


| | | |
|--|--|--|
|  | (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A) | (11) 공개번호 10-2008-0084755 (43) 공개일자 2008년09월19일 |
| (51) Int. Cl. <i>B32B 17/10</i> (2006.01) <i>G03F 7/027</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2008-0024096 (22) 출원일자 2008년03월14일 심사청구일자 없음 (30) 우선권주장 JP-P-2007-00068417 2007년03월16일 일본(JP) | (71) 출원인 후지필름 가부시킴가이샤 일본 도쿄도 미나토구 니시 아자부 2초메 26방 30고 (72) 발명자 마츠시타 야스아키 일본국 카나가와켄 아시가라카미군 카이세마치 우시지마 577 (74) 대리인 하영욱 | |

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 적층체, 및 이를 사용한 그래프트 막형성 방법 및 그래프트패턴 형성 방법

(57) 요약

본 발명은 그래프트 폴리머를 고감도로 생성할 수 있는 적층체, 및 상기 적층체를 사용하고, 고감도로 그래프트 막 또는 그래프트 패턴을 형성하는 방법을 제공하는 것에 있다. 기재, 라디칼 중합 개시 부위와 상기 기재에 직접 화학결합 가능한 부위를 갖는 화합물이 상기 기재에 화학결합해서 이루어지는 중합 개시층, 및 라디칼 중합 가능한 불포화 부위를 갖는 화합물 및 가열 또는 노광에 의해 라디칼을 발생할 수 있는 화합물을 함유하는 그래프트 폴리머 전구체층을 이 순서로 갖는 것을 특징으로 하는 적층체, 상기 적층체에 대하여, 전면 노광 또는 패턴 형상 노광을 행하고, 상기 라디칼 중합 가능한 불포화 부위를 갖는 폴리머를 상기 중합 개시층 표면에 직접 결합해서 그래프트 폴리머를 생성시킨다.

특허청구의 범위

청구항 1

기재;

라디칼 중합 개시 부위와 상기 기재에 직접 화학결합 가능한 부위를 갖는 화합물이 상기 기재에 화학결합해서 이루어지는 중합 개시층; 및

라디칼 중합 가능한 불포화 부위를 갖는 화합물 및 가열 또는 노광에 의해 라디칼을 발생할 수 있는 화합물을 함유하는 그래프트 폴리머 전구체층을 이 순서로 갖는 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 중합 개시층은 가열 또는 노광에 의해 라디칼을 발생할 수 있는 화합물을 더욱 함유하는 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 가열 또는 노광에 의해 라디칼을 발생할 수 있는 화합물은 할로옥소산염, 트리할로메틸트리아진류, 아실옥심에스테르, 비이미다졸 화합물, 및 티타노센 화합물로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 가열 및 노광에 의해 라디칼을 발생할 수 있는 화합물은 트리할로메틸트리아진류, 비이미다졸 화합물, 및 할로옥소산염으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 가열 및 노광에 의해 라디칼을 발생할 수 있는 화합물은 할로옥소산염인 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 그래프트 전구체층은 상기 가열 및 노광에 의해 라디칼을 발생할 수 있는 화합물을 0.1 질량% 이상 20질량% 이하의 범위로 포함하는 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 7

제 2 항에 있어서, 상기 중합 개시층은 상기 가열 및 노광에 의해 라디칼을 발생할 수 있는 화합물을 0.1질량% 이상 20질량% 이하의 범위로 포함하는 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 라디칼 중합 가능한 불포화 부위를 갖는 폴리머는 금속 이온 또는 금속염을 흡착하는 부위를 더욱 갖는 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 라디칼 중합 가능한 불포화 부위를 갖는 폴리머는 무전해 도금 촉매 또는 그 전구체를 흡착하는 부위를 더욱 갖는 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 그래프트 폴리머 전구체층은 상기 라디칼 중합 가능한 불포화 부위를 갖는 화합물을 복수종 함유하는 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 11

그래프트 막형성 방법으로서:

기재, 라디칼 중합 개시 부위와 상기 기재에 직접 화학결합 가능한 부위를 갖는 화합물이 상기 기재에 화학결합해서 이루어지는 중합 개시층, 및 라디칼 중합 가능한 불포화 부위를 갖는 화합물 및 가열 또는 노광에 의해 라디칼을 발생할 수 있는 화합물을 함유하는 그래프트 폴리머 전구체층을 이 순서로 갖는 적층체에 대하여;

360 nm~700 nm의 파장의 전면 노광을 행하고, 상기 라디칼 중합 가능한 불포화 부위를 갖는 화합물을 상기 중합 개시층 표면에 직접 결합해서 그래프트 폴리머를 생성시키는 것을 특징으로 하는 그래프트 막형성 방법.

청구항 12

그래프트 패턴 형성 방법으로서:

기재, 라디칼 중합 개시 부위와 상기 기재에 직접 화학결합 가능한 부위를 갖는 화합물이 상기 기재에 화학결합해서 이루어지는 중합 개시층, 및 라디칼 중합 가능한 불포화 부위를 갖는 화합물 및 가열 또는 노광에 의해 라디칼을 발생할 수 있는 화합물을 함유하는 그래프트 폴리머 전구체층을 이 순서로 갖는 적층체에 대하여;

360 nm~700 nm의 파장의 패턴 형상 노광을 행하고, 상기 라디칼 중합 가능한 불포화 부위를 갖는 화합물을 상기 중합 개시층 표면에 직접 결합해서 그래프트 폴리머를 생성시키는 것을 특징으로 하는 그래프트 패턴 형성 방법.

청구항 13

제 12 항에 기재된 그래프트 패턴 형성 방법에 의해 생성한 그래프트 폴리머에 금속 이온 또는 금속염을 흡착시킨 후에 상기 금속 이온 또는 금속염 중의 금속 이온을 환원해서 금속입자를 석출시키는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 금속 패턴 형성 방법.

청구항 14

제 12 항에 기재된 그래프트 패턴 형성 방법에 의해 생성한 그래프트 폴리머에 무전해 도금 촉매 또는 그 전구체를 흡착시킨 후에 무전해 도금을 행하여 도금막을 형성하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 금속 패턴 형성 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 상기 무전해 도금을 행한 후에 더욱 전기 도금을 행하는 것을 특징으로 하는 금속 패턴 형성 방법.

청구항 16

제 13 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 기재된 금속 패턴 형성 방법에 의해 형성된 금속 패턴을 갖는 것을 특징으로 하는 인쇄 배선 기판.

청구항 17

제 13 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 기재된 금속 패턴 형성 방법에 의해 형성된 금속 패턴을 갖는 것을 특징으로 하는 박층 트랜지스터.

청구항 18

제 16 항에 기재된 인쇄 배선 기판을 구비하는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 19

제 17 항에 기재된 박층 트랜지스터를 구비하는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 20

제 13 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 기재된 금속 패턴 형성 방법에 의해 형성된 금속 패턴을 사용하는 것을 특징으로 하는 포토마스크.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은 적층체, 그래프트 막형성 방법, 그래프트 패턴 형성 방법, 금속 패턴 형성 방법, 인쇄 배선 기판, 박층 트랜지스터, 장치, 및 포토마스크에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 최근, 고체 표면에 각종 기능을 부여하는 기술이 주목되고, 특히, 고체 표면의 폴리머에 의한 표면 개질은, 젖음성, 오염성, 접착성, 표면마찰, 세포친화성 등의 성질을 바꿀 수 있으므로, 공업적인 분야에서 폭넓게 연구되고 있다.
- <3> 그중에서도, 고체 표면에 직접 결합해서 이루어지는 그래프트 폴리머에 의한 표면 개질은, i) 고체 표면과 그래프트 폴리머의 사이에 강고한 결합이 형성된다는 이점을 갖는 것, ii) 그래프트 폴리머의 구조를 제어함으로써, 그래프트 폴리머에 대한 친화성이 높은 여러가지 물질을 흡착시키는 것이 가능해지고, 또한 표면에 각종 기능을 부여할 수 있는 것이 알려져 있다.
- <4> 이러한, 고체 표면을 그래프트 폴리머에 의한 표면 개질할 때는, 예를 들면 고체 표면에 광을 조사해서 활성종을 생성시켜서, 이 활성종을 기점으로 중합성 화합물을 중합시키는 표면 그래프트 중합법이 사용된다(예를 들면 Langmuir, 2006. 22. 8571-8575 참조).
- <5> 이 표면 그래프트 중합법에서는, 고체 표면에 활성종을 생성시키기 위해서 광을 조사하지만, 노광 에너지가 낮은 광의 조사로 가시광선 레이저 등을 사용했을 경우에는, 연쇄 중합이 효율적으로 행하여지지 않고, 원하는 표면 개질을 할 수 없다고 하는 문제가 생길 경우가 있다.
- <6> 그 때문에 저에너지의 노광에 의해서도, 효율적으로 그래프트 폴리머를 생성시키는 기술이 기대되고 있었다.
- <7> 한편, 전자재료의 소형화에 따라, 고세밀한 전기배선을 용이하게 형성하는 방법이 요구되고 있다.
- <8> 고선명하고 도전성이 우수한 미세배선은, 진공성막법 등의 기상법에 의해 형성되는 것이 일반적이지만, 이 방법에서는, 넓은 면적에 걸쳐서 막두께나 막질이 균일한 금속막을 성막하는 것이 곤란해서, 신뢰성이 높은 배선, 전극 등을 형성할 수 있는 방법이 갈망되고 있었다. 또한, 대면적의 패널에 기상법으로 금속막을 제막할 경우, 거대한 진공성막 장치와 가스 공급 설비 등의 부대 설비가 필요하고, 막대한 설비투자가 필요하게 된다고 하는 문제도 발생한다. 또한, 스퍼터 장치, CVD 장치 등의 진공성막 장치는, 진공펌프를 구동하는 전력, 기판가열을 행하는 전력, 플라즈마를 발생시키는 전력 등 많은 전력을 필요로 하는데, 당연히 장치의 거대화에 따라 이것들 제조 장치의 소비 에너지가 증대한다고 하는 문제도 발생한다.
- <9> 또한, 금속배선 등을 형성할 때, 종래는, 진공성막 장치를 이용하여 기판의 전면에 금속막을 성막한 후, 그 불필요한 부분을 에칭에 의해 제거함으로써 전기배선 패턴을 형성하고 있었지만, 이 방법에서는, 배선의 해상도가 한정되어, 금속재료의 낭비가 발생한다고 하는 문제도 있었다. 최근, 환경에 대한 배려로서, 제조공정에 있어서의 소비 에너지의 저감이나, 재료자원의 유효한 이용이 요구되어, 보다 간단하게 원하는 해상도의 금속막 패턴을 형성할 수 있는 방법이 요구되고 있다.
- <10> 이것에 대하여, 예를 들면 무전해 도금의 반응에 필요한 촉매층을 미리 기판 위에 패턴 배치하고, 촉매층의 존재하는 영역에만 선택적으로 금속막을 형성하는 무전해 도금 기술(예를 들면, 일본 특허공개2000-147762 공보 참조)이나, 기판 표면에 금속산화막(예를 들면, ZnO)을 형성한 후, 금속산화막을 패터닝하고, 형성된 금속산화막 패턴 위에 선택적으로 금속막 패턴을 형성하는 방법(예를 들면, 일본 특허공개2001-85358 공보 참조)이 제안되어 있다. 이것들의 방법에서는, 원하는 패턴으로 금속배선을 형성할 수 있지만, 전자에서는, 유리 기판 등의 표면이 평활한 기판 위에 무전해 도금으로 금속막 패턴을 형성했을 경우, 기판과 도금 피막의 밀착성이 대단히 약하고, 실용상 문제가 있는 레벨이며, 또한 도금막의 막두께를 증가시키는 것이 곤란했다. 또한, 후자에서는 기판 전면에 형성된 산화아연막을 패터닝하는 공정에 있어서, 레지스트 수지 등의 사용이 필요하고, 공정이 번잡하고, 또한, 산화아연의 내약품성이 낮음에 기인해서, 에칭 속도의 미묘한 조정이 요구되는 동시에, 대면적 기판상에서는 에칭 속도의 면내균일성을 향상시키는 것이 곤란했다.

- <11> 또한, 이것들의 개량 기술로서, 감광막에 촉매가 되는 재료를 담지시켜, 자외선노광으로 패터화된 촉매층을 형성하고, 그 영역만 산화아연막을 형성하고, 이것을 기점으로서 무전해 도금에 의해 금속 패터를 형성하는 방법이 제안되어 있다(예를 들면, 일본 특허공개2003-213436공보 참조). 이 방법에 의하면, 해상도가 높은 산화아연막 패터가 형성된다고 하는 이점을 갖지만, 감광막 등의 특수한 재료를 필요로 하고, 또한 금속막의 형성까지, 2개의 촉매층의 형성을 포함하는 5공정을 필요로 해서, 공정이 번잡했다.
- <12> 이것들을 받아서 본원 출원인은, 적외선 레이저 등을 조작함으로써 디지털데이터에 기초해 직접 화상형성이 가능한 도전성 패터 재료 및 그 형성 방법에 대해서 제안하고 있다(예를 들면, 일본 특허공개2003-114525공보 참조). 이 도전성 패터 재료는, 상술의 표면 그래프트 중합법을 이용하여 지지체의 원하는 영역에 그래프트 폴리머를 생성시켜, 그 생성 영역에 도전미립자를 흡착시킨 구성을 갖는다. 이 구성에 의하면, 디지털 데이터에 대응한 고세밀한 도전성 패터(금속 패터)을, 보다 간편하게 형성할 수 있다.
- <13> 또한, 이 기술에 있어서도, 도전성 입자를 고밀도로 흡착시키는 점으로부터, 고체 표면에 그래프트 폴리머를 효율적으로, 또한, 고밀도로 생성시키는 방법이 요구되고 있는 것이 실상이다.

발명의 내용

- <14> 본 발명의 상기 종래에 있어서의 문제점을 해결하고, 이하의 목적을 달성하는 것을 과제로 한다.
- <15> 즉, 본 발명의 제 1 목적은 그래프트 폴리머를 고감도로 생성할 수 있는 적층체, 및 상기 적층체를 사용하고, 고감도로 그래프트 막 또는 그래프트 패터를 형성하는 방법을 제공하는 것에 있다.
- <16> 본 발명의 제 2 목적은 상기 그래프트 패터 형성 방법을 사용하고, 기재와의 밀착성이 우수한 금속 패터를 형성하는 금속 패터 형성 방법을 제공하는 것에 있다.
- <17> 본 발명의 제 1 목적은 상기 금속 패터 형성 방법에 의해 형성된 금속 패터를 갖는 인쇄 배선 기판, 박층 트랜지스터, 포토마스크, 상기 인쇄 배선 기판을 구비한 장치, 및 상기 박층 트랜지스터를 구비한 장치를 제공하는 것에 있다.
- <18> 본 발명자들은 검토 결과, 이하의 수단으로 상기 문제점을 해결할 수 있는 것을 찾아냈다.
- <19> 즉,
- <20> 본 발명의 적층체는, 기재, 라디칼 중합 개시 부위와 상기 기재에 직접 화학결합 가능한 부위를 갖는 화합물이 상기 기재에 화학결합해서 이루어지는 중합 개시층, 및 라디칼 중합 가능한 불포화 부위를 갖는 화합물 및 가열 또는 노광에 의해 라디칼을 발생할 수 있는 화합물을 함유하는 그래프트 폴리머 전구체층을 이 순서로 갖는 것을 특징으로 한다.
- <21> 본 발명의 적층체에 있어서, 중합 개시층이 가열 또는 노광에 의해 라디칼을 발생할 수 있는 화합물을 더욱 함유하는 것이 바람직하다.
- <22> 또한, 본 발명에 있어서의 중합 개시층 및 그래프트 폴리머 전구체층중의 가열 및 노광에 의해 라디칼을 발생할 수 있는 화합물은 할로옥소산염, 트리할로메틸트리아진류, 아실옥심에스테르, 비이미다졸 화합물, 및 티타노센 화합물로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상인 것이 바람직하고, 그 중에서도, 트리할로메틸트리아진류, 비이미다졸 화합물, 및 할로옥소산염으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상인 것이 바람직하고, 할로옥소산염이 특히 바람직하다.
- <23> 본 발명에 있어서의 그래프트 전구체층은, 가열 및 노광에 의해 라디칼을 발생할 수 있는 화합물을 0.1질량% 이상 20질량% 이하의 범위로 포함하는 것이 바람직하다.
- <24> 또한, 중합 개시층은, 가열 및 노광에 의해 라디칼을 발생할 수 있는 화합물을 0.1질량% 이상 20질량% 이하의 범위로 포함하는 것이 바람직하다.
- <25> 본 발명의 적층체에 있어서, 특히, 금속 패터에의 응용의 관점으로부터, 라디칼 중합 가능한 불포화 부위를 갖는 폴리머는 금속 이온 또는 금속염을 흡착한 부위, 또는, 무전해 도금 촉매 또는 그 전구체를 흡착하는 부위를 더욱 갖는 것이 바람직하다.
- <26> 또한, 본 발명의 적층체에 있어서, 그래프트 폴리머 전구체층이 라디칼 중합 가능한 불포화 부위를 갖는 화합물을 복수종 함유하는 것도 바람직한 형태 중 하나이다.

- <27> 본 발명의 그래프트 막형성 방법은, 본 발명의 적층체에 대하여, 360 nm~700 nm의 파장의 전면 노광을 행하고, 상기 라디칼 중합 가능한 불포화 부위를 갖는 화합물을 상기 중합 개시층 표면에 직접 결합해서 그래프트 폴리머를 생성시키는 것을 특징으로 한다.
- <28> 본 발명의 그래프트 패턴 형성 방법은, 본 발명의 적층체에 대하여, 360 nm~700 nm의 파장의 패턴 형상 노광을 행하고, 상기 라디칼 중합 가능한 불포화 부위를 갖는 폴리머를 상기 중합 개시층 표면에 직접 결합해서 그래프트 폴리머를 생성시키는 것을 특징으로 한다.
- <29> 본 발명의 금속 패턴 형성 방법의 제 1 형태는, 본 발명의 그래프트 패턴 형성 방법에 의해 생성한 그래프트 폴리머에 금속 이온 또는 금속염을 흡착시킨 후, 상기 금속 이온 또는 금속염중의 금속 이온을 환원해서 금속입자를 석출시키는 공정을 갖는 것을 특징으로 한다.
- <30> 또한, 본 발명의 금속 패턴 형성 방법의 제 2 형태는 본 발명의 그래프트 패턴 형성 방법에 의해 생성한 그래프트 폴리머에 무전해 도금 촉매 또는 그 전구체를 흡착시킨 후, 무전해 도금을 행하고, 도금막을 형성하는 공정을 갖는 것을 특징으로 한다.
- <31> 또한, 이 형태에 있어서, 무전해 도금을 행한 후에, 더욱 전기 도금을 행하는 것이 바람직하다.
- <32> 본 발명의 인쇄 배선 기관은, 본 발명의 금속 패턴 형성 방법에 의해 형성된 금속 패턴을 갖는다.
- <33> 본 발명의 박층 트랜지스터는, 본 발명의 금속 패턴 형성 방법에 의해 형성된 금속 패턴을 갖는다.
- <34> 또한, 본 발명의 장치는 본 발명의 인쇄 배선 기관, 또는, 박층 트랜지스터를 구비한 것이다.
- <35> 또한, 본 발명의 포토마스크는 본 발명의 금속 패턴 형성 방법에 의해 형성된 금속 패턴을 사용한 포토마스크이다.
- <36> (유익한 효과)
- <37> 본 발명에 의하면, 그래프트 폴리머를 고감도로 생성할 수 있는 적층체, 및 상기 적층체를 사용하고, 고감도로 그래프트 막 또는 그래프트 패턴을 형성하는 방법을 제공할 수 있다.
- <38> 또한, 본 발명의 그래프트 패턴 형성 방법을 사용하고, 기재와의 밀착성이 우수한 금속 패턴을 형성하는 금속 패턴 형성 방법을 제공할 수 있다.
- <39> 또한, 본 발명의 금속 패턴 형성 방법에 의해 형성된 금속 패턴을 갖는 인쇄 배선 기관, 박층 트랜지스터, 포토마스크, 상기 인쇄 배선 기관을 구비한 장치, 및 상기 박층 트랜지스터를 구비한 장치를 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <40> <적층체>
- <41> 우선, 본 발명의 적층체에 대해서 상세하게 설명한다.
- <42> 본 발명의 적층체는, (A)기재, (B)라디칼 중합 개시 부위와 상기 기재에 직접 화학결합 가능한 부위를 갖는 화합물이 상기 기재에 화학결합해서 이루어지는 중합 개시층, 및 (C)라디칼 중합 가능한 불포화 부위를 갖는 화합물 및 가열 또는 노광에 의해 라디칼을 발생할 수 있는 화합물을 함유하는 그래프트 폴리머 전구체층을 이 순서로 갖는다.
- <43> 이하, 본 발명의 적층체를 구성하는 (A)기재, (B)중합 개시층, 및 (C)그래프트 폴리머 전구체층에 대해서 순차적으로 설명한다.
- <44> [(A)기재]
- <45> 본 발명에 있어서 사용할 수 있는 기재는, 용도에 따른 기능이나 물성을 갖고, 더욱 (B)중합 개시층이나 (C)그래프트 폴리머 전구체층을 형성할 수 있는 정도의 보형성을 갖고 있으면, 특히 제한되는 것은 아니고, 기재의 구성 재료로서는, 유기재료, 무기재료, 또는 유기재료와 무기재료의 하이브리드 재료의 어느 것이어도 좋다.
- <46> 구체적으로는, 기재로서는, PET, 폴리프로필렌, 폴리이미드, 에폭시수지, 아크릴수지, 우레탄 수지, 실리콘 수지 등의 유기재료나, 유리, 석영, ITO 등의 무기재료를 사용할 수 있다.
- <47> 또한, 기재가 유리 기판일 경우, 예를 들면 규소 유리 기판, 무알칼리 유리 기판, 석영유리 기판, 유리 기재 표

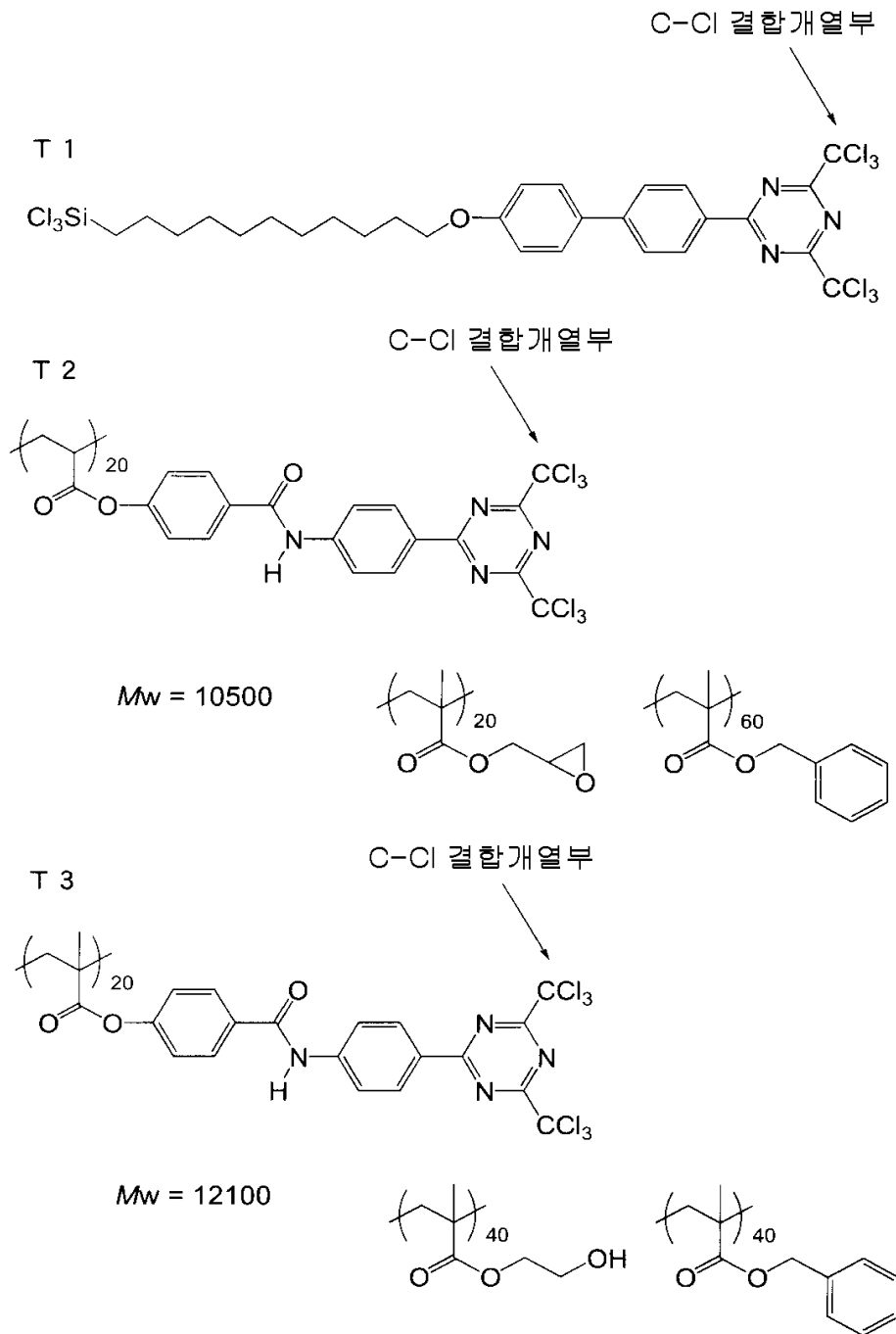
면에 ITO막을 형성해서 이루어지는 기관 등을 사용할 수 있다.

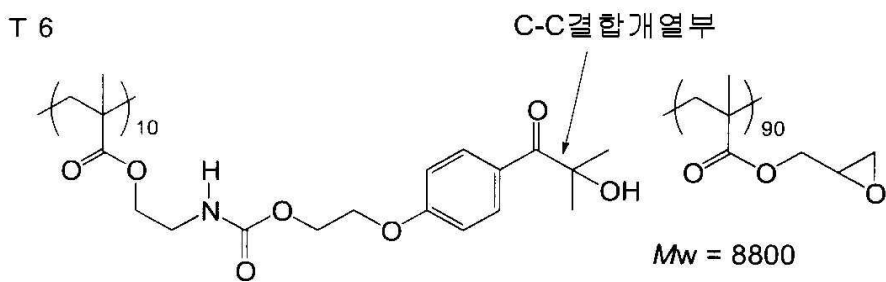
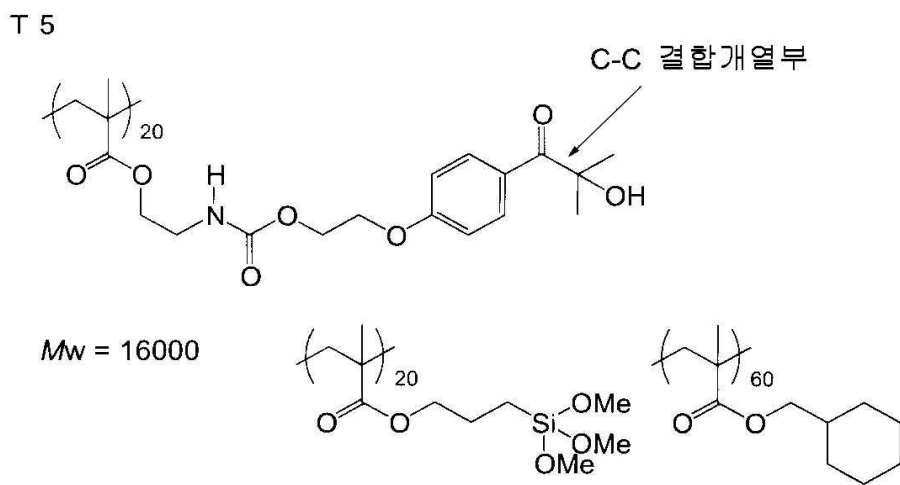
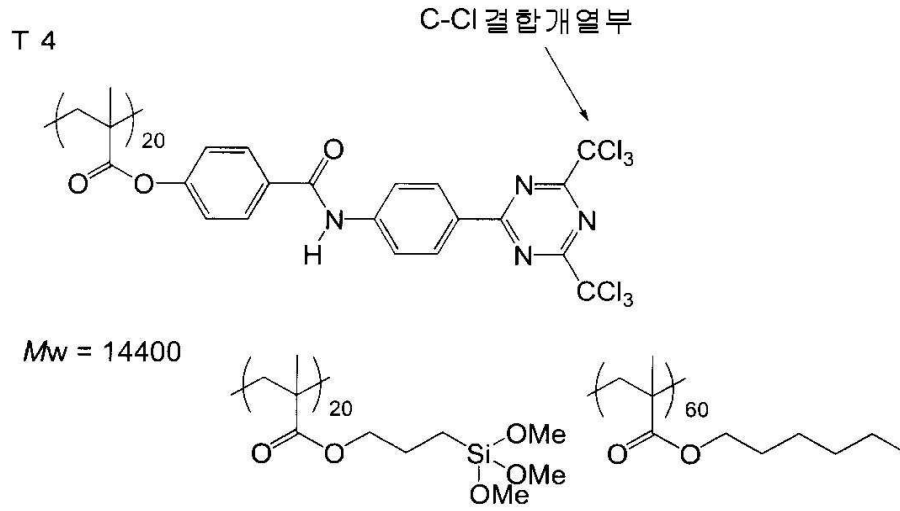
- <48> 본 발명에 있어서는, (B)중합 개시층을 구성하는, 라디칼 중합 개시 부위와 기재에 직접 화학결합 가능한 부위를 갖는 화합물과의 화학결합을 형성하기 쉬운 점으로부터, 표면에 수산기 등의 관능기를 미리 갖는 유리 기관이나, 코로나 처리, 글로우 처리, 플라즈마 처리 등의 표면 처리를 실시하고, 수산기, 카르복실기 등이 발생한 수지 기관을 사용하는 것이 바람직하다.
- <49> 또한, 기재의 형상은 특별하게 한정되지 않는다. 예를 들면, 판상 기재의 경우, 그 두께는, 사용 목적으로 따라서 선택되고, 일반적으로는, 10 μm ~10cm정도이다.
- <50> [(B)중합 개시층]
- <51> 본 발명에 있어서는 (B)중합 개시층은, 라디칼 중합 개시 부위와 기재에 직접 화학결합 가능한 부위를 갖는 화합물이 기재에 화학결합해서 형성된다. 또한, 이 중합 개시층은, 360 nm~700 nm의 파장의 레이저 노광에 의해, 라디칼을 발생하는 것이 바람직하다. 또한, 이 중합 개시층의 막두께는, 사용하는 라디칼 중합 개시 부위와 기재에 직접 화학결합 가능한 부위를 갖는 화합물에 따라 다르지만, 1 nm~1 μm 이 바람직한 범위이다.
- <52> 이하, 중합 개시층을 구성하는, (b-1)라디칼 중합 개시 부위와 기재에 직접 화학결합 가능한 부위를 갖는 화합물 (이하, 적당하게, "기재 결합성 라디칼 중합 개시제"라고 칭한다.)에 관하여 설명한다.
- <53> [(b-1)기재 결합성 라디칼 중합 개시제]
- <54> 본 발명에 있어서는 기재 결합성 라디칼 중합 개시제는, 분자의 일부에, 노광에 의해 라디칼을 발생하는 부위(라디칼 중합 개시 부위)와, 기재와 직접 화학결합 가능한 부위(이하, 기재 결합 부위라고 칭하는 경우가 있다)를 갖고 있으면 그 형태는 한정되지 않고, 저분자 화합물이어도 좋고, 고분자 화합물이어도 좋다.
- <55> 구체적으로는, 예를 들면 (1)분자의 일방의 말단에 라디칼 중합 개시 부위를 갖고, 타방의 말단에 기재 결합 부위를 갖는 저분자 화합물, (2)분자의 한 쪽의 말단에 라디칼 중합 개시 부위를 갖고, 다른 쪽의 말단에 기재 결합 부위를 갖는 호모 폴리머, (3)라디칼 중합 개시 부위를 갖는 모노머와 기재 결합 부위를 갖는 모노머를 공중합해서 얻을 수 있었던 코폴리머를 들 수 있다.
- <56> 여기에서, 기재 결합성 라디칼 중합 개시제 중의 라디칼 중합 개시 부위로서는, 예를 들면 후술의 광개열에 의해 라디칼을 발생할 수 있는 부위를 들 수 있다.
- <57> 또한, 기재 결합성 라디칼 중합 개시제 중의 기재 결합 부위로서는, 실란 커플링기, 환상 에테르기, 이소시아네이트기, 카르복실기 등, 그 부위 단체(單位)에서 기재와 직접 화학결합을 형성가능한 관능기에 더해, 예를 들면 수산기와 같이, 디이소시아네이트 등의 가교제를 병용함으로써 기재와 결합할 수 있는 관능기(즉, 가교제와의 조합에 의해 기재와 결합할 수 있는 가교성기) 등을 들 수 있다.
- <58> 본 발명에 있어서는 기재 결합성 라디칼 중합 개시제로서는, 예를 들면 라디칼 중합 개시 부위로서, 광개열에 의해 라디칼을 발생할 수 있는 부위(Y)을 갖고, 더욱 기재 결합 부위(Q)을 갖는 화합물 (이하, 적당하게, "광개열 화합물(Q-Y)"이라고 칭한다.)이 바람직하게 사용된다.
- <59> 여기에서, 광개열에 의해 라디칼을 발생할 수 있는 부위(이하, 단지 "광개열형 라디칼 중합 개시 부위(Y)"이라고 칭한다.)는 광에 의해 개열할 수 있는 단결합을 포함하는 구조이다.
- <60> 이 광에 의해 개열하는 단결합으로서, 카르보닐의 α 개열, β 개열 반응, 광 프리 전위반응, 펜아실 에스테르의 개열 반응, 술폰 이미드 개열 반응, 술폰 에스테르 개열 반응, N-히드록시술폰에스테르 개열 반응, 벤질 이미드 개열 반응, 활성 할로겐화합물의 개열 반응 등을 이용해서 개열이 가능한 단결합을 들 수 있다. 이것들의 반응에 의해, 광에 의해 개열할 수 있는 단결합이 절단된다. 이 개열할 수 있는 단결합으로서, C-C결합, C-N결합, C-O결합, C-C 1 결합, N-O결합, 및 S-N결합 등을 들 수 있다.
- <61> 또한 이것들의 광에 의해 개열할 수 있는 단결합을 포함하는 광개열형 라디칼 중합 개시 부위(Y)는, 그래프트 중합의 기점이 되기 위해서, 광에 의해 개열할 수 있는 단결합이 개열하면, 그 개열 반응에 의해 라디칼을 발생시키는 기능을 갖는다. 이렇게, 광에 의해 개열할 수 있는 단결합을 갖고, 또한, 라디칼을 발생가능한 광개열형 라디칼 중합 개시 부위(Y)의 구조로서는, 이하에 열거된 기를 포함하는 구조를 들 수 있다.
- <62> 즉, 방향족케톤기, 펜아실 에스테르기, 술폰 이미드기, 술폰 에스테르기, N-히드록시술폰에스테르기, 벤질 이미드기, 트리클로로메틸기, 벤질 클로라이드기 등이다.

- <63> 이러한 광개열형 라디칼 중합 개시 부위(Y)는, 노광에 의해 개열하고, 라디칼이 발생하면, 그 라디칼 주변에 중합성 화합물이 존재하는 경우에는, 이 라디칼이 그래프트 중합 반응의 기점으로서 기능하고, 그래프트 폴리머를 생성할 수 있다.
- <64> 이 때문에, 광개열 화합물(Q-Y)에 의해 형성된 중합 개시층을 갖는 기재의 경우, 그래프트 폴리머를 생성시킬 경우에는, 에너지 부여 수단으로서, 중합 개시 부위(Y)를 개열시킬 수 있는 파장에서의 노광을 사용하는 것이 필요하다.
- <65> 또한, 기재 결합 부위(Q)로서는, 기재 표면에 존재하는 관능기(Z)와 반응해서 결합할 수 있는 반응성기나, 수산기, 카르복실기, 메르캅토기, 이소시아네이트기, 아미노기, 에폭시기 등의, 디이소시아네이트 등의 가교제를 병용함으로써 기재와 결합할 수 있는 관능기를 사용할 수 있고, 그 반응성기로서는, 구체적으로는, 이하에 나타나 있는 바와 같은 기재결합 기를 들 수 있다.

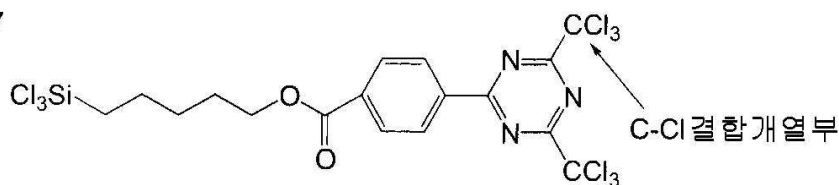
Q: 기재 결합기 —Si(OMe)_3 —SiCl_3 —NCO $\text{—CH}_2\text{Cl}$

- <66>
- <67> 광개열형 라디칼 중합 개시 부위(Y)와, 기재 결합 부위(기재 결합기)(Q)는 직접 결합하고 있어도 좋고, 연결기를 거쳐서 결합하고 있어도 좋다. 이 연결기로서는, 탄소, 질소, 산소, 및 황으로 이루어지는 군에서 선택되는 원자를 포함하는 연결기를 들 수 있고, 구체적으로는, 예를 들면 포화 탄소기, 방향족기, 에스테르기, 아미드기, 우레이도기, 에테르기, 아미노기, 술폰아미드기 등을 들 수 있다. 또한, 이 연결기는 더욱 치환기를 갖고 있어도 좋고, 그 도입 가능한 치환기로서는, 알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자 등을 들 수 있다. 또한, 중합 개시 부위(Y)와 기재 결합 부위(Q)가 호모 폴리머의 양단에 존재하고 있어도 좋고, 각각 폴리머의 측쇄에 존재하고 있어도 좋다. 이렇게 광개열 화합물(Q-Y)이 고분자 화합물(폴리머)일 경우에는, 연결기는 폴리머의 주쇄 구조를 포함하고, 중합 개시 부위(Y)와 지지체 결합물(Q)의 사이를 연결하는 것이 된다.
- <68> 중합 개시 부위(Y)와 기재 결합 부위(Q)를 갖는 광개열 화합물(Q-Y)의 구체예[예시 화합물T1~T10]을, 개열부와 함께 이하에 나타내지만, 본 발명은 이것들에 제한되는 것은 아니다.

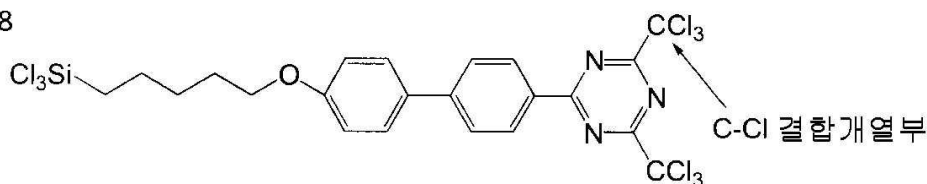




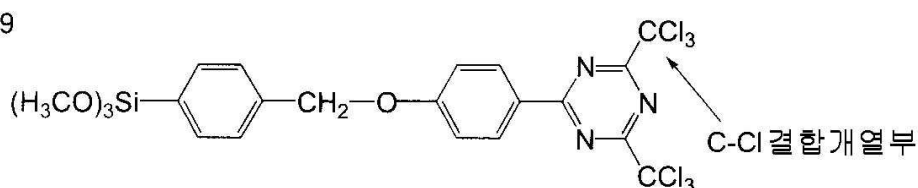
T 7



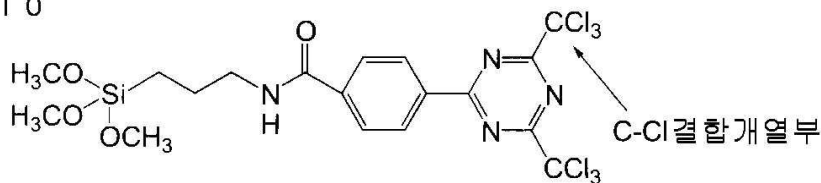
T 8



T 9



T 10



<71>

<72>

광개열 화합물(Q-Y)을 기재 표면과 직접 화학결합시키는 구체적인 방법으로서, 광개열 화합물(Q-Y)을, 톨루엔, 헥산, 아세톤 등의 적절한 용매에 용해 또는 분산하고, 그 용액 또는 분산액을 기재 표면에 도포하는 방법, 또는, 용액 또는 분산액 중에 기재를 침지하는 방법 등을 적용하면 좋다. 이것들의 방법에 의해, 광개열 화합물(Q-Y)이 기재 표면에 결합해서 중합 개시층을 얻을 수 있다.

<73>

또한, 광개열 화합물(Q-Y) 중의 기재 결합 부위(Q)가 가교제를 병용함으로써 기재와 결합할 수 있는 관능기일 경우에는, 상기 용액 또는 분산액으로서, 또한 상당하는 기재 결합 부위(Q)의 관능기에 대응했던, 일반적인 시판의 가교제를 첨가시킨 것을 사용하면 좋다.

<74>

가교제의 첨가량으로서는, 중합 개시층을 형성할 때에 사용되는 화합물의 총량에 대하여, 0.1~1000mol%의 범위인 것이 바람직하다.

<75>

상기 용액 중 또는 분산액의 광개열 화합물(Q-Y)의 농도로서는, 0.01질량%~30질량%가 바람직하고, 특히 0.1질량%~15질량%인 것이 바람직하다. 접촉시킬 경우의 액체 온도로서는, 0℃~100℃가 바람직하다. 접촉 시간으로서, 1초~50시간이 바람직하고, 10초~10시간이 보다 바람직하다.

<76>

또한, 이 방법은, 광개열 화합물(Q-Y)에 한정되지 않고, 다른 기재 결합성 라디칼 중합 개시제를 기재 표면에 결합시킬 때에 사용할 수 있다.

<77>

[(b-2)가열 또는 노광에 의해 라디칼을 발생할 수 있는 화합물]

<78>

본 발명에 있어서의 중합 개시층에는, 또한, (b-1)기재 결합성 라디칼 중합 개시제와는 다른, (b-2)가열 또는 노광에 의해 라디칼을 발생할 수 있는 화합물(이하, 간단히 "라디칼 발생제"라고 칭하는 경우가 있다.)을 함유시킬 수 있다.

<79>

(b-2)라디칼 발생제로서는, 저분자 라디칼 발생제나, 라디칼 발생 부위를 갖는 고분자 화합물(고분자라디칼 발생제)을 들 수 있다.

- <80> 저분자의 라디칼 발생제로서는, 예를 들면 할로옥소산염, 아세토페논류, 벤조페논류, 미히라케톤, 벤조일 벤조에이트, 벤조인류, α -아실옥심에스테르, 테트라메틸티우람모노술파이드, 트리할로메틸트리아진 등의 트리아진류, 비이미다졸 화합물, 티타노센 화합물, 및 티옥산톤 등의 공지의 라디칼 발생제를 사용할 수 있다. 또한, 통상 광산발생제로서 사용할 수 있는 술포늄염이나 요오드늄염 등도 광조사에 의해 라디칼 발생제로서 작용하기 때문에, 본 발명에서는 이들을 사용해도 좋다.
- <81> 그 중에서도, 증감 반응 효율의 점으로부터, 할로옥소산염, 트리할로메틸트리아진류, 아실옥심에스테르, 비이미다졸 화합물, 및 티타노센 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하고, 그 중에서도, 트리할로메틸트리아진류, 비이미다졸 화합물, 및 할로옥소산염으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상인 것이 바람직하고, 할로옥소산염이 특히 바람직하다.
- <82> 또한, 본 발명에 있어서의 할로옥소산염으로서는, 과요오드산 나트륨, 과요오드산 칼륨, 과요오드산 테트라메틸암모늄염, 과브로모산 나트륨, 과브로모산 칼륨, 과염소산나트륨, 과염소산칼륨, 요오드산 나트륨, 요오드산 칼륨 등을 들 수 있고, 그 중에서도, 고감도화의 효과의 관점으로부터, 과요오드산 나트륨, 과요오드산 칼륨이 바람직하다.
- <83> 고분자라디칼 발생제로서는, 일본 특허공개 평 9-77891호 단락번호[0012]~[0030]이나, 일본 특허공개 평 10-45927호 단락번호 [0020]~[0073]에 기재된 활성 카르보닐기를 측쇄에 갖는 고분자 화합물 등을 사용할 수 있다.
- <84> (b-2)라디칼 발생제의 함유량은, 특별히 제한은 없지만, 중합 개시층을 형성하는 기재 결합성 라디칼 중합 개시제나, 적층체의 용도에 따라, 결정하면 좋다.
- <85> 일반적으로는, 중합 개시층중에 0.1질량% 이상 20질량% 이하의 범위로 포함되어 있는 것이 바람직하고, 0.1질량% 이상 10질량% 이하의 범위로 포함되어 있는 것이 보다 바람직하다.
- <86> 예를 들면, 후술한 것과 같이 본 발명의 적층체를 이용하여 그래프트 패턴을 형성할 경우, 중합 개시층의 패턴의 비형성 영역에는 라디칼 발생제가 잔존하게 되므로, 이 비형성 영역에 흡수가 존재하는 것이 바람직하지 못한 형태이면, 상기 라디칼 발생제의 흡수에 대해서 가미할 필요가 있다. 구체적으로는, 중합 개시층중의 흡수를 1이하, 바람직하게는 0.5이하로 하는 것이 바람직하다.
- <87> 또한, 본 발명에 있어서의 흡수값은, 일반적인 흡수 측정기에 의해, 노광 파장의 흡수 강도를 측정하는 것으로 구해진다.
- <88> (b-2)라디칼 발생제를 중합 개시층에 포함시키는 방법으로서, 기재 결합성 라디칼 중합 개시제를 기재에 결합시킬 때에 사용하는 용액 또는 분산액 중에, 라디칼 발생제를 첨가한 것을 사용하면 좋다. 이 때의 주입량을 조정함으로써 (b-2)라디칼 발생제의 중합 개시층중의 함유량을 상술의 범위로 제어할 수 있다.
- <89> [(b-3)증감제]
- <90> 본 발명으로 있어서의 중합 개시층은, 또한 감도를 향상시키기 위해서, (b-1)기재 결합성 라디칼 중합 개시제에 더해, (b-3)증감제를 함유하는 것이 바람직하다.
- <91> 증감제는, 광에 의해 여기상태가 되고, 라디칼 발생 부위에 작용(예를 들면 에너지이동, 전하이동 등)함으로써, 라디칼의 발생을 촉진하는 것이 가능하다.
- <92> 본 발명에 사용할 수 있는 증감제로서는, 특별히 제한은 없고, 공지의 증감제 중에서, 그래프트 폴리머를 생성시킬 때에 사용할 수 있는 노광 파장(바람직하게는 360~700 nm)에 맞춰서, 적당하게 선택할 수 있다.
- <93> 구체적으로는, 예를 들면, 공지의 다핵방향족류(예를 들면, 피렌, 페릴렌, 트리페닐렌), 크산텐류(예를 들면, 플루오레세인, 에로신, 에리스로신, 로다민B, 로즈 벵갈), 시아닌류(예를 들면, 인도 카르보시아닌, 티아카르보시아닌, 옥사 카르보시아닌), 메로시아닌류(예를 들면, 메로시아닌, 카르보메로시아닌), 티아진류(예를 들면, 티오닌, 메틸렌 블루, 톨루이딘 블루), 아크리딘류(예를 들면 아크리딘 오렌지, 클로로플라빈, 아크리플라빈), 안트라퀴논류(예를 들면, 안트라퀴논), 스쿠알렌류(예를 들면, 스쿠알렌), 아크리돈류(예를 들면, 아크리돈, 클로로 아크리돈, N-메틸 아크리돈, N-부틸아크리돈, N-부틸-클로로 아크리돈 등), 쿠마린류(예를 들면, 3-(2-벤조푸로일)-7-디에틸아미노 쿠마린, 3-(2-벤조푸로일)-7-(1-피롤리딘)쿠마린, 3-벤조일-7-디에틸아미노 쿠마린, 3-(2-메톡시벤조일)-7-디에틸아미노 쿠마린, 3-(4-디메틸아미노 벤조일)-7-디에틸아미노 쿠마린, 3,3'-카르보닐 비스(5,7-디-n-프로폭시 쿠마린), 3,3'-카르보닐 비스(7-디에틸아미노 쿠마린), 3-벤조일-7-메톡시

쿠마린, 3-(2-푸로일)-7-디에틸아미노 쿠마린, 3-(4-디에틸아미노 신나모일)-7-디에틸아미노 쿠마린, 7-메톡시-3-(3-피리딜 카르보닐)쿠마린, 3-벤조일-5,7-디프로폭시 쿠마린 등을 들 수 있고, 이밖에, 일본 특허공개 평 5-19475호, 특허공개 평 7-271028호, 특허공개 2002-363206호, 특허공개 2002-363207호, 특허공개 2002-363208호, 특허공개 2002-363209호 등의 각 공보에 기재된 쿠마린 화합물 등)를 들 수 있다.

<94> 라디칼 발생 부위(중합 개시제)와 증감제의 조합으로서는, 예를 들면 특허공개 2001-305734호 공보의 [0013]~[0020]에 기재된 전자이동형 개시제[(1)전자공여형 개시제 및 증감색소, (2)전자수용형 개시제 및 증감색소, (3)전자공여형 개시제, 증감색소 및 전자수용형 개시제(삼원개시제)] 등의 조합을 들 수 있다.

<95> 더 구체적으로는, 트리아진계의 중합 개시제와, 360 nm~700 nm의 파장에 극대흡수를 갖는 증감제와의 조합을 바람직하게 들 수 있다.

<96> 그 밖의 증감제로서는, 염기성핵을 갖는 증감제, 산성핵을 갖는 증감제, 형광증백제를 갖는 증감제 등을 들 수 있다. 이것들에 대해서 순차적으로 설명한다.

<97> 염기성핵을 갖는 증감제는, 그 분자내에 염기성핵을 갖는 색소이면 특별히 제한은 없고, 그래프트 폴리머를 생성시킬 때 사용되는 노광 파장(예를 들면, 가시광선, 가시광선 레이저 등)에 맞춰서 적당하게 선택할 수 있다.

<98> 본 발명에 있어서는, 360~700 nm의 파장의 레이저 노광에 대응하기 위해서, 증감제의 극대흡수 파장은 700 nm이하인 것이 바람직하고, 500 nm이하인 것이 보다 바람직하고, 450 nm이하인 것이 특히 바람직하다.

<99> 상기 염기성핵을 갖는 색소로서는, 예를 들면 시아닌계 색소, 헤미시아닌계 색소, 스티릴 색소계, 스트랩토시아닌계 색소 등을 들 수 있다. 상기 각 색소에는, 비스형, 트리스형, 폴리머형의 색소 등도 포함되는 것이다. 또한, 이것들 중에서도, 시아닌계 색소, 헤미시아닌계 색소, 스티릴계 색소가 바람직하고, 시아닌계 색소, 헤미시아닌계 색소가 보다 바람직하다.

<100> 상기 염기성핵을 갖는 색소가 시아닌계 색소의 경우에는, 메틴기의 수는 1개가 바람직하고, 헤미시아닌계 색소의 경우에는, 메틴기의 수는 5개 이하가 바람직하다. 또한, 스티릴계 색소의 경우에, 아닐린 모핵을 갖고 있을 경우에는, 메틴 사슬의 수는 4개 이하가 바람직하다.

<101> 염기성핵으로는, 예를 들면 제임스편 "The Theory of the Photographic Process" 제4판, McMillan 출판사, 1977년, 제8장 "증감색소와 감감색소"에 의해 정의되어, 미국특허 제1,567,719호, 제1,575,869호, 제1,804,634호, 제1,837,862호, 제4,002,480호, 제4,925,777호, 일본 특허공개 평 3-167546호 등에 기재되어 있는 것을 들 수 있다.

<102> 상기 염기성핵으로서는, 예를 들면 벤조옥사졸핵, 벤조티아졸핵, 및 인돌레닌핵 등이 바람직하다.

<103> 또한, 상기 염기성핵은, 방향족기가 치환한 염기성핵, 또는 3환 이상 축환한 염기성핵일 경우가 바람직하다.

<104> 여기에서, 염기성핵의 축환수는, 예를 들면 벤조옥사졸핵은 2이며, 나프토옥사졸핵은 3이다. 또한, 벤조옥사졸핵이 페닐기로 치환되어도, 축환수는 2이다. 3환 이상 축환한 염기성핵으로서는 3환 이상 축환한 다환식 축환형 복소환염기성핵이면 어떠한 것이라도 좋지만, 바람직하게는 3환식 축환형 복소환, 및 4환식 축환형 복소환을 들 수 있다.

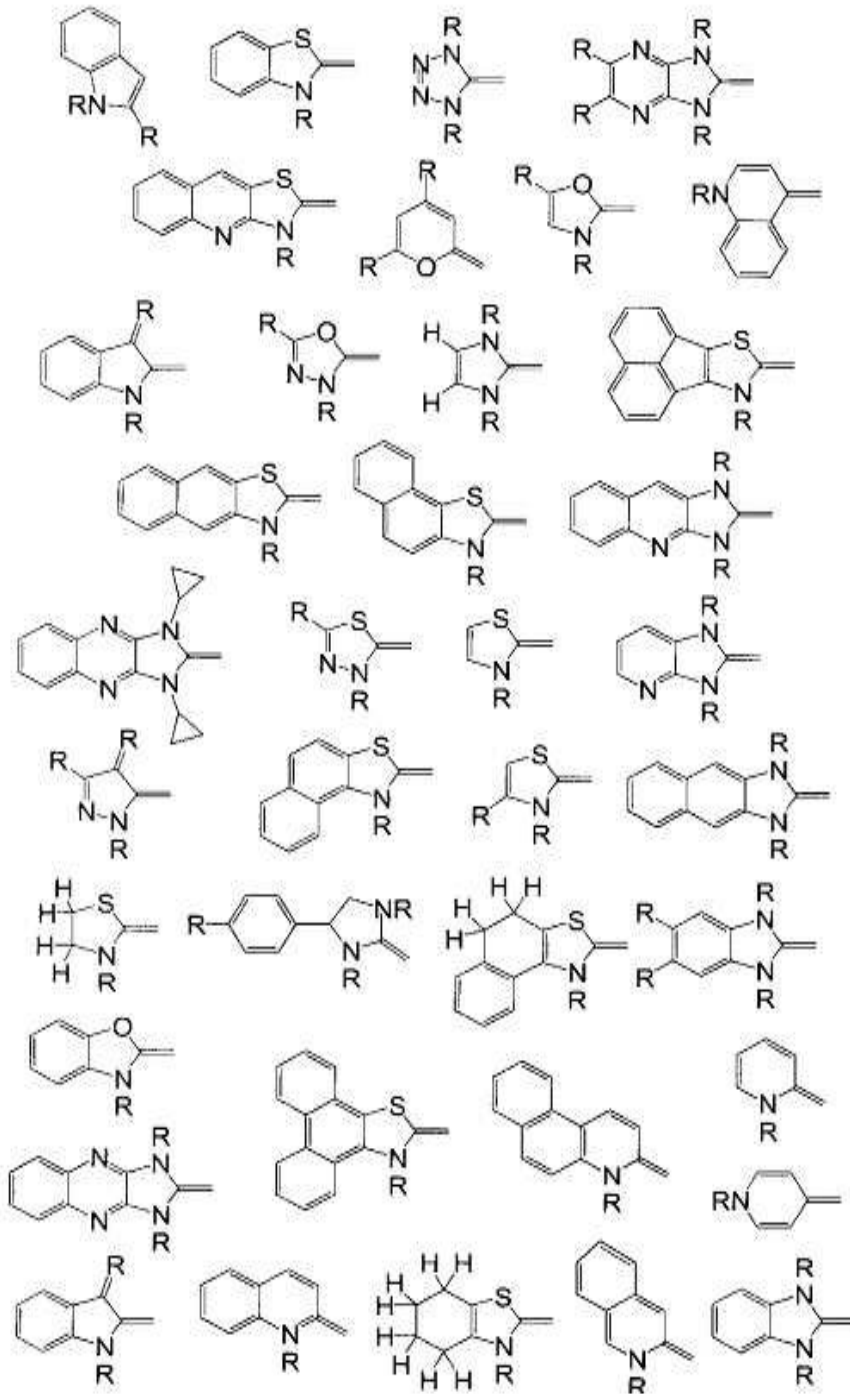
<105> 3환식 축환형 복소환으로서는, 예를 들면 나프토 [2,3-d]옥사졸, 나프토 [1,2-d]옥사졸, 나프토 [2,1-d]옥사졸, 나프토 [2,3-d]티아졸, 나프토 [1,2-d]티아졸, 나프토 [2,1-d]티아졸, 나프토 [2,3-d]이미다졸, 나프토 [1,2-d]이미다졸, 나프토 [2,1-d]이미다졸, 나프토 [2,3-d]세레나졸, 나프토 [1,2-d]세레나졸, 나프토 [2,1-d]세레나졸, 인돌로[5,6-d]옥사졸, 인돌로[6,5-d]옥사졸, 인돌로[2,3-d]옥사졸, 인돌로[5,6-d]티아졸, 인돌로[6,5-d]티아졸, 인돌로[2,3-d]티아졸, 벤조푸로 [5,6-d]옥사졸, 벤조푸로[6,5-d]옥사졸, 벤조푸로[2,3-d]옥사졸, 벤조푸로[5,6-d]티아졸, 벤조푸로[6,5-d]티아졸, 벤조푸로[2,3-d]티아졸, 벤조 티에노 [5,6-d]옥사졸, 벤조 티에노 [6,5-d]옥사졸, 벤조 티에노 [2,3-d]옥사졸 등을 들 수 있다.

<106> 또한, 4환식 축환형 복소환으로서는, 예를 들면 안트라 [2,3-d]옥사졸, 안트라 [1,2-d]옥사졸, 안트라 [2,1-d]옥사졸, 안트라 [2,3-d]티아졸, 안트라 [1,2-d]티아졸, 페난트로[2,1-d]티아졸, 페난트로[2,3-d]이미다졸, 안트라 [1,2-d]이미다졸, 안트라 [2,1-d]이미다졸, 안트라 [2,3-d]세레나졸, 페난트로[1,2-d]세레나졸, 페난트로[2,1-d]세레나졸, 카르바졸로[2,3-d]옥사졸, 카르바졸로[3,2-d]옥사졸, 디벤조푸로 [2,3-d]옥사졸, 디벤조푸로 [3,2-d]옥사졸, 카르바졸로[2,3-d]티아졸, 카르바졸로[3,2-d]티아졸, 디벤조푸로 [2,3-d]티아졸, 디벤조푸로

[3,2-d]티아졸, 벤조푸로[5,6-d]옥사졸, 디벤조티에노 [2,3-d]옥사졸, 디벤조티에노 [3,2-d]옥사졸, 테트라히드로카르바졸로[6,7-d]옥사졸, 테트라히드로카르바졸로[7,6-d]옥사졸, 디벤조티에노 [2,3-d]티아졸, 디벤조티에노 [3,2-d]티아졸, 테트라히드로카르바졸로[6,7-d]티아졸 등을 들 수 있다.

<107>

3환 이상 축환한 염기성핵으로서 더 바람직하게는, 나프토 [2,3-d]옥사졸, 나프토 [1,2-d]옥사졸, 나프토 [2,1-d]옥사졸, 나프토 [2,3-d]티아졸, 나프토 [1,2-d]티아졸, 나프토 [2,1-d]티아졸, 인돌로[5,6-d]옥사졸, 인돌로[6,5-d]옥사졸, 인돌로[2,3-d]옥사졸, 인돌로[5,6-d]티아졸, 인돌로[2,3-d]티아졸, 벤조푸로[5,6-d]옥사졸, 벤조푸로[6,5-d]옥사졸, 벤조푸로[2,3-d]옥사졸, 벤조푸로[5,6-d]티아졸, 벤조푸로[2,3-d]티아졸, 벤조 티에노 [5,6-d]옥사졸, 안트라 [2,3-d]옥사졸, 안트라 [1,2-d]옥사졸, 안트라 [2,3-d]티아졸, 안트라 [1,2-d]티아졸, 카르바졸로[2,3-d]옥사졸, 카르바졸로[3,2-d]옥사졸, 디벤조푸로 [2,3-d]옥사졸, 디벤조푸로 [3,2-d]옥사졸, 카르바졸로[2,3-d]티아졸, 카르바졸로[3,2-d]티아졸, 디벤조푸로 [2,3-d]티아졸, 디벤조푸로 [3,2-d]티아졸, 디벤조티에노 [2,3-d]옥사졸, 디벤조티에노 [3,2-d]옥사졸을 들 수 있고, 특히 바람직하게는, 나프토 [2,3-d]옥사졸, 나프토 [1,2-d]옥사졸, 나프토 [2,3-d]티아졸, 인돌로[5,6-d]옥사졸, 인돌로[6,5-d]옥사졸, 인돌로[5,6-d]티아졸, 벤조푸로[5,6-d]옥사졸, 벤조푸로[5,6-d]티아졸, 벤조푸로[2,3-d]티아졸, 벤조 티에노 [5,6-d]옥사졸, 카르바졸로[2,3-d]옥사졸, 카르바졸로[3,2-d]옥사졸, 디벤조푸로 [2,3-d]옥사졸, 디벤조푸로 [3,2-d]옥사졸, 카르바졸로[2,3-d]티아졸, 카르바졸로[3,2-d]티아졸, 디벤조푸로 [2,3-d]티아졸, 디벤조푸로 [3,2-d]티아졸, 디벤조티에노 [2,3-d]옥사졸, 디벤조티에노 [3,2-d]옥사졸이다. 또한, 상기 염기성핵으로서는, 이하에 나타내는 염기성복소환을 들 수 있다.



<108>

<109> 여기서, R는, 수소원자, 지방족기, 또는, 방향족기를 나타낸다.

<110> 다음에 산성핵을 갖는 증감제에 관하여 설명한다. 이 증감제는, 산성핵을 갖는 색소이면 특별히 제한은 없고, 노광 파장에 맞춰서 적당하게 선택할 수 있다.

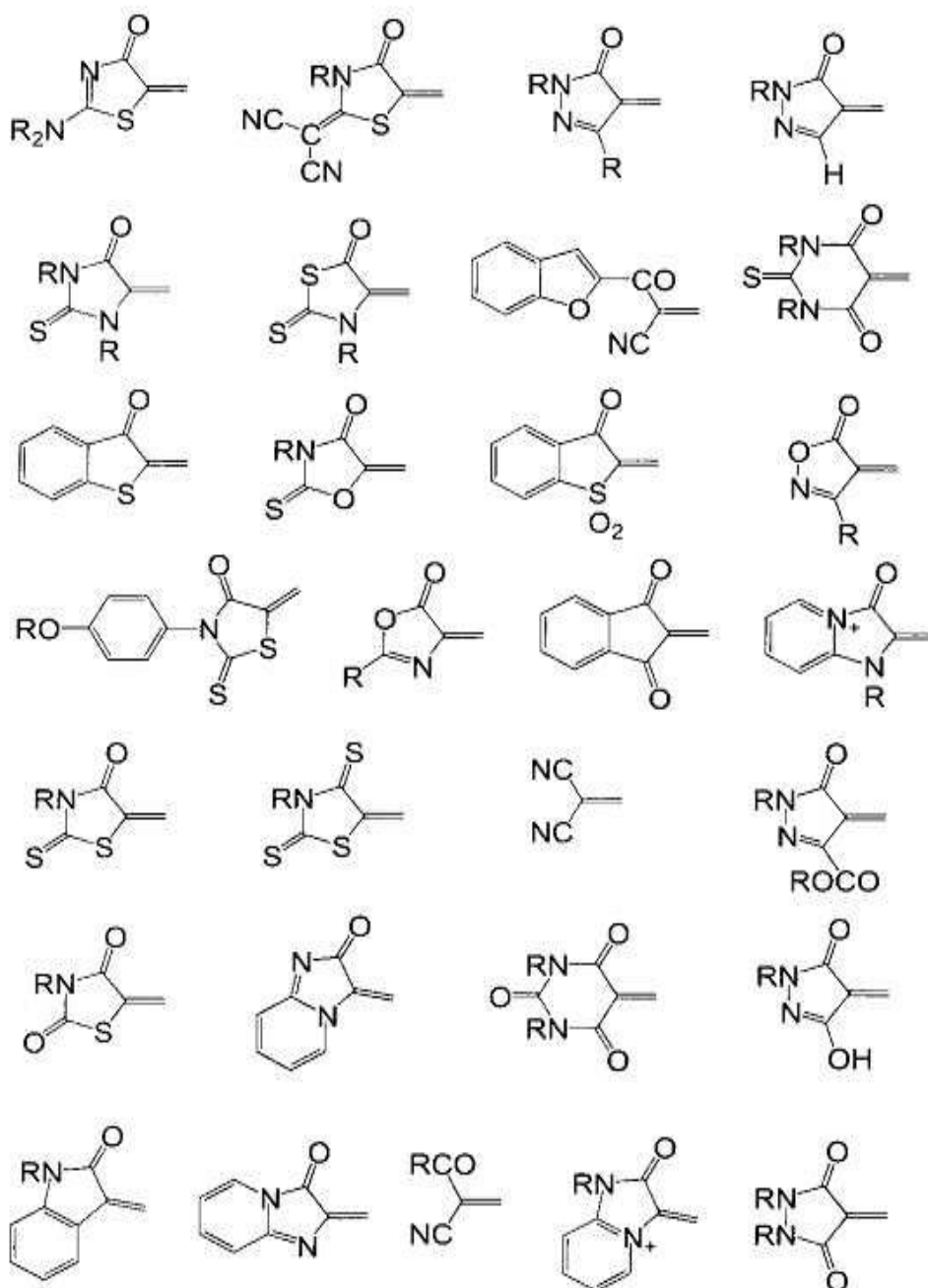
<111> 구체적으로는, 예를 들면 메로시아닌 색소, 3핵 메로시아닌 색소, 4핵메로시아닌 색소, 로다시아닌색소, 옥소놀 색소 등을 들 수 있고, 이것들 중에서도, 메로시아닌 색소, 로다시아닌색소가 바람직하고, 메로시아닌 색소가 보다 바람직하다.

<112> 상기 산성핵으로는, 예를 들면 제임스편 "The Theory of the Photographic Process" 제4판, McMillan 출판사, 1977년, 제8장 "증감색소와 감감색소"에 의해 정의되고, 미국특허 제1,567,719호, 제1,575,869호, 제1,804,634호, 제1,837,862호, 제4,002,480호, 제4,925,777호, 특허공개 평 3-167546호등에 기재되어 있는 것을 들 수 있다.

<113> 상기 산성핵이 비환식일 때, 메틴 결합의 말단은, 말로노니트릴, 알칸술폰닐아세트니트릴, 시아노메틸벤조푸라닐케톤, 시아노메틸페닐케톤, 말론산 에스테르, 및 아실아미노메틸 치환한 케톤류 등의 활성 메틸렌 화합물 등의 기인 것이 바람직하다.

<114> 상기 산성핵을 형성하기 위해서 필요한 원자군이 환식일 때, 탄소, 질소, 및 칼코겐(전형적으로는 산소, 황, 셀레늄, 및 텔루륨)원자로 이루어지는 5원 또는 6원의 질소 함유 복소환이 형성되는 것이 바람직하고, 상기 질소 함유복소환으로서, 예를 들면 2-피라졸린-5-온, 피라졸리딘-3, 5-디온, 이미다졸린-5-온, 히단토인, 2-티오히단토인, 4-티오 히단토인, 2-이미노 옥사졸리딘-4-온, 2-옥사졸린-5-온, 2-티오 옥사졸린-2, 4-디온, 이소 옥사졸린-5-온, 2-티아졸린-4-온, 티아졸리딘-4-온, 티아졸리딘-2,4-디온, 로다닌, 티아졸리딘-2,4-디티온, 이소로다닌, 인단-1,3-디온, 티오펜-3-온, 티오펜-3-온-1,1-디옥사이드, 인돌린-2-온, 인돌린-3-온, 2-옥소인다졸리늄, 3-옥소인다졸리늄, 5,7-디옥소-6,7-디히드로티아졸로 [3,2-a]피리미딘, 시클로헥산-1,3-디온, 3,4-디히드로 이소퀴놀린-4-온, 1,3-디옥산-4,6-디온, 바르비트루산, 2-티오바르비트루산, 크로만-2,4-디온, 인다졸린-2-온, 피리도 [1,2-a]피리미딘-1,3-디온, 피라졸로 [1,5-b]퀴나졸론, 피라졸로 [1,5-a]벤조 이미다졸, 피라졸로 피리돈, 1,2,3,4-테트라히드로 퀴놀린-2,4-디온, 3-옥소-2,3-디히드로 벤조 [d]티오펜-1,1-디옥사이드, 3-디시아노메틴-2,3-디히드로 벤조 [d]티오펜-1,1-디옥사이드의 핵 등을 들 수 있다.

<115> 또한, 상기 산성핵으로서, 이하에 나타내는 것(산성복소환 등)을 들 수 있다.



<116>

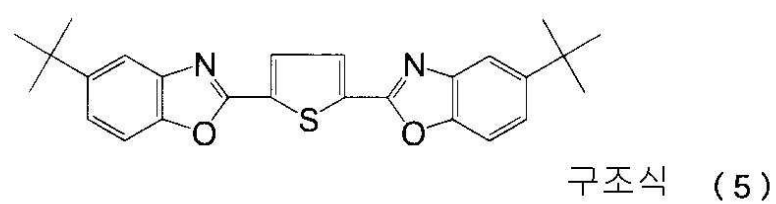
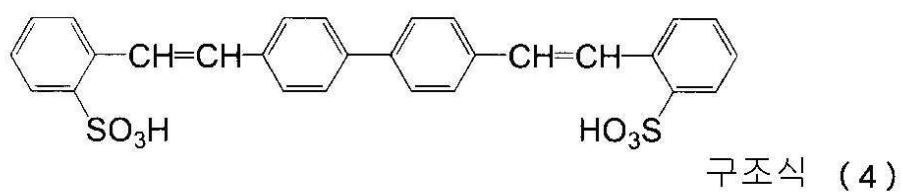
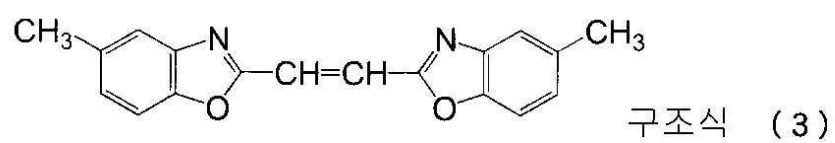
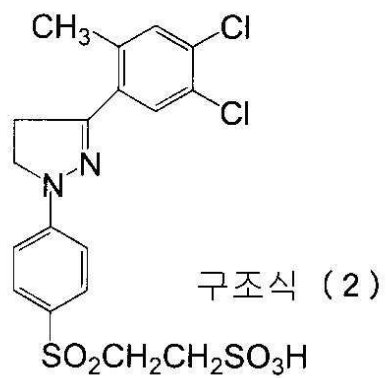
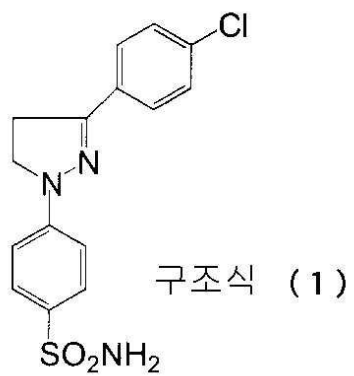
<117> 여기에서, R은 수소원자, 지방족기, 또는, 방향족기를 나타낸다.

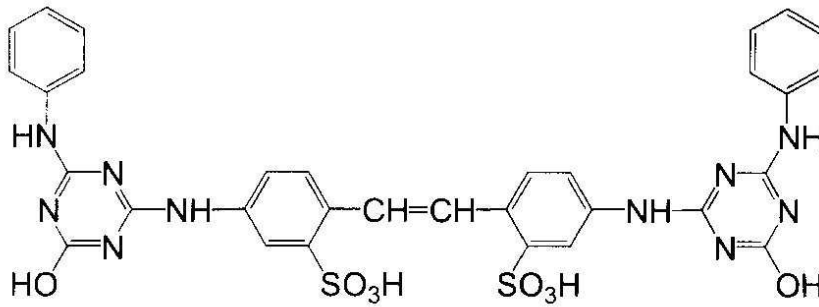
<118> 다음에 형광증백제를 갖는 증감제에 관하여 설명한다.

<119> "형광성 백화제"("fluorescent whitening agent")로서도 알려진 상기 형광증백제는, 자외~단파가시인 300~450 nm부근의 파장을 갖는 광을 흡수가능하고, 또한, 400~500 nm부근의 파장을 갖는 형광을 발광 가능한 무색 또는 약하게 착색한 화합물이다. 형광증백제의 물리적 원리 및 화학성에 관한 기술은, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, Electronic Release, Wiley-VCH 1998에 나타내져 있다. 기본적으로는, 적당한 형광증백제는 탄소환식 또는 복소환식 핵을 포함해서 이루어지는 π -전자계를 함유한다.

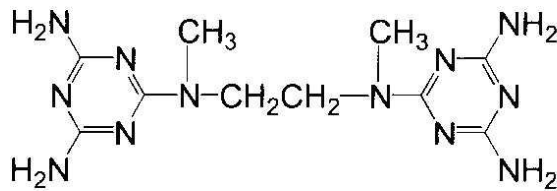
<120> 본 형태의 증감제로서는, 형광증백제이면 특별히 제한은 없고, 그래프트 폴리머를 생성시킬 때에 사용할 수 있는 노광 파장, 노광 수단(예를 들면, 가시광선이나 자외광·가시광선 레이저 등)에 맞춰서 적당하게 선택할 수 있다.

- <121> 형광증백제로서는, 비이온성 핵을 갖는 화합물이 바람직하다. 상기 비이온성 핵으로서는, 예를 들면 스틸벤 핵, 디스티릴벤젠핵, 디스티릴비페닐핵, 및 디비닐스티릴벤핵으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.
- <122> 상기 비이온성 핵을 갖는 화합물로서는, 특별히 제한은 없고, 목적으로 따라서 적당하게 선정할 수 있지만, 예를 들면 피라졸린류, 트리아진류, 스틸벤류, 디스티릴벤젠류, 디스티릴비페닐류, 디비닐스티릴벤류, 트리아지닐아미노스티릴벤류, 스틸베닐트리아졸류, 스틸베닐나프토티리아졸류, 비스-트리아졸스티릴벤류, 벤족사졸류, 비스페닐벤족사졸류, 스틸베닐벤족사졸류, 비스-벤족사졸류, 푸란류, 벤조푸란류, 비스-벤즈이미다졸류, 디페닐 피라졸린류, 디페닐 옥사디아졸류, 나프탈 이미드류, 크산텐류, 카르보 스티릴류, 피렌류 및 1,3,5-트리아지닐-유도체 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 스티릴기, 벤조 옥사졸릴기, 벤조티아졸릴기에서 선택되는 적어도 1종을 갖는 것이 바람직하고, 더욱 디스티릴벤젠류, 디스티릴비페닐류, 또는 에테닐기, 방향환기, 복소환기에게서 이루어지는 2가의 연결기에 연결된 비스 벤조옥사졸류, 비스벤조티아졸류 등이 특히 바람직하다.
- <123> 또한, 상기 형광증백제는, 치환기를 갖고 있어도 좋다. 이 치환기로서는, 지방족기, 방향족기, 복소환기, 카르복실기, 술포기, 시아노기, 할로젠 원자(예를 들면, 불소원자, 염소원자, 브롬원자), 히드록시기, 탄소수 30이하의 알콕시 카르보닐기(예를 들면, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, 벤질옥시카르보닐기), 탄소수 30이하의 알킬술포닐아미노카르보닐기, 아릴술포닐아미노카르보닐기, 알킬 술포닐기, 아릴술포닐기, 탄소수 30이하의 아실아미노술포닐기, 탄소수 30이하의 알콕시 기(예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, 벤질 옥시기, 페녹시 에톡시기, 페네틸 옥시기 등), 탄소수 30이하의 알킬 티오기(예를 들면, 메틸티오기, 에틸 티오기, 메틸티오에틸티오에틸기 등), 탄소수 30이하의 아릴옥시기(예를 들면, 페녹시기, p-톨릴옥시기, 1-나프톡시기, 2-나프톡시기 등), 니트로기, 탄소수 30이하의 알킬기, 알콕시카르보닐옥시기, 아릴 옥시카르보닐옥시기, 탄소수 30이하의 아실옥시기(예를 들면, 아세틸옥시기, 프로피오닐 옥시기 등), 탄소수 30이하의 아실기(예를 들면, 아세틸기, 프로피오닐기, 벤조일기 등), 카르바모일기(예를 들면, 카르바모일기, N, N-디메틸 카르바모일기, 몰폴리노 카르보닐기, 피페리디노 카르보닐기 등), 술포아모일기(예를 들면, 술포아모일기, N, N-디메틸 술포아모일기, 몰폴리노 술포닐기, 피페리디노 술포닐기 등), 탄소수 30이하의 아릴기(예를 들면, 페닐기, 4-클로로 페닐기, 4-메틸페닐기, α-나프틸기 등), 치환 아미노기(예를 들면 아미노기, 알킬 아미노기, 디알킬 아미노기, 아릴 아미노기, 디아릴 아미노기, 아실 아미노기 등), 치환 우레이도기, 치환 포스포노기 등을 들 수 있다.
- <124> 상술한 각각의 대표적인 형광증백제의 예는, 예를 들면 Ohkawara편 "색소 핸드북", 강담사, 84~145쪽, 432~439쪽에 기재되어 있는 것을 들 수 있다.
- <125> 상기 트리아진류로서는, 특별히 제한은 없고, 목적으로 따라서 적당하게 선정할 수 있지만, 예를 들면 에틸렌비스멜라민, 프로필렌-1,3-비스 멜라민, N,N'-디시클로헥실에틸렌비스멜라민, N,N'-디메틸에틸렌비스멜라민, N,N'-비스 [4,6-디-(디메틸아미노)-1,3,5-트리아지닐]에틸렌디아민, N,N'-비스(4,6-디피페리디노-1,3,5-트리아지닐)에틸렌디아민, N,N'-비스 [4,6-디-(디메틸아미노)-1,3,5-트리아지닐]-N,N'-디메틸 에틸렌디아민 등을 들 수 있다. 대표적인 형광증백제의 예를 하기 구조식(1)~(7)로 들 수 있다.





구조식 (6)



구조식 (7)

<127>

<128>

이것들의 (b-3)증감제의 함유량은, 기재 표면까지 노광 파장의 광이 도달 할 필요가 있기 때문에, 흡수값에 의해, 일반적으로, 0.01질량%~20질량%이 바람직하다. 흡수값의 측정은 일반적인 흡수 측정기에 의해, 노광 파장의 흡수 강도를 측정하면 좋다.

<129>

[(C)그래프트 폴리머 전구체층]

<130>

본 발명에 있어서의 (C)그래프트 폴리머 전구체층은, (c-1)라디칼 중합 가능한 불포화 부위를 갖는 화합물(이하, 간단히, "중합성 화합물"이라고 칭할 경우가 있다.), 및 (c-2)가열 또는 노광에 의해 라디칼을 발생할 수 있는 화합물(이하, 간단히, "라디칼 발생제"라고 칭한다.)을 함유한다.

<131>

이하, (C)그래프트 폴리머 전구체층을 구성하는 (c-1) 및 (c-2)성분에 관하여 설명한다.

<132>

[(c-1)중합성 화합물]

<133>

본 발명에 있어서 사용할 수 있는 (c-1)중합성 화합물로서는 모노머, 매크로 모노머, 또는 중합성기를 갖는 고분자 화합물 중 어느 것이나 사용할 수 있다. 이것들의 중합성 화합물은 공지의 것을 임의로 사용할 수 있고, 용도에 따라, 여러가지 상호 작용성기를 갖는 중합성 화합물을 사용할 수 있다.

<134>

본 발명에 있어서 특히 유용한 중합성 화합물로서는, 불포화이중결합 등의 라디칼 중합 가능한 불포화 부위(중합성기) 외, 기능성재료를 흡착할 수 있는 관능기를 갖는 것이 바람직하고, 후술하는 금속 패턴 형성 방법에 있어서는, 생성한 그래프트 폴리머에 대하여 도전성 소재를 효율적으로, 용이하게, 고밀도로, 유지시키기 위해서, 도전성 소재와 직접 상호작용을 형성할 수 있는 관능기, 또는, 도전성 소재를 효율적으로 유지하기 위해서 사용하는 재료(예를 들면, 도금 촉매 등)과 상호작용을 형성할 수 있는 관능기를 갖는 중합성 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

<135>

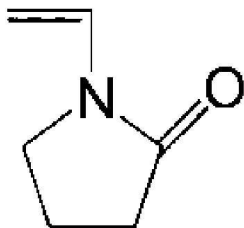
이하, 금속 패턴 형성 방법에 적합하게 사용할 수 있는 도전성 소재와 직접 상호작용을 형성할 수 있는 관능기(금속 이온 또는 금속염을 흡착하는 부위), 및 도전성 소재를 효율적으로 유지하기 위해서 사용하는 재료와 상호작용을 형성할 수 있는 관능기(무전해 도금 촉매 또는 그 전구체를 흡착하는 부위)를, 대체로 상호 작용성기로서 설명한다.

<136>

이 상호 작용성기로서는, 예를 들면 극성기를 들 수 있다. 이 극성기 중에서도, 친수성기가 바람직하고, 더 구체적으로는, 암모늄, 포스포늄 등의 양의 하전을 갖는 관능기, 술폰산기, 카르복실기, 인산기, 포스폰 산기 등의 음의 하전을 갖는 관능기, 그 밖에도, 예를 들면 수산기, 아미도기, 술폰아미드기, 알콕시기, 시아노기 등의

비이온성기를 들 수 있다.

- <137> 이하, 금속 패턴을 형성할 때에 적합하게 사용할 수 있는 상호 작용성기를 갖는 중합성 화합물에 대해서 구체적으로 설명한다.
- <138> 본 발명에 사용할 수 있는 상호 작용성기를 갖는 중합성 화합물로서의 모노머는, 구체적으로는, 예를 들면 (메타)아크릴산 또는 그 알칼리 금속염 및 아민염, 이타콘산 또는 그 알칼리 금속염 및 아민염, 스티렌 술폰산 또는 그 알칼리 금속염 및 아민염, 2-술포 에틸 (메타)아크릴레이트 또는 그 알칼리 금속염 및 아민염, 2-아크릴아미드-2-메틸 프로판 술폰산 또는 그 알칼리 금속염 및 아민염, 애시드 포스포시폴리옥시에틸렌글리콜 모노(메타)아크릴레이트 또는 그 알칼리 금속염 및 아민염, 폴리옥시에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸 (메타)아크릴레이트, (메타)아크릴아미드, N-모노 메티롤 (메타)아크릴아미드, N-디메티롤 (메타)아크릴아미드, 알릴아민 또는 그 할로겐화수소산염, N-비닐피롤리돈, 비닐 이미다졸, 비닐피리딘, 비닐 티오펜, 스티렌, 에틸 (메타)아크릴산 에스테르, n-부틸 (메타)아크릴산 에스테르등 탄소수 1~24까지의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르 등을 들 수 있다.
- <139> 본 발명에 사용할 수 있는 상호 작용성기를 갖는 중합성 화합물로서의 매크로 모노머는, 상기 모노머를 이용하여 공지의 방법으로 제작할 수 있다. 본 형태에서 사용할 수 있는 매크로 모노머의 제조 방법은, 예를 들면 1989년 9월20일에 아이피시 출판국 발행의 "매크로 모노머의 화학과 공업" (편집자 야마시타 유우의 제2장 "매크로 모노머의 합성"에 각종의 제법이 제안되어 있다.
- <140> 이러한 매크로 모노머의 유용한 중량평균 분자량은, 500~50만의 범위이며, 특히 바람직한 범위는 1000~5만이다.
- <141> 본 발명에 사용할 수 있는 상호 작용성기를 갖는 중합성 화합물로서의 고분자 화합물로는, 상호 작용성기와, 비닐기, 알릴기, (메타)아크릴기 등의 에틸렌 부가 중합성 불포화기(중합성기)를 도입한 폴리머를 가리킨다. 이 폴리머는, 적어도 말단 또는 측쇄에 에틸렌 부가 중합성 불포화기를 갖는 것이며, 측쇄에 에틸렌 부가 중합성 불포화기를 갖는 것이 보다 바람직하고, 말단 및 측쇄에 에틸렌 부가 중합성 불포화기를 갖는 것이 더욱 바람직하다.
- <142> 이러한 고분자 화합물의 유용한 중량평균 분자량은, 500~50만의 범위이고, 특히 바람직한 범위는 1000~5만이다.
- <143> 상호 작용성기와 중합성기를 갖는 고분자 화합물의 합성 방법으로서, i)상호 작용성기를 갖는 모노머와 중합성기를 갖는 모노머를 공중합하는 방법, ii)상호 작용성기를 갖는 모노머와 중합성기 전구체를 갖는 모노머를 공중합시키고, 이어서 염기 등의 처리에 의해 이중결합을 도입하는 방법, iii)상호 작용성기를 갖는 폴리머와 중합성기를 갖는 모노머를 반응시켜, 중합성기를 도입하는 방법을 들 수 있다.
- <144> 바람직한 합성 방법은, 합성 적합성의 관점으로부터, ii)상호 작용성기를 갖는 모노머와 중합성기 전구체를 갖는 모노머를 공중합시키고, 이어서 염기 등의 처리에 의해 중합성기를 도입하는 방법, iii)상호 작용성기를 갖는 폴리머와 중합성기를 갖는 모노머를 반응시켜, 중합성기를 도입하는 방법이다.
- <145> 상기 i) 및 ii)의 합성 방법에 사용할 수 있는 상호 작용성기를 갖는 모노머로서는, 예를 들면 (메타)아크릴산 또는 그 알칼리 금속염 및 아민염, 이타콘산 또는 그 알칼리 금속염 및 아민염, 더 구체적으로는, 2-히드록시에틸 (메타)아크릴레이트, (메타)아크릴아미드, N-모노메티롤 (메타)아크릴아미드, N-디메티롤 (메타)아크릴아미드, 알릴아민 또는 그 할로겐화수소산염, 3-비닐프로피온산 또는 그 알칼리 금속염 및 아민염, 비닐 술폰산 또는 그 알칼리 금속염 및 아민염, 2-술포 에틸 (메타)아크릴레이트, 폴리옥시에틸렌글리콜 모노(메타)아크릴레이트, 2-아크릴아미드-2-메틸 프로판술폰산, 애시드 포스포시폴리옥시에틸렌글리콜 모노 (메타)아크릴레이트, N-비닐피롤리돈(하기 구조), 스티렌 술폰산 나트륨, 비닐벤조산 등을 들 수 있고, 일반적으로는, 카르복실기, 술폰산기, 인산기, 아미노기 또는 그것들의 염, 수산기, 아미도기, 포스핀기, 이미다졸기, 피리딘기, 또는 그것들의 염, 및 에테르기 등의 관능기를 갖는 모노머를 사용할 수 있다.



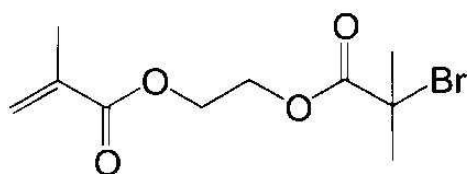
<146>

<147>

상기 상호 작용성기를 갖는 모노머와 공중합하는 중합성 기를 갖는 모노머로서는, 아릴 (메타)아크릴레이트, 2-알릴옥시에틸메타크릴레이트를 들 수 있다.

<148>

또한, 상기 ii)의 합성 방법에 사용할 수 있는 중합성기 전구체를 갖는 모노머로서는, 2-(3-클로로-1-옥소 프로폭시)에틸메타크릴레이트나, 일본 특허공개 2003-335814호 공보에 기재된 화합물(i-1~i-60)이 사용할 수 있고, 이것들 중에서도, 특히 하기 화합물(i-1)이 바람직하다.



화합물 (i - 1)

<149>

<150>

또한, 상기 iii)의 합성 방법에 사용할 수 있는 상호 작용성기를 갖는 폴리머 중의, 카르복실기, 아미노기 또는 그것들의 염, 수산기, 및 에폭시기 등의 관능기와 반응하여, 중합성기를 도입하기 위해서 사용할 수 있는 중합성기를 갖는 모노머로서는, (메타)아크릴산, 글리시딜 (메타)아크릴레이트, 알릴글리시딜 에테르, 2-이소시아네이트에틸(메타)아크릴레이트 등이 있다.

<151>

상기 ii)의 합성 방법에 있어서의, 상호 작용성기를 갖는 모노머와 중합성 기 전구체를 갖는 모노머를 공중합시킨 후의, 염기 등의 처리에 의해 중합성 기를 도입하는 방법에 대해서는, 예를 들면 일본 특허공개 2003-335814호 공보에 기재된 방법을 사용할 수 있다.

<152>

본 발명에 있어서의 (C) 그래프트 폴리머 전구체층은, 노광 감도의 향상이나, 막물성을 제어하는 것을 목적으로, (c-1) 중합성 화합물을 복수종 함유하고 있어도 좋다.

<153>

이와 같이, (C) 그래프트 폴리머 전구체층에, (c-1) 중합성 화합물을 복수종 함유하는 경우에는, 그 조합은 특별히 한정되지 않고, 목적에 따라서, 적당하게 결정하면 좋다.

<154>

본 발명에 있어서의, (c-1) 중합성 화합물을 복수종 이용하는 경우, 중합성기를 가지는 고분자 화합물을 주요한 중합성 화합물로 하고, 이것에 대해, 저분자량의 중합성 화합물(이하, 적당하게, "저분자 모노머"로 칭한다.)을 병용하는 것이 바람직한 형태이다.

<155>

본 발명에 있어서의 "저분자 모노머"란, 분자량 600 이하의 것을 의미한다.

<156>

저분자 모노머로서는, 라디칼 중합 가능한 불포화 부위(중합성기)를 1개이상 갖고, 또한, 분자량이 상기의 범위를 만족하고 있으면 좋고, 상술한 상호 작용성기를 갖는 중합성 화합물로서의 모노머이어도 좋고, 범용의 라디칼 중합성 화합물이어도 좋다.

<157>

저분자 모노머에 대해서, 보다 구체적으로 설명한다.

<158>

저분자 모노머중의 중합성기에 대해서는, 특별히 제한은 없고, 범용의 라디칼 중합성 화합물중의 중합성기이면 모두 사용 가능하지만, 예를 들면, (메타) 아크릴로일기, (메타)아크릴아미드기, 스티릴기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 주요한 중합성 화합물과 라디칼 중합성이 유사한 것을 선택하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 주요한 중합성 화합물이 (메타)아크릴로일기를 가지고 있는 경우는, (메타)아크릴로일기를 가지는 저분자 모노머

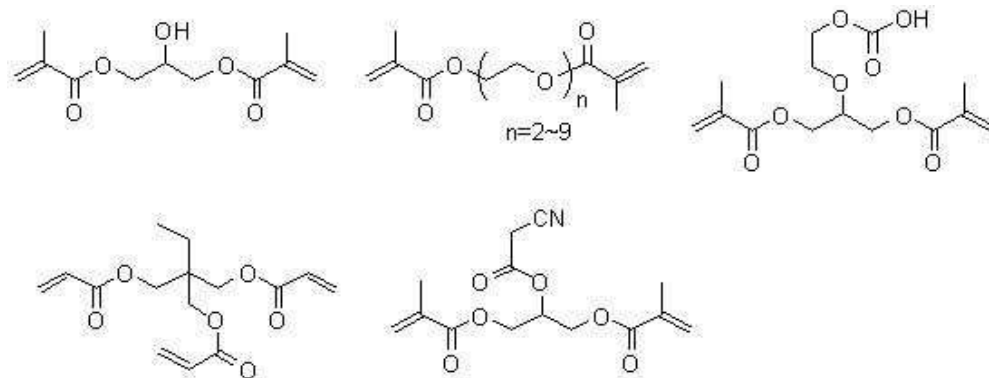
를 이용하는 것이 바람직하다.

<159> 또한, 저분자 모노머종의 중합성기는, 분자내에 1개 이상 가지고 있으면 좋지만, 범용성, 안전성, 라디칼 중합성의 관점으로부터 2~6의 범위가 바람직하고, 2~4의 범위가 더욱 바람직하다.

<160> 또한, 저분자 모노머의 중합성기 이외의 구조는 특별히 제한은 없지만, 분자길이를 조정하거나, 또는, 도입하는 관능기를 선택함으로써, 저분자 모노머의 물성을 제어할 수 있는 것이다. 저분자 모노머의 선택은, (C) 그래프트 폴리머 전구체층을 구성하는 물질(주로, 병용하는 중합성기를 가지는 고분자 화합물)과의 상용성을 고려해서, 극성, 친소수성 등이 유사한 구조를 선택하는 것이 바람직하다.

<161> 예를 들면, 상술한 바와 같이, 중합성기를 갖는 고분자 화합물로서 상호 작용성기를 갖는 고분자 화합물을 사용할 경우에는, 저분자 모노머중에도, 상술한 바와 같은 상호 작용성기를 가지는 것이 바람직하다. 특히, 본 발명의 적층체를 금속 패턴 형성 방법에 적용하는 경우를 고려해서, 저분자 모노머중, 상호 작용성기로서 금속 이온 또는 금속염을 흡착하는 부위를 도입해도 좋다. 금속 이온 또는 금속염을 흡착하는 부위의 예로서는, 극성기를 들 수 있다. 이 극성기 중에서도, 산기나 수산기 등의 친수성기가 바람직하고, 보다 구체적으로는, 술폰산기, 카르복실기, 인산기, 포스포산기 등의 음의 하전을 갖는 관능기를 들 수 있다. 그 중에서도, 금속 이온 또는 금속염에 대한 흡착능의 관점으로부터, 카르복실기, 포스포산기가 바람직하다. 이러한 금속 이온 또는 금속염을 흡착하는 부위를 도입함으로써, 본 발명의 적층체를 금속 패턴 형성 방법에 적용할 때, 흡착 가능한 금속량을 증가시킬 수 있으므로, 얻어진 금속 패턴의 도전성이나, 차광능의 향상에 관련된다.

<162> 본 발명에 있어서의 저분자 모노머의 구체적인 예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이러한 것에 한정되는 것은 아니다.



<163>

<164> 본 발명에 있어서, (C) 그래프트 폴리머 전구체층에, 중합성기를 갖는 고분자 화합물을 주요한 중합성 화합물로 하고, 이것에 대해, 저분자 모노머를 병용하는 경우, 저분자 모노머의 첨가량은, 주요한 중합성 화합물에 대해서, 1~100 질량%가 바람직하고, 10~80 질량%가 더욱 바람직하고, 30~70 질량%가 더욱 바람직하다.

<165> [(c-2)라디칼 발생제]

<166> 본 발명에 있어서의 (C)그래프트 폴리머 전구체층에는, 또한 (c-2)가열 또는 노광에 의해 라디칼을 발생할 수 있는 화합물(라디칼 발생제)을 함유시킨다.

<167> (c-2)라디칼 발생제로서는, 상술의 중합 개시층중에 첨가되는 (b-2)라디칼 발생제와 같은 것에 사용할 수 있고, 그 바람직한 예도 같다.

<168> (c-2)라디칼 발생제의 함유량은, (B)중합 개시층의 구성이나 (C)그래프트 폴리머 전구체층의 구성, 또한, 적층체의 용도에 따라, 적당하게 결정된다.

<169> 예를 들면, (B)중합 개시층중의 (b-1)기재 결합성 라디칼 중합 개시제, (b-2)라디칼 발생제, (C)그래프트 폴리머 전구체층중의 (c-2)라디칼 발생제가 직접 흡수하는 파장의 광을 노광원으로 사용될 경우, 중합 개시층 표면까지 광이 도달하는 것이 필요하게 되므로, 그래프트 폴리머 전구체층에 첨가한 (c-1)라디칼 발생제의 흡수가 3이하인 것이 바람직하고, 더욱 2이하인 것이 바람직하다. 첨가한 (c-1)라디칼 발생제, 또는 그래프트 폴리머 전구체층의 막두께에 의존하지만, 고형분농도로서, 0.1질량% 이상 20질량% 이하인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 0.5질량% 이상 10질량% 이하이다.

<170> 또한, 적층체에 조사되는 노광 파장이 (B)중합 개시층중의 (b-1)기재 결합성 라디칼 중합 개시제, (b-2)라디칼

발생제, (C)그래프트 폴리머 전구체층 중의 (c-2)라디칼 발생제의 흡수 파장과 다른 경우, 증감제를 사용하게 된다. 이 경우, 증감제의 분량으로서는 중합 개시층 표면까지 광이 도달하는 것이 중요하므로, 상한은 한정되지 만(흡수 3이하, 바람직하게는 2이하), 라디칼 발생제에 관해서는 특히 그 제한은 받지 않고, 일반적으로는, 고 형분농도로서, 0.01질량%~20질량%이 바람직하고, 더 바람직하게는 0.1질량%~10질량%이다.

<171> 또한, (B)중합 개시층중의 (b-2)라디칼 발생제, (C)그래프트 폴리머 전구체층 중의 (c-2)라디칼 발생제가 가 열에 의해 라디칼을 발생하는 화합물일 경우에는, 라디칼 발생제의 함유량에 관해서는 특히 그 제한은 받지 않 고, 일반적으로는, 고형분농도로서 0.01질량%~20질량%이 바람직하고, 더 바람직하게는 0.1질량%~10질량% 이다. 이 경우, 노광과 동시에 40~120℃정도의 가열이 필요하다.

<172> [(c-3)증감제]

<173> 본 발명에 있어서의 (C)그래프트 폴리머 전구체층에는, 또한 (c-3)증감제를 함유시킬 수 있다.

<174> (c-3)증감제로서는, 상술한 중합 개시층 중에 첨가되는 (b-3)증감제와 같은 것에 사용할 수 있다.

<175> 또한, (C)그래프트 폴리머 전구체층 중의 (c-3)증감제의 함유량은, 상술한 바와 같이, 중합 개시층 표면까지 광이 도달하는 것을 고려하고, 적당하게 결정된다.

<176> 본 발명에 있어서의 (C)그래프트 폴리머 전구체층은, 상술의 (c-1)중합성 화합물, (c-2)라디칼 발생제, 또한 필요에 따라, (c-3)증감제를 적당한 용제에 용해, 또는 분산하여 액상 조성물(도포액)을 조제하고, 이것을 상술 의 (B)중합 개시층 위에 도포, 건조시킴으로써 형성된다.

<177> 여기에서 사용할 수 있는 용제는, 각 성분을 용해 또는 분산하는 것이 가능하면 특별히 제한은 없지만, 물, 수 용성용제 등의 수성용제가 바람직하고, 이것들의 혼합물이나, 용제에 더욱 계면활성제를 첨가해도 좋다.

<178> 사용할 수 있는 용제로서는, 예를 들면 메탄올, 에탄올, 프로판올, 에틸렌글리콜, 글리세린, 프로필렌글리콜 모 노메틸에테르와 같은 알코올계 용제, 아세트산과 같은 산, 아세톤, 시클로헥사논과 같은 케톤계 용제, 포름아미 드, 디메틸 아세트아미드와 같은 아미드계 용제 등을 들 수 있다.

<179> 또한, 이 액상 조성물에 대하여, 필요에 따라서 첨가할 수 있는 계면활성제는, 용제에 용해하는 것이면 좋고, 그러한 계면활성제로서는, 예를 들면 n-도데실 벤젠 술폰산 나트륨과 같은 음이온성 계면활성제나, n-도데실트 리메틸암모늄클로라이드와 같은 양이온성 계면활성제, 폴리옥시에틸렌 노닐 페놀에테르(시판품으로서는, 예를 들면 Emulgene 810, Kao corporation제 등), 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노라우레이트(시판품으로서는, 예를 들 면 상품명 "Tween 20"등), 폴리옥시에틸렌 라우릴에테르와 같은 비이온성 계면활성제 등을 들 수 있다.

<180> 중합 개시층 표면에 중합성 화합물함유의 액상 조성물을 도포해서 도막을 형성하는 방법을 사용했을 경우에는, 그 도포량으로서는, 충분한 도포막을 얻는다는 관점으로부터는, 고형분환산으로 0.1~10g/m²이 바람직하고, 특히 0.5~5g/m²이 바람직하다.

<181> 또한, (C)그래프트 폴리머 전구체층의 두께는, 0.01~20μm의 범위인 것이 바람직하고, 0.05~10μm의 범위인 것이 보다 바람직하고, 0.1~5μm의 범위인 것이 더욱 바람직하다.

<182> 이상과 같이, 중합 개시층 위에 그래프트 폴리머 전구체층을 형성함으로써 본 발명의 적층체를 얻을 수 있다.

<183> 본 발명의 적층체는, 그래프트 폴리머 전구체층 중의 라디칼 발생제의 작용에 의해, 고감도로 그래프트 폴리머 를 생성한다.

<184> <그래프트 막형성 방법, 및 그래프트 패턴 형성 방법>

<185> 본 발명의 그래프트 막형성 방법은, 본 발명의 적층체에 대하여, 360nm~700nm의 파장의 전면 노광을 행하 고, 라디칼 중합 가능한 불포화 부위를 갖는 화합물을 중합 개시층 표면에 직접 결합해서 그래프트 폴리머를 생 성시키는 것을 특징으로 한다.

<186> 또한, 본 발명의 그래프트 패턴의 형성 방법은, 본 발명의 적층체에 대하여, 360nm~700nm의 파장의 패턴 형상 노광을 행하고, 라디칼 중합 가능한 불포화 부위를 갖는 폴리머를 중합 개시층 표면에 직접 결합해서 그래 프트 폴리머를 생성시키는 것을 특징으로 한다.

<187> 이하, 전면 노광 공정 및 패턴 노광에 관하여 설명한다.

- <188> 전면 노광 공정 및 패턴 노광에 있어서, 그래프트 폴리머를 생성시키기 위한 노광은, 모두, 중합 개시층 중의 기재 결합성 라디칼 중합 개시제나, 그래프트 폴리머 전구체층 중의 라디칼 발생제나 증감제에 작용하고, 라디칼을 발생시킬 수 있는 노광이며, 구체적으로는, 360 nm~700 nm의 파장의 광인 것이 바람직하다. 증감제의 선택, 또는 레이저 노광 장치 등의 제조의 관점으로부터, 더 바람직하게는 360 nm~550 nm의 범위이다.
- <189> 전면 노광 공정에서는, 레이저 광원에 의한 전면주사 노광, 또는 고압수은등 등의 통상의 광을 사용할 수 있다.
- <190> 또한, 패턴 노광 공정에는, 레이저에 의한 주사 노광 또는 포토마스크를 통과시켜서의 전면 노광을 사용할 수 있는 것이 바람직하다. 또한, 예를 들면 음극선관(CRT)을 사용한 주사 노광도 사용할 수 있다. 이 패턴 형상 노광에 사용하는 음극선관에는, 필요에 따라서 스펙트럼 영역에 발광을 나타내는 각종 발광체를 사용할 수 있다. 예를 들면 적색발광체, 녹색발광체, 청색발광체 중 어느쪽 1종 또는 2종 이상이 혼합되어서 사용할 수 있다. 스펙트럼 영역은, 상기의 적색, 녹색 및 청색에 한정되지 않고, 황색, 귤색, 보라색으로 발광하는 형광체도 사용할 수 있다.
- <191> 또한, 본 공정에 있어서는, 패턴 노광은 여러가지인 레이저 빔을 이용하여 행할 수 있다. 예를 들면, 패턴 노광으로서, 가스레이저, 발광다이오드, 반도체레이저 등의 레이저, 반도체레이저 또는 반도체레이저를 여기광원에 사용한 고체레이저와 비선형광학결정을 조합시킨 제2고주파 발광 광원(SHG) 등의 단색 고밀도광을 사용한 주사 노광 방식을 바람직하게 사용할 수 있다. 또한 KrF 엑시머레이저, ArF 엑시머레이저, F2레이저 등도 사용할 수 있다.
- <192> 본 발명에 의해 형성되는 패턴 해상도는 노광 조건에 의해 좌우된다. 즉, 그래프트 폴리머를 생성시키기 위한 패턴 노광에 있어서, 고선명의 패턴 노광을 행함으로써, 노광에 따른 고선명 패턴이 형성된다. 고선명 패턴형성을 위한 노광 방법으로서, 광학계를 사용한 광빔 주사 노광, 마스크를 사용한 노광 등을 들 수 있고, 원하는 패턴의 해상도에 따른 노광 방법을 취하면 좋다.
- <193> 고선명 패턴 노광으로서, 구체적으로는, i선 스텝퍼, g선 스텝퍼, KrF 스텝퍼, ArF 스텝퍼와 같은 스텝퍼 노광 등을 들 수 있다.
- <194> 본 발명에 있어서의 "패턴"이란, 기재 위의 임의의 위치에 에너지를 부여함으로써 형성된 릴리프 상이다. 그 패턴은, 용도에 따라 적당하게 결정되면 좋다. 예를 들면, 일본 특허공개 2001-349949호 공보의 도 6에 있어서(12)로 나타내지는 배선 패턴에 따른 것이어도 좋고, 일본 특허공개 2004-207275호의 도 5에 있어서(11)로 나타내지는 도전 패턴에 따른 것이어도 좋다.
- <195> 이상과 같이 해서 그래프트 폴리머의 생성이 행하여진 기재는, 용제침지나 용제세정 등의 처리가 행하여져 잔존하는 호모 폴리머 등을 제거하고 정제한다. 구체적으로는, 물이나 아세톤에 의한 세정, 건조 등을 들 수 있다. 호모 폴리머 등의 제거성의 관점으로부터는, 초음파 등의 수단을 취해도 좋다. 정제후의 기재는, 그 표면에 잔존하는 호모 폴리머가 완전하게 제거되어, 기재와 견고하게 결합한 그래프트 폴리머만이 존재하게 된다.
- <196> <그래프트 패턴의 형성 방법(2)>
- <197> 본 발명의 그래프트 패턴의 형성 방법(2)은, 광개열에 의해 라디칼을 발생할 수 있는 라디칼 발생 부위와 기재 결합 부위를 갖는 화합물을 지지체에 결합시키는 공정(이하, 화합물 결합 공정으로 칭한다.)과, 패턴 노광을 행하고, 노광 영역의 상기 라디칼 발생 부위를 실효시키는 공정(이하, 실효공정으로 칭한다.)과, 상기 기재 위에, 중합성 화합물을 접촉시킨 후, 전면 노광을 행하고, 상기 패턴 노광시에 있어서의 미노광 영역에 잔존한 상기 라디칼 발생 부위에 광개열을 일으켜, 라디칼 중합을 개시시킴으로써 그래프트 폴리머를 생성시키는 공정(이하, 그래프트 폴리머 생성 공정으로 칭한다.)을 이 순차적으로 행하는 것을 특징으로 한다.
- <198> 상기 화합물 결합 공정은, 상술의 (d)의 기재를 제작하는 방법을 적용할 수 있다.
- <199> 이어서, 이 방법에서 얻어졌던 광개열에 의해 라디칼을 발생할 수 있는 라디칼 발생 부위와 기재결합부를 갖는 화합물(광개열 화합물(Q-Y))이 도입된 기재에 대하여, 실효공정이 실시된다.
- <200> 즉, 실효공정에서는 광개열 화합물(Q-Y)이 도입된 기재에 대하여, 미리, 그래프트 폴리머를 생성시키고 싶지 않은 영역에 따라 패턴 노광을 행하고, 노광 영역의 라디칼 발생 부위(Y)을 광개열시켜서 라디칼 발생능(發生能)을 실효시킴으로써, 기재 표면에 라디칼 발생 영역과 라디칼 발생능 실효영역을 형성한다.
- <201> 여기에서, 실효공정에 있어서의 패턴 노광은, 그래프트 패턴의 형성 방법(1)에 있어서의 패턴 노광을 적용할 수 있다.

- <202> 그리고, 그래프트 폴리머 생성 공정에 있어서, 라디칼 발생 영역과 라디칼 발생능 실효영역이 형성된 기재 표면에, 중합성 화합물을 접촉시킨 후, 전면 노광함으로써 라디칼 발생 영역에만 그래프트 폴리머를 생성하고, 결과적으로, 패턴 형상으로 그래프트 폴리머가 생성된다.
- <203> 또한, 기재 표면에, 중합성 화합물을 접촉시키는 방법으로서, 기재를, 중합성 화합물을 함유하는 액상 조성물 중에 침지함으로써 행해도 좋지만, 취급성이나 제조 효율의 관점으로부터는, 기재 표면에 중합성 화합물을 그대로 접촉시키거나, 중합성 화합물을 함유하는 액상 조성물을 도포해서 도막을 형성하는 방법, 더욱이, 그 도막을 건조하고, 중합 개시층 표면에 그래프트 폴리머 전구체층을 형성함으로써 행하는 것이 바람직하다.
- <204> 이상과 같이, 본 발명의 그래프트 막의 형성 방법에 의해, 기재 위에 그래프트 폴리머가 전면에서 직접 결합된 그래프트 막을 제작할 수 있다.
- <205> 또한, 본 발명의 그래프트 패턴의 형성 방법(1) 또는 (2)에 의해, 기재 위에 그래프트 폴리머가 패턴 형상으로 직접 결합된 그래프트 패턴을 제작할 수 있다.
- <206> 또한, 얻어진 그래프트 폴리머로 이루어지는 막(그래프트 폴리머 막)은, 막두께가 $0.1 \sim 2.0 \text{g/m}^2$ 의 범위에 있는 것이 바람직하고, $0.3 \sim 1.0 \text{g/m}^2$ 이 더욱 바람직하고, 가장 바람직하게는, $0.5 \sim 1.0 \text{g/m}^2$ 의 범위이다.
- <207> <그래프트 막, 그래프트 패턴의 응용>
- <208> 상기한 바와 같이 해서 얻어진, 본 발명의 그래프트 막형성 방법으로 얻어진 그래프트 막, 본 발명의 그래프트 패턴 형성 방법에 의해 얻어진 그래프트 패턴은, 생성한 그래프트 폴리머를 갖는 상호 작용성기에 의해 여러가지 표면 개질이 가능해 진다.
- <209> 예를 들면, 기재 위에 결합한 그래프트 폴리머가 극성기, 친수성기, 이온성기를 갖는 경우, 도전성 소재를 부착시키는 등의 수단의 도전성 부여 공정을 행함으로써, 도전막이나 금속 패턴을 형성할 수 있다.
- <210> <금속 패턴의 형성 방법>
- <211> 본 발명의 금속 패턴 형성 방법은, 이하의 2개의 형태가 있다.
- <212> 즉, 본 발명의 금속 패턴 형성 방법의 제 1 형태는, 본 발명의 그래프트 패턴 형성 방법에 의해 생성한 그래프트 폴리머에 금속 이온 또는 금속염을 흡착시킨 후, 상기 금속 이온 또는 금속염중의 금속 이온을 환원해 금속 입자를 석출시키는 공정을 갖는 것을 특징으로 한다.
- <213> 또한, 본 발명의 금속 패턴 형성 방법의 제 2 형태는, 본 발명의 그래프트 패턴 형성 방법에 의해 생성한 그래프트 폴리머에 무전해 도금 촉매 또는 그 전구체를 흡착시킨 후, 무전해 도금을 행해 도금막을 형성하는 공정을 갖는 것을 특징으로 한다.
- <214> 이하, 이러한 2형태에 관하여 설명한다.
- <215> (제 1 형태:금속 미립자 분산막의 형성)
- <216> 제 1 형태에서는, 그래프트 폴리머의 상호 작용성기에 대하여 금속 이온 또는 금속염을 흡착시킨 후, 상기 금속 이온 또는 금속염중의 금속 이온을 환원시켜서 금속 미립자 분산막을 형성하는 방법이다.
- <217> 더 구체적으로는, 이 제 1 형태는, 이하에 설명하는 금속 이온 또는 금속염을, 상기 그래프트 폴리머가 갖는 상호 작용성기, 특히 바람직하게는 이온성기에 대하여, 그 극성에 따라 이온적으로 흡착시킨 후, 상기 금속 이온 또는 금속염중의 금속 이온을 환원시켜서 금속단체를 석출시켜서 금속 미립자 분산막을 형성하는 방법이다. 또한, 금속 단체의 석출 형태에 의해, 금속 미립자 분산막은 금속 박막이 되는 경우도 있다. 이 방법에 의해, 금속 미립자 분산막으로 이루어지는 도전성 발현층이 형성된다.
- <218> 여기에서, 금속 미립자분산 막을 형성하는, 석출된 금속 미립자는, 그래프트 폴리머의 상호 작용성기와 상호작용을 형성하고, 흡착하고 있기 때문에, 기재와 금속 미립자 분산막과의 밀착성이 우수함과 함께, 충분한 도전성을 발현할 수 있다고 하는 이점을 갖는다.
- <219> (금속 이온 및 금속염)
- <220> 우선, 본 형태에 있어서 사용할 수 있는 금속 이온 및 금속염에 관하여 설명한다.
- <221> 본 발명에 있어서, 금속염으로서, 그래프트 폴리머의 생성 영역에 부여하기 위해서, 적절한 용매에 용해하고,

금속 이온과 염기(음이온)에 분해되는 것이면 특별히 제한은 없고, $M(NO_3)_n$, $MC l_n$, $M_{2/n}(SO_4)$, $M_{3/n}(PO_4)$ (M은, n가의 금속원자를 나타낸다) 등을 들 수 있다. 금속 이온으로서는, 상기의 금속염이 분해한 것을 바람직하게 사용할 수 있다. 구체예로서는, 예를 들면 Ag, Cu, Al, Ni, Co, Fe, Pd를 들 수 있고, 그 중에서도, Ag, Cu가 바람직하다.

<222> 금속염이나 금속 이온은 1종 뿐만 아니라, 필요에 따라서 복수종을 병용할 수 있다. 또한 원하는 도전성을 얻기 위해서, 미리 복수의 재료를 혼합해서 사용할 수도 있다.

<223> (금속 이온 및 금속염의 부여 방법)

<224> 금속 이온 또는 금속염을 그래프트 폴리머에 부여할 때, (1)그래프트 폴리머가 이온성기를 갖는 경우에는, 그 이온성기에 금속 이온을 흡착시키는 방법을 사용한다. 이 경우, 상기의 금속염을 적절한 용매에서 용해하고, 분해한 금속 이온을 포함하는 그 용액을, 그래프트 폴리머의 생성 영역에 도포하거나, 또는, 그 용액중에 그래프트 폴리머를 생성한 기재를 침지하면 좋다. 금속 이온을 함유하는 용액을 접촉시킴으로써 상기 이온성기로는, 금속 이온을 이온적으로 흡착할 수 있다. 이러한 흡착을 충분히 행하게 한다고 하는 관점으로부터는, 접촉시키는 용액의 금속 이온 농도는 1~50질량%의 범위인 것이 바람직하고, 10~30질량%의 범위인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 접촉 시간으로서는, 10초부터 24시간 정도인 것이 바람직하고, 1분부터 180분정도인 것이 더욱 바람직하다.

<225> 금속 이온 또는 금속염을 그래프트 폴리머에 부여할 때, (2)그래프트 폴리머가 폴리비닐피롤리돈 등과 같이 금속염에 대하여 친화성이 높은 구조를 포함하는 경우에는, 상기의 금속염을 미립자 형태로 해서 직접 부착시키거나, 또는, 금속염을 분산할 수 있는 적절한 용매를 이용하여 분산액을 조제하고, 그 분산액을, 그래프트 폴리머의 생성 영역에 도포하거나, 또는, 그 용액중에 그래프트 폴리머가 생성한 기재를 침지하면 좋다.

<226> 그래프트 폴리머가 상호 작용성기로서 친수성기를 갖는 경우에는, 그래프트 폴리머 막은 높은 보수성을 갖기 때문에, 그 높은 보수성을 이용하고, 금속염이 분산된 분산액을 그래프트 폴리머 막중에 함침시키는 것이 바람직하다. 분산액의 함침을 충분히 행하게 한다는 관점으로부터는, 접촉시키는 분산액의 금속염 농도는 1~50질량%의 범위인 것이 바람직하고, 10~30질량%의 범위인 것이 더욱 바람직하다. 또한 접촉 시간으로서는, 10초부터 24시간정도인 것이 바람직하고, 1분부터 180분정도인 것이 더욱 바람직하다.

<227> 금속 이온 또는 금속염을 그래프트 폴리머에 부여할 때, (3)그래프트 폴리머가 친수성기를 가질 경우, 금속염이 분산되어 있는 분산액, 또는, 금속염이 용해한 용액을 그래프트 폴리머의 생성 영역에 도포하거나, 또는, 그 분산액이나 용액중에 그래프트 폴리머가 생성한 기재를 침지하면 좋다.

<228> 이러한 방법에 있어서도, 상기와 같이, 그래프트 폴리머 막이 갖는 높은 보수성을 이용하고, 분산액 또는 용액을 그 그래프트 폴리머 막중에 함침시킬 수 있다. 분산액 또는 용액의 함침을 충분히 행하게 한다는 관점으로부터는, 접촉시키는 분산액의 금속 이온 농도, 또는 금속염 농도는 1~50질량%의 범위인 것이 바람직하고, 10~30질량%의 범위인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 접촉 시간으로서는, 10초부터 24시간정도인 것이 바람직하고, 1분부터 180분정도인 것이 더욱 바람직하다.

<229> 특히, 이 (3)의 방법에 의하면, 그래프트 폴리머가 갖는 상호 작용성기의 특성에 관계되지 않고, 원하는 금속 이온 또는 금속염을 부여시킬 수 있다.

<230> (환원제)

<231> 계속해서, 그래프트 폴리머(막)에 흡착 또는 함침해서 존재하는 금속염, 또는, 금속 이온을 환원하기 위해서 사용할 수 있는 환원제에 관하여 설명한다.

<232> 본 발명에 있어서 사용할 수 있는 환원제는, 금속 이온을 환원하고, 금속단체를 석출시키는 물성을 갖는 것이면 특별히 제한은 없고, 예를 들면 차아인산염, 테트라히드로 붕소산염, 히드라진, 포름알데히드, 디알킬아미노보란(디메틸아민보란 등)을 들 수 있다.

<233> 이것들의 환원제는, 사용하는 금속염, 금속 이온과의 관계에서 적당하게 선택할 수 있지만, 예를 들면 금속 이온, 금속염을 공급하는 금속염수용액으로서, 질산은 수용액 등을 사용했을 경우에는 테트라히드로 붕소산 나트륨, 포름알데히드, 디알킬아미노보란을, 2염화팔라듐 수용액을 사용했을 경우에는, 히드라진을 바람직한 것으로서 들 수 있다.

<234> 상기 환원제의 첨가 방법으로서, 예를 들면 그래프트 폴리머가 생성한 기재 표면에 금속 이온이나 금속염을

부여시킨 후, 수세해서 여분의 금속염, 금속 이온을 제거한 후, 상기 표면을 구비한 기재를 이온 교환수 등의 물중에 침지하고, 거기에 환원제를 첨가하는 방법이나, 상기 기재 표면 위에 소정의 농도의 환원제 수용액을 직접 도포 또는 적하하는 방법 등을 들 수 있다. 또한, 환원제의 첨가량으로서는, 금속 이온에 대하여, 등량 이상의 과잉량을 사용하는 것이 바람직하고, 10배 당량 이상인 것이 더욱 바람직하다.

- <235> 여기에서, 제 1 형태에 있어서의 그래프트 폴리머의 상호 작용성기와 금속 이온 또는 금속염과의 관계에 관하여 설명한다.
- <236> 그래프트 폴리머의 상호 작용성기가 음의 전하를 갖는 극성기나, 카르복실기, 술폰산기, 또는 포스포산기 등과 같은 음이온성의 이온성기인 경우에는, 그래프트 폴리머막이 선택적으로 음의 전하를 갖게 되기 때문에, 여기에 양의 전하를 갖는 금속 이온을 흡착시켜, 그 흡착한 금속 이온을 환원시킴으로써 금속단체를 석출시킨다.
- <237> 또한, 그래프트 폴리머의 상호 작용성기가 일본 특허공개 평 10-296895호 공보에 기재된 암모늄기 등과 같은 양이온성기의 이온성기인 경우에는, 그래프트 폴리머 막이 선택적으로 양의 전하를 갖게 되고, 금속 이온은 그대로의 형상으로는 흡착하지 않는다. 그 때문에 상호 작용성기의 이온성기에 기인하는 친수성을 이용하고, 그래프트 폴리머 막에, 금속염을 분산한 분산액, 또는, 금속염을 용해한 용액을 함침시켜, 그 함침시킨 용액중의 금속 이온 또는 금속염중의 금속 이온을 환원시킴으로써 금속단체를 석출시킨다.
- <238> 이상과 같이, 금속단체를 석출함으로써 금속 미립자 분산막이 형성된다.
- <239> 금속 미립자 분산막중에 석출된 금속단체(금속 미립자)의 존재는, 표면의 금속 광택에 의해 눈으로도 확인할 수 있지만, 투과형 전자현미경, 또는, A F M(원자간력 현미경)을 이용하여 표면을 관찰함으로써 그 구조(형태)를 확인할 수 있다. 또한, 금속 패틴의 막두께는, 통상적인 방법, 예를 들면 절단면을 전자현미경으로 관찰하는 등의 방법에 의해 용이하게 행할 수 있다.
- <240> 이렇게, 금속단체를 석출한 상태를 상기의 현미경으로 관찰하면, 그래프트 폴리머막 중에 금속 미립자가 가득 분산되어 있는 것이 확인된다. 이 때, 석출된 금속 미립자의 크기로서는, 입경 $1\mu\text{m}\sim 1\text{nm}$ 정도이다.
- <241> 또한, 본 발명에 있어서는, 이 석출한 금속입자를 도금 촉매로서 사용하고, 후술과 같은 무전해 도금을 행해도 좋다.
- <242> 금속 미립자 분산막에 있어서, 금속 미립자가 빈틈없이 분산되어 있어서 외견상 금속박막을 형성하고 있는 것과 같은 경우에는, 그대로 사용해도 좋지만, 효율적인 도전성의 확보라고 하는 관점으로부터는, 금속 미립자 분산막을 더욱 가열 처리하는 것이 바람직하다.
- <243> 가열 처리 공정에 있어서의 가열온도로서는, 100°C 이상이 바람직하고, 또한, 150°C 이상이 바람직하고, 특히 바람직하게는 200°C 정도이다. 가열온도는, 처리 효율이나 기재의 치수안정성 등을 고려하면 400°C 이하인 것이 바람직하다. 또한, 가열 시간에 관해서는, 10분 이상이 바람직하고, 또한, 30분~60분간 정도가 바람직하다.
- <244> 가열 처리에 의한 작용 기구는 명확하지는 않지만, 일부의 근접하는 금속 미립자끼리가 서로 용착하는 것으로 도전성이 향상하는 것으로 생각하고 있다.
- <245> (제 2 형태:도금막의 형성)
- <246> 제 2 형태는, 그래프트 폴리머가 갖는 상호 작용성기에 대하여, 그래프트 폴리머의 상호 작용성기에 대하여 무전해 도금 촉매 또는 그 전구체를 흡착시킨 후, 무전해 도금을 행해 도금막을 형성하는 방법이다. 이 방법에 의해, 도금막으로 이루어지는 도전성 발현층이 형성된다.
- <247> 이렇게, 도금막은, 그래프트 폴리머의 상호 작용성기에 흡착하고 있는 촉매나 전구체에 대하여 무전해 도금되어서 형성되는 점에서, 도금막과 그래프트 폴리머가 견고하게 결합하고 있어, 그 결과, 기재와 도금막과의 밀착성이 우수함과 함께, 도금 조건에 의해 도전성을 조절할 수 있다는 이점을 갖는다.
- <248> 우선, 이 제 2 형태에 있어서의 무전해 도금 촉매 또는 그 전구체의 부여 방법에 관하여 설명한다.
- <249> 본 형태에 있어서 사용할 수 있는 무전해 도금 촉매로는, 주로 0가금속이며, P d , A g , C u , N i , A l , F e , C o 등을 들 수 있다. 본 발명에 있어서는, 특히, P d , A g이 그 취급성이 좋고, 촉매능이 크기 때문에 바람직하다. 0가 금속을 상호작용성 영역에 고정하는 방법으로서, 예를 들면 그래프트 폴리머의 상호 작용성기와 상호작용하는 것과 같이 하전을 조절한 금속 콜로이드를, 그래프트 폴리머 표면에 제공하는 방법을 사용할 수 있다. 일반적으로, 금속 콜로이드는, 하전을 가진 계면활성제 또는 하전을 가진 보호제가 존재하는 용액중에

있어서, 금속 이온을 환원함으로써 제작할 수 있다. 금속 콜로이드의 하전은, 여기에서 사용되는 계면활성제 또는 보호제에 의해 조절할 수 있고, 이렇게 하전을 조절한 금속 콜로이드를, 그래프트 폴리머가 갖는 상호 작용성과 상호작용시킴으로써, 그래프트 폴리머에 금속 콜로이드(무전해 도금 촉매)를 부착시킬 수 있다.

<250> 본 형태에 있어서 사용할 수 있는 무전해 도금 촉매전구체로는, 화학반응에 의해 무전해 도금 촉매가 될 수 있는 것이면, 특히 제한 없이 사용할 수 있다. 주로는 상기 무전해 도금 촉매로 사용한 0가 금속의 금속 이온을 사용할 수 있다. 무전해 도금 촉매전구체인 금속 이온은, 환원 반응에 의해 무전해 도금 촉매인 0가 금속이 된다. 무전해 도금 촉매전구체인 금속 이온은 그래프트 폴리머의 생성 영역에 부여한 후, 무전해 도금 욕조에 침지 전에, 별도의 환원 반응에 의해 0가 금속으로 변화시켜서 무전해 도금 촉매로 해도 좋고, 무전해 도금 촉매전구체인 채로 무전해 도금 욕조에 침지하고, 무전해 도금 욕조중의 환원제에 의해 금속(무전해 도금 촉매)으로 변화시켜도 좋다.

<251> 실제로는, 무전해 도금 전구체인 금속 이온은, 금속염의 상태에서 그래프트 폴리머에 부여한다. 사용되는 금속염으로서는, 적절한 용매에 용해해서 금속 이온과 염기(음이온)로 분해되는 것이면 특별히 제한은 없고, $M(NO_3)_n$, $MCln$, $M_{2/n}(SO_4)$, $M_{3/n}(PO_4)$ (M은, n가의 금속원자를 나타낸다) 등을 들 수 있다. 금속 이온으로서는, 상기의 금속염이 분해한 것을 바람직하게 사용할 수 있다. 구체예로서는, 예를 들면 Ag 이온, Cu 이온, Al 이온, Ni 이온, Co 이온, Fe 이온, Pd 이온을 들 수 있고, Ag 이온, Pd 이온이 촉매능의 점에서 바람직하다.

<252> 무전해 도금 촉매인 금속 콜로이드, 또는, 무전해 도금 전구체인 금속염을 그래프트 폴리머에 부여하는 방법으로서, 금속 콜로이드를 적당한 분산매에 분산, 또는, 금속염을 적절한 용매에서 용해하고, 분해한 금속 이온을 포함하는 용액을 조제하고, 그 용액을 그래프트 폴리머의 생성 영역에 도포하거나, 또는, 그 용액중에 그래프트 폴리머가 생성한 기재를 침지하면 좋다. 금속 이온을 함유하는 용액을 접촉시킴으로써 그래프트 폴리머가 갖는 상호 작용성기로, 이온-이온 상호작용, 또는, 쌍극자-이온 상호작용을 이용해서 금속 이온을 부착시키는 것, 또는, 상호 작용성 영역에 금속 이온을 함침시킬 수 있다. 이러한 부착 또는 함침을 충분히 행하게 한다는 관점으로부터는, 접촉시키는 용액중의 금속 이온 농도, 또는 금속염농도는 0.01~50질량%의 범위인 것이 바람직하고, 0.1~30질량%의 범위인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 접촉 시간으로서는, 1분~24시간정도인 것이 바람직하고, 5분~1시간정도인 것이 보다 바람직하다.

<253> 다음에, 이 제 2 형태에 있어서의 무전해 도금 방법에 관하여 설명한다.

<254> 무전해 도금 촉매 또는 그 전구체가 부여된 기재에 대하여, 무전해 도금을 행함으로써 무전해 도금막이 형성된다.

<255> 무전해 도금으로는, 도금에 의해서 석출시키고 싶은 금속 이온을 녹인 용액을 이용하여, 화학반응에 의해 금속을 석출시키는 조작을 한다.

<256> 본 공정에 있어서의 무전해 도금은, 예를 들면 무전해 도금 촉매가 부여된 기재를, 수세해서 여분의 무전해 도금 촉매(금속)를 제거한 후, 무전해 도금욕조에 침지해서 행한다. 사용되는 무전해 도금 욕조로서는, 일반적으로 알려져 있는 무전해 도금 욕조를 사용할 수 있다.

<257> 또한, 무전해 도금 촉매전구체가 부여된 기재를, 무전해 도금 촉매전구체가 그래프트 폴리머에 부착 또는 함침한 상태에서 무전해 도금욕조에 침지할 경우에는, 기재를 수세해서 여분의 전구체(금속염 등)를 제거한 후, 무전해 도금욕조중에 침지된다. 이 경우에는, 무전해 도금욕조중에 있어서, 전구체의 환원과 이것에 계속해서 무전해 도금이 행하여진다. 여기에서 사용되는 무전해 도금욕조로서도, 상기과 같은, 일반적으로 알려져 있는 무전해 도금욕조를 사용할 수 있다.

<258> 일반적인 무전해 도금욕조의 조성으로서, 1.도금용의 금속 이온, 2.환원제, 3.금속 이온의 안정성을 향상시키는 첨가제(안정제)가 주로 포함되어 있다. 이 도금욕조에는, 이것들에 더해서, 도금욕조의 안정제 등 공지의 첨가물이 함유되어 있어도 좋다.

<259> 무전해 도금욕조에 사용할 수 있는 금속의 종류로서는, 동, 주석, 납, 니켈, 금, 팔라듐, 로듐이 알려지고 있고, 그 중에서도, 도전성의 관점으로부터는, 동, 금이 특히 바람직하다.

<260> 또한, 상기 금속에 맞춰서 최적인 환원제, 첨가물이 있다.

<261> 예를 들면 동의 무전해 도금의 욕조는, 동염으로서는 동 이온을 제공할 수 있는 것이면 특별하게 한정되지 않고

사용할 수 있다. 예를 들면 황산동(CuSO_4), 염화동(CuCl_2), 질산동($\text{Cu(NO}_3)_2$), 수산화동(Cu(OH)_2), 산화동(CuO), 염화 제1동(CuCl) 등이 있다. 욕조중에 존재하는 동 이온의 양은 일반적으로 $0.005\text{M} \sim 0.1\text{M}$, 바람직하게는 $0.01\text{M} \sim 0.07\text{M}$ 이다. 환원제로서는, 동 이온을 금속동에 환원할 수 있는 것이면, 특별하게 한정되지 않지만, 포름알데히드 및 그 유도체, 및 파라포름알데히드와 같은 중합체, 또는 그 유도체나 전구체가 바람직하다. 환원제의 양은, 포름알데히드로 환산해서 0.05M 이상, 바람직하게는 $0.05\text{M} \sim 0.3\text{M}$ 의 범위내이다.

<262> pH조정제는, pH를 변화시킬 수 있는 것이면 특별하게 한정되지 않고 사용할 수 있고, 목적으로 따라서 pH를 상승시키는 화합물, 하강시키는 화합물을 적당하게 선택해서 사용한다. pH조정제로서는, 구체적으로는, 예를 들면 NaOH , KOH , HCl , H_2SO_4 , HF 등을 들 수 있다.

<263> 무전해 도금 욕조의 pH는 일반적으로 $12.0 \sim 13.4 (25^\circ\text{C})$, 바람직하게는 $12.4 \sim 13.0 (25^\circ\text{C})$ 의 범위내이다. 첨가제로서, 동 이온의 안정제인 EDTA, 로셀염(Rochelle salt), 트리알칸올아민 등이 포함되어 있지만, 유리 기재와 도금막의 밀착성의 점으로부터 트리알칸올아민이 바람직하다. 이것들 안정제의 첨가량은, 동 이온의 1.2배 ~ 30 배, 바람직하게는 1.5배 ~ 20 배이다. 또한, 욕조중에 존재하는 안정제의 절대량은, $0.006 \sim 2.4\text{M}$, 특히 $0.012 \sim 1.6\text{M}$ 의 범위내인 것이 바람직하다.

<264> 안정화제로서 사용할 수 있는 트리알칸올아민으로서는, 트리메탄올아민, 트리에탄올아민, 트리스프로판올아민, 트리프로판올아민 등을 들 수 있지만, 유리 기재와 도금막의 밀착성의 점으로부터 트리에탄올아민이 특히 바람직하다.

<265> 또한, 욕조의 안정화나 도금 피막의 평활성을 향상시키기 위한 첨가제로서 포치 에틸렌글리콜, 페로시안화칼륨, 비피리딘 등을 들 수 있다. 욕조중에 존재하는 이것들 첨가제의 농도는 $0.001 \sim 1\text{M}$, 특히 $0.01 \sim 0.3\text{M}$ 의 범위내인 것이 바람직하다.

<266> CoNiP 의 무전해 도금에 사용되는 도금욕조에는, 그 금속염으로서 황산 코발트, 황산 니켈, 환원제로서 차아 인산 나트륨, 착화제로서 말론산 나트륨, 말산 나트륨, 숙신산 나트륨이 포함되어 있다. 또한, 팔라듐의 무전해 도금욕조는, 금속 이온으로서 $\text{Pd(NH}_3)_4\text{Cl}_2$, 환원제로서 NH_3 , H_2NNH_2 , 안정화제로서 EDTA가 포함되어 있다. 이것들의 도금욕조에는, 상기 성분 이외의 성분이 들어가 있어도 좋다.

<267> 이렇게 하여 형성된 무전해 도금막의 막두께는, 도금 욕조의 금속염 또는 금속 이온 농도, 도금 욕조에서의 침지시간, 또는, 도금 욕조의 온도 등에 의해 제어할 수 있지만, 도전성의 관점으로부터는, $0.5\mu\text{m}$ 이상인 것이 바람직하고, $3\mu\text{m}$ 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 도금욕조에서의 침지시간으로서는, 1분 ~ 3 시간정도인 것이 바람직하고, 1분 ~ 1 시간정도인 것이 보다 바람직하다.

<268> 이상과 같이 해서 얻어진 무전해 도금막은, SEM에 의한 단면관찰에 의해, 그래프트 폴리머 막중에 무전해 도금 촉매나 도금 금속의 미립자가 가득히 분산되어 있고, 더욱 그 위에 비교적 큰 입자가 석출하고 있는 것이 확인되었다. 계면은 그래프트 폴리머와 미립자의 하이브리드 상태이기 때문에, 기재 표면의 평균 거칠기(R_z)가 $3\mu\text{m}$ 이하이어도, 기재(유기성분)와 무기물(무전해 도금 촉매 또는 도금 금속)과의 밀착성이 양호했다.

<269> 또한, 이 제 2 형태에서는 무전해 도금 종료후, 전기 도금을 행할 수도 있다.

<270> 즉, 전기 도금은, 상술의 무전해 도금에 의해 얻어졌던 무전해 도금막을 전극으로 해서 행한다.

<271> 이에 따라 기재와의 밀착성이 우수한 무전해 도금막을 베이스로 해서, 거기에 새롭게 임의의 두께를 가지는 도금막을 용이하게 형성할 수 있다. 이 공정을 부가함으로써, 도전성 막을 목적에 따른 두께로 형성할 수 있다.

<272> 본 형태에 있어서의 전기 도금의 방법으로는, 종래 공지의 방법을 사용할 수 있다. 또한, 전기 도금에 사용할 수 있는 금속으로서는, 동, 크롬, 납, 니켈, 금, 은, 주석, 아연 등을 들 수 있고, 도전성의 관점으로부터, 동, 금, 은이 바람직하고, 동이 보다 바람직하다.

<273> 전기 도금에 의해 얻어지는 도금막의 막두께에 대해서는, 용도에 따라 다른 것이며, 도금욕조속에 포함되는 금속농도, 침지시간, 또는, 전류밀도 등을 조정함으로써 컨트롤할 수 있다. 또한, 본 발명에 의해 얻어지는 도전막이나 금속 패턴을 인쇄 배선 기판에 적용할 경우에는, 도금막의 막두께는, 도전성의 관점으로부터, $0.3\mu\text{m}$ 이상인 것이 바람직하고, $3\mu\text{m}$ 이상인 것이 보다 바람직하다.

<274> 이상에서 설명한 2개의 형태에 의해, 금속 패턴이 형성된다.

<275> 이 금속 패턴은, 전자재료의 배선이나 전극으로서 바람직하게 사용할 수 있고, 박층 트랜지스터 등의 응용에

바람직하다.

- <276> 또한, 상기의 2개의 형태를, 전면에 그래프트 폴리머가 생성하고 있는 그래프트 막에 대하여 적용했을 경우에는, 전면에 도전성이 부여되어 도전막을 형성할 수 있다.
- <277> [그 밖의 응용]
- <278> 상기한 바와 같이 해서 얻어졌던, 본 발명의 그래프트 막형성 방법에 의해 얻어졌던 그래프트 막, 본 발명의 그래프트 패턴 형성 방법에 의해 얻어졌던 그래프트 패턴은, 기재 위에 결합한 그래프트 폴리머가 극성기, 친수성기, 이온성기를 갖는 경우, 염료를 부착시키는 등의 수단을 사용함으로써, 착색막이나 착색 패턴을 형성할 수 있다.
- <279> 여기에서 사용할 수 있는 염료는, 전하를 갖는 것이 바람직하고, 또한 특정한 분자간 상호작용에 의해 흡착이 가능한 구조를 갖는 것이 바람직하다.
- <280> 구체적으로는, 그래프트 폴리머가 음이온성 관능기를 갖는 경우에는, 양이온성 메틸렌 블루 등을 사용하고, 그래프트 폴리머가 양이온성 관능기를 갖는 경우에는, 음이온성 에리스로신 등을 사용함으로써 염료가 그래프트 폴리머의 관능기에 흡착하고, 원하는 착색 막이나 착색 패턴을 형성할 수 있다.
- <281> <인쇄 배선 기판, 박층 트랜지스터>
- <282> 본 발명의 인쇄 배선 기판, 또는 박층 트랜지스터는, 본 발명의 금속 패턴 형성 방법을 이용하여 형성된 금속 패턴을 갖는 것을 특징으로 하고 있다.
- <283> 본 발명의 박층 트랜지스터는, 상기 금속 패턴 형성 방법을 이용하여 형성된 금속 패턴인, 게이트 전극, 드레인 전극, 소스 전극 또는 금속 배선을 갖는 것이 바람직하다.
- <284> 박층 트랜지스터가 본 발명의 금속 패턴 형성 방법을 이용하여 형성되는 금속 패턴을 구비함으로써, 고선명하고 또한 도전성이 우수한 미세 배선을 넓은 면적에 걸쳐서, 막두께, 막질이 균일하게 형성할 수 있다. 이에 따라 신뢰성이 높은 배선, 전극을 갖는 박층 트랜지스터라고 할 수 있다.
- <285> <장치>
- <286> 본 발명의 장치는, 본 발명의 인쇄 배선 기판 또는 박층 트랜지스터를 구비한 것을 특징으로 한다.
- <287> 이러한 장치로서는, 액정표시장치(LCD), 필드 에미션 표시장치(FED), 전기영동표시장치(EPD), 플라즈마 표시장치(PDP), 일렉트로 크로믹 표시장치(ECD), 일렉트로 루미네센스(ELD) 등의 평판 패널 디스플레이를 들 수 있다.
- <288> 본 발명의 인쇄 배선 기판 또는 박층 트랜지스터를 구비한 장치로 함으로써, 원하는 해상도이며 기판과의 밀착성도 양호하고, 장치의 소형화, 고집적화를 달성할 수 있다.
- <289> 본 발명의 장치로서는, 상기 인쇄 배선 기판 또는 박층 트랜지스터를 구비한 것 이외는, 특별하게 한정되지 않고, 공지의 구성요소를 가질 수 있고, 그 중에서도, 표시장치가 바람직하다.
- <290> 이상과 같이, 본 발명에 의해 얻어졌던 금속 패턴을 적용한 게이트 전극, 드레인 전극, 소스 전극 또는 금속배선을 갖는 액정표시장치(LCD), 필드 에미션 표시장치(FED), 전기영동표시장치(EPD), 플라즈마 표시장치(PDP), 일렉트로 크로믹 표시장치(ECD), 일렉트로 루미네센스(ELD) 등의 평판 패널 디스플레이는, 원하는 해상도이며 기판과의 밀착성이 우수한 전극이나 배선을 용이하게 형성할 수 있고, TFT의 소형화, 고성능화, 또는 액정표시장치 등의 배선의 저저항화 때문에 도전층이 사용되는 모든 경우에 유효하다.
- <291> 본 발명에 있어서의 바람직한 액정 표시 장치는, 드라이 성막 대신에, 습식성막에 의한 전극 또는 배선의 형성이 요구되는 경우나, 표시 면적의 대면적화가 요구되는 경우에 매우 유용하다. 또한, 본 발명에 있어서의 바람직한 액티브 매트릭스형 표시장치는, 평판 패널 디스플레이 뿐만 아니라, 플랫 패널형 이미지센서에도 적용할 수 있고, 본 발명의 박층 트랜지스터(TFT 소자라고도 한다.)을 조합한 액티브 매트릭스 기판은 여러가지인 액정표시장치에 바람직하게 사용할 수 있다.
- <292> <포토마스크>
- <293> 본 발명의 포토마스크는, 본 발명의 금속 패턴 형성 방법에 의해 형성된 금속 패턴을 사용하는 것을 특징으로 하고 있다.

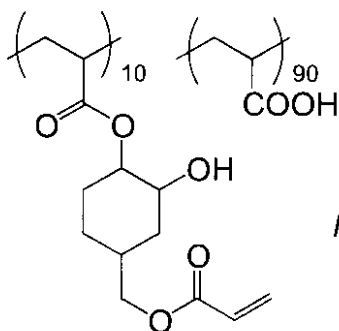
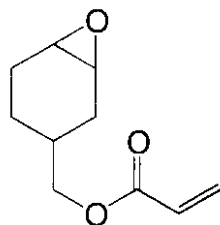
- <294> 본 발명의 포토마스크는, 차광부가 금속 패턴에 의해 형성된 것이다. 이 차광부(금속 패턴)은 막두께, 막질이 균일해서, 넓은 면적에 걸쳐서 형성되고, 또, 기재(유리 기판)와의 밀착성에서도 뛰어난 것이기 때문에, 차광 성능, 및 환경적합성이 우수한 포토마스크를 얻을 수 있다.
- <295> 또한, 본 발명의 포토마스크의 차광부는, 그 차광 성능의 점으로부터, 은으로 이루어지는 금속 패턴인 것이 바람직한 형태이다.
- <296> 본 발명의 포토마스크는, 평판 패널 디스플레이, C R T용 윈도우 마스크, 인쇄배선 기판, 반도체 등의 분야에 있어서의 포토리소그래피 공정에 있어서 사용할 수 있다.
- <297> 또한, 특히 플라즈마 디스플레이(P D P)나 L C D 등의 대형 유리 기판을 사용하는 분야에 있어서의 포토마스크로서도 바람직하다.
- <298> 실시예
- <299> (합성예 1:기재 결합성 라디칼 중합 개시제의 예시 화합물T1의 합성)
- <300> 4-시아노-4'-히드록시비페닐 29.3g을 N, N-디메틸 아세트아미드 75m L에 용해하고, 탄산칼륨 22.8g을 첨가했다. 80℃로 가온하고, 11-브로모-1-운데센 38.8g을 적하하고, 전량을 적하후에 100℃로 승온하고, 3시간 동안 반응시켰다. 그 후에 반응용액에 증류수 250m L을 가해서, 석출한 고체를 여과 채취하고, 아세트니트릴로 재결정을 행하고, 백황색고체를 얻었다.
- <301> 이 백황색고체 20.0g을 트리클로로 아세트니트릴 150m L에 용해하고, 브롬화알루미늄 1.54g을 첨가했다. 여기에 염화수소 가스를 4시간 버블링하고, 더욱 4시간 정지(靜置)했다. 용매를 감압 제거하고, 아세트산 에틸로 추출하고, 실리카겔 칼럼으로 정제하고, 황색고체를 얻었다.
- <302> 이 황색고체 10.0g을 T H F 20m L에 용해하고, 얼음욕조를 사용해서 0℃로 냉각하고, 헥사 클로로백금산 6수화물 1.0mg을 첨가하고, 트리클로로 실란30m L을 가했다. 실온에서 12시간 교반하고, 그 후 용매를 감압 제거하고, 황색고체(기재 결합성 라디칼 중합 개시제의 예시 화합물T1, 상기 구조)을 얻었다.
- <303> (합성예 2:기재 결합성 라디칼 중합 개시제의 예시 화합물T2의 합성)
- <304> N-[4-[4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진-2-일]-4-히드록시벤즈아미드(후지 필름 제) 40.0g을 T H F 200 m L에 용해했다. 트리에틸아민 15.8m L, 피리딘 0.60m L을 첨가하고, 얼음욕조에서 0℃로 냉각하였다. 무수 메타크릴산 12.3g을 적하하고, 실온에서 12시간 교반하고, 그 후 용매를 감압 제거하고, 유상물(油狀物)을 얻었다. 이 유상물을 헥산에서 정출하고, 아세트니트릴로 세정하고, 황색고체를 얻었다.
- <305> 이어서 이 황색고체 8g을 N, N-디메틸 아세트아미드 67.4m L에 용해하고, 글리시딜 메타크릴레이트 1.91g, 벤질메타크릴레이트 7.12g, A I B N 116mg 첨가하고, 70℃로 가온하고, 6시간 동안 반응시켰다. 그 후에 반응 용액에 T H F 50m L을 더하고, 헥산에서 최침전함으로써, 기재 결합성 라디칼 중합 개시제의 예시 화합물T2(상기 구조)을 얻었다.
- <306> (합성예 3:기재 결합성 라디칼 중합 개시제의 예시 화합물T3의 합성)
- <307> 상기 합성예 2:기재 결합성 라디칼 중합 개시제T2로 얻어진 황색고체 10.0g을 N, N-디메틸 아세트아미드 84.0m L에 용해하고, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트 4.37g, 벤질메타크릴레이트 5.92g, A I B N 138mg 첨가하고, 70℃로 가온하고, 6시간 동안 반응시켰다. 그 후에 반응 용액에 T H F 50m L을 더하고, 헥산에서 최침전함으로써, 기재 결합성 라디칼 중합 개시제의 예시 화합물T3(상기 구조)을 얻었다.
- <308> (합성예 4:기재 결합성 라디칼 중합 개시제의 예시 화합물T6의 합성)
- <309> IRGACURE 2959(Nihon Ciba-Geigy K.K 제) 9.00g을 T H F 30m L에 용해하고, p-메톡시 페놀 20mg과 2-메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트 6.28g, 디부틸딘디라우레이트 81mg을 첨가하고, 50℃, 4시간 동안 반응시켰다. 용매를 감압 제거하고, 아세트산 에틸-헥산을 사용해 재결정하고, 백색고체를 얻었다.
- <310> 이어서, 이 백색고체 10g을 메틸에틸케톤 50m L에 용해하고, 글리시딜 메타크릴레이트 15.7g, A I B N 140mg 첨가하고, 70℃로 가온, 6시간 동안 반응시켰다. 그 후에 반응 용액을 헥산에서 최침전함으로써, 기재 결합성 라디칼 중합 개시제의 예시 화합물T6(상기 구조)을 얻었다.
- <311> (합성예 5:친수성 폴리머P1의 합성)

<312> 폴리아크릴산(평균 분자량 25,000) 30g을 N, N-디메틸 아세트아미드 200mL에 용해하고, 2-에틸-4-에틸-이미다졸 0.9g, 디터서리펜틸하이드로퀴논 50mg, 하기구조의 모노머A 27g을 첨가하고, 질소기류하에서, 100℃, 5시간 동안 반응시켰다.

<313> 그 후에 반응액을 50g 채용하고, 얼음욕조 속에서 4N NaOH를 11.6mL 가하고, 아세트산 에틸에서 재침전을 행하고, 여과채취 후에 물에서 세정하고, 건조하여, 하기 구조의 친수성 폴리머P1을 얻었다.

모노머 - A

친수성폴리머 - P 1



$M_w = 26000$

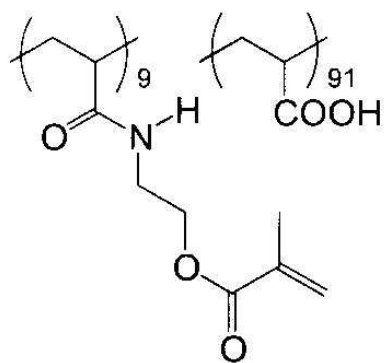
<314>

<315> (합성예 6: 친수성 폴리머P2의 합성)

<316> 폴리아크릴산(평균 분자량25,000) 18g을 N, N-디메틸 아세트아미드 300mL에 용해하고, 하이드로퀴논 0.41g과 2-메타크릴로일에톡시에틸아소시아네이트 3.53g과 디부틸틴디라우레이트 0.25g을 첨가하고, 질소기류하, 65℃, 4시간 동안 반응시켰다.

<317> 그 후에 반응액을 1N수산화 나트륨 수용액으로 카르복실기를 중화하고, 아세트산 에틸중에서 재침전을 행하고, 여과채취 후에 세정, 건조하여, 하기 구조의 친수성 폴리머P2을 얻었다.

친수성폴리머 - P 2

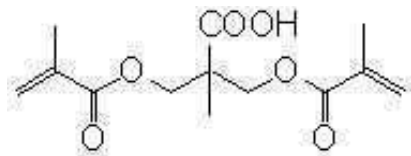


$M_w = 31000$

<318>

<319> (합성예 7 : 모노머 B의 합성)

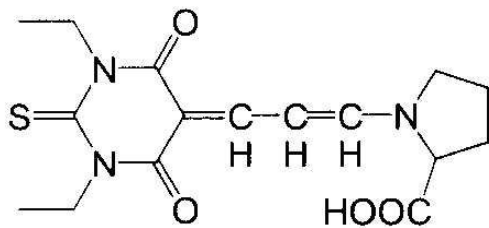
<320> 2, 2-비스(히드록시 메틸) 프로피온산(도교화성제) 10.2 g를 THF 200mL에 용해했다. 거기에, 트리에틸아민 31.6 mL, 피리진 1.20 mL를 첨가하여, 얼음욕조에서 0℃로 냉각했다. 이어서, 무수 메타크릴산 24.6 g를 적하하고, 실온에서 12시간 교반하고, 그 후, 용매를 감압제거해서 얻어진 유상물을, 실리카겔 컬럼을 이용해서 정제하여 아래와 같은 구조의 모노머 B 14.3 g를 얻었다.



<321>

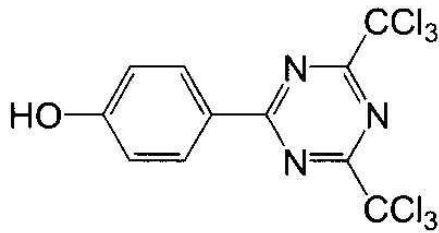
- <322> 모노머 B
- <323> [실시예1]
- <324> (중합 개시층 형성 공정)
- <325> 유리 기판(일본판유리)에, UV오존 클리너(UV42, 일본레이저 전자사제)을 이용하여 5분간 UV오존처리를 행했다. 그 기판 표면에 상기 예시 화합물T1의 메틸에틸케톤 1질량%용액을 스핀도포했다. 스핀코터는, 우선 300 r p m으로 5초간, 다음에 750 r p m으로 20초간 회전시켰다. 그 후에 유리 기판을 100℃에서 10분간 가열하고, 표면을 메틸에틸케톤으로 세정, 에어 건으로 건조하고, 중합 개시층을 형성했다. 중합 개시층이 형성된 유리 기판을 기재A1으로 했다.
- <326> (그래프트 폴리머 생성 공정)
- <327> 상술의 방법으로 합성한 친수성 폴리머P1:0.5g을, 증류수 4.2m L, N, N-디메틸아세트아미드 0.05m L, 아세트 니트릴 1.5m L, 탄산수소나트륨 0.3g의 혼합 용액에 용해하고, 또한, 증감제인 하기 화합물S1:0.03g, 과요오 드산 나트륨 7mg을 가하고, 도포액을 조제했다. 이 도포액을, 기재 A1의 중합 개시층 표면에 스핀도포했다. 스 핀코터는, 우선 300 r p m으로 5초간, 다음에 750 r p m으로 20초간 회전시켰다. 그 후 이 기판을 80℃에서 5분 간 건조했다.
- <328> 얻어진 그래프트 폴리머 전구체층의 막두께는 0.9μm이었다. 이와 같은 그래프트 폴리머 전구체층이 형성된 유 리 기판을 기재A2으로 했다.

화합물 S 1



- <329>
- <330> -노광-
- <331> 그래프트 폴리머 전구체층을 구비한 기재A2(적층체)을, 405 n m의 발신 파장을 갖는 레이저 노광기로 소정의 패 턴을 따라서 광량 50 m J / c m²로 노광했다. 노광후, 1질량% 탄산나트륨 수용액에 1분간 침지해서 현상을 행하 고, 에어 건으로 건조했다.
- <332> 이것에 의해 그래프트 폴리머가 중합 개시층 표면에 패턴 형상으로 형성된 기재A3을 얻었다.
- <333> 얻어진 패턴을 원자간력 현미경(N a n o p i x1000:Seiko Instruments Inc.제)을 사용해서 관찰했다. 그 결과, L/S=10/10 μm, 막두께 0.9 μm의 패턴이 형성되어 있는 것이 확인되었다.
- <334> [실시예2]
- <335> (중합 개시층 형성 공정)
- <336> 유리 기판(일본판유리)에, UV오존 클리너(NL-UV42:일본레자 전자사제)을 이용하여 5분간 UV오존처리를 행하고, 그 기판 표면에 상기 예시 화합물T2의 메틸에틸케톤 1질량%용액에 하기 화합물S2을 T2에 대하여 20질 량% 첨가한 것을 스핀도포했다. 스핀코터는, 우선 300 r p m으로 5초간, 다음에 750 r p m으로 20초간 회전시 켜다. 그 후에 유리 기판을 170℃로 1시간 가열하고, 표면을 메틸에틸케톤으로 세정하고, 에어 건으로 건조하여, 중합 개시층을 형성했다. 중합 개시층이 형성된 유리 기판을 기재B1으로 했다.

화합물 S 2



<337>

<338>

(그래프트 폴리머 생성 공정)

<339>

상술의 방법으로 얻어진 친수성 폴리머P2:0.5g을, 증류수 4.2mL, N, N-디메틸 아세트아미드 0.05mL, 아세트 니트릴 1.5mL, 탄산수소나트륨 0.3g의 혼합 용액에 용해하고, 또한 증감제인 상기 화합물S1:0.03g, 과요오드산 칼륨7mg을 가하여 도포액을 조제했다. 이 도포액을, 기재B1의 중합 개시층 표면에 스핀도포했다. 스핀코터는, 우선 300rpm으로 5초간, 다음에 750rpm으로 20초간 회전시켰다. 그 후 이 기판을 80℃에서 5분간 건조했다.

<340>

얻어진 그래프트 폴리머 전구체층의 막두께는 0.9μm이었다. 이와 같은 그래프트 폴리머 전구체층이 형성된 유리 기판을 기재B2로 했다.

<341>

-노광-

<342>

그래프트 폴리머 전구체층을 구비한 기판기재B2(적층체)을, 405nm의 발신 파장을 갖는 레이저 노광기로 소정의 패턴을 따라서 광량 20mJ/cm²로 노광했다. 노광후, 1질량% 탄산나트륨 수용액에 1분간 침지해서 현상을 행하고, 에어 건으로 건조했다.

<343>

이것에 의해 그래프트 폴리머가 중합 개시층 표면에 패턴 형상으로 형성된 기재B3을 얻었다.

<344>

얻어진 패턴을 원자간력 현미경(Nanopix1000:Seiko Instruments Inc제)을 사용해서 관찰했다. 그 결과, L/S=10/10μm, 막두께 0.9μm의 패턴이 형성되어 있는 것이 확인되었다.

<345>

[실시예 3]

<346>

(중합 개시층 형성 공정)

<347>

유리 기판(일본판유리)에, UV오존 클리너(NL-UV42:일본레이저 전자사제)을 이용하여 5분간 UV오존처리를 행하고, 그 기판 표면에 상기 예시 화합물T3:0.05g, 2,4-톨릴렌다이소시아네이트 12mg을 메틸에틸케톤에 용해해서 1질량%용액으로 한 것을 스핀도포했다. 스핀코터는, 우선 300rpm으로 5초간, 다음에 750rpm으로 20초간 회전시켰다. 그 후에 유리 기판을 120℃에서 10분간 가열하고, 표면을 메틸에틸케톤으로 세정하고, 에어 건으로 건조하여, 중합 개시층을 형성했다.

<348>

중합 개시층이 형성된 유리 기판을 기판기재C1으로 했다.

<349>

(그래프트 폴리머 생성 공정)

<350>

상기 친수성 폴리머P1:0.5g을, 증류수 4.2mL, N, N-디메틸 아세트아미드 0.05mL, 아세트니트릴 1.5mL, 탄산수소나트륨 0.3g의 혼합 용액에 용해하고, 또한 증감제인 상기 화합물S1:0.03g, 과요오드산 나트륨 7mg을 가하여 도포액을 조제했다. 이 도포액을, 기판기재C1의 중합 개시층 표면에 스핀도포했다. 스핀코터는, 우선 300rpm으로 5초간, 다음에 750rpm으로 20초간 회전시켰다. 그 후 이 기판기재를 80℃에서 5분간 건조했다.

<351>

얻어진 그래프트 폴리머 전구체층의 막두께는 0.9μm이었다. 그래프트 폴리머 전구체층이 형성된 유리 기판을 기재C2로 했다.

<352>

-노광-

<353>

그래프트 폴리머 전구체층을 구비한 기재C2(적층체)을, 405nm의 발신 파장을 갖는 레이저 노광기로 소정의 패턴을 따라서 광량 20mJ/cm²로 노광했다. 노광후, 1질량%탄산나트륨 수용액에 1분간 침지해서 현상을

행하고, 에어 건으로 건조했다.

<354> 이것에 의해 그래프트 폴리머가 중합 개시층 표면에 패턴 형상으로 형성된 기재C3을 얻었다.

<355> 얻어진 패턴을 원자간력 현미경(NanoPix 1000:Seiko Instruments Inc제)을 사용해서 관찰했다. 그 결과, $L/S=10/10\mu\text{m}$, 막두께 $0.9\mu\text{m}$ 의 패턴이 형성되어 있는 것이 확인되었다.

<356> [실시예 4]

<357> (중합 개시층 형성 공정)

<358> 유리 기판(일본판유리)에, UV오존 클리너(NL-UV42:일본레이저 전자사제)을 이용하여 5분간 UV오존처리를 행하고, 그 기판 표면에 상기 예시 화합물 T6의 메틸에틸케톤 1질량%용액을 스핀도포했다. 스핀코터는, 우선 300rpm 으로 5초간, 다음에 750rpm 으로 20초간 회전시켰다. 그 후에 유리 기판을 170°C 에서 1시간 가열하고, 표면을 메틸에틸케톤으로 세정하고, 에어 건으로 건조하여, 중합 개시층을 형성했다. 중합 개시층이 형성된 유리 기판을 기재D1로 했다.

<359> (그래프트 폴리머 생성 공정)

<360> 상기 친수성 폴리머P2:0.5g을 N,N-디메틸 아세트아미드 6.2mL에 용해하고, 또한 과요오드산 칼륨 7mg을 가하고, 도포액을 조제했다. 이 도포액을 기재D1의 중합 개시층 표면에 스핀도포했다. 스핀코터는, 우선 300rpm 으로 5초간, 다음에 750rpm 으로 20초간 회전시켰다. 그 후 이 기판을 110°C 에서 5분간 건조했다. 얻어진 그래프트 폴리머 전구체층의 막두께는 $0.9\mu\text{m}$ 이었다. 이와 같은 그래프트 폴리머 전구체층이 형성된 유리 기판을 기재D2로 했다.

<361> -노광-

<362> 그래프트 폴리머 전구체층을 구비한 기판기재D2(적층체)을, 고압수은등 노광기(우시오전기사제)로 소정의 패턴을 따라서 광량 $20\text{mJ}/\text{cm}^2$ 로 노광했다. 노광후, 1질량% 탄산나트륨 수용액에 1분간 침지해서 현상을 행하고, 에어 건으로 건조했다.

<363> 이것에 의해 그래프트 폴리머가 중합 개시층 표면에 패턴 형상으로 형성된 기재D3을 얻었다.

<364> 얻어진 패턴을 원자간력 현미경(NanoPix 1000:Seiko Instruments Inc제)을 사용해서 관찰했다. 그 결과, $L/S=10/10\mu\text{m}$, 막두께 $0.9\mu\text{m}$ 의 패턴이 형성되어 있는 것이 확인되었다.

<365> [실시예 5]

<366> (중합 개시층 형성 공정)

<367> 유리 기판(일본판유리)에, UV오존 클리너(NL-UV42:일본레이저 전자사제)을 이용하여 5분간 UV오존처리를 행하고, 그 기판 표면에 상기 예시 화합물T3:0.05g, 2,4-톨릴렌다이소시아네이트 12mg을 메틸에틸케톤에 용해해서 1질량%용액으로 한 것을 스핀도포했다. 스핀코터는, 우선 300rpm 으로 5초간, 다음에 750rpm 으로 20초간 회전시켰다. 그 후에 유리 기판을 170°C 에서 1시간 가열하고, 표면을 메틸에틸케톤으로 세정하고, 에어 건으로 건조하여, 중합 개시층을 형성했다. 중합 개시층이 형성된 유리 기판을 기판E1으로 했다.

<368> (그래프트 폴리머 생성 공정)

<369> 상기 친수성 폴리머P2:0.5g을 N, N-디메틸 아세트아미드 6.2mL에 용해하고, 또한 광중합 개시제(상기 화합물 S2):25mg을 가하여 도포액을 조제했다. 이 도포액을 유리 기재E2 표면에 스핀도포했다. 스핀코터는, 우선 300rpm 으로 5초간, 다음에 750rpm 으로 20초간 회전시켰다. 그 후에 이 기판을 110°C 에서 5분간 건조했다.

<370> 얻어진 그래프트 폴리머 전구체층의 막두께는 $0.9\mu\text{m}$ 이었다. 이와 같은 그래프트 폴리머 전구체층이 형성된 유리 기판을 기재E2로 했다.

<371> -노광-

<372> 그래프트 폴리머 전구체층을 구비한 기재E2(적층체)을, 고압수은등 노광기(우시오전기사제)로 소정의 패턴을 따라서 광량 $20\text{mJ}/\text{cm}^2$ 로 노광했다. 노광후, 1질량% 탄산나트륨 수용액에 1분간 침지해서 현상을 행하고, 에어 건으로 건조했다.

- <373> 이것에 의해 그래프트 폴리머가 중합 개시층 표면에 패턴 형상으로 형성된 기재E3을 얻었다.
- <374> 얻어진 패턴을 원자간력 현미경(Nanopix1000:Seiko Instruments Inc제)을 사용해서 관찰했다. 그 결과, L/S=10/10 μm , 막두께 0.9 μm 의 패턴이 형성되어 있는 것이 확인되었다.
- <375> [실시예 6]
- <376> 우선, 실시예 6에 있어서의 기재 F1로서 실시예 1에서 사용한, 예시 화합물 T1이 유리 기판에 결합해서 이루어지는 중합 개시층을 갖는 기재 A1를 이용했다.
- <377> (그래프트 폴리머 생성 공정)
- <378> 상술의 방법으로 합성한 친수성 폴리머 P1 : 0.5 g를, 1-메톡시-2-프로판올 : 3.1 g에 용해하고, 더욱, 메틸 에틸 케톤 : 3.0 g첨가했다. 다음에 증감제(상기 화합물 S1) : 0.03 g, 광중합 개시제(상기 화합물 S2) : 0.03 g, 1, 3-디메타크릴산글리세롤(와코순약제) : 0.25 g를 첨가해서 도포액을 조제했다. 이 도포액을, 기재 F1의 중합 개시층 표면에 스핀 도포했다. 스핀 코터는, 우선 300 rpm로 5초간, 다음에 750 rpm로 20초간 회전시켰다. 그 후에 이 기판을 80℃으로 5분간 건조했다.
- <379> 얻어진 그래프트 폴리머 전구체층의 막두께는 1.0 μm 였다. 이러한 그래프트 폴리머 전구체층이 형성된 유리 기판을 기재 F2로 했다.
- <380> -노광-
- <381> 그래프트 폴리머 전구체층을 구비한 기재 F2(적층체)를, 405 nm의 발신 파장을 가지는 레이저 노광기로 소정의 패턴에 따라서 광량 50 mJ/cm^2 로 노광했다. 노광 후, 1 질량% 탄산나트륨 수용액에 1분간 침지해서 현상을 행하고, 에어 건으로 건조했다.
- <382> 이것에 의해, 그래프트 폴리머가 중합 개시층 표면에 패턴상으로 형성된 기재 F3를 얻었다.
- <383> 얻어진 패턴을 원자간력 현미경(Nanopix1000:Seiko Instruments Inc제)을 사용해서 관찰했다. 그 결과, L/S=10/10 μm , 막두께 1.2 μm 의 패턴이 형성되어 있는 것이 확인되었다.
- <384> [실시예 7]
- <385> 우선, 실시예 7에 있어서의 기재 G1로서 실시예 1에서 사용한, 예시 화합물 T1가 유리 기판에 결합해서 이루어지는 중합 개시층을 가지는 기재 A1를 이용했다.
- <386> (그래프트 폴리머 생성 공정)
- <387> 상술한 방법으로 합성한 친수성 폴리머 P2 : 0.5 g를, 1-메톡시-2-프로판올 : 3.1 g에 용해하고, 더욱, 메틸에틸 케톤 : 3.0 g첨가했다. 다음에 증감제(상기 화합물 S1) : 0.03 g, 광중합 개시제(상기 화합물 S2) : 0.03 g, 상술의 방법으로 합성한 모노머 B : 0.25 g를 첨가해서, 도포액을 조제했다.이 도포액을 기재 G1의 중합 개시층 표면에 스핀 도포했다. 스핀 코터는, 우선 300 rpm로 5초간, 다음에 750 rpm로 20초간 회전시켰다. 그 후 이 기판을 80℃에서 5분간 건조했다.
- <388> 얻어진 그래프트 폴리머 전구체층의 막두께는 0.8 μm 이었다. 이러한 그래프트 폴리머 전구체층이 형성된 유리 기판을 기재 G2로 했다.
- <389> -노광-
- <390> 그래프트 폴리머 전구체층을 구비한 기재 G2를, 405 nm의 발신 파장을 가지는 레이저 노광기로 소정의 패턴에 따라서 광량 50 mJ/cm^2 로 노광했다. 노광 후, 1 질량% 탄산나트륨 수용액에 1분간 침지해서 현상을 행하고, 에어 건으로 건조했다.
- <391> 이것에 의해, 그래프트 폴리머가 중합 개시층 표면에 패턴상으로 형성된 기재 G3를 얻었다.
- <392> 얻어진 패턴을 원자간력 현미경(Nanopix1000:Seiko Instruments Inc 제)을 사용해서 관찰했다. 그 결과, L/S=10/10 μm , 막두께 1.0 μm 의 패턴이 형성되어 있는 것이 확인되었다.
- <393> [비교예 1]
- <394> (중합 개시층 형성 공정)

- <395> 유리 기판(일본판유리)에, UV오존 클리너(NL-UV42:일본레이저 전자사제)을 이용하여 5분간 UV오존처리를 행하고, 그 기판 표면에 상기 예시 화합물T2의 메틸에틸케톤 1질량%용액을 스핀도포했다. 스핀코터는, 우선 300 r p m으로 5초간, 다음에 750 r p m으로 20초간 회전시켰다. 그 후에 유리 기판을 170℃에서 1시간 동안 가열하고, 표면을 메틸에틸케톤으로 세정하고, 에어 건으로 건조하여, 중합 개시층을 형성했다. 중합 개시층이 형성된 유리 기판을 기재H1로 했다.
- <396> (그래프트 폴리머 생성 공정)
- <397> 상술의 방법으로 얻어진 친수성 폴리머P2:0.5g을, 증류수 4.2m L, N, N-디메틸 아세트아미드 0.05m L, 아세트니트릴 1.5m L, 탄산수소나트륨 0.3g의 혼합 용액에 용해하고, 도포액을 조제했다. 이 도포액을, 기재H1의 중합 개시층 표면에 스핀도포했다. 스핀코터는, 우선 300 r p m으로 5초간, 다음에 750 r p m으로 20초간 회전시켰다. 그 후에 이 기판을 80℃에서 5분간 건조했다.
- <398> 얻어진 그래프트 폴리머 전구체층의 막두께는 0.9μm이었다. 그래프트 폴리머 전구체층이 형성된 유리 기판을 기재H2로 했다.
- <399> -노광-
- <400> 그래프트 폴리머 전구체층을 구비한 기판F2(적층체)을, 고압수은등 노광기 (우시오전기사제)로 소정의 패턴을 따라서 광량 50m J / c m²로 노광했다. 노광후, 1질량% 탄산나트륨 수용액에 1분간 침지해서 현상을 행하고, 에어 건으로 건조했다.
- <401> 그러나, 이 공정에서는 현상에 견딜 수 있는 정도의 막의 경화를 할 수 없고, 현상시에 그래프트 폴리머 전구체층은 모두 용해, 박리해 버렸다. 또한, 원자간력 현미경(N a n o p i x 1000:Seiko Instruments Inc 제)을 사용해서 관찰했지만, 그래프트 패턴의 형성은 확인할 수 없었다.
- <402> [비교예 2]
- <403> 우선, 비교예 2에 있어서의 기재 I1로서 실시예 1에서 사용한, 예시 화합물 T1이 유리 기판에 결합해서 이루어지는 중합 개시층을 갖는 기재 A1를 이용했다.
- <404> (그래프트 폴리머 생성 공정)
- <405> 상술의 방법으로 합성한 친수성 폴리머P1:0.5g을, 증류수 4.2m L, N,N-디메틸 아세트아미드 0.05m L, 아세트니트릴 1.5m L, 탄산수소나트륨 0.3g의 혼합 용액에 용해하고, 또한 증감제인 상기 화합물S1:0.03g을 가하고, 도포액을 조제했다. 이 도포액을, 상기 실시예 1에 기재된 기판A1의 중합 개시층 표면에 스핀도포했다. 스핀코터는, 우선 300 r p m으로 5초간, 다음에 750 r p m으로 20초간 회전시켰다. 그 후에 이 기판을 80℃에서 5분간 건조했다.
- <406> 얻어진 그래프트 폴리머 전구체층의 막두께는 0.9μm이었다. 그래프트 폴리머 전구체층이 형성된 유리 기판을 기판G 2로 했다.
- <407> -노광-
- <408> 그래프트 폴리머 전구체층을 구비한 기판G 2(적층체)을, 405n m의 발신 파장을 갖는 레이저 노광기로 소정의 패턴을 따라서 광량 50m J / c m²로 노광했다. 노광후, 1질량% 탄산나트륨 수용액에 1분간 침지해서 현상을 행하고, 에어 건으로 건조했다.
- <409> 그러나, 이 공정에서는 현상에 견딜 수 있는 정도의 막의 경화를 할 수 없고, 현상시에 그래프트 폴리머 전구체층은 모두 용해, 박리해버렸다. 또한, 원자간력 현미경(N a n o p i x 1000:Seiko Instruments Inc제)을 사용해서 관찰했지만, 그래프트 패턴의 형성은 확인할 수 없었다.
- <410> <평가>
- <411> 상술의 실시예 1~5, 및 비교예 1, 2에 있어서, 그래프트 폴리머를 생성시킬 때의 노광량을 하기 표1과 같이 변경하고, 노광 에너지와 그래프트 폴리머의 생성에 관해서, 아래와 같이 평가했다.
- <412> 그래프트 폴리머의 생성 상태를, 메틸렌 블루에 의한 그래프트 폴리머 염색후의 목시에 의한 관찰에 더해, 원자간 현미경 A F M(Nanopics 1000, Seiko Instruments Inc제, D F M캔틸레버 사용)으로 관찰했다. 또한, 동시에 원자간력 현미경 A F M을 이용하여 그래프트 폴리머로 이루어지는 막(그래프트 폴리머 막)의 막두께를

측정하고, 상기 막두께와 그래프트 폴리머 전구체층의 막두께를 비교했다. 결과를 하기 표1에 나타낸다.

또한, 평가 지표로서는 아래와 같다.

0:그래프트 폴리머 전구체층과 동등 또는 그 이상의 두께의 그래프트 폴리머 막이 생성하고 있다

△:그래프트 폴리머 막은 생성하지만, 그 막두께가 그래프트 폴리머 전구체층의 막두께에 채워지거나 불균일하다.

×:그래프트 폴리머 막이 생성되지 않는다

표 1

| | 중합개시층 | | | 그래프트 폴리머 전구체층 | | | 노광량 (mJ/cm ²) | | | | |
|------|------------------------------|------------------|--------------|------------------|------------------|--------------|---------------------------|----|----|------|------|
| | (b-1) 기재 결합성 라디칼 중합개시제 | (b-2) 라디칼 발생제 | (b-3) 중합제 | (c-1) 중합성 화합물 | (c-2) 라디칼 발생제 | (c-3) 중합제 | 15 | 20 | 50 | 1000 | 2500 |
| 실시예1 | T1 | - | - | P1 | 과요오드산 Na | 화합물 S1 | X | X | ○ | ○ | ○ |
| 실시예2 | T2 | 화합물 S2 | - | P2 | 과요오드산 K | 화합물 S1 | X | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 실시예3 | T3 | - | - | P1 | 과요오드산 Na | 화합물 S1 | X | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 실시예4 | T6 | - | - | P2 | 과요오드산 K | - | X | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 실시예5 | T3 | - | - | P2 | 화합물 S2 | - | △ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 실시예6 | T1 | - | - | P2 | 화합물 S2 | 화합물 S1 | X | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 실시예7 | T3 | - | - | P2+B | 화합물 S2 | 화합물 S1 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 비교예1 | T2 | - | - | P2 | - | - | X | X | X | ○ | ○ |
| 비교예2 | T1 | - | - | P1 | - | 화합물 S1 | X | X | X | X | ○ |

[실시예 8]

(무전해 도금 촉매의 부여 공정)

상기 실시예 2에서 얻어진 기관기재B3을 질산은 1질량%수용액에 1분간 침지하고, 그 후에 물로 세정하고 에어 건으로 건조했다.

(무전해 도금)

그 후에 하기 조성의 시판 무전해 도금욕조 A T S 애드 카파 I W (p H:12.7)에 90분간 침지해서 무전해 도금을

행했다. 무전해 도금후, 물로 세정하고 에어 건으로 건조했다.

- <423> <무전해 도금욕조의 조성>
- <424> 물 258mL
- <425> A T S 애드 카파 I W-A 15mL
- <426> A T S 애드 카파 I W-M 24mL
- <427> A T S 애드 카파 I W-C 3mL
- <428> 이 표면을 원자간력 현미경으로 관찰한 바 $L/S=12/8\mu m$, 막두께 $3.0\mu m$ 의 금속 패턴이 형성되어 있는 것이 확인되었다.
- <429> 금속 패턴부의 표면도전성을 로레스타-F P (L O R E S T A - F P : Mitsubishi Chemical Corporation 제)을 이용하여 4탐침법에 의해 측정한 바, $7\mu\Omega \cdot cm$ 이며, 도전성이 양호했다.
- <430> 상기와 같은 방법으로 $10mm \times 200mm$ 의 금속 패턴을 형성하고, J I S 5400의 격자 테이프법에 따라서, 자른 격자에 대한 테이프를 떼어내어 테스트를 행하고, 금속 패턴의 밀착성을 평가했다. 그 결과, 격자 100Mass에 대하여, 박리는 0이며 밀착성은 충분했다.
- <431> [실시예 9]
- <432> (금속 이온 흡착 공정)
- <433> 상기 실시예 2에서 얻어진 기관기재B3을 질산은 1질량%수용액에 1분간 침지하고, 그 후에 물로 세정해서 에어 건으로 건조했다.
- <434> (금속입자형성 공정)
- <435> 그 후에 하기 조성의 글리옥실산수용액($pH=12.5$)에 1분간 침지해서 은 이온을 환원해서 금속입자를 형성시켜, 물로 세정하고 에어 건으로 건조했다.
- <436> <글리옥실산수용액의 조성>
- <437> 물 100mL
- <438> 수산화 나트륨 1.0mg
- <439> 글리옥실산 1.0mL
- <440> 이 표면을 원자간력 현미경으로 관찰한 바 $L/S=10/10\mu m$, 막두께 $0.9\mu m$ 의 $250nm \sim 900nm$ 에 흡수를 갖는 금속 패턴이 형성되어 있는 것이 확인되었다.
- <441> 상기와 같은 방법으로 $10mm \times 200mm$ 의 금속 패턴을 형성하고, J I S 5400의 격자 테이프법에 따라서, 자른 격자에 대한 테이프를 떼어내고 테스트를 행하고, 금속 패턴의 밀착성을 평가했다. 그 결과, 격자 100Mass에 대하여, 박리는 0이며 밀착성은 충분했다.
- <442> [실시예 10]
- <443> (금속 이온 흡착 공정)
- <444> 상기 실시예 2에서 얻어진 기재B3을 질산은 1질량%수용액에 1분간 침지하고, 그 후에 물로 세정해서 에어 건으로 건조했다.
- <445> (금속입자형성 공정)
- <446> 다음에 하기 조성의 포름알데히드 수용액($pH=13.0$)에 1분간 침지해서 은 이온을 환원해서 금속입자를 형성시켜, 물로 세정하고 에어 건으로 건조했다.
- <447> <포름알데히드 수용액의 조성>
- <448> 물 100mL
- <449> 수산화 나트륨 1.4mg

- <450> 포름알데히드 1.0mL
- <451> (무전해 은도금 공정)
- <452> 그 후에 하기 조성의 무전해 도금욕조(pH:7.0)에 20분간 침지해서 무전해 도금을 행했다. 무전해 도금후, 물로 세정하고 에어 건으로 건조했다.
- <453> <무전해 도금욕조의 조성>
- <454> 수산화 나트륨-질산완충 용액 988mL
- <455> 질산은 2.0g
- <456> 숙신산 이미드 5.9g
- <457> 글리옥실산 3.7g
- <458> 이 표면을 원자간력 현미경에서 관찰한 바 L/S=10/10 μ m, 막두께 1.1 μ m의 250nm~900nm에 흡수를 갖는 금속 패턴이 형성되어 있는 것이 확인되었다.
- <459> 또한 금속 패턴부의 표면도전성을 로레스타-FP(LORESTA-FP:Mitsubishi Chemical Corporation 제)을 이용하여 4탐침법에 의해 측정한 바, 40 $\mu\Omega \cdot cm$ 이며, 도전성은 양호했다.
- <460> 상기와 같은 방법으로 10mm \times 200mm의 금속 패턴을 형성하고, JIS 5400의 격자 테이프법에 따라서, 자른 격자에 대한 테이프를 떼어내고 테스트를 행하고, 금속 패턴의 밀착성을 평가했다. 그 결과, 격자의 100Mass에 대하여, 박리는 0이며 밀착성은 충분했다.
- <461> [실시에 11]
- <462> (무전해 도금 촉매의 부여 공정)
- <463> 상기 실시예 2에서 얻어진 기재B3을 황산 니켈 1질량%수용액에 1분간 침지하고, 그 후에 물로 세정하고 에어 건으로 건조했다.
- <464> (무전해 도금 공정)
- <465> 그 후에 무전해 도금욕조(니켈-크롬:Hayashi Plating Co.,Ltd.제)에 10분간 침지해서 무전해 도금을 행했다. 무전해 도금후, 물로 세정하고 에어 건으로 건조했다.
- <466> 이 표면을 원자간력 현미경으로 관찰한 바 L/S=10/10 μ m, 막두께 1.5 μ m의 250nm~900nm에 흡수를 갖는 금속 패턴이 형성되어 있는 것이 확인되었다.
- <467> 또한, 금속 패턴부의 표면도전성을 로레스타-FP(LORESTA-FP:Mitsubishi Chemical Corporation제)을 이용하여 4탐침법에 의해 측정한 바, 100 $\mu\Omega \cdot cm$ 이며, 도전성은 양호했다.
- <468> 상기와 같은 방법으로 10mm \times 200mm의 금속 패턴을 형성하고, JIS 5400의 격자 테이프법에 따라서, 자른 격자에 대한 테이프를 떼어내어 테스트를 행하고, 금속 패턴의 밀착성을 평가했다. 그 결과, 격자 100Mass에 대하여, 박리는 0이며 밀착성은 충분했다.
- <469> [실시에 12]
- <470> (금속 이온 흡착 공정)
- <471> 실시예 6에서 얻어진 기재 F3를, 질산은 1 질량% 수용액에 2분간 침지해서, 그 후에, 물로 세정해 에어 건으로 건조했다.
- <472> (금속 입자 형성 공정)
- <473> 이어서, 기재 F3를, 아래와 같은 조성의 디메틸아민보란 수용액(pH=12.1) 중에 1분간 침지해서, 은이온을 환원해서 금속 입자를 석출시켰다. 그 후에, 기재 F3는 물로 세정하고, 에어 건으로 건조시켰다.
- <474> <디메틸아민보란 수용액의 조성>
- <475> · 물 100mL

- | | | |
|-------|---|-------|
| <476> | · 수산화 나트륨 | 400mg |
| <477> | · 디메틸아민보란 | 295mg |
| <478> | 금속 입자가 석출한 표면에 대해서, 원자간력 현미경(Nanopix1000 : Seiko Instruments Inc.제)을 사용해서 관찰하였더니, L/S=10/10 μm, 막두께 1.5 μm의 금속 패턴이 형성되어 있는 것이 확인되었다. | |
| <479> | 상기와 같은 방법으로 10 mm×200 mm의 금속 패턴을 형성해서, JIS 5400의 격자 테이프법에 따라서, 자른 격자에 대한 테이프를 떼어내어 테스트를 행하고, 금속 패턴의 밀착성을 평가했다. 그 결과, 격자의 100Mass에 대하여, 박리는 0이며 밀착성은 충분했다. | |
| <480> | 또한, 금속 입자 함유막에 대해서, 히타치 고분해능 전해 방출형 주사 전자현미경(FESEM) S-4700(Hitachi High-Technologies Corporation.제)를 이용해서 표면 관찰(배율 50000배)을 실시하여, 체적 평균 입경 20nm의 금속 입자가 존재하는 것이 확인되었다. 이 금속 입자 함유막은 250nm~600nm에 강한 흡수를 가져서, 차광 재료(포토마스크)에의 이용이 가능하다는 것을 알 수 있다. | |
| <481> | [실시에 13] | |
| <482> | (금속 이온 흡착 공정) | |
| <483> | 실시에 7에서 얻어진 기재 G3를, 질산은 10 질량%수용액에 1분간 침지하고, 그 후에, 물로 세정하고 에어 건으로 건조했다. | |
| <484> | (금속 입자 형성 공정) | |
| <485> | 다음에, 아래와 같은 조성의 포름알데히드 수용액(pH=13.0)에 1분간 침지하고 은이온을 환원하여 금속 입자를 형성시켜서, 물로 세정하고 에어 건으로 건조했다. | |
| <486> | <포름알데히드 수용액의 조성> | |
| <487> | · 물 | 100mL |
| <488> | · 수산화 나트륨 | 1.4mg |
| <489> | · 포름알데히드 | 1.0mL |
| <490> | 금속 입자가 석출한 표면에 대해서, 원자간력 현미경(Nanopix1000 : Seiko Instruments Inc.제)을 사용해 관찰하였더니, L/S=10/10 μm, 막두께 1.1 μm의 금속 패턴이 형성되어 있는 것이 확인되었다. | |
| <491> | 상기와 같은 방법으로 10 mm×200 mm의 금속 패턴을 형성하고, JIS 5400의 격자 테이프법에 따라서, 자른 격자에 대한 테이프를 떼어내어 테스트를 행하고, 금속 패턴의 밀착성을 평가했다. 그 결과, 격자 100Mass에 대하여, 박리는 0이며 밀착성은 충분했다. | |
| <492> | 또한, 금속 입자 함유막에 대해서, 히타치 고분해능 전해 방출형 주사 전자현미경(FESEM) S-4700(Hitachi High-Technologies Corporation.제)를 이용해서 표면 관찰(배율 50000배)을 실시하여, 체적 평균 입경 30 nm의 금속 입자가 존재하는 것이 확인되었다. 이 금속 입자 함유막은 250nm~600nm에 강한 흡수를 가져서, 차광 재료(포토마스크)에의 이용이 가능하다는 것을 알 수 있다. | |