

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4266310号
(P4266310)

(45) 発行日 平成21年5月20日(2009.5.20)

(24) 登録日 平成21年2月27日(2009.2.27)

(51) Int. Cl.		F I	
G03F	7/004 (2006.01)	G03F	7/004 501
G03F	7/038 (2006.01)	G03F	7/038
C23C	18/30 (2006.01)	C23C	18/30
C23C	18/31 (2006.01)	C23C	18/31 A
C23C	18/48 (2006.01)	C23C	18/48

請求項の数 13 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2003-24257 (P2003-24257)
 (22) 出願日 平成15年1月31日(2003.1.31)
 (65) 公開番号 特開2004-233835 (P2004-233835A)
 (43) 公開日 平成16年8月19日(2004.8.19)
 審査請求日 平成18年1月5日(2006.1.5)

(73) 特許権者 591016862
 ローム・アンド・ハース・エレクトロニク・マテリアルズ, エル. エル. シー, アメリカ合衆国, マサチューセッツ 01752, マールボロ, フォレスト・ストリート 455
 (74) 代理人 110000589
 特許業務法人センダ国際特許事務所
 (74) 代理人 100112586
 弁理士 橋本 幸治
 (74) 代理人 100101281
 弁理士 辻永 和徳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物および該組成物を用いた樹脂パターンの形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

無電解金属めっき処理における金属析出触媒活性を有する触媒金属元素を含む有機化合物を、触媒前駆体として含む、感光性樹脂組成物であって、前記触媒前駆体が、直鎖または分岐鎖の、置換または非置換の、(C₆-C₁₄)アルキル、(C₆-C₁₄)アルケニルまたは(C₆-C₁₄)アルキニルカルボン酸の金属塩である感光性樹脂組成物。

【請求項2】

触媒金属元素がパラジウム、銀、白金、ルテニウム、ロジウム、インジウムである、請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】

触媒前駆体を、触媒金属元素の重量として、感光性樹脂組成物中の固形分全重量に対して0.01~10重量%の量で含む、請求項1または2に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項4】

ポリビニルフェノールもしくはノボラック樹脂、またはこれらの組み合わせからなる群から選択される樹脂と、エポキシ含有物質とを含む請求項1~3のいずれか1項記載の感光性樹脂組成物。

【請求項5】

フェノール-ビフェニレン樹脂をさらに含む請求項4記載の感光性樹脂組成物。

【請求項6】

請求項1~5のいずれか1項記載の感光性樹脂組成物を基体上に塗布し、該感光性樹脂

組成物を露光、現像して樹脂パターンを形成し、該樹脂パターン中の触媒前駆体の触媒への転化処理を行い、さらに該樹脂パターンの表面を活性化処理して、無電解金属めっき処理における金属析出触媒活性を有する樹脂パターンを形成する方法。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の感光性樹脂組成物を、酸を含む下地樹脂パターンを有する基体上に塗布し、該感光性樹脂組成物を加熱してソフトベークすることにより樹脂パターンを形成し、該樹脂パターン中の触媒前駆体の触媒への転化処理を行い、さらに該樹脂パターンの表面を活性化処理して、無電解金属めっき処理における金属析出触媒活性を有する樹脂パターンを形成する方法。

【請求項 8】

樹脂パターン中の触媒前駆体の触媒への転化処理が、樹脂パターンを触媒前駆体の分解温度以上に加熱して触媒を生成させる処理である、請求項 6 または 7 記載の、無電解金属めっき処理における金属析出触媒活性を有する樹脂パターンを形成する方法。

【請求項 9】

樹脂パターンの表面を活性化処理が、樹脂パターンの表面に触媒を露出させる触媒露出処理である、請求項 6 ~ 8 のいずれか 1 項記載の、無電解金属めっき処理における金属析出触媒活性を有する樹脂パターンを形成する方法。

【請求項 10】

触媒露出処理が、ドライエッチング、ウェットエッチングもしくは物理的研磨、またはこれらの組み合わせである、請求項 9 記載の、無電解金属めっき処理における金属析出触媒活性を有する樹脂パターンを形成する方法。

【請求項 11】

請求項 6 ~ 10 の方法によって形成された、無電解金属めっき処理における金属析出触媒活性を有する樹脂パターン。

【請求項 12】

請求項 11 記載の無電解金属めっき処理における金属析出触媒活性を有する樹脂パターンを無電解金属めっき処理して、該樹脂パターン上に金属を析出させる、金属樹脂複合体の形成方法。

【請求項 13】

無電解金属めっき処理が、銅、ニッケル、金、スズ、亜鉛、銀およびコバルトからなる群から選択される元素を含む金属または合金を析出させる無電解金属めっき処理である、請求項 12 記載の金属樹脂複合体の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、無電解金属めっき処理における金属析出触媒活性を有する触媒金属元素を触媒前駆体として含む、感光性樹脂組成物に関する。

また、本発明は、無電解金属めっき処理における金属析出触媒活性を有する樹脂パターン、およびその形成方法に関する。

さらに、本発明は、前記、無電解金属めっき処理における金属析出触媒活性を有する樹脂パターンを無電解金属めっき処理して得られる金属樹脂複合体、およびその形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

絶縁物に導体被膜を形成する方法としては、無電解金属めっき処理方法が挙げられる。無電解金属めっき処理方法は、例えば、各種界面活性剤を用いた絶縁物表面の帯電化および表面のクリーニングを目的としたコンディショニング工程、スズ/パラジウムコロイド浴を用いた触媒化工程、さらにフッ酸などを用いて表面に吸着したコロイドの活性化を行う工程、続いてホルマリンをはじめとする還元剤を含む浴で処理する各種無電解金属めっき工程により構成される。無電解金属めっき処理に供される基体が、プリント基板をはじめ

10

20

30

40

50

とするパターンを有するような場合には、該パターンはサブトラクティブ法、セミアディティブ法およびフルアディティブ法など、一般的な技術によりパターン形成が行われる。また、他の方法として、パラジウムや銀触媒を用いたプライマー処理が挙げられる。この処理は、溶剤および無機フィラーを含む樹脂中にこれら触媒を導入し、吹きつけ塗装をはじめとするコーティング方法により、絶縁体上に触媒被膜を形成し、続いて無電解めっきを行うことにより導体被膜を形成する方法である。用途としては、EMI（電磁波障害：Electro Magnetic Interference）シールドングを目的としたプラスチック上へのめっきなどに応用されている。

半導体分野においては、スパッタリングおよびCVD（化学蒸着：Chemical Vapor Deposition）による導体形成法が一般的であり、製品製造技術として確立している。

10

さらに、樹脂中に触媒活性を有する有機金属塩などを導入し、導体被膜を形成する技術は電極形成プロセスに応用され現在に至っており、例えば、米国特許第5059242号に記載される方法が挙げられる。

【0003】

一般的にプリント基板および半導体材料として用いられる絶縁樹脂は、過マンガン酸などの薬液による粗化、またはドライエッチングなどの前処理により表面に濡れ性を付与すると共に、凹凸のある表面形状を形成させる。そして、無電解銅めっき処理や無電解ニッケルめっき処理を行い、該表面上に導体層を形成する。

しかし、高信頼性の絶縁樹脂では、絶縁信頼性を低下させるカルボキシル基および水酸基を樹脂マトリックス中に導入するのが困難であり、その結果、無電解金属めっき処理により絶縁樹脂表面に形成される導体被膜は、絶縁樹脂に対して良好な密着強度を有することができない。また、ガラス、セラミックスなど、基体表面に、金属被膜の密着性に寄与する上記官能基を有しない材料においては、通常は無電解金属めっき処理を用いた導体形成方法では、金属被膜を基体に密着させることができない。また、一般的な無電解金属めっき処理工程は、コンディショニング、触媒付与、触媒活性化、無電解金属めっきという、一連の煩雑な工程を要し、さらに安定的な製品製造のためには、各工程に使用される薬液が常に分析管理されている必要がある。

20

【0004】

また、このような基体材料上に導体層を形成する場合、従来より、酸素プラズマを用いて表面改質後、スパッタリングにて導体薄膜を形成し、さらに電解めっきによって所定の膜厚まで導体層を形成する方法が良く用いられてきた。しかし、スパッタリングは枚様式による薄膜形成方法が一般的であり、製品製造の際のタクトタイムが長い上、スパッタリング装置および用いられる金属ターゲットなどは高価であり、結果として、これらの工程は製造コストを非常に圧迫するものとなっている。

30

【0005】

有機金属塩を用いた導体形成方法に関しては、従来より、パラジウム、銀および白金などのレジネート化合物を水もしくは有機溶剤中に溶解させ、被覆対象材料をこれら溶液中に浸漬し、レジネート化合物を加熱分解することにより被覆対象物上に金属薄膜をコーティングし、その後無電解金属めっきまたは電解金属めっきにより導体層を形成していた。しかし、これらの方法では、得られる金属コーティング膜の均一性に欠け、かつ被覆対象物上に単に金属粉が付着しているだけであり、その密着性に問題があった。これらを解決する手段として、合成樹脂中にこれらレジネートを導入し、ペースト化することで被覆対象物に良好にコーティングさせることが可能となり、プリント基板の導電穴埋めペーストや、LCD向けにスクリーン印刷による電極形成材料として使用されている。

40

しかし、これらペーストは、特に半導体や半導体パッケージなど、高い信頼性が求められる用途には使用することができず、またスクリーン印刷により塗布されるためにこれらペーストによる微細配線の形成は困難であった。すなわち、一般的に電子デバイス向けにこれら有機金属塩を用いる場合、先述のとおりまず合成樹脂中に有機金属塩を導入しペースト化を行う。基体上にスクリーン印刷の後、続く焼成工程にて金属化を行うが、このとき

50

の焼成温度は有機金属塩の焼成分解温度以上であることはもちろんのこと、導入した樹脂の加熱除去温度（少なくとも300）以上としなければならない。すなわち基体上には導入した合成樹脂は残留せず金属配線のみが形成される。しかしながら本方法を半導体パッケージに適用した場合、パッケージの基体はガラス繊維をエポキシ樹脂に含浸した材料が一般的に用いられていることから、パッケージ基体に熱的ダメージを与えてしまい、変形、変質、クラックの発生等の不具合を生じる。また導入した合成樹脂を焼成工程にてすべて分解除去することから、焼成にて得られる金属配線にピンホール及び断線等の不具合を生じる場合がある。これら不具合を回避する手段としては基体に塗布するペースト内の金属含有量を増大する手法がとられている。具体的には金レジネートを用いてペーストを作成し金配線を得るには、金含有量25重量%程度のペーストを用いなければならない、その加熱焼成温度は500程度である。すなわち、従来の方法では焼成の際に加えらる熱ストレスによって基体に深刻なダメージを与え、また接続信頼性に優れた金属配線を得るためにはペースト中の貴金属含有量を増大しなければならず製品製造コストに与える影響も大きい。

10

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題点を改善する方法として、感光性樹脂組成物中に、無電解金属めっき処理における金属析出触媒活性を有する触媒金属元素を、触媒前駆体として含有させることにより、該感光性樹脂組成物を露光、現像して得られる樹脂パターン上だけに導体被膜を選択的に形成させることを目的とする。また、本発明は、エッチングによるパターンング工程を経ることなく、被覆対象物上に導体パターンを形成することを目的とする。また、本発明は、スパッタリングと比べて同等の密着強度を有する導体被膜が安価に大量に生産でき、従来の無電解金属めっきプロセスと比較して、煩雑なプロセス管理および浴管理、並びにパイロットラインの必要もなく、安定した製造プロセスによる導体被膜の形成を可能にすることを目的とする。さらに、本発明は、従来のセミアディティブ法、サブトラクティブ法と比較して、より微細な配線を有する金属樹脂複合体を形成することを目的とする。また、本発明は、従来の有機金属塩含有ペーストを用いる配線形成方法により形成される金属樹脂複合体とは異なり、基体を受ける熱ダメージも非常に小さく、無電解めっきにて樹脂表面が被覆されることによりピンホールの発生もなく、特に半導体や半導体パッケージをはじめとする、高い信頼性が求められる用途に供することができ、樹脂基体と金属層との密着強度がスパッタリングにより製造されたものと同程度に高く、かつ安価に大量に製造できる金属樹脂複合体を形成することを目的とする。

20

30

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、無電解金属めっき処理における金属析出触媒活性を有する触媒金属元素を含む有機化合物を、触媒前駆体として含む、感光性樹脂組成物であって、前記触媒前駆体が、直鎖または分岐鎖の、置換または非置換の、(C₆-C₁₄)アルキル、(C₆-C₁₄)アルケニルまたは(C₆-C₁₄)アルキニルカルボン酸の金属塩である感光性樹脂組成物を提供する。

また、本発明は、前記感光性樹脂組成物を基体上に塗布し、該感光性樹脂組成物を露光、現像して樹脂パターンを形成し、該樹脂パターン中の触媒前駆体の触媒への転化処理を行い、さらに該樹脂パターンの表面を活性化処理して、無電解金属めっき処理における金属析出触媒活性を有する樹脂パターンを形成する方法を提供する。

40

また、本発明は、前記方法によって形成された、無電解金属めっき処理における金属析出触媒活性を有する樹脂パターンを提供する。

また、本発明は、前記無電解金属めっき処理における金属析出触媒活性を有する樹脂パターンを無電解金属めっき処理して、該樹脂パターン上に金属を析出させる、金属樹脂複合体の形成方法を提供する。

また、本発明は、前記金属樹脂複合体の形成方法により形成された金属樹脂複合体を提供する。

50

【 0 0 0 8 】

【 発明の実施の形態 】

本発明の感光性樹脂組成物は、無電解金属めっき処理における金属析出触媒活性を有する触媒金属元素を含む有機化合物を、触媒前駆体として含む。

本明細書における無電解金属めっき処理としては、任意の、公知の無電解金属めっき処理が包含され、例えば、銅、ニッケル、金、スズ、亜鉛、銀およびコバルトからなる群から選択される元素を含む金属または合金を析出させる無電解金属めっき処理が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、無電解金属めっき処理に使用されるめっき浴、めっき条件なども特に限定されるものではない。

本明細書における触媒金属元素は、無電解金属めっき処理に応じて適宜決定されるものであり、無電解金属めっき処理において金属析出触媒活性を有する金属元素であれば、任意の、公知の金属元素が可能であり、例えば、パラジウム、銀、白金、ロジウム、インジウム、ルテニウムなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。特に無電解めっきに無電解銅、無電解ニッケルもしくは無電解ニッケル合金めっきを選択する場合、製造コスト及び焼成温度の観点から触媒金属元素はパラジウム及びロジウムであることが好ましい。

10

【 0 0 0 9 】

本発明における触媒前駆体は、それ自体では、無電解金属めっき処理における金属析出触媒活性を有しないが、触媒への転化处理が行われることにより、無電解金属めっき処理におけるめっき金属析出のための触媒を生じる化合物であり、触媒金属元素を含む有機化合物である。本発明の感光性樹脂組成物は、1種類の触媒前駆体を含むものであっても良いし、複数種類の触媒前駆体を含むものであっても良い。

20

触媒前駆体を構成する該有機化合物は、好ましくは、アルキル、アルケニルまたはアルキニルカルボン酸の金属塩である。ここで、アルキル、アルケニルまたはアルキニルカルボン酸は、本発明の目的に反しない限りは、それぞれ、直鎖または分岐鎖のいずれであっても良く、また、置換基を有していても、有していなくても良い。可能な置換基としては、カルボキシ基、水酸基、スルホン基、メルカプト基、シアノ基、ハロゲン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。アルキル、アルケニルまたはアルキニルカルボン酸は置換基を有しないのが特に好ましい。

触媒前駆体を構成するアルキル、アルケニルまたはアルキニルカルボン酸は、好ましくは、(C₁ - C₃₀)アルキル、(C₂ - C₃₀)アルケニルまたは(C₂ - C₃₀)アルキニルカルボン酸であり、より好ましくは、(C₃ - C₁₈)アルキル、(C₃ - C₁₈)アルケニルまたは(C₃ - C₁₈)アルキニルカルボン酸である。さらにより好ましくは、(C₆ - C₁₄)アルキル、(C₆ - C₁₄)アルケニルまたは(C₆ - C₁₄)アルキニルカルボン酸である。最も好ましくは、(C₈ - C₁₀)アルキル、(C₈ - C₁₀)アルケニルまたは(C₈ - C₁₀)アルキニルカルボン酸である。

30

触媒前駆体がアルキル、アルケニルまたはアルキニルカルボン酸の金属塩である場合には、該触媒前駆体は、単純塩、複塩または錯塩のいずれであってもよく、またこれらの組み合わせでも良い。

【 0 0 1 0 】

触媒前駆体は、感光性樹脂組成物中に触媒金属元素を含む有機化合物として存在する限りは、任意の、公知の方法で調製することができ、その調製方法も特に限定されない。例えば、感光性樹脂組成物に該有機化合物を添加して本発明の感光性樹脂組成物が形成されるような態様であっても良いし、また触媒前駆体の触媒金属元素とそれ以外の部分とが別々に感光性樹脂組成物に添加され、結果として、感光性樹脂組成物中に、触媒前駆体として存在するような態様でも良い。また、触媒前駆体としては、上記構成を有する化合物であれば、市販のものを使用することもできる。例えば、Heraeus社製パラジウムレジネート化合物MR-4602P(パラジウムネオデカノエート含有、分解温度209、茶色油状物)、Degussa社製パラジウムレジネート化合物Pd-C8(パラジウムネオオクタノエート含有、分解温度200.1、暗赤色油状物)、Pd-C10(パ

40

50

ラジウムネオデカノエート含有、分解温度208、茶色油状物)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0011】

本発明の感光性樹脂組成物に含まれる触媒前駆体の量としては、樹脂パターン形成後に行われる無電解金属めっき処理において、該樹脂パターン上にめっき金属を析出させるのに十分な量であれば良く、無電解金属めっき処理条件、使用される感光性樹脂組成物の組成、形成される樹脂パターン等により適宜設定されるが、好ましくは、触媒金属元素の重量として、感光性樹脂組成物の全固形分重量に対して、0.001~70重量%、より好ましくは、0.01~10重量%、さらにより好ましくは0.1~1重量%である。

【0012】

触媒前駆体が分解され触媒に転化される温度は、例えば、触媒前駆体を構成するアルキル、アルケニルまたはアルキニルカルボン酸部分、および触媒金属元素の種類により異なるが、好ましくは、170以上、より好ましくは、190以上、さらにより好ましくは、200以上である。また、転化が行われる温度の上限は、触媒前駆体の種類、使用される樹脂、基体の種類などにより異なるが、一般的には、触媒前駆体の分解温度の約10高い温度、好ましくは、約5高い温度である。

【0013】

本発明の感光性樹脂組成物は、紫外線、遠赤外線、電子線、X線をはじめとする放射線に感応して樹脂パターンを形成できる組成物であれば、特に限定されるものではなく、ネガ型、ポジ型のいずれの感光性樹脂組成物であっても良い。例えば、1成分系、2成分系もしくは3成分系のポジ型感光性樹脂組成物、または1成分系、2成分系もしくは3成分系のネガ型感光性樹脂組成物が挙げられる。1成分系のポジ型感光性樹脂組成物としては、高エネルギーの照射によって主鎖が切断し、現像後ポジ型の画像が得られる感光性樹脂組成物、例えば、ポリメチルメタクリレートおよびその誘導高分子系、ポリヘキサフルオロブチルメタクリレート、ポリトリフルオロエチル-クロロアクリレート、ポリオレフィンスルホン、特にPBS、ニトロセルロース、ポリメチルイソプロピルキトンなどを含む感光性樹脂組成物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。2成分系のポジ型感光性樹脂組成物としては、ノボラック樹脂をはじめとする樹脂と、ジアゾナフトキノン系の化合物をはじめとする感光、溶解抑制剤とを含む感光性樹脂組成物、またポリ(2-メチルペンテンスルホン)又はその誘導体をノボラック樹脂の溶解抑制剤として用いた感光性樹脂組成物、オンニウム塩をポリ(t-ボクステレン)ポリフタルアルデヒド、ポリカーボネートの分解を促進するための酸発生剤として用いた感光性樹脂組成物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、3成分系のポジ型感光性樹脂組成物としては、ノボラック樹脂をはじめとする樹脂、溶解抑制剤および酸発生剤を含む感光性樹脂組成物が挙げられる。

1成分系のネガ型感光性樹脂組成物としては、例えば、クロロメチル化ポリスチレン、塩素化されたポリメチルスチレン、ポリ(p-クロロステレン)、クロロメチル化ポリ(2-イソプロペニルナフタレン)等を含む感光性樹脂組成物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、2成分系のネガ型感光性樹脂組成物としては、例えば、環化ゴム樹脂とビスジアジド架橋剤とを含む感光性樹脂組成物、ポリエポキシとオンニウム塩とを含む感光性樹脂組成物、ポリビニルフェノールとビスジアジドとを含む感光性樹脂組成物、ポリホスファジンとCBr₄とを含む感光性樹脂組成物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、3成分系のネガ型感光性樹脂組成物としては、ノボラックなどの樹脂、架橋剤および酸発生剤を含む感光性樹脂組成物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0014】

好ましくは、ネガ型感光性樹脂組成物としては、ポリビニルフェノールもしくはノボラック樹脂、またはこれらの組み合わせからなる群から選択される樹脂と、エポキシ含有物質とを含むネガ型感光性樹脂組成物が挙げられる。より好ましくは、前記ネガ型感光性住所組成物は、さらにフェノール-ビフェニレン樹脂を含む。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 5 】

本発明において、エポキシ含有物質とは、開環によって重合できるオキシラン環を1つ以上有する任意の有機化合物である。この物質は広い意味でエポキシドと呼ばれ、モノマーエポキシ化合物並びに、脂肪族、脂環式、芳香族又は複素環式であつてよいオリゴマー及びポリマーエポキシドを含む。この種の好ましい物質は通常、平均して分子当たり2個以上の重合可能エポキシ基を有する。ポリマーエポキシドとしては、末端エポキシ基を有する線状ポリマー（例えばポリオキシアルキレングリコールのジグリシジルエーテル）、骨格オキシラン単位を有するポリマー（例えばポリブタジエンポリエポキシド）、及び側基としてのエポキシ基を有するポリマー（例えばグリシジルメタクリレートポリマーもしくはコポリマー）が挙げられる。エポキシドは純粋な化合物であつてもよいが、通常は分子

10

【 0 0 1 6 】

有用なエポキシ含有物質は、低分子量モノマー物質及びオリゴマーから比較的高い分子量のポリマーに至るまで様々であり、主鎖及び置換基の種類も極めて多様である。例えば、主鎖は任意のタイプであり得、置換基は室温でオキシラン環と反応する置換基を有していない任意の基であり得る。適当な置換基の具体例としては、ハロゲン、エステル基、エーテル、スルホネート基、シロキサン基、ニトロ基、ホスフェート基等が挙げられる。

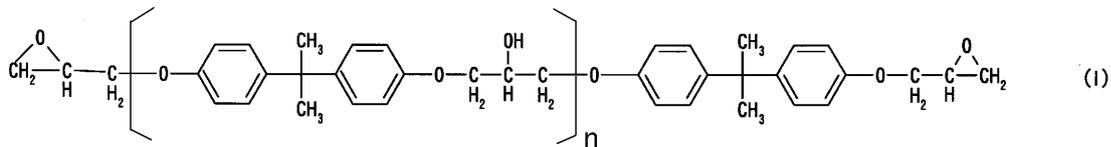
【 0 0 1 7 】

本発明において有用な別のエポキシ含有物質はグリシジルエーテルである。その具体例としては、多価フェノールを過剰量のクロロヒドリン、例えばエピクロロヒドリンと反応させることによって得られる多価フェノールエーテル（例えば2,2-ビス-(2,3-エポキシ-プロポキシフェノール)プロパンのジグリシジルエーテル）が挙げられる。特に、本発明において好ましいエポキシ含有物質は、エピクロロヒドリンとビスフェノールAとを反応させることにより得られるビスフェノールA型エポキシ含有物質であり、より好ましくは、式(I)

20

【 0 0 1 8 】

【 化 1 】



30

【 0 0 1 9 】

(式中 $n = 0 \sim 2$ であり、好ましくは、 $n = 0 \sim 1$ であり、より好ましくは、 $n = 0$) を有するものである。

【 0 0 2 0 】

また、この種のエポキシドの別の具体例は米国特許第3,018,262号に記載されている。本発明において使用できる市販のエポキシ含有物質も多数ある。特に、容易に入手できるエポキシドとしては、エピクロロヒドリン、グリシドール、グリシジルメタクリレート、p-tert-ブチルフェノールのグリシジルエーテル（例えばCelanese社の商品名“Epi-Rez”5014の製品）；Bisphenol Aのジグリシジルエーテル（例えばShell Chemical Co.の商品名“Epon 828”、“Epon 1004”及び“Epon 1010”の製品；並びにDow Chemical Co.の“DER-331”、“DER-332”及び“DER-334”）、ビニルシクロヘキセンジオキシド（例えばUnion Carbide Corp.の“ERL-4206”）、3,4-エポキシ-6-メチル-シクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキセンカルボキシレート（例えばUnion Carbide

40

50

e Corp. の“ ERL - 4201 ”)、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジベート(例えば Union Carbide Corp. の“ ERL - 4289 ”)、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル(例えば Union Carbide Corp. の“ ERL - 0400 ”)、ポリプロピレングリコールで改質した脂肪族エポキシ(例えば Union Carbide Corp. の“ ERL - 4050 ”及び“ ERL - 4269 ”)、ジペンテンジオキシド(例えば Union Carbide Corp. の“ ERL - 4269 ”)、難燃性エポキシ樹脂(例えば Dow Chemical Co. の臭素化ビスフェニル型エポキシ樹脂“ DER - 580 ”)、フェノールホルムアルデヒドノボラックの1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル(例えば Dow Chemical Co. の“ DEN - 431 ”及び“ DEN - 438 ”)並びにレゾルシノールジグリシジルエーテル(例えば Koppers Company, Inc. の“ Kopoxite ”)が挙げられる。

10

【0021】

本発明のネガ型感光性樹脂組成物においては、ポリビニルフェノールとしては、ポリパラビニルフェノールが好ましい。本発明におけるポリパラビニルフェノールは、パラビニルフェノールを重合単位として含有するポリマーであって、該ポリマー中にエポキシ基を含有しないポリマーであれば特に限定されるものではないが、好ましくは、該ポリマーを構成する重合単位の50重量%以上がパラビニルフェノールであり、より好ましくは、75重量%以上がパラビニルフェノールであり、さらにより好ましくは、90重量%以上がパラビニルフェノールであるポリパラビニルフェノールであり、最も好ましくは、重合単位の全てがパラビニルフェノールである、パラビニルフェノールホモポリマーである。本発明においては、ポリパラビニルフェノールの重量平均分子量は、好ましくは、2000~40000であり、より好ましくは、5000~35000である。

20

【0022】

ポリパラビニルフェノールを構成し得る、パラビニルフェノール以外の重合単位としては、本発明の目的に反しない限りは、パラビニルフェノールと共重合可能な任意の化合物が可能であり、例えばメチルアクリレート、メチルメタアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ブチルメタアクリレート、オクチルアクリレート、2-エトキシエチルメタアクリレート、t-ブチルアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、1,3-プロパンジオールジアクリレート、デカメチレングリコールジアクリレート、デカメチレングリコールジメタアクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレート、2,2-ジメチロールプロパンジアクリレート、グリセロールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、グリセロールトリアクリレート、2,2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)-プロパンジメタアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリオキシエチル-2,2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)-プロパンジメタアクリレート、トリエチレングリコールジメタアクリレート、ポリオキシプロピルトリメチロールプロパントリアクリレート、エチレングリコールジメタアクリレート、ブチレングリコールジメタアクリレート、1,3-プロパンジオールジメタアクリレート、ブチレングリコールジメタアクリレート、1,3-プロパンジオールジメタアクリレート、1,2,4-ブタントリオールトリメタアクリレート、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジメタアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタアクリレート、1-フェニルエチレン-1,2-ジメタアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタアクリレート、トリメチロールプロパントリメタアクリレート、1,5-ペンタンジオールジメタアクリレートおよび1,4-ベンゼンジオールジメタアクリレートのようなアクリル酸のエステル; スチレン並びに、例えば、2-メチルスチレンおよびビニルトルエンのような置換スチレン; 例えば、ビニルアクリレートおよびビニルメタアクリレートのようなビニルエステル等のモノマー; o-ビニルフェノール、m-ビニルフェノールなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

30

40

【0023】

50

ポリパラビニルフェノールは、任意の公知の方法によって製造することができる。また、マルカリンカー M S 4 P (丸善石油株式会社製) など、市販の製品を使用することも可能である。

【0024】

ノボラック樹脂とはフェノールとアルデヒドとの熱可塑性縮合生成物である。本発明における「ノボラック樹脂」は、後述するフェノール-ビフェニレン樹脂を含まない。また、本発明におけるノボラック樹脂はエポキシ基を有しない。ノボラック樹脂の重量平均分子量は、好ましくは、2000~60000であり、より好ましくは、5000~40000である。

【0025】

ノボラック樹脂としては、m-クレゾール、o-クレゾール、p-クレゾール、2,5-キシレノール、3,5-キシレノール、レゾルシン、ピロガロール、ビスフェノール、ビスフェノール-A、トリスフェノール、o-エチルフェノール、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、プロピルフェノール、n-ブチルフェノール、t-ブチルフェノール、1-ナフトール、2-ナフトール等の芳香族炭化水素類の少なくとも1種を酸性触媒下、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、フルフラール等のアルデヒド類及び、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類から選ばれた少なくとも1種のアルデヒド類又はケトン類と重縮合させたものが挙げられる。ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの代わりに、それぞれパラホルムアルデヒド及びパラアルデヒドを使用してもよい。

【0026】

ノボラック樹脂としては、より好ましくは、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2,5-キシレノール及び3,5-キシレノール、レゾルシンから選ばれる少なくとも1種のフェノール類をホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドなどのアルデヒド類の中から選ばれる少なくとも1種と重縮合したノボラック樹脂が挙げられる。

【0027】

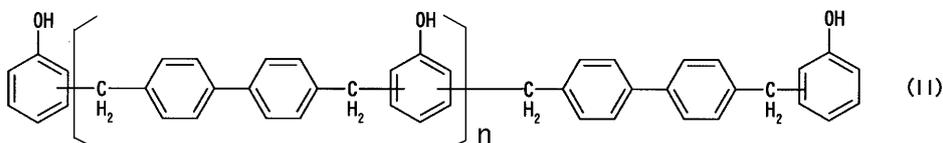
本発明においてフェノール-ビフェニレン樹脂とは、フェノールおよびビフェニレンの繰り返し単位を有するポリマーであり、フェノールとビフェニレンは任意の順で結合していても良く、また、フェノールおよびビフェニレン以外の、メチレン、エチレンをはじめとするアルキレン構造等の任意の構造を有していても良い。また、フェノール-ビフェニレン樹脂を構成する、ビフェニレン、フェノールは、本発明の目的に反しない限りは、アルキル基、アルコキシ基など任意の置換基で置換されていても良い。また、フェノール-ビフェニレン樹脂はエポキシ基を有しない。フェノール-ビフェニレン樹脂としては、任意の公知の方法によって製造したものを使用可能であり、また、明和化成株式会社製フェノール樹脂MEH-7851等をはじめとする市販品を購入して使用することも可能である。

【0028】

好ましくは、フェノール-ビフェニレン樹脂は、式(II)

【0029】

【化2】



【0030】

10

20

30

40

50

(式中、 $n = 0 \sim 4$ 、好ましくは、 $n = 0 \sim 3$ 、より好ましくは、 $n = 0 \sim 1$ である。)の構造を有するものである。

【0031】

本発明においては、フェノール-ビフェニレン樹脂の数平均分子量は、好ましくは、350～1200であり、より好ましくは、370～1000である。

本発明のネガ型感光性樹脂組成物において、フェノール-ビフェニレン樹脂は、ノボラック樹脂、ポリビニルフェノールおよびフェノール-ビフェニレン樹脂の合計重量を基準として、フェノール-ビフェニレン樹脂の含有率が1重量%～75重量%であるのが好ましく、より好ましくは、フェノール-ビフェニレン樹脂の含有率は5重量%～45重量%であり、さらにより好ましくは、フェノール-ビフェニレン樹脂の含有率は10重量%～40重量%である。

10

【0032】

ネガ型感光性樹脂組成物は、任意に、前記ノボラック樹脂、ポリビニルフェノール、およびフェノール-ビフェニレン樹脂以外であって、エポキシ基を含まない、その他の樹脂バインダーを含むことができる。該その他の樹脂バインダーとしては、例えば、N-ヒドロキシフェニル-マレイミドのホモポリマー及びコポリマーなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0033】

ネガ型感光性樹脂組成物においては、エポキシ含有物質は、ノボラック樹脂、ポリビニルフェノールおよび含まれる場合にはフェノール-ビフェニレン樹脂、並びに含まれる場合にはその他の樹脂バインダーの合計に対して、重量比(エポキシ含有物質重量:ノボラック樹脂、ポリビニルフェノール、含まれる場合にはフェノール-ビフェニレン樹脂、および含まれる場合にはその他の樹脂バインダーの合計重量)で、好ましくは、0.5:1～2:1の範囲で、より好ましくは、0.7:1～1.6:1の範囲で含まれる。

20

【0034】

ネガ型感光性樹脂組成物は光酸発生剤を含む。光酸発生剤とは活性化用放射線にさらされると酸を生成することができる物質であり、任意の公知の光酸発生剤が使用可能である。光酸発生剤は、好ましくはオニウム塩であり、より好ましくは弱い求核性の陰イオンを有するオニウム塩である。前記陰イオンは二価～七価の金属又は非金属、例えばSb、Sn、Fe、Bi、Al、Ga、In、Ti、Zr、Sc、D、Cr、Hf及びCu並びにB、P及びAsのハロゲン錯体陰イオンである。適当なオニウム塩の具体例としては、ジアリールジアゾニウム塩並びに周期表のVa族、Vb族、Ia族、Ib族及びI族のオニウム塩、例えばハロニウム塩、特に芳香族ヨードニウム及びヨードキソニウム塩、第四アンモニウム、ホスホニウム及びアルソニウム塩、芳香族スルホニウム塩並びにスルホキソニウム塩又はセレノニウム塩が挙げられる。オニウム塩である光酸発生剤は、任意の、公知の方法により製造することが可能であり、また市販のものを使用することも可能である。例えば、トリアルシルホニウムヘキサフルオロフォスフェートを使用することができる。

30

別の適当な光酸発生剤はヨードニウム塩である。この種の好ましい塩類は、例えば米国特許第4,683,317号に記載のようなアリールヨードソトシレート及びアリールケトンから生成したものである。

40

【0035】

光酸発生剤は、非イオン有機化合物であっても良い。好ましい非イオン有機酸生成物質としては、ハロゲン化非イオン化合物、例えば1,1-ビス[p-クロロフェニル]-2,2,2-トリクロロエタン(DDT); 1,1-ビス[p-メトキシフェニル]-2,2,2-トリクロロエタン(メトキシクロル(登録商標)); 1,2,5,6,9,10-ヘキサプロモシクロドデカン; 1,10-ジプロモデカン; 1,1-ビス[p-クロロフェニル]2,2-ジクロロエタン; 4,4'-ジクロロ-2-(トリクロロメチル)ベンズヒドロール、1,1-ビス(クロロフェニル)2-2,2-トリクロロエタノール(Kelthane(登録商標)); ヘキサクロロジメチルスルホン; 2-クロロ-6-(ト

50

リクロロメチル)ピリジン; 0, 0 - ジエチル - 0 - (3, 5, 6 - トリクロロ - 2 - ピリジル)ホスホロチオエート(Dursban(登録商標)); 1, 2, 3, 4, 5, 6 - ヘキサクロロシクロヘキサン; N(1, 1 - ビス[p - クロロフェニル] - 2, 2, 2 - トリクロロエチルアセトアミド, トリス[2, 3 - ジプロモプロピル]イソシアヌレート; 2, 2 - ビス[p - クロロフェニル] - 1, 1 - ジクロロエチレン; 及びこれらの異性体、類似体、同族体が挙げられる。これらの物質のうち、トリス[2, 3 - ジプロモプロピル]イソシアヌレートは特に好ましいものである。適当な光酸発生剤は欧州特許出願公開第0232972号にも記載されている。

【0036】

光酸発生剤は、活性化用放射線での露光と、必要であれば露光後バークした後で、組成物のコーティング層を現像できるようにするのに十分な量でネガ型感光性樹脂組成物に含まれる。

10

【0037】

ネガ型感光性樹脂組成物は、上述の成分の他に、任意に、架橋剤を含んでいても良い。架橋剤としては、本発明の目的に反しない限りは、任意の公知の架橋剤を使用することができるが、アミンベースの物質、例えばメラミンモノマー、オリゴマー又はポリマー; 種々の樹脂、例えばメラミンホルムアルデヒド、ベンゾグアナミン - ホルムアルデヒド、尿素 - ホルムアルデヒド及びグリコルリル - ホルムアルデヒド樹脂; 並びにこれらを組合わせたものである架橋剤が好ましい。特に適当なアミンベースの架橋剤としては、ニュージャージー州、WayneのAmerican Cyanamid Companyが製造しているメラミン、例えばCymel(登録商標)300、301、303、350、370、380、1116及び1130; Cymel(登録商標)1123及び1125のようなベンゾグアナミン; グリコールウリル樹脂Cymel(登録商標)1170、1171及び1172; 並びに尿素ベースの樹脂Beetle(登録商標)60、65及び80が挙げられる。他にも多くの類似のアミンベース化合物が様々な製造業者から市販されている。

20

【0038】

前記アミンベース架橋剤のうち、好ましいのはメラミン樹脂である。特に好ましいのはメラミンホルムアルデヒド樹脂、即ちメラミンとホルムアルデヒドとの反応生成物である。これらの樹脂は通常、トリアルキロールメラミン及びヘキサアルキロールメラミンのようなエーテルである。アルキル基は炭素原子を1~8個又はそれ以上含み得るが、好ましくはメチルである。反応条件及びホルムアルデヒド濃度次第で、メチルエーテルを相互に反応させてより複雑な単位を形成してもよい。

30

【0039】

ネガ型感光性樹脂組成物は、任意に、光増感剤を含むことができる。光増感剤は、波長感光度を増加させるに十分な量で組成物に添加され得る。適当な増感剤としては、例えば、2 - エチル - 9, 10 - ジメトキシアントラセン、9, 10 - ジクロロアントラセン、9, 10 - フェニルアントラセン、1 - クロロアントラセン、2 - メチルアントラセン、9 - メチルアントラセン、2 - t - ブチルアントラセン、アントラセン、1, 2 - ベンズアントラセン、1, 2, 3, 4 - ジベンズアントラセン、1, 2, 5, 6 - ジベンズアントラセン、1, 2, 7, 8 - ジベンズアントラセン、9, 10 - ジメトキシジメチルアントラセン等が挙げられる好ましい増感剤としては、2 - エチル - 9, 10 - ジメトキシアントラセン、N - メチルフェノチアジン及びイソプロピルチオキサントンが挙げられる。

40

【0040】

本発明で使用される感光性樹脂組成物は、任意にその他の添加剤、例えば染料、湿潤剤、難燃剤、レベリング剤、シランカップリング剤等も含み得る。本発明の組成物がシリコン基体に適用される場合には、シリコン基体との親和性を向上させるとの観点から、シランカップリング剤を含むのが好ましい。本発明の感光性樹脂組成物に含まれ得るこれら添加剤の濃度は、使用される物質、組成物の用途、基体の種類などに応じて適宜設定され、特に限定されるものではない。

50

本発明の感光性樹脂組成物は、フィラーを含むことができ、該フィラーとしては、一般的には、ヒュームドシリカやアルミナの微粒子等の無機フィラー、およびコアシェル構造をもつアクリル微粒子などの有機フィラーが挙げられる。これらフィラーは感光性樹脂組成物のコーティング性能に影響を及ぼし、フィラーの添加により感光性樹脂組成物のチキソ性が増大し、厚膜のコーティングが容易となる。これに対して、1～2 μmのコーティングを得る場合には、本発明の感光性樹脂組成物はフィラーを含まないのが好ましい。また、無機フィラーはプラズマエッチング工程にてエッチングマスクとして機能し得るので、プラズマエッチングにより感光性樹脂を完全に除去する事が望まれる場合には、本発明の感光性樹脂組成物は無機フィラーを含まないのが好ましい。

【0041】

ポジ型感光性樹脂組成物としては、好ましくは、感光性樹脂、エポキシおよび光重合開始剤を含む組成物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。また、ポジ型感光性樹脂組成物の例としては、特開平08-006246に述べられている樹脂組成物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。また特開平05-289334及び特開平09-100350に述べられているような感光性ポリアミドもしくは感光性ポリイミドと光重合開始剤とを含む感光性ポリイミド樹脂組成物も本発明の感光性樹脂組成物として使用可能であるがこれらに限定されるものではない。

また、本発明の感光性樹脂組成物は、本発明の目的に反しない限りは、溶媒を含むことができる。ここで、触媒前駆体は使用される溶剤種によっては自己分解を引き起こし、その結果金属紛が沈澱する。よって、本発明の感光性樹脂組成物に使用可能な溶媒としては、感光性樹脂組成物中の成分、例えば、フェノールノボラック樹脂、エポキシ樹脂、光酸発生剤、硬化剤および触媒前駆体等を溶解するものであって、かつ沈澱を生じさせない、特に触媒前駆体の自己分解を生じさせない溶媒が好ましく、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PMA)、乳酸エチル、酢酸ブチル、フタル酸ジ-n-ブチル、イソホロン、4-ヒドロキシ-4-メチルペンタノン、アセトン、メチルエチルケトン、1-メトキシ-2-プロパノール、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-(2-プトキシエトキシ)エタノール、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどが挙げられ、特にエステル類である乳酸エチル、酢酸ブチル、フタル酸ジ-n-ブチルなどが触媒前駆体の分解抑制に有効であるが、これらに限定されるものではない。

【0042】

本発明の1態様として好ましくは、触媒前駆体としてパラジウムネオオクタノエート、パラジウムネオデカノエートまたはパラジウムネオノナノエートを含み、さらに光感光剤、並びにポリビニルフェノールもしくはノボラック樹脂、またはこれらの組み合わせからなる群から選択される樹脂と、エポキシ含有物質とを含む感光性樹脂組成物が挙げられる。

【0043】

本発明の他の態様は、上記感光性樹脂組成物を基体上に塗布し、該感光性樹脂組成物を露光、現像して樹脂パターンを形成し、該樹脂パターン中の触媒前駆体の触媒への転化処理を行い、無電解金属めっき処理における金属析出触媒活性を有する樹脂パターンを形成する方法である。

本発明の方法において、本発明の感光性樹脂組成物が塗布される基体としては、該基体上に無電解金属めっき処理における金属析出触媒活性を有する樹脂パターンを形成できるものであれば、任意の材質および形状の基体を使用することができる。材質としては、樹脂、セラミック、金属等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。例えば、樹脂から成る基体としては、プリント配線板及び半導体パッケージが挙げられ、セラミックから成る基体としては、半導体用パッケージが挙げられるがこれらに限定されるものではない。金属としては、例えば、シリコン等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。金属からなる基体としては、シリコンウエハーが挙げられるがこれらに限定されるものではない。ガラスからなる基体としてはLCD、FPD等のディスプレイ材料が挙げられるがこれらに限定されるものではない。また、樹脂上に導電性の金属パッドが設けられた基体のような、絶縁性材料と導電性材料を組み合わせ形成される基体であっても良い。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 4 】

基体に使用される樹脂としては、例えば、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、分岐低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン等のポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリブタジエン、ポリブテン樹脂、ポリブチレン樹脂、ポリスチレン樹脂等のポリオレフィン樹脂；ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリ塩化ビニリデン - 塩化ビニル共重合体樹脂、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、テトラフルオロエチレンなどのハロゲン含有樹脂；A S樹脂；A B S樹脂；M B S樹脂；ポリビニルアルコール樹脂；ポリアクリル酸メチルなどのポリアクリル酸エステル樹脂；ポリメタアクリル酸メチルなどのポリメタアクリル酸エステル樹脂；メタアクリル酸メチル - スチレン共重合体樹脂；無水マレイン酸 - スチレン共重合体樹脂；ポリ酢酸ビニル樹脂；プロピオン酸セルロース樹脂、酢酸セルロース樹脂等のセルロース樹脂；エポキシ樹脂；ポリイミド樹脂；ナイロンなどのポリアミド樹脂；ポリアミドイミド樹脂；ポリアリレート樹脂；ポリエーテルイミド樹脂；ポリエーテルエーテルケトン樹脂；ポリエチレンオキシド樹脂；P E T樹脂などの各種ポリエステル樹脂；ポリカーボネート樹脂；ポリサルホン樹脂；ポリビニルエーテル樹脂；ポリビニルブチラール樹脂；ポリフェニレンオキシドなどのポリフェニレンエーテル樹脂；ポリフェニレンサルファイド樹脂；ポリブチレンテレフタレート樹脂；ポリメチルペンテン樹脂；ポリアセタール樹脂；塩ビ - 酢ビコポリマー；エチレン - 酢ビコポリマー；エチレン - 塩ビコポリマー；等およびこれらのコポリマーならびにブレンドのような熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂；キシレン樹脂；グアナミン樹脂；ジアリルフタレート樹脂；ビニルエステル樹脂；フェノール樹脂；不飽和ポリエステル樹脂；フラン樹脂；ポリイミド樹脂；ポリウレタン樹脂；マレイン酸樹脂；メラミン樹脂；尿素樹脂；等の熱硬化性樹脂、並びにこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。好ましい樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ビニル樹脂、フェノール樹脂、ナイロン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリプロピレン樹脂、フッ素系樹脂、A B S樹脂が挙げられ、より好ましくは、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、フッ素系樹脂、A B S樹脂であり、さらにより好ましくは、エポキシ樹脂、およびポリイミド樹脂である。また、樹脂基体は、単独の樹脂からなるものであってもよく、また複数の樹脂からなるものでもよい。また、他の基体上に樹脂が塗布、または積層されたような複合物であっても良い。また、本発明で使用可能な樹脂基体は、樹脂成型物に限定されず、樹脂間にガラス繊維強化材等の補強材を介在させた複合物であってもよく、或いはセラミックス、ガラス、シリコン等の金属等の各種の素材からなる基材に樹脂による被膜を形成したものであってもよい。

10

20

30

【 0 0 4 5 】

基体材料として使用可能なセラミックとしては、アルミナ (Al_2O_3) ステアタイト ($MgO \cdot SiO_2$)、フォルステライト ($2MgO \cdot SiO_2$)、ムライト ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、マグネシア (MgO)、スピネル ($MgO \cdot Al_2O_3$)、ベリリア (BeO) をはじめとする酸化物系セラミックスや、窒化アルミニウム、炭化ケイ素などの非酸化物系セラミックス、さらにはガラスセラミックスをはじめとする低温焼成セラミックスなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【 0 0 4 6 】

感光性樹脂組成物を基体上に塗布する方法としては、特に限定されるものではなく、スピンコーティングなど、任意の、公知の方法を適用できる。塗布後、続いての露光の前に、必要に応じて、ソフトベークを行っても良い。

本発明の方法においては、次いで、基体上に塗布された感光性樹脂組成物は露光、現像され、基体上に樹脂パターンが形成される。露光、現像の方法は、使用される感光性樹脂組成物に適した、任意の、公知の方法で行うことが可能であり、特に限定されるものではない。露光後、必要に応じて、露光後ベークを行っても良い。

【 0 0 4 7 】

本発明の方法においては、次いで、樹脂パターン中の触媒前駆体の触媒への転化処理が行われる。本発明において「転化処理」とは、触媒前駆体を触媒に転化する処理をいい、こ

40

50

こでの触媒とは、無電解金属めっきにおける金属の析出反応の触媒として機能し得る触媒である。この転化処理は樹脂パターン中の触媒前駆体が触媒に転化できるのであれば特に限定されるものではない。好ましくは、該転化処理は、樹脂パターンを触媒前駆体の分解温度以上に加熱して触媒を生成させる処理である。この加熱処理において、樹脂パターン中の触媒前駆体が分解し、触媒金属元素が無電解金属めっき処理において金属析出触媒活性を有する物質に転化する。この加熱処理は、後の無電解金属めっき処理において、十分な金属析出触媒活性を提供するような加熱温度、加熱時間で行われれば良く、その条件は問わない。例えば、樹脂を硬化させる際の硬化温度が触媒前駆体の分解温度よりも低い場合には、樹脂の硬化処理を行った後、温度を分解温度よりも高くして、触媒前駆体の分解を行うことができる。また、樹脂の硬化温度が触媒前駆体の分解温度以上の場合には、樹脂の硬化と触媒前駆体の分解が同時に行われることとなる。

10

【0048】

本発明の方法においては、樹脂パターン中の触媒前駆体の触媒への転化処理の後に、樹脂パターンの表面の活性化処理が行われる。本発明において「活性化処理」とは、転化処理後の樹脂パターンが無電解金属めっき処理に供された場合における、樹脂パターンの金属析出触媒活性を向上させる処理をいう。前記転化処理だけでは最終的な樹脂パターンの金属析出触媒活性が充分ではないので、本発明の方法においては、十分な金属析出触媒活性を得るために、活性化処理が必要とされる。すなわち、本発明においては、樹脂パターン中の触媒前駆体の触媒への転化処理を行い、さらに該樹脂パターンの表面を活性化処理することにより、無電解金属めっき処理における金属析出触媒活性を有する樹脂パターンが形成される。なお、本発明においては、「樹脂パターン中の触媒前駆体の触媒への転化処理を行い、さらに該樹脂パターンの表面を活性化処理する」とあるが、これは、当該活性化処理が転化処理完了後に行われる態様だけでなく、活性化処理と転化処理が同時に行われるような態様も包含する。

20

【0049】

活性化処理としては、転化処理後の樹脂パターン表面の金属析出触媒活性を向上させる処理であれば特に限定されるものではない。好ましくは、活性化処理は、樹脂パターンの表面に触媒を露出させる触媒露出処理である。触媒露出処理により、樹脂パターン中に存在する触媒が樹脂パターンの表面に露出し、金属析出触媒活性が向上すると共に、該処理によって樹脂パターン表面に微細な凹凸が形成され、その後の無電解金属めっき処理により形成される金属被膜と樹脂との密着性が向上する。

30

触媒露出処理は、樹脂パターンの表面を物理的または化学的に研磨することにより行われ、例えば、酸素プラズマを用いたエッチング、UVオゾンエッチング、オゾンアッシング処理をはじめとするドライエッチング、過マンガン酸ナトリウムなどの薬液を使用するウェットエッチング、またウェットブラスト等の物理的研磨が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらの処理を組み合わせても良い。触媒露出処理により研磨、除去される樹脂パターンの厚さは、特に限定されるものではないが、好ましくは、 $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 、より好ましくは、 $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ である。

【0050】

一方、表面を研磨することなく活性化触媒を樹脂表面に露出することも可能である。例えば焼成における触媒の酸化を防止することを目的として窒素もしくは真空オープン中にて焼成を行うか、もしくは水素などの還元雰囲気中にて焼成を行う方法である。さらに、焼成過程にて酸化され触媒活性能力を失った触媒に対して、還元剤により還元処理を行うことも有用である。例えばホルマリン、水素化ホウ素ナトリウム、ジメチルアミンボラン等に代表される還元剤の水溶液等は特に有用である。

40

また、触媒露出に適した無機フィラーを樹脂中に導入する方法も利用可能である。無機フィラーとしては特に限定されるものではないが、好ましくは、シリカ等が挙げられる。特にエースマットOK 607もしくはエースマットOK-412等(いずれもDegussa社製)のシリカを樹脂中に導入することにより硬化後の樹脂表面には無機フィラーと同時に活性化触媒が露出する。これらの方法により触媒露出工程を経ることなく樹脂表面

50

に触媒活性面を露出させることが可能となる。

【0051】

また、本発明の感光性樹脂組成物による樹脂パターンの形成方法の1態様として、酸を含む下地樹脂パターンを基体上に形成し、該酸を含む下地樹脂パターンを有する基体に本発明の感光性樹脂組成物を適用し、次いで、該感光性樹脂組成物を加熱してソフトベークすることにより樹脂パターンを形成する方法が挙げられる。すなわち、本発明の1態様は、本発明の感光性樹脂組成物を、酸を含む下地樹脂パターンを有する基体上に塗布し、該感光性樹脂組成物を加熱してソフトベークすることにより樹脂パターンを形成し、該樹脂パターン中の触媒前駆体の触媒への転化处理を行い、さらに該樹脂パターンの表面を活性化処理して、無電解金属めっき処理における金属析出触媒活性を有する樹脂パターンを形成

10

する方法である。ここで、「ソフトベーク」とは、コーティング工程にて基体上に塗布された溶剤を含む樹脂組成物中より溶剤のみを加熱蒸発させる工程である。本ソフトベーク工程では液状感光性樹脂より溶剤を除去することが目的であり感光性樹脂の架橋及び硬化を目的としていない。よって60～130と比較的低温にて処理される。

【0052】

この方法によれば、基体上に存在する下地樹脂パターン中に含まれる酸が、ソフトベークにより上層の触媒前駆体を含む感光性樹脂組成物中に拡散し、上層の露光工程を経ることなく現像によりパターンニングが可能となる。この場合上層となる触媒前駆体を含む樹脂パターンは下地感光性樹脂のパターンに対し追従し、かつ被覆されたものとなる。ここで

20

【0053】

本発明の他の態様は、前記無電解金属めっき処理における金属析出触媒活性を有する樹脂

30

パターンを無電解金属めっき処理する、金属樹脂複合体の形成方法である。本発明の方法においては、上述の樹脂パターンを無電解金属めっき処理することにより、樹脂パターン上に露出した触媒金属元素が、無電解金属めっき処理における金属の析出を触媒し、樹脂パターン上に金属被膜が形成される。

本明細書における無電解金属めっき処理方法は、既に上述した通りであり、樹脂パターン上に露出した触媒金属元素の種類に応じて、任意の、公知の無電解金属めっき処理方法が可能であり、例えば、無電解銅めっき処理、無電解ニッケルめっき処理、無電解ニッケル合金めっき処理、無電解金めっき処理、無電解スズめっき処理、無電解亜鉛めっき処理、無電解銀めっき処理、無電解コバルトめっき処理、および銅、ニッケル、金、スズ、亜鉛、銀およびコバルトからなる群から選択される金属元素を含む合金の無電解合金めっき

40

【0054】

前記方法により、本発明の他の態様である、金属樹脂複合体が形成される。前記方法により形成される金属樹脂複合体としては、特に限定されるものではないが、好ましくは、半導体、半導体パッケージ、プリント基板、プリント基板 LCD、FPD、有機ELディスプレイ、EMIシールド用プラスチック複合体などが挙げられる。

また、金属樹脂複合体は、さらに無電解金属めっき処理、電解金属めっき処理等の処理に供され得る。これにより、例えば、樹脂パターンとして形成されたバイア、トレンチなどを金属で充填することが可能となる。

50

【 0 0 5 5 】

ここで、本発明の感光性樹脂組成物は樹脂中に金属元素を導入するため、単体では絶縁信頼性が劣る。本発明の感光性樹脂組成物を絶縁樹脂上に塗布し、セミアディティブ法で配線を形成する場合、配線として不要な部分の導体薄膜層は硫酸、過酸化水素をはじめとするエッチング液にて除去を行うが、本発明の感光性樹脂組成物は絶縁樹脂上に残るであろう。つまり、そのままでは、配線間の絶縁信頼性が損なわれるため、これを除去する方法が必要となるが、銅またはニッケルなどの導体配線をエッチングマスクとしてドライエッチングを行うことにより除去が可能であるという点で、本発明は、配線形成方法である、

バイア、トレンチへのめっきプロセスに有用である。

以下、本発明の実施例が記載されるが、該実施例は本発明を詳述するためのものであり、本発明の範囲を限定するものではない。

10

【 0 0 5 6 】

【実施例】

以下の実施例においては、次の組成を有する感光性樹脂が使用された：

ポリパラビニルフェノール（丸善石油化学株式会社製、マルカリンカー M S 4 P）17.8重量部；

フェノールピフェニレン樹脂（軟化点 79 ；OH当量 207 g / e q）：（明和化成株式会社製 フェノール樹脂 M E H - 7 8 5 1 M）5.9重量部；

エポキシ樹脂：ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン株式会社製、エピコート 8 2 8）24.5重量部；

20

架橋剤：ヘキサメトキシメチル化メラミン（三井サイテック株式会社製）24.5重量部；

光酸発生剤：トリアリルスルフォニウムヘキサフルオロフォスフェート 2.0重量部；

増感剤：2 - エチル - 9 , 1 0 - ジメトキシアントラセン 0.4重量部；

シランカップリング剤： - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（東レ・ダウケミカル・シリコン株式会社製）1.2重量部

P M A : 1 - メトキシ - 2 - プロピルアセテート 38.8重量部

【 0 0 5 7 】

実施例における金属樹脂複合体は、特に示されない限り、以下の工程 1 ~ 1 0 を順に行うことにより形成された。

30

工程 1：樹脂コーティング工程として、上記感光性樹脂、触媒前駆体、粘度調節のためプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（P M A）を各実施例または比較例に示される量で混合して調製された感光性樹脂組成物を、ガラス基体上にスピンコーティングして、乾燥後の膜厚が 2 μ m 程度となるように塗布した。

工程 2：感光性樹脂組成物が塗布された基体をオープン中で 7 5 、 3 0 分間加熱した。

工程 3：基体をクロムによる配線パターンが印刷された石英マスクでマスクし、放射線として、高圧水銀ランプによる紫外線（i 線、g 線、h 線を含む）を用い、照射量 i 線にて 7 5 0 m J で露光を行った。

工程 4：露光後の基体を 7 5 、 4 0 分間、オープンで露光後バークした。

工程 5：基体を 2 3 、 2 分間現像液（テトラメチルアンモニウムヒドロオキシド（T M A H）2.38重量%）に浸漬し、現像を行い、樹脂パターンを形成させた。

40

工程 6：樹脂パターンを有する基体を 1 3 0 、 3 0 分間オープンで加熱し、プレ硬化を行った。

工程 7：樹脂パターンを有する基体を樹脂の硬化条件である 1 7 5 で、3時間オープンで加熱した。

工程 8：樹脂パターンを有する基体を、触媒前駆体の分解温度である 2 0 0 で、10分間オープンで加熱した。

工程 9：酸素プラズマを用いて（R I E 2 0 0 L 株式会社 S a m c o インターナショナル研究所製）、樹脂パターンの表面をプラズマエッチングした。エッチング量は 0.3 ~ 0.5 μ m 程度であった。

50

工程10：樹脂パターンを有する基体を、無電解ニッケル合金めっきRONAMAX SMT-115 (Shipley Company L.L.C.製)に、85℃、1分の条件で浸漬し、樹脂パターン上にニッケル被膜を形成させた。

【0058】

実施例1～9

実施例1～9として、表1に示す配合物を用い、金属樹脂複合体の形成を行った。実施例1、実施例2および3は工程9を上述の通り行ったが、実施例4～6(比較例)は工程9を行わず、工程8の後、工程10を行った。また実施例7～9では同じく工程9を行わず、研磨用不織布(スコッチブライト(商標)、3M株式会社製)を用いて樹脂表面の物理研磨を行った。エッチング量は0.5μmであった。実施例1～9にて使用した触媒前駆体であるパラジウムレジネートはパラジウムネオオクタノエートを含み、炭素数8、分解温度200℃、暗赤色油状の物質であった。また、該触媒前駆体中のパラジウム量は23重量%であった。

【0059】

【表1】

表1

実施例	感光性樹脂重量	触媒前駆体重量	PMA重量	工程9	Ni析出
1	24.5g	0.15g	5g	あり	なし
2	24.5g	0.25g	5g	あり	あり
3	24.5g	0.50g	5g	あり	あり
4	24.5g	0.15g	5g	なし	なし
5	24.5g	0.25g	5g	なし	なし
6	24.5g	0.50g	5g	なし	なし
7	24.5g	0.15g	5g	物理研磨	なし
8	24.5g	0.25g	5g	物理研磨	あり
9	24.5g	0.50g	5g	物理研磨	あり

【0060】

実施例2、3、8、9においては、樹脂パターン上にニッケルの析出が認められ、本発明の方法が、金属樹脂複合体の形成に有効であることが明らかとなった。

これに対して、実施例4～6(比較例)の結果から明らかのように、工程9のプラズマエッチングを行わない場合には、樹脂パターン上にニッケルの析出は認められなかった。これにより、エッチング工程等の触媒露出処理をはじめとする、樹脂パターンの表面の活性化処理が必要であることが明らかとなった。

また、実施例1～9には示していないが、プラズマエッチングだけでなく、過マンガン酸ナトリウムを用いたウェットエッチング、ウェットブラスト等による物理的研磨によっても、ニッケルの析出が認められ、本発明においては、樹脂パターンの触媒露出処理が必要であることが明らかとなった。

また、実施例1、7においては、工程9は行われたものの、ニッケルの析出は認められなかった。これは、触媒前駆体の量が少なかったためと考えられる。

【0061】

実施例10～18

実施例10～18では、表2に示す種々の触媒前駆体を用い、ニッケルの析出を検討した。また、表中の工程8の温度は、各触媒前駆体の分解温度である。

触媒前駆体としては、実施例11では、Degussa社製パラジウムレジネート化合物Pd-C10(分解温度210℃、茶色油状物)；実施例12では、Degussa社製

パラジウムレジネート化合物 Pd - C 8 (パラジウムネオオクタノエート含有、分解温度 200、茶色油状物) ; 実施例 13 では、Heraeus 社製パラジウムレジネート化合物 MR - 4602P (パラジウムネオデカノエート含有、分解温度 210、茶色油状物) を使用した。その他の実施例において使用された触媒前駆体は、全て直鎖アルキルカルボン酸の金属塩であり、金属種、アルキルカルボン酸の炭素数、およびその性状が表 2 に示される。

【0062】

【表 2】

表2

実施例	感光性樹脂 重量	触媒前駆体				PMA 重量	工程8	Ni析出
		金属種	炭素数	添加量	性状			
10	24.5g	Pd	8	0.25g	暗赤色油状物、Pd含有量23重量%	5g	200°C、10min	あり
11	24.5g	Pd	10	0.25g	茶色油状物、Pd含有量23重量%	5g	210°C、10min	あり
12	24.5g	Pd	8	0.25g	暗赤色油状物、Pd含有量27重量%	5g	200°C、10min	あり
13	24.5g	Pd	10	0.25g	茶色油状物、Pd含有量25重量%	5g	210°C、10min	あり
14(参考例)	24.5g	Ag	4	0.25g	茶色結晶、Ag含有量51重量%	5g	180°C、10min	あり
15	24.5g	Ag	6	0.25g	白色結晶、Ag含有量48重量%	5g	240°C、10min	あり
16	24.5g	Ag	7	0.25g	白色結晶、Ag含有量46重量%	5g	240°C、10min	あり
17	24.5g	Ag	10	0.25g	白色結晶、Ag含有量39重量%	5g	230°C、10min	あり
18	24.5g	Pd	16	0.25g	茶色結晶、Pd含有量19重量%	5g	250°C、10min	あり

【0063】

触媒前駆体が異なっても、各触媒前駆体の分解温度に加熱することにより、ニッケルの析出が認められ、触媒前駆体を分解温度まで加熱することにより本発明の方法が達成できることが明らかとなった。

【0064】

実施例19～23

10

20

30

40

50

実施例 19 ~ 23 では、本発明の方法により形成された金属樹脂複合体と、従来の無電解金属めっきプロセスおよびスパッタリングにより形成された金属樹脂複合体とで、導体薄膜の密着強度の比較を行った。密着強度は、JIS - C 6 4 8 1 の方法に従い、万能試験機を用いて引きはがし強度を測定した。本実施例において使用された感光性樹脂組成物は、上記感光性樹脂重量 2 4 . 5 g、PMA 重量 5 g、触媒前駆体 0 . 2 5 g であった。

実施例 19 においては、上記工程 1 ~ 10 を行い樹脂パターン上にニッケル薄膜を析出させた後、さらに電解銅めっき処理を行い、該ニッケル上に 20 μm の銅めっき被膜を生じさせた。実施例 19 においては、触媒前駆体として、パラジウムネオデカノエート (H e r a e u s 社製パラジウムレジネート化合物 MR - 4 6 0 2 P、パラジウムネオデカノエート含有、分解温度 2 1 0 °C、茶色油状物、パラジウム含有量 2 5 重量%) を 0 . 2 5 g 使用した。

実施例 20 (比較例) では、従来のプロセスとして、触媒前駆体を含まない上述の感光性樹脂組成物を用いて工程 1 ~ 8 を行い、工程 9 のプラズマエッチングで 1 μm のエッチングを行った後に、無電解ニッケルめっきにおける通常の処理、すなわち、コンディショニング、触媒化、触媒活性化、無電解ニッケルめっきの工程で金属樹脂複合体を形成し、さらに実施例 19 と同様に、20 μm の銅めっき被膜を形成した。

実施例 21 (比較例) では、無電解ニッケルめっきの代わりに無電解銅めっきを用いたことを除き、実施例 20 と同様に銅めっき被膜を形成した。

実施例 22 (比較例) では、工程 1 ~ 8 を行い、工程 9 のプラズマエッチングで 1 μm のエッチングを行った後に、Ti をスパッタリングで 5 0 0 nm の厚さに堆積させ、さらにスパッタリングで Cu を 3 0 0 0 nm の厚さに堆積させた。

実施例 23 (参考例) では、Ti の代わりに Cr がスパッタリングされたことを除き、実施例 22 と同様の方法が行われた。

【 0 0 6 5 】

【表 3】

表3

実施例	触媒前駆体の使用の有無	金属化	ピール強度 kN/m
19	使用	無電解Niめっき	0.290
20	使用せず	無電解Niめっき	0.050
21	使用せず	無電解Cuめっき	0.050
22	使用せず	Ti/Cuスパッタリング	0.050
23	使用せず	Cr/Cuスパッタリング	0.292

【 0 0 6 6 】

本発明の方法 (実施例 19) により形成された金属樹脂複合体における金属と樹脂の密着性は、従来、樹脂との密着性が良好であるとされる Cr / Cu スパッタリング (実施例 23) と同程度であり、他の方法 (実施例 20 ~ 22) により製造された金属樹脂複合体と比べて優れた密着性を有することが明らかとなった。

【 0 0 6 7 】

実施例 24

実施例 24 においては、工程 9 のプラズマエッチング処理時間が 2 . 5 分間であることを、10 分間に変更したことを除き、実施例 19 と同じ条件で金属樹脂複合体の形成を試みた。

しかし、プラズマエッチング時間を長くした実施例 24 においては、ニッケルの析出は認められなかった。このことは、触媒前駆体を含む感光性樹脂組成物はドライエッチングをはじめとするエッチングによって完全に除去可能であることを示している。

【 0 0 6 8 】

実施例 2 5 および 2 6

実施例 2 5 および実施例 2 6 (比較例) は、工程 9 のプラズマエッチング処理時間を 2 . 5 分間処理後の表面形状を S E M にて観察した結果であり、S E M 写真がそれぞれ図 1 および 2 に示される。S E M 写真にて観察されるとおり、実施例 2 5 すなわち感光性樹脂内にパラジウム元素含有触媒前駆体を導入し、焼成後にプラズマエッチングを行った場合には、触媒前駆体を使用しなかった実施例 2 6 よりも、凹凸の大きな表面形状が得られた。これは樹脂中に生成したパラジウム核が異方性の高い酸素プラズマに対してエッチングマスクとなり、その結果パラジウム核の露出及び樹脂の選択エッチングが進行したためであると考えられる。またこれらの表面の凹凸は後工程にて被覆される無電解めっきのつきまわり性を向上させ、樹脂に対する密着性向上に寄与している。

10

【 0 0 6 9 】

実施例 2 7 ~ 4 6

実施例 2 7 ~ 4 6 では、触媒前駆体の各種溶媒に対する安定性を検討した。表 4 に示される量で、触媒前駆体が溶媒に混合され、攪拌の後 2 3 にて静置し、一定時間後に目視にて沈殿の生成の有無を評価した。なお、実施例 4 5 および 4 6 では、分解抑制剤として、それぞれ、エポキシ樹脂 (ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 ; ジャパンエポキシレジン株式会社製、エピコート 8 2 8)、シランカップリング剤 (- グリシドキシプロピルトリメトキシシラン ; 東レ・ダウケミカル・シリコン株式会社製) をさらに添加して触媒前駆体の安定性を評価した。実施例 2 7 ~ 4 6 に使用された触媒前駆体は、パラジウムネオデカノエート (H e r a e u s 社製パラジウムレジネート化合物 M R - 4 6 0 2 P、パラジウムネオデカノエート含有、分解温度 2 1 0 、茶色油状物、パラジウム含有量 2 5 重量%) であった。結果を表 4 に示す。

20

【 0 0 7 0 】

【 表 4 】

表4

実施例	溶媒名称	溶媒 添加量	触媒前駆体 添加量	分解抑制剤 添加量	分解
27	2-フェノキシエタノール	47.5g	2.5g	-	溶解せず
28	4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オン	47.5g	2.5g	-	溶解せず
29	エチレンジグリコール	47.5g	2.5g	-	溶解せず
30	γブチロラクトン	47.5g	2.5g	-	溶解せず
31	2-メトキシエタノール	47.5g	2.5g	-	溶解せず
32	1,3-ジメチル-2-イミダゾリジン	47.5g	2.5g	-	3時間
33	2-(2-プトキシエトキシ)エタノール	47.5g	2.5g	-	2日
34	エチレンジグリコールモノエチルエーテル	47.5g	2.5g	-	2日
35	1-メトキシ-2-プロパノール	47.5g	2.5g	-	2日
36	メチルエチルケトン	47.5g	2.5g	-	5日
37	アセトン	47.5g	2.5g	-	5日
38	4-ヒドロキシ-4-メチルペンタン	47.5g	2.5g	-	5日
39	PMA	47.5g	2.5g	-	5日
40	イソホロン	47.5g	2.5g	-	5日
41	フタル酸ジ-n-ブチル	47.5g	2.5g	-	30日以上
42	酢酸ブチル	47.5g	2.5g	-	30日以上
43	乳酸エチル	47.5g	2.5g	-	30日以上
44	乳酸エチル	49.75g	0.25g	-	2日
45	乳酸エチル	39.75g	0.25g	エポキシ樹脂、10g シランカップリング剤 0.5g	30日以上
46	乳酸エチル	49.25g	0.25g	-	30日以上

【 0 0 7 1 】

実施例 27 ~ 31 に示される溶媒は触媒前駆体を全く溶解しなかった。実施例 32 の溶媒

10

20

30

40

50

は静置後3時間にて沈澱発生、実施例33～35及び実施例44の溶媒は静置後2日にて沈澱発生、実施例36～40の溶媒は静置後5日にて沈澱発生、実施例41～43及び実施例45～46の溶媒は静置後30日以上経過しても沈澱発生は認められなかった。すなわち触媒前駆体を溶解する溶剤としては乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸ブチルに代表されるエステル系が特に有用であり、沈澱抑制剤としてはエポキシ樹脂およびシランカップリング剤が有効であることが明らかとなった。

また、溶剤中の触媒前駆体濃度が高い場合、沈澱の発生は抑制された。これらエポキシ樹脂やシランカップリング剤の添加、および触媒前駆体濃度の増大による沈澱抑制効果は、溶剤に対する触媒前駆体の液なじみ、すなわち相溶性が向上したことに起因すると考えられる。

【0072】

実施例47～50

実施例47～50では、下地樹脂として触媒前駆体を含まない、上記感光性樹脂を用いてガラス基体上に樹脂パターンを形成し、続いて、触媒前駆体(0.25g)、上記感光性樹脂(24.5g)およびPMA(5g)を含む感光性樹脂組成物を樹脂パターンが形成されたガラス基体上に塗布した。下地樹脂である、触媒前駆体を含まない感光性樹脂のパターン形成方法は、工程1で乾燥後の膜厚が10 μ mとなるよう塗布したことを除き、工程1～工程5の方法を用いて下地樹脂パターンを形成した。また、触媒前駆体を含む感光性樹脂の塗布方法は工程1および工程2に従って行った。また、実施例47～50に使用された触媒前駆体は、パラジウムネオデカノエート(Heraeus社製パラジウムレジネート化合物MR-4602P、パラジウムネオデカノエート含有、分解温度210、茶色油状物、パラジウム含有量25重量%)であった。

実施例47では樹脂パターンの形成されたガラス基体上に、触媒前駆体を含む上記感光性樹脂組成物を乾燥後の膜厚が2 μ m程度となるように塗布した。続いて工程2を行い、工程3および工程4を経ることなく工程5～10を行った。

実施例48では紫外線照射による下地樹脂中の酸の量を増大にすることを目的として、触媒前駆体を含む感光性樹脂を塗布する前に、すなわち下地樹脂のみに2000mJ(i線)の紫外線全面照射を行う以外は実施例47と同一の処理を行った。

実施例49(比較例)では下地樹脂中の酸の量を減少させることを目的として、触媒前駆体を含む感光性樹脂を塗布する前にオープンにて130、30分間、ベーキングを行う以外は実施例47と同一の処理を行った。このベーキングにより下地樹脂中の酸は樹脂硬化に消費されるため減少する。

実施例50(比較例)では実施例49と同じく触媒前駆体を含む感光性樹脂を塗布する前にオープンにて130、30分間、ベーキングを行った後、2000mJ(i線)の紫外線照射を行う以外は実施例47と同一の処理を行った。

実施例47～50の結果を表5に示す。

【0073】

【表5】

表5

実施例	下地樹脂上の処理		Ni析出
	露光 2000mJ	ベーク 130°C,30分	
47	なし	なし	あり
48	あり	なし	あり
49	なし	あり	なし
50	あり	あり	なし

10

20

30

40

50

【 0 0 7 4 】

実施例 4 7 および実施例 4 8 では、ガラス基体上の下地樹脂がコーティングされていない部分の触媒前駆体を含む樹脂組成物は、工程 5 で除去され、下地樹脂パターン上にのみ触媒前駆体を含む感光性樹脂がコーティングされた。また、工程 1 0 により、樹脂パターン上にニッケルの析出が認められた。

実施例 4 9 (比較例) および実施例 5 0 (比較例) では、下地樹脂パターンの有無によらず触媒前駆体を含む感光性樹脂は工程 5 にて除去され、工程 1 0 によるニッケルの析出は認められなかった。

すなわち、下地樹脂パターン中に含まれる酸が、ソフトベークにより上層の触媒前駆体を含む感光性樹脂組成物中に拡散し、上層の露光工程を経ることなく現像によりパターンニングが可能になったものと考えられる。また、酸は下地樹脂の硬化反応の進行により消費、つまり触媒前駆体を含む感光性樹脂をコーティングする前にベーキング処理を行うことにより下地樹脂中に含まれる酸が消費されるので、下地樹脂上の触媒前駆体を含む感光性樹脂のコーティングが困難となる。そのため実施例 4 9 および 5 0 ではニッケルが析出しなかったものと考えられる。

10

【 0 0 7 5 】

【 発明の効果 】

以上、説明したように、本発明は、感光性樹脂組成物中に、無電解金属めっき処理における金属析出触媒活性を有する触媒元素を、触媒前駆体として含有させることにより、該感光性樹脂組成物から得られる樹脂パターン上だけに導体被膜を選択的に形成できるという有利な効果を有する。また、本発明は、エッチングによるパターンニング工程を経ることなく、被覆対象物上に導体パターンを形成できるという有利な効果を有する。また、本発明は、スパッタリングと比べて同等の密着強度を有する導体被膜が安価に對量に生産でき、従来の無電解金属めっきプロセスと比較して、煩雑なプロセス管理および浴管理、並びにパイロットラインの必要もなく、安定した製造プロセスによる導体被膜の形成を可能にするという有利な効果を有する。さらに、本発明は、従来のセミアディティブ法、サブトラクティブ法と比較して、より微細な配線を有する金属樹脂複合体を形成できるという有利な効果を有する。

20

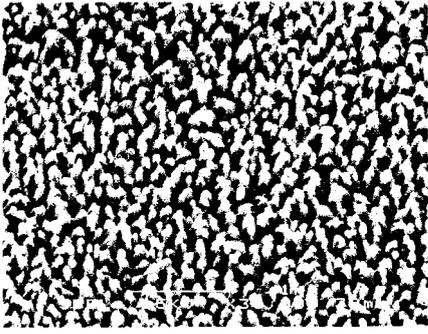
【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 図 1 は、本発明の感光性樹脂組成物から形成された樹脂パターンをプラズマエッチング処理した後の、表面形状を示す S E M 写真である。

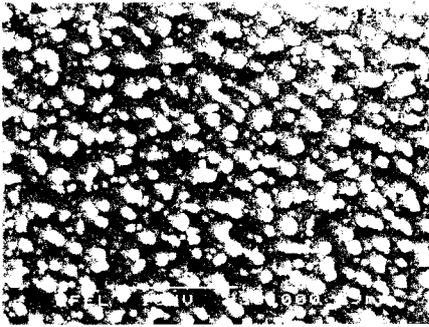
30

【 図 2 】 図 2 は、触媒前駆体を含まない感光性樹脂組成物から形成された樹脂パターンをプラズマエッチング処理した後の、表面形状を示す S E M 写真である。

【 1】



【 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 近藤 正樹
新潟県北蒲原郡笹神村大字女堂字金屋原 3 0 0 シプレイ・ファーイースト株式会社笹神工場内
- (72)発明者 神田 隆
新潟県北蒲原郡笹神村大字女堂字金屋原 3 0 0 シプレイ・ファーイースト株式会社笹神工場内

審査官 外川 敬之

- (56)参考文献 特開 2 0 0 2 - 0 3 0 2 1 6 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 2 9 0 0 1 2 (J P , A)
特開平 0 4 - 0 0 3 0 6 2 (J P , A)
特開平 0 4 - 0 5 8 2 4 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G03F 7/004
C23C 18/30
C23C 18/31
C23C 18/48
G03F 7/038