



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0008523
(43) 공개일자 2025년01월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10H 29/02 (2025.01) B32B 37/14 (2006.01)
B32B 7/02 (2019.01) G03F 7/004 (2006.01)
G03F 7/028 (2006.01) G03F 7/38 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H10H 29/02 (2025.01)
B32B 37/14 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7040700
(22) 출원일자(국제) 2023년07월26일
심사청구일자 2024년12월09일
(85) 번역문제출일자 2024년12월09일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/027400
(87) 국제공개번호 WO 2024/024842
국제공개일자 2024년02월01일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-122020 2022년07월29일 일본(JP)

(71) 출원인
후지필름 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 3
0고
(72) 발명자
토요오카 켄타로
일본 카나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210
후지필름 가부시키키가이샤 나이
스즈키 마사야
일본 카나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210
후지필름 가부시키키가이샤 나이
(74) 대리인
하영욱

전체 청구항 수 : 총 11 항

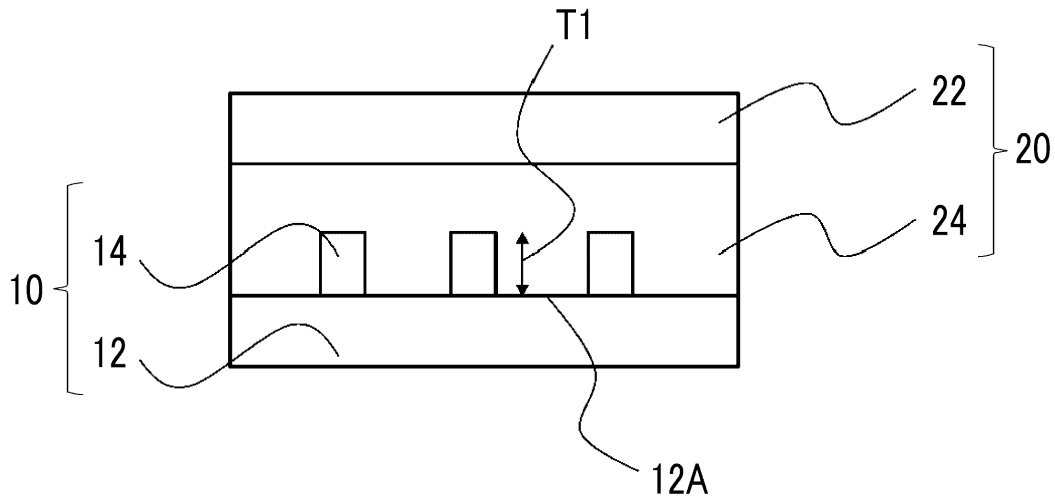
(54) 발명의 명칭 적층체의 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 과제는, 인접하는 발광 소자로부터의 광누출이 억제된, 복수의 발광 소자를 포함하는 적층체를 효율적으로 제조할 수 있는, 적층체의 제조 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 적층체의 제조 방법은, 기판과 상기 기판 상에 배치된 복수의 발광 소자를 포함하는 발광 소자 부착(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



기관의 상기 발광 소자 측의 표면과, 가지지체와 감광성층을 포함하는 전사 필름의 상기 가지지체와는 반대 측의 표면이 대향하며, 상기 발광 소자가 상기 감광성층으로 덮이도록, 상기 발광 소자 부착 기관과 상기 전사 필름을 접합하는 공정 1과,

상기 감광성층에 대하여 패틴 노광을 행하는 공정 2와,

노광된 상기 감광성층을 현상하여, 상기 발광 소자에 대응하는 위치에 개구부를 갖는 수지 패틴을 형성하는 공정 3을 갖고,

상기 공정 1과 상기 공정 2의 사이, 또는, 상기 공정 2와 상기 공정 3의 사이에 상기 가지지체를 박리하는 공정을 갖는다.

(52) CPC특허분류

B32B 7/02 (2022.08)

G03F 7/004 (2013.01)

G03F 7/028 (2013.01)

G03F 7/38 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

기관과 상기 기관 상에 배치된 복수의 발광 소자를 포함하는 발광 소자 부착 기관의 상기 발광 소자 측의 표면과, 가지지체와 감광성층을 포함하는 전사 필름의 상기 가지지체와는 반대 측의 표면이 대향하며, 상기 발광 소자가 상기 감광성층으로 덮이도록, 상기 발광 소자 부착 기관과 상기 전사 필름을 접합하는 공정 1과,

상기 감광성층에 대하여 패턴 노광을 행하는 공정 2와,

노광된 상기 감광성층을 현상하여, 상기 발광 소자에 대응하는 위치에 개구부를 갖는 수지 패턴을 형성하는 공정 3을 갖고,

상기 공정 1과 상기 공정 2의 사이, 또는, 상기 공정 2와 상기 공정 3의 사이에 상기 가지지체를 박리하는 공정을 갖는, 적층체의 제조 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 전사 필름에 있어서의 상기 감광성층의 막두께가 상기 발광 소자의 높이보다 큰, 적층체의 제조 방법.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 전사 필름에 있어서의 상기 감광성층이, 알칼리 가용 수지, 중합성 화합물, 및 광중합 개시제를 포함하는, 적층체의 제조 방법.

청구항 4

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 전사 필름에 있어서의 상기 감광성층이, 폴리머 및 광산발생제를 포함하는, 적층체의 제조 방법.

청구항 5

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 전사 필름에 있어서의 상기 감광성층에 있어서, 물의 함유량이, 상기 감광성층의 전체 질량에 대하여, 5.0질량% 이하인, 적층체의 제조 방법.

청구항 6

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 전사 필름에 있어서의 상기 감광성층에 있어서, 유기 용제의 함유량이, 상기 감광성층의 전체 질량에 대하여, 5.0질량% 이하인, 적층체의 제조 방법.

청구항 7

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 전사 필름에 있어서의 상기 감광성층에 있어서, 염화물 이온의 함유량이, 상기 감광성층의 전체 질량에 대하여, 100질량ppm 이하인, 적층체의 제조 방법.

청구항 8

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 전사 필름에 있어서의 상기 감광성층이, 백색 안료를 포함하는, 적층체의 제조 방법.

청구항 9

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 전사 필름에 있어서의 상기 감광성층이, 상기 가지지체 측으로부터 순서대로, 감광성의 광흡수층 전구체층과, 감광성의 광반사성층 전구체층을 갖는, 적층체의 제조 방법.

청구항 10

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 전사 필름에 있어서의 상기 감광성층이, 감광성의 광흡수층 전구체층인, 적층체의 제조 방법.

청구항 11

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 공정 3 후에, 상기 개구부의 측벽에 광반사막을 배치하는 공정 4를 더 갖는, 적층체의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 적층체의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 차세대 표시 소자로서, 복수의 미소한 LED 칩을 실장하는 어레이 기판을 구비한 마이크로 LED 표시 소자(예를 들면, 마이크로 LED 디스플레이)의 개발이 진행되고 있다. 예를 들면, 특허문헌 1에서는, 레이저 리프트 오프를 이용한 마이크로 LED의 실장 방법 및 마이크로 LED 디스플레이를 개시하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 2021-163945호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명자들은, 특허문헌 1의 마이크로 LED 디스플레이를 참고로 하여, 기판 상에 복수의 발광 소자(예를 들면, 마이크로 LED 칩)를 배치하여 이루어지는 적층체를 제작하고 그 성능에 대하여 검토한 결과, 인접하는 발광 소자로부터의 광누출에 의하여 표시 성능이 저하되는 경우가 있는 것을 명확하게 했다. 예를 들면, 적색(R), 녹색(G), 및 청색(B)의 발광색을 갖는 각 발광 소자로 화소를 구성한 경우에는, 인접하여 배치되는 발광 소자의 광누출에 의하여 광의 혼색이 발생하여, 원하는 표시를 할 수 없는 경우가 있다.

[0005] 본 발명자들은, 상기 지견(知見)에 근거하여, 인접하는 발광 소자로부터의 광누출이 억제된, 복수의 발광 소자를 포함하는 적층체를 제조하는 방법에 대하여 검토할 여지가 있는 것을 명확하게 했다. 또한, 적층체의 제조 방법에서는, 통상, 제조 시간이 짧을(환언하면, 효율적으로 제조 가능할) 것도 요구되고 있다.

[0006] 따라서, 본 발명은, 인접하는 발광 소자로부터의 광누출이 억제된, 복수의 발광 소자를 포함하는 적층체를 효율적으로 제조할 수 있는, 적층체의 제조 방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명자들은, 이하의 구성에 의하여 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아냈다.

- [0008] [1] 기관과 상기 기관 상에 배치된 복수의 발광 소자를 포함하는 발광 소자 부착 기관의 상기 발광 소자 측의 표면과, 가지지체와 감광성층을 포함하는 전사 필름의 상기 가지지체와는 반대 측의 표면이 대향하며, 상기 발광 소자가 상기 감광성층으로 덮이도록, 상기 발광 소자 부착 기관과 상기 전사 필름을 접합하는 공정 1과,
- [0009] 상기 감광성층에 대하여 패턴 노광을 행하는 공정 2와,
- [0010] 노광된 상기 감광성층을 현상하여, 상기 발광 소자에 대응하는 위치에 개구부를 갖는 수지 패턴을 형성하는 공정 3을 갖고,
- [0011] 상기 공정 1과 상기 공정 2의 사이, 또는, 상기 공정 2와 상기 공정 3의 사이에 상기 가지지체를 박리하는 공정을 갖는, 적층체의 제조 방법.
- [0012] [2] 상기 전사 필름에 있어서의 상기 감광성층의 막두께가 상기 발광 소자의 높이보다 큰, [1] 에 기재된 적층체의 제조 방법.
- [0013] [3] 상기 전사 필름에 있어서의 상기 감광성층이, 알칼리 가용 수지, 중합성 화합물, 및 광중합 개시제를 포함하는, [1] 또는 [2] 에 기재된 적층체의 제조 방법.
- [0014] [4] 상기 전사 필름에 있어서의 상기 감광성층이, 폴리머 및 광산발생제를 포함하는, [1] 또는 [2] 에 기재된 적층체의 제조 방법.
- [0015] [5] 상기 전사 필름에 있어서의 상기 감광성층에 있어서, 물의 함유량이, 상기 감광성층의 전체 질량에 대하여, 5.0질량% 이하인, [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 적층체의 제조 방법.
- [0016] [6] 상기 전사 필름에 있어서의 상기 감광성층에 있어서, 유기 용제의 함유량이, 상기 감광성층의 전체 질량에 대하여, 5.0질량% 이하인, [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 적층체의 제조 방법.
- [0017] [7] 상기 전사 필름에 있어서의 상기 감광성층에 있어서, 염화물 이온의 함유량이, 상기 감광성층의 전체 질량에 대하여, 100질량ppm 이하인, [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 적층체의 제조 방법.
- [0018] [8] 상기 전사 필름에 있어서의 상기 감광성층이, 백색 안료를 포함하는, [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 적층체의 제조 방법.
- [0019] [9] 상기 전사 필름에 있어서의 상기 감광성층이, 상기 가지지체 측으로부터 순서대로, 감광성의 광흡수층 전구체층과, 감광성의 광반사성층 전구체층을 갖는, [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 적층체의 제조 방법.
- [0020] [10] 상기 전사 필름에 있어서의 상기 감광성층이, 감광성의 광흡수층 전구체층인, [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 적층체의 제조 방법.
- [0021] [11] 상기 공정 3 후에, 상기 개구부의 측벽에 광반사막을 배치하는 공정 4를 더 갖는, [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 적층체의 제조 방법.

발명의 효과

- [0022] 본 발명에 의하면, 인접하는 발광 소자로부터의 광누출이 억제된, 복수의 발광 소자를 포함하는 적층체를 효율적으로 제조할 수 있는, 적층체의 제조 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 공정 (1-1)을 설명하기 위한 모식도이다.
- 도 2는 공정 (1-2)를 설명하기 위한 모식도이다.
- 도 3은 공정 (1-3)을 설명하기 위한 모식도이다.
- 도 4는 전사 필름의 구성을 설명하기 위한 모식도이다.
- 도 5는 전사 필름의 구성을 설명하기 위한 모식도이다.
- 도 6은 공정 (2-4)를 설명하기 위한 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하, 본 발명에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0025] 본 명세서에 있어서, "~"를 이용하여 나타나는 수치 범위는, "~"의 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 범위를 의미한다.
- [0026] 본 명세서에 있어서, 단계적으로 기재되어 있는 수치 범위에 있어서, 소정 수치 범위로 기재된 상한값 또는 하한값은, 다른 단계적인 기재의 수치 범위의 상한값 또는 하한값으로 치환해도 된다. 또, 본 명세서에 기재되어 있는 수치 범위에 있어서, 소정 수치 범위로 기재된 상한값 또는 하한값은, 실시예에 나타나 있는 값으로 치환해도 된다.
- [0027] 본 명세서에 있어서, "공정"이라는 용어는, 독립적인 공정뿐만 아니라, 다른 공정과 명확하게 구별할 수 없는 경우이더라도, 그 공정의 소기의 목적이 달성되면 본 용어에 포함된다.
- [0028] 본 명세서에 있어서, 특별한 설명이 없는 한, 중량 평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량(Mn)은, 칼럼으로서, TSKgel GMHxL, TSKgel G4000HxL, 혹은, TSKgel G2000HxL(모두 도소(주)제의 상품명), 용리액으로서 THF(테트라하이드로퓨란), 검출기로서 시차 굴절계, 및, 표준 물질로서 폴리스타이렌을 사용하고, 젤 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC) 분석 장치에 의하여 측정된 표준 물질의 폴리스타이렌을 이용하여 환산한 값이다.
- [0029] 또, 본 명세서에 있어서, 특별한 설명이 없는 한, 분자량 분포가 있는 화합물의 분자량은, 중량 평균 분자량(Mw)이다.
- [0030] 본 명세서에 있어서, 특별한 설명이 없는 한, 금속 원소의 함유량은, 유도 결합 플라즈마(ICP: Inductively Coupled Plasma) 분광 분석 장치를 이용하여 측정한 값이다.
- [0031] 본 명세서에 있어서, 특별한 설명이 없는 한, 색상은, 색차계(CR-221, 미놀타 주식회사제)를 이용하여 측정한 값이다.
- [0032] 본 명세서에 있어서, "(메트)아크릴"은, 아크릴 및 메타크릴의 양방을 포함하는 개념이고, "(메트)아크릴로일"은, 아크릴로일 및 메타크릴로일의 양방을 포함하는 개념이며, "(메트)아크릴레이트"는, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 양방을 포함하는 개념이다.
- [0033] 또한, 본 명세서에 있어서, "알칼리 가용성"이란, 액온이 22℃인 1질량% 탄산 나트륨 수용액 100g에 대한 용해도가 0.1g 이상인 것을 의미한다. 따라서, 예를 들면, 알칼리 가용성 수지란, 상술한 용해도 조건을 충족시키는 수지를 의도한다.
- [0034] 본 명세서에 있어서 "수용성"이란, 액온이 22℃인 pH7.0의 물 100g에 대한 용해도가 0.1g 이상인 것을 의미한다. 따라서, 예를 들면, 수용성 수지란, 상술한 용해도 조건을 충족시키는 수지를 의도한다.
- [0035] 본 명세서에 있어서, 조성물의 "고형분"이란, 조성물을 이용하여 형성되는 조성물층을 형성하는 성분을 의미하며, 조성물이 용제(유기 용제, 물 등)를 포함하는 경우, 용제를 제외한 모든 성분을 의미한다. 또, 조성물층을 형성하는 성분이면, 액체상의 성분도 고형분으로 간주한다.
- [0036] 본 명세서에 있어서, "투명"이란, 파장 400~700nm의 가시광의 평균 투과율이, 80% 이상인 것을 의미하며, 90% 이상인 것이 바람직하다. 따라서 "투명층"이라고 하는 경우, 파장 400~700nm의 가시광의 평균 투과율이 80% 이상인 층을 의미한다. 평균 투과율은, 직진 투과광을, 1nm마다 측정한다.
- [0037] 본 명세서에 있어서, 가시광의 평균 투과율은, 분광 광도계를 이용하여 25℃에서 측정되는 값이며, 예를 들면, 히타치 세이사쿠쇼 주식회사제의 분광 광도계 U-3310을 이용하여 측정할 수 있다.
- [0038] 또, 본 명세서에 있어서, 각층(各層)(예를 들면, 감광성층, 광반사층 전구체층, 및 광흡수층 전구체층)의 두께는, 특별한 설명이 없는 한, 마이크로톱에 의하여 절단한 단면을 SEM(주사형 전자 현미경) 또는 TEM(투과형 전자 현미경)으로 관찰하고, 10점에서 측정한 두께의 평균값을 이용한 값이다. 단, 두께가 1μm 이상인 것은 SEM으로 측정하고, 두께가 1μm 미만인 것은 TEM으로 측정하고 있다.
- [0039] 또, 본 명세서에 있어서, 굴절률은, 특별한 설명이 없는 한, 엘립소메트리법에 준거한 측정 장치에 근거하여 25℃에서 측정되는, 파장 550nm에서의 굴절률을 의도한다.
- [0040] [적층체의 제조 방법]
- [0041] 본 발명의 적층체의 제조 방법은,

- [0042] 기관과 상기 기관 상에 배치된 복수의 발광 소자를 포함하는 발광 소자 부착 기관의 상기 발광 소자 측의 표면과, 가지지체와 감광성층을 포함하는 전사 필름의 상기 가지지체와는 반대 측의 표면이 대향하며, 상기 발광 소자가 상기 감광성층으로 덮이도록, 상기 발광 소자 부착 기관과 상기 전사 필름을 접합하는 공정 1과,
- [0043] 상기 감광성층에 대하여 패턴 노광을 행하는 공정 2와,
- [0044] 노광된 상기 감광성층을 현상하여, 상기 발광 소자에 대응하는 위치에 개구부를 갖는 수지 패턴을 형성하는 공정 3을 갖고,
- [0045] 상기 공정 1과 상기 공정 2의 사이, 또는, 상기 공정 2와 상기 공정 3의 사이에 상기 가지지체를 박리하는 공정을 갖는다.
- [0046] 상기 구성을 갖는 본 발명의 적층체의 제조 방법에 의하면, 전사 필름을 사용한 리소그래피에 의하여, 복수의 발광 소자가 배치된 발광 소자 부착 기관과, 상기 발광 소자 부착 기관 상에 있어서 각 발광 소자의 주위에 배치되는 격벽층을 구비하여 이루어지는 적층체를 효율적으로 제조할 수 있다. 상기 제조 방법에 의하여 얻어지는 적층체는, 각 발광 소자의 주위에 격벽층을 구비하기 때문에, 인접하는 발광 소자의 광누출이 억제된다.
- [0047] 또, 본 발명의 적층체의 제조 방법은, 예를 들면, 전사 필름을 사용한 리소그래피에 의하여, 기관 상의 발광 소자를 배치할 예정 위치에 미리 격벽층을 형성(즉, 발광 소자를 배치할 예정 위치에 개구를 갖는 수지 패턴을 형성)하고, 그 후에, 소정 위치에 발광 소자를 배치하는 제조 방법을 비교하면, 제조 시간을 큰 폭으로 단축할 수 있다.
- [0048] 본 발명의 적층체의 제조 방법에 의하여 얻어지는 적층체의 용도로서는, 예를 들면, 마이크로 LED 표시 소자 등을 들 수 있다.
- [0049] 또한, 이하에 있어서, 본 발명의 적층체의 제조 방법에 의하여 얻어지는 적층체에 있어서, 인접하는 발광 소자의 광누출을 보다 억제할 수 있는 것, 및/또는, 본 발명의 적층체의 제조 방법의 효율이 보다 우수한 것을, "본 발명의 효과가 보다 우수하다"라고 하는 경우도 있다.
- [0050] 이하, 본 발명의 적층체의 제조 방법에 대하여 도면을 참조하여 설명한다.
- [0051] [제1 실시형태]
- [0052] 본 발명의 적층체의 제조 방법의 제1 실시형태(이하, 간단히 "본 발명의 제1 실시형태"라고도 한다.)는, 하기 공정 (1-1)~(1-3)을 갖는다.
- [0053] · 공정 (1-1)(접합 공정): 기관과 상기 기관 상에 배치된 복수의 발광 소자를 포함하는 발광 소자 부착 기관의 상기 발광 소자 측의 표면과, 가지지체와 감광성층을 포함하는 전사 필름의 상기 가지지체와는 반대 측의 표면이 대향하며, 상기 발광 소자가 상기 감광성층으로 덮이도록, 상기 발광 소자 부착 기관과 상기 전사 필름을 접합하는 공정
- [0054] · 공정 (1-2)(노광 공정): 상기 감광성층에 대하여 패턴 노광을 행하는 공정
- [0055] · 공정 (1-3)(현상 공정): 노광된 상기 감광성층을 현상하여, 상기 발광 소자에 대응하는 위치에 개구부를 갖는 수지 패턴을 형성하는 공정
- [0056] 또한, 본 발명의 제1 실시형태는, 공정 (1-1)과 공정 (1-2), 또는, 공정 (1-2)와 공정 (1-3)의 사이에, 이하의 공정 (1-A)를 갖는다.
- [0057] · 공정 (1-A)(가지지체 박리 공정): 가지지체를 박리하는 공정.
- [0058] <<공정 (1-1), 접합 공정>>
- [0059] 공정 (1-1)은, 기관과 상기 기관 상에 배치된 복수의 발광 소자를 포함하는 발광 소자 부착 기관의 상기 발광 소자 측의 표면과, 가지지체와 감광성층을 포함하는 전사 필름의 상기 가지지체와는 반대 측의 표면이 대향하며, 상기 발광 소자가 상기 감광성층으로 덮이도록, 상기 발광 소자 부착 기관과 상기 전사 필름을 접합하는 공정이다.
- [0060] 도 1을 참조하여, 공정 (1-1)의 구체적인 수순을 설명한다.
- [0061] 공정 (1-1)에서는, 발광 소자 부착 기관(10)과 전사 필름(20)을, 발광 소자 부착 기관(10)의 기관(12) 측과는 반대 측의 표면(즉, 발광 소자(14)를 갖는 측의 표면)과, 전사 필름(20)의 가지지체(22)와는 반대 측의

표면(즉, 감광성층(24) 측의 표면)이 대향하도록 접합한다. 또한, 도 1은, 발광 소자 부착 기관(10)과 전사 필름(20)의 접합 후의 상태를 나타내고 있다.

[0062] 또, 접합 공정에 있어서 발광 소자가 감광성층으로 덮이기 쉽게 하는 점, 및, 본 발명의 효과가 보다 우수해지기 쉬워지는 점에서, 전사 필름에 있어서의 감광성층의 두께는, 발광 소자의 높이보다 큰 것이 바람직하다. 여기에서, 발광 소자의 높이란, 발광 소자 부착 기관에 있어서의 발광 소자가 배치되어 있지 않은 개소에서의 기관 표면을 기준면으로 했을 때의, 이 기준면의 법선 방향에 있어서의 발광 소자의 두께를 의미한다. 즉, 도 1에 나타내는 적층체의 경우, 발광 소자(14)의 높이란, 발광 소자 부착 기관(10)에 있어서의 발광 소자(14)가 배치되어 있지 않은 개소에서의 기관 표면(12A)을 기준면으로 했을 때의, 기준면(12A)의 법선 방향에 있어서의 발광 소자(14)의 두께 T1을 의미한다.

[0063] 전사 필름이 후술하는 보호 필름을 갖는 경우, 보호 필름을 박리한 후에 접합 공정을 실시하는 것이 바람직하다.

[0064] 접합에 있어서는, 전사 필름의 가지지체 측과는 반대 측의 표면과, 발광 소자 부착 기관의 발광 소자 측의 표면을 접촉시켜 압착시키는 것이 바람직하다.

[0065] 압착 방법으로서, 예를 들면, 공지의 전사 방법 및 래미네이트 방법을 들 수 있고, 전사 필름의 가지지체 측과는 반대 측의 표면을 발광 소자 부착 기관의 발광 소자 측의 표면에 중첩하여, 롤 등에 의한 가압 및 가열하는 방법이 바람직하다.

[0066] 접합 방법으로서, 예를 들면, 진공 래미네이터 및 오토컷 래미네이터 등의 공지의 래미네이터를 이용하는 방법을 들 수 있다.

[0067] 래미네이트 온도로서는, 70~130℃가 바람직하다.

[0068] <발광 소자 부착 기관>

[0069] 발광 소자 부착 기관은, 기관과, 기관 상에 배치된 복수의 발광 소자를 갖는다.

[0070] 기관으로서, 예를 들면, 수지 기관, 유리 기관, 세라믹 기관, 및 반도체 기관을 들 수 있다.

[0071] 수지 기관의 재료로서는, 폴리에틸렌테레프탈레이트계 수지, 폴리나프탈렌테레프탈레이트계 수지, 사이클로올레핀계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 폴리아크릴레이트계 수지, 폴리테르술폰계 수지, 실리콘계 수지, 및 에폭시계 수지 등을 들 수 있다.

[0072] 수지 기관의 두께로서는, 5~200 μm 가 바람직하고, 10~100 μm 가 보다 바람직하다.

[0073] 기관으로서, 노광 공정(공정 (1-2))을 고려하면, 투명 기관인 것이 바람직하다.

[0074] 투명 기관으로서, 예를 들면, 수지 기관(예를 들면, 수지 필름) 및 유리 기관을 들 수 있다. 수지 기관은, 가시광을 투과하는 수지 기관이 바람직하다. 가시광을 투과하는 수지 기관의 바람직한 성분으로서, 예를 들면, 폴리아마이드계 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트계 수지, 폴리에틸렌나프탈레이트계 수지, 사이클로올레핀계 수지, 폴리아미드계 수지, 및 폴리카보네이트계 수지를 들 수 있다.

[0075] 투명 기관으로서, 그중에서도, 폴리아마이드 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 사이클로올레핀 폴리머, 폴리에틸렌나프탈레이트 필름, 폴리아미드 필름, 또는 폴리카보네이트 필름이 바람직하고, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름이 보다 바람직하다.

[0076] 투명 기관의 두께는, 제한되지 않는다. 투명 기관의 두께는, 10~200 μm 가 바람직하고, 20~120 μm 가 보다 바람직하며, 20~100 μm 가 더 바람직하다.

[0077] 기관으로서, 전극 및 인출 배선 중 적어도 일방을 갖는 기관도 바람직하다.

[0078] 전극은, ITO(산화 인듐 주석) 및 IZO(산화 인듐 아연) 등의 금속 산화막, 및, 금속 메시 및 금속 나노 와이어 등의 금속 세선에 의하여 구성되는 것이 바람직하다.

[0079] 금속 세선으로서, 예를 들면, 은 및 구리 등의 금속 세선을 들 수 있고, 은 메시 및 은 나노 와이어 등의 은 도전성 재료가 바람직하다.

[0080] 인출 배선의 재질로서는, 금속이 바람직하다.

- [0081] 상기 금속으로서는, 예를 들면, 금, 은, 구리, 몰리브데넘, 알루미늄, 타이타늄, 크로뮴, 아연, 및 망가니즈, 및, 이들을 조합한 합금을 들 수 있으며, 구리, 몰리브데넘, 알루미늄, 또는, 타이타늄이 바람직하고, 구리가 보다 바람직하다.
- [0082] 발광 소자로서는, 마이크로 LED 칩을 들 수 있다.
- [0083] 발광 소자 부착 기관에 있어서, 복수의 발광 소자의 배치 형태에 대해서는 특별히 제한되지 않는다. 복수의 발광 소자의 배치 형태로서는, 예를 들면, 기관 상에 복수의 셀(예를 들면, 1화소 또는 1픽셀에 상당한다.)을 마련하고, 이 셀 내에 적색(R), 녹색(G), 및 청색(B)의 발광색을 갖는 각 발광 소자를 N개씩 배치(예를 들면, 1개씩, 2개씩, 3개씩 배치)하는 형태를 들 수 있다. 셀의 형상으로서 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 격자상 등의 형상을 들 수 있다. 또, 셀 내에 있어서의 각 발광 소자의 배치 방법(예를 들면, 리니어 어레이)은 특별히 제한되지 않는다. 또한, 발광 소자의 발광색과의 일례로서 R, G, B를 들었지만, 발광 소자는, 발광하기만 하면 특별히 제한되지 않고, 그 발광색은 적절히 선택할 수 있다.
- [0084] 또한, 발광 소자는, 통상, 외부 전극과 접속하기 위한 단자를 갖고 있다.
- [0085] 발광 소자가 마이크로 LED 칩인 경우, LED의 종류로서는, 가시광 영역에 피크 파장을 갖는 LED(이하 "가시광 LED"라고도 한다.)여도 되고, 자외광 영역에 피크 파장을 갖는 LED(이하 "UV-LED"라고도 한다.)여도 된다.
- [0086] <전사 필름>
- [0087] 공정 (1-1)에서 사용할 수 있는 전사 필름으로서, 후단부에서 설명한다.
- [0088] <<공정 (1-2), 노광 공정>>
- [0089] 노광 공정은, 감광성층을 패턴 노광하는 공정이다.
- [0090] "패턴 노광"이란, 패턴상으로 노광하는 형태이며, 노광부와 비노광부가 존재하는 형태의 노광을 의미한다.
- [0091] 패턴 노광에 있어서의 노광부(노광 영역)와 비노광부(비노광 영역)의 위치 관계는, 적절히 조정할 수 있다.
- [0092] 노광 방향은, 감광성층 측 또는 감광성층 측과는 반대 측(기관 측)으로부터 노광해도 된다.
- [0093] 노광 공정은, 전형적으로는, 포토마스크를 개재하여 패턴 노광을 행하는 공정이다. 노광 공정에 있어서, 포토마스크와 피감광물인 적층체는, 접촉하고 있어도 되고, 접촉하고 있지 않아도 된다.
- [0094] 접합 공정과 노광 공정의 사이에 후술하는 가지지체 박리 공정을 행한 경우, 노광 공정으로서, 가지지체 박리 공정에서 얻어진 가지지체가 박리된 적층체의 기관 측과는 반대 측의 표면과 포토마스크를 접촉시켜, 패턴 노광하는 노광 공정이 바람직하다. 바꾸어 말하면, 가지지체가 박리된 적층체의 가지지체가 박리됨으로써 노출된 표면(감광성층의 표면 등)과 포토마스크를 접촉시켜, 감광성층에 패턴 노광하는 노광 공정이 바람직하다.
- [0095] 감광성층이 네거티브형 감광성층인 경우, 패턴 노광하는 노광 공정을 거침으로써, 노광 영역(포토마스크의 개구부에 상당하는 영역)에 있어서 감광성층에 포함되는 성분의 경화 반응이 발생할 수 있다. 노광 후에 현상 공정(공정 (1-3))을 실시함으로써 감광성층의 비노광 영역이 제거되어, 패턴이 형성된다. 노광 공정에서는, 현상 공정(공정 (1-3)) 후에 있어서 발광 소자에 대응하는 위치에 소정의 개구를 갖는 수지 패턴을 형성할 수 있도록, 발광 소자가 배치된 위치에 상당하는 부분이 비개구부이며, 인접하는 발광 소자 간에 대응하는 위치(환언하면 격벽층이 형성되는 위치)에 상당하는 부분이 개구부로 된 패턴을 갖는 포토마스크를 사용하여 노광 공정을 실시하면 된다. 상기 노광 공정에 의하여, 감광성층을 포토마스크의 패턴 형상에 따라 노광할 수 있다. 또한, 도 2에서는, 감광성층이 네거티브형 감광성층인 경우의 패턴 노광 공정을 나타내고 있다. 도 2의 적층체에서는, 포토마스크(30)의 개구부(노광 영역)에 있어서의 감광성층(24)에 포함되는 성분의 경화 반응을 발생시킬 수 있다. 한편, 포토마스크(30)의 비개구부(비노광 영역)의 감광성층은, 노광 후에 현상 공정(공정 (1-3))을 실시함으로써 제거된다.
- [0096] 한편, 감광성층이 포지티브형 감광성층인 경우, 노광 영역(포토마스크의 개구부에 상당하는 영역)에 있어서 감광성층에 포함되는 성분의 구조 변화가 발생할 수 있고, 노광 후에 현상 공정(공정 (1-3))을 실시함으로써 감광성층의 노광 영역이 제거되어, 패턴이 형성된다. 즉, 노광 영역에 있어서 감광성층에 포함되는 성분이 구조 변화함으로써, 노광 영역과 비노광 영역의 사이에 현상액에 대한 용해 콘트라스트가 발생하고, 이 결과로서, 노광 후의 현상 공정(공정 (1-3))에 의하여 감광성층의 노광 영역이 제거되어, 패턴이 형성된다.
- [0097] 노광 공정에서는, 현상 공정(공정 (1-3)) 후에 있어서 발광 소자에 대응하는 위치에 소정의 개구를 갖는 수지

패턴을 형성할 수 있도록, 발광 소자가 배치된 위치에 상당하는 부분이 개구부이며, 인접하는 발광 소자 간에 대응하는 위치(환언하면 격벽층이 형성되는 위치)에 상당하는 부분이 비개구부로 된 패턴을 갖는 포토마스크를 사용하여 노광 공정을 실시하면 된다. 상기 노광 공정에 의하여, 감광성층을 포토마스크의 패턴 형상에 따라 노광할 수 있다.

- [0098] 본 발명의 적층체의 제조 방법은, 노광 공정과 현상 처리의 사이에서, 노광 공정에서 이용한 포토마스크를 박리하는 포토마스크 박리 공정을 갖는 것도 바람직하다.
- [0099] 포토마스크 박리 공정으로서는, 예를 들면, 공지의 박리 공정을 들 수 있다.
- [0100] 패턴 노광의 광원으로서, 예를 들면, 감광성층을 경화할 수 있는 파장역의 광(예를 들면, 365nm 및 405nm)을 조사할 수 있는 것이면 적절히 선정하여 사용할 수 있다. 그중에서도, 노광의 노광광의 주파장은, 365nm가 바람직하다. 또한, 주파장이란, 가장 강도가 높은 파장이다.
- [0101] 광원으로서, 예를 들면, 각종 레이저, 발광 다이오드(LED), 초고압 수은등, 고압 수은등 및 메탈할라이드 램프를 들 수 있다.
- [0102] 노광량으로서는, $5\sim 200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 가 바람직하고, $10\sim 200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 가 보다 바람직하다.
- [0103] 노광에 사용하는 광원, 노광량, 및 노광 방법의 바람직한 양태로서, 예를 들면, 국제 공개공보 제2018/155193호의 단락 [0146]~[0147]에 기재가 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.
- [0104] 또, 현상 공정(공정 (1-3))을 거쳐 얻어지는 수지 패턴의 단면(기판에 대하여 수직인 단면)이 테이퍼상인 것도 바람직하다. 또, 수지 패턴은, 구체적으로, 개구부의 개구 면적이 기판 측으로부터 그 반대 측을 향하여 확장되는, 개구부가 형성되어 있는 것이 바람직하다.
- [0105] 감광성층이 네거티브형 감광성층인 경우, 예를 들면, 노광기에 광산란판을 도입하거나, 및, 노광광을 경사 방향으로 가하는 등의 방법에 의하여, 수지 패턴의 단면 형상을 테이퍼상으로 할 수 있다.
- [0106] 수지 패턴의 단면이 테이퍼상인 경우, 개구부의 측벽과 발광 소자 부착 기판에 있어서의 발광 소자가 배치되어 있지 않은 기판면이 이루는 각도("테이퍼 각도". 구체적으로는, 도 3 중의 각도 θ 가 상당한다.)로서는, 90° 미만이 바람직하고, $10\sim 80^\circ$ 가 보다 바람직하며, $15\sim 80^\circ$ 가 더 바람직하고, $20\sim 80^\circ$ 가 특히 바람직하며, $40\sim 60^\circ$ 가 가장 바람직하다.
- [0107] <<공정 (1-A), 가지지체 박리 공정>>
- [0108] 접합 공정과 노광 공정의 사이, 또는, 노광 공정과 현상 공정의 사이에, 가지지체 박리 공정이 행해진다.
- [0109] 그중에서도, 상기 접합 공정과 상기 노광 공정의 사이에, 박리 공정을 갖는 것이 보다 바람직하다.
- [0110] 박리 공정은, 전사 필름과 발광 소자 부착 기판의 적층체로부터 가지지체를 박리하는 공정이다.
- [0111] 가지지체의 박리 방법으로서, 예를 들면, 공지의 박리 방법을 들 수 있다. 구체적으로는, 일본 공개특허공보 2010-072589호의 단락 [0161]~[0162]에 기재된 커버 필름 박리 기구를 들 수 있다.
- [0112] <<공정 (1-3), 현상 공정>>
- [0113] 현상 공정은, 노광된 감광성층을, 현상액을 이용하여 현상하여 수지 패턴을 형성하는 공정이다.
- [0114] 현상액으로서, 알칼리성 수용액이 바람직하다. 알칼리성 수용액에 포함될 수 있는 알칼리성 화합물로서, 예를 들면, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 탄산 나트륨, 탄산 칼륨, 탄산 수소 나트륨, 탄산 수소 칼륨, 테트라메틸암모늄하이드록사이드, 테트라에틸암모늄하이드록사이드, 테트라프로필암모늄하이드록사이드, 테트라뷰틸암모늄하이드록사이드, 및, 콜린(2-하이드록시에틸트라이메틸암모늄하이드록사이드)을 들 수 있다.
- [0115] 현상의 방식으로서, 예를 들면, 퍼들 현상, 샤워 현상, 스핀 현상, 및, 딥 현상 등의 방식을 들 수 있다.
- [0116] 본 명세서에 있어서 적합하게 이용되는 현상액으로서, 예를 들면, 국제 공개공보 제2015/093271호의 단락 [0194]에 기재된 현상액을 들 수 있고, 적합하게 이용되는 현상 방식으로서, 예를 들면, 국제 공개공보 제2015/093271호의 단락 [0195]에 기재된 현상 방식을 들 수 있다.
- [0117] 현상 후, 다음의 공정으로 이행하기 전에, 린스 처리를 실시하는 것도 바람직하다. 린스 처리에는, 물 등을 사용할 수 있다.

- [0118] 현상 공정을 거침으로써, 발광 소자 부착 기판 상에 수지 패턴을 형성할 수 있다. 수지 패턴은, 인접하는 발광 소자끼리의 사이에 상당하는 개소에 배치되고, 발광 소자에 대응하는 위치가 개구부로 되어 있다. 즉, 각 발광 소자의 주위에, 인접하는 발광 소자와 구획하여 그 광누출을 억제하기 위한 격벽층을 형성할 수 있다.
- [0119] 도 3에, 현상 공정을 실시한 후의 적층체(40)의 단면 모식도를 나타낸다. 적층체(40)는, 발광 소자 부착 기판(10)과 수지 패턴(42)으로 구성된다. 수지 패턴(42)은, 구체적으로는, 서로 인접하는 발광 소자(14)끼리의 사이에 상당하는 개소에 배치되고, 발광 소자(14)에 대응하는 위치가 개구부(44)로 되어 있다. 또한, 도 2에 나타낸 네거티브형 감광성층을 갖는 적층체의 경우, 수지 패턴(42)은, 네거티브형 감광성층의 경화막에 상당한다.
- [0120] <<공정 (1-B)(포스트 노광 공정), 및, 공정 (1-C)(포스트 베이킹 공정)>>
- [0121] 본 발명의 제1 실시형태는, 현상 공정(공정 (1-3))에 의하여 얻어진 수지 패턴을, 노광하는 공정(이하, "공정 (1-B)" 또는 "포스트 노광 공정"이라고도 한다.) 및/또는 가열하는 공정(이하, "공정 (1-C)" 또는 "포스트 베이킹 공정"이라고도 한다.)을 더 갖고 있어도 된다.
- [0122] 본 발명의 제1 실시형태가 포스트 노광 공정 및 포스트 베이킹 공정의 양방을 갖는 경우, 포스트 노광 공정을 실시한 후에, 포스트 베이킹 공정을 실시하는 것이 바람직하다.
- [0123] 포스트 노광 공정에 있어서의 노광량은, $100\sim 5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 가 바람직하고, $200\sim 3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 가 보다 바람직하다.
- [0124] 포스트 베이킹 공정에 있어서의 포스트 베이킹의 온도는, $80\sim 250^\circ\text{C}$ 가 바람직하고, $90\sim 160^\circ\text{C}$ 가 보다 바람직하다.
- [0125] 포스트 베이킹 공정에 있어서의 포스트 베이킹의 시간은, 1~180분이 바람직하고, 10~60분이 보다 바람직하다.
- [0126] <<전사 필름>>
- [0127] 이하, 본 발명의 제1 실시형태에서 사용할 수 있는 전사 필름에 대하여 설명한다.
- [0128] 전사 필름의 구성으로서는, 가지지체와 감광성층(감광성을 나타내는 층)을 갖는 것이면 특별히 제한되지 않는다.
- [0129] 감광성층은, 포지티브형 감광성층 및 네거티브형 감광성층 중 어느 것이어도 되지만, 네거티브형 감광성층인 것이 바람직하다.
- [0130] 감광성층은, 단층이어도 되고, 2층 이상이어도 된다.
- [0131] 전사 필름은, 감광성층 이외의 다른 조성물층(예를 들면, 수용성 수지층 등)을 구비하고 있어도 된다.
- [0132] 전사 필름은, 보호 필름을 갖고 있어도 된다.
- [0133] 도 4에, 전사 필름의 구체예를 나타낸다. 도 4에 나타내는 전사 필름(20A)은, 가지지체(22)와, 감광성층(24)과, 보호 필름(50)을 이 순서로 갖는다. 감광성층(24)은, 감광성을 나타내는 층이며, 포지티브형 감광성층 및 네거티브형 감광성층 중 어느 것이어도 되지만, 네거티브형 감광성층이 바람직하다. 감광성층(24)이 네거티브형 감광성층인 경우, 노광에 의하여 층에 포함되는 성분이 경화 반응을 발생시켜, 수지층(경화층)이 된다.
- [0134] 또한, 도 4에서 나타내는 전사 필름(20A)은, 보호 필름(50)을 배치한 형태이지만, 보호 필름(50)은, 배치되지 않아도 된다.
- [0135] 또, 도 4에서 나타내는 전사 필름(20A)은, 감광성층(24) 이외의 다른 조성물층을 갖고 있어도 된다.
- [0136] 전사 필름의 구성으로서는, 본 발명의 제1 실시형태에 의하여 형성되는 적층체에 있어서, 발광 소자의 휘도가 보다 우수한 점, 외광 반사가 보다 억제되기 쉬운 점, 및/또는, 발광 소자의 점등 시에 불필요하게 발생하는 미광(迷光)을 흡수할 수 있는 점에서, 이하의 양태인 것도 바람직하다.
- [0137] (N1) 가지지체/감광성의 광흡수층 전구체층/보호 필름
- [0138] (N2) 가지지체/감광성의 광반사층 전구체층/보호 필름
- [0139] (N3) 가지지체/감광성의 광흡수층 전구체층/감광성의 광반사층 전구체층/보호 필름
- [0140] 또한, 상기 (N1)~(N3)에서 나타내는 전사 필름은, 보호 필름을 배치한 양태이지만, 보호 필름은 배치되지 않아도 된다.
- [0141] 또, 감광성의 광흡수층 전구체층(이하 "광흡수층 전구체층"이라고 약기한다.) 및 감광성의 광반사층 전구체층

(이하 "광반사층 전구체층"이라고 약기한다.)은, 감광성을 나타내는 층이며, 전형적으로는, 네거티브형 감광성 층이다.

- [0142] 상기 (N1) 및 (N2)의 양태의 전사 필름은, 도 4에 나타내는 전사 필름(20A)에 있어서, 감광성층(24)을 감광성의 광흡수층 전구체층으로 한 경우, 감광성층(24)을 감광성의 광반사층 전구체층으로 한 경우에, 각각 해당한다.
- [0143] 또한, 본 발명의 제1 실시형태에 있어서, 상기 (N1)의 양태의 전사 필름을 사용한 경우, 공정 (1-2)의 패턴 노광에 있어서의 노광 개소에 있어서 광흡수층 전구체층이 경화 반응을 발생시켜, 패턴상의 광흡수층을 형성할 수 있다. 즉, 수지 패턴을 광흡수성의 격벽층으로서 기능시킬 수 있다. 이와 같은 수지 패턴을 격벽층으로서 갖는 적층체는, 외광이나 미광이 흡수되기 쉽다. 이 결과로서, 발광 소자의 비점등 시에 있어서 흑색 선명감이 보다 우수하다.
- [0144] 또, 본 발명의 제1 실시형태에 있어서, 상기 (N2)의 양태의 전사 필름을 사용한 경우, 공정 (1-2)의 패턴 노광에 있어서의 노광 개소에 있어서 광반사층 전구체층이 경화 반응을 발생시켜, 패턴상의 광반사층을 형성할 수 있다. 즉, 수지 패턴을 광반사성의 격벽층으로서 기능시킬 수 있다. 이와 같은 수지 패턴을 격벽층으로서 갖는 적층체는, 발광 소자의 점등 시에 발광 소자로부터의 광이 격벽에서 반사되기 쉬워, 휘도가 높아진다.
- [0145] 상기 (N3)의 양태의 전사 필름은, 도 4에 나타내는 전사 필름(20A)에 있어서, 감광성층(24)을 2층의 구성으로 하여, 일방을 감광성의 광흡수층 전구체층으로 하고, 타방을 감광성의 광반사층 전구체층으로 한 경우에 해당한다.
- [0146] 도 5에, 상기 (N3)의 양태의 전사 필름의 단면 모식도를 나타낸다. 도 5에 나타내는 전사 필름(20A)은, 가지지체(22)와, 감광성층(24)과, 보호 필름(50)을 이 순서로 갖는다. 감광성층(24)은, 가지지체(22) 측으로부터 보호 필름(50)을 향하여, 광흡수층 전구체층(26)과 광반사층 전구체층(28)을 갖는다.
- [0147] 또한, 본 발명의 제1 실시형태에 있어서, 상기 (N3)의 양태의 전사 필름을 사용한 경우, 공정 (1-2)의 패턴 노광에 있어서의 노광 개소에 있어서 광흡수층 전구체층 및 광반사층 전구체층이 경화 반응을 발생시키고, 현상 공정(공정 (1-3))에 의하여 발광 소자 부착 기관 측으로부터 순서대로 광반사층과 광흡수층을 갖는 수지 패턴을 형성할 수 있다. 이와 같은 수지 패턴을 격벽층으로서 갖는 적층체는, 광흡수층에 의하여 외광이나 미광이 흡수되고, 결과적으로, 발광 소자의 비점등 시에 있어서 흑색 선명감이 보다 우수하다. 또, 광반사층에 의하여, 발광 소자의 점등 시에 발광 소자로부터의 광이 격벽에서 반사되기 쉬워, 휘도가 높아진다.
- [0148] 후술하는 바와 같이 광흡수층 전구체층은, 광흡수성 물질을 포함하는 네거티브형 감광성층이 해당되고, 광반사층 전구체층은, 반사성 조정제를 포함하는 네거티브형 감광성층이 해당된다.
- [0149] 전사 필름의 구성으로서, 본 발명의 제1 실시형태에 의하여 형성되는 적층체에 있어서, 발광 소자의 휘도가 보다 우수한 점, 외광 반사가 보다 억제되기 쉬운 점, 및/또는, 발광 소자의 점등 시에 불필요하게 발생하는 미광(迷光)을 흡수할 수 있는 점에서, 이하의 양태인 것도 바람직하다.
- [0150] (P1) 가지지체/감광성의 광흡수층/보호 필름
- [0151] (P2) 가지지체/감광성의 광반사층/보호 필름
- [0152] (P3) 가지지체/감광성의 광흡수층/감광성의 광반사층/보호 필름
- [0153] 또한, 상기 (P1)~(P3)에서 나타내는 전사 필름은, 보호 필름을 배치한 양태이지만, 보호 필름은 배치되지 않아도 된다.
- [0154] 또, 감광성의 광흡수층 및 감광성의 광반사층은, 감광성을 나타내는 층이며, 전형적으로는, 포지티브형 감광성 층이다.
- [0155] 또한, 광흡수층은, 광흡수성 물질을 포함하는 포지티브형 감광성층이 해당되고, 광반사층은, 반사성 조정제를 포함하는 포지티브형 감광성층이 해당된다.
- [0156] 이하, 전사 필름을 구성하는 각 요소에 대하여 설명한다.
- [0157] <가지지체>
- [0158] 전사 필름은, 가지지체를 갖는다.
- [0159] 가지지체는, 감광성층을 지지하는 부재이며, 최종적으로는 박리 처리에 의하여 제거된다.

- [0160] 가지지체는, 단층 구조여도 되고, 복층 구조여도 된다.
- [0161] 가지지체는, 필름이 바람직하고, 수지 필름이 보다 바람직하다. 가지지체로서는, 가요성을 갖고, 또한, 가압하, 또는, 가압 및 가열하에 있어서, 현저한 변형, 수축, 또는 신장을 발생시키지 않는 필름이 바람직하다.
- [0162] 상기 필름으로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(예를 들면, 2축 연신 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름), 폴리메틸메타크릴레이트 필름, 트리아이세트산 셀룰로스 필름, 폴리스타이렌 필름, 폴리이미드 필름, 및, 폴리카보네이트 필름을 들 수 있다.
- [0163] 그중에서도, 가지지체로서는, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름이 바람직하다.
- [0164] 또, 가지지체로서 사용하는 필름에는, 주름 등의 변형, 및, 흠집 등이 없는 것이 바람직하다.
- [0165] 가지지체는, 가지지체를 개재하여 패턴 노광할 수 있다는 점에서, 투명성이 높은 것이 바람직하고, 365nm, 405nm, 및 436nm에서의 투과율은 60% 이상이 바람직하며, 70% 이상이 보다 바람직하고, 80% 이상이 더 바람직하며, 90% 이상이 특히 바람직하다. 투과율의 바람직한 값으로서는, 예를 들면, 87%, 92%, 및 98% 등을 들 수 있다.
- [0166] 가지지체를 개재한 패턴 노광 시의 패턴 형성성, 및, 가지지체의 투명성의 점에서, 가지지체의 헤이즈는 작은 편이 바람직하다. 구체적으로는, 가지지체의 헤이즈값이, 2% 이하가 바람직하고, 0.5% 이하가 보다 바람직하며, 0.1% 이하가 더 바람직하다.
- [0167] 가지지체를 개재한 패턴 노광 시의 패턴 형성성, 및, 가지지체의 투명성의 점에서, 가지지체에 포함되는 미립자, 이물, 및, 결함의 수는 적은 편이 바람직하다. 가지지체 중에 있어서의 직경 $1\mu\text{m}$ 이상의 미립자, 이물, 및, 결함의 수는, 50개/ 10mm^2 이하가 바람직하고, 10개/ 10mm^2 이하가 보다 바람직하며, 3개/ 10mm^2 이하가 더 바람직하고, 0개/ 10mm^2 가 특히 바람직하다.
- [0168] 가지지체의 두께는 특별히 제한되지 않지만, 5~200 μm 가 바람직하고, 취급 용이성 및 범용성의 점에서, 5~150 μm 가 보다 바람직하며, 5~50 μm 가 더 바람직하고, 5~25 μm 가 특히 바람직하다. 가지지체의 두께는, SEM(주사형 전자 현미경: Scanning Electron Microscope)에 의한 단면 관찰에 의하여 측정된 임의의 5점의 평균값으로서 산출할 수 있다.
- [0169] 또, 가지지체는, 가지지체와 가지지체 상에 형성된 감광성층의 밀착성을 향상시키는 것을 목적으로 하여, 감광성층과 접하는 측의 면이, UV(ultraviolet) 조사, 코로나 방전, 및, 플라즈마 등에 의하여 표면 개질되어 있어도 된다.
- [0170] 가지지체의 표면 개질을 UV 조사에 의하여 실시하는 경우, 노광량은 10~2000 mJ/cm^2 인 것이 바람직하고, 50~1000 mJ/cm^2 인 것이 보다 바람직하다. 또한, 광원으로서, 150~450nm 파장 대역의 광을 발하는 저압 수은 램프, 고압 수은 램프, 초고압 수은등, 카본 아크등, 메탈할라이드 램프, 제논 램프, 케미컬 램프, 무전극 방전 램프, 및, 발광 다이오드(LED) 등을 들 수 있다. 광조사량을 이 범위로 할 수 있는 한, 램프 출력이나 조도는 특별히 제한은 없다.
- [0171] 가지지체로서는, 예를 들면, 두께 16 μm 의 2축 연신 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 두께 12 μm 의 2축 연신 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 및, 두께 9 μm 의 2축 연신 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름을 들 수 있다.
- [0172] 가지지체는, 리사이클폼(品)이어도 된다. 리사이클폼으로서, 사용이 끝난 필름 등을 세정, 칩화하고, 이것을 재료로 필름화한 것을 들 수 있다. 리사이클폼의 구체예로서는, 도레이사의 Ecouse 시리즈를 들 수 있다.
- [0173] 가지지체의 바람직한 형태로서는, 예를 들면, 일본 공개특허공보 2014-085643호의 단락 [0017]~[0018], 일본 공개특허공보 2016-027363호의 단락 [0019]~[0026], 국제 공개공보 제2012/081680호의 단락 [0041]~[0057], 및, 국제 공개공보 제2018/179370호의 단락 [0029]~[0040]의 기재를 들 수 있고, 이들 공보의 내용은 본 명세서에 인용된다.
- [0174] 핸들링성을 부여하는 점에서, 가지지체의 표면에, 미소(微小)한 입자를 포함하는 층(활제층(滑劑層))을 마련해도 된다. 활제층은 가지지체의 편면에 마련해도 되고, 양면에 마련해도 된다. 활제층에 포함되는 입자의 직경은, 0.05~0.8 μm 가 바람직하다.
- [0175] 또, 활제층의 두께는, 0.05~1.0 μm 가 바람직하다. 가지지체의 시판품으로서, 루미러 16KS40, 루미러 16FB40,

루미러 #38-U48, 루미러 #75-U34, 및 루미러 #25T60(이상, 도레이 주식회사제); 코스모샤인 A4100, 코스모샤인 A4300, 코스모샤인 A4160, 코스모샤인 A4360, 및 코스모샤인 A8300(이상, 도요보 주식회사제)을 들 수 있다.

[0176] <감광성층>

[0177] (감광성층의 성분)

[0178] 감광성층은, 포지티브형 감광성층 및 네거티브형 감광성층 중 어느 것이어도 되지만, 네거티브형 감광성층이 바람직하다.

[0179] 감광성층이 네거티브형 감광성층인 경우, 감광성층은, 예를 들면, 알칼리 가용성 수지, 중합성 화합물, 및 광중합 개시제를 적어도 포함하는 구성인 것이 바람직하다. 또, 상술한 바와 같이, 감광성층은, 광반사층 전구체층 및 광흡수층 전구체층이어도 된다. 감광성층이 광반사층 전구체층인 경우, 감광성층은, 후술하는 반사성 조정제를 포함하고, 감광성층이 광흡수층 전구체층인 경우, 감광성층은, 후술하는 광흡수성 물질을 포함한다.

[0180] 감광성층이 포지티브형 감광성층인 경우, 감광성층은, 예를 들면, 폴리머 및 광산발생제를 적어도 포함하는 구성인 것이 바람직하다. 또, 상술한 바와 같이, 감광성층은, 감광성의 광반사층 및 감광성의 광흡수층이어도 된다. 감광성층이 감광성의 광반사층인 경우, 감광성층은, 후술하는 반사성 조정제를 포함하고, 감광성층이 감광성의 광흡수층인 경우, 감광성층은, 후술하는 광흡수성 물질을 포함한다.

[0181] (감광성층의 불순물)

[0182] 감광성층은, 금속 및 금속 이온으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 불순물(이하 "불순물 A"라고도 한다.)을 포함하고 있어도 된다. 불순물 A의 구체예로서는, 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘, 철, 망가니즈, 구리, 알루미늄, 타이타늄, 크로뮴, 코발트, 니켈, 아연, 주석, 할로젠, 및 이들의 이온을 들 수 있다. 그중에서도, 할로젠 화물 이온, 나트륨 이온, 및 칼륨 이온은 불순물로서 혼입되기 쉽기 때문에, 하기의 함유량으로 하는 것이 바람직하다.

[0183] 불순물 A의 함유량의 상한값으로서, 감광성층의 전체 질량에 대하여, 150질량ppm 이하가 바람직하고, 100질량ppm 이하가 보다 바람직하며, 10질량ppm 이하가 더 바람직하고, 2질량ppm 이하가 특히 바람직하다. 불순물 A의 함유량의 하한값으로서, 감광성층의 전체 질량에 대하여, 1질량ppb 이상 또는 0.1질량ppm 이상으로 할 수 있다.

[0184] 그중에서도, 염화물 이온의 함유량의 상한값으로서, 감광성층의 전체 질량에 대하여, 100질량ppm 이하가 바람직하고, 50질량ppm 이하가 보다 바람직하며, 10질량ppm 이하가 더 바람직하고, 2질량ppm 이하가 특히 바람직하다. 염화물 이온의 함유량의 하한값으로서, 감광성층의 전체 질량에 대하여, 1질량ppb 이상 또는 0.1질량ppm 이상으로 할 수 있다.

[0185] 불순물 A를 상기 범위로 하는 방법으로서, 감광성층의 원료로서 불순물의 함유량이 적은 것을 선택하는 것, 및, 감광성층의 형성 시에 불순물의 혼입을 방지하는 것, 세정하여 제거하는 것을 들 수 있다. 이와 같은 방법에 의하여, 불순물량을 상기 범위 내로 할 수 있다.

[0186] 불순물 A는, 예를 들면, ICP(Inductively Coupled Plasma) 발광 분광 분석법, 원자 흡광 분광법, 및 이온 크로마토그래피법 등의 공지의 방법으로 정량할 수 있다.

[0187] 또, 감광성층 중, 유기 용제의 함유량은 적을수록 바람직하다.

[0188] 유기 용제의 함유량으로서, 감광성층의 전체 질량에 대하여, 100질량ppm 이하가 바람직하고, 20질량ppm 이하가 보다 바람직하며, 4질량ppm 이하가 더 바람직하다. 유기 용제의 함유량의 하한값으로서, 감광성층의 전체 질량에 대하여, 10질량ppb 이상이어도 된다.

[0189] 유기 용제의 함유량은, ICP(Inductively Coupled Plasma) 발광 분광 분석법, 원자 흡광 분광법, 및 이온 크로마토그래피법 등의 공지의 방법으로 정량할 수 있다.

[0190] 상기 유기 용제로서는, 구체적으로는, 벤젠, 폼알데하이드, 트라이클로로에틸렌, 1,3-뷰타다이엔, 사염화 탄소, 클로로폼, N,N-다이메틸폼아마이드, N,N-다이메틸아세트아마이드, 및 헥세인으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 들 수 있다.

[0191] 감광성층에 있어서의 물의 함유량으로서, 신뢰성 및 래미네이트성을 향상시키는 점에서, 감광성층의 전체 질량에 대하여, 5.0질량% 이하가 바람직하고, 3.0질량% 이하가 보다 바람직하며, 1.0질량% 이하가 더 바람직하다.

또한, 감광성층에 있어서의 물의 함유량의 하한값으로서는 적을수록 바람직하지만, 층의 전체 질량에 대하여, 예를 들면, 0.01질량% 이상이어도 된다.

[0192] 이하, 네거티브형 감광성층 및 포지티브형 감광성층에 대하여 각각 설명한다.

[0193] <<네거티브형 감광성층>>

[0194] 이하, 네거티브형 감광성층에 포함될 수 있는 성분에 대하여 상세하게 설명한다.

[0195] -알칼리 가용성 수지-

[0196] 감광성층은, 알칼리 가용성 수지를 포함하는 것이 바람직하다.

[0197] 알칼리 가용성 수지로서는, 예를 들면, (메트)아크릴 수지, 스타이렌 수지, 에폭시 수지, 아마이드 수지, 아마이드에폭시 수지, 알키드 수지, 페놀 수지, 에스터 수지, 유레테인 수지, 에폭시 수지와 (메트)아크릴산의 반응으로 얻어지는 에폭시아크릴레이트 수지, 및, 에폭시아크릴레이트 수지와 산무수물의 반응으로 얻어지는 산 변성 에폭시아크릴레이트 수지를 들 수 있다.

[0198] (알칼리 가용성 수지의 적합 양태 1)

[0199] 알칼리 가용성 수지의 적합 양태 중 하나로서, 알칼리 현상성 및 필름 형성성이 우수한 점에서, (메트)아크릴 수지를 들 수 있다.

[0200] 또한, 본 명세서에 있어서, (메트)아크릴 수지란, (메트)아크릴 화합물에서 유래하는 구성 단위를 갖는 수지를 의미한다.

[0201] (메트)아크릴 화합물에서 유래하는 구성 단위의 함유량은, (메트)아크릴 수지의 전체 구성 단위에 대하여, 50질량% 이상이 바람직하고, 70질량% 이상이 보다 바람직하며, 90질량% 이상이 더 바람직하다. (메트)아크릴 수지는, (메트)아크릴 화합물에서 유래하는 구성 단위만으로 구성되어 있어도 되고, (메트)아크릴 화합물 이외의 중합성 단량체에서 유래하는 구성 단위를 갖고 있어도 된다. 즉, (메트)아크릴 화합물에서 유래하는 구성 단위의 함유량의 상한은, (메트)아크릴 수지의 전체 구성 단위에 대하여, 100질량% 이하이다.

[0202] 또, (메트)아크릴 화합물에서 유래하는 구성 단위의 함유량은, (메트)아크릴 수지의 전체 구성 단위에 대하여, 50몰% 이상이 바람직하고, 70몰% 이상이 보다 바람직하며, 90몰% 이상이 더 바람직하다. (메트)아크릴 수지는, (메트)아크릴 화합물에서 유래하는 구성 단위만으로 구성되어 있어도 되고, (메트)아크릴 화합물 이외의 중합성 단량체에서 유래하는 구성 단위를 갖고 있어도 된다. 즉, (메트)아크릴 화합물에서 유래하는 구성 단위의 함유량의 상한은, (메트)아크릴 수지의 전체 구성 단위에 대하여, 100몰% 이하이다.

[0203] 또한, 본 명세서에 있어서, "구성 단위"의 함유량을 몰비로 규정하는 경우, 상기 "구성 단위"는 "모노머 단위"와 동일한 의미인 것으로 한다. 또, 본 명세서에 있어서, 상기 "모노머 단위"는, 고분자 반응 등에 의하여 중합 후에 수식되어 있어도 된다. 이하에 있어서도 동일하다.

[0204] (메트)아크릴 화합물로서는, 예를 들면, (메트)아크릴산, (메트)아크릴산 에스터, (메트)아크릴아마이드, 및, (메트)아크릴로나이트릴을 들 수 있다.

[0205] (메트)아크릴산 에스터로서는, 예를 들면, (메트)아크릴산 알킬에스터, (메트)아크릴산 테트라하이드로피루틸에스터, (메트)아크릴산 다이메틸아미노에틸에스터, (메트)아크릴산 다이에틸아미노에틸에스터, (메트)아크릴산 글리시딜에스터, (메트)아크릴산 벤질에스터, 2,2,2-트라이플루오로에틸(메트)아크릴레이트, 및, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필(메트)아크릴레이트를 들 수 있고, (메트)아크릴산 알킬에스터가 바람직하다.

[0206] (메트)아크릴아마이드로서는, 예를 들면, 다이아세톤아크릴아마이드 등의 아크릴아마이드를 들 수 있다.

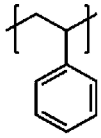
[0207] (메트)아크릴산 알킬에스터의 알킬기로서는, 직쇄상이어도 되고 분기를 갖고 있어도 된다. 구체예로서는, 예를 들면, (메트)아크릴산 메틸, (메트)아크릴산 에틸, (메트)아크릴산 프로필, (메트)아크릴산 뷰틸, (메트)아크릴산 펜틸, (메트)아크릴산 헥실, (메트)아크릴산 헵틸, (메트)아크릴산 옥틸, (메트)아크릴산 2-에틸헥실, (메트)아크릴산 노닐, (메트)아크릴산 데실, (메트)아크릴산 운데실, 및, (메트)아크릴산 도데실 등의 탄소수가 1~12인 알킬기를 갖는 (메트)아크릴산 알킬에스터를 들 수 있다.

[0208] 또, (메트)아크릴산 알킬에스터의 알킬기로서는, 환상이어도 된다. 환상 알킬기로서는, 단환이어도 되고 다환이어도 된다. 구체예로서는, (메트)아크릴산 사이클로헥실 등을 들 수 있다.

- [0209] (메트)아크릴산 에스테르로서는, 탄소수 1~4의 알킬기를 갖는 (메트)아크릴산 알킬에스테르가 바람직하고, (메트)아크릴산 메틸 또는 (메트)아크릴산 에틸이 보다 바람직하다.
- [0210] (메트)아크릴 수지는, (메트)아크릴 화합물에서 유래하는 구성 단위 이외의 구성 단위를 갖고 있어도 된다.
- [0211] 상기 구성 단위를 형성하는 중합성 단량체로서는, (메트)아크릴 화합물과 공중합 가능한 (메트)아크릴 화합물 이외의 화합물이면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 스타이렌, 바이닐톨루엔, 및, α -메틸스타이렌 등의 α 위 또는 방향족환에 치환기를 가져도 되는 스타이렌 화합물, 아크릴로나이트릴 및 바이닐-n-부틸에터 등의 바이닐알코올에스테르, 말레산, 말레산 무수물, 말레산 모노메틸, 말레산 모노에틸, 및, 말레산 모노아이소프로필 등의 말레산 모노에스테르, 푸마르산, 신남산, α -사이아노신남산, 이타콘산, 및, 크로톤산을 들 수 있다.
- [0212] 이들 중합성 단량체는, 1종 단독 또는 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.
- [0213] 또, (메트)아크릴 수지는, 알칼리 현상성을 보다 양호하게 하는 점에서, 산기를 갖는 구성 단위를 갖는 것이 바람직하다. 산기로서는, 예를 들면, 카복시기, 설포기, 인산기, 및 포스폰산기를 들 수 있다.
- [0214] 그중에서도, (메트)아크릴 수지는, 카복시기를 갖는 구성 단위를 갖는 것이 보다 바람직하며, 상기의 (메트)아크릴산에서 유래하는 구성 단위를 갖는 것이 더 바람직하다.
- [0215] (메트)아크릴 수지에 있어서의 산기를 갖는 구성 단위(바람직하게는 (메트)아크릴산에서 유래하는 구성 단위)의 함유량은, 현상성이 우수한 점에서, (메트)아크릴 수지의 전체 구성 단위에 대하여, 10질량% 이상이 바람직하다. 또, 상한값은 특별히 제한되지 않지만, 알칼리 내성이 우수한 점에서, 50질량% 이하가 바람직하고, 40질량% 이하가 보다 바람직하다.
- [0216] (메트)아크릴 수지에 있어서의 산기를 갖는 구성 단위(바람직하게는 (메트)아크릴산에서 유래하는 구성 단위)의 함유량은, 현상성이 우수한 점에서, (메트)아크릴 수지의 전체 구성 단위에 대하여, 10몰% 이상이 바람직하다. 또, 상한값은 특별히 제한되지 않지만, 알칼리 내성이 우수한 점에서, 50몰% 이하가 바람직하고, 40몰% 이하가 보다 바람직하다.
- [0217] 또, (메트)아크릴 수지는, 상술한 (메트)아크릴산 알킬에스테르에서 유래하는 구성 단위를 갖는 것이 보다 바람직하다.
- [0218] (메트)아크릴 수지에 있어서의 (메트)아크릴산 알킬에스테르에서 유래하는 구성 단위의 함유량은, (메트)아크릴 수지의 전체 구성 단위에 대하여, 50~90질량%가 바람직하고, 60~90질량%가 보다 바람직하며, 65~90질량%가 더 바람직하다.
- [0219] 또, (메트)아크릴 수지에 있어서의 (메트)아크릴산 알킬에스테르에서 유래하는 구성 단위의 함유량은, (메트)아크릴 수지의 전체 구성 단위에 대하여, 50~90몰%가 바람직하고, 60~90몰%가 보다 바람직하며, 65~90몰%가 더 바람직하다.
- [0220] (메트)아크릴 수지로서는, (메트)아크릴산에서 유래하는 구성 단위 및 (메트)아크릴산 알킬에스테르에서 유래하는 구성 단위의 양자(兩者)를 갖는 수지가 바람직하고, (메트)아크릴산에서 유래하는 구성 단위 및 (메트)아크릴산 알킬에스테르에서 유래하는 구성 단위만으로 구성되어 있는 수지가 보다 바람직하다.
- [0221] 또, (메트)아크릴 수지로서는, 메타크릴산에서 유래하는 구성 단위, 메타크릴산 메틸에서 유래하는 구성 단위, 및, 아크릴산 에틸에서 유래하는 구성 단위를 갖는 아크릴 수지도 바람직하다.
- [0222] 또, (메트)아크릴 수지는, 메타크릴산에서 유래하는 구성 단위 및 메타크릴산 알킬에스테르에서 유래하는 구성 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 갖는 것이 바람직하고, 메타크릴산에서 유래하는 구성 단위 및 메타크릴산 알킬에스테르에서 유래하는 구성 단위의 양자를 갖는 것이 바람직하다.
- [0223] (메트)아크릴 수지에 있어서의 메타크릴산에서 유래하는 구성 단위 및 메타크릴산 알킬에스테르에서 유래하는 구성 단위의 합계 함유량은, (메트)아크릴 수지의 전체 구성 단위에 대하여, 40질량% 이상이 바람직하고, 60질량% 이상이 보다 바람직하다. 상한은 특별히 제한되지 않으며, 100질량% 이하여도 되고, 80질량% 이하가 바람직하다.
- [0224] (메트)아크릴 수지에 있어서의 메타크릴산에서 유래하는 구성 단위 및 메타크릴산 알킬에스테르에서 유래하는 구성 단위의 합계 함유량은, (메트)아크릴 수지의 전체 구성 단위에 대하여, 40몰% 이상이 바람직하고, 60몰% 이상이 보다 바람직하다. 상한은 특별히 제한되지 않고, 100몰% 이하여도 되며, 80몰% 이하가 바람직하다.

- [0225] 또, (메트)아크릴 수지는, 메타크릴산에서 유래하는 구성 단위 및 메타크릴산 알킬에스터에서 유래하는 구성 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종과, 아크릴산에서 유래하는 구성 단위 및 아크릴산 알킬에스터에서 유래하는 구성 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 갖는 것도 바람직하다.
- [0226] 메타크릴산에서 유래하는 구성 단위 및 메타크릴산 알킬에스터에서 유래하는 구성 단위의 합계 함유량은, 아크릴산에서 유래하는 구성 단위 및 아크릴산 알킬에스터에서 유래하는 구성 단위의 합계 함유량에 대하여, 질량비로 60/40~80/20이 바람직하다.
- [0227] (메트)아크릴 수지는, 전사 후의 감광성층의 현상성이 우수한 점에서, 말단에 에스터기를 갖는 것이 바람직하다.
- [0228] 또한, (메트)아크릴 수지의 말단부는, 합성에 이용한 중합 개시제에서 유래하는 부위에 의하여 구성된다. 말단에 에스터기를 갖는 (메트)아크릴 수지는, 에스터기를 갖는 라디칼을 발생시키는 중합 개시제를 이용함으로써 합성할 수 있다.
- [0229] (알칼리 가용성 수지의 적합 양태 2)
- [0230] 또, 알칼리 가용성 수지의 다른 적합 양태로서는, 현상성이 보다 우수한 점에서, 산가 60mgKOH/g 이상의 알칼리 가용성 수지를 들 수 있다. 이와 같은 알칼리 가용성 수치 중에서도, 가열에 의하여 가교 성분과 열가교하여, 강고한 막을 형성하기 쉽다는 점에서, 산가 60mgKOH/g 이상의 카복시기를 갖는 수치(이하 "카복시기 함유 수치"라고도 한다.)가 보다 바람직하며, 산가 60mgKOH/g 이상의 카복시기를 갖는 (메트)아크릴 수치(이하 "카복시기 함유 (메트)아크릴 수치"라고도 한다.)가 더 바람직하다. 알칼리 가용성 수지가 카복시기를 갖는 수치이면, 예를 들면, 블록 아이소시아네이트 화합물 등의 열가교성 화합물을 첨가하여 열가교함으로써, 3차원 가교 밀도를 높일 수 있다. 또, 그 때, 카복시기를 갖는 수지의 카복시기가 무수화되어, 소수화되면, 습열 내성이 개선될 수 있다.
- [0231] 산가 60mgKOH/g 이상의 카복시기 함유 (메트)아크릴 수치로서는, 상기 산가의 조건을 충족시키는 한에 있어서, 특별히 제한은 없고, 공지의 (메트)아크릴 수치로부터 적절히 선택할 수 있다. 예를 들면, 일본 공개특허공보 2011-095716호의 단락 [0025]에 기재된 폴리머 중, 산가 60mgKOH/g 이상의 카복시기 함유 아크릴 수치, 및 일본 공개특허공보 2010-237589호의 단락 [0033]~[0052]에 기재된 폴리머 중, 산가 60mgKOH/g 이상의 카복시기 함유 아크릴 수치 등을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0232] (알칼리 가용성 수지의 적합 양태 3)
- [0233] 또, 알칼리 가용성 수지의 다른 적합 양태로서는, 현상성이 보다 우수한 점에서, 방향환 구조를 갖는 알칼리 가용성 수지를 들 수 있다. 방향환 구조를 갖는 알칼리 가용성 수치로서는, 그중에서도, 방향환 구조를 갖는 구성 단위를 갖는 알칼리 가용성 수지가 보다 바람직하다.
- [0234] 방향환 구조를 갖는 구성 단위를 형성하는 모노머로서는, 아랄킬기를 갖는 모노머, 스타이렌, 및 중합 가능한 스타이렌 유도체(예를 들면, 메틸스타이렌, 바이닐톨루엔, tert-뷰톡시스타이렌, 아세톡시스타이렌, 4-바이닐벤조산, 스타이렌 다이머, 및 스타이렌 트리머 등)를 들 수 있다. 그중에서도, 아랄킬기를 갖는 모노머, 또는 스타이렌이 바람직하다.
- [0235] 아랄킬기로서는, 치환 또는 비치환의 페닐알킬기(벤질기를 제외한다), 및 치환 또는 비치환의 벤질기 등을 들 수 있고, 치환 또는 비치환의 벤질기가 바람직하다.
- [0236] 페닐알킬기를 갖는 단량체로서는, 페닐에틸(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0237] 벤질기를 갖는 단량체로서는, 벤질기를 갖는 (메트)아크릴레이트, 예를 들면, 벤질(메트)아크릴레이트, 및 클로로벤질(메트)아크릴레이트 등; 벤질기를 갖는 바이닐 모노머, 예를 들면, 바이닐벤질 클로라이드, 및 바이닐벤질알코올 등을 들 수 있다. 그중에서도, 벤질(메트)아크릴레이트가 바람직하다.
- [0238] 또, 알칼리 가용성 수지는, 하기 식 (S)로 나타나는 구성 단위(스타이렌에서 유래하는 구성 단위)를 갖는 것이 보다 바람직하다.

[0239] [화학식 1]



[0240] (S)

[0241] 알칼리 가용성 수지가 방향환 구조를 갖는 구성 단위를 갖는 경우, 방향환 구조를 갖는 구성 단위의 함유량은, 알칼리 가용성 수지의 전체 구성 단위에 대하여, 5~90질량%가 바람직하고, 10~80질량%가 보다 바람직하며, 10~70질량%가 더 바람직하고, 20~60질량%가 특히 바람직하다.

[0242] 또, 알칼리 가용성 수지에 있어서의 방향환 구조를 갖는 구성 단위의 함유량은, 알칼리 가용성 수지의 전체 구성 단위에 대하여, 5~70몰%가 바람직하고, 10~60몰%가 보다 바람직하며, 20~60몰%가 더 바람직하다.

[0243] 또한, 알칼리 가용성 수지에 있어서의 상기 식 (S)로 나타나는 구성 단위의 함유량은, 알칼리 가용성 수지의 전체 구성 단위에 대하여, 5~70몰%가 바람직하고, 10~60몰%가 보다 바람직하며, 20~60몰%가 더 바람직하고, 20~50몰%가 특히 바람직하다.

[0244] 알칼리 가용성 수지는, 지방족 탄화 수소환 구조를 갖는 것이 바람직하다. 즉, 알칼리 가용성 수지는, 지방족 탄화 수소환 구조를 갖는 구성 단위를 갖는 것이 바람직하다. 지방족 탄화 수소환 구조로서는 단환이어도 되고 다환이어도 된다. 그중에서도, 알칼리 가용성 수지는, 2환 이상의 지방족 탄화 수소환이 축환된 환 구조를 갖는 것이 보다 바람직하다.

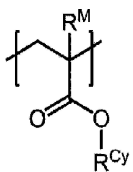
[0245] 지방족 탄화 수소환 구조를 갖는 구성 단위에 있어서의 지방족 탄화 수소환 구조를 구성하는 환으로서, 트라이사이클로데케인환, 사이클로헥세인환, 사이클로펜테인환, 노보넨인환, 및 아이소포톤환을 들 수 있다.

[0246] 그중에서도, 2환 이상의 지방족 탄화 수소환이 축환된 환이 바람직하고, 테트라하이드로다이사이클로펜타다이엔환(트라이사이클로[5.2.1.0^{2,6}]데케인환)이 보다 바람직하다.

[0247] 지방족 탄화 수소환 구조를 갖는 구성 단위를 형성하는 모노머로서는, 다이사이클로펜탄일(메트)아크릴레이트, 사이클로헥실(메트)아크릴레이트, 및, 아이소보닐(메트)아크릴레이트를 들 수 있다.

[0248] 또, 알칼리 가용성 수지는, 하기 식 (Cy)로 나타나는 구성 단위를 갖는 것이 바람직하고, 상기 식 (S)로 나타나는 구성 단위, 및, 하기 식 (Cy)로 나타나는 구성 단위를 갖는 것이 보다 바람직하다.

[0249] [화학식 2]



[0250] (Cy)

[0251] 식 (Cy) 중, R^M은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R^{Cy}는 지방족 탄화 수소환 구조를 갖는 1가의 기를 나타낸다.

[0252] 식 (Cy)에 있어서의 R^M은, 메틸기가 바람직하다.

[0253] 식 (Cy)에 있어서의 R^{Cy}는, 탄소수 5~20의 지방족 탄화 수소환 구조를 갖는 1가의 기가 바람직하고, 탄소수 6~16의 지방족 탄화 수소환 구조를 갖는 1가의 기가 보다 바람직하며, 탄소수 8~14의 지방족 탄화 수소환 구조를 갖는 1가의 기가 더 바람직하다.

[0254] 또, 식 (Cy)의 R^{Cy}에 있어서의 지방족 탄화 수소환 구조는, 사이클로펜테인환 구조, 사이클로헥세인환 구조, 테트라하이드로다이사이클로펜타다이엔환 구조, 노보넨인환 구조, 또는, 아이소포톤환 구조가 바람직하고, 사이클로헥세인환 구조, 또는, 테트라하이드로다이사이클로펜타다이엔환 구조인 것이 보다 바람직하며, 테트라하이드

로다이사이클로펜타다이엔환 구조가 더 바람직하다.

[0255] 또한, 식 (Cy)의 R^{Cy} 에 있어서의 지방족 탄화 수소환 구조는, 2환 이상의 지방족 탄화 수소환이 축환된 환 구조가 바람직하고, 2~4환의 지방족 탄화 수소환이 축환된 환이 보다 바람직하다.

[0256] 또한, 식 (Cy)에 있어서의 R^{Cy} 는, 식 (Cy)에 있어서의 $-C(=O)O-$ 의 산소 원자와 지방족 탄화 수소환 구조가 직접 결합하는 기, 즉, 지방족 탄화 수소환기가 바람직하고, 사이클로헥실기, 또는, 다이사이클로펜탄일기가 보다 바람직하며, 다이사이클로펜탄일기가 더 바람직하다.

[0257] 알칼리 가용성 수지는, 지방족 탄화 수소환 구조를 갖는 구성 단위를 1종 단독으로 갖고 있어도 되고, 2종 이상 갖고 있어도 된다.

[0258] 알칼리 가용성 수지가 지방족 탄화 수소환 구조를 갖는 구성 단위를 갖는 경우, 지방족 탄화 수소환 구조를 갖는 구성 단위의 함유량은, 알칼리 가용성 수지의 전체 구성 단위에 대하여, 5~90질량%가 바람직하고, 10~80질량%가 보다 바람직하며, 20~70질량%가 더 바람직하다.

[0259] 또, 알칼리 가용성 수지에 있어서의 지방족 탄화 수소환 구조를 갖는 구성 단위의 함유량은, 알칼리 가용성 수지의 전체 구성 단위에 대하여, 5~70몰%가 바람직하고, 10~60몰%가 보다 바람직하며, 20~50몰%가 더 바람직하다.

[0260] 또한, 알칼리 가용성 수지에 있어서의 상기 식 (Cy)로 나타나는 구성 단위의 함유량은, 알칼리 가용성 수지의 전체 구성 단위에 대하여, 5~70몰%가 바람직하고, 10~60몰%가 보다 바람직하며, 20~50몰%가 더 바람직하다.

[0261] 알칼리 가용성 수지가 방향환 구조를 갖는 구성 단위 및 지방족 탄화 수소환 구조를 갖는 구성 단위를 갖는 경우, 방향환 구조를 갖는 구성 단위 및 지방족 탄화 수소환 구조를 갖는 구성 단위의 총 함유량은, 알칼리 가용성 수지의 전체 구성 단위에 대하여, 10~90질량%가 바람직하고, 20~80질량%가 보다 바람직하며, 40~75질량%가 더 바람직하다.

[0262] 또, 알칼리 가용성 수지에 있어서의 방향환 구조를 갖는 구성 단위 및 지방족 탄화 수소환 구조를 갖는 구성 단위의 총 함유량은, 알칼리 가용성 수지의 전체 구성 단위에 대하여, 10~80몰%가 바람직하고, 20~70몰%가 보다 바람직하며, 40~60몰%가 더 바람직하다.

[0263] 또한, 알칼리 가용성 수지에 있어서의 상기 식 (S)로 나타나는 구성 단위 및 상기 식 (Cy)로 나타나는 구성 단위의 총 함유량은, 알칼리 가용성 수지의 전체 구성 단위에 대하여, 10~80몰%가 바람직하고, 20~70몰%가 보다 바람직하며, 40~60몰%가 더 바람직하다.

[0264] 또, 알칼리 가용성 수지에 있어서의 상기 식 (S)로 나타나는 구성 단위의 몰양 nS 와 상기 식 (Cy)로 나타나는 구성 단위의 몰양 nCy 는, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 하기 식 (SCy)에 나타내는 관계를 충족시키는 것이 바람직하고, 하기 식 (SCy-1)을 충족시키는 것이 보다 바람직하며, 하기 식 (SCy-2)를 충족시키는 것이 더 바람직하다.

[0265] $0.2 \leq nS/(nS+nCy) \leq 0.8$ 식 (SCy)

[0266] $0.30 \leq nS/(nS+nCy) \leq 0.75$ 식 (SCy-1)

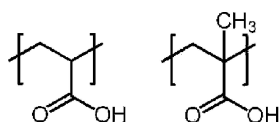
[0267] $0.40 \leq nS/(nS+nCy) \leq 0.70$ 식 (SCy-2)

[0268] 알칼리 가용성 수지는, 산기를 갖는 구성 단위를 갖는 것도 바람직하다.

[0269] 상기 산기로서는, 카복시기, 설폰기, 포스폰산기, 및 인산기를 들 수 있고, 카복시기가 바람직하다.

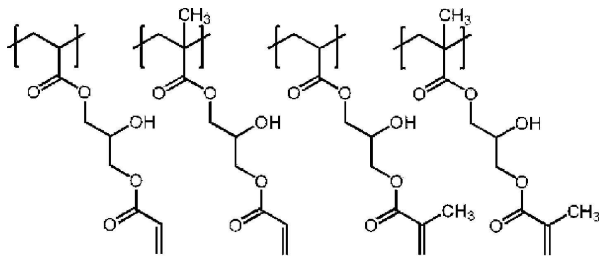
[0270] 상기 산기를 갖는 구성 단위로서는, 하기에 나타내는, (메트)아크릴산 유래의 구성 단위가 바람직하고, 메타크릴산 유래의 구성 단위가 보다 바람직하다.

[0271] [화학식 3]



[0272]

- [0273] 알칼리 가용성 수지는, 산기를 갖는 구성 단위를 1종 단독으로 갖고 있어도 되고, 2종 이상 갖고 있어도 된다.
- [0274] 알칼리 가용성 수지가 산기를 갖는 구성 단위를 갖는 경우, 산기를 갖는 구성 단위의 함유량은, 알칼리 가용성 수지의 전체 구성 단위에 대하여, 5~50질량%가 바람직하고, 5~40질량%가 보다 바람직하며, 10~40질량%가 더 바람직하고, 10~30질량%가 특히 바람직하다.
- [0275] 또, 알칼리 가용성 수지에 있어서의 산기를 갖는 구성 단위의 함유량은, 알칼리 가용성 수지의 전체 구성 단위에 대하여, 5~70몰%가 바람직하고, 10~50몰%가 보다 바람직하며, 20~40몰%가 더 바람직하다.
- [0276] 알칼리 가용성 수지는, 반응성기를 갖는 것이 바람직하고, 반응성기를 갖는 구성 단위를 갖는 것이 보다 바람직하다.
- [0277] 반응성기로서는, 라디칼 중합성기가 바람직하고, 에틸렌성 불포화기가 보다 바람직하다. 또, 알칼리 가용성 수지가 에틸렌성 불포화기를 갖고 있는 경우, 알칼리 가용성 수지는, 측쇄에 에틸렌성 불포화기를 갖는 구성 단위를 갖는 것이 바람직하다.
- [0278] 본 명세서에 있어서, "주쇄"란, 수지를 구성하는 고분자 화합물의 분자 중에서 상대적으로 가장 긴 결합쇄를 나타내고, "측쇄"란, 주쇄로부터 분기하고 있는 원자단을 나타낸다.
- [0279] 에틸렌성 불포화기로서는, 알릴기 또는 (메트)아크릴로일옥시기가 보다 바람직하다.
- [0280] 반응성기를 갖는 구성 단위의 일례로서는, 하기에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.
- [0281] [화학식 4]



- [0282]
- [0283] 알칼리 가용성 수지는, 반응성기를 갖는 구성 단위를 1종 단독으로 갖고 있어도 되고, 2종 이상 갖고 있어도 된다.
- [0284] 알칼리 가용성 수지가 반응성기를 갖는 구성 단위를 갖는 경우, 반응성기를 갖는 구성 단위의 함유량은, 알칼리 가용성 수지의 전체 구성 단위에 대하여, 5~70질량%가 바람직하고, 10~50질량%가 보다 바람직하며, 20~40질량%가 더 바람직하다.
- [0285] 또, 알칼리 가용성 수지에 있어서의 반응성기를 갖는 구성 단위의 함유량은, 알칼리 가용성 수지의 전체 구성 단위에 대하여, 5~70몰%가 바람직하고, 10~60몰%가 보다 바람직하며, 10~50몰%가 더 바람직하다.
- [0286] 반응성기를 알칼리 가용성 수지에 도입하는 수단으로서, 하이드록시기, 카복시기, 제1급 아미노기, 제2급 아미노기, 아세트아세틸기, 및, 설포기 등의 관능기에, 에폭시 화합물, 블록 아이소사이아네이트 화합물, 아이소사이아네이트 화합물, 바이닐설폰 화합물, 알데하이드 화합물, 메틸올 화합물, 및, 카복실산 무수물 등의 화합물을 반응시키는 방법을 들 수 있다.
- [0287] 반응성기를 알칼리 가용성 수지에 도입하는 수단의 바람직한 예로서는, 카복시기를 갖는 폴리머를 중합 반응에 의하여 합성한 후, 고분자 반응에 의하여, 얻어진 폴리머의 카복시기의 일부에 글리시딜(메트)아크릴레이트를 반응시켜, (메트)아크릴옥시기를 폴리머에 도입하는 수단을 들 수 있다. 이 수단에 의하여, 측쇄에 (메트)아크릴로일옥시기를 갖는 알칼리 가용성 수지를 얻을 수 있다.
- [0288] 상기 중합 반응은, 70~100℃의 온도 조건에서 행하는 것이 바람직하고, 80~90℃의 온도 조건에서 행하는 것이 보다 바람직하다. 상기 중합 반응에 이용하는 중합 개시제로서는, 아조계 개시제가 바람직하고, 예를 들면, 후지필름 와코 준야쿠(주)체의 V-601(상품명) 또는 V-65(상품명)가 보다 바람직하다. 상기 고분자 반응은, 80~110℃의 온도 조건에서 행하는 것이 바람직하다. 상기 고분자 반응에 있어서는, 암모늄염 등의 촉매를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0289] 또, 알칼리 가용성 수지는, (메트)아크릴산 알킬에스터에서 유래하는 구성 단위를 갖는 것도 바람직하다.

[0290] 상기 (메트)아크릴산 알킬에스터에서 유래하는 구성 단위로서는, 상술한 것을 들 수 있으며, 그중에서도, (메트)아크릴산 메틸이 바람직하다.

[0291] 알칼리 가용성 수지는, (메트)아크릴산 알킬에스터에서 유래하는 구성 단위를 1종 단독으로 갖고 있어도 되고, 2종 이상 갖고 있어도 된다.

[0292] 알칼리 가용성 수지가 (메트)아크릴산 알킬에스터에서 유래하는 구성 단위를 갖는 경우, (메트)아크릴산 알킬에스터에서 유래하는 구성 단위의 함유량은, 알칼리 가용성 수지의 전체 구성 단위에 대하여, 1~10질량%가 바람직하고, 1~5질량%가 보다 바람직하다.

[0293] 또, 알칼리 가용성 수지에 있어서의 (메트)아크릴산 알킬에스터에서 유래하는 구성 단위의 함유량은, 알칼리 가용성 수지의 전체 구성 단위에 대하여, 1~10몰%가 바람직하고, 1~5몰%가 보다 바람직하다.

[0294] (적합 양태 1~3의 알칼리 가용성 수지의 구체적인 일례)

[0295] 알칼리 가용성 수지로서는, 이하에 나타내는 폴리머 X1~X4가 바람직하다. 또한, 이하에 나타내는, 전체 구성 단위에 대한 각 구성 단위의 함유 비율 (a~d) 및 중량 평균 분자량 Mw 등은 목적에 따라 적절히 변경할 수 있지만, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 이하의 구성인 것이 바람직하다.

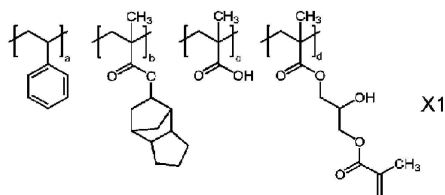
[0296] (폴리머 X1) a: 20~60질량%, b: 10~50질량%, c: 5.0~25질량%, d: 10~50질량%.

[0297] (폴리머 X2) a: 20~60질량%, b: 10~50질량%, c: 5.0~25질량%, d: 10~50질량%.

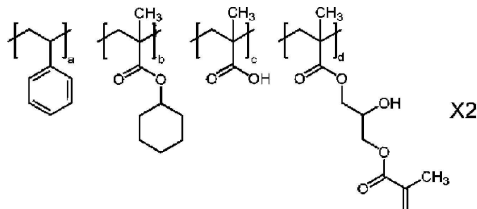
[0298] (폴리머 X3) a: 30~65질량%, b: 1.0~30질량%, c: 0.5~15질량%, d: 10~50질량%.

[0299] (폴리머 X4) a: 1.0~20질량%, b: 20~60질량%, c: 5.0~230질량%, d: 10~50질량%.

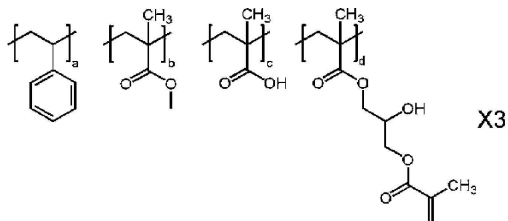
[0300] [화학적식 5]



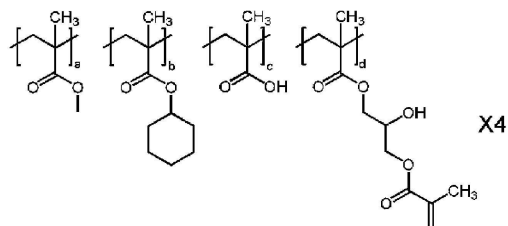
[0301]



[0302]



[0303]



[0304]

[0305] (알칼리 가용성 수지의 적합 양태 4)

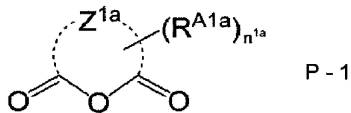
[0306] 알칼리 가용성 수지로서는, 카복실산 무수물 구조를 갖는 구성 단위를 갖는 중합체(이하, "중합체 X"라고도 한다.)를 사용하는 것이 바람직하다.

[0307] 카복실산 무수물 구조는, 쇠상 카복실산 무수물 구조 및 환상 카복실산 무수물 구조 중 어느 것이어도 되지만, 환상 카복실산 무수물 구조인 것이 바람직하다.

[0308] 환상 카복실산 무수물 구조의 환으로서는, 5~7원환이 바람직하고, 5원환 또는 6원환이 보다 바람직하며, 5원환이 더 바람직하다.

[0309] 카복실산 무수물 구조를 갖는 구성 단위는, 하기 식 P-1로 나타나는 화합물로부터 수소 원자를 2개 제거한 2가의 기를 주쇄 중에 포함하는 구성 단위, 또는, 하기 식 P-1로 나타나는 화합물로부터 수소 원자를 1개 제거한 1가의 기가 주쇄에 대하여 직접 또는 2가의 연결기를 개재하여 결합하고 있는 구성 단위인 것이 바람직하다.

[0310] [화학식 6]



[0311]

[0312] 식 P-1 중, R^{A1a}는, 치환기를 나타내고, n^{1a}개의 R^{A1a}는, 동일해도 되고 상이해도 되며, Z^{1a}는, -C(=O)-O-C(=O)-를 포함하는 환을 형성하는 2가의 기를 나타내고, n^{1a}는, 0 이상의 정수를 나타낸다.

[0313] R^{A1a}로 나타나는 치환기로서는, 예를 들면, 알킬기를 들 수 있다.

[0314] Z^{1a}로서는, 탄소수 2~4의 알킬렌기가 바람직하고, 탄소수 2 또는 3의 알킬렌기가 보다 바람직하며, 탄소수 2의 알킬렌기가 더 바람직하다.

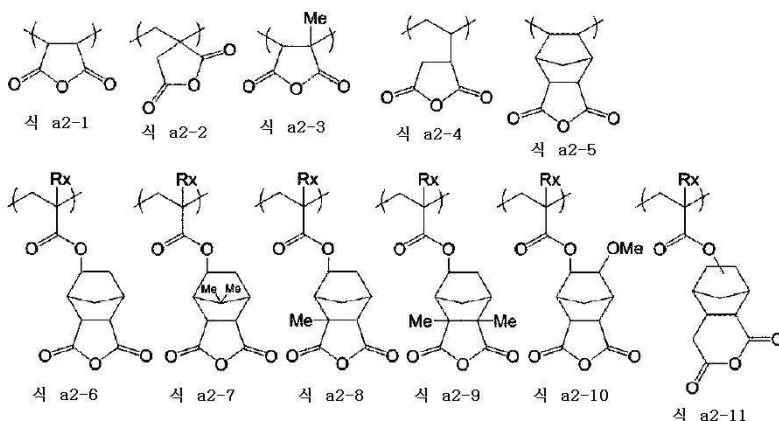
[0315] n^{1a}는, 0 이상의 정수를 나타낸다. Z^{1a}가 탄소수 2~4의 알킬렌기를 나타내는 경우, n^{1a}는, 0~4의 정수가 바람직하고, 0~2의 정수가 보다 바람직하며, 0이 더 바람직하다.

[0316] n^{1a}가 2 이상의 정수를 나타내는 경우, 복수 존재하는 R^{A1a}는, 동일해도 되고 상이해도 된다. 또, 복수 존재하는 R^{A1a}는, 서로 결합하여 환을 형성해도 되지만, 서로 결합하여 환을 형성하고 있지 않은 것이 바람직하다.

[0317] 카복실산 무수물 구조를 갖는 구성 단위로서는, 불포화 카복실산 무수물에서 유래하는 구성 단위가 바람직하고, 불포화환식 카복실산 무수물에서 유래하는 구성 단위가 보다 바람직하며, 불포화 지방족환식 카복실산 무수물에서 유래하는 구성 단위가 더 바람직하고, 무수 말레산 또는 무수 이타콘산에서 유래하는 구성 단위가 특히 바람직하며, 무수 말레산에서 유래하는 구성 단위가 가장 바람직하다.

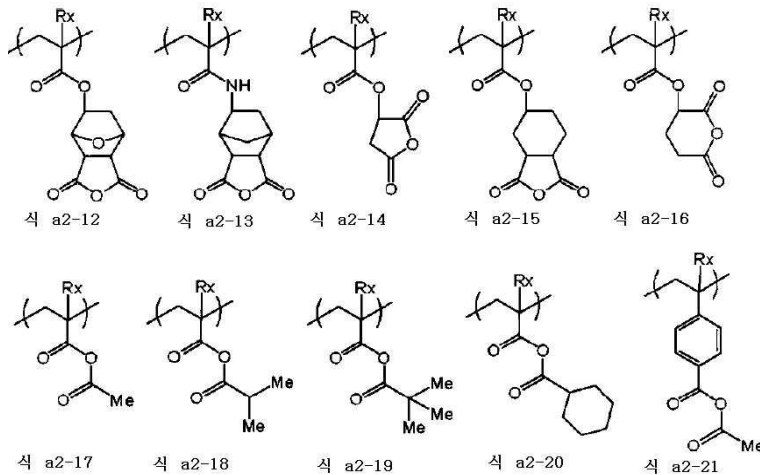
[0318] 이하, 카복실산 무수물 구조를 갖는 구성 단위의 구체예를 들지만, 카복실산 무수물 구조를 갖는 구성 단위는, 이들 구체예에 한정되는 것은 아니다. 하기의 구성 단위 중, Rx는, 수소 원자, 메틸기, CH₂OH기, 또는 CF₃기를 나타내고, Me는, 메틸기를 나타낸다.

[0319] [화학식 7]



[0320]

[0321] [화학식 8]



[0323] 중합체 X에 있어서의 카복실산 무수물 구조를 갖는 구성 단위는, 1종 단독이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.

[0324] 카복실산 무수물 구조를 갖는 구성 단위의 총 함유량은, 중합체 X의 전체 구성 단위에 대하여, 0~60몰%가 바람직하고, 5~40몰%가 보다 바람직하며, 10~35몰%가 더 바람직하다.

[0325] 중합체 X는, 상술한 적합 양태 1~3 중 어느 하나의 알칼리 가용성 수지와 병용하여 사용되는 것이 바람직하다.

[0326] 감광성층이 중합체 X를 포함하는 경우, 중합체 X의 함유량은, 감광성층의 전체 질량에 대하여, 0.1~30질량%가 바람직하고, 0.2~20질량%가 보다 바람직하며, 0.5~20질량%가 더 바람직하고, 1~20질량%가 특히 바람직하다.

[0327] 감광성층 중, 중합체 X를 1종만 포함하고 있어도 되고, 2종 이상 포함하고 있어도 된다.

[0328] 알칼리 가용성 수지의 중량 평균 분자량(Mw)은, 3,500 이상이 바람직하고, 5,000 이상이 보다 바람직하며, 10,000 이상이 더 바람직하고, 20,000 이상이 특히 바람직하다. 상한값으로서는, 50,000 이하가 바람직하고, 30,000 이하가 보다 바람직하다.

[0329] 알칼리 가용성 수지의 산가는, 10~200mgKOH/g이 바람직하고, 60mg~200mgKOH/g이 보다 바람직하며, 60~150mgKOH/g이 더 바람직하고, 70~125mgKOH/g이 특히 바람직하다. 또한, 알칼리 가용성 수지의 산가는, JIS K0070:1992에 기재된 방법에 따라, 측정되는 값이다.

[0330] 알칼리 가용성 수지의 분산도는, 현상성의 관점에서, 1.0~6.0이 바람직하고, 1.0~5.0이 보다 바람직하며, 1.0~4.0이 더 바람직하고, 1.0~3.0이 특히 바람직하다.

[0331] 감광성층은, 알칼리 가용성 수지를 1종만 포함하고 있어도 되고, 2종 이상 포함하고 있어도 된다.

[0332] 알칼리 가용성 수지의 함유량의 하한값으로서는, 감광성층의 전체 질량에 대하여, 10.0질량% 이상이 바람직하고, 15.0질량% 이상이 보다 바람직하며, 20.0질량% 이상이 더 바람직하고, 30.0질량% 이상이 특히 바람직하다. 또, 상한값으로서는, 90.0질량% 이하가 바람직하고, 80.0질량% 이하가 보다 바람직하며, 70.0질량% 이하가 더 바람직하다.

[0333] -중합성 화합물-

[0334] 감광성층은, 중합성 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.

[0335] 중합성 화합물은, 중합성기를 갖는 화합물이다. 중합성기로서는, 예를 들면, 라디칼 중합성기 및 양이온 중합성기를 들 수 있으며, 라디칼 중합성기가 바람직하다.

[0336] 중합성 화합물은, 에틸렌성 불포화기를 갖는 라디칼 중합성 화합물(이하, 간단히 "에틸렌성 불포화 화합물"이라고도 한다.)을 포함하는 것이 바람직하다.

[0337] 에틸렌성 불포화기로서는, (메트)아크릴로일옥시기가 바람직하다.

[0338] 또한, 본 명세서에 있어서의 에틸렌성 불포화 화합물은, 상기 알칼리 가용성 수지 이외의 화합물이며, 분자량 5,000 미만인 것이 바람직하다.

- [0339] 중합성 화합물의 적합 양태 중 하나로서, 하기 식 (M)으로 나타나는 화합물(간단히, "화합물 M"이라고도 한다.)을 들 수 있다.
- [0340] $Q^2-R^1-Q^1$ 식 (M)
- [0341] 식 (M) 중, Q^1 및 Q^2 는 각각 독립적으로, (메트)아크릴로일옥시기를 나타내고, R^1 은 쇄상 구조를 갖는 2가의 연결기를 나타낸다.
- [0342] 식 (M)에 있어서의 Q^1 및 Q^2 는, 합성 용이성의 점에서, Q^1 및 Q^2 는 동일한 기인 것이 바람직하다.
- [0343] 또, 식 (M)에 있어서의 Q^1 및 Q^2 는, 반응성의 점에서, 아크릴로일옥시기인 것이 바람직하다.
- [0344] 식 (M)에 있어서의 R^1 로서는, 알킬렌기, 알킬렌옥시알킬렌기($-L^1-O-L^1-$), 또는, 폴리알킬렌옥시알킬렌기($-(L^1-O)_p-L^1-$)가 바람직하고, 탄소수 2~20의 탄화 수소기, 또는, 폴리알킬렌옥시알킬렌기가 보다 바람직하며, 탄소수 4~20의 알킬렌기가 더 바람직하고, 탄소수 6~18의 직쇄 알킬렌기가 특히 바람직하다.
- [0345] 상기 탄화 수소기는, 적어도 일부에 쇄상 구조를 갖고 있으면 되고, 상기 쇄상 구조 이외의 부분으로서, 특별히 제한은 없으며, 예를 들면, 분기쇄상, 환상, 또는, 탄소수 1~5의 직쇄상 알킬렌기, 아릴렌기, 에터 결합, 및, 그들의 조합 중 어느 것이어도 되고, 알킬렌기, 또는, 2 이상의 알킬렌기와 1 이상의 아릴렌기를 조합한 기가 바람직하며, 알킬렌기가 보다 바람직하고, 직쇄 알킬렌기가 더 바람직하다.
- [0346] 또한, 상기 L^1 은, 각각 독립적으로, 알킬렌기를 나타내며, 에틸렌기, 프로필렌기, 또는, 뷰틸렌기가 바람직하고, 에틸렌기 또는 1,2-프로필렌기가 보다 바람직하다. p는 2 이상의 정수를 나타내고, 2~10의 정수인 것이 바람직하다.
- [0347] 또, 화합물 M에 있어서의 Q^1 과 Q^2 의 사이를 연결하는 최단의 연결쇄의 원자수는, 3~50개가 바람직하고, 4~40개가 보다 바람직하며, 6~20개가 더 바람직하고, 8~12개가 특히 바람직하다.
- [0348] 본 명세서에 있어서, " Q^1 과 Q^2 의 사이를 연결하는 최단의 연결쇄의 원자수"란, Q^1 에 연결되는 R^1 에 있어서의 원자부터 Q^2 에 연결되는 R^1 에 있어서의 원자까지를 연결하는 최단의 원자수이다.
- [0349] 화합물 M의 구체예로서는, 1,3-뷰테인다이올다이(메트)아크릴레이트, 테트라메틸렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 1,6-헥세인다이올다이(메트)아크릴레이트, 1,7-헵테인다이올다이(메트)아크릴레이트, 1,8-옥테인다이올다이(메트)아크릴레이트, 1,9-노네인다이올다이(메트)아크릴레이트, 1,10-데케인다이올다이(메트)아크릴레이트, 수소 첨가 비스페놀 A의 다이(메트)아크릴레이트, 수소 첨가 비스페놀 F의 다이(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 폴리(에틸렌글라이콜/프로필렌글라이콜)다이(메트)아크릴레이트, 및, 폴리뷰틸렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트를 들 수 있다. 상기 에스터 모노머는 혼합물로서도 사용할 수 있다.
- [0350] 상기 화합물 중에서도, 1,6-헥세인다이올다이(메트)아크릴레이트, 1,9-노네인다이올다이(메트)아크릴레이트, 1,10-데케인다이올다이(메트)아크릴레이트, 및, 네오펜틸글라이콜다이(메트)아크릴레이트로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물이 바람직하고, 1,6-헥세인다이올다이(메트)아크릴레이트, 1,9-노네인다이올다이(메트)아크릴레이트, 및, 1,10-데케인다이올다이(메트)아크릴레이트로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물이 보다 바람직하며, 1,9-노네인다이올다이(메트)아크릴레이트, 및, 1,10-데케인다이올다이(메트)아크릴레이트로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물이 더 바람직하다.
- [0351] 또, 중합성 화합물의 적합 양태 중 하나로서, 2관능 이상의 에틸렌성 불포화 화합물을 들 수 있다.
- [0352] 본 명세서에 있어서, "2관능 이상의 에틸렌성 불포화 화합물"이란, 1분자 중에 에틸렌성 불포화기를 2개 이상 갖는 화합물을 의미한다.
- [0353] 에틸렌성 불포화 화합물에 있어서의 에틸렌성 불포화기로서는, (메트)아크릴로일기가 바람직하다.
- [0354] 에틸렌성 불포화 화합물로서는, (메트)아크릴레이트 화합물이 바람직하다.
- [0355] 2관능의 에틸렌성 불포화 화합물로서는, 공지의 화합물 중에서 적절히 선택할 수 있다.

- [0356] 상기 화합물 M 이외의 2관능의 에틸렌성 불포화 화합물로서는, 트라이사이클로데케인다이메탄올다이(메트)아크릴레이트, 및, 1,4-사이클로헥세인다이올다이(메트)아크릴레이트를 들 수 있다.
- [0357] 2관능의 에틸렌성 불포화 화합물의 시판품으로서, 트라이사이클로데케인다이메탄올다이아크릴레이트(상품명: NK 에스터 A-DCP, 신나카무라 가가쿠 고교(주)제), 트라이사이클로데케인다이메탄올다이메타크릴레이트(상품명: NK 에스터 DCP, 신나카무라 가가쿠 고교(주)제), 1,9-노네인다이올다이아크릴레이트(상품명: NK 에스터 A-NOD-N, 신나카무라 가가쿠 고교(주)제), 1,6-헥세인다이올다이아크릴레이트(상품명: NK 에스터 A-HD-N, 신나카무라 가가쿠 고교(주)제)를 들 수 있다.
- [0358] 3관능 이상의 에틸렌성 불포화 화합물로서는, 공지의 화합물 중에서 적절히 선택할 수 있다.
- [0359] 3관능 이상의 에틸렌성 불포화 화합물로서는, 다이펜타에리트리톨(트라이/테트라/펜타/헥사)(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨(트라이/테트라)(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로페인트라이(메트)아크릴레이트, 다이트라이메틸올프로페인트트라(메트)아크릴레이트, 아이소시아아누르산 (메트)아크릴레이트, 및, 글리세린트라이(메트)아크릴레이트 골격의 (메트)아크릴레이트 화합물을 들 수 있다.
- [0360] 여기에서, "(트라이/테트라/펜타/헥사)(메트)아크릴레이트"는, 트라이(메트)아크릴레이트, 테트라(메트)아크릴레이트, 펜타(메트)아크릴레이트, 및, 헥사(메트)아크릴레이트를 포함하는 개념이며, "(트라이/테트라)(메트)아크릴레이트"는, 트라이(메트)아크릴레이트 및 테트라(메트)아크릴레이트를 포함하는 개념이다.
- [0361] 중합성 화합물의 적합 양태 중 하나로서, 유레테인(메트)아크릴레이트 화합물도 들 수 있다.
- [0362] 유레테인(메트)아크릴레이트로서는, 유레테인다이(메트)아크릴레이트를 들 수 있고, 예를 들면, 프로필렌옥사이드 변성 유레테인다이(메트)아크릴레이트, 및, 에틸렌옥사이드 및 프로필렌옥사이드 변성 유레테인다이(메트)아크릴레이트를 들 수 있다.
- [0363] 또, 유레테인(메트)아크릴레이트로서는, 3관능 이상의 유레테인(메트)아크릴레이트도 들 수 있다. 관능기수의 하한으로서, 6관능 이상이 보다 바람직하며, 8관능 이상이 더 바람직하다. 또한, 관능기수의 상한으로서, 20관능 이하가 바람직하다. 3관능 이상의 유레테인(메트)아크릴레이트로서는, 예를 들면, 8UX-015A(다이세이 파인 케미컬(주)제), UA-32P(신나카무라 가가쿠 고교(주)제), U-15HA(신나카무라 가가쿠 고교(주)제), UA-1100H(신나카무라 가가쿠 고교(주)제), 교에이사 가가쿠(주)제의 AH-600(상품명), 및, UA-306H, UA-306T, UA-306I, UA-510H, 및 UX-5000(모두 닛폰 가야쿠(주)제) 등을 들 수 있다.
- [0364] 중합성 화합물의 적합 양태 중 하나로서, 산기를 갖는 에틸렌성 불포화 화합물도 들 수 있다.
- [0365] 산기로서는, 인산기, 설폰기, 및, 카복시기를 들 수 있다.
- [0366] 이들 중에서도, 산기로서는, 카복시기가 바람직하다.
- [0367] 산기를 갖는 에틸렌성 불포화 화합물로서는, 산기를 갖는 3~4관능의 에틸렌성 불포화 화합물 [펜타에리트리톨트라이 및 테트라아크릴레이트(PETA) 골격에 카복시기를 도입한 것(산가: 80~120mgKOH/g)], 산기를 갖는 5~6관능의 에틸렌성 불포화 화합물 [다이펜타에리트리톨펜타 및 헥사아크릴레이트(DPHA) 골격에 카복시기를 도입한 것(산가: 25~70mgKOH/g)] 등을 들 수 있다.
- [0368] 이들 산기를 갖는 3관능 이상의 에틸렌성 불포화 화합물은, 필요에 따라, 산기를 갖는 2관능의 에틸렌성 불포화 화합물과 병용해도 된다.
- [0369] 산기를 갖는 에틸렌성 불포화 화합물로서는, 카복시기를 갖는 2관능 이상의 에틸렌성 불포화 화합물 및 그 카복실산 무수물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하다.
- [0370] 산기를 갖는 에틸렌성 불포화 화합물이, 카복시기를 갖는 2관능 이상의 에틸렌성 불포화 화합물 및 그 카복실산 무수물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이면, 현상성 및 막 강도가 보다 높아진다.
- [0371] 카복시기를 갖는 2관능 이상의 에틸렌성 불포화 화합물은, 특별히 제한되지 않으며, 공지의 화합물 중에서 적절히 선택할 수 있다.
- [0372] 카복시기를 갖는 2관능 이상의 에틸렌성 불포화 화합물로서는, 아로닉스(등록 상표) T0-2349(도아고세이(주)제), 아로닉스(등록 상표) M-520(도아고세이(주)제), 아로닉스(등록 상표) M-510(도아고세이(주)제)을 들 수 있다.

- [0373] 산기를 갖는 에틸렌성 불포화 화합물로서는, 일본 공개특허공보 2004-239942호의 단락 [0025]~[0030]에 기재된 산기를 갖는 중합성 화합물이 바람직하고, 이 공보에 기재된 내용은, 본 명세서에 원용된다.
- [0374] 중합성 화합물로서는, 예를 들면, 다가 알코올에 α, β -불포화 카복실산을 반응시켜 얻어지는 화합물, 글리시딜기 함유 화합물에 α, β -불포화 카복실산을 반응시켜 얻어지는 화합물, 유레테인 결합을 갖는 (메트)아크릴레이트 화합물 등의 유레테인 모노머, γ -클로로- β -하이드록시프로필- β' -(메트)아크릴로일옥시에틸-o-프탈레이트, β -하이드록시에틸- β' -(메트)아크릴로일옥시에틸-o-프탈레이트, 및, β -하이드록시프로필- β' -(메트)아크릴로일옥시에틸-o-프탈레이트 등의 프탈산계 화합물, 및, (메트)아크릴산 알킬에스테르도 들 수 있다.
- [0375] 이들은 단독으로 또는 2종류 이상을 조합하여 사용된다.
- [0376] 다가 알코올에 α, β -불포화 카복실산을 반응시켜 얻어지는 화합물로서는, 예를 들면, 2,2-비스(4-((메트)아크릴옥시폴리에톡시)페닐)프로페인, 2,2-비스(4-((메트)아크릴옥시폴리프로폭시)페닐)프로페인, 및, 2,2-비스(4-((메트)아크릴옥시폴리에톡시폴리프로폭시)페닐)프로페인 등의 비스페놀 A계 (메트)아크릴레이트 화합물, 에틸렌옥사이드기의 수가 2~14인 폴리에틸렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 프로필렌옥사이드기의 수가 2~14인 폴리프로필렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드기의 수가 2~14이고, 또한, 프로필렌옥사이드기의 수가 2~14인 폴리에틸렌폴리프로필렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로페인다이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로페인트라이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로페인에톡시트라이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로페인다이에톡시트라이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로페인트라이에톡시트라이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로페인테트라에톡시트라이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로페인펜타에톡시트라이(메트)아크릴레이트, 다이(트라이메틸올프로페인)테트라아크릴레이트, 테트라메틸올메테인트라이(메트)아크릴레이트, 테트라메틸올메테인테트라(메트)아크릴레이트, 다이펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 다이펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 및, 다이펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트를 들 수 있다.
- [0377] 그중에서도, 테트라메틸올메테인 구조 또는 트라이메틸올프로페인 구조를 갖는 에틸렌 불포화 화합물이 바람직하고, 테트라메틸올메테인트라이(메트)아크릴레이트, 테트라메틸올메테인테트라(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로페인트라이(메트)아크릴레이트, 또는, 다이(트라이메틸올프로페인)테트라아크릴레이트가 보다 바람직하다.
- [0378] 중합성 화합물로서는, 에틸렌성 불포화 화합물의 카프로락톤 변성 화합물(예를 들면, 닛폰 가야쿠(주)제 KAYARAD(등록 상표) DPCA-20, 신나카무라 가가쿠 고교(주)제 A-9300-1CL 등), 에틸렌성 불포화 화합물의 알킬렌옥사이드 변성 화합물(예를 들면, 닛폰 가야쿠(주)제 KAYARAD RP-1040, 신나카무라 가가쿠 고교(주)제 ATM-35E, A-9300, 다이셀·올넥스사제 EBECRYL(등록 상표) 135 등), 에톡실화 글리세린트라이아크릴레이트(신나카무라 가가쿠 고교(주)제 A-GLY-9E 등) 등도 들 수 있다.
- [0379] 또, 중합성 화합물로서, 비스아크릴산 (2,2-다이메틸에틸렌)(5-에틸-1,3-다이옥세인-2,5-다이일)메틸렌(닛폰 가야쿠(주)제 KAYARAD R-604) 등도 들 수 있다.
- [0380] 중합성 화합물(특히, 에틸렌성 불포화 화합물)로서는, 전사 후의 감광성층의 현상성이 우수한 점에서, 그중에서도, 에스터 결합을 포함하는 것도 바람직하다.
- [0381] 에스터 결합을 포함하는 에틸렌성 불포화 화합물로서는, 분자 내에 에스터 결합을 포함하는 것이면 특별히 제한되지 않지만, 본 발명의 효과가 우수한 점에서, 테트라메틸올메테인 구조 또는 트라이메틸올프로페인 구조를 갖는 에틸렌 불포화 화합물이 바람직하고, 테트라메틸올메테인트라이(메트)아크릴레이트, 테트라메틸올메테인테트라(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로페인트라이(메트)아크릴레이트, 또는 다이(트라이메틸올프로페인)테트라아크릴레이트가 보다 바람직하다.
- [0382] 신뢰성 부여의 점에서는, 에틸렌성 불포화 화합물로서는, 탄소수 6~20의 지방족기를 갖는 에틸렌성 불포화 화합물과, 상기의 테트라메틸올메테인 구조 또는 트라이메틸올프로페인 구조를 갖는 에틸렌 불포화 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0383] 탄소수 6 이상의 지방족 구조를 갖는 에틸렌성 불포화 화합물로서는, 1,9-노네인다이올다이(메트)아크릴레이트, 1,10-데케인다이올다이(메트)아크릴레이트, 및, 트라이사이클로데케인다이메탄올다이(메트)아크릴레이트를 들 수 있다.
- [0384] 중합성 화합물의 적합 양태 중 하나로서는, 지방족 탄화 수소환 구조를 갖는 중합성 화합물(바람직하게는, 2관능 에틸렌성 불포화 화합물)을 들 수 있다.

- [0385] 상기 중합성 화합물로서는, 2환 이상의 지방족 탄화 수소환이 축환된 환 구조(바람직하게는, 트라이사이클로데케인 구조 및 트라이사이클로데센 구조로 이루어지는 군으로부터 선택되는 구조)를 갖는 중합성 화합물이 바람직하고, 2환 이상의 지방족 탄화 수소환이 축환된 환 구조를 갖는 2관능 에틸렌성 불포화 화합물이 보다 바람직하며, 트라이사이클로데케인다이메탄올다이(메트)아크릴레이트가 더 바람직하다.
- [0386] 상기 지방족 탄화 수소환 구조로서는, 사이클로펜테인 구조, 사이클로헥세인 구조, 트라이사이클로데케인 구조, 트라이사이클로데센 구조, 노보넨 구조, 또는 아이소포론 구조가 바람직하다.
- [0387] 중합성 화합물의 분자량은, 200~3,000이 바람직하고, 250~2,600이 보다 바람직하며, 280~2,200이 더 바람직하고, 300~2,200이 특히 바람직하다.
- [0388] 또, 감광성층의 적합 양태 중 하나로서, 감광성층은, 식 (M)으로 나타나는 화합물과, 산기를 갖는 에틸렌성 불포화 화합물을 포함하는 것이 바람직하고, 1,9-노넨다이올다이아크릴레이트와, 카복실산기를 갖는 다관능 에틸렌성 불포화 화합물을 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0389] 또, 감광성층의 적합 양태 중 하나로서, 감광성층은, 현상 잔사 억제성 및 방청성의 점에서, 2관능의 에틸렌성 불포화 화합물(바람직하게는, 2관능의 (메트)아크릴레이트 화합물)과, 3관능 이상의 에틸렌성 불포화 화합물(바람직하게는, 3관능 이상의 (메트)아크릴레이트 화합물)을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0390] 2관능의 에틸렌성 불포화 화합물과, 3관능 이상의 에틸렌성 불포화 화합물의 함유량의 질량비(2관능의 에틸렌성 불포화 화합물의 질량/3관능 이상의 에틸렌성 불포화 화합물의 질량)는 10/90~90/10이 바람직하고, 30/70~70/30이 보다 바람직하다.
- [0391] 모든 에틸렌성 불포화 화합물의 합계량에 대한, 2관능의 에틸렌성 불포화 화합물의 함유량은, 20.0질량% 이상이 바람직하고, 30.0질량% 이상이 보다 바람직하며, 40.0질량% 이상이 더 바람직하다. 상한은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 100질량% 이하이며, 90.0질량% 이하가 바람직하고, 80.0질량% 이하가 보다 바람직하다.
- [0392] 감광성층에 있어서의 2관능의 에틸렌성 불포화 화합물은, 5.0~60.0질량%가 바람직하고, 5.0~40.0질량%가 보다 바람직하며, 5.0~40.0질량%가 더 바람직하다.
- [0393] 감광성층은, 에틸렌성 불포화 화합물로서, 단관능 에틸렌성 불포화 화합물을 포함하고 있어도 된다.
- [0394] 2관능 이상의 에틸렌성 불포화 화합물의 함유량은, 감광성층에 포함되는 모든 에틸렌성 불포화 화합물의 총 함유량에 대하여, 50~100질량%가 바람직하다.
- [0395] 중합성 화합물(특히, 에틸렌성 불포화 화합물)은, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0396] 감광성층에 있어서의 중합성 화합물(특히, 에틸렌성 불포화 화합물)의 함유량의 하한값으로서는, 감광성층의 전체 질량에 대하여, 10.0질량% 이상이 바람직하고, 15.0질량% 이상이 보다 바람직하다. 또, 상한값으로서는, 70.0질량% 이하가 바람직하고, 60.0질량% 이하가 보다 바람직하며, 50.0질량% 이하가 더 바람직하고, 40.0질량% 이하가 특히 바람직하다.
- [0397] -광중합 개시제-
- [0398] 감광성층은, 광중합 개시제를 포함하고 있는 것이 바람직하다.
- [0399] 광중합 개시제로서는 특별히 제한은 없으며, 공지된 광중합 개시제를 사용할 수 있다.
- [0400] 광중합 개시제로서는, 옥심에스터 구조를 갖는 광중합 개시제(이하, "옥심계 광중합 개시제"라고도 한다.), α-아미노알킬페논 구조를 갖는 광중합 개시제(이하, "α-아미노알킬페논계 광중합 개시제"라고도 한다.), α-하이드록시알킬페논 구조를 갖는 광중합 개시제(이하, "α-하이드록시알킬페논계 중합 개시제"라고도 한다.), 아실포스핀옥사이드 구조를 갖는 광중합 개시제(이하, "아실포스핀옥사이드계 광중합 개시제"라고도 한다.), 및, N-페닐글라이신 구조를 갖는 광중합 개시제(이하, "N-페닐글라이신계 광중합 개시제"라고도 한다.) 등을 들 수 있다.
- [0401] 광중합 개시제는, 옥심계 광중합 개시제, α-아미노알킬페논계 광중합 개시제, α-하이드록시알킬페논계 중합 개시제, 및, N-페닐글라이신계 광중합 개시제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하고, 옥심계 광중합 개시제, α-아미노알킬페논계 광중합 개시제, 및, N-페닐글라이신계 광중합 개시제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 보다 바람직하다.

- [0402] 또, 광중합 개시제로서는, 예를 들면, 일본 공개특허공보 2011-095716호의 단락 [0031]~[0042], 및, 일본 공개특허공보 2015-014783호의 단락 [0064]~[0081]에 기재된 중합 개시제를 이용해도 된다.
- [0403] 또, 광중합 개시제로서는, 감광성, 노광부 및 비노광부의 시인성, 및 해상성의 관점에서, 광라디칼 중합 개시제로서, 2,4,5-트리아릴이미다졸 이량체 및 그 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 2,4,5-트리아릴이미다졸 이량체 및 그 유도체에 있어서의 2개의 2,4,5-트리아릴이미다졸 구조는, 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0404] 2,4,5-트리아릴이미다졸 이량체의 유도체로서는, 예를 들면, 2-(o-클로로페닐)-4,5-다이페닐이미다졸 이량체, 2-(o-클로로페닐)-4,5-다이(메톡시페닐)이미다졸 이량체, 2-(o-플루오로페닐)-4,5-다이페닐이미다졸 이량체, 2-(o-메톡시페닐)-4,5-다이페닐이미다졸 이량체, 및 2-(p-메톡시페닐)-4,5-다이페닐이미다졸 이량체를 들 수 있다.
- [0405] 2,4,5-트리아릴이미다졸 이량체의 유도체로서는, 예를 들면, 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-바이이미다졸도 들 수 있다.
- [0406] 광라디칼 중합 개시제로서는, 예를 들면, 다이메틸아미노벤조산 에틸(DBE, CAS No. 10287-53-3), 벤조인메틸에터, 아니실(p,p'-다이메톡시벤질), TAZ-110(상품명: 미도리 가가쿠사제), 벤조페논, 4,4'-비스(다이메틸아미노)벤조페논, TAZ-111(상품명: 미도리 가가쿠사제), Irgacure OXE01, OXE02, OXE03, OXE04(BASF사제), Omnirad651 및 369(상품명: IGM Resins B. V.사제), 및 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-바이이미다졸(도쿄 가세이 고교사제)을 들 수 있다.
- [0407] 광라디칼 중합 개시제의 시판품으로서, 예를 들면, 1-[4-(페닐싸이오)]-1,2-옥테인다이온-2-(0-벤조일옥심)(상품명: IRGACURE(등록 상표) OXE-01, BASF사제), 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카바졸-3-일]에탄온-1-(0-아세틸옥심)(상품명: IRGACURE OXE-02, BASF사제), IRGACURE OXE-03(BASF사제), IRGACURE OXE-04(BASF사제), 2-(다이메틸아미노)-2-[4-(4-메틸페닐)메틸]-1-[4-(4-모폴린일)페닐]-1-뷰탄온(상품명: Omnirad 379EG, IGM Resins B. V.제), 2-메틸-1-(4-메틸싸이오페닐)-2-모폴리노프로판-1-온(상품명: Omnirad 907, IGM Resins B. V.제), 2-하이드록시-1-[4-(4-(2-하이드록시-2-메틸프로피온일)벤질)페닐]-2-메틸프로판-1-온(상품명: Omnirad 127, IGM Resins B. V.제), 2-벤질-2-다이메틸아미노-1-(4-모폴리노페닐)뷰탄온-1(상품명: Omnirad 369, IGM Resins B. V.제), 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온(상품명: Omnirad 1173, IGM Resins B. V.제), 1-하이드록시사이클로헥실페닐케톤(상품명: Omnirad 184, IGM Resins B. V.제), 2,2-다이메톡시-1,2-다이페닐에탄-1-온(상품명: Omnirad 651, IGM Resins B. V.제), 2,4,6-트라이메틸벤조릴-다이페닐포스핀옥사이드(상품명: Omnirad TPO H, IGM Resins B. V.제), 비스(2,4,6-트라이메틸벤조릴)페닐포스핀옥사이드(상품명: Omnirad 819, IGM Resins B. V.제), 옥시메스테르계의 광중합 개시제(상품명: Lunar 6, DKSH 재팬사제), 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비스이미다졸(2-(2-클로로페닐)-4,5-다이페닐이미다졸 이량체)(상품명: B-CIM, Hampford사제), 및 2-(o-클로로페닐)-4,5-다이페닐이미다졸 이량체(상품명: BCTB, 도쿄 가세이 고교사제), 1-[4-(페닐싸이오)페닐]-3-사이클로헥틸프로페인-1,2-다이온-2-(0-벤조일옥심)(상품명: TR-PBG-305, 창저우 강력 전자 신재료사(Changzhou Tronly New Electronic Materials Co., Ltd.)제), 1,2-프로페인다이온, 3-사이클로헥실-1-[9-에틸-6-(2-플루오릴카보닐)-9H-카바졸-3-일]-, 2-(0-아세틸옥심)(상품명: TR-PBG-326, 창저우 강력 전자 신재료사제), 및 3-사이클로헥실-1-(6-(2-(벤조일옥시이미노)헥산오일)-9-에틸-9H-카바졸-3-일)-프로페인-1,2-다이온-2-(0-벤조일옥심)(상품명: TR-PBG-391, 창저우 강력 전자 신재료사제)을 들 수 있다.
- [0408] 또, 광라디칼 중합 개시제의 시판품으로서, 상품명 "Omnirad 379"(IGM Resins B. V.사제)의 알킬페논계 화합물을 들 수 있다.
- [0409] 광중합 개시제는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 사용할 수도 있다.
- [0410] 2종 이상을 병용하는 경우는, 옥시메 광중합 개시제와, α-아미노알킬페논계 광중합 개시제 및 α-하이드록시알킬페논계 중합 개시제로부터 선택되는 적어도 1종을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0411] 감광성층이 광중합 개시제를 포함하는 경우, 광중합 개시제의 함유량은, 감광성층의 전체 질량에 대하여, 0.01질량% 이상이 바람직하고, 0.1질량% 이상이 보다 바람직하며, 0.5질량% 이상이 더 바람직하다. 또, 그 상한값으로서, 감광성층의 전체 질량에 대하여, 10.0질량% 이하가 바람직하고, 7.0질량% 이하가 보다 바람직하다.
- [0412] -복소환 화합물-
- [0413] 감광성층은, 복소환 화합물을 포함하고 있어도 된다.

[0414] 복소환 화합물이 갖는 복소환은, 단환 및 다환 중 어느 복소환이어도 된다.

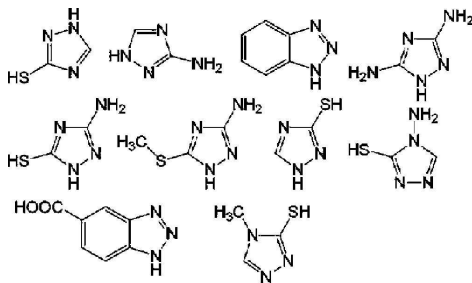
[0415] 복소환 화합물이 갖는 헤테로 원자로서는, 질소 원자, 산소 원자, 및, 황 원자를 들 수 있다. 복소환 화합물은, 질소 원자, 산소 원자, 및, 황 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원자를 갖는 것이 바람직하고, 질소 원자를 갖는 것이 보다 바람직하다.

[0416] 복소환 화합물로서는, 예를 들면, 트라이아졸 화합물, 벤조트라이아졸 화합물, 테트라졸 화합물, 싸이아다리아졸 화합물, 트리아진 화합물, 로다닌 화합물, 싸이아졸 화합물, 벤조싸이아졸 화합물, 벤즈이미다졸 화합물, 벤즈옥사졸 화합물, 및, 피리미딘 화합물을 들 수 있다.

[0417] 상기 중에서도, 복소환 화합물로서는, 트리아아졸 화합물, 벤조트리아아졸 화합물, 테트라졸 화합물, 싸이아다리아졸 화합물, 트리아진 화합물, 로다린 화합물, 싸이아아졸 화합물, 벤즈이미다졸 화합물, 및, 벤즈옥사졸 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물이 바람직하고, 트리아아졸 화합물, 벤조트리아아졸 화합물, 테트라졸 화합물, 싸이아다리아졸 화합물, 싸이아아졸 화합물, 벤즈싸이아아졸 화합물, 벤즈이미다졸 화합물, 및, 벤즈옥사졸 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물이 보다 바람직하다.

[0418] 복소환 화합물의 바람직한 구체예를 이하에 나타낸다. 트리아졸 화합물 및 벤조트리아졸 화합물로서는, 이하의 화합물을 예시할 수 있다.

[0419] [화학식 9]



[0420]

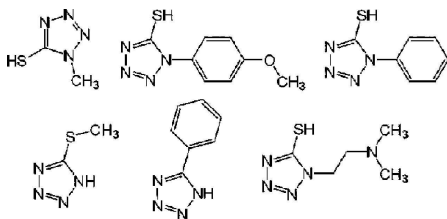
[0421] [화학식 10]



[0422]

[0423] 테트라졸 화합물로서는, 이하의 화합물을 예시할 수 있다.

[0424] [화·학·식 11]



[0425]

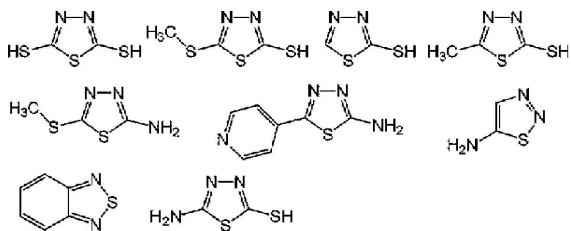
[0426] [화학식 12]



[0427]

[0428] 싸이아다디아졸 화합물로서는, 이하의 화합물을 예시할 수 있다.

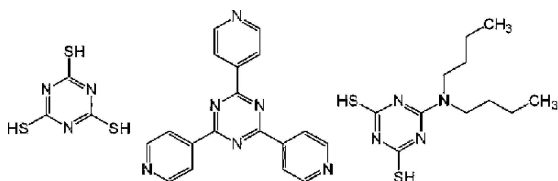
[0429] [화학식 13]



[0430]

[0431] 트리아진 화합물로서는, 이하의 화합물을 예시할 수 있다.

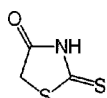
[0432] [화학식 14]



[0433]

[0434] 로다닌 화합물로서는, 이하의 화합물을 예시할 수 있다.

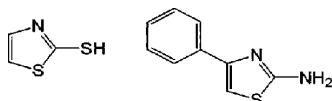
[0435] [화학식 15]



[0436]

[0437] 싸이아졸 화합물로서는, 이하의 화합물을 예시할 수 있다.

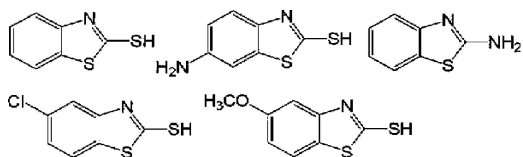
[0438] [화학식 16]



[0439]

[0440] 벤조싸이아졸 화합물로서는, 이하의 화합물을 예시할 수 있다.

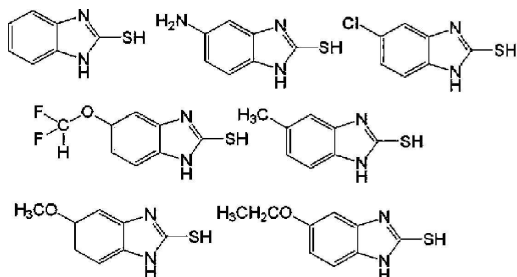
[0441] [화학식 17]



[0442]

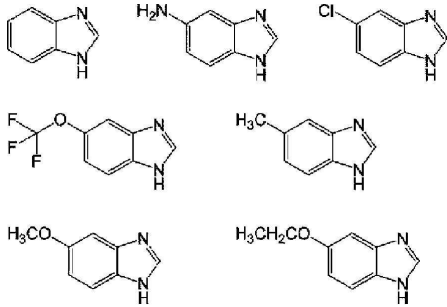
[0443] 벤즈이미다졸 화합물로서는, 이하의 화합물을 예시할 수 있다.

[0444] [화학식 18]



[0445]

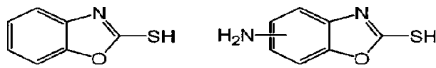
[0446] [화학식 19]



[0447]

[0448] 벤즈옥사졸 화합물로서는, 이하의 화합물을 예시할 수 있다.

[0449] [화학식 20]



[0450]

[0451] 복소환 화합물은, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0452] 감광성층이 복소환 화합물을 포함하는 경우, 복소환 화합물의 함유량은, 감광성층의 전체 질량에 대하여, 0.01~20.0질량%가 바람직하고, 0.10~10.0질량%가 보다 바람직하며, 0.30~8.0질량%가 더 바람직하고, 0.50~5.0 질량%가 특히 바람직하다.

[0453] -지방족 싸이올 화합물-

[0454] 감광성층은, 지방족 싸이올 화합물을 포함하고 있어도 된다.

[0455] 감광성층이 지방족 싸이올 화합물을 포함함으로써, 지방족 싸이올 화합물이 에틸렌성 불포화기를 갖는 라디칼 중합성 화합물과의 사이에서 엔-싸이올 반응함으로써, 형성되는 막의 경화 수축이 억제되어, 응력이 완화된다.

[0456] 지방족 싸이올 화합물로서는, 단관능의 지방족 싸이올 화합물 또는 다관능의 지방족 싸이올 화합물(즉, 2관능 이상의 지방족 싸이올 화합물)이 바람직하다.

[0457] 상기 중에서도, 지방족 싸이올 화합물로서는, 형성되는 패턴의 밀착성(특히, 노광 후에 있어서의 밀착성)의 점에서, 다관능의 지방족 싸이올 화합물이 바람직하다.

[0458] 본 명세서에 있어서, "다관능의 지방족 싸이올 화합물"이란, 싸이올기("머캅토기"라고도 한다.)를 분자 내에 2 개 이상 갖는 지방족 화합물을 의미한다.

[0459] 다관능의 지방족 싸이올 화합물로서는, 분자량이 100 이상인 저분자 화합물이 바람직하다. 구체적으로는, 다관능의 지방족 싸이올 화합물의 분자량은, 100~1,500이 보다 바람직하고, 150~1,000이 더 바람직하다.

[0460] 다관능의 지방족 싸이올 화합물의 관능기수로서는, 예를 들면, 형성되는 패턴의 밀착성의 점에서, 2~10관능이 바람직하고, 2~8관능이 보다 바람직하며, 2~6관능이 더 바람직하다.

[0461] 다관능의 지방족 싸이올 화합물로서는, 예를 들면, 트라이메틸올프로페인트리스(3-머캅토뷰티레이트), 1,4-비스(3-머캅토뷰티릴옥시)뷰테인, 펜타에리트리톨테트라키스(3-머캅토뷰티레이트), 1,3,5-트리스(3-머캅토뷰티릴옥시)에틸-1,3,5-트라이아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트라이온, 1,3,5-트리스(2-(3-설파닐뷰탄오일옥시)에틸)-1,3,5-트라이아진-2,4,6-트라이온, 트라이메틸올에테인트리스(3-머캅토뷰티레이트), 트리스[(3-머캅토프로피온일옥시)에틸]아이소시아누레이트, 트라이메틸올프로페인트리스(3-머캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨테트라키스(3-머캅토프로피오네이트), 테트라에틸렌글라이콜비스(3-머캅토프로피오네이트), 다이펜타에리트리톨헥사키스(3-머캅토프로피오네이트), 에틸렌글라이콜비스싸이오프로피오네이트, 1,4-비스(3-머캅토뷰티릴옥시)뷰테인, 1,2-에테인다이싸이올, 1,3-프로페인다이싸이올, 1,6-헥사메틸렌다이싸이올, 2,2'-(에틸렌다이싸이오)다이에테인싸이올, meso-2,3-다이며캅토석신산, 및, 다이(머캅토에틸)에터를 들 수 있다.

[0462] 상기 중에서도, 다관능의 지방족 싸이올 화합물로서는, 트라이메틸올프로페인트리스(3-머캅토뷰티레이트), 1,4-비스(3-머캅토뷰티릴옥시)뷰테인, 및 1,3,5-트리스(3-머캅토뷰티릴옥시에틸)-1,3,5-트라이아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트라이온으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물이 바람직하다.

- [0463] 단관능의 지방족 사이올 화합물로서는, 예를 들면, 1-옥테인사이올, 1-도데케인사이올, β -머캅토프로피온산, 메틸-3-머캅토프로피오네이트, 2-에틸헥실-3-머캅토프로피오네이트, n-옥틸-3-머캅토프로피오네이트, 메톡시뷰틸-3-머캅토프로피오네이트, 및 스테아릴-3-머캅토프로피오네이트를 들 수 있다.
- [0464] 감광성층은, 1종 단독의 지방족 사이올 화합물을 포함하고 있어도 되고, 2종 이상의 지방족 사이올 화합물을 포함하고 있어도 된다.
- [0465] 감광성층이 지방족 사이올 화합물을 포함하는 경우, 지방족 사이올 화합물의 함유량은, 감광성층의 전체 질량에 대하여, 5질량% 이상이 바람직하고, 5~50질량%가 보다 바람직하며, 5~30질량%가 더 바람직하고, 8~20질량%가 특히 바람직하다.
- [0466] -열가교성 화합물-
- [0467] 감광성층은, 얻어지는 경화막의 강도, 및, 얻어지는 미경화막의 점착성의 점에서, 열가교성 화합물을 포함하는 것도 바람직하다. 또한, 본 명세서에 있어서는, 후술하는 에틸렌성 불포화기를 갖는 열가교성 화합물은, 에틸렌성 불포화 화합물로서는 취급하지 않고, 열가교성 화합물로서 취급하는 것으로 한다.
- [0468] 열가교성 화합물로서는, 에폭시 화합물, 옥세테인 화합물, 메틸올 화합물, 및 블록 아이소사이아네이트 화합물을 들 수 있다. 그중에서도, 얻어지는 경화막의 강도, 및, 얻어지는 미경화막의 점착성의 점에서, 블록 아이소사이아네이트 화합물이 바람직하다.
- [0469] 블록 아이소사이아네이트 화합물은, 하이드록시기 및 카복시기와 반응하기 때문에, 예를 들면, 알칼리 가용성 수지 및 에틸렌성 불포화기를 갖는 라디칼 중합성 화합물 중 적어도 일방이, 하이드록시기 및 카복시기 중 적어도 일방을 갖는 경우에는, 형성되는 막의 친수성이 낮아져, 보호막으로서의 기능이 강화되는 경향이 있다.
- [0470] 또한, 블록 아이소사이아네이트 화합물이란, "아이소사이아네이트의 아이소사이아네이트기를 블록제로 보호(이른바, 마스크)한 구조를 갖는 화합물"을 가리킨다.
- [0471] 블록 아이소사이아네이트 화합물의 해리 온도는, 특별히 제한되지 않지만, 100~160℃가 바람직하고, 130~150℃가 보다 바람직하다.
- [0472] 블록 아이소사이아네이트의 해리 온도란, "시차 주사 열량계를 이용하여, DSC(Differential scanning calorimetry) 분석으로 측정된 경우에 있어서의, 블록 아이소사이아네이트의 탈보호 반응에 따른 흡열 피크의 온도"를 의미한다.
- [0473] 시차 주사 열량계로서는, 예를 들면, 세이코 인스트루먼트즈(주)제의 시차 주사 열량계(형식: DSC6200)를 적합하게 사용할 수 있다. 단, 시차 주사 열량계는, 이것에 한정되지 않는다.
- [0474] 해리 온도가 100~160℃인 블록제로서는, 활성 메틸렌 화합물 [말론산 다이에스터(말론산 다이메틸, 말론산 다이에틸, 말론산 다이n-부틸, 말론산 다이2-에틸헥실 등)], 옥심 화합물(폼알독심, 아세트알독심, 아세톡심, 메틸 에틸케톡심, 및 사이클로헥산온옥심 등의 분자 내에 $-C(=N-OH)-$ 로 나타나는 구조를 갖는 화합물)을 들 수 있다.
- [0475] 이들 중에서도, 해리 온도가 100~160℃인 블록제로서는, 예를 들면, 보존 안정성의 점에서, 옥심 화합물로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하다.
- [0476] 블록 아이소사이아네이트 화합물은, 예를 들면, 막의 취성(脆性) 개량, 피전사체와의 밀착력 향상 등의 점에서, 아이소사이아누레이트 구조를 갖는 것이 바람직하다.
- [0477] 아이소사이아누레이트 구조를 갖는 블록 아이소사이아네이트 화합물은, 예를 들면, 헥사메틸렌다이아이소사이아네이트를 아이소사이아누레이트화하여 보호함으로써 얻어진다.
- [0478] 아이소사이아누레이트 구조를 갖는 블록 아이소사이아네이트 화합물 중에서도, 옥심 화합물을 블록제로서 이용한 옥심 구조를 갖는 화합물이, 옥심 구조를 갖지 않는 화합물보다 해리 온도를 바람직한 범위로 하기 쉽고, 또한, 현상 잔사를 적게 하기 쉽다는 점에서 바람직하다.
- [0479] 블록 아이소사이아네이트 화합물은, 중합성기를 갖고 있어도 된다.
- [0480] 중합성기로서는, 특별히 제한은 없고, 공지의 중합성기를 이용할 수 있으며, 라디칼 중합성기가 바람직하다.
- [0481] 중합성기로서는, (메트)아크릴옥시기, (메트)아크릴아마이드기, 및 스타이릴기 등의 에틸렌성 불포화기, 및, 글리시딜기 등의 에폭시기를 갖는 기를 들 수 있다.

- [0482] 그중에서도, 중합성기로서는, 에틸렌성 불포화기가 바람직하고, (메트)아크릴옥시기가 보다 바람직하며, 아크릴 옥시기가 더 바람직하다.
- [0483] 블록 아이소사이아네이트 화합물로서는, 시판품을 사용할 수 있다.
- [0484] 블록 아이소사이아네이트 화합물의 시판품의 예로서는, 카렌즈(등록 상표) AOI-BM, 카렌즈(등록 상표) MOI-BM, 카렌즈(등록 상표) MOI-BP 등(이상, 쇼와 덴코(주)제), 블록형의 듀라네이트 시리즈(예를 들면, 듀라네이트(등록 상표) TPA-B80E, 듀라네이트(등록 상표) WT32-B75P 등, 아사히 가세이 케미컬즈(주)제)를 들 수 있다.
- [0485] 열가교성 화합물은, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0486] 감광성층이 열가교성 화합물을 포함하는 경우, 열가교성 화합물의 함유량은, 감광성층의 전체 질량에 대하여, 1.0~50.0질량%가 바람직하고, 5.0~30.0질량%가 보다 바람직하며, 5.0~25.0질량%가 더 바람직하다.
- [0487] -계면활성제-
- [0488] 감광성층은, 계면활성제를 포함하고 있어도 된다.
- [0489] 계면활성제로서는, 예를 들면, 일본 특허공보 제4502784호의 단락 [0017], 및 일본 공개특허공보 2009-237362호의 단락 [0060]~[0071]에 기재된 계면활성제를 들 수 있다.
- [0490] 계면활성제로서는, 불소계 계면활성제 또는 실리콘계 계면활성제가 바람직하다.
- [0491] 불소계 계면활성제의 시판품으로서, 예를 들면, 메가팍 F-171, F-172, F-173, F-176, F-177, F-141, F-142, F-143, F-144, F-437, F-475, F-477, F-479, F-482, F-551-A, F-552, F-554, F-555-A, F-556, F-557, F-558, F-559, F-560, F-561, F-565, F-563, F-568, F-575, F-780, EXP, MFS-330, R-41, R-41-LM, R-01, R-40, R-40-LM, RS-43, TF-1956, RS-90, R-94, RS-72-K, DS-21(이상, DIC 주식회사제), 플루오라드 FC430, FC431, FC171(이상, 스미토모 3M(주)제), 서프론 S-382, SC-101, SC-103, SC-104, SC-105, SC-1068, SC-381, SC-383, S-393, KH-40(이상, AGC(주)제), PolyFox PF636, PF656, PF6320, PF6520, PF7002(이상, OMNOVA사제), 프터젠트 710FM, 710FL, 610FM, 601AD, 601ADH2, 602A, 215M, 245F, 251, 212M, 250, 209F, 222F, 208G, 710LA, 710FS, 730LM, 650AC, 681(이상, (주)NEOS제) 등을 들 수 있다.
- [0492] 또, 불소계 계면활성제로서는, 불소 원자를 함유하는 관능기를 갖는 분자 구조를 갖고, 열을 가하면 불소 원자를 함유하는 관능기의 부분이 절단되어 불소 원자가 휘발되는 아크릴계 화합물도 적합하게 사용할 수 있다. 이와 같은 불소계 계면활성제로서는, DIC(주)제의 메가팍 DS 시리즈(가가쿠 고교 닛포(2016년 2월 22일), 닛케이 산교 신분(2016년 2월 23일)), 예를 들면 메가팍 DS-21을 들 수 있다.
- [0493] 또, 불소계 계면활성제로서는, 불소화 알킬기 또는 불소화 알킬렌에터기를 갖는 불소 원자 함유 바이닐에터 화합물과, 친수성의 바이닐에터 화합물의 중합체를 이용하는 것도 바람직하다.
- [0494] 또, 불소계 계면활성제로서는, 블록 폴리머도 사용할 수 있다.
- [0495] 또, 불소계 계면활성제로서는, 불소 원자를 갖는 (메트)아크릴레이트 화합물에서 유래하는 구성 단위와, 알킬렌 옥시기(바람직하게는 에틸렌옥시기, 프로필렌옥시기)를 2 이상(바람직하게는 5 이상) 갖는 (메트)아크릴레이트 화합물에서 유래하는 구성 단위를 포함하는 함불소 고분자 화합물도 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0496] 또, 불소계 계면활성제로서는, 에틸렌성 불포화 결합 함유기를 측쇄에 갖는 함불소 중합체도 사용할 수 있다. 메가팍 RS-101, RS-102, RS-718K, RS-72-K(이상, DIC 주식회사제) 등을 들 수 있다.
- [0497] 불소 계면활성제로서는, 환경 적성 향상의 관점에서, 퍼플루오로옥탄산(PFOA) 및 퍼플루오로옥테인설폰산(PFOS) 등의 탄소수가 7 이상인 퍼플루오로알킬기를 갖는 화합물의 대체 재료에서 유래하는 계면활성제인 것이 바람직하다.
- [0498] 비이온계 계면활성제로서는, 글리세롤, 트라이메틸올프로페인, 트라이메틸올에테인 및 그들의 에톡실레이트 및 프로폭실레이트(예를 들면, 글리세롤프로폭실레이트, 글리세롤에톡실레이트 등), 폴리옥시에틸렌라우릴에터, 폴리옥시에틸렌스테아릴에터, 폴리옥시에틸렌올레일에터, 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에터, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에터, 폴리에틸렌글라이콜다이라우레이트, 폴리에틸렌글라이콜다이스테아레이트, 소비탄 지방산 에스터, 플루로닉(등록 상표) L10, L31, L61, L62, 10R5, 17R2, 25R2(이상, BASF사제), 테트로닉 304, 701, 704, 901, 904, 150R1(이상, BASF사제), 솔스퍼스 20000(이상, 니혼 루브리콜(주)제), NCW-101, NCW-1001, NCW-1002(이상, 후지필름 와코 준야쿠(주)제), 파이오닌 D-6112, D-6112-W, D-6315(이상, 다케모토 유시(주)제), 올핀 E1010, 서

피놀 104, 400, 440(이상, 닛신 가가쿠 고교(주)제) 등을 들 수 있다.

- [0499] 실리콘계 계면활성제로서는, 실록세인 결합으로 이루어지는 직쇄상 폴리머, 및, 측쇄나 말단에 유기기를 도입한 변성 실록세인 폴리머를 들 수 있다.
- [0500] 계면활성제의 구체예로서는, DOWSIL 8032 ADDITIVE, 도레이 실리콘 DC3PA, 도레이 실리콘 SH7PA, 도레이 실리콘 DC11PA, 도레이 실리콘 SH21PA, 도레이 실리콘 SH28PA, 도레이 실리콘 SH29PA, 도레이 실리콘 SH30PA, 도레이 실리콘 SH8400(이상, 도레이·다우코닝(주)제) 및, X-22-4952, X-22-4272, X-22-6266, KF-351A, K354L, KF-355A, KF-945, KF-640, KF-642, KF-643, X-22-6191, X-22-4515, KF-6004, KP-341, KF-6001, KF-6002(이상, 신에쓰 실리콘 주식회사제), F-4440, TSF-4300, TSF-4445, TSF-4460, TSF-4452(이상, 모멘티브·퍼포먼스·머티리얼즈사제), BYK307, BYK323, BYK330(이상, 빅케미사제) 등을 들 수 있다.
- [0501] 계면활성제는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0502] 감광성층이 계면활성제를 포함하는 경우, 계면활성제의 함유량은, 감광성층의 전체 질량에 대하여, 0.01~3.0질량%가 바람직하고, 0.01~1.0질량%가 보다 바람직하며, 0.05~0.80질량%가 더 바람직하다.
- [0503] -중합 금지제-
- [0504] 감광성층은, 중합 금지제를 포함하고 있어도 된다.
- [0505] 중합 금지제란, 중합 반응을 지연 또는 금지시키는 기능을 갖는 화합물을 의미한다. 중합 금지제로서는, 예를 들면, 중합 금지제로서 이용되는 공지의 화합물을 사용할 수 있다.
- [0506] 중합 금지제로서는, 예를 들면, 페노싸이아진, 비스-(1-다이메틸벤질)페노싸이아진, 및 3,7-다이옥틸페노싸이아진 등의 페노싸이아진 화합물; 비스[3-(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피온산][에틸렌비스(옥시에틸렌)], 2,4-비스[(라우릴싸이오)메틸]-o-크레졸, 1,3,5-트리스(3,5-다이-t-부틸-4-하이드록시벤질), 1,3,5-트리스(4-t-부틸-3-하이드록시-2,6-다이메틸벤질), 2,4-비스-(n-옥틸싸이오)-6-(4-하이드록시-3,5-다이-t-부틸아닐리노)-1,3,5-트리아진, 및 펜타에리트리톨테트라키스 3-(3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트 등의 힌더드 페놀 화합물; 4-나이트로소페놀, N-나이트로소다이페닐아민, N-나이트로소사이클로헥실하이드록실아민, 및 N-나이트로소페닐하이드록실아민 등의 나이트로소 화합물 또는 그 염; 메틸하이드로퀴논, t-부틸하이드로퀴논, 2,5-다이-t-부틸하이드로퀴논, 및 4-벤조퀴논 등의 퀴논 화합물; 4-메톡시페놀, 4-메톡시-1-나프톨, 및 t-부틸카테콜 등의 페놀 화합물; 다이부틸다이싸이오카바산 구리, 다이에틸다이싸이오카바산 구리, 다이에틸다이싸이오카바산 망가니즈, 및 다이페닐다이싸이오카바산 망가니즈 등의 금속염 화합물을 들 수 있다.
- [0507] 그중에서도, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 중합 금지제로서는, 페노싸이아진 화합물, 나이트로소 화합물 또는 그 염, 및 힌더드 페놀 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하고, 페노싸이아진, 비스[3-(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피온산][에틸렌비스(옥시에틸렌)] 2,4-비스[(라우릴싸이오)메틸]-o-크레졸, 1,3,5-트리스(3,5-다이-t-부틸-4-하이드록시벤질), 및 N-나이트로소페닐하이드록실아민알루미늄염이 보다 바람직하다.
- [0508] 중합 금지제는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0509] 감광성층이 중합 금지제를 포함하는 경우, 중합 금지제의 함유량은, 감광성층의 전체 질량에 대하여, 0.001~5.0질량%가 바람직하고, 0.01~3.0질량%가 보다 바람직하며, 0.02~2.0질량%가 더 바람직하다. 중합 금지제의 함유량은, 중합성 화합물 전체 질량에 대해서는, 0.005~5.0질량%가 바람직하고, 0.01~3.0질량%가 보다 바람직하며, 0.01~1.0질량%가 더 바람직하다.
- [0510] -수소 공여성 화합물-
- [0511] 감광성층은, 수소 공여성 화합물을 포함하고 있어도 된다.
- [0512] 수소 공여성 화합물은, 광중합 개시제의 활성광선에 대한 감도를 한층 향상시키거나, 및, 산소에 의한 중합성 화합물의 중합 저해를 억제하는 등의 작용을 갖는다.
- [0513] 수소 공여성 화합물로서는, 예를 들면, 아민류 및 아미노산 화합물을 들 수 있다.
- [0514] 아민류로서는, 예를 들면, M. R. Sander 등 저 "Journal of Polymer Society" 제10권 3173페이지(1972), 일본 공개특허공보 소44-020189호, 일본 공개특허공보 소51-082102호, 일본 공개특허공보 소52-134692호, 일본 공개특허공보 소59-138205호, 일본 공개특허공보 소60-084305호, 일본 공개특허공보 소62-018537호, 일본 공개특허

공보 소64-033104호, 및 Research Disclosure 33825호 등에 기재된 화합물을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 4,4'-비스(다이에틸아미노)벤조페논, 트리스(4-다이에틸아미노페닐)메테인(별명: 류코 크리스탈 바이올렛), 트라이에탄올아민, p-다이에틸아미노벤조산 에틸에스터, p-폼일다이에틸아닐린, 및 p-메틸싸이오다이에틸아닐린을 들 수 있다.

- [0515] 그중에서도, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 아민류로서는, 4,4'-비스(다이에틸아미노)벤조페논, 및 트리스(4-다이에틸아미노페닐)메테인으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하다.
- [0516] 아미노산 화합물로서는, 예를 들면, N-페닐글라이신, N-메틸-N-페닐글라이신, N-에틸-N-페닐글라이신을 들 수 있다.
- [0517] 그중에서도, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 아미노산 화합물로서는, N-페닐글라이신이 바람직하다.
- [0518] 또, 수소 공여성 화합물로서는, 예를 들면, 일본 공고특허공보 소48-042965호에 기재된 유기 금속 화합물(트라이뷰틸 주석 아세테이트 등), 일본 공고특허공보 소55-034414호에 기재된 수소 공여체, 및 일본 공개특허공보 평6-308727호에 기재된 황 화합물(트라이싸이안 등)도 들 수 있다.
- [0519] 수소 공여성 화합물은, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0520] 감광성층이 수소 공여성 화합물을 포함하는 경우, 수소 공여성 화합물의 함유량은, 중합 성장 속도와 연쇄 이동의 밸런스에 의한 경화 속도의 향상의 점에서, 감광성층의 전체 질량에 대하여, 0.01~10.0질량%가 바람직하고, 0.01~8.0질량%가 보다 바람직하며, 0.03~5.0질량%가 더 바람직하다.
- [0521] -잔존 모노머-
- [0522] 감광성층은, 상술한 알칼리 가용성 수지의 각 구성 단위의 잔존 모노머를 포함하는 경우가 있다.
- [0523] 잔존 모노머의 함유량은, 패터닝성 및 신뢰성의 점에서, 알칼리 가용성 수지 전체 질량에 대하여, 5,000질량ppm 이하가 바람직하고, 2,000질량ppm 이하가 보다 바람직하며, 500질량ppm 이하가 더 바람직하다. 하한은 특별히 제한되지 않지만, 1질량ppm 이상이 바람직하고, 10질량ppm 이상이 보다 바람직하다.
- [0524] 알칼리 가용성 수지의 각 구성 단위의 잔존 모노머는, 패터닝성 및 신뢰성의 점에서, 감광성층의 전체 질량에 대하여, 3,000질량ppm 이하가 바람직하고, 600질량ppm 이하가 보다 바람직하며, 100질량ppm 이하가 더 바람직하다. 하한은 특별히 제한되지 않지만, 0.1질량ppm 이상이 바람직하고, 1질량ppm 이상이 보다 바람직하다.
- [0525] 고분자 반응으로 알칼리 가용성 수지를 합성할 때의 모노머의 잔존 모노머양도, 상기 범위로 하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 카복실산 측쇄에 아크릴산 글리시딜을 반응시켜 알칼리 가용성 수지를 합성하는 경우에는, 아크릴산 글리시딜의 함유량을 상기 범위로 하는 것이 바람직하다.
- [0526] 잔존 모노머의 양은, 액체 크로마토그래피 및 가스 크로마토그래피 등의 공지의 방법으로 측정할 수 있다.
- [0527] -그 외의 성분-
- [0528] 감광성층은, 앞서 설명한 성분 이외의 성분(이하, "다른 성분"이라고도 한다.)을 포함하고 있어도 된다. 다른 성분으로서, 예를 들면, 입자(예를 들면, 금속 산화물 입자), 착색제, 산화 방지제, 반사성 조정제, 광흡수성 물질, 증감제, 및 연쇄 이동제를 들 수 있다. 또, 다른 성분으로서, 일본 공개특허공보 2000-310706호의 단락 [0058]~[0071]에 기재된 그 외의 첨가제도 들 수 있다.
- [0529] --입자--
- [0530] 입자로서는, 금속 산화물 입자가 바람직하다.
- [0531] 금속 산화물 입자에 있어서의 금속에는, B, Si, Ge, As, Sb, 및 Te 등의 반금속(半金屬)도 포함된다.
- [0532] 입자의 평균 1차 입자경은, 예를 들면, 경화막의 투명성의 점에서, 1~200nm가 바람직하고, 3~80nm가 보다 바람직하다.
- [0533] 입자의 평균 1차 입자경은, 전자 현미경을 이용하여 임의의 입자 200개의 입자경을 측정하고, 측정 결과를 산술 평균함으로써 산출된다. 또한, 입자의 형상이 구형이 아닌 경우에는, 가장 긴 변을 입자경으로 한다.
- [0534] --착색제--
- [0535] 감광성층은, 미량의 착색제(안료, 염료 등)를 포함하고 있어도 된다.

- [0536] --산화 방지제--
- [0537] 산화 방지제로서는, 예를 들면, 1-페닐-3-피라졸리돈(별명: 페니돈), 1-페닐-4,4-다이메틸-3-피라졸리돈, 및 1-페닐-4-메틸-4-하이드록시메틸-3-피라졸리돈 등의 3-피라졸리돈류; 하이드로퀴논, 카테콜, 파이로갈롤, 메틸하이드로퀴논, 및 클로로하이드로퀴논 등의 폴리하이드록시벤젠류; 파라메틸아미노페놀, 파라아미노페놀, 파라하이드록시페닐글라이신, 및 파라페닐렌디아민을 들 수 있다.
- [0538] 그중에서도, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 산화 방지제로서는, 3-피라졸리돈류가 바람직하고, 1-페닐-3-피라졸리돈이 보다 바람직하다.
- [0539] -반사성 조정제-
- [0540] 감광성층은, 백색 안료, 금속 입자, 중공 입자, 및 액정 화합물(특히 콜레스테릭 액정 화합물의 안료 입자)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 반사성 조정제를 포함하는 것이 바람직하다. 감광성층이 반사성 조정제를 포함하는 경우, 광반사층 전구체층으로 할 수 있다.
- [0541] 감광성층이 반사성 조정제를 포함하는 경우, 본 발명의 제1 실시형태에 의하여 형성되는 적층체의 수지 패턴은, 광반사성이 보다 한층 우수하다. 또한, 감광성층이 백색 안료나 중공 입자를 포함하는 경우, 감광성층이 백색층이 되기 쉽고, 후술하는 특성 X1의 광반사층이 얻어지기 쉽다. 한편, 감광성층이 금속 입자 또는 액정 화합물(특히 콜레스테릭 액정 화합물의 안료 입자)을 포함하는 경우, 금속 입자 또는 액정 화합물에 기인하는 반사성에 의하여 후술하는 특성 X2 및 특성 X3의 광반사층이 얻어지기 쉽다.
- [0542] --백색 안료--
- [0543] 백색 안료로서는, 산화 타이타늄, 산화 아연, 리토폰, 경질 탄산 칼슘, 화이트 카본, 산화 알루미늄, 수산화 알루미늄, 및, 황산 바륨 등을 들 수 있다. 또, 백색 안료로서는, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 감광성층이 포함하는 중합성 화합물의 경화물보다 높은 굴절률을 나타내는 입자인 것이 바람직하고, 그중에서도, 산화 타이타늄이 보다 바람직하며, 루틸형 또는 아나타제형의 산화 타이타늄이 더 바람직하고, 루틸형 산화 타이타늄이 특히 바람직하다.
- [0544] 백색 안료의 표면은, 실리카 처리, 알루미나 처리, 타이타니아 처리, 지르코니아 처리, 및 유기물 처리 등의 처리가 실시되어 있어도 된다.
- [0545] 또, 감광성층이 백색 안료를 포함하는 경우, 감광성층은, 안료 분산제를 더 포함하고 있어도 된다.
- [0546] 백색 안료의 형상으로서서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 구상, 부정형, 판상, 바늘상, 및, 다면체 등을 들 수 있다.
- [0547] 백색 안료의 평균 1차 입경으로서서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 50~1000nm가 바람직하며, 100~500nm가 보다 바람직하다.
- [0548] 또한, 백색 안료의 평균 1차 입자경은, 투과형 전자 현미경(TEM)에 의한 관측으로 임의의 100개의 입자의 직경을 측정하고, 100개의 직경의 산술 평균에 의하여 구해지는 값이다. 또, 백색 안료의 직경이란, 투과형 전자 현미경(TEM)에 의한 관측 화상을 동일 면적의 원으로 했을 때의 직경을 말한다.
- [0549] --금속 입자--
- [0550] 금속 입자가 포함하는 금속의 종류로서는, 높은 반사성을 갖는 점에서, 은, 니켈, 코발트, 철, 구리, 팔라듐, 금, 백금, 주석, 아연, 알루미늄, 텅스텐, 또는 타이타늄이 바람직하고, 은, 금, 주석, 니켈, 알루미늄, 또는 코발트가 보다 바람직하며, 가시광 영역에서 보다 높은 반사성을 나타내는 점에서, 금, 은, 또는 알루미늄이 더 바람직하고, 은이 특히 바람직하다.
- [0551] 금속 입자는, 금속 단체(單體) 입자여도 되고 금속 합금 입자여도 된다. 또한, 금속 입자가 금속 합금 입자인 경우, 금속 합금 입자로서는, 상술한 금속종 중의 2종 이상의 합금 입자인 것이 바람직하다.
- [0552] 금속 입자의 형상으로서서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 구상, 부정형, 판상, 바늘상, 및, 다면체 등을 들 수 있다.
- [0553] 금속 입자의 평균 1차 입경으로서서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 1~5000nm가 바람직하며, 5~1000nm가 보다 바람직하다.

- [0554] 또한, 금속 입자의 평균 1차 입자경은, 투과형 전자 현미경(TEM)에 의한 관측으로 임의의 100개의 입자의 직경을 측정하고, 100개의 직경의 산술 평균에 의하여 구해지는 값이다. 또, 금속 입자의 직경이란, 투과형 전자 현미경(TEM)에 의한 관측 화상을 동일 면적의 원으로 했을 때의 직경을 말한다.
- [0555] 금속 입자는, 예를 들면, 일본 공개특허공보 평10-183207호에 개시되는 바와 같이, 유기 금속 화합물의 환원 등에 의한 방법으로 제작할 수 있다.
- [0556] --중공 입자--
- [0557] 중공 입자는, 내부에 공동(空洞)을 갖는 입자이면 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 중공 무기 입자 및 중공 수지 입자를 들 수 있다.
- [0558] 중공 무기 입자로서는, 예를 들면, 실리카, 알루미늄, 지르코니아, 산화 타이타늄, 및, 그들의 복합 산화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 산화물에 의하여 셀부가 구성된 중공 무기 입자인 것이 바람직하다.
- [0559] 중공 수지 입자로서는, 스타이렌계 수지, 아크릴계 수지, 실리콘계 수지, 아크릴-스타이렌계 수지, 염화 바이닐계 수지, 염화 바이닐리덴계 수지, 아마이드계 수지, 유레테인계 수지, 페놀계 수지, 스타이렌-공액 다이엔계 수지, 아크릴-공액 다이엔계 수지, 및 올레핀계 수지 등의 폴리머, 및 이들 폴리머의 가교체 등의 유기물에 의하여 셀부가 구성된 중공 수지 입자를 들 수 있다.
- [0560] 중공 입자는, 예를 들면, 플라즈마 방전 처리 및 코로나 방전 처리 등의 물리적 표면 처리, 또는, 계면활성제 및 커플링제 등에 의한 화학적 표면 처리가 이루어져 있어도 된다.
- [0561] 중공 입자의 형상은 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 구상, 파쇄상, 섬유상, 바늘상, 및, 인편상(鱗片狀) 등을 들 수 있다.
- [0562] 중공 입자의 평균 1차 입경으로서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 50~5000nm가 바람직하며, 100~1000nm가 보다 바람직하다.
- [0563] 또한, 중공 입자의 평균 1차 입자경은, 투과형 전자 현미경(TEM)에 의한 관측으로 임의의 100개의 입자의 직경을 측정하고, 100개의 직경의 산술 평균에 의하여 구해지는 값이다. 또, 중공 입자의 직경이란, 투과형 전자 현미경(TEM)에 의한 관측 화상을 동일 면적의 원으로 했을 때의 직경을 말한다.
- [0564] --액정 화합물--
- [0565] 액정 화합물로서는, 액정성을 갖는 화합물을 들 수 있다. 또한, 액정 화합물은, 소정의 배향 상태로 고정되어 있어도 된다. 즉, 감광성층은, 배향한 중합성 액정 화합물을 중합하여 이루어지는 중합체를 포함하고 있어도 된다. 상기 중합체에 있어서는, 배향 상태가 고정되어 있다.
- [0566] 액정 화합물로서는, 반사성이 보다 우수한 점에서, 콜레스테릭 액정 배향한 중합성 액정 화합물을 중합하여 이루어지는 중합체(바꾸어 말하면, 콜레스테릭 액정 배향이 고정화된 중합체)인 것이 바람직하다. 콜레스테릭 액정 배향이 고정화된 중합체는, 네마틱 액정성 화합물과 카이랄제를 포함하는 콜레스테릭 액정 조성물을 이용하여, 콜레스테릭 액정상을 나타낸 상태에서 액정 조성물을 경화시킴으로써 얻어진다. 콜레스테릭 액정 배향이 고정화된 중합체는, 통상 원편광을 선택적으로 반사하는 원편광 선택 반사 기능을 갖는다.
- [0567] 또, 감광성층 중, 콜레스테릭 액정 배향이 고정화된 중합체는, 액정 입자의 형태로 포함되어 있는 것이 바람직하다. 환언하면, 감광성층은, 콜레스테릭 액정 배향이 고정화된 중합체로 이루어지는 액정 입자를 포함하고 있는 것이 바람직하다.
- [0568] 액정 입자의 형상은 특별히 한정되지 않지만, 분산성이 보다 우수한 점에서, 플레이크인 것이 바람직하다. 플레이크의 평균 1차 입자경으로서는, 예를 들면, 1~120 μm 가 바람직하고, 1~100 μm 가 보다 바람직하다.
- [0569] 또한, 액정 입자의 평균 1차 입자경은, 투과형 전자 현미경(TEM)에 의한 관측으로 임의의 100개의 입자의 직경을 측정하고, 100개의 직경의 산술 평균에 의하여 구해지는 값이다. 또, 액정 입자의 직경이란, 투과형 전자 현미경(TEM)에 의한 관측 화상을 동일 면적의 원으로 했을 때의 직경을 말한다.
- [0570] 액정 입자의 시판품으로서, 예를 들면, "HELICONE HC Sapphire", "HELICONE HC Aquarius", "HELICONE HC Scarabeus", "HELICONE HC Jade", 및 "HELICONE HC Maple"(모두 아사히 가세이 바커 실리콘사제) 등을 들 수 있다.

[0571] 감광성층이 반사성 조정제를 포함하는 경우, 반사성 조정제의 함유량은, 감광성층의 전체 질량에 대하여, 10~90 질량%가 바람직하고, 20~85질량%가 보다 바람직하며, 30~80질량%가 더 바람직하다.

[0572] 특히, 반사성 조정제가 백색 안료를 포함하는 경우, 백색 안료의 함유량은, 감광성층의 전체 질량에 대하여, 30~80질량%가 바람직하고, 40~70질량%가 보다 바람직하다. 또, 반사성 조정제가 금속 입자를 포함하는 경우, 금속 입자의 함유량은, 감광성층의 전체 질량에 대하여, 20~95질량%가 바람직하고, 30~90질량%가 보다 바람직하다. 또, 반사성 조정제가 중공 입자를 포함하는 경우, 중공 입자의 함유량은, 감광성층의 전체 질량에 대하여, 20~80질량%가 바람직하고, 30~70질량%가 보다 바람직하다. 또, 반사성 조정제가 액정 화합물(바람직하게는 액정 입자)을 포함하는 경우, 액정 화합물(바람직하게는 액정 입자)의 함유량은, 감광성층의 전체 질량에 대하여, 10~90질량%가 바람직하고, 20~80질량%가 보다 바람직하며, 30~70질량%가 더 바람직하다.

[0573] -광흡수성 물질-

[0574] 감광성층은, 광흡수성 물질을 포함하는 것도 바람직하다. 감광성층이 광흡수성 물질을 포함하는 경우, 광흡수층 전구체층이 형성될 수 있다.

[0575] 감광성층이 광흡수성 물질을 포함하는 경우, 본 발명의 제1 실시형태에 의하여 형성되는 적층체의 수지 패턴의 외광 반사성이 저감되고, 및/또는, 발광 소자를 점등했을 때에 발생할 수 있는 미광이 흡수되기 쉬워, 결과적으로, 발광 소자의 비점등 시에 있어서 흑색 선명감이 보다 우수하다. 또한, 감광성층이 광흡수성 물질을 포함하는 경우, 후술하는 특성 Y1 및/또는 특성 Y2의 광흡수층이 얻어지기 쉽다.

[0576] 광흡수성 물질로서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 흑색 안료를 들 수 있으며, 구체적으로는, 카본 블랙, 타이타늄 블랙, 타이타늄 카본, 산화 철, 산화 타이타늄, 및 흑연 등을 들 수 있고, 카본 블랙이 보다 바람직하다.

[0577] 광흡수성 물질이 흑색 안료인 경우, 그 형상으로서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 구상, 부정형, 판상, 바늘상, 및 다면체 등을 들 수 있다.

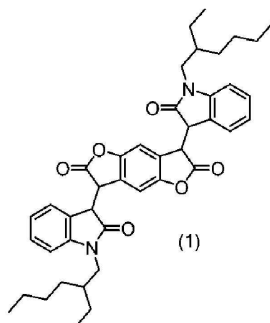
[0578] 광흡수성 물질의 평균 1차 입경으로서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 1~1000nm가 바람직하며, 2~500nm가 보다 바람직하다.

[0579] 또한, 광흡수성 물질의 평균 1차 입자경은, 투과형 전자 현미경(TEM)에 의한 관측으로 임의의 100개의 입자의 직경을 측정하고, 100개의 직경의 산술 평균에 의하여 구해지는 값이다. 또, 광흡수성 물질의 직경이란, 투과형 전자 현미경(TEM)에 의한 관측 화상을 동일 면적의 원으로 했을 때의 직경을 말한다.

[0580] 광흡수성 물질은, 예를 들면, 플라즈마 방전 처리 및 코로나 방전 처리 등의 물리적 표면 처리, 또는, 계면활성제, 커플링제, 및 수지 등에 의한 화학적 표면 처리가 이루어져 있어도 된다.

[0581] 또, 광흡수성 물질은, 흑색 염료 외에, 노광이나 가열 등의 작용에 의하여 흑색화되는 화합물 등도 들 수 있다. 노광이나 가열 등의 작용에 의하여 흑색화되는 화합물로서는, 예를 들면, 하기 화합물 (1) 등을 들 수 있다.

[0582] [화학식 21]



[0583]

[0584] 감광성층이 광흡수성 물질을 포함하는 경우, 광흡수성 물질의 함유량은, 감광성층의 전체 질량에 대하여, 5~80 질량%가 바람직하고, 10~70질량%가 보다 바람직하며, 10~60질량%가 더 바람직하고, 10~50질량%가 특히 바람직하다.

[0585] 감광성층의 두께로서는, 예를 들면, 1 μ m 이상이 바람직하고, 2 μ m 이상이 보다 바람직하다. 상한값으로서

별히 제한되지 않고, 예를 들면, 100 μm 이하가 바람직하며, 50 μm 이하가 보다 바람직하다.

[0586]

(광반사층 전구체층 및 광흡수층 전구체층의 적합 양태)

[0587]

상술한 바와 같이, 감광성층이 반사성 조정제를 포함하는 경우, 광반사층 전구체층으로 할 수 있고, 감광성층이 광흡수성 물질을 포함하는 경우, 광흡수층 전구체층으로 할 수 있다.

[0588]

이하, 광흡수층 전구체층 및 광흡수층 전구체층의 각 적합 양태에 대하여 설명한다.

[0589]

· 광반사층 전구체층

[0590]

· · 광반사층 전구체층의 두께

[0591]

광반사층 전구체층의 두께로서는, 3 μm 이상이 바람직하고, 5 μm 이상이 보다 바람직하며, 10 μm 이상이 더 바람직하고, 16 μm 이상이 특히 바람직하다. 상한값으로서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 100 μm 이하가 바람직하며, 50 μm 이하가 보다 바람직하다.

[0592]

· · 광반사층 전구체층으로 형성되는 광반사층의 특성

[0593]

광반사층 전구체층으로 형성되는 광반사층은, 이하의 특성 X1, 특성 X2, 및 특성 X3 중 적어도 하나를 충족시키는 층인 것이 바람직하다. 특히, 발광 소자가 가시광 LED인 경우, 광반사층으로서, 특성 X1 및 특성 X2 중 적어도 일방을 충족시키는 층인 것이 바람직하고, 발광 소자에 있어서의 LED가 UV-LED인 경우, 광반사층으로서, 특성 X3을 충족시키는 층인 것이 바람직하다.

[0594]

<<특성 X1>>

[0595]

광반사층의 전반사(全反射)(입사각 8° , 광원: D-65(2° 시야))가, CIE1976(L^* , a^* , b^*) 색공간에 있어서, L^* 값이 80 이상인 것이 바람직하다.

[0596]

또한, 상기의 CIE 1976(L^* , a^* , b^*) 색공간에 있어서의 L^* 값은, 25°C 에 있어서, 두께 30 μm 의 광반사층에 대하여 분광 광도계를 이용하여 측정한 값이다. 분광 광도계로서는, 예를 들면, 니혼 분코 주식회사제의 분광 광도계 V-570을 사용할 수 있다.

[0597]

상기 L^* 값으로서, 90 이상이 보다 바람직하다. 상한값으로서, 100 이하이다.

[0598]

<<특성 X2>>

[0599]

광반사층의 파장 550nm에서의 전반사율이, 60% 이상인 것이 바람직하고, 80% 이상이 보다 바람직하다. 상한값으로서 100% 이하이다. 또한, 파장 550nm의 전반사율은, 25°C 에 있어서, 두께 30 μm 의 광반사층에 대하여 분광 광도계를 이용하여 측정한 값이다. 분광 광도계로서는, 예를 들면, 니혼 분코 주식회사제의 분광 광도계 V-570을 사용할 수 있다.

[0600]

<<특성 X3>>

[0601]

광반사층의 파장 385nm의 전반사율이 60% 이상인 것이 바람직하고, 80% 이상이 보다 바람직하다. 상한값으로서 100% 이하이다. 파장 385nm의 전반사율은, 25°C 에 있어서, 두께 30 μm 의 광반사층에 대하여 분광 광도계를 이용하여 측정한 값이다. 분광 광도계로서는, 예를 들면, 니혼 분코 주식회사제의 분광 광도계 V-570을 사용할 수 있다.

[0602]

· 광흡수층 전구체층

[0603]

· · 광흡수층 전구체층의 두께

[0604]

광흡수층 전구체층의 두께로서는, 1 μm 이상이 바람직하고, 2 μm 이상이 보다 바람직하다. 상한값으로서 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 10 μm 이하가 바람직하며, 5 μm 이하가 보다 바람직하다.

[0605]

· · 광흡수층 전구체층의 광학 농도

[0606]

광흡수층 전구체층의 파장 550nm에 있어서의 광학 농도(OD)로서는, 0.5 이상이 바람직하고, 1.0 이상이 보다 바람직하며, 2.0 이상이 더 바람직하고, 3.0 이상이 특히 바람직하다. 상한값으로서 특별히 제한되지 않고 예를 들면 6.0 이하가 바람직하다. 광흡수층 전구체층의 광학 농도는, 맥베스 농도계(맥베스사제, TD-904, 비주얼 필터 사용) 등으로 측정할 수 있다.

- [0607] 광흡수층 전구체층의 파장 385nm에 있어서의 광학 농도(OD)로서는, 0.5 이상이 바람직하고, 1.0 이상이 보다 바람직하며, 2.0 이상이 더 바람직하고, 3.0 이상이 특히 바람직하다. 상한값으로서는 특별히 제한되지 않고 예를 들면 6.0 이하가 바람직하다. 광흡수층 전구체층의 파장 385nm의 광학 농도는, 자외 분광 광도계 U-3310(히타치 세이사쿠쇼제) 등으로 측정할 수 있다.
- [0608] · · 광흡수층 전구체층으로 형성되는 광흡수층의 특성
- [0609] 광흡수층 전구체층으로 형성되는 광흡수층은, 특성 Y1 및/또는 특성 Y2를 충족시키는 것이 바람직하다. 특히, 발광 소자가 가시광 LED인 경우, 광흡수층으로서는, 외광의 반사 방지성이 보다 우수한 점에서, 특성 Y1을 충족시키는 층인 것이 바람직하고, 발광 소자가 UV-LED인 경우, 광흡수층으로서는, 외광의 반사 방지성이 보다 우수한 점, 및, 미광의 억제성이 보다 우수한 점에서, 특성 Y2를 충족시키는 층인 것이 바람직하다.
- [0610] <<특성 Y1>>
- [0611] 광흡수층의 파장 550nm에 있어서의 광학 농도(OD)로서는, 0.5 이상이 바람직하고, 1.0 이상이 보다 바람직하며, 2.0 이상이 더 바람직하고, 3.0 이상이 특히 바람직하다. 상한값으로서는 특별히 제한되지 않고 예를 들면 6.0 이하가 바람직하다. 광흡수층의 광학 농도는, 맥베스 농도계(맥베스사제, TD-904, 비주얼 필터 사용) 등으로 측정할 수 있다.
- [0612] <<특성 Y2>>
- [0613] 광흡수층의 파장 385nm에 있어서의 광학 농도(OD)로서는, 0.5 이상이 바람직하고, 1.0 이상이 보다 바람직하며, 2.0 이상이 더 바람직하고, 3.0 이상이 특히 바람직하다. 상한값으로서는 특별히 제한되지 않고 예를 들면 6.0 이하가 바람직하다. 광흡수층의 파장 385nm의 광학 농도는, 자외 분광 광도계 U-3310(히타치 세이사쿠쇼제) 등으로 측정할 수 있다.
- [0614] <<포지티브형 감광성층>>
- [0615] 이하, 포지티브형 감광성층에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0616] 감광성층으로서는, 폴리머와 광산발생제를 적어도 포함하는 감광성층을 들 수 있다. 상기 폴리머로서는, 산의 작용에 의하여 친수성이 증대되는 기(예를 들면, 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기로 극성기가 보호되어 이루어지는 산분해성기 등)를 갖는 반복 단위를 포함하는 폴리머인 것이 바람직하다.
- [0617] 감광성층으로서는, 공지의 포지티브형 감광성층을 적용할 수 있다.
- [0618] 또한, 감광성층은, 감광성의 광반사층 및 감광성의 광흡수층이어도 된다. 감광성층이 감광성의 광반사층인 경우, 감광성층은 반사성 조정제를 포함하고, 감광성층이 감광성의 광흡수층인 경우, 감광성층은 광흡수성 물질을 포함한다. 반사성 조정제 및 광흡수성 물질의 종류, 및, 감광성층의 전체 질량에 대한 반사성 조정제 및 광흡수성 물질의 각 함유량은, 네거티브형 감광성층에 있어서의, 반사성 조정제 및 광흡수성 물질의 종류, 및, 감광성층의 전체 질량에 대한 반사성 조정제 및 광흡수성 물질의 각 함유량과 동일하며, 적합 범위도 동일하다.
- [0619] 감광성층의 두께로서는, 예를 들면, 1 μ m 이상이 바람직하고, 2 μ m 이상이 보다 바람직하다. 상한값으로서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 100 μ m 이하가 바람직하며, 50 μ m 이하가 보다 바람직하다.
- [0620] (감광성의 광반사층 및 감광성의 광흡수층의 적합 양태)
- [0621] 이하, 감광성의 광반사층 및 감광성의 광흡수층의 각 적합 양태에 대하여 설명한다.
- [0622] · 감광성의 광반사층
- [0623] · · 감광성의 광반사층의 두께
- [0624] 감광성의 광반사층의 두께로서는, 3 μ m 이상이 바람직하고, 5 μ m 이상이 보다 바람직하며, 10 μ m 이상이 더 바람직하고, 16 μ m 이상이 특히 바람직하다. 상한값으로서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 100 μ m 이하가 바람직하며, 50 μ m 이하가 보다 바람직하다.
- [0625] · · 감광성의 광반사층의 특성
- [0626] 감광성의 광반사층은, 상술한 특성 X1, 특성 X2, 및 특성 X3 중 적어도 하나를 충족시키는 층인 것이 바람직하다. 특히, 발광 소자가 가시광 LED인 경우, 감광성의 광반사층으로서는, 특성 X1 및 특성 X2 중 적어도 일방을 충족시키는 층인 것이 바람직하고, 발광 소자에 있어서의 LED가 UV-LED인 경우, 감광성의 광반사층으로서는, 특

성 X3을 충족시키는 층인 것이 바람직하다.

- [0627] · 감광성의 광흡수층
- [0628] · · 감광성의 광흡수층의 두께
- [0629] 감광성의 광흡수층의 두께로서는, $1\mu\text{m}$ 이상이 바람직하고, $2\mu\text{m}$ 이상이 보다 바람직하다. 상한값으로서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, $10\mu\text{m}$ 이하가 바람직하며, $5\mu\text{m}$ 이하가 보다 바람직하다.
- [0630] · · 감광성의 광흡수층의 특성
- [0631] 감광성의 광흡수층은, 상술한 특성 Y1 및/또는 특성 Y2를 충족시키는 것이 바람직하다. 특히, 발광 소자가 가시광 LED인 경우, 감광성의 광흡수층으로서는, 외광의 반사 방지성이 보다 우수한 점에서, 특성 Y1을 충족시키는 층인 것이 바람직하고, 발광 소자가 UV-LED인 경우, 감광성의 광흡수층으로서는, 외광의 반사 방지성이 보다 우수한 점, 및, 미광의 억제성이 보다 우수한 점에서, 특성 Y2를 충족시키는 층인 것이 바람직하다.
- [0632] <<보호 필름>>
- [0633] 전사 필름은, 보호 필름을 갖고 있어도 된다.
- [0634] 보호 필름으로서는, 내열성 및 내용제성을 갖는 수지 필름을 이용할 수 있으며, 예를 들면, 폴리프로필렌 필름 및 폴리에틸렌 필름 등의 폴리올레핀 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 등의 폴리에스터 필름, 폴리카보네이트 필름, 및, 폴리스타이렌 필름을 들 수 있다.
- [0635] 또, 보호 필름으로서 상술한 가지지체와 동일한 재료로 구성된 수지 필름을 이용해도 된다.
- [0636] 그중에서도, 보호 필름으로서는, 폴리올레핀 필름이 바람직하고, 폴리프로필렌 필름 또는 폴리에틸렌 필름이 보다 바람직하며, 폴리에틸렌 필름이 더 바람직하다.
- [0637] 보호 필름의 두께는, $1\sim 100\mu\text{m}$ 가 바람직하고, $5\sim 50\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하며, $5\sim 40\mu\text{m}$ 가 더 바람직하고, $15\sim 30\mu\text{m}$ 가 특히 바람직하다. 보호 필름의 두께는, SEM(주사형 전자 현미경: Scanning Electron Microscope)에 의한 단면 관찰에 의하여 측정된 임의의 5점의 평균값으로서 산출할 수 있다.
- [0638] 보호 필름의 두께는, 기계적 강도가 우수한 점에서, $1\mu\text{m}$ 이상이 바람직하고, 비교적 저가가 되는 점에서, $100\mu\text{m}$ 이하가 바람직하다.
- [0639] 또, 보호 필름에 있어서는, 보호 필름 중에 포함되는 직경 $80\mu\text{m}$ 이상의 피시 아이수가, $5\text{개}/\text{m}^2$ 이하인 것이 바람직하다.
- [0640] 또한, "피시 아이"란, 재료를 열용융하고, 혼련, 압출, 2축 연신 및 캐스팅법 등의 방법에 의하여 필름을 제조할 때에, 재료의 이물, 미용해물, 및 산화 열화물 등이 필름 중에 도입된 것이다.
- [0641] 보호 필름에 포함되는 직경 $3\mu\text{m}$ 이상의 입자의 수는, $30\text{개}/\text{mm}^2$ 이하가 바람직하고, $10\text{개}/\text{mm}^2$ 이하가 보다 바람직하며, $5\text{개}/\text{mm}^2$ 이하가 더 바람직하다.
- [0642] 이로써, 보호 필름에 포함되는 입자에 기인하는 요철이 감광성층에 전사됨으로써 발생하는 결함을 억제할 수 있다.
- [0643] 권취성을 부여하는 점에서, 보호 필름의 감광성층과 접하는 면과는 반대 측의 표면의 산술 평균 조도 R_a 는, $0.01\mu\text{m}$ 이상이 바람직하고, $0.02\mu\text{m}$ 이상이 보다 바람직하며, $0.03\mu\text{m}$ 이상이 더 바람직하다. 한편, $0.50\mu\text{m}$ 미만이 바람직하고, $0.40\mu\text{m}$ 이하가 보다 바람직하며, $0.30\mu\text{m}$ 이하가 더 바람직하다.
- [0644] 보호 필름은, 전사 시의 결함 억제의 점에서, 감광성층과 접하는 면의 표면 조도 R_a 는, $0.01\mu\text{m}$ 이상이 바람직하고, $0.02\mu\text{m}$ 이상이 보다 바람직하며, $0.03\mu\text{m}$ 이상이 더 바람직하다. 한편, $0.50\mu\text{m}$ 미만이 바람직하고, $0.40\mu\text{m}$ 이하가 보다 바람직하며, $0.30\mu\text{m}$ 이하가 더 바람직하다.
- [0645] [제2 실시형태]
- [0646] 본 발명의 적층체의 제조 방법의 제2 실시형태(이하, 간단히 "본 발명의 제2 실시형태"라고도 한다.)는, 하기 공정 (2-1)~(2-4)를 갖는다.
- [0647] · 공정 (2-1)(접합 공정): 기관과 상기 기관 상에 배치된 복수의 발광 소자를 포함하는 발광 소자 부착 기관의

상기 발광 소자 측의 표면과, 가지지체와 감광성층을 포함하는 전사 필름의 상기 가지지체와는 반대 측의 표면이 대향하며, 상기 발광 소자가 상기 감광성층으로 덮이도록, 상기 발광 소자 부착 기판과 상기 전사 필름을 접합하는 공정

- [0648] · 공정 (2-2)(노광 공정): 상기 감광성층에 대하여 패턴 노광을 행하는 공정
- [0649] · 공정 (2-3)(현상 공정): 노광된 상기 감광성층을 현상하여, 상기 발광 소자에 대응하는 위치에 개구부를 갖는 수지 패턴을 형성하는 공정
- [0650] · 공정 (2-4)(광반사막 형성 공정): 상기 개구부의 측벽에 광반사막을 배치하는 공정
- [0651] 또한, 본 발명의 제2 실시형태는, 공정 (2-1)과 공정 (2-2), 또는, 공정 (2-2)와 공정 (2-3)의 사이에, 이하의 공정 (2-A)를 갖는다.
- [0652] · 공정 (2-A)(가지지체 박리 공정): 가지지체를 박리하는 공정.
- [0653] <공정 (2-1)~(2-3), (2-A)~(2-C)>
- [0654] 본 발명의 제2 실시형태에 있어서의 공정 (2-1)~(2-3), (2-A)는, 각각, 본 발명의 제1 실시형태에 있어서의 공정 (1-1)~(1-3), (1-A)로서 설명한 것과 동일하다.
- [0655] 또, 본 발명의 제2 실시형태에 있어서, 공정 (2-3)(현상 공정)을 실시 후에, 형성된 수지 패턴을, 노광하는 공정(이하, "공정 (2-B)" 또는 "포스트 노광 공정"이라고도 한다.) 및/또는 가열하는 공정(이하, "공정 (2-C)" 또는 "포스트 베이킹 공정"이라고도 한다.)을 더 갖고 있어도 된다.
- [0656] 본 발명의 제2 실시형태에 있어서의 공정 (2-B), (2-C)는, 각각, 본 발명의 제1 실시형태에 있어서의 공정 (1-B), (1-C)로서 설명한 것과 동일하다.
- [0657] <공정 (2-4) 광반사막 형성 공정>
- [0658] 본 발명의 제2 실시형태는, 현상 공정(공정 (2-3))을 거친 후(또한, 상술한 공정 (2-B) 및/또는 공정 (2-C)를 실시하는 경우는, 이 공정을 거친 후), 발광 소자 부착 기판 상에 형성된 수지 패턴 중의 개구부의 측벽에 광반사막을 형성하는 공정이다. 발광 소자끼리 사이를 서로 구획하는 격벽층으로서 기능하는 수지 패턴에 있어서, 개구부의 측벽에 광반사막이 배치된 경우, 발광 소자로부터의 광이 광반사막에서 반사되기 때문에 휘도가 보다 우수하다.
- [0659] 도 6에, 광반사막 형성 공정(공정 (2-4))을 거쳐 형성되는 적층체의 단면 모식도를 나타낸다. 적층체(60)는, 발광 소자 부착 기판(10)과 수지 패턴(42)과 수지 패턴(42) 중의 개구부(43)의 측벽에 배치된 광반사막(62)으로 구성된다.
- [0660] 광반사막은, 금속을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0661] 금속의 종류로서는 특별히 제한되지 않지만, 높은 반사성을 갖는 점에서, 은, 니켈, 코발트, 철, 구리, 팔라듐, 금, 백금, 주석, 아연, 알루미늄, 텅스텐, 또는 타이타늄이 바람직하고, 은, 금, 주석, 니켈, 알루미늄, 또는 코발트가 보다 바람직하며, 가시광 영역에서 보다 높은 반사성을 나타내는 점에서, 금, 은, 또는 알루미늄이 더 바람직하고, 은이 특히 바람직하다.
- [0662] 광반사막 형성 공정(공정 (2-4))은, 스퍼터링법, 증착법, 도금법, 및, 금속 입자를 포함하는 잉크의 인쇄(스크린 인쇄 및 잉크젯 등) 등을 적용할 수 있다. 또, 웨트 에칭 및 드라이 에칭 등의 공지의 방법으로 필요한 개소만 남기도록 패터닝하여 형성해도 된다.
- [0663] 광반사막의 막두께로서는, 10nm 이상이 바람직하고, 50nm 이상이 보다 바람직하며, 250nm 이상이 더 바람직하다. 상한값으로서 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 100 μm 이하가 바람직하며, 50 μm 이하가 보다 바람직하고, 10 μm 이하가 더 바람직하며, 1 μm 이하가 특히 바람직하고, 800nm 이하가 가장 바람직하다.
- [0664] 광반사막은, 이하의 특성 Z1 및 특성 Z2 중 적어도 일방을 충족시키는 막인 것이 바람직하다. 발광 소자가 가시광 LED인 경우, 광반사막은 특성 Z1을 충족시키는 것이 바람직하고, 발광 소자가 UV-LED인 경우, 광반사막은 특성 Z2를 충족시키는 것이 바람직하다.
- [0665] (특성 Z1)
- [0666] 광반사막의 파장 550nm의 전반사율이 60% 이상이 바람직하고, 80% 이상이 보다 바람직하다. 상한값으로서,

100% 이하이다. 파장 550nm의 전반사율은, 25℃에 있어서, 두께 30 μm의 광반사막에 대하여 분광 광도계를 이용하여 측정한 값이다. 분광 광도계로서는, 예를 들면, 니혼 분코 주식회사제의 분광 광도계 V-570을 사용할 수 있다.

[0667] (특성 Z2)

[0668] 광반사막의 파장 385nm의 전반사율이 60% 이상이 바람직하고, 80% 이상이 보다 바람직하다. 상한값으로서는 100% 이하이다. 광반사막의 파장 385nm의 전반사율은, 25℃에 있어서, 두께 30 μm의 광반사막에 대하여 분광 광도계를 이용하여 측정한 값이다. 분광 광도계로서는, 예를 들면, 니혼 분코 주식회사제의 분광 광도계 V-570을 사용할 수 있다.

[0669] 본 발명의 제2 실시형태에서 사용할 수 있는 전사 필름으로서는, 예를 들면, 본 발명의 제1 실시형태에서 사용할 수 있는 전사 필름으로서 나타낸 각종 전사 필름을 사용할 수 있다.

[0670] 이하, 본 발명의 제2 실시형태에서 사용할 수 있는 전사 필름의 적합 양태의 일례를 나타낸다.

[0671] 이하에 있어서, 광반사층 전구체층, 광흡수층 전구체층, 보호 필름, 및 가지지체는, 본 발명의 제1 실시형태에서 사용할 수 있는 전사 필름에 있어서의 광반사층 전구체층, 광흡수층 전구체층, 보호 필름, 및 가지지체와 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다. 다른 감광성층이란, 광반사층 전구체층 및 광흡수층 전구체층 중 어느 것에도 해당하지 않는 감광성층을 의미한다.

[0672] · (N4) 가지지체/광흡수층 전구체층/보호 필름

[0673] · (N5) 가지지체/광흡수층 전구체층/다른 감광성층/보호 필름

[0674] 또한, 본 발명의 제2 실시형태에서 전사 필름 (N5)를 사용한 경우, 수지 패턴의 개구부의 측벽에 있어서, 적어도, 다른 감광성층에서 유래하는 수지층에 상당하는 위치에, 광반사막을 배치하면 된다.

[0675] 실시예

[0676] 이하에 실시예에 근거하여 본 발명을 더 상세하게 설명한다. 이하의 실시예에 나타내는 재료, 사용량, 비율, 처리 내용, 및 처리 수순 등은, 본 발명의 취지를 벗어나지 않는 한 적절히 변경할 수 있다. 따라서, 본 발명의 범위는 이하에 나타내는 실시예에 의하여 한정적으로 해석되어서는 안 된다.

[0677] 또한, 이하에 있어서, "부" 또는 "%"란, 특별한 설명이 없는 한 질량 기준이다.

[0678] [광흡수층 전구체층 형성용 조성물의 조제]

[0679] 표 1에 나타내는 성분 및 배합량에 근거하여 광흡수층 전구체층 형성용 조성물 (A-1~A-2)를 조제했다. 또한, 표 1에 있어서 나타나는 각 성분의 배합량의 단위는, 질량부이다.

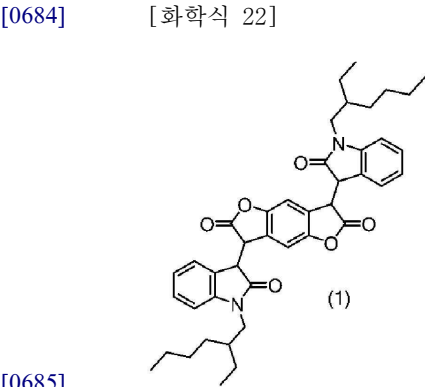
[0680] [표 1]

표 1: 광합수층 전구체용 조성물			
각 성분		조성물 A-1 (배합량:질량부)	조성물 A-2 (배합량:질량부)
혼전구체	화합물 (1)		
일칼리 가용성 수지	중합체 P-1 용액(고형분량=40.5질량%)	16.00	5.26
중합성 화합물	1,9-노네인다이올다이어크릴레이트 (A-NOD-N, 신나카무라 가가쿠 고교(주)제)	33.7	44.4
	다이벤타에리트리톨렉사아크릴레이트 (KAVARAD DPHA, 닛폰 가가쿠(주)제)	6.87	6.87
	아로닉스 TO-2349 (도아 고세이(주)제)	3.21	3.21
	2,2'-비스(2-(클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-바이이미다졸 (도교 가세이 고교(주)제)	1.54	1.54
중합 개시제	SB-PI 701(산요 보에키(주)제)	1.87	1.87
증감제	N-페닐카바모일메틸-N-카복시메틸아닐린 (후지필름 와코 준야쿠(주)제)	0.016	0.016
연쇄 이동제	TDP-G(가와구치 가가쿠 고교(주)제)	0.19	0.19
중합 금지제		0.09	0.09
첨가제	메가와 F-551A(DIC 주식회사제)	0.31	0.31
용제	프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트	11.6	11.6
	메틸에틸케톤	24.6	24.6

[0681]

[0682] 이하, 표 1 중의 그 외의 약어 및 제품명의 상세를 나타낸다.

[0683] "화합물 (1)": 하기 구조의 화합물. 또한, 화합물 (1)은, 가열 처리에 의하여, 투명으로부터 흑색으로 변화하는 화합물에 해당한다.



[0685]

[0686] "중합체 P-1 용액": 중합체 P-1 [벤질메타크릴레이트/메타크릴산의 공중합체, 공중합체의 조성비(질량 기준)=70/30, 중량 평균 분자량(Mw)=5000] 의 PGMEA 용액(고형분량: 40.5질량%).

[0687] "아로닉스 TO-2349": 카복실기 함유 모노머(도아 고세이 주식회사제)

[0688] "SB-PI 701": 4,4'-비스(다이에틸아미노)벤조페논(산요 보에키 주식회사제)

[0689] "TDP-G": 페노싸이아진(가와구치 가가쿠 고교 주식회사제)

[0690] "메가팍 F551A": 불소계 계면활성제(DIC(주)제)

[0691] [광반사층 전구체층 형성용 조성물 (B-1) 및 감광성 조성물 (B-2)의 조제]

[0692] 표 2에 나타내는 성분 및 배합량에 근거하여 광반사층 전구체층 형성용 조성물 (B-1) 및 감광성 조성물 (B-2)를 조제했다. 또한, 표 2에 있어서 나타나는 각 성분의 배합량의 단위는, 질량부이다.

[0693] [표 2]

표 2: 광반사층 전구체층 조성물(조성물 B-1), 다른 감광성 조성물(조성물 B-2)			조성물 B-1 (배합량: 질량부)	조성물 B-2 (배합량: 질량부)
각 성분				
백색 안료 분산액	백색 분산액 (안료 농도: 루틸형 산화 타이타늄, 안료 농도 30 질량%, 도료 잉크 주식회사제)		51.9	-
알칼리 가용성 수지	중합체 P-2 용액(고형분량: 36.2 질량%)		19.80	43.30
중합성 화합물	A-NOD-N(신나카무라 가가쿠 고교 주식회사제)		3.05	6.68
	A-DPH(신나카무라 가가쿠 고교 주식회사제)		1.43	3.12
	아로닉스 TO-2349(도아 고세이 주식회사제)		0.54	1.20
	B-CIM(Hampford 사제)		0.83	1.82
중합 개시제	SB-PI 701(산요 보에키 주식회사제)		0.01	0.01
연쇄 이동제	N-페닐카바모일메틸-N-카복시메틸아닐린 (후지필름 와코 준야쿠 주식회사제)		0.16	0.16
중합 금지제	TDP-G(가와구치 가가쿠 고교 주식회사제)		0.08	0.08
첨가제	CBT-1(조호쿠 가가쿠 고교 주식회사제)		0.03	0.03
	4-하이드록시메틸-4-메틸-1-페닐-3-피라졸리돈 (후지필름 와코 준야쿠 주식회사제)		0.01	0.01
	메가팍 F-551A(DIC 주식회사제)		0.26	0.26
용제	프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트		5.89	27.33
	메틸에틸케톤		16.00	16.00

[0694]

[0695] [P-2 용액(중합체 P-2의 고형분 36.2질량% 용액)의 조제 방법]

[0696] P-2 용액(중합체 P-2의 고형분 36.2질량% 용액)은, 하기에 나타내는 중합 공정 및 부가 공정에 의하여 준비했다.

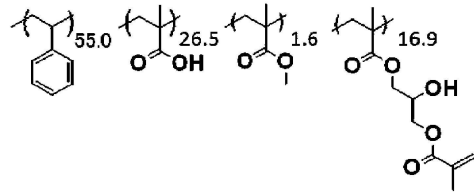
[0697] 프로필렌글라이콜모노메틸에터 113.5g을 플라스크에 도입하여 질소 기류하 90℃로 가열했다. 이 액에, 스타이렌 172g, 메타크릴산 메틸 4.7g, 및 메타크릴산 112.1g을 프로필렌글라이콜모노메틸에터 30g에 용해시킨 용액, 및, 중합 개시제 V-601(후지필름 와코 준야쿠사제) 27.6g을 프로필렌글라이콜모노메틸에터 57.7g에 용해시킨 용액을 동시에 3시간 동안 적하했다. 적하 종료 후, 1시간 간격으로 3회 V-601을 2.5g 첨가했다. 그 후 3시간 더 반응시켰다. 그 후 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트 160.7g, 및, 프로필렌글라이콜모노메틸에터 233.3g으로 희석했다. 공기 기류하, 반응액을 100℃로 승온하고, 테트라에틸암모늄 브로마이드 1.8g, 및, p-메톡시페놀 0.86g을 첨가했다. 이것에 글리시딜메타크릴레이트(니치유사제 블럼머 G) 71.9g을 20분 동안 적하했다. 적하

후, 반응액을 100℃에서 7시간 반응시켜, 수지 P-2의 용액을 얻었다. 얻어진 용액의 고형분 농도는 36.2질량%였다. GPC에 있어서의 표준 폴리스타이렌 환산의 중량 평균 분자량은 18000, 수평균 분자량은 7800, 분산도는 2.3, 폴리머의 산가는 124mgKOH/g이었다. 가스 크로마토그래피를 이용하여 측정한 잔존 모노머양은 어느 모노머에 있어서도 폴리머 고형분에 대하여 0.1질량% 미만이었다. 중합체 P-2의 구조를 이하에 나타낸다.

[0698] 중합체 P-2: 하기 구조식 중의 구성 단위의 조성은 몰비를 나타낸다.

[0699] 또한, 중합체 P-2는, 알칼리 가용성 수지에 상당한다.

[0700] [화학식 23]



[0701] 이하, 표 2 중의 그 외의 성분의 약어 및 제품명의 상세를 나타낸다.

[0703] "A-NOD-N": 1,9-노네인다이올다이아크릴레이트(신나카무라 가가쿠 고교(주)제)

[0704] "A-DPH": 다이펜타에리트리톨헥사아크릴레이트(신나카무라 가가쿠 고교(주)제)

[0705] "아로닉스 TO-2349": 카복실기 함유 모노머(도아 고세이 주식회사제)

[0706] "B-CIM": 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-바이이미다졸(Hampford 주식회사제)

[0707] "SB-PI 701": 4,4'-비스(다이에틸아미노)벤조페논(산요 보에키 주식회사제)

[0708] "TDP-G": 페노싸이아진(가와구치 가가쿠 고교 주식회사제)

[0709] "CBT-1": 카복시벤조트리아아졸(조호쿠 가가쿠 고교 주식회사제)

[0710] "메가팩 F551A": 불소계 계면활성제(DIC(주)제)

[0711] [실시예 1]

[0712] [전사 필름의 제작]

[0713] 가지지체로서, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(루미러 16KS40, 도레이 주식회사제, 두께: 16μm)을 준비했다. 가지지체 상에, 광흡수층 전구체층 형성용 조성물 A-1을 건조 후의 두께가 3μm가 되도록 도포하고, 100℃에서 1분간 건조시킴으로써, 광흡수층 전구체층을 형성했다. 광흡수층 전구체층 상에, 광반사층 전구체층 형성용 조성물 B-1을 건조 후의 두께가 30μm가 되도록 도포하고, 100℃에서 3분간 건조시킴으로써 광반사층 전구체층을 형성했다. 광반사층 전구체층 상에 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(루미러 16KS40, 도레이 주식회사제, 두께: 16μm)을 압착했다. 이상의 수순에 의하여, 가지지체와, 광흡수층 전구체층과, 광반사층 전구체층과, 보호 필름을 이 순서로 포함하는 전사 필름 1을 얻었다.

[0714] [마이크로 LED 표시 소자의 제작]

[0715] 이하의 수순에 의하여, 전사 필름 1을 사용하여 마이크로 LED 표시 소자를 제작했다. 구체적으로는, 어레이 기판 상의 접합 부재에 LED 칩을 접합한 후에, 전사 필름 1을 사용하여 수지 패턴(격벽층)을 형성했다. 이하, 구체적인 수순을 나타낸다.

[0716] [[LED 칩의 실장]]

[0717] 먼저, 일본 공개특허공보 2021-163945호(특히 청구항, 0013단락~0041단락)에 기재된 방법에 따라, 박리용의 사파이어 기판에 있는 200개의 LED 칩을 일괄적으로, 어레이 기판 상에 접합하고, 박리용의 사파이어 기판을 박리했다.

[0718] [[수지 패턴(격벽층)의 형성]]

[0719] 다음으로, 전사 필름 1의 보호 필름을 박리하고, 이하에 나타내는 래미네이트 조건에서, LED 칩이 접합되어 있는 어레이 기판 상에 전사 필름 1을 접합하여, 발광 소자 부착 기판(칩 부착 기판) 상에, 광반사층 전구체층,

광흡수층 전구체층, 및 가지지체의 차례로 적층하여 이루어지는 전구체층 부착 기판을 제작했다.

[0720] 칩 부착 기판의 가열 온도: 40℃

[0721] 고무 롤러의 온도: 110℃

[0722] 선압: 3N/cm

[0723] 반송 속도: 2m/분

[0724] 노광 마스크(개구부 형성용 패턴을 갖는 마스크)의 표면과 가지지체의 표면의 사이의 거리를 125 μm 로 설정했다. 초고압 수은등을 갖는 프록시미티형 노광기(히타치 하이테크 텐시 엔지니어링 주식회사제)를 이용하여, 가지지체를 개재하여 광반사층 전구체층 및 광흡수층 전구체층에 대하여 i 선을 100mJ/cm²의 노광량으로 패턴상으로 조사했다. 그때, LED 칩이 실장되어 있는 부분에, 격벽층의 테이퍼 각도(도 3의 테이퍼 각도 θ 참조)가 표 3에 나타내는 각도가 되는 개구부가 형성되도록, 노광 마스크의 패턴 및 위치를 조정했다.

[0725] 노광 처리 후, 가지지체를 박리한 후, 온도 32℃의 탄산 소다 1질량% 수용액을 이용하여, 노광 후의 광반사층 전구체층 및 광흡수층 전구체층을 60초간 현상 처리했다. 이어서, 현상 처리 후에 얻어지는 적층체에 대하여, 초고압 세정 노즐로부터 초순수를 분사함으로써 잔사를 제거하고, 그 후, 추가로 에어를 분사하여 수분을 제거했다.

[0726] 다음으로, 얻어진 적층체 내의 패턴에 대하여, 고압 수은등을 갖는 포스트 노광기(우시오 텐키제)를 이용하여 노광량 1000mJ/cm²(i 선)로 노광 처리를 실시했다(포스트 노광). 노광 후, 210℃에서 5분간의 포스트 베이킹 처리를 실시했다.

[0727] 상기 수순에 의하여, 어레이 기판 상에, LED 칩의 위치에 개구부를 갖는 수지 패턴(광반사층 및 광흡수층의 순서로 적층된 격벽층)을 형성했다.

[0728] 이와 같이 하여, 마이크로 LED 표시 소자를 제작했다.

[0729] [실시예 2]

[0730] [실시예의 전사 필름의 제작]

[0731] 가지지체로서, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(루미러 16KS40, 도레이 주식회사제, 두께: 16 μm)을 준비했다. 가지지체 상에, 광흡수층 전구체층 형성용 조성물 A-1을 건조 후의 두께가 3 μm 가 되도록 도포하고, 100℃에서 1분간 건조시킴으로써, 광흡수층 전구체층을 형성했다. 광흡수층 전구체층 상에, 감광성층 형성용 조성물 B-2를 건조 후의 두께가 30 μm 가 되도록 도포하고, 100℃에서 3분간 건조시킴으로써 감광성층(다른 감광성층)을 형성했다. 감광성층 상에 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(루미러 16KS40, 도레이 주식회사제, 두께: 16 μm)을 압착했다. 이상의 수순에 의하여, 가지지체와, 광흡수층 전구체층과, 감광성층과, 보호 필름을 이 순서로 포함하는 전사 필름 2를 얻었다.

[0732] [실시예 2의 마이크로 LED 표시 소자의 제작]

[0733] 먼저, 실시예 1의 [[LED 칩의 실장]]과 동일하게 하여, 어레이 기판에 LED 칩을 실장했다.

[0734] 다음으로, 표 3에 나타내는 격벽층의 테이퍼 각도가 되도록 적절히 프로세스 조건을 조정한 것 이외에는, 상술한 실시예 1에 있어서의 [[수지 패턴(격벽층)의 형성]]과 동일한 수순에 의하여, LED 칩이 실장된 어레이 기판 상에, 개구부를 갖는 수지 패턴(수지층 및 광흡수층의 순서로 적층된 격벽층)을 형성했다.

[0735] 격벽을 제작한 후, 공지의 증착법에 의하여 격벽의 개구부에 300nm의 은층을 증착했다. 이때, 칩 상 및 격벽층의 기판 측과는 반대 측의 표면에 대응하는 위치는 마스크해 됨으로써, 격벽층의 개구부의 측면에만 광반사층을 형성했다. 이와 같이 하여 실시예 2의 마이크로 LED 표시 소자를 제작했다.

[0736] [실시예 3]

[0737] 광흡수층 전구체층 조성물로서 A-2를 사용하여 건조 후의 두께가 30 μm 가 되도록 도포하고, 광반사층 전구체층은 적층하지 않는 구성으로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 전사 필름 3을 얻었다.

[0738] [실시예 3의 마이크로 LED 표시 소자의 제작]

- [0739] 먼저, 실시예 1의 [[LED 칩의 실장]]과 동일하게 하여, 어레이 기판에 LED 칩을 실장했다.
- [0740] 다음으로, 표 3에 나타내는 격벽층의 테이퍼 각도가 되도록 적절히 프로세스 조건을 조정한 것 이외에는, 상술한 실시예 1에 있어서의 [[수지 패턴(격벽층)의 형성]]과 동일한 수순에 의하여, 팁 부착 어레이 기판 상에, 개구부를 갖는 수지 패턴(광흡수층)을 형성했다.
- [0741] [비교예 1의 마이크로 LED 표시 소자의 제작]
- [0742] 격벽층을 형성하지 않는 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 비교예 1의 마이크로 LED 표시 소자를 제작했다.
- [0743] 상술한 바와 같이 제작한 각 마이크로 LED 소자에 있어서, LED 칩의 사이즈는 한 변이 20 μm 인 정사각형이고, 두께는 8 μm 였다. 또, LED 칩이 나열되어 있는 피치는 400 μm , 스루홀 사이즈는 한 변이 30 μm 인 사각형, LED 칩 간의 격벽의 폭은 370 μm 였다.
- [0744] (인접 화소에 대한 빛 번짐 평가)
- [0745] 상술한 바와 같이 제작한 마이크로 LED 표시 소자를 이용하여 인접 화소에 대한 빛 번짐의 평가를 행했다. 현미자의 가시 근적외 분광 광도계 MSV-5500(니혼 분코사제)을 이용하여, 발광 중심 파장이 530nm인 녹색 화소를 발광시켰을 때의 인접하는 화소의 위치에서, 530nm의 광 강도를 측정했다. 이때, 발광 화소에 있어서의 530nm의 광 강도를 100%로 했을 때의 인접 화소의 530nm 광 강도를 이하의 기준으로 평가했다.
- [0746] (평가 기준)
- [0747] "A": 인접 화소에 있어서의 광 강도는 0.1% 미만
- [0748] "B": 인접 화소에 있어서의 광 강도는 0.1% 이상 1% 미만
- [0749] "C": 인접 화소에 있어서의 광 강도는 1% 이상
- [0750] 각 실시예의 평가 결과를 표 3에 나타낸다.

[0751] [표 3]

표 3	적층체의 제조 방법	전사 필름의 구성								격벽의 테이퍼모의 은층의 유무	인접 화소로의 빛 번짐 평가
		광활수층 전구체층		광활수층 전구체층		다층 광활수층 조성물의 종류		격벽의 테이퍼 각도 (마이크로 LED 표시 소자의 제조 조건)			
		조성물의 종류	두께	조성물의 종류	두께	조성물의 종류	두께				
실시예 1	수지 패턴 형성 (격벽층) 형성 있음	A-1	3μm	B-1	30μm	-	-	60°	없음	A	
실시예 2	수지 패턴 형성 (격벽층) 형성 있음	A-1	3μm	-	-	B-2	30μm	60°	있음	A	
실시예 3	수지 패턴 형성 (격벽층) 형성 있음	A-2	30μm	-	-	-	-	90°	없음	A	
비교예 1	수지 패턴 형성 (격벽층) 형성 없음 (발광 소자판)	-	-	-	-	-	-	-	-	C	

[0752]

[0753] 표 3의 결과로부터, 실시예의 적층체의 제조 방법에 의하여 얻어진 복수의 발광 소자를 포함하는 적층체는, 인접하는 발광 소자로부터의 광누출이 억제되어 있는 것이 명확하다.

[0754] 한편, 비교예 1의 적층체의 제조 방법에 의하여 얻어진 복수의 발광 소자를 포함하는 적층체는, 상기 효과가 얻어지지 않는 것이 명확하다.

[0755] 또, 실시예 1 및 2의 적층체의 제조 방법에 의하여 얻어진 적층체는, 실시예 1 및 비교예 1과 비교하면, 발광 소자의 점등 시에 있어서, 보다 높은 휘도의 표시가 가능하다는 것이 확인되었다.

[0756] [비교예 2의 마이크로 LED 표시 소자의 제작]

[0757] LED 칩 접속 전의 어레이 기판 상에, 전사 필름 1을 이용하여 미리 격벽 구조를 형성한 후에, LED 칩을 기판 상에 실장함으로써 마이크로 LED 표시 소자를 제작했다.

[0758] 이때, 어레이 기판에는 33μm 두께의 격벽 구조가 있기 때문에, 실시예 1의 [[LED 칩의 실장]]과 같이, 복수의 마이크로 LED 칩을 일괄적으로 어레이 기판에 실장하는 것이 곤란했기 때문에, LED 칩을 1개씩, 접속부로의 접합, 박리용의 사파이어 기판으로부터의 박리를 반복하여 마이크로 LED 표시 소자를 제작했다.

[0759] 그 결과, 비교예 2에 있어서는 마이크로 LED 표시 소자를 제조하는 데, 실시예 1~3 중 어느 것과 비교해도 100배 이상의 시간이 걸렸다.

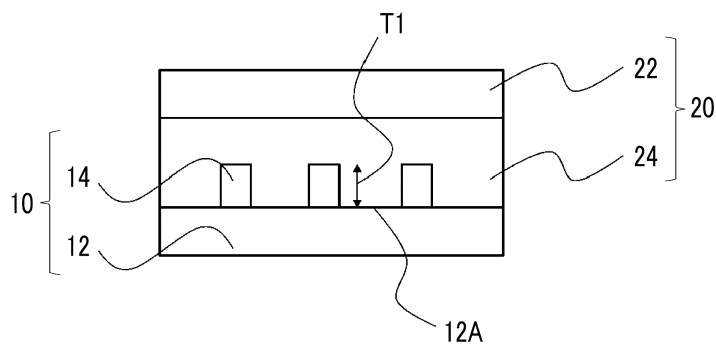
부호의 설명

[0760]

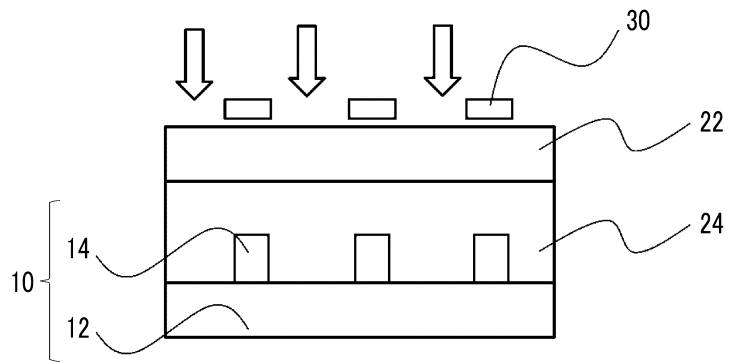
- 10 발광 소자 부착 기판
- 12 기판
- 12A 기판면
- T1 발광 소자의 높이
- 14 발광 소자
- 20, 20A, 20B 전사 필름
- 22 가지지체
- 24 감광성층
- 26 광흡수층 전구체층
- 28 광반사층 전구체층
- 30 마스크
- 40, 60 적층체
- 42 수지 패턴
- 44 개구부
- 50 보호 필름
- 62 광반사막
- θ 테이퍼 각도

도면

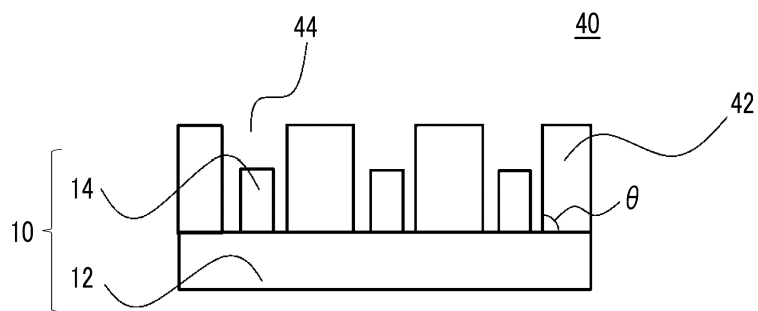
도면1



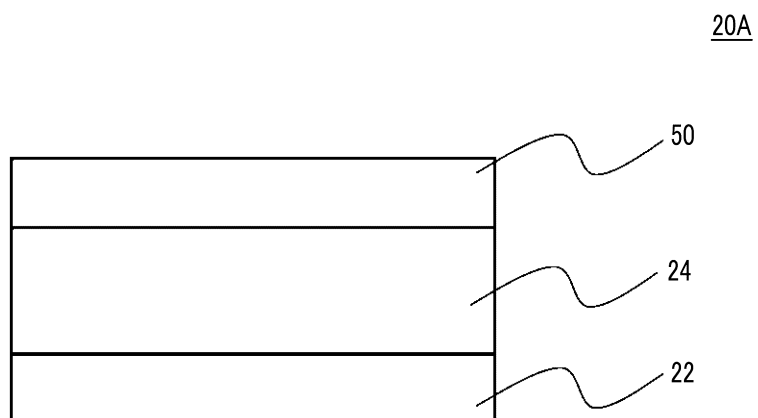
도면2



도면3

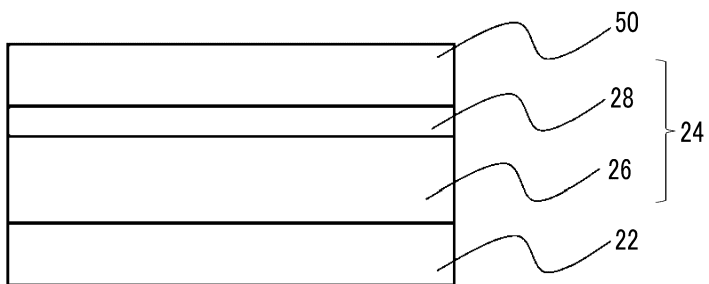


도면4



도면5

20B



도면6

60

