

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6180441号  
(P6180441)

(45) 発行日 平成29年8月16日(2017.8.16)

(24) 登録日 平成29年7月28日(2017.7.28)

(51) Int.Cl.

F I

C 2 3 C 18/36 (2006.01)  
 C 2 3 C 18/16 (2006.01)  
 C 2 3 C 18/38 (2006.01)  
 C 2 5 D 5/56 (2006.01)

C 2 3 C 18/36  
 C 2 3 C 18/16 A  
 C 2 3 C 18/38  
 C 2 5 D 5/56 A

請求項の数 14 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2014-555202 (P2014-555202)  
 (86) (22) 出願日 平成25年1月31日(2013.1.31)  
 (65) 公表番号 特表2015-509146 (P2015-509146A)  
 (43) 公表日 平成27年3月26日(2015.3.26)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2013/051889  
 (87) 国際公開番号 W02013/113810  
 (87) 国際公開日 平成25年8月8日(2013.8.8)  
 審査請求日 平成28年2月1日(2016.2.1)  
 (31) 優先権主張番号 12153540.5  
 (32) 優先日 平成24年2月1日(2012.2.1)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁(EP)

(73) 特許権者 300081877  
 アトテック・ドイチュラント・ゲゼルシヤ  
 フト・ミット・ベシユレンクテル・ハフツ  
 ング  
 A t o t e c h D e u t s c h l a n d  
 G m b H  
 ドイツ連邦共和国 ベルリン・エラスムス  
 シュトラッセ 20  
 E r a s m u s s t r a s s e 2 0 ,  
 D - 1 0 5 5 3 B e r l i n , G e r  
 m a n y  
 (74) 代理人 100114890  
 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ  
 ンハルト

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無電解ニッケルめっき浴

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

4 ~ 1 1 質量 % のリン含有率を有するニッケルリン合金の堆積のためのアンモニアおよ  
 び鉛不含の無電解ニッケルめっき浴であって、

i . ニッケルイオン源、

i i . 次亜リン酸イオン源、

i i i . 以下

a ) ヒドロキシカルボン酸、ジヒドロキシカルボン酸およびそれらの塩からなる群  
 から選択される少なくとも1つの第一の錯化剤、および

b ) イミノコハク酸、イミノジコハク酸、それらの塩およびそれらの誘導体からな  
 る群から選択される少なくとも1つの第二の錯化剤  
 を含む錯化剤混合物

i v . 以下

a ) ビスマスイオン、および

b ) メルカプト安息香酸、メルカプトカルボン酸、およびメルカプトスルホン酸お  
 よびそれらの塩からなる群から選択される少なくとも1つの化合物

を含む安定剤混合物

を含み、

前記少なくとも1つの第一の錯化剤の濃度が、1 g / l ~ 5 0 g / l の範囲であり、

前記少なくとも1つの第二の錯化剤の濃度が、0 . 2 g / l ~ 1 0 g / l の範囲であり

10

20

前記ビスマスイオンの濃度が、 $0.5 \text{ mg/l} \sim 100 \text{ mg/l}$ の範囲であり、且つ、メルカプト安息香酸、メルカプトカルボン酸、およびメルカプトスルホン酸およびそれらの塩からなる群から選択される前記化合物の濃度が、 $0.1 \text{ mg/l} \sim 100 \text{ mg/l}$ の範囲である、

前記めっき浴。

【請求項 2】

前記少なくとも 1 つの第一の錯化剤が、ヒドロキシマロン酸、グリコール酸、乳酸、クエン酸、マンデル酸、酒石酸、リンゴ酸、パラ酒石酸、およびそれらの塩からなる群から選択される、請求項 1 に記載の無電解ニッケルめっき浴。

10

【請求項 3】

ビスマスイオンの濃度が、 $0.5 \text{ mg/l} \sim 30 \text{ mg/l}$ の範囲である、請求項 1 または 2 に記載の無電解ニッケルめっき浴。

【請求項 4】

メルカプト安息香酸誘導体が、2 - メルカプト安息香酸、3 - メルカプト安息香酸、4 - メルカプト安息香酸、それらの塩およびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の無電解ニッケルめっき浴。

【請求項 5】

メルカプトカルボン酸が、3 - メルカプトプロピオン酸、3 - メルカプト - 2 - メチルプロピオン酸、2 - メルカプトプロパン酸、メルカプト酢酸、4 - メルカプト酪酸および 3 - メルカプトイソ酪酸からなる群から選択される、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の無電解ニッケルめっき浴。

20

【請求項 6】

メルカプトスルホン酸が、2 - メルカプト - 1 - エタンスルホン酸、3 - メルカプト - 1 - プロパンスルホン酸、4 - メルカプト - 1 - ブタンスルホン酸からなる群から選択される、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の無電解ニッケルめっき浴。

【請求項 7】

リンの含有率が、6 ~ 9 質量%の範囲である、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の無電解ニッケルめっき浴。

【請求項 8】

30

非導電性の基材を金属めっきする方法であって、以下の段階：

i . 導電性のシード層を非導電性基材の上にもたらす段階、

ii . 前記非導電性基材を、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載のめっき浴組成物と接触させることにより、ニッケルリンコーティングを前記非導電性基材に施与する段階、

iii . そのようにめっきされた基材を水で随意に濯ぐ段階、および

iv . 前記非導電性基材を、銅イオンを含む浸漬銅めっき浴と接触させることによって、ニッケルリンコーティング上に銅コーティングを施与する段階を含む前記方法。

【請求項 9】

40

めっき温度が、 $25 \sim 35$  の範囲である、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

非導電性基材が、ABS または ABS / PC ブレンド製のプラスチック基材である、請求項 8 または 9 に記載の方法。

【請求項 11】

さらに、

v . 段階 iv において堆積された浸漬銅層の上に、少なくとも 1 つの電解的に堆積された金属層を施与することを含み、その際、少なくとも 1 つの電解的に堆積された層は、銅、ニッケル、クロムまたはその合金から選択される、請求項 8 から 10 までのいずれか 1 項に記載の方法。

50

## 【請求項 1 2】

次亜リン酸イオンの濃度が、 $10\text{ g/l} \sim 35\text{ g/l}$  の範囲である、請求項 1 に記載の無電解ニッケルめっき浴。

## 【請求項 1 3】

めっき浴が、 $6.5 \sim 11.5$  の範囲の pH 値を有する、請求項 1 に記載の無電解ニッケルめっき浴。

## 【請求項 1 4】

めっき浴が、 $20 \sim 55$  の範囲の温度で保持される、請求項 8 に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

10

## 【0001】

本発明は、リン含有率  $4 \sim 11$  質量%を有するニッケルリン合金の低温堆積のための無電解ニッケルめっき浴に関する。得られたニッケルリン堆積物を、プラスチック加工におけるめっきの間に、浸漬銅めっき浴から直接的に銅で被覆することができる。

## 【0002】

背景技術

プラスチック加工における装飾および電磁インピーダンスシールドの目的のためのめっきは、産業において広く使用されている。前記の加工は、様々なプラスチック部品、例えばシャワーヘッド、携帯電話のカバーおよびラジエータグリルに適用される。1つの主な加工方法は、予備処理および被覆されるべきプラスチック基材の活性化後の無電解めっき段階を含む。適用される無電解めっき法は、通常、銅またはニッケルの無電解堆積である。活性化されたプラスチック基材上に堆積される金属または金属合金層は、後に電気めっき法によって堆積されるさらなる金属層のための全面の導電性表面として用いられる。前記の目的のために使用される主なプラスチック材料は、ABS (アクリロニトリル - ブタジエン - スチレンコポリマー)、ABS / PC ブレンドおよび PA である。銅またはニッケルの無電解堆積後に適用される主な電気めっき法は、銅、ニッケルおよび最後にクロムのめっきである。前記の方法は、当該技術分野においてよく知られており、且つ、例えば EP 0 6 1 6 0 5 3 号 B 1 内に記載されている。

20

## 【0003】

ニッケル合金が無電解めっき法によって堆積される場合、無電解ニッケルめっき法および使用されるニッケルめっき浴についての要請は多岐にわたる。

30

## 【0004】

$4 \sim 11$  質量%の範囲のリン含有率を有するニッケルリン合金を堆積することができる無電解ニッケルめっき浴は、当該技術分野で公知である。

## 【0005】

ニッケルリン合金を導電性の  $\text{SnO}_2$  層表面上に堆積するために有用な無電解ニッケルめっき浴は、US 2 0 0 2 / 0 1 8 7 2 6 6 号 A 1 内に開示されている。前記無電解ニッケルめっき浴は、安定化剤としてチオサリチル酸を含有することがある。しかしながら、開示されためっき温度は、 $70$  と高く、且つ、めっき浴は有害な物質、例えば鉛イオンを必要とする。

40

## 【0006】

硫化物イオンを、硫化物イオン制御剤と共に含有する無電解ニッケルめっき浴が、US 2 7 6 2 7 2 3 号内に開示されている。硫化物イオン制御剤として適した化合物は、無機の硫化物、他のチオ化合物、ビスマスおよび鉛イオンから選択される。

## 【0007】

発明の概要

従って、本発明の課題は、プラスチック加工におけるめっきのための無電解ニッケルめっき浴であって、 $4 \sim 11$  質量%、好ましくは  $6 \sim 9$  質量%の範囲のリン含有率を有するニッケルリン合金の堆積が可能であり、前記合金を  $55$  以下、好ましくは  $40$  未満のめっき浴温度で堆積することができ、エネルギーを節約し、且つ、有害な成分、例えば鉛

50

およびアンモニアを含有しない、前記めっき浴を提供することである。さらには、本発明の課題は、続く工程段階において、銅の堆積に先立ち、基材を例えば硫酸中に浸漬することによってニッケルリンコーティングの活性化をすることなく、浸漬銅めっき浴から銅で被覆され得るニッケルリンコーティングの堆積を可能にする無電解ニッケルめっき浴を提供することである。これは、低減された工程段階数およびより少ない廃水の生成をもたらす。

【0008】

この課題は、請求項1に記載される、ニッケル塩、還元剤としての次亜リン酸塩化合物、錯化剤混合物、および安定剤成分混合物を含む、鉛およびアンモニウム不含の無電解ニッケルめっき浴を用いて達成される。

10

【0009】

以下により詳細に記載されるめっき浴を使用する本発明によるめっき機構を適用することで、リンが少なく且つ浸漬銅によって直接的にめっきされるために適したニッケルリン堆積物を得ることができる。

【0010】

束縛されるものではないが、ニッケル堆積物のより低いリン含有率並びにビスマス含有率ゆえに（それらの両方は銅の堆積に悪影響する）、本発明の方法によって得られるニッケルリン堆積物上での直接的な浸漬めっきが可能であると考えられる。

【0011】

発明の詳細な説明

20

意外なことに本発明者らは、活性化されたプラスチック基材上のニッケルリンコーティングを、4～11質量%のリン含有率を有するニッケルリン合金の堆積のためのアンモニアおよび鉛不含の無電解ニッケルめっき浴から低温で堆積でき、それは浸漬銅の直接的な堆積のために適しており、前記めっき浴は、

1.

i. ニッケルイオン源、

ii. 次亜リン酸イオン源、

iii. 以下

a) ヒドロキシカルボン酸、ジヒドロキシカルボン酸およびそれらの塩からなる群から選択される少なくとも1つの第一の錯化剤、および

30

b) イミノコハク酸、イミノジコハク酸、それらの塩およびそれらの誘導体からなる群から選択される少なくとも1つの第二の錯化剤を含む錯化剤混合物

iv. 以下

a) ビスマスイオン、および

b) メルカプト安息香酸、メルカプトカルボン酸、およびメルカプトスルホン酸およびそれらの塩からなる群から選択される少なくとも1つの化合物を含む安定剤混合物

を含むことを見出した。

【0012】

40

本発明の無電解ニッケルめっき浴の利点は、a) アンモニアおよび鉛がめっき浴中で必要とされないこと、およびb) 浸漬銅めっき浴からの銅の堆積に先立つニッケルリン層の活性化が必要とされないことである。

【0013】

本発明の無電解ニッケルめっき浴は、ニッケルイオンを0.5 g/l～5 g/l、より好ましくは2.5 g/l～4 g/lの濃度で含有する。ニッケルイオン源は、水溶性のニッケル塩から選択される。好ましいニッケル塩源は、塩化ニッケル、硫酸ニッケル、メタンスルホン酸ニッケル、および炭酸ニッケルを含む群から選択される。

【0014】

本発明の無電解ニッケルめっき浴は、さらに、次亜リン酸塩化合物、例えば次亜リン酸

50

ナトリウムおよび次亜リン酸カリウムから選択される還元剤を含有する。めっき浴中の次亜リン酸イオンの濃度は、好ましくは  $10 \text{ g/l} \sim 35 \text{ g/l}$ 、より好ましくは  $20 \text{ g/l} \sim 27 \text{ g/l}$  の範囲である。

【0015】

本発明の無電解ニッケルめっき浴はさらに、ヒドロキシカルボン酸、ジヒドロキシカルボン酸およびそれらの塩からなる群から選択される少なくとも1つの第一の錯化剤で構成される錯化剤の混合物を含有する。

【0016】

少なくとも1つの第二の錯化剤は、イミノコハク酸、イミノジコハク酸、それらの誘導体およびそれらの塩からなる群から選択される。

10

【0017】

少なくとも1つの第一の錯化剤は、好ましくはヒドロキシマロン酸、グリコール酸、乳酸、クエン酸、マンデル酸、酒石酸、リンゴ酸、パラ酒石酸、コハク酸、アスパラギン酸およびそれらの塩からなる群から選択される。少なくとも1つの第一の錯化剤の塩の中のカチオンは、リチウム、ナトリウムおよびカリウムから選択される。最も好ましい第一の錯化剤は、コハク酸、グリシン酸 (glycinic acid) およびグリコール酸からなる群から選択される。

【0018】

少なくとも1つの第一の錯化剤の濃度は、 $1 \text{ g/l} \sim 50 \text{ g/l}$ 、より好ましくは  $10 \text{ g/l} \sim 20 \text{ g/l}$  の範囲である。

20

【0019】

イミノコハク酸、イミノジコハク酸、それらの誘導体およびそれらの塩から選択される少なくとも1つの第二の錯化剤は、イミノスクシン酸、イミノジスクシン酸、それらの誘導体およびそれらの塩からなる群から選択される。イミノスクシン酸誘導体の塩の中のカチオンは、リチウム、ナトリウムおよびカリウムから選択される。

【0020】

少なくとも1つの第二の錯化剤の濃度は、 $0.2 \text{ g/l} \sim 10 \text{ g/l}$ 、より好ましくは  $0.8 \text{ g/l} \sim 5 \text{ g/l}$  の範囲である。

【0021】

本発明の無電解ニッケルめっき浴組成物は、さらに、以下の2つの成分からなる安定剤混合物を含有する：

30

ビスマス塩、

メルカプト安息香酸、メルカプトカルボン酸およびメルカプトスルホン酸およびそれらの塩。

【0022】

無電解ニッケルめっき浴に添加されるビスマス塩は、硝酸ビスマス、酒石酸ビスマス、硫酸ビスマス、酸化ビスマスおよび炭酸ビスマスからなる群から選択される水溶性のビスマス塩である。無電解ニッケルめっき浴中のビスマスイオンの濃度は  $0.5 \text{ mg/l} \sim 100 \text{ mg/l}$ 、好ましくは、 $0.5 \text{ mg/l} \sim 30 \text{ mg/l}$ 、より好ましくは、 $1 \text{ mg/l} \sim 30 \text{ mg/l}$  の範囲である。

40

【0023】

メルカプト安息香酸、それらの誘導体またはそれらの塩は、2-メルカプト安息香酸、3-メルカプト安息香酸、4-メルカプト安息香酸、それらの塩およびそれらの混合物からなる群から選択される。好ましくは、メルカプト安息香酸の塩またはそれらの誘導体は、リチウム、ナトリウムおよびカリウム塩および先述のものの混合物からなる群から選択される。少なくとも1つのメルカプト安息香酸またはそれらの塩の濃度は、 $0.1 \text{ mg/l} \sim 100 \text{ mg/l}$ 、より好ましくは  $0.5 \text{ mg/l} \sim 30 \text{ mg/l}$  の範囲である。

【0024】

メルカプトカルボン酸は、3-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプト-2-メチルプロピオン酸、2-メルカプトプロパン酸、メルカプト酢酸、4-メルカプト酪酸、3-

50

メルカプトイソ酪酸からなる群から選択される。好ましくは、メルカプトカルボン酸はメルカプト酢酸ではない。より好ましくは、メルカプトカルボン酸は、3 - メルカプトプロピオン酸、3 - メルカプト - 2 - メチルプロピオン酸、2 - メルカプトプロパン酸、4 - メルカプト酪酸、3 - メルカプトイソ酪酸からなる群から選択される。

【0025】

メルカプトスルホン酸は、2 - メルカプト - 1 - エタンスルホン酸、3 - メルカプト - 1 - プロパンスルホン酸、4 - メルカプト - 1 - ブタンスルホン酸からなる群から選択される。

【0026】

少なくとも1つのメルカプトカルボン酸またはメルカプトスルホン酸またはそれらの塩の濃度は、0.1 mg / l ~ 100 mg / l、より好ましくは0.5 mg / l ~ 30 mg / l の範囲である。

【0027】

本発明のニッケルリンめっき浴のpH値は、6.5 ~ 11.5、好ましくは6.5 ~ 9.0 の範囲である。

【0028】

ニッケルリンめっき浴は、めっきの間、20 ~ 55 の範囲、好ましくは25 ~ 35 の範囲、より好ましくは27 ~ 32 の範囲の温度で保持される。

【0029】

めっき時間は4 ~ 120 分の範囲である。

【0030】

ニッケル合金の堆積の間、一般に、めっき浴の穏やかな攪拌が用いられ、前記の攪拌は穏やかな空気攪拌、機械的な攪拌、ポンピングによる浴の循環、パレルめっきの回転等であってよい。めっき溶液を、間欠的または連続的な過処理に供して、その中の汚染物質の水準を低下させることもできる。いくつかの実施態様においては、浴の成分の補給を、成分の濃度、特にニッケルイオンおよび次亜リン酸イオンの濃度並びにpHの水準を所望の範囲に保持することに基づき、間欠的に、または連続的に実施することもできる。

【0031】

前記ニッケルリンめっき浴は、好ましくは非導電性のプラスチック基材のめっきにおいて用いることができ、それは一般に以下の段階を含む：

- a) 導電性のシード層をプラスチック基材の上にもたらす段階、
- b) 前記プラスチック基材を上記のめっき浴組成物と接触させることにより、ニッケルリンコーティングを前記プラスチック基材に施与する段階、
- c) そのようにめっきされたプラスチック基材を水で随意に濯ぐ段階、および
- d) プラスチック基材を、銅イオンを含む浸漬銅めっき浴と接触させることによって、ニッケルリンコーティング上に銅コーティングを施与する段階。

【0032】

段階d)における銅浸漬めっき前に、ニッケルリンコーティングの追加的な活性化段階は必要とされない。

【0033】

非導電性の基材を、例えばHandbuch der Leiterplattentechnik、第4巻、2003、292 ~ 300 ページ内に記載される様々な方法によって段階a)によって活性化することができる。それらの方法は、炭素粒子、Pdコロイドまたは導電性ポリマーを含む伝導層の形成を必要とする。それらの方法のいくつかは、特許文献内に記載され、且つ、例は以下の通りである：

欧州特許EP 0 616 053号は、(無電解被覆を用いずに)非導電性基材に金属被覆を施与するための方法であって、以下：

- a. 基材を、貴金属 / IVA族金属のゾルを含む活性化剤と接触させて、処理基材を得ること；
- b. 前記処理基材を、11より大きく13までのpHを有し、

10

20

30

40

50

( i )  $Cu(II)$ 、 $Ag$ 、 $Au$ または $Ni$ の可溶性金属塩またはそれらの混合物、

( i i )  $IA$ 族金属の水酸化物、

( i i i ) 前記金属塩の金属イオンについて、累積形成定数  $\log K = 0.73 \sim 21.95$  を有する有機材料を含む錯化剤の溶液を含む、自己加速且つ補給型の浸漬金属組成物と接触させることを含む方法を記載している。

#### 【0034】

米国特許第5503877号は、非金属基材上での金属シードの生成のために錯体化合物を使用することを含む、非導電性基材の金属化を記載している。これらの金属シードは、続く電気めっきのために十分な導電性を提供する。この方法は、当該技術分野において、いわゆる「Neo-ganth」法として公知である。

#### 【0035】

好ましくは、以下の工程の流れが適用される：

a) まず、基材、例えばABSプラスチック基材を、 $100 \sim 400 \text{ g/l}$ の $CrO_3$ および $100 \sim 500 \text{ g/l}$ の硫酸を含有する水溶液中で、 $50 \sim 80$  に高められた温度でエッチングすることによってプラスチック基材上に導電性シード層をもたらす、

b) 前記プラスチック基材を上述のめっき浴組成物と接触させることにより、ニッケルリンコーティングを前記プラスチック基材に施与する、

c) そのようにめっきされたプラスチック基材を水で随意に濯ぐ、且つ

d) プラスチック基材を、銅イオンおよび硫酸を含む浸漬銅めっき浴と接触させることによって、銅コーティングをニッケルリンコーティング上に施与する。

#### 【0036】

一般に、浸漬銅めっき浴は、銅イオン源、例えば硫酸銅を含有する。銅イオン濃度を、めっき法に依存して変化させることができる。それは例えば $0.5 \sim 1.0 \text{ g/l}$ の範囲であってよい。一般に、それはわずかに酸性であり、且つ、無機酸、例えば硫酸を含有する。必要な場合は、追加的に添加剤、例えば界面活性剤を添加することができる。かかる添加剤は当該技術分野で公知である。

#### 【0037】

その後、前記の被覆された基材を、当該技術分野において公知の電気化学的な方法によって銅、クロム、ニッケル等を用いてさらに金属化することができる。

#### 【0038】

##### 実施例

ここで、本発明を以下の限定されない例を参照して説明する。

#### 【0039】

全ての実施例に適用されるニッケルリン材料の堆積前のABS基材の前処理：

ABS基材をまず、 $65$  に加熱された $360 \text{ g/l}$ の $CrO_3$ および $360 \text{ g/l}$ の濃硫酸を含有する水溶液中で、6分間エッチングした。次に、基材を水で濯ぎ、亜硫酸水素ナトリウムの水溶液中に浸漬し、再度、水で濯ぐ。次に、ABS基材を $300 \text{ ml/l}$ の濃塩酸水溶液中に浸漬し、 $300 \text{ ml/l}$ の濃塩酸、 $250 \text{ mg/l}$ の塩化パラジウムおよび $17 \text{ g/l}$ の塩化スズ(II)からなる水溶液中で1分間、活性化し、且つ、水で再度濯いだ。

#### 【0040】

無電解ニッケルめっき浴からのニッケルリン合金コーティングの堆積後、例1～4のABS基材を水で濯ぎ、且つ、さらなる活性化は行わずに2分間、 $0.7 \text{ g/l}$ の銅イオンおよび $1.7 \text{ g/l}$ の濃硫酸を含み $35$  に保持された浸漬銅めっき浴に供した。

#### 【0041】

ニッケルリン合金堆積物のリン含有率を、堆積物の溶解後、AAS(原子吸光分析)を用いて測定した。

#### 【0042】

10

20

30

40

50

得られた銅コーティングの接触抵抗を、標準的なマルチメーターを用い、且つ、コンタクトチップの間の距離 1 cm で測定した。試料の接触抵抗が低いほど、銅で覆われたニッケルリン層の被覆率が良好である。

【0043】

例 1 (本発明による)

ニッケルリン合金を、3.5 g / l のニッケルイオン、2.5 g / l の次亜リン酸イオン (11.9 g / l のリンに相当)、5 g / l のクエン酸および 2.5 g / l のイミノジコハク酸を錯化剤混合物として、および 2.7 mg / l のビスマスイオンおよび 12.8 mg / l の 2 -メルカプト安息香酸を安定剤混合物として含有する水性無電解ニッケルめっき浴から堆積した。

10

【0044】

無電解ニッケルめっき浴の稼働温度を 35 に保持し、且つ、ABS クーポンを前記めっき浴に 10 分間浸漬した。

【0045】

リン含有率 7.9 質量% を有するニッケルリン合金堆積物が得られた。

【0046】

次に、被覆された基材を水で濯ぎ、その後、活性化は行わずに、直接的に、0.7 g / l の銅イオンおよび 1.7 g / l の濃硫酸を含む、35 に保持された浸漬銅めっき浴中に 2 分間浸漬した。全体のニッケルリン合金層が、銅の層で被覆された。

【0047】

ニッケルリン合金およびその後に銅めっきされた ABS クーポンの接触抵抗は、0.1 から 1.6 / cm の範囲であり、それは、続く電気めっきのために適した高導電率に相応する。

20

【0048】

例 2 (本発明による)

安定剤としてのメルカプト安息香酸を 1.5 mg / l のメルカプトプロピオン酸によって置き換えた以外、同一の化合物を含有する無電解ニッケルめっき浴を使用して、例 1 を繰り返した。

【0049】

リン含有率 7.6 質量% を有するニッケルリン合金堆積物が得られた。

30

【0050】

次に、被覆された基材を水で濯ぎ、その後、活性化は行わずに、直接的に、0.7 g / l の銅イオンおよび 1.7 g / l の濃硫酸を含む、35 に保持された浸漬銅めっき浴中に 2 分間浸漬した。全体のニッケルリン合金層が、銅の層で被覆された。

【0051】

ニッケルリン合金およびその後に銅めっきされた ABS クーポンの接触抵抗は、0.2 ~ 1.4 / cm の範囲であり、それは、続く電気めっきのために適した高導電率に相応する。

【0052】

例 3 (比較)

メルカプト安息香酸を省いた以外、同一の化合物を含有する無電解ニッケルめっき浴を使用して、例 1 を繰り返した。

【0053】

リン含有率 11.2 質量% を有するニッケルリン合金堆積物が得られた。

【0054】

堆積されたニッケルリン合金を、上述の銅浸漬めっき浴で処理する場合、銅の浸漬めっきは不可能であった。

【0055】

ニッケルリン合金の接触抵抗は、40 ~ 60 / cm の範囲であった。

【0056】

40

50



例 4 (比較)

イミノジコハク酸を省いた以外、同一の化合物を含有する無電解ニッケルめっき浴を使用して、例 1 を繰り返した。

【0057】

リン含有率 11.2 質量%を有するニッケルリン合金堆積物が得られた。

【0058】

堆積されたニッケルリン合金を、上述の銅浸漬めっき浴で処理する場合、銅の浸漬めっきは不可能であった。

【0059】

ニッケルリン合金の接触抵抗は、50 ~ 70 / cm の範囲であった。

10

【0060】

例 5 (本発明による)

ニッケルリン合金を、3.5 g / l のニッケルイオン、2.5 g / l の次亜リン酸イオン (11.9 g / l のリンに相応)、5 g / l のクエン酸および 2.5 g / l のイミノジコハク酸を錯化剤混合物として、および 1 mg / l のビスマスイオンおよび 2 mg / l の 2 -メルカプト安息香酸を安定剤混合物として含有する水性無電解ニッケルめっき浴から堆積した。無電解ニッケルめっき浴の pH 値は、8.0 であった。

【0061】

無電解ニッケルめっき浴の稼働温度を 35 に保持し、且つ、ABS クーポンを前記めっき浴に 10 分間浸漬した。

20

【0062】

リン含有率 7.23 質量%およびビスマス含有率 0.19 質量%を有するニッケルリン合金堆積物が得られた。堆積速度は 1.53  $\mu\text{m} / \text{h}$  であった。

【0063】

例 6 (本発明による)

安定剤としての 2 -メルカプト安息香酸を 5 mg / l のメルカプト酢酸によって置き換えた以外、同一の化合物を含有する無電解ニッケルめっき浴を使用して、例 5 を繰り返した。

【0064】

リン含有率 8.5 質量%およびビスマス含有率 0.13 質量%を有するニッケルリン合金堆積物が得られた。堆積速度は 1.40  $\mu\text{m} / \text{h}$  であった。

30

【0065】

例 7 (比較)

錯化剤化合物中のイミノジコハク酸を 2.5 mg / l のスクシン酸によって置き換えた以外、同一の化合物を含有する無電解ニッケルめっき浴を使用して、例 5 を繰り返した。

【0066】

リン含有率 11.4 質量%およびビスマス含有率 0.22 質量%を有するニッケルリン合金堆積物が得られた。堆積速度は 1.43  $\mu\text{m} / \text{h}$  であった。

【0067】

例 8 (比較)

40

安定剤としての 2 -メルカプト安息香酸を 2 mg / l のチオジグリコール酸によって置き換えた以外、同一の化合物を含有する無電解ニッケルめっき浴を使用して、例 5 を繰り返した。

【0068】

リン含有率 12.4 質量%およびビスマス含有率 0.22 質量%を有するニッケルリン合金堆積物が得られた。堆積速度は 1.28  $\mu\text{m} / \text{h}$  であった。

【0069】

例 9 (本発明による)

ニッケルリン合金を、3.5 g / l のニッケルイオン、2.5 g / l の次亜リン酸イオン (11.9 g / l のリンに相応)、5 g / l のクエン酸および 2.5 g / l のイミノジコ

50

ハク酸を錯化剤混合物として、および 4 mg / l のビスマスイオンおよび 5 mg / l の 2 -メルカプト安息香酸を安定剤混合物として含有する水性無電解ニッケルめっき浴から堆積した。無電解ニッケルめっき浴の pH 値は、8.6 であった。

【0070】

無電解ニッケルめっき浴の稼働温度を 35 に保持し、且つ、ABS クーポンを前記めっき浴に 10 分間浸漬した。

【0071】

リン含有率 8.9 質量%を有するニッケルリン合金堆積物が得られた。

【0072】

例 10 (本発明による)

安定剤としての 2 -メルカプト安息香酸を 5 mg / l の 3 -メルカプト - 1 - プロパンスルホン酸によって置き換えた以外、同一の化合物を含有する無電解ニッケルめっき浴を使用して、例 9 を繰り返した。

【0073】

リン含有率 8.6 質量%を有するニッケルリン合金堆積物が得られた。

---

フロントページの続き

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(72)発明者 カール クリスティアン フェルス

ドイツ連邦共和国 ベルリン フォンターネプロメナーデ 13

(72)発明者 ブリギッテ デュアブッシュ

ドイツ連邦共和国 ベルリン ハートマンシュトラッセ 22

審査官 長谷部 智寿

(56)参考文献 特開2006-169605(JP,A)

特開平09-013175(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 18/00

C25D 5/56

JSTPlus(JDreamIII)