

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 2 部門第 4 区分

【発行日】平成 23 年 9 月 29 日 (2011.9.29)

【公開番号】特開 2008-260272 (P2008-260272A)

【公開日】平成 20 年 10 月 30 日 (2008.10.30)

【年通号数】公開・登録公報 2008-043

【出願番号】特願 2008-48112 (P2008-48112)

【国際特許分類】

**B 3 2 B 27/16 (2006.01)**

**G 0 3 F 7/029 (2006.01)**

**G 0 3 F 7/40 (2006.01)**

**H 0 1 L 21/027 (2006.01)**

**G 0 3 F 7/038 (2006.01)**

**B 3 2 B 15/08 (2006.01)**

【F I】

B 3 2 B 27/16

G 0 3 F 7/029

G 0 3 F 7/40 5 2 1

H 0 1 L 21/30 5 6 8

G 0 3 F 7/038 5 0 1

B 3 2 B 15/08 J

【手続補正書】

【提出日】平成 23 年 8 月 11 日 (2011.8.11)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材と、

ラジカル重合開始部位と該基材に直接化学結合可能な部位とを有する化合物を用いて形成した重合開始層と、

ラジカル重合可能な不飽和部位を有する化合物、及び、加熱又は露光によりラジカルを発生しうる化合物を含有するポリマー前駆体層と、  
をこの順に有することを特徴とする積層体。

【請求項 2】

前記重合開始層が、加熱又は露光によりラジカルを発生しうる化合物を更に含有することを特徴とする請求項 1 に記載の積層体。

【請求項 3】

前記加熱又は露光によりラジカルを発生しうる化合物が、ハロオキシ酸塩、トリハロメチルトリアジン類、アシロキシムエステル、ビイミダゾール化合物、及びチタノセン化合物からなる群から選択された 1 種以上であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の積層体。

【請求項 4】

前記加熱及び露光によりラジカルを発生しうる化合物が、トリハロメチルトリアジン類、ビイミダゾール化合物、及びハロオキシ酸塩からなる群から選択された 1 種以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載の積層体。

## 【請求項 5】

前記加熱及び露光によりラジカルを発生しうる化合物がハロオキソ酸塩であることを特徴とする請求項 1～請求項 4 のいずれか 1 項に記載の積層体。

## 【請求項 6】

前記ポリマー前駆体層が、前記加熱及び露光によりラジカルを発生しうる化合物を 0.1 質量%以上 20 質量%以下の範囲で含むことを特徴とする請求項 1～請求項 5 のいずれか 1 項に記載の積層体。

## 【請求項 7】

前記重合開始層が、前記加熱及び露光によりラジカルを発生しうる化合物を 0.1 質量%以上 20 質量%以下の範囲で含むことを特徴とする請求項 2～請求項 6 のいずれか 1 項に記載の積層体。

## 【請求項 8】

前記ラジカル重合可能な不飽和部位を有する化合物が、金属イオン又は金属塩を吸着する部位を更に有することを特徴とする請求項 1～請求項 7 のいずれか 1 項に記載の積層体。

## 【請求項 9】

前記ラジカル重合可能な不飽和部位を有する化合物が、無電解めっき触媒又はその前駆体を吸着する部位を更に有することを特徴とする請求項 1～請求項 7 のいずれか 1 項に記載の積層体。

## 【請求項 10】

前記ポリマー前駆体層が、前記ラジカル重合可能な不飽和部位を有する化合物を複数種含有することを特徴とする請求項 1～請求項 9 のいずれか 1 項に記載の積層体。

## 【請求項 11】

前記重合開始層が、前記ラジカル重合開始部位と該基材に直接化学結合可能な部位とを有する化合物が前記基材に化学結合してなる層であることを特徴とする請求項 1～請求項 10 のいずれか 1 項に記載の積層体。

## 【請求項 12】

請求項 1～請求項 11 のいずれか 1 項に記載の積層体に対し、360 nm～700 nm の波長の全面露光を行い、前記ラジカル重合可能な不飽和部位を有する化合物を前記重合開始層表面に直接結合してポリマーを生成させることを特徴とするポリマー膜形成方法。

## 【請求項 13】

請求項 1～請求項 11 のいずれか 1 項に記載の積層体に対し、360 nm～700 nm の波長の像様露光を行い、前記ラジカル重合可能な不飽和部位を有する化合物を前記重合開始層表面に直接結合してポリマーを生成させることを特徴とするポリマーパターン形成方法。

## 【請求項 14】

請求項 13 に記載のポリマーパターン形成方法にて生成したポリマーに金属イオン又は金属塩を吸着させた後、該金属イオン又は金属塩中の金属イオンを還元し金属粒子を析出させる工程を有することを特徴とする金属パターン形成方法。

## 【請求項 15】

請求項 13 に記載のポリマーパターン形成方法にて生成したポリマーに無電解めっき触媒又はその前駆体を吸着させた後、無電解めっきを行い、めっき膜を形成する工程を有することを特徴とする金属パターン形成方法。

## 【請求項 16】

前記無電解めっきを行った後に、更に電気めっきを行うことを特徴とする請求項 15 に記載の金属パターン形成方法。

## 【請求項 17】

請求項 14～請求項 16 のいずれか 1 項に記載の金属パターン形成方法により形成された金属パターンを有するプリント配線基板。

## 【請求項 18】

請求項 1 4 ~ 請求項 1 6 のいずれか 1 項に記載の金属パターン形成方法により形成された金属パターンを有する薄層トランジスタ。

【請求項 1 9】

請求項 1 7 に記載のプリント配線基板を備えた装置。

【請求項 2 0】

請求項 1 8 に記載の薄層トランジスタを備えた装置。

【請求項 2 1】

請求項 1 4 ~ 請求項 1 6 のいずれか 1 項に記載の金属パターン形成方法により形成された金属パターンを用いたフォトマスク。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 0 1】

本発明は、積層体、ポリマー膜形成方法、ポリマーパターン形成方法、金属パターン形成方法、プリント配線基板、薄層トランジスタ、装置、及びフォトマスクに関する。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 0 9】

本発明の前記従来における問題点を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。

即ち、本発明の第 1 の目的は、グラフトポリマーを高感度で生成しうる積層体、及び該積層体を用い、高感度でポリマー膜又はポリマーパターンを形成する方法を提供することにある。

本発明の第 2 の目的は、前記ポリマーパターン形成方法を用い、基材との密着性に優れた金属パターンを形成する金属パターン形成方法を提供することにある。

本発明の第 3 の目的は、前記金属パターン形成方法により形成された金属パターンを有するプリント配線基板、薄層トランジスタ、フォトマスク、該プリント配線基板を備えた装置、及び該薄層トランジスタを備えた装置を提供することにある。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 1 0】

本発明者らは、検討の結果、以下の手段にて上記問題点を解決しうることを見出した。

すなわち、

本発明の積層体は、基材と、ラジカル重合開始部位と該基材に直接化学結合可能な部位とを有する化合物を用いて形成した重合開始層と、ラジカル重合可能な不飽和部位を有する化合物、及び、加熱又は露光によりラジカルを発生しうる化合物を含有するポリマー前駆体層と、をこの順に有することを特徴とする。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 1 1】

本発明の積層体において、重合開始層が加熱又は露光によりラジカルを発生しうる化合物を更に含有するが好ましい。

また、本発明における重合開始層及びポリマー前駆体層中の加熱及び露光によりラジカルを発生しうる化合物が、ハロオキシ酸塩、トリハロメチルトリアジン類、アシロキシムエステル、ビミダゾール化合物、及びチタノセン化合物からなる群から選択された１種以上であることが好ましい。中でも、トリハロメチルトリアジン類、ビミダゾール化合物、及びハロオキシ酸塩からなる群から選択された１種以上であることが好ましく、ハロオキシ酸塩が特に好ましい。

【手続補正６】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００１２

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００１２】

本発明におけるポリマー前駆体層は、加熱及び露光によりラジカルを発生しうる化合物を０．１質量％以上０質量％以下の範囲で含むことが好ましい。

また、重合開始層は、加熱及び露光によりラジカルを発生しうる化合物を０．１質量％以上２０質量％以下の範囲で含むことが好ましい。

【手続補正７】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００１３

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００１３】

本発明の積層体において、特に、金属パターンへの応用の観点から、ラジカル重合可能な不飽和部位を有する化合物が、金属イオン又は金属塩を吸着する部位、或いは、無電解めっき触媒又はその前駆体を吸着する部位を更に有することが好ましい。

また、本発明の積層体において、ポリマー前駆体層が、ラジカル重合可能な不飽和部位を有する化合物を複数種含有することも好ましい態様の一つである。

【手続補正８】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００１４

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００１４】

本発明のポリマー膜形成方法は、本発明の積層体に対し、３６０ｎｍ～７００ｎｍの波長の全面露光を行い、前記ラジカル重合可能な不飽和部位を有する化合物を前記重合開始層表面に直接結合してポリマーを生成させることを特徴とする。

【手続補正９】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００１５

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００１５】

本発明のポリマーパターン形成方法は、本発明の積層体に対し、３６０ｎｍ～７００ｎｍの波長の像露光を行い、前記ラジカル重合可能な不飽和部位を有する化合物を前記重合開始層表面に直接結合してポリマーを生成させることを特徴とする。

【手続補正１０】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００１６

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

本発明の金属パターン形成方法の第1の態様は、本発明のポリマーパターン形成方法にて生成したポリマーに金属イオン又は金属塩を吸着させた後、該金属イオン又は金属塩中の金属イオンを還元し金属粒子を析出させる工程を有することを特徴とする。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

また、本発明の金属パターン形成方法の第2の態様は、本発明のポリマーパターン形成方法にて生成したポリマーに無電解めっき触媒又はその前駆体を吸着させた後、無電解めっきを行い、めっき膜を形成する工程を有することを特徴とする。

なお、この態様において、無電解めっきを行った後に、更に電気めっきを行うことが好ましい。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0019】

本発明によれば、グラフトポリマーを高感度で生成しうる積層体、及び該積層体を用い、高感度でポリマー膜又はポリマーパターンを形成する方法を提供することができる。

また、本発明のポリマーパターン形成方法を用い、基材との密着性に優れる金属パターンを形成する金属パターン形成方法を提供することができる。

更に、本発明の金属パターン形成方法により形成された金属パターンを有するプリント配線基板、薄層トランジスタ、フォトマスク、該プリント配線基板を備えた装置、及び該薄層トランジスタを備えた装置を提供することができる。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

< 積層体 >

まず、本発明の積層体について詳細に説明する。

本発明の積層体は、(A)基材と、(B)ラジカル重合開始部位と該基材に直接化学結合可能な部位とを有する化合物を用いて形成した重合開始層と、(C)ラジカル重合可能な不飽和部位を有する化合物、及び、加熱又は露光によりラジカルを発生しうる化合物を含有するポリマー前駆体層と、をこの順に有する。

以下、本発明の積層体を構成する(A)基材、(B)重合開始層、及び(C)ポリマー前駆体層について、順に説明する。

なお、本明細書では、本発明の積層体を用いて生成したポリマー(本発明の積層体を適用した、本発明のポリマー膜形成方法、ポリマーパターン形成方法、及び金属パターン形成方法により生成したポリマーを含む)を、「グラフトポリマー」と称する場合がある。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0021】

## 〔(A) 基材〕

本において用いられる基材は、用途に応じた機能や物性を有し、更に(B)重合開始層や(C)ポリマー前駆体層を形成しうる程度の保形性を有していれば、特に制限されるものではなく、基材の構成材料としては、有機材料、無機材料、或いは有機材料と無機材料とのハイブリッド材料のいずれでもよい。

具体的には、基材としては、PET、ポリプロピレン、ポリイミド、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂などの有機材料や、ガラス、石英、ITO等の無機材料が用いられる。

なお、基材がガラス基板である場合、例えば、ケイ素ガラス基板、無アルカリガラス基板、石英ガラス基板、ガラス基材表面にITO膜を形成してなる基板等が用いられる。

## 【手続補正15】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0024

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0024】

## 〔(B) 重合開始層〕

本発明における(B)重合開始層は、ラジカル重合開始部位と該基材に直接化学結合可能な部位とを有する化合物を用いて形成される。この(B)重合開始層は、ラジカル重合開始部位と基材に直接化学結合可能な部位とを有する化合物が基材に化学結合してなる層となる。なお、この重合開始層は、360nm～700nmの波長のレーザー露光により、ラジカルを発生するものであることが好ましい。

なお、この重合開始層の膜厚は、使用するラジカル重合開始部位と基材に直接化学結合可能な部位とを有する化合物により異なるが、1nm～1μmが好ましい範囲である。

以下、重合開始層を構成する、(b-1)ラジカル重合開始部位と基材に直接化学結合可能な部位とを有する化合物(以下、適宜、「基材結合性ラジカル重合開始剤」と称する。)について説明する。

## 【手続補正16】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0043

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0043】

(b-2)ラジカル発生剤の含有量は、特に制限はないが、重合開始層を形成する基材結合性ラジカル重合開始剤や、積層体の用途に応じて、決定すればよい。

一般的には、重合開始層中に0.1質量%以上20質量%以下の範囲で含まれていることが好ましく、0.1質量%以上10質量%以下の範囲で含まれていることがより好ましい。

例えば、後述のように、本発明の積層体を用いてポリマーパターンを形成する場合、重合開始層のパターンの非形成領域にはラジカル発生剤が残存することになるため、この非形成領域に吸収が存在することが好ましくない態様であれば、該ラジカル発生剤の吸収について加味する必要がある。具体的には、重合開始層中の吸収を1以下、好ましくは0.5以下とすることが望ましい。

なお、本発明における吸収値は、一般的な吸収測定器により、露光波長の吸収強度を測定することで求められる。

## 【手続補正17】

## 【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 7 1

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 7 1 】

〔 ( C ) ポリマー前駆体層 〕

本発明における ( C ) ポリマー前駆体層は、( c - 1 ) ラジカル重合可能な不飽和部位を有する化合物（以下、単に、「重合性化合物」と称する場合がある。）、及び、( c - 2 ) 加熱又は露光によりラジカルを発生しうる化合物（以下、単に「ラジカル発生剤」と称する。）を含有する。

以下、( C ) ポリマー前駆体層を構成する ( c - 1 ) 及び ( c - 2 ) 成分について説明する。

なお、以降、本発明におけるポリマー前駆体層を、「グラフトポリマー前駆体層」と称する場合がある。

【手続補正 1 8】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 1 0 2

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 1 0 2 】

< ポリマー膜形成方法、及びポリマーパターン形成方法 ( 1 ) >

本発明のポリマー膜形成方法は、本発明の積層体に対し、360nm～700nmの波長の全面露光を行い、ラジカル重合可能な不飽和部位有する化合物を重合開始層表面に直接結合してポリマーを生成させることを特徴とする。

また、本発明のポリマーパターンの形成方法 ( 1 )は、本発明の積層体に対し、360nm～700nmの波長の像露光を行い、ラジカル重合可能な不飽和部位有するポリマーを重合開始層表面に直接結合してポリマーを生成させることを特徴とする。

【手続補正 1 9】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 1 0 9

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 1 0 9 】

< ポリマーパターンの形成方法 ( 2 ) >

本発明のポリマーパターンの形成方法 ( 2 )は、光開裂によりラジカルを発生しうるラジカル発生部位と基材結合部位とを有する化合物を支持体に結合させる工程（以下、化合物結合工程と称する。）と、パターン露光を行い、露光領域の該ラジカル発生部位を失活させる工程（以下、失活工程と称する。）と、前記基材上に、重合性化合物を接触させた後、全面露光を行い、前記パターン露光時における未露光領域に残存した該ラジカル発生部位に光開裂を生起させ、ラジカル重合を開始させることでポリマーを生成させる工程（以下、グラフトポリマー生成工程と称する。）と、をこの順に行うことを特徴とする。

【手続補正 2 0】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 1 1 0

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 1 1 0 】

前記化合物結合工程は、前述の重合開始層を形成する方法を適用することができる。

続いて、この方法で得られた光開裂によりラジカルを発生しうるラジカル発生部位と基材結合部位とを有する化合物（光開裂化合物（Q - Y））が導入された基材に対して、失活工程が施される。

つまり、失活工程では、光開裂化合物（Q - Y）が導入された基材に対し、予め、グラフトポリマーを生成させたくない領域に沿ってパターン露光を行い、露光領域のラジカル発生部位（Y）を光開裂させてラジカル発生能を失活させることで、基材表面に、ラジカル発生領域とラジカル発生能失活領域とを形成する。

ここで、失活工程におけるパターン露光は、ポリマーパターンの形成方法（１）におけるパターン露光を適用することができる。

【手続補正２１】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】０１１２

【補正方法】変更

【補正の内容】

【０１１２】

以上のように、本発明のポリマー膜の形成方法により、基材上にポリマーが全面に直接結合されたポリマー膜を作製することができる。

また、本発明のポリマーパターンの形成方法（１）又は（２）により、基材上にポリマーがパターン状に直接結合されたポリマーパターンを作製することができる。

なお、得られるポリマーからなる膜（ポリマー膜）は、膜厚が $0.1 \text{ g/m}^2 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ の範囲にあることが好ましく、 $0.3 \text{ g/m}^2 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ が更に好ましく、最も好ましくは、 $0.5 \text{ g/m}^2 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ の範囲である。

【手続補正２２】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】０１１３

【補正方法】変更

【補正の内容】

【０１１３】

< ポリマー膜、ポリマーパターンの応用 >

上記のようにして得られた、本発明のポリマー膜形成方法より得られたポリマー膜、本発明のポリマーパターン形成方法により得られたポリマーパターンは、生成したポリマーの有する相互作用性基により、様々な表面修飾が可能となる。

例えば、基材上に結合したポリマーが、極性基、親水性基、イオン性基を有する場合、導電性素材を付着させるなどの手段の導電性付与工程を施すことにより、導電膜や金属パターンを形成することができる。

【手続補正２３】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】０１１４

【補正方法】変更

【補正の内容】

【０１１４】

< 金属パターンの形成方法 >

本発明の金属パターン形成方法は、以下の２つの態様がある。

即ち、本発明の金属パターン形成方法の第１の態様は、本発明のポリマーパターン形成方法にて生成したポリマーに金属イオン又は金属塩を吸着させた後、該金属イオン又は金属塩中の金属イオンを還元し金属粒子を析出させる工程を有することを特徴とする。

また、本発明の金属パターン形成方法の第２の態様は、本発明のポリマーパターン形成方法にて生成したポリマーに無電解めっき触媒又はその前駆体を吸着させた後、無電解めっきを行いめっき膜を形成する工程を有することを特徴とする。

以下、この２態様について説明する。

【手続補正２４】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】０１４０



## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0140】

以上説明した、2つの態様により、金属パターンが形成される。

この金属パターンは、電子材料の配線や電極として好適に用いることができ、薄層トランジスタなどへの応用に好適である。

なお、上記の2つの態様を、全面にポリマーが生成しているポリマー膜に対して適用した場合には、全面に導電性が付与され、導電膜を形成することができる。

## 【手続補正25】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0141

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0141】

## 〔その他の応用〕

上記のようにして得られた、本発明のポリマー膜形成方法により得られたポリマー膜、本発明のポリマーパターン形成方法により得られたポリマーパターンは、基材上に結合したポリマーが、極性基、親水性基、イオン性基を有する場合、染料を付着させるなどの手段を用いることにより、着色膜や着色パターンを形成することができる。

ここで用いられる染料は、電荷を有するものが好ましく、更に、特定の分子間相互作用により吸着が可能である構造を有するものが好ましい。

具体的には、ポリマーがアニオン性の官能基を有する場合には、カチオン性のメチレンブルーなどを用い、ポリマーがカチオン性の官能基を有する場合には、アニオン性のエリスロシンなどを用いることで、染料がポリマーの官能基に吸着し、所望の着色膜や着色パターンを形成することができる。

## 【手続補正26】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0190

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0190】

## - 露光 -

グラフトポリマー前駆体層を備えた基材H2（積層体）を、高圧水銀灯露光機（ウシオ電機社製）で所定のパターンに従って光量 $50\text{ mJ/cm}^2$ で露光した。露光後、1質量%炭酸ナトリウム水溶液に1分間浸漬し現像を行い、エアーガンで乾燥した。

しかしながら、この工程では現像に耐えうる程の膜の硬化ができず、現像時にグラフトポリマー前駆体層は全て溶解、剥離してしまった。また、原子間力顕微鏡（Nanopix 1000：セイコーインスツルメンツ社製）を使用して観察したが、ポリマーパターンの形成は確認できなかった。

## 【手続補正27】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0193

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0193】

## - 露光 -

グラフトポリマー前駆体層を備えた基材I2（積層体）を、405nmの発信波長を有するレーザー露光機で所定のパターンに従って光量 $50\text{ mJ/cm}^2$ で露光した。露光後、1質量%炭酸ナトリウム水溶液に1分間浸漬し現像を行い、エアーガンで乾燥した。

しかしながら、この工程では現像に耐えうる程の膜の硬化ができず、現像時にグラフト

ポリマー前駆体層は全て溶解、剥離してしまった。また、原子間力顕微鏡（N a n o p i x 1 0 0 0 : セイコーインスルメンツ社製）を使用して観察したが、ポリマーパターンの形成は確認できなかった。