

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-125224

(P2017-125224A)

(43) 公開日 平成29年7月20日(2017.7.20)

(51) Int.Cl.

C25D 1/02 (2006.01)

F1

C25D 1/02

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2016-3467 (P2016-3467)
 (22) 出願日 平成28年1月12日 (2016.1.12)

(71) 出願人 516011763
 仲山貴金属鍍金株式会社
 静岡県浜松市南区田尻町240
 (74) 代理人 100088155
 弁理士 長谷川 芳樹
 (74) 代理人 100128381
 弁理士 清水 義憲
 (74) 代理人 100140578
 弁理士 沖田 英樹
 (72) 発明者 仲山 昌宏
 静岡県浜松市南区田尻町240 仲山貴金属鍍金株式会社内

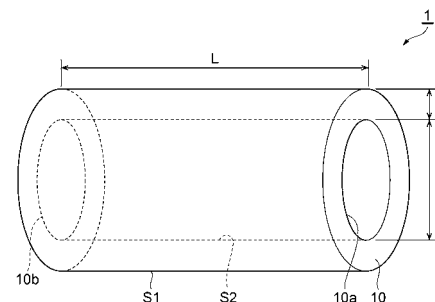
(54) 【発明の名称】 金属管及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】微小なサイズを有する従来の金属管は、帯電によって凝集し易く、個別の金属管を分離し難いという問題を有する。

【解決手段】両端に開口部10a, 10bを有する管状部10を備える金属管1が開示される。管状部10が、金属管1の外周面S1を形成している管状の貴金属めっき膜を含む。貴金属めっき膜が、0.5mm以下の内径r、及び0.001mm以上0.5mm以下の厚さtを有する。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

両端に開口部を有する管状部を備える金属管であって、
前記管状部が、当該金属管の外周面を形成している管状の貴金属めっき膜を含み、
前記貴金属めっき膜が、0.5 mm以下の内径、及び0.001 mm以上0.5 mm以下の厚さを有する、金属管。

【請求項 2】

前記貴金属めっき膜が当該金属管の内周面も形成しており、前記貴金属めっき膜が形成している前記内周面が平滑である、請求項 1 に記載の金属管。

【請求項 3】

前記貴金属めっき膜が当該金属管の内周面も形成しており、前記貴金属めっき膜が形成している前記内周面が多孔質である、請求項 1 に記載の金属管。

【請求項 4】

当該金属管の長さが L で、前記貴金属めっき膜の内径が r であるとき、 L/r が 3.0 以上である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の金属管。

【請求項 5】

当該金属管が、前記管状部の一方の開口部を塞いでいる蓋部を更に備え、
前記蓋部が、0.001 mm以上0.5 mm以下の厚さを有する貴金属めっき膜を含む、
請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の金属管。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の金属管を具備する、カテーテル用 X 線不透過マーカー。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の金属管を具備する、半導体装置検査用コンタクトプローブ。

【請求項 8】

両端に開口部を有する管状部を備える金属管を製造する方法であって、
芯材の外周面上に管状の貴金属めっき膜を形成する工程と、
前記貴金属めっき膜の内側から前記芯材を除去する工程と、
を備え、

前記芯材の外周面が、0.5 μ m以下の最大径を有し、

前記貴金属めっき膜が、0.001 mm以上0.5 mm以下の厚さを有する、方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、金属管及びその製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

微小なサイズを有する金属管が、例えば、医療用カテーテルの X 線不透過マーカー、及び半導体装置検査用コンタクトプローブのピン又はパネを収容する管状部材として利用されることがある。微小な金属管として、金メッキにより形成された導電層上にニッケルの電着物を形成させる方法により得られる電鍍管が提案されている（特許文献 1）。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0003】**

【特許文献 1】特許第 3889689 号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

微小なサイズを有する従来の金属管は、帯電及び静電気によって凝集し易く、個別の金

10

20

30

40

50

属管を分離し難いという問題を有する。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の一側面は、両端に開口部を有する管状部を備える金属管を提供する。前記管状部が、当該金属管の外周面を形成している管状の貴金属めっき膜を含む。前記貴金属めっき膜が、0.5 mm以下の内径、及び0.001 mm以上0.5 mm以下の厚さを有する。

【0006】

0.5 mm以下の内径、及び0.001 mm以上0.5 mm以下の厚さを有する貴金属めっき膜が金属管の外周面を形成していることから、この金属管は、1 mm以下の微小な外径を有する。このような微小な金属管でありながら、外周面が貴金属めっき膜であることから、帯電による凝集を生じ難く、取扱い性に優れる。

10

【0007】

本発明の別の側面は、両端に開口部を有する管状部を備える金属管を製造する方法を提供する。この方法は、芯材の外周面上に管状の貴金属めっき膜を形成する工程と、前記貴金属めっき膜の内側から前記芯材を除去する工程とを備える、前記芯材の外周面が、0.5 μ m以下の最大径を有し、前記貴金属めっき膜が、0.001 mm以上0.5 mm以下の厚さを有する。

【0008】

この方法によれば、取扱い性に優れる微小な金属管を製造することができる。

20

【発明の効果】

【0009】

本発明の一側面に係る金属管は、帯電による凝集を生じ難く、取扱い性に優れる。貴金属めっき膜が0.001 mm以上0.5 mm以下の厚さを有することから、貴金属めっき膜単独でも金属管に十分な剛性を付与することができる。外周面が貴金属めっき膜であることから、金属管は優れた導電性及び摺動性を有する。摺動性に優れた金属管は、その内部で他の部材を摺動させる用途において、高い耐久性を発揮することができる。さらに、貴金属めっき膜は、X線に対して不透過であるとともに、ニッケル等の卑金属膜と比較して体内でアレルギー反応を生じ難いため、金属管は体内に挿入されるカテーテルのX線不透過マーカーとしても有用である。

30

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】金属管の一実施形態を示す斜視図である。

【図2】金属管の一実施形態を示す断面図である。

【図3】金属管を製造する方法の一実施形態を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明のいくつかの実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

40

【0012】

図1は、金属管の一実施形態を示す斜視図である。図1に示す金属管1は、両端に形成された開口部10a, 10bを有する管状部10から構成される。管状部10は、金属管1の外周面S1を形成している管状の貴金属めっき膜である。

【0013】

貴金属めっき膜(管状部10)の内径rが、0.5 mm以下である。貴金属めっき膜(管状部10)の厚さtが、0.001 mm以上0.5 mm以下である。このような微小なサイズを有する金属管は、例えば、医療用カテーテルのX線不透過マーカー、又は、半導体装置検査用コンタクトプローブのピン又はバネを収容する管状部材として有用である。

【0014】

0.5 mm以下の内径rを有する管状部を切削加工により形成することは極めて困難で

50

あるが、貴金属めっきによれば、微小な内径を有する貴金属製の管状部を容易に形成することができる。内径 r は、 0.45 mm 以下、 0.40 mm 以下、 0.35 mm 以下、又は 0.3 mm 以下であってもよく、 0.01 mm 以上、 0.02 mm 以上、又は 0.03 mm 以上であってもよい。内径 r が一定でない場合、内径 r （管状部の長手方向に垂直な方向における内周面 $S2$ 同士の距離）の最大値が上記範囲内であればよい。

【0015】

厚さ t が、 0.001 mm 以上 0.5 mm 以下であることにより、貴金属めっき膜だけで金属管に十分な剛性を付与することができる。厚さ t は、 0.001 mm を超えていてもよく、 0.0015 mm 以上、 0.002 mm 以上、 0.0025 mm 以上、又は 0.003 mm 以上であってもよく、 0.4 mm 以下、 0.3 mm 以下、 0.2 mm 以下、又は 0.1 mm 以下であってもよい。厚さ t が一定でない場合、厚さ t の最大値が上記範囲内であればよい。

10

【0016】

貴金属めっき膜は、金属管 1（管状部 10）の内周面 $S2$ の全体も形成している。言い換えると、管状部 10 は、貴金属めっき膜のみからなる。内周面 $S2$ は、後述する芯材の外周面の形状を反映して、平滑であることもできるし、多孔質であることもできる。

【0017】

平滑な内周面 $S2$ は、より具体的には、 $0.02\text{ }\mu\text{m}$ 以下の算術平均粗さ Ra を有していてもよい。平滑な内周面 $S2$ の Ra は、 $0.015\text{ }\mu\text{m}$ 以下、又は $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以下であってもよく、 $0.001\text{ }\mu\text{m}$ 以上であってもよい。ここでの Ra は、JIS B0601 2001 に従って定義される。内周面 $S2$ が平滑であることは、例えばカテーテルの X 線不透過マーカーのように、管状体の内部に各種部材を通過させる必要がある用途において特に有利である。

20

【0018】

多孔質な内周面 $S2$ は、より具体的には、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の算術平均粗さ Ra を有していてもよい。多孔質な内周面 $S2$ の Ra は、 $0.25\text{ }\mu\text{m}$ 以上であってもよく、 $1.25\text{ }\mu\text{m}$ 以下であってもよい。

【0019】

貴金属めっき膜が形成している外周面 $S1$ が、平滑であってもよいし、機械的な加工等によって粗面化されていてもよいし、多孔質であってもよい。外周面 $S1$ 及び内周面 $S2$ のうち一方又は両方が、多孔質であってもよい。多孔質な外周面 $S1$ も、多孔質な内周面 $S2$ と同様の Ra を有していてもよい。

30

【0020】

金属管 1 の長さ L は、後述する芯材の長さ等に応じて、任意に調整することができる。長さ L は、例えば、 1 mm 以上、 2 mm 以上、 3 mm 以上、 4 mm 以上、又は 5 mm 以上であってもよい。長さ L の上限は特に制限されないが、例えば 500 mm 以下であってもよい。

【0021】

金属管 1 のアスペクト比を、内径 r と長さ L との比 (L/r) で定義するとき、アスペクト比 (L/r) は、 3.0 以上、 4.0 以上又は 5.0 以上であることができる。このような大きなアスペクト比を有する微小な金属管を切削加工により形成することは極めて困難であるが、貴金属めっきによれば、大きなアスペクト比を有する貴金属製の微小な管状部（金属管）を容易に形成することができる。

40

【0022】

貴金属めっき膜は、例えば、白金 (Pt)、ロジウム (Rh)、金 (Au)、銀 (Ag)、及びパラジウム (Pd) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の貴金属を含むことができる。これら貴金属を含む貴金属めっき膜は、特に優れた摺動性を金属管に付与することができる。同様の観点から、貴金属めっき膜は、白金、ロジウム、金、又は、これらのうち 1 種又は 2 種以上を含む合金であってもよい。貴金属めっき膜における貴金属の純度は、 $99\text{ 質量}\%$ 以上、 $99.9\text{ 質量}\%$ 以上、又は $99.99\text{ 質量}\%$ 以上であってもよい

50

。貴金属めっき膜は、必要に応じて、例えば、微粒子分散金属等の貴金属以外の金属、及び、ポリテトラフルオロエチレン等の有機物のような他の成分を更に含み得る。

【0023】

図2は、金属管の他の実施形態を示す断面図である。図2に示す金属管1は、管状部10の一方の開口を塞ぐ蓋部15を有する。蓋部15は、管状部10の貴金属めっき膜と一体的に形成された貴金属めっき膜であることができる。蓋部15の厚さ t は、管状部10の貴金属めっき膜の厚さと同様の範囲であることができる。蓋部15を有する止まり穴の形状を有する金属管は、例えば、コンタクトプローブのピン又はバネを挿入する管状部材として有用である。

【0024】

図3は、金属管を製造する方法の一実施形態を示す断面図である。図3に示す方法は、芯材20の外周面S3上に管状の貴金属めっき膜10Aを形成する工程と、貴金属めっき膜10Aの内側から芯材20を除去する工程とを有する。

【0025】

図3の(a)に示す芯材20の外周面S3は、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の最大径を有する。これにより、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の内径を有する管状の貴金属めっき膜を形成することができる。芯材20としては、高い電気伝導性を有する棒状の部材が好適である。芯材20が高い電気伝導性を有すると、貴金属めっき膜を、電解めっき（又は電鍍）によって容易に形成することができる。具体的には、芯材20は、鉄、ステンレス、銅、真鍮、ペリリウム銅、リン青銅、金、銀、ニッケル、アルミニウム、カーボン又はこれらの組み合わせを含むことができる。貴金属めっき膜を形成させる前に、芯材20の外周面S3をアルカリ浸漬脱脂、アルカリ電解脱脂、電解エッチング、酸エッチング又は酸活性によって処理してもよい。

【0026】

芯材20の外周面S3上に、例えば、電解液中での電解めっき（電鍍）によって貴金属めっき膜（貴金属電解めっき膜）を形成することができる（図3の(b)）。

【0027】

電解液は、通常、貴金属の供給源としての貴金属化合物と、これが溶解している水とを含む水溶液である。この貴金属化合物は、めっき膜を形成するために通常用いられているものから適宜選択することができる。白金化合物の例としては、ジニトロジアミン白金、ジニトロ硫酸白金、ヒドロキシ白金酸、及び6ヒドロキシ白金カリウムが挙げられる。ロジウム化合物の例としては、硫酸ロジウム、及びリン酸ロジウムが挙げられる。金化合物の例としては、シアン化第一金カリウム、及び亜硫酸金ナトリウムが挙げられる。銀化合物の例としては、シアン化銀カリウム、及びシアン化銀ナトリウムが挙げられる。パラジウム化合物の例としては、ジアミン第一パラジウム塩化物、ジアミンパラジウム亜硝酸塩、ジアミンパラジウム硫酸塩、及びテトラアミンパラジウム硝酸塩が挙げられる。電解液は、必要に応じて、他の成分を含んでいてもよい。他の成分としては、例えば、炭化ケイ素、炭化タングステン、炭化ホウ素、酸化ジルコニウム、チッ化ケイ素、アルミナ、ダイヤモンドなどの微粉末、並びにポリテトラフルオロエチレン粒子が挙げられる。

【0028】

電解めっきの間、電解液を対流させてもよい。対流速度（芯材に対する電解液の流速）は、例えば $5\text{L}/\text{分} \sim 40\text{L}/\text{分}$ の範囲で調整することができる。

【0029】

電解めっきの条件は、所望の厚さを有する貴金属めっき膜が形成されるように、適宜調整される。例えば、白金めっき膜の場合、電解液の温度 $65 \sim 85$ 、時間 $5 \sim 360$ 分の範囲で電解めっきの条件を調整してもよい。ロジウムめっき膜の場合、電解液の温度 $40 \sim 70$ 、時間 $10 \sim 720$ 分の範囲で電解めっきの条件を調整してもよい。金めっき膜の場合、電解液の温度 $30 \sim 65$ 、時間 $5 \sim 360$ 分の範囲で電解めっきの条件を調整してもよい。

【0030】

10

20

30

40

50

貴金属めっき膜 10A が形成された後、芯材 20 を除去することで、金属管 1 が得られる。芯材 20 は、例えば、貴金属めっき膜から引き抜くこと、又は、溶解させることにより、除去することができる。芯材 20 と接触する面が貴金属めっき膜であると、特に容易に芯材 20 を除去することができる。

【0031】

金属管の形態は、以上説明した形態に限られず、適宜変更が可能である。例えば、管状部 10 が、貴金属めっき膜の内側に設けられた他の膜を更に有していてもよいし、管状部 10 の断面が円形ではなく、楕円形、三角形、矩形等の任意の形状を有していてもよい。また、金属管の周囲及び / 又は内側に非金属の部材が設けられてもよい。

【実施例】

【0032】

以下、金属管の作製例を挙げて、本発明についてさらに具体的に説明する。ただし、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0033】

実施例 1

円形断面を有し、平滑な外周面を有する長尺のステンレス製芯材（長さ 600 mm、外径 0.3 mm）を準備した。この芯材の外周面上に、ジニトロジアミン白金を含む電解液中での電解めっきによって白金めっき膜を形成させた。電解めっきは電解液を対流させながら行った。厚さ 0.025 mm の白金めっき膜が形成されるように、対流速度 5 L / 分 ~ 40 L / 分、電解液の温度 65 ~ 95 °C、時間 40 ~ 120 分の範囲で電解めっきの条件を調整した。その後、芯材を白金めっき膜の内側から引き抜いて、管状の白金めっき膜からなる金属管（内径 0.05 mm、長さ 240 mm）を得た。得られた金属管は、芯材の外周面を反映した平滑な内周面を有し、欠陥のない良好な外観を有していた。内周面の表面粗さ Ra は 0.05 µm であった。また、多数の金属管が凝集することなく、個別の金属管を容易に分離して取り扱うことが可能であった。

【0034】

実施例 2

硫酸ロジウムを含む電解液を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、ロジウムめっき膜からなる金属管（内径 0.1 mm、長さ 240 mm）を得た。厚さ 0.05 mm のロジウムめっき膜が形成されるように、対流速度 5 L / 分 ~ 40 L / 分、電解液の温度 40 ~ 70 °C、時間 120 ~ 360 分の範囲で電解めっきの条件を調整した。得られた金属管は、芯材の外周面を反映した平滑な内周面を有し、欠陥のない良好な外観を有していた。内周面の表面粗さ Ra は 0.05 µm であった。また、多数の金属管が凝集することなく、個別の金属管を容易に分離して取り扱うことが可能であった。

【0035】

実施例 3

シアン化第一金カリウムを含む電解液を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、金めっき膜からなる金属管（内径 0.3 mm、長さ 240 mm）を得た。厚さ 0.05 mm の金めっき膜が形成されるように、対流速度 5 L / 分 ~ 40 L / 分、電解液の温度 30 ~ 65 °C、時間 120 ~ 360 分の範囲で電解めっきの条件を調整した。得られた金属管は、芯材の外周面を反映した平滑な内周面を有し、欠陥のない良好な外観を有していた。内周面の表面粗さ Ra は 0.05 µm であった。また、多数の金属管が凝集することなく、個別の金属管を容易に分離して取り扱うことが可能であった。

【符号の説明】

【0036】

1 ... 金属管、10 ... 管状部、10A ... 貴金属めっき膜、15 ... 蓋部、20 ... 芯材、S1 ... 管状部の外周面、S2 ... 管状部の内周面、S3 ... 芯材の外周面。

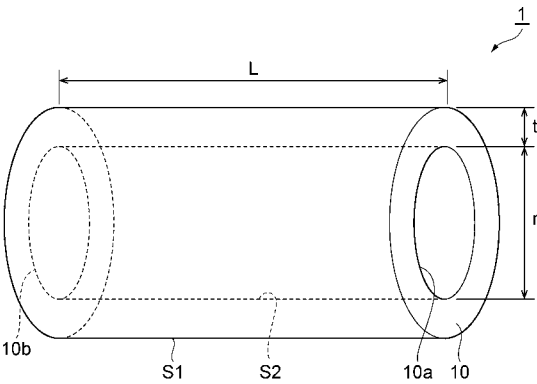
10

20

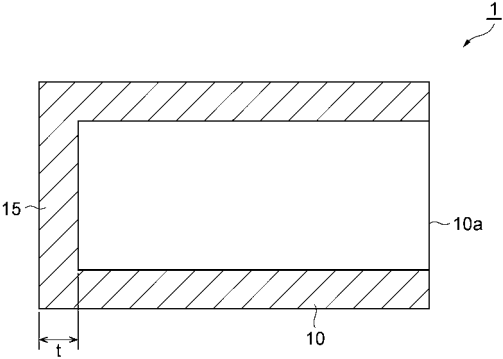
30

40

【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】

