

申請日期	P0.10.11
案 號	P0175100
類 別	C28C01/00

A4

C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明名稱	中 文	無電金屬電鍍之方法
	英 文	METHOD FOR ELECTROLESS METAL PLATING
二、發明人	姓 名	1.馬力歐拉 布萊德斯 MARIOLA BRANDES 2.荷曼 米德克 HERMANN MIDDEKE 3.布力吉特 戴布奇 BRIGITTE DYRBUSCH
	國 籍	均德國
	住、居所	1.德國柏林市伊多姆斯夫特街51號 2.德國柏林市馬柏那歐佛街8號 3.德國柏林市哈曼街22號
三、申請人	姓 名 (名稱)	德商德國艾托特克公司 ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH
	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國柏林市伊拉斯摩街20號
	代 表 人 姓 名	瓦特 H. 蘇馬契 WALTER H. SCHUMACHER

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ， ☐有 ☐無主張優先權

德國 2000年11月01日 10054544.0 ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

（請先閱讀
面之注意事項再填寫本頁各欄）

訂 裝 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係關於一種無電金屬電鍍表面之方法，特別是由丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚合物(ABS)及其其他塑膠材料(ABS攪混物)之其混合物製造之表面以及由聚醯胺衍生物、其攪混物、聚丙烯衍生物及其攪混物製造之表面。

塑膠零件特別塗佈裝飾應用之金屬。例如衛生器具、汽車附件、家具、時尚寶石及鈕扣全部或只有部份鍍上金屬使其有吸引力。塑膠零件亦因功能之原因鍍上金屬，例如電器之外殼以有效遮蔽電磁輻射之放射。此外，塑膠零件之表面性質特別以金屬塗覆改變。在許多情況中，共聚合物由丙烯腈、丁二烯及苯乙烯及其攪混物與其他聚合物如聚碳酸酯製造。

為了在塑膠零件上產生金屬塗層，這些通常依次附著在架子上並接觸加工流體。

為了此一目的，塑膠零件通常首先經預處理移除任何污染如表面之油脂。此外，在大部份情形中，執行蝕刻過程粗化表面提供足夠之結合力。

之後，表面以所謂活化劑處理形成隨後無電金屬電鍍之催化活化表面。為了此一目的，利用所謂之無機活化劑或膠體系統。在1991年Eugen G. Leuze, Saulgau出版之理論及實務應用之手冊”塑膠金屬化”的46、47頁，其指示對以無機系統活化，塑膠表面首先以亞錫離子處理，在其後以水清洗之過程中水合錫酸之緊密黏著凝膠形成。在以鈇鹽溶液進一步處理中，鈇原子核透過以錫(II)物種還原形成在表面上，作為無電金屬電鍍之催化劑。對膠體系統活化，通

五、發明說明(2)

常利用在過量氫氯酸存在下反應氯化鈇與氯化亞錫形成之膠體鈇溶液(ASTM標準年報, 卷02、05"金屬及無機塗層, 金屬粉末、燒結粉末冶金結構零件", 編號B727-83, 製備電鍍之塑膠材料的標準實行, 1995, 第446-450頁)。

在活化上, 塑膠零件首先利用金屬電鍍浴(無電金屬電鍍)之半安定溶液金屬電鍍。這些鍍浴含有以鹽形式溶解在水溶液中之欲鍍金屬以及金屬鹽之還原劑。金屬只當塑膠表面得到以無電金屬電鍍浴處理之鈇原子核時藉還原形成, 該金屬沉積在表面上形成緊密之黏著層。一般沉積銅或鎳或含磷及/或硼之鎳合金。

之後後續層金屬電鍍在已藉由無電金屬電鍍浴塗覆之塑膠表面上。

在美國專利第4,244,739號中揭示無電電鍍金屬在非導體或只有部份導體之基材上之膠體活化溶液, 該溶液以混合至少一種貴金屬(元素週期表中I或VIII族之金屬)之水溶性鹽與至少一種元素週期表中IV族金屬之水溶性鹽及與水溶液中之脂肪磺酸製備。較佳之貴金屬指示為鈇而較佳之IV族金屬之鹽為亞錫鹽。

最近, 已利用所謂之直接金屬化製程。例如EP 0 616 053 A1敘述一種塗佈金屬塗層至非導體基板而不使用無電金屬電鍍。基板首先以膠體鈇/錫活化劑, 之後以其中含有銅離子及銅離子錯合劑。於是可電解電鍍金屬。

已知方法有通常用於活化非導體表面為鈇之缺點。因為鈇很昂貴, 已在尋找比鈇便宜之相等物質。

五、發明說明(3)

日本專利 A-11241170 號指出一種由銀鹽、陰離子表面活性劑、還原劑及鎳、鐵或鈷化合物製備之水溶液活化溶液。其中建議之銀鹽為無機鹽如硝酸銀、氰化銀、過氯酸銀及硫酸銀，以及有機銀如乙酸銀、水楊酸銀、檸檬酸銀及酒石酸銀。建議之表面活性劑為硫酸酯、硫酸烷基苯酯、聚氧化烯烴烷基酯、硫基琥珀酸鹽、磷酸月桂酯、聚氧化烯烴硬脂基醚磷酸酯、聚氧化烯烴烷基苯基醚磷酸酯以及牛磺酸及肌胺酸之衍生物。建議之還原劑為鹼金屬硼氫化物，胺硼烷、醛、抗壞血酸及聯胺。建議之鎳、鐵及鈷化合物為其無機鹽、氨及二胺之錯合物。此文件指出可利用活化溶液至金屬板印刷電路板、塑膠、陶瓷、玻璃、紙、織物及金屬。在活化上，其中材料可由銅及鎳以無電金屬電鍍塗覆。

D. 古爾 (Guhl) 及 F. 哈西爾曼 (Honselmann) 在 Metalloberfläche 卷 54 (2000)4，第 34-37 頁之 "金屬甲烷磺酸鹽" (Metallmethan sulfonate) 中進一步指出一種金屬電鍍非導體表面之方法。首先，將表面脫脂。之後以鉻酸/硫酸溶液浸酸。其後表面在含有甲烷硫酸、甲烷磺酸銀及甲烷磺酸亞錫之膠體銀溶液中活化。之後表面以草酸溶液處理。隨後表面以商業無電金屬電鍍浴鍍上銅或鎳。建議例如以此方法金屬鍍 ABS。

以銀原子核活化非導體表面之已知方法證實不適合在製造條件下特別是可靠地塗覆鎳或鎳合金至表面。已觀察到鎳及鎳合金層在製造條件下當使用鈰作為活化之貴金屬

五、發明說明 (4)

時可確實地鍍上。然而，當使用銀作活化金屬時鎳及鎳合金層無法可靠地鍍上。在”金屬甲烷磺酸鹽”，中陳述鎳層可使用含甲烷硫酸鹽之銀膠體化學電鍍之觀念。然而，當在製造條件下執行此方法時無法證實。更特別地，在此情況中可靠地完成無電鎳電鍍在非導體表面上為不可能。可最佳化製程參數使塑膠零件完全電鍍，甚至是零件上不易電鍍之位置，例如形狀複雜零件表面上之隱藏區域。然而在這些條件上，銀膠體及/或無電鎳浴證實對絮凝不安定。對在製造條件下進行揭示之製程，絕對需要具有由某人支配對分解足夠安定且同時保證無電電鍍塑膠零件表面上之所有位置之處理浴，其甚至鍍上實際上不易覆上金屬之一些位置。咸發現當使用”金屬甲烷磺酸鹽”中揭示之製程時，可靠地無電鎳電鍍塑膠零件表面上之所有位置為不可能或銀膠體及/或無電鎳電鍍浴傾向分解，即鍍金屬在槽壁及支撐塑膠零件之金屬架子上及/或在活化溶液中形成沉澱。因此此文件揭示之製程已證實根本不適合在製造工廠中使用。

因此本發明之主要目的為提供無電金屬電鍍基板之方法，特別是無電金屬電鍍包括不導電表面之基板。

本發明之另一目的為提供無電鍍基板之方法，此法特別適合在製造條件下可靠之金屬鍍基板。

本發明之另一目的為提供無電電鍍基板之方法，其避免完成使用鈹。

本發明之另一目的為提供無電金屬電鍍基板之方法，此

五、發明說明(5)

法之成本比傳統方法降低。

本發明之另一目標為提供無電金屬電鍍基板之方法，此法適合選擇性只塗覆欲處理之基板而非執行此法而固定基板之結構表面。

根據本發明之方法無電電鍍表面。其包括下列方法步驟：

- a. 以含鉻酸根離子之溶液酸浸表面；
- b. 以含亞錫離子之銀膠體活化該酸之表面；
- c. 以加速液處理該活化之表面以移除該表面上錫化合物；
- d. 以無電鎳電鍍浴鍍上基本上由鎳組成之一層至該經加速液處理之表面，無電鎳電鍍浴含有至少一種選自硼烷化合物之還原劑。

理論上，可金屬電鍍任何材料之基板。此法更適合金屬電鍍非導體基板。基板可全部或至少一部份為非導體表面。非導體表面可為塑膠、陶瓷、玻璃製成任何其他非導電表面。其亦可金屬電鍍金屬表面。此法特別用於金屬電鍍ABS及ABS摻混物。其他塑膠例如聚醯胺、聚烯烴、聚丙烯酸、聚酯、聚碳酸酯、聚砜、聚醚醯亞胺、聚醚砜、聚四氟乙烯、聚芳香醚酮、聚醯亞胺、聚苯醚以及液晶聚合物。在印刷電路板技術中，利用金屬覆層提供板之導電性，板由一般藉玻璃纖維或其他強化材料強化之交聯環氧樹脂製造。金屬覆層製成線路，連接焊接墊或鍍通孔。印刷電路板之材料亦可金屬電鍍。

最重要者，根據本發明之方法允許金屬鍍上非導電表

五、發明說明(6)

面，以及其他基板之表面，且在低成本利用銀膠體取代鈰膠體活化。此外，此法使由鎳及鎳合金可靠地覆蓋非導體表面甚至在不電鍍之表面區域上成為可能。為了完成可靠之覆層，在這樣之方法中不需要調整無電鎳塗覆之條件，例如藉增加鎳浴之溫度、鎳浴中還原劑之濃度、pH、浴中鎳離子之濃度及/或減少鎳浴中含有錯合劑之濃度處理鎳浴傾向分解、形成鎳鍍上槽壁之問題。在這樣之方法中亦不需要調整膠體銀溶液之操作條件處理操作時分解的問題。

此外，根據本發明之方法亦允許只塗覆欲塗覆塑膠零件而不塗覆執行此法時固定零件之架子表面(選擇性電鍍)。在測定執行根據本發明方法中及在使用鈰作為活化貴金屬中測定銀吸附之試驗中，已確定PVC-覆層通常用於保護結構之表面只吸附一點點銀，但是欲處理表面得到足夠活化量之銀。

與根據本發明之方法比較已知之方法(包括"金屬甲烷磺酸鹽"中揭示之方法)受一主要缺點之苦:已知方法之主要缺點為就是在不易金屬電鍍之欲塗覆表面上之位置無法達到可靠之電鍍儘管確保銀膠體及無電鎳電鍍浴之安定性，或確保可靠電鍍但無法維持銀膠體及/或無電鎳電鍍浴之安定性。此整體之缺點在已知方法已認為是固有的。使用根據本發明之新穎方法此問題現已克服。

此問題之原因已提議為在形成在基板表面形成之催化原子核上無電電鍍之電動勢太低。似乎此太低之電動勢為在

五、發明說明(7)

鎳浴中利用不具要求性質之次磷酸鹽化合物或任何其他還原化合物。鎳之進一步沉積實際上已在"金屬甲烷磺酸鹽"中提出。然而,已發現鉍之影響在加工溶液中總是無所不在的,例如在酸浸液或在加速液中,這些影響是起始無電鎳電鍍及藉以排除最佳化製程(還原劑及錯合劑之濃度以及無電鎳電鍍浴之pH及溫度之最佳化)以確保可靠電鍍非導體表面且同時避免與銀膠體及電鍍液相關之不安定問題之需要。利用此新穎方法提供重要優點為增加所用無電鎳電鍍浴之壽命。

此外項發現"金屬甲烷磺酸鹽"中揭示之加速劑組成(1莫耳草酸溶液)不產生可靠之電鍍結果(見圖6)。建議加速劑組份用於移除吸收膠體粒子之錫物種以暴露銀原子核。因為草酸鹽在水中之溶解度相當低(在25℃草酸錫之溶解度: 2.6×10^{-4} 克/100克溶液)當使用草酸水溶液作為加速劑時不像所顯示那樣有效。因此利用草酸作為加速劑組份應儘可能避免。

意外發現在無電鎳電鍍浴中利用硼烷化合物(特別是硼氫化物)作為還原劑適合克服上述問題。在這些條件下無電鎳電鍍浴展現極佳之鎳電鍍起始行為及高鎳電鍍速率甚至在低溫。若利用例如二甲基胺硼烷作為還原劑,此試劑對分解相當穩定,不需要使用另外之還原劑。甚至在低至40℃之溫度且在加工液中沒有得到任何鉍之影響,可靠之金屬化在已由銀膠體活化之塑膠表面上完成。

利用水溶液執行根據本發明之方法較佳,這不僅對處理

五、發明說明(8)

之前面階段如酸浸液及膠體銀溶液為事實，且對這些階段間之清洗步驟亦相同。理論上，亦可使用含無機或有機溶劑(取代水作為溶劑)之溶液。然而，以水較佳因為其為天然的且便宜。

根據本發明之方法的下面敘述針對金屬電鍍塑膠零件，特別是ABS及ABS攪混物。對在本發明範圍內金屬電鍍其他材料，例如聚醯胺、聚醯胺衍生物及其攪混物，本方法可按照情形調整。更特別地其需要提供進一步之處理階段。對此目的，可提供以表面活化劑及/或以有機溶劑及/或以其他氧化試劑之處理及/或利用真空蝕刻方法。

膠體銀溶液中混合含銀離子之溶液及含亞錫(Sn(II))離子之溶液混合製備較佳。錫化合物藉此以亞錫化合物還原，產生銀膠體粒子。亞錫化合物同時氧化成錫(Sn(IV))化合物(可能是水合氧化錫)，這好像形成膠體銀粒子之保護膠體包覆。在室溫下成熟期之後，活化液已可使用。

可利用例如銀鹽之水溶液作為含銀離子之水溶液。使用之銀鹽應在水中具足夠溶解度較佳。如甲烷磺酸銀及硝酸銀。甲烷磺酸銀可例如直接利用或由氧化物、氫氧化物、碳酸鹽或其他銀鹽與甲烷磺酸反應形成。亞錫鹽之水溶液(以甲烷磺酸亞錫之溶液較佳)利用作含亞錫離子溶液較佳。此外，溶液含過量之甲烷磺酸較佳。理論上，可使用其他銀鹽及亞錫鹽以及一或幾種其他酸。膠體溶液中甲烷磺酸亞錫之濃度以大於甲烷磺酸銀之濃度較佳。更特別地至為甲烷磺酸銀之濃度之兩倍。

五、發明說明(9)

對製備膠體銀溶液，主要組成之濃度對甲烷磺酸銀等於100-2,000毫克之 Ag^+ ，以150-400毫克較佳，對甲烷磺酸亞錫等於1.5-10克之 Sn^{2+} 及對1升膠體銀溶液等於1-30克含70重量%甲烷磺酸之溶液。在ABS表面銀吸附之試驗允許測定吸收銀量隨膠體溶液銀含量升高而增加。

首先製備銀膠體之濃縮液為有利的，其銀離子濃度範圍為1.5-10克/升及等於2克/升較佳。在迫切的使用之前，此溶液以甲烷磺酸亞錫或甲烷磺酸之濃縮液稀釋調整至要求之銀離子濃度。為製備膠體溶液，可製備甲烷磺酸銀之水溶液、甲烷磺酸亞錫水溶液及甲烷磺酸水溶液(為一般商業上以70重量%水溶液之形式)。三種溶液混合在一起之順序為任意的。例如可提供甲烷磺酸銀溶液，此外添加甲烷磺酸溶液，可將兩者混合最後將甲烷磺酸亞錫溶液加入首二溶液之混合物中。仍在室溫下溶液由無色澄清經帶灰之粉紅色轉變成偏棕色之微黃色，溶液顏色持續變深。在成熟之期間後，膠體溶液為很暗之顏色。當膠體溶液達到此色調時已可以使用。當成熟過程中溫度增加時可明顯加速成熟期間。溫度可升高至例如40℃。若在成熟過程中溫度升至過高之值，沉澱可在膠體溶液中形成，該沉澱為銀膠體分解之結果。因此，應避免過高之溫度。

為了進一步最佳化根據本發明之方法，銀膠體溶液可另外含有除了亞錫鹽之外至少一種額外之還原劑。這些額外之還原劑可選自羥基苯基化合物、聯胺及其衍生物。更明確地聯胺衍生物亦包括其鹽類。氫醌及間-苯二酚特別適

五、發明說明(10)

合作為羥基化合物。在成熟上，這些物質以水溶液形式加入膠體溶液中較佳。

此外，膠體銀溶液可含有銅離子。個別組份可在銅類之形式加入溶液中，特別是以例如甲烷磺酸銅之形式。銅離子之添加加速膠體溶液之成熟過程。結果，原先花數天之成熟時間的成熟過程減少至3-6小時。以相同之方式，成熟過程亦可藉添加聯胺(如2至5克/升之濃度)或添加其鹽類加速。

為了以根據本發明方法使用膠體銀溶液，其溫度調整到最高80℃之值。較佳之溫度調整至40-70℃之範圍而更明確地為50-60℃之範圍。

對金屬電鍍由ABS或ABS攪混物製造之塑膠零件，零件首先在含鉻酸根離子之溶液酸浸以粗化表面。以使用鉻酸/硫酸溶液較佳，該溶液含有更明確地320-450克/升三氧化鉻，以360-380克/升三氧化鉻較佳，以及320-450克/升濃硫酸，以360-380克/升濃硫酸較佳。

含有酪酸根離子之溶液可額外含有鈮離子，雖然建議不含此貴金屬處理以減少成本。為了此一目的，至少一種鈮鹽，更明確的為硫酸鈮或其他可溶於酸浸液之鈮鹽加入此溶液中。酸浸浴中鈮離子濃度以等於1-20毫克/升較佳，更明確地以5-15毫克/升。在以膠體銀溶液一般處理時間處理後之ABS表面上銀吸附之分析中，其確定在以含鈮離子之酸浸液處理後及不含任何鈮離子之酸浸液處理後當銀離子濃度調整到50-1000毫克/升之目前實際應用之範圍內時

五、發明說明 (11)

在表面上吸附銀之量沒有明顯不同。比較上，無電塗覆鎳之起始期間(首先接觸表面及無電鎳浴開始間之時間)可藉添加鉍離子至酸浸浴明顯減少。此期間例如當酸浸液含約10毫克/升鉍離子時減少係數3。如此可以製造更可靠之具鎳塗層。這意指在這些進一步的條件下較困難塗覆的塑膠表面之平坦區域可沒有問題地覆上鎳。

對金屬電鍍製程，加熱酸浸液至65℃之溫度。當然溶液可較冷或較熱而溫度為例如40℃或85℃。視欲處理塑膠零件之種類而定，在酸浸液中之加工時間為1-30分鐘。

以已知之預處理ABS及ABS攪混物之方法，塑膠表面經酸浸、清洗之後以含有鉻酸根還原劑之溶液，以含有例如亞硫酸鹽、亞硫酸氫、聯氨、其鹽類、羥胺或其鹽類處理。然而證實還原當利用硫氧化數為+IV或更少之亞硫酸鹽、亞硫酸氫及其他硫化合物時對根據本發明之方法有害，因為在此情況中表面無法有效活化。

在塑膠表面之清洗上，塑膠零件可用含有促進吸附組成之溶液接觸。利用稱為調節液之溶液作為促進吸附之溶液。這些是含有上面所有聚合物電解質如具有例如超過10,000克/莫耳之分子量的陽離子聚合物之水溶液。例如使用四級聚乙炔咪唑及四級聚乙炔吡啶。理論上，可利用如在此以提及方式併入本文之專利文件德國專利35 30 617 A1、美國專利4,478,883 A、德國專利37 43 740 A1、德國專利37 43 741 A1德國專利37 43 742 A1及德國專利37 43 743 A1中提出之其他化合物。

五、發明說明 (12)

之後，再次清洗零件移除表面之過量調節液。

之後，塑膠零件以含有上面所有膠體銀溶液組成之預處理液接觸，如甲烷磺酸及甲烷磺酸亞錫或任何其他酸及若個別之陰離子亦包含在銀膠體的此酸之銀鹽。此溶液在銀膠體溶液接觸塑膠零件前將其溼潤使具預期濃度之甲烷磺酸銀之膠體溶液的所有主要組成之濃度基本上未受將零件接觸膠體溶液及將零件轉移到隨後清洗液而改變。為了此一目的，調整預處理液中這些物質之濃度至大約與膠體溶液中相同之值。另外，此溶液保護膠體銀溶液免於帶入之干擾物質。

之後，塑膠零件直接帶入膠體銀溶液而不經進一步之清洗步驟。膠體溶液中之處理使銀原子核在塑膠表面上形成，該銀原子核提供具隨後無電電鍍鎳或鎳合金之要求催化活性之表面。

與塑膠表面反應之銀膠體量已證實隨塑膠零件在活化液中停留時間而增加。

在活化上，塑膠表面再次清洗移除表面之過量膠體銀。

之後，將塑膠零件移入加速液中。在加速液中，銀原子核似乎透過亞錫化合物之溶解由保護銀膠罩之錫(IV)釋放。藉此高度活性之銀原子核留在表面上。其在此溶液中活化使無電鎳電鍍儘可能有效開始。因為在活化塑膠零件中銀和錫物種一起鍍在表面上，通常加速液已證實對製備隨後無電電鍍之塑膠表面有效，其能藉溶解由非導體表面

五、發明說明 (14)

在本發明之較佳具體實施例中加速液另外含有金屬陽離子如銅離子、鐵離子及/或鈷離子。已證實利用銅化合物特別有利，銅化合物以甲烷磺酸銅鹽應用較佳。雖然金屬陽離子在無電鍍電鍍之起始期間之影響比加速液中之氟離子及酸為低，利用至少20克/升而以40克/升較佳之甲烷磺酸銅使此法更可靠且因此提供膠體銀溶液及/或無電鍍電鍍液之最佳化參數使其安定性夠高之機會。

在隨後清洗步驟後，塑膠表面最後在與無電鍍電鍍浴接觸以鍍或鍍合金塗覆。無電鍍電鍍浴含有至少一種鍍鹽(以硫酸鍍較佳)以及鍍離子之錯合劑(以羧酸及羥基羧酸如琥珀酸、檸檬酸、酒石酸及/或乳酸以及乙酸、丙酸、蘋果酸、甲酸及/或甲叉丁二酸。調整浴之pH至7.5-9.5。此外，無電鍍電鍍浴以含有一種還原劑較佳，此試劑為硼烷化合物，以硼氫化鈉、硼氫化鉀或任何其他硼化合物較佳，如胺硼烷、二甲基胺硼烷為特佳之還原劑。進一步之鍍浴亦含有進一步(第二)還原劑如次磷酸鹽化合物，例如次磷酸鈉、次磷酸鉀或次磷酸。由於使用硼化合物作為還原劑塗覆塑膠表面更容易，因為其至困難塗覆表面區域在這些條件下亦可被鍍電鍍。調整浴中二甲基胺硼之濃度至0.5-10克/升，以1-3克/升較佳。

視其配方而定，鍍電鍍浴溫度以等於25-60℃較佳。根據其配方調整pH至6-10。

在鍍塗覆上，清洗並乾燥塑膠零件。

下面實例進一步解釋本發明：

五、發明說明 (15)

所有下面實例相關之處理已根據表1所示方法之順序執行。

實例1:

在開始製備數種膠體銀溶液。其組成列於表2。

溶液以所指示之順序在水中混合組成製備(先添加AgMS(MS:甲烷磺酸根)至水中,之後添加Sn(MS)₂,之後添加MSA(甲烷磺酸))。最後讓溶液維持在室溫。溶液通常在半小時後開始變綠。然而,溶液只在二天後可以使用。

實例2:

具電器外殼形狀且以ABS製之射出成型塑膠零件根據表1所示之加工順序處理。

個別加工液之組成列於表3。

在只有短短的塗覆時間後無電鍍浴中(約5秒),沿著外殼零件上升之氣泡指出由鍍鎳引起的第一個反應發生。同時,黑色塗覆首先在外殼表面上形成。在30秒內亮灰色之鎳層在外殼零件之整個表面上形成。在10分鐘內,鍍上編0.3微米厚的一層。其為無光澤之亮銀色。其覆蓋由下切除之部份及凹處且緊緊黏在表面上。藉著用刀製備幾個分散通過鎳層之約2毫米平行切割,首先為一個方向之後與其成銳角,使切割間形成區域形狀像平行四邊形執行所謂切割試驗。此層與該區域黏著非常良好。鎳層甚至無法由膠帶移除。

實例3:

在進一步之試驗中,試驗甲烷磺酸銀濃度在ABS板及

五、發明說明 (17)

面上金屬之量。之後金屬由塑膠表面以50毫升之50體積%之氟硼酸溶液及65體積%硝酸溶液之混合物溶解，其中混合物進一步以水在1:1之體積比例稀釋。之後溶液中溶解金屬量由原子吸收光譜儀定量。表6顯示在加速後仍吸附在塑膠表面上之銀及錫之量。另外表6顯示每一試驗之起始期間，此期間由將塑膠板接觸鎳電鍍浴與指示鎳電鍍之氣體開始冒出間之時間決定。

實例6:

為了評價加速之效率及其在無電鎳電鍍上之影響，以變化加速液組成之方法處理由Bayblend T 45(拜爾AG)製造之塑膠板。

為了此一目的每一片大小為15公分×5公分且厚度為0.3公分之塑膠板在含有380克/升之濃硫酸及380克/升之鉻酸之溶液中酸浸15分鐘，其後清洗數次之後以含有0.6克/升之銀及35克/升之甲烷磺酸與濃度為4克錫(II)/升之錫鹽的膠體銀溶液接觸。膠體溫度為50℃且停留時間為4分鐘。其後以水清洗塑膠板之後以表7中之一種水溶液接觸每一片板。在這些溶液中之停留時間為3分鐘。之後再次以水清洗塑膠板且最後浸入含3.5克/升之鎳(硫酸鎳)，2克/升之二甲基胺基硼烷，20克/升檸檬酸及10克/升β-丙胺酸且pH為8.5之無電鎳電鍍浴。鎳電鍍浴之溫度為40℃。

以二號加速液處理之板獨特地證實在1分鐘內完全被鎳層塗覆，然而所有其他板甚至在10分鐘之處理時間後仍未完全鍍下鎳。

五、發明說明(18)

由此試驗可下加速劑必須能由錫選擇性釋放在活化步驟中電鍍之銀/錫膠體粒子之結論。以含有氟化物之酸溶液能滿足這要求。無法溶解錫或甚至形成不溶性錫鹽之所有物質(如草酸)不適合此一目的。能藉氧化由例如表面溶解銀之物質同樣不適合作加速組份。

實例7:

在另一試驗中，試驗加速液所含種種物質之影響，這根據無電塗覆後具鎳之ABS板上銀之覆蓋試驗(結果在表8中)。以[%]表示之金屬覆蓋指示板表面在1分鐘電鍍時間後(在一些情況中，電鍍時間不同)鎳塗覆之比例。執行試驗使用之步驟順序為表1所示，處理液之組成列於表3。

一方面，利用氟硼酸鹽作為加速組成。為了比較，亦使用其他物質取代氟硼酸。無電鎳浴含有2.0克/升之二甲基胺硼烷。

同樣顯示加速液中這些物質之濃度。膠體溶液中三種不同銀濃度(0.2克/升、0.4克/升及0.8克/升)產生之結果列於表8中。

實例8:

重複試驗且在此情況中，視鉍離子是否存在酸浸浴中測定覆蓋情形。膠體銀溶液中銀濃度等於0.2克/升且無電鎳浴中二甲基胺硼烷之濃度等於2克/升。為此一試驗，條件與實例7相同。結果列於表9中。

試驗結果清楚顯示酸浸浴中鉍離子之存在以及氟硼酸根離子之使用對以鎳可靠塗覆塑膠表面有相當程度之貢獻。

五、發明說明(19)

在中性pH下更多氟硼酸鹽之存在讓鎳整個塗覆ABS板，甚至在酸浸液未使用鉍時。

實例9：

這些結果藉額外之比較試驗確定。表10及表11分別顯示當膠體銀溶液中銀濃度調整至0.4克/升及0.8克/升時金屬覆蓋測定之結果。其他條件與實例7相同。

實例10：

這次以特別使用 NaBF_4 加速再次重複前面之試驗。在此情況中，酸浸浴不含鉍離子。無電鎳浴中二甲基胺硼烷之濃度等於1克/升。其他條件與實例7相同。結果列於表12中。

表6、9、10及11中之結果顯示酸浸浴中無鉍離子不使ABS板上金屬覆蓋達不到極佳。此外，覆蓋為所有最高，膠體銀溶液中銀濃度較高。

雖然本發明之較佳具體實施例在此詳細敘述，應了解熟諳此藝者可做之改變在附帶申請專利範圍之範圍內。這同樣包括根據在此揭示之本發明特徵之任何組合合併在此申請案中揭示者。

五、發明說明(20)

表1: 製程順序

製程階段	溫度[°C]	處理時間[分鐘]
1.酸浸	65(65-70) ¹⁾	10(6-15) ¹⁾
2.清洗	RT ²⁾	2×1 ³⁾
3.還原	RT ²⁾	1
4.清洗	RT ²⁾	2×1 ³⁾
5.預處理	RT ²⁾	1
6.活化	55(50-60) ¹⁾	5(2-6) ¹⁾
7.清洗	RT ²⁾	2×1 ³⁾
8.加速	RT ²⁾	0.5
9.清洗	RT ²⁾	2×1 ³⁾
10.無電鍍電鍍	40(25-60) ¹⁾	10(6-12) ¹⁾

¹⁾ 應用範圍²⁾ RT: 室溫³⁾ 兩次一分鐘

表2: 銀膠體之組成

編號	AgMS ¹⁾ [克/升]	Sn(MS) ₂ ²⁾ [克/升]	MSA ³⁾ [克/升]	觀察結果
a)	5	32	16	暗色溶液，沉澱量低
b)	5	42	16	溶液比a)暗，沉澱量低
c)	10	22	16	暗色溶液，沉澱量低
d)	5	32	26	溶液不像a)到c)，那樣暗鍍上
e)	5	42	26	很暗之溶液
f)	10	22	26	立刻形成暗色溶液，沉澱量高

¹⁾ AgMS: 甲烷磺酸銀²⁾ Sn(MS)₂: 甲烷磺酸錫³⁾ MSA: 甲烷磺酸

五、發明說明 (21)

表3:加工溶液之組成

加工溶液	組成	
	物質	濃度
酸浸液	CrO ₃	380克/升
	濃H ₂ SO ₄	380克/升
	PdSO ₄ 形成之Pd ²⁺	15毫克/升
還原溶液	(HO-NH ₃) ₂ SO ₄	8克/升
預處理溶液	Sn(MS) ₂ ¹⁾	22克/升
	70重量%MSA ²⁾	16克/升
膠體銀溶液	Ag-MS ¹⁾ 形式之Ag ⁺	0.2克/升
	Sn(MS) ₂ ¹⁾	20克/升
	70重量%MSA ²⁾	16克/升
加速液	NaBF ₄	80克/升
	37重量% HCl	40毫升/升
	PH	<1
無電鍍Ni	NiSO ₄ · 6H ₂ O	1.15克/升
	H ₃ BO ₃	0.8克/升
	檸檬酸	2.5克/升
	25重量%, NH ₃	40克/升
	NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O	1.9克/升
	DMAB ³⁾	2克/升
	PH	9

¹⁾ MS: 甲烷磺酸鹽²⁾ MSA: 甲烷磺酸³⁾ DMAB: 二甲基胺硼烷

五、發明說明 (22)

表 4: A B S 板上 A g 之 吸 附

編號	AgMS ¹⁾ [克/升]	Sn(MS) ₂ ²⁾ [克/升]	MSA ³⁾	Ag _{ads} 毫克/平方公尺
a)	5.0	22	16	244
b)	2.5	22	16	207
c)	1.0	22	16	68

¹⁾ AgMS: 甲 烷 磺 酸 銀²⁾ Sn(MS)₂: 甲 烷 磺 酸 錫³⁾ MSA: 甲 烷 磺 酸

表 5: A B S 板上 C u 、 A g 、 S n 之 吸 附

編號	Cu(MS) ₂ ¹⁾ [克/升]	AgMS ²⁾ [克/升]	Cu _{ads} [毫克/平方 公尺]	Ag _{ads} [毫克/平方 公尺]	Sn _{ads} [毫克/平方 公尺]
a)	2	10	2.9	305.6	308.3
b)	4	10	6.2	255.6	400.0
c)	10	10	13.6	14.6	277.8
d)	0	2.5	0	14.8	155.6
e)	0.5	2.5	8.3	17.8	161.1
f)	1	2.5	5.6	6.7	144.4
g)	2.5	2.5	6.9	3.2	130.6

¹⁾ Cu(MS)₂: 甲 烷 磺 酸 銅²⁾ Ag(MS)₂: 甲 烷 磺 酸 銀

五、發明說明 (23)

表6:種種加速下之金屬覆蓋及起始期間

加速劑組份			塑膠板上吸附之金屬		起始期間 [秒]
MSA [克/升]	Cu(MSA) ₂ ²⁾ [克/升]	KF [克/升]	銀 [毫克/平方 公尺]	錫 [毫克/平方 公尺]	
0	0	0	11.05	6.68	∞
40	60	25	6.68	1.54	>60
80	60	25	6.72	0.30	26
160	60	25	8.58	0.34	22
80	30	25	7.40	0.34	44
80	120	25	8.90	0.19	21
80	60	12	10.36	0.32	23
80	60	50	10.80	0.13	42
80	120	25			21
沒有加速劑			11.16 10.44	6.10 6.96	

¹⁾ MSA: 甲烷磺酸²⁾ Cu(MS)₂: 甲烷磺酸銅

五、發明說明 (24)

表 7: 加速劑組成

試驗編號	加速劑組成
1	未添加(純水)
2	80克/升之70重量%甲烷磺酸溶液 60克/升之甲烷磺酸銅 25克/升之氟化鉀
3	50克/升之草酸
4	50克/升檸檬酸
5	50克/升之草酸 10克/升之氟化鉀
6	50克/升檸檬酸 10克/升之氟化鉀

表 8: 以種種加速系統處理後之金屬覆蓋

加速化合物	金屬覆蓋[%]			
	C _{Ag} =0.2克/升	C _{Ag} =0.4克/升	C _{Ag} =0.8克/升	pH
檸檬酸(50克/升)	0	20	90	1.6
抗壞血酸(50克/升)	0	0	70	2.0
酒石酸(50克/升)	0	10	90	1.5
氟硼酸50% v/v(20毫升/升)	100	100	100	0.7
酒石酸KNa(50克/升)	0	5	30	7.1
硫酸羥基銨(50克/升)	0	0	90*)	3.3

每一情況下(*除外): 為10分鐘之處理時間) 塑膠板在無電鍍電鍍中處理2分鐘。

五、發明說明 (25)

表 9: 以種種加速系統處理後之金屬覆蓋

加速化合物	金屬覆蓋[%]	
	具Pd ²⁺ 之酸浸液	無Pd ²⁺ 之酸浸液
檸檬酸(50克/升)	85	0
抗壞血酸(50克/升)	40	0
酒石酸(50克/升)	10	0
HB ₄ F ₄ (20毫升/升)	80	0
NaBF ₄ (80克/升)	100(2分鐘後 ¹⁾)	100(3分鐘後 ¹⁾)
酒石酸KNa(50克/升)	0	0
(HO-NH ₃) ₂ SO ₄ (50克/升)	0	0

¹⁾ 在無電鍍電鍍浴塗覆 x 分鐘後測定覆蓋表 10: 以種種加速系統處理後之金屬覆蓋 (C_{Ag}=0.4克/升)

加速化合物	金屬覆蓋[%]	
	具Pd ²⁺ 之酸浸液	無Pd ²⁺ 之酸浸液
檸檬酸(50克/升)	45	0
抗壞血酸(50克/升)	0	0
酒石酸(50克/升)	0	0
HB ₄ F ₄ (20毫升/升)	100(3分鐘後 ¹⁾)	20
NaBF ₄ (80克/升)	100(1分鐘後 ¹⁾)	100(1分鐘後 ¹⁾)
酒石酸KNa(50克/升)	0	0
(HO-NH ₃) ₂ SO ₄ (50克/升)	0	0

¹⁾ 在無電鍍電鍍浴塗覆 x 分鐘後測定覆蓋

五、發明說明 (26)

表 11: 以種種加速系統處理後之金屬覆蓋 ($C_{Ag}=0.8$ 克/升)

加速化合物	金屬覆蓋[%]	
	具Pd ²⁺ 之酸浸液	無Pd ²⁺ 之酸浸液
檸檬酸(50克/升)	0	0
抗壞血酸(50克/升)	0	0
酒石酸(50克/升)	55	0
HB ₄ F ₄ (20毫升/升)	100(2分鐘後 ¹⁾)	100(3分鐘後 ¹⁾)
NaBF ₄ (80克/升)	100(1分鐘後 ¹⁾)	100(1分鐘後 ¹⁾)
酒石酸KNa(50克/升)	5(10分鐘後))	0
(HO-NH ₃) ₂ SO ₄ (50克/升)	0	0

¹⁾ 在無電鍍電鍍浴 x 分鐘後測定覆蓋表 12: 以 NaBF₄處理後之金屬覆蓋

NaBF ₄ 之濃度 [克/升]	金屬覆蓋[%]		
	$C_{Ag}=0.2$ 克/升	$C_{Ag}=0.4$ 克/升	$C_{Ag}=0.8$ 克/升
20	0	0	40
40	0	0	100
60	20	100(3.5分鐘後 ¹⁾)	100
80	40	100(2分鐘後 ¹⁾)	100

¹⁾ 在無電鍍電鍍浴 x 分鐘後測定覆蓋

四、中文發明摘要(發明之名稱：無電金屬電鍍之方法)

一種無電金屬電鍍基板(特別是具非導電表面者)，藉此基板可在同樣之製造條件低成本下可靠地鍍上金屬，且藉此能選擇性地覆蓋僅欲處理之基板而非架子之表面。此法包括下列步驟：a. 以含鉻酸根離子之溶液酸浸表面；b. 以含亞錫離子之銀膠體活化該酸之表面；c. 以加速液處理該活化之表面以移除該表面上錫化合物；及d. 以無電鎳電鍍浴鍍上基本上由鎳組成之一層至該經加速液處理之表面，無電鎳電鍍浴含有至少一種選自硼烷化合物之還原劑。

英文發明摘要(發明之名稱：METHOD FOR ELECTROLESS METAL PLATING)

A method for electroless metal plating of substrates, more specifically with electrically non-conductive surfaces, by which the substrates may be reliably metal plated at low cost under manufacturing conditions as well and by means of which it is possible to selectively coat the substrates to be treated only, and not the surfaces of the racks. The method involves the following steps: a. pickling the surfaces with a solution containing chromate ions; b. activating the pickled surfaces with a silver colloid containing stannous ions; c. treating the activated surfaces with an accelerating solution in order to remove tin compounds from the surfaces; and d. depositing, by means of an electroless nickel plating bath, a layer that substantially consists of nickel to the surfaces treated with the accelerating solution, the electroless nickel plating bath containing at least one reducing agent selected from the group comprising borane compounds.

五、發明說明 (13)

由除錫物種且進一步儘可能讓表面上之銀原子核不受影響。

由原子力顯微技術 (AFM) 在基板上最初直徑約 30 奈米之吸附粒子大小可確定藉隨後以加速液處理之方法減至約 4 奈米之值。因此，粒子之大部份藉處理移除。此原因為粒子之錫 (IV)-單溶解。此單以因加速液特定配方之原因的特別有效方法移除。

加速液以含有氟離子較佳。這亦包括含氟硼酸根離子之加速液，因為氟硼酸根離子之溶液至少部份水解成氟離子及硼酸根離子。例如氟離子及氟硼酸根可分別以鹼金屬、銨或鹼土金屬氟化物或氟硼酸鹽 (如氟化鈉或氟硼酸鈉) 提供至加速液中。溶液中之氟離子以氟化鉀計濃度更明確地為 1-20 克/升，以 5-15 克/升較佳且以 8-12 克/升最佳。

加速劑以酸性較佳。此溶液之 pH 更明確地可調整到至多 7 且以至多 2 較佳。然而，已顯現強酸 (質子完全解離) 如氫氯酸、硫酸或硝酸為有害的。這可增加銀之溶解由於這些酸之效應及/或這些酸沒有溶解亞錫物種之能力。因此以弱酸較佳。使用甲烷磺酸最佳。因此加速液可額外含有甲烷磺酸陰離子。加速液中弱酸之最小濃度可為 40 克/升而以 75 克/升較佳。

在本發明之特別具體實施例中溶液另外不含氟離子，因為咸信氟離子傾向溶解鍍上之銀原子核。這對其他作為 Ag^+ 錯合劑之物質亦相同。為了此一原因，溶液也不應含有氫氯酸及相似之化合物。

五、發明說明 (16)

ABS-撓混板上吸附銀之影響 (ABS: 拜爾 AG 之 Novodur P2MC, ABS-撓混、拜爾 AG 之 Bayblend T45)。結果列於表 4 中。

證實 ABS 及 ABS-撓混板上吸附銀之量隨膠體溶液中甲烷磺酸銀之濃度增加。

實例 4:

在此試驗中以檢驗在溶液中二種不同濃度之甲烷磺酸銀下 ABS 板上 Cu、Ag 及 Sn 之吸附試驗以甲烷磺酸銅之形式添加銅離子至膠體銀溶液之影響。

為了此一目的，ABS 板根據表 1 所指示之處理順序處理，溶液組成根據表 3。膠體溶液含有 22 克/升之 $\text{Sn}(\text{MS})_2$ 及 16 克/升之 70 重量%之 MSA 溶液。根據下列步驟測定吸附：

具要求表面大小 (6 公分 $\times$ 15 公分) 之塑膠製試驗板三片分別以多至 50 毫升由 20 體積%濃硝酸及 80 體積%之 50 重量% HBF_4 溶液組成之溶液處理。如此得到溶液中 Cu、Ag 及 Sn 之量由原子吸收光譜儀 (AAS) 測定。結果列在表 5 中。

在無電鍍塗覆中測定添加甲烷磺酸銅至膠體銀溶液增加 ABS 表面之活性。這可由鍍電鍍過程之加速開始推論。表 5 顯示添加銅離子減少銀之吸附。當銅濃度較高時活化劑成熟較快。

實例 5:

在進一步之試驗中檢驗加速液中個別物種在活化步驟後對溶解錫及銀之影響。為了此一目的具特定表面積之塑膠板如前面敘述預處理，之後活化且之後暴露到加速液。其後將板移入無電鍍電鍍浴以觀察鍍電鍍之引發。另一方面將板清洗並乾燥以測定鍍在塑膠表

六、申請專利範圍

1. 一種無電電鍍塑膠表面之方法，其包括下列方法步驟：
 - a. 以含鉻酸根離子之溶液酸浸表面；
 - b. 以含亞錫離子之銀膠體活化該酸之表面；
 - c. 以加速液處理該活化之表面以移除該表面上錫化合物，其中該加速液含有氟離子且另外含有甲烷磺酸根陰離子；
 - d. 以無電鎳電鍍浴鍍上基本上由鎳組成之一層至該經加速液處理之表面，無電鎳電鍍浴含有至少一種選自硼烷化合物之還原劑。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該加速液之pH至多為7。
3. 如申請專利範圍第1及2項中任一項之方法，其中該加速液之pH至多為2。
4. 如申請專利範圍第1及2項中任一項之方法，其中該加速液另外含有選自銅離子、鐵離子及鈷離子之金屬離子。
5. 如申請專利範圍第1及2項中任一項之方法，其中該加速液不含氯離子。
6. 如申請專利範圍第1及2項中任一項之方法，其中該銀膠體另外含有甲烷磺酸陰離子。
7. 如申請專利範圍第1及2項中任一項之方法，其中該銀膠體另外含有至少一種額外之還原劑。
8. 如申請專利範圍第7項之方法，其中另外含有至少一種額外還原劑選自羥基苯基化合物、聯胺及其衍生物。