

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第3926835号  
(P3926835)

(45) 発行日 平成19年6月6日(2007.6.6)

(24) 登録日 平成19年3月9日(2007.3.9)

(51) Int. Cl. F I  
**C 2 3 C 18/16 (2006.01)** C 2 3 C 18/16 A  
**C 2 3 C 18/20 (2006.01)** C 2 3 C 18/20 Z

請求項の数 17 (全 28 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2006-263976 (P2006-263976)</p> <p>(22) 出願日 平成18年9月28日(2006.9.28)</p> <p>審査請求日 平成18年9月28日(2006.9.28)</p> <p>早期審査対象出願</p>	<p>(73) 特許権者 000005810 日立マクセル株式会社 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号</p> <p>(74) 代理人 100099793 弁理士 川北 喜十郎</p> <p>(72) 発明者 遊佐 敦 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内</p> <p>(72) 発明者 野村 善行 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内</p> <p>(72) 発明者 水村 哲夫 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	--

(54) 【発明の名称】 メッキ膜の形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリマー部材にメッキ膜を形成する方法であって、

表面内部に金属微粒子が含浸したポリマー部材を用意することと、

上記ポリマー部材に高圧二酸化炭素を接触させてポリマー部材の表面近傍を膨潤させることと、

上記ポリマー部材の表面近傍を膨潤させた状態で、高圧二酸化炭素を含む無電解メッキ液を上記ポリマー部材に接触させて、上記ポリマー部材にメッキ膜を形成することを含むメッキ膜の形成方法。

【請求項2】

上記ポリマー部材に高圧二酸化炭素を接触させる際に、高圧二酸化炭素とともにメッキ反応の起こらない温度を有する無電解メッキ液を上記ポリマー部材に接触させて該無電解メッキ液を上記ポリマー部材に浸透させ、上記ポリマー部材にメッキ膜を形成する際に、該無電解メッキ液の温度をメッキ反応の起こる温度に上昇させることを特徴とする請求項1に記載のメッキ膜の形成方法。

【請求項3】

上記無電解メッキ液が、アルコールを含むことを特徴とする請求項1または2に記載のメッキ膜の形成方法。

【請求項4】

上記無電解メッキ液が、界面活性剤を含むことを特徴とする請求項1～3のいずれか一項

に記載のメッキ膜の形成方法。

【請求項 5】

上記高圧二酸化炭素が、7.38MPa以上20MPa以下の圧力を有する超臨界二酸化炭素であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載のメッキ膜の形成方法。

【請求項 6】

さらに、上記ポリマー部材にメッキ膜を形成した後、常圧で無電解メッキ及び電解メッキの少なくとも一方を行うことを含む請求項1～5のいずれか一項に記載のメッキ膜の形成方法。

【請求項 7】

さらに、上記ポリマー部材にメッキ膜を形成した後、黒色無電解メッキを行うことを含む請求項1～6のいずれか一項に記載のメッキ膜の形成方法。

10

【請求項 8】

表面内部に金属微粒子が含浸したポリマー部材を用意することが、上記金属微粒子を含む金属錯体を溶解させた高圧流体をポリマー部材に接触させることを含むことを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載のメッキ膜の形成方法。

【請求項 9】

表面内部に金属微粒子が含浸したポリマー部材を用意することが、射出成形機の金型内で表面内部に金属微粒子が含浸したポリマー部材を成形することを含むことを特徴とする請求項1～8のいずれか一項に記載のメッキ膜の形成方法。

【請求項 10】

20

上記ポリマー部材にメッキ膜を形成する際に、上記メッキ膜が成長しない材料で形成された膜を内壁表面に備えた金属製の高圧容器内を用い、該高圧容器内で上記ポリマー部材を、上記高圧二酸化炭素を含む無電解メッキ液に接触させることを特徴とする請求項1～9のいずれか一項に記載のメッキ膜の形成方法。

【請求項 11】

上記膜がダイヤモンドライクカーボンで形成されていることを特徴とする請求項10に記載のメッキ膜の形成方法。

【請求項 12】

上記ポリマー部材にメッキ膜を形成する際に、金属製の高圧容器と、該高圧容器内部に配置されるメッキ膜が成長しない材料で形成された内部容器とを備えるメッキ装置を用い、該内部容器内で上記ポリマー部材を、上記高圧二酸化炭素を含む無電解メッキ液に接触させることを特徴とする請求項1～9のいずれか一項に記載のメッキ膜の形成方法。

30

【請求項 13】

上記内部容器の形成材料がポリテトラフルオロエチレンであることを特徴とする請求項12に記載のメッキ膜の形成方法。

【請求項 14】

請求項1～9のいずれか一項に記載のメッキ膜の形成方法で、ポリマー部材に無電解メッキ液を接触させるために用いる高圧容器であって、

金属製の高圧容器本体と、

上記高圧容器本体の内壁表面に形成され且つ上記メッキ膜が成長しない材料で形成された膜とを備える高圧容器。

40

【請求項 15】

上記膜がダイヤモンドライクカーボンで形成されていることを特徴とする請求項14に記載の高圧容器。

【請求項 16】

請求項1～9のいずれか一項に記載のメッキ膜の形成方法に用いるメッキ装置であって、

金属製の高圧容器と、

上記高圧容器の内部に配置され且つポリマー部材に無電解メッキ液を接触させるために用いられる内部容器とを備え、

上記内部容器が上記メッキ膜が成長しない材料で形成されていることを特徴とするメッ

50

キ装置。

【請求項17】

上記内部容器の形成材料がポリテトラフルオロエチレンであることを特徴とする請求項16に記載のメッキ装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリマー部材にメッキ膜を形成する方法に関し、より詳細には、無電解メッキ法によりポリマー部材にメッキ膜を形成する方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

従来、ポリマー部材（ポリマー成形品）の表面に安価に金属膜を形成する方法としては、無電解メッキ法が知られている。しかしながら、無電解メッキ法では、メッキ膜の密着性を確保するために、無電解メッキの前処理としてポリマー部材表面を六価クロム酸や過マンガン酸等の環境負荷の大きい酸化剤を用いてエッチングを行い、ポリマー部材の表面を粗化する必要がある。また、このようなエッチング液で浸漬されるポリマー、すなわち、無電解メッキが適用可能なポリマーとしては、ABS等のポリマーに限定されていた。これは、ABSにはブタジエンゴム成分が含まれており、この成分がエッチング液に選択的に浸漬され表面に凹凸が形成されるのに対して、他のポリマーではこのようなエッチング液に選択的に酸化される成分が少なく、表面に凹凸が形成され難いためである。それゆえ、ABS以外のポリマーであるポリカーボネート等では、無電解メッキを可能にするためにABSやエラストマーを混合したメッキグレードが市販されている。しかしながら、そのようなメッキグレードのポリマーでは、主材料の耐熱性が低下する等の物性の劣化は避けられず、耐熱性を要求する成形品に適用することは困難であった。

20

【0003】

また、従来、超臨界二酸化炭素等の高圧二酸化炭素を用いた表面改質方法をメッキ前処理に適用する技術が提案されている。高圧二酸化炭素を用いた表面改質方法では、高圧二酸化炭素に機能性材料を溶解させ、該機能性材料の溶解した高圧二酸化炭素をポリマー部材に接触させることにより、機能性材料をポリマー部材の表面内部に浸透させてポリマー部材表面を高機能化（改質）する。例えば、本発明者らは、高圧二酸化炭素を用いた表面改質処理を射出成形と同時にを行い、ポリマー成形品の表面を高機能化させる方法を開示している（例えば、特許文献1参照）。

30

【0004】

特許文献1では、次のような表面改質方法を開示している。まず、射出成形機の加熱（可塑化）シリンダー内で樹脂を可塑化計量した後、加熱シリンダー内のスクリュウをサックバックさせて後退させる。次いで、スクリュウのサックバックにより負圧になった（圧力が低下した）熔融樹脂のスクリュウ前方部（フローフロント部）に超臨界状態の高圧二酸化炭素およびそれに溶解した金属錯体等の機能性有機材料を導入する。この動作によりスクリュウ前方部における熔融樹脂に高圧二酸化炭素と機能性材料を浸透させることができる。次いで、熔融樹脂を金型に射出充填する。この際、機能性材料が浸透したスクリュウ前方部の熔融樹脂がまず金型に射出され、次いで、機能性材料がほとんど浸透していない熔融樹脂が射出充填される。機能性材料が浸透したスクリュウ前方部の熔融樹脂が射出された際には、金型内における流動樹脂のファウンテンフロー現象（噴水効果）により、スクリュウ前方部の熔融樹脂は金型表面に引っ張られながら金型に接して表面層（スキン層）を形成する。それゆえ、特許文献1に記載の表面改質方法では、ポリマー成形品の表面内部に機能性材料が含浸した（機能性材料により表面改質された）ポリマー成形品が作製される。機能性材料として、メッキ触媒となる金属微粒子を含む金属錯体等を用いると、表面にメッキ触媒が含浸したポリマー成形品が得られるので、従来のメッキ前処理方法のようにエッチング液で表面を粗化する必要なく、無電解メッキ可能な射出成形品を得る

40

50

ことができる。

【0005】

さらに、従来、超臨界二酸化炭素を含む無電解メッキ液を用いて無電解メッキを行う方法が開示されている（例えば、特許文献2、非特許文献1）。これらの文献では、無電解メッキ液と超臨界二酸化炭素とを、界面活性剤を用いて相溶させ、攪拌によりエマルジョン（乳濁状態）を形成し、該エマルジョン中でメッキ反応を起こす無電解メッキ方法が開示されている。通常、電解メッキや無電解メッキにおいては、メッキ反応中に発生する水素ガスがメッキ対象物の表面に滞留しメッキ膜にピンホールが発生する要因となる。しかしながら、上記文献に開示されている無電解メッキ法のように超臨界二酸化炭素を含む無電解メッキ液を用いた場合には、超臨界二酸化炭素は水素を溶解するので、上記メッキ反

10

【0006】

【特許文献1】特許第3696878号公報

【特許文献2】特許第3571627号公報

【非特許文献1】表面技術 Vol.56、NO.2、P83（2005）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上記したように、従来の樹脂のメッキ方法においては、環境負荷の大きい前処理を行う

20

必要があり、ポリマー材料の選択性も狭いものであった。

【0008】

また、特許文献1に記載の超臨界流体等の高圧二酸化炭素を用いたポリマー部材の表面改質方法を用いてポリマー部材の表面内部にメッキ触媒となる金属微粒子を浸透させた場合には、上述のように、表面および表面内部にメッキ触媒となる金属微粒子が存在するポリマー部材が得られる。しかしながら、このようなポリマー部材に無電解メッキを施した場合、無電解メッキの触媒核として寄与するのはポリマー部材の最表面に存在する金属微粒子のみであり、ポリマー部材の内部（表面内部）に存在する金属微粒子は余剰な触媒核となり不経済である。また、特許文献1に記載の技術を用いて得られたポリマー部材にメッキ膜を形成した場合、ポリマー部材の表面を粗化していないので、メッキ膜の物理的

30

アンカー効果が得にくく、メッキ膜と成形品の強固な密着性を得ることが困難であるという課題があった。

【0009】

本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、本発明の目的は、ポリマー部材の表面に、安価で、高密着強度を有する無電解メッキ膜を形成する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の第1の態様に従えば、ポリマー部材にメッキ膜を形成する方法であって、表面内部に金属微粒子が含浸したポリマー部材を用意することと、上記ポリマー部材に高圧二酸化炭素を接触させてポリマー部材の表面近傍を膨潤させることと、上記ポリマー部材の表面近傍を膨潤させた状態で、高圧二酸化炭素を含む無電解メッキ液を上記ポリマー部材に接触させて、上記ポリマー部材にメッキ膜を形成することを含むメッキ膜の形成方法が提供される。

40

【0011】

本明細書でいう「高圧二酸化炭素」とは、超臨界状態の二酸化炭素のみならず、高圧の液状二酸化炭素及び高圧の二酸化炭素ガスも含む意味である。また、本明細書でいう「無電解メッキ法」とは、外部電源を用いることなく触媒活性を有する基材表面で、還元剤を用いて金属皮膜を析出する方法のことをいう。

【0012】

50

本発明者らが、特許文献2及び非特許文献1等に開示されている超臨界二酸化炭素を含む無電解メッキ液を用いた無電解メッキ方法について、鋭意検討したところ、表面内部に金属微粒子が含浸したポリマー部材（表面近傍に金属微粒子を含むポリマー部材）を、単に、高圧二酸化炭素を含む無電解メッキ液（メッキ反応が起こる状態の無電解メッキ液）に接触させただけでは、ポリマー部材の表面に無電解メッキ膜は形成されるものの、十分な密着性を有するメッキ膜を形成することが困難であることが分かった。本発明者らの検証実験によると、この場合、メッキ膜は、主にポリマー部材の最表面に存在する金属微粒子を触媒核としてメッキ膜が成長しており、メッキ膜の物理的アンカー効果が得にくくなっていることが分かった。それゆえ、単にメッキ反応が起こる状態の無電解メッキ膜を高圧二酸化炭素とともにポリマー部材に接触させただけでは、メッキ膜と成形品の強固な密着性を得られなかったものと思われる。

10

#### 【0013】

それに対して、本発明のメッキ膜の形成方法では、まず、表面内部にメッキ触媒核となるPd、Ni、Pt、Cu等の金属微粒子が含浸したポリマー部材に高圧二酸化炭素を接触させる。この際、ポリマー部材が非晶性材料で形成されている場合にはガラス転移温度が低下して表面近傍が軟化して膨潤する。一方、ポリマー部材が結晶性材料で形成されている場合には、軟化しないまでも、表面近傍で分子間距離が拡大して膨潤する。

#### 【0014】

次いで、このような表面状態にあるポリマー部材に、高圧二酸化炭素を含む無電解メッキ液（メッキ反応が起こる状態（例えば、高温状態）にある無電解メッキ液）を接触させる。この際、ポリマー部材の表面近傍が膨潤した状態で無電解メッキ液を接触させるので、無電解メッキ液は高圧二酸化炭素とともにポリマー部材の内部に浸透させることができる。また、この際、超臨界状態等の高圧二酸化炭素を混合した無電解メッキ液は表面張力が低くなるので、ポリマー部材の内部に無電解メッキ液がより浸透し易くなる。この結果、ポリマー部材の内部に存在する金属微粒子まで無電解メッキ液が到達し、ポリマー部材の内部に存在する金属微粒子を触媒核としてメッキ膜が成長する。すなわち、本発明のメッキ膜の形成方法では、ポリマー部材の表面だけでなく、内部に存在する金属微粒子を触媒核としてメッキ膜が成長するので、メッキ膜はポリマー部材の内部に食い込んだ状態でポリマー部材上に形成される。それゆえ、本発明のメッキ膜の形成方法では、従来の無電解メッキ法のようにポリマー部材の表面をエッチングで粗化する必要がなく、多様な種類のポリマー部材に対しても容易に密着性の優れたメッキ膜を形成することができる。また、本発明のメッキ膜の形成方法では、従来の無電解メッキ法のようにポリマー部材の表面を粗化しないので、表面粗度の非常に小さい（ナノオーダー）メッキ膜を形成することができる。

20

30

#### 【0015】

本発明のメッキ膜の形成方法では、上記ポリマー部材に高圧二酸化炭素を接触させる際に、高圧二酸化炭素とともにメッキ反応の起こらない温度を有する無電解メッキ液を上記ポリマー部材に接触させて該無電解メッキ液を上記ポリマー部材に浸透させ、上記ポリマー部材にメッキ膜を形成する際に、該無電解メッキ液の温度をメッキ反応の起こる温度に上昇させることが好ましい。この方法では、メッキ反応を起こす前に、高圧二酸化炭素とともにメッキ反応状態にない無電解メッキ液をポリマー部材に接触させることにより、ポリマー部材を膨潤させると同時に、無電解メッキ液をポリマー部材の内部に浸透させることができる。それゆえ、この方法では、無電解メッキ液をより深い位置に確実に浸透させることができ、ポリマー部材の表面に高い密着性を有する強固な金属膜を安定して形成することができる。

40

#### 【0016】

また、本発明のメッキ膜の形成方法では、上記ポリマー部材に高圧二酸化炭素を接触させる際に、高圧二酸化炭素とともにメッキ反応の起こらないメッキ液濃度を有する第1の無電解メッキ液を上記ポリマー部材に接触させ、上記ポリマー部材にメッキ膜を形成する際に、高圧二酸化炭素を含み且つメッキ反応の起こるメッキ液濃度を有する第2の無電解

50

メッキ液を上記ポリマー部材に接触させることが好ましい。なお、本明細書でいう、「メッキ液濃度」とは、メッキ液中の、メッキ反応を決定する因子である次亜リン酸ナトリウム等の還元剤の濃度のことをいう。

【0017】

本発明のメッキ膜の形成方法では、上記無電解メッキ液が、アルコールを含むことが好ましい。

【0018】

本発明者の検討によると、特許文献2及び非特許文献1等に開示されている超臨界二酸化炭素を含む無電解メッキ液を用いた無電解メッキ方法では、高压状態の二酸化炭素と水溶液である無電解メッキ液とは、界面活性剤を用いたとしても、相溶しにくく、攪拌効果を高くする必要のあることが判明した。具体的には、攪拌トルクの高い攪拌子を用いたり、底の浅い高压容器を用いたりすることが必要であることが分かった。すなわち、無電解メッキ液と高压二酸化炭素とを均一に混合して安定したエマルジョンを得るためには、高压容器や攪拌子等の形状や攪拌子の回転数における制限が大きいことが分かった。

【0019】

そこで、本発明者らは、この課題を解決するために検討を重ねた結果、無電解メッキ液は水が主成分であるが、さらに、アルコールを無電解メッキ液に混合させることにより、無電解メッキ液と高压二酸化炭素とを攪拌しなくても、高压状態の二酸化炭素とメッキ液とが安定して混ざり易くなることがわかった。これは、アルコールが高压状態の二酸化炭素と相溶しやすいためであると考えられる。それゆえ、通常、無電解メッキ液を調合する際には、金属イオンや還元剤等の入った原液を、例えばメーカー推奨の成分比に従って、水で薄めてメッキ液を健浴するが、本発明のメッキ膜の形成方法では、さらにアルコールを任意の割合で水に混合するだけで、無電解メッキ液と高压二酸化炭素とが均一に相溶した安定した無電解メッキ液を調合することができる。なお、水とアルコールの体積比は、任意であるが、10～80%の範囲であることが望ましい。アルコールが少ないと、安定な混合液が得られにくくなる。また、アルコール成分が多すぎると、例えばニッケル-リンメッキに用いられる硫酸ニッケルにエタノール等の有機溶媒は不溶であるため、浴が安定しない場合がある。

【0020】

なお、本発明に用い得るアルコールの種類は任意であり、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ヘプタノール、エチレングリコール等を用いることができる。

【0021】

また、本発明のメッキ膜の形成方法において、無電解メッキ液にアルコールを加えた場合には、アルコールは水よりも表面張力が低いので、アルコールが加えられた無電解メッキ液の表面張力は著しく低下する。そのため、ポリマー部材の自由体積(内部)に、無電解メッキ液が一層浸透し易くなる。

【0022】

本発明のメッキ膜の形成方法では、上記無電解メッキ液が、界面活性剤を含むことが好ましい。これにより、超臨界二酸化炭素等の高压二酸化炭素と水溶液である無電解メッキ液との相溶性(親和性)をより向上させ、エマルジョンの形成を助長することができる。また、ポリマー部材に対するメッキ液の親和性も向上させることができる。

【0023】

界面活性剤としては、公知の、非イオン性、陰イオン性、陽イオン性、両性イオン性界面活性剤のうち、少なくとも1種類以上を選択して用いることが望ましい。特に、超臨界二酸化炭素と水とのエマルジョンを形成するのに有効であると確認されている各種界面活性剤を用いることが望ましい。例えば、ポリエチレンオキシド(PEO)-ポリプロピレンオキシド(PPG)のブロックコポリマー、アンモニウムカルボキシレートパーフルオロポリエーテル(PFPE)、PEO-ポリブチレンオキシド(PBO)のブロックコポリマー、オクタエチレングリコールモノドデシルエーテル等を用いることができる。

## 【0024】

本発明のメッキ膜の形成方法では、上記高圧二酸化炭素が、7.38 MPa以上20 MPa以下の圧力を有する超臨界二酸化炭素であることが好ましい。二酸化炭素の臨界圧力は7.38 MPaであるが、それ以上の超臨界状態であると密度が高くなり、メッキ液と相溶しやすくなるので好適である。また、圧力が30 MPa以上に高くなると、二酸化炭素の使用量が過剰に多くなったり、高圧容器のシールが困難になる等の不具合が生じるので望ましくない。

## 【0025】

本発明のメッキ膜の形成方法では、さらに、上記ポリマー部材にメッキ膜を形成した後、常圧で無電解メッキ及び電解メッキの少なくとも一方を行うことを含むことが好ましい

10

## 【0026】

本発明のメッキ膜の形成方法では、短時間で最小限の薄い金属膜をポリマー部材の表面に形成して金属膜とポリマー部材の密着性を確保することが好ましい。それにより無電解メッキ液が過剰にポリマー部材の内部に浸透することを抑制することができ、無電解メッキ液によるポリマー部材の変形や変質を抑制することができる。また、メッキ膜の膜厚を厚くする必要がある場合には、本発明の上記方法によりポリマー部材上に無電解メッキ膜を形成した後に、常圧で従来のメッキ法（無電解メッキ法及び/又は電解メッキ法）を施すことにより、所望の膜厚を有する金属膜をポリマー部材上に積層することができる。この方法では、金属膜の信頼性（密着性）と、導電性等の物性の確保とを両立したメッキ膜

20

## 【0027】

本発明のメッキ膜の形成方法では、さらに、上記ポリマー部材にメッキ膜を形成した後、黒色無電解メッキを行うことを含むことが好ましい。この場合、ポリマー部材上に黒色の無電解メッキ膜が形成されるので、例えば、カメラモジュール等の内壁に応用することで、光反射によるゴーストフレアを抑制しつつ、電磁波シールド効果を得ることができる。

## 【0028】

本発明のメッキ膜の形成方法では、表面内部に金属微粒子が含浸したポリマー部材を用意することが、上記金属微粒子を含む金属錯体を溶解させた高圧流体をポリマー部材に接

30

## 【0029】

本発明のメッキ膜の形成方法では、表面内部に金属微粒子が含浸したポリマー部材を用意することが、射出成形機の金型内で表面内部に金属微粒子が含浸したポリマー部材を成形することを含むことが好ましい。

## 【0030】

射出成形機を用いて金属錯体由来の金属微粒子をポリマー部材に浸透させる方法としては、例えば、特許文献1に記載されているような溶融樹脂のフローフロント部に金属微粒子を浸透させる方法を用いてもよい。この方法では、射出成形時に成形品表面近傍のみに、金属微粒子を浸透させることができるとともに、材料ロスが少なく成形と同時に多様な材料を改質できるので好適である。また、成形後に同じ金型内で無電解メッキ法で該成形品表面にメッキ膜を成長させた場合には、射出成形と同時に密着性の高い金属膜を形成できるので、低コストでポリマー成形品を製造することができる。なお、射出成形機を用いて金属微粒子をポリマーに浸透させる方法としてサンドイッチ成形法を用いてもよい。

40

## 【0031】

本発明のメッキ膜の形成方法では、ポリマー部材の内部に金属微粒子を浸透させる方法は任意であり、例えば、金属微粒子と樹脂をブレンドした材料を押し出し成形にて混合し

50

て、ペレットを作製してもよい。キャスト法にて溶媒に溶解した樹脂と金属微粒子とを混合してもよい。また、ポリイミド等のワニスに金属微粒子を分散させ、ポリイミドシート等の基材に塗布して硬化させてもよい。

【0032】

本発明のメッキ膜の形成方法では、上記ポリマー部材にメッキ膜を形成する際に、上記メッキ膜が成長しない材料で形成された膜を内壁表面に備えた金属製の高压容器内を用い、該高压容器内で上記ポリマー部材を、上記高压二酸化炭素を含む無電解メッキ液に接触させることが好ましい。

【0033】

従来の無電解メッキ法では、一般に、メッキ液の容器として樹脂製容器が用いられるが、例えば、特許文献2及び非特許文献1に記載されているような高压二酸化炭素をメッキ液に含ませてメッキを行う方法では、高压容器つまり耐圧の要求される金属製容器内でメッキ反応させる必要がある。しかしながら、本発明者らの検証実験によると、高压容器にSUS等の金属材料を用いた場合、メッキ対象物(ポリマー部材)ではない高压容器の表面にもメッキ膜が成長してメッキ浴が不安定になり、その結果、メッキ対象物に均一な金属膜を成長させることが困難になることが分かった。また、容器表面に成長したメッキ膜の密着性は悪いので、メッキの最中に容器表面に成長した該メッキ膜が剥離して、メッキ対象物(ポリマー部材)に異物として混入する問題も発生することがわかった。すなわち、高压二酸化炭素を無電解メッキ液に含ませてメッキを行う方法において、無電解メッキ液の容器として金属製の高压容器を用いた場合には、上述のような問題から工業化が困難であることが判明した。

【0034】

それに対して、本発明のメッキ膜の形成方法において、表面にメッキ膜が成長しない材料で形成された膜(以下、非メッキ成長膜ともいう)を有する金属製の高压容器内でメッキ反応を行った場合には、上述した問題が解決できるので、容易に無電解メッキ液と高压二酸化炭素のエマルジョンを形成し、メッキ反応を安定化することができる。また、高压容器内で無電解メッキ液が安定化して、ポリマー部材等の被メッキ材料上にメッキ膜が安定に成長するので工業化が可能となる。

【0035】

本発明のメッキ膜の形成方法では、上記膜がダイヤモンドライクカーボンで形成されていることが好ましい。

【0036】

上述した高压容器の内壁に形成する非メッキ成長膜の形成材料としては、メッキ膜がその表面に成長しない材料であれば任意である。例えば、ダイヤモンドライクカーボン(硬質炭素膜)等の緻密な炭素膜、超臨界二酸化炭素に侵されにくいPTFE(ポリテトラフルオロエチレン)やPEEK(ポリエーテルエーテルケトン)等の有機物質の薄膜を用いることができる。これらの薄膜は、高周波プラズマCVD、スパッタ、溶射、塗装等を用いて形成することができる。あるいは、金(Au)やチタン等の安定な金属膜をメッキやスパッタでコーティングしてもよい。なお、本発明に用いることのできる金属製高压容器の材質は任意であるが、メッキ液の酸に侵されにくい材質が好ましい。例えば、SUS316、SUS316L、ハステロイ、チタン、インコネル等を用いることができる。

【0037】

本発明のメッキ膜の形成方法では、上記ポリマー部材にメッキ膜を形成する際に、金属製の高压容器と、該高压容器内部に配置されるメッキ膜が成長しない材料で形成された内部容器とを備えるメッキ装置を用い、該内部容器内で上記ポリマー部材を、上記高压二酸化炭素を含む無電解メッキ液に接触させることが好ましい。

【0038】

金属製の高压容器内に、メッキ膜が成長しない材料で形成された内部容器、例えば、樹脂製容器を備えるメッキ装置を用いた場合には、高压二酸化炭素とメッキ液のエマルジョンは、攪拌効果がおよぶ該樹脂製容器の内部のみで形成される。そのため、内部容器を収



容する高圧容器の内壁に直接メッキ液が接触しにくくなり、内部容器内のみでメッキ反応が起きるので、安定してメッキを行うことができる。また、この場合、高圧容器の内壁をコーティングする必要もないので、安価な装置となる。なお、高圧二酸化炭素が分散した無電解メッキ液の拡散性は低いので、無電解メッキ液が内部容器の外に漏れ出すことはほとんどない。

#### 【0039】

本発明のメッキ膜の形成方法では、上記内部容器の形成材料がポリテトラフルオロエチレンであることが好ましい。また、内部容器の形成材料としては、ポリテトラフルオロエチレン(P T F E)以外では、ポリエーテルエーテルケトン(P E E K)、ポリイミド等の樹脂材料及び、それらの樹脂材料にガラス繊維等の無機物を混合した材料、並びに、金属材料としてはチタンやハステロイ、インコネル等の金属材料等が用い得る。

10

#### 【0040】

また、本発明者の検討によれば、特許文献2及び非特許文献1に記載されているような高圧二酸化炭素をメッキ液に含ませてメッキを行う方法では、高圧二酸化炭素を混合した際に、その混合条件によっては無電解メッキの析出速度が低下する等の不具合が生じることが判明した。これは、酸性の高圧二酸化炭素が高密度で無電解メッキ液に混合されるため、無電解メッキ液のpHが低下し、高圧二酸化炭素の混合したメッキ浴が最適なpH範囲の下限値より低くなるためであると考えられる。それゆえ、本発明のメッキ膜の形成方法では、無電解メッキ液のpHを予め高めに調整しておいてもよい。この場合、高密度の二酸化炭素を含む無電解メッキ液を調合すると、高密度の二酸化炭素を混入させることにより無電解メッキ液のpHが低下し、メッキ浴を最適なpH範囲にすることができる。それゆえ、この方法を用いた場合には上述したメッキ膜の析出速度が低下する等の問題を抑制することができる。

20

#### 【0041】

本発明のメッキ方法では、メッキ皮膜となる金属としては、Ni, Co, Pd, Cu, Ag, Au, Pt, Sn等を用いることができ、これらは無電解メッキ液中における硫酸ニッケル、塩化パラジウム、硫酸銅等の金属塩から供給される。また、還元剤としては、ジメチルアミンボラン、次亜リン酸ナトリウム(ホスフィン酸ナトリウム)、ヒドラジン、ホルマリン、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、三塩化チタン等を用いることができる。

30

#### 【0042】

また、無電解メッキ液には、公知の各種添加剤を添加してもよい。例えば、無電解メッキ液中で金属イオンと安定な可溶性錯体を形成するクエン酸、酢酸、コハク酸、乳酸等の錯化剤を添加してもよい。また、無電解メッキ液の安定剤として、チオ尿素等の硫黄化合物や鉛イオン、光沢剤、湿潤剤(界面活性剤)を添加してもよい。

#### 【0043】

本発明のメッキ膜の形成方法に用い得るポリマー部材の形成材料は任意であり、熱可塑性樹脂、熱硬化樹脂及び紫外線硬化樹脂を用いることができる。特に、熱可塑性樹脂で形成したポリマー部材を用いることが望ましい。熱可塑性樹脂の種類は任意であり、非晶性、結晶性いずれでも適用できる。例えば、ポリエステル系等の合成繊維、ポリプロピレン、ポリアミド系樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、アモルファスポリオレフィン、ポリエーテルイミド、ポリエチレンテレフタレート、液晶ポリマー、ABS系樹脂、ポリアミドイミド、ポリフタルアミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリ乳酸等の生分解性プラスチック、ナイロン樹脂等及びそれら複合材料を用いることができる。また、ガラス繊維、カーボン繊維、ナノカーボン、ミネラル等、各種無機フィラー等を混練させた樹脂材料を用いることもできる。

40

#### 【0044】

また、本発明のメッキ膜の形成方法では、ポリマー部材の形態および作製方法は任意であり、例えば、押し出し成形により作製されたシートやパイプ、紫外線硬化や射出成形により作製されたポリマー成形品を用いることができる。工業性を考慮すると、連続生産性

50

の高い射出成形により得られたポリマー成形品を用いることが好ましい。

【0045】

本発明の第2の態様に従えば、第1の態様に従うメッキ膜の形成方法で、ポリマー部材に無電解メッキ液を接触させるために用いる高压容器であって、金属製の高压容器本体と、上記高压容器本体の内壁表面に形成され且つ上記メッキ膜が成長しない材料で形成された膜とを備える高压容器が提供される。また、本発明の高压容器では、上記膜がダイヤモンドライクカーボンで形成されていることが好ましい。

【0046】

本発明の第3の態様に従えば、第1の態様に従うメッキ膜の形成方法に用いるメッキ装置であって、金属製の高压容器と、上記高压容器の内部に配置され且つポリマー部材に無電解メッキ液を接触させるために用いられる内部容器とを備え、上記内部容器が上記メッキ膜が成長しない材料で形成されていることを特徴とするメッキ装置が提供される。また、本発明のメッキ装置では、上記内部容器の形成材料がポリテトラフルオロエチレンであることが好ましい。

【発明の効果】

【0047】

本発明のメッキ膜の形成方法によれば、ポリマー部材の表面だけでなくその内部から成長したメッキ膜をポリマー部材上に形成することができるので、より密着性の優れたメッキ膜を形成することができる。

【0048】

また、本発明のメッキ膜の形成方法によれば、無電解メッキ液をポリマー部材の内部に浸透させてメッキ反応を起こさせるので、従来のようにポリマー部材の表面を粗化する必要がなくなり、あらゆる種類のポリマー部材に対して密着性の優れたメッキ膜を形成することができる。

【0049】

また、本発明のメッキ膜の形成方法において、無電解メッキ液にさらにアルコールを混合させた場合には、無電解メッキ液と二酸化炭素との相溶性（親和性）を向上させることができる。

【0050】

さらに、本発明のメッキ膜の形成方法において、非メッキ成長膜を内壁表面に備える金属製高压容器、または、樹脂製の内部容器等を用い、その容器内でメッキ膜を形成した場合には、メッキ膜が被メッキ基材（ポリマー部材）以外に成長することを抑制することができる。それゆえ、メッキ膜形成の繰り返し安定性が向上し、工業化が可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0051】

以下、本発明のメッキ膜の形成方法の実施例について図面を参照しながら具体的に説明するが、以下に述べる実施例は本発明の好適な具体例であり、本発明はこれに限定されない。

【実施例1】

【0052】

実施例1では、バッチ処理によりポリマー部材の表面に無電解メッキ膜を形成する方法を説明する。

【0053】

本実施例では、ポリマー部材として、携帯電話やデジタルカメラ等で用いられるカメラレンズモジュールのマウントを用いた。本実施例のポリマー部材の概略断面図を、図2に示した。図2に示すように、カメラレンズモジュール101は、内穴108を有するマウント102と、レンズ104と、レンズ104を固定するレンズホルダー103とから構成される。なお、図2(a)はマウント102とレンズホルダー103を分解した際の図であり、図2(b)はマウント102とレンズホルダー103を合体させた際の図である。

10

20

30

40

50

図2(a)に示すように、レンズホルダー103は内穴107が設けられており、その内穴107に、レンズ104が固定されている。また、カメラモジュール101下部には、図示しないC-MOSセンサー等の撮像素子が固定される。

【0054】

レンズホルダー103の外壁には、図2(a)に示すように、ネジ溝105が形成されており、マウント102の内穴108内壁の上端部には、レンズホルダー103のネジ溝105と吻合するネジ溝106が形成されている。レンズホルダー103のネジ溝105と、マウント102のネジ溝106とを吻合させることにより、図2(b)に示すように、マウント102とレンズホルダー103とが合体される。

【0055】

なお、携帯電話やデジタルカメラ等で用いられるカメラレンズモジュール101では、レンズ104により被写体像をCCDやC-MOS等の撮像素子等のセンサーに結像させるが、携帯電話本体からの電気信号ノイズによる該モジュールへの悪影響を抑制する方法として、撮像素子に隣接したマウント102を電磁波シールドすることが望ましい。しかしながら、マウント102全体にメッキ膜を形成した場合、マウント102の内壁表面が金属の光沢膜であると、マウント102内部で光が反射するのでゴーストフレアの要因となる。それゆえ、本実施例のメッキ膜の最終工程では、マウント102の表面に黒色無電解メッキを施した。

【0056】

また、本実施例では、ポリマー部材102(マウント)の形成材料として、ガラス繊維およびミネラル65%入りの強化ポリフタルアミド(ソルベイアドバンストポリマー製アモデルAS-1566HS)を用いた。

【0057】

[メッキ装置]

実施例1で用いたメッキ装置の概略構成図を図1に示した。メッキ装置100は、図1に示すように、主に、二酸化炭素ポンプ21、フィルター26、高圧シリンジポンプ20及び高圧容器1から構成されており、これらの構成要素は配管27により接続されている。また、図1に示すように、各構成要素間を繋ぐ配管27には、高圧二酸化炭素の流動を制御するための手動バルブ22~24が所定の位置に設けられている。

【0058】

高圧容器1(高圧容器本体)は、図1に示すように、無電解メッキ液8及びポリマー部材102(ポリマー)が收容される容器本体2と、蓋3とからなる。蓋部3には、公知のパネが内蔵されたポリイミド製シール4が設けられており、ポリイミド製シール4により、高圧容器1内部に高圧ガスを密閉する。また、蓋3のメッキ液8側の表面(下面)には、複数のポリマー部材102を無電解メッキ液8内に吊るして保持することのできる保持部材5が設けられている。一方、容器本体2内の底部には、無電解メッキ液8を攪拌するためのマグネチックスターラー6が設けられている。また、容器本体2は、温調流路7を有しており、温調機(不図示)により温度制御された温調水をこの温調流路7内に流すことにより、高圧容器1の温度が調整される。なお、この例では、30 から145 の任意の温度により温調することができる。また、容器本体2の側壁部には、図1に示すよう

【0059】

本実施例では、高圧容器1の形成材料としてSUS316Lを用いた。なお、高圧容器1の形成材料としては、腐食されにくい材質を用いることが望ましく、SUS316、SUS316L、インコネル、ハステロイ、チタン等を用いることができる。また、本実施例では、高圧容器1の内壁面が無電解メッキ液に接触した際に容器内壁にメッキ膜が成長しないようにするため、高圧容器1の内壁面には、CVD(Chemical Vapor Deposition化学気相法)により DLC(ダイヤモンドライクカーボン)からなる非メッキ成長膜を形成した。なお、非メッキ成長膜としてはPTFE(ポリテトラフルオロエチレン)、PEEK(ポリエチルエーテルケトン)等を用いることもできる。

10

20

30

40

50

## 【0060】

また、本実施例では、無電解メッキ液8としてニッケル-リンを用いた。なお、無電解メッキ液としては、ニッケル-ホウ素、パラジウム、銅、銀、コバルト等を用いても良い。また、無電解メッキ液8としては、中性、弱アルカリ性から酸性の浴でメッキできる液が好適であり、ニッケル-リンの場合はpH4~6の範囲で用いることができるので望ましい。なお、高圧二酸化炭素を導入する前の無電解メッキ液8の条件によっては、高圧二酸化炭素を無電解メッキ液に浸透させる(導入する)ことで、無電解メッキ液8のpHが低下し、リン濃度が上昇して、メッキ膜の析出速度が低下する等の弊害が生じる恐れもあるので、予め無電解メッキ液8のpHを上昇させておいてもよい。

## 【0061】

本実施例では、無電解メッキ液8の原液として、硫酸ニッケルの金属塩と還元剤や錯化剤が含まれる奥野製薬社製ニコロンDKを用いた。また、無電解メッキ液8にアルコールを混合させた。本実施例で用い得るアルコールの種類は任意であり、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ヘプタノール、エチレングリコール等を用いることができるが、本実施例ではエタノールを用いた。より具体的には、無電解メッキ液1l中の各成分の割合は、硫酸ニッケルの金属塩と還元剤や錯化剤の含まれる原液(奥野製薬社製ニコロンDK)を150ml、水を350ml、及び、アルコール(エタノール)を500mlとした。すなわち、無電解メッキ液8中のアルコールの割合は50%とした。なお、硫酸ニッケルはアルコールに不溶なので、アルコールの添加量が80%を超えると硫酸ニッケルが多く沈殿するので適用できないことがわかった。

## 【0062】

本発明者らの検討によれば、無電解メッキ液8は水が主成分であるが、アルコールを混合することで、高圧状態の二酸化炭素と無電解メッキ液が安定に混ざり易くなることが分かった。これは、アルコールと超臨界二酸化炭素とが相溶し易いことによるものと考えられる。それゆえ、本実施例のように無電解メッキ液にアルコールを混合した場合には、無電解メッキ液に界面活性剤を添加したり、無電解メッキ液を攪拌する必要がなくなる。さらに、ポリマー内に高圧二酸化炭素とともにメッキ液を浸透させてポリマー内部でメッキ反応を成長させるためには、メッキ液にアルコールを添加させたほうが、水のみよりも表面張力が低下するため、より好適である。ただし、本発明では、高圧二酸化炭素と無電解メッキ液との相溶性(親和性)をより高めるために、界面活性剤を添加したり、無電解メッキ液を攪拌したりしても良い。この例では、後述するように、界面活性剤を無電解メッキ液に添加し、無電解メッキ液の攪拌も行った。

## 【0063】

本実施例では、さらに、界面活性剤としてオクタエチレングリコールモノドデシルエーテルを無電解メッキ液8に対し、3wt%添加した。

## 【0064】

なお、本実施例で用いたメッキ装置100のシリンジポンプ20では、手動バルブ22、23を開いた状態で圧力一定制御することにより、高圧容器1内部の温度および高圧二酸化炭素の密度が変化した際にも、圧力変動を吸収することができ、それにより、高圧容器1内部の圧力を安定に保持することができる構造になっている。

## 【0065】

## [メッキ膜の形成方法]

まず、次のようにして、金属微粒子が表面内部に浸透したポリマー部材102(マウント)を作製(用意)した。射出成形により、図2に示した所定形状のポリマー部材102を成形した。次いで、成形後のポリマー部材102と金属錯体とを表面改質装置(不図示)の高圧容器(不図示)内に装着した。なお、この際、ポリマー部材102の全表面が、後に高圧容器に導入される超臨界状態の二酸化炭素(以下、超臨界二酸化炭素という)と接するようにポリマー部材10を高圧容器内で保持した。また、この例では、金属錯体としてヘキサフルオロアセチルアセトナトパラジウム(II)を用いた。

## 【0066】

次いで、高圧容器内に15MPaの超臨界二酸化炭素を導入した。この際、高圧容器内に仕込まれた金属錯体は超臨界二酸化炭素に溶解し、超臨界二酸化炭素とともにポリマー部材102全体の表面内部に浸透する。次いで、高圧容器を120で30分間圧力を保持することにより、ポリマー部材102の表面全体に浸透した金属錯体の一部が還元される。この例では、このようにして金属微粒子が表面内部に浸透したポリマー部材102を作製した(図12中のステップS11)。この様子を示したのが、図3であり、図3中の黒丸印がポリマー部材102の表面内部に浸透している金属微粒子である。

#### 【0067】

次に、上述のようにして作製されたポリマー部材102を、図1に示した高圧容器1の蓋5の保持部材5に装着した後、ポリマー部材102を容器本体2内に挿入して蓋3を閉め、高圧容器1を密閉した。なお、容器本体2には予め無電解メッキ液8を容器本体2の内容積の70%満たしており、蓋3で容器本体2を密閉することにより、界面活性剤およびアルコールを含む無電解メッキ液8中に複数個のポリマー部材102が吊るされた状態となる(図1の状態、図12中のステップS12)。ただし、この時点では、高圧容器1および無電解メッキ液8の温度を、高圧容器1の温調流路7を流れる温調水により、メッキの反応温度(70~85)以下である50に調整した。それゆえ、この時点では、ポリマー部材102はメッキの反応温度以下の低温(メッキ反応の起こらない温度)の無電解メッキ液と接触しており、ポリマー部材102の表面にメッキ膜は成長しない。

#### 【0068】

次に、高圧二酸化炭素を、次のようにして、メッキ反応が起こらない低温度に温調されている高圧容器1内に導入した。なお、この例では、高圧二酸化炭素として超臨界二酸化炭素を用いた。まず、液体二酸化炭素ポンプ21より取り出した液体二酸化炭素を、フィルター26を介して高圧シリンジポンプ20で吸い上げ、次いで、ポンプ内で15MPaに昇圧にした(超臨界二酸化炭素を生成した)。次いで、手動バルブ22,23を開いて15MPaの超臨界二酸化炭素を導入口25を介して高圧容器1内部に導入し、ポリマー部材102と接触させた(図12中のステップS13)。この際、導入された超臨界二酸化炭素により、ポリマー部材102の表面は膨潤し、また、超臨界二酸化炭素の混合したメッキ液は表面張力が低くなっているため、無電解メッキ液8が超臨界二酸化炭素とともにポリマー内部に浸透する。その結果、ポリマー部材102の内部に存在する金属微粒子まで無電解メッキ液8が到達することになる。なお、この例では無電解メッキ液8にアルコールを含ませているので、無電解メッキ液8の表面張力が一層低下するため、無電解メッキ液8がポリマー部材102の内部により浸透し易くなる。

#### 【0069】

なお、この例では、超臨界二酸化炭素導入後に、マグネチックスターラー6を高速で回転させて無電解メッキ液8を攪拌した。上述のように、この例では、無電解メッキ液にアルコールが含まれているので、マグネチックスターラー6を用いて無電解メッキ液8を拡散しなくとも、超臨界二酸化炭素とメッキ液との相溶性を十分に確保できるが、この例では、超臨界二酸化炭素とメッキ液との相溶性をより高くするために、マグネチックスターラー6で無電解メッキ液8を攪拌した。

#### 【0070】

次に、高圧容器1の温度を85に昇温し、高圧容器1内でメッキ反応を起こして(無電解メッキを施して)ポリマー部材102の表面にメッキ膜を形成した(図12中のステップS14)。この際、この例のメッキ膜の形成方法では、上述のようにポリマー部材102の内部に存在する金属微粒子のところまで無電解メッキ液が浸透しているため、ポリマー部材102の表面だけでなく、その内部に存在する金属微粒子を触媒核としてメッキ膜が成長する。すなわち、この例のメッキ膜の形成方法では、ポリマー部材102内部の自由体積内にもメッキ膜が成長することとなり、メッキ膜はポリマー部材102の内部に食い込んだ状態でポリマー部材102上に形成される。

#### 【0071】

メッキ終了後、マグネチックスターラー6を停止させ、しばらく静置して、高圧容器1

10

20

30

40

50

内で二酸化炭素とメッキ液とを2相分離させた。その後、手動バルブ22を閉じて、手動バルブ24を開き、高压容器1内の二酸化炭素を排気した。次いで、高压容器1を開けて、ポリマー部材102を高压容器1から取り出した。取り出されたポリマー部材102を目視で確認したところ、ポリマー部材102の表面全体に金属光沢がみられた。

#### 【0072】

次に、高压容器1から取り出したポリマー部材102の内部から二酸化炭素および無電解メッキ液を脱気させるために、ポリマー部材102を150で1時間アニールした。次いで、酸化されたメッキ膜表面を塩酸で活性化した。その後、大気中で従来の無電解ニッケル-リン液を用いて、常圧で無電解メッキを施し、500nmのメッキ膜を積層し、さらに、その上に無電解銅メッキを1 $\mu$ m積層し、電磁波シールド膜を施した。次いで、  
10  
黒色の無電解メッキを行ない、無電解銅メッキ膜の上に黒色の無電解ニッケル-リンメッキ膜を積層した。黒色化は、専用の無電解ニッケル-リンメッキ液を用いてメッキを施した後、エッチングにより表面を粗化して行った。これは、ポリマー部材102(マウント)の内壁を黒色化して、光の反射によるゴーストフレアを抑制するためである。この例では、上述のようにして、図4に示すようなポリマー部材102の全表面を金属膜(図4中の符号番号300)で覆ったポリマー部材を得た。

#### 【0073】

##### [メッキ膜の評価]

上述のようにして作製されたポリマー部材102に対して、高温多湿試験(条件:温度80、湿度90%Rh、放置時間500時間)やヒートサイクル試験(80と150  
20  
との温度間を15サイクル)を行った後、ピール試験したところ、膜剥れは発生しなかった。また、本実施例の上記プロセスを繰り返し行ったところ、高压容器1内部にはメッキ膜の成長や容器内壁の腐食は認められなかった。

#### 【0074】

また、この例で作製したポリマー部材102の表面近傍の断面をSEM(走査電子顕微鏡)で観察した。その結果を図5に示した。図5中の領域102aは、メッキ膜が形成されていないポリマー部材102の領域であり、領域102bはポリマー部材102の内部に金属膜が成長している層である。また、図5中の領域102cは、大気中で従来の無電解ニッケル-リン液を用いて、常圧で無電解メッキを施した際に形成された金属膜の領域であり、図5中の領域102dは、無電解銅メッキ膜の領域である。それゆえ、領域10  
30  
2bと領域102cの境界付近が、ポリマー部材102の最表面となる。図5の観察像から明らかのように、ポリマー部材102の内部に金属膜が成長している層が形成されたことが確認された(図5中の領域102b)。

#### 【0075】

この例では、さらに、ポリマー部材102の内部に存在する金属をXRD(X線回折装置)により成分分析したところ、Ni、PとPdが検出された。この結果から、ポリマー部材102の内部に浸透した金属錯体由来のPdが触媒として働き、ポリマー内部でNi-Pメッキ膜が成長していることが確認された。

#### 【実施例2】

#### 【0076】

実施例2では、実施例1と同様に、バッチ処理によりポリマー表面に無電解メッキ膜を形成する方法を説明する。なお、この例では、メッキ装置内の高压容器に実施例1と異なる構造の高压容器を用いた。なお、この例で用いた無電解メッキ液は実施例1と同じとした。また、この例では、実施例1と同様に、カメラレンズモジュールのマウント(図2に示す構造のマウント102)の表面に金属膜を形成した。また、無電解メッキ液に導入する高压二酸化炭素としては、超臨界二酸化炭素を用いた。

#### 【0077】

##### [メッキ装置]

実施例2で用いたメッキ装置の概略構成図を図6に示した。メッキ装置200は、図6に示すように、主に、二酸化炭素ポンプ21、フィルター26、高压シリンジポンプ20  
50

、及び、高圧容器 1' から構成されており、これらの構成要素は配管 27 により接続されている。また、図 6 に示すように、各構成要素間を繋ぐ配管 27 には、超臨界二酸化炭素の流動を制御するための手動バルブ 22 ~ 24 が所定の位置に設けられている。

#### 【 0078 】

高圧容器 1' は、図 6 に示すように、容器本体 2 と、蓋 3 と、容器本体 2 の内部に収容される内部容器 9 とからなる。蓋 3 は、実施例 1 のようにポリマー部材 102 を保持する保持部材を備えないこと以外は、実施例 1 と同様の構造である。この例の容器本体 2 では、その内壁表面に、非メッキ成長膜を設けなかったこと以外は、実施例 1 と同様の構造とした。そして、この例のメッキ装置 200 では、金属製の容器本体 2 の内部に収容可能な PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) 製の内部容器 9 を用い、この内部容器 9 内でポリマー部材 102 に無電解メッキを施した。

10

#### 【 0079 】

内部容器 9 は、図 6 に示すように、無電解メッキ液 8 及びポリマー部材 102 が収容される容器本体部 9a と、蓋部 9b とからなる。蓋部 9b の無電解メッキ液 8 側の表面 (下面) には、複数のポリマー部材 102 を無電解メッキ液 8 内に吊るして保持することのできる保持部材 5 が設けられている。この保持部材 5 は、実施例 1 の保持部材と同様の構造を有する。一方、容器本体部 9a 内の底部には、無電解メッキ液 8 を攪拌するためのマグネチックスターラー 6 が設けられている。また、容器本体部 9a の上端付近の外壁にはネジ溝が形成されており、蓋部 9b 内壁には容器本体部 9a の上端の外壁に設けられたネジ溝と吻合するネジ溝が形成されている。そして、容器本体部 9a のネジ溝と蓋部 9b のネジ溝とを吻合させることにより、内部容器 9 を閉める構造になっている。

20

#### 【 0080 】

##### [メッキ膜の形成方法]

まず、この例では、実施例 1 と同様にして、金属微粒子が表面内部に浸透したポリマー部材 102 (図 2 に示した形状のマウント 102) を作製 (用意) した。なお、この例では、金属錯体としてヘキサフルオロアセチルアセトナトパラジウム (II) を用いた。

#### 【 0081 】

次いで、成形後のポリマー部材 102 を、図 6 に示した内部容器 9 の蓋部 9b の保持部材 5 に装着した後、ポリマー部材 102 を容器本体部 9a 内に挿入して蓋部 9b を閉めた。なお、この際、図 6 に示したように、界面活性剤およびアルコールを含む無電解メッキ液 8 中に複数個のポリマー部材 102 が吊るされた状態となる。そして、常温でこの状態を保持した。それゆえ、この時点では、無電解メッキ液 8 の温度はメッキ反応温度 (70 ~ 85) 以下であるのでポリマー部材 102 の表面にメッキ膜は成長しない。

30

#### 【 0082 】

次いで、予め 90 に温調しておいた高圧容器 1' 内に、内部容器 9 を挿入して、蓋 3 を閉め、直ちに、超臨界二酸化炭素を実施例 1 と同様にして導入口 25 を介して高圧容器 1' 内に導入した。その後、マグネチックスターラー 6 で無電解メッキ液 8 を攪拌した。この際、内部容器 9 の容器本体部 9a と蓋部 9b は、上述のように、ネジで吻合されるが、その状態においても、超臨界二酸化炭素は、粘度が低く拡散性が高いので、内部容器 9 のネジで吻合されている部分のわずかの隙間から内部容器 9 の内部に十分に導入される。また、この時点では、内部容器 9 には熱伝導性の低い樹脂を使用しているため、内部容器 9 内の温度は急激には上昇しないので、メッキ反応が起こる温度以下の低温度になっており、ポリマー部材 102 の表面にメッキ膜は成長しない。それゆえ、内部容器 9 を高圧容器 1' 内に挿入して、直ちに超臨界二酸化炭素を導入すると、実施例 1 と同様に、ポリマー部材 102 の表面は膨潤し、また、超臨界二酸化炭素の混合したメッキ液は表面張力が低くなっているため、無電解メッキ液が超臨界二酸化炭素とともにポリマー部材 102 の内部に浸透し、ポリマー部材 102 の内部に存在する金属微粒子まで無電解メッキ液が到達する。

40

#### 【 0083 】

その後、時間の経過とともに、内部容器 9 内の温度が上昇し、最終的には無電解メッキ

50

液 8 等の温度がメッキ反応温度まで上昇する。その時点で内部容器 9 でメッキ反応が起こり、ポリマー部材 102 の表面にメッキ膜が成長する。この際、この例のメッキ膜の形成方法では、上述のようにポリマー部材 102 の内部に存在する金属微粒子のところまで無電解メッキ液が浸透しているので、ポリマー部材 102 の表面だけでなく、その内部に存在する金属微粒子を触媒核としてメッキ膜が成長する。すなわち、この例のメッキ膜の形成方法では、メッキ膜はポリマー部材 102 の内部に食い込んだ状態でポリマー上に形成される。

#### 【0084】

次に、上述したメッキ処理後（内部容器 9 の挿入後、約 30 分経過後）、超臨界二酸化炭素を高圧容器 1' から排気し、そのまま 90 に内部容器 9 を温調保持した。このプロセスにより、ポリマー部材 102 の内部から成長したメッキ膜の上に、さらに常圧でメッキ膜を成長させた。その後、内部容器 9 を高圧容器 1' から取り出し、次いで、内部容器 9 からポリマー部材 102 を取り出した。次いで、内部容器 9 から取り出したポリマー部材 102 に対して、実施例 1 と同様にして、無電解銅メッキおよび黒色無電解ニッケルリンメッキを施した。この例では、上述のようにして、図 4 に示すような全表面が金属膜（図 4 中の符号番号 300）で覆われたポリマー部材 102 を得た。

10

#### 【0085】

##### [メッキ膜の評価]

上述のようにして作製されたポリマー部材 102 に対して、実施例 1 と同様にして環境試験（高温多湿試験、ヒートサイクル試験）及び密着性評価（ピール試験）を行ったところ、実施例 1 と同様に、密着性の高いメッキ膜がポリマー部材 102 上に形成されていることが分かった。

20

#### 【0086】

また、本実施例の高圧容器 1' の内部にはメッキ液は確認されなかった。それゆえ、本実施例のように、樹脂製の内部容器を用いた場合には、高圧容器 1' 内部をコーティングしなくても高圧容器 1' 内壁にメッキが成長することはないので、安定したメッキを行うことができる。また、高圧容器 1' の表面の腐食を抑制することができるので、超臨界二酸化炭素を用いたメッキ膜の形成方法として好適なメッキ装置である。

#### 【実施例 3】

#### 【0087】

実施例 3 では、無電解メッキ液に界面活性剤を添加しなかったこと、及び、マグネチックスターラーによる無電解メッキ液の攪拌を行わなかったこと以外は、実施例 2 と同様のメッキ装置を用いて、同様の方法によりポリマー部材に無電解メッキ処理を行った。

30

#### 【0088】

また、この例で作製されたポリマー部材に対しても、実施例 2 と同様にして環境試験（高温多湿試験、ヒートサイクル試験）及び密着性評価（ピール試験）を行ったところ、実施例 2 と同様に、密着性の高いメッキ膜がポリマー部材上に形成されていることが分かった。すなわち、本発明のメッキ膜の形成方法によれば、界面活性剤やマグネチックスターラーを用いて、超臨界二酸化炭素と無電解メッキ液との親和性（相溶性）の向上は図らなくても、良好な密着性を有するメッキ膜をポリマー上に形成できることが分かった。

40

#### 【実施例 4】

#### 【0089】

実施例 4 では、無電解メッキ液にアルコールを混合しなかったこと、及び、無電解メッキ液に導入する超臨界二酸化炭素の圧力を 20 MPa と高くしたこと以外は、実施例 2 と同様のメッキ装置を用いて、同様の方法によりポリマー部材に無電解メッキ処理を行った。

#### 【0090】

また、この例で作製されたポリマー部材に対しても、実施例 2 と同様にして環境試験（高温多湿試験、ヒートサイクル試験）及び密着性評価（ピール試験）を行ったところ、実施例 2 と同様に、密着性の高いメッキ膜がポリマー部材上に形成されていることが分かつ

50



た。すなわち、本発明のメッキ膜の形成方法では、アルコールを用いなくても、界面活性剤および機械攪拌を用いることで、水系溶媒（無電解メッキ液）と超臨界二酸化炭素の親和性を高めることができることが分かった。

【実施例 5】

【0091】

実施例 5 では、メッキ装置の高圧容器の内壁に非メッキ成長膜をコーティングしなかったこと以外は、実施例 1 と同様のメッキ装置を用いて、実施例 1 と同様の方法によりポリマー部材に無電解メッキ処理を行った。

【0092】

また、この例で作製されたポリマー部材に対しても、実施例 1 と同様にして環境試験（高温多湿試験、ヒートサイクル試験）及び密着性評価（ピール試験）を行ったところ、実施例 1 と同様に、密着性の良好なメッキ膜がポリマー部材上に形成されていることが分かった。ただし、この例では、メッキ装置の高圧容器の内壁に非メッキ成長膜を形成しなかったため、高圧容器内壁にはメッキ膜の成長および腐食が確認された。

【0093】

[比較例 1]

比較例 1 では、メッキ装置の内部容器で攪拌を行わなかったこと以外は、実施例 4（無電解メッキ液にアルコールを混合しない場合）と同様にしてポリマー部材の無電解メッキ処理を行った。

【0094】

また、この例で作製されたポリマー部材に対しても、実施例 1 と同様にして環境試験（高温多湿試験、ヒートサイクル試験）及び密着性評価（ピール試験）を行ったところ、作製した殆どのポリマー部材で無電解メッキ膜に剥離が生じた。この結果から、無電解メッキ液にアルコールを混合しない場合には、界面活性剤を無電解メッキ液に添加しても、無電解メッキ液の攪拌が必要であることがわかった。

【0095】

[比較例 2]

比較例 2 では、無電解メッキ液と金属微粒子が表面内部に浸透したポリマー部材を、メッキ装置の内部容器に挿入した後、80℃に加熱した。次いで、実施例 3 と同様にして内部容器を高圧容器内に挿入し、超臨界二酸化炭素を導入して無電解メッキ処理を行った。すなわち、比較例 2 では、ポリマー部材に接触させる無電解メッキ液の温度を、超臨界二酸化炭素を導入する前後でほぼ一定にした。

【0096】

また、この例で作製されたポリマー部材に対しても、実施例 1 と同様にして環境試験（高温多湿試験、ヒートサイクル試験）及び密着性評価（ピール試験）を行ったところ、作製した殆どのポリマー部材で無電解メッキ膜に剥離が生じた。これは、比較例 2 のメッキ膜の形成方法では、超臨界二酸化炭素の導入前（超臨界二酸化炭素をポリマー部材に接触させる前）に無電解メッキ液をメッキ反応温度に調整したので、無電解メッキ液がポリマー部材の内部に浸透する前にポリマー部材の表面でメッキ反応およびメッキ膜が析出し、ポリマー部材の内部に無電解メッキ液が浸透せず、ポリマー部材の内部におけるメッキ膜の成長が阻害されたためと考えられる。

【0097】

上記実施例 1～5 並びに比較例 1 及び 2 における高圧容器の形態、無電解メッキ液の条件、及び、評価結果をまとめた表を表 1 に示す。なお、表 1 中のメッキ膜の密着性及び高圧内壁の腐食性の評価基準は、次の通りである。

メッキ膜の密着性：

環境試験（高温多湿、ヒートサイクル試験）後のピール試験で問題がない場合（メッキ膜の剥離、膜膨れ等がない場合）

環境試験前のピール試験で問題がない場合

× 環境試験前のピール試験で剥離した場合

10

20

30

40

50

容器内壁の腐食性及びメッキ膜の成長：

容器内壁に錆やメッキ膜の成長がない場合

× 容器内壁に錆やメッキ膜の成長が発生した場合

【 0 0 9 8 】

【表 1】

	高圧容器			無電解メッキ液		メッキ液温度制御	評価結果	
	内壁コーティング	内部容器	攪拌	アルコール	界面活性剤		メッキ膜の密着性	容器の腐食性、メッキ膜成長
実施例 1	有	なし	有	有	有	有	◎	○
実施例 2	なし	有	有	有	有	有	◎	○
実施例 3	なし	有	なし	有	なし	有	◎	○
実施例 4	なし	有	有	なし	有	有	◎	○
実施例 5	なし	なし	有	有	有	有	◎	×
比較例 1	なし	有	なし	なし	有	有	×	○
比較例 2	なし	有	なし	有	なし	なし	×	○

10

【実施例 6】

【 0 0 9 9 】

実施例 6 では、射出成形機を用いてポリマー成形品を射出成形した後に、同じ射出成形機内で無電解メッキ処理を行う方法について説明する。本実施例では、ポリマー成形品として自動車ヘッドライトのリフレクターを作製した。

【 0 1 0 0 】

[ポリマー成形品の製造装置]

本実施例で用いたポリマー成形品の製造装置の概略構成図 7 に示した。本実施例の製造装置 5 0 0 は、図 7 に示すように、主に、金型を含む縦型の射出成形装置部 5 0 3 と、高圧二酸化炭素を含む無電解メッキ液の金型への供給及び排出を制御する無電解メッキ装置部 5 0 1 と、射出成形装置部 5 0 3 の可塑化シリンダー内の熔融樹脂に金属錯体を溶解した高圧二酸化炭素を浸透させるための表面改質装置部 5 0 2 とからなる。

30

【 0 1 0 1 】

縦型の射出成形装置部 5 0 3 は、主に、図 7 に示すように、ポリマー成形品の形成樹脂を可塑化溶解する可塑化溶解装置 1 1 0 と、金型を開閉する型締め装置 1 1 1 とからなる。

【 0 1 0 2 】

可塑化溶解装置 1 1 0 は、主に、スクリュウ 5 1 を内蔵した可塑化シリンダー 5 2 と、ホッパー 5 0 と、可塑化シリンダー 5 2 内の先端部（フローフロント部）付近に設けられた高圧二酸化炭素の導入バルブ 6 5 とからなる。また、可塑化シリンダー 5 2 の導入バルブ 6 5 と対向する位置には、樹脂内圧を計測するための圧力センサー 4 0 を設けた。なお、ホッパー 5 0 内から可塑化シリンダー 5 2 内に供給される図示しない樹脂ペレットの材料としては、ポニフェニレンサルファイド（大日本インキ化学工業社製 F Z - 8 6 0 0 B l a c k）を用いた。

40

【 0 1 0 3 】

また、型締め装置 1 1 1 は、主に、固定金型 5 3 と、可動金型 5 4 とからなり、可動金型 5 4 が可動プラテン 5 6 およびそれに連結した図示しない油圧型締め機構の駆動に連動して 4 本のタイバー 5 5 間を開閉する構造になっている。また、可動金型 5 4 には、可動金型 5 4 及び固定金型 5 3 との間に画成されるキャビティ 5 0 4 に、高圧二酸化炭素及び無電解メッキ液を供給及び排出するためのメッキ液導入路 6 1 , 6 2 が形成されている。なお、メッキ液導入路 6 1 , 6 2 は、図 7 に示すように後述する無電解メッキ装置部 5 0 1 の配管 1 5 に接続されており、配管 1 5 を介して高圧二酸化炭素及び無電解メッキ液が

50

キャビティ 504 に導入される構造になっている。また、キャビティ 504 のシールは、固定金型 53 の外径部に設けられたバネ内蔵シール 17 と可動金型 54 との勘合により行われる。

#### 【0104】

表面改質装置部 502 は、図 7 に示すように、主に、液体二酸化炭素ポンベ 21 と、シリンジポンプ 20、34 と、フィルター 57 と、背圧弁 48 と、金属錯体を高圧二酸化炭素に溶解する溶解槽 35 と、これらの構成要素を繋ぐ配管 80 とから構成される。また、表面改質装置部 502 の配管 80 は、図 7 に示すように、可塑化シリンダー 52 の導入バルブ 65 に接続されており、導入バルブ 65 付近の配管 80 には圧力センサー 47 が設けられている。なお、この例では、溶解槽 35 に仕込んだ金属微粒子の原料としては、金属錯体（ヘキサフルオロアセチルアセトナパラジウム（II））を用いた。

10

#### 【0105】

無電解メッキ装置部 501 は、図 7 に示すように、主に、液体二酸化炭素ポンベ 21 と、ポンプ 19 と、バッファータンク 36 と、無電解メッキ液と高圧二酸化炭素を混合させる高圧容器 10 と、循環ポンプ 90 と、無電解メッキ液を補給するためのメッキタンク 11 と、シリンジポンプ 33 と、無電解メッキ液を回収する回収容器 63 と、回収槽 12 と、これらの構成要素を繋ぐ配管 15 とから構成される。また、高圧二酸化炭素及び無電解メッキ液の流動を制御するための自動バルブ 43 ~ 46、38 が配管 15 の所定箇所に設けられている。また、配管 15 は、図 7 に示すように、可動金型 54 のメッキ液導入路 61、62 と接続されている。なお、この例では、無電解メッキ液としては、実施例 1 と同様のアルコールおよび界面活性剤を混合した無電解メッキ液を用い、その調合組成は実施例 1 と同様とした。

20

#### 【0106】

##### [ポリマー成形品の成形方法]

次に、表面内部に金属微粒子を浸透させたポリマー成形品の成形方法について説明する。なお、本発明において金属微粒子の樹脂への浸透方法は任意であるが、本実施例では、可塑化シリンダー 52 内で可塑化計量した熔融樹脂の先端部（フローフロント部）に金属微粒子を溶解した高圧二酸化炭素を導入した。

#### 【0107】

まず、溶解槽 35 において金属錯体をエタノールに溶解させ、金属錯体が溶解したエタノールをシリンジポンプ 34 内で 15 MPa に昇圧した。一方、液体二酸化炭素ポンベ 21 よりフィルター 53 を介してシリンジポンプ 20 に供給し、シリンジポンプ 20 内で液体二酸化炭素を 15 MPa と昇圧した。そして、昇圧された二酸化炭素と金属錯体が溶解したエタノールと配管 80 内で混合した（高圧混合流体を生成した）。なお、この高圧混合流体を可塑化溶解装置 110 に供給する際、高圧混合流体の供給圧力は、圧力計 49 の表示が 15 MPa になるように、背圧弁 48 により制御した。また、両シリンジポンプ 20、34 からのエタノール溶液と高圧二酸化炭素との高圧混合流体の送液は、各シリンジポンプ 20、34 の制御を圧力制御から流量制御に切り替えて行った。さらに、高圧混合流体を可塑化溶解装置 110 に供給する際には、高圧混合流体を、配管 80 内で図示しないヒーターにより 50 に温度制御しつつ、可塑化溶解装置 110 に供給した。

30

40

#### 【0108】

次に、高圧混合流体を可塑化溶解装置 110 内に導入する手順を図 7 及び 8 を参照しながら説明する。図 8 (a) 及び 8 (b) は、可塑化溶解装置 110 の導入バルブ 65 付近の拡大断面図である。まず、ホッパー 50 から樹脂ペレットを供給しながら、可塑化シリンダー 52 内のスクリー 51 を回転させて、樹脂の可塑化計量を行った。可塑化計量完了時における導入バルブ 65 付近の状態を示したのが図 8 (a) である。なお、この際、図 8 (a) に示すように、導入バルブ 62 の導入ピン 651 が後退（図 8 (a) 中の左側に移動）することで、熔融樹脂 66 へ高圧混合流体 67 が導入されること遮断している。

#### 【0109】

次いで、スクリー 51 をサックバック（後退）して、熔融樹脂 66 の内圧力を低下さ

50

せると同時に、両シリンジポンプ20, 34を圧力制御から流量制御に切り替え、該金属錯体の溶解したエタノールと二酸化炭素の流量をそれぞれ上述の方法にて1:10としながら、高圧混合流体67を導入バルブ65を介して可塑化シリンダー52内のフローフロント部の溶融樹脂66に導入した(図8(b)の状態)。図8(b)中の領域68が高圧混合流体67が浸透した溶融樹脂の部分である。

#### 【0110】

なお、本実施例の可塑化シリンダー52の導入バルブ65では、溶融樹脂66と高圧混合流体67との圧力差が5MPa以上となったときに、高圧混合流体67が可塑化シリンダー52内の溶融樹脂66の導入される構造になっており、導入バルブ65による高圧混合流体67の導入原理は次の通りである。可塑化計量完了後、スクリュウ51をサックバックさせると、溶融樹脂66が減圧され密度が低下する。そして、溶融樹脂66と高圧混合流体67との圧力差が5MPa以上となったとき、高圧混合流体67の圧力が導入バルブ65内のバネ652の戻し力(弾性力)に打ち勝ち、導入ピン651が溶融樹脂66側に前進し、高圧混合流体67が溶融樹脂66内部に導入される。なお、高圧混合流体67の導入は、樹脂圧および高圧混合流体67の圧力を、それぞれ圧力センサー40, 47で監視しながら行った。

10

#### 【0111】

次いで、両シリンジポンプ20, 34を停止して高圧混合流体67の送液を停止した。また、それと同時に、スクリュウ51を前進させて、樹脂圧力を再度上昇させ、導入ピン64を後退(図8(b)中の左方向に移動)させた。これにより、高圧混合流体67の導入を停止するとともに、高圧混合流体67と溶融樹脂66とを相溶させた。

20

#### 【0112】

次いで、両シリンジポンプ20, 34を、配管80中の図示しない自動バルブを閉鎖した後、可塑化溶融装置110に供給した高圧二酸化炭素及び金属錯体が溶解したエタノール溶液の流量分をシリンジポンプ20, 34内に補液した。その後、圧力制御に切り替え、15MPaの高圧に保持し、次ショットの送液まで待機させた。

#### 【0113】

次に、可塑化シリンダー52内のフローフロント部の溶融樹脂66に高圧混合流体67を導入した後、型締め装置111の油圧型締め機構(不図示)により型締めされ、温調回路(不図示)により温度制御された金型内に画成されたキャビティ504に溶融樹脂を射出充填した。次いで、成形品を冷却固化した(図9の状態)。なお、溶融樹脂を金型内に射出成形する際、最初に射出されるフローフロント部の溶融樹脂68は噴水効果(ファウンテンフロー)により、射出成形品の表皮を形成する。すなわち、この例では、フローフロント部近傍に金属錯体由来の金属微粒子が分散しているので、図9に示すように、ポリマー成形品507の表皮505(表面内部)には金属微粒子が含浸したポリマー成形品507が得られる(図13中のステップS61)。この例では、このようにして、表皮であるスキン層505に金属微粒子が分散し、内皮であるコア層506に、ほとんど金属微粒子が存在しないポリマー成形品507を得た。

30

#### 【0114】

[メッキ膜の形成方法]

40

上述のようにして作製された表面内部に金属微粒子が分散したポリマー成形品507に対して、次のようにして、金型内で無電解メッキ処理を行った。なお、無電解メッキ処理を行っている間、金型内部は80に温調した。

#### 【0115】

まず、図10に示すように、型締め装置111の油圧型締め機構(不図示)を後退(図10中の下方向)させることにより、可動プラテン56および可動金型54を後退させ、固定金型53とポリマー成形品507との間に隙間508(キャビティ508)を設けた。

#### 【0116】

次いで、無電解メッキ装置部501の二酸化炭素ポンプ21より供給した二酸化炭素を

50

ポンプ19で昇圧し、バッファータンク36に貯蔵した。次いで、自動バルブ43を開放して、バッファータンク36に貯蔵されていた高圧二酸化炭素をメッキ液導入路61を介してキャビティ508に導入してポリマー成形品507の表面に高圧二酸化炭素を接触させた(図13中のステップS62)。なお、この際、固定金型13の外径部に設けられたバネ内蔵シール17と可動金型54の勘合により、キャビティ508はシールされているので、導入された高圧二酸化炭素が金型外部に漏れ出すことはない。また、この際、キャビティ508における高圧二酸化炭素の圧力は15MPaとした。このように、ポリマー成形品507の表面に高圧二酸化炭素を接触させることにより、ポリマー成形品507の表面が膨潤するので、次いで導入される高圧二酸化炭素と無電解メッキ液との混合流体のポリマー成形品507の内部への浸透がよりスムーズに行われるという効果が得られる。

10

**【0117】**

次いで、次のようにして、高圧二酸化炭素を含む無電解メッキ液をキャビティ508に導入して、ポリマー成形品507に接触させた。まず、予め、無電解メッキ装置部501のメッキタンク11から供給されたアルコールおよび界面活性剤混合の無電解メッキ液と、バッファータンク36から供給された15MPaの高圧二酸化炭素とを、高圧容器10内にて混合させた。なお、この例の無電解メッキ液は、それに含まれる各成分の割合が、実施例1と同様となるように調合した。また、この際、スタラー16の駆動および、マグネチックスタラー17の高速回転により高圧二酸化炭素と無電解メッキ液とを高圧容器10内で相溶させた。次いで、自動バルブ43を閉鎖し、自動バルブ44, 45を開放した。

20

**【0118】**

次いで、循環ポンプ9を運転し、高圧容器10、配管15およびキャビティ508からなる循環流路に、高圧二酸化炭素を含む無電解メッキ液を循環させて、ポリマー成形品507の表面に無電解メッキ液を接触させ、メッキ膜(ニッケルリン膜)を形成した(図13中のステップS63)。この際、ポリマー成形品507の表面は膨潤しているため、ポリマー成形品507の表面から無電解メッキ液がポリマー成形品507の内部に浸透するとともに、ポリマー成形品507内部に分散する金属微粒子を触媒核にして、メッキ膜が成長する。すなわち、ポリマー成形品507上に形成されたメッキ膜はポリマー成形品507の内部に食い込んだ状態で成長するので、密着性の優れたメッキ膜が形成される。なお、高圧二酸化炭素を含む無電解メッキ液が循環している際には、キャビティ508および循環ライン15の圧力は圧力センサー58, 59で同圧になっていた。また、無電解メッキ液の補給は、メッキタンク11より供給したメッキ液をシリンジポンプ33で昇圧して、自動バルブ46の開放と同時に送液することで随時行った。

30

**【0119】**

次いで、上述のようにしてポリマー成形品507上にメッキ膜を形成した後、高圧二酸化炭素を含む無電解メッキ液の循環経路から高圧二酸化炭素を含む無電解メッキ液を回収容器63を介して回収槽12から排気した。具体的には、自動バルブ44, 45を閉鎖し、次いで、自動バルブ38を開放することで、高圧二酸化炭素を含む無電解メッキ液を回収容器16に排出した。回収容器63では、回収した高圧二酸化炭素を含む無電解メッキ液が、遠心分離の原理で水溶液(メッキ液)と高圧ガス(二酸化炭素)に分離される。メ

40

**【0120】**

次いで、自動バルブ43を一定時間開いて、固定金型53とポリマー成形品507との間の隙間508(キャビティ508)に高圧二酸化炭素を導入し、キャビティ508に残ったメッキ液の残留物を高圧二酸化炭素とともに金型の外へ排出した。次いで、キャビティ508の内圧が圧力センサー59のモニター値でゼロになったところで、金型を開きポリマー成形品507を取り出した。

**【0121】**

次に、取り出したポリマー成形品507に対して、通常の置換型金メッキを施して、ポ

50

リマー成形品507の表面に金メッキ膜を積層した。この例では、上述のようにして、表面にメッキ膜が形成されたポリマー成形品507を得た。

#### 【0122】

この例で作製されたポリマー成形品507の一部の模式断面図を図11に示した。この例で作製されたポリマー成形品507のスキン層505内部には金属微粒子600(図11中の黒丸印)が分散していることが確認された。また、ポリマー成形品507の片側には、金型内で成長させたニッケルーリンの金属膜509が形成されており、ニッケルーリンの金属膜509はポリマー成形品507の内部から成長していた(金属膜509の浸透層が形成されていた)。また、ニッケルーリンの金属膜509の上に金の高反射膜510が形成されていた。

10

#### 【0123】

また、この例で作製されたポリマー成形品507に対しても、金属膜の密着性評価を、実施例1と同様な高温多湿環境試験にて行った。また、温度150、報知時間500時間の条件で高温試験も行った。その結果、実施例1と同様の結果が得られ、金属膜の密着性の低下は認められなかった。さらに、この例で作製されたポリマー成形品507の表面粗さRaを測定したところ、金型の表面粗さと同等のRa=100nmであった。すなわち、この例のメッキ膜の形成方法によれば、射出成形と同時にメッキ処理を行うことができ、プロセスが簡略化することができるだけでなく、密着性が高く且つ平滑な金属膜を耐熱性の高い樹脂材料に形成できることが分かった。

#### 【0124】

なお、上記実施例6の無電解メッキ処理では、まず、高圧二酸化炭素のみをポリマー成形品に接触させてポリマー成形品の表面を膨潤した後に、無電解メッキ液をポリマー成形品に接触させたが、本発明はこれに限定されない。例えば、ポリマー成形品に高圧二酸化炭素を含み且つメッキ反応の起こらないメッキ液濃度を有する第1の無電解メッキ液をポリマー成形品に接触させ、次いで、高圧二酸化炭素を含み且つメッキ反応の起こるメッキ液濃度を有する第2の無電解メッキ液をポリマー成形品に接触させてメッキ膜を形成してもよい。なお、ここでいう、メッキ液濃度とは、メッキ液中の、メッキ反応を決定する因子である次亜リン酸ナトリウム等の還元剤の濃度のことである。すなわち、上記方法をより具体的に説明すると、メッキ反応が起きない程度に十分に還元剤量が少ない無電解メッキ液(第1の無電解メッキ液)と高圧二酸化炭素をポリマー成形品に接触させることでポリマー内にメッキ液を浸透させ、次いで、第1の無電解メッキ液を、十分にメッキ反応が起きる程度に還元剤が含まれた無電解メッキ液(第2の無電解メッキ液)に置換してもよい。または、還元剤を主成分とする水やアルコールの含まれる溶媒と高圧二酸化炭素を、還元剤の少ない第1の無電解メッキ液に添加することで、第2の無電解メッキ液を形成してもよい。

20

30

#### 【0125】

上記実施例1~6では、ポリマー部材(ポリマー成形品)の形成材料として結晶材料を用いた例を説明したが、本発明はこれに限定されず、ポリマー部材(ポリマー成形品)の形成材料として非結晶材料を用いた場合でも同様の効果が得られる。

#### 【産業上の利用可能性】

40

#### 【0126】

本発明のメッキ膜の形成方法では、ポリマーの表面を粗化することなく、ポリマーの表面内部から成長したメッキ膜を形成することができるので、様々な種類のポリマーに対して密着性の優れたメッキ膜を形成する方法として最適である。

#### 【0127】

また、本発明のメッキ膜の形成方法において、射出成形機内で無電解メッキ処理を行った場合には、密着性が高く平滑な金属膜を耐熱性の高い樹脂材料に形成できるので、LED等高い耐熱性の要求される自動車用ヘッドライトのリフレクター等の作製方法として好適である。

#### 【図面の簡単な説明】

50

## 【 0 1 2 8 】

【図 1】図 1 は、実施例 1 で用いたメッキ装置の概略構成図である。

【図 2】図 2 は、実施例 1 で作製したポリマー部材の概略断面図であり、図 2 ( a ) はマウントとレンズホルダーを分解した際の図であり、図 2 ( b ) はマウントとレンズホルダーを合体させた際の図である。

【図 3】図 3 は、実施例 1 のメッキ膜の形成方法において、ポリマー部材の表面改質後のポリマー部材の概略断面図である。

【図 4】図 4 は、実施例 1 のメッキ膜の形成方法において、ポリマー部材の表面にメッキ膜を形成した後のポリマー部材の概略断面図である。

【図 5】図 5 は、実施例 1 で作製したポリマー部材の表面近傍の S E M 画像である。 10

【図 6】図 6 は、実施例 2 で用いたメッキ装置の概略構成図である。

【図 7】図 7 は、実施例 6 で用いた製造装置の概略構成図である。

【図 8】図 8 は、可塑化シリンダー内の溶融樹脂に金属錯体を溶解した高圧二酸化炭素を導入する際の様子を示した図であり、図 8 ( a ) は溶融樹脂の可塑化軽量完了時の様子を示した図であり、図 8 ( b ) は高圧二酸化炭素導入時の様子を示した図である。

【図 9】図 9 は、実施例 6 のポリマー成形品の製造方法において、ポリマー成形品の射出成形完了時の様子を示した図である。

【図 1 0】図 1 0 は、実施例 6 のポリマー成形品の製造方法において、ポリマー成形品に対して無電解メッキ処理を施している際の様子を示した図である。

【図 1 1】図 1 1 は、実施例 6 で作製したポリマー成形品の断面構造を模式的に表した図 20 である。

【図 1 2】図 1 2 は、実施例 1 のメッキ膜の形成方法の手順を説明するためのフローチャートである。

【図 1 3】図 1 3 は、実施例 6 のメッキ膜の形成方法の手順を説明するためのフローチャートである。

## 【符号の説明】

## 【 0 1 2 9 】

1 , 1 ' , 1 0 高圧容器

8 無電解メッキ液

9 内部容器 30

2 1 液体二酸化炭素ポンプ

2 0 , 3 3 , 3 4 シリンジポンプ

1 0 0 , 2 0 0 メッキ装置

1 0 2 ポリマー部材 (マウント)

1 0 9 , 6 0 0 金属微粒子

3 0 0 無電解メッキ膜

5 0 0 製造装置

5 0 1 無電解メッキ装置部

5 0 2 表面改質装置部

5 0 3 射出成形装置部 40

5 0 4 キャビティ

5 0 5 スキン層 (表皮)

5 0 6 コア層

5 0 7 ポリマー成形品

5 0 9 無電解ニッケル - リン膜

5 1 0 金メッキ膜

## 【要約】

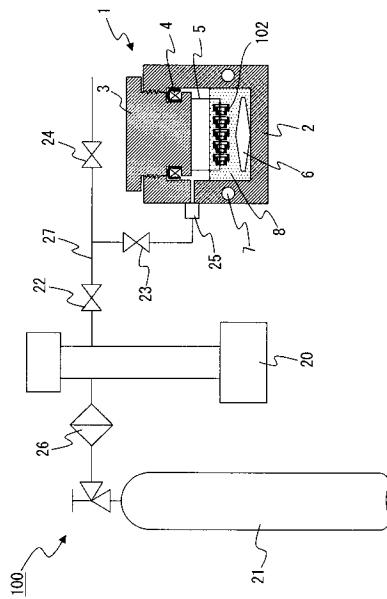
【課題】 様々な種類のポリマー部材の表面に、安価で、高密着強度を有する無電解メッキ膜を形成する方法を提供する。

【解決手段】 表面内部に金属微粒子が含浸したポリマー部材を用意することと、ポリマ 50

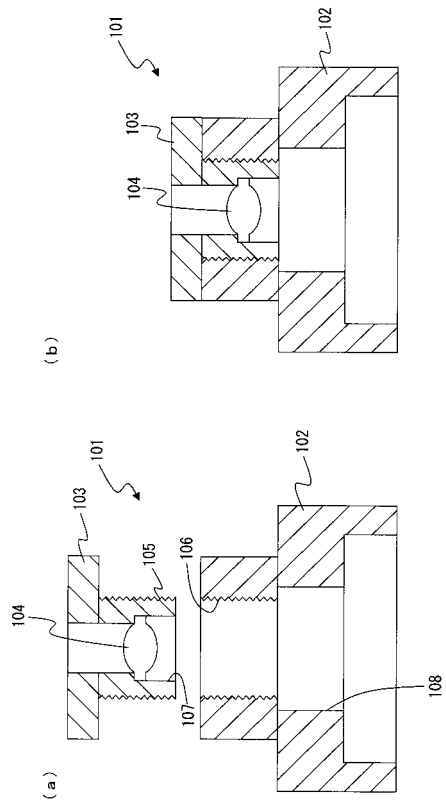
一部材に高圧二酸化炭素を接触させてポリマー部材の表面近傍を膨潤させると、ポリマー部材の表面近傍を膨潤させた状態で、高圧二酸化炭素を含み且つメッキ反応が起こる状態にある無電解メッキ液をポリマー部材に接触させて、ポリマー部材にメッキ膜を形成することを含むメッキ膜の形成方法を提供することにより上記課題を解決する。

【選択図】 図13

【図1】

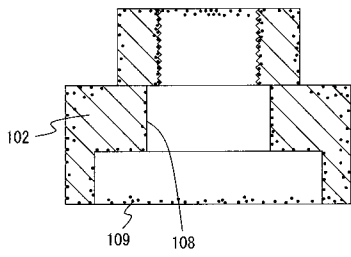


【図2】

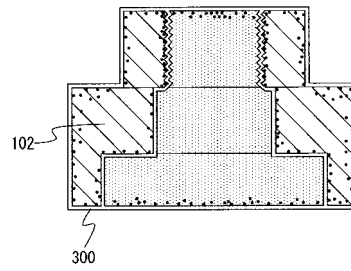




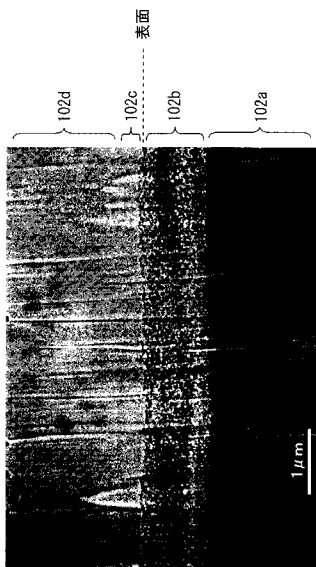
【 図 3 】



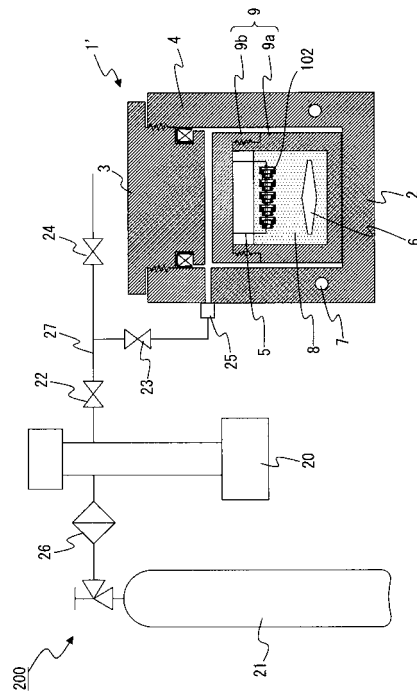
【 図 4 】



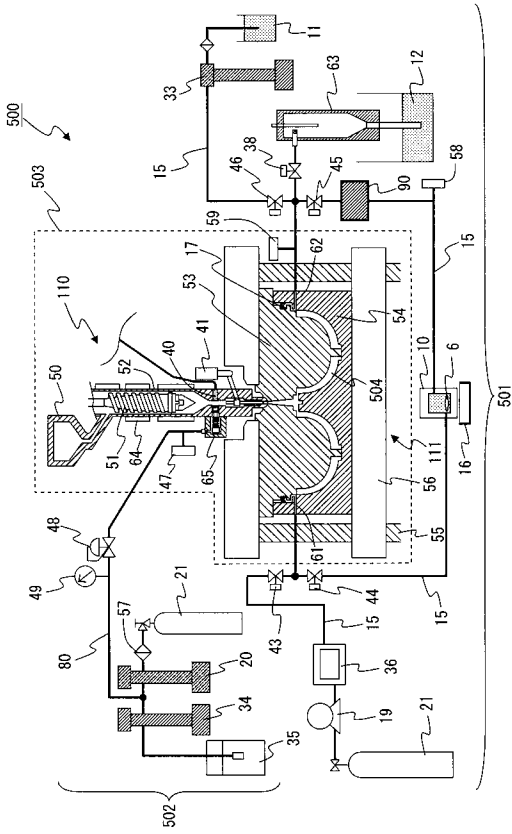
【 図 5 】



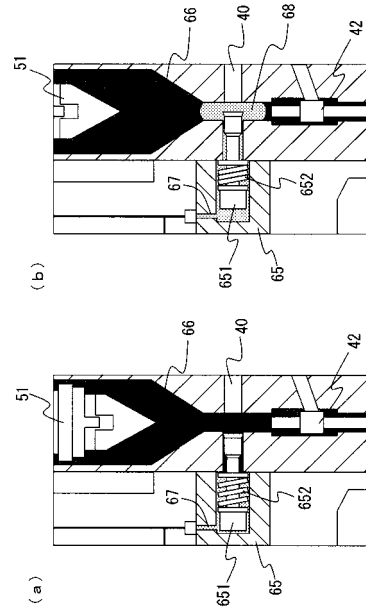
【 図 6 】



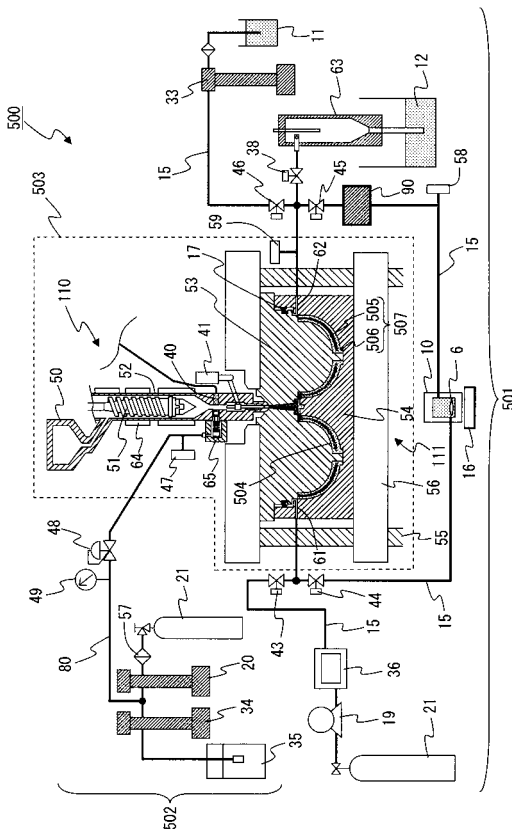
【 7 】



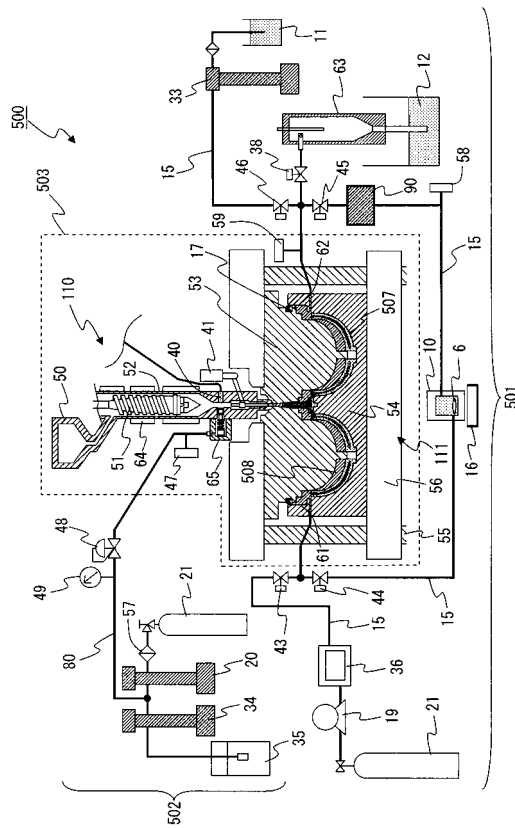
【 8 】



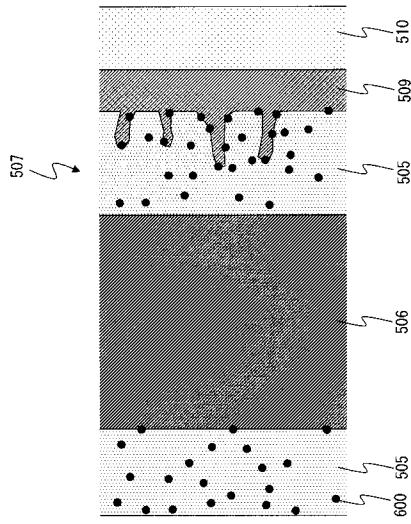
【 9 】



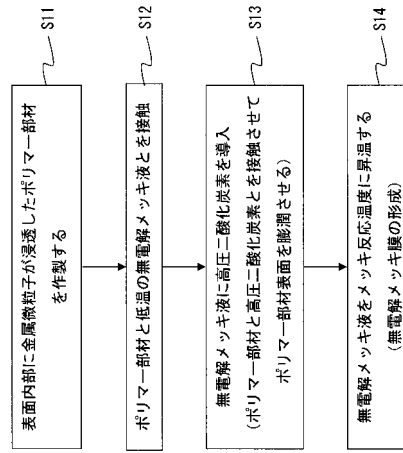
【 10 】



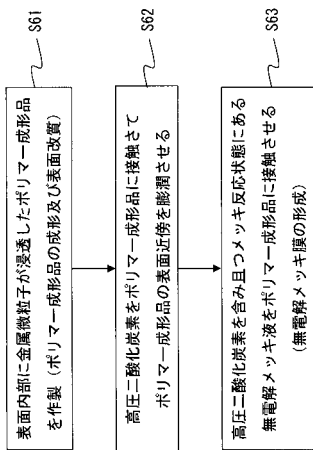
【 図 1 1 】



【 図 1 2 】



【 図 1 3 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 大門 英夫  
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

審査官 市枝 信之

(56)参考文献 特許第3571627(JP, B2)  
特開昭62-222816(JP, A)  
特開2005-280362(JP, A)  
特開2001-316832(JP, A)  
特開2006-037188(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C23C 18/00 ~ 20/08  
B29C 45/00 ~ 45/84