

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6357151号  
(P6357151)

(45) 発行日 平成30年7月11日(2018.7.11)

(24) 登録日 平成30年6月22日(2018.6.22)

(51) Int.Cl.	F I
<b>C 2 3 C 18/20 (2006.01)</b>	C 2 3 C 18/20 Z
<b>C 0 9 D 201/00 (2006.01)</b>	C 0 9 D 201/00
<b>C 0 9 D 129/14 (2006.01)</b>	C 0 9 D 129/14
<b>C 0 9 D 175/04 (2006.01)</b>	C 0 9 D 175/04
<b>C 0 9 D 179/00 (2006.01)</b>	C 0 9 D 179/00

請求項の数 16 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-519647 (P2015-519647)  
 (86) (22) 出願日 平成26年5月27日 (2014.5.27)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2014/002782  
 (87) 国際公開番号 W02014/192287  
 (87) 国際公開日 平成26年12月4日 (2014.12.4)  
 審査請求日 平成28年12月16日 (2016.12.16)  
 (31) 優先権主張番号 特願2013-112159 (P2013-112159)  
 (32) 優先日 平成25年5月28日 (2013.5.28)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000183646  
 出光興産株式会社  
 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号  
 (74) 代理人 110002354  
 特許業務法人平和国際特許事務所  
 (72) 発明者 荒井 直子  
 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地  
 (72) 発明者 中村 師健  
 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地  
 (72) 発明者 小野寺 真吾  
 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地  
 (72) 発明者 深津 文起  
 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

審査官 辰己 雅夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無電解めっき下地膜形成用組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

導電性ポリマーであるポリアニリン及びポリビニルアセタール樹脂を含む無電解めっき下地膜形成用組成物。

【請求項2】

さらにウレタン樹脂を含む請求項1に記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。

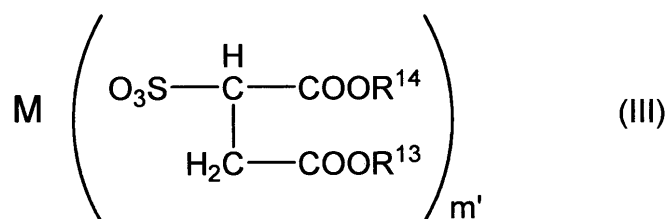
【請求項3】

前記導電性ポリマーが置換又は無置換のポリアニリンがドーパントによってドーブされたポリアニリン複合体である請求項1又は2に記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。

【請求項4】

前記ドーパントが下記式(III)で表されるスルホコハク酸誘導体である請求項3に記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。

【化12】



(式(III)中、Mは、水素原子、有機遊離基又は無機遊離基である。m'は、Mの価数

である。 $R^{13}$ 及び $R^{14}$ は、それぞれ炭化水素基又は $-(R^{15}O)_r-R^{16}$ 基である。 $R^{15}$ は、それぞれ炭化水素基又はシリレン基であり、 $R^{16}$ は水素原子、炭化水素基又は $R^{17}_3Si-$ 基であり、 $r$ は1以上の整数である。 $R^{17}$ は、それぞれ炭化水素基である。)

【請求項5】

前記ドーパントがジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウムである請求項4に記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。

【請求項6】

前記導電性ポリマー及びポリビニルアセタール樹脂の合計に対する前記ポリビニルアセタール樹脂の割合が5重量%~90重量%である請求項1~5のいずれかに記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。

10

【請求項7】

請求項1~6のいずれかに記載の無電解めっき下地膜形成用組成物から得られる無電解めっき下地膜。

【請求項8】

金属を含む無電解めっき層と、  
導電性ポリマーであるポリアニリン及びポリビニルアセタール樹脂を含む無電解めっき下地膜と、

基板とを含み、

前記無電解めっき層の一方の面と前記無電解めっき下地膜の一方の面が接しているめっき積層体。

20

【請求項9】

前記金属が銅である請求項8に記載のめっき積層体。

【請求項10】

前記基板が樹脂を含む請求項8又は9に記載のめっき積層体。

【請求項11】

前記基板がシンジオタクチックポリスチレンを含む請求項10に記載のめっき積層体。

【請求項12】

請求項1~6のいずれかに記載の無電解めっき下地膜形成用組成物を用いる無電解めっき下地膜の製造方法。

30

【請求項13】

基板上に、請求項1~6のいずれかに記載の無電解めっき下地膜形成用組成物を用いて無電解めっき下地膜を形成する工程、及び前記無電解めっき下地膜上に金属を含む無電解めっき層を形成する工程を含む無電解めっき積層体の製造方法。

【請求項14】

前記無電解めっき下地膜にパラジウムを担持させ、その後無電解めっき液に接触させることにより前記無電解めっき層を形成する請求項13に記載の無電解めっき積層体の製造方法。

【請求項15】

前記無電解めっき下地膜に塩化パラジウム溶液を接触させることによりパラジウムを担持させる請求項14に記載の無電解めっき積層体の製造方法。

40

【請求項16】

前記無電解めっき液がCu、Ni、Au、Pd、Ag、Sn、Co及びPtから選択される1以上の金属を含む請求項14又は15に記載の無電解めっき積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、無電解めっき下地膜形成用組成物、それから得られる無電解めっき下地膜、めっき積層体、無電解めっき下地膜の製造方法及び無電解めっき積層体の製造方法に関する。

50

## 【背景技術】

## 【0002】

導電性高分子は、電解コンデンサや電子機器のバックアップ用電池、携帯電話やノート型パソコンに使用されているリチウムイオン電池の電極等に使用されている。

例えば導電性高分子の一種であるポリアニリンは、その電気的な特性に加え、安価なアニリンから比較的簡便に合成でき、かつ導電性を示す状態で酸素等に対して優れた安定性を示すという利点及び特性を有する。また、特許文献1に記載の方法によって簡便に、かつ高導電のポリアニリンを得ることができる。

また、導電性高分子には還元力を有するものも多く、この特性を活かしてポリカーボネート(PC)やポリエチレンテレフタレート(PET)等の各種基材の無電解めっきの下地膜として注目されている(特許文献2~8)。

10

## 【0003】

ポリアニリン複合体単体からなる無電解めっき下地膜は、シンジオタクチックポリスチレン(SPS)等の基材との密着性が十分ではなかった。

また、SPSは、それ単独では耐薬品性が非常に良好であることからエッチングができず、その表面にめっきすることができない。従って、SPS表面にめっき性を付与するため、酸に可溶性ゴム状弾性体をSPSに添加し、クロム酸でSPS表面に露出したゴム弾性体をエッチングしてSPSの表面を粗面化する技術が知られていた。しかしながら、エッチング処理は煩雑であり、また、クロム酸は有害な薬品であり、環境保全の観点からその使用は好ましくない。

20

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献1】国際公開第2005/052058号パンフレット

【特許文献2】特開2007-270180号公報

【特許文献3】特開2008-163371号公報

【特許文献4】特開2011-208174号公報

【特許文献5】特開2011-168814号公報

【特許文献6】特開2011-168813号公報

【特許文献7】特開2011-74407号公報

【特許文献8】特開2010-95776号公報

30

## 【発明の概要】

## 【0005】

本発明の目的は、無電解めっきにおいて、クロム酸等の有害な薬品を使用するエッチング処理を実施することなく、SPS等の基材との密着性が十分であり、かつめっき層との密着性も十分である下地膜形成用組成物を提供することである。

## 【0006】

本発明によれば、以下の無電解めっき下地膜形成用組成物等が提供される。

1. 導電性ポリマー及びポリビニルアセタール樹脂を含む無電解めっき下地膜形成用組成物。

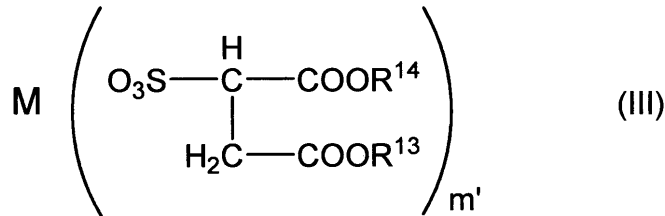
40

2. さらにウレタン樹脂を含む1に記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。

3. 前記導電性ポリマーが置換又は無置換のポリアニリンがドーパントによってドーブされたポリアニリン複合体である1又は2に記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。

4. 前記ドーパントが下記式(III)で表されるスルホコハク酸誘導体である3に記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。

【化1】



(式(III)中、Mは、水素原子、有機遊離基又は無機遊離基である。m'は、Mの価数である。R<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>は、それぞれ炭化水素基又は-(R<sup>15</sup>O)<sub>r</sub>-R<sup>16</sup>基である。R<sup>15</sup>は、それぞれ炭化水素基又はシリレン基であり、R<sup>16</sup>は水素原子、炭化水素基又はR<sup>17</sup><sub>3</sub>Si-基であり、rは1以上の整数である。R<sup>17</sup>は、それぞれ炭化水素基である。)

5. 前記ドーパントがジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウムである4に記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。

6. 前記導電性ポリマー及びポリビニルアセタール樹脂の合計に対する前記ポリビニルアセタール樹脂の割合が5重量%~90重量%である1~5のいずれかに記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。

7. 1~6のいずれかに記載の無電解めっき下地膜形成用組成物から得られる無電解めっき下地膜。

8. 金属を含む無電解めっき層と、  
導電性ポリマー及びポリビニルアセタール樹脂を含む無電解めっき下地膜と、  
基板とを含み、  
前記無電解めっき層の一方の面と前記無電解めっき下地膜の一方の面が接しているめっき積層体。

9. 前記金属が銅である8に記載のめっき積層体。

10. 前記基板が樹脂を含む8又は9に記載のめっき積層体。

11. 前記基板がシンジオタクチックポリスチレンを含む10に記載のめっき積層体。

12. 1~6のいずれかに記載の無電解めっき下地膜形成用組成物を用いる無電解めっき下地膜の製造方法。

13. 基板上に、1~6のいずれかに記載の無電解めっき下地膜形成用組成物を用いて無電解めっき下地膜を形成する工程、及び前記無電解めっき下地膜上に金属を含む無電解めっき層を形成する工程を含む無電解めっき積層体の製造方法。

14. 前記無電解めっき下地膜にパラジウムを担持させ、その後無電解めっき液に接触させることにより前記無電解めっき層を形成する13に記載の無電解めっき積層体の製造方法。

15. 前記無電解めっき下地膜に塩化パラジウム溶液を接触させることによりパラジウムを担持させる14に記載の無電解めっき積層体の製造方法。

16. 前記無電解めっき液がCu、Ni、Au、Pd、Ag、Sn、Co及びPtから選択される1以上の金属を含む14又は15に記載の無電解めっき積層体の製造方法。

【0007】

本発明によれば、無電解めっきにおいて、クロム酸等の有害な薬品を使用するエッチング処理を実施することなく、SPS等の基材との密着性が十分であり、かつめっき層との密着性も十分である下地膜形成用組成物が提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本発明のめっき積層体の一実施形態の層構成を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明の無電解めっき下地膜形成用組成物は、導電性ポリマー及びポリビニルアセタール樹脂を含む。

10

20

30

40

50

無電解めっきとは、電気分解を行わず、還元剤を用いる自己触媒作用を有する金属のめっき方法であり、例えば無電解銅めっきの場合、溶液中の銅イオンを、ホルムアルデヒド等の還元剤を用いて還元して金属銅皮膜を析出させ、析出した金属銅が自己触媒となってさらに銅イオンを金属化し、析出させる化学的プロセスである。

本発明の組成物は無電解めっき層の下地の形成に用いる。

#### 【0010】

本発明の組成物は、密着性を向上させるバインダーとしてポリビニルアセタール樹脂を混合することで、基材に塗布して下地膜を形成した場合、シンジオタクチックポリスチレン(SPS)等の各種基材との密着性が十分となり、かつめっき層との密着性にも優れるため、密着性良好なめっき積層体とすることができる。

10

#### 【0011】

##### [導電性ポリマー]

導電性ポリマーとしては、共役ポリマーがドーパントによってドーブされている共役ポリマー複合体が挙げられ、具体的には、置換又は無置換のポリアニリンがドーパントによってドーブされているポリアニリン複合体、置換又は無置換のポリピロールがドーパントによってドーブされているポリピロール複合体、並びに置換又は無置換のポリチオフェンがドーパントによってドーブされているポリチオフェン複合体が挙げられ、置換又は無置換のポリアニリンがドーパントによってドーブされているポリアニリン複合体が好ましい。

#### 【0012】

ポリアニリンの重量平均分子量(以下、分子量という)は、好ましくは20,000以上である。分子量が20,000未満であると、組成物から得られる導電性物品の強度や延伸性が低下する恐れがある。分子量は、好ましくは20,000~500,000であり、より好ましくは20,000~300,000であり、さらに好ましくは20,000~200,000である。分子量は、例えば50,000~200,000、53,000~200,000である。ここで、上記の重量平均分子量はポリアニリン複合体の分子量ではなく、ポリアニリンの分子量である。

20

#### 【0013】

分子量分布は、好ましくは1.5以上10.0以下である。導電率の観点からは分子量分布は小さい方が好ましいが、溶剤への溶解性や成形性の観点では、分子量分布が広い方が好ましい場合もある。

30

分子量と分子量分布は、ゲルパーメーションクロマトグラフィ(GPC)によりポリスチレン換算で測定する。

#### 【0014】

置換ポリアニリンの置換基としては、例えばメチル基、エチル基、ヘキシル基、オクチル基等の直鎖又は分岐の炭化水素基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基等のアールオキシ基；トリフルオロメチル基(-CF<sub>3</sub>基)等のハロゲン化炭化水素が挙げられる。

ポリアニリンは、汎用性及び経済性の観点から無置換のポリアニリンが好ましい。

#### 【0015】

置換もしくは無置換のポリアニリンは、好ましくは塩素原子を含まない酸の存在下で重合して得られるポリアニリンである。塩素原子を含まない酸とは、例えば1族~16族及び18族に属する原子からなる酸である。具体的には、リン酸が挙げられる。塩素原子を含まない酸の存在下で重合して得られるポリアニリンとして、リン酸の存在下で重合して得られるポリアニリンが挙げられる。

40

塩素原子を含まない酸の存在下で得られたポリアニリンは、ポリアニリン複合体の塩素含有量をより低くすることができる。

#### 【0016】

ポリアニリン複合体の塩素含有量は、好ましくは0.6重量%以下であり、より好ましくは0.1重量%以下であり、さらに好ましくは0.04重量%以下であり、最も好まし

50

くは0.0001重量%以下である。

ポリアニリン複合体の塩素含有量が0.6重量%超の場合、ポリアニリン複合体と接触する金属部分が腐食するおそれがある。

上記塩素含有量は、燃焼-イオンクロマト法によって測定する。

【0017】

ポリアニリン複合体のドーパントとしては、例えばブレンステッド酸又はブレンステッド酸の塩から生じるブレンステッド酸イオンが挙げられ、好ましくは有機酸又は有機酸の塩から生じる有機酸イオンであり、さらに好ましくは下記式(I)で示される化合物(プロトン供与体)から生じる有機酸イオンである。

尚、本発明において、ドーパントが特定の酸であると表現する場合、及びドーパントが特定の塩であると表現する場合があるが、いずれも特定の酸又は特定の塩から生じる特定の酸イオンが、上述した共役ポリマーにドーブするものとする。

【0018】

$M(XAR_n)_m$  (I)

式(I)のMは、水素原子、有機遊離基又は無機遊離基である。

上記有機遊離基としては、例えば、ピリジニウム基、イミダゾリウム基、アニリニウム基が挙げられる。また、上記無機遊離基としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、アンモニウム、カルシウム、マグネシウム、鉄が挙げられる。

式(I)のXは、アニオン基であり、例えば、 $-SO_3^-$ 基、 $-PO_3^{2-}$ 基、 $-PO_4(OH)^-$ 基、 $-OPO_3^{2-}$ 基、 $-OPO_2(OH)^-$ 基、 $-COO^-$ 基が挙げられ、好ましくは $-SO_3^-$ 基である。

【0019】

式(I)のAは(M(XAR<sub>n</sub>)<sub>m</sub>のAの定義は)、置換又は無置換の炭化水素基である。

上記炭化水素基は、鎖状もしくは環状の飽和脂肪族炭化水素基、鎖状もしくは環状の不飽和脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基である。

【0020】

鎖状の飽和脂肪族炭化水素基としては、直鎖もしくは分岐状のアルキル基が挙げられる。

環状の飽和脂肪族炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基が挙げられる。環状の飽和脂肪族炭化水素基は、複数の環状の飽和脂肪族炭化水素基が縮合していてもよい。例えば、ノルボルニル基、アダマンチル基、縮合したアダマンチル基が挙げられる。

【0021】

芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基が挙げられる。鎖状の不飽和脂肪族炭化水素基としては、直鎖もしくは分岐状のアルケニル基が挙げられる。

【0022】

ここで、Aが置換の炭化水素基である場合の置換基は、アルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン基、ヒドロキシ基、アミノ基、イミノ基、ニトロ基、シリル基又はエステル基である。

【0023】

式(I)のRは、Aと結合しており、それぞれ、 $-H$ 、 $-R^1$ 、 $-OR^1$ 、 $-COR^1$ 、 $-COOR^1$ 、 $-(C=O)-(COR^1)$ 、又は $-(C=O)-(COOR^1)$ で表わされる置換基あり、 $R^1$ は、置換基を含んでもよい炭化水素基、シリル基、アルキルシリル基、 $-(R^2O)_x-R^3$ 基、又は $-(OSiR^3)_2-x-OR^3$ である。 $R^2$ はそれぞれアルキレン基、 $R^3$ はそれぞれ炭化水素基であり、 $x$ は1以上の整数である。

【0024】

$R^1$ の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、直鎖もしくは分岐のブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、ペン

10

20

30

40

50

タデシル基、エイコサニル基等が挙げられる。また、上記炭化水素基の置換基は、アルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン基、ヒドロキシ基、アミノ基、イミノ基、ニトロ基又はエステル基である。R<sup>3</sup>の炭化水素基もR<sup>1</sup>と同様である。

## 【0025】

R<sup>2</sup>のアルキレン基としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。

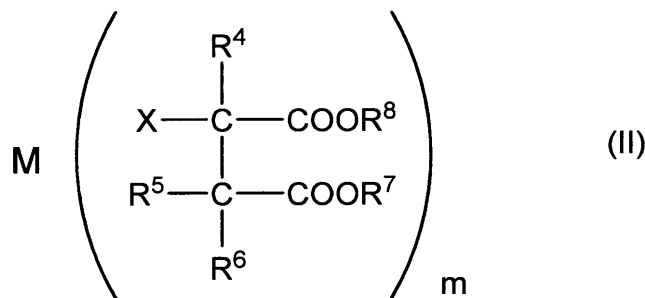
式(I)のnは1以上の整数であり、式(I)のmは、Mの価数/Xの価数である。

## 【0026】

式(I)で示される化合物としては、ジアルキルベンゼンスルホン酸、ジアルキルナフタレンスルホン酸、又はエステル結合を2以上含有する化合物が好ましい。

上記エステル結合を2以上含有する化合物は、スルホフタル酸エステル、又は下記式(II)で表される化合物がより好ましい。

## 【化2】



式(II)中、M、m及びXは、式(I)と同様である。Xは、-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>基が好ましい。

R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、それぞれ水素原子、炭化水素基又はR<sup>9</sup><sub>3</sub>Si-基である。ここで、3つのR<sup>9</sup>はそれぞれ炭化水素基である。

R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>が炭化水素基である場合の炭化水素基としては、炭素数1~24の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、芳香環を含むアリール基、アルキルアリール基等が挙げられる。

R<sup>9</sup>の炭化水素基としては、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>の場合と同様である。

## 【0027】

式(II)のR<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は、それぞれ、炭化水素基又は-(R<sup>10</sup>O)<sub>q</sub>-R<sup>11</sup>基である。R<sup>10</sup>は炭化水素基又はシリレン基であり、R<sup>11</sup>は水素原子、炭化水素基又はR<sup>12</sup><sub>3</sub>Si-であり、qは1以上の整数である。3つのR<sup>12</sup>は、それぞれ炭化水素基である。

## 【0028】

R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>が炭化水素基である場合の炭化水素基としては、炭素数1~24、好ましくは炭素数4以上の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、芳香環を含むアリール基、アルキルアリール基等が挙げられ、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>が炭化水素基である場合の炭化水素基の具体例としては、例えば、直鎖又は分岐状のブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基等が挙げられる。

## 【0029】

R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>における、R<sup>10</sup>が炭化水素基である場合の炭化水素基としては、例えば炭素数1~24の直鎖もしくは分岐状のアルキレン基、芳香環を含むアリーレン基、アルキルアリーレン基、アリールアルキレン基である。また、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>における、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>が炭化水素基である場合の炭化水素基としては、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>の場合と同様であり、qは、1~10であることが好ましい。

## 【0030】

R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>が-(R<sup>10</sup>O)<sub>q</sub>-R<sup>11</sup>基である場合の式(II)で表わされる化合物の具体例としては、下記式で表わされる2つの化合物である。

10

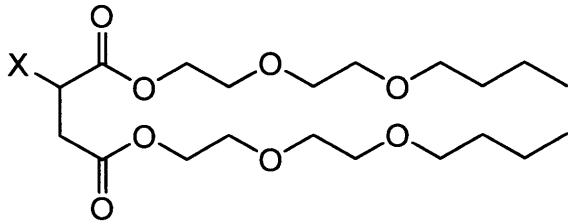
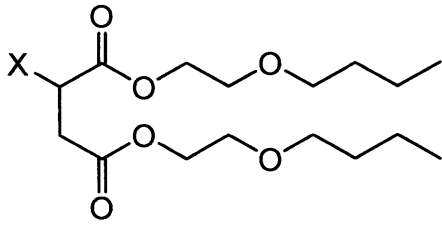
20

30

40

50

## 【化3】

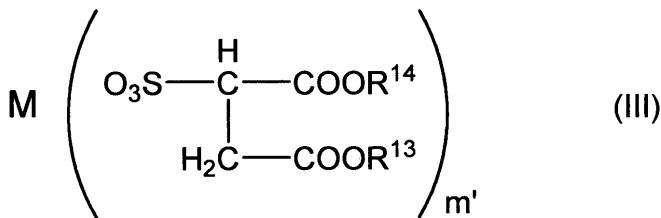


(式中、Xは式(I)と同様である。)

## 【0031】

上記式(II)で表わされる化合物は、下記式(III)で示されるスルホコハク酸誘導体であることがさらに好ましい。

## 【化4】



式(III)中、Mは、式(I)と同様である。m'は、Mの価数である。

R<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>は、それぞれ、炭化水素基又は-(R<sup>15</sup>O)<sub>r</sub>-R<sup>16</sup>基である。R<sup>15</sup>はそれぞれ炭化水素基又はシリレン基であり、R<sup>16</sup>は水素原子、炭化水素基又はR<sup>17</sup><sub>3</sub>Si-基であり、rは1以上の整数である。3つのR<sup>17</sup>はそれぞれ炭化水素基である。

## 【0032】

R<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>が炭化水素基である場合の炭化水素基としては、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>と同様である。

R<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>において、R<sup>15</sup>が炭化水素基である場合の炭化水素基としては、上記R<sup>10</sup>と同様である。また、R<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>において、R<sup>16</sup>及びR<sup>17</sup>が炭化水素基である場合の炭化水素基としては、上記R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>と同様である。

rは、1~10であることが好ましい。

## 【0033】

R<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>が-(R<sup>15</sup>O)<sub>r</sub>-R<sup>16</sup>基である場合の具体例としては、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>における-(R<sup>10</sup>O)<sub>q</sub>-R<sup>11</sup>と同様である。

R<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>の炭化水素基としては、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>と同様であり、ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、デシル基が好ましい。

## 【0034】

上記ドーパントはその構造を変えることにより、ポリアニリン複合体の導電性や、溶剤への溶解性をコントロールできることが知られている(特許第3384566号)。本発明においては、用途毎の要求特性によって最適なドーパントを選択できる。本発明において、式(I)で示される化合物としては、ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸、ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム(エーロゾルOT)が好ましい。本発明のドーパントとしては、ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸イオンが好ましい。

## 【0035】

10

20

30

40

50

ポリアニリン複合体のドーパントが、置換又は無置換のポリアニリンにドーブしていることは、紫外・可視・近赤外分光法やX線光電子分光法によって確認することができ、当該ドーパントは、ポリアニリンにキャリアを発生させるに十分な酸性を有していれば、特に化学構造上の制限なく使用できる。

【0036】

ポリアニリンに対するドーパントのドーブ率は、好ましくは0.35以上0.65以下であり、より好ましくは0.42以上0.60以下であり、さらに好ましくは0.43以上0.57以下であり、特に好ましくは0.44以上0.55以下である。ドーブ率が0.35未満である場合、ポリアニリン複合体の有機溶剤への溶解性が高くないおそれがある。

10

尚、ドーブ率は(ポリアニリンにドーブしているドーパントのモル数)/(ポリアニリンのモノマーユニットのモル数)で定義される。例えば無置換ポリアニリンとドーパントを含むポリアニリン複合体のドーブ率が0.5であることは、ポリアニリンのモノマーユニット分子2個に対し、ドーパントが1個ドーブしていることを意味する。

【0037】

尚、ドーブ率は、ポリアニリン複合体中のドーパントとポリアニリンのモノマーユニットのモル数が測定できれば算出可能である。例えば、ドーパントが有機スルホン酸の場合、ドーパント由来の硫黄原子のモル数と、ポリアニリンのモノマーユニット由来の窒素原子のモル数を、有機元素分析法により定量し、これらの値の比を取ることでドーブ率を算出できる。但し、ドーブ率の算出方法は、当該手段に限定されない。

20

【0038】

ポリアニリン複合体は、無置換ポリアニリンとドーパントであるスルホン酸イオンとを含み、下記式(5)を満たすことが好ましい。

$$0.42 \leq S_5 / N_5 \leq 0.60 \quad (5)$$

(式中、 $S_5$ はポリアニリン複合体に含まれる硫黄原子のモル数の合計であり、 $N_5$ はポリアニリン複合体に含まれる窒素原子のモル数の合計である。)

尚、上記窒素原子及び硫黄原子のモル数は、例えば有機元素分析法により測定した値である。

【0039】

ポリアニリン複合体は、さらにリンを含んでも含まなくてもよい。

30

ポリアニリン複合体がリンを含む場合、リンの含有量は例えば10重量ppm以上5000重量ppm以下である。またリンの含有量は、例えば2000重量ppm以下、500重量ppm以下、250重量ppm以下である。

上記リンの含有量は、ICP発光分光分析法で測定することができる。

また、ポリアニリン複合体は、不純物として第12族元素(例えば亜鉛)を含まないことが好ましい。

【0040】

ポリアニリン複合体は、周知の製造方法で製造することができる。例えば、プロトン供与体、リン酸、及びプロトン供与体とは異なる乳化剤を含み、2つの液相を有する溶液中で、置換又は無置換のアニリンを化学酸化重合することにより製造できる。また、置換又は無置換のアニリン、プロトン供与体、リン酸、及びプロトン供与体とは異なる乳化剤を含み、2つの液相を有する溶液中に、酸化重合剤を加えることにより製造できる。

40

尚、乳化剤は、後述する転相を防ぐ役割を担っていると考えられる。プロトン供与体及びリン酸を含み2つの液相を有する溶液中で、置換又は無置換のアニリンを化学酸化重合してポリアニリン複合体を製造すると、リン酸ではなく塩酸を用いていた場合に比べて、低分子量成分が増えてしまう。ここでリン酸を用いた際の重合中の様子から、上記2つの液相は重合中に転相を起こしていると考えられる。そして、この転相が低分子量成分を増やす理由と考えられる。この転相という現象は、連続相であった液相が分散相へ、分散相であった他方の液相が連続相へ変化する現象である。

【0041】

50

ここで「2つの液相を有する溶液」とは、溶液中に相溶しない2つの液相が存在する状態を意味する。例えば、溶液中に「高極性溶媒の相」と「低極性溶媒の相」が存在する状態、を意味する。

また、「2つの液相を有する溶液」は、片方の液相が連続相であり、他方の液相が分散相である状態も含む。例えば「高極性溶媒の相」が連続相であり「低極性溶媒の相」が分散相である状態、及び「低極性溶媒の相」が連続相であり「高極性溶媒の相」が分散相である状態が含まれる。

上記ポリアニリン複合体の製造方法に用いる高極性溶媒としては、水が好ましく、低極性溶媒としては、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素が好ましい。

【0042】

上記プロトン供与体は、好ましくは上記式(I)で表わされる化合物である。

プロトン供与体の使用量は、アニリン単量体1molに対して好ましくは0.1~0.5molであり、より好ましくは0.3~0.45molであり、さらに好ましくは0.35~0.4molである。

プロトン供与体の使用量が当該範囲より多い場合、重合終了後に例えば「高極性溶剤の相」と「低極性溶剤の相」を分離することができないおそれがある。

【0043】

上記乳化剤は、親水性部分がイオン性であるイオン性乳化剤、及び親水性部分が非イオン性である非イオン性乳化剤のどちらでも使用でき、また、1種又は2種以上の乳化剤を混合して使用してもよい。

【0044】

イオン性乳化剤としては、カチオン性乳化剤、アニオン性乳化剤及び双性乳化剤が挙げられる。

アニオン性乳化剤(陰イオン乳化剤)の具体例としては、脂肪酸、不均化ロジン石けん、高級アルコールエステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸、アルケニルコハク酸、ザルコシネート、及びそれらの塩が挙げられる。

カチオン性乳化剤(陽イオン乳化剤)の具体例としては、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、アルキルトリメチルアンモニウム塩が挙げられる。

双性乳化剤(両イオン乳化剤)の具体例としては、アルキルベタイン型、アルキルアミドベタイン型、アミノ酸型、アミノオキサイド型が挙げられる。

非イオン乳化剤の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールポリエチレングリコールエーテル、ポリオキシエチレングリセロールポレート脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルが挙げられる。

【0045】

上記乳化剤のうち、アニオン性乳化剤及び非イオン乳化剤が好ましい。

アニオン性乳化剤としては、リン酸エステル構造を有するアニオン性乳化剤がさらに好ましい。また、非イオン乳化剤としては、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル構造を有する非イオン乳化剤がさらに好ましい。

【0046】

乳化剤の使用量は、アニリン単量体1molに対して好ましくは0.001~0.1molであり、より好ましくは0.002~0.02molであり、さらに好ましくは0.003~0.01molである。

乳化剤の使用量が当該範囲より多い場合、重合終了後に「高極性溶剤の相」と「低極性溶剤の相」を分離することができないおそれがある。

【0047】

リン酸の使用濃度は、高極性溶媒に対して0.3~6mol/Lであり、より好ましくは1~4mol/Lであり、さらに好ましくは1~2mol/Lである。

【0048】

化学酸化重合に用いる酸化剤としては、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素のような過酸化物；ニクロム酸アンモニウム、過塩素酸アンモニ

10

20

30

40

50

ウム、硫酸カリウム鉄(III)、三塩化鉄(III)、二酸化マンガン、ヨウ素酸、過マンガン酸カリウム、あるいはパラトルエンスルホン酸鉄等が使用でき、好ましくは過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩である。

これら酸化剤は単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

#### 【0049】

酸化剤の使用量は、アニリン単量体1molに対して好ましくは0.05~1.8molであり、より好ましくは0.8~1.6molであり、さらに好ましくは1.2~1.4molである。酸化剤の使用量を当該範囲とすることで、十分な重合度を得られる。また、アニリンが十分に重合しているため、分液回収が容易であり、また重合体の溶解性が低下するおそれもない。

10

重合温度は通常-5~60℃で、好ましくは-5~40℃である。また、重合温度は重合反応の途中に変えてもよい。重合温度が当該範囲であることで、副反応を回避することができる。

#### 【0050】

ポリアニリン複合体は、具体的には以下の方法で製造することができる。

プロトン供与体及び乳化剤をトルエンに溶解した溶液を、窒素等の不活性雰囲気の下においたセパラブルフラスコに入れ、さらにこの溶液に、置換又は無置換のアニリンを加える。その後、不純物として塩素を含まないリン酸を溶液に添加し、溶液温度を冷却する。

#### 【0051】

20

溶液を冷却した後、撹拌を行う。過硫酸アンモニウムをリン酸に溶解した溶液を、滴下ロートを用いて滴下し、反応させる。その後、溶液温度を上昇させ、反応を継続する。反応終了後、静置することで二相に分離した水相側を分液する。有機相側にトルエンを追加し、リン酸及びイオン交換水で洗浄を行うことでポリアニリン複合体(プロトネーションされたポリアニリン)トルエン溶液が得られる。

得られた複合体溶液に含まれる若干の不溶物を除去し、ポリアニリン複合体のトルエン溶液を回収する。この溶液をエバポレーターに移し、加温及び減圧することにより、揮発分を蒸発除去し、ポリアニリン複合体が得られる。

#### 【0052】

ポリピロールの分子量、分子量分布、置換ポリピロールの置換基は上記ポリアニリンと同様である。

30

#### 【0053】

ポリピロール複合体のドーパントとしては、特に制限はなく、一般的にピロール及び/又はピロール誘導体の重合体を含んでなる導電性ポリマーに好適に用いられるアクセプター性ドーパントを適宜使用できる。

代表的なものとしては、例えば、ポリスチレンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、アントラキノンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、スルホサリチル酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、アリルスルホン酸等のスルホン酸類、過塩素酸、塩素、臭素等のハロゲン類、ルイス酸、プロトン酸等がある。これらは、酸形態であってよいし、塩形態にあることもできる。モノマーに対する溶解性の観点から好ましいものは、過塩素酸テトラブチルアンモニウム、過塩素酸テトラエチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウム、トリフルオロメタンスルホン酸テトラブチルアンモニウム、トリフルオロスルホンイミドテトラブチルアンモニウム、ドデシルベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸等である。

40

#### 【0054】

ドーパントを使用する場合のドーパントの使用量は、ピロール重合体単位ユニット当たりドーパント0.01~0.3分子となる量が好ましい。0.01分子以下では、十分な導電性パスを形成するために必要なドーパント量としては不十分であり、高い導電性を得ることが難しい。一方、0.3分子以上加えてもドーパ率は向上しないから、0.3分子以上

50

のドーパントの添加は経済上好ましくない。ここでピロール重合体単位ユニットとは、ピロールモノマーが重合して得られるピロール重合体のモノマー 1 分子に対応する繰返し部分のことを指す。

【 0 0 5 5 】

ポリチオフェンの分子量、分子量分布、置換ポリチオフェンの置換基は上記ポリアニリンと同様である。置換ポリチオフェンとしては、ポリエチレンジオキシチオフェン ( P E D O T ) が好ましい。

【 0 0 5 6 】

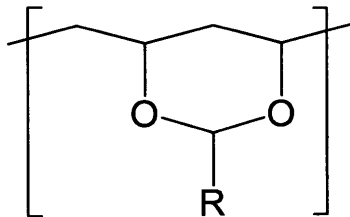
ポリチオフェン複合体のドーパントとしては、アニオン系界面活性剤の有機酸イオン、無機酸イオンが挙げられる。アニオン系界面活性剤の有機酸イオンとしては、スルホン酸系イオン、エステル化された硫酸イオン等が挙げられる。無機酸イオンとしては、硫酸イオン、ハロゲンイオン、硝酸イオン、過塩素酸イオン、ヘキサシアノ鉄酸イオン、リン酸イオン、リンモリブデン酸イオン等が挙げられる。

【 0 0 5 7 】

[ ポリビニルアセタール樹脂 ]

ポリビニルアセタール樹脂は、ポリビニルアルコール ( P V A ) にアルデヒドを反応させて得られたものであり、通常、下記式で表される構造 ( 繰返し単位 ) を有する。

【 化 5 】



式中、R はアルデヒドに由来する水素原子又は置換基を表す。

R としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリル基、アリール基等が挙げられる。アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ターシャルブチル等が挙げられる。

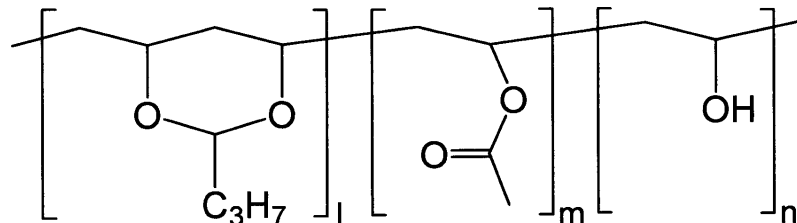
シクロアルキル基としては、シクロペンチル、シクロヘキシル等が挙げられる。

アリール基としては、フェニル、ナフチル等が挙げられる。

【 0 0 5 8 】

また、P V A が完全にアセタール化されていない場合、例えば、下記式で表されるように、分子構造中に水酸基やアセチル基を有する場合がある。尚、下記式において、アセタール化された繰返し単位はブチラール基を有している。

【 化 6 】



【 0 0 5 9 】

ポリビニルアセタール樹脂としては、ポリビニルブチラールやポリビニルホルマール等が挙げられ、具体例としては、エスレック K S - 1 0、B L - 1、B L - 1 H、B L - 1 0、B M - 1、B M - 2 等のエスレックシリーズ ( 積水化学工業株式会社製 )、モビタール B 1 6 H、B 3 0 T、B 3 0 H、B 6 0 T、B 6 0 H 等のモビタールシリーズ ( 株式会社クラレ製 ) 等が挙げられる。

【 0 0 6 0 】

組成物中の導電性ポリマー及びポリビニルアセタール樹脂の合計に対するポリビニルア

10

20

30

40

50

セタール樹脂の割合は、好ましくは5重量(wt)%~90重量%であり、より好ましくは10重量%~70重量%であり、さらに好ましくは10重量%~50重量%である。

ポリビニルアセタール樹脂の割合が高くなると、即ち、導電性ポリマーの割合が低くなると、めっきの析出性が悪化するおそれがある。

#### 【0061】

本発明の組成物は、本発明の効果を損ねない範囲において、導電性ポリマー、ポリビニルアセタール樹脂及び溶媒以外の他の成分を含有していてもよいし、実質的に導電性ポリマー、ポリビニルアセタール樹脂及び溶媒のみ、又は導電性ポリマー、ポリビニルアセタール樹脂及び溶媒のみからなってもよい。

ここで、「実質的」とは、組成物の95重量%以上100重量%以下(好ましくは98重量%以上100重量%以下)が導電性ポリマー、ポリビニルアセタール樹脂及び溶媒であることを意味する。

他の成分としては、後述するウレタン樹脂、フェノール性化合物、耐熱安定化剤等が挙げられる。

#### 【0062】

##### [ウレタン樹脂]

本発明の組成物は、さらにウレタン樹脂を含んでいてもよい。

ウレタン樹脂としては、例えば、ポリイソシアネートとポリオールを反応させて得られるもの等を用いることができる。

ウレタン樹脂を含むと、基材密着性、加工延伸性の点で好ましい。

#### 【0063】

ポリイソシアネートとしては、少なくとも2つ以上のイソシアネート基を有する化合物であれば、特に限定されず公知のものを使用することができる。

具体的には、例えば、TDI(トリレンジイソシアネート)系、MDI(ジフェニルメタンジイソシアネート)系、XDI(キシリレンジイソシアネート)系、NDI(ナフレン1,5-ジイソシアネート)系、TMXDI(テトラメチレンキシリレンジイソシアネート)系等の芳香族系イソシアネート、IPDI(イソホロンジイソシアネート)系、H12MDI(水添MDI、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート)系、H6XDI(水添XDI)系等の脂環族系イソシアネート、HDI(ヘキサメチレンジイソシアネート)系、DDI(ダイマー酸ジイソシアネート)系、NBDI(ノルボルネン・ジイソシアネート)系等の脂肪族系イソシアネート等がある。これらは1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

#### 【0064】

また、ポリオールとしては、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオール類、ポリエチレンアジペート、ポリエチレン-ブチレンアジペート、ポリカプロラクトン等のポリエステルポリオール類、アクリル系ポリオール、ポリカーボネート系ポリオール、ポリジメチルシロキサン-エチレンオキサイド付加物、ポリジメチルシロキサン-プロピレンオキサイド付加物、ひまし油等を挙げることができる。これらは1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

#### 【0065】

ウレタン樹脂は柔らかく延伸性があるため、ポリアニリンと混合してもポリアニリンが有する延伸追従性を損ねることはない。

組成物中の導電性ポリマー及びウレタン樹脂の合計に対するウレタン樹脂の割合は1wt%~90wt%が好ましく、より好ましくは10wt%~70wt%であり、さらに好ましくは20wt%~50wt%である。

#### 【0066】

ウレタン樹脂としては、具体的に、ヒドランAP-20、AP-30F、AP-40F、WLS-213等のヒドランシリーズ(DIC社製)、ユーコートUX-150、UX-200、UX-310、UWS-145等のユーコートシリーズ(三洋化成社製)

10

20

30

40

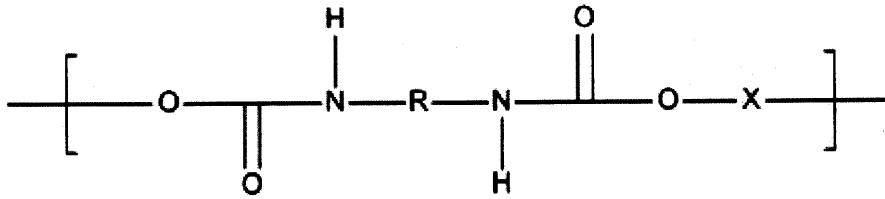
50

、アクリットWBR - 2018、WBR - 016U、WEM - 3008等のアクリットシリーズ（大成ファインケミカル社製）、PTG - RSN（DICグラフィックス社製）等が挙げられる。

【0067】

ウレタン樹脂は、通常、下記式で表される構造を有する。

【化7】



10

式中、R及びXは、それぞれウレタン樹脂を合成する際のモノマーに由来する、置換もしくは無置換の2価の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の2価の脂肪族炭化水素基、又は1以上の置換もしくは無置換の2価の芳香族炭化水素基と1以上の置換もしくは無置換の2価の脂肪族炭化水素基とを任意の順で結合した2価の基である。

2価の芳香族炭化水素基としては、環形成炭素数6～50の芳香族炭化水素基等が挙げられる。具体的には、フェニレン基、ナフチレン基等が挙げられる。

2価の脂肪族炭化水素基としては、炭素数6～50の直鎖状脂肪族炭化水素基、炭素数6～50の分岐状脂肪族炭化水素基等が挙げられる。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。

20

1以上の2価の芳香族炭化水素基と1以上の2価の脂肪族炭化水素基とを任意の順で結合した2価の基としては、フェニレン基とメチレン基が結合した基、ナフチレン基とエチレン基が結合した基等が挙げられる。

置換基を有する場合の置換基としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基等が挙げられる。

【0068】

本発明の組成物は、導電性ポリマーとしてポリアニリン複合体を含む場合、さらにフェノール性化合物を含んでいてもよい。

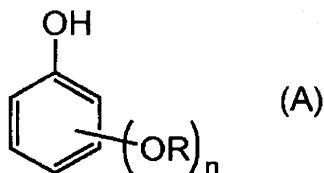
フェノール性化合物は、フェノール性水酸基を有する化合物であれば特に限定されない。フェノール性水酸基を有する化合物とは、フェノール性水酸基を1つ有する化合物、フェノール性水酸基を複数有する化合物、及びフェノール性水酸基を1つ又は複数有する繰り返し単位から構成されるポリマー化合物である。

30

【0069】

フェノール性水酸基を1つ有する化合物は、好ましくは下記式(A)、(B)及び(C)で表わされる化合物である。

【化8】



40

(式中、nは1～5の整数であり、好ましくは1～3であり、より好ましくは1である。

Rは、炭素数1～20のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基である。)

【0070】

式(A)で表されるフェノール性化合物において、-ORの置換位置はフェノール性水酸基に対し、メタ位、又はパラ位であることが好ましい。-ORの置換位置をメタ位又はパラ位とすることにより、フェノール性水酸基の立体障害が低減され、組成物の導電性をより高めることができる。

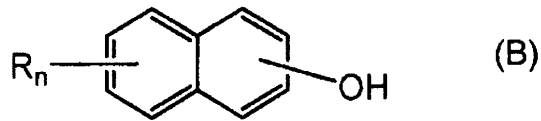
50

## 【 0 0 7 1 】

式 (A) で表わされるフェノール性化合物の具体例としては、メトキシフェノール (例えば 4 - メトキシフェノール)、エトキシフェノール、プロポキシフェノール、イソプロポキシフェノール、ブチルオキシフェノール、イソブチルオキシフェノール、ターシャルブチルオキシフェノールが挙げられる。

## 【 0 0 7 2 】

## 【 化 9 】



10

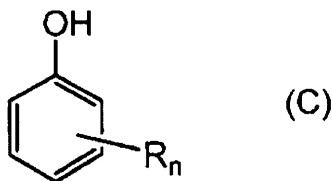
(式中、n は 0 ~ 7 の整数であり、好ましくは 0 ~ 3 であり、より好ましくは 1 である。

R は、それぞれ炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、アルケニル基、アルキルチオ基、炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基である。)

式 (B) で表わされるフェノール性化合物の具体例としては、ヒドロキシナフタレンが挙げられる。

## 【 0 0 7 3 】

## 【 化 1 0 】



20

(式中、n は 1 ~ 5 の整数であり、好ましくは 1 ~ 3 であり、より好ましくは 1 である。

R は、それぞれ炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、アルケニル基、アルキルチオ基、炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基である。)

式 (C) で表わされる化合物の具体例としては、o - , m - もしくは p - クレゾール、o - , m - もしくは p - エチルフェノール、o - , m - もしくは p - プロピルフェノール (例えば 4 - イソプロピルフェノール)、o - , m - もしくは p - ブチルフェノール、o - , m - もしくは p - ペンチルフェノール (例えば、4 - t e r t - ペンチルフェノール) が挙げられる。

30

## 【 0 0 7 4 】

式 (A)、(B) 及び (C) の R について、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ターシャルブチル等が挙げられる。

アルケニル基としては、上述したアルキル基の分子内に不飽和結合を有する基が挙げられる。

シクロアルキル基としては、シクロペンチル、シクロヘキシル等が挙げられる。

40

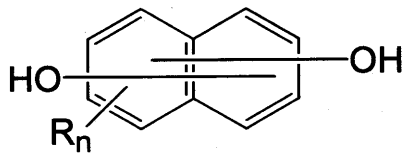
アリール基としては、フェニル、ナフチル等が挙げられる。

アルキルアリール基、及びアリールアルキル基としては、上述したアルキル基とアリール基を組み合わせ得られる基等が挙げられる。

## 【 0 0 7 5 】

上記フェノール性水酸基を 1 つ有する化合物の例を示したが、置換フェノール類の具体例としてはフェノール、o - , m - もしくは p - クロロフェノール、サリチル酸、ヒドロキシ安息香酸が挙げられる。フェノール性水酸基を複数有する化合物の具体例としてはカテコール、レゾルシノール、下記式 (D) で表される化合物が挙げられる。

【化 1 1】



(D)

(式中、Rは炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基、ハロゲン原子、カルボン酸基、アミノ基、SH基、スルホン酸基、又は水酸基であり、複数のRはそれぞれ互いに同一であっても異なってもよい。nは0～6の整数である。)

【0076】

式(D)で表わされるフェノール性化合物は、互いに隣接しない2以上の水酸基を有することが好ましい。

また、式(D)で表されるフェノール性化合物の具体例としては、1,6-ナフタレンジオール、2,6-ナフタレンジオール、2,7-ナフタレンジオールが挙げられる。

【0077】

フェノール性水酸基を1つ又は複数有する繰り返し単位から構成されるポリマー化合物の具体例としては、フェノール樹脂、ポリフェノール、ポリ(ヒドロキシスチレン)が挙げられる。

【0078】

本発明の組成物が導電性ポリマーとしてポリアニリン複合体を含む場合、フェノール性化合物の含有量は、好ましくはポリアニリン複合体1gに対してフェノール性化合物のモル濃度が0.01[mmol/g]以上100[mol/g]以下、より好ましくは0.05[mmol/g]以上1[mol/g]以下、さらに好ましくは0.1[mmol/g]以上500[mmol/g]以下、特に好ましくは0.2[mmol/g]以上80[mmol/g]以下の範囲である。

フェノール性化合物の含有量が少なすぎる場合、電気伝導率の改善効果が得られないおそれがある。一方、フェノール性化合物の含有量が多すぎる場合、膜質が悪くなるおそれがある。また、揮発除去する際に多大な熱や時間等の労力を必要としコスト増となる。

【0079】

本発明の組成物は、導電性ポリマーとしてポリアニリン複合体を含む場合、さらに耐熱安定化剤を含んでいてもよい。

耐熱安定化剤とは、酸性物質又は酸性物質の塩であり、酸性物質は有機酸(有機化合物の酸)、無機酸(無機化合物の酸)のいずれでもよい。また、導電性ポリマー層は、複数の耐熱安定化剤を含んでいてもよい。

【0080】

本発明の組成物が耐熱安定化剤として酸性物質のみを含む場合は、当該酸性物質は、好ましくはポリアニリン複合体のプロトン供与体と異なる化合物であり、本発明の組成物が耐熱安定化剤として酸性物質の塩のみを含む場合には、当該酸性物質の塩は、好ましくはポリアニリン複合体のプロトン供与体と異なる化合物である。

また、本発明の組成物が耐熱安定化剤として酸性物質及び酸性物質の塩の両方を含む場合は、好ましくは当該酸性物質及び酸性物質の塩のうち、少なくとも1つはプロトン供与体と異なる化合物である。

【0081】

本発明の組成物が、耐熱安定化剤として酸性物質のみを含む場合には、好ましくは当該酸性物質はフェノール性化合物とは異なり、本発明の組成物が、耐熱安定化剤として酸性物質の塩のみを含む場合には、好ましくは当該酸性物質の塩は、フェノール性化合物とは異なる。

また、本発明の組成物が、耐熱安定化剤として酸性物質及び酸性物質の塩の両方を含む場合には、好ましくは当該酸性物質及び酸性物質の塩のうち少なくとも1つは、フェノール性化合物と異なる。

10

20

30

40

50

## 【0082】

耐熱安定化剤である酸性物質は、好ましくは有機酸であり、より好ましくはスルホン酸基、カルボキシ基、リン酸基、又はホスホン酸基を1以上有する有機酸であり、さらに好ましくは、スルホン酸基を1以上有する有機酸である。

## 【0083】

上記スルホン酸基を1以上有する有機酸は、好ましくはスルホン酸基を1以上有する、環状、鎖状もしくは分岐のアルキルスルホン酸、置換もしくは無置換の芳香族スルホン酸、又はポリスルホン酸である。

上記アルキルスルホン酸としては、例えば、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ジ2-エチルヘキシルスルホコハク酸が挙げられる。ここでのアルキル基は、好ましくは炭素数が1~18の直鎖又は分岐のアルキル基である。

10

## 【0084】

上記芳香族スルホン酸としては、例えば、ベンゼン環を有するスルホン酸、ナフタレン骨格を有するスルホン酸、アントラセン骨格を有するスルホン酸、置換又は無置換のベンゼンスルホン酸、置換又は無置換のナフタレンスルホン酸及び置換又は無置換のアントラセンスルホン酸が挙げられ、好ましくはナフタレンスルホン酸である。具体例としては、ナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、アントラキノンスルホン酸が挙げられる。

置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アシル基からなる群から選択される置換基であり、1以上置換していてもよい。

20

上記ポリスルホン酸は、高分子鎖の主鎖又は側鎖に複数のスルホン酸基が置換したスルホン酸である。例えば、ポリスチレンスルホン酸が挙げられる。

## 【0085】

上記カルボキシ基を1以上有する有機酸は、好ましくはカルボキシ基を1以上有する、環状、鎖状もしくは分岐のアルキルカルボン酸、置換もしくは無置換の芳香族カルボン酸、又はポリカルボン酸である。

上記アルキルカルボン酸としては、例えばウンデシレン酸、シクロヘキサンカルボン酸、2-エチルヘキサン酸が挙げられる。ここでアルキル基は好ましくは炭素数が1~18の直鎖又は分岐のアルキル基である。

30

上記置換もしくは無置換の芳香族カルボン酸としては、例えば、置換又は無置換のベンゼンカルボン酸及びナフタレンカルボン酸が挙げられる。ここで置換基は、例えば、スルホン酸基、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アシル基からなる群から選択される置換基であり、1以上置換していてもよい。具体例としては、サリチル酸、安息香酸、ナフトエ酸、トリメシン酸が挙げられる。

## 【0086】

上記リン酸基又はホスホン酸基を1以上有する有機酸は、好ましくはリン酸基又はホスホン酸基を1以上有する環状、鎖状もしくは分岐のアルキルリン酸もしくはアルキルホスホン酸；置換もしくは無置換の芳香族リン酸もしくは芳香族ホスホン酸；ポリリン酸もしくはポリホスホン酸である。

40

上記アルキルリン酸又はアルキルホスホン酸としては、例え、ドデシルリン酸、リン酸水素ビス(2-エチルヘキシル)が挙げられる。ここでアルキル基は好ましくは炭素数が1~18の直鎖又は分岐のアルキル基である。

上記芳香族リン酸及び芳香族ホスホン酸としては、置換又は無置換のベンゼンスルホン酸又はホスホン酸、及びナフタレンスルホン酸又はホスホン酸等が挙げられる。置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アシル基からなる群から選択される置換基であり、1以上置換していてもよい。例えば、フェニルホスホン酸が挙げられる。

## 【0087】

本発明の組成物が含む酸性物質の塩としては、上記酸性物質の塩が挙げられる。

50

本発明の組成物は、耐熱安定化剤である酸性物質及び／又は酸性物質の塩を2つ以上含んでもよい。具体的には、本発明の組成物は、異なる複数の酸性物質及び／又は異なる複数の酸性物質の塩を含んでいてもよい。

【0088】

ポリアニリン複合体のプロトン供与体がスルホン酸であり、本発明の組成物が耐熱安定化剤として酸性物質のみを含む場合には、当該酸性物質がプロトン供与体と同一又は異なるスルホン酸であることが好ましい。また、本発明の組成物が耐熱安定化剤として酸性物質の塩のみを含む場合には、その酸性物質の塩が、ポリアニリン複合体のプロトン供与体と同一又は異なるスルホン酸の塩であることが好ましい。

本発明の組成物が耐熱安定化剤として酸性物質及び前記酸性物質の塩を含む場合には、酸性物質及び酸性物質の塩のうち少なくとも1つがプロトン供与体と同一又は異なるスルホン酸又はスルホン酸の塩であることが好ましい。

【0089】

本発明の組成物が耐熱安定化剤としてスルホン酸のみを含む場合には、好ましくは式(12)を満たし、本発明の組成物が耐熱安定化剤としてスルホン酸の塩のみを含む場合には、好ましくは式(13)を満たし、本発明の組成物が耐熱安定化剤としてスルホン酸及びスルホン酸の塩を含む場合には、好ましくは式(14)を満たす。

$$0.01 \quad S_2 / N_2 \quad 0.5 \quad (12)$$

$$0.01 \quad S_3 / N_3 \quad 0.5 \quad (13)$$

$$0.01 \quad S_4 / N_4 \quad 0.5 \quad (14)$$

(ここで、 $S_2$  は本発明の組成物に含まれている全ての酸性物質の硫黄原子のモル数の合計であり、 $N_2$  は本発明の組成物に含まれている全てのポリアニリン複合体の窒素原子のモル数の合計を意味し、 $S_3$  は本発明の組成物に含まれている全ての酸性物質の塩の硫黄原子のモル数の合計であり、 $N_3$  は本発明の組成物に含まれている全てのポリアニリン複合体の窒素原子のモル数の合計を意味し、 $S_4$  は本発明の組成物に含まれている全ての酸性物質及び酸性物質の塩の硫黄原子のモル数の合計であり、 $N_4$  は本発明の組成物に含まれている全てのポリアニリン複合体の窒素原子のモル数の合計を意味する。)

【0090】

本発明の組成物が上記式(12)、(13)又は(14)のいずれかを満たす場合、当該組成物は、好ましくはさらに下記式(11)を満たす。

$$0.36 \quad S_1 / N_1 \quad 1.15 \quad (11)$$

(ここで、 $S_1$  は本発明の組成物に含まれる硫黄原子のモル数であり、 $N_1$  は本発明の組成物に含まれる窒素原子のモル数を意味する。)

【0091】

本発明の組成物が酸性物質のみを含む場合、当該酸性物質の酸性度(pKa)が5.0以下であることが好ましい。尚、酸性度の下限は特に制限されないが、例えば、酸性度が-4.0以下の酸性物質を含む場合では、ポリアニリン複合体が劣化するおそれがある。

本発明の組成物が酸性物質の塩のみを含む場合、当該酸性物質の塩の酸性度が5.0以下であることが好ましい。酸性度の下限については、上記酸性物質と同様である。

本発明の組成物が酸性物質及び酸性物質の塩の両方を含む場合、当該酸性物質の酸性度が5.0以下及び酸性度が5.0以下の酸性物質の塩のうち、少なくとも1つを満たすことが好ましい。酸性度の下限については、上記と同様である。

【0092】

酸性度(pKa)は、計算化学法によって定義される。即ちA. Klamtらが開発した量子化学計算により分子表面の電荷密度を計算し、異種分子間の相互作用を活量係数として算出するJournal of Physical Chemistryの1995年、第99巻、p. 2224に記載された方法を用いる。

具体的には、「TURBOMOLE Version 6.1」(COSMO logic社製)を用いて、基底関数にTZVPを用いて構造を最適化し、この構造を用いてCOSMO-RS法計算を「COSMO therm Version C2.1 Rel

10

20

30

40

50

ease 01.10」(COSMO logic社製)により行う。

ここで、「COSMO therm Version C2.1 Release 01.10」に25の水溶媒中との条件と、分子の化学式と、脱プロトンした分子の化学式と、を入力することで、pKaを算出することができる。

【0093】

本発明の組成物において、耐熱安定化剤の含有量は、好ましくはポリアニリン複合体100質量部に対して1~1000質量部であり、より好ましくは10~100質量部である。

【0094】

本発明の組成物に用いる溶剤は、有機溶剤でも水等の無機溶剤でもよく、また1種単独でも2種以上の混合溶媒でもよい。好ましくは有機溶剤である。

また、有機溶剤は、水溶性有機溶剤でも、実質的に水に混和しない有機溶剤(水不混和性有機溶剤)でもよい。

【0095】

上記水溶性有機溶剤は、プロトン性極性溶媒でも非プロトン性極性溶媒でもよく、例えばイソプロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-ペンタノール、ベンジルアルコール等のアルコール類；アセトン等のケトン類、；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；Nメチルピロリドン等の非プロトン性極性溶剤等が挙げられる。

【0096】

上記水不混和性有機溶剤としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、テトラリン等の炭化水素系溶剤；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、テトラクロロエタン等の含ハロゲン系溶剤；酢酸エチル、酢酸イソブチル、酢酸n-ブチル等のエステル系溶剤、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等のケトン類溶剤、シクロペンチルメチルエーテル等のエーテル類溶剤等が挙げられる。これらの中では、ドープされたポリアニリンの溶解性に優れる点でトルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン(MIBK)、クロロホルム、トリクロロエタン及び酢酸エチルが好ましい。

【0097】

溶剤として有機溶剤を用いる場合、水不混和性有機溶剤と水溶性有機溶剤を99~50:1~50(質量比)で混合した混合有機溶剤を用いることにより、保存時のゲル等の発生を防止でき、長期保存できることから好ましい。

上記混合有機溶剤の水不混和性有機溶剤としては、低極性有機溶剤が使用でき、当該低極性有機溶剤は、トルエンやクロロホルムが好ましい。また、混合有機溶剤の水溶性有機溶剤としては、高極性有機溶剤が使用でき、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、ジアセトンアルコール、3-メトキシ-1-ブタノール、3-メチル-3-メトキシ-1-ブタノール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、テトラヒドロフラン又はジエチルエーテルが好ましい。

【0098】

溶剤中の導電性ポリマーの割合は、溶剤の種類によるが、通常、900g/kg以下であり、好ましくは0.01g/kg以上300g/kg以下であり、より好ましくは10g/kg以上300g/kg以下であり、さらに好ましくは30g/kg以上300g/kg以下の範囲である。

導電性ポリマーの含有量が多すぎると、溶液状態が保持できなくなり、成形体を成形する際の取り扱いが困難になり、成形体の均一性が損なわれ、ひいては成形体の電気特性や機械的強度、透明性の低下を生じるおそれがある。一方、導電性ポリマーの含有量が少なすぎると、後述する方法により成膜したとき、非常に薄い膜しか製造できず、均一な導電性膜の製造が難しくなるおそれがある。

【0099】

本発明の組成物は、さらに他の樹脂、無機材料、硬化剤、可塑剤、有機導電材料等の添

10

20

30

40

50

加剤を含んでもよい。

他の樹脂としては、例えば、バインダー基材、可塑剤、マトリックス基材等が挙げられる。

【0100】

他の樹脂の具体例としては、例えば、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン、塩素化ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリアセタール、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリビニルアルコール等が挙げられる。

【0101】

また上記樹脂の代わりに、また上記樹脂と共に、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂、もしくはこれら熱硬化性樹脂を形成し得る前駆体を含んでもよい。

【0102】

無機材料は、例えば、強度、表面硬度、寸法安定性その他の機械的物性の向上、あるいは導電性等の電気特性を向上する目的で添加される。

無機材料の具体例としては、例えば、シリカ（二酸化ケイ素）、チタニア（二酸化チタン）、アルミナ（酸化アルミニウム）、Sn含有 $In_2O_3$ （ITO）、Zn含有 $In_2O_3$ 、 $In_2O_3$ の共置換化合物（4価元素及び2価元素が3価のInに置換した酸化物）、Sb含有 $SnO_2$ （ATO）、ZnO、Al含有ZnO（AZO）、Ga含有ZnO（GZO）等が挙げられる。

【0103】

硬化剤は、例えば、強度、表面硬度、寸法安定性その他の機械的物性の向上等の目的で添加される。硬化剤の具体例としては、例えば、フェノール樹脂等の熱硬化剤、アクリレート系モノマーと光重合性開始剤による光硬化剤が挙げられる。

【0104】

可塑剤は、例えば、引張強度や曲げ強度等の機械的特性の向上等の目的で添加される。

可塑剤の具体例としては、例えば、フタル酸エステル類やリン酸エステル類が挙げられる。有機導電材料としては、カーボンブラック、カーボンナノチューブのような炭素材料、あるいは、本発明で得られるポリアニリン以外の、導電性ポリマー等が挙げられる。

【0105】

[無電解めっき下地膜]

本発明の無電解めっき下地膜（層）は、上記の本発明の組成物から得られる。無電解めっき下地膜の形成方法は後述する通りである。

無電解めっき下地膜の乾燥膜厚は0.1  $\mu\text{m}$ 以上が好ましく、より好ましくは0.2  $\mu\text{m}$ 以上である。膜厚が0.1  $\mu\text{m}$ 未満であると、基材とめっき膜の密着力が保持できず、剥離しやすくなってしまう場合がある。また、Pd金属が担持されない領域が多くなる恐れがあり、無電解めっきされない領域が多くなる恐れがある。

乾燥膜厚の上限は特にないが、例えば100  $\mu\text{m}$ 以下、10  $\mu\text{m}$ 以下、5.0  $\mu\text{m}$ 以下である。

【0106】

[無電解めっき下地膜の製造方法]

本発明の無電解めっき下地膜の製造方法は、本発明の無電解めっき下地膜形成用組成物を用いる。本製造方法は、本発明の組成物を用いていれば特に限定されず、例えば、基材の上に本発明の組成物をパーコート法により塗工し、乾燥する塗工方法が挙げられる。

【0107】

[めっき積層体]

本発明のめっき積層体は、金属を含む無電解めっき層と、導電性ポリマー及びポリビニルアセタール樹脂を含む無電解めっき下地層と、基板層とを含み、無電解めっき層の一方の面と、無電解めっき下地層の一方の面が接している。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 0 8 】

図 1 は、本発明のめっき積層体の一実施形態の層構成を示す概略図である。

めっき積層体 1 は、基板 1 0 上に、無電解めっき下地層 2 0 及び無電解めっき層 3 0 をこの順に積層して含む。

本発明のめっき積層体は、後述する本発明のめっき積層体の製造方法により製造できる。

以下、めっき積層体に用いる各部材について説明する。

## 【 0 1 0 9 】

## [ 基板 ]

基板（基材）は特に限定されず、金属、無機素材（セラミックス、ガラス等）、又は樹脂であってもよい。また、金属を樹脂で完全に覆った基材や、無機系素材と樹脂との複合材（例えば、FRP、ガラスエポキシ複合材）等であってもよい。

樹脂の種類としては、シンジオタクチックポリスチレン（SPS）樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ナイロン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン樹脂、フェノール樹脂、PPS（ポリフェニレンサルファイド）樹脂等が挙げられる。

基材の具体例として、例えば易接着処理PET（東洋紡製A4300）が挙げられる。

## 【 0 1 1 0 】

また、本発明の基板が樹脂である場合、その樹脂組成物中には、本発明の効果を損なわない範囲で、繊維強化剤（例えばガラス繊維等）、繊維強化剤以外の充填剤、紫外線吸収剤、耐熱安定剤、耐光（耐候）剤、滑剤、離型剤、染料及び顔料を含む着色剤等を配合することができる。

## 【 0 1 1 1 】

## [ 無電解めっき下地層 ]

無電解めっき下地層は、導電性ポリマー及びポリビニルアセタール樹脂を含む。導電性ポリマー及びポリビニルアセタール樹脂は上記と同じである。

無電解めっき下地層は、本発明の組成物を用いて製造することができる。また、形成方法は上述した通りである。

## 【 0 1 1 2 】

## [ 無電解めっき層 ]

無電解めっき層の金属種としては、銅、ニッケル、コバルト、パラジウム、銀、金、白金及びスズ等が挙げられ、銅が好ましい。また、これらの他にリン、ホウ素、鉄等の元素が含有されていてもよい。また、形成方法は後述する通りである。

## 【 0 1 1 3 】

## [ 無電解めっき積層体の製造方法 ]

本発明の無電解めっき積層体の製造方法は、基板層上に、本発明の無電解めっき下地膜形成用組成物を用いて無電解めっき下地膜を形成する工程、及び無電解めっき下地膜上に、金属を含む無電解めっき層を形成する工程を含む。

## 【 0 1 1 4 】

無電解めっき下地膜の形成は、上述した製造方法により行うことができる。

下地膜を形成した後、無電解めっき層を形成する前に脱脂工程を行うことが好ましい。脱脂工程は、界面活性剤やアルコール等の溶剤でポリアニリン層表面を脱脂洗浄して濡れ性を改善する。

界面活性剤は、アニオン性、カチオン性又は非イオン性のものを適宜使用でき、カチオン性界面活性剤が好ましい。カチオン性界面活性剤を用いる場合は、例えばイオン交換水等で1～3%に希釈して用いる。

## 【 0 1 1 5 】

上記無電解めっき下地膜を形成後、好ましくは脱脂工程後、通常、下地膜上に無電解めっきの触媒作用を担うPd金属（触媒金属）を担持させるために、Pd化合物溶液を接触させる。

Pd化合物溶液を接触させると、ポリアニリン複合体等の導電性ポリマーはPdイオン

10

20

30

40

50

を吸着し、その還元作用により、PdイオンがPd金属に還元される。尚、還元されたPd、即ち金属状態のPdでなければ、無電解めっきにおける触媒作用を発現しない。

上記単位面積当たりのPd付着量(Pdイオン及びPd金属を含む)は $1.7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上であることが好ましく、 $2.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上であることがさらに好ましい。

【0116】

Pd化合物としては、塩化パラジウムが好ましい。溶媒としては、塩酸が一般に用いられる。しかしながら、Pdがイオン状態で水溶液中に存在していればよく、塩酸水溶液に限定されない。Pd化合物溶液としては、例えば、0.02%塩化パラジウム-0.01%塩酸水溶液(pH3)が挙げられる。

【0117】

Pd化合物溶液との接触温度は、通常20~50、好ましくは30~40であり、接触時間は、通常0.1~10分、好ましくは1~5分である。

【0118】

次に、金属を含む層(めっき層)を下地層上に形成するために、上記で得られたフィルムを無電解めっき液に接触させる。下地層と無電解めっき液が接触すると、担持させたPd金属が触媒として働き、下地層上にめっき層が形成される。

【0119】

無電解めっき液に含まれる金属種としては、銅、ニッケル、コバルト、パラジウム、銀、金、白金及びスズ等が挙げられる。また、これらの他にリン、ホウ素、鉄等の元素が含まれていてもよい。

【0120】

無電解めっき液との接触温度は、めっき浴種類や厚み等で異なるが、例えば低温浴であれば20~50程度、高温では50~90である。

また、無電解めっき液との接触時間もめっき浴種類や厚み等で異なるが、例えば1~30分、5~15分である。無電解めっきのみを行ってもよく、無電解めっきで金属薄膜を設けた後で電解めっきによりさらに同種又は異なる金属膜を設けることも可能である。

【実施例】

【0121】

製造例1

[ポリアニリン複合体の製造]

エーロゾルOT(ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム)(AOT)37.8g及びポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル構造を有する非イオン乳化剤であるソルボンT-20(東邦化学工業株式会社製)1.47gをトルエン600mLに溶解した溶液を、窒素気流下においた6Lのセパラブルフラスコに入れ、さらにこの溶液に、22.2gのアニリンを加えた。その後、1Mリン酸1800mLを溶液に添加し、トルエンと水の2つの液相を有する溶液の温度を5に冷却した。

【0122】

溶液内温が5に到達した時点で、毎分390回転で攪拌を行った。65.7gの過硫酸アンモニウムを1Mリン酸600mLに溶解した溶液を、滴下ポートを用いて2時間かけて滴下した。滴下開始から18時間、溶液内温を5に保ったまま反応を実施した。その後、反応温度を40まで上昇させ、1時間反応を継続した。その後、静置し、トルエン相を分離した。得られたトルエン相にトルエンを1500mL添加し、1Mリン酸500mL1回、イオン交換水500mLで3回洗浄し、トルエン相を静置分離し、濃度調整のための濃縮を行い、ポリアニリン複合体トルエン溶液900gを得た。このポリアニリン複合体トルエン溶液のポリアニリン複合体濃度は5.7重量%であった。

【0123】

製造例2

製造例1で得たポリアニリン/AOT複合体トルエン溶液を、60の湯浴で減圧乾燥し、乾固しポリアニリン複合体(粉末)を51.3g得た。

【0124】

10

20

30

40

50

## 実施例 1

## 〔めっき下地膜形成工程〕

製造例 2 で得たポリアニリン粉末 5 . 2 g、ポリビニルアセタール樹脂であるエスレック K S - 1 0 ( 積水化学工業株式会社製 ) 4 g、3 - メトキシ - 3 - メチル - 1 - ブタノール ( M M B ) 4 2 . 2 g、ブチルカルビトール 1 . 3 g、ソルベントナフサ 2 . 5 g を混合、攪拌し、均一なめっき下地膜形成用塗液 ( 組成物 ) を作製した。

得られた塗液を、パーコーターを用いてシンジオタクチックポリスチレン ( S P S ) 射出成形板ザレック S 1 0 5 S ( 出光興産株式会社製 ) 上に塗布し、室温で 6 0 分、さらに 1 2 0 6 0 分乾燥してめっき下地膜を形成した。めっき下地膜の厚みは 3 . 0  $\mu$ m であった。

## 【 0 1 2 5 】

## 〔脱脂工程〕

めっき下地膜を設けた基材全体を、3 % ダイヤノール C D E ( ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド ; 非イオン界面活性剤、第一工業製薬株式会社製 ) 水溶液中へ室温で 5 分間浸漬して、脱脂処理を行った。

さらに、亜硫酸水素ナトリウム 1 0 g をイオン交換水 9 0 g に溶解し、1 0 w t % 亜硫酸水素ナトリウム水溶液を調製した。めっき下地膜を設けた基材全体を、この 1 0 w t % 亜硫酸水素ナトリウム水溶液中へ 6 0 分で 5 分間浸漬して、脱脂処理を行った。

## 【 0 1 2 6 】

## 〔 P d 金属担持工程 〕

脱脂処理後のめっき下地膜を設けた基材全体を、触媒化処理剤アクチベーター ( パラジウム水溶液、奥野製薬工業株式会社製 ) の 2 0 倍希釈液中に 3 0 5 分間浸漬し、金属 P d 担持処理を行った。

## 【 0 1 2 7 】

## 〔めっき層形成工程〕

P d 担持処理後のめっき下地膜を設けた基材について、無電解銅めっき液 T S P 8 1 0 ( 奥野製薬工業株式会社製 ) を用いて 6 0 1 0 分間めっき処理を行った。C u 析出性は、めっきが全面に析出した場合は「」、未析出部分がある場合は「」と判定した。

## 【 0 1 2 8 】

## 〔クロスカット試験〕

めっき下地膜及びめっき部分について、J I S 5 6 0 0 - 5 - 6 に準じて、カッターで 2 m m 間隔の格子状の傷を付け、セロテープ ( ニチバン株式会社製 ) を貼り、9 0 ° の角度で剥がし、クロスカット試験を行った。

めっき下地膜及びめっき部分の密着性 ( めっき下地膜と S P S 基材間の密着性、及び C u とめっき下地膜間の密着性 ) について、剥離が観察されなかった場合は「」、剥離が観察された場合は「」と判定した。

## 【 0 1 2 9 】

## 実施例 2

製造例 2 で得たポリアニリン粉末 5 . 2 g、ポリビニルアセタール樹脂であるエスレック K S - 1 0 ( 積水化学工業株式会社製 ) 4 g、3 - メトキシ - 3 - メチル - 1 - ブタノール ( M M B ) 1 0 . 3 g、ブチルカルビトール 1 . 3 g、ソルベントナフサ 2 . 5 g、  
- ブチロラクトン 7 . 8 g を混合、攪拌し、均一なめっき下地膜形成用塗液を作製した。

その後、実施例 1 と同様にしてめっき下地膜を作製し、脱脂、P d 担持及びめっき処理を行い、クロスカット試験を行った。このときのめっき下地膜の厚みは 7 . 0  $\mu$ m であった。結果を表 1 に示す。

## 【 0 1 3 0 】

## 実施例 3

製造例 2 で得たポリアニリン粉末 5 . 2 g、ポリビニルアセタール樹脂であるエスレック K S - 1 0 ( 積水化学工業株式会社製 ) を 1 g、ポリウレタン樹脂であるダイフェラミ

10

20

30

40

50

ンMAU-1008(大日精化株式会社製、固形分濃度30%)8.5g、ポリウレタン樹脂であるクリスボンASPU360(DIC株式会社製、固形分濃度30%)2g、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール(MMB)14g、ブチルカルビトール2g、ソルベントナフサ3.6gを混合、攪拌し、均一なめっき下地膜形成用塗液を作製した。

その後、実施例1と同様にしてめっき下地膜を作製し、脱脂、Pd担持及びめっき処理を行い、クロスカット試験を行った。このときのめっき下地膜厚みは7.0μmであった。結果を表1に示す。

【0131】

#### 実施例4

実施例3のクリスボンASPU360を、ウレタン樹脂であるクリスボンASPU112(DIC株式会社製、固形分濃度30%)に替えた以外は実施例1と同様にして均一なめっき下地膜形成用塗液を作製した。

その後、実施例1と同様にしてめっき下地膜を作製し、脱脂、Pd担持及びめっき処理を行い、クロスカット試験を行った。このときのめっき下地膜厚みは7.0μmであった。結果を表1に示す。

【0132】

#### 実施例5

実施例1のSPS射出成形板ザレックS105S(出光興産株式会社製)を、SPS射出成形板ザレックS105W9043(出光興産株式会社製)に替えた以外は実施例1と同様にして均一なめっき下地膜形成用塗液を作製した。

その後、実施例1と同様にしてめっき下地膜を作製し、脱脂、Pd担持及びめっき処理を行い、クロスカット試験を行った。このときのめっき下地膜厚みは7.0μmであった。結果を表1に示す。

【0133】

#### 実施例6

実施例1のSPS射出成形板ザレックS105S(出光興産株式会社製)を、SPS射出成形板ザレックS105N2701(出光興産株式会社製)に替えた以外は実施例1と同様にして均一なめっき下地膜形成用塗液を作製した。

その後、実施例1と同様にしてめっき下地膜を作製し、脱脂、Pd担持及びめっき処理を行い、クロスカット試験を行った。このときのめっき下地膜厚みは7.0μmであった。結果を表1に示す。

【0134】

#### 比較例1

製造例2で得たポリアニリン粉末5.2g、ポリウレタン樹脂であるダイフェラミンMAU-1008(大日精化株式会社製、固形分濃度30%)11.8g、ポリウレタン樹脂であるクリスボンASPU360(DIC株式会社製、固形分濃度30%)2g、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール(MMB)14g、ブチルカルビトール2g、ソルベントナフサ3.6gを混合、攪拌し、均一なめっき下地膜形成用塗液を作製した。

その後、実施例1と同様にしてめっき下地膜を作製し、脱脂、Pd担持及びめっき処理を行い、クロスカット試験を行った。このときのめっき下地膜厚みは8.0μmであった。結果を表1に示す。

【0135】

#### 比較例2

比較例1のクリスボンASPU360を、ウレタン樹脂であるクリスボンASPU112(DIC株式会社製、固形分濃度30%)に替えた以外は比較例1と同様にして均一なめっき下地膜形成用塗液を作製した。

その後、実施例1と同様にしてめっき下地膜を作製し、脱脂、Pd担持及びめっき処理を行い、クロスカット試験を行った。このときのめっき下地膜厚みは8.0μmであった。結果を表1に示す。

【0136】

10

20

30

40

50

## 比較例 3

ポリビニルアセタール樹脂であるエスレック K S - 1 0 ( 積水化学工業株式会社製 ) 0 . 1 g、ポリウレタン樹脂であるダイフェラミン M A U - 1 0 0 8 ( 大日精化株式会社製、固形分濃度 3 0 % ) 1 1 . 1 g、ポリウレタン樹脂であるクリスボン A S P U 3 6 0 ( D I C 株式会社製、固形分濃度 3 0 % ) 2 g、3 - メトキシ - 3 - メチル - 1 - ブタノール ( M M B ) 8 . 9 g、ブチルカルビトール 1 . 3 g、ソルベントナフサ 2 . 5 g を混合、攪拌し、均一な塗液を作製した。

その後、実施例 1 と同様にして基板上に下地膜を作製し、脱脂、P d 担持及びめっき処理を行い、クロスカット試験を行った。このときの下地膜厚みは 3 . 0 μ m であった。結果を表 1 に示す。

【 0 1 3 7 】

## 比較例 4

ポリビニルアセタール樹脂であるエスレック K S - 1 0 ( 積水化学工業株式会社製 ) 1 0 g、3 - メトキシ - 3 - メチル - 1 - ブタノール ( M M B ) 1 0 . 3 g、ブチルカルビトール 1 . 3 g、ソルベントナフサ 2 . 5 g、 - ブチロラクトン 7 . 8 g を混合、攪拌し、均一な塗液を作製した。

その後、実施例 1 と同様にして基板上に下地膜を作製し、脱脂、P d 担持及びめっき処理を行い、クロスカット試験を行った。このときの下地膜厚みは 8 . 0 μ m であった。結果を表 1 に示す。

【 0 1 3 8 】

【表 1】

	Cu 析出性	めっき下地膜 -SPS 密着性	めっき下地膜 -Cu 密着性
実施例 1	○	○	○
実施例 2	○	○	○
実施例 3	○	○	○
実施例 4	○	○	○
実施例 5	○	○	○
実施例 6	○	○	○
比較例 1	○	×	○
比較例 2	○	×	○
比較例 3	×	×	-
比較例 4	×	×	-

【産業上の利用可能性】

【 0 1 3 9 】

本発明の無電解めっき下地膜形成用組成物は、無電解めっきに用いることができる。

【 0 1 4 0 】

上記に本発明の実施形態及び / 又は実施例を幾つか詳細に説明したが、当業者は、本発明の新規な教示及び効果から実質的に離れることなく、これら例示である実施形態及び / 又は実施例に多くの変更を加えることが容易である。従って、これらの多くの変更は本発明の範囲に含まれる。

本願のバリ優先の基礎となる日本出願明細書の内容を全てここに援用する。

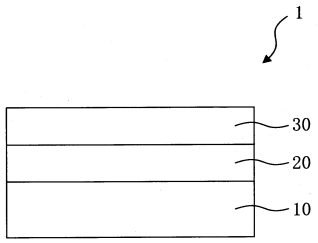
10

20

30

40

【 1】



---

 フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
<i>C 0 9 D</i>	<i>5/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 D</i>	<i>5/00</i>	<i>D</i>
<i>C 0 9 D</i>	<i>7/40</i>	<i>(2018.01)</i>	<i>C 0 9 D</i>	<i>7/40</i>	
<i>B 3 2 B</i>	<i>15/082</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 3 2 B</i>	<i>15/082</i>	<i>Z</i>
<i>C 0 9 D</i>	<i>5/24</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 D</i>	<i>5/24</i>	

(56) 参考文献 国際公開第 2 0 1 3 / 0 3 1 8 4 6 ( W O , A 1 )  
 特公平 0 1 - 0 4 3 0 2 5 ( J P , B 2 )  
 特許第 2 8 0 9 7 1 4 ( J P , B 2 )  
 特開 2 0 1 2 - 0 6 2 4 6 2 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 4 - 1 3 2 1 0 4 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 4 - 1 3 3 9 0 9 ( J P , A )  
 国際公開第 2 0 1 4 / 1 0 6 9 4 9 ( W O , A 1 )

(58) 調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)  
 C 2 3 C 1 8 / 0 0 - 2 0 / 0 8