

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4955657号
(P4955657)

(45) 発行日 平成24年6月20日 (2012. 6. 20)

(24) 登録日 平成24年3月23日 (2012. 3. 23)

(51) Int.Cl. F I
C 2 5 D 17/00 (2006. 01) C 2 5 D 17/00 H
C 2 5 D 3/56 (2006. 01) C 2 5 D 3/56 Z

請求項の数 10 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2008-508150 (P2008-508150)	(73) 特許権者	503037583
(86) (22) 出願日	平成18年4月26日 (2006. 4. 26)		アトテック・ドイチュラント・ゲーエムベ ーハー
(65) 公表番号	特表2008-539329 (P2008-539329A)		ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH
(43) 公表日	平成20年11月13日 (2008. 11. 13)		ドイツ連邦共和国、ベルリン 10553 、エラスムスシュトラーセ 20
(86) 国際出願番号	PCT/EP2006/003883	(74) 代理人	100080609
(87) 国際公開番号	W02006/114305		弁理士 大島 正孝
(87) 国際公開日	平成18年11月2日 (2006. 11. 2)	(74) 代理人	100109287
審査請求日	平成21年4月1日 (2009. 4. 1)		弁理士 白石 泰三
(31) 優先権主張番号	05009127.1	(74) 代理人	100122404
(32) 優先日	平成17年4月26日 (2005. 4. 26)		弁理士 勝又 秀夫
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ろ過膜を備えたアルカリ電気めっき浴

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

陽極と陰極とを備えた、亜鉛合金を基板に被着させるためのアルカリ電気めっき浴であって、前記陽極領域と前記陰極領域とが、孔の大きさが $0.0001 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の範囲にあるろ過膜によって互に分離されているアルカリ電気めっき浴。

【請求項 2】

前記ろ過膜の孔の大きさは、 $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の範囲にある、請求項 1 に記載のアルカリ電気めっき浴。

【請求項 3】

前記ろ過膜は、セラミックス、PTFE、ポリスルホンまたはポリプロピレンから選択される材料から成る、請求項 1 に記載のアルカリ電気めっき浴。

【請求項 4】

前記ろ過膜は、平膜として構成されている、請求項 1 に記載のアルカリ電気めっき浴。

【請求項 5】

前記陽極領域内の陽極液は、前記陰極領域内の陰極液と同じ組成を有する、請求項 1 に記載のアルカリ電気めっき浴。

【請求項 6】

陽極と陰極とを備えるアルカリ電気めっき浴を陽極領域と陰極領域とに分けるためのろ過膜の、前記浴の耐用年限を延ばすための、前記浴の有機成分の陽極分解を防ぐための、および、常に高い品質の層を得るための使用

【請求項 7】

亜鉛合金を基板に被着させるための方法において、前記基板は、請求項 1 ~ 6 に記載のアルカリ電気めっき浴における陰極として導入され、そして前記基板は、亜鉛合金で電気めっきされる、ことを特徴とする前記方法。

【請求項 8】

使用される電解液は、下記成分、

80 ~ 250 g / l の NaOH または KOH、

5 ~ 20 g / l の可溶性亜鉛塩の形態にある亜鉛、

0.02 ~ 10 g / l の可溶性金属塩の形態にある合金金属 Ni、Fe、Co、Sn、

2 ~ 200 g / l の、ポリアルケニルアミン、アルカノールアミン、ポリヒドロキシカルボキシレートから選択される錯化剤、

0.1 ~ 5 g / l の芳香族または複素環式芳香族光沢剤、

を含んでなる溶液である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記めっきは、10 ~ 60 °C の温度で実施される、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】

前記浴は、0.25 ~ 10 A / dm² の電流密度で運転される、請求項 7 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、亜鉛合金を基板に被着させるためのアルカリ電気めっき浴であって、陽極領域 (anode region) と陰極領域 (cathode region) とが、ろ過膜によって互に分離されているアルカリ電気めっき浴に関する。本発明によるアルカリ電気めっき浴を用いれば、常に高い品質で亜鉛合金を基板に被着させることができる。前記電気めっき浴は、光沢剤および湿潤剤のごとき有機添加剤と、錯化剤と、可溶性亜鉛塩と、任意に、イオン塩、ニッケル塩、コバルト塩およびスズ塩から選択される他の金属塩とを含有する亜鉛合金浴で実施される。

【背景技術】

【0002】

亜鉛浴から機能層を被着させることができるようにするために、有機光沢剤および湿潤剤を前記浴に添加する。さらに、前記浴は、さらなる亜鉛合金の金属を被着させることができるようにするために、錯化剤を含有する。前記錯化剤は、ポテンシャルを制御し、かつ、前記金属を溶解させたままにしておく役割を果たし、これにより所望の合金組成が得られるようになる。しかしながら、前記有機成分を使用することによって、前記浴の稼動中に、例えば特許文献 1 に記載されている問題が生じる。この特許文献によれば、これらの浴は、数時間稼動した後、本来の青紫色から茶色へと変色してしまうことがとりわけ不利である。前記茶色は分解生成物に因るものであり、前記分解生成物の量は、前記浴の稼動中に増加してゆく。数週間または数ヶ月後、変色の度合いが増す。

これにより、基板の被膜に、層厚のむらや気泡の生成といった深刻な欠陥が生じる。従って、前記浴の連続浄化が不可欠となる。しかしながら、これは、時間およびコストの点から見て非効率的である (特許文献 1、2 ページ目、3 ~ 10 行目を参照)。

相分離時および有機不純物の含有量の増加に伴い、被膜の装飾上の欠陥が生じる頻度が増してゆき、結果として、生産性が低下する。装飾上の欠陥の発生頻度を減少させるには、通常、有機浴添加物の濃度を高めるが、その結果として、分解生成物の含有量もさらに増加する。

【0003】

下記方法は、その対策として知られている。

前記浴を希釈すると、希釈の度合いに比例して不純物の濃度が低下する。希釈は容易に実施することができる。しかしながら、これは、前記浴から回収される電解液の処分にはかなり高い費用がかかるという点で不利である。これに関連して、浴の全く新しい調製は

10

20

30

40

50

、浴希釈の特殊なケースと見なすことができる。

前記浴へ0.5～2g/lの活性炭素を添加し、その後ろ過する活性炭素処理によって、不純物が炭素へと吸着し、その結果前記不純物の濃度が低下する。この方法の欠点とは、実施するのが面倒であり、かつ、比較的わずかな低下しか達成できないことである。

アルカリ亜鉛浴中の有機添加剤の含有量は、酸浴のそれよりも5～10倍低い。従って、分解生成物による汚染は、通常、酸浴の場合ほど深刻ではない。しかしながら、アルカリ合金浴の場合、添加合金(Fe、Co、Ni、Sn)の錯体形成には、かなりの量の有機錯化剤の添加が必要とされる。これらは、陽極において酸化的に分解され、堆積する分解生成物は、生産工程に悪影響を及ぼす。

【0004】

10

特許文献2には、電気めっき処理における亜鉛/ニッケル電解液を浄化するための方法が開示されている。この方法では、前記処理で用いられる処理浴の一部を、相分離が生じて下相と、少なくとも1つの中間相と、上相とが得られるまで蒸発させた後、前記下相と前記上相とを分離させる。この方法は複数の工程を必要とし、必要とされるエネルギーおよび掛かる費用の点で不利である。

特許文献1および特許文献3には、亜鉛-ニッケル被膜を被着させるための電気めっき浴が記載されている。陽極における添加剤の好ましからざる分解を防ぐために、イオン交換膜によってアルカリ電解液から陽極を分離することが提案されている。

【0005】

しかしながら、これらの発明は、そのような膜の使用は、コストおよびメンテナンスの点から見て非効率的である。

20

さらに、特許文献1および特許文献3から知られる電気めっき浴は、互いに組成が異なる陽極液および陰極液を用いて稼働させなければならない。さらに詳しくは、特許文献1によれば、硫酸溶液が陽極液として用いられ、そして特許文献3では、塩基性溶液、好ましくは水酸化ナトリウムが用いられ、そのため別個の陽極液循環が必要となる。

さらに、従来技術による浴には、窒素含有錯化剤の陽極分解によって、かなりの濃度まで蓄積するシアン化物が形成されるという欠点がある。

【特許文献1】WO00/06807

【特許文献2】EP1369505A2

【特許文献3】WO01/96631

30

【特許文献4】US5417840

【特許文献5】US4421611

【特許文献6】US4877496

【特許文献7】US6652728

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、前記欠点の無いアルカリ電解めっき浴を提供することである。とりわけ、前記浴の耐用年限を延ばし、前記浴の有機成分の陽極分解を最小限に抑え、かつ、前記浴の使用によって被覆基板上に常に高品質の層厚が得られるようにすることである。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、陰極と陽極とを備えた、亜鉛合金を基板に被着させるためのアルカリ電気めっき浴であって、浴の陽極領域と陰極領域とを互に分離する、孔の大きさが0.0001～1.0μmの範囲にあるろ過膜を備えるアルカリ電気めっき浴を提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明による浴は、それ自体が周知であるろ過膜を用いる。膜の種類(ナノろ過膜または限外ろ過膜)に応じて、これらのろ過膜の孔の大きさは、0.0001～1.0μm、好ましくは0.001～1.0μmの範囲内にある。より好ましくは、前記アルカリ電気

50

めっき浴は、孔径が0.05～0.5 μmの範囲内にあるろ過膜を用いる。特に好ましくは、前記孔径は、0.1～0.3 μmの範囲内にある。

本発明によるアルカリ電気めっき浴中のろ過膜は、さまざまな有機または無機耐アルカリ性材料から成っていることができる。これら材料としては、例えば、セラミック、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリスルホンおよびポリプロピレンが挙げられる。

ポリプロピレンからなるろ過膜を使用することが特に好ましい。

一般に、本発明によるアルカリ電気めっき浴中のろ過膜は、平膜として構成される。しかしながら、本発明によるアルカリ電気めっき浴は、チューブ、毛細管および中空繊維のごとき他の膜形態を以って実現することも可能である。

10

【0009】

本発明によるアルカリ電気めっき浴に、慣用の亜鉛合金浴を用いることも可能である。これらは、一般に、

80～250 g/lのNaOHまたはKOH、

5～20 g/lの可溶性亜鉛塩の形態にある亜鉛、

0.02～10 g/lの可溶性金属塩の形態にある合金金属Ni、Fe、Co、Sn、

2～200 g/lの、ポリアルケニルアミン、アルカノールアミン、ポリヒドロキシカルボキシレートから選択される錯化剤、

0.1～5 g/lの芳香族または複素環式芳香族光沢剤、
を含んでなる。

20

そのような浴は、例えば、特許文献4、特許文献5、特許文献6または特許文献7に記載されている。

【0010】

本発明によるアルカリ電気めっき浴には、下記利点がある。すなわち、イオン交換膜を備える特許文献1および特許文献3から知られる亜鉛-ニッケル浴での使用に適していない亜鉛合金を被着させるための浴を用いることができる。これに関連して、出願人が販売する非常に高性能な浴である「Protedur Ni-75」が照会できる。

慣用に用いられているイオン交換膜および100 g/lの硫酸溶液である陽極液を用いても、新しく調製されたProtedur Ni-75浴から機能層を被着させることはできなかった。すでに50 Ah/l稼動した浴は、さらに10 Ah/l稼動した後、稼動できなくなった。恐らく、前記処理には、イオン交換膜の使用によって抑制される陽極に生成される分解生成物が一定量必要とされると思われる。

30

ろ過膜を用いた実験において、孔径が0.2 μm以上であれば、この種の浴においても、十分な量の分解生成物が形成されて円滑な稼動が可能になることが分かった。これらの実験において、効率は、ろ過膜を使用しない場合よりも高く、有機添加剤の消費量は、著しく低かった。これに関しては、表1を参照されたい。

【0011】

【表1】

40

表1

Protedur Ni-75	ろ過膜を不使用	ろ過膜を使用
効率	64%	73%
取替溶液の消費量	4.5 l/10,000Ah	2.8 l/10,000Ah
光沢添加剤の消費量	3.0 l/10,000Ah	1.7 l/10,000Ah
均一電着剤の消費量	1.1 l/10,000Ah	0.8 l/10,000Ah

【0012】

従来から使用されていた陽極を、本発明によるアルカリ電気めっき浴で用いることがで

50

きる。これらは、通常、ニッケル陽極である。これらの陽極の使用は、特殊な白金めっきチタン陽極をさらに使用しなければならない特許文献1から知られる電気めっき浴よりも費用効率が高い。

【0013】

本発明を添付図面によってさらに詳しく説明する。

図1は、本発明による電気めっき浴の概略図を示す。図1において、(1)は浴、(2)は陽極、そして(3)は陰極すなわちめっきされるべき基板を表す。さらに、前記陽極を囲む陽極液(4)、および、前記陰極を囲む陰極液(5)が示されている。陽極液と陰極液は、ろ過膜(6)によって分けられている。前記ろ過膜は、前記浴を稼動できるようにする一方で、陽極あるいは陽極領域への移動による、とりわけ錯化剤の陰極液中での有機成分の分解を制限する。陽極における錯化剤の反応は制限される。すなわち、前記錯化剤の、炭酸塩、シュウ酸塩、ニトリルまたはシアン化物への転化は制限される。従って、本発明による電気めっき浴を稼動させた際に相分離は観察されない。それ故に、前記浴の連続浄化は不要である。

10

【0014】

本発明による浴において、陽極領域では非常に重要なプロセスが起こるので、前記陽極領域は、陰極領域よりも小さくなるように構成されることが好ましい。

本発明を下記実施例によってさらに詳しく説明する。

【実施例】

【0015】

下記組成を有する亜鉛-ニッケル合金を被着させるための浴を、まず、5Ah/lのスループットで稼動させることによって、前記浴の稼動の初期において初めに増加する消費を安定させた。これにより、好ましからざる被着過程が回避される。以下、この浴を「ニューバッチ」と呼ぶ。

20

前記ニューバッチは、下記成分、すなわち、

10.4g/lの(可溶性酸化亜鉛としての)亜鉛、

1.2g/lの(硫酸ニッケルとしての)ニッケル、

120g/lの水酸化ナトリウム、

35g/lのクアドロール(Quadrol)、

1.25g/lのピリジニウム-N-プロパン-3-スルホン酸、

5g/lのポリエチレンイミンとを含んでなる。

30

さらに、同じ種類の浴であって、すでにしばらくの間稼動させた、すなわち、スループットが>1000Ah/lである浴を用いた。以下、この浴を「オールドバッチ」と呼ぶ。

【0016】

両方の浴のそれぞれを、ろ過膜を備えたおよび備えていない5リットルのタンク内で稼動させた。ろ過膜として、孔径が0.12μmであるAbwa-Tecから入手可能な高分子膜P150Fを用いた。前記膜を、前記浴の陽極と陰極の間に設置した。陽極液と陰極液は全く同じ組成であった。すなわち、特殊な陽極液は添加しなかった。その後、従来からハルセル試験(Hull cell tests)に用いられている鉄板(7cm×10cm)を、めっきされるべき基板として使用し、それら鉄板を2A/dm²の電流密度でめっきした。前記浴は、直列接続で稼動させた。前記鉄板は、1.4m/minの速度で機械的に移動させた。

40

そして、前記浴を一定の間隔で分析および補充した。前記浴の後投与は、約5Ah/l後のハルセル試験の結果に従って行った。生産力のある浴では一般的である12lの浴/10,000Ahの処理量(entrapment)も考慮に入れ、それに応じて浴成分を交換した。

【0017】

表2は、スループットの関数としての、ろ過膜の有る場合およびろ過膜の無い場合のニューバッチおよびオールドバッチについてのハルセル層厚を示す。層厚は、浴の調整後に

50

求めた。

測定は、電流密度の高い地点および電流密度の低い地点において行った。前記地点は、ハルセルシート上の、下縁から 3 c m および左側または右側の縁から 2 . 5 c m の地点である。高い電流密度 (A 地点) は左側に位置し、低い電流密度 (B 地点) は右側に位置する。

【 0 0 1 8 】

【表 2】

表 2

ハルセル	ろ過膜を備えていない ニューバッチ	ろ過膜を備えた ニューバッチ	ろ過膜を備えていない オールドバッチ	ろ過膜を備えた オールドバッチ
1A×10分間	A地点 3.00 B地点 1.00	A地点 3.00 B地点 1.00	A地点 2.00 B地点 0.80	A地点 2.00 B地点 0.80
0〜プローブ	A地点 2.65 B地点 1.10	A地点 3.20 B地点 1.25	A地点 2.10 B地点 0.95	A地点 2.20 B地点 0.95
5 Ah/1	A地点 2.55 B地点 1.05	A地点 3.25 B地点 1.20	A地点 2.30 B地点 0.90	A地点 2.40 B地点 0.95
10 Ah/1	A地点 2.50 B地点 1.00	A地点 3.20 B地点 1.15	A地点 2.40 B地点 0.90	A地点 2.60 B地点 0.95
15 Ah/1	A地点 2.60 B地点 0.95	A地点 3.30 B地点 1.20	A地点 2.30 B地点 0.85	A地点 2.60 B地点 0.95
20 Ah/1	A地点 2.65 B地点 0.90	A地点 3.45 B地点 1.10	A地点 2.25 B地点 0.80	A地点 2.55 B地点 0.90
25 Ah/1	A地点 2.55 B地点 1.00	A地点 3.40 B地点 1.20	A地点 2.25 B地点 0.85	A地点 2.65 B地点 0.95
30 Ah/1	A地点 2.50 B地点 1.05	A地点 3.35 B地点 1.20	A地点 2.30 B地点 0.90	A地点 2.75 B地点 1.00
35 Ah/1	A地点 2.30 B地点 0.95	A地点 3.50 B地点 1.15	A地点 2.20 B地点 0.85	A地点 2.85 B地点 1.05
40 Ah/1	A地点 2.20 B地点 0.90	A地点 3.65 B地点 1.10	A地点 2.00 B地点 0.80	A地点 2.95 B地点 1.00
45 Ah/1	A地点 2.50 B地点 0.99	A地点 3.37 B地点 1.17	A地点 2.23 B地点 0.87	A地点 2.62 B地点 0.97
平均		35%		17%
増加率		19%		12%

10

20

30

40

【0019】

驚くべきことに、ろ過膜を備えていないニューバッチの場合、層厚が減少するのに対し、ろ過膜を備えたオールドバッチの場合、層厚は増加し続けることが分かった。

ろ過膜を使用した場合、ろ過膜を使用しない場合と比べて、高い電流密度におけるニュ

50

ーバッチについての平均層厚は約35%大きく、低い電流密度におけるニューバッチについての平均層厚は約19%大きい。オールドバッチの場合、高い電流密度における平均層厚および低い電流密度における平均層厚は、ろ過膜を使用しない場合と比べて、それぞれ、平均して17%および12%大きい。

驚くべきことに、 $> 1000 \text{ Ah/l}$ のスループット後にオールドバッチにろ過膜を導入すると、しばらくして、ニューバッチの電流効率と同等の電流効率を得られる。

【0020】

表3は、本発明によるろ過膜を備えた電気めっき浴およびこの膜を備えていない同浴についての浴中の電解液の平均消費量 ($1/10, 000 \text{ Ah}$) を示す。ろ過膜を用いることによって、有機成分の消費量は、添加剤に応じて、12~29%低くなった。

【0021】

【表3】

表3

反射合金ZNA	錯化剤	光沢剤
ろ過膜無し	4.1	2.8
ろ過膜有り	3.6	2.0
差	-12%	-29%

錯化剤： クアドロール、ポリエチレンジアミン

光沢剤： ピリジン-N-プロパン-3-スルホン酸

【0022】

前記浴の組成を、前記試験に従って分析した。それらのシアン化物含有量に特に注目した。ろ過膜を備えた本発明による浴を用いた場合、この含有量は、膜を備えていない浴を用いた場合よりもずっと低かった。下記表4に示されるように、ろ過膜を備えていない浴のシアン化物含有量が 680 mg/l (ニューバッチ) または 790 mg/l ($> 1000 \text{ Ah/l}$ の浴) であったのに対し、対応する膜を備えた浴のシアン化物含有量は、それぞれ、 96 mg/l および 190 mg/l であった。

驚くべきことに、オールドバッチ、すなわち、 $> 1000 \text{ Ah/l}$ の浴のシアン化物含有量は、この浴にろ過膜を装着して稼働させたときに減少させることができることが分かった。例えば、そのような浴のシアン化物含有量は、 670 mg/l から 190 mg/l にまで減少した。

【0023】

【表4】

表4

全シアン化物	初期値	ろ過膜有り 50Ah/l後	ろ過膜無し 50Ah/l後
ニューバッチ (5Ah/l後)	33mg/l	96mg/l	680mg/l
オールドバッチ ($> 10,000 \text{ Ah/l}$)	670mg/l	190mg/l	790mg/l

【0024】

前記試験を行った際に、浴の色も評価した。これにより、膜を備えていない新しく調製された浴の色が、 15 Ah/l 以内に、初めの紫橙色から茶色に変わるのに対し、ろ過膜を用いた場合、前記浴は、全過程を通じて紫色あるいは紫橙色のままであることが分かった。オールドバッチは、膜を用いなかった場合、茶色のままであり、膜を用いた場合、 15 Ah/l 後に色が橙茶色に変わった。紫色も新しく調製された浴の色であるが、(数 Ah/l 後に) 橙色へと変わり、高いスループットにおいて、茶色へと変わる。

【0025】

最後に、陽極と陰極の間の電圧を測定した。前記電圧は約3Vであるが、両バッチとも

10

20

30

40

50

ろ過膜を用いた場合は、それよりもほんの約50～100mVだけ高かった。前記ろ過膜の代わりに特許文献1に記載されているようなイオン交換膜を用いた場合、前記電圧は、少なくとも500mV高くなる。これも、イオン交換膜の代わりにろ過膜を使用する利点を示している。

要約すると、ろ過膜の使用には、イオン交換膜の使用と比べて、多くの利点があることが分かった。従って、それを用いて実施されるめっき処理は、白金めっきされた陽極を使用する必要が無く、陰極液と陽極液とが同じ組成を有していてもよいため陽極液の循環が不要であるので、より費用効率が高い。

膜を備えていない電気めっき浴の稼動と比べて、電流効率はより高く、消費量はより低い。さらに、分解生成物、とりわけシアン化物を減少させるか、あるいは、前記分解生成物の濃度を下げることが可能となり、浴から被着する層の質を高めることが可能になる。

10

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】本発明による電気めっき浴の概略図

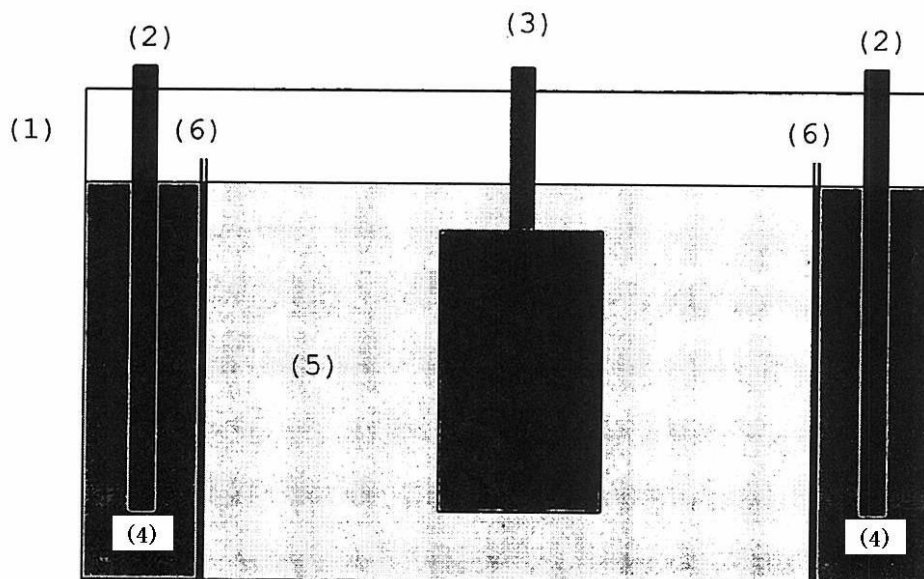
【符号の説明】

【0027】

- (1) アルカリ電気めっき浴
- (2) 陽極
- (3) 陰極
- (4) 陽極液
- (5) 陰極液
- (6) ろ過膜

20

【図1】



フロントページの続き

- (72)発明者 カールハインツ・アールツト
ドイツ国 7 3 3 1 2 ガイスリンゲン、シュタウプシュトラッセ 4 3
- (72)発明者 エンス - エーリック・ガイスラー
ドイツ国 1 4 0 5 2 ベルリン、ライクスシュトラッセ 6 9

審査官 市枝 信之

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 2 0 0 0 9 9 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 0 3 2 0 9 5 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 0 8 7 2 9 9 (J P , A)
実開平 0 4 - 0 4 4 3 7 5 (J P , U)
特開平 0 2 - 1 4 1 5 9 6 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 0 1 5 8 8 8 (J P , A)
特開平 0 1 - 1 1 6 0 9 4 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
- C25D 1/00 ~ 3/66
C25D 5/00 ~ 7/12
C25D 13/00 ~ 21/22