

(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
2017年11月23日(23.11.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/199833 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 18/36 (2006.01) *B22F 9/24* (2006.01)
B22F 1/02 (2006.01) *C23C 18/02* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/017803
- (22) 国際出願日: 2017年5月11日(11.05.2017)
- (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 2016-098708 2016年5月17日(17.05.2016) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 深澤 憲正 (FUKAZAWA Norimasa);
〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒1038233
東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C 株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ELECTROLESS NICKEL PLATING METHOD

(54) 発明の名称: 無電解ニッケルめっき方法

(57) Abstract: The present invention provides an electroless nickel plating method for forming a nickel film on a substrate (S) to be plated by immersing the substrate (S) to be plated, on which a composite (C) of metal particles (M) such as silver particles and a polymer (P) with anionic groups, polyalkylene imine, etc. has been attached, in an electroless nickel plating solution containing a water-soluble nickel salt, a reducing agent and a complexing agent. In the electroless nickel plating method, the reducing agent is hypophosphoric acid or a salt thereof, and when immersing the substrate (S) to be plated in the electroless plating solution, at least one kind of solid metal selected from a group consisting of nickel, iron and cobalt is included in the plating solution. Said plating method provides an adequate amount of adsorbed catalyst and is able to form a good electroless nickel plating film on a useful substrate to be plated such as resin, glass or ceramic without a complicated two-stage process.

(57) 要約: 本発明は、銀粒子等の金属粒子 (M) と、アニオン性基、ポリアルキレンイミン等を有する高分子 (P) との複合体 (C) を付着させた被めっき基材 (S) を、水溶性ニッケル塩と、還元剤と、錯化剤とを含有する無電解ニッケルめっき液に浸漬して、被めっき基材 (S) 上にニッケルの皮膜を形成する無電解ニッケルめっき方法であって、前記還元剤が次亜リン酸又はその塩であり、前記被めっき基材 (S) を前記無電解めっき液に浸漬する際に、該めっき液中にニッケル、鉄及びコバルトからなる群から選ばれる1種以上の固体金属を存在させる無電解ニッケルめっき方法を提供する。該めっき方法は、複雑な二段階工程を経ず、十分な触媒吸着量を与え、樹脂、ガラス、セラミックスなどの有用な被めっき基材に対して、良好な無電解ニッケルめっき皮膜を形成できる。

WO 2017/199833 A1

明 細 書

発明の名称：無電解ニッケルめっき方法

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂、ガラス、セラミックス、金属などの各種基材表面にニッケル金属の被膜を形成することが可能な無電解ニッケルめっき方法に関する。

背景技術

[0002] ニッケルめっきは、銀色の美しい色合いを示すことから、装飾用途に用いられ、また、適度な硬度を有して耐食性に優れることから、各種材料の耐久性向上を目的として用いられている。また、実装分野では、ハンダ付け性、ボンディング性の向上や、耐蝕性、耐熱性改善を目的としたニッケルめっきが広く用いられている。特に、無電解ニッケルめっきは、非導電性の基材表面にもニッケル皮膜を形成することが可能なことから、重要な基材表面処理法として認識されている。

[0003] 通常、無電解ニッケルめっきでは、還元剤の酸化反応に対して、基材表面を触媒活性な表面にする必要があり、従来、この目的のために、高価なパラジウム触媒が用いられてきた。被めっき基材にパラジウム触媒を付着させる方法としては、以下2つの方法が主として用いられている。

[0004] (1) 被めっき物をセンシタイザー溶液（塩化パラジウムの塩酸溶液）に浸漬した後、被めっき物上でパラジウム塩を還元してパラジウムコロイド付着体を得る方法（センシタイザーアクチベーター法）。

[0005] (2) スズーパラジウム混合コロイド溶液に浸漬して、被めっき物にコロイドを付着させた後、硫酸などの酸性溶液からなるアクセレーター溶液に浸漬して、過剰のスズイオンを溶解させ、触媒活性を発現させる方法（キャタリストアクセラレーター法）。

[0006] すなわち、始めに触媒金属化合物を被めっき物表面に付着させ、続いて触媒効果を発現する還元金属微粒子へと転換する方法が一般的であるが、これ

らの方法は、二段階（付与と活性化）の工程を経る必要があり、非常に煩雑な方法である上に、工程数が増えることにより、プロセスコストが大きくなるという欠点がある。

[0007] これに対し、還元操作を必要としない、予め調製した金属ナノ粒子（又は金属コロイド）を被めっき物に付与してめっき触媒として使用する方法も古くから開発されており、パラジウムコロイドの他、銀コロイドや銀ナノ粒子、銅ナノ粒子のような経済的な金属種を用いたものも提案されている（例えば、特許文献1～4及び非特許文献1、2参照。）。

[0008] しかしながら、これら金属コロイドを用いた場合には、触媒浴の安定性が低い、被めっき基材への十分な触媒付着量が得られない等の理由から、工業的に利用しうる実用的な触媒としての利用は困難で、専ら、前述のような煩雑な二段階工程を経るめっき手法が使用されているのが現状であり、改善が求められてきた。

[0009] このような課題を解決するために、簡便な浸漬操作によって、被めっき基材への付与性に優れ、かつ、触媒活性を示す、安定性に優れた無電解めっき用触媒が提案されている（例えば、特許文献5参照。）。また、無電解めっき用触媒の金属粒子を、塗布法によって基材上に付与する技術が開示されている（例えば、特許文献6参照。）。

[0010] これらの技術においては、安定で、かつ、被めっき基材に対して十分な吸着量を与える無電解めっき用触媒として、特定の高分子と金属ナノ粒子の複合体を用いることを特徴としており、良好な結果を得ることできるが、金属ナノ粒子の金属として、安価で、価格変動の少ない、銀又は銅を選択した場合、無電解ニッケルめっきの活性を、さらに向上させたいという改良点が残されていた。

[0011] 銀を触媒として無電解ニッケルめっきを行うには、還元剤としてホウ素系化合物のジメチルアミンボランを用いる技術が開示されている（例えば、非特許文献4及び5参照。）。ホウ素系化合物を用いることで、無電解ニッケルめっきの活性を向上させることができるが、この場合には、ニッケルめっ

き皮膜がホウ素を含有したニッケル-ホウ素合金となり、次亜リン酸を還元した場合と特性の異なるめっき皮膜となってしまうことや、プロセスコストが高くなる等の課題があり、次亜リン酸塩を還元剤に用いた場合の活性向上が課題となっている。

先行技術文献

特許文献

- [0012] 特許文献1：特開昭61-227175号公報
特許文献2：特開昭62-207877号公報
特許文献3：特開昭64-68478号公報
特許文献4：特開平10-229280号公報
特許文献5：特開2015-25198号公報
特許文献6：WO2014/045972号公報

非特許文献

- [0013] 非特許文献1：A. Vaskelis et al., *Electrochim. Acta* 2005, 50, 4586.
非特許文献2：Ohno et al., *J. Electrochem. Soc.* 1985, 132, 2323.
非特許文献3：高橋ら, *表面技術* 2007, 58(12), 841.
非特許文献4：Yiang Lu et al., *Applied Surf. Sci.* 2012, 258, 4782.
非特許文献5：Yiang Lu et al., *Surface & Coatings Tech.* 2012, 206, 3639.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0014] 上記の様な技術背景に鑑み、本発明が解決しようとする課題は、複雑な二段階工程を経ず、十分な触媒吸着量を与え、樹脂、ガラス、セラミックスなどの有用な被めっき基材に対して、安価な銀や銅の粒子を触媒として、次亜

リン酸塩を還元剤として用い、効率よく、良好な無電解ニッケルめっき皮膜を形成する方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、銀粒子、銅粒子のいずれか一種、又は、銀と銅の混合粒子からなる金属粒子と特定の高分子との複合体を付着させた被めっき基材を、水溶性ニッケル塩、還元剤、及び錯化剤を含有する無電解ニッケルめっき液に浸漬して、被めっき基材（S）上にニッケルの皮膜を形成することを特徴とする無電解ニッケルめっき方法に関して、前記無電解ニッケルめっき液中に、ニッケル、鉄、コバルトから選ばれる1種の固体金属を存在させることによって、次亜リン酸還元系で無電解ニッケルめっきの析出性が向上することを見出し、本発明を完成した。

[0016] すなわち、本発明は、銀粒子、銅粒子、又は銀と銅の混合粒子からなる金属粒子（M）と高分子（P）との複合体（C）を付着させた被めっき基材（S）を、水溶性ニッケル塩と、還元剤と、錯化剤とを含有する無電解ニッケルめっき液に浸漬して、被めっき基材（S）上にニッケルの皮膜を形成する無電解ニッケルめっき方法であって、前記高分子（P）が、カルボキシ基、リン酸基、亜リン酸基、スルホン酸基、スルフィン酸基及びスルフェン酸基からなる群から選ばれる1種以上のアニオン性官能基を有する（メタ）アクリル酸系単量体を含有する単量体混合物（I）の重合物である化合物（P1）、又はポリエチレンイミンブロック、ポリプロピレンイミンブロック、ポリアリルアミンブロックのいずれか1種以上を分子内に有する化合物（P2）であり、前記還元剤が次亜リン酸又はその塩であり、前記被めっき基材（S）を前記無電解めっき液に浸漬する際に、該めっき液中にニッケル、鉄及びコバルトからなる群から選ばれる1種以上の固体金属を存在させることを特徴とする無電解ニッケルめっき方法を提供するものである。

発明の効果

[0017] 本発明の無電解ニッケルめっき方法は、銀粒子、銅粒子のいずれか一種、

又は、銀と銅の混合粒子からなる金属粒子（M）と高分子（P）の複合体を付着させた基材を被めっき基材（S）として用いる。この様な特定構造の高分子（P）と金属粒子（M）の複合体（C）を用いることにより、金属粒子（M）を、基材上に安定、かつ、均一に付与することができるため、簡便な方法で、被めっき基材（S）上に、均一に無電解ニッケルめっき被膜を形成可能である。

[0018] また、ニッケル、鉄、コバルトから選ばれる1種の固体金属の存在下で、無電解ニッケルめっきを行うことで、めっき析出性が向上し、効率よく、めっき処理を実施することが可能である。

[0019] さらに、本発明の無電解ニッケルめっき方法においては、パラジウムに比べて安価で、価格変動リスクの小さい金属である銀、銅のいずれか一種、又は、銀と銅の混合金属粒子（M）を用いることによって、より高い経済性が期待でき、また、従来用いられている無電解ニッケルめっき工程から、工程数を減じることができ、プロセスコストも大きく低減することが可能である。

発明を実施するための形態

[0020] [金属粒子（M）と高分子（P）の複合体（C）]

[0021] [金属粒子（M）]

本発明で用いる、金属粒子（M）としては、銀、銅を好適に用いることができ、これらの金属種を単独で用いてもよいし、銀、銅が混在していてもよく、また、銀と銅の合金であってもよい。銀と銅が混在する場合、銀と銅の粒子が、それぞれ個別に存在していてもよいし、銀コアー銅シェル、又は、銅コアー銀シェルの形態で存在してもよい。

[0022] [金属粒子（M）と複合体を形成する高分子（P）]

[0023] 本発明において、金属粒子（M）と複合体を形成する高分子（P）は、金属粒子（M）の凝集、融着を抑制し、複合体（C）の水性媒体中での分散安定性を確保するとともに、構造中の官能基に起因する電荷や反応性を利用して、各種基材への吸着、及び密着性を高める機能を有することを特徴とする

化合物である。

- [0024] 高分子（P 1）：本発明で用いる、金属粒子（M）と複合体（C）を形成する高分子（P）の一形態（P 1）は、カルボキシ基、リン酸基、亜リン酸基、スルホン酸基、スルフィン酸基及びスルフェン酸基からなる群から選ばれる1種以上のアニオン性官能基を有する（メタ）アクリル酸系単量体、すなわちアクリロイル基又はメタクリロイル基を有する重合性単量体を含有する単量体混合物（I）を重合してなる化合物である。
- [0025] 前記カルボキシ基、リン酸基、亜リン酸基、スルホン酸基、スルフィン酸基、スルフェン酸基は、ヘテロ原子が有する非共有電子対を介して、前記金属粒子（M）に吸着する機能を有すると同時に、金属粒子（M）表面に負の電荷を付与するので、粒子間の電荷反発によりコロイド粒子の凝集を防ぐことができ、水系溶媒中で高分子（P 1）と金属粒子（M）との複合体（C）を安定的に分散させることが可能である。
- [0026] 本発明で用いる高分子（P 1）に、前記アニオン性官能基を導入する方法としては、これらの官能基を有する（メタ）アクリル酸系単量体を必須とする単量体混合物（I）を重合させる方法であればよく、特に（メタ）アクリル酸系単量体からなる単量体混合物を重合させることが好ましい。
- [0027] 例えば、カルボキシ基を導入した化合物（X）は、（メタ）アクリル酸の単独重合、又はその他の（メタ）アクリル酸系単量体との混合物を種々の方法で共重合させることで容易に得ることができる。同様に、リン酸基、亜リン酸基を導入した高分子（P 1）は、リン酸基を有する（メタ）アクリル酸系単量体を必須とし、これの単独重合、あるいは、その他の単量体との混合物を調製してこれを共重合させることによって容易に得ることができる。更に、スルホン酸基、スルフィン酸基、スルフェン酸基を高分子（P 1）に導入する場合も同様であり、スルホン酸基を有する（メタ）アクリル酸系単量体を含有する単量体類を重合すればよい。
- [0028] 金属粒子（M）と複合体（C）を形成する高分子（P 1）は、単独複合体であっても共重合体であってもよく、特に前述のアニオン性官能基を複数種

有する共重合体であってもよい。共重合形式には特に限定されるものではなく、ランダム、あるいはブロックのいずれであっても好ましく用いることができる。また、異なるアニオン性官能基を有する2種類以上の高分子（P1）を混合して使用してもよい。

[0029] 前記高分子（P1）中における、前記特定のアニオン性官能基の導入量としては特に限定されるものではないが、金属（M）の粒子への吸着と分散体としたときの安定性の観点より、1分子中に3個以上で含まれることが好ましい。

[0030] 高分子（P1）の質量平均分子量としては、特に限定されるものではないが、前述のように、金属（M）の粒子との複合体（C）として、無電解めっき触媒の効果（基板への吸着、分散液としたときの分散安定性等）の観点より、3,000～20,000が好ましく、4,000～8,000がより好ましい。

[0031] また、前記高分子（P1）分子中に、媒体中で適当な体積をもって広がることで分散安定化を発現させるポリエチレングリコール鎖、ポリアルキレン鎖等を組み入れると、電荷による斥力発現と同時に、立体反発効果によるコロイド保護作用を利用することができるため、好ましい。

[0032] この例としては、前記単量体混合物（I）にポリエチレングリコール鎖を有する（メタ）アクリル酸系単量体を含有させ、前述の（メタ）アクリル酸、リン酸基を有する（メタ）アクリル酸、スルホン酸基を有する（メタ）アクリル酸等と共重合させることで容易に得ることができる。

[0033] 特にエチレングリコールの平均ユニット数が20以上のポリエチレングリコール鎖を有する（メタ）アクリル酸系単量体を用いて重合させてなる化合物であるアニオン性官能基を有する高分子（P1）は、貴金属、特に銀、銅のナノ粒子を安定化する能力が高く、好適な保護剤となり、好ましいものである。このようなアニオン性官能基とポリエチレングリコール鎖とを有する化合物の合成等は例えば、特許第4697356号公報や特開2010-209421号公報等を参照することで、容易に得ることができる。

- [0034] 前記のエチレングリコールの平均ユニット数が20以上のポリエチレングリコール鎖を有する(メタ)アクリル酸系単量体の質量平均分子量としては、1,000~2,000が好ましい。質量平均分子量がこの範囲であると、金属(M)の粒子との複合体(C)の水分散性がより良好となる。質量平均分子量が2,000を超えるものについては、現状市販品が少ないため、安価な原料入手が難しくなっている。
- [0035] 例えば、市販されている2-メタクリロイルオキシホスフェート(例えば、共栄社化学製「ライトエステルP-1M」)、と市販のポリエチレングリコール鎖を有するメタクリル酸エステルモノマー(例えば、日油製「ブレナーPME-1000」)を任意の重合開始剤(例えば、油溶性アゾ重合開始剤「V-59」)で共重合させることにより、得ることができる。
- [0036] この時、リン酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーの質量分率を単量体混合物(1)に対して40質量%未満とすると、金属(M)の粒子の保護に関与しないポリエチレングリコール鎖を有する(メタ)アクリル酸系単量体の単独重合体等の副生成物の発生を抑制し、得られる高分子(P1)による分散安定性が向上する。
- [0037] 前記単量体混合物(1)は、アニオン性基を有する(メタ)アクリル酸系単量体、ポリエチレングリコール鎖を有する(メタ)アクリル酸系単量体以外の第3の重合性モノマーを含んでいてもよい。このとき第3の重合性モノマーが疎水性モノマーである場合の質量分率は、良好な水分散性を担保するため、ポリエチレングリコール鎖を有する(メタ)アクリル酸系単量体に対して20質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましい。第3の重合性モノマーが疎水性モノマーでない場合はこの範囲に限定しない。
- [0038] 前述のように、高分子(P1)の質量平均分子量は3,000~20,000の範囲であることが好ましいが、ポリエチレングリコール鎖を有する(メタ)アクリル酸系単量体を併用した場合、重合反応により得られる高分子(P1)は、分子量分布を有することになる。質量平均分子量の小さいもの程、ポリエチレングリコール鎖を有する(メタ)アクリル酸系単量体由来構

造を含まないものであることから、金属粒子 (M) との複合体 (C) を水性媒体に分散する場合の分散安定性には寄与しないことになるので、この観点からは、高分子 (P 1) の質量平均分子量は 4, 000 以上であることがより好ましくなる。逆に質量平均分子量が大きくなると、金属粒子 (M) との複合体 (C) の粗大化が起こりやすく、触媒液中に沈殿を生じやすくなる観点から、高分子 (P 1) の質量平均分子量は 8, 000 以下であることがより好ましい。

[0039] 前記高分子 (P 1) の質量平均分子量を上記の範囲内に調整するためには、公知文献、例えば特開 2010-209421 号公報等に記載の連鎖移動剤を用いてもよく、連鎖移動剤を使用せずに重合条件によって制御してもよい。

[0040] 高分子 (P 2) : 本発明で用いる、金属粒子 (M) と複合体 (C) を形成する高分子 (P) の別の形態 (P 2) は、ポリエチレンイミンブロック、ポリプロピレンイミンブロック、ポリアリルアミンブロックのいずれか 1 以上を分子内に有する化合物であり、これらのうち、入手の容易さの観点から、ポリエチレンイミンブロックを有する化合物を、特に好適に用いることができる。

[0041] 前記複合体 (C) を形成する高分子 (P 2) のうち、ポリエチレンイミンブロックを有する化合物が、さらにポリエチレングリコールブロックを有すると、前記金属粒子 (M) との複合体 (C) の、溶媒中での分散安定性を高めることができ、特に好適に用いることができる。

[0042] 前記、ポリエチレンイミンブロックとポリエチレングリコールブロックとを有する化合物 (高分子 (P 2)) は、例えば、市販されているポリエチレングリコールの末端水酸基を活性基に誘導し、これと市販のポリエチレンイミンとを化学結合させることにより得ることができ、数平均分子量が 500 ~ 50, 000 のポリエチレンイミン中のアミノ基に数平均分子量が 500 ~ 5, 000 のポリエチレングリコールが結合してなる化合物を、特に好適に用いることができる。本発明で用いる化合物 (P 2) は、ポリエチレンイ

ミンブロックとポリエチレングリコールブロックを有し、さらにその他の構造が導入されたものであってもよい。

[0043] [金属粒子 (M) と高分子 (P) との複合体 (C)]

本発明で用いる、金属粒子 (M) と有機保護剤 (P) との複合体 (C) とは、銀、銅、銀と銅の合金、銀コア-銅シェル、又は、銅コア-銀シェルの粒子と、前記高分子 (P) との複合体であり、本発明の無電解ニッケルめっき方法においては、この複合体 (C) を各種基材上に付着させたものを被めっき基材 (S) として使用する。

[0044] 金属粒子 (M) と高分子 (P) の複合化は、前記高分子 (P) の存在下で金属粒子 (M) を製造して複合化してもよいし、金属粒子 (M) を製造した後に、高分子 (P) を添加して複合化してもよい。例えば、低真空ガス中蒸発法などの気相法を用いて製造した金属粒子 (M) を、溶媒中で高分子 (P) と複合化してもよいし、液相で高分子 (P) の存在下、金属化合物を還元して金属粒子 (M) を合成し、複合化させてもよい。気相、液相法とも、適宜、必要に応じて、溶媒交換や溶媒添加により、複合化時の分散溶媒と塗布時の分散溶媒の溶剤組成を変更することが可能である。気相、液相法のうち、複合体 (C) の分散液の安定性や製造工程の簡便さから、液相法を特に好適に用いることができる。

[0045] 金属粒子 (M) を分散させる溶媒としては、金属粒子 (M) を安定に分散させることが可能で、金属粒子 (M) を分散させた状態で、無電解ニッケルめっきを実施する目的の基材への濡れ性がよく、当該基材上に液膜を形成可能な溶媒であれば、特に制限はなく、種々の溶媒を用いることができ、水、水と水溶性の有機溶媒との混合溶媒、水を含まない有機溶媒のいずれであってもよいが、後述する被めっき基材 (S) の製造を、めっき工程の一連の工程として実施する場合は、水系溶媒、すなわち、水、又は、水と水溶性の有機溶媒との混合溶媒を用いることが好ましい。

[0046] 前記複合体 (C) を分散させる、水と混合可能な水溶性の溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、

イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等のアルコール類、アセトン、2-ブタノン等のケトン類、エチレングリコール、グリセリン等の多価アルコールやその他のエステル類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、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メチルエーテルアセタート、ブチルジエチレングリコールアセタートなどの等のグリコールエーテル類をあげることができ、これらの溶媒を単独、又は、複数を混合して用いることができる

[0047] また、前記複合体 (C) を分散させる前記有機溶媒としては、前記の水と混合可能な水溶性の溶媒、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等のアルコール類、アセトン、2-ブタノン等のケトン類、エチレングリコール、グリセリン等の多価アルコールやその他のエステル類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、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メチルエーテルアセタート、ブチルジエチレングリコールアセタートなどの等のグリコールエーテル類をあげることができ、これらの溶媒を単独、又は、複数を混合したものを、水を混合せずに用いればよい。この場合、吸湿などによって水を若干含有することがあるが、水との混合を企図したものでないので、本発明においては水を含まない有機溶媒として取り扱う。

[0048] 液相法での、金属粒子 (M) と高分子 (P) との複合体 (C) の製造法としては、前記高分子 (P) を水系媒体に溶解又は分散させた後、ここに金属化合物、例えば硝酸銀、酢酸銅、等を添加し、必要に応じて錯化剤を併用して均一な分散体とした後、或いは錯化剤と同時に還元剤を混合することによって、これらの金属化合物を還元し、還元された金属がナノサイズ粒子 (ナノメートルオーダーの大きさを有する微粒子) となると同時に前記高分子 (

P) と複合した金属粒子 (M) の複合体 (C) の水系分散体を得ることができる。

[0049] 液相法で、複合体 (C) の分散液を製造する場合に用いることができる金属化合物としては、例えば、金属種が銀の場合は、硝酸銀、酸化銀、酢酸銀、塩化銀、硫化銀などを用いることができるが、水溶液として取り扱う場合には硝酸銀が、溶解度の点で好ましく、金属種が銅の場合は、 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 CuCl_2 、 $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2$ 、 CuCO_3 、 CuSO_4 、 $\text{C}_5\text{H}_7\text{CuO}_2$ のほか、カルボン酸塩を加熱して得られる塩基性塩、例えば $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{CuO}$ も同様に用いることができる。

[0050] 本発明の無電解ニッケルめっき方法においては、この様な方法で得られた、金属粒子 (M) を含む複合体 (C) を付着させた被めっき基材 (S) を用いるが、この被めっき基材 (S) を製造する際に、前記、複合体 (C) の水系分散体を、そのまま用いてもよく、或いは、余剰の錯化剤、還元剤、又は原料として用いた金属化合物に含まれた対イオン等を限外ろ過法や沈殿法、遠心分離、減圧蒸留、減圧乾燥等の各種精製法を単独或いは2種以上を組み合わせるで行う精製工程を経たものや、これを更に濃度 (不揮発分) や水系媒体を変更して新たに分散体として調製し直したものなどを用いてもよい。電子回路形成など、実装用途の目的で用いる場合には、前記の精製工程を経た水系媒体を用いることが好ましい。

[0051] 前記、金属粒子 (M) と高分子 (P) の複合体 (C) は、前述の高分子 (P) と、平均粒子径が好ましくは $0.5 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲にある金属粒子 (M) とを成分とするものである。

[0052] 本発明において金属粒子 (M) は、その大きさを透過型電子顕微鏡写真によって見積もることが可能であって、その100個の平均値が $0.5 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲であるものは、例えば、高分子 (P1) と金属粒子 (M) との複合体 (C) は、前述の特許第4697356号公報や特開2010-209421号公報等の方法に従うことによって容易に得ることができる。また

、有機保護剤（P2）と金属（M）の粒子との複合体（C）は、特開2008-037884号公報、特開2008-037949号公報、特開2008-03818号公報、特開2010-007124号公報に記載の方法を用いて製造することができる。

[0053] 前記、金属粒子（M）の粒子径は、金属化合物の種類、コロイド保護剤となる前記高分子（P）の分子量や、化学構造、その使用割合、錯化剤や還元剤の種類やその使用量、還元反応時における温度等によって容易に制御可能であり、これらについては、前述の特許文献等における実施例を参照すればよい。

[0054] 前記高分子（P）と金属粒子（M）との複合体（C）における、前記高分子（P）の含有比率としては、複合体中に1～30質量%であることが、複合体（C）を水性媒体中で安定に分散させる観点から好ましく、1～20質量%であることが、後の無電解ニッケルめっき工程における、均一、かつ安定なめっき金属皮膜形成に適している。即ち、複合体（C）においては、その質量の大部分を金属粒子（M）が占めるものであることが好ましい。

[0055] [被めっき基材（S）]

本発明で用いる被めっき基材（S）は、前記、銀粒子、銅粒子のいずれか一種、又は、銀と銅の混合粒子からなる金属粒子（M）と高分子（P）の複合体（C）を、その表面に付着させた基材であり、基材種としては、導電性基材、非導電性基材のいずれをも好適に用いることができ、目的に応じて適宜選択すればよく、また、導電性部と非導電性部が混在した基材であってもよい。また、前記複合体（C）を基材表面全面に付着させてもよいし、部分選択的に付着させてもよい。さらに、導電性部と非導電性部が混在した基材では、導電性部のみに付着させてもよいし、又は、非導電性部のみに付着させてもよい。

[0056] 前記複合体（C）を付着させる導電性基材としては、例えば、銅、銀、金、白金からなる基材を使用することができる。また、非導電性基材としては、樹脂、ガラス、セラミックス、金属酸化物、紙、合成又は天然繊維などの

材質を1種又はこれを込み合わせてなるものであり、その形状としては、板状、フィルム状、布状、繊維状、チューブ状、柱状、球状等のいずれであってもよい。

[0057] 本発明の被めっき基材(S)は、前記、前記複合体(C)を付着させる基材は、前記、銀粒子、銅粒子のいずれか一種、又は、銀と銅の混合粒子からなる金属粒子(M)の粒子と高分子(P)の複合体(C)を、その表面に付着させた基材であり、基材上に、前記複合体(C)を付着させる方法としては、特に制限はなく、公知慣用の方法を目的に応じて用いることができる。例えば、基材上に前記複合体(C)の分散液を印刷、又は、塗布し、複合体(C)を基材上に付着させる方法や、前記複合体(C)の分散液に基材を浸漬させて複合体(C)を吸着させる方法を好適に用いることができる。

[0058] 本発明において、基材上に、前記複合体(C)の分散液を印刷、又は、塗布する方法としては、特に制限は無く、公知慣用の種々の印刷・塗工手法を、使用する基材の形状、サイズ、剛柔の度合いなどによって適宜選択すればよく、具体的には、グラビア法、オフセット法、グラビアオフセット法、凸版法、凸版反転法、フレキソ法、スクリーン法、マイクロコンタクト法、リバース法、エアドクターコーター法、ブレードコーター法、エアナイフコーター法、スクイズコーター法、含浸コーター法、トランスファーロールコーター法、キスコーター法、キャストコーター法、スプレーコーター法、インクジェット法、ダイ法、スピンコーター法、バーコーター法等が挙げられる。

[0059] 前記複合体(C)分散液を基材上に印刷、又は塗布して、基材上に前記複合体(C)を付着させ、本発明の被めっき基材(S)を製造する場合、前記複合体(C)の分散液を基材に塗布した後、基材は、洗浄操作によって、基材上の余剰の複合体(C)を除去してもよいし、そのまま使用してもよい。また、塗布膜を一旦乾燥してもよいし、乾燥工程を経ずに、そのまま被めっき基材(S)として、無電解ニッケルめっきに用いてもよい。

[0060] 塗布膜の乾燥を経て被めっき基材(S)を形成する場合、塗布膜の乾燥は

、室温で行ってもよいし、加熱乾燥を行ってもよい。また、乾燥時に送風を行ってもよいし、特別に送風を行わなくてもよい。送風には、熱風を送風してもよいし、室温で送風するだけでもよい。また、乾燥は、大気中で行ってもよいし、窒素、アルゴンなどの置換雰囲気、又は気流下で行ってもよく、真空下で行ってもよい。また、爆発下限濃度未満の水素雰囲気下で行ってもよい。

- [0061] 塗布膜の乾燥は、基材形状が、枚葉のフィルム、シート、板の場合には、塗工場所での自然乾燥の他、送風、定温乾燥器などの乾燥器内で行うことができる。また、基材形状がロールシートの場合には、前記印刷・塗布工程に続けて、設置された非加熱又は加熱空間内でロールシートを連続的に移動させることにより、乾燥を行うことができる。
- [0062] 本発明において、前記複合体（C）を付着させた被めっき基材（S）を製造する工程は、無電解ニッケルめっき工程とは別工程で、予め準備しておいてもよいし、無電解ニッケルめっき工程の一連の工程として実施してもよい。
- [0063] 無電解ニッケルめっき工程の一連の工程として実施する場合、前記複合体（C）は、基材を複合体（C）の分散液に浸漬させる操作によって、目的とする基材上に複合体（C）を付着させることができる。
- [0064] 浸漬によって複合体（C）を基材表面に付着させる場合、前記複合体（C）の付着量を向上、安定化させる目的で、アニオン性又はカチオン性の化合物を目的とする基材表面に付与しておくことができる。本発明の無電解ニッケルめっき方法においては、このような前処理を行うことで、前記複合体（C）の高分子（P）が有する電荷を利用した静電相互作用によって、目的とする基材上に、均一かつ、安定した複合体（C）の付着を達成することができる。
- [0065] アニオン性又はカチオン性化合物のいずれを用いるかは、複合体（C）を形成する高分子（P）の種類によって選択すればよく、前記高分子（P1）を用いる場合には、その構造中にアニオン性官能基を有することから、基材

表面は、正電荷を有することが好ましく、カチオン性化合物を用いて処理を行うのが好ましい。

[0066] この目的に使用されるカチオン性化合物としては、種々のカチオン性界面活性剤、或いはカチオン性の官能基（アミノ基やアンモニウム塩）を有する化合物を用いることができ、前記カチオン性の化合物としては、例えば、モノアルキルアミン塩（酢酸塩）等の高級アルキルモノアミン塩、N-アルキルプロピレンジアミンジオレイン塩等のアルキルジアミン塩、アルキルトリメチルアンモニウム塩（クロライド）等の4級アンモニウム塩等（アルキル基中の炭素数は6～32、好ましくは8～24程度）として市販されているカチオン性界面活性剤や、ポリエチレンジアミン、ポリアリルアミン、ポリアリルアミン塩（塩酸、硫酸）、ポリアリルアミン塩ジアリルアミン塩コポリマー、ポリアニリン等のカチオン性ポリマー（質量平均分子量として1,000～100,000程度、好ましくは5,000～20,000）を好適に使用することができる。

[0067] これらのカチオン性化合物は、0.01～50 g/Lの範囲で水性媒体中に溶解、又は分散させて用いることができ、0.1～20 g/Lであることがより好ましい。この範囲で均一に溶解、又は分散しにくい化合物を用いる場合には、水と相溶する有機溶剤を併用してもよい。

[0068] 前記カチオン性化合物の水性溶液、又は水系分散液には、pH緩衝剤として、ほう酸、リン酸、塩化アンモニウム、アンモニア、炭酸、酢酸等を使用することができる。pH緩衝剤の使用量は、1～50 g/Lが好ましく、1～20 g/Lがより好ましい。

[0069] 基材表面をカチオン性化合物で処理する方法としては、特に限定されるものではなく、基材をカチオン性化合物の水性溶液、又は水系分散液に浸漬してもよく、カチオン性化合物の水性溶液、又は水系分散液を基材表面に塗布してもよいが、浸漬する方法で処理を行なう方法が簡便であり好ましい。特に、浸漬で行う方法は、無電解ニッケルめっきの一連の工程で、いわゆるコンディショナー処理として実施することができる。その条件については特に

限定されないが、通常、カチオン性化合物の水性溶液、又は、水系分散液の温度を10～80℃程度、好ましくは20～50℃として、これに基材を浸漬することで実施する。浸漬時間については、1～20分間程度が好ましく、2～10分間の範囲であることがより好ましい。

[0070] 複合体(C)を形成する高分子(P)として、前記高分子(P2)を用いる場合には、その構造中にカチオン性官能基を有することから、基材表面は、基材表面は負電荷を有することが好ましい。通常、多くの基材表面は負電荷を有することから、高分子(P2)を用いて形成される複合体(C)を付着させる場合には、基材を前記複合体(C)の分散液に浸漬させるだけで、複合体(C)が付着した被めっき基材(S)を形成することができるが、複合体(C)を、より均一、かつ、安定に付着させるために、基材表面を、一旦、カチオン性化合物で処理し、さらに、アニオン性化合物を用いて処理を行う方法を用いてもよい。

[0071] この目的に用いられるアニオン性化合物としては、市販されているアニオン性界面活性剤、或いはアニオン性の官能基(各種の酸基等)を有する化合物を用いることができる。

[0072] 前記アニオン性の界面活性剤としては、例えば、スルホン酸型、リン酸エステル型、アルキル硫酸塩型、アルキルエーテル硫酸塩型、スルホコハク酸型界面活性剤として市販されているものを各種使用できる。また、アニオン性の官能基を有する化合物としては、例えば、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩(ナトリウム、アンモニウム)、ポリアクリル酸マレイン酸コポリマー、ポリアクリル酸アルキルコポリマー(重量平均分子量として1,000～100,000程度、好ましくは5000～20,000)等を好適に使用することができる。

[0073] 上記したアニオン性の化合物は、通常、水性溶液、又は、水系分散液として、0.01～50g/Lの範囲で調整することが好ましく、0.1～20g/Lであることがより好ましい。この範囲で均一に溶解、又は分散しにくい化合物を用いる場合には、水と相溶する有機溶剤を併用してもよい。

- [0074] 上記したアニオン化合物の水性溶液、又は水系分散液には、pH緩衝剤として、ホウ酸、リン酸、塩化アンモニウム、アンモニア、炭酸、酢酸等を使用することができる。pH緩衝剤の使用量は、1～50g/Lが好ましく、1～20g/Lがより好ましい。
- [0075] 基材表面に負電荷を付与する場合には、前記カチオン性化合物の水性溶液又は、水系分散液を用いた処理を行った基材を、前記アニオン性化合物の水性溶液、又は水系分散液に浸漬して処理を行なう方法がもっとも簡便である。その条件については、特に限定されないが、通常、アニオン性化合物の水性溶液、又は水系分散液の温度を10～80℃程度、好ましくは20～50℃として、これにカチオン性化合物を用いて処理済の基材を浸漬する。浸漬時間については、1～20分間程度が好ましく、2～10分の範囲であることがより好ましい
- [0076] このようにして、表面に前記複合体(C)を付着させて、本発明の被めっき基材(S)として用いる基材は、水性溶液、又は水系分散液を用いて、複合体(C)を表面に付着させることから、水にぬれる傾向を示す、即ち、基材表面の水接触角が75°以下であることが望ましい。また、水にぬれにくい材質からなるものであっても、それを表面処理、例えば、プラズマ照射、コロナ照射、紫外線照射、オゾン処理、エッチングなどを施して表面に親水性を付与することが可能なものであれば、好適に用いることができる。
- [0077] 本発明の被めっき基材(S)として用いる基材は、前記複合体(C)を付着させる前に、各種の表面粗化処理を行っておいてもよい。表面粗化処理の方法としては、例えば、クロム酸エッチング、過マンガン酸エッチングなどの化学処理や、サンドブラストなどの機械的処理を挙げることができる。また、本発明の被めっき基材(S)として用いる基材は、前記複合体(C)を付着させる前に、基材表面にプライマー処理を行っておいてもよい。表面粗化、プライマー処理は、それぞれ単独で行ってもよいし、併用してもよい。表面粗化やプライマー処理は、被めっき基材(S)とめっき膜との密着性向上の他、被めっき基材(S)への前記複合体(C)の付着性向上を目的とし

て実施することができる。

[0078] 本発明において、被めっき基材（S）を製造するために用いる、前記金属粒子（M）と高分子（P）の複合体（C）の分散液の含有濃度としては、基材上に、該分散液を塗布することによって、被めっき基材（S）を製造する場合には、当該分散液中において、前記複合体（C）を0.5質量%以上で含有することが好ましい。即ち、希薄すぎると、複合体（C）の分布が疎になりすぎて、被めっき基材（S）上に均一な無電解ニッケルめっき膜を形成することが難しいことがある。一方、濃厚すぎると、基材上に塗布された複合体（C）が積層し、積層膜が厚くなりすぎると、強い密着性を示すめっき膜の足場としての機能が充分発揮できないことがある。このような観点から、基材上に複合体（C）を塗布することによって被めっき基材（S）を製造するのに用いる前記複合体（C）の分散液中の金属微粒子の含有濃度としては、0.5～35質量%であることが好ましく、さらに、塗工性、及びコストの観点から1～20質量%であることが好ましい。

[0079] 本発明において、被めっき基材（S）を、基材を前記複合体（C）の分散液に浸漬する方法によって製造する場合、前記複合体（C）の水性媒体中の分散濃度としては、基材への吸着量を確保し、且つ、均一な無電解ニッケルめっき皮膜を得る観点から、濃度（不揮発分濃度）が0.05～5g/Lの範囲であることが好ましく、安定なめっき析出性と経済性を加味すると、その濃度が0.1～2g/Lの範囲に調整することがより好ましく、0.2～2g/Lの範囲に調整することが特に好ましい。

[0080] 基材表面上に前記複合体（C）を付与する際の浸漬条件についても、特に限定されるものではなく、通常、複合体（C）の水性分散体の温度を5～70℃、好ましくは10～60℃程度として、これに、前述の様に、アニオン性又はカチオン性の化合物で処理した基板を浸漬すればよい。

[0081] 基板を複合体（C）の分散液に浸漬する時間については、特に制限は無く、目的に応じて適宜決定すればよいが、浸漬時間が30分間程度までは、浸漬時間の増加に伴って複合体（C）の吸着量が増加するが、これ以上長時間

の浸漬を行っても複合体（C）の吸着量は、ほとんど増加しないので、プロセスコスト削減の観点から、浸漬時間を30分間以内とするのが好ましく、通常は2～15分間程度の浸漬時間で、目的とする被めっき基材（S）を得ることが可能である。

[0082] 基材を複合体（C）の分散液に浸漬して本発明の被めっき基材（S）を製造する場合、複合体（C）の分散液に浸漬して複合体（C）を表面に吸着させた基材は、分散液から取り出した後、洗浄操作を行って、表面に十分に吸着していない、余剰の複合体（C）を除去しておいてもよい。洗浄操作としては、通常は無電解ニッケルめっきの一工程として、被めっき基材（S）を水槽に浸漬して、流水洗浄するのが簡便で好ましい。

[0083] 本発明の被めっき基材（S）においては、前記複合体（C）は、前述の印刷・塗布法、又は、浸漬法によって基材表面全面に付着させてもよいが、部分選択的に付着させてもよい。複合体（C）を部分選択的に付着させる方法としては、特に制限はなく、公知慣用の種々の方法を用いることができるが、例えば、前記、有版、無版の種々の印刷法で、複合体（C）の任意の付着パターンを形成すればよい。また、基材上にレジストを形成し、フォトリソグラフィ法によって、必要なパターン部のみを露出させておいて、複合体（C）を付着させた後に、レジスト部を除去して、複合体（C）の付着パターンを形成してもよい。

[0084] 本発明の被めっき基材（S）において、基材上の全面、又は部分的に付与される、前記複合体（C）は、導電性膜、又は、導電性パターンであってもよいし、非導電性層膜、又は、非導電性パターンを形成してもよい。

[0085] [無電解ニッケルめっき液]

本発明で用いる無電解ニッケルめっき液は、水溶性ニッケル塩、還元剤、及び錯化剤を含有するものであり、文献に記載された公知慣用の組成、市販の無電解ニッケルめっき液を好適に使用することができる。

[0086] 本発明で無電解ニッケルめっき液に用いる水溶性ニッケル塩としては、所定の濃度の水溶液が得られるものであれば特に制限はなく、例えば、硫酸ニ

ツケル、塩化ニッケル、スルファミン酸ニッケル、次亜リン酸ニッケル等を挙げることができ、溶解性の観点から、特に硫酸ニッケルを好適に用いることができる。これら水溶性ニッケル塩は、単独、又は、2種以上を混合して用いることができ、めっき液中の配合量は0.5～50g/Lであることが好ましく、5～40g/Lとすることがより好ましい。

[0087] 本発明で無電解めっき液に用いる還元剤としては、次亜リン酸、又は次亜リン酸塩を用いる。次亜リン酸塩としては、例えば、次亜リン酸のナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等が挙げられる。還元剤の無電解めっき液中の配合量は、0.01～100g/L程度であることが好ましく、0.1～50g/Lであることがより好ましい。

[0088] 本発明の無電解ニッケルめっき方法においては、無電解ニッケルめっき液中に、さらに、ニッケル、鉄、コバルトから選ばれる1種の固体金属を存在させる。無電解ニッケルめっき液中に、さらに、これらの固体金属を存在させることによって、被めっき基材(S)状に形成される無電解ニッケルめっき皮膜の析出性が向上し、より均一なニッケル皮膜を効率よく形成することが可能である。なお、前記固体金属として用いるニッケル、鉄、又はコバルトは、それぞれの単体金属であっても、それぞれの金属を主成分とした合金であってもよい。

[0089] 前記固体金属の中では、無電解ニッケルめっきを効率的に進行させることができることから、ニッケル金属が好ましい。前記ニッケル金属は、単体のニッケルのほか、ニッケル合金でもよく、ニッケル-リン合金、ニッケル-ホウ素合金等を好適に用いることができる。また、種々の基材上にニッケル、又は、ニッケル合金をめっきしたものであってもよい。これらの固体金属は、1種で用いることも2種以上併用することもできる。

[0090] また、前記固体金属は、その表面の有機物での汚染、酸化等により、本発明のめっき方法の活性が低下する場合があるため、前記固体金属の表面を公知の洗浄方法により洗浄することが好ましい。洗浄方法としては、例えば、めっきプロセスで用いられるクリーナーでの洗浄、酸又はアルカリによる洗

浄が挙げられる。これらの洗浄方法は、1種で用いることも2種以上併用することもできる。

[0091] 前記固体金属の形態は、特に制限は無く、例えば、粒子状、球状、板状、フィルム状、棒状、ブロック状、繊維状の他、成形物などのいずれの形態であってもよい。また、前記固体金属として、無電解めっき液中で被めっき基材を固定する支持体や固定具にニッケル金属又はニッケル合金を有するもの、例えば、ニッケルめっきされたクリップ等を用いてもよい。さらに、前記固体金属は、被めっき基材と非接触状態で、無電解めっき液中に存在させるだけでもよい。例えば、前記固体金属が棒状、ブロック状のものであれば、無電解めっき浴の容器の底に沈ませた態様で、前記固体金属が微粒子状のものであれば、無電解めっき液中に分散させた態様で用いることができる。

[0092] なお、前記固体金属として、被めっき基材を固定する支持体や固定具を用いる場合、無電解めっき液中で前記固体金属と被めっき基材とが直接接触した状態であると、前記固体金属と被めっき基材とが、析出したニッケルめっき膜によって固着することがある。前記固体金属と被めっき基材とが固着すると、無電解めっき処理後に支持体や固定具から、被めっき基材を取り外す際に、めっき膜に損傷を与えることもあるため、前記固体金属は、被めっき基材と直接接触しない非接触状態で存在させることが好ましい。例えば、前記固体金属として支持体や固定具を用いる場合、前記固体金属が被めっき基材と直接接触しないように、非金属のスペーサーを前記固体金属（支持体や固定具）と被めっき基材との間に設ける等の方法を用いるとよい。

[0093] 無電解ニッケルめっき液中に、さらに前記の固体金属を存在させることによって、被めっき基材（S）上に形成される無電解ニッケルめっき皮膜の析出性が向上し、より均一なニッケル皮膜形成が達成されるメカニズムは未だ明確ではないが、以下の2つのメカニズムが推測される。本発明の無電解ニッケルめっき方法においては、主として、以下の2つのメカニズムのいずれか、又は両方が機能して、無電解ニッケルめっき被めっき基材（S）上のニッケルめっきの析出性が向上すると考えられる。

- [0094] 推定メカニズム（１）：めっき液中に存在させた前記固体金属表面で、還元剤の酸化反応が進行し、この酸化反応によって原子状水素が形成される。生成した原子状水素の一部は、結合して水素ガスとなり、水中に拡散して、めっき液を還元雰囲気にする事で、ニッケルめっきの析出性を向上させる。また、一部は、水中に溶解、拡散して、被めっき基材（S）表面の前記複合体（C）近傍に到達し、金属粒子（M）を介してニッケルイオンとの電子授受を行い、ニッケルを析出させる。
- [0095] 推定メカニズム（２）：めっき液中に存在させた前記固体金属表面で、ニッケル塩が還元されて、微小なニッケル粒子が生成し、この微小ニッケル粒子が液中で浮遊、拡散して、被めっき基材（S）表面の、前記複合体（C）近傍に到達する。当該微小ニッケル粒子は、還元剤の酸化触媒として機能するが、この際、被めっき基材（S）上に付着させた複合体（C）の金属粒子（M）を介して、ニッケル塩との電子授受経路が発現し、被めっき基材（S）上のニッケル皮膜析出性を向上させる。
- [0096] 本発明で用いる無電解ニッケルめっき液には、錯化剤として、公知慣用の無電解ニッケルめっき液に使用されている各種錯化剤を利用でき、具体的には、リンゴ酸、クエン酸、乳酸、コハク酸、アジピン酸等と、そのナトリウム塩のカルボン酸類や、グリシン、アラニン、イミノ酢酸、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸等やそのナトリウム塩のアミノ酸塩類を好適に用いることができる。錯化剤は１種単独又は２種以上を混合して使用することができ、錯化剤の配合量は、１～１００g/L程度とすることが好ましく、５～５０g/Lとすることがより好ましい。
- [0097] 本発明で用いる無電解ニッケルめっき液には、錯化剤の他に適宜pH緩衝剤を使用してもよい。pH緩衝剤としては、例えば、酢酸等の脂肪族モノカルボン酸類、コハク酸等のジカルボン酸類、フタル酸等の芳香族ジカルボン酸類等を使用することができ、その配合量は３～２５g/Lとすることが好ましく、７～２０g/Lとすることがより好ましい。
- [0098] 本発明で用いる無電解ニッケルめっき液では、更に必要に応じて、安定剤

として、硝酸鉛、酢酸鉛等の鉛塩、硝酸ビスマス、酢酸ビスマス等のビスマス塩、チオジグリコール酸等の硫黄化合物等を一種単独又は2種以上添加することができる。安定剤の添加量は、0.01~100mg/L程度が好ましい。

[0099] 本発明の無電解ニッケルめっき方法では、めっき浴温度は、40~98℃、好ましくは50~95℃の範囲で設定すればよく、めっき浴のpHは、4~10の範囲に調整するとよい。

[0100] 本発明で用いる無電解ニッケルめっき液では、消耗量に応じて各成分を適宜添加すれば、長期間使用することができる。各成分の添加は、常法に従って行えばよく、各成分を単独で添加してもよいし、複数成分を混合したものを添加してもよい。

[0101] 本発明の無電解ニッケルめっき方法を用いてめっき処理を行うには、所定の温度に設定した無電解ニッケルめっき液中に、前記被めっき基材(S)を浸漬すればよい。この際、必要に応じて、めっき液の攪拌や被めっき物の揺動を行うことができる。

[0102] 本発明の無電解ニッケルめっき方法において、被めっき基材(S)は、無電解ニッケルめっき液中に浸漬する前に、必要に応じて、プラズマ照射、コロナ照射、紫外線照射、オゾン処理、エッチングなどの親水性を向上させる表面処理を行ってもよい。

[0103] また、本発明の無電解ニッケルめっき方法において、前記被めっき基材(S)は、無電解ニッケルめっき液に浸漬する前に、必要に応じて、脱脂処理や、酸、又はアルカリによる表面の洗浄を行ってもよい。

実施例

[0104] 以下、実施例により本発明を詳細に説明する。

[0105] 本発明にて用いた機器類は下記の通りである。

¹H-NMR：日本電子株式会社製、AL300、300Hz

TEM観察：日本電子株式会社製、JEM-2200FS

TGA測定：SIIナノテクノロジー株式会社製、TG/DTA6300

動的光散乱粒径測定装置：大塚電子株式会社製、F P A R - 1 0 0 0

[0106] また、本発明で用いる複合体、及びその水性分散体は、特開2010-209421号公報、特許4697356号公報をもとに、下記の様に行なった。

[0107] [合成例1：銀ナノ粒子とリン酸基を有する高分子との複合体の合成]

[0108] [リン酸基を有する高分子(P1)の合成]

窒素雰囲気下、反応容器にエタノール210gと2-ブタノン174gを入れ、攪拌しながら75℃に加熱した。ここに、ライトエステルP-1M（共栄社化学株式会社製）120g、ブレンマーPME-1000（日油株式会社製）450g、ブレンマーPME-100（日油株式会社製）30gをエタノール90gと2-ブタノン90gに溶解させた混合溶液を3.5時間かけて滴下し、重合開始剤「V-59」3g、連鎖移動剤（3-メルカプトプロピオン酸メチル）18gを2-ブタノン30gに溶解させたものを4.5時間かけて同時に滴下した。反応開始から21時間後に加熱を停止し、室温まで空冷の後、蒸留水300gを添加した。ロータリーエバポレータで溶剤を減圧留去し、蒸留水100gを足して再び減圧留去を行い、残液をポリプロピレンメッシュで濾過してアニオン性官能基としてリン酸基を有する化合物(P1)の水溶液を得た（950g、不揮発分62.6質量%、酸価99）。当該樹脂（化合物(P1)）のゲルパーミエーション・クロマトグラフィーにより測定された質量平均分子量は7,000程度であった。

[0109] 得られた生成物の¹H-NMRの測定結果を以下に示す。

¹H-NMR (CD₃OD) 測定結果：

δ (ppm) : 3.85~4.45 (bs), 3.45~3.75 (bs), 3.20~3.40, 2.65~2.95 (bs), 2.40~2.65 (bs), 1.75~2.35 (bs), 0.75~1.50 (m)

[0110] [化合物(P1)と銀ナノ粒子との複合体(C1)の水性分散体の合成]

反応容器に、前記で得られた化合物(P1)の水溶液15.5gを2-ジメチルアミノエタノール155g (1.75mol)、65質量%硝酸17

0 g (1.75 mol)、蒸留水195 gの混合物に溶解させたものを入れ、更に150 gの硝酸銀を150 gの蒸留水に溶解させたものを添加し、最後に2-ジメチルアミノエタノール172.5 g (1.95 mol)を添加した。反応容器を油浴に浸け、内温50°Cで4時間加熱し、茶黒色の分散体を得た。

[0111] 上記で得られた反応終了後の分散体を中空糸型UF膜モジュール（ダイセン・メンブレン・システムズ株式会社製、膜面積0.13 m²）を使用して限外濾過精製を行った。濾液の電気伝導度は最初20 mS/cm以上であり、これが10 μS/cm以下になったところで限外濾過を終了した。次に、この残渣成分から粗大粒子を除去するために孔径0.45 μmのメンブレンフィルタで吸引濾過を行い、銀ナノ粒子との複合体の水性分散体（A-1）を濾液として得た（1.029 g、不揮発分9.9質量%、収率97%）。このときの濾物（粗大粒子）は135 mg（原料の銀換算で0.14質量%）であった。

[0112] 得られた分散体（A-1）をサンプリングし、10倍希釈液とすると黄褐色の液となり、その可視吸収スペクトルを測定すると、400 nmにプラズモン吸収スペクトルのピークが認められたことから、銀ナノ粒子の生成を確認した。また、TEM観察より球形の銀ナノ粒子（平均粒子径6.8 nm）が確認された。TG-DTAを用いて、固体中の銀含有率を測定した結果、93.5質量%を示し、このことから、複合体中の化合物（P1）の含有量は6.5質量%と見積もることができた。

[0113] [合成例2：銀ナノ粒子と、ポリエチレンイミンブロックとポリエチレングリコールブロックを有する高分子の複合体（P2）の合成]

[0114] [ポリエチレンイミン（PEI）ブロックとポリエチレングリコール（PEG）ブロックを有する高分子の合成]

[0115] [トシル化ポリエチレングリコールの合成]

クロロホルム150 mlに片末端メトキシ化ポリエチレングリコール（以下、PEGM）〔数平均分子量（M_n）5000〕（アルドリッチ社製）1

50 g [30 mmol] とピリジン 24 g (300 mmol) とを混合した溶液と、トシルクロライド 29 g (150 mmol) とクロロホルム 30 ml とを均一に混合した溶液をそれぞれ調製した。

[0116] PEGMとピリジンの混合溶液を 20°C で攪拌しながら、ここにトシルクロライドのトルエン溶液を滴下した。滴下終了後、40°C で 2 時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 150 ml を加えて希釈し、5 質量% HCl 水溶液 250 ml (340 mmol) で洗浄後、飽和食塩水と水で洗浄した。得られたクロロホルム溶液を硫酸ナトリウムで乾燥した後、エバポレータで溶媒を留去し、さらに乾燥した。収率は 100% であった。1H-NMR スペクトルにより各ピークの帰属を行い (2.4 ppm: トシル基中のメチル基、3.3 ppm: PEGM 末端のメチル基、3.6 ppm: PEG の EG 鎖、7.3~7.8 ppm: トシル基中のベンゼン環)、トシル化ポリエチレングリコールであることを確認した。

[0117] [ポリエチレンイミンブロック-ポリエチレングリコールブロックを有する高分子の合成]

上記で得られたトシル化ポリエチレングリコール 23.2 g (4.5 mmol) と、分岐状ポリエチレンイミン (日本触媒株式会社製、エポミン SP200) 15.0 g (1.5 mmol) をジメチルアセトアミド (以下、DMA) 180 ml に溶解後、炭酸カリウム 0.12 g を加え、窒素雰囲気下、100°C で 6 時間反応させた。反応終了後、固形残渣を除去し、酢酸エチル 150 ml とヘキサン 450 ml の混合溶媒を加え、沈殿物を得た。該沈殿物をクロロホルム 100 ml に溶解し、再度酢酸エチル 150 ml とヘキサン 450 ml の混合溶媒を加えて再沈させた。これをろ過し、減圧下で乾燥した。1H-NMR スペクトルにより各ピークの帰属を行い (2.3~2.7 ppm: 分岐 PEI のエチレン、3.3 ppm: PEG 末端のメチル基、3.6 ppm: PEG の EG 鎖)、PEG-分岐 PEI 構造を有する化合物 (P2) であることを確認した。収率は 99% であった。

[0118] [銀ナノ粒子と、ポリエチレンイミンブロックとポリエチレングリコールブ

ロックを有する高分子との複合体（C2）の合成]

[0119] 上記で得られた化合物（P2）0.592gを含む水溶液138.8gに酸化銀10.0gを加えて25℃で30分間攪拌した。引き続き、ジメチルエタノールアミン46.0gを攪拌しながら徐々に加えたところ、反応溶液は黒赤色に変わり、若干発熱したが、そのまま放置して25℃で30分間攪拌した。その後、10質量%アスコルビン酸水溶液15.2gを攪拌しながら徐々に加えた。その温度を保ちしながらさらに20時間攪拌を続けて、黒赤色の分散体を得た。

[0120] 上記で得られた反応終了後の分散液にイソプロピルアルコール200mlとヘキサン200mlの混合溶剤を加えて2分間攪拌した後、3000rpmで5分間遠心濃縮を行った。上澄みを除去した後、沈殿物にイソプロピルアルコール50mlとヘキサン50mlの混合溶剤を加えて2分間攪拌した後、3000rpmで5分間遠心濃縮を行った。上澄みを除去した後、沈殿物にさらに水20gを加えて2分間攪拌して、減圧下有機溶剤を除去して銀粒子の水性分散体（B-1）を得た。

[0121] 得られた分散体（B-1）をサンプリングし、10倍希釈液の可視吸収スペクトル測定により400nmにプラズモン吸収スペクトルのピークが認められ、銀ナノ粒子の生成を確認した。また、TEM観察より球形の銀ナノ粒子（平均粒子径17.5nm）が確認された。TG-DTAを用いて、固体中の銀含有率を測定した結果、97.2質量%を示した。このことから、本合成法によって得られる分散体中の不揮発分中の化合物（P1-1）含有量は2.8質量%と見積もることができる。

[0122] （被めっき基材（S）の作製）

[0123] （被めっき基材（S1）の作製）

合成例（1）で示した銀ナノ粒子と高分子（P1）の複合体（C1）の水性分散体（A-1）を10質量%に調整した。ガラスエポキシ基板（日光化成製、2.5cm×1cm、1mm厚）をポリエチレンイミン10000（純正化学製）の1質量%水溶液に2分間浸漬し、取り出して水洗した。次い

で10質量%に調整した銀ナノ粒子複合体(C1)の水性分散体(A-1)に5分間浸漬し、取り出して乾燥させ、非めっき基材(S1)を得た。

[0124] (被めっき基材(S2)の作製)

合成例2で示した銀ナノ粒子と高分子(P2)の複合体(C2)の水性分散体(B-1)にエタノールを加えて、銀濃度5質量%、水/エタノール(7/3(w/w))の銀粒子分散液とし、液量に対して0.05質量%のKF-351A(信越シリコン社製)を加えた。この分散液を、0番のK101バー(ウェット膜厚4 μ m)を用い、K-コントロールコーター(K101、RKプリントコートインスツルメント社製)の速度目盛り6の条件で、ガラスエポキシ基板(日光化成製、5cm \times 10cm、1mm厚上に塗布(バーコート)し、120 $^{\circ}$ Cで5分間焼成することにより、被めっき基材(S2)を得た。

[0125] (被めっき基材(S3、S4)の作製)

前記ガラスエポキシ基板の代わりに、ポリイミドフィルム(カプトンEN150-C、38 μ m厚、東レ・デュポン製)を用いる以外は、被めっき基材(S2)の作製と同様にして、ポリイミドフィルム上に、銀ナノ粒子と高分子(P2)の複合体(C2)の分散液を塗布(バーコート)し、被めっき基材(S3)を得た。さらに、120 $^{\circ}$ Cで5分間焼成することにより、被めっき基材(S4)を得た。

[0126] (被めっき基材(S5、S6)の作製)

前記銀粒子分散液の銀濃度を5質量%から10質量%に変えた以外は、被めっき基材(S3、4)の作製と同様にして、ポリイミドフィルム上に、銀ナノ粒子と高分子(P2)の複合体(C2)の分散液を塗布(バーコート)し、被めっき基材(S5)を得た。さらに、120 $^{\circ}$ Cで5分間焼成することにより、被めっき基材(S6)を得た。被めっき基材の銀粒子塗工表面をテスターで確認したところ、被めっき基材(S5)は導通しなかったが、被めっき基材(S6)は導通が確認された。

[0127] (無電解ニッケルめっき工程)

上記の銀粒子－高分子複合体（C）を付与した被めっき基材（S）を試験片とし、下表の組成の無電解ニッケルめっき液を用いて、無電解ニッケルめっきを行った。

[0128] [表1]

硫酸ニッケル	20g/L
クエン酸三ナトリウム	25g/L
次亜リン酸ナトリウム	20g/L
温度	70°C
pH	8-9(アンモニアで調整)

[0129] (実施例1)

被めっき基材（S1）の端部を、プラス株式会社製ダブルクリップシルバー（ニッケルめっき）で挟み、前記ニッケルめっき液に浸漬した。該クリップからの気泡発生に伴い、被めっき基材（S1）表面にも気泡が発生し、基材（S1）の表面にニッケルめっき皮膜が形成された。

[0130] (実施例2～6)

実施例1で用いためっき基材（S1）に代えて、被めっき基材（S2）～（S6）を用いた以外は実施例1と同様に行った。いずれの被めっき基材を用いた場合もクリップからの気泡発生に伴い、被めっき基材の表面にも気泡が発生し、被めっき基材（S2）～（S6）の表面にニッケルめっき皮膜が形成された。

[0131] (実施例7)

被めっき基材（S1）の端部に、日東電工株式会社製プリント基板用マスキングテープエレップマスキングテープN-300を貼り付け、該テープの上から、プラス株式会社製ダブルクリップシルバー（ニッケルめっき）で挟むことによって、試験片とクリップが直接接触しない状態とした。次いで、実施例1と同様にして、前記ニッケルめっき液に浸漬したところ、クリップからの気泡発生に伴い、被めっき基材（S1）の表面にも気泡が発生し、基材（S1）表面にニッケルめっき皮膜が形成された。

[0132] (実施例 8 ~ 12)

実施例 7 で用いためっき基材 (S 1) に代えて、被めっき基材 (S 2) ~ (S 6) を用いた以外は実施例 7 と同様に行った。いずれの被めっき基材を用いた場合もクリップからの気泡発生に伴い、被めっき基材の表面にも気泡が発生し、被めっき基材 (S 2) ~ (S 6) の表面にニッケルめっき皮膜が形成された。

[0133] (実施例 13)

実施例 7 で用いたマスキングテープに代えて、1 mm 厚のポリエチレン板を被めっき基材の端部に置いた後、プラス株式会社製ダブルクリップシルバー (ニッケルめっき) で挟んで試験片とクリップが直接接触しない状態としたこと以外は、実施例 7 と同様に行ったところ、クリップからの気泡発生に伴い、被めっき基材 (S 1) 表面にも気泡が発生し、被めっき基材 (S 1) の表面にニッケルめっき皮膜が形成された。

[0134] (実施例 14 ~ 18)

実施例 13 で用いためっき基材 (S 1) に代えて、被めっき基材 (S 2) ~ (S 6) を用いた以外は実施例 13 と同様に行った。いずれの被めっき基材を用いた場合もクリップからの気泡発生に伴い、被めっき基材の表面にも気泡が発生し、被めっき基材 (S 2) ~ (S 6) の表面にニッケルめっき皮膜が形成された。

[0135] (実施例 19)

無電解ニッケルめっき液中に、プラス株式会社製ダブルクリップシルバー (ニッケルめっき) を浸漬させておき、該クリップと非接触の状態では被めっき基材 (S 1) を無電解ニッケルめっき液中に浸漬させたところ、被めっき基材 (S 1) の表面に気泡が発生し、被めっき基材 (S 1) の表面に無電解ニッケルめっき皮膜が形成された。

[0136] (実施例 20 ~ 24)

実施例 19 で用いためっき基材 (S 1) に代えて、上記で得られた被めっき基材 (S 2) ~ (S 6) を用いた以外は実施例 19 と同様に行った。い

れの被めっき基材を用いた場合もクリップからの気泡発生に伴い、被めっき基材の表面にも気泡が発生し、被めっき基材（S2）～（S6）の表面にニッケルめっき皮膜が形成された。

[0137]（実施例25）

被めっき基材（S3）の作製と同様にして、ポリイミドフィルム上に、銀ナノ粒子と高分子（P2）の複合体（C2）の分散液を塗布した。この際、フィルム表面の一部は、該分散液を塗布しない状態で残し、前記複合体（C2）が付与された部分と、付与されない部分とを有する被めっき基材（S7）を作製した。

[0138] この被めっき基材（S7）を、実施例19と同様に、プラス株式会社製ダブルクリップシルバー（ニッケルめっき）を浸漬した無電解ニッケルめっき液中に、該クリップと非接触の状態は無電解ニッケルめっき液中に浸漬したところ、被めっき基材（S7）表面の前記複合体（C2）が付与された表面のみに気泡が発生し、ニッケルめっき皮膜が形成され、前記複合体（C2）の付与されなかった部分にはニッケルめっき皮膜は形成されなかった。

[0139]（比較例1）

クリップで固定しなかったこと以外は、実施例1と同様にして、被めっき基材（S1）を前記無電解ニッケルめっき液に浸漬したところ、浸漬後5分経過しても、被めっき基材（S1）の表面に気泡は発生せず、ニッケルめっき皮膜は形成されなかった。

[0140]（比較例2～6）

比較例1で用いためっき基材（S1）に代えて、被めっき基材（S2）～（S6）を用いた以外は比較例1と同様に行った。いずれの被めっき基材を用いた場合も浸漬後5分経過しても、被めっき基材（S1）の表面に気泡は発生せず、ニッケルめっき皮膜は形成されなかった。

[0141]（比較例7）

前記被めっき基材（S1）の代わりに、銀ナノ粒子と高分子（P1）の複合体（C1）を付与していないガラスエポキシ基板（日光化成製、2.5c

m×1cm、1mm厚)のみの基材を用いた以外は実施例1と同様に行ったところ、無電解ニッケルめっき液に浸漬後1時間経過しても無電解ニッケルめっき皮膜は形成されなかった。

請求の範囲

- [請求項1] 銀粒子、銅粒子、又は銀と銅の混合粒子からなる金属粒子 (M) と高分子 (P) との複合体 (C) を付着させた被めっき基材 (S) を、水溶性ニッケル塩と、還元剤と、錯化剤とを含有する無電解ニッケルめっき液に浸漬して、被めっき基材 (S) 上にニッケルの皮膜を形成する無電解ニッケルめっき方法であって、前記高分子 (P) が、カルボキシ基、リン酸基、亜リン酸基、スルホン酸基、スルフィン酸基及びスルフェン酸基からなる群から選ばれる 1 種以上のアニオン性官能基を有する (メタ) アクリル酸系単量体を含有する単量体混合物 (I) の重合体である化合物 (P 1)、又はポリエチレンイミンブロック、ポリプロピレンイミンブロック、ポリアリルアミンブロックのいずれか 1 種以上を分子内に有する化合物 (P 2) であり、前記還元剤が次亜リン酸又はその塩であり、前記被めっき基材 (S) を前記無電解めっき液に浸漬する際に、該めっき液中にニッケル、鉄及びコバルトからなる群から選ばれる 1 種以上の固体金属を存在させることを特徴とする無電解ニッケルめっき方法。
- [請求項2] 前記固体金属が、ニッケル、ニッケルとリンの合金、及びニッケルとホウ素の合金からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 記載の無電解ニッケルめっき方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/017803

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C23C18/36(2006.01)i, B22F1/02(2006.01)i, B22F9/24(2006.01)i, C23C18/02(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)
C23C18/36, B22F1/02, B22F9/24, C23C18/02

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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 2003-183843 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 03 July 2003 (03.07.2003), claims 1 to 4; paragraphs [0049] to [0080]; paragraph [0104], table 1; paragraphs [0106] to [0109] & US 2003/0138571 A1 claims; paragraphs [0061] to [0095]; paragraph [0122], table 1; paragraphs [0128] to [0130] & KR 10-2003-0051350 A	1-2
Y	JP 4697356 B1 (DIC Corp.), 11 March 2011 (11.03.2011), paragraphs [0001] to [0009], [0088] to [0090]; paragraph [0103], examples 1, 7 (Family: none)	1-2

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

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 12 June 2017 (12.06.17)	Date of mailing of the international search report 20 June 2017 (20.06.17)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/017803

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-7124 A (DIC Corp.), 14 January 2010 (14.01.2010), paragraphs [0001] to [0012], [0078] to [0089] & US 2011/0180764 A1 paragraphs [0001] to [0026], [0124] to [0141] & CN 102066024 A	1-2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C23C18/36(2006.01)i, B22F1/02(2006.01)i, B22F9/24(2006.01)i, C23C18/02(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. C23C18/36, B22F1/02, B22F9/24, C23C18/02

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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 2003-183843 A (株式会社村田製作所) 2003.07.03, 請求項 1-4, 【0049】 - 【0080】, 【0104】 表 1, 【0106】 - 【0109】 & US 2003/0138571 A1 Claim, 【0061】 - 【0095】, 【0122】 Table1, 【0128】 - 【0130】 & KR 10-2003-0051350 A	1-2
Y	JP 4697356 B1 (D I C株式会社) 2011.03.11, 【0001】 - 【0009】, 【0088】 - 【0090】 + 【0103】 実施例 1, 7 (ファミリーなし)	1-2
Y	JP 2010-7124 A (D I C株式会社) 2010.01.14, 【0001】 - 【0012】, 【0078】 - 【0089】 & US 2011/0180764 A1 【0001】 - 【0026】, 【0124】 - 【0141】 & CN 102066024 A	1-2

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.06.2017

国際調査報告の発送日

20.06.2017

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)

長谷部 智寿

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

4E

7877