

(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  
2016年12月29日(29.12.2016)



(10) 国際公開番号  
WO 2016/208672 A1

- (51) 国際特許分類:  
*B32B 15/06* (2006.01) *C23C 28/00* (2006.01)  
*B32B 15/08* (2006.01) *H05K 3/38* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/068661
- (22) 国際出願日: 2016年6月23日(23.06.2016)
- (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 2015-128836 2015年6月26日(26.06.2015) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社 (DIC CORPORATION)  
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 富士川 亘 (FUJIKAWA Wataru); 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP). 白髪 潤 (SHIRAKAMI Jun); 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP). 村川 昭 (MURAKAWA Akira); 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP). 島屋 卓 (SHIMAYA Taku); 〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通12番地 D I C 株式会社 千葉工場内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋 (KONO Michihiro); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C 株式会社内 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, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, 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, 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).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: LAMINATED BODY, MOLDED ARTICLE, ELECTROCONDUCTIVE PATTERN, ELECTRONIC CIRCUIT, AND ELECTROMAGNETIC SHIELD

(54) 発明の名称: 積層体、成形品、導電性パターン、電子回路及び電磁波シールド

(57) Abstract: The present invention provides a laminated body in which a metal layer (B) and a metal plating layer (C) are laminated in the stated order on a support (A) comprising a polyphenylene sulfide resin composition that contains polyphenylene sulfide (a1) and an elastomer (a2); wherein the laminated body is characterized in that the elastomer (a2) content of the polyphenylene sulfide resin composition is 0.3 to 90 parts by mass relative to 100 parts by mass of the polyphenylene sulfide (a1). The laminated body has exceptional adhesion between the polyphenylene sulfide that is the support and the metal plating layer, and provides heat resistance at which exceptional adhesion can be maintained, even when exposed to high temperatures.

(57) 要約: 本発明は、ポリフェニレンスルフィド (a1) 及びエラストマー (a2) を含有するポリフェニレンスルフィド樹脂組成物からなる支持体 (A) の上に、金属層 (B) 及び金属めっき層 (C) が順次積層された積層体であって、前記ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物中のエラストマー (a2) の含有量が、前記ポリフェニレンスルフィド (a1) 100質量部に対して、0.3~90質量部の範囲であることを特徴とする積層体を提供する。この積層体は、支持体であるポリフェニレンスルフィドと金属めっき層との密着性に優れ、かつ、高温環境下に晒された場合であっても、優れた密着性を維持することができる耐熱性も備える。



WO 2016/208672 A1

## 明 細 書

発明の名称：

積層体、成形品、導電性パターン、電子回路及び電磁波シールド

### 技術分野

[0001] 本発明は、電子回路、光通信等の配線を接続するコネクタ、ランプリフレクターなどの成形品、プリント基板、電磁波シールド、集積回路、有機トランジスタ等の配線された電子回路に供される導電性パターンとして用いることのできる積層体及びそれを用いた成形品、導電性パターン及び電子回路に関するものである。

### 背景技術

[0002] 電子機器の高性能化や小型化、薄型化にともなって、それに使用される電子回路や集積回路の高密度化や薄型化が、近年、強く求められている。一方、ポリフェニレンスルフィドは、耐熱性や耐薬品性を有するエンジニアリングプラスチックとして注目されており、ブルーレイ、DVD等の光ピックアップ、電子回路基板、配線コネクタ、フィルムコンデンサなどに用いられている。また、自動車向けには、ランプリフレクター、電装部材、電気モーター周辺部材、電池部材などに用いられている。

[0003] しかしながら、ポリフェニレンスルフィドは、金属蒸着、金属めっき等の金属膜との密着性が非常に低いという問題があり、ポリフェニレンスルフィドの表面に金属膜を形成する用途には、十分に利用できない状況であった。

[0004] ポリフェニレンスルフィドと金属膜との密着性を向上する方法として、ポリフェニレンスルフィドの表面をエッチング液でエッチング処理をした後、パラジウム触媒を付与した後に無電解銅めっきを行い、銅めっき層を形成する方法が提案されている（例えば、特許文献1参照）。しかしながら、この方法では、ポリフェニレンスルフィドの表面がエッチング液により浸食されて脆弱になり、その上に形成した銅めっき層が経時的に剥がれやすくなる問題があった。したがって、この方法により導電性パターンを作成した場合、

銅めっき層の断線や導電性の低下（抵抗値の上昇）を生じる問題があった。

[0005] また、ポリフェニレンスルフィドの表面をサンドブラスト、ショットブラスト等により粗化した上でプライマー樹脂を塗布し、金属蒸着、金属めっき等の皮膜との密着性を向上する方法が提案されている（特許文献2参照）。しかしながら、十分な密着性を確保するためには、ポリフェニレンスルフィドの表面を1～10 $\mu$ mの深さまで粗化するため、鏡面のような表面平滑性が必要なランプリフレクター等の材料には不向きであった。

[0006] そこで、ポリフェニレンスルフィドを支持体とし、その上に形成する金属蒸着、金属めっき等の金属膜との密着性に優れ、電子回路、光通信等の配線を接続するコネクタ、ランプリフレクターなどの成形品、プリント基板、電磁波シールド、集積回路、有機トランジスタ等の配線された電子回路に供される導電性パターンとして用いることのできる積層体が求められている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0007] 特許文献1：特開昭63-14880号公報

特許文献2：特開2002-97292号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明が解決しようとする課題は、ポリフェニレンスルフィドを支持体とし、その上に金属めっき層を設けた積層体であって、金属めっき層との密着性に優れ、かつ、高温環境下に晒された場合であっても、優れた密着性を維持することができる耐熱性も備えた積層体を提供することである。また、前記積層体を用いた成形品、導電性パターン及び電子回路を提供することである。

#### 課題を解決するための手段

[0009] 本発明者等は、上記の課題を解決すべく鋭意研究した結果、特定量のエラストマーを含有するポリフェニレンスルフィド樹脂組成物からなる支持体を

用いた積層体は、金属めっき層との密着性に優れ、かつ、高温環境下に晒された場合であっても、優れた密着性を維持することができる耐熱性を有することを見出した。

[0010] すなわち、本発明は、ポリフェニレンスルフィド（a1）及びエラストマー（a2）を含有するポリフェニレンスルフィド樹脂組成物からなる支持体（A）の上に、金属層（B）及び金属めっき層（C）が順次積層された積層体であって、前記ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物中のエラストマー（a2）の含有量が、前記ポリフェニレンスルフィド（a1）100質量部に対して、0.3～90質量部の範囲であることを特徴とする積層体及びそれを用いた導電性パターン及び電子回路を提供するものである。

### 発明の効果

[0011] 本発明の積層体は、ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物からなる支持体と、その上に積層した金属めっき層との密着性に優れ、さらに高温環境下に晒された場合であっても、優れた密着性を維持できる。したがって、本発明により、断線等を引き起こすことなく優れた導電性を維持し、信頼性の高い導電性パターンや電子回路に用いることのできる積層体を提供できる。

[0012] また、本発明の積層体は、例えば、電子回路、光通信等の配線を接続するコネクタ、ブルーレイ、DVD等の光ピックアップ；自動車向けのランプリフレクター、電装部材、電気モーター周辺部材、電池部材；各種電子機器に用いられる電磁波シールドなどに用いることができる。さらに、フィルム状のポリフェニレンスルフィドを支持体とした本発明の積層体は、例えば、フレキシブルプリント基板、非接触ICカード等のRFID、フィルムコンデンサーを構成する各層や周辺配線の形成に用いることができる。

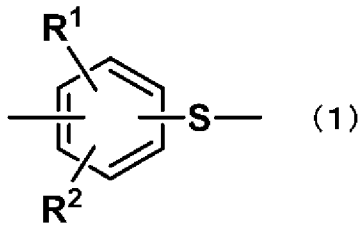
### 発明を実施するための形態

[0013] 本発明の積層体は、ポリフェニレンスルフィド（a1）及びエラストマー（a2）を含有するポリフェニレンスルフィド樹脂組成物からなる支持体（A）の上に、金属層（B）及び金属めっき層（C）が順次積層された積層体であって、前記ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物中のエラストマー（a

2) の含有量が、前記ポリフェニレンスルフィド (a 1) 100 質量部に対して、0.3~90 質量部の範囲であるものである。

[0014] 前記ポリフェニレンスルフィド (a 1) は、芳香環と硫黄原子とが結合した構造を繰り返し単位とする樹脂構造を有するものであり、具体的には、下記一般式 (1) で表される構造部位を繰り返し単位とする樹脂である。

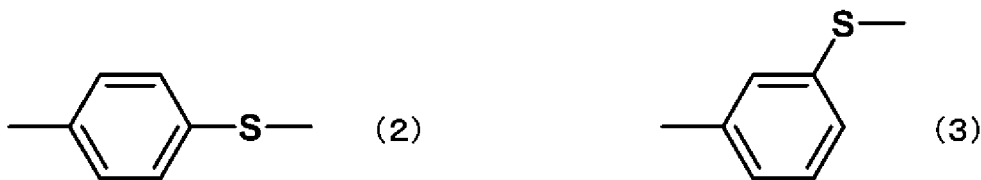
[0015] [化1]



(式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立的に水素原子、炭素原子数1~4のアルキル基、ニトロ基、アミノ基、フェニル基、メトキシ基、エトキシ基を表す。)

[0016] 上記一般式 (1) 中のR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、前記ポリフェニレンスルフィド (a 1) の機械的強度が向上することから水素原子であることが好ましく、その場合、下記一般式 (2) で表されるパラ位で結合するもの、及び下記一般式 (3) で表されるメタ位で結合するものが挙げられる。

[0017] [化2]

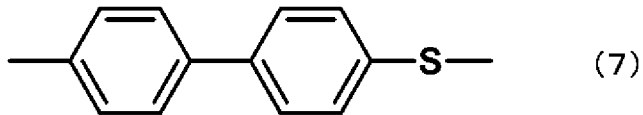
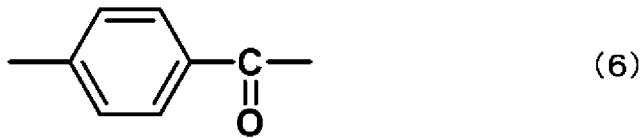
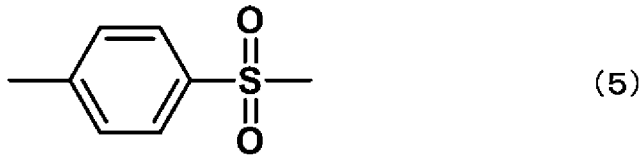


[0018] これらの中でも、特に繰り返し単位中の芳香環に対する硫黄原子の結合は、上記一般式 (2) で表されるパラ位で結合した構造であることが前記ポリフェニレンスルフィド (a 1) の耐熱性や結晶性が向上することから好ましい。

[0019] また、前記ポリフェニレンスルフィド (a 1) は、上記一般式 (1) で表される構造部位のみならず、下記一般式 (4) ~ (7) で表される構造部位から選択される少なくとも1つを有していてもよい。下記一般式 (4) ~ (

7) の構造部位を有する場合、これらの構造部位の前記ポリフェニレンスルフィド (a 1) 中のモル比率は、耐熱性、機械的強度が良好となることから、30モル%以下が好ましく、10モル%以下がより好ましい。

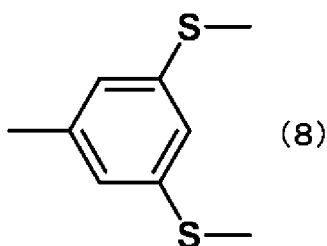
[0020] [化3]



[0021] 前記ポリフェニレンスルフィド (a 1) 中に、上記一般式 (4) ~ (7) で表される構造部位を含む場合、上記一般式 (1) で表される構造部位の繰り返し単位との結合としては、ランダム型であっても、ブロック型であってもよい。

[0022] さらに、前記ポリフェニレンスルフィド (a 1) は、その構造中に、下記一般式 (8) で表される3官能の構造部位、ナフチルスルフィド結合等を有していてもよい。なお、この場合、これらの構造部位の前記ポリフェニレンスルフィド (a 1) 中のモル比率は、3モル%以下が好ましく、特に1モル%以下がより好ましい。

[0023] [化4]



[0024] 前記ポリフェニレンスルフィド (a 1) は、例えば、下記 (1) ~ (4) の方法によって製造することができる。

(1) N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶剤やスルホラン等のスルホン系溶媒中で硫化ナトリウムとp-ジクロロベンゼンとを反応させる方法。

(2) p-ジクロロベンゼンを硫黄と炭酸ソーダの存在下で重合させる方法。

(3) 極性溶媒とp-ジクロロベンゼンとの混合溶媒に、硫化ナトリウムを滴下するか、水硫化ナトリウムと水酸化ナトリウムとの混合物を滴下するか、又は、硫化水素と水酸化ナトリウムとの混合物を滴下して重合させる方法。

(4) p-クロロチオフェノールの自己縮合による方法。

[0025] これらの中でも、方法 (1) のN-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶剤やスルホラン等のスルホン系溶媒中で硫化ナトリウムとp-ジクロロベンゼンとを反応させる方法が、反応制御が容易であり、工業的生産性に優れることから好ましい。また、この方法 (1) においては、重合度を調節するためにカルボン酸のアルカリ金属塩、スルホン酸のアルカリ金属塩、水酸化物等のアルカリを添加することが好ましい。

[0026] また、前記ポリフェニレンスルフィド (a 1) のメルトフローレート (以下、「MFR」と略記する。) は、成形性と表面強度に優れることから、1 ~ 3, 000 g / 10分の範囲が好ましく、5 ~ 2, 300 g / 10分の範囲がより好ましくは、10 ~ 1, 500 g / 10分の範囲がさらに好ましい。なお、このメルトフローレートは、ASTM D 1238-86による316°C / 5, 000 g 荷重下 (オリフィス: 0.0825 ± 0.002インチ径 × 0.315 ± 0.001インチ長さ) で測定した値である。

[0027] さらに、前記ポリフェニレンスルフィド (a 1) は、残存金属イオン量を低減して耐湿特性を改善するとともに、重合の際に副生する低分子量不純物の残存量を低減できることから、前記ポリフェニレンスルフィド (a 1) を

製造した後に、酸処理し、次いで、水で洗浄されたものが好ましい。

[0028] 前記酸処理に用いる酸としては、例えば、酢酸、塩酸、硫酸、リン酸、珪酸、炭酸、プロピル酸が好ましい。また、これらの酸の中でも、前記ポリフェニレンスルフィド (a 1) を分解することなく、残存金属イオン量を効率的に低減できることから酢酸、塩酸が好ましい。

[0029] 前記酸処理の方法は、酸または酸水溶液に前記ポリフェニレンスルフィド (a 1) を浸漬する方法が挙げられる。この際、必要に応じさらに攪拌又は加熱をしてもよい。

[0030] ここで、酸処理の具体的方法として、酢酸を用いる方法を例に挙げれば、まず pH 4 の酢酸水溶液を 80～90℃ に加熱し、その中に前記ポリフェニレンスルフィド (a 1) を浸漬し、20～40 分間攪拌する方法が挙げられる。

[0031] このようにして酸処理された前記ポリフェニレンスルフィド (a 1) は、残存している酸や塩を物理的に除去するため、水または温水で数回洗浄する。このときに使用される水としては、蒸留水または脱イオン水であることが好ましい。

[0032] また、前記酸処理に供せられるポリフェニレンスルフィド (a 1) は、粉粒体であることが好ましく、具体的には、ペレットのような粒状体でも、重合した後のスラリー状態体にあるものでもよい。

[0033] 前記エラストマー (a 2) は、前記支持体 (A) を構成するポリフェニレンスルフィド樹脂組成物に、柔軟性や低温耐衝撃性を付与する目的で用いられるが、後述する金属層 (B) やプライマー樹脂層 (X) との密着性を向上する働きもある。

[0034] 前記エラストマー (a 2) は、前記ポリフェニレンスルフィド (a 1) と熔融混練でき、均一に混合分散できるものが好ましい。具体的には、融点が 300℃ 以下であり、室温でゴム弾性を有するものが好ましい。

[0035] 前記エラストマー (a 2) としては、例えば、ポリオレフィン系エラストマー、オレフィン共重合体系エラストマー等の熱可塑性エラストマーが挙げ

られる。より具体的には、例えば、スチレン-ブタジエン系ゴム（SBR）、水素添加SBR、エチレン-プロピレン系ゴム（EPM）、エチレン-プロピレン-ジエン系ゴム（EPDM）、ブタジエン系ゴム、クロロプレン系ゴム、ニトリル系ゴム、ブチル系ゴム、アクリル系ゴム、シリコーン系ゴム、フッ素系ゴム、ウレタン系ゴム等が挙げられる。これらの中でも、前記金属層（B）や後述するプライマー樹脂層（X）との密着性をより向上できることから、オレフィン共重合体系エラストマーが好ましく、エチレン共重合体系エラストマーがより好ましく、グリシジル基を有するものはさらに好ましい。また、これらのエラストマー（a2）は、1種で用いることも2種以上併用することもできる。

[0036] 前記エチレン共重合体系エラストマーとしては、例えば、その原料である単量体成分が、エチレンと無水マレイン酸、又はエチレンと $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸グリシジルエステルの2元共重合体が挙げられる。さらに、前記2元共重合体の2種の単量体成分に、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸アルキルエステルを加えた3元共重合体も挙げられる。これらの中でも、曲げ弾性及び引っ張り伸びに優れることから、前記3元共重合体が好ましい。また、前記3元共重合体の中では、前記ポリフェニレンスルフィド（a1）との相溶性を飛躍的に向上でき、後述する金属層（B）やプライマー樹脂層（X）との密着性をより向上できることから、エチレン、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸アルキルエステル及び $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸グリシジルエステルの3元共重合体がより好ましい。

[0037] 前記3元共重合体における各単量体成分の比率としては、前記ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物の耐衝撃強度、引っ張り伸び、前記ポリフェニレンスルフィド（a1）との相溶性等の性能バランスに優れることから、[エチレン/ $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸アルキルエステル/無水マレイン酸]の3元共重合体の場合は、質量比で[50~98/1~30/1~30]の範囲が好ましく、[エチレン/ $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸アルキルエステル/ $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸グリシジルエステル]の3元共重合体の場合は、

質量比で [50~98 / 1~49 / 1~10] の範囲が好ましい。

[0038] 前記  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸アルキルエステルとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸等の炭素原子数3~8の不飽和カルボン酸のアルキルエステルが挙げられる。具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 *n*-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸 *t*-ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 *n*-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 *n*-ブチル、メタクリル酸 *t*-ブチル、メタクリル酸イソブチル等が挙げられる。これらの中でも、前記ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物の耐衝撃性や、前記金属層 (B) や後述するプライマー樹脂層 (X) との密着性がより向上することから、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 *n*-ブチル、メタクリル酸メチルが好ましい。

[0039] 前記ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物中のエラストマー (a2) の含有量は、前記ポリフェニレンスルフィド (a1) 100質量部に対して、0.3~90質量部の範囲であるが、前記ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物の加工性をより向上し、後述する金属層 (B) やプライマー樹脂層 (X) との密着性をより向上できることから、0.5~60質量部の範囲が好ましく、1~40質量部の範囲がより好ましく、2~20質量部の範囲がさらに好ましく、5~10質量部の範囲が特に好ましい。

[0040] 前記支持体 (A) を構成するポリフェニレンスルフィド樹脂組成物には、上記のポリフェニレンスルフィド (a1) 及びエラストマー (a2) に加え、さらに繊維状無機充填材 (a3) を含有させることにより、耐熱性、機械特性、寸法安定性、結晶化速度及び電気特性をさらに向上させる効果を奏する。

[0041] 前記繊維状無機充填材 (a3) としては、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、酸化亜鉛ウイスカ、アスベスト繊維、シリカ繊維、ほう酸アルミウイスカ、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化ホウ素繊維、窒化ケイ素繊維、チタン酸カリウム繊維等の無機繊維；ステンレス、アルミニウム、チタ

ン、銅、真ちゅう等の金属繊維などが挙げられる。これらの中でも、電気絶縁性能が高いことからガラス繊維が好ましい。また、これらの繊維状無機充填材（a 3）は、1種で用いることも2種以上併用することもできる。

[0042] 前記繊維状無機充填材（a 3）は、表面処理剤や集束剤で加工されたものを用いることにより、前記ポリフェニレンスルフィド（a 1）、後述するエステル系ワックス（a 4）及びその他の添加剤との密着性を向上させることができることから好ましい。

[0043] 前記表面処理剤又は集束剤としては、例えば、アミノ基、エポキシ基、イソシアネート基、ビニル基等の官能基を有するシラン化合物又はチタネート化合物；アクリル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂等のポリマーなどが挙げられる。

[0044] 前記繊維状無機充填材（a 3）の前記ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物中の配合量は、上記の効果を十分に奏することができることから、前記ポリフェニレンスルフィド（a 1）100質量部に対して、10～150質量部の範囲が好ましく、30～100質量部の範囲がより好ましく、50～80質量部の範囲がさらに好ましい。

[0045] 前記支持体（A）を構成するポリフェニレンスルフィド樹脂組成物には、上記の（a 1）～（a 3）成分の他、本発明の効果を損なわない範囲内で、前記繊維状無機充填材（a 3）以外の炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク等の無機充填剤；アラミド繊維等の高耐熱性樹脂繊維；ポリアミド、ポリサルホン、ポリアリルサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリアリレート、ポリフェニレンオキシド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、シリコーン樹脂、フェノキシ樹脂、フッ素樹脂、液晶ポリマー、ポリアリールエーテル等の樹脂；潤滑剤、ワックス、安定剤等の各種添加剤などを配合することができる。

[0046] 前記ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物の調製方法としては、特に限定されるものではなく、公知の製造装置及び方法で調製することができる。例

例えば、ポリフェニレンスルフィド（a1）、エラストマー（a2）、繊維状無機充填材（a3）等の配合物を、予めヘンシェルミキサー、タンブラー等の混合機で混合した後、1軸又は2軸の押出混練機等に供給して250～350℃で混練し、造粒してペレット化することにより得る方法が挙げられる。

[0047] 前記ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を成形して前記支持体（A）とするには、例えば、上記の調製方法により得られた前記ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物のペレットを用いて射出成形、押出成形、圧縮成形等により成形する方法が挙げられる。

[0048] 前記支持体（A）の形状としては、特に限定されるものではなく、厚さ0.5～100mm程度のものが好ましく、厚さ0.5～10mm程度のものがより好ましい。また、コネクタ部品等の金型で成形した立体形状のものであってもよい。

[0049] また、前記支持体（A）は、フィルム又はシート状であってもよい。フィルム又はシートの厚さとしては、1～5,000 $\mu$ m程度のものが好ましく、1～300 $\mu$ m程度のものがより好ましい。さらに、本発明の積層体として比較的柔軟なものが求められる場合には、1～200 $\mu$ m程度の厚さのものが好ましい。

[0050] さらに、前記支持体（A）と、前記金属層（B）又は後述するプライマー樹脂層（X）との密着性を向上できることから、前記支持体（A）の表面に、微細な凹凸の形成、その表面に付着した汚れの洗浄、ヒドロキシル基、カルボニル基、カルボキシル基等の官能基の導入のための表面処理等が施されていてもよい。具体的にはコロナ放電処理等のプラズマ放電処理、紫外線処理等の乾式処理、水、酸・アルカリ等の水溶液又は有機溶剤等を用いる湿式処理等が施されていてもよい。

[0051] 本発明の積層体においては、前記支持体（A）と前記金属層（B）との密着性は、十分に実用レベルではあるが、前記支持体（A）と前記金属層（B）との密着性をより向上する目的で、前記支持体（A）と前記金属層（B）

との間に、プライマー樹脂層（X）を形成することが好ましい。

[0052] 前記プライマー樹脂層（X）は、前記支持体（A）の表面の一部又は全部にプライマーを塗布し、前記プライマー中に含まれる水性媒体、有機溶剤等の溶媒を除去することによって形成することができる。

[0053] 前記プライマーを前記支持体の表面に塗布する方法としては、例えば、グラビア方式、コーティング方式、スクリーン方式、ローラー方式、ロータリー方式、スプレー方式、ディップコート方式等の方法が挙げられる。

[0054] 前記プライマー樹脂層（X）の表面は、前記金属層（B）との密着性をより一層向上することを目的として、例えば、コロナ放電処理法等のプラズマ放電処理法や、紫外線処理法等の乾式処理法、水や酸性又はアルカリ性薬液、有機溶剤等を用いた湿式処理法によって、表面処理されていることが好ましい。

[0055] 前記プライマーを支持体の表面に塗布した後、その塗布層に含まれる溶媒を除去する方法としては、例えば、乾燥機を用いて乾燥させ、前記溶媒を揮発させる方法が一般的である。乾燥温度としては、前記溶媒を揮発させることが可能で、かつ前記支持体（A）に悪影響を与えない範囲の温度に設定すればよい。

[0056] 前記支持体（A）上への前記プライマーの塗布量は、優れた密着性と導電性を付与できることから、支持体の面積に対して $0.01 \sim 60 \text{ g/m}^2$ の範囲であることが好ましく、後述する流動体中に含まれる溶媒の吸収性と製造コストを考慮すると $0.01 \sim 10 \text{ g/m}^2$ の範囲がより好ましい。

[0057] 前記プライマー樹脂層（X）の膜厚は、本発明の積層体を用いる用途によって異なるが、前記支持体（A）と前記金属層（B）との密着性をより向上できることから、 $10 \text{ nm} \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $10 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲がより好ましく、 $10 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ の範囲がさらに好ましい。

[0058] 前記プライマー樹脂層（B）の形成に用いるプライマーとしては、各種樹脂と溶媒とを含有するものを用いることができる。

[0059] 前記樹脂としては、例えば、ウレタン樹脂、ビニル樹脂、ウレタン樹脂を

シェルとしビニル樹脂をコアとするコア・シェル型複合樹脂、イミド樹脂、アミド樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂、ポリイソシアネートにフェノール等のブロック化剤を反応させて得られたブロックイソシアネート、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等が挙げられる。なお、ウレタン樹脂をシェルとしビニル樹脂をコアとするコア・シェル型複合樹脂は、例えば、ウレタン樹脂存在下でビニル単体を重合することにより得られる。また、これらの樹脂は、1種で用いることも2種以上併用することもできる。

[0060] 上記のプライマーに用いる樹脂の中でも、前記金属層（B）との密着性をより向上できることから、加熱により還元性化合物を生成する樹脂が好ましい。前記還元性化合物としては、例えば、フェノール化合物、芳香族アミン化合物、硫黄化合物、リン酸化合物、アルデヒド化合物等が挙げられる。これらの還元性化合物の中でも、フェノール化合物、アルデヒド化合物が好ましい。

[0061] 前記の加熱により還元性化合物を生成する樹脂をプライマーに用いた場合、プライマー樹脂層（X）を形成する際の加熱乾燥工程でホルムアルデヒド、フェノール等の還元性化合物を生成する。前記の加熱により還元性化合物を生成する樹脂の具体例としては、N-アルキロール（メタ）アクリルアミドを含む単体を重合したビニル樹脂、ウレタン樹脂をシェルとしN-アルキロール（メタ）アクリルアミドを含む単体を重合したビニル樹脂をコアとするコア・シェル型複合樹脂、尿素-ホルムアルデヒド-メタノール縮合物、尿素-メラミン-ホルムアルデヒド-メタノール縮合物、ポリN-アルコキシメチロール（メタ）アクリルアミド、ポリ（メタ）アクリルアミドのホルムアルデヒド付加物、メラミン樹脂等の加熱によりホルムアルデヒドを生成する樹脂；フェノール樹脂、フェノールブロックイソシアネート等の加熱によりフェノール化合物を生成する樹脂などが挙げられる。これらの樹脂の中でも、前記金属層（B）との密着性をより向上できることから、ウレタン樹脂をシェルとしN-アルキロール（メタ）アクリルアミドを含む単体

を重合したビニル樹脂をコアとするコア・シェル型複合樹脂、メラミン樹脂、フェノールブロックイソシアネートが好ましい。

[0062] なお、本発明において、「(メタ)アクリルアミド」とは、「メタクリルアミド」及び「アクリルアミド」の一方又は両方をいい、「(メタ)アクリル酸」とは、「メタクリル酸」及び「アクリル酸」の一方又は両方をいう。

[0063] 前記ビニル樹脂としては、加熱により還元性化合物を生成するビニル単量体をラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合などの重合方法により重合することによって得られる。

[0064] 前記の加熱により還元性化合物を生成するビニル単量体としては、例えば、N-アルキロールビニル単量体が挙げられ、具体的には、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-プロポキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロポキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-n-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-イソブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ペントキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-エタノール(メタ)アクリルアミド、N-プロパノール(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

[0065] また、前記ビニル樹脂を製造する際には、前記の加熱により還元性化合物を生成するビニル単量体等とともに、(メタ)アクリル酸アルキルエステルなどのその他各種ビニル単量体を共重合することもできる。

[0066] 前記ブロックイソシアネートを、前記プライマー樹脂層(X)を形成する樹脂として用いた場合は、イソシアネート基間で自己反応することでウレトジオン結合を形成し、又は、イソシアネート基と、他の成分が有する官能基とが結合を形成することによって、前記プライマー樹脂層(X)を形成する。前記結合は、後述する流動体を塗布する前に形成されていても、流動体を塗布する前は前記結合を形成しておらず、前記流動体を塗布した後に、加熱等することによって前記結合を形成してもよい。

[0067] 前記ブロックイソシアネートとしては、イソシアネート基がブロック剤に

よって封鎖され形成した官能基を有するものが挙げられる。

[0068] 前記ブロックイソシアネートは、前記支持体（A）と前記プライマー樹脂層（X）との間に密着性、及び前記プライマー樹脂層（X）と前記金属層（B）との密着性をより向上できることから、前記ブロックイソシアネート1モルあたり、前記官能基を350～600g/molの範囲で有するものが好ましい。

[0069] 前記官能基は、密着性をより向上できることから、前記ブロックイソシアネートの1分子中に1～10つ有するものが好ましく、2～5つ有するものがより好ましい。

[0070] また、前記ブロックイソシアネートの数平均分子量は、前記密着性をより向上できることから、1,500～5,000の範囲が好ましく、1,500～3,000の範囲がより好ましい。

[0071] さらに、前記ブロックイソシアネートとしては、密着性をさらに向上できることから、芳香環を有するものが好ましい。前記芳香環としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

[0072] なお、前記ブロックイソシアネートは、イソシアネート化合物（a-1）が有するイソシアネート基の一部又は全部と、ブロック剤とを反応させることによって製造することができる。

[0073] 前記ブロックイソシアネートの原料となるイソシアネート化合物としては、例えば、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、カルボジイミド変性ジフェニルメタンジイソシアネート、クルードジフェニルメタンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香環を有するポリイソシアネート化合物；ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、シクロヘキサジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート化合物又は脂環式構造を有するポリイソシアネート

化合物などが挙げられる。また、前記したポリイソシアネート化合物のそれらのビュレット体、イソシアヌレート体、アダクト体等も挙げられる。

[0074] また、前記イソシアネート化合物としては、上記で例示したポリイソシアネート化合物と、水酸基又はアミノ基を有する化合物等とを反応させて得られるものも挙げられる。

[0075] 前記ブロックイソシアネートに芳香環を導入する場合、芳香環を有するポリイソシアネート化合物を用いることが好ましい。また、芳香環を有するポリイソシアネート化合物の中でも、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートのイソシアヌレート体、トリレンジイソシアネートのイソシアヌレート体が好ましい。

[0076] 前記ブロックイソシアネートの製造に用いるブロック化剤としては、例えば、フェノール、クレゾール等のフェノール化合物； $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\delta$ -バレロラクタム、 $\gamma$ -ブチロラクタム等のラクタム化合物；ホルムアミドオキシム、アセトアルドオキシム、アセトンオキシム、メチルエチルケトオキシム、メチルイソブチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシム等のオキシム化合物；2-ヒドロキシピリジン、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ベンジルアルコール、メタノール、エタノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン、ブチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、アセトアニリド、酢酸アミド、コハク酸イミド、マレイン酸イミド、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、尿素、チオ尿素、エチレン尿素、ジフェニルアニリン、アニリン、カルバゾール、エチレンイミン、ポリエチレンイミン、1H-ピラゾール、3-メチルピラゾール、3, 5-ジメチルピラゾール等が挙げられる。これらの中でも、70~200℃の範囲で加熱することによって解離してイソシアネート基を生成可能なブロック化剤が好ましく、110~180℃の範囲で加熱することによって解離するイソシアネート基を生成可能なブロック化剤がより好

ましい。具体的には、フェノール化合物、ラクタム化合物、オキシム化合物が好ましく、特に、フェノール化合物は、ブロック化剤が加熱により脱離する際に還元性化合物となることからより好ましい。

[0077] 前記ブロックイソシアネートの製造方法としては、例えば、予め製造した前記イソシアネート化合物と前記ブロック化剤とを混合し反応させる方法、前記イソシアネート化合物の製造に用いる原料とともに前記ブロック化剤を混合し反応させる方法等が挙げられる。

[0078] より具体的には、前記ブロックイソシアネートは、前記ポリイソシアネート化合物と、水酸基又はアミノ基を有する化合物とを反応させることによって末端にイソシアネート基を有するイソシアネート化合物を製造し、次いで、前記イソシアネート化合物と前記ブロック化剤とを混合し反応させることによって製造することができる。

[0079] 前記方法で得られたブロックイソシアネートは、前記プライマー樹脂層（X）を形成する樹脂組成物全量中に50～100質量%の範囲で含まれることが好ましく、さらに70～100質量%の範囲で含まれることがより好ましい。プライマー樹脂層（X）を形成する樹脂組成物は、前記ブロックイソシアネート等の固形分を溶解又は分散できる溶媒を含有するものであってもよい。前記溶媒としては、例えば、水性媒体又は有機溶剤を用いることができる。

[0080] 前記メラミン樹脂としては、例えば、メラミン1モルに対してホルムアルデヒドが1～6モル付加したモノ又はポリメチロールメラミン；トリメトキシメチロールメラミン、トリプトキシメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチロールメラミン等の（ポリ）メチロールメラミンのエーテル化物（エーテル化度は任意）；尿素-メラミン-ホルムアルデヒド-メタノール縮合物などが挙げられる。

[0081] また、上記のように加熱により還元性化合物を生成する樹脂を用いる方法の他に、樹脂に還元性化合物を添加する方法も挙げられる。この場合に、添加する還元性化合物としては、例えば、フェノール系酸化防止剤、芳香族ア

ミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン酸系酸化防止剤、ビタミンC、ビタミンE、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、亜硫酸塩、次亜リン酸、次亜リン酸塩、ヒドラジン、ホルムアルデヒド、水素化ホウ素ナトリウム、ジメチルアミンボラン、フェノール等が挙げられる。

[0082] 本発明の積層体を導電性パターンとして用いる場合、樹脂に還元性化合物を添加する方法は、最終的に低分子量成分やイオン性化合物が残留することで電気特性が低下するため、加熱により還元性化合物を生成する樹脂を用いる方法がより好ましい。

[0083] 前記プライマー樹脂層（X）としては、塗布性が良好になることから、前記プライマー中に前記樹脂を1～70質量%含有するものが好ましく、1～20質量%含有するものより好ましい。

[0084] また、前記プライマーに使用可能な溶媒としては、各種有機溶剤、水性媒体が挙げられる。前記有機溶剤としては、例えば、トルエン、酢酸エチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等が挙げられ、前記水性媒体としては、水、水と混和する有機溶剤、及び、これらの混合物が挙げられる。

[0085] 前記の水と混和する有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、エチルカルビトール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のアルコール溶剤；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン溶剤；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等のアルキレングリコール溶剤；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等のポリアルキレングリコール溶剤；*N*-メチル-2-ピロリドン等のラクタム溶剤などが挙げられる。

[0086] また、前記樹脂は、必要に応じて、例えば、アルコキシシリル基やシラノール基、水酸基、アミノ基等の架橋性官能基を有していてもよい。これらの架橋性官能基により形成される架橋構造は、前記流動体が塗布される前に、すでに架橋構造を形成していてもよく、また、前記流動体が塗布された後、例えば焼成工程等における加熱によって架橋構造を形成してもよい。

- [0087] 前記プライマー樹脂層（X）には、必要に応じて、架橋剤をはじめ、pH調整剤、皮膜形成助剤、レベリング剤、増粘剤、撥水剤、消泡剤等の公知のものを適宜添加して使用してもよい。
- [0088] 前記架橋剤としては、例えば、金属キレート化合物、ポリアミン化合物、アジリジン化合物、金属塩化合物、イソシアネート化合物等が挙げられ、25～100℃程度の比較的低温で反応し架橋構造を形成する熱架橋剤；メラミン系化合物、エポキシ系化合物、オキサゾリン化合物、カルボジイミド化合物、ブロックイソシアネート化合物等の100℃以上の比較的高温で反応し架橋構造を形成する熱架橋剤；各種光架橋剤が挙げられる。
- [0089] 前記架橋剤は、種類等によって異なるものの、密着性や導電性に優れ、かつ、前記耐久性に優れた導電性パターンを形成できることから、前記プライマーに含まれる樹脂の合計100質量部に対して、0.01～60質量部の範囲で使用することが好ましく、0.1～10質量部の範囲で使用することがより好ましく、0.1～5質量部の範囲で使用することがさらに好ましい。
- [0090] 前記架橋剤を用いた場合、前記金属層（B）を形成する前に、前記プライマー樹脂層（X）に架橋構造を形成しておいても、前記金属層（B）を形成した後、例えば、焼成工程等における加熱によって、前記プライマー樹脂層（X）に架橋構造を形成してもよい。
- [0091] 前記金属層（B）は、前記支持体（A）又は前記プライマー樹脂層（X）上に形成されたものであり、前記金属層（B）を構成する金属としては、遷移金属又はその化合物が挙げられ、中でもイオン性の遷移金属が好ましい。このイオン性の遷移金属としては、銅、銀、金、ニッケル、パラジウム、白金、コバルト、クロム等が挙げられる。これらのイオン性の遷移金属の中でも、銅、銀、金は、電気抵抗が低く、腐食に強い導電性パターンが得られることから好ましい。また、前記金属層（B）は多孔質状のものが好ましく、この場合、前記金属層（B）中に空隙を有する。
- [0092] また、前記金属めっき層（C）を構成する金属としては、銅、ニッケル、

クロム、コバルト、スズ等が挙げられる。これらの中でも、電気抵抗が低く、腐食に強い導電性パターンが得られることから銅が好ましい。

[0093] 本発明の積層体においては、前記金属層（B）中に存在する空隙に金属めっき層（C）を構成する金属が充填されていることが好ましく、前記支持体（A）と前記金属層（B）との界面近傍に存在する前記金属層（B）中の空隙まで、前記金属めっき層（C）を構成する金属が充填されているものが、前記金属層（B）と前記金属めっき層（C）との密着性がより向上するため好ましい。

[0094] 本発明の積層体の製造方法としては、例えば、前記支持体（A）の上に、ナノサイズの金属粉及び分散剤を含有する流動体を塗布し焼成して、流動体の塗膜中に存在する分散剤を含む有機化合物を除去して空隙を形成して多孔質状の金属層（B）とした後、電解又は無電解めっきにより前記金属めっき層（C）を形成する方法が挙げられる。

[0095] 前記金属層（B）の形成に用いるナノサイズの金属粉の形状は、金属層が多孔質状になるものであればよいが、粒子状又繊維状のものが好ましい。また、前記金属粉の大きさはナノサイズのものを用いるが、具体的には、金属粉の形状が粒子状の場合は、微細な導電性パターンを形成でき、焼成後の抵抗値をより低減できるため、平均粒子径が1～100nmの範囲が好ましく、1～50nmの範囲がより好ましい。なお、前記「平均粒子径」は、前記導電性物質を分散良溶媒にて希釈し、動的光散乱法により測定した体積平均値である。この測定にはマイクロトラック社製「ナノトラックUPA-150」を用いることができる。

[0096] 一方、金属粉の形状が繊維状の場合は、微細な導電性パターンを形成でき、焼成後の抵抗値をより低減できるため、繊維の直径が5～100nmの範囲が好ましく、5～50nmの範囲がより好ましい。また、繊維の長さは、0.1～100 $\mu$ mの範囲が好ましく、0.1～30 $\mu$ mの範囲がより好ましい。

[0097] 前記プライマー樹脂層（X）の上に前記金属層（B）を形成する際には、

前記ナノサイズの金属粉を溶媒中に分散させた流動体を、前記プライマー樹脂層（X）の上に塗布する方法が好ましい。

[0098] 前記流動体中の前記ナノサイズの金属粉の含有比率は、5～90質量%の範囲が好ましく、10～60質量%の範囲がより好ましい。

[0099] 前記流動体に配合される成分としては、ナノサイズの金属粉を溶媒中に分散させるための分散剤や溶媒、また必要に応じて、後述する界面活性剤、レベリング剤、粘度調整剤、成膜助剤、消泡剤、防腐剤などの有機化合物が含まれる。

[0100] 前記ナノサイズの金属粉を溶媒中に分散させるため、低分子量又は高分子量の分散剤が用いられる。前記分散剤としては、例えば、ドデカンチオール、1-オクタンチオール、トリフェニルホスフィン、ドデシルアミン、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリビニルピロリドン；ミリスチン酸、オクタン酸、ステアリン酸等の脂肪酸；コール酸、グリシルジン酸、アピンチン酸等のカルボキシル基を有する多環式炭化水素化合物などが挙げられる。これらの中でも、前記金属層（B）中の空隙サイズを大きくすることで前記金属層（B）と後述する金属めっき層（C）との密着性を向上できることから、高分子分散剤が好ましく、この高分子分散剤としては、ポリエチレンイミン、ポリプロピレンイミン等のポリアルキレンイミン、前記ポリアルキレンイミンにポリオキシアルキレンが付加した化合物等が好ましい。

[0101] 上記のように、前記分散剤に高分子分散剤を用いることで、低分子分散剤と比較して、前記金属層（B）中の分散剤を除去して形成する空隙サイズを大きくすることができ、ナノオーダーからサブミクロンオーダーの大きさの空隙を形成することができる。この空隙に後述する金属めっき層（C）を構成する金属が充填されやすくなり、充填された金属がアンカーとなり、前記金属層（B）と前記金属めっき層（C）との密着性を大幅に向上することができる。

[0102] 前記ナノサイズの金属粉を分散させるために必要な前記分散剤の使用量は

、前記ナノサイズの金属粉100質量部に対し、0.01~50質量部が好ましく、0.01~10質量部がより好ましい。

[0103] また、前記金属層(B)中の分散剤を除去して空隙をより形成しやすくし、前記金属層(B)と前記金属めっき層(C)との密着性をより向上できることから、前記ナノサイズの金属粉100質量部に対し、0.1~10質量部が好ましく、0.1~5質量部がより好ましい。

[0104] 前記流動体に用いる溶媒としては、水性媒体や有機溶剤を使用することができる。前記水性媒体としては、例えば、蒸留水、イオン交換水、純水、超純水等が挙げられる。また、前記有機溶剤としては、アルコール化合物、エーテル化合物、エステル化合物、ケトン化合物等が挙げられる。

[0105] 前記アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロピルアルコール、*n*-ブタノール、イソブチルアルコール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、ヘプタノール、ヘキサノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール、トリデカノール、テトラデカノール、ペンタデカノール、ステアリルアルコール、アリルアルコール、シクロヘキサノール、テルピネオール、ターピネオール、ジヒドロターピネオール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、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、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル等を使用することができる。

[0106] また、前記流動体には、上記の金属粉、溶媒の他に、必要に応じてエチレングリコール、ジエチレングリコール、1,3-ブタンジオール、イソプレ

ングリコール等を用いることができる。

[0107] 前記界面活性剤としては、一般的な界面活性剤を使用することができ、例えば、ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ヘキサメタリン酸塩等が挙げられる。

[0108] 前記レベリング剤としては、一般的なレベリング剤を使用することができ、例えば、シリコン系化合物、アセチレンジオール系化合物、フッ素系化合物などが挙げられる。

[0109] 前記粘度調整剤としては、一般的な増粘剤を使用することができ、例えば、アルカリ性に調整することによって増粘可能なアクリル重合体や合成ゴムラテックス、分子が会合することによって増粘可能なウレタン樹脂、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ポリビニルアルコール、水添加ヒマシ油、アマイドワックス、酸化ポリエチレン、金属石鹼、ジベンジリデンソルビトールなどが挙げられる。

[0110] 前記成膜助剤としては、一般的な成膜助剤を使用することができ、例えば、アニオン系界面活性剤（ジオクチルスルホコハク酸エステルソーダ塩など）、疎水性ノニオン系界面活性剤（ソルビタンモノオレエートなど）、ポリエーテル変性シロキサン、シリコンオイル等が挙げられる。

[0111] 前記消泡剤としては、一般的な消泡剤を使用することができ、例えばシリコン系消泡剤や、ノニオン系界面活性剤、ポリエーテル、高級アルコール、ポリマー系界面活性剤等が挙げられる。

[0112] 前記防腐剤としては、一般的な防腐剤を使用することができ、例えば、イソチアゾリン系防腐剤、トリアジン系防腐剤、イミダゾール系防腐剤、ピリジン系防腐剤、アゾール系防腐剤、ヨード系防腐剤、ピリチオン系防腐剤等が挙げられる。

[0113] 前記流動体の粘度（25℃でB型粘度計を用いて測定した値）は、0.1～500,000 mPa・sの範囲が好ましく、0.5～10,000 mPa・sの範囲がより好ましい。また、前記流動体を、後述するインクジェツ

ト印刷法、凸版反転印刷等の方法によって塗布（印刷）する場合には、その粘度は5～20 mPa・sの範囲が好ましい。

[0114] 前記プライマー樹脂層（X）の上に前記流動体を塗布する方法としては、例えば、インクジェット印刷法、反転印刷法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法、スピコート法、スプレーコート法、バーコート法、ダイコート法、スリットコート法、ロールコート法、ディップコート法等が挙げられる。

[0115] これらの塗布方法の中でも、電子回路等の高密度化を実現する際に求められる0.01～100 μm程度の細線状でパターン化された前記金属層（B）を形成する場合には、インクジェット印刷法、反転印刷法を用いることが好ましい。

[0116] 前記インクジェット印刷法としては、一般にインクジェットプリンターといわれるものを使用することができる。具体的には、コニカミノルタEB100、XY100（コニカミノルタ株式会社製）、ダイマティックス・マテリアルプリンターDMP-3000、ダイマティックス・マテリアルプリンターDMP-2831（富士フィルム株式会社製）等が挙げられる。

[0117] また、反転印刷法としては、凸版反転印刷法、凹版反転印刷法が知られており、例えば、各種ブランケットの表面に前記流動体を塗布し、非画線部が突出した版と接触させ、前記非画線部に対応する流動体を前記版の表面に選択的に転写させることによって、前記ブランケット等の表面に前記パターンを形成し、次いで、前記パターンを、前記支持体（A）の上（表面）に転写させる方法が挙げられる。

[0118] 前記金属層（B）は、例えば、金属粉を含有する流動体を塗布した後、焼成工程を経ることによって得られる。前記焼成工程により、前記流動体中に含まれる金属粉同士を密着し接合することで導電性を有する金属層（B）を形成することができる。前記焼成工程は、80～300℃の範囲で、2～200分程度行うことが好ましい。前記焼成工程は大気中で行っても良いが、金属粉のすべてが酸化することを防止するため、焼成工程の一部又は全部を

還元雰囲気下で行ってもよい。

- [0119] また、この焼成工程を経ることで、前記金属層（B）の形成に用いる粒子状又は繊維状の金属粉同士が密着し接合し、さらに前記流動体が含有していた分散剤等の有機化合物が除去されることにより、前記金属層（B）は多孔質状のものとなる。
- [0120] また、前記焼成工程は、例えば、オーブン、熱風式乾燥炉、赤外線乾燥炉、レーザー照射、マイクロウェーブ、光照射（フラッシュ照射装置）等を用いて行うことができる。
- [0121] 上記の焼成工程により得られた金属層（B）の付着量は、後述する金属めっき層（C）との密着性を考慮すると、 $1 \sim 30,000 \text{ mg/m}^2$ の範囲が好ましく、 $50 \sim 10,000 \text{ mg/m}^2$ の範囲がより好ましく、 $50 \sim 5,000 \text{ mg/m}^2$ の範囲がさらに好ましい。
- [0122] さらに、上記の焼成工程でも除去しきれなかった前記流動体が含有していた分散剤等の有機化合物は、プラズマ放電処理法、電磁波照射処理法、レーザー照射処理法、水や有機溶剤で分散剤を含む有機化合物を再分散して溶解する溶解処理法等により除去することができる。これらの処理方法は、単独又は2つ以上を組合せて用いることができ、2つ以上を組み合わせることで、より効率よく前記有機化合物が除去できるため好ましい。なお、ここでいう有機化合物とは、前記流動体に含まれる成分であり、分散剤、溶媒、界面活性剤、レベリング剤、粘度調整剤、成膜助剤、消泡剤、防腐剤等の有機化合物をいう。
- [0123] 前記プラズマ放電処理法としては、例えば、コロナ放電処理法等の常圧プラズマ放電処理法、真空又は減圧下で行うグロー放電処理法及びアーク放電処理法等の真空プラズマ放電処理法などが挙げられる。
- [0124] 前記常圧プラズマ放電処理法としては、酸素濃度が0.1～25容量%程度の雰囲気下でプラズマ放電処理する方法が挙げられるが、前記金属層（B）と前記金属めっき層（C）との密着性を向上するとともに、多孔質状の金属層（B）が有する空隙に金属めっき層（C）を構成する金属が充填されや

すくなり、前記金属層（B）と前記金属めっき層（C）との密着性が向上することから、酸素濃度は10～22容量%の範囲が好ましく、約21容量%（空気雰囲気下）がより好ましい。

[0125] また、前記常圧プラズマ放電処理法は、前記酸素とともに不活性ガスを含む環境下で行うことが、前記金属層（B）の表面に過剰な凹凸を付与することなく、前記金属層（B）と前記金属めっき層（C）との密着性をより向上できるため好ましい。なお、前記不活性ガスとしては、アルゴン、窒素等が挙げられる。

[0126] 前記常圧プラズマ放電処理法によって処理する際に用いることのできる装置としては、例えば、積水化学工業株式会社製の常圧プラズマ処理装置「A P-T O 1」等が挙げられる。

[0127] 前記常圧プラズマ放電処理法によって処理するには、空気等のガスの流量としては、5～50リットル／分の範囲が好ましい。また、出力としては、50～500Wの範囲が好ましい。さらに、処理時間としては、1～500秒の範囲が好ましい。

[0128] 前記常圧プラズマ放電処理法の中でも、コロナ放電処理法を用いることが好ましい。コロナ放電処理法で用いることのできる装置としては、例えば、春日電機株式会社製のコロナ表面改質評価装置「T E C-4 A X」等が挙げられる。

[0129] コロナ放電処理法によって処理するには、出力として、5～300Wの範囲が好ましい。また、処理時間は、0.5～600秒の範囲が好ましい。

[0130] 上記のプラズマ放電処理法は、前記金属層（B）中に存在する前記有機化合物を深部まで除去することができ、前記支持体（A）と前記金属層（B）との界面近傍に存在する前記金属層（B）中に存在する前記有機化合物まで除去可能であることから好ましい。上記のプラズマ放電処理法を用いることで、前記金属めっき層（C）を形成する際に、多孔質状の金属層（B）が有する空隙に前記金属めっき層（C）を構成する金属が充填されやすく、前記支持体（A）と前記金属層（B）との界面近傍に存在する前記金属層（B）

中の空隙まで前記金属めっき層（C）を構成する金属を充填することがより容易となる。このことにより、前記金属層（B）のより深い部分まで前記金属めっき層（C）を構成する金属が入り込み、より大きなアンカー効果を発揮することから、前記金属層（B）と前記金属めっき層（C）との密着性を大幅に向上することができる。

[0131] 前記電磁波照射処理法は、電磁波を前記金属層（B）に照射することで、前記金属層（B）を高温で加熱し、有機化合物を分解して除去することができる。この電磁波照射処理は、電磁波吸収共鳴を利用して選択的に分散剤を除去することもできる。事前に、前記金属層（B）中に存在する前記有機化合物と共鳴する電磁波の波長を設定しておき、前記金属層（B）に設定された波長の電磁波を照射する。これにより、前記有機化合物への吸収が大きくなるため（共鳴）、電磁波の強度を調整することで、分散剤のみを除去することができる。

[0132] 前記レーザー照射処理法は、前記金属層（B）にレーザーを照射することにより、金属層（B）中の前記有機化合物を分解して除去することができる。このレーザー照射処理法には、レーザースクライブ処理が可能なレーザーを用いることができる。レーザースクライブ処理が可能なレーザーとしては、YAGレーザー、CO<sub>2</sub>レーザー、エキシマレーザー等が挙げられるが、特にYAGレーザーが好ましい。基本波長1.06 μmの他に非線形光学素子を併用して得られる第二高調波の0.53 μmの光も所望に応じて利用することができる。YAGレーザーは、高いピークパワーと高い周波数を得るため、パルスレーザーを使用することが好ましい。

[0133] 具体的な前記金属層（B）へのレーザー照射の方法としては、前記金属層（B）を搬送しながら、レーザー光源から出力されたレーザービームをレンズによって集光して、前記金属層（B）の表面に照射する。この際に、ポリゴンミラーを利用してレーザービームを移動して、搬送中の前記金属層（B）の表面をレーザービームで走査するようにする。これにより、前記金属層（B）を高温で加熱することができる。レーザー照射処理は、レーザー光の

出力が0.1～100kW、パルス発信の周波数（発振周波数）が数kHzから数十kHz、1つのパルスの継続時間（パルス幅）が90～100ナノ秒であることが好ましい。

[0134] 前記溶解処理法は、前記金属層（B）中に存在する前記有機化合物を再分散して水や有機溶媒に溶解させることで除去する方法である。前記有機溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒；ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒；テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、エクアミド（出光興産製有機溶剤）などが挙げられる。

[0135] また、前記有機化合物を再分散し、溶解するため、酸やアルカリを用いることが好ましく、アルカリを用いることがより好ましい。酸としては、例えば、硫酸、硝酸、塩酸、リン酸、シュウ酸、酢酸、蟻酸、プロピオン酸、コハク酸、グルタル酸、酒石酸、アジピン酸等が挙げられる。これらの中でも硫酸、硝酸、塩酸等の強酸を使用することが好ましい。さらに、前記金属めっき層（C）を、硫酸銅を用いた電解銅めっき工程で形成する場合、後工程に不純物を持ち込まないためにも硫酸を用いることが好ましい。

[0136] 前記アルカリとしては、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、アンモニア、トリエチルアミン、ピリジン、モルホリン等の有機アミン；モノエタノールアミン等のアルカノールアミンなどが挙げられる。なかでも、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどの強アルカリを用いることが好ましい。

[0137] また、前記有機化合物を再分散し、溶解するため、界面活性剤を用いることもできる。前記界面活性剤には、一般的な界面活性剤を用いることができ、例えば、ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩等が挙げられる。これら界面活性剤は、水へ溶解することでアルカリ性を示すため、前記有機化合物を除去しやすいことからより好ましい。

[0138] 次に、上記のようにして、前記支持体（A）の上に、前記有機化合物を除

去することにより空隙を有する多孔質状の金属層（B）を形成した後、前記金属層（B）上に前記金属めっき層（C）を形成することで、本発明の積層体を得ることができる。

[0139] 前記金属めっき層（C）は、例えば、前記積層体を導電性パターン等に用いる場合に、長期間にわたり断線等を生じることなく、良好な通電性を維持可能な信頼性の高い配線パターンを形成することを目的として設けられる層である。

[0140] 前記金属めっき層（C）は、前記金属層（B）の上に形成される層であるが、その形成方法としては、めっき処理によって形成する方法が好ましい。このめっき処理としては、例えば、電解めっき法、無電解めっき法等の湿式めっき法、スパッタリング法、真空蒸着法等の乾式めっき法などが挙げられる。また、これらのめっき法を2つ以上組み合わせて、前記金属めっき層（C）を形成しても構わない。

[0141] 上記のめっき処理の中でも、多孔質状の金属層（B）が有する空隙に金属めっき層（C）を構成する金属が充填されやすく、前記金属層（B）と前記金属めっき層（C）との密着性がより向上し、また、導電性に優れた導電性パターンが得られることから、電解めっき法、無電解めっき法等の湿式めっき法が好ましく、電解めっき法がより好ましい。

[0142] 上記の無電解めっき法は、例えば、前記金属層（B）を構成する金属に、無電解めっき液を接触させることで、無電解めっき液中に含まれる銅等の金属を析出させ金属皮膜からなる無電解めっき層（皮膜）を形成する方法である。

[0143] 前記無電解めっき液としては、例えば、銅、ニッケル、クロム、コバルト、スズ等の金属と、還元剤と、水性媒体、有機溶剤等の溶媒とを含有するものが挙げられる。

[0144] 前記還元剤としては、例えば、ジメチルアミノボラン、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム、ジメチルアミンボラン、ヒドラジン、ホルムアルデヒド、水素化ホウ素ナトリウム、フェノール等が挙げられる。

- [0145] また、前記無電解めっき液としては、必要に応じて、酢酸、蟻酸等のモノカルボン酸；マロン酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸等のジカルボン酸化合物；リンゴ酸、乳酸、グリコール酸、グルコン酸、クエン酸等のヒドロキシカルボン酸化合物；グリシン、アラニン、イミノジ酢酸、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸等のアミノ酸化合物；イミノジ酢酸、ニトリロトリ酢酸、エチレンジアミンジ酢酸、エチレンジアミンテトラ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸等のアミノポリカルボン酸化合物などの有機酸、又はこれらの有機酸の可溶性塩（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等）、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン等のアミン化合物等の錯化剤を含有するものを使用することができる。
- [0146] 前記無電解めっき液は、20～98℃の範囲で使用することが好ましい。
- [0147] 前記電解めっき法は、例えば、前記金属層（B）を構成する金属、又は、前記無電解処理によって形成された無電解めっき層（皮膜）の表面に、電解めっき液を接触した状態で通電することにより、前記電解めっき液中に含まれる銅等の金属を、カソードに設置した前記金属層（B）を構成する導電性物質又は前記無電解処理によって形成された無電解めっき層（皮膜）の表面に析出させ、電解めっき層（金属皮膜）を形成する方法である。
- [0148] 前記電解めっき液としては、例えば、銅、ニッケル、クロム、コバルト、スズ等の金属の硫化物と、硫酸と、水性媒体とを含有するもの等が挙げられる。具体的には、硫酸銅と硫酸と水性媒体とを含有するものが挙げられる。
- [0149] 前記電解めっき液は、20～98℃の範囲で使用することが好ましい。
- [0150] 上記電解めっき処理法では、毒性の高い物質を用いることなく、作業性がよいため、電解めっき法を用いた銅からなる金属めっき層（C）を形成することが好ましい。
- [0151] また、前記乾式めっき処理工程としては、スパッタリング法、真空蒸着法等を用いることができる。前記スパッタリング法は、真空中で不活性ガス（主にアルゴン）を導入し、金属めっき層（C）を形成材料に対してマイナス

イオンを印加してグロー放電を発生させ、次いで、前記不活性ガス原子をイオン化し、高速で前記金属めっき層（C）の形成材料の表面にガスイオンを激しく叩きつけ、金属めっき層（C）の形成材料を構成する原子及び分子を弾き出し勢いよく前記金属層（B）の表面に付着させることにより金属めっき層（C）を形成する方法である。

[0152] スパッタリング法による前記金属めっき層（C）の形成材料としては、例えば、クロム、銅、チタン、銀、白金、金、ニッケルクロム合金、ステンレス、銅-亜鉛合金、インジウムチンオキサイド（ITO）、二酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化ニオブ、酸化亜鉛等が挙げられる。

[0153] 前記スパッタリング法によりめっき処理する際には、例えば、マグネトロンスパッタ装置等を使用することができる。

[0154] 前記金属めっき層（C）の厚さは、1～50  $\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。前記金属めっき層（C）の厚さは、前記金属めっき層（C）の形成する際のめっき処理工程における処理時間、電流密度、めっき用添加剤の使用量等を制御することによって調整することができる。

[0155] 上記の方法により得られた本発明の積層体は、導電性パターンとして用いることが可能である。本発明の積層体を導電性パターンに用いる場合、形成しようとする所望のパターン形状に対応した位置に、前記金属層（B）を形成するため、前記金属粉を含有する流動体を塗布、又は印刷して焼成することによって、所望のパターンを有する導電性パターンを製造することができる。

[0156] また、前記導電性パターンは、例えば、金属ベタ膜から金属層（B）や金属めっき層（C）をエッチングして導電性パターンを作製するサブトラクティブ法、セミアディティブ法等のフォトリソエッチング法、又は金属層（B）の印刷パターン上にめっきする方法によって製造することができる。

[0157] 前記サブトラクティブ法は、予め製造した本発明の積層体を構成する前記金属めっき層（C）の上に、所望のパターン形状に対応した形状のエッチングレジスト層を形成し、その後の現像処理によって、前記レジストの除去さ

れた部分の前記金属めっき層（C）及び前記金属層（B）を薬液で溶解し除去することによって、所望のパターンを形成する方法である。前記薬液としては、塩化銅、塩化鉄等を含有する薬液を用いることができる。

[0158] 前記セミアディティブ法は、前記支持体（A）の上に、直接又はプライマー樹脂層（X）を形成した後、前記金属層（B）を形成し、必要に応じてプラズマ放電処理等により前記金属層（B）中に存在する分散剤を含む有機化合物を除去した後、得られた前記金属層（B）の表面に、所望のパターンに対応した形状のめっきレジスト層を形成し、次いで、電解めっき法、無電解めっき法によって金属めっき層（C）を形成した後、前記めっきレジスト層とそれに接触した前記金属層（B）とを薬液等に溶解し除去することによって、所望のパターンを形成する方法である。

[0159] また、前記金属層（B）の印刷パターン上にめっきする方法は、前記支持体（A）の上に、直接又はプライマー樹脂層（X）を形成した後、インクジェット法、反転印刷法等で前記金属層（B）のパターンを印刷し、必要に応じてプラズマ放電処理等により前記金属層（B）中に存在する分散剤を含む有機化合物を除去した後、得られた前記金属層（B）の表面に、電解めっき法、無電解めっき法によって前記金属めっき層（C）を形成することによって、所望のパターンを形成する方法である。

[0160] 上記の方法で得られる導電性パターンは、高温環境下、電圧を印加した状態でも、導電性パターンの支持体となるポリフェニレンスルフィドとその上に設けた金属めっき層との密着性に優れることから、電子回路、集積回路等に用いられる回路形成用基板、有機太陽電池、電子端末、有機ELデバイス、有機トランジスタ、フレキシブルプリント基板、RFIDを構成する周辺配線、電磁波シールドなどに用いることができる。また、前記導電性パターンは、例えば、ブルーレイ、DVD等の光ピックアップ；ハイブリッド自動車、電気自動車向け電装部材、電気モーター周辺部材、電池部材；各種電子機器に用いられる電磁波シールドなどに用いることができる。さらに、フィルム状のポリフェニレンスルフィドを支持体とした導電性パターンは、例え

ば、フレキシブルプリント基板、非接触ICカード等のRFID、フィルムコンデンサーを構成する各層や周辺配線の形成に用いることができる。

[0161] さらに、前記ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を成形して得られた成形品を支持体（A）として用い、その上に前記金属層（B）及び前記金属めっき層（C）を順次積層した積層体は、電子回路、光通信等の配線を接続するコネクタ、自動車向けのランプリフレクター等の成形品に用いることができる。

### 実施例

[0162] 以下、実施例により本発明を詳細に説明する。

[0163] [製造例1：プライマー樹脂層用樹脂組成物（X-1）の製造]

温度計、窒素ガス導入管、攪拌器を備えた窒素置換された容器中で、ポリエステルポリオール（1，4-シクロヘキサジメタノールとネオペンチルグリコールとアジピン酸とを反応させて得られたポリエステルポリオール）100質量部、2，2-ジメチロールプロピオン酸17.6質量部、1，4-シクロヘキサジメタノール21.7質量部及びジシクロヘキシルメタン-4，4'-ジイソシアネート106.2質量部を、メチルエチルケトン178質量部の混合溶剤中で反応させることによって、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー溶液を得た。

[0164] 次に、前記ウレタンプレポリマー溶液にトリエチルアミン13.3質量部を加えて、前記ウレタンプレポリマーが有するカルボキシル基を中和し、さらに水380質量部を加えて十分に攪拌することにより、ウレタンプレポリマーの水性分散液を得た。

[0165] 上記で得られたウレタンプレポリマーの水性分散液に、25質量%エチレンジアミン水溶液8.8質量部を加え、攪拌することによって、ウレタンプレポリマーを鎖伸長した。次にエージング・脱溶剤することによって、ウレタン樹脂の水性分散液（不揮発分30質量%）を得た。前記ウレタン樹脂の重量平均分子量は53,000であった。

[0166] 次に、攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、単量体混合物滴下用滴

下漏斗、重合触媒滴下用滴下漏斗を備えた反応容器に脱イオン水140質量部、上記で得られたウレタン樹脂の水分散液100質量部を入れ、窒素を吹き込みながら80℃まで昇温した。その後、攪拌しながら、メタクリル酸メチル60質量部、アクリル酸n-ブチル30質量部及びN-n-ブトキシメチルアクリルアミド10質量部からなる単量体混合物と、0.5質量%過硫酸アンモニウム水溶液20質量部とを別々の滴下漏斗から、反応容器内温度を80℃に保ちながら120分間かけて滴下した。

[0167] 滴下終了後、さらに同温度にて60分間攪拌した後、反応容器内の温度を40℃に冷却して、不揮発分が20質量%になるように脱イオン水で希釈した後、200メッシュ濾布で濾過することによって、前記ウレタン樹脂をシェル層とし、メタクリル酸メチル等を原料とするビニル樹脂をコア層とするコア・シェル型複合樹脂であるプライマー樹脂層用樹脂組成物(X-1)の水分散液を得た。

[0168] [製造例2：プライマー樹脂層用樹脂組成物(X-2)の製造]

還流冷却器、温度計、攪拌機を備えた反応フラスコに、37質量%ホルムアルデヒドと7質量%メタノールを含むホルマリン600質量部に、水200質量部及びメタノール350質量部を加えた。次いで、この水溶液に25質量%水酸化ナトリウム水溶液を加え、pH10に調整した後、メラミン310質量部を加え、液温を85℃まで上げ、メチロール化反応を1時間行った。

[0169] その後、ギ酸を加えてpH7に調整した後、60℃まで冷却し、エーテル化反応(二次反応)させた。白濁温度40℃で25質量%水酸化ナトリウム水溶液を加えてpH9に調整し、エーテル化反応を止めた(反応時間：1時間)。温度50℃の減圧下で残存するメタノールを除去(脱メタノール時間：4時間)し、不揮発分80質量%のメラミン樹脂を含有するプライマー樹脂層用樹脂組成物(X-2)を得た。

[0170] [製造例3：プライマー樹脂層用樹脂組成物(X-3)の製造]

温度計、窒素ガス導入管、攪拌器を備え、窒素置換された反応容器に、2

、2-ジメチロールプロピオン酸9.2質量部、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート（東ソー株式会社製「ミリオネートMR-200」）57.4質量部及びメチルエチルケトン233質量部を仕込み、70℃で6時間反応させ、イソシアネート化合物を得た。次いで、反応容器内にブロック化剤としてフェノール26.4質量部を供給し、70℃で6時間反応させた。その後、40℃まで冷却し、ブロックイソシアネートの溶液を得た。

[0171] 次に、上記で得られたブロックイソシアネートの溶液に、40℃でトリエチルアミン7質量部を加えて前記ブロックイソシアネートが有するカルボキシル基を中和し、水を加えて十分に攪拌した後、メチルエチルケトンを留去して、不揮発分20質量%のブロックイソシアネートと水とを含有するプライマー樹脂層用樹脂組成物（X-3）を得た。

[0172] [調製例1：流動体（1）の調製]

エチレングリコール45質量部及びイオン交換水55質量部の混合溶媒に、分散剤としてポリエチレンイミンにポリオキシエチレンが付加した化合物を用いて平均粒径30nmの銀粒子を分散させることによって、ナノサイズの金属粉及び分散剤を含有する流動体を調製した。次いで、得られた流動体に、イオン交換水及び界面活性剤を加えて粘度を10mPa・sに調整することによって、インクジェット印刷用導電性インクである流動体（1）を調製した。

[0173] [実施例1]

リニア型ポリフェニレンスルフィド（ASTM D1238-86によるMFR：600g/10分）100質量部、チョップドガラス繊維（旭ファイバーグラス株式会社製「FT562」、繊維状無機充填剤）54.5質量部、グリシジルメタクリレート変性エチレン-アクリル酸メチル共重合エラストマー（住友化学株式会社製「ボンドファースト7L」）0.5質量部及びモンタン酸複合エステルワックス（クラリアントジャパン株式会社製「リコルブWE40」）0.8質量部を均一に混合した後、35mmφの2軸押出機を用いて290～330℃で熔融混練し、ポリフェニレンスルフィド樹

脂組成物を得た。得られたポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を射出成形機で成形することにより、50mm×105mm×2mmのサイズの支持体（A-1）を得た。

[0174] 上記で得られた支持体（A-1）の表面に、製造例1で得られたプライマー樹脂層用樹脂組成物（X-1）の水分散液を、スピンコーターを用いて、その乾燥膜厚が0.1μmとなるように塗布し、次いで、熱風乾燥機を用いて80℃で5分間乾燥することによって、支持体（A-1）上にプライマー樹脂層を形成した。

[0175] 次に、前記プライマー樹脂層の表面全面に、調製例1で得られた流動体（1）をインクジェットプリンター（コニカミノルタ株式会社製「インクジェット試験機EB100」、評価用プリンタヘッドKM512L、吐出量42pL）を用いて塗布した。その後、200℃で30分間焼成することによって、金属層（B）に相当する銀層（厚さ約0.1μm）を形成した。

[0176] 次いで、上記で得られた銀層の表面をカソードに設置し、含リン銅をアノードに設置し、硫酸銅を含む電気めっき液を用いて電流密度2.5A/dm<sup>2</sup>で40分間電気めっきを行うことによって、銀層の表面に、厚さ15μmの銅めっき層を積層した。前記電気めっき液としては、硫酸銅70g/リットル、硫酸200g/リットル、塩素イオン50mg/リットル、トッフルチナSF（奥野製薬工業株式会社製の光沢剤）5g/リットルを用いた。

[0177] 上記の方法によって、支持体（A）、プライマー樹脂層（X）、金属層（B）及び金属めっき層（C）を順次積層した積層体（1）を得た。

[0178] [実施例2～4]

支持体に用いるポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を表1に示した組成にして、支持体（A-2）～（A-5）を得て、プライマー樹脂層用樹脂組成物（X-1）をプライマー樹脂層用樹脂組成物（X-2）に変更した以外は、実施例1と同様の方法によって、支持体（A）、プライマー樹脂層（X）、金属層（B）及び金属めっき層（C）を順次積層した積層体（2）～（5）を得た。

## [0179] [実施例 5]

支持体に用いるポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を表 1 に示した組成にして、支持体 (A-5) を得て、プライマー樹脂層用樹脂組成物 (X-1) をプライマー樹脂層用樹脂組成物 (X-3) に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法によって、支持体 (A)、プライマー樹脂層 (X)、金属層 (B) 及び金属めっき層 (C) を順次積層した積層体 (5) を得た。

## [0180] [実施例 6]

実施例 3 で得られた支持体 (A-3) を用いて、プライマー樹脂層用樹脂組成物 (X-1) を用いずに、支持体 (A-3) 上に直接銀層を形成した以外は、実施例 1 と同様の方法によって、支持体 (A)、前記金属層 (B) 及び金属めっき層 (C) を順次積層した積層体 (6) を得た。

## [0181] [比較例 1]

支持体に用いるポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を表 1 に示した組成にして、支持体 (A-6) を得て、プライマー樹脂層用樹脂組成物 (X-1) をプライマー樹脂層用樹脂組成物 (X-2) に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法によって、支持体 (A)、プライマー樹脂層 (X)、金属層 (B)、金属めっき層 (C) を順次積層した積層体 (R1) を得た。

## [0182] [比較例 2]

支持体に用いるポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を表 1 に示した組成にして、支持体 (A-7) を得て、プライマー樹脂層用樹脂組成物 (X-1) を用いずに、支持体 (A-3) 上に直接銀層を形成した以外は、実施例 1 と同様の方法によって、支持体 (A)、前記金属層 (B) 及び金属めっき層 (C) を順次積層した積層体 (R2) を得た。

[0183] 上記の実施例 1～6、比較例 1 及び 2 で得られた積層体 (1)～(6)、(R1) 及び (R2) について、下記の通り、加熱前後のピール強度を測定して評価した。

## [0184] &lt;加熱前のピール強度の測定&gt;

上記で得られた各積層体について、株式会社島津製作所製「オートグラフ

AGS-X 500N」を用いてピール強度を測定した。なお、測定に用いるリード幅は5mm、そのピールの角度は90°とした。また、ピール強度は、金属めっき層の厚さが厚くなるほど高い値を示す傾向にあるが、本発明でのピール強度の測定は、金属めっき層の厚さ15μmにおける測定値を基準として実施した。

[0185] <加熱後のピール試験の測定>

上記で得られた各積層体について、それぞれ150℃に設定した乾燥機内に168時間保管して加熱した。加熱後、上記と同様の方法でピール強度を測定した。

[0186] <耐熱性の評価>

上記で測定した加熱前後のピール強度値を用いて、加熱前後での保持率を算出し、下記の基準にしたがって耐熱性を評価した。

- A：保持率が80%以上である。
- B：保持率が70%以上80%未満である。
- C：保持率が50%以上70%未満である。
- D：保持率が50%未満である。

[0187] 実施例1～6、比較例1及び2で用いた支持体を構成するポリフェニレンスルフィド樹脂組成物の組成、加熱前後のピール強度の測定結果及び耐熱性の評価結果を表1に示す。

[0188]

[表1]

表1		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	
積層体		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(R1)	(R2)	
支持体		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-3	A-6	A-7	
支 持 体 量 組 成	ポリフェニレンスルフィド(a1)	100	100	100	100	100	100	100	100	
	エラストマー(a2)	0.5	3.2	8.4	18.3	87.0	8.4	0.0	344.8	
	ガラス繊維(a3)	54.5	56.0	58.8	64.2	101.4	58.8	54.3	241.4	
	モンタン酸複合エステルワックス(a4)	0.8	0.8	0.8	0.9	1.4	0.8	0.8	3.4	
プライマー層		X-1	X-2	X-2	X-2	X-3	無し	X-2	無し	
評 価 結 果	積層体の ピール強度 (N/m)	加熱前	420	480	700	640	645	500	50	200
		加熱後	330	400	620	580	500	420	10	10
	ピール強度の保持率(%)		78.6	83.3	88.6	90.6	77.5	84.0	20.0	5.0
	耐熱性		B	A	A	A	B	A	D	D

[0189] 表1に示した結果から、本発明の積層体である実施例1～6で得られた積層体(1)～(6)は、ピール強度が高く、加熱後のピール強度の低下もわずかで、加熱後のピール強度の保持率も高く、優れた耐熱性を有することが確認できた。

[0190] 一方、比較例1で得られた積層体(R1)は、支持体を構成するポリフェニレンスルフィド樹脂組成物に、本発明の必須成分であるエラストマーを含有しない例であるが、加熱前後ともにピール強度が非常に低いことが確認できた。

[0191] また、比較例2で得られた(R2)は、支持体を構成するポリフェニレンスルフィド樹脂組成物に、本発明のエラストマーの含有量の上限を超えた例であるが、加熱前のピール強度は比較的良好であったが、加熱後のピール強度の低下が著しいことが確認できた。

## 請求の範囲

- [請求項1]       ポリフェニレンスルフィド（a1）及びエラストマー（a2）を含有するポリフェニレンスルフィド樹脂組成物からなる支持体（A）の上に、金属層（B）及び金属めっき層（C）が順次積層された積層体であって、前記ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物中のエラストマー（a2）の含有量が、前記ポリフェニレンスルフィド（a1）100質量部に対して、0.3～90質量部の範囲であることを特徴とする積層体。
- [請求項2]       前記エラストマーが、オレフィン共重合体系エラストマーである請求項1記載の積層体。
- [請求項3]       前記支持体（A）と前記金属層（B）とが、プライマー樹脂層（X）を介して積層されたものである請求項1記載の積層体。
- [請求項4]       前記プライマー樹脂層（X）を構成する樹脂が、加熱により還元性化合物を生成するものである請求項3記載の積層体。
- [請求項5]       前記金属層（B）を構成する金属が、パラジウム、ニッケル、クロム及び銀からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1記載の積層体。
- [請求項6]       前記金属層（B）の付着量が、1～30,000mg/m<sup>2</sup>の範囲である請求項1記載の積層体。
- [請求項7]       前記金属めっき層（C）が、電解めっき法、無電解めっき法又はこれらの組み合わせにより形成されたものである請求項1記載の積層体。
- [請求項8]       請求項1～7のいずれか1項記載の積層体からなることを特徴とする成形品。
- [請求項9]       請求項1～7のいずれか1項記載の積層体からなることを特徴とする導電性パターン。
- [請求項10]      請求項9記載の導電性パターンを有することを特徴とする電子回路。

[請求項11] 請求項1～7のいずれか1項記載の積層体からなることを特徴とする電磁波シールド。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2016/068661

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
*B32B15/06(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, C23C28/00(2006.01)i, H05K3/38(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)  
*B32B15/06, B32B15/08, C23C28/00, H05K3/38*

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

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2016</i>
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2016</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2016</i>

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.
X Y	JP 2015-66735 A (Toray Industries, Inc.), 13 April 2015 (13.04.2015), claims; paragraphs [0029] to [0032], [0035] to [0037], [0039]; examples (Family: none)	1, 2, 5-11 3, 4
X Y	JP 2011-178031 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 15 September 2011 (15.09.2011), claims; paragraphs [0016] to [0020], [0025]; examples (Family: none)	1, 2, 5-11 3, 4

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 31 August 2016 (31.08.16)	Date of mailing of the international search report 13 September 2016 (13.09.16)
--	--

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

International application No.

PCT/JP2016/068661

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2007/001036 A1 (DIC Corp., Origin Electric Co., Ltd.), 04 January 2007 (04.01.2007), claims; paragraphs [0039] to [0043], [0062]; examples 9, 10, 12 & US 2009/0118405 A1 claims; paragraphs [0040] to [0045]; examples & EP 1911793 A1 & KR 10-2008-0016869 A	1-3,5-11 4
X Y	JP 2012-224754 A (Rikkyo Gakuin), 15 November 2012 (15.11.2012), claims; paragraphs [0036] to [0053], [0077] to [0082]; examples 3, 5; comparative example 3 (Family: none)	1-3,5-11 4
X Y A	JP 5-320506 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 03 December 1993 (03.12.1993), claims; paragraphs [0038] to [0040], [0065] to [0069]; example 5 (Family: none)	1-3,5-8 4 9-11
Y	WO 2013/147050 A1 (DIC Corp.), 03 October 2013 (03.10.2013), claims; examples & JP 5418738 B & US 2015/0068907 A1 claims; examples & DE 112013001780 T & KR 10-2014-0114420 A & CN 104203561 A & TW 201347968 A	3,4
Y	WO 2011/132542 A1 (Mitsubishi Plastics, Inc.), 27 October 2011 (27.10.2011), claims; examples & JP 2011-224918 A & US 2013/0078471 A1 claims; examples & EP 2561986 A1 & CN 102858533 A & KR 10-2013-0079342 A	3,4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. B32B15/06(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, C23C28/00(2006.01)i, H05K3/38(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（IPC）） Int.Cl. B32B15/06, B32B15/08, C23C28/00, 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 1971-2016年 日本国実用新案登録公報 1996-2016年 日本国登録実用新案公報 1994-2016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	
X Y	JP 2015-66735 A（東レ株式会社）2015.04.13, [特許請求の範囲]、 [0029] - [0032]、[0035] - [0037]、[0039]、実施例（ファミリーなし）	1, 2, 5-11 3, 4	
X Y	JP 2011-178031 A（古河電気工業株式会社）2011.09.15, [特許請求の範囲]、 [0016] - [0020]、[0025]、実施例（ファミリーなし）	1, 2, 5-11 3, 4	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> 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 31.08.2016		国際調査報告の発送日 13.09.2016	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 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） 赤澤 高之	4 S   4 0 4 9 電話番号 03-3581-1101 内線 3474

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
X Y	WO 2007/001036 A1 (D I C株式会社、オリジン電気株式会社) 2007.01.04, [特許請求の範囲]、[0039] - [0043]、[0062]、実施例9, 10, 12 & US 2009/0118405 A1, claims, [0040]-[0045], examples & EP 1911793 A1 & KR 10-2008-0016869 A	1-3, 5-11 4
X Y	JP 2012-224754 A (学校法人立教学院) 2012.11.15, [特許請求の範囲]、[0036] - [0053]、[0077] - [0082]、実施例3, 5、比較例3 (ファミリーなし)	1-3, 5-11 4
X Y A	JP 5-320506 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1993.12.03, [特許請求の範囲]、[0038] - [0040]、[0065] - [0069]、実施例5 (ファミリーなし)	1-3, 5-8 4 9-11
Y	WO 2013/147050 A1 (D I C株式会社) 2013.10.03, 請求の範囲、実施例 & JP 5418738 B & US 2015/0068907 A1, claims, examples & DE 112013001780 T & KR 10-2014-0114420 A & CN 104203561 A & TW 201347968 A	3, 4
Y	WO 2011/132542 A1 (三菱樹脂株式会社) 2011.10.27, 請求の範囲、実施例 & JP 2011-224918 A & US 2013/0078471 A1, claims, examples & EP 2561986 A1 & CN 102858533 A & KR 10-2013-0079342 A	3, 4