



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101302612 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 18

(21) 申请号 200710107405. 5

(22) 申请日 2007. 05. 10

(30) 优先权数据

2006-132246 2006. 05. 11 JP

2006-263976 2006. 09. 28 JP

2006-330167 2006. 12. 07 JP

(73) 专利权人 日立麦克赛尔株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 游佐敦 野村善行 水村哲夫

大门英夫

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

公司 11243

代理人 钟晶

(51) Int. Cl.

*C23C 18/16* (2006. 01)

*C23C 18/20* (2006. 01)

*B29C 45/16* (2006. 01)

*F16J 12/00* (2006. 01)

*B32B 5/00* (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1459366 A, 2003. 12. 03, 说明书第 3 页最后 5 段, 说明书第 3 页倒数第 4 段 - 说明书第 4 页

第 1 段, 说明书第 4 页倒数第 2 段 - 说明书第 5 页第 2 段, 说明书第 10 页第 3 段, 说明书第 11 页第 3 段, 实施例 1, 实施例 3, 图 2。 .

CN 1459366 A, 2003. 12. 03, 说明书第 3 页最后 5 段, 说明书第 3 页倒数第 4 段 - 说明书第 4 页第 1 段, 说明书第 4 页倒数第 2 段 - 说明书第 5 页第 2 段, 说明书第 10 页第 3 段, 说明书第 11 页第 3 段, 实施例 1, 实施例 3, 图 2。 .

US 2003/0019756 A1, 2003. 01. 30, 说明书第 0036-0041, 0086, 0088, 0091, 0105, 0142, 0149-0151, 0154, 0221-0225, 0227, 0278, 0282, 0300, 0309 段。 .

审查员 李欣

权利要求书 2 页 说明书 26 页 附图 18 页

(54) 发明名称

聚合物部件的制造方法和聚合物部件

(57) 摘要

本发明提供一种聚合物部件的制造方法, 其包括: 制备在表面内部渗入金属微粒的聚合物基材; 使上述聚合物基材接触加压二氧化碳而使聚合物基材的表面区域膨胀; 在使上述聚合物基材的表面区域膨胀的状态下, 使上述聚合物基材接触包含加压二氧化碳且具有引起施镀反应状态的化学镀液。通过该方法可以在各种聚合物基材的表面形成便宜且具有高密接强度的化学镀膜。

1. 一种聚合物部件的制造方法,其包括:  
制备在表面内部渗入金属微粒的聚合物基材;  
使所述聚合物基材接触加压二氧化碳和具有不会引起施镀反应的温度的化学镀液,在不引起施镀反应的情况下使聚合物基材的表面区域膨胀,且所述加压二氧化碳是具有 7.38MPa ~ 20MPa 的压力的超临界二氧化碳;  
在不引起施镀反应的情况下使所述聚合物基材的表面附近膨胀后,在所述聚合物基材的表面区域膨胀的状态下,将该化学镀液的温度上升至能引起施镀反应的温度,从而在所述聚合物基材上形成镀膜。
2. 如权利要求 1 所述的聚合物部件的制造方法,其中,在不引起施镀反应的情况下使所述聚合物基材的表面附近膨胀时,使具有不会引起施镀反应的温度的化学镀液渗入所述聚合物基材。
3. 如权利要求 1 所述的聚合物部件的制造方法,其中,所述化学镀液包含醇。
4. 如权利要求 1 所述的聚合物部件的制造方法,其中,所述化学镀液包含表面活性剂。
5. 如权利要求 1 所述的聚合物部件的制造方法,其中进一步包括,在所述聚合物基材上形成镀膜后,在常压下进行化学镀和电镀的至少一种。
6. 如权利要求 1 所述的聚合物部件的制造方法,其中进一步包括,在所述聚合物基材上形成镀膜后,进行黑色化学镀。
7. 如权利要求 1 所述的聚合物部件的制造方法,其中,所述的制备在表面内部渗入金属微粒的聚合物基材包括,使聚合物基材接触溶解了包含金属微粒的金属络合物的加压流体。
8. 如权利要求 1 所述的聚合物部件的制造方法,其中,所述的制备在表面内部渗入金属微粒的聚合物基材包括,在注射成型机的模具内形成在表面内部渗入金属微粒的聚合物基材。
9. 如权利要求 1 所述的聚合物部件的制造方法,其中,在所述聚合物基材上形成镀膜时,使用在内壁表面具有对所述化学镀液呈惰性的膜的金属制高压容器,在该高压容器内,使所述聚合物基材与包含所述加压二氧化碳的化学镀液接触。
10. 如权利要求 9 所述的聚合物部件的制造方法,其中,所述膜由金刚石型碳形成。
11. 如权利要求 1 所述的聚合物部件的制造方法,其中,在所述聚合物基材上形成镀膜时,使用具有金属制的高压容器和在该高压容器内部设置的内部容器的施镀装置,所述内部容器由对所述化学镀液呈惰性的材料形成,在该内部容器内,使所述聚合物基材与包含所述加压二氧化碳的化学镀液接触。
12. 如权利要求 11 所述的聚合物部件的制造方法,其中,所述内部容器由聚四氟乙烯形成。
13. 如权利要求 1 所述的聚合物部件的制造方法,其中,在制备所述聚合物基材时,制备在表面内部渗入所述金属微粒和能在所述化学镀液中溶解的物质的颗粒的聚合物基材。
14. 如权利要求 13 所述的聚合物部件的制造方法,其中包括,制备所述聚合物基材,其为在注射成型机的模具内形成在表面内部渗入所述金属微粒和能在所述化学镀液中溶解的物质的聚合物基材。
15. 如权利要求 13 所述的聚合物部件的制造方法,其中,所述能在化学镀液中溶解的

物质是水溶性物质。

16. 如权利要求 1 所述的聚合物部件的制造方法,其中,所述的制备所述聚合物基材时,制备在表面内部存在金属微粒和空隙的聚合物基材。

17. 如权利要求 16 所述的制造方法,其中,制备在表面内部存在金属微粒和空隙的聚合物基材包括,使用具有模具和加热料筒的注射成型机,将溶解了包含所述金属微粒的金属络合物的加压二氧化碳导入所述加热料筒内的所述聚合物基材的熔融树脂中;向所述模具内注射导入溶解了所述金属络合物的加压二氧化碳的熔融树脂;以及通过使注射的熔融树脂内的加压二氧化碳发泡以形成空隙。

18. 通过权利要求 13 所述聚合物部件的制造方法制造的聚合物部件。

19. 通过权利要求 16 所述聚合物部件的制造方法制造的聚合物部件。

20. 一种聚合物部件,其包括:

在从表面至规定深度的第 1 区域中渗入金属微粒的聚合物基材,和  
在所述聚合物基材的所述表面形成的金属膜;

并且,以所述金属微粒作为催化剂核来成长所述金属膜,所述金属膜的一部分渗入所述聚合物基材内部更深的位置,且从所述聚合物基材的内部至表面连续地形成所述金属膜;

所述聚合物中存在空隙,并在上述空隙中所述金属膜成长。

21. 如权利要求 20 所述的聚合物部件,其中,在所述聚合物基材的内部存在能在化学镀液中溶解的物质颗粒。

22. 如权利要求 21 所述的聚合物部件,其中,所述能在化学镀液中溶解的物质是水溶性材料。

23. 如权利要求 20 所述的聚合物部件,其特征在于,在所述聚合物基材的内部存在空隙。

24. 如权利要求 20 所述的聚合物部件,其特征在于,在具有从所述聚合物基材的所述表面至比所述规定深度浅的深度的第 2 区域中渗入所述金属膜的一部分。

## 聚合物部件的制造方法和聚合物部件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及在塑料制的聚合物基材上形成镀膜的聚合物部件及其制造方法。

### 背景技术

[0002] 目前,作为在聚合物基材(聚合物成型品)的表面上便宜地形成金属膜的方法,已知有化学镀法。然而,在化学镀中,为了确保镀膜的附着性,作为化学镀的前处理,必须使用六价铬酸或过锰酸等环境负荷大的氧化剂对聚合物基材表面进行蚀刻,使聚合物基材的表面粗糙化。此外,作为可以在这样的蚀刻液中浸渍的聚合物,即可以适用化学镀的聚合物,限定为 ABS 等聚合物。这是由于在 ABS 中包含丁二烯橡胶成分,该成分在蚀刻液中浸渍而在表面选择性形成凹凸,相反,在其他聚合物中,能在这样的蚀刻液中选择性被氧化的成分较少,难以在表面形成凹凸。即,在 ABS 以外聚合物的聚碳酸酯等中,为了可以进行化学镀,市售了混合 ABS 或弹性体的电镀螯合物。然而,在这样螯合物的聚合物中,无法避免主材料的耐热性降低等的物性劣化,难以适用于要求耐热性的成型品。

[0003] 此外,目前,提出了在施镀前处理中采用使用超临界二氧化碳等加压二氧化碳的表面改性方法的技术。在使用加压二氧化碳的表面改性方法中,功能性材料溶解于加压二氧化碳中,通过使聚合物基材接触溶解了该功能性材料的加压二氧化碳,从而能在聚合物基材的表面内部浸透功能性材料而使聚合物基材表面高功能化(改性)。例如,本发明者在特许第 3696878 号公报中公开了在注射成型的同时进行使用加压二氧化碳的表面改性处理,使聚合物成型品的表面高功能化的方法。

[0004] 在特许第 3696878 号公报中公开了如下的表面改性方法。首先,在注射成型机的加热(增塑化)料筒内增塑化计量树脂后,使加热料筒内的螺杆后退。然后,在通过螺杆的后退而形成负压(压力降低)的熔融树脂的螺杆前方部分(流动前部)中导入超临界状态的加压二氧化碳和在其中溶解的金属络合物等功能性有机材料。通过该操作,可以在螺杆前方部分中的熔融树脂中浸透加压二氧化碳和功能性材料。然后,在模具内注射填充熔融树脂。此时,首先向模具内注射浸透了功能性材料的螺杆前方部分的熔融树脂,然后,注射填充基本没有浸透功能性材料的熔融树脂。在注射浸透了功能性材料的螺杆前方部分的熔融树脂时,由于模具内流动树脂的喷流(fountain flow)现象(喷水效果),螺杆前方部分的熔融树脂会在模具表面展开且与模具相连而形成表面层(表皮层)。即,在特许第 3696878 号公报中记载的表面改性方法中,制备了在聚合物成型品的表面内部包含了功能性材料(通过功能性材料实现表面改性)的聚合物成型品。作为功能性材料,如果使用包括作为施镀催化剂的金属微粒的金属络合物,则会获得在表面包含施镀催化剂的聚合物成型品,因此不会像目前的施镀前处理方法那样必须用蚀刻液将表面粗糙化,可以获得可以化学镀的注射成型品。

[0005] 此外,目前,在例如特许第 3571627 号公报、《表面技术》(Vol. 56, No. 2, 第 83 页, 2005) 等中公开了使用包含超临界二氧化碳的化学镀液进行化学镀的方法。在这些文献中,公开了使用表面活性剂使化学镀液和超临界二氧化碳相溶,通过搅拌形成乳液(乳油

状态),在该乳液中进行施镀反应的化学镀方法。通常,在电镀和化学镀中,电镀反应中产生的氢气会滞留在电镀对象物的表面,是在电镀膜中产生针孔的原因。然而,在如上述文献中公开的化学镀法那样,使用包含超临界二氧化碳的化学镀液的情况下,由于超临界二氧化碳溶解了氢,因此需要除去从上述电镀反应中产生的氢,由此很难产生针孔,从而获得硬度高的化学镀膜。

[0006] 此外,除了使用超临界二氧化碳的化学镀法以外,目前,在例如《表面技术》(Vol. 57, No. 2, 第 49-53 页, 2006) 中提出了使用通过光催化剂的增强法而在绝缘材料中进行化学镀的方法。在该文献的记载中提出的技术中,在形成于环氧树脂类绝缘材料表面的改性处理层(30 ~ 50nm 左右的厚度)上形成混合了镀铜膜的金属膜。

[0007] 在如上述的在施镀前处理中使用蚀刻液的现有聚合物基材的施镀方法中,必须进行环境负荷大的前处理,聚合物材料的选择性也小。

[0008] 此外,在特许第 3696878 号公报中记载的通过采用使用超临界流体等加压二氧化碳的聚合物基材的表面改性方法而在聚合物基材的表面内部浸透作为施镀催化剂的金属微粒的情况下,如上所述,获得了在表面和表面内部存在作为施镀催化剂的金属微粒的聚合物基材。然而,在这样的聚合物基材中进行化学镀的情况下,作为赋予化学镀的催化剂核的仅是在聚合物基材的最表面存在的金属微粒,在聚合物基材的内部(表面内部)存在的金属微粒是剩余的催化剂核,是不经济的。此外,在使用特许第 3696878 号公报中记载的技术获得的聚合物基材中形成镀膜的情况下,由于不用将聚合物基材的表面粗糙化,因此难以获得镀膜的物理钉扎效果,存在难以获得镀膜与成型品的牢固密接性这样的课题。

## 发明内容

[0009] 本发明是为了解决上述课题而作出的,本发明的目的是提供一种能在聚合物基材的表面形成具有便宜、高密接强度的化学镀膜的聚合物部件的制造方法。此外,本发明的另一目的是提供一种在聚合物基材上形成具有高密接强度的化学镀膜的聚合物部件。

[0010] 本发明的第 1 方式是提供一种聚合物部件的制造方法,其包括:制备在表面内部渗入了金属微粒的聚合物基材;使上述聚合物基材接触加压二氧化碳而使聚合物基材的表面区域膨胀;在使上述聚合物基材的表面区域膨胀的状态下,使上述聚合物基材接触含有加压二氧化碳的化学镀液,从而在上述聚合物基材中形成镀膜。

[0011] 本说明书中所谓的“加压二氧化碳”是指加压后的二氧化碳。另外,其中所谓的“加压二氧化碳”,不仅是指超临界状态的二氧化碳,还包括加压的液状二氧化碳和加压的二氧化碳气体。此外,不仅是将加压二氧化碳的压力加压至临界点(超临界状态)的二氧化碳,还包括在比临界点低的压力下加压的二氧化碳。

[0012] 另外,在本发明中,为了使化学镀液和加压二氧化碳容易地相溶,可以使用具有二氧化碳的密度在下述范围那样的温度和压力的加压二氧化碳。加压二氧化碳密度的优选范围是  $0.10\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.99\text{g}/\text{cm}^3$ ,更优选为  $0.40\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.99\text{g}/\text{cm}^3$ 。如果加压二氧化碳的密度比该范围低,则与化学镀液的相溶性降低,进而使聚合物基材的渗入性降低。此外,如果加压二氧化碳的密度比上述范围高,则加压二氧化碳的压力非常高(例如,在温度  $10^\circ\text{C}$  时压力为  $30\text{MPa}$  以上,在温度为  $20^\circ\text{C}$  时压力为  $40\text{MPa}$  以上),量产装置是高价。

[0013] 此外,为了获得上述加压二氧化碳的密度,二氧化碳的温度可以在  $10^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$

的范围内,压力可以在 5MPa ~ 25MPa 的范围内。尤其是加压二氧化碳是温度为 31℃ 以上,压力为 7.38MPa 以上的超临界二氧化碳。如果为超临界状态,则不仅二氧化碳的密度提高,表面张力也为零,因此电解液对聚合物基材的渗入性提高。另外,如果温度在 10℃ 以下,则难以引起施镀反应,如果温度在 110℃ 以上,则会产生镀液分解等的弊害。对于压力,如果为 5MPa 以下,则加压二氧化碳的密度大大降低,如果压力为 25MPa 以上,则会在工业化用的装置中引起负担。

[0014] 此外,本发明中所谓的“化学镀法”,是指不使用外部电源,在具有催化剂活性的基材表面,使用还原剂析出金属薄膜的方法。此外,所谓的聚合物基材的“表面区域”,不仅是指聚合物基材的表面,还包括聚合物基材厚度方向(深度方向)中聚合物基材表面的附近区域。

[0015] 本发明人对于上述特许第 3571627 号公报、《表面技术》(Vol. 56, No. 2, 第 83 页, 2005) 等中公开了使用包含超临界二氧化碳的化学镀液进行化学镀的方法进行了精心的研究,发现仅将在表面内部渗入金属微粒的聚合物基材(在表面及其附近区域包含金属微粒的聚合物基材)与包含加压二氧化碳的化学镀液(引起施镀反应状态的化学镀液)接触,能在聚合物基材的表面形成化学镀膜,但难以形成具有足够密接性的镀膜。根据本发明人们的验证试验,发现在该情况下,镀膜以主要存在于聚合物基材最表面的金属微粒为催化剂核而成长镀膜(镀膜基本不在聚合物基材内部成长),难以获得镀膜的物理钉扎效果。即,认为仅将引起施镀反应状态的化学镀膜与加压二氧化碳一起与聚合物基材接触,无法获得镀膜与成型品牢固的密接性。

[0016] 相反,在本发明聚合物部件的制造方法中,首先,制备在表面内部渗入作为催化剂核的 Pd、Ni、Pt、Cu 等金属微粒(金属物质)的聚合物基材,然后,使该聚合物基材接触加压二氧化碳。此时,在聚合物基材由非晶体材料形成的情况下,玻璃化转变温度降低,从而表面区域软化而膨胀。另一方面,在聚合物基材由晶体材料形成的情况下,即使不发生软化,在表面区域中也会由于分子间距离扩大而膨胀。

[0017] 然后,使具有这样表面状态的聚合物基材与包含加压二氧化碳的化学镀液(具有引起施镀反应状态(例如高温状态)的化学镀液)接触。此时,由于聚合物基材的表面区域在膨胀的状态下与化学镀液接触,因此化学镀液可以与加压二氧化碳一起渗入聚合物基材的内部。此外,此时,混合了超临界状态等加压二氧化碳的化学镀液由于表面张力降低,因此化学镀液能更容易地渗入聚合物基材的内部。结果,化学镀液到达存在于聚合物基材内部的金属微粒,以该金属微粒为催化剂核来成长镀膜。即,在本发明镀膜的的形成方法中,由于不仅以存在于聚合物基材的表面,还以存在于内部的金属微粒为催化剂核来成长镀膜,因此从聚合物基材的内部至表面连续形成镀膜(在镀膜的一部分被包裹在聚合物基材内部的状态下,在聚合物基材上形成镀膜)。即,在本发明聚合物部件的制造方法中,无需如目前的化学镀法那样通过蚀刻将聚合物基材的表面粗糙化,即使对于多种聚合物基材,也容易形成密接性优异的镀膜。此外,在本发明聚合物部件的制造方法中,由于无法向目前的化学镀法那样将聚合物基材的表面粗糙化,因此能形成表面粗糙度非常小的(纳米级)镀膜。

[0018] 此外,在本发明聚合物部件的制造方法中,在包含加压二氧化碳的化学镀液与聚合物基材接触时,由于加压二氧化碳具有气体通常的扩散性,因此化学镀液能渗入聚合物

基材内部更深的位置,能从更深的位置连续形成镀膜。例如,可以从微米级的深度连续形成镀膜(镀膜的一部分能渗入微米级的深度)。另外,即使通过上述《表面技术》(Vol. 57, No. 2, 第 49-53 页, 2006) 中公开的化学镀方法,也能从聚合物基材的内部连续形成镀膜,但在该方法中,由于在聚合物基材的最表面层部分通过光催化剂效果赋予亲水性(浸润性),在其表面被改性的最表面层成长镀膜的方法,因此镀膜的渗入深度为数十 nm 左右,难以制造如本发明那样,镀膜的一部分以微米级的深度渗入的聚合物部件。

[0019] 在本发明聚合物部件的制造方法中,在上述聚合物基材接触加压二氧化碳时,通过将加压二氧化碳与具有不会引起施镀反应温度的化学镀液与上述聚合物基材接触,从而将该化学镀液渗入上述聚合物基材中,在上述聚合物基材中形成镀膜时,可以将该化学镀液的温度升高至能引起施镀反应的温度。在该方法中,在引起施镀反应前,将加压二氧化碳与不是施镀反应状态的化学镀液与聚合物部件接触。由此,在聚合物基材膨胀的同时,化学镀液可以渗入聚合物基材的内部。即,在该方法中,化学镀液能确实渗入更深的位置,能够在聚合物基材的表面稳定形成具有高密接性的牢固金属膜。

[0020] 在本发明的聚合物部件的制造方法中,上述无电解液可以包含醇。

[0021] 根据本发明者的研究,发现在上述特许第 3571627 号公报、《表面技术》(Vol. 56, No. 2, 第 83 页, 2005) 等中记载的使用包含超临界二氧化碳的化学镀液进行化学镀的方法中,高压状态的二氧化碳和是水溶液的化学镀液即使使用表面活性剂,也难以相溶,必须提高搅拌效果。具体地说,发现必须使用搅拌扭矩高的搅拌子,使用底部浅的高压容器。即,发现为了均匀混合化学镀液和加压二氧化碳,从而获得稳定的乳液,高压容器、搅拌子等的形状和搅拌子的旋转数中的限制较多。

[0022] 因此,本发明人们为了解决该课题而进行了精心的研究,结果发现,化学镀液以水为主成分,此外,通过在化学镀液中混合醇,从而即使不搅拌化学镀液和加压二氧化碳,也能容易地混合高压状态的二氧化碳和镀液。认为这是由于醇与高压状态的二氧化碳容易相溶。即,通常在制备化学镀液时,将加入了金属离子和还原剂等的母液根据例如制造商推荐的成分比,用水稀释而制成镀液,但在本发明聚合物部件的制造方法中,还能以任意的比例在水中混合醇,就制备化学镀液和加压二氧化碳均匀相溶的稳定的化学镀液。另外,水与醇的体积比(醇/水)是任意的,期望在 10 ~ 80% 的范围内。如果醇较少,则难以获得稳定的混合液。此外,如果醇成分过多,则由于乙醇等有机溶剂在用于例如镍-磷镀中的硫酸镍中是不溶的,因此有时无法稳定的制成溶液。

[0023] 另外,本发明中可以使用的醇的种类是任意的,可以使用甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、丁醇、庚醇、乙二醇等。

[0024] 此外,在本发明聚合物部件的制造方法中,在向化学镀液中加入醇的情况下,由于醇比水的表面张力低,因此加入醇的无电解液的表面张力显著降低。因此,在聚合物基材的自由体积(内部)(和后述的聚合物基材内的空隙、溶出物质的渗入区域等)中,化学镀液能容易地进一步渗入。

[0025] 在本发明聚合物部件的制造方法中,上述化学镀液可以包含表面活性剂。由此,能进一步提高超临界二氧化碳等加压二氧化碳与作为水溶液的化学镀液的相溶性(亲和性),能帮助形成乳液。此外,还能提高镀液对聚合物基材的亲水性。

[0026] 作为表面活性剂,可以从公知的非离子性、阴离子性、阳离子性、两性离子表面活

性剂中选择至少 1 种以上来使用。尤其是可以使用确认能有效形成超临界二氧化碳与水的乳液的各种表面活性剂。可以使用例如聚氧乙烯 (PEO) - 聚氧丙烯 (PPO) 的嵌段聚合物、碳酸铵全氟聚醚 (PFPE)、PEO- 聚氧丁烯 (PBO) 的嵌段聚合物、八乙二醇单十二烷基醚等。

[0027] 在本发明聚合物部件的制造方法中,上述加压二氧化碳可以是具有 7.38MPa ~ 20MPa 压力的超临界二氧化碳。二氧化碳的临界压力是 7.38MPa,如果是其以上的超临界状态,则密度提高,容易与镀液相溶,因此是适合的。此外,如果压力高于 30MPa 以上,则会产生二氧化碳的使用量过多,高压容器的密封存在困难等麻烦,因此是不期望的。

[0028] 在本发明聚合物部件的制造方法中,还可以在上述聚合物基材中形成镀膜后,在常压下进行化学镀和电镀的至少一种。

[0029] 在本发明聚合物部件的制造方法中,还可以在短时间内在聚合物基材的表面形成最小限度的薄的镀膜,从而确保镀膜与聚合物基材的密接性。由此,可以抑制化学镀液向聚合物基材内部的过度渗入。此外,在必须增加镀膜膜厚的情况下,在通过本发明的上述方法在聚合物基材上形成化学镀膜后,在常压下进行现有的镀法(化学镀法和/或电镀法),从而可以在聚合物基材上层压具有期望膜厚的镀膜。在该方法中,可以获得能同时确保镀膜可靠性(密接性)和导电性等物性的镀膜。

[0030] 在本发明聚合物部件的制造方法中,还可以在上述聚合物基材中形成镀膜后,进行黑色化学镀。在该情况下,由于在聚合物基材上形成黑色的化学镀膜,因此,通过应用于照相机组件等的内壁中,能抑制由于光反射产生的图像闪烁,且获得电磁波屏蔽效果。

[0031] 在本发明聚合物部件的制造方法中,制备在表面内部渗入了金属微粒的聚合物基材,还可以使聚合物基材接触溶解了包含上述金属微粒的金属络合物的加压流体。另外,本说明书中所谓的“加压流体”,是指加压的流体,不仅是超临界流体,还包括加压的液状流体(液体)和加压的惰性气体这样的高压气体。另外,作为高压流体,优选加压二氧化碳,特别优选超临界二氧化碳。

[0032] 在本发明聚合物部件的制造方法中,制备在表面内部渗入了金属微粒的聚合物基材,可以在注射成型机的模具内成型在表面内部渗入了金属微粒的聚合物基材。

[0033] 作为使用注射成型机在聚合物基材中渗入来自金属络合物的金属微粒的方法,还可以使用在例如上述特许第 3696878 号公报中记载那样的在熔融树脂的流动前端部分渗入金属微粒的方法。在该方法中,在注射成型时,可以仅在成型品的表面区域渗入金属微粒,并在减少材料损失地成型的同时对多种材料进行改性。此外,在成型后,在同一模具内在通过化学镀法在该成型品表面成长镀膜的情况下,可以与注射成型同时形成密接性高的金属膜,因此可以低廉地制造聚合物部件。另外,作为使用注射成型机而在聚合物中渗入金属微粒的方法,还可以使用三明治成型法。

[0034] 在本发明聚合物部件的制造方法中,在聚合物基材的内部渗入金属微粒的方法是任意的,例如还可以通过将混合了金属微粒和树脂的材料挤出成型而混合,从而制备小丸。此外,还可以通过铸造法将溶解在溶剂中的树脂和金属微粒混合。此外,还可以在聚酰亚胺等清漆中分散金属微粒,在聚酰亚胺薄片等基材上涂布而固化。

[0035] 在本发明聚合物部件的制造方法中,在上述聚合物基材中形成镀膜时,使用在内壁表面具有由相对于上述化学镀液呈惰性的材料形成的膜的金属制高压容器,在该高压容器内将上述聚合物基材与上述包含加压二氧化碳的化学镀液接触。

[0036] 在目前的化学镀法中,通常使用树脂制容器作为镀液的容器,例如,在上述特许第3571627号公报、《表面技术》(Vol. 56, No. 2, 第83页, 2005)等中记载的通过在镀液中包含超临界二氧化碳进行化学镀的方法中,必须在高压容器,即要求耐压的金属制容器内进行施镀反应。然而,根据本发明人的验证试验,发现在高压容器使用SUS等金属材料的情况下,会在不是施镀对象物(聚合物基材)的高压容器的表面成长镀膜,使得镀浴不稳定,结果难以在施镀对象物中成长均匀的金属膜。此外,发现还会由于在容器表面成长的镀膜的密接性恶化,因此在施镀中,在容器表面成长的该镀膜剥离,其作为异物混入聚合物部件,从而产生问题。即,在通过在化学镀液中包含加压二氧化碳进行施镀的方法中,在使用金属制的高压容器作为化学镀液的容器的情况下,认为由于如上所述的问题而工业化困难。

[0037] 相反,在本发明聚合物部件的制造方法中,在表面具有对化学镀液呈惰性的膜,即由镀膜无法成长的材料形成膜(以下也称为不成长镀层的膜)进行施镀反应的情况下,可以解决上述问题,因此能容易地形成化学镀液浴加压二氧化碳的乳液,使施镀反应稳定化。此外,由于在高压容器内通过使化学镀液稳定化,在聚合物基材等被镀材料上稳定成长镀膜,因此可以实现工业化。

[0038] 在本发明聚合物部件的制造方法中,上述膜可以由金刚石型的碳来形成。

[0039] 作为在上述高压容器的内壁形成的不成长镀层的膜的形成材料,只要是镀膜不会在其表面成长的材料,就是任意的。可以使用例如金刚石型的碳(硬质碳膜)等致密的碳膜,超临界二氧化碳难以侵入的PTFE(聚四氟乙烯)或PEEK(聚醚醚酮)等有机物质的薄膜。这些薄膜可以使用高频等离子体CVD、溅射、热喷涂、涂布等来形成。此外,还可以通过电镀或溅射金(Au)或钛等稳定的金属膜而进行涂布。另外,可以在本发明中使用的金属制高压容器内的材料是任意的,可以使用镀液的酸难以侵入的材料。可以使用例如SUS316、SUS316L、哈氏合金、钛、英科耐尔(Inconel)合金等。

[0040] 在本发明聚合物部件的制造方法中,在上述聚合物基材上形成镀膜时,使用的施镀装置具有金属制的高压容器和设置在高压容器内部且由对上述化学镀液呈惰性的材料形成的内部容器,可以在该内部容器内使上述聚合物基材与上述包含加压二氧化碳的化学镀液接触。

[0041] 在金属制的高压容器内,使用具有由对化学镀液呈惰性的材料,即镀膜不会成长的材料形成的内部容器,例如使用具有树脂制容器的施镀装置的情况下,加压二氧化碳与镀液的乳液仅在涉及搅拌效果的该树脂制容器的内部形成。因此,在收容内部容器的高压容器的内壁上很难直接接触镀液,进而在内部容器内引起施镀反应,因此可以稳定地进行施镀。此外,在该情况下,不必对高压容器的内壁实施涂层,因此是便宜的装置。另外,由于分散了加压二氧化碳的化学镀液的扩散性较低,因此化学镀液基本不会泄漏至内部容器以外。

[0042] 在本发明聚合物部件的制造方法中,上述内部容器可以由聚四氟乙烯形成。此外,作为内部容器的形成材料,除了聚四氟乙烯(PTFE)以外,还可以是聚醚醚酮(PEEK)、聚酰胺等树脂材料和在这些树脂材料中混合了玻璃纤维等无机物的材料,且作为金属材料,可以使用哈氏合金、英科耐尔合金等金属材料等。

[0043] 此外,在本发明聚合物部件的制造方法中,在制备上述聚合物基材时,可以制备在表面内部渗入上述金属微粒和能在上述化学镀液中溶解的物质颗粒的聚合物基材。

[0044] 作为聚合物基材,制备不仅在表面内部渗入了作为催化剂核的 PD、Ni、Pt、Cu 等金属微粒,还渗入了能在化学镀液中溶解的物质(以下液称为溶出物质)的聚合物基材,在使这样的聚合物基材膨胀的状态下,如果与包含加压二氧化碳的化学镀液接触,则能获得如下的效果。

[0045] 首先,将化学镀液与加压二氧化碳一起渗入聚合物基材的内部,使化学镀液到达存在于聚合物基材内部的金属微粒,以该金属微粒作为催化剂核成长镀膜。结果能从聚合物基材的内部至表面连续形成镀膜,因此不必如现有的化学镀法那样通过蚀刻将聚合物基材的表面粗糙化,即使对多种类的聚合物基材,也能容易地形成密接性优异的镀膜。

[0046] 此外,由于在聚合物基材的表面内部渗入溶出物质,因此在聚合物基材中接触包含加压二氧化碳的化学镀液时,渗入聚合物基材内部的溶出物质溶出至化学镀液中,使得化学镀液进入溶出物质所占的区域(溶出物质的渗入区域被化学镀液置换)。结果,在化学镀液进入的区域(溶出物质所占的区域)中,镀膜也发生成长。在该方法中,即使在使用结晶性材料那样内部的自由体积难以扩大的材料作为聚合物基材的情况下,也能容易地确保化学镀膜在聚合物基材内部成长足够的区域(空间)。此外,溶出物质所占区域的大小可以通过溶出物质的分子量来控制,因此,在溶出物质所占区域(被化学镀也置换的区域)成长的微细镀层颗粒的大小也可以通过溶出物质的分子量来任意控制。因此,在溶出物质与金属微粒一起渗入聚合物基材内部的聚合物基材上形成化学镀膜的情况下,可以在聚合物基材内部形成复杂形状(毛细血管状、蚁巢状、网眼状等)的镀膜区域,与没有渗入溶出物质的情况相比,可以形成具有更强密接性的镀膜。

[0047] 在本发明聚合物部件的制造方法中,制备在表面内部渗入了金属微粒和能在化学镀液中溶解的物质颗粒的聚合物基材,可以在注射成型机的模具内形成在表面内部渗入了金属微粒和能在化学镀液中溶解的物质颗粒的聚合物基材。

[0048] 使用注射成型机在聚合物基材中渗入溶出物质的颗粒和来自金属络合物的金属微粒的方法是任意的。还可以使用例如在熔融树脂的流动前部渗入金属微粒和溶出物质的方法。此外,作为使用注射成型机在聚合物基材中渗入金属微粒和溶出物质颗粒的方法,还可以使用三明治成型法。此外,金属微粒和溶出物质以及树脂还可以通过挤出成型混合材料而混合,从而制成丸状。还可以通过铸造法将在溶剂中溶解的树脂与金属微粒和溶出物质混合。此外,还可以在聚酰亚胺等清漆中分散金属微粒和溶出物质,在聚酰亚胺片等基材上涂布而固化。

[0049] 在本发明聚合物部件的制造方法中,在上述化学镀液中溶解的物质可以是水溶性物质。

[0050] 作为能在化学镀液中溶解的物质(溶出物质),只要是能在以水和醇为主成分的化学镀液中溶解的材料,就可以使用任意的材料,特别适合水溶性物质或溶解性低分子物质。作为水溶性物质,可以使用例如氧化钙、氧化镁等无机物成分和聚烷基二醇等。此外,作为溶解性低分子物质,可以使用  $\epsilon$ -己内酰胺、聚乙二醇等聚烷基二醇等。另外,在聚合物基材中渗入的溶出物质的颗粒尺寸可以通过在化学镀液中溶解的物质的分子量进行适当调整,优选的颗粒尺寸为  $10\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$ 。其理由是,如果颗粒尺寸小于  $10\text{nm}$ ,则无法充分获得镀膜的钉扎效果,如果颗粒尺寸大于  $1\mu\text{m}$ ,则聚合物部件的表面过于粗糙化,在镀膜中恐怕无法获得金属光泽。

[0051] 此外,在本发明聚合物部件的制造方法中,在制备上述聚合物基材时,可以制备在表面内部存在金属微粒和空隙的聚合物基材。

[0052] 制备在表面内部存在金属微粒和空隙的聚合物基材,在使这样的聚合物基材膨胀的状态下,与包含加压二氧化碳的化学镀液接触,在这种状态下,化学镀液与加压二氧化碳一并渗入聚合物基材的内部,化学镀液到达位于聚合物基材内部的金属微粒,以该金属微粒作为催化剂核成长镀膜。结果不必如现有的化学镀法那样通过蚀刻将聚合物基材的表面粗糙化,即使对各种聚合物基材,也能容易地形成密接性优异的镀膜。

[0053] 此外,在制备在表面内部存在金属微粒和空隙的聚合物基材的情况下,如果在聚合物基材中接触包含加压二氧化碳的化学镀液,则化学镀液进入空隙中,在该空隙中镀膜也发生成长。即,即使在将结晶性材料那样内部的自由体积难以扩大的材料用作聚合物基材的情况下,也能容易地确保化学镀膜在聚合物基材内部成长的区域(空间)。

[0054] 在本发明聚合物部件的制造方法中,可以包括:制备在表面内部存在金属微粒和空隙的聚合物基材,使用具有模具和加热料筒的注射成型机,将溶解了包含上述金属微粒的金属络合物的加压二氧化碳导入到上述加热料筒内的上述聚合物基材的熔融树脂,向上述模具内注射导入了溶解上述金属络合物的加压二氧化碳的树脂,以及通过使注射的熔融树脂内的加压二氧化碳发泡来形成空隙。

[0055] 此外,根据本发明人的研究,在如上述特许第 3571627 号公报、《表面技术》(Vol. 56, No. 2, 第 83 页, 2005) 等中记载的通过在镀液中包含加压二氧化碳进行施镀的方法中,认为在混合加压二氧化碳时,根据其混合条件,会产生化学镀的析出速度降低等麻烦。这认为是由于酸性的加压二氧化碳混合在高密度的化学镀液中,因此化学镀液的 pH(氢离子指数)降低,混合了加压二氧化碳的镀浴比最佳 pH 范围的下限值要低。即,在本发明聚合物部件的制造方法中,还可以预先调高化学镀液的 pH。在该情况下,如果制备包含高密度二氧化碳的化学镀液,则通过混入高密度的二氧化碳,可以降低化学镀液的 pH,使镀浴在最佳的 pH 范围内。即,在使用该方法的情况下,可以抑制上述镀膜的析出速度降低等问题。

[0056] 在本发明聚合物部件的制造方法中,作为镀膜的金属,可以使用 Ni、Co、Pd、Cu、Ag、Au、Pt、Sn 等,这些金属从化学镀液中的硫酸镍、氯化钯、硫酸铜等金属盐来供应。此外,作为还原剂,可以使用二甲基胺硼烷、次磷酸钠、胂、甲醛、硼氢化钠、硼氢化钾、三氯化钛等。

[0057] 此外,在化学镀液中,还可以添加公知的各种添加剂。例如,可以在化学镀液中添加可以与金属离子形成稳定可溶性络合物的柠檬酸、醋酸、琥珀酸、乳酸等螯合剂。此外,作为化学镀液的稳定剂,还可以添加硫脲等硫化合物或铅离子、光泽剂、湿润剂(表面活性剂)。

[0058] 可以用于本发明聚合物部件的制造方法的聚合物基材的形成材料是任意的,可以使用热塑性树脂、热固性树脂和紫外线固化树脂。特别期望由热塑性树脂形成的聚合物基材。热塑性树脂的种类是任意的,非结晶性、结晶性均可以任意采用。可以使用例如聚酯类等合成纤维、聚丙烯、聚酰胺类树脂、聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、无定形聚烯烃、聚醚酰亚胺、聚对苯二甲酸乙二酯、液晶聚合物、ABS 类树脂、聚酰胺酰亚胺、聚对苯二甲酰胺、聚亚苯基硫化物、聚乳酸等生物分解性塑料、尼龙树脂等和这些物质的复合材料。此外,还可以使用混合了玻璃纤维、碳纤维、纳米碳、矿物等各种无机填料等的树脂材料。

[0059] 此外,在本发明聚合物部件的制造方法中,聚合物基材的形态和制作方法是任意的,可以使用例如通过挤出成型制备的薄片或管、通过紫外线固化或注射成型制备的聚合物成型品。如果考虑工业性,则优选使用通过连续生产性高的注射成型获得的聚合物成型品。

[0060] 根据本发明的第2方式,提供了一种高压容器,其是在根据第1方式的聚合物部件的制造方法中,用于在聚合物基材中接触化学镀液的高压容器,其具有金属制的高压容器主体,以及在上述高压容器主体的内壁表面形成且由相对于上述化学镀液呈惰性的材料形成的膜。

[0061] 此外,在本发明的高压容器中,上述可以由金刚石型碳形成。

[0062] 根据本发明的第3方式,提供了一种施镀装置,其特征在于,其为在根据第1方式的聚合物部件的制造方法中使用的施镀装置,包括金属制的高压容器和设置在上述高压容器的内部且用于将聚合物基材与化学镀液接触的内部容器,上述内部容器由相对于上述化学镀液呈惰性的材料形成。

[0063] 此外,在本发明的施镀装置中,上述内部容器的形成材料可以是聚四氟乙烯。

[0064] 根据本发明的第4方式,提供了一种聚合物部件,其是聚合物部件,包括在从表面至规定深度的第1区域上渗入金属微粒的聚合物基材和在上述聚合物基材的上述表面形成的金属膜,在具有从上述聚合物基材的上述表面至比上述规定深度浅的深度的第2区域上渗入上述金属膜的一部分。

[0065] 另外,本发明中所谓的金属微粒渗入的“规定深度”是指 $1\mu\text{m}$ 以上的深度。此外,所谓金属膜的一部分渗入的“比规定深度浅的深度”是指从聚合物基材的表面开始的 $100\text{nm}$ 以上的深度,且比金属微粒渗入的规定深度浅的位置(以下,该深度也称为金属膜的渗入深度)。

[0066] 在通过上述特许第3571627号公报、《表面技术》(Vol. 56, No. 2, 第83页, 2005)等中公开的化学镀法制备的聚合物部件中,如上所述,由于以存在于聚合物基材最表面的金属微粒作为催化剂核来成长金属膜,因此金属膜基本不会在聚合物基材内部成长(金属膜的一部分基本不会渗入聚合物基材中)。此外,在通过上述《表面技术》(Vol. 57, No. 2, 第49-53页, 2006)中公开的化学镀法制备的聚合物部件中,金属膜的渗入深度为 $30\sim 80\text{nm}$ 左右。相反,在本发明的聚合物部件中,与上述文献记载的技术相比,金属膜的一部分能从聚合物基材的表面至更深的位置连续成长。即,金属膜的一部分渗入聚合物基材内部更深的位置,因此获得了更好的钉扎效果,得到包含具有更高密接强度的金属膜的聚合物基材。另外,金属微粒的渗入深度和浓度分布根据聚合物基材的材料、处理条件等发生改变。

[0067] 在本发明的聚合物部件中,在上述聚合物基材的内部可以存在溶解于化学镀液中的物质颗粒。此外,溶解在化学镀液中的物质可以是水溶性材料。

[0068] 此外,在本发明的聚合物部件中,上述聚合物基材的内部可以存在空隙。另外,本说明书中所谓的“空隙”,是指具有 $10\text{nm}\sim 100\mu\text{m}$ 左右尺寸的空隙。这可以通过例如使在聚合物基材中渗入的加压二氧化碳发泡而形成。另外,如果空隙小于 $10\text{nm}$ ,则单元(空隙)密度减小,镀膜的钉扎效果降低,如果空隙大于 $100\mu\text{m}$ ,则恐怕聚合物部件表面的机械物性和平滑性会显著降低。此外,空隙的尺寸可以在聚合物部件的成型时,通过改变在模具中填充熔融树脂时压力的方法或模具的核块法等进行适当调整。

[0069] 根据本发明聚合物部件的制造方法,能在聚合物基材上形成不仅在聚合物基材的表面,还从其内部成长的镀膜,因此可以获得密接性更优异的镀膜。

[0070] 此外,根据本发明聚合物部件的制造方法,能通过将化学镀液渗透至聚合物基材的内部而引起施镀反应,因此不必像以往那样将聚合物基材的表面粗糙化,对所有的聚合物基材均能形成密接性优异的镀膜。

[0071] 此外,在本发明聚合物部件的制造方法中,在化学镀液中进一步混合醇的情况下,可以提高化学镀液与二氧化碳的相溶性(亲和性)。

[0072] 此外,在本发明聚合物部件的制造方法中,在使用在内壁表面具有不成长镀层的膜的金属制高压容器或树脂制的内部容器等,在该容器内形成镀膜的情况下,可以抑制镀膜在被镀基材(聚合物部件)以外成长,能使施镀反应在容器内稳定化。即,可以提高镀膜形成的反复稳定性,实现工业化。

[0073] 此外,在本发明聚合物部件的制造方法中,在使用在表面内部不仅存在金属微粒,还存在溶出物质或空隙的聚合物基材的情况下,通过在被聚合物基材内部中渗入的溶出物质所占的区域或空隙中渗入化学镀液,能成长镀膜,因此即使在使用结晶性材料那样内部的自由体积难以扩大的材料作为聚合物基材的情况下,也能容易地确保化学镀膜在聚合物基材内部成长的区域(空间)。

[0074] 此外,在本发明聚合物部件的制造方法中,在使用在表面内部不仅存在金属微粒,还存在溶出物质或空隙的聚合物基材的情况下,由于镀膜在被聚合物基材内部中渗入的溶出物质所占的区域或空隙中成长,因此能在聚合物基材内部形成复杂形状的镀膜区域,形成具有更牢固密接性的镀膜。

[0075] 根据本发明的聚合物部件,由于在聚合物基材上形成的金属膜的一部分渗入聚合物基材的表面内部,因此能获得具有更优异密接性的金属膜的聚合物部件。

[0076] 根据本发明的第5方式,提供了一种聚合物部件的制造方法,其包括:制备在表面具有作为化学镀催化剂核的金属微粒的聚合物部件;在模具内保持制备的上述聚合物部件;在上述聚合物部件的一部分的表面和与之对向的上述模具的表面之间设置空隙;从上述空隙导入包含加压二氧化碳、表面活性剂和化学镀液的混合流体,在形成上述空隙的上述聚合物部件的表面形成镀膜。

[0077] 在根据本发明第5方式的聚合物部件的制造方法中,在表面具有作为化学镀催化剂核的金属微粒的聚合物部件可以通过包括如下的方法制造,将金属微粒溶解在加压二氧化碳中,使上述聚合物部件接触溶解了金属微粒的加压二氧化碳。

[0078] 在根据本发明第5方式的聚合物部件的制造方法中,可以在形成于聚合物部件上的上述镀膜上,进一步通过银镜反应或化学镀银形成银反射膜。

[0079] 在根据本发明第5方式的聚合物部件的制造方法中,聚合物部件是金属反射结构体。

[0080] 根据本发明的第5方式,提供了一种镀膜的形成的方法,其是在聚合物基材上形成镀膜的方法,包括:在模具内保持在表面具有作为化学镀催化剂核的金属微粒的聚合物部件;在上述聚合物部件的一部分的表面和与之对向的上述模具的表面之间设置空隙;从上述空隙导入包含加压二氧化碳、表面活性剂和化学镀液的混合流体,在形成上述空隙的上述聚合物部件的表面形成镀膜。

## 附图说明

- [0081] 图 1 是在实施例 1 中使用的施镀装置的概略结构图。
- [0082] 图 2A 和 2B 是在实施例 1 中制备的聚合物基材的概略截面图,图 2A 是分解支架与镜头夹具时的图,图 2B 是组装支架与镜头夹具时的图。
- [0083] 图 3 是在实施例 1 的聚合物部件的制造方法中,聚合物基材表面改性后聚合物基材的概略截面图。
- [0084] 图 4 是在实施例 1 的聚合物部件的制造方法中,在聚合物基材的表面形成镀膜后聚合物部件的概略截面图。
- [0085] 图 5 是实施例 1 中制备的聚合物部件的 SEM 图像。
- [0086] 图 6 是实施例 2 中使用的施镀装置的概略结构图。
- [0087] 图 7 是实施例 6 中使用的制造装置的概略结构图。
- [0088] 图 8A 和 8B 是表示在增塑化料筒内的熔融树脂中导入溶解了金属络合物的加压二氧化碳时方式的图,图 8A 是表示熔融树脂的增塑化重量完成时方式的图,图 8B 是导入加压二氧化碳时方式的图。
- [0089] 图 9 是在实施例 6 的聚合物成型品的制造方法中,表示聚合物成型品注射成型完成时方式的图。
- [0090] 图 10 是在实施例 6 的聚合物成型品的制造方法中,表示对聚合物成型品进行化学镀时方式的图。
- [0091] 图 11 是示意性表示实施例 6 中制备的聚合物成型品截面结构的图。
- [0092] 图 12 是用于说明实施例 1 镀膜的形成方法和聚合物部件制造方法顺序的流程图。
- [0093] 图 13 是用于说明实施例 6 镀膜的形成方法和聚合物部件制造方法顺序的流程图。
- [0094] 图 14 是示意性表示实施例 7 中制备的聚合物基材表面附近的内部截面结构的图。
- [0095] 图 15 是示意性表示实施例 7 中制备的聚合物部件的聚合物基材与镀膜的界面附近截面结构的图。
- [0096] 图 16 是表示实施例 8 的聚合物基材注射成型时模具内熔融树脂流动方式的图。
- [0097] 图 17 是表示实施例 8 的聚合物基材注射成型结束时模具内熔融树脂方法的图。
- [0098] 图 18 是表示在实施例 8 中,在注射成型后,将树脂内压减压,在树脂内部形成微细发泡单元时的方式的图。
- [0099] 图 19 是示意性表示实施例 8 中制备的聚合物部件的截面结构的图。
- [0100] 图 20 是用于说明实施例 7 镀膜的形成方法和聚合物部件制造方法顺序的流程图。
- [0101] 图 21 是用于说明实施例 8 镀膜的形成方法和聚合物部件制造方法顺序的流程图。
- [0102] 图 22 是用于说明实施例 8 镀膜的形成方法和聚合物部件制造方法中注射成型顺序的流程图。

## 具体实施方式

[0103] 以下,参照附图对本发明聚合物部件制造方法的实施例进行具体说明,下述的实施例是本发明优选的具体例,本发明并不限于其中。

[0104] 实施例 1

[0105] 在本实施例中,作为聚合物基材,使用在携带电话和数码相机等中使用的照相机镜头组件的支架。在图 2A 和图 2B 中示出本实施例聚合物基材的概略截面图。如图 A 和图 2B 所示,照相机镜头组件 101 由具有内开口 108 的支架 102、镜头 104 和固定镜头 104 的镜头夹具 103 构成。另外,图 2A 是分解支架 102 和镜头夹具 103 时的图,图 2B 是组装支架 102 和镜头夹具 103 时的图。如图 2A 所示,镜头夹具 103 设置由内开口 107,在该内开口 107 中固定镜头 104。此外,在照相机组件 101 的下部,固定了未图示的 C-MOS 传感器等摄像元件。

[0106] 如图 2A 所示,在镜头夹具 103 的外壁,形成螺纹沟槽 105,在支架 102 内开口 108 的内壁上端部分形成与镜头夹具 103 的螺纹沟槽 105 相配合的螺纹沟槽 106。如图 2B 所示,通过使镜头夹具 103 的螺纹沟槽 105 与支架 102 的螺纹沟槽 106 相配合,从而使支架 102 与镜头夹具 103 形成整体。

[0107] 另外,在携带电话和数码相机等中使用的照相机镜头组件 101 中,通过镜头 104 而将被照相物在 CCD 或 C-MOS 等摄像元件等的传感器上成像,作为抑制来自携带电话主体的电信号噪音对该组件产生坏的影响的方法,期望对与摄像元件相邻的支架 102 进行电磁波屏蔽。然而,在支架 102 整体上形成镀膜的情况下,如果支架 102 的内壁表面是金属光泽膜,则由于在支架 102 内部光产生反射,因此是阴影闪烁的主要原因。即,在本实施例聚合物部件制造方法的最终工序中,在支架 102 的表面进行黑色化学镀。

[0108] 此外,在本实施例中,作为聚合物基材 102(支架)的形成材料,使用加入 65% 玻璃纤维和无机物的强化聚对苯二甲酰胺(ソルベイアドバンストポリマー制のアモデル AS-1566HS)。

[0109] 施镀装置

[0110] 在图 1 中示出实施例 1 中使用的施镀装置的概略结构图。如图 1 所示,施镀装置 100 主要由二氧化碳泵 21、过滤器 26、高压注入泵 20 和高压容器 1 构成,这些结构要素通过导管 27 连接。此外,如图 1 所示,在连接各结构要素的导管 27 中,在规定的位置设置用于控制加压二氧化碳流动的手动阀门 22 ~ 24。

[0111] 如图 1 所示,高压容器 1(高压容器主体)由收容化学镀液 8 和聚合物基材 102(聚合物)的容器主体 2 和盖子 3 构成。在盖子部分 3 中设置内藏公知螺纹的聚酰亚胺制的薄片 4,通过聚酰亚胺制的薄片 4,在高压容器 1 内部密闭高压气体。此外,在盖子 3 的镀液 8 侧的表面(下面)设置通过将多个聚合物基材 102 悬挂在化学镀液 8 内而保持的保持部件 5。另一方面,在容器主体 2 内的底部设置用于搅拌化学镀液 8 的磁力搅拌器 6。此外,容器主体 2 具有温度调控流路 7,通过温调控机(未图示)在该温度调控流路 7 内流动温度控制的温度调控水,从而调整高压容器 1 的温度。另外,在该例子中,可以根据 30℃~145℃ 的任意温度进行温度调控。此外,如图 1 所示,在容器主体 2 的侧壁部分中设置加压二氧化碳的导入口 25。

[0112] 作为高压容器 1 的形成材料,期望使用难以腐蚀的材料,可以使用 SUS316、SUS316L、哈氏合金、英科耐尔合金、钛等。在本实施例中,使用 SUS316L 作为高压容器 1 的形成材料。

[0113] 此外,在本实施例中,在高压容器 1 的内壁面通过 CVD(化学气相法)形成由 DLC(金刚石型碳)构成的膜(以下称为不成长镀层的膜)。这是由于如下的理由。

[0114] 在目前的化学镀法中,通常使用树脂制容器作为镀液的容器,在例如上述特许第

3571627 号公报、《表面技术》(Vol. 56, No. 2, 第 83 页, 2005) 等中记载那样通过在镀液中包含加压二氧化碳而进行施镀的方法中, 必须在高压容器, 即要求耐压的金属制容器内进行施镀反应。然而, 根据本发明人的验证试验, 发现在高压容器中使用 SUS 等金属材料的情况下, 会在不是施镀对象物(聚合物基材)的高压容器的表面成长镀膜, 使得镀浴不稳定, 结果难以在施镀对象物中成长均匀的金属膜。此外还发现, 由于在容器表面成长的镀膜的密接性恶化, 会在施镀中, 在容器表面成长的镀膜剥离, 其作为异物而混入聚合物部件。即, 在通过在化学镀液中包含加压二氧化碳进行施镀的方法中, 在使用金属制的高压容器作为化学镀液的容器的情况下, 认为由于如上所述的问题而难于工业化。

[0115] 为了解决上述课题, 在本实施例中, 在高压容器 1 的内壁面形成不成长镀层的膜(DLC), 在容器内壁上不成长镀膜。另外, 作为不成长镀层的膜的形成材料, 只要是对化学镀膜呈惰性的材料, 即镀膜不会在其表面成长的材料, 就可以使用任意的材料。可以使用例如金刚石型的碳(硬质碳膜)等致密的碳膜, 超临界二氧化碳难以侵入的 PTFE(聚四氟乙烯)或 PEEK(聚醚醚酮)等有机物质的薄膜。这些薄膜可以使用高频等离子体 CVD、溅射、热喷涂、涂布等形成。此外, 还可以通过电镀或溅射金(Au)或钛等稳定的金属膜而进行涂布。

[0116] 此外, 在本实施例中, 使用镍-磷作为化学镀液 8。另外, 作为化学镀液, 还可以使用镍-硼、钯、铜、银、钴等。此外, 作为化学镀液, 使用可以在从中性、弱碱性至酸性的镀浴中进行施镀的液体, 在镍-磷的情况下, 期望可以在 pH4 ~ 6 的范围内使用。另外, 根据导入加压二氧化碳前的化学镀液 8 的条件, 由于在化学镀液中渗入加压二氧化碳, 从而降低化学镀液 8 的 pH, 磷浓度上升, 从而还恐怕会产生镀膜析出速度降低等的弊害, 因此还可以预先提高化学镀液 8 的 pH。

[0117] 在本实施例中, 作为化学镀液 8 的母液, 使用包含硫酸镍的金属盐、还原剂、络合剂等的奥野制药社制的ニコロン DK。此外, 在化学镀液 8 中混合醇。可以在本实施例中使用的醇的种类是任意的, 可以使用甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、丁醇、庚醇、乙二醇等, 在本实施例中使用乙醇。更具体地说, 化学镀液 11 中各成分的比例是包含硫酸镍的金属盐、还原剂、络合剂等的母液为 150ml、水为 350ml 和醇(乙醇)为 500ml。即, 化学镀液 8 中的醇比例为 50%。另外, 发现硫酸镍在醇中是不溶的, 因此如果醇的添加量超过 80%, 则会沉淀较多硫酸镍, 因此是不适合的。

[0118] 根据本发明人的研究, 发现化学镀液 8 以水为主成分, 通过混合醇, 从而能容易地稳定混合高压状态的二氧化碳和化学镀液。这认为是由于醇与超临界二氧化碳能容易地相容。即, 在如本实施例那样在化学镀液中混合醇的情况下, 在化学镀液中添加表面活性剂, 且不必搅拌化学镀液。此外, 由于在聚合物基材内渗入加压二氧化碳和镀液而在聚合物基材内部引起施镀反应, 因为在镀液中添加醇, 与仅是水相比, 表面张力降低, 因此是更适合的。然而, 在本发明中, 为了进一步提高加压二氧化碳和化学镀液的相容性(亲和性), 还可以添加表面活性剂, 并搅拌化学镀液。在该实施例中, 如后所述, 还在化学镀液中添加表面活性剂, 搅拌化学镀液。

[0119] 在本实施例中, 相对于化学镀液 8, 进一步添加 3wt% 作为表面活性剂的八乙二醇单十二烷基醚。

[0120] 另外, 在本实施例中使用的施镀装置 100 的导入泵 20 中, 通过在打开手动阀门 22、23 的状态下来控制一定的压力, 从而即使在高压容器 1 内部的温度和加压二氧化碳的密度

改变时,也能吸收压力改变,由此形成能稳定保持高压容器 1 内部压力的结构。

#### [0121] 聚合物部件的制造方法

[0122] 首先,如下所述,制备(准备)在表面内部渗入金属微粒的聚合物基材 102(支架)。通过注射成型,形成图 2 所示规定形状的聚合物基材 102。然后,在表面改性装置(未图示)的高压容器(未图示)内装入成型后的聚合物基材 102 和金属络合物。另外,此时,在高压容器内保持聚合物基材 102,使得聚合物基材 102 的整个表面与之后导入高压容器的超临界状态的二氧化碳(以下称为超临界二氧化碳)接触。此外,在该例中,使用六氟乙酰丙酮合钼(II)作为金属络合物。

[0123] 然后,在高压容器内导入 15MPa 的超临界二氧化碳。此时,加入高压容器内的金属络合物溶解在超临界二氧化碳中,与超临界二氧化碳一并渗入聚合物基材 102 全部的表面内部。然后,通过将高压容器在 120℃下保持 30 分钟压力,将渗入聚合物基材 102 的全部表面的金属络合物的一部分还原。在该例中,由此制备在表面内部渗入金属微粒的聚合物基材 102(图 12 中的步骤 S11)。表示该方式的是图 3,图 3 中的黑色黑点表示渗入聚合物基材 102 表面内部的金属微粒。

[0124] 然后,将如上述制备的聚合物基材安装在图 1 所示的高压容器 1 盖子 5 的保持部件 5 中,然后在容器主体 2 内插入聚合物基材 102,关闭盖子 3,密闭高压容器 1。另外,预先在容器主体 2 中装入容器主体 2 内容积 70%的化学镀液,用盖子 3 将容器主体 2 密闭,从而形成在包含表面活性剂和醇的化学镀液 8 中悬挂多个聚合物基材 102 的状态(图 1 的状态,图 12 的步骤 S12)。其中,在该时间点,通过流入高压容器 1 的温度调控通路 7 的温度调控水将高压容器 1 和化学镀液 8 的温度调整为施镀反应温度(70℃~85℃)以下的 50℃。即,在该时间点,聚合物基材 102 与施镀反应温度以下的低温(不会引起施镀反应的温度)的化学镀液接触,不会在聚合物基材 102 的表面成长镀膜。

[0125] 然后,如下所述,将加压二氧化碳导入温度调控为不会引起施镀反应的低温的高压容器 1 内。另外,在本例中,使用超临界二氧化碳作为加压二氧化碳。首先,将由液体二氧化碳泵 21 取出的液体二氧化碳通过过滤器 26 由高压导入泵 20 吸出,然后在泵内升压至 15MPa(生成超临界二氧化碳)。然后,关闭手动阀门 22、23,将 15MPa 的超临界二氧化碳经由导入口 25 导入高压容器 1 内部,与聚合物基材 102 接触(图 12 中的步骤 S13)。此时,由于导入的超临界二氧化碳,聚合物基材 102 的表面膨胀,此外,混合了超临界二氧化碳的镀液会降低表面张力,因此化学镀液 8 与超临界二氧化碳一并渗入聚合物基材 102 内部。结果,化学镀液 8 到达位于聚合物基材 102 内部的金属微粒。另外,在本例中,由于在化学镀液中包含醇,因此能进一步降低化学镀液 8 的表面张力,从而化学镀液 8 能更容易地渗入聚合物基材 102 的内部。

[0126] 另外,在该例中,导入超临界二氧化碳后,通过高速旋转磁力搅拌器 6 而搅拌化学镀液 8。如上所述,在本例中,由于在化学镀液中包含醇,因此即使不使用磁力搅拌器 6 扩散化学镀液 8,也能充分确保超临界二氧化碳与镀液的相容性,但在本例中,为了进一步提高超临界二氧化碳与镀液的相容性,通过磁力搅拌器 6 搅拌化学镀液 8。

[0127] 然后,将高压容器 1 的温度升温至 85℃,在高压容器 1 内引起施镀反应(进行化学镀),从而在聚合物基材 102 的表面形成镀膜(图 12 中的步骤 S14)。此时,在本例的聚合物部件的制造方法(镀膜的形成功)中,如上所述,由于化学镀液能渗入到位于聚合物基

材 102 内部的金属微粒,因此不仅能以位于聚合物基材 102 表面,作为催化剂核成长镀膜,还能以位于其内部的金属微粒作为催化剂核成长镀膜。即,在本例的聚合物部件的制造方法中,在聚合物基材 102 内部的自由体积内也能成长镀膜,在镀膜的一部分渗入聚合物基材 102 内部(镀膜包裹聚合物基材 102 的内部)的状态下,在聚合物基材 102 上形成镀膜。

[0128] 施镀结束后,停止磁力搅拌器 6,暂时静置,在高压容器 1 内将二氧化碳和镀液两相分离。然后,关闭手动阀门 22,打开手动阀门 24,排出高压容器 1 内的二氧化碳。然后,打开高压容器 1,从高压容器 1 取出聚合物部件 102。通过目视确认取出的聚合物部件 102,在聚合物基材 102 的整个表面上看到金属光泽。

[0129] 然后,为了从由高压容器 1 取出的聚合物基材 102 的内部脱除二氧化碳和化学镀液,在 150℃下将聚合物基材退火 1 小时,接着由盐酸对氧化的镀膜表面进行活化。然后,在大气中使用以往的化学镀镍-磷液,在常压下进行化学镀,层叠 500nm 的镀膜,进而在其上层叠 1 μm 的化学镀铜膜,形成电磁波屏蔽膜。然后,进行黑色的化学镀,在化学镀铜膜上层叠黑色的化学镀镍-磷膜。黑色化是在使用专用的化学镀镍-磷液进行施镀后,通过蚀刻将表面粗糙化而进行。这是由于通过将聚合物基材 102(支架)的内壁黑色化,从而能抑制由于光反射产生的阴影闪烁(ghost glare)。在本例中,如上所述,获得如图 4 所示的用金属膜(图 4 中的符号编号 300)覆盖聚合物基材 102 整个表面的聚合物部件。

[0130] 镀膜的评价

[0131] 对如上述制备的聚合物部件进行高温多湿试验(条件:温度 80℃,湿度 90% Rh,放置时间 500 小时)和热循环试验(在 80℃和 150℃的温度间循环 15 次)后,进行剥离试验,没有产生剥离。此外,重复进行本实施例的上述处理,确认在高压容器 1 内部没有镀膜的生成和容器内壁的腐蚀。

[0132] 此外,用 SEM(扫描电子显微镜)观察本例中制备的聚合物基材的截面。结果在图 5 中示出,图 5 中的区域 102a 是未形成镀膜的聚合物基材 102 的区域,区域 102b 是在聚合物基材 102 的内部渗入一部分镀膜的层(第 2 区域)。此外,图 5 中的区域 102c 是通过在大气中使用现有的化学镀镍-磷液,在常压下进行化学镀时形成的金属膜的区域,图 5 中的区域 102d 是化学镀铜膜的区域。即,区域 102b 与区域 102c 的界面附近是聚合物基材 102 的最表面。如图 5 的观察像所示,确认在聚合物基材 102 的内部形成金属膜成长的层(图 5 中的区域 102b)。此外,发现一部分镀膜渗入从聚合物基材 102 的表面至 1 μm 的深度。另外,可以适当改变聚合物基材的材料和处理条件来调整金属膜的渗入深度。

[0133] 在本例中,再通过 XRD(X 射线衍射装置)对聚合物基材 102 内部存在的金属进行成分分析,检测出 Ni、P 和 Pd。由该结果确认以渗入聚合物部件 102 内部的来自金属络合物的 Pd 为催化剂,在聚合物内部成长 Ni-P 的镀膜。此外,在本例中,在比聚合物基材 102 镀膜渗入深度更深的位置检测出 Pd。具体地说,在从聚合物基材 102 的表面至约 500 μm 的深度位置的区域(第 1 区域)检测出 Pd。

[0134] 实施例 2

[0135] 在实施例 2 中,与实施例 1 同样,说明通过连续处理,在聚合物基材的表面形成化学镀膜的方法。另外,在本例中,在施镀装置内的高压容器中使用与实施例 1 不同结构的高压容器。另外,本例中使用的化学镀液与实施例 1 相同。此外,在本例中,与实施例 1 同样,在相机镜头组件的支架(图 2A 和 2B 所示结构的支架 102)的表面形成金属膜。此外,作为

在化学镀液中导入的加压二氧化碳,使用超临界二氧化碳。

#### [0136] 施镀装置

[0137] 在图 6 中示出实施例 2 中使用的施镀装置的概略结构图。如图 6 所示,施镀装置 200 主要由二氧化碳泵 21、过滤器 26、高压注入泵 20 和高压容器 1' 构成,这些结构要素通过导管 27 连接。此外,如图 6 所示,在连接各结构要素的导管 27 中,在规定的位置设置用于控制加压二氧化碳流动的手动阀门 22 ~ 24。

[0138] 如图 6 所示,高压容器 1' 由容器主体 2、盖子 3 和在容器主体 2 内部收容的内部容器 9 构成。盖子 3 除了没有如实施例 1 那样的保持聚合物基材的保持部件以外,是与实施例 1 同样的结构。在本例的容器主体 2 中,除了在其内壁表面没有设置不成长镀层的膜以外,是与实施例 1 同样的结构。

[0139] 此外,在本例的施镀装置 200 中,使用可以在金属制容器主体 2 的内部收容的 PTFE(聚四氟乙烯)制的内部容器 9,在该内部容器 9 内,在聚合物基材 102 上进行化学镀。在本例中,使用由镀膜不会成长的材料形成的内部容器,在其中进行化学镀,因此收容内部容器的高压容器的内部很难直接与镀液接触,能稳定地进行化学镀。此外,在这种情况下,由于也不必对高压容器的内壁实施涂层,因此是便宜的装置。另外,由于分散了加压二氧化碳的化学镀液的扩散性也较低,因此化学镀液基本不会泄漏至内部容器以外。此外,作为内部容器的形成材料,除了聚四氟乙烯 (PTFE) 以外,还可以是聚醚醚酮 (PEEK)、聚酰亚胺等树脂材料和在这些树脂材料中混合了玻璃纤维等无机物的材料,且作为金属材料,可以使用哈氏合金、英科耐尔合金等金属材料等。

[0140] 如图 6 所示,内部容器 9 由化学镀液 8、收容聚合物基材 102 的容器主体部分 9a 和盖子部分 9b 构成。此外,在盖子 9b 的化学镀液 8 侧的表面(下面)设置可以通过将多个聚合物基材 102 悬挂在化学镀液 8 内而保持的保持部件 5。该保持部件 5 具有与实施例 1 的保持部件同样的结构。另一方面,在容器主体 9a 内的底部设置用于搅拌化学镀液 8 的磁力搅拌器 6。此外,在容器主体部分 9a 的上端附近的外壁上形成螺纹沟槽,在盖子部分 9b 的内壁形成与在容器主体部分 9a 上端附近的外壁形成的螺纹沟槽吻合的螺纹沟槽。此外,容器主体部分 9a 的螺纹沟槽与盖子部分 9b 的螺纹沟槽吻合,从而形成密闭内部容器 9 的结构。

#### [0141] 聚合物部件的制造方法

[0142] 首先,在本例中,与实施例 1 同样,制备(准备)在表面内部渗入金属微粒的聚合物基材 102(图 2A 和 2B 所示形状的支架 102)。此外,在本例中,使用六氟乙酰丙酮合钼(II)作为金属络合物。

[0143] 然后,将成型后的聚合物基材 102 安装在图 6 所示的高压容器 9 盖子部分 9b 的保持部件 5 中,然后在容器主体 9a 内插入聚合物基材 102,关闭盖子部分 9b。另外,此时,如图 6 所示,形成在包含表面活性剂和醇的化学镀液 8 内悬挂多个聚合物基材 102 的状态。此外,在常温下保持该状态。即,在该时间点,由于化学镀液 8 的温度在施镀反应温度(70℃~85℃)以下,因此不会在聚合物基材 102 的表面成长镀膜。

[0144] 然后,在预先温调至 90℃的高压容器 1' 内插入内部容器 9,关闭盖子 3,然后与实施例 1 同样从导入口 25 向高压容器 1' 内导入超临界二氧化碳。然后,用磁力搅拌器搅拌化学镀液 8。此时,如上所述,内部容器 9 的容器主体部分 9a 和盖子部分 9b 通过螺纹吻合,

即使在该状态下,超临界二氧化碳由于粘度低而扩散性高,因此能从内部容器 9 用螺纹吻合部分微小的空隙间充分导入内部容器 9 的内部。此外,在该时间点,由于在内部容器 9 中使用热传导性低的树脂,因此内部容器 9 内的温度不会急剧上升,因而是会引起化学镀反应的温度以下的低温,不会在聚合物基材 102 的表面成长镀膜。即,如果在高压容器 1' 内插入内部容器 9,然后导入超临界二氧化碳,则与实施例 1 同样,聚合物基材 102 的表面膨胀,此外,混合了超临界的镀液会降低表面张力,因此化学镀液 8 与超临界二氧化碳一并渗入聚合物基材 102 内部,化学镀液 8 到达位于聚合物基材 102 内部的金属微粒。

[0145] 然后,随着时间的经过,内部容器 9 内的温度上升,最终,化学镀液 8 等的温度上升至施镀反应温度。在该时间点,在内部容器 9 内引起施镀反应,镀膜在聚合物基材 102 的成长。此时,在本例聚合物部件的制造方法中,如上所述,化学镀液渗入位于聚合物基材 102 内部的金属微粒,因此不仅能以位于聚合物基材 102 表面,还能以位于其内部的金属微粒作为催化剂核成长镀膜。即,在本例的镀膜形成方法中,在镀膜的一部分渗入聚合物基材 102 内部的状态下,在聚合物基材 102 上形成镀膜。

[0146] 然后,在上述施镀处理后(插入内部容器 9 后,经过约 30 分钟后),从高压容器 1' 排出超临界二氧化碳,在该状态下将内部容器温调保持 90℃。通过该处理,在从聚合物基材 102 的内部成长的镀膜上,进一步在常压下成长镀膜。然后,从内部容器 9 取出聚合物基材 102。接着,对从内部容器 9 取出的聚合物基材 102,与实施例 1 同样,进行化学镀铜和黑色化学镀镍-磷。在本例中,如上所述,获得如图 4 所示,整个表面被金属膜(图 4 中的符号编号 300)覆盖的聚合物部件。

[0147] 镀膜的评价

[0148] 对如上述制备的聚合物部件,与实施例 1 同样进行环境试验(高温多湿试验、热循环试验)和密接性评价(剥离试验),与实施例 1 同样,发现在聚合物基材 102 上形成密接性高的镀膜。

[0149] 此外,在本实施例高压容器 1' 的内部确认没有镀液。即,如本实施例,在使用树脂制内部容器的情况下,即使不对高压容器 1' 内部实施涂层,在高压容器 1' 内壁也不成长镀膜,因此可以稳定地进行施镀。此外,由于能抑制高压容器 1' 表面的腐蚀,因此是适用作使用超临界二氧化碳的镀膜的形成的方法适合的施镀装置。

[0150] 实施例 3

[0151] 在实施例 3 中,除了不在化学镀中也添加表面活性剂和不通过磁力搅拌器搅拌化学镀液以外,使用与实施例 2 同样的施镀装置,通过同样的方法在聚合物基材上进行化学镀处理,制备聚合物部件。

[0152] 此外,即使对本例中制备的聚合物部件,与实施例 2 同样进行环境试验(高温多湿试验、热循环试验)和密接性评价(剥离试验),与实施例 2 同样,发现在聚合物基材 102 上形成密接性高的镀膜。即,发现根据本发明聚合物部件的制造方法,即使不使用表面活性剂和磁力搅拌器以提高超临界二氧化碳和化学镀液的亲和性(相溶性),也能在聚合物基材上形成具有良好密接性的镀膜。

[0153] 实施例 4

[0154] 在实施例 4 中,除了不在化学镀中也混合醇和将导入化学镀液的超临界二氧化碳的压力提高至 20MPa 以外,使用与实施例 2 同样的施镀装置,通过同样的方法在聚合物基材

上进行化学镀处理,制备聚合物部件。

[0155] 此外,即使对本例中制备的聚合物部件,与实施例 2 同样进行环境试验(高温多湿试验、热循环试验)和密接性评价(剥离试验),与实施例 2 同样,发现在聚合物基材上形成密接性高的镀膜。即,发现在本发明聚合物部件的制造方法中,即使不使用醇,也能通过使用表面活性剂和机械搅拌,从而提高水类溶剂(化学镀液)和超临界二氧化碳的亲水性。

[0156] 实施例 5

[0157] 在实施例 5 中,除了不在施镀装置的高压容器的内壁涂布不成长镀层的膜以外,使用与实施例 1 同样的施镀装置,通过与实施例 1 同样的方法在聚合物基材上进行化学镀处理,制备聚合物部件。

[0158] 此外,即使对本例中制备的聚合物部件,与实施例 1 同样进行环境试验(高温多湿试验、热循环试验)和密接性评价(剥离试验),与实施例 1 同样,发现在聚合物基材上形成密接性高的镀膜。然而,在本例中,由于没有在施镀装置的高压容器的内壁形成不成长镀层的膜,因此确认在高压容器内壁中生长镀膜和腐蚀。

[0159] 比较例 1

[0160] 在比较例 1 中,除了不在施镀装置的内部容器中进行搅拌以外,与实施例 4(不在化学镀液中混合醇的情况)同样,在聚合物基材上进行化学镀处理,制备聚合物部件。

[0161] 此外,即使对本例中制备的聚合物部件,与实施例 1 同样进行环境试验(高温多湿试验、热循环试验)和密接性评价(剥离试验),在所有制备的聚合物部件中,化学镀膜中产生剥离。由该结果发现,在没有在化学镀液中混合醇的情况下,即使在化学镀液中添加表面活性剂,也必须进行化学镀液的搅拌。

[0162] 比较例 2

[0163] 在比较例 2 中,在施镀装置的内部容器中插入在表面内部渗入化学镀液和金属微粒渗入的聚合物基材后,加温至 80°C。然后,与实施例 3 同样在高压容器内插入内部容器,导入超临界二氧化碳而进行化学镀处理。即,在比较例 2 中,与聚合物基材接触的化学镀液的温度在与导入超临界二氧化碳前后基本一定。

[0164] 此外,即使对本例中制备的聚合物部件,与实施例 1 同样进行环境试验(高温多湿试验、热循环试验)和密接性评价(剥离试验),在所有制备的聚合物部件中,化学镀膜中产生剥离。这认为是由于在比较例 2 的镀膜的形成的方法中,在超临界二氧化碳导入前(在聚合物基材中接触超临界二氧化碳前)将化学镀液调整为施镀反应温度,因而在化学镀液渗入聚合物基材内部之前,在聚合物基材的表面进行施镀反应并析出镀膜,化学镀液不会渗入聚合物基材的内部,会妨害镀膜在聚合物基材的内部成长。

[0165] 在表 1 中一并示出上述实施例 1~5 以及比较例 1 和 2 中高压容器的形态、化学镀液的条件和评价结果。另外,表 1 中镀膜的密接性和高压内壁腐蚀性的评价基准如下所述。

[0166] 镀膜的密接性:

[0167] ◎在环境试验(高温多湿、热循环试验)后的剥离试验中没有问题的情况(镀膜没有剥离,膜没有膨胀的情况)

[0168] ○在环境试验前的剥离试验中没有问题的情况

[0169] ×在环境试验前的剥离试验中剥离的情况

- [0170] 容器内壁的腐蚀性和镀膜的成长；  
 [0171] ○在容器内壁没有锈和镀膜成长的情况  
 [0172] ×在容器内壁产生锈和镀膜成长的情况  
 [0173] 表 1  
 [0174]

|       | 高压容器 |      |    | 化学镀液 |       | 镀液温度控制 | 评价结果   |             |
|-------|------|------|----|------|-------|--------|--------|-------------|
|       | 内壁涂层 | 内部容器 | 搅拌 | 醇    | 表面活性剂 |        | 镀膜的密接性 | 容器的腐蚀性、镀膜成长 |
| 实施例 1 | 有    | 无    | 有  | 有    | 有     | 有      | ◎      | ○           |
| 实施例 2 | 无    | 有    | 有  | 有    | 有     | 有      | ◎      | ○           |
| 实施例 3 | 无    | 有    | 无  | 有    | 无     | 有      | ◎      | ○           |
| 实施例 4 | 无    | 有    | 有  | 无    | 有     | 有      | ◎      | ○           |
| 实施例 5 | 无    | 无    | 有  | 有    | 有     | 有      | ◎      | ×           |
| 比较例 1 | 无    | 有    | 无  | 无    | 有     | 有      | ×      | ○           |
| 比较例 2 | 无    | 有    | 无  | 有    | 无     | 无      | ×      | ○           |

[0175] 实施例 6

[0176] 在实施例 6 中,对在使用注射成型机注射成型聚合物基材后,在同一注射成型机内进行化学镀处理的方法进行说明。在本实施例中,制备汽车头灯的反射镜作为聚合物部件。

[0177] 聚合物部件的制造装置

[0178] 在图 7 中示出本实施例中使用的聚合物部件制造装置的概略结构。如图 7 所示,本实施例的制造装置 500 主要由包含模具的立式注射成型装置部分 503、控制向模具供应和排出包含加压二氧化碳的化学镀液的化学镀装置部分 501 和用于在注射成型装置部分 503 的增塑化料筒内的熔融树脂内渗入溶解了金属络合物的加压二氧化碳的表面改性装置部分 502。

[0179] 如图 7 所示,立式的注射成型装置部分 503 主要由能增塑化熔融聚合物基材形成树脂的增塑化熔融装置 110 和开关模具的合模装置 111 构成。

[0180] 增塑化熔融装置 110 主要由内藏了螺杆 51 的增塑化料筒 52、漏斗 50 和在增塑化料筒 52 内的顶端部分(熔融前端部分)附近设置的加压二氧化碳的导入泵 65 构成。此外,在增塑化料筒 52 的面向导入泵 65 的位置上,设置用于计量树脂内压的压力传感器 40。另外,作为从漏斗 50 内向增塑化料筒 52 内供应的未图示的树脂丸粒的材料(聚合物基材的形成材料),使用聚亚苯基硫化物(大日本油墨化学工业社制 FZ-8600Black)。

[0181] 此外,合模装置 111 主要由固定模具 53 和可动模具 54 构成,可动模具 54 是通过联动可动台板 56 和与其相连的未图示的油压合模机构的驱动而开关的 4 个拉杆 55 间的结构。此外,在可动模具 54 内,在可动模具 54 和固定模具 53 之间形成的模腔 504 中,形成用于供应和排出加压二氧化碳和化学镀液的镀液导入通路 61、62。另外,如图 7 所示,镀液导

入通路 61、62 是与后述的化学镀装置部分 501 的导管 15 相连,经由导管 15 向模腔 504 中导入加压二氧化碳和化学镀液的结构。此外,模腔 504 的密封通过设置在固定模具 53 的外径部分的螺纹内藏密封 17 和可动模具 54 进行。

[0182] 如图 7 所示,表面改性装置部分 502 主要由液体二氧化碳泵 21、导入泵 20、34 和过滤器 57、背压阀 48、在加压二氧化碳中溶解金属络合物的溶解槽 35 和连接这些结构要素的导管 80 构成。此外,如图 7 所示,表面改性装置部分 502 的导管 80 与增塑化料筒 52 的导入阀 65 相连,在导入阀 65 附近的导管 80 中设置压力传感器 47。另外,在本例中,作为加入溶解槽 35 中的金属微粒的原料,使用金属络合物(六氟乙酰丙酮合钯(II))。

[0183] 如图 7 所示,化学镀装置部分 501 主要由液体二氧化碳泵 21、泵 19、缓冲罐 36、混合化学镀液和加压二氧化碳的高压容器 10、循环泵 90、用于补给化学镀液的镀液罐 11、导入泵 33、回收化学镀液的回收容器 63、回收槽 12 和连接这些结构要素的导管 15 构成。此外,在导管 15 的固定部位设置用于控制加压二氧化碳和化学镀液流动的自动阀门 43~46、38。此外,如图 7 所示,导管 15 与可动模具 54 的镀液导入通路 61、62 相连。另外,在本例中,作为化学镀液,使用与实施例 1 同样的混合了醇和表面活性剂的化学镀液,其制备组成与实施例 1 同样。

[0184] 聚合物基材的成型方法

[0185] 然后,对在表面内部渗入金属微粒的聚合物基材的成型方法进行说明。另外,本发明中金属微粒向树脂渗入的方法是任意的,在本实施例中,向增塑化料筒 52 内增塑化计量的熔融树脂的顶端部分(流动顶端部分)导入溶解了金属微粒的加压二氧化碳。

[0186] 首先,在溶解槽 35 中,在乙醇中溶解金属络合物,在导入泵 34 中,将溶解了金属络合物的乙醇升压至 15MPa。另一方面,由液体二氧化碳泵 21 经由过滤器 53 向导入泵 20 内供应液体二氧化碳,在导入泵 20 内,将液体二氧化碳升压至 15MPa。此外,在向增塑化熔融装置 110 供应生成的高压二氧化碳和溶解金属络合物的高压乙醇时,将各导入泵 20、34 的控制从压力控制切换至流量控制。此时,将高压二氧化碳和溶解了金属络合物的高压乙醇在导管 80 内混合并送液(以下将该混合的流体称为加压混合流体)。另外,在向增塑化熔融装置 110 中供应该加压混合流体时,加压混合流体的供应压力通过背压阀门 48 控制,使得压力计 49 的显示为 15MPa。此外,在向增塑化熔融装置 110 中供应加压混合流体时,通过导管 80 内未图示的加热器将加压混合流体的温度控制为 50℃并向增塑化熔融装置 110 中供应。

[0187] 然后,参照图 7 和 8 对向增塑化熔融装置 110 内导入加压混合流体的顺序进行说明。图 8A 和 8B 是增塑化熔融装置 110 的导入阀 65 附近的放大截面图。首先,从漏斗 50 供应树脂丸粒,并旋转增塑化料筒 52 内的螺杆 51,从而进行树脂的增塑化计量。图 8A 显示增塑化计量完成时导入阀 65 附近状态。另外,此时,如图 8A 所示,通过后退(向图 8A 中左侧移动)导入阀 65 的导入栓 651,从而遮断向熔融树脂 66 导入加压混合流体 67。

[0188] 然后,后退螺杆 51,从而降低熔融树脂 66 的内部压力,同时将两个导入泵 20、34 从压力控制切换至流量控制,分别通过上述方法将溶解了该金属络合物的乙醇和二氧化碳的流量控制为 1:10,同时将加压混合流体 67 经由导入阀 65 导入增塑化料筒 52 内的流动前端部分的熔融树脂 66 中(图 8B 的状态)。图 8B 中的区域 68 是加压混合流体 67 渗入的熔融树脂的部分。

[0189] 另外,在本实施例的增塑化料筒 52 的导入阀 65 中是这样的结构,在熔融树脂 66 和加压混合流体 67 的压力差为 5MPa 以上时,将加压混合流体 67 导入增塑化料筒 52 内的熔融树脂 66,通过导入阀 65 导入加压混合流体 67 的原理如下所述。在增塑化计量结束后,如果后退螺杆 51,则将熔融树脂 66 减压而降低密度。此外,在熔融树脂 66 和加压混合流体 67 的压力差为 5MPa 以上时,加压混合流体 67 的压力能克服导入阀 65 内的螺钉 652 的反冲力(弹性力),导入栓 651 向熔融树脂 66 侧前进,加压混合流体 67 导入熔融树脂 66 内部。另外,加压混合流体 67 的导入是在用压力传感器 40、47 分别监视树脂压力和加压混合流体 67 的压力下而进行的。

[0190] 然后,停止两个导入泵 20、34 而停止加压混合流体 67 的送液。此外,与此同时,前进螺杆 51 而再度升高树脂压力,后退(向图 8B 中的左方向)导入栓 64。由此,停止加压混合流体 67 的导入并使加压混合流体 67 与熔融树脂相溶。

[0191] 然后,关闭导管 80 中未图示的自动阀门后,向导入泵 20、34 内补充向增塑化熔融装置 110 供应的加压二氧化碳和溶解了金属络合物的乙醇溶液的流量分。然后,切换至压力控制,保持在 15MPa 的高压,待机至下次注射的送液。

[0192] 然后,在增塑化料筒 52 内的流动前端部分的熔融树脂 66 中导入加压混合流体 67 后,通过合模装置 111 的油压合模机构(未图示)进行合模,在通过温度调控电路(未图示)进行温度控制的模具内形成的模腔 504 内,注射填充熔融树脂。然后,为了抑制成型品的发泡,在模具内保持压力后,冷却固化成型品(图 9 的状态)。另外,在模具内注射成型熔融树脂时,最初注射的流动前端部分的熔融树脂 68,由于喷水效果(喷流),形成注射成型品的表面。即,在本例中,由于在流动前端附近分散了来自金属络合物的金属微粒,因此,如图 9 所示,获得了在聚合物基材 507 的表皮 505(表面内部)渗入金属微粒的聚合物基材 507(图 13 中的步骤 S61)。在本例中,由此获得了在作为表皮的表皮层 505 中分散金属微粒,在作为内皮的核心层 506 中基本没有金属微粒存在的聚合物基材 507。

[0193] 镀膜的形成方法

[0194] 对如上述制备的在表面内部分散了金属微粒的聚合物基材 507,如下在模具内进行化学镀处理。另外,在进行化学镀处理期间,模具内部温度调整为 80℃。

[0195] 首先,如图 10 所示,通过后退(图 10 中的下方向)合模装置 111 的油压合模机构(未图示),在模具内保持成型的聚合物基材 507 的状态下,后退可动平台 56 和可动模具 54,在固定模具 53 和聚合物基材 507 之间设置空隙 508(模腔 508)。

[0196] 然后,通过泵 19 将由化学镀装置部分 501 的二氧化碳泵 21 供应的二氧化碳升压,在缓冲罐 36 中贮藏。然后,打开自动阀门 43,将贮藏在缓冲罐 36 中的加压二氧化碳经由镀液导入通路 61 导入模腔 508 中,从而在聚合物基材 507 的表面接触加压二氧化碳(图 13 中的步骤 S62)。另外,此时,通过吻合在固定模具 13 的外径部分设置的螺纹内藏密封 17 和可动模具 54,从而将模腔 508 密封化,因此导入的加压二氧化碳不会泄漏至模具外部。此外,此时模腔 508 中加压二氧化碳的压力为 15MPa。由此,通过在聚合物基材 507 的表面接触加压二氧化碳,使聚合物基材 507 的表面膨胀,因此能获得然后导入的加压二氧化碳与化学镀液的混合流体向聚合物基材 507 的内部渗入更平稳进行这样的效果。

[0197] 然后,如下将包含加压二氧化碳的化学镀液导入模腔 508 中,与聚合物基材 507 接触。首先,预先在高压容器 10 内混合由化学镀装置部分 501 的镀液罐 11 供应的混合了醇

和表面活性剂的化学镀液和由缓冲罐 36 供应的 15MPa 的加压二氧化碳。另外,制备本例的化学镀液,使得其中所含各成分的比例与实施例 1 同样。此外,此时,通过搅拌器 16 的驱动和磁力搅拌器 17 的高速旋转而在高压容器 10 内使加压二氧化碳和化学镀液相溶。然后,关闭自动阀门 43,打开自动阀门 44、45。

[0198] 然后,运行循环泵 9,在由高压容器 10、导管 15 和模腔 508 构成的循环通路中循环包含加压二氧化碳的化学镀液,使聚合物基材 507 的表面接触化学镀液,形成镀膜(镍-磷膜)(图 13 中的步骤 S63)。此时,由于聚合物成型品 507 的表面膨胀,因此化学镀液从聚合物基材 507 的表面向聚合物基材 507 的内部渗入,且同时以在聚合物基材 507 内部分散的金属微粒作为催化剂核,成长镀膜。即,在聚合物基材 507 上形成的镀膜的一部分渗入的状态(在聚合物基材 507 上形成的镀膜包裹聚合物基材 507 的内部的状态)下成长镀膜,因此形成密接性优异的镀膜。另外,在循环包含加压二氧化碳的化学镀液时,模腔 508 和循环管线 15 的压力通过压力传感器 58、59 形成同压。此外,化学镀液的补给通过将由镀液罐 11 供应的镀液用导入泵 33 升压,打开自动阀门 46 的同时送液而随时进行。

[0199] 然后,如上所述在聚合物基材 507 上形成镀膜后,将来自包含加压二氧化碳的化学镀液的循环路线的包含二氧化碳的化学镀液经由回收容器 63 从回收槽 12 排出。具体地说,关闭自动阀门 44、45,然后,通过打开自动阀门 38,在回收容器 63 中排出包含加压二氧化碳的化学镀液。在回收容器 63 中,将回收的包含加压二氧化碳的化学镀液通过离心分离的原理将水溶液(镀液)与高压气体(二氧化碳)分离。镀液可以在回收槽 12 中回收再利用。气化的二氧化碳从回收容器 63 的上部排出,在未图示的排气管道回收。

[0200] 然后,打开自动阀门 43 一定时间,在固定模具 53 与聚合物基材 507 之间的空隙 508(模腔 508)中导入加压二氧化碳,将模腔 508 中残留的镀液的残留物与加压二氧化碳一并向模具外排出。然后,将模腔 508 的内压根据压力传感器 59 的监视值为零,从而打开模具,取出聚合物基材 507。

[0201] 然后,对取出的聚合物基材 507 进行通常的置换型镀金,在聚合物基材 507 的表面形成镀金膜。在本例中,如上所述,获得了在聚合物基材上形成镀膜的聚合物部件。

[0202] 在图 11 中示出本例中制备的聚合物部件的一部分的示意截面图。确认在本例中制备的聚合物部件的表皮层 505 内部分散了金属微粒 600(图 11 中的黑点)(在本例中,该表皮层是金属微粒渗入的第 1 区域)。此外,在聚合物基材 507 的一侧形成在模具内成长的镍-磷的镀膜 509(金属膜),镍-磷的镀膜 509 从聚合物基材 507 的内部成长(形成镀膜 509 的渗入层 509a(第 2 区域))。另外,本例中制备的聚合物部件的镀膜向聚合物基材 507 渗入的深度为 200nm 左右,如图 11 所示在比其更深的位置中存在 Pd(金属微粒)600。具体地说,表皮层(Pd 渗入的第 1 区域)的深度为 100 μm 左右。此外,在镍-磷镀膜 509 上形成金的高反射膜 510。

[0203] 此外,即使对本例中制备的聚合物部件,在与实施例 1 同样的高温多湿试验下进行金属膜的密接性评价。此外,还在温度 150℃,放置时间 500 小时的条件下进行高温试验。结果获得了与实施例 1 同样的结果,确认金属膜的密接性没有降低。此外,测定本例中制备的聚合物部件的表面粗糙度 Ra,与模具表面粗糙度相同的 Ra = 100nm。即,根据本例聚合物部件的制造方法,发现可以与注射成型同时进行施镀处理,不仅可以将处理筒略化,还能在耐热性高的树脂材料中形成密接性高且平滑的金属膜。

[0204] 另外,在上述实施例 6 的化学镀处理中,首先仅在聚合物基材上接触加压二氧化碳,使聚合物基材的表面膨胀后,在聚合物基材上接触化学镀液,但本发明并不限于此。例如,还可以在聚合物基材中接触包含加压二氧化碳且具有不会引起施镀反应的镀液浓度的第 1 化学镀液,然后,在聚合物基材中接触包含加压二氧化碳且具有引起施镀反应的镀液浓度的第 2 化学镀液,从而形成镀膜。另外,其中所谓的镀液浓度,是指镀液中作为决定施镀反应因素的次磷酸钠等还原剂的浓度。即,如果更具体地说明上述方法,则还可以通过:在聚合物基材上接触不能充分引起施镀反应程度的还原剂量少的化学镀液(第 1 化学镀液)和加压二氧化碳,从而在聚合物基材内渗入镀液,然后,用能充分引起施镀反应程度的包含还原剂的化学镀液(第 2 化学镀液)替换第 1 化学镀液。此外,还可以通过在还原剂少的第 1 化学镀液中添加以还原剂为主成分的包含水和醇的溶剂和加压二氧化碳而形成第 2 化学镀液。

[0205] 此外,在实施例 6 中,对在聚合物基材的注射成型时,在熔融树脂的流动前端部分导入金属络合物而注射成型,在聚合物基材的表面内部渗入金属微粒的例子进行说明,但本发明并不限于此。还可以通过三明治法形成在表面内部渗入金属微粒的聚合物基材。具体地说,还可以从加热料筒中注射包含金属微粒的熔融树脂,然后,从别的加热料筒注射不包含金属微粒的熔融树脂而成型。此外,如实施例 1,还可以在形成表面没有渗入金属微粒的聚合物基材后,在聚合物基材中接触溶解了金属络合物的加压二氧化碳,在聚合物基材的表面内部渗入金属微粒。此外,在实施例 6 中,对在形成聚合物基材的模具内进行化学镀的例子进行说明,但本发明并不限于此,还可以在另外制备的模具内保持成型的聚合物基材而进行化学镀。

#### [0206] 实施例 7

[0207] 在实施例 7 中,对在使用与实施例 6 同样的注射成型机注射成型聚合物基材后,在同一注射成型机内进行化学镀的方法进行说明。在本实施例中,与实施例 6 同样,制备汽车头灯的反射镜作为聚合物部件,聚合物基材的形成材料也使用聚亚苯基硫化物(大日本油墨化学工业社制 FZ-8600Black)。此外,作为金属微粒的原料,使用金属络合物(六氟乙酰丙酮合钼(II))。

[0208] 在本实施例中,将金属微粒以及水溶性物质的平均分子量为 1000 的聚乙二醇(在化学镀液中溶解的物质:溶出物质)导入增塑化料筒(加热料筒)内的增塑化计量熔融树脂的顶端部分(流动前端部分),向聚合物基材的表面渗入。具体地说,在溶解槽 35 中,在乙醇中溶解该金属络合物和聚乙二醇,将溶解了金属络合物和聚乙二醇的乙醇和加压二氧化碳的混合加压流体导入熔融树脂的顶端部分(流动前端部分)。除此之外,与实施例 6 同样,制备本实施例的聚合物部件。

[0209] 在本实施例中,在增塑化料筒 52 内的熔融树脂的流动前端部分导入金属络合物和聚乙二醇,从而注射成型聚合物基材,因此获得了在聚合物基材的表皮层(表面内部)渗入金属微粒和聚乙二醇,而在核心层基本没有渗入金属微粒和聚乙二醇的聚合物基材(图 20 中的步骤 S17)。由图 14 表示该方式,在图 14 中是本例中成型的聚合物基材表面附近(表皮层的一部分)的概略截面图。如图 14 所示,在本例成型之后的聚合物基材的表面附近分散金属微粒 600 和聚乙二醇 601。另外,在本例中成型的聚合物基材的内部渗入的聚乙二醇 601 的颗粒尺寸通过 EPMA(电子探针微分析仪)来检测,约为 50nm。

[0210] 然后,对如图 14 所示的在表皮层渗入金属微粒 600 和聚乙二醇 601 的聚合物基材,与实施例 6 同样,通过与包含加压二氧化碳的化学镀液接触而在聚合物基材上形成镀膜(图 20 的步骤 S72 和 S73)。

[0211] 如果在表面是膨胀状态的聚合物基材表面接触包含加压二氧化碳的化学镀液,则化学镀液向聚合物基材内渗入,从而到达聚乙二醇 601。此时,由于聚乙二醇 601 是水溶性物质,因此聚乙二醇在作为化学镀液主成分的水和醇中溶出,化学镀液进入聚乙二醇 601 所占(存在)的区域中(聚乙二醇 601 所占的区域被化学镀液取代)。结果,在聚乙二醇 601 所占的区域(被化学镀液取代的区域)中,化学镀膜也发生成长。由此,在本实施例中,可以在聚乙二醇 601 中存在的区域中成长镀膜,因此作为聚合物基材的形成材料,即使在使用聚合物内部的自由体积难以扩大的结晶性材料的情况下,也容易在聚合物基材内部确保化学镀膜成长的区域。

[0212] 在本例的制造方法中,表示在聚合物基材上形成镀膜情况下的聚合物基材与镀膜边界方式的是图 15。在本例中,由于不仅在渗入聚合物基材的金属微粒 600 的周围,而且在聚乙二醇 601 存在的区域(被图 15 的虚线包围的区域)中,镀膜均发生成长,可以在聚合物基材上形成从聚合物基材内部连续的镀膜。即,形成具有更高密接性的镀膜。另外,如图 15 所示,化学镀也没有到达的聚乙二醇 601 的区域没有溶出聚乙二醇 601,以其原状态残留在聚合物基材内。

[0213] 即使对本例中制备的聚合物部件,通过与实施例 1 同样的高温多湿环境试验进行金属膜的密接性评价。此外,还在温度 150℃,放置时间 500 小时的条件下进行高温试验。结果获得了与实施例 1 同样的结果,确认金属膜的密接性没有降低。此外,测定本例中制备的聚合物部件的表面粗糙度 Ra,与模具表面粗糙度相同的  $Ra = 100\text{nm}$ 。即,根据本例聚合物部件的制造方法,发现可以与注射成型同时进行施镀处理,不仅可以将处理简略化,还能在耐热性高的树脂材料中形成密接性高且平滑的金属膜。

[0214] 此外,在本例中制备的聚合物部件中,镀膜向聚合物基材渗入的深度约为 200nm,在比其更深的位置,具体地说,直至 100  $\mu\text{m}$  左右深度的位置存在金属微粒(Pd)。

[0215] 另外,在本实施例中,对为了在聚合物基材的内部形成充分的镀膜的成长区域,使用聚乙二醇作为水溶性物质的例子进行说明,但本发明并不限于此,还可以使用氧化镁、碳酸钙等无机物成分、淀粉、己二酸钠、聚乙烯醇、聚乙烯基甲醚、丙烯酸等。此外,还可以使用代替水溶性物质的溶解性低分子材料,例如聚环氧乙烷、 $\epsilon$ -己内酰胺、醇(乙醇、丙醇、丁醇等),乙二醇、聚丙烯酰胺、聚乙烯基吡咯烷酮、乙基纤维素、乙酰基纤维素等。

[0216] 实施例 8

[0217] 在实施例 8 中,对在使用与实施例 6 同样的注射成型机注射成型聚合物基材后,在同一注射成型机内进行化学镀的方法进行说明。在实施例 7 中,对在聚合物基材的表面渗入金属微粒以及作为水溶性物质的聚乙二醇,从而在聚合物基材的内部形成足够的镀膜成长区域的例子进行了说明,在实施例 8 中,对通过在聚合物基材的内部形成微细的发泡单元(空隙),从而在聚合物基材的内部形成足够的镀膜的成长区域的例子进行说明。除了在聚合物基材的内部形成微细的发泡单元以外,与实施例 7 同样形成聚合物基材,在聚合物基材上形成镀膜。

[0218] 另外,在本实施例中,与实施例 6 同样,制备汽车头灯的反射镜作为聚合物

部件, 聚合物基材的形成材料也使用聚亚苯基硫化物(大日本油墨化学工业社制 FZ-8600Black)。此外, 作为金属微粒的原料, 使用金属络合物(六氟乙酰丙酮合钯(II))。

[0219] 参照图 16 ~ 19、21 和 22, 对在本例的聚合物基材的内部形成微细的发泡单元的方法进行说明。

[0220] 首先, 与实施例 7 同样, 在增塑化料筒内的增塑化计量的熔融树脂的顶端部分(流动顶端部分)中导入溶解了金属络合物(金属微粒)的加压二氧化碳(图 22 中的步骤 S81A)。然后, 与实施例 7 同样, 在模具的模腔内注射填充熔融树脂(图 22 中的步骤 S81B)。图 16 ~ 18 表示熔融树脂注射填充时的状况。

[0221] 最初, 如果在模腔内填充流动前端部分的熔融树脂 701(分散和溶解金属微粒 705 和二氧化碳), 则该熔融树脂 701 会由于喷流现象(喷水效果)而在模具壁面 703 铺开(显示如图 16 中箭头 702 所示的方式), 形成聚合物基材的表皮层。此外, 接着填充不包含金属微粒 705 和二氧化碳的熔融树脂, 形成聚合物基材的核心层。

[0222] 在填充流动前端部分的熔融树脂 701 时, 如图 16 所示, 二氧化碳在模具 703 的表面内部减压, 形成发泡单元 704。如果进一步填充, 则在与模具壁面 703 相接的填充树脂的表面区域 706 中, 二氧化碳会容易排出, 因此明显的发泡单元基本消失。结果, 如图 17 所示, 认为在比聚合物基材的表面区域 706 少的内侧的区域中残留发泡单元 704。然后, 在注射填充后, 不保持压力, 将模具内的合模压力降低, 填充的树脂内压急剧降低。结果, 如图 18 所示, 在比聚合物基材的表面区域 706 少的内侧(聚合物基材的内部侧)的区域中形成比图 17 中的发泡单元 706 更微细的发泡单元 708(图 22 中的步骤 S81C)。然后, 与实施例 7 同样, 从模具取出聚合物基材。在本例中, 如上所述, 获得了在内部形成微细发泡单元的聚合物基材(图 21 中的步骤 S81)。另外, 在本例中成型的聚合物基材的内部存在的发泡单元 708 的尺寸通过 SEM(扫描电子显微镜)测定, 约为 10 ~ 20  $\mu\text{m}$ 。

[0223] 然后, 与实施例 7 同样, 使聚合物基材接触加压二氧化碳和化学镀液的混合流体, 形成镀膜(图 21 中的步骤 S82 和 S83)。此时, 化学镀液渗入在聚合物基材内形成的发泡单元 708 内, 也在发泡单元内成长镀膜。结果, 如图 19 所示, 在聚合物基材的内部深处成长出复杂形状的镀膜, 可以形成从聚合物基材内部连续的镀膜 709。即, 形成具有更高密接性的镀膜。另外, 如图 19 所示, 化学镀液没有到达的发泡单元 708 以其原状态残留在聚合物基材内。

[0224] 对本例中制备的聚合物部件, 也通过与实施例 1 同样的高温多湿环境试验进行金属膜的密接性评价。此外, 还在温度 150 $^{\circ}\text{C}$ , 放置时间 500 小时的条件下进行高温试验。结果获得了与实施例 1 同样的结果, 确认金属膜的密接性没有降低。即, 根据本例聚合物部件的制造方法, 发现可以与注射成型同时进行施镀处理, 不仅可以将处理筒略化, 还能在耐热性高的树脂材料中形成密接性高的金属膜。

[0225] 此外, 在本例中制备的聚合物部件中, 镀膜向聚合物基材渗入的深度为约 50  $\mu\text{m}$ , 在比其更深的位置, 具体地说, 直至 100  $\mu\text{m}$  左右深度的位置存在金属微粒(Pd)。

[0226] 在实施例 1 ~ 8 中, 对使用结晶性材料作为聚合物基材(聚合物成型品)的形成材料的例子进行说明, 但本发明并不限于此, 在使用非结晶性材料作为聚合物基材(聚合物成型品)的形成材料的情况下, 也能获得同样效果。

[0227] 在本发明聚合物部件的制造方法中, 不将聚合物基材的表面粗糙化, 可以形成从

聚合物基材的表面内部连续成长的镀膜,因此最适合作为在各种聚合物基材上形成密接性优异的镀膜的方法。

[0228] 此外,在本发明聚合物部件的制造方法中,在注射成型机内进行化学镀处理的情况下,可以在耐热性高的树脂材料中形成密接性高且平滑的金属膜,因此适合作为 LED 等要求高耐热性的汽车用头灯的反射镜等的制备方法。

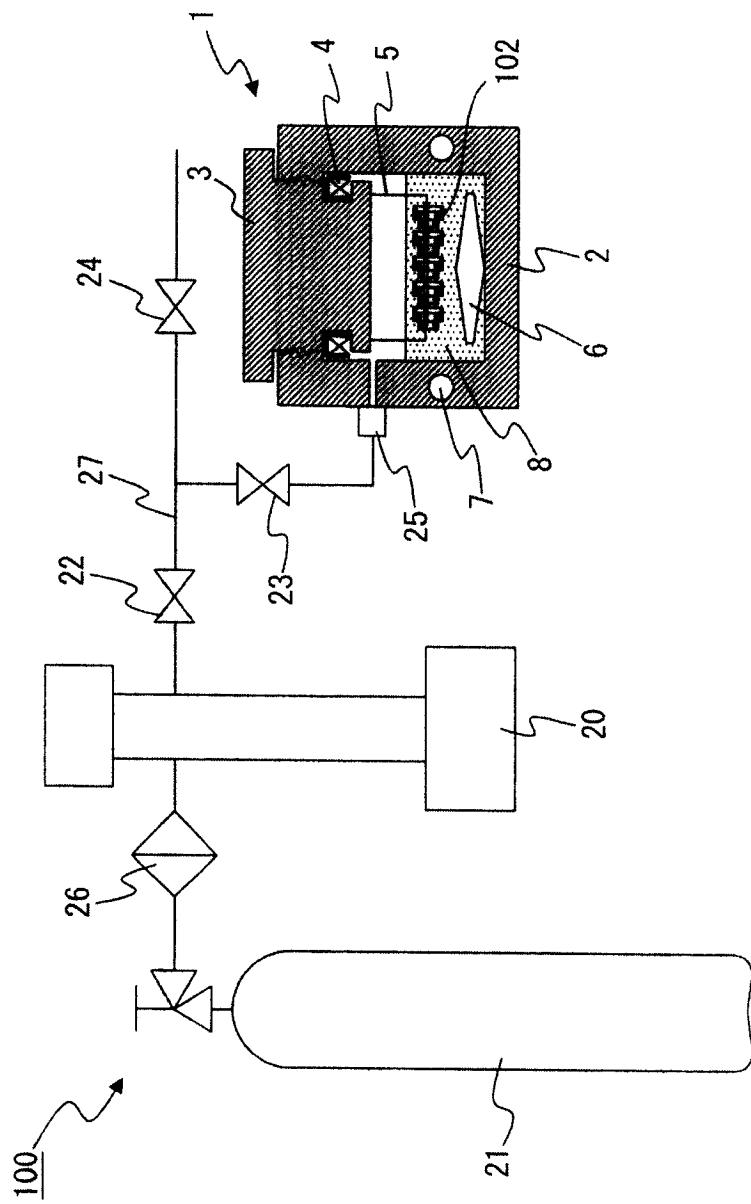


图 1

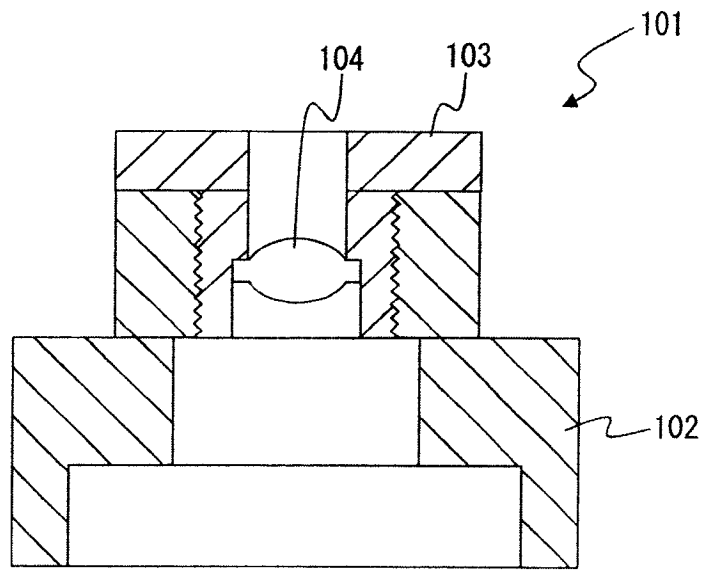


图 2B

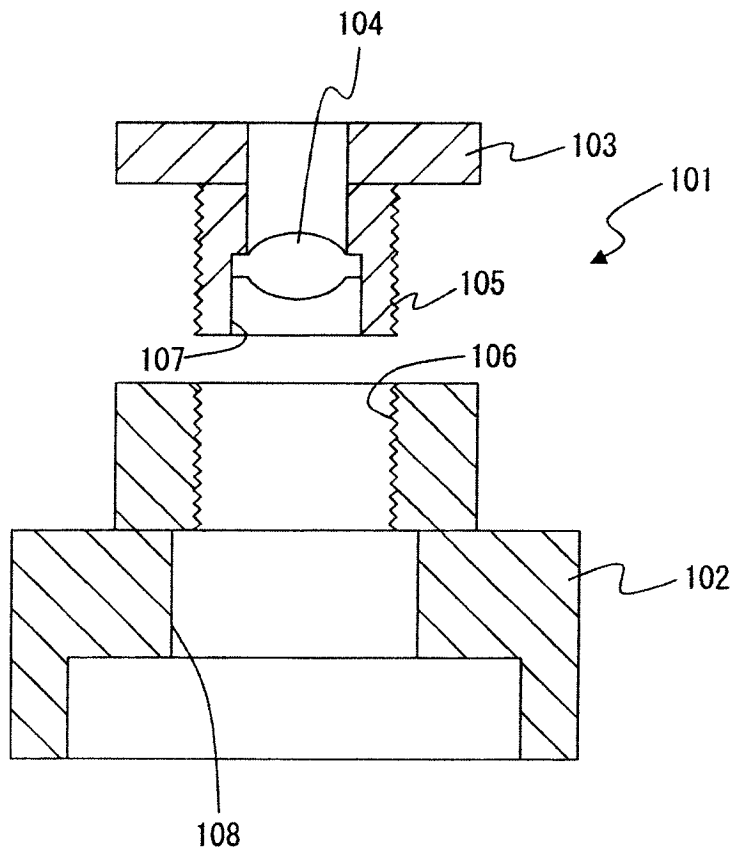


图 2A

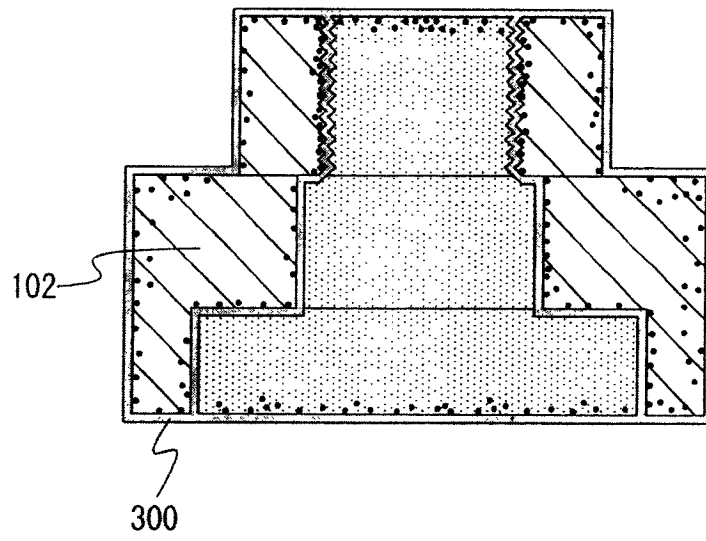


图 4

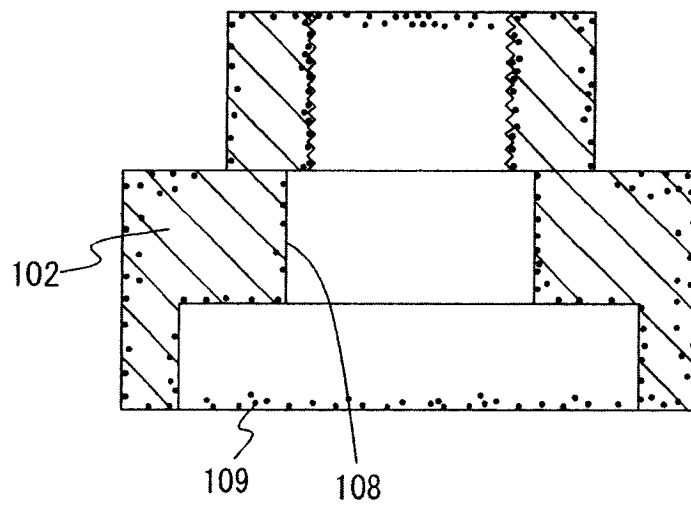


图 3

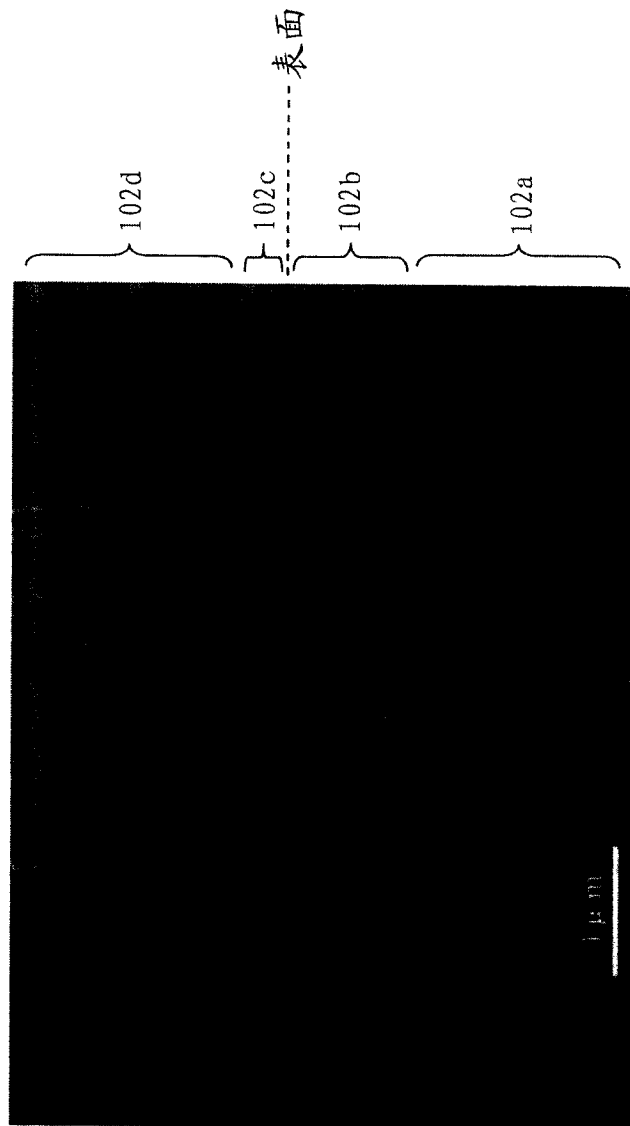


图 5

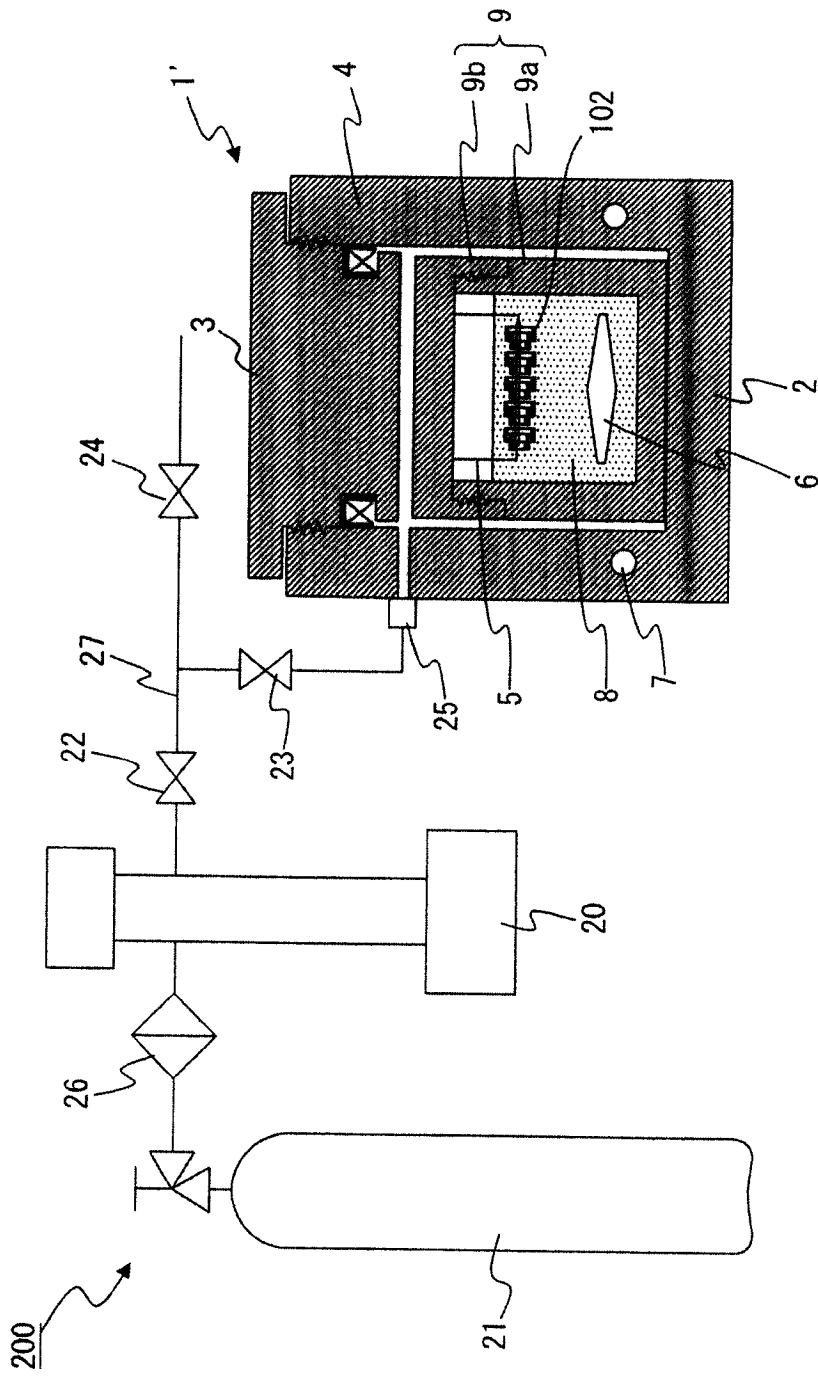


图 6



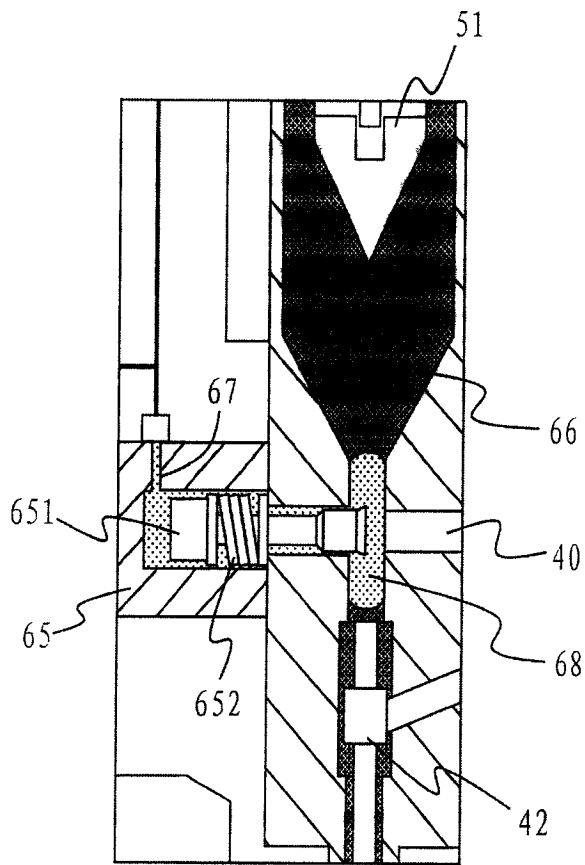


图 8B

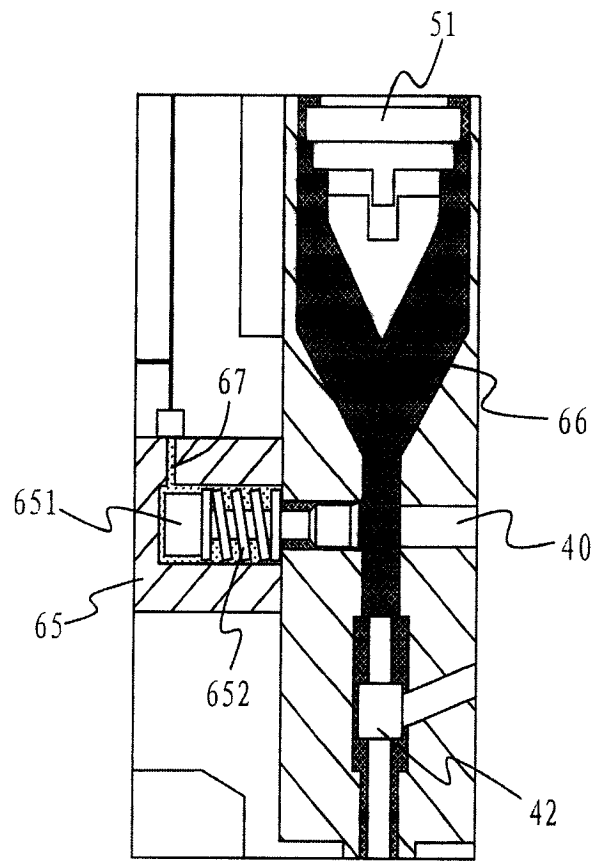


图 8A





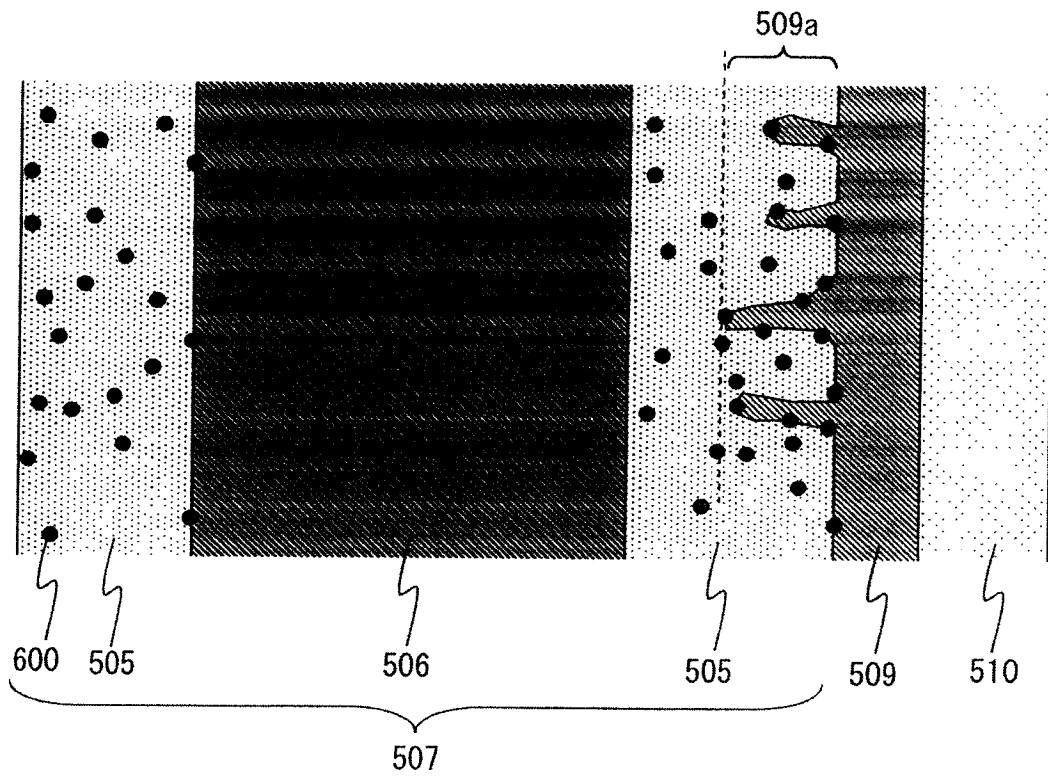


图 11

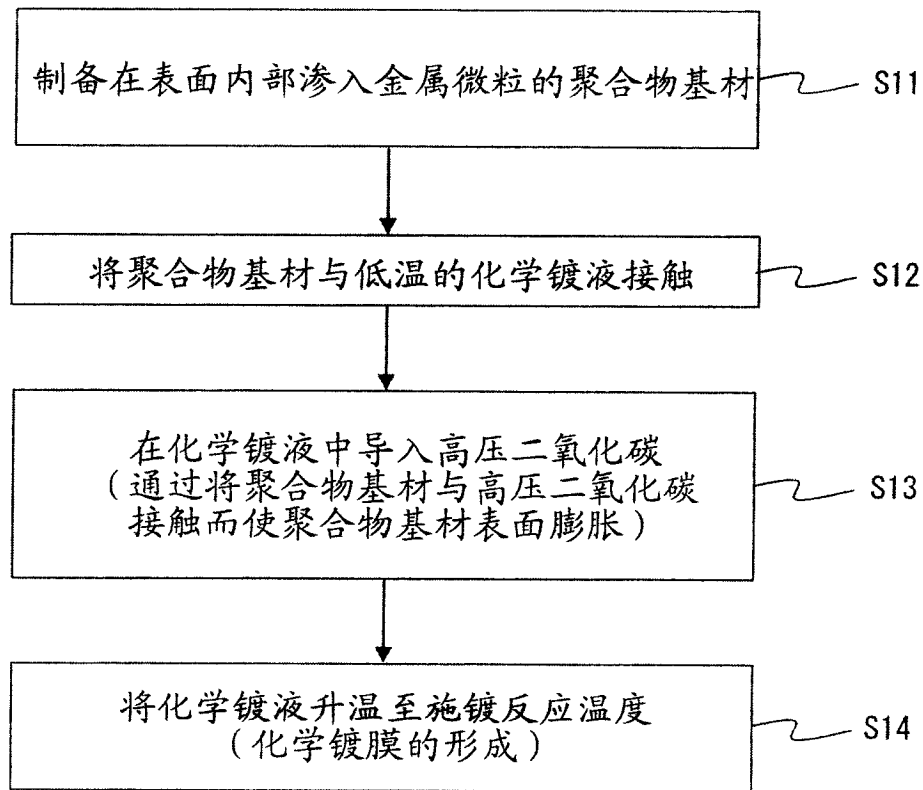


图 12

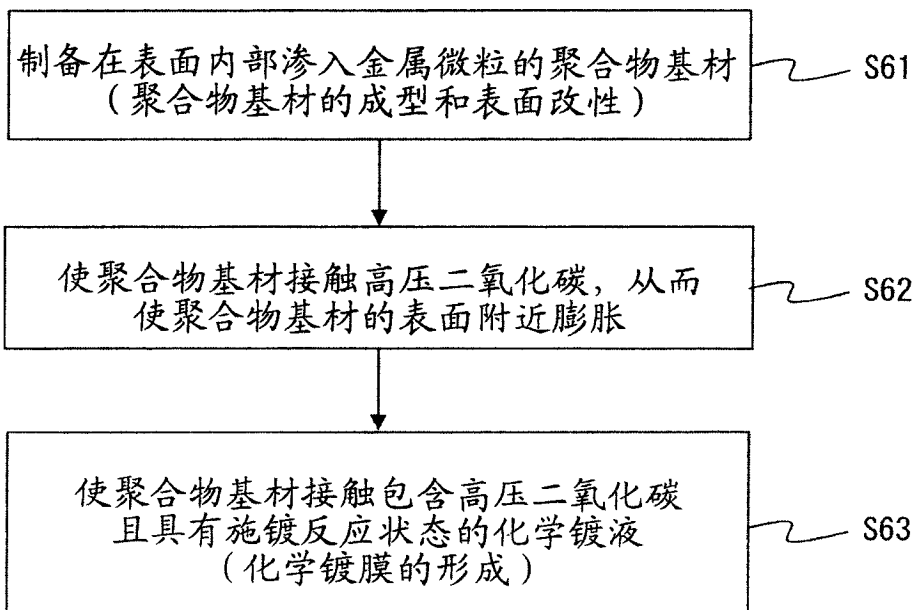


图 13

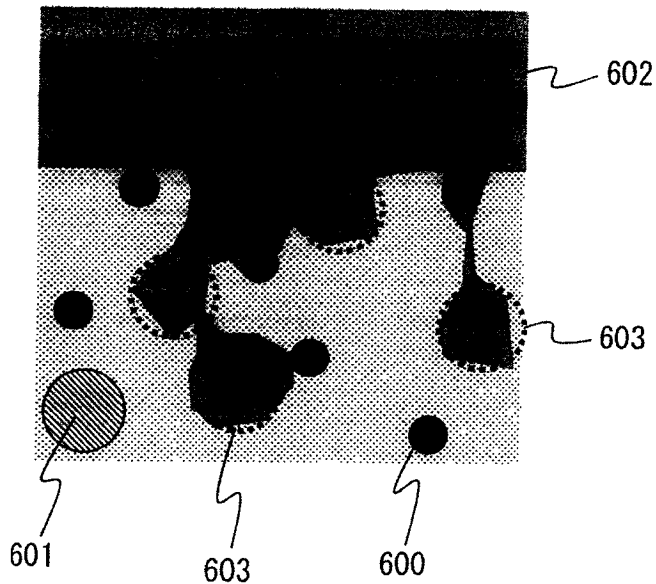


图 15

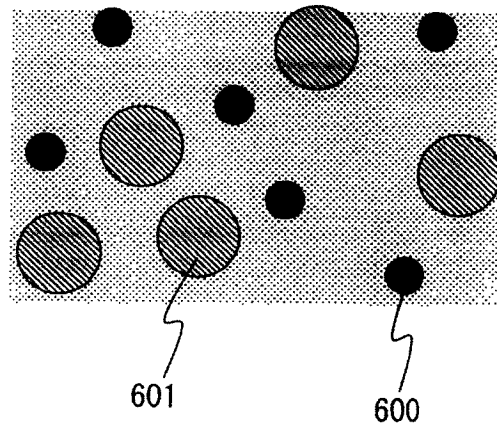


图 14

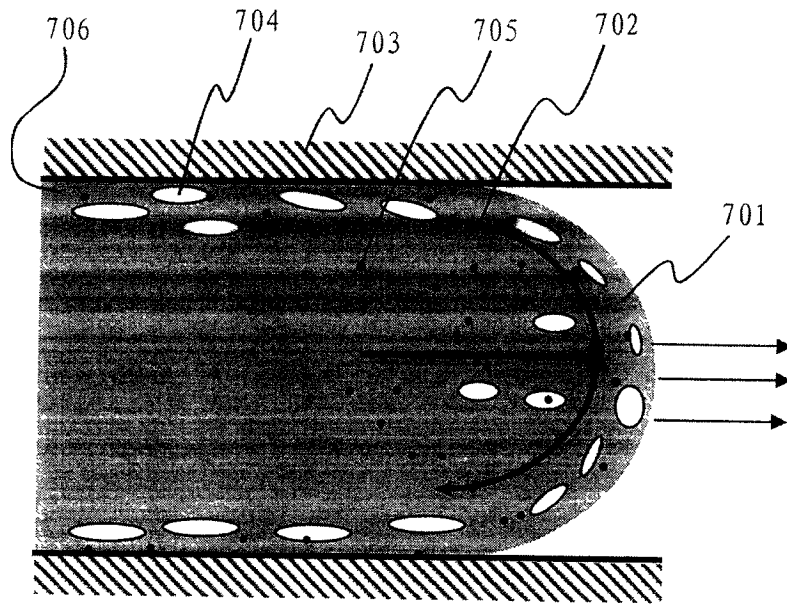


图 16

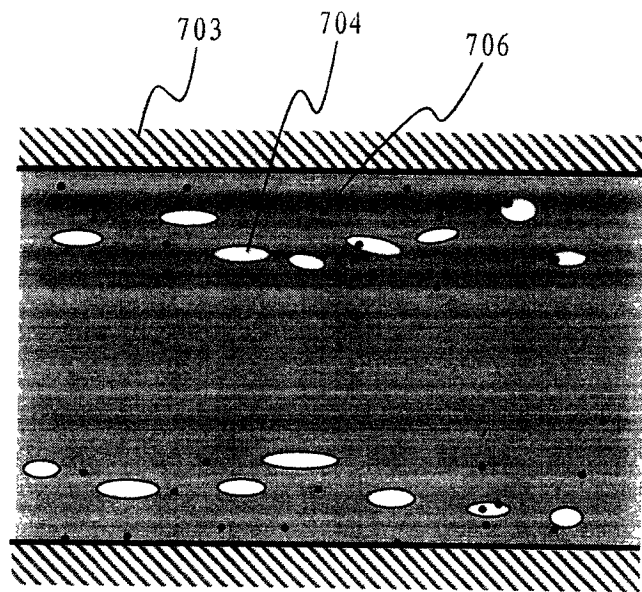


图 17

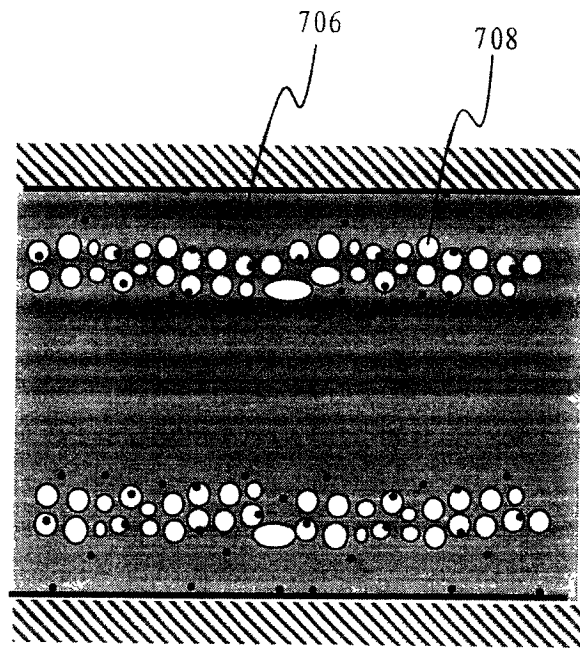


图 18

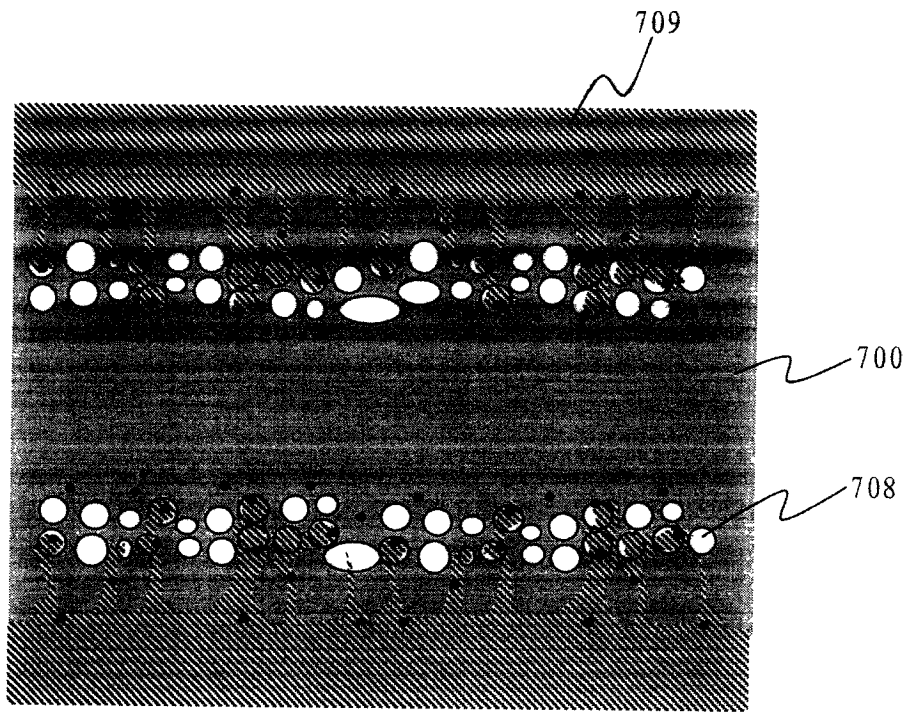


图 19

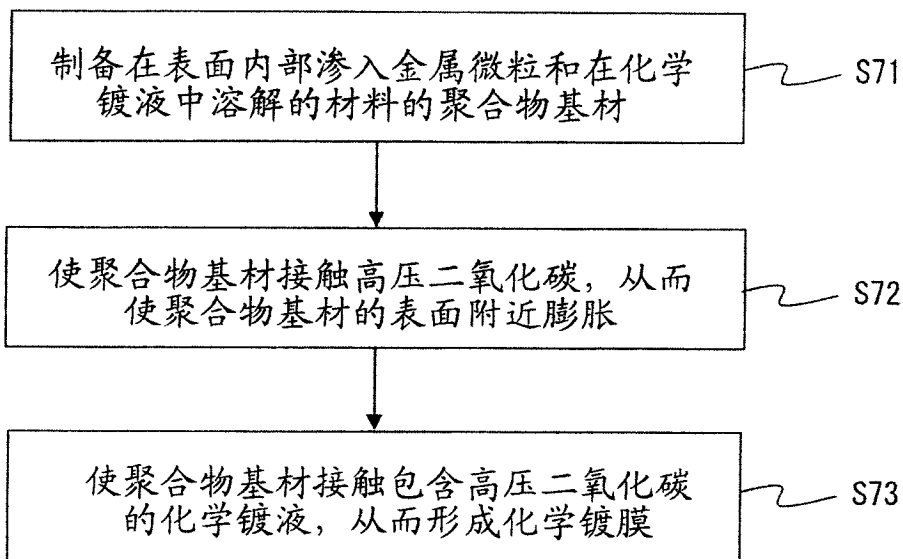


图 20

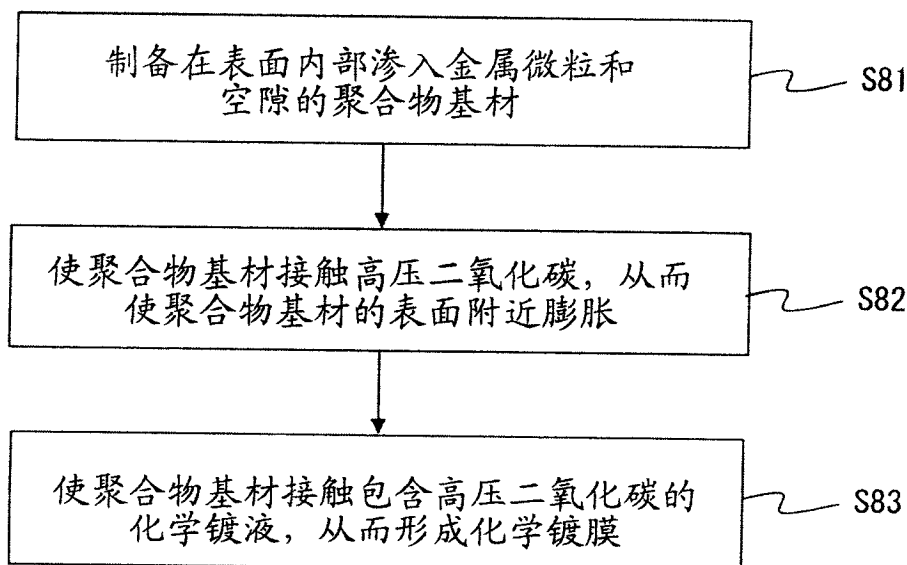


图 21

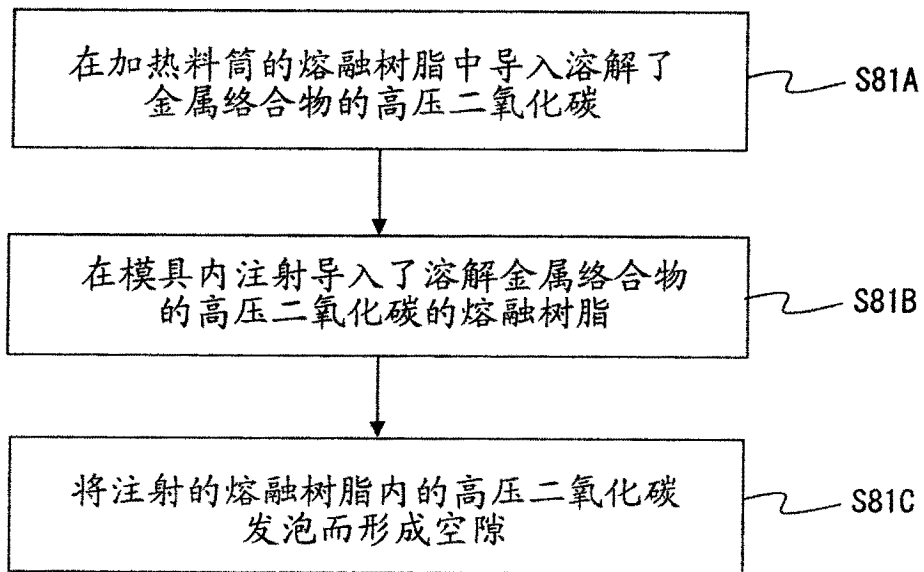


图 22