

(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  
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/133684 A1

- (51) 国際特許分類:  
H05K 3/18 (2006.01) H05K 3/06 (2006.01)  
H05K 1/09 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/058433
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 29 日(29.03.2012)
- (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 2011-073169 2011 年 3 月 29 日(29.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士  
フィルム株式会社(FUJIFILM Corporation) [JP/JP];  
〒1060031 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0  
号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 加納 文嘉  
(KANO Takeyoshi) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄  
上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フィルム株式  
会社内 Kanagawa (JP). 高本 哲文(TAKAMOTO

Tetsufumi) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開  
成町牛島 5 7 7 番地 富士フィルム株式会社内  
Kanagawa (JP). 植木 志貴(UEKI Shiki) [JP/JP]; 〒  
2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番  
地 富士フィルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 渡辺 望稔, 外(WATANABE Mochitoshi  
et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町 2 丁目 1  
2 番 5 号 早川トナカイビル 3 階 Tokyo (JP).

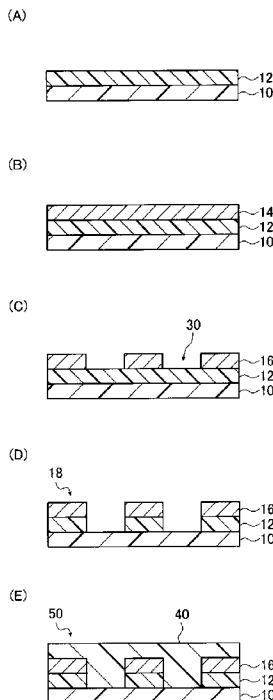
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保  
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,  
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,  
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,  
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA,  
RO, RS, RU, RW, 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.

[続葉有]

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR LAMINATE HAVING PATTERNED METAL FILMS, AND PLATING LAY-  
ER-FORMING COMPOSITION

(54) 発明の名称: パターン状金属膜を有する積層体の製造方法、被めっき層形成用組成物

[図1]



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a production meth-  
od for a laminate having patterned metal films, capable of readily plasma etching a  
plating layer and of obtaining a laminate having excellent insulating properties  
between the patterned metal films. This production method for the laminate having  
patterned metal films comprises: a plating layer-forming step in which a plating layer  
is formed on top of a substrate, using a plating layer-forming composition including a  
polymer having a prescribed unit; a catalyst application step in which a plating cata-  
lyst or a precursor thereof is applied to the plating layer; a plating step in which plat-  
ing is performed and a metal film is formed on top of the plating layer; a pattern-form-  
ing step in which an etching fluid is used and a patterned metal film is formed; an  
acidic solution contacting step in which the substrate having the patterned metal film  
and an acidic solution are brought in contact; and a plating layer-removal step in  
which the plating layer in an area in which no patterned metal film is formed is re-  
moved by plasma etching.

(57) 要約: 本発明は、被めっき層のプラズマエッチング処理を容易  
に実施することができ、パターン状金属膜間の絶縁性に優れた積層  
体を得ることができる、パターン状金属膜を有する積層体の製造方  
法を提供することを目的とする。本発明のパターン状金属膜を有  
する積層体の製造方法は、所定のユニットを有するポリマーを含む被  
めっき層形成用組成物を用いて、基板上に被めっき層を形成する被  
めっき層形成工程と、被めっき層にめっき触媒またはその前駆体を  
付与する触媒付与工程と、めっき処理を行い、被めっき層上に金属  
膜を形成するめっき工程と、エッチング液を使用してパターン状金  
属膜を形成するパターン形成工程と、パターン状金属膜を有する基  
板と酸性溶液とを接触させる酸性溶液接触工程と、パターン状金属  
膜が形成されていない領域の被めっき層をプラズマエッチング処  
理により除去する被めっき層除去工程とを備える。

WO 2012/133684 A1



(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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称：

### パターン状金属膜を有する積層体の製造方法、被めっき層形成用組成物 技術分野

[0001] 本発明は、パターン状金属膜を有する積層体の製造方法、および、該製造方法で使用される被めっき層形成用組成物に関する。

### 背景技術

[0002] 従来から、絶縁性基板の表面に金属パターンによる配線を形成した金属配線基板が、電子部品や半導体素子に広く用いられている。

かかる金属パターン材料の作製方法としては、主に、「サブトラクティブ法」が使用される。このサブトラクティブ法とは、基板表面に形成された金属膜上に、活性光線の照射により感光する感光層を設け、この感光層を像様露光し、その後現像してレジスト像を形成し、次いで、金属膜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。

[0003] この方法により得られる金属パターンにおいては、基板表面に凹凸を設けることにより生じるアンカー効果により、基板と金属パターン（金属膜）との間の密着性を発現させている。そのため、得られた金属パターンを金属配線として使用する際、金属パターンの基板界面部の凹凸に起因して、高周波特性が悪くなるという問題点があった。また、基板表面に凹凸化処理するためには、クロム酸などの強酸で基板表面を処理する必要があるため、基板との密着性に優れた金属パターンを得るためには、煩雑な工程が必要であるという問題点があった。

[0004] この問題を解決する手段として、基板上に基板と高密着性を有するポリマー層を形成し、このポリマー層に対してめっきを施して、基板を凹凸化させずに密着性に優れた金属層を形成することができる（特許文献1）。該方法によれば、基板の表面を粗面化することなく、基板と金属膜との密着性を改良することができる。また、該方法に関連して、めっき触媒またはその前駆

体に対する吸着性に優れた被めっき層を形成できる被めっき層形成用組成物が知られている（特許文献2、特許文献3）。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0005] 特許文献1：特開2009-007662号公報

特許文献2：特開2010-248464号公報

特許文献3：特開2009-10336号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] 一方、近年、プリント配線板などの微細配線においては、配線（金属パターン）の高集積化に伴い、配線間の絶縁信頼性のより一層の向上が要求されている。また同時に経済性の観点から、全面めっきを行い、エッチングにより配線を形成する工法（セミアディティブ工法・サブトラクティブ工法）に対するニーズが高まっている。

本発明者らは、特許文献2に記載の所定のユニットを含むポリマーを、ニーズが高まっているセミアディティブ工法、または、サブトラクティブ工法に適用しようと考え、該ポリマーを用いて被めっき層を形成し、その上にパターン状の金属膜（めっき膜）を作製した。その際に、金属配線間に残存する被めっき層が金属配線間の絶縁信頼性に関連していることを見出した。つまり、パターン状の金属膜が形成された後、該被めっき層が配線パターン間に残存すると、パターン状の金属膜間の絶縁性を低下させる要因となる場合があることを見出した。

[0007] そこで、本発明者らは、パターン状の金属膜が設けられていない領域に存在する被めっき層を除去するために、プラズマエッチング処理を行ったところ、被めっき層を除去するのに長時間の処理時間を要する、または、十分に被めっき層を除去することができない、といった問題があることを見出した。

[0008] 本発明は、上記実情に鑑みて、被めっき層のプラズマエッチング処理を容易に実施することができ、パターン状金属膜間の絶縁性に優れた積層体を得ることができる、パターン状金属膜を有する積層体の製造方法、および、該製造方法に使用される被めっき層形成用組成物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

[0009] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、所定のユニットを有するポリマーを使用する共に、所定の酸性溶液との接触工程を設けることにより、上記課題を解決できることを見出した。

つまり、本発明者らは、以下に示す手段により上記目的を達成しうることを見出した。

[0010] (1) 後述する式(A)で表されるユニット、後述する式(B)で表されるユニット、および後述する式(C)で表されるユニットを含むポリマーを含む被めっき層形成用組成物を基板上に接触させた後、基板上の前記被めっき層形成用組成物に対してエネルギーを付与して、基板上に被めっき層を形成する被めっき層形成工程と、

被めっき層にめっき触媒またはその前駆体を付与する触媒付与工程と、

めっき触媒またはその前駆体が付与された被めっき層に対してめっき処理を行い、被めっき層上に金属膜を形成するめっき工程と、

めっき工程後に、金属成分または過酸化水素を含むエッチング液を使用してパターン状金属膜を形成するパターン形成工程と、

パターン状金属膜を有する基板と、金属成分または過酸化水素を実質的に含まない酸性溶液とを接触させる酸性溶液接触工程と、

パターン状金属膜が形成されていない領域の被めっき層を、プラズマエッチング処理により除去する被めっき層除去工程と、を備える、パターン状金属膜を有する積層体の製造方法。

[0011] (2) エッチング液が酸性である、(1)に記載のパターン状金属膜を有する積層体の製造方法。

(3) 金属成分が、銅イオンまたは鉄イオンである、(1)または(2)に記載のパターン状金属膜を有する積層体の製造方法。

(4) 酸性溶液が、塩酸水溶液、硫酸水溶液、または硝酸水溶液である、(1)～(3)のいずれかに記載のパターン状金属膜を有する積層体の製造方法。

(5) (1)～(4)のいずれかに記載の製造方法によって製造されたパターン状金属膜を有する積層体と、パターン状金属膜を有する積層体上に設けられる絶縁層とを備える配線基板。

[0012] (6) 後述する式(A)で表されるユニット、後述する式(B)で表されるユニット、および後述する式(C)で表されるユニットを有するポリマーを含む被めっき層形成用組成物。

(7) 式(A)で表されるユニットが、後述する式(A-1)で表されるユニットである、(6)に記載の被めっき層形成用組成物。

(8)  $L^1$ が、メチル基、エチル基、またはプロピル基で置換されていてもよい炭素数1～6の2価の直鎖状炭化水素基である、(7)に記載の被めっき層形成用組成物。

(9) 式(B)で表されるユニットが、後述する式(B-1)で表されるユニット、または後述する式(B-2)で表されるユニットである、(6)～(8)のいずれかに記載の被めっき層形成用組成物。

## 発明の効果

[0013] 本発明によれば、被めっき層のプラズマエッチング処理を容易に実施することができ、パターン状金属膜間の絶縁性に優れた積層体を得ることができる、パターン状金属膜を有する積層体の製造方法、および、該製造方法に使用される被めっき層形成用組成物を提供することができる。

## 図面の簡単な説明

[0014] [図1] (A)～(E)は、それぞれ本発明のパターン状金属膜を有する積層体の製造方法における各製造工程を順に示す模式的断面図である。

[図2] (A)～(C)は、パターン形成工程の一つの好適態様を示す各工程図

である。

[図3] (A) ~ (E) は、パターン形成工程の他の好適態様を示す各工程図である。

### 発明を実施するための形態

[0015] 以下に、本発明のパターン状金属膜を有する積層体の製造方法、および、該方法に使用される被めっき層形成用組成物の好適実施態様について説明する。

[0016] まず、本発明の従来技術と比較した特徴点について詳述する。

本発明者らは、従来技術（上記特許文献1～3）に記載の発明より得られる積層体中の被めっき層を除去する際の問題点について検討を行ったところ、被めっき層中に残存する金属成分が影響を与えていることを見出した。つまり、金属成分が多く残存しているほど、その後の被めっき層のプラズマエッチング処理に影響を及ぼすことを見出した。

被めっき層中の金属成分を減らす手としては、めっき触媒の吸着量を減らす手もあるが、この場合、めっき処理の際にある一定時間で十分な厚みの金属膜（めっき膜）を得ることができないと共に、得られる金属膜の密着性にも劣る。

[0017] 本発明者らは、上記知見に基づき鋭意検討を行った結果、シアノ基などの官能基を実質的に含まずに、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、またはそれらの塩などの相互作用性基を有し、かつ、所定のアルキル基を有するポリマーを使用すると共に、所定のエッチング液で金属膜をエッチングし、さらにプラズマエッチング処理前に被めっき層と酸性溶液とを接触させることにより、所望の効果が得られることを見出した。

より具体的には、上記カルボン酸基などの相互作用性基はめっき触媒と吸着する特性を有するが、酸性溶液より水素イオンを供給された場合、めっき触媒を容易に脱着する。つまり、酸性溶液によって、被めっき層中の金属成分が除かれ、プラズマエッチング処理がより良好に進行することを見出した。なお、シアノ基などの場合、水素イオンによるめっき触媒の脱着が起こり

にくく、所望の効果が得られない。

[0018] まず、本発明の被めっき層形成用組成物の構成成分（ポリマーなど）について詳述し、その後、該組成物を使用したパターン状金属膜を有する積層体の製造方法について詳述する。

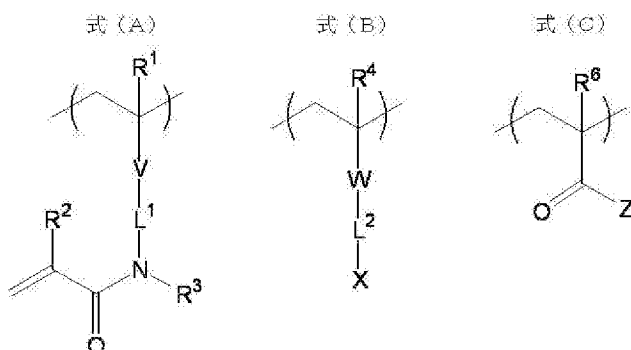
[0019] <被めっき層形成用組成物>

（ポリマー）

本発明で使用されるポリマーは、式（A）で表されるユニット、式（B）で表されるユニット、および式（C）で表されるユニットを少なくとも有する。

ポリマー中に式（A）で表されるユニットが含まれることにより、ポリマー間の架橋や、基板とポリマーとの間で化学結合が形成され、得られる金属膜の密着性がより向上する。更に、（メタ）アクリルアミド基を有するため耐アルカリ性の高い膜が形成できる。また、式（B）で表されるユニット中のカルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、またはそれらの塩がめっき触媒を吸着する事が可能であり、それにより後述する無電解めっきなどを行うことができる。また、同時に後述する酸性溶液によって、被めっき層中に吸着していためっき触媒またはその前駆体を脱着することができるため、金属膜のエッチング処理後、露出した被めっき層中にめっき触媒が残存しにくい。そのため、プラズマエッチング処理時において、より効率的に被めっき層を除去することができる。さらに、式（C）で表されるユニットが含まれることにより、ポリマーの疎水性が向上し、無電解めっき時のアルカリ溶液によるダメージを受けにくくなる。

[0020] [化1]





[0021] 式(A)～式(C)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、および $R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子、またはメチル基を表す。好ましくは水素原子である。

$R^3$ は、水素原子、メチル基、エチル基、*t*-ブチル基、または*n*-ブチル基を表す。なかでも、単位重量あたりの重合性基量を多くして重合感を向上させる点、また、(メタ)アクリルアミド基の重合性の点から、水素原子が好ましい。

[0022]  $V$ は、単結合、エステル基、アミド基、またはフェニレン基を表す。なかでも、合成の容易さの点および本発明の効果が優れる点から、単結合、エステル基、またはフェニレン基が好ましく、エステル基であることがより好ましい。

$W$ は、単結合、エステル基、アミド基、またはフェニレン基を表す。なかでも、単位重量あたりの $X$ の含有量を増やす観点より、単結合が好ましい。

[0023]  $L^1$ は、2価の炭化水素基を表す。炭化水素基の炭素数は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、炭素数1～6が好ましく、炭素数1～3がより好ましい。炭化水素基の種類としては、2価の脂肪族炭化水素基(例えば、メチレン基、エチレン基)、または2価の芳香族炭化水素基(例えば、フェニレン基)のいずれであってもよい。なお、脂肪族炭化水素基としては、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、酸素原子やアルキル基で置換されていてもよい。

なかでも、単位重量あたりの重合性基量を多くして重合感を向上させる点から、 $L^1$ は、メチル基、エチル基、およびプロピル基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよい炭素数1～3の2価の直鎖状炭化水素基であることが好ましい。

[0024]  $L^2$ は、単結合、または、2価の有機基を表す。

2価の有機基としては、置換若しくは無置換の脂肪族炭化水素基(好ましくは炭素数1～8)、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基(好ましくは炭素数6～12)、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-N(R)-$ ( $R$ :アルキル基)、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、またはこれらを組

み合わせた基（例えば、アルキレンオキシ基、アルキレンオキシカルボニル基、アルキレンカルボニルオキシ基など）などが挙げられる。

置換または無置換の脂肪族炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、若しくはブチレン基、または、これらの基が、メトキシ基、塩素原子、臭素原子、若しくはフッ素原子等で置換されたものが好ましい。

置換または無置換の芳香族炭化水素基としては、無置換のフェニレン基、または、メトキシ基、塩素原子、臭素原子、若しくはフッ素原子等で置換されたフェニレン基が好ましい。

なかでも、ポリマーの親水性の点から、 $L^2$ は、メチル基、エチル基、およびプロピル基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよい炭素数1～6の2価の直鎖状炭化水素基、エチレンオキシド基、プロピレンオキシド基、エステル基（ $-COO-$ ）を有する炭素数2～8の2価の炭化水素基、または単結合が好ましく、最も好ましくは単結合である。

[0025] Xは、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、またはそれらの塩を表す。なかでも、合成の容易性の点から、カルボン酸基、スルホン酸基が好ましく、化合物の安定性の点から、カルボン酸基がより好ましい。

[0026] Zは、 $-OR^7$ 基、または、 $-N(R^8)_2$ 基を表す。なかでも、耐アルカリ性の点で、 $-N(R^8)_2$ 基が好ましい。

$R^7$ は、アルキル基、フェニル基、またはそれらを組み合わせた基を表す。なお、 $R^7$ には、 $-O-$ （酸素原子）が含まれていてもよい。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、 $n$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、ペンチル基、または2-エチルヘキシル基が挙げられる。なかでも、耐アルカリ性の点で、イソプロピル基、 $t$ -ブチル基が好ましい。

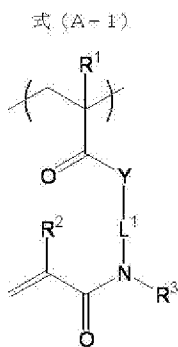
$R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子、または、 $-O-$ を含んでいてもよいアルキル基を表す。アルキル基としては、メチル基、またはエチル基などが挙げられる。なお、 $R^8$ は、互いに結合して環を形成していてもよい。なかでも

、ポリマーがより疎水性になり耐アルカリ性がより向上する点で、エチル基、モルホリン基が好ましい。

[0027] (好適態様)

式(A)で表されるユニットの好適態様としては、式(A-1)で表されるユニットが挙げられる。

[0028] [化2]



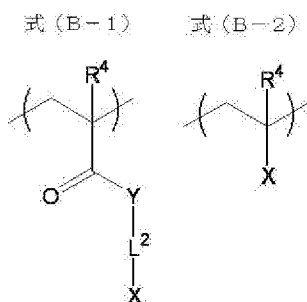
[0029] 式(A-1)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、および $L^1$ の定義は、上述の通りである。

式(A-1)中、Yは、酸素原子、または、 $-NR^5-$ 基を表す。Yは、合成のしやすさの観点から酸素原子であることが好ましい。

$R^5$ は、水素原子、メチル基、エチル基、*t*-ブチル基、または*n*-ブチル基を表す。なかでも、単位重量あたりの重合性基量が高める点から、水素原子が好ましい。

[0030] 式(B)で表されるユニットの好適態様としては、式(B-1)で表されるユニット、または式(B-2)で表されるユニットが挙げられる。

[0031] [化3]



[0032] 式(B-1)中、 $R^4$ 、 $L^2$ 、およびXの定義は、上述の通りである。

式(B-1)中、Yは、酸素原子、または、 $-NR^5-$ 基を表す。 $R^5$ は、水素

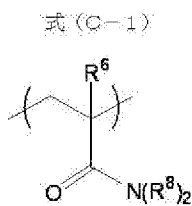
原子、メチル基、エチル基、*t*-ブチル基、または*n*-ブチル基を表す。なかでも、合成の容易さの点から、酸素原子が好ましい。

式（B-2）中、 $R^4$ およびXの定義は、上述の通りである。

なお、式（B-1）と式（B-2）とでは、式（B-2）がより好ましい態様である。

[0033] 式（C）で表されるユニットの好適態様としては、式（C-1）で表されるユニットが挙げられる。

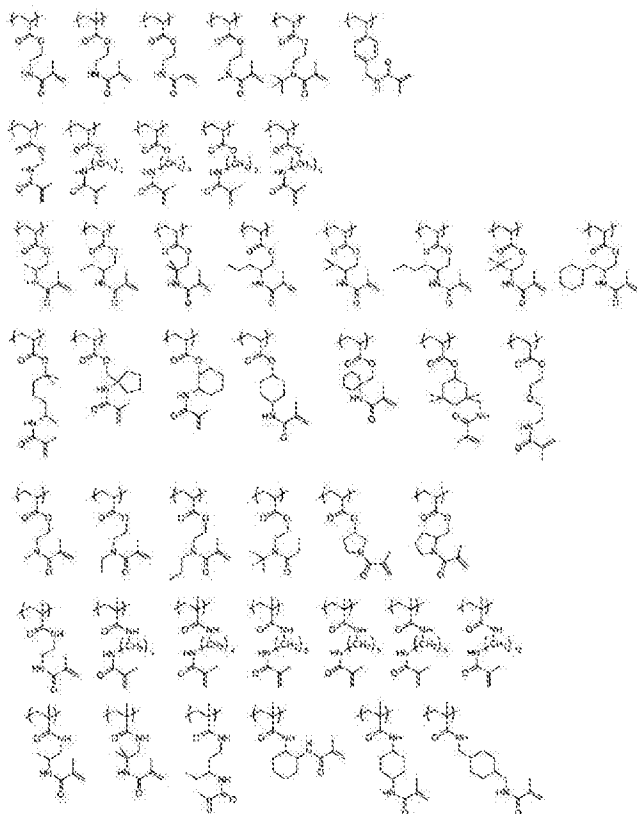
[0034] [化4]



[0035] 式（C-1）中、 $R^6$ および $R^8$ の定義は、上述の通りである。

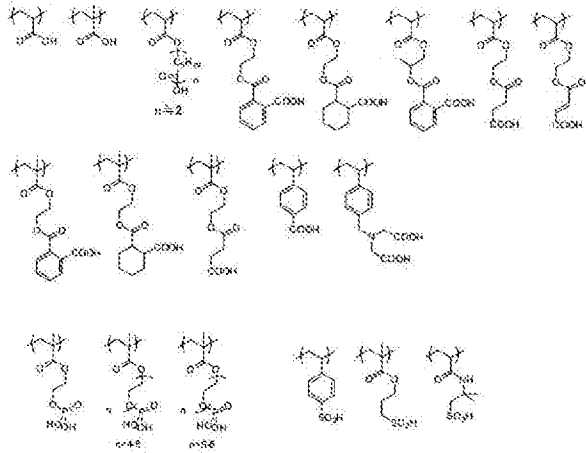
[0036] 以下に、式（A）で表されるユニットの一例を示す。

[0037] [化5]



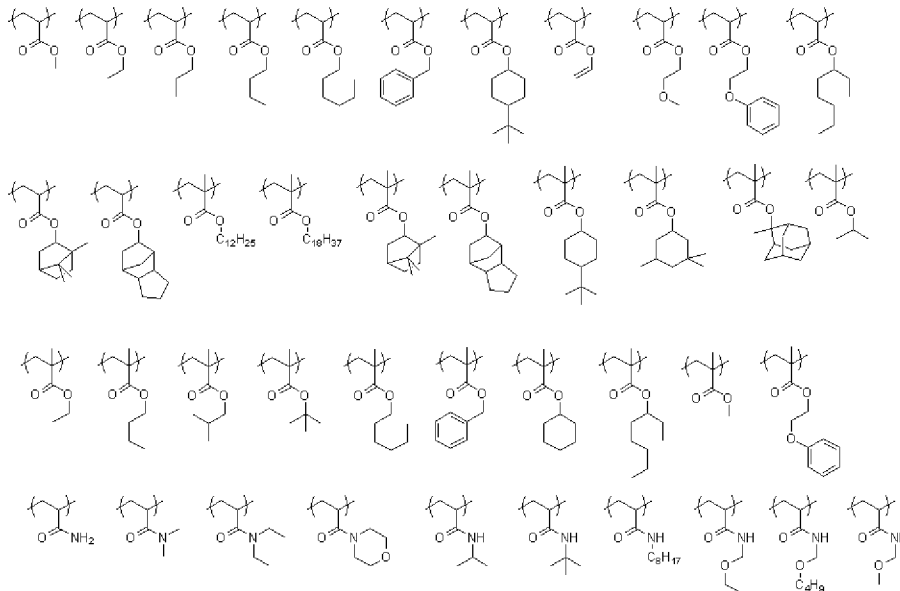
[0038] また、以下に式（B）で表されるユニットの一例を示す。

[0039] [化6]



[0040] また、以下に式（C）で表されるユニットの一例を示す。

[0041] [化7]



[0042] ポリマー中における式（A）で表されるユニットの含有率は特に制限されないが、反応性（硬化性、重合性）および合成の際のゲル化の抑制の点から、全ポリマーユニットに対して、5～60モル%であることが好ましく、5～40モル%であることがより好ましい。

また、ポリマー中における式（B）で表されるユニットの含有率は特に制限されないが、めっき触媒またはその前駆体に対する吸着性の点から、全ポリマーユニットに対して、20～80モル%であることが好ましく、30～

80モル%であることがより好ましい。

また、ポリマー中における式(C)で表されるユニットの含有率は特に制限されないが被めっき層の親疎水性を制御する点から、全ポリマーユニットに対して、5～75モル%であることが好ましく、5～50モル%であることがより好ましい。

[0043] ポリマーの重量平均分子量は特に制限されないが、1000以上70万以下が好ましく、更に好ましくは2000以上20万以下である。特に、重合感度の観点から、20000以上が好ましく、合成の際のゲル化抑制の観点から10万以下が好ましい。

また、ポリマーの重合度は特に制限されないが、10量体以上のものを使用することが好ましく、更に好ましくは20量体以上のものである。また、7000量体以下が好ましく、3000量体以下がより好ましく、2000量体以下が更に好ましく、1000量体以下が特に好ましい。

[0044] 被めっき層形成用組成物中のポリマーの含有量は特に制限されないが、組成物全量に対して、2～50質量%が好ましく、5～30質量%がより好ましい。上記範囲内であれば、組成物の取扱い性に優れ、被めっき層の層厚の制御がしやすい。

[0045] <被めっき層形成用組成物中の他の任意成分>

(溶剤)

被めっき層形成用組成物には、必要に応じて、溶剤が含まれていてもよい。

使用できる溶剤は特に限定されず、例えば、水、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、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコール系溶剤、酢酸などの酸、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤、ホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド系溶剤、アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル系溶剤、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル系溶剤、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートな

どのカーボネート系溶剤、この他にも、エーテル系溶剤、グリコール系溶剤、アミン系溶剤、チオール系溶剤、ハロゲン系溶剤などが挙げられる。

この中でも、アミド系溶剤、ケトン系溶剤、ニトリル系溶剤、カーボネート系溶剤が好ましく、具体的には、アセトン、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、アセトニトリル、プロピオニトリル、N-メチルピロリドン、ジメチルカーボネートが好ましい。

[0046] 被めっき層形成用組成物中に溶剤が含まれる場合、溶剤の含有量は組成物全量に対して、50～98質量%が好ましく、70～95質量%がより好ましい。上記範囲内であれば、組成物の取扱い性に優れ、被めっき層の層厚の制御などがしやすい。

[0047] (その他添加剤)

本発明の被めっき層形成用組成物には、他の添加剤（例えば、重合開始剤、モノマー、増感剤、硬化剤、重合禁止剤、酸化防止剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、フィラー、粒子、難燃剤、界面活性剤、滑剤、可塑剤など）を必要に応じて添加してもよい。

[0048] <パターン状金属膜を有する積層体の製造方法>

上述した被めっき層形成用組成物を使用することにより、パターン状金属膜を有する積層体を製造することができる。その製造方法は、主に、以下の6つの工程を備える。

(被めっき層形成工程) 基板上に、上記被めっき層形成用組成物を接触させた後、基板上の被めっき層形成用組成物にエネルギーを付与して、基板上に被めっき層を形成する工程

(触媒付与工程) 被めっき層にめっき触媒またはその前駆体を付与する工程

(めっき工程) めっき触媒またはその前駆体が付与された被めっき層に対してめっき処理を行い、被めっき層上に金属膜を形成する工程

(パターン形成工程) めっき工程後に、金属成分または過酸化水素を含むエッチング液を使用してパターン状金属膜を形成する工程

(酸性溶液接触工程) パターン状金属膜を有する基板と、金属成分または過

酸化水素を実質的に含まない酸性溶液とを接触させる工程

（被めっき層除去工程）パターン状金属膜が形成されていない領域の被めっき層を、プラズマエッチング処理により除去する工程

以下に、各工程で使用する材料、および、その操作方法について詳述する。

[0049] ＜被めっき層形成工程＞

被めっき層形成工程は、基板上に、上記被めっき層形成用組成物を接触させた後、被めっき層形成用組成物にエネルギーを付与して、基板上に被めっき層を形成する工程である。該工程によって形成される被めっき層は、式（B）で表されるユニット中のカルボン酸基、リン酸基、またはスルホン酸基などの機能に応じて、後述する触媒付与工程でめっき触媒またはその前駆体を吸着（付着）する。つまり、被めっき層は、めっき触媒またはその前駆体の良好な受容層として機能する。また、式（A）で表されるユニット中の二重合結合基は、ポリマー同士の結合や、基板（または、後述する密着補助層）との化学結合に利用される。その結果、被めっき層の表面に形成される金属膜（めっき膜）と、基板との間に優れた密着性が発現する。なお、本工程における好ましい態様は、被めっき層と基板とは化学結合を介して結合している態様である。

より具体的には、該工程において、図１（A）に示されるように基板１０の上部に被めっき層１２が形成される。なお、後述するように基板１０はその表面に密着補助層を有してしてもよく、その場合、被めっき層１２は密着補助層上に形成される。

[0050] まず、本工程で使用される材料（基板、密着補助層など）について詳述し、その後該工程の手順について詳述する。

[0051] （基板）

本発明に用いる基板としては、従来知られているいずれの基板も使用することができ、形状保持性を有するものであればよい。また、その表面が、後述するポリマーと化学結合しうる機能を有することが好ましい。具体的には



、基板自体がエネルギー付与（例えば、露光）によりポリマーと化学結合を形成しうるものであるか、または、基板上に、エネルギー付与により被めっき層と化学結合を形成しうる中間層（例えば、後述する密着補助層）を設けられていてもよい。

[0052] 基板の材料は特に限定されず、例えば、高分子材料（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、ポリビニルアセタール、ポリイミド、エポキシ、ビスマレインイミド樹脂、ポリフェニレンオキサイド、液晶ポリマー、ポリテトラフルオロエチレン等）、金属材料（例えば、金属合金、金属含有材料、純粋金属、またはこれらに類似したもの。具体的には、アルミニウム、亜鉛、銅等の混合物、合金、及びこれらのアロイ。）、その他の材料（例えば、紙、プラスチックがラミネートされた紙）、これらの組み合わせ、またはこれらに類似したものなどが挙げられる。

[0053] また、本発明の積層体は、半導体パッケージ、各種電気配線基板等に適用することができる。このような用途に用いる場合は、以下に示す、絶縁性樹脂を含んだ基板、具体的には、絶縁性樹脂からなる基板（絶縁性基板）、または、絶縁性樹脂の層（絶縁性樹脂層）を表面に有する基板（絶縁性樹脂層付き基板）を用いることが好ましい。

なお、基板は、その表面に金属配線層と絶縁性樹脂層とを交互に有し、最表層に絶縁性樹脂層が配置された基板であってもよい。

[0054] 絶縁性樹脂からなる基板、絶縁性樹脂からなる層を得る場合には、公知の絶縁性樹脂組成物が用いられる。

絶縁性樹脂の具体例としては、例えば、熱硬化性樹脂でも熱可塑性樹脂でもまたそれらの混合物でもよく、例えば、熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ビスマレインイミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、イソシアネート樹脂、ABS樹脂等が挙げられる。

エポキシ樹脂としては、例えば、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、アルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェノールF型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、フェノール類とフェノール性水酸基を有する芳香族アルデヒドとの縮合物のエポキシ化物、脂環式エポキシ樹脂等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

[0055] 熱可塑性樹脂としては、例えば、フェノキシ樹脂、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリフェニレンスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニルエーテル、ポリエーテルイミド等が挙げられる。

[0056] (密着補助層)

密着補助層は、上記基板表面上に設けられていてもよい任意の層であり、基板と後述する被めっき層との密着性を補助する役割を果たす。この層は基板と被めっき層に親和性があるものでもよく、硬化時にポリマーと反応し、化学結合を形成してもよい。

なお、基板が板状物であれば、その両面に密着補助層を形成してもよい。密着補助層としては、ポリマーが硬化時（特に、光硬化時）に化学結合を生じるものが好ましい。このような化学結合を生じる密着補助層には、重合開始剤を導入することが好ましい。また、密着補助層は作業性の観点から水分散ラテックスを用いて形成されることも好ましい。

[0057] 密着補助層としては、基板との密着性が良好な樹脂組成物、および、露光によりラジカルを発生しうる化合物（重合開始剤）を用いて形成されることが好ましい。なお、樹脂組成物を構成する樹脂が、ラジカルを発生しうる部位を有する場合には、ラジカルを発生しうる化合物を別途添加する必要はない。

なお、露光によりラジカルを発生しうる化合物としては、従来公知の光重合開始剤が用いられる。この光重合開始剤としては、例えば、p - t e r t - 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

などが挙げられる。

密着補助層に含有させる光重合開始剤（露光によりラジカルを発生しうる化合物）の量は、固形分で0.1質量%～50質量%であることが好ましく、1.0質量%～30質量%であることがより好ましい。

[0058] 本発明における密着補助層としては、例えば、基板が、多層積層板、ビルドアップ基板、またはフレキシブル基板の材料として用いられてきた公知の絶縁性樹脂からなる場合には、該基板との密着性の観点から、密着補助層を形成する際に用いられる樹脂組成物としても、絶縁性樹脂組成物が用いられることが好ましい。

以下、基板が絶縁性樹脂からなり、密着補助層が絶縁性樹脂組成物から形成される態様について説明する。

[0059] 密着補助層を形成する際に用いられる絶縁性樹脂組成物は、基板を構成する電氣的絶縁性の樹脂と同じものを含んでいてもよく、異なってもよいが、ガラス転移点や弾性率、線膨張係数といった熱物性的に近いものを使用することが好ましい。具体的には、例えば、基板を構成する絶縁性樹脂と同じ種類の絶縁性樹脂を使用することが密着の点で好ましい。

[0060] なお、密着補助層に使用される絶縁性樹脂とは、公知の絶縁膜に使用しうる程度の絶縁性を有する樹脂を意味するものであり、完全な絶縁体でないものであっても、目的に応じた絶縁性を有する樹脂であれば、本発明に適用しうる。

絶縁性樹脂の具体例としては、例えば、熱硬化性樹脂でも熱可塑性樹脂でもまたそれらの混合物でもよく、例えば、熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ビスマレイミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、イソシアネート樹脂等が挙げられる。熱可塑性樹脂としては、例えば、フェノキシ樹脂、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリフェニレンスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニルエーテル、ポリエーテルイミド、ABS樹脂等が挙げられる。熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂とは、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上

併用してもよい。

[0061] 本発明における密着補助層の厚みは、一般に、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲であり、 $0.2 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。密着補助層を設ける場合、厚みが上記範囲であれば、隣接する基材や、被めっき層との十分な密着強度が得られ、また、一般の接着剤を用いるのに比較して薄層でありながら、その接着剤による層と同様の密着性が達成される。

[0062] 密着補助層は基材表面に、塗布法、転写法、印刷法などの公知の層形成方法を適用して形成される。

密着補助層は、所望により、印刷法（例えば、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、インクジェット印刷法、インプリント法など）や、現像法（例えば、湿式エッチング、乾式エッチング、アブレーション、光による硬化・可塑化（ネガ型／ポジ型）など）などでパターン化されてもよい。

[0063] また、密着補助層は基材上に形成された後、何らかのエネルギーを与えて硬化処理を行ってもよい。与えるエネルギーとしては、光、熱、圧力、電子線などが挙げられるが、熱または光が一般的であり、熱の場合は、 $100^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ の熱を5分～120分加えることが好ましい。

[0064] この硬化処理は密着補助層の形成後すぐに行ってもよく、密着補助層形成後に5分～10分程度の予備硬化処理を行っておけば、密着補助層形成後に行われる他のすべてのそれぞれの工程を行ったあとに実施してもよい。

[0065] （工程の手順）

上述した被めっき層形成用組成物を基板上（または密着補助層上）に接触させる方法は特に限定されず、被めっき層形成用組成物を直接基板上にラミネートする方法や、被めっき層形成用組成物が溶剤を含む液状である場合、組成物を基板上に塗布する方法などが挙げられる。得られる被めっき層の厚みを制御しやすい点から、組成物を基板上に塗布する方法が好ましい。

塗布の方法は特に制限されず、具体的な方法としては、スピンコータ、ディップコータ、ダブルロールコータ、スリットコータ、エアナイフコータ、

ワイヤーバーコータ、スライドホッパー、スプレーコーティング、ブレードコータ、ドクターコータ、スクイズコータ、リバーロールコータ、トランスファーロールコータ、エクストロージョンコータ、カーテンコータ、ダイコータ、グラビアロールによる塗工法、押し出し塗布法、ロール塗布法等の公知の方法を用いることができる。

取り扱い性や製造効率の観点からは、被めっき層形成用組成物を基板（または密着補助層）上に塗布・乾燥させて、残存する溶媒を除去して、ポリマーを含む組成物層を形成する態様が好ましい。

[0066] 被めっき層形成用組成物を基板と接触させる場合、その塗布量は、後述するめっき触媒またはその前駆体との十分な相互作用形成性の観点から、固形分換算で $0.1 \text{ g/m}^2 \sim 10 \text{ g/m}^2$ が好ましく、特に $0.5 \text{ g/m}^2 \sim 5 \text{ g/m}^2$ が好ましい。

なお、本工程において被めっき層を形成するに際しては、塗布と乾燥との間に、 $20 \sim 40^\circ\text{C}$ で $0.5$ 時間～ $2$ 時間放置させて、残存する溶剤を除去してもよい。

[0067] （エネルギーの付与）

基板上の被めっき層形成用組成物にエネルギー付与する方法は特に制限されないが、例えば、加熱や露光などが用いられることが好ましい。

露光には、UVランプ、可視光線などによる光照射等が用いられる。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、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、赤外線ランプ露光などが好適に挙げられる。

露光時間としては、ポリマーの反応性および光源により異なるが、通常、 $10$ 秒～ $5$ 時間の間である。露光エネルギーとしては、 $10 \sim 8000 \text{ mJ}$

程度であればよく、好ましくは100～3000 mJの範囲である。

[0068] なお、エネルギー付与として加熱を用いる場合、送風乾燥機、オーブン、赤外線乾燥機、加熱ドラムなどを用いることができる。

[0069] 得られる被めっき層の厚みは特に制限されないが、金属膜の基板への密着性の点から、0.01～10  $\mu\text{m}$ が好ましく、0.05～5  $\mu\text{m}$ がより好ましい。

また、乾燥膜厚で0.05～20 g/m<sup>2</sup>が好ましく、特に0.1～6 g/m<sup>2</sup>が好ましい。

さらに、被めっき層の表面粗さ(Ra)は、配線形状および密着強度の点から、0.01～0.3  $\mu\text{m}$ が好ましく、0.02～0.15  $\mu\text{m}$ がより好ましい。なお、表面粗さ(Ra)は、非接触式干渉法により、JIS B 0601(20010120改訂)に記載のRaに基づき、サーフコム3000A(東京精密(株)製)を用いて測定した。

[0070] 上記のようにめっき触媒またはその前駆体を接触させることで、被めっき層中の式(B)で表されるユニット由来の官能基Xに、ファンデルワールス力のような分子間力による相互作用、イオン結合のような静電的相互作用、または、孤立電子対による配位結合による相互作用を利用して、めっき触媒またはその前駆体を吸着させることができる。

[0071] <触媒付与工程>

触媒付与工程は、上記工程で得られた被めっき層にめっき触媒またはその前駆体を付与する工程である。本工程においては、被めっき層中の式(B)で表されるユニット由来の官能基X(カルボン酸基等)が、その機能に応じて、付与されためっき触媒またはその前駆体を付着(吸着)する。

ここで、めっき触媒またはその前駆体としては、後述するめっき工程における、めっき処理の触媒や電極として機能するものが挙げられる。そのため、めっき触媒またはその前駆体は、めっき工程におけるめっき処理の種類により決定されるが、無電解めっき触媒またはその前駆体であることが好ましい。

まず、本工程で使用される材料（無電解めっき触媒またはその前駆体など）について詳述し、その後該工程の手順について詳述する。

[0072] （無電解めっき触媒）

本工程において用いられる無電解めっき触媒は、無電解めっき時の活性核となるものであれば、如何なるものも用いることができ、具体的には、自己触媒還元反応の触媒能を有する金属（Niよりイオン化傾向の低い無電解めっきできる金属として知られるもの）などが挙げられる。具体的には、Pd、Ag、Cu、Ni、Pt、Au、Coなどが挙げられる。中でも、触媒能の高さから、Ag、Pd、Pt、Cuが特に好ましい。

この無電解めっき触媒としては、金属コロイドを用いてもよい。一般に、金属コロイドは、荷電を持った界面活性剤または荷電を持った保護剤が存在する溶液中において、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。金属コロイドの荷電は、ここで使用される界面活性剤または保護剤により調節することができる。

[0073] （無電解めっき触媒前駆体）

本工程において用いられる無電解めっき触媒前駆体とは、化学反応により無電解めっき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、上記無電解めっき触媒として挙げた金属の金属イオンが用いられる。無電解めっき触媒前駆体である金属イオンは、還元反応により無電解めっき触媒である0価金属になる。無電解めっき触媒前駆体である金属イオンは被めっき層へ付与された後、無電解めっき浴への浸漬前に、別途還元反応により0価金属に変化させて無電解めっき触媒としてもよい。また、無電解めっき触媒前駆体のまま無電解めっき浴に浸漬し、無電解めっき浴中の還元剤により金属（無電解めっき触媒）に変化させてもよい。

[0074] 無電解めっき触媒前駆体である金属イオンは、金属塩を用いて被めっき層に付与することが好ましい。使用される金属塩としては、適切な溶媒に溶解して金属イオンと塩基（陰イオン）と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。例えば、A g イオン、C u イオン、N i イオン、C o イオン、P t イオン、P d イオンが挙げられる。中でも、触媒能の点で、A g イオン、P d イオン、C u イオンが好ましい。

[0075] 本発明で用いられる無電解めっき触媒またはその前駆体の好ましい例の一つとして、パラジウム化合物が挙げられる。このパラジウム化合物は、めっき処理時に活性核となり金属を析出させる役割を果たす、めっき触媒（パラジウム）またはその前駆体（パラジウムイオン）として作用する。また、パラジウム（P d）は活性が高く少量で無電解めっきができるため、プラズマエッチング時までにはポリマー層に残存しにくい、という利点がある。

パラジウム化合物としては、パラジウムを含み、めっき処理の際に核として作用すれば、特に限定されないが、例えば、パラジウム（II）塩、パラジウム（0）錯体、パラジウムコロイドなどが挙げられる。

[0076] また、無電解めっき触媒またはその前駆体としては、銀、または銀イオンが好ましい別の例として挙げられる。

銀イオンを用いる場合、以下に示すような銀化合物が解離したものを好適に用いることができる。銀化合物の具体例としては、硝酸銀、酢酸銀、硫酸銀、炭酸銀、シアン化銀、チオシアン酸銀、塩化銀、臭化銀、クロム酸銀、クロラニル酸銀、サリチル酸銀、ジエチルジチオカルバミン酸銀、p-トルエンスルホン酸銀が挙げられる。この中でも、水溶性の観点から硝酸銀が好ましい。

上記の中でパラジウム化合物が最も好ましい。

[0077] （その他の触媒）

本発明において、被めっき層に対して無電解めっきを行わず直接電解めっきを行うために用いられる触媒としては、0価金属を使用することができる。

[0078] （めっき触媒液）

上記のようなめっき触媒またはその前駆体は、分散液または溶液（めっき



触媒液)として被めっき層に付与されることが好ましい。

めっき触媒液の溶媒としては、水や有機溶媒が用いられる。有機溶媒を含有することで、被めっき層に対するめっき触媒またはその前駆体の浸透性が向上し、官能基Xに効率よくめっき触媒またはその前駆体を吸着させることができる。

[0079] めっき触媒液に使用される水としては、不純物を含まないことが好ましく、そのような観点からは、RO水や脱イオン水、蒸留水、精製水などを用いるのが好ましく、脱イオン水や蒸留水を用いるのが特に好ましい。

[0080] めっき触媒液に使用される有機溶媒としては、被めっき層に浸透しうる溶媒であれば特に制限は無い。例えば、アセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、エチレングリコールジアセテート、シクロヘキサノン、アセチルアセトン、アセトフェノン、2-(1-シクロヘキセニル)シクロヘキサノン、プロピレングリコールジアセテート、トリアセチン、ジエチレングリコールジアセテート、ジオキサン、N-メチルピロリドン、ジメチルカーボネート、ジメチルセロソルブなどを用いることができる。

特に、めっき触媒またはその前駆体との相溶性、および被めっき層への浸透性の観点では水溶性の有機溶剤が好ましく、アセトン、ジメチルカーボネート、ジメチルセロソルブ、トリ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が好ましい。

[0081] 更に、分散液や溶液には、目的に応じて他の添加剤を含有することができる。他の添加剤としては、例えば、膨潤剤や、界面活性剤などが挙げられる。

[0082] (工程の手順)

めっき触媒またはその前駆体を被めっき層に付与する方法は、特に制限されない。

例えば、めっき触媒液(金属を適当な分散媒に分散した分散液、または、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溶液)を調製し、

めっき触媒液を被めっき層上に塗布する方法、または、めっき触媒液中に被めっき層が形成された基板を浸漬する方法などが挙げられる。

被めっき層とめっき触媒液の接触時間としては、30秒～20分程度であることが好ましく、1分～10分程度であることがより好ましい。

接触時のめっき触媒液の温度は、10～60℃程度であることが好ましく、10～30℃程度であることがより好ましい。

[0083] 被めっき層中へのめっき触媒またはその前駆体の吸着量（付与量）は特に制限されないが、後述する被めっき層除去工程がより良好に進行する点から、100mg/m<sup>2</sup>以下が好ましく、5～70mg/m<sup>2</sup>がより好ましい。

[0084] 上記のようにめっき触媒またはその前駆体を接触させることで、被めっき層中の式（B）で表されるユニット由来の官能基Xに、ファンデルワールス力のような分子間力による相互作用、イオン結合のような静電的相互作用、または、孤立電子対による配位結合による相互作用を利用して、めっき触媒またはその前駆体を吸着させることができる。

[0085] <めっき工程>

めっき工程は、上記工程でめっき触媒またはその前駆体が付与された被めっき層に対してめっき処理を行い、被めっき層上に金属膜を形成する工程である。該工程により形成された金属膜は、優れた導電性、密着性を有する。より具体的には、図1（B）に示すように、被めっき層12上に金属膜14が形成され、積層体が得られる。

本工程において行われるめっき処理の種類は、無電解めっき、電解めっき等が挙げられ、上記工程において、被めっき層との間に相互作用を形成しためっき触媒またはその前駆体の機能によって、選択することができる。

なかでも、金属膜の密着性向上の点から、無電解めっきを行うことが好ましい。また、所望の膜厚の金属膜14を得るために、無電解めっきの後に、更に電解めっきを行うことがより好ましい態様である。

以下、本工程において好適に行われるめっきについて説明する。

[0086] （無電解めっき）

無電解めっきとは、めっきとして析出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めっきは、例えば、無電解めっき触媒が付与された基板を、水洗して余分な無電解めっき触媒（金属）を除去した後、無電解めっき浴に浸漬して行う。使用される無電解めっき浴としては、公知の無電解めっき浴を使用することができる。なお、無電解めっき浴としては、入手のしやすさの点から、アルカリ性の無電解めっき浴（pHが9～14程度が好ましい）を使用する場合が好ましい。

また、無電解めっき触媒前駆体が付与された基板を、無電解めっき触媒前駆体が被めっき層に吸着または含浸した状態で無電解めっき浴に浸漬する場合には、基板を水洗して余分な前駆体（金属塩など）を除去した後、無電解めっき浴中へ浸漬させる。この場合には、無電解めっき浴中において、めっき触媒前駆体の還元とこれに引き続き無電解めっきが行われる。ここで使用される無電解めっき浴としても、上記同様、公知の無電解めっき浴を使用することができる。

[0087] なお、無電解めっき触媒前駆体の還元は、上記のような無電解めっき液を用いる態様とは別に、触媒活性化液（還元液）を準備し、無電解めっき前の別工程として行うことも可能である。触媒活性化液は、無電解めっき触媒前駆体（主に金属イオン）を0価金属に還元できる還元剤を溶解した液で、液全体に対する該還元剤の濃度が0.1～50質量%が好ましく、1～30質量%がより好ましい。還元剤としては、水素化ホウ素ナトリウム、ジメチルアミンボランのようなホウ素系還元剤、ホルムアルデヒド、次亜リン酸などの還元剤を使用することが可能である。

浸漬の際には、無電解めっき触媒またはその前駆体が接触する被めっき層表面付近の無電解めっき触媒またはその前駆体の濃度を一定に保つ上で、攪拌または揺動を加えながら浸漬することが好ましい。

[0088] 一般的な無電解めっき浴の組成としては、溶剤（例えば、水）の他に、1. めっき用の金属イオン、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）が主に含まれている。このめっき浴には、これらに加えて、めっき浴の安定剤など公知の添加物が含まれていてもよい。

[0089] めっき浴に用いられる有機溶媒としては、水に可能な溶媒である必要があり、その点から、アセトンなどのケトン類、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類が好ましく用いられる。

[0090] 無電解めっき浴に用いられる金属の種類としては、例えば、銅、すず、鉛、ニッケル、金、銀、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。また、上記金属に合わせて最適な還元剤、添加物が選択される。

[0091] このようにして形成される無電解めっきによる金属膜の膜厚は、めっき浴の金属イオン濃度、めっき浴への浸漬時間、または、めっき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、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.2\sim 2\ \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

ただし、無電解めっきによる金属膜を導通層として、後述する電解めっきを行う場合は、少なくとも $0.1\ \mu\text{m}$ 以上の膜が均一に付与されていることが好ましい。

また、めっき浴への浸漬時間としては、1分～6時間程度であることが好ましく、1分～3時間程度であることがより好ましい。

[0092] （電解めっき（電気めっき））

本工程においては、上記工程において付与されためっき触媒またはその前駆体が電極としての機能を有する場合、その触媒またはその前駆体が付与された被めっき層に対して、電解めっきを行うことができる。

また、前述の無電解めっきの後、形成された金属膜を電極とし、更に、電解めっきを行ってもよい。これにより基板との密着性に優れた無電解めっき膜をベースとして、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。このように、無電解めっきの後に、電解めっきを行うことで、金属膜を目的に応じた厚みに形成しうるため、金属膜を種々の応用に適用するのに好適である。

[0093] 電解めっきの方法としては、従来公知の方法を用いることができる。なお、電解めっき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。

[0094] また、電解めっきにより得られる金属膜の膜厚は、めっき浴中に含まれる金属濃度、または、電流密度などを調整することで制御することができる。

なお、一般的な電気配線などに適用する場合、金属膜の膜厚は、導電性の観点から、 $0.5\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $1\sim30\mu\text{m}$ がより好ましい。

なお、電気配線の厚みは、電気配線の線幅が狭くなる、すなわち微細化するほどアスペクト比を維持するために薄くなる。従って、電解めっきによって形成される金属膜の層厚は、上記に限定されず、任意に設定できる。

[0095] <パターン形成工程>

パターン形成工程は、めっき工程後に、金属成分または過酸化水素を含むエッチング液を使用してパターン状の金属膜を形成する工程である。該工程により、パターン状の金属膜を表面に有する金属パターン材料が得られる。より具体的には、図1(C)に示すように、エッチング液を金属膜14の不要部分に接触させることにより、該部分が除去され、パターン状金属膜16が得られる。

[0096] (エッチング液)

まず、以下に本工程で使用されるエッチング液について説明する。

本工程で使用されるエッチング液は、金属膜の金属成分を溶解させる。

エッチング液としては、金属膜の除去性の観点より、酸性であることが好ましく、具体的には、 $\text{pH}$ が5以下であることが好ましく、3以下であることがより好ましい。なお、下限は特に制限されないが、被めっき層などへのダメージの点から、0以上が好ましい。

なお、 $\text{pH}$ を調整するために用いられる試薬は特に制限されず、例えば、塩酸、硫酸などが挙げられる。

[0097] エッチング液に使用される溶媒は特に制限されず、水や、有機溶媒などを使用できる。取扱い性およびエッチング性能の観点から、水が好ましい。

[0098] 使用されるエッチング液は、金属成分または過酸化水素を含む。これらの成分を含むことにより、金属膜（めっき膜）の除去を行うことができる。

金属成分としては、金属イオンを含有することが好ましい。金属イオンの種類は、金属膜を構成する金属により適宜最適な金属が選択されるが、金属膜を構成する金属よりイオン化傾向が大きい金属のイオンであることが好ましく、例えば、銅をエッチングしたい場合は、銅イオン、鉄イオンなどが挙げられる。

[0099] エッチング液としては、例えば、塩化第二鉄溶液、または硫酸-過酸化水素水混合溶液などが挙げられ、好ましくは塩化第二鉄溶液が挙げられる。

[0100] エッチング液と金属膜との接触時間は特に制限されないが、生産性、および、金属膜のエッチング性の点から、10秒～10分が好ましく、30秒～3分がより好ましい。

[0101] （処理方法）

（第1の実施態様）

上記エッチング液を使用してパターン状の金属膜16を形成する方法は特に限定されないが、生産性などの観点から、図2に示す第1の実施態様が好ましく挙げられる。該方法は、いわゆるサブトラクティブ法に基づく方法である。

図2（A）に示すように、まず、金属膜14上の所定位置にマスク20を設ける。その後、図2（B）に示すように、マスク20が設けられていない領域（マスク20の非形成領域）の金属膜14をエッチング液で除去して、パターン状金属膜16を得る。マスク20としては、公知のレジスト材料を使用することができる。その後、図2（C）に示すように、マスク20を除去する。

[0102] レジスト材料の種類は特に制限されず、ネガ型、ポジ型、液状、フィルム状のものが使用できる。レジスト層の除去方法は特に限定されず、公知の方

法（アルカリ溶液による除去、ドライエッチング）を使用できる。

エッチング液を金属膜 1 4 に接触させる方法は特に限定されず、エッチング液を金属膜 1 4 に塗布（例えば、スプレー塗布）する方法や、エッチング液中に金属膜 1 4 を有する基板を浸漬する方法などが挙げられる。

[0103] （第 2 の実施態様）

また、処理方法の他の好適な態様として、図 3 に示す第 2 の実施態様が好ましく挙げられる。なお、該方法は、いわゆるセミアディティブ法に基づく方法である。

該方法に基づく場合は、まず、上記めっき工程において、無電解めっきを行った後、無電解めっきで得られた金属膜上にパターン状のマスクを設け、マスクが設けられていない領域にさらに金属膜が形成されるように電解めっきを行う。より具体的には、図 3（A）に示すように、無電解めっきにより被めっき層 1 2 に金属膜 1 4 a を形成した後、該金属膜 1 4 a 上にパターン状のマスク 2 0 を設ける（図 3（B）参照）。その後、図 3（C）に示すように、電解めっきを行うことにより、マスク 2 0 が設けられていない領域（マスク 2 0 の非形成領域）に金属膜をさらに設け、凸部 2 2 と凹部 2 4 を含む凹凸状の金属膜 1 4 b を得る。電解めっきを行った後は、図 3（D）に示すように、マスク 2 0 を除去する。

[0104] 次に、得られた凹凸構造を有する金属膜 1 4 b に対して、上記エッチング液を用いたクイックエッチングを行うことにより、金属膜 1 4 b 中の配線部に対応する凸部 2 2 以外の凹部 2 4 が除去され、パターン状金属膜 1 6 が得られる。

[0105] ＜酸性溶液接触工程＞

酸性溶液接触工程は、パターン状金属膜を有する基板と、金属成分または過酸化水素を実質的に含まない酸性溶液とを接触させる工程である。該工程を実施することにより、パターン状金属膜が形成されていない領域の被めっき層と酸性溶液とが接触し、被めっき層中に含有される金属成分（例えば、めっき触媒、または金属膜を構成する金属成分）が除去される。該工程を経

ることにより、後述するプラズマエッチング処理において被めっき層の除去効率が向上する。

なお、該工程を経ることにより、パターン状金属膜が形成されていない領域において、金属成分を実質的に含まない被めっき層が得られることが好ましく、具体的には、被めっき層中の金属成分を  $3 \text{ mg/m}^2$  以下程度まで減少させることが好ましい。

まず、本工程で使用される酸性溶液について詳述し、その後工程の手順について詳述する。

[0106] (酸性溶液)

本工程において使用される酸性溶液は、酸性を示す。なかでも、被めっき層中の金属成分の除去性能がより優れる点で、酸性溶液の pH は 5 以下であることが好ましく、0～3 であることがより好ましい。

酸性溶液中に含まれる溶媒は、通常、水である。また、有機溶媒（例えば、エタノール、メタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、イソプロピルアルコール）が含有していてもよい。

[0107] 酸性溶液中は、金属成分または過酸化水素を実質的に含まない。つまり、金属成分を実質的に含まない酸性溶液、過酸化水素を実質的に含まない酸性溶液が使用される。該酸性溶液を使用することにより、被めっき層中に含有される金属成分を除去しながらも、形成されたパターン状金属膜のパターン性は保持される。

なお、ここで実質的に含まないとは、金属成分（または過酸化水素）の含有量が、酸性溶液全量に対して、1 質量% 以下であることを意味し、0.1 質量% 以下であることが好ましい。なお、含有量が 0 であることが最も好ましい。

[0108] 酸性溶液中に含まれる酸成分は特に制限されないが、例えば、塩酸、硫酸、硝酸など公知の酸成分を使用することができる。例えば、塩酸水溶液、硫酸水溶液、硝酸水溶液などを使用できる。

[0109] (工程の手順)



パターン状金属膜を有する基板と酸性溶液との接触方法とは特に制限されず、酸性溶液を基板上に塗布する方法や、酸性溶液中に基板を浸漬する方法などが挙げられる。

該基板と酸性溶液との接触時間は、使用される酸性溶液の種類などによって適宜最適な時間が選択されるが、被めっき層中の金属成分の除去性の観点から、10秒～10分が好ましく、1～5分がより好ましい。

[0110] <被めっき層除去工程>

被めっき層除去工程は、パターン状金属膜が形成されていない領域の被めっき層をプラズマエッチング処理にて除去する工程である。より具体的には、パターン状金属膜を有する基板にプラズマエッチング処理を施して、図1(C)および(D)に示すように、パターン状金属膜16が形成されていない領域30にある被めっき層12を除去する。パターン状金属膜間の被めっき層が除去されることにより、配線間(金属膜間)の絶縁性能がより向上する。

なお、上述した密着補助層を介して被めっき層が基板上に配置される場合は、本工程のプラズマエッチング処理によって、被めっき層のみならず、密着補助層も合わせて除去されてもよい。

[0111] プラズマエッチング処理としては公知の処理方法が実施でき、例えば、減圧プラズマ処理、または、大気圧下で行う大気プラズマ処理が挙げられる。

プラズマエッチング処理について詳細に述べれば、例えば、上記パターン形成工程の終了後の配線パターンが形成された基板を、プラズマ処理装置のチャンバ内に収納し、該チャンバ内にプラズマを発生させて、イオンやラジカルと呼ばれる中性粒子を基板表面に衝突させることにより行われる。

[0112] 本工程においては、形成されたパターン状の金属膜自体(配線パターン)がエッチングレジストとして機能するため、プラズマエッチング処理により、配線間に露出して残存する被めっき層や、配線間に付着している有機物などの夾雑物を効果的に除去することができる。なお、形成された配線パターンに影響を与えることのない処理条件により、プラズマエッチング処理を行

うことが好ましい。

[0113] プラズマの発生法としては、減圧プラズマ法、大気プラズマ法のいずれも適用することができるが、汎用される減圧プラズマ法が好適に用いられる。

プラズマエッチング処理を施す際の雰囲気圧としては、エッチング速度の観点から、100 Pa以下であることが好ましく、10 Pa以下であることがより好ましい。

なお、大気圧プラズマ法を用いる場合であれば、減圧の必要がないため、インライン処理が可能といった利点であり、これにより生産効率の向上が期待できる。

[0114] 当該処理において、ヘリウム、アルゴン、クリプトン、キセノンの中から選ばれる不活性ガス、 $O_2$ 、 $CF_4$ 、 $C_2F_4$ 、 $N_2$ 、 $CO_2$ 、 $SF_6$ 、 $CHF_3$ 、少なくともO、N、FまたはCを含む反応性ガスからなる群から選択されるいずれか1種類以上のガスを用いることができる。これらは単独で用いてもよいし、混合して用いてもよい。使用するガスは、例えば、処理後の基板表面状態への影響、処理速度や基板温度の制御などの各種の条件に応じて適宜選定できる。

[0115] 例えば、処理速度の観点からは、酸素ガス、アルゴンガス、 $CF_4$ 、並びに、酸素ガスおよびアルゴンガスの混合ガスが好ましく、アルゴンガス、酸素ガスおよびアルゴンガスの混合ガスがより好ましい。

また、プラズマガスとして酸素ガスを使用する場合に関しては、該酸素ガスは処理表面に水酸基を生成させうることから、例えば、配線基板上にエポキシ樹脂等を主成分とするソルダーレジストを配置して、基板表面とソルダーレジストとを熱重合させるような場合において、基板表面とソルダーレジストとの密着性を向上させることができる。

また、プラズマガスとしてCF系ガスを使用する場合に関しては、該CF系ガスは処理表面の疎水性を向上させうることから、例えば、配線基板を積層してなる積層基板を形成する場合において、基板間の界面からの水分等の侵入を効果的に防止しうるなど、配線間の絶縁信頼性をより向

上させることもできる。

[0116] 本工程においては、特に、エッチング速度、すなわちプラズマ発生量の点から、プラズマエッチング処理を施す際の雰囲気圧が100Pa以下であり、当該処理において、酸素ガス、アルゴンガス、 $\text{CF}_4$ ガス、および $\text{C}_2\text{F}_4$ ガスからなる群から選択されるいずれか1種類以上のガスを用いることが好ましい。

[0117] <パターン状金属膜を有する積層体>

上記工程を経ることにより、パターン状金属膜間の被めっき層が除去された、パターン状金属膜を有する積層体を得ることができる（図1（D））。

得られた積層体は、各種用途に使用することができる。例えば、半導体チップ、各種電気配線基板（プリント配線基板など）、FPC、COF、TAB、アンテナ、多層配線基板、マザーボード、等の様々な用途に適用することができる。なかでも、配線基板として好適に利用できる。また、配線基板と使用する際には、必要に応じて、積層体18上に絶縁層40を設けてもよい（図1（E））。

本発明の積層体18と絶縁層40とを含む配線基板50は、平滑な基板との密着性に優れた配線が形成でき、高周波特性も良好であるとともに、微細な高密度配線であっても、配線間の絶縁信頼性に優れる。

絶縁層40としては公知の材料を使用することができ、例えば、公知の層間絶縁膜、ソルダーレジストなどが挙げられる。

## 実施例

[0118] 以下、実施例により、本発明について更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0119] （合成例1：ポリマー1）

2Lの三口フラスコに酢酸エチル1L、2-アミノエタノール159gを入れ、氷浴にて冷却をした。そこへ2-ブロモイソ酪酸ブロミド150gを内温20℃以下になるように調節して滴下した。その後、内温を室温（25℃）まで上昇させて2時間反応させた。反応終了後、蒸留水300mLを追

加して反応を停止させた。その後、酢エチ層を蒸留水 300 mL で 4 回洗浄後、硫酸マグネシウム乾燥し、酢酸エチルを留去することで原料 A を 80 g 得た。

次に、500 mL の三口フラスコに原料 A (47.4 g)、ピリジン (22 g)、酢酸エチル (150 mL) を入れて氷浴にて冷却した。そこへ、アクリル酸クロライド 25 g を内温 20℃ 以下になるように調節して滴下した。その後、室温に上げて 3 時間反応させた。反応終了後、蒸留水 300 mL 追加し、反応を停止させた。その後、酢エチ層を蒸留水 300 mL で 4 回洗浄後、硫酸マグネシウム乾燥し、酢酸エチルを留去し、カラムクロマトグラフィーにてモノマー A を精製し 20 g 得た。

[0120] 500 mL の三口フラスコに、N, N-ジメチルアセトアミド 21 g を入れ、窒素気流下、60℃ まで加熱した。そこへ、上記で得たモノマー A : 26.8 g、アクリル酸 (東京化成製) 15.6 g、アクリルアミド 3.1 g、V-601 (和光純薬製) 0.59 g の N, N-ジメチルアセトアミド 34 g 溶液を、6 時間かけて滴下した。滴下終了後、更に 3 時間攪拌した。その後、N, N-ジメチルアセトアミド 35 g を足し、室温まで反応溶液を冷却した。上記の反応溶液に、4-ヒドロキシ TEMPO (東京化成製) 0.17 g、DBU 105 g を加え、室温で 12 時間反応を行った。その後、反応溶液に 70 質量% メタンスルホン酸水溶液 104 g を加えた。反応終了後、水で再沈を行い、固形物を取り出し、ポリマー 1 (重量平均分子量 4.2 万) を得た (21 g)。得られたポリマー 1 の酸価を、電位差自動滴定装置 (京都電子工業 (株) 製)、および、滴定液として 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液を用いて測定したところ、このポリマー 1 の酸価は 4.2 mmol / g であった。

[0121] 得られたポリマー 1 を炭酸水素ナトリウムにて中和し、重水に溶解させ、ブルカー製 300 MHz の NMR (AV-300) にて測定を行った。重合性基含有ユニットに相当するピークが 7.8-8.1 ppm (1H 分)、5.8-5.6 ppm (1H 分)、5.4-5.2 ppm (1H 分)、4.2

−3.9 ppm (2H分)、3.5−3.3 ppm (2H分)、2.5−0.7 ppm (6H分) にブロードに観察され、カルボン酸基ユニットに相当するピークが2.5−0.7 ppm (3H分) にブロードに観察され、アクリルアミドユニットに由来するピークが2.5−0.7 ppm (3H分) にブロードに観察され、(メタ)アクリルアミド基を有するユニット、カルボン酸基を有するユニット、アクリルアミド由来のユニットからなるポリマーが生成している事を確認した。

[0122] (合成例2：ポリマー2)

500 mLの三口フラスコに、N,N-ジメチルアセトアミド21 gを入れ、窒素気流下、60℃まで加熱した。そこへ、上記で得たモノマーA：27.9 g、アクリル酸（東京化成製）13.1 g、N,N-ジメチルアクリルアミド3.3 g、V-601（和光純薬製）0.59 gのN,N-ジメチルアセトアミド35 g溶液を、6時間かけて滴下した。滴下終了後、更に3時間攪拌した。その後、N,N-ジメチルアセトアミド37 gを足し、室温まで反応溶液を冷却した。上記の反応溶液に、4-ヒドロキシTEMPO（東京化成製）0.18 g、DBU109 gを加え、室温で12時間反応を行った。その後、反応溶液に70質量%メタンスルホン酸水溶液108 gを加えた。反応終了後、水で再沈を行い、固形物を取り出し、ポリマー2（重量平均分子量4.0万）を得た（20 g）。得られたポリマー2の酸価を、電位差自動滴定装置（京都電子工業（株）製）、および、滴定液として0.1 M水酸化ナトリウム水溶液を用いて測定したところ、このポリマー2の酸価は4.1 mmol/gであった。

[0123] 得られたポリマー2を炭酸水素ナトリウムにて中和し、重水に溶解させ、ブルカー製300 MHzのNMR（AV-300）にて測定を行った。重合性基含有ユニットに相当するピークが7.8−8.1 ppm (1H分)、5.8−5.6 ppm (1H分)、5.4−5.2 ppm (1H分)、4.2−3.9 ppm (2H分)、3.5−3.3 ppm (2H分)、2.5−0.7 ppm (6H分) にブロードに観察され、カルボン酸基ユニットに相当

するピークが2.5-0.7 ppm (3H分) にブロードに観察され、ジメチルアクリルアミドユニットに由来するピークが3.0-2.7 ppm (6H分)、2.5-0.7 ppm (3H分) にブロードに観察され、(メタ)アクリルアミド基を有するユニット、カルボン酸基を有するユニット、N,N-ジエチルアクリルアミド由来のユニットからなるポリマーが生成している事を確認した。

[0124] (合成例3: ポリマー3)

500 mLの三口フラスコに、N,N-ジメチルアセトアミド21 gを入れ、窒素気流下、60℃まで加熱した。そこへ、上記で得たモノマーA: 25.4 g、アクリル酸(東京化成製)12.9 g、N,N-ジエチルアクリルアミド(東京化成製)5.7 g、V-601(和光純薬製)0.59 gのN,N-ジメチルアセトアミド36 g溶液を、6時間かけて滴下した。滴下終了後、更に3時間攪拌した。その後、N,N-ジメチルアセトアミド37 gを足し、室温まで反応溶液を冷却した。上記の反応溶液に、4-ヒドロキシTEMPO(東京化成製)0.17 g、DBU105 gを加え、室温で12時間反応を行った。その後、反応溶液に70質量%メタンスルホン酸水溶液104 gを加えた。反応終了後、水で再沈を行い、固形物を取り出し、ポリマー3(重量平均分子量4.1万)を得た(23 g)。得られたポリマー3の酸価を、電位差自動滴定装置(京都電子工業(株)製)、および、滴定液として0.1 M水酸化ナトリウム水溶液を用いて測定したところ、このポリマー3の酸価は4.2 mmol/gであった。

[0125] 得られたポリマー3を炭酸水素ナトリウムにて中和し、重水に溶解させ、ブルカー製300 MHzのNMR(AV-300)にて測定を行った。重合性基含有ユニットに相当するピークが7.8-8.1 ppm (1H分)、5.8-5.6 ppm (1H分)、5.4-5.2 ppm (1H分)、4.2-3.9 ppm (2H分)、3.5-3.3 ppm (2H分)、2.5-0.7 ppm (6H分) にブロードに観察され、カルボン酸基ユニットに相当するピークが2.5-0.7 ppm (3H分) にブロードに観察され、ジエ

チルアクリルアミドユニットに由来するピークが3.4-3.0 ppm (4 H分)、2.5-0.7 ppm (9 H分) にブロードに観察され、(メタ)アクリルアミド基を有するユニット、カルボン酸基を有するユニット、アクリルアミド由来のユニットからなるポリマーが生成している事を確認した。

[0126] (合成例4 : ポリマー4)

500 mLの三口フラスコに、N, N-ジメチルアセトアミド23 gを入れ、窒素気流下、60℃まで加熱した。そこへ、上記で得たモノマーA : 28.1 g、アクリル酸(東京化成製)12.9 g、アクリロイルモルホリン((株)興人製)5.0 g、V-601(和光純薬製)0.59 gのN, N-ジメチルアセトアミド(東京化成製)37 g溶液を、6時間かけて滴下した。滴下終了後、更に3時間攪拌した。その後、N, N-ジメチルアセトアミド38 gを足し、室温まで反応溶液を冷却した。上記の反応溶液に4-ヒドロキシTEMPO(東京化成製)0.18 g、DBU108 gを加え、室温で12時間反応を行った。その後、反応溶液に70質量%メタンスルホン酸水溶液108 gを加えた。反応終了後、水で再沈を行い、固形物を取り出し、ポリマー4(重量平均分子量4.3万)を得た(24 g)。得られたポリマー4の酸価を、電位差自動滴定装置(京都電子工業(株)製)、および、滴定液として0.1 M水酸化ナトリウム水溶液を用いて測定したところ、このポリマー4の酸価は4.1 mmol/gであった。

[0127] 得られたポリマー4を炭酸水素ナトリウムにて中和し、重水に溶解させ、ブルカー製300 MHzのNMR(AV-300)にて測定を行った。重合性基含有ユニットに相当するピークが7.8-8.1 ppm (1 H分)、5.8-5.6 ppm (1 H分)、5.4-5.2 ppm (1 H分)、4.2-3.9 ppm (2 H分)、3.5-3.3 ppm (2 H分)、2.5-0.7 ppm (6 H分) にブロードに観察され、カルボン酸基ユニットに相当するピークが2.5-0.7 ppm (3 H分) にブロードに観察され、アクリロイルモルホリンユニットに由来するピークが3.7-3.5 ppm (8 H分)、2.8-0.7 ppm (3 H分) にブロードに観察され、(メタ)

アクリルアミド基を有するユニット、カルボン酸基を有するユニット、アクリロイルモルホリン由来のユニットからなるポリマーが生成している事を確認した。

[0128] (合成例 5 : ポリマー 5)

2 L の三口フラスコに酢酸エチル 1 L、エチレンジアミン 400 g を入れ、氷浴にて冷却をした。そこへ 2-ブロモイソ酪酸ブロミド 200 g を内温 20℃以下になるように調節して滴下した。その後、内温を室温 (25℃) まで上昇させて 2 時間反応させた。反応終了後、蒸留水 300 mL 追加して反応を停止させた。その後、酢エチ層を蒸留水 300 mL で 4 回洗浄後、硫酸マグネシウム乾燥し、酢酸エチルを留去し、カラムクロマトグラフィーにて精製し、片末端のアミノ基のみが反応した原料 B を 50 g 得た。

[0129] 次に、500 mL の三口フラスコに、原料 B (45 g)、ピリジン (22 g)、および酢酸エチル (150 mL) を入れて氷浴にて冷却した。そこへアクリル酸クロライド 25 g を内温 20℃以下になるように調節して滴下した。その後、室温に上げて 3 時間反応させた。反応終了後、蒸留水 300 mL 追加し反応を停止させた。その後、酢エチ層を蒸留水 300 mL で 4 回洗浄後、硫酸マグネシウム乾燥し、酢酸エチルを留去し、カラムクロマトグラフィーにてモノマー B を精製し 30 g 得た。

[0130] 500 mL の三口フラスコに、N, N-ジメチルアセトアミド 22 g を入れ、窒素気流下、60℃まで加熱した。そこへ、上記で得たモノマー B : 28.3 g、アクリル酸 (東京化成製) 12.1 g、ジエチルアクリルアミド (東京化成製) 5.7 g、V-601 (和光純薬製) 0.59 g の N, N-ジメチルアセトアミド 37 g 溶液を、6 時間かけて滴下した。滴下終了後、更に 3 時間攪拌した。その後、N, N-ジメチルアセトアミド 38 g を足し、室温まで反応溶液を冷却した。上記の反応溶液に、4-ヒドロキシTEMPO (東京化成製) 0.19 g、DBU 105 g を加え、室温で 12 時間反応を行った。その後、反応溶液に 70 質量%メタンスルホン酸水溶液 104 g を加えた。反応終了後、水で再沈を行い、固形物を取り出し、ポリマー 5



(重量平均分子量 3.8 万)を得た (19 g)。得られたポリマー 5 の酸価を、電位差自動滴定装置 (京都電子工業 (株) 製)、および、滴定液として 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液を用いて測定したところ、このポリマー 5 の酸価は 4.4 mmol/g であった。

[0131] 得られたポリマー 5 を炭酸水素ナトリウムで中和した後に、重水に溶解させ、ブルカー製 300 MHz の NMR (AV-300) にて測定を行った。重合性基含有ユニットに相当するピークが 7.8-8.1 ppm (2 H 分)、5.8-5.6 ppm (1 H 分)、5.4-5.2 ppm (1 H 分)、3.5-3.3 ppm (4 H 分)、2.5-0.7 ppm (6 H 分) にブロードに観察され、カルボン酸基ユニットに相当するピークが 2.5-0.7 ppm (3 H 分) にブロードに観察され、ジエチルアクリルアミドユニットに由来するピークが 3.4-3.0 ppm (4 H 分)、2.5-0.7 ppm (9 H 分) にブロードに観察され、(メタ)アクリルアミド基を有するユニット、カルボン酸基を有するユニット、ジエチルアクリルアミド由来のユニットからなるポリマーが生成している事を確認した。

[0132] (合成例 6 : ポリマー 6)

2 L の三口フラスコに酢酸エチル 1 L、3-アミノメチルー 3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサノール 446 g を入れ、氷浴にて冷却をした。そこへ 2-ブロモイソ酪酸ブロミド 150 g を内温 20℃ 以下になるように調節して滴下した。その後、内温を室温 (25℃) まで上昇させて 2 時間反応させた。反応終了後、蒸留水 300 mL 追加して反応を停止させた。その後、酢エチ層を蒸留水 300 mL で 4 回洗浄後、硫酸マグネシウム乾燥し酢酸エチルを留去し、カラムクロマトグラフィーで精製する事で原料 C を 120 g 得た。

[0133] 次に、500 mL の三口フラスコに、原料 C (72 g)、ピリジン (22 g)、酢酸エチル (150 mL) を入れて氷浴にて冷却した。そこへアクリル酸クロライド 25 g を内温 20℃ 以下になるように調節をして滴下した。その後、室温に上げて 3 時間反応させた。反応終了後、蒸留水 300 mL 追

加し反応を停止させた。その後、酢エチ層を蒸留水300 mLで4回洗浄後、硫酸マグネシウム乾燥し、酢酸エチルを留去し、カラムクロマトグラフィーにてモノマーCを精製し25 g得た。

[0134] 500 mLの三口フラスコに、N, N-ジメチルアセトアミド13 gを入れ、窒素気流下、60℃まで加熱した。そこへ、上記で得たモノマーC: 18.6 g、アクリル酸（東京化成製）6 g、ジエチルアクリルアミド（東京化成製）2.1 g、V-601（和光純薬製）0.28 gのN, N-ジメチルアセトアミド21 g溶液を、6時間かけて滴下した。滴下終了後、更に3時間攪拌した。その後、N, N-ジメチルアセトアミド22 gを足し、室温まで反応溶液を冷却した。上記の反応溶液に、4-ヒドロキシTEMPO（東京化成製）0.09 g、DBU 50.1 gを加え、室温で12時間反応を行った。その後、反応溶液に70質量%メタンスルホン酸水溶液51 gを加えた。反応終了後、水で再沈を行い、固形物を取り出し、ポリマー6（重量平均分子量4.4万）を得た（9 g）。得られたポリマー6の酸価を、電位差自動滴定装置（京都電子工業（株）製）、および、滴定液として0.1 M水酸化ナトリウム水溶液を用いて測定したところ、このポリマー6の酸価は4.5 mmol/gであった。

[0135] 得られたポリマー6を炭酸水素ナトリウムで中和し、重水に溶解させ、ブルカー製300 MHzのNMR（AV-300）にて測定を行った。重合性基含有ユニットに相当するピークが7.8-8.1 ppm（1 H分）、5.8-5.6 ppm（1 H分）、5.4-5.2 ppm（1 H分）、4.4-4.1 ppm（2 H分）、3.5-3.3 ppm（2 H分）、2.5-0.7 ppm（21 H分）にブロードに観察され、カルボン酸基ユニットに相当するピークが2.5-0.7 ppm（3 H分）にブロードに観察され、ジエチルアクリルアミドユニットに由来するピークが3.4-3.0 ppm（4 H分）、2.5-0.7 ppm（9 H分）にブロードに観察され、（メタ）アクリルアミド基を有するユニット、カルボン酸基を有するユニット、ジエチルアクリルアミド由来のユニットからなるポリマーが生成している事を確

認した。

[0136] (合成例 7 : ポリマー 7)

2 L の三口フラスコに酢酸エチル 1 L、2- (2-アミノエトキシ) エタノール 274 g を入れ、氷浴にて冷却をした。そこへ 2-ブロモイソ酪酸ブロミド 150 g を内温 20℃ 以下になるように調節して滴下した。その後、内温を室温 (25℃) まで上昇させて 2 時間反応させた。反応終了後、蒸留水 300 mL 追加して反応を停止させた。その後、酢エチ層を蒸留水 300 mL で 4 回洗浄後、硫酸マグネシウム乾燥し酢酸エチルを留去する事で原料 D を 90 g 得た。

[0137] 次に、500 mL の三口フラスコに、原料 D (57 g)、ピリジン (22 g)、酢酸エチル (150 mL) を入れて氷浴にて冷却した。そこへアクリル酸クロライド 25 g を内温 20℃ 以下になるように調節をして滴下した。その後、室温に上げて 3 時間反応させた。反応終了後、蒸留水 300 mL 追加し反応を停止させた。その後、酢エチ層を蒸留水 300 mL で 4 回洗浄後、硫酸マグネシウム乾燥し、酢酸エチルを留去し、カラムクロマトグラフィーにてモノマー D を精製し 22 g 得た。

[0138] 500 mL の三口フラスコに、N, N-ジメチルアセトアミド 16 g を入れ、窒素気流下、60℃ まで加熱した。そこへ、上記で得たモノマー D : 20.5 g、アクリル酸 (東京化成製) 8.1 g、ジエチルアクリルアミド 2.8 g、V-601 (和光純薬製) 0.37 g の N, N-ジメチルアセトアミド 25 g 溶液を、6 時間かけて滴下した。滴下終了後、更に 3 時間攪拌した。その後、N, N-ジメチルアセトアミド 26 g を足し、室温まで反応溶液を冷却した。上記の反応溶液に、4-ヒドロキシ TEMPO (東京化成製) 0.11 g、DBU 68 g を加え、室温で 12 時間反応を行った。その後、反応溶液に 70 質量%メタンスルホン酸水溶液 67 g を加えた。反応終了後、水で再沈を行い、固形物を取り出し、ポリマー 7 (重量平均分子量 3.9 万) を得た (14 g)。得られたポリマー 7 の酸価を、電位差自動滴定装置 (京都電子工業 (株) 製)、および、滴定液として 0.1 M 水酸化ナトリ

ウム水溶液を用いて測定したところ、このポリマー7の酸価は4.4 mmol / gであった。

[0139] 得られたポリマー7を炭酸水素ナトリウムにて中和し、重水に溶解させ、ブルカー製300MHzのNMR (AV-300)にて測定を行った。重合性基含有ユニットに相当するピークが7.8-8.1 ppm (1H分)、5.8-5.6 ppm (1H分)、5.4-5.2 ppm (1H分)、4.2-3.9 ppm (2H分)、3.8-3.3 ppm (6H分)、2.5-0.7 ppm (6H分)にブロードに観察され、カルボン酸基ユニットに相当するピークが2.5-0.7 ppm (3H分)にブロードに観察され、ジエチルアクリルアミドユニットに由来するピークが3.4-3.0 ppm (4H分)、2.5-0.7 ppm (9H分)にブロードに観察され、(メタ)アクリルアミド基を有するユニット、カルボン酸基を有するユニット、ジエチルアクリルアミド由来のユニットからなるポリマーが生成している事を確認した。

[0140] (合成例8: ポリマー8)

2Lの三口フラスコに酢酸エチル1L、4-ビニルフェニル-メチルアミン350gを入れ、氷浴にて冷却をした。そこへ2-ブロモイソ酪酸ブロミド150gを内温20℃以下になるように調節して滴下した。その後、内温を室温(25℃)まで上昇させて2時間反応させた。反応終了後、蒸留水300mLを追加して反応を停止させた。その後、酢エチ層を蒸留水300mLで4回洗浄後、硫酸マグネシウム乾燥し、酢酸エチルを留去する事で原料Eを100g得た。

[0141] 次に、500mLの三口フラスコに、原料E(57g)、ピリジン(24g)、酢酸エチル(170mL)を入れて氷浴にて冷却した。そこへアクリル酸クロライド28gを内温20℃以下になるように調節をして滴下した。その後、室温に上げて3時間反応させた。反応終了後、蒸留水300mL追加し反応を停止させた。その後、酢エチ層を蒸留水300mLで4回洗浄後、硫酸マグネシウム乾燥し、酢酸エチルを留去し、カラムクロマトグラフィ

一にて精製してモノマーEを27g得た。

[0142] 500mLの三口フラスコに、N,N-ジメチルアセトアミド16gを入れ、窒素気流下、60℃まで加熱した。そこへ、上記で得たモノマーE：22g、アクリル酸（東京化成製）8g、ジエチルアクリルアミド（東京化成製）2.8g、V-601（和光純薬製）0.37gのN,N-ジメチルアセトアミド26g溶液を、6時間かけて滴下した。滴下終了後、更に3時間攪拌した。その後、N,N-ジメチルアセトアミド27gを足し、室温まで反応溶液を冷却した。上記の反応溶液に、4-ヒドロキシTEMPO（東京化成製）0.11g、DBU（67.7g）を加え、室温で12時間反応を行った。その後、反応溶液に70質量%メタンスルホン酸水溶液68gを加えた。反応終了後、水で再沈を行い、固形物を取り出し、ポリマー8（重量平均分子量3.8万）を得た（13g）。得られたポリマー8の酸価を、電位差自動滴定装置（京都電子工業（株）製）、および、滴定液として0.1M水酸化ナトリウム水溶液を用いて測定したところ、このポリマー8の酸価は4.3mmol/gであった。

[0143] 得られたポリマー8を炭酸水素ナトリウムで中和し、重水に溶解させ、ブルカー製300MHzのNMR（AV-300）にて測定を行った。重合性基含有ユニットに相当するピークが8.1-7.8ppm（1H分）、7.5-7.0ppm（4H）、5.8-5.6ppm（1H分）、5.4-5.2ppm（1H分）、4.6-4.4ppm（2H分）、2.5-0.7ppm（6H分）にブロードに観察され、カルボン酸基ユニットに相当するピークが2.5-0.7ppm（3H分）にブロードに観察され、ジエチルアクリルアミドユニットに由来するピークが3.4-3.0ppm（4H分）、2.5-0.7ppm（9H分）にブロードに観察され、（メタ）アクリルアミド基を有するユニット、カルボン酸基を有するユニット、ジエチルアクリルアミド由来のユニットからなるポリマーが生成している事を確認した。

[0144] （合成例9：ポリマー9）

500 mLの三口フラスコに、N，N-ジメチルアセトアミド35 gを入れ、窒素気流下、60℃まで加熱した。そこへ、合成例1で得たモノマーA：28.1 g、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸（東京化成製）37 g、アクリロイルモルホリン（（株）興人製）5.0 g、V-601（和光純薬製）0.59 gのN，N-ジメチルアセトアミド61 g溶液を、6時間かけて滴下した。滴下終了後、更に3時間攪拌した。その後、N，N-ジメチルアセトアミド58 gを足し、室温まで反応溶液を冷却した。上記の反応溶液に、4-ヒドロキシTEMPO（東京化成製）0.18 g、DBU109 gを加え、室温で12時間反応を行った。その後、反応溶液に70質量%メタンスルホン酸水溶液108 gを加えた。反応終了後、水で再沈を行い、固形物を取り出し、ポリマー9（重量平均分子量4.0万）を得た（45 g）。得られたポリマー9の酸価を、電位差自動滴定装置（京都電子工業（株）製）、および、滴定液として0.1 M水酸化ナトリウム水溶液を用いて測定したところ、このポリマー9の酸価は3.5 mmol/gであった。

[0145] 得られたポリマー9を炭酸水素ナトリウムにて中和した後に、重水に溶解させ、ブルカー製300 MHzのNMR（AV-300）にて測定を行った。重合性基含有ユニットに相当するピークが8.1-7.8 ppm（1 H分）、5.8-5.6 ppm（1 H分）、5.4-5.2 ppm（1 H分）、4.2-3.9 ppm（2 H分）、3.5-3.3 ppm（2 H分）、2.5-0.7 ppm（6 H分）にブロードに観察され、スルホン酸基ユニットに相当するピークが8.1-7.8 ppm（1 H分）、3.1-2.7 ppm（2 H分）、2.5-0.7 ppm（9 H分）にブロードに観察され、アクリロイルモルホリンユニットに由来するピークが3.7-3.5 ppm（8 H分）、2.8-0.7 ppm（3 H分）にブロードに観察され、（メタ）アクリルアミド基を有するユニット、スルホン酸基を有するユニット、アクリロイルモルホリン由来のユニットからなるポリマーが生成している事を確認した。

## [0146] (合成例 10 : ポリマー 10)

500 mL の三口フラスコに、N, N-ジメチルアセトアミド 49 g を入れ、窒素気流下、60℃まで加熱した。そこへ、合成例 1 で得たモノマー A : 28.1 g、ホスマー M (ユニケミカル製) 66 g、アクリロイルモルホリン ((株) 興人製) 5.0 g、V-601 (和光純薬製) 0.59 g の N, N-ジメチルアセトアミド 90 g 溶液を、6 時間かけて滴下した。滴下終了後、更に 3 時間攪拌した。その後、N, N-ジメチルアセトアミド 82 g を足し、室温まで反応溶液を冷却した。上記の反応溶液に、4-ヒドロキシ TEMPO (東京化成製) 0.18 g、DBU 109 g を加え、室温で 12 時間反応を行った。その後、反応溶液に 70 質量%メタンスルホン酸水溶液 108 g を加えた。反応終了後、水で再沈を行い、固形物を取り出し、ポリマー 10 (重量平均分子量 4.8 万) を得た (81 g)。得られたポリマー 10 の酸価を、電位差自動滴定装置 (京都電子工業 (株) 製)、および、滴定液として 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液を用いて測定したところ、このポリマー 10 の酸価は 2.0 mmol/g であった。

[0147] 得られたポリマー 10 を炭酸水素ナトリウムにて中和して、重水に溶解させ、ブルカー製 300 MHz の NMR (AV-300) にて測定を行った。重合性基含有ユニットに相当するピークが 8.1-7.8 ppm (1 H 分)、5.8-5.6 ppm (1 H 分)、5.4-5.2 ppm (1 H 分)、4.2-3.9 ppm (2 H 分)、3.5-3.3 ppm (2 H 分)、2.5-0.7 ppm (6 H 分) にブロードに観察され、りん酸基ユニットに相当するピークが 4.3-3.8 ppm (4 H 分)、2.5-0.7 ppm (5 H 分) にブロードに観察され、アクリロイルモルホリンユニットに由来するピークが 3.7-3.5 ppm (8 H 分)、2.8-0.7 ppm (3 H 分) にブロードに観察され、(メタ) アクリルアミド基を有するユニット、りん酸基を有するユニット、アクリロイルモルホリン由来のユニットからなるポリマーが生成している事を確認した。

## [0148] (合成例 11 : ポリマー 11)

500 mLの三口フラスコに、N，N－ジメチルアセトアミド36 gを入れ、窒素気流下、60℃まで加熱した。そこへ、実施例1で得たモノマーA：28.0 g、NKエステルA－S A（新中村化学製）38.6 g、アクリロイルモルホリン（（株）興人製）5.0 g、V－601（和光純薬製）0.59 gのN，N－ジメチルアセトアミド60 g溶液を、6時間かけて滴下した。滴下終了後、更に3時間攪拌した。その後、N，N－ジメチルアセトアミド62 gを足し、室温まで反応溶液を冷却した。上記の反応溶液に、4－ヒドロキシTEMPO（東京化成製）0.18 g、DBU108 gを加え、室温で12時間反応を行った。その後、反応溶液に70質量%メタンスルホン酸水溶液108 gを加えた。反応終了後、水で再沈を行い、固形物を取り出し、ポリマー11（重量平均分子量4.3万）を得た（35 g）。得られたポリマー11の酸価を、電位差自動滴定装置（京都電子工業（株）製）、および、滴定液として0.1 M水酸化ナトリウム水溶液を用いて測定したところ、このポリマー11の酸価は3.2 mmol/gであった。

[0149] 得られたポリマー11を炭酸水素ナトリウムにて中和し、重水に溶解させ、ブルカー製300 MHzのNMR（AV－300）にて測定を行った。重合性基含有ユニットに相当するピークが8.1－7.8 ppm（1 H分）、5.8－5.6 ppm（1 H分）、5.4－5.2 ppm（1 H分）、4.2－3.9 ppm（2 H分）、3.5－3.3 ppm（2 H分）、2.5－0.7 ppm（6 H分）にブロードに観察され、カルボン酸基ユニットに相当するピークが4.2－3.9 ppm（4 H分）、2.8－0.7 ppm（7 H分）にブロードに観察され、アクリロイルモルホリンユニットに由来するピークが3.7－3.5 ppm（8 H分）、2.8－0.7 ppm（3 H分）にブロードに観察され、（メタ）アクリルアミド基を有するユニット、カルボン酸基を有するユニット、アクリロイルモルホリン由来のユニットからなるポリマーが生成している事を確認した。

[0150] （合成例12：比較ポリマー1）

ポリ（アクリル酸－c o－ジメチルアクリルアミド－c o－2－ヒドロキ



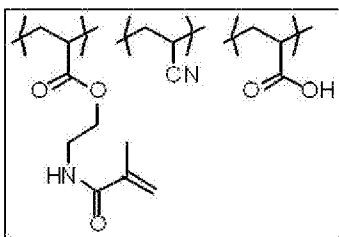
シエチルアクリレート) (平均分子量 25,000、各ユニットのモル比は 62 : 16 : 22) 18 g を DMAc 300 g に溶解し、ハイドロキノン 0.41 g と 2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート 19.4 g とジブチルチンジラウレート 0.25 g を添加し、65℃、4 時間反応させた。得られたポリマーの酸価は 4.2 meq/g であった。その後、1 N 水酸化ナトリウム水溶液でカルボキシル基を中和し、酢酸エチルに加えポリマーを沈殿させ、よく洗浄して、比較ポリマー 1 を得た。

該ポリマー中には、式 (A) で表されるユニットが含まれていない。

[0151] (合成例 13 : 比較ポリマー 2)

500 mL の三口フラスコに、N, N-ジメチルアセトアミド 8 g を入れ、窒素気流下、65℃まで加熱した。そこへ、上記で得たモノマー A : 14.3 g、アクリロニトリル (東京化成工業 (株) 製) 3.0 g、アクリル酸 (東京化成製) 6.5 g、V-65 (和光純薬製) 0.4 g の N, N-ジメチルアセトアミド 8 g 溶液を、4 時間かけて滴下した。滴下終了後、更に 3 時間攪拌した。その後、N, N-ジメチルアセトアミド 41 g を足し、室温まで反応溶液を冷却した。上記の反応溶液に、4-ヒドロキシTEMPO (東京化成製) 0.09 g、DBU 54.8 g を加え、室温で 12 時間反応を行った。その後、反応溶液に 70 質量%メタンスルホン酸水溶液 54 g を加えた。反応終了後、水で再沈を行い、固形物を取り出し、以下の構造式の比較ポリマー 2 (重量平均分子量 5.3 万) を 12 g 得た。得られた比較ポリマー 2 の酸価を、電位差自動滴定装置 (京都電子工業 (株) 製)、および、滴定液として 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液を用いて測定したところ、この比較ポリマー 2 の酸価は 3.9 mmol/g であった。

[0152] [化8]



[0153] 得られた比較ポリマー２の同定をＩＲ測定機（（株）堀場製作所製）を用いて行った。測定はポリマーをアセトンに溶解させＫＢｒ結晶を用いて行った。ＩＲ測定の結果、 $2240\text{ cm}^{-1}$ 付近にピークが観測され、ニトリルユニットであるアクリロニトリルがポリマーに導入されていることが分かった。また、酸価測定によりカルボン酸ユニットとしてアクリル酸が導入されていることが分かった。また、重ＤＭＳＯ（ジメチルスルホキシド）に溶解させ、ブルカー製 $300\text{ MHz}$ のＮＭＲ（ＡＶ－ $300$ ）にて測定を行った。シアノ基含有ユニットに相当するピークが $2.5-0.7\text{ ppm}$ （ $5\text{ H}$ 分）にブロードに観察され、重合性基含有ユニットに相当するピークが $7.8-8.1\text{ ppm}$ （ $1\text{ H}$ 分）、 $5.8-5.6\text{ ppm}$ （ $1\text{ H}$ 分）、 $5.4-5.2\text{ ppm}$ （ $1\text{ H}$ 分）、 $4.2-3.9\text{ ppm}$ （ $2\text{ H}$ 分）、 $3.3-3.5\text{ ppm}$ （ $2\text{ H}$ 分）、 $2.5-0.7\text{ ppm}$ （ $6\text{ H}$ 分）にブロードに観察され、カルボン酸基ユニットに相当するピークが $2.5-0.7\text{ ppm}$ （ $3\text{ H}$ 分）にブロードに観察され、重合性基含有ユニット、シアノ基含有ユニット、およびカルボン酸基ユニットからなるポリマーが生成している事を確認した。

該ポリマー中には、式（Ｃ）で表されるユニットが含まれていない。また、該ポリマー中にはシアノ基が含まれる。

[0154] ＜実施例１＞

（下地絶縁基板の作製）

ガラスエポキシ基板（商品名：ＦＲ－４、松下電工（株）製）上に、味の素ファインテクノ（株）製のエポキシ系絶縁膜（ＧＸ－ $13$ 、 $45\text{ }\mu\text{m}$ ）を、 $0.2\text{ MPa}$ の圧力で $100\sim110^{\circ}\text{C}$ の条件で、真空ラミネーターを用いて加熱および加圧して接着することにより、電氣的絶縁層を基板上に形成した。その後、 $170^{\circ}\text{C}$ で１時間加熱処理を行い、該電氣的絶縁層の熱層化を行った。

[0155] （密着補助層の形成）

形成された電氣的絶縁層上に、下記組成の密着補助層形成用組成物を厚さ $1.5\text{ }\mu\text{m}$ になるようにスピンコート法で塗布し、その後、 $140^{\circ}\text{C}$ で $30$

分間乾燥して密着補助層を形成した。

密着補助層形成後の基板に対して、さらに180℃で30分間硬化処理を実施し、基板A1を作製した。

[0156] (密着補助層形成用組成物)

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量185、油化シェルエポキシ（株）製エピコート828）25質量部（以下、配合量は全て質量部で表す）、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量215、大日本インキ化学工業（株）製エピクロンN-673）45部、フェノールノボラック樹脂（フェノール性水酸基当量105、大日本インキ化学工業（株）製フェノライト）30部を、エチルジグリコールアセテート20部、ソルベントナフサ20部に攪拌しながら加熱溶解させ室温まで冷却した。その後、そこへ上記エピコート828とビスフェノールSからなるフェノキシ樹脂のシクロヘキサノンワニス（油化シェルエポキシ（株）製YL6747H30、不揮発分30質量%、重量平均分子量47000）30部、2-フェニル-4,5-ビス（ヒドロキシメチル）イミダゾール0.8部、微粉碎シリカ2部、シリコン系消泡剤0.5部を添加し、密着補助層形成用組成物を作製した。

[0157] (被めっき層の形成)

次に、後述する被めっき層形成用組成物1を、厚さ1.5μmになるように基板A1上にスピンコート法で塗布し、その後、80℃で乾燥した。

[0158] 次に、塗布された組成物層に対して、露光機（紫外線照射装置、UVX-02516S1LP01、ウシオ電機（株）製）を用いて、波長254nmの紫外光を室温で2.5分間全面露光した（254nmにおけるエネルギー量：1500mJ）。全面露光後、不要な被めっき層形成用組成物を除去するために、0.8wt%重曹液で基板を十分に洗浄した。

これにより、基板A1上に被めっき層（洗浄後の厚み：0.7μm）を有する基板A2を得た。

[0159] (被めっき層形成用組成物1)

|                   |         |
|-------------------|---------|
| ・ ポリマー 1          | 3. 1 g  |
| ・ 重曹              | 0. 8 g  |
| ・ 水               | 25. 9 g |
| ・ 1-メトキシ-2-プロパノール | 13. 0 g |

[0160] (めっき触媒の付与)

基板A2を、硝酸パラジウム0. 1質量%の水溶液(液温: 25℃)に10分間浸漬し、その後蒸留水で洗浄した。このときのパラジウムイオンの吸着量をICP発光分析装置((株)島津製作所製)にて測定した所、0. 1 g/m<sup>2</sup>であった。

[0161] (無電解めっき処理)

めっき触媒(金属塩)付与後の基板を、以下組成の無電解めっき浴(アルカリ性: pH12. 5)に1時間浸漬し、厚み0. 4 μmの無電解銅めっき層を形成した。

[0162] (無電解めっき浴成分)

|            |         |
|------------|---------|
| ・ 硫酸銅      | 0. 35 g |
| ・ 酒石酸NaK   | 1. 75 g |
| ・ 水酸化ナトリウム | 0. 75 g |
| ・ ホルムアルデヒド | 0. 25 g |
| ・ 水        | 47. 8 g |

[0163] (電解めっき)

無電解銅めっき層が形成された基板を、以下組成の電解銅めっき浴に浸漬し、電流密度3 A/dm<sup>2</sup>のもと約20分間、電解めっきを行った。電解めっき後の銅めっき層(金属膜)の厚みは、約18 μmであった。

[0164] (電解めっき浴成分)

|                          |         |
|--------------------------|---------|
| ・ 硫酸銅                    | 38 g    |
| ・ 硫酸                     | 95 g    |
| ・ 塩酸                     | 1 mL    |
| ・ カバーグリームPCM(メルテックス(株)製) | 3. 5 mL |

・水

500 g

[0165] (パターン形成工程)

電解めっき後の基板に対して、170℃で1時間の加熱処理を行った後、該基板表面にドライレジストフィルム（日立化成（株）製のRY3315、膜厚30μm）をラミネートした。次に、ドライレジストフィルムがラミネートされた基板に、サブトラクティブ法にて $L/S = 40\mu m / 40\mu m$ の楕形パターンが形成できるガラスマスクを密着させ、レジストの感光領域を露光した。露光後、NaHCO<sub>3</sub>水溶液を2kg/m<sup>2</sup>のスプレー圧で付与して、現像処理を行った。その後、基板を水洗・乾燥し、銅めっき層上にレジストパターンを形成した。

[0166] レジストパターンを形成した基板に対して、FeCl<sub>2</sub>/HCl水溶液（温度37℃）（pH：1.5）を90秒間シャワーすることにより金属膜のエッチングを行い、レジストパターンの非形成領域に存在する銅めっきを除去した。その後、NaOH4質量%水溶液を2kg/m<sup>2</sup>のスプレー圧で基板上に形成することで、レジストパターンを剥離した。

[0167] (酸性溶液処理)

その後、塩酸水溶液（pH：0.5）に10分浸漬し、被めっき層中の金属成分を除去した。このときの被めっき層中のパラジウムイオンの吸着量をICP発光分析装置（（株）島津製作所製）にて測定した所、検出限界以下（3mg/m<sup>2</sup>以下）であった。

[0168] (被めっき層除去)

パターン状の金属膜（配線パターン）を有する基板を、プラズマエッチング装置（（株）SAMCO製、平行平板型プラズマ処理装置、PC-1000）のチャンバ内に、配線パターン形成面がプラズマ照射面に向き合うように配置した。チャンバ内を $4 \times 10^{-1}$ Pa（ $3 \times 10^{-3}$ Torr）まで減圧し、酸素雰囲気下にて1.5分間、プラズマ処理を行った。処理後の基板表面をSEM像により断面観察したところ、配線間の被めっき層および密着補助層が除去されていることが確認された。

## [0169] (ソルダーレジストの貼り付け)

プラズマ処理後の基板に対して、ソルダーレジスト（PFR800；太陽インキ製造（株）製）を110℃、0.2MPaの条件で真空ラミネートし、中心波長365nmの露光機にて420mJの光エネルギーを照射した。

次いで、基板を80℃／10分間の加熱処理を施した後、NaHCO<sub>3</sub>：10%水溶液を、スプレー圧2kg／m<sup>2</sup>で基板表面に付与することで現像し、乾燥した。その後、再度、中心波長365nmの露光機にて1000mJの光エネルギーを、基板に対して照射した。最後に150℃／1hrの加熱処理を行ない、ソルダーレジストで被覆された配線基板を得た。

## [0170] &lt;実施例2&gt;

ポリマー1の代わりにポリマー2を使用した以外は、実施例1と同様の手順に従って、配線基板を得た。

## [0171] &lt;実施例3&gt;

ポリマー1の代わりにポリマー3を使用した以外は、実施例1と同様の手順に従って、配線基板を得た。

## [0172] &lt;実施例4&gt;

ポリマー1の代わりにポリマー4を使用した以外は、実施例1と同様の手順に従って、配線基板を得た。

## [0173] &lt;実施例5&gt;

上記実施例1の中の（めっき触媒の付与）の手順を以下に記載の手順に変更した以外は、実施例1と同様の手順に従って、配線基板を得た。

## [0174] (めっき触媒の付与)

基板A2を、硝酸パラジウム0.1質量%の水溶液（液温：60℃）に10分間浸漬し、その後蒸留水で洗浄した。このときの被めっき層へのパラジウムイオンの吸着量をICP発行分析装置（（株）島津製作所製）にて測定した所、0.2g／m<sup>2</sup>であった。

## [0175] &lt;実施例6&gt;

上記実施例1の中の（パターン形成工程）のFeCl<sub>2</sub>／HCl水溶液を使

用した金属膜のエッチング処理を、以下に記載の手順に変更した以外は、実施例 1 と同様の手順に従って、配線基板を得た。

[0176] (パターン形成工程)

レジストパターンを形成した基板に対して、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 水溶液（温度  $37^\circ\text{C}$ ）（ $\text{pH}: 8.5$ ）を 90 秒間シャワーすることにより金属膜のエッチングを行い、レジストパターンの非形成領域に存在する銅めっきを除去した。

[0177] <実施例 7>

上記実施例 1 の中の（密着補助層の形成）の工程を実施せず、（下地絶縁基板の作製）で作製された電氣的絶縁層を有する基板に対して（被めっき層の形成）の工程を実施して、電氣的絶縁層上に被めっき層を作製した以外は、実施例 1 と同様の手順に従って、配線基板を得た。

該実施例 7 では、密着補助層を介さずに、被めっき層が基板上に配置されている。

[0178] <実施例 8>

ポリマー 1 の代わりにポリマー 5 を使用し、（被めっき層の形成）における波長  $254\text{ nm}$  の紫外光を室温で 3 分間全面露光した（ $254\text{ nm}$  におけるエネルギー量： $1800\text{ mJ}$ ）以外は、実施例 1 と同様の手順に従って、配線基板を得た。

[0179] <実施例 9>

ポリマー 1 の代わりにポリマー 6 を使用し、（被めっき層の形成）における波長  $254\text{ nm}$  の紫外光を室温で 4 分間全面露光した（ $254\text{ nm}$  におけるエネルギー量： $2400\text{ mJ}$ ）以外は、実施例 1 と同様の手順に従って、配線基板を得た。

[0180] <実施例 10>

ポリマー 1 の代わりにポリマー 7 を使用し、（被めっき層の形成）における波長  $254\text{ nm}$  の紫外光を室温で 4 分間全面露光した（ $254\text{ nm}$  におけるエネルギー量： $2400\text{ mJ}$ ）以外は、実施例 1 と同様の手順に従って、

配線基板を得た。

[0181] <実施例 1 1>

ポリマー 1 の代わりにポリマー 8 を使用し、（被めっき層の形成）における波長 254 nm の紫外光を室温で 4 分間全面露光した（254 nm におけるエネルギー量：2400 mJ）以外は、実施例 1 と同様の手順に従って、配線基板を得た。

[0182] <実施例 1 2>

ポリマー 1 の代わりにポリマー 9 を使用し、（被めっき層の形成）における波長 254 nm の紫外光を室温で 10 分間全面露光し（254 nm におけるエネルギー量：6000 mJ）、被めっき層形成用組成物中の重曹の量を 0.8 g から 0.65 g に変更した以外は、実施例 1 と同様の手順に従って、配線基板を得た。

[0183] <実施例 1 3>

ポリマー 1 の代わりにポリマー 10 を使用し、（被めっき層の形成）における波長 254 nm の紫外光を室温で 10 分間全面露光し（254 nm におけるエネルギー量：6000 mJ）、被めっき層形成用組成物中の重曹の量を 0.8 g から 0.38 g に変更した以外は、実施例 1 と同様の手順に従って、配線基板を得た。

[0184] <実施例 1 4>

ポリマー 1 の代わりにポリマー 11 を使用し、（被めっき層の形成）における波長 254 nm の紫外光を室温で 10 分間全面露光し（254 nm におけるエネルギー量：6000 mJ）、被めっき層形成用組成物中の重曹の量を 0.8 g から 0.6 g に変更した以外は、実施例 1 と同様の手順に従って、配線基板を得た。

[0185] <比較例 1>

ポリマー 1 の代わりに比較ポリマー 2 を使用した以外は、実施例 1 と同様の手順に従って、配線基板を得た。

[0186] <比較例 2>



（被めっき層形成用組成物１）の代わりに以下の（被めっき層形成用組成物２）を使用し、（酸性溶液処理）および（被めっき層除去）の工程を実施しなかった以外は、実施例１と同様の手順に従って、配線基板を製造した。

被めっき層除去後の基板表面をＳＥＭ像により断面観察したところ、配線間の被めっき層が残存していることが確認された。

（被めっき層形成用組成物２）

|            |        |
|------------|--------|
| ・ 比較ポリマー １ | ０．２５ ｇ |
| ・ 水        | ５ ｇ    |
| ・ アセトニトリル  | ３ ｇ    |

[0187] ＜比較例３＞

実施例１での（酸性溶液処理）を実施しなかった以外は、実施例１と同様の手順に従って、配線基板を製造した。

[0188] ＜比較例４＞

上記実施例１の中の（被めっき層除去）の工程を実施しなかった以外は、実施例１と同様の手順に従って、配線基板を得た。

[0189] ＜評価手法＞

（絶縁性評価）

上記で得られた配線基板の絶縁信頼性試験は、エレクトロケミカルマイグレーション評価装置（（株）E s p e c社製、エレクトロケミカルマイグレーション装置A M I 及び高温高湿槽プラチナスP R - 3 K）を用いて行った。試験条件は、バイアス電圧30 V、温湿度環境は85℃、85％RH、加湿水には抵抗値13 Mの蒸留水を使用し、1000時間まで評価を行なった。以下の基準に従って、評価した。結果を表1に示す。

[0190] 「D」：500時間未満までの評価において、配線基板の抵抗値が1 MΩを下回った場合

「C」：500時間以上750時間未満までの評価において、配線基板の抵抗値が1 MΩを下回った場合

「B」：750時間以上1000時間未満までの評価において、配線基板の

抵抗値が  $1\text{ M}\Omega$  を下回った場合

「A」：1000時間まで評価を行い、配線基板の抵抗値が  $1\text{ M}\Omega$  を下回らなかった場合

[0191] (プラズマエッチングレート)

実施例1～14および比較例1、3において実施された(被めっき層除去)における、被めっき層と密着補助層とを除去する際のプラズマエッチングのエッチングレート( $\mu\text{m}/\text{分}$ )を表1にまとめて示す。

[0192] (密着性評価)

実施例1～4で得られた電解めっき後に得られる金属膜を有する基板(積層体)に対して、 $100^\circ\text{C}$ で30分間、 $180^\circ\text{C}$ で1時間ベーク処理を行った後、オートグラフAGS-J((株)島津製作所製)を用いて、金属膜5mm幅について、引張強度 $10\text{ mm}/\text{min}$ にて、 $90^\circ$ ピール強度の測定を行った。結果を表1にまとめて示す。

[0193]

[表1]

表1

|       | ポリマーの種類 | 密着補助層の有無 | めっき触媒吸着条件 | エッチング液の種類 | 酸処理の有無 | プラズマエッチング処理の有無 | 性能    |                                        |                                   |
|-------|---------|----------|-----------|-----------|--------|----------------|-------|----------------------------------------|-----------------------------------|
|       |         |          |           |           |        |                | 絶縁性評価 | エッチングレート<br>( $\mu\text{m}/\text{分}$ ) | 密着性評価<br>( $\text{kN}/\text{m}$ ) |
| 実施例1  | ポリマー1   | ○        | A         | A         | ○      | ○              | A     | 1.5                                    | 0.6                               |
| 実施例2  | ポリマー2   | ○        | A         | A         | ○      | ○              | A     | 1.5                                    | 0.6                               |
| 実施例3  | ポリマー3   | ○        | A         | A         | ○      | ○              | A     | 1.5                                    | 0.8                               |
| 実施例4  | ポリマー4   | ○        | A         | A         | ○      | ○              | A     | 1.5                                    | 0.8                               |
| 実施例5  | ポリマー1   | ○        | B         | A         | ○      | ○              | B     | 1.3                                    | —                                 |
| 実施例6  | ポリマー1   | ○        | A         | B         | ○      | ○              | B     | 1.3                                    | —                                 |
| 実施例7  | ポリマー1   | —        | A         | A         | ○      | ○              | B     | 1.3                                    | —                                 |
| 実施例8  | ポリマー5   | ○        | A         | A         | ○      | ○              | A     | 1.5                                    | —                                 |
| 実施例9  | ポリマー6   | ○        | A         | A         | ○      | ○              | A     | 1.5                                    | —                                 |
| 実施例10 | ポリマー7   | ○        | A         | A         | ○      | ○              | A     | 1.5                                    | —                                 |
| 実施例11 | ポリマー8   | ○        | A         | A         | ○      | ○              | A     | 1.5                                    | —                                 |
| 実施例12 | ポリマー9   | ○        | A         | A         | ○      | ○              | A     | 1.5                                    | —                                 |
| 実施例13 | ポリマー10  | ○        | A         | A         | ○      | ○              | A     | 1.5                                    | —                                 |
| 実施例14 | ポリマー11  | ○        | A         | A         | ○      | ○              | A     | 1.5                                    | —                                 |
| 比較例1  | 比較ポリマー2 | ○        | A         | A         | ○      | ○              | C     | 0.4                                    | —                                 |
| 比較例2  | 比較ポリマー1 | ○        | A         | A         | —      | —              | D     | —                                      | —                                 |
| 比較例3  | ポリマー1   | ○        | A         | A         | —      | ○              | C     | 0.45                                   | —                                 |
| 比較例4  | ポリマー1   | ○        | A         | A         | ○      | —              | D     | —                                      | —                                 |

[0194] 上記表 1 中、「めっき触媒吸着条件」欄の「A」は、（めっき触媒の付与）において使用される硝酸パラジウム 0.1 質量％水溶液の液温が 25℃の場合、「B」は硝酸パラジウム 0.1 質量％水溶液の液温が 60℃の場合を意味する。

「エッチング液の種類」欄の「A」は、（パターン形成工程）において使用されるエッチング液が  $\text{FeCl}_2/\text{HCl}$  水溶液の場合、「B」はエッチング液が  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  水溶液の場合を意味する。

また、表 1 中、「－」は未実施を意味する。

[0195] 実施例 1～14 に示されるように、本発明のパターン状金属膜を有する積層体の製造方法を実施して得られる配線基板は、優れた絶縁性能を示した。さらに、実施例 1～14 においては、被めっき層のプラズマエッチングレートも優れていた。

なお、実施例 1 と 5 との比較より、被めっき層におけるパラジウムイオンの吸着量が少ない実施例 1 のほうがより絶縁性に優れていた。これは、被めっき層中の金属成分量が少ない方が、被めっき層のエッチング性に優れているためといえる。

また、実施例 1 と 6 との比較より、エッチング液として酸性エッチング液（ $\text{FeCl}_2/\text{HCl}$  水溶液）を使用したほうが、より絶縁性に優れていることが確認された。これは、該エッチング液を使用すると被めっき層中の金属成分を除去しやすいためといえる。

また、実施例 1～4 の比較より、式（C）で表されるユニットとしてより疎水的で耐アルカリ加水分解性の高いユニットを用いたほうが、被めっき層のダメージが低減されて密着力がより強かった。

[0196] 一方、CN 基があるポリマーを使用した比較例 1 では、被めっき層の除去が効率的に行われず、結果として配線間の絶縁性能に劣っていた。

また、重合性基ユニットが所定の官能基でないポリマーを使用し、酸性溶液処理およびプラズマエッチング処理を行なわなかった比較例 2 でも、被めっき層の除去が効率的に行われず、結果として配線間の絶縁性能に劣ってい

た。

さらに、比較例 3 および 4 に示すように、酸性溶液処理またはプラズマエッチング処理を行わなかった場合、配線間の絶縁性能に劣っていた。

比較例 1 ～ 4 において効果が劣っていた原因としては、被めっき層中に含まれる金属成分によるものと考えられる。

[0197] (耐湿性評価)

実施例 1 および比較例 2 の (電解めっき) の工程後に得られる金属膜を有する基板 (積層体) を、80℃、90RH%にて一週間放置した後、JIS-K5600-5-6:1999に従って基盤目剥離試験を行った。以下の基準に従って、評価した。

「A」: 100 目中 95 目以上が残存する場合

「B」: 100 目中 95 目未満が残存する場合

[0198] 実施例 1 において上記耐湿性評価は「A」であったが、比較例 2 においては「B」であった。

これは、本発明の製造方法においては、式 (A) で表されるユニットが (メタ) アクリルアミド基を有しているため、加水分解されにくく、結果として金属膜の密着性がより向上したものと考えられる。

## 符号の説明

[0199] 10: 基板

12: 被めっき層

14、14a、14b: 金属膜

16: パターン状金属膜

18: 積層体

18: パターン状金属膜

20: マスク

22: 凸部

24: 凹部

30: パターン状金属膜が形成されていない領域

4 0 : 絶縁層

5 0 : 配線基板

## 請求の範囲

## [請求項1]

式（A）で表されるユニット、式（B）で表されるユニット、および式（C）で表されるユニットを有するポリマーを含む被めっき層形成用組成物を基板上に接触させた後、前記基板上の前記被めっき層形成用組成物に対してエネルギーを付与して、前記基板上に被めっき層を形成する被めっき層形成工程と、

前記被めっき層にめっき触媒またはその前駆体を付与する触媒付与工程と、

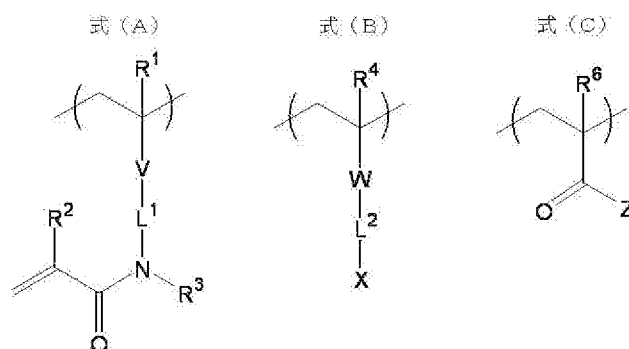
前記めっき触媒またはその前駆体が付与された被めっき層に対してめっき処理を行い、前記被めっき層上に金属膜を形成するめっき工程と、

前記めっき工程後に、金属成分または過酸化水素を含むエッチング液を使用してパターン状金属膜を形成するパターン形成工程と、

前記パターン状金属膜を有する基板と、金属成分または過酸化水素を実質的に含まない酸性溶液とを接触させる酸性溶液接触工程と、

前記パターン状金属膜が形成されていない領域の前記被めっき層を、プラズマエッチング処理により除去する被めっき層除去工程と、を備える、パターン状金属膜を有する積層体の製造方法。

## [化1]



（式（A）～式（C）中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>、およびR<sup>6</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、またはメチル基を表す。R<sup>3</sup>は、水素原子、メチル基、エチル基、*t*-ブチル基、または*n*-ブチル基を表す。Vおよび

Wは、それぞれ独立に、単結合、エステル基、アミド基、またはフェニレン基を表す。L<sup>1</sup>は、2価の炭化水素基を表す。L<sup>2</sup>は、単結合、または、2価の有機基を表す。Xは、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、またはそれらの塩を表す。Zは、-OR<sup>7</sup>基、または、-N(R<sup>8</sup>)<sub>2</sub>基を表す。R<sup>7</sup>は、アルキル基、フェニル基、またはそれらを組み合わせた基を表す。なお、R<sup>7</sup>には、-O-（酸素原子）が含まれていてもよい。R<sup>8</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、または、-O-を含んでいてもよいアルキル基を表す。なお、R<sup>8</sup>は、互いに結合して環を形成していてもよい。）

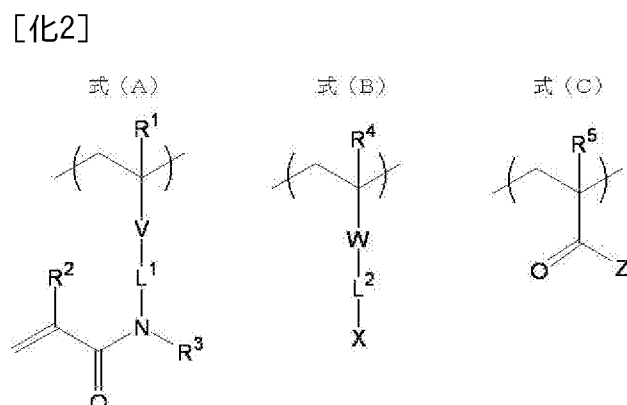
[請求項2] 前記エッチング液が酸性である、請求項1に記載のパターン状金属膜を有する積層体の製造方法。

[請求項3] 前記金属成分が、銅イオンまたは鉄イオンである、請求項1または2に記載のパターン状金属膜を有する積層体の製造方法。

[請求項4] 前記酸性溶液が、塩酸水溶液、硫酸水溶液、または硝酸水溶液である、請求項1～3のいずれかに記載のパターン状金属膜を有する積層体の製造方法。

[請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載の製造方法によって製造されたパターン状金属膜を有する積層体と、前記パターン状金属膜を有する積層体上に設けられる絶縁層とを備える配線基板。

[請求項6] 式(A)で表されるユニット、式(B)で表されるユニット、および式(C)で表されるユニットを有するポリマーを含む被めっき層形成用組成物。

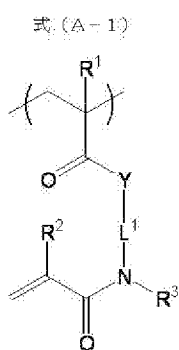




(式(A)～式(C)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、および $R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子、またはメチル基を表す。 $R^3$ は、水素原子、メチル基、エチル基、 $t$ -ブチル基、または $n$ -ブチル基を表す。 $V$ および $W$ は、それぞれ独立に、単結合、エステル基、アミド基、またはフェニレン基を表す。 $L^1$ は、2価の炭化水素基を表す。 $L^2$ は、単結合、または、2価の有機基を表す。 $X$ は、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、またはそれらの塩を表す。 $Z$ は、 $-OR^7$ 基、または、 $-N(R^8)_2$ 基を表す。 $R^7$ は、アルキル基、フェニル基、またはそれらを組み合わせた基を表す。なお、 $R^7$ には、 $-O-$ (酸素原子)が含まれていてもよい。 $R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子、または、 $-O-$ を含んでいてもよいアルキル基を表す。なお、 $R^8$ は、互いに結合して環を形成していてもよい。)

[請求項7] 前記式(A)で表されるユニットが、式(A-1)で表されるユニットである、請求項6に記載の被めっき層形成用組成物。

[化3]

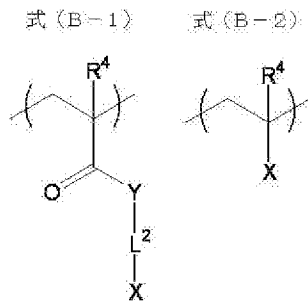


(式(A-1)中、 $R^1$ 、および $R^2$ は、それぞれ独立に、水素原子、またはメチル基を表す。 $Y$ は、酸素原子、または $-NR^5-$ 基を表す。 $R^5$ は、水素原子、メチル基、エチル基、 $t$ -ブチル基、または $n$ -ブチル基を表す。 $L^1$ は、2価の炭化水素基を表す。)

[請求項8]  $L^1$ が、メチル基、エチル基、およびプロピル基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよい炭素数1～6の2価の直鎖状炭化水素基である、請求項7に記載の被めっき層形成用組成物。

[請求項9] 前記式 (B) で表されるユニットが、式 (B-1) で表されるユニット、または式 (B-2) で表されるユニットである、請求項6～8のいずれかに記載の被めっき層形成用組成物。

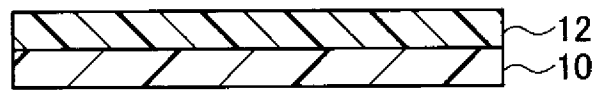
[化4]



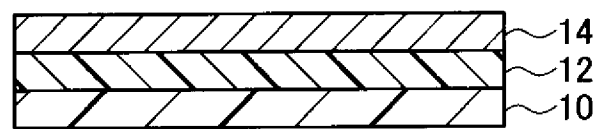
(式 (B-1) および (B-2) 中、R<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、またはメチル基を表す。Yは、酸素原子、または-NR<sup>5</sup>-基を表す。R<sup>5</sup>は、水素原子、メチル基、エチル基、t-ブチル基、またはn-ブチル基を表す。L<sup>2</sup>は、メチル基、エチル基、およびプロピル基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよい炭素数1～6の2価の直鎖状炭化水素基、エチレンオキシド基、プロピレンオキシド基、または、エステル基を有する炭素数2～8の2価の炭化水素基を表す。Xは、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、またはそれらの塩を表す。)

[図1]

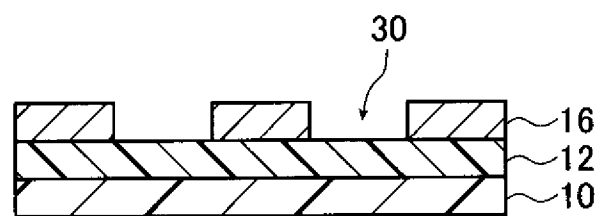
(A)



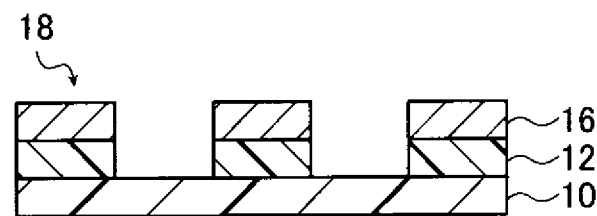
(B)



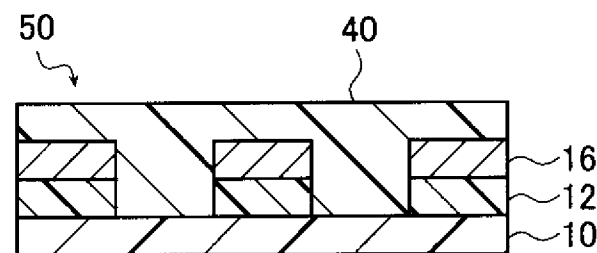
(C)



(D)

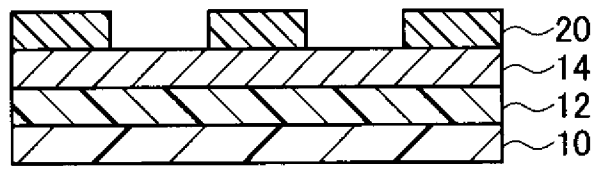


(E)

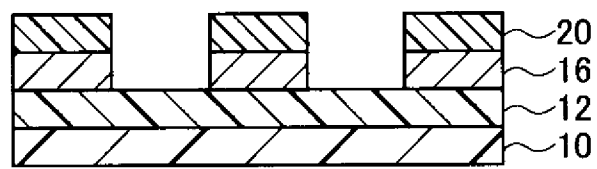


[図2]

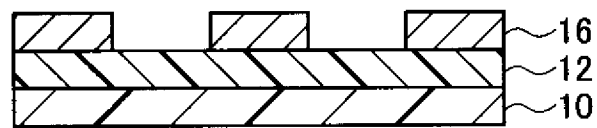
(A)



(B)

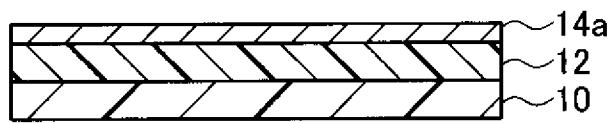


(C)

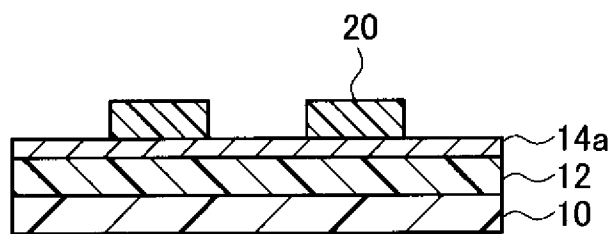


[図3]

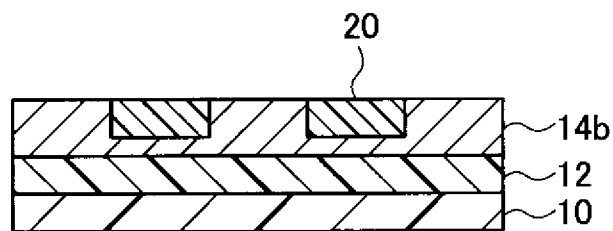
(A)



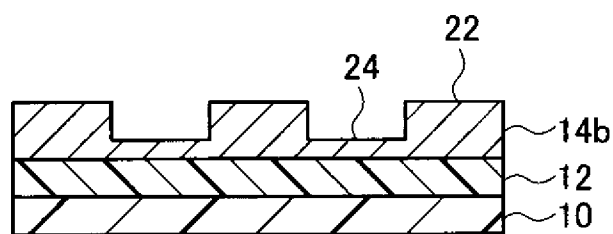
(B)



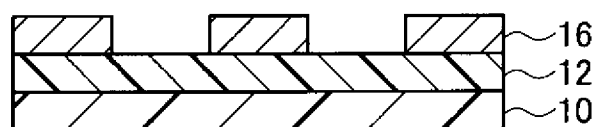
(C)



(D)



(E)



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058433

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05K3/18(2006.01)i, H05K1/09(2006.01)i, H05K3/06(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)

H05K3/18, H05K1/09, H05K3/06

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 | 1996-2012 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2012 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2012 |

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. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 2007-287994 A (Fujifilm Corp.),<br>01 November 2007 (01.11.2007),<br>claims 1 to 4; paragraphs [0023] to [0163]<br>& US 2009/0277672 A1 & EP 2012568 A1<br>& WO 2007/123022 A1 & TW 200806128 A | 1-9                   |
| Y         | JP 2008-135685 A (Fujifilm Corp.),<br>12 June 2008 (12.06.2008),<br>claims 1, 9, 18 to 20; paragraphs [0181] to<br>[0191], [0288]<br>(Family: none)                                                | 1-9                   |
| Y         | JP 2001-196728 A (Toshiba Chemical Corp.),<br>19 July 2001 (19.07.2001),<br>paragraph [0030]<br>(Family: none)                                                                                     | 1-5                   |

☒ 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  
05 June, 2012 (05.06.12)

Date of mailing of the international search report  
19 June, 2012 (19.06.12)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2012/058433

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                           | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 2004-311912 A (Sony Corp.),<br>04 November 2004 (04.11.2004),<br>paragraph [0039]<br>(Family: none)       | 1-5                   |
| Y         | JP 2008-277717 A (Fujifilm Corp.),<br>13 November 2008 (13.11.2008),<br>paragraph [0219]<br>(Family: none)   | 2-3                   |
| A         | JP 2010-77322 A (Fujifilm Corp.),<br>08 April 2010 (08.04.2010),<br>entire text<br>(Family: none)            | 1-9                   |
| A         | JP 2000-204480 A (Origin Electric Co., Ltd.),<br>25 July 2000 (25.07.2000),<br>entire text<br>(Family: none) | 1-9                   |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H05K3/18(2006.01)i, H05K1/09(2006.01)i, H05K3/06(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（I P C））

Int.Cl. H05K3/18, H05K1/09, H05K3/06

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   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 2 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 2 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 2 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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| Y               | JP 2007-287994 A（富士フイルム株式会社）2007. 11. 01,<br>【請求項 1】－【請求項 4】，段落【0023】－【0163】<br>& US 2009/0277672 A1 & EP 2012568 A1 & WO 2007/123022 A1<br>& TW 200806128 A | 1-9            |
| Y               | JP 2008-135685 A（富士フイルム株式会社）2008. 06. 12,<br>【請求項 1】，【請求項 9】，【請求項 18】－【請求項 20】，段落【0181】<br>－【0191】，【0288】（ファミリーなし）                                           | 1-9            |

☒ 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

0 5 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）  
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5  
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）

飛田 雅之

3 S

4 4 8 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 9 1



| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                   |                |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| Y                     | JP 2001-196728 A (東芝ケミカル株式会社) 2001. 07. 19,<br>段落【0030】 (ファミリーなし) | 1-5            |
| Y                     | JP 2004-311912 A (ソニー株式会社) 2004. 11. 04,<br>段落【0039】 (ファミリーなし)    | 1-5            |
| Y                     | JP 2008-277717 A (富士フイルム株式会社) 2008. 11. 13,<br>段落【0219】 (ファミリーなし) | 2-3            |
| A                     | JP 2010-77322 A (富士フイルム株式会社) 2010. 04. 08,<br>全文 (ファミリーなし)        | 1-9            |
| A                     | JP 2000-204480 A (オリジン電気株式会社) 2000. 07. 25,<br>全文 (ファミリーなし)       | 1-9            |