

(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2006-228951

(P2006-228951A)

(43) 公開日 平成18年8月31日(2006.8.31)

(51) Int. Cl.		F I			テーマコード (参考)	
H05K	3/18	(2006.01)	H05K	3/18	B	5E343
H05K	3/24	(2006.01)	H05K	3/24	A	

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 41 頁)

(21) 出願番号	特願2005-40610 (P2005-40610)	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成17年2月17日 (2005.2.17)	(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100085279 弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025 弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	松本 和彦 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写 真フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属パターン形成方法、金属パターン及びそれを用いたプリント配線板並びにT F T配線回路

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 エッチング工程を行うことなく微細な金属パターンの形成が可能で、基板との密着性に優れ、十分な導電性を有し、基板との界面における凹凸が小さな金属パターン形成方法の提供。

【解決手段】 (a) 基板上に、無電解メッキ触媒またはその前駆体と相互作用する官能基を有するポリマーをパターン状に設ける工程、(b) 該パターン上に無電解メッキ触媒またはその前駆体を吸着させる工程、及び、(c-1) 該ポリマー層を有する基板に、メッキ触媒毒を $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mmol/l}$ 含有する無電解メッキ液を用いて無電解メッキ処理を施し、パターン状に金属膜を形成する工程、又は、(c-2) 該ポリマー層を有する基板に、メッキ触媒毒の濃度が $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mmol/l}$ の範囲となるように無電解メッキ液中にメッキ触媒毒を添加しながら無電解メッキ処理を施し、パターン状に金属膜を形成する工程、を順次有することを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 基板上に、無電解メッキ触媒またはその前駆体と相互作用する官能基を有し該基板と直接化学結合するポリマーからなるポリマー層をパターン状に設ける工程と、

(b) 該ポリマー層上に無電解メッキ触媒またはその前駆体を付与する工程と、

(c-1) 該ポリマー層を有する基板に、メッキ触媒毒を $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mmol/l}$ 含有する無電解メッキ液を用いて無電解メッキ処理を施し、パターン状に金属膜を形成する工程と、

を有する金属パターン形成方法。

【請求項 2】

(a) 基板上に、無電解メッキ触媒またはその前駆体と相互作用する官能基を有し該基板と直接化学結合するポリマーからなるポリマー層をパターン状に設ける工程と、

(b) 該ポリマー層上に無電解メッキ触媒またはその前駆体を付与する工程と、

(c-2) 該ポリマー層を有する基板に、メッキ触媒毒の濃度が $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mmol/l}$ の範囲となるように無電解メッキ液中にメッキ触媒毒を添加しながら無電解メッキ処理を施し、パターン状に金属膜を形成する工程と、

を有する金属パターン形成方法。

【請求項 3】

前記メッキ触媒毒が、Pb, Sn, As, Sb, Bi, Cr, Mo, Cd, In, Tl, W, Nb, Ti からなる群より選ばれる金属イオンであることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の金属パターン形成方法。

【請求項 4】

前記メッキ触媒毒が、ヨウ素アニオン、臭素アニオン、S₂-アニオンからなる群より選択される無機アニオンであることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の金属パターン形成方法。

【請求項 5】

前記メッキ触媒毒が、分子内に、メッキ金属に親和性を有する基を有する有機化合物であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の金属パターン形成方法。

【請求項 6】

前記メッキ触媒毒が、分子内に、さらに、イオン性の解離基を有する有機化合物であることを特徴とする請求項 5 に記載の金属パターン形成方法。

【請求項 7】

無電解メッキに用いられる無電解メッキ浴が、無電解銅メッキ浴、無電解銀メッキ浴、又は、無電解金メッキ浴であることを特徴とする、請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか 1 項に記載の金属パターン形成方法。

【請求項 8】

無電解メッキ処理の後、さらに、電気メッキ処理工程を有することを特徴とする、請求項 1 乃至請求項 7 のいずれか 1 項に記載の金属パターン形成方法。

【請求項 9】

表面の凹凸が 500 nm 以下の基板上に、無電解メッキ触媒またはその前駆体と相互作用する官能基を有し該基板と直接化学結合するポリマーからなるポリマー層をパターン状に設け、該ポリマー層上に無電解メッキ触媒またはその前駆体を付与した後、メッキ触媒毒を $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mmol/l}$ 含有する無電解メッキ液を用いて無電解メッキを行うことでパターン状に金属膜を設けた金属パターンであって、該基板と該金属膜との密着性が 0.2 kN/m 以上であり、該金属膜の厚みが 4 μm 以上であり、且つ、パターン状のポリマー層の線幅を p、無電解メッキにより形成された金属膜の線幅を q、無電解メッキにより形成された金属膜の膜厚を r としたときに、 $(q - p) < r$ であることを特徴とする金属パターン。

【請求項 10】

表面の凹凸が 500 nm 以下の基板上に、無電解メッキ触媒またはその前駆体と相互作用

10

20

30

40

50

する官能基を有し該基板と直接化学結合するポリマーからなるポリマー層をパターン状に設け、該ポリマー層上に無電解メッキ触媒またはその前駆体を付与した後、メッキ触媒毒を $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mmol/l}$ 含有する無電解メッキ液を用いて無電解メッキを行うことでパターン状に金属膜を設けた金属パターンであって、

該基板と該金属膜との間に存在するポリマー層は、無電解メッキ触媒微粒子、及び/又は、無電解メッキにより析出した金属からなる微粒子を25体積%以上分散含有する領域を、該基板と該金属膜との界面から基板方向に厚み $0.05 \mu\text{m}$ 以上含み、該基板と該金属膜との密着性が 0.2 kN/m 以上であり、且つ、金属膜厚/金属膜線幅の比率が1以上であることを特徴とする金属パターン。

【請求項11】

前記基板が、表面の凹凸が 100 nm 以下の基板であることを特徴とする請求項9又は請求項10に記載の金属パターン。

【請求項12】

前記請求項9乃至請求項11のいずれか1項に記載の金属パターンを導電層として用いることを特徴とするプリント配線板。

【請求項13】

前記請求項9乃至請求項11のいずれか1項に記載の金属パターンを導電層として用いることを特徴とするTFT配線回路。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属パターン形成方法および金属パターンに関し、特に、プリント配線板、TFT配線回路の導電層として有用な金属パターン形成方法および金属パターンに関する。

【背景技術】

【0002】

従来の金属パターン形成方法としては、主に「サブトラクティブ法」、「セミアディティブ法」、「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、基板上に形成された金属の層に、活性光線の照射により感光する感光層を設け、この感光層に像露光し、現像してレジスト像を形成し、ついで、金属をエッチングして金属パターンを形成し、最後にレジストを剥離する方法である。この手法で使用される金属基板は、基板と金属層との密着性を持たせるために基板界面を凹凸処理してアンカー効果により密着性を発現させていた。その結果、出来上がる金属パターンの基板界面部が凹凸になってしまい、電気配線として使用する際、高周波特性が悪くなるという問題点があった。更に、金属基板を形成する際、基板を凹凸処理するため、クロム酸などの強酸で基板を処理するという煩雑な工程が必要であるという問題点があった。

【0003】

この問題を解決する為に、基板表面にラジカル重合性化合物をグラフトして表面改質を行うことで、基板の凹凸を最小限にとどめ、かつ、基板の処理工程を簡易にする方法が提案されている（例えば、特許文献1、非特許文献1参照。）が、この方法では、高価な装置（線発生装置、電子線発生装置）が必要であり、また、使用される基板はグラフト重合の起点となる重合開始基が導入されたものではないため、グラフトポリマーが実用上十分な程度には生成されないという懸念がある。さらに、この手法で作製した金属基板をサブトラクティブ法によりパターン化しても、サブトラクティブ法に特有の問題点がある。それは、サブトラクティブ法により高細線幅の金属パターンを形成するためには、レジストパターンの線幅よりもエッチング後の線幅が細くなる、いわゆるオーバーエッチング法が有効である。しかしながら、オーバーエッチング法により、微細金属パターンを直接形成しようとする、線のにじみやかすれ、断線等が発生しやすくなり、良好な微細金属パターンを形成するという観点からは、 $30 \mu\text{m}$ 以下の金属パターンの形成は難しい。また

10

20

30

40

50

、パターン部以外のエリアに存在する金属膜をエッチング処理によって除去するため無駄が多く、また、そのエッチング処理によって生じる金属廃液の処理に費用がかかるなど、環境、価格面でも問題があった。

【0004】

前記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形成手法が提案されている。セミアディティブ法とは、基板上にメッキ等により薄くCr等の下地基板層を形成し、該下地金属層上にレジストパターンを形成する。続いて、レジストパターン以外の領域の下地金属層上にメッキによりCu等の金属層を形成した後、レジストパターンを除去する事により配線パターンを形成する。更に、該配線パターンをマスクとして下地金属層をエッチングし、レジストパターン以外の領域に金属パターンを形成する手法である。この手法は、エッチングレスの手法であるために30μm以下の細線パターンの形成が容易であり、メッキにより必要な部分にのみ金属を析出させるため環境、価格面でも有効である。しかしながら、この手法では、基板と金属パターンの密着性を持たせるために基板表面を凹凸処理する必要があり、その結果、出来上がる金属パターンの基板界面部が凹凸になってしまい、電気配線として使用する際、高周波特性が悪くなるという問題点があった。

10

【0005】

また、フルアディティブ法と呼ばれる金属パターン形成手法も提案がなされている。フルアディティブ法とは、基板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をメッキ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。この手法も、エッチングレスの手法であるために30μm以下の細線パターンの形成が容易であるが、セミアディティブ法と同様の問題点を有しており、細線パターンが形成でき、基板界面の凹凸が少なく、エッチング廃液の少ない、新たな金属パターン形成手法が望まれていた。

20

【0006】

このような金属パターンは、プリント配線板の配線(導電性膜)として、半導体デバイスに有用である。近年、電子機器に対し、大容量データを高速に処理する要求が高まっており、画像処理や通信制御等に用いられる半導体デバイスは、年々、内部クロック周波数や外部クロック周波数が高くなり、且つ、接続ピン数も増えてきている。高速伝導のためには、信号の遅延と減衰を抑えることが重要である。信号の伝搬遅延を抑えるには、誘電率を低くすることが有効であり、誘電損を抑えるには、誘電率と誘電正接をそれぞれ低くすることが有効であるが、誘電損における誘電率は、誘電率の平方根として関わるため実質的には誘電正接の関与が大きい。このため、材料特性の観点からは、低誘電正接特性を有する絶縁材料を採用することが高速化の観点からは有利である。

30

また、導電体表面の平滑化は、高密度化にも大きく貢献する。従来のビルトアッププリント配線板では、剥離強度を確保するために粗面化処理を行っていたが、この数ミクロンの凹凸が、さらなる微細配線化の妨げになっているのが現状である。

従って、半導体デバイスに有用なプリント配線板の形成といった観点からも、平滑な絶縁基板上に、細密で、且つ、密着性の高い金属パターンを形成する手段が熱望されている。

【0007】

基板に凹凸を持たせることなく、基板上にパターンを形成して導電性の金属パターンを形成する方法として、感光性シリコンでパターンニングし、触媒を付与後、メッキにより金属パターンを形成する方法が開示されている(例えば、特許文献2参照。)。しかしながら、シリコン樹脂と絶縁性のプリント配線基板として汎用に用いられているポリイミド樹脂やエポキシ樹脂とは密着性が十分とはいえず、更に密着性に優れた方法が望まれている。

40

これをうけて、本願出願人は、基板に直接結合しなるグラフトポリマーにより形成した微細なパターンに金属粒子を付着させてなる金属パターンの形成方法を提案した(例えば、特許文献3参照。)。この方法によれば、露光精度に従った所望の微細なパターンが形成しうるものの、金属微粒子の付着により形成された金属パターンでは、得られる導電性

50

に限界があり、プリント配線材料などに適用するためには、例えば、金属パターンの線幅方向の精度を維持しながら、金属層の厚みを増加させるなどの手段によるさらなる導電性の向上が切望されているのが現状である。

【特許文献1】特開昭58-196238号公報

【特許文献2】特開2000-349417公報

【特許文献3】特開2003-114525公報

【非特許文献1】Advanced Materials 2000年 20号 1481-1494

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

10

上記従来 of 技術的問題点を考慮してなされた本発明の目的は、エッチング工程を行うことなく微細な金属パターンの形成が可能であり、且つ、基板との密着性に優れ、十分な導電性を有し、基板との界面における凹凸が小さい金属パターンを形成しうる金属パターン形成方法を提供することにある。また、本発明の別の目的は、導電性、高周波特性及び基板との密着性に優れた金属パターン及び該金属パターンを導電層として用いたプリント配線基板並びにTFT配線回路を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者等は、先に、無電解メッキ触媒またはその前駆体を有するポリマーが、パターン状に基板と直接結合している領域に無電解メッキを行うことで、基板との密着性に優れた微細な金属パターンを形成しうることを見出したが、本発明においては所望の線幅を維持しながら、厚み方向に選択的に金属膜を成長させることで、導電性を維持しながら、さらなる解像度の向上を達成し、より高密度の導電性金属パターンの形成を実現したものである。

20

即ち、本発明の金属パターン形成方法は、(a)基板上に、無電解メッキ触媒またはその前駆体と相互作用する官能基を有し該基板と直接化学結合するポリマーからなるポリマー層をパターン状に設ける工程と、(b)該ポリマー層上に無電解メッキ触媒またはその前駆体を付与する工程と、(c-1)該ポリマー層を有する基板に、メッキ触媒毒を $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mmol/l}$ 含有する無電解メッキ液を用いて無電解メッキ処理を施し、パターン状に金属膜を形成する工程と、を有することを特徴とする。

30

また、本発明の請求項2に係る金属パターン形成方法は、(a)基板上に、無電解メッキ触媒またはその前駆体と相互作用する官能基を有し該基板と直接化学結合するポリマーからなるポリマー層をパターン状に設ける工程と、(b)該ポリマー層上に無電解メッキ触媒またはその前駆体を付与する工程と、(c-2)該ポリマー層を有する基板に、メッキ触媒毒の濃度が $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mmol/l}$ の範囲となるように無電解メッキ液中にメッキ触媒毒を添加しながら無電解メッキ処理を施し、パターン状に金属膜を形成する工程と、を有することを特徴とする。

ここで用いられるメッキ触媒毒としては、具体的には、Pb, Sn, As, Sb, Bi, Cr, Mo, Cd, In, Tl, W, Nb, Tiからなる群より選ばれる金属イオン、ヨウ素アニオン、臭素アニオン、 S_2^- アニオンからなる群より選択される無機アニオン、などが好ましく挙げられる。

40

また、メッキ触媒毒は、分子内に、メッキ金属に親和性を有する基を有する有機化合物であることが好ましく、メッキ金属に親和性を有する基に加え、さらに、イオン性の解離基を分子内に有する有機化合物であることが好ましい。

無電解メッキに用いられる無電解メッキ浴が、無電解銅メッキ浴、無電解銀メッキ浴、又は、無電解金メッキ浴であることが好ましい。

【0010】

本発明における基板とは、ポリマーがその表面に直接化学結合しうるものを指し、例えば、樹脂フィルム上に直接ポリマーをパターン状に設ける場合には、該樹脂フィルム自体を指し、樹脂フィルムなどの基材表面に重合開始層などの中間層を設け、その表面にポリ

50

マーをパターン状に設ける場合には、フィルム基材上に中間層を備えたものを指す。

なお、基板上に、上記無電解メッキまたはその前駆体と相互作用する官能基を有し該基板と直接化学結合するポリマーをパターン状に設ける方法としては、以下に示す(1)及び(2)の態様が挙げられる。

(1) 熱、酸又は放射線により、無電解メッキ触媒またはその前駆体と相互作用する官能基へ変化する、もしくは、その効果を失う官能基(以下、適宜「極性変換基」と称する)を有する高分子化合物を、基板表面全面に直接化学結合させた後、画像様に加熱又は放射線の照射を行うことで、無電解メッキ触媒またはその前駆体と相互作用する領域をパターン状に形成する方法。

(2) 重合性基および無電解メッキ触媒またはその前駆体と相互作用する官能基を有する化合物を基板表面に接触させ、画像様に放射線の照射を行うことで、無電解メッキ触媒またはその前駆体と相互作用する領域をパターン状に形成する方法。

10

【0011】

本発明の金属パターン形成方法においては、無電解メッキを実施する際に、メッキ浴中に、メッキ触媒毒を所定量含有させることで、無電解メッキ浴中でメッキ触媒毒がメッキ金属イオンと所定量結合して、メッキ金属イオンの基材やメッキ触媒への吸着がある程度抑制される。このため、無電解メッキはメッキ触媒の高密度で存在し、所定の表面積を有するグラフトパターンの表面領域のみ選択的に進行し、単位面積あたりのメッキ触媒毒の接触が多いグラフトパターン側面やメッキ金属イオンを積極的に受容する機能を有しない基材表面においては、無電解メッキの進行が効果的に抑制される。従って、形成される金属膜はパターンの幅方向には成長せず、十分な厚みを有することになり、微細なグラフトパターンに従った高精細な金属パターンとなり、高い導電性を有することになる。

20

また、本発明の金属パターン形成方法においては、前記無電解メッキの後にさらに電気メッキを行うことにより任意の膜厚を有する金属パターンを形成するという利点を有する。さらに、無電解メッキ又は電気メッキの後に、乾燥工程を行うことにより、金属膜の密着性を一層向上させることができる。

【0012】

本発明の請求項9に係る金属パターンは、表面の凹凸が500nm以下の基板上に、無電解メッキ触媒またはその前駆体と相互作用する官能基を有し該基板と直接化学結合するポリマーからなるポリマー層をパターン状に設け、該ポリマー層上に無電解メッキ触媒またはその前駆体を付与した後、メッキ触媒毒を $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mmol/l}$ 含有する無電解メッキ液を用いて無電解メッキを行うことでパターン状に金属膜を設けた金属パターンであって、該基板と該金属膜との密着性が 0.2 kN/m 以上であり、該金属膜の厚みが $4 \mu\text{m}$ 以上であり、且つ、パターン状のポリマー層の線幅を p 、無電解メッキにより形成された金属膜の線幅を q 、無電解メッキにより形成された金属膜の膜厚を r としたときに、 $(q - p) < r$ であることを特徴とする。

30

本発明の請求項10に係る金属パターンは、表面の凹凸が500nm以下の基板上に、無電解メッキ触媒またはその前駆体と相互作用する官能基を有し該基板と直接化学結合するポリマーからなるポリマー層をパターン状に設け、該ポリマー層上に無電解メッキ触媒またはその前駆体を付与した後、メッキ触媒毒を $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mmol/l}$ 含有する無電解メッキ液を用いて無電解メッキを行うことでパターン状に金属膜を設けた金属パターンであって、該基板と該金属膜との間に存在するポリマー層は、無電解メッキ触媒微粒子、及び/又は、無電解メッキにより析出した金属からなる微粒子を25体積%以上分散含有する領域を、該基板と該金属膜との界面から基板方向に厚み $0.05 \mu\text{m}$ 以上含み、該基板と該金属膜との密着性が 0.2 kN/m 以上であり、且つ、金属膜厚/金属膜線幅の比率が1以上であることを特徴とする。

40

なお、得られた金属膜の電気的特性向上の観点から、基板として、表面凹凸が100nm以下の基板を用いることが好ましい。

【0013】

ここで、表面の凹凸が500nm以下の基板を用いることで、その上にポリマー層をパ

50

ターン状に形成した場合、ポリマー層の表面凹凸もまた500nm以下になる。このようなパターンに無電解メッキ触媒またはその前駆体を付与し、メッキ触媒毒の存在下で無電解メッキすることにより、概パターン中にもメッキ触媒、メッキ金属が入り込んだ状態（コンポジット状態）で、かつ、そのパターン上に金属メッキ膜が厚み方向に選択的に形成された状態となり、金属膜は十分な厚みを備え、優れた導電性を有する。また、かくして形成された金属パターンの基板界面部〔金属とポリマー層（有機成分）との界面〕の粗さは、メッキ触媒、メッキ金属がポリマーパターン入り込んだ分、ポリマーパターン表面の粗さに比較して若干は粗くなるが、その程度は低いため、金属パターンにおけるメッキ及びメッキ触媒層（無機成分）とポリマー層（有機成分）との界面における凹凸は、形成される金属膜（金属パターン）の高周波特性が低下しない程度に押さえることができる。このために、金属パターンを電気配線として使用する際、優れた高周波特性が得られる。高周波特性とは、高周波送電時の伝送損失が低くなる特性であり、伝送損失の中でも特に導体損失が低くなる特性である。

10

【0014】

このような、金属膜（金属パターン）と基板との間に存在するポリマー層（有機成分）の詳細を検討するに、該基板と該金属膜との間に存在するポリマー層は、無電解メッキ触媒微粒子、及び/又は、無電解メッキにより析出した金属からなる微粒子を25体積%以上分散含有する領域を、該基板と該金属膜との界面から基板方向に厚み0.05 μ m以上含んでなるポリマー層であり、この金属などからなる微粒子の存在が、金属膜の密着性に有用なコンポジット状態を形成するものと考えられる。

20

ここで、基板表面の凹凸を小さくすると、金属パターンの基板界面部の粗さをより抑えることができ、得られる金属パターンの高周波特性が向上するため、表面の凹凸が100nm以下の基板を使用することが好ましい。

【0015】

本発明の金属パターン形成方法は、前記態様（1）、（2）の如き、熱または放射線の照射等により形成された無電解メッキまたはその前駆体と相互作用する領域に、選択的に無電解メッキまたはその前駆体を付与し、続いてメッキ触媒毒の存在下で無電解メッキを行うため、従来のレジストパターンを用いたエッチング処理によるパターン形成方法と比較して、高解像度の金属パターンを容易に得ることができる。また、エッチング廃液がないといった利点をも有する。

30

また、本発明の金属パターンの基板表面は、表面グラフトにより表面改質することで基板界面の凹凸が最小限に留められ、且つ、金属パターン部分の基板界面が、基板に直接結合しているグラフトポリマーとのハイブリッド状態であるため、形成された金属膜と基板との密着性が高いものと考えられる。

本発明において、表面粗さの目安として、JIS B0601におけるRz、即ち、「指定面における、最大から5番目までの山頂のZデータの平均値と、最小から5番目までの谷底の平均値の差」を用いている。

このような金属パターンを導電性材料として用いる場合、形成された金属パターン、即ち、配線部分の金属と有機材料との界面の凹凸が小さくなるほど高周波送電時の電気損失（送電損失）が少なくなる。

40

このため、前記金属パターンを導電層（配線）として用いた本発明のプリント配線板及びTFT配線回路は、平面性及び基板との密着性に優れた微細で、且つ、高い導電性を有する配線が形成され、高周波特性にも優れる。

【発明の効果】

【0016】

本発明の金属パターン形成方法によれば、エッチング工程を行うことなく任意のパターンに従って微細で、十分な厚みを有する金属パターンの形成が可能であり、且つ、基板との密着性に優れ、基板との界面における凹凸が小さい金属パターンを形成しうる金属パターン形成方法を提供することができる。従って、本発明の金属パターン形成方法は、微細な配線を必要とする各種の電気素子の形成に有用である。

50

また、本発明の金属パターンは、表面の凹凸が少ない基板を用いた場合でも、基板と金属膜との密着性に優れ、且つ、高い導電性と高周波特性を有するという効果を奏する。このような金属パターンを導電層（配線）として用いた本発明のプリント配線板及びTFT配線回路は、高精細なパターンが実現でき、導電性と、高周波特性に優れる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下、本発明を詳細に説明する。まず、本発明の金属パターン形成方法について述べる。

[金属パターン形成方法]

本発明の金属パターン形成方法は、(a)基板上に、無電解メッキ触媒またはその前駆体と相互作用する官能基を有し該基板と直接化学結合するポリマーからなるポリマー層をパターン状に設ける工程と、(b)該ポリマー層上に無電解メッキ触媒またはその前駆体を付与する工程とを有し、パターン状のポリマー層に無電解メッキ触媒（前駆体）を付与した後、(c-1)該ポリマー層を有する基板に、メッキ触媒毒を $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mmol/l}$ 含有する無電解メッキ液を用いて無電解メッキ処理を施し、パターン状に金属膜を形成する工程、或いは、(c-2)該ポリマー層を有する基板に、メッキ触媒毒の濃度が $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mmol/l}$ の範囲となるように無電解メッキ液中にメッキ触媒毒を添加しながら無電解メッキ処理を施し、パターン状に金属膜を形成する工程、を実施することを特徴とする。

10

【0018】

即ち、本発明の金属パターン形成方法は、基板上に、無電解メッキ触媒またはその前駆体と相互作用する領域/相互作用しない領域を設け、該相互作用する領域に、無電解メッキ触媒またはその前駆体を付与させた後、無電解メッキをしてなる。なお、本発明においては、上記無電解メッキ触媒またはその前駆体と相互作用するポリマーが存在する領域（ポリマー層）を、適宜「グラフトパターン」と称する。

20

以下、このような工程(a)~(c)を順に説明する。

【0019】

《(a)基板上に、グラフトパターンを設ける工程》

基板上に、グラフトパターンを設ける方法としては、以下に示す(1)~(3)の態様が挙げられる。

30

<態様(1)>

態様(1)は、熱、酸又は放射線により、無電解メッキ触媒またはその前駆体と相互作用する官能基へ変化する、もしくは、その効果を失う官能基（極性変換基）を有する高分子化合物を、基板表面全面に直接結合させた後（以下、このような表面を「パターン形成層」と称することがある）、パターン状に加熱又は放射線の照射を行うことで、グラフトパターンを形成するものである。

【0020】

[表面グラフト重合]

態様(1)に係るパターン形成層は、一般的に表面グラフト重合と呼ばれる手段を用いて作製される。グラフト重合とは高分子化合物鎖上に活性種を与え、これによって重合を開始する別の単量体を更に重合させ、グラフト（接ぎ木）重合体を合成する方法で、特に活性種を与える高分子化合物が固体表面を形成する時には表面グラフト重合と呼ばれる。

40

【0021】

本態様を実現するための表面グラフト重合法としては、文献記載の公知の方法をいずれも使用することができる。例えば、新高分子実験学10、高分子学会編、1994年、共立出版（株）発行、p135には表面グラフト重合法として光グラフト重合法、プラズマ照射グラフト重合法が記載されている。また、吸着技術便覧、NTS（株）、竹内監修、1999.2発行、p203、p695には、線、電子線などの放射線照射グラフト重合法が記載されている。

光グラフト重合法の具体的方法としては、特開昭63-92658号公報、特開平10

50

- 296895号公報及び特開平11-119413号公報に記載の方法を使用することができる。

【0022】

高分子化合物鎖の末端が直接に化学的に結合された表面グラフト層を作製するための手段としてはこれらの他、高分子化合物鎖の末端にトリアルコキシシリル基、イソシアネート基、アミノ基、水酸基、カルボキシル基などの反応性官能基を付与し、これと基板表面に存在する官能基とのカップリング反応により形成することもできる。

なお、本態様における基板表面とは、その表面に、極性変換基を有する高分子化合物の末端が直接又は幹高分子化合物を介して化学的に結合する機能を有する表面を示すものであり、基板自体がこのような表面特性を有するものであってもよく、また該基板上に別途中間層を設け、該中間層がこのような特性を有するものであってもよい。このような基板としてはその表面凹凸が500nm以下となるものを選択することが好ましい。

10

【0023】

また、極性変換基を有する高分子化合物鎖の末端が幹高分子化合物を介して化学的に結合された表面を作製するための手段としては、基板表面の官能基とカップリング反応し得る官能基を幹高分子の側鎖に付与し、グラフト鎖として極性変換基を有する高分子化合物鎖を組み込んだグラフト高分子化合物を合成し、この高分子と下層表面官能基とのカップリング反応により形成することもできる。

【0024】

次に、本態様に用いられる、極性変換基について説明する。本態様における極性変換基は、(A)熱又は酸により極性が変化するタイプと、(B)放射線(光)により極性が変化するタイプと、がある。

20

なお、本発明において「無電解メッキ触媒またはその前駆体と相互作用する官能基」とは、後述する無電解メッキ触媒またはその前駆体が付着しうる官能基であれば特に制限はないが、一般的には親水性基が挙げられる。

【0025】

〔(A)熱又は酸により極性が変化する官能基〕

まず、(A)熱又は酸により極性が変化する官能基について説明する。

(A)熱又は酸により極性が変化するタイプの官能基としては、熱又は酸により疎水性から親水性に変化する官能基と、熱又は酸により親水性から疎水性に変化する官能基との2種類がある。

30

【0026】

((A-1)熱又は酸により疎水性から親水性に変化する官能基)

(A-1)熱又は酸により疎水性から親水性に変化する官能基としては、文献記載の公知の官能基を挙げることができる。

これらの官能基の有用な例は、特開平10-282672号公報に記載のアルキルスルホン酸エステル、ジスルホン、スルホンイミド、EP0652483、WO92/9934記載のアルコシアルキルエステル、H. Itoら著、Macromolecules, vol. 21, pp. 1477記載のt-ブチルエステル、その他、シリルエステル、ビニルエステルなどの文献記載の酸分解性基で保護されたカルボン酸エステルなどを挙げることができる。

40

【0027】

また、角岡正弘著、「表面」vol. 133(1995), pp. 374記載のイミノスルホネート基、角岡正弘著、Polymer preprints, Japan vol. 46(1997), pp. 2045記載のケトンスルホン酸エステル類、山岡亜夫著、特開昭63-257750号のニトロベンジルスルホネート化合物も挙げることができるが、これらの官能基に限定される訳ではない。

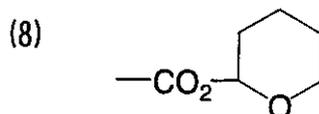
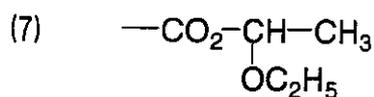
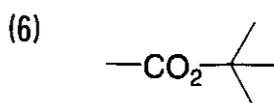
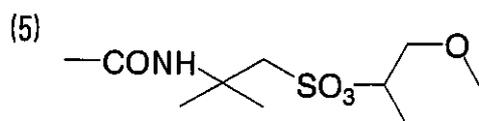
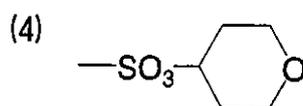
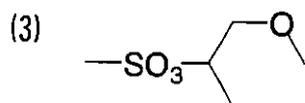
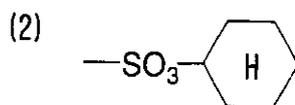
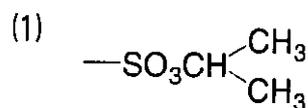
これらのうち、特に優れているものは、特開2001-117223公報記載の、一般式(1)で表される2級のアルキルスルホン酸エステル基、3級のカルボン酸エステル基、及び、一般式(2)で表されるアルコシアルキルエステル基が挙げられ、中でも、一

50

般式(1)で表される2級のアシルスルホン酸エステル基が最も好ましい。以下、特に好ましい官能基の具体例を示す。

【0028】

【化1】



10

20

30

【0029】

((A-2) 熱又は酸により親水性から疎水性に変化する官能基)

本発明において、(A-2)熱又は酸により親水性から疎水性に変化する官能基としては、公知の官能基、例えば、特開平10-296895号及び米国特許第6,190,830号に記載のオニウム塩基を含むポリマー、特にアンモニウム塩を含むポリマーを挙げることができる。具体的なものとして、(メタ)アクリロルオキシアルキルトリメチルアンモニウムなどを挙げることができる。また、特開2001-117223公報記載の一般式(3)で示されるカルボン酸基及びカルボン酸塩基が好適なものとして挙げられるが、これらの例示に特に限定されるものではない。以下、特に好ましい官能基の具体例を示す。

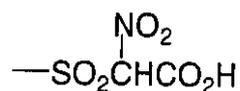
【0030】

【化 2】

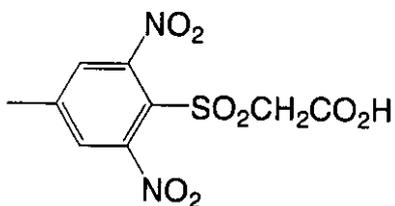
(9)



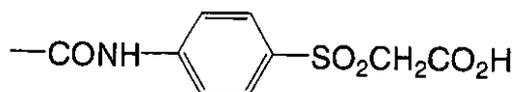
(10)



(11)

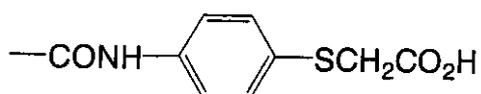


(12)

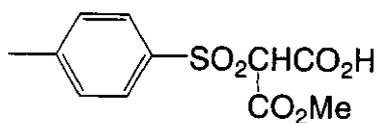


10

(13)

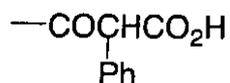


(14)

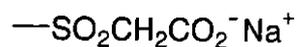


20

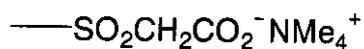
(15)



(16)



(17)



30

【0031】

本発明における極性変換基を有する高分子化合物は、上記のような官能基を有するモノマー1種の単独重合体であっても、2種以上の共重合体であってもよい。また、本発明の効果を損なわない限り、他のモノマーとの共重合体であってもよい。

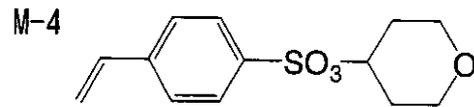
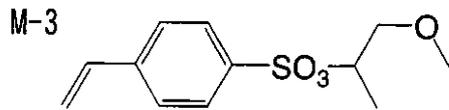
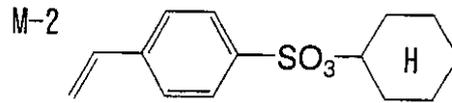
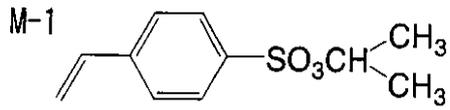
【0032】

(A-1) 熱又は酸により疎水性から親水性に変化する官能基を有するモノマーの具体例を以下に示す。

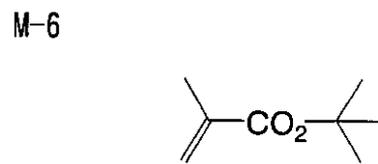
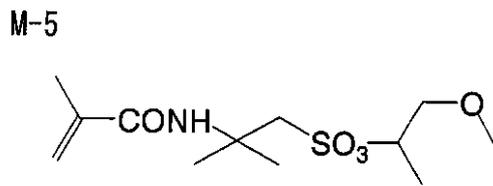
40

【0033】

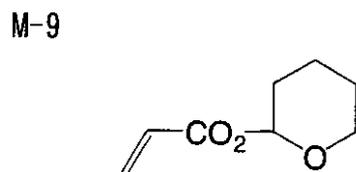
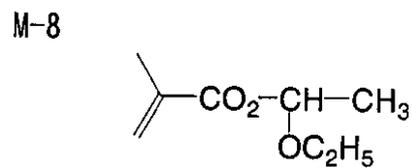
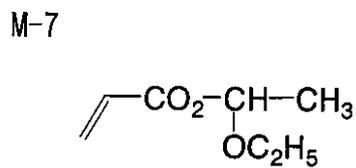
【化3】



10



20



30

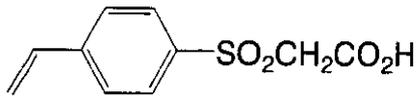
【0034】

(A-2) 熱又は酸により親水性から疎水性に変化する官能基を有するモノマーの具体例を以下に示す。

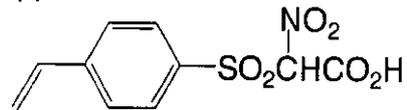
【0035】

【化4】

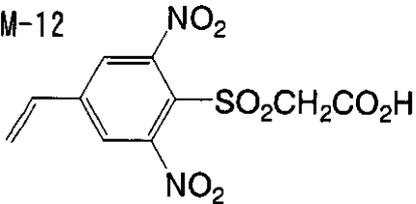
M-10



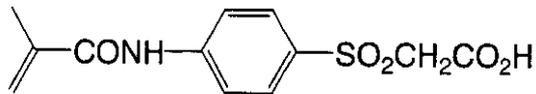
M-11



M-12



M-13

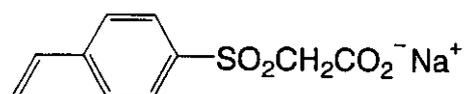


10

M-14

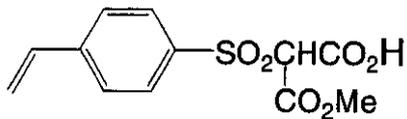


M-15

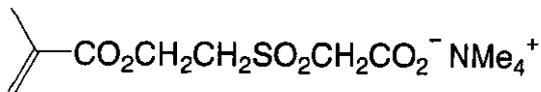


20

M-16



M-17



30

【0036】

(光熱変換物質)

上述の極性変換基を有する高分子化合物を用いたパターン形成材料の表面にグラフトパターンを形成する際、付与するエネルギーがIRレーザなどの光エネルギーであれば、該光エネルギーを熱エネルギーに変換するための光熱変換物質を、パターン形成材料のどこかに含有させておくことが好ましい。光熱変換物質を含有させておく部分としては、例えば、パターン形成層、中間層、基材のいずれでもよく、更には、中間層と基材との間に光熱変換物質層を設け、そこに添加してもよい。

40

【0037】

用い得る光熱変換物質としては、紫外線、可視光線、赤外線、白色光線等の光を吸収して熱に変換し得る物質ならば全て使用でき、例えば、カーボンブラック、カーボングラファイト、顔料、フタロシアニン系顔料、鉄粉、黒鉛粉末、酸化鉄粉、酸化鉛、酸化銀、酸化クロム、硫化鉄、硫化クロム等が挙げられる。特に好ましいのは、エネルギー付与に使用する赤外線レーザの露光波長である760nmから1200nmに極大吸収波長を有する染料、顔料又は金属微粒子である。

【0038】

50

染料としては、市販の染料及び文献（例えば、「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊）に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノイミン染料、メチン染料、シアニン染料、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。好ましい染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノ 10
ン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリリウム色素、英国特許434,875号記載のシアニン染料等を挙げる事ができる。

【0039】

また、米国特許第5,156,938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号記載の置換アリアルベンゾ(チオ)ピリリウム塩、特開昭57-142645号(米国特許第4,327,169号)記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号に記載のペンタメチンチオピリリ 20
ウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号公報に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。また、好ましい別の染料の例として、米国特許第4,756,993号明細書中に式(I)、(II)として記載されている近赤外吸収染料を挙げる事ができる。これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。

【0040】

使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス(C.I.)便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が利用できる。顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔 30
料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【0041】

これらの染料又は顔料は、感度および光熱変換物質含有層の膜強度の観点から、光熱変換物質含有層全固形分の0.01~50質量%、好ましくは0.1~10質量%、染料の 40
場合特に好ましくは0.5~10質量%、顔料の場合特に好ましくは3.1~10質量%の割合で使用することができる。

【0042】

(酸発生物質)

上述の極性変換基を有する高分子化合物を用いたパターン形成材料の表面にグラフトパターンを形成する際、極性変換させるために酸を付与するためには、酸発生物質を、パターン形成材料のどこかに含有させておくことが好ましい。酸発生物質を含有させておく部分としては、例えば、パターン形成層、中間層、基材のいずれに添加してもよい。

【0043】

酸発生物質としては、熱若しくは光により酸を発生する化合物であり、一般的には、光 50

カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、マイクロレジスト等に使用されている公知の光により酸を発生する化合物及びそれらの混合物等を挙げることができ、これらを適宜選択して使用することができる。

【0044】

例えば、S. I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al., *Polymer*, 21, 423 (1980)等に記載のジアゾニウム塩、特開平3-140140号公報等に記載のアンモニウム塩、米国特許第4,069,055号明細書等に記載のホスホニウム塩、特開平2-150848号公報、特開平2-296514号公報等に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al., *Polymer J.* 17, 73 (1985)、米国特許第3,902,114号明細書、欧州特許第233,567号明細書、同297,443号明細書、同297,442号明細書、米国特許第4,933,377号明細書、同4,491,628号明細書、同5,041,358号明細書、同4,760,013号明細書、同4,734,444号明細書、同2,833,827号明細書、独国特許第2,904,626号明細書、同3,604,580号明細書、同3,604,581号明細書等に記載のスルホニウム塩、

10

【0045】

J. V. Crivello et al., *Macromolecules*, 10(6), 1307 (1977)等に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al., *Tech. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478, Tokyo, Oct (1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、特開昭63-298339号公報等に記載の有機ハロゲン化合物、特開平2-161445号公報等に記載の有機金属/有機ハロゲン化合物、S. Hayase et al., *J. Polymer Sci.*, 25, 753 (1987)、特開昭60-198538号公報、特開昭53-133022号公報等に記載のo-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、特開昭64-18143号公報、特開平2-245756号公報、特開平3-140109号公報等に記載のイミノスルホネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号公報等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

20

【0046】

これらの酸発生物質は、感度及び酸発生物質含有層の膜強度の観点から、酸発生物質含有層全固形分の0.01~50質量%、好ましくは0.1~30質量%の割合で使用することができる。

30

【0047】

〔(B)光により極性が変化する官能基〕

極性が変化する官能基の中でも、700nm以下の光照射により、その極性を変化させるものがある。このような(B)光により極性が変化する官能基(極性変換基:700nm以下の光に感応する極性変換基)は、赤外線などの長波長露光や熱によらず、所定の波長の光照射により直接に、分解、開環或いは二量化反応が生じることで、高感度で極性が変化することを特徴とする。以下、700nm以下の光照射により、極性が変化する官能基について説明する。

40

(B)光により極性が変化するタイプの官能基についても、(B-1)光により疎水性から親水性に変化する官能基と、(B-2)光により親水性から疎水性に変化する官能基との2種類がある。

【0048】

〔(B-1)光により疎水性から親水性に変化する官能基〕

(B-1)光により疎水性から親水性に変化する官能基としては、例えば、特開2003-222972号公報に記載の一般式(1)~(4)、及び、(7)~(9)で表される官能基を用いることができる。

【0049】

〔(B-2)光により親水性から疎水性に変化する官能基〕

50

(B-2) 光により親水性から疎水性に変化する官能基としては、例えば、ビスピリジニオエチレン基が挙げられる。

【0050】

〔基板〕

態様(1)に用いられる基板は、前述の極性変換基を有する高分子化合物の末端が直接又は幹高分子化合物を介して化学的に結合した表面グラフト層と該高分子化合物の末端が直接又は幹高分子化合物を介して化学的に結合できるような基板表面を有するものである。先に述べたように、基板の表面自体がこのような特性を有していてもよく、このような特性を有する中間層を基材表面に設けたものを基板として用いてもよい。

【0051】

(基板表面)

このような基板表面は、前記表面グラフト層をグラフト合成して設けるのに適した特性を有していれば、無機層、有機層のいずれでもよい。また、本態様においては、薄層の高分子化合物からなるパターン形成層により親疎水性の変化を発現するため、表面の極性は問題ではなく、親水性であっても、また、疎水性であってもよい。

中間層においては、特に、光グラフト重合法、プラズマ照射グラフト重合法、放射線照射グラフト重合法により本態様の薄層ポリマーを合成する場合には、有機表面を有する層であることが好ましく、特に有機ポリマーの層であることが好ましい。また有機ポリマーとしてはエポキシ樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、スチレン系樹脂、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド系樹脂、メラミン系樹脂、フォルマリン樹脂などの合成樹脂、ゼラチン、カゼイン、セルロース、デンプンなどの天然樹脂のいずれも使用することができるが、光グラフト重合法、プラズマ照射グラフト重合法、放射線照射グラフト重合法などではグラフト重合の開始が有機ポリマーの水素の引き抜きから進行するため、水素が引き抜かれやすいポリマー、特にアクリル樹脂、ウレタン樹脂、スチレン系樹脂、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド系樹脂、エポキシ樹脂などを使用することが、特に製造適性の点で好ましい。

このような中間層は、後述の基材を兼ねていてもよく、また必要に応じて基材上に設けられた中間層であってもかまわない。

本態様で、基板の表面凹凸が500nm以下となるようにするためには、基板が樹脂フィルムなどの基板のみからなる場合には基材即ち基板自体の表面の、或いは、基材表面に中間層を設けて基板とする場合にはその中間層表面の、表面凹凸が500nm以下となるよう調製されることが好ましい。基板の表面凹凸が500nm以下となるようにするためには、材料としての平滑性に優れた樹脂基材を選択するとともに、中間層を形成する場合、中間層の膜厚均一性が高いものを形成すればよい。

【0052】

〔重合開始能を発現する層〕

態様(1)においては、上記基板表面に、エネルギーを付与することにより重合開始能を発現する化合物として、重合性化合物と重合開始剤を添加し、中間層(基板)表面として重合開始能を発現する層を形成することが、活性点を効率よく発生させ、パターン形成感度を向上させるという観点から好ましい。

重合開始能を発現する層(以下、適宜、重合性層と称する)は、必要な成分を、それらを溶解可能な溶媒に溶解し、塗布などの方法で基板表面上に設け、加熱又は光照射により硬膜し、形成することができる。

【0053】

(a) 重合性化合物

重合性層に用いられる重合性化合物は、基板との密着性が良好であり、且つ、活性光線照射などのエネルギー付与により上層に含まれる、末端及び/又は側鎖に重合性基を有する親水性化合物が付加し得るものであれば特に制限はないが、中でも、分子内に重合性基を有する疎水性ポリマーが好ましい。

このような疎水性ポリマーとしては、具体的には、ポリブタジエン、ポリイソブレン、

10

20

30

40

50

ポリペンタジエンなどのジエン系単独重合体、アリル（メタ）アクリレート、2 - アリルオキシエチルメタクリレートなどのアリル基含有モノマーの単独重合体；

更には、前記のブタジエン、イソプレン、ペンタジエンなどのジエン系単量体又はアリル基含有モノマーを構成単位として含む、これらの構成単位とスチレン、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリロニトリルなどとの二元又は多元共重合体；

不飽和ポリエステル、不飽和ポリエポキシド、不飽和ポリアミド、不飽和ポリアクリル、高密度ポリエチレンなどの分子中に炭素 - 炭素二重結合を有する線状高分子又は3次元高分子類；などが挙げられる。

なお、本明細書では、「アクリル、メタクリル」の双方或いはいずれかを指す場合、「（メタ）アクリル」と表記することがある。

10

重合性化合物の含有量は、重合性層中、固形分で0 ~ 100質量%の範囲が好ましく、10 ~ 80質量%の範囲が特に好ましい。

【0054】

(b) 重合開始剤

態様(1)における重合性層にはエネルギー付与により重合開始能を発現させるための重合開始剤を含有することが好ましい。ここで用いられる重合開始剤は、所定のエネルギー、例えば、活性光線の照射、加熱、電子線の照射などにより、重合開始能を発現し得る公知の熱重合開始剤、光重合開始剤などを目的に応じて、適宜選択して用いることができる。中でも、熱重合よりも反応速度（重合速度）が高い光重合を利用することが製造適性の観点から好適であり、このため、光重合開始剤を用いることが好ましい。

20

本態様に用い得る光重合開始剤は、照射される活性光線に対して活性であり、重合性層に含まれる重合性化合物と、上層に含まれる末端又は側鎖に重合性基を有する親水性化合物とを重合させることが可能なものであれば、特に制限はなく、例えば、ラジカル重合開始剤、アニオン重合開始剤、カチオン重合開始剤などを用いることができる。

【0055】

そのような光重合開始剤としては、具体的には、例えば、p - tert - ブチルトリクロロアセトフェノン、2, 2' - ジエトキシアセトフェノン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オンの如きアセトフェノン類；ベンゾフェノン（4, 4' - ビスジメチルアミノベンゾフェノン、2 - クロロチオキサントン、2 - メチルチオキサントン、2 - エチルチオキサントン、2 - イソプロピルチオキサントン、の如きケトン類；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルの如きベンゾインエーテル類；ベンジルジメチルケタール、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンの如きベンジルケタール類、などが挙げられる。

30

重合開始剤の含有量は、重合性層中、固形分で0.1 ~ 70質量%の範囲が好ましく、1 ~ 40質量%の範囲が特に好ましい。

【0056】

上記重合性化合物及び重合開始剤を塗布する際に用いる溶媒は、それらの成分が溶解するものであれば特に制限ない。乾燥の容易性、作業性の観点からは、沸点が高すぎない溶媒が好ましく、具体的には、沸点40 ~ 150程度のもを選択すればよい。

具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、トルエン、エチ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モノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、メタノール、エタノール、1 - メトキシ - 2 - プロパノール、3 - メトキシプロパノール、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エチルエーテル、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、プロピ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エチルエーテルアセテート、3 - メトキシプロピルアセテートなどが挙げられる。

40

これらの溶媒は、単独或いは混合して使用することができる。そして塗布溶液中の固形分の濃度は、2 ~ 50質量%が適当である。

50

【0057】

重合性層を基材上に形成して基板とする場合の塗布量は、十分な重合開始能の発現、および、膜性を維持して膜剥がれを防止するといった観点からは、乾燥後の質量で、 $0.1 \sim 20 \text{ g/m}^2$ が好ましく、更に、 $1 \sim 15 \text{ g/m}^2$ が好ましい。

【0058】

上記のように、基材表面上に上記の重合性層形成用の組成物を塗布などにより配置し、溶剤を除去することにより成膜させて重合性層を形成するが、このとき、加熱及び/又は光照射を行って硬膜することが好ましい。特に、加熱により乾燥した後、光照射を行って予備硬膜しておく、重合性化合物のある程度の硬化が予め行なわれるので、親水性化合物のグラフト化を達成した後に重合性層ごと脱落するといった事態を効果的に抑制し得るため好ましい。ここで、予備硬化に光照射を利用するのは、前記光重合開始剤の項で述べたのと同様の理由による。

加熱温度と時間は、塗布溶剤が十分乾燥し得る条件を選択すればよいが、製造適正の点からは、温度が 100 以下、乾燥時間は 30 分以内が好ましく、乾燥温度 $40 \sim 80$ 、乾燥時間 10 分以内の範囲の加熱条件を選択することがより好ましい。

【0059】

加熱乾燥後に所望により行われる光照射は、後述するパターン形成に用いる光源を用いることができるが、引き続き行われるグラフトパターンの形成と、エネルギー付与により実施される重合性層の活性点とグラフト鎖との結合の形成を阻害しないという観点から、重合性層中に存在する重合性化合物が部分的にラジカル重合しても、完全にはラジカル重合しない程度に光照射することが好ましく、光照射時間については光源の強度により異なるが、一般的には 30 分以内であることが好ましい。このような予備硬化の目安としては、溶剤洗浄後の膜残存率が 10% 以下となり、且つ、予備硬化後の開始剤残存率が 1% 以上であることが、挙げられる。

【0060】

(基材)

本発明において「基板」とは、前述のように「ポリマーがその表面に直接化学結合しうるもの」を指すが、樹脂フィルムなどの表面に重合開始層などの中間層を設け、その表面にポリマーをパターン状に設ける場合、該樹脂フィルムなどを「基材」と称する。

本発明の金属パターン材料に使用され、前記特性を備えた表面を備えた基板を構成する基材は、表面が平滑で、表面凹凸が 500 nm 以下であり、且つ、寸度的に安定な板状物であることが好ましく、例えば、紙、プラスチック(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等)がラミネートされた紙、金属板(例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等)、プラスチックフィルム(例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール、ポリイミド、エポキシ樹脂等)、上記の如き金属がラミネート若しくは蒸着された紙若しくはプラスチックフィルム等が含まれる。本態様に使用される基材としては、ポリエステルフィルム又はポリイミドフィルムが好ましい。

【0061】

また、本発明の金属パターンを導電層として用い、プリント配線板を作製する場合には、基板として絶縁性樹脂を用いることが好ましい。

このような絶縁樹脂としては、ポリフェニレンエーテルまたは変性ポリフェニレンエーテル、シアネートエステル化合物、エポキシ化合物などの樹脂が挙げられ、これらの樹脂の 1 種以上を含む熱硬化性樹脂組成物により形成される基板が好ましく用いられる。これらの樹脂を 2 種以上組み合わせる樹脂組成物とする場合の好ましい組み合わせとしては、ポリフェニレンエーテルまたは変性ポリフェニレンエーテルとシアネートエステル化合物、ポリフェニレンエーテルまたは変性ポリフェニレンエーテルとエポキシ化合物、ポリフェニレンエーテルまたは変性ポリフェニレンエーテルとシアネートエステル化合物とエポキシ化合物などの組み合わせが挙げられる。

10

20

30

40

50

このような熱硬化性樹脂組成物により多層プリント配線板の基板を形成する場合には、シリカ、タルク、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムからなる群より選ばれる無機充填剤を含まないことが好ましく、また、臭素化合物またはリン化合物をさらに含む熱硬化性樹脂組成物であることが好ましい。

【0062】

また、プリント配線板の基板として好ましい、その他の絶縁樹脂としては、1,2-ビス(ビニルフェニレン)エタン樹脂、もしくはこれとポリフェニレンエーテル樹脂との変性樹脂が挙げられ、このような樹脂については、例えば、天羽悟ら著、「Journal of Applied Polymer Science」第92巻、p1252-1258(2004年)に詳細に記載されている。

10

さらに、クラレ製のベクスターなどの名称で市販品としても入手可能な液晶性ポリマーやポリ4フッ化エチレン(PTFE)に代表されるフッ素樹脂なども好ましく挙げられる。

これらの樹脂のうち、フッ素樹脂(PTFE)は高分子材料の中でもっとも高周波特性に優れる。ただし、Tgが低い熱可塑性樹脂であるために熱に対する寸法安定性に乏しく、機械的強度なども熱硬化性樹脂材料に比べて劣る。また形成性や加工性にも劣るといえる問題がある。また、ポリフェニレンエーテル(PPE)などの熱可塑性樹脂は熱硬化性樹脂などとのアロイ化を行なって用いることもできる。たとえば、PPEとエポキシ樹脂、トリアリルイソシアネートとのアロイ化樹脂、あるいは重合性官能基を導入したPPE樹脂とそのほかの熱硬化性樹脂とのアロイ化樹脂としても使用することができる。

20

エポキシ樹脂はそのままでは誘電特性が不十分であるが、かさ高い骨格の導入などで改善が図られており、このようにそれぞれの樹脂の特性を生かし、その欠点を補うような構造の導入、変性などを行った樹脂が好ましく用いられる。

例えば、シアネートエステルは熱硬化性の中ではもっとも誘電特性の優れる樹脂であるが、それ単独で使用されることは少なく、エポキシ樹脂、マレイミド樹脂、熱可塑性樹脂などの変性樹脂として使用される。これらの詳細に関しては、「電子技術」2002年第9号 p35に記載されており、これらの記載もまた、このような絶縁樹脂を選択する上で参照することができる。

【0063】

先に述べたように、金属パターンをプリント配線板の配線(導電性膜)として用いる場合、大容量データを高速に処理するという観点で、信号の遅延と減衰とを抑制するためには、誘電率及び誘電正接のそれぞれ低くすることが有効である。低誘電正接材料の採用については、「エレクトロニクス実装学会誌」第7巻、第5号、P397(2004年)に詳細に記載されているとおりであり、特に低誘電正接特性を有する絶縁材料を採用することが高速化の観点から好ましい。具体的には、基板は、1GHzにおける誘電率(比誘電率)が3.0以下である絶縁性樹脂からなることが好ましく、且つ、1GHzにおける誘電正接が0.01以下である絶縁性樹脂からなることがさらに好ましい。絶縁樹脂の誘電率、誘電正接は、常法、例えば、「第18回エレクトロニクス実装学会学術講演大会要旨集」、2004年、p189、に記載の方法に基づき、空洞共振器摂動法を利用した測定器(極薄シート用 r、tan 測定器・システム、キーコム株式会社製)を用いて測定

30

40

【0064】

〔パターン(画像)の形成〕

態様(1)におけるパターンの形成は、光などの輻射線の照射或いは加熱により行われる。また、光照射の一態様として、前記光熱変換物質を併用するタイプであれば、赤外線領域のレーザー光等の走査露光による加熱により、パターンを形成することも可能である

50

。パターン形成方法としては、加熱、露光等の輻射線照射により書き込みを行う方法が挙げられる。例えば、赤外線レーザー、紫外線ランプ、可視光線などによる光照射、線などの電子線照射、サーマルヘッドによる熱的な記録などが可能である。これらの光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯等がある。放射線としては、電子線、X線、イオンビーム、遠赤外線などがある。またg線、i線、Deep-UV光、高密度エネルギービーム(レーザービーム)も使用される。

一般的に用いられる具体的な態様としては、熱記録ヘッド等による直接画像様記録、赤外線レーザーによる走査露光、キセノン放電灯などの高照度フラッシュ露光や赤外線ランプ露光などが好適に挙げられる。

10

【0065】

一方、700nm以下の光に感応する極性変換基を用いた場合には、パターン形成層内において、極性変換を生起させる、即ち、前述の極性変換基を分解、開環或いは二量化させて、親疎水性を変化させることの可能なものであれば、いずれの光照射の手段も使用できる。例えば、紫外線ランプ、可視光線などによる光照射を使用することが可能である。これらの光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯等が挙げられる。

【0066】

コンピュータのデジタルデータによるダイレクトパターン形成を行うためには、レーザー露光により極性変換を生起させる方法が好ましい。レーザーとしては、炭酸ガスレーザー、窒素レーザー、Arレーザー、He/Neレーザー、He/Cdレーザー、Krレーザー等の気体レーザー、液体(色素)レーザー、ルビーレーザー、Nd/YAGレーザー等の固体レーザー、GaAs/GaAlAs、InGaAsレーザー等の半導体レーザー、KrFレーザー、XeClレーザー、XeFレーザー、Ar₂等のエキシマレーザー等を使用することができる。

20

【0067】

<態様(2)>

態様(2)は、重合性基および無電解メッキ触媒またはその前駆体と相互作用する官能基(以下、適宜「相互作用性基」と称する)を有する化合物を基板表面に接触させ、画像様に輻射線の照射を行うことで、グラフトパターンを形成するものである。

30

【0068】

〔表面グラフトによるグラフトパターンの形成〕

態様(2)に係るグラフトパターンは、基板上に、重合性基及び相互作用性基を有する化合物を接触させ、エネルギーを付与することで該化合物の重合性基と基板とが化学結合を生成するため、強固で耐久性に優れた無電解メッキ触媒またはその前駆体と相互作用する領域(以下、適宜「相互作用性領域」と称する)を形成することができる。このような結合の形成を表面グラフトと称する。これは、態様(1)に係るパターン形成層で説明した表面グラフト重合と呼ばれる手段に準じるものであり、態様(1)ではグラフトされる高分子化合物が極性変換基を有するものであったが、本態様では、重合性基及び相互作用性基を有する化合物を含有する組成物を接触させながら、基板表面に生成する活性種に直接結合させるものである。

40

この接触は、基板を、該重合性基及び相互作用性基を有する化合物を含有する液状の組成物中に浸漬することで行ってもよいが、取り扱い性や製造効率の観点からは、後述するように、該重合性基及び相互作用性基を有する化合物を含有する組成物を主成分とする層を基板表面に、塗布法により形成することが好ましい。

なお、態様(2)に係る表面グラフトは、前記態様(1)で説明した表面グラフト重合と同様に形成することができる。

【0069】

(重合性基及び相互作用性基を有する化合物)

本態様に用いられる重合性基及び相互作用性基を有する化合物とは、後述の相互作用性

50

基を有するモノマー、又は該相互作用性基を有するモノマーから選ばれる少なくとも一種を用いて得られるホモポリマー、コポリマーに、重合性基として、ビニル基、アリル基、(メタ)アクリル基などのエチレン付加重合性不飽和基(重合性基)を導入したポリマーを指し、このポリマーは、少なくとも末端又は側鎖に重合性基を有するものであり、特に末端に重合性基を有するものが好ましく、更に、末端及び側鎖に重合性基を有するものが好ましい。

【0070】

このような重合性基及び相互作用性基を有する化合物は以下のように合成できる。

合成方法としては、相互作用性基を有するモノマーと重合性基を有するモノマーとを共重合する方法、相互作用性基を有するモノマーと二重結合前駆体を有するモノマーとを共重合させ、次に塩基などの処理により二重結合を導入する方法、相互作用性基を有するポリマーと重合性基を有するモノマーとを反応させる方法が挙げられる。好ましいのは、合成適性の観点から、相互作用性基を有するポリマーと重合性基を有するモノマーとを反応させ、重合性基を導入する方法、相互作用性基を有するモノマーと二重結合前駆体を有するモノマーとを共重合させ、次に塩基などの処理により二重結合を導入する方法である。

10

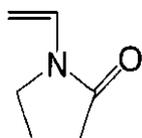
【0071】

上記重合性基及び相互作用性基を有する化合物の合成に用いられるモノマーとしては、(メタ)アクリル酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、イタコン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-モノメチロール(メタ)アクリルアミド、N-ジメチロール(メタ)アクリルアミド、アリルアミン若しくはそのハロゲン化水素酸塩、3-ビニルプロピオン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、ビニルスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-スルホエチル(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン(下記構造)などのカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、アミノ基若しくはそれらの塩、水酸基、アミド基、ホスフィン基、イミダゾール基、ピリジン基、若しくはそれらの塩、及びエーテル基などの官能基を有するモノマーが挙げられる。

20

【0072】

【化5】



30

【0073】

上記相互作用性基を有するモノマーと共重合するアリル基含有モノマーとしては、アリル(メタ)アクリレート、2-アリルオキシエチルメタクリレートが挙げられる。

また、二重結合前駆体を有するモノマーとしては2-(3-クロロ-1-オキソプロポキシ)エチルメタクリレート、2-(3-プロモ-1-オキソプロポキシ)エチルメタクリレートが挙げられる。

40

相互作用性基を有するポリマー中のカルボキシル基、アミノ基若しくはそれらの塩、水酸基及びエポキシ基などの官能基との反応を利用して不飽和基を導入するために用いられる重合性基を有するモノマーとしては、(メタ)アクリル酸、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレートなどがある。

【0074】

重合性基及び相互作用性基を有する化合物の例として、マクロモノマーも使用することができる。本態様に用いられるマクロモノマーの製造方法は、例えば、平成1年9月20日にアイピーシー出版局発行の「マクロモノマーの化学と工業」(編集者 山下雄也)の

50

第2章「マクロモノマーの合成」に各種の製法が提案されている。本態様で用いられるマクロモノマーで特に有用なものとしては、アクリル酸、メタクリル酸などのカルボキシル基含有のモノマーから誘導されるマクロモノマー、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスチレンスルホン酸、及びその塩のモノマーから誘導されるスルホン酸系マクロモノマー、(メタ)アクリルアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルカルボン酸アミドモノマーから誘導されるアミド系マクロモノマー、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、グリセロールモノメタクリレートなどの水酸基含有モノマーから誘導されるマクロモノマー、メトキシエチルアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレートなどのアルコキシ基若しくはエチレンオキシド基含有モノマーから誘導されるマクロモノマーである。またポリエチレングリコール鎖若しくはポリプロピレングリコール鎖を有するモノマーも本態様に用いられるマクロモノマーとして有用に使用することができる。

これらのマクロモノマーのうち有用な分子量は250~10万の範囲で、特に好ましい範囲は400~3万である。

【0075】

このような重合性基及び相互作用性基を有する化合物を含有する組成物に使用する溶剤は、主成分である前記マクロモノマーやモノマーなどが溶解可能ならば特に制限はないが、水、水溶性溶剤などの水性溶剤が好ましく、これらの混合物や、溶剤に更に界面活性剤を添加したものなどが好ましい。

水溶性溶剤は、水と任意の割合で混和し得る溶剤を言い、そのような水溶性溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、グリセリンの如きアルコール系溶剤、酢酸の如き酸、アセトンの如きケトン系溶剤、ホルムアミドの如きアミド系溶剤、などが挙げられる。

【0076】

必要に応じて溶剤に添加することのできる界面活性剤は、溶剤に溶解するものであればよく、そのような界面活性剤としては、例えば、n-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの如きアニオン性界面活性剤や、n-ドデシルトリメチルアンモニウムクロライドの如きカチオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンニルフェノールエーテル(市販品としては、例えば、エマルゲン910、花王(株)製など)、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート(市販品としては、例えば、商品名「ツイーン20」など)、ポリオキシエチレンラウリルエーテルの如き非イオン性界面活性剤等が挙げられる。

組成物を液状のまま接触させる場合には、任意に行うことができるが、塗布法により相互作用性基含有組成物塗布層を形成する場合の塗布量は、十分なメッキ触媒またはその前駆体との相互作用性、及び、均一な塗布膜とを得る観点からは、固形分換算で0.1~10g/m²が好ましく、特に0.5~5g/m²が好ましい。

【0077】

〔基板〕

態様(2)に用いられる基板とは、前述の重合性基及び相互作用性基を有する化合物の末端又は側鎖が直接又は幹高分子化合物を介して化学的に結合できるような基板表面を有するものである。基板を構成する基材自体がこのような特性を有していてもよく、このような特性を有する中間層を基材上に設けて基板としてもよい。詳細には、態様(1)で挙げた基材、中間層などを使用して同様に基板とすることができる。

また、態様(1)と同様に、重合開始能を有する層を設けることもできる。

態様(2)においても、基板の表面凹凸が500nm以下となるような基材を選択して用いることが好ましい。

【0078】

〔パターン(画像)の形成〕

態様(2)におけるパターンの形成に用いられるエネルギー付与方法には特に制限はなく、基板表面に活性点を生じさせ、重合性基を有する親水性化合物との結合し得るエネルギー

ギーを付与できる方法であれば、いずれも使用できるが、コスト、装置の簡易性の観点からは活性光線を照射する方法が好ましい。

画像様の露光に活性光線の照射を適用する場合、デジタルデータに基づく走査露光、リソフィルムを用いたパターン露光のいずれも使用することができる。

親水性パターン層の形成に用いる方法としては、先に態様(1)において挙げた各種の書き込み方法が本態様においても同様に好ましく適用できる。

【0079】

このようにエネルギー付与を行うことで基板表面に発生した活性点と、重合性基及び相互作用性基を有する化合物とが重合して、運動性の高いグラフト鎖からなるグラフトパターンが形成される。また、好ましい態様として、末端及び側鎖に重合性基を有する化合物を用いることで、基板と結合したグラフト鎖の側鎖の重合性基に更に、グラフト鎖が結合することで、枝分かれを有するグラフト鎖構造が形成され、グラフトの形成密度、運動性ともに飛躍的に向上し、無電解メッキ触媒またはその前駆体とのさらなる高い相互作用が発現するものである。

【0080】

《(b)前記グラフトパターン上に、無電解メッキ触媒またはその前駆体を付与する工程》

<無電解メッキ触媒>

本工程において用いられる無電解メッキ触媒とは、主に0価金属であり、Pd、Ag、Cu、Ni、Al、Fe、Coなどが挙げられる。本発明においては、特に、Pd、Agがその取り扱い性の良さ、触媒能の高さから好ましい。0価金属を前記グラフトパターン上(相互作用性領域)に固定する手法としては、一般に、荷電を調節した金属コロイドが用いられるが、この金属コロイドは、荷電を持った界面活性剤又は荷電を持った保護剤が存在する溶液中において、上記金属の金属イオンを還元することにより作製することができる。ここで使用する界面活性剤により荷電が変わり、グラフトパターン上の相互作用性基と相互作用させることで、グラフトパターン上に選択的に吸着させることができる。

【0081】

<無電解メッキ触媒前駆体>

本工程において用いられる無電解メッキ触媒前駆体とは、化学反応により無電解メッキ触媒となりうるものであれば、特に制限なく使用することができる。主には上記無電解メッキ触媒で用いた0価金属の金属イオンが用いられる。無電解メッキ触媒前駆体である金属イオンは、還元反応により無電解メッキ触媒である0価金属になる。金属イオンは、別途還元反応により0価金属に変化させてもよいし、前駆体のまま無電解メッキ浴に浸漬し、無電解メッキ浴中の還元剤により金属に変化させてもよい。

【0082】

実際、無電解メッキ前駆体である金属イオンは、金属塩として相互作用させる。使用される金属塩は適切な溶媒に溶解して、金属イオンと塩基(陰イオン)に解離されるものであれば特に制限はなく、 $M(NO_3)_n$ 、 MCl_n 、 $M_{2/n}(SO_4)$ 、 $M_{3/n}(PO_4)$ (Mは、n価の金属原子を表す)などが挙げられる。金属イオンとしては、上記の金属塩が解離したものを好適に用いることができる。具体例としては、例えば、Ag、Cu、Al、Ni、Co、Fe、Pdが挙げられ、Ag、Pdが触媒能の点で好ましい。

【0083】

前記無電解メッキ触媒である金属コロイド、或いは、無電解メッキ前駆体である金属塩をグラフトパターン上に付与する方法としては、金属コロイドを適当な分散媒に分散、或いは、金属塩を適切な溶媒で溶解し、解離した金属イオンを含むその溶液を、グラフトパターンが存在する基板表面に塗布するか、或いは、その溶液中にグラフトパターンを有する基板を浸漬すればよい。金属イオンを含有する溶液を接触させることで、前記パターン部の相互作用基には、金属イオンがイオン-イオン、または、双極性-イオン相互作用を利用して吸着することができる。これら吸着を十分に行なわせるという観点からは、接触させる溶液の金属イオン濃度、或いは金属塩濃度は1~50質量%の範囲であることが好

10

20

30

40

50

ましく、10～30質量%の範囲であることが更に好ましい。また、接触時間としては、1分～24時間程度であることが好ましく、5分～1時間程度であることがより好ましい。

【0084】

本発明の方法においては、前記(b)工程により得られた基板の上に無電解メッキを行うことで、パターン状に金属膜が形成される。このとき、十分な厚みを有する高精細なパターン状の金属膜を形成するため、本工程における無電解メッキは、メッキ触媒毒を所定量含有する無電解メッキ浴中で行われる。

このように無電解メッキ処理において、所望の方向のみにメッキ膜を成長させる異方的なメッキ薄膜の形成技術に関しては、例えば、J. Electrochem. Soc., 135, 2822 (1988) , J. W. M. Jacobs and J. M. G. Rikken, J. Electrochem. Soc., 140, 2229 (1993), A . M. T. van der Putten, G. de. Bakker等の文献に記載がある。これら文献は、無電解メッキにおいて金属被膜の形状を制御できる可能性があることを示唆しているが、本発明の如き、配線などに適用可能な微細なパターンの形成への応用とその有用性については記載或いは示唆されていない。

また、無電解メッキ液中に、本発明におけるメッキ触媒毒を添加することでメッキ浴を安定化させうることが知られており、たとえば、特開平9-287078号公報に記載がある。しかしながら、本発明のように、パターン状の金属膜を形成する際に、メッキ触媒毒を利用するという知見は本発明者らが初めて見いだしたものであり、本発明の無電解メッキ触媒またはその前駆体と相互作用する官能基を有し、基板と直接化学結合するポリマーをパターン状に設ける技術と組み合わせることで初めて、本発明の優れた効果を発現するものである。

【0085】

なお、無電解メッキ工程においてメッキ浴中にメッキ触媒毒を添加する方法は任意であり、無電解メッキ液中に当初から所定量を添加してもよく、メッキ開始後に添加してもよく、また、無電解メッキ浴の液中におけるメッキ触媒毒の濃度が前記所定の範囲となるように、一定の時間毎に、或いは、濃度を測定しながら所定の濃度範囲となるように適宜添加してもよい。

代表的には、(c-1)ポリマー層を有する基板に、メッキ触媒毒を $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mmol/l}$ 含有する無電解メッキ液を用いて無電解メッキ処理を施し、パターン状に金属膜を形成する工程と、(c-2)該ポリマー層を有する基板に、メッキ触媒毒の濃度が $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mmol/l}$ の範囲となるように無電解メッキ液中にメッキ触媒毒を添加しながら無電解メッキ処理を施し、パターン状に金属膜を形成する工程が挙げられる。

以下、それぞれの工程について詳細に説明する。

【0086】

《(c-1)該ポリマー層を有する基板に、メッキ触媒毒を $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mmol/l}$ 含有する無電解メッキ液を用いて無電解メッキ処理を施し、パターン状に金属膜を形成する工程》

<無電解メッキ>

無電解メッキとは、メッキさせたい金属イオンを溶かした溶液を用いて、化学反応によって金属を析出させる操作のことをいう。本工程における無電解メッキは、例えば、前記(b)工程で得られた、無電解メッキ触媒またはその前駆体がパターン状に付与された基板を、水洗して余分な金属、金属塩を除去した後、前記金属イオンとメッキ触媒毒とを含有する無電解メッキ浴に浸漬して行なう。使用される無電解メッキ浴のメッキ触媒毒以外の成分としては一般的に知られている無電解メッキ浴を使用することができる。また、グラフトパターン上に吸着又は含浸して存在する無電解メッキ触媒前駆体を用いて金属膜を成膜するために用いられる無電解メッキ浴としても、同様に一般的に知られている無電解メッキ浴が使用することができる。

【0087】

10

20

30

40

50

一般的な無電解メッキ浴の組成としては、1.メッキされる金属イオン、2.還元剤、3.金属イオンの安定性を向上させる添加剤(安定剤)が主に含まれ、本態様においては、さらに後述する4.メッキ触媒毒を含有している。このメッキ浴には、これらに加えて、メッキ浴の安定剤など公知の添加物が含まれていてもよい。

無電解メッキ浴に用いられる金属の種類としては、銅、すず、鉛、ニッケル、金、パラジウム、ロジウムが知られており、中でも、導電性の観点からは、銅、金が特に好ましい。

無電解めっき液では、金属化合物としては、硫酸塩、塩化塩、炭酸塩、酸化物、水酸化物等を使用できる。金属化合物の含有量は、金属量として0.1~5g/l程度、好ましくは0.8~1.2g/l程度とすればよい。金属量が0.1g/lを下回ると、金属め

10

【0088】

また、上記金属に合わせて最適な還元剤、添加物がある。例えば、銅の無電解メッキの浴は、銅塩として $Cu(SO_4)_2$ 、還元剤として $HCOH$ 、添加剤として銅イオンの安定剤であるEDTAやロッシェル塩などのキレート剤が含まれている。また、CoNiPの無電解メッキに使用されるメッキ浴には、その金属塩として硫酸コバルト、硫酸ニッケル、還元剤として次亜リン酸ナトリウム、錯化剤としてマロン酸ナトリウム、りんご酸ナトリウム、こはく酸ナトリウムが含まれている。また、パラジウムの無電解メッキ浴は、金属イオンとして $(Pd(NH_3)_4)Cl_2$ 、還元剤として NH_3 、 H_2NNH_2 、安定化剤としてEDTAが含まれている。これらのメッキ浴には、上記成分以外の成分が入っていてもよい。

20

【0089】

上記無電解めっき液に配合する還元性のある糖類の具体例としては、ブドウ糖、グルコース、ソルビット、セルロース、ショ糖、マンニット、グルコノラクトン等を挙げることができる。糖類の含有量は3~50g/l程度とし、好ましくは10~20g/l程度とする。糖類の含有量が3g/l未満では無電解めっき皮膜の形成が不十分であり、次工程での電気めっきの析出性が悪くなるので好ましくない。一方、50g/lを上回ると、無電解めっき液の安定性が低下すると共に、電気めっき皮膜の外観不良を発生し易くなるので好ましくない。

30

【0090】

該無電解めっき液に配合する錯化剤としては、ヒダントイン類、有機カルボン酸類、有機アミノカルボン酸類等を用いることができる。ヒダントイン類の具体例としては、ヒダントイン、1-メチルヒダントイン、1,3-ジメチルヒダントイン、5,5-ジメチルヒダントイン、アラントイン等を挙げることができ、有機カルボン酸類の具体例としては、クエン酸、酒石酸、コハク酸、マロン酸、有機アミノカルボン酸類の具体例としては、エチレンジアミン4酢酸、1,3-プロパンジアミン4酢酸、NTA、エチレンジアミンビスコハク酸、イミノジ酢酸及びこれらの塩類等を挙げることができる。錯化剤は、一種単独又は二種以上混合して用いることができる。

40

【0091】

錯化剤の配合量は、2~50g/l程度とし、好ましくは10~40g/l程度とする。配合量が2g/l未満では錯化力が不十分となって銅の溶解力が不足するので好ましくない。一方、50g/lを上回ると、銅の溶解性は向上するが、経済的に不利であり、排水処理性も悪くなるので好ましくない。

【0092】

還元剤としては、ホルマリン、グリオキシル酸等の有機アルデヒド類、糖類、ヒドロキノン等の還元性のあるフェノール類、次亜リン酸類、水素化硼素塩、ジアミンボラン等を用いることが出来る。めっき速度の点では、還元力の強いホルマリンや、水素化硼素塩が好ましいが、比較的還元力の弱い糖類を還元剤として用いるときは、比較的弱い錯化力を

50

有するヒダントイン類を錯化剤として用いることができる。

【0093】

上記無電解めっき液には、更に、アルカリ金属水酸化物を配合することが必要である。アルカリ金属水酸化物としては、入手の容易性、コストなどの点から、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等を用いることが適当である。アルカリ金属水酸化物は、一種単独又は適宜混合して用いることができる。アルカリ金属水酸化物の配合量は、10～80g/l程度とし、好ましくは30～50g/l程度とする。アルカリ金属水酸化物の配合量が10g/l未満では、金属めっき皮膜の形成が不十分であり、次工程での電気めっきにおいて、低電流密度域のめっきの析出性が悪くなるので好ましくない。一方、アルカリ金属水酸化物の配合量が80g/lを上回ると、濃度の上昇に従って銅の溶解性が低下し、めっき液の安定性が悪くなるので好ましくない。

10

【0094】

なお、該無電解めっき液では、上記した各成分の配合割合の範囲内において、めっき浴のpHが10.0～14.0の範囲、好ましくは11.5～13.5の範囲となるように、使用成分の組み合わせ、具体的な配合割合などを適宜調整することが好ましい。

【0095】

上記無電解めっき液には、更に、必要に応じて、安定剤として黄血塩、ロダン塩、ピリジン化合物、タンニン酸、ロダニン等を配合できる。これら化合物を数mg/l程度の少量配合するだけで、良好な安定性を維持できる。

【0096】

上記無電解めっき液による処理工程では、無電解めっき液の液温を、20～70程度、好ましくは35～50程度とし、このめっき液中に被処理物を30秒～120分程度、好ましくは10～60分程度浸漬すればよい。めっき液の液温が20未満では無電解めっき皮膜の形成が不十分であり、一方70を上回るとめっき液の安定性が低下するので好ましくない。また、めっき液中への浸漬時間が30秒未満では、無電解めっき皮膜の形成が不十分であり、一方、120分を上回っても、最適範囲以上の効果が認められず、生産性が低下するので好ましくない。

20

【0097】

<メッキ触媒毒>

本発明に用いられる無電解メッキにおけるメッキ触媒毒としては、触媒毒となる金属イオン類、無機アニオン類、分子内にメッキ金属に親和性を有する基を有する有機化合物、さらには、分子内にメッキ金属に親和性を有する基と、イオン解離性の基とを有する誘起化合物などが挙げられる。

30

本発明に用いるメッキ触媒毒となる金属イオン類としては、Pb, Sn, As, Sb, Bi, Cr, Mo, Cd, In, Tl, W, Nb, Tiなどから選ばれる金属イオンを挙げることができる。好ましい金属イオンは、無電解メッキに使用される金属種に合わせて適宜選択することができるが、メッキ金属として、銅、銀、金等を用いる場合、Pb, Sn, Sb, Biなどの金属イオンが好ましい。

【0098】

メッキ触媒毒となる無機アニオン類としては、ヨウ素アニオン、臭素アニオン、S₂-アニオンなどが挙げられ、ヨウ素アニオンが特に好ましい。

40

メッキ触媒毒となる、分子内にメッキ金属に親和性を有する基を有する有機化合物としては、以下に例示するメッキ金属と吸着しうる官能基と、アルキル基、アリアル基、複素環基などから選ばれる置換基を有する有機化合物を挙げることができる。

メッキ金属に親和性を有する基としては、カルボキシル基、カルボニル基、アミノ基、メルカプト基、チオカルボニル基、などが挙げられる。好ましい官能基はメッキ金属イオンの種類によって異なるが、メッキ金属が、銅、銀、金等の良導電性金属の場合、メルカプト基、チオカルボニル基が好ましい。

【0099】

メッキ触媒毒として用いる、メルカプト基やチオカルボニル基を有する含硫黄有機化

50

合物としては、チオ-ル化合物又は互変異性によりチオ-ル化合物となる化合物、ジスルフィド類、チオアミド類、チオ尿素類、などを上げることができる。

チオ-ル化合物としては、チオシアヌル酸、2-メルカプトチアゾリン、2-メルカプトピリジン、2-メルカプトベンゾチアゾ-ル、2-フェニル-5-メルカプトテトラゾ-ル等を、また互変異性によりチオ-ル化合物としては、2-チオバルビツル酸、2-イミダゾリジンチオン、1-フェニル-2-テトラゾリン-5-チオン、2-チオウラシル等を用いることができる。

ジスルフィド類としては、ジベンゾチアジルジスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド等を挙げることができる。

チオアミド類としては、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド等を、チオ尿素類としては、チオ尿素、メチルチオ尿素、オクチルチオ尿素、等を挙げることができる。

10

【0100】

メッキ触媒毒となる分子内にメッキ金属に親和性を有する基を有する有機化合物としては、分子内にさらにイオン性の置換基を有する有機化合物類を好ましく用いることができる。ここで、イオン性の置換基とは、カルボキシル基、アミノ基、アンモニウム基、スルホキシル基などを指す。

分子内にメッキ金属に親和性を有する基と、イオン性の解離基とを有する有機化合物としては、具体的には、2-(3-カルボキシル-フェニル)-5-メルカプトテトラゾ-ル、2-(3-スルホキシル-フェニル)-5-メルカプトテトラゾ-ル、チオサリチル酸、2-(3-(2-アミノエチル)-フェニル)-5-メルカプトテトラゾ-ル、2-メルカプトベンゾチアゾ-ル-5-スルホン酸ナトリウム、2-(2-メルカプトベンゾチアゾリル)エタンスルホン酸ナトリウム、などが上げられる。

20

【0101】

本発明に用いられる無電解メッキ液にメッキ触媒毒を添加する際の添加量としては、無電解メッキ浴中でメッキ触媒毒の濃度が $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ の範囲となる量に調整することを要し、液中濃度が $1 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ に調整することがより好ましい。

このようにメッキ触媒毒の液中濃度を調節するのは、濃度が低すぎるとメッキ膜の成長調節機能が十分に得られず、幅方向の金属膜の成長抑制効果が低下する傾向になり、濃度が高すぎると無電解メッキ自体が阻害され、メッキ速度が低下したり、メッキ金属の析出が抑制される傾向が見られるためであり、いずれも好ましくない。

30

【0102】

メッキ触媒毒の添加は、触媒毒の溶液を該無電解メッキ液中に添加することにより行えばよく、予め無電解メッキ液中に所定濃度となるよう添加してもよく、無電解メッキ処理の開始後、一定時間後に一度に添加してもよい。

無電解メッキ浴にメッキ触媒毒を添加して、前記濃度範囲の無電解メッキ液を調製するにあたっては、一般にメッキ触媒毒がない場合のメッキ速度(あるいは、メッキ金属の析出速度)は、メッキ初期には遅く、メッキが始まると速度が上昇することがよく知られているので、メッキ開始時には、触媒毒の濃度を添加せず、メッキ開始後に、触媒毒となる化合物を添加して、上記の濃度域になるようにする後者の方法をとることも好ましい態様である。

40

【0103】

本発明においては、メッキ浴中に前記メッキ触媒毒を含有させる他は、一般的な無電解メッキ処理と同様の処理を行えばよい。

このようにして形成される金属膜の膜厚は、メッキ浴の金属塩または金属イオン濃度、メッキ浴への浸漬時間、或いは、メッキ浴の温度などにより制御することができるが、導電性の観点からは、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $3 \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。

また、メッキ浴への浸漬時間としては、1分~3時間程度であることが好ましく、1分

50

～ 1 時間程度であることがより好ましい。従来の方法では、メッキ浴への浸漬時間を長くしたり、メッキ浴中の金属イオン濃度を向上させたりすると、パターンの幅方向へも所望されない金属膜の成長が進行し、所望の高精細な金属パターンを形成することが困難であったが、本発明の方法によれば、厚み方向に選択的に金属膜が成長するため、金属膜の厚みを十分に得るための工程上の制約がなく、容易に十分な厚みを有する高精細な金属パターンを形成することができる。

このような金属膜の好ましい態様としては、無電解メッキ触媒またはその前駆体のパターンの線幅を p 、無電解メッキで形成された金属膜の線幅を q 、無電解メッキにより形成された金属膜の膜厚を r としたときに、 $(q - p) < r$ である態様が挙げられる。このお

【 0 1 0 4 】

次に、無電解メッキ液中にメッキ触媒毒を添加しながら無電解メッキ処理を施す方法について説明する。

《 (c - 2) 該ポリマー層を有する基板に、メッキ触媒毒の濃度が $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mmol/l}$ の範囲となるように無電解メッキ液中にメッキ触媒毒を添加しながら無電解メッキ処理を施し、パターン状に金属膜を形成する工程》

本態様では、前記 (b) ポリマー層上に無電解メッキ触媒またはその前駆体を付与する工程の後、得られた基材表面にパターン状のグラフトポリマー層に無電解メッキ触媒 (前駆体) を付与してなる材料を、無電解メッキ処理工程に付する際、メッキ液中メッキ触媒毒を添加し、メッキ浴中におけるメッキ触媒毒の濃度を $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mmol/l}$ の範囲となるように維持しながら、無電解メッキ処理を行う方法であり、このメッキ浴中におけるメッキ触媒毒の濃度調製を行う他は、前記 (c - 1) 工程と同様であり、浸漬時間などの処理条件も同様である。

無電解メッキ液中のメッキ触媒毒の濃度は、(c - 1) の工程と同様に、 $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ の範囲であることを要し、液中濃度を $1 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ の範囲とすることがより好ましい。

【 0 1 0 5 】

メッキ触媒毒の添加は、触媒毒の溶液を該無電解メッキ液中に添加することにより行えばよく、無電解メッキ処理の開始後、一定時間後に一度に添加する方法、一定時間毎に予め決められた量を添加してもよく、また、ポンプ等を用いて連続的に徐々に添加してもよい。

また、濃度制御の精度を向上させるといった観点からは、メッキ触媒毒のメッキ液中濃度をリアルタイムにモニタリングできる検出器を取り付けておき、検出器からの信号を触媒毒の注入ポンプに送って制御し、メッキ液中の触媒毒濃度を所望の濃度に制御しながら無電解メッキ処理を実施することも好ましい。

なお、この態様においても、無電解メッキ処理の開始時には、メッキ触媒毒の濃度を所定の範囲より低くするか、あるいは、添加せず、メッキ開始後に、メッキ触媒毒を添加して、上記の濃度範囲に調製する方法をとることが好ましい。

【 0 1 0 6 】

(c - 1) 工程、或いは、(c - 2) 工程において、無電解メッキ浴へ浸漬して金属パターンを作製した後、乾燥処理 (乾燥工程) を行うことが密着性向上の観点から好ましい。乾燥処理はいかなる手段により行われてもよく、具体的には、加熱乾燥、減圧乾燥、減圧加熱乾燥、送風乾燥などの手段により行うことができる。これらのなかでも、乾燥処理に起因するポリマー層の変質、損傷を抑制するという観点からは、常温又はその近傍の温度条件で乾燥を行うことが好ましい。具体的には、常温雰囲気下に保存する自然乾燥や、常温条件下での減圧乾燥、常温送風乾燥が好ましく、加温を行うことなく、水分を可能な限り除去すると言った観点からは、これらの乾燥処理を 1 時間以上、さらには 24 時間以上実施することが好ましい。乾燥処理条件は、必要とされる密着性などを考慮して適宜選択すればよいが、具体的には、例えば、25 前後の温度雰囲気下で 1 ～ 3 日程度、1 ～

10

20

30

40

50

3週間程度、或いは、1～2ヶ月間程度保存して乾燥する方法、通常の真空乾燥機による減圧下に1～3日程度、或いは、1～3週間程度保存して乾燥処理を行う方法等が挙げられる。

乾燥処理を行うことにより密着性が向上する作用は明確ではないが、十分な乾燥を行うことにより、密着性を低下させる要因である水分が金属パターン材料中に保持されるのを防ぐことで、水分に起因する密着性の経時的な低下を抑制しうるものと推定している。

【0107】

以上のようにして得られた金属パターンの金属膜部は、SEMによる断面観察により、表面グラフト膜中に無電解メッキ触媒やメッキ金属の微粒子がぎっしりと分散しており、更にその上に比較的大きな粒子が析出していることが確認された。界面はグラフトポリマーと微粒子とのハイブリッド状態であるため、基板（有機成分）と無機物（無電解メッキ触媒またはメッキ金属）との界面における凹凸が500nm以下、さらに、好ましい態様である100nm以下であっても密着性が良好であった。

表面グラフト膜中の無電解メッキ触媒やメッキにより析出した金属などの微粒子の状態をさらに詳細に説明すれば、このようなポリマー層（グラフト膜）中においては、ポリマー層と金属膜との界面から基板方向に、無電解メッキ触媒微粒子、及び/又は、無電解メッキにより析出した金属からなる微粒子が界面側に高密度で分散している。このときの微粒子分散状態において、界面近傍に微粒子が25体積%以上含まれている領域が存在することが、金属膜の密着力発現の観点から好ましく、更に好ましくは30体積%以上、より好ましくは40体積%以上、特に50体積%以上含まれる領域が存在することが好ましい。また、ポリマー層中において、このような微粒子を高密度で存在する領域としては、ポリマー層と金属膜との界面から基板方向へ深さ0.05μm以上で存在することが好ましく、0.1μm以上がより好ましく、更に0.2μm以上が好ましく、特に0.3μm以上の深さまで存在することが好ましい。

【0108】

《電気メッキ工程》

本発明の金属パターン形成方法においては、前記無電解メッキの後、前工程により形成された金属膜を電極とし、さらに電気メッキを行うことができる。これにより基板との密着性に優れた金属膜パターンをベースとして、そこに新たに任意の厚みをもつ金属膜を容易に形成することができる。この工程を付加することにより、パターン状の金属膜を目的に応じた厚みに形成しうるため、本発明の金属パターンを配線パターンなど種々の応用に適用するのに好適である。

本発明における電気メッキの方法としては、従来公知の方法を用いることができる。なお、本工程の電気メッキに用いられる金属としては、銅、クロム、鉛、ニッケル、金、銀、すず、亜鉛などが挙げられ、導電性の観点から、銅、金、銀が好ましく、銅がより好ましい。

【0109】

電気メッキにより得られる金属膜の膜厚については、用途に応じて異なるものであり、メッキ浴中に含まれる金属濃度、浸漬時間、或いは、電流密度などを調整することでコントロールすることができる。なお、一般的な電気配線などに用いる場合の膜厚は、導電性の観点から、0.3μm以上であることが好ましく、3μm以上であることがより好ましい。

【0110】

[金属パターン]

本発明の金属パターンは、表面の凹凸が500nm以下、好ましくは100nm以下の基板上に、局所的に金属膜を設けた金属パターンであって、該基板と該金属膜との密着性が0.2kN/m以上であることを特徴とする。即ち、基板表面が平滑でありながら、基板と金属膜との密着性に優れることを特徴とする。

より詳細には、本発明の金属パターンは、表面の凹凸が500nm以下、好ましくは100nm以下の基板上に、無電解メッキ触媒またはその前駆体と相互作用する官能基を有

10

20

30

40

50

し、該基板と直接化学結合するポリマーをパターン状に設け、該パターン上に無電解メッキ触媒またはその前駆体を付与した後、無電解メッキを行うことで局所的に金属膜を設けた金属パターンであって、該基板と該金属膜との密着性が 0.2 kN/m 以上であることを特徴とする。

このような金属パターンは、基板として、前記金属パターン形成方法で挙げた基板のうち、表面の凹凸が 500 nm 以下のものを選択するほかは、前記金属パターン形成方法と同様の工程により作製することができる。

【0111】

なお、表面の凹凸は、基板または形成後の金属パターンを基板表面に対して垂直に切断し、その断面をSEMにより観察することにより測定した値である。

より詳細には、JIS B0601に準じて測定したRz、即ち、「指定面における、最大から5番目までの山頂のZデータの平均値と、最小から5番目までの谷底の平均値との差」で、 500 nm 以下であることを要する。

また、基板と金属膜との密着性の値は、金属パターンの表面に、銅板（厚さ： 0.1 mm ）をエポキシ系接着剤（アラルダイト、チバガイギー製）で接着し、 140°C で4時間乾燥した後、JISC6481に基づき 90° 度剥離実験を行うか、又は、金属パターン事態の端部を直接剥ぎ取り、JISC6481に基づき 90° 度剥離実験を行って得られた値である。

【0112】

一般的な金属パターンにおいては、基板表面の凹凸、即ち、金属膜との界面の凹凸を 500 nm 以下とすることで、高周波特性に優れた金属パターンを得ることができる。ところが、従来の金属パターンは、基板表面の凹凸を減らすと、基板と金属膜との密着性が低下してしまうため、やむを得ず基板表面を種々の方法により粗面化し、その上に金属膜を設けるといった手法が取られていた。そのため、従来の金属パターンにおける界面の凹凸は、 1000 nm 以上であることが一般的であった。

しかし、本発明の金属パターンは、基板表面の凹凸が小さいものを用いても、基板に直接化学結合しているグラフトポリマーとのハイブリッド状態であるため、得られる金属パターンのメッキ及びメッキ触媒層（無機成分）とポリマー層（有機成分）との界面における凹凸が小さく、且つ、優れた密着性を維持しうるものとなった。

【0113】

本発明の金属パターンは、表面の凹凸が 500 nm 以下の基板を選択することを特徴としているが、表面の凹凸に関しては好ましくは 300 nm 以下、更に好ましくは 100 nm 以下、最も好ましくは 50 nm 以下である。下限値には特に制限はないが、製造の容易性などの実用上の観点からは 5 nm 程度であると考えられる。なお、本発明の金属パターンを金属配線として用いる場合、表面凹凸が小さくなるほど、金属配線を形成する金属と有機材料との界面の凹凸が小さくなり、高周波送電時の電気損失が少なくなり、好ましい。

先に述べた、JIS B0601の規定に準じた10点平均粗さ（Rz）の値によれば、基板表面の凹凸が 500 nm 以下であり、好ましくは 300 nm 以下、更に好ましくは 100 nm 以下、最も好ましくは 50 nm 以下で選択される。

このような平滑な基板は、樹脂基板など、それ自体が平滑なものを選択してもよく、また、表面凹凸が比較的大きなものでは、前記した中間層を設けて、表面凹凸を好ましい範囲に調製することも可能である。

【0114】

また、本発明の金属パターンは、基板と金属膜との密着性が 0.2 kN/m 以上、好ましくは 0.3 kN/m 以上、であることを特徴とする。ここで、上記密着性の数値に上限はないが、常識的な範囲から言えば、 $0.2\sim 2.0\text{ kN/m}$ 程度である。なお、従来の金属パターンにおける基板と金属膜との密着性は、 $0.2\sim 3.0\text{ kN/m}$ 程度が一般的な値である。このことを考慮すれば、本発明の金属パターンが実用上十分な密着性を有していることが分かる。

10

20

30

40

50

このように、本発明の金属パターンは、基板と金属膜との密着性を維持しながら、基板側の界面における凹凸を最小限に留めることが可能となった。

【0115】

このようにして得られた高精細で十分な厚みを有する金属パターンは、安価で簡便な工程により得られ、金属と基板の接着性の改良された金属回路を形成した基板となるため、各種プリント配線板、TFT配線回路、フレキシブルスイッチ、バッテリー電極、太陽電池、センサー、集積回路、モーター用筐体等に応用可能な、有用な導電配線基板となる。

【0116】

〔プリント配線板〕

本発明に係る前記金属パターンを基板上に形成して導電層（配線）とすることで、本発明のプリント配線板を製造することができる。 10

基板としては、通常の配線板において用いられる公知の積層板、例えば、ガラス布・エポキシ樹脂、紙・フェノール樹脂、紙・エポキシ樹脂、ガラス布・ガラス紙・エポキシ樹脂等が使用でき特に制限はない。また、ビスマレイミド・トリアジン樹脂を含浸させたBT基板、さらにはポリイミドフィルムを基材として用いたポリイミドフィルム基板等も用いることができる。

【0117】

また、回路層を形成するための方法については、基板上に本発明に係るグラフトポリマーにより形成された導電層（金属パターン）と、公知の方法を適宜、組み合わせて用いることが出来る。例えば、銅箔と前記絶縁基板を張り合わせた銅張り積層板を用い、銅箔の不要な部分をエッチング除去するサブトラクティブ法や、前記絶縁基板の必要な個所に無電解めっきによって回路を形成するアディティブ法等、公知の配線板の製造方法を用いることができる。両面銅張積層板を用いて回路層を絶縁基板の両面に形成することもできる。 20

【0118】

この回路基板上に、絶縁材料層あるいは絶縁材料層の上に形成された電気回路基板とのビルドアップにより配線板（多層プリント配線板）を製造する際には、回路基板に絶縁材料層を積層する。絶縁材料層上には所望によりグラフトポリマー層の形成に有用なプライマー層を設けることができる。

必要に応じて回路層の表面を接着性に適した状態に表面処理する。この手法も、特に制限はなく、例えば、次亜塩素酸ナトリウムのアルカリ水溶液により回路層の表面に酸化銅の針状結晶を形成し、形成した酸化銅の針状結晶をジメチルアミンボラン水溶液に浸漬して還元するなど公知の製造方法を用いることができる。 30

【0119】

回路基板と絶縁材料層とを積層した積層体を形成するには、回路基板と絶縁材料層、もしくは、絶縁材料層に形成された回路基板とを対向させ、例えば、加熱および/または加圧を伴う方法で両者を積層すればよい。この積層工程には、油圧プレスその他、例えば、真空プレス、真空ラミネート等も適用できる。中でも、積層時における接着層への気泡の咬み込みが抑止され、また、接着層への内層回路の埋め込み性にも優れる点から、真空プレス、真空ラミネートがより好ましく使用される。 40

【0120】

絶縁材料層の形成方法に特に制限はない。例えば、絶縁樹脂組成物のワニス和支持体上に塗布し、乾燥して支持体付き絶縁フィルムを作製し、これを回路板に積層して形成する方法が挙げられる。ワニスを回路板上に塗布する場合は、バーコート、スピンコート、スクリーン印刷など一般の塗布方法が使用できる。また、ワニスを支持体上に塗布する場合はコンマコート、バーコート、キスコート、ロールコートなどが利用でき、絶縁材料層の厚みによって適宜使用される。何れの場合も塗布厚、塗布後の乾燥条件等は特に制限するものではないが、ワニスに使用した溶剤が80重量%以上揮発していることが好ましい。ワニス塗布される支持体としては、PET等のプラスチックフィルムや金属箔等が挙げられ、ワニス硬化後に支持体を剥離除去する場合は離型性のプラスチックフィルム等が好 50

ましい。また、基板が銅箔等金属箔の場合は、剥離せずに後述する第2の回路層用として引き続き用いることができる。支持体付き絶縁フィルムの絶縁樹脂組成物層を回路板の回路層と接する面側に向け、ラミネート法やプレス装置を用いて回路板に積層する。また必要に応じて絶縁樹脂組成物層を加熱硬化させることも好ましい。

【0121】

この絶縁材料層上に第2の導電性パターン(第2の回路)を形成することで多層配線板が製造される。本発明に係るグラフトポリマーにより形成された導電層はこの場合に好適である。この場合には、グラフトパターン形成に先立って、絶縁材料層に穴を設ける工程を行なっても良い。このビアホール形成手法として特に制限はなく、レーザ法やサンドブラスト法などを用いることができる。

10

【0122】

このパターンおよびビアの内部に同時に導電性材料を前記した手段により付着させるか、もしくは無電界メッキ等の処理により導電性材料層を形成することもできる。

なお、メッキ等の処理により導電性付与を行う場合には、必要に応じてビアの内部を軽く表面粗化処理するのが好ましい場合もある。粗面化液としては、クロム/硫酸粗化液、アルカリ過マンガン酸粗化液、フッ化ナトリウム/クロム/硫酸粗化液、ホウフッ酸粗化液などの酸化性粗化液を用いることができる。粗面化処理としては、例えば、先ず膨潤液として、ジエチレングリコールモノブチルエーテルとNaOHとの水溶液を70に加熱して基板を1分間浸漬処理する。次に、粗化液として、KMnOとNaOHとの水溶液を80に加熱して2分間浸漬処理する。引き続き、中和液、例えば塩化第一錫(SnCl₂)の塩酸水溶液に室温で5分間浸漬処理して中和する。粗面化処理後、パラジウムを付着させるめっき触媒付与処理を行う。めっき触媒処理は、塩化パラジウム系のめっき触媒液に浸漬して行われる。次に、無電解めっき液に浸漬してグラフトパターン(ビアホールをこの工程に先立って形成した場合はビアホール内面を含む)に厚さが0.3~1.5μmの無電解めっき層(導体層)を析出させる。必要により、更に電気めっきを行って必要な厚さとする。無電解めっきに使用する無電解めっき液は、公知の無電解めっき液を使用することができ、特に制限はない。また、電気めっきについても公知の方法によることができ特に制限はない。これらのメッキは銅メッキであることが好ましい。この製造方法により第2の導電パターンを形成することができるが、本発明の金属パターンの製造方法によれば、高精細で金属膜厚が十分な回路パターンが形成できるため、形状劣化のない良好な回路形成が可能である。

20

30

【0123】

その後、さらに3層以上の多層配線板を製造する場合には、前記第2の導電パターン上に第2の絶縁材料層を形成し、前記の工程を同様に繰り返すことにより3層の配線を有する多層配線板、さらに、所望により、それ以上の多層配線を有する配線板などを形成することができる。

【0124】

本発明の金属パターンの形成方法により形成された導電層をプリント配線板の製造に利用する場合の他の特徴点として、回路形成時の絶縁特性の確保が容易である点が挙げられる。すなわち、従来のセミアディティブ法では、絶縁基板の表面全体に無電解銅めっきや無電解銅めっき触媒を付着させるため、これらの金属が残留しやすく、得られる配線板上の配線間絶縁性が低下しやすい。しかし、本発明の形成方法によれば、絶縁基板の表面全体ではなく、配線に必要なパターンにのみ無電解銅めっきや無電解銅めっき触媒を付着させ、また、表面荷電調節剤が共存しているため、パターン以外の本来絶縁部分に無電解銅めっきや触媒が残留するという上記問題は発生しない。従って、本発明にかかる配線板の製造方法では、基板との密着性に優れ、十分な導電性を有し、かつ、絶縁性にも優れた高密度回路(配線)の形成が可能となる。

40

【0125】

<薄層トランジスタ>

さらに、本発明の金属パターンの形成方法により形成された導電層をゲート電極として

50

形成し、その後、順次、該ゲート電極上に、ゲート絶縁膜、半導体膜、ソース・ドレイン電極を形成することで、本発明の薄層トランジスタ(TFT)を得ることができる。

【0126】

TFTのゲート電極は、形成する金属層(導電層)は、ガラス基板上に形成されたパターン状のグラフトポリマーにメッキ法により形成された金属膜によって構成されている。この導電層は、金属銅が好ましく、シート抵抗は、 $0.1 / \square$ 程度が好ましい。ゲート電極上には、SiNxから成るゲート絶縁膜がCVDにより形成されている。さらにその上には、チャネル層をなすa-Si膜、コンタクト層としてn+型のa-Si膜、Alからなるソース電極及びドレイン電極、ITOからなる画素電極、SiNxからなる絶縁保護膜が形成されている。

10

【0127】

本発明の形成方法により形成されたゲート電極を有するTFT素子は、逆スタガ構造(ボトムゲート構造)でもよく、スタガ構造(トップゲート構造)のTFTに本発明のゲート電極を適用することもできる。本発明に係る導電層を所望のパターンで形成することで、TFTのみならず、2端子のダイオードなど他の非線形素子を構成することも可能である。

【0128】

以上のように、本発明の金属パターンの形成方法により得られたゲート電極或いは金属配線は、液晶表示装置(LCD)、フィールドエミッション表示装置(FED)、電気泳動表示装置(EPD)、プラズマ表示装置(PDP)、エレクトロクロミック表示装置(ECD)、エレクトロルミネッセント表示装置(ELD)などのフラットパネルディスプレイに適用することで、所望の解像度で基板との密着性に優れた電極や配線を容易に形成でき、TFTの小型化、高性能化、或いは液晶表示装置などの配線の低抵抗化のために導電層が使用されるすべての場合に有効である。

20

本発明のTFT配線回路は、ドライ成膜に代わって、湿式成膜による電極或いは配線の形成が求められる場合や、表示面積の大面積化が求められる場合に極めて有用である。また、本発明のTFT配線回路を組み込んだアクティブマトリクス型表示装置は、フラットパネルディスプレイのみならず、フラットパネル型イメージセンサにも適用することができ、種々の液晶表示装置に好適に使用しうる。

【実施例】

30

【0129】

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

[比較例1]

(基板の作製)

ポリイミドフィルム(製品名:カプトン、東レデュポン社製)を基材として用い、その表面に下記組成の中間層塗布液を、ロッドバー18番を使用して塗布し、80℃で2分間乾燥し、膜厚6 μ mの中間層を形成した。

そして、上記中間層を備えた基材に、400Wの高圧水銀灯(型番:UVL-400P、理工科学産業社製)を使用して、10分間光照射し、予備硬化させて実施例1で用いる基板Aを作製した。

40

ここで、基材であるポリイミドフィルムをNanopics1000(セイコーインスツルメンツ製)を用いて40 μ m \times 40 μ mの範囲で測定した値により、JIS B 0601に準じて求めたRzは15nmであった。また、このポリイミドフィルム上に中間層を形成した基板Aにおいても同様に測定したところ、Rzは10nmであり、実施例に用いた基板Aの表面凹凸は本発明の好ましい範囲内であることがわかった。

【0130】

<中間層塗布液>

・アリルメタクリレート/メタクリル酸共重合体

2 g

(共重合モル比率80/20、平均分子量10万)

50

- ・エチレンオキシド変性ビスフェノールAジアクリレート 4 g
- ・1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 1.6 g
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 1.6 g

【0131】

(パターン形成材料の作製)

予備硬化させた基板Aを、アクリル酸(10wt%)及び過ヨウ素酸ナトリウム(NaIO₄, 0.01wt%)を含む水溶液に浸漬し、アルゴン雰囲気下で、上記の400Wの高圧水銀灯を使用し、30分間照射した。照射後、得られたフィルムをイオン交換水でよく洗浄し、アクリル酸がグラフトされたパターン形成層の形成を行った。

次に、水1リットルと、N-エチル-N'(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩40gと、N-ヒドロキシスクシンイミド6gと、からなる水溶液を調製し、そこにアクリル酸がグラフトされた基板を1時間浸漬し、エステル変換を行った。その後、更に、2-ニトロベンジルフェノール6gを加え、反応させて、光分解性官能基を有するポリマーからなるパターン形成層を有するパターン形成材料Aを得た。

【0132】

(グラフトパターンの形成)

得られたパターン形成材料Aを波長400nmの青色光を発するレーザー(ビーム径1μm)にて、20mj/cm²のエネルギーで像様に露光し、グラフトパターン材料Aを作製した。

この基板A上にグラフト層を有するグラフトパターン材料Aのパターン部についても、前記ポリイミドフィルム基材と同様にRzを測定したところ、Rzは15nmであり、実施例1におけるグラフトパターン材料Aの表面凹凸は本発明の好ましい範囲内であることがわかった。

【0133】

(金属パターンの形成)

グラフトパターン材料Aを、硝酸パラジウム(和光純薬製)0.1質量%の水溶液に1時間浸漬した後、蒸留水で洗浄した。その後、下記組成の無電解メッキ浴に20分間浸漬し、金属パターンA1を作製した。

<無電解メッキ浴成分>

- ・OPCカップ-H T1(奥野製薬(株)製) 6 mL 30
- ・OPCカップ-H T2(奥野製薬(株)製) 1.2 mL
- ・OPCカップ-H T3(奥野製薬(株)製) 1.0 mL
- ・水 8.3 mL

【0134】

[実施例1~4]

前記比較例1で用いた無電解メッキ浴において、下記表1に記載のメッキ触媒毒を表記載の濃度となるように添加したものを用いた他は比較例1と同様にして金属パターンA2~A4を作製した。

【0135】

【表 1】

	金属パターン	メッキ触媒毒	濃度
実施例1	A2	PbCl ²	2.5 × 10 ⁻⁶ mol/L
実施例2	A3	KI	8 × 10 ⁻⁵ mol/L
実施例3	A4	5-メルカプト-2-フェニルテトラゾール	1 × 10 ⁻⁶ mol/L
実施例4	A5	2-(2-メルカプトベンゾチアゾリル)エタンスルホン酸ナトリウム	2.5 × 10 ⁻⁶ mol/L

10

【0136】

[比較例 2 ~ 5]

前記比較例 1 で用いた無電解メッキ浴において、下記表 2 に記載のメッキ触媒毒を表記載の濃度となるように添加したものをを用いた他は比較例 1 と同様にして金属パターン A 6 ~ A 9 を作製した。

【0137】

【表 2】

	金属パターン	メッキ触媒毒	濃度
比較例2	A6	PbCl ²	2.5 × 10 ⁻⁴ mol/L
比較例3	A7	KI	4 × 10 ⁻³ mol/L
比較例4	A8	5-メルカプト-2-フェニルテトラゾール	2 × 10 ⁻⁴ mol/L
比較例5	A9	2-(2-メルカプトベンゾチアゾリル)エタンスルホン酸ナトリウム	5 × 10 ⁻⁴ mol/L

20

【0138】

[比較例 6]

(グラフトパターンの形成)

実施例 1 と同様にして作製した基板 A の表面に、アクリル酸をロッドバー # 6 を用いて塗布し、塗布面を厚さ 25 μm の PET フィルムでラミネートした。

さらにその上に線幅と空間の巾が L / S = 5 μm / 25 μm のパターンと、L / S = 10 μm / 20 μm のパターンでクロムを蒸着したマスクパターンを重ね、上から UV 光を照射 (400 W 高圧水銀灯 : UVL - 400 P、理工科学産業 (株) 製、照射時間 30 秒) した。光照射後、マスクとラミネートフィルムを取り除き、水洗することによりポリアクリル酸がパターン状にグラフトされたグラフトパターン材料 B を得た。

40

グラフトパターン材料 B のパターン部を、前記ポリイミドフィルム基材と同様に測定した Rz は 14 nm であった。

【0139】

(金属パターンの形成)

グラフトパターン材料 B を、硝酸パラジウム (和光純薬製) 0.1 質量 % の水溶液に 1 時間浸漬した後、蒸留水で洗浄した。その後、0.2 M NaBH₄ 水溶液に 20 分浸漬し、0 価パラジウムに還元した。その後、比較例 1 と同一の無電解メッキ浴にて 20 分間無電解メッキし、金属パターン B 1 を作製した。

[実施例 5 ~ 8]

前記比較例 6 で用いた無電解メッキ浴において、それぞれ、実施例 1 ~ 4 で用いたのと

50

同様の表 1 に記載のメッキ触媒毒を同様の濃度となるように添加したものをを用いた他は実施例 1 ~ 4 と同様にして金属パターン B 2 ~ B 5 を作製した。

【 0 1 4 0 】

[比較例 7]

(グラフトパターンの作製)

実施例 1 と同様にして作製した基板 A に下記組成からなる塗布液を、ロッドバー # 1 8 を用いて塗布した。なお、得られた膜の膜厚は 0 . 8 μ m だった。

【 0 1 4 1 】

< 塗布液の組成形成 >

・親水性ポリマー (合成方法は下記に示す)	0 . 2 5 g	10
・水	5 g	
・アセトニトリル	3 g	

【 0 1 4 2 】

< 上記親水性ポリマーの合成方法 >

ポリアクリル酸 (平均分子量 2 5 , 0 0 0) 1 8 g を D M A c 3 0 0 g に溶解し、ハイドロキノン 0 . 4 1 g と 2 - メタクリロイルオキシエチルイソシアネート 1 9 . 4 g とジブチルチンジラウレート 0 . 2 5 g を添加し、6 5 ° C、4 時間反応させた。得られたポリマーの酸価は 7 . 0 2 m e q / g であった。その後、1 N 水酸化ナトリウム水溶液でカルボキシル基を中和し、酢酸エチルに加えポリマーを沈殿させ、よく洗浄し親水性ポリマーを得た。

20

【 0 1 4 3 】

得られた膜に 4 0 0 W 高圧水銀灯を使用し、線幅と空間の巾が $L / S = 5 \mu m / 25 \mu m$ のパターンと、 $L / S = 10 \mu m / 20 \mu m$ のパターンでクロムを蒸着したマスクパターンを重ね、1 分間パターン露光を行った。その後得られた膜を水にて洗浄し、露光部が親水性に変化したグラフトパターン材料 C を得た。

グラフトパターン材料 D のパターン部を、前記ポリイミドフィルム基材と同様に測定した R z は 1 5 n m であった。

【 0 1 4 4 】

(金属パターンの形成)

得られたグラフトパターン材料 C を、硝酸銀 (和光純薬製) 0 . 1 質量 % の水溶液に 1 時間浸漬した後、蒸留水で洗浄した。その後、比較例 1 と同一の無電解メッキ浴にて 2 0 分間無電解メッキし、金属パターン C 1 を作製した。

30

[実施例 9 ~ 1 2]

前記比較例 7 で用いた無電解メッキ浴において、それぞれ、実施例 1 ~ 4 で用いたのと同様の表 1 に記載のメッキ触媒毒を同様の濃度となるように添加したものをを用いた他は実施例 1 ~ 4 と同様にして金属パターン C 2 ~ C 5 を作製した。

【 0 1 4 5 】

[比較例 8]

比較例 7 で形成された金属パターンを、更に、1 5 分間電気メッキし、金属パターン D 1 を作製した。

40

< 電気メッキ浴の組成 >

・硫酸銅	3 8 g
・硫酸	9 5 g
・塩酸	1 m L
・カップバ - グリム P C M (メルテックス (株) 製)	3 m L
・水	5 0 0 g

【 0 1 4 6 】

[実施例 1 3 ~ 1 6]

実施例 9 ~ 1 2 で形成された金属パターンを、更に、1 5 分間電気メッキし、金属パターン D 2 ~ D 5 を作製した。

50

【0147】

[比較例9]

(パターン形成材料の作製)

実施例1と同様にして作製した基板Aを、t-ブチルアクリレート溶液(30質量%、溶媒：プロピレングリコールモノメチルエーテル(MFG))に浸漬し、アルゴン雰囲気下で400W高圧水銀灯を使用し30分間露光をした。

光照射後に得られたフィルムをプロピレングリコールモノメチルエーテル(MFG)でよく洗浄し、ポリ-t-ブチルアクリレートがグラフトされたパターン形成材料Eを得た。

【0148】

(グラフトパターンの形成)

得られた金属(微粒子)膜パターン形成材料Eの上に下記組成の溶液を塗布した。なお、得られたポリ-t-ブチルアクリレート膜の膜厚は0.5μmだった。

・トリフェニルスルホニウムトリフラート	0.05g
・メチルエチルケトン(MEK)	1g

【0149】

次に、得られた膜に、線幅と空間の巾がL/S=5μm/25μmのパターンと、L/S=10μm/20μmのパターンでクロムを蒸着したマスクパターンを重ね、400W高圧水銀灯を使用し1分間パターン露光をし、90℃、2分間後加熱を行った。その後得られた膜をメチルエチルケトン(MEK)にて洗浄し、露光部の官能基が吸着性基に変換した、グラフトパターン材料Eが形成された。

グラフトパターン材料Eのパターン部を、前記ポリイミドフィルム基材と同様に測定したRzは15nmであった。

【0150】

(金属パターンの作製)

形成されたグラフトパターン材料Eを下記手法で作製した正電荷を有するAg粒子が分散した液に1時間浸漬した後、蒸留水で洗浄した。その後、比較例1と同一の無電解メッキ浴にて20分間無電解メッキし、金属パターンE1を作製した。

【0151】

<正電荷を有するAg粒子の合成手法>

過塩素酸銀のエタノール溶液(5mM)50mlにビス(1,1-トリメチルアンモニウムデカノイルアミノエチル)ジスルフィド3gを加え、激しく攪拌しながら水素化ホウ素ナトリウム溶液(0.4M)30mlをゆっくり滴下してイオンを還元し、4級アンモニウムで被覆された銀粒子の分散液を得た。

[実施例17~20]

前記比較例9で用いた無電解メッキ浴において、それぞれ、実施例1~4で用いたのと同様の表1に記載のメッキ触媒毒を同様の濃度となるように添加したものを用いた他は比較例9と同様にして金属パターンE2~E5を作製した。

【0152】

[比較例10]

比較例9で形成された金属パターンを、更に、Ni無電解メッキ後、薄付け置換金メッキを行って金属パターンF1を作製した。

<Ni無電解メッキ>

無電解Ni-Pめっき液『ICPニコロンUSD』(奥野製薬工業株式会社製)に85℃、機械的攪拌条件下、10分間浸漬し、0.4μmのNi-P(P含量6.8%)めっき膜を析出させた。

<薄付け置換金メッキ>

更に、置換金めっき液『OPCMデンゴールドAD』(奥野製薬工業株式会社製)を用い、90℃、無攪拌で10分間浸漬することにより約0.05μmの金を析出させた。更に、ノーシアン自己触媒型無電解金めっき液『509RS』(関東化学株式会社製)を用

10

20

30

40

50

い、60、pH7.2、弱い攪拌条件下、30分間浸漬により0.5μmの金を析出させ、金属パターンを得た。

【0153】

[実施例21~24]

前記実施例17~20で得られた金属パターンに、比較例10と同様にして、更に、Ni無電解メッキ後、薄付け置換金メッキを行って金属パターンF2~F5を作製した。

【0154】

〔評価〕

(金属パターンの細線幅の測定)

実施例1~24、比較例1~10で得られた金属パターンを、光学顕微鏡(ニコン製、OPTIPHOTO-2)を用いて細線幅を測定した。測定結果を下記表3に示す。

10

【0155】

(金属膜厚の測定)

実施例1~24、比較例1~4で得られた金属パターンを、ミクロトームを用いて基板平面に対して垂直に切断し、断面をSEMにより観察し、形成された金属膜の厚みを測定した。測定は、1つのサンプルにつき、3点を測定した平均を表す。測定結果を下記表3に示す。

【0156】

(メッキ(触媒)層/グラフトポリマー層界面の凹凸の評価)

実施例1~24、比較例1~4で得られた金属パターンを、ミクロトームを用いて基板平面に対して垂直に切断し、断面をSEMにより観察することにより、メッキ膜及びメッキ触媒層(無機成分)と、グラフトポリマー層(有機成分)との界面の凹凸を確認することができる。この基板界面において、1つのサンプルについて、10μmの幅で観測し、最大から5番目までの山頂の平均値と最小から5番目までの谷底の平均値との差から凹凸の大きさを求めた。測定結果を下記表3に示す。

20

【0157】

(密着性の評価)

実施例1~24、比較例1~10で得られた金属パターンの表面に銅板(0.1mm)をエポキシ系接着剤(アラルダイト、チバガイギー製)で接着し、140℃で4時間乾燥した後、JISC6481に基づき90度剥離実験を行った。測定結果を下記表3に示す。

30

【0158】

【表 3】

	金属 パターン	露光巾(5 μ m)部			露光巾 (10 μ m) 金属パタ ーン巾	基板界面 の凹凸	密着性 (kN/m)
		金属パタ ーン巾	めつき厚	アスペクト比			
比較例1	A1	12.6 μ m	5.6 μ m	0.44	21.4 μ m	100nm以下	0.25
実施例1	A2	5.5 μ m	5.7 μ m	1.03	12.0 μ m	100nm以下	0.31
実施例2	A3	6.0 μ m	5.8 μ m	0.98	12.2 μ m	100nm以下	0.29
実施例3	A4	5.2 μ m	5.6 μ m	1.07	11.8 μ m	100nm以下	0.32
実施例4	A5	6.0 μ m	5.7 μ m	0.95	11.6 μ m	100nm以下	0.31
比較例2	A6	5.8 μ m	2.7 μ m	0.46	11.0 μ m	100nm以下	0.30
比較例3	A7	5.1 μ m	2.1 μ m	0.40	11.0 μ m	100nm以下	0.31
比較例4	A8	6.6 μ m	3.3 μ m	0.50	11.7 μ m	100nm以下	0.28
比較例5	A9	6.3 μ m	2.6 μ m	0.42	11.6 μ m	100nm以下	0.32
比較例6	B1	16.2 μ m	5.5 μ m	0.34	16.5 μ m	100nm以下	0.31
実施例5	B2	5.9 μ m	5.6 μ m	0.94	11.5 μ m	100nm以下	0.32
実施例6	B3	5.8 μ m	6.0 μ m	1.02	12.6 μ m	100nm以下	0.32
実施例7	B4	5.0 μ m	5.6 μ m	1.12	11.1 μ m	100nm以下	0.31
実施例8	B5	5.9 μ m	5.7 μ m	0.97	12.4 μ m	100nm以下	0.31
比較例7	C1	16.9 μ m	5.5 μ m	0.33	22.3 μ m	100nm以下	0.29
実施例9	C2	5.6 μ m	5.8 μ m	1.04	12.1 μ m	100nm以下	0.32
実施例10	C3	5.4 μ m	5.7 μ m	1.06	11.5 μ m	100nm以下	0.32
実施例11	C4	5.8 μ m	5.9 μ m	1.02	12.7 μ m	100nm以下	0.29
実施例12	C5	5.8 μ m	5.7 μ m	0.98	12.9 μ m	100nm以下	0.28
比較例8	D1	13.5 μ m	11.0 μ m	0.81	19.2 μ m	100nm以下	0.31
実施例13	D2	9.0 μ m	9.4 μ m	1.05	16.1 μ m	100nm以下	0.28
実施例14	D3	9.4 μ m	9.6 μ m	1.02	16.8 μ m	100nm以下	0.31
実施例15	D4	9.1 μ m	9.1 μ m	0.99	15.5 μ m	100nm以下	0.28
実施例16	D5	9.5 μ m	9.3 μ m	0.98	16.6 μ m	100nm以下	0.32
比較例9	E1	12.6 μ m	6.0 μ m	0.48	22.1 μ m	100nm以下	0.29
実施例17	E2	5.8 μ m	5.8 μ m	1.00	11.8 μ m	100nm以下	0.29
実施例18	E3	5.1 μ m	5.9 μ m	1.17	12.9 μ m	100nm以下	0.32
実施例19	E4	5.4 μ m	5.9 μ m	1.09	12.8 μ m	100nm以下	0.29
実施例20	E5	5.6 μ m	5.7 μ m	1.02	12.9 μ m	100nm以下	0.30
比較例10	F1	12.7 μ m	6.4 μ m	0.50	19.8 μ m	100nm以下	0.28
実施例21	F2	5.6 μ m	6.4 μ m	1.15	12.3 μ m	100nm以下	0.28
実施例22	F3	6.2 μ m	6.2 μ m	1.00	12.7 μ m	100nm以下	0.30
実施例23	F4	6.2 μ m	6.2 μ m	1.00	12.0 μ m	100nm以下	0.30
実施例24	F5	6.2 μ m	6.3 μ m	1.02	11.8 μ m	100nm以下	0.28

【0159】

上記表3の結果によれば、本発明の実施例により得られた金属パターンでは、そのいずれもが、従来の技術では困難であった幅10 μ m以下の細線が形成されていることがわかった。なお、これらの細線幅は、グラフトパターンの形成方法、露光条件により制御可能

10

20

30

40

50

であることが確認された。

また、本発明の実施例により得られた金属パターンは、いずれも、その導電性を充分達成しうる金属膜厚を有していることがわかった。細線の線幅の露光パターンからの線幅の太りは少なく、細線の再現性の良い金属薄膜パターンが得られ、従来技術では簡易な工程では作成できなかった金属薄膜の厚みと線幅の比が1：1のパターンも得られることが明らかになった。

メッキ触媒毒を添加しても、そのメッキ液中濃度が高すぎる比較例2～5においては、メッキの阻害、メッキ速度の低下が著しく、本発明の効果を奏し得ないことがわかった。

【0160】

実施例13～16の結果より、さらに電解メッキを行うことで、所望の膜厚を有するパターン状の金属膜が得られることが確認された。 10

本発明の実施例により得られた金属パターンは、そのいずれもが、膜界面の凹凸がすべて100 μ m以下で表面平滑性に優れるとともに、基板と金属膜との密着性にも優れていることがわかった。

【0161】

さらに、本発明の実施例により得られた金属パターンは、そのいずれもが、Rz：500nm以下の基板表面に形成されており、該基板上でグラフトパターンを形成する結果、グラフトパターン表面の凹凸もまたRz：500nm以下となり、該パターン状にメッキにより形成された金属パターンは、メッキ膜（金属膜）及びメッキ触媒層と、グラフトポリマー層（有機成分）との界面の凹凸がすべて好ましい範囲である500nm以下となる。このとき、前記断面のSEMにより観察より、メッキ金属やメッキ触媒は、一部、グラフトポリマー層内部にも入り込んでハイブリット化しており、しかも、その表面に高密度で偏在していることが確認され、このことから、メッキ及びメッキ触媒層（無機成分）/グラフトポリマー層（有機成分）界面の平滑性に優れるとともに、金属膜と基板との密着性にも優れることがわかった。 20

フロントページの続き

(72)発明者 加納 丈嘉

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 5E343 BB05 BB14 BB24 BB25 BB28 BB34 BB38 BB43 BB45 BB48
DD33 DD43 ER04 GG08 GG13