

(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2018-19018  
(P2018-19018A)

(43) 公開日 平成30年2月1日(2018.2.1)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H05K 3/18 (2006.01)</b>	H05K 3/18 E	2H225
<b>G03F 7/004 (2006.01)</b>	G03F 7/004 512	4K022
<b>C23C 18/30 (2006.01)</b>	H05K 3/18 A	4K044
<b>C23C 18/22 (2006.01)</b>	C23C 18/30	5E343
<b>C23C 18/18 (2006.01)</b>	C23C 18/22	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-150032 (P2016-150032)  
(22) 出願日 平成28年7月29日 (2016.7.29)

(71) 出願人 592165510  
 ローム・アンド・ハース電子材料株式会社  
 東京都品川区東品川2丁目2番24号  
 (74) 代理人 110000589  
 特許業務法人センダ国際特許事務所  
 (72) 発明者 岡田 浩樹  
 新潟県阿賀野市女堂300番地  
 (72) 発明者 李 勝華  
 新潟県阿賀野市女堂300番地  
 (72) 発明者 羽賀 満  
 新潟県阿賀野市女堂300番地  
 Fターム(参考) 2H225 AC36 AC44 AC46 AD02 AD06  
 AN11P AN33P AN82P BA05P BA10P  
 CA13 CB02 CC01 CC13

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非導電性基材表面へのめっき方法

(57) 【要約】 (修正有)

【解決手段】非導電性基材表面のエッチング処理を行うことなしに、非導電性基材上の所望の箇所に選択的に密着性の高い金属層を形成する方法は、(a)非導電性基材上に感光性組成物を適用して感光性フィルムを形成し、(b)感光性フィルムの少なくとも一部を露光して感光性フィルムの露光部を硬化させ、(c)基材をアルカリ性現像液に接触させて感光性フィルムの未露光部を除去し、(d)基材を加熱処理し、(e)基材をアルカリ性前処理液と接触させ、感光性フィルムの露光部をアルカリ性前処理液で前処理し、(f)基材を触媒液と接触させ、前記前処理済みの露光部に触媒を提供し、その後(g)基材上の硬化した感光性フィルムの露光部上に無電解金属めっきを行う工程を含む。

【効果】基材表面の樹脂エッチングを行わずに、密着性の高い金属めっき層を形成できる。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

非導電性基材上に金属層を形成する方法であって、

- (a) 非導電性基材上に感光性組成物を適用して感光性フィルムを形成し、
  - (b) 感光性フィルムの少なくとも一部を露光して感光性フィルムの露光部を硬化させ、
  - (c) 基材をアルカリ性現像液に接触させて感光性フィルムの未露光部を除去し、
  - (d) 基材を加熱処理し、
  - (e) 基材をアルカリ性前処理液と接触させ、感光性フィルムの露光部をアルカリ性前処理液で前処理し
  - (f) 基材を触媒液と接触させ、前記前処理済みの露光部に触媒を提供し、その後
  - (g) 基材上の硬化した感光性フィルムの露光部上に無電解金属めっきを行う
- 工程を含むことを特徴とする、方法。

10

**【請求項 2】**

請求項 1 に記載の方法であって、感光性組成物がエチレン性不飽和結合基並びに、カルボキシル基およびスルホ基から選択される少なくとも一種の基を含有する反応性重合体と重合開始剤を含有する、方法。

**【請求項 3】**

請求項 1 に記載の方法であって、アルカリ性前処理液がアルカリ金属の水酸化物または有機アミンを含有する、方法。

**【請求項 4】**

請求項 1 に記載の方法であって、触媒液がパラジウム、銅、銀、金、ニッケル、白金、ルテニウム、ロジウム、オスミウムまたはイリジウムから選択される金属を含有する、方法。

20

**【請求項 5】**

請求項 1 に記載の方法であって、無電解金属めっきの金属が銅、ニッケル、金、パラジウム、銀、コバルト、亜鉛またはこれらの合金から選択される、方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、非導電性基材表面に金属層を形成する方法に関する。より詳細には、本発明は非導電性基材表面のエッチング処理を行うことなしに、非導電性基材上の所望の箇所に選択的に密着性の高い金属層を形成する方法に関する。

30

**【背景技術】****【0002】**

樹脂等の非導電性基材表面の所望の箇所に金属層を形成する方法（金属パターンを形成する方法）としては、主に「サブトラクティブ法」、「セミアディティブ法」及び「フルアディティブ法」が知られている。サブトラクティブ法とは、基材上に形成された金属層の上に、光照射により現像液に不溶化、または光照射により現像液に可溶化する感光層を設け、この感光層をパターンマスクを介して露光し、現像液で現像して、金属パターンを形成すべき領域にレジスト層（レジストパターン）を形成し、続いてレジスト層で覆われていない領域の金属をエッチングにより除去し、その後レジストパターンを剥離し金属パターンのみを基材上に残す方法である。この方法では、一旦基材全面に金属層を形成した後、不要箇所をエッチングによって除去するための金属エッチング処理が必要となり、使用する金属に無駄が生じる。さらに、基材と金属層との密着性が悪いことから、通常は基材表面を凹凸形状にするための樹脂エッチング処理を行い、いわゆる投錨効果（アンカー効果）により基材と金属層との密着性を高める必要がある。しかし樹脂エッチングを行うためにはクロム酸などの環境負荷の高い薬品を使用しなければならず、廃液処理にコストと手間がかかるという問題点があった。

40

**【0003】**

この問題を解決するために、セミアディティブ法と呼ばれる金属パターンの形成方法が

50

提案されている。セミアディティブ法とは、基材上にめっき等により薄い金属性の下地金属層を形成し、該下地金属層上に上記と同様にしてレジストパターンを形成する。続いてレジストパターンが形成された領域以外の領域の下地金属層上にめっきにより銅等の金属を析出させ金属層を形成した後、レジストパターンを除去することにより金属パターンを形成する。続いて該金属パターンをマスクとして金属パターンの形成されていない箇所の下地金属層をエッチングにて除き、金属パターンのみを基材上に残す方法である。この方法でも下地金属層を除去するための金属エッチング処理が必要であり、また、基材と金属層との密着性を高めるために基材表面を凹凸形状にする樹脂エッチング処理も行う必要があり、上記サブトラクティブ法による場合と同様の問題点を有する。

【0004】

また、フルアディティブ法と呼ばれる金属パターンの形成方法も提案されている。フルアディティブ法とは、基材上にレジストパターンを形成し、レジストパターン以外の領域に通常は無電解めっきにより金属を析出させ、その後レジストパターンを除去する。この手法で使用される基材も、基材と金属層との密着性を高めるために基材表面を凹凸形状にする樹脂エッチング処理を行う必要があり、上記サブトラクティブ法による場合と同様の問題点を有する。よって、基材表面の樹脂エッチング処理を行わずに、密着性の高い金属めっき層を形成することのできる、新たな金属パターン形成方法が望まれている。

【0005】

特許文献1では、特定の化学構造を有するポリイミド基材の表面に、該基材表面に直接結合しかつ無電解めっき触媒と相互作用する官能基を有するグラフトポリマーをパターン状に生成した領域を形成し、該領域に無電解めっき触媒を付与し、続いて無電解めっきを行ってパターン状の金属膜を形成する工程を有する、金属パターン形成方法が開示されているが、特定の構造を有するポリイミド基材と、特定のグラフトポリマーを使用する必要があり、広範な基材に適用することができない。

特許文献2では、基材上にプライマー層を形成し、その上に還元性高分子微粒子及びバインダーを含む下地塗料を塗布し、その上に無電解めっきによって金属皮膜を形成する方法が開示されているが、基材上にプライマー層及び下地塗料層の二層を形成しなければならず煩雑であり、また金属パターンの形成については言及されていない。

一方、特許文献3には非導電性基材上にパラジウム粒子と分散剤の複合体とバインダー樹脂を含有する組成物をインクジェット方式などのパターン印刷技術を用いて塗布し、無電解めっきを行うことにより導電性配線パターンを形成する方法が開示されているが、無電解めっき触媒として反応に関与するパラジウム粒子は複合体の表層にあるものだけであって大部分はその反応に関与できず、製造コストの観点から好ましくない。

特許文献4には、特定の化学構造のチオール反応性アルコシキシラン化合物からなる分子接着剤を樹脂基材に塗布して樹脂基材表面のOH基と化学結合を形成させ、続いて塗布面をマスクを介して露光することにより露光部の分子接着剤中のチオール基のみをジスルフィド基に化学反応させ、その後触媒付与と無電解めっきを行うことにより、未露光部のみに金属パターンを形成する方法が記載されているが、プラズマやオゾンなどを利用して基材表面にOH基を露出させるため特殊な装置が必要となり、またこれらの手段によって露出したOH基は時間経過と共に減少するため、固定化するシラン化合物の濃度をコントロールすることが困難である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2005-347423号公報

【特許文献2】特開2010-31318号公報

【特許文献3】特開2013-209643号公報

【特許文献4】特開2008-050541号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

## 【0007】

したがって、本発明の目的は、非導電性基材表面のエッチング処理を行うことなしに、非導電性基材上の所望の箇所に選択的に密着性の高い金属層を形成することのできる、無駄のない製造コストを抑えた簡易な方法を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明者らは鋭意検討した結果、反応性重合体及び重合開始剤を含有する感光性組成物を用いて非導電性基材表面の特定箇所に感光性フィルム層を形成し、これを加熱処理した後に特定のアルカリ性前処理液を用いて処理することによって、非導電性基材表面のエッチング処理を行うことなしに所望の箇所に選択的に密着性の高い金属層を形成することができることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち本発明は、非導電性基材上に金属層を形成する方法であって、(a)非導電性基材上に感光性組成物を適用して感光性フィルムを形成し、(b)感光性フィルムの少なくとも一部を露光して感光性フィルムの露光部を硬化させ、(c)基材をアルカリ性現像液に接触させて感光性フィルムの未露光部を除去し、(d)基材を加熱処理し、(e)基材をアルカリ性前処理液と接触させ、感光性フィルムの露光部をアルカリ性前処理液で前処理し(f)基材を触媒液と接触させ、前記前処理済みの露光部に触媒を提供し、その後(g)基材上の感光性フィルムの露光部に無電解金属めっきを行う工程を含むことを特徴とするものである。

## 【0009】

感光性フィルムは、アルカリ性現像液で現像される性質を有するものであり、反応性重合体と、重合開始剤を含有する感光性組成物から形成される。アルカリ性現像液で現像される性質を感光性フィルムに提供するものであれば、任意の反応性重合体と重合開始剤を用いることができる。本発明の一態様において、感光性組成物はエチレン性不飽和結合基並びに、カルボキシル基およびスルホ基から選択される少なくとも一種の基を含有する反応性重合体と重合開始剤を含有し得る。

## 【0010】

アルカリ性前処理液は、アルカリ性の任意の液体である。アルカリ性水溶液が好ましく、アルカリ金属の水酸化物または有機アミンを含有することが好ましい。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0011】

【図1】図1は、実施例1において金属層が形成された試験基材を切断し断面を電子顕微鏡で観察した顕微鏡写真である。

【図2】図2は、実施例7の密着性試験前の金属層の金属顕微鏡写真である。

【図3】図3は、実施例7の密着性試験後の金属層の金属顕微鏡写真である。

【図4】図4は、実施例8の密着性試験前の金属層の金属顕微鏡写真である。

【図5】図5は、実施例8の密着性試験後の金属層の金属顕微鏡写真である。

【図6】図6は、実施例9の密着性試験前の金属層の金属顕微鏡写真である。

【図7】図7は、実施例9の密着性試験後の金属層の金属顕微鏡写真である。

【図8】図8は、実施例10で得られたニッケル金属層の密着性試験後の写真である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0012】

本明細書において、 $^{\circ}$ は摂氏度、g/Lはグラムパーリットル、mg/Lはミリグラムパーリットル、 $\mu$ mはマイクロメートルを意味する。また、パーセント(%)は本明細書に別段の記載がない限り重量%を意味する。本明細書において、用語「(メタ)アクリル」とは、アクリル、メタクリルまたはこれらの双方を含むことを意味する。

## 【0013】

本発明の方法は、前記工程(a)から(g)を順に行うことにより、非導電性基材表面をエッチングすることなく、非導電性基材表面上に密着性の高い金属層を形成するものである。以下順に各工程について述べる。

10

20

30

40

50

## 【0014】

工程(a)は非導電性基材上に感光性組成物を適用して、感光性フィルムを形成する工程である。非導電性基材を構成する材料としては、特に限定されないが、例えば樹脂及びセラミックスが挙げられ、樹脂の例としてはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ乳酸エステル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、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、環状ポリオレフィン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリフェニレンスルファイド樹脂、液晶ポリマー、変性ポリフェニルエーテル樹脂、ポリスルホン樹脂及びフェノール樹脂が挙げられる。またセラミックスの例としては、ガラス、アルミナ等が挙げられる。非導電性基材の形状は特に限定されないが、例えば板状やフィルム状が挙げられる。また射出成形等によって得られた種々の形状の基材も用いることができる。

10

## 【0015】

本発明で用いられる感光性組成物は反応性重合体と、重合開始剤を含有し、作成された感光性フィルムにアルカリ性現像液で現像される性質を提供するものであればよく、市販の感光性組成物を用いることもできる。本発明で用いられる感光性組成物は、必要に応じて安定剤、架橋剤、溶媒、密着増強剤、増感剤なども含有することができる。

## 【0016】

アルカリ性現像液で現像される性質を感光性フィルムに提供するものであれば、任意の反応性重合体を用いることができる。反応性重合体としては、例えば(メタ)アクリル樹脂にエチレン性不飽和二重結合が導入されたものや、ポリシロキサン樹脂の一部にエチレン性不飽和二重結合が導入されたもの、エチレン性不飽和二重結合の代わりに、エポキシ基、オキセタン基などの酸素含有脂肪環、イソシアネート基、アルコキシ基などを使用したものが挙げられる。本発明で用いられる反応性重合体はエチレン性不飽和結合基並びに、カルボキシル基およびスルホ基から選択される少なくとも一種の基を含有することが好ましい。特に、アクリル酸および/またはメタクリル酸を含有するモノマーを重合単位として含む重合体であってエチレン性不飽和二重結合を有する重合体が好ましい。かかる重合体はアクリル酸および/またはメタクリル酸を含有するモノマーを原料として用い、得られた重合体にグリシジルメタクリレート(GMA)などのエチレン性不飽和二重結合を有するエポキシ化合物を触媒存在下で反応させることにより、その構造内にエチレン性不飽和二重結合を導入して得ることができる。GMAを使用した場合には、GMA中のグリシジル環が(メタ)アクリル酸を含有するモノマーから得られた重合体中のカルボキシル基の一部と反応し、反応性重合体中にエチレン性不飽和結合基を導入することができる。GMAを反応させる重合体としては、アクリル酸および/またはメタクリル酸の他に、種々のモノマーを共重合させて得られることができ、例えば(メタ)アクリル酸のアルキルエステルまたは芳香族エステル、マレイミド類、スチレンなどの不活性なモノマー、水酸化アルキルエステルや水酸化物スチレンなどの水酸化物などをアクリル酸および/またはメタクリル酸と共に共重合して得られる重合体が挙げられる。このような重合体を作成する際のベースとなる共重合体のモノマーの好ましい比は、(メタ)アクリル酸/その他のモノマーのモル比で10/90~90/10であり、さらに好ましくは20/80~60/40である。さらにベース共重合体の100重量部あたり10~40重量部のGMAを適量の塩基性触媒を用いて反応させると良い。

20

30

40

## 【0017】

反応性重合体は、例えば10~200mg KOH、好ましくは50~150mg KOHの酸価を有するものを用いることができる。酸価は、水酸化カリウムの中和滴定によって測定される値である。反応性重合体の分子量(重量平均分子量)は、通常5,000~30,000、好ましくは8,000~20,000である。なお重量平均分子量はポリスチレンを対象物質として用いた場合のGPC測定値である。

## 【0018】

反応性重合体の含有量は、感光性組成物の固形分量100重量部を基準として、10~

50

90重量部、好ましくは30～70重量部である。

【0019】

本発明において、任意の重合開始剤を使用することができる。重合開始剤としては光によって重合を開始する光重合開始剤が好ましく、光ラジカル発生剤（光ラジカル重合開始剤）および光酸発生剤が含まれ得る。公知の光重合開始剤を使用することができる。光重合開始剤の例としては、例えばイミダゾール系化合物、ベンゾイン系化合物、アセトフェノン系化合物、オキシムエステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、 $\alpha$ -ジケトン系化合物、多核キノン系化合物、キサントン系化合物、ホスフィン系化合物、トリアジン系化合物等を挙げることができる。これらのうち、アセトフェノン系化合物とオキシムエステル系化合物が好ましい。重合開始剤は、単独でも複数を組み合わせても使用することができる。

10

【0020】

アセトフェノン系化合物としては、例えば、 $\alpha$ -ヒドロキシアセトフェノン系化合物、 $\alpha$ -アミノアセトフェノン化合物などを挙げることができるが、これら以外の化合物であってもよい。 $\alpha$ -ヒドロキシアセトフェノン系化合物の具体的な例としては、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキ-2-メチル-フェニル-プロパン-1-オンなど挙げることができる。アミノアセトフェノン系化合物の具体的な例としては、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチル-ベンジル)-1-(4-モリフォリン-4-イル-フェニル)-ブタン-1-オンなどを挙げることができる。オキシムエステル系化合物の具体的な例としては、1,2-オクタンジオン、1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-2-(O-ベンゾイルオキシム)、エタノン、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム)などを挙げることができる。重合開始剤の含有量は感光性組成物の固形分量100重量部を基準として、通常0.1から20重量部であり、好ましくは1から10重量部である。

20

【0021】

安定剤は、反応制御剤とも呼ばれ、感光性組成物から作成された感光性フィルム中でラジカル捕捉剤としての役割を果たす。重合開始剤として光ラジカル重合開始剤を用いた場合、感光性フィルムが露光されると該フィルム中の光ラジカル重合開始剤はラジカルを生成するが、フィルムの表面近傍では酸素によりラジカルが不活性化しやすい。安定剤が存在すると、感光性フィルム中のラジカル発生量のバラツキが少なくなるため、好ましい硬化物を得ることができる。安定剤は任意のものを用いることができるが、フリーラジカル系安定剤が好ましい。フリーラジカル系安定剤は、ヒンダードアミンまたはヒンダードアミン誘導体、ヒドロキシフェニル化合物およびその誘導体などが挙げられる。安定剤の含有量は感光性組成物の固形分量100重量部を基準として、0.001から5.0重量部であり、好ましくは0.05から1.0重量部である。

30

【0022】

本発明において、任意の架橋剤を使用することができる。架橋剤として用いることができる化合物としては、例えば少なくとも2つのエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物が挙げられ、多官能のアクリル酸またはメタクリル酸のエステルが好ましい。2官能(メタ)アクリレートとしては、市販品として、例えばアロニックスM-203S、同M-215、(東亜合成化学工業(株)製)、KAYARA R-604、同FM-400、日本化薬(株)製)、ライトエステルDCP-A(共栄社化学(株)製)等を挙げることができる。また3官能以上(メタ)アクリレートとしては市販品として、例えばアロニックスM-403、M-510、M-510、M-8030、同M-8060(東亜合成化学工業(株)製)、KAYARAD T M P T A、同D P H A、同FM-700(日本火薬(株)製)、ライトアクリレートPE-3A、同DPE-6A(共栄社化学(株)製)などを挙げることができる。架橋剤の含有量は、感光性組成物の固形分量100重量部を基準として、通常20から80重量部であり、好ましくは30から70重量部である

40

50

。

## 【0023】

感光性組成物を非導電性基材上に適用する方法に特に限定されないが、例えばスピコート、ロールコート、スプレー、ディッピング、インクジェット及びスクリーン印刷等が挙げられる。乾燥工程は感光性組成物中の溶媒を除去することを目的とし、基材の種類、感光性組成物中の溶媒や他の組成物の種類等を考慮して条件を設定することができる。また、乾燥後または乾燥と同時にブリークを行うこともできる。乾燥条件は上記のように基材や溶媒の種類等にもよるが、例えば50～120 で1分～1時間、好ましくは80～100 で1分～1時間ホットプレート上または乾燥機中で加熱するなどして行うことができる。感光性フィルムの厚さは0.1～1.5 μm、好ましくは0.3～0.8 μmとすることができる。

10

## 【0024】

工程(b)は、感光性フィルムの少なくとも一部を露光して感光性フィルムの露光部を硬化させる工程である。非導電性基板の所望の箇所を選択的に露光するために、通常はマスクを通して光を照射する。露光は、少なくともi線(波長=365nm)を含む光源を用いて、i線の積算露光量を例えば10～1000mJ/cm<sup>2</sup>の範囲で行うことができる。本工程によって、例えば露光箇所に存在する感光性フィルム中のエチレン性不飽和結合基や架橋剤などが架橋し、露光部が硬化する。

## 【0025】

工程(c)は現像工程であり、基材をアルカリ性現像液に接触させて感光性フィルムの未露光部を除去し、感光性フィルムのレリーフ像を形成する工程である。任意のアルカリ性現像液を使用することができ、例えば有機系であればTMAH水溶液、無機系であれば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなどを主体としたアルカリ水溶液が挙げられる。これらのアルカリ水溶液を基材と接触させる際の条件(アルカリ水溶液の種類、濃度、接触時間及び温度)は感光性フィルムの種類や厚さによっても異なり、感光性フィルムの未露光部は除去されるが露光部は基材上に残存する条件を適宜選択すればよい。例えば(メタ)アクリル酸系重合体にGMAを反応させて得られた反応性重合体を含有する感光性組成物を用いた場合、基材とアルカリ性現像液との接触は、室温で40から180秒で行うのが好ましく、アルカリ水溶液として水酸化カリウムを用いた場合のアルカリ水溶液の濃度は0.05～1.5重量パーセントが好ましい。上述のように工程(c)の現像によって露光部を残して感光性フィルムが溶解し、露光部の感光性フィルムがレリーフ像として非導電性基板上に残存する。

20

30

## 【0026】

工程(d)は、現像後の基材を加熱処理するハードベーク工程である。加熱処理の条件は感光性フィルムの種類によっても異なるが、例えば加熱温度は50～230、好ましくは80～150であり、加熱時間は10秒から2時間、好ましくは5分～1時間である。本工程を行うことによって基材とレリーフ像との密着性が高まり、かつレリーフ像の緻密性が高まると考えられる。

## 【0027】

工程(e)は、基材をアルカリ性前処理液と接触させる工程である。アルカリ性前処理液は、アルカリ性の任意の液体であり、例えばアルカリ金属の水酸化物などの水溶液をアルカリ性にする化合物を含有する水溶液である。このような化合物の例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩；アンモニア；エチルアミン、n-プロピルアミン、n-ブチルアミンなどの一級アミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジ-n-ブチルアミンなどの二級アミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミンなどの三級アミン、2-アミノエタノール、N,N-ジメチル-2-アミノエタノールなどのアルカノールアミン、テトラメチルアンモニウム水酸化物、テトラエチルアンモニウム水酸化物などの四級アンモニウムなど有機アミンを挙げることができる。アルカリ性前処理液は、アルカリ金属の水

40

50

酸化物または有機アミンを含有すること好ましい。本発明者らは、このアルカリ性前処理液と、レリーフ像を有する基材の接触によって、前工程までで得られたレリーフ像の表面に微細な凹凸が作成され、いわゆるアンカー効果によってレリーフ像（すなわち感光性フィルム）の表面と金属層との密着性を高めることができるとともに、レリーフ像表面近傍のカルボキシル基またはスルホ基等の水分保持基を表面に露出させて次工程（f）における触媒付着量を増加させる得ることを見出した。その機構としては、理論に拘束されるものではないが、レリーフ像表面に存在する少量の低分子化合物（不純物として感光性組成物中に存在する未反応モノマーや十分に架橋されなかった架橋剤など）がアルカリ性前処理液によって溶解し除去されることにより、レリーフ像表面に凹凸が形成されると考えられる。また、水分保持基は水分を保持して、レリーフ像を形成している感光性フィルムを膨潤させ得るという特徴があり、本工程のアルカリ性前処理液によってレリーフ像表面近傍に存在するカルボキシル基及びスルホ基等の水分保持基の膨潤能力が高まることから、水分保持基が表面に露出し、次工程（f）での触媒担持能力が高まってめっき皮膜形成に有利に働くと考えられる。

なお、レリーフ像表面近傍に存在する未反応モノマー等の低分子化合物の一部は、工程（c）のアルカリ性現像液による現像の際にも除去されうるが、その後工程（d）の加熱処理でレリーフ像が緻密化される際に表面の凹凸は減少する傾向にある。また、工程（d）で加熱されることにより、レリーフ像表面近傍のカルボキシル基等の数は減少する傾向にある。このため、本工程におけるアルカリ性前処理液による処理は有効である。

#### 【0028】

これらアルカリ金属の水酸化物または有機アミンの含有量は、使用するアルカリ性前処理液の種類によっても異なるが、例えば水酸化ナトリウムを用いる場合には0.02規定（N）以上、好ましくは0.2～3Nである。特にpH12以上の水酸化ナトリウム水溶液が好ましい。他のアルカリ性前処理液を用いた場合でも、アルカリ性前処理液のpHは少なくとも8以上であり、好ましくは10以上、さらに好ましくは11以上、特に好ましくは12以上である。また、工程（c）の現像では除去しきれなかった低分子化合物を除去するためには、本工程のアルカリ性前処理液は工程（c）で用いたものとは異なる組成のアルカリ性水溶液を用いたり、工程（c）で用いたものよりも高い規定度のものや、高いpHのものを用いることが好ましい。

#### 【0029】

アルカリ性前処理液は上述の化合物等の他に、界面活性剤、有機酸、有機溶剤などを含むことができる。

#### 【0030】

基材とアルカリ性前処理液との接触は、任意の温度および時間で行うことができるが、例えば10～90℃で0.5～20分、好ましくは、20～70℃で1～10分行うことができる。

#### 【0031】

工程（f）は、基材を触媒液と接触させる工程である。触媒液は錫／パラジウムコロイド触媒等の当業者が通常用いる任意の触媒を用いることができる。例えば、ローム・アンド・ハース電子材料（株）から入手可能なCATAPOSIT（商標）44及びCATAPOSIT（商標）404触媒を挙げることができる。また、上記錫／パラジウムコロイドのほかにも、金属塩の水溶液や金属を錯化剤で安定化した水溶液などを触媒液として用いることもできる。用いることのできる金属に制限はなが、例えばパラジウム、銅、銀、金、ニッケル、白金、ルテニウム、ロジウム、オスミウムおよびイリジウムを挙げることができる。これらのうち、パラジウム及び銀が好ましい。

#### 【0032】

触媒液中の金属の含有量は使用する触媒によっても異なるが、例えばパラジウム塩の水溶液を触媒として用いる場合には、触媒液全体の量を基準として好ましくは0.001～1g/L、さらに好ましくは0.01～0.2g/Lである。

#### 【0033】

10

20

30

40

50

基材と触媒液との接触は、任意の方法で行え得るが、例えば5～80、好ましくは20～60に調整した触媒液に基材を0.5～20分、好ましくは2～5分間接触させることにより行う。続いて基体を脱イオン水で洗浄し、還元剤溶液に接触させる。還元剤は、次亜リン酸ナトリウム、ホルムアルデヒド、塩化第一錫、ジメチルアミンボラン、水素化アルミニウムリチウム、水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素ナトリウム等を使用することができる。還元剤溶液中の還元剤の含有量は、用いる還元剤の種類によって異なるが、例えば次亜リン酸ナトリウムを用いる場合は、20g/L～100g/Lである。その後、必要に応じて脱イオン水で洗浄する。

【0034】

工程(g)は、基材上の感光性フィルム上に無電解金属めっきを行う工程である。無電解金属めっきで使用される金属種に特に制限はないが、例えば、銅、ニッケル、金、パラジウム、銀、コバルト、亜鉛またはこれらの合金を挙げることができる。これら無電解金属めっきは市販の無電解金属めっき液中に触媒液と接触後の基材を浸漬するなどして行うことができる。無電解金属めっきとして銅めっきを行う場合には、キューボジット(商標)328(ローム・アンド・ハース電子材料(株)製)などの公知の無電解銅めっき液を用いることができる。無電解金属めっきとしてニッケルめっきを行う場合には、ニボジット(商標)LT(ローム・アンド・ハース電子材料(株)製)などの公知の無電解ニッケルめっき液を用いることができる。基材と無電解金属めっき液との接触条件に特に制限はないが、例えば無電解銅めっき液を用いる場合には5～90、好ましくは20～70に調整した無電解銅めっき液に基材を0.5～60分、好ましくは1～10分間接触させることにより行う。その後必要に応じて脱イオン水等で洗浄することができる。

10

20

【実施例】

【0035】

以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、これらの実施例は本発明の範囲を限定するものではない。

【0036】

試験基材

非導電性基材である東レ株式会社製のポリエステルフィルム(ルミラーU48)(縦29.7cm横21cm厚み0.075mm)を用いた。

【0037】

プロセスを表1に、実施例1で使用した感光性組成物の組成を表2に示す。

30

【0038】

【表 1】

表1

工程	処理	使用化合物	条件
(a)	感光性フィルム形成	感光性組成物-1	スピンコーティング 992rpm、30秒、室温
	プレベーク		90℃、5分
(b)	露光	UV	80mJ/cm <sup>2</sup>
(c)	現像	2.38% TMAH	室温、1分
	水洗	脱イオン水	室温、2分
(d)	ハードベーク		120℃、30分
(e)	アルカリ性前処理液 による処理	1N NaOH	45℃、5分
	水洗	脱イオン水	室温、2分
(f)	触媒付与	1.5% OMNISHIELD 1573	45℃、5分
	水洗	脱イオン水	室温、1分
	触媒還元処理	0.8% CIRCUPOSIT PB OXIDE CONVERTER 60C	30℃、5分
	水洗	脱イオン水	室温、1分
(g)	無電解銅めっき	CUPOSIT 71HS	58℃、5分
	アニーリング		120℃、30分

10

20

【0039】

【表 2】

表2

組成	重量部
反応性重合体-1	26.72
DPHA	3.99
M-520	3.99
IRGACURE-379	0.27
OXE-01	0.62
4H-TEMPO	0.04
KBM-403	1.33
PGMEA	63.04

30

40

【0040】

表2中の反応性重合体-1は、特開2004-107401号の実施例に記載されている方法と同様にメタクリル酸メチルが62重量部、メタクリル酸が20重量部およびベンジルメタクリレートが18重量部よりなる重合体に、トリエチルアミンを触媒として高純度GMA(プレナーGS(日油(株)製))を10重量部付加反応させたものである。反応性重合体-1の酸価は78mg KOH/g、固形分は36.5%であった。

その他の化合物は以下の通りである、

IRGACURE-379: [BASF社製、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチル-ベ

50

ンジル) - 1 - ( 4 - モリフォリン - 4 - イルフェニル ) - ブタン - 1 - オン ]  
 O X E - 1 : I R G A C U R E O X E - 0 1 [ B A S F 社 製、 1、 2 - オクタンジオン  
 , 1 - [ 4 - ( フェニルチオ ) フェニル - , 2 - ( O - ベンゾイルオキシム ) ] ]  
 D P H A : K A Y A R A D D P H A [ 日 本 化 薬 ( 株 ) 製、 ジペンタエリストールヘキサ  
 サアクリレート ]  
 M - 5 2 0 : アロニックス M - 5 2 0 多塩基酸変性アクリルオリゴマー ( 東亜合成 ( 株 ) 製 )  
 4 H - T E M P O : 4 - ヒドロキシ - T E M P O [ 和光純薬工業 ( 株 ) 製、 4 H - T E M  
 P O ( 4 - ヒドロキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - N - オキシル ) ]  
 K B M - 4 0 3 : 信越化学製  
 P G M E A : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート  
 【 0 0 4 1 】

#### 実施例 1

反応性重合体として感光性組成物 - 1 ( アクリル系反応性重合体含有 ) を用い、スピン  
 コーター ( D - S P I N S K - W 6 0 A - A V P , 株式会社 S O K U D O 製 ) を用いて  
 試験基材の上に塗布し、コンベクションオープン、90 で5分間プリベークを行い、感  
 光性フィルムを形成した。プリベーク後の感光性フィルムの膜厚は1ミクロンであった。  
 続いて紫外線露光機 ( M A - 1 2 0 0、 ( 株 ) 大日本科研製 ) を用いて露光を行った。光  
 源には高圧水銀灯を使用し、積算露光量が  $80 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  となるように露光時間を調節  
 した。露光エネルギーは紫外線露光量計付照度計 ( U V - M 0 3 A、 ( 株 ) オーク製作所  
 製 ) と紫外線受光器 ( U V - S N 3 5、 ( 株 ) オーク製作所製 ) を用いて i - 線 ( 3 6 5  
 nm ) の波長を測定した。続いて2.38重量%に調整したテトラメチルアンモニウム水  
 酸化物 ( T M A H ) 水溶液中に露光処理後の基材を室温で1分の条件で浸漬し現像を行っ  
 た。現像後は脱イオン水で2分洗浄し、120 に加熱した対流式クリーンオープン ( D  
 T - 4 1 0、ヤマト科学 ( 製 ) ) を用いて、30分間加熱処理 ( ハードベーク ) を行っ  
 た。その後、試験基材を1規定の水酸化ナトリウム水溶液に45 で5分浸漬した。室温に  
 て脱イオン水洗浄を1分間行い、触媒液 ( O m n i s h i e l d 1 5 7 3、ローム・アン  
 ド・ハース電子材料 ( 株 ) 製 ) に45 で5分間浸漬した。この触媒液は、パラジウムを  
 含有する。続いて室温にて脱イオン水洗浄を1分間行い、0.8%に調整した触媒の還元  
 液 ( C I R C U P O S I T P B O X I D E C O N V E R T E R 6 0 C、ローム・  
 アンド・ハース電子材料 ( 株 ) 製 ) に58 で5分間浸漬し、触媒の活性化を行った。室  
 温にて脱イオン水洗浄を1分間行い、無電解銅めっき液 ( C U P O S I T 7 1 H S、ロ  
 ーム・アンド・ハース電子材料 ( 株 ) 製 ) に58 で5分間浸漬し、無電解銅めっきを行  
 った。水洗後120 で30分間アニーリングを行い、表面に金属層が形成された試験基  
 材を得た。

#### 【 0 0 4 2 】

得られた試験基材に対し、肉眼による外観観察及び密着性試験を行った。

外観は、試験基材の全面にめっきが析出したものを「良好」、めっき析出が一部のみであ  
 ったものはおよそその析出割合をパーセント表示で示した。

密着性は、無電解銅めっき層の上に縦横1mm間隔のマスを100個形成し、このマス上  
 にニチバン製のセロテープ ( 登録商標 ) L P - 1 8 エルパックセロテープ ( 幅 1 8 mm )  
 を押し当て後引き剥がす操作を1回ごとにテープを交換して計5回行い、その後の無電解  
 めっき層の剥離の有無を肉眼で観察することによって測定した。

#### 【 0 0 4 3 】

金属層が形成された試験基材を切断し断面を電子顕微鏡で観察した。切断面の顕微鏡写真  
 を図1に示す。図1中のa層は銅めっき金属層、b層は感光性フィルム層、c層はポリエ  
 ステルフィルム ( 基材 ) 層である。図1より、硬化した感光性フィルムの表面には細かい  
 凹凸が生じ、めっき金属層が凹凸に入り込んでいる ( アンカー効果 ) のが観察された。こ  
 のため、高い密着性を発現したと思われる。

#### 【 0 0 4 4 】

10

20

30

40

50

## 比較例 1

工程(c)の現像と工程(e)のアルカリ性前処理液による前処理を行わなかった他は実施例1と同様の処理を行った。試験基板表面にはまったく金属皮膜が形成されなかった(0%)。

【0045】

## 比較例 2

工程(c)の現像を行わなかったほかは実施例1と同様の処理を行った。試験基板表面に金属層は形成されたが、密着性試験では金属層が剥離し、密着性が不十分であることがわかった。

【0046】

10

## 比較例 3

工程(e)のアルカリ性前処理液による前処理を行わなかったほかは実施例1と同様の処理を行った。試験基板表面にはほとんど金属皮膜が形成されなかった(1%)。

【0047】

なお比較例1及び3はめっきが析出しないかほとんど析出しなかったため、密着性試験は実施していない。

【0048】

【表3】

表3

20

工程	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
(a)	実施	実施	実施	実施
(b)	実施	実施	実施	実施
(c)	実施	実施せず	実施せず	実施
(d)	実施	実施	実施	実施
(e)	実施	実施せず	実施	実施せず
(f)	実施	実施	実施	実施
(g)	実施	実施	実施	実施
外観	析出	析出せず (0%)	析出	ほとんど析出せず (1%)
密着性	剥離なし	—	剥離	—

30

【0049】

## 比較例 4

工程(a)にて反応性重合体として、市販のアクリル系感光性樹脂組成物ヒタロイド7902A(日立化学社製)を使用した。実施例1と同様の操作を行ったが、工程(c)にてアルカリ性現像液では現像されなかった。得られた試験基材には、めっきが全く析出しなかった。アルカリ性現像液で現像されなかったことから、比較例4で使用した反応性重合体は分子内に極性基であるカルボキシル基またはスルホ基をほとんど有しないと考えられ、このため表面へのカルボキシル基等の露出がなく、めっきが析出しなかったものと考えられる。

40

【0050】

## 実施例 2 ~ 4

アルカリ性前処理液の濃度を表4に示す濃度に変更した他は実施例1と同様の処理を行い、表面に金属層が形成された試験基材を得た。

【0051】

【表 4】

表4

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
水酸化ナトリウム濃度 (規定 (N) )	1.0	0.5	0.1	2.0
前処理液の pH	12.9	12.7	12.4	13
外観	良好	良好	良好	良好
密着性	剥離なし	剥離なし	剥離なし	剥離なし

10

## 【 0 0 5 2 】

実施例 5 - 6 及び比較例 5 - 1 1

工程 ( e ) の前処理液を表 5 に示す溶液に変更した他は実施例 1 と同様の操作を行った。

## 【 0 0 5 3 】

【表 5】

表5

	実施例		比較例							
	5	6	5	6	7	8	9	10	11	
前処理液種類	(A)	(A)	硫酸	硫酸	硫酸	(B)	(C)	脱イオン水	45℃脱イオン水	
前処理液濃度	0.1N	0.5N	0.1N	0.5N	1N	5%	10%	—	—	
pH	12.6	13	1.7	1.3	1.1	1.6	1.5	7	7	
外観	良好	良好	析出せず (0%)							
密着性	剥離なし	剥離なし	—	—	—	—	—	—	—	

20

30

40

## 【 0 0 5 4 】

前処理液 ( A ) : アルキレート ( 商標 ) 金属表面処理液 ( ローム・アンド・ハース電子材

50

料（株）社製）

前処理液（B）：サーキュポジット（商標）3328コンディショナー（ローム・アンド・ハース電子材料（株）社製）

前処理液（C）：サーキュポジット（商標）コンディショナー・ニュートライザー3320（ローム・アンド・ハース電子材料（株）社製）

【0055】

実施例7～9

工程（d）のアルカリ性前処理液として2NのNaOH水溶液を用いて58で5分処理を行い、工程（b）の露光の際にマスクを介して露光を行った他は実施例1と同様の操作を行った。ただし、外観及び密着性試験結果は肉眼ではなく、金属顕微鏡写真により判定した。マスクの幅（ライン/スペース）、得られた金属層の外観及び密着性試験結果を表6に示す。また実施例7の密着性試験前後の金属層の金属顕微鏡写真をそれぞれ図2及び3に、実施例8の密着性試験前後の金属層の金属顕微鏡写真をそれぞれ図4及び5に、実施例9の密着性試験前後の金属層の金属顕微鏡写真をそれぞれ図6及び7に示した。

10

【0056】

【表6】

表6

	実施例7	実施例8	実施例9
ライン/スペース ( $\mu\text{m}$ )	70/100	50/100	40/100
外観	良好	良好	良好
密着性	剥離せず	剥離せず	剥離せず

20

【0057】

実施例10～12

無電解銅めっきの代わりに無電解ニッケルめっきを行った。プロセスを表7に示す。実施例10は無電解ニッケルめっきを1分、実施例11は無電解ニッケルめっきを3分、実施例12は無電解ニッケルめっきを5分を行った。いずれもニッケル金属析出は良好であり、密着性試験では金属皮膜が剥離しなかった。実施例10で得られたニッケル金属層の密着性試験後の写真を図8に示す。図8より、密着性試験後のニッケル金属皮膜はまったく剥離していないことがわかる。

30

【0058】

【表 7】

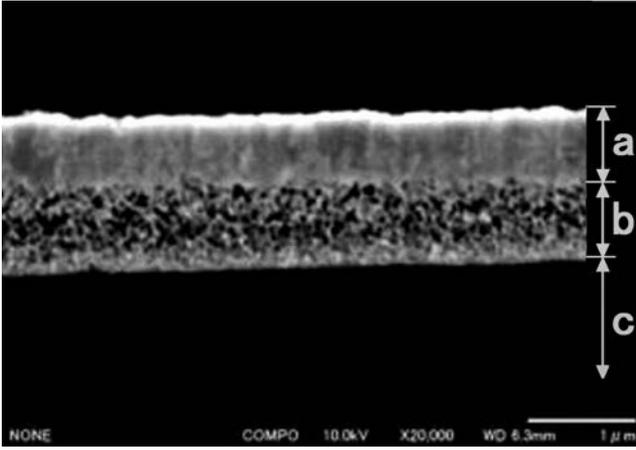
表7

工程	処理	使用化合物	条件
(a)	感光性フィルム形成	感光性組成物-1	スピコーティング 992rpm、30秒、室温
	プレベーク		90℃、5分
(b)	露光	UV	80mJ/cm <sup>2</sup>
(c)	現像	2.38% TMAH	室温、1分
	水洗	脱イオン水	室温、2分
(d)	ハードベーク		120℃、30分
(e)	アルカリ性前処理液 による処理	0.5N NaOH	45℃、5分
	水洗	脱イオン水	室温、2分
(f)	触媒付与	0.5% OMNISHIELD1573	30℃、5分
	水洗	脱イオン水	室温、1分
	触媒還元処理	0.8% CIRCUCOSIT PB OXIDE CONVERTER 60C	30℃、5分
	水洗	脱イオン水	室温、1分
(g)	無電解ニッケルめっき	NIPOSIT LT	59℃、1分、3分または5分

10

20

【 図 1 】



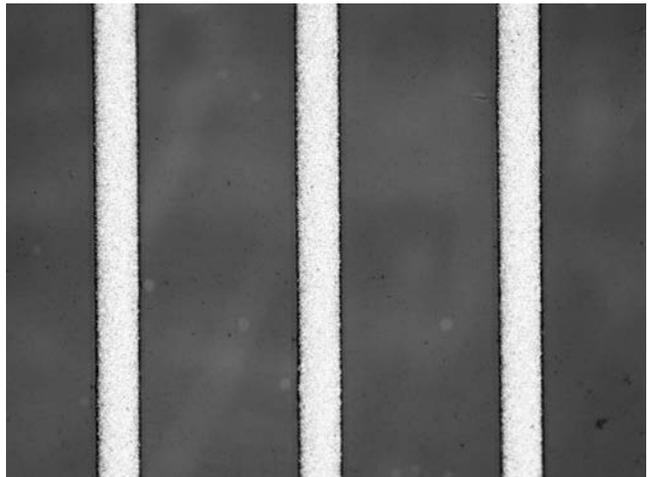
【 図 2 】



【 図 3 】



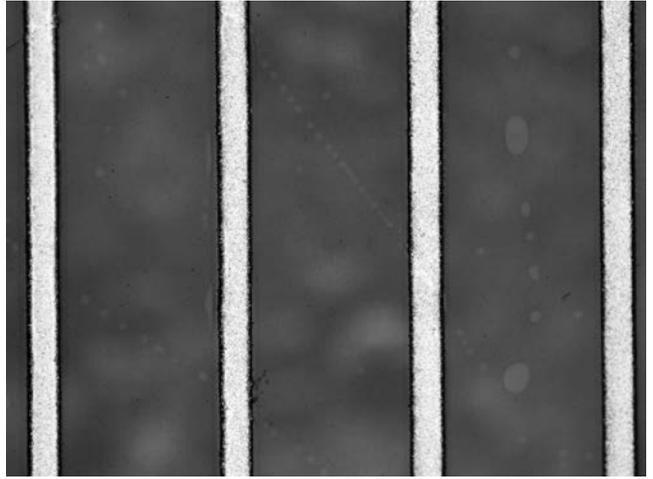
【 図 4 】



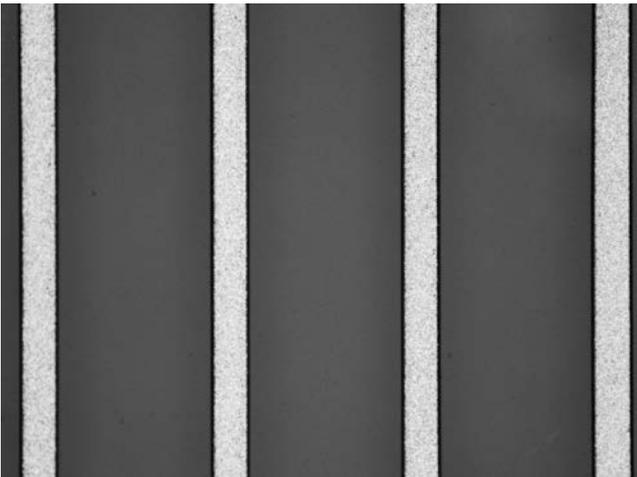
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】

