

(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
2020年10月1日(01.10.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/196112 A1

(51) 国際特許分類:

C23C 18/30 (2006.01) *H05K 3/18* (2006.01)
B32B 15/095 (2006.01) *H05K 3/38* (2006.01)
C23C 18/38 (2006.01)

MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/011806

(22) 国際出願日: 2020年3月17日(17.03.2020)

(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 2019-060943 2019年3月27日(27.03.2019) JP

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(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: 蜂屋 聡(HACHIYA, Satoshi); 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP).
深津 文起(FUKATSU, Fumioki); 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人平和国際特許事務所 (HEIWA INTERNATIONAL PATENT OFFICE); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町一丁目26番地 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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,

(54) Title: ELECTROLESS PLATING BASE FILM

(54) 発明の名称: 無電解めっき下地膜

(57) Abstract: This electroless plating base film contains (A) a conductive polymer and (B) a reactant between a poly-isocyanate compound and a polyol resin having a certain acid value, wherein the acid value is 0.1-30 mgKOH/g.

(57) 要約: (A) 導電性ポリマーを含み、さらに、(B) 酸価を有するポリオール樹脂とポリイソシアネート化合物との反応物を含み、酸価が0.1 mg KOH/g ~ 30 mg KOH/gである、無電解めっき下地膜。

WO 2020/196112 A1

明 細 書

発明の名称： 無電解めっき下地膜

技術分野

[0001] 本発明は、無電解めっき下地膜、無電解めっき下地膜形成用組成物、めっき積層体及びめっき積層体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 昨今、例えば車載レーダーや次世代携帯電話等を含む多岐にわたる分野において高周波電気信号の利用が活発になっており、高周波電気信号の伝送に適した回路基板が求められている。

従来の回路基板としては、例えば特許文献１に開示されるように、基材と金属層（銅箔等）とを接着剤により貼り合わせたもの等が用いられている。

一方、特許文献２、３に開示されるように、基材上に無電解めっき用の下地膜を形成し、そこに無電解めっきを施す技術が知られている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：特開平５－２２６８３１号公報

特許文献２：特開２０１７－１９７８４８号公報

特許文献３：国際公開第２０１９／０１３１７９号

発明の概要

[0004] 特許文献１の技術では、基材と銅箔との密着性を確保するために、銅箔における基材側の表面が粗面化されている。そのため、特に高周波信号を伝送する際の減衰が著しい。銅箔における基材側の表面の平滑性を上げようとするれば、基材と銅箔との密着性が損なわれる。

[0005] 特許文献２の技術では、無電解めっき用の下地膜に導電性高分子微粒子を配合し、そこに触媒金属を吸着させてめっき層を形成している。この場合、触媒金属の吸着箇所が限られるため、密着性の低下を招きやすい。

[0006] 特許文献３の技術では、めっき下地膜形成用組成物を用いて形成される下

地膜が、基材及び無電解めっき層（金属層）の双方に対して密着性を発揮するが、密着性と耐熱性とをより良好に両立する観点で、さらなる改善の余地が見出された。

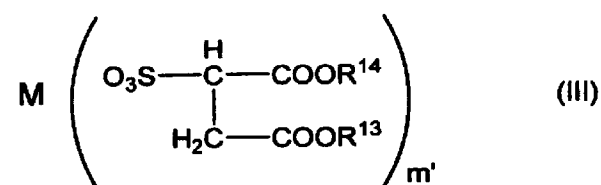
[0007] 本発明の目的は、密着性と耐熱性とを良好に両立できる無電解めっき下地膜、無電解めっき下地膜形成用組成物、めっき積層体及びめっき積層体の製造方法を提供することである。

[0008] 本発明者らは、鋭意検討した結果、（Ａ）導電性ポリマーを含み、さらに、（Ｂ）酸価を有するポリオール樹脂とポリイソシアネート化合物との反応物を含む無電解めっき下地膜が、特定の酸価を有することによって、基材及び無電解めっき層の双方に対して良好な密着性を発揮し、かつ耐熱性にも優れることを見出し、本発明を完成した。

[0009] 本発明によれば、以下の無電解めっき下地膜等が提供される。

- １．（Ａ）導電性ポリマーを含み、さらに、（Ｂ）酸価を有するポリオール樹脂とポリイソシアネート化合物との反応物を含み、酸価が $0.1 \text{ mg KOH/g} \sim 30 \text{ mg KOH/g}$ である、無電解めっき下地膜。
- ２．前記（Ｂ）成分が酸価を有するポリエステルポリオール樹脂を含む、前記１に記載の無電解めっき下地膜。
- ３．前記（Ａ）成分が置換又は無置換のポリアニリンである、前記１又は２に記載の無電解めっき下地膜。
- ４．前記（Ａ）成分が、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、前記１～３のいずれかに記載の無電解めっき下地膜。
- ５．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から生じる有機酸イオンである、前記４に記載の無電解めっき下地膜。

[化1]



(式 (111) 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、それぞれ独立に炭化水素基又は—(R¹⁵O)_r—R¹⁶基である。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—基であり、rは1以上の整数である。R¹⁷は、それぞれ独立に炭化水素基である。)

6. 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、前記4又は5に記載の無電解めっき下地膜。

7. 前記1～6のいずれかに記載の無電解めっき下地膜を形成するための無電解めっき下地膜形成用組成物であって、

- (A) 導電性ポリマーと、
- (C) 酸価を有するポリオール樹脂と、
- (D) ポリイソシアネート化合物と、

を含む、無電解めっき下地膜形成用組成物。

8. 前記無電解めっき下地膜形成用組成物中の不揮発性成分に対する前記(C)成分及び前記(D)成分の合計の割合が10～90質量%である、前記7に記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。

9. 前記(C)成分中の水酸基に対する前記(D)成分中のイソシアネート基のモル比が0.6～1.0である、前記7又は8に記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。

10. さらに、(E)酸価を有さないポリオール樹脂を含む、前記7～9のいずれかに記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。

11. 前記(E)成分が、酸価を有さないポリエステルポリオール樹脂及び酸価を有さないポリエーテルポリオール樹脂からなる群から選択される1以上を含む、前記10に記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。

12. 前記無電解めっき下地膜形成用組成物中の不揮発性成分に対する前記(C)成分、前記(D)成分及び前記(E)成分の合計の割合が10～90質量%である、前記10又は11に記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。

。

13. 前記(C)成分中の水酸基と前記(E)成分中の水酸基の合計に対する前記(D)成分中のイソシアネート基のモル比が0.6～1.0である、前記10～12のいずれかに記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。

14. 前記(D)成分がブロックポリイソシアネート化合物である、前記7～13のいずれかに記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。

15. さらに溶剤を含む、前記7～14のいずれかに記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。

16. 基材と、

前記1～6のいずれかに記載の無電解めっき下地膜と、

金属を含む無電解めっき層と、を含み、

前記無電解めっき層と前記無電解めっき下地膜が接している、めっき積層体。

17. 前記金属が銅である、前記16に記載のめっき積層体。

18. 前記基材が樹脂から構成される、前記16又は17に記載のめっき積層体。

19. 前記基材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、シンジオタクチックポリスチレン樹脂、液晶ポリマー樹脂、又はポリフェニレンサルファイド樹脂から構成される、前記18に記載のめっき積層体。

20. (i) 基材上に、前記7～15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

(ii) 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、めっき積層体の製造方法。

21. 前記工程(ii)において、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、パラジウムを担持させた前記無電解めっき下地膜を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前記20に記載のめっき積層体の製造方法。

22. 前記無電解めっき下地膜へのパラジウムの担持を、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行う前記 2 1 に記載のめっき積層体の製造方法。

2 3. 前記無電解めっき液が銅、ニッケル、金、パラジウム、銀、スズ、コバルト及び白金からなる群から選択される 1 以上の金属を含む、前記 2 1 又は 2 2 に記載のめっき積層体の製造方法。

[0010] 本発明によれば、密着性と耐熱性とを良好に両立できる無電解めっき下地膜、無電解めっき下地膜形成用組成物、めっき積層体及びめっき積層体の製造方法が提供できる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の一実施形態に係るめっき積層体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

[0012] 以下、本発明の一実施形態に係る無電解めっき下地膜等について説明する。

尚、本明細書において、「 $x \sim y$ 」は「 x 以上、 y 以下」の数値範囲を表すものとする。

また、「(X) 成分」という場合、例えば市販の試薬を用いる場合であっても、当該試薬中の (X) 成分に該当する化合物のみを指すものとし、当該試薬中の他の成分 (溶剤等) は含まない。

さらに、好ましいとされている規定は任意に採用することができる。即ち、好ましいとされている一の規定を、好ましいとされている他の一又は複数の規定と組み合わせて採用することができる。好ましいもの同士の組み合わせはより好ましいと言える。

[0013] [無電解めっき下地膜]

本発明の一実施形態に係る無電解めっき下地膜は、(A) 導電性ポリマーを含み、さらに、(B) 酸価を有するポリオール樹脂とポリイソシアネート化合物との反応物を含み、酸価が $0.1 \text{ mg KOH/g} \sim 30 \text{ mg KOH/g}$ である。ここでいう酸価は、無電解めっき下地膜 1 g 中に含まれる酸性成分を中和するのに要する水酸化カリウム (KOH) の mg 数である。無電解

めっき下地膜の酸価は、実施例に記載の測定方法によって測定される値である。

[0014] 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被膜を析出させ、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。そのような化学的プロセスによって、めっき金属を含む無電解めっき層が形成される。一態様において、無電解めっき下地膜は、基材上に設けられ、無電解めっき層の下地膜として用いることができる。

[0015] 本発明の一実施形態に係る無電解めっき下地膜は、(A)成分及び(B)成分を含み、酸価が、 0.1 mg KOH/g 以上、 0.3 mg KOH/g 以上、又は 0.5 mg KOH/g 以上であり得、また、 30 mg KOH/g 以下、 20 mg KOH/g 以下、又は 15 mg KOH/g 以下であり得る。これにより、基材及び無電解めっき層の双方に対して良好な密着性を発揮し、かつ耐熱性にも優れる。

比較として、無電解めっき下地膜が(A)成分及び(B)成分を含んでいても、酸価が $0.1 \text{ mg KOH/g} \sim 30 \text{ mg KOH/g}$ でなければ、密着性と耐熱性とを良好に両立することができない。酸価が 0.1 mg KOH/g に満たない場合、及び酸価が 30 mg KOH/g を超える場合のいずれも、密着性に劣る。

[0016] 本発明の一実施形態に係る無電解めっき下地膜は、無電解めっき層における基材側（無電解めっき下地膜側）の表面の平滑化にも寄与し、かつ該表面が平滑であっても、無電解めっき層と無電解めっき下地膜との間の密着性に優れる。そのため、無電解めっき下地膜上に形成される無電解めっき層（金属層）は、例えば回路基板における回路（配線）等として好適に用いられ、特に高周波信号を伝送する際においても減衰を防止できる。密着性に優れることによって、例えば、回路基板等を構成する基材が樹脂等によって構成さ

れ可撓性を有する場合に、該基材を屈曲させても、無電解めっき層の剥離が防止される。

[0017] 無電解めっき下地膜の膜厚は格別限定されず、例えば0.1 μm 以上、0.15 μm 以上、又は0.2 μm 以上である。膜厚が0.1 μm 以上であることによって、密着性がさらに向上し、また、無電解めっき下地膜に無電解めっき触媒（例えばPd金属）が均一に担持されやすくなることによって、無電解めっきが均一に施されやすくなる。無電解めっき下地膜の膜厚の上限は、例えば100 μm 以下、20 μm 以下、又は10 μm 以下であり得る。

[0018] 以下、一実施形態に係る無電解めっき下地膜に含まれる各成分について説明する。

[0019] [(A)成分：導電性ポリマー]

(A) 導電性ポリマーとして、例えば π 共役ポリマーが挙げられる。 π 共役ポリマーとして、例えば、ポリアニリン、ポリピロール、及びポリチオフェン等が挙げられる。 π 共役ポリマーは、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であることが好ましい。そのような複合体として、例えば、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等が挙げられる。これらの中でも、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。

[0020] 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5,000以上である。分子量は、好ましくは10,000～500,000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。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。

[0021] 分子量分布は、好ましくは1.5以上10.0以下である。導電率の観点からは分子量分布は小さい方が好ましいが、溶剤への溶解性の観点では、分

子量分布が広い方が好ましい場合もある。

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

[0022] 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等が挙げられる。

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。

[0023] 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。

[0024] 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。

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。

[0025] $\text{M}(\text{XAR}_n)_m$ (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。

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、アニリニウム基等が挙げられる。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、鉄等が挙げられる。

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、 $-\text{PO}_2(\text{OH})^-$ 基、 $-\text{OPO}_3^{2-}$ 基、 $-\text{OPO}_2(\text{OH})^-$ 基、 $-\text{COO}^-$ 基等が挙げられ、好ましくは $-\text{SO}_3^-$ 基である。

[0026] 式(1)のAは、置換又は無置換の炭化水素基（炭素数は例えば1～20）である。

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。

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（炭素数は例えば1～20）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（炭素数は例えば3～20）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等が挙げられる。鎖状の不飽和脂肪族炭化水素（炭素数は例えば2～20）としては、直鎖又は分岐状のアルケニル基が挙げられる。環状の不飽和脂肪族炭化水素基（炭素数は例えば3～20）としては、環状アルケニル基が挙げられる。芳香族炭化水素基（炭素数は例えば6～20）としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等が挙げられる。

[0027] 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（炭素数は例えば1～20）、シクロアルキル基（炭素数は例えば3～20）、ビニル基、アリル基、アリール基（炭素数は例えば6～20）、アルコキシ基（炭素数は例えば1～20）、ハロゲン原子、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結合含有基である。

[0028] 式(1)のRは、Aと結合しており、 $-\text{H}$ 、 $-\text{R}^1$ 、 $-\text{OR}^1$ 、 $-\text{COR}^1$ 、

$-\text{COOR}^1$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-(\text{COR}^1)$ 、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 $-(\text{OSiR}^3_2)_x-\text{OR}^3$ 基である。 R^2 はアルキレン基、 R^3 は炭化水素基であり、 x は1以上の整数である。 x が2以上の場合、複数の R^2 はそれぞれ同一でも異なってもよく、複数の R^3 はそれぞれ同一でも異なってもよい。

[0029] R^1 の炭化水素基（炭素数は例えば1～20）としては、メチル基、エチル基、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。炭化水素基は直鎖状であってもよく、また、分岐状であってもよい。

炭化水素基の置換基は、アルキル基（炭素数は例えば1～20）、シクロアルキル基（炭素数は例えば3～20）、ビニル基、アリル基、アリール基（炭素数は例えば6～20）、アルコキシ基（炭素数は例えば1～20）、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結合含有基である。 R^3 の炭化水素基も R^1 と同様である。

[0030] R^2 のアルキレン基（炭素数は例えば1～20）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。

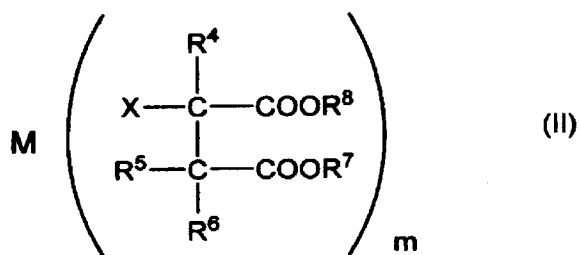
式(1)の n は1以上の整数である。 n が2以上の場合、複数の R はそれぞれ同一でも異なってもよい。

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。

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(11)で表される化合物がより好ましい。

[化2]



式(11)中、M及びXは、式(1)と同様である。Xは、 $-SO_3^-$ 基が好ましい。

R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に水素原子、炭化水素基又は R^9_3Si- 基である。3つの R^9 はそれぞれ独立に炭化水素基である。

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の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、芳香環を含むアリール基（炭素数は例えば6～20）、アルキルアリール基（炭素数は例えば7～20）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。

[0032] 式(11)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、それぞれ独立に炭化水素基である。

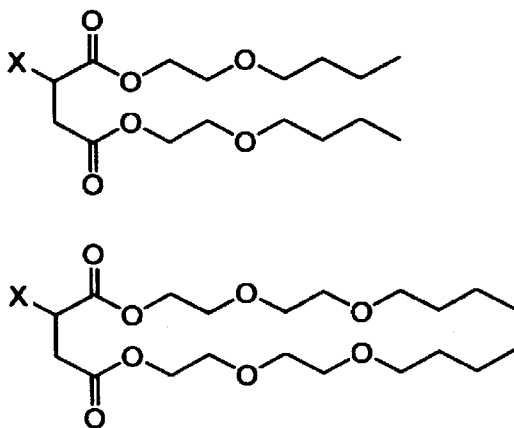
[0033] R^7 及び R^8 が炭化水素基である場合の炭化水素基としては、炭素数1～24、好ましくは炭素数4以上の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、芳香環を含むアリール基（炭素数は例えば6～20）、アルキルアリール基（炭素数は例えば7～20）等が挙げられ、具体例としては、例えば、いずれも直鎖又は分岐状の、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基等が挙げられる。

[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、芳香環を含むアリーレン基（炭素数は例えば6～20）、アルキルアリーレン基（炭素

数は例えば 7 ~ 20)、又はアリールアルキレン基(炭素数は例えば 7 ~ 20)である。また、R⁷及びR⁸における、R¹¹及びR¹²が炭化水素基である場合の炭化水素基としては、R⁴、R⁵及びR⁶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(11)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。

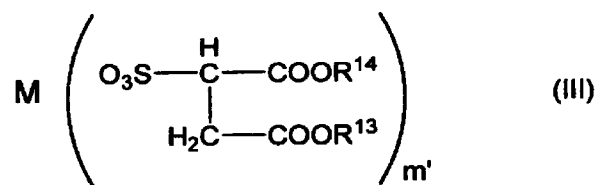
[化3]



(式中、Xは式(1)と同様である。)

[0036] 上記式 (11) で表わされる化合物は、下記式 (111) で示されるスルホコハク酸誘導体であることがさらに好ましい。

[化4]



式 (111) 中、 M は、式 (1) と同様である。 m' は、 M の価数である。

R¹³及びR¹⁴は、それぞれ独立に、炭化水素基又は－(R¹⁵O)_r－R¹⁶基である。R¹⁵は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はそれぞれ独立に炭化水素基である。rが2以上の場合、複数のR¹⁵はそれぞれ

同一でも異なってもよい。

[0037] R^{13} 及び R^{14} が炭化水素基である場合の炭化水素基としては、 R^7 及び R^8 と同様である。

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

r は、1～10であることが好ましい。

[0038] R^{13} 及び R^{14} が $-(R^{15}O)_r-R^{16}$ 基である場合の具体例としては、 R^7 及び R^8 における $-(R^{10}O)_q-R^{11}$ と同様である。

R^{13} 及び R^{14} の炭化水素基としては、 R^7 及び R^8 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] 式(1)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。

[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] ドープ率は、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プ率を算出できる。但し、ドープ率の算出方法は、当該手段に限定されない。

[0043] ポリアニリン複合体は、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質量ppm以上5000質量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。

[0044] 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。

[0045] 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。

[0046] 上記プロトン供与体は、好ましくは上記式（I）で表される化合物である。

[0047] 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。

[0048] 化学酸化重合に用いる酸化剤としては、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等の過酸化物；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又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。

これらは単独で使用してもよいし2種以上を併用してもよい。

[0049] 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。

[0050] 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、プロトン酸等が挙げられる。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。

[0051] 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分子未満では、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分子を超えて加えてもドーパ率は向上しないから、0.3分子を超える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。

[0052] 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。

[0053] 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、無機酸イオン等が挙げられる。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。

[0054] [(B)成分：酸価を有するポリオール樹脂とポリイソシアネート化合物との反応物]

(B)成分は、以下に説明する(C)酸価を有するポリオール樹脂と(D)ポリイソシアネート化合物との反応物である。

この反応物は、(C)成分と(D)成分とが結合して生成した生成物である。そのような結合は、(C)成分に含まれる水酸基と(D)成分に含まれるイソシアネート基とがウレタン結合を形成することによって成され得る。一態様において、そのような反応物は、(C)成分を(D)成分で架橋してなる架橋体であり得る。

かかる反応物は、(C)成分に由来して酸価を有することができる。反応物の酸価によって、無電解めっき下地膜の酸価を調整することができる。

[0055] [(C) 成分：酸価を有するポリオール樹脂]

(C) 酸価を有するポリオール樹脂は、酸価を有し、水酸基（ $-OH$ 基）を2個以上有する樹脂である。酸価を有するポリオール樹脂として、例えば、酸価を有するポリエステルポリオール樹脂及び酸価を有するポリエーテルポリオール樹脂等が挙げられる。酸価を有するポリオール樹脂の酸価は、例えば、 1.0 mg KOH/g 以上、 2.0 mg KOH/g 以上、又は 3.0 mg KOH/g 以上であり得、また、 200 mg KOH/g 以下、 150 mg KOH/g 以下、又は 100 mg KOH/g 以下であり得る。ポリオール樹脂の酸価は、 1 g のポリオール樹脂を中和するのに必要な水酸化カリウムの質量（ mg ）である。

酸価は、例えば、ポリオール樹脂を構成するポリマーにカルボキシル基やスルホキシル基を導入することによって付与できる。例えば、ポリマーへのカルボキシル基の導入方法は格別限定されず、例えば、ポリオール樹脂として以下に例示するポリマー（例えばポリエステルポリオール樹脂及びポリエーテルポリオール樹脂）の合成（重合）時又は合成（重合）後に、追加的なモノマーとして、カルボキシル基を有するモノマーを共重合する方法等を用いることができる。酸価を有するポリオール樹脂は、カルボキシル基を有するモノマーが共重合された、交互共重合体、ランダム共重合体、ブロック共重合体、又はグラフト共重合体等であり得る。カルボキシル基を有するモノマーは格別限定されず、例えば、ポリオール樹脂を構成するために通常に用いられるモノマーにカルボキシル基を導入したものであってもよい。酸価を有するポリオール樹脂は市販品としても入手できる。

ポリエステルポリオール樹脂は、通常、ポリオールと多価カルボン酸とを重合させることにより得られる。

ポリオールとしては、例えば、ネオペンチルグリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、 $1,6$ -ヘキサンジオール、 $1,4$ -ブタンジオール、 $1,9$ -ノナンジオール、 $1,10$ -デカンジオール、 3 -メチルペンタンジオール、 $2,4$ -ジエチルペンタンジオール、

トリシクロデカンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,2-シクロヘキサンジメタノール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサンジオール、水添ビスフェノールA、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

多価カルボン酸としては、マロン酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、コハク酸、グルタル酸、ヘキサクロロエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、エンドメチレンヘキサヒドロフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ダイマー酸、デカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、トリメシン酸、シクロペンタンジカルボン酸等が挙げられる。

かかるポリエステルポリオール樹脂に酸価を付与することによって、酸価を有するポリエステルポリオール樹脂が得られる。

[0056] 酸価を有するポリエステルポリオール樹脂の重量平均分子量は、好ましくは2,000～50,000である。重量平均分子量はGPC法で測定する。

酸価を有するポリエステルポリオール樹脂のガラス転移温度(T_g)は、好ましくは5～90℃である。T_gはDSC法(示差走査熱量測定法)で測定する。

酸価を有するポリエステルポリオール樹脂の水酸基価は、好ましくは2mg KOH/g～70mg KOH/gである。ポリエステルポリオール樹脂の水酸基価は、1gのポリエステルポリオール樹脂と無水酢酸を反応させ、反応で生じた酢酸を中和するのに必要な水酸化カリウムの質量(mg)である。

[0057] ポリエーテルポリオール樹脂としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリ1-メチルブチレングリコール等を使用できる。

また、上記ポリエーテルポリオールを合成するためのモノマーと、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、トリエタノールアミン等の多価アルコールをゲル化しない範囲で共重合させたポリエーテルポリオールも使用できる。

かかるポリエーテルポリオール樹脂に酸価を付与することによって、酸価を有するポリエーテルポリオール樹脂が得られる。

[0058] 酸価を有するポリエーテルポリオール樹脂の重量平均分子量は、好ましくは400～10,000である。

酸価を有するポリエーテルポリオール樹脂の水酸基価は、好ましくは20 mg KOH/g～500 mg KOH/gである。

酸価を有するポリエーテルポリオール樹脂の重量平均分子量、酸価及び水酸基価の測定方法は、ポリエステルポリオール樹脂で説明したものと同一である。

[0059] 酸価を有するポリオール樹脂として1種以上を用いることができる。例えば、酸価を有するポリエステルポリオール樹脂、及び酸価を有するポリエーテルポリオール樹脂は、どちらか一方を単独で用いてもよいし、両方を併用してもよい。また、各樹脂について1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。一態様において、(C)成分は、酸価を有するポリエステルポリオール樹脂を含むことが好ましい。

[0060] 尚、ポリオール樹脂として、例えばポリビニルアセタールも挙げられるが、上述したポリエステルポリオール樹脂及びポリエーテルポリオール樹脂は、ポリビニルアセタールに比べて、加熱による分解が抑制されるため、無電解めっき下地膜の耐熱性をさらに向上できる。従って、一実施形態において、無電解めっき下地膜は、酸価の有無によらずポリビニルアセタールの含有量が少量であるか、又は酸価の有無によらずポリビニルアセタールを含有しない。

[0061] [(D)成分：ポリイソシアネート化合物]

ポリイソシアネート化合物は、イソシアネート基(—NCO基)を2個以

上有する化合物であり、ポリウレタンの原料となる場合もある。

(C)成分が(D)成分によって架橋されていることによって、無電解めっき下地膜の耐熱性がさらに向上する。

[0062] ポリイソシアネートは、例えば、 $R'(-NCO)$ 。で表される化合物である。式中、 R' は、メチル、エチル、プロピル、ブチル等の脂肪族炭化水素（炭素数は例えば1～20）、又はベンゼン環、ナフタレン環等の芳香族炭化水素（炭素数は例えば6～20）であり、 $\circ$ は2以上の整数である。

[0063] ポリイソシアネート化合物として、ブロックポリイソシアネート化合物を使用することが好ましい。

通常、 $-NCO$ 基は非常に反応性が高いため、その反応性を抑制しコントロールできるように、 $-NCO$ 基をブロックしてブロックポリイソシアネートとする。ブロックポリイソシアネートは、系内の $-NCO$ 基のような反応性基をブロックすることで、反応を抑制し、加熱によりブロック基を脱離させ、反応を開始させる。

[0064] ポリイソシアネート化合物として、具体的には、旭化成株式会社製のMF-K60BやMF-B60B、17B-60P、TPA-100、TKA-100、P301-75E、24A-100等のHDI（ヘキサメチレンジイソシアネート）系のものが挙げられる。また、DIC株式会社製のD-550、DB-980K、東ソー株式会社製のコロネートBI-301、コロネート2507等も挙げられる。

[0065] ポリイソシアネート化合物の硬化温度は、80℃以上であることが好ましく、90～180℃であることがより好ましい。ポリイソシアネートの硬化温度が上記範囲であることにより、めっき下地膜の耐熱性を向上させることができる。

ブロックポリイソシアネートの場合、上記硬化温度はブロック基が脱離する温度である。

[0066] [(E)成分：酸価を有さないポリオール樹脂]

一態様において、(B)成分は、(C)成分と(E)成分と(D)成分と

の反応物である。ここで、(E)成分は、酸価を有さないポリオール樹脂である。

本明細書において、「酸価を有さないポリオール樹脂」は、酸価が 1.0 mg KOH/g 未満のポリオール樹脂を意味する。一態様において、酸価を有さないポリオール樹脂の酸価は、 0.5 mg KOH/g 以下、 0.1 mg KOH/g 以下、 0.05 mg KOH/g 以下、又は 0 mg KOH/g であり得る。

[0067] ポリオール樹脂として、(C)成分及び(E)成分を併用することによって、両成分の配合割合の調整によって無電解めっき下地膜の酸価を高精度に調整できる。

[0068] 本態様において、反応物は、(C)成分及び(E)成分が共に(D)成分によって架橋された架橋体であり得る。

[0069] (E)成分としては、(C)成分として説明した酸価を有するポリオール樹脂（例えば酸価を有するポリエステルポリオール樹脂、及び酸価を有するポリエーテルポリオール樹脂）のうち、酸価を有さないポリオール樹脂、具体的には酸価が 1.0 mg KOH/g 未満のポリオール樹脂を用いることができる。

[0070] (E)成分として、以上に例示した酸価が 1.0 mg KOH/g 未満のポリオール樹脂から選択される1種以上を用いることができる。

[0071] 尚、他の態様において、(C)成分として酸価が互いに異なる2種以上のポリオール樹脂を併用することによっても、両ポリオール樹脂の配合割合の調整によって無電解めっき下地膜の酸価を調整できる。

[0072] [ウレタン樹脂]

無電解めっき下地膜は、さらにウレタン樹脂を含んでもよい。ウレタン樹脂としては、例えば、ポリイソシアネートとポリオールを反応させて得られるもの等を用いることができる。

[0073] 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。

[0074] 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。

[0075] ウレタン樹脂は柔らかく延伸性があるため、下地膜が架橋構造によって脆くなり過ぎることを抑制できる。

[0076] ウレタン樹脂としては、具体的に、MAU1008、MAU4308HV、MAU5022、MAU9022等のMAUシリーズ（大日精化工業株式会社製）、ASPU360、ASPU112、ASPU116、ASPU121等のASPUシリーズ（DIC株式会社製）、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株式会社製）、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W

BR-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。

[0077] MAUシリーズは、アミノ基やカルボキシル基等の極性基を導入でき、各種バインダーとの相溶性や接着性を向上することができる。反応性基を有することで、硬化後も柔軟な塗膜形成が可能である。

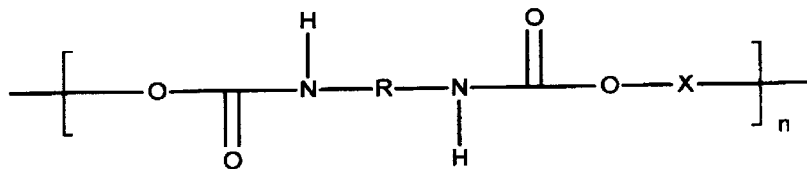
ASPUシリーズは、溶剤系であり、耐候性、摩耗性、屈曲性向上とともに、反応性基を有することで柔軟かつ強靱な膜を作製することができる。

ハイドランシリーズは、水系であり、種々の溶剤に溶解させて、ASPUシリーズと同等の性能を有することができる。

アクリットシリーズは、反応性基を有していないウレタンエマルジョンである。水系塗料に使用することができる。

[0078] ウレタン樹脂は、通常、下記式で表される構造を有する。

[化5]



式中、R及びXは、それぞれ独立に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。

ウレタン樹脂は、1 種を単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。

[0079] [エポキシ樹脂及びエポキシ化合物]

無電解めっき下地膜は、さらにエポキシ樹脂及びエポキシ化合物からなる群から選択される 1 種以上を含んでもよい。エポキシ樹脂及びエポキシ化合物は、架橋を形成した状態で、無電解めっき下地膜に含まれてもよい。

エポキシ樹脂は、架橋性化合物であり、樹脂内にあるエポキシ基により架橋反応させ、硬化させることができる。また、所定量のエポキシ樹脂は、優れた耐熱性及び密着性を無電解めっき下地膜に付与する。

[0080] エポキシ樹脂はフェノール型エポキシ樹脂やフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、及びナフタレン型エポキシ樹脂等が挙げられる。中でも、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂及びナフタレン型エポキシ樹脂が好ましい。

[0081] ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂として、例えば、DIC 社製の HP 4710 や HP 7200HH、HP 7200H、HP 7200 等が挙げられる。また、ナフタレン型エポキシ樹脂として、例えば、DIC 社製の HP 4710 等が挙げられる。

[0082] エポキシ樹脂のガラス転移温度は、60～110℃であることが好ましく、70～105℃であることがより好ましく、75～100℃であることがさらに好ましい。

エポキシ樹脂を含有する無電解めっき下地膜形成用組成物を用いて下地膜を形成する場合において、エポキシ樹脂のガラス転移温度が上記範囲であることにより、下地膜の耐熱性及び耐熱衝撃性を向上させることができる。

上記のガラス転移温度を有するエポキシ樹脂をポリアニリン複合体等の導電性ポリマーと混合した組成物を基材に塗布してめっき下地膜を形成することで、無電解めっき後の耐熱試験及び熱衝撃試験において、基材及びめっき被膜に対して優れた密着性を示す。これは、上記ガラス転移温度を有するエポキシ樹脂を添加することで、塗膜強度及び密着強度が高くなるためと考えられる。

[0083] エポキシ化合物としては、エポキシ基を有し、上記エポキシ樹脂（高分子）に満たない低分子量の化合物を用いることができる。一実施形態において、エポキシ化合物は架橋剤として機能し得、化合物内にあるエポキシ基により架橋反応させ、硬化させることができる。また、所定量のエポキシ化合物は、優れた耐熱性及び密着性を無電解めっき下地膜に付与する。エポキシ化合物として、例えば日産化学株式会社製のTEPIC-HP等が挙げられる。

[0084] エポキシ化合物及び上述したエポキシ樹脂が1分子あたりに有するエポキシ基の数は格別限定されず、例えば、1以上、2以上又は3以上であり得る。上限は格別限定されず、例えば、6以下である。

[0085] [フェノール性化合物]

無電解めっき下地膜は、導電性ポリマーとしてポリアニリン複合体を含む場合、さらに電気伝導率の改善効果を有するフェノール性化合物をポリアニリン複合体の一部として含んでいてもよい。

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。

当該フェノール性化合物としては公知のものを適宜使用することができる。

[0086] [耐熱安定化剤]

無電解めっき下地膜は、さらに耐熱安定化剤を含んでもよい。

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もよい。

[0087] [他の成分]

無電解めっき下地膜は、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。

[0088] 他の樹脂としては、例えば、バインダー基材、マトリックス基材等が挙げられる。

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。

[0089] また上記樹脂の代わりに、また樹脂と共に、フェノール樹脂、メラミン樹脂等の熱硬化性樹脂、又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。

[0090] 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、又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。

[0091] 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。

[0092] 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等が挙げられる。

[0093] [無電解めっき下地膜における各成分の含有量]

無電解めっき下地膜における（Ａ）成分の含有量は格別限定されず、例えば、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の合計に対して、３０～８５質量％が好ましく、３０～８０質量％がより好ましく、さらに好ましくは３５～７０質量％、特に好ましくは４０～７０質量％である。

無電解めっき下地膜におけるウレタン樹脂の含有量は格別限定されず、例えば、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の合計１００質量部に対して、１～１００質量部が好ましく、より好ましくは５～５０質量部である。尚、無電解めっき下地膜におけるウレタン樹脂の含有量を少なくしてもよく、例えば、１０質量％以下、５質量％以下、１質量％以下、又は含まない構成としてもよい。

無電解めっき下地膜におけるエポキシ樹脂の含有量は格別限定されず、例えば、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の合計１００質量部に対して、０．２～３０質量部が好ましく、より好ましくは０．５～１５質量部、さらに好ましくは０．７～１０質量部である。尚、無電解めっき下地膜におけるエポキシ樹脂の含有量を少なくしてもよく、例えば、１質量％以下、０．５質量％以下、０．１質量％以下、又は含まない構成としてもよい。

無電解めっき下地膜は、無電解めっき下地膜の耐熱性をさらに向上する観点で、酸価の有無によらずポリビニルアセタール樹脂の含有量を、例えば、１質量％以下、０．５質量％以下、０．１質量％以下、又は含まない構成としてもよい。

[0094] 無電解めっき下地膜は、例えば、90質量%以上、95質量%以上、98質量%以上、99質量%以上、99.5質量%以上、99.9質量%以上、又は100質量%が、(A)成分及び(B)成分からなってもよい。

無電解めっき下地膜は、例えば、90質量%以上、95質量%以上、98質量%以上、99質量%以上、99.5質量%以上、99.9質量%以上、又は100質量%が、(A)成分及び(B)成分、並びに上述したそれら以外の成分のうち1以上の成分からなってもよい。

[0095] [無電解めっき下地膜形成用組成物]

本発明の一実施形態に係る無電解めっき下地膜形成用組成物は、以上に説明した無電解めっき下地膜を形成するために用いることができる。

本発明の一実施形態に係る無電解めっき下地膜形成用組成物は、(A)導電性ポリマーと、(C)酸価を有するポリオール樹脂と、(D)ポリイソシアネート化合物と、を含む。

無電解めっき下地膜形成用組成物に含まれる(A)成分、(C)成分及び(D)成分については、無電解めっき下地膜についてした説明が援用される。

[0096] 一態様において、無電解めっき下地膜形成用組成物中の不揮発性成分に対する(C)成分及び(D)成分の合計の割合は、10～90質量%であることが好ましい。

不揮発性成分とは、組成物中の配合成分が化学変化を起こさない範囲で組成物を加熱及び／又は減圧した場合に揮発する成分(揮発性成分)を除いた後に組成物中に残る成分であり、通常、組成物中の溶剤以外の成分である。

[0097] 一態様において、(C)成分中の水酸基に対する(D)成分中のイソシアネート基のモル比は、0.6～1.0であることが好ましい。

[0098] 他の態様において、無電解めっき下地膜形成用組成物は、(A)成分、(C)成分、(D)成分、及び(E)成分を含む。

無電解めっき下地膜形成用組成物に含まれる(E)成分についても、無電解めっき下地膜についてした説明が援用される。

[0099] 他の態様において、無電解めっき下地膜形成用組成物中の不揮発性成分に対する（C）成分、（D）成分及び（E）成分の合計の割合は、10～90質量%であることが好ましい。

[0100] 他の態様において、（C）成分中の水酸基と（E）成分中の水酸基の合計に対する（D）成分中のイソシアネート基のモル比が0.6～1.0であることが好ましい。

[0101] 無電解めっき下地膜形成用組成物は、無電解めっき下地膜について説明した、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール性化合物、耐熱安定化剤、及び他の成分を、さらに含むことができる。

[0102] [溶剤]

無電解めっき下地膜形成用組成物は、さらに溶剤を含むことができる。溶剤は、特に限定されないが、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-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、エチルカルビトール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、シクロヘキサノン、エチルシクロヘキサン、イソホロン、ソルベントナフサ、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、酢酸n-ブチル、n-ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、 γ -ブチロラクトン、テトラリン、2-ブトキシ-2-エトキシエタノール、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、N-メチルピロリドン等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0103] [無電解めっき下地膜形成用組成物における各成分の含有量]

無電解めっき下地膜形成用組成物における（A）成分の含有量は格別限定されず、例えば、（A）成分、（C）成分、（D）成分及び（E）成分の合計に対して、10～85質量%が好ましく、15～80質量%がより好まし

く、さらに好ましくは20～70質量%、特に好ましくは25～60質量%である。

無電解めっき下地膜形成用組成物における(C)成分及び(E)成分の合計の含有量は格別限定されず、例えば、(A)成分、(C)成分、(D)成分及び(E)成分の合計に対して、10～65質量%が好ましく、より好ましくは15～60質量%、さらに好ましくは20～60質量%である。

無電解めっき下地膜形成用組成物における(D)成分の含有量は格別限定されず、例えば、(A)成分、(C)成分、(D)成分及び(E)成分の合計に対して、0.5～30質量%が好ましく、より好ましくは1～25質量%、さらに好ましくは1～20質量%である。また、(A)成分、(C)成分、(D)成分及び(E)成分の合計に対して、例えば、6～30質量%、7～30質量%、8～30質量%としてもよい。

無電解めっき下地膜形成用組成物におけるウレタン樹脂の含有量は格別限定されず、例えば、(A)成分、(C)成分、(D)成分及び(E)成分の合計100質量部に対して、1～100質量部が好ましく、より好ましくは5～50質量部である。尚、無電解めっき下地膜組成物におけるウレタン樹脂の含有量を少なくしてもよく、例えば、10質量%以下、5質量%以下、1質量%以下、又は含まない構成としてもよい。

無電解めっき下地膜形成用組成物におけるエポキシ樹脂及びエポキシ化合物からなる群から選択される1種以上の含有量(複数種の場合は総含有量)は格別限定されず、例えば、(A)成分、(C)成分、(D)成分及び(E)成分の合計100質量部に対して、0.2～30質量部が好ましく、より好ましくは0.5～15質量部、さらに好ましくは0.7～10質量部である。尚、無電解めっき下地膜形成用組成物におけるエポキシ樹脂の含有量を少なくしてもよく、例えば、1質量%以下、0.5質量%以下、0.1質量%以下、又は含まない構成としてもよい。

無電解めっき下地膜形成用組成物における溶剤の含有量は格別限定されず、下地膜の形成方法に応じて適宜調整できる。例えば、スクリーン印刷の場

合、(A)成分、(C)成分、(D)成分及び(E)成分の合計100質量部に対して、50～2000質量部が好ましく、より好ましくは100～1000質量部であり、さらに好ましくは100～600質量部である。例えば、バーコート法の場合、溶剤の含有量は、(A)成分及び(B)成分の合計100質量部に対して、100～5000質量部が好ましく、より好ましくは500～4000質量部であり、さらに好ましくは1000～3000質量部である。

無電解めっき下地膜形成用組成物は、無電解めっき下地膜の耐熱性をさらに向上する観点で、酸価の有無によらずポリビニルアセタール樹脂の含有量を、例えば、1質量%以下、0.5質量%以下、0.1質量%以下、又は含まない構成としてもよい。

[0104] 無電解めっき下地膜形成用組成物は、例えば、溶剤以外の90質量%以上、95質量%以上、98質量%以上、99質量%以上、99.5質量%以上、99.9質量%以上、又は100質量%が、(A)成分、(C)成分及び(D)成分、又は(A)成分、(C)成分、(D)成分及び(E)成分からなってもよい。

無電解めっき下地膜形成用組成物は、例えば、溶剤以外の90質量%以上、95質量%以上、98質量%以上、99質量%以上、99.5質量%以上、99.9質量%以上、又は100質量%が、(A)成分、(C)成分及び(D)成分、並びに上述したそれら以外の成分のうち1以上の成分、又は(A)成分、(C)成分、(D)成分及び(E)成分、並びに上述したそれら以外の成分のうち1以上の成分からなってもよい。

[0105] [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、本発明の無電解めっき下地膜形成用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無電解めっき下地膜形成用組成物をバーコート法により塗工し、乾燥する塗工方法等が挙げられる。

[0106] [めっき積層体]

本発明のめっき積層体は、基材と、上述した無電解めっき下地膜と、金属を含む無電解めっき層と、を含み、無電解めっき層と無電解めっき下地膜が接している。

[0107] 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、基材10上に、無電解めっき下地膜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。

[0108] [基材]

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）、木材、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、シンジオタクチックポリスチレン樹脂、LCP（液晶ポリマー）樹脂、フェノール樹脂、PPS（ポリフェニレンサルファイド）樹脂等が挙げられる。これらの中でも、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、シンジオタクチックポリスチレン樹脂、液晶ポリマー樹脂、又はポリフェニレンサルファイド樹脂から構成されることが好ましい。

[0109] 無電解めっき下地膜は、樹脂基材のみならず、例えばセラミックス、ガラス、木材等のような耐水性を有する基材に対しても良好に密着し、無電解めっき時に、無電解めっき層の成長を安定化する。

[0110] 一態様において、基材の誘電正接は低い方が望ましく、0.015以下であり、好ましくは0.01以下、より好ましくは0.005以下である。これにより、めっき積層体を例えば高周波電気信号を伝送するための回路基板として用いる場合に、伝送損失を低減できる。誘電正接は、測定装置（キー

サイト・テクノロジー社製ネットワークアナライザー「E8361A」）を用いて、測定周波数10GHz、温度25℃において、空洞共振器法（JIS R1641：2007）により測定される値である。

[0111] [無電解めっき層（金属層）]

無電解めっき層の金属種としては、銅、ニッケル、金、パラジウム、銀、スズ、コバルト及び白金からなる群から選択される1以上の金属が挙げられる。これらの中でも、銅が好ましい。また、無電解めっき層には、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。形成方法は後述する通りである。

[0112] 一態様において、無電解めっき層における無電解めっき下地膜側の表面の表面粗さ Rz_{JIS} は小さい方が望ましく、例えば、0.5 μm 以下、0.45 μm 以下、0.40 μm 以下、0.35 μm 以下、0.3 μm 以下、0.25 μm 以下、0.2 μm 以下、0.15 μm 以下、0.1 μm 以下、0.08 μm 以下、0.05 μm 以下、又は0.02 μm 以下であってもよい。めっき積層体を例えば高周波電気信号を伝送するための回路基板として用いる場合に、伝送損失を低減できる。かかる表面粗さ Rz_{JIS} の下限は格別限定されず、例えば、0.005 μm 以上、0.007 μm 以上、又は0.01 μm 以上であってもよい。表面粗さ Rz_{JIS} は、JIS B 0601（2001）に準拠して測定される十点平均粗さである。尚、無電解めっき層を無電解めっき下地膜上に無電解めっきによって形成する場合は、無電解めっきに供される前の無電解めっき下地膜の表面（後に無電解めっき層が形成される面）について測定した表面粗さ Rz_{JIS} を、無電解めっき層における無電解めっき下地膜側の表面の表面粗さ Rz_{JIS} とする。

[0113] 無電解めっき層の膜厚は格別限定されない。一実施形態において、無電解めっき層の膜厚は、例えば、0.1 μm 以上、0.3 μm 以上、0.5 μm 以上、0.8 μm 以上、1 μm 以上、5 μm 以上、10 μm 以上、18 μm 以上、又は30 μm 以上であってもよい。また、無電解めっき層の膜厚は、例えば、500 μm 以下、又は300 μm 以下、200 μm 以下、150 μm

m以下、100 μ m以下、又は50 μ m以下であってもよい。

[0114] [めっき積層体の用途]

めっき積層体の用途は格別限定されず、例えば、回路基板、アンテナ、電磁波シールド等として用いることができる。また、一実施形態において、これら回路基板、アンテナ、電磁波シールドからなる群から選択される1以上を組み込んだ機器が提供される。

[0115] [回路基板]

回路基板の用途において、金属層（無電解めっき層）は、電気信号を伝送する用途に用いられる。一実施形態に係る回路基板によれば、電気信号の周波数によらず、伝送損失を防止できる。また、一実施形態において、金属層は、周波数1 GHz以上の高周波電気信号を伝送する用途に用いられる。高周波電気信号は、例えば、周波数が、3 GHz以上、4 GHz以上、5 GHz以上、7 GHz以上、10 GHz以上、15 GHz以上、20 GHz以上、25 GHz以上、30 GHz以上、50 GHz以上、80 GHz以上、100 GHz以上、又は110 GHz以上であってもよい。かかる周波数の上限は格別限定されず、例えば、200 GHz以下であってもよい。一実施形態に係る回路基板によれば、このような高周波電気信号を伝送する際においても、伝送損失を防止できる。回路基板の形態は格別限定されず、例えば、プリント配線板（PWB；printed wiring board）、プリント回路板（PCB；printed circuit board）、又はフレキシブルプリント回路板（FPC；flexible printed circuits）等であってもよい。

[0116] [アンテナ]

アンテナの用途において、金属層（無電解めっき層）は、電波を送受信する用途に用いられる。また、一実施形態において、金属層は、高周波電波を送受信する用途に用いられる。高周波電波は、例えば、周波数が、3 GHz以上、4 GHz以上、5 GHz以上、7 GHz以上、10 GHz以上、15 GHz以上、20 GHz以上、25 GHz以上、30 GHz以上、50 GHz

z 以上、80 GHz 以上、100 GHz 以上、又は110 GHz 以上であってもよい。かかる周波数の上限は格別限定されず、例えば、200 GHz 以下であってもよい。

[0117] [電磁波シールド]

電磁波シールドの用途において、金属層（無電解めっき層）は、電磁波をシールドする用途に用いられる。

[0118] [めっき積層体の製造方法]

本発明の一実施形態に係るめっき積層体の製造方法は、（１）基材上に、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（２）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。

[0119] 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。

[0120] 尚、無電解めっき下地膜を形成する前に、基材の表面に、活性エネルギー線照射処理、コロナ処理、及びフレイム処理からなる群から選ばれる１以上の処理を施すことができる。

本明細書において、「活性エネルギー線」は、基材の表面を改質する活性を有するものであり、そのような改質によって基材と無電解めっき下地膜との密着性を向上できるものを用いることができる。密着性の向上を評価する方法には、実施例に記載の「めっき前の密着性」の評価方法を用いる。そのような活性エネルギー線として、例えば、紫外線、電子線、X線等が挙げられ、これらの中でも紫外線が好ましい。紫外線は格別限定されず、例えば、高圧水銀ランプ又はメタルハライドランプを光源とする紫外線を用いることができる。

[0121] 無電解めっき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無電解めっき下地膜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。

[0122] 上記無電解めっき下地膜を形成後、好ましくは脱脂工程後、通常、下地膜上に無電解めっきの触媒作用を担うPd金属（触媒金属）を担持させるために、Pd化合物溶液を接触させると好ましい。

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。還元されたPd、即ち金属状態のPdによって、無電解めっきにおける触媒作用が発現される。

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。

[0123] 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、塩化パラジウム溶液等が挙げられ、より具体的には、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。

[0124] 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。

[0125] 次に、金属を含む層（めっき層）を下地膜上に形成するために、上記で得られた基材を無電解めっき液に接触させる。下地膜と無電解めっき液が接触すると、担持させたPd金属が触媒として働き、下地膜上にめっき層が形成される。

[0126] 無電解めっき液は、銅、ニッケル、金、パラジウム、銀、スズ、コバルト及び白金からなる群から選択される1以上の金属を含むことが好ましい。また、無電解めっき液には、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。

[0127] 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1～120分である。無電解めっきのみでもよく、又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

[0128] 以下に本発明の実施例について説明するが、本発明はこれら実施例によってなんら限定されるものではない。

[0129] 製造例 1

[ポリアニリン複合体の製造]

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

[0130] 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質量%であった。

[0131] 得られたポリアニリン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。

このポリアニリン複合体中のポリアニリン分子の重量平均分子量は72,000g/molであり、分子量分布は2.0であった。

[0132] 実施例1

(1) 無電解めっき下地膜形成用組成物の調製

酸価を有するポリエステルポリオール樹脂（東洋紡株式会社製：バイロンGK810、酸価5mgKOH/g）4.0gを、トルエン（富士フィルム和光純薬株式会社製）0.6g、シクロヘキサノン（富士フィルム和光純薬株式会社製）3.0g、及びプロピレングリコールモノブチルエーテル（富士フィルム和光純薬株式会社製）2.4gからなる溶剤に溶解させて、ポリエステルポリオール樹脂溶液を得た。

一方で、トルエン4.60g、シクロヘキサノン27.60g、及びプロピレングリコールモノプロピルエーテル（東京化成工業株式会社製）13.80gからなる溶剤に、製造例1で得られたポリアニリン複合体1.40gを溶解させて、ポリアニリン複合体溶液を得た。

上記ポリアニリン複合体溶液に、上記ポリエステルポリオール樹脂溶液1.50g、酸価を有さないポリエステルポリオール樹脂溶液（東洋紡株式会社製：バイロンUR-1350、酸価を有さないポリエステルポリオール樹脂の濃度：33質量%）3.20g、及びブロックイソシアネート溶液（十條ケミカル株式会社製：JA-980、ブロックイソシアネートの濃度：88質量%）0.47gを加えて均一に混合して、無電解めっき下地膜形成用組成物を得た。

得られた無電解めっき下地膜形成用組成物において、(C)成分（酸価を有するポリオール樹脂）中の水酸基に対する(D)成分（ポリイソシアネート化合物）中のイソシアネート基のモル比は6.9である。また、(C)成分（酸価を有するポリオール樹脂）中の水酸基と(E)成分（酸価を有さな

いポリオール樹脂)中の水酸基の合計に対する(D)成分(ポリイソシアネート化合物)中のイソシアネート基のモル比は3.5である。尚、これら「モル比」の算出において、水酸基の量は、上述したポリエステルポリオール樹脂の水酸基価の測定方法によって求めた各ポリオール樹脂1gあたりの水酸基の量と組成物に配合した各ポリオール樹脂の質量から算出される値である。

[0133] (2) 無電解めっき下地膜の形成

上記無電解めっき下地膜形成用組成物を、ポリイミドフィルム(東レ株式会社製:カプトン200EN)にバーコーター#8を用いて塗布した。塗膜を150℃にて30分乾燥させて無電解めっき下地膜付きフィルムを得た。

無電解めっき下地膜の酸価、及び無電解めっき下地膜の表面の表面粗さ $R_{z,JIS}$ を以下の測定方法によって測定し、また、めっき前の密着性(無電解めっき下地膜の基材に対する密着性)を以下の評価方法によって評価した。結果を表1に示す。

[0134] (無電解めっき下地膜の酸価の測定)

得られた試験片からカッターナイフを用いて無電解めっき下地膜を掻き取り、細かく切り刻んで試料を得た。JIS-K-0070:1992に準拠して酸価を測定し無電解めっき下地膜の酸価とした。ここでいう酸価は、無電解めっき下地膜1g中に含まれる酸性成分を中和するのに要する水酸化カリウム(KOH)のmg数である。

尚、後述するめっきされた試験片について無電解めっき下地膜の酸価を測定する場合は、めっき皮膜を硝酸によって除去した後、上記と同様の測定方法に供することができる。

[0135] (表面粗さ $R_{z,JIS}$ の測定)

得られた試験片における無電解めっき下地膜の表面(無電解めっき下地膜における基材と反対側の面)の表面粗さ $R_{z,JIS}$ を、JIS B 0601:2001に準拠して測定した。当該測定値を、無電解めっき下地膜上に形成される金属層(無電解めっき層)における無電解めっき下地膜側の表面粗さ

R z_{JIS}として表1に示す。

[0136] (めっき前の密着性評価)

得られた試験片(密着性評価用のもの)について、JIS K5600-5-6(1999)に準拠して密着性試験を行った。JIS K5600-5-6に規定される下記基準に沿って評価を行い、分類0及び1を「○」(合格)とし、分類2~5を「×」(不合格)とした。めっき前の密着性は、無電解めっき下地膜の基材に対する密着性を反映し得る。結果を表1に示す。

0: カットの縁が完全に滑らかで、どの格子の目にもはがれない。

1: カットの交差点における塗膜の小さなはがれ。クロスカット部分で影響を受けるのは、明確に5%を上回ることではない。

2: 塗膜がカットの縁に沿って、及び/又は交差点においてはがれている。クロスカット部分で影響を受けるのは明確に5%を超えるが15%を上回ることではない。

3: 塗膜がカットの縁に沿って、部分的又は全面的に大はがれを生じており、及び/又は目のいろいろな部分が、部分的又は全面的にはがれている。クロスカット部分で影響を受けるのは、明確に15%を超えるが35%を上回ることではない。

4: 塗膜がカットの縁に沿って、部分的又は全面的に大はがれを生じており、及び/又は数か所の目が部分的又は全面的にはがれている。クロスカット部分で影響を受けるのは、明確に35%を上回ることではない。

5: 分類4でも分類できないはがれ程度のいずれか。

[0137] (3) 無電解めっき

無電解めっき下地膜付きフィルムを5×10cmに切り出し、試験片とした。この試験片を、界面活性剤(奥野製薬工業株式会社製「エースクリーン」)の2.5質量%水溶液中へ55℃で5分間浸漬した。その後、試験片の表面を流水で洗浄後、亜硫酸水素ナトリウム(富士フィルム和光純薬株式会社製)の10質量%水溶液に60℃で5分間浸漬した。さらに試験片の表面

を流水で洗浄し脱脂処理を行った。

脱脂処理後の試験片全体を、触媒化処理剤アクチベーター（塩酸酸性 Pd 化合物水溶液、奥野製薬工業株式会社製）の 20 倍希釈液中に 30℃で 5 分間浸漬し、無電解めっき下地膜に金属 Pd（無電解めっき触媒）を担持させる処理を行った。

触媒担持処理後の試験片について、無電解銅めっき液（ローム・アンド・ハース電子材料株式会社製「サーキュボジット 4500」）を用いて、52℃で 30 分間めっき処理を行って無電解銅めっき層（銅を含む金属層）を形成した後、流水洗浄及び温風乾燥（80℃）を行い、めっきされた試験片を得た。

[0138] （４）めっきされた試験片の評価

（めっき後の密着性評価）

めっきされた試験片について、（めっき前の密着性評価）と同じ方法で密着性試験を行い、同じ基準で評価した。めっき後の密着性は、無電解めっき下地膜の基材に対する密着性、及び無電解銅めっき層の無電解めっき下地膜に対する密着性の両方を反映し得る。結果を表 1 に示す。

[0139] （耐熱性評価）

めっきされた試験片について、電解めっきによりさらに銅を 35 μm 積層した。260℃に設定したはんだ槽（白光株式会社製 FX301B、はんだの種類：千住金属工業株式会社製 ECO ソルダー M705）にめっきされた面を 5 秒間接触させるはんだフロート試験を行い、下記の基準で耐熱性を評価した。結果を表 1 に示す。

○：目視にてめっき膜，無電解めっき下地膜に剥離やひび割れがない。

×：目視にてめっき膜，無電解めっき下地膜に剥離やひび割れを生じている。

[0140] 実施例 2

実施例 1 において、以下のようにして無電解めっき下地膜形成用組成物を調製したこと以外は実施例 1 と同様にして、実施例 1 と同様に測定及び評価

した。結果を表 1 に示す。

[無電解めっき下地膜形成用組成物の調製]

トルエン 4.60 g、シクロヘキサノン 27.60 g、及びプロピレングリコールモノプロピルエーテル 13.80 g からなる溶剤に、表面改質剤（四国化成工業株式会社製：VD-3）0.10 g を懸濁させた。次いで、この懸濁液に、製造例 1 で得られたポリアニリン複合体 1.40 g を溶解させた。このポリアニリン複合体溶液に、実施例 1 に記載のポリエステルポリオール樹脂溶液 1.35 g、酸価を有さないポリエステルポリオール樹脂溶液（東洋紡株式会社製：バイロン UR-1350）3.35 g、及びブロックイソシアネート溶液（十条ケミカル株式会社製：JA-980）0.48 g を加えて均一に混合して、無電解めっき下地膜形成用組成物を得た。

得られた無電解めっき下地膜形成用組成物において、（C）成分（酸価を有するポリオール樹脂）中の水酸基に対する（D）成分（ポリイソシアネート化合物）中のイソシアネート基のモル比は 7.8 である。また、（C）成分（酸価を有するポリオール樹脂）中の水酸基と（E）成分（酸価を有さないポリオール樹脂）中の水酸基の合計に対する（D）成分（ポリイソシアネート化合物）中のイソシアネート基のモル比は 3.6 である。

[0141] 実施例 3

実施例 2 において、以下のようにして無電解めっき下地膜形成用組成物を調製したこと以外は実施例 2 と同様にして、実施例 2 と同様に測定及び評価した。結果を表 1 に示す。

[無電解めっき下地膜形成用組成物の調製]

実施例 2 において、ポリアニリン複合体の配合量を 0.95 g、ポリエステルポリオール樹脂溶液の配合量を 2.20 g、酸価を有さないポリエステルポリオール樹脂溶液の配合量を 3.20 g、ブロックイソシアネート溶液の配合量を 0.50 g として、無電解めっき下地膜形成用組成物を得た。

得られた無電解めっき下地膜形成用組成物において、（C）成分（酸価を有するポリオール樹脂）中の水酸基に対する（D）成分（ポリイソシアネー

ト化合物)中のイソシアネート基のモル比は5.0である。また、(C)成分(酸価を有するポリオール樹脂)中の水酸基と(E)成分(酸価を有さないポリオール樹脂)中の水酸基の合計に対する(D)成分(ポリイソシアネート化合物)中のイソシアネート基のモル比は3.0である。

[0142] 実施例4

実施例1において、以下のようにして無電解めっき下地膜形成用組成物を調製したこと以外は実施例1と同様にして、実施例1と同様に測定及び評価した。結果を表1に示す。

[無電解めっき下地膜形成用組成物の調製]

トルエン4.60g、シクロヘキサノン27.30g、及びプロピレングリコールモノプロピルエーテル13.70gからなる溶剤に、表面改質剤(四国化成株式会社製:VD-3)0.10gを懸濁させた。次いで、この懸濁液に、製造例1で得られたポリアニリン複合体1.40gを溶解させた。このポリアニリン複合体溶液に、酸価を有するポリエステルポリオール樹脂溶液(東洋紡株式会社製:バイロンUR-1700、酸価26mg KOH/g、酸価を有するポリエステルポリオール樹脂の濃度:30質量%)1.50g、酸価を有さないポリエステルポリオール樹脂溶液(東洋紡株式会社製:バイロンUR-1350)3.70g、及びブロックイソシアネート溶液(十条ケミカル株式会社製:JA-980)0.51gを加えて均一に混合して、無電解めっき下地膜形成用組成物を得た。

得られた無電解めっき下地膜形成用組成物において、(C)成分(酸価を有するポリオール樹脂)中の水酸基に対する(D)成分(ポリイソシアネート化合物)中のイソシアネート基のモル比は3.0である。また、(C)成分(酸価を有するポリオール樹脂)中の水酸基と(E)成分(酸価を有さないポリオール樹脂)中の水酸基の合計に対する(D)成分(ポリイソシアネート化合物)中のイソシアネート基のモル比は2.1である。

[0143] 実施例5

実施例1において、以下のようにして無電解めっき下地膜形成用組成物を

調製したこと以外は実施例 1 と同様にして、実施例 1 と同様に測定及び評価した。結果を表 1 に示す。

[無電解めっき下地膜形成用組成物の調製]

トルエン 4.60 g、シクロヘキサノン 27.30 g、及びプロピレングリコールモノプロピルエーテル 13.80 g からなる溶剤に、表面改質剤（四国化成株式会社製：VD-3）0.10 g を懸濁させた。次いで、この懸濁液に、製造例 1 で得られたポリアニリン複合体 1.40 g を溶解させた。このポリアニリン複合体溶液に、酸価を有するポリエステルポリオール樹脂溶液（東洋紡株式会社製：バイロン UR-1700、酸価 26 mg KOH/g）2.10 g、酸価を有さないポリエステルポリオール樹脂溶液（十条ケミカル株式会社製：PL-2 メディウム、酸価を有さないポリエステルポリオール樹脂の濃度：49 質量％）2.00 g、及びブロックイソシアネート溶液（十条ケミカル株式会社製：JA-980）0.46 g を加えて均一に混合して、無電解めっき下地膜形成用組成物を得た。

得られた無電解めっき下地膜形成用組成物において、（C）成分（酸価を有するポリオール樹脂）中の水酸基に対する（D）成分（ポリイソシアネート化合物）中のイソシアネート基のモル比は 1.9 である。また、（C）成分（酸価を有するポリオール樹脂）中の水酸基と（E）成分（酸価を有さないポリオール樹脂）中の水酸基の合計に対する（D）成分（ポリイソシアネート化合物）中のイソシアネート基のモル比は 1.6 である。

[0144] 比較例 1

実施例 1 において、以下のようにして無電解めっき下地膜形成用組成物を調製したこと以外は実施例 1 と同様にして、実施例 1 と同様に測定及び評価した。結果を表 1 に示す。

[無電解めっき下地膜形成用組成物の調製]

トルエン 4.60 g、シクロヘキサノン 27.30 g、及びプロピレングリコールモノプロピルエーテル 13.70 g からなる溶剤に、表面改質剤（四国化成株式会社製：VD-3）0.10 g を懸濁させた。次いで、この懸

濁液に、製造例1で得られたポリアニリン複合体1.40gを溶解させた。このポリアニリン複合体溶液に、酸価を有するウレタン樹脂溶液（大日精化工業株式会社製：ダイフェラミンMAU1008L、酸価2mg KOH/g、酸価を有するウレタン樹脂の濃度：30質量%）2.50g、酸価を有さないポリエステルポリオール樹脂溶液（東洋紡株式会社製：バイロンUR-1350）2.80g、及びブロックイソシアネート溶液（十条ケミカル株式会社製：JA-980）0.35gを加えて均一に混合して、無電解めっき下地膜形成用組成物を得た。

得られた無電解めっき下地膜形成用組成物には、(C)成分（酸価を有するポリオール樹脂）が含まれない。(C)成分（酸価を有するポリオール樹脂；ここでは含まれない）中の水酸基と(E)成分（酸価を有さないポリオール樹脂）中の水酸基の合計に対する(D)成分（ポリイソシアネート化合物）中のイソシアネート基のモル比は6.0である。

[0145] 比較例2

実施例1において、以下のようにして無電解めっき下地膜形成用組成物を調製したこと以外は実施例1と同様にして、実施例1と同様に測定及び評価した。結果を表1に示す。

[無電解めっき下地膜形成用組成物の調製]

トルエン4.60g、シクロヘキサノン27.60g、及びプロピレングリコールモノプロピルエーテル13.80gからなる溶剤に、表面改質剤（四国化成株式会社製：VD-3）0.10gを懸濁させた。次いで、この懸濁液に、製造例1で得られたポリアニリン複合体1.60gを溶解させた。このポリアニリン複合体溶液に、酸価を有するポリエステルポリオール樹脂溶液（東洋紡株式会社製：バイロンUR-1700、酸価26mg KOH/g）5.10g、及びブロックイソシアネート溶液（十条ケミカル株式会社製：JA-980）0.46gを加えて均一に混合して、無電解めっき下地膜形成用組成物を得た。

得られた無電解めっき下地膜形成用組成物において、(C)成分（酸価を

有するポリオール樹脂) 中の水酸基に対する (D) 成分 (ポリイソシアネート化合物) 中のイソシアネート基のモル比は 0.8 である。また、(C) 成分 (酸価を有するポリオール樹脂) 中の水酸基と (E) 成分 (酸価を有さないポリオール樹脂) 中の水酸基の合計に対する (D) 成分 (ポリイソシアネート化合物) 中のイソシアネート基のモル比は 0.7 である。

[0146] 比較例 3

実施例 2 において、以下のようにして無電解めっき下地膜形成用組成物を調製したこと以外は実施例 2 と同様にして、実施例 2 と同様に測定及び評価した。結果を表 1 に示す。

[無電解めっき下地膜形成用組成物の調製]

実施例 2 において、溶剤の配合量をトルエン 4.00 g、シクロヘキサノン 24.00 g、プロピレングリコールモノプロピルエーテル 12.00 g、ポリアニリン複合体の配合量を 1.00 g、ポリエステルポリオール樹脂溶液の配合量を 0.12 g、酸価を有さないポリエステルポリオール樹脂溶液の配合量を 4.40 g、ブロックイソシアネート溶液の配合量を 0.56 g として、無電解めっき下地膜形成用組成物を得た。

得られた無電解めっき下地膜形成用組成物において、(C) 成分 (酸価を有するポリオール樹脂) 中の水酸基に対する (D) 成分 (ポリイソシアネート化合物) 中のイソシアネート基のモル比は 102.5 である。また、(C) 成分 (酸価を有するポリオール樹脂) 中の水酸基と (E) 成分 (酸価を有さないポリオール樹脂) 中の水酸基の合計に対する (D) 成分 (ポリイソシアネート化合物) 中のイソシアネート基のモル比は 5.7 である。

[0147]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
無電解めっき下地膜の酸価 [mgKOH/g]	0.86	0.76	1.28	10.78	15.54	1.44	36.44	0.08
無電解めっき下地膜の表面粗さRz _{JIS} (無電解めっき層の表面粗さRz _{JIS}) [μm]	0.15	0.22	0.21	0.18	0.22	0.20	0.20	0.24
めっき前の密着性	○	○	○	○	○	○	○	○
めっき後の密着性	○	○	○	○	○	○	×	×
耐熱性	○	○	○	○	○	×	—	—

[0148] 評価

表1より、(A)導電性ポリマーを含み、さらに、(B)酸価を有するポリオール樹脂とポリイソシアネート化合物との反応物を含み、酸価が0.1 mg KOH/g ~ 30 mg KOH/gである、実施例1~5に係る無電解めっき下地膜は、密着性と耐熱性とを良好に両立できることがわかる。また、実施例1~5は、無電解めっき層における無電解めっき下地膜側の表面が平滑化されており、かつ、このような平滑化された表面であっても、優れた密着性を発揮することがわかる。

尚、実施例1~5において、めっきされた試験片の断面を電子顕微鏡によって観察したところ、無電解めっき下地膜の表面平滑性が維持され、金属層との界面が平滑であることが確認された。

これに対して、比較例1では、無電解めっき処理までは問題なく実施できたが、耐熱試験でめっき膜の一部に剥がれを生じた。比較例1では、酸価を有する樹脂(ウレタン樹脂)を配合しているが、該樹脂は、ポリオール樹脂ではないため、ブロックイソシアネートと反応せず、下地膜の硬化に寄与しない。そのため、比較例1では、耐熱性に劣る結果になったものと推定される。

無電解めっき下地膜の酸価が30 mg KOH/gを超える比較例2、及び無電解めっき下地膜の酸価が0.1 mg KOH/gに満たない比較例3では、密着性が不足したことによって、無電解めっき処理中に形成された銅層の

一部に剥離を生じた。そのため、耐熱性の評価は省略した。

[0149] 実施例 6

実施例 1 において、以下のようにして無電解めっき下地膜形成用組成物を調製し無電解めっき下地膜を形成したこと以外は実施例 1 と同様にして、実施例 1 と同様に測定及び評価した。結果を表 2 に示す。

[0150] (1) 無電解めっき下地膜形成用組成物の調製

酸価を有するポリエステルポリオール樹脂（東洋紡株式会社製：バイロン GK360、酸価 5 mg KOH/g）4.00 g を、トルエン（富士フィルム和光純薬株式会社製）0.60 g、シクロヘキサノン（富士フィルム和光純薬株式会社製）3.60 g、及びプロピレングリコールモノブチルエーテル（富士フィルム和光純薬株式会社製）1.80 g からなる溶剤に溶解させて、ポリエステルポリオール樹脂溶液を得た。

一方で、トルエン 4.60 g、シクロヘキサノン 27.60 g、及びプロピレングリコールモノプロピルエーテル 13.80 g からなる溶剤に、表面改質剤（四国化成工業株式会社製：VD-3）0.10 g を懸濁させた。次いで、この懸濁液に、製造例 1 で得られたポリアニリン複合体 1.40 g を溶解させて、ポリアニリン複合体溶液を得た。

上記ポリアニリン複合体溶液に、上記ポリエステルポリオール樹脂溶液 5.00 g、及びブロックイソシアネート溶液（十条ケミカル株式会社製：JA-980）0.08 g を加えて均一に混合して、無電解めっき下地膜形成用組成物を得た。

得られた無電解めっき下地膜形成用組成物において、(C) 成分（酸価を有するポリオール樹脂）中の水酸基に対する (D) 成分（ポリイソシアネート化合物）中のイソシアネート基のモル比は 1.0 である。また、(C) 成分（酸価を有するポリオール樹脂）中の水酸基と (E) 成分（酸価を有さないポリオール樹脂）中の水酸基の合計に対する (D) 成分（ポリイソシアネート化合物）中のイソシアネート基のモル比は 1.0 である。

[0151] (2) 無電解めっき下地膜の形成

上記無電解めっき下地膜形成用組成物を、ポリイミドフィルム（東レ株式会社製：カプトン300H）にバーコーター#8を用いて塗布した。塗膜を150℃にて30分乾燥させて無電解めっき下地膜付きフィルムを得た。

[0152] 実施例7

実施例6において、以下のようにして無電解めっき下地膜形成用組成物を調製したこと以外は実施例6と同様にして、実施例1と同様に測定及び評価した。結果を表2に示す。

[無電解めっき下地膜形成用組成物の調製]

酸価を有さないポリエステルポリオール樹脂（東洋紡株式会社製：バイロン226）4.00gを、トルエン（富士フィルム和光純薬株式会社製）0.60g、シクロヘキサノン（富士フィルム和光純薬株式会社製）3.60g、及びプロピレングリコールモノプロピルエーテル（富士フィルム和光純薬株式会社製）1.80gからなる溶剤に溶解させて、ポリエステルポリオール樹脂溶液を得た。

一方で、トルエン4.60g、シクロヘキサノン27.60g、及びプロピレングリコールモノプロピルエーテル13.80gからなる溶剤に、エポキシ化合物（日産化学株式会社製：TEPIC-HP、1分子中に3個のエポキシ基を有する低分子化合物）0.45gを溶解させた。次いで、この溶液に、製造例1で得られたポリアニリン複合体2.40gを溶解させて、ポリアニリン複合体溶液を得た。

上記ポリアニリン複合体溶液に、上記ポリエステルポリオール樹脂溶液4.90g、酸価を有するポリエステルポリオール樹脂溶液（東洋紡株式会社製：バイロンUR-1700、酸価26mgKOH/g）0.40g、酸価を有さないポリエステルポリオール樹脂溶液（東洋紡株式会社製：バイロンUR-1350）0.35g、及びブロックイソシアネート溶液（十条ケミカル株式会社製：JA-980）0.36gを加えて均一に混合して、無電解めっき下地膜形成用組成物を得た。

得られた無電解めっき下地膜形成用組成物において、（C）成分（酸価を

有するポリオール樹脂) 中の水酸基に対する (D) 成分 (ポリイソシアネート化合物) 中のイソシアネート基のモル比は 7.9 である。また、(C) 成分 (酸価を有するポリオール樹脂) 中の水酸基と (E) 成分 (酸価を有さないポリオール樹脂) 中の水酸基の合計に対する (D) 成分 (ポリイソシアネート化合物) 中のイソシアネート基のモル比は 1.3 である。

[0153] 実施例 8

(1) 無電解めっき下地膜形成用組成物の調製

酸価を有さないポリエステルポリオール樹脂 (東洋紡株式会社製: バイロン 226) 4.00 g を、トルエン (富士フィルム和光純薬株式会社製) 0.60 g、シクロヘキサノン (富士フィルム和光純薬株式会社製) 3.60 g、及びプロピレングリコールモノプロピルエーテル (富士フィルム和光純薬株式会社製) 1.80 g からなる溶剤に溶解させて、ポリエステルポリオール樹脂溶液を得た。

一方で、トルエン 4.60 g、シクロヘキサノン 27.60 g、及びプロピレングリコールモノプロピルエーテル 13.80 g からなる溶剤に、表面改質剤 (四国化成工業株式会社製: VD-3) 0.15 g を懸濁させた。次いで、この懸濁液に、製造例 1 で得られたポリアニリン複合体 2.40 g を溶解させて、ポリアニリン複合体溶液を得た。

上記ポリアニリン複合体溶液に、上記ポリエステルポリオール樹脂溶液 4.90 g、酸価を有するポリエステルポリオール樹脂溶液 (東洋紡株式会社製: バイロン UR-1700、酸価 26 mg KOH/g) 0.40 g、酸価を有さないポリエステルポリオール樹脂溶液 (東洋紡株式会社製: バイロン UR-1350) 0.35 g、及びブロックイソシアネート溶液 (十条ケミカル株式会社製: JA-980) 0.36 g を加えて均一に混合して、無電解めっき下地膜形成用組成物を得た。

得られた無電解めっき下地膜形成用組成物において、(C) 成分 (酸価を有するポリオール樹脂) 中の水酸基に対する (D) 成分 (ポリイソシアネート化合物) 中のイソシアネート基のモル比は 7.9 である。また、(C) 成

分（酸価を有するポリオール樹脂）中の水酸基と（E）成分（酸価を有さないポリオール樹脂）中の水酸基の合計に対する（D）成分（ポリイソシアネート化合物）中のイソシアネート基のモル比は1.3である。

[0154] （2）無電解めっき下地膜の形成

シンジオタクティックポリスチレンフィルム（出光興産株式会社製：ザレックXG-110M）（以下、「SPSフィルム」と略す。）の両面にコンベア式UV照射装置（GSユアサ株式会社製：CSOT-40）を用いて紫外光を1500mJ/cm²照射して表面処理した。

上記無電解めっき下地膜形成用組成物を、上記表面処理を施したSPSフィルムにバーコーター#8を用いて塗布した。塗膜を150℃にて30分乾燥させて無電解めっき下地膜付きフィルムを得た。

[0155] 無電解めっき下地膜の酸価の測定、表面粗さR_z、JISの測定、めっき前の密着性評価について、実施例1と同様に測定及び評価した。結果を表2に示す。

[0156] （3）無電解めっき

無電解めっきの時間を10分間とした以外は実施例1と同様にして、めっきされた試験片を得た。

[0157] （4）めっきされた試験片の評価

（めっき後の密着性評価）

めっき後の密着性評価について、実施例1と同様に測定及び評価した。結果を表2に示す。

[0158] （耐熱性評価（耐熱性2））

めっきされた試験片について、電解めっきによりさらに銅を22μm積層した。鉛フリーはんだ用フラックス（白光株式会社製：FS-200）で試験片の表面を濡らした。240℃に設定したはんだ槽（白光株式会社製FX301B、はんだの種類：千住金属工業株式会社製ECOソルダーM705）に10秒間接触させるはんだフロート試験を行い、実施例1と同じ基準で耐熱性を評価した。結果を表2に示す。尚、この耐熱性評価は、実施例1～

7における耐熱性評価とは条件が異なるため、表2において「耐熱性2」と表記する。

[0159] 実施例9

実施例8において、以下のようにして無電解めっき下地膜形成用組成物を調製したこと、無電解めっき下地膜を形成したこと以外は実施例8と同様にして、実施例8と同様に測定及び評価した。結果を表2に示す。

[0160] (1) 無電解めっき下地膜形成用組成物の調製

酸価を有さないポリエステルポリオール樹脂（東洋紡株式会社製：バイロン226）4.00gを、トルエン（富士フィルム和光純薬株式会社製）0.60g、シクロヘキサノン（富士フィルム和光純薬株式会社製）3.60g、及びプロピレングリコールモノプロピルエーテル（富士フィルム和光純薬株式会社製）1.80gからなる溶剤に溶解させて、ポリエステルポリオール樹脂溶液を得た。

一方で、トルエン4.60g、シクロヘキサノン27.60g、及びプロピレングリコールモノプロピルエーテル13.80gからなる溶剤に、表面改質剤（四国化成工業株式会社製：VD-3）0.15gを懸濁させた。次いで、この懸濁液に、製造例1で得られたポリアニリン複合体2.40gを溶解させて、ポリアニリン複合体溶液を得た。

上記ポリアニリン複合体溶液に、ポリエステルポリオール樹脂溶液4.00g、酸価を有するポリエステルポリオール樹脂溶液（東洋紡株式会社製：バイロンUR-1700、酸価26mgKOH/g）0.40g、酸価を有さないポリエステルポリオール樹脂溶液（東洋紡株式会社製：バイロンUR-1350）1.45g、及びブロックイソシアネート溶液（十条ケミカル株式会社製：JA-980）0.45gを加えて均一に混合して、無電解めっき下地膜形成用組成物を得た。

得られた無電解めっき下地膜形成用組成物において、(C)成分（酸価を有するポリオール樹脂）中の水酸基に対する(D)成分（ポリイソシアネート化合物）中のイソシアネート基のモル比は9.9である。また、(C)成

分（酸価を有するポリオール樹脂）中の水酸基と（E）成分（酸価を有さないポリオール樹脂）中の水酸基の合計に対する（D）成分（ポリイソシアネート化合物）中のイソシアネート基のモル比は1.7である。

[0161] （2）無電解めっき下地膜の形成

S P S フィルムの両面に紫外光を $1500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 照射して両面を表面処理したS P S フィルムを得た。上記無電解めっき下地膜形成用組成物を、両面を表面処理したS P S フィルムの片面にバーコーター#8を用いて塗布した。塗膜を 150°C にて10分乾燥させて片面に無電解めっき下地膜を形成した。次いで、反対側の面に上記無電解めっき下地膜形成用組成物をバーコーター#8を用いて塗布した。塗膜を 150°C にて30分乾燥させて両面無電解めっき下地膜付きフィルムを得た。

[0162] 実施例10

実施例8において、以下のようにして無電解めっき下地膜形成用組成物を調製したこと以外は実施例8と同様にして、実施例8と同様に測定及び評価した。結果を表2に示す。

[無電解めっき下地膜形成用組成物の調製]

上記ポリアニリン複合体溶液の調製に用いたトルエン4.60gをエチルシクロヘキサン（東京化成工業製）4.60gに代えたこと以外は実施例8と同様にして無電解めっき下地膜形成用組成物を調製した。

得られた無電解めっき下地膜形成用組成物において、（C）成分（酸価を有するポリオール樹脂）中の水酸基に対する（D）成分（ポリイソシアネート化合物）中のイソシアネート基のモル比は7.9である。また、（C）成分（酸価を有するポリオール樹脂）中の水酸基と（E）成分（酸価を有さないポリオール樹脂）中の水酸基の合計に対する（D）成分（ポリイソシアネート化合物）中のイソシアネート基のモル比は1.3である。

[0163]

[表2]

	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
無電解めっき下地膜の 酸価 [mgKOH/g]	2.80	1.94	2.05	2.02	2.05
無電解めっき下地膜の 表面粗さRz _{JIS} (無電解めっき層の 表面粗さRz _{JIS}) [μm]	0.23	0.40	0.20	0.22	0.22
めっき前の密着性	○	○	○	○	○
めっき後の密着性	○	○	○	○	○
耐熱性	○	○	—	—	—
耐熱性2	—	—	○	○	○

産業上の利用可能性

[0164] 本発明の無電解めっき下地膜は、無電解めっき層の下地として利用できる。

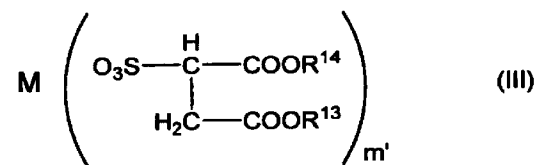
[0165] 上記に本発明の実施形態及び／又は実施例を幾つか詳細に説明したが、当業者は、本発明の新規な教示及び効果から実質的に離れることなく、これら例示である実施形態及び／又は実施例に多くの変更を加えることが容易である。従って、これらの多くの変更は本発明の範囲に含まれる。

この明細書に記載の文献、及び本願のパリ条約による優先権の基礎となる出願の内容を全て援用する。

請求の範囲

- [請求項1] (A) 導電性ポリマーを含み、さらに、(B) 酸価を有するポリオール樹脂とポリイソシアネート化合物との反応物を含み、酸価が $0.1 \text{ mg KOH/g} \sim 30 \text{ mg KOH/g}$ である、無電解めっき下地膜。
- [請求項2] 前記 (B) 成分が酸価を有するポリエステルポリオール樹脂を含む、請求項 1 に記載の無電解めっき下地膜。
- [請求項3] 前記 (A) 成分が置換又は無置換のポリアニリンである、請求項 1 又は 2 に記載の無電解めっき下地膜。
- [請求項4] 前記 (A) 成分が、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 ～ 3 のいずれかに記載の無電解めっき下地膜。
- [請求項5] 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から生じる有機酸イオンである、請求項 4 に記載の無電解めっき下地膜。

[化6]



(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、それぞれ独立に炭化水素基又は-(R¹⁵O)_r-R¹⁶基である。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-基であり、rは1以上の整数である。R¹⁷は、それぞれ独立に炭化水素基である。)

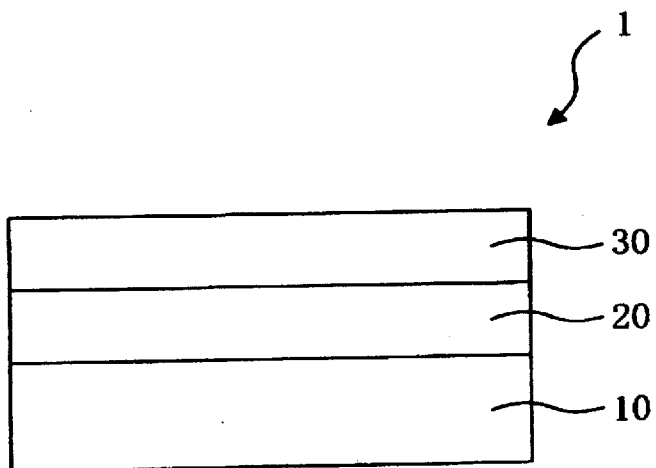
- [請求項6] 前記ドーパントがジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウムである、請求項 4 又は 5 に記載の無電解めっき下地膜。

- [請求項7] 請求項1～6のいずれかに記載の無電解めっき下地膜を形成するための無電解めっき下地膜形成用組成物であって、
- (A) 導電性ポリマーと、
 - (C) 酸価を有するポリオール樹脂と、
 - (D) ポリイソシアネート化合物と、
- を含む、無電解めっき下地膜形成用組成物。
- [請求項8] 前記無電解めっき下地膜形成用組成物中の不揮発性成分に対する前記(C)成分及び前記(D)成分の合計の割合が10～90質量%である、請求項7に記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。
- [請求項9] 前記(C)成分中の水酸基に対する前記(D)成分中のイソシアネート基のモル比が0.6～1.0である、請求項7又は8に記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。
- [請求項10] さらに、(E)酸価を有さないポリオール樹脂を含む、請求項7～9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11] 前記(E)成分が、酸価を有さないポリエステルポリオール樹脂及び酸価を有さないポリエーテルポリオール樹脂からなる群から選択される1以上を含む、請求項10に記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。
- [請求項12] 前記無電解めっき下地膜形成用組成物中の不揮発性成分に対する前記(C)成分、前記(D)成分及び前記(E)成分の合計の割合が10～90質量%である、請求項10又は11に記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。
- [請求項13] 前記(C)成分中の水酸基と前記(E)成分中の水酸基の合計に対する前記(D)成分中のイソシアネート基のモル比が0.6～1.0である、請求項10～12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14] 前記(D)成分がブロックポリイソシアネート化合物である、請求項7～13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15] さらに溶剤を含む、請求項7～14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16] 基材と、
請求項1～6のいずれかに記載の無電解めっき下地膜と、
金属を含む無電解めっき層と、を含み、
前記無電解めっき層と前記無電解めっき下地膜が接している、めっき積層体。
- [請求項17] 前記金属が銅である、請求項16に記載のめっき積層体。
- [請求項18] 前記基材が樹脂から構成される、請求項16又は17に記載のめっき積層体。
- [請求項19] 前記基材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、シンジオタクチックポリスチレン樹脂、液晶ポリマー樹脂、又はポリフェニレンサルファイド樹脂から構成される、請求項18に記載のめっき積層体。
- [請求項20] (i) 基材上に、請求項7～15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
(ii) 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、めっき積層体の製造方法。
- [請求項21] 前記工程(ii)において、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、パラジウムを担持させた前記無電解めっき下地膜を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20に記載のめっき積層体の製造方法。
- [請求項22] 前記無電解めっき下地膜へのパラジウムの担持を、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行う請求項21に記載のめっき積層体の製造方法。
- [請求項23] 前記無電解めっき液が銅、ニッケル、金、パラジウム、銀、スズ、コバルト及び白金からなる群から選択される1以上の金属を含む、請

求項 2 1 又は 2 2 に記載のめっき積層体の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/011806

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C23C18/30 (2006.01) i, B32B15/095 (2006.01) i, C23C18/38 (2006.01) i, H05K3/18 (2006.01) i, H05K3/38 (2006.01) i

FI: C23C18/30, C23C18/38, H05K3/18A, H05K3/18B, H05K3/18E, H05K3/38Z, B32B15/095

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)

Int.Cl. C23C18/30, B32B15/095, C23C18/38, H05K3/18, H05K3/38

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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.
A	WO 2019/013179 A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 17.01.2019 (2019-01-17)	1-23
A	JP 2015-34317 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 19.02.2015 (2015-02-19)	1-23
A	WO 2015/019596 A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 12.02.2015 (2015-02-12)	1-23

☐ 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
28.05.2020

Date of mailing of the international search report
09.06.2020

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/011806

WO 2019/013179 A1 17.01.2019 (Family: none)

JP 2015-34317 A 19.02.2015 (Family: none)

WO 2015/019596 A1 12.02.2015 TW 201510274 A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C23C 18/30(2006.01)i; B32B 15/095(2006.01)i; C23C 18/38(2006.01)i; H05K 3/18(2006.01)i; H05K 3/38(2006.01)i FI: C23C18/30; C23C18/38; H05K3/18 A; H05K3/18 B; H05K3/18 E; H05K3/38 Z; B32B15/095		
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（IPC）） C23C18/30; B32B15/095; C23C18/38; H05K3/18; H05K3/38 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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
A	WO 2019/013179 A1（出光興産株式会社）17.01.2019（2019-01-17）	1-23
A	JP 2015-34317 A（出光興産株式会社）19.02.2015（2015-02-19）	1-23
A	WO 2015/019596 A1（出光興産株式会社）12.02.2015（2015-02-12）	1-23
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 28.05.2020		国際調査報告の発送日 09.06.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 大塚 美咲 4E 1147 電話番号 03-3581-1101 内線 3425

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/011806

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2019/013179	A1	17.01.2019	(ファミリーなし)			
JP	2015-34317	A	19.02.2015	(ファミリーなし)			
WO	2015/019596	A1	12.02.2015	TW	201510274	A	