

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7204195号

(P7204195)

(45)発行日 令和5年1月16日(2023.1.16)

(24)登録日 令和5年1月5日(2023.1.5)

(51)国際特許分類

F I

C 2 3 C 18/20 (2006.01)

C 2 3 C

18/20

Z

C 2 3 C 18/34 (2006.01)

C 2 3 C

18/34

C 2 3 C 18/31 (2006.01)

C 2 3 C

18/31

Z

請求項の数 13 (全14頁)

(21)出願番号 特願2019-8626(P2019-8626)
 (22)出願日 平成31年1月22日(2019.1.22)
 (65)公開番号 特開2019-131887(P2019-131887
 A)
 (43)公開日 令和1年8月8日(2019.8.8)
 審査請求日 令和3年11月15日(2021.11.15)
 (31)優先権主張番号 特願2018-11473(P2018-11473)
 (32)優先日 平成30年1月26日(2018.1.26)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(73)特許権者 000004503
 ユニチカ株式会社
 大阪府大阪市中央区久太郎町4丁目1番
 3号
 (72)発明者 森本 亮平
 京都府宇治市宇治小桜2番地 ユニチ
 カ株式会社宇治事業所内
 (72)発明者 竹田 裕孝
 京都府宇治市宇治小桜2番地 ユニチ
 カ株式会社宇治事業所内
 審査官 池ノ谷 秀行

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 めっき下地剤およびそれを用いた積層体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ナノワイヤーおよび親水基を有する非水溶性樹脂の分散液を含有し、
 ナノワイヤーが、ニッケルナノワイヤーであることを特徴とするめっき下地剤。

【請求項2】

ナノワイヤーと親水基を有する非水溶性樹脂の質量比率（ナノワイヤー／親水基を有する
 非水溶性樹脂）が、20／80～30／70であることを特徴とする請求項1に記載のめ
 っき下地剤。

【請求項3】

非水溶性樹脂の親水基が、酸性官能基であることを特徴とする請求項1または2に記載の
 めっき下地剤。

【請求項4】

非水溶性樹脂が、ポリオレフィン系樹脂であることを特徴とする請求項1～3のいずれか
 に記載のめっき下地剤。

【請求項5】

さらに架橋剤を含有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のめっき下地剤。

【請求項6】

架橋剤が、オキサゾリン化合物であることを特徴とする請求項5に記載のめっき下地剤。

【請求項7】

非導電性材料上に、ナノワイヤーおよび親水基を有する非水溶性樹脂の混合物からなり、

ナノワイヤーがニッケルナノワイヤーであるめっき下地層を設けたことを特徴とする積層体。

【請求項 8】

請求項 7 の積層体のめっき下地層上に、さらにめっき層を設けたことを特徴とする積層体。

【請求項 9】

めっき層が、ニッケルであることを特徴とする請求項 8 に記載の積層体。

【請求項 10】

めっき層のニッケルが、無電解めっきによって得られたニッケルであることを特徴とする請求項 9 に記載の積層体。

【請求項 11】

非水溶性樹脂が、親水基の一部を架橋点として、3 次元的網目構造を有することを特徴とする請求項 7 ～ 10 のいずれかに記載の積層体。

【請求項 12】

請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のめっき下地剤を非導電性材料にコーティングまたは印刷して、めっき処理を施すことを特徴とする積層体の製造方法。

【請求項 13】

めっき処理が、無電解めっきであることを特徴とする請求項 12 に記載の積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、めっき下地剤およびそれを用いた積層体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

プラスチックやセラミック、ガラス等の非導電性基材に対して金属めっき（以下、単に「めっき」と略称する。）を形成する技術は、例えば、自動車部品等の樹脂成形体への高級感や美観の付与や、電磁遮蔽や、プリント基板や大規模集積回路等の配線技術等に幅広く用いられている。

【0003】

非導電性基材は、めっきとの界面に金属結合を得ることができない。そのため、非導電性基材にめっきを施すためには、非導電性基材の表面をクロム酸等で化学的に粗化して（微細な凹凸を設けて）（エッチング）、エッチング部分にパラジウム－錫錯体等の触媒金属を吸着させ（キャタリスト）、錫塩を溶解させ、酸化還元反応により金属パラジウムを生成させ（アクセレーター）、ニッケル等のめっきを施すことが通常である。しかしながら、エッチングからアクセレーターのめっき処理迄の前処理は、工程が煩雑であるという問題があった。また、前処理に、クロム酸等の環境負荷の高い薬品を用いることが必要であり、レアメタルである高価なパラジウムも必要であるという問題があった。さらに、エッチングにより適切に微細な凹凸を形成できるものはABS樹脂に限られているという問題もあった。

【0004】

特許文献 1 ～ 7 には、クロム酸を用いずにエッチングと同等の効果を狙った処理をおこなうことにより、非導電性基材上にめっきを施す技術が開示されている。特許文献 1 や 2 には、レーザーやオゾンによって基材表面を改質することにより、エッチングによるアンカー効果と同等の効果を付与する方法が開示されている。特許文献 3 や 4 には、基材上に触媒との結合性をもった接着層を形成することにより、基材、接着層や触媒との間でそれぞれ化学結合を生じさせる方法が開示されている。特許文献 5 ～ 7 には、無電解めっき触媒を有する塗料を基材上に塗布することによって、無電解めっきの下地層を形成する方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

20

30

40

50

【0005】

【文献】特開2016-113688号公報

特開2010-270389号公報

特開2010-031318号公報

特開2008-050541号公報

特開2010-171045号公報

国際公開2015/045056号パンフレット

特開2017-020118号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0006】

しかしながら、特許文献1～4は、いずれも、密着性を付与するための前処理工程と、無電解めっき工程との間に、触媒を付与する工程（例えば、パラジウムイオンを基材に付着させた後に当該パラジウムイオンを金属化することによって、触媒となるパラジウム金属とする工程）や触媒金属を活性化する工程が必要である。すなわち、工程数は従来のクロム酸によるエッチングと変わらず、工程が煩雑であるという問題は解消されていない。

【0007】

特許文献5では、無電解めっきを施す前に活性化工程と称して、ホウ素系化合物による還元工程や当該ホウ素系化合物を除去する洗浄工程が必要である。かかる塗料を用いた場合、工程が煩雑化するという問題点があった。

20

【0008】

特許文献6では、高比率でナノ金属粒子を用いる必要があり、引用文献7では、ハイパーランチポリマーが付着した金属粒子を用いる必要があるため、いずれも高価であるという問題があった。また、特許文献6、7の球状の粒子では、めっき層の表面に析出させると、金属粒子が滑落しやすくなるため、めっき浴が劣化するという問題があった。

【0009】

本発明は、上記課題を解決するものであって、従来のめっきの前処理に比べて、簡略な工程で、かつ、安価におこなうことができる下地剤およびそれを用いた積層体を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

30

【0010】

本発明者らは、ナノワイヤーの分散液と親水基を有する非水溶性樹脂の分散液を混合した分散液をめっき下地剤とすることにより、上記目的が達成できることを見出し、本発明に到達した。

【0011】

すなわち、本発明の要旨は、以下の通りである。

(1) ナノワイヤーおよび親水基を有する非水溶性樹脂の分散液を含有し、ナノワイヤーが、ニッケルナノワイヤーであることを特徴とするめっき下地剤。

(2) ナノワイヤーと親水基を有する非水溶性樹脂の質量比率（ナノワイヤー／親水基を有する非水溶性樹脂）が、20／80～30／70であることを特徴とする（1）に記載のめっき下地剤。

40

(3) 非水溶性樹脂の親水基が、酸性官能基であることを特徴とする（1）または（2）に記載のめっき下地剤。

(4) 非水溶性樹脂が、ポリオレフィン系樹脂であることを特徴とする（1）～（3）のいずれかに記載のめっき下地剤。

(5) さらに架橋剤を含有することを特徴とする（1）～（4）のいずれかに記載のめっき下地剤。

(6) 架橋剤が、オキサゾリン化合物であることを特徴とする（5）に記載のめっき下地剤。

(7) 非導電性材料上に、ナノワイヤーおよび親水基を有する非水溶性樹脂の混合物から

50

なり、ナノワイヤーがニッケルナノワイヤーであるめっき下地層を設けたことを特徴とする積層体。

(8) (7)の積層体のめっき下地層上に、さらにめっき層を設けたことを特徴とする積層体。

(9) めっき層が、ニッケルであることを特徴とする(8)に記載の積層体。

(10) めっき層のニッケルが、無電解めっきによって得られたニッケルであることを特徴とする(9)に記載の積層体。

(11) 非水溶性樹脂が、親水基の一部を架橋点として、3次元的網目構造を有することを特徴とする(7)～(10)のいずれかに記載の積層体。

(12) (1)～(6)のいずれかに記載のめっき下地剤を非導電性材料にコーティングまたは印刷して、めっき処理を施すことを特徴とする積層体の製造方法。

(13) めっき処理が、無電解めっきであることを特徴とする(12)に記載の積層体の製造方法。

【発明の効果】

【0012】

本発明のめっき下地剤を用いれば、非導電性材料にコーティングまたは印刷して、めっき液に浸漬するだけで、めっき層を設けることができるため、従来のめっき処理に比べて、簡略な工程で、かつ、安価にめっき処理をおこなうことができる。

また、本発明のめっき下地剤を用いて設けためっき下地層はめっき液に不溶であるため、前記めっき下地層を設けた材料を浸漬しても、めっき浴が汚染されにくい。

さらに、前記めっき下地層は、ナノワイヤーと非水溶性樹脂からなるため、めっき下地層を設けた際に、ナノワイヤーがめっき下地層表面に露出した部分と樹脂に埋没した部分ができる。ナノワイヤーの露出部がめっきの開始点となり、埋没部がめっきの密着力を高める効果を発揮し、密着性に優れためっき層が形成できる。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明のめっき下地剤は、ナノワイヤーおよび親水基を有する非水溶性樹脂の分散液を含有する。

【0014】

(ナノワイヤー)

本発明は、ナノワイヤーを用いることにより、めっき下地層を設けた際に露出した部分と埋没した部分ができるため、めっき層との密着力が高い。

【0015】

本発明に用いるナノワイヤーは、直径が30～200nm程度、長さが1～50μm程度の導電体の繊維状物質である。本発明においては、直径が60～150nm程度、長さが10～40μm程度のものが好ましく、直径および長さを前記範囲とすることにより、ナノワイヤーの分散性が良好になり、さらに、めっき層との密着性を向上させることができる。

【0016】

ナノワイヤーは、半導体または、金属もしくは金属酸化物等からなるナノワイヤーが好ましい。中でも、無電解めっきを施す際に、めっきの起点となりやすいことから、金属からなるナノワイヤーが好ましい。金属の種類は特に限定されないが、例えば、ニッケル、銅、銀のナノワイヤーが挙げられる。ナノワイヤーは単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0017】

無電解めっきを施す場合には、通常、めっきの起点となる触媒金属は白金、パラジウム等の酸化還元電位の高い貴金属が用いられる。それに対して、本発明では、表面に露出したナノワイヤーの一部を起点としてめっきが成長するため、酸化還元電位が低い金属であってもめっきを成長させることができる。具体的には、標準酸化還元電位が-0.8V以上の金属であればめっきを成長させることができる。そのため、本発明においては、比較

10

20

30

40

50

的安価な卑金属であっても用いることができる。無電解めっきでは、ニッケルを用いることが多いため、金属としては、めっき層との密着性が向上するニッケルが好ましい。

【0018】

本発明においては、ナノワイヤーが金属酸化物からなるナノワイヤーであっても、金属からなるナノワイヤーを用いる場合と同様、無電解めっきを施すことができる。通常、めっき液には還元剤が含まれているので、その還元剤によって、めっき下地層の表面に露出したナノワイヤーの一部が還元され、それを起点としてめっきが成長する。

【0019】

めっき下地剤中のナノワイヤーの含有量は、下地層表面においてナノワイヤーの一部を露出させることができれば特に限定されない。一般的なダイコート、デッィブコート、スクリーン印刷等で下地層を形成する場合、ナノワイヤーの含有量を0.01～40質量%とすることにより、下地層表面にナノワイヤーの一部が露出させることができる。

【0020】

(親水基を有する非水溶性樹脂)

本発明に用いる樹脂は、非水溶性であることが必要である。本発明において、非水溶性とは25℃での水への溶解度が1g/100g-H₂O未満であることを意味する。用いる樹脂が水溶性の場合、表面に下地層を設けた材料をめっき液に浸漬した際に、下地層が溶け出し、めっき浴が汚染されるので好ましくない。

【0021】

非水溶性樹脂としては、例えば、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアクリル樹脂、フッ素樹脂が挙げられ、中でも、ポリオレフィン系樹脂が好ましい。樹脂は、単独で用いてもよいし、2種以上の樹脂を併用してもよい。ポリオレフィン系樹脂としては、例えば、低・中・高密度ポリエチレン等(分岐状または直鎖状)のエチレン単独重合体；エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-1-ブテン共重合体、エチレン-4-メチル-1-ペンテン共重合体、エチレン-1-ヘキセン共重合体、エチレン-1-オクテン共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体(エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物を含有する)、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体等のエチレン系樹脂；プロピレン単独重合体；プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-エチレン-1-ブテン共重合体等のプロピレン系樹脂；1-ブテン単独重合体、1-ブテン-エチレン共重合体、1-ブテン-プロピレン共重合体等の1-ブテン系樹脂；ノルボルネンの開環メタセシス重合体、ノルボルネン誘導体-エチレン共重合体等のいわゆる環状ポリオレフィン系樹脂；エチレン-プロピレン-ブテン-無水マレイン酸共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル-無水マレイン酸共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、プロピレン-無水マレイン酸共重合体、エチレン-プロピレン-無水マレイン酸共重合体、エチレン-ブテン-無水マレイン酸共重合体、プロピレン-ブテン-無水マレイン酸共重合体等の酸変性ポリオレフィン系樹脂が挙げられる。

【0022】

また、本発明に用いる樹脂は、親水基を有することが必要である。本発明において、親水基とは、静電的作用や水素結合等によって、水分子と結合をつくり、水中で安定になる原子団を意味する。親水基を有することで、濡れ性が向上し、めっき液をはじきにくくなり、めっき層が形成される際に発生するガスが下地層表面に滞留せず抜けやすくなるため、均一なめっき層を形成することができる。親水基は、めっき下地剤中の樹脂の分散安定性を向上させ、架橋剤を配合した際には、親水基を架橋点として三次元的網目構造を形成することができることから、酸性官能基が好ましい。

【0023】

酸性官能基としては、例えば、カルボキシル基、無水カルボン酸基、スルホン酸基、スルフィン酸基、スルフェン酸基、リン酸基、ホスホン酸基が挙げられ、中でも、カルボキシル基、無水カルボン酸基、スルホン酸基が好ましく、めっき層との密着性の観点から、カルボキシル基、無水カルボン酸基がより好ましい。前記官能基は、樹脂中に1つのみ有

10

20

30

40

50

してもよいし、複数有していてもよい。また、前記官能基は、塩を形成していてもよい。樹脂中の親水基の含有量は、0.1質量%以上とすることが好ましく、0.3質量%以上とすることがより好ましく、0.5～20質量%とすることがさらに好ましく、1～15質量%とすることが特に好ましく、1.5～10質量%とすることが最も好ましい。酸性官能基の含有量が0.1質量%未満である場合、めっき層との密着力が低くなる場合がある。

【0024】

本発明においては、親水基を有する非水溶性樹脂は、めっき下地剤中で、分散媒に溶解せず、分散（乳化、エマルジョン化）されている。

【0025】

めっき下地剤中の樹脂の含有量は、分散されている状態を維持しやすいことから、0.1～5.0質量%とすることが好ましく、0.1～1.0質量%とすることがより好ましい。

【0026】

（ナノワイヤーと樹脂の質量比率）

めっき下地剤中のナノワイヤーと樹脂の質量比率（ナノワイヤー／樹脂）は、下地層表面にナノワイヤーの一部を露出させやすく、めっき層との密着力が高くなることから、20／80～30／70とすることが好ましく、さらに、25／75～30／70とすることがさらに好ましい。

【0027】

（分散媒）

本発明のめっき下地剤には、分散媒として極性の高い溶剤や水を含有する。極性の高い溶剤とはアルコール、グリコール等が挙げられる。中でも好ましいのは、水を主成分とする分散媒である。分散媒には、樹脂の分散を促進のために用いられる有機溶剤や塩基性化合物を含有していてもよい。

【0028】

めっき下地剤中の分散媒の含有量は、樹脂が分散されている状態を維持できれば特に限定されない。例えば、樹脂がポリオレフィン系樹脂であれば、前記含有量は10質量%以上とすることが好ましく、30質量%以上とすることがより好ましい。

【0029】

（架橋剤）

本発明のめっき下地剤は、下地層の化学的耐性、熱的耐性を向上させるため、架橋剤を含有することが好ましい。架橋剤は、水溶性の架橋剤であっても、非水溶性の架橋剤いずれであってもよい。水溶性の架橋剤を用いた場合であっても、コーティング後、乾燥することにより架橋反応が進行し、水に不溶となる。架橋剤は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。架橋剤は、用いる樹脂に応じて適宜選択することができる。架橋剤としては、例えば、オキサゾリン化合物、カルボジイミド化合物、エポキシ化合物、イソシアネート化合物が挙げられ、反応性やポットライフの観点から、オキサゾリン化合物が好ましい。

【0030】

（添加剤）

本発明のめっき下地剤は、発明の効果を損なわない範囲で、消泡剤、レオロジーコントロール剤、濡れ剤、レベリング剤等の添加剤を含有してもよい。

【0031】

（めっき下地剤の製造方法）

本発明のめっき下地剤の製造方法は特に限定されないが、例えば、ナノワイヤーの分散液と樹脂の分散液をそれぞれ製造し、それらの分散液を混合する方法が挙げられる。前記分散液を混合する方法としては特に限定されず、例えば、樹脂の分散液にナノワイヤーの分散液を攪拌しながら添加する方法や、ナノワイヤーの分散液に樹脂の分散液を攪拌しながら添加する方法が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0032】

(ナノワイヤーの分散液の製造方法)

本発明に用いるナノワイヤーの分散液の製造方法は特に限定されないが、ニッケルナノワイヤーであれば、例えば、磁気回路内で、反応溶媒中、ニッケルイオンを還元剤にて還元することにより製造する方法が挙げられる。前記方法によれば、ニッケルのナノ粒子が一軸方向に連結したニッケルナノワイヤーを効率よく製造することができる。

【0033】

ニッケルイオンの供給源としては、例えば、ニッケルの塩化物、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩等が挙げられる。還元される金属イオンの濃度は、ナノワイヤーの形状制御の観点から、反応溶液に対して $1.5 \sim 20 \mu\text{mol/g}$ とすることが好ましく、 $1.5 \sim 15 \mu\text{mol/g}$ とすることがより好ましく、 $1.5 \sim 10 \mu\text{mol/g}$ とすることがさらに好ましい。

【0034】

還元剤としては、例えば、ヒドラジン、ヒドラジーン水和物、塩化第一鉄、次亜リン酸、水素化ホウ素塩、アミノボラン類、水素化アルミニウムリチウム、亜硫酸塩、ヒドロキシルアミン類（例えば、ジエチルヒドロキシルアミン）、亜鉛アマルガム、水素化ジイソブチルアルミニウム、ヨウ化水素酸、アスコルビン酸、シュウ酸、ギ酸、塩化第一鉄、次亜リン酸、水素化ホウ素塩、アミノボラン類、アスコルビン酸、シュウ酸、ギ酸が挙げられ、中でも、還元効率が高いことから、ヒドラジン、ヒドラジーン水和物が好ましい。還元剤としてヒドラジーン水和物を用いる場合であれば、添加濃度は、反応溶液に対して $0.05 \sim 1.0$ 質量%とすることが好ましい。

【0035】

反応溶媒としては、エチレングリコール、プロピレングリコール等のポリオール類が好ましい。ポリオール類であれば、金属塩（特にニッケル塩）および還元剤を溶解することができ、さらに反応温度においても沸騰が起きないため、再現よく反応が可能となる。

【0036】

ニッケルイオンを還元するためにはpHおよび温度の制御することが好ましい。還元剤により、その最適なpH、温度は異なるが、例えば、ヒドラジーン水和物を用いて還元反応をおこなう場合、温度は $70 \sim 100^\circ\text{C}$ とすることが好ましく、pHは $11 \sim 12$ とすることが好ましい。

【0037】

金属イオンを還元する時に印加する磁場としては、反応容器の中心磁場が $10 \sim 200 \text{ mT}$ とすることが好ましく、 $80 \sim 180 \text{ mT}$ とすることがより好ましい。磁場が弱いとナノワイヤーが生成しない場合があり、強い磁場は発生させるのが難しいため、現実的ではない。

【0038】

ナノワイヤーの平均径や平均長を制御するため、還元される金属イオンや還元剤の種類に応じて、反応溶液に核形成剤を添加してもよい。核形成剤としては、例えば、金、銀、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウム等の貴金属の塩が挙げられる。貴金属塩の具体例としては、例えば、塩化白金酸、塩化金酸、塩化パラジウムが挙げられ、中でも、白金の塩が好ましく、塩化白金酸がより好ましい。核形成剤の量は、核形成剤の貴金属イオン1モルに対して、還元される金属イオンのモル数が $5000 \sim 10000000$ とすることが好ましく、 $10000 \sim 10000000$ とすることがより好ましい。

【0039】

還元反応の還元時間は、ナノワイヤーが作製できれば特に限定されないが、通常 $10 \text{ 分} \sim 1 \text{ 時間}$ であり、好ましくは $10 \text{ 分} \sim 30 \text{ 分}$ である。その後、遠心分離、ろ過、磁石による吸着等でナノワイヤーを精製回収することで、ナノワイヤーを単離することができる。

【0040】

上記製造方法で単離されたナノワイヤーは、分散媒と混合し、分散液の固形分濃度を所望の濃度に調整することができる。

【0041】

(樹脂の分散液の製造方法)

【0042】

本発明に用いる親水基を有する非水溶性樹脂の分散液の製造方法は特に限定されないが、例えば、樹脂、塩基性化合物、水、さらに必要に応じて有機溶剤を、好ましくは密閉可能な容器中で加熱、攪拌する方法が挙げられる。前記方法によれば、乳化剤成分や保護コロイド作用を有する化合物等の不揮発性水性化助剤を実質的に添加しなくとも、樹脂の分散液を効率よく得ることができる。

【0043】

容器としては、液体を投入できる槽を備え、槽内に投入された媒体（液体）と樹脂との混合物を適度に攪拌できるものであればよい。そのような装置としては、固／液攪拌装置や乳化機として広く当業者に知られている装置を用いることができ、0.1MPa以上の加圧が可能な装置を用いることが好ましい。本発明においては、攪拌の方法、攪拌の回転速度は特に限定されないが、樹脂が媒体中で浮遊状態となる程度の低速の攪拌でも十分分散化が達成され、高速攪拌（例えば1000rpm以上）は必須ではない。このため、簡便な装置でも分散液の製造が可能である。

【0044】

この装置の槽内に水、塩基性化合物、および必要に応じて用いられる有機溶剤等から選択させる媒体、ならびに樹脂を投入し、好ましくは40℃以下の温度で攪拌混合しておく。次いで、槽内の温度を70～210℃、好ましくは80～180℃、さらに好ましくは90～150℃の温度に保ちつつ、好ましくは5～120分間攪拌を続けることにより、樹脂を十分に分散化させ、その後、好ましくは攪拌下で40℃以下に冷却することにより、安定な分散液を得ることができる。槽内の温度が70℃未満の場合は、樹脂の分散化が十分に進行しないおそれがある。槽内の温度が210℃を超える場合は、樹脂の分子量が低下するおそれがある。槽内の加熱方法としては槽外部からの加熱が好ましく、例えば、オイルや水を用いた加熱や、またはヒーターを槽に取り付けて加熱をおこなうことができる。槽内の冷却方法としては、例えば、室温で自然放冷する方法や0～40℃のオイルまたは水を用いて冷却する方法が挙げられる。

【0045】

得られた樹脂の分散液は、例えば、分散媒の留去や希釈により、所望の固形分濃度に調整することができる。

【0046】

上記の方法により、樹脂の分散液は、樹脂が分散媒中に分散され、均一な液状に調製されて得られる。ここで、均一な液状であるとは、外観上、分散液中に沈殿、相分離または皮張りといった、固形分濃度が局部的に他の部分と相違する部分が見いだされない状態にあることを意味する。

【0047】

樹脂の分散粒子径は、他の成分との混合時の安定性および混合後の保存安定性の観点から、数平均粒子径が1μm以下であることが好ましく、0.8μm以下であることがより好ましい。なお、樹脂の数平均粒子径は動的光散乱法によって測定することができる。

【0048】

(積層体)

本発明のめっき下地剤を、非導電性材料上にコーティングまたは印刷することにより、表面にナノワイヤーおよび親水基を有する非水溶性樹脂の混合物からなるめっき下地層を設けた積層体を得ることができる。コーティングまたは印刷する非導電性材料の形状は特に限定されないが、フィルムだけでなく、立体的な成形物であってもよい。

【0049】

コーティング方法は特に限定されず、コーティングする非導電性材料の形状に応じて適宜選択することができる。例えば、フィルムのコーティング方法としては、例えば、ダイコーティングが挙げられ、立体的な成形物のコーティング方法としては、例えば、ディッ

10

20

30

40

50

ブコーティングやスプレーコーティングが挙げられる。

【0050】

印刷方法は特に限定されず、印刷する非導電性材料の形状に応じて適宜選択することができる。フィルムの印刷方法としては、例えば、フレキシ印刷、グラビア印刷が挙げられ、立体的な成形物の印刷方法としては、例えば、インクジェット印刷、ソフトブランケットグラビア印刷が挙げられる。

【0051】

非導電性材料上にめっき下地層を設けた積層体は、めっき液に浸漬し乾燥することにより、めっき層を設けた積層体を得ることができる。めっき方法は特に限定されないが、めっき下地剤の導電性にかかわらず、めっきを施すことができることから、無電解めっきが好ましい。無電解めっきにより得られたニッケルか否かは、めっき層にリンまたはホウ素が含まれるか否かによって判断することができる。めっき層にリンまたはホウ素が含まれる場合は、無電解めっきによって得られたものである。また、本発明においては、ナノワイヤーと樹脂の質量比率（ナノワイヤー／樹脂）の比率を高くすることにより、めっき下地層が導電性を有するようになるため、電解めっきも施すことができる。

【0052】

上記積層体において、非導電性材料として基板を用いることにより、プリント基板を得ることができる。前記方法を用いることにより、印刷した箇所だけに、めっきを施すことができる。また、前記方法を用いることにより、従来のエッチングでプリント基板を形成する方法よりも、安価にプリント基板を得ることができる。

【0053】

本発明のめっき下地剤をコーティングまたは印刷する非導電性材料や非導電性基板の材質としては、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリアセタール、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンサルファイド、ポリイミド、液晶ポリマー、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等の樹脂材料、樹脂材料と無機フィラーからなる複合材料、ガラス、セラミックが挙げられる。

【実施例】

【0054】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。なお、めっき下地剤の評価は、以下の方法によりおこなった。

【0055】

A．評価方法

(1) めっきの析出性

実施例、比較例で作製しためっき下地剤をPETフィルムに流延コーティングし、100℃で乾燥し、表面に下地層を設けたPETフィルムを得た。

得られた下地層を設けたPETフィルムを、90℃に加熱した無電解ニッケルめっき液（奥野製薬工業社製トップニコロンX-T-LF）に60分間浸漬して、取り上げ、乾燥し、表面にめっき層を設けたPETフィルムを得た。

得られためっき層を設けたPETフィルムについて、目視で観察し、めっきの析出性を以下の基準で評価した。

◎：均一かつ平滑なめっき層が得られた。

○：均一であるが、凹凸があるめっき層が得られた。

×：めっきの析出が部分的であって、めっき層の抜け落ちがあった。

××：めっきが析出しなかった。

【0056】

(2) めっき浴の汚染性

(1) で得られた下地層を設けたPETフィルムをめっき浴から取り上げた後、めっき浴の汚染性を以下の基準で評価した。

○：PETフィルムの上に金属が析出した。

×：PETフィルム以外の箇所にも金属の析出が見られた。（めっき浴の底や壁面に金属が析出した。）

【0057】

（3）めっきの密着性

（1）で得られためっき層を設けたPETフィルムにセロハンテープを貼り、めっき層との密着性を、セロハンテープを貼り付けた面積に対する剥離した面積の割合で評価した。

◎：1%未満

○：1%以上99%未満

×：99%以上

【0058】

B. 材料

（1）オキサゾリン化合物A：オキサゾリン基含有ポリマー、日本触媒社製 エポクロスWS700

（2）水溶性ポリマーA：ポリビニルピロリドン、第一工業製薬社製 ピッツコールK90

（3）ニッケル粒子：ヴァーレ社製、ニッケルパウダーType123

【0059】

実施例1

（ニッケルナノワイヤーの水分散液の作製）

塩化ニッケル六水和物0.25g（1.05mmol）をエチレングリコールに添加し、全量で50gとした。この溶液を90℃に加熱し、塩化ニッケルを溶解させた。一方、水酸化ナトリウム0.40g、塩化白金酸六水和物30.7μg（59.4nmol）をエチレングリコールに添加し、全量で49.9gにした。この溶液を90℃に加熱し、水酸化ナトリウムと塩化白金酸を溶解させた。各溶液中の化合物がすべて溶解した後、水酸化ナトリウムが含まれる溶液にヒドラジン-水和物0.1gを溶解し、その後、2つの溶液を混合した。混合した溶液を、すぐに、中心に150mTの磁場が印加できる磁気回路に入れ、当該磁場を印加し、90～95℃に維持したまま15分間静置して還元反応をおこなった。還元反応後、ネオジム磁石によりナノワイヤーを回収した。得られたナノワイヤーの平均長は20μmであって、平均径は91nmであった。上記ナノワイヤーと水を混合し、固形分濃度が1.0質量%のニッケルナノワイヤーの水分散液を調製した。

【0060】

（ポリオレフィン系樹脂の水分散液の作製）

プロピレン／ブテン／エチレン三元共重合体（質量比：プロピレン／1-ブテン／エチレン＝64.8／23.9／11.3）280gを、4つ口フラスコ中において、窒素雰囲気下で加熱溶融させた。その後、系内温度を170℃に保って、攪拌下、無水マレイン酸32gとジクミルパーオキサイド6gとをそれぞれ1時間かけて加え、その後1時間反応させた。反応終了後、得られた反応物を多量のアセトン中に投入し、樹脂を析出させた。この樹脂をさらにアセトンで数回洗浄し、未反応の無水マレイン酸を除去した後、減圧乾燥して、酸変性プロピレン／ブテン／エチレン三元共重合体からなるポリオレフィン系樹脂を合成した。続いて、ヒーター付きの密閉できる耐圧1L容ガラス容器を備えた攪拌機を用いて、45.0gの上記ポリオレフィン系樹脂、105.0gのテトラヒドロフラン、3.0gのシクロヘキサン、9.0gのジメチルアミノエタノールおよび138.0gの蒸留水をガラス容器内に仕込み、攪拌翼の回転速度を300rpmとして攪拌した。この状態を保ちつつ、ヒーターの電源を入れ加熱し、系内温度を125℃に保って60分間攪拌した。その後、水浴につけて攪拌しつつ室温（約25℃）迄冷却し、80.0gの蒸留水を追加した。得られた分散液を1Lナスフラスコに入れ、60℃に加熱した湯浴につけながらエバポレーターを用いて減圧し、155.0gの媒体を留去した。冷却後、フラスコ内の液状成分を300メッシュのステンレス製フィルター（線径0.035mm、平織）で加圧濾過（空気圧0.2MPa）し、乳白色の均一な固形分濃度が20質量%のポリオレフィン系樹脂の水分散液を調製した。

【0061】

(めっき下地剤の作製)

上記のニッケルナノワイヤーの水分散液 810 質量部に、上記のポリオレフィン系樹脂の水分散液 100 質量部を攪拌しながら徐々に混合し、ナノワイヤーとポリオレフィン系樹脂の合計の固形分が 0.73% になるように水で希釈し、めっき下地剤を作製した。

めっき下地剤中の金属と樹脂の質量比率（ナノワイヤー／ポリオレフィン系樹脂）は、29／71であった。

【0062】

実施例 2

実施例 1 で調製したニッケルナノワイヤーの水分散液 810 質量部に、実施例 1 で調製したポリオレフィン系樹脂の水分散液 100 質量部とオキサゾリン化合物 A 10 質量部を攪拌しながら徐々に混合し、ナノワイヤーとポリオレフィン系樹脂とオキサゾリン化合物 A の合計の固形分が 0.73% になるように水で希釈し、めっき下地剤を作製した。

めっき下地剤中の金属と樹脂の質量比率（ナノワイヤー／ポリオレフィン系樹脂）は、29／71であった。

【0063】

実施例 3

表 1 のようにニッケルナノワイヤーの水分散液の質量比を変更する以外は、実施例 2 と同様の操作により、めっき下地剤を作製した。

【0064】

比較例 1

水溶性ポリマー A を水に溶解し 20 質量% の水溶液を作製した。

実施例 1 で調製したニッケルナノワイヤーの水分散液 810 質量部に、水溶性ポリマー A の水溶液 100 質量部を攪拌しながら徐々に混合し、ナノワイヤーと水溶性ポリマー A の合計の固形分が 0.73% になるように水で希釈し、めっき下地剤を作製した。

めっき下地剤中の金属と樹脂の質量比率（ナノワイヤー／水溶性ポリマー A）は、29／71であった。

【0065】

比較例 2

実施例 1 で調製したニッケルナノワイヤーの水分散液を固形分が 0.73% になるように水で希釈し、めっき下地剤とした。

【0066】

比較例 3

実施例 1 で調製したポリオレフィン系樹脂の水分散液を固形分が 0.52% になるように水で希釈し、めっき下地剤とした。

【0067】

比較例 4

ニッケル粒子を水と混合し、1.0 質量% のニッケル粒子の水分散液を作製した。

ニッケル粒子の水分散液 200 質量部に、実施例 1 で調製したポリオレフィン系樹脂の水分散液 100 質量部とオキサゾリン化合物 A 10 質量部を攪拌しながら徐々に混合し、ニッケル粒子とポリオレフィン系樹脂とオキサゾリン化合物 A の合計の固形分が 0.73% になるように水で希釈し、めっき下地剤を作製した。

めっき下地剤中の金属と樹脂の質量比率（ニッケル粒子／ポリオレフィン系樹脂）は、51／49であった。

【0068】

比較例 5、6

表 1 のようにニッケル粒子の水分散液の質量比を変更する以外は、比較例 4 と同様の操作をおこなって、めっき下地剤を作製した。

【0069】

実施例、比較例で得られためっき下地剤の配合組成および積層体の評価結果を表 1 に示す。

10

20

30

40

50

【0070】
【表1】

めっき下地剤										評価結果			
組成										金属と樹脂の 質量比率 (金属/樹脂)	めっき 析出性	めっき浴 の汚れ	めっきの 密着性
金属の水性分散液		樹脂の水性分散液または水溶液		架橋剤		固形分 (質量%)	質量比	種類	質量比				
種類	質量比	種類	質量比	種類	質量比								
実施例1	ニッケル ナノワイヤー	810	ポリオレフィン系 樹脂	100	—	0.73	29/71	◎	○	○			
実施例2	ニッケル ナノワイヤー	810	ポリオレフィン系 樹脂	100	オキサゾリン 化合物A	0.73	29/71	◎	○	◎			
実施例3	ニッケル ナノワイヤー	3100	ポリオレフィン系 樹脂	100	オキサゾリン 化合物A	0.73	61/39	◎	○	○			
比較例1	ニッケル ナノワイヤー	810	水溶性ポリマーA	100	—	0.73	29/71	x	x	○			
比較例2	ニッケル ナノワイヤー	100	—	—	—	0.21	—	x	x	x			
比較例3	—	—	ポリオレフィン系 樹脂	100	—	0.52	—	x x	○	—			
比較例4	ニッケル粒子	810	ポリオレフィン系 樹脂	100	オキサゾリン 化合物A	0.73	29/71	x x	○	—			
比較例5	ニッケル粒子	3100	ポリオレフィン系 樹脂	100	オキサゾリン 化合物A	0.73	61/39	x	x	x			

—: めっき被膜が析出しなかったため、密着性の評価を実施しなかった。
オキサゾリン化合物A: オキサゾリン基含有ポリマー、日本触媒社製 エポクロスWS700
水溶性ポリマーA: ポリビニルピロリドン、第一工業製薬社製 ビツコールK90

【0071】

実施例1～3は、めっき下地剤として、ナノワイヤーおよび親水基を有する非水溶性樹脂の分散液を用いたため、めっき液に浸漬するだけで、均一なめっき層を得ることができた。また、めっき浴は汚染されておらず、また、形成されためっき層は、均一で、密着性が高かった。

実施例1と実施例2の対比から、めっき下地剤に架橋剤を含有した方が、形成されためっき層は密着力がより高いことがわかる。

実施例2と実施例3の対比から、ナノワイヤー／樹脂の質量比率(ナノワイヤー／樹脂)

10

20

30

40

50

が 20 / 80 ~ 30 / 70 であったため、形成されためっき層は密着力がより高いことがわかる。

【0072】

比較例 1、2 は、非水溶性の樹脂を添加しなかったため、めっき層の抜け落ちがあり、不均一なめっきであった。また抜け落ちたニッケルナノワイヤー等により、めっき浴が汚染され、めっき下地剤を塗布した基材以外からも金属が析出した。

比較例 3 は、めっき下地剤として、非水溶性樹脂のみを含有した分散液を用いたため、めっき液に浸漬してもめっき層が形成されなかった。

比較例 4 は、ニッケル粒子を用いたため、めっきの析出性が悪かった。

比較例 5 は、ニッケル粒子を用いたため、めっき下地層自体の密着力が低く、めっき処理中に下地層が剥離した。また、めっきの析出が部分的であって、めっき層の抜け落ちがあった。さらに、抜け落ちたニッケル粒子等によりめっき浴が汚染され、めっき下地剤を塗布した基材以外からも金属が析出した。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特表 2009-545671 (JP, A)
国際公開第 2017/159698 (WO, A1)
特開 2017-218664 (JP, A)
国際公開第 2014/132794 (WO, A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C23C 18/00-20/08