

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6150822号  
(P6150822)

(45) 発行日 平成29年6月21日(2017.6.21)

(24) 登録日 平成29年6月2日(2017.6.2)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>C 2 3 C</b>	<b>18/31</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 3 C	18/31	Z
<b>C 2 3 C</b>	<b>18/20</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 3 C	18/20	Z

請求項の数 15 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2014-561461 (P2014-561461)	(73) 特許権者	300081877
(86) (22) 出願日	平成25年3月15日 (2013.3.15)		アトテック・ドイチュラント・ゲゼルシヤ
(65) 公表番号	特表2015-513617 (P2015-513617A)		フト・ミット・ベシユレンクテル・ハフツ
(43) 公表日	平成27年5月14日 (2015.5.14)		ング
(86) 国際出願番号	PCT/EP2013/055356		A t o t e c h D e u t s c h l a n d
(87) 国際公開番号	W02013/135862		G m b H
(87) 国際公開日	平成25年9月19日 (2013.9.19)		ドイツ連邦共和国 ベルリン・エラスムス
審査請求日	平成28年1月14日 (2016.1.14)		シュトラッセ 20
(31) 優先権主張番号	12159652.2		E r a s m u s s t r a s s e 2 0,
(32) 優先日	平成24年3月15日 (2012.3.15)		D - 1 0 5 5 3 B e r l i n , G e r
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100114890
			弁理士 アイゼル・フェリックス＝ライ
			ンハルト

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非導電性プラスチック表面の金属化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

物品の電気的非導電性プラスチック表面を金属化する方法であって、以下の工程段階：

- A) 前記物品をプラスチックケーシングされた治具に固定する工程、
  - B) 前記プラスチック表面を、過マンガン酸イオン源を含むエッチング液でエッチングする工程、
  - C) 前記プラスチック表面を金属コロイド溶液または金属化合物溶液で処理する工程、該金属は、元素周期表の第 I 族遷移金属および元素周期表の第 V I I I 族遷移金属から選択される、および
  - D) 前記プラスチック表面を金属化溶液で金属化する工程、
- を含む前記方法において、前記プラスチックケーシングされた治具が、ヨウ素酸イオンを含む溶液で処理されること、かつヨウ素酸イオンを含む溶液による前記プラスチックケーシングされた治具の処理が、工程 C) よりも前に実施されることを特徴とする前記方法。

【請求項 2】

ヨウ素酸イオンを含む溶液による前記プラスチックケーシングされた治具の処理が、工程段階 A) よりも前に行われる、または、工程段階 A) と B) との間に行われる、または工程段階 B) と C) との間に行われることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

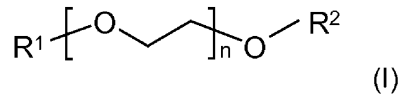
以下のさらなる工程段階：

A i ) 前記プラスチック表面を少なくとも1種のグリコール化合物を含む水溶液中で処理する工程  
が、工程段階A)とB)との間に実施されることを特徴とする、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

前記少なくとも1種のグリコール化合物が、一般式(I)

【化1】



10

[式中、

nは、1から4までの整数であり、

R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、-H、-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>、-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>、-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>、-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>、-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>、-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>、-CO-CH<sub>3</sub>、-CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>、-CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>、-CO-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>、-CO-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>、-CO-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>、-CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>である]

20

の化合物から選択されることを特徴とする、請求項3に記載の方法。

【請求項5】

前記プラスチック表面が、少なくとも1種の電気的非導電性プラスチックから製造されており、該少なくとも1種の電気的非導電性プラスチックが、アクリロニトリルブタジエンスチレンコポリマー、ポリアミド、ポリカーボネート、およびアクリロニトリルブタジエンスチレンコポリマーと少なくとも1種のさらなるポリマーとの混合物を含む群から選択されることを特徴とする、請求項1から4までのいずれか1項に記載の方法。

30

【請求項6】

以下のさらなる工程段階：

B i ) 前記エッチング液でエッチングされ、二酸化マンガンの析出したプラスチック表面を、二酸化マンガンのための還元剤を含む溶液中で処理する工程  
が、工程段階B)とC)との間に実施されることを特徴とする、請求項1から5までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】

前記二酸化マンガンのための還元剤が、硫酸ヒドロキシルアンモニウム、塩化ヒドロキシルアンモニウム、および過酸化水素を含む群から選択されることを特徴とする、請求項6に記載の方法。

40

【請求項8】

前記ヨウ素酸イオンが、金属ヨウ素酸塩の形であることを特徴とする、請求項1から7までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項9】

前記金属ヨウ素酸塩が、ヨウ素酸ナトリウム、ヨウ素酸カリウム、ヨウ素酸マグネシウム、ヨウ素酸カルシウム、およびこれらの水和物を含む群から選択されることを特徴とする、請求項8に記載の方法。

【請求項10】

前記金属ヨウ素酸塩の濃度が、5g/l~50g/lであることを特徴とする、請求項8または9に記載の方法。

50

## 【請求項 1 1】

前記ヨウ素酸イオンを含む溶液が、さらに無機酸を含んでいることを特徴とする、請求項 1 から 1 0 までのいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 1 2】

前記無機酸が、硫酸およびリン酸を含む群から選択されることを特徴とする、請求項 1 1 に記載の方法。

## 【請求項 1 3】

前記無機酸が、一塩基酸に対して  $0.02 \text{ mol/l} \sim 2.0 \text{ mol/l}$  の範囲の濃度であることを特徴とする、請求項 1 1 または 1 2 に記載の方法。

## 【請求項 1 4】

ヨウ素酸イオンを含む溶液による前記プラスチックケーシングされた治具の処理が、1 ~ 2 0 分間行われることを特徴とする、請求項 1 から 1 3 までのいずれか 1 項に記載の方法。

10

## 【請求項 1 5】

ヨウ素酸イオンを含む溶液による前記プラスチックケーシングされた治具の処理が、2 0 ~ 7 0 の温度で実施されることを特徴とする、請求項 1 から 1 4 までのいずれか 1 項に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、物品の電気的非導電性プラスチック表面の金属化方法に関する。前記方法の間、前記物品が固定される治具は、この治具の金属化を防ぐためにヨウ素酸イオンを含む溶液で処理される。このヨウ素酸を含む溶液による処理後、前記物品は、公知の方法によって金属化することができる。この過程で、前記治具は、金属がない状態である。

20

## 【0002】

電気的非導電性プラスチックから作られた物品は、無電解金属化方法によって金属化することができる。この方法では、前記物品は、まず洗浄およびエッチングされ、次に貴金属で処理されて、最終的に金属化される。前記エッチングは、一般的に、クロム硫酸により行われる。このエッチングは、前記物品の表面が後続の処理段階において個々の溶液で十分に湿潤されるように、かつ析出された金属が最終的に前記表面上で十分に強力な接着性を有するように、前記物品の表面に後続の金属化の影響を及ぼしやすくするものである。

30

## 【0003】

エッチングの場合、物品、例えば、アクリロニトリルブタジエンスチレンコポリマー (ABS コポリマー) から作られた物品の表面は、表面微小空洞 (surface micr ocaverns) を形成させるためにクロム硫酸を使用してエッチングされており、この空洞中に金属が析出し、続いてそこに強く付着する。このエッチング後、前記プラスチックは、無電解金属化のために貴金属を含む活性剤によって活性化され、その後、無電解金属化される。続いて、比較的厚い金属層を電解により設けることもできる。

## 【0004】

しかし、クロム硫酸系エッチング液は有毒であり、したがって、できる限り代替されるべきである。

40

## 【0005】

文献は、クロム硫酸系エッチング液を、過マンガン酸塩を含むエッチング液に代替する試みを記載している。

## 【0006】

電子回路のキャリアである回路基板を金属化するための、アルカリ媒体中の過マンガン酸塩の使用が、長年にわたって確立されてきた。酸化で生じる六価状態 (マンガン酸塩) は水溶性であり、アルカリ性条件下に十分な安定性を有しているため、三価クロムと似たようなマンガン酸塩は、電解酸化して、もとの酸化剤、この場合、過マンガン酸塩に戻す

50

ことができる。DE19611137A1の文献は、回路基板材料である別のプラスチックを金属化するための過マンガン酸塩の使用も記載している。ABSプラスチックを金属化する場合、アルカリ性の過マンガン酸塩溶液は、好ましくないことが判明した、それというのは、この方法では、金属層とプラスチック基材との間に確実に十分な接着強度を得ることが不可能であったからである。この接着強度は、「剥離試験」で測定される。接着強度の値は、少なくとも0.4N/mmである。

【0007】

EP1001052は、プラスチック亜鉛めっきにおける使用に好適とされる酸性の過マンガン酸塩溶液を開示している。EP1001052は、この前処理によって達成可能な接着強度について説明していない。内部実験は、接着強度が0.4N/mmの値を下回っていることを示している。さらに、EP1001052に記載された溶液は、不安定である。したがって、金属化の一定品質を達成することはできない。

10

【0008】

クロム硫酸の代替物として、WO2009/023628A2は、アルカリ金属過マンガン酸塩を含む強酸性溶液を提示している。この溶液は、リン酸40~85質量%中にアルカリ金属過マンガン酸塩約20g/lを含んでいる。前記溶液は、除去しにくいコロイド状のマンガ(V)種を形成する。WO2009/023628A2によれば、前記コロイドの影響は、短時間後でも適切な品質のコーティングがもはや不可能であることである。前記問題を解決するため、WO2009/023628A2は、アルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオンを含んでいないマンガ(VII)源の使用を提示している。しかし、前記マンガ(VII)源の作製は、費用がかかり、不都合である。

20

【0009】

その結果、有毒のクロム硫酸が、プラスチックのエッチング処理に使用され続けている。

【0010】

プラスチック表面の金属化を工業規模に適用する場合、前記物品は、通常、治具に固定される。この治具は、個々の工程段階および1つまたはそれ以上の金属層を電気めっきする最終段階の連続溶液(successive solutions)による大量の物品の同時処理を可能にする金属の搬送系である。一般に、この治具それ自体は、プラスチックでコーティングされている。したがって、前記治具は、根本的に、プラスチック表面の金属化方法のための基材を構成するものでもある。

30

【0011】

しかし、前記治具の追加的な金属化は望ましくない、それというのは、前記物品のコーティング後に、前記治具から金属層を再び除去しなければならないからである。これは、化学物質の追加的な消費と相まって、除去のための追加費用および不都合を意味する。さらに、この場合の金属化設備の生産性は比較的低い、それというのは、前記治具は、物品を入れ替える前に、まず脱金属化されなければならないからである。脱金属化が、半濃縮塩酸を使用して、および/または硝酸を使用して行われなければならない場合、蒸気およびエアロゾルが生成され、これらは、環境において腐食の原因となる。

40

【0012】

さらなる問題は、治具の金属化が起こると、定義された電流密度を再現性のある方法で達成することがもはや不可能であることである、それというのは、前記治具の被覆の程度は、通常、不明であり、前記治具の正確な表面積も同様に不明であるからである。その結果、通常、亜鉛めっきされたプラスチック物品に設けられた金属層は、過度に薄くなる。

【0013】

クロム酸を含むエッチング液を使用する場合、前記問題は大きく軽減される。このエッチングの間に、クロム酸は、前記治具のプラスチックケーシングにも含浸して、後続の複数の工程段階の間に前記治具から外へ再拡散し、このようにして、前記治具の金属化が防がれる。

【0014】

50

それゆえ、環境保護上安全な工程段階を有する、プラスチックのエッチング処理のために、有毒のクロム硫酸を代替することが目的である場合、前記治具の不所望の金属化を防ぐことが必要になる。

【0015】

特許DE19510855C2は、非導電性材料の選択的または部分的な電解金属化のための方法を記載している。この場合、前記治具の同時金属化は、吸着促進溶液 (adsorption-promoting solutions)、いわゆる調整剤による処理段階を省くことによって防がれる。しかし、DE19510855C2の非導電性材料の金属化方法は、直接金属化にのみ好適であることが強調される。

【0016】

したがって、本発明は、前記治具の金属化を防ぐこと、同時に、十分な工程信頼性を有する電気的非導電性プラスチックから作られた物品の金属化、および続いて設けられる金属層の接着強度を達成することが今日まで不可能であった問題に基づいている。

【0017】

したがって、本発明の課題は、物品の電気的非導電性プラスチック表面が金属化される間に、前記治具の金属化を防ぐことである。

【0018】

前記課題は、本発明による以下の方法により達成される。  
物品の電気的非導電性プラスチック表面の金属化方法であって、以下の工程段階：  
A) 前記物品を治具に固定する工程、  
B) 前記プラスチック表面をエッチング液でエッチングする工程、  
C) 前記プラスチック表面を金属コロイド溶液または金属化合物溶液で処理する工程、この金属は、元素周期表の第I族遷移金属および元素周期表の第V I I I族遷移金属から選択される、および  
D) 前記プラスチック表面を金属化溶液で金属化する工程、  
を含む前記方法において、前記治具が、ヨウ素酸イオンを含む溶液で処理されることを特徴とする前記方法。

【0019】

本発明との関連における物品は、少なくとも1種の電気的非導電性プラスチックから製造された物品、または少なくとも1種の電気的非導電性プラスチックの少なくとも1つの層で被覆された物品を意味すると理解される。したがって、前記物品は、少なくとも1種の電気的非導電性プラスチックの表面を有している。プラスチック表面は、本発明との関連において、前記物品の上述の表面を意味すると理解される。

【0020】

本発明の工程段階は、前記順序で実施されるが、直接連続している必要はない。さらなる工程段階、およびさらに、いずれの場合にも、好ましくは水を使用する複数の洗浄段階が、前記段階の間に実施されることは可能である。

【0021】

ヨウ素酸イオンを含む溶液による前記治具の本発明による処理は、物品の前記電気的非導電性プラスチック表面が金属でコーティングされる間に、前記治具の金属化を防ぐものである。このようにして、前記治具は、本発明による方法の間、金属がない状態である。本発明による方法を使用すると、使用後に前記治具から金属を再び除去する必要がない、それというのは、前記治具が、ヨウ素酸イオンによる本発明による処理の結果として金属化されず、したがって、金属がない状態であるからである。したがって、前記金属化方法の実施および金属化された物品の前記治具からの取り外し後、この治具は、さらなる処理をせずに、直ちに生産サイクルに戻すことができ、さらなる物品の金属化のために使用することができる。

【0022】

追加的な洗浄およびエッチング段階は、前記治具を脱金属化するには不要である。これも、廃水処理費用を減少させるものである。さらに、消費される化学物質の量は、比較的

10

20

30

40

50

少ない。金属化設備の生産性も高められる、それというのは、利用可能な一定数の治具を用いて、金属化のための比較的多数の物品を処理することができるからである。

【0023】

前記プラスチック表面は、少なくとも1種の電気的非導電性プラスチックから製造されている。本発明の1つの実施態様では、この少なくとも1種の電気的非導電性プラスチックは、アクリロニトリルブタジエンスチレンコポリマー（ABSコポリマー）、ポリアミド（PA）、ポリカーボネート（PC）、およびABSポリマーと少なくとも1種のさらなるポリマーとの混合物を含む群から選択される。

【0024】

本発明の好ましい実施態様では、前記電気的非導電性プラスチックは、ABSコポリマー、またはABSコポリマーと少なくとも1種のさらなるポリマーとからの混合物である。この少なくとも1種のさらなるポリマーは、ポリカーボネート（PC）であるのがより好ましく、これは、ABS/PC混合物が特に好ましいことを意味する。

10

【0025】

ヨウ素酸イオンを含む溶液による前記治具の本発明による処理は、以下において、治具の保護とも呼ばれる。この治具の保護は、本発明による方法の間、何度も行われてよい。本発明の好ましい実施態様では、ヨウ素酸イオンを含む溶液による前記治具の処理は、工程段階A)より前に行われる。

【0026】

この時点では、前記物品は、前記治具にまだ固定されていない。したがって、前記治具は、単独で、前記物品なしに、ヨウ素酸イオンを含む溶液で処理される。

20

【0027】

本発明による方法の段階A)は、前記物品を治具に固定することであり、この治具は、個々の工程段階のための連続溶液による大量の物品の同時処理を可能にし、かつ1つまたは複数の金属層を電気析出する最終段階の間に電気的接点接続の確立を可能にするものである。本発明による方法による前記物品の処理は、個々の処理が行われる容器内の溶液に連続的に前記物品を浸漬させる、慣用の浸漬法で実施されるのが好ましい。この場合、前記物品は、治具に固定されるか、またはドラムに収容されて、前記溶液に浸漬されてよい。治具に固定されるのが好ましい。一般に、治具それ自体は、プラスチックでコーティングされている。通常、このプラスチックは、ポリ塩化ビニル（PVC）である。

30

【0028】

本発明のさらなる実施態様では、以下のさらなる工程段階：  
Ai) 前記プラスチック表面を少なくとも1種のグリコール化合物を含む水溶液中で処理する工程  
が、工程段階A)とB)との間に実施される。

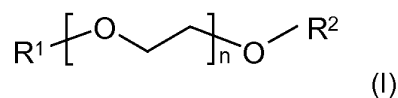
【0029】

さらなる工程段階Ai)は、前処理段階とも呼ばれる。この前処理段階は、前記物品のプラスチックと金属層との間の接着強度を高めるものである。

【0030】

グリコール化合物は、以下の一般式(I)：  
【化1】

40



[式中、

nは、1から4までの整数であり、  
R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、-H、-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>、-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>、-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

50

、 $-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_3$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$ 、 $-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$ 、 $-CH(CH_2-CH_3)-CH_2-CH_3$ 、 $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-CH_3$ 、 $-CO-CH_3$ 、 $-CO-CH_2-CH_3$ 、 $-CO-CH_2-CH_2-CH_3$ 、 $-CO-CH(CH_3)-CH_3$ 、 $-CO-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$ 、 $-CO-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$ 、 $-CO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ である]

の化合物を意味すると理解される。

【0031】

一般式(I)によれば、このグリコール化合物は、グリコールそれ自体およびグリコール誘導体を含んでいる。このグリコール誘導体は、グリコールエーテル、グリコールエステルおよびグリコールエーテルエステルを含んでいる。これらのグリコール化合物は、溶媒である。

10

【0032】

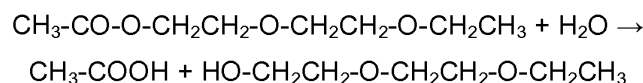
好ましいグリコール化合物は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ブチルグリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、およびこれらの混合物である。ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールアセテート、エチレングリコールジアセテート、ブチルグリコールおよびこれらの混合物が、特に好ましい。

20

【0033】

グリコールエステルおよびグリコールエーテルエステルを使用する場合、アルコールおよびカルボン酸をもたらす加水分解をできる限り抑制するために、前記グリコール化合物の水溶液のpHを、好適な処置により中性の範囲内に保つことが有利である。ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートの加水分解の1つの例は、以下の通りである。

【数1】



30

【0034】

グリコール化合物を含む前記溶液の水濃度は、グリコールエステルおよびグリコールエーテルエステルの加水分解にも影響を及ぼす。しかし、前記溶液は、第一に、不燃性の処理溶液を得るため、および第二に、前記プラスチック表面上の腐食の強度を調節できるようにするため、という2つの理由で水を含んでいなければならない。純溶媒、つまり、グリコール化合物100%は、大部分の架橋されていないポリマーを溶解する、または許容不可能な表面を少なくとも残すことになる。したがって、グリコールエステルまたはグリコールエーテルエステルの溶液を緩衝して、このようにして中性のpH範囲内に保つこと、つまり、前記溶媒の加水分解により得られるプロトンを捕捉することがきわめて有利であることが判明した。リン酸緩衝液混合物は、この目的のために十分に好適であることが判明した。易溶性のリン酸カリウムは、40体積%までの溶媒濃度で優れた緩衝能を有して、十分に高い濃度を許容している。

40

【0035】

前記プラスチック表面の最適な処理時間は、使用されるプラスチック、温度、ならびにグリコール化合物の性質および濃度による。処理パラメータは、処理されたプラスチック表面と、下流工程段階で設けられる金属層との間の接着に影響を及ぼす。グリコール化合物の比較的高い温度または濃度は、前記プラスチック表面の組織にも影響を及ぼす。いずれの場合も、下流のエッチング段階B)が、前記プラスチック母材から前記溶媒を再び除

50

去することは可能である、それというのは、前記方法における後続の段階、より好ましくは工程段階C)の活性化が、そうでなければ妨げられるからである。

【0036】

本発明による方法は、少なくとも0.8N/mmの接着強度をもたらし、この値は、要求される最小値0.4N/mmを優に上回っている。工程段階Ai)における処理時間は、1~30分、好ましくは5~20分、より好ましくは7~15分である。

【0037】

処理温度は、使用される溶媒または溶媒混合物の性質により、20~70である。20~50の処理温度が好ましく、20~45の処理温度が特に好ましい。

【0038】

工程段階Ai)における前記プラスチック表面の処理は、1種のグリコール化合物を含む水溶液中か、または2種もしくは複数の異なるグリコール化合物を含む水溶液中で実施されてよい。前記水溶液中のグリコール化合物の総濃度は、5体積%~50体積%、好ましくは10体積%~40体積%、より好ましくは20体積%~40体積%である。前記溶液が、1種のグリコール化合物を含んでいる場合、総濃度は、この1種のグリコール化合物の濃度に相当する。前記溶液が、2種または複数の異なるグリコール化合物を含んでいる場合、総濃度は、存在するすべてのグリコール化合物の濃度の合計に相当する。少なくとも1種のグリコール化合物を含む前記溶液との関連において、前記1つ以上のグリコール化合物に対する濃度の数値(%)は、常に、体積%濃度を意味すると理解される。

【0039】

例えば、ABSプラスチック表面の前処理の場合、45の、ジエチレングリコールモノエチルエステルアセテート15体積%とブチルグリコール10体積%との混合物の溶液が、有利であることが判明した(例4参照)。ここで、第一の溶媒は、接着強度を生み出す働きをする一方、第二の、非イオン性界面活性剤である溶媒は、湿潤性を高めて、存在している不純物を前記プラスチック表面から除去するのに役立つ。

【0040】

ABS/PC混合物、例えば、Bayblend T45またはBayblend T65PGを前処理する場合、室温のジエチレングリコールモノエチルエステルアセテート40体積%の水溶液がより有利であることが判明した、それというのは、この溶液が、前記プラスチックの場合に設けられる金属層の比較的高い接着強度を許容するからである(例5参照)。

【0041】

本発明のさらなる好ましい実施態様では、前記治具のヨウ素酸イオンを含む溶液による処理は、工程段階A)とB)との間に行われる。この場合、前記治具のヨウ素酸イオンを含む溶液による処理は、工程段階A)とAi)との間か、または工程段階Ai)とB)との間に行われてよい。

【0042】

この時点では、前記物品は、すでに前記治具に固定されている。したがって、前記治具は、前記物品と一緒に、ヨウ素酸イオンを含む前記溶液で処理される。

【0043】

本発明との関連における「前記治具は、ヨウ素酸イオンを含む溶液で処理される」および「前記治具のヨウ素酸イオンを含む溶液による処理」という表現は、前記治具の保護が、単独で、前記物品なし(例えば、前記治具の保護が、工程段階A)より前に行われる場合)に行われてよいか、または前記治具の保護が、前記物品と一緒に(例えば、前記治具の保護が、工程段階A)よりも後に行われる場合)に行われてよいことを意味する。

【0044】

前記治具の保護が、単独か、または前記物品と一緒に行われるかに関わらず、前記治具のプラスチックケーシングの金属析出に対する特別な保護がもたらされる一方、工程段階A)の間に前記治具に固定される物品は、金属化される。前記治具の保護は、この治具のプラスチックケーシングが、後の工程段階C)からD)において金属化されないことを確

10

20

30

40

50



保する、つまり、前記治具は、金属がない状態である。この影響は、前記治具のPVCケーシング上で特に顕著である。

【0045】

工程段階B)におけるエッチング処理は、エッチング液中で実施される。このエッチング液は、過マンガン酸イオン源を含んでいる。この過マンガン酸イオン源は、アルカリ金属過マンガン酸塩から選択される。このアルカリ金属過マンガン酸塩は、過マンガン酸カリウムおよび過マンガン酸ナトリウムを含む群から選択される。前記過マンガン酸イオン源は、 $30\text{ g/l} \sim 250\text{ g/l}$ 、好ましくは $30\text{ g/l} \sim 180\text{ g/l}$ 、さらに好ましくは $90\text{ g/l} \sim 180\text{ g/l}$ 、より好ましくは $90\text{ g/l} \sim 110\text{ g/l}$ 、さらにより好ましくは $70\text{ g/l} \sim 100\text{ g/l}$ の濃度で前記エッチング液中に存在している。その溶解度のため、過マンガン酸カリウムは、 $70\text{ g/l}$ までの濃度で前記エッチング液中に存在してよい。過マンガン酸ナトリウムは、 $250\text{ g/l}$ までの濃度で前記エッチング液中に存在してよい。これらの2種の塩それぞれに対する濃度の下限値は、一般に $30\text{ g/l}$ である。過マンガン酸ナトリウムの含有量は、 $90\text{ g/l} \sim 180\text{ g/l}$ であるのが好ましい。

10

【0046】

前記エッチング液は、酸性であるのが好ましい、つまり、酸を含んでいるのが好ましい。驚くべきことに、回路基板産業でエッチング液として通常使用されているアルカリ性の過マンガン酸塩溶液は、本発明には適さない、それというのは、それらが、プラスチック表面と金属層との間に十分な接着強度をもたらさないからである。

20

【0047】

前記エッチング液中で使用される酸は、無機酸であるのが好ましい。工程段階B)におけるエッチング液中の無機酸は、硫酸、硝酸、およびリン酸を含む群から選択される。酸濃度は高すぎではない、それというのは、そうでなければ前記エッチング液が不安定であるからである。酸濃度は、一塩基酸に対して $0.02 \sim 0.6\text{ mol/l}$ である。それぞれの場合、一塩基酸に対して好ましくは $0.06 \sim 0.45\text{ mol/l}$ 、より好ましくは $0.07 \sim 0.30\text{ mol/l}$ である。一塩基酸に対して $0.07 \sim 0.30\text{ mol/l}$ の酸濃度に相当する、 $0.035 \sim 0.15\text{ mol/l}$ の濃度で硫酸を使用することが好ましい。

【0048】

さらなる実施態様では、前記エッチング液は、上述の過マンガン酸イオン源および上述の酸しか含んでいない。この実施態様では、前記エッチング液は、さらなる成分を含んでいない。

30

【0049】

前記エッチング液は、 $30 \sim 90$ 、好ましくは $55 \sim 75$ の温度で使用されてよい。金属層およびプラスチック表面の間の十分に高い接着強度は、 $30 \sim 55$ の低温でも達成できることが判明した。しかし、この場合、工程段階Ai)におけるグリコール化合物による処理からのすべての溶媒が、前記プラスチック表面から除去されることを確保することは不可能である。これは、特に純ABSに当てはまる。したがって、本発明による方法における段階Ai)が実施される場合、下流の工程段階B)における温度は、比較的高い水準、つまり、 $55 \sim 90$ の範囲内、好ましくは $55 \sim 75$ の範囲内で選択されるべきである。最適な処理時間は、処理されているプラスチック表面および前記エッチング液の選択された温度による。ABSおよびABS/PCプラスチック表面の場合、プラスチック表面と続いて設けられる金属層との間の最も望ましい接着強度は、 $5 \sim 30$ 分、好ましくは $10 \sim 25$ 分、より好ましくは $10 \sim 15$ 分の処理時間で達成される。一般に、 $30$ 分より長い処理時間は、接着強度のさらなる改善をもたらさない。

40

【0050】

酸性の過マンガン酸塩溶液は、高温、例えば $70$ できわめてよく反応する。前記プラスチック表面との酸化反応は、ここで、多くのマンガン(IV)種を形成し、これらは、沈殿する。これらのマンガン(IV)種は、主にマンガン(IV)酸化物または酸化水和

50

物であり、以下では単に二酸化マンガと呼ばれる。

【0051】

前記二酸化マンガ沈殿物は、前記プラスチック表面に残る場合、後続の金属化を妨げる作用がある。工程段階C)における活性化の間に、前記プラスチック表面の領域が、金属コロイドで被覆されていないか、または後の工程段階で設けられる金属層の許容できない粗さを生じさせることが確保される。

【0052】

前記エッチング液は、クロムまたはクロム化合物を含んでいない；前記エッチング液は、クロム(III)イオンも、クロム(VI)イオンも含んでいない。したがって、前記エッチング液は、クロムまたはクロム化合物を含んでいない；前記エッチング液は、クロム(III)イオンおよびクロム(VI)イオンを含んでいない。

10

【0053】

さらなる実施態様では、前記物品は、工程段階B)における過マンガ酸塩処理の後、過剰な過マンガ酸塩溶液を洗い流して洗浄される。この洗浄は、水を用いる、1つまたは複数の、好ましくは3つの洗浄工程で行われる。

【0054】

本発明のさらなる実施態様では、以下のさらなる工程段階：

Bi) 前記プラスチック表面を二酸化マンガのための還元剤を含む溶液中で処理する工程が、工程段階B)とC)との間に実施される。

20

【0055】

前記さらなる工程段階Bi)は、還元処理とも呼ばれる。この還元処理は、前記プラスチック表面に付着している二酸化マンガを還元して、水溶性のマンガ(II)イオンにする。この還元処理は、工程段階B)における過マンガ酸塩処理の後、および任意には前記洗浄後に実施される。この目的のために、還元剤の酸性溶液が使用される。前記還元剤は、硫酸ヒドロキシルアンモニウム、塩化ヒドロキシルアンモニウム、および過酸化水素を含む群から選択される。過酸化水素の酸性溶液が好ましい、それというのは、過酸化水素は、有毒でもなく、錯体形成性もないからである。前記還元処理の溶液(還元溶液)中の過酸化水素の含有量は、30%過酸化水素溶液(質量%) 25 ml/l ~ 35 ml/l、好ましくは30%過酸化水素溶液(質量%) 30 ml/lである。

30

【0056】

前記還元溶液中で使用される酸は、無機酸、好ましくは硫酸である。酸濃度は、それぞれの場合、一塩基酸に対して0.5 mol/l ~ 5.0 mol/l、好ましくは1.0 mol/l ~ 3.0 mol/l、より好ましくは1.0 mol/l ~ 2.0 mol/lである。硫酸を使用する場合、一塩基酸に対して1.0 mol/l ~ 2.0 mol/lの酸濃度に相当する、96%硫酸50 g/l ~ 96%硫酸100 g/lの濃度が特に好ましい。

【0057】

前記還元処理は、前記物品の金属化を妨げる二酸化マンガ沈殿物を除去するものである。その結果として、工程段階Bi)の還元処理は、前記物品が所望の金属層により均一かつ連続的に被覆されるのを促進し、ならびに前記物品に設けられた金属層の接着強度および平滑性を促進する。

40

【0058】

工程段階Bi)における還元処理は、前記治具のプラスチックケーシングの金属化にも有利な影響を及ぼす。工程段階C)の間のパラジウムによる前記プラスチックケーシングの不所望な被覆が抑制される。この影響は、前記還元溶液が、無機強酸、好ましくは硫酸を含む場合に、特に顕著である。過酸化水素は、還元溶液において硫酸ヒドロキシルアンモニウムまたは塩化物よりも好ましい、それというのは、治具の金属化をより望ましく抑制するからでもある。

【0059】

工程段階Bi)における還元処理は、30 ~ 50、好ましくは40 ~ 45の温

50

度で実施される。前記還元処理は、1～10分間、好ましくは3～6分間実施される。活性化よりも前に、前記治具の十分な保護を達成するために、前記還元溶液における処理時間を3～10分、好ましくは3～6分に増やすことが有利である。

【0060】

使用される過酸化水素還元剤は、時々補充されねばならない。過酸化水素の消費量は、前記プラスチック表面に結合している二酸化マンガンの量から算出できる。実際には、工程段階A i)の間の還元反応の過程で、気体の発生を観察して、気体の発生が減少する場合、過酸化水素の元の量、例えば、30%溶液30ml/lを計量供給する。前記還元溶液の上昇動作温度、例えば、40℃では、前記反応は迅速であり、せいぜい1分後には終了している。

10

【0061】

本発明のさらなる好ましい実施態様では、ヨウ素酸イオンを含む溶液による前記治具の処理は、工程段階B)とC)との間に、好ましくは工程段階B i)とB i i)の間に行われる。

【0062】

要約すると、ヨウ素酸イオンを含む溶液による前記治具の処理は、工程段階A)よりも前に行われてよい、または工程段階A)とB)との間に行われてよい、または工程段階B)とC)との間に行われてよい。

【0063】

ヨウ素酸イオンを含む溶液による前記治具の処理は、工程段階C)よりも前に実施される。ヨウ素酸イオンを含む溶液による前記治具の処理は、工程段階B i i)よりも前に実施されるのが好ましい。ヨウ素酸イオンを含む溶液による前記治具の処理が、本発明による金属化方法の間の段階C)よりも後の時点か、または段階C)と同時に実施される場合、金属析出に対する前記治具のプラスチックケーシングの保護の影響は、達成されない(例6参照)。

20

【0064】

本発明による方法において記載された時点のうち、前記治具の保護の時点に関わりなく、前記治具のプラスチックケーシングの金属析出に対する特別な保護がもたらされる一方、工程段階A)の間に前記治具に固定される前記物品は、金属化される。

30

【0065】

前記治具の保護が前記治具の金属化に与える影響は、図2Aおよび2Bにも示されている。図2Aは、前記治具内に固定された板状の物品のプラスチック表面が銅めっきされた後の、治具の一部を示している。本発明による金属化方法に相当する、銅層を設ける方法は、前記治具の保護を除いて、実施されなかった。前記金属化方法において種々の処理溶液と接触させられた前記治具の一部は、完全に銅層で被覆されている。図2Bは、治具内に固定された板状の物品のプラスチック表面が、この治具の保護も含めて、銅めっきされた後のこの治具の対応する部分を示している。前記物品のプラスチック表面は、均一の銅層を有している一方、前記治具のプラスチックケーシングは、銅めっきされていなかった。前記治具のプラスチックケーシングは、さらに、前記治具の長期使用により生じる暗緑色を有している。

40

【0066】

前記ヨウ素酸イオンによる処理は、工程段階C i i)が、本発明の1つの実施態様において、金属化溶液中で前記物品を無電解金属化する工程からなる場合に、特に有利である。

【0067】

ヨウ素酸イオンは、水溶液中で十分な安定性を有しており、すくい出し(drag-out)によってのみ消費される。一般に、前記治具の保護の影響は、ヨウ素酸イオンの濃度の上昇に伴って、および動作温度の上昇に伴って大きくなる。最適な濃度の所見は、実施例1に記載されている。前記治具の保護は、20～70、より好ましくは45～

50

55 の温度で実施される。前記ヨウ素酸イオンは、金属ヨウ素酸塩の形である。金属ヨウ素酸塩は、ヨウ素酸ナトリウム、ヨウ素酸カリウム、ヨウ素酸マグネシウム、ヨウ素酸カルシウム、およびこれらの水和物を含む群から選択される。前記金属ヨウ素酸塩の濃度は、 $5\text{ g/l} \sim 50\text{ g/l}$ 、好ましくは $15\text{ g/l} \sim 25\text{ g/l}$ である。ヨウ素酸イオンによる前記治具の処理時間は、 $1 \sim 20$ 分、好ましくは $2 \sim 15$ 分、より好ましくは $5 \sim 10$ 分である。

【0068】

前記ヨウ素酸イオンを含む溶液は、さらに酸を含んでいてよい。無機酸が好ましい。無機酸は、硫酸およびリン酸を含む群から選択されていて、硫酸が好ましい。酸濃度は、それぞれの場合、一塩基酸に対して $0.02\text{ mol/l} \sim 2.0\text{ mol/l}$ 、好ましくは $0.06\text{ mol/l} \sim 1.5\text{ mol/l}$ 、より好ましくは $0.1\text{ mol/l} \sim 1.0\text{ mol/l}$ である。硫酸を使用する場合、一塩基酸に対して $0.1\text{ mol/l} \sim 1.0\text{ mol/l}$ の酸濃度に相当する、 $96\%$ 硫酸 $5\text{ g/l} \sim 96\%$ 硫酸 $50\text{ g/l}$ の濃度であるのが特に好ましい。

【0069】

ヨウ素酸イオンを含む溶液の前記組成、ならびに前記治具の処理温度および処理時間は、前記治具の保護が行われる本発明による方法における時点と無関係である。

【0070】

さらに、ヨウ素酸イオンを含む溶液による前記治具の処理は、リザーバー効果 (reservoir effect) を示している。前記治具の保護の影響、つまり、前記治具上の金属析出の防止は、1つまたは複数の金属化サイクル (metallization cycle) にわたって継続する。本発明との関連における金属化サイクルは、前述の工程段階A) からD) を含んでいるが、ヨウ素酸イオンを含む溶液による前記治具の処理を含んでいない金属化方法を意味すると理解される。それぞれの金属化サイクルでは、金属化されていない物品は、前記治具に固定されていて、金属化された物品を製造するために使用される。ヨウ素酸イオンを含む溶液による前記治具の処理を含む本発明による方法が実施されて、次に、1つから4つの金属化サイクルが実施される。本発明による方法の間、および前記金属化サイクルの間に、物品は金属化される。前記金属化サイクルは、ヨウ素酸イオンを含む溶液による前記治具の処理を含んでいないが、前記治具は、本発明による方法の間にも、後続の金属化サイクルの間にも金属化されない。本発明による方法の間の、ヨウ素酸イオンを含む溶液による前記治具の処理は、1つから4つの後続の金属化サイクルの間でも、前記治具の金属化を回避するのに充分である。

【0071】

さらに、本発明の方法は、プラスチック表面が金属コロイド溶液または金属化合物溶液で処理される、工程段階C) を含んでいる。

【0072】

前記金属コロイドまたは金属化合物の金属は、元素周期表 (PTE) の第I族遷移金属およびPTEの第V I I I族遷移金属を含む群から選択される。

【0073】

PTEの第V I I I族遷移金属は、パラジウム、プラチナ、イリジウム、ロジウム、およびこれらの金属の2つまたはそれ以上の混合物を含む群から選択される。PTEの第I族遷移金属は、金、銀、およびこれらの金属の混合物を含む群から選択される。

【0074】

前記金属コロイド中の好ましい金属は、パラジウムである。前記金属コロイドは、保護コロイドにより安定化している。前記保護コロイドは、金属保護コロイド、有機保護コロイド、およびその他の保護コロイドを含む群から選択される。金属保護コロイドとして、スズイオンが好ましい。前記有機保護コロイドは、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、およびゼラチンを含む群から選択されており、ポリビニルアルコールが好ましい。

【0075】

本発明の好ましい実施態様では、工程段階C)における金属コロイド溶液は、パラジウム/スズコロイドを含む活性剤溶液である。このコロイド溶液は、パラジウム塩、スズ(II)塩、および無機酸から得られる。好ましいパラジウム塩は、塩化パラジウムである。好ましいスズ(II)塩は、塩化スズ(II)である。無機酸は、塩酸または硫酸であってよく、塩酸であるのが好ましい。前記コロイド溶液は、塩化スズ(II)を用いて塩化パラジウムを還元して、パラジウムを形成する。塩化パラジウムのコロイドへの変換が完了する；それゆえ、前記コロイド溶液は、塩化パラジウムをもはや含んでいない。パラジウムの濃度は、Pd<sup>2+</sup>に対して5mg/l~100mg/l、好ましくは20mg/l~50mg/l、より好ましくは30mg/l~45mg/lである。塩化スズ(II)の濃度は、Sn<sup>2+</sup>に対して0.5g/l~10g/l、好ましくは1g/l~5g/l、より好ましくは2g/l~4g/lである。塩酸の濃度は、100ml/l~300ml/lである(HCl 37質量%)。その上、パラジウム/スズコロイド溶液は、さらに、スズ(II)イオンの酸化により形成するスズ(IV)イオンを含んでいる。工程段階C)の間の前記コロイド溶液の温度は、20~50、好ましくは35~45である。前記活性剤溶液による処理時間は、0.5分~10分、好ましくは2分~5分、より好ましくは3分~5分である。

#### 【0076】

本発明のさらなる実施態様では、工程段階C)において、前記金属化合物溶液は、前記金属コロイドの代わりに使用される。この使用される金属化合物溶液は、酸および金属塩を含む溶液である。前記金属塩の金属は、前述のPETの第I族および第VII族遷移金属の1つまたはそれ以上の金属である。前記金属塩は、パラジウム塩、好ましくは塩化パラジウム、硫酸パラジウムまたは酢酸パラジウム、または銀塩、好ましくは酢酸銀であってよい。前記酸は、塩酸であるのが好ましい。代替的に、金属錯体、例えば、パラジウム錯体塩、例えば、パラジウム-アミノピリジン錯体塩を使用することも可能である。工程段階C)における金属化合物は、前記金属に対して40mg/l~80mg/lの濃度で存在している。前記金属化合物溶液は、25~70、好ましくは25の温度で使用されてよい。前記金属化合物溶液による処理時間は、0.5分~10分、好ましくは2分~6分、より好ましくは3分~5分である。

#### 【0077】

工程段階B)とC)との間に、以下のさらなる工程段階：  
Bii)前記プラスチック表面を酸性水溶液中で処理する工程が、実施されてよい。

#### 【0078】

工程段階Bii)とC)との間に、工程段階Bii)を実施するのが好ましい。本発明による方法において、工程段階Bii)に続いて、前記治具の保護が行われた場合、工程段階Bii)は、前記治具の保護と工程段階C)との間に実施されるのがより好ましい。

#### 【0079】

工程段階Bii)における前記プラスチック表面の処理は、予備浸漬とも呼ばれ、前記酸性水溶液が、予備浸漬液として使用される。この予備浸漬液は、工程段階C)におけるコロイド溶液と同じ組成を有しているが、前記コロイドおよびこれらの保護コロイド中の金属は存在しない。この予備浸漬液は、工程段階C)においてパラジウム/スズコロイド溶液を使用する場合、このコロイド溶液が塩酸も含んでいる場合は塩酸だけを含んでいる。予備浸漬の場合、周囲温度で前記予備浸漬液への短時間の含浸で充分である。前記プラスチック表面を洗浄しない場合、このプラスチック表面は、前記予備浸漬液中での処理の後、工程段階C)のコロイド溶液でさらに直接処理される。

#### 【0080】

工程段階Bii)は、工程段階C)が、金属コロイド溶液によるプラスチック表面の処理を含む場合に実施されるのが好ましい。工程段階Bii)は、工程段階C)が、金属化合物溶液によるプラスチック表面の処理を含む場合に実施されてもよい。

#### 【0081】

前記プラスチック表面は、工程段階C)において、前記金属コロイドまたは金属化合物で処理された後、洗浄されてよい。

【0082】

本発明のさらなる実施態様では、以下のさらなる工程段階：

C i) 前記プラスチック表面を酸性水溶液中で処理する工程、および

C i i) 前記プラスチック表面を金属化溶液中で無電解金属化する工程が、工程段階C)とD)との間に実施される。

【0083】

前記実施態様を、第1表に図式的に示す。

【0084】

【表1】

工程段階	構成成分	時間	温度
A) 固定	---	---	---
A i) 前処理	水中の有機溶媒であるグリコール化合物	2-15 min	35-50°C
B) エッチング	過マンガン酸ナトリウム 100 g/l、 96% 硫酸 10 g/l	5-15 min	70°C
B i) 還元	96% 硫酸 100 g/l、 30質量%過酸化水素 30 ml/l	1 min	45°C
治具の保護	ヨウ素酸カリウム 20 g/l	2-5 min	40-60°C
B ii) 予備浸漬	塩酸、約10質量%	1 min	20°C
C) 活性化	塩酸溶液中のパラジウム/スズコロイド	3-6 min	20-45°C
C i) 促進	硫酸 (5%)	2-6 min	40-50°C
C ii) 無電解析出	化学的還元によるニッケルめっきまたは 銅めっき	6-20 min	30-50°C
D) 金属析出	例えば、電気化学的銅めっきまたは ニッケルめっき	15-70 min	20-35°C

第1表：プラスチックの金属化の実施態様

【0085】

前記さらなる工程段階C i) およびC i i) は、前記物品が、無電解金属化方法により金属化される場合に実施される、すなわち、第一の金属層は、無電解法により前記プラスチック表面に設けられることになる。

【0086】

工程段階C)の活性化が、金属コロイドにより実施された場合、前記コロイド溶液、例えば保護コロイド中のコロイドの成分を、前記プラスチック表面から除去するために、前記プラスチック表面は、工程段階C i)において促進剤溶液で処理される。工程段階C)における前記コロイド溶液中のコロイドが、パラジウム/スズコロイドである場合、使用される促進剤溶液は、酸の水溶液であるのが好ましい。この酸は、例えば、硫酸、塩酸、クエン酸、およびテトラフルオロホウ酸を含む群から選択される。パラジウム/スズコロイドの場合、前記促進剤溶液は、前記保護コロイドとして用いられるスズ化合物を除去するのに役立つ。

【0087】

代替的に、工程段階C i)では、還元処理は、工程段階C)において、金属化合物溶液が、前記活性化のための金属コロイドの代わりに使用された場合に実施される。この目的のために使用される還元溶液は、前記金属化合物溶液が塩酸であった場合、塩化パラジウムの溶液、または銀塩、塩酸、および塩化スズ(II)の酸性溶液を含んでいる。この還元溶液は、別の還元剤、例えば、 $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ 、またはボランもしくはホウ化水素、例えば、アルカリ金属ボランもしくはアルカリ土類金属ボランもしくはジメチルアミノボラン含んでいてもよい。前記還元溶液中で $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ を使用するのが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 8 8 】

工程段階 C i ) における前記還元溶液による促進または処理の後、前記プラスチック表面は、まず洗浄されてよい。

## 【 0 0 8 9 】

工程段階 C i ) および任意に 1 つまたはそれ以上の洗浄段階に続いて、前記プラスチック表面が無電解に金属化される工程段階 C i i ) が行われる。無電解ニッケルめっきは、例えば、とりわけ、還元剤として硫酸ニッケル、次亜リン酸、例えば、次亜リン酸ナトリウム、およびまた有機錯化剤、および pH 調整剤（例えば、緩衝剤）を含む慣用のニッケル浴を使用して行われる。使用される還元剤は、ジメチルアミノボランまたは次亜リン酸とジメチルアミノボランとの混合物であってもよい。

10

## 【 0 0 9 0 】

代替的に、無電解銅めっきのための無電解銅浴を使用することが可能であり、この無電解銅浴は、一般に、銅塩、例えば、硫酸銅または次亜リン酸銅、およびまた還元剤、例えば、ホルムアルデヒドまたは次亜リン酸塩、例えば、アルカリ金属またはアンモニウム塩、または次亜リン酸、ならびにさらに、1 種または複数の錯化剤、例えば、酒石酸、およびまた pH 調整剤、例えば、水酸化ナトリウムを含んでいる。

## 【 0 0 9 1 】

このようにして導電性の状態にされた前記表面は、続いて、機能的または装飾的な表面を得るために、電解によりさらに金属化することができる。

## 【 0 0 9 2 】

本発明による方法の段階 D ) は、前記プラスチック表面の金属化溶液による金属化である。工程段階 D ) における金属化は、電解により行われてよい。電解による金属化の場合、所望の金属析出浴、例えば、ニッケル、銅、銀、金、スズ、亜鉛、鉄、鉛またはこれらの合金を析出するための前記析出浴を使用することが可能である。前記析出浴は、当業者によく知られているものである。ワットニッケル浴は、一般に、光沢ニッケル浴として使用され、硫酸ニッケル、塩化ニッケルおよびホウ酸、およびまた添加剤としてサッカリンも含んでいる。光沢銅浴として使用される組成の例は、硫酸銅、硫酸、塩化ナトリウム、および有機硫黄化合物（酸化状態が低い硫黄）、例えば、有機硫化物または二硫化物を添加剤として含むものである。

20

## 【 0 0 9 3 】

工程段階 D ) における前記プラスチック表面の金属化の影響は、このプラスチック表面が、金属でコーティングされることであり、この金属は、前記析出浴のために上述の金属から選択されるものである。その一方で、前記治具の保護は、1 つ以上の前記治具が金属でコーティングされず、その結果、金属がない状態であるという影響をもたらす。

30

## 【 0 0 9 4 】

本発明のさらなる実施態様では、工程段階 D ) の後に、以下のさらなる工程段階：  
D i ) 金属化されたプラスチック表面を高温で保管する工程  
が実施される。

## 【 0 0 9 5 】

不導体が湿式化学により、つまり金属でコーティングされるあらゆる電気めっき方法と同じく、金属とプラスチック基材との間の接着強度は、金属層が設けられた後の第一の期間に上昇する。室温では、前記方法は、約 3 日後に終了する。これは、高温での保管により大幅に促進することができる。前記方法は、80 で約 1 時間後に終了する。初期の低い接着強度は、金属と非導電性基材との境界にあり、静電力の形成を妨げている薄い水層によってもたらされると推測される。

40

## 【 0 0 9 6 】

したがって、金属化されたプラスチック表面の高温での処理は、有利である。そのような段階は、水がプラスチック母材中の金属 - プラスチック界面で広がることができるように、50 から 80 までの範囲の高温、好ましくは 70 の温度で 5 分 ~ 60 分間、ABS プラスチックから作られた銅金属化物品を水浴で処理する工程を含んでいてよい。こ

50

の金属化されたプラスチック表面の高温での処理または保管の影響は、工程段階 D i ) の後に、少なくとも  $0.8 \text{ N/mm}$ 、または  $0.8 \text{ N/mm}$  超の所望の範囲内にある、前記プラスチック表面に設けられた金属層の接着強度が達成されるように、当初の、比較的低い接着強度がさらに高められることである。

【0097】

このようにして、本発明による方法は、前記治具の避けられるべき金属化、ならびに同時に、優れた工程信頼性および続いて設けられる金属層の卓越した接着強度を有して、物品の電気的非導電性プラスチック表面の金属化の達成を可能にする。プラスチック表面に設けられたこの金属層の接着強度は、 $0.8 \text{ N/mm}$  またはそれ以上の値に達する。したがって、達成された接着強度は、また先行技術により得られる強度を優に上回っている。

10

その上、本発明による方法は、前記治具の金属化の回避に成功して、平面のプラスチック表面の金属化だけに好適であるのではなく、不均一な形状のプラスチック表面、例えば、シャワーヘッドにも好適である。

【0098】

本発明による方法による前記プラスチック表面の処理は、個々の処理が行われる容器内の溶液に連続的に前記物品を浸漬させる、慣用の浸漬法で実施されるのが好ましい。この場合、前記物品は、治具に固定されるか、またはドラムに収容されて、前記溶液に浸漬されてよい。治具に固定されるのが好ましい。代替的に、前記物品は、いわゆるコンベアシステム内で、例えば、棚に平らに置かれることにより、および、前記システムを水平方向に連続的に搬送されることにより、処理されてもよい。

20

【図面の簡単な説明】

【0099】

【図1】ヨウ素処理の治具の金属化に対する影響を示す図

【図2A】ヨウ素処理なしの金属化方法後の治具を示す図

【図2B】ヨウ素処理ありの金属化方法後の治具を示す図

【図3】ABS/PC混合物から作られた物品のグリコール化合物による処理時間の接着強度に対する影響を示す図

【図4】ABSから作られた物品のグリコール化合物による処理時間の接着強度に対する影響を示す図

【0100】

実施例

以下の実施例は、本発明を詳細に説明することを目的とするものである。

【0101】

例1：本発明による例

ABS成形品（シャワーヘッド）をPVCコーティングされた保持治具に固定した（工程段階A）。この例では、治具の金属化の傾向が特に強い使用済みの保持治具を選択した。リン酸カリウム緩衝剤でpH7に調節して、サーモスタット内で45℃に保たれた2-（2-エトキシエトキシ）エチルアセテート15%およびブトキシエタノール10%の溶液に、前記成形品を10分間浸漬させた（工程段階Ai）。続いて、前記成形品を、流水下で1分間洗浄して、次に、70℃に保たれた過マンガン酸ナトリウム100g/lおよび96%硫酸10g/lの浴中で処理した（工程段階B）。10分間の処理に続いて再び、水で洗浄して、付着している二酸化マンガン、96%硫酸50g/lおよび30%過酸化水素30ml/lの溶液中で除去した（工程段階Bi）、第2表参照）。この反応後、前記ABS成形品を備える前記治具を、96%硫酸50g/l中の種々の濃度のヨウ素酸カリウム（0、5、10、20、40g/l）の溶液中で、50℃で10分間処理した（前記治具の保護）。

40

【0102】

その後の洗浄および36%塩酸300ml/lの溶液への短時間浸漬（工程段階Bii）に続いて、パラジウムコロイドをベースとするコロイド状活性剤（Atotech社 Adhemax Activator PL、パラジウム25ppm）中で3分間活性化

50



させた（工程段階C）、第2表参照）。その後の洗浄に続いて、パラジウム粒子の保護シエルを50で5分間除去した（Atotech社 Adhemax ACC1 accelerator、工程段階Ci）、第2表参照）。続いて、前記ABS成形品を、外部電流を用いずに45で10分間ニッケルめっきして（Atotech社 Adhemax LFS、工程段階Cii）、その後洗浄した。

【0103】

このようにして、前記ABS成形品は、完全かつ欠陥なく淡灰色のニッケル層で被覆された。前記ヨウ素酸溶液中のヨウ素酸カリウムの濃度により、前記保持治具のPVCコーティングは、図1で示される通り、程度の異なるニッケルでコーティングされた。前記治具の表面積の75%におよぶこの治具のニッケルの被覆率が、ヨウ素酸処理なし（図1中のKlO<sub>3</sub> 0g/l）で観察される一方、KlO<sub>3</sub> 40g/lによる前記治具の処理は、この治具の表面積の2%というごくわずかなニッケル被覆率をすでにもたらししている。

10

【0104】

例1における工程段階の順序を、第2表にまとめる。

【0105】

【表2】

工程段階	化学的性質	時間	温度
A) 固定	---	---	---
A i) 前処理	水中の2-(2-エトキシエトキシ)エチルアセテート15%およびブトキシエタノール10%、リン酸カリウム緩衝剤、pH=7	10 min	45°C
B) エッチング	過マンガン酸ナトリウム100 g/l、96% 硫酸 10 g/l	10 min	70°C
B i) 還元	96% 硫酸 50 g/l、30% 質量 過酸化水素 30 ml/l	1 min	45°C
治具の保護	96% 硫酸 50 g/l中のヨウ素酸カリウム 0、5、10、20、40 g/l	10 min	50°C
B ii) 予備浸漬	塩酸、約10質量%	1 min	20°C
C) 活性化	パラジウムコロイド、パラジウム25 ppm	3 min	45°C
C i) 促進	硫酸 5%	5 min	50°C
C ii) 無電解金属析出	化学的還元によるニッケルめっき、Atotech社 Adhemax Ni LFS	10 min	45°C

20

30

第2表：例1における工程段階の順序

【0106】

例2：本発明による例

プラスチックのNovodur P2MC (ABS) から作られた、2つのいわゆるバルブキャップ（直径約7cmの円形の成形品）を1つの保持治具に固定して、例1の記載通りに処理する。例1と比べて、工程段階Ai)において、エチレングリコールジアセテート10%およびエチレングリコールモノブチルエーテル10%の溶液を使用した。前記溶液を45に保ち、前記バルブキャップを、この溶液中で5分間処理した。続いて、例1のすべての工程段階を実施した。還元（工程段階Bi)）後、前記バルブキャップを備える治具を、96%硫酸50g/l中にヨウ素酸カリウム20g/lを有する溶液中で、50で10分間処理した。

40

【0107】

無電解ニッケルめっきに続いて、さらに電解銅めっきを70分間行った（Atotech社 Cupracid HT、3.5 A/dm<sup>2</sup>、室温、工程段階D）。洗浄後、前記バルブキャップを、80で30分間保管した（工程段階Di）。続いて、引張試験機（Instron社）を使用して、金属層を前記プラスチックから引き離し（ASTM規格 B 533 1985 Reapproved 2009）、このようにして、接着強

50

度を測定した。前記金属層の前記バルブキャップのプラスチックへの接着強度は、1.14 N/mmおよび1.17 N/mmであることが判明した。

【0108】

前記治具の金属の被覆率は、この治具の表面積の4%であり、したがって、同じくごくわずかであった。

【0109】

例3:

設けられた金属の接着強度に対するグリコール処理の影響

Bayblend T45 (ABS/PC混合物)の複数のパネルを、リン酸カリウム緩衝剤によりpH7に調節した2-(2-エトキシエトキシ)-エチルアセテートおよびブトキシエタノール10%の15%溶液中で、45で種々の時間で処理した。続いて、前記パネルを、流水下に約1分間洗浄して、次に、70に保たれた過マンガン酸ナトリウム100g/lおよび96%硫酸10g/lの浴に導入した。10分間の処理に続いて再び、水で1分間洗浄して、この時点で暗褐色のパネルを、析出された二酸化マンガンを除去するために、96%硫酸50g/lおよび30%過酸化水素30ml/lの溶液中で洗浄した。その後の洗浄および36%塩酸300ml/l溶液への短時間浸漬の後、前記パネルを、パラジウムコロイドをベースとするコロイド活性剤(Atotech社Adhemax Aktivator PL、パラジウム25ppm)中で、45で3分間活性化した。

10

【0110】

その後洗浄してから、パラジウム粒子の保護シェルを50で5分間除去した(Atotech社Adhemax ACC1 accelerator)。続いて、前記パネルを、外部電流を用いずに45で10分間ニッケルめっきして(Atotech社Adhemax, LFS)、洗浄して、3.5A/dm<sup>2</sup>で、室温で70分間銅めっきした(Atotech社Cupracid HT)。洗浄後、前記パネルを、80で1時間保管した。続いて、それぞれ金属化されたプラスチックパネルから、幅約1cmのストリップをナイフで切り取り、引張試験機(Instron社)を使用して、金属層を前記プラスチックから引き離した(ASTM規格B 533 1985 Reapproved 2009)。

20

【0111】

前記金属層の接着強度を、図3に示し、第3表にまとめる。前記プラスチック表面のグリコール化合物の溶液中の滞留時間(工程段階Ai))は、設けられた金属層の接着強度に影響を及ぼしている。グリコール化合物による処理がない場合(図3中の滞留時間0分)、接着強度は、0.25 N/mmしか得られなかった。その一方、グリコール化合物によりわずか5分間処理した後に、0.92 N/mmの優れた接着強度がすでに達成されており、接着強度は、処理時間が長くなるにつれてさらに増加する。

30

【0112】

【表3】

滞留時間	[min]	接着強度	[N/mm]
0		0.25	
5		0.92	
10		0.98	
15		1.05	
20		1.22	

40

第3表: ABS / PC 物品をグリコール化合物により異なる時間で処理した後の金属層の接着強度

【0113】

50

例 4 :設けられた金属層の接着強度に対するグリコール処理の影響

ABSプラスチック (Novodur P2MC) の複数のパネルを、例 3 の記載通りに、2 - (2 - エトキシエトキシ) エチルアセテートおよびブトキシエタノール 10 % の 15 % 溶液中で異なる時間で処理し、さらなる金属化法に供して、設けられた金属層の接着強度を測定した。

## 【0114】

グリコール化合物の溶液による処理時間に応じた、前記金属層の接着強度を、図 4 に示し、第 4 表にまとめる。ここでも、前記設けられた金属層の接着強度に対する処理時間 (図 4 中では、予備エッチング液中の滞留時間と呼ぶ) の影響が、明らかに見られる。グリコール化合物による処理がない場合 (図 4 中の滞留時間 0 分)、接着強度は、0.25 N/mm しか得られなかった。その一方、グリコール化合物によりわずか 5 分間処理した後に、1.35 N/mm のきわめて優れた接着強度がすでに達成されており、接着強度は、処理時間が長くなるにつれてさらに増加する。

10

## 【0115】

## 【表 4】

滞留時間	[min]	接着強度	[N/mm]
0.5		0.25	
1.0		0.85	
5.0		1.35	
10.0		1.55	

20

第 4 表 : ABS 物品 をグリコール化合物により異なる時間で処理した後の金属層の接着強度

## 【0116】

例 5 :設けられた金属の接着強度に対するグリコール処理の影響

Bayblend T45 (5.2 x 14.9 x 0.3 cm、ABS/PC 混合物) の 2 つのパネルを、2 - (2 - エトキシエトキシ) エチルアセテート 40 % 溶液中で、室温で 10 分間処理した。洗浄後、例 3 の記載通りに、前記パネルをさらなる金属化方法に供して、設けられた金属層の接着強度を測定した。

30

## 【0117】

以下の接着強度が判明した :

パネル 1 前面 : 1.09 N/mm 裏面 : 1.27 N/mm

パネル 2 前面 : 1.30 N/mm 裏面 : 1.32 N/mm。

## 【0118】

例 6 :

2 つの ABS パネル (寸法 : 15.0 cm x 5.1 cm x 0.3 cm) を 2 つの PVC コーティングされた保持治具に固定した (工程段階 A) )。この例では、治具の金属化の傾向が特に強い使用済みの保持治具を選択した。リン酸カリウム緩衝剤で pH 7 に調節して、サーモスタット内で 45 °C に保たれた 2 - (2 - エトキシエトキシ) エチルアセテート 15 % およびブトキシエタノール 10 % の溶液に、前記パネルを 10 分間浸漬させた (工程段階 A i) )。続いて、前記パネルを、流水下で 1 分間洗浄して、次に、70 °C に保たれた過マンガン酸ナトリウム 100 g/l および 96 % 硫酸 10 g/l の浴中で処理した (工程段階 B) )。10 分間の処理後に続いて再び、水で洗浄して、付着している二酸化マンガンを、96 % 硫酸 25 ml/l および 30 % 過酸化水素 30 ml/l の溶液中で除去した (工程段階 B i) )、第 6 表参照)。この反応後、ABS パネルを備える前記治具のうちの一つの治具を、96 % 硫酸 10 ml/l 中のヨウ素酸カリウム 20 g/l の溶液中

40

50

で、60 で10分間処理した(治具の保護、パネル1を備える治具1)。パネルを備える別の治具の場合、ヨウ素酸溶液による処理を省いた(パネル2を備える治具2)。

【0119】

続いて、前記両方のパネルを、洗浄して、36%塩酸300ml/lの溶液に短時間浸漬させた(工程段階Bii)。これらの段階に続いて、パラジウムコロイドをベースとするコロイド活性剤(Atotech社Adhemax NA、パラジウム25ppm)中で5分間活性化させた(工程段階C)、第6表参照)。その後の洗浄に続いて、パラジウム粒子の保護シェルを50 で4分間除去した(Atotech社Adhemax ACC1 accelerator、工程段階Ci)、第6表参照)。続いて、前記ABSパネルを、外部電流を用いずに45 で10分間ニッケルめっきして(Atotech社Adhemax Ni LFS、工程段階Cii)、その後洗浄した。

10

【0120】

その後、パネル1を60分間電解銅めっきした(Atotech社Cupracid HT、3.5A/dm<sup>2</sup>、室温、工程段階Di)。洗浄後、前記パネルを、75 で30分間保管した(工程段階Di)。続いて、接着強度を例2の記載通りに測定した。結果を第5表にまとめ、例6における工程段階の順序を第6表にまとめる。

【0121】

【表5】

治具 1 (ヨウ素酸処理あり)	治具の面積の約25%がニッケルでコーティングされた。	20
治具 2 (ヨウ素酸処理なし)	治具の全面積がニッケルでコーティングされた。	
パネル 1 (ヨウ素酸処理あり)	パネルの全面積が、ニッケルおよび銅でめっきされた。 ニッケル-銅層の接着強度：1.14 N/mm, 1.10 N/mm, 1.12 N/mm, 平均値：1.12 ± 0.02 N/mm	
パネル 2 (ヨウ素酸処理なし)	パネルの全面積が、ニッケルでめっきされた。	30

第5表：例6の結果

【0122】

【表 6】

工程段階	化学的性質	時間	温度
A) 固定	---	---	---
A i) 前処理	水中の2-(2-エトキシエトキシ)エチルアセテート 15%およびブトキシエタノール10%、 リン酸カリウム緩衝剤、pH = 7	10 min	45°C
B) エッチング	過マンガン酸ナトリウム 100 g/l、96% 硫酸 10 g/l	10 min	70°C
B i) 還元	96% 硫酸 25 ml/l、 30% 質量 過酸化水素 30 ml/l	1 min	45°C
治具の保護、 任意	96% 硫酸 10 ml/l 中のヨウ素酸カリウム 20 g/l	10 min	60°C
B ii) 予備浸漬	塩酸、約 10 質量%	1 min	20°C
C) 活性化	パラジウムコロイド、パラジウム 25 ppm	5 min	35°C
C i) 促進	硫酸 5%	4 min	50°C
C ii) 無電解金属析出	化学的還元によるニッケルめっき、 Atotech 社 Adhemax Ni LFS	10 min	45°C
D) 金属析出	電気化学的銅めっき、Atotech 社 Cupracid HT、 3.5 A/dm <sup>2</sup>	60 min	20°C
D i) 保管	---	30 min	75°C

10

20

第 6 表：例 6 における工程段階の順序

## 【 0 1 2 3 】

## 例 7：

1 つの ABS パネル（例 6 と同じ寸法）を、例 6 の記載通りに処理した。例 6 とは異なり、エッチング段階（段階 B）および還元段階（段階 B i）を省いて、ヨウ素酸溶液による処理（段階：治具の保護）に代えた。例 7 における工程段階の順序を、第 7 表にまとめる。

## 【 0 1 2 4 】

## 結果：

治具：治具の全面積がニッケルコーティングされた。

パネル：パネルの全面積が、ニッケルでめっきされた。ニッケル層は、パネル表面に付着しなかった。

## 【 0 1 2 5 】

## 例 8：

1 つの ABS パネル（例 6 と同じ寸法）を、例 6 の記載通りに処理した。例 6 とは異なり、ヨウ素酸溶液による処理（段階：治具の保護）を、活性化段階（段階 C）の後に実施した。例 8 における工程段階の順序の概要を、第 7 表に示す。

## 【 0 1 2 6 】

## 結果：

治具：ニッケル析出が全くない。

パネル：ニッケル析出が全くない。

## 【 0 1 2 7 】

## 例 9：

1 つの ABS パネル（例 6 と同じ寸法）を、例 6 の記載通りに処理した。例 6 とは異なり、促進段階（段階 C i）を省いて、ヨウ素酸溶液による処理（段階：治具の保護）に代えた。例 9 における工程段階の順序を、第 7 表にまとめる。

## 【 0 1 2 8 】

## 結果：

30

40

50

治具：ニッケル析出が全くない。  
 パネル：ニッケル析出が全くない。  
 【 0 1 2 9 】  
 【 表 7 】

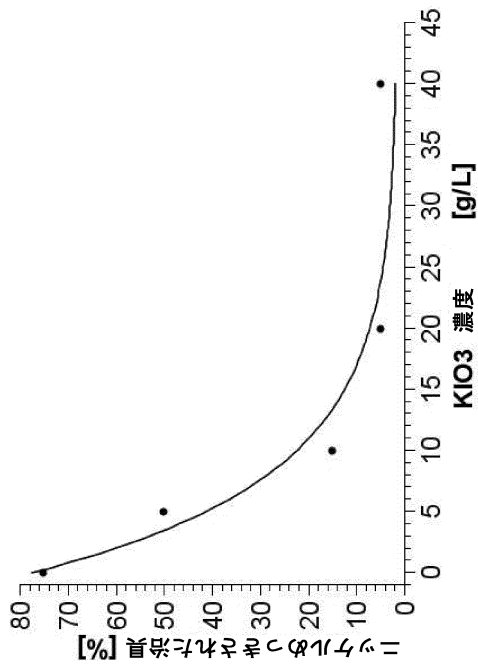
工程段階 例 7	工程段階 例 8	工程段階 例 9
A) 固定	A) 固定	A) 固定
A i) 前処理	A i) 前処理	A i) 前処理
治具の保護	B) エッチング	B) エッチング
---	B i) 還元	B i) 還元
B ii) 予備浸漬	B ii) 予備浸漬	B ii) 予備浸漬
C) 活性化	C) 活性化	C) 活性化
---	治具の保護	---
C i) 促進	C i) 促進	治具の保護
C ii) 無電解金属析出	C ii) 無電解金属析出	C ii) 無電解金属析出

10

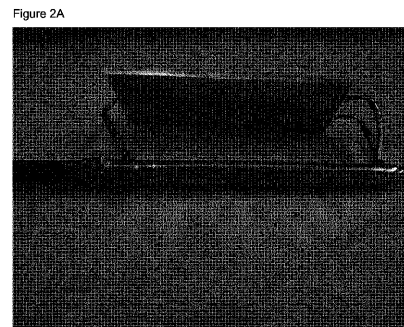
第 7 表：例 7～例 9 における工程段階の順序の外観

20

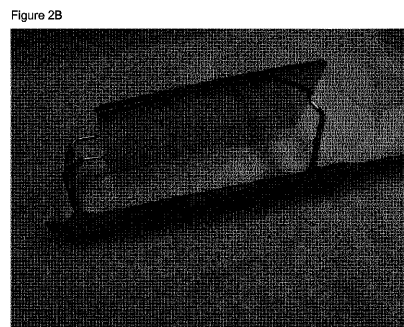
【 図 1 】



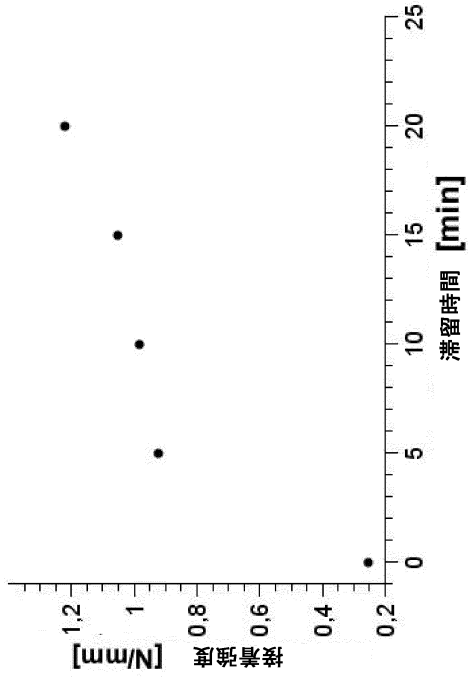
【 図 2 A 】



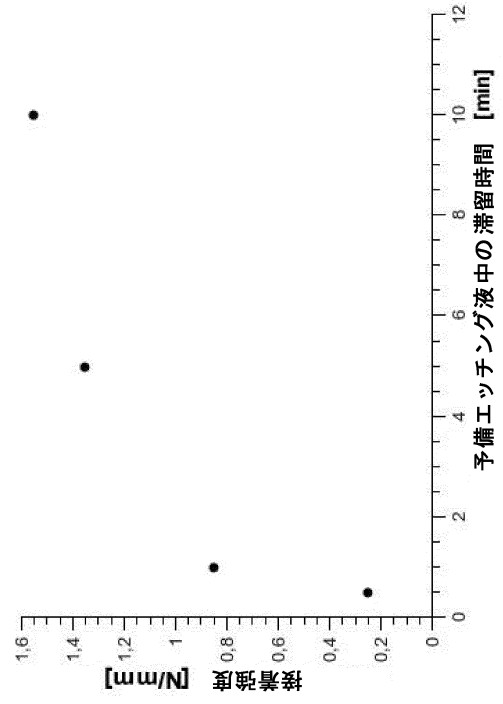
【 図 2 B 】



【 図 3 】



【 図 4 】



## フロントページの続き

(74)代理人 100156812

弁理士 篠 良一

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(72)発明者 ヘアマン ミッデケ

ドイツ連邦共和国 ファルケンゼー ミュンヒェナー シュトラーセ 22

審査官 伊藤 寿美

- (56)参考文献 特開昭58-118832(JP,A)  
特開2009-203505(JP,A)  
特開平01-123078(JP,A)  
特公昭46-032877(JP,B1)  
特開2009-030151(JP,A)  
特開2009-022948(JP,A)  
米国特許第04610895(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 18/00 - 18/54

C25D 17/00 - 17/08