



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201718896 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：105135885

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 11 月 04 日

(51)Int. Cl. : *C22C19/03* (2006.01) *C25D3/12* (2006.01)
 C25D5/50 (2006.01) *B01D69/10* (2006.01)
 B01D71/02 (2006.01) *B01D53/22* (2006.01)

(30)優先權：2015/11/06 日本 2015-218685

(71)申請人：山王股份有限公司 (日本) SANNO CO., LTD. (JP)

日本

國立研究開發法人產業技術總合研究所 (日本) NATIONAL INSTITUTE OF
 ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (JP)

日本

(72)發明人：八重樫聰 YAEGASHI, SATOSHI (JP)；遠藤成輝 ENDO, NARUKI (JP)；前田哲
 彥 MAEDA, TETSUHIKO (JP)；熊川昌志 KUMAKAWA, MASASHI (JP)；鈴木智
 史 SUZUKI, SATOSHI (JP)；小曾根崇 KOSONE, TAKASHI (JP)

(74)代理人：黃瑞賢

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：8 共 27 頁

(54)名稱

多孔質鎳薄膜及其製造方法

(57)摘要

本發明係一種多孔質鎳薄膜，其係具有 15·0N/mm 以下之柔軟值。

指定代表圖：

符號簡單說明：

3·····鎳薄膜

4·····空孔

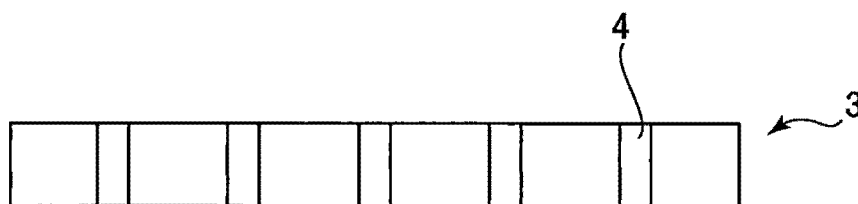


圖 1 D

201718896

發明摘要

※ 申請案號： 105135885

※ 申請日： 105/11/04

※IPC 分類：

G22G 19/03 (2006.01)

G25B 3/12 (2006.01)

G25B 5/50 (2006.01)

B01D 69/10 (2006.01)

B01D 71/02 (2006.01)

B01D 53/22 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

多孔質鎳薄膜及其製造方法

【中文】

本發明係一種多孔質鎳薄膜，其係具有 $1.5 \cdot 0 \text{ N/mm}$ 以下之柔軟值。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖 1 D

【本代表圖之符號簡單說明】：

3…鎳薄膜

4…空孔

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

多孔質鎳薄膜及其製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於多孔質鎳薄膜及其製造方法。

【先前技術】

【0002】 鎳薄膜在許多的領域之應用備受期待。例如，在日本專利第 4 4 1 1 4 0 9 號(專利文獻 1)，記載多孔質之鎳鍍覆膜作為氫透過金屬膜之支撐體使用。於此，鎳薄膜被要求要具有柔軟度。

【先前技術文獻】

【專利文獻】

【0003】

日本專利第 4 4 1 1 4 0 9 號

【發明內容】

【發明所欲解決之技術問題】

【0004】 本發明之課題係提供一種優良柔軟度之鎳薄膜及其製造方法。

【技術手段】

【0005】 本發明者等，找出使用特定方法所得到之多孔質之鎳薄膜，比起使用傳統方法所得到之鎳薄膜於極高的柔軟度特別優良。

亦即，本發明包含以下事項。

〔 1 〕一種多孔質鎳薄膜，其特徵係具有 15.0 N/mm 以下之柔軟值，

前述柔軟值係藉由以下方法測定的值：

藉由被測物支撐治具，形成鎳薄膜關閉形狀之非支撐區域，而支撐前述鎳薄膜之所有周邊之步驟；

對前述鎳薄膜，將押入治具之一端垂直地押入前述非支撐區域，測定前述押入治具所受到的力及前述押入治具之變位量之關係之步驟；

押入治具所受到的力（N）除以押入治具的變位量（mm）所得的值（ N/mm ）作為前述柔軟值之計算步驟。

〔 2 〕如前述〔 1 〕所記載之多孔質鎳薄膜，其中，膜厚係 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 。

〔 3 〕一種用以多孔質鎳薄膜之方法，其特徵係具備使用含有鎳鹽、及界面活性劑之電解鎳鍍浴，在導電性基材上形成鎳鍍覆膜之步驟；

燃燒除去前述鎳鍍覆膜中含有的界面活性劑，熱處理前述鎳鍍覆膜之步驟。

〔 4 〕如前述〔 3 〕所記載之方法，其中，前述多孔質鎳薄膜具有 15.0 N/mm 以下之柔軟值，

前述柔軟值係藉由具備以下步驟之方法測定的值：

藉由被測物支撐治具，形成鎳薄膜關閉形狀之非支撐區域，而支撐前述鎳薄膜之所有周邊之步驟；

對前述鎳薄膜，將押入治具之一端垂直地押入前述非支撐區域，測定前述押入治具所受到的力及前述押入治具的變位量之關係之步驟；

押入治具所受到的力（N）除以押入治具之變位量（mm）所得的值（N/mm）作為前述柔軟值之計算步驟。

〔5〕如前述〔3〕或〔4〕所記載之方法，其中，前述界面活性劑係包含負離子系界面活性劑。

〔6〕如前述〔5〕所記載之方法，其中，前述負離子系界面活性劑包含係選自聚氧化亞烷基烷基醚硫酸鹽、聚氧化亞烷基烷基醚碳酸鹽、及烷基苯磺酸鹽所成群之化合物。

〔7〕如前述〔3〕至〔6〕任一項所記載之方法，其中，形成前述鎳鍍覆膜之步驟係包含進行脈衝電鍍之步驟。

〔8〕如前述〔3〕至〔7〕任一項所記載之方法，其中，前述導電性基材係Ti基材、Cu基材、SUS基材、賦予導電性之玻璃、或賦予導電性之樹脂。

〔9〕如前述〔3〕至〔8〕任一項所記載之方法，其中，進一步包含從前述導電性基材上剝離前述多孔質鎳薄膜之步驟。

【發明之效果】

【0006】 根據本發明，可提供優良柔軟度之鎳薄膜及其製造方法。

【圖式簡單說明】

【0007】

【圖 1 A】圖 1 A 係概略地表示多孔質鎳薄膜之製造方法之斷面圖。

【圖 1 B】圖 1 B 係概略地表示多孔質鎳薄膜之製造方法之斷面圖。

【圖 1 C】圖 1 C 係概略地表示多孔質鎳薄膜之製造方法之斷面圖。

【圖 1 D】圖 1 D 係概略地表示多孔質鎳薄膜之製造方法之斷面圖。

【圖 2】圖 2 係表示評價裝置之外觀圖。

【圖 3】圖 3 係表示評價裝置之模式圖。

【圖 4】圖 4 係概略地表示一對的挾持部材之斷面圖。

【圖 5】圖 5 係表示押入治具之一例之概略圖。

【圖 6】圖 6 係表示柔軟度之評價方法之模式圖。

【圖 7】圖 7 係表示柔軟度之測定結果之圖表。

【圖 8】圖 8 係表示柔軟值之計算結果之圖表。

【實施方式】

【0008】 以下，說明本發明之實施態樣。

圖 1 A 至圖 1 D 係概略地表示本實施態樣中多孔質鎳薄膜之製造方法之斷面圖。

首先，如圖 1 A 所示，準備導電性基材 1。

接著，如圖 1 B 所示，在導電性基材 1 上形成鎳鍍覆膜 2。鎳鍍覆膜 2，係使用含有鎳鹽及界面活性劑之電解鎳鍍浴所形成。此時，因電解鎳

鍍浴含有界面活性劑，所形成之鎳鍍覆膜 2 中，含有界面活性劑。

接著，如圖 1 C 所示，對鎳鍍覆膜 2 施予熱處理。藉由施予熱處理，可燃燒除去鎳鍍覆膜 2 中含有的界面活性劑。其結果，鎳鍍覆膜 2 中，形成於膜厚方向貫通之空孔 4，得到多孔質鎳薄膜 3。

【0009】 鎳薄膜 3 作為單膜使用時，如圖 1 D 所示，從導電性基材 1 剝離鎳薄膜 3。此種情形，為了剝離鎳薄膜 3，導電性基材 1 事先使用與鎳薄膜 3 之密著性低的基材即可。該種基材，可例舉例如，Ti 基材、Cu 基材、及 SUS 基材等之金屬基材，以及賦予導電性之玻璃及樹脂材等。又，為了除去界面活性劑之熱處理，亦可將鎳薄膜 3 從導電性基材 1 剝離後實施。

【0010】 另一方面，鎳薄膜 3 並非必定要從導電性基材 1 剝離。因應用途，不從導電性基材 1 分離，導電性基材 1 及鎳薄膜 3 之積層體作為最終用途使用亦可。

【0011】 若使用上述之製造方法，可得到優良柔軟度之多孔質鎳薄膜 3。具體而言，藉由使用上述之製造方法，可得到多孔質鎳薄膜 3 之柔軟值係 15.0 N/mm 以下、較佳係 10.0 N/mm 以下、更佳係 $1.0 \sim 10.0 \text{ N/mm}$ 、特佳係 $3.0 \sim 8.0 \text{ N/mm}$ 。具有此種柔軟值之多孔質鎳薄膜 3，係可藉由本發明之製造方法得到之新穎金屬膜，柔軟度優良，可用於各種用途。

又，本說明書中，「柔軟值」，可藉由後述之多孔質鎳薄膜之評價方法及實施例中說明之方法求得。

此外，在本實施態樣得到的多孔質鎳薄膜 3，耐熱性亦優良。以壓延

法製造之鎳薄膜，在高溫加熱時進行氧化，有可能並無法維持其形狀之情形。相對於此，本實施態樣得到的多孔質鎳薄膜 3，在高溫加熱亦能維持形狀。

【0012】 本實施態樣中得到之鎳薄膜 3 之膜厚係在 $0.1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ 為佳、在 $1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ 為更佳、在 $2\ \mu\text{m} \sim 8\ \mu\text{m}$ 為特佳。若膜厚過大，則多孔質化變得困難，加工難度上升，製造成本容易上升。另一方面，若膜厚過小，則容易變得強度不足。

【0013】 本實施態樣中得到之鎳薄膜 3 之用途並無特別限定，例如，用於高性能觸媒膜；高功能性過濾器；塗佈、塗裝、及鍍覆用之基層皮膜；在高溫下使用之功能性皮膜及放熱性皮膜；以及滑動部件之表面皮膜等。

作為高性能觸媒膜使用時，其可直接單獨，或者在鎳薄膜 3 之空孔內，分散、支持 Pt 及 Pd 粒子等之觸媒粒子。作為高功能性過濾器使用時，使用在鎳薄膜 3 形成之貫通空孔作為流體之流路。相對於高性能觸媒膜及高功能性過濾器等，從皮膜壽命之觀點而言，柔軟度為重要，因本實施態樣之鎳薄膜 3 可滿足該種要求而較佳。

此外，本實施態樣所得到的鎳薄膜 3，因在高溫環境下不會被破壞，可用於要求耐熱性之功能性皮膜及放熱性皮膜。

更進一步，本實施態樣之鎳薄膜 3，因設有空孔而具有高的表面積。因此，作為塗佈、塗裝、及鍍覆用之基層皮膜使用時，可提高鎳薄膜 3 及於其上形成之膜之間之物理密著性。

此外，本實施態樣之鎳薄膜 3 作為滑動部件之表面皮膜使用時，因設有空孔而可提高潤滑油之保持性能，可延長滑動部件之壽命。

【0014】 （鍍浴及鍍覆條件）

接著，詳細說明本實施態樣所使用之電解鎳鍍浴及鍍覆條件。如上述，本實施態樣所使用之鍍浴，含有鎳鹽及界面活性劑之水溶液。

鎳鹽，作為鎳離子之供給源之作用。鎳鹽，雖無特別限定，較佳係使用選自胺磺酸Ni、氯化Ni、硫酸Ni、及檸檬酸Ni所成群之化合物。此等之中，鎳鹽含有胺磺酸Ni為佳。藉由使用胺磺酸Ni，可得到內部應力低、柔軟性高的皮膜。

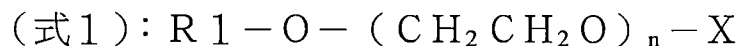
鍍浴中之鎳鹽之濃度在100 g/L～800 g/L為佳。若鎳鹽之濃度過高，則界面活性劑之飽和溶解濃度降低，多孔質化變得困難，柔軟性容易受損。若鎳鹽之濃度過低，則由於金屬鹽之濃度不足而臨界電流密度降低，皮膜形成時變得容易產生氫氣，基層之導電性基材1吸入氫，變得容易產生裂痕。此外Ni鍍覆皮膜容易變得粗糙且針孔多。

【0015】 鍍浴中含有的界面活性劑，較佳係使用離子性界面活性劑。離子性界面活性劑，較佳係使用負離子系界面活性劑。

負離子系界面活性劑之合適的例子，可例舉選自聚氧化亞烷基烷基醚硫酸鹽、聚氧化亞烷基烷基醚碳酸鹽、聚氧化亞烷基烷基醚磺基琥珀酸鹽、聚氧化亞烷基烷基醚磷酸鹽、聚氧化亞烷基烷基醚醋酸鹽、烷基苯磺酸鹽、高級醇硫酸鹽、聚氧化亞烷基苯乙烯化苯基醚硫酸鹽、烷基二苯基醚磺酸鹽、二烷基磺基琥珀酸鹽、烷基磺酸鹽、2級烷基磺酸鹽、烷基萘磺酸鹽、萘磺酸鹽、萘磺酸鹽、高級醇磷酸酯鹽、聚氧化亞烷基苯乙烯化苯基醚磷酸鹽、脂肪酸石鹼、歧化松香石鹼、及磺化蓖麻油所成群之化合物。此等之中，選自聚氧化亞烷基烷基醚硫酸鹽、聚氧化亞烷基烷基醚碳酸鹽、聚

氧化亞烷基烷基醚醋酸鹽、及烷基苯磺酸鹽之化合物為更佳。

此外，聚氧化亞烷基烷基醚硫酸鹽及聚氧化亞烷基烷基醚碳酸鹽係，在下述式 1 所示，含有環氧乙烷之化合物為佳。



又，式 1 中， R_1 表示烷基，較佳係碳數 10 ~ 16、更佳係碳數 12 ~ 14 之烷基。 X 表示硫酸鹽或碳酸鹽。 n 係 1 ~ 20、更佳係 2 ~ 12。

此外，烷基苯磺酸鹽，係烷基之碳數為 8 ~ 16 之化合物為佳，更佳係十二烷基苯磺酸鹽。

負離子系界面活性劑之鹽所使用之反離子，可例舉鈉鹽、鈣鹽等之鹼金屬鹽、鹼土金屬鹽、銨鹽、烷醇胺鹽等，此等之中以鹼金屬鹽為佳、鈉鹽為更佳。

鍍浴中之界面活性劑之濃度，在 0.1 mL/L ~ 100 mL/L 為佳、在 1 mL/L ~ 50 mL/L 為更佳、在 5 mL/L ~ 30 mL/L 為特佳。若界面活性劑之濃度過高，則阻礙鍍覆析出，難以得到緻密的皮膜。另一方面，若濃度過低，則多孔質化變得困難，難以得到所期望的柔軟度。

【0016】 鍍浴亦可進一步添加 pH 調整劑、pH 緩衝劑、應力緩和劑等之其他的添加劑。pH 調整劑可使用，例如，硫酸、胺基磺酸、氫氧化鎳等。應力緩和劑可使用，例如，糖精等。

鍍浴之 pH 值在 2.0 ~ 4.5 為佳。若 pH 值過高，則臨界電流密度降低、易產生氫氣、導電性基材 1 變得容易吸入氫。此外，Ni 皮膜容

易變硬並脆弱。另一方面，若 pH 值過低，則變得容易促進鍍浴成分之分解。

鍍覆時鍍浴之浴溫，在 $40^{\circ}\text{C} \sim 65^{\circ}\text{C}$ 為佳。若浴溫過高，則變得容易進行浴成分之分解。另一方面，若浴溫過低，則容易沉澱界面活性劑。此外，Ni 容易異常析出。

【0017】 電鍍雖可直流電解，而藉由脈衝電鍍進行更佳。使用脈衝電鍍時，於析出初期基層之導電性基材 1 分散吸著界面活性劑，可促進鍍覆中界面活性劑與鎳之共析。

使用脈衝電鍍時，平均電流密度在 $1\text{ A/dm}^2 \sim 20\text{ A/dm}^2$ 為佳。若平均電流密度過高，則過度產生氫，並對基層之導電性基材 1 造成影響。此外，並可能導致 Ni 之異常析出之情形。另一方面，若平均電流密度過低，則難以進行多孔質化，難以得到所期望之柔軟度。此外，生產性降低。

脈衝電流密度在 $2\text{ A/dm}^2 \sim 20\text{ A/dm}^2$ 為佳。若脈衝電流密度過高，則伴隨著過度產生氫，並對基層之導電性基材 1 造成影響。若脈衝電流密度過低，則難以進行多孔質化，生產性降低。

脈衝施加時間 t_{on} 及脈衝停止時間 t_{off} 之比 (t_{on}/t_{off}) 在 $0.1 \sim 10$ 為佳。若比 (t_{on}/t_{off}) 值過大，則多孔質化困難，難以得到所期望之柔軟度。此外，若過低則多孔質化困難，難以得到所期望之柔軟度。

脈衝頻率在 $0.1 \sim 1000\text{ (Hz)}$ 為佳。若脈衝頻率過大，則多孔質化困難，難以得到所期望之柔軟度。此外，若過低則多孔質化困難，

難以得到所期望之柔軟度。

【0018】 （熱處理條件）

接著，說明關於燃燒除去界面活性劑之熱處理條件。熱處理係，例如，在大氣中或者氫等之還原氣體環境中，抑或氮、氬等之惰性氣體環境中，實施燃燒除去界面活性劑之條件。

詳細而言，熱處理溫度，例如 $350^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ 。此外，加熱時間，例如 10 分 $\sim$ 120 分。若加熱溫度過高，則量產加工時之成本容易上昇。此外，基層之導電性基材 1 與鎳鍍覆膜 2 之間易形成相互擴散層，而易損害柔軟度。另一方面，加熱處理溫度過低時，難以出現多孔質化，得不到所期望之柔軟度。此外，加熱時間過長時，亦容易形成相互擴散層。此外，若加熱時間過短，則難以出現多孔質化，而柔軟度受損。

【0019】 （多孔質鎳薄膜之評價方法）

如上述，藉由本實施態樣之方法所製造之鎳薄膜 3，具有優良柔軟度之特性。詳細而言，可得到「柔軟值」 15.0 N/mm 以下之多孔質鎳薄膜 3。於此，「柔軟值」，係使用以下說明之評價方法所求得之值。

【0020】 圖 2，係表示用於柔軟值之評價方法之評價裝置 10 之外觀圖。此外，圖 3，係表示評價裝置 10 之模式圖。如圖 2 及圖 3 所示，評價裝置 10 具備本體部 16、台座 11、押入治具支撐部 13、測定裝置 18、押入治具 14、被測物支撐治具 12、及驅動機構 15。又，押入治具 14 及被測物支撐治具 12 可拆卸，僅於圖 3 繪製，而於圖 2 未繪製。

【0021】 台座 11，係為了支撐被測物支撐治具 12 所設置，經由本體部 16 所支撐。

被測物支撐治具 1 2，係為了支撐試驗對象之鎳薄膜 3 所設置（參照圖 3）。被測物支撐治具 1 2，係於台座 1 1 可自在拆卸而安裝。圖 4，係概略地表示被測物支撐治具 1 2 之斷面圖。被測物支撐治具 1 2，具有一對的挾持部材（1 2-1 及 1 2-2）。一邊之挾持部材 1 2-1 設置開口 1 7。另一邊之挾持部材 1 2-2 於開口 1 7 之對應位置設置凹部 1 6。開口 1 7 及凹部 1 6，分別具有既定之直徑 a 之圓形。又，挾持部材 1 2-2，亦可代替凹部 1 6 設置開口。此外，在各挾持部材（1 2-1、1 2-2），設置螺紋（1 9-1 及 1 9-2），以挾持鎳薄膜 3 之狀態，挾持部材 1 2-1 可螺合於挾持部材 1 2-2。鎳薄膜 3 之中央部，亦即對應開口 1 7 之區域，並無接觸被測物支撐治具 1 2。亦即，被測物支撐治具 1 2，係支撐鎳薄膜 3 之整個周圍之構成，且鎳薄膜 3 之中央部，對應開口 1 7 形成封閉形狀之非支撐區域。

【0022】 押入治具支撐部 1 3（參照圖 2 及圖 3），係為了支撐押入治具 1 4 所設置。押入治具支撐部 1 3，相對於鎳薄膜 3 可垂直方向移動，並安裝於本體部 1 6。

驅動機構 1 5，安裝於本體部 1 6，並具有使押入治具支撐部 1 3 移動之功能。驅動機構 1 5，例如馬達。

【0023】 押入治具 1 4 係棒狀。押入治具 1 4，在鎳薄膜 3 之上方，相對於鎳薄膜 3 之垂直方向延伸，藉由押入治具支撐部 1 3 支撐。此外，押入治具 1 4，係其一端（下端）位於挾持部材 1 2-1 所設置之開口 1 7 之中心之正上方而配置。

圖 5，係概略地表示押入治具 1 4 之一例之概略圖。較佳係，如圖 5

所示，押入治具 1 4 之一端，具有對應既定直徑 b 之球之一部分之形狀。

【0024】 測定裝置 1 8（參照圖 3），係具有若對押入治具 1 4 施加力量，則檢測押入治具 1 4 之變位量之功能。詳細而言，測定裝置 1 8，具有秤重傳感器 1 8-1 及編碼器 1 8-2。秤重傳感器 1 8-1，設置於押入治具支撐部 1 3 及押入治具 1 4 之間，具有檢測對押入治具 1 4 施加力量之功能。編碼器 1 8-2，連接於驅動機構 1 5，並檢測押入治具支撐部 1 3 之變位量，即押入治具 1 4 之變位量之構成。

【0025】 接著，說明本發明之評價方法。

首先，藉由被測物支撐治具 1 2 支撐鎳薄膜 3 之試驗片，並安裝於台座 1 1。此外，押入治具 1 4 介由秤重傳感器 1 8-1 而安裝於押入治具支撐部 1 3。

接著，藉由驅動機構 1 5，使押入治具支撐部 1 3 向下方（被測物支撐治具 1 2 側）移動。藉此，如圖 6 所示，押入治具 1 4 之一端，從開口 1 7 之中心，垂直地押入鎳薄膜 3。押入治具 1 4，押入直到穿破鎳薄膜 3。此時，藉由測定裝置 1 8，測定押入治具 1 4 所受的力及押入治具 1 4 之變位量。測定結果，作為表示押入治具 1 4 所受的力及押入治具 1 4 之變位量之關係之數據，儲存至電腦（未圖示）等。

【0026】 基於得到的數據，計算鎳薄膜 3 之柔軟值。於此，本說明書中「柔軟值」，係藉由押入治具所受到的力（N）除以押入治具之變位量（mm）所得的值（N/mm）所代表的數值，該數值越小，表示越柔軟。詳細而言，變位量為橫軸，押入治具 1 4 所受到的力（試驗力）為縱軸作成圖表，藉由求出線性良好範圍（例如藉由線性近似求出之相關係數 R^2 超過

0.9 之區域) 之斜率, 可算出柔軟值。

【0027】 藉由上述評價方法, 可適切地評價具有 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 之膜厚之鍍薄膜 3 之柔軟度。

【0028】 又, 挾持部材 12-1 所設置之開口 17 之直徑 a (參照圖 4), 在 $9 \text{ mm} \sim 14 \text{ mm}$ 為佳、在 $10 \text{ mm} \sim 13 \text{ mm}$ 為更佳、在 $11 \text{ mm} \sim 12 \text{ mm}$ 為特佳。直徑 a 過小時, 對於試驗力無法得到足夠的變位量; 過大時, 則需要大的樣品面積。

【0029】 押入治具 14 之一端之形狀 (參照圖 5) 並無特別限定, 而如前述, 具有對應直徑 b 之球之一部分之形狀為佳。例如, 押入治具 14 之一端之形狀為多角形之情形, 押入治具 14 以角的部分接觸試驗片, 試驗力集中於角部分, 試驗片變得容易在途中撕裂。其結果, 試驗力-變位量圖表中, 難以確保具有高線性關係之區域。此外, 押入治具 14 之一端之形狀為平板圓形等之平板形狀時, 因此平板形狀之端部使試驗片形成銳角而變形, 難以得到高線性關係。相對於此, 押入治具 14 之一端之形狀為具有對應球之一部分之形狀之情形, 可得到以面押入試驗片之效果。詳細而言, 押入治具 14 之押入時, 因試驗片形成鈍角的同時平滑地拉伸, 易得到更高的線性關係。

此外, 直徑 b 在 $5 \text{ mm} \sim 10 \text{ mm}$ 為佳、在 $6 \text{ mm} \sim 9 \text{ mm}$ 為更佳、在 $7 \text{ mm} \sim 8 \text{ mm}$ 為特佳。直徑 b 過小時, 變成以點加壓試驗片, 試驗片容易快速破裂。另一方面, 直徑 b 過大時, 被測物支撐治具 12 亦需要增大, 需要的樣品面積亦增大。

進一步, 相對於開口 17 之直徑 a 之直徑 b 之比 (直徑 b / 直徑 a),

在 $0.3 \sim 0.9$ 為佳、在 $0.4 \sim 0.8$ 為更佳、在 $0.5 \sim 0.7$ 為特佳。若相對於直徑 a 之直徑 b 之比在此種範圍時，易得到高的線性關係。

【0030】 押入治具 14 之押入速度，在 $0.1 \text{ mm/min} \sim 10.0 \text{ mm/min}$ 為佳、在 $0.5 \text{ mm/min} \sim 5.0 \text{ mm/min}$ 為更佳、在 $1.0 \text{ mm/min} \sim 2.0 \text{ mm/min}$ 為特佳。若押入速度過慢時，則需要長時間的試驗。另一方面，押入速度過快時，則試驗片容易破膜，容易在無法充分確保高線性區域之狀態下破膜。

【0031】 接著，為了更詳細說明本發明，說明實施例。

〔實施例 1〕

作為基層之導電性基材 1，準備 SUS 基材。該導電性基材 1，藉由電鍍法形成鎳鍍覆膜 2。此時，電鍍浴，使用含有胺磺酸 $\text{Ni } 600 \text{ g/L}$ 、氯化 $\text{Ni } 10 \text{ g/L}$ 、硼酸 40 g/L 、及負離子系界面活性劑（十二烷基苯磺酸鈉） 10 ml/L 之水溶液。鍍覆浴之 pH 值為 3.5，浴溫為 60°C 。電鍍係藉由脈衝電鍍進行。脈衝電鍍，以平均電流密度 5.9 A/dm^2 、比（ton/off）為 1.4 之條件進行。接著，從導電性基材 1 剝離鎳鍍覆膜 2。進一步，對鎳鍍覆膜 2，大氣中，在 500°C 進行熱處理 60 分鐘，得到實施例 1 之鎳薄膜 3。得到的鎳薄膜 3 之厚度為 $5 \mu\text{m}$ 。

〔實施例 2〕

使用跟實施例 1 相同之方法，得到實施例 2 之鎳薄膜 3。但，熱處理時間為 120 分。

【0032】

〔比較例 1〕

使用跟實施例 1 相同之方法，得到比較例 1 之鎳薄膜。但，不進行熱處理。

〔比較例 2〕

使用跟實施例 1 相同之方法，得到比較例 2 之鎳薄膜。但，不進行熱處理。此外，電解浴使用在水中溶解硫酸 Ni 350 g/L、氯化 Ni 60 g/L、及檸檬酸三鈉 30 g/L 之溶液（不含界面活性劑）。鍍浴之 pH 值為 4.6，浴溫為 60℃。鍍覆條件為電流 0.1 A 之一定條件下進行。

〔比較例 3〕

比較例 3 之鎳薄膜，係準備以壓延法製造之厚度 10 μm 之鎳薄膜。

〔比較例 4〕

比較例 4 之金屬膜，係準備以壓延法製造之厚度 10 μm 之 Cu 薄膜。

〔比較例 5〕

比較例 5 之金屬膜，係準備以壓延法製造之厚度 10 μm 之 Al 薄膜。

〔比較例 6〕

相對於比較例 2 之鎳薄膜，施予跟實施例 1 同樣條件之熱處理，試圖得到比較例 6 之鎳薄膜。然而，熱處理後之比較例 2 之鎳薄膜，由於氧化進行變得脆弱，形狀不能維持。

【0033】 接著，評價藉由實施例 1～2 及比較例 1～5 所得到之鎳薄膜或金屬箔之柔軟度。具體而言，使用圖 2 至 6 中說明之評價裝置 10，測定試驗力及變位量之關係。

詳細而言，試驗片切成直徑 20 mm 之圓形。接著，使用開口 17 及

凹部 1 6 之直徑為 1 2 mm 之一對挾持部材 (1 2 - 1 及 1 2 - 2) 挾持試驗片，並固定台座 1 1 。此外，押入治具 1 4 ，係準備一端具有對應直徑 7 mm 之球之一部分之形狀之治具，並安裝於押入治具支撐部 1 3 。藉由使押入治具支撐部 1 3 以 1 mm / m i n 之速度向一對的挾持部材 1 2 側移動，從開口 1 7 之中心使押入治具 1 4 之一端接觸試驗片。進一步，押入治具 1 4 押入直到穿破試驗片，藉由測定裝置 1 8 測定押入治具 1 4 之變位量與試驗力 (押入治具 1 4 所受的力) 之關係。

【0034】 圖 7，係表示測定結果之圖表。圖 7 中，各線跟實施例 1 ~ 2 及比較例 1 ~ 5 之對應關係如以下。

實施例 1：線「1」

實施例 2：線「2」

比較例 1：線「3」

比較例 2：線「4」

比較例 3：線「5」

比較例 4：線「6」

比較例 5：線「7」

【0035】 圖 7 之各圖表中，試驗力急遽降低之部分，係對應穿破試驗片之點 (以下，稱作破斷點) 。實施例 1 ~ 2 及比較例 1 ~ 5 之任一者中，從原點至破斷點之區域，可得到線性高之變位量與試驗力之關係。此者表示本發明之評價方法適切地反映試驗片之柔軟度。

如圖 7 所示，實施例 1 及 2 之鎳薄膜 3，比起比較例 1 ~ 5 之鎳薄膜或金屬箔，試驗片破斷前之變位量大。進一步，實施例 1 及 2，比起比較

例 1 ～ 5，由原點、破斷點、及對應破斷點之 X 軸上之點所包圍區域之面積，即對於伸長之作用量較大。此者表示實施例 1 及 2，比起比較例 1 ～ 5 容易伸長且柔軟，具有高的機械強度。

【0036】 圖 8，係表示「柔軟值」之計算結果之圖表。又，「柔軟值」於圖 7 所示之圖表中，求得線性良好之範圍（線形近似之相關係數 $R^2 > 0.9$ ），藉由求得該斜率而計算。如圖 8 所示，實施例 1 及 2，比起比較例 1 及 2 之「柔軟值」較小。亦即，可理解為使用含有界面活性劑之鍍浴進行電鍍，並藉由熱處理除去界面活性劑，可得到容易伸長且柔軟之鎳薄膜 3。此外，可理解為實施例 1 及 2 之鎳薄膜 3，比起比較例 3 及 4 之金屬膜之柔軟值較小，比起藉由壓延法得到之鎳薄膜及 Cu 膜，更容易伸長且柔軟。

進一步，實施例 1 及 2 之柔軟值比起比較例 5 較大，如圖 7 所示，比較例 5 比起實施例 1 及 2 以極少的變位量穿破試驗片。亦即，可理解實施例 1 及 2 之鎳薄膜 3，比起藉由壓延法得到之 A 1 膜，有極佳優良的機械強度。

此外，相對於比較例 6 之鎳鍍覆膜，在施予熱處理後無法維持形狀，實施例 1 及 2，藉由施予熱處理，除了能維持形狀，更提升柔軟度。從此者而言，實施例 1 及 2 之結果可說是無法預期之結果。

【符號說明】

【0037】

1…導電性基材

2…鍍鍍覆膜

3…鍍薄膜

4…空孔

1 0…評價裝置

1 1…台座

1 2…被測物支撐治具

1 2－1…挾持部材

1 2－2…挾持部材

1 3…押入治具支撐部

1 4…押入治具

1 5…驅動機構

1 7…開口

1 8…測定裝置

1 8－1…秤重傳感器

1 8－2…編碼器

1 9－1…螺紋

1 9－2…螺紋

申請專利範圍

1. 一種多孔質鎳薄膜，其特徵係具有 15.0 N/mm 以下之柔軟值之多孔質鎳薄膜，

前述柔軟值係藉由以下方法測定的值：

藉由被測物支撐治具，形成鎳薄膜關閉形狀之非支撐區域，而支撐前述鎳薄膜之所有周邊之步驟；

對前述鎳薄膜，將押入治具之一端垂直地押入前述非支撐區域，測定前述押入治具所受到的力及前述押入治具之變位量之關係之步驟；

押入治具所受到的力 (N) 除以押入治具的變位量 (mm) 所得的值 (N/mm) 作為前述柔軟值之計算步驟。

2. 如申請專利範圍第 1 項所記載之多孔質鎳薄膜，其中，膜厚係 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 。

3. 一種用以製造多孔質鎳薄膜之方法，其特徵係具備

使用含有鎳鹽、及界面活性劑之電解鎳鍍浴，在導電性基材上形成鎳鍍覆膜之步驟；及

燃燒除去前述鎳鍍覆膜中含有的界面活性劑，並且熱處理前述鎳鍍覆膜之步驟。

4. 如申請專利範圍第 3 項所記載之方法，其中，前述多孔質鎳薄膜具有 15.0 N/mm 以下之柔軟值，

前述柔軟值係藉由具備以下步驟之方法測定的值：

藉由被測物支撐治具，形成鎳薄膜關閉形狀之非支撐區域，而支撐前述

鎳薄膜之所有周邊之步驟；

對前述鎳薄膜，將押入治具之一端垂直地押入前述非支撐區域，測定前述押入治具所受到的力及前述押入治具的變位量之關係之步驟；

押入治具所受到的力（N）除以押入治具之變位量（mm）所得的值（N/mm）作為前述柔軟值之計算步驟。

5. 如申請專利範圍第3或4項所記載之方法，其中，前述界面活性劑係包含負離子系界面活性劑。

6. 如申請專利範圍第5項所記載之方法，其中，前述負離子系界面活性劑係包含選自聚氧化亞烷基烷基醚硫酸鹽、聚氧化亞烷基烷基醚碳酸鹽、及烷基苯磺酸鹽所成群之化合物。

7. 如申請專利範圍第3至6項中任一項所記載之方法，其中，形成前述鎳鍍覆膜之步驟係包含進行脈衝電鍍之步驟。

8. 如申請專利範圍第3至7項中任一項所記載之方法，其中，前述導電性基材係Ti基材、Cu基材、SUS基材、賦予導電性之玻璃、或賦予導電性之樹脂。

9. 如申請專利範圍第3至8項中任一項所記載之方法，其中，進一步包含從前述導電性基材上剝離前述多孔質鎳薄膜之步驟。

圖式



圖 1 A

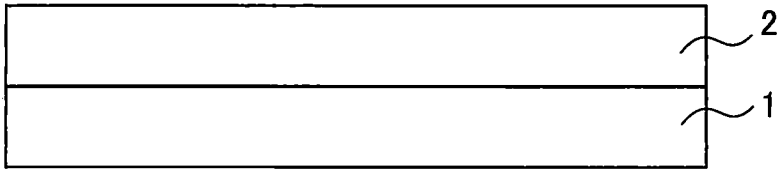


圖 1 B

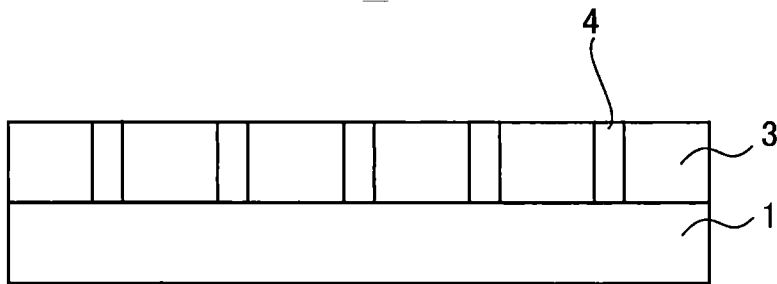


圖 1 C

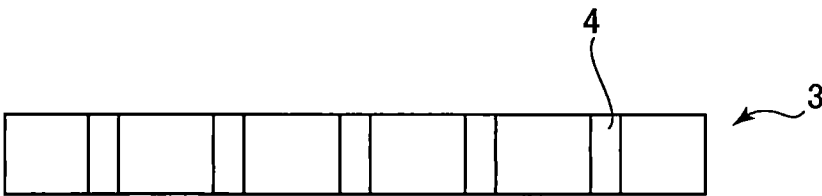


圖 1 D

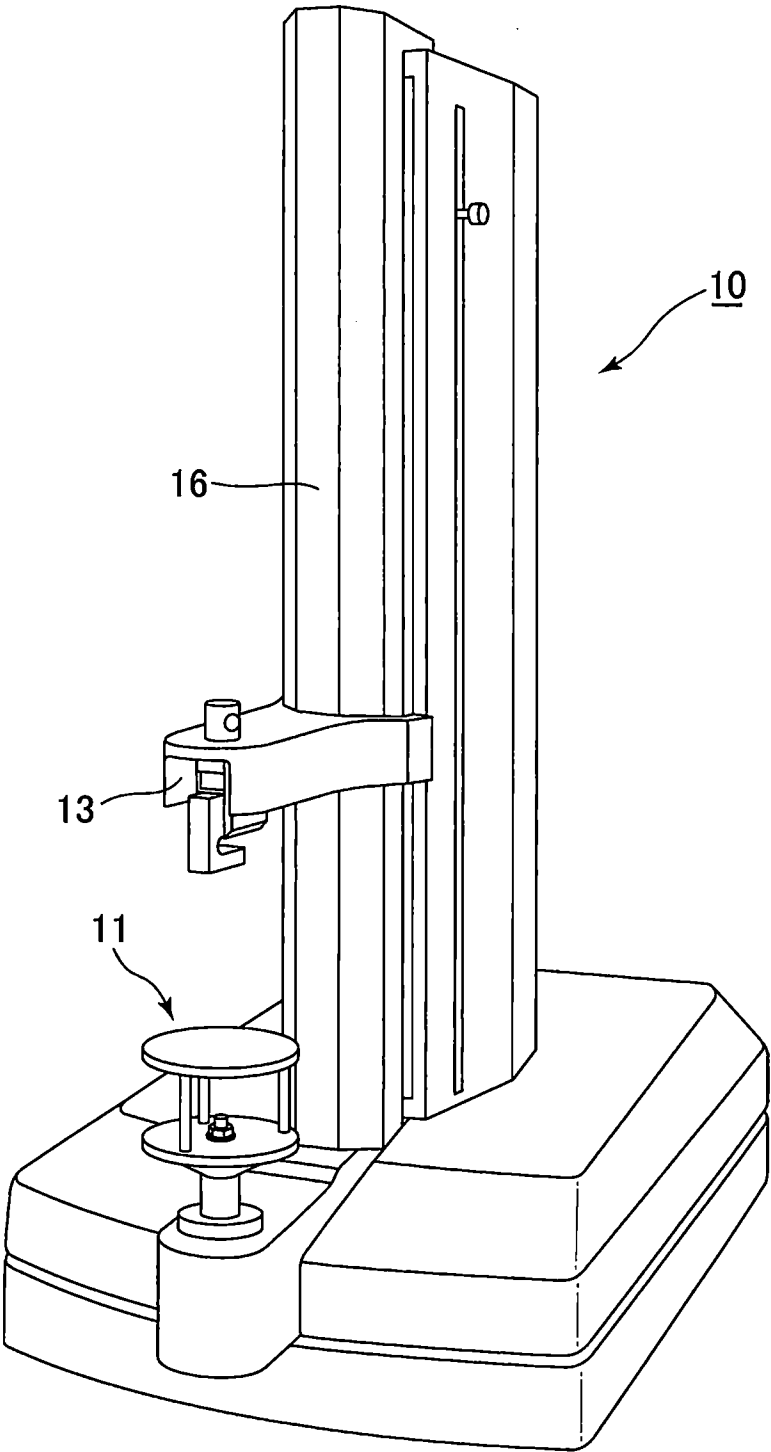


圖 2

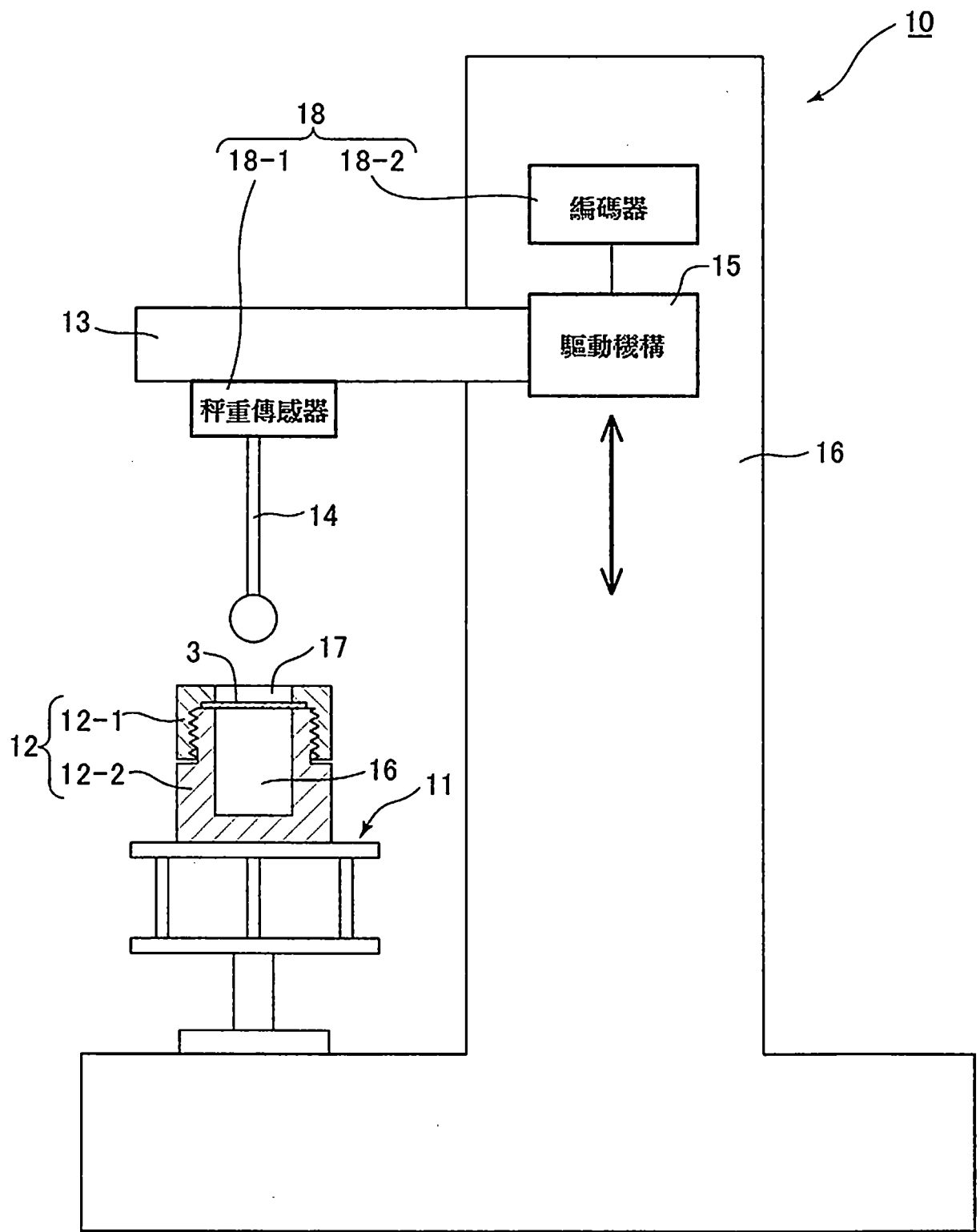


圖 3

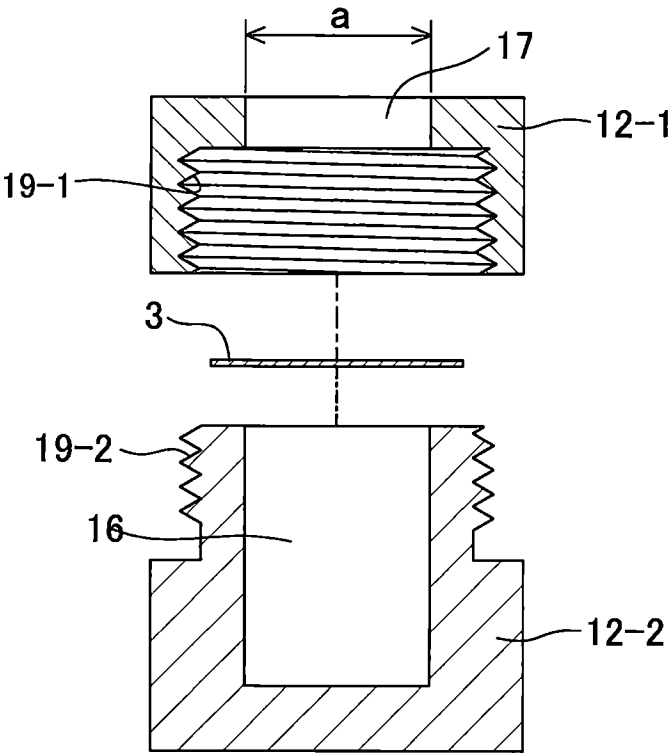


圖 4

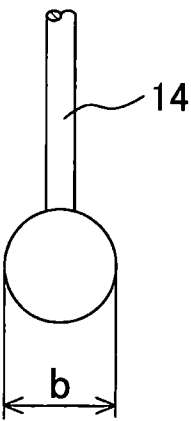


圖 5

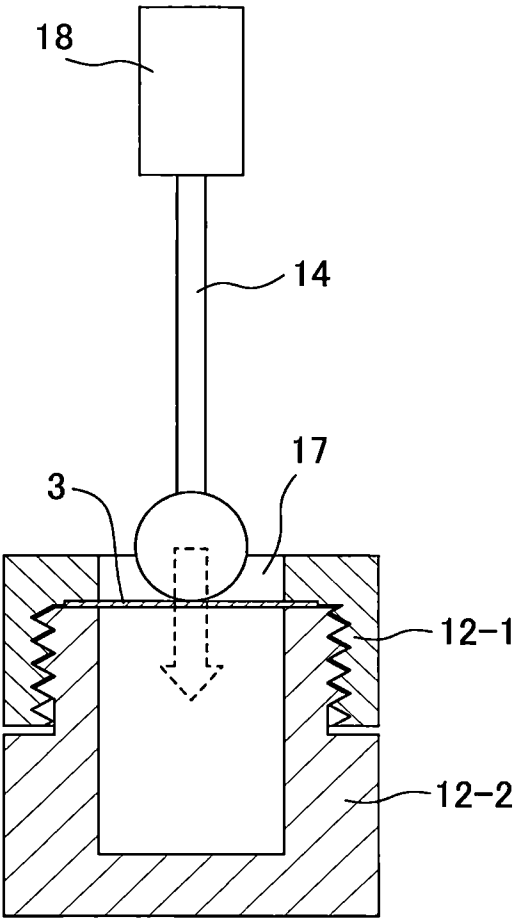


圖 6

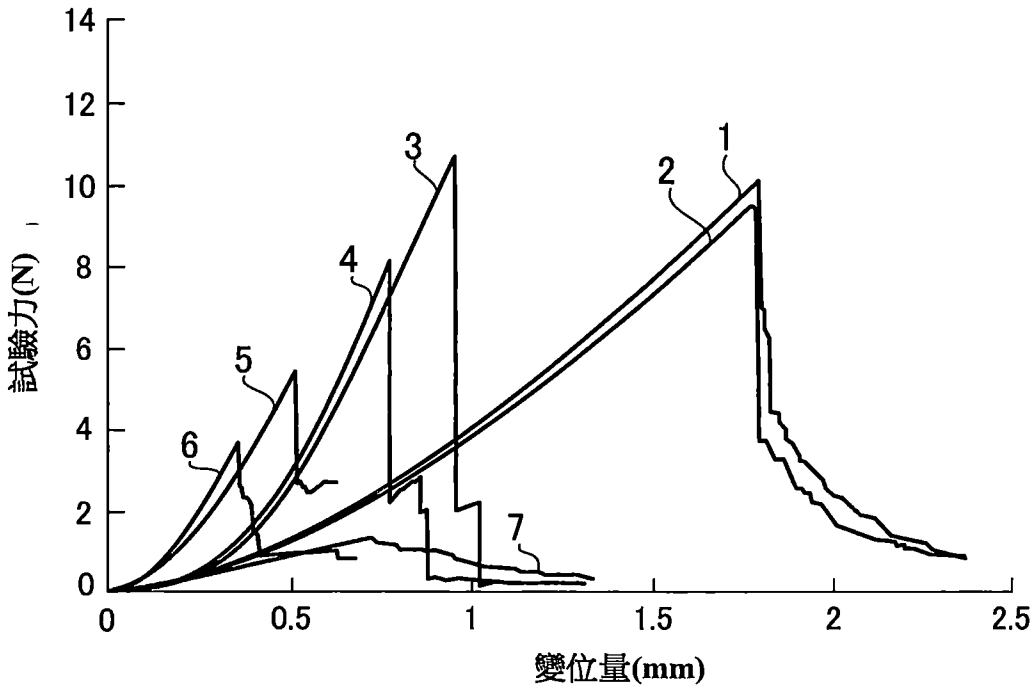


圖 7

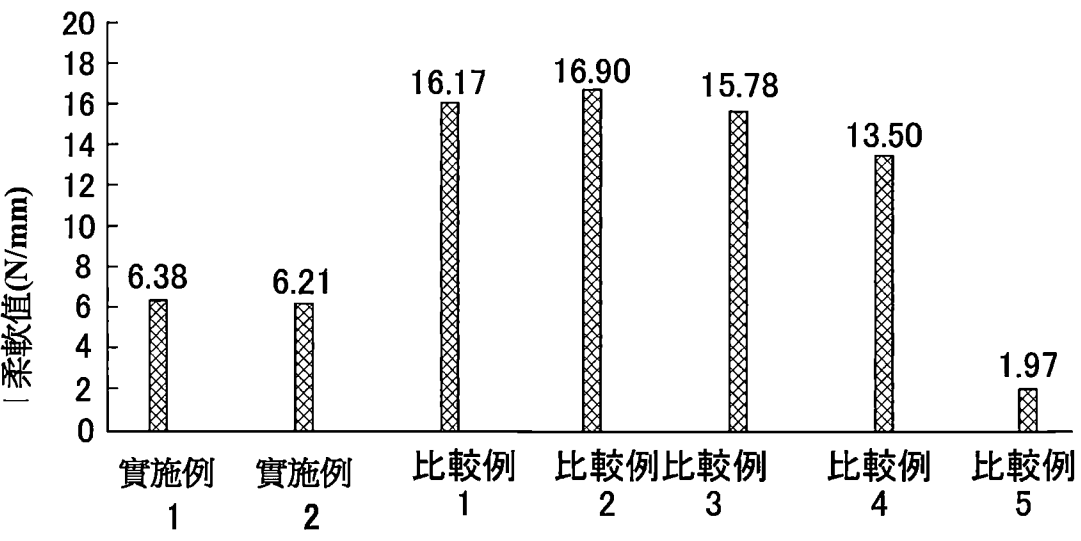


圖 8