

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810084618.5

[51] Int. Cl.

G03F 7/09 (2006.01)

G03F 1/00 (2006.01)

H01L 21/00 (2006.01)

C23C 28/00 (2006.01)

H05K 3/10 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 9 月 17 日

[11] 公开号 CN 101266408A

[22] 申请日 2008.3.13

[21] 申请号 200810084618.5

[30] 优先权

[32] 2007. 3. 16 [33] JP [31] 068417/2007

[71] 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本东京都港区西麻布 2 丁目 26 番 30 号

[72] 发明人 松下泰明

[74] 专利代理机构 北京北新智诚知识产权代理有限公司
代理人 耿小强

权利要求书 2 页 说明书 52 页

[54] 发明名称

层压体、和使用它的接枝膜形成方法及接枝图案的形成方法

[57] 摘要

本发明提供一种层压体、和使用它的接枝膜形成方法及接枝图案的形成方法，具体地说，是涉及一种在高敏感度下生成接枝聚合物的层压体、和使用该层压体在高敏感度下形成接枝膜或接枝图案的方法。所述层压体的特征在于依次具有基材、聚合引发层、接枝聚合物前体层，所述聚合引发层通过在上述基材上化学键合具有自由基聚合引发部位和可以直接化学键合到该基材上的部位的化合物来获得，所述接枝聚合物前体层含有具有能自由基聚合的不饱和部位的化合物、和能通过加热或曝光产生自由基的化合物，对该层压体进行全面曝光或图像状曝光，在上述聚合引发层表面上直接键合上述具有能自由基聚合的不饱和部位的聚合物，使其生成接枝聚合物。

1、一种层压体，其特征是依次具有基材、聚合引发层、接枝聚合物前体层，所述聚合引发层通过在上述基材上化学键合具有自由基聚合引发部位和可以直接化学键合到该基材上的部位的化合物来获得，所述接枝聚合物前体层含有具有自由基可以聚合的不饱和部位的化合物、和通过加热或曝光可以产生自由基的化合物。

2、如权利要求1中所述的层压体，其特征是上述聚合引发层进一步含有通过加热或曝光可以产生自由基的化合物。

3、如权利要求1或2中记载的层压体，其特征是上述通过加热或曝光可以产生自由基的化合物选自卤代含氧酸盐、三卤代甲基三嗪类、酰基肟酯、联咪唑化合物、和二茂钛化合物中的一种以上。

4、如权利要求1或2中记载的层压体，其特征是上述通过加热或曝光可以产生自由基的化合物是选自三卤代甲基三嗪类、联咪唑化合物和卤代含氧酸盐的一种以上。

5、如权利要求1中记载的层压体，其特征是上述通过加热和曝光可产生自由基的化合物是卤代含氧酸盐。

6、如权利要求1中记载的层压体，其特征是上述接枝前体层含有0.1质量%以上、20质量%以下范围的通过上述加热和曝光可产生自由基的化合物。

7、如权利要求2中记载的层压体，其特征在于上述聚合引发层含有0.1质量%以上、20质量%以下范围通过上述加热和曝光可产生自由基的化合物。

8、如权利要求1中记载的层压体，其特征是上述具有可以自由基聚合的不饱和部位的聚合物进一步具有吸附金属离子或金属盐的部位。

9、如权利要求1中记载的层压体，其特征是上述具有可以自由基聚合的不饱和部位的聚合物进一步具有可吸附化学电镀催化剂或其前体的部位。

10、如权利要求1中记载的层压体，其特征是上述接枝聚合物前体层含有多种具有上述可以自由基聚合的不饱和部位的化合物。

11、一种接枝膜形成方法，其特征是对于依次具有基材、聚合引发层和接枝聚合物前体层的层压体在360nm~700nm的波长进行全面曝光，在上述聚合引发层表面上直接键合上述具有可自由基聚合的不饱和部位的化合物，使其生成接枝聚合物，上述聚合引发层是通过在上述基材上化学键合具有自由基聚合引发部位和可以直接化学键合到该基材上的部位的化合物来获得，上述接枝聚合物前体层含有具有可自由基聚合的不饱和部位的化合物、和可以通过加热或曝光产生自由基的化合物。

12、一种接枝图案形成方法，其特征在于对于依次具有基材、聚合引发层和接枝聚合物前体层的层压体在360nm~700nm的波长进行图像状曝光，在上述聚合引发层表面上直接键合上述具有可自由基聚合的不饱和部位的化合物，使其生成接枝聚合物，上述聚合引发层是通过在上述基材上化学键合具有自由基聚合引发部位和可以直接化学键合到该基材上的部位的化合物来获得，上述接枝聚合物前体层含有具有可自由基聚合的不饱和部位的化合物、和可以通过加热或曝光产生自由基的化合物。

13、一种金属图案的形成方法，其特征在于具有在由权利要求12中记载的接枝图案形成方法中生成的接枝聚合物上吸附金属离子或金属盐后，还原该金属离子或金属盐中的金属离子，使其析出金属粒子的工序。

14、一种金属图案形成方法，其特征在于具有在由权利要求12中记载的接枝图案形成方法中生成的接枝聚合物上吸附化学镀催化剂或其前体后，进行化学镀，形成电镀膜的工序。

15、如权利要求14中记载的金属图案的形成方法，其特征在于上述进行化学镀后，进一步进行电镀。

16、一种印刷配线基板，其具有根据权利要求13~15的任何一项中记载的金属图案形成方法形成的金属图案。

17、一种薄层晶体管，其具有根据权利要求13~15的任何一项中记载的金属图案形成方法形成的金属图案。

18、一种装置，其带有如权利要求16中记载的印刷配线基板。

19、一种装置，其带有如权利要求17中记载的薄膜晶体管。

20、一种光掩膜，其使用如权利要求13~15的任何一项中记载的金属图案形成方法形成的金属图案。

层压体、和使用它的接枝膜形成方法及接枝图案的形成方法

技术领域

本发明涉及一种层压体、接枝膜形成方法、接枝图案的形成方法、金属图案形成方法、印刷配线基板、薄层晶体管、装置和光掩膜。

背景技术

近年来，在固体表面上设置各种功能的技术引入注目，特别是通过对固体表面的聚合物进行表面修饰，因为能改变润湿性、污染性、粘合性、表面摩擦、细胞亲合性等性质，在工业领域上正广泛地开展研究。

其中，公知的在固体表面上直接键合的接枝聚合物进行表面修饰：i) 具有能在固体表面和接枝聚合物之间形成强键的优点，ii) 通过控制接枝聚合物的结构，可以吸附对接枝聚合物的亲合性高的各种物质，进而能赋予表面各种功能。

这样，用接枝聚合物修饰固体表面时，例如在固体表面上照射光，使其生成活性种，以该活性种作为基点，使聚合性化合物聚合的表面接枝聚合法已经被应用（例如参见 Langmuir. 2006. 22. 8571-8575）。

该表面接枝聚合法中，存在这样的问题：为了在固体表面上生成活性种而照射光，在照射曝光能量低的光而使用可见光激光等时，不能有效进行链聚合，不能进行期望的表面修饰。

因此，期望一种即使用低能量的曝光也能有效地生成接枝聚合物的技术。

另一方面，伴随着电子材料的小型化，要求一种可以容易形成的高精密的电子配线的方法。

高精密且导电性优良的微细配线一般是通过真空成膜法等气相法形成的，该方法难以以大面积形成膜厚或膜质均匀的金属膜，迫切期望能形成可信度高的配线、电极等的方法。进而，在大面积的面板上以气相法制膜金属膜时发生的问题是：必须附带巨大的真空成膜装置和气体供给设备等，需要巨大的设备投资。另外也产生了这样的问题：溅镀装置、CVD 装置等真空成膜装置需要驱动真空泵的电力、进行加热基板的电力、产生等离子体的电力等多项电力，伴随着装置的巨大化，该制造装置的消耗成本也在加大。

进而，形成金属配线等时，目前在使用真空成膜装置在基板全部表面上形

成金属膜后，通过蚀刻除去不必要的部分，形成电子配线图案，不过该方法中也存在的问题是：配线的分辨率受限制，金属材料产生浪费。近年来，从环境的角度考虑，要求在制造工序中降低消耗成本，或者有效利用材料资源，更简便地要求是形成期望的分辨率的金属膜图案。

对此，例如提出了化学镀反应中预先在基板上图案配置需要的催化剂层，仅在催化剂层存在的区域选择性地形成金属膜的化学镀技术（例如参见特开 2000-147762 号公报）或在基板表面上形成金属氧化膜（例如 ZnO）后，将金属氧化膜形成图案，在形成的金属氧化膜图案上选择性地形成金属膜图案的方法（例如参见特开 2001-85358 号公报）。这些方法能以期望的图案形成金属配线，但是前者在玻璃基板等表面平滑的基板上以化学镀形成金属膜图案时，基板和被镀膜的粘附性非常弱，有实用上的问题存在，进而难以增加电镀膜的膜厚。另外，后者在基板全部表面上使形成氧化锌膜图案化的工序中，需要使用抗蚀树脂等，工艺复杂，并且因为氧化锌的耐药品性低，难以要求蚀刻率的微小调整，同时在大面积基板上难以提高蚀刻速度的面内均匀性。

并且，作为其改良技术，提出了在感光膜上负载催化剂材料，用紫外线曝光下形成图案化的催化剂层，仅在该区域上形成氧化锌膜，以此为基点通过化学镀形成金属图案的方法（例如参见特开 2003-213436 号公报）。根据该方法，具有形成分辨率高的氧化锌膜图案的优点，但是必须要感光膜等特殊材料，并且到金属膜的形成需要包括 2 个催化层的形成的 5 个工序，工艺复杂。

据此本申请人提出了通过控制红外线激光等，能基于数字数据能直接形成图像的导电性图案材料及其形成方法（例如参见特开 2003-114525 号公报）。该导电性图案材料使用上述表面接枝聚合法，在支持体期望的区域生成接枝聚合物，在其生成区域中具有吸附导电性微粒的结构。根据该结构，能更简便地形成对应于数字数据的高精密度的导电性图案（金属图案）。

并且，该技术中，从高密度地吸附导电性粒子考虑，现状是要求一种在固体表面上有效且高密度地生成接枝聚合物的方法。

发明内容

本发明的课题在于解决上述现有的问题，实现以下的目的。

即，本发明的第一目的在于提供一种在高敏感度下可以生成接枝聚合物的层压体、和使用该层压体，以高敏感度形成接枝膜或接枝图案的方法。

本发明的第二目的在于提供一种使用上述接枝图案的形成方法，形成与基材密合性良好的金属图案的金属图案形成方法。

本发明的第一目的在于提供一种具有通过上述金属图案的形成方法形成的金属图案的印刷配线基板、薄层晶体管、光掩膜、带有该印刷配线基板的装置、和带有该薄层晶体管的装置。

本发明人们经过研究，结果发现通过下面的手段可以解决上述问题。

即，本发明的层压体其特征在于依次具有基材、聚合引发层、接枝聚合物前体层，所述聚合引发层通过在上述基材上化学键合具有自由基聚合引发部位和可以直接化学键合到该基材上的部位的化合物来获得，所述接枝聚合物前体层含有具有可以自由自由基聚合的不饱和部位的化合物、和能通过加热或曝光可以产生自由基的化合物。

在本发明的层压体中，优选聚合引发层进一步含有通过加热或曝光可以产生自由基的化合物。

另外，本发明中的聚合引发层和接枝聚合物前体层中通过加热或曝光可以产生自由基的化合物优选选自卤代含氧酸盐、三卤代甲基三嗪类、酰基肟酯、联咪唑化合物、和二茂钛化合物中的一种以上，其中，优选选自三卤代甲基三嗪、联咪唑化合物和卤代含氧酸盐中的一种以上，特别优选卤代含氧酸盐。

本发明的接枝前体层优选含有0.1质量%以上、20质量%以下的通过加热或曝光可产生自由基的化合物。

另外，聚合引发层优选含有0.1质量%以上、20质量%以下的通过加热或曝光可产生自由基的化合物。

本发明的层压体中，特别从金属图案应用的观点考虑，具有可以自由自由基聚合的不饱和部位的聚合物优选进一步具有吸附金属离子或金属盐的部位，或吸附化学镀催化剂或其前体的部位。

另外，本发明的层压体中，接枝聚合物前体层含有多种具有可以自由自由基聚合的不饱和部位也是优选方案之一。

本发明的接枝膜形成方法的特征在于相对于本发明的层压体，在360nm~700nm的波长进行全部表面的曝光，在上述聚合引发层表面上直接键合上述具有可自由基聚合的不饱和部位的化合物，使其生成接枝聚合物。

本发明的接枝图案形成方法的特征在于相对于本发明的层压体，在360nm~700nm的波长进行图像状曝光，在上述聚合引发层表面上直接键合上述具有可自由基聚合的不饱和部位的化合物，使其生成接枝聚合物。

本发明的金属图案形成方法的第一方案的特征在于，具有在本发明的接枝图案形成方法中生成的接枝聚合物上吸附金属离子或金属盐后，还原该金属离子或金属盐中的金属，使其析出金属粒子的工序。

并且, 本发明的金属图案形成方法的第二方案的特征在于, 具有在本发明的接枝图案形成方法中生成的接枝聚合物上吸附化学镀催化剂或其前体后, 进行化学镀, 形成电镀膜的工序。

并且, 在该形态中, 优选进行化学镀后, 再进行电镀。

本发明的印刷配线基板具有通过本发明的金属图案形成方法形成的金属图案。

本发明的薄层晶体管具有通过本发明的金属图案形成方法形成的金属图案。

并且, 本发明的装置带有本发明的印刷配线基板或薄层晶体管。

进而, 本发明的光掩膜是使用通过本发明的金属图案形成方法形成的金属图案的光掩膜。

根据本发明, 可以提供一种在高敏感度下能生成接枝聚合物的层压体、和使用该层压体、在高敏感度下形成接枝膜或接枝图案的方法。

并且, 使用本发明的接枝图案形成方法, 可以提供一种形成与基材密合性优良的金属图案的金属图案形成方法。

进而, 可以提供具有根据本发明的金属图案形成方法形成的金属图案的印刷配线基板、薄层晶体管、光掩膜、带有该印刷配线基板的装置、和带有该薄层晶体管的装置。

具体实施方式

<层压体>

首先, 对本发明层压体进行详细说明。

本发明的层压体依次具有(A)基材、(B)在上述基材上化学键合具有自由基聚合引发部位和能与该基材直接化学键合的部位的化合物来构成的聚合引发层, 和(C)包含具有可以自由基聚合的不饱和部位的化合物、和通过加热或曝光可以产生自由基的化合物的接枝聚合物前体层。

下面, 依次说明构成本发明的层压体的(A)基材、(B)聚合引发层、和(C)接枝聚合物前体层。

[(A) 基材]

本发明中使用的基材只要是具有适应于用途的功能或物理性质, 进而具有可以形成(B)聚合引发层或(C)接枝聚合物前体层保持大致的形状, 没有特别限制, 作为构成基材的材料, 可以是有机材料、无机材料、或有机材料和无机材料的混合材料中的任何一种。

具体的，作为基材，可以使用 PET、聚丙烯、聚酰亚胺、环氧树脂、丙烯酸树脂、氨基甲酸酯树脂、聚硅酮树脂等有机材料，或玻璃、石英、ITO 等无机材料。

另外，基材是玻璃基板时，例如可以使用硅玻璃基板、无碱玻璃基板、石英玻璃基板、在玻璃基板表面形成 ITO 膜的基板等。

本发明中，从能和构成 (B) 聚合引发层的、具有能直接化学键合到基材上的自由基聚合引发部位的化合物容易形成化学键方面考虑，优选使用表面上预先具有羟基等官能团的玻璃基板或、实施了电晕处理、辉光处理、等离子处理等表面处理的产生羟基、羧基等的树脂基板。

另外，基材的形状没有特别限制。例如是板状基材时，其厚度可以根据使用目的选择，一般是 $10\mu\text{m}\sim 10\text{cm}$ 左右。

〔(B) 聚合引发层〕

本发明中的 (B) 聚合引发层是在基材上化学键合具有自由基聚合引发部位和能直接化学键合到基材的部位的化合物而形成的。另外，该聚合引发层优选的是通过在 $360\text{nm}\sim 700\text{nm}$ 波长的激光下曝光，产生自由基的聚合引发层。

另外，该聚合引发层的膜厚根据使用的具有自由基聚合引发部位和能直接化学键合到基材上的部位的化合物不同而不同，但是优选的是 $1\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ 的范围。

下面说明构成聚合引发层的 (b-1) 具有自由基聚合引发部位和能直接化学键合到基材上的部位的化合物（下面简称为“基材键合性自由基聚合引发剂”）。

〔(b-1) 基材键合性自由基聚合引发剂〕

本发明的基材键合性自由基聚合引发剂只要是在分子的部分中具有通过曝光能产生自由基的部位（自由基聚合引发部位）和能与基材直接化学键合的部位（下面有称为基材结合部位的情况），其形态没有限制，可以是低分子化合物，也可以是高分子化合物。

具体的，例如能列举有 (1) 在分子的一个末端具有自由基聚合引发部位，另一末端具有基材结合部位的低分子化合物，(2) 在分子的一个末端具有自由基聚合引发部位，另一个末端具有基材结合部位的均聚物，(3) 具有自由基聚合引发部位的单体和具有基材结合部位的单体共聚获得的共聚物。

这里，作为基材键合性自由基聚合引发剂中的自由基聚合引发部位，例如能列举有通过后述的光裂解能产生自由基的部位。

并且，作为基材键合性自由基聚合引发剂中的基材结合部位，除了硅烷偶联剂、环状醚基、异氰酸酯基、羧基等由该部位单体可形成与基材直接化学键合的官能团以外，例如能列举有羟基这样的二异氰酸酯等交联剂结合使用下与基材结合的官能团（换句话说，通过和交联剂组合能和基材键合的交联性基团）等。

本发明中作为基材键合性自由基聚合引发剂，例如作为自由基聚合引发部位，优选使用具有通过光裂解能产生自由基的部位（Y），进而具有基材键合部位（Q）的化合物（下面称为“光裂解化合物（Q-Y）”）。

这里，能通过光裂解产生自由基的部位（下面只称为“光裂解型自由基聚合引发部位（Y）”）是包含通过光裂解的单键的结构。

作为该通过光裂解的单键，可以列举的有利用羰基的 α 裂解、 β 裂解反应、光傅立叶变换反应、苯甲酰甲基酯的裂解反应、硫酰亚胺裂解反应、磺酰酯裂解反应、N-羟基磺酰基酯裂解反应、苄基酰亚胺裂解反应、活性卤素化合物的裂解反应等可裂解的单键。通过这些反应，由光可以裂解的单键被断开。作为该可裂解的单键有C—C键、C—N键、C—O键、C—Cl键、N—O键、和S—N键等。

另外，包含由该光裂解的单键的光裂解型自由基聚合引发部位（Y）由于是接枝聚合的起点，所以通过光裂解的单键断开的话，具有通过该裂解反应产生自由基的功能。这样，作为具有由光裂解的单键且能产生自由基的光裂解型自由基聚合引发部位（Y）的结构可列举具有包含以下基团的结构。

即，有芳香族酮基、苯甲酰甲酯基、硫酰亚胺基、磺酰酯基、N-羟基磺酰酯基、苄基酰亚胺基、三氯甲基、苄基氯化物基等。

这样的光裂解型自由基聚合引发部位（Y）如果通过曝光裂解，产生自由基的话，在该自由基周围存在聚合性化合物的情况下，该自由基作为接枝聚合反应起点的功能，可以生成接枝聚合物。

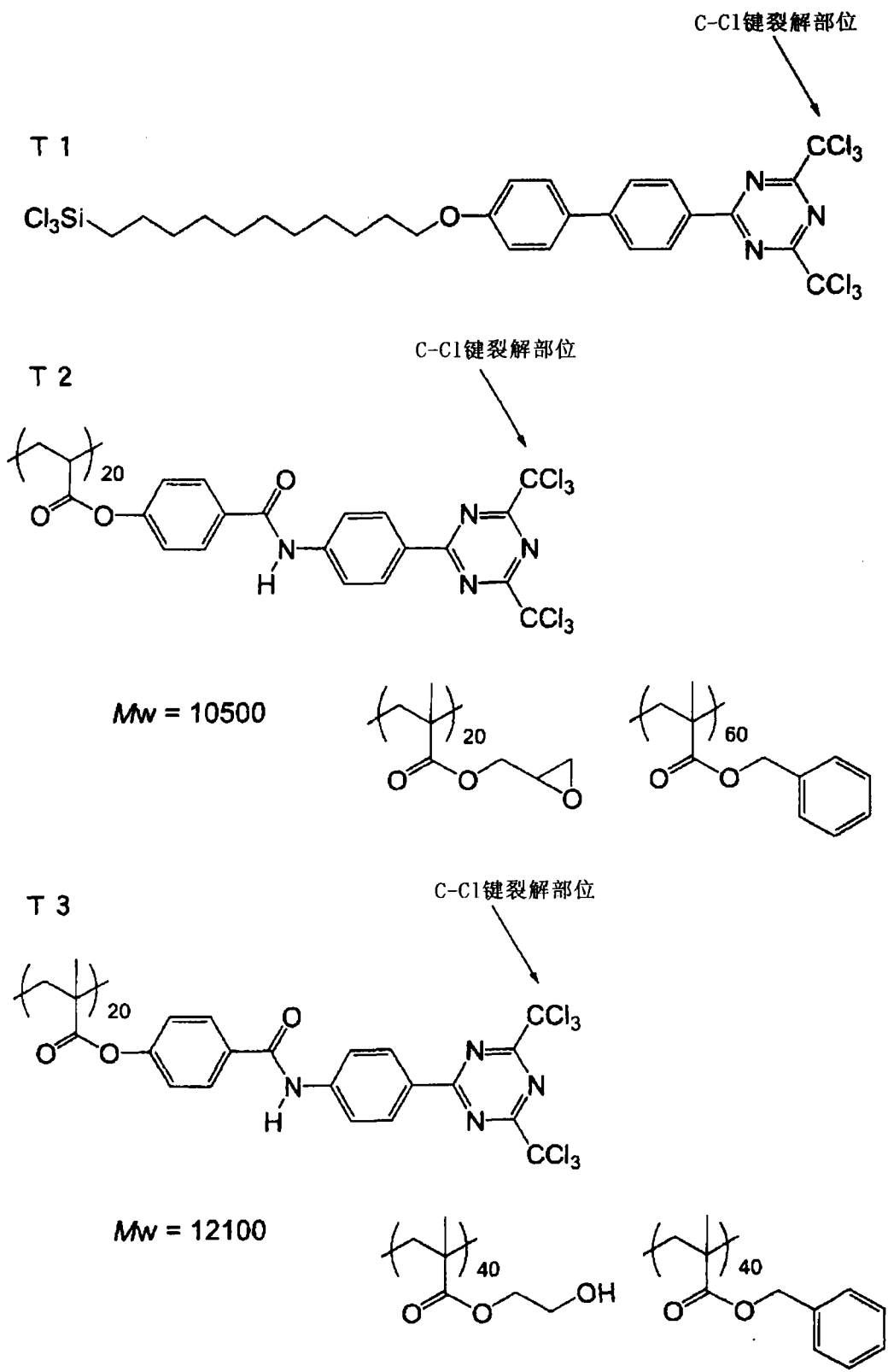
因此，具有由光裂解化合物（Q-Y）形成的聚合引发层的基材，生成接枝聚合物时，作为提供能量的手段，需要使用能使聚合引发部位（Y）开裂的波长进行曝光。

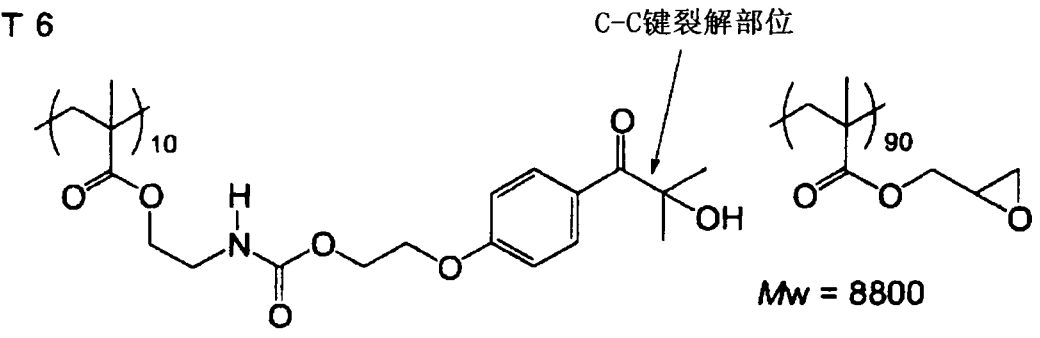
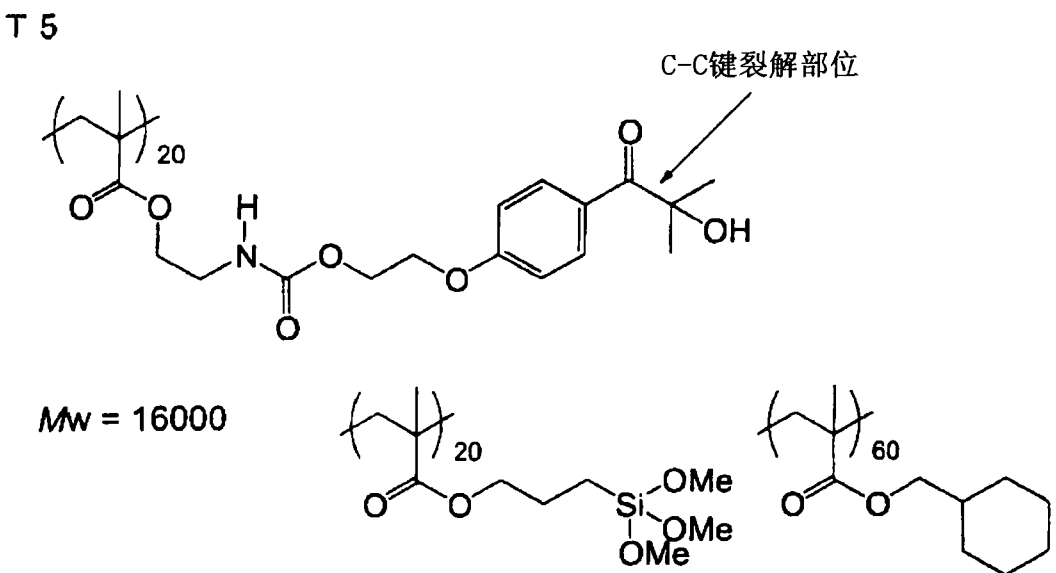
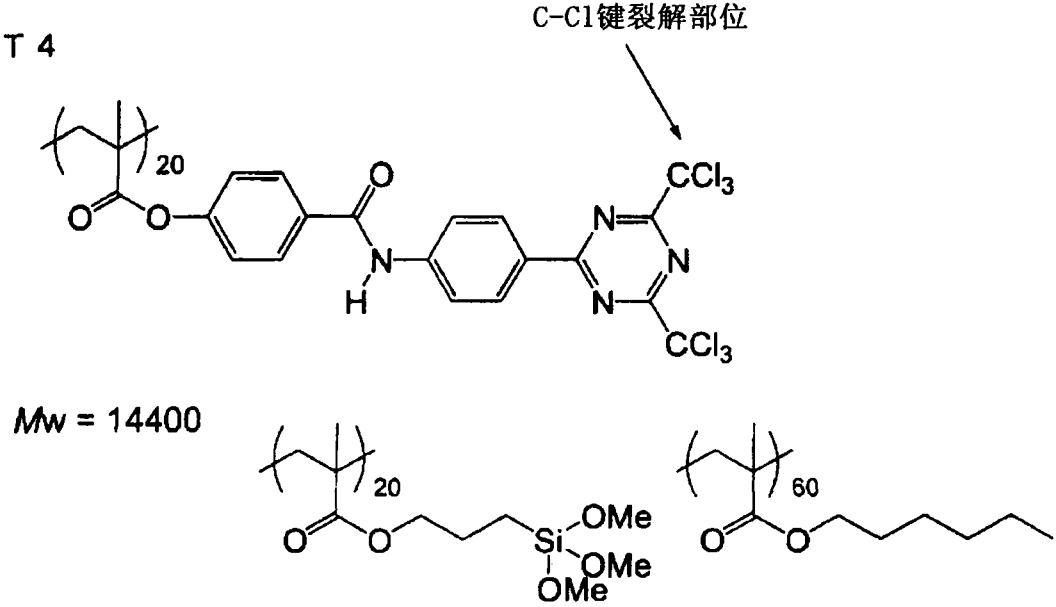
另外，作为基材键合部位（Q），使用以与基材表面存在的官能团（Z）反应键连的反应性基团或羟基、羧基、巯基、异氰酸酯基、氨基、环氧基等二异氰酸酯等交联剂并用，可以与基材键连的官能团，作为该反应性基团，具体列举如下所示的基材键合基团。

Q: 基材键合基团 $-\text{Si}(\text{OMe})_3$ 、 $-\text{SiCl}_3$ 、 $-\text{NCO}$ 、 $-\text{CH}_2\text{Cl}$

光裂解型自由基聚合引发部位(Y)和基材键合部位(基材键合基)(Q)可以直接键连,也可以通过连接基键连。作为该连接基可列举有含有选自碳、氮、氧和硫中的原子的连接基,具体可以列举有例如饱和烃基、芳香族基、酯基、酰胺基、酰脲基、醚基、氨基、硫酰胺基等。并且,该连接基也可以进一步具有取代基,作为可以引入的取代基可列举有烷基、烷氧基、卤素原子等。进而,聚合引发部位(Y)和基材结合部位(Q)可以存在于均聚物的两端,也可以分别存在于聚合物的侧链。这样,光裂解化合物(Q-Y)是高分子化合物(聚合物)时,连接基含有聚合物的主链结构,是连接聚合引发部位(Y)和基材键合物(Q)之间的基团。

具有聚合引发部位(Y)和基材键合部位(Q)的光裂解化合物(Q-Y)的具体例子[列举化合物 T1~T10]和裂解部分一起示出如下,但是本发明不限于此。





T 7



Chemical structure of compound T 7, showing a 1,3,5-trisubstituted benzene ring. The substituents are: a 4-(trimethylsilyloxy)butyl group, a 1,3,5-trisubstituted benzene ring, and a 1,3,5-trisubstituted benzene ring. The 1,3,5-trisubstituted benzene ring at the 3-position has a trimethylsilyloxy group and two trichloromethyl groups. The 1,3,5-trisubstituted benzene ring at the 5-position has a trimethylsilyloxy group and two trichloromethyl groups. An arrow points to one of the C-Cl bonds in the trichloromethyl group at the 3-position of the 1,3,5-trisubstituted benzene ring at the 5-position, labeled "C-Cl键裂解部位".

T 8

Chemical structure of compound T 8, showing a 4-(trimethylsilyloxy)phenyl group connected to a biphenyl system, which is further connected to a 1,3,5-trichloro-2,4,6-trisubstituted-1,3,5-triazine ring. An arrow points to one of the C-Cl bonds in the triazine ring, labeled "C-Cl键裂解部位".

T 9



$(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_3-\text{CCl}_3$

C-Cl键裂解部位

T10

Chemical structure of T10, showing a triethoxysilyl group attached to a polyimide backbone. The structure includes a benzophenone moiety and a 2,6-dichloro-1,3,5-triazine moiety. An arrow points to the C-Cl bond in the triazine ring, labeled "C-Cl键裂解部位".

作为使光裂解化合物(Q-Y)与基材表面直接化学键合的具体方法可以使用在甲苯、己烷、丙酮等合适的溶剂中溶解或分散光裂解化合物(Q-Y),在基材表面上涂布该溶液或分散液的方法,或在溶液或分散液中浸渍基材的方法等。通过该方法,在基材表面上结合光裂解化合物(Q-Y)而获得聚合引发层。

另外，光裂解化合物（Q-Y）中的基材键合部位（Q）是在与交联剂并用中可与基材键连的官能团时，作为上述溶液或分散液，进而对应于该基材键合部位（Q）的官能团，可以添加一般市售的交联剂。

作为交联剂的添加量，相对于形成聚合引发层时使用的化合物的总量，优选范围为 0.1~1000 摩尔%。

作为上述溶液中或分散液的光裂解化合物(Q-Y)的浓度,优选为0.01质量%~30质量%,特别优选0.1质量%~15质量%。作为接触时的液温优选为0℃~100℃。接触时间优选为1秒~50小时,更优选为10秒~10小时。

并且,该方法不限于光裂解化合物(Q-Y),可以在基材表面上键连其他基材键合性自由基聚合引发剂时来使用。

[(b-2) 通过加热或曝光可以产生自由基的化合物]

本发明中的聚合引发层中可以进一步含有和(b-1)基材键合性自由基聚合引发剂不同的(b-2)通过加热或曝光能产生自由基的化合物(下面只称为“自由基产生剂”的情况)。

作为(b-2)自由基产生剂,可以列举出低分子自由基产生剂或具有自由基产生部位的高分子化合物(高分子自由基产生剂)。

作为低分子的自由基产生剂,例如可以使用卤代含氧酸盐、苯乙酮类、二苯甲酮类、米蚩酮、苯甲酰苯甲酸酯、安息香类、 α -酰基肟酯、四甲基秋兰姆单硫化物、三卤代甲基三嗪等三嗪化合物类、联咪唑化合物、和二茂钛化合物和噻吨酮等公知的自由基产生剂。并且,通常因为作为光氧产生剂使用的铈翁盐或碘翁盐等通过光照作为自由基产生剂而起作用,本发明也可以使用它们。

其中,从敏化反应效率的观点考虑,优选选自卤代含氧酸盐、三卤代甲基三嗪类、酰基肟酯、联咪唑化合物和噻吨酮化合物中的一种以上,其中,优选选自三卤代甲基三嗪、联咪唑化合物和卤代含氧酸盐中的一种以上,特别优选卤代含氧酸盐。

并且,本发明中作为卤代含氧酸盐,可以列举出高碘酸钠、高碘酸钾、高碘酸四甲基铵盐、高溴酸钠、高溴酸钾、高氯酸钠、高氯酸钾、碘酸钠、碘酸钾等,其中从高敏感度的效果考虑,优选高碘酸钠、高碘酸钾。

作为高分子自由基产生剂,能使用在特开平9-77891号第[0012]~[0030]段或特开平10-45927号第[0020]~[0073]段中记载的在侧链上具有活性羰基的高分子化合物等。

(b-2)自由基产生剂的含量没有特别限制,但是可以根据形成聚合引发层的基材键合性自由基聚合引发剂或层压体的用途来决定。

一般,在聚合引发层中优选含有0.1质量%以上、20质量%以下的范围,更优选在0.1质量%以上、10质量%以下。

例如,如后所述,使用本发明的层压体形成接枝图案时,因为在聚合引发层的图案非形成区域残存自由基产生剂,该非形成区域存在吸收,如果是不优选的模式,则需要增加该自由基产生剂的吸收。具体期望聚合引发层中的吸收在1以下,优选为0.5

以下。

另外，本发明的吸收值是利用一般的吸收测定器测定曝光波长的吸收强度来求得的。

(b-2) 作为在聚合引发层中含有自由基产生剂的方法，可以在向基材上键连基材键合性自由基聚合引发剂时使用的溶液或分散液中添加自由基产生剂来使用。调整此时的加入量，可以将(b-2)自由基产生剂在聚合引发层中的含量控制在上述范围。

[(b-3) 敏感剂]

本发明的聚合引发层为了进一步提高敏感度，除了(b-1)基材键合性自由基聚合引发剂外，优选含有(b-3)敏感剂。

敏感剂是通过光变成激发状态，作用在自由基产生部位(例如能量转移、电子移动等)，可以促进自由基的产生。

作为能在本发明中使用的敏感剂，没有特别限制，可以从公知的敏感剂中选择适合在生成接枝聚合物时使用的曝光波长(优选 360nm~700nm)的敏感剂。

具体的，例如可以列举出公知的多核芳香族类(例如芘、二萘嵌苯、三苯撑)、氧杂蒽类(例如荧光素、曙红、赤藓红、罗丹明 B、孟加拉玫红)、花青苷类(例如吲哚羧花青苷、硫代羧花青苷、氧代羧花青苷)、部花青类(例如部花青、羧基部花青)、噻嗪类(例如硫堇、亚甲基蓝、甲苯胺蓝)、吡啶类(例如吡啶橙、氯代黄素、吡啶黄)、蒽醌类(例如蒽醌)、角鲨烷鎗类(例如角鲨烷鎗)、吡啶酮类(例如吡啶酮、氯代吡啶酮、N-甲基吡啶酮、N-丁基吡啶酮、N-丁基-氯代吡啶酮等)、香豆素类(例如 3-(2-苯并糠酰基)-7-二乙基氨基香豆素、3-(2-苯并糠酰基)-7-(1-吡咯烷基)香豆素、3-苯甲酰基-7-二乙基氨基香豆素、3-(2-甲氧基苯甲酰基)-7-二乙基氨基香豆素、3-(4-二甲基氨基苯甲酰基)-7-二乙基氨基香豆素、3,3'-羧基双(5,7-二正丙氧基香豆素)、3,3'-羧基双(7-二乙基氨基香豆素)、3-苯甲酰基-7-甲氧基香豆素、3-(2-糠酰基)-7-二乙基氨基香豆素、3-(4-二乙基氨基肉桂酰基)-7-二乙基氨基香豆素、7-甲氧基-3-(3-吡啶基羧基)香豆素、3-苯甲酰基-5,7-二丙氧基香豆素等，此外可以列举出特开平 5-19475 号公报、特开平 7-271028 号公报、特开 2002-363206 号、特开 2002-363207 号、特开 2002-363208 号、特开 2002-363209 号等各公报中记载的香豆素化合物等)。

作为自由基产生部位(聚合引发剂)和敏感剂的组合，例如可以列举出特开 2001-305734 号公报的[0013]~[0020]中记载的电子移动型引发系[(1)电子提供型引发剂和敏感色素，(2)电子接收型引发剂和敏感色素，(3)电子提供型引发剂、敏感色素和电子接收型引发剂(三元引发系)]等的组合。

更具体的, 优选三嗪系聚合引发剂和在 360nm~700nm 波长下具有极大吸收的敏感剂的组合。

作为其他敏感剂, 可以列举出具有碱性核的敏感剂、具有酸性核的敏感剂、具有荧光增白剂的敏感剂等, 下面依次说明。

具有碱性核的敏感剂只要是在分子内具有碱性核的色素, 没有特别限制, 可以适宜选择与生成接枝聚合物时使用的曝光波长(例如可见光、可见激光等)相适应的色素。

本发明中, 为了对应于 360~700nm 波长的激光曝光, 优选敏感剂的极大吸收波长为 700nm 以下, 更优选 500nm 以下, 特别优选 450nm 以下。

作为上述具有碱性核的色素, 例如可以列举出花青系色素、半花青系色素、苯乙烯基色素系、链状花青系色素等。上述各种色素也可以含有双型、三型、聚合物型的色素等。并且, 它们中优选花青系色素、半花青系色素、苯乙烯基色素, 更优选花青系色素、半花青系色素。

具有上述碱性核的色素是花青系色素时, 亚甲基数优选是 1 个, 是半花青系色素时, 亚甲基数优选为 5 个以下。并且, 是苯乙烯基系色素时, 具有苯胺母核时, 优选亚甲基链数为 4 个以下。

碱性核是指例如 James 编的 “The Theory of the Photographic Process” 第 4 版, 麦克米伦出版社、1977 年、第 8 章 “增感色素和减感色素” 定义的、美国专利第 1567719 号、第 1575869 号、第 1804634 号、第 1837862 号、第 4002480 号、第 4925777 号、特开平 3-167546 号等记载的物质。

作为上述碱性核, 例如优选苯并噁唑核、苯并噻唑核和假吲哚核(インドレニン)等。

并且, 上述碱性核优选芳香族基团取代的碱性核、或 3 环以上缩环的碱性核。

这里, 碱性核的缩环数例如苯并噁唑核为 2, 萘噁唑核为 3。并且, 苯并噁唑核用苯基取代, 缩环数也还是 2。3 环以上缩环的碱性核只要是 3 环以上缩环的多环式缩环型杂环碱性核, 都可以, 优选 3 环式缩环型杂环和 4 环式缩环型杂环。

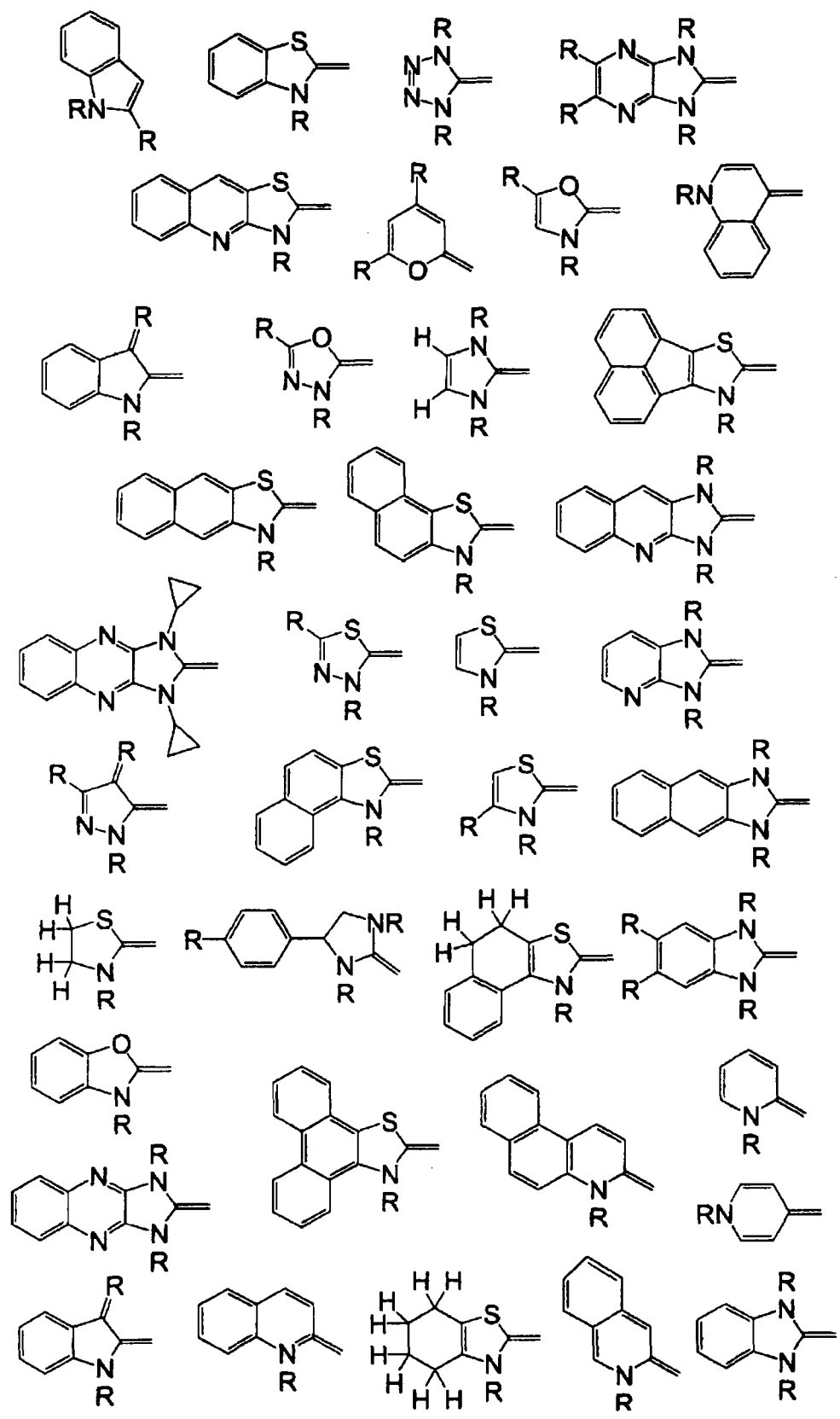
作为 3 环式缩环型杂环, 例如可以列举出萘[2,3-d]噁唑、萘[1,2-d]噁唑、萘[2,1-d]噁唑、萘[2,3-d]噻唑、萘[1,2-d]噻唑、萘[2,1-d]噻唑、萘[2,3-d]咪唑、萘[1,2-d]咪唑、萘[2,1-d]咪唑、萘[2,3-d]噻唑、萘[1,2-d]噻唑、萘[2,1-d]噻唑、吲哚基[5,6-d]噁唑、吲哚基[6,5-d]噁唑、吲哚基[2,3-d]噁唑、吲哚基[5,6-d]噻唑、吲哚基[6,5-d]噻唑、吲

噪基[2,3-d]噻唑、苯并呋喃并[5,6-d]噻唑、苯并呋喃并[6,5-d]噻唑、苯并呋喃并[2,3-d]噻唑、苯并呋喃并[5,6-d]噻唑、苯并呋喃并[6,5-d]噻唑、苯并呋喃并[2,3-d]噻唑、苯并噻吩并[5,6-d]噻唑、苯并噻吩并[6,5-d]噻唑、苯并噻吩并[2,3-d]噻唑等。

另外,作为4环式缩环型杂环,例如可以列举出蒽[2,3-d]噻唑、蒽[1,2-d]噻唑、蒽[2,1-d]噻唑、蒽[2,3-d]噻唑、蒽[1,2-d]噻唑、菲并[2,1-d]噻唑、菲并[2,3-d]咪唑、蒽[1,2-d]咪唑、蒽[2,1-d]咪唑、蒽[2,3-d]噻唑、菲并[1,2-d]噻唑、菲并[2,1-d]噻唑、咔唑并[2,3-d]噻唑、咔唑并[3,2-d]噻唑、二苯并呋喃并[2,3-d]噻唑、二苯并呋喃并[3,2-d]噻唑、咔唑并[2,3-d]噻唑、咔唑并[3,2-d]噻唑、二苯并呋喃并[2,3-d]噻唑、二苯并呋喃并[3,2-d]噻唑、苯并呋喃并[5,6-d]噻唑、二苯并噻吩并[2,3-d]噻唑、二苯并噻吩并[3,2-d]噻唑、四氢咔唑并[6,7-d]噻唑、四氢咔唑并[7,6-d]噻唑、二苯并噻吩并[2,3-d]噻唑、二苯并噻吩并[3,2-d]噻唑、四氢咔唑并[6,7-d]噻唑等。

作为3环以上缩环的碱性核,更优选萘的是:萘[2,3-d]噻唑、萘[1,2-d]噻唑、萘[2,1-d]噻唑、萘[2,3-d]噻唑、萘[1,2-d]噻唑、萘[2,1-d]噻唑、吲哚基[5,6-d]噻唑、吲哚基[6,5-d]噻唑、吲哚基[2,3-d]噻唑、吲哚基[5,6-d]噻唑、吲哚基[2,3-d]噻唑、苯并呋喃[5,6-d]噻唑、苯并呋喃并[6,5-d]噻唑、苯并呋喃[2,3-d]噻唑、苯并呋喃并[5,6-d]噻唑、苯并呋喃并[2,3-d]噻唑、苯并噻吩并[5,6-d]噻唑、蒽[2,3-d]噻唑、蒽[1,2-d]噻唑、蒽[2,3-d]噻唑、蒽[1,2-d]噻唑、蒽[2,3-d]噻唑、蒽[1,2-d]噻唑、咔唑并[2,3-d]噻唑、咔唑并[3,2-d]噻唑、二苯并呋喃并[2,3-d]噻唑、二苯并呋喃并[3,2-d]噻唑、咔唑并[2,3-d]噻唑、咔唑并[3,2-d]噻唑、二苯并呋喃[2,3-d]噻唑、二苯并呋喃并[3,2-d]噻唑、二苯并噻吩并[2,3-d]噻唑、二苯并噻吩并[3,2-d]噻唑,特别优选萘[2,3-d]噻唑、萘[1,2-d]噻唑、萘[2,3-d]噻唑、吲哚基[5,6-d]噻唑、吲哚基[6,5-d]噻唑、吲哚基[5,6-d]噻唑、苯并呋喃并[5,6-d]噻唑、苯并呋喃并[5,6-d]噻唑、苯并呋喃并[2,3-d]噻唑、苯并噻吩并[5,6-d]噻唑、咔唑并[2,3-d]噻唑、咔唑并[3,2-d]噻唑、二苯并呋喃并[2,3-d]噻唑、二苯并呋喃并[3,2-d]噻唑、咔唑并[2,3-d]噻唑、咔唑并[3,2-d]噻唑、二苯并呋喃并[2,3-d]噻唑、二苯并呋喃并[3,2-d]噻唑、二苯并噻吩并[2,3-d]噻唑、二苯并噻吩并[3,2-d]噻唑。

作为上述碱性核,能列举有下面所示的碱性杂环。



这里，R 表示氢原子、脂肪族基团或芳香族基团。

接着，说明具有酸性核的敏感剂。该敏感剂只要是具有酸性核的色素，没有特别限制，可以根据曝光波长适宜选择。

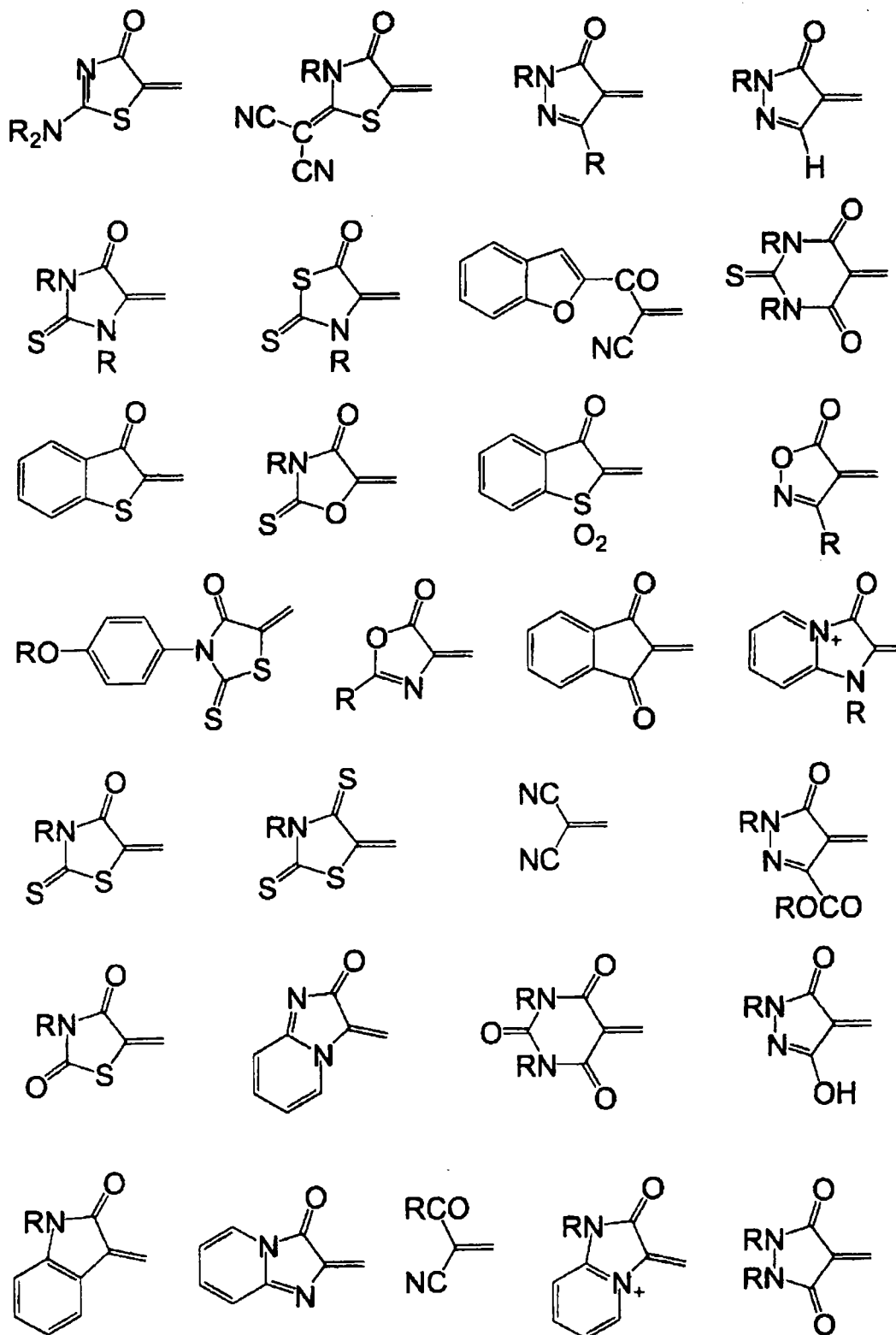
具体的，例如可以列举出部花青素、3 核部花青素、4 核部花青素、罗丹花青素、oxonol 色素等，它们中优选部花青素、罗丹花青素，更优选部花青素。

上述酸性核，例如能列举有 James 编的“The Theory of the Photographic Process”第 4 版，麦克米伦出版社、1977 年、第 8 章“增感色素和减感色素”定义的、美国专利第 1567719 号、第 1575869 号、第 1804634 号、第 1837862 号、第 4002480 号、第 4925777 号、特开平 3-167546 号等记载的物质。

上述酸性核是非环式时，亚甲基结合的末端优选丙二腈、链烷磺酰基乙腈、氰甲基苯并呋喃酮、氰甲基苯基酮、丙二酸酯和酰基氨基甲基取代的酮类等的活性亚甲基化合物等基团。

用于形成上述酸性核的需要的原子群是环式时，优选形成由碳、氮、和硫属（典型的是氧、硫、硒和碲）原子构成的 5 元或 6 元的含氮杂环，作为上述含氮杂环，例如能列举有 2-吡唑啉-5-酮、吡唑烷-3, 5-二酮、咪唑啉-5-酮、乙内酰脲、2-硫代乙内酰脲、4-硫代乙内酰脲、2-亚氨基噁唑烷-4-酮、2-噁唑啉-5-酮、2-硫代噁唑啉-2, 4-二酮、异噁唑啉-5-酮、2-噻唑啉-4-酮、噻唑烷-4-酮、噻唑烷-2, 4-二酮、绕丹酸、噻唑烷-2, 4-二硫酮、异绕丹酸、二氢化茛-1, 3-二酮、噻吩-3-酮、噻吩-3-酮-1, 1-二氧化物、二氢吡啶-2-酮、二氢吡啶-3-酮、2-氧代吡啶季铵盐、3-氧代吡啶季铵盐、5, 7-二氧代-6, 7-二氢噻唑并[3, 2-a] 嘧啶、环己烷-1, 3-二酮、3, 4-二氢异喹啉-4-酮、1, 3-二环氧乙烷-4, 6-二酮、丙二酰脲、2-硫代丙二酰脲、色满-2, 4-二酮、吡啶-2-酮、吡啶[1, 2-a] 嘧啶-1, 3-二酮、吡啶基[1, 5-b] 喹啉酮、吡啶基[1, 5-a] 苯并咪唑、吡啶基吡啶酮、1, 2, 3, 4-四氢喹啉-2, 4-二酮、3-氧代-2, 3-二氢苯并[d]噻吩-1, 1-二氧化物、3-二氰基亚甲基-2, 3-二氢苯并[d]噻吩-1, 1-二氧化物的核等。

并且，作为上述酸性核，能列举有下面所示的产品（酸性杂环等）。



这里，R 表示氢原子、脂肪族基团或芳香族基团。

接着,说明具有荧光增白剂的敏感剂。

作为“荧光性白化剂”(fluorescent whitening agent)公知的上述荧光增白剂可以吸收具有在紫外~短波可见的 300~450nm 附近波长的光、且能发出具有 400~500nm 附近的波长的荧光的、无色~弱着色的化合物。荧光增白剂的物理原理核化学性描述示于 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, Electronic Release, Wiley-VCH 1998 中。基本上适合的荧光增白剂含有包含碳环式或杂环式核的 π 电子系。

作为本形态的敏感剂,只要是荧光增白剂,没有特别限制,可以根据在生成接枝聚合物时使用的曝光波长、曝光手段(例如可见光线或紫外光、可见光激光等)适宜选择。

作为荧光增白剂,优选具有非离子性核的化合物。作为上述非离子性核,例如优选选自芪核、二苯乙烯基苯核、二苯乙烯基联苯核和二乙烯基芪核中的至少一种。

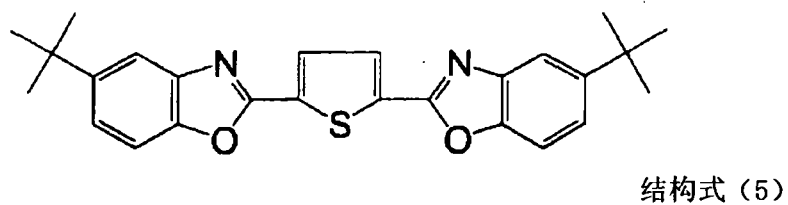
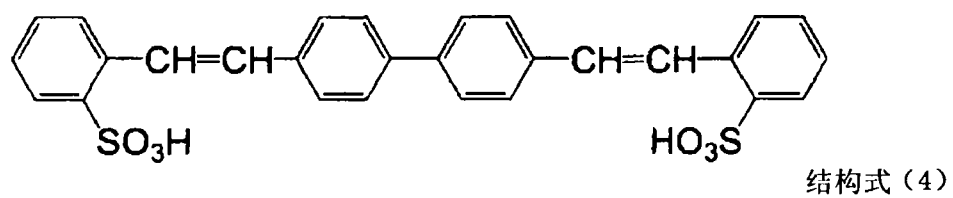
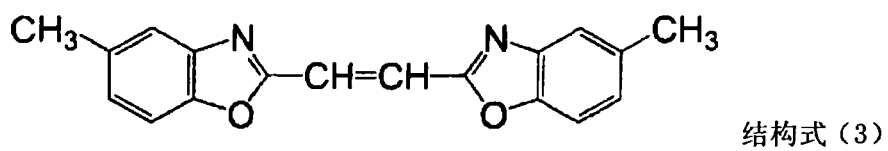
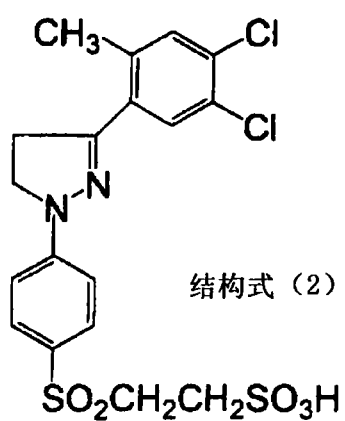
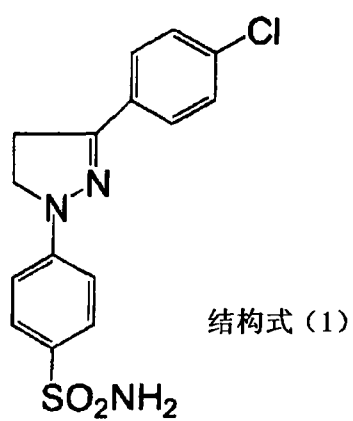
作为具有上述非离子性核的化合物,没有特别限制,可以根据目的适宜选择,例如可列举出吡唑啉类、三嗪类、芪类、二苯乙烯基苯类、二苯乙烯基联苯类、二乙烯基芪类、三嗪基氨基芪类、均二苯乙烯基三唑类、均二苯乙烯基苯并三唑类、双一三唑芪类、苯并噁唑类、双苯基苯并噁唑类、均二苯乙烯基苯并噁唑类、双一苯并噁唑类、呋喃类、苯并呋喃类、双一苯并咪唑类、二苯基吡唑啉类、二苯基氧二唑类、蔡二甲酰亚氨基类、氧杂蒽类、羧苯乙烯基类、芪类和 1, 3, 5-三嗪类衍生物等。它们中,优先选择具有苯乙烯基、苯并噁唑基、苯并噻唑基中的至少之一的化合物,更优选由包括二苯乙烯基苯类、二苯乙烯基联苯类、或乙烯基、芳香环基、杂环基的 2 价连接基团连接获得的双苯并噁唑类、双苯并噻唑类等。

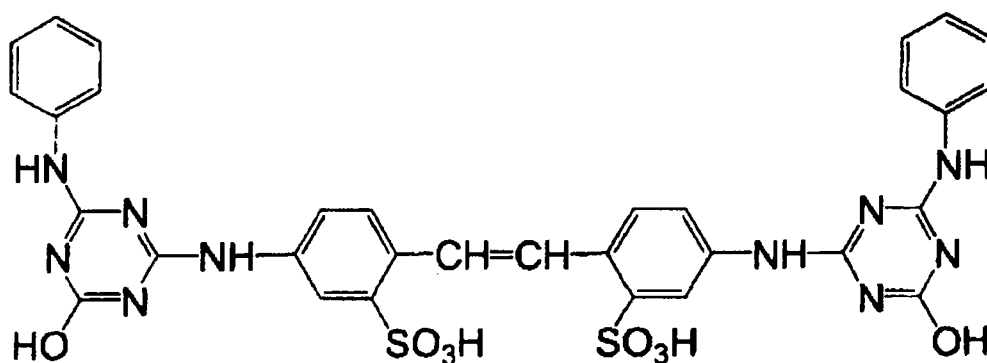
另外,上述荧光增白剂可以具有取代基。作为该取代基,能列举有脂肪族基、芳香族基、杂环基、羧基、磺基、氰基、卤素原子(例如氟原子、氯原子、溴原子)、羟基、碳原子数为 30 以下的烷氧基羰基(例如甲氧基羰基、乙氧羰基、苄基氧代羰基)、碳原子数为 30 以下的烷基磺酰基氨基羰基、芳基磺酰基氨基羰基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、碳原子数为 30 以下的酰基氨基磺酰基、碳原子数为 30 以下的烷氧基(例如甲氧基、乙氧基、苄氧基、苯氧基乙氧基、苄乙基氧基等)、碳原子数为 30 以下的烷基硫代基(例如甲基硫代基团、乙基硫代基团、甲基硫代乙基硫代乙基等)、碳原子数为 30 以下的芳基氧基(例如苯氧基、对甲苯氧基、1-萘氧基、2-萘氧基等)、硝基、碳原子数为 30 以下

的烷基、烷氧基羰基氧基、芳基氧基羰基氧基、碳原子数为 30 以下的酰基氧基（例如乙酰基氧基、丙酰基氧基等）、碳原子数为 30 以下的酰基（例如乙酰基、丙酰基、苯甲酰基等）、氨基甲酰基（例如氨基甲酰基、N,N-二甲基氨基甲酰基、吗啉代羰基、哌啶基羰基等）、氨磺酰基（例如氨磺酰基、N,N-二甲基氨磺酰基、吗啉代磺酰基、哌啶基磺酰基等）、碳原子数为 30 以下的芳基（例如苯基、4-氯苯基、4-甲基苯基、 α -萘基等）、取代的氨基（例如氨基、烷基氨基、二烷基氨基、芳基氨基、二芳基氨基、酰基氨基等）、取代酰脲基、取代膦酰基等。

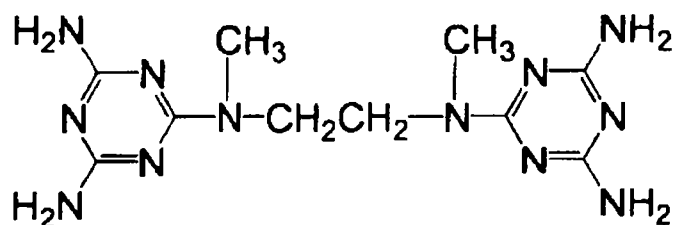
上述分别代表的荧光增白剂的例子能列举有例如大河原编的“色素手册”、讲谈社、84~145 页，432~439 页中记载的化合物。

作为上述三嗪类，没有特别限制，可以根据目的适宜选择，例如能列举有亚乙基双三聚氰胺、亚丙基-1,3-双三聚氰胺、N,N'-二环己基亚乙基双三聚氰胺、N,N'-二甲基乙二醇双三聚氰胺、N,N'-双[4,6-二-(二甲基氨基)-1,3,5-三嗪基]乙二胺、N,N'-双(4,6-二哌啶基-1,3,5-三嗪基)乙二胺、N,N'-双[4,6-二-(二甲基氨基)-1,3,5-三嗪基]-N,N'-二甲基乙二胺等。代表的荧光增白剂的例子如下述结构式(1)~(7)列举的。





结构式 (6)



结构式 (7)

这些 (b-3) 的敏感剂的含量由于需要使曝光波长的光到达基材表面, 根据吸收值一般期望是 0.01 质量%~20 质量%。吸收值的测定可以通过一般的吸收测定器, 来测定曝光波长的吸收强度。

[(C) 接枝聚合物的前体层]

本发明中 (C) 接枝聚合物前体层含有 (c-1) 具有可自由基聚合的不饱和部位的化合物 (下面只称为“聚合性化合物”) 和 (c-2) 通过加热或曝光可产生自由基的化合物 (下面只称为“自由基产生剂”)。

下面对构成 (C) 接枝聚合物前体层的 (c-1) 和 (c-2) 成分进行说明。

[(c-1) 聚合性化合物]

作为本发明中使用的 (c-1) 聚合性化合物, 可以使用单体、大分子、或具有聚合性基团的高分子化合物中的任何一种。这些聚合性化合物可以任意使用公知的物质, 根据用途可以使用具有各种相互作用性基团的聚合性化合物。

作为本发明中特别有用的聚合性化合物, 除了不饱和双键等能自由基聚合

的不饱和部位（聚合性基团）以外，优选具有能吸附功能性材料的官能团，对于后述的金属图案形成方法中，对于生成的接枝聚合物，为了使导电性材料的效率良好，且易于保持高密度，优选使用具有能和导电性材料直接形成相互作用的官能团，或者与用于有效保持导电性材料的材料（例如电镀催化剂等）可以形成相互作用的官能团的聚合性化合物。

下面，将与适合用于金属图案形成方法中的导电性材料可以直接相互作用形成的官能团（吸附金属离子或金属盐的部位），和可以与用于有效保持导电性材料的材料相互作用形成的官能团（吸附化学镀催化剂或其前体的部位），总称为相互作用性基团进行说明。

作为该相互作用性基团，例如能列举有极性基团。该极性基团中，优选亲水性基团，更具体的可以列举有铵、膦等带正电荷的官能团、磺酸基、羧基、磷酸基、膦酸基等带负电荷的官能团、此外还有羟基、酰胺基、磺酰胺基、烷氧基、氰基等非离子性基团。

下面具体说明形成金属图案时适合使用的具有相互作用性基团的聚合性化合物。

作为本发明中使用的具有相互作用性基团的聚合性化合物的单体，具体的能列举有例如（甲基）丙烯酸或其碱金属盐和胺盐、衣康酸或其碱金属盐或胺盐、苯乙烯磺酸或其碱金属盐和胺盐、2-巯代乙基（甲基）丙烯酸酯或其碱金属盐和胺盐、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸或其碱金属盐和胺盐、酸磷氧基聚氧乙二醇单（甲基）丙烯酸酯或其碱金属盐和胺盐、聚氧代乙二醇单（甲基）丙烯酸酯、2-羟基乙基（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯酰胺、N-单羟甲基（甲基）丙烯酰胺、N-二羟甲基（甲基）丙烯酰胺、烯丙胺或其氢卤酸盐、N-乙烯基吡咯烷酮、乙烯基咪唑、乙烯基吡啶、乙烯基噻吩、苯乙烯、乙基（甲基）丙烯酸酯、正丁基（甲基）丙烯酸酯等碳原子数为1~24的具有烷基的（甲基）丙烯酸酯等。

作为本发明中使用的具有相互作用性基团的聚合性化合物的大分子，可以使用上述单体、通过公知的方法制备。本方案中使用的大分子的制造方法例如是在平成11年9月20日由IPC出版局发行的“大分子化学和工业”（编者 山下雄也）的第2章“大分子的合成”中提出了各种制备方法。

这样的大分子的有用的重均分子量为500~50万范围内，特别优选的范围为1000~5万。

作为本发明中可以使用的具有相互作用性基团的聚合性化合物的高分子化

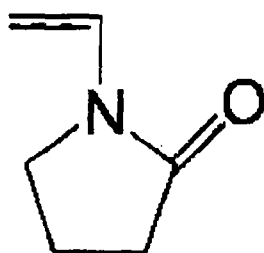
合物是指引入了相互作用性基团和乙烯基、烯丙基、(甲基)丙烯酸基等乙烯加成聚合性不饱和基团(聚合性基团)的聚合物。该聚合物至少在末端或侧链上具有乙烯加成聚合性不饱和基团,更优选在侧链上具有乙烯加成聚合性不饱和基团,进一步优选在末端和侧链上具有乙烯加成聚合性不饱和基团。

这样的高分子化合物的有用的重均分子量为 500~50 万的范围,更优选的范围为 1000~5 万。

作为具有相互作用性基团和聚合性基团的高分子化合物的合成方法,可以列举有 i) 将具有相互作用性基团的单体和具有聚合性基团的单体共聚的方法, ii) 将具有相互作用性基团的单体和具有聚合性基团前体的单体共聚合,接着通过碱等处理引入双键的方法, iii) 将具有相互作用性基团的聚合物和具有聚合性基团的单体反应,引入聚合性基团的方法。

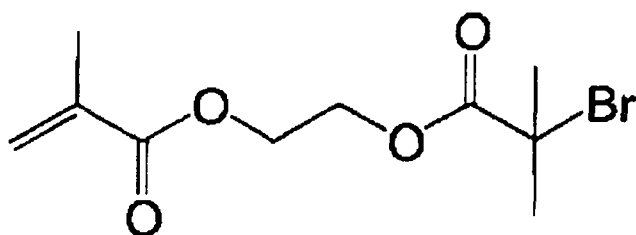
优选的合成方法从合成适应性考虑,有 ii) 将具有相互作用性基团的单体和具有聚合性基团前体的单体共聚合,接着通过碱等处理引入聚合性基团的方法,和 iii) 将具有相互作用性基团的聚合物和具有聚合性基团的单体反应,引入聚合性基团的方法。

作为上述 i) 和 ii) 的合成方法中使用的具有相互作用性基团的单体,例如能列举有(甲基)丙烯酸或其碱金属盐和胺盐、衣康酸或其碱金属盐和胺盐,更具体的是 2-羟基乙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺、N-单羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-二羟甲基(甲基)丙烯酰胺、烯丙胺或其氢卤酸盐、3-乙烯基丙酸或其碱金属盐和胺盐、乙烯基磺酸或其碱金属盐和胺盐、2-硫代乙基(甲基)丙烯酸酯、聚氧乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸、酸磷氧基(acid phosphoxy)聚氧乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、N-乙烯基吡咯烷酮(下述结构)、苯乙烯磺酸钠、乙烯基安息香酸等,一般能使用具有羧基、磺酸基、磷酸基、氨基或其盐、羟基、酰胺基、膦基、咪唑基、吡啶基或其盐、和醚基等官能团的单体。



作为具有可以与具有上述相互作用性基团的单体共聚的聚合性基团的单体，可列举有烯丙基（甲基）丙烯酸酯、2-烯丙基氧基乙基甲基丙烯酸酯。

另外，作为在上述 ii) 合成方法中使用的具有聚合性基团前体的单体可以使用 2-(3-氯-1-氧代丙氧基)乙基甲基丙烯酸酯或特开 2003-335814 号公报中记载的化合物 (i-1~i-60)，它们中特别优选化合物 (i-1)。



化合物 (i-1)

进而，上述 (iii) 的合成方法中使用的具有相互作用性基团的聚合物中，利用与羧基、氨基或它们的盐、羟基、和环氧基等官能团的反应，作为引入聚合性基团所用的具有聚合性基团的单体，有（甲基）丙烯酸、（甲基）丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油基醚、2-异氰酸酯乙基（甲基）丙烯酸酯等。

上述 ii) 的合成方法中，关于将具有相互作用性基团的单体和具有聚合性前体的单体共聚后，通过碱等处理引入聚合性基团的方法，例如可以使用特开 2003-335814 号公报中记载的方法。

本发明的 (C) 接枝聚合物前体层为了提高曝光敏感度或控制膜性质，可以含有多种 (c-1) 聚合性化合物。

这样，在 (C) 接枝聚合物前体层中含有多种 (c-1) 聚合性化合物时，其组合没有特别限制，可以根据目的适宜确定。

本发明中，使用多种 (c-1) 聚合性化合物时，作为具有聚合性基团的高分子化合物为主的聚合性化合物，对此，兼用低分子量的聚合性化合物（下面适宜称为“低分子单体”。）是优选方案。

本发明中的“低分子单体”是指分子量为 600 以下的化合物。

作为低分子单体只要具有 1 个以上可以自由基聚合的不饱和部位（聚合性基团），且分子量满足上述范围即可，也可以是作为具有上述相互作用性基团的聚合性化合物的单体，也可以是通用的自由基聚合性化合物。

下面更具体地说明低分子单体。

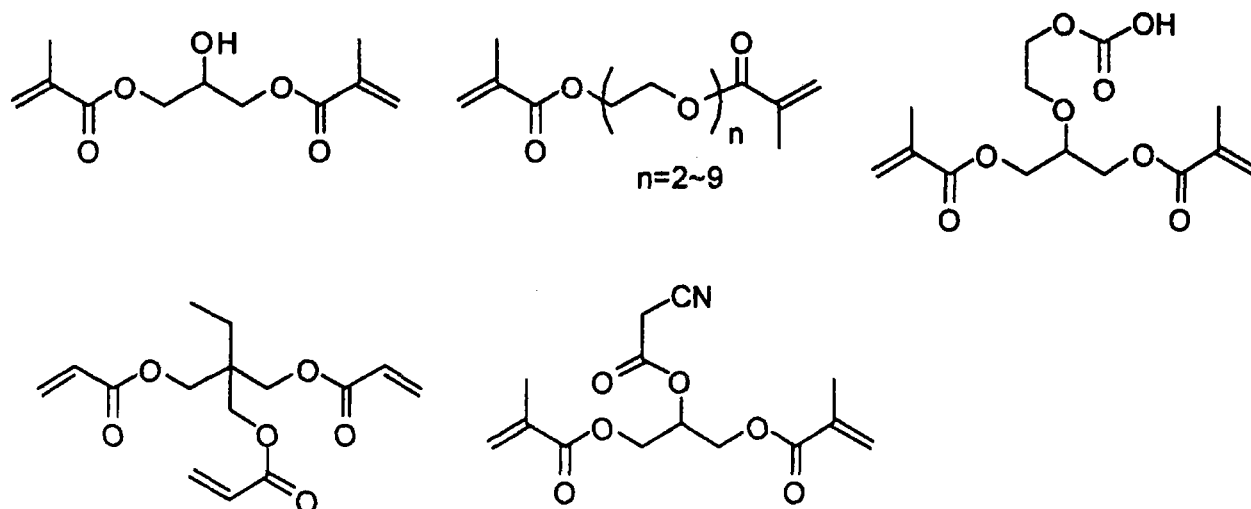
关于低分子单体中的聚合性基团没有特别限制，可以使用通用的自由基聚合性化合物中的聚合性基团的任何一种，例如可以列举有（甲基）丙烯酰基、（甲基）丙烯酰胺基、苯乙烯基等。它们中，优选和主要的聚合性化合物与自由基聚合性接近的基团。例如主要的聚合性化合物具有（甲基）丙烯酰基时，优选使用具有（甲基）丙烯酰基的低分子单体。

另外，低分子单体中的聚合性基团可以在分子内具有1个以上，但是从通用性、安全性、自由基聚合性考虑，优选2~6的范围，更优选是2~4的范围。

进而，除低分子单体的聚合性基团以外的结构没有特别限制，这是因为通过调节分子长度、或者选择引入的官能团，可以控制低分子单体的物性。低分子单体的选择优选选择考虑与构成（C）接枝聚合物前体层的物质（主要具有并用聚合性基团的高分子化合物）的相容性，优选极性、亲疏水性等近似的结构。

例如，如上所述，作为具有聚合性基团的高分子化合物，使用具有相互作用性基团的高分子化合物时，在低分子单体中优选具有上述的相互作用性基团。特别是考虑在金属图案形成方法中适用本发明的层压体时，可以在低分子单体中引入作为相互作用性基团的吸附金属离子或金属盐的部位。作为吸附金属离子或金属盐的部位的例子可以列举有极性基团。在该极性基团中，优选酸基或羟基等亲水性基团，更具体地可以列举有磺酸基团、羧基、磷酸基、膦酸基等带负电的官能团。其中，从相对于金属离子或金属盐的吸附能考虑，优选羧基、膦酸基。通过引入这样的吸附金属离子或金属盐的部位，在金属图案形成方法中适用本发明的层压体时，可以增加吸附的金属量，因而能提高获得的金属图案的导电性或遮光能。

下面示出本发明的低分子单体的具体例子，但是本发明不限于此。



本发明中，在（C）接枝聚合物前体层中，相对于具有聚合性基团的高分子化合物为主的聚合性化合物，并用低分子单体时，低分子单体的添加量相对于主要的聚合性化合物，优选是 1~100 质量%，更优选是 10~80 质量%，进一步优选是 30~70 质量%。

〔（c-2）自由基产生剂〕

本发明的（C）接枝聚合物前体层中进一步含有（c-2）通过加热或曝光可以产生自由基的化合物（自由基产生剂）。

作为（c-2）自由基产生剂，使用和在上述聚合引发层中添加的（b-2）自由基产生剂相同的产品，其优选的例子也一样。

（c-2）自由基产生剂的含量根据（B）聚合引发层的构成或（C）接枝聚合物前体层的构成、以及层压体的用途适宜决定。

例如，将（B）聚合引发层中的（b-1）基材键合性自由基聚合引发剂、（b-2）自由基产生剂、（C）接枝聚合物前体层中的（c-2）自由基产生剂直接吸收的波长的光作为曝光光源使用时，因为需要使光到达聚合引发层表面，在接枝聚合物前体层中添加的（c-1）自由基产生剂的吸收优选在 3 以下，更优选在 2 以下。添加的（c-1）自由基产生剂依赖于接枝聚合物前体层的膜厚，作为固体成分浓度优选为 0.1 质量%以上、20 质量%以下，更优选为 0.5 质量%以上、10 质量%以下。

另外，在层压体上照射的曝光波长与（B）聚合引发层中的（b-1）基材键合性自由基聚合引发剂、（b-2）自由基产生剂、（C）接枝聚合物前体层中的（c-2）自由基产生剂的吸收波长不同时，使用敏感剂。此时，作为敏感剂的份量

因为使光到达聚合引发层表面是重要的，其上限有限制（吸收 3 以下，优选为 2 以下），但是对于自由基产生剂不受其限制，一般作为固体成分浓度优选为 0.01 质量%~20 质量%，更优选为 0.1 质量%~10 质量%。

进而，(B) 聚合引发层中的 (b-2) 自由基产生剂、(C) 接枝聚合物前体层中的 (c-2) 自由基产生剂是通过加热产生自由基的化合物时，自由基产生剂的含量不受其特别限制，一般作为固体成分浓度优选为 0.01 质量%~20 质量%，更优选为 0.1 质量%~10 质量%。此时，曝光同时，需要加热到 40~120℃左右。

[(c-3) 敏感剂]

本发明中的 (C) 接枝聚合物前体层可以进一步含有 (c-3) 敏感剂。

作为 (c-3) 敏感剂可以使用和上述聚合引发层中添加的 (b-3) 敏感剂一样的产品。

并且，(C) 接枝聚合物前体层中的 (c-3) 敏感剂的含量如上所述考虑光到达聚合引发层表面来适宜决定。

本发明的 (C) 接枝聚合物前体层是在适当的溶剂中溶解或分散上述的 (c-1) 聚合性化合物、(c-2) 自由基产生剂、以及进一步根据需要的 (c-3) 敏感剂来制备液态组合物（涂布液），在上述 (B) 聚合引发层上涂布该组合物，干燥而形成的。

这里使用的溶剂只要是溶解或分散各成分，就没有特别限制，优选水、水溶性溶剂等水性溶剂，这些混合物或溶剂中可以进一步添加表面活性剂。

作为可以使用的溶剂，例如能列举有甲醇、乙醇、丙醇、乙二醇、甘油、丙二醇单甲醚这样的烷醇系溶剂、醋酸这样的酸、丙酮、环己酮这样的酮系溶剂、甲酰胺、二甲基乙酰胺这样的酰胺系溶剂等。

另外，对于这样的液态组合物，可以根据需要添加的表面活性剂只要是能溶于溶剂中的产品就可以，作为这样的表面活性剂，例如能列举有正十二烷基苯磺酸钠这样的阴离子性表面活性剂或正十二烷基三甲基铵氯化物这样的阳离子性表面活性剂、聚氧化乙烯壬基酚醚（作为市售商品例如有エマルゲン 910，花王公司制造等）、聚氧化乙烯脱水山梨糖醇单月桂酸酯（作为市售商品，例如有商品名“ツイーン 20”等）、聚氧化乙烯月桂基醚这样的非离子性表面活性剂等。

使用在聚合引发层表面上涂布含聚合性化合物的液态组合物来形成涂膜的方法时，其涂布量从充分获得涂布膜的观点考虑，换算成固体成分优选为 0.1~

10g/m²，特别优选为 0.5~5g/m²。

另外，(C) 接枝聚合物前体层的厚度优选在 0.01~20 μm 的范围内，更优选为 0.05~10 μm 的范围内，进一步优选为 0.1~5 μm 的范围内。

如上所述，在聚合引发层上形成接枝聚合物前体层，能获得本发明的层压体。

本发明的层压体是通过接枝聚合物前体层中的自由基产生剂的作用，高敏感度地生成接枝聚合物的。

<接枝膜形成方法、和接枝图案的形成方法>

本发明的接枝膜形成方法的特征在于相对于本发明的层压体，在 360nm~700nm 的波长段进行全面的曝光，在聚合引发层表面上直接键合具有可以自由基聚合的不饱和部位的化合物，生成接枝聚合物。

并且，本发明的接枝图案的形成方法的特征在于是相对于本发明的层压体，在 360nm~700nm 的波长段进行图像状曝光，在聚合引发层表面上直接键合具有能自由基聚合的不饱和部位的聚合物，生成接枝聚合物。

下面说明全面曝光工序和图案曝光。

全面曝光工序和图案曝光中，用于生成接枝聚合物的曝光任何之一都是作用在聚合引发层中基材键合性自由基聚合引发剂或接枝聚合物前体层中的自由基产生剂或敏感剂上，可以产生自由基的曝光，具体的优选 360nm~700nm 的波长的光。敏感剂的选择从激光曝光装置等的制造方面考虑，更优选 360nm~550nm 的范围。

全面曝光工序中可以使用由激光光源发出的全面扫描曝光、或高压水银灯等的恒定光。

另外，在图案曝光工序中，优选使用利用激光扫描曝光或通过光掩膜的图像状曝光。并且，例如也能使用阴极射线管(CRT)的扫描曝光。在该图像状曝光中使用的阴极射线管在根据需要的光谱区域显示发光的各种发光体。例如红色发光体、绿色发光体、蓝色发光体的任何一种或2种以上混合使用。光谱区域不限于上述的红色、绿色和蓝色，也可以使用发黄色、橙色、紫色光的荧光体。

并且，本工序中，图案曝光可以使用各种激光光束来进行。例如，作为图案曝光，可以优选使用气体激光、发光二极管、半导体激光等激光、半导体激光或在激发光源中使用半导体激光的固体激光和非线型光学结晶组合的第二高次谐波发光光源(SHG)等单色高密度光的扫描曝光方式。进而也可以使用 KrF

准分子激光、ArF 准分子激光、F2 激光等。

根据本发明形成的图案分辨率受曝光条件影响。换句话说，用于生成接枝聚合物的图案曝光通过实施高清晰度的图案曝光，根据曝光形成高清晰度的图案。作为用于形成高清晰度的图案的曝光方法，可以列举有使用光学的光束扫描曝光、使用掩膜的曝光等，根据期望的图案分辨率进行曝光方法也可以。

作为高清晰度的图案的曝光具体可以列举有 i 线曝光装置 (stepper, ステッパー)、g 线曝光装置、KrF 曝光装置、ArF 曝光装置这样的曝光装置曝光等。

本发明中的“图案”是指通过在基材的任意位置赋予能量来形成的浮雕像。该图案根据用途可以适宜地决定。例如可以是特开 2001-349949 号公报的图 6 中 12 所示的配线图案，也可以是特开 2004-207275 号公报的图 5 中 11 所示的导电图案。

如上进行接枝聚合物生成的基材是进行溶剂浸渍或溶剂清洗等的处理，除去残存的均聚物等，进行精制。具体可以列举有通过水或丙酮清洗、干燥等。从均聚物等除去性观点考虑，也可以使用超声波等手段。精制后的基材其表面残存的均聚物完全被除去，只存在牢固地与基材键合的接枝聚合物。

<接枝图案的形成方法 (2)>

本发明的接枝图案的形成方法 (2) 的特征在于依次进行在支持体上键连具有通过光裂解可产生自由基的自由基产生部位和基材键合部位的化合物的工序 (下面称为化合物键合工序。), 和进行图案曝光、使曝光区域的该自由基产生部位失活的工序 (下面称为失活工序。)、在上述基材上接触聚合性化合物后, 进行全面曝光, 在上述图案曝光时在未曝光区域残存的该自由基产生部位引起光裂解, 开始自由基聚合生成接枝聚合物的工序 (下面称为接枝聚合物生成工序。))。

上述化合物键合工序是可以适用上述 (d) 基材的制造方法。

接着, 对于具有用该方法得到的通过光裂解可产生自由基的自由基产生部位和基材键合部位的化合物 (光裂解化合物 (Q-Y)) 被引入的基材实施失活工序。

换句话说, 失活工序是对引入光裂解化合物 (Q-Y) 的基材, 预先沿着不希望生成接枝聚合物的区域进行图案曝光, 使曝光区域的自由基产生部位 (Y) 光裂解, 自由基产生能力失活, 在基材表面形成自由基产生区域和自由基产生能力失活区域。

这里, 失活工序中的图案曝光可以适用接枝图案的形成方法 (1) 中的图案

曝光。

而且，在接枝聚合物生成工序中，在形成自由基产生区域和自由基产生能力失活区域的基材表面上接触聚合性化合物后，全面曝光，只在自由基产生区域上生成接枝聚合物，结果生成图案状的接枝聚合物。

作为在基材表面接触聚合性化合物的方法，可以是在含有聚合性化合物的液态组合物中进行浸渍基材，但是从操作性或制造效率的观点考虑，优选在基材表面上原样接触聚合性化合物，或涂布含有聚合性化合物的液态组合物，形成涂膜的方法，进而，干燥该涂膜，在聚合引发层表面上形成接枝聚合物前体层。

如上所述，通过本发明的接枝膜的形成方法，可以在基材上全面直接键合接枝聚合物，制造接枝膜。

另外，通过本发明的接枝图案的形成方法（1）或（2），在基材上可以以图案状直接键合接枝聚合物来制造接枝图案。

另外，由所得的接枝聚合物构成的膜（接枝聚合物膜）优选膜厚为 $0.1 \sim 2.0 \text{g/m}^2$ 的范围，进一步优选为 $0.3 \sim 1.0 \text{g/m}^2$ ，最优选为 $0.5 \sim 1.0 \text{g/m}^2$ 的范围。

〈接枝膜、接枝图案的应用〉

如上所述所得的通过本发明的接枝膜形成方法获得的接枝膜、通过本发明的接枝图案形成方法获得的接枝图案，利用生成的接枝聚合物具有的相互作用性基团可以进行各种表面修饰。

例如，在基材上结合的接枝聚合物具有极性基团、亲水性基团、离子性基团时，通过附着导电性材料等手段进行提供导电性工序，可以形成导电膜或金属图案。

〈金属图案的形成方法〉

本发明的金属图案形成方法有以下 2 种方案。

即，本发明的金属图案形成方法的第一方案的特征在于具有在本发明的接枝图案形成方法中生成的接枝聚合物上吸附金属离子或金属盐后，还原该金属离子或金属盐中的金属离子，析出金属粒子的工序。

并且，本发明的金属图案的形成方法的第二方案的特征在于具有由本发明的接枝图案形成方法生成的接枝聚合物上吸附化学镀催化剂或其前体后，进行化学镀形成电镀膜的工序。

下面，说明该二种方案。

（第一方案：金属微粒子分散膜的形成）

第一方案是相对于接枝聚合物的相互作用性基团吸附金属离子或金属盐后，还原该金属离子或金属盐，形成金属微粒子分散膜的方法。

更具体的是该第一方案是相对于上述的接枝聚合物具有的相互作用性基团、特别优选是离子性基团，根据其极性，离子吸附下面说明的金属离子或金属盐后，还原该金属离子或金属盐中的金属离子，析出金属单体，形成金属微粒子分散膜的方法。另外，根据金属单体的析出形态，金属微粒子分散膜有是金属薄膜的情况。通过该方法，可以形成由金属分散膜构成的导电性发现层。

这里，形成金属微粒子分散膜、析出的金属微粒子因为能和接枝聚合物的相互作用性基团相互作用，吸附，具有基材与金属微粒子分散膜的密合性优良，同时能发挥充分的导电性的优点。

（金属离子和金属盐）

首先，说明本方案中使用的金属离子和金属盐。

本发明中，作为金属盐，为了提供到接枝聚合物的生成区域，只要是能溶于适当的溶剂，解离出金属离子和碱（阴离子）的物质，没有特别限制，能列举有 $M(NO_3)_n$ 、 MCl_n 、 $M_{2/n}(SO_4)$ 、 $M_{3/n}(PO_4)$ （M 表示 n 价的金属原子）等。作为金属离子可以适用上述金属盐解离的离子。具体例子可列举有例如 Ag、Cu、Al、Ni、Co、Fe、Pd，其中优选 Ag、Cu。

金属盐或金属离子不只是一种，根据需要也可以多种结合使用。并且，为了获得期望的导电性，可以预先混合多种材料来使用。

（金属离子和金属盐的提供方法）

在接枝聚合物上提供金属离子或金属盐时，（1）在接枝聚合物具有离子性基团时，使用在该离子性基团上吸附金属离子的方法。此时，用适当的溶剂溶解上述金属盐，在接枝聚合物的生成区域涂布包含了解离金属离子的溶液，或者在该溶液中浸渍接枝聚合物生成的基材。与含有金属离子的溶液接触，上述离子性基团上可以离子性地吸附金属离子。从充分进行该吸附的观点考虑，接触溶液的金属离子浓度优选在 1~50 质量% 范围内，更优选在 10~30 重量% 范围内。并且接触时间优选为 10 秒~24 小时左右，更优选 1 分钟~180 分钟左右。

给接枝聚合物上提供金属离子或金属盐时，（2）接枝聚合物含有对聚乙烯基吡咯烷酮等金属亲合性高的结构时，上述金属盐以微粒子状直接附着，或使用能分散金属盐的适当溶剂制备分散液，在接枝聚合物的生成区域涂布该分散液，或在该溶液中浸渍接枝聚合物生成的基材。

接枝聚合物具有作为相互作用性基团的亲水性基团时，因为接枝聚合物具

有高的保水性，利用该高的保水性，优选在接枝聚合物膜中浸渗分散金属盐的分散液。从充分进行分散液的浸渗考虑，接触的分散液的金属盐浓度优选为 1~50 质量%的范围，更优选为 10~30 重量%的范围。并且，作为接触时间，优选 10 秒~24 小时左右，更优选 1 分钟~180 分钟左右。

在给接枝聚合物提供金属离子或金属盐时，(3) 接枝聚合物具有亲水性基团时，在接枝聚合物的生成区域上涂布分散了金属盐的分散液或溶解了金属盐的溶液，或者在该分散液或溶液中浸渍接枝聚合物生成的基材。

该方法中和上述一样利用接枝聚合物膜具有的高保水性，可以在该接枝聚合物膜中浸渗分散液或溶液。从分散液或溶液的充分浸渗考虑，接触的分散液的金属离子浓度或金属盐的浓度优选为 1~50 质量%的范围，更优选 10~30 质量%的范围。并且接触时间优选 10 秒~24 小时左右，更优选 1 分钟~180 分钟左右。

特别的，根据该 (3) 的方法，不管接枝聚合物具有的相互作用性基团的特性，都可以提供期望的金属离子或金属盐。

(还原剂)

接着，说明用于还原接枝聚合物(膜)中吸附或浸渗存在的金属盐或金属离子而使用的还原剂。

本发明中使用的还原剂只要是具有还原金属离子、析出金属单体的物理性质，就没有特别限制，例如可以列举有次磷酸盐、四氢硼酸盐、肼、甲醛、二烷基氨基硼烷(二甲基氨基硼烷)等。

这些还原剂可以根据与使用的金属盐、金属离子的关系适宜选择，例如作为提供金属离子、金属盐的金属盐水溶液，使用硝酸银水溶液等时适合是四氢硼酸钠、甲醛、二烷基氨基硼烷，但是使用二氯化钼水溶液时，适合的是肼。

作为上述还原剂的添加方法，例如能列举有在生成接枝聚合物的基材表面上附着金属离子或金属盐后，水洗除去残留的金属盐、金属离子后，在离子交换水等水中浸渍带有该表面的基材，然后添加还原剂的方法，或在该基材表面上直接涂布或滴加一定浓度的还原剂水溶液的方法等。并且，作为还原剂的添加量，相对于金属离子优选使用等量以上的过剩量，更优选 10 倍当量以上。

这里，说明第一方案中接枝聚合物相互作用性基团和金属离子或金属盐的关系。

接枝聚合物的相互作用性基团是具有负电荷的极性基团或羧基、磺酸基、或膦酸基等这样的阴离子性离子性基团时，接枝聚合物膜因为选择性地具有负

电荷，这里吸附具有正电荷的金属离子，还原该吸附的金属离子，析出金属单体。

另外，接枝聚合物的相互作用性基团是特开平 10-296895 号公报中记载的铵基等阳离子性基团的离子性基团时，接枝聚合物膜选择性地具有正电荷，金属离子没有以原来的形状吸附。因此，利用源于相互作用性基团的离子性基团的亲水性，在接枝聚合物膜中浸渗分散了金属盐的分散液或溶解了金属盐的溶液，还原该浸渗的溶液中的金属离子或金属盐中的金属离子，析出金属单体。

如上所述，析出金属单体，形成金属微粒子分散膜。

金属微粒子分散膜中析出的金属单体（金属微粒子）的存在可以通过表面的金属光泽用目视来确认，但是使用透过电子显微镜或 AFM（原子力显微镜）观察表面，可以确认其结构（形态）。并且，金属图案的膜厚可通过常规方法，例如用电子显微镜观察切断面等的方法很容易地进行。

这样，用上述显微镜观察金属单体的析出状态的话，能确认接枝聚合物膜中满是金属微粒子的分散状态。此时，作为析出的金属微粒子的尺寸，粒径为 $1\mu\text{m}\sim 1\text{nm}$ 左右。

另外，本发明中，使用该析出的金属粒子作为电镀催化剂的话，也可以进行后述的化学镀。

金属微粒子分散膜中，金属微粒子分散较密，在外观上形成金属薄膜时，可以原样使用，但是从确保导电性的效率好来考虑，优选将金属微粒子分散膜进一步加热处理。

作为加热处理工序中的加热温度，优选为 100°C 以上，进一步优选为 150°C 以上，特别优选为 200°C 左右。加热温度考虑处理效率或基材的尺寸稳定性等的话，优选为 400°C 以下。并且，对于加热时间优选为 10 分钟以上，进一步优选为 30 分钟~60 分钟左右。

加热处理的作用机理还不明确，但是认为是部分相邻的金属微粒子相互之间互相熔合，导电性得到提高的原因。

（第二方案：电镀膜的形成）

第二方案是相对于接枝聚合物具有的相互作用性基团吸附化学镀催化剂或其前体后，进行化学镀，形成电镀膜的方法。根据该方法，形成由电镀膜构成的导电性层。

这样，电镀膜由于是对接枝聚合物的相互作用性基团上吸附的催化剂或其前体进行化学镀而形成的，因此电镀膜和接枝聚合物牢固地结合，其结果是具

有基材与电镀膜的粘合性优异的同时，根据电镀条件能调整导电性的优点。

首先，说明该第二方案中化学镀催化剂或其前体的提供方法。

本实施方案中使用的化学镀催化剂主要是 0 价的金属，可列举有 Pd、Ag、Cu、Ni、Al、Fe、Co 等。本发明中，Pd、Ag 操作性良好，催化能高，所以特别优选。作为在相互作用性区域固定 0 价金属的方法，例如可以使用在接枝聚合物表面提供与接枝聚合物的相互作用性基团相互作用的、调节带电的金属胶体的方法。一般金属胶体可以通过在带电的表面活性剂或带电的保护剂存在的溶液中还原金属离子来制备。金属胶体的电荷可以通过这里使用的表面活性剂或保护剂来调节，这样调节了带电的金属胶体与接枝聚合物具有的相互作用性基团相互作用，可以在接枝聚合物上附着金属胶体（化学镀催化剂）。

本方案中使用的化学镀催化剂前体只要是通过化学反应成为化学镀催化剂的物质，可以没有特别限制的使用。主要可以使用在上述化学镀催化剂中使用的 0 价金属的金属离子。化学镀催化剂前体的金属离子是通过还原反应化学镀催化剂的 0 价金属。化学镀催化剂前体金属离子提供给接枝聚合物的生成区域中后，浸渍到化学镀浴中前，通过其他还原反应使其变成 0 价金属，也可以作为化学镀催化剂，或者也可以将化学镀催化剂前体原样浸渍在化学镀浴中，通过化学镀浴中的还原剂使金属改变（化学镀催化剂）。

实际上，化学镀前体的金属离子以金属盐的状态提供给接枝聚合物。作为使用的金属盐，只要是在适当的溶剂中溶解，解离成金属离子和盐基（阴离子）的物质，没有特别限制，能列举有 $M(NO_3)_n$ 、 MCl_n 、 $M_{2/n}(SO_4)$ 、 $M_{3/n}(PO_4)$ （M 表示 n 价金属原子）等。作为金属离子可以适当地使用上述金属盐解离的离子。作为具体例子，能列举有例如 Ag 离子、Cu 离子、Al 离子、Ni 离子、Co 离子、Fe 离子、Pd 离子，从催化性能考虑，优选 Ag 离子、Pd 离子。

作为化学镀催化剂金属胶体或化学镀前体金属盐提供给接枝聚合物的方法，可以是在适当的分散介质中分散金属胶体，或在适当的溶剂中溶解金属盐，制备含有解离的金属离子的溶液，在接枝聚合物的生成区域上涂布该溶液，或在该溶液中浸渍接枝聚合物生成的基材。接触含有金属离子的溶液下，利用在接枝聚合物具有的相互作用性基团上离子—离子相互作用或偶极子—离子相互作用，附着金属离子，或者在相互作用性区域中浸渍金属离子也可以。从充分进行这样的附着或浸渗考虑，接触溶液中的金属离子浓度或金属盐浓度优选为 0.01~50 质量%范围，更优选为 0.1~30 质量%范围。另外，接触时间优选为 1 分钟~24 小时范围，更优选 5 分钟~1 小时左右。

接着,说明该第二方案中化学镀的方法。

对于提供化学镀催化剂或其前体的基材,进行化学镀,形成化学镀膜。

化学镀是指作为电镀,使用溶解析出的金属离子的溶液,通过化学反应析出金属的操作。

本工序中化学镀例如是通过水洗附着了化学镀催化剂的基材,除去残留的化学镀催化剂(金属)后,浸渍在化学镀浴中来进行的。作为使用的化学镀浴,一般可以使用公知的化学镀浴。

另外,赋予化学镀催化剂前体的基材以化学镀催化剂前体附着或浸渗在接枝聚合物中的状态浸渍在化学镀浴中时,水洗基材,除去残留的前体(金属盐等)后,在化学镀浴中进行浸渍。此时,在化学镀浴中进行前体的还原,接着进行化学镀。这里使用的化学镀浴,和上述一样通常可以使用公知的化学镀浴。

作为通常的化学镀浴的组成,主要含有1、电镀用金属离子,2、还原剂,3、提高金属离子稳定性的添加剂(稳定剂)。该电镀浴中除了上述成分外,也可以含有电镀浴的稳定剂等公知的添加物。

作为化学镀浴中使用的金属的种类,公知的有铜、锡、铅、镍、金、钯、铑,其中从导电性考虑特别优选铜、金。

并且,对应于上述金属有最合适的还原剂、添加物。

例如铜的化学镀浴中,作为铜盐,只要是能提供铜离子的没有特别限制。例如有硫酸铜(CuSO_4)、氯化铜(CuCl_2)、硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$)、氢氧化铜($\text{Cu}(\text{OH})_2$)、氧化铜(CuO)、氯化亚铜(CuCl)等。在浴中存在的铜的量一般为 $0.005\text{M}\sim 0.1\text{M}$,优选为 $0.01\text{M}\sim 0.07\text{M}$ 。作为还原剂,只要是能将铜离子还原成金属铜的物质,没有特别限制,适合的是甲醛及其衍生物、和多聚甲醛这样的聚合物、或其衍生物或前体。还原剂的量换算成甲醛为 0.05M 以上,优选为 $0.05\text{M}\sim 0.3\text{M}$ 范围内。

PH调节剂只要是能改变pH值的物质,没有特别限制,根据目的可以适宜选择使用提高pH值的化合物、降低pH值的化合物。作为pH调节剂具体例如能列举有 NaOH 、 KOH 、 HCl 、 H_2SO_4 、 HF 等。

化学镀浴的pH一般为 $12.0\sim 13.4$ (25°C),期望为 $12.4\sim 13.0$ (25°C)范围内。作为添加剂,含有铜离子的稳定剂即EDTA、酒石酸钾钠、三链烷醇胺等,但是从玻璃基材和电镀膜的密合性考虑优选三链烷醇胺。这些稳定剂的添加量是铜离子的 1.2 倍 ~ 30 倍,优选为 1.5 倍 ~ 20 倍。并且,在浴中存在的稳定剂的绝对量为 $0.006\sim 2.4\text{M}$,特别优选在 $0.012\sim 1.6\text{M}$ 的范围内。

作为稳定化剂使用的三链烷醇胺能列举有三甲醇胺、三乙醇胺、三异丙醇胺、三丙醇胺等，但是从玻璃基材和电镀膜的密合性考虑，特别优选三乙醇胺。

并且，为了提高浴的稳定化或电镀皮膜的平滑性的添加剂能列举有聚（ボチ）乙二醇、亚铁氰化钾、联二吡啶等。在浴中存在的这些添加剂的浓度为0.001~1M，特别优选为0.01~0.3M范围内。

在CoNiP的化学镀中使用的电镀浴中，含有作为金属盐的硫酸钴、硫酸镍，作为还原剂的次磷酸钠，作为络合剂的丙二酸钠、苹果酸钠、琥珀酸钠。并且，钯的化学镀浴含有作为金属离子的 $(\text{Pd}(\text{NH}_3)_4)\text{Cl}_2$ ，作为还原剂的 NH_3 、 H_2NNH_2 ，作为稳定化剂的EDTA。这些电镀浴中也可以加入上述成分以外的成分。

这样形成的化学镀膜的膜厚可以通过电镀浴的金属盐或金属离子浓度、电镀浴中的浸渍时间、或电镀浴的温度等来控制，从导电性考虑，优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上，更优选 $3\mu\text{m}$ 以上。并且，在电镀浴中的浸渍时间，优选为1分钟~3小时左右，更优选1分钟~1小时左右。

如上获得的化学镀膜可以通过SEM的截面观察，在接枝聚合物膜中化学镀催化剂或电镀金属的微粒子的满满地分散，进而确认在其上析出较大的离子。界面因为是接枝聚合物和微粒子的混合的状态，即使基材表面的平均粗糙度（ R_z ）为 $3\mu\text{m}$ 以下，基材（有机成分）和无机物（化学镀催化剂或电镀金属）的密合性也很好。

并且，该第二方案中，化学镀终止后，也可以进行电镀。即，电镀是将上述化学镀获得的化学镀膜作为电极来进行的。由此以和基材的密合性优良的化学镀膜作为基础，可以在其上容易形成具有新的任意厚度的电镀膜。通过添加该工序，能形成目的厚度的导电性膜。

作为本方案中的电镀的方法，可以使用目前公知的方法。另外，作为电镀中使用的金属，能列举有铜、铬、铅、镍、金、银、锡、锌等，从导电性考虑优选铜、金、银，更优选铜。

对于通过电镀获得的电镀膜的膜厚，可以根据用途而不同，通过调节在电镀浴中含有的金属浓度、浸渍时间、或电流密度等可以进行控制。另外，本发明获得的导电膜或金属图案适用于印刷配线基板时，电镀膜的膜厚从导电性考虑优选为 $0.3\mu\text{m}$ 以上，更优选为 $3\mu\text{m}$ 以上。

通过以上说明的2种方案可以形成金属图案。

该金属图案可以适合用作电子材料的配线或电极来使用，适合于薄层晶体管等的应用。

另外，上述二种方案适用于全面生成接枝聚合物的接枝膜时，全面提供导电性，能形成导电膜。

[其他应用]

通过上述所得的本发明的接枝膜的形成方法获得的接枝膜、通过本发明的接枝图案形成方法获得的接枝图案在基材上结合的接枝聚合物具有极性基团、亲水性基团、离子性基团时，可以通过使用附着染料等的方法，可形成着色膜或着色图案。

这里使用的染料优选具有电荷的物质，进一步优选具有通过特定的分子间相互作用可以吸附的结构物质。

具体的，接枝聚合物具有阴离子性官能团时，使用阳离子性的亚甲基蓝等，接枝聚合物具有阳离子性官能团时，使用阴离子性的赤藓红等，染料吸附在接枝聚合物的官能团上，能形成期望的着色膜或着色图案。

<印刷配线基板、薄层晶体管>

本发明的印刷配线基板、或薄层晶体管的特征是具有使用本发明的金属图案形成方法形成的金属图案。

本发明的薄层晶体管是使用上述金属图案的形成方法形成的金属图案，优选具有门电极、漏电极、源电极或金属配线。

薄层晶体管通过具有使用本发明的金属图案形成方法形成的金属图案，可以高清晰度地获得大面积的导电性优良的微细配线，均匀地形成膜厚、膜质。由此，能制得具有信赖度高的配线、电极的薄层晶体管。

<装置>

本发明的装置的特征在于带有本发明的印刷配线基板或薄层晶体管。

作为这样的装置，能列举有液晶显示装置（LCD）、场发射显示装置（FED）、电泳显示装置（EPD）、等离子显示装置（PDP）、电致变色显示装置（ECD）、电致发光显示装置（ELD）等平板显示器。

通过带有本发明的印刷配线基板或薄层晶体管来构成装置，能实现在期望的分辨率下与基板的密合性也良好，装置的小型化和高集成化。

作为本发明的装置，除了带有上述印刷配线基板或薄层晶体管以外，没有特别限制，可以具有公知的构成要素，其中优选显示装置。

以上具有使用了由本发明获得的金属图案的门电极、漏电极、源电极或金属配线的液晶显示装置（LCD）、场发射显示装置（FED）、电泳显示装置（EPD）、等离子显示装置（PDP）、电致变色显示装置（ECD）、电致发光显示装置（ELD）

等平板显示器，可以容易地形成期望分辨率下的与基板的密合性优良的电极或配线，在使用为了 TFT 的小型化、高性能化、或液晶显示装置等的配线的低电阻化的导电层时是有效的。

本发明中适合的液晶显示装置在代替干式成膜，要求通过湿式成膜形成电极或配线时或要求显示面积的大面积化时非常有用。另外，本发明中适合的有源矩阵型显示装置不仅能适用于平板显示器，也可以适用于平板型图像感应器，组装了本发明的薄层晶体管（也称为 TFT 元件）的有源矩阵基板能适合于各种液晶显示装置中。

〈光掩膜〉

本发明的光掩膜的特征在于使用通过本发明的金属图案形成方法形成的金属图案。

本发明的光掩膜是其遮光部通过金属图案形成的。该遮光部（金属图案）膜厚、膜质均匀，形成了较大的面积，进而和基材（玻璃基板）的密合性也优良，因此能获得遮光性能、和环境适应性优良的光掩膜。

另外，本发明的光掩膜的遮光部从其遮光性能考虑，由银制得的金属图案是优选的方案。

本发明的光掩膜能用于平板显示器、CRT 用遮蔽屏、印刷配线板、半导体等领域中的光刻工序中。

并且，特别适合于在使用等离子显示器（PDP）或 LCD 等大尺寸玻璃基板的领域中作为光掩膜。

实施例

（合成例 1：基材键合性自由基聚合引发剂的列举化合物 T1 的合成）

在 75mL 的 N,N-二甲基乙酰胺中溶解 29.3g 的 4-氰基-4'-羟基联苯，加入 22.8g 的碳酸钾。加热到 80℃，滴加 38.8g 的 11-溴-1-十一碳烯，全部滴加完后，升温到 100℃，反应 3 小时。然后，在反应用液中加入 250mL 的蒸馏水，过滤析出的固体，用乙腈再结晶，得到白黄色固体。

在 150mL 的三氯乙腈中溶解 20.0g 该白黄色固体，加入 1.54g 溴化铝。向里面用氯化氢气体沸腾 4 小时，进而静置 4 小时。减压除去溶剂，用醋酸乙酯萃取，用二氧化硅凝胶柱精制，获得黄色固体。

在 20mL 的 THF 中溶解 10.0g 该黄色固体，用冰水浴冷却到 0℃，添加 1.0mg 的六氯铂酸六水合物，加入 30mL 的三氯硅烷。在室温下搅拌 12 小时，然后减压除去溶剂，获得黄色固体（基材键合性自由基聚合引发剂的示例化合物 T1，

上述结构)。

(合成例 2: 基材键合性自由基聚合引发剂的示例化合物 T2 的合成)

在 200mL 的 THF 中溶解 40.0g N-[4-[4, 6-双(三氯甲基)-1, 3, 5-三嗪-2-基]-4-羟基苯甲酰胺] (富士胶片制造)。加入 15.8mL 的三乙胺、0.60mL 的吡啶, 用冰水浴冷却到 0℃。滴加 12.3g 甲基丙烯酸酐, 在室温下搅拌 12 小时, 然后减压除去溶剂, 获得油状物。用己烷结晶该油状物, 用乙腈洗涤, 获得黄色固体。

接着, 在 67.4mL 的 N,N-二甲基乙酰胺中溶解 8g 该黄色固体, 加入 1.91g 的甲基丙烯酸缩水甘油酯、7.12g 的甲基丙烯酸苄基酯、116mg 的 AIBN, 加热到 70℃, 反应 6 小时。然后向反应溶液中加入 50mL 的 THF, 最后用己烷沉淀, 获得基材键合性自由基聚合引发剂的示例化合物 T2 (上述结构)。

(合成例 3: 基材键合性自由基聚合引发剂的示例化合物 T3 的合成)

在 84.0mL 的 N,N-二甲基乙酰胺中溶解 10.0g 由上述合成例 2 基材键合性自由基聚合引发剂 T2 获得的黄色固体, 加入 4.37g 的 2-羟甲基丙烯酸乙酯、5.92g 的甲基丙烯酸苄基酯、138mg 的 AIBN, 加热到 70℃, 反应 6 小时。然后在反应溶液中加入 50mL 的 THF, 最后用己烷沉淀, 获得基材键合性自由基聚合引发剂的示例化合物 T3 (上述结构)。

(合成例 4: 基材键合性自由基聚合引发剂的示例化合物 T6 的合成)

在 30mL 的 THF 中溶解 9.00g 的 2-羟基-4(2-羟基乙氧基)-2-甲基苯丙酮 (Irgacure2959, イルガキュア 2959) (チバガイギ制造), 加入 20mg 的对甲氧基苯酚、6.28g 的 2-甲基丙烯酰氧基乙基异氰酸酯、81mg 的二丁基锡二月桂酸酯, 在 50℃下反应 4 小时。减压除去溶剂, 用醋酸乙酯-己烷再结晶, 得到白色固体。

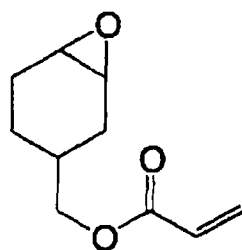
接着, 在 50mL 的甲乙酮中溶解 10g 该白色固体, 添加 15.7g 的甲基丙烯酸缩水甘油酯、140mg 的 AIBN, 加热到 70℃, 反应 6 小时。然后, 最后用己烷沉淀反应溶液, 获得基材键合性自由基聚合引发剂的示例化合物 T6 (上述结构)。

(合成例 5: 亲水性聚合物 P1 的合成)

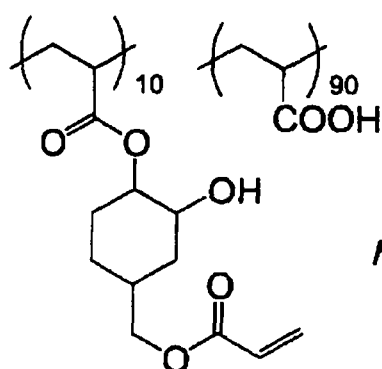
在 200mL 的 N,N-二甲基乙酰胺中溶解 30g 的聚丙烯酸 (平均分子量 25, 000), 添加 0.9g 的 2-乙基-4-乙基-咪唑、50mg 的二特丁基戊基氢醌、27g 下述结构的单体 A, 在氮气流下、100℃反应 5 小时。

然后, 取 50g 反应液, 在冰水浴中加入 11.6mL 的 4N NaOH, 用醋酸乙酯进行再沉淀, 过滤后用水清洗, 干燥, 获得下述结构的亲水性聚合物 P1。

单体 A



亲水性聚合物 P1

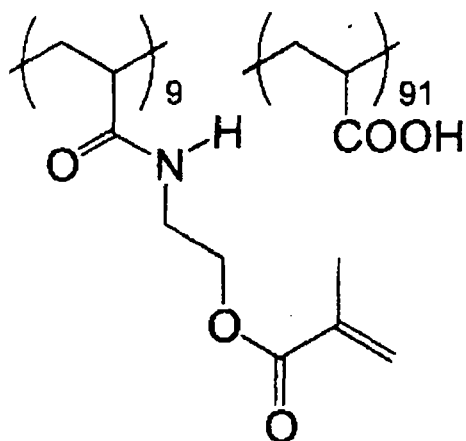
 $M_w = 26000$

(合成例 6: 亲水性聚合物 P2 的合成)

在 300mL 的 N,N-二甲基乙酰胺中溶解 18g 的聚丙烯酸 (平均分子量 25,000), 添加 0.41g 的氢醌、3.53g 的 2-甲基丙烯酰氧基乙基异氰酸酯、0.25g 的二丁基锡二月桂酸酯, 在氮气流下、65℃下反应 4 小时。

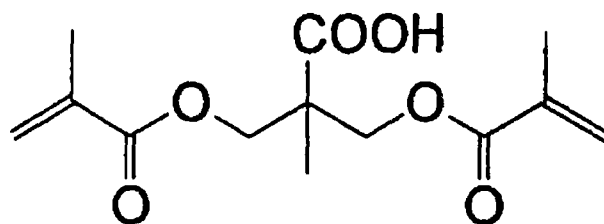
然后, 用 1N 氢氧化钠水溶液中和羧基, 用醋酸乙酯进行再沉淀, 过滤反应液后进行清洗、干燥, 获得下述结构的亲水性聚合物 P2。

亲水性聚合物 P2

 $M_w = 31000$

(合成例 7: 单体 B 的合成)

在 200mL 的 THF 中溶解 10.2g 2,2-双(羟甲基)丙酸 (东京化成制造)。向其中添加 31.6mL 的三乙胺、1.20mL 的吡啶, 在冰浴中冷却到 0℃。接着, 滴加 24.6g 的甲基丙烯酸酐, 在室温下搅拌 12 小时, 然后减压除去溶剂, 获得的油状物使用二氧化硅胶柱精制, 获得 14.3g 下述结构的单体 B。



单体 B

[实施例 1]

(聚合引发层形成工序)

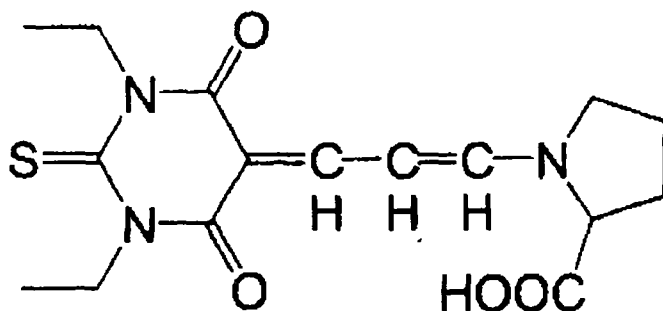
在玻璃基板（日本板硝子）上使用 UV 臭氧清洁剂（UV42，日本激光电子公司制造）进行 5 分钟的 UV 臭氧处理。在该基板表面上旋涂 1 质量% 上述示例化合物 T1 的甲乙酮溶液。旋涂先以 300rpm 进行 5 秒钟，接着以 750rpm 旋转 20 秒。然后，在 100℃ 下加热玻璃基板 10 分钟，用甲乙酮清洗表面，用气枪干燥，形成聚合引发层。形成聚合引发层的玻璃基板作为基材 A1。

(接枝聚合物生成工序)

将 0.5g 用上述方法合成的亲水性聚合物 P1 溶解在 4.2mL 的蒸馏水、0.05mL 的 N,N-二甲基乙酰胺、1.5mL 的乙腈、0.3g 的碳酸氢钠的混合溶液中，进而加入 0.03g 的敏感剂的下述化合物 S1、7mg 的高碘酸钠，制成涂布液。在基材 A1 的聚合引发层表面上旋涂该涂布液。旋涂先以 300rpm 进行 5 秒钟，接着以 750rpm 旋转 20 秒。然后将该基材在 80℃ 下干燥 5 分钟。

获得的接枝聚合物前体层的膜厚为 0.9 μm。这样形成接枝聚合物前体层的玻璃基板作为基材 A2。

化合物 S1



—曝光—

将带有接枝聚合物前体层的基材 A2（层压体）用具有发出 405nm 的波长的激光曝光机根据规定的图案以光量 50mJ/cm² 曝光。曝光后，在 1 质量% 碳酸钠

水溶液中浸渍 1 分钟，进行显影，用气枪（air gun）干燥。

由此，获得在聚合引发层表面以图案状形成接枝聚合物的基材 A3。

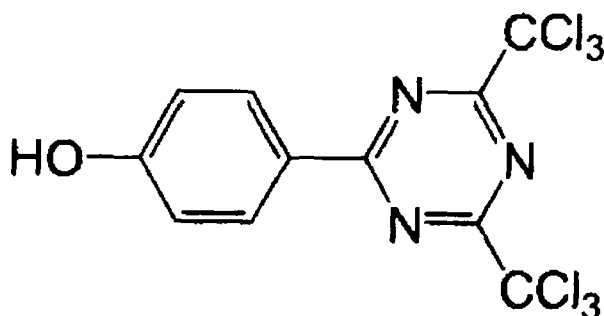
获得的图案使用原子力显微镜（Nanopix1000：セイコーインスツルメンツ公司制造）来观察。结果确认形成了 $L/S=10/10\mu\text{m}$ 、膜厚 $0.9\mu\text{m}$ 的图案。

[实施例 2]

（聚合引发层形成工序）

在玻璃基板（日本板硝子）上使用 UV 臭氧清洁剂（NL-UV42，日本激光电子公司制造）进行 5 分钟的 UV 臭氧处理，在该基板表面上旋涂上述示例化合物 T2 的甲乙酮的 1 质量%溶液中对 T2 添加 20 质量%的下述化合物 S2 的溶液。旋涂首先以 300rpm 进行 5 秒钟，接着以 750rpm 旋转 20 秒。然后，在 170°C 下加热玻璃基板 1 小时，用甲乙酮清洗表面，用气枪（air gun）干燥，形成聚合引发层。形成聚合引发层的玻璃基板作为基材 B1。

化合物 S2



（接枝聚合物生成工序）

将 0.5g 用上述方法合成的亲水性聚合物 P2 溶解在 4.2mL 的蒸馏水、0.05mL 的 N,N-二甲基乙酰胺、1.5mL 的乙腈、0.3g 的碳酸氢钠的混合溶液中，进而加入 0.03g 的敏感剂即下述化合物 S1、7mg 的高碘酸钾，制成涂布液。在基材 B1 的聚合引发层表面上旋涂该涂布液。旋涂首先以 300rpm 进行 5 秒钟，接着以 750rpm 旋转 20 秒。然后将该基材在 80°C 下干燥 5 分钟。

获得的接枝聚合物前体层的膜厚为 $0.9\mu\text{m}$ 。形成接枝聚合物前体层的玻璃基板作为基材 C2。

—曝光—

将带有接枝聚合物前体层的基板 B2（层压体）用具有发出 405nm 的波长的激光曝光机根据规定的图案以光量 $20\text{mJ}/\text{cm}^2$ 曝光。曝光后，在 1 质量%碳酸钠

水溶液中浸渍 1 分钟，进行显影，用气枪（air gun）干燥。

由此，获得在聚合引发层表面以图案状形成接枝聚合物的基板 B3。

获得的图案使用原子力显微镜（Nanopix1000：セイコーインスツルメンツ公司制造）来观察。结果确认形成了 $L/S=10/10\mu\text{m}$ 、膜厚 $0.9\mu\text{m}$ 的图案。

[实施例 3]

（聚合引发层形成工序）

在玻璃基板（日本板硝子）上使用 UV 臭氧清洁剂（NL-UV42，日本激光电子公司制造）进行 5 分钟的 UV 臭氧处理，在该基板表面上旋涂 0.05g 上述示例化合物 T3、12mg 的 2,4-甲苯二异氰酸酯溶解在甲乙酮的 1 质量%溶液。旋涂首先以 300rpm 进行 5 秒钟，接着以 750rpm 旋转 20 秒。然后，在 120°C 下加热玻璃基板 10 分钟，用甲乙酮清洗表面，用气枪干燥，形成聚合引发层。形成聚合引发层的玻璃基板作为基板 C1。

（接枝聚合物生成工序）

将 0.5g 上述亲水性聚合物 P1 溶解在 4.2mL 的蒸馏水、0.05mL 的 N,N-二甲基乙酰胺、1.5mL 的乙腈、0.3g 的碳酸氢钠的混合溶液中，进而加入 0.03g 的敏感剂即下述化合物 S1、7mg 的高碘酸钾，制成涂布液。在基板 C1 的聚合引发层表面上旋涂该涂布液。旋涂首先以 300rpm 进行 5 秒钟，接着以 750rpm 旋转 20 秒。然后将该基板在 80°C 下干燥 5 分钟。

获得的接枝聚合物前体层的膜厚为 $0.9\mu\text{m}$ 。这样形成接枝聚合物前体层的玻璃基板作为基板 C2。

—曝光—

将带有接枝聚合物前体层的基板 C2（层压体）用具有发出 405nm 波长的激光曝光机根据规定的图案以光量 $20\text{mJ}/\text{cm}^2$ 曝光。曝光后，在 1 质量%碳酸钠水溶液中浸渍 1 分钟，进行显影，用气枪（air gun）干燥。

由此，获得在聚合引发层表面以图案状形成接枝聚合物的基板 C3。

获得的图案使用原子力显微镜（Nanopix1000：セイコーインスツルメンツ公司制造）来观察。结果确认形成了 $L/S=10/10\mu\text{m}$ 、膜厚 $0.9\mu\text{m}$ 的图案。

[实施例 4]

（聚合引发层形成工序）

在玻璃基板（日本板硝子）上使用 UV 臭氧清洁剂（NL-UV42，日本激光电子公司制造）进行 5 分钟的 UV 臭氧处理，在该基板表面上旋涂上述示例化合物 T6 的甲乙酮的 1 质量%溶液。旋涂首先以 300rpm 进行 5 秒钟，接着以 750rpm

旋转 20 秒。然后,在 170℃下加热玻璃基板 1 小时,用甲乙酮清洗表面,用气枪干燥,形成聚合引发层。形成聚合引发层的玻璃基板作为基材 D1。

(接枝聚合物生成工序)

将 0.5g 上述亲水性聚合物 P2 溶解在 6.2mL 的 N,N-二甲基乙酰胺中,进而加入 7mg 的高碘酸钾,制成涂布液。在基板 D1 的聚合引发层表面上旋涂该涂布液。旋涂首先以 300rpm 进行 5 秒钟,接着以 750rpm 旋转 20 秒。然后将该基板在 110℃下干燥 5 分钟。

获得的接枝聚合物前体层的膜厚为 0.9 μm。这样形成接枝聚合物前体层的玻璃基板作为基材 D2。

—曝光—

将带有接枝聚合物前体层的基板 D2 (层压体)用高压水银灯曝光机(ウシオ电机公司制造)根据规定的图案以光量 20mJ/cm² 曝光。曝光后,在 1 质量%碳酸钠水溶液中浸渍 1 分钟,进行显影,用气枪干燥。

由此,获得在聚合引发层表面以图案状形成接枝聚合物的基材 D3。

获得的图案使用原子力显微镜(Nanopix1000:セイコーインスツルメンツ公司制造)来观察。其结果确认形成了 L/S=10/10 μm、膜厚 0.9 μm 的图案。

[实施例 5]

(聚合引发层形成工序)

在玻璃基板(日本板硝子)上使用 UV 臭氧清洁剂(NL-UV42,日本激光电子公司制造)进行 5 分钟的 UV 臭氧处理,在该基板表面上旋涂 0.05g 上述示例化合物 T3、12mg 的 2,4-甲苯二异氰酸酯溶解在甲乙酮的 1 质量%溶液。旋涂首先以 300rpm 进行 5 秒钟,接着以 750rpm 旋转 20 秒。然后,在 170℃下加热玻璃基板 1 小时,用甲乙酮清洗表面,用气枪干燥,形成聚合引发层。形成聚合引发层的玻璃基板作为基材 E1。

(接枝聚合物生成工序)

将 0.5g 上述亲水性聚合物 P2 溶解在 6.2mL 的 N,N-二甲基乙酰胺中,进而加入 25mg 光聚合引发剂(上述化合物 S2),制备涂布液。在玻璃基材 E2 表面上旋涂该涂布液。旋涂首先以 300rpm 进行 5 秒钟,接着以 750rpm 旋转 20 秒。然后将该基材在 110℃下干燥 5 分钟。

获得的接枝聚合物前体层的膜厚为 0.9 μm。形成接枝聚合物前体层的玻璃基板作为基材 E2。

—曝光—

将带有接枝聚合物前体层的基板 E2（层压体）用高压水银灯曝光机（ウシオ电机公司制造）根据规定的图案以光量 $20\text{mJ}/\text{cm}^2$ 曝光。曝光后，在 1 质量% 碳酸钠水溶液中浸渍 1 分钟，进行显影，用气枪干燥。

由此，获得在聚合引发层表面以图案状形成接枝聚合物的基材 E3。

获得的图案使用原子力显微镜（Nanopix1000：セイコーインスツルメンツ公司制造）来观察。其结果确认形成了 $L/S=10/10\text{ }\mu\text{m}$ 、膜厚 $0.9\text{ }\mu\text{m}$ 的图案。

[实施例 6]

首先，作为实施例 6 中的基材 F1，使用在实施例 1 中使用的具有在玻璃基板上键合列举的化合物 T1 的聚合引发层的基材 A1。

（接枝聚合物生成工序）

在 3.1g1-甲氧基-2-丙醇中溶解 0.5g 上述方法合成的亲水性聚合物 P1，进而添加 3.0g 甲乙酮，接着添加 0.03g 增敏剂（上述化合物 S2）、0.03g 光聚合引发剂（上述化合物 S2）、0.25g1，3-二甲基丙烯酸甘油酯（和光纯药制造），制备涂布液。在基材 F1 的聚合引发层表面上旋涂该涂布液。旋涂器是首先以 300rpm 旋转 5 秒钟，接着以 750rpm 旋转 20 秒钟。然后在 80°C 下干燥该基板 5 分钟。

获得的接枝聚合物前体层的膜厚为 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 。这样形成的接枝聚合物前体层的玻璃基板作为基材 F2。

—曝光—

将带有接枝聚合物前体层的基材 F2（层压体）用具有 405nm 的发光波长的激光曝光机根据一定的图案以光量 $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ 曝光。曝光后，在 1 质量% 碳酸钠水溶液中浸渍 1 分钟，进行显影，用气枪干燥。

由此，获得在聚合引发层表面以图案状形成接枝聚合物的基材 F3。

获得的图案使用原子力显微镜（Nanopix1000：セイコーインスツルメンツ公司制造）来观察。其结果确认形成了 $L/S=10/10\text{ }\mu\text{m}$ 、膜厚 $1.2\text{ }\mu\text{m}$ 的图案。

[实施例 7]

首先，作为实施例 7 中的基材 G1，使用实施例 1 中使用的具有在玻璃基板上键合了列举化合物 T1 的聚合引发层的基材 A1。

（接枝聚合物生成步骤）

在 3.1g1-甲氧基-2-丙醇中溶解 0.5g 用上述方法合成的亲水性聚合物 P2，进而添加 3.0g 甲乙酮。接着添加 0.03g 增敏剂（上述化合物 S1）、0.03g 光聚合引发剂（上述化合物 S2）、0.25g 用上述方法合成的单体 B，制成涂布液。在基材

G1 的聚合引发层表面上旋涂该涂布液。旋涂器首先以 300rpm 旋转 5 秒钟,接着以 750rpm 旋转 20 秒钟。然后在 80℃下干燥该基板 5 分钟。

获得的接枝聚合物前体层的膜厚为 0.8 μm。形成这样的接枝聚合物前体层的玻璃基板作为基材 G2。

—曝光—

将带有接枝聚合物前体层的基材 G2 (叠层体)用具有 405nm 的发光波长的激光曝光机根据一定的图案以光量 50mJ/cm² 曝光。曝光后,在 1 质量%碳酸钠水溶液中浸渍 1 分钟,进行显影,用气枪干燥。

由此,获得在聚合引发层表面以图案状形成接枝聚合物的基材 G3。

获得的图案使用原子力显微镜 (Nanopix1000: セイコーインスツルメンツ公司制造) 来观察。结果确认形成了 L/S=10/10 μm、膜厚 1.0 μm 的图案。

[比较例 1]

(聚合引发层形成工序)

在玻璃基板 (日本板硝子) 上使用 UV 臭氧清洁剂 (NL-UV42, 日本激光电子公司制造) 进行 5 分钟的 UV 臭氧处理,在该基板表面上旋涂上述示例化合物 T2 的甲乙酮的 1 质量%溶液。旋涂首先以 300rpm 进行 5 秒钟,接着以 750rpm 旋转 20 秒。然后,在 170℃下加热玻璃基板 1 小时,用甲乙酮清洗表面,用气枪干燥,形成聚合引发层。形成聚合引发层的玻璃基板作为基材 H1。

(接枝聚合物生成工序)

将 0.5g 由上述方法获得的亲水性聚合物 P2 溶解在 4.2mL 蒸馏水、0.05mL 的 N,N-二甲基乙酰胺、1.5mL 乙腈、0.3g 碳酸氢钠的混合溶液中,制成涂布液。在基材 H1 的聚合引发层表面上旋涂该涂布液。旋涂首先以 300rpm 进行 5 秒钟,接着以 750rpm 旋转 20 秒。然后将该基板在 80℃下干燥 5 分钟。

获得的接枝聚合物前体层的膜厚为 0.9 μm。形成接枝聚合物前体层的玻璃基板作为基材 H2。

—曝光—

将带有接枝聚合物前体层的基材 H2 (层压体)用高压水银灯曝光机 (ウシオ电机公司制造) 根据规定的图案以光量 50mJ/cm² 曝光。曝光后,在 1 质量%碳酸钠水溶液中浸渍 1 分钟,进行显影,用气枪干燥。

但是,该工序中不能获得耐受显影程度的膜的固化,显影时接枝聚合物前体层全部溶解、剥离。并且,使用原子力显微镜 (Nanopix1000: セイコーインスツルメンツ公司制造) 来观察,不能确认形成接枝图案。

[比较例 2]

首先,作为比较例 2 中基材 I1,使用了实施例 1 种具有在玻璃基板上键合了列举化合物 T1 的聚合引发层的基材 A1。

(接枝聚合物生成工序)

将 0.5g 由上述方法合成的亲水性聚合物 P1 溶解在 4.2mL 蒸馏水、0.05mL 的 N,N-二甲基乙酰胺、1.5mL 乙腈、0.3g 碳酸氢钠的混合溶液中,进而,加入 0.03g 敏感剂即上述化合物 S1,制成涂布液。在上述实施例 1 记载的基板 A1 的聚合引发层表面上旋涂该涂布液。旋涂首先以 300rpm 进行 5 秒钟,接着以 750rpm 旋转 20 秒。然后将该基板在 80℃下干燥 5 分钟。

获得的接枝聚合物前体层的膜厚为 0.9 μm。形成接枝聚合物前体层的玻璃基板作为基板 G2。

—曝光—

将带有接枝聚合物前体层的基板 G2 (层压体)用具有发出 405nm 波长的激光曝光机根据规定的图案以光量 50mJ/cm² 曝光。曝光后,在 1 质量%碳酸钠水溶液中浸渍 1 分钟,进行显影,用气枪干燥。

但是,该工序中不能获得耐受显影程度的膜的固化,显影时接枝聚合物前体层全部溶解、剥离。并且,使用原子力显微镜 (Nanopix1000: セイコーインスルメンツ公司制造)来观察,不能确认形成接枝图案。

<评价>

上述实施例 1~5 和比较例 1、2 中,生成接枝聚合物时的曝光量如下述表 1 进行改变,对于曝光能量和接枝聚合物的生成如下来评价。

除了通过亚甲基蓝染色接枝聚合物后目视观察接枝聚合物的生成状态,用原子显微镜 AFM (Nanopix1000: セイコーインスルメンツ公司制造,使用 DFM 悬臂)观察。并且,同时使用原子力显微镜 AFM 测定由接枝聚合物构成的膜 (接枝聚合物膜) 的膜厚,该膜厚和接枝聚合物前体层的膜厚比较。结果示于下表 1 中。

另外,评价指标如下所示。

○: 生成和接枝聚合物前体层一样或更厚的接枝聚合物膜

△: 生成了接枝聚合物膜,但是膜厚不到接枝聚合物前体层的膜厚,或者不均匀

×: 没有生成接枝聚合物膜。

[表 1]

	聚合引发层			接枝聚合物前体层			曝光量 (mJ/cm ²)			
	(b-1) 基材 键合性自由基 引发剂	(b-2) 自由基产生剂	(b-3) 敏感剂	(c-1) 聚 合性化合物	(c-2) 自由基产生 剂	(c-3) 敏感剂	20	50	100	250
实施例 1	T1	—	—	P1	高碘酸 Na	化合物 S1	×	○	○	○
实施例 2	T2	化合物 S2	—	P2	高碘酸 K	化合物 S1	○	○	○	○
实施例 3	T3	—	—	P1	高碘酸 Na	化合物 S1	○	○	○	○
实施例 4	T6	—	—	P2	高碘酸 K	—	○	○	○	○
实施例 5	T3	—	—	P2	化合物 S2	—	○	○	○	○
实施例 6	T1	—	—	P2	化合物 S2	化合物 S1	○	○	○	○
实施例 7	T3	—	—	P2+B	化合物 S2	化合物 S1	○	○	○	○
比较例 1	T2	—	—	P2	—	—	×	×	○	○
比较例 2	T1	—	—	P1	—	化合物 S1	×	×	×	○

[实施例 8]

(提供化学镀催化剂的工序)

将上述实施例 2 中获得的基材 B3 在 1 质量%的硝酸银水溶液中浸渍 1 分钟, 然后用水清洗, 用气枪干燥。

(化学镀)

然后, 在下述组成的市售化学镀浴 ATS アドカッパ-IW (pH: 12.7) 中浸渍 90 分钟, 进行化学镀。化学镀后, 用水清洗, 用气枪干燥。

〈化学镀浴的组成〉

水	258mL
ATS アドカッパ-IW-A	15mL
ATS アドカッパ-IW-M	24mL
ATS アドカッパ-IW-C	3mL

用原子力显微镜观察该表面, 能确认形成 $L/S=12/8\mu\text{m}$ 、膜厚 $3.0\mu\text{m}$ 的金属图案。

使用 ロレスタ-FP (LORESTA-FP: 三菱化学公司制造) 利用四探针法测定金属图案部分的表面导电性, 为 $7\mu\Omega\cdot\text{cm}$, 导电性良好。

采用和上述同样的方法形成 $10\text{mm}\times 200\text{mm}$ 的金属图案, 基于 JIS 5400 的划格胶带法, 相对于切割好的网格, 进行纸带的剥离试验, 评价金属图案的密合性。结果相对于 100 个网格, 0 个剥离, 密合性充分。

[实施例 9]

(金属离子吸附工序)

上述实施例 2 中获得的基板 B3 在 1 质量%硝酸银水溶液中浸渍 1 小时, 用水清洗, 用气枪干燥。

(金属粒子形成工序)

然后, 在下述组成的乙醛酸水溶液 (pH=12.5) 中浸渍 1 分钟, 还原银离子, 形成金属粒子, 然后用水清洗, 用气枪干燥。

〈乙醛酸水溶液的组成〉

水	100mL
氢氧化钠	1.0mg
乙醛酸	1.0mL

用原子力显微镜观察该表面, 能确认形成了 $L/S=10/10\mu\text{m}$ 、膜厚 $0.9\mu\text{m}$ 的 $250\text{nm}\sim 900\text{nm}$ 上有吸收的金属图案。

用和上述同样的方法形成 10mm×200mm 的金属图案，基于 JIS 5400 的划格纹纸带法，相对于切割好的网格，进行纸带的剥离试验，评价金属图案的密合性。结果相对于 100 个网格，0 个剥离，密合性充分。

[实施例 10]

（金属离子吸附工序）

上述实施例 2 中获得的基板 B3 在 1 质量%硝酸银水溶液中浸渍 1 分钟，用水清洗，用气枪干燥。

（金属粒子形成工序）

然后，在下述组成的甲醛水溶液（pH=13.0）中浸渍 1 分钟，还原银离子，形成金属粒子，用水清洗，用气枪干燥。

〈甲醛水溶液的组成〉

水	100mL
氢氧化钠	1.4mg
甲醛	1.0mL

（化学镀工序）

然后，在下述组成的化学镀浴（pH: 7.0）中浸渍 20 分钟，进行化学镀。化学镀后，用水清洗，用气枪干燥。

〈化学镀浴的组成〉

氢氧化钠—硝酸缓冲溶液	988mL
硝酸银	2.0g
琥珀酰亚胺	5.9g
乙醛酸	3.7g

用原子力显微镜观察该表面，能确认形成了 L/S=10/10 μ m、膜厚 1.1 μ m 的 250nm~900nm 上有吸收的金属图案。

并且，使用 ロレスタ—FP（LORESTA—FP：三菱化学公司制造）利用四探针法测定金属图案部分的表面导电性，为 40 $\mu\Omega\cdot$ cm，导电性良好。

用和上述同样的方法形成 10mm×200mm 的金属图案，基于 JIS 5400 的划格纸带法，相对于切割好的网格，进行胶带的剥离试验，评价金属图案的密合性。结果相对于 100 个网格，0 个剥离，密合性充分。

[实施例 11]

（提供化学镀催化剂的工序）

将上述实施例 2 中获得的基板 B3 在 1 质量%的硫酸镍水溶液中浸渍 1 分钟，

用水清洗，用气枪干燥。

（化学镀工序）

然后，在化学镀浴（镍—铬：林电镀工业所制造）中浸渍 10 分钟，进行化学镀。化学镀后，用水清洗，用气枪干燥。

用原子力显微镜观察该表面，能确认形成了 $L/S=10/10\mu\text{m}$ 、膜厚 $1.5\mu\text{m}$ 的 $250\text{nm}\sim 900\text{nm}$ 上有吸收的金属图案。

并且，使用 ロレスタ—FP（LORESTA—FP：三菱化学公司制造）通过四探针法测定金属图案部分的表面导电性，为 $100\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ，导电性良好。

用和上述同样的方法形成 $10\text{mm}\times 200\text{mm}$ 的金属图案，基于 JIS 5400 的划格胶带法，相对于切割好的网格，进行胶带的剥离试验，评价金属图案的密合性。结果相对于 100 个网格，0 个剥离，密合性充分。

[实施例 12]

（金属离子吸附工序）

在 1 质量%硝酸银水溶液中浸渍 2 分钟实施例 6 获得的基材 F3，然后用水清洗，用气枪干燥。

（金属粒子形成工序）

接着，在下述组成的二甲基胺硼烷水溶液（ $\text{pH}=12.1$ ）中浸渍 1 分钟基材 F3，还原银离子，析出金属粒子。然后用水清洗基材 F3，用气枪干燥。

<二甲基胺硼烷水溶液的组成>

- | | |
|----------|-------|
| • 水 | 100mL |
| • 氢氧化钠 | 400mg |
| • 二甲基胺硼烷 | 295mg |

对析出金属粒子的表面使用原子力显微镜（Nanopix1000：セイコーインスツルメンツ公司制造）观察时，确认形成了 $L/S=10/10\mu\text{m}$ ，膜厚为 $1.5\mu\text{m}$ 的金属图案。

用和上述一样的方法形成 $10\text{mm}\times 200\text{mm}$ 的金属图案，基于 JIS 5400 的划格胶带法，相对于切割好的网格，进行胶带的剥离试验，评价金属图案的密合性。结果相对于 100 个网格，0 个剥离，密合性充分。

并且，对于含有金属粒子的膜，使用日立高分辨率场发射扫描电子显微镜（FESEM）S-4700（日立ハイテック公司制造）进行表面观察（放大率 50000 倍），确认存在体积平均粒径为 20nm 的金属粒子。该含有金属粒子的膜在 $250\text{nm}\sim 600\text{nm}$ 具有强的吸收，可知能用于遮光材料（光掩膜）中。

[实施例 13]

（金属离子吸附工序）

在 10 质量%硝酸银水溶液中浸渍 1 分钟实施例 7 获得的基材 G3，然后用水清洗，用气枪干燥。

（金属粒子形成工序）

接着，在下述组成的甲醛水溶液（pH=13.0）中浸渍 1 分钟，还原银离子，析出金属粒子，然后用水清洗，用气枪干燥。

<甲醛水溶液的组成>

- 水 100mL
- 氢氧化钠 1.4mg
- 甲醛 1.0mL

对于析出金属粒子的表面使用原子力显微镜（Nanopix1000：セイコーインスルメンツ公司制造）观察，确认形成了 $L/S=10/10\mu\text{m}$ ，膜厚为 $1.1\mu\text{m}$ 的金属图案。

用和上述一样的方法形成 $10\text{mm}\times 200\text{mm}$ 的金属图案，基于 JIS 5400 的划格胶带法，相对于切割好的网格，进行胶带的剥离试验，评价金属图案的密合性。结果相对于 100 个网格，0 个剥离，密合性充分。

并且，对于含有金属粒子的膜，使用日立高分分辨率场发射扫描电子显微镜（FESEM）S-4700（日立ハイテック公司制造）进行表面观察（放大率 50000 倍），确认存在体积平均粒径为 30nm 的金属粒子。该含有金属粒子的膜在 250nm~600nm 具有强的吸收，可知能用于遮光材料（光掩膜）中。