

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 7 月 10 日(10.07.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/106949 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 18/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/000007
- (22) 国際出願日: 2014 年 1 月 6 日(06.01.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-000573 2013 年 1 月 7 日(07.01.2013) JP
特願 2013-001249 2013 年 1 月 8 日(08.01.2013) JP
- (71) 出願人: 出光興産株式会社(IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 中村 師健(NAKAMURA, Mitsutake); 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 深津 文起(FUKATSU, Fumioki); 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 小野寺 真吾(ONODERA, Shingo); 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 喜平, 外(WATANABE, Kihei et al.); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町一丁目 2 6 番 芝信神田ビル 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: COMPOSITION FOR FORMING ELECTROLESS PLATING PRIMER FILM

(54) 発明の名称: 無電解めっき下地膜形成用組成物

(57) Abstract: The objective of the present invention is to provide a composition for forming a primer film that, in electroless plating, has sufficient adhesion to a substrate such as polycarbonate, and has sufficient adhesion to a plating layer as well. The present invention provides the composition for forming an electroless plating primer film and that contains a polyurethane resin and a conductive polymer.

(57) 要約: 本発明は、無電解めっきにおいて、ポリカーボネート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の組成物を提供することを目的とする。本発明によれば、導電性ポリマー及びポリウレタン樹脂を含む無電解めっき下地膜形成用組成物が提供される。



WO 2014/106949 A1

明 細 書

発明の名称： 無電解めっき下地膜形成用組成物

技術分野

[0001] 本発明は、無電解めっき下地膜形成用組成物、それから得られる薄膜、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。

[0002] また、本発明は、無電解めっき物の製造方法に関する。

背景技術

[0003] 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われている。

[0004] 例えば導電性高分子の一種であるポリアニリンは、その電氣的な特性に加え、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。

[0005] 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）。

ポリアニリン複合体単体からなる無電解めっき下地膜では、ポリカーボネート（PC）やポリエチレンテレフタレート（PET）等の各種基材との密着性が十分ではなかった。また、めっき層との密着性も十分ではなかった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 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

発明の概要

[0007] 本発明の目的は、無電解めっきにおいて、ポリカーボネート（PC）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の組成物を提供することである。

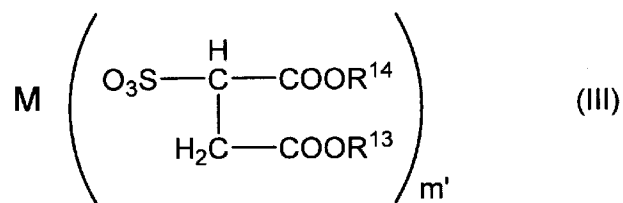
[0008] 本発明によれば、以下の無電解めっき下地膜形成用組成物等が提供される。

1. 導電性ポリマー及びウレタン樹脂を含む無電解めっき下地膜形成用組成物。

2. 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ピングされたポリアニリン複合体である 1 に記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。

3. 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 2 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。R¹³及びR¹⁴は、それぞれ炭化水素基又は－（R¹⁵O）_r－R¹⁶基である。R¹⁵は、それぞれ炭化水素基又はシリレン基であり、R¹⁶は水素原子、炭化水素基又はR¹⁷₃Si－基であり、rは1以上の整数である。R¹⁷は、それぞれ炭化水素基である。）

4. 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2又は3に記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。

5. 前記導電性ポリマー及び前記ウレタン樹脂の合計に対する前記ウレタン樹脂の割合が20～80重量%である1～4のいずれかに記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。

6. 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から得られる無電解めっき下地膜。

7. 金属を含む無電解めっき層と、

導電性ポリマー及びウレタン樹脂を含む無電解めっき下地膜と、

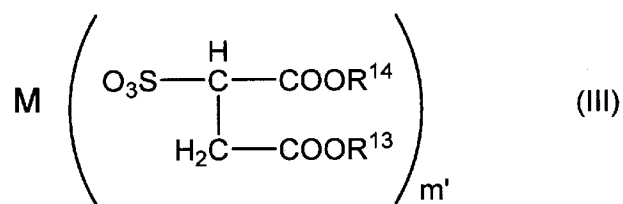
基板とを含み、

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。

8. 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パされたポリアニリン複合体である7に記載のめっき積層体。

9. 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8に記載のめっき積層体。

[化2]



(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。R¹³及びR¹⁴は、それぞれ炭化水素基又は-(R¹⁵O)_r-R¹⁶基である。R¹⁵は、それぞれ炭化水素基又はシリレン基であり、R¹⁶は水素原子、炭化水素基又はR¹⁷₃Si-基であり、rは1以上の整数である。R¹⁷は、それぞれ炭化水素基である。)

10. 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8又は9に記載のめっき積層体。

11. 前記導電性ポリマー及び前記ウレタン樹脂の合計に対する前記ウレタ

ン樹脂の割合が20～80重量%である7～10のいずれかに記載のめっき積層体。

12. 前記金属が銅である7～11のいずれかに記載のめっき積層体。

13. 前記基板が樹脂である7～12のいずれかに記載のめっき積層体。

14. 前記基板がポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、又はポリフェニレンサルファイド樹脂である13に記載のめっき積層体。

15. 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を用いる無電解めっき下地膜の製造方法。

16. 基板上に、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。

17. 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16に記載の無電解めっき積層体の製造方法。

18. 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17に記載の無電解めっき積層体の製造方法。

19. 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16～18のいずれかに記載の無電解めっき積層体の製造方法。

[0009] 本発明によれば、無電解めっきにおいて、PC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の組成物が提供できる。

[0010] また、ポリアニリンを無電解めっき下地剤として用いる場合、従来は、下地剤の前処理工程（脱脂工程）には界面活性剤を用いていた。しかしながら、密着性向上のために下地膜中にバインダーを添加した場合や、下地膜の膜

厚が厚い場合、脱脂工程の効果が薄れてめっきの析出性が低下し、均一なめっき皮膜が形成できないという問題があった。

本発明の別の目的は、導電性高分子を用いた無電解めっき下地膜部分に選択的かつ安定的に均一なめっき皮膜を形成できる、無電解めっき物の製造方法を提供することである。

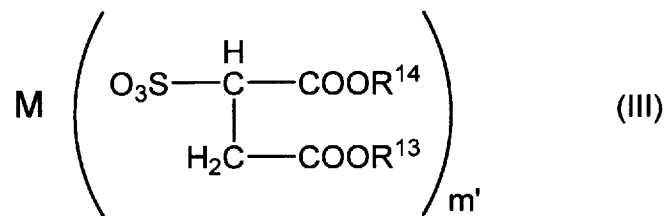
[0011] 本発明によれば、以下の無電解めっき物の製造方法が提供される。

1. 導電性ポリマーを含む無電解めっき下地膜を基材上に形成する工程、
前記無電解めっき下地膜を、標準電極電位 E^0 が $E^0 = -1.00\text{ V} \sim -0.10\text{ V}$ である酸性の還元剤水溶液に接触させる工程、及び
前記還元剤水溶液との接触後の無電解めっき下地膜上に無電解めっき層を形成する工程を含む、
無電解めっき物の製造方法。
2. 前記還元剤水溶液の pH が 6 以下である 1 に記載の無電解めっき物の製造方法。
3. 前記還元剤水溶液の pH が 5 以下である 1 又は 2 に記載の無電解めっき物の製造方法。
4. 前記還元剤水溶液の pH が 3 以上である 1 ～ 3 のいずれかに記載の無電解めっき物の製造方法。
5. 前記還元剤水溶液の標準電極電位 E^0 が $E^0 = -0.80\text{ V} \sim -0.20\text{ V}$ である 1 ～ 4 のいずれかに記載の無電解めっき物の製造方法。
6. 前記還元剤水溶液が亜硫酸水素ナトリウム水溶液である 1 ～ 5 のいずれかに記載の無電解めっき物の製造方法。
7. 導電性ポリマーを含む無電解めっき下地膜を基材上に形成する工程、
前記無電解めっき下地膜を、2 wt % 以上 20 wt % 以下の還元剤水溶液である亜硫酸水素ナトリウム水溶液に接触させる工程、及び
前記還元剤水溶液との接触後の無電解めっき下地膜上に無電解めっき層を形成する工程を含む、
無電解めっき物の製造方法。

８．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ピングされたポリアニリン複合体である１～７のいずれかに記載の無電解めっき物の製造方法。

９．前記ドーパントが下記式（III）で表される８に記載の無電解めっき物の製造方法。

[化3]



（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。R¹³及びR¹⁴は、それぞれ炭化水素基又は－（R¹⁵O）_r－R¹⁶基である。R¹⁵は、それぞれ炭化水素基又はシリレン基であり、R¹⁶は水素原子、炭化水素基又はR¹⁷₃Si－基であり、rは１以上の整数である。R¹⁷は、それぞれ炭化水素基である。）

１０．前記無電解めっき下地膜を、前記基材表面の一部に形成し、形成した無電解めっき下地膜上にのみ無電解めっき層を形成する１～９のいずれかに記載の無電解めっき物の製造方法。

１１．前記還元剤水溶液との接触工程後、前記無電解めっき層形成工程前に、前記無電解めっき下地膜に無電解めっき液用触媒金属を担持させる担持工程を含む１～１０のいずれかに記載の無電解めっき物の製造方法。

１２．前記無電解めっき液用触媒金属がパラジウムである１１に記載の無電解めっき物の製造方法。

１３．前記担持工程を、前記無電解めっき下地膜にパラジウムイオンを含む溶液を接触させて行う１１又は１２に記載の無電解めっき物の製造方法。

１４．前記パラジウムイオンを含む溶液が塩化パラジウム溶液である１３に記載の無電解めっき物の製造方法。

１５．前記無電解めっき層の形成を、前記還元剤水溶液との接触後の無電解

めっき下地膜に無電解めっき液を接触させて行う 1 ～ 14 のいずれかに記載の無電解めっき物の製造方法。

16. 前記無電解めっき液が、銅、ニッケル、コバルト、パラジウム、銀、金、白金及びスズから選択される 1 以上の金属イオンを含む 15 に記載の無電解めっき物の製造方法。

[0012] 本発明によれば、導電性高分子を用いた無電解めっき下地膜部分に選択的かつ安定的に均一なめっき皮膜を形成できる、無電解めっき物の製造方法が提供できる。

図面の簡単な説明

[0013] [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

[0014] [1] 無電解めっき下地膜形成用組成物、それから得られる薄膜、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

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ウレタン樹脂を含む。

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層の形成に用いる。

[0015] 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ウレタン樹脂を混合することで、PCやPET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。

[0016] [導電性ポリマー]

導電性ポリマーとしては、 π 共役ポリマーがドーパントによってドーピングされている π 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ピング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ピング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ピング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ピングされているポリアニリン複合体が好ましい。

[0017] 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。

[0018] 多分散度（即ち、「重量平均分子量」／「数平均分子量」）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多分散度は小さい（即ち、分子量分布は狭い）方が好ましいが、溶剤への溶解性や成形性の観点では、多分散度が大きい（即ち、分子量分布が広い）方が好ましい場合もある。

重量平均分子量、数平均分子量及び多分散度は、ゲルパーミエ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。

[0019] 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リールオキシ基；トリフルオロメチル基（ $-\text{CF}_3$ 基）等のハロゲン化炭化水素基が挙げられる。

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。

[0020] 置換又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。

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。

[0021] 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。

[0022] 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 (1) 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 π 共役ポリマーにドーピングするものとする。

[0023] $M(XAR_n)_m$ (1)

式 (1) 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、鉄のイオンが挙げられる。

式 (1) の X は、アニオン基であり、例えば $-\text{SO}_3^-$ 基、 $-\text{PO}_3^{2-}$ 基、 $-\text{PO}_4(\text{OH})^-$ 基、 $-\text{OPO}_3^{2-}$ 基、 $-\text{OPO}_2(\text{OH})^-$ 基、 $-\text{COO}^-$ 基が挙げられ、好ましくは $-\text{SO}_3^-$ 基である。

[0024] 式 (1) の A 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。

[0025] 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。

[0026] 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。

[0027] 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。

[0028] 式 (1) の R は、A と結合しており、それぞれ、 $-\text{H}$ 、 $-\text{R}^1$ 、 $-\text{OR}^1$ 、 $-\text{COR}^1$ 、 $-\text{COOR}^1$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-(\text{COR}^1)$ 、又は $-(\text{C}=\text{O})-(\text{COOR}^1)$ で表わされる置換基であり、 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、 $-(\text{R}^2\text{O})_x-\text{R}^3$ 基、又は $-(\text{OSiR}^3_2)_x-\text{OR}^3$ 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。

[0029] 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。R³の炭化水素基もR¹と同様である。

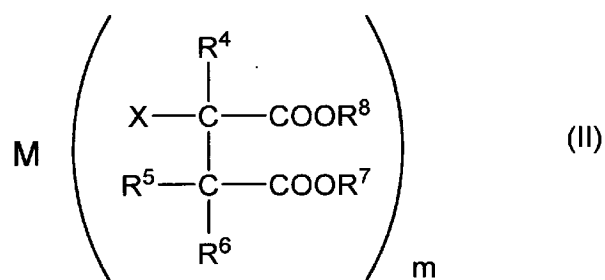
[0030] R²のアルキレン基としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。

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

[0031] 式(1)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4]



式(II)中、M及びXは、式(1)と同様である。Xは、 $-SO_3^-$ 基が好ましい。

R⁴、R⁵及びR⁶は、それぞれ水素原子、炭化水素基又はR⁹₃Si-基である。ここで、3つのR⁹はそれぞれ炭化水素基である。

R⁴、R⁵及びR⁶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、アリール基、アルキルアリール基等が挙げられる。

R⁹の炭化水素基としては、R⁴、R⁵及びR⁶の場合と同様である。

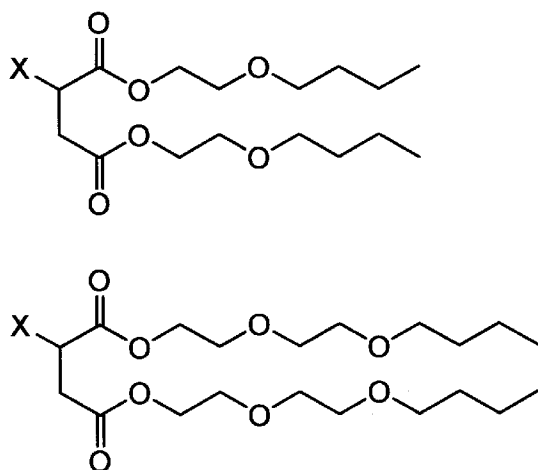
[0032] 式 (II) の R^7 及び R^8 は、それぞれ、炭化水素基又は $-(R^{10}O)_q-R^{11}$ 基である。 R^{10} は炭化水素基又はシリレン基であり、 R^{11} は水素原子、炭化水素基又は R^{12}_3Si- であり、 q は 1 以上の整数である。3 つの R^{12} は、それぞれ炭化水素基である。

[0033] R^7 及び R^8 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、アリール基、アルキルアリール基等が挙げられ、 R^7 及び R^8 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。

[0034] R^7 及び R^8 における、 R^{10} 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、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^7 及び R^8 における、 R^{11} 及び R^{12} が炭化水素基である場合の炭化水素基としては、 R^4 、 R^5 及び R^6 の場合と同様であり、 q は、1 ~ 10 であることが好ましい。

[0035] R^7 及び R^8 が $-(R^{10}O)_q-R^{11}$ 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。

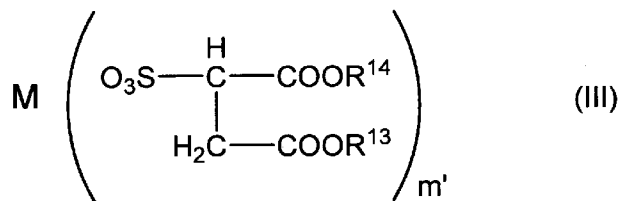
[化5]



(式中、X は式 (I) と同様である。)

[0036] 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6]



式 (III) 中、Mは、式 (I) と同様である。m' は、Mの価数である。

R¹³及びR¹⁴は、それぞれ、炭化水素基又は-(R¹⁵O)_r-R¹⁶基である。R¹⁵はそれぞれ炭化水素基又はシリレン基であり、R¹⁶は水素原子、炭化水素基又はR¹⁷₃Si-基であり、rは1以上の整数である。3つのR¹⁷はそれぞれ炭化水素基である。

[0037] R¹³及びR¹⁴が炭化水素基である場合の炭化水素基としては、R⁷及びR⁸と同様である。

R¹³及びR¹⁴において、R¹⁵が炭化水素基である場合の炭化水素基としては、上記R¹⁰と同様である。また、R¹³及びR¹⁴において、R¹⁶及びR¹⁷が炭化水素基である場合の炭化水素基としては、上記R⁴、R⁵及びR⁶と同様である。

rは、1～10であることが好ましい。

[0038] R¹³及びR¹⁴が-(R¹⁵O)_r-R¹⁶基である場合の具体例としては、R⁷及びR⁸における-(R¹⁰O)_q-R¹¹と同様である。

R¹³及びR¹⁴の炭化水素基としては、R⁷及びR⁸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。

[0039] 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。

[0040] 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ピングしていることは、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。

[0041] ポリアニリンに対するドーパントのドーピング率は、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。ドーピング率が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。

尚、ドーピング率は（ポリアニリンにドーピング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ピング率が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個ドーピングしていることを意味する。

[0042] 尚、ドーピング率は、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ピング率を算出できる。但し、ドーピング率の算出方法は、当該手段に限定されない。

[0043] 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。

[0044] 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。

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。

[0045] 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。

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。

[0046] 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。

[0047] 上記プロトン供与体は、好ましくは上記式 (1) 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 1 mol に対して好ましくは 0.1 ~ 0.5 mol であり、より好ましくは 0.3 ~ 0.45 mol であり、さらに好ましくは 0.35 ~ 0.4 mol 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。

[0048] 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。

[0049] 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。

[0050] 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。

[0051] 乳化剤の使用量は、アニリン単量体 1 mol に対して好ましくは 0.001～0.1 mol であり、より好ましくは 0.002～0.02 mol であり、さらに好ましくは 0.003～0.01 mol 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。

[0052] リン酸の使用濃度は、高極性溶媒に対して 0.3～6 mol/L であり、より好ましくは 1～4 mol/L であり、さらに好ましくは 1～2 mol/L である。

[0053] 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のような過硫酸塩、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。

[0054] 酸化剤の使用量は、アニリン単量体 1 mol に対して好ましくは 0.05～1.8 mol であり、より好ましくは 0.8～1.6 mol であり、さらに好ましくは 1.2～1.4 mol 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ので、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。

重合温度は通常 $-5 \sim 60^{\circ}\text{C}$ で、好ましくは $-5 \sim 40^{\circ}\text{C}$ 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。

[0055] 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下の気流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。

[0056] 溶液内温を冷却した後、攪拌を行う。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、揮発分を蒸発留去し、ポリアニリン複合体が得られる。

[0057] 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。

[0058] 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。

[0059] 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。

[0060] 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（PEDOT）が好ましい。

[0061] 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。

[0062] [ウレタン樹脂]

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。

[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（ナフチレン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随性を損ねることはない。

塗膜中のウレタン樹脂の含有量、即ち、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10wt%～90wt%が好ましく、より好ましくは20wt%～80wt%であり、さらに好ましくは30wt%～60wt%であり、最も好ましくは40wt%～60wt%である。

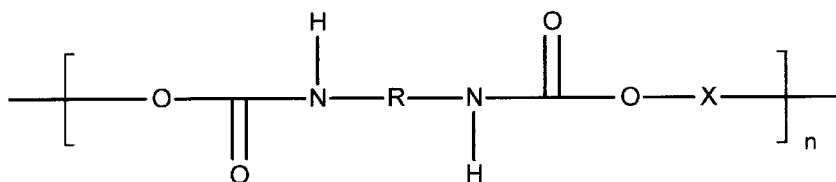
含有量が少なすぎると、基材への密着性が発現せず容易に剥離してしまうおそれがある。また、多すぎるとポリアニリンの割合が低下するため、めっ

きの析出性が悪化するおそれがある。

[0066] ウレタン樹脂としては、具体的に、ハイドランAP-20、AP-30F、AP-40F、WLS-213等のハイドランシリーズ（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）、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]



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。

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、本発明の効果を損ねない範囲において、導電性ポリマー、ウレタン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、ウレタン樹脂及び溶媒のみ、又は導電性ポリマー、ウレタン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、ウレタン樹脂及び溶媒であることを意味する。

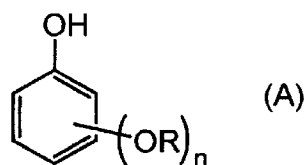
他の成分としては、後述するフェノール性化合物、耐熱安定化剤等が挙げられる。

[0069] 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。

[0070] 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]



（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。）

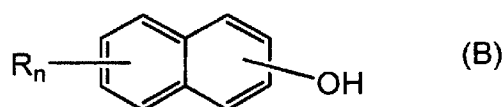
Rは、炭素数1～20のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基である。）

[0071] 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

エ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。

[0072] 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。

[0073] [化9]

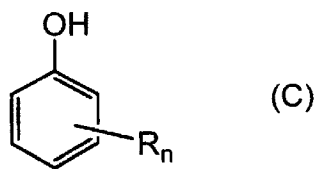


(式中、nは0～7の整数であり、好ましくは0～3であり、より好ましくは1である。

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。

[0074] [化10]



(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-*tert*-ペンチルフェノール）が挙げられる。

[0075] 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。

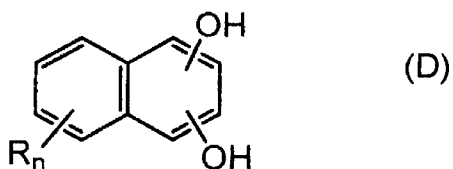
シクロアルキル基としては、シクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。

アリール基としては、フェニル、ナフチル等が挙げられる。

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。

[0076] 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11]



（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。）

[0077] 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。

[0078] 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。

[0079] 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[mmol/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。

[0080] 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。

[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。

[0082] 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。

[0083] 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。

[0084] 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。

[0085] 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。

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。

[0086] 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。

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。

[0087] 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。

上記アルキルリン酸又はアルキルホスホン酸としては、例えば、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。

[0088] 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。

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。

[0089] 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。

[0090] 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。

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

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

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

(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。）

[0091] 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。

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

（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。）

[0092] 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（ pK_a ）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。

[0093] 酸性度（ pK_a ）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 Release 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。

[0094] 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。

[0095] 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。

[0096] 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。

[0097] 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、ドーパ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。

[0098] 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。

[0099] 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。

[0100] 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。

[0101] 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が挙げられる。

[0102] 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。

[0103] 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。

[0104] 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。

[0105] 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。

[0106] [無電解めっき下地膜]

本発明の無電解めっき下地膜（層）は、上記の組成物から得られる。本発明の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 μm 以上が好ましく、より好ましくは0.2 μm 以上である。膜厚が0.1 μm 未満であると、基材とめっき膜の密着力が保持できないため、剥離しやすくなってしまう。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 μm 以下、10 μm 以下、5.0 μm 以下である。

[0107] [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バ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。

[0108] [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ウレタン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。

[0109] 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10上に、無電解めっき下地層20及び無電解めっき層30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。

[0110] [基板]

基板は特に限定されず、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板や、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、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、P P S（ポリフェニレンサルファイド）樹脂等が挙げられる。

基板の具体例として、例えば易接着処理P E T（東洋紡製A 4 3 0 0）が挙げられる。

[0111] [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ウレタン樹脂を含む。導電性ポリマー及びウレタン樹脂は上述した通りである。

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。

[0112] [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る。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。

[0113] [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。

[0114] 無電解めっき下地膜の形成は、上述した無電解めっき下地膜の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。

[0115] 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P d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、ポリアニリン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。無電解めっき液は、Cu、Ni、Au、Pd、Ag、Sn、Co及びPtから選択される1以上の金属を含むことができる。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。

[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。無電解めっきのみでもよく、または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、または異なる金属膜を設けることも可能である。

[0121] [2] 無電解めっき物の製造方法

本発明の無電解めっき物の製造方法は、導電性ポリマーを含む無電解めっき下地膜を基材上に形成する工程、無電解めっき下地膜を、標準電極電位 E^0 が $E^0 = -1.00\text{V} \sim -0.10\text{V}$ である酸性の還元剤水溶液に接触させる工程、及び還元剤水溶液との接触後の無電解めっき下地膜上に無電解めっき層を形成する工程を含む。

[0122] 無電解めっき下地膜に、界面活性剤の代わりに上記の還元剤水溶液を接触（含浸）させることにより、めっき下地膜がバインダーを含む場合や、膜厚が厚い場合であっても、めっき下地膜上に均一なめっき皮膜を形成することができる。

[0123] また、本発明の製造方法によれば、基材表面の一部にめっき下地膜を形成した場合であっても、そのめっき下地膜上にのみめっき層を形成（析出）することができる。即ち、めっき下地膜を設けていない基材表面（めっき不要部分）にはめっき層は形成されないため、基材上に選択的にめっきをすることができる。この効果は、基材上にめっき金属回路を形成する場合等に特に有用である。

[0124] 1. 無電解めっき下地膜形成工程

本工程では、導電性ポリマーを含む無電解めっき下地膜を基材上に形成する。

導電性ポリマーとしては、 π 共役ポリマーがドーパントによってドーピングされている π 共役ポリマー複合体が好ましい。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ピング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ピングされているポリピロール複合体、及び、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ピングされているポリチオフェン複合体が挙げられる。なかでも、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ピングされているポリアニリン複合体が好ましい。

[0125] 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、層の強度や延伸性が低下するおそれがある。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。

[0126] 多分散度（即ち、「重量平均分子量」／「数平均分子量」）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多分散度は小さい（即ち、分子量分布は狭い）方が好ましいが、溶剤への溶解性や成形性の観点では、多分散度が大きい（即ち、分子量分布が広い）方が好ましい場合もある。

重量平均分子量、数平均分子量及び多分散度は、ゲルパーミエ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。

[0127] 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リールオキシ基；トリフルオロメチル基（ $-\text{CF}_3$ 基）等のハロゲン化炭化水素基が挙げられる。

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。

[0128] 置換又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。

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。

[0129] ポリアニリン複合体の塩素含有量は、0.6重量%以下が好ましい。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。

[0130] 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(1)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は、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 π 共役ポリマーにドーピングするものとする。

[0131] $M(XAR_n)_m$ (1)

式(1)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、鉄のイオンが挙げられる。

式(1)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。

[0132] 式(1)のA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、鎖状若しくは環状の飽和脂肪族炭化水素基、鎖状若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。

[0133] 鎖状の飽和脂肪族炭化水素基としては、直鎖若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。

[0134] 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、直鎖若しくは分岐状のアルケニル基が挙げられる。

[0135] 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。

[0136] 式(1)のRは、Aと結合しており、それぞれ独立して、 $-H$ 、 $-R^1$ 、 $-OR^1$ 、 $-COR^1$ 、 $-COOR^1$ 、 $-(C=O)-(COR^1)$ 、又は $-(C=O)-(COOR^1)$ で表わされる置換基であり、 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 $-(OSiR^3_2)_x-OR^3$ (R^2 はそれぞれ独立にアルキレン基、 R^3 はそれぞれ独立に炭化水素基であり、 x は1以上の整数である)である。

[0137] R^1 の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、直鎖若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^3 の炭化水素基も R^1 と同

様である。

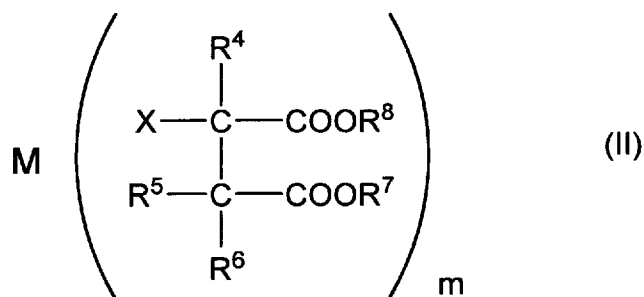
[0138] R^2 のアルキレン基としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。

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

[0139] 式(1)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12]



式中、 M 、 m 及び X は、式(1)と同様である。 X は、 $-SO_3^-$ 基が好ましい。

[0140] 式(II)の R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して水素原子、炭化水素基又は R^9_3Si- 基(ここで、 R^9 は炭化水素基であり、3つの R^9 は同一又は異なってもよい)である。

R^4 、 R^5 及び R^6 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の直鎖若しくは分岐状のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基等が挙げられる。

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

[0141] 式(II)の R^7 及び R^8 は、それぞれ独立に、炭化水素基又は $-(R^{10}O)_q$ 、 $-R^{11}$ 基[ここで、 R^{10} は炭化水素基又はシリレン基であり、 R^{11} は水素原子、炭化水素基又は R^{12}_3Si- (R^{12} は、炭化水素基であり、3つの R^{12}

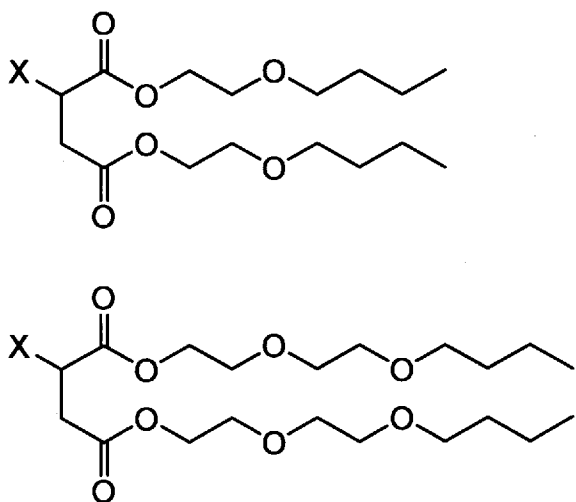
は同一又は異なってもよい) であり、 q は 1 以上の整数である] である。

[0142] R^7 及び R^8 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 以上の直鎖若しくは分岐状のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基等が挙げられ、 R^7 及び R^8 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。

[0143] R^7 及び R^8 における、 R^{10} 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 の直鎖若しくは分岐状のアルキレン基、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^7 及び R^8 における、 R^{11} 及び R^{12} が炭化水素基である場合の炭化水素基としては、 R^4 、 R^5 及び R^6 の場合と同様であり、 q は、1 ～ 10 であることが好ましい。

[0144] R^7 及び R^8 が $-(R^{10}O)_q-R^{11}$ 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。

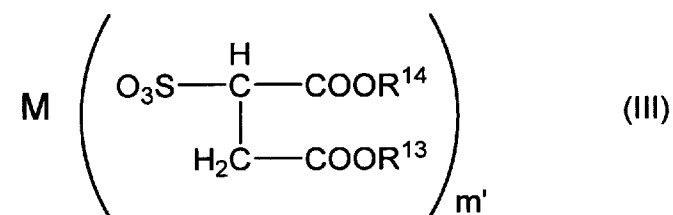
[化13]



(式中、 X は式 (I) と同様である。)

[0145] 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14]



式 (III) 中、Mは、式 (I) と同様である。m' は、Mの価数である。

[0146] 式 (III) のR¹³及びR¹⁴は、それぞれ独立に、炭化水素基又は－(R¹⁵O)_r－R¹⁶基 [ここで、R¹⁵はそれぞれ独立に炭化水素基又はシリレン基であり、R¹⁶は水素原子、炭化水素基又はR¹⁷₃Si－基 (ここで、R¹⁷はそれぞれ独立に炭化水素基である) であり、rは1以上の整数である] である。

[0147] R¹³及びR¹⁴が炭化水素基である場合の炭化水素基としては、R⁷及びR⁸と同様である。

R¹³及びR¹⁴において、R¹⁵が炭化水素基である場合の炭化水素基としては、上記R¹⁰と同様である。また、R¹³及びR¹⁴において、R¹⁶及びR¹⁷が炭化水素基である場合の炭化水素基としては、上記R⁴、R⁵及びR⁶と同様である。

rは、1～10であることが好ましい。

[0148] R¹³及びR¹⁴が－(R¹⁵O)_r－R¹⁶基である場合の具体例としては、R⁷及びR⁸における－(R¹⁰O)_q－R¹¹と同様である。

R¹³及びR¹⁴の炭化水素基としては、R⁷及びR⁸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。

[0149] 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が好ましい。本発明のドーパントとしては、ジ-2

ーエチルヘキシルスルホコハク酸イオンが好ましい。

[0150] 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ピングしていることは、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。

[0151] ポリアニリンに対するドーパントのドーピング率は、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。ドーピング率が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。

尚、ドーピング率は（ポリアニリンにドーピング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ピング率が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個ドーピングしていることを意味する。

[0152] 尚、ドーピング率は、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ピング率を算出できる。但し、ドーピング率の算出方法は、当該手段に限定されない。

[0153] 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。)

[0154] 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。

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。

[0155] ポリアニリン複合体は、公知の方法（例えば塩酸存在下でのアニリンの重合）で製造することができるが、好ましくはプロトン供与体、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することにより製造する。

[0156] 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。

[0157] 上記プロトン供与体は、好ましくは上記式(1)で表わされる化合物である。

[0158] 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。

[0159] 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。

[0160] 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、過塩素酸アンモニウム、硫酸カリウム鉄(III)、三塩化鉄(III)、二酸化マンガ、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。

[0161] 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、十分な重合度が得られる。また、アニリンが十分に重合しているので、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。

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。

[0162] 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流れ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。

[0163] 溶液内温を冷却した後、攪拌を行う。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。

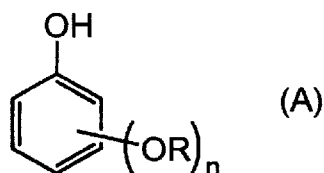
得られた複合体溶液に含まれる若干の不溶物を除去し、ポリアニリン複合体のトルエン溶液を回収する。この溶液をエバポレーターに移し、加温及び減圧することにより、揮発分を蒸発留去し、ポリアニリン複合体が得られる。

[0164] 後述するように、無電解めっき下地膜は、ポリアニリン複合体等の導電性ポリマーを含む溶液（塗工液）を用いて製造することができる。塗工液はフェノール性化合物を含むと好ましい。

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高分子化合物である。

[0165] 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15]



（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。）

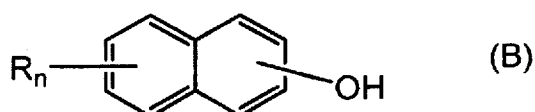
R は、炭素数1～20のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基である。）

[0166] 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

エ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。

[0167] 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。

[0168] [化16]

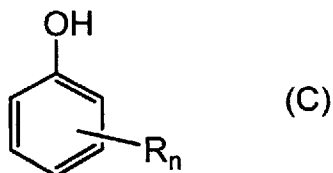


(式中、nは0～7の整数であり、好ましくは0～3であり、より好ましくは1である。)

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。

[0169] [化17]



(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*-若しくは *p*-クレゾール、*o*-, *m*-若しくは *p*-エチルフェノール、*o*-, *m*-若しくは *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*-若しくは *p*-ブチルフェノール、*o*-, *m*-若しくは *p*-ペンチルフェノール (例えば、4-*tert*-ペンチルフェノール) が挙げられる。

[0170] 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。

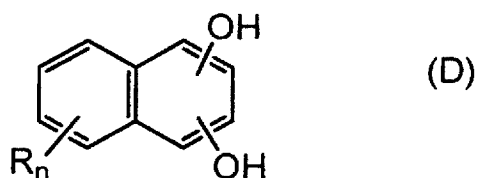
シクロアルキル基としては、シクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。

アリール基としては、フェニル、ナフチル等が挙げられる。

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。

[0171] 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*-若しくは *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18]



(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。)

[0172] 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。

[0173] 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高分子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。

[0174] ポリアニリン複合体及びフェノール性化合物を含む、塗工液中の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。

[0175] 導電性高分子がポリピロールの場合、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。

[0176] 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。

[0177] 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。

[0178] 導電性高分子がポリチオフェンの場合、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（PEDOT）が好ましい。

[0179] 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。

[0180] 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、ポリカーボネート系、アクリル系、ナイロン系、ポリイミド系、ポリエステル系、スチレン系、フェノール系等が挙げられる。また、耐熱性が要求される場合には、シンジオタクチックポリスチレン（SPS）、ポリイミド、ポリエチレンナフタレート（PEN）等が挙げられる。

基材として、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムが好ましい。

基材の可撓性、印刷時の寸法安定性、及びフィルムの入手性の観点から、基材の厚さは $2\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。例えば、 $10\mu\text{m}$ 以上、 $20\mu\text{m}$ 以上、 $50\mu\text{m}$ 以上である。上限は特に限定されないが、例えば 100mm 以下、 10mm 以下、 1mm 以下である。

[0181] 無電解めっき下地膜の形成方法は、特に限定されない。例えば、導電性ポリマーを溶媒に溶解した溶液（塗液）を用いて、バーコート法により基材上に塗工し、乾燥する塗工方法が挙げられる。

[0182] 上記溶媒としては、芳香族系、ケトン系、脂肪族系、アルコール系、アミド系、エステル系等から適宜使用できるが、具体的にはトルエン、クレゾール、ヘキサン、メチルイソブチルケトン、2-ブタノン、2-プロパノール、メタノール、ジメチルホルムアミド、酢酸ブチル、酢酸エチル等が挙げられる。これらを単独で用いても、複数を組合せて用いてもよい。

[0183] 上記塗液は、基材との密着性向上のため、バインダーを含んでもよい。バインダーとしては、アクリル系、ウレタン系、エポキシ系、ポリアミド系、ビニル系、ポリエステル系、ポリカーボネート系等が挙げられる。

[0184] さらに、末端にアクリレート、メタクリレート等の反応性官能基を有し、UV（紫外線）やEB（電子線）等で硬化するモノマー、オリゴマー、ポリマーをバインダーとすることも可能である。この場合、上記溶剤に代え、モノマーやオリゴマーを添加して粘度等液性を調整した無溶媒系として用いることも可能である。

[0185] 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ないため、剥離しやすくなってしまう。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。

[0186] 2. 酸性還元剤水溶液との接触工程

本工程では、上記で得られた無電解めっき下地膜を、標準電極電位 E^0 が $E^0 = -1.00\text{V} \sim -0.10\text{V}$ である酸性の還元剤水溶液に接触させる。

本発明における還元剤水溶液は酸性であり、還元剤水溶液のpHは、好ましくは6以下、より好ましくは5以下である。また、還元剤水溶液のpHは、好ましくは3以上である。このような、いわゆる弱酸性の範囲であると好ましい。pHはpHメーターを使用して測定する。

[0187] また、還元剤水溶液の標準電極電位 E^0 は、好ましくは $E^0 = -0.20\text{V} \sim -0.80\text{V}$ である。標準電極電位は、 25°C の条件で、酸化還元電位計（ORP計）で測定した値に基づき算出する。尚、本発明における還元剤水溶液は酸性であるので、酸化還元電位計の測定も酸性環境下で行う。

[0188] 還元剤としては、亜硫酸水素ナトリウムが最も好ましい。

[0189] 還元剤水溶液の濃度（重量比）は2%～20%が好ましく、3～18%がさらに好ましく、4%～16%がより好ましく、8～16%が最も好ましい。濃度が低すぎると、ポリアニリン等の導電性ポリマーを完全還元状態にすることができない恐れがある。

尚、還元剤処理の前に、表面の状態を整えるために界面活性剤によって処理を行ってもよい。

[0190] 上記接触工程の後、通常、無電解めっき下地膜に触媒金属を担持させる工程を含む。

触媒金属の担持は、触媒金属の単体又は化合物の溶液、即ち触媒金属イオンを含む溶液を、無電解めっき下地膜に接触させて行うことができる。

触媒金属イオンを含む溶液を接触させると、ポリアニリン複合体等の導電

性ポリマーは触媒金属イオンを吸着し、導電性ポリマーの還元作用により、触媒金属イオンが触媒金属に還元される。

尚、触媒金属は、還元された状態、即ち金属状態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。

[0191] 上記単位面積当たりの触媒金属付着量（触媒金属イオン及び触媒金属を含む）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。

[0192] 触媒金属としては、パラジウム（Pd）が好ましい。また、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が、Pdがイオン状態で水溶液中に存在していればよいので、塩酸に限定されない。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（pH 3）が挙げられる。

[0193] Pd化合物溶液と無電解めっき下地膜との接触温度は、通常 $20 \sim 50^\circ\text{C}$ 、好ましくは $30 \sim 40^\circ\text{C}$ 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。

[0194] 3. 無電解めっき層の形成工程

本工程では、上記処理を行った無電解めっき下地膜上に無電解めっき層を形成する。

無電解めっき層の形成は、めっき下地膜に無電解めっき液を接触させて行うことができる。めっき下地膜と無電解めっき液が接触すると、担持した触媒金属の触媒作用により、めっき下地膜上にめっき層が形成される。

[0195] 無電解めっきとは、還元剤を用いて行う、自己触媒作用を有する金属の無電解めっきである。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。

[0196] 無電解めっき液としては、通常は無電解めっき液を用いることができる。

無電解めっきの金属種は、銅の他にニッケル、コバルト、パラジウム、銀、金、白金及びスズ等が挙げられる。無電解めっき液は、銅、ニッケル、コバルト、パラジウム、銀、金、白金及びスズから選択される1以上の金属イオンを含むことができる。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。

[0197] 無電解めっき液との接触温度は、めっき浴種類、厚み等によって異なるが、例えば低温浴であれば20～50℃程度、高温では50～90℃程度である。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によって異なるが、例えば1～30分、好ましくは5～15分である。

無電解めっきでめっきを行ってもよく、または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

[0198] 製造例 1

[ポリアニリン複合体の製造]

エーロゾルOT（ジー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。

[0199] 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、滴下ロートを用いて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500mLで

1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（ポリアニリン／AOT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。

[0200] 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。

[0201] 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複合体粉末2.8gをメチルイソブチルケトン（MIBK：和光純薬製）17gとイソプロパノール（和光純薬製）8.5gに溶解した。その後、ウレタン樹脂であるASPU112（DIC株式会社製、固形分濃度30%）を5.7g添加し、攪拌を行い、均一なめっき下地形成用塗液を作製した。

得られた塗液を、バーコーターを用いてポリカーボネートフィルムであるカーボグラスフィルムC110C（PCフィルム、旭硝子株式会社製）上に塗布し、120℃で30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1μmであった。めっき下地膜中のポリアニリン複合体濃度は62.5wt%、ウレタン樹脂濃度は37.5wt%であった。

[0202] [脱脂工程]

得られたフィルム（めっき下地膜）を、3%ダイヤノールCDE（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。尚、この脱脂処理は、濡れ性の向上を目的としている。

[0203] [Pd化合物溶液に接触させる工程]

脱脂処理後のフィルムを、レッドシューマー（パラジウム水溶液、日本カニゼン株式会社製）の5倍希釈液中に30℃で5分間浸漬し、金属Pd担持処理を行った。

[0204] [無電解めっき液に接触させる工程]

Pd金属担持処理後のフィルムについて、無電解銅めっき液「ATSアド銅パーIW」（奥野製薬工業株式会社製）を用いて33℃で15分間めっき処理を行った。

[0205] [クロスカット試験]

得られためっき部分について、JIS-5600に準じて、めっき膜にカッターで格子状の傷をつけ、セロテープ（登録商標）（ニチバン株式会社製）をはり、勢いよくはがし、クロスカット試験を行った。その結果、剥離は観測されず、密着性が良好であった。

[0206] 実施例2

ASPU112の代わりにウレタン樹脂であるユリアーノU301（荒川化学株式会社製、固形分濃度25%）を6.8g添加した以外は、実施例1と同様にしてめっき下地形成用塗液及びめっき下地膜を作製した。めっき下地膜中のポリアニリン複合体濃度は62.5wt%、ウレタン樹脂濃度は37.5wt%であった。

その後、実施例1と同様にして脱脂、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。その結果、剥離は観測されず、密着性が良好であった。

[0207] 実施例3

ASPU112の代わりにウレタン樹脂であるTSP3301（荒川化学株式会社製、固形分濃度25%）を6.8g添加した以外は実施例1と同様にしてめっき下地形成用塗液及びめっき下地膜を作製した。めっき下地膜中のポリアニリン複合体濃度は62.5wt%、ウレタン樹脂濃度は37.5wt%であった。

その後、実施例1と同様にして脱脂、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。その結果、剥離は観測されず、密着性が良好であった。

[0208] 実施例4

ASPU112を添加する代わりにウレタン樹脂であるダイフェラミンMAU1008（大日精化株式会社製、固形分濃度30%）を5.7g添加した以外は実施例1と同様にめっき下地形成用塗液及びめっき下地膜を作製した。めっき下地膜中のポリアニリン複合体濃度は62.5wt%、ウレタン樹脂濃度は37.5wt%であった。

その後、実施例1と同様にして脱脂、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。その結果、剥離は観測されず、密着性が良好であった。

[0209] 実施例5

ASPU112を添加する代わりにウレタン樹脂であるダイフェラミンMAU1005（大日精化株式会社製、固形分濃度30%）を5.7g添加した以外は実施例1と同様にめっき下地形成用塗液及びめっき下地膜を作製した。めっき下地膜中のポリアニリン複合体濃度は62.5wt%、ウレタン樹脂濃度は37.5wt%であった。

その後、実施例1と同様にして脱脂、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。その結果、剥離は観測されず、密着性が良好であった。

[0210] 実施例6

ASPU112の代わりにウレタン樹脂であるダイフェラミンMAU4308HV（大日精化株式会社製、固形分濃度35%）を4.8g添加した以外は実施例1と同様にめっき下地形成用塗液及びめっき下地膜を作製した。めっき下地膜中のポリアニリン複合体濃度は62.5wt%、ウレタン樹脂濃度は37.5wt%であった。

その後、実施例1と同様にして脱脂、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。その結果、剥離は観測されず、密着性が良好であった。

[0211] 実施例7

ASPU112の代わりにウレタン樹脂であるダイフェラミンMAU10

08（大日精化株式会社製、固形分濃度30%）を2.8g、ウレタン樹脂であるASPU112（DIC株式会社製、固形分濃度30%）を2.8g添加した以外は実施例1と同様にめっき下地形成用塗液及びめっき下地膜を作製した。めっき下地膜中のポリアニリン複合体濃度は62.5wt%、ウレタン樹脂濃度は37.5wt%（MAU1008：ASPU=1：1）であった。

その後、実施例1と同様にして脱脂、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。その結果、剥離は観測されず、密着性が良好であった。

[0212] 実施例8

ASPU112の代わりにウレタン樹脂であるASPU112（DIC株式会社製、固形分濃度30%）を2.8g、ポリビニルブチラールであるKS-10（積水化学株式会社製）を0.85g添加した以外は実施例1と同様にめっき下地形成用塗液及びめっき下地膜を作製した。めっき下地膜中のポリアニリン複合体濃度は62.5wt%、ウレタン樹脂濃度は18.75wt%、ポリビニルブチラール濃度は18.75wt%であった。

その後、実施例1と同様にして脱脂、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。その結果、剥離は観測されず、密着性が良好であった。

[0213] 比較例1

ASPU112を添加しなかった以外は実施例1と同様にめっき下地形成用塗液及びめっき下地膜を作製した。めっき下地膜中のポリアニリン複合体濃度は100wt%であった。

その後、実施例1と同様にして脱脂、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。その結果、めっき下地膜とCuめっき層の界面で試験部分が全面剥離した。また、めっき下地膜が露出した部分でも同様にクロスカット試験を行った結果、PCフィルムとめっき下地膜界面でも試験部分が全面剥離した。

[0214] 比較例 2

A S P U 1 1 2 の代わりにポリエステル樹脂であるバイロン 2 0 S S（東洋紡株式会社製、固形分濃度 3 0 %）を 5 . 7 g 添加した以外は実施例 1 と同様にめっき下地形成用塗液及びめっき下地膜を作製した。めっき下地膜中のポリアニリン複合体濃度は 6 2 . 5 w t %、ポリエステル樹脂濃度は 3 7 . 5 w t %であった。このとき、めっき下地膜を観察するとポリアニリン複合体とバイロン 2 0 S S の相溶性が悪く、めっき下地膜が不均一となり脆くなっていた。

その後、実施例 1 と同様にして脱脂、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。その結果、めっき下地膜が脆くなっていたため、めっき下地膜の中間からの剥離が確認された。

[0215] 比較例 3

A S P U 1 1 2 の代わりにポリエステル樹脂であるバイロン 5 0 D S（東洋紡株式会社製）を 1 . 7 g 添加した以外は実施例 1 と同様にめっき下地形成用塗液及びめっき下地膜を作製した。めっき下地膜を観察するとポリアニリン複合体とバイロン 5 0 D S の相溶性が悪く、めっき下地膜が不均一となり脆くなっていた。

その後、実施例 1 と同様にして脱脂、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。その結果、めっき下地膜が脆くなっていたため、めっき下地膜の中間からの剥離が確認された。

[0216] 比較例 4

A S P U 1 1 2 の代わりに塩素化ポリオレフィンであるスーパークロン 8 2 2（日本製紙ケミカル株式会社製、固形分濃度 2 0 %）を 8 . 5 g 添加した以外は実施例 1 と同様にめっき下地形成用塗液及びめっき下地膜を作製した。めっき下地膜中のポリアニリン複合体濃度は 6 2 . 5 w t %、塩素化ポリオレフィン濃度は 3 7 . 5 w t %であった。

その後、実施例 1 と同様にして脱脂、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。その結果、めっき下地膜と C u 層界面の密着性は

良好であったが、めっき下地膜とPCフィルム界面で試験部分が全面剥離した。

[0217] 比較例 5

ASPU112の代わりにフェノール樹脂であるGDP6140（群栄化学株式会社製、固形分濃度30%）を5.7g添加した以外は実施例1と同様にめっき下地形成用塗液及びめっき下地膜を作製した。めっき下地膜中のポリアニリン複合体濃度は62.5wt%、フェノール樹脂濃度は37.5wt%であった。

その後、実施例1と同様にして脱脂、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。その結果、めっき下地膜とCu層界面の密着性は良好であったが、めっき下地膜とPCフィルム界面で試験部分が全面剥離した。

[0218] 比較例 6

ASPU112の代わりにポリビニルブチラル樹脂であるKS-10（積水化学株式会社製）を1.7g添加した以外は実施例1と同様にめっき下地形成用塗液及びめっき下地膜を作製した。めっき下地膜中のポリアニリン複合体濃度は62.5wt%、ポリビニルブチラル樹脂濃度は37.5wt%であった。

その後、実施例1と同様にして脱脂、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。その結果、めっき下地膜とCu層界面の密着性は良好であったが、めっき下地膜とPCフィルム界面で試験部分が一部剥離した。

[0219] 比較例 7

ASPU112の代わりにポリアミドイミド樹脂であるトレジンEF-30T（ナガセケムテックス株式会社製）を1.7g添加した以外は実施例1と同様にめっき下地形成用塗液及びめっき下地膜を作製した。めっき下地膜中のポリアニリン複合体濃度は62.5wt%、ポリアミドイミド樹脂濃度は37.5wt%であった。

その後、実施例 1 と同様にして脱脂、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。その結果、めっき下地膜とC u 層界面で試験部分が全面剥離した。また、めっき下地膜が露出した部分にて同様のクロスカット試験を行った結果、めっき下地膜とP C フィルム界面での剥離はなく、密着性は良好であった。

[0220] 比較例 8

A S P U 1 1 2 の代わりにポリアミドイミド樹脂であるトレジンF-30K（ナガセケムテックス株式会社製）を1.7g 添加した以外は実施例 1 と同様にめっき下地形成用塗液及びめっき下地膜を作製した。めっき下地膜中のポリアニリン複合体濃度は62.5wt%、ポリアミドイミド樹脂濃度は37.5wt%であった。

その後、実施例 1 と同様にして脱脂、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。その結果、めっき下地膜とC u 層界面で試験部分が全面剥離した。また、めっき下地膜が露出した部分にて同様のクロスカット試験を行った結果、めっき下地膜とP C フィルム界面での剥離はなく、密着性は良好であった。

[0221] 比較例 9

A S P U 1 1 2 の代わりにポリアミドイミド樹脂であるバイロマックスH R-87TD（東洋紡株式会社製、固形分濃度25%）を6.8g 添加した以外は実施例 1 と同様にめっき下地形成用塗液及びめっき下地膜を作製した。めっき下地膜中のポリアニリン複合体濃度は62.5wt%、ポリアミドイミド樹脂濃度は37.5wt%であった。

その後、実施例 1 と同様にして脱脂、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。その結果、めっき下地膜とC u 層界面の密着性は良好であったが、めっき下地膜とP C フィルム界面で試験部分が一部剥離した。

[0222] 実施例 9

製造例 2 で得たポリアニリン粉末3.75g をM I B K（和光純薬製）1

7 g とイソプロパノール（和光純薬製）8.5 g に溶解した。その後、ウレタン樹脂である ASPU 112（DIC 株式会社製、固形分濃度 30%）を 2.5 g 添加し、攪拌を行い均一なめっき下地形成用塗液を作製した。得られた塗液をバーコーターにてポリカーボネートフィルムであるカーボグラスフィルム C110C（PC フィルム、旭硝子株式会社製）に塗布し、120℃ 30 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 1 μ m であった。めっき下地膜中のポリアニリン複合体濃度は 83 wt%、ウレタン樹脂濃度は 17 wt% であった。

以降は実施例 1 と同様にめっきを行い、クロスカット試験を行った。その結果、剥離は観測されず、密着性が良好であった。

[0223] 実施例 10

製造例 2 で得たポリアニリン粉末 1.5 g を MIBK（和光純薬製）17 g とイソプロパノール（和光純薬製）8.5 g に溶解した。その後、ウレタン樹脂である ASPU 112（DIC 株式会社製、固形分濃度 30%）を 10 g 添加し、攪拌を行い均一なめっき下地形成用塗液を作製した。得られた塗液をバーコーターにてポリカーボネートフィルムであるカーボグラスフィルム C110C（PC フィルム、旭硝子株式会社製）に塗布し、120℃ 30 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 1 μ m であった。めっき下地膜中のポリアニリン複合体濃度は 33 wt%、ウレタン樹脂濃度は 67 wt% であった。

以降は実施例 1 と同様にめっきを行い、クロスカット試験を行った。その結果、剥離は観測されず、密着性が良好であった。

[0224] 実施例 11

ASPU 112（5.7 g）の代わりに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%）を 2.8 g、ウレタン樹脂である ASPU 112（DIC 株式会社製、固形分濃度 30%）を 2.8 g 添加した以外は実施例 1 と同様にめっき下地形成用塗液を調製した。また、C110C の代わりにポリエステル樹脂であるコスモシャイン

(PETフィルム、東洋紡株式会社製)を用いた他は実施例1と同様にめっき下地膜を作製した。めっき下地膜中のポリアニリン複合体濃度は62.5 wt %、ウレタン樹脂濃度は37.5 wt % (MAU1008 : ASPU = 1 : 1)であった。

その後、実施例1と同様にして脱脂、Pd担持及びめっき処理を行い、めっき積層体を得た。

[0225] 実施例12

コスモシャイン(PETフィルム、東洋紡製株式会社製)の代わりに、ポリイミド樹脂であるカプトン(東レ・デュポン株式会社製)を用いた他は、実施例11と同様にめっき積層体を得た。

その後、実施例11と同様にして脱脂、Pd担持及びめっき処理を行い、めっき積層体を得た。

[0226] 実施例13

コスモシャイン(PETフィルム、東洋紡製株式会社製)の代わりに、PPS樹脂であるトレリナ(PPSフィルム、東レ株式会社製)を用いた他は、実施例11と同様にめっき積層体を得た。

その後、実施例11と同様にして脱脂、Pd担持及びめっき処理を行い、めっき積層体を得た。

[0227] 実施例及び比較例における密着性の評価結果を下記表1に示す。

[表1]

	バインダ 1	バインダ 2	バインダ種	めっき下地膜 -Cu 密着性	めっき下地膜 -PC 密着性
実施例 1	ASPU112	-	1:ウレタン	○	○
実施例 2	ユリアーノ U301	-	1:ウレタン	○	○
実施例 3	TSP3301	-	1:ウレタン	○	○
実施例 4	ダイフェタミン MAU1008	-	1:ウレタン	○	○
実施例 5	ダイフェタミン MAU1005	-	1:ウレタン	○	○
実施例 6	ダイフェタミン MAU4308HV	-	1:ウレタン	○	○
実施例 7	ダイフェタミン MAU1008	ASPU112	1:ウレタン 2:ウレタン	○	○
実施例 8	KS-10	ASPU112	1:ポリビニルブチラル 2:ウレタン	○	○
比較例 1	-	-	-	×	×
比較例 2	ハイロン 20SS	-	1:ポリエステル	×:めっき下地膜中間で剥離	
比較例 3	ハイロン 50DS	-	1:ポリエステル	×:めっき下地膜中間で剥離	
比較例 4	スーパークロン 822	-	1:塩素化ポリオレフィン	○	×
比較例 5	GDP6140	-	1:フェノール樹脂	○	×
比較例 6	KS-10	-	1:ポリビニルブチラル	○	△
比較例 7	トレジン EF-30T	-	1:ポリアミドイミド	×	○
比較例 8	トレジン F-30K	-	1:ポリアミドイミド	×	○
比較例 9	ハイロマックス HR-87TD	-	1:ポリアミドイミド	○	△
実施例 9	ASPU112	-	1:ウレタン	○	○
実施例 10	ASPU112	-	1:ウレタン	○	○

[0228] 実施例及び比較例における密着性の評価基準は下記の通りである。即ち、界面に剥離が観測されず密着性が良好であった場合を「○」、界面の一部に剥離が観測された場合を「△」、全界面に剥離が発生した場合又はめっき下地膜中間で剥離が発生した場合を「×」とした。

[0229] 実施例 1 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2.8gをMIBK（和光純薬製）17gとイソプロパノール（和光純薬製）8.5gに溶解した。その後、ウレタン樹脂であるASPU112（DIC株式会社製、固形分濃度30%）を5.7g添加し、攪拌を行い均一なめっき下地形成用塗液を作製した。得られた塗液をバーコーターにてポリカーボネートフィルムであるカーボグラスフィルムC110C（PCフィルム、PCフィルム、旭硝子株式会社製）の表面の一部に塗布し、120℃で30分乾燥してめっき下地膜を形成した。このとき、めっき下地膜の厚みは1μmであった。めっき下地膜中のポリアニリン濃度は62.5wt%、ウレタン樹脂濃度は37.5wt%であった。

[0230] [前処理工程]

亜硫酸水素ナトリウム（和光純薬株式会社製）10gをイオン交換水90gに溶解し、10wt%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10wt%亜硫酸水素ナトリウム水溶液中へ30℃で5分間浸漬して、脱脂処理を行った。

[0231] [Pd金属担持工程]

脱脂処理後のフィルムを、レッドシューマー（パラジウム水溶液、日本カニゼン株式会社製）の5倍希釈液中に30℃で5分間浸漬し、金属Pd担持処理を行った。

[0232] [めっき層形成工程]

Pd金属担持処理後のフィルムについて、無電解銅めっき液「ATSアド銅パーIW」（奥野製薬工業株式会社製）を用いて33℃で15分間めっき処理を行った。

その結果、めっき下地膜上に均一な銅めっきの形成が確認できた。また、めっき下地膜以外の部分には銅めっきは形成されなかった。

[0233] 実施例12

前処理工程において、10wt%亜硫酸水素ナトリウム水溶液の代わりに、亜硫酸水素ナトリウム15gをイオン交換水85gに溶解して調製した1

5 w t %亜硫酸水素ナトリウム水溶液を用いた以外は、実施例 1 1 と同様にして無電解めっき処理を行った。

その結果、めっき下地膜上に均一な銅めっきの形成が確認できた。また、めっき下地膜以外の部分には銅めっきは形成されなかった。

[0234] 実施例 1 3

前処理工程において、10 w t %亜硫酸水素ナトリウム水溶液の代わりに亜硫酸水素ナトリウム 4 g をイオン交換水 96 g に溶解して調製した 4 w t %亜硫酸水素ナトリウム水溶液を用いた以外は、実施例 1 1 と同様にして無電解めっき処理を行った。

その結果、めっき下地膜上に均一な銅めっきの形成が確認できた。また、めっき下地膜以外の部分には銅めっきは形成されなかった。

[0235] 比較例 1 0

前処理工程において、10 w t %亜硫酸水素ナトリウム水溶液の代わりにチオ硫酸ナトリウム（和光純薬株式会社製）4 g をイオン交換水 96 g に溶解して調製した 4 w t %チオ硫酸ナトリウム水溶液を用いた以外は、実施例 1 1 と同様にして無電解めっき処理を行った。

その結果、めっき下地膜上に銅めっきが全く形成されなかった。

[0236] 比較例 1 1

前処理工程において、10 w t %亜硫酸水素ナトリウム水溶液の代わりに亜硫酸ナトリウム（和光純薬株式会社製）4 g をイオン交換水 96 g に溶解して調製した 4 w t %亜硫酸ナトリウム水溶液を用いた以外は、実施例 1 1 と同様にして無電解めっき処理を行った。

その結果、めっき下地膜上に銅めっきが形成されている部分とされていない部分が確認され、均一な銅めっきが形成されなかった。

[0237] 比較例 1 2

前処理工程において、10 w t %亜硫酸水素ナトリウム水溶液の代わりに水素化ホウ素ナトリウム（和光純薬株式会社製）0.5 g をイオン交換水 99.5 g に溶解して調製した 0.5 w t %水素化ホウ素ナトリウム水溶液を

用いた以外は、実施例 11 と同様にして無電解めっき処理を行った。

その結果、めっき下地膜がない部分までも銅めっきが析出され、めっき下地膜部分のみに選択的に銅めっきを形成させることはできなかった。

[0238] 実施例及び比較例で用いた還元剤水溶液の pH を以下に示す。尚、pH は pH メーターを使用して測定した。

10 wt % 亜硫酸水素ナトリウム : pH 4.3

15 wt % 亜硫酸水素ナトリウム : pH 4.1

4 wt % 亜硫酸水素ナトリウム : pH 4.3

4 wt % チオ硫酸ナトリウム : pH 6.5

4 wt % 亜硫酸ナトリウム : pH 9.6

0.5 wt % 水素化ホウ素ナトリウム : pH 13.2

[0239] また、実施例及び比較例で用いた還元剤の標準電極電位 E° を以下に示す。尚、標準電極電位 E° は、25℃の条件で、酸化還元電位計（ORP 計）で測定した値に基づき算出した。

亜硫酸水素ナトリウム : $E^{\circ} = -0.45 \text{ V}$

チオ硫酸ナトリウム : $E^{\circ} = 0.08 \text{ V}$

亜硫酸ナトリウム : $E^{\circ} = -0.93 \text{ V}$

水素化ホウ素ナトリウム : $E^{\circ} = -1.24 \text{ V}$

[0240] 実施例及び比較例における評価結果を表 2 に示す。

めっき下地膜の領域にめっきが形成されたか否かの評価（領域内めっき形成）において、めっき下地膜上に均一な銅めっきの形成が確認できた場合を「○」、めっき下地膜上に銅めっきが形成されている部分とされていない部分が確認され、均一な銅めっきが形成されなかった場合を「△」、めっき下地膜上に銅めっきが全く形成されなかった場合を「×」とした。

また、めっき下地膜以外の領域に余計なめっきが形成されたか否かの評価（領域外めっき形成）において、めっき下地膜以外の領域に銅めっきの形成が確認されなかった場合を「○」、めっき下地膜以外の領域に銅めっきの形成が確認された場合を「×」とした。

[0241] [表2]

	前処理剤	領域内 めっき形成	領域外 めっき形成
実施例 1	10%亜硫酸水素ナトリウム水溶液	○	○
実施例 2	15%亜硫酸水素ナトリウム水溶液	○	○
実施例 3	4%亜硫酸水素ナトリウム水溶液	○	○
比較例 1	4%チオ硫酸ナトリウム水溶液	×	○
比較例 2	4%亜硫酸ナトリウム水溶液	△	○
比較例 3	0.5%水素化ホウ素ナトリウム水溶液	○	×

[0242] 比較例 10～12 について、以下のように考察される。

比較例 10 で用いたチオ硫酸ナトリウムは還元力が低く、ポリアニリンを完全還元状態にすることはできなかった。

比較例 11 で用いた亜硫酸ナトリウムは、塩基性条件下では還元力を有するが、反応が進むにつれて徐々に溶液が酸性になるため還元能を有さなくなり、めっき性が低下した。

比較例 12 で用いた水素化ホウ素ナトリウムは還元力が非常に強いため、基材や下地膜を侵食した。基材表面上に少量でも水素化ホウ素ナトリウムが残留すると、下地膜以外の部分でも Pd を担持してしまうため、範囲外析出を引き起こした。

産業上の利用可能性

[0243] 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。

また、本発明の無電解めっき物の製造方法は、無電解めっきに用いることができる。

[0244] 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。

本願のパ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

o

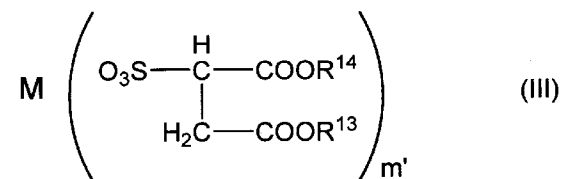
請求の範囲

[請求項1] 導電性ポリマー及びウレタン樹脂を含む無電解めっき下地膜形成用組成物。

[請求項2] 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ピングされたポリアニリン複合体である請求項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2に記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。

[化19]



(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 $R^{17}_3\text{Si}-$ 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4] 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2又は3に記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。

[請求項5] 前記導電性ポリマー及び前記ウレタン樹脂の合計に対する前記ウレタン樹脂の割合が20～80重量%である請求項1～4のいずれかに記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。

[請求項6] 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から得られる無電解めっき下地膜。

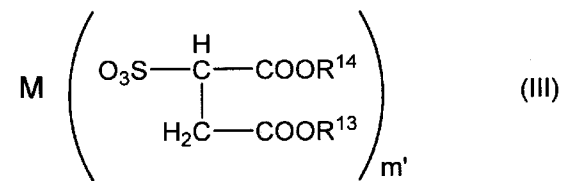
[請求項7] 金属を含む無電解めっき層と、
 導電性ポリマー及びウレタン樹脂を含む無電解めっき下地膜と、
 基板とを含み、

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。

[請求項8] 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ピングされたポリアニリン複合体である請求項7に記載のめっき積層体。

[請求項9] 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8に記載のめっき積層体。

[化20]



(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。R¹³及びR¹⁴は、それぞれ炭化水素基又は-(R¹⁵O)_r-R¹⁶基である。R¹⁵は、それぞれ炭化水素基又はシリレン基であり、R¹⁶は水素原子、炭化水素基又はR¹⁷₃Si-基であり、rは1以上の整数である。R¹⁷は、それぞれ炭化水素基である。)

[請求項10] 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8又は9に記載のめっき積層体。

[請求項11] 前記導電性ポリマー及び前記ウレタン樹脂の合計に対する前記ウレタン樹脂の割合が20～80重量%である請求項7～10のいずれかに記載のめっき積層体。

[請求項12] 前記金属が銅である請求項7～11のいずれかに記載のめっき積層体。

[請求項13] 前記基板が樹脂である請求項7～12のいずれかに記載のめっき積層体。

[請求項14] 前記基板がポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、又はポリフェニレンサルファイド樹脂である請求項13に記載

のめっき積層体。

[請求項15] 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を用いる無電解めっき下地膜の製造方法。

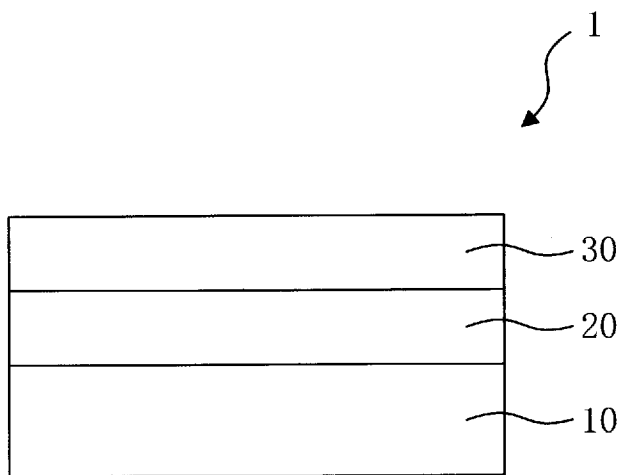
[請求項16] 基板上に、請求項1～5のいずれかに記載の無電解めっき下地膜形成用組成物を用いて無電解めっき下地膜を形成する工程、及び
前記無電解めっき下地膜上に、金属を含む無電解めっき層を形成する工程を含む
無電解めっき積層体の製造方法。

[請求項17] 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16に記載の無電解めっき積層体の製造方法。

[請求項18] 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17に記載の無電解めっき積層体の製造方法。

[請求項19] 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16～18のいずれかに記載の無電解めっき積層体の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/000007

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C18/20(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C18/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-208174 A (Achilles Corp.), 20 October 2011 (20.10.2011), entire text (Family: none)	1-19
Y	JP 2011-190483 A (Teijin DuPont Films Japan Ltd.), 29 September 2011 (29.09.2011), entire text (Family: none)	1-19
Y	JP 2012-62462 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 29 March 2012 (29.03.2012), entire text (Family: none)	2-6, 8-19

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 January, 2014 (23.01.14)

Date of mailing of the international search report
04 February, 2014 (04.02.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/000007

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-260897 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 30 October 2008 (30.10.2008), entire text (Family: none)	1-19
P,X	WO 2013/031846 A1 (Nagase Chemtex Corp.), 07 March 2013 (07.03.2013), entire text (Family: none)	1,5-7,11-19

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23C18/20(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23C18/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-208174 A（アキレス株式会社）2011.10.20, 文献全体（ファミリーなし）	1-19
Y	JP 2011-190483 A（帝人デュポンフィルム株式会社）2011.09.29, 文献全体（ファミリーなし）	1-19
Y	JP 2012-62462 A（出光興産株式会社）2012.03.29, 文献全体（ファミリーなし）	2-6, 8-19

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 3 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

川村 健一

4 E

9 6 2 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-260897 A (横浜ゴム株式会社) 2008. 10. 30, 文献全体 (ファミリーなし)	1-19
P, X	WO 2013/031846 A1 (ナガセケムテックス株式会社) 2013. 03. 07, 文献全体 (ファミリーなし)	1, 5-7, 11-19