

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02017/142022

発行日 平成30年12月13日 (2018.12.13)

(43) 国際公開日 平成29年8月24日 (2017.8.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C23C 18/18 (2006.01)</b>	C23C 18/18	4J100
<b>C08F 26/00 (2006.01)</b>	C08F 26/00	4K022

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 38 頁)

出願番号 特願2018-500193 (P2018-500193)	(71) 出願人 000003986 日産化学株式会社 東京都中央区日本橋二丁目5番1号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2017/005722	
(22) 国際出願日 平成29年2月16日 (2017.2.16)	
(31) 優先権主張番号 特願2016-30198 (P2016-30198)	(74) 代理人 110001999 特許業務法人はなぶさ特許商標事務所
(32) 優先日 平成28年2月19日 (2016.2.19)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(72) 発明者 小島 圭介 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学株式会社材料科学研究所内
	(72) 発明者 松山 元信 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学株式会社材料科学研究所内
	Fターム(参考) 4J100 AB16Q AN06P AQ08P CA04 CA23 DA04 FA03 FA19 GC07 GC26 JA43
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分岐高分子及び金属微粒子を含む無電解めっき下地剤

## (57) 【要約】

【課題】高い耐熱性を有し、腐食性原子を含まないめっき下地層を形成でき、さらにはその製造においても低コスト化を実現できる、無電解めっきの前処理工程として用いられる新たな下地剤を提供すること。

【解決手段】基材上に無電解めっき処理により金属めっき膜を形成するための無電解めっき下地剤であって、

(a) 分子内に2個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマーAと、分子内にアミド基及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーBとを少なくとも含む重合性化合物と、該モノマーAのモル数に対して5~200モル%量の重合開始剤Cとの重合物からなる高分岐ポリマーであって、

該重合物が、高度に枝分かれされた重合鎖を有し、且つ該重合鎖の末端に前記重合開始剤Cのラジカル開裂断片が組み込まれてなる、高分岐ポリマー、及び

(b) 金属微粒子

を含む下地剤。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

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

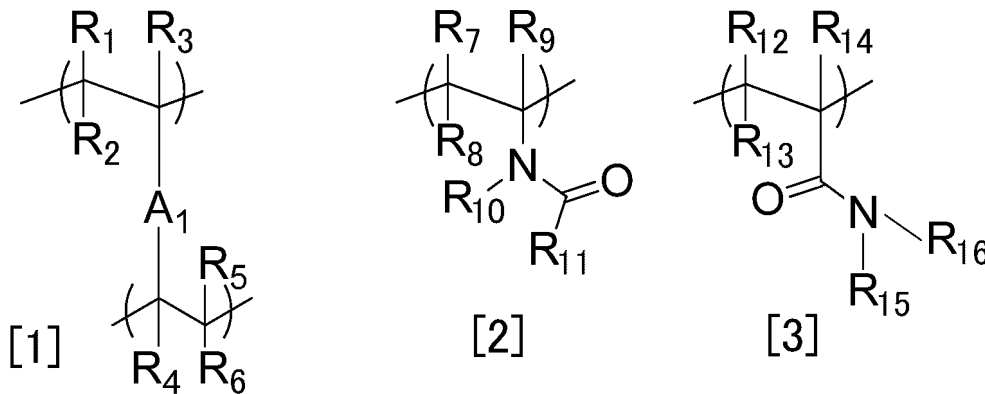
(a) 分子内に 2 個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマー A と、分子内にアミド基及び少なくとも 1 個のラジカル重合性二重結合を有するモノマー B とを少なくとも含む重合性化合物と、該モノマー A のモル数に対して 5 ~ 200 モル% 量の重合開始剤 C との重合物からなる高分岐ポリマーであって、

該重合物が、少なくとも下記式 [1] 並びに式 [2] 又は式 [3] で表される構造部分を含みて構成される高度に枝分かれされた重合鎖を有し、且つ該重合鎖の末端に前記重合開始剤 C のラジカル開裂断片が組み込まれてなる、高分岐ポリマー、及び

(b) 金属微粒子

を含む下地剤。

## 【化 1】



(式中、

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  は、それぞれ独立して、水素原子、エーテル結合、アミド結合及びエステル結合からなる群から選択される少なくとも 1 つの結合を含んでもよい炭素原子数 1 乃至 10 のアルキル基を表し、

$A_1$  は単結合又は二価の有機基を表し、

$R_7$ 、 $R_8$  及び  $R_9$  は、それぞれ独立して、水素原子、エーテル結合、アミド結合及びエステル結合からなる群から選択される少なくとも 1 つの結合を含んでもよい炭素原子数 1 乃至 10 のアルキル基を表し、

$R_{10}$  及び  $R_{11}$  は、それぞれ独立して、水素原子、エーテル結合、アミド結合及びエステル結合からなる群から選択される少なくとも 1 つの結合を含んでもよい炭素原子数 1 乃至 10 のアルキル基又はフェニル基を表すか、 $R_{10}$  と  $R_{11}$  とが一緒になってエーテル結合、アミド結合及びエステル結合からなる群から選択される少なくとも 1 つの結合を含んでもよい炭素原子数 2 乃至 6 のアルキレン基を形成してもよく、

$R_{12}$ 、 $R_{13}$  及び  $R_{14}$  は、それぞれ独立して、水素原子、エーテル結合、アミド結合及びエステル結合からなる群から選択される少なくとも 1 つの結合を含んでもよい炭素原子数 1 乃至 10 のアルキル基を表し、

$R_{15}$  及び  $R_{16}$  は、それぞれ独立して、水素原子、エーテル結合、アミド結合及びエステル結合からなる群から選択される少なくとも 1 つの結合を含んでもよい炭素原子数 1 乃至 10 のアルキル基を表す。) )

## 【請求項 2】

前記 (a) 高分岐ポリマー中のアミド基に、前記 (b) 金属微粒子が付着又は配位した複合体を含む、請求項 1 に記載の下地剤。

## 【請求項 3】

前記モノマー A が、ビニル基又は (メタ) アクリロイル基の何れか一方又は双方を有する化合物である、請求項 1 又は請求項 2 に記載の下地剤。

10

20

30

40

50

## 【請求項 4】

前記モノマー A が、ジビニル化合物又はジ(メタ)アクリレート化合物である、請求項 3 に記載の下地剤。

## 【請求項 5】

前記モノマー A が、炭素原子数 3 ~ 30 の芳香環基、又は炭素原子数 3 ~ 30 の脂環式基を有する化合物である、請求項 4 に記載の下地剤。

## 【請求項 6】

前記モノマー A がジビニルベンゼン又は、トリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2</sup> . 6 ] デカンジメタノールジ(メタ)アクリレートである、請求項 5 に記載の下地剤。

## 【請求項 7】

前記重合開始剤 C がアゾ系重合開始剤である、請求項 1 乃至請求項 6 のうち何れか一項に記載の下地剤。

10

## 【請求項 8】

前記重合性化合物は、前記モノマー A のモル数に対して 5 ~ 300 モル%の量の前記モノマー B を含む、請求項 1 乃至請求項 7 のうちいずれか一項に記載の下地剤。

## 【請求項 9】

前記 A<sub>1</sub> は、炭素原子数 3 ~ 30 の芳香環基、又は炭素原子数 3 ~ 30 の脂環式基を有する二価の有機基を表す、請求項 1 に記載の下地剤。

## 【請求項 10】

前記 ( a ) 高分岐ポリマーが、少なくとも前記式 [ 1 ] 並びに式 [ 2 ] で表される構造部分を含む重合鎖を構成する重合物からなる高分岐ポリマーであって、式 [ 1 ] 中、

20

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>5</sub> 及び R<sub>6</sub> は水素原子を表し、

R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> は水素原子又はメチル基を表し、

A<sub>1</sub> はフェニレン基又はトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2</sup> . 6 ] デカン - 4 , 8 - ジイル - ジ(メチレンオキシカルボニル)基を表し、

式 [ 2 ] 中、

R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub> 及び R<sub>9</sub> は水素原子を表し、

R<sub>10</sub> 及び R<sub>11</sub> は、それぞれ独立して水素原子又はメチル基を表すか、R<sub>10</sub> と R<sub>11</sub> とが一緒になって n - プロピレン基を表し、

30

該重合鎖の末端に 2 , 2' - アゾビス(2 - メチルブチロニトリル)及びジメチル 2 , 2' - アゾビス(2 - メチルプロピオネート)から選択される重合開始剤 C のラジカル開裂断片が組み込まれてなる、

請求項 1 に記載の下地剤。

## 【請求項 11】

前記 ( b ) 金属微粒子が、鉄 ( Fe )、コバルト ( Co )、ニッケル ( Ni )、銅 ( Cu )、パラジウム ( Pd )、銀 ( Ag )、スズ ( Sn )、白金 ( Pt ) 及び金 ( Au ) からなる群より選択される少なくとも一種の金属の微粒子である、請求項 1 乃至請求項 10 のうちいずれか一項に記載の下地剤。

## 【請求項 12】

前記 ( b ) 金属微粒子が、パラジウム微粒子である、請求項 11 に記載の下地剤。

40

## 【請求項 13】

前記 ( b ) 金属微粒子が、1 ~ 100 nm の平均粒径を有する微粒子である、請求項 1 乃至請求項 12 のうちいずれか一項に記載の下地剤。

## 【請求項 14】

さらに ( c ) アミン化合物を含有する、請求項 1 乃至請求項 13 のうちいずれか一項に記載の下地剤。

## 【請求項 15】

請求項 1 乃至請求項 14 のうち何れか一項に記載の無電解めっき下地剤からなる層である、無電解金属めっきの下地層。

50

## 【請求項 16】

請求項 15 に記載の無電解金属めっきの下地層の上に形成された金属めっき膜。

## 【請求項 17】

基材と、該基材上に形成された請求項 15 に記載の無電解金属めっきの下地層と、該無電解金属めっきの下地層の上に形成された金属めっき膜とを具備する、金属被膜基材。

## 【請求項 18】

下記 A 工程及び B 工程を含む、金属被膜基材の製造方法。

A 工程：請求項 1 乃至請求項 14 のうち何れか一項に記載の無電解めっき下地剤を基材上に塗布し、無電解金属めっきの下地層を該基材の上に具備する工程、

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

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、高分岐高分子（高分岐ポリマー）、金属微粒子を含む無電解めっき下地剤に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

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

20

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

30

## 【0003】

一方、 dendritic（樹枝状）ポリマーとして分類される高分岐ポリマーは、積極的に枝分かれを導入しており、顕著な特徴として、擬球状の嵩高い骨格を有するため、分散安定性に優れる。さらに末端基数の多さが挙げられる。この末端基に反応性官能基を付与した場合、上記ポリマーは非常に高密度に反応性官能基を有することになるため、例えば、触媒などの機能物質の高感度捕捉剤、高感度な多官能架橋剤、金属もしくは金属酸化物の分散剤又はコーティング剤としての応用などが期待されている。

40

例えば、アンモニウム基を有する高分岐ポリマー及び金属微粒子を含む組成物を無電解めっきの下地剤（めっき触媒）として使用した例が報告され、従来の無電解めっき処理の前処理工程（粗面化処理）において問題となっていたクロム化合物（クロム酸）の使用を回避し、また前処理の工程数を削減するなど、環境面やコスト面、煩雑な操作性などの種々の改善を図った無電解めっき下地剤の提案がなされている（特許文献 1）。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献 1】国際特許出願公開第 2012/141215 号パンフレット

50

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

上述の無電解めっきの下地剤として提案されたアンモニウム基を有する高分岐ポリマー及び金属微粒子を含む組成物にあっては、これを半導体製造等における配線技術に適用した場合、そこに含まれる高分岐ポリマーの耐熱温度が低いため、半田リフローや高温処理に対して該高分岐ポリマーが分解する虞がある。また、該高分岐ポリマーには、そこに含まれる第四級アンモニウム基のカOUNTERアニオンとしてハロゲンが存在し、また該高分岐ポリマーの製造過程上、該ポリマー内に硫黄原子が残存し得、それらによる基材の腐食も懸念される。加えて、該高分岐ポリマーは、その合成が多段階で行われるため製造コストが高いこと、第四級アンモニウム塩は、従来、エポキシやイソシアネートなどを用いた硬化成分において触媒として作用することが多く、第四級アンモニウム塩構造を含む高分岐ポリマーを使用することによって、無電解めっき下地剤のワニスの作成時においてその保存安定性に問題が生じやすい。

10

このように、これまで提案された無電解めっき下地剤にあっては、めっき下地剤としてのめっき性能に加え、ハロゲン原子や硫黄原子等の腐食性原子を含まず、高耐熱性を有するめっきを与えることができ、様々な組成に容易にワニス化可能で、高い分散安定性を有するといった種々の性能、さらには少ないプロセスで簡便に製造できるといった操作性も含め、十分に実現した無電解めっき下地剤は提案はこれまでにない。

本発明はこうした課題に着目し、高い耐熱性を有し、腐食性原子を含まないめっき下地層を形成でき、さらにはその製造においても低コスト化を実現できる、無電解めっきの前処理工程として用いられる新たな下地剤の提供を目的とする。

20

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、アミド基と好ましくは環状骨格を含有し、但し腐食性原子を含まない高分岐ポリマーを検討し、該高分岐ポリマーと金属微粒子とを組み合わせ、これを基材上に塗布して得られる層が、無電解金属めっきの下地層としてめっき性のみならず、高い耐熱性を有し、しかも腐食の虞のない層となることを見出し、本発明を完成させた。

## 【0007】

すなわち本発明は、第1観点として、基材上に無電解めっき処理により金属めっき膜を形成するための無電解めっき下地剤であって、

(a) 分子内に2個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマーAと、分子内にアミド基及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーBとを少なくとも含む重合性化合物と、該モノマーAのモル数に対して5～200モル%量の重合開始剤Cとの重合物からなる高分岐ポリマーであって、

該重合物が、少なくとも下記式[1]並びに式[2]又は式[3]で表される構造部分を含みて構成される高度に枝分かれされた重合鎖を有し、且つ該重合鎖の末端に前記重合開始剤Cのラジカル開裂断片が組み込まれてなる、高分岐ポリマー、及び

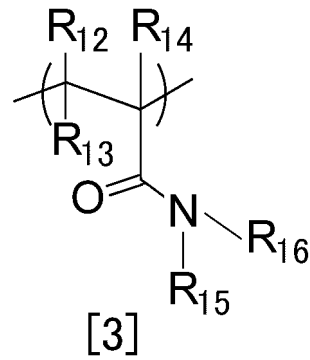
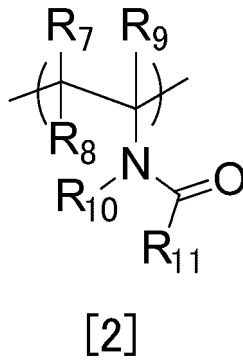
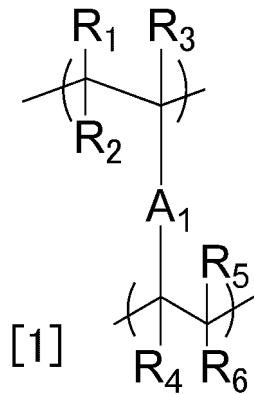
30

(b) 金属微粒子

を含む下地剤に関する。

40

## 【化 1】



10

(式中、

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  は、それぞれ独立して、水素原子、エーテル結合、アミド結合及びエステル結合からなる群から選択される少なくとも1つの結合を含んでもよい炭素原子数1乃至10のアルキル基を表し、

$A_1$  は単結合又は二価の有機基を表し、

$R_7$ 、 $R_8$  及び  $R_9$  は、それぞれ独立して、水素原子、エーテル結合、アミド結合及びエステル結合からなる群から選択される少なくとも1つの結合を含んでもよい炭素原子数1乃至10のアルキル基を表し、

20

$R_{10}$  及び  $R_{11}$  は、それぞれ独立して、水素原子、エーテル結合、アミド結合及びエステル結合からなる群から選択される少なくとも1つの結合を含んでもよい炭素原子数1乃至10のアルキル基又はフェニル基を表すが、 $R_{10}$  と  $R_{11}$  とが一緒になってエーテル結合、アミド結合及びエステル結合からなる群から選択される少なくとも1つの結合を含んでもよい炭素原子数2乃至6のアルキレン基を形成してもよく、

$R_{12}$ 、 $R_{13}$  及び  $R_{14}$  は、それぞれ独立して、水素原子、エーテル結合、アミド結合及びエステル結合からなる群から選択される少なくとも1つの結合を含んでもよい炭素原子数1乃至10のアルキル基を表し、

$R_{15}$  及び  $R_{16}$  は、それぞれ独立して、水素原子、エーテル結合、アミド結合及びエステル結合からなる群から選択される少なくとも1つの結合を含んでもよい炭素原子数1乃至10のアルキル基を表す。) )

30

第2観点として、前記(a)高分岐ポリマー中のアミド基に、前記(b)金属微粒子が付着又は配位した複合体を含む、第1観点到記載の下地剤に関する。

第3観点として、前記モノマーAが、ビニル基又は(メタ)アクリロイル基の何れか一方又は双方を有する化合物である、第1観点又は第2観点到記載の下地剤に関する。

第4観点として、前記モノマーAが、ジビニル化合物又はジ(メタ)アクリレート化合物である、第3観点到記載の下地剤に関する。

第5観点として、前記モノマーAが、炭素原子数3~30の芳香環基、又は炭素原子数3~30の脂環式基を有する化合物である、第4観点到記載の下地剤に関する。

第6観点として、前記モノマーAがジビニルベンゼン又は、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカンジメタノールジ(メタ)アクリレートである、第5観点到記載の下地剤に関する。

40

第7観点として、前記重合開始剤Cがアゾ系重合開始剤である、第1観点到第6観点的うち何れか一項に記載の下地剤に関する。

第8観点として、前記重合性化合物は、前記モノマーAのモル数に対して5~300モル%の量の前記モノマーBを含む、第1観点到第7観点的うちいずれか一項に記載の下地剤に関する。

第9観点として、前記 $A_1$ は、炭素原子数3~30の芳香環基、又は炭素原子数3~30の脂環式基を有する二価の有機基を表す、第1観点到記載の下地剤に関する。

第10観点として、前記(a)高分岐ポリマーが、少なくとも前記式[1]並びに式[

50

2]で表される構造部分を含む重合鎖を構成する重合体からなる高分岐ポリマーであって、

式[1]中、

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は水素原子を表し、

R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は水素原子又はメチル基を表し、

A<sub>1</sub>はフェニレン基又はトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-4,8-ジイルジ(メチレンオキシカルボニル)基を表し、

式[2]中、

R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>及びR<sub>9</sub>は水素原子を表し、

R<sub>10</sub>及びR<sub>11</sub>は、それぞれ独立して水素原子又はメチル基を表すが、R<sub>10</sub>とR<sub>11</sub>とが一緒になってn-プロピレン基を表し、

該重合鎖の末端に2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)及びジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)から選択される重合開始剤Cのラジカル開断断片が組み込まれてなる、

第1観点に記載の下地剤に関する。

第11観点として、前記(b)金属微粒子が、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、パラジウム(Pd)、銀(Ag)、スズ(Sn)、白金(Pt)及び金(Au)からなる群より選択される少なくとも一種の金属の微粒子である、第1観点乃至第10観点のうちいずれか一項に記載の下地剤に関する。

第12観点として、前記(b)金属微粒子が、パラジウム微粒子である、第11観点に記載の下地剤に関する。

第13観点として、前記(b)金属微粒子が、1~100nmの平均粒径を有する微粒子である、第1観点乃至第12観点のうちいずれか一項に記載の下地剤に関する。

第14観点として、さらに(c)アミン化合物を含有する、第1観点乃至第13観点のうちいずれか一項に記載の下地剤に関する。

第15観点として、第1観点乃至第14観点のうち何れか一項に記載の無電解めっき下地剤からなる層である、無電解金属めっきの下地層に関する。

第16観点として、第15観点に記載の無電解金属めっきの下地層の上に形成された金属めっき膜に関する。

第17観点として、基材と、該基材上に形成された第15観点に記載の無電解金属めっきの下地層と、該無電解金属めっきの下地層の上に形成された金属めっき膜とを具備する、金属被膜基材に関する。

第18観点として、下記A工程及びB工程を含む、金属被膜基材の製造方法に関する。

A工程：第1観点乃至第14観点のうち何れか一項に記載の無電解めっき下地剤を基材上に塗布し、無電解金属めっきの下地層を該基材の上に具備する工程、

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

【発明の効果】

【0008】

本発明の下地剤は、基材上に塗布するだけで容易に無電解めっきの下地層を形成することができる。また本発明によれば、優れためっき性能と高い耐熱性を有し、また基板の腐食の虞のない、めっきの下地層を形成することができる。しかも本発明の下地剤は、様々な組成にて容易にワニス化が可能であり、高い分散安定性を有するものとすることができる。

さらに本発明の下地剤に使用する高分岐ポリマーは、少ないプロセスで簡便に調製可能であることから、めっき下地剤の製造工程の簡略化と製造コストの低減も図ることができる。

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

10

20

30

40

50

すなわち、本発明の無電解めっき下地剤を用いて基材上に下地層を形成することにより、基材との密着性に優れ、耐熱性を有する金属めっき膜を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】図1は、重合例5で得られた高分岐ポリマー5 (DVB、NVA、V-59) の<sup>13</sup>C NMRスペクトルを示す図である。

【図2】図2は、重合例6で得られた高分岐ポリマー6 (DVB、NVP、V-59) の<sup>13</sup>C NMRスペクトルを示す図である。

【図3】図3は、重合例7で得られた高分岐ポリマー7 (DCP、NVP、V-59) の<sup>13</sup>C NMRスペクトルを示す図である。

10

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の下地剤は、(a) 上述の特定の構造部分を有する高分岐ポリマー、及び(b) 金属微粒子を含み、必要に応じて(c) アミン化合物を含む下地剤である。

本発明の下地剤は基材上に無電解めっき処理により金属めっき膜を形成するための触媒として好適に使用される。

【0011】

<(a) 高分岐ポリマー>

本発明の下地剤に用いる高分岐ポリマー(以下、アミド基含有高分岐ポリマーとも称する)は、分子内に2個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマーAと、分子内にアミド基及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーBとを少なくとも含む重合性化合物と、該モノマーAのモル数に対して5~200モル%量の重合開始剤Cとの重合物からなる高分岐ポリマーである。前記高分岐ポリマーは、いわゆる開始剤断片組込み(IFIRP)型高分岐ポリマーであり、その末端に重合反応に使用した重合開始剤Cの断片(ラジカル開裂断片)を有している。

20

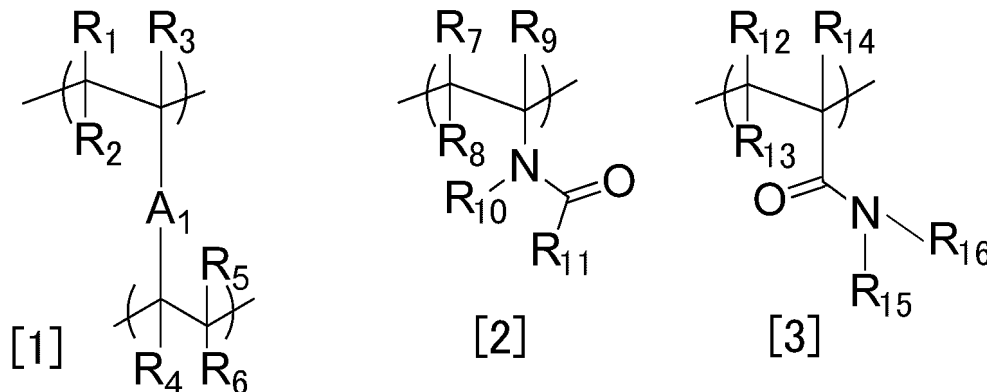
なお本発明における“高分岐ポリマー”とは、上記モノマーAとモノマーBとの高分子量重合体だけでなく、低分子量重合体であるオリゴマーをも包含するものである。すなわち本発明の高分岐ポリマーは、“分岐重合物”と捉えることもできる。

【0012】

本発明の高分岐ポリマーは、下記式[1]で表される構造部分、すなわち前記モノマーAに含まれる少なくとも2個のラジカル重合性二重結合の重合反応によって形成される構造部分と、下記式[2]又は式[3]で表される構造部分、すなわち前記モノマーBのラジカル重合性二重結合の重合反応によって形成される構造部分とを、少なくとも含みて構成される高度に枝分かれされた重合鎖を有し、且つ該重合鎖の末端に重合開始剤Cのラジカル開裂断片が組み込まれてなる重合物からなる。

30

【化2】



40

(式中、

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> 及び R<sub>6</sub> は、それぞれ独立して、水素原子、エーテル結合

50



、アミド結合及びエステル結合からなる群から選択される少なくとも1つの結合を含んでいてもよい炭素原子数1乃至10のアルキル基を表し、

A<sub>1</sub>は単結合又は二価の有機基を表し、

R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>及びR<sub>9</sub>は、それぞれ独立して、水素原子、エーテル結合、アミド結合及びエステル結合からなる群から選択される少なくとも1つの結合を含んでいてもよい炭素原子数1乃至10のアルキル基を表し、

R<sub>10</sub>及びR<sub>11</sub>は、それぞれ独立して、水素原子、エーテル結合、アミド結合及びエステル結合からなる群から選択される少なくとも1つの結合を含んでいてもよい炭素原子数1乃至10のアルキル基又はフェニル基を表すか、R<sub>10</sub>とR<sub>11</sub>とが一緒になってエーテル結合、アミド結合及びエステル結合からなる群から選択される少なくとも1つの結合を含んでいてもよい炭素原子数2乃至6のアルキレン基を形成してもよく、

R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>及びR<sub>14</sub>は、それぞれ独立して、水素原子、エーテル結合、アミド結合及びエステル結合からなる群から選択される少なくとも1つの結合を含んでいてもよい炭素原子数1乃至10のアルキル基を表し、

R<sub>15</sub>及びR<sub>16</sub>は、それぞれ独立して、水素原子、エーテル結合、アミド結合及びエステル結合からなる群から選択される少なくとも1つの結合を含んでいてもよい炭素原子数1乃至10のアルキル基を表す。) )

#### 【0013】

上記炭素原子数1乃至10のアルキル基としては、分岐構造、環状構造を有していてもよく、またアリアルキル基であってもよい。具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-オクチル基、n-デシル基、1-アダマンチル基、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

上記炭素原子数2乃至6のアルキレン基としては、メチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

また上記炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数2乃至6のアルキレン基は、それらのエーテル結合、アミド結合及びエステル結合からなる群から選択される少なくとも1つの結合を含んでいてもよく、例えばこれらの結合によって上記アルキル基等が中断されていてもよいし、上記アルキル基等の結合端に結合していてもよい(例えばオキシアルキレン基など)。

#### 【0014】

また二価の有機基としては、炭素原子数1乃至20の脂肪族基、炭素原子数3~30の芳香環基、炭素原子数3~30の脂環式基、炭素原子数3乃至30の複素環基、又はこれら的一种又は二種以上の組み合わせが挙げられる。これら脂肪族基、芳香環基、脂環式基、複素環基は、置換基を有していてもよい。またこれら脂肪族基、芳香環基、脂環式基、複素環基は、エーテル結合、アミド結合及びエステル結合からなる群から選択される少なくとも1つの結合を基中に含んでいてもよい。

上記脂肪族基は、直鎖状又は分岐鎖状であってもよく、また一つ以上の不飽和結合を有していてもよく、例えば炭素原子数1乃至20のアルキレン基が挙げられる。

上記芳香環基における芳香環としては、ベンゼン、ナフタレン、フルオレン、フェナントレン、アントラセン等が挙げられる。

上記脂環式基における脂肪族環は、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナン、シクロアルカン及びこれらの縮合環等が挙げられる。

上記複素環基における複素環としては、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、ペペリジン、ペペラジン、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、ピロリジン、ピラソリジン、イミダゾリジン、フラン、ピラン、チオフェン、チオピラン、イソオキサゾール、イソオキサゾリジン、モルホリン、イソチアゾール、イソチアゾリジン、チオモルホリン、ベンゾイミダゾール、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、ベンゾチアゾール、ベンゾ

10

20

30

40

50

オキサゾール、トリアジン、キノン等が挙げられる。

これらの中でも、上記 A<sub>1</sub> は、炭素原子数 3 ~ 30 の芳香環基、又は炭素原子数 3 ~ 30 の脂環式基を有する二価の有機基であることが好ましい。

【0015】

上記高分岐ポリマーは、後述するモノマー A とモノマー B とを少なくとも含む重合性化合物を、該モノマー A に対して所定量の重合開始剤 C の存在下で重合させることにより、一段階にて製造することができる。

【0016】

[モノマー A]

本発明において、分子内に 2 個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマー A は、ビニル基又は(メタ)アクリロイル基の何れか一方又は双方を有することが好ましく、特にジビニル化合物又はジ(メタ)アクリレート化合物であることが好ましい。中でも、モノマー A は、耐熱性向上の観点から、炭素原子数 3 ~ 30 の芳香環基、又は炭素原子数 3 ~ 30 の脂環式基を有する化合物であることが好ましい。

なお、本発明では(メタ)アクリレート化合物とは、アクリレート化合物とメタクリレート化合物の両方をいう。例えば(メタ)アクリル酸は、アクリル酸とメタクリル酸をいう。

【0017】

本発明において使用可能なモノマー A としては、例えば、以下の(A1)乃至(A7)に示した有機化合物が例示される。

(A1) ビニル系炭化水素類：

(A1-1) 脂肪族ビニル系炭化水素類；イソプレン、ブタジエン、3-メチル-1,2-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,2-ポリブタジエン、ペンタジエン、ヘキサジエン、オクタジエン等

(A1-2) 脂環式ビニル系炭化水素類；シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、ノルボルナジエン等

(A1-3) 芳香族ビニル系炭化水素類；ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン、トリビニルベンゼン、ジビニルビフェニル、ジビニルナフタレン、ジビニルフルオレン、ジビニルカルバゾール、ジビニルピリジン等

(A2) ビニルエステル類、アリルエステル類、ビニルエーテル類、アリルエーテル類、ビニルケトン類：

(A2-1) ビニルエステル類；アジピン酸ジビニル、マレイン酸ジビニル、フタル酸ジビニル、イソフタル酸ジビニル、イタコン酸ジビニル、ビニル(メタ)アクリレート等

(A2-2) アリルエステル類；マレイン酸ジアリル、フタル酸ジアリル、イソフタル酸ジアリル、アジピン酸ジアリル、アリル(メタ)アクリレート等

(A2-3) ビニルエーテル類；ジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル等

(A2-4) アリルエーテル類；ジアリルエーテル、ジアリルオキシエタン、トリアリルオキシエタン、テトラアリルオキシエタン、テトラアリルオキシプロパン、テトラアリルオキシブタン、テトラメタリルオキシエタン等

(A2-5) ビニルケトン類；ジビニルケトン、ジアリルケトン等

(A3) (メタ)アクリル酸エステル類：

エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ノナエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントトラ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、アルコキシチタントリ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、2-メチル-1,8-オクタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)

10

20

30

40

50

アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、ジオキサングリコールジ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-1-アクリロイルオキシ-3-メタクリロイルオキシプロパン、2-ヒドロキシ-1,3-ジ(メタ)アクリロイルオキシプロパン、9,9-ビス[4-(2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ)フェニル]フルオレン、ウンデシレンオキシエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビス[4-(メタ)アクリロイルチオフェニル]スルフィド、ビス[2-(メタ)アクリロイルチオエチル]スルフィド、1,3-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,3-アダマンタンジメタノールジ(メタ)アクリレート、芳香族ウレタンジ(メタ)アクリレート、脂肪族ウレタンジ(メタ)アクリレート等

10

(A4) ポリアルキレングリコール鎖を有するビニル系化合物：

ポリエチレングリコール(分子量300等)ジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(分子量500等)ジ(メタ)アクリレート等

(A5) 含窒素ビニル系化合物：

ジアリルアミン、ジアリルイソシアヌレート、ジアリルシアヌレート、エトキシ化イソシアヌル酸ジ(メタ)アクリレート、エトキシ化イソシアヌル酸トリ(メタ)アクリレート、メチレンビス(メタ)アクリルアミド、ビスマレイミド等

(A6) 含ケイ素ビニル系化合物：

ジメチルジビニルシラン、ジビニル(メチル)(フェニル)シラン、ジフェニルジビニルシラン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシラザン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラフェニルジシラザン、ジエトキジビニルシラン等

20

(A7) 含フッ素ビニル系化合物：

1,4-ジビニルパーフルオロブタン、1,4-ジビニルオクタフルオロブタン、1,6-ジビニルパーフルオロヘキサン、1,6-ジビニルドデカフルオロヘキサン、1,8-ジビニルパーフルオロオクタン、1,8-ジビニルヘキサデカフルオロオクタン等

【0018】

これらのうち好ましいものは、上記(A1-3)群の芳香族ビニル系炭化水素化合物、(A2)群のビニルエステル、アリルエステル、ビニルエーテル、アリルエーテル及びビニルケトン、(A3)群の(メタ)アクリル酸エステル、(A4)群のポリアルキレングリコール鎖を有するビニル系化合物、並びに(A5)群の含窒素ビニル系化合物である。

30

特に好ましいのは、(A1-3)群に属するジビニルベンゼン、(A2)群に属するフタル酸ジアリル、(A3)群に属するエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-アダマンタンジメタノールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート並びに(A5)群に属するメチレンビス(メタ)アクリルアミドである。これらの中でもジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート及びトリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレートが好ましく、特にジビニルベンゼン、又は、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレートがより好ましい。

これらモノマーAは一種を単独で使用してもよく、また二種以上を併用してもよい

【0019】

[モノマーB]

40

本発明において、モノマーBは、分子内にアミド基及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有する化合物であれば特に限定されないが、好ましくはラジカル重合性二重結合としてビニル基又は(メタ)アクリロイル基の何れか一方を少なくとも1つ有する化合物であることが好ましい。なお、モノマーBがラジカル重合性二重結合として(メタ)アクリロイル基を有する化合物である場合、該(メタ)アクリロイル基に含まれるカルボニル基[-C(=O)-]が、アミド基におけるカルボニル基と重複する構造となってもよい。

【0020】

このようなモノマーBとしては、例えばN-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、

50

N - エチル (メタ) アクリルアミド、N - プロピル (メタ) アクリルアミド、N - ブチル (メタ) アクリルアミド、N - イソブチル (メタ) アクリルアミド、N - ヘキシル (メタ) アクリルアミド、N - オクチル (メタ) アクリルアミド、N - メトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N - メトキシブチル (メタ) アクリルアミド、N - エトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N - ブトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N - イソブトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N - イソブトキシエチル (メタ) アクリルアミド等が挙げられる。

これらモノマー B は一種を単独で使用してもよく、また二種以上を併用してもよい

【0021】

本発明において、前記モノマー A と前記モノマー B を共重合させる割合は、反応性や、めっき性の観点から、好ましくは前記モノマー A 1 モルに対して前記モノマー B 0 . 05 モル乃至 20 モル、特に好ましくは 0 . 1 モル乃至 10 モルである。

【0022】

[その他モノマー]

前記重合性化合物には、前記モノマー A 及び前記モノマー B とともに、その他モノマーとして、分子内に少なくとも 1 個のラジカル重合性二重結合を有し、但しアミド基を有さないモノマー D を含んでいてもよい。

このようなモノマー D としては、ビニル基又は (メタ) アクリル基の何れか一方を少なくとも 1 つ有する化合物、及びマレイミド化合物が好ましい。

中でも、2 - (2 - ビニルオキシエトキシ) エチルアクリレートなどのビニルエーテル基含有 (メタ) アクリレート化合物；グリシジルメタクリレートなどのエポキシ基含有 (メタ) アクリレート化合物；3 - メタクリルオキシプロピルトリエトキシシランなどのアルコキシシリル基含有 (メタ) アクリレート化合物；シクロヘキシルマレイミド、N - ベンジルマレイミドなどのマレイミド化合物等が好ましい。

【0023】

本発明において、重合性化合物が前記モノマー D を含む場合、その配合割合は、反応性や表面改質効果の観点から、好ましくは前記モノマー A 1 モルに対して前記モノマー D 0 . 05 モル乃至 3 . 0 モル、特に好ましくは 0 . 1 モル乃至 1 . 5 モルである。

【0024】

[重合開始剤 C]

本発明における重合開始剤 C としては、好ましくはアゾ系重合開始剤が用いられる。アゾ系重合開始剤としては、例えば以下の (1) 乃至 (6) に示す化合物を挙げることができる。

(1) アゾニトリル化合物：

2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' - アゾビス (2 - メチルブチロニトリル)、2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、1, 1' - アゾビス (1 - シクロヘキサカルボニトリル)、2, 2' - アゾビス (4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2 - (カルバモイルアゾ) イソブチロニトリル等；

(2) アゾアミド化合物：

2, 2' - アゾビス { 2 - メチル - N - [ 1, 1 - ビス (ヒドロキシメチル) - 2 - ヒドロキシエチル ] プロピオンアミド }、2, 2' - アゾビス { 2 - メチル - N - [ 2 - (1 - ヒドロキシブチル) ] プロピオンアミド }、2, 2' - アゾビス [ 2 - メチル - N - (2 - ヒドロキシエチル) プロピオンアミド ]、2, 2' - アゾビス [ N - (2 - プロペニル) - 2 - メチルプロピオンアミド ]、2, 2' - アゾビス (N - ブチル - 2 - メチルプロピオンアミド)、2, 2' - アゾビス (N - シクロヘキシル - 2 - メチルプロピオンアミド) 等；

(3) 環状アゾアミジン化合物：

2, 2' - アゾビス [ 2 - (2 - イミダゾリン - 2 - イル) プロパン ] ジヒドロクロリド、2, 2' - アゾビス [ 2 - (2 - イミダゾリン - 2 - イル) プロパン ] ジスルフェートジヒドレート、2, 2' - アゾビス [ 2 - [ 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 2 - イミダ

10

20

30

40

50

ゾリン - 2 - イル]プロパン]ジヒドロクロリド、2, 2' - アゾビス[2 - (2 - イミダゾリン - 2 - イル)プロパン]、2, 2' - アゾビス(1 - イミノ - 1 - ピロリジノ - 2 - メチルプロパン)ジヒドロクロリド等；

(4) アゾアミジン化合物：

2, 2' - アゾビス(2 - メチルプロピオンアミジン)ジヒドロクロリド、2, 2' - アゾビス[N - (2 - カルボキシエチル) - 2 - メチルプロピオンアミジン]テトラヒドレート等；

(5) その他：

ジメチル2, 2' - アゾビスイソブチラート[ジメチル2, 2 - アゾビス(2 - メチルプロピオネート)、2, 2' - アゾビス(2, 4, 4 - トリメチルペンタン)、1, 1' - アゾビス(1 - アセトキシ - 1 - フェニルエタン)、ジメチル1, 1' - アゾビス(1 - シクロヘキサンカルボキシレート)、4, 4' - アゾビス(4 - シアノペンタン酸)、4, 4' - アゾビス - 4 - シアノバレリン酸等。

(6) フルオロアルキル基含有アゾ系重合開始剤：

4, 4' - アゾビス(4 - シアノペンタン酸 - 2 - (パーフルオロメチル)エチル)、4, 4' - アゾビス(4 - シアノペンタン酸 - 2 - (パーフルオロブチル)エチル)、4, 4' - アゾビス(4 - シアノペンタン酸 - 2 - (パーフルオロヘキシル)エチル)等。

【0025】

上記アゾ系重合開始剤の中でも、めっき浴への溶出やめっき性の観点から、2, 2' - アゾビス(2 - メチルブチロニトリル)、ジメチル2, 2' - アゾビスイソブチラートが好ましい。

なお、重合開始剤Cとして2, 2' - アゾビス(2 - メチルブチロニトリル)を用いた場合、前記重合物における重合鎖の末端に位置する重合開始剤C由来のラジカル開裂断片は1 - メチル - 1 - シアノ - プロピル基[ $-C(CH_3)(CN)-CH_2CH_3$ ]となる。

【0026】

前記重合開始剤Cは、前記モノマーAのモル数に対して、5 ~ 200モル%の量で使用され、好ましくは15 ~ 200モル%、より好ましくは15 ~ 170モル%、より好ましくは50 ~ 100モル%の量で使用される。

【0027】

< 高分岐ポリマーの製造方法 >

本発明に用いる高分岐ポリマーは、前述の通り、前記モノマーA及びモノマーB、所望によりその他モノマーを含む重合性化合物を、該モノマーAに対して所定量の重合開始剤Cの存在下で重合させて得られる。

前述のモノマーA、モノマーB、所望によりその他モノマーを含む重合性化合物の重合開始剤Cの存在下での重合方法としては公知の方法、例えば溶液重合、分散重合、沈殿重合、及び塊状重合等が挙げられ、中でも溶液重合又は沈殿重合が好ましい。特に分子量制御の点から、有機溶媒中での溶液重合によって反応を実施することが好ましい。

【0028】

このとき用いられる有機溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、テトラリン等の芳香族炭化水素類；n - ヘキサン、n - ヘプタン、ミネラルスピリット、シクロヘキサン等の脂肪族又は脂環式炭化水素類；塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、メチレンジクロライド、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、オルトジクロロベンゼン等のハロゲン化物類；酢酸エチル、酢酸ブチル、メトキシブチルアセテート、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル系又はエステルエーテル類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4 - ジオキサン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジ - n - ブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；メタノール、エタノール、n - プ

10

20

30

40

50

ロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*tert*-ブタノール、2-エチルヘキシルアルコール、ベンジルアルコール、エチレングリコール等のアルコール類；*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチル-2-ピロリドン等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、並びにこれらの2種以上の混合溶媒が挙げられる。

これらのうち好ましいのは、芳香族炭化水素類、ハロゲン化物類、エステル類、エーテル類、ケトン類、アルコール類、アミド類等であり、特に好ましいものはベンゼン、トルエン、キシレン、オルトジクロロベンゼン、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、メチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*tert*-ブタノール、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチル-2-ピロリドン等である。

10

#### 【0029】

上記重合反応を有機溶媒の存在下で行う場合、例えば前記モノマーAの1質量部に対する前記有機溶媒の質量は、通常0.5~100質量部であり、さらに好ましくは1~10質量部である。

有機溶媒の配合量は目的物である高分岐ポリマーの分子量に応じて適宜選択し得る。例えばより高分子量の高分岐ポリマーを設計する場合には有機溶媒量を少なく（溶媒中の重合性化合物の濃度が高濃度となる）、反対に、低分子量の高分岐ポリマーを設計する場合には有機溶媒量を多く（溶媒中の重合性化合物の濃度が低濃度となる）すればよい。

20

#### 【0030】

重合反応は常圧、加圧密閉下、又は減圧下で行われ、装置及び操作の簡便さから常圧下で行うのが好ましい。また、 $N_2$ 等の不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましい。

重合温度は、反応混合物の沸点以下であれば任意であるが、重合効率と分子量調節の点から、好ましくは50~200、さらに好ましくは70~150である。

#### 【0031】

より好ましくは、上記重合反応は反応圧力下での前記有機溶媒の還流温度で実施され、すなわち、前記重合性化合物、重合性開始剤及び有競売を含む溶液を、還流状態に保たれた該有機溶媒中へ滴下することにより、重合反応を行うことが好ましい。

30

#### 【0032】

反応時間は、反応温度や、重合性化合物（モノマーA、モノマーB、所望によりその他モノマー）及び重合開始剤Cの種類及び割合、重合に用いる有機溶媒種等によって変動するものであるため一概には規定できないが、好ましくは30~720分、より好ましくは40~540分である。

重合反応の終了後、得られた高分岐ポリマーを任意の方法で回収し、必要に応じて洗浄等の後処理を行う。反応溶液から高分子を回収する方法としては、再沈殿等の方法が挙げられる。

#### 【0033】

こうして得られる本発明に用いる高分岐ポリマーの重量平均分子量（以下Mwと略記）は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算で、好ましくは1,000~200,000、さらに好ましくは2,000~100,000、最も好ましくは2,000~30,000である。

40

#### 【0034】

本発明に用いる高分岐ポリマーのうち、特に好ましいものの一例は、少なくとも前記式[1]並びに式[2]で表される構造部分を含む重合鎖を構成する重合物からなる高分岐ポリマーであって、

式[1]中、

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  は水素原子を表し、

$R_3$ 、 $R_4$  は水素原子又はメチル基を表し、

50

A<sub>1</sub> はフェニレン基又はトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2</sup> . 6 ] デカン - 4 , 8 - ジイル - ジ (メチレンオキシカルボニル) 基を表し、  
式 [ 2 ] 中、

R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub> 及び R<sub>9</sub> は水素原子を表し、

R<sub>10</sub> 及び R<sub>11</sub> は、それぞれ独立して水素原子又はメチル基を表すか、R<sub>10</sub> と R<sub>11</sub> とが一緒になって n - プロピレン基を表し、

該重合鎖の末端に 2 , 2' - アゾビス ( 2 - メチルブチロニトリル ) 及びジメチル 2 , 2' - アゾビス ( 2 - メチルプロピオネート ) から選択される重合開始剤 C のラジカル開裂断片が組み込まれてなる、高分岐ポリマーが挙げられる。

【 0 0 3 5 】

< ( b ) 金属微粒子 >

本発明の下地剤に用いられる ( b ) 金属微粒子としては特に限定されず、金属種としては鉄 ( F e )、コバルト ( C o )、ニッケル ( N i )、銅 ( C u )、パラジウム ( P d )、銀 ( A g )、スズ ( S n )、白金 ( P t ) 及び金 ( A u ) 並びにこれらの合金が挙げられ、これらの金属の 1 種類でもよいし 2 種以上の合金でも構わない。中でも好ましい金属微粒子としてはパラジウム微粒子が挙げられる。なお、金属微粒子として、前記金属の酸化物を用いてもよい。

【 0 0 3 6 】

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

【 0 0 3 7 】

前記金属塩としては、塩化金酸、硝酸銀、硫酸銅、硝酸銅、酢酸銅、塩化スズ、塩化第一白金、塩化白金酸、P t ( d b a )<sub>2</sub> [ d b a = ジベンジリデンアセトン ]、P t ( c o d )<sub>2</sub> [ c o d = 1 , 5 - シクロオクタジエン ]、P t ( C H<sub>3</sub> )<sub>2</sub> ( c o d )、塩化パラジウム、酢酸パラジウム ( P d ( O C ( = O ) C H<sub>3</sub> )<sub>2</sub> )、硝酸パラジウム、P d<sub>2</sub> ( d b a )<sub>3</sub> · C H C l<sub>3</sub>、P d ( d b a )<sub>2</sub>、塩化ロジウム、酢酸ロジウム、演歌ルテニウム、酢酸ルテニウム、R u ( c o d ) ( c o t ) [ c o t = シクロオクタトリエン ]、塩化イリジウム、酢酸イリジウム、N i ( c o d )<sub>2</sub> 等が挙げられる。

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

【 0 0 3 8 】

10

20

30

40

50

前記金属微粒子の平均粒径は1～100nmが好ましい。該金属微粒子の平均粒径を100nm以下とすることで、表面積の減少が少なく十分な触媒活性が得られる。平均粒径としては、75nm以下が更に好ましく、1～30nmが特に好ましい。

【0039】

本発明の下地剤における上記(a)高分岐ポリマーの添加量は、上記(b)金属微粒子100質量部に対して20質量部以上10,000質量部以下とすることが好ましい。(b)金属微粒子100質量部に対する(a)高分岐ポリマーの添加量を20質量部以上とすることで、上記金属微粒子を十分に分散させることができ、また、20質量部以下であると、上記金属微粒子の分散性が不十分であり、沈殿物や凝集物を生じやすくなる。より好ましくは、30質量部以上である。また、(b)金属微粒子100質量部に対して(a)高分岐ポリマーを10,000質量部以上添加すると、塗布後の単位面積当たりのPd量が不十分となるため、めっきの析出性が低下する虞がある。

10

【0040】

<(c)アミン化合物>

本発明の無電解めっき下地剤に用いられる(c)アミン化合物としては、公知のものが使用することが可能であり、例えば、アルキルアミン類、ヒドロキシアルキルアミン類等の脂肪族アミン類、環状置換基を有するアミン類、芳香族アミン(アリールアミン)類、そしてアルコキシシリル基を有するアミン化合物等が挙げられる。これらアミン化合物の中でもアルコキシシリル基を有するアミン化合物が好ましい。また、めっき下地剤の保存安定性を向上させる観点から、アミン化合物のアミノ基はケトン類により保護(アルキリデン基による保護)されていることが好ましく、本発明において、当該アミノ基がアルキリデン基により保護されたアミン化合物もアミン化合物も(c)成分に含まれる。なお、(c)成分としてこのアルキリデン基により保護されたアミン化合物を用いる場合、後述する下地剤の溶媒としては、前記アルキリデン基による保護を外すこととなるアルコール溶媒ではなく、ケトン類、エテル類、エステル類の溶媒を用いることが好ましい。

20

本発明では、(c)アミン化合物を無電解めっき下地剤に配合することにより、金属微粒子、詳細には後述する金属微粒子と高分岐ポリマーよりなる複合体の下地剤中の分散安定性向上の効果が得られ、また微細なめっきパターン形成に寄与する。なお、アルキリデン基により保護されたアミン化合物は、無電解めっき液によりアルキリデン基の保護が外れるので、(c)成分としてアルキリデン基により保護されたアミン化合物を使用できる。

30

【0041】

上記アルキルアミン類としては、エチルアミン( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ )、プロピルアミン( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ )、ブチルアミン( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ )、ペンチルアミン( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ )、ヘキシルアミン( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$ )、ヘプチルアミン( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ )、オクチルアミン( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$ )、ノニルアミン( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{NH}_2$ )、デシルアミン( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{NH}_2$ )、ウンデシルアミン( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}_2$ )、ドデシルアミン( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$ )、トリデシルアミン( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}_2$ )、テトラデシルアミン( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{NH}_2$ )、ペンタデシルアミン( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{NH}_2$ )、ヘキサデシルアミン( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NH}_2$ )、ヘプタデシルアミン( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{NH}_2$ )、オクタデシルアミン( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2$ )、ノナデシルアミン( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{NH}_2$ )、イコシルアミン( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{19}\text{NH}_2$ )、及びこれらの構造異性体等の第一級アミン類；N,N-ジメチルアミン、N,N-ジエチルアミン、N,N-ジプロピルアミン、N,N-ジブチルアミン等の第二級アミン類；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン等の第三級アミン類が挙げられる。

40

【0042】

上記ヒドロキシアルキルアミン類(アルカノールアミン類)としては、メタノールアミン( $\text{OHCH}_2\text{NH}_2$ )、エタノールアミン( $\text{OH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ )、プロパノール

50



アミン(  $\text{OH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  )、ブタノールアミン(  $\text{OH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$  )、ペンタノールアミン(  $\text{OH}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$  )、ヘキサノールアミン(  $\text{OH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$  )、ヘプタノールアミン(  $\text{OH}(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$  )、オクタノールアミン(  $\text{OH}(\text{CH}_2)_8\text{NH}_2$  )、ノナノールアミン(  $\text{OH}(\text{CH}_2)_9\text{NH}_2$  )、デカノールアミン(  $\text{OH}(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}_2$  )、ウンデカノールアミン(  $\text{OH}(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$  )、ドデカノールアミン(  $\text{OH}(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}_2$  )、トリデカノールアミン(  $\text{OH}(\text{CH}_2)_{13}\text{NH}_2$  )、テトラデカノールアミン(  $\text{OH}(\text{CH}_2)_{14}\text{NH}_2$  )、ペンタデカノールアミン(  $\text{OH}(\text{CH}_2)_{15}\text{NH}_2$  )、ヘキサデカノールアミン(  $\text{OH}(\text{CH}_2)_{16}\text{NH}_2$  )、ヘプタデカノールアミン(  $\text{OH}(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2$  )、オクタデカノールアミン(  $\text{OH}(\text{CH}_2)_{18}\text{NH}_2$  )、ノナデカノールアミン(  $\text{OH}(\text{CH}_2)_{19}\text{NH}_2$  )、エイコサデカノールアミン(  $\text{OH}(\text{CH}_2)_{20}\text{NH}_2$  )等の第一級アミン類；N-メチルメタノールアミン、N-エチルメタノールアミン、N-プロピルメタノールアミン、N-ブチルメタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-プロピルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、N-メチルプロパノールアミン、N-エチルプロパノールアミン、N-プロピルプロパノールアミン、N-ブチルプロパノールアミン、N-メチルブタノールアミン、N-エチルブタノールアミン、N-プロピルブタノールアミン、N-ブチルブタノールアミン等の第二級アミン類などが挙げられる。

10

## 【0043】

またその他の脂肪族アミン類としては、メトキシメチルアミン、メトキシエチルアミン、メトキシプロピルアミン、メトキシブチルアミン、エトキシメチルアミン、エトキシエチルアミン、エトキシプロピルアミン、エトキシブチルアミン、プロポキシメチルアミン、プロポキシエチルアミン、プロポキシプロピルアミン、プロポキシブチルアミン、ブトキシメチルアミン、ブトキシエチルアミン、ブトキシプロピルアミン、ブトキシブチルアミン等のアルコキシアルキルアミンが挙げられる。

20

## 【0044】

環状置換基を有するアミン類の例としては、式  $\text{R}_{17} - \text{R}_{18} - \text{NH}_2$  で表されるアミン化合物が好ましい。

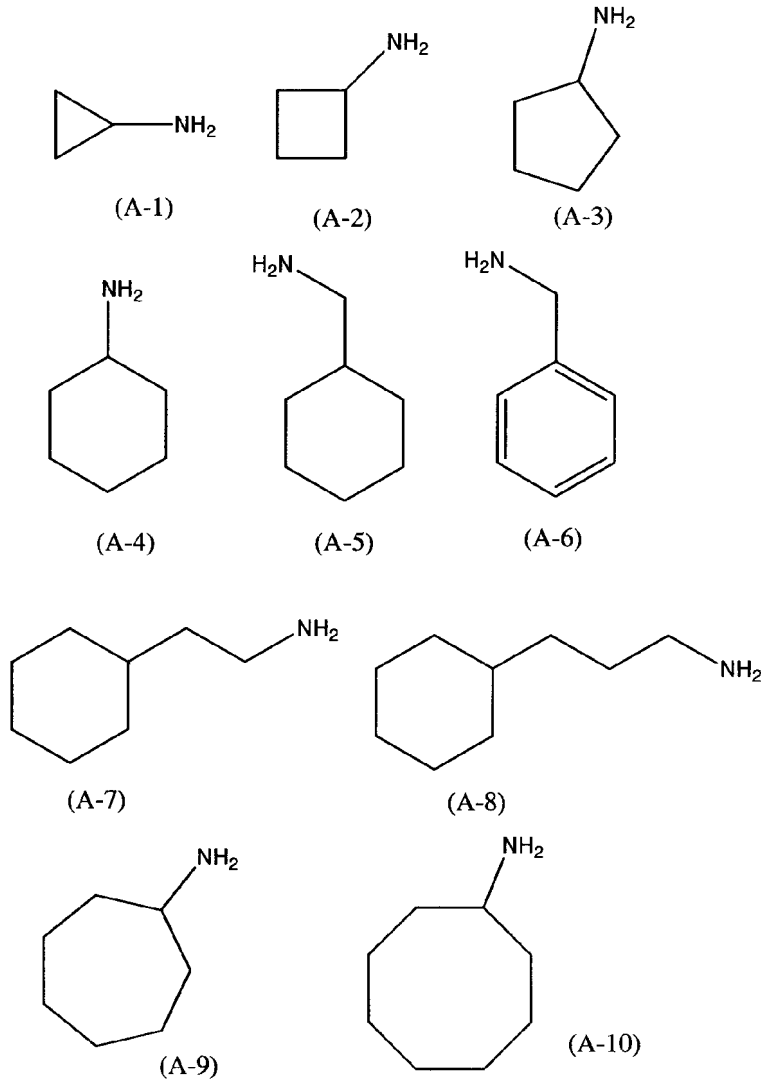
上記式中、 $\text{R}_{17}$  は炭素原子数3乃至12、好ましくは炭素原子数3乃至10の一価の環状基であり、脂環式基、芳香族基、並びにそれらの組み合わせのいずれであってもよい。これらの環状基は任意の置換基、例えば炭素原子1乃至10のアルキル基等で置換されていてもよい。 $\text{R}_{18}$  は単結合又は炭素原子数1乃至17、好ましくは炭素原子数1乃至3のアルキレン基を表す。

30

## 【0045】

本発明において、式  $\text{R}^{11} - \text{R}^{12} - \text{NH}_2$  で表されるアミン化合物の好ましい具体例としては、下記の式(A-1)乃至(A-10)で表される化合物などが挙げられる。

## 【化3】



10

20

30

## 【0046】

芳香族アミン類（アリールアミン類）の具体例として、アニリン、N-メチルアニリン、o-、m-、又はp-アニシジン、o-、m-、又はp-トルイジン、o-、m-、又はp-クロロアニリン、o-、m-、又はp-プロモアニリン、o-、m-、又はp-ヨードアニリンなどが挙げられる。

## 【0047】

アルコキシシリル基を有するアミン化合物の具体例としてはN,N'-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-1,2-エタンジアミン、N,N'-ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-1,2-エタンジアミン、N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-1,2-エタンジアミン、N-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-1,2-エタンジアミン、ビス-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アミン、ビス-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]アミン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、トリメトキシ[3-(メチルアミノ)]プロピルシラン、3-(N-アリールアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-(N-アリールアミノ)プロピルトリエトキシシラン、3-(ジエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-(ジエチルアミノ)プロピルトリエトキシシラン、3-(フェニルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-(フェニルアミノ)プロピルトリエトキシシラン等の化合物が挙げられる。

40

## 【0048】

また上記に具体例を挙げたアルキルアミン類、ヒドロキシアルキルアミン類、その他の

50

脂肪族アミン類、環状置換基を有するアミン類、芳香族アミン（アリアルアミン）類、アルコキシシリル基を有するアミン化合物において、アミノ基が、例えばメチルエチルケトンやメチルイソブチルケトン等のケトン類により、アルキリデン基保護されたアミノ化合物が挙げられる。

【0049】

本発明の下地剤における（c）アミン化合物の含有量は、後述する前記高分岐ポリマーと金属微粒子より形成された複合体（又は前記高分岐ポリマーと金属微粒子の合計質量）100質量部に対して0.01質量部～500質量部であることが好ましく、より好ましくは0.1質量部～300質量部であり、特に1質量部～100質量部である。

（c）アミン化合物の含有量が上記数値範囲より過少である場合、後述する前記高分岐ポリマーと金属微粒子より形成された複合体の分散性・溶解性安定化効果が得られず、また上記範囲を大きく超えて添加した場合（例えば上記複合体の10質量倍量など）、めっき浴を汚染したり、破壊することがあるだけでなく、めっき被膜に外観不良を起こすことがある。

【0050】

<下地剤>

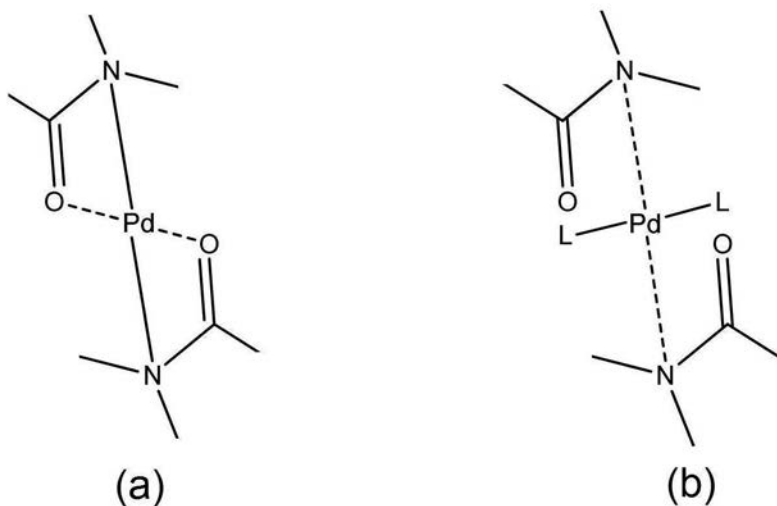
本発明の無電解めっき下地剤は、前記（a）高分岐ポリマー及び（b）金属微粒子を含むものであり、さらに、必要に応じて（c）アミン化合物、さらにはその他成分を含むものである。本発明の無電解めっき下地剤において、前記高分岐ポリマーと前記金属微粒子が複合体を形成していることが好ましく、すなわち前記下地剤が前記高分岐ポリマーと前記金属微粒子により形成された複合体を含むことが好ましい。

【0051】

ここで複合体とは、前記高分岐ポリマーの側鎖のアミド基の作用により、金属微粒子に接触又は近接した状態で両者が共存し、粒子状の形態を為すものであり、言い換えると、前記高分岐ポリマーのアミド基に金属微粒子が付着又は配位した構造を有する複合体であると表現される。

ここで“付着又は配位した構造”とは、高分岐ポリマーのアミド基の一部又は全部が金属微粒子と相互作用した状態をいう。例えば金属原子としてパラジウム塩を採用した場合、アミド基とパラジウム塩が以下の（a）又は（b）に示す構造（式中のLは配位子である。）を形成していると考えられる。そのため、金属微粒子としてパラジウム微粒子を採用した場合、表層のPd原子がアミド基と相互作用することにより、高分岐ポリマーが金属微粒子を取り囲む構造を形成していると考えられる。

【化4】



従って、本発明における「複合体」には、上述のように金属微粒子と高分岐ポリマーが結合して一つの複合体を形成しているものだけでなく、金属微粒子と高分岐ポリマーが結合部分を形成することなく、夫々独立して存在しているもの（見かけ上、一つの粒子を形

成しているように見えるもの)も含まれていてもよい。

本発明の(a)高分岐ポリマーの重合鎖に含まれる式[1]、式[2]及び式[3]で表される構造部分は、いずれもPd原子を還元する活性プロトン、或いはPd原子と架橋する部位を有さないので、本発明の(a)高分岐ポリマーはアミド基により(b)金属微粒子と安定に複合体を形成できる。

#### 【0052】

前記(a)高分岐ポリマーと(b)金属微粒子の複合体の形成は、高分岐ポリマーと金属微粒子を含む下地剤の調製時に同時に実施され、その方法としては、低級アンモニウム配位子によりある程度安定化した金属微粒子を合成した後に高分岐ポリマーにより配位子を交換する方法や、高分岐ポリマーの溶液中で、金属イオンを直接還元することにより複合体を形成する方法がある。また、上述のように、上記高分岐ポリマーを溶解した溶液に金属塩の溶液を添加してこれに紫外線を照射する、或いは、該溶液に金属塩の溶液及び還元剤を添加するなどして、金属イオンを還元することによっても複合体を形成できる。

10

#### 【0053】

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

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

20

金属微粒子の反応混合液と、高分岐ポリマーを混合する温度は、通常0乃至溶媒の沸点の範囲を使用することができ、好ましくは、室温(およそ25)乃至60の範囲である。

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

30

#### 【0054】

直接還元方法としては、金属イオンと高分岐ポリマーを溶媒に溶解し、メタノール、エタノール、2-プロパノール、ポリオール等の第一級又は第二級アルコール類で還元させることにより、目的とする金属微粒子複合体を得ることができる。

ここで用いられる金属イオン源としては、上述の金属塩が使用できる。

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

40

還元反応(金属イオンと高分岐ポリマーを混合する)の温度は、通常0乃至溶媒の沸点の範囲を使用することができ、好ましくは室温(およそ25)乃至60の範囲である。

#### 【0055】

50

他の直接還元方法としては、金属イオンと高分岐ポリマーを溶媒に溶解し、水素ガス雰囲気下で反応させることにより、目的とする金属微粒子複合体を得ることができる。

ここで用いられる金属イオン源としては、上述の金属塩や、ヘキサカルボニルクロム [  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  ]、ペンタカルボニル鉄 [  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  ]、オクタカルボニルジコバルト [  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  ]、テトラカルボニルニッケル [  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  ] 等の金属カルボニル錯体を使用できる。また金属オレフィン錯体や金属ホスフィン錯体、金属窒素錯体等の0価の金属錯体も使用できる。

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

金属イオンと高分岐ポリマーを混合する温度は、通常0乃至溶媒の沸点の範囲を使用することができる。

#### 【0056】

また、直接還元方法として、金属イオンと高分岐ポリマーを溶媒に溶解し、熱分解反応させることにより、目的とする金属微粒子複合体を得ることができる。

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

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

金属イオンとアミド基を有する高分岐ポリマーを混合する温度は、通常0乃至溶媒の沸点の範囲を使用することができ、好ましくは溶媒の沸点近傍、例えばトルエンの場合は110 (加熱還流) である。

#### 【0057】

こうして得られる高分岐ポリマーと金属微粒子の複合体は、再沈殿等の精製処理を経て、粉末などの固形物の形態とすることができる。

#### 【0058】

本発明の下地剤は、前記(a)高分岐ポリマーと(b)金属微粒子(好ましくはこれらよりなる複合体)を含み、さらに、必要に応じて(c)アミン化合物及びその他成分を含むものであって、該下地剤は、後述する[無電解金属めっきの下地層]の形成時に用いるワニスの形態であってもよい。

#### 【0059】

<その他添加剤>

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

#### 【0060】

上記界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類；ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類；ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリステアレート、ソルビタン

10

20

30

40

50

トリオレート等のソルビタン脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレート等のポリオキシエチレンノニオン系界面活性剤；エフトップ（登録商標）EF-301、同EF-303、同EF-352〔以上、三菱マテリアル電子化成（株）製〕、メガファック（登録商標）F-171、同F-173、同R-08、同R-30〔以上、DIC（株）製〕、Novec（登録商標）FC-430、同FC-431〔以上、住友スリーエム（株）製〕、アサヒガード（登録商標）AG-710〔旭硝子（株）製〕、サーフロン（登録商標）S-382〔AGCセイミケミカル（株）製〕等のフッ素系界面活性剤などが挙げられる。

#### 【0061】

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

#### 【0062】

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

本発明の下地剤は、必要に応じて増粘剤を配合することにより、下地剤の粘度やレオロジー特性を調整することができ、下地剤の適用方法や適用箇所など、その用途に応じて適宜採用・選択し得る。

#### 【0063】

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

#### 【0064】

##### [無電解金属めっきの下地層]

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

#### 【0065】

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

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

また導電性基材としては、例えばITO（スズドープ酸化インジウム）や、ATO（アンチモンドープ酸化スズ）、FTO（フッ素ドープ酸化スズ）、AZO（アルミニウムド

10

20

30

40

50

ーブ酸化亜鉛)、GZO(ガリウムドーブ酸化亜鉛)、また各種ステンレス鋼、アルミニウム並びにジュラルミン等のアルミニウム合金、鉄並びに鉄合金、銅並びに真鍮、燐青銅、白銅及びベリリウム銅等の銅合金、ニッケル並びにニッケル合金、そして、銀並びに洋銀等の銀合金などの金属等が挙げられる。

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

また、上記基材は、三次元成形体であってもよい。

#### 【0066】

上記(a)高分岐ポリマーと(b)金属微粒子(好ましくはこれらよりなる複合体)を含み、さらに、必要に応じて(c)アミン化合物及びその他成分を含む無電解めっき下地剤より無電解金属めっきの下地層を形成する具体的な方法としては、まず前記高分岐ポリマーと金属微粒子(好ましくはこれらよりなる複合体)(と必要に応じてアミン化合物及びその他成分)とを適当な溶媒に溶解又は分散してワニス形態とし、該ワニスを、金属めっき被膜を形成する基材上にスピコート法;ブレードコート法;ディップコート法;ロールコート法;パーコート法;ダイコート法;スプレーコート法;インクジェット法;ファウンテンペナノリソグラフィー(FPN)、ディップペナノリソグラフィー(DPN)などのペンリソグラフィー;活版印刷、フレキソ印刷、樹脂凸版印刷、コンタクトプリンティング、マイクロコンタクトプリンティング( $\mu$ CP)、ナノインプリンティンググリソグラフィー(NIL)、ナノトランスファープリンティング(nTP)などの凸版印刷法;グラビア印刷、エンレーピングなどの凹版印刷法;平版印刷法;スクリーン印刷、騰写版などの孔版印刷法;オフセット印刷法等によって塗布し、その後、溶媒を蒸発・乾燥させることにより、薄層を形成する。

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

#### 【0067】

またここで用いられる溶媒としては、上記複合体、及び所望によりアミン化合物及びその他成分を溶解又は分散するものであれば特に限定されないが、たとえば、水;ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類;メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、2-ブタノール、n-ヘキサノール、n-オクタノール、2-オクタノール、2-エチルヘキサノール等のアルコール類;メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、フェニルセロソルブ等のセロソルブ類;プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、ジエチレングリコールイソプロピルメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル類;エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)等のグリコールエステル類;テトラヒドロフラン(THF)、メチルテトラヒドロフ

ラン、1,4-ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン（MIBK）、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；n-ヘプタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類；1,2-ジクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン化脂肪族炭化水素類；N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシドなどが使用できる。これら溶媒は単独で使用してもよく、2種類以上の溶媒を混合してもよい。さらに、ワニスの粘度を調整する目的で、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール等のグリコール類を添加してもよい。なお前述したように、（c）アミン化合物としてアミノ基がアルキリデン基保護されたアミン化合物を用いる場合には、該保護基を外すこととなるアルコール溶媒の使用を避け、溶媒としてケトン類、エーテル類、エステル類などを用いることが好適である。

また上記溶媒に溶解又は分散させる濃度は任意であるが、ワニス中の非溶媒成分の濃度〔下地剤に含まれる溶媒を除く全成分（高分岐ポリマーと金属微粒子（好ましくはこれらよりなる複合体）、所望によりアミン化合物及びその他成分等）の濃度〕は0.05～90質量%であり、好ましくは0.1～80質量%である。

#### 【0068】

溶媒の乾燥法としては、特に限定されるものではなく、例えば、ホットプレートやオープンを用いて、適切な雰囲気下、すなわち大気、窒素等の不活性ガス、真空中等で蒸発させればよい。これにより、均一な成膜面を有する下地層を得ることが可能である。焼成温度は、溶媒を蒸発させることができれば特に限定されないが、40～250で行うことが好ましい。

#### 【0069】

[無電解めっき処理、金属めっき膜、金属被膜基材]

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

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

#### 【0070】

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

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

また上記錯化剤、還元剤についても金属イオンに応じて適宜選択すればよい。

#### 【0071】

また無電解めっき液は市販のめっき液を使用してもよく、例えばメルテックス（株）製の無電解ニッケルめっき薬品（メルプレート（登録商標）NIシリーズ）、無電解銅めっき薬品（メルプレート（登録商標）CUシリーズ）；奥野製薬工業（株）製の無電解ニッケルめっき液（ICPニコロン（登録商標）シリーズ、トップピエナ650）、無電解銅めっき液（OPC-700無電解銅M-K、ATSアドカップーIW、同CT、OPCカップー（登録商標）AFシリーズ、同HFS、同NCA）、無電解スズめっき液（サブスターSN-5）、無電解金めっき液（フラッシュゴールド330、セルフゴールドOTK-I T）、無電解銀めっき液（ムデンシルバー）；小島化学薬品（株）製の無電解パラジ



ウムめっき液（パレットII）、無電解金めっき液（ディップGシリーズ、NCゴールドシリーズ）；佐々木化学薬品（株）製の無電解銀めっき液（エスダイヤAG-40）；日本カニゼン（株）製の無電解ニッケルめっき液（カニゼン（登録商標）シリーズ、シューマー（登録商標）シリーズ、シューマー（登録商標）カニブラック（登録商標）シリーズ）、無電解パラジウムめっき液（S-KPD）；ダウケミカル社製の無電解銅めっき液（キューポジット（登録商標）銅パーミックスシリーズ、サーキューポジット（登録商標）シリーズ）、無電解パラジウムめっき液（パラマス（登録商標）シリーズ）、無電解ニッケルめっき液（デュラポジット（登録商標）シリーズ）、無電解金めっき液（オーロレクトロレス（登録商標）シリーズ）、無電解スズめっき液（ティンポジット（登録商標）シリーズ）；上村工業（株）製の無電解銅めっき液（スルカップ（登録商標）ELC-S P、同PSY、同PCY、同PGT、同PSR、同PEA、同PMK）、アトテックジャパン（株）製の無電解銅めっき液（プリントガント（登録商標）PV、同PVE）等を好適に用いることができる。

10

#### 【0072】

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

#### 【実施例】

#### 【0073】

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

20

#### 【0074】

(1) 分子量測定1：GPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）

装置：東ソー（株）製 HLC-8220GPC

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

カラム温度：40

溶媒：テトラヒドロフラン

検出器：UV（254nm）、RI

30

(2) 分子量測定2：GPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）

装置：東ソー（株）製 HLC-8220GPC

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

カラム温度：40

溶媒：DMF

検出器：UV（254nm）、RI

(3)  $^{13}\text{C}$  NMRスペクトル

装置：日本電子（株）製 JNM-ECA700

溶媒： $\text{CDCl}_3$

緩和試薬：トリスアセチルアセトナートクロム（ $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ）

基準： $\text{CDCl}_3$ （77.0ppm）

40

(4) ICP発光分析（誘導結合プラズマ発光分析）

装置：（株）島津製作所製 ICPM-8500

(5) TEM（透過型電子顕微鏡）画像

装置：（株）日立ハイテクノロジーズ製 H-8000

(6) 5%重量減少温度

装置：（株）リガク製 示唆熱天秤 TG8120

測定条件：空気雰囲気下

昇温速度：10 /分（25～500）

50

## 【 0 0 7 5 】

また、略記号は以下の意味を表す。

D C P : トリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0 <sup>2</sup> . 6 ] デカンジメタノールジメタクリレート [ 新中村化学工業 ( 株 ) 製 D C P ]

D V B : ジビニルベンゼン [ 新日鐵化学 ( 株 ) 製 D V B - 9 6 0 ]

N V P : N - ビニルピロリドン [ 関東化学 ( 株 ) 製 ]

N V A : N - ビニルアセトアミド [ 昭和電工 ( 株 ) 製 ]

M C S : メチルセロソルブ

D I P E : ジイソプロピルエーテル

V - 5 9 : 2 , 2 ' - アゾビス ( 2 - メチルブチロニトリル )

K B M - 9 0 3 : 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン ( 信越化学工業 ( 株 ) 製 )

K B M - 9 1 0 3 : 3 - トリメトキシシリル - N - ( 1 , 3 - ジメチルブチリデン ) プロピルアミン ( 信越化学工業 ( 株 ) 製 )

## 【 0 0 7 6 】

[ 参考例 1 ] 無電解銅めっき液の調製

1 L のフラスコに、キューボジット ( 登録商標、以下同様 ) カッパーミックス 3 2 8 A [ ダウケミカル社製 ] 1 2 5 m L 、キューボジットカッパーミックス 3 2 8 L [ ダウケミカル社製 ] 1 2 5 m L 及びキューボジットカッパーミックス 3 2 8 C [ ダウケミカル社製 ] 1 5 m L を仕込み、さらに純水を加えて溶液の総量を 1 L とした。

## 【 0 0 7 7 】

[ 参考例 2 ] 無電解ニッケルめっき液の調製

1 L のフラスコに、ブルーシューマー [ カニゼン ( 株 ) 製 ] 1 0 0 m L を仕込み、さらに純水を加えて溶液の総量を 5 0 0 m L とした。

## 【 0 0 7 8 】

[ 重合例 1 : D V B 、 N V P 、 V - 5 9 を用いた高分岐ポリマー 1 の製造 ]

3 0 0 m L の反応フラスコに、M C S 9 7 . 6 g を仕込み、攪拌しながら 5 分間窒素を流し込み、内液が還流するまで ( およそ 1 3 0 ) 加熱した。

別の 2 0 0 m L の反応フラスコに、モノマー A として D V B 6 . 5 1 g ( 5 0 m m o l ) 、モノマー B として N V P 8 . 3 4 g ( 7 5 m m o l ) 、開始剤 C として V - 5 9 1 4 . 4 2 g ( 7 5 m m o l ) 及び M C S 6 8 . 3 g を仕込み、攪拌しながら 5 分間窒素を流し込み窒素置換を行い、氷浴にて 0 まで冷却を行った。

前述の 3 0 0 m L 反応フラスコ中の還流してある M C S 中に、D V B 、 N V P 、 V - 5 9 が仕込まれた前記 1 0 0 m L の反応フラスコから、滴下ポンプを用いて、内容物を 3 0 分間かけて滴下した。滴下終了後、さらに 1 時間攪拌した。

次に、この反応液をヘキサン 9 7 5 . 6 2 g に添加してポリマーをスラリー状態で沈殿させた。このスラリーを減圧濾過し、真空乾燥して、白色粉末の目的物 ( 高分岐ポリマー 1 ) 1 2 . 7 9 g ( 収率 4 3 . 7 % ) を得た。

得られた目的物の G P C によるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M w は 8 , 9 0 0 、分散度 : M w ( 重量平均分子量 ) / M n ( 数平均分子量 ) は 3 . 8 であった。

## 【 0 0 7 9 】

[ 重合例 2 : D V B 、 N V P 、 V - 5 9 を用いた高分岐ポリマー 2 の製造 ]

2 0 0 m L の反応フラスコに、M C S 1 2 2 . 8 g を仕込み、攪拌しながら 5 分間窒素を流し込み、内液が還流するまで ( およそ 1 3 0 ) 加熱した。

別の 1 0 0 m L の反応フラスコに、モノマー A として D V B 6 . 5 1 g ( 5 0 m m o l ) 、モノマー B として N V P 1 1 . 1 1 g ( 1 0 0 m m o l ) 、開始剤 C として V - 5 9 1 9 . 2 3 g ( 1 0 0 m m o l ) 及び M C S 8 5 . 9 9 g を仕込み、攪拌しながら 5 分間窒素を流し込み窒素置換を行い、氷浴にて 0 まで冷却を行った。

前述の 2 0 0 m L 反応フラスコ中の還流してある M C S 中に、D V B 、 N V P 、 V - 5 9 が仕込まれた前記 1 0 0 m L の反応フラスコから、滴下ポンプを用いて、内容物を 3 0 分間かけて滴下した。滴下終了後、さらに 1 時間攪拌した。

10

20

30

40

50

次に、この反応液をヘキサン 1, 228 g に添加してポリマーをスラリー状態で沈殿させた。このスラリーを減圧濾過し、真空乾燥して、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー 2）15.44 g（収率 41.9%）を得た。

得られた目的物の GPC によるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量  $M_w$  は 2,600、分散度： $M_w$ （重量平均分子量）/ $M_n$ （数平均分子量）は 1.8 であった。

#### 【0080】

[重合例 3：DVB、NVP、V-59 を用いた高分岐ポリマー 3 の製造]

200 mL の反応フラスコに、MCS 106.8 g を仕込み、攪拌しながら 5 分間窒素を流し込み、内液が還流するまで（およそ 130 ）加熱した。

別の 100 mL の反応フラスコに、モノマー A として DVB 6.51 g（50 mmol）、モノマー B として NVP 11.11 g（100 mmol）、開始剤 C として V-59 14.42 g（75 mmol）及び MCS 74.74 g を仕込み、攪拌しながら 5 分間窒素を流し込み窒素置換を行い、氷浴にて 0 まで冷却を行った。

前述の 200 mL 反応フラスコ中の還流してある MCS 中に、DVB、NVP、V-59 が仕込まれた前記 100 mL の反応フラスコから、滴下ポンプを用いて、内容物を 30 分間かけて滴下した。滴下終了後、さらに 1 時間攪拌した。

次に、この反応液をヘキサン 1, 068 g に添加してポリマーをスラリー状態で沈殿させた。このスラリーを減圧濾過し、真空乾燥して、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー 3）16.50 g（収率 51.5%）を得た。

得られた目的物の GPC によるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量  $M_w$  は 7,500、分散度： $M_w$ （重量平均分子量）/ $M_n$ （数平均分子量）は 2.6 であった。

#### 【0081】

[重合例 4：DCP、NVP、V-59 を用いた高分岐ポリマー 4 の製造]

200 mL の反応フラスコに、MCS 159.0 g を仕込み、攪拌しながら 5 分間窒素を流し込み、内液が還流するまで（およそ 130 ）加熱した。

別の 100 mL の反応フラスコに、モノマー A として DCP 16.6 g（50 mmol）、モノマー B として NVP 16.67 g（150 mmol）、開始剤 C として V-59 14.42 g（75 mmol）及び MCS 111.28 g を仕込み、攪拌しながら 5 分間窒素を流し込み窒素置換を行い、氷浴にて 0 まで冷却を行った。

前述の 200 mL 反応フラスコ中の還流してある MCS 中に、DCP、NVP、V-59 が仕込まれた前記 100 mL の反応フラスコから、滴下ポンプを用いて、内容物を 30 分間かけて滴下した。滴下終了後、さらに 1 時間攪拌した。

次に、この反応液をヘキサン 1, 590 g に添加してポリマーをスラリー状態で沈殿させた。このスラリーを減圧濾過し、真空乾燥して、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー 4）23.0 g（収率 48.2%）を得た。

得られた目的物の GPC によるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量  $M_w$  は 10,200、分散度： $M_w$ （重量平均分子量）/ $M_n$ （数平均分子量）は 3.4 であった。

#### 【0082】

[重合例 5：DVB、NVA、V-59 を用いた高分岐ポリマー 5 の製造]

200 mL の反応フラスコに、MCS 126.5 g を仕込み、攪拌しながら 5 分間窒素を流し込み、内液が還流するまで（およそ 130 ）加熱した。

別の 100 mL の反応フラスコに、モノマー A として DVB 6.51 g（50 mmol）、モノマー B として NVA 17.02 g（200 mmol）、開始剤 C として V-59 14.42 g（75 mmol）及び MCS 88.55 g を仕込み、攪拌しながら 5 分間窒素を流し込み窒素置換を行い、氷浴にて 0 まで冷却を行った。

前述の 200 mL 反応フラスコ中の還流してある MCS 中に、DVB、NVA、V-59 が仕込まれた前記 100 mL の反応フラスコから、滴下ポンプを用いて、内容物を 30 分間かけて滴下した。滴下終了後、さらに 1 時間攪拌した。

次に、この反応液をヘキサン 1, 275 g に添加してポリマーをスラリー状態で沈殿さ

10

20

30

40

50

せた。このスラリーを減圧濾過し、真空乾燥して、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー-5）17.23 g（収率45.5%）を得た。

得られた目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは9,300、分散度：Mw（重量平均分子量）/Mn（数平均分子量）は4.9であった。目的物の<sup>13</sup>C NMRスペクトルを図1に示す。

#### 【0083】

[重合例6：DVB、NVP、V-59を用いた高分岐ポリマー6の製造]

200 mLの反応フラスコに、MCS 143.87 gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込み、内液が還流するまで（およそ130℃）加熱した。

別の100 mLの反応フラスコに、モノマーAとしてDVB 6.51 g（50 mmol）、モノマーBとしてNVP 22.23 g（200 mmol）、開始剤CとしてV-59 14.42 g（75 mmol）及びMCS 100.71 gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込み窒素置換を行い、氷浴にて0℃まで冷却を行った。

前述の200 mL反応フラスコ中の還流してあるMCS中に、DVB、NVP、V-59が仕込まれた前記100 mLの反応フラスコから、滴下ポンプを用いて、内容物を30分間かけて滴下した。滴下終了後、さらに1時間攪拌した。

次に、この反応液をヘキサン1,439 gに添加してポリマーをスラリー状態で沈殿させた。このスラリーを減圧濾過し、真空乾燥して、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー-6）24.30 g（収率56.3%）を得た。

得られた目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは11,300、分散度：Mw（重量平均分子量）/Mn（数平均分子量）は3.6であった。目的物の<sup>13</sup>C NMRスペクトルを図2に示す。

#### 【0084】

[重合例7：DCP、NVP、V-59を用いた高分岐ポリマー7の製造]

200 mLの反応フラスコに、MCS 196.0 gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込み、内液が還流するまで（およそ130℃）加熱した。

別の100 mLの反応フラスコに、モノマーAとしてDCP 16.60 g（50 mmol）、モノマーBとしてNVP 27.79 g（250 mmol）、開始剤CとしてV-59 14.42 g（75 mmol）及びMCS 137.22 gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込み窒素置換を行い、氷浴にて0℃まで冷却を行った。

前述の200 mL反応フラスコ中の還流してあるMCS中に、DCP、NVP、V-59が仕込まれた前記100 mLの反応フラスコから、滴下ポンプを用いて、内容物を30分間かけて滴下した。滴下終了後、さらに1時間攪拌した。

次に、この反応液をヘキサン1,960 gに添加してポリマーをスラリー状態で沈殿させた。このスラリーを減圧濾過し、真空乾燥して、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー-7）28.6 g（収率48.7%）を得た。

得られた目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは12,800、分散度：Mw（重量平均分子量）/Mn（数平均分子量）は3.0であった。目的物の<sup>13</sup>C NMRスペクトルを図3に示す。

#### 【0085】

[製造例：Pd微粒子複合体の合成（10 gスケール）]

Pd微粒子-高分岐ポリマー複合体におけるPd微粒子含量（理論値）が30 wt%となるように、以下の手順にて複合体を調製した。なお高分岐ポリマーとして、上述にて調製した高分岐ポリマー5乃至高分岐ポリマー7を用いた。

冷却器を設置した反応フラスコに、酢酸パラジウム[Pd(OAc)<sub>2</sub>、川研ファインケミカル(株)製] 6.36 g、クロロホルム63.56 g（A量）を仕込み均一になるまで攪拌した。別途、高分岐ポリマー7.0 gをクロロホルム70.00 g（B量）に溶解させた溶液を、滴下ポートを使用して、酢酸パラジウムが仕込まれた反応フラスコに加えた。この滴下ポート内を、クロロホルム10.00 g（C量）及びエタノール95.71 gを使用して、前記反応フラスコへ洗い込んだ。この混合物を、窒素雰囲気下60

10

20

30

40

50

で6時間撈拌した。

液温30℃まで冷却後、この溶液をIPE 1, 196.33gに添加して再沈精製した。析出したポリマーを減圧ろ過し、50℃で真空乾燥して、側鎖にアミド基を有する高分岐ポリマーとPd粒子の複合体を得た。

Pd微粒子含量(理論値)が上記の30wt%、そして40wt%、50wt%又は60wt%となる複合体を、下記表1に示す分量を用いて、ポリマーを高分岐ポリマー6(HB-DVB-NVP-V59)[複合体1乃至複合体4]、高分岐ポリマー7(HB-DCP-NVP-V59)[複合体5乃至複合体8]、高分岐ポリマー5(HB-DBV-NVA-V59)[複合体9乃至複合体12]にそれぞれ替えて調製し、それら複合体の収率を算出した。

また得られた複合体における実際の金属含有量をICP発光分析により測定し、また、該複合体の5%重量減少温度を測定した。さらにTEM(透過型電子顕微鏡)画像より、画像中の50個程度の粒子を選択し、これらの粒子径を測定して平均値を算出し、各複合体におけるPd粒子径とした。

得られた結果を表2に示す。

【0086】

【表1】

表1

理論値 (wt%)	Pd(OAc) <sub>2</sub> (g)	ポリマー (g)	クロロホルム(g)			エタノール (g)	DIPE (g)	
			A量	B量	C量			
(1)	30.00	6.36	7.00	63.56	70.00	10.00	95.71	1196.33
(2)	40.00	8.47	6.00	84.75	60.00	10.00	103.16	1289.55
(3)	50.00	10.59	5.00	105.93	50.00	10.00	110.62	1382.77
(4)	60.00	12.71	4.00	127.12	40.00	10.00	118.08	1475.99

【0087】

【表 2】

表 2 : Pd 微粒子-各高分岐ポリマー複合体

	金属含有量		Pd粒子径 [nm]	5%重量減少温度 [°C]	収率 [%]
	理論値[wt%]	測定値[wt%]			
高分岐ポリマー6	-		-	350.6	-
複合体1	(1)	30.00	20	333.2	94
複合体2	(2)	40.00		305.0	95
複合体3	(3)	50.00		326.7	98
複合体4	(4)	60.00		369.5	>99
高分岐ポリマー7	-		-	331.1	-
複合体5	(1)	30.00	20	318.7	86
複合体6	(2)	40.00		328.1	94
複合体7	(3)	50.00		321.0	90
複合体8	(4)	60.00		315.2	89
高分岐ポリマー5	-		-	278.2	-
複合体9	(1)	30.00	5-10	285.3	94
複合体10	(2)	40.00		287.7	91
複合体11	(3)	50.00		298.4	97
複合体12	(4)	60.00		296.2	95

10

20

30

## 【 0 0 8 8 】

[ 実施例 1 乃至実施例 3 : 無電解めっき下地剤の調製並びに無電解めっきの検討 ]

上記で得られた複合体 1 ( Pd 微粒子 - 高分岐ポリマー 6 複合体 )、複合体 5 ( Pd 微粒子 - 高分岐ポリマー 7 複合体 ) 又は複合体 9 ( Pd 微粒子 - 高分岐ポリマー 5 複合体 ) 20 mg と、KBM - 903 80 mg をそれぞれ混合し、ここに総量が 2 g となるように n - プロピルアルコール ( PrOH ) を加え、均一になるまで攪拌した。溶液が均一になった後、さらに n - プロピルアルコールで 8 g を加え、総量が 10 g になるように希釈し、実施例 1 ( 複合体 1 含有 )、実施例 2 ( 複合体 5 含有 )、及び実施例 3 ( 複合体 9 含有 ) の 3 種の無電解めっき下地剤を調製した。

上記実施例 1 乃至実施例 3 の無電解めっき下地剤を、それぞれガラス基板に張り付けたポリイミドフィルム ( カプトン ) 上にスピンコート ( 200 rpm にて 5 秒間、1,000 rpm にて 25 秒間 ) で塗布したのち、該ポリイミドフィルムをガラス基板から外し、ホットプレートで溶媒を乾燥させ ( 120 °C、5 分間 )、該ポリイミドフィルム上に無電解金属めっきの下地層を形成した。

40

これら無電解金属めっきの下地層が形成された 3 種のフィルムを、それぞれ参考例 1 で調製した無電解銅めっき液にて、緩やかにエアを吹き込みながら 25 °C で 5 分間浸漬処理した。その後、水でめっき面を洗浄し、ホットプレートでアニール処理 ( 120 °C、5 分 ) を行い、無電解金属めっきの下地層の上に金属めっき膜 ( 銅めっき ) が形成されたためめっき基板を得た。

50

## 【 0 0 8 9 】

上記実施例1乃至実施例3の無電解めっき下地剤を使用して得られた各めっき基板上の金属めっき膜について、めっき膜均一性及び基板密着性を評価した。

膜均一性については、以下の基準に従って目視で評価した。また、基板密着性については、得られためっき基板上の金属めっき膜部分に、幅18mmのセロテープ（登録商標）〔ニチバン（株）製CT-18S〕を貼り、手の指で強く擦りつけてしっかり密着させた後、密着させたセロテープ（登録商標）を一気に剥がし、金属めっき膜の状態を以下の基準に従って目視で評価した。結果を表3に併せて示す。

【0090】

<膜均一性の評価>

：下地層を形成した基板上全面に金属光沢のある金属めっき膜がムラ無く析出

：基板表面は被覆されているが光沢にムラがある

×：基板露出部があり完全には被覆されていない

<基板密着性の評価>

：金属めっき膜の剥離が確認できず基板上に密着

：部分的に金属めっき膜が剥離

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

【0091】

【表3】

表3

		Pd含有量 [wt%](再掲)	膜均一性	基板 密着性
実施例1	複合体1(Pd微粒子-高分岐ポリマー-6複合体)	39	○	○
実施例2	複合体5(Pd微粒子-高分岐ポリマー-7複合体)	34	○	○
実施例3	複合体9(Pd微粒子-高分岐ポリマー-5複合体)	28	○	○

※KBM-903/PrOH使用

【0092】

[実施例4乃至実施例6：無電解めっき下地剤の調製並びに無電解めっきの検討]

KBM-903の代わりにKBM-9103を同量用い、溶媒としてn-プロピルアルコール(PrOH)のかわりにメチルイソブチルケトン(MIBK)を同量用いた以外は、実施例1乃至実施例3と同様に実施例4(複合体1含有)、実施例5(複合体5含有)、及び実施例6(複合体9含有)の3種の無電解めっき下地剤を調製し、これを用いて前記と同様にポリイミドフィルム上に無電解金属めっきの下地層の形成を行い、続いて前記と同様に参考例1で調製した無電解銅めっき液を用いて無電解金属めっきの下地層の上に金属めっき膜(銅めっき)が形成されためっき基板を得、上記同様にめっき膜均一性及び基板密着性を評価した。得られた結果を表4に併せて示す。

【0093】

【表4】

表4

		Pd含有量 [wt%](再掲)	膜均一性	基板 密着性
実施例4	複合体1(Pd微粒子-高分岐ポリマー6複合体)	39	○	○
実施例5	複合体5(Pd微粒子-高分岐ポリマー7複合体)	34	○	○
実施例6	複合体9(Pd微粒子-高分岐ポリマー5複合体)	28	○	○

10

※KBM-9103/MIBK使用

## 【0094】

[実施例7：無電解めっき下地剤の調製並びに無電解ニッケルめっきの検討]

実施例6と同様に実施例7の無電解めっき下地剤〔複合体9(Pd微粒子-高分岐ポリマー5複合体)、アミン化合物：KB-9103、MIBK含有〕を調製し、前記と同様にポリイミドフィルム上に無電解金属めっきの下地層の形成を行った。このフィルムを、参考例2で調製し、そして85に加熱した参考例2記載の無電解ニッケルめっき液にて3分間浸漬処理した。その後、水でめっき面を洗浄し、ホットプレートでアニール処理(120、5分)を行い、無電解金属めっきの下地層の上に金属めっき膜(ニッケルめっき)が形成されたためっき基板を得た。

20

## 【0095】

[実施例8：無電解めっき下地剤の調製並びに無電解ニッケルめっきの検討]

上記実施例6においてアミン化合物：KBM-9103を使用せずに無電解めっき下地剤を調製した。すなわち、上記で得られた複合体9(Pd微粒子-高分岐ポリマー5複合体)20mgをメチルイソブチルケトン(MIBK)に総量が10gになるように溶解し、実施例8の無電解めっき下地剤とした。

この無電解めっき下地剤を用い、前記と同様にガラス基板に張り付けたポリイミドフィルム(カプトン)上にスピコート(200rpmにて5秒間、1,000rpmにて25秒間)で塗布したのち、該ポリイミドフィルムをガラス基板から外し、ホットプレートで溶媒を乾燥させ(120、5分間)、該ポリイミドフィルム上に無電解金属めっきの下地層を形成した。

30

この無電解金属めっきの下地層が形成されたフィルムを、参考例2に記載の無電解ニッケルめっき液にて85で3分間浸漬処理した。その後、水でめっき面を洗浄し、ホットプレートでアニール処理(120、5分)を行い、無電解金属めっきの下地層の上に金属めっき膜(ニッケルめっき)が形成されたためっき基板を得た。

## 【0096】

上記実施例7及び実施例8で得られためっき基板について、上記同様にめっき膜均一性及び基板密着性を評価した。得られた結果を表5に併せて示す。

## 【0097】

40

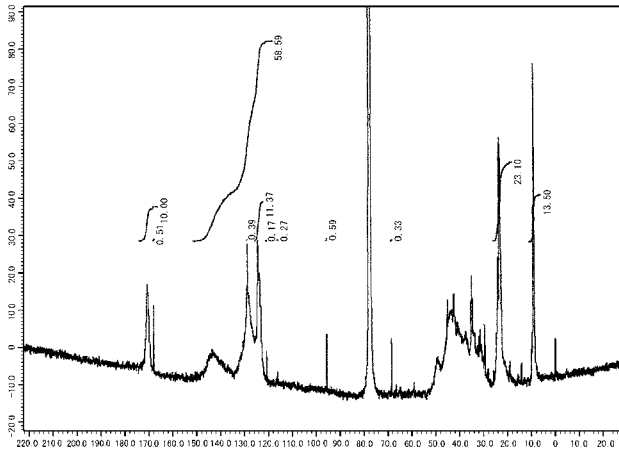
【表5】

表5

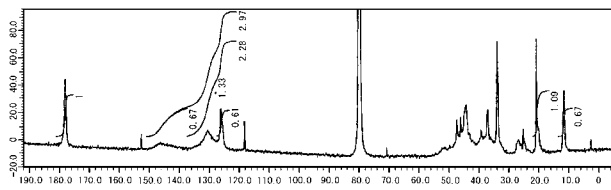
		アミン化合物	膜均一性	基板 密着性
実施例7	複合体9(Pd微粒子-高分岐ポリマー5複合体)	あり	○	○
実施例8	複合体9(Pd微粒子-高分岐ポリマー5複合体)	なし	○	○



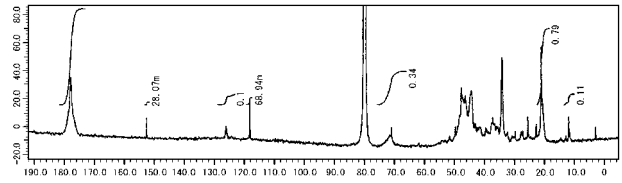
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2017/005722
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C23C18/18(2006.01)i, C08F226/00(2006.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C23C18/18, C08F226/00  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)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-159620 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 04 September 2014 (04.09.2014), claims (Family: none)	1-18
A	WO 2014/042215 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 20 March 2014 (20.03.2014), claims & US 2016/0010215 A1 claims & EP 2896720 A1 & CN 104641017 A & KR 10-2015-0054851 A & TW 201418299 A	1-18
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 March 2017 (28.03.17)		Date of mailing of the international search report 11 April 2017 (11.04.17)
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/JP2017/005722

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/141216 A1 (Kyushu University), 18 October 2012 (18.10.2012), claims & JP 6021804 B2	1-18
A	WO 2012/141215 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 18 October 2012 (18.10.2012), claims & JP 6020833 B2 & JP 2017-20118 A & US 2014/0072822 A1 claims & EP 2698448 A1 & CN 103476966 A & KR 10-2014-0018306 A & TW 201307395 A	1-18

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2017/005722												
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C23C18/18(2006.01)i, C08F226/00(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. C23C18/18, C08F226/00														
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2017年</td> </tr> </table>			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				
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													
国際調査で使用了電子データベース (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												
A	JP 2014-159620 A (日産化学工業株式会社) 2014.09.04, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-18												
A	WO 2014/042215 A1 (日産化学工業株式会社) 2014.03.20, 特許請求の範囲 & US 2016/0010215 A1, Claims & EP 2896720 A1 & CN 104641017 A & KR 10-2015-0054851 A & TW 201418299 A	1-18												
A	WO 2012/141216 A1 (国立大学法人九州大学) 2012.10.18, 特許請求の範囲 & JP 6021804 B2	1-18												
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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)</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&amp;」 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献	「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	「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	「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	「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	「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)	「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	「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献	「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献													
「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	「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													
「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	「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													
「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)	「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													
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献													
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願														
国際調査を完了した日 28.03.2017	国際調査報告の発送日 11.04.2017													
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) 内藤 康彰 電話番号 03-3581-1101 内線 3425	4E 4864												

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2017/005722

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2012/141215 A1 (日産化学工業株式会社) 2012. 10. 18, 特許請求の範囲 & JP 6020833 B2 & JP 2017-20118 A & US 2014/0072822 A1, Claims & EP 2698448 A1 & CN 103476966 A & KR 10-2014-0018306 A & TW 201307395 A	1-18

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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

Fターム(参考) 4K022 AA15 BA08 BA14 CA06 CA21 CA22 DA01

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。