



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년09월18일
(11) 등록번호 10-2157192
(24) 등록일자 2020년09월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 18/30 (2006.01) C23C 18/18 (2006.01)
C23C 18/20 (2006.01) C23C 18/31 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C23C 18/30 (2013.01)
C23C 18/1879 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-7003144(분할)

(22) 출원일자(국제) 2013년09월12일
심사청구일자 2020년02월20일

(85) 번역문제출일자 2020년02월03일

(65) 공개번호 10-2020-0015818

(43) 공개일자 2020년02월12일

(62) 원출원 특허 10-2015-7007380
원출원일자(국제) 2013년09월12일
심사청구일자 2018년06월21일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/074714

(87) 국제공개번호 WO 2014/042215
국제공개일자 2014년03월20일

(30) 우선권주장
JP-P-2012-201584 2012년09월13일 일본(JP)
(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌
KR1020050001338 A*
KR1020110073462 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
닛산 가가쿠 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 주오쿠 니혼바시 2쵸메 5반 1고

(72) 발명자
사이토, 다이코
일본, 치바 2748507, 푸나바시-시, 츠보이-니시 2-쵸메, 10-1, 닛산 가가쿠 가부시키키가이샤 물질과 학연구소내
코지마, 케이스케
일본, 치바 2748507, 푸나바시-시, 츠보이-니시 2-쵸메, 10-1, 닛산 가가쿠 가부시키키가이샤 물질과 학연구소내

(74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 여경숙

(54) 발명의 명칭 무전해 도금 하지제

(57) 요약

[과제] 환경을 배려하여, 적은 공정수로 간편하게 처리할 수 있고, 또한 저비용화를 실현할 수 있는, 무전해 도금의 전처리 공정으로서 이용되는 새로운 하지제의 제공.

[해결수단] 기재 상에 무전해 도금처리에 의해 금속 도금막을 형성하기 위한 하지제로서, 암모늄기를 분자 말단에 가지며 또한 중량평균분자량이 500~5,000,000인 하이퍼브랜치 폴리머, 금속 미립자 및 알콕시실란을 포함하는 하지제.

(52) CPC특허분류

C23C 18/1882 (2013.01)

C23C 18/206 (2013.01)

C23C 18/2066 (2013.01)

C23C 18/31 (2013.01)

(30) 우선권주장

JP-P-2013-003605 2013년01월11일 일본(JP)

JP-P-2013-053574 2013년03월15일 일본(JP)

명세서

청구범위

청구항 1

기재 상에 무전해 도금처리에 의해 금속 도금막을 형성하기 위한 하지제로서,

(a) 암모늄기를 분자 말단에 가지며 또한 중량평균분자량이 500~5,000,000인 하이퍼브랜치 폴리머,

(b) 금속 미립자, 및

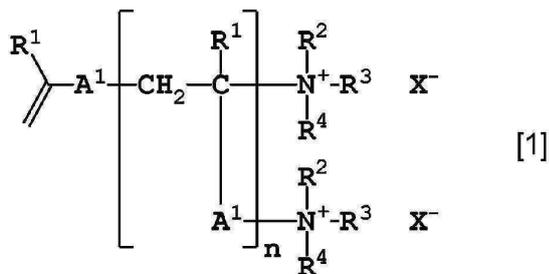
(c) (i) 지방족기로 치환되거나 비치환된 아미노기, 또는 (ii) 에폭시기를 갖는 알콕시실란, 또는 그 올리고머, 를 포함하고,

상기 (a) 하이퍼브랜치 폴리머가, 식 [1]로 표시되는 하이퍼브랜치 폴리머이고,

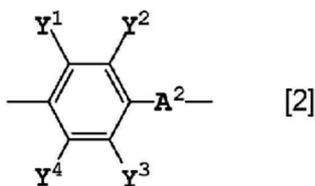
상기 (b) 금속 미립자가, 1~100nm의 평균입경을 갖는 미립자이고,

상기 (b) 금속 미립자에, 상기 (a) 하이퍼브랜치 폴리머의 암모늄기가 부착되어 복합체를 형성하고 있으며,

상기 (c) 알콕시실란의 함유량은, 상기 하이퍼브랜치 폴리머와 금속 미립자로 형성된 복합체 100질량부에 대하여, 1~2,000질량부인 하지제.



(식 중, R¹은 각각 독립적으로 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, R²~R⁴는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소원자 수 1~20의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬기, 탄소원자수 7~20의 아릴알킬기 또는 -(CH₂CH₂O)_mR⁵(식 중, R⁵는 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, m은 2~100의 정수를 나타낸다.)를 나타내거나(이 알킬기 및 아릴알킬기는, 알콕시기, 하이드록시기, 암모늄기, 카르복실기 또는 시아노기로 치환되어 있을 수도 있다.), R²~R⁴ 중 2개의 기가 하나가 되어, 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬렌기를 나타내거나, 또는 R²~R⁴ 그리고 이들이 결합하는 질소 원자가 하나가 되어 환을 형성할 수도 있고, X⁻은 음이온을 나타내고, n은 반복단위구조의 수로서, 5~100,000의 정수를 나타내고, A¹은 식 [2]로 표시되는 구조를 나타낸다.)



(식 중, A²는 에테르 결합 또는 에스테르 결합을 포함하고 있을 수도 있는 탄소원자수 1~30의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬렌기를 나타내고, Y¹~Y⁴는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소원자수 1~20의 알킬기, 탄소원자수 1~20의 알콕시기, 니트로기, 하이드록시기, 아미노기, 카르복실기 또는 시아노기를 나타낸다.)

청구항 2

삭제

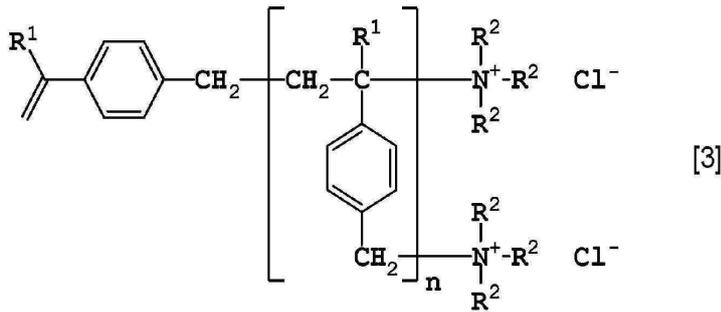
청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (a)하이퍼브랜치 폴리머가, 식[3]으로 표시되는 하이퍼브랜치 폴리머인, 하지제.



(식 중, R¹, R² 및 n은 상기와 동일한 의미를 나타낸다.)

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (b)금속 미립자가, 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 주석(Sn), 백금(Pt) 및 금(Au)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 일종의 금속의 미립자인, 하지제.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 (b)금속 미립자가, 팔라듐 미립자인, 하지제.

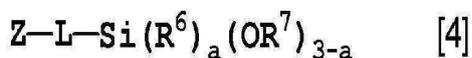
청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 (c)알콕시실란이 식[4]로 표시되는 화합물인, 하지제.



(식 중, R⁶은 탄소원자수 1~6의 알킬기 또는 페닐기를 나타내고, R⁷은 각각 독립적으로 메틸기 또는 에틸기를 나

타내고, L은 에테르 결합을 포함하고 있을 수도 있는 탄소원자수 1~6의 알킬렌기를 나타내고, Z는 (i)지방족기로 치환되거나 비치환된 아미노기, 또는 (ii)에폭시기를 나타내고, a는 0 또는 1을 나타낸다.)

청구항 9

제1항에 기재된 하지제를 증형성하여 얻어지는, 무전해 도금 하지층.

청구항 10

제9항에 기재된 무전해 도금 하지층에 무전해 도금함으로써 상기 하지층 상에 형성되는, 금속 도금막.

청구항 11

기재와, 상기 기재 상에 형성된 제9항에 기재된 무전해 도금 하지층과, 상기 무전해 도금 하지층 상에 형성된 제10항에 기재된 금속 도금막을 구비하는, 금속 피막기재.

청구항 12

하기 A공정 및 B공정을 포함하는, 금속 피막기재의 제조방법.

A공정: 제1항, 제4항 내지 제6항 및 제8항 중 어느 한 항에 기재된 하지제를 기재 상에 도포하여, 하지층을 구비하는 공정

B공정: 상기 하지층을 구비한 기재를 무전해 도금액에 침지하여, 금속 도금막을 형성하는 공정.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 하이퍼브랜치 폴리머, 금속 미립자 및 알콕시실란을 포함하는 무전해 도금 하지제에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 무전해 도금은, 기재를 도금액에 침지하는 것만으로, 기재의 종류나 형상에 관계없이 두께가 균일한 피막이 얻어지며, 플라스틱이나 세라믹, 유리 등의 부도체 재료에도 금속 도금막을 형성할 수 있다는 점에서, 예를 들어, 자동차 부품 등의 수지 성형체에 대한 고급감이나 미관의 부여라고 하는 장식용도나, 전자차폐, 프린트 기관 및 대규모 집적회로 등의 배선기술 등, 여러 분야에서 폭넓게 이용되고 있다.

[0003] 통상, 무전해 도금에 의해 기재(피도금체) 상에 금속 도금막을 형성하는 경우, 기재와 금속 도금막의 밀착성을 높이기 위한 전처리가 행해진다. 구체적으로는, 먼저 여러가지 에칭수단에 의해 피처리면을 조면화 및 /또는 친수화하고, 이어서, 피처리면 상에 대한 도금촉매의 흡착을 촉진시키는 흡착물질을 피처리면 상에 공급하는 감수성화 처리(sensitization)와, 피처리면 상에 도금촉매를 흡착시키는 활성화 처리(activation)를 행한다. 전형적으로는, 감수성화 처리는 염화제1주석의 산성용액 중에 피처리면을 침지하고, 이에 따라, 환원제로서 작용할 수 있는 금속(Sn^{2+})이 피처리면에 부착된다. 그리고, 감수성화된 피처리면에 대하여, 활성화 처리로서 염화 팔라듐의 산성용액 중에 피처리면을 침지시킨다. 이에 따라, 용액 중의 팔라듐이온은 환원제인 금속(주석이온: Sn^{2+})에 의해 환원되고, 활성인 팔라듐 촉매 핵으로서 피처리면에 부착된다. 이러한 전처리 후, 무전해 도금액에 침지하여, 금속 도금막을 피처리면 상에 형성한다.

[0005] 한편, 덴드리틱(수지상(樹枝狀)) 폴리머로 분류되는 하이퍼브랜치 폴리머는, 적극적으로 분지(枝分)를 도입하고 있으며, 가장 현저한 특징으로 말단기 수가 많은 것을 들 수 있다. 이 말단기에 반응성 관능기를 부여한 경우, 상기 폴리머는 매우 고밀도로 반응성 관능기를 갖게 되므로, 예를 들어, 촉매 등의 기능물질인 고감도 포착제,

고감도의 다관능 가교제, 금속 또는 금속산화물의 분산제 또는 코팅제로서의 응용 등이 기대되고 있다.

[0006] 예를 들어, 암모늄기를 갖는 하이퍼브랜치 폴리머 및 금속 미립자를 포함하는 조성물의 환원촉매로서 사용한 예가 보고되어 있다(특허문헌 1).

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 국제공개 제2010/021386호 팜플렛

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 상술한 바와 같이, 종래의 무전해 도금처리에 있어서, 전처리 공정에서 실시되는 조면화 처리는 크롬 화합물(크롬산)이 사용되고 있으며, 또한 전처리의 공정수가 매우 많은 등, 환경면이나 비용면, 번잡한 조작성 등 여러가지 개선이 요구되고 있다.

[0009] 나아가 최근, 수지 광체(筐體)의 성형기술이 향상되어, 기려(綺麗)한 광체면을 그대로 도금화할 수 있는 방법, 특히 전자회로 형성의 미세화 및 전기신호의 고속화에 따라, 평활기판에 대한 밀착성이 높은 무전해 도금의 방법이 요구되고 있다.

[0010] 이에 본 발명은 이러한 과제에 착안하여, 환경을 배려하고, 적은 공정수로 간편하게 처리할 수 있고, 또한 저비용화를 실현할 수 있는, 무전해 도금의 전처리 공정으로서 이용되는 새로운 하지제의 제공을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

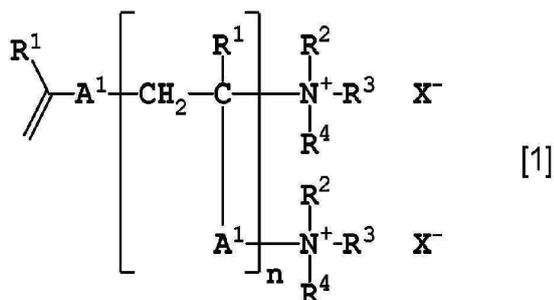
[0011] 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해서 예의검토한 결과, 암모늄기를 분자 말단에 갖는 하이퍼브랜치 폴리머와 금속 미립자 및 알콕시실란을 조합하고, 이것을 기재 상에 도포하여 얻어지는 층이 무전해 금속 도금의 하지층으로서 도금성 그리고 밀착성이 우수한 것을 발견하여, 본 발명을 완성시켰다.

[0013] 즉 본 발명은, 제1 관점으로서, 기재 상에 무전해 도금처리에 의해 금속 도금막을 형성하기 위한 하지제로서, (a)암모늄기를 분자 말단에 가지며 또한 중량평균분자량이 500~5,000,000인 하이퍼브랜치 폴리머, (b)금속 미립자, 및 (c)지방족기로 치환되어 있을 수도 있는 아미노기, 또는 에폭시기를 갖는 알콕시실란, 또는 그 올리고머를 포함하는 하지제에 관한 것이다.

[0014] 제2 관점으로서, 상기 (b)금속 미립자에, 상기 (a)하이퍼브랜치 폴리머의 암모늄기가 부착되어 복합체를 형성하고 있는, 제1 관점에 기재된 하지제에 관한 것이다.

[0015] 제3 관점으로서, 상기 (a)하이퍼브랜치 폴리머가, 식[1]로 표시되는 하이퍼브랜치 폴리머인, 제1 관점 또는 제2 관점에 기재된 하지제에 관한 것이다.

[0016] [화학식 1]

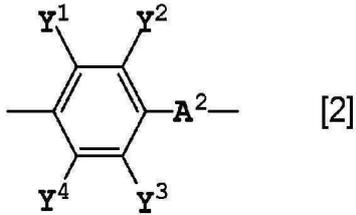


[0017]

[0018] (식 중, R¹은 각각 독립적으로 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, R²~R⁴는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소원자

수 1~20의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬기, 탄소원자수 7~20의 아릴알킬기 또는 $-(CH_2CH_2O)_mR^5$ (식 중, R^5 는 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, m은 2~100의 정수를 나타낸다.)를 나타내거나(이 알킬기 및 아릴알킬기는, 알콕시기, 하이드록시기, 암모늄기, 카르복실기 또는 시아노기로 치환되어 있을 수도 있다.), R^2 ~ R^4 중 2개의 기가 하나가 되어, 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬렌기를 나타내거나, 또는 R^2 ~ R^4 그리고 이들이 결합하는 질소 원자가 하나가 되어 환을 형성할 수도 있고, X^- 은 음이온을 나타내고, n은 반복단위구조의 수로서, 5~100,000의 정수를 나타내고, A¹은 식[2]로 표시되는 구조를 나타낸다.)

[0019] [화학식 2]

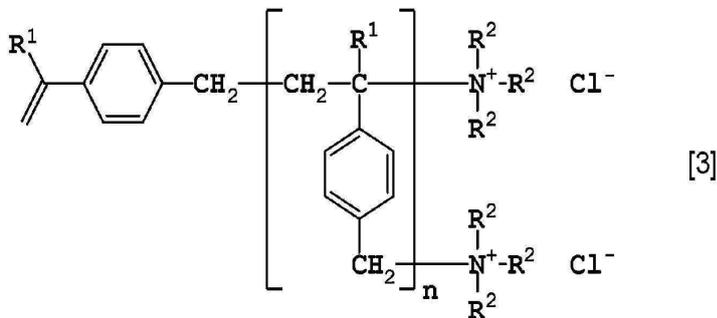


[0020]

[0021] (식 중, A²는 에테르 결합 또는 에스테르 결합을 포함하고 있을 수도 있는 탄소원자수 1~30의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬렌기를 나타내고, Y¹~Y⁴는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소원자수 1~20의 알킬기, 탄소원자수 1~20의 알콕시기, 니트로기, 하이드록시기, 아미노기, 카르복실기 또는 시아노기를 나타낸다.)

[0022] 제4 관점으로서, 상기 (a)하이퍼브랜치 폴리머가, 식[3]으로 표시되는 하이퍼브랜치 폴리머인, 제3 관점에 기재된 하지체에 관한 것이다.

[0023] [화학식 3]



[0024]

[0025] (식 중, R¹, R² 및 n은 상기와 동일한 의미를 나타낸다.)

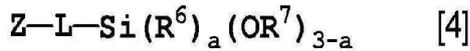
[0026] 제5 관점으로서, 상기 (b)금속 미립자가, 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 주석(Sn), 백금(Pt) 및 금(Au)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 일종의 금속의 미립자인, 제1 관점~제4 관점 중 어느 한 항에 기재된 하지체에 관한 것이다.

[0027] 제6 관점으로서, 상기 (b)금속 미립자가, 팔라듐 미립자인, 제5 관점에 기재된 하지체에 관한 것이다.

[0028] 제7 관점으로서, 상기 (b)금속 미립자가, 1~100nm의 평균입경을 갖는 미립자인, 제5 관점 또는 제6 관점에 기재된 하지체에 관한 것이다.

[0029] 제8 관점으로서, 상기 (c)알콕시실란이 식[4]로 표시되는 화합물인, 제1 관점~제7 관점 중 어느 한 항에 기재된 하지체에 관한 것이다.

[0030] [화학식 4]



[0031]

[0032] (식 중, R⁶은 탄소원자수 1~6의 알킬기 또는 페닐기를 나타내고, R⁷은 각각 독립적으로 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, L은 에테르 결합을 포함하고 있을 수도 있는 탄소원자수 1~6의 알킬렌기를 나타내고, Z는 지방족기로 치환되어 있을 수도 있는 아미노기, 또는 에폭시기를 나타내고, a는 0 또는 1을 나타낸다.)

[0033] 제9 관점으로서, 제1 관점~제8 관점 중 어느 한 항에 기재된 하지체를 증형성하여 얻어지는, 무전해 도금 하지층에 관한 것이다.

[0034] 제10 관점으로서, 제9 관점에 기재된 무전해 도금 하지층에 무전해 도금함으로써 이 하지층 상에 형성되는, 금속 도금막에 관한 것이다.

[0035] 제11 관점으로서, 기재와, 이 기재 상에 형성된 제9 관점에 기재된 무전해 도금 하지층과, 이 무전해 도금 하지층 상에 형성된 제10 관점에 기재된 금속 도금막을 구비하는, 금속 피막기체에 관한 것이다.

[0036] 제12 관점으로서, 하기 A공정 및 B공정을 포함하는, 금속 피막기체의 제조방법에 관한 것이다.

[0037] A공정: 제1 관점~제8 관점 중 어느 한 항에 기재된 하지체를 기재 상에 도포하여, 하지층을 구비하는 공정

[0038] B공정: 하지층을 구비한 기체를 무전해 도금욕에 침지하여, 금속 도금막을 형성하는 공정.

발명의 효과

[0039] 본 발명의 하지체는, 기재 상에 도포하는 것만으로 용이하게 무전해 금속 도금된 하지층을 형성할 수 있다. 또한, 본 발명의 하지체는, 기재와의 밀착성이 우수한 하지층을 형성할 수 있다. 나아가, 본 발명의 하지체는, μm 오더의 세선(細線)을 그릴 수 있으므로, 각종 배선기술에도 효과적으로 사용할 수 있다.

[0040] 또한 본 발명의 하지체로 형성된 무전해 금속 도금의 하지층은, 무전해 도금욕에 침지하는 것만으로, 용이하게 금속 도금막을 형성할 수 있고, 기재와 하지층, 그리고 금속 도금막을 갖춘 금속 피막기체를 용이하게 얻을 수 있다.

[0041] 그리고 상기 금속 도금막은, 하층의 하지층과의 밀착성이 우수하다.

[0042] 즉, 본 발명의 하지체를 이용하여 기재 상에 하지층을 형성함으로써, 이를테면 기재와의 밀착성이 우수한 금속 도금막을 형성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0043] 도 1은, 합성에 1에서 얻어진 염소원자를 분자 말단에 갖는 하이퍼브랜치 폴리머(HPS-C1)의 ¹H NMR 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 2는, 합성에 2에서 얻어진 트리옥틸암모늄기를 분자 말단에 갖는 하이퍼브랜치 폴리머(HPS-NOct₃C1)의 ¹³C NMR 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 3은, 합성에 4에서 얻어진 디메틸옥틸암모늄기를 분자 말단에 갖는 하이퍼브랜치 폴리머(HPS-N(Me)₂OctC1)의 ¹³C NMR 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 4는, 실시예 20에서 얻어진 PI 필름 상의 금속 도금막의 전자현미경 화상을 나타내는 도면이다.

도 5는, 실시예 20에서 얻어진 PI 필름 상의 금속 도금막의 단면 SEM(주사형 전자현미경) 화상을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0044] 이하, 본 발명에 대하여 상세하게 설명한다.

[0045] 본 발명의 하지제는, (a)암모늄기를 함유하며 또한 중량평균분자량이 500~5,000,000인 하이퍼브랜치 폴리머, (b)금속 미립자, 및 (c)지방족기로 치환되어 있을 수도 있는 아미노기, 또는 에폭시기를 갖는 알콧시실란, 또는 그 올리고머를 포함하는 하지제이다.

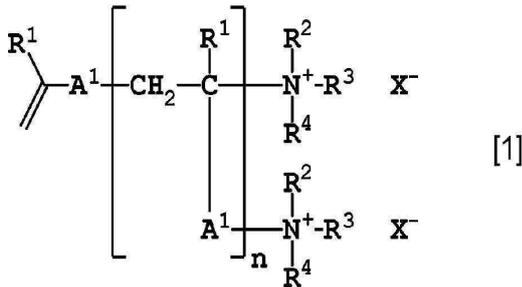
[0046] 본 발명의 하지제는 기재 상에 무전해 도금처리에 의해 금속 도금막을 형성하기 위한 하지제로서 효과하게 사용된다.

[0048] [하지제]

[0049] <(a)하이퍼브랜치 폴리머>

[0050] 본 발명의 하지제에 이용되는 하이퍼브랜치 폴리머는, 암모늄기를 분자 말단에 가지며 또한 중량평균분자량이 500~5,000,000인 폴리머이고, 구체적으로는 하기 식[1]로 표시되는 하이퍼브랜치 폴리머를 들 수 있다.

[0051] [화학식 5]



[0052] 상기 식[1] 중, R¹은, 각각 독립적으로 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다.

[0053] 또한, R²~R⁴는, 각각 독립적으로, 수소원자, 탄소원자수 1~20의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬기, 탄소원자수 7~20의 아릴알킬기, 또는 -(CH₂CH₂O)_mR⁵(식 중, R⁵는 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, m은 2~100의 임의의 정수를 나타낸다.)를 나타낸다. 상기 알킬기 및 아릴알킬기는, 알콧시기, 하이드록시기, 암모늄기, 카르복실기 또는 시아노기로 치환되어 있을 수도 있다. 또한, R²~R⁴ 중 2개의 기가 하나가 되어, 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬렌기를 나타내거나, 또는 R²~R⁴ 그리고 이들이 결합하는 질소원자가 하나가 되어 환을 형성할 수도 있다.

[0054] 또한 X⁻은 음이온을 나타내고, n은 반복단위구조의 수로서, 5~100,000의 정수를 나타낸다.

[0055] 상기 R²~R⁴에서의 탄소원자수 1~20의 직쇄상의 알킬기로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기, n-운데실기, n-도데실기, n-트리데실기, n-테트라데실기, n-펜타데실기, n-헥사데실기, n-헵타데실기, n-옥타데실기, n-노나데실기, n-에이코실기 등을 들 수 있고, 하지제가 무전해 도금액에 용출되기 어렵다는 점에서, 탄소원자수 8 이상의 기가 바람직하고, 특히 n-옥틸기가 바람직하다. 분지상의 알킬기로는, 이소프로필기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기 등을 들 수 있다. 환상의 알킬기로는, 시클로헵틸환, 시클로헥실환 구조를 갖는 기 등을 들 수 있다.

[0056] 또한 R²~R⁴에서의 탄소원자수 7~20의 아릴알킬기로는, 벤질기, 페네틸기 등을 들 수 있다.

[0057] 나아가, R²~R⁴ 중 2개의 기가 하나가 된 직쇄상의 알킬렌기로는, 메틸렌기, 에틸렌기, n-프로필렌기, n-부틸렌기, n-헥실렌기 등을 들 수 있다. 분지상의 알킬렌기로는, 이소프로필렌기, 이소부틸렌기, 2-메틸프로필렌기 등을 들 수 있다. 환상의 알킬렌기로는, 탄소원자수 3~30의 단환식, 다환식, 가교환식의 환상구조의 지환식 지방족기를 들 수 있다. 구체적으로는, 탄소원자수 4 이상의 모노시클로, 비시클로, 트리시클로, 테트라시클로, 펜타시클로 구조 등을 갖는 기를 들 수 있다. 이들 알킬렌기는 기 중에 질소원자, 황원자 또는 산소원자를 포함하고 있을 수도 있다.

[0058] 그리고, 식[1]로 표시되는 구조에서 R²~R⁴ 그리고 이들과 결합하는 질소원자가 하나가 되어 형성하는 환은, 환 중에 질소원자, 황원자 또는 산소원자를 포함하고 있을 수도 있으며, 예를 들어 피리딘환, 피리미딘환, 피라진

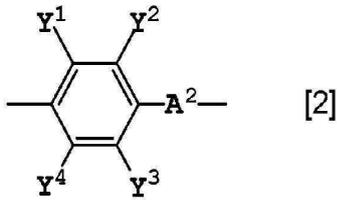
환, 퀴놀린환, 비피리딜환 등을 들 수 있다.

[0061] 이들 $R^2 \sim R^4$ 의 조합으로는, 예를 들어, [메틸기, 메틸기, 메틸기], [메틸기, 메틸기, 에틸기], [메틸기, 메틸기, n-부틸기], [메틸기, 메틸기, n-헥실기], [메틸기, 메틸기, n-옥틸기], [메틸기, 메틸기, n-데실기], [메틸기, 메틸기, n-도데실기], [메틸기, 메틸기, n-테트라데실기], [메틸기, 메틸기, n-헥사데실기], [메틸기, 메틸기, n-옥타데실기], [에틸기, 에틸기, 에틸기], [n-부틸기, n-부틸기, n-부틸기], [n-헥실기, n-헥실기, n-헥실기], [n-옥틸기, n-옥틸기, n-옥틸기] 기를 들 수 있고, 그 중에서도 [메틸기, 메틸기, n-옥틸기], [n-옥틸기, n-옥틸기, n-옥틸기]의 조합이 바람직하다.

[0062] 또한 X^- 의 음이온으로서 바람직하게는 할로젠원자, PF_6^- , BF_4^- 또는 퍼플루오로알칸설포네이트를 들 수 있다.

[0064] 상기 식[1] 중, A^1 은 하기 식[2]로 표시되는 구조를 나타낸다.

[0065] [화학식 6]



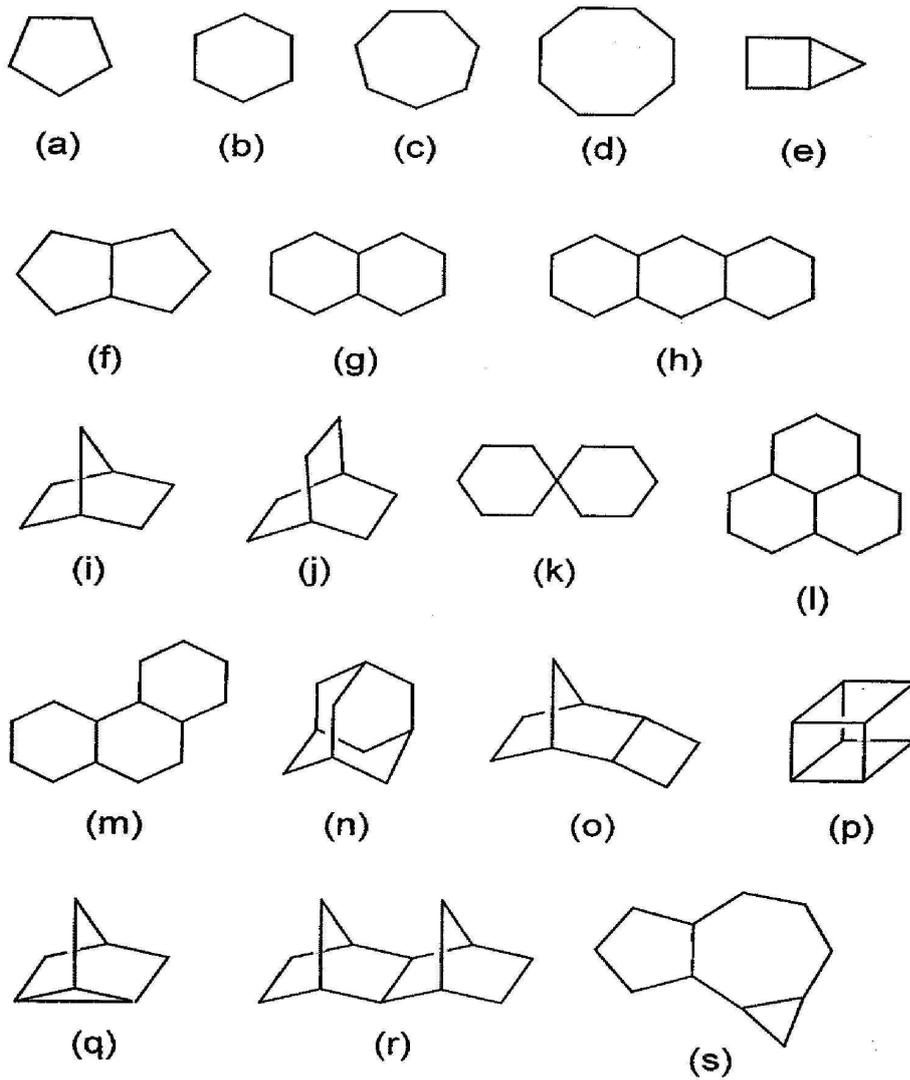
[0066]

[0067] 상기 식[2] 중, A^2 는 에테르 결합 또는 에스테르 결합을 포함하고 있을 수도 있는 탄소원자수 1~30의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬렌기를 나타낸다.

[0068] $Y^1 \sim Y^4$ 는, 각각 독립적으로, 수소원자, 탄소원자수 1~20의 알킬기, 탄소원자수 1~20의 알콕시기, 니트로기, 하이드록시기, 아미노기, 카르복실기 또는 시아노기를 나타낸다.

[0070] 상기 A^2 의 알킬렌기의 구체예로는, 메틸렌기, 에틸렌기, n-프로필렌기, n-부틸렌기, n-헥실렌기 등의 직쇄상 알킬렌기, 이소프로필렌기, 이소부틸렌기, 2-메틸프로필렌기 등의 분지상 알킬렌기를 들 수 있다. 또한 환상 알킬렌기로는, 탄소원자수 3~30의 단환식, 다환식 및 가교환식의 환상구조의 지환식 지방족기를 들 수 있다. 구체적으로는, 탄소원자수 4 이상의 모노시클로, 비시클로, 트리시클로, 테트라시클로, 펜타시클로 구조 등을 갖는 기를 들 수 있다. 예를 들어, 하기에 지환식 지방족기 중, 지환식 부분의 구조예 (a)~(s)를 나타낸다.

[0071] [화학식 7]

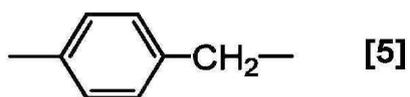


[0072]

[0074] 또한 상기 식[2] 중 $Y^1 \sim Y^4$ 의 탄소원자수 1~20의 알킬기로는, 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, 시클로헥실기, n-펜틸기 등을 들 수 있다. 탄소원자수 1~20의 알콕시기로는, 메톡시기, 에톡시기, 이소프로폭시기, 시클로헥실옥시기, n-펜틸옥시기 등을 들 수 있다. $Y^1 \sim Y^4$ 로는, 수소원자 또는 탄소원자수 1~20의 알킬기가 바람직하다.

[0076] 한편, 상기 A¹은 하기 식[5]로 표시되는 구조인 것이 바람직하다.

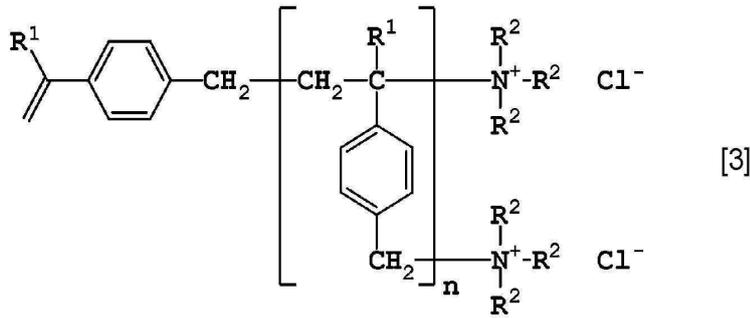
[0077] [화학식 8]



[0078]

[0080] 바람직하게는, 본 발명에 이용되는 하이퍼브랜치 폴리머로는, 하기 식[3]으로 표시되는 하이퍼브랜치 폴리머를 들 수 있다.

[0081] [화학식 9]



[0082]

[0083] 상기 식[3] 중, R¹, R² 및 n은 상기와 동일한 의미를 나타낸다.

[0085] 본 발명에서 이용하는 상기 암모늄기를 분자 말단에 갖는 하이퍼브랜치 폴리머는, 예를 들어, 분자 말단에 할로겐원자를 갖는 하이퍼브랜치 폴리머에 아민 화합물을 반응시킴으로써 얻을 수 있다.

[0086] 한편, 분자 말단에 할로겐원자를 갖는 하이퍼브랜치 폴리머는, 국제공개 제2008/029688호 팜플렛의 기재에 따라, 디티오카바메이트기를 분자 말단에 갖는 하이퍼브랜치 폴리머로 제조할 수 있다. 이 디티오카바메이트기를 분자 말단에 갖는 하이퍼브랜치 폴리머는, 시판품을 이용할 수 있으며, Nissan Chemical Industries, Ltd.제의 HYPER TEC(등록상표) HPS-200 등을 호적하게 사용할 수 있다.

[0088] 본 반응에서 사용할 수 있는 아민 화합물은, 제1급아민으로는, 메틸아민, 에틸아민, n-프로필아민, 이소프로필아민, n-부틸아민, 이소부틸아민, sec-부틸아민, tert-부틸아민, n-펜틸아민, n-헥실아민, n-헵틸아민, n-옥틸아민, n-노닐아민, n-데실아민, n-운데실아민, n-도데실아민, n-트리데실아민, n-테트라데실아민, n-펜타데실아민, n-헥사데실아민, n-헵타데실아민, n-옥타데실아민, n-노나데실아민, n-에이코실아민 등의 지방족 아민; 시클로펜틸아민, 시클로헥실아민 등의 지환식 아민; 벤질아민, 페네틸아민 등의 아랄킬아민; 아닐린, p-n-부틸아닐린, p-tert-부틸아닐린, p-n-옥틸아닐린, p-n-데실아닐린, p-n-도데실아닐린, p-n-테트라데실아닐린 등의 아닐린류, 1-나프틸아민, 2-나프틸아민 등의 나프틸아민류, 1-아미노안트라센, 2-아미노안트라센 등의 아미노안트라센류, 1-아미노안트라퀴논 등의 아미노안트라퀴논류, 4-아미노비페닐, 2-아미노비페닐 등의 아미노비페닐류, 2-아미노플루오렌, 1-아미노-9-플루오레논, 4-아미노-9-플루오레논 등의 아미노플루오렌류, 5-아미노인단 등의 아미노인단류, 5-아미노이소퀴놀린 등의 아미노이소퀴놀린류, 9-아미노페난트렌 등의 아미노페난트렌류 등의 방향족 아민을 들 수 있다. 나아가, N-(tert-부톡시카르보닐)-1,2-에틸렌디아민, N-(tert-부톡시카르보닐)-1,3-프로필렌디아민, N-(tert-부톡시카르보닐)-1,4-부틸렌디아민, N-(tert-부톡시카르보닐)-1,5-펜타메틸렌디아민, N-(tert-부톡시카르보닐)-1,6-헥사메틸렌디아민, N-(2-하이드록시에틸)아민, N-(3-하이드록시프로필)아민, N-(2-메톡시에틸)아민, N-(2-에톡시에틸)아민 등의 아민 화합물이 들 수 있다.

[0090] 제2급아민으로는, 디메틸아민, 디에틸아민, 디-n-프로필아민, 디이소프로필아민, 디-n-부틸아민, 디이소부틸아민, 디-sec-부틸아민, 디-n-펜틸아민, 에틸메틸아민, 메틸-n-프로필아민, 메틸-n-부틸아민, 메틸-n-펜틸아민, 에틸이소프로필아민, 에틸-n-부틸아민, 에틸-n-펜틸아민, 메틸-n-옥틸아민, 메틸-n-데실아민, 메틸-n-도데실아민, 메틸-n-테트라데실아민, 메틸-n-헥사데실아민, 메틸-n-옥타데실아민, 에틸이소프로필아민, 에틸-n-옥틸아민, 디-n-헥실아민, 디-n-옥틸아민, 디-n-도데실아민, 디-n-헥사데실아민, 디-n-옥타데실아민 등의 지방족 아민; 디시클로헥실아민 등의 지환식 아민; 디벤질아민 등의 아랄킬아민; 디페닐아민 등의 방향족 아민; 프탈이미드, 피롤, 피페리딘, 피페라진, 이미다졸 등의 질소함유 복소환식 화합물이 들 수 있다. 나아가, 비스(2-하이드록시에틸)아민, 비스(3-하이드록시프로필)아민, 비스(2-에톡시에틸)아민, 비스(2-프로폭시에틸)아민 등을 들 수 있다.

[0092] 제3급아민으로는, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리-n-프로필아민, 트리-n-부틸아민, 트리-n-펜틸아민, 트리-n-헥실아민, 트리-n-옥틸아민, 트리-n-도데실아민, 디메틸에틸아민, 디메틸-n-부틸아민, 디메틸-n-헥실아민, 디메틸-n-옥틸아민, 디메틸-n-데실아민, 디에틸-n-데실아민, 디메틸-n-도데실아민, 디메틸-n-테트라데실아민, 디메틸-n-헥사데실아민, 디메틸-n-옥타데실아민, 디메틸-n-에이코실아민 등의 지방족 아민; 피리딘, 피라진, 피리미딘, 퀴놀린, 1-메틸이미다졸, 4,4'-비피리딘, 4-메틸-4,4'-비피리딘 등의 질소함유 복소환식 화합물이 들 수 있다.

- [0094] 이들 반응에서 사용할 수 있는 아민 화합물의 사용량은, 분자 말단에 할로겐원자를 갖는 하이퍼브랜치 폴리머의 할로겐원자 1몰에 대하여 0.1~20몰 당량, 바람직하게는 0.5~10몰 당량, 보다 바람직하게는 1~5몰 당량이면 된다.
- [0096] 분자 말단에 할로겐원자를 갖는 하이퍼브랜치 폴리머와 아민 화합물의 반응은, 물 또는 유기용매 중에서, 염기의 존재하 또는 비존재하에서 행할 수 있다. 사용하는 용매는, 분자 말단에 할로겐원자를 갖는 하이퍼브랜치 폴리머와 아민 화합물을 용해할 수 있는 것이 바람직하다. 나아가, 분자 말단에 할로겐원자를 갖는 하이퍼브랜치 폴리머와 아민 화합물을 용해할 수 있으나, 분자 말단에 암모늄기를 갖는 하이퍼브랜치 폴리머를 용해하지 않는 용매이면, 단리가 용이해지므로 더욱 호적하다.
- [0097] 본 반응에서 사용할 수 있는 용매로는, 본 반응의 진행을 현저하게 저해하지 않는 것이면 되는데, 물; 이소프로판올 등의 알코올류; 아세트산 등의 유기산류; 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠, 1,2-디클로로벤젠 등의 방향족 탄화수소류; 테트라하이드로퓨란(THF), 디에틸에테르 등의 에테르류; 아세톤, 메틸에틸케톤(MEK), 메틸이소부틸케톤(MIBK), 시클로헥산 등의 케톤류; 클로로포름, 디클로로메탄, 1,2-디클로로에탄 등의 할로겐화물; n-헥산, n-헵탄, 시클로헥산 등의 지방족 탄화수소류; N,N-디메틸포름아미드(DMF), N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 등의 아미드류를 사용할 수 있다. 이들 용매는 1종을 이용할 수도 있고, 2종 이상을 혼합하여 이용할 수도 있다. 또한, 사용량은, 분자 말단에 할로겐원자를 갖는 하이퍼브랜치 폴리머의 질량에 대하여 0.2~1,000배 질량, 바람직하게는 1~500배 질량, 보다 바람직하게는 5~100배 질량, 가장 바람직하게는 5~50배 질량의 용매를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0099] 호적한 염기로는 일반적으로, 알칼리 금속 수산화물 및 알칼리토류 금속 수산화물(예를 들어 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘), 알칼리 금속산화물 및 알칼리토류 금속산화물(예를 들어 산화리튬, 산화칼슘), 알칼리 금속 수소화물 및 알칼리토류 금속 수소화물(예를 들어 수산화나트륨, 수소화칼륨, 수소화칼슘), 알칼리 금속 아미드(예를 들어 나트륨아미드), 알칼리 금속탄산염 및 알칼리토류 금속탄산염(예를 들어 탄산리튬, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산칼슘), 알칼리 금속 중탄산염(예를 들어 중탄산나트륨) 등의 무기 화합물, 그리고 알칼리 금속 알킬, 알킬마그네슘할로겐화물, 알칼리 금속 알콕사이드, 알칼리토류 금속 알콕사이드, 디메톡시마그네슘 등의 유기금속 화합물이 사용된다. 특히 바람직한 것은, 탄산칼륨 및 탄산나트륨이다. 또한, 사용량은, 분자 말단에 할로겐원자를 갖는 하이퍼브랜치 폴리머의 할로겐원자 1몰에 대하여 0.2~10몰 당량, 바람직하게는 0.5~10몰 당량, 가장 바람직하게는 1~5몰 당량의 염기를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0101] 이 반응에서는 반응개시 전에 반응계 내의 산소를 충분히 제거하는 것이 바람직하고, 질소, 아르곤 등의 불활성 기체로 계 내를 치환하면 좋다. 반응조건으로는, 반응시간은 0.01~100시간, 반응온도는 0~300℃에서, 적당히 선택된다. 바람직하게는 반응시간이 0.1~72시간이고, 반응온도가 20~150℃이다.
- [0103] 제3급아민을 이용한 경우, 염기의 존재/비존재에 관계없이, 식[1]로 표시되는 하이퍼브랜치 폴리머를 얻을 수 있다.
- [0104] 염기의 비존재하에서, 제1급아민 또는 제2급아민 화합물과 분자 말단에 할로겐원자를 갖는 하이퍼브랜치 폴리머를 반응시킨 경우, 각각에 대응하는 하이퍼브랜치 폴리머의 말단 제2급아민 및 제3급아민이 프로톤화된 암모늄기 말단의 하이퍼브랜치 폴리머가 얻어진다. 또한, 염기를 이용하여 반응을 행한 경우에 있어서도, 유기용매 중에서 염화수소, 브롬화수소, 요오드화수소 등의 산의 수용액과 혼합함으로써, 대응하는 하이퍼브랜치 폴리머의 말단 제2급아민 및 제3급아민이 프로톤화된 암모늄기 말단의 하이퍼브랜치 폴리머가 얻어진다.
- [0106] 상기 하이퍼브랜치 폴리머는, 겔 침투 크로마토그래피에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량평균분자량 Mw가 500~5,000,000이고, 바람직하게는 1,000~500,000이고, 보다 바람직하게는 2,000~200,000이고, 가장 바람직하게는 3,000~100,000이다. 또한, 분산도 Mw(중량평균분자량)/Mn(수평균분자량)으로는 1.0~7.0이고, 바람직하게는 1.1~6.0이고, 보다 바람직하게는 1.2~5.0이다.
- [0108] <(b)금속 미립자>
- [0109] 본 발명의 하지제에 이용되는 금속 미립자로는 특별히 한정되지 않으며, 금속종으로는 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 주석(Sn), 백금(Pt) 및 금(Au)을 들 수 있고, 이들 금속 중 1종류이어도 되고 2종 이상의 합금이어도 상관없다. 그 중에서도 바람직한 금속 미립자로는 팔라듐 미립자를 들 수 있다. 한편, 금속 미립자로서, 상기 금속의 산화물을 이용할 수도 있다.
- [0111] 상기 금속 미립자는, 예를 들어 금속염의 수용액을 고압수은등에 의해 광조사하는 방법이나, 이 수용액에 환원

작용을 갖는 화합물(소위 환원제)을 첨가하는 방법 등에 의해, 금속이온을 환원함으로써 얻어진다. 예를 들어, 상기 하이퍼브랜치 폴리머를 용해한 용액에 금속염의 수용액을 첨가하여 여기에 자외선을 조사하거나, 혹은, 이 용액에 금속염의 수용액 및 환원제를 첨가하거나 하여, 금속이온을 환원함으로써, 하이퍼브랜치 폴리머와 금속 미립자의 복합체를 형성시키면서, 하이퍼브랜치 폴리머 및 금속 미립자를 포함하는 하지체를 조제할 수 있다.

[0113] 상기 금속염으로는, 염화금산, 질산은, 황산구리, 질산구리, 아세트산구리, 염화주석, 염화제1백금, 염화백금산, Pt(dba)₂[dba=디벤질리덴아세톤], Pt(cod)₂[cod=1,5-시클로옥타디엔], Pt(CH₃)₂(cod), 염화팔라듐, 아세트산팔라듐(Pd(OC(=O)CH₃)₂), 질산팔라듐, Pd₂(dba)₃·CHCl₃, Pd(dba)₂, 염화로듐, 아세트산로듐, 염화루테튬, 아세트산루테튬, Ru(cod)(cot)[cot=시클로옥타트리엔], 염화이리듐, 아세트산이리듐, Ni(cod)₂ 등을 들 수 있다.

[0114] 상기 환원제로는, 특별히 한정되는 것이 아니며, 여러가지 환원제를 이용할 수 있고, 얻어지는 하지체에 함유시키는 금속종 등에 따라 환원제를 선택하는 것이 바람직하다. 이용할 수 있는 환원제로는, 예를 들어, 수소화붕소나트륨, 수소화붕소칼륨 등의 수소화붕소금속염; 수소화알루미늄리튬, 수소화알루미늄칼륨, 수소화알루미늄세슘, 수소화알루미늄베릴륨, 수소화알루미늄마그네슘, 수소화알루미늄칼슘 등의 수소화알루미늄염; 히드라진 화합물; 구연산 및 그 염; 숙신산 및 그 염; 아스코르브산 및 그 염; 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 폴리에틸렌 글리콜 또는 제2급알코올류; 트리메틸아민, 트리에틸아민, 디소프로필에틸아민, 디에틸메틸아민, 테트라메틸에틸렌디아민[TMEDA], 에틸렌디아민사아세트산[EDTA] 등의 제3급아민류; 하이드록실아민; 트리-n-프로필포스핀, 트리-n-부틸포스핀, 트리시클로헥실포스핀, 트리벤질포스핀, 트리페닐포스핀, 트리에톡시포스핀, 1,2-비스(디페닐포스피노)에탄[DPPE], 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판[DPPP], 1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센[DPPF], 2,2'-비스(디페닐포스피노)-1,1'-비나프틸[BINAP] 등의 포스핀류 등을 들 수 있다.

[0116] 상기 금속 미립자의 평균입경은 1~100nm가 바람직하다. 그 이유로는, 이 금속 미립자의 평균입경이 100nm를 초과하면, 표면적이 감소하여 촉매활성이 저하되기 때문이다. 평균입경으로는, 75nm 이하가 더욱 바람직하고, 1~30nm가 특히 바람직하다.

[0118] 본 발명의 하지제에서의 상기 (a)하이퍼브랜치 폴리머의 첨가량은, 상기 (b)금속 미립자 100질량부에 대하여 50~2,000질량부가 바람직하다. 50질량부 미만이면, 상기 금속 미립자의 분산성이 불충분하고, 2,000질량부를 초과하면, 유기물 함유량이 많아져서, 물성 등에 문제가 발생하기 쉬워진다. 보다 바람직하게는, 100~1,000질량부이다.

[0120] <(c)알콕시실란, 또는 그 올리고머>

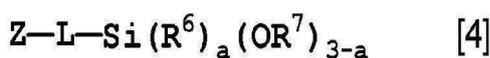
[0121] 본 발명의 하지제에 이용되는 알콕시실란, 또는 그 올리고머(이하, 본 명세서에서 간단히 「알콕시실란」이라고도 한다)로는, 지방족기로 치환되어 있을 수도 있는 아미노기, 또는 에폭시기를 갖는 알콕시실란, 또는 그 올리고머이면 특별히 한정되지 않는다.

[0122] 상기 지방족기로 치환되어 있을 수도 있는 아미노기를 갖는 알콕시실란으로는, 1분자 중에 지방족기로 치환되어 있을 수도 있는 아미노기를 1개 이상 가지며, 알콕시실릴기를 갖는 실란 화합물을 들 수 있다.

[0123] 또한 에폭시기를 갖는 알콕시실란으로는, 1분자 중에 에폭시기를 1개 이상 가지며, 알콕시실릴기를 갖는 실란 화합물을 들 수 있다.

[0125] 바람직하게는, 본 발명의 하지제에 이용되는 알콕시실란으로서, 하기 식[4]로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0126] [화학식 10]



[0127]

[0128] 상기 식[4] 중, R⁶은 탄소원자수 1~6의 알킬기 또는 페닐기를 나타내고, R⁷은 각각 독립적으로 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, L은 에테르 결합을 포함하고 있을 수도 있는 탄소원자수 1~6의 알킬렌기를 나타내고, Z는 지방족기로 치환되어 있을 수도 있는 아미노기, 또는 에폭시기를 나타내고, a는 0 또는 1을 나타낸다.

[0130] R⁶에서의 탄소원자수 1~6의 알킬기로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기,

sec-부틸기, tert-부틸기, n-헥실기, 시클로헥실기 등을 들 수 있다.

- [0131] 그 중에서도, 메틸기가 바람직하다.
- [0133] L에 있어서의 에테르 결합을 포함하고 있을 수도 있는 탄소원자수 1~6의 알킬렌기로는, 메틸렌기, 에틸렌기, 트리메틸렌기, 메틸에틸렌기, 테트라메틸렌기, 1-메틸트리메틸렌기, 펜타메틸렌기, 2,2-디메틸트리메틸렌기, 헥사메틸렌기, 2-옥사부탄-1,4-디일기, 2-옥사펜탄-1,5-디일기, 3-옥사펜탄-1,5-디일기, 2-옥사헥산-1,6-디일기 등을 들 수 있다.
- [0134] 그 중에서도, 에틸렌기, 트리메틸렌기, 2-옥사펜탄-1,5-디일기가 바람직하다.
- [0136] Z에 있어서의 지방족기로 치환되어 있을 수도 있는 아미노기로는, 아미노기, 메틸아미노기, 에틸아미노기, 2-아미노에틸아미노기, 디에틸아미노기, 프로필아미노기, 3-트리메톡시실릴프로필아미노기, 3-트리에톡시실릴프로필아미노기, 1-메틸펜틸리덴아미노기 등을 들 수 있다.
- [0137] 그 중에서도, 아미노기, 2-아미노에틸아미노기, 3-트리메톡시실릴프로필아미노기가 바람직하다.
- [0139] 이러한 알콕시실란으로는, 예를 들어, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필(디메톡시)(메틸)실란, 3-아미노프로필(디에톡시)(메틸)실란, 3-아미노프로필(디에톡시)(에틸)실란, 3-(1-메틸펜틸리덴아미노)프로필트리메톡시실란, 3-(2-아미노에틸아미노)프로필트리메톡시실란, 3-(2-아미노에틸아미노)프로필(디메톡시)(메틸)실란, 비스[3-트리메톡시실릴프로필]아민 등의 아미노기를 갖는 알콕시실란류; 3-(글리시딜옥시)프로필트리메톡시실란, 3-(글리시딜옥시)프로필트리에톡시실란, 디메톡시(3-(글리시딜옥시)프로필)(메틸)실란, 디에톡시(3-(글리시딜옥시)프로필)(메틸)실란, 디에톡시(에틸)(3-(글리시딜옥시)프로필)실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란 등의 에폭시기를 갖는 알콕시실란류; 아미노기/메틸기 함유 메톡시실란 올리고머, 에폭시기/메틸기 함유 메톡시실란 올리고머 등의 상기 알콕시실란의 올리고머 등을 들 수 있다. 이들 알콕시실란은 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 또한 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0141] 본 발명의 하지제에 있어서의 (c)알콕시실란의 첨가량은, 후술하는 상기 하이퍼브랜치 폴리머와 금속 미립자로 형성된 복합체 100질량부에 대하여, 1~2,000질량부가 바람직하다. 1질량부 이상으로 함으로써, 보다 우수한 기재 밀착성을 얻을 수 있고, 2,000질량부 이하로 함으로써, 보다 우수한 도금성을 얻을 수 있다. 보다 바람직하게는 5~1,000질량부이다.
- [0143] <하지제>
- [0144] 본 발명의 하지제는, 상기 (a)암모늄기를 분자 말단에 갖는 하이퍼브랜치 폴리머, (b)금속 미립자 및 (c)지방족기로 치환되어 있을 수도 있는 아미노기, 또는 에폭시기를 갖는 알콕시실란, 또는 그 올리고머를 포함하고 있으며, 이때, 상기 하이퍼브랜치 폴리머와 상기 금속 미립자가 복합체를 형성하고 있는 것이 바람직하다.
- [0145] 여기서 복합체란, 상기 하이퍼브랜치 폴리머의 말단의 암모늄기의 작용에 의해, 금속 미립자에 접촉 또는 근접한 상태로 양자가 공존하여, 입자상의 형태를 이루는 것으로, 다시 말해, 상기 하이퍼브랜치 폴리머의 암모늄기가 금속 미립자에 부착 또는 배위한 구조를 갖는 복합체라고 표현된다.
- [0146] 따라서, 본 발명에 있어서의 「복합체」에는, 상술한 바와 같이 금속 미립자와 하이퍼브랜치 폴리머가 결합하여 하나의 복합체를 형성하고 있는 것뿐만 아니라, 금속 미립자와 하이퍼브랜치 폴리머가 결합부분을 형성하는 일 없이, 각각 독립적으로 존재하고 있는 것도 포함되어 있을 수도 있다.
- [0148] 암모늄기를 갖는 하이퍼브랜치 폴리머와 금속 미립자의 복합체의 형성은, 하이퍼브랜치 폴리머와 금속 미립자를 포함하는 하지제의 조제시에 동시에 실시되고, 그 방법으로는, 저급 암모늄 배위자에 의해 어느 정도 안정화된 금속 미립자를 합성한 후에 하이퍼브랜치 폴리머에 의해 배위자를 교환하는 방법이나, 암모늄기를 갖는 하이퍼브랜치 폴리머의 용액 중에서, 금속이온을 직접환원함으로써 복합체를 형성하는 방법이 있다. 예를 들어, 상기 하이퍼브랜치 폴리머를 용해한 용액에 금속염의 수용액을 첨가하여 여기에 자외선을 조사하거나, 혹은, 이 용액에 금속염의 수용액 및 환원제를 첨가하거나 하여, 금속이온을 환원함으로써도 복합체를 형성할 수 있다.
- [0150] 배위자 교환법에 있어서, 원료가 되는 저급 암모늄 배위자에 의해 어느 정도 안정화된 금속 미립자는, Journal of Organometallic Chemistry 1996,520,143-162 등에 기재된 방법으로 합성할 수 있다. 얻어진 금속 미립자의 반응혼합용액에, 암모늄기를 갖는 하이퍼브랜치 폴리머를 용해하고, 실온(약 25℃) 또는 가열교반함으로써 목적으로 하는 금속 미립자 복합체를 얻을 수 있다.
- [0151] 사용하는 용매로는, 금속 미립자와 암모늄기를 갖는 하이퍼브랜치 폴리머를 필요 농도 이상으로 용해할 수 있는

용매이면 특별히 한정되지는 않으나, 구체적으로는, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올 등의 알코올류; 염화메틸렌, 클로로포름 등의 할로젠화탄화수소류; 테트라하이드로퓨란(THF), 2-메틸테트라하이드로퓨란, 테트라하이드로피란 등의 환상 에테르류; 아세토니트릴, 부티로니트릴 등의 니트릴류 등 및 이들 용매의 혼합액을 들 수 있고, 바람직하게는, 테트라하이드로퓨란을 들 수 있다.

- [0152] 금속 미립자의 반응혼합액과, 암모늄기를 갖는 하이퍼브랜치 폴리머를 혼합하는 온도는, 통상 0℃ 내지 용매의 비점의 범위를 사용할 수 있으며, 바람직하게는, 실온(약 25℃) 내지 60℃의 범위이다.
- [0153] 한편, 배위자 교환법에 있어서, 아민계 분산제(저급 암모늄 배위자) 이외에 포스핀계 분산제(포스핀 배위자)를 이용함으로써, 미리 금속 미립자를 어느 정도 안정화시킬 수 있다.
- [0155] 직접환원 방법으로는, 금속이온과 암모늄기를 갖는 하이퍼브랜치 폴리머를 용매에 용해하여, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 폴리에틸렌 등의 제1급 또는 제2급알코올류로 환원시킴으로써, 목적으로 하는 금속 미립자 복합체를 얻을 수 있다.
- [0156] 여기서 이용되는 금속이온원으로는, 상술한 금속염을 사용할 수 있다.
- [0157] 사용하는 용매로는, 금속이온과 암모늄기를 갖는 하이퍼브랜치 폴리머를 필요 농도 이상으로 용해할 수 있는 용매이면 특별히 한정되지는 않으나, 구체적으로는, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올 등의 알코올류; 염화메틸렌, 클로로포름 등의 할로젠화탄화수소류; 테트라하이드로퓨란(THF), 2-메틸테트라하이드로퓨란, 테트라하이드로피란 등의 환상 에테르류; 아세토니트릴, 부티로니트릴 등의 니트릴류; N,N-디메틸포름아미드(DMF), N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 등의 아미드류; 디메틸설폭사이드 등의 설폭사이드류 등 및 이들 용매의 혼합액을 들 수 있고, 바람직하게는, 알코올류, 할로젠화탄화수소류, 환상 에테르류를 들 수 있으며, 보다 바람직하게는, 에탄올, 이소프로판올, 클로로포름, 테트라하이드로퓨란 등을 들 수 있다.
- [0158] 환원반응의 온도는, 통상 0℃ 내지 용매의 비점의 범위를 사용할 수 있고, 바람직하게는, 실온(약 25℃) 내지 60℃의 범위이다.
- [0160] 다른 직접환원 방법으로는, 금속이온과 암모늄기를 갖는 하이퍼브랜치 폴리머를 용매에 용해하여, 수소가스 분위기하에서 반응시킴으로써, 목적으로 하는 금속 미립자 복합체를 얻을 수 있다.
- [0161] 여기서 이용되는 금속이온원으로는, 상술한 금속염이나, 헥사카르보닐크롬[Cr(CO)₆], 펜타카르보닐철[Fe(Co)₅], 옥타카르보닐디코발트[Co₂(CO)₈], 테트라카르보닐니켈[Ni(CO)₄] 등의 금속카르보닐 착체를 사용할 수 있다. 또한 금속올레핀 착체나 금속포스핀 착체, 금속질소 착체 등의 0가의 금속착체도 사용할 수 있다.
- [0162] 사용하는 용매로는, 금속이온과 암모늄기를 갖는 하이퍼브랜치 폴리머를 필요 농도 이상으로 용해할 수 있는 용매이면 특별히 한정되지는 않으나, 구체적으로는, 에탄올, 프로판올 등의 알코올류; 염화메틸렌, 클로로포름 등의 할로젠화탄화수소류; 테트라하이드로퓨란, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 테트라하이드로피란 등의 환상 에테르류; 아세토니트릴, 부티로니트릴 등의 니트릴류 등 및 이들 용매의 혼합액을 들 수 있고, 바람직하게는, 테트라하이드로퓨란을 들 수 있다.
- [0163] 금속이온과 암모늄기를 갖는 하이퍼브랜치 폴리머를 혼합하는 온도는, 통상 0℃ 내지 용매의 비점의 범위를 사용할 수 있다.
- [0165] 또한, 직접환원 방법으로서, 금속이온과 암모늄기를 갖는 하이퍼브랜치 폴리머를 용매에 용해하여, 열분해반응시킴으로써, 목적으로 하는 금속 미립자 복합체를 얻을 수 있다.
- [0166] 여기서 이용되는 금속이온원으로는, 상술한 금속염이나 금속카르보닐 착체나 기타 0가의 금속착체, 산화은 등의 금속산화물을 사용할 수 있다.
- [0167] 사용하는 용매로는, 금속이온과 암모늄기를 갖는 하이퍼브랜치 폴리머를 필요 농도 이상으로 용해할 수 있는 용매이면 특별히 한정되지는 않으나, 구체적으로는, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, 에틸렌글리콜 등의 알코올류; 염화메틸렌, 클로로포름 등의 할로젠화탄화수소류; 테트라하이드로퓨란(THF), 2-메틸테트라하이드로퓨란, 테트라하이드로피란 등의 환상 에테르류; 아세토니트릴, 부티로니트릴 등의 니트릴류; 벤젠, 톨루엔 등의 방향족 탄화수소류 등 및 이들 용매의 혼합액을 들 수 있고, 바람직하게는 톨루엔을 들 수 있다.
- [0168] 금속이온과 암모늄기를 갖는 하이퍼브랜치 폴리머를 혼합하는 온도는, 통상 0℃ 내지 용매의 비점의 범위를 사용할 수 있고, 바람직하게는 용매의 비점 근방, 예를 들어 톨루엔인 경우에는 110℃(가열 환류)이다.

- [0170] 이렇게 하여 얻어지는 암모늄기를 갖는 하이퍼브랜치 폴리머와 금속 미립자의 복합체는, 재침전 등의 정제처리를 거쳐, 분말 등의 고형물의 형태로 할 수 있다.
- [0172] 본 발명의 하지제는, 상기 (a)암모늄기를 갖는 하이퍼브랜치 폴리머와 (b)금속 미립자(바람직하게는 이들로 이루어진 복합체)와 상기 (c)알콕시실란(또는 그 올리고머)을 포함하는 것으로서, 후술하는 [무전해 도금 하지층]의 형성시에 이용하는 바니시의 형태일 수도 있다.
- [0174] <증점제>
- [0175] 본 발명의 하지제는, 필요에 따라 증점제를 배합함으로써, 하지제의 점도나 레올로지 특성을 조정할 수 있다. 따라서, 증점제의 첨가는, 본 발명의 하지제를 인쇄잉크로서 사용하는 경우에 특히 중요한 역할을 하게 된다.
- [0177] 상기 증점제로는, 예를 들어, 카르복시비닐 폴리머(카르보머) 등의 폴리아크릴산류(가교한 것도 포함한다); 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐알코올(PVA), 폴리아세트산비닐(PVAc), 폴리스티렌(PS) 등의 비닐 폴리머; 폴리에틸렌옥사이드류; 폴리에스테르; 폴리카보네이트; 폴리아미드; 폴리우레탄; 텍스트린, 한천, 카라기난, 알긴산, 아라비아검, 구아검, 트래거캔스검, 로커스트빈검, 전분, 펙틴, 카르복시메틸셀룰로오스, 하이드록시에틸셀룰로오스, 하이드록시프로필셀룰로오스 등의 다당류; 젤라틴, 카세인 등의 단백질 등을 들 수 있다. 또한, 상기 각 폴리머에는, 호모폴리머 뿐 아니라 코폴리머도 포함된다. 이들 증점제는 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 또한 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0179] <기타 첨가제>
- [0180] 본 발명의 하지제는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한, 추가로 계면활성제, 각종 표면조정제 등의 첨가제를 적당히 첨가할 수도 있다.
- [0182] 상기 계면활성제로는, 예를 들어, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌세틸에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬에테르류; 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌도데실페닐에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬아릴에테르류; 폴리옥시에틸렌·폴리옥시프로필렌 블록 코폴리머류; 솔비탄모노라우레이트, 솔비탄모노팔미테이트, 솔비탄모노스테아레이트, 솔비탄모노올레이트, 솔비탄트리스테아레이트, 솔비탄트리올레이트 등의 솔비탄지방산에스테르류; 폴리옥시에틸렌솔비탄모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄트리올레이트 등의 폴리옥시에틸렌 비이온계 계면활성제; EFTOP(등록상표) EF-301, EF-303, EF-352[이상, Mitsubishi Materials Electronic Chemicals Co., Ltd.제], MEGAFAC(등록상표) F-171, F-173, R-08, R-30[이상, DIC Corporation제], Novec(등록상표) FC-430, FC-431[이상, Sumitomo 3M Ltd.제], ASAHI GUARD(등록상표) AG-710[Asahi Glass Co., Ltd.제], SURFLON(등록상표) S-382[AGC Seimi Chemical Co., Ltd.제] 등의 불소계 계면활성제 등을 들 수 있다.
- [0184] 또한, 상기 표면조정제로는, Shin-Etsu Silicone(등록상표) KP-341[Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.제] 등의 실리콘계 레벨링제; BYK(등록상표) -302, 307, 322, 323, 330, 333, 370, 375, 378[이상, BYK Chemie Japan K. K.제] 등의 실리콘계 표면조정제 등을 들 수 있다.
- [0186] 이들 첨가제는 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 또한 2종 이상을 병용할 수도 있다. 첨가제의 사용량은, 상기 하이퍼브랜치 폴리머와 금속 미립자로 형성된 복합체 100질량부에 대하여, 0.001~50질량부가 바람직하고, 0.005~10질량부가 보다 바람직하고, 0.01~5질량부가 한층 더 바람직하다.
- [0188] [무전해 도금 하지층]
- [0189] 상술한 본 발명의 하지제는, 기재 상에 도포함으로써, 무전해 도금 하지층을 형성할 수 있다. 이 무전해 도금 하지층도 본 발명의 대상이다.
- [0191] 상기 기재로는 특별히 한정되지 않으나, 비도전성 기재 또는 도전성 기재를 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0192] 비도전성 기재로는, 예를 들어 유리, 세라믹 등; 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 염화비닐 수지, 나일론(폴리아미드 수지), 폴리아미드 수지, 폴리카보네이트수지, 아크릴 수지, PEN(폴리에틸렌나프탈레이트) 수지, PET(폴리에틸렌테레프탈레이트) 수지, PEEK(폴리에테르에테르케톤) 수지, ABS(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체) 수지, 에폭시 수지, 폴리아세탈 수지 등; 종이 등을 들 수 있다. 이들은 시트 혹은 필름 등의 형태로 효과적으로 사용되는데, 이 경우의 두께에 대해서는 특별히 한정되지 않는다.
- [0193] 또한 도전성 기재로는, 예를 들어 ITO(주석도프 산화인듐)나, ATO(안티몬도프 산화주석), FTO(불소도프 산화주

석), AZO(알루미늄도프 산화아연), GZO(갈륨도프 산화아연), 또한 각종 스테인리스강, 알루미늄 그리고 두랄루민 등의 알루미늄합금, 철 그리고 철합금, 구리 그리고 진유, 인청동, 백동 및 베릴륨구리 등의 구리합금, 니켈 그리고 니켈합금, 그리고, 은 그리고 양은 등의 은합금 등의 금속 등을 들 수 있다.

[0194] 나아가 상기 비도전성 기재 상에 이들 도전성 기재로 박막이 형성된 기재도 사용 가능하다.

[0195] 또한, 상기 기재는, 3차원 성형체일 수도 있다.

[0197] 상기 암모늄기를 갖는 하이퍼브랜치 폴리머와 금속 미립자와 알콕시실란을 포함하는 하지제로 무전해 도금 하지층을 형성하는 구체적인 방법으로는, 우선 상기 암모늄기를 갖는 하이퍼브랜치 폴리머와 금속 미립자(바람직하게는 이들로 이루어지는 복합체)와 알콕시실란을 적당한 용매에 용해 또는 분산하여 바니시의 형태로 하고, 이 바니시를 금속 도금피막을 형성하는 기재 상에 스핀 코트법; 블레이드 코트법; 딥 코트법; 롤 코트법; 바 코트법; 다이 코트법; 스프레이 코트법; 잉크젯법; 파운틴 펜 나노리소그래피(FPN), 딥 펜 나노리소그래피(DPN) 등의 펜 리소그래피; 활판 인쇄, 플렉소 인쇄, 수지 볼록판인쇄, 콘택트 프린팅, 마이크로 콘택트 프린팅(μ CP), 나노 임프린팅 리소그래피(NIL), 나노 트랜스퍼 프린팅(nTP) 등의 볼록판 인쇄법; 그라비아 인쇄, 잉그레이빙 등의 오목판 인쇄법; 평판 인쇄법; 스크린 인쇄, 등사판 등의 공판인쇄법; 오프셋 인쇄법 등에 의해 도포하고, 그 후, 용매를 증발·건조시킴으로써, 박층을 형성한다.

[0198] 이들 도포방법 중에서도 스핀 코트법, 스프레이 코트법, 잉크젯법, 펜 리소그래피, 콘택트 프린팅, μ CP, NIL 및 nTP가 바람직하다. 스핀 코트법을 이용하는 경우에는, 단시간에 도포할 수 있으므로, 휘발성이 높은 용액이어도 이용할 수 있고, 또한, 균일성이 높은 도포를 행할 수 있다는 이점이 있다. 스프레이 코트법을 이용하는 경우에는, 극소량의 바니시로 균일성이 높은 도포를 행할 수 있어, 공업적으로 매우 유리해진다. 잉크젯법, 펜 리소그래피, 콘택트 프린팅, μ CP, NIL, nTP를 이용하는 경우에는, 예를 들어 배선 등의 미세패턴을 효율적으로 형성(묘화)할 수 있으므로, 공업적으로 매우 유리해진다.

[0200] 또한 여기서 이용되는 용매로는, 상기 복합체 및 알콕시실란을 용해 또는 분산하는 것이라면 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어, 물; 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠, 클로로벤젠, 디클로로벤젠 등의 방향족 탄화수소류; 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부타놀, 2-부타놀, n-헥사놀, n-옥타놀, 2-옥타놀, 2-에틸헥사놀 등의 알코올류; 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 페닐셀로솔브 등의 셀로솔브류; 프로필렌글리콜모노메틸에테르(PGME), 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 트리프로필렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디부틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르, 디에틸렌글리콜부틸메틸에테르, 디에틸렌글리콜이소프로필메틸에테르, 디프로필렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리프로필렌글리콜디메틸에테르 등의 글리콜에테르류; 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA) 등의 글리콜에스테르류; 테트라하이드로퓨란(THF), 메틸테트라하이드로퓨란, 1,4-디옥산, 디에틸에테르 등의 에테르류; 아세트산에틸, 아세트산부틸 등의 에스테르류; 아세톤, 메틸에틸케톤(MEK), 메틸이소부틸케톤(MIBK), 시클로펜타논, 시클로헥사논 등의 케톤류; n-헵탄, n-헥산, 시클로헥산 등의 지방족 탄화수소류; 1,2-디클로로에탄, 클로로포름 등의 할로겐화 지방족 탄화수소류; N-메틸-2-피롤리돈(NMP), N,N-디메틸포름아미드(DMF), N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드류; 디메틸설폭사이드 등을 사용할 수 있다. 이들 용매는 단독으로 사용할 수도 있고, 2종류 이상의 용매를 혼합할 수도 있다. 나아가, 바니시의 점도를 조정하기 위한 목적으로, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부틸렌글리콜 등의 글리콜류를 첨가할 수도 있다.

[0201] 또한 상기 용매에 용해 또는 분산시키는 농도는 임의적이지만, 바니시 중의 상기 복합체 농도는 0.05~90질량%이고, 바람직하게는 0.1~80질량%이다.

[0203] 용매의 건조법으로는, 특별히 한정되는 것이 아니며, 예를 들어, 핫플레이트나 오븐을 이용하여, 적절한 분위기 하, 즉 대기, 질소 등의 불활성가스, 진공 중 등에서 증발시키면 된다. 이에 따라, 균일한 성막면을 갖는 하지층을 얻는 것이 가능하다. 소성온도는, 용매를 증발시킬 수 있다면 특별히 한정되지 않으나, 40~250℃에서 행하는 것이 바람직하다.

[0205] [무전해 도금처리, 금속 도금막, 금속 피막기재]

[0206] 상기와 같이 하여 얻어진 기재 상에 형성된 무전해 도금 하지층을 무전해 도금함으로써, 무전해 도금 하지층 위에 금속 도금막이 형성된다. 이렇게 하여 얻어지는 금속 도금막, 그리고, 기재 상에 무전해 도금 하지층, 금속

도금막의 순서로 구비하는 금속 피막기재도 본 발명의 대상이다.

- [0207] 무전해 도금처리(공정)는 특별히 한정되지 않으며, 일반적으로 알려져 있는 어느 무전해 도금처리로 행할 수 있고, 예를 들어, 종래 일반적으로 알려져 있는 무전해 도금액을 이용하고, 이 도금액(욕)에 기재 상에 형성된 무전해 도금 하지층을 침지하는 방법이 일반적이다.
- [0209] 상기 무전해 도금액은, 주로 금속이온(금속염), 착화제, 환원제를 주로 함유하고, 기타 용도에 맞춰 pH조정제, pH완충제, 반응촉진제(제2 착화제), 안정제, 계면활성제(도금막에 대한 광택 부여용도, 피처리면의 젖음성 개선 용도 등) 등이 적당히 포함되어 이루어진다.
- [0210] 여기서 무전해 도금으로 형성되는 금속 도금막에 이용되는 금속으로는, 철, 코발트, 니켈, 구리, 팔라듐, 은, 주석, 백금, 금 및 이들의 합금을 들 수 있고, 목적에 따라 적당히 선택된다.
- [0211] 또한 상기 착화제, 환원제에 대해서도 금속이온에 따라 적당히 선택하면 된다.
- [0212] 또한 무전해 도금액은 시판 중인 도금액을 사용할 수도 있고, 예를 들어 Meltex Inc.제의 무전해 니켈도금 약품(Melplate(등록상표) NI 시리즈), 무전해 구리도금 약품(Melplate(등록상표) CU 시리즈); Okuno Chemical Industries Co., Ltd.제의 무전해 니켈도금액(ICP Nicoron(등록상표) 시리즈), 무전해 구리도금액(OPC-700 무전해 구리 M-K, ATS Addcopper IW), 무전해 주석도금액(Substar SN-5), 무전해 금도금액(FlashGold 330, SelfGold OTK-IT); Kojima Chemicals Co., Ltd.제의 무전해 팔라듐도금액(Palette II), 무전해 금도금액(딥G 시리즈, NC Gold 시리즈); Sasaki Chemical Co., Ltd.제의 무전해 은도금액(S-DIA AG-40); Japan Kanigen Co., Ltd.제의 무전해 니켈도금액(SUMER(등록상표) 시리즈, SUMER(등록상표) KANIBLACK(등록상표) 시리즈), 무전해 팔라듐도금액(S-KPD); The Dow Chemical Company제의 무전해 구리도금액(CUPOSIT(등록상표) CUPPERMIX 시리즈, CIRCUPOSIT(등록상표) 시리즈), 무전해 팔라듐도금액(Pallamers(등록상표) 시리즈), 무전해 니켈도금액(Duraposit(등록상표) 시리즈), 무전해 금도금액(Auroelectroless(등록상표) 시리즈), 무전해 주석도금액(Tinposit(등록상표) 시리즈) 등을 호적하게 이용할 수 있다.
- [0214] 상기 무전해 도금공정은, 도금욕의 온도, pH, 침지시간, 금속이온농도, 교반의 유무나 교반속도, 공기·산소의 공급 유무나 공급속도 등을 조절함으로써, 금속 피막의 형성속도나 막두께를 제어할 수 있다.
- [0216] **실시예**
- [0217] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명하지만, 이에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다. 실시예에 있어서, 시료의 물성 측정은, 하기 조건을 토대로 하기 장치를 사용하여 행하였다.
- [0219] (1) GPC(겔 침투 크로마토그래피)
- [0220] 장치: Tosoh Corporation제 HLC-8220GPC
- [0221] 컬럼: Showa Denko K.K.제 Shodex(등록상표) KF-804L + KF-803L
- [0222] 컬럼온도: 40℃
- [0223] 용매: 테트라하이드로퓨란
- [0224] 검출기: UV(254nm), RI
- [0225] (2) ¹H NMR 스펙트럼
- [0226] 장치: JEOL Ltd.제 JNM-L400
- [0227] 용매: CDCl₃
- [0228] 내부표준: 테트라메틸실란(0.00ppm)
- [0229] (3) ¹³C NMR 스펙트럼
- [0230] 장치: JEOL Ltd.제 JNM-ECA700
- [0231] 용매: CDCl₃
- [0232] 완화시약: 트리시아세틸아세토나토크롬(Cr(acac)₃)

- [0233] 기준: $CDC1_3(77.0ppm)$
- [0234] (4) ICP 발광분석(유도 결합 플라즈마 발광분석)
- [0235] 장치: Shimadzu Corporation제 ICPM-8500
- [0236] (5) TEM(투과형 전자현미경) 화상
- [0237] 장치: Hitachi High-Technologies Corporation제 H-8000
- [0238] (6) UV오존 세정장치
- [0239] 장치: Tech·Vision, Inc.제 UV-208
- [0240] (7) 전자현미경 화상
- [0241] 장치: Keyence Corporation제 Digital Microscopes VHX-2000
- [0242] (8) 단면 SEM(주사형 전자현미경) 화상
- [0243] SEM: JEOL Ltd.제 JSM-7400F
- [0244] 단면시료 제작장치: JEOL Ltd.제 Cross Section Polisher(등록상표) II IB-09020CP
- [0246] 또한 사용한 약호는 이하와 같다.
- [0247] HPS: 하이퍼브랜치 폴리스티렌[Nissan Chemical Industries, Ltd.제 HYPER TEC(등록상표) HPS-200]
- [0248] AEAPM: 3-(2-아미노에틸아미노)프로필(디메톡시)(메틸)실란[Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.제]
- [0249] AEAP: 3-(2-아미노에틸아미노)프로필트리메톡시실란[Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.]
- [0250] APMES: 3-아미노프로필(디에톡시)(메틸)실란[Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.제]
- [0251] APES: 3-아미노프로필트리에톡시실란[Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.제 Shin-Etsu Silicone(등록상표) KBE-903]
- [0252] APMS: 3-아미노프로필트리메톡시실란[Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.제]
- [0253] BSPA: 비스(3-트리메톡시실릴프로필)아민[Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.제]
- [0254] EMSO: 에폭시기/메틸기 함유 메톡시실란 올리고머[Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.제 Shin-Etsu Silicone(등록상표) X-41-1056]
- [0255] GPMS: 3-(글리시딜옥시)프로필트리메톡시실란[Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.제]
- [0256] PTMS: 프로필트리메톡시실란[Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.제]
- [0257] F554: 불소계 계면활성제[DIC Corporation제 MEGAFAC(등록상표) F-554]
- [0258] ITO: 산화인듐주석
- [0259] N6: 나일론6 기관[Ube Industries, Ltd.제 UBE나일론 102213]
- [0260] N66: 나일론6,6 기관[Asahi Kasei Chemicals Corporation제 LEONA(등록상표) 1500]
- [0261] PEEK: 폴리에테르에테르케톤 필름[Sumitomo Bakelite Co., Ltd.제 SUMILITE(등록상표) FS-1100C]
- [0262] PET: 폴리에틸렌테레프탈레이트
- [0263] PET-1: 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름[Toray Industries, Inc.제 LUMIRROR(등록상표) T60]
- [0264] PET-2: 접착용이(易接着) 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름[Toyobo Co., Ltd.제 COSMOSHINE(등록상표) A4100]
- [0265] PI: 폴리이미드
- [0266] PI-1: 폴리이미드필름[Du Pont-Toray Co., Ltd.제 KAPTON(등록상표) 200EN]
- [0267] PI-2: 폴리이미드필름[Ube Industries, Ltd.제 UPILEX(등록상표) 125S]
- [0268] IPA: 이소프로판올

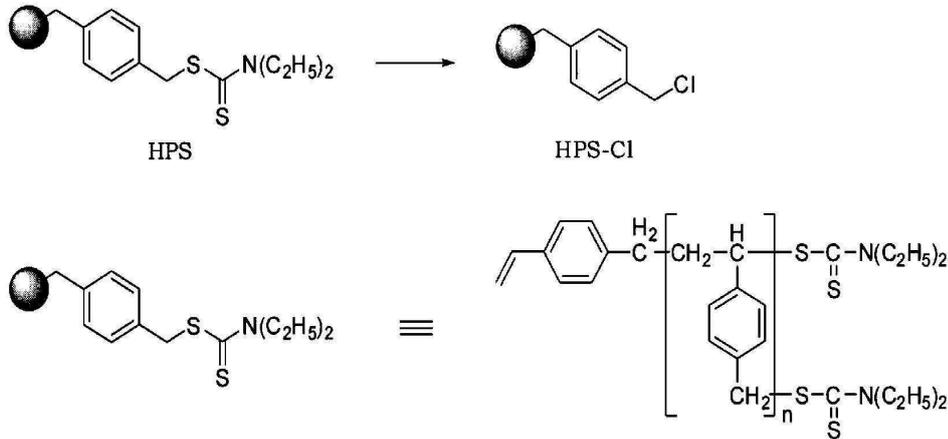
[0269] IPE: 디이소프로필에테르

[0270] MEK: 메틸에틸케톤

[0271] THF: 테트라하이드로퓨란

[0273] [합성예 1] HPS-Cl의 제조

[0274] [화학식 11]



[0275]

[0276] 500mL의 반응 플라스크에, 염화설푸릴[Kishida Chemical Co., Ltd.제] 27g 및 클로로포름 50g을 투입하고, 교반하여 균일하게 용해시켰다. 이 용액을 질소기류하 0℃까지 냉각하였다.

[0277] 별도의 300mL의 반응 플라스크에, 디티오카바메이트기를 분자 말단에 갖는 하이퍼브랜치 폴리머 HPS 15g 및 클로로포름 150g을 투입하고, 질소기류하 균일해질 때까지 교반하였다.

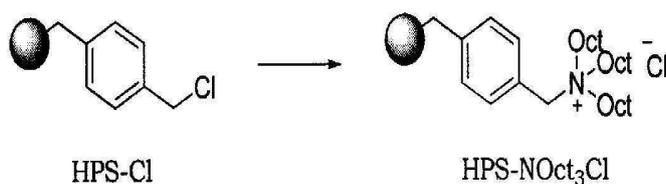
[0278] 상술한 0℃로 냉각되어 있는 염화설푸릴/클로로포름 용액 중에, 질소기류하, HPS/클로로포름 용액이 투입된 상기 300mL의 반응 플라스크로부터, 송액 펌프를 이용하여, 이 용액을 반응액의 온도가 -5~5℃가 되도록 60분간 첨가하였다. 첨가 종료후, 반응액의 온도를 -5~5℃로 유지하면서 6시간 교반하였다.

[0279] 또한 이 반응액에, 시클로헥센[Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.제] 16g을 클로로포름 50g에 녹인 용액을, 반응액의 온도가 -5~5℃가 되도록 첨가하였다. 첨가 종료후, 이 반응액을 IPA 1,200g에 첨가하여 폴리머를 침전시켰다. 이 침전을 여취하여 얻어진 백색분말을 클로로포름 100g에 용해하고, 이것을 IPA 500g에 첨가하여 폴리머를 재침전시켰다. 이 침전물을 감압 여과하고, 진공 건조하여, 염소원자를 분자 말단에 갖는 하이퍼브랜치 폴리머(HPS-Cl) 8.5g을 백색분말로 얻었다(수율 99%).

[0280] 얻어진 HPS-Cl의 ¹H NMR 스펙트럼을 도 1에 나타낸다. 디티오카바메이트기 유래의 피크(4.0ppm, 3.7ppm)가 소실되어 있는 점으로부터, 얻어진 HPS-Cl는, HPS분자 말단의 디티오카바메이트기가 거의 모두 염소원자로 치환되어 있는 것이 명백해졌다. 또한, 얻어진 HPS-Cl의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량평균분자량 Mw는 14,000, 분산도 Mw/Mn은 2.9였다.

[0282] [합성예 2] HPS-NOct₃Cl의 제조

[0283] [화학식 12]



[0284]

[0285] 환류탑을 장착한 100mL의 반응 플라스크에, 합성예 1에서 제조한 HPS-Cl 4.6g(30mmol), 트리옥틸아민[Junsei Chemical Co., Ltd.제] 10.6g(30mmol) 및 클로로포름 45g을 투입하고, 질소 치환하였다. 이 혼합물을, 교반하

로로포름 23g을 투입하고, 균일해질 때까지 교반하였다. 이 용액에, 합성에 4에서 제조한 HPS-N(Me)₂O₂C1 0.4g을 클로로포름 23g에 용해시킨 용액을, 적하 깔대기를 사용하여 첨가하였다. 이 적하 깔대기 내를, 클로로포름 23g 및 에탄올 23g을 사용하여 상기 반응 플라스크에 씻어냈다. 이 혼합물을, 질소분위기하 65℃에서 8시간 교반하였다.

- [0303] 액은 30℃까지 냉각후, 용매를 유거하였다. 얻어진 잔사를 클로로포름 10g에 용해하고, 이 용액을 IPE 100g에 첨가하여 재침정제하였다. 석출한 폴리머를 감압 여과하고, 60℃에서 진공 건조하여, 암모늄기를 분자 말단에 갖는 하이퍼브랜치 폴리머와 Pd입자의 복합체(Pd[HPS-N(Me)₂O₂C1]) 1.0g을 흑색분말로 얻었다.
- [0304] ICP 발광분석의 결과로부터, 얻어진 Pd[HPS-N(Me)₂O₂C1]의 Pd 함유량은 61질량%였다. 또한, TEM(투과형 전자 현미경) 화상으로부터, 그 Pd입자경은 약 2~5nm였다.
- [0306] [참고예 1] 무전해 니켈도금액의 조제
- [0307] 1L의 플라스크에, Melplate(등록상표) NI-6522LF1[Meltex Inc.제] 50mL, Melplate(등록상표) NI-6522LF2[Meltex Inc.제] 150mL 및 Melplate(등록상표) NI-6522LF additive[Meltex Inc.제] 5mL를 투입하고, 순수를 추가로 첨가하여 용액의 총량을 1L로 하였다. 이 용액에 10체적% 황산수용액을 첨가하여 용액의 pH를 4.6으로 조정하고, 무전해 니켈도금액으로 하였다.
- [0309] [참고예 2] 무전해 구리도금액의 조제
- [0310] 100mL의 플라스크에, 순수 47mL, CUPOSIT(등록상표) CUPPERMIX 328A[The Dow Chemical Company제] 25mL, CUPOSIT(등록상표) CUPPERMIX 328L[The Dow Chemical Company제] 25mL 및 CUPOSIT(등록상표) CUPPERMIX 328C[The Dow Chemical Company제] 3mL를 순차 투입하고, 교반하여, 무전해 구리도금액으로 하였다.
- [0312] [실시에 1~4, 비교예 1~2] 유리기관에 대한 무전해 도금
- [0313] 합성에 3에서 제조한 Pd[HPS-N₃O₂C1] 20mg, 및 표 1에 기재된 알콕시실란 100mg을, n-프로판올 2.55g에 용해하여, 고형분 농도 4.5질량%의 무전해 도금 하지제를 조제하였다.
- [0314] 상기 하지제를, 유리기관(50×50mm) 상에 스핀코팅(200rpm×5초간에 이어 1,000rpm×30초간)하였다. 이 기관을, 80℃의 핫플레이트에서 5분간 건조하여, 기관 상 전체면에 하지층을 구비한 유리기관을 얻었다.
- [0315] 얻어진 기관을, 75℃로 가열한 참고예 1에서 조제한 무전해 니켈도금액 중에 180초간 침지하였다. 그 후, 취출한 기관을 수세하고, 80℃의 핫플레이트에서 5분간 건조함으로써 도금기관을 얻었다.
- [0317] 상기 실시예 1~4 및 비교예 1~2에서 얻어진 각 도금기관 상의 금속 도금막에 대하여, 막 균일성 및 기관밀착성을 평가하였다.
- [0318] 막 균일성에 대해서는, 이하의 기준에 따라 육안으로 평가하였다. 또한, 기관밀착성에 대해서는, 얻어진 도금기관 상의 금속 도금막 부분에, 폭 18mm의 셀로테이프(등록상표) [Nichiban Co., Ltd.제 CT-18S]를 붙이고, 손가락으로 강하게 문질러 단단히 밀착시킨 후, 밀착시킨 셀로테이프(등록상표)를 한번에 떼어내어, 금속 도금막의 상태를 이하의 기준에 따라 육안으로 평가하였다. 결과를 표 1에 함께 나타낸다.
- [0320] <막 균일성의 평가>
- [0321] A: 하지층을 형성한 기관 상 전체면에 금속광택이 있는 금속 도금막이 얼룩없이 석출
- [0322] B: 기관 표면은 피복되어 있으나 광택에 얼룩이 있음
- [0323] C: 기관 노출부가 있어 완전히 피복되어 있지는 않음
- [0324] <기관밀착성의 평가>
- [0325] A: 금속 도금막의 박리가 확인되지 않고 기관 상에 밀착
- [0326] B: 부분적으로 금속 도금막이 박리
- [0327] C: 대부분(약 5할 이상)의 금속 도금막이 박리되어 셀로테이프(등록상표)에 부착

[0329] [표 1]

표 1

	알콕시실란	막 균일성	기판 밀착성
실시예 1	APMS	A	A
실시예 2	APES	A	A
실시예 3	AEAP	A	A
실시예 4	BSPA	A	A
비교예 1	없음	B	C
비교예 2	PTMS	B	C

[0330]

[0332] 표 1에 나타나는 바와 같이, 아미노기를 갖는 알콕시실란을 포함하는 본 발명의 하지체를 이용하여 도금막을 형성한 경우(실시예 1~4), 형성되는 금속 도금막의 균일성은 우수했으며, 모두 테이프 시험에 대한 밀착성을 가지고 있었다.

[0333] 이에 반해, 알콕시실란을 첨가하지 않은 하지체를 이용하여 형성된 금속 도금막(비교예 1)이나, 아미노기를 갖지 않는 알콕시실란을 포함하는 하지체로 형성된 금속 도금막(비교예 2)은 균일성이 낮았고, 또한 밀착성도 얻어지지 않았다.

[0334] 이상의 결과로부터, 본 발명의 아미노기를 갖는 알콕시실란을 포함하는 도금 하지체는, 균일하면서 높은 밀착성을 갖는 도금막을 얻는데 있어서 유리하다는 것이 명백해졌다.

[0336] [실시예 5~8, 비교예 3~4] 유리 상 ITO막에 대한 무전해 도금

[0337] 합성예 3에서 제조한 Pd[HPS-NOct₃Cl] 20mg, 및 표 2에 기재된 알콕시실란 100mg을, n-프로판올 2.55g에 용해하여, 고형분 농도 4.5질량%의 무전해 도금 하지체를 조제하였다.

[0338] 상기 하지체를, ITO막 부착 유리기판(50×50mm)[Foresight Co., Ltd.제]의 ITO막 상에 스핀코팅(200rpm×5초간에 이어 1,000rpm×30초간)하였다. 이 기판을, 80℃의 핫플레이트에서 5분간 건조하고, ITO막 상 전체면에 하지층을 구비한 ITO막 부착 유리기판을 얻었다.

[0339] 얻어진 기판을, 75℃로 가열한 참고예 1에서 조제한 무전해 니켈도금액 중에 180초간 침지하였다. 그 후, 취출한 기판을 수세하고, 80℃의 핫플레이트에서 5분간 건조함으로써 도금기판을 얻었다.

[0341] 상기 실시예 5~8 및 비교예 3~4에서 얻어진 각 도금기판 상의 금속 도금막에 대하여, 막 균일성 및 ITO막 밀착성을 상술한 방법에 의해 평가하였다. 결과를 표 2에 함께 나타낸다. 한편, 평가기준에 대해서는 이하의 기준을 사용하였다.

[0343] <막 균일성의 평가>

[0344] A: 하지층을 형성한 ITO막 상 전체면에 금속광택이 있는 금속 도금막이 얼룩없이 석출

[0345] B: ITO막 표면은 피복되어 있지만 광택에 얼룩이 있음

[0346] C: ITO막 노출부가 있어 완전히 피복되어 있지는 않음

[0347] <ITO막 밀착성의 평가>

[0349] A: 금속 도금막의 박리가 확인되지 않고 ITO막 상에 밀착

[0350] B: 부분적으로 금속 도금막이 박리

[0351] C: 대부분(약 5할 이상)의 금속 도금막이 박리되어 셀로테이프(등록상표)에 부착

[0353] [표 2]

표 2

	알콕시실란	막 균일성	ITO막 밀착성
실시예 5	APMS	A	A
실시예 6	APES	A	A
실시예 7	AEAP	A	A
실시예 8	BSPA	A	A
비교예 3	없음	B	C
비교예 4	PTMS	B	C

[0354]

[0355] 표 2에 나타나는 바와 같이, 아미노기를 갖는 알콕시실란을 포함하는 본 발명의 하지제를 이용하여 도금막을 형성한 경우(실시예 5~8), 형성되는 금속 도금막의 균일성은 우수했으며, 모두 테이프 시험에 대한 밀착성을 가지고 있었다.

[0357] 이에 반해, 알콕시실란을 첨가하지 않은 하지제를 이용하여 형성된 금속 도금막(비교예 3)이나, 아미노기를 갖지 않는 알콕시실란을 포함하는 하지제로 형성된 금속 도금막(비교예 4)은 균일성이 낮았고, 또한 밀착성도 얻어지지 않았다.

[0358] 이상의 결과로부터, 본 발명의 아미노기를 갖는 알콕시실란을 포함하는 도금 하지제는, 유리 상 ITO막에 대해서도, 균일하면서 높은 밀착성을 갖는 도금막을 얻는데 있어서 유리하다는 것이 명백해졌다.

[0360] [실시예 9~13, 비교예 5~6] PI 필름에 대한 무전해 도금

[0361] 합성예 3에서 제조한 Pd[HPS-NOct₃Cl] 20mg, 및 표 3에 기재된 알콕시실란 100mg을, n-프로판올 2.55g에 용해하여, 고형분 농도 4.5질량%의 무전해 도금 하지제를 조제하였다.

[0362] 상기 하지제를, 표 3에 기재된 PI 필름(50×50mm) 상에 스핀코팅(200rpm×5초간에 이어 1,000rpm×30초간)하였다. 이 필름을, 80℃의 핫플레이트에서 5분간 건조하여, 필름 상 전체면에 하지층을 구비한 PI 필름을 얻었다.

[0363] 얻어진 필름을, 75℃로 가열한 참고예 1에서 조제한 무전해 니켈도금액 중에 180초간 침지하였다. 그 후, 취출한 필름을 수세하고, 80℃의 핫플레이트에서 5분간 건조함으로써 도금필름을 얻었다.

[0365] [실시예 23~25] PI 필름에 대한 무전해 도금

[0366] 하지제 도포후 및 수세후의 건조조건을 각각 150℃, 10분간으로 하고, 또한 무전해 니켈도금액의 욕온을 80℃로 변경한 것을 제외하고는 실시예 9와 동일하게 조작함으로써, 도금필름을 얻었다.

[0368] 상기 실시예 9~13, 23~25 및 비교예 5~6에서 얻어진 각 도금필름 상의 금속 도금막에 대하여, 막 균일성 및 필름밀착성을 상술한 방법에 의해 평가하였다. 결과를 표 3에 함께 나타낸다. 한편, 평가기준에 대해서는 이하의 기준을 사용하였다.

[0370] <막 균일성의 평가>

[0371] A: 하지층을 형성한 필름 상 전체면에 금속광택이 있는 금속 도금막이 얼룩없이 석출

[0372] B: 필름표면은 피복되어 있으나 광택에 얼룩이 있음

[0373] C: 필름노출부가 있어 완전히 피복되어 있지는 않음

[0374] <필름밀착성의 평가>

[0375] A: 금속 도금막의 박리가 확인되지 않고 필름 상에 밀착

[0376] B: 부분적으로 금속 도금막이 박리

[0377] C: 대부분(약 5할 이상)의 금속 도금막이 박리되어 셀로테이프(등록상표)에 부착

[0379] [표 3]

표 3

	알콕시실란	PI 필름	막 균일성	필름 밀착성
실시예 9	APMS	PI-1	A	A
실시예 10	APMS	PI-2	A	A
실시예 11	APES	PI-1	A	B
실시예 12	AEAP	PI-1	A	A
실시예 13	BSPA	PI-1	A	B
실시예 23	APMES	PI-1	A	A
실시예 24	AEAP	PI-1	A	A
실시예 25	AEAPM	PI-1	A	A
비교예 5	없음	PI-1	A	C
비교예 6	PTMS	PI-1	A	C

[0380]

[0382] 표 3에 나타나는 바와 같이, 아미노기를 갖는 알콕시실란을 포함하는 본 발명의 하지제를 이용하여 도금막을 형성한 경우(실시예 9~13, 23~25), 형성되는 금속 도금막의 균일성은 우수했으며, 모두 테이프 시험에 대한 밀착성을 가지고 있었다. 또한, 상이한 종류의 PI 필름에 있어서도 동일한 효과가 인정되었다(실시예 10).

[0383] 이에 반해, 알콕시실란을 첨가하지 않은 하지제를 이용하여 형성된 금속 도금막(비교예 5)이나, 아미노기를 갖지 않는 알콕시실란을 포함하는 하지제로 형성된 금속 도금막(비교예 6)은 균일성은 우수했지만, 밀착성은 얻어지지 않았다.

[0384] 이상의 결과로부터, 본 발명의 아미노기를 갖는 알콕시실란을 포함하는 도금 하지제는, PI 필름에 대해서도, 균일하면서 높은 밀착성을 갖는 도금막을 얻는데 있어서 유리하다는 것이 명백해졌다.

[0386] [실시예 14, 비교예 7~8] 나일론6,6 기판에 대한 무전해 도금-1

[0387] 합성예 3에서 제조한 Pd[HPS-NOct₃Cl] 100mg, 표 4에 기재된 알콕시실란 10mg, 및 불소계 계면활성제 F554 1mg을, IPA 39.89g에 용해하여, 고형분 농도 0.28질량%의 무전해 도금 하지제를 조제하였다.

[0388] 상기 하지제를, 40℃의 8질량% 염산에 10분간 침지하여 표면을 친수처리한 나일론 기판 N66(10×50×1mm) 상에 딥코팅하였다. 이 기판을, 80℃의 건조기에서 10분간 건조하여, 기판 상 전체면에 하지층을 구비한 나일론 기판을 얻었다.

[0389] 얻어진 기판을, 70℃로 가열한 참고예 1에서 조제한 무전해 니켈도금액 중에 180초간 침지하였다. 그 후, 취출한 기판을 수세하고, 80℃의 건조기에서 10분간 건조함으로써 도금기판을 얻었다.

[0391] [실시예 15] 나일론6,6 기판에 대한 무전해 도금-2

[0392] 합성예 3에서 제조한 Pd[HPS-NOct₃Cl] 50mg 및 알콕시실란으로서 EMSO 5mg을, IPA 7.95g에 용해하여, 고형분 농도 0.69질량%의 무전해 도금 하지제를 조제하였다.

[0393] 상기 하지제를 사용한 것을 제외하고는 실시예 14와 동일하게 조작하여, 도금기판을 얻었다.

[0395] [실시예 16] 나일론6 기판에 대한 무전해 도금

[0396] IPA를 MEK로, 나일론 기판을 N6으로 각각 변경한 것을 제외하고는 실시예 15와 동일하게 조작하여, 도금기판을 얻었다.

[0398] 상기 실시예 14~16에서 얻어진 각 도금기판 상의 금속 도금막에 대하여, 막 균일성 및 기판밀착성을 상술한 방

법에 의해 평가하였다. 결과를 표 4에 함께 나타낸다. 한편, 평가기준에 대해서는 상기 실시예 1~4 및 비교예 1~2와 동일한 기준을 사용하였다.

[0400] [표 4]

표 4

	알콕시실란	나일론 기판	막 균일성	기판 밀착성
실시예 14	GPMS	N66	A	A
실시예 15	EMS	N66	A	A
실시예 16	EMSO	N6	A	A
비교예 7	없음	N66	B	C
비교예 8	PTMS	N66	B	C

[0401]

[0403] 표 4에 나타나는 바와 같이, 에폭시기를 갖는 알콕시실란을 포함하는 본 발명의 하지체를 이용하여 도금막을 형성한 경우(실시예 14~16), 형성되는 금속 도금막의 균일성은 우수했으며, 모두 테이프 시험에 대한 밀착성을 가지고 있었다. 또한, 상이한 종류의 나일론 기판에 있어서도 동일한 효과가 인정되었다(실시예 16).

[0404] 이에 반해, 알콕시실란을 첨가하지 않은 하지체를 이용하여 형성된 금속 도금막(비교예 7)이나, 에폭시기를 갖지 않는 알콕시실란을 포함하는 하지체로 형성된 금속 도금막(비교예 8)은 균일성이 낮았고, 또한 밀착성도 얻어지지 않았다.

[0405] 이상의 결과로부터, 본 발명의 에폭시기를 갖는 알콕시실란을 포함하는 도금 하지체는, 균일하면서 높은 밀착성을 갖는 도금막을 얻는데 있어서 유리하다는 것이 명백해졌다.

[0407] [실시예 17] PEEK 필름에 대한 무전해 도금

[0408] 합성예 3에서 제조한 Pd[HPS-NOct₃Cl] 20mg, 및 APMS 100mg을, n-프로판올 2.55g에 용해하여, 고형분 농도 4.5 질량%의 무전해 도금 하지체를 조제하였다.

[0409] 상기 하지체를, 미리 UV오존 세정장치를 사용하여 표면을 친수처리한 PEEK 필름(30×30mm) 상에, 스피코팅(200rpm×5초간에 이어 1,000rpm×30초간)하였다. 이 필름을, 80℃의 핫플레이트에서 10분간 건조하여, 필름상 전체면에 하지층을 구비한 PEEK 필름을 얻었다.

[0410] 얻어진 필름을, 75℃로 가열한 참고예 1에서 조제한 무전해 니켈도금액 중에 180초간 침지하였다. 그 후, 취출한 필름을 수세하고, 80℃의 핫플레이트에서 10분간 건조함으로써 도금필름을 얻었다.

[0412] [실시예 18] PET 필름에 대한 무전해 도금-1

[0413] PEEK 필름을 미리 UV오존 세정장치를 사용하여 표면을 친수처리한 PET-1(40×40mm)로 변경한 것을 제외하고는 실시예 17과 동일하게 조작하여, 도금필름을 얻었다.

[0415] [실시예 19] PET 필름에 대한 무전해 도금-2

[0416] PEEK 필름을 PET-2(40×40mm)로 변경한 것을 제외하고는 실시예 17과 동일하게 조작하여, 도금필름을 얻었다.

[0418] 상기 실시예 17~19에서 얻어진 각 도금필름 상의 금속 도금막에 대하여, 막 균일성 및 필름밀착성을 상술한 방법에 의해 평가하였다. 결과를 표 5에 함께 나타낸다. 한편, 평가기준에 대해서는 상기 실시예 9~13 및 비교예 5~6과 동일한 기준을 사용하였다.

[0420] [표 5]

표 5

	필름	막 균일성	필름 밀착성
실시예 17	PEEK	A	A
실시예 18	PET-1	A	A
실시예 19	PET-2	A	A

[0421]

[0423] 표 5에 나타내는 바와 같이, 아미노기를 갖는 알콕시실란을 포함하는 본 발명의 하지제를 이용하여 형성한 도금 막은, 어느 필름에 있어서도 균일성이 우수한 것이 되었고, 또한, 테이프 시험에 대한 밀착성을 가지고 있었다.

[0425]

[실시예 20] PI 필름에 대한 무전해 도금-2

[0426]

합성예 3에서 제조한 Pd[HPS-NOct₃Cl] 1.0g, 및 APMS 4.0g을, 부틸셀로솔브/n-헥사놀혼합용액(질량비 4:1) 95g에 용해하여, 고형분 농도 5질량%의 무전해 도금 하지제를 조제하였다.

[0427]

이어서, 상기 하지제가 충전된 미소 액적 사출장치를 이용하여, PI 필름 PI-1 상에 잉크젯 도포하였다. 구체적으로는, 미소 액적 사출장치는, 횡 일렬로 액적 사출용 노즐이 423 μ m 간격으로 85개 설치되어 있는 것을 이용하고, PI 필름에 대하여, 0.5mm의 간격을 유지하면서 상대적으로 40mm/초로 10cm 이동시키면서, 상기 하지제를 1초간 571회 사출하였다. 즉, 상기 하지제는, PI 필름 상에, X축방향(노즐이 배열되어 있는 방향)은 423 μ m 간격, Y축방향(미소 액적 사출장치의 진행방향)은 70 μ m 간격으로 도포되어 있는 것으로 추측된다. 한편, 얻어진 막두께로부터 계산한 상기 하지제 1적당 액량은 20~40 μ L 정도였다.

[0428]

이 도포가 종료된 필름을 그대로의 상태(약 25 $^{\circ}$ C)로 1분간 정치시키고, 160 $^{\circ}$ C의 핫플레이트에서 5분간 건조하여, 필름 상에 85개의 직선상의 하지층을 구비한 PI 필름을 얻었다.

[0429]

얻어진 필름을, 90 $^{\circ}$ C로 가열한 참고예 1에서 조제한 무전해 니켈도금액 중에 300초간 침지하였다. 그 후, 취출한 필름을 수세하고, 100 $^{\circ}$ C의 핫플레이트에서 5분간 건조함으로써 도금필름을 얻었다. 얻어진 필름 상의 금속도금막의 전자현미경 화상을 도 4에, 1개의 직선상 금속도금막의 단면 SEM 화상을 도 5에, 각각 나타낸다.

[0431]

얻어진 필름 상의 금속도금막을 관찰한 결과, 직선상으로 형성한 하지층 상 전체면에 금속광택이 있는 금속도금막이 얼룩없이 석출되어, 균일하게 금속도금막이 형성되어 있는 것이 확인되었다. 또한, 금속도금막의 필름밀착성을 상술한 방법에 의해 평가한 결과, 셀로테이프(등록상표)를 떼어내는 방향이 상기 X축방향인 경우에도 Y축방향인 경우에도 금속도금막의 박리는 확인되지 않고, 금속도금막은 필름 상에 밀착한 상태였다.

[0433]

[실시예 21] PI 필름에 대한 무전해 도금-3

[0434]

합성예 5에서 제조한 Pd[HPS-N(Me)₂OctCl] 20mg, 및 APMS 20mg을, 에탄올 1.96g에 용해하여, 고형분 농도 2질량%의 무전해 도금 하지제를 조제하였다.

[0435]

상기 하지제를 추가로 에탄올로 6배 희석한 용액을, 미리 UV오존 세정장치를 사용하여 표면을 친수처리한 PI 필름 PI-1(40 \times 40mm) 상에, 스핀코팅(200rpm \times 5초간에 이어 1,000rpm \times 30초간)하였다. 이 필름을, 150 $^{\circ}$ C의 핫플레이트에서 5분간 건조하여, 필름 상 전체면에 하지층을 구비한 PI 필름을 얻었다.

[0436]

얻어진 필름을, 75 $^{\circ}$ C로 가열한 참고예 1에서 조제한 무전해 니켈도금액 중에 180초간 침지하였다. 그 후, 취출한 필름을 수세하고, 150 $^{\circ}$ C의 핫플레이트에서 5분간 건조함으로써 도금필름을 얻었다.

[0437]

얻어진 도금필름 상의 금속도금막에 대하여, 막 균일성 및 필름밀착성을 상술한 방법에 의해 평가한 결과, 모두 A평가였다.

[0439]

[실시예 22] PI 필름에 대한 무전해 구리도금

[0440]

실시예 21과 동일한 방법으로 제작한 필름 상 전체면에 하지층을 구비한 PI 필름을, 25 $^{\circ}$ C로 온도제어한 참고예 2에서 조제한 무전해 구리도금액 중에 300초간 침지하였다. 그 후, 취출한 필름을 수세하고, 150 $^{\circ}$ C의 핫플레이트에서 5분간 건조함으로써 도금필름을 얻었다.

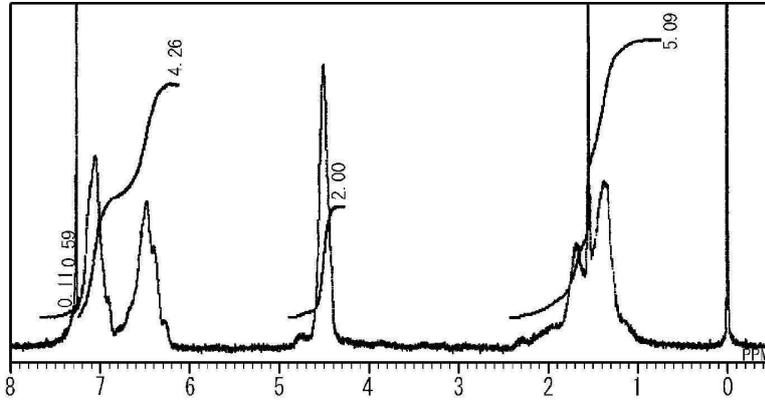
[0441]

얻어진 도금필름 상의 금속도금막에 대하여, 막 균일성 및 필름밀착성을 상술한 방법에 의해 평가한 결과, 모

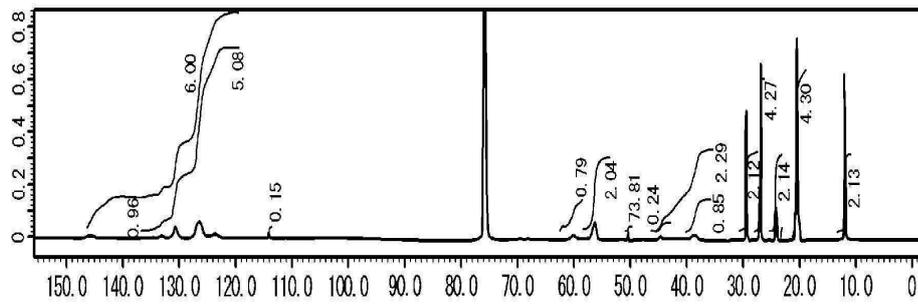
두 A평가였다.

도면

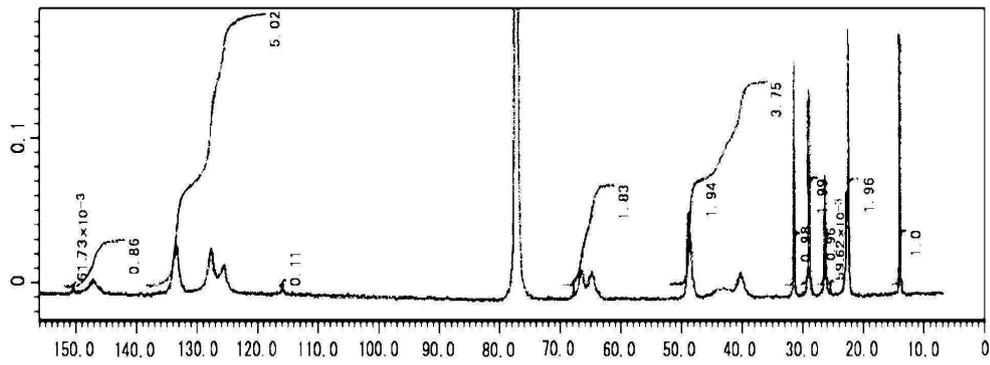
도면1



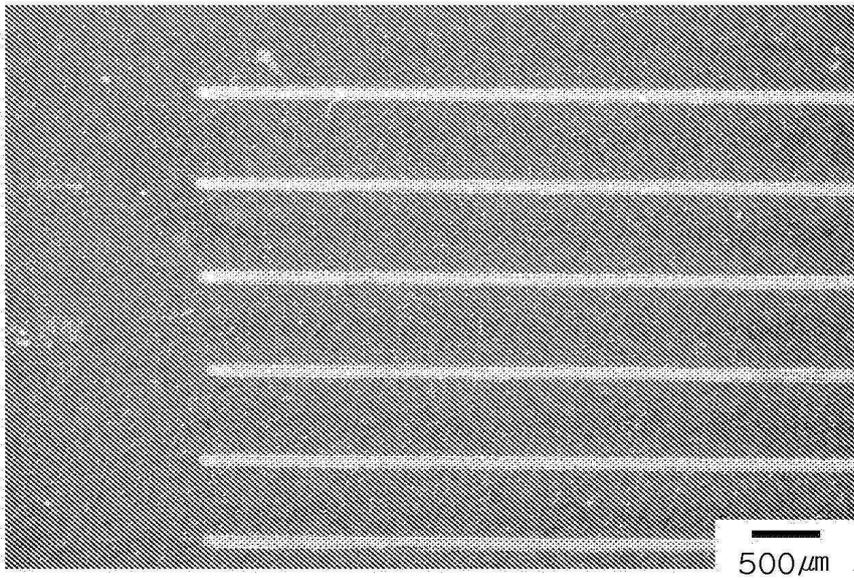
도면2



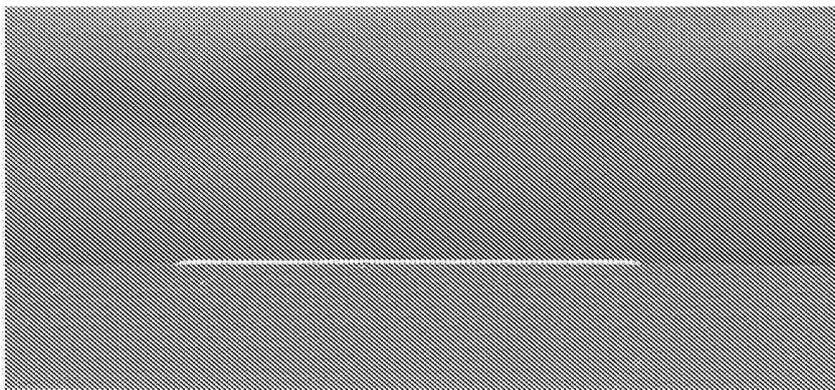
도면3



도면4



도면5



Analysis 1.0kV ×400 10μm

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 10

【변경전】

제9항에 기재된 무전해 도금 하지층에 무전해 도금함으로써 이 하지층 상에 형성되는, 금속 도금막.

【변경후】

제9항에 기재된 무전해 도금 하지층에 무전해 도금함으로써 상기 하지층 상에 형성되는, 금속 도금막.

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 12

【변경전】

하기 A공정 및 B공정을 포함하는, 금속 피막기재의 제조방법.

A공정: 제1항, 제4항 내지 제6항 및 제8항 중 어느 한 항에 기재된 하지제를 기재 상에 도포하여, 하지층을 구비하는 공정

B공정: 하지층을 구비한 기재를 무전해 도금욕에 침지하여, 금속 도금막을 형성하는 공정.

【변경후】

하기 A공정 및 B공정을 포함하는, 금속 피막기재의 제조방법.

A공정: 제1항, 제4항 내지 제6항 및 제8항 중 어느 한 항에 기재된 하지제를 기재 상에 도포하여, 하지층을 구비하는 공정

B공정: 상기 하지층을 구비한 기재를 무전해 도금욕에 침지하여, 금속 도금막을 형성하는 공정.

【직권보정 3】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 11

【변경전】

기재와, 이 기재 상에 형성된 제9항에 기재된 무전해 도금 하지층과, 이 무전해 도금 하지층 상에 형성된 제10항에 기재된 금속 도금막을 구비하는, 금속 피막기재.

【변경후】

기재와, 상기 기재 상에 형성된 제9항에 기재된 무전해 도금 하지층과, 상기 무전해 도금 하지층 상에 형성된 제10항에 기재된 금속 도금막을 구비하는, 금속 피막기재.