

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6201153号  
(P6201153)

(45) 発行日 平成29年9月27日(2017.9.27)

(24) 登録日 平成29年9月8日(2017.9.8)

(51) Int.Cl. F I  
**C 2 3 C 18/30 (2006.01)** C 2 3 C 18/30  
**C 2 3 C 18/34 (2006.01)** C 2 3 C 18/34

請求項の数 4 (全 22 頁)

|           |                              |           |                            |
|-----------|------------------------------|-----------|----------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2014-184889 (P2014-184889) | (73) 特許権者 | 000197975<br>石原ケミカル株式会社    |
| (22) 出願日  | 平成26年9月11日(2014.9.11)        |           | 兵庫県神戸市兵庫区西柳原町5番26号         |
| (65) 公開番号 | 特開2016-56421 (P2016-56421A)  | (74) 代理人  | 100092439<br>弁理士 豊永 博隆     |
| (43) 公開日  | 平成28年4月21日(2016.4.21)        | (72) 発明者  | 内田 衛<br>兵庫県神戸市兵庫区西柳原町5番26号 |
| 審査請求日     | 平成29年1月11日(2017.1.11)        |           | 石原ケミカル株式会社内                |
| 早期審査対象出願  |                              | (72) 発明者  | 田中 薫<br>兵庫県神戸市兵庫区西柳原町5番26号 |
|           |                              |           | 石原ケミカル株式会社内                |
|           |                              | (72) 発明者  | 川端 愛<br>兵庫県神戸市兵庫区西柳原町5番26号 |
|           |                              |           | 石原ケミカル株式会社内                |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無電解ニッケル又はニッケル合金メッキ用のニッケルコロイド触媒液並びに無電解ニッケル又はニッケル合金メッキ方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

無電解ニッケル又はニッケル合金メッキを施す非導電性基板に接触させて触媒付与を行うためのニッケルコロイド触媒液において、

(A) 可溶性ニッケル塩と、

(B) 水素化ホウ素化合物、アミンボラン類、次亜リン酸類、ホルムアルデヒド及びグリオキシル酸及びその塩から選ばれたアルデヒド類、アスコルビン酸類、ヒドラジン類、多価フェノール類、多価ナフトール類、フェノールスルホン酸類、ナフトールスルホン酸類、スルフィン酸類、グルコース及びフルクトースから選ばれた還元糖類よりなる群から選ばれた還元剤の少なくとも一種と、

(C) クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、グルコン酸、グルコヘプトン酸、グリコール酸、乳酸、トリオキシ酪酸、アスコルビン酸、イソクエン酸、タルトロン酸、グリセリン酸、ヒドロキシ酪酸、ロイシン酸、シトラマル酸、エリソルビン酸及びこれらの塩から選ばれたオキシカルボン酸類、

ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレントトラミン六酢酸、エチレンジアミン四酢酸、エチレンジアミン四プロピオン酸、ニトリロ三酢酸、イミノジ酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、イミノジプロピオン酸、1,3-プロパンジアミン四酢酸、1,3-ジアミノ-2-ヒドロキシプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、メタフェニレンジアミン四酢酸、1,2-ジアミノシクロヘキサン-N,N,N,N-四酢酸、ジアミノプロピオン酸及びこれらの塩から選ば

れたアミノカルボン酸類、

グルタミン酸、ジカルボキシメチルグルタミン酸、オルニチン、システイン、グリシン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)グリシン、(S,S)-エチレンジアミンコハク酸及びこれらの塩から選ばれたアミノ酸類、

コハク酸、グルタル酸、マロン酸、アジピン酸、シュウ酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、メサコン酸及びこれらの塩から選ばれたポリカルボン酸類よりなる群から選ばれたコロイド安定剤の少なくとも一種とを成分とし、

上記可溶性ニッケル塩(A)の含有量が0.005~1.0モル/L、還元剤(B)の含有量が0.005~0.8モル/L、コロイド安定剤(C)の含有量が0.015~8.0モル/Lであり、

且つ、成分(A)と成分(C)の含有モル比率が $C/A = 1.5 \sim 4$ であって、

上記成分(A)及び成分(C)を含むニッケル溶液と、成分(B)を含む還元剤溶液とを配合して、ニッケルイオンの還元により平均粒径1~250nmのニッケルコロイド粒子を生成・含有することを特徴とする無電解ニッケル又はニッケル合金メッキ用のニッケルコロイド触媒液。

【請求項2】

無電解ニッケル又はニッケル合金メッキを施す非導電性基板に接触させて触媒付与を行うためのニッケルコロイド触媒液において、

(A)可溶性ニッケル塩と、

(B)水素化ホウ素化合物、アミンボラン類、次亜リン酸類、ホルムアルデヒド及びグリオキシル酸及びその塩から選ばれたアルデヒド類、アスコルビン酸類、ヒドラジン類、多価フェノール類、多価ナフトール類、フェノールスルホン酸類、ナフトールスルホン酸類、スルフィン酸類、グルコース及びフルクトースから選ばれた還元糖類よりなる群から選ばれた還元剤の少なくとも一種と、

(C)クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、グルコン酸、グルコヘプトン酸、グリコール酸、乳酸、トリオキシ酪酸、アスコルビン酸、イソクエン酸、タルトロン酸、グリセリン酸、ヒドロキシ酪酸、ロイシン酸、シトラマル酸、エリソルビン酸及びこれらの塩から選ばれたオキシカルボン酸類、

コハク酸、グルタル酸、マロン酸、アジピン酸、シュウ酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、メサコン酸及びこれらの塩から選ばれたポリカルボン酸類よりなる群から選ばれたコロイド安定剤の少なくとも一種とを成分とし、

上記可溶性ニッケル塩(A)の含有量が0.005~1.0モル/L、還元剤(B)の含有量が0.005~0.8モル/L、コロイド安定剤(C)の含有量が0.015~8.0モル/Lであり、

且つ、成分(A)と成分(C)の含有モル比率が $C/A = 1.5 \sim 4$ であって、

上記成分(A)及び成分(C)を含むニッケル溶液と、成分(B)を含む還元剤溶液とを配合して、ニッケルイオンの還元により平均粒径1~250nmのニッケルコロイド粒子を生成・含有することを特徴とする無電解ニッケル又はニッケル合金メッキ用のニッケルコロイド触媒液。

【請求項3】

(a)ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、両性界面活性剤よりなる群から選ばれた吸着促進剤の少なくとも一種の含有液に非導電性基板を浸漬する吸着促進工程と、

(b)請求項1又は2のニッケルコロイド触媒液に吸着促進された非導電性基板を浸漬して、基板表面上にニッケルコロイド粒子を吸着させる触媒付与工程と、

(c)触媒付与された上記基板に無電解ニッケル又はニッケル合金メッキ液を用いてニッケル又はニッケル合金皮膜を形成する無電解メッキ工程

とからなることを特徴とする無電解ニッケル又はニッケル合金メッキ方法。

【請求項4】

工程(a)の吸着促進剤が、カチオン系界面活性剤及びノ又は両性界面活性剤であるこ

10

20

30

40

50

とを特徴とする請求項 3 に記載の無電解ニッケル又はニッケル合金メッキ方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は非導電性基板に無電解ニッケル又はニッケル合金メッキを施すに際し、前処理としての触媒付与をするためのニッケルコロイド触媒液並びに当該触媒液を用いた無電解ニッケル又はニッケル合金メッキ方法に関して、ニッケル触媒液の経時安定性に優れるとともに、良好な均一性とムラのない外観のニッケル又はニッケル合金皮膜を形成できるものを提供する。

【背景技術】

10

【0002】

ガラス・エポキシ樹脂、ガラス・ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ABS樹脂、PET樹脂などの樹脂基板を初め、ガラス基板、セラミックス基板などの非導電性基板上に無電解ニッケル又はニッケル合金メッキを施すには、先ず、基板上にパラジウム、金、銀、銅、ニッケルなどの金属を吸着させてこれを触媒核とした後、この触媒核を介して無電解ニッケル又はニッケル合金メッキ液により同ニッケル系皮膜を基板上に析出させる方式が一般的である。

【0003】

そこで、ニッケル又はニッケル合金メッキを含む無電解メッキを施すに際して、その予備処理として被メッキ物にニッケル触媒核を付与する従来技術を挙げると、次の通りである。

20

(1)特許文献 1 (特開 2005 - 008936 号公報、上村工業)

被メッキ物の金属材料部に触媒金属を付与する第一触媒工程と、非導電性材料部に触媒金属を付与する第二触媒工程と、無電解メッキ浴を用いた無電解メッキ工程とからなる無電解メッキ方法であり、無電解メッキ浴には無電解ニッケル浴、無電解銅浴などが含まれる(請求項 1、12、段落 42)。

上記第 1 工程の触媒金属はニッケル、パラジウム、金、銀、銅などである(段落 24、27)。また、上記第 2 触媒工程では、アルカリ性の触媒金属溶液で処理した後、還元剤液で処理するが(段落 32、38、40)、この触媒金属はニッケル、パラジウム、銀、コバルトなどである(段落 34)。

30

【0004】

(2)特許文献 2 (特開 2012 - 130910 号公報、ローム・アンド・ハース)

ニッケル、パラジウム、銅、銀などの金属、安定剤(イミダゾール誘導体)、還元剤を含有する触媒液をスルーホールを有する基板に適用した後、ニッケル、銅、銀などの無電解メッキを施す(請求項 1、10、段落 11、15、17、24、44)。

好ましい安定剤としては、4(2-アミノ-2-カルボキシル)イミダゾール(即ち、ヒスチジン)、4,5-イミダゾールジカルボン酸、4-イミダゾール酢酸などである(段落 17)。

【0005】

(3)特許文献 3 (特開 2012 - 127002 号公報、ローム・アンド・ハース)

40

ニッケル、パラジウム、銅、銀などの金属、安定剤(ピリジン誘導体)、還元剤を含有する触媒液をスルーホールを有する基板に適用した後、ニッケル、銅、銀などの無電解メッキを施す(請求項 1、6、10、段落 10~11、15、23~24、44)。

好ましい安定剤は、4-ジメチルピリジン、4-アミノピリジン、2-アミノ-4,6-ジメチルピリジン、4-アミノニコチン酸、2-アミノニコチン酸などである(段落 17)。

【0006】

(4)特許文献 4 (特開平 11 - 241170 号公報、奥野製薬工業)

主成分である銀塩と、副次成分であるニッケル塩(又は鉄、コバルト塩)と、ノニオン系界面活性剤と、還元剤とを含有する触媒液に被メッキ物を浸漬した後、ニッケル、銅な

50

どのメッキ浴を用いて無電解メッキを行う（請求項 1～4）。

上記副次成分であるニッケル塩（又は鉄、コバルト塩）を用いることで、これを配合しない場合に比べて触媒液の触媒活性が向上し、より均一で良好な無電解メッキ皮膜が得られる（段落 19）。

例えば、実施例 1 では、銀塩とニッケル塩とボラン系還元剤とノニオン系界面活性剤を含有する触媒液に被メッキ物を浸漬した後、無電解ニッケル又は無電解銅メッキを施している（段落 39～47、表 1）。

この場合、触媒核の基本成分は銀であり、ニッケルではない。

【0007】

(5)特許文献 5（特開 2002-180110 号公報、触媒化成工業）

10

電極電位が卑な金属の塩 A と、電極電位が貴な金属の塩 B と、安定剤と、還元剤を含有する金属コロイド溶液の製造方法である。

卑な金属 A はニッケル、金、銀、銅などであり（請求項 4、段落 10）、貴な金属 B はパラジウム、白金などである（請求項 4、段落 22）。

安定剤はクエン酸、リンゴ酸、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリビニルピロリドン（PVP）などである（段落 22）。

還元剤によって貴な金属 B が先に還元されて金属微粒子として析出し、これが粒子核の作用をして、当該核金属 B の微粒子表面上に金属塩 A が還元されて析出し、金属コロイド微粒子が得られる（段落 23、26）。

実施例 1～3 では、金属塩 A はニッケル塩であり、金属塩 B はパラジウム塩である。安定剤はゼラチン、PVP、クエン酸である（表 1 参照）。

20

但し、実施例に無電解メッキへの言及はない。

【0008】

【特許文献 1】特開 2005-008936 号公報

【特許文献 2】特開 2012-130910 号公報

【特許文献 3】特開 2012-127002 号公報

【特許文献 4】特開平 11-241170 号公報

【特許文献 5】特開 2002-180110 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0009】

一般に、可溶性金属塩と還元剤を含む触媒液を予備処理に用いた無電解メッキでは、可溶性金属塩を還元剤により金属の微細粒子に還元し、この金属微粒子をメッキの触媒核にすることを基本原理とするが、上記特許文献 1～5（但し、特許文献 4 では、触媒核の基本成分はニッケルではなく、銀である）の触媒液については、経時安定性に問題があるものが多く、触媒付与と無電解メッキの作業の連続性を長時間に亘り円滑に確保することが容易でないという実情がある。

また、非導電性基板をニッケル触媒液で触媒付与した後、無電解メッキを施しても、析出が困難であったり、部分的に皮膜析出しないメッキ欠けが発生し、或いはメッキ皮膜にムラが生じたり、均一性に劣るなどの問題がある。

40

【0010】

本発明は、ニッケル触媒液の経時安定性を向上するとともに、触媒付与した非導電性基板に無電解ニッケルメッキを施して、均一でムラのないニッケル又はニッケル合金皮膜を得ることを技術的課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、例えば、特許文献 2、3、5 では、還元剤の外に、ニッケルを含む触媒核付与のための金属の還元状態を保持するために安定剤を併用しているものと思われ、先ず、ニッケル塩に対して錯化機能を有する成分を触媒液に含有してコロイド粒子を安定させることを着想し、上記特許文献に開示された各種化合物を参考にし、或いは当該化合物

50

に代わる適正な安定剤を鋭意研究した。

その結果、ニッケル触媒液にニッケル塩を安定させるオキシカルボン酸類、アミノカルボン酸類などのコロイド安定剤を含有することで経時安定性を改善できること、可溶性ニッケル塩、還元剤並びに安定剤の含有量を適正化すると経時安定性がより増してメッキ外観の向上に繋がることなどの知見を得た。

さらに、この知見に基づいて、基板をニッケル触媒液で触媒付与する前に、界面活性剤からなる吸着促進剤の含有液に浸漬するという予備処理を加重的に行うと、触媒付与に際して触媒活性が高まり無電解ニッケル又はニッケル合金メッキにより得られる析出皮膜の均一性と、皮膜の外観ムラの発生防止能が増すことを新たに発見し、本発明を完成した。

10

#### 【0012】

即ち、本発明1は、無電解ニッケル又はニッケル合金メッキを施す非導電性基板に接触させて触媒付与を行うためのニッケルコロイド触媒液において、

(A) 可溶性ニッケル塩と、

(B) 水素化ホウ素化合物、アミンボラン類、次亜リン酸類、ホルムアルデヒド及びグリオキシル酸及びその塩から選ばれたアルデヒド類、アスコルビン酸類、ヒドラジン類、多価フェノール類、多価ナフトール類、フェノールスルホン酸類、ナフトールスルホン酸類、スルフィン酸類、グルコース及びフルクトースから選ばれた還元糖類よりなる群から選ばれた還元剤の少なくとも一種と、

(C) クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、グルコン酸、グルコヘプトン酸、グリコール酸、乳酸、トリオキシ酪酸、アスコルビン酸、イソクエン酸、タルトロン酸、グリセリン酸、ヒドロキシ酪酸、ロイシン酸、シトラマル酸、エリソルビン酸及びこれらの塩から選ばれたオキシカルボン酸類、

20

ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレントトラミン六酢酸、エチレンジアミン四酢酸、エチレンジアミン四プロピオン酸、ニトリロ三酢酸、イミノジ酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、イミノジプロピオン酸、1,3-プロパンジアミン四酢酸、1,3-ジアミノ-2-ヒドロキシプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、メタフェニレンジアミン四酢酸、1,2-ジアミノシクロヘキサン-N,N,N,N-四酢酸、ジアミノプロピオン酸及びこれらの塩から選ばれたアミノカルボン酸類、

30

グルタミン酸、ジカルボキシメチルグルタミン酸、オルニチン、システイン、グリシン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)グリシン、(S,S)-エチレンジアミンコハク酸及びこれらの塩から選ばれたアミノ酸類、

コハク酸、グルタル酸、マロン酸、アジピン酸、シュウ酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、メサコン酸及びこれらの塩から選ばれたポリカルボン酸類よりなる群から選ばれたコロイド安定剤の少なくとも一種とを成分とし、

上記可溶性ニッケル塩(A)の含有量が0.005~1.0モル/L、還元剤(B)の含有量が0.005~0.8モル/L、コロイド安定剤(C)の含有量が0.015~8.0モル/Lであり、

且つ、成分(A)と成分(C)の含有モル比率が $C/A = 1.5 \sim 4$ であって、

40

上記成分(A)及び成分(C)を含むニッケル溶液と、成分(B)を含む還元剤溶液とを配合して、ニッケルイオンの還元により平均粒径1~250nmのニッケルコロイド粒子を生成・含有することを特徴とする無電解ニッケル又はニッケル合金メッキ用のニッケルコロイド触媒液である。

#### 【0013】

本発明2は、無電解ニッケル又はニッケル合金メッキを施す非導電性基板に接触させて触媒付与を行うためのニッケルコロイド触媒液において、

(A) 可溶性ニッケル塩と、

(B) 水素化ホウ素化合物、アミンボラン類、次亜リン酸類、ホルムアルデヒド及びグリオキシル酸及びその塩から選ばれたアルデヒド類、アスコルビン酸類、ヒドラジン類、

50

多価フェノール類、多価ナフトール類、フェノールスルホン酸類、ナフトールスルホン酸類、スルフィン酸類、グルコース及びフルクトースから選ばれた還元糖類よりなる群から選ばれた還元剤の少なくとも一種と、

(C) クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、グルコン酸、グルコヘプトン酸、グリコール酸、乳酸、トリオキシ酪酸、アスコルビン酸、イソクエン酸、タルトロン酸、グリセリン酸、ヒドロキシ酪酸、ロイシン酸、シトラマル酸、エリソルビン酸及びこれらの塩から選ばれたオキシカルボン酸類、

コハク酸、グルタル酸、マロン酸、アジピン酸、シュウ酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、メサコン酸及びこれらの塩から選ばれたポリカルボン酸類よりなる群から選ばれたコロイド安定剤の少なくとも一種とを成分とし、

上記可溶性ニッケル塩(A)の含有量が0.005~1.0モル/L、還元剤(B)の含有量が0.005~0.8モル/L、コロイド安定剤(C)の含有量が0.015~8.0モル/Lであり、

且つ、成分(A)と成分(C)の含有モル比率が $C/A = 1.5 \sim 4$ であって、

上記成分(A)及び成分(C)を含むニッケル溶液と、成分(B)を含む還元剤溶液とを配合して、ニッケルイオンの還元により平均粒径1~250nmのニッケルコロイド粒子を生成・含有することを特徴とする無電解ニッケル又はニッケル合金メッキ用のニッケルコロイド触媒液である。

【0019】

本発明3は、(a)ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、両性界面活性剤よりなる群から選ばれた吸着促進剤の少なくとも一種の含有液に非導電性基板を浸漬する吸着促進工程と、

(b)上記本発明1又は2のニッケルコロイド触媒液に吸着促進された非導電性基板を浸漬して、基板表面上にニッケルコロイド粒子を吸着させる触媒付与工程と、

(c)触媒付与された上記基板の上に無電解ニッケル又はニッケル合金メッキ液を用いてニッケル又はニッケル合金皮膜を形成する無電解メッキ工程

とからなることを特徴とする無電解ニッケル又はニッケル合金メッキ方法。

【0020】

本発明4は、上記本発明3において、工程(a)の吸着促進剤が、カチオン系界面活性剤及び/又は両性界面活性剤であることを特徴とする無電解ニッケル又はニッケル合金メッキ方法である。

【発明の効果】

【0021】

本発明のニッケルコロイド触媒液では、ニッケル塩に錯化作用をするオキシカルボン酸類などの特定のコロイド安定剤を含有するとともに、ニッケル塩(A)、還元剤(B)、コロイド安定剤(C)の各成分の含有量、並びに成分AとCのモル比率を適正化することで、当該触媒液の経時安定性を向上でき、さらに、上記安定剤や還元剤などの含有量を特定化することで、液の経時安定性をさらに顕著に向上できる。

【0022】

ちなみに、上記特許文献1の実施例1~15では、第1又は第2触媒工程においてニッケル触媒付与の例はなく、また、特許文献2~3の実施例でも、共にニッケル触媒液の例はない。

特許文献4では、例えば、実施例1の触媒液には銀塩とニッケル塩が含有され、触媒付与後に無電解ニッケルを施す点が記載されるが(段落39~47、表1)、前述のように、触媒核の基本成分は銀であってニッケルではない。

また、特許文献5では、2段階の還元メカニズムを触媒付与の基本原理とし、反応メカニズムが複雑で、実際の操作も煩雑であるうえ、実施例には無電解メッキへの言及はない。

【0023】

本発明では、非導電性基板に上記ニッケルコロイド触媒を付与してから無電解ニッケル

10

20

30

40

50

(又はニッケル合金)メッキを施すことを基本原理とするが、この触媒付与の前処理として、非導電性基板を界面活性剤の含有液に浸漬する吸着促進処理を加重的に施して、当該吸着促進工程、触媒付与工程並びに無電解ニッケル(又はニッケル合金)メッキ工程を順次行うことにより、触媒付与時の触媒活性を強化して無電解メッキにより析出するニッケル(又はニッケル合金)皮膜の均一性を改善し、且つ、皮膜のムラ発生を良好に防止できる。

【発明を実施するための形態】

【0024】

本発明は、第一に、非導電性基板に接触させて触媒付与を行うためのニッケルコロイド触媒液であって、(A)可溶性銅塩と(B)還元剤と(C)コロイド安定剤とを含有し、成分(A)~(C)の含有量、並びに成分(A)と(C)の含有モル比率C/Aを適正化する無電解ニッケル又はニッケル合金メッキ用の前記ニッケルコロイド触媒液であり(本発明1~2に相当)、第二に、上記第一の触媒液を用いた無電解ニッケル又はニッケル合金メッキ方法であり、予め非導電性基板を界面活性剤の含有液で吸着促進処理し、次いで、上記触媒液により触媒付与した後に無電解メッキを行う方法である(本発明3に相当)。

また、上記非導電性基板は、ガラス・エポキシ樹脂、ガラス・ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ABS樹脂、PET樹脂などの樹脂基板を初め、ガラス基板、セラミックス基板などをいう。

【0025】

上記本発明1のニッケルコロイド触媒液の基本組成は、(A)可溶性銅塩と、(B)還元剤と、(C)コロイド安定剤である。

また、本発明2のニッケルコロイド触媒液の基本組成も同じであるが、後述するように、成分(C)で選択される化合物が異なる。

上記可溶性塩(A)は、水溶液中でニッケルイオンを発生させる可溶性の塩であれば任意のものが使用でき、特段の制限はなく、難溶性塩をも排除しない。具体的には、硫酸ニッケル、酸化ニッケル、塩化ニッケル、硫酸ニッケルアンモニウム、酢酸ニッケル、硝酸ニッケル、炭酸ニッケル、スルファミン酸ニッケル、或いは有機スルホン酸やカルボン酸のニッケル塩などが挙げられる。

【0026】

上記還元剤(B)としては、水素化ホウ素化合物、アミンボラン類、次亜リン酸類、アルデヒド類、アスコルビン酸類、ヒドラジン類、多価フェノール類、多価ナフトール類、フェノールスルホン酸類、ナフトールスルホン酸類、スルフィン酸類、還元糖類などが挙げられる。

水素化ホウ素化合物は水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウムなどであり、アミンボラン類はジメチルアミンボラン、ジエチルアミンボランなどである。アルデヒド類はホルムアルデヒド、グリオキシル酸又はその塩などであり、多価フェノール類はカテコール、ヒドロキノン、レゾルシン、ピロガロール、フロログルシン、没食子酸などであり、フェノールスルホン酸類はフェノールスルホン酸、クレゾールスルホン酸又はその塩などである。還元糖類はグルコース、フルクトースなどである。

【0027】

本発明1の上記コロイド安定剤(C)はメッキ浴中でニッケル錯体を形成する化合物であり、触媒液の経時安定性を担保する機能を果たすものである。

当該コロイド安定剤(C)は、オキシカルボン酸類、アミノカルボン酸類、アミノ酸類、ポリカルボン酸類よりなる群から選ばれる。

一方、本発明2では、上記コロイド安定剤(C)は、オキシカルボン酸類、ポリカルボン酸類よりなる群から選ばれ、アミノカルボン酸類、アミノ酸類は選択の対象ではない。

【0028】

上記オキシカルボン酸類としては、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、グルコン酸、グルコヘプトン酸、グリコール酸、乳酸、トリオキシ酪酸、アスコルビン酸、イソクエン酸、タ

10

20

30

40

50

ルトロン酸、グリセリン酸、ヒドロキシ酪酸、ロイシン酸、シトラマル酸、エリソルビン酸及びこれらの塩などが挙げられる。

【0029】

上記アミノカルボン酸類としては、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、ジエレントリアミン五酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸、エチレンジアミン四酢酸、エチレンジアミン四プロピオン酸、ニトリロ三酢酸、イミノジ酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、イミノジプロピオン酸、1,3-プロパンジアミン四酢酸、1,3-ジアミノ-2-ヒドロキシプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、メタフェニレンジアミン四酢酸、1,2-ジアミノシクロヘキサン-N,N,N,N'-四酢酸、ジアミノプロピオン酸及びこれらの塩などが挙げられる。

10

また、上記アミノ酸類としては、グルタミン酸、ジカルボキシメチルグルタミン酸、オルニチン、システイン、グリシン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)グリシン、(S,S)-エチレンジアミンコハク酸及びこれらの塩などが挙げられる。

【0030】

上記ポリカルボン酸類としては、コハク酸、グルタル酸、マロン酸、アジピン酸、シュウ酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、メサコン酸及びこれらの塩などが挙げられる。

【0031】

本発明1又は2のニッケルコロイド触媒液は可溶性ニッケル塩(A)、還元剤(B)、コロイド安定剤(C)を必須成分とするが、さらに水溶性ポリマーを含有することができる。

20

水溶性ポリマーを触媒液に含有するとコロイド粒子の分散性が向上し、もって無電解ニッケルメッキに際して、優れた均一性とムラのないニッケル皮膜の析出に寄与することが期待できる。

上記水溶性ポリマーは、基本的に合成系のポリマーが好ましいが、ゼラチン、澱粉などの天然由来の水溶性ポリマー、或いは、カルボキシメチルセルロース(CMC)、メチルセルロース(MC)などのセルロース誘導体のような半合成系ポリマーを排除するものではない。当該合成系の水溶性ポリマーについては、後述の界面活性剤との関係で、一部重複するものであっても差し支えない。

上記合成系の水溶性ポリマーとしては、ポリエチレングリコール(PEG)、ポリプロピレングリコール(PPG)、ポリビニルピロリドン(PVP)、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリアクリルアミド(PAM)、ポリエチレンイミン(PEI)、ポリアクリル酸塩などが挙げられ、特に、高分子量のPEG、PVP、PVAなどが好ましい。

30

【0032】

また、本発明1又は2のニッケルコロイド触媒液には、必要に応じて、触媒核となる微細金属の分散性を増すために、界面活性剤を含有することができる。

当該界面活性剤はノニオン系、両性、カチオン系、或はアニオン系の各種界面活性剤を選択できる。

上記ノニオン系界面活性剤としては、C1~C20アルカノール、フェノール、ナフトール、ビスフェノール類、(ポリ)C1~C25アルキルフェノール、(ポリ)アリーラルキルフェノール、C1~C25アルキルナフトール、C1~C25アルコキシル化リン酸(塩)、ソルビタンエステル、ポリアルキレングリコール、C1~C22脂肪族アミン、C1~C22脂肪族アミドなどにエチレンオキシド(EO)及び/又はプロピレンオキシド(PO)を2~300モル付加縮合させたものや、C1~C25アルコキシル化リン酸(塩)などが挙げられる。

40

上記カチオン系界面活性剤としては、第4級アンモニウム塩、或はピリジニウム塩などが挙げられ、具体的には、ラウリルトリメチルアンモニウム塩、ステアリルトリメチルアンモニウム塩、ラウリルジメチルエチルアンモニウム塩、オクタデシルジメチルエチルアンモニウム塩、ジメチルベンジルラウリルアンモニウム塩、セチルジメチルベンジルアンモニウム塩、オクタデシルジメチルベンジルアンモニウム塩、トリメチルベンジルアンモ

50

ニウム塩、トリエチルベンジルアンモニウム塩、ジメチルジフェニルアンモニウム塩、ベンジルジメチルフェニルアンモニウム塩、ヘキサデシルピリジニウム塩、ラウリルピリジニウム塩、ドデシルピリジニウム塩、ステアリルアミンアセテート、ラウリルアミンアセテート、オクタデシルアミンアセテートなどが挙げられる。

上記アニオン系界面活性剤としては、アルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、{(モノ、ジ、トリ)アルキル}ナフタレンスルホン酸塩などが挙げられる。上記両性界面活性剤としては、カルボキシベタイン、イミダゾリンベタイン、スルホベタイン、アミノカルボン酸などが挙げられる。また、エチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドとアルキルアミン又はジアミンとの縮合生成物の硫酸化、或はスルホン酸化付加物も使用できる。

10

#### 【0033】

ニッケルコロイド触媒液において、上記可溶性ニッケル塩(A)は単用又は併用でき、その含有量は0.005~1.0モル/Lが適し、好ましくは0.02~0.5モル/L、より好ましくは0.05~0.3モル/Lである。

可溶性ニッケル塩(A)の含有量が適正量より少ないとニッケル皮膜の膜厚が不足したり、皮膜の均質性が低下する恐れがあり、逆に、溶解量などに応じて上限濃度は制限される。

上記還元剤(B)は単用又は併用でき、その含有量は0.005~0.8モル/Lが適し、好ましくは0.03~0.5モル/L、より好ましくは0.05~0.3モル/Lである。

20

還元剤の含有量が適正量より少ないとニッケル塩の還元作用が低下し、逆に、上限濃度は溶解量などで制限されるが、多過ぎると無電解メッキで析出するニッケル皮膜の均質性が低下する恐れがある。

上記コロイド安定剤(C)は単用又は併用でき、その含有量は0.015~8.0モル/L、好ましくは0.03~5.0モル/L、より好ましくは0.075~2.0モル/Lである。

上記コロイド安定剤の含有量が適正量より少ないと、コロイド触媒液の経時安定性が損なわれ、得られるメッキ皮膜の均一性が低下し、或いはムラが生じる恐れがある。適正量より多いと、無電解メッキで得られるニッケル皮膜の均質性が低下する恐れがある。

また、コロイド安定剤は可溶性ニッケル塩の含有量の1.5倍以上が好ましい。

30

上記水溶性ポリマーは単用又は併用でき、その触媒液に対する含有量は0.05~100g/Lが適している。

#### 【0034】

本発明のニッケルコロイド触媒液は水系、或いは親油性アルコールなどの有機溶媒系を問わない。

水系の場合には、液の溶媒は水及び/又は親水性アルコールから選択される。

また、当該触媒液のpHについては特に限定はないが、中性、弱酸性、弱アルカリ性などを選択することが好ましい。

#### 【0035】

当該触媒液の調製に際しては、還元剤からニッケルイオンに電子を円滑に供与するため、還元剤の溶液を可溶性ニッケル塩(及びコロイド安定剤)の含有溶液に時間をかけて緩やかに滴下して製造することを基本とする。例えば、5~50(好ましくは10~40)の還元剤溶液をニッケル塩溶液に滴下して20~1200分間(好ましくは30~300分間)攪拌し、触媒液を調製する。尚、触媒液の調製では、可溶性ニッケル塩の溶液を還元剤の液に滴下することを排除するものではない。

40

本発明の触媒液において、還元剤の作用により可溶性ニッケル塩から生じるニッケルコロイド粒子は適した平均粒径が1~250nm、好ましくは1~120nm、より好ましくは1~100nmの微細粒子である。

ニッケルコロイド粒子の平均粒径が250nm以下になると、触媒液に非導電性基板を浸漬した場合、コロイド粒子が基板の微細な凹凸面の窪みに入り込み、緻密に吸着し、或

50

いは引っ掛かるなどのアンカー効果により基板表面にニッケルコロイド核の付与が促進されるものと推定できる。

【0036】

本発明3は、上記ニッケルコロイド触媒液を用いた無電解メッキ方法であり、次の3つの工程を順次組み合わせてなる。

(a) 吸着促進工程

(b) 触媒付与工程

(c) 無電解ニッケル又はニッケル合金メッキ工程

上記吸着促進工程(a)はいわば(b)の触媒付与の前処理工程であり、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、両性界面活性剤よりなる群から選ばれた吸着促進剤の少なくとも一種の含有液に非導電性基板を浸漬する工程であり、基板を界面活性剤の含有液に接触させることで基板表面の濡れ性を高めて触媒活性を増強し、次工程でのニッケルコロイド粒子の吸着を促進するものである。

吸着促進工程では、非導電性基板を界面活性剤の含有液を接触させることが必要であるため、液に浸漬させることが基本であるが、含有液を基板に噴霧したり、刷毛で塗布するなどしても差し支えない。

本発明4に示すように、吸着を促進する見地から、正電荷を帯びたカチオン系や両性界面活性剤が好適であり、特にカチオン系界面活性剤が好ましい。また、カチオン系界面活性剤に少量のノニオン系界面活性剤を併用すると、吸着促進効果がさらに増す。

本発明1の触媒液において、可溶性ニッケル塩に還元剤を作用させて生じるニッケルコロイド粒子はゼータ電位がマイナスであるため、例えば、非導電性基板をカチオン系界面活性剤で接触処理すると、基板がプラス電荷を帯び易く、次工程におけるニッケルコロイド粒子の基板への吸着効率が増す。

吸着促進工程での界面活性剤の具体例は、前記本発明1又は2の触媒液において述べた界面活性剤の記述の通りである。

界面活性剤の含有量は0.05～100g/Lであり、好ましくは0.5～50g/Lである。当該吸着促進工程の処理温度は15～70程度、浸漬時間は0.5～20分間程度が好ましい。

尚、上記吸着促進工程(a)の前に、さらにデスマア処理、中和処理などの予備処理を行うことが好ましい。

【0037】

吸着促進工程(a)を終えた非導電性基板は純水で洗浄した後、乾燥し、或いは乾燥することなく、次の触媒付与工程(b)に移行する。

触媒付与工程では、上記ニッケルコロイド触媒液に非導電性基板を浸漬して、基板表面上にニッケルコロイドを吸着させる。

当該触媒液の液温は15～95、好ましくは15～70、浸漬時間は0.1～20分程度、pHは3～11であり、浸漬処理に際しては、基板を触媒液に静置状態で浸漬すれば充分であるが、攪拌や揺動を行っても良い。

【0038】

触媒液に浸漬した非導電性基板は純水で洗浄した後、乾燥し、或いは乾燥することなく、無電解ニッケル又はニッケル合金メッキ工程(c)に移行する。

無電解ニッケル又はニッケル合金メッキは、従来と同様に処理すれば良く、特段の制約はない。無電解ニッケル又はニッケル合金メッキ液の液温は一般に15～90、好ましくは20～70である。

ニッケル又はニッケル合金メッキ液の攪拌では、空気攪拌、急速液流攪拌、攪拌羽根等による機械攪拌等を使用することができる。

【0039】

無電解ニッケル又はニッケル合金メッキ液の組成に特段の制限はなく、公知のメッキ液を使用できる。

無電解ニッケルメッキは、実質的にはニッケル-リン合金メッキ、或いはニッケル-ホ

10

20

30

40

50

ウ素合金メッキである。

上記ニッケル合金はニッケル - コバルト、ニッケル - スズ、ニッケル - スズ - 亜鉛などである。

公知の無電解ニッケルメッキ液は、基本的に可溶性ニッケル塩と還元剤を主成分とし、これに錯化剤、pH調整剤、反応促進剤などの各種添加剤を含有する。

無電解メッキに際して、リン系の還元剤（例えば、次亜リン酸塩）を使用すると、ニッケル - リン合金メッキが皮膜が得られ、ホウ素系の還元剤を（例えば、ジメチルアミンボラン）使用すると、ニッケル - ホウ素合金皮膜が得られる。

可溶性ニッケル塩については、前記ニッケルコロイド触媒液で述べた通りである。

上記錯化剤については、前記ニッケルコロイド触媒液で述べたコロイド安定剤と共通する部分もあり、具体的には、アンモニア、エチレンジアミン、ピロリン酸塩、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、酢酸、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）などである。

【実施例】

【0040】

以下、本発明の吸着促進剤の含有液、ニッケルコロイド触媒液、並びに無電解ニッケル又はニッケル合金メッキ液の調製を含む無電解ニッケル又はニッケル合金メッキ方法の実施例を述べるとともに、ニッケルコロイド触媒液の経時安定性試験例、上記実施例で得られた析出ニッケル（又はニッケル合金）皮膜の外観評価試験例を順次説明する。

尚、本発明は下記の実施例、試験例に拘束されるものではなく、本発明の技術的思想の範囲内で任意の変形をなし得ることは勿論である。

【0041】

《無電解ニッケル及びニッケル合金メッキ方法の実施例》

下記の実施例1～22のうち、実施例1～20は無電解ニッケルメッキ方法の実施例、実施例21～22は無電解ニッケル - コバルト合金メッキ方法の実施例である。

上記実施例1はデスマア及び中和の予備処理工程をしてから、吸着促進触媒付与無電解メッキの各工程を順次施した無電解ニッケルメッキ方法の実施例であり、吸着促進工程の吸着促進剤はカチオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤の混合物であり、触媒付与工程のコロイド触媒液は還元剤に水素化ホウ素化合物、コロイド安定剤にクエン酸（オキシカルボン酸）を用いた例である。

上記実施例2～12及び実施例15～20は実施例1を基本としたもので、実施例2～3は実施例1のコロイド安定剤の含有量を変化させた例、実施例4～5は還元剤の含有量を変化させた例、実施例6はニッケル塩、還元剤及びコロイド安定剤の含有量を夫々増量した例、実施例7は実施例1のpH（中性）を弱酸性側に变化させた例、実施例8はコロイド安定剤を別のオキシカルボン酸に変更した例、実施例9はコロイド安定剤をポリカルボン酸に変更した例、実施例10は還元剤をアスコルビン酸に変更した例、実施例11は還元剤をボラン類に変更した例、実施例12は可溶性ニッケル塩の種類を変更した例、実施例15はコロイド安定剤にグリシン（アミノ酸）とリンゴ酸（オキシカルボン酸）を併用した例、実施例16～17はニッケル塩、還元剤及びコロイド安定剤の含有量を増量した例であり、このうち、実施例17は還元剤に水素化ホウ素化合物とアスコルビン酸を併用した例、実施例18は3種類の還元剤を併用した例、実施例19～20は吸着促進工程の吸着促進剤に両性界面活性剤を使用した例である。

実施例13～14は実施例9を基本としたもので、実施例13はニッケル塩の種類を変更した例、実施例14は還元剤に水素化ホウ素化合物と次亜リン酸を併用した例である。

【0042】

また、上述したように、実施例21～22は無電解ニッケル - コバルト合金メッキ方法の実施例であり、このうち、実施例21はデスマア及び中和の予備処理工程をしてから、吸着促進触媒付与無電解メッキの各工程を順次施したもので、予備処理工程、吸着促進工程、触媒付与工程は上記実施例1を基本とする。実施例22は上記実施例21を基本とし、ニッケルコロイド触媒液を実施例1から実施例18の触媒液に変更した例である。

尚、前述したように、本発明のニッケル触媒液では、コロイド安定剤（C）は可溶性ニ

10

20

30

40

50

ニッケル塩 (A) の含有量の 1.5 倍以上が好ましいが、下記の実施例 1 ~ 2 の成分 (A) と (C) の含有モル比率を示すと、 $C/A = 1.5 \sim 4$  である。

【0043】

一方、下記の比較例 1 ~ 3 のうち、比較例 1 は触媒液にコロイド安定剤を含有しないブランク例、比較例 2 は触媒液に安定化作用を期待できる化合物を本発明のコロイド安定剤に替えて含有した例、比較例 3 は吸着促進工程なしで、直ちに触媒付与工程から無電解メッキ工程を行ったブランク例である。

【0044】

(1) 実施例 1

本発明の無電解ニッケルメッキ方法は吸着促進 触媒付与 無電解メッキの各工程を順次施すことを特徴とするが、本実施例 1 は、吸着促進工程の前にさらにデスマア及び中和の予備処理工程を施した例である。

即ち、最初に下記の条件 (p) で予備処理を行ってから、条件 (a) で吸着促進を行い、条件 (b) で触媒付与を行った後、条件 (c) で無電解ニッケル-リンメッキを行った。

(p) 予備処理工程

まず、両面銅張りガラス・エポキシ樹脂基板 (パナソニック電工 (株) 製の FR-4、板厚: 1.0 mm) において、 $35 \mu\text{m}$  の銅箔を溶解除去し、デスマア/中和処理したものを試料基板とした。

デスマア処理液及び中和処理液の組成、並びにデスマア/中和処理条件は次の通りである。

[ デスマア処理液 ]

|            |          |
|------------|----------|
| 過マンガン酸カリウム | 50 g / L |
| 水酸化ナトリウム   | 20 g / L |

[ 中和処理液 ]

|             |          |
|-------------|----------|
| 硫酸          | 50 g / L |
| しゅう酸        | 10 g / L |
| ノイゲン X L 80 | 1 g / L  |

[ デスマア/中和処理条件 ]

試料基板をデスマア処理液に 80、10 分の条件で浸漬し、純水で洗浄した。その後、中和処理液に 40、10 分の条件で浸漬し、純水で洗浄、乾燥することで試料基板に吸着したマンガンを溶解除去した。

尚、ノイゲン X L 80 は第一工業製薬社製の非イオン界面活性剤であり、ポリオキシアルキレン分岐デシルエーテルを主成分とする。

(a) 吸着促進剤の含有液の調製

次の組成で吸着促進剤の含有液を調製した。

[ 吸着促進剤 ]

|                         |         |
|-------------------------|---------|
| ジアリルアミンポリマーの 4 級アンモニウム塩 | 5 g / L |
| ポリオキシアルキレン分岐デシルエーテル     | 1 g / L |

(b) ニッケル触媒液の調製

ニッケル溶液、還元剤溶液、並びにニッケルコロイド触媒液の調製条件は次の通りである。

[ ニッケル溶液 ]

|  |            |
|--|------------|
| 硫酸ニッケル (Ni <sup>2+</sup> として 0.1 モル / L) | 0.1 モル / L |
| クエン酸                                     | 0.3 モル / L |

[ 還元剤溶液 ]

|             |            |
|-------------|------------|
| 水素化ホウ素ナトリウム | 0.2 モル / L |
|-------------|------------|

[ ニッケルコロイド触媒液の調製条件 ]

pH 7.0 に調整した 30 のニッケル溶液に還元剤溶液を滴下して攪拌して、ニッケルコロイド触媒液を得た。

(c) 無電解ニッケル リンメッキ液の調製  
次の組成で無電解ニッケルメッキ液を建浴した。また、当該メッキ液は希硫酸もしくは水酸化ナトリウムでpH調整した。

[ 無電解ニッケルメッキ液 ]

|                                   |            |
|-----------------------------------|------------|
| 硫酸ニッケル六水和物 (Ni <sup>2+</sup> として) | 5.6 g / L  |
| 次亜リン酸ナトリウム 1 水和物                  | 30 g / L   |
| コハク酸                              | 25.0 g / L |
| 残余                                | 純水         |
| pH (20 )                          | 4.6        |

(d) 無電解ニッケル リンメッキの処理条件

デスミア / 中和処理した試料基板を前記 (a) の吸着促進剤の含有液に 50 、 2 分の条件で浸漬し、純水で洗浄した後、前記 (b) のニッケルコロイド触媒液に 5 、 10 分の条件で浸漬し、純水で洗浄した。

その後、上記 (c) の無電解ニッケルメッキ液中に 90 、 20 分の条件で浸漬して無電解メッキを施し、試料基板上にニッケル リン皮膜を形成した後、純水で洗浄し、乾燥した。

【 0045 】

(2) 実施例 2

上記実施例 1 を基本として、ニッケルコロイド触媒液を次の組成で調製した以外は、ニッケルコロイド触媒液及び無電解ニッケルメッキ液の調製方法、並びに各工程の処理条件は実施例 1 と同じに設定した。

(b) ニッケルコロイド触媒液の調製

[ ニッケル溶液 ]

|  |             |
|--|-------------|
| 硫酸ニッケル (Ni <sup>2+</sup> として 0.1 モル / L) | 0.1 モル / L  |
| クエン酸                                     | 0.15 モル / L |

[ 還元剤溶液 ]

|             |            |
|-------------|------------|
| 水素化ホウ素ナトリウム | 0.2 モル / L |
|-------------|------------|

[ ニッケルコロイド触媒液の調製条件 ]

実施例 1 に同じ。

【 0046 】

(3) 実施例 3

上記実施例 1 を基本として、ニッケルコロイド触媒液を次の組成で調製した以外は、ニッケルコロイド触媒液及び無電解ニッケルメッキ液の調製方法、並びに各工程の処理条件は実施例 1 と同じに設定した。

(b) ニッケルコロイド触媒液の調製

[ ニッケル溶液 ]

|  |            |
|--|------------|
| 硫酸ニッケル (Ni <sup>2+</sup> として 0.1 モル / L) | 0.1 モル / L |
| クエン酸                                     | 0.4 モル / L |

[ 還元剤溶液 ]

|             |            |
|-------------|------------|
| 水素化ホウ素ナトリウム | 0.2 モル / L |
|-------------|------------|

[ ニッケルコロイド触媒液の調製条件 ]

実施例 1 に同じ。

【 0047 】

(4) 実施例 4

上記実施例 1 を基本として、ニッケルコロイド触媒液を次の組成で調製した以外は、ニッケルコロイド触媒液及び無電解ニッケルメッキ液の調製方法、並びに各工程の処理条件は実施例 1 と同じに設定した。

(b) ニッケルコロイド触媒液の調製

[ ニッケル溶液 ]

|  |            |
|--|------------|
| 硫酸ニッケル (Ni <sup>2+</sup> として 0.1 モル / L) | 0.1 モル / L |
|--|------------|

10

20

30

40

50

クエン酸 0.3 モル / L  
 [還元剤溶液]  
 水素化ホウ素ナトリウム 0.05 モル / L  
 [ニッケルコロイド触媒液の調製条件]  
 実施例 1 に同じ。

## 【0048】

## (5) 実施例 5

上記実施例 1 を基本として、ニッケルコロイド触媒液を次の組成で調製した以外は、ニッケルコロイド触媒液及び無電解ニッケルメッキ液の調製方法、並びに各工程の処理条件は実施例 1 と同じに設定した。

10

## (b) ニッケルコロイド触媒液の調製

[ニッケル溶液]  
 硫酸ニッケル (Ni<sup>2+</sup>として 0.1 モル / L) 0.1 モル / L  
 クエン酸 0.3 モル / L  
 [還元剤溶液]  
 水素化ホウ素ナトリウム 0.3 モル / L  
 [ニッケルコロイド触媒液の調製条件]  
 実施例 1 に同じ。

## 【0049】

## (6) 実施例 6

上記実施例 1 を基本として、ニッケルコロイド触媒液を次の組成で調製した以外は、ニッケルコロイド触媒液及び無電解ニッケルメッキ液の調製方法、並びに各工程の処理条件は実施例 1 と同じとした。

20

## (b) ニッケルコロイド触媒液の調製

[ニッケル溶液]  
 硫酸ニッケル (Ni<sup>2+</sup>として 0.1 モル / L) 0.2 モル / L  
 クエン酸 0.6 モル / L  
 [還元剤溶液]  
 水素化ホウ素ナトリウム 0.4 モル / L  
 [ニッケルコロイド触媒液の調製条件]  
 実施例 1 に同じ。

30

## 【0050】

## (7) 実施例 7

上記実施例 1 を基本として、ニッケルコロイド触媒液の pH を次の通り調製した以外は、ニッケルコロイド触媒液の組成及び無電解ニッケルメッキ液の調製方法、並びに各工程の処理条件は実施例 1 と同じに設定した。

## (b) ニッケルコロイド触媒液の調製

[ニッケル溶液]  
 実施例 1 に同じ。  
 [還元剤溶液]  
 実施例 1 に同じ。

40

## [ニッケルコロイド触媒液]

pH 5.0 に調整した 25 のニッケル溶液に還元剤溶液を滴下して攪拌して、ニッケルコロイド触媒液を得た。

## 【0051】

## (8) 実施例 8

上記実施例 1 を基本として、ニッケルコロイド触媒液を次の組成で調製した以外は、ニッケルコロイド触媒液及び無電解ニッケルメッキ液の調製方法、並びに各工程の処理条件は実施例 1 と同じに設定した。

## (b) ニッケルコロイド触媒液の調製

50

## [ ニッケル溶液 ]

硫酸ニッケル (  $Ni^{2+}$ として 0.1 モル / L )      0.1 モル / L

リンゴ酸      0.3 モル / L

## [ 還元剤溶液 ]

水素化ホウ素ナトリウム      0.2 モル / L

## [ ニッケルコロイド触媒液の調製条件 ]

実施例 1 に同じ。

## 【 0 0 5 2 】

## (9) 実施例 9

上記実施例 1 を基本として、ニッケルコロイド触媒液を次の組成で調製した以外は、ニッケルコロイド触媒液及び無電解ニッケルメッキ液の調製方法、並びに各工程の処理条件は実施例 1 と同じに設定した。

10

## (b) ニッケルコロイド触媒液の調製

## [ ニッケル溶液 ]

硫酸ニッケル (  $Ni^{2+}$ として 0.1 モル / L )      0.1 モル / L

コハク酸      0.3 モル / L

## [ 還元剤溶液 ]

水素化ホウ素ナトリウム      0.2 モル / L

## [ ニッケルコロイド触媒液の調製条件 ]

実施例 1 に同じ。

20

## 【 0 0 5 3 】

## (10) 実施例 10

上記実施例 1 を基本として、ニッケルコロイド触媒液を次の組成で調製した以外は、ニッケルコロイド触媒液及び無電解ニッケルメッキ液の調製方法、並びに各工程の処理条件は実施例 1 と同じに設定した。

## (b) ニッケルコロイド触媒液の調製

## [ ニッケル溶液 ]

硫酸ニッケル (  $Ni^{2+}$ として 0.1 モル / L )      0.1 モル / L

クエン酸      0.3 モル / L

## [ 還元剤溶液 ]

アスコルビン酸      0.2 モル / L

## [ ニッケルコロイド触媒液の調製条件 ]

実施例 1 に同じ。

30

## 【 0 0 5 4 】

## (11) 実施例 11

上記実施例 1 を基本として、ニッケルコロイド触媒液を次の組成で調製した以外は、ニッケルコロイド触媒液及び無電解ニッケルメッキ液の調製方法、並びに各工程の処理条件は実施例 1 と同じに設定した。

## (b) ニッケルコロイド触媒液の調製

## [ ニッケル溶液 ]

硫酸ニッケル (  $Ni^{2+}$ として 0.1 モル / L )      0.1 モル / L

クエン酸      0.3 モル / L

## [ 還元剤溶液 ]

ジメチルアミンボラン      0.2 モル / L

## [ ニッケルコロイド触媒液の調製条件 ]

実施例 1 に同じ。

40

## 【 0 0 5 5 】

## (12) 実施例 12

上記実施例 1 を基本として、ニッケルコロイド触媒液を次の組成で調製した以外は、ニッケルコロイド触媒液及び無電解ニッケルメッキ液の調製方法、並びに各工程の処理条件

50

は実施例 1 と同じに設定した。

(b) ニッケルコロイド触媒液の調製

[ ニッケル溶液 ]

酢酸ニッケル (  $Ni^{2+}$ として 0.1 モル / L )      0.1 モル / L  
クエン酸      0.3 モル / L

[ 還元剤溶液 ]

水素化ホウ素ナトリウム      0.2 モル / L

[ ニッケルコロイド触媒液の調製条件 ]

実施例 1 に同じ。

【 0 0 5 6 】

10

(13) 実施例 1 3

上記実施例 9 を基本として、ニッケルコロイド触媒液を次の組成で調製した以外は、ニッケルコロイド触媒液及び無電解ニッケルメッキ液の調製方法、並びに各工程の処理条件は実施例 1 と同じに設定した。

(b) ニッケルコロイド触媒液の調製

[ ニッケル溶液 ]

スルファミン酸ニッケル (  $Ni^{2+}$ として 0.1 モル / L )      0.1 モル / L  
コハク酸      0.3 モル / L

[ 還元剤溶液 ]

水素化ホウ素ナトリウム      0.2 モル / L

[ ニッケルコロイド触媒液の調製条件 ]

実施例 1 に同じ。

20

【 0 0 5 7 】

(14) 実施例 1 4

上記実施例 9 を基本として、ニッケルコロイド触媒液を次の組成で調製した以外は、ニッケルコロイド触媒液及び無電解ニッケルメッキ液の調製方法、並びに各工程の処理条件は実施例 1 と同じに設定した。

(b) ニッケルコロイド触媒液の調製

[ ニッケル溶液 ]

硫酸ニッケル (  $Ni^{2+}$ として 0.1 モル / L )      0.1 モル / L  
コハク酸      0.3 モル / L

[ 還元剤溶液 ]

次亜リン酸      0.1 モル / L

水素化ホウ素ナトリウム      0.2 モル / L

[ ニッケルコロイド触媒液の調製条件 ]

実施例 1 に同じ。

30

【 0 0 5 8 】

(15) 実施例 1 5

上記実施例 1 を基本として、ニッケルコロイド触媒液を次の組成で調製した以外は、ニッケルコロイド触媒液及び無電解ニッケルメッキ液の調製方法、並びに各工程の処理条件は実施例 1 と同じに設定した。

(b) ニッケルコロイド触媒液の調製

[ ニッケル溶液 ]

硫酸ニッケル (  $Ni^{2+}$ として 0.1 モル / L )      0.1 モル / L  
グリシン      0.1 モル / L  
リンゴ酸      0.3 モル / L

[ 還元剤溶液 ]

水素化ホウ素ナトリウム      0.2 モル / L

[ ニッケルコロイド触媒液の調製条件 ]

40

50

実施例 1 に同じ。

【 0 0 5 9 】

(16) 実施例 1 6

上記実施例 1 を基本として、ニッケルコロイド触媒液を次の組成で調製した以外は、ニッケルコロイド触媒液及び無電解ニッケルメッキ液の調製方法、並びに各工程の処理条件は実施例 1 と同じに設定した。

(b) ニッケルコロイド触媒液の調製

[ ニッケル溶液 ]

硫酸ニッケル (  $Ni^{2+}$  として 0.1 モル / L )      0.2 モル / L

クエン酸      0.6 モル / L

10

[ 還元剤溶液 ]

水素化ホウ素ナトリウム      0.3 モル / L

[ ニッケルコロイド触媒液の調製条件 ]

実施例 1 に同じ。

【 0 0 6 0 】

(17) 実施例 1 7

上記実施例 1 を基本として、ニッケルコロイド触媒液を次の組成で調製した以外は、ニッケルコロイド触媒液及び無電解ニッケルメッキ液の調製方法、並びに各工程の処理条件は実施例 1 と同じに設定した。

(b) ニッケルコロイド触媒液の調製

20

[ ニッケル溶液 ]

硫酸ニッケル (  $Ni^{2+}$  として 0.1 モル / L )      0.2 モル / L

クエン酸      0.6 モル / L

[ 還元剤溶液 ]

水素化ホウ素ナトリウム      0.2 モル / L

アスコルビン酸      0.2 モル / L

[ ニッケルコロイド触媒液の調製条件 ]

実施例 1 に同じ。

【 0 0 6 1 】

(18) 実施例 1 8

30

上記実施例 1 を基本として、ニッケルコロイド触媒液を次の組成で調製した以外は、ニッケルコロイド触媒液及び無電解ニッケルメッキ液の調製方法、並びに各工程の処理条件は実施例 1 と同じに設定した。

(b) ニッケルコロイド触媒液の調製

[ ニッケル溶液 ]

硫酸ニッケル (  $Ni^{2+}$  として 0.1 モル / L )      0.2 モル / L

クエン酸      0.3 モル / L

[ 還元剤溶液 ]

水素化ホウ素ナトリウム      0.1 モル / L

次亜リン酸      0.1 モル / L

ジメチルアミンボラン      0.1 モル / L

40

[ ニッケルコロイド触媒液の調製条件 ]

実施例 1 に同じ。

【 0 0 6 2 】

(19) 実施例 1 9

上記実施例 1 を基本として、吸着促進剤を次の組成で調製した以外は、ニッケルコロイド触媒液及び無電解ニッケルメッキ液の調製方法、並びに各工程の処理条件は実施例 1 と同じに設定した。

(a) 吸着促進剤の含有液の調製

次の組成で吸着促進剤の含有液を調製した。

50

## [ 吸着促進剤 ]

ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン 5 g / L

## 【 0 0 6 3 】

## (20) 実施例 2 0

上記実施例 1 を基本として、吸着促進剤を次の組成で調製した以外は、ニッケルコロイド触媒液及び無電解ニッケルメッキ液の調製方法、並びに各工程の処理条件は実施例 1 と同じに設定した。

## ( a ) 吸着促進剤の含有液の調製

次の組成で吸着促進剤の含有液を調製した。

## [ 吸着促進剤 ]

アルキルイミダゾリニウムベタイン 5 g / L

ポリオキシアルキレン分岐デシルエーテル 1 g / L

## 【 0 0 6 4 】

## (21) 実施例 2 1

上記実施例 1 を基本として、無電解ニッケル - コバルト合金メッキ液を次の組成で調製した以外は、吸着促進剤及びニッケルコロイド触媒液の調製方法、並びに予備処理、吸着促進、触媒付与、無電解メッキの各工程の処理条件は実施例 1 と同じに設定した。

## ( c ) 無電解ニッケル - コバルト合金メッキ液の調製

## [ 無電解ニッケルメッキ液 ]

塩化ニッケル ( Ni<sup>2+</sup>として ) 1.5 g / L

塩化コバルト ( Co<sup>2+</sup>として ) 1.5 g / L

酒石酸ナトリウム 7.8 g / L

塩酸ヒドラジン 6.8 g / L

残余 純水

pH ( 20 ) 12.0

## 【 0 0 6 5 】

## (22) 実施例 2 2

上記実施例 2 1 を基本として、ニッケルコロイド触媒液を前記実施例 1 8 の組成で調製した以外は、吸着促進剤及びニッケルコロイド触媒液の調製方法、並びに予備処理、吸着促進、触媒付与、無電解メッキの各工程の処理条件は実施例 2 1 と同じに設定した。

## 【 0 0 6 6 】

## (23) 比較例 1

上記実施例 1 を基本として、吸着促進剤の含有液及びニッケルコロイド触媒液を次の組成で調製した以外は、ニッケルコロイド触媒液及び無電解ニッケルメッキ液の調製方法、並びに各工程の処理条件は実施例 1 と同じに設定した。

即ち、当該比較例 1 では、ニッケルコロイド触媒液にコロイド安定剤は含有しなかった。

## ( b ) ニッケルコロイド触媒液の調製

## [ ニッケル溶液 ]

硫酸ニッケル ( Ni<sup>2+</sup>として 0.1 モル / L ) 0.1 モル / L

## [ 還元剤溶液 ]

水素化ホウ素ナトリウム 0.2 モル / L

## [ ニッケルコロイド触媒液の調製条件 ]

実施例 1 に同じ。

但し、ニッケルコロイド粒子は生成したが、凝集・沈殿した。

## 【 0 0 6 7 】

## (24) 比較例 2

上記実施例 1 を基本として、吸着促進剤の含有液及びニッケルコロイド触媒液を次の組成で調製した以外は、ニッケルコロイド触媒液及び無電解ニッケルメッキ液の調製方法、並びに各工程の処理条件は実施例 1 と同じに設定した。

即ち、当該比較例 2 では、ニッケルコロイド触媒液に本発明で規定するコロイド安定剤に替えて、当該コロイド安定剤に類した作用が期待できるエタノールアミンを含有した。

(b) ニッケルコロイド触媒液の調製

[ ニッケル溶液 ]

|                            |            |
|----------------------------|------------|
| 硫酸ニッケル (Ni <sup>2+</sup> ) | 0.1 モル / L |
| エタノールアミン                   | 0.3 モル / L |

[ 還元剤溶液 ]

|             |            |
|-------------|------------|
| 水素化ホウ素ナトリウム | 0.2 モル / L |
|-------------|------------|

[ ニッケルコロイド触媒液の調製条件 ]

実施例 1 に同じ。

10

但し、ニッケルコロイド粒子は生成したが、凝集・沈殿した。

【 0 0 6 8 】

(20) 比較例 3

上記実施例 1 を基本として、吸着促進工程を省略した以外は、ニッケルコロイド触媒液及び無電解ニッケルメッキ液の調製方法、並びに各工程の処理条件は実施例 1 と同じに設定した。

即ち、デスマア / 中和処理した試料基板をニッケルコロイド触媒液に 5 、 1 0 分の条件で浸漬し、純水で洗浄した。

その後、上記無電解ニッケルメッキ液中に 9 0 、 2 0 分の条件で浸漬して無電解メッキを施し、試料基板上にニッケル リン皮膜を形成した後、純水で洗浄し、乾燥した。

20

【 0 0 6 9 】

《 触媒液の経時安定性試験例 》

そこで、上記実施例 1 ~ 2 2 及び比較例 1 ~ 3 で調製した各ニッケルコロイド触媒液について、下記の基準でコロイド安定性の優劣を評価した。

○ : 建浴後 1 ヶ月間沈殿、或いは分解が起らなかった。

× : 建浴後すぐに沈殿、或いは分解した。

【 0 0 7 0 】

《 無電解メッキにより析出したニッケル及びニッケル合金皮膜の外観評価試験例 》

次いで、上記実施例 1 ~ 2 2 及び比較例 1 ~ 3 の各無電解メッキ方法で得られたニッケル又はニッケル合金の無電解皮膜について、下記の基準で皮膜外観の優劣を目視により評価した。

30

○ : メッキ皮膜にムラが認められなかった。

△ : メッキ皮膜に一部未析出 (メッキ欠け) が認められた。

× : メッキ皮膜が析出しなかった。

尚、析出皮膜の「ムラ」は、皮膜の緻密性や平滑性などに周囲と異なる部分があると認められる。皮膜の「ムラ」は皮膜の均一性とは別の観点である。

【 0 0 7 1 】

《 ニッケルコロイド触媒液の経時安定性と皮膜外観についての試験結果 》

下表は、上記コロイド触媒液の経時安定性と皮膜外観の評価試験の結果である。

|        | 皮膜外観 | 経時安定性 |       | 皮膜外観 | 経時安定性 |
|--------|------|-------|-------|------|-------|
| 実施例 1  |      |       | 比較例 1 | ×    | ×     |
| 実施例 2  |      |       | 比較例 2 | ×    | ×     |
| 実施例 3  |      |       | 比較例 3 |      |       |
| 実施例 4  |      |       |       |      |       |
| 実施例 5  |      |       |       |      |       |
| 実施例 6  |      |       |       |      |       |
| 実施例 7  |      |       |       |      |       |
| 実施例 8  |      |       |       |      |       |
| 実施例 9  |      |       |       |      |       |
| 実施例 10 |      |       |       |      |       |

40

50

実施例11  
 実施例12  
 実施例13  
 実施例14  
 実施例15  
 実施例16  
 実施例17  
 実施例18  
 実施例19  
 実施例20  
 実施例21  
 実施例22

10

【0072】

《触媒液の経時安定性とメッキ皮膜外観の総合評価》

ニッケルコロイド触媒液にコロイド安定剤を欠く比較例1では、触媒液の経時安定性に劣り、もって触媒液との接触後に非導電性基板に無電解メッキを施してもニッケル皮膜の析出はなかった。

また、ニッケルコロイド触媒液に本発明のコロイド安定剤に替えて安定化作用を期待できるエタノールアミンを含有した比較例2では、やはり触媒液の経時安定性に劣り、もって無電解メッキにおいてニッケル皮膜の析出はなかった。これにより、触媒液を経時安定化させるには、ニッケル塩に還元剤を含有するとともに、オキシカルボン酸類、アミノカルボン酸類などの特定成分を本発明のコロイド安定剤として共存させる必要があることが判断できる。

20

非導電性基板を吸着促進処理なしで触媒付与し、無電解ニッケルメッキを施した比較例3では、触媒液の経時安定性は実施例と同様であったが、析出したニッケル皮膜では一部に未析出の箇所が生じる「メッキ欠け」が認められたことから、触媒付与の前に吸着促進の予備処理がないことに因り、触媒活性が不足し、基板へのニッケルコロイド粒子の吸着が実施例に比べて劣ることが判断できる。

【0073】

これに対して、吸着促進の予備処理をした後、触媒付与処理をし、次いで無電解ニッケルメッキを施した実施例1～20では、いずれも触媒液の経時安定性は良好であり、無電解メッキで析出するニッケル皮膜は概ねムラがなく均一性に優れていた。

30

当該実施例1～20を上記比較例1に対比すると、ムラがなく均一性に優れたニッケル皮膜を得るためには、触媒液にニッケル塩と還元剤だけではなく、さらに加えてコロイド安定剤の含有が必須であることが分かる。

また、実施例1～20を比較例2に対比すると、ムラがなく均一性に優れたニッケル皮膜を得るためには、錯化作用が単に期待できるような化合物を添加しても有効性はなく、本発明で規定する特定のコロイド安定剤の選択が重要であることが判断できる。

また、ニッケル皮膜に実用的な優れた外観を付与するためには、触媒付与前にコロイド触媒核を吸着促進する前処理が重要であることは、実施例1～20と比較例3との対比から明白である。

40

一方、上記実施例1～20（無電解ニッケルメッキ方法）と同様に、無電解ニッケル-コバルト合金メッキ方法の実施例21～22についても、無電解メッキで析出するニッケル合金皮膜はムラがなく均一性に優れていた。

【0074】

そこで、実施例1～22について詳細に検討する。

実施例1を基準として他の実施例との相対的な評価を説明すると、先ず、実施例1はカチオン系界面活性剤であるジアリルアミンポリマーの4級アンモニウム塩を含む吸着促進剤で非導電性基板を予備処理し、硫酸ニッケルをニッケル塩とし、水素化ホウ素化合物を還元剤とし、クエン酸をコロイド安定剤とする触媒液で触媒付与した後、無電解ニッケル

50

メッキした例であるが、触媒液の経時安定性は良好で、建浴後1ヶ月経過しても沈殿が生じたり、分解することはなく、また、無電解メッキで得られたニッケル皮膜は均一性に優れ、析出ムラも認められなかった。

実施例2は実施例1に対して触媒液のコロイド安定剤の含有量を減じた例、実施例3は実施例1に対してコロイド安定剤の含有量を増した例、実施例4は実施例1に対して触媒液の還元剤の含有量を減じた例、実施例5は還元剤の含有量を増した例、実施例6は触媒液のニッケル塩、コロイド安定剤及び還元剤の各含有量を増した例、実施例16～17は触媒液のニッケル塩、還元剤及びコロイド安定剤の各含有量を増した例であるが、コロイド安定剤、還元剤、ニッケル塩などの含有量を適正範囲で変化させても、触媒液の経時安定性とメッキ皮膜の外観については、夫々実施例1（又は実施例9）と同様の評価であった。

10

実施例7は実施例1に対してニッケルコロイド触媒液のpHを中性から弱酸性側に変更した例、実施例8～9、15は実施例1に対して触媒液のコロイド安定剤の種類を他のオキシカルボン酸、ポリカルボン酸、アミノ酸類に変更した例、実施例10～11、17～18は実施例1に対して触媒液の還元剤の種類を次亜リン酸からアスコルビン酸、アミンボラン類に変更し、或いは、複数種の還元剤を併用した例、実施例14は実施例9に対して同じく複数種の還元剤を併用した例、実施例12～13は実施例1に対して触媒液のニッケル塩の種類を変更した例であるが、コロイド安定剤、還元剤、ニッケル塩の種類を適宜変化させても、また、触媒液のpHを中性～弱酸性に変化させても、触媒液の経時安定性とメッキ皮膜の外観については、夫々実施例1（又は実施例9）と同様に優れた評価であった。

20

実施例19～20は実施例1に対して吸着促進工程での処理剤をカチオン系界面活性剤（及びアニオン系界面活性剤）から両性界面活性剤に変更した例であるが、吸着促進工程ではカチオン系界面活性剤、両性界面活性剤のいずれを使用しても、皮膜外観の優れた評価に変わりなかった。

一方、実施例21～22はニッケル-コバルト合金メッキ方法の例であり、ニッケルメッキ方法の実施例1を基本として、吸着促進処理、ニッケルコロイド触媒液への浸漬処理を経て、無電解ニッケル合金メッキを施すと、ニッケルメッキの場合と同様に、均一性に優れたニッケル合金皮膜が得られた。

---

フロントページの続き

審査官 伊藤 寿美

(56)参考文献 特開平02 - 093076 (JP, A)  
特開2007 - 270344 (JP, A)  
特開平11 - 209878 (JP, A)  
特開平03 - 180476 (JP, A)

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