



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0138285
(43) 공개일자 2014년12월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 18/22 (2006.01) C23C 18/31 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7028813
- (22) 출원일자(국제) 2013년03월15일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2014년10월14일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2013/055358
- (87) 국제공개번호 WO 2013/135864
국제공개일자 2013년09월19일
- (30) 우선권주장
12159654.8 2012년03월15일
유럽특허청(EPO)(EP)

- (71) 출원인
아토테크더치랜드게엠베하
독일연방공화국데-10553
베를린에라스무스스트라세20
- (72) 발명자
미테케 헤르만
독일 14612 팔켄제 뮌헨 슈트라세 22
쿠마이저 엔리코
독일 12524 베를린 포르처 슈트라세 55
슈나이더 슈테페
독일 13189 베를린 틀레슈트라세 21
- (74) 대리인
특허법인코리아나

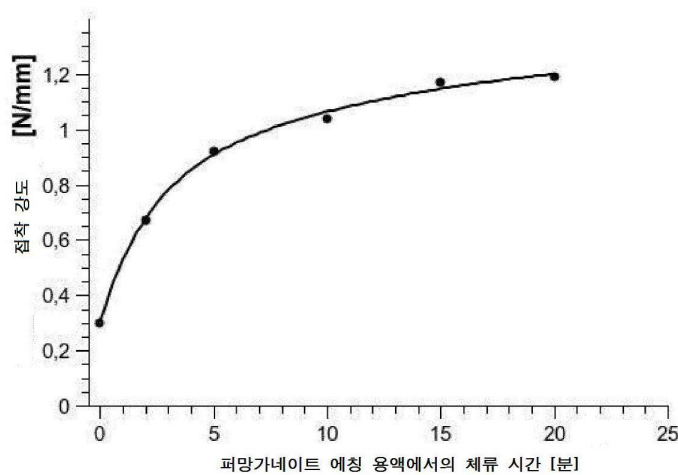
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 비전도성 플라스틱 표면의 금속화 방법

(57) 요약

본 발명은 6가 크롬을 포함하지 않는 에칭 용액을 사용하여 비전도성 플라스틱을 금속화하는 방법에 관한 것이다. 에칭 용액은 산성 퍼망가네이트 용액을 기반으로 한다. 에칭 용액에 의한 플라스틱의 처리 이후, 플라스틱을 공지된 방법에 의해 금속화하였다.

대표도



특허청구의 범위

청구항 1

에칭 용액이 퍼망가네이트 이온을 위한 공급원 및 1가산을 기준으로 0.02-0.6 mol/l 의 농도의 산을 포함하는 것을 특징으로 하는, 하기 단계를 포함하는, 물품의 전기 비전도성 플라스틱 표면의 금속화 방법:

- A) 에칭 용액으로 플라스틱 표면을 에칭하는 단계;
- B) 금속 콜로이드 또는 금속의 화합물의 용액에 의해 플라스틱 표면을 처리하는 단계, 상기 금속은 원소 주기율표의 전이족 I 및 원소 주기율표의 전이족 VIII 의 금속으로부터 선택됨, 및
- C) 금속화 용액에 의해 플라스틱 표면을 금속화하는 단계.

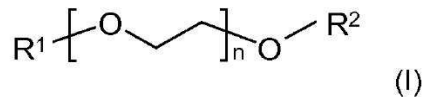
청구항 2

제 1 항에서, 공정 단계 A) 가 하기 추가 공정 단계의 성능에 의해 진행되는 것을 특징으로 하는 방법:

전처리 단계: 하나 이상의 글리콜 화합물을 포함하는 수용액에서 플라스틱 표면을 처리하는 단계.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 하나 이상의 글리콜 화합물이 하기 화학식 (I) 의 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법:



[식 중,

n 은 1 내지 4 의 정수이고;

R¹ 및 **R²** 는 각각 독립적으로 -H, -CH₃, -CH₂-CH₃,

-CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₂-CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₂-CH₂-CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH(CH₃)-CH₃, -CH(CH₂-CH₃)-CH₂-CH₃, -CH₂-CH(CH₂-CH₃)-CH₃, -CO-CH₃, -CO-CH₂-CH₃, -CO-CH₂-CH₂-CH₃, -CO-CH(CH₃)-CH₃, -CO-CH(CH₃)-CH₂-CH₃, -CO-CH₂-CH(CH₃)-CH₃, -CO-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃ 임].

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 공정 단계 A) 에서 에칭 용액 중 퍼망가네이트 이온을 위한 공급원이 알칼리 금속 퍼망가네이트로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 알칼리 금속 퍼망가네이트가 칼륨 퍼망가네이트 및 나트륨 퍼망가네이트를 포함하는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 퍼망가네이트 이온을 위한 공급원이 30 g/l 내지 250 g/l 의 농도로 공정 단계 A) 에서의 에칭 용액에 존재하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 공정 단계 A) 에서 에칭 용액에 포함되는 산이 무기 산인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 공정 단계 A) 에서 에칭 용액 중 무기 산이 황산, 질산 및 인산을 포함하는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 플라스틱 표면이 하나 이상의 전기 비전도성 플라스틱으로부터 제조되고 하나 이상의 전기 비전도성 플라스틱이 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체, 폴리아미드, 폴리 카르보네이트 및 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체와 하나 이상의 추가 중합체의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 추가 공정 단계가 공정 단계 A) 와 B) 사이에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법:

Ai) 망간 이산화물을 위한 환원제를 포함하는 용액에서 플라스틱 표면을 처리하는 단계.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 망간 이산화물을 위한 환원제가 히드록실암모늄 술페이트, 히드록실암모늄 클로라이드 및 과산화수소를 포함하는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 추가 공정 단계가 공정 단계 B) 와 C) 사이에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법:

Bi) 산성 수용액에서 플라스틱 표면을 처리하는 단계, 및

Bii) 금속화 용액에서 플라스틱 표면을 무전해 금속화하는 단계.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 6가 크롬을 포함하지 않는 에칭 용액을 사용하는 물품의 전기 비전도성 플라스틱 표면을 금속화하는 방법에 관한 것이다. 에칭 용액은 퍼망가네이트 용액을 기반으로 한다. 에칭 용액에 의한 처리 이후에, 물품은 공지된 방법에 의해 금속화될 수 있다.

배경기술

[0002] 전기 비전도성 플라스틱으로 만들어진 물품은 무전해 금속화 방법에 의해 금속화될 수 있다. 이러한 방법에서, 물품은 먼저 세정 및 에칭된 후, 귀금속으로 처리되고 마지막으로 금속화된다. 에칭은 전형적으로 크로모황산에 의해 이루어진다. 에칭은 후속 금속화를 잘 받아들이는 물품 표면을 제조하여, 물품 표면이 후속 처리 단계에서 각각의 용액에 의해 잘 습윤되고 침착된 금속이 궁극적으로 표면에 충분히 단단하게 부착되게 하는 역할을 한다.

[0003] 에칭의 경우, 예를 들어 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 (ABS 공중합체) 로 만들어진 물품의 표면은 크로모황산을 사용해 에칭되어, 금속이 침착되고 이후 이에 단단히 부착되는 표면 마이크로캐번 (surface microcavern) 을 형성한다. 에칭 이후, 플라스틱은 귀금속을 포함하는 활성화제에 의해 무전해 금속화에 대해 활성화된 후, 무전해적으로 금속화된다. 이후, 두꺼운 금속 층이 또한 전해적으로 적용될 수 있다.

[0004] 그러나, 크로모황산 기반의 에칭 용액은 독성이고 이에 따라 가능한 한 대체되어야 한다.

[0005] 문헌은 크로모황산 기반의 에칭 용액을 퍼망가네이트 염을 포함하는 것으로 대체하려는 시도를 기재하고 있다.

- [0006] 전자 회로의 담체로서 회로판의 금속화를 위한 알칼리성 매질 중 퍼망가네이트의 사용은 장기간 확립되어왔다. 산화에서 발생하는 6가 상태 (망가네이트)는 수용성이고 알칼리성 조건 하에 충분한 안정성을 갖기 때문에, 3가 크롬과 유사한 망가네이트는 다시 원래의 산화제로, 이 경우에 퍼망가네이트로 전해적으로 산화될 수 있다. 문헌 DE 196 11 137 A1 은 또한 회로판 물질로서 기타 플라스틱의 금속화를 위한 퍼망가네이트의 사용을 기재하고 있다. ABS 플라스틱의 금속화의 경우, 알칼리성 퍼망가네이트의 용액은 부적합한 것으로 밝혀졌는데, 이는 이러한 방식으로는 금속층과 플라스틱 기판 사이에 확실히, 충분한 접착 강도를 얻는 것이 불가능했기 때문이다. 접착 강도는 "박리 시험" 에서 측정된다. 이는 적어도 0.4 N/mm 의 값을 갖는다.
- [0007] EP 1 0010 52 는 플라스틱 전기도금 (plastic galvanization) 에서 사용하기에 적합한 것으로 이야기되는 산성 퍼망가네이트 용액을 개시하고 있다. 이에 기재된 용액은 본 발명과 여러 양상에서 상이한데, 예를 들어 이는 매우 높은 산 농도 및 매우 낮은 퍼망가네이트 농도 (예를 들어 15 M H₂SO₄ 및 0.05 M KMnO₄) 를 사용하기 때문이다. EP 1 0010 52 는 전처리에 의해 수득될 수 있는 접착 강도를 보고하고 있지 않다. 실내 실험은 접착 강도가 0.4 N/m 의 값 미만이라는 것을 나타낸다. 또한, EP 1 0010 52 에 기재된 용액은 불안정하다. 따라서 금속화의 일정한 품질이 달성될 수 없다.
- [0008] 크로모황산에 대한 대안으로서, WO 2009/023628 A2 는 알칼리 금속 퍼망가네이트 염을 포함하는 강산 용액을 제안하고 있다. 용액은 40-85 중량% 인산 중 약 20 g/l 알칼리 금속 퍼망가네이트를 함유한다. 상기 용액은 제거하기 어려운 콜로이드성 망간(IV) 종을 형성한다. WO 2009/023628 A2 에 따르면, 콜로이드의 효과는 심지어 짧은 시간 이후에도 적절한 품질의 코팅이 더이상 가능하지 않다는 것이다. 문제를 해결하기 위해, WO 2009/023628 A2 는 임의의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온을 함유하지 않는 망간(VII) 공급원의 사용을 제안하고 있다. 그러나, 상기 망간(VII) 공급원의 제조는 비싸고 불편하다.
- [0009] 따라서, 독성 크로모황산이 여전히 플라스틱의 에칭 처리에 사용되고 있다.
- [0010] 플라스틱 표면 금속화의 산업적 규모 적용의 경우, 물품은 일반적으로 틀에 체결된다. 이는 개별적 공정 단계를 위한 연속적 용액에 의한 다수의 물품의 동시 처리, 및 하나 이상의 금속 층의 전해 전착을 위한 마지막 단계를 허용하는 금속 담체 시스템이다. 틀은 일반적으로 플라스틱으로 코팅된 그자체이다. 따라서, 틀은 원칙적으로 또한 플라스틱 표면에 대한 금속화 공정을 위한 기판을 구성한다.
- [0011] 그러나, 틀의 추가적 금속화는 바람직하지 않는데, 이는 금속 층이 물품의 코팅 이후에 틀로부터 또다시 제거되어야 하기 때문이다. 이는 제거를 위한 추가 비용 및 불편함과 함께 화학물질의 추가적 소비를 의미한다. 또한, 이러한 경우에 금속화 설비의 생산성이 낮는데, 이는 틀이 물품과 함께 재적재되기 전에 먼저 탈금속화되어야 하기 때문이다.
- [0012] 크롬산-함유 에칭제 사용의 경우, 이러한 문제가 훨씬 감소된다. 에칭 동안, 크롬산은 또한 틀의 플라스틱 케이스에 침투되고, 후속 공정 단계 동안 다시 그 밖으로 확산되어, 틀의 금속화를 방지한다.
- [0013] 따라서, 목적이 플라스틱 에칭 처리를 위한 독성 크로모황산을 환경적으로 안전한 공정 단계로 대체하는 것인 경우, 또한 틀의 원치 않는 금속화를 방지하는 것이 유리하다.
- [0014] 특허 DE 195 10 855 C2 는 비전도성 물질의 선택적 또는 부분 전해 금속화를 위한 공정을 기재하고 있다. 이러한 경우, 틀의 동시 금속화는 흡착-촉진 용액, 소위 컨디셔너를 사용한 처리 단계를 생략함으로써 방지된다. 그러나, DE 195 10 855 C2 에서 비전도성 물질을 금속화하는 방법은 오로지 직접 금속화에 적합하다는 것이 강조된다.

발명의 내용

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1: 접착 강도에 대한 에칭 용액에 의한 처리 시간의 영향.
- 도 2: 접착 강도에 대한 글리콜 화합물에 의한 ABS/PC 혼합물로부터 제조된 물품의 처리 시간의 영향.
- 도 3: 접착 강도에 대한 글리콜 화합물에 의한 ABS 로부터 제조된 물품의 처리 시간의 영향.
- 도 4: 침착된 망간 이산화물이 공정 단계 A) 에서 시간 동안 플라스틱 표면으로부터 제거될 때, 공정 단계 B) 동안 플라스틱 표면에 이후 결합되는 팔라듐의 양과 플라스틱 표면 상에 침착된 망간 이산화물의 양 사이의 관

계.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 따라서 본 발명은, 지금까지 충분한 공정 실현성 및 이후 적용된 금속 층의 접착 강도와 함께 환경적으로 안전한 방식으로 전기 비전도성 플라스틱으로부터 제조된 물품의 금속화를 달성할 수 없었던 문제를 기초로 한다.
- [0017] 따라서, 본 발명의 목적은 물품의 전기 비전도성 플라스틱 표면을 위한 에칭 용액을 찾는 것이고, 이는 비독성 이지만 플라스틱 표면에 적용된 금속 층의 충분한 접착 강도를 제공한다.
- [0018] 이러한 목적은 하기 본 발명에 따른 공정에 의해 달성된다:
- [0019] 하기 단계를 포함하는, 물품의 전기 비전도성 플라스틱 표면의 금속화 방법은 에칭 용액이 퍼망가네이트 이온을 위한 공급원 및 1가산을 기준으로 0.02-0.6 mol/l 의 농도의 산을 포함하는 것을 특징으로 한다:
- [0020] A) 에칭 용액으로 플라스틱 표면을 에칭하는 단계;
- [0021] B) 금속 콜로이드 또는 금속의 화합물의 용액으로 플라스틱 표면을 처리하는 단계, 상기 금속은 원소 주기율표의 전이족 I 및 원소 주기율표의 전이족 VIII 의 금속으로부터 선택됨, 및
- [0022] C) 금속화 용액으로 플라스틱 표면을 금속화하는 단계.
- [0023] 본 발명의 맥락에서 물품은, 하나 이상의 전기 비전도성 플라스틱으로부터 제조되거나 하나 이상의 전기 비전도성 플라스틱의 층 하나 이상으로 피복되는 물품을 의미하는 것으로 이해된다. 따라서 물품은 하나 이상의 전기 비전도성 플라스틱의 표면을 갖는다. 플라스틱 표면은 본 발명의 맥락에서 이러한 상기 물품의 표면을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0024] 본 발명의 공정 단계는 명시된 순서로 수행되지만, 바로 연이어서 이루어질 필요는 없다. 추가 공정 단계 및 각 경우에서 바람직하게는 물을 사용한 추가 행굼 단계가 단계 사이에 수행될 수 있다.
- [0025] 퍼망가네이트 이온을 위한 공급원을 포함하는 에칭 용액에 의한 본 발명의 플라스틱 표면 에칭 (공정 단계 A) 은 이미 공지된 처리, 예를 들어 크로모황산에 의한 처리보다 금속 층 또는 플라스틱 표면에 적용된 금속 층의 더 큰 접착 강도를 달성한다. 본 발명의 에칭의 경우, 낮은 산 농도 및 높은 퍼망가네이트 농도를 갖는 에칭 용액이 사용된다. 이는 망간 이산화물 층의 형성이 조절되어, 에칭 용액의 안정성이 보장되고 그럼에도 불구하고 우수한 접착 강도가 달성되는 것을 허용한다. 본 발명의 에칭에 의해 달성된 접착 강도는, 또한 알칼리성 퍼망가네이트 용액 또는 높은 산 농도 및 낮은 퍼망가네이트 농도를 갖는 에칭 용액을 기반으로 하는 공지된 에칭 공정에 의한 것보다 훨씬 더 높다.
- [0026] 플라스틱 표면은 하나 이상의 전기 비전도성 플라스틱으로부터 제조된다. 본 발명의 한 구현예에서, 하나 이상의 전기 비전도성 플라스틱은 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 (ABS 공중합체), 폴리아미드 (PA), 폴리카르보네이트 (PC) 및 하나 이상의 추가 중합체와 ABS 공중합체의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된다.
- [0027] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 전기 비전도성 플라스틱은 ABS 공중합체 또는 ABS 공중합체와 하나 이상의 추가 중합체의 혼합물이다. 하나 이상의 추가 중합체는 더 바람직하게는 폴리카르보네이트 (PC) 이고, 이는 ABS/PC 혼합물이 특히 바람직하다는 것을 의미한다.
- [0028] 본 발명의 한 구현예에서, 공정 단계 A) 에 하기 추가 공정 단계의 수행이 선행할 수 있다:
- [0029] 요오드산염 이온을 위한 공급원을 포함하는 용액에 의한 틀의 처리 단계.
- [0030] 요오드산염 이온을 위한 공급원을 포함하는 용액에 의한 틀의 처리는 또한 틀의 보호로서 이하에 나타내어진다. 틀의 보호는 본 발명에 따른 공정 동안 다양한 시점에 이루어질 수 있다.
- [0031] 이 시점에서, 물품은 틀에 아직 체결되지 않는다. 따라서 틀은 물품 없이 요오드산염 이온을 위한 공급원을 포함하는 용액으로 단독 처리된다.
- [0032] 본 발명의 추가 구현예에서, 공정 단계 A) 에 하기 추가 공정 단계의 수행이 선행할 수 있다:
- [0033] 물품(들) 의 틀에 대한 체결 단계.
- [0034] 이러한 추가 공정 단계는 체결 단계로서 이하 나타내어진다. 틀에 대한 물품의 체결은 개별적 공정 단계를 위한 연속적 용액에 의한 다수의 물품의 동시 처리, 및 하나 이상의 금속 층의 전해 전착을 위한 마지막 단계

동안 전기 접촉 연결의 확립을 가능하게 한다. 본 발명에 따른 공정에 의한 물품의 처리는 바람직하게는 통상적 침지 공정에서, 각각의 처리가 이루어지는 용기 내 용액에의 연속적인 물품의 침지에 의해 수행된다. 이러한 경우에, 물품은 틀에 체결되거나 드럼에 수용되는 용액에 침지될 수 있다. 틀에 대한 체결이 바람직하다. 틀은 일반적으로 플라스틱으로 코팅된 그 자체이다. 플라스틱은 일반적으로 폴리비닐 클로라이드(PVC)이다.

[0035] 본 발명의 추가 구현예에서, 틀의 보호는 체결 단계에 선행하여 수행될 수 있다.

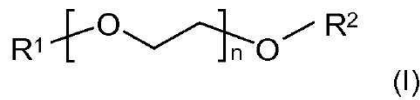
[0036] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 공정 단계 A) 에 하기 추가 공정 단계의 수행이 선행된다:

[0037] 하나 이상의 글리콜 화합물을 포함하는 수용액에서의 플라스틱 표면의 처리 단계.

[0038] 이러한 추가 공정 단계는 이하 전처리 단계로 나타내어진다. 이러한 전처리 단계는 플라스틱과 금속층 사이의 접착 강도를 증가시킨다.

[0039] 공정 단계 A) 에 또한 체결 단계의 수행이 선행하는 경우, 전처리 단계는 체결 단계와 공정 단계 A) 사이에 수행된다.

[0040] 글리콜 화합물은 하기 화학식 (I) 의 화합물을 의미하는 것으로 이해된다:



[0041]

[식 중,

[0042]

n 은 1 내지 4 의 정수이고;

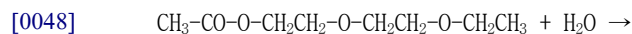
[0043]

[0044] R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 -H, -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₂-CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₂-CH₂-CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH(CH₃)-CH₃, -CH(CH₂-CH₃)-CH₂-CH₃, -CH₂-CH(CH₂-CH₃)-CH₃, -CO-CH₃, -CO-CH₂-CH₃, -CO-CH₂-CH₂-CH₃, -CO-CH(CH₃)-CH₃, -CO-CH(CH₃)-CH₂-CH₃, -CO-CH₂-CH(CH₃)-CH₃, -CO-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃ 임].

[0045] 화학식 (I) 에 따르면, 글리콜 화합물은 글리콜 자체 및 글리콜 유도체를 포함한다. 글리콜 유도체는 글리콜 에테르, 글리콜 에스테르 및 글리콜 에테르 에스테르를 포함한다. 글리콜 화합물은 용매이다.

[0046] 바람직한 글리콜 화합물은 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노프로필 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노프로필 에테르 아세테이트, 부틸 글리콜, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디아세테이트 및 이의 혼합물이다. 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 아세테이트, 에틸렌 글리콜 디아세테이트, 부틸 글리콜 및 이의 혼합물이 특히 바람직하다.

[0047] 글리콜 에스테르 및 글리콜 에테르 에스테르의 사용의 경우, 글리콜 화합물의 수용액의 pH 를 적합한 방안에 의해 중성 범위 이내에서 유지하여, 가능한 한 알코올 및 카르복실산을 산출하는 가수분해를 억제하는 것이 바람직하다. 한 예는 하기와 같은 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트의 가수분해이다:



[0050] 글리콜 화합물을 포함하는 용액의 물 농도는 또한 글리콜 에스테르 및 글리콜 에테르 에스테르의 가수분해에 대한 영향을 갖는다. 그러나, 용액은 하기 두 가지 이유로 물을 함유해야 한다: 먼저 불연성 처리 용액을 수득하기 위함 및 두 번째로 플라스틱 표면에 대한 공격의 강도를 조절할 수 있기 위함. 순수한 용매, 즉 글리콜 화합물 100 % 는 대부분 비가교 중합체를 용해시키거나 적어도 용인 불가능한 표면을 남길 것이다. 따라서, 글리콜 에스테르 또는 글리콜 에테르 에스테르의 용액을 완충시키고 이에 따라 이를 중성 pH 범위 이내에서 유지하는 것 (이는 용매의 가수분해에 의해 수득된 양성자의 스캐빈징 (scavenging) 을 의미함) 이 매우 유

리함이 밝혀졌다. 포스페이트 완충액 혼합물은 이러한 목적에 충분히 적합한 것으로 밝혀졌다. 쉽게 용해될 수 있는 인산 칼륨은 40 부피% 이하의 용매 농도에서 양호한 완충 능력과 함께 충분히 높은 농도를 허용한다.

- [0051] 플라스틱 표면에 대한 최적 처리 시간은 사용된 플라스틱, 온도, 및 글리콜 화합물의 성질 및 농도에 가변적이다. 처리 매개변수는 다운스트림 공정 단계에서 적용된 금속 층과 처리된 플라스틱 표면 사이의 접착력에 영향을 준다. 높은 온도 또는 글리콜 화합물의 농도는 또한 플라스틱 표면의 질감에 영향을 준다. 임의의 경우에, 다운스트림 에칭 단계 A) 가 플라스틱 매트릭스로부터 용매를 또다시 제거할 수 있어야 하는데, 이는 그렇지 않으면 공정의 후속 단계, 더욱 특히 공정 단계 B) 의 활성화가 방해되기 때문이다.
- [0052] 본 발명에 따른 방법은 요구된 최소 값 0.4 N/mm 를 훨씬 초과하는 0.8 N/mm 이상의 접착 강도를 산출한다. 전처리 단계에서 처리 시간은 1 내지 30 분, 바람직하게는 5 내지 20 분, 더 바람직하게는 7 내지 15 분이다.
- [0053] 처리 온도는 사용된 용매 또는 용매 혼합물의 성질에 따라 20 °C 내지 70 °C 이다. 20 °C 내지 50 °C 의 처리 온도가 바람직하고, 20 °C 내지 45 °C 의 처리 온도가 특히 바람직하다.
- [0054] 전처리 단계에서 플라스틱 표면의 처리는 하나의 글리콜 화합물을 포함하는 수용액 또는 둘 이상의 상이한 글리콜 화합물을 포함하는 수용액에서 수행될 수 있다. 수용액 중 글리콜 화합물의 전체 농도는 5 부피% 내지 50 부피%, 바람직하게는 10 부피% 내지 40 부피%, 더 바람직하게는 20 부피% 내지 40 부피% 이다. 상기 용액이 하나의 글리콜 화합물을 함유하는 경우, 전체 농도는 이러한 하나의 글리콜 화합물의 농도에 해당한다. 상기 용액이 둘 이상의 상이한 글리콜 화합물을 함유하는 경우, 전체 농도는 존재하는 모든 글리콜 화합물 농도의 전체 합에 해당한다. 하나 이상의 글리콜 화합물을 함유하는 용액의 맥락에서, % 로의 글리콜 화합물(들) 에 대한 농도 수치는 항상 부피% 로의 농도를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0055] 예를 들어, ABS 플라스틱 표면 전처리의 경우, 45 °C 에서 부틸 글리콜 10 부피% 와의 혼합물로의 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트 15 부피% 의 용액이 유리한 것으로 밝혀졌다 (실시예 1 참조). 여기에서 제 1 용매는 접착 강도를 발생시키는 역할을 하는 한편, 제 2 용매는 비이온성 계면활성제로서 습윤성을 증가시키고 플라스틱 표면으로부터 존재하는 임의의 오염물을 제거하는 것을 돕는다.
- [0056] ABS/PC 혼합물, 예를 들어 Bayblend T45 또는 Bayblend T65PG 의 전처리의 경우, 실온에서 물 중 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트 40 부피% 의 용액이 더 유리한 것으로 밝혀졌는데, 이는 이러한 플라스틱의 경우에 적용된 금속 층의 더 높은 접착 강도를 허용하기 때문이다 (실시예 2 참조).
- [0057] 본 발명의 추가 구현예에서, 틀의 보호는 체결 단계와 전처리 단계 사이에서 수행될 수 있다.
- [0058] 본 발명의 추가 구현예에서, 틀의 보호는 전처리 단계와 공정 단계 A) 사이에서 수행될 수 있다.
- [0059] 이 시점에서, 물품은 이미 틀에 체결된다. 따라서 틀은 요오드산염 이온을 위한 공급원을 포함하는 용액에 의하여 물품과 함께 처리된다.
- [0060] 본 발명의 맥락에서 표현 "틀이 요오드산염 이온을 위한 공급원을 포함하는 용액에 의해 처리된다" 및 "요오드산염 이온을 위한 공급원을 포함하는 용액에 의한 틀의 처리" 는 틀의 보호가 물품 없이 단독으로 이루어질 수 있다는 것 (예를 들어 틀의 보호가 체결 단계 이전에 이루어질 때), 또는 틀의 보호가 물품과 함께 이루어질 수 있다는 것 (예를 들어 틀의 보호가 체결 단계 이후의 어떠한 시점에 이루어질 때) 을 의미한다.
- [0061] 틀의 보호가 단독으로 이루어지는지 또는 물품과 함께 이루어지는지와 관계 없이, 이는 금속 침착에 대한 틀의 플라스틱 케이스의 보호를 산출하는 한편, 고정 단계 동안 틀에 체결되는 물품은 금속화된다. 틀의 보호는 틀의 플라스틱 케이스가 후속 공정 단계 B) 내지 C) 에서 금속화되지 않는 것을 보장하는데, 이는 틀이 금속 없이 남겨진다는 것을 의미한다. 이러한 효과는 특히 틀의 PVC 케이스화 (PVC casing) 에서 두드러진다.
- [0062] 공정 단계 A) 에서 본 발명의 에칭 처리는 퍼망가네이트 이온을 위한 공급원을 포함하는 에칭 용액에서 수행된다. 퍼망가네이트 이온을 위한 공급원은 알칼리 금속 퍼망가네이트로부터 선택된다. 알칼리 금속 퍼망가네이트는 칼륨 퍼망가네이트 및 나트륨 퍼망가네이트를 포함하는 군으로부터 선택된다. 퍼망가네이트 이온을 위한 공급원은 30 g/l 내지 250 g/l, 바람직하게는 30 g/l 내지 180 g/l, 보다 바람직하게는 90 g/l 내지 180 g/l, 더 바람직하게는 90 g/l 내지 110 g/l, 보다 더 바람직하게는 70 g/l 내지 100 g/l 의 농도로 에칭 용액에 존재한다. 이의 용해도로 인해, 칼륨 퍼망가네이트는 70 g/l 이하의 농도로 에칭 용액에 존재할 수 있다. 나트륨 퍼망가네이트는 250 g/l 이하의 농도로 에칭 용액에 존재할 수 있다. 이러한 두 염 각각에 대한 농도 하한은 전형적으로 30 g/l 이다. 나트륨 퍼망가네이트의 함량은 바람직하게는 90 g/l 내지

180 g/l 이다.

- [0063] 에칭 용액은 산성이어서, 이것이 산을 함유함을 의미한다. 놀랍게도, 에칭 용액으로서 회로판 산업에서 통상 사용되는 알칼리성 퍼망가네이트 용액은 본 발명의 용액에 부적합한데, 이는 플라스틱 표면과 금속 층 사이에 충분한 접착 강도를 제공하지 않기 때문이다.
- [0064] 에칭 용액에서 사용되는 산은 바람직하게는 무기 산이다. 공정 단계 A) 에서 에칭 용액의 무기 산은 황산, 질산 및 인산을 포함하는 군으로부터 선택된다. 산 농도는 너무 높지 않아야 하는데, 이는 그렇지 않으면 에칭 용액이 안정하지 않기 때문이다. 산 농도는 1가산을 기준으로 0.02 내지 0.6 mol/l 이다. 이는 각 경우에 1가산을 기준으로 바람직하게는 0.06 내지 0.45 mol/l, 더 바람직하게는 0.07 내지 0.30 mol/l 이다. 1가산을 기준으로 0.07 내지 0.30 mol/l 의 산 농도에 해당하는 0.035 내지 0.15 mol/l 농도의 황산을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0065] 추가 구현예에서, 에칭 용액은 오로지 상기 기재된 바와 같은 퍼망가네이트 이온을 위한 공급원 및 상기 기재된 산을 함유한다. 이러한 구현예에서, 에칭 용액은 임의의 추가 성분을 함유하지 않는다.
- [0066] 에칭 용액은 30 °C 내지 90 °C, 바람직하게는 55 °C 내지 75 °C 의 온도에서 사용될 수 있다. 금속 층과 플라스틱 표면 사이의 충분히 높은 접착 강도는 또한 30 °C 내지 55 °C 의 낮은 온도에서 달성될 수 있음이 밝혀졌다. 그러나, 이러한 경우에, 전처리 단계에서 글리콜 화합물에 의한 처리로부터의 모든 용매가 플라스틱 표면으로부터 제거됨을 보장하는 것이 불가능하다. 이는 특히 순수한 ABS 의 경우 그러하다. 따라서, 본 발명에 따른 공정에서 전처리 단계가 실행되는 경우, 다운스트림 공정 단계 A) 의 온도는 높은 수준, 즉 55 °C 내지 90 °C 범위, 바람직하게는 55 °C 내지 75 °C 범위에서 선택되어야 한다. 최적 처리 시간은 처리되는 플라스틱 표면 및 선택된 에칭 용액의 온도에 가변적이다. ABS 및 ABS/PC 플라스틱 표면의 경우, 플라스틱 표면과 이후 적용된 금속층 사이의 최상의 접착 강도는 5 내지 30 분, 바람직하게는 10 내지 25 분, 더 바람직하게는 10 내지 15 분의 처리 시간에서 달성된다. 30 분보다 더 긴 처리 시간은 일반적으로 접착 강도의 추가 개선을 산출하지 않는다.
- [0067] 산성 퍼망가네이트 용액은 상승된 온도, 예를 들어 70 °C 에서 매우 반응성이다. 플라스틱 표면과의 산화 반응은, 이후 침전되는 많은 망간(IV) 종을 형성한다. 이러한 망간(IV) 종은 주로 망간(IV) 산화물 또는 수산화물이고, 이하 단순하게 망간 이산화물로 나타내어진다.
- [0068] 망간 이산화물 침전물은 이것이 플라스틱 표면에 남는 후속 금속화에 지장을 주는 효과를 갖는다. 공정 단계 B) 에서의 활성화 동안, 이는 플라스틱 표면 영역이 금속 콜로이드로 피복되지 않거나 후속 공정 단계에서 적용하고자 하는 금속층의 용인 불가능한 거품을 산출함이 확실하다.
- [0069] 망간 이산화물은 또한 퍼망가네이트와 물의 반응을 촉매 작용시키고, 이에 따라 에칭 용액의 불안정성을 산출할 수 있다. 따라서 에칭 용액은 유리하게는 망간 이산화물을 포함하지 않고 유지되어야 한다. 놀랍게도, 제거하기 어려운 망간 이산화물 종의 형성은, 에칭 용액에서 선택된 산 농도가 낮고 선택된 퍼망가네이트 농도가 높을 때 현저하게 감소된다는 것이 밝혀졌다.
- [0070] 에칭 용액의 구성물질에 대한 정기적, 일반적으로 매일 분석은 공정 실현성을 최적화하는데 유리하다. 이는 원래의 산 농도를 얻기 위한 산의 적정 및 퍼망가네이트 농도의 광도 측정을 포함한다. 후자는 단순 광도계에 의해 수행될 수 있다. 녹색광-방사 다이오드 (파장 $\lambda = 520 \text{ nm}$) 로부터의 빛은 퍼망가네이트의 최대 흡수에 상당히 정확하게 상응한다. 소모는 이후 분석 데이터에 따라 대체되어야 한다. 실험은 공정 단계 A) 에 대해 추천된 작업 온도, 10 분의 반응 시간 이내에서, 약 0.7 g/m^2 내지 1.2 g/m^2 의 망간 이산화물이 ABS 플라스틱의 표면에 형성됨을 나타낸다. 물품에 의한 퍼망가네이트 용액의 드래그-아웃 (drag-out) 으로부터 산출된 손실과 비교하여, 이러한 표면 반응에서의 소모는 무시해도 될 정도이다.
- [0071] 본 발명의 에칭 용액은 임의의 크롬 또는 크롬 화합물을 함유하지 않고; 에칭 용액은 크롬(III) 이온 또는 크롬(VI) 이온을 함유하지 않는다. 따라서 본 발명의 에칭 용액은 크롬 또는 크롬 화합물을 갖지 않고; 에칭 용액은 크롬(III) 이온 및 크롬(VI) 이온을 갖지 않는다.
- [0072] 추가 구현예에서, 공정 단계 A) 에서의 퍼망가네이트 처리 이후 물품은 과량의 퍼망가네이트 용액을 행구어 넘으로써 세정된다. 행굼은 물을 사용한 하나 이상, 바람직하게는 3 개의 행굼 단계에서 수행된다.
- [0073] 본 발명의 추가 바람직한 구현예에서, 하기 추가 공정 단계가 공정 단계 A) 와 B) 사이에 수행된다:

- [0074] Ai) 망간 이산화물을 위한 환원제를 포함하는 용액에서 플라스틱 표면을 처리하는 단계.
- [0075] 추가 공정 단계 Ai) 은 또한 환원 처리로 나타내어진다. 이러한 환원 처리는 플라스틱 표면에 부착된 망간 이산화물을 수용성 망간(II) 이온으로 환원시킨다. 환원 처리는 공정 단계 A) 에서의 퍼망가네이트 처리 이후 및 임의로 행균 이후에 수행된다. 이러한 목적을 위해, 환원제의 산성 용액이 사용된다. 환원제는 히드록실암모늄 술페이트, 히드록실암모늄 클로라이드 및 과산화수소를 포함하는 군으로부터 선택된다. 과산화수소는 독성 또는 착물-형성성이 아니기 때문에 과산화수소의 산성 용액이 바람직하다. 환원 처리의 용액 (환원 용액) 에서 과산화수소의 함량은 25 ml/l 내지 35 ml/l 의 30% 과산화수소 용액 (중량%), 바람직하게는 30 ml/l 의 30% 과산화수소 용액 (중량%) 이다.
- [0076] 환원 용액에서 사용된 산은 무기산, 바람직하게는 황산이다. 산 농도는 각 경우에 1가산을 기준으로 0.5 mol/l 내지 5.0 mol/l, 바람직하게는 1.0 mol/l 내지 3.0 mol/l, 더 바람직하게는 1.0 mol/l 내지 2.0 mol/l 이다. 황산 사용의 경우, 1가산을 기준으로 1.0 mol/l 내지 2.0 mol/l 의 산 농도에 해당하는 50 g/l 의 96% 황산 내지 100 g/l 의 96% 황산의 농도가 특히 바람직하다.
- [0077] 환원 처리는 물품의 금속화를 방해하는 망간 이산화물 침전물을 제거한다. 그 결과, 공정 단계 Ai) 의 환원 처리는 원하는 금속 층에 의한 물품의 균질하고 연속적인 피복을 촉진시키고, 물품에 적용된 금속 층의 접착 강도 및 평활화를 촉진시킨다.
- [0078] 공정 단계 Ai) 의 환원 처리는 또한 틀의 플라스틱 케이스의 금속화에 대한 유리한 효과를 갖는다. 공정 단계 B) 동안 팔라듐에 의한 플라스틱 케이스의 원치 않는 피복이 억제된다. 이러한 효과는 특히 환원 용액이 강한 무기 산, 바람직하게는 황산을 포함할 때 두드러진다. 과산화수소는 또한 이것이 틀 금속화를 더 잘 억제하기 때문에 환원 용액 중 히드록실암모늄 술페이트 또는 클로라이드를 뛰어 넘어 바람직하다.
- [0079] 공정 단계 Ai) 의 환원 처리는 30 °C 내지 50 °C, 바람직하게는 40 °C 내지 45 °C 의 온도에서 수행된다. 환원 처리는 1 내지 10 분의 기간, 바람직하게는 3 내지 6 분의 기간 동안 수행된다. 활성화 이전에 틀의 충분한 보호를 달성하기 위해, 3 내지 10 분, 바람직하게는 3 내지 6 분으로 환원 용액에서의 처리 시간을 증가시키는 것이 유리하다.
- [0080] 사용된 과산화수소 환원제는 가끔 보충되어야 한다. 과산화수소의 소모는 플라스틱 표면에 결합된 망간 이산화물의 양으로부터 계산될 수 있다. 실제로, 이는 공정 단계 Ai) 동안 환원 반응의 과정에서 기체의 발생을 관찰하고 기체 발생이 줄어들 때 원래의 과산화수소의 양, 예를 들어 30 ml/l 의 30% 용액에서 칭량하기에 충분하다. 환원 용액의 상승된 작업 온도, 예를 들어 40 °C 에서, 반응은 급속하고 길어야 1분 후에 완료한다.
- [0081] 또한 놀랍게도, 공정 단계 A) (예칭) 에서 플라스틱 표면 상의 증가된 양의 망간 이산화물 침착의 경우에, 이후의 활성화에서의 금속 콜로이드에 의한 플라스틱 표면의 피복 (공정 단계 B)) 은, 침착된 망간 이산화물이 공정 단계 Ai) (환원 처리) 사이에, 플라스틱 표면으로부터 제거될 때 증가한다. 이러한 관계는 도 4 에 나타나 있다. 공정 단계 A) (예칭) 와 관련한 부분에서 기재된 바와 같이, 예칭 용액에서 황산의 더 높은 농도는 플라스틱 표면에 대한 망간 이산화물의 증가된 양의 유리한 침착을 산출한다. 그러나, 동시에 예칭 용액에서의 황산의 높은 농도는, 또한 망간 이산화물의 증가된 양이 예칭 용액의 안정성을 명백하게 손상시키고 망간 이산화물의 침착물이 예칭 (공정 단계 A)) 이후에 플라스틱 표면으로부터 증가된 정도로 또다시 제거되어야 하는 부작용을 갖는다. 따라서 예칭 용액에서 황산 농도의 수준은 궁극적으로 플라스틱 표면에 적용되는 금속 층의 품질에 대해 긍정적 및 부정적 효과를 모두 갖는 상반된 효과를 산출한다. 공정 단계 A) (예칭) 과 관련한 부분에서 명시된 무기산의 농도 범위, 특히 예칭 용액에서 황산에 대한 농도 범위는 이에 따라 부작용이 매우 실질적으로 억제되는 한편 유리한 효과가 최상으로 가능한 정도로 지원되는 농도 윈도우이다.
- [0082] 본 발명의 추가 구현예에서, 틀의 보호는 공정 단계 A) 와 공정 단계 B) 사이, 바람직하게는 공정 단계 Ai) 과 Aii) 사이에서 수행될 수 있다.
- [0083] 본 발명에 따른 방법에서 기재된 시점들 중에 틀의 보호의 시점과 상관 없이, 이는 금속 침착으로부터 틀의 플라스틱 케이스의 보호를 산출하는 한편, 체결 단계 동안 틀에 체결되는 물품은 금속화된다.
- [0084] 틀의 보호의 공정 단계는 요오드산염 이온의 공급원을 포함하는 용액에 의한 틀의 처리에 의해 수행된다. 바람직하게는 틀의 보호는 요오드산염 이온을 포함하는 용액에 의한 틀의 처리에 의해 수행된다.
- [0085] 요오드산염 이온에 의한 처리는 본 발명의 한 구현예에서 공정 단계 Bii) 이 금속화 용액에서의 물품의 무전해

금속화로 이루어질 때 특히 유리하다.

- [0086] 요오드산염 이온은 수용액에서 충분한 안정성이고 오로지 드래그-아웃을 통해 소모된다. 일반적으로, 틀의 보호 효과는 요오드산염 이온의 농도 상승 및 작업 온도의 상승에 의해 증가한다. 틀의 보호는 20 °C 내지 70 °C, 더 바람직하게는 45 °C 내지 55 °C 의 온도에서 실행된다. 요오드산염 이온에 적합한 공급원은 금속 요오드산염이다. 금속 요오드산염은 나트륨 요오드산염, 칼륨 요오드산염, 마그네슘 요오드산염, 칼슘 요오드산염 및 이의 수화물을 포함하는 군으로부터 선택된다. 금속 요오드산염의 농도는 5 g/l 내지 50 g/l, 바람직하게는 15 g/l 내지 25 g/l 이다. 요오드산염 이온에 의한 틀의 처리 기간은 1 내지 20 분, 바람직하게는 2 내지 15 분, 더 바람직하게는 5 내지 10 분이다.
- [0087] 요오드산염 이온을 위한 공급원을 포함하는 용액은 또한 산을 포함할 수 있다. 무기 산이 바람직하다. 무기 산은 황산 및 인산, 바람직하게는 황산을 포함하는 군으로부터 선택된다. 산 농도는 각 경우에 1가산을 기준으로, 0.02 mol/l 내지 2.0 mol/l, 바람직하게는 0.06 mol/l 내지 1.5 mol/l 이다. 황산의 사용의 경우에, 1가산을 기준으로 0.1 mol/l 내지 1.0 mol/l 의 산 농도에 해당하는 5 g/l 의 96% 황산 내지 50 g/l 의 96% 황산의 농도가 특히 바람직하다.
- [0088] 기재된 요오드산염 이온을 위한 공급원을 포함하는 용액의 조성 및 틀의 처리를 위한 온도 및 기간은, 틀의 보호가 이루어지는 본 발명에 따른 방법에서의 시점과 독립적이다.
- [0089] 또한, 요오드산염 이온을 위한 공급원을 포함하는 용액에 의한 틀의 처리는 저장 효과를 나타낸다. 틀의 보호 효과, 즉 틀에 대한 금속 침착의 방지는 하나 이상의 금속화 사이클에 걸쳐 지속된다. 본 발명의 맥락에서 금속화 사이클은 임의로 체결 단계, 임의로 전처리 단계 및 공정 단계 A) 내지 C) 를 포함하지만 요오드산염 이온을 위한 공급원을 포함하는 용액에 의한 틀의 처리는 포함하지 않는 금속화 공정을 의미하는 것으로 이해된다. 각 금속화 사이클에서, 비금속화 물품은 틀에 고정되고 금속화 물품을 제조하는데 사용된다. 요오드산염 이온을 위한 공급원을 포함하는 용액에 의한 틀의 처리를 포함하는 본 발명에 따른 방법이 수행되고, 이후 1 내지 4 개의 금속화 사이클이 수행된다. 본 발명에 따른 공정 동안 및 금속화 사이클 동안, 물품이 금속화된다. 심지어 금속화 사이클이 요오드산염 이온을 위한 공급원을 포함하는 용액에 의한 틀의 처리를 포함하지 않을지라도, 틀은 본 발명에 따른 공정 동안 또는 후속 금속화 사이클 동안에도 금속화되지 않는다. 본 발명에 따른 공정 동안 요오드산염 이온을 위한 공급원을 포함하는 용액에 의한 틀의 처리는 심지어 1 내지 4 개의 후속 금속화 사이클 동안에도 틀의 금속화를 회피하기에 충분하다.
- [0090] 요오드산염 이온을 위한 공급원을 포함하는 용액에 의한 틀의 처리는 틀의 금속화를 방지하는 한편, 물품의 전기 비전도성 플라스틱 표면은 금속으로 코팅된다. 이에 따라 틀은 본 발명에 따른 공정 동안 금속을 포함하지 않고 유지된다. 본 발명에 따른 공정에 의하면, 사용 이후 틀이 또다시 금속을 포함하지 않도록 할 필요는 없는데, 이는 틀이 본 발명의 요오드산염 이온에 의한 처리의 결과 금속화되지 않고 이에 따라 금속 없이 유지되기 때문이다. 따라서, 금속화 공정의 수행 및 틀로부터의 금속화 물품의 제거 이후, 틀은 추가 처리 없이 제조 사이클에 다시 바로 반환되고 추가 물품의 금속화에 사용될 수 있다.
- [0091] 추가 세정 및 에칭 단계는 틀의 탈금속화를 필요로 하지 않는다. 이는 또한 폐수 처분을 위한 비용을 감소시킨다. 또한, 더 적은 양의 화학물질이 소모된다. 금속화 설비의 생산성이 또한 향상되는데, 주어진 수의 이용가능한 틀을 사용하여, 더 많은 수의 금속화용 물품이 처리될 수 있기 때문이다.
- [0092] 본 발명의 방법은 또한 공정 단계 B) 를 포함하는데, 여기서 플라스틱 표면은 금속 콜로이드 또는 금속의 화합물의 용액으로 처리된다.
- [0093] 금속 콜로이드 또는 금속 화합물의 금속은 원소 주기율표 (PTE) 의 전이족 I 및 PTE 의 전이족 VIII 의 금속을 포함하는 군으로부터 선택된다.
- [0094] PTE 의 전이족 VIII 의 금속은 팔라듐, 백금, 이리듐, 로듐 및 이러한 금속 둘 이상의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된다. PTE 의 전이족 I 의 금속은 금, 은 및 이러한 금속의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된다.
- [0095] 금속 콜로이드에서 바람직한 금속은 팔라듐이다. 금속 콜로이드는 보호성 콜로이드에 의해 안정화된다. 보호성 콜로이드는 금속성 보호 콜로이드, 유기 보호 콜로이드 및 기타 보호 콜로이드를 포함하는 군으로부터 선택된다. 금속성 보호 콜로이드로서, 주석 이온이 바람직하다. 유기 보호성 콜로이드는 폴리비닐 알코올, 폴리비닐피롤리돈 및 젤라틴, 바람직하게는 폴리비닐 알코올을 포함하는 군으로부터 선택된다.

- [0096] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 공정 단계 B)의 금속 콜로이드의 용액은 팔라듐/주석 콜로이드를 갖는 활성화제 용액이다. 이러한 콜로이드 용액은 팔라듐 염, 주석(II) 염 및 무기 산으로부터 수득된다. 바람직한 팔라듐 염은 팔라듐 클로라이드이다. 바람직한 주석(II) 염은 주석(II) 클로라이드이다. 무기 산은 염산 또는 황산, 바람직하게는 염산으로 이루어질 수 있다. 콜로이드 용액은 주석(II) 클로라이드의 도움으로 팔라듐 클로라이드를 팔라듐으로 환원시키는 것을 통해 형성된다. 팔라듐 클로라이드의 콜로이드로의 전환이 완료되고; 이에 따라 콜로이드 용액은 더이상 어떠한 팔라듐 클로라이드도 함유하지 않는다. 팔라듐의 농도는 Pd²⁺를 기준으로 5 mg/l 내지 100 mg/l, 바람직하게는 20 mg/l 내지 50 mg/l, 더 바람직하게는 30 mg/l 내지 45 mg/l 이다. 주석(II) 클로라이드의 농도는 Sn²⁺를 기준으로 0.5 g/l 내지 10 g/l, 바람직하게는 1g/l 내지 5 g/l, 더 바람직하게는 2 g/l 내지 4 g/l 이다. 염산의 농도는 100 ml/l 내지 300 ml/l (37 중량%의 HCl) 이다. 또한, 팔라듐/주석 콜로이드 용액은 또한 주석(II) 이온의 산화를 통해 형성되는 주석(IV) 이온을 포함한다. 공정 단계 B) 동안 콜로이드 용액의 온도는 20 °C 내지 50 °C, 바람직하게는 35 °C 내지 45 °C 이다. 활성화제 용액에 의한 처리 시간은 0.5 분 내지 10 분, 바람직하게는 2 분 내지 5 분, 더 바람직하게는 3 분 내지 5 분이다.
- [0097] 본 발명의 추가 구현예에서, 공정 단계 B)에서 금속 화합물의 용액이 금속 콜로이드 대신 사용된다. 사용된 금속 화합물의 용액은 산 및 금속 염을 포함하는 용액이다. 금속 염에서 금속은 상기 열거된 PTE의 전이족 I 및 VII의 금속 중 하나 이상으로 이루어진다. 금속 염은 팔라듐 염, 바람직하게는 팔라듐 클로라이드, 팔라듐 술페이트 또는 팔라듐 아세테이트 또는 은 염, 바람직하게는 은 아세테이트이다. 산은 바람직하게는 염산이다. 대안적으로, 또한 금속 착물, 예를 들어 팔라듐 착물 염, 예컨대 팔라듐-아미노피리딘 착물의 염을 사용할 수 있다. 공정 단계 B)에서 금속 화합물은 금속을 기준으로 40 mg/l 내지 80 mg/l의 농도로 존재한다. 금속 화합물의 용액은 25 °C 내지 70 °C, 바람직하게는 25 °C의 온도에서 사용될 수 있다. 금속 화합물의 용액에 의한 처리 시간은 0.5 분 내지 10 분, 바람직하게는 2 분 내지 6 분, 더 바람직하게는 3 분 내지 5 분이다.
- [0098] 공정 단계 A)와 B) 사이에서, 하기 추가 공정 단계가 수행될 수 있다:
- [0099] A ii) 산성 수용액에서 플라스틱 표면을 처리하는 단계.
- [0100] 공정 단계 Ai)와 B) 사이에서 공정 단계 Aii)를 수행하는 것이 바람직하다. 본 발명에 따른 방법에서 공정 단계 Ai)에 틀의 보호가 후속되는 경우, 공정 단계 Aii)은 더 바람직하게는 틀의 보호와 공정 단계 B) 사이에 수행된다.
- [0101] 공정 단계 Aii)에서 플라스틱 표면의 처리는 또한 예비 침지로 나타내어지고, 산성 수용액이 예비 침지 용액으로 사용된다. 예비 침지 용액은 콜로이드 및 이의 보호성 콜로이드 중 금속의 존재 없이, 공정 단계 B)에서 콜로이드 용액과 동일한 조성을 갖는다. 공정 단계 B)에서 팔라듐/주석 콜로이드 용액 사용의 경우, 예비 침지 용액은 콜로이드 용액이 또한 염산을 포함하는 경우에 배타적으로 염산을 포함한다. 예비 침지의 경우, 주변 온도에서 예비 침지 용액에의 간단한 함침이 충분하다. 플라스틱 표면의 행굼 없이, 이는 예비 침지 용액에서의 처리 후에 공정 단계 B)의 콜로이드 용액에 의해 바로 추가 처리된다.
- [0102] 공정 단계 Aii)는 바람직하게는 공정 단계 B)가 금속 콜로이드 용액에 의한 플라스틱 표면의 처리를 포함하는 경우에 수행된다. 공정 단계 Aii)은 또한 공정 단계 B)가 금속 화합물의 용액에 의한 플라스틱 표면의 처리를 포함할 때 수행될 수 있다.
- [0103] 공정 단계 B)에서 금속 콜로이드 또는 금속 화합물에 의한 플라스틱 표면의 처리 후에 이는 행굼될 수 있다.
- [0104] 본 발명의 추가 구현예에서, 하기 추가 공정 단계가 공정 단계 B)와 C) 사이에 수행된다:
- [0105] Bi) 산성 수용액에서 플라스틱 표면을 처리하는 단계, 및
- [0106] Bii) 금속화 용액에서 플라스틱 표면을 무전해 금속화하는 단계.
- [0107] 구현예는 표 1에 개략적으로 나타나 있다.

표 1

공정 단계	성분	시간	온도
A) 에칭	100 g/l 나트륨 퍼망가네이트, 10 g/l 96% 황산	5-15 분	70 °C

Ai) 환원	100 g/l 96% 황산, 30 ml/l 과산화수소, 30중량%	1 분	45 °C
Aii) 예비 침지	염산, 약 10 중량%	1 분	20 °C
B) 활성화	염산 용액 중 팔라듐/주석 콜로이드	3-6 분	20-45 °C
Bi) 가속화	황산(5%)	2-6 분	40-50 °C
Bii) 무전해 금속 침착	화학적 환원성 니켈-도금 또는 구리-도금	6-20 분	30-50 °C
C) 금속 침착	예를 들어, 전기화학 구리-도금 또는 니켈-도금	15-70 분	20-35 °C

- [0109] 표 1: 플라스틱 금속화의 구현예
- [0110] 이러한 추가 공정 단계 Bi) 및 Bii) 는, 물품이 무전해 금속화 공정에 의해 금속화될 때, 즉 제 1 금속 층이 무전해 공정에 의해 플라스틱 표면에 적용될 때 사용된다.
- [0111] 공정 단계 B) 에서 활성화가 금속 콜로이드에 의해 수행되는 경우, 플라스틱 표면은 콜로이드 용액 중 콜로이드의 성분, 예를 들어 보호성 콜로이드를 플라스틱 표면으로부터 제거하기 위해 가속화제 (accelerator) 용액에 의해 공정 단계 Bi) 에서 처리된다. 공정 단계 B) 에서 콜로이드 용액 중 콜로이드가 팔라듐/주석 콜로이드인 경우, 사용된 가속화제 용액은 바람직하게는 산의 수용액이다. 산은 예를 들어 황산, 염산, 시트르산 및 테트라플루오로 붕산을 포함하는 군으로부터 선택된다. 팔라듐/주석 콜로이드의 경우, 가속화제 용액은 보호성 콜로이드로 역할하는 주석 화합물을 제거하는 것을 돕는다.
- [0112] 대안적으로, 공정 단계 Bi) 에서, 환원제 처리는 공정 단계 B) 에서 금속 화합물의 용액이 활성화를 위한 금속 콜로이드 대신에 사용될 때 수행된다. 이러한 목적에 사용된 환원제 용액은, 이후 금속 화합물의 용액이 팔라듐 콜로이드의 염산 용액 또는 은 염의 산성 용액인 경우에, 염산 및 주석(II) 콜로이드를 포함한다. 환원제 용액은 또한 또다른 환원제, 예컨대 NaH_2PO_2 또는 그밖에 보란 또는 보로히드라이드, 예컨대 알칼리 금속 보란 또는 알칼리 토금속 보란 또는 디메틸아미노보란을 포함할 수 있다. 환원제 용액에서 NaH_2PO_2 를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0113] 공정 단계 Bi) 에서 가속화 또는 환원제 용액에 의한 처리 이후, 플라스틱 표면은 먼저 행귀질 수 있다.
- [0114] 공정 단계 Bi) 및 임의로 하나 이상의 행금 단계에 플라스틱 표면이 무전해적으로 금속화되는 공정 단계 Bii) 이 후속된다. 무전해 니켈-도금은 예를 들어 특히 니켈 술페이트, 차아인산염, 예를 들어 나트륨 차아인산염을 환원제로서, 및 또한 유기 착화제 및 pH 조절제 (예를 들어 완충액) 를 포함하는 통상적 니켈 배스를 사용해 완수된다. 사용된 환원제는 또한 디메틸아미노보란 또는 차아인산염 및 디메틸아미노보란의 혼합물일 수 있다.
- [0115] 대안적으로, 무전해 구리-도금을 위한 무전해 구리 배스, 전형적으로 구리 염, 예를 들어 구리 술페이트 또는 구리 차아인산염, 및 또한 환원제, 예컨대 포름알데히드 또는 차아인산염 염, 예를 들어 알칼리 금속 또는 암모늄 염, 또는 차아인산, 및 추가로 하나 이상의 착화제 예컨대 타르타르산, 및 또한 pH 조절제 예컨대 나트륨 히드록시드를 포함하는 무전해 구리 배스를 사용할 수 있다.
- [0116] 이에 따라 전도성이 부여된 표면은 이후 전해적으로 추가 금속화되어, 기능성 또는 장식적 표면을 얻을 수 있다.
- [0117] 본 발명에 따른 공정의 단계 C) 는 금속화 용액에 의한 플라스틱 표면의 금속화이다. 공정 단계 C) 에서 금속화는 전해적으로 실행될 수 있다. 전해 금속화의 경우, 예를 들어 니켈, 구리, 은, 금, 주석, 아연, 철, 납 또는 이의 합금의 침착을 위하여 임의의 원하는 금속 침착 배스를 사용할 수 있다. 상기 침착 배스는 당업자에 친숙하다. 와트 니켈 배스 (Watts nickel bath) 는 전형적으로 광택 니켈 배스로서 사용되고, 이는 니켈 술페이트, 니켈 콜로이드 및 붕산, 및 또한 사카린을 첨가제로서 포함한다. 광택 구리 배스로서 사용된 조성물의 예는, 구리 술페이트, 황산, 나트륨 콜로이드 및 유기 황 화합물 (여기서 황은 낮은 산화 상태임), 예를 들어 유기 술퍼드 또는 디술퍼드를 첨가제로서 포함하는 것이다.
- [0118] 공정 단계 C) 에서 플라스틱 표면의 금속화 효과는, 플라스틱 표면이 금속으로 코팅되고, 금속이 침착 배스에 관해 상기 열거된 금속으로부터 선택된다는 것이다.

- [0119] 본 발명의 추가 구현예에서, 공정 단계 C) 이후, 하기 추가 공정 단계가 수행된다:
- [0120] C i) 상승된 온도에서 금속화 플라스틱 표면의 저장.
- [0121] 비전도체가 금속을 사용해 습윤-화학적 방법에 의해 코팅되는 모든 전기도금 공정에서와 같이, 금속과 플라스틱 기반 사이의 접착 강도는 금속 층의 적용 이후 제 1 기간에 증가한다. 실온에서, 이러한 공정은 대략 3 일 후에 완료된다. 이는 상승된 온도에서의 저장에 의해 상당히 가속화될 수 있다. 공정은 80 °C 에서 약 1 시간 이후에 완료된다. 초기에 낮은 접착 강도는 금속과 비전도성 기판 사이의 경계에 있고 정전기력의 형성을 방해하는 얇은 물 층에 의해 야기된다.
- [0122] 퍼망가네이트 용액 (공정 단계 A)) 을 사용한 본 발명의 예칭은 예를 들어 크로모황산에 의한 통상적 전처리보다 더 넓은 금속층과 플라스틱의 접촉 영역을 허용하는 플라스틱 표면의 구조를 발생시킨다. 이는 또한 왜 크로모황산에 의한 처리에 비해 더 높은 접착 강도가 달성되는지의 이유이다 (실시예 2 및 3 참조). 그러나, 더 평활한 표면은 때때로 크로모황산의 사용의 경우에서보다 금속화 직후에 심지어 더 낮은 초기 접착 강도를 산출한다. 특히 니켈 전기도금의 경우 및 매우 특히 침착된 금속 층이 높은 내부 응력을 가질 때, 또는 금속 및 플라스틱의 열 팽창 계수가 매우 상이하고 복합물이 급속하게 바뀌는 온도에 노출될 때, 초기 접착 강도는 충분하지 않을 수 있다.
- [0123] 이러한 경우, 상승된 온도에서 금속화 플라스틱 표면의 처리가 유리하다. 상기 단계는 물이 플라스틱 매트릭스의 금속-플라스틱 계면에 분포될 수 있도록, 5 분 내지 60 분의 기간 동안 50 °C 내지 80 °C 범위의 상승된 온도에서, 바람직하게는 70 °C 의 온도에서, 물 배스 중에, ABS 플라스틱으로 만들어진 금속화 물품을 처리하는 것을 포함할 수 있다. 상승된 온도에서 금속화 플라스틱 표면의 처리 또는 저장 효과는, 초기의 비교적 낮은 접착 강도가 보다 향상되어, 공정 단계 Ci) 이후 0.8 N/mm 이상의 원하는 범위 이내인 플라스틱 표면에 적용된 금속 층의 접착 강도가 달성된다는 것이다.
- [0124] 따라서 본 발명에 따른 방법은 이후 적용된 금속 층의 우수한 접착 강도 및 양호한 공정 실현성과 함께, 물품의 전기 비전도성 플라스틱 표면의 금속화 달성을 가능하게 한다. 플라스틱 표면에 적용된 금속 층의 접착 강도는 0.8 N/mm 이상의 값을 달성한다. 따라서, 달성된 접착 강도는 또한 크로모황산에 의한 플라스틱 표면의 예칭 후에 선행 기술에 따라 수득될 수 있는 접착 강도를 훨씬 초과한다 (실시예 2 및 3 참조). 또한, 평면 플라스틱 표면이 본 발명에 따른 방법에 의해 높은 접착 강도와 함께 금속화될 뿐만 아니라; 대신에, 비균질 형상 플라스틱 표면, 예를 들어 샤프 헤드가 또한 균질하고 강하게 부착된 금속 코팅물과 함께 제공된다.
- [0125] 본 발명에 따른 방법에 의한 플라스틱 표면의 처리는 바람직하게는 통상적 침지 공정에서, 각각의 처리가 이루어지는 용기 내 용액에의 연속적인 물품 침지에 의해 수행된다. 이러한 경우, 물품은 틀에 체결되거나 드럼에 제공되는 용액에 침지될 수 있다. 틀에 대한 체결이 바람직하다. 대안적으로, 물품은 또한 예를 들어 트레이에 올려두고 수평 방향으로 시설을 통해 연속으로 전달되는 것에 의한 컨베이어 시설로 칭해지는 것에서 처리될 수 있다.
- [0126] **작업예**
- [0127] 이하 기재된 작업예는 본 발명을 상세하게 설명하도록 의도된다.
- [0128] 실시예 1: 본 발명의 실시예
- [0129] 5.2 cm x 14.9 cm x 3 mm 치수의 ABS 플라스틱의 패널 (Novodur P2MC, Ineos 사제) 을 스테인레스 스틸 와이어에 체결시켰다. 패널을 인산 칼륨 완충액에 의해 pH = 7 로 조절된 15% 2-(2-에톡시에톡시)에틸 아세테이트 및 10% 부톡시에탄올의 용액에 10 분 동안 침지시키고, 자동온도 조절장치에서 45 °C 로 유지하였다 (전처리 단계). 이후, 패널을 약 1 분 동안 흐르는 물로 행군 후, 100 g/l 나트륨 퍼망가네이트 및 10 g/l 96% 황산의 배스에 도입하고, 이를 70 °C 에서 유지하였다 (공정 단계 A)). 10 분의 처리 시간에 또다시 1 분 동안의 물로의 행군이 뒤따랐고, 이제 암갈색 패널을 세정하여, 50 g/l 96% 황산 및 30 ml/l 30% 과산화수소의 용액에서 침착된 망간 이산화물을 제거하였다 (공정 단계 Ai)). 후속 행군 및 300 ml/l 의 36% 염산의 용액에의 간단한 침지 이후 (공정 단계 Aii)), 3 분 동안 45 °C 에서 팔라듐 콜로이드 기반의 콜로이드성 활성화제 (Adhemax Aktivator PL, Atotech 사제, 25 ppm 의 팔라듐) 에서 패널을 활성화시켰다 (공정 단계 B)).
- [0130] 후속 행군 이후, 팔라듐 입자의 보호성 셸을 5 분 동안 50 °C 에서 제거하였다 (Atotech 사제의 Adhemax ACC1 가속화제, 공정 단계 Bi)). 패널을 이후 10 분 동안 외부 전류 없이 45 °C 에서 니켈-도금하고 (Adhemax LFS, Atotech 사제, 공정 단계 Bii)), 행구고, 70 분 동안 실온에서 3.5 A/dm² 으로 구리-도금하였다 (Cupradic

HT, Atotech 사제, 공정 단계 C)). 행금 이후, 패널을 30 분 동안 80 °C 에서 저장하였다 (공정 단계 Ci)). 이후, 칼을 사용하여 약 1 cm 너비의 금속화 플라스틱 패널의 스트립을 절단하고, 인장 시험기 (Instron 사제) 를 사용하여 금속 층을 플라스틱 밖으로 잡아당겼다 (ASTM B 533 1985 Reapproved 2009). 1.97 N/mm 의 접착 강도가 발견되었다.

[0131] 실시예 1 의 공정 단계 순서는 표 2 에 요약되어 있다.

표 2

공정 단계	화학물질	시간	온도
전처리	물 중 15% 2-(2-에톡시에톡시)에틸 아세테이트 및 10% 부톡시에탄올, 칼륨 포스페이트 완충액, pH = 7	10 분	45 °C
A) 에칭	100 g/l 나트륨 퍼망가네이트, 10 g/l 96% 황산	10 분	70 °C
Ai) 환원	50 g/l 96% 황산, 30 ml/l 과산화수소, 30 중량%	1 분	45 °C
Aii) 예비 침지	염산, 10 중량%	1 분	20 °C
B) 활성화	팔라듐 콜로이드, 25 ppm 의 팔라듐	3 분	45 °C
Bi) 가속화	황산 5%	5 분	50 °C
Bii) 무전해 금속 침착	화학적 환원성 니켈-도금, Adhemax LFS, Atotech 사제	10 분	45 °C
C) 전해 금속 침착	전기화학 구리-도금, Cupracid HT, Atotech 사제, 3.5 A/dm ²	70 분	21 °C
Ci) 저장	---	30 분	80 °C

[0133] 표 2: 실시예 1 의 공정 단계의 순서

[0134] 실시예 2: 비교 실험

[0135] Bayblend T45 (5.2 x 14.9 x 0.3 cm, ABS/PC 혼합물) 의 4 개의 패널을 10 분 동안 실온에서 2-(2-에톡시에톡시)에틸 아세테이트의 40% 용액에서 처리하였다. 행금 후에, 100 g/l 나트륨 퍼망가네이트 및 10 g/l 96% 황산을 포함하는 가온 (70 °C) 산성 퍼망가네이트 용액 (본 발명의 에칭 용액 I, 최종 농도: 0.1 mol/l 황산) 으로 실시예 1 에 기재된 바와 같이 2 개의 패널을 처리하였다. 2 개의 다른 패널은 100 g/l 의 96% 황산을 포함하는 유사한 퍼망가네이트 용액 (본 발명의 에칭 용액에서보다 높은 황산 농도를 갖는 에칭 용액 II, 최종 농도: 1 mol/l 황산) 에서 동일한 조건 하에 처리하였다. 처리 이후, 에칭 용액 II 로 처리된 패널의 표면은 오로지 10 g/l 의 96% 황산을 갖는 에칭 용액 I 에 의해 처리된 패널의 표면보다 훨씬 더 어둡다. 높은 황산 함량을 갖는 에칭 용액 II 는 비교적 다량의 산소를 이의 작업 온도 (70 °C) 에서 발생시켰다. 에칭 용액 II 를 냉각시킨 후, 1 리터에서 약 50 ml 의 망간 이산화물 슬러리를 발견하였다. 대조적으로, 에칭 용액 I 에서 망간 이산화물 슬러리는 발견되지 않았다.

[0136] 모든 4 개의 패널은 환원적으로 망간 이산화물을 함유하지 않고, 활성화되고 (25 ppm 의 팔라듐), 마지막으로 환원적으로 니켈-도금 및 전해 구리-도금되었다 (실시예 1 에서와 같은 공정 단계 Ai) 내지 C)). 하기 접착 강도가 밝혀졌다:

[0137] 에칭 용액 I 에 의해 처리된 패널:

[0138] 패널 1 전면: 1.09 N/mm. 후면: 1.27 N/mm

[0139] 패널 2 전면: 1.30 N/mm 후면: 1.32 N/mm

[0140] 에칭 용액 II 에 의해 처리된 패널:

[0141] 패널 3 전면: 1.19 N/mm. 후면: 1.10 N/mm

[0142] 패널 4 전면: 1.07 N/mm. 후면: 1.25 N/mm

[0143] 패널의 접착 강도는 서로 약간 상이하다. 10 g/l 의 96% 황산 내지 100 g/l 의 96% 황산 사이의 농도 범위에서, 상승된 황산 함량은 플라스틱 표면에 대한 금속층의 접착 강도에 부수적 영향을 갖는다. 그러나, 형성된 망간 이산화물의 상당히 더 많은 양으로부터 추론될 수 있는 바와 같이, 에칭 용액 II 의 더 높은 황산 함량은 이미 에칭 용액의 더 낮은 안정성을 야기한다.

- [0144] 실시예 3: 비교 실험
- [0145] Bayblend T45 (5.2 x 14.9 x 0.3 cm, ABS/PC 혼합물) 의 4 개의 패널을 실시예 2 에 기재된 바와 같이 처리하였다. 그러나, 에칭 (공정 단계 A)) 을 실시예 2 에 명시된 것과 상이한 조건 하에 수행하였다.
- [0146] 4 개의 패널 중 2 개는 380 g/l 의 크롬(VI) 산화물 및 380 g/l 의 농축 황산으로 이루어지는 에칭 용액 III (선형 기술로부터의 크로모황산 용액) 에 의해 처리하였다. 에칭 처리를 10 분 동안 70 °C 에서 수행하였다.
- [0147] 2 개의 다른 패널은 30 g/l 의 나트륨 퍼망가네이트 및 20 g/l 의 수산화나트륨으로 이루어지는 에칭 용액 IV (선형 기술로부터의 알칼리성 퍼망가네이트 용액) 에 의해 처리하였다. 에칭 처리를 10 분 동안 70 °C 에서 수행하였다.
- [0148] 에칭 용액 III 으로 처리된 패널의 경우 0.45 N/mm 내지 0.70 N/mm 의 접착 강도가 발견되었고, 에칭 용액 IV 로 처리된 패널의 경우 0 N/mm (금속 층과 플라스틱 표면 사이의 버블) 내지 0.25 N/mm 의 접착 강도가 발견되었다. 비교하여, 본 발명의 에칭 용액 (에칭 용액 I, 실시예 2 참조) 으로 처리된 패널의 경우, 1.09 N/mm 내지 1.32 N/mm 의 훨씬 더 양호한 접착 강도가 발견되었다.
- [0149] 실시예 4: 본 발명의 실시예
- [0150] Bayblend T45 (5.2 x 14.9 x 0.3 cm, ABS/PC 혼합물) 의 패널을 10 분 동안 실온에서 2-(2-에톡시에톡시)에틸 아세테이트의 40 % 용액에서 처리하였다. 실시예 1 에 기재된 바와 같이, 헹굼 이후 패널을 100 g/l 나트륨 퍼망가네이트 및 10 g/l 96% 황산을 포함하는 가온 (70 °C) 산성 퍼망가네이트 용액으로 처리하였다. 산성 퍼망가네이트 용액에서의 처리 시간은 변화되었다. 패널은 이후 환원적으로 망간 이산화물을 함유하지 않게 되고, 활성화되고 (25 ppm 의 팔라듐을 갖는 활성화제), 환원적으로 니켈-도금되고, 전해 구리-도금되었다 (실시예 1 에서와 같은 공정 단계 Ai) 내지 C)). 이후, 상이한 기간 동안 에칭 용액에 의해 처리된 패널에 대한 접착 강도를 측정하였다.
- [0151] 도 1 은 에칭 용액에서의 처리 기간의 함수로서 접착 강도를 나타낸다. Bayblend T45 의 패널의 경우, 심지어 5 내지 10 분의 처리 시간 (채류 시간으로서 도 1 에 나타냄) 이후에도, 1 N/mm 의 매우 양호한 접착 강도가 달성된다.
- [0152] 실시예 5: 본 발명의 실시예
- [0153] 플라스틱 Bayblend T45 및 Bayblend T65 (ABS/PC 혼합물) 의 실시예1 에 기재된 크기의 패널을 5 분 동안 45 °C 에서 2-(2-에톡시에톡시)에틸 아세테이트의 20% 용액에서 처리하였다. 이후, 이를 10 분 동안 50 °C 에서 100 g/l 의 나트륨 퍼망가네이트 및 10 g/l 의 96% 황산의 용액에서 처리하고, 실시예 1 에 기재된 바와 같이 활성화한 후, 화학적 환원적으로 니켈-도금한 후, 전해적 구리-도금하였다. 1 시간 동안 80 °C 에서 저장한 후에, 표 3 에 열거된 접착 강도 값이 박리 시험에서 발견되었다.

표 3

[0154]

Bayblend	접착 강도 [N/mm]		
	앞	뒤	평균
T65	0.95	1.00	0.97
T45	1.33	1.50	1.42

[0155] 표 3: 다양한 ABS/PC 혼합물에 대한 구리/니켈 층의 접착 강도

[0156] 실시예 6:

- [0157] Bayblend T45 의 패널을 상이한 기간 동안 45 °C 에서 2-(2-에톡시에톡시)에틸 아세테이트 및 10% 부톡시에탄올의 15% 용액에서 처리하였다. 이후, 패널을 실시예 1 에 기재된 바와 같이 5 분 동안 산성 퍼망가네이트 용액에서 에칭하고, 활성화하고, 구리-도금하였다. 1 시간 동안 80 °C 에서 저장한 후, 접착 강도를 박리 시험에서 측정하였다.
- [0158] 금속층의 접착 강도를 도 2 에 나타내고 표 4 에 요약하였다. 글리콜 화합물의 용액에서 플라스틱 표면의 채류 시간 (전처리 단계) 은 적용된 금속 층의 접착 강도에 영향을 준다. 글리콜 화합물에 의한 처리 없이

(도 2 에서 체류 시간 0 분), 오로지 0.25 N/mm 의 접착 강도가 얻어졌다. 대조적으로, 오로지 5 분 동안 글리콜 화합물에 의한 처리 이후, 0.92 N/mm 의 양호한 접착 강도를 이미 달성하였고, 이는 추가로 더 긴 처리 시간과 함께 발생하였다.

표 4

[0159]

체류 시간 [분]	접착 강도 [N/mm]
0	0.25
5	0.92
10	0.98
15	1.05
20	1.22

[0160]

표 4: 상이한 기간 동안 글리콜 화합물에 의한 ABS/PC 물품의 처리 이후 금속 층의 접착 강도.

[0161]

실시예 7:

[0162]

실시예 6 에 기재된 바와 같이 ABS 플라스틱의 패널 (Novodur P2MC) 를 상이한 기간 동안 2-(2-에톡시에톡시)에틸 아세테이트 및 10% 부톡시에탄올의 15% 용액으로 처리하고, 추가 금속화 공정에 적용하고, 적용된 금속 층의 접착 강도를 측정하였다.

[0163]

글리콜 화합물의 용액에 의한 처리 시간의 함수로서 금속 층의 접착 강도를 도 3 에 나타내고 표 5 에 요약하였다. 여기서도 또한, 적용된 금속 층의 접착 강도에 대한 처리 시간 (예비 에칭 용액에서의 체류 시간으로서 도 3 에 나타냄) 은 영향이 명백하다. 글리콜 화합물에 의한 처리 없이 (도 3 에서 체류 시간 0 분), 오로지 0.25 N/mm 의 접착 강도가 얻어졌다. 대조적으로, 오로지 5 분 동안 글리콜 화합물에 의한 처리 이후, 1.35 N/mm 의 매우 양호한 접착 강도가 이미 달성되었고, 이는 더 긴 처리 시간에 의해 추가로 상승된다.

표 5

[0164]

체류 시간 [분]	접착 강도 [N/mm]
0.5	0.25
1.0	0.85
5.0	1.35
10.0	1.55

[0165]

표 5: 상이한 기간 동안 글리콜 화합물에 의한 ABS 물품의 처리 이후 금속 층의 접착 강도.

[0166]

실시예 8: 비교예

[0167]

Bayblend T45PG 의 패널 (10 cm x 5 cm, ABS/PC 혼합물) 을 7 분 동안 25 °C 에서 인산 칼륨 완충액에 의해 pH = 7 로 조절된 2-(2-에톡시에톡시) 에틸 아세테이트의 40% 용액에서 전처리하였다 (전처리 단계). 이후, 패널을 약 1 분 동안 흐르는 물로 행구었다. 에칭 처리: 전처리된 패널을 10 분 동안 70 °C 로 가열된 퍼망가네이트를 함유하지 않는 10 g/l 의 96% H₂SO₄ 의 용액 (에칭 용액 V) 으로 먼저 에칭하였다. 이후, 패널을 10 분 동안 50 °C 에서 유지된 알칼리성 퍼망가네이트 용액 (30 g/l NaMnO₄ 및 20 g/l NaOH, 에칭 용액 IV) 으로 에칭하였다.

[0168]

이후, 패널을 45 °C 에서 25 ml/l 의 96% 황산 및 30 ml/l 의 30 % 과산화수소로 구성된 환원 용액에 의해 처리하여, 패널로부터 망간 이산화물을 제거하였다 (공정 단계 Ai)). 후속 행균 이후, 패널을 300 ml/l 의 36% 염산의 용액에 간단히 예비적으로 침지시켰다 (공정 단계 Aii)).

[0169]

이후, 5 분 동안 35 °C 에서 팔라듐 콜로이드 기반의 콜로이드 활성화제 (Adhemax Aktivator PL, Atotech 사제, 50 ppm 의 팔라듐) 에서 패널을 활성화시켰다 (공정 단계 B). 이후, 패널을 행균 후, 팔라듐 입자의 보호성 셸을 5 분 동안 50 °C 에서 제거하였다 (Adhemax ACC1 가속화제, Atotech 사제, 공정 단계 Bi)).

[0170]

패널을 이후 40 °C 에서 10 분 동안 외부 전류 없이 니켈-도금하였다 (AdhemaxLFS, Atotech 사제, 공정 단계 Bii)). 이후, 패널을 행구하고 1 시간 동안 실온에서 3.5 A/dm² 에서 구리-도금하였다 (Cupracid HT, Atotech

사제, 공정 단계 C)). 행균 이후, 패넬을 80 °C 에서 1 시간 동안 저장하였다 (공정 단계 Ci)).

[0171] 침착된 금속 층의 접착 강도를 실시예 1 에 기재된 바와 같이 측정하였다. 접착 강도는 하기인 것으로 측정되었다: 0.10 N/mm; 0.12 N/mm; 0.11 N/mm; 및 0.11 N/mm, 평균 0.11 N/mm 을 산출함.

[0172] 실시예 8 의 공정 단계 순서를 표 6 에 요약하였다.

표 6

공정 단계	화학물질	시간	온도
전처리	물 중 40% 2-(2-에톡시에톡시) 에틸 아세테이트, 칼륨 포스페이트 완충액, pH = 7	7 분	25 °C
A) 에칭:	10 g/l 96% H ₂ SO ₄ 및 30 g/l NaMnO ₄ 및 20 g/l NaOH	10분 10분	70°C 50°C
Aiii) 환원	25 ml/l 96% 황산, 30 ml/l 과산화수소, 30 중량%	1 분	45°C
Aiv) 예비 침지	300 ml/l 36% 염산	1분	20°C
B) 활성화	팔라듐 콜로이드, 50 ppm 의 팔라듐	5분	35°C
Bi) 가속화	황산 5%	5분	50°C
Bii) 무전해 금속 침착	화학적 환원성 니켈-도금, Adhemax LFS, Atotech 사제	10분	40°C
C) 전해 금속 침착	전기화학 구리-도금, Cupracid HT, Atotech 사제, 3.5 A/dm ²	60분	21°C
Ci) 저장	---	60분	80°C

[0174] 표 6: 실시예 8 에서 공정 단계의 순서

[0175] 실시예 9: 비교예

[0176] ABS 패넬 (Novodur P2MC, 성형 2012-03-23, 5 cm x 10 cm) 을 물 중 15 부피% 2-(2-에톡시에톡시) 에틸 아세테이트 및 10% 에틸렌글리콜 모노부틸에테르의 용액에서 10 분 동안 45 °C 에서 전처리하였다.

[0177] 패넬을 이후 행균 후, 65 °C 에서 10 분 동안 KMnO₄ 65 g/l, NaOH 50 g/l 및 NaOCl 10 g/l 의 용액에서 에칭하였다. 패넬 표면은 버블에 의한 불균질성을 가졌다.

[0178] 패넬을 이후 2 분 내에 30 ml/l 30% 과산화수소 및 25% 황산 (45°C) 의 용액에서 환원시켰다. 패넬의 표면은 소수성이었다.

[0179] 이후 패넬을 5 분 동안 콜로이드성 활성화제 (Adhemax Aktivator PL, Atotech 사제, 50 mg/l 팔라듐, 35 °C) 에서 활성화시키고, 행구고, 50 °C 에서 5% 황산 중에 가속화시키고, 무전해 니켈 도금하였다 (Atotech 사제 Adhemax Ni LFS, 45 °C, 10 분). 이러한 단계 이후, 패넬을 전해적 구리-도금하였다 (Cupracid HT, Atotech 사제, 3.5A/dm², 주변 온도, 60 분).

[0180] 접착 강도는 관독하기에 너무 낮았다.

[0181] 실시예 10: 비교예

[0182] 5 cm x 10 cm 의 ABS 패넬 (Novodur P2MC, 성형 2012-03-23) 을 2 분 동안 주변 온도 (23 °C) 에서 농축 질산 (65 중량%) 에 함침시킨 후, 탈이온화수로 행구고 압축 공기 취입을 사용해 건조시켰다. ABS 표면은 광택이 없었다.

[0183] 이후 패넬을 주변 온도에서 30 초 동안 농축 황산 (96 중량%) 으로 처리한 후, 탈이온화수로 행구었다. 이후, 패넬을 1.2 N 나트륨 수산화물 및 0.1 N 나트륨 퍼망가네이트의 수용액과 75 °C 에서 5 분 동안 접촉시켰다. 황산에서 질산과 접촉되는 표면만이 갈색이 되고, 이후 알칼리성 퍼망가네이트 용액에 의해 공격 받았다.

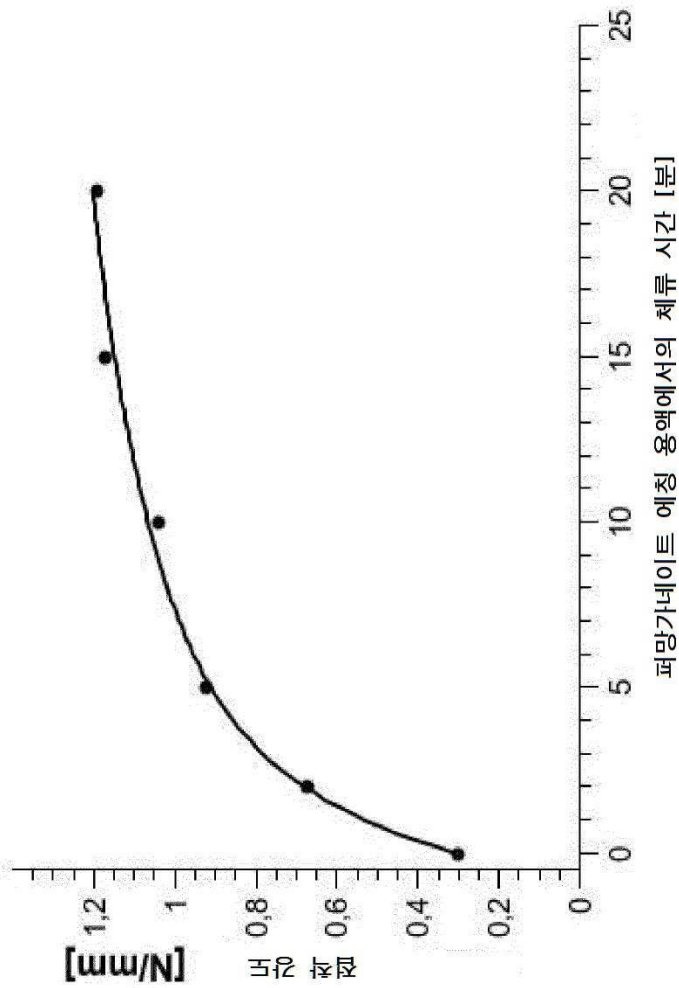
[0184] 패넬을 이후 실시예 9 에 나타난 바와 같이, 환원시키고, 콜로이드성 활성화제에서 활성화시키고, 행구고, 가속화시키고, 무전해 니켈 도금시키고, 전해 구리-도금시키고, 75 °C 에서 정치시켰다.

[0185]

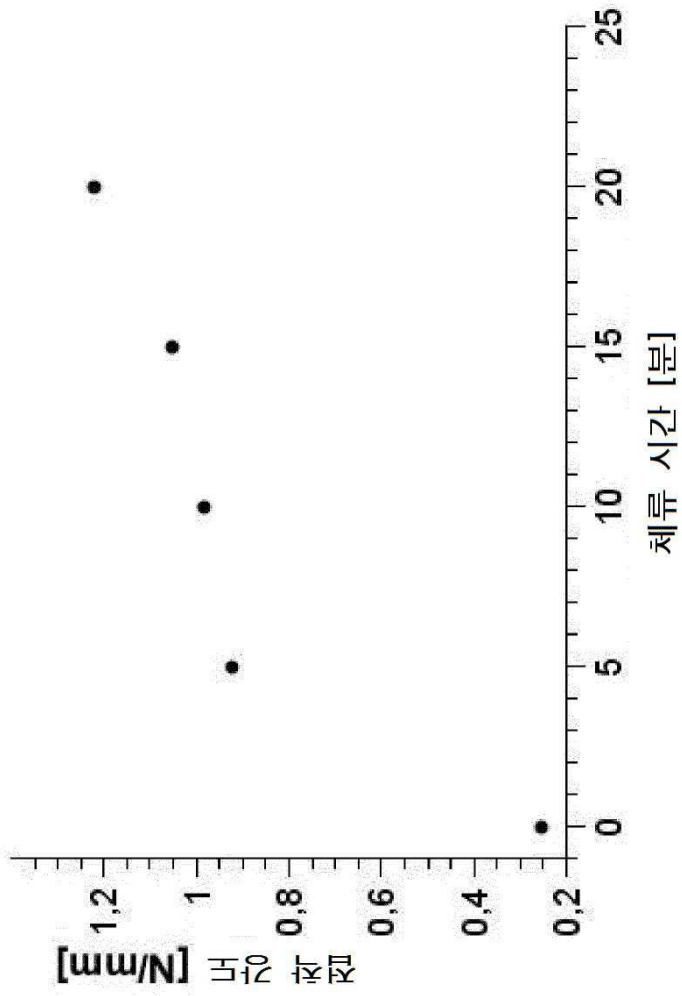
무전해 니켈 침착 동안 많은 안정한 발포체가 알려지지 않은 이유로 발생하였고, 플라스틱 표면은 상기 발포체로 인해 적절하게 니켈 코팅되지 않았다. 산 구리 도금 동안 발생하는 기포는 접착력의 완전한 결여를 나타냈다.

도면

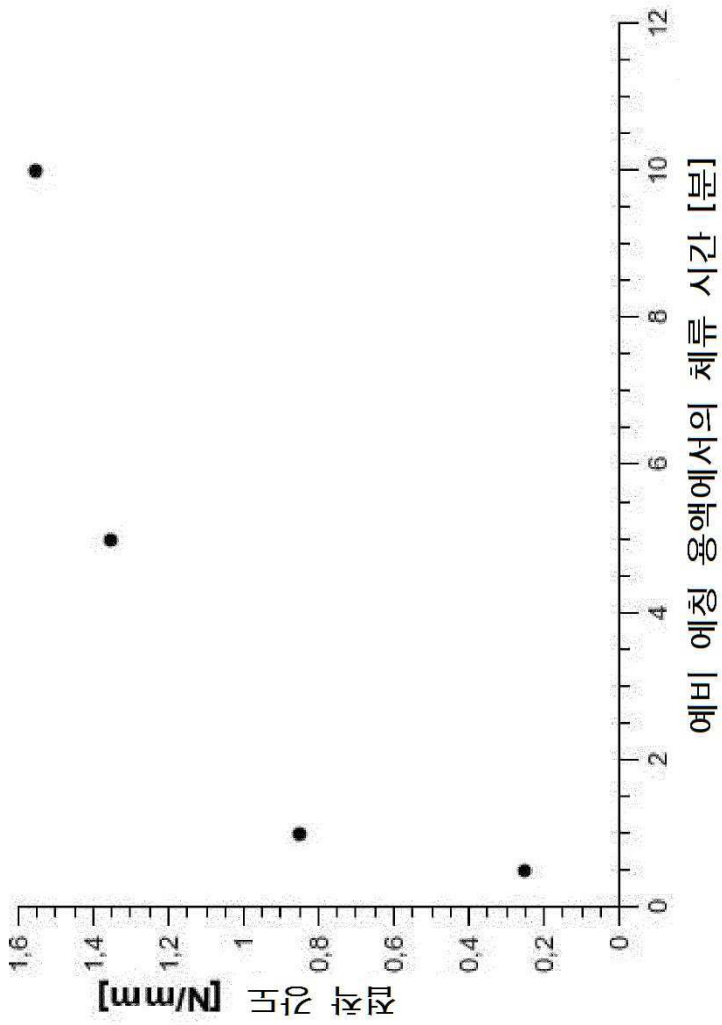
도면1



도면2



도면3



도면4

