

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3866579号
(P3866579)

(45) 発行日 平成19年1月10日(2007. 1. 10)

(24) 登録日 平成18年10月13日(2006. 10. 13)

(51) Int. Cl.

F I

C 2 3 C 18/20 (2006. 01)

C 2 3 C 18/20 Z

C 2 3 C 18/16 (2006. 01)

C 2 3 C 18/16 A

G 1 1 B 5/64 (2006. 01)

G 1 1 B 5/64

G 1 1 B 5/858 (2006. 01)

G 1 1 B 5/858

請求項の数 6 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2002-16707 (P2002-16707)
 (22) 出願日 平成14年1月25日(2002. 1. 25)
 (65) 公開番号 特開2003-213437 (P2003-213437A)
 (43) 公開日 平成15年7月30日(2003. 7. 30)
 審査請求日 平成16年11月16日(2004. 11. 16)

(73) 特許権者 000005201
 富士フイルムホールディングス株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100079049
 弁理士 中島 淳
 (74) 代理人 100084995
 弁理士 加藤 和詳
 (74) 代理人 100085279
 弁理士 西元 勝一
 (74) 代理人 100099025
 弁理士 福田 浩志
 (72) 発明者 加納 丈嘉
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄層金属膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材表面に、光重合性組成物からなる中間層を設け、その後、水性ラジカル重合化合物を接触させて光を照射し、金属塩と親和性を有する官能基をもつ親水性グラフトポリマー鎖を形成するグラフトポリマー形成工程と、該親水性グラフトポリマー鎖の金属塩と親和性を有する官能基に金属塩を吸着させる工程と、該金属塩を還元することにより該金属塩に含まれる金属のみからなる薄層金属膜を形成する工程と、を有することを特徴とする薄層金属膜形成方法。

【請求項 2】

前記金属塩を吸着させる工程のあとに、未吸着の金属塩を洗浄により除去する洗浄工程を有することを特徴とする請求項 1 に記載の薄層金属膜形成方法。

10

【請求項 3】

前記金属塩の還元が、水溶性還元剤を適用することにより行われることを特徴とする請求項 1 に記載の薄層金属膜形成方法。

【請求項 4】

前記金属塩の還元が、加熱により還元作用を示す化合物を用いることにより行われることを特徴とする請求項 1 に記載の薄層金属膜形成方法。

【請求項 5】

ポリマーの末端若しくは側鎖に基材表面の官能基と反応しうる官能基を有するポリマーを使用し、該ポリマーの官能基と基材表面の官能基とを化学反応させることで基材表面に親

20

水性グラフトポリマー鎖を形成し、該親水性グラフトポリマーに金属塩を含有させ、該金属塩を還元することを特徴とする薄層金属膜形成方法。

【請求項 6】

基材表面をプラズマ、若しくは、電子線にて処理して表面にラジカルを発生させ、その後、発生したラジカルを活性種として親水性官能基を有するモノマーとを反応させることにより親水性グラフトポリマー鎖を形成し、該親水性グラフトポリマーに金属塩を含有させ、該金属塩を還元することを特徴とする薄層金属膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は薄層金属膜、詳細には、基材上に銅などの金属膜を形成してなる、電磁波防止膜や磁性膜、または水素透過性膜などに有用な、高密度で、耐久性および生産性に優れる薄層金属膜に関する。

【0002】

【従来の技術】

高度情報化社会の発展に伴って、電子機器の発展にはめざましいものがあるが、これらの電子機器から発生する「不要電波」は、通信障害や電子機器自体の誤作動を引き起こし、社会的な問題になっている。そこで、これら電子機器から放射される「不要電波」障害を阻止するために、電子機器を覆っているプラスチックケースの表面に薄層金属膜を形成し、プラスチック自体を導電化する方法がとられている。

また、高度情報化社会の発展を支えているコンピュータ技術の発展には、半導体 L S I の高集積化はもちろんのこと、磁気ディスクの高記録密度化も大きな要因を占めている。磁気ディスクの高記録密度化には、磁気特性媒体層の極少欠陥化、高い平滑性が求められている。そこで、現在では、基板表面に磁気特性を有する金属膜を形成する方法がとられている。

さらに、社会の高度情報化の傍ら、石油や石炭などの化石燃料に変わるクリーンなエネルギー源の開発が求められるようになってきた。現在、水素は燃焼しても水しか生成しないためクリーンなエネルギー源の最有力候補として注目を浴びている。また、水素はアンモニアやメタノールの合成、油脂の水素添加及び石油精製などの化学反応プロセスにおいて広い用途がある。用途により求められる純度は一様ではないが、たとえば、半導体の製造や粉末冶金には 0 . 1 p p m の不純物酸素の混入が問題となるため、セブンナインアップ (9 9 . 9 9 9 9 9 % 以上) の純度が必要である。このような超高純度水素を得る方法として現在、パラジウム薄膜を利用した膜拡散分離法が広く用いられている。

【0003】

以上のように多岐にわたる分野で薄層金属膜が活躍しているが、その薄層金属膜を形成する方法として、真空中で金属膜を堆積させる乾式方法と、金属膜を溶液系で堆積させる湿式方法とが知られている。

真空中で金属膜を堆積させる方法とは、例えば、金属をスパッタ法或いは蒸着法等の気相法によりアルゴンガス雰囲気中で目的物表面に積層させることにより膜を形成する方法である。この方法によれば、極めて薄い金属膜の形成が可能であるが、活性化されたスパッタ粒子、或いは金属の蒸気が基板上に積層される際に、それらの粒子によって基板がダメージを受けるといった問題点があり、特に高分子フィルムを基板として用いたときにその問題が顕著なものとなる。一方、金属膜を溶液系で堆積させる湿式方法として、現在では無電解メッキ法が広く使われている。無電解メッキ法が広く使われるのは、均一で、且つ、ピンホールやクラックなどのない薄膜を形成可能であるためである。

【0004】

無電解メッキ法により得られた金属薄膜は、他の方法による膜と比較して電磁波防止効果がきわめて優れている。しかしながら、無電解メッキ法は以下のような煩雑な工程を必要とする。その工程とは、(1) 基材の脱脂、(2) クロム酸 硫酸混合液によるエッチング、(3) 水洗、(4) 中和、(5) 水洗、(6) 塩化第一スズ (塩酸酸性) による感受

10

20

30

40

50

性化、(7)水洗、(8)塩化パラジウム(塩酸酸性)による活性化、(9)水洗、(10)無電解メッキ、(11)水洗であり、すべての処理の間に薬液を除去するための水洗工程を要し、使用する水の量、或いは、これらの廃液のしよりなども問題になる。さらには、メッキ浴の濃度、pH等の条件が煩雑であり、制御が困難であるという問題点があった。

また、前記のような各工程に使用する処理液との関係で、すべての樹脂基材に対して適用することができず、例えば、無電解メッキ処理が可能であっても、前処理段階でのエッチングの際に表面に微細クラックのはいるような樹脂基板には使用することができず、また、一般的に高温でメッキするため、高温で変形し易い樹脂基板にも適用ができず、メッキ可能な基板材料、グレードが限定されるという問題点があった。

10

【0005】

これらの問題を解決する方法として、親水性グラフト基材上に無電解メッキする方法が開昭57-79232号公報に記載されている。この方法によれば、エッチング操作を行うことなく無電解めっきを行うことができるため、クロム酸-硫酸混合液などによるエッチング工程を省くことができ、エッチング工程で生じていた問題点を解決でき、かつ、工程数も削減できた。しかしながら、無電解メッキに必須のプロセスである、前記(6)塩化第一スズ(塩酸酸性)による感受性化から、(10)無電解メッキ及びその後の(11)水洗工程に至るステップは省略することができず、なお煩雑な工程を必要とした。

【0006】

さらに、上記いずれの方法においても、樹脂基材上に金属膜を形成した際の両者の親和性が低く、金属膜が外的な応力などにより剥がれやすく、耐久性にも問題があった。

20

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

上記従来の技術的問題点を克服するためになされた本発明の目的は、生産性が高く簡易な工程により作製可能であり、高密度で、耐久性に優れた薄層金属膜を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、親水性グラフトポリマーの強いイオン吸着性に着眼し研究を進めた結果、金属塩を含有する親水性グラフトポリマー鎖が存在する基材表面において、該金属塩を還元する、という単純なプロセスで、高密度で、耐久性および生産性に優れた薄層金属膜が得られることを見出し、本発明を完成した。

30

即ち、本発明は、基材表面に、光重合性組成物からなる中間層を設け、その後、水性ラジカル重合化合物を接触させて光を照射し、金属塩と親和性を有する官能基をもつ親水性グラフトポリマー鎖を形成するグラフトポリマー形成工程と、該親水性グラフトポリマー鎖の金属塩と親和性を有する官能基に金属塩を吸着させる工程と、該金属塩を還元することにより該金属塩に含まれる金属のみからなる薄層金属膜を形成する工程と、を有することを特徴とする。また、請求項2に係る本発明の薄層金属膜形成方法は、前記金属塩を吸着させる工程のあとに、未吸着の金属塩を洗浄により除去する洗浄工程を有することを特徴とする。

40

また、本発明は金属塩の還元が、水溶性還元剤を適用することにより行われることを特徴とする。

また、本発明は金属塩の還元が、加熱により還元作用を示す化合物を用いることにより行われることを特徴とする。

ここで、基材表面に、親水性グラフトポリマー鎖を形成する方法としては、(1)基材表面に、光重合性組成物を塗布し、その後、水性ラジカル重合化合物とを接触させて光を照射して親水性グラフトポリマー鎖を形成する方法、(2)ポリマーの末端若しくは側鎖に基材表面の官能基と反応しうる官能基を有するポリマーを使用し、該ポリマーの官能基と基材表面の官能基とを化学反応させることで基材表面に親水性グラフトポリマー鎖を形成する方法、(3)基材表面をプラズマ、若しくは、電子線にて処理して表面にラジカル

50

を発生させ、その後、発生したラジカルを活性種として親水性官能基を有するモノマーとを反応させることにより親水性グラフトポリマー鎖を形成する方法などが好ましい。

【0009】

本発明の作用は明確ではないが、本発明においては支持体上に親水性グラフトポリマー鎖が存在する親水性表面を有しており、この親水性グラフトポリマー鎖に存在する極性基の機能により、その表面上に金属イオンを吸着させると、イオン相互作用により親水性グラフトポリマー鎖と強固に吸着し、高密度で均一な金属イオンの層が形成され、それを還元して金属とすることにより、親水性グラフト鎖との相互作用を維持したまま、高密度の、極めて薄い金属膜が形成され、薄層であっても高い耐久性が発現したものと推定される。この相互作用により、基板と金属膜との間に、バインダーなどの中間層（接着性向上層）を設けなくても、基板との密着性に優れた、純粋な金属素材層が形成されるものと推定される。また、本発明の薄層金属膜は、還元により金属を製膜する際に塩化第一スズ、塩化パラジウムなどの無電解メッキ触媒を使用する必要がなく、無電解メッキ法に比較して、不純物の少ない高純度の金属膜を形成するという利点を有する。

10

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の薄層金属膜は、基材の少なくとも片面に金属塩を含有する親水性グラフトポリマー鎖が存在する表面を有するものを用い、その表面に金属素材層を形成したものである。ここで、使用される金属塩を含有するグラフトポリマー鎖は、（１）金属塩構造を有するモノマーを直接基材表面や中間層にグラフトさせたものでも良く、また、（２）酸性基を有するグラフトポリマーに金属イオンを吸着させたものでも良い。さらに、（３）ポリビニルピロリドンなどの金属塩に対して親和性の高いグラフトポリマーを有する表面形成し、それを金属塩が溶解した溶液に浸漬して、グラフトポリマー中に金属塩を含浸させて作成したものであっても良い。さらに、（４）親水性のグラフトポリマーが存在する基材を、金属塩が溶解した溶液に浸漬してグラフトポリマーに金属塩を含有する溶液を吸着させて作成したものであってもよい。この（４）態様によれば、グラフトポリマーの電荷が正である場合にも、必要な金属塩の付与を行なうことができる。

20

金属膜作成プロセスとしては、（１）のグラフトポリマー鎖の如く、すでに金属塩構造を有するモノマーを直接グラフトさせた基板であればそのまま還元を行えばよく、（２）のグラフトポリマー鎖の如く、酸性基を有するグラフトポリマー基板であれば、金属イオンを吸着させ、その後、還元を行う。（３）のグラフトポリマー鎖の如く、金属塩に対して親和性の高いグラフトポリマーであれば、金属塩を含浸させた後、還元を行なう。さらに、（４）のグラフトポリマーの如く、正の電荷を有するグラフトポリマーであっても、金属塩を含浸させた後、還元を行えば同様の効果が得られる。つまり、多くても２つのプロセスで金属膜を作成できる。

30

まず、グラフトポリマー鎖が存在する表面を有する基材について説明する。

【0011】

（Ａ）グラフトポリマー鎖が存在する表面を有する基材

本発明における基材表面には、グラフトポリマー鎖が存在する。これは酸性基などの親水性官能基、金属塩構造を有する官能基、或いは、金属に親和性を有する官能基、などをもつグラフトポリマー鎖（以下、適宜、機能性グラフトポリマーと称する）が直接基材表面に結合しているものでもよく、また、基材表面にグラフトポリマーが結合しやすい中間層を設けてその層の上に前記のポリマーがグラフトされているものでもよい。

40

【0012】

さらに、本発明における基材表面には、前記の如き官能基を有する機能性グラフトポリマー鎖が幹高分子化合物に結合したポリマー、若しくは、グラフトポリマー鎖が幹高分子化合物に結合し、かつ、架橋しうる官能基が導入されたポリマーを用いて、塗布或いは塗布架橋により基材表面上に配置されたものや、ポリマー末端に架橋性基を有する前記官能基を有するポリマーと架橋剤とを含む組成物を用いて、塗布或いは塗布架橋により基材表面

50

上に配置されたものも包含される。

【0013】

本発明のグラフトポリマーの特徴は、ポリマーの末端が基材表面若しくは基材表面層に結合し、親水性、金属との親和性などの特定の物性を発現する機能性グラフト部分が実質的に架橋されていない構造を有することにある。この構造により金属、或いは金属イオンとの親和性を発現するポリマー部分の運動性が制限されたり、強固な架橋構造内に埋没されることがなく、高い運動性を保持できる特徴を有する。このため、通常の架橋構造を有するポリマーに比較して、優れた金属塩との親和性が発現されるものと考えられる。

このような機能性グラフトポリマー鎖の分子量は、 M_w 500 ~ 500 万の範囲であり、好ましい分子量は M_w 1000 ~ 100 万の範囲であり、さらに好ましくは M_w 2000 ~ 50 万の範囲である。

10

【0014】

本発明においては、(a) 機能性グラフトポリマー鎖が直接基材表面若しくは基材表面上に設けた中間層の上に結合しているものを「表面グラフト」と称し、(b) 機能性グラフトポリマー鎖がポリマー架橋膜構造の中に導入されているものを用いる場合は「機能性グラフト鎖導入架橋親水層」と称する。また、本発明では基材若しくは基材上に中間層を設けた材料を適宜「基材」と略する。

【0015】

〔(a) 表面グラフトの作製方法〕

基材上に機能性グラフトポリマーからなる表面を作製する方法としては、基材とグラフトポリマーとを化学結合にて付着させる方法と、基材を基点として重合可能な2重結合を有する化合物を重合させグラフトポリマーとする2つの方法がある。

20

【0016】

まず、基材とグラフトポリマーとを化学結合にて付着させる方法について説明する。

この方法においては、ポリマーの末端若しくは側鎖に基材と反応する官能基を有するポリマーを使用し、この官能基と、基材表面の官能基とを化学反応させることでグラフトさせることができる。基材と反応する官能基としては、基材表面の官能基と反応し得るものであれば特に限定はないが、例えば、アルコキシシランのようなシランカップリング基、イソシアネート基、アミノ基、水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、エポキシ基、アリル基、メタクリロイル基、アクリロイル基等を挙げることができる。ポリマーの末端若しくは側鎖に反応性官能基を有するポリマーとして特に有用な化合物は、トリアルコキシシリル基をポリマー末端に有する機能性ポリマー、アミノ基をポリマー末端に有する機能性ポリマー、カルボキシル基をポリマー末端に有する機能性ポリマー、エポキシ基をポリマー末端に有する機能性ポリマー、イソシアネート基をポリマー末端に有する機能性ポリマーである。

30

また、この時に使用される機能性ポリマーのうち、まず、金属イオンとの吸着性に優れた酸性基を有するものについて説明する。ここで用いられる機能性ポリマーは、親水性であれば特に限定はないが、具体的には、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸及びそれらの塩、ポリアクリルアミド、ポリビニルアセトアミドなどを挙げることができる。その他、以下の表面グラフト重合で使用される機能性モノマーの重合体、若しくは機能性モノマーを含む共重合体を有利に使用することができる。

40

【0017】

基材を基点として重合可能な2重結合を有する化合物を重合させ、グラフトポリマーを形成させる方法は、一般的には表面グラフト重合と呼ばれる。表面グラフト重合とは、プラズマ照射、光照射、加熱などの方法で基材表面上に活性種を与え、基材と接するように配置された重合可能な2重結合を有する化合物を重合によって基材と結合させる方法を指す。

【0018】

本発明を実施するための表面グラフト重合法としては、文献記載の公知の方法をいずれも

50

使用することができる。例えば、新高分子実験学10、高分子学会編、1994年、共立出版(株)発行、P135には、表面グラフト重合法として光グラフト重合法、プラズマ照射グラフト重合法が記載されている。また、吸着技術便覧、NTS(株)、竹内監修、1999.2発行、p203、p695には、線、電子線等の放射線照射グラフト重合法が記載されている。光グラフト重合法の具体的方法としては、特開昭63-92658号公報、特開平10-296895号公報及び特開平11-119413号公報に記載の方法を使用することができる。プラズマ照射グラフト重合法、放射線照射グラフト重合法においては、上記記載の文献、及びY. Ikada et al, Macromolecules vol. 19, page 1804 (1986)などに記載の方法を適用することができる。

10

具体的には、PETなどの高分子表面を、プラズマ、若しくは、電子線にて処理して表面にラジカルを発生させ、その後、その活性表面と親水性官能基を有するモノマーとを反応させることによりグラフトポリマー表面層、即ち、親水性基を有する表面層を得ることができる。

光グラフト重合は、上記記載の文献のほかに、特開昭53-17407号公報(関西ペイント)や、特開2000-212313号公報(大日本インキ)に記載されるように、フィルム基材の表面に光重合性組成物を塗布し、その後、水性ラジカル重合化合物とを接触させて光を照射することによっても実施することができる。

【0019】

(表面グラフト重合するのに有用な重合可能な2重結合を有する化合物)

20

機能性グラフトポリマー鎖を形成するのに有用な化合物は、重合可能な2重結合を有しており、かつ、機能性の特性を有する官能基を備えていることが必要である。これらの化合物としては、分子内に2重結合を有していれば、機能性ポリマーでも、機能性オリゴマーでも、機能性モノマーでも、これらいずれの化合物をも用いることができる。特に有用な化合物は機能性モノマーである。

本発明で有用な機能性モノマーのうち、親水性モノマーとしては、アンモニウム、ホスホニウムなどの正の荷電を有するモノマー、若しくは、スルホン酸基、カルボキシ基、リン酸基、ホスホン酸基などの負の荷電を有するか負の荷電に解離し得る酸性基を有するモノマーが挙げられ、これらは、組合せて用いられる金属イオンにより適宜選択されるが、その他にも、例えば、水酸基、アミド基、スルホンアミド基、アルコキシ基、シアノ基、などの非イオン性の基を有する親水性モノマーを用いることもできる。

30

【0020】

本発明において、特に有用な親水性モノマーの具体例としては、次のモノマーを挙げることができる。例えば、(メタ)アクリル酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、イタコン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、アリルアミン若しくはそのハロゲン化水素酸塩、3-ビニルプロピオン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、ビニルスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、スチレンスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-スルホエチレン(メタ)アクリレート、3-スルホプロピレン(メタ)アクリレート若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート若しくはそれらの塩、2-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート若しくはそのハロゲン化水素酸塩、3-トリメチルアンモニウムプロピル(メタ)アクリレート、3-トリメチルアンモニウムプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N,N-トリメチル-N-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピル)アンモニウムクロライド、などを使用することができる。また、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-モノメチロール(メタ)アクリルアミド、N-ジメチロール(メタ)アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルアセトアミド、ポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートなども有用である。

40

【0021】

50

また、金属塩構造を有するモノマーとしては、前記親水性モノマーの金属塩、好ましくは、(メタ)アクリレートやスチレンスルホン酸の銀塩が挙げられ、具体的には、例えば、アクリル酸銀塩、メタクリル酸銀塩、スチレンスルホン酸銀塩などが挙げられる。金属塩に対して親和性の高いモノマーとしては、ポリビニルピロリドン、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、ポリビニルピリジン、ポリビニルアニリンなどが挙げられる。

【0022】

〔(b)機能性グラフト鎖導入架橋親水層の作製方法〕

本発明の機能性グラフト鎖が導入された架橋親水層は、一般的にグラフト重合体の合成法として公知の方法を用いてグラフトポリマーを作製し、それを架橋することで作製することができる。具体的には、グラフト重合体の合成は“グラフト重合とその応用”井手文雄 著、昭和52年発行、高分子刊行会、及び“新高分子実験学2、高分子の合成・反応”高分子学会編、共立出版(株)(1995)に記載されている。

10

【0023】

グラフト重合体の合成は、基本的に、1. 幹高分子から枝モノマーを重合させる、2. 幹高分子に枝高分子を結合させる、3. 幹高分子に枝高分子を共重合させる(マクロマー法)、の3つの方法に分けられる。これらの3つの方法のうち、いずれを使用しても本発明における親水性表面を作製することができるが、特に、製造適性、膜構造の制御という観点からは「3. マクロマー法」が優れている。マクロマーを使用したグラフトポリマーの合成は前記の“新高分子実験学2、高分子の合成・反応”高分子学会編、共立出版(株)1995に記載されている。また山下雄他著“マクロモノマーの化学と工業”アイピーシー、1989にも詳しく記載されている。

20

具体的には、アクリル酸、アクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、N-ビニルアセトアミドなど、上記の有機架橋親水層として具体的に記載した親水性モノマーをはじめとする機能性モノマーを使用して文献記載の方法に従い機能性マクロマーを合成することができる。

【0024】

本発明で使用される機能性マクロマーにおいて、親水性マクロマーとして特に有用なものは、アクリル酸、メタクリル酸等のカルボキシル基含有のモノマーから誘導されるマクロマー、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸、及びその塩のモノマーから誘導されるスルホン酸系マクロマー、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド系マクロマー、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド等のN-ビニルカルボン酸アミドモノマーから誘導されるアミド系マクロマー、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、グリセロールモノメタクリレート等の水酸基含有モノマーから誘導されるマクロマー、メトキシエチルアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート等のアルコキシ基若しくはエチレンオキシド基含有モノマーから誘導されるマクロマーである。また、ポリエチレングリコール鎖若しくはポリプロピレングリコール鎖を有するモノマーも本発明のマクロマーとして有用に使用することができる。また、金属塩構造を有するマクロマーの有用なものとしては、例えば、(メタ)アクリル酸の銀塩やスチレンスルホン酸の銀塩から誘導されるマクロマーなどが挙げられ、金属塩に対して親和性の高いマクロマーの有用なものとしては、ポリビニルピロリドン、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムから誘導されるマクロマーなどが挙げられる。

30

40

これらのマクロマーのうち有用な分子量は、400~10万の範囲、好ましい範囲は1000~5万、特に好ましい範囲は1500~2万の範囲である。分子量が400以下では効果を発揮できず、また10万以上では主鎖を形成する共重合モノマーとの重合性が悪くなる。

【0025】

これらの機能性マクロマーを合成後、機能性グラフト鎖が導入された架橋層を作製する方法は、上記の機能性マクロマーと反応性官能基を有する他のモノマーと共重合させ、グラフト共重合ポリマーを合成しその後、合成したグラフト共重合ポリマーとポリマー

50

の反応性官能基と反応する架橋剤とを基材上に塗布し、熱により反応させて架橋させ作製する方法である。また、他の方法としては、機能性マクロマーと光架橋性基、若しくは重合性基を有するグラフトポリマーを合成し、それを基材上に塗布して光照射により反応させて架橋させ作製する方法が挙げられる。

【0026】

このようにして、基材上に機能性グラフトポリマー鎖が存在する親水性表面を設けることができる。親水性表面を形成する層の膜厚は目的により選択できるが、一般的には $0.001\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $0.001\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ の範囲がさらに好ましく、 $0.1\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$ の範囲が最も好ましい。膜厚が薄すぎると金属膜の耐キズ性が低下する傾向があり、厚すぎる場合には密着性向上効果が低くなる傾向にある。

10

【0027】

(B) 金属膜の形成

このようにして得られた機能性グラフトポリマー鎖のうち、(1)金属塩構造を有するモノマーをグラフトさせたものは、そのまま、引き続き行なわれる還元処理を行なって金属膜を形成する。一方、(2)酸性基を有するグラフトポリマー鎖が存在するものは、金属イオンを吸着させた後、還元処理を行ない、(3)金属塩に対して親和性の高いグラフトポリマー鎖が存在するもの、(4)親水性のグラフトポリマー鎖が存在するものは(この場合、正の電荷を有するものであっても)、金属塩が溶解した溶液に浸漬して、グラフトポリマー中に金属塩(溶液)を含浸、吸着させた後、還元処理を行なって金属膜を作製する。

20

【0028】

〔金属塩〕

本発明において、上記(2)酸性基を有する親水性グラフトポリマーの酸性基部分に、金属イオンを吸着させるために用いられる金属塩としては、親水性表面上に適切な溶媒に溶解して付与する際に、金属イオンと塩基(陰イオン)に解離されるものであれば特に制限はなく、 $M(NO_3)_n$ 、 MCl_n 、 $M_{2/n}(SO_4)$ 、 $M_{3/n}(PO_4)$ (Mは、n価の、後述する用途に適した任意の金属原子を表す)などが挙げられる。

本発明に用いられる金属塩の具体例としては、例えば、本発明の薄層金属膜を電磁波防止効果の目的で使用する場合、上記Mで表される金属原子としては、Ag、Cu、Al、Ni等が挙げられる。中でも、Ag、Cuが高導電性であるという観点から特に好ましい。

30

【0029】

本発明の薄層金属膜に磁性特性を付与する目的で用いる場合、上記Mで表される金属原子としては、Co、Ni、Fe等が挙げられ、また、これらを主成分とする合金を用いることもできる。中でも、Co、Niが磁性特性に優れる点から特に好ましい。

【0030】

また、本発明の薄層金属膜を水素透過膜に使用する場合、上記Mで表される金属原子としては、Pd、Pd-Ag合金、Pd-Y合金、Pd-Gd合金、Pd-Ag-Y合金、Pd-Au合金等が挙げられる。中でも、Pdが水素の選択的な透過性が高い点で特に好ましい。

【0031】

上記金属塩を金属イオンとして前記親水性グラフト表面に吸着させる方法としては、それぞれの金属塩に適切な溶媒で溶解し、解離した金属イオンを含むその溶液を、親水性グラフトポリマー鎖が存在する親水性表面に塗布するか、或いは、その溶液中に該親水性表面を有する基板を浸漬すればよい。

40

金属イオンを含有する溶液を接触させることで、親水性グラフトポリマー鎖の親水性基に金属イオンがイオンの吸着する。また、金属塩に対して親和性の高いグラフトポリマー鎖が存在する基材を金属塩を溶解した溶液に含浸させることで、ここに金属塩が吸着する。さらに、親水性基に金属塩が溶液の状態で吸着する場合もある。これらの吸着を十分に行なわせるという観点からは、接触させる溶液の金属イオン濃度、或いは金属塩濃度は1~50質量%の範囲であることが好ましく、10~30質量%の範囲であることがさらに

50

好ましい。また、接触時間としては、1～12時間程度であることが好ましい。

【0032】

〔還元剤〕

本発明において、機能性グラフトポリマー鎖に存在する金属塩、或いは、金属イオンを還元し、薄層金属膜を成膜するために用いられる還元剤としては、用いた金属塩化合物を還元し、金属を析出させる物性を有するものであれば特に制限はなく、例えば、次亜リン酸塩、テトラヒドロホウ素酸塩、ヒドラジン、ホリマリンなどの水溶液を用いることができる。

これらの還元剤は、用いる金属塩、金属イオンとの関係で適宜選択することができるが、例えば、金属イオン、金属塩を供給する金属塩水溶液として、硝酸銀水溶液などを用いた場合にはテトラヒドロホウ素酸ナトリウムが、二塩化パラジウム水溶液を用いた場合には、ヒドラジンが、好適なものとして挙げられる。

10

【0033】

上記還元剤の添加方法としては、例えば、前記機能性グラフトポリマーが存在する表面に金属イオンや金属塩を吸着させた後、水洗して余分な金属塩、金属イオンを除去した後、該表面を備えた基板をイオン交換水などの水中に浸漬し、そこに還元剤を添加する方法、該基材表面上に所定の濃度の還元剤水溶液を直接塗布或いは滴下する方法等が挙げられる。また、還元剤の添加量としては、金属イオンに対して、等量以上の過剰量用いるのが好ましく、10倍当量以上であることがさらに好ましい。

【0034】

また、水溶性還元剤以外にも、加熱により還元作用を示す化合物を用いることができる。加熱により還元作用を示す化合物としては、アゾビスブチロニトリル(AIBN)のような熱分解性ラジカル発生剤を用いることができる。また、グアニジンのスルホ酸塩などの熱塩基発生剤とヒドロキノンなどの還元剤を用いて、加熱し、塩基性化合物を放出させ、その塩基が還元剤を活性化することで還元を行なう方法を用いることもできる。

20

【0035】

還元剤の添加による均一で高強度の金属膜の存在は、表面の金属光沢により目視でも確認することができるが、透過型電子顕微鏡、或いは、AFM(原子間力顕微鏡)を用いて表面を観察することで、その構造を確認することができる。また、薄層金属膜の膜厚は、常法、例えば、切断面を電子顕微鏡で観察するなどの方法により、容易に行なうことができる。

30

【0036】

〔基材〕

本発明に使用可能な基材としては、寸度的に安定で、必要な強度、耐久性等を満たせば素材に特に制限はなく、形状も任意に選択できる。即ち、板状の基材を用いてもよく、また、先に述べたように、任意の形状を有する樹脂製の電子機器用ケースの表面に、前記の工程により薄層金属膜を形成することもできる。基材の材質にも特に制限はなく、前述の親水性グラフト表面を適用し得る中間層が形成できればよく、代表的な基材の材料としては、プラスチック(例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール)が挙げられる。

40

【0037】

具体的には、例えば、薄層金属膜に電磁波防止効果を期待する場合には、その材質はプラスチック、ガラス等が好適に利用できる。電磁波防止部材が適用可能な用途としては、半導体の保護材、ディスプレイパネル等が挙げられる。

本発明の薄層金属膜に磁性特性を期待する場合には、その材質は、プラスチック等が好適に利用できる。磁性特性を有する部材が適用可能な用途としては、磁気ディスク、磁気ヘッド、磁気テープ等が挙げられる。

また、本発明の薄層金属膜に水素透過性を期待する場合には、その基材としては、プラスチック等の多孔質体が好適に利用できる。水素透過性を有する部材が適用可能な用途とし

50

ては、水素透過性膜等が挙げられる。

【0038】

本発明の薄層金属膜は、任意の基材表面に簡易な工程により成膜でき、且つ、強度、耐久性に優れ、極めて薄層であるため、前記した電磁波防止層、水素透過膜のほかにも、高密度磁性ディスク、磁気ヘッド、磁気テープ、磁気シート、磁気ディスクなど、各種の用途が期待でき、その応用範囲は広い。

【0039】

【実施例】

以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

10

〔実施例1〕

(金属塩を含有する親水性表面の形成)

膜厚0.188mmのPETフィルム(東洋紡(株)M4100)の上に下記の光重合性組成物1をロッドバー18番で塗布し80℃で2分間乾燥させた。次にこの塗布されたフィルムを、400w高圧水銀灯(UVL-400P、理工科学産業(株)製)を使用し、10分間照射し、予備硬化させて、基材上へ中間層を形成した。

〔光重合性組成物1〕

・アリルメタクリレート/メタクリル酸共重合体 4 g

(モル比率80/20、分子量10万)

・エチレンオキシド変性ビスフェノールAジアクリレート 4 g

20

(東亜合成(株)M210)

・1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 1.6 g

・1-メトキシ-2-プロパノール 16 g

【0040】

次にこの中間層を形成したフィルムを、アクリル酸(10wt%)および過ヨウ素酸ナトリウム(NaIO_4 、0.01wt%)を含む水溶液に浸漬し、アルゴン雰囲気下で400w高圧水銀灯を使用し30分間光照射した。光照射後得られたフィルムをイオン交換水で良く洗浄し、アクリル酸がグラフトされた親水性表面を有する基材1を得た。

【0041】

(金属膜の形成)

30

得られた基材1(10cm×10cm)を硝酸銀(和光純薬製)15重量%の水溶液に12時間浸漬した後、蒸留水で洗浄した。その後に100mLの蒸留水に基材を浸漬し、そこに0.2Mのテトラヒドロホウ素酸ナトリウムを30mL滴下することにより還元したところ、基材表面に均一な薄層Ag金属膜1が形成された(膜厚0.5μm)。

【0042】

〔実施例2〕

(金属塩を含有する親水性表面の形成)

膜厚0.1mmの多孔質のポリテトラフルオロエチレンフィルム(住友電気ファインポリマー、WP-500-100)を用い、グロー処理として平版マグネトロンスパッタリング装置(芝浦エレクトック製CFS-10-EP70)を使用し、下記の条件で酸素グロー処理を行った。

40

初期真空 : 1.2×10^{-3} Pa

酸素圧力 : 0.9 Pa

RFグロー : 1.5 KW, 処理時間 : 60 sec

次に、グロー処理したフィルムを窒素バブルしたアクリル酸水溶液(10wt%)に70℃にて7時間浸漬した。浸漬した膜を水にて8時間洗浄することによりアクリル酸がグラフトされた親水性表面を有する基材2を得た。

【0043】

(金属膜の形成)

得られた基材2(10cm×10cm)を二塩化パラジウム(Aldrich製)15重

50

量%の水溶液に12時間浸漬した後、蒸留水で洗浄した。その後、100mLの蒸留水に基材を浸漬し、そこに還元剤として0.2Mのテトラヒドロホウ素酸ナトリウムを30mL滴下することにより還元したところ、Pdが析出し、均一な薄層Pd金属膜2(膜厚0.5μm)が得られた。

【0044】

〔実施例3〕

(金属膜の形成)

実施例1で得られた基材1(10cm×10cm)を硫酸コバルト15重量%の水溶液に12時間浸漬した後、蒸留水で洗浄した。その後、100mLの蒸留水に基材を浸漬し、そこに0.2Mの次亜リン酸ナトリウムを30mL滴下することにより還元したところ、均一な薄層Co金属膜3(膜厚0.5μm)が得られた。

10

【0045】

〔実施例4〕

(金属膜の形成)

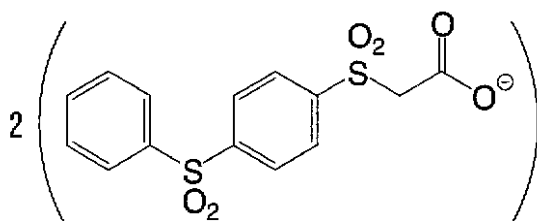
実施例1で得られた基材1(10cm×10cm)を硝酸銀(和光純薬製)5重量%の水溶液に12時間浸漬した後、蒸留水で洗浄した。その後、以下の分散液(A)をロットナンバー14のコーターで塗布し、150℃で1分間加熱することにより還元したところ、均一な薄層Ag金属膜4(膜厚0.5μm)が得られた。

〔分散液(A)〕

- | | | |
|---------------------------|-------|----|
| ・ 下記熱塩基活性剤(1) | 1.9g | 20 |
| ・ ハイドロキノン(還元剤) | 1.0g | |
| ・ ポリビニルアルコール(PVA205、クラレ製) | 32.0g | |
| ・ 下記界面活性剤(2)の5重量%水溶液 | 0.4g | |
| ・ 水 | 300g | |

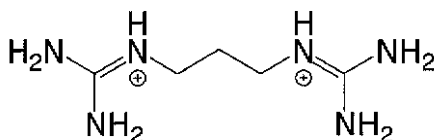
【0046】

【化1】

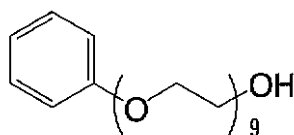


30

(1)



40



(2)

【0047】

50

〔薄層金属膜の評価〕

1．膜強度（密着性）

実施例 1～4 でそれぞれ得られた薄層金属膜 1～4 を、J I S 5 4 0 0 に順じて碁盤目テープ法により膜密着性を評価した。カットした碁盤目に対するテープの引き剥がしテストを行ったところ、いずれも 1 目の剥離も見られず、基板との密着性が良好であることが確認された。

2．耐久性

得られた薄層金属膜 1～4 を、水で湿らせた布（B E M C O T、旭化成工業社製）を用いて手で往復 3 0 回こすった。こすった後に、目視にて表面を観察したところ、金属薄膜の剥がれなどは見られなかった。また、こすり後の各試料を前記と同様にして碁盤目テープ法により膜密着性を評価したところ、いずれも 1 目の剥離も見られず、こすり後においても金属薄膜は基板との密着性が低下せず、耐久性に優れることが確認された。

10

【 0 0 4 8 】

【発明の効果】

本発明の薄層金属膜は、高密度で、耐久性に優れており、生産性が高く簡易な工程により作製可能であるという効果を奏し、電磁波防止膜、磁性膜、水素透過性膜などの各種の分野で好適に利用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 川村 浩一

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

審査官 瀬良 聡機

- (56)参考文献 特開昭58-196238(JP,A)
特開平04-259381(JP,A)
特開2000-315425(JP,A)
特開平04-160164(JP,A)
特開平10-317153(JP,A)
特開平10-287702(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 18/00-20/08