップング性、耐摩耗性、滑り性、耐候性、耐薬品性、抗菌性、熱反射性等の種々の機能を付与することができる。また、電気めっき法は、それぞれの金属めっき法に準じた従来公知の方法で行うことができる。

[0041] 電着塗装法によって塗膜を積層する場合も、従来公知の方法で行うことができる。カチオン電着塗装、アニオン電着塗装のいずれの方法で行ってもよい。

電着塗料組成物としてカチオン電着塗料組成物を用いてカチオン電着塗装を行う場合は、基材を陰極として、陽極との間に、通常1～400Vの電圧を印加して行う。電着塗装時、塗料組成物の浴液温度は10～45℃、好ましくは15～30℃に調節する。電着過程は、光沢Snめっき層が設けられた基材をカチオン電着塗料組成物に浸漬する工程、および、基材を陰極として陽極との間に電圧を印加し、光沢Snめっき層上に塗膜を析出させる工程

、から構成されるが、電圧の印加時間および印加電圧などは従来公知の方法に従って行うことができる。電着塗装後、基材上の光沢Snめっき層表面に形成された皮膜を架橋処理することによって硬化させる。硬化は、皮膜を加熱することによって行ってもよく、皮膜にUV照射することによって行ってもよい。

[0042] 電着塗料組成物としてアニオン電着塗料組成物を用いてアニオン電着塗装を行う場合は、基材を陽極として陰極との間に電圧を印加して行うことができるが、電着塗装の際の印加電圧、印加時間および印加電圧などは、カチオン電着塗装と同様に、従来公知の方法で行うことができる。

[0043] 次に、本実施形態の積層体の製造方法による作用について記載する。

本実施形態では、光沢Snめっき層表面を酸浸漬処理及び酸すすぎ処理することにより、酸溶液が光沢Snめっき層と析出層との間の物理的密着性及び化学的密着性を向上させるように作用する。

[0044] まず、光沢Snめっき層表面に対する酸浸漬処理では、高温、高濃度の酸溶液が光沢Snめっき層表面を荒らすように作用する。これにより、光沢Snめっき層表面に凹凸が形成されて表面粗度が向上し、凹部内に入り込んだ析出層とのアンカー効果によって物理的密着性が向上することになる。

[0045] また、高温、高濃度の酸溶液が光沢Snめっき層表面に形成された酸化物皮膜を除去するように作用する。通常の金属めっき処理後の酸洗い処理では除去困難であった酸化物皮膜をも除去することができる。これにより、光沢Snめっき層と析出層との境界面における化学的密着性が向上することになる。

[0046] 光沢Sn層表面に対する酸浸漬処理は、光沢Snめっき層と析出層との境界面における物理的密着性、化学的密着性をともに向上させるように作用して光沢Snめっき層に対する析出層の付着性を向上させる。

[0047] こういった作用は、金属めっき処理時に行われる通常の酸洗い処理に使用されるよりも高濃度の酸溶液中で、且つ、通常の酸洗い処理よりも高温で酸浸漬処理することにより得られるものである。光沢Snめっき層とその上層

に積層される電氣的析出層との密着性を確保するために必要な表面の荒らしと、通常の酸洗い処理では除去困難な酸化物皮膜の除去とを実現可能とする。

[0048] 酸浸漬処理に続く酸すすぎ処理では、酸浸漬処理時に使用した酸溶液より低濃度の酸溶液が、光沢S nめっき層表面に残存する酸浸漬処理時の酸溶液を除去するように作用する。本実施形態では、酸浸漬処理での酸溶液より低濃度の酸溶液で酸すすぎ処理を行うことにより、光沢S nめっき層表面の酸濃度が酸すすぎ処理で使用する酸溶液の酸濃度と平衡となって、電氣的析出層の形成に影響のない酸濃度とすることができる。

[0049] 本実施形態の積層体の製造方法による効果について記載する。

(1) 光沢S nめっき層と析出層との境界面における物理的密着性及び化学的密着性が向上することにより、光沢S nめっき層に対する析出層の付着性が向上する。これにより、合成樹脂基材に追従可能な延性と、積層体に要求される光輝外観とを光沢S nめっき層により実現しつつ、光沢S nめっき層に対する析出層の剥がれを抑制することができる。光沢S nめっき層の積層と、その後の酸浸漬処理工程及び酸すすぎ処理工程により積層体に要求される機能を統合することが可能となる。

[0050] (2) 酸浸漬処理における酸溶液を、通常のめっき処理における酸表面処理より高温、高濃度とすることにより、光沢剤が含有された光沢S nめっき層表面に対する析出層の付着性を向上させることができる。光沢剤の種類に応じて酸溶液の温度及び濃度を適宜決定することにより、積層体に好適な光輝外観を付与しつつ積層体の表面状態を良好に保持することが可能となる。

[0051] 上記実施形態は、以下のように変更してもよい。

- ・ 本実施形態では、基材として合成樹脂を使用したか、これに限定されない。ステンレス、銅、銅合金（黄銅、ペリ銅、タングステン銅等）、アルミニウム、Ti合金等の特殊合金、ガラス、セラミックス等であってもよい。

[0052] ・ 本実施形態では、酸浸漬処理の後に酸すすぎ処理を行ったが、酸浸漬

処理で使用した酸溶液の種類によっては、酸すぎ処理を省略することもできる。

・ 酸浸漬処理で使用する酸溶液と、酸すぎ処理で使用する酸溶液とを同じ種類の酸溶液で行わなくてもよい。例えば、塩酸溶液で酸浸漬処理をした後、硫酸溶液で酸すぎ処理を行ってもよい。

[0053] 上記実施形態から把握できる技術的思想について以下に記載する。

(A) 前記析出層形成工程は、電着塗装法によるものである積層体の製造方法。

(B) 前記析出層形成工程は、電気めっき法によるものである積層体の製造方法。

実施例

[0054] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

(実施例 1)

無電解 Ni めっき処理を行って導電性を付与した ABS 樹脂基材に、光沢 Sn めっき層を積層後、酸浸漬処理、酸すぎ処理を行った。その後、光沢 Ni めっき処理、マイクロポーラス Ni めっき処理、Cr めっき処理を順次行い、得られた積層体に対してテープ剥離試験による評価を行った。酸浸漬処理及び酸すぎ処理は、それぞれ、硫酸溶液を用いて適正な酸濃度、処理温度、処理時間の検討を行った。また、硫酸浸漬処理後の光沢 Sn めっき層表面の粗度を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察するとともに、表面の酸素比率をエネルギー分散型 X 線分析 (EDS) により成分分析して、硫酸浸漬処理後の光沢 Sn めっき層の評価を行った。

[0055] (Sn めっき工程)

無電解 Ni めっき処理を行って導電性を付与した ABS 樹脂基材に、光沢 Sn めっき層を積層する光沢 Sn めっき処理を行った。この光沢 Sn めっき処理は、メタンスルホン酸浴にて行った。浴組成は、硫酸第一スズ (SnSO₄) 40 g/L、硫酸 (H₂SO₄) 100 g/L、クレゾールスルホン酸 30 g/L、ホルムアルデヒド 5 g/L、アミン-アルデヒド系光沢剤 40 m

L/Lである。また、光沢Snめっき処理は、浴温度10～20℃、陰極電流密度0.3～1.5 A/dm²、陽極電流密度1.0～3.0 A/dm²、液濾過循環5～6回/時間の条件で行った。

[0056] (酸浸漬処理工程)

光沢Snめっき層が積層されたABS樹脂基材を、80質量%硫酸溶液を適宜水で希釈して得られた各濃度の硫酸溶液中に所定温度で所定時間浸漬することにより、酸浸漬処理の適性値を検討した。酸溶液濃度の検討にあたっては、4、8、12、16、20、40質量%の各濃度の硫酸溶液を用いた。また、酸浸漬処理温度の適性値の検討では、20、40質量%の各濃度の硫酸溶液に、25℃、50℃でそれぞれ5分浸漬処理して検討した。さらに、酸浸漬処理時間の適性値の検討では、20、40質量%の各濃度の硫酸溶液に、50℃で1、2、3分間それぞれ浸漬処理して検討した。いずれの場合も、酸すすぎ処理は、8質量%の硫酸溶液を用いて、酸すすぎ処理温度25℃、酸すすぎ処理時間10秒の条件で行った。

[0057] (酸すすぎ処理工程)

酸浸漬処理後のABS樹脂基材上の光沢Snめっき層について、80質量%の硫酸溶液を適宜水で希釈して得られた各濃度の硫酸溶液を用いて、所定温度で所定時間の酸すすぎ処理をすることにより、酸すすぎ処理の適性値を検討した。酸溶液濃度の検討にあたっては、0、1、4、8質量%の各濃度の硫酸溶液を用いた。また、酸すすぎ処理温度の適性値の検討では、8質量%の濃度の硫酸溶液中で、10℃、25℃、50℃でそれぞれ10秒間酸すすぎ処理して検討した。さらに、酸すすぎ処理時間の適性値の検討では、8質量%の硫酸溶液中で、25℃で10、60、180秒間それぞれ酸すすぎ処理して検討した。いずれの場合も、酸浸漬処理は、20質量%の硫酸溶液を用いて酸浸漬処理温度50℃、酸浸漬処理時間5分の条件で行った。

[0058] (光沢Niめっき工程)

酸浸漬処理及び酸すすぎ処理後の光沢Snめっき層上に光沢Niめっき層を積層した。光沢Niめっき処理は、ワット浴、全塩化物浴、スルファミン

浴、ウッドストライク浴等のいずれで行うこともできるが、本実施例では従来公知のワット浴にて行った。光沢剤として、アルケンスルホン酸塩光沢剤（荏原製作所製、ハイブライト#88）を使用した。浴組成は、硫酸ニッケル（ NiSO_4 ）250～300 g/L、塩化ニッケル（ NiCl_2 ）40～60 g/L、ホウ酸40～50 g/L、湿潤剤等を含有し、pH 3.8～4.6、処理温度50～60℃、陰極電流密度1.0～6.0 A/dm²、陽極電流密度0.5～3.0 A/dm²の条件でめっき処理を行った。

[0059] （マイクロポーラスNiめっき工程）

光沢Niめっき層を積層した後、さらにマイクロポーラスNiめっき層をその上に積層した。マイクロポーラスNiめっき処理は、不溶性の無機質微粒子（シリカ等）を添加した浴中で、ニッケルめっき皮膜中に無機質微粒子を分散共析出させることによるものである。浴組成は、硫酸ニッケル（ NiSO_4 ）280 g/L、塩化ニッケル（ NiCl_2 ）50 g/L、ホウ酸40 g/Lを含有し、光沢剤としては、シリカ系光沢剤（荏原製作所製、MP311を3 mL/L、MP333を10 mL/L）を使用した。めっき条件は、pH 4.4～4.8、処理温度50～60℃、陰極電流密度3.0～6.0 A/dm²、陽極電流密度1.5～3.0 A/dm²で行った。

[0060] （Crめっき工程）

マイクロポーラスNiめっき層を積層した後、最表層となるCrめっき層をその上に積層した。Crめっき処理は、サージェント浴、フッ化物含有浴（ケイフッ化物浴、SRHS浴）、高速度浴、テトラクロメート浴、三価クロム浴、高硬度クロムめっき浴（Cr-C合金めっき浴）等のいずれで行うこともできるが、本実施例では従来公知のサージェント浴にて行った。浴組成は、無水クロム酸200～300 g/L、硫酸（ H_2SO_4 ）2～3 g/Lを含有し、浴温40～55℃、電流密度10～60 A/dm²の条件でめっき処理を行った。

[0061] （テープ剥離試験による評価）

テープ剥離試験方法は、基盤目テープ試験（旧JIS K5400）に準

ずる方法で行った。具体的には、得られた積層体表面に2mm間隔で格子状に縦横それぞれ11本の溝をつけて、100マスの碁盤目を形成する。碁盤目部分にセロハンテープを強く圧着させた後、セロハンテープを一気に剥がして、100マスの碁盤目中、積層体表面に剥がれが生じた面積の割合を求めて付着性を評価した。

[0062] 酸浸漬処理及び酸すすぎ処理の適性値の検討により得られた結果をそれぞれ、表1及び表2に示した。表1及び表2の評価欄は、テープ剥離面積が0%のものを◎、2%以下のものを○、5%以下のものを△、それ以外を×とした。

[0063] [表1]

硫酸浸漬処理の適性値の検討				
硫酸濃度 (質量%)	処理温度 (℃)	処理時間 (分)	テープ剥離面積 (%)	評価
4	50	5	6.5	×
8	50	5	5	△
12	50	5	1.5	○
16	50	5	1	○
20	25	5	4.5	×
		1	5	△
		2	1	○
		3	0	◎
		5	0	◎
40	25	5	2.0	×
		1	2	○
		2	0	◎
		3	0	◎
		5	0	◎

酸すすぎ処理：8質量%硫酸、処理温度25℃、処理時間10秒

[0064]

[表2]

硫酸すすぎ処理の適性値の検討				
硫酸濃度 (質量%)	処理温度 (°C)	処理時間 (秒)	テープ剥離面積 (%)	評価
0	25	10	100	×
1	25	10	55	×
4	25	10	15	×
8	10	10	0	◎
	25	10	0	◎
		60	0	◎
		180	0	◎
	50	10	0	◎

酸浸漬処理：20質量%硫酸、処理温度50°C、処理時間5分

この結果より、硫酸溶液の濃度が20質量%のときには、酸浸漬処理温度50°C、酸浸漬処理時間3分以上で光沢Snめっき層に対する析出層の密着性が非常に高く、硫酸溶液の濃度が40質量%のときには、酸浸漬処理温度50°C、酸浸漬処理時間2分以上で光沢Snめっき層に対する密着性が非常に高いことがわかった。酸浸漬処理を50°Cで行うことにより、硫酸溶液の濃度が12質量%以上、酸浸漬処理時間1分以上で剥離面積が2%以下となり、光沢Snめっき層に対する析出層の密着性が優れていることがわかった。

[0065] また、酸すすぎ処理については、硫酸溶液の濃度が8質量%以上であれば、酸すすぎ処理温度、酸すすぎ処理時間は任意であっても密着性に優れた積層体を得ることができることがわかった。

[0066] (硫酸浸漬処理後の光沢Snめっき層の評価及び析出層との密着性評価)
光沢Snめっき層と光沢Niめっき層との密着性改善に硫酸浸漬処理による洗浄が有効であることが確認されたことから、光沢Snめっき層を硫酸浸漬処理した後の表面形状と表面成分の変化についての評価を行った。硫酸浸漬処理は、8、20、40質量%の硫酸溶液中に、室温で5分間浸漬することにより行った。8質量%硫酸溶液で酸すすぎ処理を行った後、表面をエタノールで洗浄乾燥し、すぐにスパッタ処理を行って評価した。

[0067] 評価は、走査型電子顕微鏡 (SEM) による硫酸浸漬処理後の光沢Snめ

つき層表面の粗度の観察と、エネルギー分散型X線分析（EDS）による光沢Snめっき層表面の酸素比率の成分分析により行った。また、同じ条件で硫酸浸漬処理を行った後、上記条件で両Niめっき処理及びCrめっき処理を行い、得られた積層体表面のフクレ（膨れ）の発生を観察することにより光沢Snめっき層と析出層との密着性を評価した。これらの結果を、表3に示す。

[0068] [表3]

硫酸浸漬処理による表面形状、表面組成の評価					
硫酸濃度 (質量%)	SEMによる 形状観察	表面酸素比率 (atm%)		フクレ	
				有無	割合 (%)
0	平滑	2.3, 5		有	8.0
8	平滑	2.5, 3		有	1.0
2.0	凹凸発生領域に ばらつきあり	凹凸少ない領域	2.0, 5	有	5
		凹凸多い領域	0		
4.0	凹凸発生	0		無	0

2.0質量%以上の硫酸溶液に酸浸漬処理することにより、光沢Snめっき層表面の荒れが多く観察された。表面荒れが多い領域では表面酸素が検出されず、硫酸溶液で酸浸漬処理することにより酸化物皮膜が除去されていることが考えられる。また、Niめっき層及びCrめっき層を積層後のフクレの発生は、硫酸溶液による表面荒れにより抑制されていると考えられる。

[0069] (実施例2)

硫酸溶液に代えて、1.75質量%又は3.5質量%の濃度の塩酸溶液による酸浸漬処理を行ったこと、酸すすぎ処理を行わなかったこと以外は実施例1と同様である。テープ剥離試験による評価結果を表4に示す。

[0070] [表4]

塩酸浸漬処理の適性値の検討				
塩酸濃度 (質量%)	処理温度 (°C)	処理時間 (分)	テープ剥離面積 (%)	評価
1.75	50	5	15	×
3.5	50	5	0	○

酸すすぎ処理：なし

1.75質量%の塩酸溶液による酸浸漬処理を行った場合のテープ剥離試

験の結果は、15%であり、3.5質量%の塩酸溶液による酸浸漬処理を行った場合のテープ剥離試験の結果は、0%であった。3.5質量%の塩酸溶液を用いて50℃で5分間の酸浸漬処理を行った場合、密着性に優れた積層体を得ることができることがわかった。

[0071] (実施例3)

20質量%又は40質量%の濃度の硫酸溶液による50℃で5分間の酸浸漬処理、及び、8質量%の硫酸溶液による25℃で10秒間の酸すすぎ処理を行った後、光沢Niめっき処理及びCrめっき処理を行って得られた積層体で、テープ剥離試験による付着性を評価した。その結果は、積層体の密着性が優れていることを示していた。

[0072] (実施例4)

実施例1と同様に、無電解Niめっき処理を行って導電性を付与したABS樹脂基材に、光沢Snめっき層を積層後、酸浸漬処理、酸すすぎ処理を行った。その後、光沢Niめっき処理、マイクロポーラスNiめっき処理、Crめっき処理を順次行って積層体を得た。酸浸漬処理工程における酸溶液濃度、酸浸漬処理温度、酸浸漬処理時間を除いて、他の工程は実施例1の条件と同様で行った。酸溶液濃度の検討にあたっては、25、50、80質量%の各濃度の硫酸溶液に、処理温度50℃で、処理時間2、5、10、20、30分間それぞれ酸浸漬処理を行い、酸浸漬処理後の光沢Snめっき層の表面状態について観察した。いずれの場合も、酸すすぎ処理は、8質量%硫酸溶液を用いて、酸すすぎ処理温度25℃、酸すすぎ処理時間10秒の条件で行った。

[0073] 酸浸漬処理工程後の光沢Snめっき層の表面の物理的形状を評価するために、走査型電子顕微鏡(SEM)により観察するとともに、光沢Snめっき層の表面の微細形状を、表面粗さR(μm)及びうねりW(μm)により測定した。また、酸浸漬処理による析出層の密着性への影響を評価するために、得られた積層体について、チップング試験を行った。

[0074] 表面粗さRとは、対象物の表面の微細な凹凸を表現する幾何量であり、表

面粗さ測定機で対象物表面の粗さ曲線を得て、粗さ曲線から表面粗さを表すパラメータを計算することで測定できる。表面粗さは、対象物の形状のうち高い周波数成分を持っていることから、高い周波数成分だけを通し低い周波数成分をカットする広域フィルタを用いて測定する。一方、うねりWとは表面粗さRより大きな凹凸を表現する幾何量であり、表面粗さRより低い周波数成分を持っている。うねりWは、対象物の断面曲線から表面粗さに対応する小さい凹凸成分を低域フィルタを用いて除去して得られたる波うねり曲線から求める。表面粗さR及びうねりWは、株式会社小坂研究所製の微細形状測定機Surface corder E T 4 0 0 0 Aを用いて測定した。測定条件はJ I S B 0 6 5 1 : 2 0 0 1に基づくものである。荷重1 0 0 μ N、速度5 0 μ m / s、触針R = 2 μ mの測定条件で行った。

[0075] また、チップング試験では、玄武岩6号1 0 0 gを圧力0. 4 M P aのエアで水平方向に飛ばして積層体に当てたときの積層体表面の状態により、各積層体の耐チップング性を評価した。測定条件はJ I S Z 8 8 0 1 - 1に基づくものである。さらに、各積層体表面のフクレの発生を観察することにより光沢S nめっき層と析出層との密着性を評価した。これらの結果を表5に示す。

[0076] [表5]

硫酸浸漬処理による表面形状、析出層密着性の評価						
硫酸濃度 (質量%)	処理時間	S nめっき 層表面観察	うねり W (μ m)	表面粗さ R (μ m)	フクレ	耐チップング 性評価
2.5	5	部分的に 凹凸発生	0. 0 4 2	0. 0 7 2	無	△
5.0	5	部分的に 凹凸発生	0. 0 4 6	0. 0 8 8	有	△
8.0	2	部分的に 凹凸発生	0. 0 1 8	0. 0 2 8	有	△
	5	凹凸発生	0. 0 4 0	0. 0 8 0	無	○
	10	凹凸発生	0. 0 3 6	0. 0 4 3	無	○
	20	凹凸発生	0. 0 2 9	0. 0 5 7	無	○
	30	凹凸発生	0. 0 1 6	0. 0 7 2	無	○

S E Mによる光沢S nめっき層の表面観察によれば、8 0 質量%の硫酸溶液で5 分以上浸漬処理することにより、光沢S nめっき層表面の荒れが多く

観察され、表面全体に均一に凹凸が発生していた。酸浸漬処理前の光沢Snめっき層表面は全体が平滑であったのに対し、25質量%の硫酸溶液で5分処理したもの、50質量%の硫酸溶液で5分処理したもの、80質量%の硫酸溶液で2分処理したものは、光沢Snめっき層表面の一部のみが溶解した状態となっていた。

[0077] 図1(A)～(C)に、酸浸漬処理前後の光沢めっき層表面のSEM写真を示す。酸浸漬処理前には平滑だった光沢Snめっき層表面が、80質量%の硫酸溶液による5分以上の酸浸漬処理により荒らされて表面全体に凹凸が発生していることがわかった。80質量%の硫酸溶液による酸浸漬処理では、処理時間は5分以上が好ましく、10分以上がさらに好ましいことがわかった。ただし、積層体を製造する効率の面から言えば、30分を超える処理時間とすると、酸浸漬処理に長時間を要することとなり好ましくない。

[0078] また、析出層が形成された積層体では、光沢Snめっき層表面全体が荒れた状態となっていたもの、つまり、80質量%の硫酸溶液により5、10、20又は30分の酸浸漬処理したもので、積層体表面のフクレの発生が抑制されていることが観察された。

[0079] さらに、フクレの発生が抑制されていた積層体と同じ条件で酸浸漬処理を行った光沢Snめっき層の表面微細構造について、Surface corder ET4000Aで測定したところ、うねりWが、0～0.04(μm)の範囲であり、表面粗さRが、0.04～0.08(μm)の範囲であった。うねりW、表面粗さRがこの範囲となるように酸浸漬処理を行うことで、光沢Snめっき層の表面状態を、析出層との密着性に優れた状態とすることができるとわかった。

[0080] 各積層体の耐チップング性の評価によれば、うねりW、表面粗さRがこの範囲にある場合に高い評価が得られ、耐チップング試験の結果からも、80質量%の硫酸溶液で5分以上酸浸漬処理を行うことにより、光沢Snめっき層表面を析出層との密着性に優れた状態とすることができると裏付けられた。

[0081] 図2(A)～(C)に、析出層を形成した積層体の耐チップング試験後の表面の写真を示す。酸浸漬処理を行わずに析出層を形成した積層体では表面にはがれが散見されるのに対し、80質量%硫酸による5分以上の酸浸漬処理を行って析出層を形成した積層体では、はがれが抑制されて全体に光輝外観が付与されていることがわかる。

[0082] (実施例5)

析出層を形成した積層体の耐チップング性について、酸浸漬処理後に積層されるNiめっき層の膜厚の観点から検討した。Niめっき層の膜厚が異なる積層体を作成し、それぞれの積層体に対してチップング試験を行った。

[0083] 無電解Niめっき処理により導電性を付与したABS樹脂基材に、光沢Snめっき処理、酸浸漬処理、酸すすぎ処理を行った後、光沢Niめっき処理を行うことによって積層体を得た。光沢Snめっき処理、光沢Niめっき処理は、実施例1と同様の条件で行った。酸浸漬処理は、25質量%の硫酸溶液中で、処理温度50℃で、処理時間5分の条件で行った、また、酸すすぎ処理は、8質量%の硫酸溶液中で、酸処理温度25℃、処理時間10秒の条件で行った。

[0084] 光沢Snめっき処理では、膜厚が10μmの光沢Snめっき層を形成した。光沢Niめっき層処理では、膜厚が1、5又は10μmの光沢Niめっき層を形成した。こうして得られた各積層体について、実施例4と同様の試験条件でチップング試験による評価を行い、基材であるABS樹脂が露出するか否かを判定した。また、チップング試験後の各積層体表面のチップング深さ(μm)を測定するとともに、積層された光沢Niめっき層のヤング率(GPa)及び表面硬度(N/mm²)を測定した。

[0085] チップング深さの測定は、実施例4における表面粗さの測定条件と同じであり、JIS B0651:2001に基づいて行った。

ヤング率と表面硬度は、フィッシャー・インストルメンツ社製のFixherscope H100CSを用いて、インデンテーション試験法に基づき、ISO EN DIN 14577に準拠する測定条件でマルテンス硬さを測定して求めた。

[0086] これらの結果を表6に示す。

[0087] [表6]

析出層の膜厚による耐チップング性の評価				
光沢Niめっき層膜厚 (μm)	耐チップ ング性評価	チップング深さ (μm)	ヤング率 (GPa)	表面硬度 (N/mm^2)
1	×	5.4	4.16	158.88
5	×	5.0	17.38	1058.40
10	○	2.7	44.66	2270.26

耐チップング性評価の結果によれば、光沢Niめっき層の膜厚を $1\mu\text{m}$ 又は $5\mu\text{m}$ とした積層体では、光沢Snめっき層に傷がついて基材であるABS樹脂が露出していた。一方、光沢Niめっき層の膜厚を $10\mu\text{m}$ とした積層体では、ABS樹脂基材の露出が観察されなかった。

[0088] チップング試験後の積層体において、光沢Niめっき層表面からのチップング深さを測定したところ、光沢Niめっき層の膜厚が $10\mu\text{m}$ の積層体では、 $1\mu\text{m}$ 又は $5\mu\text{m}$ の積層体に比べて穴の深さが浅いものであった。光沢Niめっき層の剛性によって深い穴が形成されることが抑制されていると考えられる。

[0089] また、それぞれの積層体の光沢Niめっき層のヤング率及び表面硬度を測定したところ、膜厚 $10\mu\text{m}$ の光沢Niめっき層では、ヤング率が44.66GPaであり、表面硬度が2270.26 N/mm^2 であった。ヤング率及び表面硬度がこれらの値であるときには、積層体でABS樹脂基材の露出が観察されず耐チップング性に優れていることがわかった。

[0090] 光沢Snめっき層は、ABS樹脂基材に追従可能な延性を備えるとともに光輝外観を付与することができるが、Snが比較的柔らかい金属であることから、光沢Snめっき層表面は傷つきやすい。本実施例では、光沢Snめっき層を保護するべく析出層として光沢Niめっき層を積層しており、光沢Niめっき層の膜厚が $10\mu\text{m}$ の場合に、ABS樹脂の露出が観察されなかった。光沢Niめっき層の剛性により傷つきが抑制されるとともに、光沢Snめっき層によってABS樹脂基材上でSnが延ばされ、これら各層の作用によりABS樹脂基材の露出が抑制されていると考えられる。そして、このと

きの光沢Niめっき層のヤング率は44.66GPa、表面硬度は2270.26N/mm²であり、ABS樹脂基材の露出が観察された光沢Niめっき層での値とは異なるものであった。したがって、光沢Niめっき層のヤング率及び表面硬度を所定の範囲とすることで、積層体に所望の耐チップング性を付与することができると考えられる。

[0091] また、光沢Snめっき層を酸浸漬処理していることから、光沢Snめっき層表面が、光沢Niめっき層との密着性に優れた状態となり、光沢Snめっき層と光沢Niめっき層との間の界面における層間剥離が抑制される。これによっても、積層体に所望の耐チップング性を付与することができて、ABS樹脂基材の露出が抑制されていると考えられる。

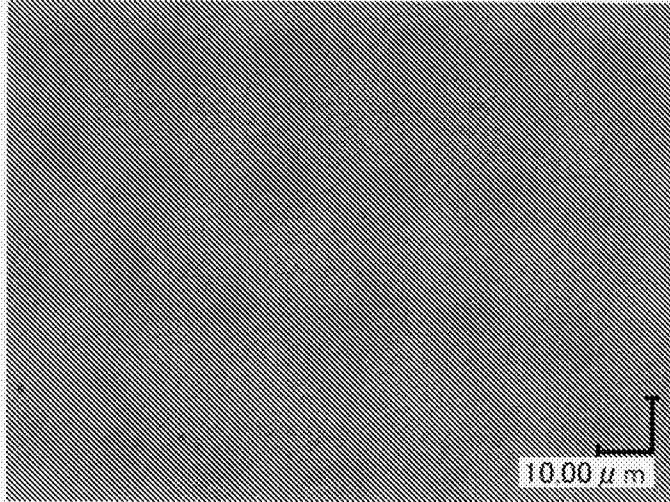
請求の範囲

- [請求項1] 基材の表面に積層されたS nめっき層上に電氣的に析出層を形成してなる積層体の製造方法であって、
- 光沢剤とS nを含むめっき浴中で、基材上にS n又はS n合金からなる光沢S nめっき層を積層するS nめっき工程と、
- 前記S nめっき工程後に、前記基材上の光沢S nめっき層を10質量%以上の濃度の硫酸溶液又は3.5質量%以上の濃度の塩酸溶液のいずれかに、50～80℃で1～30分間浸漬する酸浸漬処理工程と、
- 前記酸浸漬処理工程後に、前記光沢S nめっき層上に電氣的に析出層を形成する析出層形成工程と、
- を備えることを特徴とする積層体の製造方法。
- [請求項2] 前記酸浸漬処理工程は、酸浸漬処理後の光沢S nめっき層表面の粗さが0.040～0.080μm、うねりが0～0.040μmとなるように行われることを特徴とする請求項1に記載の積層体の製造方法。
- [請求項3] 前記酸浸漬処理工程後に、該酸浸漬処理工程で使用した酸溶液より低濃度の酸溶液で基材上の光沢S nめっき層表面をすすぐ酸すすぎ処理工程を備えることを特徴とする請求項1又は2に記載の積層体の製造方法。
- [請求項4] 前記酸すすぎ処理工程は、前記酸浸漬処理工程で使用した酸溶液中の酸と同じ種類の酸を使用することを特徴とする請求項3に記載の積層体の製造方法。
- [請求項5] 前記基材は、合成樹脂に無電解めっき処理を施してなる請求項1乃至4のいずれか一項に記載の積層体の製造方法。
- [請求項6] 基材と、該基材上に積層された光沢S nめっき層と、該光沢S nめっき層上に積層された析出層とを備え、
- 前記光沢S nめっき層は、光沢剤を含むS n又はS n合金からなり、

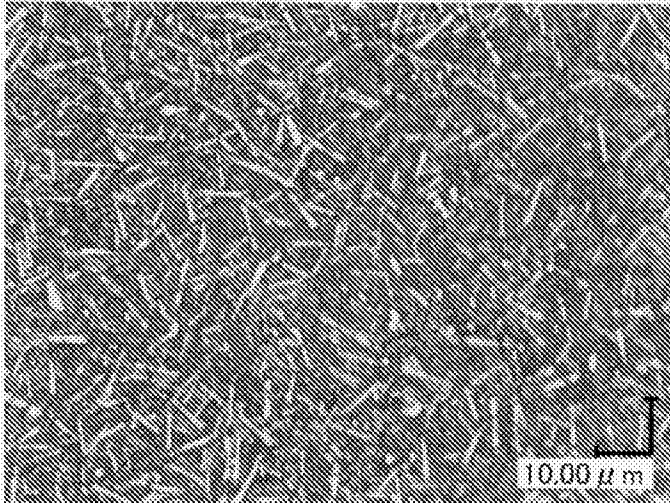
前記光沢 Sn めっき層表面の粗さが $0.040 \sim 0.080 \mu\text{m}$ であるとともに、うねりが $0 \sim 0.040 \mu\text{m}$ であることを特徴とする積層体。

[図1]

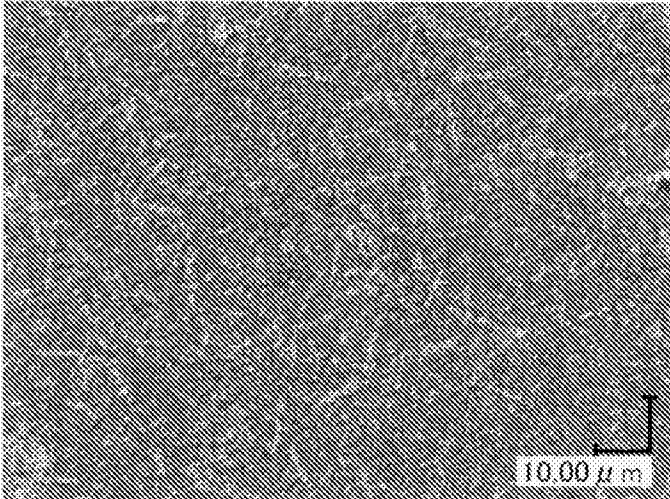
(A)



(B)

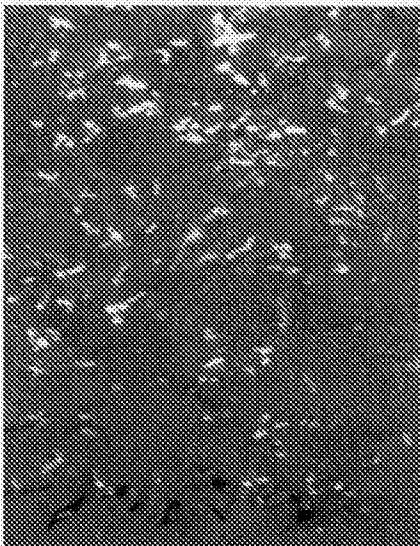


(C)

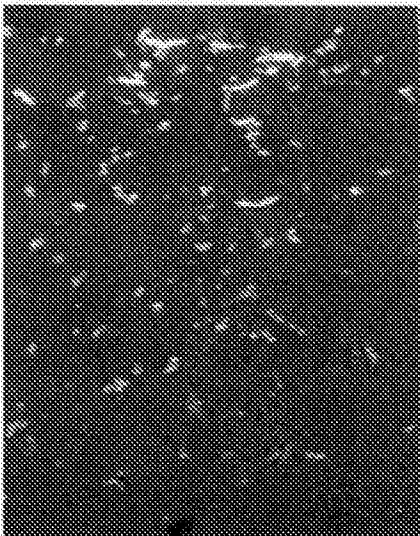


[図2]

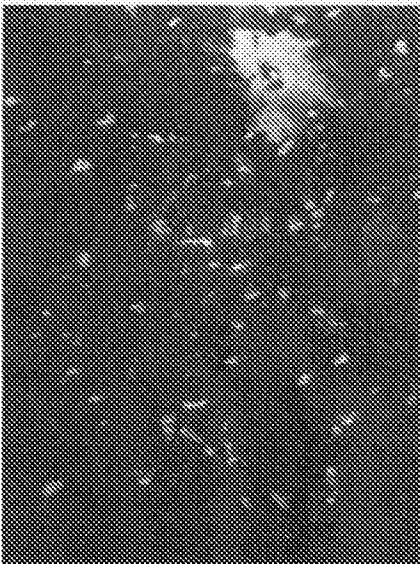
(A)



(B)



(C)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/058768

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C28/00(2006.01)i, B32B15/04(2006.01)i, C23C18/16(2006.01)i, C25D5/34(2006.01)i, C25D13/20(2006.01)i

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)

C23C28/00, B32B15/04, C23C18/16, C25D5/34, C25D13/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
Y	WO 2010/119489 A1 (Mitsubishi Shindoh Co., Ltd.), 21 October 2010 (21.10.2010), claims 6, 9; paragraphs [0001], [0002], [0032] to [0061] & JP 2010-265489 A & CN 102395713 A & TW 201037731 A	1-6
Y	WO 2012/147506 A1 (Autonetworks Technologies, Ltd.), 01 November 2012 (01.11.2012), claim 1; paragraphs [0001], [0104], [0128] to [0154] & JP 2012-237055 A	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ 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

"T" 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
28 April, 2014 (28.04.14)

Date of mailing of the international search report
13 May, 2014 (13.05.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/058768

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-134435 A (Mitsubishi Shindoh Co., Ltd.), 12 July 2012 (12.07.2012), claims 1, 3; paragraph [0026] (Family: none)	1-6
Y	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 60867/1990 (Laid-open No. 20022/1992) (Toppan Printing Co., Ltd.), 19 February 1992 (19.02.1992), entire text (Family: none)	3-5
Y	JP 2012-107263 A (Kyowa Electric Wire Co., Ltd.), 07 June 2012 (07.06.2012), claim 1; paragraphs [0001], [0027] to [0029] (Family: none)	5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23C28/00(2006.01)i, B32B15/04(2006.01)i, C23C18/16(2006.01)i, C25D5/34(2006.01)i, C25D13/20(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23C28/00, B32B15/04, C23C18/16, C25D5/34, C25D13/20

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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

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）

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
Y	WO 2010/119489 A1（三菱伸銅株式会社）2010.10.21, 請求の範囲6, 9, 【0001】, 【0002】, 【0032】－【0061】 & JP 2010-265489 A & CN 102395713 A & TW 201037731 A	1-6
Y	WO 2012/147506 A1（株式会社オートネットワーク技術研究所）2012.11.01, 請求項1, 【0001】, 【0104】, 【0128】－【0154】 & JP 2012-237055 A	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「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

「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）

「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

「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「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

「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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 8 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

伊藤 寿美

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

4 E

4 1 4 3

C (続き) . 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
Y	JP 2012-134435 A (三菱伸銅株式会社) 2012. 07. 12, 請求項 1, 3, 【0026】 (ファミリーなし)	1-6
Y	日本国実用新案登録出願 2-60867 号 (日本国実用新案登録出願公開 4-20022 号) の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム (凸版印刷株式会社) 1992. 02. 19, 全文 (ファミリーなし)	3-5
Y	JP 2012-107263 A (協和電線株式会社) 2012. 06. 07, 請求項 1, 【0001】, 【0027】 - 【0029】 (ファミリーなし)	5