

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年3月20日(20.03.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/042215 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 18/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/074714
- (22) 国際出願日: 2013年9月12日(12.09.2013)
- (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 2012-201584 2012年9月13日(13.09.2012) JP
特願 2013-003605 2013年1月11日(11.01.2013) JP
特願 2013-053574 2013年3月15日(15.03.2013) JP
- (71) 出願人: 日産化学工業株式会社(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町三丁目7番地1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 齊藤 大吾(SAITO, Daigo); 〒2748507 千葉県船橋市坪井西2丁目10番1号 日産化学工業株式会社 物質科学研究所内 Chiba (JP). 小島 圭介(KOJIMA, Keisuke); 〒2748507 千葉県船橋市坪井西2丁目10番1号 日産化学工業株式会社 物質科学研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 萼 経夫, 外(HANABUSA, Tsuneo et al.); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台3丁目2
- 番地 新御茶ノ水アーバントリニティ 萼特許事務所内 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, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2014/042215 A1

(54) Title: ELECTROLESS PLATING BASE AGENT

(54) 発明の名称: 無電解めっき下地剤

(57) Abstract: [Problem] To provide a novel base agent which is used for a pretreatment step for electroless plating and enables the pretreatment to be easily carried out by a small number of steps, while being environmentally friendly and being obtained at low cost. [Solution] A base agent for the formation of a metal plating film on a substrate by electroless plating, which contains fine metal particles, an alkoxy silane and a hyperbranched polymer that has an ammonium group at a molecular end and has a weight average molecular weight of 500-5,000,000.

(57) 要約: 【課題】環境に配慮し、少ない工程数で簡便に処理でき、また低コスト化を実現できる、無電解めっきの前処理工程として用いられる新たな下地剤の提供。【解決手段】基材上に無電解めっき処理により金属めっき膜を形成するための下地剤であって、アンモニウム基を分子末端に有し且つ重量平均分子量が500~5,000,000であるハイパーブランchedポリマー、金属微粒子及びアルコキシシランを含む下地剤。

明 細 書

発明の名称： 無電解めっき下地剤

技術分野

[0001] 本発明は、ハイパーブランチポリマー、金属微粒子及びアルコキシシランを含む無電解めっき下地剤に関する。

背景技術

[0002] 無電解めっきは、基材をめっき液に浸漬するだけで、基材の種類や形状に関係なく厚さの均一な被膜が得られ、プラスチックやセラミック、ガラス等の不導体材料にも金属めっき膜を形成できることから、例えば、自動車部品などの樹脂成形体への高級感や美観の付与といった装飾用途や、電磁遮蔽、プリント基板及び大規模集積回路等の配線技術など、種々の分野において幅広く用いられている。

通常、無電解めっきにより基材（被めっき体）上に金属めっき膜を形成する場合、基材と金属めっき膜の密着性を高めるための前処理が行われる。具体的には、まず種々のエッチング手段によって被処理面を粗面化及び／又は親水化し、次いで、被処理面上へのめっき触媒の吸着を促す吸着物質を被処理面上に供給する感受性化処理（sensitization）と、被処理面上にめっき触媒を吸着させる活性化処理（activation）とを行う。典型的には、感受性化処理は塩化第一スズの酸性溶液中に被処理物を浸漬し、これにより、還元剤として作用し得る金属（ $S n^{2+}$ ）が被処理面に付着する。そして、感受性化された被処理面に対して、活性化処理として塩化パラジウムの酸性溶液中に被処理物を浸漬させる。これにより、溶液中のパラジウムイオンは還元剤である金属（スズイオン： $S n^{2+}$ ）によって還元され、活性なパラジウム触媒核として被処理面に付着する。こうした前処理後、無電解めっき液に浸漬して、金属めっき膜を被処理面上に形成する。

[0003] 一方、デンドリティック（樹枝状）ポリマーとして分類されるハイパーブランチポリマーは、積極的に枝分かれを導入しており、最も顕著な特徴として末端基数の多さが挙げられる。この末端基に反応性官能基を付与した場合、上記ポリマーは非常に高密度に反応性官能基を有することになるため、例えば、触媒などの機能物質の高感度捕捉剤、高感度な多官能架橋剤、金属もしくは金属酸化物の分散剤又はコーティング剤としての応用などが期待されている。

例えば、アンモニウム基を有するハイパーブランチポリマー及び金属微粒子を含む組成物の還元触媒として使用した例が報告されている（特許文献1）。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] 上述したように、従来の無電解めっき処理において、前処理工程で実施される粗面化処理はクロム化合物（クロム酸）が使用されており、また前処理の工程数が非常に多いなど、環境面やコスト面、煩雑な操作性などの種々の改善が求められている。

さらに近年、樹脂筐体の成形技術が向上し、綺麗な筐体面をそのままめっき化できる方法、特に電子回路形成の微細化及び電気信号の高速化に伴い、平滑基板への密着性の高い無電解めっきの方法が求められている。

そこで本発明はこうした課題に着目し、環境に配慮し、少ない工程数で簡便に処理でき、また低コスト化を実現できる、無電解めっきの前処理工程として用いられる新たな下地剤の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

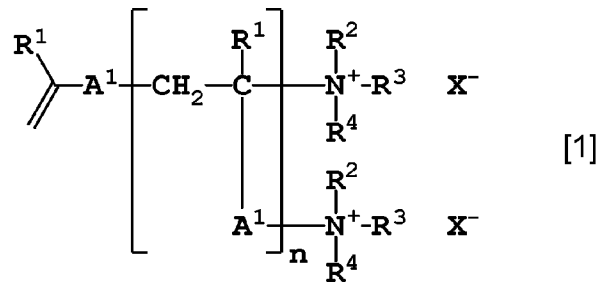
[0005] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、アンモニウム基を分子末端に有するハイパーブランチポリマーと金属微粒子及びアルコキシランとを組み合わせ、これを基材上に塗布して得られる層が無電解金属めっきの下地層としてめっき性並びに密着性に優れることを見出し、本発明を完成させた。

[0006] すなわち本発明は、第1観点として、基材上に無電解めっき処理により金属めっき膜を形成するための下地剤であって、(a)アンモニウム基を分子末端に有し且つ重量平均分子量が500~5,000,000であるハイパーブランチポリマー、(b)金属微粒子、及び(c)脂肪族基で置換されていてもよいアミノ基、若しくはエポキシ基を有するアルコキシシラン、又はそのオリゴマー、を含む下地剤に関する。

第2観点として、前記(b)金属微粒子に、前記(a)ハイパーブランチポリマーのアンモニウム基が付着して複合体を形成している、第1観点到記載の下地剤に関する。

第3観点として、前記(a)ハイパーブランチポリマーが、式[1]で表されるハイパーブランチポリマーである、第1観点又は第2観点到記載の下地剤に関する。

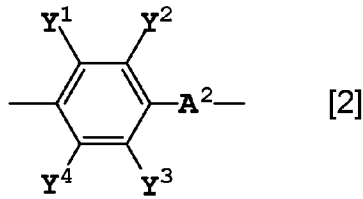
[化1]



(式中、R¹はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表し、R²~R⁴はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1~20の直鎖状、枝分かれ状若しくは環状のアルキル基、炭素原子数7~20のアリールアルキル基又は-(CH₂CH₂O)_mR⁵(式中、R⁵は水素原子又はメチル基を表し、mは2~100の整数を表す。)を表す(該アルキル基及びアリールアルキル基は、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アンモニウム基、カルボキシル基又はシアノ基で置換されていてもよい。)か、R²~R⁴のうちの2つの基が一緒になって、直鎖状、枝分かれ状又は環状のアルキレン基を表すか、又はR²~R⁴並びにそれらが結合する窒素原子が一緒になって環を形成してもよく、X⁻は陰イオンを表し、nは繰り返し単位構造の数であって、5~100,000の整数

を表し、A¹は式 [2] で表される構造を表す。)

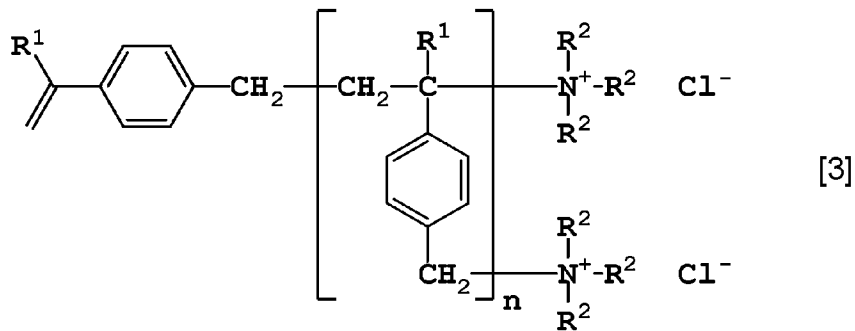
[化2]



(式中、A²はエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素原子数 1～30の直鎖状、枝分かれ状又は環状のアルキレン基を表し、Y¹～Y⁴はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数 1～20のアルキル基、炭素原子数 1～20のアルコキシ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基又はシアノ基を表す。)

第4観点として、前記 (a) ハイパーブランチポリマーが、式 [3] で表されるハイパーブランチポリマーである、第3観点に記載の下地剤に関する。

[化3]



(式中、R¹、R²及びnは前記と同じ意味を表す。)

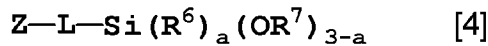
第5観点として、前記 (b) 金属微粒子が、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、パラジウム (Pd)、銀 (Ag)、スズ (Sn)、白金 (Pt) 及び金 (Au) からなる群より選択される少なくとも一種の金属の微粒子である、第1観点～第4観点のうち何れか一項に記載の下地剤に関する。

第6観点として、前記 (b) 金属微粒子が、パラジウム微粒子である、第5観点に記載の下地剤に関する。

第7観点として、前記(b)金属微粒子が、1～100nmの平均粒径を有する微粒子である、第5観点又は第6観点に記載の下地剤に関する。

第8観点として、前記(c)アルコキシシランが式[4]で表される化合物である、第1観点～第7観点のうち何れか一項に記載の下地剤に関する。

[化4]



(式中、 R^6 は炭素原子数1～6のアルキル基又はフェニル基を表し、 R^7 はそれぞれ独立してメチル基又はエチル基を表し、Lはエーテル結合を含んでもよい炭素原子数1～6のアルキレン基を表し、Zは脂肪族基で置換されていてもよいアミノ基、又はエポキシ基を表し、aは0又は1を表す。)

第9観点として、第1観点～第8観点のうち何れか一項に記載の下地剤を層形成して得られる、無電解めっき下地層に関する。

第10観点として、第9観点に記載の無電解めっき下地層に無電解めっきすることにより該下地層上に形成される、金属めっき膜に関する。

第11観点として、基材と、該基材上に形成された第9観点に記載の無電解めっき下地層と、該無電解めっき下地層上に形成された第10観点に記載の金属めっき膜とを具備する、金属被膜基材に関する。

第12観点として、下記A工程及びB工程を含む、金属被膜基材の製造方法に関する。

A工程：第1観点～第8観点のうち何れか一項に記載の下地剤を基材上に塗布し、下地層を具備する工程

B工程：下地層を具備した基材を無電解めっき浴に浸漬し、金属めっき膜を形成する工程。

発明の効果

[0007] 本発明の下地剤は、基材上に塗布するだけで容易に無電解金属めっきの下地層を形成することができる。また、本発明の下地剤は、基材との密着性に優れた下地層を形成することができる。さらに、本発明の下地剤は、 μm オーダーの細線を描くことができ、各種配線技術にも好適に使用することができる。

きる。

また本発明の下地剤から形成された無電解金属めっきの下地層は、無電解めっき浴に浸漬するだけで、容易に金属めっき膜を形成でき、基材と下地層、そして金属めっき膜とを備える金属被膜基材を容易に得ることができる。

そして上記金属めっき膜は、下層の下地層との密着性に優れる。

すなわち、本発明の下地剤を用いて基材上に下地層を形成することにより、いわば基材との密着性に優れた金属めっき膜を形成することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1は、合成例1で得られた塩素原子を分子末端に有するハイパーブランチポリマー (HPS-Cl) の¹H NMRスペクトルを示す図である。

[図2]図2は、合成例2で得られたトリオクチルアンモニウム基を分子末端に有するハイパーブランチポリマー (HPS-NOct₃Cl) の¹³C NMRスペクトルを示す図である。

[図3]図3は、合成例4で得られたジメチルオクチルアンモニウム基を分子末端に有するハイパーブランチポリマー (HPS-N(Me)₂OctCl) の¹³C NMRスペクトルを示す図である。

[図4]図4は、実施例20で得られたPIフィルム上の金属めっき膜の電子顕微鏡画像を示す図である。

[図5]図5は、実施例20で得られたPIフィルム上の金属めっき膜の断面SEM (走査型電子顕微鏡) 画像を示す図である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の下地剤は、(a) アンモニウム基を含有し且つ重量平均分子量が500~5,000,000であるハイパーブランチポリマー、(b) 金属微粒子、及び(c) 脂肪族基で置換されていてもよいアミノ基、若しくはエポキシ基を有するアルコキシシラン、又はそのオリゴマーを含む下地剤である。

本発明の下地剤は基材上に無電解めっき処理により金属めっき膜を形成す

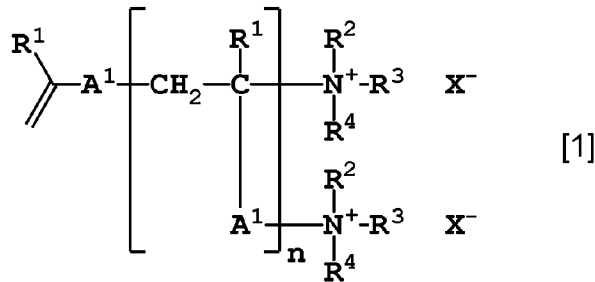
るための下地剤として好適に使用される。

[0010] [下地剤]

< (a) ハイパーブランチポリマー >

本発明の下地剤に用いられるハイパーブランチポリマーは、アンモニウム基を分子末端に有し且つ重量平均分子量が500～5,000,000であるポリマーであり、具体的には下記式 [1] で表されるハイパーブランチポリマーが挙げられる。

[化5]



前記式 [1] 中、R¹は、それぞれ独立して水素原子又はメチル基を表す。

また、R²～R⁴は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1～20の直鎖状、枝分かれ状又は環状のアルキル基、炭素原子数7～20のアリールアルキル基、又は-(CH₂CH₂O)_mR⁵（式中、R⁵は水素原子又はメチル基を表し、mは2～100の任意の整数を表す。）を表す。上記アルキル基及びアリールアルキル基は、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アンモニウム基、カルボキシ基又はシアノ基で置換されていてもよい。また、R²～R⁴のうち2つの基が一緒になって、直鎖状、枝分かれ状又は環状のアルキレン基を表すか、又はR²～R⁴並びにそれらが結合する窒素原子が一緒になって環を形成してもよい。

またX⁻は陰イオンを表し、nは繰り返し単位構造の数であって、5～100,000の整数を表す。

[0011] 上記R²～R⁴における炭素原子数1～20の直鎖状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デ

シル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、*n*-ノナデシル基、*n*-エイコシル基等が挙げられ、下地剤が無電解めっき液に溶出しにくい点で、炭素原子数8以上の基が好ましく、特に*n*-オクチル基が好ましい。枝分かれ状のアルキル基としては、イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。環状のアルキル基としては、シクロペンチル環、シクロヘキシル環構造を有する基等が挙げられる。

また $R^2 \sim R^4$ における炭素原子数7~20のアリールアルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

さらに、 $R^2 \sim R^4$ のうちの2つの基が一緒になった直鎖状のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、*n*-プロピレン基、*n*-ブチレン基、*n*-ヘキシレン基等が挙げられる。枝分かれ状のアルキレン基としては、イソプロピレン基、イソブチレン基、2-メチルプロピレン基等が挙げられる。環状のアルキレン基としては、炭素原子数3~30の単環式、多環式、架橋環式の環状構造の脂環式脂肪族基が挙げられる。具体的には、炭素原子数4以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ、ペンタシクロ構造等を有する基を挙げることができる。これらアルキレン基は基中に窒素原子、硫黄原子又は酸素原子を含んでいてもよい。

そして、式[1]で表される構造で $R^2 \sim R^4$ 並びにそれらと結合する窒素原子が一緒になって形成する環は、環中に窒素原子、硫黄原子又は酸素原子を含んでいても良く、例えばピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、キノリン環、ビピリジル環等が挙げられる。

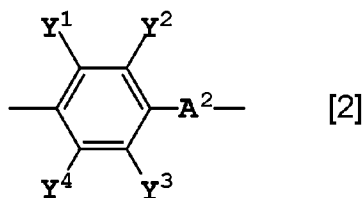
これら $R^2 \sim R^4$ の組合せとしては、例えば、[メチル基、メチル基、メチル基]、[メチル基、メチル基、エチル基]、[メチル基、メチル基、*n*-ブチル基]、[メチル基、メチル基、*n*-ヘキシル基]、[メチル基、メチル基、*n*-オクチル基]、[メチル基、メチル基、*n*-デシル基]、[メチル基、メチル基、*n*-ドデシル基]、[メチル基、メチル基、*n*-テトラデ

シル基]、[メチル基、メチル基、*n*-ヘキサデシル基]、[メチル基、メチル基、*n*-オクタデシル基]、[エチル基、エチル基、エチル基]、[*n*-ブチル基、*n*-ブチル基、*n*-ブチル基]、[*n*-ヘキシル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘキシル基]、[*n*-オクチル基、*n*-オクチル基、*n*-オクチル基]等が挙げられ、中でも[メチル基、メチル基、*n*-オクチル基]、[*n*-オクチル基、*n*-オクチル基、*n*-オクチル基]の組合せが好ましい。

またX⁻の陰イオンとして好ましくはハロゲン原子、PF₆⁻、BF₄⁻又はパーフルオロアルカンスルホナートが挙げられる。

[0012] 上記式 [1] 中、A¹は下記式 [2] で表される構造を表す。

[化6]

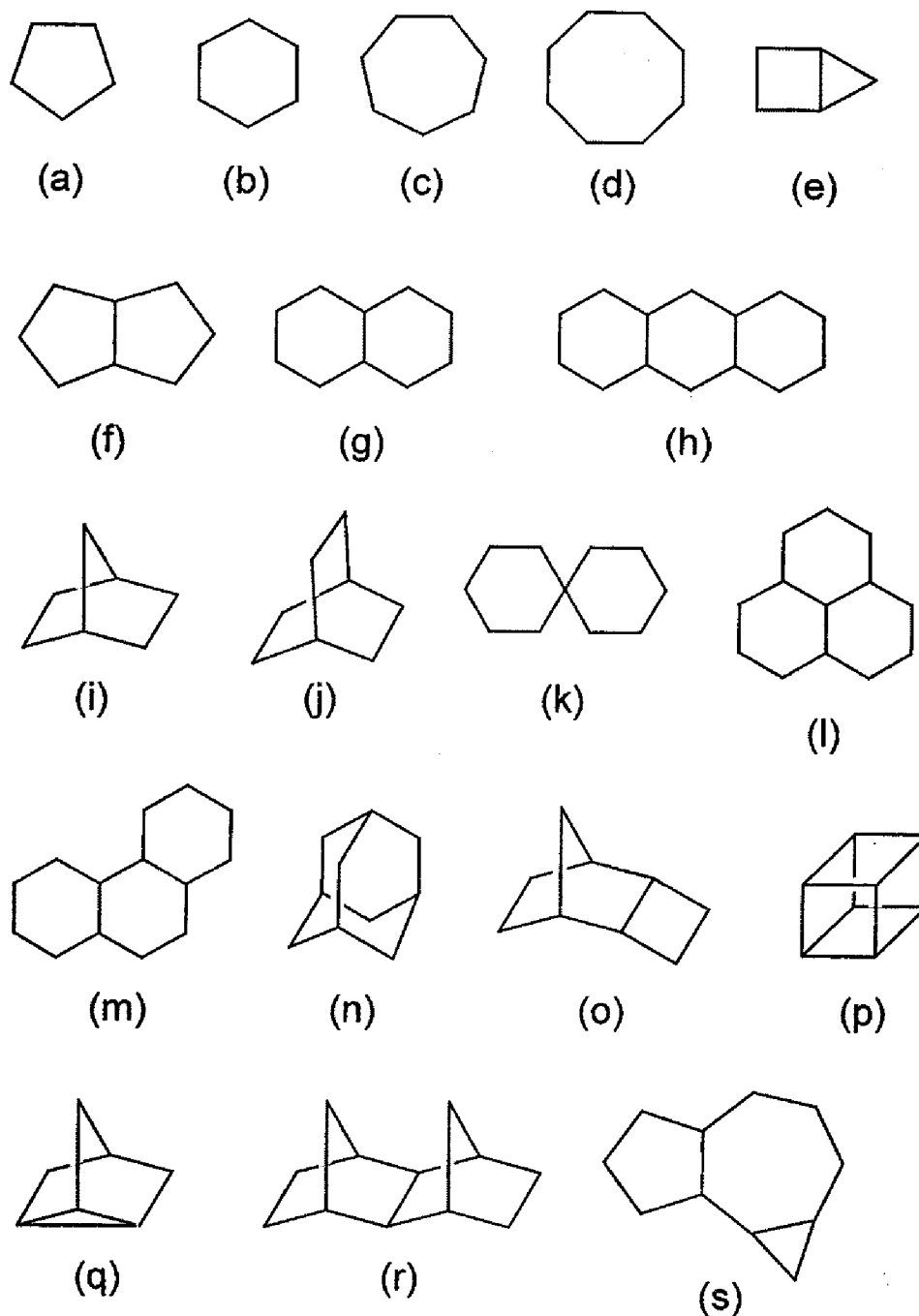


上記式 [2] 中、A²はエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素原子数 1～30 の直鎖状、枝分かれ状又は環状のアルキレン基を表す。

Y¹～Y⁴は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数 1～20 のアルキル基、炭素原子数 1～20 のアルコキシ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基又はシアノ基を表す。

[0013] 上記A²のアルキレン基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、*n*-プロピレン基、*n*-ブチレン基、*n*-ヘキシレン基等の直鎖状アルキレン基、イソプロピレン基、イソブチレン基、2-メチルプロピレン基等の枝分かれ状アルキレン基が挙げられる。また環状アルキレン基としては、炭素原子数 3～30 の単環式、多環式及び架橋環式の環状構造の脂環式脂肪族基が挙げられる。具体的には、炭素原子数 4 以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ、ペンタシクロ構造等を有する基を挙げることができる。例えば、下記に脂環式脂肪族基のうち、脂環式部分の構造例 (a)～(s) を示す。

[化7]

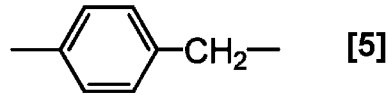


[0014] また上記式 [2] 中の Y¹~Y⁴の炭素原子数 1~20 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基、n-ペンチル基等が挙げられる。炭素原子数 1~20 のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、シクロヘキシルオキシ基、n-ペン

チルオキシ基等が挙げられる。Y¹～Y⁴としては、水素原子又は炭素原子数1～20のアルキル基が好ましい。

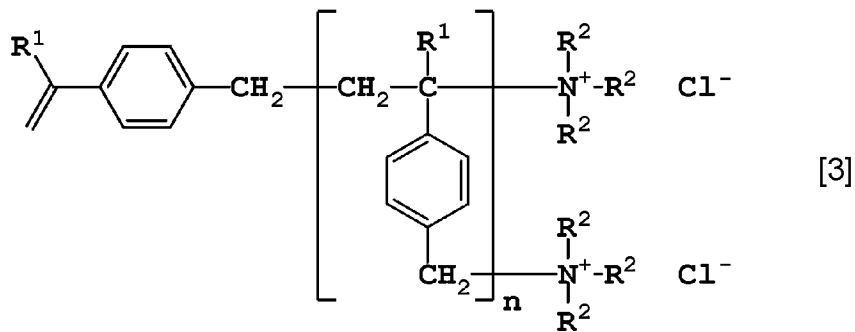
[0015] なお、前記A¹は下記式[5]で表される構造であることが好ましい。

[化8]



[0016] 好ましくは、本発明に用いられるハイパーランチポリマーとしては、下記式[3]で表されるハイパーランチポリマーが挙げられる。

[化9]



前記式[3]中、R¹、R²及びnは上記と同じ意味を表す。

[0017] 本発明で用いる上記アンモニウム基を分子末端に有するハイパーランチポリマーは、例えば、分子末端にハロゲン原子を有するハイパーランチポリマーにアミン化合物を反応させることによって得ることができる。

なお、分子末端にハロゲン原子を有するハイパーランチポリマーは、国際公開第2008/029688号パンフレットの記載に従い、ジチオカルバメート基を分子末端に有するハイパーランチポリマーより製造することができる。該ジチオカルバメート基を分子末端に有するハイパーランチポリマーは、市販品を用いることができ、日産化学工業(株)製のハイパーテック(登録商標)HPS-200等を好適に使用可能である。

[0018] 本反応で使用できるアミン化合物は、第一級アミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミ

ン、*n*-ペンチルアミン、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-ノニルアミン、*n*-デシルアミン、*n*-ウンデシルアミン、*n*-ドデシルアミン、*n*-トリデシルアミン、*n*-テトラデシルアミン、*n*-ペンタデシルアミン、*n*-ヘキサデシルアミン、*n*-ヘプタデシルアミン、*n*-オクタデシルアミン、*n*-ノナデシルアミン、*n*-エイコシルアミン等の脂肪族アミン；シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン等の脂環式アミン；ベンジルアミン、フェネチルアミン等のアラルキルアミン；アニリン、*p*-*n*-ブチルアニリン、*p*-*tert*-ブチルアニリン、*p*-*n*-オクチルアニリン、*p*-*n*-デシルアニリン、*p*-*n*-ドデシルアニリン、*p*-*n*-テトラデシルアニリンなどのアニリン類、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミンなどのナフチルアミン類、1-アミノアントラセン、2-アミノアントラセンなどのアミノアントラセン類、1-アミノアントラキノンなどのアミノアントラキノン類、4-アミノビフェニル、2-アミノビフェニルなどのアミノビフェニル類、2-アミノフルオレン、1-アミノ-9-フルオレノン、4-アミノ-9-フルオレノンなどのアミノフルオレン類、5-アミノインダンなどのアミノインダン類、5-アミノイソキノリンなどのアミノイソキノリン類、9-アミノフェナントレンなどのアミノフェナントレン類等の芳香族アミンが挙げられる。更に、*N*-(*tert*-ブトキシカルボニル)-1, 2-エチレンジアミン、*N*-(*tert*-ブトキシカルボニル)-1, 3-プロピレンジアミン、*N*-(*tert*-ブトキシカルボニル)-1, 4-ブチレンジアミン、*N*-(*tert*-ブトキシカルボニル)-1, 5-ペンタメチレンジアミン、*N*-(*tert*-ブトキシカルボニル)-1, 6-ヘキサメチレンジアミン、*N*-(2-ヒドロキシエチル)アミン、*N*-(3-ヒドロキシプロピル)アミン、*N*-(2-メトキシエチル)アミン、*N*-(2-エトキシエチル)アミン等のアミン化合物が挙げられる。

[0019] 第二級アミンとしては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジイソブチル

アミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、エチルメチルアミン、メチル-n-プロピルアミン、メチル-n-ブチルアミン、メチル-n-ペンチルアミン、エチルイソプロピルアミン、エチル-n-ブチルアミン、エチル-n-ペンチルアミン、メチル-n-オクチルアミン、メチル-n-デシルアミン、メチル-n-ドデシルアミン、メチル-n-テトラデシルアミン、メチル-n-ヘキサデシルアミン、メチル-n-オクタデシルアミン、エチルイソプロピルアミン、エチル-n-オクチルアミン、ジ-n-ヘキシルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジ-n-ドデシルアミン、ジ-n-ヘキサデシルアミン、ジ-n-オクタデシルアミン等の脂肪族アミン；ジシクロヘキシルアミン等の脂環式アミン；ジベンジルアミン等のアラルキルアミン；ジフェニルアミン等の芳香族アミン；フタルイミド、ピロール、ピペリジン、ピペラジン、イミダゾール等の窒素含有複素環式化合物が挙げられる。更に、ビス(2-ヒドロキシエチル)アミン、ビス(3-ヒドロキシプロピル)アミン、ビス(2-エトキシエチル)アミン、ビス(2-プロポキシエチル)アミン等が挙げられる。

[0020] 第三級アミンとしては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ドデシルアミン、ジメチルエチルアミン、ジメチル-n-ブチルアミン、ジメチル-n-ヘキシルアミン、ジメチル-n-オクチルアミン、ジメチル-n-ドデシルアミン、ジエチル-n-デシルアミン、ジメチル-n-ドデシルアミン、ジメチル-n-テトラデシルアミン、ジメチル-n-ヘキサデシルアミン、ジメチル-n-オクタデシルアミン、ジメチル-n-エイコシルアミン等の脂肪族アミン；ピリジン、ピラジン、ピリミジン、キノリン、1-メチルイミダゾール、4, 4'-ビピリジル、4-メチル-4, 4'-ビピリジル等の窒素含有複素環式化合物が挙げられる。

[0021] これらの反応で使用できるアミン化合物の使用量は、分子末端にハロゲン原子を有するハイパーブランチポリマーのハロゲン原子1モルに対して0.

1～20モル当量、好ましくは0.5～10モル当量、より好ましくは1～5モル当量であればよい。

[0022] 分子末端にハロゲン原子を有するハイパーブランチポリマーとアミン化合物との反応は、水又は有機溶媒中で、塩基の存在下又は非存在下で行なうことができる。使用する溶媒は、分子末端にハロゲン原子を有するハイパーブランチポリマーとアミン化合物を溶解可能なものが好ましい。さらに、分子末端にハロゲン原子を有するハイパーブランチポリマーとアミン化合物を溶解可能であるが、分子末端にアンモニウム基を有するハイパーブランチポリマーを溶解しない溶媒であれば、単離が容易となりさらに好適である。

本反応で使用できる溶媒としては、本反応の進行を著しく阻害しないものであれば良く、水；イソプロパノール等のアルコール類；酢酸等の有機酸類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、1,2-ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類；テトラヒドロフラン（THF）、ジエチルエーテル等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン（MIBK）、シクロヘキサノン等のケトン類；クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化物；n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類；N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）等のアミド類が使用できる。これらの溶媒は1種を用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。また、使用量は、分子末端にハロゲン原子を有するハイパーブランチポリマーの質量に対して0.2～1,000倍質量、好ましくは1～500倍質量、より好ましくは5～100倍質量、最も好ましくは5～50倍質量の溶媒を使用することが好ましい。

[0023] 好適な塩基としては一般に、アルカリ金属水酸化物及びアルカリ土類金属水酸化物（例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム）、アルカリ金属酸化物及びアルカリ土類金属酸化物（例えば酸化リチウム、酸化カルシウム）、アルカリ金属水素化物及びアルカリ土類金属水素化物（

例えば水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化カルシウム)、アルカリ金属アミド(例えばナトリウムアミド)、アルカリ金属炭酸塩及びアルカリ土類金属炭酸塩(例えば炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム)、アルカリ金属重炭酸塩(例えば重炭酸ナトリウム)等の無機化合物、並びにアルカリ金属アルキル、アルキルマグネシウムハロゲン化物、アルカリ金属アルコキシド、アルカリ土類金属アルコキシド、ジメトキシマグネシウム等の有機金属化合物が使用される。特に好ましいのは、炭酸カリウム及び炭酸ナトリウムである。また、使用量は、分子末端にハロゲン原子を有するハイパーブランチポリマーのハロゲン原子1モルに対して0.2~10モル当量、好ましくは0.5~10モル当量、最も好ましくは1~5モル当量の塩基を使用することが好ましい。

[0024] この反応では反応開始前に反応系内の酸素を十分に除去することが好ましく、窒素、アルゴン等の不活性気体で系内を置換するとよい。反応条件としては、反応時間は0.01~100時間、反応温度は0~300℃から、適宜選択される。好ましくは反応時間が0.1~72時間で、反応温度が20~150℃である。

[0025] 第三級アミンを用いた場合、塩基の存在/非存在に関わらず、式[1]で表されるハイパーブランチポリマーを得ることができる。

塩基の非存在下で、第一級アミン又は第二級アミン化合物と分子末端にハロゲン原子を有するハイパーブランチポリマーを反応させた場合、それぞれに対応するハイパーブランチポリマーの末端第二級アミン及び第三級アミンがプロトン化されたアンモニウム基末端のハイパーブランチポリマーが得られる。また、塩基を用いて反応を行った場合においても、有機溶媒中で塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素等の酸の水溶液と混合することにより、対応するハイパーブランチポリマーの末端第二級アミン及び第三級アミンがプロトン化されたアンモニウム基末端のハイパーブランチポリマーが得られる。

[0026] 前記ハイパーブランチポリマーは、ゲル浸透クロマトグラフィーによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量M_wが500~5,000,0

00であり、好ましくは1,000~500,000であり、より好ましくは2,000~200,000であり、最も好ましくは3,000~100,000である。また、分散度Mw（重量平均分子量）/Mn（数平均分子量）としては1.0~7.0であり、好ましくは1.1~6.0であり、より好ましくは1.2~5.0である。

[0027] < (b) 金属微粒子 >

本発明の下地剤に用いられる金属微粒子としては特に限定されず、金属種としては鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、銅（Cu）、パラジウム（Pd）、銀（Ag）、スズ（Sn）、白金（Pt）及び金（Au）が挙げられ、これらの金属の1種類でもよいし2種以上の合金でも構わない。中でも好ましい金属微粒子としてはパラジウム微粒子が挙げられる。なお、金属微粒子として、前記金属の酸化物を用いてもよい。

[0028] 前記金属微粒子は、例えば金属塩の水溶液を高圧水銀灯により光照射する方法や、該水溶液に還元作用を有する化合物（所謂還元剤）を添加する方法等により、金属イオンを還元することによって得られる。例えば、上記ハイパーブランチポリマーを溶解した溶液に金属塩の水溶液を添加してこれに紫外線を照射したり、或いは、該溶液に金属塩の水溶液及び還元剤を添加するなどして、金属イオンを還元することにより、ハイパーブランチポリマーと金属微粒子の複合体を形成させながら、ハイパーブランチポリマー及び金属微粒子を含む下地剤を調製することができる。

[0029] 前記金属塩としては、塩化金酸、硝酸銀、硫酸銅、硝酸銅、酢酸銅、塩化スズ、塩化第一白金、塩化白金酸、Pt(dba)₂ [dba=ジベンジリデンアセトン]、Pt(cod)₂ [cod=1,5-シクロオクタジエン]、Pt(CH₃)₂(cod)、塩化パラジウム、酢酸パラジウム（Pd(OC(=O)CH₃)₂）、硝酸パラジウム、Pd₂(dba)₃·CHCl₃、Pd(dba)₂、塩化ロジウム、酢酸ロジウム、塩化ルテニウム、酢酸ルテニウム、Ru(cod)(cot) [cot=シクロオクタトリエン]、塩化イリジウム、酢酸イリジウム、Ni(cod)₂等が挙げられる。

前記還元剤としては、特に限定されるものではなく、種々の還元剤を用いることができ、得られる下地剤に含有させる金属種等により還元剤を選択することが好ましい。用いることができる還元剤としては、例えば、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム等の水素化ホウ素金属塩；水素化アルミニウムリチウム、水素化アルミニウムカリウム、水素化アルミニウムセシウム、水素化アルミニウムベリリウム、水素化アルミニウムマグネシウム、水素化アルミニウムカルシウム等の水素化アルミニウム塩；ヒドラジン化合物；クエン酸及びその塩；コハク酸及びその塩；アスコルビン酸及びその塩；メタノール、エタノール、イソプロパノール、ポリオール等の第一級又は第二級アルコール類；トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ジエチルメチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン [T M E D A]、エチレンジアミン四酢酸 [E D T A] 等の第三級アミン類；ヒドロキシルアミン；トリー *n*-プロピルホスフィン、トリー *n*-ブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリベンジルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリエトキシホスフィン、1, 2-ビス (ジフェニルホスフィノ) エタン [D P P E]、1, 3-ビス (ジフェニルホスフィノ) プロパン [D P P P]、1, 1'-ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン [D P P F]、2, 2'-ビス (ジフェニルホスフィノ) -1, 1'-ビナフチル [B I N A P] 等のホスフィン類などが挙げられる。

[0030] 前記金属微粒子の平均粒径は1~100nmが好ましい。その理由としては、該金属微粒子の平均粒径が100nmを超えると、表面積が減少し触媒活性が低下するためである。平均粒径としては、75nm以下が更に好ましく、1~30nmが特に好ましい。

[0031] 本発明の下地剤における上記 (a) ハイパーブランチポリマーの添加量は、上記 (b) 金属微粒子100質量部に対して50~2,000質量部が好ましい。50質量部未満であると、上記金属微粒子の分散性が不十分であり、2,000質量部を超えると、有機物含有量が多くなり、物性等に不具合が生じやすくなる。より好ましくは、100~1,000質量部である。

[0032] < (c) アルコキシシラン、又はそのオリゴマー >

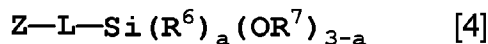
本発明の下地剤に用いられるアルコキシシラン、又はそのオリゴマー（以下、本明細書において単に「アルコキシシラン」とも称する）としては、脂肪族基で置換されていてもよいアミノ基、若しくはエポキシ基を有するアルコキシシラン、又はそのオリゴマーであれば特に限定されない。

前記脂肪族基で置換されていてもよいアミノ基を有するアルコキシシランとしては、一分子中に脂肪族基で置換されていてもよいアミノ基を1個以上有し、アルコキシシリル基を有するシラン化合物が挙げられる。

またエポキシ基を有するアルコキシシランとしては、一分子中にエポキシ基を1個以上有し、アルコキシシリル基を有するシラン化合物が挙げられる。

[0033] 好ましくは、本発明の下地剤に用いられるアルコキシシランとして、下記式 [4] で表される化合物が挙げられる。

[化10]



上記式 [4] 中、 R^6 は炭素原子数 1～6 のアルキル基又はフェニル基を表し、 R^7 はそれぞれ独立してメチル基又はエチル基を表し、L はエーテル結合を含んでいてもよい炭素原子数 1～6 のアルキレン基を表し、Z は脂肪族基で置換されていてもよいアミノ基、又はエポキシ基を表し、a は 0 又は 1 を表す。

[0034] R^6 における炭素原子数 1～6 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

その中でも、メチル基が好ましい。

[0035] L におけるエーテル結合を含んでいてもよい炭素原子数 1～6 のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、メチルエチレン基、テトラメチレン基、1-メチルトリメチレン基、ペンタメチレン基、2

、 2-ジメチルトリメチレン基、ヘキサメチレン基、2-オキサブタン-1, 4-ジイル基、2-オキサペンタン-1, 5-ジイル基、3-オキサペンタン-1, 5-ジイル基、2-オキサヘキサン-1, 6-ジイル基等が挙げられる。

その中でも、エチレン基、トリメチレン基、2-オキサペンタン-1, 5-ジイル基が好ましい。

[0036] Zにおける脂肪族基で置換されていてもよいアミノ基としては、アミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基、2-アミノエチルアミノ基、ジエチルアミノ基、プロピルアミノ基、3-トリメトキシシリルプロピルアミノ基、3-トリエトキシシリルプロピルアミノ基、1-メチルペンチリデンアミノ基等が挙げられる。

その中でも、アミノ基、2-アミノエチルアミノ基、3-トリメトキシシリルプロピルアミノ基が好ましい。

[0037] このようなアルコキシシランとしては、例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピル(ジメトキシ)(メチル)シラン、3-アミノプロピル(ジエトキシ)(メチル)シラン、3-アミノプロピル(ジエトキシ)(エチル)シラン、3-(1-メチルペンチリデンアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピル(ジメトキシ)(メチル)シラン、ビス[3-トリメトキシシリルプロピル]アミン等のアミノ基を有するアルコキシシラン類；3-(グリシジルオキシ)プロピルトリメトキシシラン、3-(グリシジルオキシ)プロピルトリエトキシシラン、ジメトキシ(3-(グリシジルオキシ)プロピル)(メチル)シラン、ジエトキシ(3-(グリシジルオキシ)プロピル)(メチル)シラン、ジエトキシ(エチル)(3-(グリシジルオキシ)プロピル)シラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のエポキシ基を有するアルコキシシラン類；アミノ基/メチル基含有メトキシシランオリゴマー、エポキシ基/メチル基含有

メトキシシランオリゴマー等の上記アルコキシシランのオリゴマーなどが挙げられる。これらアルコキシシランは一種を単独で使用してもよく、また二種以上を併用してもよい。

[0038] 本発明の下地剤における(c)アルコキシシランの添加量は、後述する前記ハイパーブランチポリマーと金属微粒子より形成された複合体100質量部に対して、1~2,000質量部が好ましい。1質量部以上とすることで、より優れた基材密着性を得ることができ、2,000質量部以下とすることで、より優れためっき性を得ることができる。より好ましくは5~1,000質量部である。

[0039] <下地剤>

本発明の下地剤は、前記(a)アンモニウム基を分子末端に有するハイパーブランチポリマー、(b)金属微粒子及び(c)脂肪族基で置換されていてもよいアミノ基、若しくはエポキシ基を有するアルコキシシラン、又はそのオリゴマーとを含むものであり、このとき、前記ハイパーブランチポリマーと前記金属微粒子が複合体を形成していることが好ましい。

ここで複合体とは、前記ハイパーブランチポリマーの末端のアンモニウム基の作用により、金属微粒子に接触又は近接した状態で両者が共存し、粒子状の形態を為すものであり、言い換えると、前記ハイパーブランチポリマーのアンモニウム基が金属微粒子に付着又は配位した構造を有する複合体であると表現される。

従って、本発明における「複合体」には、上述のように金属微粒子とハイパーブランチポリマーが結合して一つの複合体を形成しているものだけでなく、金属微粒子とハイパーブランチポリマーが結合部分を形成することなく、夫々独立して存在しているものも含まれていてもよい。

[0040] アンモニウム基を有するハイパーブランチポリマーと金属微粒子の複合体の形成は、ハイパーブランチポリマーと金属微粒子を含む下地剤の調製時に同時に実施され、その方法としては、低級アンモニウム配位子によりある程度安定化した金属微粒子を合成した後にハイパーブランチポリマーにより配

位子を交換する方法や、アンモニウム基を有するハイパーランチポリマーの溶液中で、金属イオンを直接還元することにより複合体を形成する方法がある。例えば、上記ハイパーランチポリマーを溶解した溶液に金属塩の水溶液を添加してこれに紫外線を照射したり、或いは、該溶液に金属塩の水溶液及び還元剤を添加するなどして、金属イオンを還元することによっても複合体を形成できる。

[0041] 配位子交換法において、原料となる低級アンモニウム配位子によりある程度安定化した金属微粒子は、*Journal of Organometallic Chemistry* 1996, 520, 143-162等に記載の方法で合成することができる。得られた金属微粒子の反応混合溶液に、アンモニウム基を有するハイパーランチポリマーを溶解し、室温（およそ25℃）又は加熱攪拌することにより目的とする金属微粒子複合体を得ることができる。

使用する溶媒としては、金属微粒子とアンモニウム基を有するハイパーランチポリマーとを必要濃度以上に溶解できる溶媒であれば特に限定はされないが、具体的には、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール等のアルコール類；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類；テトラヒドロフラン（THF）、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状エーテル類；アセトニトリル、ブチロニトリル等のニトリル類など及びこれらの溶媒の混合液が挙げられ、好ましくは、テトラヒドロフランが挙げられる。

金属微粒子の反応混合液と、アンモニウム基を有するハイパーランチポリマーを混合する温度は、通常0℃乃至溶媒の沸点の範囲を使用することができ、好ましくは、室温（およそ25℃）乃至60℃の範囲である。

なお、配位子交換法において、アミン系分散剤（低級アンモニウム配位子）以外にホスフィン系分散剤（ホスフィン配位子）を用いることによっても、あらかじめ金属微粒子をある程度安定化することができる。

[0042] 直接還元方法としては、金属イオンとアンモニウム基を有するハイパーブ

ランチポリマーを溶媒に溶解し、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ポリオール等の第一級又は第二級アルコール類で還元させることにより、目的とする金属微粒子複合体を得ることができる。

ここで用いられる金属イオン源としては、上述の金属塩が使用できる。

使用する溶媒としては、金属イオンとアンモニウム基を有するハイパーブランチポリマーを必要濃度以上に溶解できる溶媒であれば特に限定はされないが、具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール等のアルコール類；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類；テトラヒドロフラン（THF）、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状エーテル類；アセトニトリル、ブチロニトリル等のニトリル類；N，N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類など及びこれらの溶媒の混合液が挙げられ、好ましくは、アルコール類、ハロゲン化炭化水素類、環状エーテル類が上げられ、より好ましくは、エタノール、イソプロパノール、クロロホルム、テトラヒドロフランなどが挙げられる。

還元反応の温度は、通常0℃乃至溶媒の沸点の範囲を使用することができ、好ましくは、室温（およそ25℃）乃至60℃の範囲である。

[0043] 他の直接還元方法としては、金属イオンとアンモニウム基を有するハイパーブランチポリマーを溶媒に溶解し、水素ガス雰囲気下で反応させることにより、目的とする金属微粒子複合体を得ることができる。

ここで用いられる金属イオン源としては、上述の金属塩や、ヘキサカルボニルクロム $[Cr(CO)_6]$ 、ペンタカルボニル鉄 $[Fe(CO)_5]$ 、オクタカルボニルジコバルト $[Co_2(CO)_8]$ 、テトラカルボニルニッケル $[Ni(CO)_4]$ 等の金属カルボニル錯体を使用できる。また金属オレフィン錯体や金属ホスフィン錯体、金属窒素錯体等の0価の金属錯体も使用できる。

使用する溶媒としては、金属イオンとアンモニウム基を有するハイパーブ

ランチポリマーを必要濃度以上に溶解できる溶媒であれば特に限定はされないが、具体的には、エタノール、プロパノール等のアルコール類；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状エーテル類；アセトニトリル、ブチロニトリル等のニトリル類など及びこれらの溶媒の混合液が挙げられ、好ましくは、テトラヒドロフランが挙げられる。

金属イオンとアンモニウム基を有するハイパーランチポリマーを混合する温度は、通常0℃乃至溶媒の沸点の範囲を使用することができる。

[0044] また、直接還元方法として、金属イオンとアンモニウム基を有するハイパーランチポリマーを溶媒に溶解し、熱分解反応させることにより、目的とする金属微粒子複合体を得ることができる。

ここで用いられる金属イオン源としては、上述の金属塩や金属カルボニル錯体やその他の0価の金属錯体、酸化銀等の金属酸化物が使用できる。

使用する溶媒としては、金属イオンとアンモニウム基を有するハイパーランチポリマーを必要濃度以上に溶解できる溶媒であれば特に限定はされないが、具体的には、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、エチレングリコール等のアルコール類；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類；テトラヒドロフラン（THF）、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状エーテル類；アセトニトリル、ブチロニトリル等のニトリル類；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類など及びこれらの溶媒の混合液が挙げられ、好ましくはトルエンが挙げられる。

金属イオンとアンモニウム基を有するハイパーランチポリマーを混合する温度は、通常0℃乃至溶媒の沸点の範囲を使用することができ、好ましくは溶媒の沸点近傍、例えばトルエンの場合は110℃（加熱還流）である。

[0045] こうして得られるアンモニウム基を有するハイパーランチポリマーと金属微粒子の複合体は、再沈殿等の精製処理を経て、粉末などの固形物の形態とすることができる。

[0046] 本発明の下地剤は、前記（a）アンモニウム基を有するハイパーブランチポリマーと（b）金属微粒子（好ましくはこれらよりなる複合体）と前記（c）アルコキシシラン（又はそのオリゴマー）とを含むものであって、後述する〔無電解めっき下地層〕の形成時に用いるワニスの形態であってもよい。

[0047] <増粘剤>

本発明の下地剤は、必要に応じて増粘剤を配合することにより、下地剤の粘度やレオロジー特性を調整することができる。従って、増粘剤の添加は、本発明の下地剤を印刷インキとして使用する場合に特に重要な役割を果すこととなる。

[0048] 上記増粘剤としては、例えば、カルボキシビニルポリマー（カルボマー）等のポリアクリル酸類（架橋したものも含む）；ポリビニルピロリドン（PVP）、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリ酢酸ビニル（PVAc）、ポリスチレン（PS）等のビニルポリマー；ポリエチレンオキシド類；ポリエステル；ポリカーボネート；ポリアミド；ポリウレタン；デキストリン、寒天、カラギナン、アルギン酸、アラビアガム、グアーガム、トラガントガム、ローカストビーンガム、デンプン、ペクチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等の多糖類；ゼラチン、カゼイン等のタンパク質などが挙げられる。また、上記各ポリマーには、ホモポリマーだけでなくコポリマーも含まれる。これら増粘剤は一種を単独で使用してもよく、また二種以上を併用してもよい。

[0049] <その他添加剤>

本発明の下地剤は、本発明の効果を損なわない限りにおいて、さらに界面活性剤、各種表面調整剤等の添加剤を適宜添加してもよい。

[0050] 上記界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシ

エチレンニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル類；ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類；ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリステアレート、ソルビタントリオレエート等のソルビタン脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート等のポリオキシエチレノニオン系界面活性剤；エフトップ（登録商標）EF-301、同EF-303、同EF-352 [以上、三菱マテリアル電子化成（株）製]、メガファック（登録商標）F-171、同F-173、同R-08、同R-30 [以上、DIC（株）製]、Novec（登録商標）FC-430、同FC-431 [以上、住友スリーエム（株）製]、アサヒガード（登録商標）AG-710 [旭硝子（株）製]、サーフロン（登録商標）S-382 [AGCセイミケミカル（株）製]等のフッ素系界面活性剤などが挙げられる。

[0051] また、上記表面調整剤としては、信越シリコーン（登録商標）KP-341 [信越化学工業（株）製]等のシリコーン系レベリング剤；BYK（登録商標）-302、同307、同322、同323、同330、同333、同370、同375、同378 [以上、ビックケミー・ジャパン（株）製]等のシリコーン系表面調整剤などが挙げられる。

[0052] これら添加剤は一種を単独で使用してもよく、また二種以上を併用してもよい。添加剤の使用量は、前記ハイパーブランチポリマーと金属微粒子より形成された複合体100質量部に対して、0.001～50質量部が好ましく、0.005～10質量部がより好ましく、0.01～5質量部がより一層好ましい。

[0053] [無電解めっき下地層]

上述の本発明の下地剤は、基材上に塗布することにより、無電解めっき下地層を形成することができる。この無電解めっき下地層も本発明の対象であ

る。

[0054] 前記基材としては特に限定されないが、非導電性基材又は導電性基材を好ましく使用できる。

非導電性基材としては、例えばガラス、セラミック等；ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、塩化ビニル樹脂、ナイロン（ポリアミド樹脂）、ポリイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、PEN（ポリエチレンナフタレート）樹脂、PET（ポリエチレンテレフタレート）樹脂、PEEK（ポリエーテルエーテルケトン）樹脂、ABS（アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体）樹脂、エポキシ樹脂、ポリアセタール樹脂等；紙などが挙げられる。これらはシートあるいはフィルム等の形態にて好適に使用され、この場合の厚さについては特に限定されない。

また導電性基材としては、例えばITO（スズドーパ酸化インジウム）や、ATO（アンチモンドーパ酸化スズ）、FTO（フッ素ドーパ酸化スズ）、AZO（アルミニウムドーパ酸化亜鉛）、GZO（ガリウムドーパ酸化亜鉛）、また各種ステンレス鋼、アルミニウム並びにジュラルミン等のアルミニウム合金、鉄並びに鉄合金、銅並びに真鍮、燐青銅、白銅及びベリリウム銅等の銅合金、ニッケル並びにニッケル合金、そして、銀並びに洋銀等の銀合金などの金属等が挙げられる。

さらに上記非導電性基材上にこれらの導電性基材で薄膜が形成された基材も使用可能である。

また、上記基材は、三次元成形体であってもよい。

[0055] 上記アンモニウム基を有するハイパーブランチポリマーと金属微粒子とアルコキシシランとを含む下地剤より無電解めっき下地層を形成する具体的な方法としては、まず前記アンモニウム基を有するハイパーブランチポリマーと金属微粒子（好ましくはこれらよりなる複合体）とアルコキシシランとを適当な溶媒に溶解又は分散してワニスの形態とし、該ワニスを金属めっき被膜を形成する基材上にスピコート法；ブレードコート法；ディップコート法；ロールコート法；バーコート法；ダイコート法；スプレーコート法；イ

ンクジェット法；ファウンテンペナノリソグラフィー（FPN）、ディップペナノリソグラフィー（DPN）などのペンリソグラフィー；活版印刷、フレキソ印刷、樹脂凸版印刷、コンタクトプリンティング、マイクロコンタクトプリンティング（ μ CP）、ナノインプリンティングリソグラフィー（NIL）、ナノトランスファープリンティング（nTP）などの凸版印刷法；グラビア印刷、エングレービングなどの凹版印刷法；平版印刷法；スクリーン印刷、謄写版などの孔版印刷法；オフセット印刷法等によって塗布し、その後、溶媒を蒸発・乾燥させることにより、薄層を形成する。

これらの塗布方法の中でもスピコート法、スプレーコート法、インクジェット法、ペンリソグラフィー、コンタクトプリンティング、 μ CP、NIL及びnTPが好ましい。スピコート法を用いる場合には、単時間で塗布することができるために、揮発性の高い溶液であっても利用でき、また、均一性の高い塗布を行うことができるという利点がある。スプレーコート法を用いる場合には、極少量のワニスで均一性の高い塗布を行うことができ、工業的に非常に有利となる。インクジェット法、ペンリソグラフィー、コンタクトプリンティング、 μ CP、NIL、nTPを用いる場合には、例えば配線などの微細パターンを効率的に形成（描画）することができ、工業的に非常に有利となる。

[0056] またここで用いられる溶媒としては、上記複合体及びアルコキシシランを溶解又は分散するものであれば特に限定されないが、たとえば、水；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類；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、*n*-ブタノール、2-ブタノール、*n*-ヘキサノール、*n*-オクタノール、2-オクタノール、2-エチルヘキサノール等のアルコール類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、フェニルセロソルブ等のセロソルブ類；プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、プロピレングリコールモノエチルエーテル、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、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチ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、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、ジエチレングリコールイソプロピルメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）等のグリコールエステル類；テトラヒドロフラン（THF）、メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン（MIBK）、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；n-ヘプタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類；1,2-ジクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン化脂肪族炭化水素類；N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシドなどが使用できる。これら溶媒は単独で使用してもよく、2種類以上の溶媒を混合してもよい。さらに、ワニスの粘度を調整する目的で、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール等のグリコール類を添加してもよい。

また上記溶媒に溶解又は分散させる濃度は任意であるが、ワニス中の前記複合体濃度は0.05~90質量%であり、好ましくは0.1~80質量%である。

[0057] 溶媒の乾燥法としては、特に限定されるものではなく、例えば、ホットプレートやオープンを用いて、適切な雰囲気下、すなわち大気、窒素等の不活

性ガス、真空中等で蒸発させればよい。これにより、均一な成膜面を有する下地層を得ることが可能である。焼成温度は、溶媒を蒸発させることができれば特に限定されないが、40～250℃で行うことが好ましい。

[0058] [無電解めっき処理、金属めっき膜、金属被膜基材]

上記のようにして得られた基材上に形成された無電解めっき下地層を無電解めっきすることにより、無電解めっき下地層の上に金属めっき膜が形成される。こうして得られる金属めっき膜、並びに、基材上に無電解めっき下地層、金属めっき膜の順にて具備する金属被膜基材も本発明の対象である。

無電解めっき処理（工程）は特に限定されず、一般的に知られている何れの無電解めっき処理にて行うことができ、例えば、従来一般に知られている無電解めっき液を用い、該めっき液（浴）に基材上に形成された無電解めっき下地層を浸漬する方法が一般的である。

[0059] 前記無電解めっき液は、主として金属イオン（金属塩）、錯化剤、還元剤を主に含有し、その他用途に合わせてpH調整剤、pH緩衝剤、反応促進剤（第二錯化剤）、安定剤、界面活性剤（めっき膜への光沢付与用途、被処理面の濡れ性改善用途など）などが適宜含まれてなる。

ここで無電解めっきで形成される金属めっき膜に用いられる金属としては、鉄、コバルト、ニッケル、銅、パラジウム、銀、スズ、白金、金及びそれらの合金が挙げられ、目的に応じて適宜選択される。

また上記錯化剤、還元剤についても金属イオンに応じて適宜選択すればよい。

また無電解めっき液は市販のめっき液を使用してもよく、例えばメルテックス（株）製の無電解ニッケルめっき薬品（メルプレート（登録商標）NIシリーズ）、無電解銅めっき薬品（メルプレート（登録商標）CUシリーズ）；奥野製薬工業（株）製の無電解ニッケルめっき液（ICPニコロン（登録商標）シリーズ）、無電解銅めっき液（OPC-700無電解銅M-K、ATSアドカッパーIW）、無電解スズめっき液（サブスターSN-5）、無電解金めっき液（フラッシュゴールド330、セルフゴールドOTK-I

T) ; 小島化学薬品 (株) 製の無電解パラジウムめっき液 (パレット I I) 、無電解金めっき液 (ディップ G シリーズ、NC ゴールドシリーズ) ; 佐々木化学薬品 (株) 製の無電解銀めっき液 (エスダイヤ AG-40) ; 日本カニゼン (株) 製の無電解ニッケルめっき液 (シューマー (登録商標) シリーズ、シューマー (登録商標) カニブラック (登録商標) シリーズ)、無電解パラジウムめっき液 (S-KPD) ; ダウケミカル社製の無電解銅めっき液 (キューポジット (登録商標) カッパーミックスシリーズ、サーキュポジット (登録商標) シリーズ)、無電解パラジウムめっき液 (パラマース (登録商標) シリーズ)、無電解ニッケルめっき液 (デュラポジット (登録商標) シリーズ)、無電解金めっき液 (オーロレクトロレス (登録商標) シリーズ)、無電解スズめっき液 (ティンポジット (登録商標) シリーズ) 等を好適に用いることができる。

[0060] 上記無電解めっき工程は、めっき浴の温度、pH、浸漬時間、金属イオン濃度、攪拌の有無や攪拌速度、空気・酸素の供給の有無や供給速度等を調節することにより、金属被膜の形成速度や膜厚を制御することができる。

実施例

[0061] 以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、これによって本発明が限定されるものではない。実施例において、試料の物性測定は、下記の条件のもとで下記の装置を使用して行った。

[0062] (1) GPC (ゲル浸透クロマトグラフィー)

装置 : 東ソー (株) 製 HLC-8220GPC

カラム : 昭和電工 (株) 製 Shodex (登録商標) KF-804L
+ KF-803L

カラム温度 : 40°C

溶媒 : テトラヒドロフラン

検出器 : UV (254nm)、RI

(2) ¹H NMR スペクトル

装置 : 日本電子 (株) 製 JNM-L400

溶媒：CDCI₃

内部標準：テトラメチルシラン（0.00ppm）

(3) ¹³C NMRスペクトル

装置：日本電子（株）製 JNM-ECA700

溶媒：CDCI₃

緩和試薬：トリスアセチルアセトナートクロム（Cr(acac)₃）

基準：CDCI₃（77.0ppm）

(4) ICP発光分析（誘導結合プラズマ発光分析）

装置：（株）島津製作所製 ICPM-8500

(5) TEM（透過型電子顕微鏡）画像

装置：（株）日立ハイテクノロジーズ製 H-8000

(6) UVオゾン洗浄装置

装置：（株）テクノビジョン製 UV-208

(7) 電子顕微鏡画像

装置：（株）キーエンス製 デジタルマイクروسコープVHX-2000

(8) 断面SEM（走査型電子顕微鏡）画像

SEM：日本電子（株）製 JSM-7400F

断面試料作製装置：日本電子（株）製 クロスセクションポリッシャ（登録商標）II IB-09020CP

[0063] また使用した略号は以下のとおりである。

HPS：ハイパーブランチポリスチレン [日産化学工業（株）製 ハイパーテック（登録商標）HPS-200]

AEAPM：3-（2-アミノエチルアミノ）プロピル（ジメトキシ）（メチル）シラン [東京化成工業（株）製]

AEAP：3-（2-アミノエチルアミノ）プロピルトリメトキシシラン [東京化成工業（株）]

APMES：3-アミノプロピル（ジエトキシ）（メチル）シラン [東京化成工業（株）製]

- A P E S : 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン [信越化学工業 (株) 製
信越シリコーン (登録商標) K B E - 9 0 3]
- A P M S : 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン [東京化成工業 (株) 製
]
- B S P A : ビス (3 - トリメトキシシリルプロピル) アミン [東京化成工業
(株) 製]
- E M S O : エポキシ基 / メチル基含有メトキシシランオリゴマー [信越化学
工業 (株) 製 信越シリコーン (登録商標) X - 4 1 - 1 0 5 6]
- G P M S : 3 - (グリシジルオキシ) プロピルトリメトキシシラン [東京化
成工業 (株) 製]
- P T M S : プロピルトリメトキシシラン [東京化成工業 (株) 製]
- F 5 5 4 : フッ素系界面活性剤 [D I C (株) 製 メガファック (登録商標
) F - 5 5 4]
- I T O : 酸化インジウムスズ
- N 6 : ナイロン 6 基板 [宇部興産 (株) 製 U B E ナイロン 1 0 2 2 1 3
]
- N 6 6 : ナイロン 6 , 6 基板 [旭化成ケミカルズ (株) 製 レオナ (登録商
標) 1 5 0 0]
- P E E K : ポリエーテルエーテルケトンフィルム [住友ベークライト (株)
製 スミライト (登録商標) F S - 1 1 0 0 C]
- P E T : ポリエチレンテレフタレート
- P E T - 1 : ポリエチレンテレフタレートフィルム [東レ (株) 製 ルミラ
ー (登録商標) T 6 0]
- P E T - 2 : 易接着ポリエチレンテレフタレートフィルム [東洋紡 (株) 製
コスモシャイン (登録商標) A 4 1 0 0]
- P I : ポリイミド
- P I - 1 : ポリイミドフィルム [東レ・デュポン (株) 製 カプトン (登録
商標) 2 0 0 E N]

PI-2 : ポリイミドフィルム [宇部興産 (株) 製 ユープレックス (登録商標) 125S]

IPA : イソプロパノール

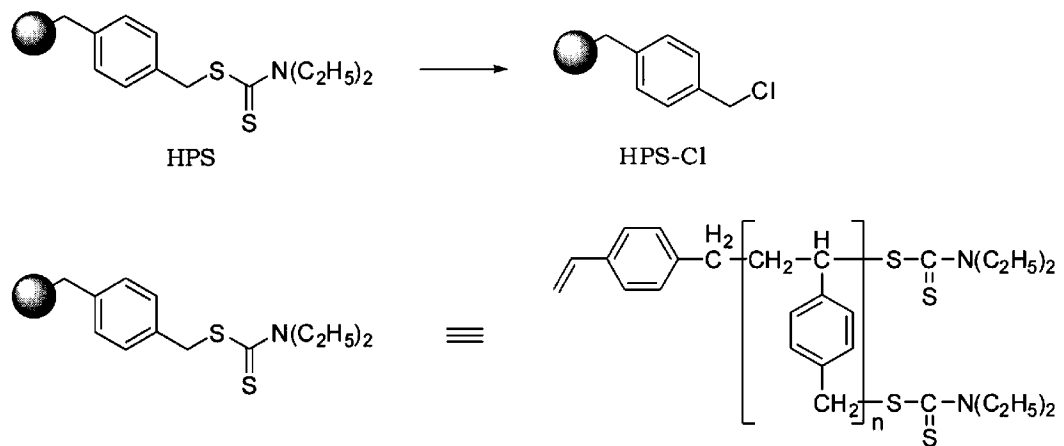
IPE : ジイソプロピルエーテル

MEK : メチルエチルケトン

THF : テトラヒドロフラン

[0064] [合成例1] HPS-Clの製造

[化11]



500 mLの反応フラスコに、塩化スルフリル [キシダ化学 (株) 製] 27 g 及びクロロホルム50 gを仕込み、攪拌して均一に溶解させた。この溶液を窒素気流下0℃まで冷却した。

別の300 mLの反応フラスコに、ジチオカルバメート基を分子末端に有するハイパーブランチポリマーHPS 15 g 及びクロロホルム150 gを仕込み、窒素気流下均一になるまで攪拌した。

前述の0℃に冷却されている塩化スルフリル/クロロホルム溶液中に、窒素気流下、HPS/クロロホルム溶液が仕込まれた前記300 mLの反応フラスコから、送液ポンプを用いて、該溶液を反応液の温度が-5～5℃となるように60分間かけて加えた。添加終了後、反応液の温度を-5～5℃に保持しながら6時間攪拌した。

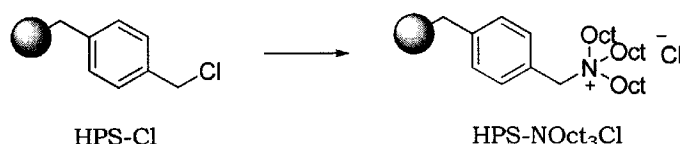
さらにこの反応液へ、シクロヘキセン [東京化成工業 (株) 製] 16 gをクロロホルム50 gに溶かした溶液を、反応液の温度が-5～5℃となるよ

うに加えた。添加終了後、この反応液をIPA 1, 200 gに添加してポリマーを沈殿させた。この沈殿をろ取して得られた白色粉末をクロロホルム100 gに溶解し、これをIPA 500 gに添加してポリマーを再沈殿させた。この沈殿物を減圧ろ過し、真空乾燥して、塩素原子を分子末端に有するハイパーブランチポリマー (HPS-Cl) 8.5 gを白色粉末として得た (収率99%)。

得られたHPS-Clの¹H NMRスペクトルを図1に示す。ジチオカルバメート基由来のピーク (4.0 ppm, 3.7 ppm) が消失していることから、得られたHPS-Clは、HPS分子末端のジチオカルバメート基がほぼ全て塩素原子に置換されていることが明らかとなった。また、得られたHPS-ClのGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは14,000、分散度Mw/Mnは2.9であった。

[0065] [合成例2] HPS-NOct₃Clの製造

[化12]



還流塔を付した100 mLの反応フラスコに、合成例1で製造したHPS-Cl 4.6 g (30 mmol)、トリオクチルアミン [純正化学 (株) 製] 10.6 g (30 mmol) 及びクロロホルム45 gを仕込み、窒素置換した。この混合物を、攪拌しながら48時間加熱還流した。

液温30°Cまで冷却後、溶媒を留去した。得られた残渣を、クロロホルム150 gに溶解し、0°Cに冷却した。この溶液を0°CのIPE 3,000 gに添加して再沈精製した。析出したポリマーを減圧ろ過し、40°Cで真空乾燥して、トリオクチルアンモニウム基を分子末端に有するハイパーブランチポリマー (HPS-NOct₃Cl) 9.6 gを淡黄色粉末として得た。

得られたHPS-NOct₃Clの¹³C NMRスペクトルを図2に示す。塩素原子が結合したメチレン基と、アンモニウム基が結合したメチレン基の

ピークから、得られたHPS-NOct₃Clは、HPS-Cl分子末端の塩素原子の71%がアンモニウム基に置換されていることが明らかとなった。また、HPS-ClのMw(14,000)及びアンモニウム基導入率(71%)から算出されるHPS-NOct₃Clの重量平均分子量Mwは37,000となった。

[0066] [合成例3] Pd [HPS-NOct₃Cl] の製造

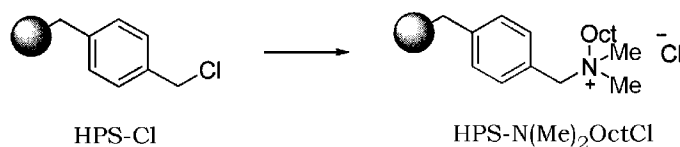
1Lの二つ口フラスコに、酢酸パラジウム [川研ファインケミカル (株) 製] 4.3g及びクロロホルム200gを仕込み、均一になるまで攪拌した。この溶液へ、合成例2に従って製造したHPS-NOct₃Cl 18.0gをクロロホルム200gに溶解させた溶液を、滴下ロートを使用して加えた。この滴下ロート内を、エタノール100gを使用して前記反応フラスコへ洗い込んだ。この混合物を60℃で17時間攪拌した。

液温30℃まで冷却後、溶媒を留去した。得られた残渣をTHF300gに溶解し、0℃に冷却した。この溶液を0℃のIPE6,000gに添加して再沈精製した。析出したポリマーを減圧ろ過し、60℃で真空乾燥して、アンモニウム基を分子末端に有するハイパーランチポリマーとPd粒子の複合体 (Pd [HPS-NOct₃Cl]) 19.9gを黒色粉末として得た。

ICP発光分析の結果から、得られたPd [HPS-NOct₃Cl] のPd含有量は11質量%であった。また、TEM (透過型電子顕微鏡) 画像から、そのPd粒子径はおよそ2~4nmであった。

[0067] [合成例4] HPS-N(Me)₂OctClの製造

[化13]



還流塔を付した100mLの反応フラスコに、合成例1で製造したHPS-Cl 4.6g (30mmol)及びクロロホルム15gを仕込み、均一に

なるまで攪拌した。この溶液へ、ジメチルオクチルアミン〔花王（株）製ファーミン（登録商標）DM0898〕5.0g（31.5mmol）をクロロホルム7.5gに溶解させた溶液を加え、さらにIPA7.5gを加えた。この混合物を、窒素雰囲気下65℃で40時間攪拌した。

液温30℃まで冷却後、溶媒を留去した。得られた残渣を、クロロホルム60gに溶解し、この溶液をIPE290gに添加して再沈精製した。析出したポリマーを減圧ろ過し、50℃で真空乾燥して、ジメチルオクチルアンモニウム基を分子末端に有するハイパーランチポリマー（HPS-N(Me)₂OctCl）9.3gを白色粉末として得た。

得られたHPS-N(Me)₂OctClの¹³C NMRスペクトルを図3に示す。ベンゼン環のピークと、オクチル基末端のメチル基のピークから、得られたHPS-N(Me)₂OctClは、HPS-Cl分子末端の塩素原子がほぼ定量的にアンモニウム基に置換されていることが明らかとなった。また、HPS-ClのMw（14,000）及びアンモニウム基導入率（100%）から算出されるHPS-N(Me)₂OctClの重量平均分子量Mwは28,000となった。

[0068] [合成例5] Pd [HPS-N(Me)₂OctCl] の製造

還流塔を付した100mLの反応フラスコに、酢酸パラジウム〔川研ファインケミカル（株）製〕1.3g及びクロロホルム23gを仕込み、均一になるまで攪拌した。この溶液へ、合成例4で製造したHPS-N(Me)₂OctCl 0.4gをクロロホルム23gに溶解させた溶液を、滴下ロートを使用して加えた。この滴下ロート内を、クロロホルム23g及びエタノール23gを使用して前記反応フラスコへ洗い込んだ。この混合物を、窒素雰囲気下65℃で8時間攪拌した。

液温30℃まで冷却後、溶媒を留去した。得られた残渣をクロロホルム10gに溶解し、この溶液をIPE100gに添加して再沈精製した。析出したポリマーを減圧ろ過し、60℃で真空乾燥して、アンモニウム基を分子末端に有するハイパーランチポリマーとPd粒子の複合体（Pd [HPS-

N (Me)₂OctCl]) 1.0 g を黒色粉末として得た。

ICP発光分析の結果から、得られたPd [HPS-N (Me)₂OctCl] のPd含有量は61質量%であった。また、TEM (透過型電子顕微鏡) 画像から、そのPd粒子径はおよそ2~5 nmであった。

[0069] [参考例1] 無電解ニッケルめっき液の調製

1 Lのフラスコに、メルプレート (登録商標) NI-6522LF1 [メルテックス (株) 製] 50 mL、メルプレート (登録商標) NI-6522LF2 [メルテックス (株) 製] 150 mL 及びメルプレート (登録商標) NI-6522LF アディティブ [メルテックス (株) 製] 5 mL を仕込み、さらに純水を加えて溶液の総量を1 Lとした。この溶液へ10体積%硫酸水溶液を加えて溶液のpHを4.6に調整し、無電解ニッケルめっき液とした。

[0070] [参考例2] 無電解銅めっき液の調製

100 mLのフラスコに、純水47 mL、キューポジット (登録商標) カッパーミックス328A [ダウケミカル社製] 25 mL、キューポジット (登録商標) カッパーミックス328L [ダウケミカル社製] 25 mL 及びキューポジット (登録商標) カッパーミックス328C [ダウケミカル社製] 3 mL を順次仕込み、攪拌して、無電解銅めっき液とした。

[0071] [実施例1~4、比較例1~2] ガラス基板への無電解めっき

合成例3で製造したPd [HPS-NOct₃Cl] 20 mg、及び表1に記載のアルコキシシラン100 mgを、n-プロパノール2.55 gに溶解し、固形分濃度4.5質量%の無電解めっき下地剤を調製した。

上記下地剤を、ガラス基板 (50×50 mm) 上にスピンコーティング (200 rpm×5秒間に続いて1,000 rpm×30秒間) した。この基板を、80℃のホットプレートで5分間乾燥し、基板上全面に下地層を具備したガラス基板を得た。

得られた基板を、75℃に加熱した参考例1で調製した無電解ニッケルめっき液中に180秒間浸漬した。その後、取り出した基板を水洗し、80℃

のホットプレートで5分間乾燥することでめっき基板を得た。

[0072] 上記実施例1～4及び比較例1～2で得られた各めっき基板上の金属めっき膜について、膜均一性及び基板密着性を評価した。

膜均一性については、以下の基準に従って目視で評価した。また、基板密着性については、得られためっき基板上の金属めっき膜部分に、幅18mmのセロテープ（登録商標）〔ニチバン（株）製 CT-18S〕を貼り、手の指で強く擦りつけてしっかり密着させた後、密着させたセロテープ（登録商標）を一気に剥がし、金属めっき膜の状態を以下の基準に従って目視で評価した。結果を表1に併せて示す。

[0073] <膜均一性の評価>

A：下地層を形成した基板上全面に金属光沢のある金属めっき膜がムラ無く析出

B：基板表面は被覆されているが光沢にムラがある

C：基板露出部があり完全には被覆されていない

<基板密着性の評価>

A：金属めっき膜の剥離が確認できず基板上に密着

B：部分的に金属めっき膜が剥離

C：大部分（およそ5割以上）の金属めっき膜が剥離しセロテープ（登録商標）に付着

[0074] [表1]

表1

| | アルコキシシラン | 膜均一性 | 基板密着性 |
|------|----------|------|-------|
| 実施例1 | APMS | A | A |
| 実施例2 | APES | A | A |
| 実施例3 | AEAP | A | A |
| 実施例4 | BSPA | A | A |
| 比較例1 | なし | B | C |
| 比較例2 | PTMS | B | C |

[0075] 表1に示されるように、アミノ基を有するアルコキシシランを含む本発明

の下地剤を用いてめっき膜を形成した場合（実施例1～4）、形成される金属めっき膜の均一性は優れており、何れもテープ試験に対する密着性を有していた。

これに対し、アルコキシシランを添加していない下地剤を用いて形成された金属めっき膜（比較例1）や、アミノ基を有さないアルコキシシランを含む下地剤から形成された金属めっき膜（比較例2）は均一性が低く、さらに密着性も得られなかった。

以上の結果より、本発明のアミノ基を有するアルコキシシランを含むめっき下地剤は、均一かつ高い密着性を有するめっき膜を得る上で有利であることが明らかとなった。

[0076] [実施例5～8、比較例3～4] ガラス上ITO膜への無電解めっき

合成例3で製造したPd [HPS-NOct₃Cl] 20mg、及び表2に記載のアルコキシシラン100mgを、n-プロパノール2.55gに溶解し、固形分濃度4.5質量%の無電解めっき下地剤を調製した。

上記下地剤を、ITO膜付きガラス基板（50×50mm）〔（株）フォアサイト製〕のITO膜上にスピコーティング（200rpm×5秒間に続いて1,000rpm×30秒間）した。この基板を、80℃のホットプレートで5分間乾燥し、ITO膜上全面に下地層を具備したITO膜付きガラス基板を得た。

得られた基板を、75℃に加熱した参考例1で調製した無電解ニッケルめっき液中に180秒間浸漬した。その後、取り出した基板を水洗し、80℃のホットプレートで5分間乾燥することでめっき基板を得た。

[0077] 上記実施例5～8及び比較例3～4で得られた各めっき基板上の金属めっき膜について、膜均一性及びITO膜密着性を前述の方法により評価した。結果を表2に併せて示す。なお、評価基準については以下の基準を使用した。

[0078] <膜均一性の評価>

A：下地層を形成したITO膜上全面に金属光沢のある金属めっき膜がム

ラ無く析出

B : ITO膜表面は被覆されているが光沢にムラがある

C : ITO膜露出部があり完全には被覆されていない

< ITO膜密着性の評価 >

A : 金属めっき膜の剥離が確認できず ITO膜上に密着

B : 部分的に金属めっき膜が剥離

C : 大部分 (およそ5割以上) の金属めっき膜が剥離しセロテープ (登録商標) に付着

[0079] [表2]

表2

| | アルコキシシラン | 膜均一性 | ITO膜密着性 |
|------|----------|------|---------|
| 実施例5 | APMS | A | A |
| 実施例6 | APES | A | A |
| 実施例7 | AEAP | A | A |
| 実施例8 | BSPA | A | A |
| 比較例3 | なし | B | C |
| 比較例4 | PTMS | B | C |

[0080] 表2に示されるように、アミノ基を有するアルコキシシランを含む本発明の下地剤を用いてめっき膜を形成した場合 (実施例5~8)、形成される金属めっき膜の均一性は優れており、何れもテープ試験に対する密着性を有していた。

これに対し、アルコキシシランを添加していない下地剤を用いて形成された金属めっき膜 (比較例3) や、アミノ基を有さないアルコキシシランを含む下地剤から形成された金属めっき膜 (比較例4) は均一性が低く、さらに密着性も得られなかった。

以上の結果より、本発明のアミノ基を有するアルコキシシランを含むめっき下地剤は、ガラス上ITO膜に対しても、均一かつ高い密着性を有するめっき膜を得る上で有利であることが明らかとなった。

[0081] [実施例9~13、比較例5~6] PIフィルムへの無電解めっき

合成例3で製造したPd [HPS-NOct₃Cl] 20mg、及び表3に記載のアルコキシシラン100mgを、n-プロパノール2.55gに溶解し、固形分濃度4.5質量%の無電解めっき下地剤を調製した。

上記下地剤を、表3に記載のPIフィルム(50×50mm)上にスピニング(200rpm×5秒間に続いて1,000rpm×30秒間)した。このフィルムを、80℃のホットプレートで5分間乾燥し、フィルム上全面に下地層を具備したPIフィルムを得た。

得られたフィルムを、75℃に加熱した参考例1で調製した無電解ニッケルめっき液中に180秒間浸漬した。その後、取り出したフィルムを水洗し、80℃のホットプレートで5分間乾燥することでめっきフィルムを得た。

[0082] [実施例23~25] PIフィルムへの無電解めっき

下地剤塗布後及び水洗後の乾燥条件をそれぞれ150℃、10分間とし、さらに無電解ニッケルめっき液の浴温を80℃に変更した以外は実施例9と同様に操作することで、めっきフィルムを得た。

[0083] 上記実施例9~13、23~25及び比較例5~6で得られた各めっきフィルム上の金属めっき膜について、膜均一性及びフィルム密着性を前述の方法により評価した。結果を表3に併せて示す。なお、評価基準については以下の基準を使用した。

[0084] <膜均一性の評価>

A：下地層を形成したフィルム上全面に金属光沢のある金属めっき膜がムラ無く析出

B：フィルム表面は被覆されているが光沢にムラがある

C：フィルム露出部があり完全には被覆されていない

<フィルム密着性の評価>

A：金属めっき膜の剥離が確認できずフィルム上に密着

B：部分的に金属めっき膜が剥離

C：大部分(およそ5割以上)の金属めっき膜が剥離しセロテープ(登録商標)に付着

[0085] [表3]

表 3

| | アルコキシシラン | PIフィルム | 膜均一性 | フィルム密着性 |
|-------|----------|--------|------|---------|
| 実施例9 | APMS | PI-1 | A | A |
| 実施例10 | APMS | PI-2 | A | A |
| 実施例11 | APES | PI-1 | A | B |
| 実施例12 | AEAP | PI-1 | A | A |
| 実施例13 | BSPA | PI-1 | A | B |
| 実施例23 | APMES | PI-1 | A | A |
| 実施例24 | AEAP | PI-1 | A | A |
| 実施例25 | AEAPM | PI-1 | A | A |
| 比較例5 | なし | PI-1 | A | C |
| 比較例6 | PTMS | PI-1 | A | C |

[0086] 表3に示されるように、アミノ基を有するアルコキシシランを含む本発明の下地剤を用いてめっき膜を形成した場合（実施例9～13、23～25）、形成される金属めっき膜の均一性は優れており、何れもテープ試験に対する密着性を有していた。また、異なる種類のPIフィルムにおいても同様の効果が認められた（実施例10）。

これに対し、アルコキシシランを添加していない下地剤を用いて形成された金属めっき膜（比較例5）や、アミノ基を有さないアルコキシシランを含む下地剤から形成された金属めっき膜（比較例6）は均一性は優れていたものの、密着性は得られなかった。

以上の結果より、本発明のアミノ基を有するアルコキシシランを含むめっき下地剤は、PIフィルムに対しても、均一かつ高い密着性を有するめっき膜を得る上で有利であることが明らかとなった。

[0087] [実施例14、比較例7～8] ナイロン6，6基板への無電解めっき－1

合成例3で製造したPd [HPS-NOct₃Cl] 100mg、表4に記載のアルコキシシラン10mg、及びフッ素系界面活性剤F554 1mgを、IPA39.89gに溶解し、固形分濃度0.28質量%の無電解めっ

き下地剤を調製した。

上記下地剤を、40℃の8質量%塩酸に10分間浸漬し表面を親水処理したナイロン基板N66（10×50×1mm）上にディップコーティングした。この基板を、80℃の乾燥器で10分間乾燥し、基板上全面に下地層を具備したナイロン基板を得た。

得られた基板を、70℃に加熱した参考例1で調製した無電解ニッケルめっき液中に180秒間浸漬した。その後、取り出した基板を水洗し、80℃の乾燥器で10分間乾燥することでめっき基板を得た。

[0088] [実施例15] ナイロン6, 6基板への無電解めっき-2

合成例3で製造したPd [HPS-NOct₃Cl] 50mg及びアルコキシシランとしてEMSO 5mgを、IPA 7.95gに溶解し、固形分濃度0.69質量%の無電解めっき下地剤を調製した。

上記下地剤を使用した以外は実施例14と同様に操作し、めっき基板を得た。

[0089] [実施例16] ナイロン6基板への無電解めっき

IPAをMEKに、ナイロン基板をN6にそれぞれ変更した以外は実施例15と同様に操作し、めっき基板を得た。

[0090] 上記実施例14～16で得られた各めっき基板上の金属めっき膜について、膜均一性及び基板密着性を前述の方法により評価した。結果を表4に併せて示す。なお、評価基準については上記実施例1～4及び比較例1～2と同様の基準を使用した。

[0091] [表4]

表4

| | アルコキシシラン | ナイロン基板 | 膜均一性 | 基板密着性 |
|-------|----------|--------|------|-------|
| 実施例14 | GPMS | N66 | A | A |
| 実施例15 | EMS | N66 | A | A |
| 実施例16 | EMSO | N6 | A | A |
| 比較例7 | なし | N66 | B | C |
| 比較例8 | PTMS | N66 | B | C |

[0092] 表4に示されるように、エポキシ基を有するアルコキシシランを含む本発明の下地剤を用いてめっき膜を形成した場合（実施例14～16）、形成される金属めっき膜の均一性は優れており、何れもテープ試験に対する密着性を有していた。また、異なる種類のナイロン基板においても同様の効果が認められた（実施例16）。

これに対し、アルコキシシランを添加していない下地剤を用いて形成された金属めっき膜（比較例7）や、エポキシ基を有さないアルコキシシランを含む下地剤から形成された金属めっき膜（比較例8）は均一性が低く、さらに密着性も得られなかった。

以上の結果より、本発明のエポキシ基を有するアルコキシシランを含むめっき下地剤は、均一かつ高い密着性を有するめっき膜を得る上で有利であることが明らかとなった。

[0093] [実施例17] PEEKフィルムへの無電解めっき

合成例3で製造したPd [HPS-NOct₃Cl] 20mg、及びAPMS 100mgを、n-プロパノール2.55gに溶解し、固形分濃度4.5質量%の無電解めっき下地剤を調製した。

上記下地剤を、予めUVオゾン洗浄装置を使用して表面を親水処理したPEEKフィルム（30×30mm）上に、スピコーティング（200rpm×5秒間に続いて1,000rpm×30秒間）した。このフィルムを、80℃のホットプレートで10分間乾燥し、フィルム上全面に下地層を具備したPEEKフィルムを得た。

得られたフィルムを、75℃に加熱した参考例1で調製した無電解ニッケルめっき液中に180秒間浸漬した。その後、取り出したフィルムを水洗し、80℃のホットプレートで10分間乾燥することでめっきフィルムを得た。

[0094] [実施例18] PETフィルムへの無電解めっき-1

PEEKフィルムを予めUVオゾン洗浄装置を使用して表面を親水処理したPET-1（40×40mm）に変更した以外は実施例17と同様に操作

し、めっきフィルムを得た。

[0095] [実施例19] PETフィルムへの無電解めっき-2

PEEKフィルムをPET-2 (40×40mm) に変更した以外は実施例17と同様に操作し、めっきフィルムを得た。

[0096] 上記実施例17～19で得られた各めっきフィルム上の金属めっき膜について、膜均一性及びフィルム密着性を前述の方法により評価した。結果を表5に併せて示す。なお、評価基準については上記実施例9～13及び比較例5～6と同様の基準を使用した。

[0097] [表5]

表5

| | フィルム | 膜均一性 | フィルム密着性 |
|-------|-------|------|---------|
| 実施例17 | PEEK | A | A |
| 実施例18 | PET-1 | A | A |
| 実施例19 | PET-2 | A | A |

[0098] 表5に示すように、アミノ基を有するアルコキシシランを含む本発明の下地剤を用いて形成しためっき膜は、何れのフィルムにおいても均一性に優れたものとなり、また、テープ試験に対する密着性を有していた。

[0099] [実施例20] PIフィルムへの無電解めっき-2

合成例3で製造したPd [HPS-NOct₃Cl] 1.0g、及びAPMS 4.0gを、ブチルセロソルブ/n-ヘキサノール混合溶液(質量比4:1) 95gに溶解し、固形分濃度5質量%の無電解めっき下地剤を調製した。

次いで、上記下地剤が充填された微小液滴射出装置を用いて、PIフィルムPI-1上にインクジェット塗布した。具体的には、微小液滴射出装置は、横一列に液滴射出用のノズルが423μm間隔で85個設置されているものを用い、PIフィルムに対して、0.5mmの間隔を保ちつつ相対的に40mm/秒で10cm移動させながら、前記下地剤を1秒間に571回射出した。すなわち、前記下地剤は、PIフィルム上に、X軸方向(ノズルの並

んでいる方向)は423 μm間隔、Y軸方向(微小液滴射出装置の進行方向)は70 μm間隔で塗布されていると推測される。なお、得られた膜厚から計算した前記下地剤1滴あたりの液量は20~40 pL程度であった。

この塗布が終了したフィルムをそのままの状態(およそ25℃)で1分間静置させ、160℃のホットプレートで5分間乾燥し、フィルム上に85本の直線状の下地層を具備したPIフィルムを得た。

得られたフィルムを、90℃に加熱した参考例1で調製した無電解ニッケルめっき液中に300秒間浸漬した。その後、取り出したフィルムを水洗し、100℃のホットプレートで5分間乾燥することでめっきフィルムを得た。得られたフィルム上の金属めっき膜の電子顕微鏡画像を図4に、1本の直線状金属めっき膜の断面SEM画像を図5に、それぞれ示す。

[0100] 得られたフィルム上の金属めっき膜を観察したところ、直線状に形成した下地層上全面に金属光沢のある金属めっき膜がムラ無く析出し、均一に金属めっき膜が形成できていることが確認された。また、金属めっき膜のフィルム密着性を前述の方法により評価したところ、セロテープ(登録商標)を剥がす方向が前記X軸方向であってもY軸方向であっても金属めっき膜の剥離は確認できず、金属めっき膜はフィルム上に密着したままであった。

[0101] [実施例21] PIフィルムへの無電解めっき-3

合成例5で製造したPd [HPS-N(Me)₂OctCl] 20mg、及びAPMS 20mgを、エタノール1.96gに溶解し、固形分濃度2質量%の無電解めっき下地剤を調製した。

上記下地剤をさらにエタノールで6倍に希釈した溶液を、予めUVオゾン洗浄装置を使用して表面を親水処理したPIフィルムPI-1(40×40mm)上に、スピコーティング(200rpm×5秒間に続いて1,000rpm×30秒間)した。このフィルムを、150℃のホットプレートで5分間乾燥し、フィルム上全面に下地層を具備したPIフィルムを得た。

得られたフィルムを、75℃に加熱した参考例1で調製した無電解ニッケルめっき液中に180秒間浸漬した。その後、取り出したフィルムを水洗し

、150℃のホットプレートで5分間乾燥することでめっきフィルムを得た。

得られためっきフィルム上の金属めっき膜について、膜均一性及びフィルム密着性を前述の方法により評価したところ、何れもA評価であった。

[0102] [実施例22] PIフィルムへの無電解銅めっき

実施例21と同様の方法で作製したフィルム上全面に下地層を具備したPIフィルムを、25℃に温度制御した参考例2で調製した無電解銅めっき液中に300秒間浸漬した。その後、取り出したフィルムを水洗し、150℃のホットプレートで5分間乾燥することでめっきフィルムを得た。

得られためっきフィルム上の金属めっき膜について、膜均一性及びフィルム密着性を前述の方法により評価したところ、何れもA評価であった。

先行技術文献

特許文献

[0103] 特許文献1：国際公開第2010/021386号パンフレット

請求の範囲

[請求項1] 基材上に無電解めっき処理により金属めっき膜を形成するための下地剤であって、

(a) アンモニウム基を分子末端に有し且つ重量平均分子量が500～5,000,000であるハイパーブランチポリマー、

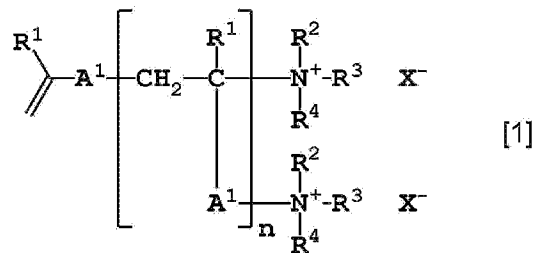
(b) 金属微粒子、及び

(c) 脂肪族基で置換されていてもよいアミノ基、若しくはエポキシ基を有するアルコキシシラン、又はそのオリゴマー、を含む下地剤。

[請求項2] 前記 (b) 金属微粒子に、前記 (a) ハイパーブランチポリマーのアンモニウム基が付着して複合体を形成している、請求項1に記載の下地剤。

[請求項3] 前記 (a) ハイパーブランチポリマーが、式 [1] で表されるハイパーブランチポリマーである、請求項1又は請求項2に記載の下地剤。

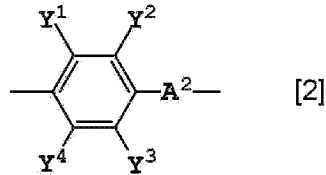
[化1]



(式中、R¹はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表し、R²～R⁴はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1～20の直鎖状、枝分かれ状若しくは環状のアルキル基、炭素原子数7～20のアリールアルキル基又は-(CH₂CH₂O)_mR⁵(式中、R⁵は水素原子又はメチル基を表し、mは2～100の整数を表す。)を表す(該アルキル基及びアリールアルキル基は、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アンモニウム基、カルボキシル基又はシアノ基で置換されていてもよい。)か、R²～R⁴のうちの2つの基が一緒になって、直鎖状、枝分かれ状又は環状のアルキレン基を表すか、又はR²～R⁴並びにそれ

らが結合する窒素原子が一緒になって環を形成してもよく、X⁻は陰イオンを表し、nは繰り返し単位構造の数であって、5～100、000の整数を表し、A¹は式[2]で表される構造を表す。）

[化2]

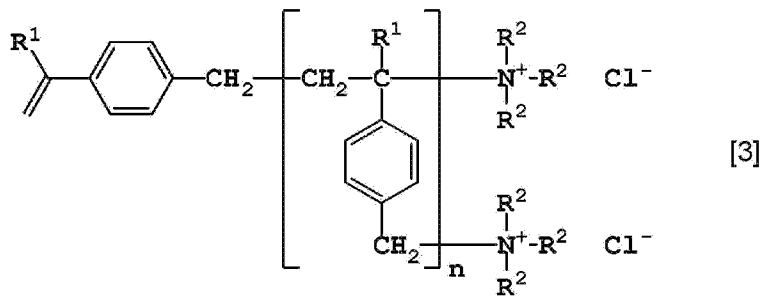


（式中、A²はエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素原子数1～30の直鎖状、枝分かれ状又は環状のアルキレン基を表し、Y¹～Y⁴はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数1～20のアルコキシ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシル基又はシアノ基を表す。）

[請求項4]

前記(a)ハイパーブランチポリマーが、式[3]で表されるハイパーブランチポリマーである、請求項3に記載の下地剤。

[化3]



（式中、R¹、R²及びnは前記と同じ意味を表す。）

[請求項5]

前記(b)金属微粒子が、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、パラジウム(Pd)、銀(Ag)、スズ(Sn)、白金(Pt)及び金(Au)からなる群より選択される少なくとも一種の金属の微粒子である、請求項1～請求項4のうち何れか一項に記載の下地剤。

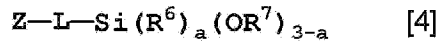
[請求項6]

前記(b)金属微粒子が、パラジウム微粒子である、請求項5に記載の下地剤。

[請求項7] 前記 (b) 金属微粒子が、1～100 nmの平均粒径を有する微粒子である、請求項5又は請求項6に記載の下地剤。

[請求項8] 前記 (c) アルコキシシランが式 [4] で表される化合物である、請求項1～請求項7のうち何れか一項に記載の下地剤。

[化4]



(式中、 R^6 は炭素原子数1～6のアルキル基又はフェニル基を表し、 R^7 はそれぞれ独立してメチル基又はエチル基を表し、Lはエーテル結合を含んでいてもよい炭素原子数1～6のアルキレン基を表し、Zは脂肪族基で置換されていてもよいアミノ基、又はエポキシ基を表し、aは0又は1を表す。)

[請求項9] 請求項1～請求項8のうち何れか一項に記載の下地剤を層形成して得られる、無電解めっき下地層。

[請求項10] 請求項9に記載の無電解めっき下地層に無電解めっきすることにより該下地層上に形成される、金属めっき膜。

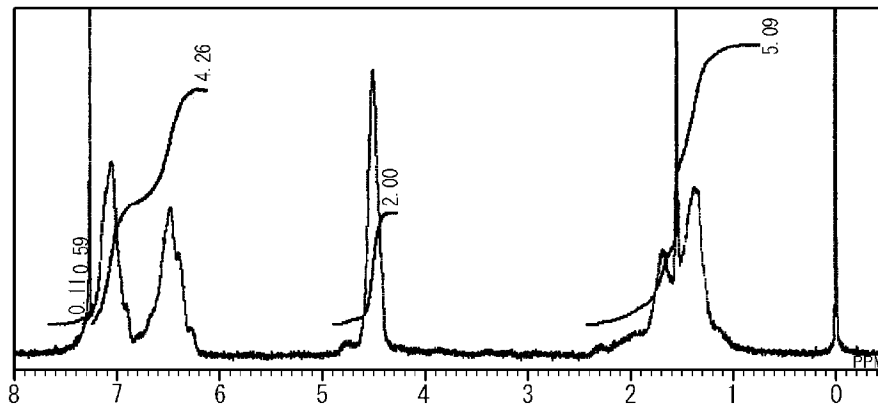
[請求項11] 基材と、該基材上に形成された請求項9に記載の無電解めっき下地層と、該無電解めっき下地層上に形成された請求項10に記載の金属めっき膜とを具備する、金属被膜基材。

[請求項12] 下記A工程及びB工程を含む、金属被膜基材の製造方法。

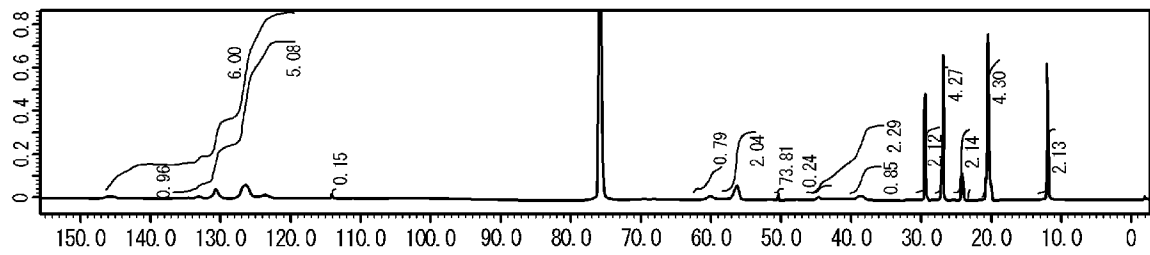
A工程：請求項1～請求項8のうち何れか一項に記載の下地剤を基材上に塗布し、下地層を具備する工程

B工程：下地層を具備した基材を無電解めっき浴に浸漬し、金属めっき膜を形成する工程。

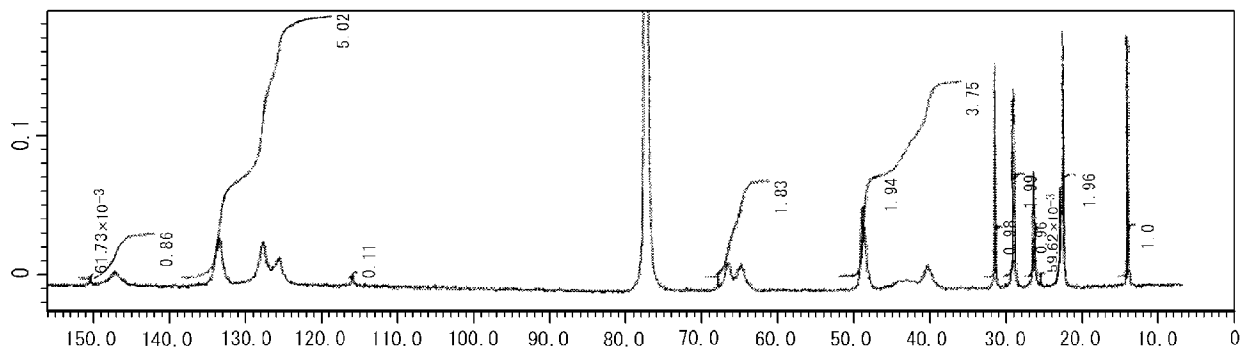
[図1]



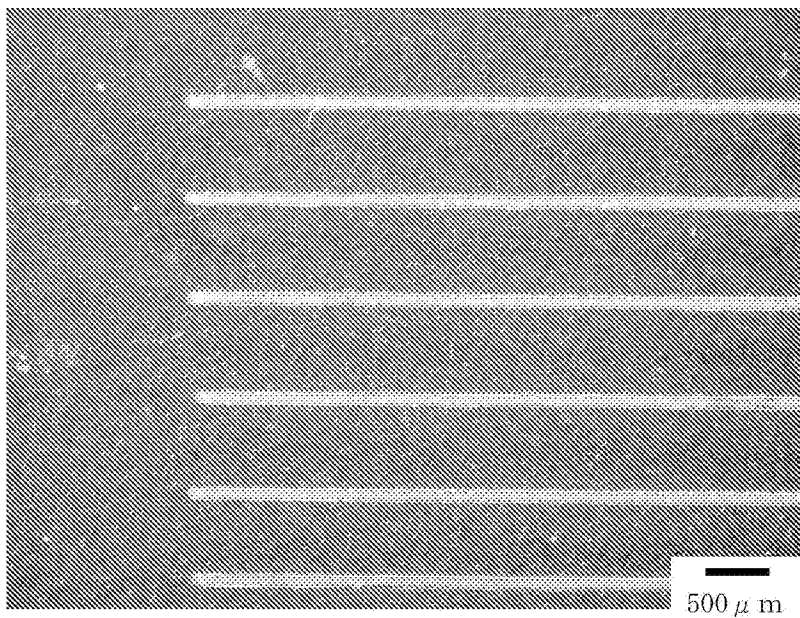
[図2]



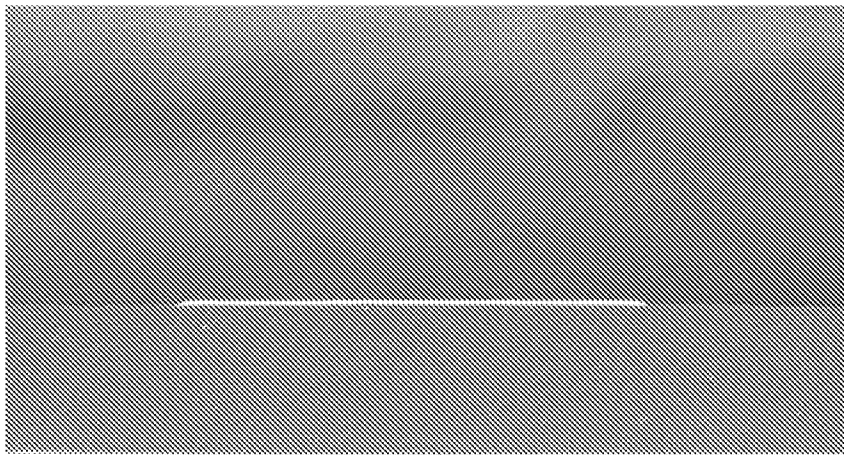
[図3]



[図4]



[図5]



Analysis 1.0kV X400 10 μm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/074714

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C18/30(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C18/30

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

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2013 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2013 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2013 |

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | JP 2008-7849 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 17 January 2008 (17.01.2008), entire text (Family: none) | 1-12 |
| Y | WO 2010/021386 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 25 February 2010 (25.02.2010), entire text & US 2011/0183837 A1 & EP 2332640 A1 & CN 102131573 A & KR 10-2011-0073462 A & TW 201016723 A | 1-12 |

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
27 September, 2013 (27.09.13)

Date of mailing of the international search report
08 October, 2013 (08.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

| | | |
|---|---|----------------|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C23C18/30(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. C23C18/30 | | |
| 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 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013年 | | |
| 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
| Y | JP 2008-7849 A（日本ペイント株式会社）2008.01.17, 文献全体（ファミリーなし） | 1-12 |
| Y | WO 2010/021386 A1（日産化学工業株式会社）2010.02.25, 文献全体 & US 2011/0183837 A1 & EP 2332640 A1 & CN 102131573 A & KR 10-2011-0073462 A & TW 201016723 A | 1-12 |
| <input 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 27.09.2013 | 国際調査報告の発送日 08.10.2013 | |
| 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） 川村 健一 電話番号 03-3581-1101 内線 3425 | 4E 9625 |