

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C23C 18/31 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580000819.7

[45] 授权公告日 2009 年 4 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 100480423C

[22] 申请日 2005.8.18

[21] 申请号 200580000819.7

[30] 优先权

[32] 2004.9.27 [33] JP [31] 279707/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/015066 2005.8.18

[87] 国际公布 WO2006/035556 日 2006.4.6

[85] 进入国家阶段日期 2006.3.2

[73] 专利权人 株式会社村田制作所

地址 日本京都府

[72] 发明人 国司多通夫

[56] 参考文献

EP0587725 A1 1994.3.23

JP50118931 A 1975.9.18

CN1017376 A 1988.3.30

JP2000264761 A 2000.9.26

审查员 李家刚

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 徐 迅

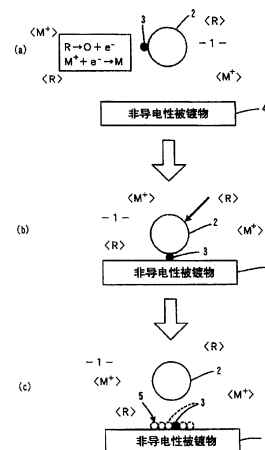
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 1 页

[54] 发明名称

无电镀方法和形成镀膜的导电性被镀物

[57] 摘要

使得不需要事先的催化剂赋予工序，而在非导电性被镀物上通过无电镀经济地形成粘合力高的镀膜。在添加形成镀膜(5)的金属离子(M^+)和使金属离子析出的还原剂(R)的镀浴(1)中投入对还原剂(R)的氧化反应表现出催化活性的导电性介质(2)。金属离子接受由还原剂的氧化反应产生的电子而被还原，在介质(2)的表面析出，由此产生的析出金属(3)附着在介质(2)的表面。析出金属(3)通过在介质(2)撞击被镀物(4)时压附在被镀物(4)的表面而转移到被镀物(4)的表面，以该析出金属(3)作为核，形成镀膜(5)。



1. 无电镀方法，它是使用添加了形成镀膜的金属离子和使所述金属离子析出的还原剂的镀浴、在非导电性被镀物上通过无电镀形成镀膜的无电镀方法，其特征在于，

具备准备对所述还原剂的氧化反应表现出催化活性的导电性介质的工序；

以及为了在所述非导电性被镀物上形成所述镀膜，使所述导电性介质与所述非导电性被镀物撞击的工序。

2. 如权利要求1所述的无电镀方法，其特征还在于，还具备准备允许构成所述镀浴的镀液通过的容器的工序与在所述容器内投入所述非导电性被镀物和所述导电性介质的工序，所述使导电性介质与非导电性被镀物撞击的工序具备将投入了所述非导电性被镀物和所述导电性介质的所述容器在所述镀浴内旋转、摇动或振动的同时，使所述非导电性被镀物和所述导电性介质接触的步骤。

3. 如权利要求1所述的无电镀方法，其特征还在于，使所述导电性介质与非导电性被镀物撞击的工序中，使所述金属离子在所述导电性介质上析出而附着在所述导电性介质上，使所述导电性介质与所述非导电性被镀物撞击而将附着在所述导电性介质上的所述析出金属转移到所述非导电性被镀物上。

4. 如权利要求1所述的无电镀方法，其特征还在于，所述镀膜的主要成分由Ni、Co、Au或Pt或者它们的合金构成，所述还原剂含有磷酸类化合物，所述导电性介质至少表面含有Ni、Co、Au和Pt中的至少1种。

5. 如权利要求1所述的无电镀方法，其特征还在于，所述镀膜的主要成分由Ni、Co、Au或Pt或者它们的合金构成，所述还原剂含有硼类化合物，所述导电性介质至少表面含有Ni、Co、Au和Pt中的至少1种。

6. 如权利要求1所述的无电镀方法，其特征还在于，所述镀膜的主要成分由Ni、Co或Pt或者它们的合金构成，所述还原剂含有氮类化合物，所述导电性介质至少表面含有Ni、Co和Pt中的至少1种。

7. 如权利要求1所述的无电镀方法，其特征还在于，所述镀膜的主要成分由Cu、Ag或Au或者它们的合金构成，所述还原剂含有醛类化合物，所述导电性介质至少表面含有Cu、Ag和Au中的至少1种。

8. 非导电性被镀物，它是形成了以选自Ni、Co、Cu、Ag、Au和Pt中的至

少1种金属或它们的合金为主要成分的镀膜的非导电性被镀物，其特征在于，

所述镀膜通过权利要求1~7中的任一项所述的无电镀方法形成，且所述镀膜处于以下状态：不通过由对所述还原剂的还原作用表现出催化活性的物质构成的层而直接与所述非导电性被镀物粘合。

无电镀方法和形成镀膜的非导电性被镀物

技术领域

本发明涉及对非导电性被镀物的无电镀方法和基于该无电镀方法形成镀膜的非导电性被镀物。

背景技术

装饰镀、电子元器件的电极形成等各种领域中，均需形成金属膜。在金属膜的形成中经常应用镀敷。被镀物是非导电性的情况下，为了形成金属膜，通常不能应用电镀，而应用无电镀。无电镀中典型的是在镀浴中添加还原剂，利用由该还原剂的氧化反应产生的电子使金属在被镀物的表面析出。这种镀敷方法被称作自催化型无电镀。

自催化型无电镀中，需要使被镀物的表面对还原剂的氧化反应具有催化活性。因此，以往一般如例如日本专利特开2002-314309号公报(专利文献1)所记载，通过将被镀物事先浸渍在含有Pd(钯)的催化剂溶液中，从而使被镀物的表面催化活性化。

该以Pd为主要成分的催化剂在自催化型无电镀中催化作用最强，还具有可适用的还原剂种类多的优点，在工业上的应用最广。

然而，要将被镀物浸渍在含有Pd的催化剂溶液中时，存在作为用于赋予Pd催化剂的预处理需要脱脂工序和蚀刻工序等使制造工序复杂的问题。此外，还有Pd昂贵的问题。另外，还存在被镀物和镀膜之间由作为催化剂残留的Pd构成的中间层削弱镀膜对被镀物的粘附力的问题。

在日本专利特开2003-183843号公报(专利文献2)中，揭示了以下的镀敷方法：对形成于被镀物表面的导电性电极部分使用添加形成镀膜的金属离子和使该金属离子析出的还原剂的镀浴进行无电镀的镀敷方法，其特征在于，在镀浴中与被镀物一起投入对于还原剂的氧化反应表现出催化活性的导电性介质。

专利文献2所记载的镀敷方法中，即使不在电极部分进行上述Pd催化剂的赋予，也可以在电极部分形成无电镀膜。然而，专利文献2中对于由非导电体

构成的被镀物的镀膜的形成没有进行揭示。

专利文献1:日本专利特开2002-314309号公报

专利文献2:日本专利特开2003-183843号公报

发明的揭示

发明要解决的课题

本发明的目的在于提供对于非导电性被镀物可以不经过事先的催化剂赋予工序而形成镀膜的无电镀方法。

本发明的目的还在于提供形成了粘附力高的镀膜的非导电性被镀物。

解决课题的方法

本发明首先是对非导电性被镀物使用添加了形成镀膜的金属离子和使该金属离子析出的还原剂的镀浴进行无电镀的镀敷方法,其特征不在于,使对于还原剂的氧化反应表现出催化活性的导电性介质与被镀物接触。

本发明所述的无电镀方法中,为了使导电性介质更有效地与被镀物接触,较好是准备允许镀液通过的容器,在该容器内投入非导电性被镀物和导电性介质,将投入了非导电性被镀物和导电性介质的容器在镀浴内旋转、摇动或振动。

本发明所述的无电镀方法中,较好是通过使上述金属离子在导电性介质上析出,使析出的金属附着在导电性介质上,通过使导电性介质与非导电性被镀物接触,将附着在导电性介质上的析出金属转移到非导电性被镀物上,由此在非导电性被镀物上形成镀膜。

本发明所述的无电镀方法优选的第1实施方式中,镀膜的主要成分由Ni、Co、Au或Pt或者它们的合金构成,还原剂含有磷酸类化合物,导电性介质至少表面含有Ni、Co、Au和Pt中的至少1种。

本发明所述的无电镀方法优选的第2实施方式中,镀膜的主要成分由Ni、Co、Au或Pt或者它们的合金构成,还原剂含有硼类化合物,导电性介质至少表面含有Ni、Co、Au和Pt中的至少1种。

本发明所述的无电镀方法优选的第3实施方式中,镀膜的主要成分由Ni、Co或Pt或者它们的合金构成,还原剂含有氮类化合物,导电性介质至少表面含有Ni、Co和Pt中的至少1种。

本发明所述的无电镀方法优选的第4实施方式中,镀膜的主要成分由Cu、Ag或Au或者它们的合金构成,还原剂含有醛类化合物,导电性介质至少表面含

有Cu、Ag和Au中的至少1种。

本发明还是形成了以选自Ni、Co、Cu、Ag、Au和Pt中的至少1种金属或它们的合金为主要成分的镀膜的非导电性被镀物。其特征在于，镀膜通过上述的本发明所述的无电镀方法形成，同时特征还在于镀膜处于以下状态：不通过由对所述还原剂的还原作用表现出催化活性的物质构成的层而直接与非导电性被镀物粘合。

发明的效果

采用本发明所述的无电镀方法，由于不需要事先对非导电性被镀物进行Pd等催化剂的赋予，所以可以不需要复杂的工序，并低成本地形成镀膜。

此外，采用本发明所述的无电镀方法，由于镀膜不通过由Pd催化剂等构成的中间层而直接粘合在非导电性被镀物上，所以可以得到对于被镀物的粘附力高的镀膜。

附图的简单说明

[图1]图1是采用本发明所述的无电镀方法的镀膜形成过程的图解说明图。

符号的说明

- 1 无电镀浴
- 2 导电性介质
- 3 析出金属
- 4 非导电性被镀物
- 5 镀膜

实施发明的最佳方式

首先，对本发明所述的无电镀方法进行说明。

简而言之，本发明所述的无电镀方法是使用添加形成镀膜的金属离子和使该金属离子析出的还原剂的镀浴对非导电性被镀物进行无电镀的镀敷方法，其特征在于，使对于还原剂的氧化反应表现出催化活性的导电性介质与被镀物接触。

参看图1，更详细地进行说明。如图1(a)所示，在无电镀浴1中所含的金属离子(M')通过导电性介质2的催化作用接受由还原剂(R)的氧化反应($R \rightarrow O + e^-$)产生的电子(e^-)而被还原，容易析出·附着在导电性介质2的表面。由此，首先

在导电性介质2的表面附着来自金属离子(M')的析出金属3。

接着,如图1(b)所示,附着于导电性介质2上的析出金属3通过在导电性介质2如箭头所示撞击非导电性被镀物时压附或擦附在被镀物4的表面,如图1(c)所示,转移到被镀物4的表面。由此,转移到被镀物4的表面的析出金属3对被镀物4通过固着效果而粘合。

接着,以粘合在被镀物4上的析出金属3为核,如图1(c)中虚线所示,析出金属3在被镀物4上不断析出,形成镀膜5。特别是析出金属3对于还原剂具有催化活性的情况下,形成如上所述的析出金属3的核后,随着形成的镀膜5的扩大,镀膜5加速形成。

上述的镀膜5处于不通过由对所述还原剂的还原作用表现出催化活性的物质构成的层而直接与非导电性被镀物4粘合的状态。

作为具体的实施方式,较好是应用以下方法:准备允许镀液通过的容器,在该容器内投入非导电性被镀物和导电性介质,通过将投入了非导电性被镀物和导电性介质的容器在镀浴内旋转、摇动或振动,使非导电性被镀物与导电性介质有效地接触。这时,可以优选地使用通常电镀法所用的那样的筒(barrel)作为上述容器。此外,也可以以筒倾斜的状态使其旋转、摇动或振动。

比较本发明所述的镀敷方法和专利文献2所记载的镀敷方法,在不需要事先的Pd等催化剂的赋予和使对还原剂表现出催化活性的导电性介质与被镀物接触方面是共通的。但是,在专利文献2所记载的镀敷方法中,在被镀物具有电极等导电体部分、镀膜只在导电体部分形成这一点上有较大不同。

即,专利文献2所记载的镀敷方法中,在具有催化活性的导电体介质与被镀物的导电体部分的表面接触时,在该接触点的附近发生还原剂的氧化反应,由该氧化反应产生的电子流动到被镀物的导电体上。镀浴中的导电体附近的金属离子接受该导电体上的电子,金属在导电体上析出。通过重复该反应而只在导电体上形成镀膜。

另一方面,在被镀物除导电体部分之外的非导电体部分上,由于没有还原剂的氧化反应所产生的电子流动,所以按照专利文献2所记载的机理不会形成镀膜。但是,在非导电体部分,若根据上述本发明的机理、即在导电性介质撞击被镀物时在导电性介质上析出·附着的析出金属转移到被镀物上并粘合的机理,推测也应该会有镀膜形成。然而,采用专利文献2所记载的机理,由于镀浴中的金属离子优先地析出到导电体部分上,因而在非导电体部分上几乎没有

镀膜形成。

综上所述，即使使用相同的金属离子和对还原剂具有催化活性的相同的导电性介质，根据被镀物是否含有导电体部分，镀膜形成的机理会完全不同。即，本发明所述的镀敷方法由于以在非导电体上形成镀膜为目的，所以作为本发明的对象的被镀物实际上不含有导电体部分。

因为本发明所述的镀敷方法是基于如上所述的机理，所以与所述的专利文献1所记载的镀敷方法的情况相比，或者如专利文献2所记载的要形成镀膜的表面是导电体的情况相比，成膜速度较慢。但是，如上所述，如果考虑到形成具有自催化性的析出金属的核后成膜速度变得更快，则这一点在实用上不会成为问题。

如上所述，采用本发明所述的镀敷方法，镀浴中的金属离子主要首先在具有催化活性的导电性介质上析出，然后通过导电性介质与被镀物接触，析出金属转移到被镀物上并粘合。以该粘合的析出金属为核，通过析出金属的自催化性形成镀膜。由此，即使被镀物是非导电性的，也可以不经过事先的催化剂赋予工序而形成无电镀膜。

导电性介质至少表面必须是对镀浴中的还原剂表现出催化活性的。以下，对可以使用的还原剂的种类和与其相适应的构成导电性介质的金属元素进行说明。

还原剂可以例举一般被广泛使用的磷酸类化合物、硼类化合物、氮类化合物和醛类化合物等。已经有关于对这些还原剂具有催化活性的金属的研究报告。

例如，已报道Au、Ni、Co和Pt对作为磷酸类还原剂的次磷酸钠(NaH_2PO_2)的氧化反应具有催化活性(大野渌、若林理、春山志郎著，“无电镀中对于次磷酸钠的阳极氧化的金属的催化活性(無電解めっきにおける次亜リン酸ナトリウムのアノード酸化に対する金属の触媒活性)”，金属表面技术，第34卷，第12号，1983年，pp. 594-599)。

因此，使用磷酸类还原剂的情况下，通过至少构成导电性介质的表面的金属使用Au、Ni、Co和Pt中的至少1种，可以不经过事先的催化剂赋予工序而在非导电性被镀物的表面形成Ni、Co、Au、Pt等的镀膜。

此外，已报道还原剂使用硼氢化钠(NaBH_4)和DMAB($(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$)等硼类化合物的情况下，Ni、Co、Pt和Au对这些硼类化合物的氧化反应具有催化活性(大

野濑、若林理、春山志郎著，“无电镀中对于硼氢化钠和二甲胺硼烷的阳极氧化的金属的催化活性(無電解めっきにおけるホウ水素化ナトリウムおよびジメチルアミンボランのアノード酸化に対する金属の触媒活性)”，电化学，第53卷，第3号，1985年，pp. 196-201)。

因此，使用硼类化合物作为还原剂的情况下，通过至少构成导电性介质的表面的金属使用Au、Ni、Co和Pt中的至少1种，可以不经过事先的催化剂赋予工序而在非导电性被镀物的表面形成Ni、Co、Au、Pt等的镀膜。

另外，已报道还原剂使用作为氮类化合物的肼(N_2H_4)的情况下，Ni、Co和Pt对 N_2H_4 的氧化反应具有催化活性(大野濑、若林理、春山志郎著，“无电镀中对于甲醛和肼的阳极氧化的金属的催化活性(無電解めっきにおけるホルムアルデヒドおよびヒドラジンのアノード酸化に対する金属の触媒活性)”，电化学，第53卷，第3号，1985年，pp. 190-195)。

因此，使用氮类化合物作为还原剂的情况下，通过至少构成导电性介质的表面的金属使用Ni、Co和Pt中的至少1种，可以不经过事先的催化剂赋予工序而在非导电性被镀物的表面形成Ni、Co、Pt等的镀膜。

此外，已报道还原剂使用甲醛($HCHO$)的情况下，Cu、Au和Ag对 $HCHO$ 的氧化反应具有催化活性(大野濑、若林理、春山志郎著，“无电镀中对于甲醛和肼的阳极氧化的金属的催化活性”，电化学，第53卷，第3号，1985年，pp. 190-195)。

因此，使用醛类化合物作为还原剂的情况下，通过至少构成导电性介质的表面的金属使用Cu、Au和Ag中的至少1种，可以不经过事先的催化剂赋予工序而在非导电性被镀物的表面形成Cu、Au、Ag等的镀膜。

以上，对本发明所述的镀敷方法所优选的镀浴和导电性介质的关系进行了说明。上述说明对还原剂分成磷酸类化合物、硼类化合物、氮类化合物和醛类化合物4类进行，但本发明所述的镀敷方法并不局限于上述4类。镀浴中的金属成分和导电性介质表面的金属成分只要是对采用的还原剂表现出催化活性，当然也可以另外考虑其它的组合。

此外，关于导电性介质，只要是对至少其表面具有导电性且对还原剂具有催化活性即可，内部的导电性和催化活性没有关系。

关于导电性介质的大小，可以根据被镀物的大小适当选择。如果导电性介质和被镀物的大小分别以体积表示，导电性介质的体积较好是被镀物体积的 $1/1000 \sim 1/1$ 左右。若导电性介质过小，则由于与被镀物撞击时，压附析出金

属的力弱，被膜形成慢。另一方面，若导电性介质过大，则由于与被镀物的撞击概率低，被膜形成慢。

镀浴的各种条件，例如金属离子浓度、还原剂的浓度、pH、温度以及稳定剂和表面活性剂等各种添加剂的种类和量等，需要根据对应于要实施的镀敷方法所选择的还原剂和金属离子的种类来适当调整。

接着，对使用本发明所述的镀敷方法形成了无电镀膜的非导电性被镀物进行说明。

如前所述，本发明所述的非导电性被镀物是形成了以选自Ni、Co、Cu、Ag、Au和Pt中的至少1种金属或它们的合金为主要成分的镀膜的非导电性被镀物，其特征在于，上述镀膜处于不通过由以例如Pd为主要成分的金属或化合物构成的层而直接与被镀物粘合的状态。

由此，采用本发明，由于不需要事先的Pd等催化剂的赋予工序，所以在被镀物和镀膜之间不存在中间层。因此，镀膜的粘附力提高。

非导电性被镀物的前提是至少形成镀膜的表面部分是非导电性的。不形成镀膜的被镀物内部的非导电性不成为问题。若表面存在导电体部分的情况下，由于前述的理由非导电体部分不会形成镀膜，因此在本发明的范围外。

此外，由于被镀物是非导电性的，本发明的镀膜对被镀物通过固着效果而直接粘合。因此，被镀物的表面的表面粗糙度越大，镀膜的粘附力越大。被镀物的表面粗糙度Ra较好是在 $0.1\mu\text{m}$ 以上，更好是在 $1\mu\text{m}$ 以上。

使用本发明的镀敷方法形成例如Ni镀膜后，可以在其表面形成通常普遍采用的置换Au镀层。此外，形成Sn镀层也没有问题。

以下，基于更具体的实施例，对本发明所述的无电镀方法和非导电性被镀物进行说明。

实施例1

作为非导电性被镀物，准备100个长3mm、宽3mm和高7mm的立方体状的电介质陶瓷单元。

另一方面，准备具有如下的组成和条件的镀浴。

金属盐:硫酸铜 0.04摩尔/升

还原剂:甲醛 0.70摩尔/升

配位剂:EDTA 0.08摩尔/升

pH:12.0

浴温:45℃

接着,在内容积为 $1.90 \times 10^4 \text{ m}^3$ 的摇动筒中投入上述100个电介质陶瓷单元,同时投入8.6g(约1500个)直径约0.7mm的Cu球,将该摇动筒浸渍到上述镀浴中,一边进行空气搅拌,一边以8~16往复/分钟的速度使摇动筒摇动60分钟,在电介质陶瓷单元的表面形成Cu镀膜。

通过如上所述进行无电镀,可以不经过事先的催化剂处理工序,而形成没有粘合强度和析出不均的问题的膜厚约 $2.0 \mu\text{m}$ 的Cu镀膜。镀膜的膜厚通过荧光X射线膜厚计(セイコーインスツルメンツ公司制SEA5120)进行测定。上述形成镀膜的电介质陶瓷单元适合用作电介质谐振器。

实施例2

作为非导电性被镀物,准备100个长5mm、宽5mm和高1.5mm的塑料制框体。

另一方面,准备作为市场上销售的Ni-P合金浴的荏原ユージライト制“エバシールドTN”作为镀浴,浴温设定为63℃。

接着,在内容积为 $1.90 \times 10^4 \text{ m}^3$ 的摇动筒中投入上述100个塑料制框体,同时投入7.9g(约1500个)直径约0.7mm的Ni球,将该摇动筒浸渍到上述镀浴中,一边进行空气搅拌,一边以8~16往复/分钟的速度使摇动筒摇动60分钟,在塑料制框体的表面形成Ni-P被膜。

通过如上所述进行无电镀,可以不经过事先的催化剂处理工序,而形成没有粘合强度和析出不均的问题的膜厚约 $6.0 \mu\text{m}$ 的Ni-P镀膜。上述形成镀膜的塑料制框体适合用作电磁波屏蔽材料。

实施例3

作为非导电性被镀物,准备100个直径约3.0mm的 Al_2O_3 球体。

另一方面,准备作为市场上销售的Ni-B合金浴的奥野制药制“トップケミアロイB-1”作为镀浴,pH设定为6.7,浴温设定为60℃。

接着,在内容积为 $1.90 \times 10^4 \text{ m}^3$ 的旋转筒中投入上述100个 Al_2O_3 球体,同时投入7.9g(约1500个)直径约0.7mm的Ni球,将该旋转筒浸渍到上述镀浴中,一边进行空气搅拌,一边以 0.05 s^{-1} (=3rpm)的旋转速度使旋转筒旋转40分钟,在 Al_2O_3 球体的表面形成Ni-B被膜。

通过如上所述进行无电镀,可以不经过事先的催化剂处理工序,而形成没有粘合强度和析出不均的问题的膜厚约 $1.5 \mu\text{m}$ 的Ni-B镀膜。上述形成镀膜的 Al_2O_3 球体适合用作低温发热体。

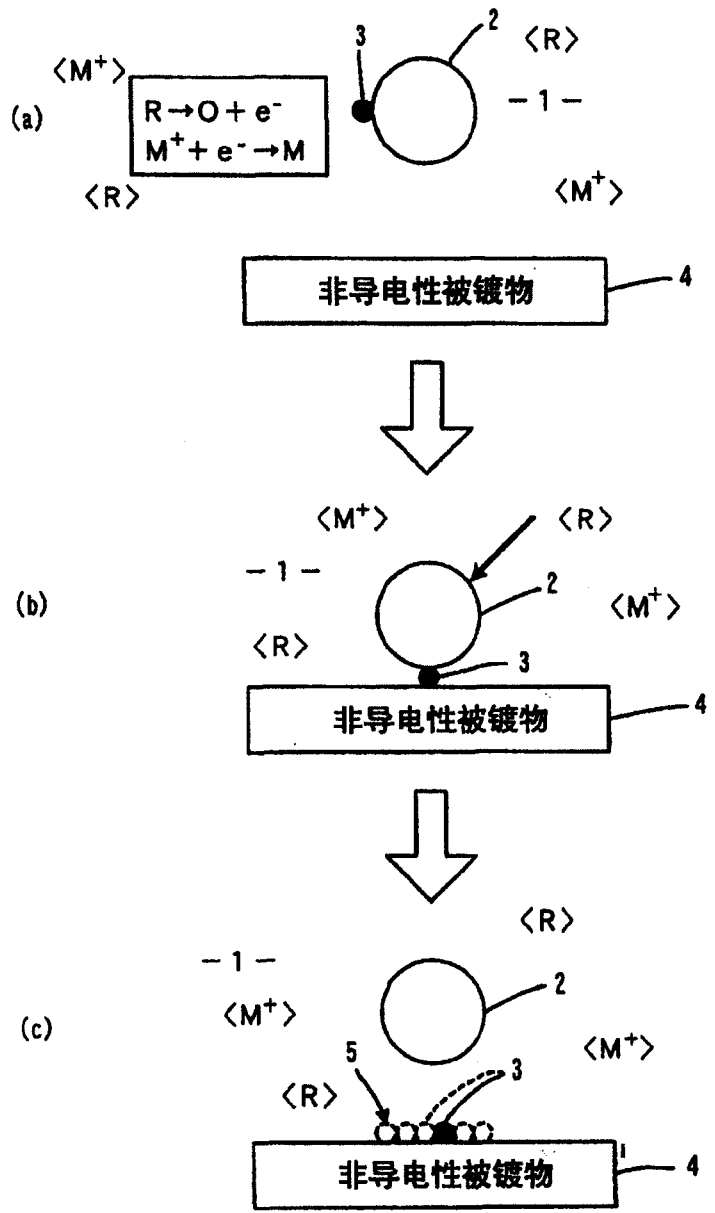


图 1