

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-194055

(P2014-194055A)

(43) 公開日 平成26年10月9日(2014.10.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C23C 18/20 (2006.01)	C23C 18/20	Z 4K022
H05K 3/18 (2006.01)	H05K 3/18	B 5E343

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2013-70861 (P2013-70861)
 (22) 出願日 平成25年3月29日 (2013.3.29)

(71) 出願人 000006035
 三菱レイヨン株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
 (72) 発明者 山田 耕平
 神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号
 三菱レイヨン株式会社横浜先端技術研究所
 内

Fターム(参考) 4K022 AA02 AA03 AA12 AA15 AA16
 AA19 AA20 AA21 AA22 AA23
 AA32 AA42 BA01 BA03 BA08
 BA14 CA06 CA20 CA21 CA25
 DA01
 5E343 CC71 DD33 ER04 GG11

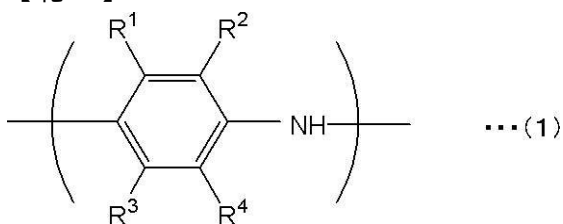
(54) 【発明の名称】 めっき下地用塗料、当該塗料を用いためっき下地塗膜層の製造方法、めっき物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】めっき下地用塗料、当該塗料を用いためっき下地塗膜層の製造方法、めっき物の製造方法の提供

【解決手段】基材上に無電解めっき法により金属膜を形成するための下地塗料であって、前記下地塗料は、酸性基を有するアニリン系導電性ポリマー(A)を含む下地塗料、前記酸性基を有するアニリン系導電性ポリマー(A)が、下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有する導電性ポリマー(A-1)である下地塗料、水溶性ポリマー(B)をさらに含む下地塗料、前記下地塗料の製造方法、前記下地塗料を用いためっき物の製造方法。

【化1】



式(1)中、R¹ ~ R⁴は、各々独立に、水素原子、炭素数1 ~ 24の直鎖若しくは分岐のアルキル基、炭素数1 ~ 24の直鎖若しくは分岐のアルコキシ基、酸性基、水酸基、ニトロ基又はハロゲン原子である。また、R¹ ~ R⁴のうちの少なくとも一つは酸性基又はその塩である。

【特許請求の範囲】

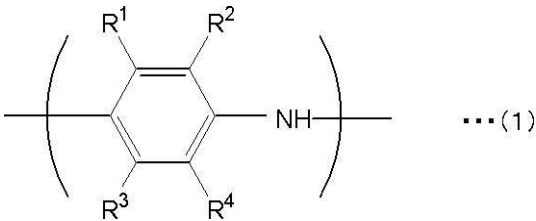
【請求項 1】

基材上に無電解めっき法により金属膜を形成するための下地塗料であって、前記下地塗料は、酸性基を有するアニリン系導電性ポリマー（A）を含む、下地塗料。

【請求項 2】

前記酸性基を有するアニリン系導電性ポリマー（A）が、下記一般式（1）で表される繰り返し単位を有する導電性ポリマー（A-1）である、請求項 1 記載の下地塗料。

【化 1】



10

式（1）中、 $R^1 \sim R^4$ は、各々独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 24 の直鎖若しくは分岐のアルキル基、炭素数 1 ~ 24 の直鎖若しくは分岐のアルコキシ基、酸性基、水酸基、ニトロ基又はハロゲン原子である。また、 $R^1 \sim R^4$ のうちの少なくとも一つは酸性基又はその塩である。

【請求項 3】

水溶性ポリマー（B）をさらに含む、請求項 1 又は 2 記載の下地塗料。

20

【請求項 4】

基材上に、請求項 1 ~ 3 の何れか一項に記載の下地塗料を塗工し、これにより形成された塗膜層を加熱処理する、下地用塗膜層の製造方法。

【請求項 5】

請求項 4 記載の下地用塗膜層上に、無電解めっき液から金属膜を化学めっきする、めっき物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、めっき下地用塗料、当該塗料を用いためっき下地塗膜層の製造方法、めっき物の製造方法に関するものである。

30

【0002】

【背景技術】

【0003】

基材上にパターン化されためっきを付ける技術は、印刷配線基板等の電気回路の作成等に応用されている。従来の印刷配線基板などの電気回路は、銅、金、酸化すず等の金属材料で被覆された絶縁性基板に、感光性ポリマー等のフォトレジスト材料を塗工し、所望のパターンを有するフォトマスクをかけて紫外線等を照射し、照射部のフォトレジスト材料を硬化させ、未硬化のレジスト材料を除去した後に、化学エッチングにより不要な銅箔部分等を除去して、回路を形成するものであった。

40

しかしながら、これらの方法は、工程が煩雑であり、レジスト材料の除去や大部分の金属をエッチングにより溶解除去しなければならない等、資源やエネルギーの無駄な消費の他、環境負荷が大きいといった問題があった。

このような問題を解決する方法として、基材上に導電性ポリマー層を形成し、当該導電性ポリマー層上にめっきを施すことにより、電気回路を作成する無電解めっき法が、幾つか提案されている。

【0004】

例えば、非電気化学的に金属を基材上に付着する方法として、ポリアニリンを含有する被覆物質が化学的還元剤にて還元され、金属イオン含有溶液から金属を物質に付着させる

50

金属化物質の製造方法（特許文献 1）が提案されている。

また、基材上に印刷されたポリピロール微粒子を還元処理した後、パラジウム等の触媒金属を塗膜表面上に吸着させた塗膜上に、無電解めっき法により金属めっき膜を形成する方法（特許文献 2）が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特表平 10 - 511433 号公報

【特許文献 2】特開 2007 - 270180 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ところが、特許文献 1 に記載の製造方法においては、非電気化学的方法で導電性ポリマー層上にめっきを行って金属を付着させる前に、該導電性ポリマーをヒドラジン等の化学的還元剤で還元して活性化する必要があった。

さらに、ヒドラジン等による還元は、アルカリ条件下による長時間の処理によって行われるため、使用する基材がアルカリ条件に耐えられるものに限定されてしまうこと、さらに、当該処理により導電性ポリマー塗膜の強度が低下すること等の課題があった。

また、特許文献 2 におけるポリマー微粒子が分散された塗料は、溶媒としては有機溶媒が使用されているため、元来水系インクの印刷法として用いられてきた印刷法、例えば、インクジェット印刷、オフセット印刷、グラビアオフセット印刷、フレキソ印刷などへは適用し難いものであり、導電性ポリマー微粒子を水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し脱ドープ処理を伴い工程が煩雑であった。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは鋭意検討した結果、上記課題に鑑みてなされたものであり、酸性基を有するアニリン系導電性ポリマー（A）を含む下地塗料を用いることで、環境負荷が低く、かつ、密着性に優れためっき物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

すなわち、本発明は、下記の態様を有する。

[1] 基材上に無電解めっき法により金属膜を形成するための下地塗料であって、前記下地塗料は、酸性基を有するアニリン系導電性ポリマー（A）を含む、下地塗料。

[2] 前記酸性基を有するアニリン系導電性ポリマー（A）が、下記一般式（1）で表される繰り返し単位を有する導電性ポリマー（A-1）である、前記 [1] 記載の下地塗料。

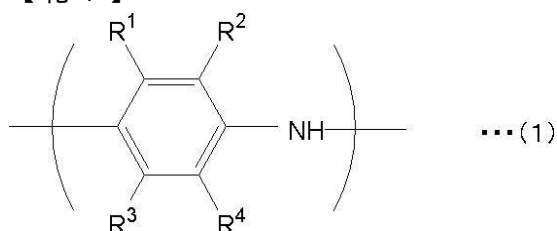
[3] 水溶性ポリマー（B）をさらに含む、前記 [1] 又は [2] 記載の下地塗料。

[4] 基材上に、前記 [1] ~ [3] の何れか一項に記載の下地塗料を塗工し、これにより形成された塗膜層を加熱処理する、下地用塗膜層の製造方法。

[5] 前記 [4] 記載の下地用塗膜層上に、無電解めっき液から金属膜を化学めっきする、めっき物の製造方法。

【0009】

【化 1】



【0010】

式（1）中、 $R^1 \sim R^4$ は、各々独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 24 の直鎖若しくは分

10

20

30

40

50

岐のアルキル基、炭素数 1 ~ 2 4 の直鎖若しくは分岐のアルコキシ基、酸性基、水酸基、ニトロ基又はハロゲン原子である。また、 $R^1 \sim R^4$ のうちの少なくとも一つは酸性基又はその塩である。

【発明の効果】

【0011】

本発明の塗料は、水系インクの印刷法として用いられてきた印刷法、例えば、インクジェット印刷、オフセット印刷、グラビアオフセット印刷、フレキソ印刷などへの適用を可能にでき、また、環境負荷が低く、化学還元処理等を必要としない塗料を提供することができる。

さらに、当該塗料を用いることで、環境負荷が低く、かつ、密着性に優れためっき物が簡便に製造できる方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明を詳細に説明する。

なお、本発明において「可溶性」とは、水、塩基及び塩基性塩を含む水、酸を含む水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の溶媒、又は、それらの混合物 10 g (液温 25) に、0.1 g 以上均一に溶解することを意味する。

【0013】

< 酸性基を有するアニリン系導電性ポリマー (A) >

酸性基を有するアニリン系導電性ポリマー (A) は、ポリマー分子内に酸性基を有することで良好な可溶性、導電性を示す。

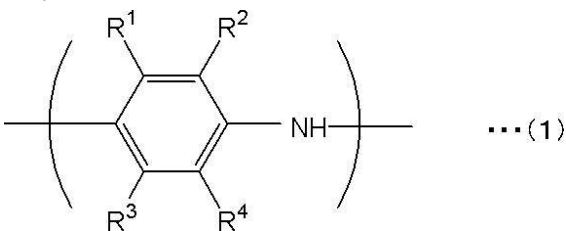
【0014】

< 酸性基を有するアニリン系導電性ポリマー (A - 1) >

前記導電性ポリマー (A) は、可溶性の観点から、下記一般式 (1) で表される繰り返し単位を有することが好ましい。

【0015】

【化 2】



【0016】

式 (1) 中、 $R^1 \sim R^4$ は、各々独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 2 4 の直鎖若しくは分岐のアルキル基、炭素数 1 ~ 2 4 の直鎖若しくは分岐のアルコキシ基、酸性基、水酸基、ニトロ基、ハロゲン原子である。また、 $R^1 \sim R^4$ のうちの少なくとも一つは酸性基又はその塩である。

【0017】

前記導電性ポリマー (A) としては、前記一般式 (1) で表される以外の構造単位として、可溶性、導電性及び性状に影響を与えない限り、置換又は無置換のアニリン、チオフェン、ピロール、フェニレン、ピニレン、その他二価の不飽和基及び二価の飽和基の少なくとも一種の構造単位を含んでも良い。

【0018】

前記導電性ポリマー (A) は、前記一般式 (1) の繰り返し単位、すなわち芳香環に対する酸性基の含有率を、可溶性の観点から、70% 以上含まれるものが好ましく、80% 以上含まれるものがより好ましく、90% 以上含まれるものがさらに好ましい。

【0019】

前記導電性ポリマー (A) の重量平均分子量は、成膜性及び膜強度の観点で、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算の重量平均分子量が、3000 ~ 500000 のものが好

10

20

30

40

50

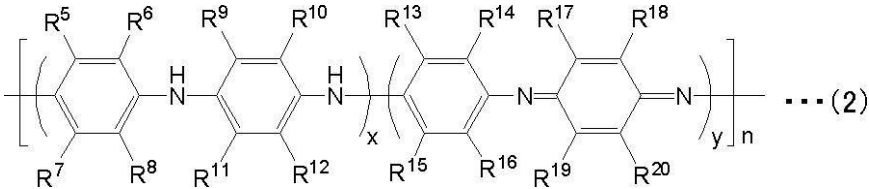
ましく、5000～200000のものがより好ましく、10000～100000のものがさらに好ましい。

なお、前記導電性ポリマー(A)としては、0.1S/cm以下、好ましくは0.05S/cm以下の導電率を有するポリアニリンが好ましい。

さらに、前記導電性ポリマーとしては、下記一般式(2)で表される構造を有することが好ましい。また、導電性及びめっき膜形成性の観点から、x:yの比率は10:0～5:5が好ましく、9:1～6:4が特に好ましい。

【0020】

【化3】



10

【0021】

式(2)中、R⁵～R²⁰は、各々独立に、水素原子、炭素数1～24の直鎖若しくは分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖若しくは分岐のアルコキシ基、酸性基、水酸基、ニトロ基、ハロゲン原子である。また、R⁵～R²⁰のうち少なくとも一つは酸性基である。また、x、y、nはそれぞれ重合度を示す。

【0022】

<水溶性ポリマー(B)>

本発明に使用する水溶性ポリマー(B)は、バインダー(結合剤)であり、前記水溶性ポリマー(B)としては、特に限定されるものではないが、例えば、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリカルボン酸、ポリアニオン等の水溶性ポリマー、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂等の水溶性硬化樹脂、アクリル樹脂、ポリエーテル系ウレタン樹脂、ポリエステル系ウレタン樹脂等のエマルジョンが挙げられる。

20

【0023】

使用する水溶性ポリマー(B)量は、前記導電性ポリマー(A)1質量部に対して0.1質量部以上使用することができ、具体的には、前記導電性ポリマー(A)1質量部に対して0.1質量部～60質量部の範囲であることが好ましい。

30

水溶性ポリマー(B)が60質量部を超えると金属めっきが析出しにくくなる場合があり、水溶性ポリマー(B)が0.1質量部未満であると、基材と塗膜層間の密着性が劣る傾向にある。

【0024】

本発明の下地塗料は、上記成分に加えて溶媒として水を含んでいてもよい。

また、前記塗料は用途や塗布対象物等の必要に応じて、分散安定剤、増粘剤、インキバインダ等を、更に加えてもよい。

【0025】

本発明は、基材上に、前記導電性ポリマー(A)を含む下地塗料を塗工し、これによりめっき下地用塗膜層を製造することができる。

40

具体的には、前記導電性ポリマー(A)を含む水溶液からなる下地塗料を塗工し、これにより形成された塗膜層中の前記導電性ポリマー(A)を加熱処理し、酸性基を脱離し、めっき下地用塗膜層を製造することができる。

【0026】

本発明に用いる基材としては、特に限定されないが、例えば、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ガラス、金属、木材、紙等が挙げられる。

また、基材の形状は特に限定されないが、例えば、板状、フィルム状が挙げられる。他

50

にも、基材として、例えば、射出成形などにより樹脂を成形した樹脂成形品が挙げられる。そして、この樹脂成形品に本発明のめっき物を設けることにより、例えば、自動車向けの装飾めっき品を作成することができ、或いは、ポリイミド樹脂やポリエチレンテレフタレート樹脂からなるフィルム上に本発明のめっき物をパターン状で設けることにより、例えば、電気回路等を作成することができる。

【0027】

本発明の前記導電性ポリマー(A)等を含む下地塗料の塗工は、基材の全面に塗工してもよく、或いは基材の一部に塗工してもよい。

基材の一部に塗工するパターン印刷法としては、例えば、インクジェット印刷法、オフセット印刷法、グラビアオフセット印刷法、フレキソ印刷法に適用することが出来る。その他にもグラビア印刷法、スクリーン印刷法、ドライオフセット印刷法、パッド印刷法にも適用できる。印刷方法は、各印刷機を用いる通常の印刷法によって行うことができる。

また、下地塗料を基材の全面に塗工する手段としては、上記印刷法でもよいし、ディップコート法、刷毛塗り法、スピンコート法、キャストイング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、スプレーコート法、フローコート法によって塗工してもよい。

【0028】

本発明において、下地用塗膜層の製造方法は、前記導電性ポリマー(A)等を含む下地塗料を塗工した後、加熱処理することが好ましい。

この加熱処理としては、ヒーター、加熱炉、ホットプレート等を用いて加熱する方法が挙げられる。例えば、加熱温度は、85 以上、好ましくは90 以上で、200 以下、好ましくは180 以下で、2~180 分間処理される。使用した基材のTgより低い温度範囲で処理することが好ましい。

【0029】

また、前記導電性ポリマー(A)等を含む下地塗料を塗工した後、脱ドープ処理をしても構わない。この脱ドープ処理としては、還元剤、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化合物、ジメチルアミンボラン、ジエチルアミンボラン、トリメチルアミンボラン、トリエチルアミンボラン等のアルキルアミンボラン、及び、ヒドラジン等を含む溶液で処理して還元する方法、又は、水酸化ナトリウム等のアルカリ性溶液で処理する方法が挙げられる。

なお、操作性及び経済性の観点からアルカリ性溶液で処理するのが好ましい。特に、前記導電性ポリマー(A)を含む塗膜層は薄くできるため、緩和な条件下で短時間のアルカリ処理により脱ドープを達成することが可能である。

例えば、1M水酸化ナトリウム水溶液中で、20~50、好ましくは30~40の温度で、1~30分間、好ましくは3~10分間処理される。

【0030】

上記のようにして製造された、めっき下地用塗膜層が形成された基材を無電解めっき法によりめっき物とするが、該無電解めっき法は、通常知られた方法に従って行うことができる。

すなわち、前記基材を塩化パラジウム等の触媒金属を付着させるための触媒液に浸漬した後、水洗等を行い、無電解めっき浴に浸漬することによりめっき物を得ることができる。

【0031】

触媒液は、無電解めっきに対する触媒活性を有する貴金属(触媒金属)を含む溶液であり、触媒金属としては、パラジウム、金、白金、ロジウム等が挙げられ、これら金属は単体でも化合物でもよく、触媒金属を含む安定性の点からパラジウム化合物が好ましく、その中でも塩化パラジウムが特に好ましい。

具体的な触媒液としては、0.05%塩化パラジウム~0.005%塩酸水溶液が挙げられる。処理温度は、20~50、好ましくは30~40であり、処理時間は、0.1~20分、好ましくは、1~10分である。

10

20

30

40

50

【0032】

上記で処理された基材は、金属を析出させるためのめっき液に浸され、これにより無電解めっき膜が形成される。めっき液としては、通常、無電解めっきに使用されるめっき液であれば、特に限定されない。即ち、無電解めっきに使用できる金属、銅、金、銀、ニッケル等、全て適用することができるが、銅が好ましい。無電解銅めっき浴の具体例としては、例えば、ATSアドカップーIW浴（奥野製薬工業（株）社製）等が挙げられる。処理温度は、20～50、好ましくは30～40であり、処理時間は、1～30分、好ましくは、5～15分である。得られためっき物は、使用した基材のTgより低い温度範囲において、数時間以上、例えば、2時間以上養生するのが好ましい。

尚、上記めっき物は、形成された無電解めっき膜上に、電解めっきにより、同一又は異なる金属を更にめっきすることもできる。また、金属めっき膜は、基材の両面に形成されてもよい。

【0033】

【実施例】

【0034】

以下、実施例及び比較例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0035】

[製造例1；導電性ポリマー（A-1）の製造]

水/アセトニトリル（体積比1/1）混合液150mlにペルオキシ二硫酸アンモニウム200mmolと硫酸1.0gを溶解させた溶液を、エチレングリコールを用いたバスで0（内温）に冷却し、攪拌動力0.7kw/m³下、2-アミノアニソール-4-スルホン酸200mmolとトリエチルアミン200mmolを水/アセトニトリル（体積比1/1）混合液150mlに溶解させた溶液を200mmol/hrで滴下した。

滴下終了後、攪拌下2時間冷却を保持したのち、反応生成物を冷却下で減圧濾過装置にて濾別し、メチルアルコールにて洗浄後乾燥し、導電性ポリマーの粗ポリマーを得た。

得られた粗ポリマー20gを400mlの水で溶解し、酸性陽イオン交換樹脂（オルガノ株式会社製、「アンバーライト」）100mlをカラムに充填し、該カラムに前記粗ポリマー溶液をSV=0.3の流量で通過させて陽イオン交換処理を行い、精製された導電性ポリマー（A-1）溶液を得た。

【0036】

[実施例1]

製造例1で調製した導電性ポリマー（A-1）溶液に、水溶性ポリマー（B-1）＜ウォーターゾールS695（水系メラミン樹脂、固形分65%）、DIC社製＞を、導電性ポリマー（A-1）：水溶性ポリマー（B-1）の固形分比が2：1となるように加え、さらに最終固形分が3%となるように水を混合し、下地塗料を得た。

上記で調製した塗料を、100μmの厚みのポリエステルフィルムにスピンコート法により塗工し、120で10分乾燥し、さらに160で60分加熱処理し、塗工膜を作成した。この加熱処理後の塗工膜の厚みは、100nmであった。

この塗工膜が形成されたフィルムを塩化パラジウム溶液中に室温で5分間浸漬後、純水で水洗した。次に、該フィルムを無電解銅めっき浴に浸漬すると、およそ10分程度で銅めっきが施されたポリエステルフィルムが得られた。

【0037】

[実施例2]

製造例1で調製した導電性ポリマー（A-1）溶液に、水溶性ポリマー（B-2）＜クラレポバールPVA-103（ポリビニルアルコール）、クラレ社製＞を、導電性ポリマー（A-1）：水溶性ポリマー（B-2）の固形分比が2：1となるように加え、さらに最終固形分が3%となるように水を混合し、下地塗料を得た。

上記で調製した塗料を、100μmの厚みのポリエステルフィルムにスピンコート法により塗工し、120で10分乾燥し、さらに160で60分加熱処理し、塗工膜を作

10

20

30

40

50

成した。この加熱処理後の塗工膜の厚みは、120nmであった。

この塗工膜が形成されたフィルムを塩化パラジウム溶液中に室温で5分間浸漬後、純水で水洗した。次に、該フィルムを無電解銅めっき浴に浸漬すると、およそ10分程度で銅めっきが施されたポリエステルフィルムが得られた。

【0038】

[比較例1]

導電性ポリマー(A-1)溶液の代わりに、導電性ポリアニリン分散液<ORMECON(固形分2.5%)、日産化学工業社製>を用いた以外は、実施例1と同様の方法にて下地塗料を得た。

上記で調製した塗料を、100μmの厚みのポリエステルフィルムにスピンコート法により塗工し、120℃で10分乾燥し、さらに160℃で60分加熱処理し、塗工膜を作成した。この加熱処理後の塗工膜の厚みは、120nmであった。

この塗工膜が形成されたフィルムを塩化パラジウム溶液中に室温で5分間浸漬後、純水で水洗した。次に該フィルムを無電解銅めっき浴に浸漬したが、めっきは形成されなかった。

【0039】

(めっき状態の評価方法)

めっき皮膜の状態を目視で観察し、基材露出面積を測定した。実施例1及び2、比較例1の評価結果を表1に示す。

尚、評価基準は以下の通りとした。

○：完全に被覆され、基材露出無し。

○：50%程度基材の露出あり

×：100%基材露出

【0040】

(密着性の評価方法)

JIS H8504に基づいて、テープ試験により引き剥がし試験を実施した。実施例1及び2、比較例1の評価結果を表1に示す。

尚、評価基準は以下の通りとした。

○：剥離無し

○：50%程度剥離あり

×：100%剥離

【0041】

【表1】

	めっき状態	密着性
実施例1	○	○
実施例2	○	○
比較例1	×	—

【0042】

実施例1及び2のめっき下地塗料は、無電解めっき法により、めっき下地用塗膜層が完全に金属めっき膜に被覆された。また、無電解めっきが施された基材の密着性も良好であった。

一方、酸性基を有しない導電性ポリマーを用いた比較例1は、還元処理無しの無電解めっき法によっては、金属めっき膜が形成できなかった。

以上より、本発明は、還元処理のない、簡便な無電解めっき法によっても、密着性良好な、金属めっき膜を形成することができた。

10

20

30

40

フロントページの続き

【要約の続き】

【選択図】なし