

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5095909号
(P5095909)

(45) 発行日 平成24年12月12日 (2012.12.12)

(24) 登録日 平成24年9月28日 (2012.9.28)

(51) Int. Cl.	F I	
B O 1 J 23/58 (2006.01)	B O 1 J 23/58	M
B O 1 J 23/66 (2006.01)	B O 1 J 23/66	M
B O 1 J 23/89 (2006.01)	B O 1 J 23/89	M
B O 1 J 29/76 (2006.01)	B O 1 J 29/76	M
B O 1 J 37/02 (2006.01)	B O 1 J 37/02	3 O 1 M

請求項の数 12 外国語出願 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-97111 (P2004-97111)
 (22) 出願日 平成16年3月29日 (2004.3.29)
 (65) 公開番号 特開2005-13983 (P2005-13983A)
 (43) 公開日 平成17年1月20日 (2005.1.20)
 審査請求日 平成19年3月28日 (2007.3.28)
 (31) 優先権主張番号 60/480864
 (32) 優先日 平成15年6月24日 (2003.6.24)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 591016862
 ローム・アンド・ハース・エレクトロニク
 ・マテリアルズ, エル. エル. シー,
 アメリカ合衆国, マサチューセッツ 01
 752, マールボロ, フォレスト・ストリ
 ート 455
 (74) 代理人 110000589
 特許業務法人センダ国際特許事務所
 (74) 代理人 100112586
 弁理士 橋本 幸治
 (72) 発明者 ピーター・アール・リービー
 アメリカ合衆国ニューヨーク州11710
 , ベルモア, ナッタ・ブルバード・16
 00

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒組成物および析出方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

無電解で金属を析出させるための触媒、5 nmから900 nmまでの平均粒径を有する1つもしくはそれ以上の担体、並びに、1つもしくはそれ以上の水溶性または水分散性の有機化合物を含む組成物であって、前記触媒は金属を含み、前記1つもしくはそれ以上の担体の組成物中の含有量は、前記触媒の金属重量の少なくとも30倍であり、および前記組成物は有機溶媒を含まない、組成物。

【請求項2】

触媒が、触媒性金属の水和金属酸化物もしくは水酸化物を含む、請求項1記載の組成物。

【請求項3】

触媒性金属が、銀、金、白金、パラジウム、インジウム、ルビジウム、ルテニウム、ロジウム、オスmium、イリジウム、銅、コバルト、ニッケル、もしくは鉄を含む、請求項2記載の組成物。

【請求項4】

担体粒子が、金属の塩または水酸化物、金属酸化物、ケイ酸塩、シリカ、もしくはそれらの混合物を含む、請求項1記載の組成物。

【請求項5】

金属の塩または水酸化物が、バリウム、カルシウム、マグネシウム、マンガン、もしくはそれらの混合物の水に不溶性の塩を含む、請求項4記載の組成物。

【請求項 6】

以下のステップ：

a) 基体へ触媒組成物を適用するステップであって、前記触媒組成物は、無電解で金属を析出させるための触媒、5 nmから900 nmまでの平均粒径を有する1つもしくはそれ以上の担体、並びに、1つもしくはそれ以上の水溶性または水分散性の有機化合物を含み、前記触媒は金属を含み、前記1つもしくはそれ以上の担体の組成物中の含有量は、前記触媒の金属重量の少なくとも30倍であり、および前記組成物は有機溶媒を含まない、適用ステップ；および

b) 前記触媒組成物を用いて、基体上に金属または合金を析出させるステップ；
を含む、触媒組成物を用いて基体上に金属または合金を析出させる方法。

10

【請求項 7】

基体上に金属または合金を析出させるステップの前に、触媒を硬化させるステップをさらに含む、請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】

上記金属または合金の析出物が、 $50 \text{ m} / \text{cm}^2$ 以下の表面抵抗を有する、請求項 6 記載の方法。

【請求項 9】

基体、並びに、請求項 6 に記載の方法により形成された金属もしくは合金を含む物品。

【請求項 10】

金属フィルムもしくは合金フィルムが10 nmから10 ミクロンまでの厚みを有する、
請求項 9 記載の物品。

20

【請求項 11】

担体の含有量が触媒の金属重量の55から330倍である、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 12】

担体の含有量が触媒の金属重量の60から300倍である、請求項 11 記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、基体上に超薄の金属層または合金層を析出させる水性触媒組成物および方法に関するものである。より詳細には、本発明は、基体上に超薄の金属層または合金層を析出させる水性触媒組成物および方法に関するものであって、その水性触媒が大きな表面積の粒子を有するものである。

30

【背景技術】

【0002】

作業者が基体上に1つもしくはそれ以上の金属層または合金層を被覆もしくは形成することが必要な多くの産業では、触媒が使用される。そのような触媒は、金属または合金の無電解析出において使用される。無電解析出または無電解メッキは、析出浴に加えられている化学的な還元剤の存在に基づくものである。そのような化学物質は、基体金属に電子を供給し、そして、その基体金属は、浴中の正に帯電した金属イオンへそれらの電子を送り、電解浴または電析浴において電流が金属イオンを金属に還元するのと同じ仕方で、これらのイオンを金属に還元する。

40

【0003】

無電解メッキは、幾つかの望ましい結果をもたらす。電解的なメッキ方法を用いた場合には、作業者は、隙間や穴を有する基体上に様な厚みの金属層を析出させるのが難しいことが多い。この属性は、エレクトロニクス産業などの多くの産業において重要であり、例えばエレクトロニクス産業では、プリント回路基板またはプリント配線基板は、高いアスペクト比のスルーホールにメッキされた様な金属析出物を必要とする。無電解メッキの他の特性および用途は、不導体上に直接的に生成され得る析出物、電解メッキよりも多孔性が低いことが多い析出物、更には、通常とは異なる化学的、機械的、もしくは磁気的特性（例えば、通常より高い硬さおよび耐摩耗性）を有することが多い析出物である。

50

【 0 0 0 4 】

無電解メッキの別の属性は、そのプロセスが自己触媒的であり、析出が触媒の表面で起こることである。従って、触媒が必要となる。無電解金属析出において使用される触媒は、析出させるべき金属または合金に応じて、並びに、製作される物品の用途に応じて、組成が広範囲にわたって変わる。プリント配線基板の製造に加え、触媒を用いる無電解メッキは、様々な装飾品の製造、並びに、数多くの他の電子的用途、例えば電磁障害（E M I）シールドおよび無線周波障害（R F I）シールドの形成などの用途においても使用される。

【 0 0 0 5 】

E M I放射線は、マイクロ波機器から家庭用コンピューターまでの広い範囲にわたる多くの多様な形態の電子機器の操作により生み出される。その放射線は、電子デバイスが60 Hzから1000 MHz以上の周波数範囲における「ノイズ」を放射することにより起こり、そして、他の装置により、もしくは、アンテナとして作用する電力線を通じる伝導によりピックアップされる。E M I放射線は他の装置を妨害する可能性があり、例えば警察の移動無線、通信システム、科学的な試験機器、および心臓ペースメーカーへの障害などの多様な問題を引き起こすことが知られている。

10

【 0 0 0 6 】

電磁波の封じ込めを限定するための一つの手法は、その放射線を封じ込めるためにE M Iシールドを使用する方法である。封じ込めには、発生したエネルギーが逃げ出し、妨害源として作用するのを防止するための特殊なシールド材料、コンポーネント、および構造が必要である。

20

【 0 0 0 7 】

電磁波の封じ込めの有効性は、シールド材料による反射もしくは吸収の結果として電磁場の強度がどの程度減衰したかによって決定される。シールド効率は、非遮蔽E M I透過量の遮蔽E M I透過量に対する比の対数関数として算出され、デシベル（d b）で表される。その性状が対数であるため、ある与えられた波長もしくは周波数の電磁放射線に対するシールド効率が30 d b増大したという状況は、あるコーティングのシールド効率が1000%増大したことを表している。例えば30 d bのシールド効率を有するコーティングは、全E M I放射線のうちの99.9%を排除する。60 d bのコーティングは、全E M I放射線のうちの99.9999%を排除する。

30

【 0 0 0 8 】

数多くの異なるシールド方法が商業的に使用されている。一つの方法は、電子デバイスに対するプラスチック製ハウジング上に金属コーティングを施すことを要件とするものである。そのような方法は、ガルバニック析出、噴霧コーティング、例えばアーク噴霧もしくは塗料として金属を吹き付けることなどによるコーティング、カソードスパッタリング、化学メタライジング、および真空メタライジングを含む。それらの金属被覆は、銅、銀、クロム、ニッケル、金、および亜鉛を含んでいる。そのような方法は、数多くの欠陥、例えば巨視的または微視的な亀裂、被覆の剥がれ、シールドの有効性が限られていること、被覆内における金属の酸化、熱可塑性基体のゆがみ、および適用機器が高価であることなどの問題を抱えている。

40

【 0 0 0 9 】

E M Iシールドを形成する一層適切な方法が、不導電性のハウジング材料上に金属を無電解的に析出させることにより行われている。プラスチックなどの不導体の無電解析出は、一連の水性浴中にパーツを浸漬することを要件とし、それらの水性浴が、そのパーツの表面を析出用に調製すると共に、金属化を可能にする。通常の前処理ステップによれば、このパーツは、次いで、その不導電性表面に所望のメッキ金属の析出に対する触媒機能を持たせるため、例えばコロイド状のスズ/パラジウム触媒などの貴金属を含有する触媒中に浸漬される。触媒作用の後、続いて、そのパーツは、溶解金属を含有する無電解メッキ浴中に浸漬され、これにより、メッキ触媒と接触し、上述の触媒機能が付与された表面に金属被覆の析出がもたらされる。

50

【 0 0 1 0 】

先述の無電解触媒および方法は、EMIシールドの問題と取り組むためにこれまでに使用されてきた多くの初期の方法よりも優っているものの、その無電解コーティングプロセスは選択的ではなかった。即ち、パーツ全体がコロイド触媒溶液に浸漬され、続いて、そのパーツが金属メッキ溶液に浸漬されるものであった。その結果、その不導体パーツの外表面並びに内面に金属がメッキされることとなる。電子コンポーネントのマーケティングにおいて美観が重要となる場合には、電子コンポーネントに対するハウジングの外表面が金属被覆されている状態は望ましくない。典型的には、当産業では、ハウジングに塗装が施されている。これは、時間が掛かる無駄の多いステップであり、特に、ハウジングは望ましい色で成形されることが最も多く、この場合には尚更である。それ故、当産業は、不導電性基体に金属を選択的に析出させる改善された方法を開発した。

10

【 0 0 1 1 】

米国特許第 5 , 0 7 6 , 8 4 1 号は、無電解法により不導体上に金属を選択的に析出させる方法を開示している。その触媒は、不導体のうち、金属化されることが望ましい部分に噴霧または塗装される。不導体のうち、金属化されることが望ましくない部分には、触媒を適用する前にマスキングが施される。次いで、その触媒機能が付与された不導体もしくは下塗りされた不導体が、適切な無電解金属メッキ浴中に浸漬される。金属または合金は、不導体のうち、触媒が適用されている選択的な部位に析出される。

【 0 0 1 2 】

第 8 4 1 号特許の触媒は、貴金属の水和酸化物、例えば酸化銀、酸化パラジウム、および酸化白金などである。銅の水和酸化物も使用することができる。この金属の水和酸化物は、不活性で不規則な形状を為すコロイド状の担体粒子、例えば炭素、様々なタイプのシリカ（合成焼成シリカ、合成沈降シリカ、化石由来（ケイ藻）のシリカ、岩屑性天然シリカ（粉末状もしくは微粒子状の砂）を含む）；アルミナ；および二酸化チタンなどの顔料などにコロイドとして析出される。それらのコロイド粒子は不規則な形状を為しており、基体の表面に入り込むことができるようにギザギザの形態を為すエッジを有している。担体粒子は、約 0 . 1 ミクロンから 5 0 0 ミクロンまでの範囲にわたる粒径を有しており、そして、 $1 0 0 \text{ m}^2 / \text{g m}$ から $9 0 0 \text{ m}^2 / \text{g m}$ までの範囲の表面積を有している。この触媒は、水をベースとしたものであってもよいし、もしくは有機溶媒をベースとしたものであってもよい。様々なフィルム形成樹脂がこれらの触媒組成物に含まれている。

20

30

【 0 0 1 3 】

【特許文献 1】米国特許第 5 , 0 7 6 , 8 4 1 号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 4 】

更に、これらの触媒組成物は、基体への触媒の結合もしくは付着を促進するため、触媒が適用される基体を溶媒和もしくはコンディショニングするための有機溶媒を含んでいる。基体の溶媒和は、触媒による基体への侵入を可能にするが、そのような溶媒和は、基体の表面に欠陥を導きかねない。溶媒和は、基体上に析出される金属層が鍵と鍵穴の関係の結合を形成するように、表面の粗面化をもたらす。この不規則な表面は不均一な金属層をもたらしかねず、これにより、結果的にシールドが一様でなくなる可能性がある。さらに多くの溶媒は、毒性や発癌性があり、特殊で経費の高む処分手順を必要とするため、使用する溶媒の増加は、作業員および環境にとって危険な状況をもたらす。そのような溶媒の例は、アセトン、メチルエチルケトン、トルエン、イソプロピルアルコール、種々のエーテルおよび酢酸エーテル並びにプロピレングリコールアルキルエーテルアセテートを含む。従って、不導電性基体上に金属層を形成する改善された組成物および方法に対するニーズが存在する。

40

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 5 】

本発明の組成物は、触媒、5 nm から 9 0 0 nm までの平均粒径を有する 1 つもしくは

50

それ以上の担体、および1つもしくはそれ以上の水溶性または水分散性の有機化合物を含む。本発明の組成物は、上述の水溶性または水分散性の有機化合物が不導電性基体にそれらの組成物を付着させるための十分な手段を提供するため、有機溶媒は使用しない。従って、本組成物を使用する場合には、溶媒膨潤を伴う不導電性表面の粗面化が回避され、それ故、多くの潜在的に有害な化合物を本組成物から排除することができる。触媒がコーティングされる上述のナノサイズの担体粒子は、触媒の有効面積を増大させ、これにより、基体上に連続的な触媒層をもたらすことが可能になる。この触媒層は、金属が無電解的に核を形成し、且つ、その触媒層を通じて基体へと成長するのを可能にし、基体が析出金属と電氣的に接触した状態になるのを可能にする。

別の実施態様においては、本発明は、基体上に金属または合金を析出させるための方法に関するものであり、その方法は、基体に触媒組成物を適用するステップであって、その触媒組成物が、触媒、5 nmから900 nmまでの平均粒径を有する1つもしくはそれ以上の担体、および1つもしくはそれ以上の水溶性または水分散性の有機化合物を含む、適用ステップ；および、その触媒組成物を利用して上述の基体上に金属または合金を析出させるステップ；を含んでいる。

【0016】

別の実施態様においては、本発明は、厚みが10ミクロン以下であって、且つ、抵抗が $50\text{ m} / \text{cm}^2$ 以下の金属層または合金層を有する基体を含む物品に関するものである。本発明の組成物および方法を用いて製作された物品は、数多くの電子デバイス、例えば、EMIシールド、RFIシールドを目的として、埋め込み型の受動デバイス、例えば抵抗器およびコンデンサーを含むプリント回路基板もしくはプリント配線基板におけるものなどの電子デバイスにおいて、光電子デバイスにおいて、ESD被服用のポリマーもしくはセラミックス繊維として、更には、様々な物品の装飾を目的として使用することができる。本発明の組成物および方法は、金属析出が用いられるあらゆる産業において使用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本明細書を通じて使用されている以下の略語は、文脈がはっきりと別な具合に指示していない限り、以下の意味を有している： = 摂氏温度；g m = グラム；m g = ミリグラム；L = リットル；m L = ミリリットル；A = アンペア；m = メートル；d m = デシメートル；m m = ミリメートル； $\mu\text{ m}$ = ミクロン = マイクロメートル；c m = センチメートル；n m = ナノメートル；m = ミリオーム；c p s = センチポアズ；k V = キロボルト；SEM = 走査電子顕微鏡写真；「メッキ」という用語と「析出」という用語は、本明細書全体を通じ、互換可能に使用される；「プリント配線基板」という用語と「プリント回路基板」という用語は、本明細書全体を通じ、互換可能に使用される；「フィルム」という用語と「層」という用語は、本明細書全体を通じ、互換可能に使用される；本発明の範囲内における「水溶性」という用語は、標準温度（1気圧において、0 を超える100までの温度）において、化合物もしくはポリマーが水中で膨潤もしくは溶解することを意味している；本発明の範囲内における「水分散性」という用語は、標準温度において、化合物もしくはポリマーが水中で乳濁液、マイクロエマルジョン、または懸濁液を形成することを意味している。数字によるすべての範囲は、境界値を含み、そのような数字による範囲が合計して100%になるように制約されることが論理的である場合を除き、あらゆるレベルで組み合わせることができる。

【0018】

本発明の組成物は、1つもしくはそれ以上の不活性な担体粒子と共に水性希釈剤中において分散された触媒性金属の水和酸化物もしくは水酸化物の形態における触媒、および、1つもしくはそれ以上の水溶性または水分散性の有機化合物を含む。不活性な担体粒子は、金属もしくは合金が析出されている間、この触媒反応に関与しないものと確信される。本発明の組成物は水性スラリーの形態を為している。

【0019】

触媒性金属の水和酸化物もしくは水酸化物は、当技術分野において既知のあらゆる適切な方法によって形成されてよい。例えば、金属水和酸化物は、攪拌により所望金属の塩の水溶液を調製し、pH調整を行い、そして、その金属塩を溶解するのに必要な場合には加熱することにより形成することができる。その後、その溶液内における制御された速度での加水分解並びに核形成反応が開始され、あるいは引き起こされる。この反応は、その場で水和酸化物が形成されるまで行われる。加水分解反応は、その溶液の溶解限度を超えて、分離した分散相が形成されるまで続けられる。そのような方法は当業者に広く知られている。

【0020】

水和酸化物もしくは水酸化物を形成し、且つ、触媒特性を有するあらゆる適切な金属を用いて本発明を實踐することができる。適切な金属の例は、銀、金、白金、パラジウム、インジウム、ルビジウム、ルテニウム、ロジウム、オスミウム、およびイリジウムを含む。他の触媒性金属の例は、銅、コバルト、ニッケル、および鉄（酸化第二鉄状態における鉄）を含む。典型的な触媒性金属は、銀、金、パラジウム、および白金を含む。より典型的には、銀、金、およびパラジウムが貴金属の好適な選択であり、最も典型的には、銀が触媒性金属の好適な選択である。先述の金属のリストは包括的なものではなく、水和酸化物もしくは水酸化物を形成し、且つ、析出させるべき金属または合金に関して触媒特性を有するあらゆる金属を用いて本発明を實踐することができる。

【0021】

金属触媒の選択は、基体上に析出させるべき金属または合金に依存する。金属または合金の無電解析出では、その触媒性金属の酸化/還元電位は、析出させるべき金属または合金の酸化/還元電位よりも電気陽性度（「貴度」）が高い。例えば、以下の金属は、銅、銅合金、鉛、鉛合金、ニッケル、ニッケル合金、およびコバルトの析出に対して触媒作用を有することが報告されている：銀、テルル、白金、タリウム、バナジウム、金、ゲルマニウム、セレン、鉄、スズ、およびパラジウム、但し、その中でも、典型的には、金、パラジウム、白金、および銀が使用される。より典型的には、銅または銅の合金を析出させるために銀もしくは金が使用される。最も典型的には、銅または銅合金を析出させるために銀が使用される。

【0022】

水性スラリーを形成すべく、金属水和酸化物もしくは金属水酸化物の形態を為す触媒が1つもしくはそれ以上の不活性な担体と混合される。使用される不活性な担体は、例えば5nmから900nmまで、または、20nmから600nmまで、もしくは、50nmから500nmまでなどの平均粒径を有するあらゆる適切な水不溶性化合物であってよい。理論により拘束される物ではないが、水和酸化物もしくは水酸化物としてのそれらの触媒性金属は、上述の不活性な担体粒子上に吸着され、従って、それらの触媒の有効な触媒作用面積が増大し、これにより、それらの金属触媒は、これよりもっと大きな平均粒径を有する担体粒子を用いた場合よりも一層緊密にメッキ浴と接触することができるようになる。この緊密な接触が超薄の触媒フィルムの形成を可能にするものと確信される。そのような触媒フィルムは、乾燥時に、10nmから10ミクロンまで、もしくは、50nmから10ミクロンまでなどの範囲にわたる厚みを有する。金属として析出する金属イオンは、その触媒組成物を通じて核形成して基体との電気的な接触を形成し、そして、その基体上に金属または合金の連続的なフィルムを形成するものと確信される。そのような核形成は、多くの用途、例えば、プリント配線基板、チップコンデンサー用のハンダパッド、コンデンサー、もしくは、電気的な接触が必要となる一般的な電気的コンポーネントにおける電気的なトレースを構築するときなどに有用である。

【0023】

適切な担体は、これらに限定するものではないが、様々な水不溶性の塩および鉱物、もしくはそれらの混合物を含む。そのような適切な不活性担体の例は、これらに限定するものではないが、多価のカチオンおよびアニオン対を有する化合物、金属酸化物、ケイ酸塩、シリカ、もしくはそれらの混合物を含む。それらの不活性担体は、水和酸化物もしくは

10

20

30

40

50

水酸化物の化合物形態における触媒性金属の重量の30倍からそれ以上の量、または、水和酸化物もしくは水酸化物の化合物形態における触媒性金属の重量の55倍から330倍までの量、もしくは、触媒性金属の重量の60倍から300倍までなどの量で、本発明のスラリー中に含まれている。超微細な不活性担体粒子の表面積は、 $1000\text{ m}^2/\text{gm}$ から $8000\text{ m}^2/\text{gm}$ まで、または、 $1100\text{ m}^2/\text{gm}$ から $6000\text{ m}^2/\text{gm}$ まで、もしくは、 $15\text{ m}^2/\text{gm}$ から $3000\text{ m}^2/\text{gm}$ までなどの範囲であってよい。

【0024】

多価のカチオンおよびアニオン対を有する適切な化合物の例は、これらに限定するものではないが、バリウム、カルシウム、マグネシウム、およびマンガンの水不溶性の塩、例えば硫酸バリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化マンガン、もしくはそれらの混合物などを含む。より典型的には、バリウム塩およびカルシウム塩が使用され、例えば、硫酸バリウムまたは水酸化カルシウム、もしくはそれらの混合物などが使用される。最も典型的には、硫酸バリウムなどのバリウム塩が使用される。

10

【0025】

適切な金属酸化物の例は、これらに限定するものではないが、酸化鉄、酸化アルミニウム、二酸化チタン、炭酸カルシウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化セシウム、酸化クロム、酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム、もしくはそれらの混合物を含む。より典型的には、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、酸化亜鉛、もしくはそれらの混合物が使用される。酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、もしくはそれらの混合物が最も典型的に使用される酸化物である。

20

【0026】

適切なケイ酸塩の例は、これらに限定するものではないが、宝石（ダイヤモンドを除く）、緑柱石、石綿、粘土、長石、雲母、滑石、沸石、天然および合成の両方のゼオライト、もしくはそれらの混合物を含む。天然ゼオライトの例は、方沸石、菱沸石、輝沸石、曹達沸石、束沸石、およびトムソン沸石を含む。沸石、粘土、雲母、もしくはそれらの混合物が、より典型的に使用されるケイ酸塩である。

【0027】

あらゆる適切な水溶性または水分散性の有機化合物を本発明のスラリーにおいて使用することができる。それらの有機化合物は、触媒と担体粒子に対する結合剤としての機能を果たすものと確信される。また、それらの有機化合物は、基体との結合を形成するものと確信される。理論により拘束されるものではないが、それらの有機化合物は、水素結合、イオン結合、共有結合、ファンデルワールス力、もしくはそれらの組み合わせにより基体に結合するものと確信される。他のタイプの化学的な結合並びに静電的な力が関与している可能性もある。それらの有機化合物が基体と結合する能力を有していることにより、基体表面を膨潤化もしくは粗面化するための溶媒の必要性が排除される。従って、作業員に対して毒性を有し、且つ、環境にとって有害な多くの望ましくない溶媒を、本発明の組成物から除外することができる。

30

【0028】

適切な水溶性または水分散性の有機化合物の例は、これらに限定するものではないが、ポリウレタンおよびエポキシド、もしくはそれらの混合物を含む。他の適切な水溶性または水分散性の有機化合物は、これらに限定するものではないが、ポリマー、例えばアクリルホモポリマーまたはコポリマー、乳酸のホモポリマーまたはコポリマー、ポリアミド、ポリエステル、アルキド樹脂、アクリルレートもしくは酢酸ビニルとのエチレンコポリマー、塩化ビニル、酢酸ビニル、またはプロピオン酸ビニルの塩素化もしくは非塩素化ホモポリマーまたはコポリマー、環化ゴムまたは塩素化ゴム、ニトロセルロース、エチルセルロースまたはエチルヒドロキシセルロース、クマリン-インデン樹脂、テルペン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、例えばアセト酪酸セルロースおよびアセトプロピオン酸セルロースなどのセルロースエステル、セラック、ポリアルキルグリコール、デンプン、炭水化物、および、単独もしくは組み合わせにおける他の天然樹脂などを含む。更に、微細なサイズのイオン交換材料も分散剤として使用することができる。例えば、適切なイオン交換

40

50

樹脂は、第四級アミン基、アミノ - 酢酸官能性、カルボン酸官能性、およびスルホン酸官能性を含有するオレフィン骨格、スチレン骨格、アクリル骨格、およびビニル骨格を有するイオン交換樹脂を含む。そのような有機化合物は、本触媒組成物のうちの5 wt. %から60 wt. %まで、または、10 wt. %から45 wt. %まで、もしくは、20 wt. %から35 wt. %までなどを構成する。

【0029】

適切なポリウレタンの例は、これらに限定するものではないが、水性ベースのポリウレタン組成物を含む。そのような組成物は、その骨格にイオン性もしくは親水性の官能基並びに疎水性のポリオレフィンセグメントを含有するポリウレタンのイオン性水性分散物であってよい。それらの分散物は、カチオン性であってもよいし、もしくは、アニオン性であってよい。そのような水性分散物は、当技術分野において既知であって、商業的に入手することができ、また、文献に開示されている様々な方法により作成することもできる。

10

【0030】

水性ベースのポリウレタン - ポリオレフィン分散物を調製する方法の一つの例は、イソシアネートを末端とするポリウレタンプレポリマーを、水に分散する有効量のペンダントカルボン酸基またはカチオン塩の基もしくはそれらの組み合わせをそのプレポリマー鎖に含めることによって水分散性にするのを要件とするものである。典型的には、ペンダントカルボン酸基またはカチオン基は、そのプレポリマーのうちの0.5 wt. %から10 wt. %までを構成する。そのようなプレポリマーを形成する方法は、当業者に広く知られている。そのようなプレポリマー並びに水性ベースのポリウレタン - ポリオレフィン分散物を調製する実施例が米国特許第4,644,030号に開示されている。代替的に、そのプレポリマーは、カルボン酸基またはカチオン塩の基がなくてもよく、その場合には、このプレポリマーは、分散剤、例えば1つもしくはそれ以上の非イオン性界面活性剤の助けを借りて水中に分散される。

20

【0031】

イソシアネートを末端とするポリウレタンプレポリマーは、当技術分野において既知のあらゆる適切な方法によって調製されてよい。多くの方法が文献に開示されている。イソシアネートを末端とするポリウレタンプレポリマーを調製する方法の一つの例は、1個の分子当たり平均で少なくとも2つの活性水素原子を含有する有機材料、例えばジオールもしくはポリエステルポリオールなどを、化学量論的に過剰量の有機ジイソシアネートと反応させるのを要件とするものである。イソシアネートを末端とするポリウレタンプレポリマーを生成するのに適した多くのそのような有機ジイソシアネートが当技術分野において広く知られており、多くのものを商業的に入手することができる。上述の有機材料は、塩の形態における少なくとも1つの非反応性ペンダントカルボキシル基、もしくは、プレポリマーの形成中または形成後に塩を形成すべく適切な塩基材料で中和される少なくとも1つの非反応性ペンダントカルボキシル基を含んでいてよい。そのようなカルボキシル含有反応物の例は、アルファ, アルファジメチロール(C₂からC₁₀まで)アルカン酸、例えば2,2-ジメチロールプロピオン酸などである。

30

【0032】

ポリエステルポリオールに加え、他のポリオールもしくはそれらの混合物も使用することができ、それらのポリオールは、これらに限定するものではないが、ポリ-カプロラクトン、ポリカーボネート、ポリブタジエン樹脂(ヒドロキシルを末端とする、ブタジエンのホモポリマー)、および、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、並びにテトラヒドロフランをベースとしたポリエーテル、もしくはそれらの混合物を含む。

40

【0033】

適切なポリイソシアネートの例は、これらに限定するものではないが、メチレンビスイソシアネート - シクロヘキサン、エチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、ブチレン - 1,3 - ジイソシアネート、1,6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4 - トリメチル - ヘキサメチレンジイソシアネート、2,4 - ジメチル - 6 - エチ

50

ルオクタメチレンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、シクロペンチレンジイソシアネート、1,4-ジイソシアナトメチル-シクロヘキサン、1,3-ジイソシアナトエチル-シクロヘキサン、トルイレンジイソシアネート、3,3,5-トリメチル-1-イソシアナト-5-イソシアナトメチル-シクロヘキサン、2-ブテン-1,4-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレン-ジイソシアネートビウレット、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートトリマー、イソホロンジイソシアネートトリマー、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートトリマーでキャップされた2-ヒドロキシエチルメタクリレートでキャップされたビスフェノールAジメタクリレート、もしくはそれらの混合物を含む。

【0034】

先述のジイソシアネートのうち多くのものは、Lyondell社(テキサス州、Houstonに所在)もしくはBayer社(ペンシルベニア州、Pittsburghに所在)から購入することができる。商業的に入手可能なポリイソシアネートの更なる例は、MONDUR CB(3モルのトルエンジイソシアネートと1モルのトリメチロールプロパンとの付加物、Mobay Chem.社)、DESMODUR-N(1,6-ヘキサレンジイソシアネートの三官能性ビウレット、Mobay Chem.社)、ISONATE 143 L(高分子ジイソシアネートビスフェニルイソシアネート、Upjohn社)を含む。

【0035】

場合によっては、ある適切な割合の有機活性水素含有反応物材料もしくは有機イソシアネート反応物材料は、少なくとも1つのエチレン性不飽和基を含んでおり、そのような割合は、そのウレタンポリマー中において、そのような不飽和基を含有する反応物から誘導される単位を0.5wt.%から60wt.%までかそれ以上の量で含むのに十分な割合である。そのような基は、後に、その場で、そのポリウレタン分散物内において液体の不活性なモノマー材料を重合するためのビニル付加重合条件に掛けられたときに、架橋能力を提供する。このためのそのような有機反応物材料は、これらの不飽和基をあらゆる適切な形態もしくは結合で備えていてよく、例えば、エーテル、エステル、もしくは炭素-炭素結合の形態で備えていてよい。そのような活性水素含有材料の例は、これらに限定するものではないが、グリセロールモノアリエーテル、グリセロールメタクリレート、N,N-ジメチロール-1ブテン、ヒドロキシを末端とするポリ(ブタジエン)、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、もしくはそれらの混合物を含む。そのようなイソシアネート含有反応物の例は、これらに限定するものではないが、2-メチル-5-ビニルベンゼン-1,4-ジイソシアネート、および、1-(--- -イソシアナト- --- -メチル)エチル-3(--- -メチル)エチルベンゼン(m-TMI、Amer. Cyanamid社)を含む。エチレンの不飽和は、そのポリウレタン鎖に沿ったペンダント基において、末端基において、または、その鎖におけるリンクとして内部的に、もしくはそれらのあらゆる組み合わせにおいて現れてよい。

【0036】

イソシアネートを末端とするポリウレタンプレポリマーの合成は、不活性で液体の重合可能なエチレン性不飽和なモノマー材料の存在下において実施することができる。即ち、内部末端の重合可能なエチレン性不飽和な1つもしくはそれ以上の基を含有する一つのモノマーまたはそのようなモノマーの混合物の付加重合によりポリオレフィン(置換ポリオレフィンを含む)もしくは「ビニル付加ポリマー」をもたらずそのようなモノマー材料が当技術分野において広く知られている。このタイプの重合は、懸濁重合として知られており、フリーラジカルビニル重合触媒もしくはレドックス系の存在下において実施され、ここでは、それらのモノマーがエチレン二重結合で相互に付加し合って、主に炭素原子から構成されるポリマー鎖を生成する。

【0037】

モノマー材料は、典型的には、プレポリマー形成反応条件下において液体である。それらのモノマー材料は、溶媒、希釈剤、もしくは担体媒体として機能する。場合によっては

10

20

30

40

50

、その反応媒体に有機溶媒を加えることもできる。適切なモノマーの例は、これらに限定するものではないが、重合可能なエチレン性不飽和な炭化水素、カルボン酸、エステル並びにエーテル、例えばアクリル酸およびメタクリル酸の遊離酸並びにエステル、ビニルアルコールのエステル並びにエーテル、およびスチレンを含む。例証的な例は、ブタジエン、イソプレン、スチレン並びに置換スチレン、アクリル酸、メタクリル酸、およびマレイン酸の遊離酸並びに低級アルキル（ C_1 から C_6 まで）エステル、酢酸ビニル、ブチレート、アクリレート並びにメタクリレート、ヘキサジオール、ジアクリレート、ビニルメチル、プロピル、およびブチルエーテル、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、トリメチロールプロパントリアクリレート、2-ブタン-1,4-ジオールジアクリレート、もしくはそれらの混合物を含む。

10

【0038】

先述の適切なモノマー材料の例証的な例は、モノ-エチレン性不飽和な材料および多エチレン性不飽和な材料の両者を含み、後者は、ビニル付加重合条件下において架橋能力を提供する。多不飽和材料は、これらに限定するものではないが、ジ-エチレン性不飽和な材料を含み、そして、使用するときには、少ない量で、即ち、重合可能なエチレン性不飽和なモノマーの1wt.%から50wt.%未満までの量でモノ-エチレン性不飽和な材料と混合されてよい。そのモノマー材料は、一つのそのようなモノ-エチレン性不飽和な材料から構成されていてもよいし、もしくは、そのようなモノ-エチレン性不飽和な材料の混合物から構成されていてもよい。

【0039】

20

プレポリマー鎖にアニオン性カルボン酸塩ペンダント基を包含させることに加え、所望の水分散性は、代替的に、その連鎖に、水に分散するカチオン性塩ペンダント基を同等の割合で、即ち、有効量で包含させることにより提供することもできる。そのようなカチオン塩の基は、これらに限定するものではないが、第四級アンモニウム基、例えば、第三級アミンもしくはアルキルハライド基を含有するある適切な割合の活性水素含有有機反応物を使用し、続いて、これらの基を個々にアルキルハライドもしくは第三級アミンと反応させることによって第四級化することにより挿入可能な第四級アンモニウム基を含む。このプレポリマーにおける第三級アミン基の有機酸塩もしくは無機酸塩も、水に分散する効果的なカチオン塩の基である。

【0040】

30

そのプレポリマーは、通常の連鎖伸張と、それに続く、重合可能なエチレン性不飽和なモノマー材料とのビニル付加重合を受けて、そのモノマー材料をその場で重合することができる。そのような方法は、当技術分野において広く知られている。適切な連鎖伸張物質の一つの例はポリアミンであり、例えばイソシアネート基と反応性の脂肪族ポリアミンなどである。重合の完了は、20wt.%から60wt.%までの範囲にわたる一定の固体含量により指示される。それらの水性分散物は、アニオン性のときには7から9.5までのpHを有しており、そして、カチオン性のときには2から10までのpHを有している。粘度の範囲は、18 から25 までの温度において、25cpsから200cpsまでである。

【0041】

40

適切な水分散性もしくは水溶性エポキシ樹脂の例は、これらに限定するものではないが、様々なフェノール、例えばビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビスフェノールAD、ヒドロキノン、レゾルシン、メチルレゾルシン、ビスフェノール、テトラメチルビスフェノール、ジヒドロキシナフタレン、テトラプロモビスフェノールA、ジヒドロキシジフェニルエーテル、ジヒドロキシジベンゾフェノン、ジヒドロキシジフェニルスルホンフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂、フェノールアルキル樹脂、ナフトールノボラック樹脂、または臭素化フェノールノボラック樹脂などのフェノール、もしくは、様々なフェノール型化合物、例えば、様々なフェノールと様々なアルデヒド、例えばヒドロキシベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、ま

50

たはグリオキサールなどのアルデヒドとの縮合反応により得られる多価フェノール樹脂などのフェノール型化合物、およびエピハロヒドリンから生成されるものを含む。また、例えば、様々なアミン化合物、例えばジアミノジフェニルメタン、アミノフェノール、またはキシレンジアミンなどのアミン化合物とエピハロヒドリンとから生成されるエポキシ樹脂も使用することができる。様々なカルボン酸、例えばメチルヘキサヒドロキシフタル酸またはダイマー酸などのカルボン酸とエピハロヒドリンとから生成されるエポキシ樹脂も使用することができる。更に、それらの様々なエポキシ樹脂の混合物も使用することができる。先述のエポキシ樹脂のうち多くのものは商業的に得ることができ、もしくは、文献に開示されている方法により調製することもできる。

【0042】

典型的には、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールF、またはノボラック樹脂から誘導されるエポキシ樹脂、もしくは、ビスフェノールAとエピハロヒドリンとの反応により得られるエポキシ樹脂、あるいはそれらの混合物が使用される。より典型的には、ビスフェノールA、ノボラック樹脂から誘導されるエポキシ樹脂、もしくは、ビスフェノールAとエピハロヒドリンとの反応により得られるエポキシ樹脂、あるいはそれらの混合物が使用される。最も典型的には、ビスフェノールAから誘導されるエポキシ樹脂が使用される。

【0043】

場合によっては、金属析出に関する触媒作用をそれらの界面活性剤が妨害しないことを条件として、本発明の触媒組成物に界面活性剤を加えてもよい。適切な界面活性剤は、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、もしくはそれらの混合物を含む。界面活性剤は通常量で含まれる。適切な非イオン性界面活性剤の例は、Pluronic（登録商標）及びTetronic（登録商標）という商品名でBASF社から販売されているエチレンオキシド/プロピレンオキシドコポリマーである。

【0044】

場合によっては、本触媒組成物に造膜助剤を加えてもよい。あらゆる適切な造膜助剤を本触媒組成物に加えることができる。適切な造膜助剤の例は、これらに限定するものではないが、グリコール及びグリコールエーテル、もしくはそれらの混合物を含む。造膜助剤は通常量で使用される。

【0045】

場合によっては、付加的な付着促進性有機化合物を本発明の触媒組成物に含めてもよい。そのような付着促進性組成物の例は、これらに限定するものではないが、トリアジン、フェノール、アルデヒド、アクリル酸エステル、イミダゾール、アクリルアミド、ベンゾトリアゾール、マロネート、アセトアセテート、塩素化ポリオレフィン、Eastman Chemical AP 440-1などのウレタン、エポキシブテン、グリシジルメタクリレート、アルコキシシラン化合物、例えば - (3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、ビス(トリメトキシシリルプロピル)アミン、 - アミノプロピルトリメトキシシラン、およびアミノアルキルシロキサンなどを含む。

【0046】

本発明の触媒組成物の成分は、当技術分野において既知のあらゆる適切な手段により一緒に混合されてよい。一つの方法は、高剪断分散を利用して、超微細で不活性な担体に触媒をコーティングし、その後、低剪断攪拌下において、その担体に樹脂を加える方法である。適切な剪断速度は十分に当業者の能力の範囲内であり、副次的な実験を行うことにより、ある与えられた組成物に対する最適な剪断速度を決定することができる。混合は、例えば15 から35 までの温度、より典型的には18 から25 までの温度で実行されてよい。それらの成分の混合は水性スラリーをもたらし、そのスラリーを、当技術分野において既知のあらゆる適切な手段により基体に適用することができる。例えば、そのスラリーは、基体をスラリー中に浸漬することにより適用されてもよいし、もしくは、適切な噴霧装置、例えばエアガンなどを用いて、そのスラリーを基体上に噴霧することもで

10

20

30

40

50

きる。本触媒組成物を適用する方法の別の例は、刷毛塗り塗装である。場合によっては、本触媒組成物が基体上に選択的に析出されるように、本触媒組成物を適用する前に、所望のパターンを有するマスクまたはツールを基体に適用してよく、これにより、メッキプロセス中に、金属フィルムまたは合金フィルムを基体上に選択的に析出させることができる。

【0047】

0.5ミクロンから30ミクロンまでの湿ったフィルムが基体上に形成され、または1ミクロンから20ミクロンまで、もしくは5ミクロンから15ミクロンまでなどのフィルムが形成される。その後、この湿ったフィルムを乾燥させる。乾燥はあらゆる適切な方法で果たされてよい。一つの例は、そのフィルムを空気乾燥させる方法である。空気乾燥には20分から2時間、より典型的には60分から90分掛かるものと思われる。しかし、乾燥時間は、乾燥室の周囲条件によって、もっと短くもなれば、もっと長くもなる。フィルムの乾燥重量は、 $0.5 \text{ g m} / \text{m}^2$ から $10 \text{ g m} / \text{m}^2$ まで、もしくは、 $1 \text{ g m} / \text{m}^2$ から $5 \text{ g m} / \text{m}^2$ までなどの範囲であり得る。

【0048】

本発明の触媒組成物は、あらゆる適切な基体へ適用することができる。そのような基体の例は、これらに限定するものではないが、不導体、例えばプラスチックなどを含み、それらのプラスチックは熱可塑性樹脂であってもよいし、もしくは熱硬化性樹脂であってもよい。典型的な熱可塑性樹脂は、これらに限定するものではないが、一般用プラスチック、例えばPE（ポリエチレン）、PVC（ポリ塩化ビニル）、PS（ポリスチレン）、PP（ポリプロピレン）、ABS（アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン）、AS（アクリロニトリル-スチレン）、PMMA（ポリメタクリル酸メチル）、PVA（ポリ酢酸ビニル）、PVC（ポリ塩化ビニリデン）、PPO（ポリフェニレンオキシド）、およびPET（ポリエチレンテレフタレート）など；一般用エンジニアリングプラスチック、例えばPA（ポリアミド）、POM（ポリアセタール）、PC（ポリカーボネート）；PPE（変性ポリフェニレンエーテル）、PBT（ポリブチレンテレフタレート）、GE-PET（ガラス繊維強化ポリエチレンテレフタレート）、およびUHPE（超高分子量ポリエチレン）など；並びに、スーパーエンジニアリングプラスチック、例えばPSF（ポリスルホン）、PES（ポリエーテルスルホン）、PPS（ポリフェニレンスルフィド）、PAR（ポリアリーレート）、PAI（ポリアミドイミド）、PEEK（ポリエーテルエーテルケトン）、PI（ポリイミド）、およびフルオロカーボン樹脂などを含む。典型的な熱硬化性樹脂は、これらに限定するものではないが、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂、フタル酸ジアリルポリマー、ポリウレタン、およびシリコーン樹脂を含む。

【0049】

本発明を実践する際の基体として使用し得る他の材料は、これらに限定するものではないが、ゴム、セラミックス繊維を含む一般のセラミックス、シリケート材、非ケイ酸塩ガラス並びにガラス繊維を含むガラス、木材、繊維強化プラスチック、織物、および紙を含む。

【0050】

基体上の触媒組成物またはプライマーを乾燥させた後、何らかの適切な硬化手順を用いて、その乾燥したプライマーを硬化させる。多くのそのような手順が当技術分野において知られている。一つの方法は、乾燥したプライマーを伴う基体を通常のオープンに入れ、適切な時間の間、所望の硬化温度に加熱する方法である。例えば、硬化は、50 から 120 まで、もしくは70 から100 までなどの温度において果たすことができる。硬化時間は、5分から90分までの範囲であってよい。また、本組成物に硬化剤を加えてもよい。あらゆる適切な硬化剤を使用することができる。適切な硬化剤の例は、例えば商業的に入手可能なAquamine（登録商標）AR419などのアミンタイプの硬化剤、例えば2-エチル-4-メチル-1H-イミダゾールなどのイミダゾールタイプの硬化剤、スズベースの硬化剤、例えばジラウリン酸ジブチルスズ、ジブチルスズメルカプチド

10

20

30

40

50

、ジブチルビス(ドデシルチオ)スタンナンなどであり、それらの硬化剤は当技術分野において広く知られている。

【0051】

硬化後、当技術分野において既知の何らかの適切な方法により、その触媒組成物上に金属または合金を析出させることができる。本触媒組成物が、パターン化されたツールもしくはマスクを用いて基体上に適用されている場合には、金属または合金が選択的に析出される。典型的には、金属は、無電解金属析出により、その下塗りされた基体上に析出される。硬化された触媒プライマーを伴う基体は、基体上に連続的な金属フィルムまたは合金フィルムを析出させるのに十分な時間の間、無電解浴が吹き付けられ、もしくは、無電解浴中に浸漬される。そのような手順は、金属メッキ産業において広く知られている。

10

【0052】

本発明を実践するに当たり、無電解析出により析出され得るあらゆる金属を使用することができる。本触媒組成物を用いて無電解的に析出され得る適切な金属の例は、これらに限定するものではないが、銅、ニッケル、コバルト、クロム、鉄、スズ、鉛、アルミニウム、マグネシウム、クロム、ベリリウム、タングステン、テルル、タングステン、モリブデン、ホウ素、タリウム、バナジウム、チタン、ゲルマニウム、セレン、亜鉛、およびそれらの合金を含む。本発明を実践するのに使用され得る合金の例は、これらに限定するものではないが、銅/ニッケル、銅/銀、銅/スズ、銅/ビスマス、スズ/銀、スズ/鉛、ニッケル/バナジウム、ニッケル/ホウ素、ニッケル/リン、コバルト/リン、およびニッケル/コバルト/リンを含む。本触媒組成物を用いて析出され得る他の金属は、これらに限定するものではないが、金、銀、白金、パラジウム、インジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、オスミウム、およびそれらの合金を含む。典型的には、銅、ニッケル、コバルト、鉛、金、銀、白金、パラジウム、およびそれらの合金が本触媒組成物を用いて析出され、より典型的には、銅、ニッケル、金、白金、パラジウム、およびそれらの合金が析出される。最も典型的には、銅および銅合金が本触媒組成物を用いて析出される。

20

【0053】

基体上に金属または合金を析出させるための無電解メッキ浴は、当技術分野において広く知られており、様々な組成のものがある。一つの例として、無電解金属メッキ浴は、析出させるべき金属または合金のソースとしての一つもしくはそれ以上の希釈剤 - 可溶性金属塩、錯化剤、キレート化剤、還元剤、安定剤、および光沢剤を含んでいてよい。当業者に広く知られているように、そのような無電解浴に他の成分も含めることができる。

30

【0054】

本触媒組成物を用いて析出される連続的な金属フィルムまたは合金フィルムは、10 nmから10ミクロンまで、または0.1ミクロンから5ミクロンまで、もしくは0.5ミクロンから2ミクロンまでなど、厚みを様々に変えることができる。

【0055】

また、その金属フィルムまたは合金フィルムの表面抵抗も様々に変えることができる。そのような表面抵抗は、 $50 \text{ m} / \text{m}^2$ かそれ未満、または $0.05 \text{ m} / \text{m}^2$ から $30 \text{ m} / \text{m}^2$ まで、もしくは $1 \text{ m} / \text{m}^2$ から $15 \text{ m} / \text{m}^2$ までなどであってよい。

【0056】

図1は、ABS基体を被覆している本発明の触媒組成物(不規則な盛り上がりで、SEMの長さ方向に沿って延びている)と、その触媒組成物を被覆している銅金属の薄い層(プライマーの暗めの陰影とは対照的な明るめの薄いフィルムであって、粗面を呈している)とを伴う、ABS基体の横断面の2000XにおけるSEMである。使用した触媒は、水和酸化銀であった。このプライマー層に穿通する視覚可能な穴もしくは欠陥は見られない。無電解析出により析出されたこの銅層は、触媒プライマー上に連続的な層を形成していた。

40

【0057】

図2は、基体上の本発明の水和酸化銀触媒組成物と、本触媒組成物(殆どがSEMの中央部付近の盛り上がりとして見えているが、銅層の下側で、SEMの長さ方向に沿って延

50

びている)上の連続的な銅金属層とを伴う、ABS基体(明るい領域の下側の黒い領域)の横断面の2000XにおけるSEMである。この連続的な銅金属層は、本触媒組成物上に無電解的に析出されたものである。この盛り上がりの反対側では、上述の連続的な銅層が、本触媒組成物を通じてABS基体まで核形成しており、これにより、基体との電気的な接触が形成されている。

【0058】

上述の金属フィルムまたは合金フィルムの表面硬さも様々に変えることができる。典型的には、表面硬さは、ASTM D3363に従って測定したときに、6Bから6Hまでの範囲であり、より典型的には、それらの金属層または合金層の連続性に対するダメージが起こり得るメッキ処理後の組み立ての際にそれらの層の完全性を保護するため、高めの硬さ(3Hかそれ以上)を有している。そのような硬さは、金属に存在する穴もしくは亀裂が前述の金属層のシールド性能を低下させかねない場所でのEMIシールド用として望まれている。上述のASTM D3363手順は当技術分野において広く知られており、様々な黒鉛硬さを有する鉛筆を用いて硬さが試験される。

10

【0059】

本触媒組成物および方法を用いて製作された物品は、数多くの電子デバイス、例えば、EMIシールド、RFIシールドを目的として、埋め込み型の受動デバイス、例えば抵抗器およびコンデンサーを含むプリント回路基板もしくはプリント配線基板におけるものなどの電子デバイスにおいて、光電子デバイスにおいて、ESD被服用のポリマーもしくはセラミックス繊維として、更には、様々な物品の装飾を目的として使用することができる。

20

【0060】

場合によっては、本明細書で開示されている触媒および方法により析出された金属フィルムまたは合金フィルムを、1つもしくはそれ以上の付加的な金属層または合金層で更に金属化してもよい。そのような付加的な金属層または合金層は、厚みが0.5ミクロンからそれ以上の範囲にわたってよく、もしくは、10ミクロンから20ミクロンまでなどの範囲であってよい。また、そのような付加的な金属層または合金層は、無電解金属析出により析出されてもよいし、もしくは、電解析出により析出されてもよい。無電解金属析出は、浸漬金属化法も含む。そのような付加的な金属化法は、当技術分野において広く知られている。

30

【0061】

電解析出は、DC(直流)メッキ法およびパルスメッキ法(順方向および逆方向)並びにそれらの組み合わせを利用したメッキ法を含む。電流密度は、析出される金属または合金に応じて変えてよく、それらの電流密度については当業者に広く知られている。例えば、多くの金属を電解的に析出させるために使用され得る適切な電流密度範囲は、 0.5 A/dm^2 から 100 A/dm^2 までであり、もしくは、 5 A/dm^2 から 30 A/dm^2 までなどの範囲である。電解的に析出させ得る金属の例は、これらに限定するものではないが、銅、ニッケル、コバルト、スズ、ビスマス、貴金属、およびそれらの合金を含む。

【0062】

析出させ得る無電解金属は、これらに限定するものではないが、銅、ニッケル、コバルト、クロム、マグネシウム、アルミニウム、タングステン、テルル、ベリリウム、ビスマス、鉛、ホウ素、タリウム、バナジウム、チタン、ゲルマニウム、セレン、鉄、スズ、およびそれらの合金を含む。他の金属は、これらに限定するものではないが、金、銀、パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウム、およびそれらの合金を含む。浸漬プロセスによりメッキされ得る適切な金属の例は、これらに限定するものではないが、金および銀を含む。

40

【0063】

以下の実施例は、本発明の幾つかの実施態様を例証するために含まれている。

【実施例1】

【0064】

50

本発明の触媒性プライマー

50 gmの硝酸銀 (AgNO_3) を10 gmの水酸化ナトリウム (NaOH) と室温 (18 から20 まで) において混合することにより水酸化銀水和物の保存溶液が調製され、その保存溶液は、酸化銀水和物の褐色の沈殿物を形成した。その沈殿物を沈降させた後、十分な量の脱イオン水で洗って、pHを9にした。

【0065】

その後、300 nmの平均粒径を有する2.5 gmの硫酸バリウム (BaSO_4)、550 nmの平均粒径を有する0.25 gmの酸化鉄 (Fe_2O_3)、および8.75 gmの水を含む水性組成物に、0.1 gmの上述の水和酸化銀を加えた。攪拌装置を用い、高剪断攪拌下において、それらの固体を水中に分散させた。次いで、1300当量の平均分子量を有する1.2 gmのビスフェノール-Aエポキシ樹脂を加え、一様なスラリーが形成されるまで、攪拌装置を用いて低剪断下において混合した。

10

【0066】

284当量の分子量を有する0.33 gmのアミンタイプの硬化剤、0.1 gmのプロピレングリコールメチルエーテル、および1 gmの水の溶液を、上述の水和酸化銀を含有するスラリーと、それらのすべての成分が一様なスラリーを形成するまで混合した。不活性担体と金属触媒との比は30対1であった。

【実施例2】

【0067】

本発明の触媒性プライマー

実施例1から得られた0.045 gmの保存酸化銀水和物を、300 nmの平均粒径を有する2.5 gmの硫酸バリウム (BaSO_4)、550 nmの平均粒径を有する0.15 gmの酸化鉄 (Fe_2O_3)、0.5 gmのジ(エチレングリコール)ブチルエーテル、および9 gmの水を含む水性組成物に加えた。それらの固体を、高剪断攪拌を用いて水中に分散させた。このスラリーに、低剪断攪拌を用いて、骨格に疎水性セグメントを含有する0.8 gmの水性分散ポリウレタン樹脂並びに0.01 gmのアルコキシシラン架橋剤を加えた。不活性担体と金属触媒との比は65対1であった。

20

【実施例3】

【0068】

本発明の触媒性プライマー

実施例1から得られた0.045 gmの保存酸化銀水和物を、300 nmの平均粒径を有する3.6 gmの硫酸バリウム (BaSO_4)、550 nmの平均粒径を有する0.25 gmの酸化鉄 (Fe_2O_3)、0.5 gmのジ(エチレングリコール)ブチルエーテル、および6 gmの水を含む水性組成物に加えた。それらの固体を、高剪断攪拌を用いて水中に分散させた。このスラリーに、低剪断攪拌を用いて、骨格に疎水性セグメントを含有する0.8 gmの水性分散ポリウレタン樹脂を加えた。不活性担体と金属触媒との比は94対1であった。

30

【実施例4】

【0069】

本発明の触媒性プライマー

実施例1から得られた0.043 gmの保存酸化銀水和物を、550 nmの平均粒径を有する4.5 gmの酸化鉄 (Fe_2O_3)、0.5 gmのジ(エチレングリコール)ブチルエーテル、および6 gmの水を含む水性組成物に加えた。それらの固体を、高剪断攪拌を用いて水中に分散させた。このスラリーに、低剪断攪拌を用いて、骨格に疎水性セグメントを含有する0.8 gmの水性分散ポリウレタン樹脂並びに0.01 gmのアルコキシシラン架橋剤を加えた。不活性担体と金属触媒との重量比は114対1であった。

40

【実施例5】

【0070】

比較触媒プライマー

水酸化ナトリウム (NaOH) でpHを7に上げた状態の100 mLの水中に硝酸銀を

50

溶解することにより、0.25重量パーセントの硝酸銀(AgNO₃)溶液を形成した。その後、そのpHを8から9までの範囲へ上げて、銀の水和酸化物の沈殿物を形成した。この沈殿物を濾過し、脱イオン水で洗った。

【0071】

4 gmの上述の水和酸化銀を、19 gmのシリカ(Type OK 412)並びに溶媒と攪拌しながら混合した。使用した溶媒は、35 gmのイソプロピルアルコール、40 gmの酢酸エチル、および23 gmのアセトンであった。その後、346 mLのワニス(Bee Chemicals社から入手したL123ポリカーボネートワニス)を攪拌しながら加え、超音波攪拌によりあらゆる集塊物を分散させた。不活性担体と金属触媒との比は5.2対1であった。

10

【実施例6】

【0072】

比較試験

本発明の範囲内の4種類の触媒配合物(実施例1から4まで)を、本発明の範囲外の対照触媒配合物(比較例5)と対比した。5種類の異なるポリマー基体の6つのクーポンを試験した。使用したポリマーのタイプ、並びに、各基体上に析出された銅の付着性および硬度に関するそれらの触媒の平均性能が以下の表に開示されている。

【表1】

20

基体	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		比較例5 (対照)	
	付着性	硬度	付着性	硬度	付着性	硬度	付着性	硬度	付着性	硬度
ABS Dow® 3490	5B	6H	5B	6H	5B	-	5B	-	5B	4B
ABS/PC 混合物	5B	3H	5B	3H	5B	-	5B	-	5B	4B
PC Cycloy® 2850	5B	6H	5B	6H	5B	-	5B	-	5B	4B
Du Pont Nylon® 660	5B	6H	5B	4H	1B	-	1B	-	失敗	-
Solvay® IXEF 1032	5B	6H	5B	6H	失敗	-	失敗	-	失敗	-

30

【0073】

それらの配合物をエアーガンによりクーポンに適用して、湿性フィルム厚みを14ミクロン(実施例1から4まで)にし、一方、対照の場合には、湿性フィルム厚みが90ミクロンになるまで適用された。それらのクーポンを20で90分間空気乾燥させた後、通常の対流オープン内において、65で30分間硬化させた。

【0074】

その後、商業的な無電解銅電気メッキシステム(Shipley Company, L.L.C.から入手したCoppermerge(登録商標)80)を用いて、各クーポンを銅でメッキさせた。その無電解銅析出は、厚みが1.5ミクロンの銅層を析出させるべく、43で45分間行われた。表面電気伝導度は、すべてのサンプルで10 m / cm²未満であった。

40

【0075】

ASTM 3359に従って付着性試験を実施し、ここでは、クーポンに2 mm間隔のクロスハッチパターンをスクラブし、それらのスクラブマーク上にPermacel(登録商標)テープを貼った後、そのテープを引き剥がして、スクラブされた被膜に何らかの剥離があるかどうかを調べた。テープにより除去された材料の量に応じて5Bから1Bまでのランクが与えられ、ここで、5Bは剥離がなかったことを示し、1Bは35%から65%までの剥離があったことを示す。上の表から、配合物1から4までは、ABS、ABS/PC、およびPCに対しては対照と同等であり、そして、配合物1および2は、Ny

50

lonおよびIXEF（登録商標）に対する付着性を示したが、一方の対照（比較例5）は全く付着していなかったことが分かる。

【0076】

ASTM 3363に従って、各基体上の銅フィルムの硬さを試験し、ここでは、6B（最高の柔らかさ）から6H（最高の硬さ）までの異なる硬さを有する一連の鉛筆を用いて、一定の荷重下における一定の角度で、電気メッキされた表面を横切って線が引かれた。そのフィルムに破れを生じさせない最も硬い鉛筆の硬度がその被覆の「硬度」である。この試験は付着性/摩耗性試験であり、フィルムの硬度だけでなく、フィルムの付着性並びに耐損傷性についても試験した。表に示されているように、本発明の触媒組成物により展開されたすべての電気メッキフィルムは、対照（比較例5）よりもはるかに大きな硬さ（9鉛筆分だけ硬い）を示した。

10

【実施例7】

【0077】

銅フィルムの表面抵抗率

50gmの硝酸銀を1リットルの水と合わせた後、充分な量の水酸化ナトリウムと混合し、その混合物のpHを9にして水和酸化銀の褐色の沈殿物を形成することにより、水和酸化銀を調製した。

【0078】

その水和酸化銀を濾過し、次いで、脱イオン水で洗った。その後、0.045gmのこの水和酸化銀を、300nmの平均粒径を有する2.5gmの硫酸バリウム（BaSO₄）、550nmの平均粒径を有する0.15gmの酸化鉄（Fe₂O₃）、0.5gmのジ（エチレングリコール）ブチルエーテル、および9gmの水を含む水性組成物に加えた。それらの固体を、高剪断攪拌を用いて水中に分散させた。次いで、低剪断攪拌を用いて、骨格に疎水性セグメントを含有する0.8gmの水性分散ポリウレタン樹脂を加えた。

20

【0079】

エアガンを用い、6つのABSクーポンに上述の水和酸化銀触媒をコーティングしてABS上に触媒を析出させ、1gm/m²、2.5gm/m²、3.5gm/m²、5.5gm/m²、6.5gm/m²、および8gm/m²の乾燥触媒層を形成した。硬化は、通常の流れオープン内において、65で30分間行われた。その後、Coppermerse（登録商標）80無電解メッキ浴を用いて、厚みが1.5ミクロンの銅フィルムを各クーポンにメッキした。メッキは、厚みが1.5ミクロンのフィルムを各クーポンに形成すべく、40で40分間行われた。

30

【0080】

エアガンを用い、第二セットの6つのABSクーポンに上述の水和酸化銀触媒をコーティングしてABS上に触媒を析出させ、1gm/m²、2gm/m²、3gm/m²、4gm/m²、6.5gm/m²、および8.5gm/m²の乾燥触媒層を形成した。硬化は、通常の流れオープン内において、65で30分間行われた。その後、Coppermerse（登録商標）80無電解銅メッキ浴を用いて、各クーポンに1.5ミクロンの銅フィルムをメッキした。メッキは、38で40分間行われた。

【0081】

それらの銅フィルムの表面抵抗率は、4-電極プローブシステムを備えたVersatronic R-100抵抗計を用い、12個の各クーポンのそれぞれに対して測定された。図3は、クーポン上における触媒の乾燥重量に対する銅の厚み並びに表面抵抗をプロットしたものである。4m/cm²の平均表面抵抗率が得られた。そのデータは、図3のグラフに示されているように、コーティング重量を3.5gm/m²より多くしても、表面抵抗率が著しくは改善されないことを示しており、これは、3.5gm/m²のコーティング重量により、基体表面をカバーするのに十分な触媒が提供されたことを指示している。

40

【0082】

図4は、時間に対する銅の厚み並びに表面抵抗率のグラフを示している。ABS基体に

50

、上述の触媒およびCoppermerse（登録商標）80無電解浴を用いて銅をメッキした。メッキは43で行われた。その乾燥触媒層は4g/m²であった。銅の厚み並びに表面抵抗率は、0、9、19、25、32、40、50、55、および65分の時間間隔で測定された。図4から分かるように、本発明の触媒を用いた場合、銅の厚みが1ミクロンのときに5m²/cm²の表面抵抗率が得られた。銅フィルムの厚みが1ミクロンより大きく、且つ、2.5ミクロンまでのときには、5m²/cm²未満の表面抵抗率が得られた。

【実施例8】

【0083】

パラジウムの水和酸化物の触媒

10

塩化パラジウムの1%wt.溶液を100mLの水中に溶解する。塩化パラジウムが溶解するまで、その混合物を攪拌する。その溶液に充分な量の水酸化ナトリウムを加えてpHを3にし、褐色の水和酸化物分散物を形成する。その分散物を濾過し、脱イオン水で洗う。

【0084】

0.1gmの上述のパラジウムの水和酸化物を、音波混合機を用いて、500nmの平均粒径を有する8gmの硫酸バリウム、並びに、骨格に疎水性セグメントを含有するポリウレタンの2gmのカチオン性分散物と混合する。その分散物に充分な量の水を加えて容量を500mLにする。この分散物を混合してスラリーを形成する。その触媒プライマーを、無電解金属浴からの金属でメッキされるべきポリマー基体もしくはセラミックス基体へ適用することができる。その完成品上におけるこの金属メッキは、EMIシールドもしくはRFIシールドとして機能することができる。

20

【実施例9】

【0085】

白金の水和酸化物の触媒

二塩化白金の1%wt.溶液が、その塩を100mLの希塩酸中に80において溶解することにより形成される。室温にまで冷却した後、その溶液のpHを水酸化ナトリウムで3に上げて、白金の水和酸化物の沈殿物を形成する。その沈殿物を濾過し、脱イオン水で洗う。

【0086】

30

その後、0.1gmの上述の沈殿物を、50nmの平均粒径を有する5gmの酸化鉄、120nmの平均粒径を有する5gmの硫酸バリウム、並びに、骨格に疎水性ポリオレフィンセグメントを含有するポリウレタンの3gmのアニオン性分散物と混合する。その組成物を高剪断混合装置を用いて混合することによりスラリーを形成する。

【0087】

その触媒プライマーを、無電解金属浴からの金属でメッキされるべきポリマー基体もしくはセラミックス基体へ適用することができる。その基体上に形成されるこの金属フィルムは、EMIシールドとして機能することができる。

【実施例10】

【0088】

40

銅の水和酸化物の触媒

塩化第二銅の1%wt.溶液が、塩化第二銅を100mLの水中に溶解することにより形成される。その後、その溶液を70に加熱し、水酸化ナトリウムでpHを6に調整する。銅の水和酸化物の沈殿物が形成される。

【0089】

0.2gmの上述の銅の水和酸化物を、2gmのビスフェノールS-型エポキシ樹脂と共に、400nmの平均粒径を有する15gmの方沸石粒子、並びに、1リットルにするのに充分な量の水と混合する。混合は高剪断攪拌装置を用いて行われる。

【0090】

そのスラリーは、無電解金属メッキ浴を用いてポリマー基体上もしくはセラミックス基

50

体上に金属フィルムを析出させるための触媒プライマーとして使用することができる。これらの金属フィルムは、様々な電子物品に対するRFIシールドとして機能することができる。

【実施例 11】

【0091】

金の水和酸化物の触媒

塩化第三金の1%wt.溶液を100mLの水中に溶解する。充分な量の水酸化ナトリウムを用いて、その溶液のpHを2日間から5日間にわたって上昇させる。pHを上昇させている間、その溶液を連続的に攪拌すると共に、40℃に加熱して、褐色の金の水和酸化物の沈殿物を形成する。その沈殿物を濾過し、洗う。

10

【0092】

0.3gmの上述の沈殿物を、100nmの平均直径を有する15gmのケイ酸塩粒子、10nmの平均粒径を有する5gmの硫酸バリウム粒子、および、3gmのビスフェノールF-型エポキシ樹脂、並びに、容量を1リットルにするのに充分な量の水と混合する。混合は高剪断攪拌装置を用いて行われる。

【0093】

その触媒プライマーは、ポリマー基体もしくはセラミックス基体へ適用することができる。これらの基体は、その後、無電解金属メッキ浴を用いて金属フィルムでメッキされる。この金属フィルムは、電子物品におけるEMIシールドとして機能することができる。

【図面の簡単な説明】

20

【0094】

【図1】図1は、本発明の触媒組成物への銅析出を示す、2000XにおけるSEMである。

【図2】図2は、ABS基体への銅の核形成を示す、2000XにおけるSEMである。

【図3】図3は、プライマー乾燥フィルム重量の関数としての、銅の厚みおよび表面抵抗のグラフである。

【図4】図4は、時間の関数としての、銅の厚みおよび表面抵抗のグラフである。

【 図 1 】

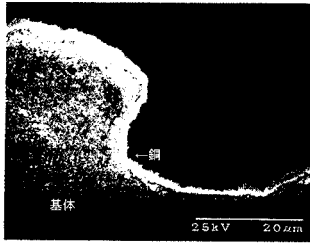


図1

【 図 2 】

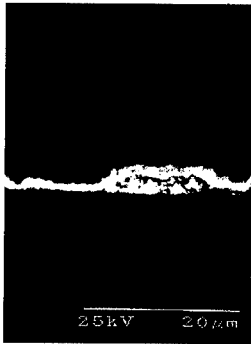


図2

【 図 3 】

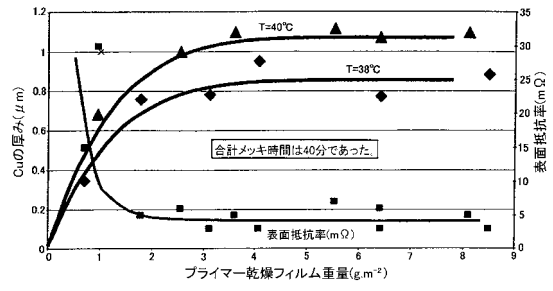


図3

【 図 4 】

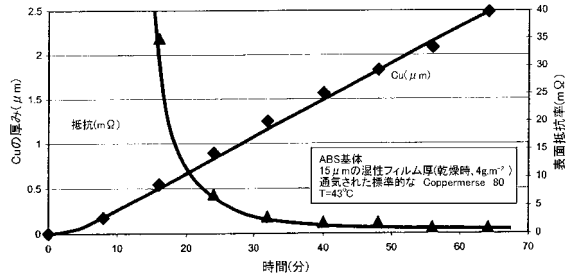


図4

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	
<i>C 2 3 C</i>	<i>18/18</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 2 3 C</i> 18/18
<i>C 2 3 C</i>	<i>18/30</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 2 3 C</i> 18/30
<i>C 2 5 D</i>	<i>5/54</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 2 5 D</i> 5/54
<i>C 2 5 D</i>	<i>7/06</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 2 5 D</i> 7/06 B
<i>H 0 1 B</i>	<i>5/14</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 B</i> 5/14 Z

(72)発明者 ナサニエル・イー・プレス
 アメリカ合衆国ペンシルバニア州19446, ランズデール, ブルックサイド・ドライブ・34,
 ナンバー・シー

審査官 大城 公孝

(56)参考文献 特開2001-271171(JP, A)
 特開平05-070961(JP, A)
 特開昭64-017404(JP, A)
 特開平04-228503(JP, A)
 特開昭60-175549(JP, A)
 米国特許第05076841(US, A)
 米国特許第05120578(US, A)
 米国特許第05288313(US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
 C 2 3 C 1 8 / 1 6 - 1 8 / 5 2