(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 10 月 5 日(05.10.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/170750 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 26/00 (2006.01) *C23C 18/18* (2006.01)
C01B 13/14 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/013029

(22) 国際出願日: 2017 年 3 月 29 日(29.03.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-068800 2016 年 3 月 30 日(30.03.2016) JP

(71) 出願人: 東京応化工業株式会社(TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子１５０番地 Kanagawa (JP). 株式会社ＪＣＵ(JCU CORPORATION) [JP/JP]; 〒1100015 東京都台東区東上野４丁目８番１号 ＴＩＸＴＯＷＥＲ ＵＥＮＯ １６階 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 三隅 浩一(MISUMI, Koichi); 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子１５０番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). コルドニエ クリストファー(CORDONIER, Christopher); 〒2150033 神奈川県川崎市麻生区栗木２－４－３ 株式会社ＪＣＵ内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 正林 真之(SHOBAYASHI, Masayuki); 〒1000005 東京都千代田区丸の内１－７－１２ サピアタワー Tokyo (JP).

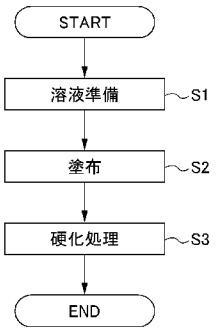
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) **Title**: COATING AGENT FOR FORMING METAL OXIDE FILM AND METHOD FOR PRODUCING BASE HAVING METAL OXIDE FILM

(54) 発明の名称 : 金属酸化物膜形成用塗布剤及び金属酸化物膜を有する基体の製造方法



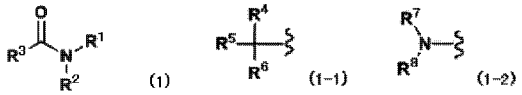


FIG. 1:
S1 Preparation of solution
S2 Coating
S3 Curing

(57) **Abstract**: To provide: a coating agent for forming a metal oxide film, which contains an organic solvent that is different from N, N-dimethyl acetamide (DMA) or N-methyl pyrrolidone (NMP), and which has excellent conformal coating properties; and a method for producing a base having a metal oxide film. A coating agent for forming a metal oxide film, which contains a solvent and a metal, and wherein the solvent contains a compound (A) represented by formula (1). (In formula (1), each of R^1 and R^2 independently represents an alkyl group having 1-3 carbon atoms; and R^3 represents a group represented by formula (1-1) or formula (1-2). In formula (1-1), R^4 represents a hydrogen atom or a hydroxyl group; and each of R^5 and R^6 independently represents an alkyl group having 1-3 carbon atoms. In formula (1-2), each of R^7 and R^8 independently represents a hydrogen atom or an alkyl group having 1-3 carbon atoms.)

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2017/170750 A1

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（ＤＭＡ）やＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）とは異なる有機溶剤を含有し、コンフォーマルな塗布性に優れた、金属酸化物膜形成用塗布剤及び金属酸化物膜を有する基体の製造方法を提供すること。　溶剤と、金属と、を含有し、溶剤が、下記の式（１）で表される化合物（Ａ）を含有する、金属酸化物膜形成用塗布剤。（式（１）中、R^1及びR^2は、それぞれ独立に炭素原子数１～３のアルキル基であり、R^3は下式（１－１）又は下式（１－２）：で表される基である。式（１－１）中、R^4は、水素原子又は水酸基であり、R^5及びR^6は、それぞれ独立に炭素原子数１～３のアルキル基である。式（１－２）中、R^7及びR^8は、それぞれ独立に水素原子、又は炭素原子数１～３のアルキル基である。）

明　細　書

発明の名称 ：

金属酸化物膜形成用塗布剤及び金属酸化物膜を有する基体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、金属酸化物膜形成用塗布剤及び金属酸化物膜を有する基体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来より、液晶ディスプレイなどの電子機器等に金属酸化物膜が用いられており、この金属酸化物膜を形成する際には、有機溶媒が用いられている。有機溶媒としては、用途に応じて適宜選択されて用いられるが、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（ＤＭＡ）や、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）などが知られている（特許文献１、２参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０１１－２０７６９３号公報

特許文献2：特許第５６９４２６５号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 近年、世界的にグリーン調達・グリーン設計が求められており、環境負荷が低く、より安全な材料の使用が望まれている。例えば、欧州においては、電子・電気機器における特定有害物質の使用制限についての指定（ＲｏＨＳ指令）が施行されている。

[0005] ＲｏＨＳ指令では、Ｐｂなどの有害物質の規制を対象としているが、近年ＲｏＨＳ指令に加え、ＲＥＡＣＨ規制への対応も求められている。ＲＥＡＣＨ規制では、高懸念物質（ＳＶＨＣ：Ｓｕｂｓｔａｎｃｅ　ｏｆ　Ｖｅｒｙ　Ｈｉｇｈ　Ｃｏｎｃｅｒｎ）を含む物質については、規制対象としており、例えば上述した有機溶媒であるＤＭＡも規制対象としてリストアップされ

ている。よって、ＤＭＡのような環境規制対象ではない有機溶剤を開発及び実用化することが急務となっている。

[0006] さらに、上述した有機溶媒であるＤＭＡの代替として、例えばＮＭＰを用いた場合に、塗布する基体の形状によっては、ＤＭＡのようにコンフォーマルに塗布できないという問題もあった。

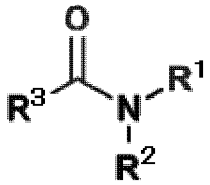
[0007] したがって、本発明は、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（ＤＭＡ）やＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）とは異なる有機溶剤を含有し、コンフォーマルな塗布性に優れた、金属酸化物膜形成用塗布剤及び金属酸化物膜を有する基体の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を鑑み、鋭意検討を行った。その結果、ＤＭＡやＮＭＰとは異なる有機溶剤を含有し、基体に対するコンフォーマルな塗布性に優れた、金属酸化物膜形成用塗布剤及び金属酸化物膜を有する基体の製造方法に係る、以下の（１）～（９）の本発明を完成するに至った。

[0009] （１）溶剤と、金属と、を含有し、溶剤が、下記の式（１）で表される化合物（Ａ）を含有する、金属酸化物膜形成用塗布剤。

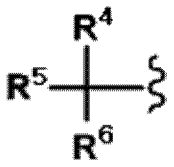
[化1]



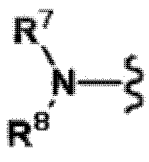
(1)

（式（１）中、R^1及びR^2は、それぞれ独立に炭素原子数１～３のアルキル基であり、R^3は下式（１－１）又は下式（１－２）：

[化2]



(1-1)



(1-2)

で表される基である。式（１－１）中、R^4は、水素原子又は水酸基であり、R^5及びR^6は、それぞれ独立に炭素原子数１～３のアルキル基である。式（１－２）中、R^7及びR^8は、それぞれ独立に水素原子、又は炭素原子数１～３のアルキル基である。）

（２）溶剤と、金属と、を含有し、溶剤の沸点が１５０～１９０℃、２０℃における表面張力が２５～３５ｍＮ／ｍ、蒸気圧が１００℃で５～１５ｋＰａである、金属酸化物膜形成用塗布剤。

（３）金属が導電性を有する金属である、（１）又は（２）記載の塗布剤。

（４）配位子化合物を含有する、（１）～（３）のいずれか記載の塗布剤。

（５）感光性化合物を含有する、（１）～（４）のいずれか記載の塗布剤。

（６）化合物（Ａ）が、Ｎ，Ｎ，２－トリメチルプロピオンアミド、又はＮ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルウレアである（１）～（５）のいずれか記載の塗布剤。

（７）上記（１）～（６）のいずれか記載の塗布剤を基体に塗布し、加熱して金属酸化物膜を形成する工程を備える、金属酸化物膜を有する基体の製造方法。

（８）基体が、微細孔を備えるインターポーザ基板を含み、微細孔の孔表面が金属酸化物膜で被覆された、（７）記載の製造方法。

（９）めっきの製造に用いられる、（７）記載の製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（ＤＭＡ）やＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）とは異なる有機溶剤を含有し、コンフォーマルな塗布性に優れた、金属酸化物膜形成用塗布剤及び金属酸化物膜を有する基体の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]第１実施形態の金属酸化物膜形成方法のフローチャートである。

[図2]第１実施形態の金属酸化物膜形成方法を説明するための断面図である。

[図3]第２実施形態の金属酸化物膜パターン形成方法のフローチャートである

。

[図4]第２実施形態の金属酸化物膜パターン形成方法を説明するための断面図である。

[図5]第３実施形態の無電解めっき形成方法のフローチャートである。

[図6]第３実施形態の無電解めっき形成方法を説明するための断面図である。

[図7]第４実施形態の無電解めっきパターン形成方法のフローチャートである。

[図8]第４実施形態の無電解めっきパターン形成方法を説明するための断面図である。

[図9]第４実施形態の無電解めっきパターン形成方法の変形例を示すフローチャートである。

[図10]実施例１の金属酸化物膜形成用塗布剤を用い、基板及び貫通加工ガラスに塗布した際の顕微鏡写真である。

[図11]比較例１の金属酸化物膜形成用塗布剤を用い、基板に塗布した際の顕微鏡写真である。

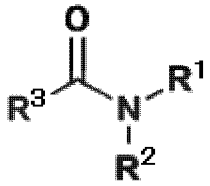
発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施形態について説明するが、本発明は以下の記載によって限定的に解釈されるものではない。

[0013] （金属酸化物膜形成用塗布剤）

本実施形態の金属酸化物膜形成用塗布剤は、溶剤と、金属と、を含有し、溶剤が、下記の式（１）で表される化合物（Ａ）を含有する、金属酸化物膜形成用塗布剤である。なお、本金属酸化物膜形成用塗布剤は、無電解めっき膜を形成する場合には「触媒溶液」（触媒前駆体膜形成用の溶液）と呼ぶ場合がある。

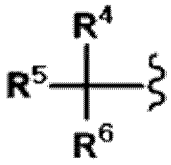
[化3]



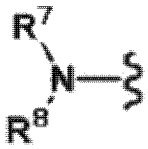
(1)

（式（１）中、Ｒ[1]及びＲ[2]は、それぞれ独立に炭素原子数１～３のアルキル基であり、Ｒ[3]は下式（１－１）又は下式（１－２）：

[化4]



(1-1)



(1-2)

で表される基である。式（１－１）中、Ｒ[4]は、水素原子又は水酸基であり、Ｒ[5]及びＲ[6]は、それぞれ独立に炭素原子数１～３のアルキル基である。式（１－２）中、Ｒ[7]及びＲ[8]は、それぞれ独立に水素原子、又は炭素原子数１～３のアルキル基である。）

[0014] 式（１）で表される化合物（Ａ）のうち、Ｒ[3]が式（１－１）で表される基である場合の具体例としては、Ｎ，Ｎ，２－トリメチルプロピオンアミド（ＤＭＩＢ）、Ｎ－エチル，Ｎ，２－ジメチルプロピオンアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチル－２－メチルプロピオンアミド、Ｎ，Ｎ，２－トリメチル－２－ヒドロキシプロピオンアミド、Ｎ－エチル－Ｎ，２－ジメチル－２－ヒドロキシプロピオンアミド、及びＮ，Ｎ－ジエチル－２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオンアミド等が挙げられる。

[0015] 式（１）で表される化合物（Ａ）のうち、Ｒ[3]が式（１－２）で表される基である場合の具体例としては、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルウレア（ＴＭＵ）、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラエチルウレア等が挙げられる。

[0016] 上記の化合物（Ａ）の例のうち、コンフォーマル性の観点から、特に好ましいものとしては、Ｎ，Ｎ，２－トリメチルプロピオンアミド、及びＮ，Ｎ

，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルウレアが挙げられる。

[0017] 上記式（１）で表される化合物（Ａ）は、ＮＭＰよりも沸点が低いという特徴を備える。ＮＭＰよりも沸点が低いことによって、より低温で蒸発しやすく、コンフォーマルな膜を形成しやすい傾向にある。また、沸点が所定の温度よりも高いことによって、膜が硬化する前に平滑化しやすくなり、コンフォーマルな膜を形成しやすい傾向にある。化合物（Ａ）の沸点は、好ましくは１５０～１９０℃であり、より好ましくは１６０～１９０℃であり、さらに好ましくは１７０～１８０℃である。例えば、Ｎ，Ｎ，２－トリメチルプロピオンアミドの大気圧下での沸点は１７５℃であって、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルウレアの大気圧下での沸点は１７７℃である。

[0018] 上記式（１）で表される化合物（Ａ）は、表面張力が低いという特徴を備える。表面張力が低いことによって、ぬれ性が向上し、コンフォーマルな膜を形成しやすい傾向にある。化合物（Ａ）の２０℃における表面張力は、好ましくは、２５～３５ｍＮ／ｍであり、より好ましくは２７～３５ｍＮ／ｍであり、さらに好ましくは３０～３５ｍＮ／ｍである。例えば、Ｎ，Ｎ，２－トリメチルプロピオンアミドの２０℃における表面張力は３１．９ｍＮ／ｍであって、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルウレアの２０℃における表面張力は３４．４ｍＮ／ｍである。

[0019] 上記式（１）で表される化合物（Ａ）は、蒸気圧が高いという特徴を備える。蒸気圧が高いことによって、コンフォーマルな膜を形成しやすい傾向にある。化合物（Ａ）の蒸気圧は、１００℃で、好ましくは５～１５ｋＰａであり、より好ましくは６～１５ｋＰａであり、さらに好ましくは７～１５ｋＰａである。例えば、Ｎ，Ｎ，２－トリメチルプロピオンアミドの蒸気圧は１００℃で９ｋＰａであって、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルウレアの蒸気圧は１００℃で１３．３ｋＰａである。

[0020] 本実施形態の金属酸化物膜形成用塗布剤の調製に用いる溶剤中の、前述の化合物（Ａ）の含有量は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。溶剤の質量に対する化合物（Ａ）の比率は、典型的には、４質量％以上

が好ましく、１０質量％以上がより好ましく、２０質量％以上が特に好ましい。また、上限としては特に制限はなく、化合物（Ａ）の含有量が１００質量％であってもよいが、例えば、９９質量％以下が挙げられる。

[0021] 化合物（Ａ）とともに使用することができる有機溶剤としては、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、ヘキサメチルホスホルアミド、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン等の含窒素極性溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、及びイソホロン等のケトン類；γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン、δ－バレロラクトン、γ－カプロラクトン、ε－カプロラクトン、α－メチル－γ－ブチロラクトン、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、及び酢酸－ｎ－ブチル等のエステル類；ジオキサン、及びテトラヒドロフラン等の環状エーテル類；エチレンカーボネート、及びプロピレンカーボネート等の環状エステル類；トルエン、及びキシレン等の芳香族炭化水素類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類が挙げられる。

[0022] 本実施形態の金属酸化物膜形成用塗布剤は、溶剤と、金属と、を含有し、溶剤の沸点が１５０～１９０℃、溶剤の表面張力が２５～３５ｍＮ／ｍ、溶剤の蒸気圧が１００℃で５～１５ｋＰａである、金属酸化物膜形成用塗布剤であってもよい。上述のとおり、溶剤の沸点、表面張力及び蒸気圧が上記範囲であることによって、塗膜をコンフォーマルに形成することが可能となる点で優れている。特に、表面に微細孔を有する基体に対しても、コンフォーマルな膜を形成することが可能となる。

[0023] 本実施形態の金属酸化物膜形成用塗布剤において、金属は、後述するように、金属酸化物膜を形成する場合と、さらに無電解めっき膜等を形成する場合とによって異なっていてもよい。また、複数の金属を用いてもよい。

[0024] 金属は、例えば、Ｂ、Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎ、Ｔｌ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｐｂ、Ｐｏ、Ｓｂ、Ｂｉ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｓｃ、Ｙ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｏ、Ｗ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｒｕ、Ｃｏ、Ｒｈ、Ｎｉ、Ｐｄ、Ｐｔ、Ｃｕ、Ａｕ、Ｚｎ、Ｃｄ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ

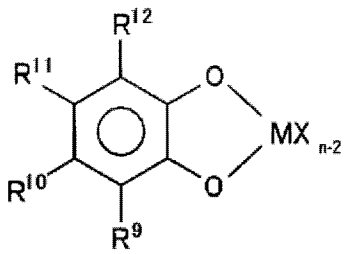
、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ、Ｌｕなどを用いることができる。金属は、導電性を有する金属であることが好ましい。例えば、金属としてＩｎやＳｎを含有する場合、本実施形態の金属酸化物膜形成用塗布剤を用いることによって、ＩＴＯ電極を形成することができる。

塗布剤中の金属の含有量としては、特に制限はないが、１ｍｍｏｌ／Ｌ～１ｍｏｌ／Ｌの濃度が挙げられ、１０ｍｍｏｌ／Ｌ～７００ｍｍｏｌ／Ｌの濃度であることが好ましく、５０ｍｍｏｌ／Ｌ～５００ｍｍｏｌ／Ｌの濃度であることがより好ましい。

[0025] 本実施形態の金属酸化物膜形成用塗布剤は、配位子化合物を含有することが好ましい。配位子化合物は、金属（金属イオン）と反応することによって金属錯体を形成することができるものであれば特に限定されず、例えば、４－（２－ニトロベンジルオキシカルボニル）カテコール配位子（後述する式（１０））や、４－（４，５－ジメトキシ－２－ニトロベンジルオキシカルボニル）カテコール配位子（後述する式（１１））を用いることができる。また、プロトカテク酸エチル、４－シアノカテコール、４－メチルカテコールなどの配位子化合物を用いることもできる。

[0026] 本実施形態の金属酸化物膜形成用塗布剤は、金属錯体を含有することが好ましい。金属錯体としては、例えば以下の式（２）又は式（３）に示す化合物を用いることが好ましい。

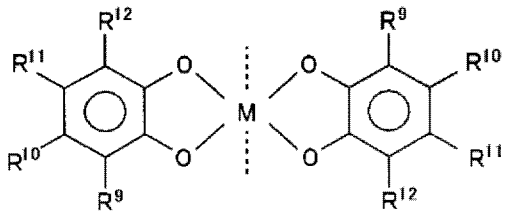
[0027] [化5]



（２）

[0028]

[化6]



（３）

[0029] 式（２）及び式（３）におけるＭは、金属原子であり、ｎは２以上の整数である。

ｎは２～１０の整数であることが好ましく、２～６の整数であることがより好ましく、３～４の整数であることが更に好ましい。

[0030] 式（２）におけるＸは、下記（ｄ１）～（ｄ１０）のうちのいずれかから選択される。

[0031] （ｄ１）ヒドロキシド又はアルコキシド（例えば、エチレングリコール、１，２－ヘキサンジオール、カテコール誘導体、エトキシ基、ブトキシ基、メトキシエトキシ基、α－ヒドロキシケトン類（シクロテン、マルトール））

（ｄ２）カルボキシレート（例えば、ギ酸塩（以下、「塩」は「MX_{n-2}」として形成される塩をいう。）、酢酸塩、シュウ酸塩、エチルヘキサン酸塩、メトキシ酢酸塩、２－メトキシエトキシ酢酸塩）

（ｄ３）β－ケトネート（アセチルアセトナート）

（ｄ４）金属と共有結合した有機部分

（ｄ５）フッ酸塩、塩酸塩、臭酸塩、ヨウ酸塩

（ｄ６）硝酸塩又は亜硝酸塩

（ｄ７）硫酸塩又は亜硫酸塩

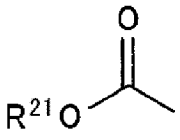
（ｄ８）過塩素酸塩又は次亜塩素酸塩

（ｄ９）リン酸塩

（ｄ１０）ホウ酸塩

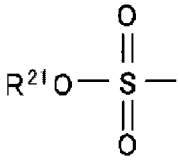
[0032] 式（２）及び式（３）におけるR^{9}～R^{12}のうちの少なくとも１つは、式（４）～式（７）のいずれかである。

[0033] [化7]



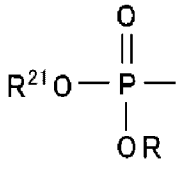
（４）

[0034] [化8]



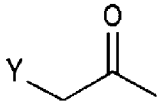
（５）

[0035] [化9]



（６）

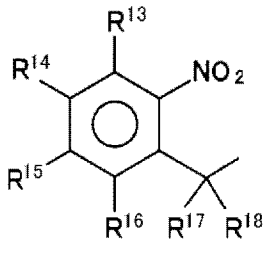
[0036] [化10]



（７）

[0037] 式（４）～（６）におけるR^{21}は、式（８）又は式（９）である。

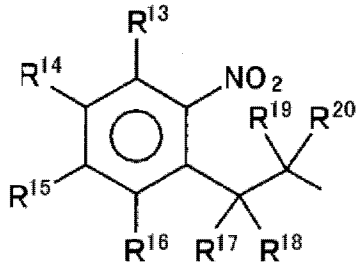
[0038] [化11]



（８）

[0039]

[化12]



（９）

[0040] 式（２）又は式（３）におけるR^9～R^{12}のうち、式（４）～式（７）のいずれでもないもの、及び式（８）～式（９）におけるR^{13}～R^{16}は、それぞれ、下記（ａ１）～（ａ１４）のうちのいずれかである。

[0041] （ａ１）Ｈ

（ａ２）Ｃ１～Ｃ２０の飽和又は非飽和アルキル基であって、C_nH_{2n+1}又は$C_nH_{2n-1-2x}$で表され、ｎ＝１～２０、ｘ＝０～ｎ－１の範囲である

（ａ３）アルキルアミン基（アルキルアミノ基）

（ａ４）カルビノール基

（ａ５）アルデヒド基（例えば、ホルミル基）又はケトン基（例えば、アルキルカルボニル基）

（ａ６）ＣＯＯＲで表され、Ｒ＝C_mH_{2m+1}又は$C_mH_{2m-1-2y}$（ｍ＝０～２０、ｙ＝０～ｍ－１の範囲）である

（ａ７）Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、又はＩ

（ａ８）ＣＮ又はNO_2

（ａ９）ヒドロキシ基又はエーテル類（例えば、アルコキシ基）

（ａ１０）アミン類（アミノ基）

（ａ１１）アミド類（例えば、アミノカルボニル基）

（ａ１２）チオ基又はチオエーテル類（例えば、アルキルチオ基）

（ａ１３）ホスフィン類（例えば、ホスフィニル基）又はリン酸基

（ａ１４）環状基、ベンゾ（フェニル基）、アゾール基、オキサゾール基、チアゾール基、又はジオキソール基

[0042] 式（７）におけるＹは、下記（ｂ１）～（ｂ５）のうちのいずれかである。

（ｂ１）Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、又はＩ

（ｂ２）オキソカルボニル基又はCH_3COO-

（ｂ３）アミド基又はCH_3CONH-

（ｂ４）スルホニル基又はCH_3SO_3-

（ｂ５）ホスホリルオキシ基又はPh_2POO-

[0043] 式（８）におけるR^{17}～R^{18}及び式（９）におけるR^{17}～R^{20}は、それぞれ、下記（ｃ１）～（ｃ１５）のうちのいずれかである。

（ｃ１）Ｈ

（ｃ２）Ｃ１～Ｃ２０の飽和又は非飽和アルキル基であって、C_nH_{2n+1}又は$C_nH_{2n-1-2x}$で表され、ｎ＝１～２０、ｘ＝０～ｎ－１の範囲である

（ｃ３）カルビノール基

（ｃ４）アルデヒド基（例えば、ホルミル基）又はケトン基（例えば、アルキルカルボニル基）

（ｃ５）ＣＯＯＲで表され、$R=C_mH_{2m+1}$又は$C_mH_{2m-1-2y}$（ｍ＝０～２０、ｙ＝０～ｍ－１の範囲）である

（ｃ６）Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、又はＩ

（ｃ７）ＣＮ又はNO_2

（ｃ８）ヒドロキシ基又はエーテル類（例えば、アルコキシ基）

（ｃ９）アミン類（アミノ基）

（ｃ１０）アミド類（例えば、アミノカルボニル基）

（ｃ１１）チオ基又はチオエーテル類（例えば、アルキルチオ基）

（ｃ１２）ホスフィニル基又はリン酸基

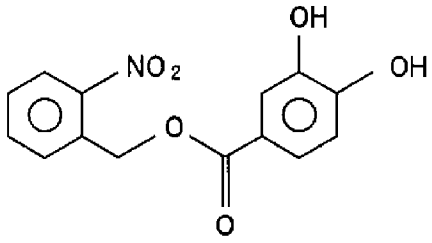
（ｃ１３）環状基、ベンゾ（フェニル基）、アゾール基、オキサゾール基、チアゾール基、又はジオキソール基

（ｃ１４）アルキルアミノ基

（ｃ１５）２－ニトロベンジル構造を含む基

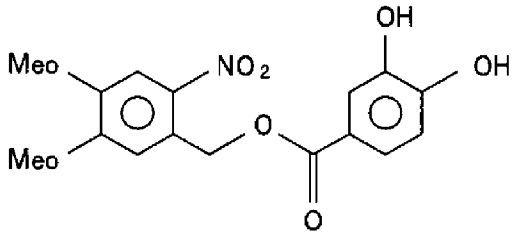
[0044] 具体的なポジ型の第１金属の錯体、第２金属の錯体の組み合わせは、ＮＢＯＣ－ＣＡＴ（式（１０）と第１金属との錯体（例えば、式（１２）、式（１３））と、ＮＶＯＣ－ＣＡＴ（式（１１）と第２金属との錯体と、の組み合わせである。

[0045] [化13]



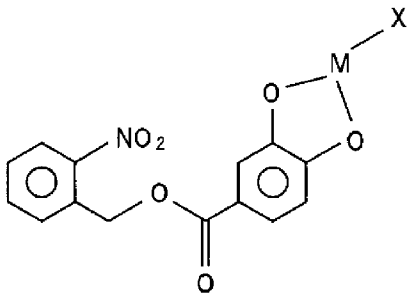
（１０）

[0046] [化14]



（１１）

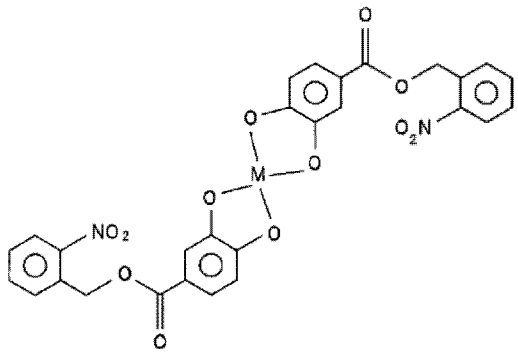
[0047] [化15]



（１２）

[0048]

[化16]



（１３）

[0049] なお、式（２）又は式（３）で表される金属錯体が、露光前は現像液に対し不溶であるが、所定の波長の光を用いた露光により易溶となる理由は以下のように推測できる。式（２）又は式（３）で表される金属錯体は、２－ニトロベンジルアルコール誘導体がエステル結合により結合している構造を有する。この金属錯体は、現像液（特にアルカリ性現像液）に対し不溶である。露光工程において、この金属錯体を含む塗膜に、２－ニトロベンジルアルコール誘導体の部分が吸収するような紫外線を照射すると、エステル結合が切れ、２－ニトロソベンズアルデヒドと、カルボキシカテコール誘導体－金属錯体とが生成する。このカルボキシカテコール誘導体－金属錯体は、エステル結合が切断されて生成したカルボキシル基のために、アルカリ性現像液に易溶となる。よって、式（２）又は式（３）で表される金属錯体は、露光前はアルカリ性現像液に対し不溶であるが、所定の波長の光を用いた露光により易溶となる。

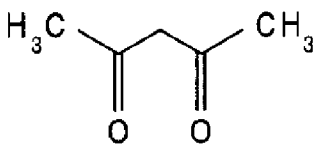
[0050] また、式（２）又は式（３）で表される金属錯体を用いれば、高コントラストのパターンを得る。その理由は、以下のように推測できる。すなわち、露光した部分において生じるカルボキシカテコール誘導体－金属錯体は、化学的に安定で、錯体間の重合による不溶化などが起こらないので、金属水酸化物が放出される従来の錯体よりもコントラストが高いパターンを容易に得る。また、式（２）又は式（３）で表される金属錯体を用いれば、金属酸化物膜パターンにクラックが生じにくい。一般に、膜厚が厚いほどクラックは

生じやすくなるが、式（２）又は式（３）で表される金属錯体を用いれば、クラックが生じにくいため、膜の膜厚を厚くする。式（２）又は式（３）で表される金属錯体を用いた場合にクラックが生じにくい理由は、以下のように推測できる。すなわち、式（２）又は式（３）で表される金属錯体は、錯体間でベンゼン環がスタックしやすいため、焼成の際に横方向の体積収縮が少なく、クラックができにくいという性質がある。

[0051] 式（２）又は式（３）で表される金属錯体において、金属に対する配位子（例えば式（１０）、式（１１）で表されるもの）のモル比は、０．１～２の範囲が好ましい。このモル比が０．１以上であることにより、パターンのコントラストが一層高くなる。また、このモル比が２以下であることにより、還元工程後における膜の密度が低下してしまうようなことがない。上記のモル比は、特に、０．５～１、又は２が好ましい。

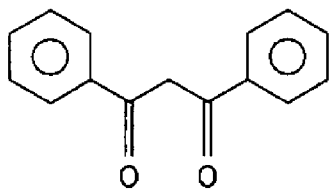
[0052] ネガ型錯体としては、例えば、β－ジケトン型の分子を配位子とする金属錯体が挙げられ、β－ジケトン構造を持つもの広く使用できる。具体的には、アセチルアセトン（式（１４））を配位子とする錯体や、１，３－ジフェニル－１，３－プロパンジオン（式（１５））を配位子とする錯体を使用できる。

[0053] [化17]



（１４）

[0054] [化18]



（１５）

[0055] 塗布剤中の金属錯体の含有量としては、特に制限はないが、１ｍｍｏｌ／

Ｌ～１ｍｏｌ／Ｌの濃度が挙げられ、１０ｍｍｏｌ／Ｌ～７００ｍｍｏｌ／Ｌの濃度であることが好ましく、５０ｍｍｏｌ／Ｌ～５００ｍｍｏｌ／Ｌの濃度であることがより好ましい。

[0056] 本実施形態の金属酸化物膜形成用塗布剤は、感光性化合物を含有することが好ましい。感光性化合物を含有することによって、露光及び現像することができ、パターニング形成が可能となる傾向にある。感光性化合物としては、特に制限されないが、紫外線等の照射によって金属錯体成分のアルカリ溶液（例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＭＡＨ）水溶液）に対する溶解性を高めるものが好ましく、キノンジアジド基含有化合物が好ましい。

[0057] キノンジアジド基含有化合物としては、具体的には、フェノール性水酸基含有化合物と、ナフトキノンジアジドスルホン酸化合物（ＮＱＤ）と、の完全エステル化物や部分エステル化物が挙げられる。

[0058] 上記フェノール性水酸基含有化合物としては、具体的には、２，３，４－トリヒドロキシベンゾフェノン、２，３，４，４′－テトラヒドロキシベンゾフェノンなどのポリヒドロキシベンゾフェノン類；

[0059] トリス（４－ヒドロシキフェニル）メタン、ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）－２－ヒドロキシフェニルメタン、ビス（４－ヒドロキシ－２，３，５－トリメチルフェニル）－２－ヒドロキシフェニルメタン、ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）－４－ヒドロキシフェニルメタン、ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）－３－ヒドロキシフェニルメタン、ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）－２－ヒドロキシフェニルメタン、ビス（４－ヒドロキシ－２，５－ジメチルフェニル）－４－ヒドロキシフェニルメタン、ビス（４－ヒドロキシ－２，５－ジメチルフェニル）－３－ヒドロキシフェニルメタン、ビス（４－ヒドロキシ－２，５－ジメチルフェニル）－２－ヒドロキシフェニルメタン、ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）－３，４－ジヒドロキシフェニルメタン、ビス（４－ヒドロキシ－２，５－ジメチルフェニル）

－３，４－ジヒドロキシフェニルメタン、ビス（４－ヒドロキシ－２，５－ジメチルフェニル）－２，４－ジヒドロキシフェニルメタン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）－３－メトキシ－４－ヒドロキシフェニルメタン、ビス（５－シクロヘキシル－４－ヒドロキシ－２－メチルフェニル）－４－ヒドロキシフェニルメタン、ビス（５－シクロヘキシル－４－ヒドロキシ－２－メチルフェニル）－３－ヒドロキシフェニルメタン、ビス（５－シクロヘキシル－４－ヒドロキシ－２－メチルフェニル）－２－ヒドロキシフェニルメタン、ビス（５－シクロヘキシル－４－ヒドロキシ－２－メチルフェニル）－３，４－ジヒドロキシフェニルメタン等のトリスフェノール型化合物；

[0060] ２，４－ビス（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシベンジル）－５－ヒドロキシフェノール、２，６－ビス（２，５－ジメチル－４－ヒドロキシベンジル）－４－メチルフェノール等のリニア型３核体フェノール化合物；

[0061] １，１－ビス〔３－（２－ヒドロキシ－５－メチルベンジル）－４－ヒドロキシ－５－シクロヘキシルフェニル〕イソプロパン、ビス［２，５－ジメチル－３－（４－ヒドロキシ－５－メチルベンジル）－４－ヒドロキシフェニル］メタン、ビス［２，５－ジメチル－３－（４－ヒドロキシベンジル）－４－ヒドロキシフェニル］メタン、ビス［３－（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシベンジル）－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル］メタン、ビス［３－（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシベンジル）－４－ヒドロキシ－５－エチルフェニル］メタン、ビス［３－（３，５－ジエチル－４－ヒドロキシベンジル）－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル］メタン、ビス［３－（３，５－ジエチル－４－ヒドロキシベンジル）－４－ヒドロキシ－５－エチルフェニル］メタン、ビス［２－ヒドロキシ－３－（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシベンジル）－５－メチルフェニル］メタン、ビス［２－ヒドロキシ－３－（２－ヒドロキシ－５－メチルベンジル）－５－メチルフェニル］メタン、ビス［４－ヒドロキシ－３－（２－ヒドロキシ－５－メチルベンジル）－５－メチルフェニル］メタン、ビス［２，５－ジメチル－３－（２－ヒドロキシ－５－メチルベンジル）－４－ヒドロキシフェニル］メ

タン等のリニア型４核体フェノール化合物；

[0062] ２，４－ビス［２－ヒドロキシ－３－（４－ヒドロキシベンジル）－５－メチルベンジル］－６－シクロヘキシルフェノール、２，４－ビス［４－ヒドロキシ－３－（４－ヒドロキシベンジル）－５－メチルベンジル］－６－シクロヘキシルフェノール、２，６－ビス［２，５－ジメチル－３－（２－ヒドロキシ－５－メチルベンジル）－４－ヒドロキシベンジル］－４－メチルフェノール等のリニア型５核体フェノール化合物、等のリニア型ポリフェノール化合物；

[0063] ビス（２，３，－トリヒドロキシフェニル）メタン、ビス（２，４－ジヒドロキシフェニル）メタン、２，３，４－トリヒドロキシフェニル－４’－ヒドロキシフェニルメタン、２－（２，３，４－トリヒドロキシフェニル）－２－（２’，３’，４’－トリヒドロキシフェニル）プロパン、２－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－２－（２’，４’－ジヒドロキシフェニル）プロパン、２－（４－ヒドロキシフェニル）－２－（４’－ヒドロキシフェニル）プロパン、２－（３－フルオロ－４－ヒドロキシフェニル）－２－（３’－フルオロ－４’－ヒドロキシフェニル）プロパン、２－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－２－（４’－ヒドロキシフェニル）プロパン、２－（２，３，４－トリヒドロキシフェニル）－２－（４’－ヒドロキシフェニル）プロパン、２－（２，３，４－トリヒドロキシフェニル）－２－（４’－ヒドロキシ－３’，５’－ジメチルフェニル）プロパン、４，４’－｛１－［４－〔２－（４－ヒドロキシフェニル）－２－プロピル〕フェニル］エチリデン｝ビスフェノール等のビスフェノール型化合物；

[0064] １－［１－（４－ヒドロキシフェニル）イソプロピル］－４－［１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）エチル］ベンゼン、１－［１－（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）イソプロピル］－４－［１，１－ビス（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）エチル］ベンゼン、等の多核枝分かれ型化合物；

[0065] １，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン等の縮合型フェ

ノール化合物等が挙げられる。これらは単独又は２種以上組み合わせて用いることができる。

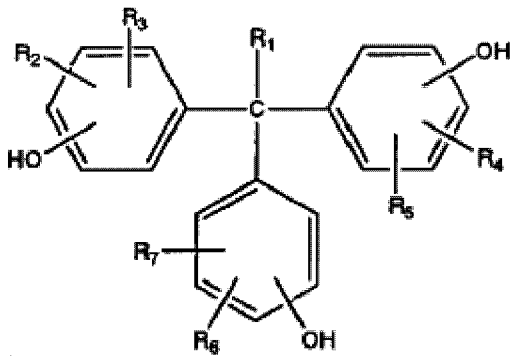
[0066] また、上記ナフトキノンジアジドスルホン酸化合物としては、ナフトキノン－１，２－ジアジド－５－スルホン酸又はナフトキノン－１，２－ジアジド－４－スルホン酸等を挙げることができる。

[0067] また、他のキノンジアジド基含有化合物、例えばオルトベンゾキノンジアジド、オルトナフトキノンジアジド、オルトアントラキノンジアジド又はオルトナフトキノンジアジドスルホン酸エステル類等のこれらの核置換誘導体、

[0068] さらには、オルトキノンジアジドスルホニルクロリドと、水酸基又はアミノ基をもつ化合物（例えばフェノール、ｐ－メトキシフェノール、ジメチルフェノール、ヒドロキノン、ビスフェノールＡ、ナフトール、ピロカテコール、ピロガロール、ピロガロールモノメチルエテール、ピロガロール－１，３－ジメチルエーテル、没食子酸、水酸基を一部残してエステル化又はエーテル化された没食子酸、アニリン、ｐ－アミノジフェニルアミン等）と、の反応生成物等も用いることができる。これらは単独又は２種以上を組み合わせて用いてもよい。

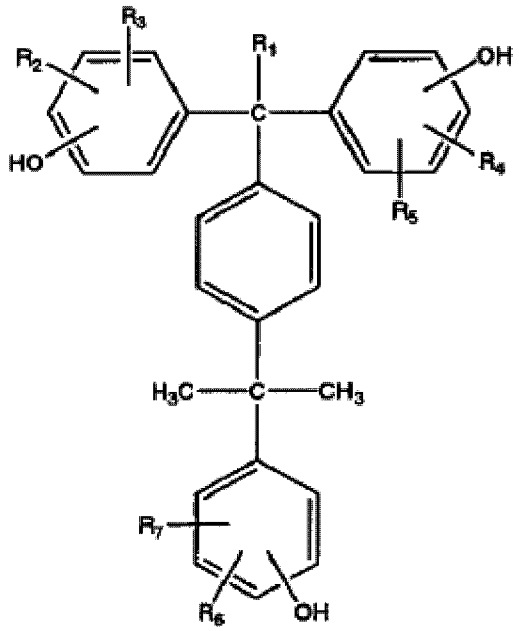
[0069] キノンジアジド基含有化合物としては、好ましくは、下記式（１６）又は（１７）で表される化合物のキノンジアジドスルホン酸エステルである。

[0070] [化19]



（１６）

[0071] [化20]



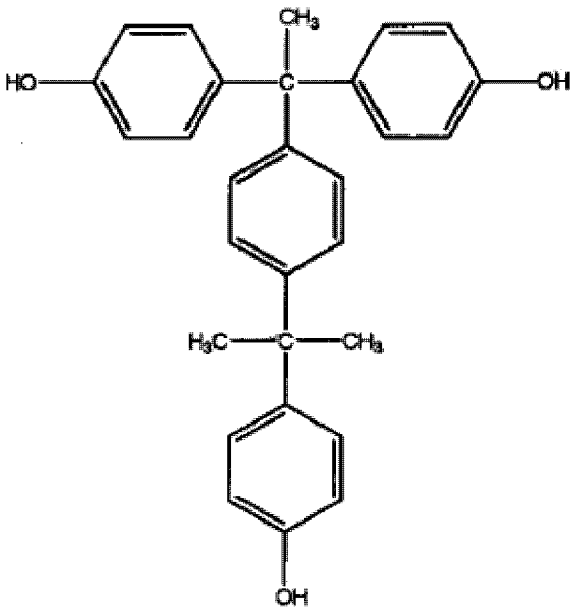
（１７）

[0072] （式（１６）、（１７）中、R_1、R_2、R_3、R_4、R_5、R_6及びR_7はそれぞれ独立して水素原子、置換または無置換の炭素数１～５のアルキル基、置換または無置換の炭素数４～８のシクロアルキル基を示す）

[0073] 特に、式（１６）又は（１７）で表わされる化合物のキノンジアジドスルホン酸エステルの中でも、下記式（１８）で表わされる化合物のキノンジアジドスルホン酸エステルはより好ましく用いられる。

[0074]

[化21]



（１８）

[0075] 前記式（１６）、（１７）または式（１８）で表される化合物において、ナフトキノン－１，２－ジアジド－スルホニル基は、４位または５位にスルホニル基が結合しているものが好ましい。これら化合物は、組成物を溶液として使用する際に通常用いられる溶剤によく溶解し、ポジ型ホトレジスト組成物の感光性成分として使用すると、高感度で画像コントラスト、断面形状に優れ、かつ耐熱性にも優れる上、溶液として用いる場合に異物の発生のない組成物を与える。なお、前記式（１６）または（１７）で表される化合物のキノンジアジドスルホン酸エステルは、一種用いてもよいし、二種以上を用いてもよい。この式（１６）で表わされる化合物は、例えば１－ヒドロキシ－４－［１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）エチル］ベンゼンとナフトキノン－１，２－ジアジド－スルホニルクロリドとをジオキサンのような溶媒中において、トリエタノールアミン、炭酸アルカリや炭酸水素アルカリのようなアルカリの存在下に縮合させ、完全エステル化または部分エステル化することにより製造することができる。また、この式（１７）で表わされる化合物は、例えば１－［１－（４－ヒドロキシフェニル）イソプロピル

］－４－［１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）エチル］ベンゼンとナフトキノン－１，２－ジアジド－スルホニルクロリドとをジオキサンのような溶媒中において、トリエタノールアミン、炭酸アルカリや炭酸水素アルカリのようなアルカリの存在下に縮合させ、完全エステル化または部分エステル化することにより製造することができる。なお、前記のナフトキノン－１，２－ジアジド－スルホニルクロリドとしては、ナフトキノン－１，２－ジアジド－４－スルホニルクロリドやナフトキノン－１，２－ジアジド－５－スルホニルクロリドが好適である。

塗布剤が感光性化合物を含有する場合、感光性化合物の含有量としては、特に制限はないが、１ｍｍｏｌ／Ｌ～１ｍｏｌ／Ｌの濃度が挙げられ、１０ｍｍｏｌ／Ｌ～５００ｍｍｏｌ／Ｌの濃度であることが好ましく、５０ｍｍｏｌ／Ｌ～３００ｍｍｏｌ／Ｌの濃度であることがより好ましい。

[0076]（金属酸化物膜の形成方法）

本実施形態の金属酸化物膜の形成方法は、上記塗布剤を塗布対象物（例えば、基体）に塗布し、必要に応じて加熱して金属酸化物膜を形成する工程を含む。

（金属酸化物膜形成のための塗布剤の使用方法）

本実施形態の使用方法は、金属酸化物膜形成のために上記塗布剤を塗布等により使用する方法である。

[0077]（製造方法）

本実施形態の金属酸化物膜を有する基体の製造方法は、上記塗布剤を基体に塗布し、加熱して金属酸化物膜を形成する工程を備える、製造方法である。

また、本実施形態はめっきの製造方法にも関する。

本実施形態のめっきの製造方法は、上記塗布剤を基体に塗布し、加熱して金属酸化物膜を形成する工程を含み、めっき膜を形成する工程を更に含むことが好ましい。

[0078] 金属酸化物膜の膜厚は、１０～１５０ｎｍであることが好ましく、２０～

１００ｎｍであることがより好ましく、３０～６０ｎｍであることがさらに好ましい。

[0079] 本実施形態において、基体としては、石英、ガラス、シリコンウェハー、プラスチック（ＰＣ（ポリカーボネート），ＰＥＴ（ポリエチレンテレフタレート），ＰＥＮ（ポリエチレンナフタレート），ＰＩ（ポリイミド）等）等の基板を用いることができる。基体は、微細孔を基体の主面上に備えるインターポーザ基板を含み、微細孔の孔表面が金属酸化物膜で被覆されていることが好ましい。上述のとおり、本実施形態の金属酸化物膜形成用塗布剤は、沸点及び表面張力が低く、蒸気圧が高いという特徴を有している。このため、表面上に微細孔が形成された基体であっても、金属酸化物膜をコンフォーマルに形成できる。

[0080] 本実施形態の金属酸化物膜を有する基体の製造方法は、めっきの製造に用いられることが好ましい。その中でも、無電解めっきの製造に用いられることが好ましい。無電解めっきの製造においては、めっき膜の形成前に基体の表面に触媒膜を形成するところ、本実施形態の方法を用いることによって、触媒膜を基体表面上に形成し、その触媒膜上に無電解めっき膜を形成することができる。

[0081] 無電解めっき膜の形成には、いくつかの方法が考えられる。以下、第１の製造方法～第３の製造方法を例示する。

[0082] 無電解めっき膜の第１の製造方法としては、例えば、

第１の金属（Ｍ１）を有する有機化合物と、第２の金属（Ｍ２）を有する化合物と、を含有する触媒溶液を基体に塗布し、塗布膜を形成する工程と、

塗布膜を加熱し、触媒前駆体膜にする工程と、

触媒前駆体膜を還元し、触媒膜にする工程と、

無電解めっき反応により、触媒膜上に第４の金属（Ｍ４）を含有する無電解めっき膜を形成する工程と、を備え、

第２の金属は、無電解めっき反応において触媒となる金属であり、

第１の金属は、無電解めっき反応において触媒とならない金属であり、第

２の金属と異なる金属である、めっき製造方法である。

[0083] 無電解めっき膜の第２の製造方法として、例えば、

第１の金属（Ｍ１）を有する有機化合物と、第２の金属（Ｍ２）を有する化合物と、を含有する触媒溶液を基体に塗布し、塗布膜を形成する工程と、

塗布膜を加熱し、触媒前駆体膜にする工程と、

触媒前駆体膜を還元する工程と、

還元された触媒前駆体膜における第２の金属を第３の金属（Ｍ３）に置換し、触媒膜にする工程と、

無電解めっき反応により、触媒膜上に第４の金属（Ｍ４）を含有する無電解めっき膜を形成する工程と、を備え、

第３の金属は、無電解めっき反応において触媒となる金属であり、

第１の金属は、無電解めっき反応において触媒とならない金属であり、第２の金属及び前記第３の金属と異なる金属である、めっき製造方法である。

[0084] また、無電解めっき膜の第３の製造方法として、例えば、

第１の金属（Ｍ１）を有する有機化合物を含有する触媒溶液を基体に塗布し、塗布膜を形成する工程と、

塗布膜を加熱し、第３の金属（Ｍ３）を付与して触媒膜にする工程と、

無電解めっき反応により、触媒膜上に第４の金属（Ｍ４）を含有する無電解めっき膜を形成する工程と、を備え、

第３の金属は、無電解めっき反応において触媒となる金属である、

第１の金属は、無電解めっき反応において触媒とならない金属であり、第３の金属と異なる金属である、めっき製造方法である。

[0085] 上記第１～第３の製造方法において、パターン形成を行うには、触媒溶液に配位子化合物、感光性化合物を含有することが好ましい。配位子化合物、感光性化合物を含有する触媒溶液を感光性金属錯体溶液として、塗布後に露光、現像することにより、パターン形成を行うことが可能となる。感光性金属錯体溶液は、形成される金属酸化物膜の厚みが３０ｎｍ～６０ｎｍとなるように、塗布することが好ましい。感光性金属錯体溶液の塗布後の乾燥は例

えば１００℃で行う場合には５～５０分で行うことが好ましい。露光量は、金属酸化物膜の厚みが５００ｎｍとなる場合には、１００～２００ｍＪ／ｃｍ^{2}であることが好ましい。現像は、０．１～０．２５重量％のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＭＡＨ）又はテトラエチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＥＡＨ）を用い、常温で２０～３０秒間行うことが好ましい。

[0086] 以下に図面を用いて本実施形態をさらに説明する。

[0087] （第１実施形態）

図１は、第１実施形態の金属酸化物膜形成方法のフローチャートである。図２は、第１実施形態の金属酸化物膜形成方法を説明するための断面図である。

[0088] ＜ステップ１＞

ステップ１では塗布剤となる溶液の準備が行われる。塗布剤として、溶剤と、金属と、を含有する溶液を調製すればよい。溶剤としては、上述のとおり、式（１）で表される化合物（Ａ）を含有する溶剤であり、特にＮ，Ｎ，２－トリメチルプロピオンアミド、又はＮ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルウレアが好ましい。金属は、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｓｃ、Ｙ、Ｌａ－Ｌｕ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｍｏ、Ｗ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｉｎ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｃｕ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｐｄ、Ａｕ、又は、Ｐｔなどから選択される金属であり、金属を含む有機化合物を用いてもよい。

[0089] ステップ１により、実施形態の金属酸化物膜形成用塗布剤として、以下の組成の溶液を得た。

チタン（ＩＶ）テトライソプロポキシド	５９．２ｍＬ
プロトカテク酸エチル	７２．９ｇ
Ｎ，Ｎ，２－トリメチルプロピオンアミド	２５０ｍＬ
乳酸エチル	５００ｍＬ

[0090] ＜ステップ２＞

ステップ２として、塗布処理が行われる。具体的には、ステップ１で得た金属酸化物膜形成用塗布剤をホウケイ酸ガラスからなる基体１の表面上に、

スピンコート法などにより塗布し、塗布膜２が成膜される（図２（Ａ）参照）。

＜ステップ３＞

ステップ３として硬化処理が行われる。硬化処理は、例えば熱処理であり、ホットプレートを用いて行うことができる。熱処理の温度は２５０～５５０℃であることが好ましく、熱処理の時間は１０～１２０分であることが好ましい。図２（Ｂ）に示すように、熱処理により、溶剤が蒸発するとともに塗布膜２は硬化し、金属酸化物膜３となる。

[0091]（第２実施形態）

図３は、第２実施形態の金属酸化物膜パターン形成方法のフローチャートである。図４は、第２実施形態の金属酸化物膜形成方法を説明するための断面図である。

[0092]＜ステップ４＞

ステップ４では塗布剤となる溶液の準備が行われる。塗布剤として、溶剤と、金属と、配位子化合物と、感光性化合物とを含有する溶液を調製すればよい。溶剤としては、上述のとおり、式（１）で表される化合物（Ａ）を含有する溶剤であり、特にＮ，Ｎ，２－トリメチルプロピオンアミド、又はＮ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルウレアが好ましい。金属は、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｓｃ、Ｙ、Ｌａ－Ｌｕ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｍｏ、Ｗ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｉｎ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｃｕ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｐｄ、Ａｕ、又は、Ｐｔなどから選択される金属であり、金属を含む有機化合物を用いてもよい。感光性化合物は、ＮＱＤエステルの化合物を用いてもよい。

[0093] ステップ４により、実施形態の金属酸化物膜形成用塗布剤（パターン形成用）として、以下の組成の溶液を得た。

チタン（ＩＶ）テトライソプロポキシド	５９．２ｍＬ
プロトカテク酸エチル	７２．９ｇ
Ｎ，Ｎ，２－トリメチルプロピオンアミド	２５０ｍＬ

乳酸エチル　　５００ｍＬ

ＮＱＤエステル　　ＮＱＤ基として０．１ｍｍｏｌ／Ｌ

[0094] ＜ステップ５＞

ステップ５として塗布処理が行われる。具体的には、ステップ４で得た金属酸化物膜形成用塗布剤をホウケイ酸ガラスからなる基体１の表面上に、スピンコート法などにより塗布し、塗布膜２が成膜される。

[0095] ＜ステップ６＞

ステップ６として乾燥処理が行われる。塗布膜２の金属は、安定した金属錯体を形成している。このため、８０～１１０℃で１～５０分の乾燥処理により、塗布膜２中の溶剤が蒸発する。

[0096] ＜ステップ７＞

ステップ７として、パターニング工程（露光工程）が行われる。図４（Ｂ）に示すように、例えば水銀ランプなどの光源により、フォトマスク４を介して、パターン露光されると、露光領域２Ａが形成される。露光領域２Ａは、アルカリ現像液に対し易溶な状態に変化している。

[0097] ＜ステップ８＞

ステップ８として、パターニング工程（現像工程）が行われる。図４（Ｃ）に示すように、アルカリ現像液を用いて現像されると、露光領域２Ａが溶解され、塗布膜２がパターニングされる（塗布膜２ｂ）。

[0098] ＜ステップ９＞

ステップ９として硬化処理が行われる。図４（Ｄ）に示すように、２５０～５５０℃で１０～１２０分の熱硬化処理が行われると、塗布膜２ｂ中の金属錯体が分解し、塗布膜２ｂが金属酸化物膜３ｂになる。これにより、金属酸化物膜パターンが形成される。

[0099] （第３実施形態）

図５は、第３実施形態の無電解めっき形成方法のフローチャートである。図６は、第３実施形態の無電解めっき形成方法を説明するための断面図である。

[0100] ＜ステップ１０＞

ステップ１０では、最初に触媒膜を形成するための触媒溶液が調製される。触媒溶液は、無電解めっき反応の触媒とならない第１金属Ｍ１の有機化合物と、無電解めっき反応の触媒となる第２金属Ｍ２の化合物と、を含む。

[0101] 第１金属Ｍ１としては、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｓｃ、Ｙ、Ｌａ－Ｌｕ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｍｏ、Ｗ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｓｉ、又は、Ｓｎを用いてもよい。第２金属Ｍ２としては、Ｒｕ、Ｃｏ、Ｒｈ、Ｎｉ、Ｐｔ、Ｃｕ、Ａｇ、又はＡｕを用いてもよい。なお、無電解めっきの触媒として多用されているＰｄは、生体適合性及びコストの観点から、本実施形態では好適には用いられない金属である。しかし、Ｐｄを用いてもよい。

[0102] 例えば、第１金属Ｍ１として、チタン（Ｔｉ）を選択した場合に、有機化合物としては、チタンテトライソピロポキシドに代表されるチタンアルコキシドを用いてもよい。チタンアルコキシドとしては、チタンテトライソプロポキシド、テトラブトキシチタニウム、テトラエトキシチタニウム、これらの２量体、３量体、４量体等の縮合物からなるアルコキシド、チタニルビスアセチルアセトネート、ジブトキシチタニウムアセチルアセトネート、イソプロポキシチタニウムトリエタノールアミナート等のキレート、チタニウムステアレート、チタニウムオクチレート等の有機酸塩等が挙げられる。これらのチタンの有機化合物は室温で液体又は固体である。

[0103] 一方、第２金属Ｍ２として、金（Ａｕ）を選択した場合に、化合物としては、塩化金酸ナトリウムに代表されるＡｕ無機塩を用いてもよい。Ａｕ無機塩としては、塩化金酸、臭化金、テトラクロロ金、亜硫酸金、水酸化金、水酸化金酸ナトリウム（$Ａｕ（ＯＨ）_{4}Ｎａ$）、酢酸金、チオプロニン－金（Ｉ）錯体又は、これらのナトリウム塩もしくはカリウム塩等が挙げられる。

[0104] 一方、第２金属Ｍ２として、銀（Ａｇ）を選択した場合に、化合物としては、硝酸銀に代表されるＡｇ無機塩を用いてもよい。Ａｇ無機塩としては、塩化銀、臭化銀、酢酸銀、硫酸銀、又は、炭酸銀等が挙げられる。

[0105] なお、第２金属Ｍ２として、銅（Ｃｕ）を選択した場合には、Ｃｕイオン

の溶解性改善のため、２－メトキシエトキシ酢酸に代表される金属イオン可溶有機溶剤を含むことが好ましい。

[0106] 第３実施形態においては、第１金属Ｍ１がＴｉであり、第２金属Ｍ２がＣｕであり、第４金属Ｍ４がＣｕであることが、Ｐｄを使わずに無電解銅めっきを形成できる点で好ましい組み合わせである。

[0107] 実施形態の触媒溶液としては、以下に示す組成のＴｉＡｕ溶液が調製された。

チタン（ＩＶ）テトライソプロポキシド：Ｔｉ（Ｏ^{i}Ｐｒ）$_{4}$	１８ｍｍｏｌ
４－（２－ニトロベンジルオキシカルボニル）カテコール配位子	３６ｍｍｏｌ
Ｎ，Ｎ，２－トリメチルプロピオンアミド	８０ｍＬ
塩化金酸ナトリウム２水和物	２ｍｍｏｌ
水	１ｍＬ

[0108] ＜ステップ１１＞

図６（Ａ）に示すように、ホウケイ酸ガラス（テンパックス：ショット社製）からなる基体１１に、スピンコート法により触媒溶液が塗布され、塗布膜１２が成膜される。

[0109] ＜ステップ１２＞

ステップ１２として、塗布膜１２の硬化処理が行われる。硬化処理は、例えば、熱処理でありホットプレートを用いて、１７０℃、６０分間行われることが好ましい。図６（Ｂ）に示すように、熱処理により、溶剤が蒸発するとともに塗布膜１２は硬化し、触媒前駆体膜１３となる。ここで、硬化とは、第１金属の有機化合物（チタンテトライソプロポキシド）が分解して、金属酸化物（酸化チタン）になる反応である。なお、１７０℃の熱処理で生成する酸化チタンは、光触媒性のある結晶性の高い構造ではなく、光触媒性のないアモルファスであることが好ましい。熱処理温度は、１００℃～４００℃の範囲で適宜選択される。

[0110] 触媒前駆体膜１３は、第１金属の酸化物が無機バインダとしての機能を有するため、基体１１への密着性が極めて高い。なお、触媒前駆体膜１３は比表面積が大きい多孔質とすることが好ましい。溶剤蒸発及び第１金属の有機化合物の分解反応等によって発生する気体により、触媒前駆体膜１３を多孔質にすることができる。

[0111] ＜ステップ１３＞

ステップ１３として、触媒前駆体膜１３は、還元剤である水素化ホウ素ナトリム（ＳＢＨ）を、２ｇ／Ｌ含有する水溶液（５０℃）に２分間、浸漬されることが好ましい。還元剤としては、次亜リン酸、ヒドラジン、水素化ホウ素、ジメチルアミンボラン、テトラヒドロホウ酸等を用いることができる。

[0112] 還元処理により、イオン状態の第２金属Ｍ２が、触媒機能のある金属微粒子１５に還元される。水溶性還元剤を用いた還元処理では、無電解めっき触媒となる貴金属である第２金属の酸化物は還元されるが、酸化チタン等の第１金属の酸化物は、上記還元剤では還元されず酸化物のままである。

[0113] 図６（Ｃ）に示すように、触媒前駆体膜１３は、酸化チタンからなる無機酸化物層に、触媒機能を有するＡｕ微粒子が担持した状態の触媒膜１４になる。すなわち、無電解めっき反応の触媒とならない第１金属の無機酸化物層に、無電解めっき反応の触媒となる第２金属の微粒子が担持した触媒膜１４が形成される。

[0114] なお、多孔質の触媒前駆体膜１３は、比表面積が大きく、多くの第２金属のイオンが表面に露出している。多くの第２金属のイオンが金属微粒子１５に還元されるため、多孔質の触媒前駆体膜１３から作製される触媒膜１４は触媒能力が高い。

[0115] ＜ステップ１４＞

図６（Ｄ）に示すように、触媒膜１４が形成された基体１１が、無電解めっき浴に浸漬されると、第３金属Ｍ３からなる無電解めっき膜１６が、触媒膜１４上に成膜される。無電解めっき浴には、第３金属Ｍ３のイオンと還元

剤とを含む公知の各種の組成を用いることできる。

[0116] 第３金属Ｍ３としては、Ｒｕ、Ｃｏ、Ｒｈ、Ｎｉ、Ｐｔ、Ｃｕ、Ａｇ、又はＡｕを用いることができる。なお、第２の金属Ｍ２と第３金属Ｍ３とは、同じあることが好ましい。

[0117] 以下に例示する無電解金めっき浴Ａを用いた場合には、第２の金属Ｍ２及び第３金属Ｍ３は、Ａｕである。

[0118] ＜めっき浴Ａ＞

チオプロニン－金錯体（テトラマー） ０．９１ｇ／Ｌ（金として０．５ｇ／Ｌ）

リン酸の２カリウム塩 １５ｇ／Ｌ

ニコチン酸 ２．５ｇ／Ｌ

３－メルカプト－１，２，４－トリアゾール ２．５ｇ／Ｌ

ＰＥＧ１０００（和光純薬工業（株） 和光一級（１６５－０９０８５）

０．０５ｇ／Ｌ（界面活性剤）

アスコルビン酸 ９ｇ／Ｌ（還元剤）

浴温：７０℃

ｐＨ：６（水酸化カリウムと硫酸で調整）

[0119] 第３実施形態の無電解金めっき膜１６は、高い密着強度を示した。また、無電解金めっき膜１６に対して第２の金属Ｍ２及び第３金属Ｍ３をＡｇとして成膜した無電解銀めっきも、無電解金めっき膜１６と略同等の高い密着強度を示した。

[0120] （第４実施形態）

図７は、第４実施形態の無電解めっきパターン形成方法のフローチャートである。図８は、第４実施形態の無電解めっきパターン形成方法を説明するための断面図である。

[0121] 第４実施形態においては、第１金属Ｍ１がＴｉ、第２金属Ｍ２がＣｕ、第３金属Ｍ３がＰｄ、第４金属Ｍ４がＣｕ又はＮｉであることが好ましい組み合わせである。これにより、触媒活性を向上させることができ、第４金属Ｍ

４の選択肢も増やすことが可能となる。

[0122] ＜ステップ２０＞

ステップ２０では、第４実施形態の触媒溶液として、以下に示す組成のＴｉＣｕ溶液が調製された。

[0123] １）感光性ＴｉＣｕ（Ａ－１）

プロトカテク酸エチル（配位子）	２５０ｍｍｏｌ／Ｌ
チタン（ＩＶ）テトライソプロポキシド（Ｍ１）	１７５ｍｍｏｌ／Ｌ
酢酸銅（ＩＩ）（Ｍ２）	７５ｍｍｏｌ／Ｌ
メトキシエトキシ酢酸	１１０ｍｍｏｌ／Ｌ
ＮＱＤエステル	ＮＱＤ基として１００ｍｍｏｌ／Ｌ
Ｎ，Ｎ，２－トリメチルプロピオンアミド	２５０ｍＬ／Ｌ
γ－ブチロラクトン	８０ｍＬ／Ｌ
乳酸エチル	４００ｍＬ／Ｌ
トリエタノールアミン	１７５ｍｍｏｌ／Ｌ
エチレングリコールシランオリゴマー	８７．５ｍｍｏｌ／Ｌ（Ｓｉとして）

[0124] ＜ステップ２１＞

図８（Ａ）に示すように、触媒溶液が、ホウケイ酸ガラス（テンパックス：ショット社製）からなる基体２１に、スピンコート法により塗布されることが好ましい。

[0125] ＜ステップ２２＞

塗布膜２２の金属は、安定した金属錯体を形成している。このため、１００℃６０分間の熱処理は、主として溶剤を蒸発させる乾燥処理であることが好ましい。

[0126] ＜ステップ２３＞

ステップ２３として、パターニング工程（露光工程）が行われる。図８（Ｂ）に示すように、水銀ランプなどの光源により、フォトマスク３１を介して、パターン露光されると、露光領域２２Ａが形成される。露光領域２２Ａ

は、アルカリ現像液に対し易溶な状態に変化している。

[0127] ＜ステップ２４＞

ステップ２４として、パターニング工程（現像工程）が行われる。図８（Ｃ）に示すように、アルカリ現像液を用いて現像されると、露光領域２２Ａが溶解され、塗布膜２２がパターニングされる。

[0128] ＜ステップ２５＞

ステップ２５として硬化処理が行われる。図８（Ｄ）に示すように、３００℃６０分間の熱硬化処理が行われると、金属錯体が分解し、塗布膜２２が触媒前駆体膜２３になる。触媒前駆体膜２３では、第１金属酸化物からなる無機バインダ中に第２金属Ｍ２イオンが分散した構造となることが好ましい。

[0129] ＜ステップ２６＞

ステップ２６として、触媒前駆体膜２３は、還元剤であるテトラヒドロホウ素ナトリム（ＳＢＨ）を、２ｇ／Ｌ含有する水溶液（５０℃）に２分間、浸漬されることが好ましい。すると、図８（Ｅ）に示すように、触媒前駆体膜２３は、第２金属Ｍ２イオンが還元処理され、金属微粒子２５を含む触媒膜２４となる。

[0130] ＜ステップ２７＞

無電解銅めっき浴（荏原ユージライト製：ＰＢ－５０６）を用いて、無電解銅めっき膜２６が成膜される。すなわち、第３金属Ｍ３として銅（Ｃｕ）が、第２金属Ｍ２の銅からなる金属微粒子２５を触媒として成膜される。

[0131] 図９は、第４実施形態の無電解めっきパターン形成方法の変形例を示すフローチャートである。図９に示す無電解めっきパターン形成方法は、上述の無電解めっき膜の第２の製造方法に相当しており、ステップ２６の還元処理後に、還元された触媒前駆体膜（触媒膜）における第２の金属を第３の金属に置換するステップ２６Ｂの工程を備えている。当該置換工程を有することによって、無電解めっきに含まれる金属に対して触媒活性の高い金属に置き換えることが可能となる。これにより、基体に対してより密着性の高い無電

解めっきを形成できる。

[0132] また、上述した無電解めっき膜の第３の製造方法としては、図示していないが、第１の金属（Ｍ１）を有する有機化合物を含有する触媒溶液を基体に塗布し、塗布膜を形成するステップと、塗布膜を焼成するステップと、第３の金属（Ｍ３）を付与して触媒膜にするステップと、無電解めっき反応により、触媒膜上に第４の金属（Ｍ４）を含有する無電解めっき膜を形成するステップと、を備えることが好ましい。塗布膜の焼成は、３００～７００℃で行うことが好ましい。また、第１の金属がＴｉの場合には、塗布膜を１ＭのＫＯＨ水溶液に５０℃で３０秒～３分程度浸漬させるなど、アルカリ処理をしてもよい。また、クリーナー／コンディショナー（ＪＣＵ社製ＰＢ－１０２）処理を実施してもよい。第３の金属（Ｍ３）を付与した触媒膜に、還元処理をしてもよい。また、無電解めっき膜が通電している場合には、電解めっきにより厚付けしてもよい。電解めっき膜の密着が低下した場合、焼成処理を実施すると強い密着が得られる。無電解めっき膜と電解めっき膜とは、第４の金属が銅の場合には、３００～５００℃で焼成すると、０．４～０．６ｋＮ／ｍまで９０°ピール強度を上げることができる点で好ましい。

[0133] 無電解めっき膜の第３の製造方法においては、第１金属Ｍ１がＴｉ、第３金属Ｍ３がＰｄ、第４金属Ｍ４がＣｕ又はＮｉであってもよい。一方、第１金属Ｍ１がＴｉ、第３金属Ｍ３がＡｕ又はＰｔ、第４金属Ｍ４がＡｕであること、もしくは、第１金属Ｍ１がＴｉ、第３金属Ｍ３がＰｔ、第４金属Ｍ４がＰｔであることは、Ｐｄを使わずに生体適合性に優れた無電解銅めっきを形成できる点で好ましい組み合わせである。

[0134] 以下に、感光性金属錯体溶液の配合の一例を示す。なお、以下の１）～８）の感光性金属錯体溶液は、上記第１の製造方法、第２の製造方法で用いられることが好ましい。また、９）～１０）の感光性金属錯体溶液は、上記第３の製造方法で用いられることが好ましい。

[0135] １）感光性ＴｉＣｕ（Ａ－１）

プロトカテク酸エチル（配位子） ２５０ｍｍｏｌ／Ｌ

チタン（ＩＶ）テトライソプロポキシド（Ｍ１）　１７５ｍｍｏｌ／Ｌ

酢酸銅（ＩＩ）（Ｍ２）　７５ｍｍｏｌ／Ｌ

メトキシエトキシ酢酸　１１０ｍｍｏｌ／Ｌ

ＮＱＤエステル　ＮＱＤ基として１００ｍｍｏｌ／Ｌ

Ｎ，Ｎ，２－トリメチルプロピオンアミド　２５０ｍＬ／Ｌ

γ－ブチロラクトン　８０ｍＬ／Ｌ

乳酸エチル　４００ｍＬ／Ｌ

トリエタノールアミン　１７５ｍｍｏｌ／Ｌ

エチレングリコールシランオリゴマー　８７．５ｍｍｏｌ／Ｌ（Ｓｉとして）

２）感光性ＴｉＣｕ（Ａ－２）

プロトカテク酸エチル（配位子）　３８５ｍｍｏｌ／Ｌ

チタン（ＩＶ）テトライソプロポキシド（Ｍ１）　１７５ｍｍｏｌ／Ｌ

酢酸銅（ＩＩ）（Ｍ２）　７５ｍｍｏｌ／Ｌ

ＮＱＤエステル　ＮＱＤ基として１００ｍｍｏｌ／Ｌ

Ｎ，Ｎ，２－トリメチルプロピオンアミド　２５０ｍＬ／Ｌ

γ－ブチロラクトン　８０ｍＬ／Ｌ

乳酸エチル　４００ｍＬ／Ｌ

トリエタノールアミン　８７．５ｍｍｏｌ／Ｌ

３－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）プロピルトリエトキシシラン　８７．５ｍｍｏｌ／Ｌ

３）感光性ＴｉＣｕ（Ｂ）

４－シアノカテコール（配位子）　２５０ｍｍｏｌ／Ｌ

チタン（ＩＶ）テトライソプロポキシド（Ｍ１）　１７５ｍｍｏｌ／Ｌ

酢酸銅（ＩＩ）（Ｍ２）　７５ｍｍｏｌ／Ｌ

ＮＱＤエステル　ＮＱＤ基として１００ｍｍｏｌ／Ｌ

Ｎ，Ｎ，２－トリメチルプロピオンアミド　２５０ｍＬ／Ｌ

γ－ブチロラクトン　８０ｍＬ／Ｌ

乳酸エチル　４００ｍＬ／Ｌ

トリエタノールアミン　１７５ｍｍｏｌ／Ｌ

エチレングリコールシランオリゴマー　８７．５ｍｍｏｌ／Ｌ（Ｓｉとして）

４）感光性ＴｉＣｕ（Ｃ）

４－メチルカテコール（配位子）　２５０ｍｍｏｌ／Ｌ

チタン（ＩＶ）テトライソプロポキシド（Ｍ１）　１７５ｍｍｏｌ／Ｌ

酢酸銅（ＩＩ）（Ｍ２）　７５ｍｍｏｌ／Ｌ

ＮＱＤエステル　ＮＱＤ基として１００ｍｍｏｌ／Ｌ

Ｎ，Ｎ，２－トリメチルプロピオンアミド　２５０ｍＬ／Ｌ

γ－ブチロラクトン　８０ｍＬ／Ｌ

乳酸エチル　４００ｍＬ／Ｌ

トリエタノールアミン　１７５ｍｍｏｌ／Ｌ

エチレングリコールシランオリゴマー　８７．５ｍｍｏｌ／Ｌ（Ｓｉとして）

５）感光性ＴｉＣｕ（Ｄ）

プロトカテク酸エチル（配位子）　２５０ｍｍｏｌ／Ｌ

チタン（ＩＶ）テトライソプロポキシド（Ｍ１）　１７５ｍｍｏｌ／Ｌ

酢酸銅（ＩＩ）（Ｍ２）　７５ｍｍｏｌ／Ｌ

ＮＱＤエステル　ＮＱＤ基として１００ｍｍｏｌ／Ｌ

Ｎ，Ｎ，２－トリメチルプロピオンアミド　２５０ｍＬ／Ｌ

γ－ブチロラクトン　８０ｍＬ／Ｌ

乳酸エチル　４００ｍＬ／Ｌ

６）感光性ＮｂＣｕ

プロトカテク酸エチル（配位子）　２５０ｍｍｏｌ／Ｌ

ニオブイウム（Ｖ）ペンタエトキシド（Ｍ１）　１７５ｍｍｏｌ／Ｌ

酢酸銅（ＩＩ）（Ｍ２）　７５ｍｍｏｌ／Ｌ

ＮＱＤエステル　ＮＱＤ基として１００ｍｍｏｌ／Ｌ

Ｎ，Ｎ，２－トリメチルプロピオンアミド　２５０ｍＬ／Ｌ

γ－ブチロラクトン　８０ｍＬ／Ｌ

乳酸エチル　４００ｍＬ／Ｌ

トリエタノールアミン　１７５ｍｍｏｌ／Ｌ

エチレングリコールシランオリゴマー　８７．５ｍｍｏｌ／Ｌ（Ｓｉとして）

７）感光性ＴｉＮｉ

プロトカテク酸エチル（配位子）　２５０ｍｍｏｌ／Ｌ

チタン（ＩＶ）テトライソプロポキシド（Ｍ１）　１７５ｍｍｏｌ／Ｌ

酢酸ニッケル（ＩＩ）（Ｍ２）　７５ｍｍｏｌ／Ｌ

ＮＱＤエステル　ＮＱＤ基として１００ｍｍｏｌ／Ｌ

Ｎ，Ｎ，２－トリメチルプロピオンアミド　２５０ｍＬ／Ｌ

γ－ブチロラクトン　８０ｍＬ／Ｌ

乳酸エチル　４００ｍＬ／Ｌ

トリエタノールアミン　１７５ｍｍｏｌ／Ｌ

エチレングリコールシランオリゴマー　８７．５ｍｍｏｌ／Ｌ（Ｓｉとして）

８）感光性ＴｉＣｏ

プロトカテク酸エチル（配位子）　２５０ｍｍｏｌ／Ｌ

チタン（ＩＶ）テトライソプロポキシド（Ｍ１）　１７５ｍｍｏｌ／Ｌ

酢酸コバルト（ＩＩ）（Ｍ２）　７５ｍｍｏｌ／Ｌ

ＮＱＤエステル　ＮＱＤ基として１００ｍｍｏｌ／Ｌ

Ｎ，Ｎ，２－トリメチルプロピオンアミド　２５０ｍＬ／Ｌ

γ－ブチロラクトン　８０ｍＬ／Ｌ

乳酸エチル　４００ｍＬ／Ｌ

トリエタノールアミン　１７５ｍｍｏｌ／Ｌ

エチレングリコールシランオリゴマー　８７．５ｍｍｏｌ／Ｌ（Ｓｉとして）

９）感光性Ｔｉ

プロトカテク酸エチル（配位子）　２５０ｍｍｏｌ／Ｌ

チタン（ＩＶ）テトライソプロポキシド（Ｍ１）　２５０ｍｍｏｌ／Ｌ

ＮＱＤエステル　ＮＱＤ基として１００ｍｍｏｌ／Ｌ

Ｎ，Ｎ，２－トリメチルプロピオンアミド　２５０ｍＬ／Ｌ

γ－ブチロラクトン　８０ｍＬ／Ｌ

乳酸エチル　４００ｍＬ／Ｌ

トリエタノールアミン　１７５ｍｍｏｌ／Ｌ

エチレングリコールシランオリゴマー　８７．５ｍｍｏｌ／Ｌ（Ｓｉとして）

１０）感光性Ｎｂ

プロトカテク酸エチル（配位子）　３００ｍｍｏｌ／Ｌ

ニオビウム（Ｖ）ペンタエトキシド（Ｍ１）　２５０ｍｍｏｌ／Ｌ

ＮＱＤエステル　ＮＱＤ基として１００ｍｍｏｌ／Ｌ

Ｎ，Ｎ，２－トリメチルプロピオンアミド　２５０ｍＬ／Ｌ

γ－ブチロラクトン　８０ｍＬ／Ｌ

乳酸エチル　４００ｍＬ／Ｌ

トリエタノールアミン　１７５ｍｍｏｌ／Ｌ

エチレングリコールシランオリゴマー　８７．５ｍｍｏｌ／Ｌ（Ｓｉとして）

[0136] 上記例示された１）～１０）の感光性金属錯体溶液について、Ｎ，Ｎ，２－トリメチルプロピオンアミドは、上記式（１）の化合物（Ａ）である他の溶剤でもよい。また、１）～１０）の感光性金属錯体溶液全体が容量１Ｌになるように、乳酸エチルの量で調整してもよい。プロトカテク酸エチルは、２００～５００ｍｍｏｌ／Ｌでもよい。ＮＱＤエステルは、ＮＱＤ基として９０～１２０ｍｍｏｌ／Ｌでもよい。ＮＱＤエステルは、４，４’－｛１－［４－〔２－（４－ヒドロキシフェニル）－２－プロピル〕フェニル］エチリデン｝ビスフェノールの水酸基がすべてＮＱＤ基で置換された化合物（４

０ｇ／Ｌ）又はＮＱＤ$_3$－ドパミン（Ｎ，Ｏ，Ｏ－ｔｒｉｓ－（１，２－ナフトキノン－２－ジアジド－５－スルホナト）－２－（３，４－ジヒドロキシフェニル）エチルアミン）（３０ｇ／Ｌ）でもよい。

実施例

[0137] 以下、本発明の実施例を記載する。なお、本発明は以下の実施例の記載に限定されるものではない。

[0138] （実施例１）

１．成膜処理：

金属酸化物膜が約４５ｎｍになるように基板（Ｓｃｈｏｔｔ社製ＴＥＭＰＡＸ）に感光性金属錯体塗布液（感光性ＴｉＣｕ（Ａ－１））をスピンコートし、１００℃で１０分間乾燥して感光性金属錯体膜を形成した。

貫通ＶＩＡ加工ガラスは、メチルエチルケトン：感光性ＴｉＣｕ（Ａ－１）の容量割合を４：１とした溶液にディップコートし、感光性金属錯体膜を形成した。

感光性ＴｉＣｕ（Ａ－１）に含まれる溶剤であるＮ，Ｎ，２－トリメチルプロピオンアミドの沸点は１７５℃、表面張力は３１．９ｍＮ／ｍ、蒸気圧は１００℃で９ｋＰａである。

また、感光性ＴｉＣｕ（Ａ－１）に含まれるＮＱＤエステルは、４，４’－｛１－［４－〔２－（４－ヒドロキシフェニル）－２－プロピル〕フェニル］エチリデン｝ビスフェノールの水酸基がすべてＮＱＤ基で置換された化合物である。

２．パターン形成：

平行光露光機（ウシオ電機製、Ｍｕｌｔｉｌｉｇｈｔ）、光源（ウシオ電機製、ＵＳＨ－２５０ＢＹ／Ｄ－ｚ１、５ｍＷ／ｃｍ^2 ａｔ λ＝３１３ｎｍ）を用い、１５０ｍＪ／ｃｍ^{2}の露光量を照射した。露光後、０．２５％テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、３０秒間現像した。

３．焼成処理：

パターンが形成された基板及び加工ガラスを、電気炉で４００℃、１時間

焼成した。

４．還元処理：

焼成された、パターン形成された基板及び加工ガラスを、２ｇ／ＬのＮａＢＨ$_4$（ｐＨ１２）３０℃水溶液に５分浸漬し、金属酸化物膜内のＣｕ酸化物を金属Ｃｕに還元した。

５．置換処理（触媒活性強化）：

還元処理後のパターン形成された基板及び加工ガラスを、３００ｍｇ／ＬのＰｄＣｌ$_2$３０℃水溶液に５分浸漬し、金属Ｃｕを金属Ｐｄに置換した。

６．無電解銅めっき：

無電解銅めっき液（ＪＣＵ社製、ＰＢ－５０６）に、置換処理後のパターン形成された基板及び加工ガラスを浸漬し、酸化Ｔｉ／金属Ｃｕ／金属Ｐｄパターン膜に０．１５μｍのＣｕ膜を析出した。無電解銅後、１２０℃で１０分乾燥した。これにより、無電解銅メッキを形成した。

７．密着力評価：

めっき膜の密着力を評価するために、露光・現像の工程を省略し、電解銅めっき（ＪＣＵ社製、ＣＵ　ＢＲＩＴＥ　２１）で１５μｍ銅箔を形成し、窒素炉に４００℃で１時間焼成し、９０°ピール試験を行った（ＪＩＳ規格Ｈ８６３０）。密着力は０．５ｋＮ／ｍであり、優れていた。

[0139] （比較例１）

感光性金属錯体塗布液における溶剤について、Ｎ，Ｎ，２－トリメチルプロピオンアミドをＮＭＰ（沸点２０２℃、表面張力４０．７９、蒸気圧が２０℃で０．０４ｋＰａ）に置き換えた以外は、実施例１と同様にしてめっき膜の形成を行った。

[0140] 図１０は、実施例１の金属酸化物膜形成用塗布剤を用い、基板及び貫通加工ガラスに塗布した際の顕微鏡写真である。図１０（ａ）、（ｂ）に示すとおり、実施例１においてはパターンが精密に形成されており、図１０（ｃ）のとおり貫通加工ガラスにもコンフォーマルに形成されていた。

[0141] 図１１は、比較例１の金属酸化物膜形成用塗布剤を用い、基板に塗布した

際の顕微鏡写真である。ＮＭＰを用いた場合、図１１（ａ）、（ｂ）に示すとおり、パターン形成されていた。しかし、貫通加工ガラスの表面にめっき膜を形成できなかった。

符号の説明

[0142] １、１１、２１・・・基板（基体）

２、１２、２２・・・塗布膜

３、１３・・・金属酸化物膜

３ｂ、２３・・・金属酸化物膜パターン

４、３１・・・フォトマスク

１４・・・触媒膜

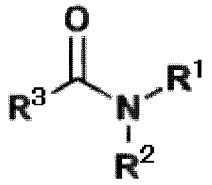
１６・・・無電解めっき

請求の範囲

[請求項1] 溶剤と、金属と、を含有し、

前記溶剤が、下記の式（１）で表される化合物（Ａ）を含有する、金属酸化物膜形成用塗布剤。

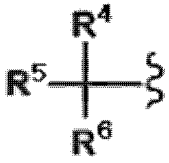
[化1]



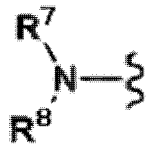
(1)

（式（１）中、Ｒ[1]及びＲ[2]は、それぞれ独立に炭素原子数１～３のアルキル基であり、Ｒ[3]は下式（１－１）又は下式（１－２）：

[化2]



(1-1)



(1-2)

で表される基である。式（１－１）中、Ｒ[4]は、水素原子又は水酸基であり、Ｒ[5]及びＲ[6]は、それぞれ独立に炭素原子数１～３のアルキル基である。式（１－２）中、Ｒ[7]及びＲ[8]は、それぞれ独立に水素原子、又は炭素原子数１～３のアルキル基である。）

[請求項2] 溶剤と、金属と、を含有し、

前記溶剤の沸点が１５０～１９０℃、２０℃における表面張力が２５～３５ｍＮ／ｍ、蒸気圧が１００℃で５～１５ｋＰａである、金属酸化物膜形成用塗布剤。

[請求項3] 前記金属が導電性を有する金属である、請求項１又は２記載の塗布剤。

[請求項4] 配位子化合物を含有する、請求項１～３のいずれか一項記載の塗布剤。

[請求項5] 感光性化合物を含有する、請求項１～４のいずれか一項記載の塗布剤。

[請求項6] 前記化合物（Ａ）が、Ｎ，Ｎ，２－トリメチルプロピオンアミド、又はＮ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルウレアである、請求項１～５のいずれか一項記載の塗布剤。

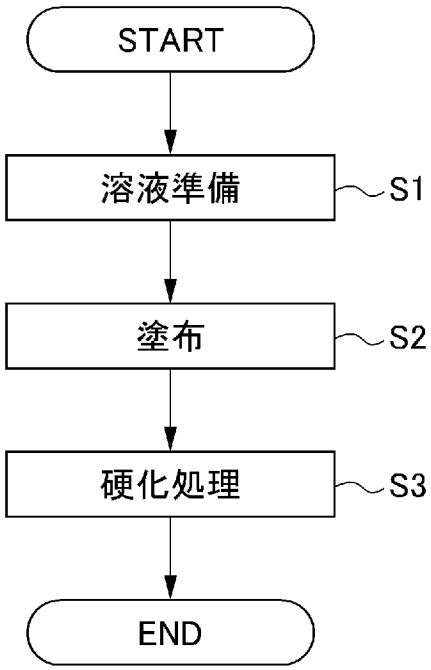
[請求項7] 請求項１～６のいずれか一項記載の塗布剤を基体に塗布し、加熱して金属酸化物膜を形成する工程を備える、金属酸化物膜を有する基体の製造方法。

[請求項8] 前記基体が、微細孔を備えるインターポーザ基板を含み、

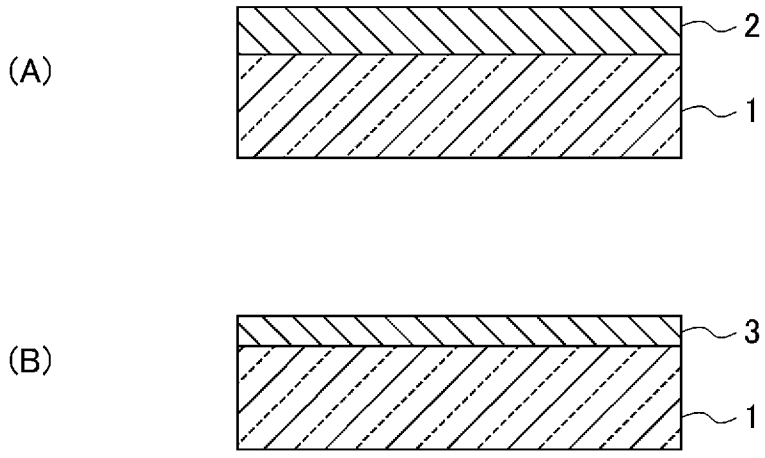
前記微細孔の孔表面が前記金属酸化物膜で被覆された、請求項７記載の製造方法。

[請求項9] めっきの製造に用いられる、請求項７記載の製造方法。

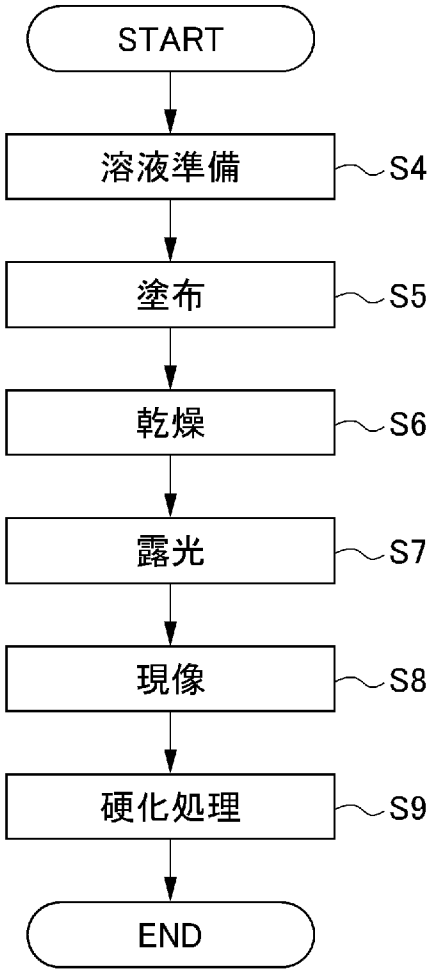
[図1]



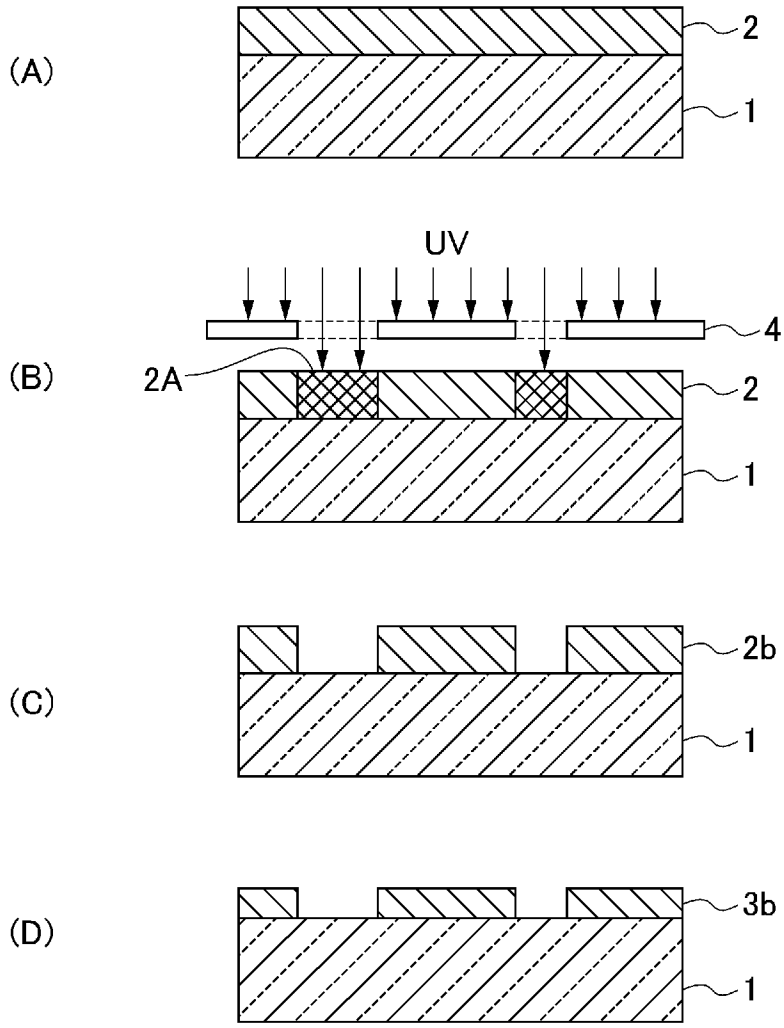
[図2]



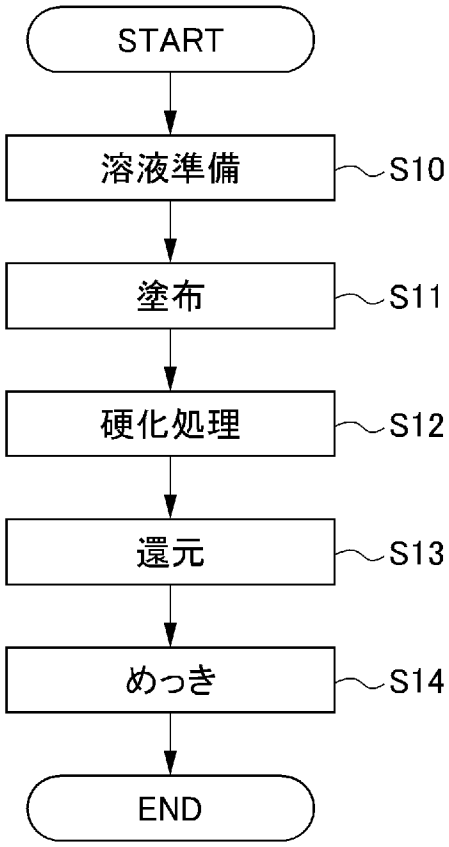
[図3]



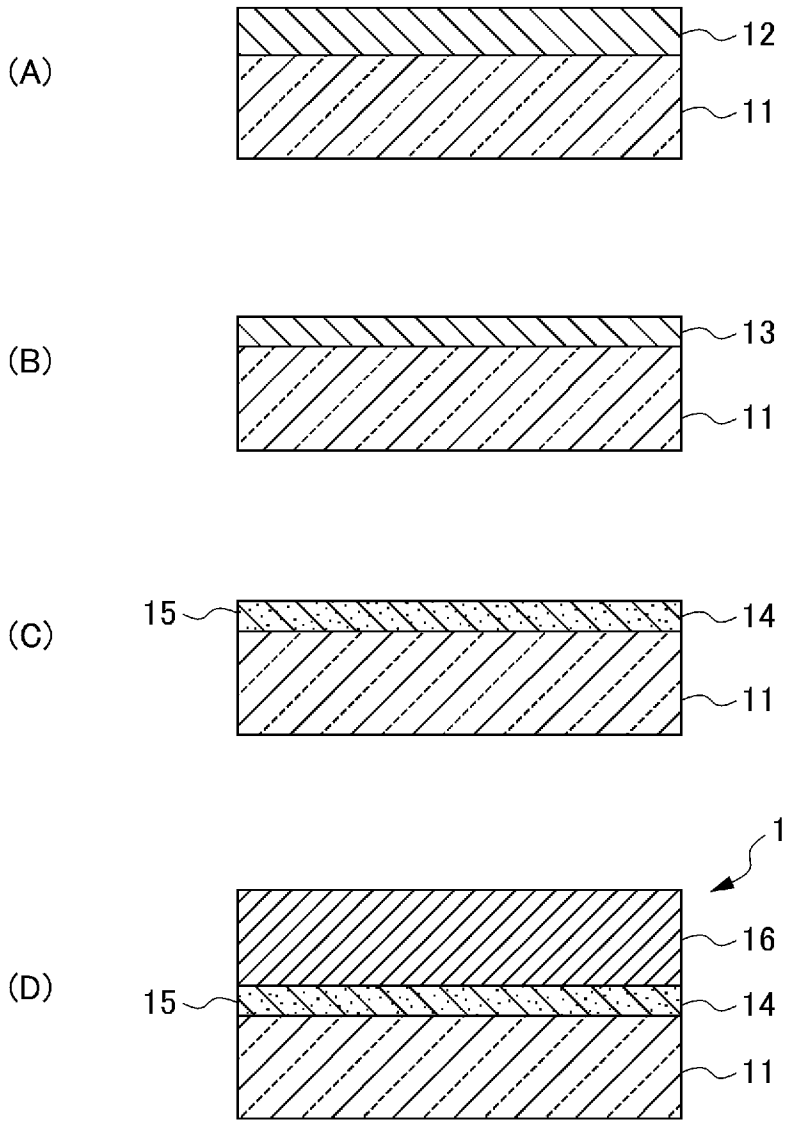
[図4]



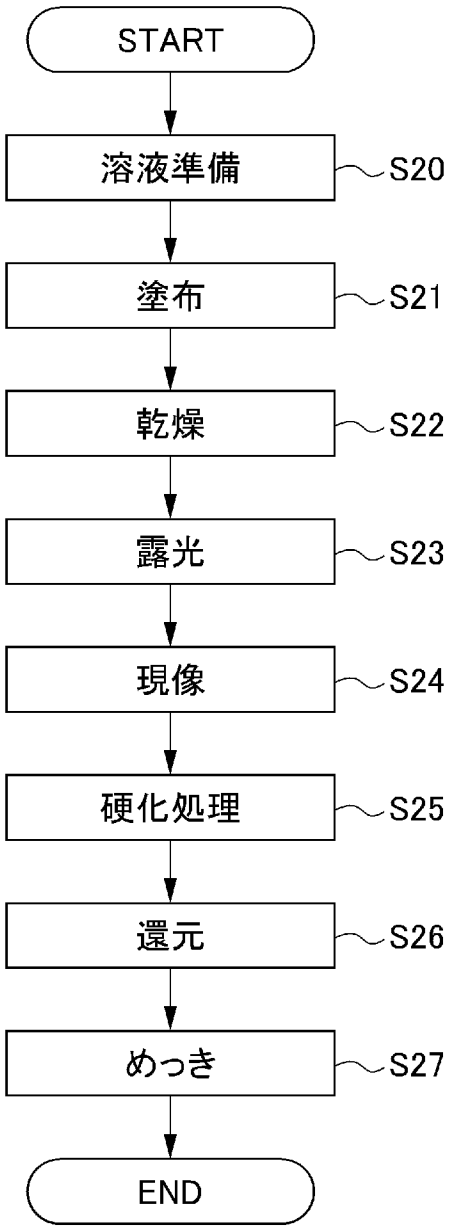
[図5]



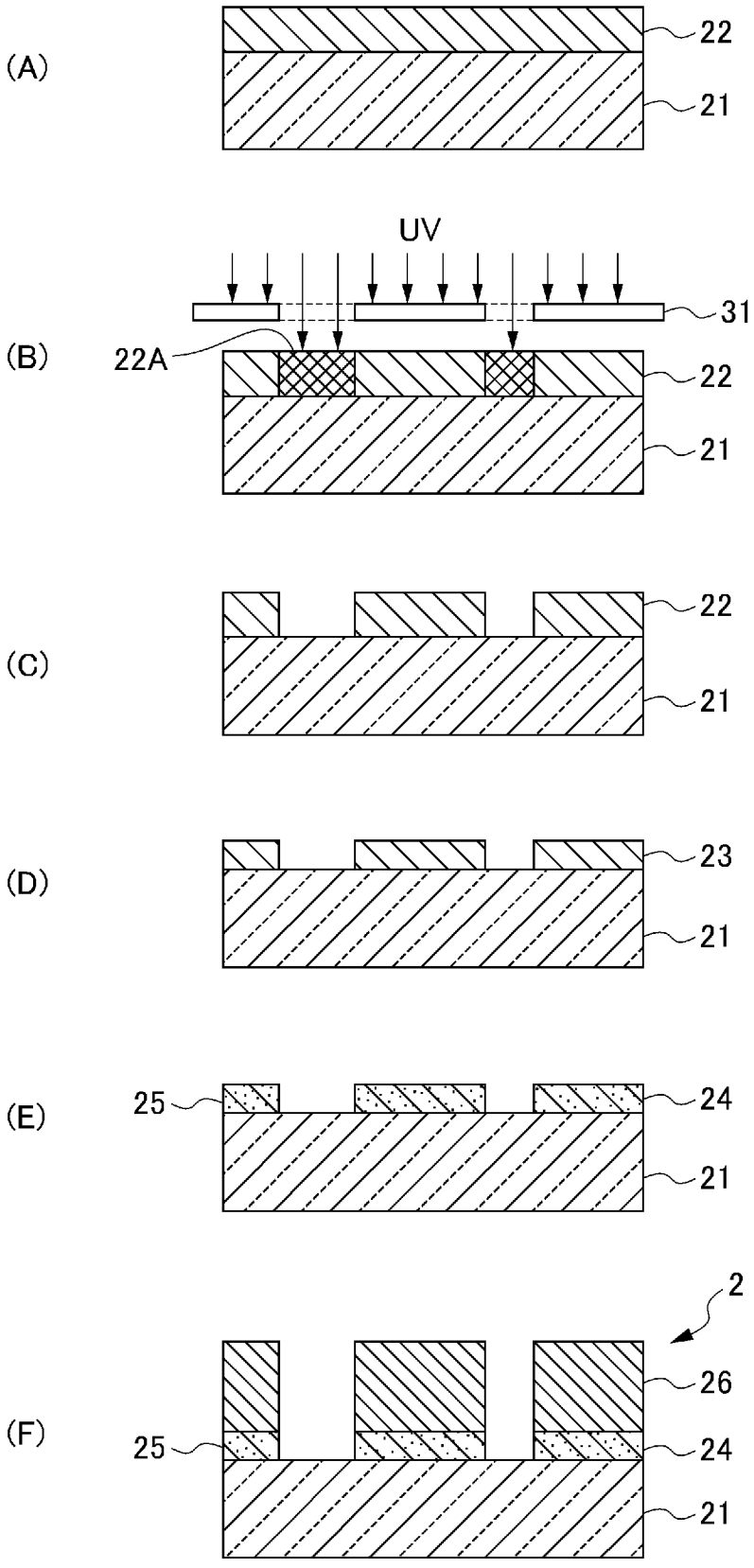
[図6]



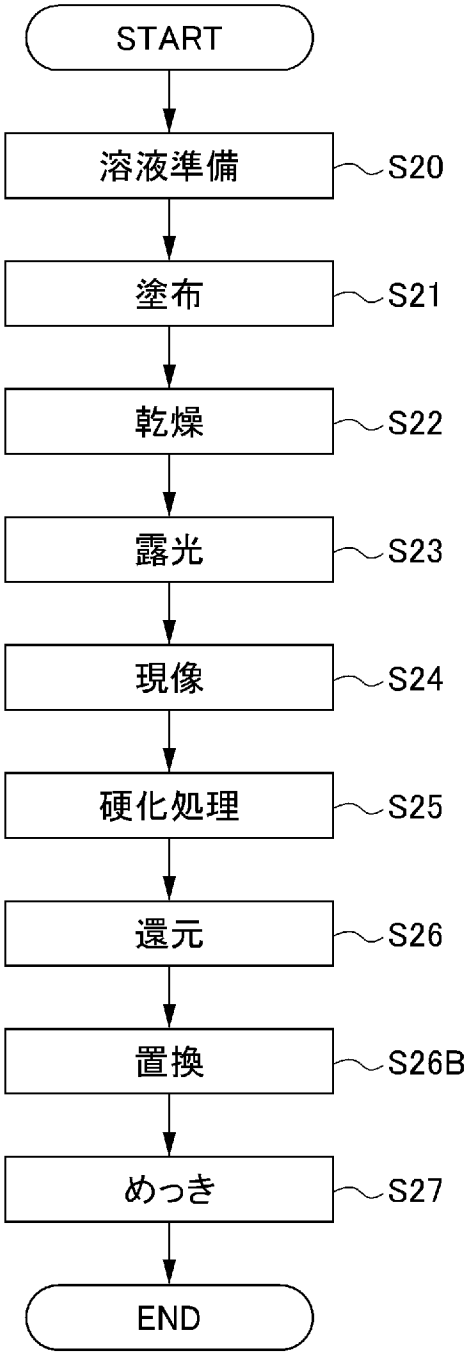
[図7]


START
溶液準備
S20
塗布
S21
乾燥
S22
露光
S23
現像
S24
硬化処理
S25
還元
S26
めっき
S27
END

[図8]

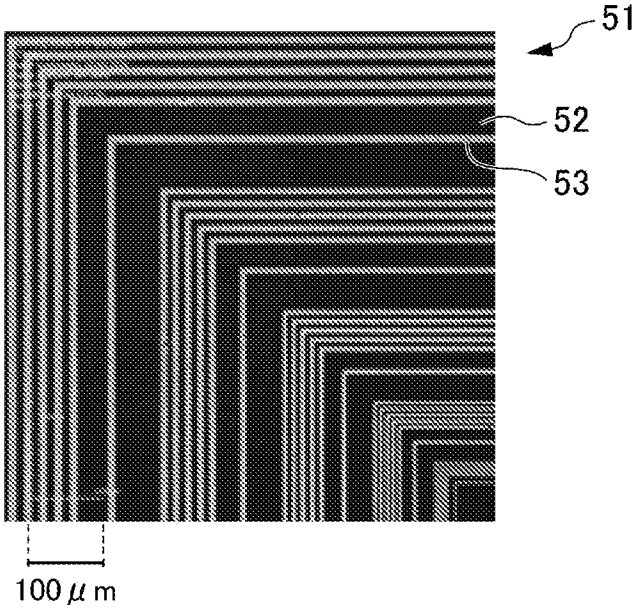


[図9]

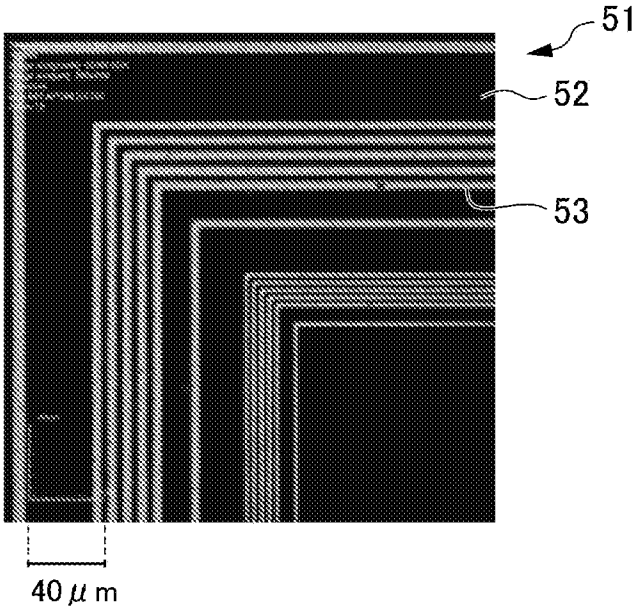

START
溶液準備
S20
塗布
S21
乾燥
S22
露光
S23
現像
S24
硬化処理
S25
還元
S26
置換
S26B
めっき
S27
END

[図10]

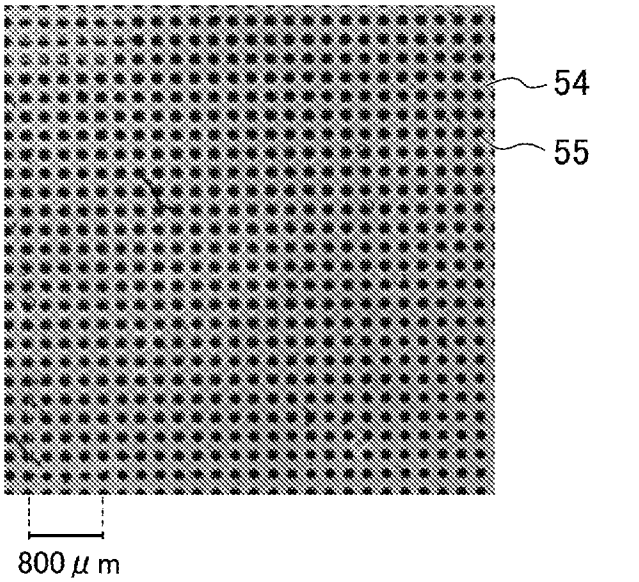
(a)



(b)

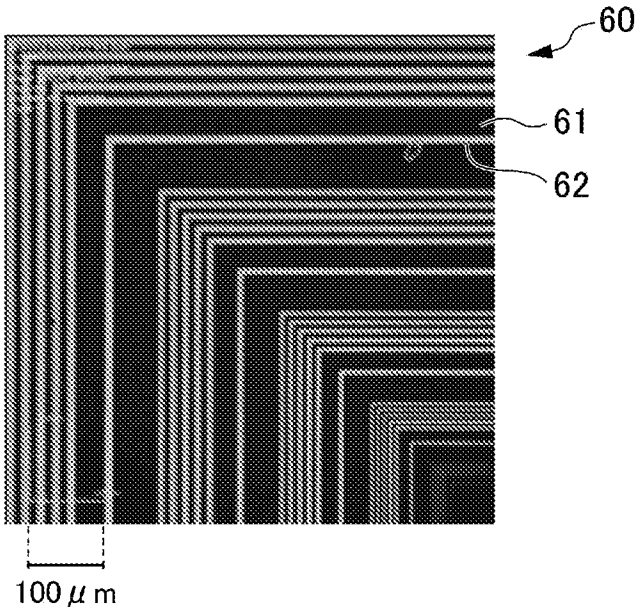


(c)

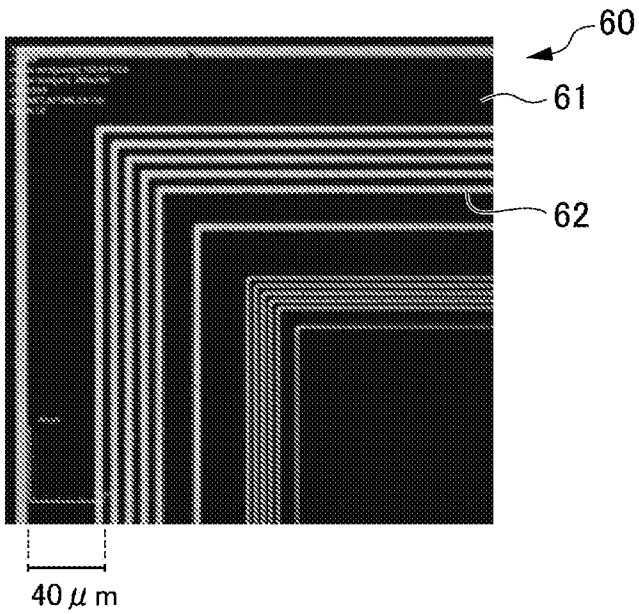


[図11]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/013029

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C23C26/00(2006.01)i, *C01B13/14*(2006.01)i, *C23C18/18*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C23C26/00, C01B13/14, C23C18/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2013-544938 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 19 December 2013 (19.12.2013), claims; paragraphs [0030], [0064], [0078], [0088], [0119], [0123], [0127] & US 2014/0144500 A1 claims; paragraphs [0049], [0109], [0131], [0142], [0193], [0205] to [0210], [0219]	1-7 8-9
X A	JP 2013-545316 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 19 December 2013 (19.12.2013), claims; paragraphs [0020], [0060], [0069], [0077] to [0089], [0094], [0109] to [0117] & US 2013/0264526 A1 claims; paragraphs [0035], [0072], [0115], [0131] to [0134], [0157], [0177] to [0191]	1-7 8-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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	Date of mailing of the international search report
10 May 2017 (10.05.17)	30 May 2017 (30.05.17)

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/013029

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-238564 A (JSR Corp.), 18 December 2014 (18.12.2014), claims; paragraphs [0054] to [0055], [0065], [0070], [0074] to [0087] & CN 104140826 A claims; paragraphs [0109] to [0114], [0136], [0145], [0149] to [0174]	1-9
A	JP 2006-201800 A (Seiko Epson Corp.), 03 August 2006 (03.08.2006), claims; paragraphs [0042] to [0048]; fig. 2 to 3 & US 2004/0189625 A1 claims; paragraphs [0099] to [0100]; fig. 2 to 3	8
A	JP 6-85139 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 25 March 1994 (25.03.1994), claims; paragraphs [0017], [0026] to [0030]; fig. 1 (Family: none)	9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０１３０２９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C23C26/00(2006.01)i, C01B13/14(2006.01)i, C23C18/18(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.　C23C26/00, C01B13/14, C23C18/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	JP 2013-544938 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2013.12.19, [特許請求の範囲], 段落[0030], [0064], [0078], [0088], [0119], [0123], [0127] & US 2014/0144500 A1, 特許請求の範囲, 段落[0049], [0109], [0131], [0142], [0193], [0205]-[0210], [0219]	1-7 8-9

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１０．０５．２０１７	３０．０５．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｅ　３７６０
宮本　靖史
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４２５

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
X A	JP 2013-545316 A（イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー） 2013.12.19, [特許請求の範囲], 段落[0020], [0060], [0069], [0077]-[0089], [0094], [0109]-[0117] & US 2013/0264526 A1, 特許請求の範囲, 段落[0035], [0072], [0115], [0131]-[0134], [0157], [0177]-[0191]	1-7 8-9
A	JP 2014-238564 A（ＪＳＲ株式会社）2014.12.18, [特許請求の範囲], 段落[0054]-[0055], [0065], [0070], [0074]-[0087] & CN 104140826 A, 特許請求の範囲, 段落[0109]-[0114], [0136], [0145], [0149]-[0174]	1-9
A	JP 2006-201800 A（セイコーエプソン株式会社）2006.08.03, [特許請求の範囲], 段落[0042]-[0048], [図 2]-[図 3] & US 2004/0189625 A1, 特許請求の範囲, 段落[0099]-[0100], 図 2-図 3	8
A	JP 6-85139 A（凸版印刷株式会社）1994.03.25, [特許請求の範囲], 段落[0017], [0026]-[0030], [図 1]（ファミリーなし）	9