

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7062425号

(P7062425)

(45)発行日 令和4年5月6日(2022.5.6)

(24)登録日 令和4年4月22日(2022.4.22)

(51)国際特許分類

F I

C 2 5 D 5/16 (2006.01)

C 2 5 D 5/16

B 3 2 B 3/30 (2006.01)

B 3 2 B 3/30

B 3 2 B 15/01 (2006.01)

B 3 2 B 15/01

D

C 2 3 C 26/00 (2006.01)

C 2 3 C 26/00

B

C 2 5 D 5/12 (2006.01)

C 2 5 D 5/12

請求項の数 5 (全22頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2017-236457(P2017-236457)

(22)出願日 平成29年12月8日(2017.12.8)

(65)公開番号 特開2019-104949(P2019-104949

A)

(43)公開日 令和1年6月27日(2019.6.27)

審査請求日 令和2年12月4日(2020.12.4)

(73)特許権者 390003193

東洋鋼鋳株式会社

東京都品川区東五反田二丁目18番1号

(74)代理人 110000486

とこしえ特許業務法人

(72)発明者 堤 悦郎

山口県下松市東豊井1296番地の1

東洋鋼鋳株式会社 技術研究所所内

(72)発明者 堀江 慎一郎

東京都千代田区四番町2番地12 東洋

鋼鋳株式会社社内

(72)発明者 小▲柳▼ 利文

山口県下松市東豊井1296番地の1

東洋鋼鋳株式会社 技術研究所所内

(72)発明者 吉岡 興

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 表面処理鋼板およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

鋼板の少なくとも一方の面に、最表層として粗化ニッケル層を備える表面処理鋼板であって、

前記粗化ニッケル層は、最大高さ粗さ R_z が $5\mu\text{m}$ 以上であり、かつ、前記粗化ニッケル層の表面から変位計により測定した場合に、前記変位計の測定範囲内で最も高さが低い位置を高さの基準としたときの、前記最大高さ粗さ $R_z \times 0.75$ の高さ位置での投影像の断面積の、前記測定範囲の面積に対する割合から求められるニッケルの占有率 $S_{R_z 0.75}$ が 1.0% 以上であり、

前記測定範囲内で最も高さが低い位置から、最も高さが高い位置まで、各高さ位置での投影像の断面積の、前記測定範囲の面積に対する割合から求められるニッケルの占有率を測定した際における、測定された占有率から求められる体積(単位は、 μm^3)が、前記測定範囲の単位面積(単位は、 μm^2)あたり $2.7 \sim 25\mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ であり、前記測定範囲の面積が $12400 \sim 12600\mu\text{m}^2$ である表面処理鋼板。

【請求項2】

前記粗化ニッケル層は、前記粗化ニッケル層の表面から変位計により測定した場合に、前記変位計の測定範囲内で最も高さが低い位置を高さの基準としたときの、 $5\mu\text{m}$ の高さ位置での投影像の断面積の、前記測定範囲の面積に対する割合から求められるニッケルの占有率 $S_{5\mu\text{m}}$ が 1.0% 以上である請求項1に記載の表面処理鋼板。

【請求項3】

前記粗化ニッケル層は、前記最大高さ粗さ R_z （単位は、 μm ）に対する、前記粗化ニッケル層中のニッケル量 A_{Ni} （単位は、 g/m^2 ）の比（ A_{Ni}/R_z ）で表される粗化指数 C_A/R_z が、 $0.1 \sim 4.0$ である請求項 1 または 2 に記載の表面処理鋼板。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の表面処理鋼板の製造方法であって、
前記鋼板に対して粗化ニッケルめっきを施すことにより、前記鋼板上に、ニッケル粒状物を凝集させた状態で析出させることで、前記粗化ニッケル層を形成する表面処理鋼板の製造方法。

【請求項 5】

前記ニッケル粒状物を凝集させた状態で析出させた後、さらにニッケルめっきを施すことにより前記ニッケル粒状物をニッケル被膜で被覆することで、前記粗化ニッケル層を形成する請求項 4 に記載の表面処理鋼板の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、表面処理鋼板およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、電池を構成する部材や、電子関連機器を構成する部材として、ニッケルめっき鋼板が用いられている。このようなニッケルめっき鋼板においては、他の部材と接合する場合に、密着性を向上させるという観点で、ニッケルめっき鋼板の表面構造を制御する方法が知られている。

20

【0003】

たとえば、特許文献 1 では、鋼板上に、粒子密度： $2 \sim 500$ 個/ μm^2 、平均粒径： $0.05 \sim 0.7 \mu m$ に制御された微細構造を有するニッケルめっき層を形成してなる表面処理鋼板が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特許第 5885345 号

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、上記特許文献 1 に開示されている表面処理鋼板では、表面処理鋼板と接合する部材の種類や、接合方法によっては、他の部材との密着性が不十分である場合があり、密着性のさらなる向上が求められていた。

【0006】

本発明の目的は、他の部材との密着性に優れた表面処理鋼板を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、鋼板の少なくとも一方の面の最表面に、特定の粗化ニッケル層を形成することにより、上記目的を達成することができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

40

【0008】

すなわち、本発明によれば、鋼板の少なくとも一方の面に、最表層として粗化ニッケル層を備える表面処理鋼板であって、前記粗化ニッケル層は、最大高さ粗さ R_z が $5 \mu m$ 以上であり、かつ、前記粗化ニッケル層の表面から変位計により測定した場合に、前記変位計の測定範囲内で最も高さが低い位置を高さの基準としたときの、前記最大高さ粗さ $R_z \times 0.75$ の高さ位置で測定されるニッケルの占有率 $S_{Rz0.75}$ が 1.0% 以上である表面処理鋼板が提供される。

50

【 0 0 0 9 】

本発明の表面処理鋼板において、前記粗化ニッケル層は、前記粗化ニッケル層の表面から変位計で測定した場合に、前記変位計の測定範囲内で最も高さが低い位置から、最も高さが高い位置まで、各高さ位置でのニッケルの占有率を測定した際における、測定された占有率から求められる体積（単位は、 μm^3 ）が、前記測定範囲の単位面積（単位は、 μm^2 ）あたり $2.7 \sim 25 \mu\text{m}^3 / \mu\text{m}^2$ であることが好ましい。

本発明の表面処理鋼板において、前記粗化ニッケル層は、前記粗化ニッケル層の表面から変位計により測定した場合に、前記変位計の測定範囲内で最も高さが低い位置を高さの基準としたときの、 $5 \mu\text{m}$ の高さ位置で測定されるニッケルの占有率 $S_{5 \mu\text{m}}$ が 10% 以上であることが好ましい。

10

本発明の表面処理鋼板において前記粗化ニッケル層は、前記最大高さ粗さ R_z （単位は、 μm ）に対する、前記粗化ニッケル層中のニッケル量 A_{Ni} （単位は、 g / m^2 ）の比（ A_{Ni} / R_z ）で表される粗化指数 CA / R_z が、 $0.1 \sim 4.0$ であることが好ましい。

【 0 0 1 0 】

さらに、本発明によれば、上述した表面処理鋼板の製造方法であって、前記鋼板に対して粗化ニッケルめっきを施すことにより、前記鋼板上に、ニッケル粒状物を凝集させた状態で析出させることで、前記粗化ニッケル層を形成する表面処理鋼板の製造方法が提供される。

【 0 0 1 1 】

本発明の表面処理鋼板の製造方法において、前記ニッケル粒状物を凝集させた状態で析出させた後、さらにニッケルめっきを施すことにより前記ニッケル粒状物をニッケル被膜で被覆することで、前記粗化ニッケル層を形成することが好ましい。

20

【発明の効果】

【 0 0 1 2 】

本発明によれば、鋼板の少なくとも一方の面の最表面に、特定の粗化ニッケル層を形成することにより、他の部材との密着性に優れた表面処理鋼板を提供することができるようになる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 3 】

【図 1】図 1 は、本実施形態に係る表面処理鋼板の構成図である。

30

【図 2】図 2 は、本実施形態に係る表面処理鋼板の粗化ニッケル層について説明するための図である。

【図 3】図 3 は、本実施形態に係る表面処理鋼板の製造方法の一例を説明するための模式図（その 1）である。

【図 4】図 4 は、本実施形態に係る表面処理鋼板の製造方法の一例を説明するための模式図（その 2）である。

【図 5】図 5 は、本実施形態に係る表面処理鋼板の製造方法の一例を説明するための模式図（その 3）である。

【図 6】図 6 は、本実施形態に係る表面処理鋼板と他の部材との密着性について説明するための模式図である。

40

【図 7】図 7 は、粗化ニッケル層によるニッケルの占有率を求める方法を説明するための模式図（その 1）である。

【図 8】図 8 は、粗化ニッケル層によるニッケルの占有率を求める方法を説明するための模式図（その 2）である。

【図 9】図 9 は、粗化ニッケル層によるニッケルの占有率を求める方法を説明するための模式図（その 3）である。

【図 10】図 10 は、粗化ニッケル層によるニッケルの占有率を求める方法を説明するための模式図（その 4）である。

【図 11】図 11 は、実施例の表面処理鋼板の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）により測定して得た画像である。

50

【図 1 2】図 1 2 は、実施例の表面処理鋼板の断面を走査型電子顕微鏡（S E M）により測定して得た画像である。

【図 1 3】図 1 3 は、実施例および比較例の表面処理鋼板の断面を走査型電子顕微鏡（S E M）により測定して得た画像である。

【図 1 4】図 1 4 は、比較例の表面処理鋼板の断面を走査型電子顕微鏡（S E M）により測定して得た画像である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

図 1 は、本実施形態の表面処理鋼板 1 の構成を示す図である。図 1 に示すように、本実施形態の表面処理鋼板 1 は、鋼板 1 1 上に、最表層として粗化ニッケル層 1 2 が形成されてなる。本実施形態に係る表面処理鋼板 1 においては、粗化ニッケル層 1 2 は、ニッケルめっきによってニッケルが突起状に析出してなる構造を有しており、粗化ニッケル層 1 2 中に含まれるニッケル量に対して、粗化ニッケル層 1 2 の高さ（厚み）が比較的大きく、嵩高い構造となっている。たとえば、本実施形態の粗化ニッケル層 1 2 としては、図 2 に示すように、破線で示す粗化ニッケル層 1 2 の底部から所定の高さ位置にて観察した場合に、多くのニッケルが存在し、その結果、その高さ位置でのニッケルの占有率が高くなるような構造が挙げられる。

【0015】

< 鋼板 1 1 >

本実施形態の表面処理鋼板 1 の基板となる鋼板 1 1 としては、特に限定されないが、粗化ニッケル層 1 2 との密着性に優れるものが好ましく、たとえば、低炭素アルミキルド鋼（炭素量 0.01 ~ 0.15 重量%）、炭素量が 0.003 重量% 以下の極低炭素鋼、または極低炭素鋼に Ti や Nb などを添加してなる非時効性極低炭素鋼を用いることができる。

【0016】

本実施形態においては、これらの鋼の熱間圧延板を酸洗して表面のスケール（酸化膜）を除去した後、冷間圧延し、次いで圧延油を電解洗浄したもの、あるいは前記電解洗浄後に、焼鈍、調質圧延したものを基板として用いることができる。この場合における、焼鈍は、連続焼鈍あるいは箱型焼鈍のいずれでもよく、特に限定されない。

【0017】

< 粗化ニッケル層 1 2 >

本実施形態の表面処理鋼板の粗化ニッケル層 1 2 は、最大高さ粗さ R_z が $5\mu\text{m}$ 以上であり、かつ、粗化ニッケル層 1 2 の表面から変位計により測定した場合に、変位計の測定範囲内で最も高さが低い位置を高さの基準としたときの、該最大高さ粗さ $R_z \times 0.75$ の高さ位置で測定されるニッケルの占有率 $S_{R_z 0.75}$ が 1.0 % 以上となるように制御されたものである。

【0018】

本実施形態の表面処理鋼板 1 は、このような粗化ニッケル層 1 2 が、鋼板 1 1 上に最表層として形成されていることにより、表面処理鋼板 1 を他の部材と接合する際に、他の部材との密着性に優れたものとすることができるものである。すなわち、粗化ニッケル層 1 2 は、最大高さ粗さ R_z が比較的大きく、かつ、粗化ニッケル層 1 2 の表面における所定の高さ位置でのニッケルの占有率が比較的高い構造となっている。これにより、本実施形態の表面処理鋼板 1 は、最表層を構成する粗化ニッケル層 1 2 を、他の部材と良好に接合させることができるようになり、他の部材との密着性に優れたものとなる。

【0019】

本実施形態においては、粗化ニッケル層 1 2 は、たとえば図 3 ~ 5 に示すような方法で形成することができる。まず、図 3 に示すように、鋼板 1 1 上に、鋼板 1 1 と粗化ニッケル層 1 2 との密着性をより向上させるという観点より、必要に応じて下地ニッケル層 1 3 を形成する。なお、この下地ニッケル層 1 3 は形成せずに、鋼板 1 1 上に、直接、粗化ニッケル層 1 2 を形成するようにしてもよい。次いで、図 4 に示すように、ニッケルめっきを施すことにより、鋼板 1 1 上に、ニッケル粒状物 1 2 1 を凝集させた状態で析出させるこ

10

20

30

40

50

とで、粗化ニッケル層 12 を形成する。なお、粗化ニッケル層 12 は、ニッケル粒状物 121 のみによって形成されたものであってもよいが、粗化ニッケル層 12 の剥離をより有効に抑制するという観点より、図 5 に示すように、ニッケル粒状物 121 をニッケル被膜 122 により被覆したものであってもよい。

【0020】

これにより、得られる表面処理鋼板 1 は、図 6 に示すように、粗化ニッケル層 12 上に、樹脂等の他の部材 14 が接合された場合に、粗化ニッケル層 12 によるアンカー効果によって、表面処理鋼板 1 と他の部材 14 との密着性に顕著に優れたものとなる。

【0021】

粗化ニッケル層 12 のニッケル量 A_{Ni} は、 60.0 g/m^2 以下であればよいが、 45 g/m^2 以下が好ましく、 25 g/m^2 以下がより好ましく、更に 20 g/m^2 以下がより好ましい。粗化ニッケル層 12 のニッケル量 A_{Ni} が多すぎると、粗化ニッケル層 12 の鋼板 11 に対する密着性が低下してしまうおそれがある。すなわち、上述した嵩高い構造の粗化ニッケル層 12 を形成する際には、ニッケル量 A_{Ni} を多くして粗化ニッケル層 12 の高さ（厚み）を大きくしすぎてしまうと、粗化ニッケル層が疎になりすぎて密着が保てず脆くなったり、（粗化ニッケル層中の）最表層の方の粗大化に（粗化ニッケル層中の）下層側が耐えきれず粗化ニッケル層が破断したりといったことに起因する構造上の強度の低下が起こり、結果として粗化ニッケル層 12 が剥離してしまうおそれがある。なお、粗化ニッケル層 12 のニッケル量 A_{Ni} の下限は、特に限定されないが、表面処理鋼板 1 と他の部材との密着性がより向上するという観点より、 0.8 g/m^2 以上が好ましく、 1.5 g/m^2 以上がより好ましく、 3.5 g/m^2 以上がさらに好ましい。なお、粗化ニッケル層 12 のニッケル量 A_{Ni} は、下地ニッケル層 13 が形成されていない場合には、得られた表面処理鋼板 1 について蛍光 X 線装置を用いて総ニッケル量を測定することで求めることができ、一方、下地ニッケル層 13 が形成されている場合には、表面処理鋼板 1 について蛍光 X 線装置を用いて総ニッケル量を測定した後、この総ニッケル量から、下地ニッケル層 13 に相当するニッケル量の分を差し引くことで求めることができる。下地ニッケル層 13 に相当するニッケル量は、たとえば、得られた表面処理鋼板 1 を切断し、断面を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察することで、下地ニッケル層の厚みを計測し、下地ニッケル層の厚みから換算されるニッケル量を求める方法や、鋼板上に下地ニッケル層 13 を形成した時点における鋼板上のニッケル量を蛍光 X 線装置を用いて測定する方法や、鋼板に対してめっきにより下地ニッケル層 13 を形成する際のクーロン量から算出される電析量から求める方法などが挙げられる。

【0022】

また、粗化ニッケル層 12 の最大高さ粗さ R_z は、特に限定されないが、 $5 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $8 \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $10 \mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。粗化ニッケル層 12 の最大高さ粗さ R_z を上記範囲とすることにより、表面処理鋼板 1 と他の部材との密着性をより向上させることができる。なお、粗化ニッケル層 12 の最大高さ粗さ R_z の上限は、特に限定されないが、粗化ニッケル層 12 の剥離をより有効に抑制することができるという観点より、 $70 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $40 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $30 \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。

【0023】

さらに、本実施形態の表面処理鋼板 1 においては、粗化ニッケル層 12 の算術平均粗さ R_a が、好ましくは $0.75 \sim 6.0 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.9 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $1.0 \sim 2.0 \mu\text{m}$ である。算術平均粗さ R_a を上記範囲に制御することにより、表面処理鋼板 1 と他の部材との密着性をより向上させることができるようになる。

【0024】

さらに、本実施形態の表面処理鋼板 1 においては、粗化ニッケル層 12 の十点平均粗さ R_{zj} が、 $5 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $8 \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $10 \mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。十点平均粗さ R_{zj} を上記範囲に制御することにより、表面処理鋼板 1 と他の部材との密着性をより向上させることができるようになる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 5 】

また、本実施形態の表面処理鋼板 1 においては、粗化ニッケル層 1 2 における最大高さ粗さ R_z と十点平均粗さ R_{zj} との差分 ($R_z - R_{zj}$) が、好ましくは $0.05 \sim 3.5 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 、特に最大高さ粗さ R_z が $30 \mu\text{m}$ 以下の場合、さらに好ましくは $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ である。最大高さ粗さ R_z と十点平均粗さ R_{zj} との差分 ($R_z - R_{zj}$) が小さいということは、すなわち、より均一に凹凸が形成されているということであり、上記範囲に制御することにより、表面処理鋼板 1 と他の部材との密着性をより向上させることができるようになる。

【 0 0 2 6 】

また、粗化ニッケル層 1 2 は、表面から変位計により測定した場合に（さらに具体的には変位計を用いて表面から、鋼板に対し垂直な方向から測定した場合に）、変位計の測定範囲内で最も高さが低い位置を高さの基準としたときの、 $5 \mu\text{m}$ の高さ位置で測定されるニッケルの占有率（以下、「占有率 $S_5 \mu\text{m}$ 」と称する。）が、1%以上であることが好ましく、10%以上であることがより好ましく、20%以上であることがさらに好ましい。占有率 $S_5 \mu\text{m}$ を上記範囲とすることにより、すなわち、凹凸状の粗化ニッケル層 1 2 の底部から $5 \mu\text{m}$ の高さ位置におけるニッケルの占有率を上記範囲とすることにより（粗化ニッケル層 1 2 の表面にてニッケルが突出した部分が適度に存在するように制御することにより）、表面処理鋼板 1 と他の部材との密着性をより向上させることができる。なお、占有率 $S_5 \mu\text{m}$ の上限は、特に限定されないが、粗化ニッケル層 1 2 の剥離をより有効に抑制することができるという観点より、99%以下が好ましく、95%以下がより好ましく、80%以下がさらに好ましい。

【 0 0 2 7 】

なお、粗化ニッケル層 1 2 における占有率 $S_5 \mu\text{m}$ は、以下の方法により求めることができる。具体的には、図 7 に示すように、鋼板 1 1 上に、下地ニッケル層 1 3 を介して粗化ニッケル層 1 2（図 7 に示す例では、ニッケル粒状物 1 2 1 およびニッケル被膜 1 2 2）が形成されている表面処理鋼板 1 を例に、占有率 $S_5 \mu\text{m}$ を求める方法を説明する。

【 0 0 2 8 】

まず、レーザー顕微鏡等の変位計を用いて、鉛直方向下向きに、図 7 に示す粗化ニッケル層 1 2 の表面を測定する。この際には、鉛直方向下向きに粗化ニッケル層 1 2 の表面を測定しているため、得られる測定データは、図 8 に示すように、粗化ニッケル層 1 2 における水平方向に延在している部分を、鉛直方向下向きに投影したものとなる。具体的には、粗化ニッケル層 1 2 を、図 8 に示すように鉛直方向下向きに投影することで、得られる測定データは、図 9 に示すような形状を有する投影像となる。そして、このような投影像に基づいて、図 10 (A) に示すように、変位計の測定範囲内で最も高さが低い位置 P_{bottom} から $5 \mu\text{m}$ の高さ位置で測定される投影像の占有率（変位計による測定範囲中における、 $5 \mu\text{m}$ の高さ位置での投影像の断面積の、測定範囲面積に対する割合）を、ニッケルの占有率 $S_5 \mu\text{m}$ として求めることができる。なお、図 10 (B) は、図 10 (A) に示す粗化ニッケル層 1 2 について $5 \mu\text{m}$ の高さ位置でのニッケルの断面形状の一例を示すものである。 $5 \mu\text{m}$ の高さ位置での投影像の断面積は、変位計による測定データを解析することで、図 10 (B) に示すように $5 \mu\text{m}$ の高さ位置でのニッケルの断面形状を得て、得られたニッケルの断面の面積を算出することで求めることができる。

【 0 0 2 9 】

本実施形態においては、粗化ニッケル層 1 2 における占有率 $S_5 \mu\text{m}$ を制御してもよいが、特に、粗化ニッケル層 1 2 の最大高さ粗さ R_z を予め測定しておき、位置 P_{bottom} を高さの基準としたときの、最大高さ粗さ $R_z \times 0.75$ の高さ位置（最大高さ粗さ R_z の $3/4$ の高さ位置）における投影像の占有率を、占有率 $S_{Rz0.75}$ として求め、この占有率 $S_{Rz0.75}$ を、1.0%以上に制御する。なお、占有率 $S_{Rz0.75}$ は、最大高さ粗さ $R_z \times 0.75$ の高さ位置におけるニッケルの断面形状を、上述した図 10 (B) と同様の方法で得て、得られた断面形状からニッケルの断面積を算出し、算出したニッケルの断面積の測定範囲面積に対する割合を計算することで求めることができる。

【0030】

粗化ニッケル層12における占有率 $S_{Rz0.75}$ は、1.0%以上であればよく、1.0~20%が好ましく、1.1~20%がより好ましく、1.2~17%がさらに好ましい。占有率 $S_{Rz0.75}$ が低すぎると、表面処理鋼板1と他の部材との密着性を向上させる効果が不十分となってしまう。

【0031】

本実施形態の表面処理鋼板1においては、粗化ニッケル層12の最大高さ粗さ R_z （単位は、 μm ）に対する、粗化ニッケル層12中のニッケル量 A_{Ni} （単位は、 g/m^2 ）の比（ A_{Ni}/R_z ）で表される粗化指数 $C_{A/Rz}$ が、好ましくは0.1~4.0であり、より好ましくは0.3~3.5、さらに好ましくは0.4~1.2である。 A_{Ni}/R_z で表される粗化指数 $C_{A/Rz}$ を上記範囲に制御することにより、粗化ニッケル層12の剥離をより有効に抑制しながら、表面処理鋼板1と他の部材との密着性をより向上させることができる。

10

【0032】

また、本実施形態の表面処理鋼板1においては、粗化ニッケル層12の表面から変位計で測定した場合に、変位計の測定範囲内で最も高さが低い位置から、最も高さが高い位置まで、各高さ位置でのニッケルの占有率を測定した際における、測定された占有率から求められる体積（粗化ニッケル層12の表面の突起部の体積）を制御することが好ましい。具体的には、図10（A）に示すように、最も高さが低い位置 P_{bottom} から、最も高さが高い位置 P_{top} まで、所定の間隔で、各高さ位置での投影像の占有率を測定し、得られた占有率に基づいて、投影像の体積 V_{total} を算出し、この投影像の体積 V_{total} を、粗化ニッケル層12の表面の突起部の体積とみなし、これを制御することが好ましい。

20

【0033】

たとえば、変位計による測定範囲中における、単位面積（単位は、 μm^2 ）あたりの体積 V_{total} （単位は、 μm^3 ）を、好ましくは $2.7 \sim 25 \mu m^3/\mu m^2$ 、より好ましくは $4.0 \sim 20 \mu m^3/\mu m^2$ 、さらに好ましくは $4.0 \sim 15 \mu m^3/\mu m^2$ に制御することができる。単位面積あたりの体積 V_{total} を上記範囲に制御することにより、粗化ニッケル層12の剥離をより有効に抑制しながら、表面処理鋼板1と他の部材との密着性をより向上させることができるようになる。

30

【0034】

本実施形態の表面処理鋼板1においては、粗化ニッケル層12は、図3~5に示すように、下地ニッケル層13を介して、鋼板11上に形成されることが好ましい。下地ニッケル層13は、電解めっきまたは無電解めっきのいずれのめっき法を用いて形成することができる。下地ニッケル層13の厚みは、好ましくは $0.1 \mu m$ 以上であり、より好ましくは $0.3 \mu m$ 、さらに好ましくは $0.5 \mu m$ 、特に好ましくは $1 \mu m$ である。下地ニッケル層13の厚みを上記範囲とすることにより、鋼板11と粗化ニッケル層12との密着性がより向上する。上限は特に制限はないが、厚すぎると反りが出やすくなったりコストが高くなったりするため、 $5 \mu m$ 以下が好ましく、より好ましくは $3 \mu m$ である。なお、下地ニッケル層については、 $8.9 g/m^2$ のめっき量で $1 \mu m$ の厚みが形成されるため、 $1 \mu m$ あたり $8.9 g/m^2$ で相互に換算可能である。

40

【0035】

また、本実施形態の表面処理鋼板1においては、粗化ニッケル層12は、ニッケル粒状物121上に、ニッケル被膜122が形成されてなるものであることが好ましい。ニッケル被膜122は、電解めっきまたは無電解めっきのいずれのめっき法を用いて形成することができる。ニッケル被膜122のめっき量（付着量）は、好ましくは $4.9 g/m^2$ 以上であり、より好ましくは $7.1 g/m^2$ であり、さらに好ましくは $8.9 g/m^2$ である。ニッケル被膜122のめっき量を上記範囲とすることにより、粗化ニッケル層12の剥離をより有効に抑制することができる。ニッケル皮膜122のめっき量が多すぎると、凹凸の凹部が埋まり平坦化され、他の部材との密着性が低下するおそれがあるため、上限は

50

26.7 g/m²以下が好ましく、より好ましくは17.8 g/m²以下である。

【0036】

本実施形態の表面処理鋼板1は、上述した粗化ニッケル層12を最表層として備えるものであるため、他の部材との密着性に優れるものであり、これにより、他の部材と接合させて用いられる用途、特に、樹脂、正極活物質、負極活物質などの様々な部材との密着性が求められる電池の集電体として好適に用いることができる。

【0037】

<表面処理鋼板1の製造方法>

次いで、本実施形態の表面処理鋼板1の製造方法について、説明する。

【0038】

まず、鋼板11を構成するための鋼板を準備する。

【0039】

鋼板11を構成する鋼板としては、予め、表面のスケール(酸化膜)を除去するために酸洗を行うことが好ましい。酸洗に使用する酸洗としては、特に限定されず、通常用いられている塩酸、硫酸などを用いることができるが、粗化ニッケル層12の最大高さ粗さR_zおよびニッケルの占有率を、より適切に制御することができるようになるという観点より、硫酸を用いることが好ましい。

【0040】

次いで、鋼板11上に、電解めっきにより、を施して粗化ニッケル層12を形成する。たとえば、図4に示すように、下記条件でのニッケルめっき(粗化ニッケルめっき)を施すことにより、ニッケル粒状物121を凝集して析出させ、粗化ニッケル層12を形成することができる。

【0041】

粗化ニッケルめっきに用いるニッケルめっき浴としては、特に限定されないが、例えば硫酸ニッケル10~60 g/Lのめっき浴を用いることによりニッケル粒状物121を凝集して析出させやすくすることができる。

【0042】

また、より適切に粗化ニッケル層12を粗化させるという観点より、ニッケルめっき浴にアンモニアを含有させることが好ましい。

【0043】

ニッケルめっき浴中のアンモニアの濃度は、好ましくは10~60 g/L、より好ましくは15~40 g/L、さらに好ましくは15~30 g/Lである。ニッケルめっき浴中のアンモニアの濃度を上記範囲とすることにより、ニッケルめっき浴のpHを適度に上昇させることができ、これにより、粗化ニッケル層12をより良好に粗化させることができるようになる。なお、ニッケルめっき浴へのアンモニアの添加は、アンモニア水を添加してもよいし、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウムなどの塩で添加してもよい。

【0044】

また、より適切に粗化ニッケル層12を粗化させるという観点より、ニッケルめっき浴にはハロゲンの化合物を含有させてもよい。なお、ハロゲンの化合物は、上述したアンモニアに代えてニッケルめっき浴に添加してもよいが、アンモニアとともにニッケルめっき浴に添加することが好ましい。

【0045】

ニッケルめっき浴中のハロゲン原子の濃度は、好ましくは10~60 g/L、より好ましくは15~40 g/L、さらに好ましくは15~30 g/Lである。ニッケルめっき浴中のハロゲン原子の濃度を上記範囲とすることにより、粗化ニッケル層12の最大高さ粗さR_zおよびニッケルの占有率を、より適切に制御することができるようになる。なお、ニッケルめっき浴に添加するハロゲンの化合物としては、特に限定されないが、たとえば、NaCl、NiCl₂、NH₄Cl、NH₄Br、NH₄F等が挙げられ、これらのなかでも、NaCl、NiCl₂が好ましく、NaClがより好ましい。

【0046】

10

20

30

40

50

ニッケルめっき浴のpHは、好ましくは4.0～8.0である。pHが高すぎると浴中のニッケルイオンが水和物になりやすいため、上限はより好ましくは7.5以下、さらに好ましくは7.0以下である。pHが低いと浴抵抗が低くなるのでニッケル粒子が二次粒子を作らず通常の析出形態となりやすいため、粗化ニッケル層を形成しにくくなるため、より好ましくは4.5以上、さらに好ましくは4.8以上、特に好ましくは5.0以上である。ニッケルめっき浴のpHを上記範囲とすることにより、粗化ニッケル層12をより良好に形成することができるようになる。

【0047】

粗化ニッケルめっきを行う際の電流密度は、粗化ニッケル層12をより良好に形成することができるという観点より、好ましくは1～100A/dm²である。電流密度が高いと析出がしにくくなるため、特に100cm²以上の広い面積を確保するためには50A/dm²がより好ましく、さらに好ましくは30A/dm²であり、特に好ましくは18A/dm²である。電流密度が低いとニッケル粒子が二次粒子を作らず通常の析出形態となりやすいため、粗化ニッケル層を形成しにくくなるため、より好ましくは5A/dm²以上であり、さらに好ましくは8A/dm²以上であり、特に好ましくは10A/dm²以上である。また、本実施形態においては、粗化ニッケル層12をより適切に粗化することができるという観点より、電流密度は、ニッケルめっき浴のpH、ニッケルめっき浴中のアンモニア濃度、ニッケルめっき浴中のハロゲン原子濃度などに応じて制御することが好ましい。

【0048】

たとえば、ニッケルめっき浴のpHが4.5～7.0である場合には、粗化ニッケルめっきを行う際の電流密度は、好ましくは5～30A/dm²、より好ましくは10～30A/dm²、さらに好ましくは10～20A/dm²である。

【0049】

また、ニッケルめっき浴中のアンモニアの濃度が10～60g/Lである場合には、粗化ニッケルめっきを行う際の電流密度は、好ましくは5～30A/dm²、より好ましくは5～20A/dm²、さらに好ましくは10～20A/dm²である。

【0050】

さらに、ニッケルめっき浴中のハロゲン原子の濃度が10～60g/Lである場合には、粗化ニッケルめっきを行う際の電流密度は、好ましくは5～30A/dm²、より好ましくは5～20A/dm²、さらに好ましくは10～20A/dm²である。

【0051】

ニッケルめっき浴の浴温は、特に限定されないが、好ましくは30～70℃、より好ましくは30～60℃、さらに好ましくは30～50℃である。ニッケルめっき浴の浴温を上記範囲とすることにより、粗化ニッケル層12をより良好に形成することができるようになる。

【0052】

本実施形態においては、粗化ニッケルめっきを行っている間に、ニッケルめっき浴を攪拌することが好ましい。ニッケルめっき浴を攪拌することにより、ニッケル粒状物を、凝集させながら、鋼板11上に均一に析出させやすくなり、これにより、粗化ニッケル層12の最大高さ粗さR_zおよびニッケルの占有率をより適切に制御することができるようになる。攪拌を行う方法としては、特に限定されないが、バブリング、ポンプ循環等の方法が挙げられ、バブリングが特に好ましい。バブリングの条件としては、ガスの種類は特に限定されないが、汎用性の面よりガスとして空気を用いることが好ましく、また、ガスを供給するタイミングとしては、安定的に攪拌するために連続通気が好ましい。通気量としては、1L/min以上が好ましい。

【0053】

なお、粗化ニッケル層12は、上述した粗化ニッケルめっきを施すことによって、図4に示すように、ニッケル粒状物121を凝集して析出させることで形成することができるが、粗化ニッケル層12の剥離（凝集して析出したニッケル粒状物121の脱落）をより有

10

20

30

40

50

効に抑制するという観点より、図 5 に示すように、ニッケル粒状物 1 2 1 をニッケル被膜 1 2 2 により被覆することで形成することが好ましい。

【 0 0 5 4 】

ニッケル被膜 1 2 2 は、電解めっきまたは無電解めっきのいずれのめっき法を用いて形成してもよいが、電解めっきにより形成することが好ましい。

【 0 0 5 5 】

ニッケル被膜 1 2 2 を形成する方法として電解めっき法を用いる場合には、たとえば、ニッケルめっき浴として、硫酸ニッケル 2 0 0 ~ 3 5 0 g / L、塩化ニッケル 2 0 ~ 6 0 g / L、ほう酸 1 0 ~ 5 0 g / L の浴組成のワット浴を用い、p H 3 . 0 ~ 5 . 0、浴温 4 0 ~ 7 0、電流密度 5 ~ 3 0 A / d m² (好ましくは 1 0 ~ 2 0 A / d m²) の条件でニッケルめっきを施し、その後、水洗する方法を用いることができる。

10

【 0 0 5 6 】

さらに、本実施形態においては、鋼板 1 1 と粗化ニッケル層 1 2 との密着性をより向上させるという観点より、鋼板 1 1 と粗化ニッケル層 1 2 との間に下地ニッケル層 1 3 を形成することが好ましい。

【 0 0 5 7 】

下地ニッケル層 1 3 は、鋼板 1 1 上に粗化ニッケル層 1 2 を形成する前に、予め鋼板 1 1 にニッケルめっきを施すことにより形成することができる。下地ニッケル層 1 3 は、電解めっきまたは無電解めっきのいずれのめっき法を用いて形成してもよいが、電解めっきにより形成することが好ましい。

20

【 0 0 5 8 】

下地ニッケル層 1 3 を形成する方法として電解めっき法を用いる場合には、たとえば、ニッケルめっき浴として、硫酸ニッケル 2 0 0 ~ 3 5 0 g / L、塩化ニッケル 2 0 ~ 6 0 g / L、ほう酸 1 0 ~ 5 0 g / L の浴組成のワット浴を用い、p H 3 . 0 ~ 5 . 0、浴温 4 0 ~ 7 0、電流密度 5 ~ 3 0 A / d m² (好ましくは 1 0 ~ 2 0 A / d m²) の条件でニッケルめっきを施し、その後、水洗する方法を用いることができる。

【 0 0 5 9 】

以上のようにして、本実施形態の表面処理鋼板 1 を製造することができる。

【 0 0 6 0 】

本実施形態の製造方法によれば、上述した特定の条件にて粗化ニッケル層 1 2 が形成されるため、得られる表面処理鋼板 1 は、上述した特定の粗化ニッケル層 1 2 を最表層として備えるものとなるため、他の部材との密着性に優れるものであり、これにより、他の部材と接合させて用いられる用途、例えば、樹脂、活物質などの様々な部材との密着性が求められる各種容器、電子機器部材 (基板など)、電池部材 (外槽、集電体) として好適に用いることができる。

30

【実施例】

【 0 0 6 1 】

以下に、実施例を挙げて、本発明についてより具体的に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されない。

なお、各特性の評価方法は、以下のとおりである。

40

【 0 0 6 2 】

< 表面粗度 >

表面処理鋼板の粗化ニッケル層が形成された面について、J I S B 0 6 0 1 : 2 0 1 3 に準拠して、レーザー顕微鏡 (オリンパス社製、型番 : O L S 3 5 0 0) を用いて、9 7 μ m × 1 2 9 μ m (縦 × 横) (測定視野幅 1 2 9 μ m、測定面積約 1 2 , 5 0 0 μ m² (1 2 5 0 0 ± 1 0 0)) の視野をスキャンした後、解析ソフト (ソフト名 : L E X T - O L S) を用いて解析モード : 粗さ解析の条件にて解析することにより、算術平均粗さ R a、最大高さ粗さ R z、十点平均粗さ R z j i s を測定した。さらに、測定結果に基づいて、R z と R z j i s との差分 (R z - R z j i s) を求めた。なお、レーザー顕微鏡により測定する際におけるカットオフ値は、測定視野幅 (1 2 9 μ m) の 1 / 3 の長さである

50

43 μm 程度（表示上は43.2）の波長とした。

【0063】

< ニッケル量 >

本実施例においては下地ニッケル層、粗化ニッケル層、ニッケル被膜を形成したそれぞれの工程後において表面処理鋼板を蛍光X線装置により測定することで、下地ニッケル層、粗化ニッケル層（ニッケル粒状物、ニッケル被膜）におけるニッケル量をそれぞれ求めた。具体的には、下地ニッケル層を形成した場合は、下地ニッケル層を形成した時点で一度蛍光X線装置を用いて下地ニッケル層のニッケル量を求めた。その後、ニッケル粒状物を形成した後に再度蛍光X線装置で総ニッケル量を求め、得られた総ニッケル量と下地ニッケル層のニッケル量の差分をニッケル粒状物のニッケル量とした。なお、粗化ニッケル層において、ニッケル被膜を形成した場合においては、ニッケル被膜形成前の総ニッケル量と形成後の総ニッケル量の差分を求めることで同様にニッケル被膜のニッケル量を得た。ニッケル粒状物およびニッケル被膜の合計のニッケル量を、粗化ニッケル層のニッケル量 A_{Ni} として求めた。また、後述する実施例および比較例では上記の方法でニッケル量の測定を行ったが、ニッケル量の測定はこのような方法に限定されず、以下の方法を用いてもよい。まず、表面処理鋼板を蛍光X線装置により測定することで、表面処理鋼板上に形成された層の総ニッケル量を求め、次いで、下地ニッケル層のニッケル量を、表面処理鋼板を切断し、断面を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察することで、下地ニッケル層の厚みを計測して、下地ニッケル層の厚みから換算されるニッケル量を求めることで得ることができる。この方法においては、ニッケル粒状物のニッケル量のみ、およびニッケル被膜のニッケル量のみをニッケル量を求めることは困難であるが、総ニッケル量から、下地ニッケル層のニッケル量を差し引くことで、ニッケル粒状物およびニッケル被膜の合計のニッケル量を、粗化ニッケル層のニッケル量 A_{Ni} として求めることが可能である。

【0064】

< 突起部の形状 >

表面処理鋼板の粗化ニッケル層について、レーザー顕微鏡（オリンパス社製、型番：OLS3500）を用いて、約12,500 μm^2 の視野をスキャンし、上述した図7～10で示す方法によって、粗化ニッケル層の投影像を得て、得られた投影像に基づいて、粗化ニッケル層の突起部の数、粗化ニッケル層の突起部の占有率、および粗化ニッケル層の突起部の体積を求めた。具体的には、視野をスキャンした後、解析ソフトを用いて、投影像において孤立点除去および傾き補正の処理を行うまでは共通手順とし、突起部の占有率については、投影像における粗化ニッケル層の最も高さが低い位置 P_{bottom} を特定し、位置 P_{bottom} を基準面として、基準面から高さ5 μm の高さ位置における投影像（断面像）において、解析モード：粒子解析、測定モード：山、小粒子除去：16画素、穴埋め：16画素、連結数：4の条件にて粗化ニッケル層の投影像を解析し基準面から高さ5 μm の高さ位置における断面積を測定し、その断面積に基づいて占有率 $S_{5\mu\text{m}}$ を求めた。同様に、位置 P_{bottom} を基準面として、基準面から最大高さ粗さ $R_{z \times 0.75}$ の高さ位置における断面積を測定し、その断面積に基づいて占有率 $S_{R_{z \times 0.75}}$ を求めた。また、基準面から高さ5 μm の高さ位置において、投影像上で4連結かつ17画素以上である集合体を1つの突起部として特定し、この突起部の数を計測した。一方で、突起部の体積については、投影像における粗化ニッケル層の最も高さが低い位置 P_{bottom} を特定し、位置 P_{bottom} を基準面として、基準面よりも高い部分の投影像の体積を解析モード：体積計測により求めることで得た。また、体積の測定結果に基づいて、体積を測定視野面積（ソフト上では、各実施例および各比較例での測定における測定視野面積の $\pm 50 \mu\text{m}^2$ の範囲となるように範囲指定した面積）で除算することにより、レーザー顕微鏡による測定視野（測定面積）中における、単位面積（単位は、 μm^2 ）あたりの体積 V_{total} （単位は、 $\mu\text{m}^3 / \mu\text{m}^2$ ）を求めた。

【0065】

< ポリプロピレン樹脂（PP樹脂）の密着性（Tピール強度） >

粗化ニッケル層を有する表面処理鋼板を切断して、幅15mm、長さ50mmの寸法の試

験用原板を2つ作製し、これをTピール試験片とした。そして、2つのTピール試験片について、それぞれ長さ20mmの位置で角度90°となるように折り曲げた。次いで、一方のTピール試験片の折り曲げた外側の面に、長さ方向の端部から、幅15mm、長さ15mmの範囲にポリプロピレン樹脂フィルム（三菱ケミカル社製、商品名「モディック」）を張り付け、ポリプロピレン樹脂フィルムを介して他方のTピール試験片を貼り合せ、温度：190、押付時間：5秒、ヒートシール圧：2.0kgf/cm²の条件でヒートシールを行い、2つのTピール試験片をポリプロピレン樹脂フィルムを介して接合した。次いで、接合したTピール試験片に対して、引張試験機にて引張試験を行い、剥離荷重（Tピール強度）の測定を行い、Tピール強度の測定結果に基づいて以下の基準でポリプロピレン樹脂の密着性を評価した。なお、以下の基準においては、基準の数値が高いほど（Tピール強度が高いほど）、樹脂の密着性に優れることを示している。

10

4：Tピール強度が45N/15mm以上であった。

3：Tピール強度が30N/15mm以上、45N/15mm未満であった。

2：Tピール強度が15N/15mm超、30N/15mm未満であった。

1：Tピール強度が15N/15mm以下であった。

【0066】

<粗化ニッケル層の密着性（残存率）>

まず、表面処理鋼板の製造途中で下地ニッケル層のみを形成した後に蛍光X線装置を用いて下地ニッケル層のニッケル量 M_U （単位は、g/m²）を求めた。次いで、粗化ニッケル層を形成した表面処理鋼板において蛍光X線装置を用いて総ニッケル量 M_{a11_b} （単位は、g/m²）を求めた。そして、総ニッケル量 M_{a11_b} から下地ニッケル層のニッケル量 M_U を差し引くことにより、粗化ニッケル層のニッケル量 M_r （単位は、g/m²）を求めた。次に、表面処理鋼板の粗化ニッケル層上に、粘着テープ（ニチバン社製、商品名「セロテープ」）を、幅24mm、長さ50mmの範囲となるように貼付した後、貼付した粘着テープを人手により勢いよく剥がす方法で剥離試験を行った。剥離試験の後、再度表面処理鋼板において蛍光X線装置を用いて総ニッケル量 M_{a11_a} を求め、試験前の総ニッケル量 M_{a11_b} との差 ΔM を算出し、粗化ニッケル層の残存率 P_r （単位は%）を、 $P_r = (M_r - \Delta M) / M_r \times 100$ の計算式により求めた。そして、求めた粗化ニッケル層の残存率 P_r に基づいて、以下の基準で粗化ニッケル層の密着性を評価した。なお、以下の基準においては、基準の数値が高いほど（粗化ニッケル層の残存率 P_r が高いほど）、粗化ニッケル層の密着性に優れることを示している。

20

30

4：粗化ニッケル層の残存率 P_r が90%以上であった。

3：粗化ニッケル層の残存率 P_r が70%以上、90%未満であった。

2：粗化ニッケル層の残存率 P_r が30%以上、70%未満であった。

1：粗化ニッケル層の残存率 P_r が30%未満であった。

【0067】

<断面観察>

表面処理鋼板を切断し、断面を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察した。

【0068】

《実施例1》

40

基体として、低炭素アルミキルド鋼の冷間圧延板（厚さ0.25mm）を焼鈍して得られた鋼板11を準備した。

【0069】

そして、準備した鋼板について、アルカリ電解脱脂、硫酸浸漬の酸洗を行った後、下記条件にて電解めっきを行い、鋼板の両面にそれぞれ厚さ1μmの下地ニッケル層を形成した。

浴組成：硫酸ニッケル250g/L、塩化ニッケル45g/L、ホウ酸30g/L

pH：4.2

浴温：60

電流密度：10A/dm²

【0070】

50

次いで、下地ニッケル層を形成した鋼板に対して、下記の浴組成のめっき浴（後述する表 1 中においては「アンモニア系通常浴」と称する）を用いて、下記条件にて電解めっきを行うことで、鋼板の両面の下地ニッケル層上にそれぞれ粗化ニッケル層を形成することで、表面処理鋼板を得た。なお、この粗化ニッケル層は、図 5 に示すニッケル粒状物のみからなるものである。そして、得られた表面処理鋼板について、上記方法にしたがって、ニッケル量、表面粗度、突起部の形状、ポリプロピレン樹脂（PP 樹脂）の密着性（Tピール強度）、粗化ニッケル層の密着性（残存率）、および断面観察の各評価を行った。また、粗化ニッケル層のニッケル量 A_{Ni} および最大高さ粗さ R_z に基づいて、粗化指数 C_A / R_z (A_{Ni} / R_z) を求めた。結果を表 1 および図 11 (A) に示す。

浴組成：硫酸ニッケル 40 g / L、硫酸アンモニア 20 g / L、クエン酸アンモニウム 10 g / L

pH：7.9

浴温：30

電流密度：40 A / dm²

【0071】

《実施例 2》

まず、実施例 1 と同様にして、鋼板の両面にそれぞれ厚さ 1 μm の下地ニッケル層を形成した。次いで、下地ニッケル層を形成した鋼板に対して、下記の浴組成のめっき浴（表 1 中においては「アンモニア系低濃度浴」と称する）を用いて、下記条件にて電解めっきを行うことで、鋼板の両面の下地ニッケル層上にそれぞれニッケル粒状物を析出させた。このニッケル粒状物のめっき量は、表 1 に示すとおりであった。

浴組成：硫酸ニッケル 20 g / L、硫酸アンモニウム 20 g / L

pH：6

浴温：30

電流密度：10 A / dm²

【0072】

続いて、下記条件にてさらに電解めっきを行い、鋼板の両面のニッケル粒状物上にそれぞれニッケル量 8.9 g / m² のニッケル被膜を形成することで、このニッケル粒状物およびニッケル被膜によって粗化ニッケル層を形成し、表面処理鋼板を得た。なお、ニッケル被膜のめっき量は、表 1 に示すとおりであった。表 1 においては、ニッケル粒状物およびニッケル被膜の合計のめっき量を、粗化ニッケル層中におけるニッケル量 A_{Ni} とした。得られた表面処理鋼板について、実施例 1 と同様に評価した。結果を表 1 および図 11 (B) に示す。

浴組成：硫酸ニッケル 250 g / L、塩化ニッケル 45 g / L、ホウ酸 30 g / L

pH：4.2

浴温：60

電流密度：10 A / dm²

【0073】

《実施例 3》

ニッケル粒状物のめっき量、およびニッケル被膜のめっき量をそれぞれ表 1 に示すように変更した以外は、実施例 2 と同様にして、表面処理鋼板を得て、同様に評価した。結果を表 1 および図 11 (C) に示す。

【0074】

《実施例 4》

粗化ニッケル層（ニッケル粒状物）を、下記の浴組成のめっき浴（表 1 中においては「ハロゲン添加アンモニア系低濃度浴」と称する）を用いて、下記条件にて電解めっきを行うことで形成し、ニッケル粒状物のめっき量（粗化ニッケル層中のニッケル量 A_{Ni} ）を表 1 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様にして、表面処理鋼板を得て、同様に評価した。結果を表 1 および図 11 (D) に示す。

浴組成：硫酸ニッケル 30 g / L、塩化ニッケル 20 g / L、ホウ酸 20 g / L、アンモ

10

20

30

40

50

ニア水 20 g / L、塩化ナトリウム 50 g / L

pH : 5

浴温 : 50

電流密度 : 10 A / dm²

【0075】

《実施例 5 ~ 18》

下地ニッケル層のめっき量、粗化ニッケル層形成のめっき条件、ニッケル被膜の形成有無、粗化ニッケル層中のニッケル量 A_{Ni} (ニッケル粒状物単独のめっき量、またはニッケル粒状物およびニッケル被膜の合計のめっき量) を表 1 に示すように変更した以外は、実施例 2 と同様にして、表面処理鋼板を得て、同様に評価した。結果を表 1 に示す。なお、断面観察の評価については、実施例 5 ~ 10, 18 についてのみ行った。結果を図 12 (A)、図 12 (B)、図 12 (C)、図 12 (D)、図 13 (A)、図 13 (B) および図 13 (C) に示す。

10

【0076】

《比較例 1 ~ 5》

粗化ニッケル層形成のめっき条件、ニッケル被膜の形成有無、粗化ニッケル層中のニッケル量 A_{Ni} (ニッケル粒状物単独のめっき量、またはニッケル粒状物およびニッケル被膜の合計のめっき量) を表 1 に示すように変更した以外は、実施例 2 と同様にして、表面処理鋼板を得て、同様に評価した。結果を表 1 および図 13 (D)、図 14 (A)、図 14 (B)、図 14 (C)、図 14 (D) に示す。

20

【0077】

《比較例 6》

下地ニッケル層のみを形成し、粗化ニッケル層およびニッケル被膜を形成しなかった以外は、実施例 1 と同様にして、表面処理鋼板を得て、同様に評価した。結果を表 1 に示す。

【0078】

30

40

50

【表 1】

表 1	製造条件										粗化ニッケル層										評価							
	粗化ニッケル層形成のめっき条件										粗化ニッケル層										粗化ニッケル層の密着性							
	めっき浴										表面粗度										突起部				突起部の体積および表面積			
	pH	浴温 [°C]	電流 密度 [A/dm ²]	下地 ニッケル層	ニッケル 粗化物	ニッケル 被膜	R _a [μm]	R _z [μm]	R _q [μm]	R _z -R _q [μm]	A _{av} [μm ²]	粗化係数 (A _{av} /R _z)	突起部 の数 [個]	断面積 [μm ²]	占有率S _{av} [%]	断面積 [μm ²]	占有率S _{av} [%]	体積 [μm ³]	測定面積 あたりの体積 [μm ³ /μm ²]	単位面積 あたりの体積 [μm ³ /μm ²]	PP樹脂 の密着性 評価	PP樹脂 の密着性 評価	PP樹脂 の密着性 評価					
実施例1	アンモニウム系通常浴	7.9	30	40	8.9	56.35	-	16.5	1.4	15.9	0.5	56.35	3.4	33	10.663	84.8	282	2.2	87147	12506	7.0	4	50	2				
実施例2	アンモニウム系低濃度浴	6	30	10	8.9	1.78	8.9	10.4	1.1	10.0	0.4	10.68	1.0	361	3.556	28.3	299	1.8	52833	12517	4.2	4	53	4				
実施例3	アンモニウム系低濃度浴	6	30	10	8.9	3.56	17.8	22.8	2.9	22.2	0.6	21.36	0.9	14	12.096	96.2	967	7.7	139610	12517	11.2	4	53	3				
実施例4	ハロゲン添加 アンモニウム系低濃度浴	5	50	10	8.9	26.70	-	69.6	5.7	66.7	2.9	26.70	0.4	18	12.349	98.2	1967	15.6	304771	12488	24.4	4	65	1				
実施例5	ハロゲン添加 アンモニウム系低濃度浴	5	50	8	8.9	13.35	-	24.6	3.0	24.2	0.4	13.35	0.5	27	11.494	91.4	337	2.7	122997	12512	9.8	4	57	1				
実施例6	アンモニウム系通常浴	6	30	100	8.9	38.95	-	15.8	1.5	15.4	0.4	38.95	2.5	80	8.830	70.2	1626	12.9	78246	12517	6.3	3	30	3				
実施例7	アンモニウム系低濃度浴	6	30	10	8.9	1.78	-	6.8	0.8	6.6	0.2	1.78	0.3	87	192	1.5	317	2.5	34374	12517	2.7	2	21	1				
実施例8	アンモニウム系低濃度浴	6	30	10	8.9	3.56	-	18.1	2.0	17.6	0.5	3.56	0.2	72	10.459	83.2	483	3.8	98516	12504	7.9	2	27	1				
実施例9	アンモニウム系低濃度浴	6	30	10	8.9	1.78	17.8	10.4	1.1	10.1	0.3	19.58	1.9	292	3.318	26.4	148	1.1	51457	12530	4.1	2	23	4				
実施例10	ハロゲン添加 アンモニウム系低濃度浴	5	50	10	8.9	13.35	-	19.4	1.7	18.1	0.3	13.35	0.7	173	7.626	60.6	332	2.6	75140	12523	6.0	3	35	1				
実施例11	アンモニウム系低濃度浴	6.5	30	15	8.9	3.56	-	9.3	1.0	9.0	0.3	3.56	0.4	218	1.953	15.5	136	1.1	44112	12517	3.5	4	65	2				
実施例12	アンモニウム系低濃度浴	6.5	30	15	8.9	3.56	8.9	10.3	1.0	10.1	0.2	12.46	1.2	350	3.563	28.3	156	1.2	53418	12525	4.3	4	55	4				
実施例13	アンモニウム系低濃度浴	6.5	30	15	26.7	3.56	-	11.0	1.2	10.6	0.4	3.56	0.3	323	3.826	30.4	145	1.2	53672	12521	4.3	4	46	2				
実施例14	アンモニウム系低濃度浴	6.5	30	15	26.7	3.56	8.9	10.3	1.2	10.0	0.2	12.46	1.2	317	3.107	24.7	178	1.4	49887	12526	4.0	4	49	4				
実施例15	アンモニウム系低濃度浴	6.5	30	15	44.5	3.56	-	16.2	1.6	15.1	1.1	3.56	0.2	90	10.002	79.5	187	1.5	86984	12530	6.9	4	49	2				
実施例16	アンモニウム系低濃度浴	6.5	30	15	44.5	3.56	8.9	11.3	1.4	11.1	0.2	12.46	1.1	298	5.565	44.3	381	3.0	61321	12522	4.9	4	50	4				
実施例17	アンモニウム系低濃度浴	6.5	30	15	8.9	3.56	8.9	12.4	1.5	12.1	0.3	12.46	1.0	120	8.207	65.3	477	3.8	73503	12526	5.9	4	58	4				
実施例18	アンモニウム系通常浴	6	50	100	8.9	43.65	-	30.0	2.7	29.0	1.1	43.65	1.5	8	12.253	97.4	349	2.8	136163	12519	10.9	3	35	3				
比較例1	アンモニウム系通常浴	6	30	10	8.9	66.05	-	6.4	0.4	5.9	0.5	66.05	10.3	30	68	0.5	13	0.1	39996	12514	3.2	1	10	4				
比較例2	アンモニウム系通常浴	6	30	40	8.9	48.60	-	8.9	0.7	8.6	0.3	48.60	5.5	134	789	6.3	53	0.4	41997	12508	3.4	1	5	4				
比較例3	アンモニウム系通常浴	6	50	40	8.9	59.45	-	11.0	0.6	10.7	0.3	59.45	5.4	85	536	4.3	8	0.1	38460	12510	3.1	1	8	4				
比較例4	アンモニウム系低濃度浴	6	30	10	8.9	0.89	17.8	5.1	0.4	4.8	0.3	18.69	3.6	2	2	0.0	30	0.2	26858	12517	2.1	1	0	4				
比較例5	ハロゲン添加 アンモニウム系低濃度浴	5	50	10	8.9	13.35	17.8	23.1	2.2	22.4	0.7	31.15	1.3	79	9.263	74	84	0.7	87457	12517	7.0	1	15	3				
比較例6	なし				8.9	-	-	2.0	0.1	1.8	0.2	-	-	-	-	-	980	7.6	14886	12514	1.2	1	0	4				

【0079】

表 1 に示すように、粗化ニッケル層の最大高さ粗さ R_z が 5 μm 以上であり、かつ、粗化ニッケル層の最も高さが低い位置を高さの基準としたときの、最大高さ粗さ R_z × 0.75 の高さ位置で測定されるニッケルの占有率 S_{Rz0.75} が 1.0 % 以上である表面処理鋼板は、ポリプロピレン樹脂のピール強度が高く、ポリプロピレン樹脂との密着性に優れることが確認された（実施例 1 ~ 18）。しかも、粗化ニッケル層においてニッケル被膜を形成した実施例 2, 3, 6, 9, 12, 14, 16, 17 の表面処理鋼板は、粗化ニッケル層の密着性にも優れており、ポリプロピレン樹脂（PP 樹脂）との密着性、および粗化ニッケル層の密着性が、高度にバランスされたものであった。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 0 】

一方、表 1 に示すように、ニッケルの占有率 $S R \geq 0.75$ が 1.0 % 未満である表面処理鋼板、または粗化ニッケル層が形成されていない表面処理鋼板は、ポリプロピレン樹脂のピール強度が低く、ポリプロピレン樹脂との密着性に劣るものであった（比較例 1 ~ 6）。

【 0 0 8 1 】

また、実施例 2 および比較例 6 の表面処理鋼板については、上述したポリプロピレン樹脂の Tピール強度以外に、他の樹脂を用いた場合の Tピール強度の測定も行った。

【 0 0 8 2 】

まず、アクリル樹脂を用いた場合の Tピール強度の測定を行った。具体的には、上述したように表面処理鋼板から 2 つの Tピール試験片を作製し、一方の Tピール試験片に対して、アクリル樹脂塗料（リンレイ社製、商品名「PA-2」）を幅 15 mm、長さ 15 mm の範囲に塗布し、オープンにて温度：160、時間：5 分間の条件で乾燥した後、上述したポリプロピレン樹脂 Tピール強度の測定と同様に、ヒートシールを行うことで、アクリル樹脂塗膜を形成した一方の Tピール試験片に他方の Tピール試験片を接合し、接合した Tピール試験片を用いて、Tピール強度を測定した。結果を表 2 に示す。なお、表 2 には、上述したポリプロピレン樹脂 Tピール強度の測定結果（表 1 に記載した結果から、単位を $N/15\text{ mm}$ から kN/m に換算したもの）も記載した。

10

【 0 0 8 3 】

また、エポキシ樹脂を用いた場合の Tピール強度の測定も行った。具体的には、一方の Tピール試験片に対して、エポキシ樹脂塗料（丸本ストルアス社製、商品名「エポフィックス」）を幅 15 mm、長さ 15 mm の範囲に塗布し、他方の Tピール試験片をエポキシ樹脂塗膜を介して接合した状態で、40 にて 3 日間養生し、接合した Tピール試験片を用いて、Tピール強度を測定した。結果を表 2 に示す。

20

【 0 0 8 4 】

また、ポリエステルウレタン樹脂を用いた場合の Tピール強度の測定も行った。具体的には、一方の Tピール試験片に対して、ポリエステルウレタン樹脂塗料（三井化学社製、商品名：タケラックと、商品名：タケネートとの混合樹脂）を幅 15 mm、長さ 15 mm の範囲に塗布し、他方の Tピール試験片をポリエステルウレタン樹脂塗膜を介して接した状態で、オープンにて温度：120、時間：30 分間の条件で乾燥した後、40 にて 3 日間養生し、接合した Tピール試験片を用いて、Tピール強度を測定した。結果を表 2 に示す。

30

【 0 0 8 5 】

また、PET フィルムを用いた場合の Tピール強度の測定も行った。具体的には、一方の Tピール試験片に対して、幅 15 mm、長さ 15 mm の範囲に延伸ホモ PET フィルム（東レ社製、商品名「ルミラー」）を張り付け、この延伸ホモ PET フィルムを介して他方の Tピール試験片を貼り合せ、温度：300、押付時間：10 秒、ヒートシール圧：2.0 kgf/cm^2 の条件でヒートシールを行い、2 つの Tピール試験片を延伸ホモ PET フィルムを介して接合した。そして、接合した Tピール試験片を用いて、Tピール強度を測定した。結果を表 2 に示す。

40

【 0 0 8 6 】

【表 2】

表 2

	製造条件						評価				
	粗化ニッケル層形成のめっき条件				ニッケル量 (g/m ²)		アクリル樹脂 Tピール強度 [kN/m]	エポキシ樹脂 Tピール強度 [kN/m]	ポリエステル ウルタン樹脂 Tピール強度 [kN/m]	延伸ホモPET Tピール強度 [kN/m]	PP樹脂 Tピール強度 [kN/m]
	めっき浴	pH	浴温 [°C]	電流 密度 [A/dm ²]	下地 ニッケル層	ニッケル 粒状物					
実施例2	アンモニア系低濃度浴	6	30	10	8.9	1.78	8.9	1.1	3.5	8.2	3.5
比較例6	なし				8.9	-	-	0.6	0.4	6.3	0

【 0 0 8 7 】

表 2 に示すように、粗化ニッケル層の最大高さ粗さ R z が 5 μ m 以上であり、かつ、ニッケルの占有率 S R z 0 . 7 5 が 1 . 0 % 以上である実施例 2 の表面処理鋼板は、比較例 6 の表面処理鋼板と比較して、いずれの樹脂に対しても T ピール強度が高いという結果となっており、各樹脂との密着性に優れることが確認された。

【符号の説明】

【 0 0 8 8 】

1 ... 表面処理鋼板

1 1 ... 鋼板

10

20

30

40

50

- 1 2 ...粗化ニッケル層
- 1 2 1 ...ニッケル粒状物
- 1 2 2 ...ニッケル被膜
- 1 3 ...下地ニッケル層
- 1 4 ...他の部材

【図面】

【図 1】

【図 2】

図 1

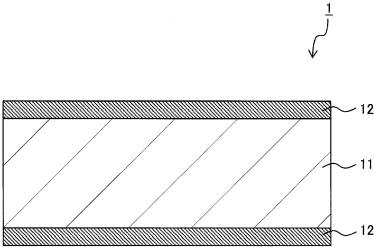
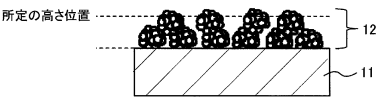


図 2



【図 3】

【図 4】

図 3

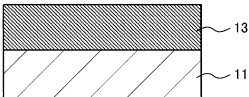
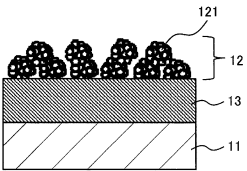


図 4



10

20

30

40

50

【図 5】

【図 6】

図 5

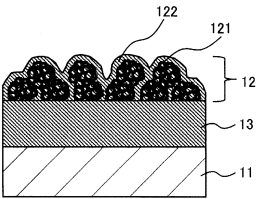
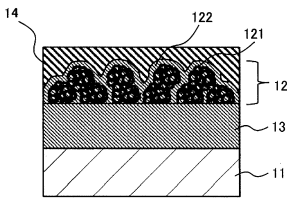


図 6



10

【図 7】

【図 8】

図 7

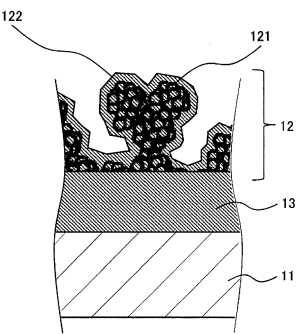
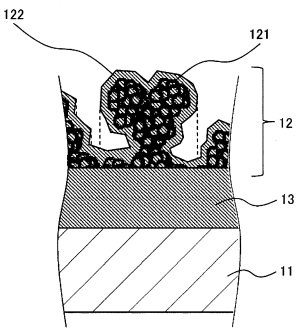


図 8



20

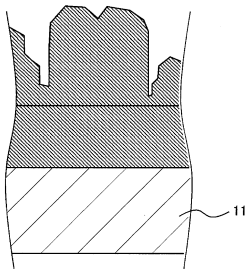
30

40

50

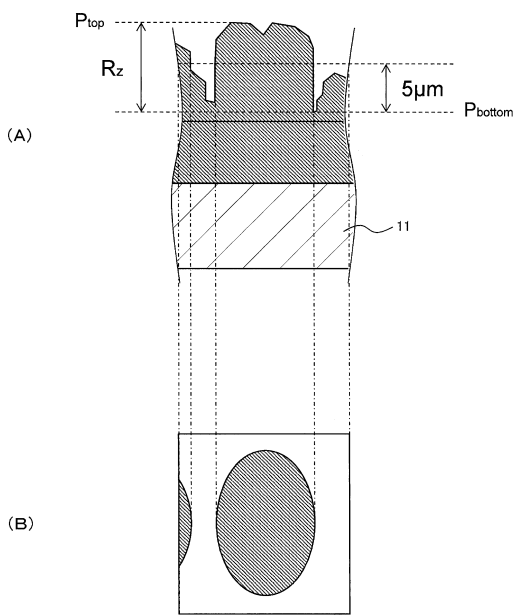
【図 9】

図 9



【図 10】

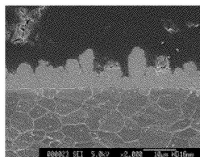
図 10



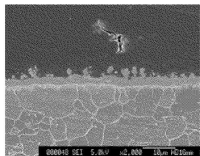
【図 11】

図 11

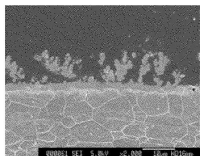
(A) 実施例 1



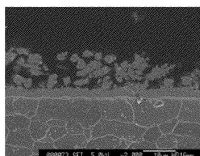
(B) 実施例 2



(C) 実施例 3



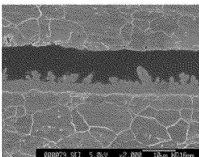
(D) 実施例 4



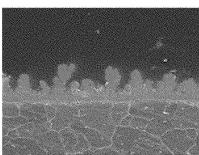
【図 12】

図 12

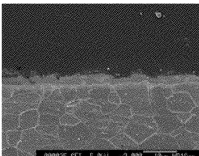
(A) 実施例 5



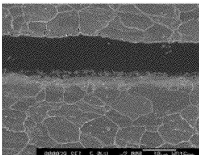
(B) 実施例 6



(C) 実施例 7



(D) 実施例 8



10

20

30

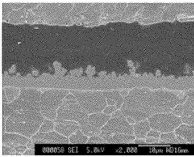
40

50

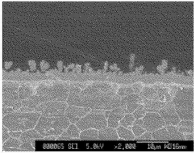
【図 1 3】

図 13

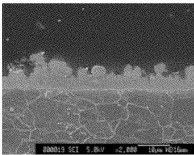
(A)実施例9



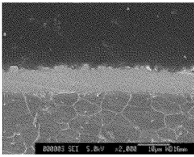
(B)実施例10



(C)実施例18



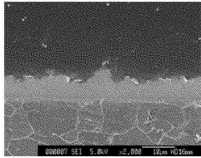
(D)比較例1



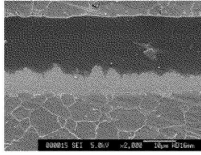
【図 1 4】

図 14

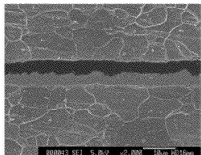
(A)比較例2



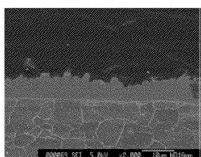
(B)比較例3



(C)比較例4



(D)比較例5



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

C 2 5 D	5/14 (2006.01)	C 2 5 D	5/14		
C 2 5 D	5/26 (2006.01)	C 2 5 D	5/26		L
C 2 5 D	7/00 (2006.01)	C 2 5 D	7/00		G
C 2 5 D	3/12 (2006.01)	C 2 5 D	3/12	1 0 1	

山口県下松市東豊井 1 2 9 6 番地の 1 東洋鋼鈑株式会社 技術研究所所内

審査官 池ノ谷 秀行

(56)参考文献

特開 2 0 0 0 - 2 8 2 2 9 0 (J P , A)
 特開 2 0 0 5 - 0 8 5 4 7 9 (J P , A)
 特開 2 0 0 9 - 2 3 5 5 7 9 (J P , A)
 特開 2 0 1 7 - 0 7 5 3 4 4 (J P , A)
 特開 2 0 1 7 - 1 3 6 8 3 9 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 0 / 1 4 3 3 7 4 (W O , A 1)
 国際公開第 2 0 1 1 / 0 2 4 4 4 3 (W O , A 1)
 国際公開第 2 0 1 1 / 0 8 3 5 6 2 (W O , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

C 2 3 C 1 8 / 0 0 - 3 0 / 0 0
 C 2 5 D 1 / 0 0 - 7 / 1 2
 H 0 1 M 5 0 / 1 0 - 5 0 / 1 9 8