

【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 3 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 2007-262542 (P2007-262542A)

【公開日】平成 19 年 10 月 11 日 (2007.10.11)

【年通号数】公開・登録公報 2007-039

【出願番号】特願 2006-92494 (P2006-92494)

【国際特許分類】

C 2 3 C 28/00 (2006.01)

C 2 3 C 18/30 (2006.01)

C 0 8 J 7/04 (2006.01)

H 0 5 K 3/38 (2006.01)

H 0 5 K 3/18 (2006.01)

【 F I 】

C 2 3 C 28/00 B

C 2 3 C 18/30

C 0 8 J 7/04 C E Z Z

H 0 5 K 3/38 A

H 0 5 K 3/18 A

H 0 5 K 3/18 H

【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】

基板上にメッキ触媒またはその前駆体と相互作用する官能基及び重合性基を有し、 $pH = 1.2$ 以上で加水分解しないポリマーを用いてポリマー層を形成するポリマー層形成工程と、該ポリマー層上にメッキ触媒またはその前駆体を付与する触媒等付与工程と、該メッキ触媒またはその前駆体を付与したポリマー層にメッキを行うメッキ工程と、を有することを特徴とする金属膜形成方法。

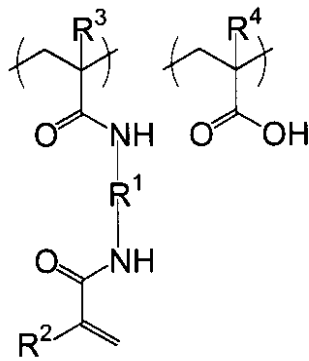
【請求項 2】

前記メッキ触媒またはその前駆体と相互作用する官能基及び重合性基を有し、 $pH = 1.2$ 以上で加水分解しないポリマーが、分子内にエステル結合を有しないことを特徴とする請求項 1 に記載の金属膜形成方法。

【請求項 3】

前記メッキ触媒またはその前駆体と相互作用する官能基及び重合性基を有し、 $pH = 1.2$ 以上で加水分解しないポリマーが、下記構造の共重合成分を含むポリマーであることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の金属膜形成方法。

【化 1】



前記構造中、 R^1 は2価の有機基であり、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ は互いに独立に水素原子または1価の有機基であり、無置換でも置換されていてもよい。

【請求項 4】

前記メッキ工程が無電解メッキを実施する無電解メッキ工程であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載の金属膜形成方法。

【請求項 5】

前記無電解メッキ工程の後に、さらに電気メッキを行う電気メッキ工程を有することを特徴とする請求項 4 に記載の金属膜形成方法。

【請求項 6】

前記基板表面の凹凸が 500 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項に記載の金属膜形成方法。

【請求項 7】

前記ポリマー層形成工程が、(1) 基材上に重合開始剤を含有する重合開始層が形成された基板を作製する工程と、(2) 該重合開始層上に、メッキ触媒またはその前駆体と相互作用する官能基及び重合性基を有し、 $\text{pH} = 12$ 以上でも加水分解しないポリマーを用いてポリマー層を形成する工程と、を有することを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項に記載の金属膜形成方法。

【請求項 8】

前記(2) 該重合開始層上に、メッキ触媒またはその前駆体と相互作用する官能基及び重合性基を有し、 $\text{pH} = 12$ 以上でも加水分解しないポリマーを用いてポリマー層を形成する工程が、該重合開始層上に、メッキ触媒またはその前駆体と相互作用する官能基及び重合性基を有し、 $\text{pH} = 12$ 以上で加水分解しないポリマーを接触させた後、エネルギーを付与することにより、前記基板表面に当該ポリマーを結合させる工程であることを特徴とする請求項 7 に記載の金属膜形成方法。

【請求項 9】

前記ポリマー層を構成するポリマーが、基板に直接化学結合したポリマーである請求項 1 乃至請求項 8 のいずれか 1 項に記載の金属膜形成方法。

【請求項 10】

前記メッキ工程の後に、さらに乾燥工程を有することを特徴とする請求項 1 乃至請求項 9 のいずれか 1 項に記載の金属膜形成方法。

【請求項 11】

表面の凹凸が 500 nm 以下の基板と、メッキ触媒またはその前駆体と相互作用する官能基を有し、 $\text{pH} = 12$ 以上で加水分解しないポリマーからなるポリマー層と、を有することを特徴とする金属膜形成用基板。

【請求項 12】

表面の凹凸が 500 nm 以下の基板と、メッキ触媒またはその前駆体と相互作用する官能基を有し、 $\text{pH} = 12$ 以上で加水分解しないポリマーからなるポリマー層と、を有し、

該ポリマー層の内部、及び、上部にメッキ層を有することを特徴とする金属膜積層体。

【請求項 13】

前記ポリマー層を構成するポリマーが、基板に直接化学結合したポリマーである請求項 11 又は請求項 12 に記載の金属膜積層体。

【請求項 14】

メッキ触媒またはその前駆体と相互作用する官能基及び重合性基を有し、 $pH = 12$ 以上でも加水分解しないポリマーを用いて基板にパターン状のポリマー層を形成するポリマーパターン形成工程と、該ポリマーパターン上にメッキ触媒またはその前駆体を付与する触媒等付与工程と、該メッキ触媒またはその前駆体を付与したポリマーパターンにメッキを行うメッキ工程と、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】

前記メッキ触媒またはその前駆体と相互作用する官能基及び重合性基を有し、 $pH = 12$ 以上でも加水分解しないポリマーが分子内にエステル結合を有しないことを特徴とする請求項 14 に記載の金属パターン形成方法。

【請求項 16】

前記メッキ工程が無電解メッキを実施する無電解メッキ工程であることを特徴とする請求項 14 又は請求項 15 に記載の金属パターン形成方法。

【請求項 17】

前記無電解メッキ工程の後に、さらに、電気メッキを行う電気メッキ工程を有することを特徴とする請求項 16 に記載の金属パターン形成方法。

【請求項 18】

前記基板の表面の凹凸が 500 nm 以下であることを特徴とする請求項 14 乃至請求項 17 のいずれか 1 項に記載の金属パターン形成方法。

【請求項 19】

前記ポリマーパターン形成工程が、(i) 基材上に重合開始剤を含有する重合開始層が形成された基板を作製する工程と、(ii) 該重合開始層上に、メッキ触媒またはその前駆体と相互作用する官能基及び重合性基を有し、 $pH = 12$ 以上で加水分解しないポリマーを用いてパターン状のポリマー層を形成する工程と、を有することを特徴とする請求項 14 乃至請求項 18 のいずれか 1 項に記載の金属パターン形成方法。

【請求項 20】

前記 (ii) 重合開始層上に、メッキ触媒またはその前駆体と相互作用する官能基及び重合性基を有し、 $pH = 12$ 以上で加水分解しないポリマーを用いてパターン状のポリマー層を形成する工程が、該重合開始層上に、メッキ触媒またはその前駆体と相互作用する官能基及び重合性基を有し、 $pH = 12$ 以上で加水分解しないポリマーを接触させた後、パターン状にエネルギーを付与する工程であることを特徴とする請求項 20 に記載の金属パターン形成方法。

【請求項 21】

前記ポリマーパターンを構成するポリマーが、基板に直接化学結合したポリマーである請求項 14 乃至請求項 20 のいずれか 1 項に記載の金属パターン形成方法。

【請求項 22】

前記メッキ工程の後に、さらに、乾燥工程を有することを特徴とする請求項 14 乃至請求項 21 のいずれか 1 項に記載の金属パターン形成方法。

【請求項 23】

表面の凹凸が 500 nm 以下の基板と、該基板上にメッキ触媒またはその前駆体と相互作用する官能基を有し、 $pH = 12$ 以上で加水分解しないポリマーからなるポリマーパターンと、を有することを特徴とする金属パターン形成用基板。

【請求項 24】

表面の凹凸が 500 nm 以下の基板と、メッキ触媒またはその前駆体と相互作用する官能基を有し、 $pH = 12$ 以上で加水分解しないポリマーからなるポリマーパターンと、を有し、該ポリマーパターンの内部、及び、上部にメッキ層を有することを特徴とする金属

パターン材料。

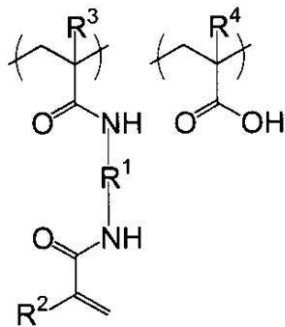
【請求項 25】

メッキ触媒またはその前駆体と相互作用する官能基及び重合性基を有し、 $\text{pH} = 12$ 以上で加水分解しないポリマーと、該ポリマーを溶解しうる溶剤とを含有するポリマー前駆体層形成用塗布液組成物。

【請求項 26】

前記メッキ触媒またはその前駆体と相互作用する官能基及び重合性基を有し、 $\text{pH} = 12$ 以上で加水分解しないポリマーが、下記構造の共重合成分を含有するポリマーである請求項 25 に記載のポリマー前駆体層形成用塗布液組成物。

【化 2】



前記構造中、 R^1 は 2 価の有機基であり、 $R^2 \sim R^4$ は互いに独立に水素原子または 1 価の有機基であり、無置換でも置換されていてもよい。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0006】

本発明者は、上記課題に鑑みて鋭意検討した結果、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。

本発明者等は、鋭意検討の結果、メッキ触媒またはその前駆体と相互作用する官能基及び重合性基を有し、 $\text{pH} = 12$ 以上の pH 条件下において加水分解しないポリマーを基板に結合させ、該ポリマーにメッキを行うことで、簡便、少エネルギー、かつ、容易に基板表面に表面グラフトポリマーを導入でき、また、基板界面の凹凸が少ない場合であっても、密着性に優れた金属膜が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

すなわち、本発明の金属膜形成方法は、基板上にメッキ触媒またはその前駆体と相互作用する官能基及び重合性基を有し、 $\text{pH} = 12$ 以上で加水分解しないポリマーを用いてポリマー層を形成するポリマー層形成工程と、該ポリマー層上にメッキ触媒またはその前駆体を付与する触媒等付与工程と、該メッキ触媒またはその前駆体を付与したポリマー層にメッキを行うメッキ工程と、を有することを特徴とする。

本発明において、ポリマー層に付与するメッキ触媒またはその前駆体は、無電解メッキ触媒またはその前駆体であり、付与後に行われるメッキ工程が無電解メッキ工程であることが好ましい。

なお、この金属膜形成方法においては、この無電解メッキの後に、更に電気メッキを行う電気メッキ工程を有することがより好ましい態様である。

また、この無電解メッキ工程の後、或いは、それに引き続き行われる電気メッキ工程の後、さらに、乾燥工程を実施することができる。

【手続補正４】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】０００８

【補正方法】変更

【補正の内容】

【０００８】

ここで、ポリマー層形成工程に代えて、ポリマー層の形成を基板表面全面に行わず、所定のパターン状にエネルギーを付与することでパターン状にポリマー層を形成し（ポリマーパターン）、その後、触媒等付与工程、メッキ工程を実施することで、金属パターンを形成することができる。

即ち、本発明の請求項１４に係る金属パターン形成方法は、メッキ触媒またはその前駆体と相互作用する官能基及び重合性基を有し、 $pH = 12$ 以上でも加水分解しないポリマーを用いて基板にパターン状のポリマー層を形成するポリマーパターン形成工程と、該ポリマーパターン上にメッキ触媒またはその前駆体を付与する触媒等付与工程と、該メッキ触媒またはその前駆体を付与したポリマーパターンにメッキを行うメッキ工程と、を有することを特徴とする。

これらの方法により形成された金属膜、或いは、金属パターンは、基板との密着性が 0.2 kN/m 以上であることが好ましく、さらに好ましくは、 0.4 kN/m 以上である。

【手続補正５】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００１０

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００１０】

また、詳細には、金属膜形成方法における前記ポリマー形成工程が、（１）基材上に重合開始剤を含有する重合開始層が形成された基板を作製する工程と、（２）該重合開始層上に、メッキ触媒またはその前駆体と相互作用する官能基及び重合性基を有し、 $pH = 12$ 以上で加水分解しないポリマーを用いてポリマー層を形成する工程と、を有することが好ましい。

さらに、前記（２）工程が、該重合開始層上に、メッキ触媒またはその前駆体と相互作用する官能基及び重合性基を有し、 $pH = 12$ 以上で加水分解しないポリマーを接触させた後、エネルギーを付与することにより、前記基板表面全体に当該ポリマーを結合させる工程であることが好ましい。

【手続補正６】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００１１

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００１１】

また、本発明の金属パターン形成方法において、前記ポリマーパターン形成工程が、（*i*）基材上に重合開始剤を含有する重合開始層が形成された基板を作製する工程と、（*ii*）該重合開始層上に、メッキ触媒またはその前駆体と相互作用する官能基及び重合性基を有し、 $pH = 12$ 以上で加水分解しないポリマーを用いてパターン状のポリマー層を形成する工程と、を有することが好ましい。

さらに、前記（*ii*）工程が、該重合開始層上に、メッキ触媒またはその前駆体と相互

作用する官能基及び重合性基を有し、 $pH = 12$ 以上で加水分解しないポリマーを接触させた後、パターン状にエネルギーを付与することにより、前記基板表面に当該ポリマーをパターン状に結合させる工程であることが好ましい。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0023】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の金属膜形成方法は、メッキ触媒またはその前駆体と相互作用する官能基及び重合性基を有し、 $pH = 12$ 以上で加水分解しないポリマーを用いてポリマー層を形成するポリマー層形成工程と、該ポリマー層上にメッキ触媒またはその前駆体を付与する触媒等付与工程と、該メッキ触媒またはその前駆体を付与したポリマー層にメッキを行うメッキ工程と、を有することを特徴とする。

本発明の金属パターン形成方法は、メッキ触媒またはその前駆体と相互作用する官能基及び重合性基を有し、 $pH = 12$ 以上でも加水分解しないポリマーを用いて基板にパターン状のポリマー層を形成するポリマーパターン形成工程と、該ポリマーパターン上にメッキ触媒またはその前駆体を付与する触媒等付与工程と、該メッキ触媒またはその前駆体を付与したポリマーパターンにメッキを行うメッキ工程と、を有することを特徴とする。

つまり、基板の全面にポリマーを結合させた場合には金属膜（本発明の金属膜積層体）が形成され、基板の所望の領域のみにパターン状にポリマーを結合させた場合には金属パターン（本発明の金属パターン材料）が形成される。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0025】

< ポリマー層形成工程、ポリマーパターン形成工程 >

本工程では、基板上に、該基板表面に直接結合し、且つ、メッキ触媒またはその前駆体と相互作用する官能基及び重合性基を有し、 $pH = 12$ 以上で加水分解しないポリマーを生成させて、グラフトポリマー層を形成する。このようなグラフトポリマーは、一般的に、表面グラフト重合と呼ばれる手段を用いて生成される。

表面グラフト重合とは、一般に、固体表面を形成する高分子化合物鎖上に活性種を与え、この活性種を起点として別の単量体を更に重合させ、グラフト（接ぎ木）重合体を合成する方法である。

以下、表面グラフト重合により形成されたポリマー層をグラフトポリマーと称することがある。

本発明では、基板表面にメッキ触媒またはその前駆体と相互作用する官能基及び重合性基を有する重合性化合物を接触させ、そこにエネルギーを付与することで、基板表面に活性点を発生させて、この活性点と重合性化合物の重合性基とが反応し、表面グラフト重合反応が引き起こされる。このエネルギー付与を基板の全面にわたりに行うことでポリマー層が形成され、エネルギー付与をパターン状に行うことでポリマーパターンが形成される。

また、エネルギーを付与し基板表面に活性点を発生させてから、メッキ触媒またはその前駆体と相互作用する官能基及び重合性基を有する重合性化合物を、その基板表面に接触させてもよい。