



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105734655 B

(45)授权公告日 2018.10.12

(21)申请号 201510984776.6

(22)申请日 2015.12.24

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105734655 A

(43)申请公布日 2016.07.06

(30)优先权数据
2014-265951 2014.12.26 JP

(73)专利权人 丰田自动车株式会社
地址 日本爱知县

(72)发明人 佐藤祐规 平冈基记 柳本博

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247
代理人 刘航 段承恩

(51)Int.Cl.

G25D 17/10(2006.01)

G25D 17/00(2006.01)

G25D 21/10(2006.01)

(56)对比文件

CN 1742119 A,2006.03.01,

US 2005051437 A1,2005.03.10,

JP 2014185371 A,2014.10.02,

CN 104011269 A,2014.08.27,说明书第51-62段、图1-2.

审查员 叶志康

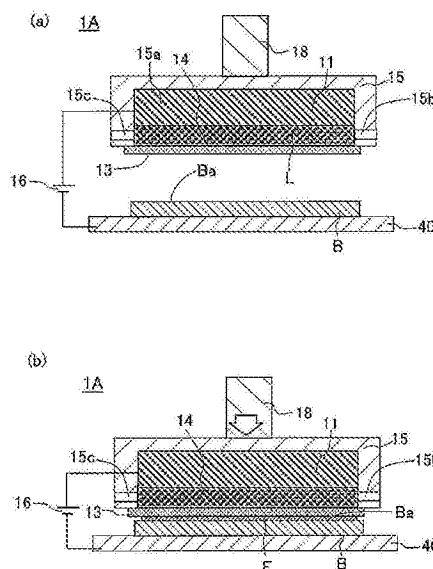
权利要求书2页 说明书10页 附图6页

(54)发明名称

金属皮膜的成膜装置及其成膜方法

(57)摘要

本发明提供能够利用单纯的装置构成以短时间进行成膜、并且能够连续长期间形成金属皮膜的金属皮膜的成膜装置。一种成膜装置(1A),具备:阳极(11);配置于阳极(11)与基材(B)之间的固体电解质膜(13);和对阳极(11)与基材(B)之间施加电压的电源部(16)。阳极(11)是由与金属皮膜的金属相同的金属构成的非多孔质的阳极。在阳极(11)与固体电解质膜(13)之间,以与阳极(11)和固体电解质膜(13)接触的方式配置有多孔质体(14)。在多孔质体(14)中形成有将阳极(11)与固体电解质膜(13)之间连通、并被供给金属溶液(L)的多个孔隙。



1. 一种金属皮膜的成膜装置,其特征在于,至少具备:
阳极;
固体电解质膜,其配置于所述阳极与成为阴极的基材之间;和
对所述阳极与基材之间施加电压的电源部,
通过在将所述固体电解质膜按压在所述基材上的状态下,对所述阳极与所述基材之间施加电压,将所述固体电解质膜的内部所含有的金属离子还原,从而在所述基材的表面形成金属皮膜,
所述阳极是由与所述金属皮膜的金属相同的金属构成的非多孔质的溶解性阳极,
在所述阳极与所述固体电解质膜之间,以与所述阳极和所述固体电解质膜接触的方式配置有多孔质体,
在该多孔质体中形成有将所述阳极与所述固体电解质膜之间连通、并被供给包含所述金属离子的溶液的多个孔隙。
2. 根据权利要求1所述的金属皮膜的成膜装置,其特征在于,所述多孔质体由树脂材料构成。
3. 根据权利要求1或2所述的金属皮膜的成膜装置,其特征在于,在所述成膜装置中,在所述阳极上配置有施力构件,所述施力构件将所述阳极经由所述多孔质体朝向所述固体电解质膜弹性地施力。
4. 根据权利要求1或2所述的金属皮膜的成膜装置,其特征在于,所述成膜装置被构成为所述溶液能够在所述多孔质体内流动,
具备使在所述多孔质体内流动的所述溶液循环的循环机构。
5. 根据权利要求3所述的金属皮膜的成膜装置,其特征在于,所述成膜装置被构成为所述溶液能够在所述多孔质体内流动,
具备使在所述多孔质体内流动的所述溶液循环的循环机构。
6. 一种金属皮膜的成膜方法,其特征在于,通过在阳极与成为阴极的基材之间配置固体电解质膜,将所述固体电解质膜按压在所述基材上,并且对所述阳极与所述基材之间施加电压,将所述固体电解质膜的内部所含有的金属离子还原,从而在所述基材的表面形成金属皮膜,
作为所述阳极,使用由与所述金属皮膜的金属相同的金属构成的非多孔质的溶解性阳极,
在所述阳极与所述固体电解质膜之间,以与所述阳极和所述固体电解质膜接触的方式配置多孔质体,
作为该多孔质体,使用形成有将所述阳极与所述固体电解质膜之间连通的多个孔隙的多孔质体,
在向所述多个孔隙供给包含所述金属离子的溶液的状态下,对所述阳极与所述基材之间施加所述电压,由此进行所述金属皮膜的成膜。
7. 根据权利要求6所述的金属皮膜的成膜方法,其特征在于,所述多孔质体由树脂材料构成。
8. 根据权利要求6或7所述的金属皮膜的成膜方法,其特征在于,一边将所述阳极经由所述多孔质体朝向所述固体电解质膜弹性地施力,一边进行所述金属皮膜的成膜。

9. 根据权利要求6或7所述的金属皮膜的成膜方法,其特征在于,一边使所述溶液在所述多孔质体内流动、并使在所述多孔质体内流动的所述溶液循环,一边进行所述金属皮膜的成膜。

10. 根据权利要求8所述的金属皮膜的成膜方法,其特征在于,一边使所述溶液在所述多孔质体内流动、并使在所述多孔质体内流动的所述溶液循环,一边进行所述金属皮膜的成膜。

金属皮膜的成膜装置及其成膜方法

技术领域

[0001] 本发明涉及在基材表面形成金属皮膜的成膜装置和成膜方法,特别是涉及能够通过阳极与基材之间施加电压来很好地形成金属皮膜的金属皮膜的成膜装置和成膜方法。

背景技术

[0002] 一直以来,有时在基材的表面使金属离子析出而形成金属皮膜。例如,作为这样的金属皮膜的成膜技术,曾提出通过无电解镀敷处理等镀敷处理形成金属皮膜、或采用溅射等PVD法形成金属皮膜的成膜技术。

[0003] 但是,在进行了无电解镀敷处理等镀敷处理的情况下,需要镀敷处理后的水洗,需要处理水洗产生的废液。另外,在采用溅射等PVD法在基材表面进行了成膜的情况下,由于被覆的金属皮膜产生内部应力,因此在将膜厚增厚方面存在限制,特别是在溅射的情况下,有时只能通过高真空化来进行成膜。

[0004] 鉴于这样的问题,例如曾提出一种具备阳极、配置于阳极与基材(阴极)之间的固体电解质膜、和对阳极与阴极(基材)之间施加电压的电源部的金属皮膜的成膜装置(例如参照专利文献1)。

[0005] 在此,专利文献1涉及的成膜装置中,阳极由可透过包含金属离子的溶液(金属溶液)、且向固体电解质膜供给金属离子的多孔质体构成。作为阳极的多孔质体,是在相对于金属溶液具有不溶性的多孔质的基材上被覆有由与金属皮膜相同的金属构成的金属镀膜的多孔质体。

[0006] 而且,在和与基材相反侧的阳极相对的位置,隔着金属溶液配置有由与金属皮膜相同的金属构成的镀敷用阳极,在镀敷用阳极和阳极上连接有镀敷用电源部,所述镀敷用电源部用于使镀敷用阳极的金属经由金属溶液而在阳极的表面析出。

[0007] 根据该成膜装置,通过使固体电解质膜接触基材的表面,并利用电源部对多孔质阳极与阴极(基材)之间施加电压,阳极的金属镀膜溶解。溶解了的金属镀膜的金属离子,通过固体电解质膜而被还原并在基材的表面析出,能够在基材的表面形成金属皮膜。而且,即使金属镀膜的金属在成膜时消耗了,也能够通过利用镀敷用电源部施加电压来由镀敷用阳极的金属对消耗了的金属进行补给。

[0008] 在先技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开2014-185371号公报

发明内容

[0011] 专利文献1涉及的成膜装置,在成膜时,来自阳极的金属镀膜的金属离子被用于金属皮膜的成膜,因此能够以短时间于基材的表面形成金属皮膜。但是,在阳极的基材上形成的金属镀膜的膜厚度,由于被覆于多孔质的基材上,因此金属镀膜会在短时间内消失。因此,与此相应地,必须利用镀敷用阳极和镀敷用电源部来在阳极的基材上形成金属镀膜,必

须暂且中断金属皮膜的成膜。而且,必须以不堵塞阳极的孔隙的方式在基材上形成金属镀膜,从而难以管理其膜厚。

[0012] 另外,镀敷用阳极和镀敷用电源部用于在阳极的表面形成金属镀膜,不是直接地用于形成金属皮膜的。通过设置这样的构件和设备,成膜装置的装置构成变得更加复杂。

[0013] 本发明是鉴于这样的问题而完成的,其目的是提供能够利用单纯的装置构成来以短时间进行成膜、并且能够连续长期间形成金属皮膜的金属皮膜的成膜装置及其成膜方法。

[0014] 鉴于这样的问题,本发明涉及的金属皮膜的成膜装置,其特征在于,至少具备:阳极;固体电解质膜,其配置于所述阳极与成为阴极的基材之间;和对所述阳极与基材之间施加电压的电源部,通过在将所述固体电解质膜按压在所述基材上的状态下,对所述阳极与所述基材之间施加电压,将所述固体电解质膜的内部所含有的金属离子还原,从而在所述基材的表面形成金属皮膜,所述阳极是由与所述金属皮膜的金属相同的金属构成的非多孔质的阳极,在所述阳极与所述固体电解质膜之间,以与所述阳极和所述固体电解质膜接触的方式配置有多孔质体,在该多孔质体中形成有将所述阳极与所述固体电解质膜之间连通、并被供给包含所述金属离子的溶液的多个孔隙。

[0015] 根据本发明,在向多孔质体的多个孔隙供给了包含所述金属离子的溶液(以下称为金属溶液)的状态下,利用电源部对阳极与基材之间施加了电压时,非多孔质的阳极的金属成为金属离子而向金属溶液中溶出(洗脱)。金属溶液中的金属离子经由多孔质体的孔隙而被供给到固体电解质膜。

[0016] 被供给到固体电解质膜的金离子,向与固体电解质膜接触的基材的表面移动,在基材的表面被还原,由来自于金属离子的金属在基材的表面析出。由此,能够在基材的表面形成金属皮膜。在此,在成膜时将固体电解质膜向基材按压时,多孔质体作为固体电解质膜的支持构件发挥作用,因此能够将固体电解质膜均匀地按压在基材上。

[0017] 这样,在本发明中,在施加了电压时,非多孔质的阳极的金属向金属溶液中溶出,能够从金属溶液向固体电解质膜始终供给金属离子。因此,如果使用本发明涉及的成膜装置,则与仅以金属溶液中的金属离子为成膜原料、使用不溶性的阳极形成金属皮膜的情况相比,能够以短时间形成金属皮膜。

[0018] 而且,如以往那样被覆了由与金属皮膜相同的金属构成的金属镀膜的多孔质的阳极,由于在金属皮膜成膜时,金属镀膜溶解并立即消失,因此为了连续长期间使用,需要对阳极被覆金属镀膜的装置构成。但是,在本发明中,由于使用非多孔质的阳极,因此非多孔质的阳极与被覆有金属镀膜的多孔质的阳极相比难以消耗。由此,能够利用简单的装置构成,将成膜装置连续长期地用于金属皮膜的形成。

[0019] 本发明中所说的“被供给包含金属离子的溶液(金属溶液)的多个孔隙”是指至少在成膜时被供给(填充)金属溶液的状态的孔隙。因此,例如可以在成膜前向多孔质体的孔隙供给金属溶液,也可以在成膜前向多孔质体的孔隙供给能溶解金属的溶剂,并使阳极的金属向溶剂中溶出,在成膜装置内生成金属溶液。另外,本发明中所说的“非多孔质的阳极”是指不具有包含金属的溶液能浸渗的孔的阳极。

[0020] 在此,多孔质体只要是具有将阳极与固体电解质膜之间连通、并被供给金属溶液的多个孔隙的多孔质体,其材质就不特别限定。但是,作为更优选的方式,所述多孔质体由

树脂材料构成。

[0021] 树脂材料比金属材料柔软,因此由树脂材料构成的多孔质体,与由金属材料构成的多孔质体相比,容易压缩变形。由此,在成膜时,在将固体电解质膜向基材按压时,能够以跟随(仿效)基材的表面的方式使固体电解质膜变形。这样的结果,在成膜时,能够将固体电解质膜均匀地按压在基材的表面上,因此能够形成均匀膜厚的金属皮膜。

[0022] 作为进一步优选的方式,在所述成膜装置中,在所述阳极上配置有施力构件,所述施力构件将所述阳极经由所述多孔质体朝向所述固体电解质膜弹性地施力。根据该方式,施力构件对阳极弹性地施力,因此即使因成膜而消耗了阳极,也能够维持阳极与多孔质体的接触状态、以及多孔质体与固体电解质膜的接触状态。其结果,即使连续长期间形成金属皮膜,也能够将固体电解质膜均匀地按压在基材的表面上。

[0023] 作为进一步优选的方式,所述成膜装置被构成为所述溶液(金属溶液)能够在所述多孔质体内流动,具备使在所述多孔质体内流动的所述溶液(金属溶液)循环的循环机构。

[0024] 根据该方式,能够使金属溶液在多孔质体的内部循环流动。在此,由于阳极的表面之中面对多孔质体的孔隙的部分相对于金属溶液露出,因此金属溶液也在该露出了的部分循环流动。由此,能够抑制以阳极的溶出为起因的金属溶液的金属离子的浓度不均、并使金属溶液中所含的金属离子的浓度更加均匀,能够形成均质的金属皮膜。

[0025] 另一方面,由于固体电解质膜的表面之中面对多孔质体的孔隙的部分也相对于金属溶液露出,因此金属溶液也在该露出了的部分循环流动。其结果,能够向固体电解质膜稳定补给金属溶液中的金属离子和溶剂。特别是通过向固体电解质膜稳定供给溶液中的溶剂,能够防止固体电解质膜内的金属离子的移动被阻碍。

[0026] 在本申请中也公开了金属皮膜的成膜方法。本发明涉及的金属皮膜的成膜方法,其特征在于,通过在阳极与成为阴极的基材之间配置固体电解质膜,将所述固体电解质膜按压在所述基材上,并且对所述阳极与所述基材之间施加电压,将所述固体电解质膜的内部所含有的金属离子还原,从而在所述基材的表面形成金属皮膜,作为所述阳极,使用由与所述金属皮膜的金属相同的金属构成的非多孔质的阳极,在所述阳极与所述固体电解质膜之间,以与所述阳极和所述固体电解质膜接触的方式配置多孔质体,作为该多孔质体,使用形成有将所述阳极与所述固体电解质膜之间连通的多个孔隙的多孔质体,在向所述多个孔隙供给包含所述金属离子的溶液的状态下,对所述阳极与所述基材之间施加所述电压,由此进行所述金属皮膜的成膜。

[0027] 根据本发明,在向多个孔隙供给了金属溶液的状态下,对阳极与基材之间施加了电压时,非多孔质的阳极的金属成为金属离子而向金属溶液中溶出。金属溶液中的金属离子经由多孔质体的孔隙而被供给到固体电解质膜。被供给到固体电解质膜的金离子,向与固体电解质膜接触的基材的表面移动,在基材的表面被还原,由来自于金属离子的金属在基材的表面析出。由此,能够在基材的表面形成金属皮膜。在此,在成膜时将固体电解质膜向基材按压时,多孔质体作为固体电解质膜的支持构件发挥作用,因此能够将固体电解质膜均匀地按压在基材上。

[0028] 这样,在本发明中,在施加电压时,非多孔质的阳极的金属向金属溶液中溶出,从金属溶液向固体电解质膜始终供给金属离子,因此如上述那样,能够以短时间形成金属皮膜。另外,如上述那样,在本发明中,由于使用非多孔质的阳极,因此非多孔质的阳极与多孔

质的阳极相比难以消耗,能够利用更简单的装置构成、连续长期间地形成金属皮膜。

[0029] 作为更优选的方式,所述多孔质体由树脂材料构成。如上述那样,由树脂材料构成的多孔质体,与由金属材料构成的多孔质体相比容易压缩变形,因此在成膜时,能够将固体电解质膜更加均匀地按压在基材的表面上。由此,能够形成均匀膜厚的金属皮膜。

[0030] 作为进一步优选的方式,一边将所述阳极经由所述多孔质体朝向所述固体电解质膜弹性地施力,一边进行所述金属皮膜的成膜。根据该方式,在成膜时,将阳极朝向固体电解质膜弹性地施力,因此如上述那样,不管由成膜导致的阳极的消耗如何,都能够在成膜时将固体电解质膜均匀地按压在基材的表面上。

[0031] 作为进一步优选的方式,一边使所述溶液在所述多孔质体内流动、并使在所述多孔质体内流动的所述溶液循环,一边进行所述金属皮膜的成膜。

[0032] 根据该方式,如上述那样,能够抑制以阳极的溶出为起因的金属溶液的金属离子的浓度不均、并使金属溶液中所含的金属离子的浓度更加均匀,能够形成均质的金属皮膜。另一方面,能够向固体电解质膜稳定补给金属溶液中的金属离子和溶剂。

[0033] 根据本发明,能够以短时间形成金属皮膜,并且能够连续长期间地形成金属皮膜。

附图说明

[0034] 图1是本发明的第1实施方式涉及的金属皮膜的成膜装置的示意性分解概念图。

[0035] 图2是用于说明采用图1所示的金属皮膜的成膜装置的成膜方法的图,(a)是用于说明成膜装置的成膜前的状态的示意性截面图,(b)是用于说明成膜装置的成膜时的状态的示意性截面图。

[0036] 图3是本发明的第2实施方式涉及的金属皮膜的成膜装置的示意性分解概念图。

[0037] 图4是图3所示的成膜装置的示意性截面图。

[0038] 图5是用于说明图4所示的成膜装置的成膜时的状态的示意性截面图。

[0039] 图6(a)是用于说明第3实施方式涉及的金属皮膜的成膜装置的图,(b)是用于说明成膜装置的成膜时的状态的示意性截面图,(c)是用于说明从(b)的状态开始进一步使用了成膜装置后的状态的示意性截面图。

[0040] 图7是表示使用了实施例以及比较例1、2涉及的成膜装置时的金属皮膜的成膜速度的结果的图。

[0041] 附图标记说明

[0042] 1A、1B、1C:成膜装置,11:阳极,13:固体电解质膜,14:多孔质体,15:外壳,16:电源部,18:加压部,21:循环机构,30:流路,41:弹簧材料(施力构件),B:树脂基材,L:金属溶液,F:金属皮膜。

具体实施方式

[0043] 以下,对于本发明的3个实施方式涉及的能够很好地实施金属皮膜的成膜方法的成膜装置进行说明。

[0044] (第1实施方式)

[0045] 1-1.关于成膜装置1A

[0046] 图1是本发明的第1实施方式涉及的金属皮膜的成膜装置1A的示意性分解概念图。

如图1所示,本发明涉及的成膜装置1A,是通过将金属离子还原而使金属析出,在基材B的表面Ba形成由析出的金属构成的金属皮膜F的装置。

[0047] 基材B,只要是要成膜的表面作为阴极(即具有导电性的表面)发挥作用的基材,就不特别限定,可以由铝、铁等金属材料构成,也可以是在树脂、陶瓷等的表面被覆有铜、镍、银或铁等的金属层。

[0048] 成膜装置1A具备:金属制的阳极11;配置于阳极11与基材B(阴极)之间的固体电解质膜13;和对阳极11与基材B之间施加电压的电源部16。

[0049] 在本实施方式中,设置有载置基材B的金属制的载置台40,电源部16的负极与载置台40连接,电源部16的正极与阳极11连接。再者,在此,载置台40与基材B的要进行成膜的表面Ba导通。由此,能够使基材B的表面Ba作为阴极发挥作用。再者,只要能够将基材B的表面Ba与电源部16的负极导通,就可以省略载置台40,也可以代替载置台40而设为非导电性的载置台。

[0050] 进而,在本实施方式中,成膜装置1A具备多孔质体14。多孔质体14以与阳极11和固体电解质膜13接触的方式配置于阳极11与固体电解质膜13之间。

[0051] 更具体而言,在本实施方式中,成膜装置1A具备外壳15,在外壳15的下方形成有收纳阳极11和多孔质体14的收纳凹部15a。以在收纳凹部15a中收纳了阳极11和多孔质体14的状态下将收纳凹部15a封堵的方式在外壳15的底面安装有固体电解质膜13。

[0052] 在此,阳极11能够相对于收纳凹部15a朝向多孔质体14侧移动。由此,即使阳极11在成膜时消耗,也能够利用阳极11的自重使阳极11移动,维持阳极11和多孔质体14的接触状态。

[0053] 在本实施方式中,为了多孔质体14如后述那样在利用固体电解质膜13按压基材B时作为支持固体电解质膜13的支持构件发挥作用,多孔质体14被固定在外壳15。但是,在利用固体电解质膜13按压基材B时,只要是能够通过阳极11和多孔质体14的自重、后述的施力构件,利用多孔质体14经由固体电解质膜13均匀地按压基材B,则多孔质体14也可以与阳极11同样地能够相对于收纳凹部15a进行移动。

[0054] 进而,在外壳15中形成有将包含金属离子的溶液(金属溶液)L向多孔质体14供给的供给孔15b、和将该溶液L从多孔质体14排出的排出孔15c,供给孔15b和排出孔15c与收纳凹部15a连通。在供给孔15b和排出孔15c中以在成膜时金属溶液L不会从供给孔15b和排出孔15c流出的方式设有密封材料(未图示)。

[0055] 在本实施方式中,成膜装置1A在外壳15的上部具备加压部18。加压部18可以列举液压式或气压式的压缸(cylinder)等,是将固体电解质膜13向基材B的表面Ba按压的设备。由此,能够一边利用固体电解质膜13按压基材B的表面Ba一边形成金属皮膜。

[0056] 阳极11是由与金属皮膜的金属相同的金属构成的非多孔质(例如无孔质)的阳极,是块状或平板状的阳极。在多孔质体14中形成有将阳极11与固体电解质膜13之间连通、并被供给金属溶液L的多个孔隙。在本实施方式中,多孔质体14是具有各向同性的材料,是以金属溶液L能从任意的方向透过的方式形成有多个孔隙的多孔质体。

[0057] 由此,从供给孔15b导入了的金属溶液L向多孔质体14浸渗,金属溶液L被供给到多孔质体14的孔隙,其被填充到所有的孔隙中。另外,在成膜后,通过进一步向多孔质体14供给金属溶液L,能够将使用过的金属溶液L从多孔质体14、从排出孔15c排出,并向多孔质体

14供给新的金属溶液L。

[0058] 在此,多个孔隙将阳极11与固体电解质膜13之间连通,因此被供给到多孔质体14的金属溶液L,与阳极11和固体电解质膜13这两者接触。由此,通过对阳极11与基材B之间施加电压,阳极11溶解,构成阳极11的金属成为金属离子而向金属溶液L中溶出。另一方面,向固体电解质膜13供给金属溶液L中所含的金属离子。

[0059] 在此,作为多孔质体14,只要是(1)相对于金属溶液L具有耐腐蚀性、(2)能够使金属溶液L透过、(3)能够利用加压部18将固体电解质膜13向基材B加压(成为固体电解质膜13的支持构件)的多孔质体,就并不特别限定。

[0060] 多孔质体14的材料可举出金属、树脂、陶瓷等。多孔质体14为金属制的情况下,优选例如铂、氧化铱等耐腐蚀性高的泡沫金属、或对钛等耐腐蚀性高的泡沫金属被覆了铂、氧化铱等的材料。

[0061] 在多孔质体14为树脂的情况下,可举出聚四氟乙烯(PTFE)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等的泡沫树脂。在使用泡沫材料的情况下,优选气孔率为50~95体积%、孔径为1~600 μm 左右、厚度为0.1~50mm左右的泡沫材料。

[0062] 固体电解质膜13,只要是通过使其接触上述的金属溶液L而在内部浸渗有(含有)金属离子,在施加了电压时在基材B的表面Ba上金属离子被还原、能够析出由来自于金属离子的金属,就并不特别限定。作为固体电解质膜的材质,可举出例如デュポン公司制的Nafion(注册商标)等的氟系树脂、烃系树脂、聚酰胺酸树脂、旭硝子公司制的セレミオン(CMV、CMD、CMF系列)等的具有离子交换功能的树脂。

[0063] 另外,金属溶液L是以离子的状态含有应该如上述那样形成的金属皮膜的金属的液体(电解液),作为该金属,可举出铜、镍、银、铁,金属溶液L是将这些金属用硝酸、磷酸、琥珀酸、硫酸、或焦磷酸等酸溶解(离子化)而成的水溶液。例如,在金属为镍的情况下,金属溶液L可举出例如硝酸镍、磷酸镍、琥珀酸镍、硫酸镍或焦磷酸镍等的水溶液。

[0064] 1-2.关于使用了成膜装置1A的成膜方法

[0065] 以下,对使用了本实施方式涉及的成膜装置1A的成膜方法进行说明。图2是用于说明采用图1所示的金属皮膜的成膜装置1A的成膜方法的图,(a)是用于说明成膜装置1A的成膜前的状态的示意性截面图,(b)是用于说明成膜装置1A的成膜时的状态的示意性截面图。

[0066] 首先,从供给孔15b导入金属溶液L,使金属溶液L向多孔质体14浸渗。浸渗后,使得金属溶液不从供给孔15b和排出孔15c泄漏的方式用密封材料将供给孔15b和排出孔15c封堵(未图示)。在此,虽然使用了金属溶液L,但例如也可以导入能溶解阳极11的金属的溶剂(例如包含硝酸、硫酸等上述的酸的酸性水溶液),在成膜装置1A内生成金属溶液L。

[0067] 接着,如图2(a)所示,以与固体电解质膜13相对的方式将基材B配置于载置台40上。接着,如图2(b)所示,利用加压部18,使外壳15朝向载置台40下降,使固体电解质膜13接触基材B的表面Ba,进而利用固体电解质膜13按压基材B的表面Ba。

[0068] 此时,在将固体电解质膜13向基材B按压时,多孔质体14作为固体电解质膜13的支持构件发挥作用,因此能够将固体电解质膜13均匀地按压在基材B上。在多孔质体14由树脂材料构成的情况下,由树脂材料构成的多孔质体与由金属材料构成的多孔质体相比,容易压缩变形。由此,能够使固体电解质膜13跟随基材B的表面Ba、利用固体电解质膜13更均匀地按压基材B。其结果,能够在基材B的表面Ba形成均匀膜厚的金属皮膜F。

[0069] 在维持该按压状态,并且向多孔质体14的孔隙供给了金属溶液L的状态下,利用电源部16对阳极11与成为阴极的基材B之间施加电压。由此,非多孔质的阳极11的金属成为金属离子而向金属溶液L中溶出。该金属离子经由多孔质体14的孔隙而被供给到固体电解质膜13。

[0070] 被供给到固体电解质膜13的金属离子,进而向与固体电解质膜13接触的基材B的表面移动,在作为阴极的基材B的表面Ba将金属离子还原,在基材B的表面Ba析出由来自于金属离子的金属。由此,能够在基材B的表面Ba形成金属皮膜F。

[0071] 这样,通过施加电压,能够使非多孔质的阳极11的金属向金属溶液L中溶出、并由金属溶液L向固体电解质膜13始终供给金属离子。因此,与仅以金属溶液L的金属离子为成膜原料、使用不溶性的阳极形成金属皮膜的情况相比,能够以短时间形成金属皮膜F。

[0072] 而且,如以往那样(如专利文献1的技术那样)被覆了由与金属皮膜相同的金属构成的金属镀膜的多孔质的阳极,在金属皮膜成膜时,金属镀膜溶解并立即消耗。因此,需要对多孔质的阳极被覆金属镀膜的装置构成。但是,在本实施方式中,通过将多孔质体14与阳极分开设置,能够使非多孔质的阳极11溶解而进行成膜。

[0073] 由此,非多孔质的阳极11与多孔质阳极相比,成为金属离子的供给源的金属的密度高,因此即使连续长期地进行成膜,阳极11也难以消耗。这样,本实施方式涉及的成膜装置1A,能够利用比以往简单的装置构成来连续长期地用于金属皮膜F的形成。

[0074] (第2实施方式)

[0075] 2-1.关于成膜装置1B

[0076] 图3是本发明的第2实施方式涉及的金属皮膜的成膜装置1B的示意性分解概念图。图4是图3所示的成膜装置1B的示意性截面图。第2实施方式与第1实施方式不同的点是:在成膜装置1B内,形成金属溶液L流动的流路30,并使在流路30中流动的金属溶液L循环。因此,与第1实施方式共同的要素附带相同的标记,省略详细的说明。

[0077] 如图3和图4所示,第2实施方式涉及的成膜装置1B,形成有流路30,使得金属溶液L能够在多孔质体14内流动。具体而言,在外壳15中,作为流路30的一部分,形成有将金属溶液L向外壳15的内部供给的供给流路30a、和将被供给到外壳15的内部的金属溶液L向外部排出的排出流路30b。

[0078] 供给流路30a与在收纳凹部15a的一侧的内壁与阳极11之间形成的上游侧间隙30c连通。上游侧间隙30c构成金属溶液L朝向多孔质体14流动的流路30的一部分。在上游侧间隙30c中流动的金属溶液L,被导向阳极11与固体电解质膜13之间的所配置的多孔质体14。

[0079] 多孔质体14,与第1实施方式同样地,在与阳极11和固体电解质膜13接触的状态下配置于它们之间。在本实施方式中,在阳极11与固体电解质膜13之间形成的空间30d,成为金属溶液L流动的流路30的一部分,多孔质体14配置在该流路30中。

[0080] 因此,被导到多孔质体14的金属溶液L,一边与阳极11和固体电解质膜13接触,一边通过多孔质体14的内部(具体而言为多孔质体14的多个孔隙)而流动。在多孔质体14的内部流动的金属溶液L,流过在收纳凹部15a的另一侧的内壁与阳极11之间形成的下游侧间隙30e,从排出流路30b排出。再者,在本实施方式中,在图4的与纸面垂直的方向上,阳极11可移动地接触收纳凹部15a的内壁,使得金属溶液L不能在阳极11与收纳凹部15a的内壁之间流动。

[0081] 供给流路30a和排出流路30b经由配管而与循环机构21连接。循环机构21具备将金属溶液L向供给流路30a压送的压送泵22、和将从排出流路30b排出的金属溶液L回收的回收槽23。压送泵22与回收槽23连接,由回收槽23回收了的金属溶液L向供给流路30a压送。这样,能够使在多孔质体14内流动的金属溶液L循环。

[0082] 2-2.关于使用了成膜装置1B的成膜方法

[0083] 以下,对使用了本实施方式涉及的成膜装置1B的成膜方法进行说明。图5是用于说明图4所示的成膜装置1B的成膜时的状态的示意性截面图。

[0084] 首先,如上述的图3、4所示,以与固体电解质膜13相对的方式将基材B配置于载置台40。接着,如图5所示,利用加压部18,使外壳15朝向载置台40下降,使固体电解质膜13接触基材B的表面Ba,进而利用固体电解质膜13按压基材B的表面Ba。

[0085] 维持该按压状态,利用压送泵22,将收纳于回收槽23中的金属溶液L向供给流路30a压送,使金属溶液L在流路30中流动。由此,能够使金属溶液L在配置于阳极11与固体电解质膜13之间的多孔质体14内流动、并使在它们之间(即流路30)流动的金属溶液L循环。一边这样地使金属溶液L循环,一边利用电源部16对阳极11与基材B之间施加电压。由此,在基材B的表面Ba形成金属皮膜F。

[0086] 根据本实施方式,除了由第1实施方式的成膜装置1A带来的效果以外,还可期待以下的效果。在本实施方式中,以金属溶液L能在多孔质体14内流动的方式形成流路30,并利用循环机构21使在该流路30中流动的金属溶液L循环。由此,能够使金属溶液L在配置于流路30内的多孔质体14的内部循环流动。

[0087] 在此,阳极11的表面之中面对多孔质体14的孔隙的部分,相对于金属溶液L露出,因此该露出了的部分成为形成流路30的壁面的一部分。金属溶液L也在该壁面循环流动。由此,能够抑制以成膜时的阳极11的溶出为起因的金属溶液L的金属离子的浓度不均、并使金属溶液L中所含的金属离子的浓度更加均匀,能够形成均质的金属皮膜F。

[0088] 另一方面,固体电解质膜13的表面之中面对多孔质体14的孔隙的部分也相对于金属溶液L露出,因此该露出了的部分成为形成流路的壁面的一部分。金属溶液L也在该壁面循环流动。由此,能够向固体电解质膜13稳定补给金属溶液中的金属离子。特别是通过向固体电解质膜13稳定供给金属溶液中的水分,固体电解质膜13的含水率稳定,能够防止固体电解质膜13内的金属离子的移动被阻碍。

[0089] (第3实施方式)

[0090] 图6(a)是用于说明第3实施方式涉及的金属皮膜的成膜装置1C的图,(b)是用于说明成膜装置1C的成膜时的状态的示意性截面图,(c)是用于说明从(b)的状态开始进一步使用了成膜装置1C后的状态的示意性截面图。

[0091] 第3实施方式的成膜装置1C与第2实施方式不同的点是:设置了将阳极11向固体电解质膜13弹性地施力的结构。因此,与第2实施方式共同的要素附带相同的标记,省略详细的说明。

[0092] 如图6(a)所示,本实施方式涉及的成膜装置1C,具备将阳极11经由多孔质体14朝向固体电解质膜13弹性地施力的多个弹簧材料(施力构件)41。弹簧材料41以压缩变形了的状态配置于外壳15的收纳凹部15a中,经由压板42对阳极11施力。

[0093] 进而,以将弹簧材料41与金属溶液L流动的流路30隔离的方式,在压板42与收纳凹

部15a的内壁之间安装有密封材料43。密封材料43根据压板42与收纳凹部15a的内壁的间隔而成为伸缩自如的形状。

[0094] 在本实施方式中,由于弹簧材料41对阳极11弹性地施力,因此即使通过成膜,阳极11例如从图6(b)消耗成图6(c)的状态,也能够维持阳极11与多孔质体14的接触状态、以及多孔质体14与固体电解质膜13的接触状态。其结果,即使连续长期间形成金属皮膜F,也能够将固体电解质膜13均匀地按压在基材B的表面Ba。

[0095] 再者,在本实施方式中,作为施力构件,使用了弹簧材料41,但只要能够将阳极11经由多孔质体14朝向固体电解质膜13弹性地施力,则也可以是橡胶、泡沫树脂等弹性材料。

[0096] 进而,在本实施方式中,虽使用了弹簧材料41,但例如也可以在外壳15的上部设置螺栓等紧固构件以使得能够向多孔质体14侧移动阳极11。由此,能够相应于阳极11的消耗来拧紧紧固构件,使阳极11向多孔质体14侧移动,确保阳极11与多孔质体14的接触状态、以及多孔质体14与固体电解质膜13的接触状态。

[0097] 实施例

[0098] 通过以下的实施例来对本发明进行说明。

[0099] [实施例]

[0100] 使用上述的图4所示的第2实施方式涉及的成膜装置形成了金属皮膜。首先,准备玻璃板(50mm×50mm×厚度1mm),向其表面溅射金,制作出形成有金皮膜的基材。接着,作为金属溶液,准备了1.0mol/L的硫酸铜水溶液。作为阳极使用了非多孔质的溶解性阳极。作为溶解性阳极准备了无氧铜板(30mm×30mm×厚度1mm)。作为多孔质体,使用了气孔率为85%、孔径为50 μ m的泡沫钛板(30mm×30mm×厚度0.5mm(三菱マテリアル制))。作为固体电解质膜,使用了膜厚为183 μ m的电解质膜(デュポン公司制:Nation N117)。

[0101] 接着,使基材的金皮膜与电源部的负极导通,以15ml/分钟向阳极与固体电解质膜之间供给离子溶液,并以0.5MPa将固体电解质膜按压在基材的表面,并且对阳极与基材之间施加电压,在基材的金皮膜的表面形成了铜皮膜。

[0102] 在此,将电流密度提高到铜皮膜不会发生膜不良的界限电流密度(limit current density),以使得所形成的铜皮膜取得10 μ m的目标膜厚,测定了形成铜皮膜的成膜时间。测定成膜前后的基材的质量,由其质量差算出铜皮膜的质量,并算出了铜皮膜的膜厚。由铜皮膜的膜厚和成膜时间算出了铜皮膜的成膜速度。将该结果示于表1和图7。

[0103] [比较例1]

[0104] 与实施例同样地形成了铜皮膜。与实施例不同的点是:不使用多孔质体,并且,使用多孔质的不溶性阳极来代替非多孔质的溶解性阳极,从而形成了铜皮膜。具体而言,作为多孔质的不溶性阳极,准备了对30mm×30mm×厚度2.5mm的泡沫钛板被覆铂镀膜而成的阳极。使该多孔质的不溶性阳极接触固体电解质膜,在将固体电解质膜按压在基材上的状态下,在与实施例相同的条件下向阳极内供给硫酸铜水溶液,并对阳极与基材之间施加电压,形成了铜皮膜。与实施例同样地测定界限电流密度,算出了铜皮膜的成膜速度。将该结果示于表1和图7。

[0105] [比较例2]

[0106] 与实施例同样地形成了铜皮膜。与实施例不同的点是:不使用多孔质体,并且,使用多孔质的溶解性阳极来代替非多孔质的溶解性阳极,从而形成了铜皮膜。具体而言,作为

多孔质的溶解性阳极,准备了对30mm×30mm×厚度2.5mm的泡沫钛板被覆铜镀膜而成的阳极。使该多孔质的溶解性阳极接触固体电解质膜,在将固体电解质膜按压在基材上的状态下,在与实施例相同的条件下向阳极内供给硫酸铜水溶液,并对阳极与基材之间施加电压,形成了铜皮膜。与实施例同样地测定界限电流密度,算出了铜皮膜的成膜速度。将该结果示于表1和图7。

[0107] 表1

	实施例	比较例 1	比较例 2
[0108] 界限电流密度 (mA/cm ²)	26.67	3.33	26.67
成膜速度 (μm/分钟)	0.59	0.07	0.61

[0109] (结果)

[0110] 在使用了实施例的成膜装置的情况下,与比较例1相比,铜皮膜的成膜速度变大。这是由于在比较例1的情况下,形成铜皮膜的金属的供给源仅为硫酸铜水溶液的铜,与此相对,在实施例的情况下,其供给源除了硫酸铜水溶液的铜以外还包含阳极的铜。

[0111] 另外,在使用了比较例2的成膜装置的情况下,铜皮膜的成膜速度与实施例等同,但由于比较例2的阳极是对泡沫钛板被覆铜镀膜而成的溶解性阳极,因此如果铜镀膜消耗完,就不能再进行成膜。但是,实施例的阳极是非多孔质的溶解性阳极,因此能够长期地形成金属皮膜。

[0112] 以上,对本发明的实施方式进行了详细描述,但本发明并不限于上述的实施方式,能够在不脱离权利要求书中所记载的本发明的精神的范围内进行各种的设计变更。

[0113] 在第1实施方式涉及的成膜装置中,在成膜前向多孔质体间歇地供给了金属溶液,但也可以将供给孔、配置有多孔质体的空间、和排出孔作为金属溶液流动的流路,并在成膜中利用压送泵使金属溶液在该流路中连续流动。

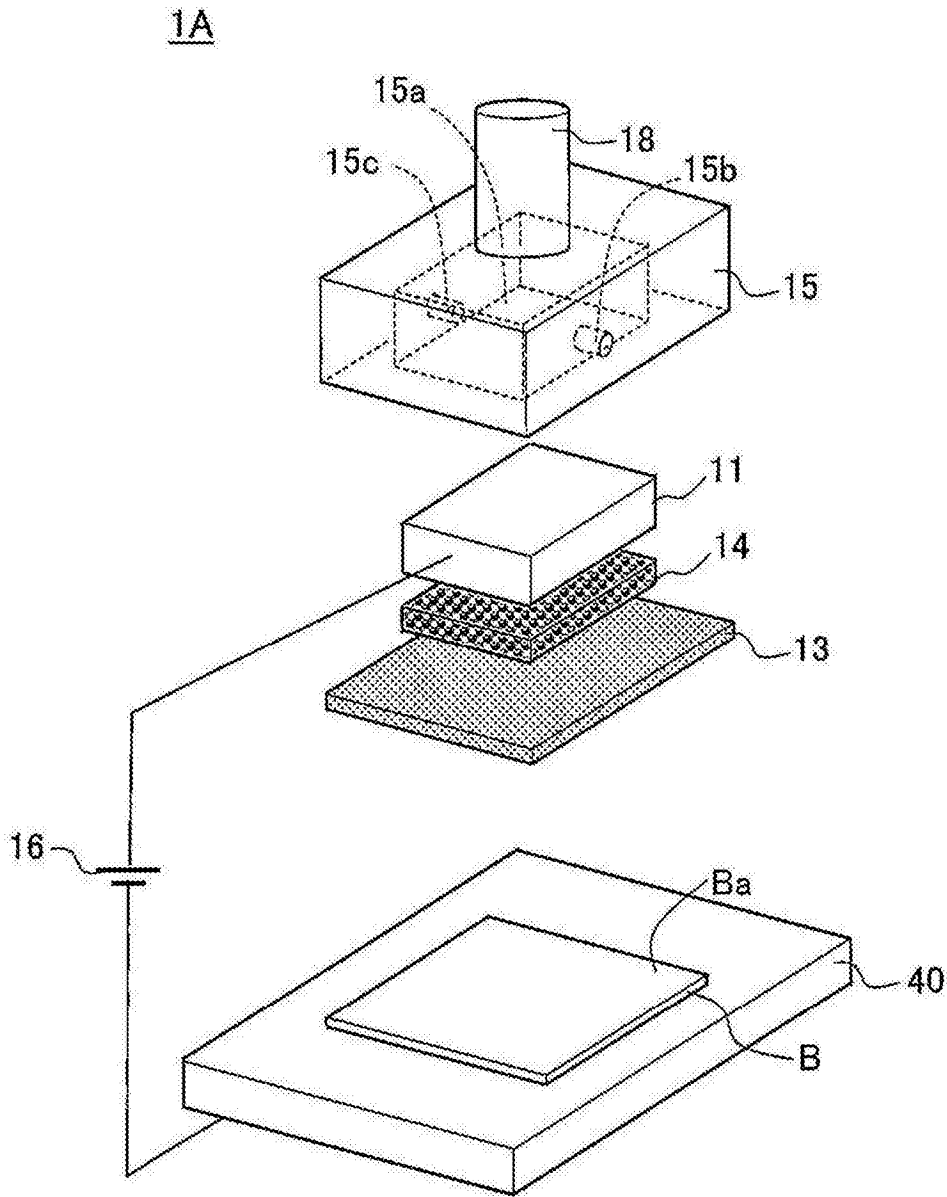


图1

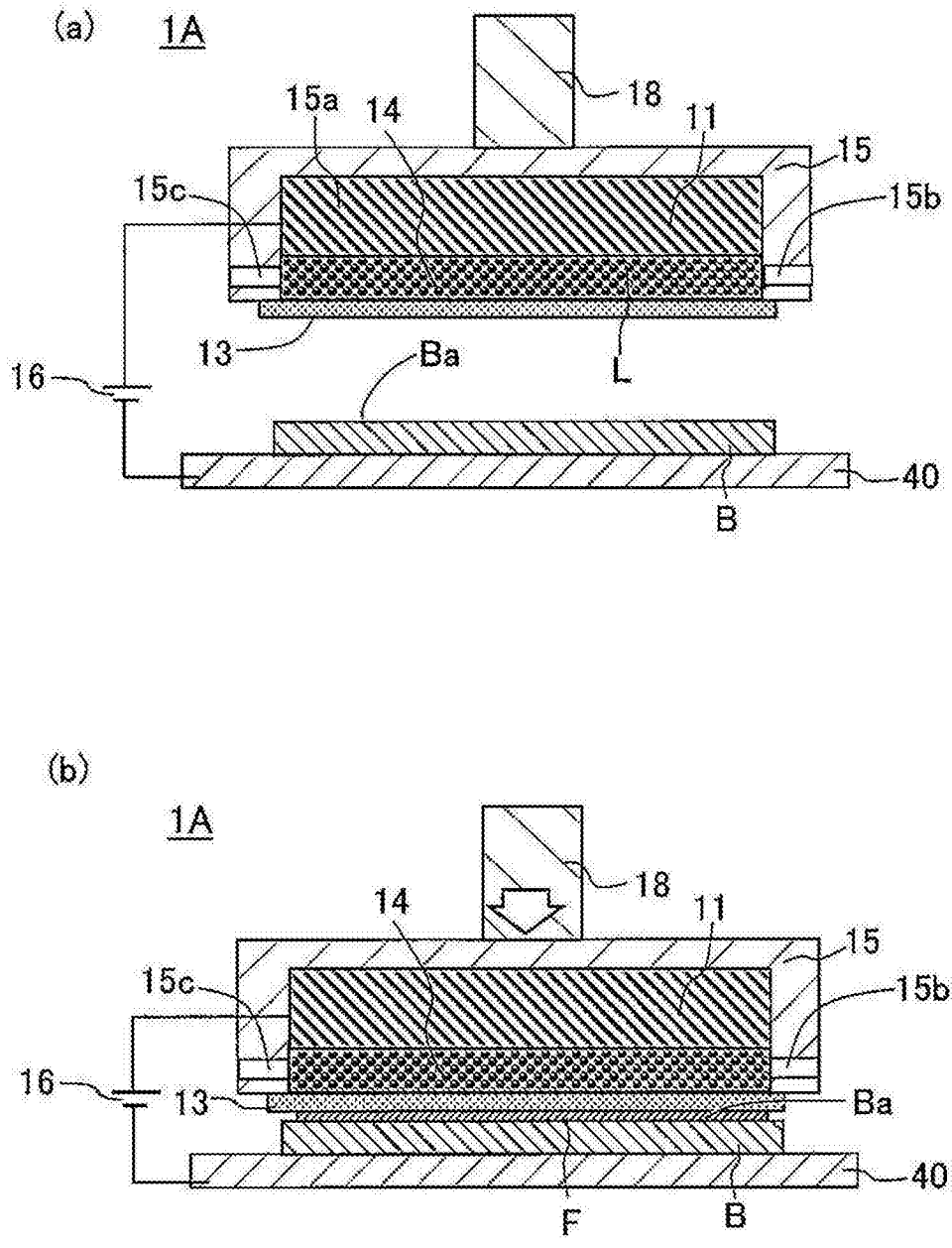


图2

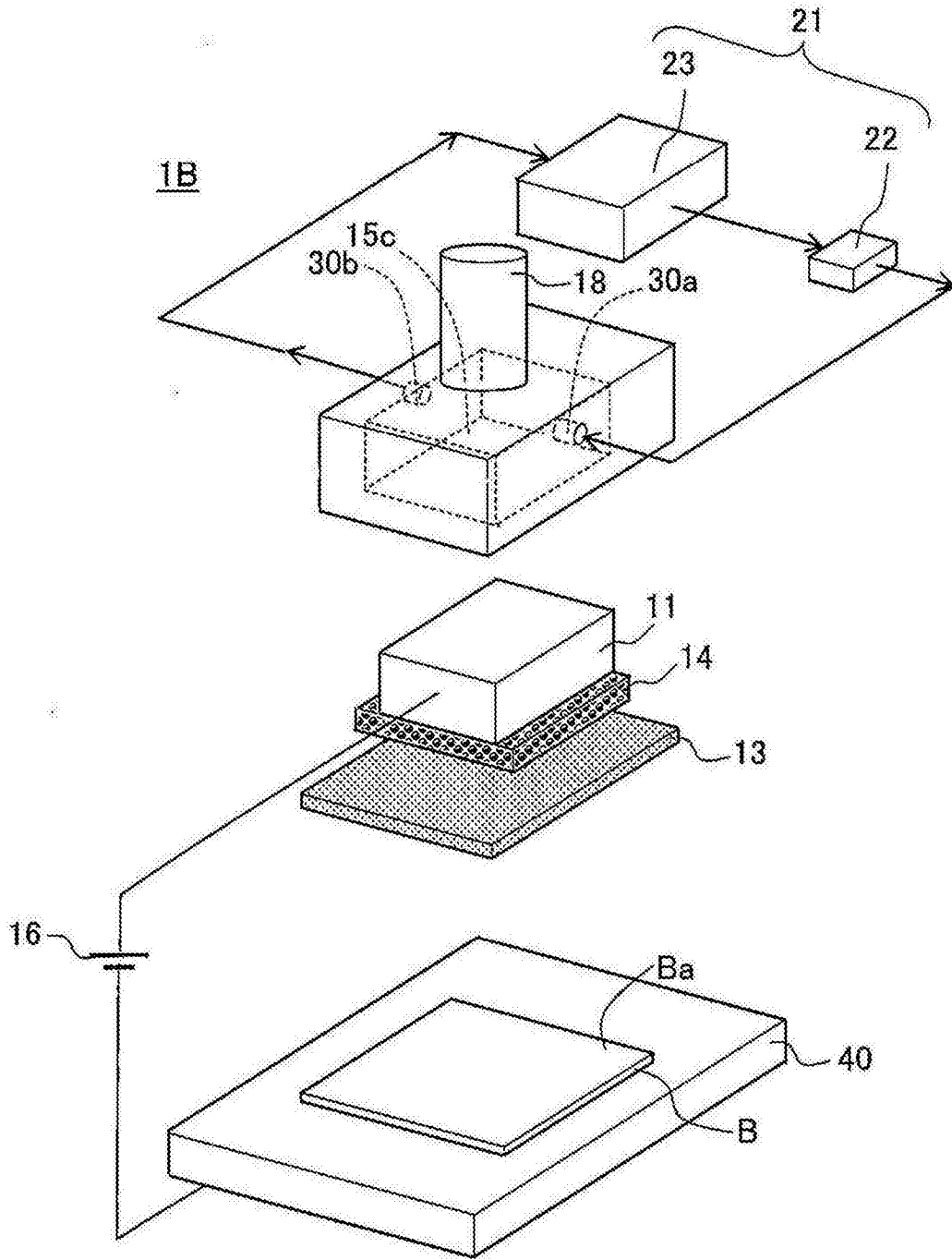


图3

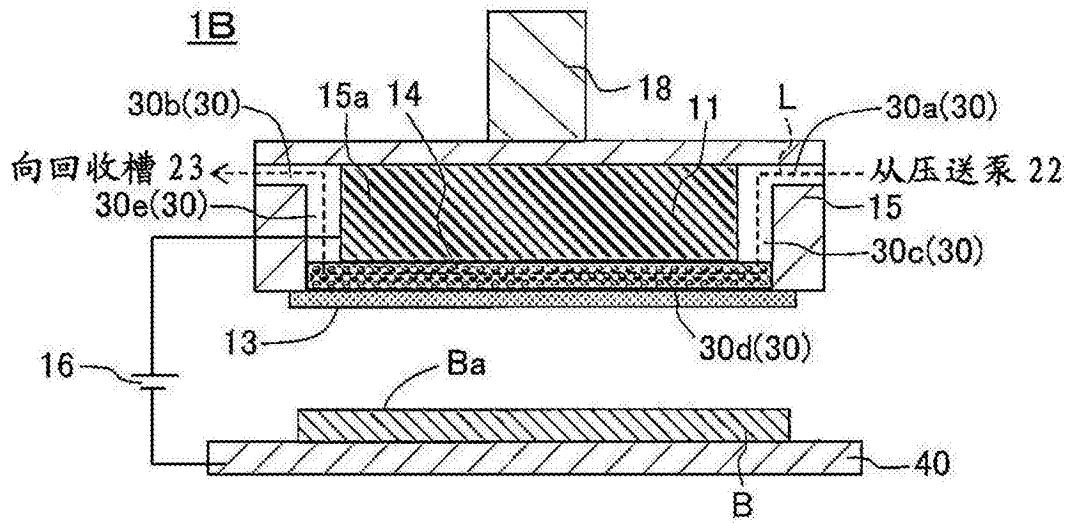


图4

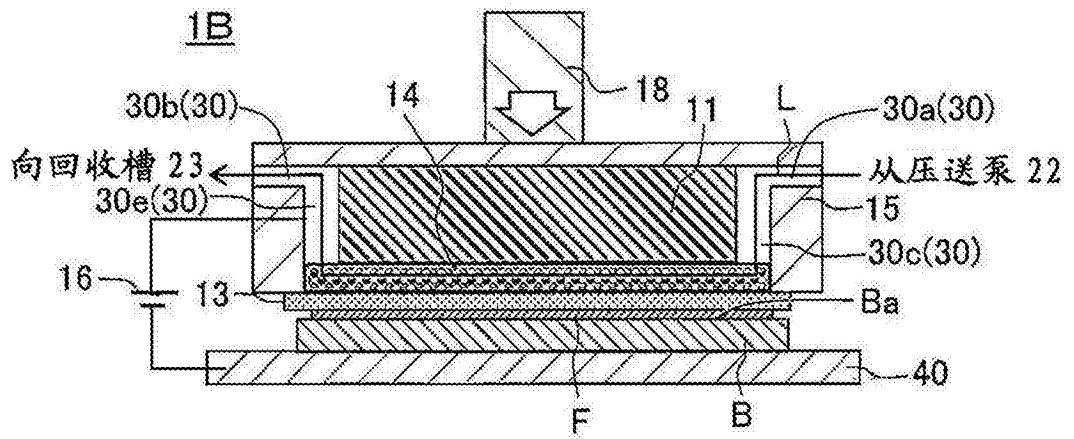


图5

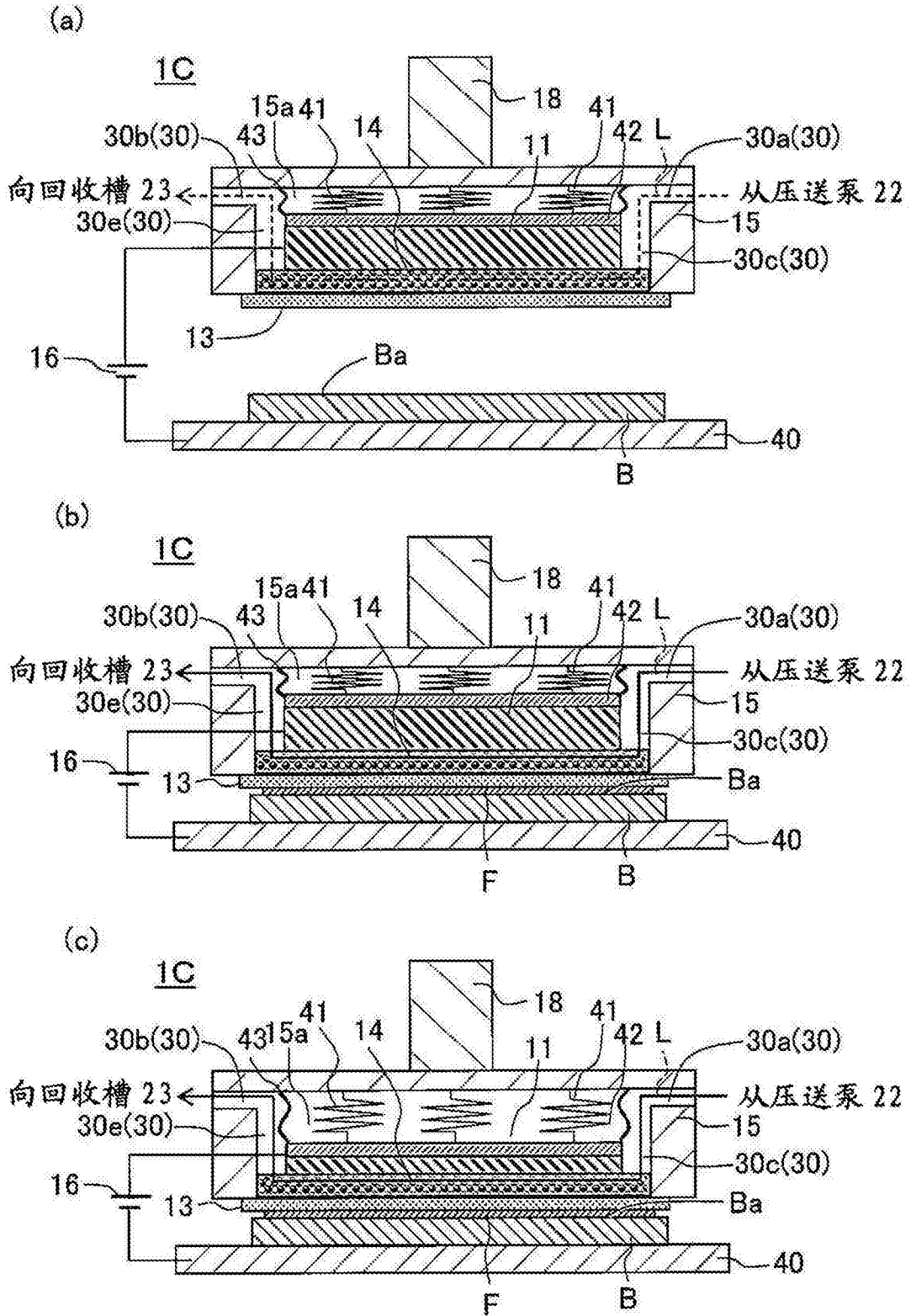


图6

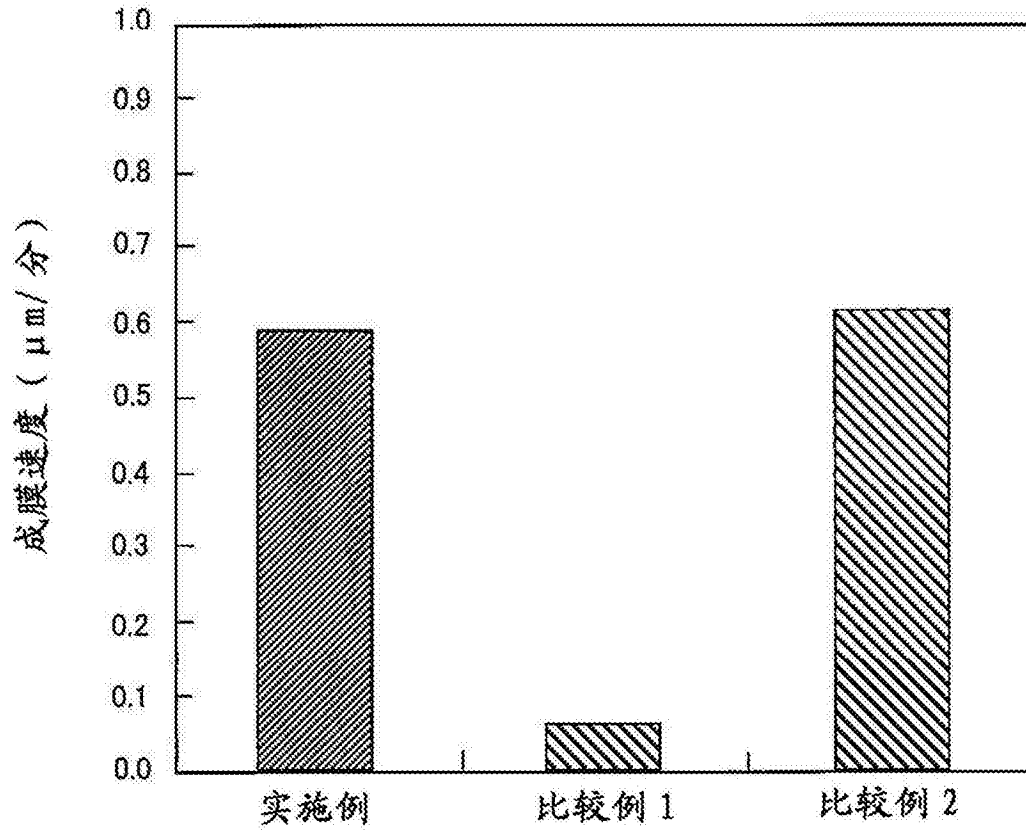


图7