

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2017年9月14日(14.09.2017)



(10) 国際公開番号  
WO 2017/154913 A1

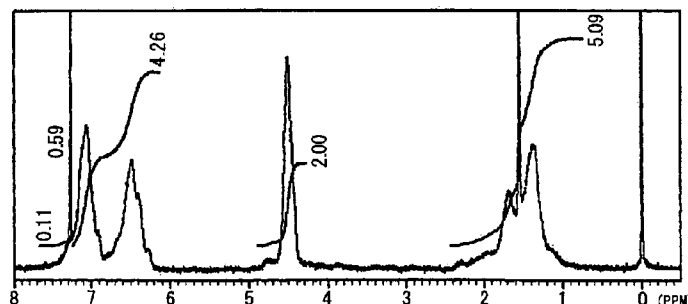
- (51) 国際特許分類:  
C23C 18/20 (2006.01) C08F 257/00 (2006.01)  
C08F 2/50 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)  
C08F 8/30 (2006.01) G03F 7/027 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/009029
- (22) 国際出願日: 2017年3月7日(07.03.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2016-045545 2016年3月9日(09.03.2016) JP
- (71) 出願人: 日産化学工業株式会社(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町三丁目7番地1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小島 圭介(KOJIMA, Keisuke); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4-8-8番地6 日産化学工業株式会社材料科学研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人はなぶさ特許商標事務所 (HANABUSA PATENT & TRADEMARK OFFICE); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台3丁目2
- 番地 新御茶ノ水アーバントリニティ Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: PHOTSENSITIVE ELECTROLESS PLATING UNDERCOAT AGENT

(54) 発明の名称: 感光性無電解めっき下地剤

[図1]



(57) Abstract: [Problem] To provide a novel electroless plating undercoat agent that is environmentally friendly, can be easily treated in a small number of steps, can easily form fine wiring of several micrometers in width by printing or photolithography, and is used in a pre-treatment step for electroless plating. [Solution] A photosensitive undercoat agent that is an undercoat agent for forming a metal plating film upon a base material by using electroless plating and includes: (a) a hyperbranched polymer having an ammonium group at the molecular terminals thereof and having a weight-average molecular weight of 1,000-5,000,000; (b) metal microparticles, (c) a polymerizable compound having at least one (meth) acryloyl group per molecule; (d) a photopolymerization initiator; and (e) a surfactant.

(57) 要約: 【課題】環境に配慮し、少ない工程数で簡便に処理でき、かつ印刷又はフォトリソグラフィーにより容易に幅数 μm といった微細な配線を形成可能な、無電解めっきの前処理工程として用いられる新たな無電解めっき下地剤を提供すること。【解決手段】基材上に無電解めっき処理により金属めっき膜を形成するための下地剤であって、(a) アンモニウム基を分子末端に有し且つ重量平均分子量が1,000~5,000,000であるハイパーブランチポリマー、(b) 金属微粒子、(c) 分子内に1個以上の(メタ)アクリロイル基を有する重合性化合物、(d) 光重合開始剤、及び(e) 界面活性剤を含む感光性下地剤。



WO 2017/154913 A1

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

**発明の名称**：感光性無電解めっき下地剤

### 技術分野

[0001] 本発明は、ハイパーブランチポリマー、金属微粒子、重合性化合物及び光重合開始剤を含む感光性下地剤に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、パソコン、携帯電話、ウェアラブル端末などのデバイスの小型化に伴い、パターンの高密度化や、透過率や視認性が高い配線を透明基板上に形成するために、微細配線パターンを容易に形成する手法が求められている。

[0003] 微細配線を形成する手段の一つに、フォトリソグラフィーにより無電解めっき触媒をパターンニングした後、無電解めっきを施す方法が開示されている（特許文献1）。具体的には、無電解めっきの触媒となる金属錯体、金属イオン又は金属コロイドなどを感光性樹脂に混合した材料が用いられ、フォトマスクを介したUV露光、現像により、格子状などの任意のパターンの下地を形成し、これに無電解めっきを施すことにより導電性パターンを得る方法が開示されている。

[0004] また、無電解めっき下地剤として、アンモニウム基を有するハイパーブランチポリマー及びPd微粒子を含む組成物を使用することで、塗布後活性化工程を経ずに直接無電解めっき液へ浸漬させるだけで無電解めっきが形成される例が開示されている（特許文献2）。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0005] 特許文献1：特開平11-170421号公報

特許文献2：国際公開第2012/141215号パンフレット

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0006] 上記特許文献1では、金属コロイドの安定化剤として、PVPなどの保護

コロイドやドデシルベンゼンスルホン酸等の界面活性剤などが用いられるが、保護コロイドの分解や金属コロイドの凝集などによるワニスの安定性が懸念されるだけでなく、プロセスにおいては、現像時に触媒の洗浄が困難である場合が多い。また、無電解めっきの際に、目的部分以外にもめっきが析出することも問題となる。さらに、水溶性のレジストや金属安定剤を用いるため、パターンのにじみ、線太りなどのパターン形状の保持が問題となる。該特許文献では、得られた透明導電膜の透過率と抵抗値について議論されるのみであり、得られたパターンの線幅（形状）については詳細に言及されていない。

[0007] また液晶表示素子等に使用する透明電極には、画像の視認性が要求される。しかし、無電解めっきにより金属配線を形成した場合、形成された金属被膜が金属光沢を有し、それが外部光を反射するため、金属配線が目立たず画像視認性の高い明瞭な表示装置を製造することが難しいという問題がある。そのため、無電解めっきにより透明電極を形成する技術にあつては、形成した金属めっき被膜の裏面（透明基材面）における黒色化による金属光沢の抑制が求められる。

[0008] そこで本発明はこうした課題に着目し、環境に配慮し、少ない工程数で簡便に処理でき、かつフォトリソグラフィーにより容易に幅数 $\mu\text{m}$ といった微細な配線を形成可能な、無電解めっきの前処理工程として用いられる新たな無電解めっき下地剤の提供を目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、アンモニウム基を分子末端に有するハイパーブランチポリマーと金属微粒子、そしてここに特定の重合性化合物と光重合開始剤並びにアミン化合物及び多官能チオールとを組み合わせることで感光性下地剤を得、これを基材上に塗布して得られる層が、フォトリソグラフィーによりパターンニング可能であり、パターン化された無電解金属めっきの下地層を得られること、該下地層がめっき性に優れ、金属めっき膜と被めっき基材との密着性の向上に有用な層となることを見

出した。その際、めっき下地層形成用組成物に界面活性剤を添加することにより、細線でのめっき析出性が向上することを見出し、本発明を完成させた。

[0010] すなわち、本発明は、第1観点として、基材上に無電解めっき処理により金属めっき膜を形成するための下地剤であって、

(a) アンモニウム基を分子末端に有し且つ重量平均分子量が1,000～5,000,000であるハイパーブランチポリマー、

(b) 金属微粒子、

(c) 分子内に1個以上の(メタ)アクリロイル基を有する重合性化合物、

(d) 光重合開始剤、及び

(e) 界面活性剤

を含む感光性下地剤に関する。

第2観点として、前記(c)重合性化合物が、分子内に3個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物である、第1観点到記載の感光性下地剤に関する。

第3観点として、前記(c)重合性化合物が、分子内に3個以上の(メタ)アクリロイル基を有し且つオキシアルキレン基を有する化合物である、第1観点到第2観点到記載の感光性下地剤に関する。

第4観点として、さらに(f)アミノ基を有する化合物を含有する、第1観点到第3観点的うち何れか一つに記載の感光性下地剤に関する。

第5観点として、さらに(g)多官能チオールを含有する、第1観点到第4観点的うち何れか一つに記載の感光性下地剤に関する。

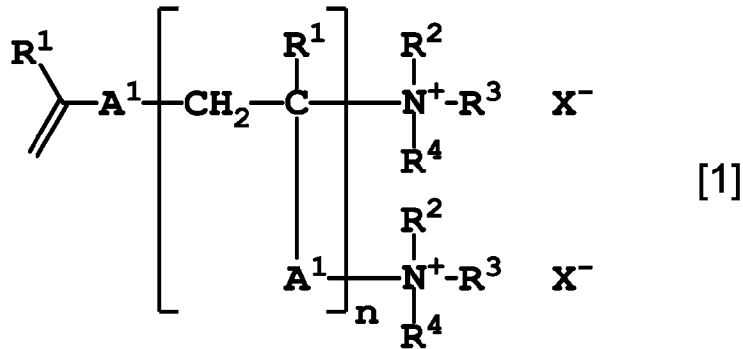
第6観点として、前記(f)アミノ基を有する化合物がアミノ基を有するアルコキシシラン化合物である、第4観点到第5観点到記載の感光性下地剤に関する。

第7観点として、前記(g)多官能チオールが4官能チオールである、第5観点到第6観点到記載の感光性下地剤に関する。

第8観点として、前記(a)ハイパーブランチポリマーが、式[1]で表さ

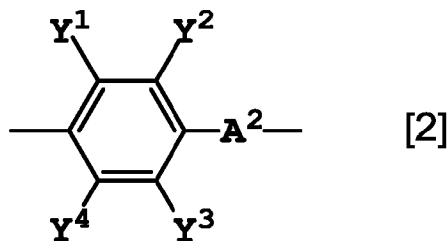
れるハイパーブランチポリマーである、第1観点乃至第7観点のうち何れか一つに記載の感光性下地剤に関する。

[化1]



(式中、R<sup>1</sup>はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表し、R<sup>2</sup>乃至R<sup>4</sup>はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1乃至20の直鎖状、枝分かれ状若しくは環状のアルキル基、炭素原子数7乃至20のアリールアルキル基又は-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>R<sup>5</sup>(式中、R<sup>5</sup>は水素原子又はメチル基を表し、mは2乃至100の整数を表す。)を表す(該アルキル基及びアリールアルキル基は、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アンモニウム基、カルボキシ基又はシアノ基で置換されていてもよい。)か、R<sup>2</sup>乃至R<sup>4</sup>のうちの2つの基が一緒になって、直鎖状、枝分かれ状又は環状のアルキレン基を表すか、又はR<sup>2</sup>乃至R<sup>4</sup>はそれらが結合する窒素原子と一緒に環を形成してもよく、X<sup>-</sup>は陰イオンを表し、nは繰り返し単位構造の数であって、5乃至100,000の整数を表し、A<sup>1</sup>は式[2]で表される構造を表す。)

[化2]

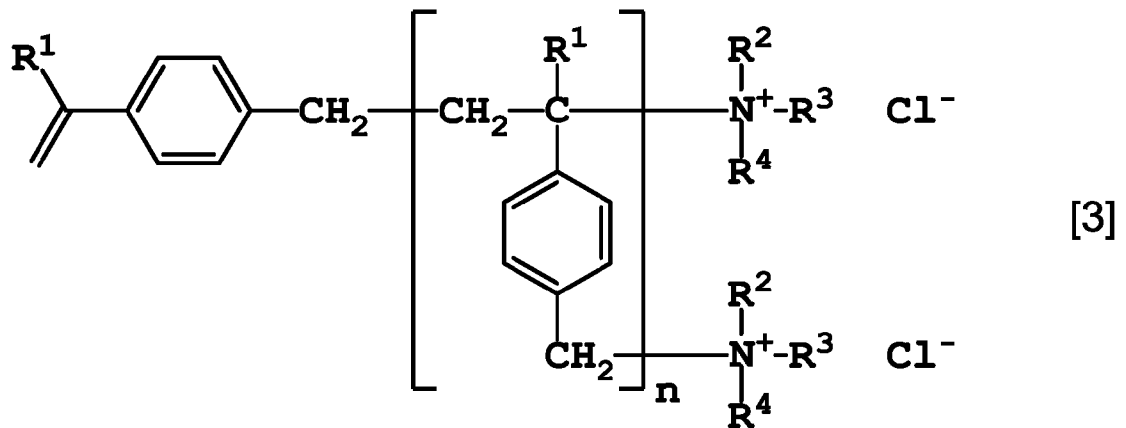


(式中、A<sup>2</sup>はエーテル結合又はエステル結合を含んでもよい炭素原子数1乃至30の直鎖状、枝分かれ状又は環状のアルキレン基を表し、Y<sup>1</sup>乃至Y<sup>4</sup>はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1乃至20のアルキル基、炭素原

子数 1 乃至 20 のアルコキシ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基又はシアノ基を表す。)

第 9 観点として、前記 (a) ハイパーブランチポリマーが、式 [3] で表されるハイパーブランチポリマーである、第 8 観点に記載の感光性下地剤に関する。

[化3]



(式中、 $R^1$  乃至  $R^4$  及び  $n$  は前記と同じ意味を表す。)

第 10 観点として、前記 (b) 金属微粒子が、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、パラジウム (Pd)、銀 (Ag)、スズ (Sn)、白金 (Pt) 及び金 (Au) からなる群より選択される少なくとも一種の金属の微粒子である、第 1 観点乃至第 9 観点のうち何れか一つに記載の感光性下地剤に関する。

第 11 観点として、前記 (b) 金属微粒子が、パラジウム微粒子である、第 10 観点に記載の感光性下地剤に関する。

第 12 観点として、前記 (b) 金属微粒子が、1~100 nm の平均粒径を有する微粒子である、第 1 観点乃至第 11 観点のうち何れか一つに記載の感光性下地剤に関する。

第 13 観点として、フォトリソグラフィによりパターン形成可能な層を形成するための、第 1 観点乃至第 12 観点のうち何れか一つに記載の感光性下地剤に関する。

第 14 観点として、第 1 観点乃至第 13 観点のうち何れか一つに記載の感

光性下地剤を用いて得られる、無電解めっき下地層に関する。

第15観点として、第14観点到に記載の無電解めっき下地層上に形成される、金属めっき膜に関する。

第16観点として、基材と、該基材上に形成された第14観点到に記載の無電解めっき下地層と、該無電解めっき下地層上に形成された第15観点到に記載の金属めっき膜とを具備する、金属被膜基材に関する。

第17観点として、下記A工程乃至C工程を含む、金属被膜基材の製造方法に関する。

A工程：第1観点到乃至第13観点的のうち何れか一つに記載の感光性下地剤を基材上に塗布し、下地層を具備する工程

B工程：印刷又はフォトリソグラフィーにより所望のパターンの下地層を形成する工程

C工程：パターンニングされた下地層を具備した基材を無電解めっき浴に浸漬し、金属めっき膜を形成する工程。

## 発明の効果

[0011] 本発明の感光性下地剤は、インクジェットなどの印刷により直接基材上にパターンを描画し、光硬化する手法や、基材上に塗布し、マスクを介してフォトリソグラフィーを実施することで容易にパターン化された無電解金属めっきの下地層を形成することができる。

また、本発明の感光性下地剤は、従来、金属めっき膜との密着性を高めるために基材上に形成されていたプライマー層を形成せずとも、基材との密着性に優れる下地層を形成することができる。さらに、本発明の感光性下地剤は、 $\mu\text{m}$ オーダーのパターン化されためっき下地層を形成することができ、各種配線技術にも好適に使用することができる。

## 図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、製造例1で製造した塩素原子を分子末端に有するハイパーブランチポリマー(HPS-C1)の $^1\text{H}$  NMRスペクトルを示す図である。

[図2]図2は、製造例2で製造したジメチルオクチルアンモニウム基を分子末



端に有するハイパーブランチポリマー（HPS-N(Me)<sub>2</sub>OctCl）の<sup>13</sup>C NMRスペクトルを示す図である。

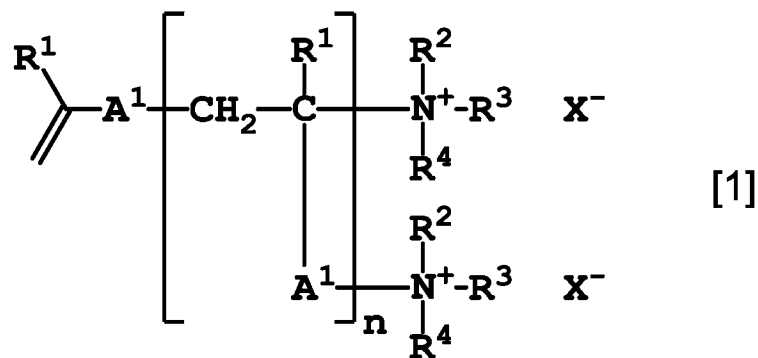
### 発明を実施するための形態

[0013] [下地剤]

< (a) ハイパーブランチポリマー >

本発明の感光性下地剤に用いられる (a) ハイパーブランチポリマーは、アンモニウム基を分子末端に有し且つ重量平均分子量が1,000~5,000,000であるポリマーであり、具体的には下記式 [1] で表されるハイパーブランチポリマーが挙げられる。

[化4]



前記式 [1] 中、R<sup>1</sup>は、それぞれ独立して水素原子又はメチル基を表す。

また、R<sup>2</sup>乃至R<sup>4</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1乃至20の直鎖状、枝分かれ状又は環状のアルキル基、炭素原子数7乃至20のアリールアルキル基、又は-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>R<sup>5</sup>（式中、R<sup>5</sup>は水素原子又はメチル基を表し、mは2乃至100の任意の整数を表す。）を表す。上記アルキル基及びアリールアルキル基は、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アンモニウム基、カルボキシ基又はシアノ基で置換されていてもよい。また、R<sup>2</sup>乃至R<sup>4</sup>のうち2つの基が一緒になって、直鎖状、枝分かれ状又は環状のアルキレン基を表すか、又はR<sup>2</sup>乃至R<sup>4</sup>並びにそれらが結合する窒素原子が一緒になって環を形成してもよい。

またX<sup>-</sup>は陰イオンを表し、nは繰り返し単位構造の数であって、5乃至100,000の整数を表す。

[0014] 上記R<sup>2</sup>乃至R<sup>4</sup>における炭素原子数1乃至20の直鎖状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、n-オクタデシル基、n-ノナデシル基、n-エイコシル基等が挙げられ、下地剤が無電解めっき液に溶出しにくい点で、炭素原子数8以上の基が好ましく、特にn-オクチル基が好ましい。枝分かれ状のアルキル基としては、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。環状のアルキル基としては、シクロペンチル環、シクロヘキシル環構造を有する基等が挙げられる。

またR<sup>2</sup>乃至R<sup>4</sup>における炭素原子数7乃至20のアリールアルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

さらに、R<sup>2</sup>乃至R<sup>4</sup>のうちの2つの基が一緒になった直鎖状のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基等が挙げられる。枝分かれ状のアルキレン基としては、メチルエチレン基、ブタン-1,3-ジイル基、2-メチルプロパン-1,3-ジイル基等が挙げられる。環状のアルキレン基としては、炭素原子数3乃至30の単環式、多環式、架橋環式の環状構造の脂環式脂肪族基が挙げられる。具体的には、炭素原子数4以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ、ペンタシクロ構造等を有する基を挙げることができる。これらアルキレン基は基中に窒素原子、硫黄原子又は酸素原子を含んでいてもよい。

そして、式[1]で表される構造でR<sup>2</sup>乃至R<sup>4</sup>並びにそれらと結合する窒素原子が一緒になって形成する環は、環中に窒素原子、硫黄原子又は酸素原子を含んでいてもよく、例えばピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、キノリン環、ビピリジル環等が挙げられる。

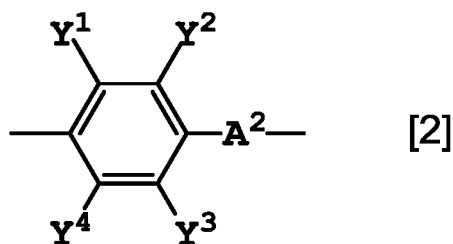
これらR<sup>2</sup>乃至R<sup>4</sup>の組合せとしては、例えば、[メチル基、メチル基、メ

チル基]、[メチル基、メチル基、エチル基]、[メチル基、メチル基、*n*-ブチル基]、[メチル基、メチル基、*n*-ヘキシル基]、[メチル基、メチル基、*n*-オクチル基]、[メチル基、メチル基、*n*-デシル基]、[メチル基、メチル基、*n*-ドデシル基]、[メチル基、メチル基、*n*-テトラデシル基]、[メチル基、メチル基、*n*-ヘキサデシル基]、[メチル基、メチル基、*n*-オクタデシル基]、[エチル基、エチル基、エチル基]、[*n*-ブチル基、*n*-ブチル基、*n*-ブチル基]、[*n*-ヘキシル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘキシル基]、[*n*-オクチル基、*n*-オクチル基、*n*-オクチル基]等が挙げられ、中でも[メチル基、メチル基、*n*-オクチル基]、[*n*-オクチル基、*n*-オクチル基、*n*-オクチル基]の組合せが好ましい。

またX<sup>-</sup>の陰イオンとして好ましくはハロゲン原子、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>又はパーフルオロアルカンスルホナートが挙げられる。

[0015] 上記式 [1] 中、A<sup>1</sup>は下記式 [2] で表される構造を表す。

[化5]



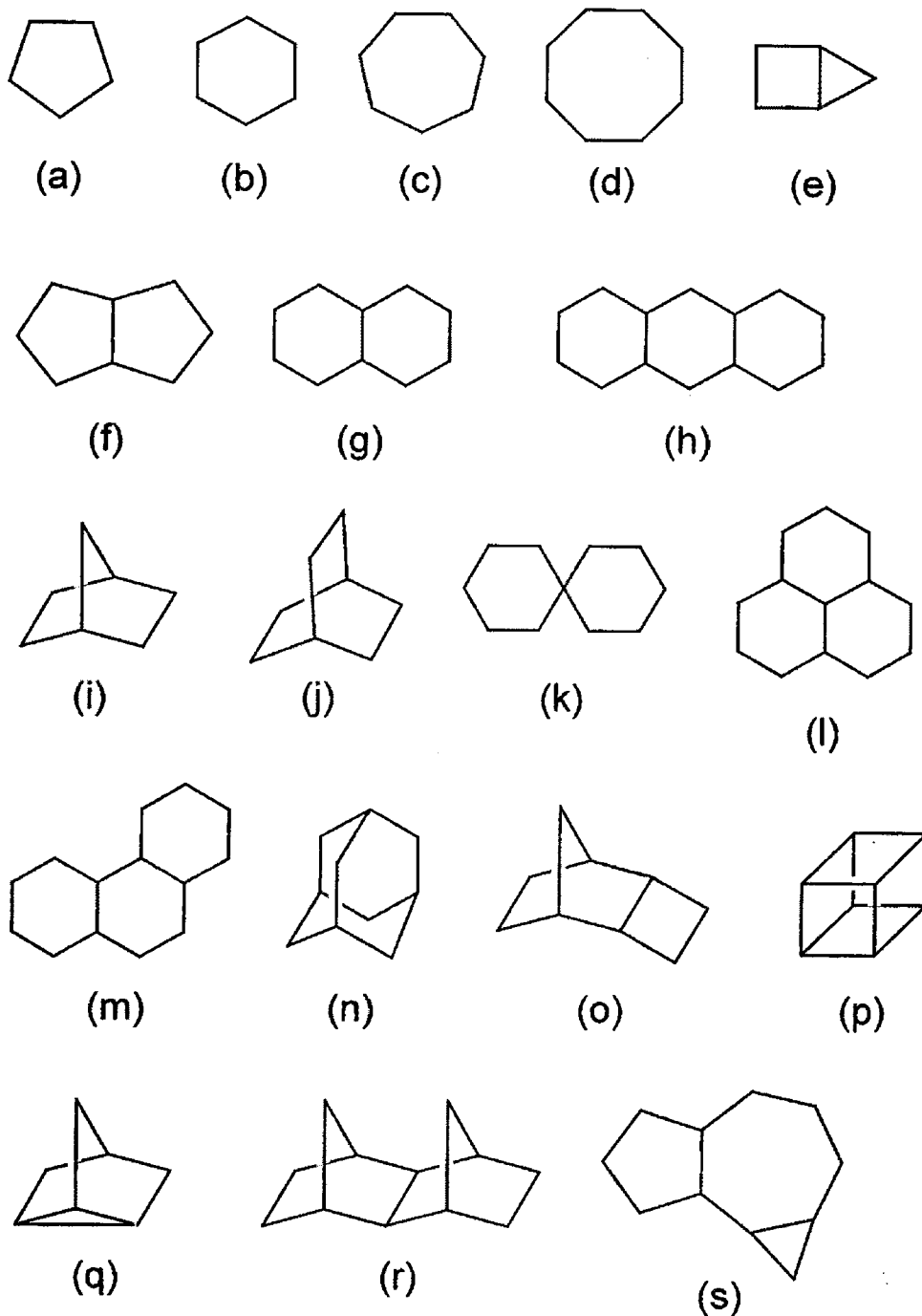
上記式 [2] 中、A<sup>2</sup>はエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素原子数 1 乃至 30 の直鎖状、枝分かれ状又は環状のアルキレン基を表す。

Y<sup>1</sup>乃至Y<sup>4</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数 1 乃至 20 のアルキル基、炭素原子数 1 乃至 20 のアルコキシ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基又はシアノ基を表す。

[0016] 上記A<sup>2</sup>のアルキレン基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基等の直鎖状アルキレン基、メチルエチレン基、ブタン-1, 3-ジイル基、2-メチルプロパン-1

、3-ジイル基等の枝分かれ状アルキレン基が挙げられる。また環状アルキレン基としては、炭素原子数3乃至30の単環式、多環式及び架橋環式の環状構造の脂環式脂肪族基が挙げられる。具体的には、炭素原子数4以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ、ペンタシクロ構造等を有する基を挙げることができる。例えば、下記に脂環式脂肪族基のうち、脂環式部分の構造例(a)乃至(s)を示す。

[化6]

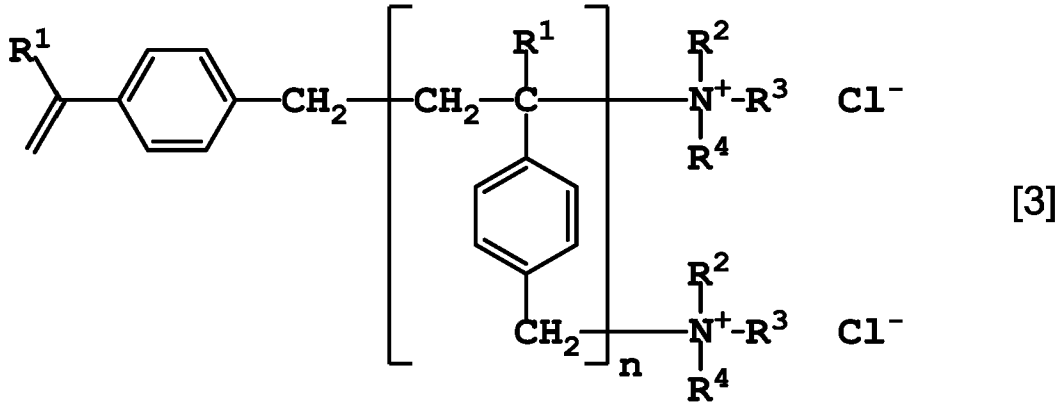


[0017] また上記式 [ 2 ] 中の Y<sup>1</sup>乃至 Y<sup>4</sup>の炭素原子数 1 乃至 20 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、n-ペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。炭素原子数 1 乃至 20 のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、n-ペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等が挙げられる。Y<sup>1</sup>乃至 Y<sup>4</sup>としては、水素原子又は炭

素原子数 1 乃至 20 のアルキル基が好ましい。

[0018] 好ましくは、本発明に用いられるハイパーブランチポリマーとしては、下記式 [3] で表されるハイパーブランチポリマーが挙げられる。

[化7]



前記式 [3] 中、 $R^1$ 、 $R^2$  乃至  $R^4$  及び  $n$  は上記と同じ意味を表す。

[0019] 本発明で用いる上記アンモニウム基を分子末端に有するハイパーブランチポリマーは、例えば、分子末端にハロゲン原子を有するハイパーブランチポリマーにアミン化合物を反応させることによって得ることができる。

なお、分子末端にハロゲン原子を有するハイパーブランチポリマーは、国際公開第 2008/029688 号パンフレットの記載に従い、ジチオカルバメート基を分子末端に有するハイパーブランチポリマーより製造することができる。該ジチオカルバメート基を分子末端に有するハイパーブランチポリマーは、市販品を用いることができ、日産化学工業（株）製のハイパーテック（登録商標）HPS-200 等を好適に使用可能である。

[0020] 本反応で使用できるアミン化合物は、第一級アミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、*n*-ペンチルアミン、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-ノニルアミン、*n*-デシルアミン、*n*-ウンデシルアミン、*n*-ドデシルアミン、*n*-トリデシルアミン、*n*-テトラデシルアミン、*n*-ペンタデシルアミン、*n*-ヘキサデシルアミン、*n*-ヘプタデシル

アミン、*n*-オクタデシルアミン、*n*-ノナデシルアミン、*n*-エイコシルアミン等の脂肪族アミン；シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン等の脂環式アミン；ベンジルアミン、フェネチルアミン等のアラルキルアミン；アニリン、*p*-*n*-ブチルアニリン、*p*-*tert*-ブチルアニリン、*p*-*n*-オクチルアニリン、*p*-*n*-デシルアニリン、*p*-*n*-ドデシルアニリン、*p*-*n*-テトラデシルアニリンなどのアニリン類、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミンなどのナフチルアミン類、1-アミノアントラセン、2-アミノアントラセンなどのアミノアントラセン類、1-アミノアントラキノンなどのアミノアントラキノン類、4-アミノビフェニル、2-アミノビフェニルなどのアミノビフェニル類、2-アミノフルオレン、1-アミノ-9-フルオレノン、4-アミノ-9-フルオレノンなどのアミノフルオレン類、5-アミノインダンなどのアミノインダン類、5-アミノイソキノリンなどのアミノイソキノリン類、9-アミノフェナントレンなどのアミノフェナントレン類等の芳香族アミンが挙げられる。更に、*N*-(*tert*-ブトキシカルボニル)-1,2-エチレンジアミン、*N*-(*tert*-ブトキシカルボニル)-1,3-プロピレンジアミン、*N*-(*tert*-ブトキシカルボニル)-1,4-ブチレンジアミン、*N*-(*tert*-ブトキシカルボニル)-1,5-ペンタメチレンジアミン、*N*-(*tert*-ブトキシカルボニル)-1,6-ヘキサメチレンジアミン、*N*-(2-ヒドロキシエチル)アミン、*N*-(3-ヒドロキシプロピル)アミン、*N*-(2-メトキシエチル)アミン、*N*-(2-エトキシエチル)アミン等のアミン化合物が挙げられる。

[0021] 第二級アミンとしては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジ-*n*-ペンチルアミン、エチルメチルアミン、メチル-*n*-プロピルアミン、メチル-*n*-ブチルアミン、メチル-*n*-ペンチルアミン、エチルイソプロピルアミン、エチル-*n*-ブチルアミン、エチル-*n*-ペンチルアミン、メチル-*n*-オクチルアミン、メチ

ルー $n$ -デシルアミン、メチルー $n$ -ドデシルアミン、メチルー $n$ -テトラデシルアミン、メチルー $n$ -ヘキサデシルアミン、メチルー $n$ -オクタデシルアミン、エチルイソプロピルアミン、エチルー $n$ -オクチルアミン、ジー $n$ -ヘキシルアミン、ジー $n$ -オクチルアミン、ジー $n$ -ドデシルアミン、ジー $n$ -ヘキサデシルアミン、ジー $n$ -オクタデシルアミン等の脂肪族アミン；ジシクロヘキシルアミン等の脂環式アミン；ジベンジルアミン等のアラールキルアミン；ジフェニルアミン等の芳香族アミン；フタルイミド、ピロール、ピペリジン、ピペラジン、イミダゾール等の窒素含有複素環式化合物が挙げられる。更に、ビス（2-ヒドロキシエチル）アミン、ビス（3-ヒドロキシプロピル）アミン、ビス（2-エトキシエチル）アミン、ビス（2-プロポキシエチル）アミン等が挙げられる。

[0022] 第三級アミンとしては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリー $n$ -プロピルアミン、トリー $n$ -ブチルアミン、トリー $n$ -ペンチルアミン、トリー $n$ -ヘキシルアミン、トリー $n$ -オクチルアミン、トリー $n$ -ドデシルアミン、ジメチルエチルアミン、ジメチルー $n$ -ブチルアミン、ジメチルー $n$ -ヘキシルアミン、ジメチルー $n$ -オクチルアミン、ジメチルー $n$ -ドデシルアミン、ジエチルー $n$ -デシルアミン、ジメチルー $n$ -ドデシルアミン、ジメチルー $n$ -テトラデシルアミン、ジメチルー $n$ -ヘキサデシルアミン、ジメチルー $n$ -オクタデシルアミン、ジメチルー $n$ -エイコシルアミン等の脂肪族アミン；ピリジン、ピラジン、ピリミジン、キノリン、1-メチルイミダゾール、4, 4'-ビピリジル、4-メチル-4, 4'-ビピリジル等の窒素含有複素環式化合物が挙げられる。

[0023] これらの反応で使用できるアミン化合物の使用量は、分子末端にハロゲン原子を有するハイパーブランチポリマーのハロゲン原子1モルに対して0.1~20モル当量、好ましくは0.5~10モル当量、より好ましくは1~5モル当量であればよい。

[0024] 分子末端にハロゲン原子を有するハイパーブランチポリマーとアミン化合物との反応は、水又は有機溶媒中で、塩基の存在下又は非存在下で行なうこ



とができる。使用する溶媒は、分子末端にハロゲン原子を有するハイパーブランチポリマーとアミン化合物を溶解可能なものが好ましい。さらに、分子末端にハロゲン原子を有するハイパーブランチポリマーとアミン化合物を溶解可能であるが、分子末端にアンモニウム基を有するハイパーブランチポリマーを溶解しない溶媒であれば、単離が容易となりさらに好適である。

本反応で使用できる溶媒としては、本反応の進行を著しく阻害しないものであればよく、水；イソプロパノール等のアルコール類；酢酸等の有機酸類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、1, 2-ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類；テトラヒドロフラン（THF）、ジエチルエーテル等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン（MIBK）、シクロヘキサノン等のケトン類；クロロホルム、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン化物；n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類；N, N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）等のアミド類が使用できる。これらの溶媒は1種を用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。また、使用量は、分子末端にハロゲン原子を有するハイパーブランチポリマーの質量に対して0.2~1,000倍質量、好ましくは1~500倍質量、より好ましくは5~100倍質量、最も好ましくは5~50倍質量の溶媒を使用することが好ましい。

[0025] 好適な塩基としては一般に、アルカリ金属水酸化物及びアルカリ土類金属水酸化物（例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム）、アルカリ金属酸化物及びアルカリ土類金属酸化物（例えば酸化リチウム、酸化カルシウム）、アルカリ金属水素化物及びアルカリ土類金属水素化物（例えば水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化カルシウム）、アルカリ金属アミド（例えばナトリウムアミド）、アルカリ金属炭酸塩及びアルカリ土類金属炭酸塩（例えば炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム）、アルカリ金属重炭酸塩（例えば重炭酸ナトリウム）等の無

機化合物、並びにアルカリ金属アルキル、アルキルマグネシウムハロゲン化合物、アルカリ金属アルコキシド、アルカリ土類金属アルコキシド、ジメトキシマグネシウム等の有機金属化合物が使用される。特に好ましいのは、炭酸カリウム及び炭酸ナトリウムである。また、使用量は、分子末端にハロゲン原子を有するハイパーブランチポリマーのハロゲン原子1モルに対して0.2~10モル当量、好ましくは0.5~10モル当量、最も好ましくは1~5モル当量の塩基を使用することが好ましい。

[0026] この反応では反応開始前に反応系内の酸素を十分に除去することが好ましく、窒素、アルゴン等の不活性気体で系内を置換するとよい。反応条件としては、反応時間は0.01~100時間、反応温度は0~300℃から、適宜選択される。好ましくは反応時間が0.1~72時間で、反応温度が20~150℃である。

[0027] 第三級アミンを用いた場合、塩基の存在/非存在に関わらず、式[1]で表されるハイパーブランチポリマーを得ることができる。

塩基の非存在下で、第一級アミン又は第二級アミン化合物と分子末端にハロゲン原子を有するハイパーブランチポリマーを反応させた場合、それぞれに対応するハイパーブランチポリマーの末端第二級アミン及び第三級アミンがプロトン化されたアンモニウム基末端のハイパーブランチポリマーが得られる。また、塩基を用いて反応を行った場合においても、有機溶媒中で塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素等の酸の水溶液と混合することにより、対応するハイパーブランチポリマーの末端第二級アミン及び第三級アミンがプロトン化されたアンモニウム基末端のハイパーブランチポリマーが得られる。

[0028] 前記ハイパーブランチポリマーは、ゲル浸透クロマトグラフィーによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwが1,000~5,000,000であり、より好ましくは2,000~200,000であり、最も好ましくは3,000~100,000である。また、分散度Mw(重量平均分子量)/Mn(数平均分子量)としては1.0~7.0であり、好ましくは1.1~6.0であり、より好ましくは1.2~5.0である。

## [0029] &lt; (b) 金属微粒子 &gt;

本発明の感光性下地剤に用いられる (b) 金属微粒子としては特に限定されず、金属種としては鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、パラジウム (Pd)、銀 (Ag)、スズ (Sn)、白金 (Pt) 及び金 (Au) 並びにこれらの合金が挙げられ、これらの金属の1種類でもよいし2種以上の併用でも構わない。中でも好ましい金属微粒子としてはパラジウム微粒子が挙げられる。なお、金属微粒子として、前記金属の酸化物を用いてもよい。

[0030] 前記金属微粒子は、例えば金属塩の水溶液を高圧水銀灯により光照射する方法や、該水溶液に還元作用を有する化合物 (所謂還元剤) を添加する方法等により、金属イオンを還元することによって得られる。例えば、上記ハイパーブランチポリマーを溶解した溶液に金属塩の水溶液を添加してこれに紫外線を照射する、又は、該ハイパーブランチポリマー溶液に金属塩の水溶液及び還元剤を添加するなどして、金属イオンを還元することにより、ハイパーブランチポリマーと金属微粒子の複合体を形成させながら、ハイパーブランチポリマー及び金属微粒子を含む下地剤を調製することができる。

[0031] 前記金属塩としては、塩化金酸、硝酸銀、硫酸銅、硝酸銅、酢酸銅、塩化スズ、塩化第一白金、塩化白金酸、 $Pt(dba)_2$  [dba=ジベンジリデンアセトン]、 $Pt(cod)_2$  [cod=1, 5-シクロオクタジエン]、 $Pt(CH_3)_2(cod)$ 、塩化パラジウム、酢酸パラジウム ( $Pd(OC(=O)CH_3)_2$ )、硝酸パラジウム、 $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$ 、 $Pd(dba)_2$ 、塩化ロジウム、酢酸ロジウム、塩化ルテニウム、酢酸ルテニウム、 $Ru(cod)(cot)$  [cot=シクロオクタトリエン]、塩化イリジウム、酢酸イリジウム、 $Ni(cod)_2$  等が挙げられる。

前記還元剤としては、特に限定されるものではなく、種々の還元剤を用いることができ、得られる下地剤に含有させる金属種等により還元剤を選択することが好ましい。用いることができる還元剤としては、例えば、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム等の水素化ホウ素金属塩；水素化ア

ルミニウムリチウム、水素化アルミニウムカリウム、水素化アルミニウムセシウム、水素化アルミニウムベリリウム、水素化アルミニウムマグネシウム、水素化アルミニウムカルシウム等の水素化アルミニウム塩；ヒドラジン化合物；クエン酸及びその塩；コハク酸及びその塩；アスコルビン酸及びその塩；メタノール、エタノール、イソプロパノール、ポリオール等の第一級又は第二級アルコール類；トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ジエチルメチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン（T M E D A）、エチレンジアミン四酢酸（E D T A）等の第三級アミン類；ヒドロキシルアミン；トリー $n$ -プロピルホスフィン、トリー $n$ -ブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリベンジルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリエトキシホスフィン、1, 2-ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン（D P P E）、1, 3-ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン（D P P P）、1, 1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン（D P P F）、2, 2'-ビス（ジフェニルホスフィノ）-1, 1'-ビナフチル（B I N A P）等のホスフィン類などが挙げられる。

[0032] 前記金属微粒子の平均粒径は1～100nmが好ましい。該金属微粒子の平均粒径を100nm以下とすることで、表面積の減少が少なく十分な触媒活性が得られる。平均粒径としては、75nm以下が更に好ましく、1～30nmが特に好ましい。

[0033] 本発明の感光性下地剤における上記（a）ハイパーブランチポリマーの添加量は、上記（b）金属微粒子100質量部に対して50～2,000質量部が好ましい。50質量部以上とすることで、上記金属微粒子を十分に分散させることができ、また2,000質量部以下とすることで、有機物含有量の増加に因る物性等の不具合を抑制することができる。より好ましくは、100～1,000質量部である。

[0034] <（c）分子内に1個以上の（メタ）アクリロイル基を有する重合性化合物>

本発明の感光性下地剤に用いられる（c）分子内に1個以上の（メタ）ア

クリロイル基を有する重合性化合物（以下、単に重合性化合物とも称する）としては、好ましくは分子内に3個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物が挙げられ、中でも好ましくは分子内に3個以上の（メタ）アクリロイル基を有し且つオキシアルキレン基を有する化合物が挙げられる。

上記オキシアルキレン基としては、炭素原子数2乃至4のオキシアルキレン基が好ましく、中でもオキシエチレン基  $[-OCH_2CH_2-]$  又はオキシプロピレン基  $[-OCH_2C(CH_3)H-]$  が好ましい。オキシアルキレン基は複数個が連結したポリ（オキシアルキレン）基であってもよく、その場合、一種のオキシアルキレン基を単独で有していてもよく、或いは二種以上を組み合わせて有していてもよい。複数種のオキシアルキレン基を有する場合、それらの結合はブロック結合及びランダム結合の何れであってもよい。

なお、本発明では（メタ）アクリレート化合物とは、アクリレート化合物とメタクリレート化合物の両方をいう。例えば（メタ）アクリル酸は、アクリル酸とメタクリル酸をいう。

[0035] 上記重合性化合物としては、ウレタンアクリル系、エポキシアクリル系、各種（メタ）アクリレート系等の（メタ）アクリロイル基を1個以上含有するモノマー、特に前記（メタ）アクリロイル基を3個以上含有する多官能モノマー等が挙げられる。

これら重合性化合物の中でも、（メタ）アクリロイル基を3個以上有し且つオキシアルキレン基を有する化合物、（メタ）アクリロイル基を3個以上有する多官能ウレタン（メタ）アクリレート化合物が好ましい。

以下、本発明の（c）重合性化合物として好適な化合物の一例を挙げるが、（c）重合性化合物はこれらの例示に限定されるものではない。

[0036] [(メタ)アクリロイル基を3個以上有し且つオキシアルキレン構造を有する化合物]

(1) 3官能（（メタ）アクリロイル基を3個有する）化合物

（メタ）アクリロイル基を3個有し且つオキシアルキレン構造を有する化合物（3官能化合物）としては、例えば、エチレンオキシド変性1, 1, 1

ートリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート [エチレンオキシド付加モル数3～30]、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート [エチレンオキシド付加モル数3～30]、プロピレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート [プロピレンオキシド付加モル数3～30]、エチレンオキシド変性グリセリントリ（メタ）アクリレート [エチレンオキシド付加モル数3～30]、プロピレンオキシド変性グリセリントリ（メタ）アクリレート [プロピレンオキシド付加モル数3～30]、トリス（2-（アクリロイルオキシ）エチル）イソシアヌレート、 $\epsilon$ -カプロラクトン変性トリス（2-（アクリロイルオキシ）エチル）イソシアヌレート [ $\epsilon$ -カプロラクトン付加モル数1～30]等が挙げられる。

[0037] 上記3官能化合物は、市販品を好適に使用でき、例えばビスコート#360 [大阪有機化学工業（株）製]；NKエステルA-GLY-9E、同A-GLY-20E、同AT-20E [以上、何れも新中村化学工業（株）製]；TMPEOTA、OTA480、EBECRYL（登録商標）135 [以上、何れもダイセル・オルネクス（株）製]等が挙げられる。

[0038] (2) 4官能（（メタ）アクリロイル基を4個有する）化合物

（メタ）アクリロイル基を4個有し且つオキシアルキレン構造を有する化合物（4官能化合物）としては、例えば、エチレンオキシド変性ジトリメチロールプロパントテトラ（メタ）アクリレート [エチレンオキシド付加モル数4～40]、エチレンオキシド変性ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート [エチレンオキシド付加モル数4～40]等が挙げられる。

[0039] 上記4官能化合物は、市販品を好適に使用でき、例えばNKエステルATM-4E、同ATM-35E [以上、何れも新中村化学工業（株）製]；EBECRYL（登録商標）40 [ダイセル・オルネクス（株）製]等が挙げられる。

[0040] (3) 5官能以上（（メタ）アクリロイル基を5個以上有する）の化合物

（メタ）アクリロイル基を5個以上有し且つオキシアルキレン構造を有す

る化合物（5官能以上の化合物）としては、例えば、エチレンオキシド変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート〔エチレンオキシド付加モル数6～60〕、エチレンオキシド変性トリペンタエリスリトールオクタ（メタ）アクリレート〔エチレンオキシド付加モル数6～60〕等が挙げられる。

[0041] 上記5官能以上の化合物は、市販品を好適に使用でき、例えばNKエステルA-DPH-12E〔新中村化学工業（株）製〕等が挙げられる。

[0042] [(メタ)アクリロイル基を3個以上有する多官能ウレタン(メタ)アクリレート化合物]

本発明の(c)重合性化合物として、ウレタン系化合物を併用することにより、後述する金属めっき被膜を形成後に該被膜の裏面の黒色化が達成できるため好ましい。

[0043] (1) 3官能((メタ)アクリロイル基を3個有する)ウレタン(メタ)アクリレート

(メタ)アクリロイル基を3個有する多官能ウレタン(メタ)アクリレート化合物の市販品の具体例としては、NKオリゴUA-7100〔新中村化学工業（株）製〕；EBECRYL（登録商標）204、同205、同264、同265、同294/25HD、同1259、同4820、同8311、同8465、同8701、同9260、KRM（登録商標）8296、同8667〔以上、何れもダイセル・オルネクス（株）製〕；紫光（登録商標）UV-7550B、同7000B、同7510B、同7461TE、同2750B〔以上、何れも日本合成化学工業（株）製〕等が挙げられる。

[0044] (2) 4官能((メタ)アクリロイル基を4個有する)ウレタン(メタ)アクリレート

(メタ)アクリロイル基を4個有する多官能ウレタン(メタ)アクリレート化合物の市販品の具体例としては、EBECRYL（登録商標）8210、同8405、KRM（登録商標）8528〔以上、何れもダイセル・オルネクス（株）製〕；紫光（登録商標）UV-7650B〔日本合成化学工業

(株) 製] 等が挙げられる。

[0045] (3) 5官能以上 ((メタ) アクリロイル基を5個以上有する) のウレタン (メタ) アクリレート

(メタ) アクリロイル基を5個以上有する多官能ウレタン (メタ) アクリレート化合物 (5官能以上のウレタン (メタ) アクリレート) としては、例えば、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレートとヘキサメチレンジイソシアネートとのウレタン化物、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレートとトルエンジイソシアネートとのウレタン化物、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレートとイソホロンジイソシアネートとのウレタン化物、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレートとヘキサメチレンジイソシアネートとのウレタン化物等が挙げられる。

[0046] 上記5官能以上のウレタン (メタ) アクリレートは、市販品を好適に使用でき、例えば

UA-306H、UA-306T、UA-306I、UA-510H [以上、何れも共栄社化学 (株) 製] ; NKオリゴU-6LPA、同U-10HA、同U-10PA、同U-1100H、同U-15HA、同UA-53H、同UA-33H [以上、何れも新中村化学工業 (株) 製] ; EBECRYL (登録商標) 220、同1290、同5129、同8254、同8301R、KRM (登録商標) 8200、同8200AE、同8904、同8452 [以上、何れもダイセル・オルネクス (株) 製] ; 紫光 (登録商標) UV-1700B、同6300B、同7600B、同7605B、同7610B、同7620EA、同7630B、同7640B、同7650B [以上、何れも日本合成化学工業 (株) 製] 等が挙げられる。

[0047] [その他の3個以上の (メタ) アクリロイル基を有する化合物]

上記 (メタ) アクリロイル基を3個以上有し且つオキシアルキレン構造を有する化合物並びに上記 (メタ) アクリロイル基を3個以上有する多官能ウレタン (メタ) アクリレート化合物以外の、本発明の (c) 重合性化合物として好適な化合物を以下に例示する。



[0048] (1) 3官能((メタ)アクリロイル基を3個有する)化合物

(メタ)アクリロイル基を3個有する化合物としては、1, 1, 1-トリメチロールエタントリ(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、ジトリメチロールプロパントリ(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、グリセリントリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0049] 上記(メタ)アクリロイル基を3個有する化合物は、市販品を好適に使用でき、例えばビスコート#295、同#300 [以上、何れも大阪有機化学工業(株)製]; ライトアクリレートTMP-A、同PE-3A、ライトエステルTMP [以上、何れも共栄社化学(株)製]; NKエステルA-9300、同A-9300-1CL、同A-TMM-3、同A-TMM-3L、同A-TMM-3LM-N、同A-TMPT、同TMPT [以上、何れも新中村化学工業(株)製]; PETIA、PETRA、TMPTA、EBECRYL (登録商標)180 [以上、何れもダイセル・オルネクス(株)製]等が挙げられる。

[0050] (2) 4官能((メタ)アクリロイル基を4個有する)化合物

(メタ)アクリロイル基を4個有する化合物としては、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0051] 上記(メタ)アクリロイル基を4個有する化合物は、市販品を好適に使用でき、例えばビスコート#300 [大阪有機化学工業(株)製]; ライトアクリレートPE-4A [共栄社化学(株)製]; NKエステルAD-TMP、同A-TMMT [以上、何れも新中村化学工業(株)製]; EBECRYL (登録商標)140、同1142、同180 [以上、何れもダイセル・オルネクス(株)製]等が挙げられる。

[0052] (3) 5官能以上((メタ)アクリロイル基を5個以上有する)の化合物

(メタ)アクリロイル基を5個以上有する化合物としては、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(

メタ) アクリレート、トリペンタエリスリトールオクタ (メタ) アクリレート等が挙げられる。

[0053] 上記 (メタ) アクリロイル基を 5 個以上有する化合物は、市販品を好適に使用でき、例えばビスコート # 802 [大阪有機化学工業 (株) 製] ; ライトアクリレート DPE-6A [共栄社化学 (株) 製] ; NK エステル A-9550、同 A-DPH [以上、何れも新中村化学工業 (株) 製] ; DPHA [ダイセル・オルネクス (株) 製] 等が挙げられる。

[0054] [分子内に 1 個又は 2 個の (メタ) アクリロイル基を有する (メタ) アクリレート化合物]

本発明の感光性下地剤に用いられる (c) 重合性化合物として、分子内に 1 個又は 2 個の (メタ) アクリロイル基を有する化合物としては、市販品をはじめとして種々の化合物を用いることができる。

例えば分子内に 1 個又は 2 個の (メタ) アクリロイル基を有するウレタン (メタ) アクリレート化合物は、前述したとおり、後述する金属めっき被膜を形成後に該被膜の裏面の黒色化の達成に寄与するとみられることから好適に併用できる。

[0055] [分子内に 1 個又は 2 個の (メタ) アクリロイル基を有するウレタン (メタ) アクリレート化合物]

(1) 単官能ウレタン (メタ) アクリレート

単官能ウレタン (メタ) アクリレート化合物は特に限定されないが、例えばポリイソシアネート (イソシアネート成分) とモノオール (活性水素成分) とを反応させてイソシアネート末端プレポリマーを得、これを (メタ) アクリロイル基及びイソシアネートと反応性の基を有する化合物と反応させ、(メタ) アクリロイル基を 1 分子あたり平均 1 個有するウレタン (メタ) アクリレートを得ることができる。モノオールの代わりにポリオールを使用してもよいが、その場合、ポリオールの末端ヒドロキシ基の一部には (メタ) アクリロイルオキシ基を導入しないように操作する必要がある。

[0056] (2) 2 官能ウレタン (メタ) アクリレート

2官能ウレタン（メタ）アクリレートとしては、例えば、フェニルグリシジルエーテルの（メタ）アクリル酸付加物とヘキサメチレンジイソシアネートとのウレタン化物、フェニルグリシジルエーテルの（メタ）アクリル酸付加物とトルエンジイソシアネートとのウレタン化物等が挙げられる。

[0057] 上記2官能ウレタン（メタ）アクリレートは、市販品を好適に使用でき、例えばAH-600、AT-600 [以上、何れも共栄社化学（株）製]；NKオリゴU-2PPA、同U-200PA、同UA-160TM、同UA-290TM、同UA-4200、同UA-4400、同UA-122P、同UA-W2A [以上、何れも新中村化学工業（株）製]；EBECRYL（登録商標）210、同215、同230、同244、同245、同270、同280/151B、同284、同285、同4858、同8307、同8402、同8411、同8804、同8807、同9227EA、同9270、KRM（登録商標）7735 [以上、何れもダイセル・オルネクス（株）製]；紫光（登録商標）UV-6630B、同7000B、同7461TE、同2000B、同2750B、同3000、同3200B、同3210EA、同3300B、同3310B、同3500BA、同3520TL、同3700B、同6640B [以上、何れも日本合成化学工業（株）製]等が挙げられる。

[0058] なお本発明の感光性下地剤において、分子内に1個又は2個の（メタ）アクリロイル基を有するウレタン（メタ）アクリレート化合物を前述の好適な（c）重合性化合物の例として挙げた分子内に3個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物と併用する場合、その添加量は、前記分子内に3個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物100質量部に対して200質量部以下とすることが好ましく、さらに好ましくは10～200質量部であり、より好ましくは20～100質量部である。上記1個又は2個の（メタ）アクリロイル基を有するウレタン（メタ）アクリレート化合物を10質量部未満にて添加しても、金属めっき被膜の裏面の黒色化の実現に寄与せず、また200質量部を超えて添加すると、フォトリソグラフィーによるめっき

下地層のパターン形成が困難になる虞があるので注意を要する。

[0059] [その他の分子内に1個又は2個の(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリレート化合物]

(1) 単官能((メタ)アクリロイル基を1個有する)化合物

上記(メタ)アクリロイル基を1個有する化合物としては、例えば(メタ)アクリル酸、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*i*-ブチル(メタ)アクリレート、*tert*-ブチル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)メタクリレート、ペンタデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ナフチル(メタ)アクリレート、アントリル(メタ)アクリレート、アントリル(メタ)メチルアクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、2,2,2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルジグリコール(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジプロピレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、3-メトキシブチル(メタ)アクリレート、2-メチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、2-プロピル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、 $\gamma$ -ブチロラクトン(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、8-メチル-8-トリシクロデシル(メタ)アクリレート、8-エチル-8-トリシクロデシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルカルビトール(メタ)アク

リレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ノニルフェノールエトキシ化（メタ）アクリレート、N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-ジアセトン（メタ）アクリルアミド、N, N'-メチレンピス（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロニトリル、グリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイルオキシエチル琥珀酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチル-コハク酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチル-フタル酸等が挙げられる。

[0060] 上記（メタ）アクリロイル基を1個以上有する化合物は、市販品を好適に使用でき、例えば、ライトアクリレートIAA、ライトアクリレートL-A、ライトアクリレートS-A、ライトアクリレートEC-A、ライトアクリレートMTG-A、ライトアクリレートEHDG-AT、ライトアクリレート130A、ライトアクリレートDPM-A、ライトアクリレートPO-A、ライトアクリレートP2H-A、ライトアクリレートP-200A、ライトアクリレートNP-4EA、ライトアクリレートTHF-A、ライトアクリレートIB-XA、ライトエステルHOA(N)、ライトエステルHOP-A(N)、ライトアクリレートHOB-A、エポキシエステルM-600A、HOA-MS(N)、ライトアクリレートHOA-HH(N)、HOA-MPL(N)、HOA-MPE(N)、ライトアクリレートBA-104、ライトアクリレートP-1A(N)、ライトエステルE、ライトエステル

NB、ライトエステルI B、ライトエステルTB、ライトエステルEH、ライトエステルID、ライトエステルL、ライトエステルL-7、ライトエステルS、ライトエステルBC、ライトエステル130MA、ライトエステル041MA、ライトエステルCH、ライトエステルTHF(1000)、ライトエステルBZ、ライトエステルPO、ライトエステルIB-X、ライトエステルHO-250(N)、ライトエステルHOP(N)、ライトエステルHOB(N)、ライトエステルDM、ライトエステルDE、ライトエステルDQ-100、ライトエステルHO-MS(N)、ライトエステルHO-HH(N)、ライトエステルG、ライトエステルP-1M、ライトエステルM-3F [以上、何れも共栄社化学(株)製] ; NKエステルA-LEN-10、同AM-90G、同AM-130G、同AMP-20GY、同A-SA、同S-800A、同CB-1、同M-90G、同M-230G、同PHE-1G、同S、同SA [以上、何れも新中村化学工業(株)製] ; FANCRYL(登録商標)FA-511AS、同FA-512AS、同FA-513AS、同FA-BZA、同FA-310A、同FA-314A、同FA-318A、同FA-THFA、同FA-512M、同FA-512MT、同FA-513M、同FA-711MM、同FA-712HM、同FA-BZM、同FA-310M、同FA-400M(100)、同FA-THFM [以上、何れも日立化成(株)製] ;  $\beta$ -CEA、IBOA-B、ODAN、EBECRYL(登録商標)110、同114 [ダイセル・オルネクス(株)製] ; HEA、HPA、4-HBA、AIB、TBA、NOAA、IOAA、INAA、LA、STA、ISTA、IBXA、ビスコート#150、同#155、同#160、同#192、同#190、同#MTG、同#200、2-MTA、MPE400A、MPE550A、MEDOL-10、OXE-10、OXE-30 [以上、何れも大阪有機化学工業(株)製] 等が挙げられる。

[0061] (2) 二官能((メタ)アクリロイル基を2個有する)化合物

上記(メタ)アクリロイル基を2個有する化合物としては、例えばエチレ

ングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（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、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、1，9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、2-メチル-1，8-オクタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，10-デカンジオールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、トリシクロ [5. 2. 1. 02, 6] デカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ジオキサングリコールジ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-1-アクリロイルオキシ-3-メタクリロイルオキシプロパン、2-ヒドロキシ-1，3-ジ（メタ）アクリロイルオキシプロパン、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレートジ（メタ）アクリレート、9，9-ビス [4-（2-（メタ）アクリロイルオキシエトキシ）フェニル] フルオレン、ウンデシレノキシエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，3-アダマンタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，3-アダマンタンジメタノールジ（メタ）アクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0062] 上記（メタ）アクリロイル基を2個以上有する化合物は、市販品を好適に使用でき、例えば、ライトアクリレート3EG-A、ライトアクリレート4EG-A、ライトアクリレート9EG-A、ライトアクリレート14EG-A、ライトアクリレートPTMGA-250、ライトアクリレートNP-A、ライトアクリレートMPD-A、ライトアクリレート1.6HX-A、ライトアクリレート1.9ND-A、ライトアクリレートMOD-A、ライトアクリレートDCP-A、ライトアクリレートBP-4EAL、ライトアクリレートBP-4PA、ライトアクリレートHPP-A、ライトエステルG-201P、ライトエステルP-2M、ライトエステルEG、ライトエステ

ル2EG、ライトエステル3EG、ライトエステル4EG、ライトエステル9EG、ライトエステル14EG、ライトエステル1.4BG、ライトエステルNP、ライトエステル1.6HX、ライトエステル1.9ND、ライトエステルG-101P、ライトエステルG-201P、ライトエステルBP-2EMK [以上、何れも共栄社化学(株)製] ; NKエステル701A、同A-200、同A-400、同A-600、同A-1000、同A-B1206PE、同ABE-300、同A-BPE-10、同A-BPE-20、同A-BPE-30、同A-BPE-4、同A-BPEF、同A-BPP-3、同A-DCP、同A-DOD-N、同A-HD-N、同A-NOD-N、同APG-100、同APG-200、同APG-400、同APG-700、同A-PTMG-65、同1G、同2G、同3G、同4G、同9G、同14G、同23G、同BPE-80N、同BPE-100、同BPE-200、同BPE-500、同BPE-900、同BPE-1300N、同DCP、同DCP-N、同HD-N、同NOD-N、同NPG、同1206PE、同701、同9PG [以上、何れも新中村化学工業(株)製] ; FANCRYL FA-124AS、同FA-129AS、同FA-222A、同FA-240A、同FA-P240A、同FA-P270A、同FA-321A、同FA-324A、同FA-PTG9A、同FA-121M、同FA-124M、同FA-125M、同FA-220M、同FA-240M、同FA-320M、同FA-321M、同FA-3218M、同FA-PTG9M [以上、何れも日立化成(株)製] ; DPGDA、HODA、TPGDA、EBECRYL (登録商標) 145、同150、IRR214-K、PEG400DA-D、EBECRYL (登録商標) 11、HPDNA [ダイセル・オルネクス(株)製] ; ビスコート#195、同#230、同#260、同#310HP、同#335HP、同#700HV、同#540、同#802、同#295 [以上、何れも日本合成化学工業(株)製] 等が挙げられる。

[0063] < (c) 末端が重合性不飽和結合である側鎖を有する高分子化合物 >



本発明の感光性下地剤に用いられる (c) 成分は、分子内に 1 個以上の末端が重合性不飽和結合である側鎖を有し、オキシアルキレン基を全繰り返し単位の 100 モルあたり 15 ~ 50 モル有し且つ重量平均分子量が 5,000 ~ 100,000 である重合性高分子化合物であってもよい。

このような末端が重合性不飽和結合である側鎖を有する高分子化合物としては、好ましくは分子内の 2 個以上の側鎖に (メタ) アクリロイル基を有する高分子化合物が挙げられ、中でも好ましくは分子内の 3 個以上の側鎖に (メタ) アクリロイル基を有し且つオキシアルキレン基を有する高分子化合物が挙げられる。

上記オキシアルキレン基としては、炭素原子数 2 乃至 4 のオキシアルキレン基が好ましく、中でもオキシエチレン基  $[-OCH_2CH_2-]$  又はオキシプロピレン基  $[-OCH_2C(CH_3)H-]$  が好ましい。オキシアルキレン基は複数個が連結したポリ (オキシアルキレン) 基であってもよく、その場合、一種のオキシアルキレン基を単独で有していてもよく、或いは二種以上を組み合わせ有していてもよい。複数種のオキシアルキレン基を有する場合、それらの結合はブロック結合及びランダム結合の何れであってもよい。

なお、本発明では (メタ) アクリレート化合物とは、アクリレート化合物とメタクリレート化合物の両方をいう。例えば (メタ) アクリル酸は、アクリル酸とメタクリル酸をいう。

[0064] 上記高分子化合物としては、ウレタンアクリル系、エポキシアクリル系、各種 (メタ) アクリレート系等の (メタ) アクリロイル基を 1 個以上含有する高分子化合物、特に前記 (メタ) アクリロイル基を 3 個以上含有する多官能高分子化合物等が挙げられる。

これら重合性高分子化合物の中でも、(メタ) アクリロイル基を 3 個以上有し且つオキシアルキレン基を側鎖に有する化合物が好ましい。

[0065] (c) 成分の高分子化合物の重量平均分子量は、好ましくは 5,000 ~ 100,000 であり、より好ましくは 20,000 ~ 50,000 である。分子量が 10,000 未満であると、本発明の効果を奏さない。一方、分

子量が100,000を超えて過大であると、組成物に溶解しない場合がある。

[0066] (c) 成分の高分子化合物としては、2つ以上の側鎖に重合性不飽和二重結合を有するポリエチレンオキサイド変性ポリマーが好ましい。その際の変性率としては、15%~50%が好ましく、20%~40%がさらに好ましい。変性率が15%未満であると、現像液への溶解性が低下するために、現像性が低下する場合がある。変性率が50%を超えて過大であると、現像時、パターンが流れる場合がある。

そのような(c)成分である化合物としては、例えば、大成ファインケミカル株式会社製の8KX-078Hや8KX-128等のEO変性アクリルポリマーが挙げられる。

[0067] 本発明の感光性下地剤における(c)重合性化合物の添加量は、後述する前記ハイパーブランチポリマーと金属微粒子より形成された複合体(又は前記ハイパーブランチポリマーと金属微粒子の合計質量)100質量部に対して、10~10,000質量部が好ましい。より好ましくは100~2,000質量部、例えば500~2,000質量部、800~2,000質量部である。(c)重合性化合物の添加量が上記10質量部未満であると、後述するフォトリソグラフィーによるめっき下地層のパターン形成が困難になり、また10,000質量部を超えて添加した場合、該下地剤により形成した下地層の上に金属めっき被膜が形成しない虞がある。

なお、めっき下地層のパターン形成性、並びに該下地層上へのめっき被膜の形成性を好適なものとすべく、(c)重合性化合物の総質量に対して、(c)重合性化合物の好適な例として挙げた分子内に3個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物の配合割合を、例えば30質量%以上、好ましくは50質量%以上、さらに75質量%乃至100質量%とすることができる。

[0068] <(d) 光重合開始剤>

本発明の感光性下地剤に用いられる(d)光重合開始剤としては、公知の

ものが使用することが可能であり、例えば、アルキルフェノン類、ベンゾフェノン類、アシルホスフィンオキシド類、ミヒラーのベンゾイルベンゾエート類、オキシムエステル類、テトラメチルチウラムモノスルフィド類、チオキサントン類等が挙げられる。

特に、光開裂型の光ラジカル重合開始剤が好ましい。光開裂型の光ラジカル重合開始剤については、最新UV硬化技術（159頁、発行人：高薄一弘、発行所：（株）技術情報協会、1991年発行）に記載されているものが挙げられる。

市販されている光ラジカル重合開始剤としては、例えば、IRGACURE（登録商標）184、同369、同500、同651、同784、同819、同907、同1000、同1300、同1700、同1800、同1850、同2959、同CGI1700、同CGI1750、同CGI1850、同CG24-61、同TPO、Darocur（登録商標）1116、同1173 [以上、BASFジャパン（株）製]、ESACURE KIP150、同KIP65LT、同KIP100F、同KT37、同KT55、同KTO46、同KIP75 [以上、ランベルティ社製] 等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これら重合開始剤は複数種を組み合わせ用いることもできる。

[0069] 本発明の感光性下地剤における（d）重合開始剤の添加量は、前記（c）重合性化合物に対して、例えば0.1～100質量%であり、好ましくは1～50質量%、より好ましくは10～30質量%である。

[0070] <（e）界面活性剤>

界面活性剤としては、以下の（A）、（B）、（C）、（D）および（E）が挙げられる。

（A）ノニオン性界面活性剤：

（A-1）ポリエチレングリコール型界面活性剤：例えば、ポリオキシエチレンアルキル（C8～18）エーテル、アルキルナフトールのエチレンオキシド付加物、ポリオキシエチレン（モノまたはジ）アルキル（C8～12）

フェニルエーテル、ポリオキシエチレン（モノまたはジ）アルキル（C 8～12）フェニルエーテルのホルマリン縮合物、ポリオキシエチレン（モノ、ジまたはトリ）フェニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン（モノ、ジまたはトリ）ベンジルフェニルエーテル、ポリオキシプロピレン（モノ、ジまたはトリ）ベンジルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン（モノ、ジまたはトリ）スチリルフェニルエーテル、ポリオキシプロピレン（モノ、ジまたはトリ）スチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン（モノ、ジまたはトリ）スチリルフェニルエーテルのポリマー、アルキル（C 8～18）ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーエーテル、アルキル（C 8～12）フェニルポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーエーテル、ポリオキシエチレンビスフェニルエーテル、ポリオキシエチレン樹脂酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸（C 8～18）モノエステル、ポリオキシエチレン脂肪酸（C 8～18）ジエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸（C 8～18）エステル、グリセロール脂肪酸エステルエチレンオキサイド付加物、ヒマシ油エチレンオキサイド付加物、硬化ヒマシ油エチレンオキサイド付加物、アルキル（C 8～18）アミンエチレンオキサイド付加物および脂肪酸（C 8～18）アミドエチレンオキサイド付加物等が挙げられる。

(A-2) 多価アルコール型界面活性剤：例えば、グリセロール脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル、ソルビトール脂肪酸（C 8～18）エステル、ソルビタン脂肪酸（C 8～18）エステル、シヨ糖脂肪酸エステル、多価アルコールアルキルエーテルおよび脂肪酸アルカノールアミド等が挙げられる。

(A-3) アセチレン系界面活性剤：例えば、アセチレングリコール、アセチレンアルコール、アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物およびアセチレンアルコールのエチレンオキサイド付加物等が挙げられる。

(A-4) その他の界面活性剤：例えば、アルキルグリコシド等が挙げられる。

(B) アニオン性界面活性剤：

(B-1) カルボン酸型界面活性剤：例えば、ポリアクリル酸、ポリメタアクリル酸、ポリマレイン酸、ポリ無水マレイン酸、マレイン酸または無水マレイン酸とオレフィン（例えばイソブチレンおよびジイソブチレン等）との共重合体、アクリル酸とイタコン酸の共重合体、メタアクリル酸とイタコン酸の共重合体、マレイン酸または無水マレイン酸とスチレンの共重合体、アクリル酸とメタアクリル酸の共重合体、アクリル酸とアクリル酸メチルエステルとの共重合体、アクリル酸と酢酸ビニルとの共重合体、アクリル酸とマレイン酸または無水マレイン酸の共重合体、N-メチル-脂肪酸（C8～18）サルコシネート、樹脂酸および脂肪酸（C8～18）等のカルボン酸、並びにそれらカルボン酸の塩が挙げられる。

(B-2) 硫酸エステル型界面活性剤：例えば、アルキル（C8～18）硫酸エステル、ポリオキシエチレンアルキル（C8～18）エーテル硫酸エステル、ポリオキシエチレン（モノまたはジ）アルキル（C8～12）フェニルエーテル硫酸エステル、ポリオキシエチレン（モノまたはジ）アルキル（C8～12）フェニルエーテルのポリマーの硫酸エステル、ポリオキシエチレン（モノ、ジまたはトリ）フェニルフェニルエーテル硫酸エステル、ポリオキシエチレン（モノ、ジまたはトリ）ベンジルフェニルエーテル硫酸エステル、ポリオキシエチレン（モノ、ジまたはトリ）スチリルフェニルエーテル硫酸エステル、ポリオキシエチレン（モノ、ジまたはトリ）スチリルフェニルエーテルのポリマーの硫酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーの硫酸エステル、硫酸化油、硫酸化脂肪酸エステル、硫酸化脂肪酸および硫酸化オレフィン等の硫酸エステル、並びにそれら硫酸エステルの塩が挙げられる。

(B-3) スルホン酸型界面活性剤：例えば、パラフィン（C8～22）スルホン酸、アルキル（C8～12）ベンゼンスルホン酸、アルキル（C8～12）ベンゼンスルホン酸のホルマリン縮合物、クレゾールスルホン酸のホルマリン縮合物、 $\alpha$ -オレフィン（C8～16）スルホン酸、ジアルキル（C

8～12) スルホコハク酸、ポリオキシエチレン (モノまたはジ) アルキル (C8～12) フェニルエーテルスルホン酸、ポリオキシエチレンアルキル (C8～18) エーテルスルホコハク酸ハーフエステル、ナフタレンスルホン酸、(モノまたはジ) アルキル (C1～6) ナフタレンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物、(モノまたはジ) アルキル (C1～6) ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物、クレオソート油スルホン酸のホルマリン縮合物、アルキル (C8～12) ジフェニルエーテルジスルホン酸、イゲポンT (商品名)、ポリスチレンスルホン酸およびスチレンスルホン酸とメタアクリル酸の共重合体等のスルホン酸、並びにそれらスルホン酸の塩が挙げられる。

(B-4) 燐酸エステル型界面活性剤：例えば、アルキル (C8～12) 燐酸エステル、ポリオキシエチレンアルキル (C8～18) エーテル燐酸エステル、ポリオキシエチレン (モノまたはジ) アルキル (C8～12) フェニルエーテル燐酸エステル、ポリオキシエチレン (モノ、ジまたはトリ) アルキル (C8～12) フェニルエーテルのポリマーの燐酸エステル、ポリオキシエチレン (モノ、ジまたはトリ) フェニルフェニルエーテル燐酸エステル、ポリオキシエチレン (モノ、ジまたはトリ) ベンジルフェニルエーテル燐酸エステル、ポリオキシエチレン (モノ、ジまたはトリ) スチリルフェニルエーテル燐酸エステル、ポリオキシエチレン (モノ、ジまたはトリ) スチリルフェニルエーテルのポリマーの燐酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーの燐酸エステル、ホスファチジルコリン、ホスファチジルエタノールイミンおよび縮合燐酸 (例えばトリポリリン酸等) 等の燐酸エステル、並びにそれら燐酸エステルの塩が挙げられる。

上記の (B-1) ～ (B-4) における塩としては、アルカリ金属 (リチウム、ナトリウムおよびカリウム等)、アルカリ土類金属 (カルシウムおよびマグネシウム等)、アンモニウムおよび各種アミン (例えばアルキルアミン、シクロアルキルアミンおよびアルカノールアミン等) 等が挙げられる。

(C) カチオン性界面活性剤：

例えば、アルキルアミン、アルキル4級アンモニウム塩、アルキルアミンのエチレンオキサイド付加物およびアルキル4級アンモニウム塩のエチレンオキサイド付加物等が挙げられる。

(D) 両性界面活性剤：

例えば、ベタイン型界面活性剤およびアミノ酸型界面活性剤等が挙げられる。

(E) その他の界面活性剤：

例えば、シリコン系界面活性剤およびフッ素系界面活性剤等が挙げられる。

これらの界面活性剤は単独でまたは2種以上混合して使用することができ、混合する場合の比も自由に選択できる。

本発明の感光性下地剤における(e)界面活性剤の添加量は、本発明の(c)重合性化合物100質量部に対して、例えば0.1~100質量部であり、好ましくは0.5~20質量部である。

#### [0071] <(f) アミン化合物>

本発明の感光性下地剤に用いられる(f)アミン化合物としては、公知のものが使用することが可能であり、例えば、アルキルアミン類、ヒドロキシアルキルアミン類等の脂肪族アミン類、環状置換基を有するアミン類、芳香族アミン(アリールアミン)類、そしてアルコキシシリル基を有するアミン化合物等が挙げられる。これらアミン化合物の中でもアルコキシシリル基を有するアミン化合物が好ましい。

また、めっき下地剤の保存安定性を向上させる観点から、アミン化合物のアミノ基はケトン類により保護(アルキリデン基による保護)されていることが好ましく、本発明において、当該アミノ基がアルキリデン基により保護されたアミン化合物もアミン化合物も(c)成分に含まれる。なお、(f)成分としてこのアルキリデン基により保護されたアミン化合物を用いる場合、後述する下地剤の溶媒としては、前記アルキリデン基による保護を外すこととなるアルコール溶媒ではなく、ケトン類、エーテル類、エステル類の溶

媒を用いることが好ましい。

本発明では、(f) アミン化合物を感光性下地剤に配合することにより、金属微粒子、詳細には後述する金属微粒子とアンモニウム基を有するハイパーブランチポリマーよりなる複合体の下地剤中の分散安定性向上の効果が得られ、また微細なめっきパターン形成に寄与する。

[0072] 上記アルキルアミン類としては、エチルアミン ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ )、プロピルアミン ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ )、ブチルアミン ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ )、ペンチルアミン ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ )、ヘキシルアミン ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$ )、ヘプチルアミン ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ )、オクチルアミン ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$ )、ノニルアミン ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{NH}_2$ )、デシルアミン ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{NH}_2$ )、ウンデシルアミン ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}_2$ )、ドデシルアミン ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$ )、トリデシルアミン ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}_2$ )、テトラデシルアミン ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{NH}_2$ )、ペンタデシルアミン ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{NH}_2$ )、ヘキサデシルアミン ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NH}_2$ )、ヘプタデシルアミン ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{NH}_2$ )、オクタデシルアミン ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2$ )、ノナデシルアミン ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{NH}_2$ )、イコシルアミン ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{19}\text{NH}_2$ )、及びこれらの構造異性体等の第一級アミン類；N，N-ジメチルアミン、N，N-ジエチルアミン、N，N-ジプロピルアミン、N，N-ジブチルアミン等の第二級アミン類；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン等の第三級アミン類が挙げられる。

[0073] 上記ヒドロキシアルキルアミン類（アルカノールアミン類）としては、メタノールアミン ( $\text{OHCH}_2\text{NH}_2$ )、エタノールアミン ( $\text{OH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ )、プロパノールアミン ( $\text{OH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ )、ブタノールアミン ( $\text{OH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ )、ペンタノールアミン ( $\text{OH}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$ )、ヘキサノールアミン ( $\text{OH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ )、ヘプタノールアミン ( $\text{OH}(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$ )、オクタノールアミン ( $\text{OH}(\text{CH}_2)_8\text{NH}_2$ )、ノナノールアミン ( $\text{OH}(\text{CH}_2)_9\text{NH}_2$ )、デカノールアミン ( $\text{OH}(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}_2$ )、



2)、ウンデカノールアミン ( $\text{OH}(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$ )、ドデカノールアミン ( $\text{OH}(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}_2$ )、トリデカノールアミン ( $\text{OH}(\text{CH}_2)_{13}\text{NH}_2$ )、テトラデカノールアミン ( $\text{OH}(\text{CH}_2)_{14}\text{NH}_2$ )、ペンタデカノールアミン ( $\text{OH}(\text{CH}_2)_{15}\text{NH}_2$ )、ヘキサデカノールアミン ( $\text{OH}(\text{CH}_2)_{16}\text{NH}_2$ )、ヘプタデカノールアミン ( $\text{OH}(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2$ )、オクタデカノールアミン ( $\text{OH}(\text{CH}_2)_{18}\text{NH}_2$ )、ノナデカノールアミン ( $\text{OH}(\text{CH}_2)_{19}\text{NH}_2$ )、エイコサデカノールアミン ( $\text{OH}(\text{CH}_2)_{20}\text{NH}_2$ )等の第一級アミン類；N-メチルメタノールアミン、N-エチルメタノールアミン、N-プロピルメタノールアミン、N-ブチルメタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-プロピルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、N-メチルプロパノールアミン、N-エチルプロパノールアミン、N-プロピルプロパノールアミン、N-ブチルプロパノールアミン、N-メチルブタノールアミン、N-エチルブタノールアミン、N-プロピルブタノールアミン、N-ブチルブタノールアミン等の第二級アミン類などが挙げられる。

[0074] またその他の脂肪族アミン類としては、メトキシメチルアミン、メトキシエチルアミン、メトキシプロピルアミン、メトキシブチルアミン、エトキシメチルアミン、エトキシエチルアミン、エトキシプロピルアミン、エトキシブチルアミン、プロポキシメチルアミン、プロポキシエチルアミン、プロポキシプロピルアミン、プロポキシブチルアミン、ブトキシメチルアミン、ブトキシエチルアミン、ブトキシプロピルアミン、ブトキシブチルアミン等のアルコキシアルキルアミンが挙げられる。

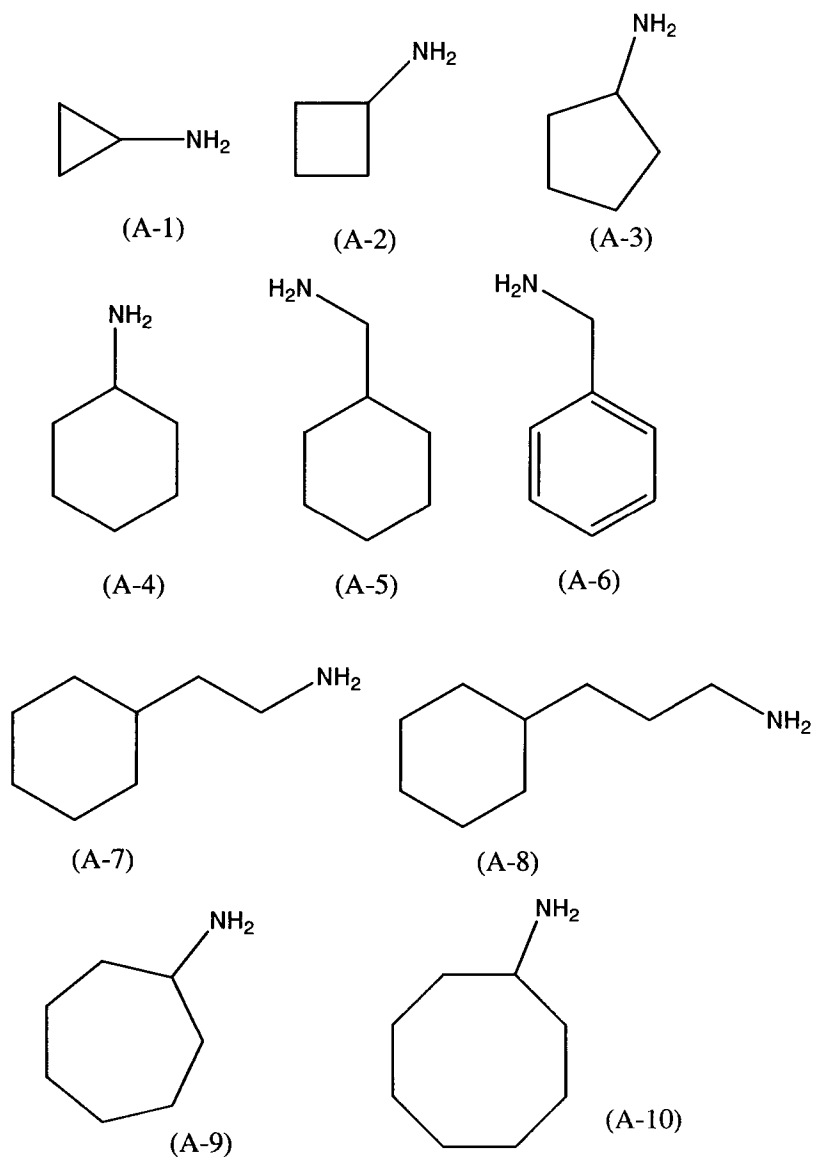
[0075] 環状置換基を有するアミン類の例としては、式 $\text{R}^{11}-\text{R}^{12}-\text{NH}_2$ で表されるアミン化合物が好ましい。

上記式中、 $\text{R}^{11}$ は炭素原子数3乃至10、好ましくは炭素原子数3乃至12の一価の環状基であり、脂環式基、芳香族基、並びにそれらの組み合わせのいずれであってもよい。これらの環状基は任意の置換基、例えば炭素原子1乃至10のアルキル基等で置換されていてもよい。 $\text{R}^{12}$ は単結合又は炭素

原子数 1 乃至 17、好ましくは炭素原子数 1 乃至 3 のアルキレン基を表す。

[0076] 本発明において、式  $R^{11}-R^{12}-NH_2$  で表されるアミン化合物の好ましい具体例としては、下記の式 (A-1) 乃至 (A-10) で表される化合物などが挙げられる。

[化8]



[0077] 芳香族アミン類（アリールアミン類）の具体例として、アニリン、N-メチルアニリン、*o*-, *m*-, 又は *p*-アニシジン、*o*-, *m*-, 又は *p*-トルイジン、*o*-, *m*-, 又は *p*-クロロアニリン、*o*-, *m*-, 又は *p*-ブromoアニリン、*o*-, *m*-, 又は *p*-ヨードアニリンなどが挙げられる。

[0078] アルコキシシリル基を有するアミン化合物の具体例としては、N, N' -ビス [3 - (トリメトキシシリル) プロピル] - 1, 2 - エタンジアミン、N, N' -ビス [3 - (トリエトキシシリル) プロピル] - 1, 2 - エタンジアミン、N - [3 - (トリメトキシシリル) プロピル] - 1, 2 - エタンジアミン、N - [3 - (トリエトキシシリル) プロピル] - 1, 2 - エタンジアミン、ビス - [3 - (トリメトキシシリル) プロピル] アミン、ビス - [3 - (トリエトキシシリル) プロピル] アミン、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3 - アミノプロピルメチルジエトキシシラン、トリメトキシ [3 - (メチルアミノ) ] プロピルシラン、3 - (N - アリルアミノ) プロピルトリメトキシシラン、3 - (N - アリルアミノ) プロピルトリエトキシシラン、3 - (ジエチルアミノ) プロピルトリメトキシシラン、3 - (ジエチルアミノ) プロピルトリエトキシシラン、3 - (フェニルアミノ) プロピルトリメトキシシラン、3 - (フェニルアミノ) プロピルトリエトキシシラン等の化合物が挙げられる。

[0079] また上記に具体例を挙げたアルキルアミン類、ヒドロキシアリルアミン類、その他の脂肪族アミン類、環状置換基を有するアミン類、芳香族アミン (アリールアミン) 類、アルコキシシリル基を有するアミン化合物において、アミノ基が、例えばメチルエチルケトンやメチルイソブチルケトン等のケトン類により、アルキリデン基保護されたアミノ化合物が挙げられる。

本発明の感光性下地剤における (f) アミン化合物の含有量は、後述する前記ハイパーブランチポリマーと金属微粒子より形成された複合体 (又は前記ハイパーブランチポリマーと金属微粒子の合計質量) 100 質量部に対して 1 質量部 ~ 100 質量部であることが好ましく、より好ましくは 5 質量部 ~ 50 質量部であり、特に 10 質量部 ~ 15 質量部である。

(f) アミン化合物の含有量が上記数値範囲より過少である場合、後述する前記ハイパーブランチポリマーと金属微粒子より形成された複合体やさらには後述する (g) 多官能チオール分散性・溶解性安定化効果が得られず

、また上記範囲を大きく超えて添加した場合（例えば上記複合体の10質量倍量など）、めっき被膜に外観不良を起こすことがある。

[0080] < (g) 多官能チオール >

本発明の感光性下地剤に用いられる (g) 成分である多官能チオールとしては、2個以上のメルカプト基を有する化合物である限り特に限定されるものではないが、例えば、置換基として2個以上のメルカプト基を有する炭化水素類、またその他の多官能の化合物として、多価アルコールのメルカプトカルボン酸エステル、例えば多価アルコールのポリ（メルカプトアセテート）類、多価アルコールのポリ（3-メルカプトプロピオネート）類、多価アルコールのポリ（2-メルカプトプロピオネート）類、多価アルコールのポリ（3-メルカプトブチレート）類、多価アルコールのポリ（3-メルカプトイソブチレート）類等を挙げることができる。

本発明の感光性下地剤において、多官能チオールは、架橋剤としてだけでなく連鎖移動剤としての役割をも担い、フォトリソグラフィー時に高感度で優れた現像性の実現に寄与するといえる。

[0081] 上記置換基として2個以上のメルカプト基を有する炭化水素類の具体例としては、ヘキサン-1, 6-ジチオール、デカン-1, 10-ジチオール、1, 4-ベンゼンジチオール、1, 4-ビス（メルカプトメチル）ベンゼン等を挙げることができる。

[0082] また他の2官能の化合物としては、エチレングリコールビス（メルカプトアセテート）、プロピレングリコールビス（メルカプトアセテート）、エチレングリコールビス（3-メルカプトプロピオネート）、プロピレングリコールビス（3-メルカプトプロピオネート）、エチレングリコールビス（2-メルカプトプロピオネート）、プロピレングリコールビス（2-メルカプトプロピオネート）、ジエチレングリコールビス（2-メルカプトプロピオネート）、ブタンジオールビス（2-メルカプトプロピオネート）、オクタンジオールビス（2-メルカプトプロピオネート）、エチレングリコールビス（3-メルカプトブチレート）、ジエチレングリコールビス（3-メルカ

プトブチレート)、ブタンジオールビス(3-メルカプトブチレート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトブチレート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトブチレート)、エチレングリコールビス(3-メルカプトイソブチレート)、ジエチレングリコールビス(3-メルカプトイソブチレート)、ブタンジオールビス(3-メルカプトイソブチレート)、オクタンジオールビス(3-メルカプトイソブチレート)等を挙げることができる。

[0083] 3官能の化合物としては、グリセリントリス(メルカプトアセテート)、トリメチロールプロパントリス(メルカプトアセテート)、グリセリントリス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(2-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトイソブチレート)等を挙げることができる。

[0084] 4官能の化合物としては、ペンタエリスリトールテトラキス(メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトイソブチレート)等を挙げることができる。

[0085] 6官能の化合物としては、ジペンタエリスリトールヘキサキス(メルカプトアセテート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(2-メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトイソブチレート)、オクタンジオールビス(3-メルカプトブチレート)等を挙げることができる。

[0086] これらの多官能チオールの中でも、感光性下地剤の現像性の向上の観点から、4官能のチオール化合物を用いることが好ましい。

本発明において、(g)多官能チオールは、単独で又は2種以上を混合し

て使用することができる。

[0087] 本発明の感光性下地剤における（g）多官能チオールは、後述する前記ハイパーブランチポリマーと金属微粒子より形成された複合体（又は前記ハイパーブランチポリマーと金属微粒子の合計質量）の総質量に対して0.01質量%～200質量%であることが好ましく、0.05質量%～50質量%であることが望ましい。配合比率が上記範囲以下であると所望の効果が得られず、一方、上記範囲を超えて添加すると、感光性下地剤の安定性、臭気、感度、解像性、現像性、密着性、めっきの析出性等が悪化する虞がある。

[0088] <感光性下地剤>

本発明の感光性下地剤は、前記（a）アンモニウム基を分子末端に有するハイパーブランチポリマー、（b）金属微粒子、（c）重合性化合物、（d）光重合開始剤及び（e）界面活性剤、所望によりさらに（f）アミン化合物、及び（g）多官能チオールを含み、所望によりさらにはその他成分を含むものであり、このとき、前記ハイパーブランチポリマーと前記金属微粒子が複合体を形成していることが好ましい。

ここで複合体とは、前記ハイパーブランチポリマーの末端のアンモニウム基の作用により、金属微粒子に接触又は近接した状態で両者が共存し、粒子状の形態を為すものであり、言い換えると、前記ハイパーブランチポリマーのアンモニウム基が金属微粒子に付着又は配位した構造を有する複合体であると表現される。

従って、本発明における「複合体」には、上述のように金属微粒子とハイパーブランチポリマーが結合して一つの複合体を形成しているものだけでなく、金属微粒子とハイパーブランチポリマーが結合部分を形成することなく、夫々独立して存在しているものも含まれていてもよい。

[0089] アンモニウム基を有するハイパーブランチポリマーと金属微粒子の複合体の形成は、ハイパーブランチポリマーと金属微粒子を含む下地剤の調製時に同時に実施され、その方法としては、低級アンモニウム配位子によりある程

度安定化した金属微粒子を製造した後にハイパーランチポリマーにより配位子を交換する方法や、アンモニウム基を有するハイパーランチポリマーの溶液中で、金属イオンを直接還元することにより複合体を形成する方法がある。例えば、上記ハイパーランチポリマーを溶解した溶液に金属塩の水溶液を添加してこれに紫外線を照射する、又は、該ハイパーランチポリマー溶液に金属塩の水溶液及び還元剤を添加するなどして、金属イオンを還元することによっても複合体を形成できる。

[0090] 配位子交換法において、原料となる低級アンモニウム配位子によりある程度安定化した金属微粒子は、*Journal of Organometallic Chemistry* 1996, 520, 143-162等に記載の方法で製造することができる。得られた金属微粒子の反応混合溶液に、アンモニウム基を有するハイパーランチポリマーを溶解し、室温（およそ25℃）又は加熱攪拌することにより目的とする金属微粒子複合体を得ることができる。

使用する溶媒としては、金属微粒子とアンモニウム基を有するハイパーランチポリマーとを必要濃度以上に溶解できる溶媒であれば特に限定はされないが、具体的には、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール等のアルコール類；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類；テトラヒドロフラン（THF）、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状エーテル類；アセトニトリル、ブチロニトリル等のニトリル類など及びこれらの溶媒の混合液が挙げられ、好ましくは、テトラヒドロフランが挙げられる。

金属微粒子の反応混合液と、アンモニウム基を有するハイパーランチポリマーを混合する温度は、通常0℃乃至溶媒の沸点の範囲を使用することができ、好ましくは、室温（およそ25℃）乃至60℃の範囲である。

なお、配位子交換法において、アミン系分散剤（低級アンモニウム配位子）以外にホスフィン系分散剤（ホスフィン配位子）を用いることによっても、あらかじめ金属微粒子をある程度安定化することができる。

[0091] 直接還元方法としては、金属イオンとアンモニウム基を有するハイパーブランチポリマーを溶媒に溶解し、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ポリオール等の第一級又は第二級アルコール類で還元させることにより、目的とする金属微粒子複合体を得ることができる。

ここで用いられる金属イオン源としては、上述の金属塩が使用できる。

使用する溶媒としては、金属イオンとアンモニウム基を有するハイパーブランチポリマーを必要濃度以上に溶解できる溶媒であれば特に限定はされないが、具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール等のアルコール類；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類；テトラヒドロフラン（THF）、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状エーテル類；アセトニトリル、ブチロニトリル等のニトリル類；N，N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類など及びこれらの溶媒の混合液が挙げられ、好ましくは、アルコール類、ハロゲン化炭化水素類、環状エーテル類が上げられ、より好ましくは、エタノール、イソプロパノール、クロロホルム、テトラヒドロフランなどが挙げられる。

還元反応の温度は、通常0℃乃至溶媒の沸点の範囲を使用することができ、好ましくは、室温（およそ25℃）乃至60℃の範囲である。

[0092] 他の直接還元方法としては、金属イオンとアンモニウム基を有するハイパーブランチポリマーを溶媒に溶解し、水素ガス雰囲気下で反応させることにより、目的とする金属微粒子複合体を得ることができる。

ここで用いられる金属イオン源としては、上述の金属塩や、ヘキサカルボニルクロム  $[Cr(CO)_6]$ 、ペンタカルボニル鉄  $[Fe(CO)_5]$ 、オクタカルボニルジコバルト  $[Co_2(CO)_8]$ 、テトラカルボニルニッケル  $[Ni(CO)_4]$  等の金属カルボニル錯体を使用できる。また金属オレフィン錯体や金属ホスフィン錯体、金属窒素錯体等の0価の金属錯体も使用できる。



使用する溶媒としては、金属イオンとアンモニウム基を有するハイパーブランチポリマーを必要濃度以上に溶解できる溶媒であれば特に限定はされないが、具体的には、エタノール、プロパノール等のアルコール類；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状エーテル類；アセトニトリル、ブチロニトリル等のニトリル類など及びこれらの溶媒の混合液が挙げられ、好ましくは、テトラヒドロフランが挙げられる。

金属イオンとアンモニウム基を有するハイパーブランチポリマーを混合する温度は、通常0℃乃至溶媒の沸点の範囲を使用することができる。

[0093] また、直接還元方法として、金属イオンとアンモニウム基を有するハイパーブランチポリマーを溶媒に溶解し、熱分解反応させることにより、目的とする金属微粒子複合体を得ることができる。

ここで用いられる金属イオン源としては、上述の金属塩や金属カルボニル錯体やその他の0価の金属錯体、酸化銀等の金属酸化物が使用できる。

使用する溶媒としては、金属イオンとアンモニウム基を有するハイパーブランチポリマーを必要濃度以上に溶解できる溶媒であれば特に限定はされないが、具体的には、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール等のアルコール類；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類；テトラヒドロフラン（THF）、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状エーテル類；アセトニトリル、ブチロニトリル等のニトリル類；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類など及びこれらの溶媒の混合液が挙げられ、好ましくはトルエンが挙げられる。

金属イオンとアンモニウム基を有するハイパーブランチポリマーを混合する温度は、通常0℃乃至溶媒の沸点の範囲を使用することができ、好ましくは溶媒の沸点近傍、例えばトルエンの場合は110℃（加熱還流）である。

[0094] こうして得られるアンモニウム基を有するハイパーブランチポリマーと金属微粒子の複合体は、再沈殿等の精製処理を経て、粉末などの固形物の形態

とすることができる。

[0095] 本発明の感光性下地剤は、前記（a）アンモニウム基を有するハイパーブランチポリマーと（b）金属微粒子（好ましくはこれらよりなる複合体）と前記（c）重合性化合物と前記（d）光重合開始剤、（e）界面活性剤、所望により（f）アミン化合物、及び（g）多官能チオール、さらには所望によりその他成分とを含むものであって、該感光性下地剤は後述する〔無電解めっき下地層〕の形成時に用いるワニスの形態であってもよい。

[0096] <その他添加剤>

本発明の感光性下地剤は、本発明の効果を損なわない限りにおいて、さらに各種表面調整剤等の添加剤や、増感剤、重合禁止剤、重合開始剤等の添加剤を適宜添加してもよい。

[0097] また、上記表面調整剤としては、信越シリコーン（登録商標）K P - 3 4 1 [信越化学工業（株）製]等のシリコーン系レベリング剤；B Y K（登録商標）- 3 0 2、同 3 0 7、同 3 2 2、同 3 2 3、同 3 3 0、同 3 3 3、同 3 7 0、同 3 7 5、同 3 7 8 [以上、ビクケミー・ジャパン（株）製]等のシリコーン系表面調整剤などが挙げられる。

[0098] これら添加剤は一種を単独で使用してもよく、また二種以上を併用してもよい。添加剤の使用量は、前記ハイパーブランチポリマーと金属微粒子より形成された複合体 1 0 0 質量部に対して、0. 0 0 1 ~ 5 0 質量部が好ましく、0. 0 0 5 ~ 1 0 質量部がより好ましく、0. 0 1 ~ 5 質量部がより一層好ましい。

[0099] [無電解めっき下地層]

上述の本発明の感光性下地剤は、基材上に塗布して薄膜を形成し、これをフォトリソグラフィーすることにより、パターン形成された無電解めっき下地層を形成することができる。当該下地層も本発明の対象である。

[0100] 前記基材としては特に限定されないが、非導電性基材又は導電性基材を好ましく使用できる。

非導電性基材としては、例えばガラス、セラミック等；ポリエチレン樹脂

、ポリプロピレン樹脂、塩化ビニル樹脂、ナイロン（ポリアミド樹脂）、ポリイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、PEN（ポリエチレンナフタレート）樹脂、PET（ポリエチレンテレフタレート）樹脂、PEEK（ポリエーテルエーテルケトン）樹脂、ABS（アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体）樹脂、エポキシ樹脂、ポリアセタール樹脂等；紙などが挙げられる。これらはシート又はフィルム等の形態にて好適に使用され、この場合の厚さについては特に限定されない。

また導電性基材としては、例えばITO（スズドープ酸化インジウム）や、ATO（アンチモンドープ酸化スズ）、FTO（フッ素ドープ酸化スズ）、AZO（アルミニウムドープ酸化亜鉛）、GZO（ガリウムドープ酸化亜鉛）、また各種ステンレス鋼、アルミニウム並びにジュラルミン等のアルミニウム合金、鉄並びに鉄合金、銅並びに真鍮、燐青銅、白銅及びベリリウム銅等の銅合金、ニッケル並びにニッケル合金、そして、銀並びに洋銀等の銀合金などの金属等が挙げられる。

さらに上記非導電性基材上にこれらの導電性基材で薄膜が形成された基材も使用可能である。

また、上記基材は、三次元成形体であってもよい。

[0101] 上記アンモニウム基を有するハイパーブランチポリマーと金属微粒子、重合性化合物、光重合開始剤、アミノ基を有する化合物及び多官能チオールを含有する感光性下地剤より無電解めっき下地層を形成する具体的な方法としては、まず前記アンモニウム基を有するハイパーブランチポリマーと金属微粒子（好ましくはこれらよりなる複合体）と、重合性化合物、光重合開始剤、アミノ基を有する化合物及び多官能チオールとを適当な溶媒に溶解又は分散させてワニスの形態とし、該ワニスを、金属めっき被膜を形成する基材上にスピンコート法；ブレードコート法；ディップコート法；ロールコート法；バーコート法；ダイコート法；スプレーコート法；インクジェット法；ファウンテンペンナノリソグラフィー（FPN）、ディップペンナノリソグラフィー（DPN）などのペンリソグラフィー；活版印刷、フレキソ印刷、樹

脂凸版印刷、コンタクトプリンティング、マイクロコンタクトプリンティング ( $\mu$ CP)、ナノインプリンティングリソグラフィー (NIL)、ナノトランスファープリンティング (nTP) などの凸版印刷法；グラビア印刷、エングレービングなどの凹版印刷法；平版印刷法；スクリーン印刷、騰写版などの孔版印刷法；オフセット印刷法等によって塗布し、その後、溶媒を蒸発・乾燥させることにより、薄層を形成する。

これらの塗布方法の中でもスピコート法、バーコート法、スプレーコート法、インクジェット法、ペンリソグラフィー、コンタクトプリンティング、 $\mu$ CP、NIL及びnTPが好ましい。スピコート法を用いる場合には、単時間で塗布することができるために、揮発性の高い溶液であっても利用でき、また、均一性の高い塗布を行うことができるという利点がある。スプレーコート法を用いる場合には、極少量のワニスで均一性の高い塗布を行うことができ、工業的に非常に有利となる。インクジェット法、ペンリソグラフィー、コンタクトプリンティング、 $\mu$ CP、NIL、nTPを用いる場合には、例えば配線などの微細パターンを効率的に形成（描画）することができ、工業的に非常に有利となる。

[0102] またここで用いられる溶媒としては、上記複合体（アンモニウム基を有するハイパーブランチポリマーと金属微粒子）、重合性化合物、光重合開始剤、アミノ基を有する化合物及び多官能チオールを溶解又は分散するものであれば特に限定されないが、たとえば、水；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類；メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、2-ブタノール、*n*-ヘキサノール、*n*-オクタノール、2-オクタノール、2-エチルヘキサノール等のアルコール類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、フェニルセロソルブ等のセロソルブ類；プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブ

チルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、ジエチレングリコールイソプロピルメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）等のグリコールエステル類；テトラヒドロフラン（THF）、メチルテトラヒドロフラン、1，4-ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン（MIBK）、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；n-ヘプタン、n-ヘキサン、シクロヘキサノン等の脂肪族炭化水素類；1，2-ジクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン化脂肪族炭化水素類；N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、N，N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N，N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシドなどが使用できる。これら溶媒は単独で使用してもよく、2種類以上の溶媒を混合してもよい。さらに、ワニスの粘度を調整する目的で、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール等のグリコール類を添加してもよい。

また上記溶媒に溶解又は分散させる濃度は任意であるが、ワニス中の固形分濃度は0.005～90質量%であり、好ましくは0.01～80質量%である。ここで、固形分とはワニス中の溶剤を除いた成分のことである。

[0103] 溶媒の乾燥法としては、特に限定されるものではなく、例えば、ホットプレートやオープンを用いて、適切な雰囲気下、すなわち大気、窒素等の不活

性ガス、真空中等で蒸発させればよい。これにより、均一な成膜面を有する下地層を得ることが可能である。焼成温度は、溶媒を蒸発させることができれば特に限定されないが、40～250℃で行うことが好ましい。

[0104] 上述の如く得られた薄膜は、その後、所定のパターンを有するマスクを介して、露光量10～3,000mJ/cm<sup>2</sup>程度で露光し、次に現像液を用いて現像することで、露光部が洗い出されることにより、パターン化された無電解めっき下地層が得られる。

[0105] 前記露光には、例えば水銀ランプ等の紫外線、遠紫外線、電子線、もしくはX線等が用いられる。紫外線照射に用いる光源としては、太陽光線、ケミカルランプ、低圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、UV-LED等が使用できる。

[0106] また現像方法としては特に制限はなく、液盛り法、パドル法、ディッピング法、スプレー法、揺動浸漬法等の公知の方法により行うことができる。現像温度は20～50℃の間が好ましく、現像時間は、例えば10秒～10分間である。

[0107] 前記現像液としては、有機溶剤又はアルカリ性水溶液などを用いることができる。有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール等のアルコール類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール等のグリコールエーテル類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）、1,4-ジオキサン等のエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）等のエーテルエステル類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；アセトン、シクロヘキサノン等のケトン類；N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、N,N-ジメチルアセトアミド（DMAc）等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類などが挙げられる。

またアルカリ性水溶液としては、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリ

ウム等のアルカリ金属水酸化物の水溶液；水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、コリン等の水酸化第四級アンモニウムの水溶液；エタノールアミン、プロピルアミン、エチレンジアミン、モルホリン等のアミン水溶液などが挙げられる。

これら現像液は、単独で使用してもよく、2種類以上を混合してもよい。混合溶液としては、例えば、PGME/PGMEA混合溶液（質量比7：3）等が好適に使用できる。

これらの現像液には、現像性を調整するために、水；エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール等のグリコール類が加えられていてもよい。さらに、未露光部の除去性を高めるために、界面活性剤などが加えられていてもよい。

また、上記現像液は市販品を好適に使用でき、例えば、OK73シンナー〔東京応化工業（株）〕等が挙げられる。

[0108] 現像後、水あるいは一般有機溶剤による洗浄を、例えば20～90秒程度実施することが好ましい。その後、圧縮空気若しくは圧縮窒素を用いて又はスピニングにより風乾することで基材上の水分を除去する。必要に応じてホットプレート又はオープンなどを用いて加熱乾燥し、パターニングされた無電解めっき下地層を得る。

[0109] [無電解めっき処理、金属めっき膜、金属被膜基材]

上記のようにして得られた基材上に形成された無電解めっき下地層を無電解めっきすることにより、無電解めっき下地層の上に金属めっき膜が形成される。こうして得られる金属めっき膜、並びに、基材上に無電解めっき下地層、金属めっき膜の順にて具備する金属被膜基材も本発明の対象である。

無電解めっき処理（工程）は特に限定されず、一般的に知られている何れの無電解めっき処理にて行うことができ、例えば、従来一般に知られている無電解めっき液を用い、該めっき液（浴）に基材上に形成された無電解めっき下地層を浸漬する方法が一般的である。

[0110] 前記無電解めっき液は、主として金属イオン（金属塩）、錯化剤、還元剤

を主に含有し、その他用途に合わせてpH調整剤、pH緩衝剤、反応促進剤（第二錯化剤）、安定剤、界面活性剤（めっき膜への光沢付与用途、被処理面の濡れ性改善用途など）などが適宜含まれてなる。

ここで無電解めっきにより形成される金属めっき膜に用いられる金属としては、鉄、コバルト、ニッケル、銅、パラジウム、銀、スズ、白金、金及びそれらの合金が挙げられ、目的に応じて適宜選択される。

また上記錯化剤、還元剤についても金属イオンに応じて適宜選択すればよい。

また無電解めっき液は市販のめっき液を使用してもよく、例えばメルテックス（株）製の無電解ニッケルめっき薬品（メルプレート（登録商標）NIシリーズ）、無電解銅めっき薬品（メルプレート（登録商標）CUシリーズ）；奥野製薬工業（株）製の無電解ニッケルめっき液（ICPニコロン（登録商標）シリーズ、トップピエナ650）、無電解銅めっき液（OPC-700無電解銅M-K、ATSアドカッパーIW、同CT、OPCカッパー（登録商標）AFシリーズ、同HFS、同NCA）、無電解スズめっき液（サブスターSN-5）、無電解金めっき液（フラッシュゴールド330、セルフゴールドOTK-IT）、無電解銀めっき液（ムデンシルバー）；小島化学薬品（株）製の無電解パラジウムめっき液（パレットII）、無電解金めっき液（ディップGシリーズ、NCゴールドシリーズ）；佐々木化学薬品（株）製の無電解銀めっき液（エスダイヤAG-40）；日本カニゼン（株）製の無電解ニッケルめっき液（カニゼン（登録商標）シリーズ、シューマー（登録商標）シリーズ、シューマー（登録商標）カニブラック（登録商標）シリーズ）、無電解パラジウムめっき液（S-KPD）；ダウケミカル社製の無電解銅めっき液（キューボジット（登録商標）カッパーミックスシリーズ、サーキューボジット（登録商標）シリーズ）、無電解パラジウムめっき液（パラマース（登録商標）シリーズ）、無電解ニッケルめっき液（デュラボジット（登録商標）シリーズ）、無電解金めっき液（オーロレクトロレス（登録商標）シリーズ）、無電解スズめっき液（ティンボジット（登録商標）



シリーズ)、上村工業(株)製の無電解銅めっき液(スルカップ(登録商標)ELC-SP、同PSY、同PCY、同PGT、同PSR、同PEA)、アテックジャパン(株)製の無電解銅めっき液(プリントガント(登録商標)PVE)等を好適に用いることができる。

[0111] 上記無電解めっき工程は、めっき浴の温度、pH、浸漬時間、金属イオン濃度、攪拌の有無や攪拌速度、空気・酸素の供給の有無や供給速度等を調節することにより、金属被膜の形成速度や膜厚を制御することができる。

[0112] このようにして、本発明の感光性下地剤を用いて得られた下地層上に金属めっき膜を形成した本発明の金属被膜基材は、基材として透明基材を使用した場合、めっき被膜を形成した側とは反対側の面から透明基材を観察した際に見える面が黒色を呈するものとすることができる。

従って、印刷によってパターンニングされた下地層上に金属めっき膜を施すことにより、パターン化されためっき被膜形成部分の裏面が黒色である金属被膜基材を得られることから、該基材を画像視認性の高い透明電極として使用することが可能となる。

## 実施例

[0113] 以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、これによって本発明が限定されるものではない。実施例において、試料の物性測定は、下記の条件のもとで下記の装置を使用して行った。

[0114] (1) GPC (ゲル浸透クロマトグラフィー)

装置：東ソー(株)製 HLC-8220GPC

カラム：昭和電工(株)製 Shodex (登録商標) GPC KF-804L + 同KF-803L

カラム温度：40℃

溶媒：テトラヒドロフラン

検出器：UV (254nm)、RI

(2) <sup>1</sup>H NMRスペクトル

装置：日本電子(株)製 JNM-L400

溶媒：CDCI<sub>3</sub>

基準ピーク：テトラメチルシラン (0.00 ppm)

(3) <sup>13</sup>C NMRスペクトル

装置：日本電子(株)製 JNM-ECA700

溶媒：CDCI<sub>3</sub>

緩和試薬：トリスアセチルアセトナートクロム (Cr(acac)<sub>3</sub>)

基準ピーク：CDCI<sub>3</sub> (77.0 ppm)

(4) ICP発光分析(誘導結合プラズマ発光分析)

装置：(株)島津製作所製 ICPM-8500

(5) TEM(透過型電子顕微鏡)画像

装置：(株)日立ハイテクノロジーズ製 H-8000

(6) パターン露光(マスクアライナ)

装置：ズースマイクロテック社製 MA6

(7) 現像

装置：アクテス京三(株)製 小型現像装置ADE-3000S

(8) デジタルマイクロスコープ画像

装置：(株)キーエンス製 VHX-2000

[0115] また使用した略号は以下のとおりである。

HPS：ハイパーブランチポリスチレン [日産化学工業(株)製 ハイパーテック(登録商標)HPS-200]

P6A-12E：エチレンオキシド変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(エチレンオキシド付加モル数12) [新中村化学工業(株)製 NKエステルA-DPH-12E]

G3A-20E：エチレンオキシド変性グリセリントリアクリレート(エチレンオキシド付加モル数20) [新中村化学工業(株)製 NKエステルA-GLY-20E]

P4A-35E：エチレンオキシド変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート(エチレンオキシド付加モル数35) [新中村化学工業(株)製 N

KエステルATM-35E]

T3A-20E : エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリアクリレート (エチレンオキシド付加モル数20) [新中村化学工業(株)製 NKエステルAT-20E]

UA-4200 : ポリエーテル骨格2官能ウレタンアクリレート [新中村化学工業(株)製 NKオリゴUA-4200]

OXE-01 : 1,2-オクタジオン, 1-[4-(フェニルチオ)-, 2-(O-ベンゾイルオキシム)] [BASFジャパン(株)製 IRGACURE (登録商標) OXE-01]

IPA : イソプロパノール

IPE : ジイソプロピルエーテル

PGME : プロピレングリコールモノメチルエーテル

PGMEA : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

PrOH : n-プロパノール

KBM-903 : 3-アミノプロピルトリメトキシシラン [信越化学工業株式会社製 信越シリコーン (登録商標) KBM-903]

カレンズMTPE1 : ペンタエリスリトール テトラキス(3-メルカプトブチレート) [昭和電工株式会社製 カレンズMT (登録商標) PE1]

8KX-078H : アクリル変性ポリマー [大成ファインケミカル社製アクリット (登録商標)]

8KX-128 : アクリル変性ポリマー [大成ファインケミカル社製アクリット (登録商標)]

1SX1055 : 4級アンモニウム塩型アクリルポリマー [大成ファインケミカル(株)製 アクリット (登録商標) 1SX-1055]

L-34 : ポリオキシエチレン?ポリオキシプロピレンブロックポリマー [ADEKA(株)製 アデカ (登録商標) プロニックL-34]

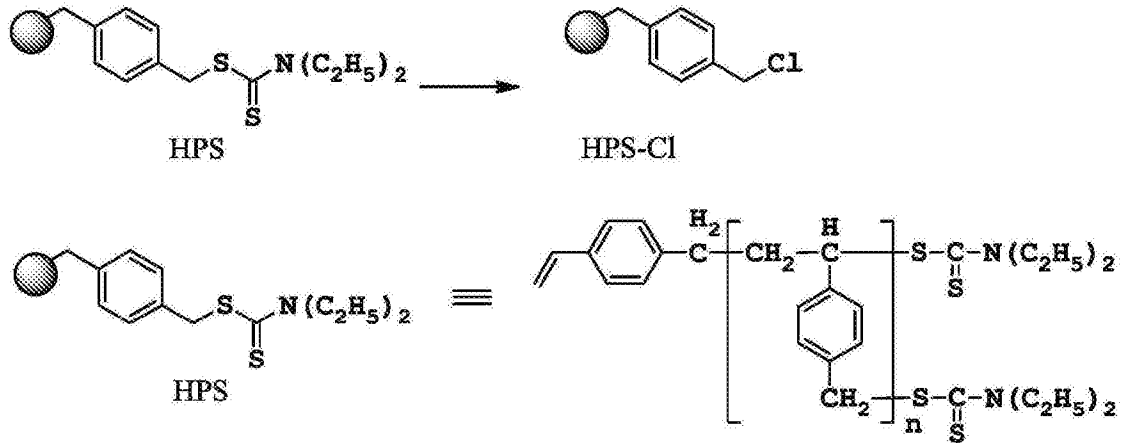
PVP-30K : ポリビニルピロリドン [東京化成工業(株)]

PNVAc : ポリ-N-ビニルアセトアミド [昭和電工(株)製 PNVAc]

(登録商標) GE191-104]

[0116] [製造例1] HPS-Clの製造

[化9]



500 mLの反応フラスコに、塩化スルフリル [キシダ化学 (株) 製] 27 g 及びクロロホルム50 g を仕込み、攪拌して均一に溶解させた。この溶液を窒素気流下0℃まで冷却した。

別の300 mLの反応フラスコに、ジチオカルバメート基を分子末端に有するハイパーブランチポリマーHPS 15 g 及びクロロホルム150 g を仕込み、窒素気流下均一になるまで攪拌した。

前述の0℃に冷却されている塩化スルフリル/クロロホルム溶液中に、窒素気流下、HPS/クロロホルム溶液が仕込まれた前記300 mLの反応フラスコから、送液ポンプを用いて、該溶液を反応液の温度が-5～5℃となるように60分間かけて加えた。添加終了後、反応液の温度を-5～5℃に保持しながら6時間攪拌した。

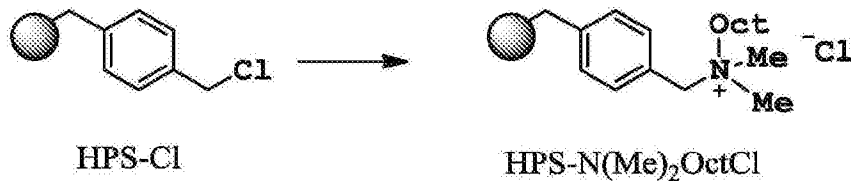
さらにこの反応液へ、シクロヘキセン [東京化成工業 (株) 製] 16 g をクロロホルム50 g に溶かした溶液を、反応液の温度が-5～5℃となるように加えた。添加終了後、この反応液をIPA 1, 200 g に添加してポリマーを沈殿させた。この沈殿をろ取して得られた白色粉末をクロロホルム100 g に溶解し、これをIPA 500 g に添加してポリマーを再沈殿させた。この沈殿物を減圧ろ過し、真空乾燥して、塩素原子を分子末端に有するハイパーブランチポリマー (HPS-Cl) 8.5 g を白色粉末として得た (

収率99%)。

得られたHPS-Clの<sup>1</sup>H NMRスペクトルを図1に示す。ジチオカルバメート基由来のピーク(4.0 ppm、3.7 ppm)が消失していることから、得られたHPS-Clは、HPS分子末端のジチオカルバメート基がほぼ全て塩素原子に置換されていることが明らかとなった。また、得られたHPS-ClのGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは14,000、分散度Mw/Mnは2.9であった。

[0117] [製造例2] HPS-N(Me)<sub>2</sub>OctClの製造

[化10]



冷却器を設置した100 mLの反応フラスコに、製造例1で製造したHPS-Cl 4.6 g (30 mmol) 及びクロロホルム15 gを仕込み、均一になるまで攪拌した。この溶液へ、ジメチルオクチルアミン [花王(株)製 ファーミン(登録商標) DM0898] 5.0 g (31.5 mmol) をクロロホルム7.5 gに溶解させた溶液を加え、さらにIPA 7.5 gを加えた。この混合物を、窒素雰囲気下65℃で40時間攪拌した。

液温30℃まで冷却後、溶媒を留去した。得られた残渣を、クロロホルム60 gに溶解し、この溶液をIPE 290 gに添加して再沈精製した。析出したポリマーを減圧ろ過し、50℃で真空乾燥して、ジメチルオクチルアンモニウム基を分子末端に有するハイパーブランチポリマー(HPS-N(Me)<sub>2</sub>OctCl) 9.3 gを白色粉末として得た。

得られたHPS-N(Me)<sub>2</sub>OctClの<sup>13</sup>C NMRスペクトルを図2に示す。ベンゼン環のピークと、オクチル基末端のメチル基のピークから、得られたHPS-N(Me)<sub>2</sub>OctClは、HPS-Cl分子末端の塩素原子がほぼ定量的にアンモニウム基に置換されていることが明らかとなった。また、HPS-ClのMw(14,000)及びアンモニウム基導入率(1

00%) から算出されるHPS-N (Me)<sub>2</sub>OctClの重量平均分子量M<sub>w</sub>は28,000となった。

[0118] [製造例3] HBP-Pdの製造

冷却器を設置した100mLの反応フラスコに、酢酸パラジウム〔川研ファインケミカル(株)製〕4.2g及びクロロホルム40gを仕込み、均一になるまで攪拌した。この溶液へ、製造例2で製造したHPS-N (Me)<sub>2</sub>OctCl 8.0gをクロロホルム100gに溶解させた溶液を、滴下ロートを使用して加えた。この滴下ロート内を、クロロホルム20g及びエタノール40gを使用して前記反応フラスコへ洗い込んだ。この混合物を、窒素雰囲気下60℃で8時間攪拌した。

液温30℃まで冷却後、この溶液をIPE/ヘキサン溶液(質量比10:1) 2,000gに添加して再沈精製した。析出したポリマーを減圧ろ過し、50℃で真空乾燥して、アンモニウム基を分子末端に有するハイパーブランチポリマーとPd粒子の複合体(Pd [HPS-N (Me)<sub>2</sub>OctCl]) 8.9gを黒色粉末として得た(HBP-Pd-1)。

ICP発光分析の結果から、得られたPd [HPS-N (Me)<sub>2</sub>OctCl] (HBP-Pd-1)のPd含有量は20質量%であった。また、TEM(透過型電子顕微鏡)画像から、そのPd粒子径はおよそ2~4nmであった。

[0119] [参考例1] 無電解ニッケルめっき液の調製

2Lのビーカーに、カニゼン(登録商標)ブルーシューマー〔日本カニゼン(株)製〕40mLを仕込み、さらに純水を加えて溶液の総量を200mLとした。この溶液を攪拌し無電解ニッケルめっき液とした。

[0120] [実施例1]

[感光性下地剤の調製]

Pd触媒として製造例3で製造したHBP-Pd-1 22.1質量部、KBM-903 2.8質量部、重合性化合物として8KX-078H、8KX-128、A-DPH-48E、UA-4200 80質量部、多官能

チオール（RSHとも称する）としてPE1 1.4質量部、界面活性剤7.5質量部、重合開始剤としてOXE-01 13.8質量部、及び溶媒としてPrOH：MIBK＝8：1を混合し、非溶媒成分（混合物中の溶媒を除く全成分）濃度5質量%の無電解めっき用の感光性下地剤を調製した。なお、各成分を均一に混合しやすいように、PrOH：MIBK＝8：1の使用量の一部で予め各成分をそれぞれ溶解させたものを混合した。

[0121] [塗布]

上記感光性下地剤2.4mLを、PETフィルム（コスモシャインA-4100、東洋紡（株）製）の未処理面にバーコートした。この基材を、80℃のオーブンで5分間乾燥し、基材上全面に下地層を具備した基材を得た。

[0122] [パターンニング（露光及び現像）]

得られた下地層を、各種線幅のパターンが描かれたフォトマスクを設置したマスクアライナで、空気雰囲気下、照度10.5mW/cm<sup>2</sup>のi線を露光量600mJ/cm<sup>2</sup>となるように照射し露光した。

露光した基材を、シャワーノズルを設置した現像装置を使用して現像した。現像は、基材を300rpmで回転させながら、イオン交換水で60秒間、続いて回転数を2,000rpmに上げて水を振り切ることで基材上にパターンニングされた無電解めっき下地層を具備した基材を得た。

[0123] [無電解めっき]

得られた基材を、80℃に加熱した参考例1で調製した無電解ニッケルめっき液中に3分間浸漬した。その後、取り出した基材を水洗することでめっき基材を得た。

[0124] <めっき形成状態評価基準>

- ：めっきが析出
- △：めっきが部分析出
- ×：めっきが未析出

[0125] [実施例2乃至4]

界面活性剤の各成分を表1の記載に変更した以外は実施例1と同様に操作

し、評価した。結果を表2に示す。なお表1において、実施例1乃至実施例4における〔溶媒〕欄に記した数値〔n-PrOH:MIBK=8:1〕は、使用した2種の溶媒n-PrOHとMIBKを8:1の質量割合で用いたことを示す。

[0126] [表1]

|      | Pd触媒       | アミン        | 重合性化合物<br>(高分子) |            | 重合性化合物<br>(多官能) |            | 重合調製       | 界面活性剤      | 開始剤        | 溶媒              |
|------|------------|------------|-----------------|------------|-----------------|------------|------------|------------|------------|-----------------|
|      | 種類<br>[mg] | 種類<br>[mg] | 種類<br>[mg]      | 種類<br>[mg] | 種類<br>[mg]      | 種類<br>[mg] | 種類<br>[mg] | 種類<br>[mg] | 種類<br>[mg] | 種類<br>[mg]      |
| 比較例1 | HBP-Pd     | KBM-903    | 8KX-078H        | 8KX-128    | A-DPH-48E       | UA-4200    | カレンズMT PE1 | -          | OXE-01     | n-PrOH:MIBK=8:1 |
|      | 22.1       | 2.8        | 175             | 25         | 47.7            | 27.3       | 1.4        | -          | 13.8       | 6127.5          |
| 実施例1 | HBP-Pd     | KBM-903    | 8KX-078H        | 8KX-128    | A-DPH-48E       | UA-4200    | カレンズMT PE1 | 1SX-1055   | OXE-01     | n-PrOH:MIBK=8:1 |
|      | 22.1       | 2.8        | 175             | 25         | 47.7            | 27.3       | 1.4        | 7.5        | 13.8       | 6127.5          |
| 実施例2 | HBP-Pd     | KBM-903    | 8KX-078H        | 8KX-128    | A-DPH-48E       | UA-4200    | カレンズMT PE1 | L-34       | OXE-01     | n-PrOH:MIBK=8:1 |
|      | 22.1       | 2.8        | 175             | 25         | 47.7            | 27.3       | 1.4        | 7.5        | 13.8       | 6127.5          |
| 実施例3 | HBP-Pd     | KBM-903    | 8KX-078H        | 8KX-128    | A-DPH-48E       | UA-4200    | カレンズMT PE1 | PVP-30K    | OXE-01     | n-PrOH:MIBK=8:1 |
|      | 22.1       | 2.8        | 175             | 25         | 47.7            | 27.3       | 1.4        | 7.5        | 13.8       | 6127.5          |
| 実施例4 | HBP-Pd     | KBM-903    | 8KX-078H        | 8KX-128    | A-DPH-48E       | UA-4200    | カレンズMT PE1 | PNVAc      | OXE-01     | n-PrOH:MIBK=8:1 |
|      | 22.1       | 2.8        | 175             | 25         | 47.7            | 27.3       | 1.4        | 7.5        | 13.8       | 6127.5          |

[0127] [表2]

|      | 露光線幅(μm) |   |   |   |    |    |    |    |
|------|----------|---|---|---|----|----|----|----|
|      | 3        | 5 | 7 | 9 | 20 | 40 | 60 | 80 |
| 比較例1 | ×        | × | × | × | △  | △  | ○  | ○  |
| 実施例1 | ×        | × | × | × | ○  | ○  | ○  | ○  |
| 実施例2 | ×        | × | △ | △ | ○  | ○  | ○  | ○  |
| 実施例3 | ×        | △ | △ | △ | ○  | ○  | ○  | ○  |
| 実施例4 | ○        | ○ | ○ | ○ | ○  | ○  | ○  | ○  |

[0128] 表2に示すように、本発明の感光性下地剤を用いて下地層を形成し、これをマスクを介して露光後、現像することにより得られたパターン化された無電解めっき下地層上にめっき膜を形成した場合（実施例1乃至実施例4）、ほぼマスクパターン通りにめっき被膜が形成された。

これに対し、界面活性剤を加えていない比較例1にあつては、線幅40μm以下におけるパターン形成性に劣る結果となった。

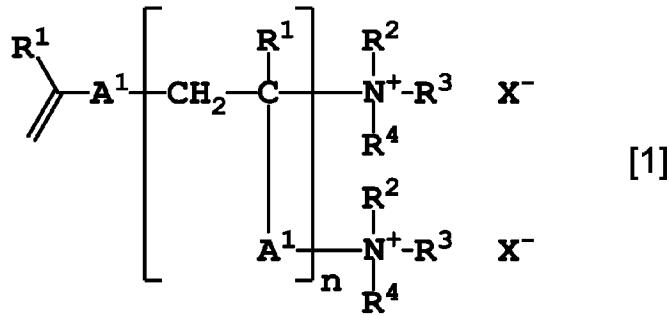


以上の結果より、本発明の感光性下地剤は、フォトリソグラフィーによりパターン化されためっき下地層を形成可能であり、幅数40 $\mu$ m以下の微細な金属めっき膜を得る上で有利であることが明らかとなった。

## 請求の範囲

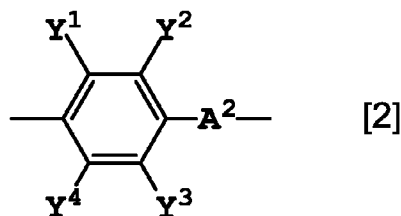
- [請求項1] 基材上に無電解めっき処理により金属めっき膜を形成するための下地剤であって、
- (a) アンモニウム基を分子末端に有し且つ重量平均分子量が1,000~5,000,000であるハイパーブランチポリマー、
  - (b) 金属微粒子、
  - (c) 分子内に1個以上の(メタ)アクリロイル基を有する重合性化合物、
  - (d) 光重合開始剤、及び
  - (e) 界面活性剤
- を含む感光性下地剤。
- [請求項2] 前記(c)重合性化合物が、分子内に3個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物である、請求項1に記載の感光性下地剤。
- [請求項3] 前記(c)重合性化合物が、分子内に3個以上の(メタ)アクリロイル基を有し且つオキシアルキレン基を有する化合物である、請求項1又は請求項2に記載の感光性下地剤。
- [請求項4] さらに(f)アミノ基を有する化合物を含有する、請求項1乃至請求項3のうち何れか一項に記載の感光性下地剤。
- [請求項5] さらに(g)多官能チオールを含有する、請求項1乃至請求項4のうち何れか一項に記載の感光性下地剤。
- [請求項6] 前記(f)アミノ基を有する化合物がアミノ基を有するアルコキシシラン化合物である、請求項4または請求項5に記載の感光性下地剤。
- [請求項7] 前記(g)多官能チオールが4官能チオールである、請求項5または請求項6に記載の感光性下地剤。
- [請求項8] 前記(a)ハイパーブランチポリマーが、式[1]で表されるハイパーブランチポリマーである、請求項1乃至請求項7のうち何れか一項に記載の感光性下地剤。

[化1]



(式中、R<sup>1</sup>はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表し、R<sup>2</sup>乃至R<sup>4</sup>はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1乃至20の直鎖状、枝分かれ状若しくは環状のアルキル基、炭素原子数7乃至20のアリールアルキル基又は-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>R<sup>5</sup>(式中、R<sup>5</sup>は水素原子又はメチル基を表し、mは2乃至100の整数を表す。)を表す(該アルキル基及びアリールアルキル基は、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アンモニウム基、カルボキシ基又はシアノ基で置換されていてもよい。)か、R<sup>2</sup>乃至R<sup>4</sup>のうちの2つの基が一緒になって、直鎖状、枝分かれ状又は環状のアルキレン基を表すか、又はR<sup>2</sup>乃至R<sup>4</sup>はそれらが結合する窒素原子と一緒にあって環を形成してもよく、X<sup>-</sup>は陰イオンを表し、nは繰り返し単位構造の数であって、5乃至100,000の整数を表し、A<sup>1</sup>は式[2]で表される構造を表す。)

[化2]

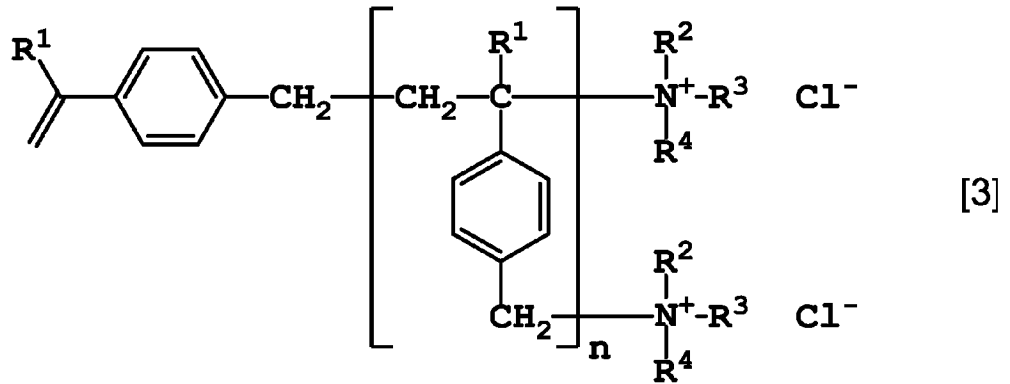


(式中、A<sup>2</sup>はエーテル結合又はエステル結合を含んでもよい炭素原子数1乃至30の直鎖状、枝分かれ状又は環状のアルキレン基を表し、Y<sup>1</sup>乃至Y<sup>4</sup>はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1乃至20のアルキル基、炭素原子数1乃至20のアルコキシ基、ニトロ基

、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基又はシアノ基を表す。)

[請求項9] 前記 (a) ハイパーブランチポリマーが、式 [3] で表されるハイパーブランチポリマーである、請求項 8 に記載の感光性下地剤。

[化3]



(式中、R<sup>1</sup>乃至R<sup>4</sup>及びnは前記と同じ意味を表す。)

[請求項10] 前記 (b) 金属微粒子が、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、パラジウム (Pd)、銀 (Ag)、スズ (Sn)、白金 (Pt) 及び金 (Au) からなる群より選択される少なくとも一種の金属の微粒子である、請求項 1 乃至請求項 9 のうち何れか一項に記載の感光性下地剤。

[請求項11] 前記 (b) 金属微粒子が、パラジウム微粒子である、請求項 10 に記載の感光性下地剤。

[請求項12] 前記 (b) 金属微粒子が、1 ~ 100 nm の平均粒径を有する微粒子である、請求項 1 乃至請求項 11 のうち何れか一項に記載の感光性下地剤。

[請求項13] フトリソグラフィーによりパターン形成可能な層を形成するための、請求項 1 乃至請求項 12 のうち何れか一項に記載の感光性下地剤。

[請求項14] 請求項 1 乃至請求項 13 のうち何れか一項に記載の感光性下地剤を用いて得られる、無電解めっき下地層。

[請求項15] 請求項 14 に記載の無電解めっき下地層上に形成される、金属めっき膜。

[請求項16] 基材と、該基材上に形成された請求項 14 に記載の無電解めっき下地

層と、該無電解めっき下地層上に形成された請求項 15 に記載の金属めっき膜とを具備する、金属被膜基材。

[請求項17]

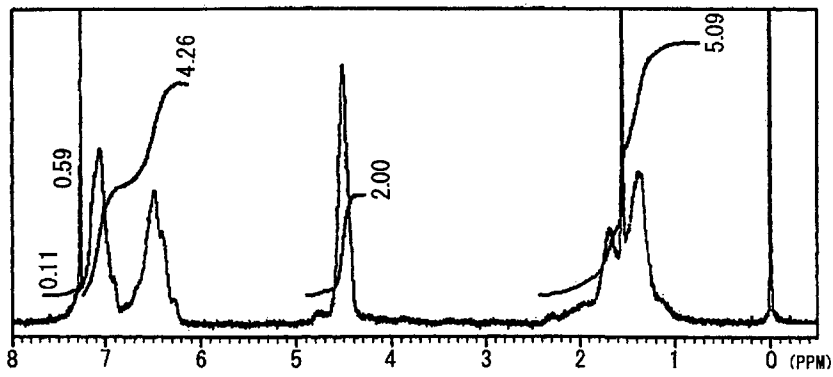
下記A工程乃至C工程を含む、金属被膜基材の製造方法。

A工程：請求項 1 乃至請求項 13 のうち何れか一項に記載の感光性下地剤を基材上に塗布し、下地層を具備する工程

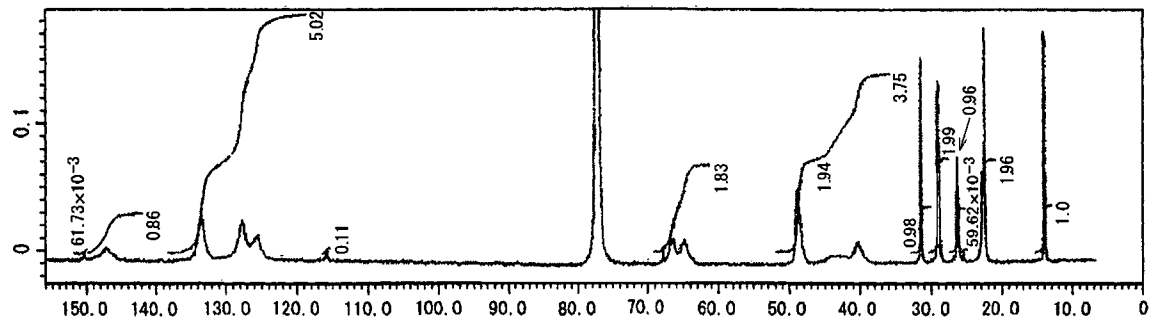
B工程：印刷又はフォトリソグラフィーにより所望のパターンの下地層を形成する工程

C工程：パターンニングされた下地層を具備した基材を無電解めっき浴に浸漬し、金属めっき膜を形成する工程。

[図1]



[図2]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2017/009029

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
*C23C18/20(2006.01)i, C08F2/50(2006.01)i, C08F8/30(2006.01)i, C08F257/00(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i*

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
*C23C18/20, C08F2/50, C08F8/30, C08F257/00, G03F7/004, G03F7/027*

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2017 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2017 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2017 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.       |
|-----------|---|-----------------------------|
| Y<br>A    | JP 2008-541470 A (Conductive Inkjet Technology Ltd.),<br>20 November 2008 (20.11.2008),<br>claims; paragraph [0033]; example 1; table 2<br>& JP 5537805 B2 & US 2009/0047423 A1<br>claims; paragraph [0033]; example 1; table 2<br>& GB 510094 D0 & WO 2006/123144 A2<br>& EP 1891251 A2 & KR 10-2008-0007639 A<br>& CN 101208459 A | 1, 2, 4, 6, 8-17<br>3, 5, 7 |

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

|   |  |
|---|--|
| * Special categories of cited documents:  | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone   |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date   | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family  |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  |  |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  |  |

|   |  |
|---|--|
| Date of the actual completion of the international search<br>06 April 2017 (06.04.17) | Date of mailing of the international search report<br>18 April 2017 (18.04.17) |
|---|--|

|  |   |
|--|---|
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japan Patent Office<br>3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,<br>Tokyo 100-8915, Japan | Authorized officer<br><br>Telephone No. |
|--|---|

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/009029

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.       |
|-----------|---|-----------------------------|
| Y<br>A    | WO 2014/042215 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.),<br>20 March 2014 (20.03.2014),<br>claims; examples 1 to 22<br>& US 2016/0010215 A1<br>claims; examples 1 to 22<br>& EP 2896720 A1 & CN 104641017 A<br>& KR 10-2015-0054851 A & TW 201418299 A | 1, 2, 4, 6, 8-17<br>3, 5, 7 |
| Y<br>A    | JP 2014-159620 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.),<br>04 September 2014 (04.09.2014),<br>claims; paragraph [0005]; examples 1 to 5<br>(Family: none)  | 1, 2, 4, 6, 8-17<br>3, 5, 7 |



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C23C18/20(2006.01)i, C08F2/50(2006.01)i, C08F8/30(2006.01)i, C08F257/00(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C23C18/20, C08F2/50, C08F8/30, C08F257/00, G03F7/004, G03F7/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |            |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2017年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2017年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2017年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求項の番号              |
|-----------------|--|-----------------------------|
| Y<br>A          | JP 2008-541470 A (コンダクティブ・インクジェット・テクノロジー・リミテッド) 2008.11.20, 特許請求の範囲、段落【0033】、実施例1、表2 & JP 5537805 B2 & US 2009/0047423 A1, Claims, [0033], Example 1, Table 2 & GB 510094 D0 & WO 2006/123144 A2 & EP 1891251 A2 & KR 10-2008-0007639 A & CN 101208459 A | 1, 2, 4, 6, 8-17<br>3, 5, 7 |

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

|   |  |
|---|--|
| * 引用文献のカテゴリー  | の日の後に公表された文献   |
| 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの                                 | 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの     |
| 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの                         | 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの                     |
| 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) | 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの |
| 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献                                      | 「&」同一パテントファミリー文献   |
| 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願                                   |  |

|  |  |
|--|--|
| 国際調査を完了した日<br>06.04.2017   | 国際調査報告の発送日<br>18.04.2017                               |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁 (ISA/JP)<br>郵便番号100-8915<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官 (権限のある職員)<br>内藤 康彰<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3425 |
|  | 4E 4864  |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |  |                             |
|-----------------------|--|-----------------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求項の番号              |
| Y<br>A                | WO 2014/042215 A1 (日産化学工業株式会社) 2014.03.20, 特許請求の範囲、実施例 1 - 22 & US 2016/0010215 A1, Claims, Examples 1-22 & EP 2896720 A1 & CN 104641017 A & KR 10-2015-0054851 A & TW 201418299 A | 1, 2, 4, 6, 8-17<br>3, 5, 7 |
| Y<br>A                | JP 2014-159620 A (日産化学工業株式会社) 2014.09.04, 特許請求の範囲、段落【0005】、実施例 1 - 5 (ファミリーなし)   | 1, 2, 4, 6, 8-17<br>3, 5, 7 |