(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117940848 A
(43)申请公布日 2024.04.26

(21)申请号 202280058927.3
(22)申请日 2022.08.31
(30)优先权数据
2021-141512 2021.08.31 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.02.28
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/032836 2022.08.31
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/033065 JA 2023.03.09
(71)申请人 富士胶片株式会社
地址 日本国东京都
(72)发明人 山口圭吾 儿玉邦彦
(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
专利代理师 薛海蛟
(51)Int.Cl.
G03F 7/004(2006.01)
G03F 7/033(2006.01)
G03F 7/11(2006.01)
G03F 7/20(2006.01)
G03F 7/40(2006.01)
G06F 3/041(2006.01)

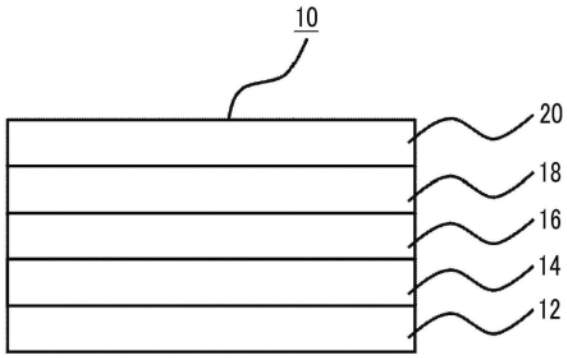
权利要求书2页 说明书57页 附图1页

(54)发明名称

转印膜、转印膜的制造方法、图案形成方法、电路布线的制造方法、触摸面板的制造方法

(57)摘要

本发明的课题在于提供一种能够形成低介电常数的图案且在贴合时高低差追随性优异的转印膜。并且,本发明的另一课题在于提供一种涉及上述转印膜的图案形成方法、电路布线的制造方法及触摸面板的制造方法。本发明的转印膜是依次具有临时支承体、热塑性树脂层及感光性层的转印膜,上述感光性层含有具有羧基的化合物A,通过光化射线或放射线的照射上述羧基的含量减少。



CN 117940848 A

1.一种转印膜,其为依次具有临时支承体、热塑性树脂层及感光性层的转印膜,

所述感光性层含有具有羧基的化合物A,

通过光化射线或放射线的照射所述羧基的含量减少。

2.根据权利要求1所述的转印膜,其中,

所述感光性层满足下述要件(V1)及下述要件(W1)中的任意者,

要件(V1):所述感光性层含有:具有羧基的化合物A;及具有通过曝光而使所述化合物A所含的所述羧基的量减少的结构的化合物β,

要件(W1):所述感光性层含有具有羧基的化合物A,所述化合物A还含有通过曝光而使所述化合物A所含的所述羧基的量减少的结构。

3.根据权利要求2所述的转印膜,其中,

在所述要件(V1)中,所述化合物β为具有能够在光激发状态下从所述化合物A所含的所述羧基接受电子的结构的化合物B,

在所述要件(W1)中,所述结构为能够在光激发状态下从所述化合物A所含的所述羧基接受电子的结构。

4.根据权利要求3所述的转印膜,其中,

所述感光性层满足所述要件(V1),在所述感光性层中,相对于所述化合物A所含的羧基的总数,所述化合物B所含的能够接受所述电子的结构的总数为1摩尔%以上。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的转印膜,其中,

所述化合物A含有具有羧基的聚合物。

6.根据权利要求1至4中任一项所述的转印膜,其在所述临时支承体与所述感光性层之间还具有中间层。

7.根据权利要求6所述的转印膜,其在所述热塑性树脂层与所述感光性层之间具有所述中间层。

8.根据权利要求6所述的转印膜,其中,

所述中间层含有水溶性树脂。

9.一种转印膜的制造方法,其为权利要求1至4中任一项所述的转印膜的制造方法,其包括:

工序A,准备具有临时支承体和热塑性树脂层的带有热塑性树脂层的临时支承体;及

工序B,在所述带有热塑性树脂层的临时支承体的所述热塑性树脂层侧的表面上,通过形成含有所述化合物A的铵盐的感光性层形成用组合物的涂膜并干燥该涂膜来形成感光性层。

10.一种图案形成方法,其包括:

使权利要求1至4中任一项所述的转印膜中的所述感光性层的与所述临时支承体侧相反的一侧的表面与基材接触而使所述转印膜与所述基材贴合的工序;

以图案状曝光所述感光性层的工序;及

使用显影液对经所述曝光的感光性层进行显影的工序。

11.根据权利要求10所述的图案形成方法,其中,

所述显影液为碱性显影液。

12.一种电路布线的制造方法,其依次包括:

使权利要求1至4中任一项所述的转印膜中的所述感光性层的与所述临时支承体侧相反的一侧的表面与具有导电层的基板中的所述导电层接触而使所述转印膜与所述具有导电层的基板贴合的工序;

以图案状曝光所述感光性层的工序;

使用碱性显影液对经曝光的所述感光性层进行显影而形成被图案化的蚀刻抗蚀剂膜的工序;及

对未配置所述蚀刻抗蚀剂膜的区域中的所述导电层进行蚀刻处理的工序。

13.一种电路布线的制造方法,其依次包括:

使权利要求1至4中任一项所述的转印膜中的所述感光性层的与所述临时支承体侧相反的一侧的表面与表面具有金属层的基板的所述金属层接触而使所述转印膜与所述具有金属层的基板贴合的工序;

以图案状曝光所述感光性层的工序;

使用碱性显影液对经曝光的所述感光性层进行显影而形成被图案化的镀覆抗蚀剂膜的工序;

对未配置所述镀覆抗蚀剂膜的区域中的所述金属层进行镀覆处理的工序;

剥离所述镀覆抗蚀剂膜的工序;及

去除通过剥离所述镀覆抗蚀剂膜的工序而露出的所述金属层,在所述基板上形成导体图案的工序。

14.一种触摸面板的制造方法,其依次包括:

使权利要求1至4中任一项所述的转印膜中的所述感光性层的与所述临时支承体侧相反的一侧的表面与具有导电层的基板中的所述导电层接触而使所述转印膜与所述具有导电层的基板贴合的工序;

以图案状曝光所述感光性层的工序;及

使用碱性显影液对经曝光的所述感光性层进行显影而形成所述导电层的被图案化的保护膜或绝缘膜的工序。

转印膜、转印膜的制造方法、图案形成方法、电路布线的制造方法、触摸面板的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种转印膜、转印膜的制造方法、图案形成方法、电路布线的制造方法及触摸面板的制造方法。

[0002] 在静电电容型输入装置等具备触摸面板的显示装置(作为显示装置,具体而言,有机电致发光(EL)显示装置及液晶显示装置等)中,相当于视觉辨认部的传感器的电极图案、周边布线部分及引出布线部分的布线等的导电图案设置于触摸面板内部。

[0003] 通常,在形成被图案化的层(以下,也简称为“图案”。)时使用感光性材料,特别是,由于为了获得所需要的图案形状的工序数少,因此使用具有临时支承体及使用配置于上述临时支承体上的感光性材料而形成的感光性层的转印膜的方法被广泛使用。作为使用转印膜形成图案的方法,可以举出如下方法:隔着具有规定的图案形状的掩模,对从转印膜转印到任意基材上的感光性层实施曝光及显影。

[0004] 作为感光性材料及转印膜,例如,在专利文献1中,公开了如下内容:“一种感光性树脂组合物,其在基材上含有:具有酸值为75mgKOH/g以上的羧基的粘合剂聚合物、光聚合性化合物及光聚合引发剂”及“一种感光性元件,其具备:支承膜及设置于上述支承膜上的由上述感光性树脂组合物构成的感光层”。

[0005] 以往技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第2013/084886号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的技术课题

[0009] 本发明人等使用专利文献1中所记载的感光性元件(转印膜)形成图案并进行了研究的结果,发现尚有进一步减少所形成的图案的介电常数的余地。并且,还得知上述转印膜在贴合于布线基板等具有高低差的基材(以下也称为“层压”。)时,高低差追随性差。即,还发现贴合转印膜时的高低差追随性尚有进一步改善的余地。

[0010] 因此,本发明的课题在于提供一种能够形成低介电常数的图案且在贴合时高低差追随性优异的转印膜。并且,本发明的课题还在于提供一种涉及上述转印膜的图案形成方法、电路布线的制造方法及触摸面板的制造方法。

[0011] 用于解决技术课题的手段

[0012] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究的结果,发现通过以下结构能够解决上述课题,以至完成了本发明。

[0013] 〔1〕一种转印膜,其为依次具有临时支承体、热塑性树脂层及感光性层的转印膜,

[0014] 上述感光性层含有具有羧基的化合物A,

[0015] 通过光化射线或放射线的照射上述羧基的含量减少。

[0016] 〔2〕根据〔1〕所述的转印膜,其中,

[0017] 上述感光性层满足下述要件(V1)及下述要件(W1)中的任意者。

[0018] 要件(V1):上述感光性层含有:具有羧基的化合物A;及具有通过曝光而使上述化合物A所含的上述羧基的量减少的结构的化合物β。

[0019] 要件(W1):上述感光性层含有具有羧基的化合物A,上述化合物A还含有通过曝光而使上述化合物A所含的上述羧基的量减少的结构。

[0020] 〔3〕根据〔2〕所述的转印膜,其中,

[0021] 在上述要件(V1)中,上述化合物β为具有能够在光激发状态下从上述化合物A所含的酸基接受电子的结构的化合物B,

[0022] 在上述要件(W1)中,上述结构为能够在光激发状态下从上述化合物A所含的上述羧基接受电子的结构。

[0023] 〔4〕根据〔3〕所述的转印膜,其中,

[0024] 上述感光性层满足上述要件(V1),在上述感光性层中,相对于上述化合物A所含的羧基的总数,上述化合物B所含的能够接受上述电子的结构的总数为1摩尔%以上。

[0025] 〔5〕根据〔1〕至〔4〕中任一项所述的转印膜,其中,

[0026] 上述化合物A含有具有羧基的聚合物。

[0027] 〔6〕根据〔1〕至〔5〕中任一项所述的转印膜,其在上述临时支承体与上述感光性层之间还具有中间层。

[0028] 〔7〕根据〔6〕所述的转印膜,其在上述热塑性树脂层与上述感光性层之间具有上述中间层。

[0029] 〔8〕根据〔6〕或〔7〕所述的转印膜,其中,

[0030] 上述中间层含有水溶性树脂。

[0031] 〔9〕一种转印膜的制造方法,其为〔1〕至〔5〕中任一项所述的转印膜的制造方法,其包括:

[0032] 工序A,准备具有临时支承体和热塑性树脂层的带有热塑性树脂层的临时支承体;及

[0033] 工序B,在上述带有热塑性树脂层的临时支承体的上述热塑性树脂层侧的表面上,通过形成含有上述化合物A的铵盐的感光性层形成用组合物的涂膜并干燥该涂膜来形成感光性层。

[0034] 〔10〕一种图案形成方法,其包括:

[0035] 使〔1〕至〔8〕中任一项所述的转印膜中的上述感光性层的与上述临时支承体侧相反的一侧的表面与基材接触而使上述转印膜与上述基材贴合的工序;

[0036] 以图案状曝光上述感光性层的工序;及

[0037] 使用显影液对经上述曝光的感光性层进行显影的工序。

[0038] 〔11〕根据〔10〕所述的图案形成方法,其中,

[0039] 上述显影液为碱性显影液。

[0040] 〔12〕一种电路布线的制造方法,其依次包括:

[0041] 使〔1〕至〔8〕中任一项所述的转印膜中的上述感光性层的与上述临时支承体侧相反的一侧的表面与具有导电层的基板中的上述导电层接触而使上述转印膜与上述具有导电层的基板贴合的工序;

[0042] 以图案状曝光上述感光性层的工序;

[0043] 使用碱性显影液对经曝光的上述感光性层进行显影而形成被图案化的蚀刻抗蚀剂膜的工序;及

[0044] 对未配置上述蚀刻抗蚀剂膜的区域中的上述导电层进行蚀刻处理的工序。

[0045] 〔13〕一种电路布线的制造方法,其依次包括:

[0046] 使〔1〕至〔8〕中任一项所述的转印膜中的上述感光性层的与上述临时支承体侧相反的一侧的表面与表面具有金属层的基板的上述金属层接触而使上述转印膜与上述具有金属层的基板贴合的工序;

[0047] 以图案状曝光上述感光性层的工序;

[0048] 使用碱性显影液对经曝光的上述感光性层进行显影而形成被图案化的镀覆抗蚀剂膜的工序;

[0049] 对未配置上述镀覆抗蚀剂膜的区域中的上述金属层进行镀覆处理的工序;

[0050] 剥离上述镀覆抗蚀剂膜的工序;及

[0051] 去除通过剥离上述镀覆抗蚀剂膜的工序而露出的上述金属层,在上述基板上形成导体图案的工序。

[0052] 〔14〕一种触摸面板的制造方法,其依次包括:

[0053] 使〔1〕至〔8〕中任一项所述的转印膜中的上述感光性层的与上述临时支承体侧相反的一侧的表面与具有导电层的基板中的上述导电层接触而使上述转印膜与上述具有导电层的基板贴合的工序;

[0054] 以图案状曝光上述感光性层的工序;及

[0055] 使用碱性显影液对经曝光的上述感光性层进行显影而形成上述导电层的被图案化的保护膜或绝缘膜的工序。

[0056] 发明效果

[0057] 根据本发明,能够提供一种能够形成低介电常数的图案且在贴合时高低差追随性优异的转印膜。并且,能够提供一种涉及上述转印膜的图案形成方法、电路布线的制造方法及触摸面板的制造方法。

附图说明

[0058] 图1为表示实施方式所涉及的转印膜的层结构的一例的概略图。

[0059] 图2为表示实施方式所涉及的转印膜的层结构的另一例的概略图。

具体实施方式

[0060] 以下,对本发明详细地进行说明。

[0061] 另外,在本说明书中,使用“~”表示的数值范围是指将记载于“~”前后的数值作为下限值及上限值而包含的范围。

[0062] 并且,在本说明书中阶段性地记载的数值范围中,以某一数值范围记载的上限值或下限值可以被替换为其他阶段性地的记载的数值范围的上限值或下限值。并且,在本说明书中所记载的数值范围内,以某一数值范围记载的上限值或下限值也可以被替换为实施例所示的值。

[0063] 并且,本说明书中的“工序”这一术语不仅包括独立的工序,即使在无法与其他工序明确地区分的情况下,只要能够实现该工序的预期目的,则也包括在本术语中。

[0064] 在本说明书中,除非另有特别说明,温度条件可以设为25℃。例如,进行上述各工序时的温度,除非另有特别说明,可以在25℃下进行。

[0065] 在本说明书中,“透明”是指波长400~700nm的可见光的平均透射率为80%以上,优选为90%以上。因此,例如,“透明树脂层”是指波长400~700nm的可见光的平均透射率为80%以上的树脂层。

[0066] 并且,可见光的平均透射率为使用分光光度计测量的值,例如,能够使用Hitachi,Ltd.制造的分光光度计U-3310来进行测量。

[0067] 在本说明书中,“光化射线”或“放射线”是指,例如,g射线、h射线、i射线等汞灯的明线光谱、以准分子激光为代表的远紫外线、极紫外线(EUV光)、X射线及电子束(EB)等。并且,在本发明中,光是指光化射线或放射线。

[0068] 在本说明书中,除非另有特别说明,“曝光”不仅包括利用以汞灯、准分子激光为代表的远紫外线、极紫外线、X射线及EUV光等的曝光,而且利用电子束及离子束等粒子束的描绘也包括在曝光中。

[0069] 在本说明书中,除非另有特别说明,聚合物的各结构单元的含有比率为摩尔比。

[0070] 并且,在本说明书中,除非另有特别说明,折射率为利用椭偏仪在波长550nm下测量的值。

[0071] 在本说明书中,除非另有特别说明,有分子量分布时的分子量为重均分子量。

[0072] 在本说明书中,树脂的重均分子量为通过基于凝胶渗透色谱法(GPC)的聚苯乙烯换算而求得的重均分子量。

[0073] (甲基)丙烯酰基在本说明书中,“(甲基)丙烯酸”是包括丙烯酸及甲基丙烯酸这两者的概念,“(甲基)丙烯酰基”是包括丙烯酰基及甲基丙烯酰基这两者的概念,“(甲基)丙烯酸酯”是包括丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯这两者的概念。

[0074] 在本发明中,化合物或构成转印膜的层等为“碱可溶性”是指,通过以下方法求出的溶解速度为0.01μm/秒以上。

[0075] 将对象物(例如,树脂)的浓度为25质量%的丙二醇单甲醚乙酸酯溶液涂布于玻璃基板上,接着,在100℃的烘箱中加热3分钟,由此形成上述对象物的涂膜(厚度2.0μm)。通过将上述涂膜浸渍于碳酸钠1质量%水溶液(液温30℃)中来求出上述涂膜的溶解速度(μm/秒)。

[0076] 另外,当对象物不溶于丙二醇单甲醚乙酸酯中时,使对象物溶解于除了丙二醇单甲醚乙酸酯以外的沸点小于200℃的有机溶剂(例如,四氢呋喃、甲苯或乙醇)中。

[0077] 在本说明书中,“水溶性”是指在液温为22℃的pH7.0的水100g的溶解度为0.1g以上。因此,例如,水溶性树脂是指满足上述溶解度条件的树脂。

[0078] 组合物的“固体成分”是指,形成使用组合物形成的组合物层(例如,感光性层)的成分,当组合物含有溶剂(例如,有机溶剂及水等)时,是指除了溶剂以外的所有成分。并且,若为形成组合物层的成分,则液态的成分也视为固体成分。

[0079] 在本说明书中,除非另有特别说明,层的厚度(膜厚)对于0.5μm以上的厚度而言为使用扫描型电子显微镜(SEM)测量的平均厚度,对于小于0.5μm的厚度而言为使用透射型电

子显微镜(TEM)测量的平均厚度。上述平均厚度为使用超薄切片机形成测量对象的切片,测量任意5点的厚度,并对它们进行算术平均而得的平均厚度。

[0080] [转印膜]

[0081] 本发明的转印膜为依次具有临时支承体、热塑性树脂层及感光性层的转印膜,其中,

[0082] 上述感光性层含有具有羧基的化合物A,

[0083] 通过光化射线或放射线的照射上述羧基的含量减少。

[0084] 虽然本发明的转印膜的详细的作用机制尚不明确,但本发明人等如下推测。

[0085] 即,由于本发明的转印膜具有热塑性树脂层,因此贴合时的高低差追随性优异,从而能够抑制被贴合物与转印膜之间的气泡的混入及转印膜的裂纹的产生。并且,由具有本发明的转印膜的感光性层形成的图案(曝光后的感光性层)的羧基的含量减少,其结果示出低介电常数。

[0086] 以下,对本发明的转印膜的特征,详细地进行说明。

[0087] 图1及图2为表示本发明的转印膜的实施方式的一例的剖面示意图。

[0088] 图1所示的转印膜10具有依次层叠有临时支承体12、热塑性树脂层14、中间层16、感光性层18及覆盖膜20的结构。

[0089] 另外,虽然图1所示的转印膜10为配置有覆盖膜20的形态,但可以不配置覆盖膜20。

[0090] 并且,图2所示的转印膜30具有依次层叠有临时支承体12、热塑性树脂层14、感光性层18及覆盖膜20的结构。

[0091] 另外,虽然图2所示的转印膜30为配置有覆盖膜20的形态,但可以不配置覆盖膜20。

[0092] 以下,对构成转印膜的各要素进行说明。

[0093] [临时支承体]

[0094] 临时支承体为支承感光性层并且能够从感光性层剥离的支承体。

[0095] 从在对感光性层进行图案曝光时,能够隔着临时支承体而曝光感光性层的观点出发,临时支承体优选具有透光性。

[0096] 另外,“图案曝光”为以图案状曝光的方式,是指存在曝光部和未曝光部的方式的曝光。

[0097] 并且,“具有透光性”是指使用于曝光(可以是图案曝光,也可以是整面曝光)的光的主波长的透射率为50%以上。从曝光灵敏度更优异的观点出发,使用于曝光的光的主波长的透射率优选60%以上,更优选70%以上。作为透射率的测量方法,可以举出使用Otsuka Electronics Co.,Ltd.制造的MCPD Series测量的方法。

[0098] 具体而言,作为临时支承体,可以举出玻璃基板、树脂膜及纸等,从强度及挠性等更优异的观点出发,优选树脂膜。作为树脂膜,可以举出聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、三醋酸纤维素膜、聚苯乙烯膜及聚碳酸酯膜等。其中,优选双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜。

[0099] 从隔着临时支承体进行图案曝光时的图案形成性及临时支承体的透明性的观点出发,优选临时支承体中所含的粒子、异物、缺陷的数量少。直径为2μm以上的微粒、异物缺陷的数量优选为50个/10mm^{2}以下,更优选为10个/10mm^{2}以下,进一步优选为3个/10mm^{2}以下。

下限不受特别限制,能够设为1个/10mm^{2}以上。

[0100] 从进一步提高操作性的观点出发,临时支承体在与形成有感光性层的一侧相反的一侧的面上,优选具有直径为0.5～5μm的粒子存在1个/mm^{2}以上的层,更优选存在1～50个/mm^2。

[0101] 作为临时支承体的厚度,不受特别限制,从容易操作及通用性优异的观点出发,优选5～200μm,更优选10～150μm。

[0102] 从作为支承体的强度、与电路布线形成用基板的贴合时所要求的挠性及在最初的曝光工序中所要求的透光性等的观点出发,临时支承体的厚度能够根据材质而适当地选择。

[0103] 作为临时支承体的优选方式,例如,记载于日本特开2014-085643号公报的0017～0018段、日本特开2016-027363号公报的0019～0026段、WO2012/081680A1公报的0041～0057段及WO2018/179370A1公报的0029～0040段中,这些公报的内容被编入本说明书中。

[0104] 作为临时支承体,例如,可以使用TOYOBO CO.,LTD.制造的Cosmo Shine(注册商标)A4100、TORAY INDUSTRIES,INC.制造的Lumirror(注册商标)16FB40或TORAY INDUSTRIES,INC.制造的Lumirror(注册商标)16QS62。

[0105] 并且,作为临时支承体的特别优选的方式,可以举出厚度为16μm的双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、厚度为12μm的双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜及厚度为9μm的双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜。

[0106] 〔感光性层〕

[0107] 感光性层含有具有羧基的化合物A(化合物A)且具有通过曝光源自化合物A的羧基的含量减少的机制。

[0108] 另外,感光性层中的源自化合物A的羧基的含量的减少率能够通过测量曝光前后的感光性层的IR(infrared:红外线)光谱并根据存在于1680cm^{-1}～1720cm^{-1}的波长带的极大吸收峰的峰顶的高度的减少率来计算。通常,羧基的C＝O伸缩的极大吸收峰通常出现在1680～1720cm^{-1}的波长带中。

[0109] 作为感光性层,优选为满足以下所示的要件(V1)及要件(W1)中的任意者的感光性层,更优选满足要件(V1)。另外,感光性层可以是满足要件(V1)及要件(W1)这两者的感光性层。

[0110] 要件(V1):感光性层含有:具有羧基的化合物A;及具有通过曝光而使化合物A所含的羧基的量减少的结构(以下,也称为“特定结构S0”。)的化合物β。

[0111] 要件(W1):感光性层含有具有羧基的化合物A,化合物A还含有通过曝光而使化合物A所含的羧基的量减少的结构(特定结构S0)。

[0112] 其中,在要件(V1)中,化合物β优选为具有能够在光激发状态下从化合物A所含的羧基接受电子的结构(以下,也称为“特定结构S1”。)的化合物B。

[0113] 并且,在要件(W1)中,上述结构优选为能够在光激发状态下从化合物A所含的羧基接受电子的结构(特定结构S1)。

[0114] 上述特定结构S0是指,若被曝光,则示出使化合物A中所含的羧基的量减少的作用的结构。作为特定结构S0,优选为通过曝光从基底状态转变为激发状态,并且在激发状态下示出使化合物A中的羧基减少的作用的结构。作为特定结构S0,例如,可以举出被曝光而成

为光激发状态,能够从化合物A中所含的羧基接受电子的结构(后述的特定结构S1)等。

[0115] 并且,以下示出感光性层的实施方式的一例。

[0116] • 实施方式X-1-a1的感光性层:

[0117] 满足要件(V1)或要件(W1)中的任意者,并且实质上不含聚合性化合物及光聚合引发剂的感光性层。

[0118] • 实施方式X-1-a2的感光性层:

[0119] 满足要件(V1)或要件(W1)中的任意者,并且实质上不含光聚合引发剂的感光性层。

[0120] • 实施方式X-1-a3的感光性层:

[0121] 满足要件(V1)或要件(W1)中的任意者,并且含有聚合性化合物及光聚合引发剂的感光性层。

[0122] 另外,在实施方式X-1-a1的感光性层中,“实质上不含聚合性化合物”是指,相对于感光性层的总质量,聚合性化合物的含量只要小于3质量%即可,优选为0~1质量%,更优选为0~0.1质量%。

[0123] 并且,在实施方式X-1-a1及实施方式X-1-a2的感光性层中,“实质上不含光聚合引发剂”是指,相对于感光性层的总质量,光聚合引发剂的含量只要小于0.1质量%即可,优选为0~0.05质量%,更优选为0~0.01质量%。

[0124] 并且,在实施方式X-1-a1~实施方式X-1-a3的感光性层中,“聚合性化合物”是指,与具有羧基的化合物A不同的化合物。

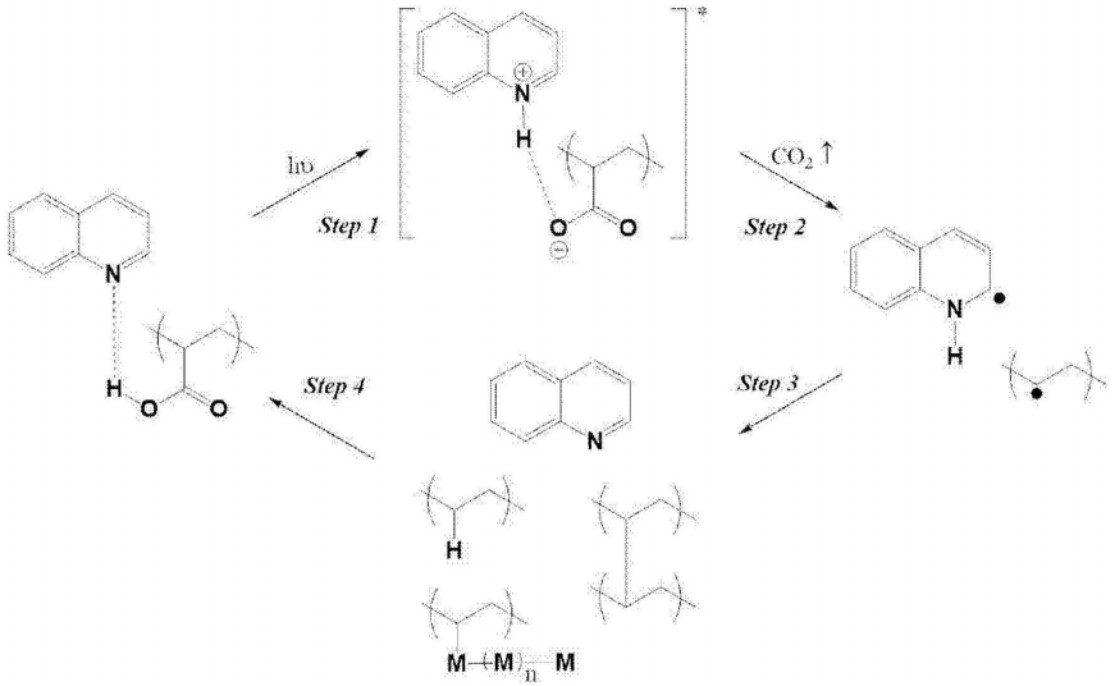
[0125] 其中,优选实施方式X-1-a1及实施方式X-1-a2的感光性层,更优选实施方式X-1-a1的感光性层。

[0126] 作为通过曝光源自化合物A的羧基的含量减少的机制,例如,可以举出利用脱羧的方法。通过脱羧源自化合物A的羧基的含量减少是指,羧基以CO_2的形式消除,不包括由于酯化等羧基变为羧基以外的物质的情况。另外,推测为,当感光性层满足上述要件(V1)且化合物β表示化合物B或感光性层满足上述要件(W1)且化合物A含有特定结构S1时,在经曝光的感光性层中,化合物A的羧基可能发生脱羧反应。

[0127] 以下,以含有聚丙烯酸作为化合物A、含有喹啉作为化合物B的方式为一例,对通过曝光源自化合物A的羧基的含量减少的估计机制,详细地进行说明。

[0128] 如以下附图,聚丙烯酸的羧基与喹啉的氮原子在共存状态下形成氢键。若喹啉被曝光,则电子的接受性增大,并且从聚丙烯酸所具有的羧基传受电子(步骤1:光激发)。若聚丙烯酸所具有的羧基向喹啉传递电子,则变得不稳定,并变成二氧化碳而被消除(步骤2:脱羧反应)。若经过上述脱羧反应,则在聚丙烯酸的残基产生自由基,并且进行自由基反应。能够在聚丙烯酸的残基彼此之间、聚丙烯酸的残基与任意地含有的聚合性化合物(单体(M))、气氛中的氢原子之间发生自由基反应(步骤3:极性转换・交联・聚合反应)。而且,结束自由基反应之后,化合物B被再生而能够再次有助于化合物A的脱羧工艺(步骤4:化合物B(催化剂)再生)。

[0129] [化学式1]

[0130] 

[0131] 通过上述机制,感光性层由于在曝光部中化合物A的羧基的含量减少而发生极性的变化,并且在显影液中的溶解性发生变化。即,曝光部在碱性显影液中的溶解性下降,而在有机溶剂系显影液中的溶解性增大。另一方面,在未曝光部中,在显影液中的溶解性几乎不变。其结果,认为感光性层具有优异的图案形成性。

[0132] 以下,对感光性层的成分进行说明。

[0133] <化合物A>

[0134] 化合物A为具有羧基的化合物。

[0135] 化合物A,可以是低分子化合物,也可以是高分子化合物(以下,也称为"聚合物"。),但优选为聚合物。即,化合物A优选为具有羧基的聚合物。

[0136] 当化合物A为低分子化合物时,作为化合物A的分子量,优选小于5,000,更优选2,000以下,进一步优选1,000以下,特别优选500以下,最优选400以下。

[0137] 当化合物A为聚合物时,从感光性层的形成性优异的观点出发,作为化合物A的重均分子量的下限值,优选5,000以上,更优选10,000以上,进一步优选15,000以上。作为上限值,不受特别限制,从与任意的基材贴合时的密合性(层压密合性)更优异的观点出发,优选为50,000以下。

[0138] 另外,当化合物A为聚合物时,上述聚合物优选为碱可溶性树脂。

[0139] 并且,化合物A所具有的羧基(-COOH)的一部分或全部在感光性层中可以被阴离子化,也可以不被阴离子化。另外,在本说明书中称为羧基时,是包括经阴离子化的羧基($-COO^-$)及未经阴离子化的羧基这两者的概念。

[0140] 化合物A也可以含有通过曝光而使化合物A所含的羧基的量减少的结构(特定结构S0)。另外,以下,也将不含特定结构S0的化合物A称为"化合物Aa,将含有特定结构S0的化合物A称为"化合物Ab"。另外,化合物Ab优选为聚合物。即,化合物Ab优选为含有特定结构S0的聚合物。

[0141] 化合物A不含特定结构S0是指,只要化合物A实质上不含特定结构S0即可,例如,相

对于化合物Aa的总质量,化合物Aa所具有的特定结构S0的含量小于1质量%即可,优选为0～0.5质量%,更优选为0～0.05质量%。

[0142] 相对于化合物Ab的总质量,化合物Ab中的特定结构S0的含量优选1质量%以上,更优选为1～50质量%,进一步优选为5～40质量%。

[0143] 当化合物A含有化合物Ab时,相对于化合物A的总质量,化合物Ab的含量优选5～100质量%。

[0144] 其中,如上所述,特定结构S0是指,若被曝光,则示出使化合物A中所含的羧基的量减少的作用的结构。作为特定结构S0,优选为通过曝光从基底状态转变为激发状态,并且在激发状态下示出使化合物A中的羧基减少的作用的结构。

[0145] 作为化合物A所具有的特定结构S0,可以举出能够在光激发状态下从化合物A所含的羧基接受电子的结构(特定结构S1)。

[0146] 作为这种特定结构S1,可以举出杂芳香环。

[0147] 上述杂芳香环可以是单环,也可以是多环,优选为多环。多环的杂芳香环通过多个(例如,2～5个)芳香环结构稠合而成,并且上述多个芳香环结构中的至少一个具有杂原子作为成环原子。

[0148] 杂芳香环具有1个以上的杂原子(氮原子、氧原子、硫原子等)作为成环原子,优选具有1～4个。并且,杂芳香环优选具有1个以上(例如,1～4个)的氮原子作为成环原子。

[0149] 上述杂芳香环的成环原子数优选5～15。

[0150] 作为上述杂芳香环,例如,可以举出:如吡啶环、吡嗪环、嘧啶环及三嗪环那样的单环的杂芳香环;如喹啉环、异喹啉环、喹喔啉环及喹唑啉环那样的由2个环稠合而成的杂芳香环;如吖啶环、菲啶环、菲咯啉环及吩嗪(phenazine)环那样的由3个环稠合而成的杂芳香环。

[0151] 上述杂芳香环可以具有1个以上(例如,1～5个)的取代基,作为上述取代基,可以举出烷基、芳基、卤素原子、酰基、烷氧基羰基、芳基羰基、氨基甲酰基、羟基、氰基及硝基。并且,当上述芳香环具有2个以上的取代基时,多个取代基可以相互键合而形成非芳香环。

[0152] 并且,也优选上述杂芳香环与羰基直接键合。

[0153] 也优选上述杂芳香环与酰亚胺基键合而形成杂芳香族酰亚胺基。另外,杂芳香族酰亚胺基中的酰亚胺基可以与杂芳香环共同形成酰亚胺环,也可以不形成酰亚胺环。

[0154] 另外,在化合物A中,在多个芳香环(例如,2～5个芳香环)形成有通过选自由单键、羰基及多重键(例如,可以具有取代基的亚乙烯基、-C≡C-、-N=N-等)组成的组中的结构来键合的一系列芳香环结构,并且当构成上述一系列芳香环结构的多个芳香环中的1个以上为上述杂芳香环时,将上述一系列芳香环结构整体视为1个特定结构。

[0155] 作为具有羧基的化合物A,优选为具有羧基的单体(以下,也称为“含羧基单体”。)或具有羧基的聚合物(以下,也称为“含羧基聚合物”。),从感光性层的图案形成能力更优异的观点及制膜性更优异的观点出发,更优选为含羧基聚合物。

[0156] 如上所述,具有羧基的化合物A可以含有特定结构S0(优选特定结构S1)。换言之,含羧基单体及含羧基聚合物可以含有特定结构S0(优选特定结构S1)。当具有羧基的化合物A含有特定结构S0(优选特定结构S1)时,其中,优选为含有特定结构S0(优选特定结构S1)的含羧基聚合物。

[0157] 以下,对含羧基单体及含羧基聚合物进行说明。

[0158] (含羧基单体)

[0159] 作为含羧基单体,优选具有羧基且具有1个以上(例如,1～15个)的烯属不饱和基团的聚合性化合物。

[0160] 作为烯属不饱和基团,例如,可以举出(甲基)丙烯酰基、乙烯基及苯乙烯基,优选(甲基)丙烯酰基。

[0161] 从制膜性更优异的观点出发,作为含羧基单体,优选具有羧基的2官能以上的单体。另外,2官能以上的单体是指,在一分子中具有2个以上(例如,2～15个)的烯属不饱和基团的聚合性化合物。

[0162] 含羧基单体还可以具有除了羧基以外的酸基。作为除了羧基以外的酸基,例如,可以举出酚性羟基、磷酸基及磺酸基。

[0163] 具有羧基的2官能以上的单体不受特别限制,能够从公知的化合物中适当地选择。

[0164] 作为具有羧基的2官能以上的单体,例如,可以举出ARONIX(注册商标)TO-2349(TOAGOSEI CO.,LTD.制造)、ARONIX M-520(TOAGOSEI CO.,LTD.制造)及ARONIX M-510(TOAGOSEI CO.,LTD.制造)等。

[0165] 并且,作为具有羧基的2官能以上的单体,例如,还可以举出具有羧基的3～4官能的聚合性化合物(向季戊四醇三及四丙烯酸酯[PETA]骨架中导入羧基的化合物(酸值＝80～120mgKOH/g))及具有羧基的5～6官能的聚合性化合物(向二季戊四醇五及六丙烯酸酯[DPHA]骨架中导入羧基的化合物(酸值＝25～70mgKOH/g))等。另外,当使用上述具有羧基的3官能以上的单体时,从制膜性更优异的观点出发,也优选并用具有羧基的2官能以上的单体。

[0166] 作为具有羧基的2官能以上的单体,还可以举出日本特开2004-239942号公报的0025～0030段中所记载的具有羧基的聚合性化合物。该公报的内容被编入本说明书中。

[0167] (含羧基聚合物)

[0168] 通常,含羧基聚合物是碱可溶性树脂。

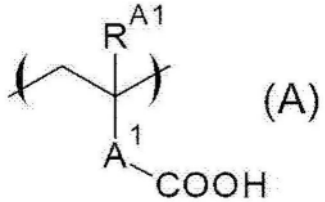
[0169] 以下,对含羧基聚合物可以具有的重复单元进行说明。

[0170] 《具有羧基的重复单元》

[0171] 含羧基聚合物优选含有具有羧基的重复单元。

[0172] 作为具有羧基的重复单元,例如,可以举出由下述通式(A)表示的重复单元。

[0173] [化学式2]

[0174] 

(A)

[0175] 通式(A)中,R^{A1}表示氢原子、卤素原子或烷基。

[0176] 上述烷基可以是直链状,也可以是支链状。上述烷基的碳原子数优选1～5,更优选1。

[0177] 通式(A)中,A^1表示单键或二价连接基团。

[0178] 作为上述二价连接基团,例如,可以举出-CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO_2-、-NR^N-(R^N为氢原子或碳原子数1～5的烷基)、烃基(例如,如亚烷基、亚环烷基、亚烯基、亚苯基那样的亚芳基等)及由它们中的多个连结而成的连接基团。

[0179] 作为成为具有羧基的重复单元的来源的单体,例如,可以举出(甲基)丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、马来酸及富马酸。其中,从分辨率更优异的观点出发,优选(甲基)丙烯酸。即,具有羧基的重复单元优选为源自(甲基)丙烯酸的重复单元,聚合物优选含有源自(甲基)丙烯酸的重复单元。

[0180] 相对于含羧基聚合物的所有重复单元,在含羧基聚合物中的具有羧基的重复单元的含量,优选5～95摩尔%,更优选15～65摩尔%,进一步优选15～50摩尔%,特别优选15～40摩尔%。

[0181] 并且,相对于含羧基聚合物的总质量,在含羧基聚合物中的具有羧基的重复单元的含量优选5～95质量%,更优选15～65质量%,进一步优选15～50质量%,特别优选15～40质量%。

[0182] 《具有芳香环的重复单元》

[0183] 含羧基聚合物除了上述重复单元以外,优选还含有具有芳香环的重复单元。

[0184] 作为上述芳香环,优选芳香族烃环。

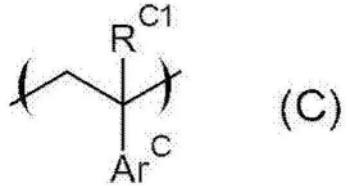
[0185] 例如,可以举出源自具有芳香环的(甲基)丙烯酸酯的重复单元、源自苯乙烯及能够聚合的苯乙烯衍生物的重复单元。

[0186] 作为具有芳香环的(甲基)丙烯酸酯,例如,可以举出(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯乙酯及(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯。

[0187] 作为苯乙烯及能够聚合的苯乙烯衍生物,例如,可以举出甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、叔丁氧基苯乙烯、乙酰氧基苯乙烯、4-乙烯基苯甲酸、苯乙烯二聚物及苯乙烯三聚物。

[0188] 作为具有芳香环的重复单元,例如,也优选由式(C)表示的重复单元。

[0189] [化学式3]

[0190] 

(C)

[0191] 式(C)中,R^{C1}表示氢原子、卤素原子或烷基。

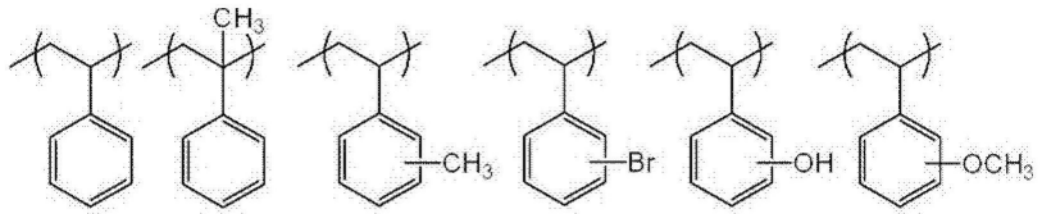
[0192] 上述烷基可以是直链状,也可以是支链状。上述烷基的碳原子数优选1～5,更优选1。

[0193] Ar^C表示苯基或萘基。上述苯基及上述萘基可以具有取代基,作为上述取代基,例如,可以举出烷基、烷氧基、芳基、卤素原子及羟基。

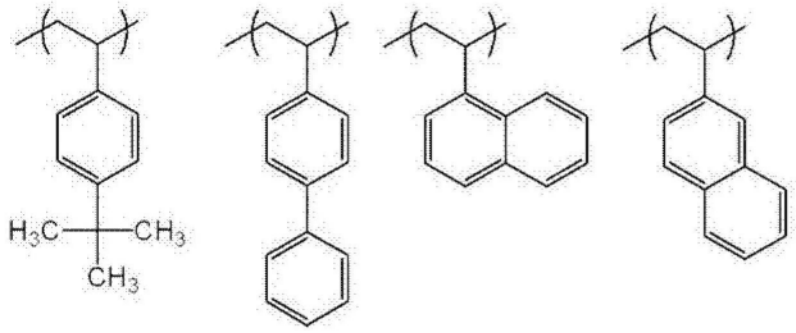
[0194] 作为Ar^C,优选苯基。

[0195] 作为具有芳香环的重复单元,例如,可以举出以下重复单元。

[0196] [化学式4]



[0197]



[0198] 当含羧基聚合物含有具有芳香环的重复单元时,相对于含羧基聚合物的所有重复单元,其含量优选5～90摩尔%,更优选15～85摩尔%,进一步优选30～80摩尔%,特别优选50～80摩尔%。

[0199] 当含羧基聚合物含有具有芳香环的重复单元时,相对于含羧基聚合物的总质量,其含量优选5～90质量%,更优选15～85质量%,进一步优选30～85质量%,特别优选50～85质量%。

[0200] 《具有脂环式结构的重复单元》

[0201] 含羧基聚合物除了上述重复单元以外,也优选还含有具有脂环结构的重复单元。

[0202] 脂环式结构可以是单环,也可以是多环。作为脂环式结构,例如,可以举出二环戊基环结构、二环戊烯基环结构、异冰片基环结构、金刚烷环结构及环己基环结构。

[0203] 作为成为具有脂环式结构的重复单元的来源的单体,例如,可以举出二环戊基(甲基)丙烯酸酯、二环戊烯基(甲基)丙烯酸酯、异冰片(甲基)丙烯酸酯、金刚烷基(甲基)丙烯酸酯及(甲基)丙烯酸环己酯。

[0204] 当含羧基聚合物含有具有脂环式结构的重复单元时,相对于含羧基聚合物的所有重复单元,其含量优选5～90摩尔%,更优选15～85摩尔%,进一步优选30～80摩尔%,特别优选50～80摩尔%。

[0205] 当含羧基聚合物含有具有脂环式结构的重复单元时,相对于含羧基聚合物的总质量,其含量优选5～90质量%,更优选15～85质量%,进一步优选30～85质量%,特别优选50～85质量%。

[0206] 《源自(甲基)丙烯酸烷基酯的重复单元》

[0207] 除了上述重复单元以外,含羧基聚合物还可以具有源自(甲基)丙烯酸烷基酯的重复单元。

[0208] 作为(甲基)丙烯酸烷基酯中的烷基,优选直链状或支链状。烷基的碳原子数优选1～50,更优选1～10,进一步优选1～6。上述烷基还可以具有羟基等取代基。

[0209] 作为(甲基)丙烯酸烷基酯,例如,可以举出(甲基)丙烯酸甲酯等。

[0210] 当含羧基聚合物具有源自(甲基)丙烯酸烷基酯的重复单元时,相对于含羧基聚合

物的所有重复单元,其含量优选1～80摩尔%,更优选50～80摩尔%。

[0211] 当含羧基聚合物具有源自(甲基)丙烯酸烷基酯的重复单元时,相对于含羧基聚合物的总质量,其含量优选1～80质量%,更优选50～80质量%。

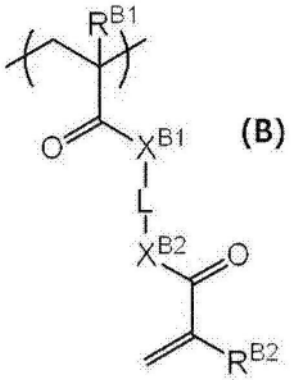
[0212] 《具有聚合性基团的重复单元》

[0213] 含羧基聚合物除了上述重复单元以外,也优选还含有具有聚合性基团的重复单元。

[0214] 作为聚合性基团,例如,可以举出烯属不饱和基团(例如,(甲基)丙烯酰基、烯丙基及苯乙烯基等)及环状醚基(例如,环氧基、氧杂环丁基等)等,优选烯属不饱和基团,更优选烯丙基或(甲基)丙烯酰基。

[0215] 作为具有聚合性基团的重复单元,例如,可以举出由下述通式(B)表示的重复单元。

[0216] [化学式5]

[0217] 

[0218] 通式(B)中,X^{B1}及X^{B2}分别独立地表示-O-或-NR^{N}-。

[0219] R^{N}表示氢原子或烷基。上述烷基可以是直链状,也可以是支链状,碳原子数优选1～5。

[0220] L表示亚烷基或亚芳基。上述亚烷基可以是直链状,也可以是支链状,碳原子数优选1～5。上述亚芳基可以是单环,也可以是多环,碳原子数优选6～15。上述亚烷基及亚芳基可以具有取代基,作为上述取代基,例如,优选酸基。

[0221] R^{B1}及R^{B2}分别独立地表示氢原子或烷基。上述烷基可以是直链状,也可以是支链状。上述烷基的碳原子数优选1～5,更优选1。

[0222] 并且,作为具有聚合性基团的重复单元,可以是源自具有烯丙基的化合物的重复单元。作为上述单元,可以举出源自(甲基)丙烯酸烯丙酯的重复单元。

[0223] 当含羧基聚合物含有具有聚合性基团的重复单元时,相对于含羧基聚合物的所有重复单元,在含羧基聚合物中具有聚合性基团的重复单元的含量优选3～60摩尔%,更优选5～40摩尔%,进一步优选10～30摩尔%。

[0224] 当含羧基聚合物含有具有聚合性基团的重复单元时,相对于含羧基聚合物的总质量,在含羧基聚合物中具有聚合性基团的重复单元的含量优选3～60质量%,更优选5～40质量%,进一步优选10～30质量%。

[0225] 《具有特定结构S0的重复单元》

[0226] 含羧基聚合物除了上述重复单元以外,可以还含有具有特定结构S0(优选特定结构S1)的重复单元。

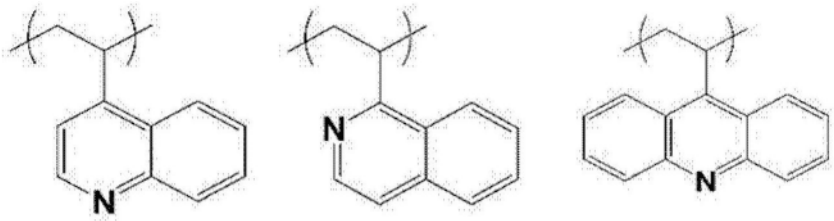
[0227] 关于特定结构S0及S1,如上所述。

[0228] 在具有特定结构S0(优选特定结构S1)的重复单元中,特定结构S0(优选特定结构S1)可以存在于主链,也可以存在于侧链,优选存在于侧链。当特定结构S0(优选特定结构S1)存在于侧链时,特定结构S0(优选特定结构S1)经由单键或连接基团而与聚合物主链键合。

[0229] 具有特定结构S0(优选特定结构S1)的重复单元例如可以举出基于具有杂芳香环的单体(具体而言,乙烯基吡啶及乙烯基(异)喹啉等具有乙烯基杂芳香环以及杂芳香环的(甲基)丙烯酸酯单体等)的重复单元。

[0230] 以下,例示出具有特定结构S0(优选特定结构S1)的重复单元的具体例,但并不限定于此。

[0231] [化学式6]

[0232] 

[0233] 当含羧基聚合物含有具有特定结构S0(优选特定结构S1)的重复单元时,相对于含羧基聚合物的所有重复单元,其含量优选3~75摩尔%,更优选5~60摩尔%,进一步优选10~50摩尔%。

[0234] 当含羧基聚合物含有具有特定结构S0(优选特定结构S1)的重复单元时,相对于含羧基聚合物的总质量,其含量优选3~75质量%,更优选5~60质量%,进一步优选10~50质量%。

[0235] 具有特定结构S0(优选特定结构S1)的重复单元可以单独使用1种,也可以使用2种以上。

[0236] 除了上述重复单元以外,含羧基聚合物还可以具有其他重复单元。作为其他重复单元,不受特别限制。

[0237] 作为化合物A中的含羧基聚合物的含量,相对于化合物A的总质量,优选75~100质量%,更优选85~100质量%,进一步优选90~100质量%,特别优选95~100质量%。

[0238] 作为化合物A中的含羧基单体的含量,相对于化合物A的总质量,优选0~25质量%,更优选0~10质量%,进一步优选0~5质量%。

[0239] 含羧基聚合物还可以具有除了羧基以外的酸基。作为除了羧基以外的酸基,例如,可以举出酚性羟基、磷酸基及磺酸基。

[0240] 从显影性的观点出发,含羧基聚合物的酸值优选60~300mgKOH/g,更优选60~275mgKOH/g,进一步优选75~250mgKOH/g。

[0241] 在本说明书中,含羧基聚合物的酸值为以JIS K0070(1992)中所规定的滴定方法进行测量的值。

[0242] 在感光性层中,作为化合物A的含量的下限值,相对于感光性层的总质量,优选1质量%以上,更优选15质量%以上,进一步优选20质量%以上,更进一步优选30质量%以上,特别优选45质量%以上,最优选50质量%以上。作为化合物A的含量的上限值,相对于感光

性层的总质量,优选100质量%以下,更优选99质量%以下,进一步优选97质量%以下,特别优选95质量%以下。另外,当感光性层满足要件(W1)时,作为化合物A的含量的上限值,相对于感光性层的总质量,优选99质量%以下。

[0243] 其中,在实施方式X-1-a1的感光性层中,相对于感光性层的总质量,化合物A的含量优选45~98质量%,更优选50~95质量%。

[0244] <化合物β>

[0245] 感光性层优选含有化合物β。

[0246] 化合物β为具有通过曝光而使化合物A所含的羧基的量减少的结构(特定结构S0)的化合物。另外,关于特定结构S0,如上所述。

[0247] 化合物β所具有的特定结构S0可以是构成化合物β的整体的整体结构,也可以是构成化合物β的一部分的部分结构。

[0248] 化合物β可以是高分子化合物,也可以是低分子化合物,优选为低分子化合物。

[0249] 作为低分子化合物的化合物β的分子量优选小于5,000,更优选小于1,000,进一步优选65~300,特别优选75~250。

[0250] 作为特定结构S0,其中,优选为能够在光激发状态下从化合物A所含的羧基接受电子的结构(特定结构S1)。即,作为化合物β,优选为具有能够在光激发状态下从化合物A所含的羧基接受电子的结构(特定结构S1)的化合物B。认为,根据化合物B,能够使化合物A所含的羧基作为CO_2而被消除(脱羧)。

[0251] 以下,对化合物β(优选化合物B)进行说明。

[0252] 从图案形成能力更优异的观点出发,化合物β(优选化合物B)优选芳香族化合物。

[0253] 在此,芳香族化合物是指,具有1个以上的芳香环的化合物。

[0254] 芳香环可以在化合物β(优选化合物B)中仅存在1个,也可以存在多个。当存在多个时,例如,上述芳香环可以存在于树脂的侧链等。

[0255] 在化合物β(优选化合物B)中,芳香环能够用作通过曝光使化合物A所含的羧基的量减少的结构(特定结构S0(优选特定结构S1))。

[0256] 上述芳香环可以是单环,也可以是多环,优选为多环。多环的芳香环例如为多个(例如,2~5个)芳香环结构稠合而成的芳香环,优选上述多个芳香环结构中的至少一个具有杂原子作为成环原子。

[0257] 上述芳香环可以是杂芳香环,优选具有1个以上(例如,1~4个)的杂原子(氮原子、氧原子、硫原子等)作为成环原子,更优选具有1个以上(例如,1~4个)的氮原子作为成环原子。

[0258] 上述芳香环的成环原子数优选5~15。

[0259] 另外,在波长365nm处的摩尔吸光系数更高的这一点上,作为化合物β(优选化合物B)的上述芳香环,其中,优选为多环(多环芳香环)。作为多环芳香环中的单环芳香环的数(稠环数),不受特别限制,例如为2个以上,其中,从波长365nm处的摩尔吸光系数更高的一点出发,优选3个以上。另外,作为上限值不受特别限制,但例如为6个以下。

[0260] 并且,上述多环芳香环也优选具有杂原子(例如,氮原子、氧原子、硫原子等)作为成环原子(换言之为多环杂芳香环)。

[0261] 作为化合物β(优选化合物B)所含的上述芳香环,例如,可以举出如吡啶环、吡嗪

环、嘧啶环和三嗪环那样的单环的芳香环;如喹啉环、异喹啉环、喹喔啉环及喹唑啉环那样的由2个环稠合而成的芳香环;如吖啶环、苯并[f]喹啉环、苯并[h]喹啉环、菲啶环(苯并[c]喹啉环)、苯并[h]异喹啉环、菲咯啉环和吩嗪环那样的由3个环稠合而成的芳香环。

[0262] 上述芳香环可以具有1个以上(例如,1～5个)的取代基,作为上述取代基,可以举出烷基、芳基、卤素原子、酰基、烷氧基羰基、芳基羰基、氨基甲酰基、羟基、氰基及硝基。并且,当上述芳香环具有2个以上的取代基时,多个取代基可以相互键合而形成非芳香环。

[0263] 并且,也优选上述芳香环与羰基直接键合而在化合物β(优选化合物B)中形成芳香族羰基。多个芳香环也优选经由羰基而键合。

[0264] 也优选上述芳香环与酰亚胺基键合而在化合物β(优选化合物B)中形成芳香族酰亚胺基。另外,芳香族酰亚胺基中的酰亚胺基可以与芳香环共同形成酰亚胺环,也可以不形成酰亚胺环。

[0265] 另外,当多个芳香环(例如,2～5个芳香环)形成由选自单键、羰基及多重键(例如,可以具有取代基的亚乙烯基、-C≡C-、-N=N-等)中的结构来键合的一系列芳香环结构时,将上述一系列芳香环结构整体视为1个特定结构。

[0266] 并且,优选为构成上述一系列芳香环结构的多个芳香环中的1个以上为上述杂芳香环。

[0267] 从图案形成能力更优异的观点出发,化合物β(优选化合物B)优选为满足下述要件(1)～(4)中的1个以上(例如,1～4个)的化合物。其中,优选满足要件(1)及要件(2)中的至少一者,更优选至少满足要件(1)及(2)的(多环杂芳香环)。作为杂芳香环所具有的杂原子,优选至少具有氮原子。

[0268] (1)具有多环芳香环。

[0269] (2)具有杂芳香环。

[0270] (3)具有芳香族羰基。

[0271] (4)具有芳香族酰亚胺基。

[0272] 作为化合物β(优选化合物B),可以举出如吡啶、吡嗪、嘧啶以及三嗪那样的单环的芳香族化合物;如喹啉、异喹啉、喹喔啉和喹唑啉那样的由2个环稠合而形成芳香环的化合物;如吖啶、苯并[f]喹啉、苯并[h]喹啉、菲啶、苯并[h]异喹啉、菲咯啉及吩嗪那样的由3个以上的环稠合而形成芳香环的化合物。

[0273] 这些化合物还可以具有取代基。作为上述取代基,例如,优选烷基、芳基、卤素原子、酰基、烷氧基羰基、芳基羰基、氨基甲酰基、羟基、氰基或硝基。

[0274] 其中,作为化合物β(优选化合物B),从波长365nm处的摩尔吸光系数更高且波长365nm处的感光性优异的观点出发,优选选自由吖啶、苯并[f]喹啉、苯并[h]喹啉、菲啶、苯并[h]异喹啉、菲咯啉及吩嗪组成的组中的1种以上。这些化合物还可以具有取代基,作为上述取代基,优选烷基、芳基、卤素原子、酰基、烷氧基羰基、芳基羰基、氨基甲酰基、羟基、氰基或硝基。

[0275] 当化合物β(优选化合物B)为聚合物时,可以是特定结构经由单键或连接基团而与聚合物主链键合的聚合物。

[0276] 作为聚合物的化合物β(优选化合物B)例如通过聚合具有多环杂芳香环的单体(具体而言,具有乙烯基多环杂芳香环和/或特定结构(优选多环杂芳香环)的(甲基)丙烯酸酯

单体)来获得。可以根据需要与其他单体进行共聚。

[0277] 从图案形成能力更优异的观点出发,化合物β(优选化合物B)对于波长365nm的光的吸光系数例如为100L/(mol·cm)以上,优选为500L/(mol·cm)以上,更优选为1,000L/(mol·cm)以上,进一步优选为4,000L/(mol·cm)以上。作为上述吸光系数的上限值,不受特别限制,例如为20,000L/(mol·cm)以下。

[0278] 另外,对于上述波长365nm的光的吸光系数是通过将化合物β(优选化合物B)溶解于乙腈中而测得的吸光系数。当化合物β(优选化合物B)不溶解于乙腈时,可以适当地变更使化合物β(优选化合物B)溶解的溶剂。

[0279] 若化合物β(优选化合物B)的吸光系数在上述范围内,则隔着临时支承体(优选PET膜)曝光感光性层时,特别有利。即,由于吸光系数适度地低,因此即使隔着临时支承体进行曝光,也能够控制由脱羧引起的气泡的产生,从而能够防止图案形状的劣化。

[0280] 作为这种在波长365nm下具有高吸光系数的化合物,例如,更优选由3环以上的芳香环稠合而形成芳香环的化合物。作为由3环以上的芳香环稠合而形成芳香环的化合物,可以举出上述化合物。

[0281] 作为化合物β(优选化合物B)的具体例,例如,可以举出5,6,7,8-四氢喹啉、4-乙酰基吡啶、4-苯甲酰基吡啶、喹啉、苯并[f]喹啉、苯并[h]喹啉、异喹啉、苯并[h]异喹啉、1-甲基异喹啉、1-苯基异喹啉、吖啶、9-甲基吖啶、菲啶、菲咯啉及吩嗪。

[0282] 从图案形成能力更优异的观点出发,相对于感光性层的总质量,在感光性层中化合物β(优选化合物B)的含量的下限值优选0.1质量%以上,更优选1质量%以上。并且,作为上限值,优选80质量%以下,更优选60质量%以下,进一步优选30质量%以下,特别优选20质量%以下。

[0283] 其中,在实施方式X-1-a1的感光性层中,相对于感光性层的总质量,化合物β(优选化合物B)的含量优选1~30质量%,更优选1~20质量%。

[0284] 化合物β(优选化合物B)可以单独使用一种,也可以使用两种以上。

[0285] 从图案形成能力更优异的观点出发,相对于化合物A所具有的羧基的总数,在感光性层中化合物β(优选化合物B)所具有的特定结构S0(优选特定结构S1)的总数优选1摩尔%以上,更优选3摩尔%以上,进一步优选5摩尔%以上,特别优选10摩尔%以上。

[0286] 化合物β(优选化合物B)所具有的特定结构S0(优选特定结构S1)的总数的上限不受特别限制,但从获得的膜的膜质量的观点出发,相对于化合物A所具有的羧基(优选羧基)的总数,优选200摩尔%以下,更优选100摩尔%以下,进一步优选80摩尔%以下。

[0287] <聚合性化合物>

[0288] 感光性层可以含有聚合性化合物。另外,该聚合性化合物是与具有羧基的化合物A不同的成分,并且不含羧基。

[0289] 聚合性化合物优选为与化合物A不同的成分,例如,优选为分子量(具有分子量分布的情况下为重均分子量)小于5,000的化合物,也优选为聚合性单体。

[0290] 聚合性化合物是在一个分子中具有1个以上(例如,1~15个)的烯属不饱和基团的聚合性化合物。

[0291] 聚合性化合物优选包含2官能以上的聚合性化合物。

[0292] 其中,2官能以上的聚合性化合物是指,在一分子中具有2个以上(例如,2~15个)

烯属不饱和基团的聚合性化合物。

[0293] 作为烯属不饱和基团,例如,可以举出(甲基)丙烯酰基、乙烯基及苯乙烯基,优选(甲基)丙烯酰基。

[0294] 作为聚合性化合物,优选(甲基)丙烯酸酯。

[0295] 感光性层优选含有2官能的聚合性化合物(优选2官能的(甲基)丙烯酸酯)及3官能以上的聚合性化合物(优选3官能以上的(甲基)丙烯酸酯)。

[0296] 作为2官能的聚合性化合物,不受特别限制,能够从公知的化合物中适当地选择。

[0297] 作为2官能的聚合性化合物,例如,可以举出三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯及1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯。

[0298] 作为2官能的聚合性化合物,更具体而言,例如,可以举出三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯(A-DCP SHIN-NAKAMURA CHEMICAL Co.,Ltd.制造)、三环癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯(DCP SHIN-NAKAMURA CHEMICAL Co.,Ltd.制造)、1,9-壬二醇二丙烯酸酯(A-NOD-N SHIN-NAKAMURA CHEMICAL Co.,Ltd.制造)及1,6-己二醇二丙烯酸酯(A-HD-N SHIN-NAKAMURA CHEMICAL Co.,Ltd.制造)等。

[0299] 作为3官能以上的聚合性化合物,不受特别限制,能够从公知的化合物中适当地选择。

[0300] 作为3官能以上的聚合性化合物,例如,可以举出二季戊四醇(三/四/五/六)(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇(三/四)(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、异氰脲酸(甲基)丙烯酸酯及甘油三(甲基)丙烯酸酯骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物等。

[0301] 在此,“(三/四/五/六)(甲基)丙烯酸酯”是包括三(甲基)丙烯酸酯、四(甲基)丙烯酸酯、五(甲基)丙烯酸酯及六(甲基)丙烯酸酯的概念,“(三/四)(甲基)丙烯酸酯”是包括三(甲基)丙烯酸酯及四(甲基)丙烯酸酯的概念。

[0302] 此外,作为聚合性化合物,例如,也可以举出(甲基)丙烯酸酯化合物的己内酯改性化合物(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造的KAYARAD(注册商标)DPCA-20,SHIN-NAKAMURA CHEMICAL Co.,Ltd.制造的A-9300-1CL等)、(甲基)丙烯酸酯化合物的环氧烷改性化合物(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造的KAYARADRP-1040,SHIN-NAKAMURA CHEMICAL Co.,Ltd.制造的ATM-35E、A-9300、DAICEL-ALLNEX LTD.制造的EBECRYL(注册商标)135等)及乙氧基化甘油三丙烯酸酯(SHIN-NAKAMURA CHEMICAL Co.,Ltd.制造的A-GLY-9E等)等。

[0303] 作为聚合性化合物,例如,可以举出氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(优选3官能以上的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯)。官能团数的下限优选6官能以上,更优选8官能以上。官能团数的上限优选20官能以下。

[0304] 作为3官能以上的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯,例如,可以举出8UX-015A(Taisei Fine Chemical Co.,Ltd.制造);UA-32P、U-15HA及UA-1100H(均为SHIN-NAKAMURA CHEMICAL Co.,Ltd.制造);KYOEISHA CHEMICAL Co.,Ltd.制造的AH-600;UA-306H、UA-306T、UA-306I、UA-510H及UX-5000(均为Nippon Kayaku Co.,Ltd制造)。

[0305] 聚合性化合物的分子量(具有分子量分布时为重均分子量)优选小于5,000,更优选200～3000,进一步优选250～2600,特别优选280～2200。

[0306] 在感光性层中所含的所有聚合性化合物的分子量中,最小的分子量优选250以上,更优选280以上。

[0307] 聚合性化合物可以单独使用1种或使用2种以上。

[0308] 当感光性层含有聚合性化合物时,相对于感光性层的总质量,聚合性化合物的含量优选3～70质量%,更优选10～70质量%,进一步优选20～55质量%。

[0309] 相对于感光性层中所含的所有聚合性化合物的总质量,2官能的聚合性化合物的含量优选10～90质量%,更优选20～85质量%,进一步优选30～80质量%。

[0310] 并且,相对于感光性层中所含的所有聚合性化合物的总质量,3官能以上的聚合性化合物的含量优选10～90质量%,更优选15～80质量%,进一步优选20～70质量%。

[0311] 并且,感光性层可以含有2官能以上的聚合性化合物及单官能的聚合性化合物。

[0312] 感光性层中所含的聚合性化合物优选以2官能以上的聚合性化合物为主成分。具体而言,相对于感光性层中所含的所有聚合性化合物的总质量,2官能以上的聚合性化合物的含量优选60～100质量%,更优选80～100质量%,进一步优选90～100质量%。

[0313] 另外,从色调视觉辨认性更优异的观点出发,感光性层优选实质上不含聚合性化合物。

[0314] “实质上不含聚合性化合物”是指,相对于感光性层的总质量,聚合性化合物的含量只要小于3质量%即可,优选为0～1质量%,更优选为0～0.1质量%。

[0315] <光聚合引发剂>

[0316] 感光性层可以含有光聚合引发剂。

[0317] 光聚合引发剂可以是光自由基聚合引发剂,也可以是光阳离子聚合引发剂,也可以是光阴离子聚合引发剂,优选为光自由基聚合引发剂。

[0318] 光聚合引发剂优选为选自由肟酯化合物(具有肟酯结构的光聚合引发剂)及氨基苯乙酮化合物(具有氨基苯乙酮结构的光聚合引发剂)组成的组中的至少1种,更优选含有这两种化合物。当含有这两种化合物时,相对于这两种化合物的总含量,肟酯化合物的含量优选5～90质量%,更优选15～50质量%。

[0319] 除了上述光聚合引发剂以外,还可以含有其他光聚合引发剂。

[0320] 作为其他光聚合引发剂,例如,可以举出羟基苯乙酮化合物、酰基氧化膦化合物及双三苯基咪唑化合物。

[0321] 并且,作为光聚合引发剂,例如,也可以举出日本特开2011-095716号公报的0031～0042段及日本特开2015-014783号公报的0064～0081段中所记载的聚合引发剂。

[0322] 作为肟酯化合物,例如,可以举出1,2-辛二酮,1-[4-(苯硫基)苯基-,2-(O-苯甲酰肟)](商品名称:IRGACURE OXE-01、IRGACURE系列、BASF公司制造)、乙酮,1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咔唑-3-基]-,1-(O-乙酰肟)(商品名称:IRGACURE OXE-02、BASF公司制造)、[8-[5-(2,4,6-三甲基苯基)-11-(2-乙基己基)-11H-苯并[a]咔唑][2-(2,2,3,3-四氟丙氧基)苯基]甲酮-(O-乙酰肟)(商品名称:IRGACURE OXE-03、BASF公司制造)、1-[4-[4-(2-苯并呋喃基羰基)苯基]硫基]苯基]-4-甲基戊酮-1-(O-乙酰肟)(商品名称:IRGACURE OXE-04、BASF公司制造、及商品名称:Lunar6、DKSH Japan K.K.制造)、1-[4-(苯硫基)苯基]-3-环戊基丙烷-1,2-二酮-2-(O-苯甲酰肟)(商品名称:TR-PBG-305、Changzhou Tronly New Electronic Materials Co.,Ltd.制造)、1,2-丙二酮,3-环己基-1-[9-乙基-6-(2-呋

喃基羰基)-9H咔唑-3-基]-,2-(O-乙酰肟)(商品名称:TR-PBG-326、Changzhou Tronly New Electronic Materials Co.,Ltd.制造)、3-环己基-1-(6-(2-(苯甲酰氧基亚胺基)己酰基)-9-乙基-9H-咔唑-3-基)-丙烷-1,2-二酮-2-(O-苯甲酰肟)(商品名称:TR-PBG-391、Changzhou Tronly New Electronic Materials Co.,Ltd.制造)。

[0323] 作为氨基苯乙酮化合物,例如,可以举出2-(二甲氨基)-2-[(4-甲基苯基)甲基]-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-1-丁酮(商品名称:Omnirad 379EG、Omnirad系列为IGM Resins B.V.公司产品)、2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉基丙烷-1-酮(商品名称:Omnirad 907)、APi-307(1-(联苯基-4-基)-2-甲基-2-吗啉基丙烷-1-酮、Shenzhen UV-ChemTech Ltd.制造)。

[0324] 作为其他光聚合引发剂,例如,可以举出2-羟基-1-{4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苄基]苯基}-2-甲基-丙烷-1-酮(商品名称:Omnirad 127)、2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁酮-1(商品名称:Omnirad369)、2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮(商品名称:Omnirad 1173)、1-羟基-环己基-苯基酮(商品名称:Omnirad 184)、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮(商品名称:Omnirad 651)、2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦(商品名称:Omnirad TPO H)及双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦(商品名称:Omnirad 819)。

[0325] 光聚合引发剂可以单独使用1种或使用2种以上。

[0326] 当感光性层含有光聚合引发剂时,相对于感光性层的总质量,其含量优选0.1～15质量%,更优选0.5～10质量%,进一步优选1～5质量%。

[0327] 另外,感光性层优选实质上不含光聚合引发剂。

[0328] “实质上不含光聚合引发剂”是指,相对于感光性层的总质量,光聚合引发剂的含量只要小于0.1质量%即可,优选为0～0.05质量%,更优选为0～0.01质量%。

[0329] <表面活性剂>

[0330] 感光性层可以含有表面活性剂。

[0331] 作为表面活性剂,可以举出阴离子性表面活性剂、阳离子性表面活性剂、非离子性(Nonionic)表面活性剂及两性表面活性剂,优选非离子性表面活性剂。

[0332] 作为非离子性表面活性剂,例如,可以举出聚氧乙烯高级烷基醚类、聚氧乙烯高级烷基苯基醚类、聚乙二醇的高级脂肪酸二酯类、硅酮系表面活性剂及氟系表面活性剂。

[0333] 作为表面活性剂,例如,也能够使用国际公开第2018/179640号的0120段～0125段中所记载的表面活性剂。

[0334] 并且,作为表面活性剂,也能够使用日本专利第4502784号公报的0017段、日本特开2009-237362号公报的0060～0071段中所记载的表面活性剂。

[0335] 作为氟系表面活性剂的市售品,例如,可以举出MEGAFACE 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、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、MFS-578、MFS-579、MFS-586、MFS-587、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(以上为DIC Corporation制造)、F]uorad FC430、FC431、FC171(以上为Sumitomo 3M Limited制造)、Surflon S-382、SC-101、SC-103、SC-104、SC-105、SC-1068、SC-381、SC-383、S-393、KH-40(以上为AGC Inc.制

造)、PolyFox PF636、PF656、PF6320、PF6520、PF7002(以上为OMNOVA Solutions Inc.制造)、Ftergent 710FL、710FM、610FM、601AD、601ADH2、602A、215M、245F、251、212M、250、209F、222F、208G、710LA、710FS、730LM、650AC、681、683(以上为Neos Corporation制造)、U-120E(UNICHEM CO.,LTD.)等。

[0336] 并且,作为氟系表面活性剂,也能够优选地使用丙烯酸系化合物,该丙烯酸系化合物具备具有含有氟原子的官能团的分子结构,且施加热时含有氟原子的官能团部分被切断而氟原子挥发。作为这种氟系表面活性剂,可以举出DIC Corporation制造的MEGAFACE DS系列(化学工业日报(2016年2月22日)、日经产业新闻(2016年2月23日)),例如可以举出MEGAFACE DS-21。

[0337] 并且,作为氟系表面活性剂,也优选使用具有氟化烷基或氟化亚烷基醚基的含氟原子的乙烯醚化合物与亲水性乙烯醚化合物的聚合物。

[0338] 并且,作为氟系表面活性剂,也能够使用嵌段聚合物。

[0339] 并且,作为氟系表面活性剂,也能够优选地使用包含源自具有氟原子的(甲基)丙烯酸酯化合物的结构单元及源自具有2个以上(优选5个以上)的亚烷氧基(优选亚乙氧基、亚丙氧基)的(甲基)丙烯酸酯化合物的结构单元的含氟高分子化合物。

[0340] 并且,作为氟系表面活性剂,也能够使用在侧链上具有含有烯属不饱和键的基团的含氟聚合物。可以举出MEGAFACE RS-101、RS-102、RS-718K、RS-72-K(以上为DIC Corporation制造)等。

[0341] 作为氟系表面活性剂,从提高环境适应性的观点出发,优选为源自全氟辛酸(PFOA)及全氟辛烷磺酸(PFOS)等具有碳原子数为7以上的直链状全氟烷基的化合物的替代材料的表面活性剂。

[0342] 作为非离子性表面活性剂,可以举出甘油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷及它们的乙氧基化物及丙氧基化物(例如,甘油丙氧基化物、甘油乙氧基化物等)、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚、聚乙二醇二月桂酸酯、聚乙二醇二硬脂酸酯、脱水山梨糖醇脂肪酸酯、Pluronic(注册商标)L10、L31、L61、L62、10R5、17R2、25R2(以上为BASF公司制造)、Tetronic 304、701、704、901、904、150R1(以上为BASF公司制造)、Solsperse 20000(以上为Japan Lubrizol Corporation制造)、NCW-101、NCW-1001、NCW-1002(以上为FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制造)、PIONIN D-6112、D-6112-W、D-6315(以上为Takemoto Oil&Fat Co.,Ltd.制造)、OLFIN E1010、Surfynol 104、400、440(以上为Nissin Chemical Co.,Ltd.制造)等。

[0343] 作为硅酮系表面活性剂,可以举出由硅氧烷键构成的直链状聚合物及将有机基团导入到侧链或末端而得的改性硅氧烷聚合物。

[0344] 作为表面活性剂的具体例,可以举出DOWSIL 8032 ADDITIVE、Toray Silicone DC3PA、Toray Silicone SH7PA、Toray Silicone DC11PA、Toray Silicone SH21PA、Toray Silicone SH28PA、Toray Silicone SH29PA、Toray Silicone SH30PA、Toray Silicone SH8400(以上为Dow Corning Toray Co.,Ltd.制造)、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、KP-101、KP-103、KP-104、KP-105、KP-106、KP-109、KP-109、KP-112、KP-120、KP-121、KP-124、KP-125、KP-301、KP-306、KP-310、KP-322、KP-323、KP-327、

KP-341、KP-368、KP-369、KP-611、KP-620、KP-621、KP-626、KP-652(以上为Shin-Etsu Silicone Co.,Ltd.制造)、F-4440、TSF-4300、TSF-4445、TSF-4460、TSF-4452(以上为Momentive Performance Materials Inc.制造)、BYK300、BYK306、BYK307、BYK310、BYK320、BYK323、BYK330、BYK313、BYK315N、BYK331、BYK333、BYK345、BYK347、BYK348、BYK349、BYK370、BYK377、BYK378及BYK323(以上为BYK Chemie公司制造)等。

[0345] 表面活性剂可以单独使用1种或使用2种以上。

[0346] 相对于感光性层的总质量,表面活性剂的含量优选0.0001～10质量%,更优选0.001～5质量%,进一步优选0.005～3质量%。

[0347] <其他添加剂>

[0348] 感光性层可以根据需要而含有其他添加剂。

[0349] 作为其他添加剂,例如,可以举出增塑剂、增感剂、杂环状化合物及烷氧基硅烷化合物等。

[0350] 作为增塑剂、增感剂、杂环状化合物及烷氧基硅烷化合物,例如,可以举出国际公开第2018/179640号的0097～0119段中所记载的化合物。

[0351] 在由含有溶剂和上述感光性层的成分的感光性层形成用组合物来形成感光性层的情况下,有时会残留有溶剂,但在感光性层中优选不含溶剂。

[0352] 相对于感光性层的总质量,感光性层中的溶剂的含量优选5质量%以下,更优选2质量%以下,进一步优选1质量%以下,特别优选0.5质量%以下,最优选0.1质量%以下。下限不受特别限制,但可以举出0质量%。

[0353] 并且,作为其他添加剂,感光性层还可以含有防锈剂、金属氧化物粒子、抗氧化剂、分散剂、酸增殖剂、显影促进剂、导电性纤维、着色剂、热自由基聚合引发剂、热产酸剂、紫外线吸收剂、增稠剂、交联剂及有机或无机的悬浮防止剂等公知的添加剂。

[0354] 关于这些成分的优选方式,在日本特开2014-085643号公报的0165～0184段中分别有所记载,该公报的内容被编入本说明书中。

[0355] 感光性层可以含有杂质。

[0356] 作为杂质,例如,可以举出钠、钾、镁、钙、铁、锰、铜、铝、钛、铬、钴、镍、锌、锡、卤素及它们的离子。其中,由于卤化物离子、钠离子及钾离子容易作为杂质而混入,因此特别优选设为下述含量。

[0357] 相对于感光性层的总质量,感光性层中的杂质的含量优选80质量ppm以下,更优选10质量ppm以下,进一步优选2质量ppm以下。相对于感光性层的总质量,感光性层中的杂质的含量可以设为1质量ppb以上,也可以设为0.1质量ppm以上。

[0358] 作为将杂质设在上述范围内的方法,例如,可以举出:选择杂质的含量少的材料作为感光性成分的原料的方法、在形成感光性层时防止杂质的混入的方法及进行清洗而去除杂质的方法。通过这种方法能够将杂质量设在上述范围内。

[0359] 例如,能够利用ICP(Inductively Coupled Plasma:电感耦合等离子体)发光分光分析法、原子吸光分光法及离子色谱法等公知的方法来定量杂质。

[0360] 并且,优选感光性层中的苯、甲醛、三氯乙烯、1,3-丁二烯、四氯化碳、氯仿、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺及己烷等化合物的含量少。作为这些化合物在感光性层中的含量,相对于感光性层的总质量,分别优选100质量ppm以下,更优选20质量ppm以下,进一

步优选4质量ppm以下。

[0361] 相对于感光性层的总质量,上述含量的下限可以分别设为10质量ppb以上,也可以设为100质量ppb以上。能够利用与上述金属的杂质相同的方法来抑制这些化合物的含量。并且,能够通过公知的测量法来定量。

[0362] 从提高分辨率的观点出发,相对于感光性层的总质量,感光性层中的水的含量优选0.01~1.0质量%,更优选0.05~0.5质量%。

[0363] <感光性层的厚度>

[0364] 作为感光性层的平均厚度,优选0.5~20μm。若感光性层的平均厚度为20μm以下,则图案的分辨率更优异,若感光性层的平均厚度为2.0μm以上,则从色调视觉辨认性的观点出发而优选。作为感光性层的平均厚度,更优选0.8~15μm,进一步优选1.0~10μm。作为感光性层的平均厚度的具体例,可以举出2.0μm、3.0μm、4.0μm、6.0μm及8.0μm。

[0365] [热塑性树脂层]

[0366] 转印膜在临时支承体与感光性层之间具有热塑性树脂层。

[0367] 以下,对热塑性树脂层能够含有的各成分进行说明。

[0368] <热塑性树脂层>

[0369] 热塑性树脂层含有热塑性树脂。

[0370] 作为热塑性树脂,优选碱可溶性树脂。

[0371] 作为热塑性树脂,例如,可以举出丙烯酸系树脂、聚苯乙烯树脂、苯乙烯-丙烯酸系共聚物、聚氨酯树脂、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩甲醛、聚酰胺树脂、聚酯树脂、聚酰胺树脂、环氧树脂、聚缩醛树脂、聚羟基苯乙烯树脂、聚酰亚胺树脂、聚苯并噁唑树脂、聚硅氧烷树脂、聚乙烯亚胺、聚烯丙基胺及聚亚烷基二醇。

[0372] 作为碱可溶性树脂,从显影性及与相邻的层的密合性的观点出发,优选丙烯酸系树脂。

[0373] 在此,“丙烯酸系树脂”是指含有选自由源自(甲基)丙烯酸的构成单元、源自(甲基)丙烯酸酯的构成单元及源自(甲基)丙烯酰胺的构成单元组成的组中的至少1种构成单元的树脂。

[0374] 作为丙烯酸系树脂的优选地一方式,可以举出如下方式:在丙烯酸系树脂中,相对于丙烯酸系树脂的总质量,源自(甲基)丙烯酸的构成单元、源自(甲基)丙烯酸酯的构成单元及源自(甲基)丙烯酰胺的构成单元的总含量为30质量%以上。作为上述总含量,相对于丙烯酸系树脂的总质量,更优选50质量%以上。另外,作为上述总含量的上限值,相对于丙烯酸系树脂的总质量,优选100质量%以下。

[0375] 作为上述方式,其中,相对于丙烯酸系树脂的总质量,源自(甲基)丙烯酸的构成单元及源自(甲基)丙烯酸酯的构成单元的总含量优选30~100质量%,更优选50~100质量%。

[0376] 并且,作为丙烯酸系树脂的其他优选的一方式,可以举出如下方式:在丙烯酸系树脂中,相对于丙烯酸系树脂的所有重复单元,源自(甲基)丙烯酸的构成单元、源自(甲基)丙烯酸酯的构成单元及源自(甲基)丙烯酰胺的构成单元的总含量为30摩尔%以上。作为上述总含量,相对于丙烯酸系树脂的所有重复单元,更优选50摩尔%以上。另外,作为上述总含量的上限值,相对于丙烯酸系树脂的所有重复单元,优选100摩尔%以下。

[0377] 作为上述方式,其中,相对于丙烯酸系树脂的所有重复单元,源自(甲基)丙烯酸的构成单元及源自(甲基)丙烯酸酯的构成单元的总含量优选30～100摩尔%,更优选50～100摩尔%。

[0378] 作为碱可溶性树脂,优选为具有酸基的树脂,更优选为含有具有酸基的构成单元的树脂。作为酸基,例如,可以举出羧基、磺基、磷酸基及膦酸基,优选羧基。

[0379] 作为碱可溶性树脂,从显影性更优异和/或与相邻的层的密合性更优异的观点出发,也优选为具有源自(甲基)丙烯酸的构成单元的丙烯酸系树脂。

[0380] 作为碱可溶性树脂的酸值,从显影性的观点出发,优选60mgKOH/g以上。上限优选300mgKOH/g以下,更优选250mgKOH/g以下,进一步优选200mgKOH/g以下。

[0381] 其中,作为碱可溶性树脂,优选酸值60mgKOH/g以上的碱可溶性树脂,更优选酸值60mgKOH/g以上的具有羧基的丙烯酸系树脂。

[0382] 作为酸值60mgKOH/g以上的具有羧基的丙烯酸系树脂,例如,能够从公知的树脂中适当选择而使用。

[0383] 具体而言,可以举出日本特开2011-095716号公报的[0025]段、日本特开2010-237589号公报的[0033]～[0052]段及日本特开2016-224162号公报的[0053]～[0068]段。

[0384] 相对于丙烯酸系树脂的总质量,具有羧基的构成单元的含量优选5～50质量%,更优选10～40质量%,进一步优选12～30质量%。

[0385] 碱可溶性树脂可以具有聚合性基团。

[0386] 作为聚合性基团,只要是与聚合反应相关的基团即可,例如,可以举出:乙烯基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、苯乙烯基及马来酰亚胺基等具有烯属不饱和基团的基团;环氧基及氧杂环丁烷基等具有阳离子性聚合性基团的基团。

[0387] 其中,作为聚合性基团,优选具有烯属不饱和基团的基团,更优选丙烯酰基或甲基丙烯酰基。

[0388] 碱可溶性树脂的重均分子量优选1,000以上,更优选10,000～100,000,进一步优选20,000～50,000。

[0389] 热塑性树脂可以单独使用1种或使用2种以上。

[0390] 从显影性及与相邻的层之间的密合性的观点出发,相对于热塑性树脂层的总质量,热塑性树脂的含量优选10.0～99.0质量%,更优选20.0～90.0质量%,进一步优选40.0～90.0质量%,特别优选45.0～90.0质量%。

[0391] 〈色素B〉

[0392] 热塑性树脂层可以含有发色时的波长范围400～780nm内的极大吸收波长为450nm以上且极大吸收波长因酸、碱或自由基而变化的色素(以下,也简称为“色素B”。)。

[0393] 在本说明书中,色素的“极大吸收波长因酸、碱或自由基而变化”可以是指处于发色状态的色素因酸、碱或自由基而脱色的方式、处于脱色状态的色素因酸、碱或自由基而发色的方式及处于发色状态的色素变为其他色相的发色状态的方式中的任一种方式。

[0394] 具体而言,色素B可以是通过曝光从脱色状态变化而发色的化合物,也可以是通过曝光从发色状态变化而脱色的化合物。此时,可以是通过曝光使酸、碱或自由基在热塑性树脂层内产生并发挥作用而使发色或脱色的状态发生变化的色素,也可以是因酸、碱或自由基使热塑性树脂层内的状态(例如pH)发生变化而使发色或脱色的状态发生变化的色素。并

且,也可以是不经过曝光而直接受到酸、碱或自由基作为刺激而使发色或脱色的状态发生变化的色素。

[0395] 作为色素B,从曝光部及非曝光部的视觉辨认性以及分辨率的观点出发,优选极大吸收波长通过酸或自由基而变化的色素,更优选极大吸收波长通过酸而变化的色素。

[0396] 作为色素B的发色机制的例子,可以举出如下方式:在热塑性树脂层中添加光自由基聚合引发剂、光阳离子聚合引发剂(光产酸剂)或光产碱剂,在曝光之后通过由光自由基聚合引发剂、光阳离子聚合引发剂或光产碱剂产生的自由基、酸或碱而使自由基反应性色素、酸反应性色素或碱反应性色素(例如无色色素)发色。

[0397] 关于色素B,从曝光部及非曝光部的视觉辨认性的观点出发,发色时的波长范围400～780nm内的极大吸收波长优选为550nm以上,更优选为550～700nm,进一步优选为550～650nm。

[0398] 并且,色素B可以在发色时的波长范围400～780nm内仅具有1个极大吸收波长,也可以具有2个以上的极大吸收波长。当色素B具有2个以上的发色时的波长范围400～780nm内的极大吸收波长时,2个以上的极大吸收波长下吸光度最高的极大吸收波长为450nm以上即可。

[0399] 作为通过曝光而发色或脱色的色素,例如,可以举出无色化合物、二芳基甲烷系色素、噁嗪系色素、呫吨系色素、亚氨基萘醌系色素、偶氮甲碱系色素及蒽醌系色素。

[0400] 作为色素B,从曝光部及非曝光部的视觉辨认性的观点出发,优选无色化合物。

[0401] 作为无色化合物,例如,可以举出具有三芳基甲烷骨架的无色化合物(三芳基甲烷系色素)及具有荧烷骨架的无色化合物(荧烷系色素)。

[0402] 并且,作为无色化合物,从曝光部及非曝光部的视觉辨认性的观点出发,优选具有内酯环、亚磺酸内酯(sultine)环或磺内酯环。由此,能够使无色化合物所具有的内酯环、亚磺酸内酯环或磺内酯环与由光自由基聚合引发剂产生的自由基或由光阳离子聚合引发剂产生的酸进行反应使无色化合物变为闭环状态而使其脱色,或者使无色化合物变为开环状态而使其发色。作为无色化合物,优选具有内酯环、亚磺酸内酯环或磺内酯环且内酯环、亚磺酸内酯环或磺内酯环通过自由基或酸开环而发色的化合物,更优选具有内酯环且内酯环通过自由基或酸开环而发色的化合物。

[0403] 作为色素B中的无色化合物的具体例,可以举出p,p',p"-六甲基三氨基三苯基甲烷(无色结晶紫)、Pergascript Blue SRB(Ciba-Geigy公司制造)、结晶紫内酯、孔雀绿内酯、苯甲酰无色亚甲基蓝、2-(N-苯基-N-甲基氨基)-6-(N-对甲苯基-N-乙基)氨基荧烷、2-苯胺基-3-甲基-6-(N-乙基-对甲苯胺基)荧烷、3,6-二甲氧基荧烷、3-(N,N-二乙基氨基)-5-甲基-7-(N,N-二苄基氨基)荧烷、3-(N-环己基-N-甲基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-(N,N-二乙基氨基)-6-甲基—7-苯胺基荧烷、3-(N,N-二乙基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-(N,N-二乙基氨基)-6-甲基-7-氯荧烷、3-(N,N-二乙基氨基)-6-甲氧基-7-氨基荧烷、3-(N,N-二乙基氨基)-7-(4-氯苯胺基)荧烷、3-(N,N-二乙基氨基)-7-氯荧烷、3-(N,N-二乙基氨基)-7-苄基氨基荧烷、3-(N,N-二乙基氨基)-7,8-苯并荧烷、3-(N,N-二丁基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-(N,N-二丁基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-哌啶基-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-吡咯烷基-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3,3-双(1-乙基-2-甲基吲哚-3-基)酞内酯(phthalide)、3,3-双(1-正丁基-2-甲基吲哚-3-基)酞内酯、3,3-双(对二甲基氨基苯基)-

6-二甲基氨基酞内酯、3-(4-二乙基氨基-2-乙氧基苯基)-3-(1-乙基—2-甲基吲哚-3-基)-4-氮杂苯酞、3-(4-二乙基氨基苯基)-3-(1-乙基-2-甲基吲哚-3-基)酞内酯及3',6'-双(二苯基氨基)螺异苯并呋喃-1(3H),9'-[9H]呫吨-3-酮。

[0404] 从曝光部及非曝光部的视觉辨认性以及分辨率的观点出发,热塑性树脂层优选含有极大吸收波长因酸而变化的色素及因后述的光而产生酸的化合物(化合物C)这两者作为色素B。

[0405] 色素B可以单独使用1种或使用2种以上。

[0406] 从曝光部及非曝光部的视觉辨认性的观点出发,相对于热塑性树脂层的总质量,色素B的含量优选0.2质量%以上,更优选0.2~6.0质量%,进一步优选0.2~5.0质量%。

[0407] "色素B的含量"是指,将热塑性树脂层中所含的色素B全部设为发色状态时的色素的含量。以下,以通过自由基而发色的色素为例,对色素B的含量的定量方法进行说明。

[0408] 制备在甲基乙基酮100mL中溶解色素B(0.001g)而得的溶液及溶解色素B(0.01g)而得的溶液。在所获得的各溶液中加入光自由基聚合引发剂(Irgacure OXE01,BASF Japan Ltd.制造),并照射365nm的光,由此使其产生自由基,从而将所有色素B设为发色状态。然后,在大气气氛下,使用分光光度计(UV3100,SHIMADZU CORPORATION制造)测量液温为25℃的各溶液的吸光度并制作校准曲线。

[0409] 接着,代替色素B而将热塑性树脂层(3g)溶解于甲基乙基酮中,除此以外,以与上述相同的方法测量使色素全部发色的溶液的吸光度。根据所获得的含有热塑性树脂层的溶液的吸光度,并基于校准曲线计算热塑性树脂层中所含的色素B的量。

[0410] <通过光产生酸、碱或自由基的化合物(化合物C)>

[0411] 热塑性树脂层可以含有通过光产生酸、碱或自由基的化合物(以下,也简称为"化合物C"。)。

[0412] 作为化合物C,优选受到紫外线及可见光线等光化射线而产生酸、碱或自由基的化合物。

[0413] 作为化合物C,例如,可以举出公知的光产酸剂、光产碱剂及光自由基聚合引发剂(光自由基产生剂)。

[0414] (光产酸剂)

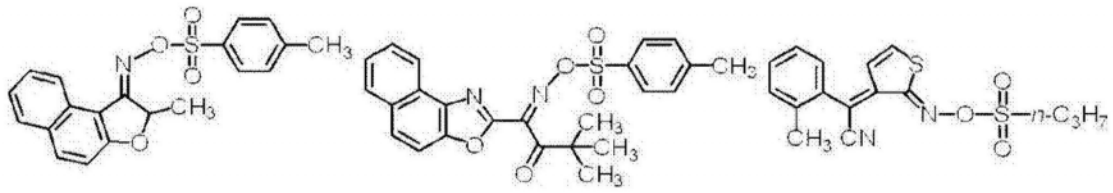
[0415] 从分辨率的观点出发,热塑性树脂层可以含有光产酸剂。

[0416] 作为光产酸剂,例如,可以举出能够包含在上述感光性层中的光阳离子聚合引发剂,除了后述的点以外,优选方式也相同。

[0417] 从灵敏度及分辨率的观点出发,作为光产酸剂,优选含有选自由鎓盐化合物及肟磺酸酯化合物组成的组中的至少1种化合物,从灵敏度、分辨率及密合性的观点出发,更优选含有肟磺酸酯化合物。

[0418] 作为光产酸剂,也优选具有以下结构的光产酸剂。

[0419] [化学式7]

[0420] 

[0421] (光自由基聚合引发剂)

[0422] 热塑性树脂层可以含有光自由基聚合引发剂。

[0423] 作为光自由基聚合引发剂,例如,可以举出能够包含在上述感光性层中的光自由基聚合引发剂,优选方式也相同。

[0424] (光产碱剂)

[0425] 热塑性树脂组合物可以含有光产碱剂。

[0426] 作为光产碱剂,例如,可以举出公知的光产碱剂。

[0427] 具体而言,可以举出2-硝基苄基环己基氨基甲酸酯、三苯甲醇、O-氨基甲酰羟基酰胺、O-氨基甲酰基肟、[[(2,6-二硝基苄基)氧基]羰基]环己胺、双[[(2-硝基苄基)氧基]羰基]己烷1,6-二胺、4-(甲硫基苯甲酰基)-1-甲基-1-吗啉乙烷、(4-吗啉代苯甲酰基)-1-苄基-1-二甲氨基丙烷、N-(2-硝基苄氧基羰基)吡咯烷、六氨合钴(III)三(硼酸三苯甲酯)、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁酮、2,6-二甲基-3,5-二乙酰基-4-(2-硝基苯基)-1,4-二氢吡啶及2,6-二甲基-3,5-二乙酰基-4-(2,4-二硝基苯基)-1,4-二氢吡啶。

[0428] 化合物C可以单独使用1种或使用2种以上。

[0429] 从曝光部及非曝光部的视觉辨认性以及分辨率的观点出发,相对于热塑性树脂层的总质量,化合物C的含量优选0.1～10.0质量%,更优选0.5～5.0质量%。

[0430] <增塑剂>

[0431] 从分辨率、与相邻的层的密合性及显影性的观点出发,热塑性树脂层可以含有增塑剂。

[0432] 增塑剂优选比热塑性树脂(优选碱可溶性树脂)的分子量(其为低聚物或聚合物且具有分子量分布时为重均分子量)小。具体而言,增塑剂的分子量(重均分子量)优选200～2,000。

[0433] 增塑剂只要是与碱可溶性树脂相溶而显现可塑性的化合物,则不受特别限制,但从分辨率及保存稳定性的观点出发,优选含有(甲基)丙烯酸酯化合物。从相溶性、分辨率及与相邻的层的密合性的观点出发,更优选碱可溶性树脂树脂为丙烯酸系树脂且增塑剂含有(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0434] 作为(甲基)丙烯酸酯化合物,例如,可以举出作为能够包含在上述感光性层中的聚合性化合物的(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0435] 并且,作为(甲基)丙烯酸酯化合物,也能够使用2,2-双(4-甲基丙烯酰氧基聚乙氧基苯基)丙烷等。

[0436] 并且,作为(甲基)丙烯酸酯化合物,也优选具有酸基的(甲基)丙烯酸酯化合物。作为酸基,例如,可以举出羧酸基,也可以是源自酸酐的基团。

[0437] 作为具有酸基的(甲基)丙烯酸酯化合物,例如,可以举出ARONIX(注册商标)TO-2349(TOAGOSEI CO.,LTD.制造)、ARONIX(注册商标)M-520(TOAGOSEI CO.,LTD.制造)及ARONIX(注册商标)M-510(TOAGOSEI CO.,LTD.制造)。

[0438] 作为具有酸基的(甲基)丙烯酸酯化合物,例如,也能够使用日本特开2004-239942号公报的[0025]～[0030]段中所记载的化合物。

[0439] 并且,作为(甲基)丙烯酸酯化合物,也优选多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0440] 作为多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物,例如,可以举出环氧丙烷改性氨基甲酸酯二(甲基)丙烯酸酯以及环氧乙烷及环氧丙烷改性氨基甲酸酯二(甲基)丙烯酸酯。并且,作为多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物的市售品,例如,可以举出8UK-015A(Taisei Fine Chemical Co.,Ltd.制造)、UA-32P(Shin Nakamura Chemical Industry Co.,LTD.制造)及UA-1100H(Shin Nakamura Chemical Industry Co.,LTD.制造)。

[0441] 当热塑性树脂层含有(甲基)丙烯酸酯化合物作为增塑剂时,从与热塑性树脂层相邻的层的密合性的观点出发,优选即使在曝光后的曝光部中(甲基)丙烯酸酯化合物也不聚合。

[0442] 并且,作为(甲基)丙烯酸酯化合物,从热塑性树脂层的分辨率、与相邻的层的密合性及显影性的观点出发,优选在1分子中具有2个以上的(甲基)丙烯酰基的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0443] 增塑剂可以单独使用1种或使用2种以上。

[0444] 从热塑性树脂层的分辨率、与相邻的层的密合性及显影性的观点出发,相对于热塑性树脂层的总质量,增塑剂的含量优选0.5～40.0质量%,更优选1.0～40.0质量%,进一步优选5.0～40.0质量%。

[0445] <增感剂>

[0446] 热塑性树脂层可以含有增感剂。

[0447] 作为增感剂,例如,可以举出公知的增感剂、染料及颜料。

[0448] 作为增感剂,例如,可以举出二烷基氨基二苯甲酮化合物、吡唑啉化合物、蒽化合物、香豆素化合物、呫吨酮(xanthone)化合物、噻吨酮(thioxanthone)化合物、吖啶酮化合物、噁唑化合物、苯并噁唑化合物、噻唑化合物、苯并噻唑化合物、三唑化合物(例如,1,2,4-三唑等)、二苯乙烯化合物、三嗪化合物、噻吩化合物、萘二甲酰亚胺化合物、三芳基胺化合物及氨基吖啶化合物。

[0449] 增感剂可以单独使用1种或使用2种以上。

[0450] 从提高对光源的灵敏度以及曝光部及非曝光部的视觉辨认性的观点出发,相对于热塑性树脂层的总质量,增感剂的含量优选0.01～10.0质量%,更优选0.05～8.0质量%。

[0451] <阻聚剂>

[0452] 热塑性树脂层可以含有阻聚剂。

[0453] 作为阻聚剂,例如,能够使用公知的阻聚剂。作为阻聚剂的具体例,例如,可以举出吩噻嗪、双-(1-二甲基苄基)吩噻嗪及3,7-二辛基吩噻嗪等吩噻嗪系化合物;双[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸][亚乙基双(氧亚乙基)]2,4-双{(月桂硫基)甲基}-邻甲酚、1,3,5-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)、1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)、2,4-双-(正辛硫基)-6-(4-羟基-3,5-二-叔丁基苯胺基)-1,3,5-三嗪及季戊四醇四3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯等受阻酚系化合物;吩噁嗪等吩噁嗪系化合物;4-亚硝基苯酚、N-亚硝基二苯胺、N-亚硝基环己基羟胺及N-亚硝基苯基羟胺等亚硝基化合物或其盐;甲基氢醌、叔丁基氢醌、2,5-二叔丁基氢醌及4-苯醌等醌化合物;4-甲氧基苯酚、4-甲氧基-1-萘酚及叔丁基邻苯二酚等酚化合物;二丁基二硫代氨基甲酸铜、二乙基二硫代氨基甲酸铜、二乙基二硫代氨基甲酸锰及二苯基二硫代氨基甲酸锰等金属盐化合物。

[0454] 相对于热塑性树脂层的总质量,阻聚剂的含量优选0.01～5.0质量%,更优选0.05

～1.0质量％。

[0455] 〈表面活性剂〉

[0456] 热塑性树脂层可以含有表面活性剂。

[0457] 作为表面活性剂,例如,可以举出能够包含在上述感光性层中的表面活性剂。

[0458] 相对于热塑性树脂层的总质量,表面活性剂的含量优选0.0001～10质量％,更优选0.001～5质量％,进一步优选0.005～3质量％。

[0459] 〈其他添加剂〉

[0460] 除了上述成分以外,热塑性树脂层还可以含有其他添加剂。

[0461] 作为其他添加剂,例如,可以举出能够包含在上述感光性层中的其他添加剂。

[0462] 并且,作为其他添加剂,例如,也可以举出苯并三唑类及羧基苯并三唑类等。

[0463] (苯并三唑类)

[0464] 作为苯并三唑类,例如,可以举出1,2,3-苯并三唑、1-氯-1,2,3-苯并三唑、双(N-2-乙基己基)氨基亚甲基-1,2,3-苯并三唑、双(N-2-乙基己基)氨基亚甲基-1,2,3-甲苯基三唑及双(N-2-羟乙基)氨基亚甲基-1,2,3-苯并三唑。

[0465] (羧基苯并三唑类)

[0466] 作为羧基苯并三唑类,例如,可以举出4-羧基-1,2,3-苯并三唑、5-羧基-1,2,3-苯并三唑、N-(N,N-二-2-乙基己基)氨基亚甲基羧基苯并三唑、N-(N,N-二-2-羟乙基)氨基亚甲基羧基苯并三唑及N-(N,N-二-2-乙基己基)氨基亚乙基羧基苯并三唑。

[0467] 作为羧基苯并三唑类,具体而言,可以举出CBT-1(JOHOKU CHEMICAL CO.,LTD制造)。

[0468] 相对于热塑性树脂层的总质量,苯并三唑类及羧基苯并三唑类的总含量优选0.01～3质量％,更优选0.05～1质量％。

[0469] 从与相邻的层的密合性的观点出发,热塑性树脂层的平均厚度(层厚)优选1.0μm以上,更优选2.0μm以上。从显影性及分辨率的观点出发,上限优选20.0μm以下,更优选10.0μm以下,进一步优选8.0μm以下。

[0470] 并且,作为热塑性树脂层,例如,也优选为日本特开2014-085643号公报的[0189]～[0193]段中所记载的热塑性树脂层,这些内容被编入本说明书中。

[0471] 〔中间层〕

[0472] 转印膜可以在热塑性树脂层与感光性层之间具有中间层。由于中间层的存在,能够抑制在涂布形成热塑性树脂层及感光性层时及涂布形成热塑性树脂层及感光性层后将其保存时可能产生的成分的混合。

[0473] 作为中间层,能够使用含有水溶性树脂的水溶性树脂层。

[0474] 并且,作为中间层,也能够使用日本特开平5-072724号公报中记载为“分离层”的具有阻氧功能的阻氧层。例如,在满足上述要件(V1)且化合物β表示化合物B的感光性层的情况下或满足上述要件(W1)且化合物A表示含有特定结构S1的化合物的感光性层的情况下,在脱羧反应过程中可能产生自由基。若中间层为阻氧层,则容易进行该自由基反应,其结果,容易进一步提高分辨率更优异、通过曝光而形成的膜的膜损失量少和/或所形成的图案的介电常数变得更低等效果。

[0475] 用作中间层的阻氧层从上述公报等中所记载的公知的层中适当地选择即可。其

中,优选显示低透氧性且分散或溶解于水或碱性水溶液(22℃的碳酸钠1质量%水溶液)中的阻氧层。

[0476] 以下,对中间层(水溶性树脂层)能够含有的各成分进行说明。

[0477] <水溶性树脂>

[0478] 中间层含有树脂。上述树脂包括水溶性树脂作为其一部分或全部。

[0479] 作为能够用作水溶性树脂的树脂,例如,可以举出聚乙烯醇系树脂、聚乙烯吡咯烷酮系树脂、纤维素系树脂、丙烯酰胺系树脂、聚环氧乙烷系树脂、明胶、乙烯基醚系树脂、聚酰胺树脂及它们的共聚物等树脂。

[0480] 并且,作为水溶性树脂,也能够使用(甲基)丙烯酸/乙烯基化合物的共聚物等。作为(甲基)丙烯酸/乙烯基化合物的共聚物,优选(甲基)丙烯酸/(甲基)丙烯酸烯丙酯的共聚物,更优选甲基丙烯酸/甲基丙烯酸烯丙酯的共聚物。

[0481] 当水溶性树脂为(甲基)丙烯酸/乙烯基化合物的共聚物时,作为各组成比(摩尔%),例如,优选90/10~20/80,更优选80/20~30/70。

[0482] 作为水溶性树脂的重均分子量的下限值,优选5,000以上,更优选7,000以上,进一步优选10,000以上。并且,作为其上限值,优选200,000以下,更优选100,000以下,进一步优选50,000以下。

[0483] 水溶性树脂的分散度(Mw/Mn)优选1~10,更优选1~5。

[0484] 另外,从进一步提高中间层的层间混合抑制能力的观点出发,中间层中所含的树脂优选为与配置于中间层的一个面侧的层中所含的树脂及配置于另一个面侧的层中所含的树脂不同的树脂。即,例如,当中间层的一个面的相邻层为热塑性树脂层且另一个面的相邻层为感光性层时,中间层中所含的树脂优选为与热塑性树脂层及感光性层各层中所含的树脂不同的树脂。

[0485] 从进一步提高阻氧性以及层间混合抑制能力的观点出发,水溶性树脂优选含有聚乙烯醇,更优选含有聚乙烯醇及聚乙烯吡咯烷酮这两者。

[0486] 水溶性树脂可以单独使用1种,也可以使用2种以上。

[0487] 水溶性树脂的含量不受特别限制,但从进一步提高阻氧性及层间混合抑制能力的观点出发,相对于中间层的总质量,优选50.0质量%以上,更优选70.0质量%以上。另外,作为其上限值,不受特别限制,例如,优选99.9质量%以下,进一步优选99.8质量%以下。

[0488] 中间层的厚度优选3.0μm以下,更优选2.0μm以下。下限优选0.1μm以上,更优选0.5μm以上,进一步优选1.0μm以上。

[0489] 〔覆盖膜〕

[0490] 本发明的转印膜可以具有覆盖膜。

[0491] 关于覆盖膜,在覆盖膜中所含的直径为80μm以上的鱼眼数优选为5个/m^2以下。另外,“鱼眼”是指,在通过对材料进行热熔融、捏合、挤出和/或双轴拉伸及浇铸法等方法来制造膜时,材料的异物、未溶解物质和/或氧化劣化物等被掺入到膜中的物质。

[0492] 覆盖膜中所含的直径为3μm以上的粒子的数优选30个/mm^2以下,更优选10个/mm^2以下,进一步优选5个/mm^2以下。由此,能够抑制由覆盖膜中所含的粒子引起的凹凸被转印到感光性层而产生的缺陷。

[0493] 覆盖膜的表面的算术平均粗糙度Ra优选0.01μm以上,更优选0.02μm以上,进一步

优选0.03μm以上。若Ra在这样的范围内,则例如在转印膜为长条状的情况下,能够使卷取转印膜时的卷绕性变得良好。

[0494] 并且,从抑制转印时的缺陷的观点出发,Ra优选小于0.50μm,更优选0.40μm以下,进一步优选0.30μm以下。

[0495] 作为覆盖膜,例如,可以举出聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、聚丙烯膜、聚苯乙烯膜及聚碳酸酯膜。

[0496] 作为覆盖膜,例如,可以使用日本特开2006-259138号公报的0083～0087及0093段中所记载的膜。

[0497] 作为覆盖膜,例如,可以使用Oji F-Tex Co.,Ltd.制造的ALPHAN(注册商标)FG-201、Oii F-Tex Co.,Ltd.制造的ALPHAN(注册商标)E-201F、TORAY ADVANCED FILM CO.,LTD.制造的Cerapeel(注册商标)25WZ或TORAYINDUSTRIES,INC.制造的Lumirror(注册商标)16QS62(16KS40)。

[0498] 〔其他层〕

[0499] 转印膜可以包含除了上述的层以外的其他层(以下,也称为“其他层”。)。作为其他层,例如,可以举出高折射率层等,能够适当地采用公知的层。

[0500] 〈高折射率层〉

[0501] 高折射率层优选与感光性层相邻地配置,也优选配置在感光性层与临时支承体之间。

[0502] 高折射率层优选为在波长550nm处的折射率为1.50以上的层。

[0503] 高折射率层的上述折射率更优选1.55以上,进一步优选1.60以上。

[0504] 高折射率层的折射率的上限不受特别限制,但优选2.10以下,更优选1.85以下,进一步优选1.78以下,特别优选1.74以下。

[0505] 并且,高折射率层的折射率优选高于感光性层的折射率。

[0506] 高折射率层可以具有光固化性(即,感光性),也可以具有热固性,也可以同时具有光固化性及热固性。

[0507] 高折射率层具有感光性的方式具有如下优点:在转印后,能够通过一次光微影将被转印到基材上的感光性层及高折射率层一起图案化。

[0508] 高折射率层优选具有碱可溶性(例如,在弱碱性水溶液中的溶解性)。

[0509] 并且,高折射率层优选为透明层。

[0510] 控制高折射率层的折射率的方法不受特别限制,例如,可以举出单独使用规定的折射率的树脂的方法、使用树脂及金属氧化物粒子或金属粒子的方法及使用金属盐与树脂的复合体的方法等。

[0511] 作为金属氧化物粒子或金属粒子的种类,不受特别限制,能够使用公知的金属氧化物粒子或金属粒子。金属氧化物粒子或金属粒子中的金属还包括B、Si、Ge、As、Sb及Te等半金属。

[0512] 例如,从透明性的观点出发,粒子(金属氧化物粒子或金属粒子)的平均一次粒径优选为1～200nm,更优选为3～80nm。

[0513] 通过使用电子显微镜来测量任意200个粒子的粒径,并将测量结果进行算术平均来计算粒子的平均一次粒径。另外,若粒子的形状不是球形,则将最长的边作为粒径。

[0514] 作为金属氧化物粒子,具体而言,优选选自由氧化锆粒子(ZrO_2粒子)、Nb_2O_5粒子、氧化钛粒子(TiO_2粒子)、二氧化硅粒子(SiO_2粒子)及它们的复合粒子组成的组中的至少1种。

[0515] 在这些之中,作为金属氧化物粒子,例如,从容易将高折射率层的折射率调整为1.6以上的观点出发,更优选选自由氧化锆粒子及氧化钛粒子组成的组中的至少1种。

[0516] 当高折射率层含有金属氧化物粒子时,高折射率层可以仅含有1种金属氧化物粒子,也可以含有2种以上的金属氧化物粒子。

[0517] 从电极图案等被隐蔽物的隐蔽性变得良好,并且能够有效地改善被隐蔽物的视觉辨认性的观点出发,相对于高折射率层的总质量,粒子(金属氧化物粒子或金属粒子)的含量优选为1~95质量%,更优选为20~90质量%,进一步优选为40~85质量%。

[0518] 作为金属氧化物粒子的市售品,例如,可以举出煅烧氧化锆粒子(CIK NanoTek Corporation制造,产品名称:ZRPGM15WT%-F04)、煅烧氧化锆粒子(CIK NanoTek Corporation制造,产品名称:ZRPGM15WT%-F74)、煅烧氧化锆粒子(CIK NanoTek Corporation制造,产品名称:ZRPGM15WT%-F75)、煅烧氧化锆粒子(CIK NanoTek Corporation制造,产品名称:ZRPGM15WT%-F76)、氧化锆粒子(Nanouse OZ-S30M,NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES,LTD.制造)、氧化锆粒子(Nanouse OZ-S30K,NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES,LTD.制造)。

[0519] 高折射率层优选含有选自由折射率为1.50以上(更优选1.55以上,进一步优选1.60以上)的无机粒子(金属氧化物粒子或金属粒子等)、折射率为1.50以上(更优选1.55以上,进一步优选1.60以上)的树脂及折射率为1.50以上(更优选1.55以上,进一步优选1.60以上)的聚合性化合物组成的组中的1种以上。

[0520] 若为该方式,则容易将高折射率层的折射率调整为1.50以上(更优选1.55以上,特别优选1.60以上)。

[0521] 并且,高折射率层优选含有粘合剂聚合物、聚合性单体及粒子。

[0522] 关于高折射率层的成分,能够参考日本特开2014-108541号公报的0019~0040段及0144~0150段中所记载的固化性透明树脂层的成分、日本特开2014-010814号公报的0024~0035段及0110~0112段中所记载的透明层的成分、国际公开第2016/009980号的0034~0056段中所记载的具有铵盐的组合物的成分等。

[0523] 高折射率层可以含有除了上述的成分以外的其他成分。

[0524] 作为能够包含在高折射率层中的其他成分,可以举出与能够包含在本发明的感光性层中的其他成分相同的成分。

[0525] 高折射率层也优选含有表面活性剂。

[0526] 作为高折射率层的膜厚,优选500nm以下,更优选110nm以下,进一步优选100nm以下。

[0527] 并且,高折射率层的膜厚优选20nm以上,更优选55nm以上,进一步优选60nm以上,特别优选70nm以上。

[0528] 另外,高折射率层优选为无色。具体而言,全反射(入射角8°、光源:D-65(2°视场))在CIE1976(L*、a*、b*)颜色空间中,L^*值优选为10~90,a^*值优选为-1.0~1.0,b^*值优选为-1.0~1.0。

[0529] [转印膜的制造方法]

[0530] 转印膜的制造方法不受特别限制,能够应用公知的制造方法。

[0531] 作为转印膜的制造方法,优选通过涂布法形成能够配置于临时支承体上的热塑性树脂层、中间层及感光性层。

[0532] 例如,作为图1所示的转印膜10的制造方法,可以举出包括如下工序的方法:在临时支承体的表面涂布热塑性树脂组合物而形成涂膜并进而干燥该涂膜而形成热塑性树脂层的工序;在热塑性树脂层的表面涂布水溶性树脂组合物而形成涂膜并进而干燥该涂膜而形成中间层的工序;及在中间层的表面涂布感光性层形成用组合物而形成涂膜并进而干燥该涂膜而形成感光性层的工序。

[0533] 并且,例如,作为图2所示的转印膜30的制造方法,可以举出包括如下工序的方法:在临时支承体的表面涂布热塑性树脂组合物而形成涂膜并进而干燥该涂膜而形成热塑性树脂层的工序;及在热塑性树脂层的表面涂布感光性层形成用组合物而形成涂膜并进而干燥该涂膜而形成感光性层的工序。

[0534] 在通过上述制造方法所制造的层叠体的感光性层上压接覆盖膜,由此制造图1所示的转印膜10及图2所示的转印膜30。并且,图1所示的转印膜10及图2所示的转印膜30也可以在制造后将其卷取而作为卷状转印膜来保管。卷状转印膜能够以该形态直接提供到后述的以卷对卷方式进行的与基板的贴合工序中。

[0535] 另外,作为图2所示的转印膜30的制造方法,可以是包括如下工序的方法:在临时支承体的表面涂布热塑性树脂组合物而形成涂膜并进而干燥该涂膜而形成热塑性树脂层以准备带有热塑性树脂层的临时支承体的工序;在覆盖膜的表面涂布感光性层形成用组合物而形成涂膜并进而干燥该涂膜而形成感光性层以准备带有感光性层的覆盖膜的工序;及将上述带有热塑性树脂层的临时支承体的热塑性树脂层和上述带有感光性层的覆盖膜以上述热塑性树脂层与上述感光性层对置的方式进行贴合的工序。

[0536] <热塑性树脂组合物及热塑性树脂层的形成方法>

[0537] 作为形成热塑性树脂层的方法,不受特别限制,能够使用公知的方法,例如,可以举出通过涂布及干燥热塑性树脂组合物来形成的方法。作为涂布方法,不受特别限制,但可以举出狭缝涂布、旋转涂布、帘式涂布及喷墨涂布等。

[0538] 作为热塑性树脂组合物,优选含有形成上述的热塑性树脂层的各种成分及溶剂。另外,在热塑性树脂组合物中,相对于组合物的总固体成分的各成分的含量的优选范围与相对于上述的热塑性树脂层的总质量的各成分的含量的优选范围相同。

[0539] 作为溶剂,只要能够溶解或分散除了溶剂以外的各成分,则不受特别限制,能够使用公知的溶剂。作为溶剂,能够使用作为后述的感光性层形成用组合物的溶剂而举出的溶剂。

[0540] 相对于组合物的总固体成分100质量份,溶剂的含量优选50~1,900质量份,更优选100~900质量份。

[0541] <水溶性树脂组合物及中间层(水溶性树脂层)的形成方法>

[0542] 作为形成中间层的方法,不受特别限制,能够使用公知的方法,例如,可以举出涂布及干燥水溶性树脂组合物的方法。作为涂布方法,不受特别限制,但可以举出狭缝涂布、旋转涂布、帘式涂布及喷墨涂布等。

[0543] 作为水溶性树脂组合物,优选含有形成上述的中间层的各种成分及溶剂。另外,在水溶性树脂组合物中,相对于组合物的总固体成分的各成分的含量的优选范围与相对于上述的中间层的总质量的各成分的含量的优选范围相同。

[0544] 作为溶剂,只要能够溶解或分散水溶性树脂,则不受特别限制,优选选自由水及水混合性有机溶剂组成的组中的至少1种,更优选水或水与水混合性有机溶剂的混合溶剂。

[0545] 作为水混合性有机溶剂,例如,可以举出碳原子数1~3的醇、丙酮、乙二醇及甘油,优选碳原子数1~3的醇,更优选甲醇或乙醇。

[0546] 可以单独使用1种溶剂,也可以使用2种以上的溶剂。

[0547] 相对于组合物的总固体成分100质量份,溶剂的含量优选50~2,500质量份,更优选50~1,900质量份,进一步优选100~900质量份。

[0548] <感光性层形成用组合物及感光性层的形成方法>

[0549] 作为形成感光性层的方法,不受特别限制,能够使用公知的方法,例如,可以举出涂布及干燥感光性层形成用组合物的方法。作为涂布方法,不受特别限制,但可以举出狭缝涂布、旋转涂布、帘式涂布及喷墨涂布等。

[0550] 作为感光性层形成用组合物,优选含有形成上述的感光性层的各种成分及溶剂。另外,在感光性层形成用组合物中,相对于组合物的总固体成分的各成分的含量的优选范围与相对于上述的感光性层的总质量的各成分的含量的优选范围相同。

[0551] 作为溶剂,只要能够溶解或分散除了溶剂以外的各成分,则不受特别限制,能够使用公知的溶剂。具体而言,例如,可以举出水、亚烷基二醇醚溶剂、亚烷基二醇醚乙酸酯溶剂、醇溶剂(甲醇及乙醇等)、酮溶剂(丙酮及甲基乙基酮等)、芳香族烃溶剂(甲苯等)、非质子性极性溶剂(N,N-二甲基甲酰胺等)、环状醚溶剂(四氢呋喃等)、酯溶剂(乙酸正丙酯等)、酰胺溶剂、内酯溶剂以及含有这些中的2种以上的混合溶剂。

[0552] 可以单独使用1种溶剂,也可以使用2种以上的溶剂。

[0553] 相对于组合物的总固体成分100质量份,溶剂的含量优选50~1,900质量份,进一步优选100~1200质量份,进一步优选100~900质量份。

[0554] 热塑性树脂层形成用组合物、中间层形成用组合物及感光性层形成用组合物的涂膜可以根据需要实施干燥处理。作为干燥方法,优选加热干燥及减压干燥。

[0555] <转印膜的制造方法的一例>

[0556] 在形成转印膜中的感光性层时,感光性层形成用组合物可以是水系组合物及有机溶剂系组合物中的任一种。

[0557] 在热塑性树脂层与感光性层之间具有中间层的转印膜的制造方法中,从抑制与中间层的层间混合而分辨率更优异的观点出发,优选感光性层形成用组合物为有机溶剂系组合物。另一方面,在热塑性树脂层与感光性层之间不具有中间层的转印膜的制造方法中,从抑制与热塑性树脂层的层间混合而分辨率更优异的观点出发,优选感光性层形成用组合物为水系组合物。

[0558] 在此,水系组合物是指溶剂含有水。

[0559] 作为水系组合物中的溶剂,优选为水或碳原子数1~3的低级醇与水的混合溶剂,从干燥性更优异的观点出发,更优选为碳原子数1~3的低级醇与水的混合溶剂,进一步优选为甲醇与水的混合溶剂。

[0560] 在水系组合物中,相对于溶剂的总质量,水的含量优选30质量%以上,更优选40质量%以上。另外,作为上限值,不受特别限制,例如为100质量%以下。

[0561] 当感光性层形成用组合物为水系组合物时,从溶剂中的溶解性更优异的观点出发,在感光性层形成用组合物中,具有羧基的化合物A优选呈铵盐的形态。

[0562] 具有羧基的化合物A的铵盐在将感光性层形成用组合物涂布于热塑性树脂层上并进行干燥而形成时,在干燥时,沸点比水低的氨容易挥发,因此羧基会再生。即,即使将具有羧基的化合物A的铵盐作为引发物质,在转印膜中的感光性层中也能够作为具有羧基的化合物A而含有。

[0563] 当感光性层形成用组合物含有具有羧基的化合物A的铵盐时,作为感光性层形成用组合物的涂膜的干燥处理中的干燥条件,例如,可以举出加热至40～150℃的温度的方法等。

[0564] 并且,当感光性层形成用组合物为水系组合物时,从铵盐结构的稳定性更优异的观点出发,感光性层形成用组合物的pH更优选为7.0～10.0,更优选为7.0～8.5。

[0565] 作为在热塑性树脂层与感光性层之间不具有中间层的转印膜的制造方法的一方式,例如,可以举出包括以下工序A和工序B的制造方法。

[0566] 工序A:准备具有临时支承体和热塑性树脂层的带有热塑性树脂层的临时支承体的工序

[0567] 工序B:在上述带有热塑性树脂层的临时支承体的上述热塑性树脂层侧的表面上,通过形成含有具有羧基的化合物A的铵盐的感光性层形成用组合物的涂膜并干燥该涂膜来形成感光性层的工序。

[0568] 上述工序B中的感光性层形成用组合物优选为水系组合物,关于其优选方式,如上所述。

[0569] 在通过上述制造方法制作转印膜的情况下,在感光性层与热塑性树脂层之间,有时也会形成有极薄但感光性层的构成成分和热塑性树脂层的构成成分混合存在的区域(层混合区域)。

[0570] [图案形成方法]

[0571] 也优选使用本发明的转印膜进行图案形成。

[0572] 以下,将使用本发明的转印膜形成图案的方法也称为本发明的图案形成方法。

[0573] 作为本发明的图案形成方法,只要是使用了上述转印膜的图案形成方法,则不受特别限制,优选依次包括在基材上形成感光性层的工序、对上述感光性层进行图案曝光的工序、对经曝光的上述感光性层进行显影(碱性显影或有机溶剂显影)的工序。另外,当上述显影为有机溶剂显影时,优选包括进一步曝光所获得的图案的工序。

[0574] 作为本发明的图案形成方法的具体的实施方式,可以举出下述的实施方式1及实施方式2的图案形成方法。

[0575] 以下,对实施方式1及实施方式2的图案形成方法的各工序,详细地进行说明。

[0576] 〔实施方式1的图案形成方法〕

[0577] 实施方式1的图案形成方法具有工序X1～工序X3。另外,下述工序X2相当于通过曝光而使源自感光性层中的化合物A的羧基的含量减少的工序。其中,当工序X3的显影液为有机溶剂系显影液时,优选在工序X3之后还具有工序X4。

[0578] 工序X1:通过使转印膜中的感光性层的与临时支承体侧相反的一侧的表面与基材接触而使转印膜与基材贴合的工序

[0579] 工序X2:对感光性层进行图案曝光的工序

[0580] 工序X3:使用显影液(例如碱性显影液或有机溶剂系显影液)对感光性层进行显影的工序

[0581] 工序X4:在工序X3的显影工序之后,进一步对通过显影而形成的图案进行曝光的工序

[0582] 当使用碱性显影液作为工序X3的显影液时,上述感光性层优选为实施方式X-1-a1及实施方式X-1-a2的感光性层。当使用有机溶剂系显影液作为工序X3的显影液时,上述感光性层优选为实施方式X-1-a1的感光性层。

[0583] 实施方式1的图案形成方法优选应用于包含上述的实施方式X-1-a1及实施方式X-1-a2的感光性层的转印膜。

[0584] 并且,实施方式1的图案形成方法优选在工序X1与工序X2之间、工序X2与工序X3之间具有剥离临时支承体的工序。

[0585] <<<工序X1>>>

[0586] 实施方式1的图案形成方法具有通过使转印膜中的感光性层的与临时支承体侧相反的一侧的表面与基材接触而使转印膜与基材贴合的工序。

[0587] <<基材>>

[0588] 作为基材,不受特别限制,例如,可以举出玻璃基板、硅基板及树脂基板以及具有导电层的基板。作为具有导电层的基板所包含的基板,可以举出玻璃基板、硅基板及树脂基板。

[0589] 上述基材优选为透明。

[0590] 上述基材的折射率优选为1.50～1.52。

[0591] 上述基材可以由玻璃基板等透光性基板构成,例如,也能够使用CorningIncorporated Co.,Ltd.的以Gorilla Glass为代表的强化玻璃等。并且,作为上述基材中所含的材料,也优选在日本特开2010-086684号公报、日本特开2010-152809号公报及日本特开2010-257492号公报中使用的材料。

[0592] 当上述基材包含树脂基板时,作为树脂基板,更优选使用光学变形小和/或透明度高的树脂膜。作为具体的原材料,可以举出聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯、三乙酰纤维素及环烯烃聚合物等。

[0593] 作为具有导电层的基板所包含的基板,从以卷对卷方式制造的观点出发,优选树脂基板,更优选树脂膜。

[0594] 作为导电层,可以举出用于通常的电路布线或触摸面板布线的任意的导电层。

[0595] 作为导电层,从导电性及细线形成性的观点出发,优选选自由金属层(金属箔等)、导电性金属氧化物层、石墨烯层、碳纳米管层及导电聚合物层组成的组中的1种以上的层,更优选金属层,进一步优选铜层或银层。

[0596] 并且,具有导电层的基板中的导电层可以是1层,也可以是2层以上。

[0597] 当具有导电层的基板含有2层以上的导电层时,各导电层优选为彼此不同的材质的导电层。

[0598] 作为导电层的材料,可以举出金属单体及导电性金属氧化物等。

[0599] 作为金属单体,可以举出Al、Zn、Cu、Fe、Ni、Cr、Mo、Ag及Au等。

[0600] 作为导电性金属氧化物,可以举出ITO(Indium Tin Oxide:氧化铟锡)、IZO(Indium Zinc Oxide:氧化铟锌)及SiO_2等。另外,“导电性”是指体积电阻率小于$1\times10^6\Omega$cm,优选体积电阻率小于$1\times10^4\Omega$cm。

[0601] 当具有导电层的基板中的导电层为2层以上时,优选导电层中的至少一个导电层含有导电性金属氧化物。

[0602] 作为导电层,优选为相当于(在静电电容型触摸面板中使用的)视觉辨认部的传感器的电极图案或周边引出部的布线。

[0603] 并且,导电层优选为透明层。

[0604] <<工序X1的步骤>>

[0605] 工序X1优选为利用辊等的加压及利用加热的贴合工序。在贴合时能够使用层压机、真空层压机及自动切割层压机等公知的层压机。

[0606] 工序X1优选通过卷对卷方式进行,因此,成为贴合转印膜的对象的基材优选为树脂膜或具有导电性层的树脂膜。

[0607] 以下,对卷对卷方式进行说明。

[0608] 卷对卷方式是指如下方式:使用能够卷取和放卷的基材作为基材,并且包括:在本发明的图案形成方法中所包括的任意工序之前,放卷基材的工序(也称为“放卷工序”。);及在任意工序之后,卷取基材的工序(也称为“卷取工序”。),并且一边输送基材,一边进行至少任一工序(优选所有工序或除了加热工序以外的所有工序)。

[0609] 作为放卷工序中的放卷方法及卷取工序中的卷取方法,不受特别限制,只要在应用卷对卷方式的制造方法中使用公知的方法即可。

[0610] <<工序X2>>

[0611] 实施方式1的图案形成方法包括在上述工序X1之后对感光性层进行图案曝光的工序(工序X2)。工序X2相当于通过曝光而使源自感光性层中的化合物A的羧基的含量减少的工序。更具体而言,优选使用激发感光性层中的化合物B中的特定结构和/或化合物A中的特定结构的波长的光对感光性层进行图案曝光。

[0612] 在曝光工序中,图案的详细配置及具体尺寸不受特别限制。

[0613] 例如,当将实施方式1的图案形成方法应用于电路布线的制造时,从提高具备通过实施方式1的图案形成方法而制造的具有电路布线的输入装置的显示装置(例如,触摸面板)的显示品质,并且从能够尽量减少引出布线所占的面积的观点出发,图案的至少一部分(特别是,相当于触摸面板的电极图案及引出布线的部分的部分)优选为100μm以下的细线,更优选为70μm以下的细线。

[0614] 作为曝光中使用的光源,只要是照射能够使源自感光性层中的化合物A的羧基的含量减少的波长区域的光(使感光性层中的化合物β(优选化合物B)中的特定结构和/或化合物A中的特定结构激发的波长的光。例如,可以举出254nm、313nm、365nm、405nm等波长区域的光。)的光源,则能够适当地选定。具体而言,可以举出超高压汞灯、高压汞灯、金属卤化物灯及LED(Light Emitting Diode:发光二极管)等。

[0615] 作为曝光量,优选10~10000mJ/cm^2,更优选50~3000mJ/cm^2。

[0616] 在工序X2中,可以在从感光性层剥离临时支承体之后进行图案曝光,也可以在剥离临时支承体之前隔着临时支承体进行图案曝光,然后剥离临时支承体。为了防止由感光性层与掩模的接触引起的掩模污染,并且避免由附着于掩模的异物引起的对曝光的影响,优选在不剥离临时支承体而进行图案曝光。另外,图案曝光可以是隔着掩模的曝光,也可以是使用了激光等的直接曝光。

[0617] 另外,在后述的工序X3之前,从感光性层剥离临时支承体。

[0618] <<工序X3>>

[0619] 实施方式1的图案形成方法包括在上述工序X2之后,使用显影液(碱性显影液或有机溶剂系显影液)对被图案曝光的感光性层进行显影的工序(工序X3)。

[0620] 经过工序X2的感光性层由于曝光部的感光性层中的羧基的含量减少,在曝光部与未曝光部之间会产生在显影液中的溶解性的差异(溶解对比度)。通过在感光性层形成溶解对比度,能够在工序X3中形成图案。另外,在上述工序X3的显影液为碱性显影液的情况下,通过实施上述工序X3,未曝光部被去除而形成负图案。另一方面,在上述工序X3的显影液为有机溶剂系显影液的情况下,通过实施上述工序X3,曝光部被去除而形成正图案。对于所获得的正图案,需要实施通过后述的工序X4而使源自化合物A的羧基的含量减少的处理。

[0621] (碱性显影液)

[0622] 作为碱性显影液,只要能够去除感光性树脂层的未曝光部,则不受特别限制,例如,能够使用日本特开平5-072724号公报中所记载的显影液等公知的显影液。

[0623] 作为碱性显影液,例如,优选以0.05～5mol/L(升)的浓度含有pKa＝7～13的化合物的碱性水溶液系显影液。

[0624] 并且,碱性显影液还可以含有水溶性有机溶剂及表面活性剂等。作为碱性显影液,例如,优选国际公开第2015/093271号的0194段中所记载的显影液。

[0625] 碱性显影液中的水的浓度优选50质量%以上,更优选60质量%以上,进一步优选85质量%以上,特别优选90质量%以上,最优选95质量%以上。另外,作为上限值,例如小于100质量%。

[0626] (有机溶剂系显影液)

[0627] 作为有机溶剂系显影液,只要能够去除感光性树脂层的曝光部,则不受特别限制,例如,能够使用含有酮系溶剂、酯系溶剂、醇系溶剂、酰胺系溶剂、醚系溶剂及烃系溶剂等有机溶剂的显影液。

[0628] 在有机溶剂系显影液中,有机溶剂可以混合多种,也可以与除了上述以外的有机溶剂或水进行混合而使用。其中,为了充分发挥本发明的效果,作为有机溶剂系显影液整体的含水率优选小于10质量%,更优选实质上不含有水分。有机溶剂系显影液中的有机溶剂(混合多种的情况下为合计)的浓度优选50质量%以上,更优选60质量%以上,进一步优选85质量%以上,特别优选90质量%以上,最优选95质量%以上。另外,作为上限值,例如为100质量%以下。

[0629] 作为显影方式,不受特别限制,可以是旋覆浸没显影、喷淋显影、旋转显影及浸涂显影等中的任一种。在此,对喷淋显影进行说明时,通过喷淋向曝光后的感光性树脂层喷吹显影液来能够去除不需要的部分。并且,在显影之后,也优选通过喷淋而喷吹清洗剂等,一边用刷子等来擦拭,一边去除显影残渣。作为显影液的液温,优选20～40℃。

[0630] 实施方式1的图案形成方法还可以具有对包含通过显影而获得的感光性层的图案进行加热处理的后烘烤工序,也可以不具有后烘烤工序。

[0631] 后烘烤优选在8.1～121.6kPa的环境下进行,更优选在50.66kPa以上的环境下进行。另一方面,更优选在111.46kPa以下的环境下进行,进一步优选在101.3kPa以下的环境下进行。

[0632] 后烘烤的温度优选80～250℃,更优选110～170℃,进一步优选130～150℃。

[0633] 后烘烤的时间优选1～60分钟,更优选2～50分钟,进一步优选5～40分钟。

[0634] 后烘烤可以在空气环境下进行,也可以在氮取代环境下进行。

[0635] <<工序X4>>

[0636] 当上述工序X3的显影液为有机溶剂系显影液的时,对所获得的正图案实施工序X4。工序X4相当于对工序X3中所获得的正图案进行曝光,并使源自化合物A的羧基的含量减少的工序。更具体而言,优选使用激发感光性层中的化合物B中的特定结构和/或化合物A中的特定结构的波长的光对感光性层进行图案曝光。

[0637] 作为曝光中使用的光源及曝光量,与在工序X1中叙述的光源及曝光量相同,优选方式也相同。

[0638] 〔实施方式2的图案形成方法〕

[0639] 实施方式2的图案形成方法依次具有工序Y1、工序Y2P及工序Y3,并且在工序Y2P与工序Y3之间或在工序Y3之后还具有工序Y2Q(对在工序Y2P中经曝光的感光性层进一步进行曝光的工序)。

[0640] 工序Y1:通过使转印膜中的感光性层的与临时支承体侧相反的一侧的表面与基材接触而使转印膜与上述基材贴合的工序

[0641] 工序Y2P:对感光性层进行曝光的工序

[0642] 工序Y3:使用显影液对感光性层进行显影的工序

[0643] 作为实施方式2的图案形成方法,相当于感光性层还含有光聚合引发剂及聚合性化合物时能够应用的方式。从而,实施方式2的图案形成方法优选应用于包含上述的实施方式X-1-a3的感光性层的转印膜。

[0644] 以下,对实施方式2的图案形成方法进行说明,关于工序Y1及工序Y3,与工序X1及工序X3分别相同,因此省略说明。

[0645] 另外,工序Y3只要至少在工序Y2P之后实施即可,也可以在工序Y2P与工序Y2Q之间实施工序Y3。

[0646] 另外,实施方式2的图案形成方法可以在工序Y3之后,还具有对包含通过显影而获得的感光性层的图案进行加热处理的后烘烤工序,也可以不具有后烘烤工序。关于后烘烤工序,能够利用与上述的实施方式1的图案形成方法可以具有的后烘烤工序相同的方法来实施。当在工序Y2P与工序Y2Q之间实施工序Y3时,后烘烤工序只要在工序Y3之后实施,则可以在工序Y2Q之前实施,也可以在工序Y2Q之后实施。

[0647] 并且,实施方式2的图案形成方法优选在工序Y1与工序Y2P之间、工序Y2P与工序Y3之间具有剥离临时支承体的工序。

[0648] <<工序Y2P、工序Y2Q>>

[0649] 实施方式2的图案形成方法包括对经过工序Y1的感光性层进行曝光的工序(工序

Y2P)及进一步对经曝光的感光性层进行曝光的工序(工序Y2Q)。

[0650] 曝光处理(工序Y2P及工序Y2Q)中的任一个主要相当于用于通过曝光而使源自化合物A的羧基的含量减少的曝光,曝光处理(工序Y2P及工序Y2Q)中的另一个主要相当于用于发生基于光聚合引发剂的聚合性化合物的聚合反应的曝光。并且,曝光处理(工序Y2P及工序Y2Q)分别可以是整面曝光及图案曝光中的任一种,但曝光处理中的任一个是图案曝光。

[0651] 例如,当工序Y2P为用于通过曝光而使源自化合物A的羧基的含量减少的图案曝光时,在工序Y3中所使用的显影液可以是碱性显影液,也可以是有机溶剂系显影液。其中,当用有机溶剂系显影液进行显影时,工序Y2Q通常在工序Y3之后实施,在被显影的感光性层(图案)中,会发生基于光聚合引发剂的聚合性化合物的聚合反应,并且源自化合物A的羧基的含量减少。

[0652] 并且,例如,当工序Y2P为用于发生基于光聚合引发剂的聚合性化合物的聚合反应的图案曝光时,在工序Y3中所使用的显影液通常为碱性显影液。此时,工序Y2Q可以在工序Y3之前或之后实施,在工序Y3之前实施时的工序Y2Q通常为图案曝光。

[0653] 在工序Y2P及工序Y2Q中,作为曝光中使用的光源,只要是照射能够使源自感光性层中的化合物A的羧基的含量减少的波长区域的光(使感光性层中的化合物B中的特定结构和/或化合物A中的特定结构激发的波长的光。例如,254nm、313nm、365nm及405nm等波长区域的光)、能够发生基于感光性层中的光聚合引发剂的聚合性化合物的反应的波长区域的光(使光聚合引发剂感光的波长的光。例如,254nm、313nm、365nm、405nm等),则能够适当地选定。具体而言,可以举出超高压汞灯、高压汞灯、金属卤化物灯及LED(Light Emitting Diode:发光二极管)等。

[0654] 在用于使源自感光性层中的化合物A的羧基的含量减少的曝光中,作为曝光量,优选10～10000mJ/cm^2,更优选50～3000mJ/cm^2。

[0655] 在用于发生基于感光性层中的光聚合引发剂的聚合性化合物的反应的曝光中,作为曝光量,优选5～200mJ/cm^2,更优选10～150mJ/cm^2。

[0656] 在工序Y2P及工序Y2Q中,可以在从感光性层剥离临时支承体之后进行图案曝光,也可以在剥离临时支承体之前隔着临时支承体进行图案曝光,然后剥离临时支承体。为了防止由感光性层与掩模的接触引起的掩模污染,并且避免由附着于掩模的异物引起的对曝光的影响,优选在不剥离临时支承体而进行图案曝光。另外,图案曝光可以是隔着掩模的曝光,也可以是使用了激光等的直接曝光。

[0657] 在曝光工序中,图案的详细配置及具体尺寸不受特别限制。

[0658] 例如,当将实施方式2的图案形成方法应用于电路布线的制造时,从提高具备通过实施方式2的图案形成方法而制造的具有电路布线的输入装置的显示装置(例如,触摸面板)的显示品质,并且从能够尽量减小引出布线所占的面积的观点出发,图案的至少一部分(特别是,相当于触摸面板的电极图案及引出布线的部分的部分)优选为100μm以下的细线,更优选为70μm以下的细线。

[0659] 〔优选方式〕

[0660] 作为图案形成方法,也优选依次具有工序Y1、工序Y2A及工序Y3。并且,也优选在工序Y3之后还依次具有工序Y2B。另外,也优选工序Y2A及工序Y2B中的一个为用于通过曝光而

使源自化合物A的羧基的含量减少的曝光工序,另一个为用于发生基于光聚合引发剂的聚合性化合物的聚合反应的曝光工序。

[0661] 工序Y1:通过使转印膜中的感光性层的与临时支承体侧相反的一侧的表面与基材接触而使转印膜与上述基材贴合的工序

[0662] 工序Y2A:对感光性层进行图案曝光的工序

[0663] 工序Y3:使用碱性显影液对感光性层进行显影而形成被图案化的感光性层的工序

[0664] 工序Y2B:对被图案化的感光性层进行曝光的工序

[0665] 并且,上述图案形成方法优选在工序Y1与工序Y2A之间、工序Y2A与工序Y3之间具有剥离临时支承体的工序。

[0666] 上述工序Y2A优选为用于发生基于光聚合引发剂的聚合性化合物的聚合反应的曝光工序,上述工序Y2B优选为用于通过曝光而使源自化合物A的羧基的含量减少的曝光工序。

[0667] 〔图案形成方法可以具有的任意工序〕

[0668] 图案形成方法(实施方式1、实施方式2或上述优选方式的图案形成方法等)可以包括上述以外的任意工序(其他工序)。例如,可以举出如下工序,但并不限于这些工序。

[0669] <<覆盖膜剥离工序>>

[0670] 当转印膜具有覆盖膜时,上述图案形成方法优选包括剥离上述转印膜的覆盖膜的工序(以下,也称为“覆盖膜剥离工序”。)。剥离覆盖膜的方法不受特别限制,能够应用公知的方法。

[0671] <<降低可见光线反射率的工序>>

[0672] 当基板为具有导电层的基板时,上述图案形成方法还可以包括进行降低导电层的可见光线反射率的处理的工序。另外,当上述基板为具有多个导电层的基板时,降低可见光线反射率的处理可以对一部分导电层实施,也可以对所有的导电层实施。

[0673] 作为降低可见光线反射率的处理,可以举出氧化处理。例如,通过对铜进行氧化处理形成氧化铜,使其变黑,从而能够降低导电层的可见光线反射率。

[0674] 关于降低可见光线反射率的处理的优选方式,记载于日本特开2014-150118号公报的0017～0025段以及日本特开2013-206315号公报的0041段、0042段、0048段及0058段中,该公报的内容被编入本说明书中。

[0675] <<蚀刻工序>>

[0676] 当基板为具有导电层的基板时,上述图案形成方法优选包括将通过工序X3(或工序X4)及工序Y3(或工序Y2B)形成的图案作为蚀刻抗蚀剂膜,并对未配置有该蚀刻抗蚀剂膜的区域中的导电层进行蚀刻处理的工序(蚀刻工序)。

[0677] 作为蚀刻处理的方法,能够应用日本特开2010-152155号公报的0048～0054段等中所记载的利用湿式蚀刻的方法及公知的等离子蚀刻等利用干式蚀刻的方法等。

[0678] 例如,作为蚀刻处理的方法,可以举出通常进行的浸渍于蚀刻液中的湿式蚀刻法。湿式蚀刻中使用的蚀刻液只要根据蚀刻的对象而适当地选择酸性类型或碱性类型的蚀刻液即可。

[0679] 作为酸性类型的蚀刻液,例示出盐酸、硫酸、氢氟酸及磷酸等酸性成分单独的水溶液以及酸性成分与氯化铁、氟化铵或高锰酸钾等盐的混合水溶液等。酸性成分可以使用组

合多个酸性成分而成的成分。

[0680] 作为碱性类型的蚀刻液,例示出氢氧化钠、氢氧化钾、氨、有机胺及四甲基氢氧化铵等有机胺的盐等碱成分单独的水溶液以及碱成分与高锰酸钾等盐的混合水溶液等。碱成分可以使用组合多种碱成分而成的成分。

[0681] 蚀刻液的温度不受特别限制,优选45℃以下。在本发明的电路布线的制造方法中,用作蚀刻抗蚀剂膜的、通过工序X3(或工序X4)及工序Y3形成的图案优选对45℃以下的温度区域中的酸性及碱性的蚀刻液发挥特别优异的耐性。通过上述结构,可以防止蚀刻工序中的蚀刻抗蚀剂膜的剥离,并且可以选择性地蚀刻不存在蚀刻抗蚀剂膜的部分。

[0682] 在蚀刻工序后,为了防止工序线路的污染,可以根据需要进行清洗被蚀刻处理的基板的清洗工序及干燥被清洗的基板的干燥工序。

[0683] <<蚀刻抗蚀剂膜剥离工序>>

[0684] 在实施了蚀刻工序的情况下,也优选在蚀刻工序之后具有蚀刻抗蚀剂膜剥离工序。

[0685] 蚀刻抗蚀剂膜剥离工序为剥离残留的蚀刻抗蚀剂膜(抗蚀剂图案)的工序。

[0686] 作为去除残留的蚀刻抗蚀剂膜的方法,不受特别限制,可以举出通过化学处理去除的方法,优选使用剥离液去除的方法。

[0687] 并且,也可以使用剥离液并通过喷涂法、喷淋法及旋覆浸没法等公知的方法来去除。

[0688] 作为剥离液,例如,可以举出将无机碱成分或有机碱成分溶解于水、二甲基亚砜、N-甲基吡咯烷酮或它们的混合溶液中而得的剥离液。作为无机碱成分,例如,可以举出氢氧化钠及氢氧化钾。作为有机碱成分,可以举出伯胺化合物、仲胺化合物、叔胺化合物及季铵盐化合物。作为碱性有机化合物,优选四甲基氢氧化铵或烷醇胺化合物。

[0689] 剥离液也优选不溶解导电层或金属层。

[0690] 作为蚀刻抗蚀剂膜的去除方法,可以举出在液温优选为30~80℃、更优选为50~80℃的搅拌中的剥离液中,将具有所残留的抗蚀图案的基板浸渍1~30分钟的方法。

[0691] 进行剥离处理时的剥离液的pH优选11以上,更优选12以上,进一步优选13以上。上限优选14以下,更优选13.8以下。pH能够使用公知的pH计并利用遵照JIS Z8802-1984的方法来测量。pH的测量温度设为25℃。

[0692] 进行剥离处理时的剥离液的液温优选高于进行显影处理时的显影液的液温。具体而言,从上述剥离液的液温减去上述显影液的液温的值(上述剥离液的液温-上述显影液的液温)优选10℃以上,更优选20℃以上。上限优选100℃以下,更优选80℃以下。

[0693] 进行剥离处理时的剥离液的pH优选高于进行显影处理时的显影液的pH。具体而言,从上述剥离液的pH减去上述显影液的pH的值(上述剥离液的pH-上述显影液的pH)优选1以上,更优选1.5以上。上限优选5以下,更优选4以下。

[0694] 也优选在利用剥离液剥离蚀刻抗蚀剂膜之后,实施去除残留于基板上的剥离液的冲洗处理。冲洗处理中能够使用水等。

[0695] 在利用剥离液进行蚀刻抗蚀剂膜和/或冲洗处理之后,可以进行从基板上去除多余的液体的干燥处理。

[0696] <<镀覆工序>>

[0697] 当基板为具有金属层的基板时,上述图案形成方法优选包括将通过工序X3(或工序X4)及工序Y3(或工序Y2B)形成的图案作为镀覆抗蚀剂膜,并对未配置有该镀覆抗蚀剂膜的区域中的金属层进行镀覆处理的工序(镀覆工序)。

[0698] 更具体而言,上述镀覆工序为在位于未配置有镀覆抗蚀剂膜的区域的金属层(通过显影工序而露出于表面的金属层)上通过镀覆处理而形成镀覆层的工序。

[0699] 作为镀覆处理的方法,例如,可以举出电解镀覆法及无电解镀覆法,从生产率的观点出发,优选电解镀覆法。

[0700] 若实施镀覆工序,则可以获得在带有金属层的基板上具有与未配置有镀覆抗蚀剂膜的区域(图案的开口部)相同的图案形状的镀覆层。

[0701] 作为镀覆层中所含的金属,例如,可以举出公知的金属。

[0702] 具体而言,可以举出铜、铬、铅、镍、金、银、锡及锌等金属以及这些金属的合金。

[0703] 其中,从导电图案的导电性更优异的观点出发,镀覆层优选包含铜或其合金。并且,从导电图案的导电性更优异的观点出发,镀覆层优选包含铜作为主成分。

[0704] 作为镀覆层的厚度,优选0.1μm以上,更优选1μm以上。上限优选20μm以下。

[0705] (具有金属层的基板)

[0706] 在实施镀覆工序时能够使用的表面上具有金属层的基板(带有金属层的基板)具有基板及配置于基板的表面上的金属层。

[0707] 带有金属层的基板可以根据需要在基板上形成除了上述金属层以外的任意层。即,带有金属层的基板优选至少具有基板及配置于基板的表面上的金属层。

[0708] 作为基板,例如,可以举出树脂基板、玻璃基板、陶瓷基板及半导体基板,优选国际公开第2018/155193号的[0140]段中所记载的基板。

[0709] 作为树脂基板的材料,优选聚对苯二甲酸乙二醇酯、环烯烃聚合物或聚酰亚胺。

[0710] 树脂基板的厚度优选5～200μm,更优选10～100μm。

[0711] 金属层为包含金属的层,作为金属不受特别限制,能够使用公知的金属。金属层优选为导电性层。

[0712] 作为金属层的主成分(所谓的主金属),例如可以举出铜、铬、铅、镍、金、银、锡及锌。另外,“主成分”是指金属层中所含的金属中含量最大的金属。

[0713] 作为金属层的形成方法不受特别限制,例如,可以举出涂布分散有金属微粒的分散液来烧结涂膜的方法、溅射法及蒸镀法等公知的方法。

[0714] 金属层的厚度不受特别限制,优选50nm以上,更优选100nm以上。上限优选10μm以下,更优选2μm以下。

[0715] 在基板上可以配置1层或2层以上的金属层。

[0716] 当配置2层以上的金属层时,配置有2层以上的金属层彼此可以相同或不同,优选为不同材质的金属层。

[0717] <<镀覆抗蚀剂膜剥离工序>>

[0718] 在实施了上述镀覆工序的情况下,优选在镀覆工序之后具有镀覆抗蚀剂膜剥离工序。镀覆抗蚀剂膜剥离工序能够通过与在上段部中进行说明的蚀刻抗蚀剂膜剥离工序相同的方法来实施。

[0719] <金属层去除工序>

[0720] 在实施了上述镀覆工序的情况下,也优选在镀覆工序之后实施的镀覆抗蚀剂膜剥离工序之后,还具有金属层去除工序。

[0721] 金属层去除工序为去除通过剥离镀覆抗蚀剂膜而露出的金属层,以在基板上形成导体图案的工序。

[0722] 另外,在金属层去除工序中,将通过镀覆工序形成的镀覆层用作蚀刻抗蚀剂而进行位于非图案形成区域(换言之,未被镀覆层保护的区域)的金属层的蚀刻处理。

[0723] 作为去除金属层的一部分的方法,不受特别限制,优选使用公知的蚀刻液。

[0724] 作为公知的蚀刻液的一方式,例如,可以举出氯化铁溶液、氯化铜溶液、氨碱溶液、硫酸-过氧化氢混合液及磷酸-过氧化氢混合液等。

[0725] 若进行金属层去除工序,则露出于表面的金属层从基板上被去除,并且具有图案形状的镀覆层(导体图案)残留,从而可以获得具有导体图案的基板。

[0726] <<其他实施方式>>

[0727] 关于上述图案形成方法,也优选使用在两个表面分别具有多个导电层的基板,并对在两个表面所形成的导电层逐次或同时形成图案。

[0728] 通过这种结构,能够在基板的一个表面形成第一导电图案且在另一个表面形成第二导电图案。也优选以卷对卷方式从基材的两面形成。

[0729] [电路布线的制造方法]

[0730] 也优选使用本发明的转印膜进行电路布线的制造。

[0731] 以下,将使用本发明的转印膜而成的电路布线的制造方法也称为本发明的电路布线的制造方法。

[0732] 本发明的电路布线的制造方法只要是使用了上述转印膜的电路布线的制造方法,则不受特别限制,例如,优选为以下实施方式的电路布线的制造方法。

[0733] 〔第一实施方式的电路布线的制造方法〕

[0734] 第一实施方式的电路布线的制造方法依次包括:使上述的转印膜中的感光性层的与临时支承体侧相反的一侧的表面与具有导电层的基板中的导电层接触而使转印膜与具有导电层的基板贴合的工序(贴合工序);对所贴合的转印膜中的感光性层以图案状进行曝光的工序(第一曝光工序);使用碱性显影液对经曝光的感光性层进行显影而形成被图案化的蚀刻抗蚀剂膜的工序(蚀刻抗蚀剂膜形成工序);及对未配置有蚀刻抗蚀剂膜的区域中的上述导电层进行蚀刻处理的工序(蚀刻工序)。

[0735] 在本实施方式的电路布线的制造方法中,贴合工序、第一曝光工序及蚀刻抗蚀剂膜形成工序均能够通过与上述的实施方式1的图案形成方法的工序X1、工序X2及工序X3相同的步骤来实施。

[0736] 在本实施方式的电路布线的制造方法中,蚀刻工序能够通过与上述的〔图案形成方法可以具有的任意工序〕中的<<蚀刻工序>>相同的步骤来实施。

[0737] 并且,本实施方式的电路布线的制造方法优选在贴合工序与第一曝光工序之间或第一曝光工序与蚀刻抗蚀剂膜形成工序之间还具有临时支承体剥离工序。

[0738] 并且,当感光性层为实施方式X-1-a3的感光性层时,在上述蚀刻抗蚀剂膜形成工序中,在显影处理之后,也可以对经过第一曝光工序和显影处理而获得的图案实施进一步进行曝光的处理(第二曝光处理)。第二曝光处理能够通过与上述的实施方式2的图案形成

方法的工序Y2Q相同的步骤来实施。

[0739] 并且,在本实施方式的电路布线的制造方法中所使用的具有导电层的基板与在上述的工序X1中所使用的具有导电层的基板相同。

[0740] 并且,本实施方式的电路布线的制造方法可以具有除了上述工序以外的其他工序。作为其他工序,可以举出与第一实施方式及第二实施方式的图案形成方法可以具有的任意工序相同的工序。

[0741] 并且,本实施方式的电路布线的制造方法也优选为将从上述贴合工序至蚀刻工序为止的工序作为1组而重复多次的方式。

[0742] 另外,用作蚀刻抗蚀剂膜的膜也能够用作所形成的电路布线的保护膜(永久膜)。并且,可以剥离蚀刻抗蚀剂膜。此时,本实施方式的电路布线的制造方法还可以具有剥离图案的工序(剥离工序)。剥离图案的工序(剥离工序)能够通过与上述的〔图案形成方法可以具有的任意工序〕中的<<蚀刻抗蚀剂膜剥离工序>>相同的步骤来实施。

[0743] 〔第二实施方式的电路布线的制造方法〕

[0744] 第二实施方式的电路布线的制造方法包括:使上述的转印膜中的感光性层的与临时支承体侧相反的一侧的表面与表面具有金属层的基板的上述金属层接触而使转印膜与具有金属层的基板贴合的工序(贴合工序);对所贴合的转印膜中的感光性层以图案状进行曝光的工序(第一曝光工序);使用碱性显影液对经曝光的感光性层进行显影而形成被图案化的镀覆抗蚀剂膜的工序(镀覆抗蚀剂膜形成工序);对未配置有镀覆抗蚀剂膜的区域中的金属层进行镀覆处理的工序(镀覆工序);剥离镀覆抗蚀剂膜的工序(镀覆抗蚀剂膜剥离工序);及去除通过镀覆抗蚀剂膜剥离工序而露出的金属层,并在基板上形成导体图案的工序(金属层去除工序)。

[0745] 在本实施方式的电路布线的制造方法中,贴合工序、第一曝光工序及镀覆抗蚀剂膜形成工序均能够通过与上述的实施方式1的图案形成方法的工序X1、工序X2及工序X3相同的步骤来实施。

[0746] 在本实施方式的电路布线的制造方法中,镀覆工序、镀覆抗蚀剂膜剥离工序及金属层去除工序能够与上述的〔图案形成方法可以具有的任意工序〕中的<<镀覆工序>>、<<镀覆抗蚀剂膜剥离工序>>及<<金属层去除工序>>相同的步骤来实施。

[0747] 并且,本实施方式的电路布线的制造方法优选在贴合工序与第一曝光工序之间或第一曝光工序与镀覆抗蚀剂膜形成工序之间还具有临时支承体剥离工序。

[0748] 并且,当感光性层为实施方式X-1-a3的感光性层时,在上述镀覆抗蚀剂膜形成工序中,在显影处理之后,也可以对经过第一曝光工序和显影处理的图案实施进一步进行曝光的处理(第二曝光处理)。第二曝光处理能够通过与上述的实施方式2的图案形成方法的工序Y2Q相同的步骤来实施。

[0749] 并且,在本实施方式的电路布线的制造方法中所使用的具有金属层的基板与在上段部中的<<镀覆工序>>中进行说明的具有金属层的基板相同。

[0750] 并且,本实施方式的电路布线的制造方法可以具有除了上述工序以外的其他工序。作为其他工序,可以举出与第一实施方式及第二实施方式的图案形成方法可以具有的任意工序相同的工序。

[0751] [触摸面板的制造方法]

[0752] 也优选使用本发明的转印膜进行触摸面板的制造。

[0753] 以下,将使用本发明的转印膜而成的触摸面板的制造方法也称为本发明的触摸面板的制造方法。

[0754] 本发明的触摸面板的制造方法只要是使用了上述转印膜的触摸面板的制造方法,则不受特别限制,优选包括:使上述的转印膜中的感光性层的与临时支承体侧相反的一侧的表面与具有导电层(优选为被图案化的导电层,具体而言,触摸面板电极图案或布线等导电图案)的基板中的导电层接触而使转印膜与具有导电层的基板贴合的工序(贴合工序);对所贴合的转印膜中的感光性层进行图案曝光的工序(第一曝光工序);及使用碱性显影液对经曝光的感光性层进行显影而形成上述导电层的被图案化的保护膜或绝缘膜的工序(保护膜或绝缘膜形成工序)。

[0755] 并且,本发明的触摸面板的制造方法优选在贴合工序与第一曝光工序之间或第一曝光工序与保护膜或绝缘膜形成工序之间还具有临时支承体剥离工序。

[0756] 保护膜具有作为保护导电层的表面的膜的功能。并且,绝缘膜具有作为导电层之间的层间绝缘膜的功能。另外,当形成导电层的绝缘膜时,本发明的触摸面板的制造方法优选还具有在所形成的绝缘膜上形成导电层(优选为被图案化的导电层,具体而言,触摸面板电极图案或布线等导电图案)的工序。

[0757] 在本发明的触摸面板的制造方法中,贴合工序、第一曝光工序、碱性显影工序及第二曝光工序均能够通过与上述的实施方式1的图案形成方法的工序X1、工序X2及工序X3相同的步骤来实施。

[0758] 并且,当感光性层为实施方式X-1-a3的感光性层时,在上述保护膜或绝缘膜形成工序中,使用碱性显影液对经过第一曝光工序而获得的经曝光的感光性层进行显影之后,也可以对所获得的图案实施进一步进行曝光的处理(第二曝光处理)。第二曝光处理能够通过与上述的实施方式2的图案形成方法的工序Y2Q相同的步骤来实施。

[0759] 并且,在本发明的触摸面板的制造方法中使用的具有导电层的基板与在上述的工序X1中使用的具有导电层的基板相同。作为其他工序,可以举出与第一实施方式及第二实施方式的图案形成方法可以具有的任意工序相同的工序。

[0760] 作为本发明的触摸面板的制造方法,除了上述的方式以外的结构能够参考公知的触摸面板的制造方法。

[0761] 通过本发明的触摸面板的制造方法而制造的触摸面板优选具有透明基板、电极及保护层(保护膜)。

[0762] 作为上述触摸面板中的检测方法,可以是电阻膜方式、静电电容方式、超声波方式、电磁感应方式及光学方式等公知方式中的任一种。其中,优选静电电容方式。

[0763] 作为触摸面板型,可以举出所谓的内嵌型(例如,日本特表2012-517051号公报的图5、图6、图7、图8中所记载的结构)、所谓的外嵌型(例如,日本特开2013-168125号公报的图19中所记载的结构,日本特开2012-089102号公报的图1及图5中所记载的结构)、OGS(One Glass Solution:单片式触控面板)型、TOL(Touch-on-Lens:覆盖层触摸)型(例如,日本特开2013-054727号公报的图2中所记载的结构)、其他结构(例如,日本特开2013-164871号公报的图6中所记载的结构)及各种外挂型(所谓的GG、G1/G2、GFF、GF2、GF1、G1F等)等。

[0764] 实施例

[0765] 以下根据实施例对本发明进一步详细地进行说明。以下实施例所示的材料、使用量、比例、处理内容及处理步骤等只要不脱离本发明的宗旨，则能够适当地进行变更。因此，本发明的范围不应限定于以下所示的实施例来进行解释。

[0766] 在以下实施例中，除非另有说明，否则“份”及“%”分别是指“质量份”及“质量%”。

[0767] [各种组合物的制备]

[0768] 〔热塑性树脂层形成用组合物Cu-1、Cu-2的制作〕

[0769] 将表1中所记载的成分以该表中所记载的掺合量来混合以制备了热塑性树脂层形成用组合物Cu-1及Cu-2的各组合物。

[0770] [表1]

[0771] (表1)

[0772]

成分		热塑性树脂层形成用组合物Cu-1 (质量份)	热塑性树脂层形成用组合物Cu-2 (质量份)
聚合物	A-2 (固体成分40质量%)	15.0	-
	A-11	-	6.8
	A-12	-	10.2
色素	B-1	0.1	-
光产酸剂	C-1	0.1	-
增塑剂	D-3	2.2	-
	D-4	1.1	-
	D-5	0.5	-
	D-6	-	9.10
表面活性剂	E-1	0.02	0.54
添加剂	F-1	0.03	-
	F-2	0.01	-
溶剂	MEK	63.0	52.4
	PGME	9.0	-
	PGMEA	9.0	6.4
	MeOH	-	11.1

[0773] 以下，示出表1中所记载的各缩写的含义。

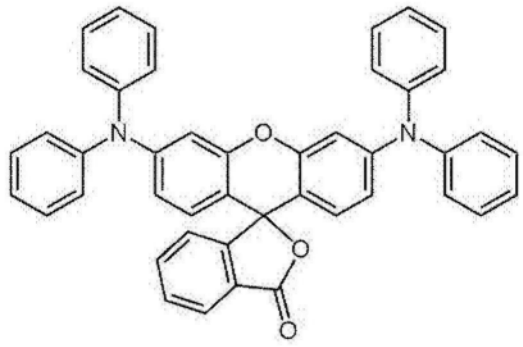
[0774] • A-2：含有40质量%聚合物(甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸/丙烯酸共聚物(源自聚合物中的各单体的构成单元的组成比：75质量%/10质量%/15质量%，重均分子量：30,000，Tg：75℃，酸值：186mgKOH/g))的含聚合物溶液

[0775] • A-11：甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸2-乙基己酯/甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸共聚物(源自聚合物中的各单体的构成单元的组成比：55mol%/11.7mol%/4.5mol%/28.8mol%，重均分子量：100,000)

[0776] • A-12：苯乙烯/丙烯酸共聚物(源自聚合物中的各单体的构成单元的组成比：63mol%/37mol%，重均分子量：10,000)

[0777] • B-1：下述所示的结构的化合物(通过酸而发色的色素)

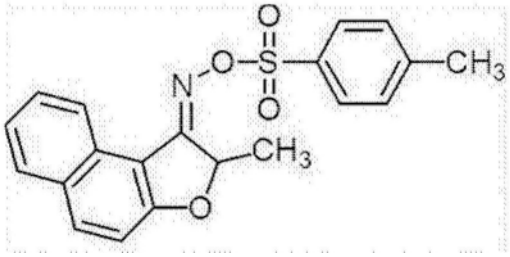
[0778] [化学式8]

[0779] 

B-1

[0780] • C-1:下述所示的结构的化合物(光产酸剂,按照下述方法进行了合成。)

[0781] [化学式9]

[0782] 

[0783] (化合物C-1的合成)

[0784] 向2-萘酚(10g)、氯苯(30mL)的悬浮溶液中添加氯化铝(10.6g)、2-氯丙酰氯(10.1g),将混合液加热至40℃并使其反应了2小时。在冰冷下,向反应液滴加4NHCl水溶液(60mL),并添加乙酸乙酯(50mL)进行了分液。向有机层中加入碳酸钾(19.2g),并在40℃下使其反应1小时之后,添加2NHCl水溶液(60mL)进行分液,浓缩有机层后,将晶体用二异丙醚(10mL)再浆化,并进行过滤及干燥而获得了酮化合物(6.5g)。

[0785] 向所获得的酮化合物(3.0g)、甲醇(18mL)的悬浮溶液中添加乙酸(7.3g)、50质量%羟胺水溶液(8.0g),并加热回流了10小时。自然冷却后,加入水(50mL),过滤所析出的晶体,并用冷甲醇清洗之后将其干燥而获得了肟化合物(2.4g)。

[0786] 将所获得的肟化合物(1.8g)溶解于丙酮(20mL)中,在冰冷下添加三乙胺(1.5g)、对甲苯磺酰氯(2.4g)并升温至室温使其反应了1小时。向反应液中添加水(50mL),过滤所析出的晶体之后,用甲醇(20mL)再浆化,并进行过滤及干燥而获得了C-1(2.3g)。

[0787] • D-3:NK Ester A-DCP(三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯,SHIN-NAKAMURA CHEMICAL CO,LTD.)

[0788] • D-4:8UX-015A(多官能氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物、Taisei Fine Chemical Co.,Ltd.)

[0789] • D-5:ARONIX TO-2349(具有羧基的多官能丙烯酸酯化合物,TOAGOSEI CO.,LTD.)

[0790] • D-6:2,2-双(4-甲基丙烯酰氧基聚乙氧基苯基)丙烷(SHIN-NAKAMURA CHEMICAL Co.,Ltd.)

[0791] • E-1:MEGAFACE F552(DIC Corporation)

[0792] • F-1:吩噻嗪(FUJIFLM Wako Pure Chemical Corporation)

[0793] • F-2:CBT-1(JOHOKU CHEMICAL CO.,LTD)

[0794] • MEK:甲基乙基酮

[0795] • PGME:丙二醇单甲醚

[0796] • PGMEA:丙二醇单甲醚乙酸酯

[0797] • MeOH:甲醇

[0798] 〔中间层形成用组合物的制作〕

[0799] 混合以下所示的成分以制备了中间层形成用组合物(水溶性树脂组合物)PC-1。

[0800] • 离子交换水:38.12份

[0801] • 甲醇(Mitsubishi Gas Chemical Company,Inc.制造):57.17份

[0802] • KURARAY POVAL 4-88LA(聚乙烯醇,KURARAY CO.,LTD.制造):3.22份

[0803] • 聚乙烯吡咯烷酮K-30(NIPPON SHOKUBAI CO.,LTD.制造):1.49份

[0804] • MEGAFACE F-444(氟系表面活性剂,DIC Corporation制造):0.0035份

[0805] 〔感光性层形成用组合物的制备〕

[0806] 以下,对感光性层形成用组合物的制备方法进行叙述。另外,以下所记载的各缩写的含义如下。

[0807] St:苯乙烯

[0808] AA:丙烯酸

[0809] DCPMA:甲基丙烯酸二环戊酯

[0810] MAA:甲基丙烯酸

[0811] MMA:甲基丙烯酸甲酯

[0812] BzMA:甲基丙烯酸苄酯

[0813] <感光性层形成用组合物(Re-A1～Re-A4)的制备>

[0814] 以下,首先,对感光性层形成用组合物(Re-A1～Re-A4)中使用的各树脂的合成方法进行说明。

[0815] (聚合物A1a的合成方法)

[0816] 向容量2000mL的烧瓶中导入了PGMEA(60份)、PGME(240份)。将所获得的液体以250rpm(round per minute:转速;以下相同。)的搅拌速度进行搅拌的同时将其升温至90℃。

[0817] 作为滴加液(1)的制备,通过混合苯乙烯(80份)及丙烯酸(20份),并用PGMEA(60份)稀释而获得了滴加液(1)。

[0818] 作为滴加液(2)的制备,通过用PGMEA(136.56g)溶解V-601(二甲基2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯))(9.637份)而获得了滴加液(2)。

[0819] 将滴加液(1)及滴加液(2)同时经3小时滴加到上述的容量2000mL的烧瓶(详细而言,装有升温至90℃的液体的容量2000mL的烧瓶)中。滴加结束之后,每隔1小时在上述烧瓶中添加了3次V-601(2.401g)。然后,在90℃下进而搅拌3小时以获得了含有聚合物A1a的溶液(固体成分36.3质量%)。

[0820] (聚合物A1b的合成)

[0821] 按照上述(聚合物A1a的合成方法)方法,使用DCPMA及MAA作为原料单体以获得了含有聚合物A1b的溶液(固体成分36.3质量%)。

[0822] 以下,示出聚合物A1a及聚合物A1b的结构及物性。

[0823] 聚合物A1a:源自St的构成单元/源自AA的构成单元为80质量%/20质量%的聚合物(Mw:20,000)

[0824] 聚合物A1b:源自DCPMA的构成单元/源自MAA的构成单元为83质量%/17质量%的聚合物(Mw:25,000)

[0825] (感光性层形成用组合物(Re-A1～Re-A4)的制备)

[0826] 将表2中所记载的成分以表2中所记载的掺合量来混合,进而加入PGMEA:MEK=50:50(质量比)的溶剂以制备了固体成分浓度30质量%的各组合物。

[0827] 以下,对表2中所记载的各成分进行说明。

[0828] (聚合物(相当于化合物A))

[0829] •聚合物A1a:含有在上段部中所合成的聚合物A1a的溶液(固体成分36.3质量%)。另外,表中所记载的掺合量表示聚合物A1a的固体成分掺合量。

[0830] •聚合物A1b:含有在上段部中所合成的聚合物A1b的溶液(固体成分36.3质量%)。另外,表中所记载的掺合量表示聚合物A1b的固体成分掺合量。

[0831] (化合物B)

[0832] •9-甲基吖啶:Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造

[0833] •1-甲基异喹啉:Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造

[0834] (聚合引发剂)

[0835] •OXE-02:BASF公司制造(商品名称“IRGACURE OXE-02”,肟酯系聚合引发剂)

[0836] (聚合性化合物)

[0837] •A-NOD-N:Shin Nakamura Chemical Industry Co.,LTD.制造(商品名称“A-NOD-N”,1,9-壬二醇二丙烯酸酯)

[0838] (表面活性剂)

[0839] •F551A:DIC Corporation制造(商品名称“MEGAFACE(注册商标)F551A”,氟系表面活性剂)

[0840] [表2]

[0841] (表2)

[0842]

感光性层形成用组合物	聚合物(相当于化合物A)(固体成分掺合量:100质量份)	化合物B或聚合引发剂(掺合量:括号内的数值(质量份))	聚合性化合物(掺合量:括号内的数值(质量份))	表面活性剂(掺合量:0.02质量份)
Re-A1	聚合物A1a	9-甲基吖啶(10)	无	F551A
Re-A2	聚合物A1a	1-甲基异喹啉(10)	无	F551A
Re-A3	聚合物A1b	9-甲基吖啶(10)	无	F551A
Re-A4	聚合物A1b	Oxe02(3)	A-NOD-N(60)	F551A

[0843] 另外,在后段部中,示出了由各感光性层形成用组合物形成的感光性层,但由感光性层形成用组合物Re-A1形成的感光性层中,相对于化合物A所含的羧基的总数,化合物B所含的能够接受电子的结构的总数为18.6摩尔%。并且,在由感光性层形成用组合物Re-A2形成的感光性层中,相对于化合物A所含的羧基的总数,化合物B所含的能够接受电子的结构的总数为25.2摩尔%。并且,在由感光性层形成用组合物Re-A3形成的感光性层中,相对于化合物A所含的羧基的总数,化合物B所含的能够接受电子的结构的总数为26.2摩尔%。

[0844] <感光性层形成用组合物(Re-B1～Re-B4)的制备>

[0845] 以下,对感光性层形成用组合物(Re-B1～Re-B4)中使用的树脂的合成方法进行叙

述。

[0846] (聚合物B1a的合成方法)

[0847] 向容量2000mL的烧瓶中导入了PGMEA(60份)、PGME(240份)。将所获得的液体一边以搅拌速度250rpm(round per minute:每分钟转速;以下相同。)进行搅拌一边使其升温至90℃。

[0848] 作为滴加液(1)的制备,通过混合甲基丙烯酸甲酯(80份)及丙烯酸(20份),并用PGMEA(60份)稀释而获得了滴加液(1)。

[0849] 作为滴加液(2)的制备,通过用PGMEA(136.56g)溶解V-601(二甲基2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯))(9.637份)而获得了滴加液(2)。

[0850] 将滴加液(1)及滴加液(2)同时经3小时滴加到上述的容量2000mL的烧瓶(详细而言,装有升温至90℃的液体的容量2000mL的烧瓶)中。滴加结束之后,每隔1小时在上述烧瓶中添加了3次V-601(2.401g)。然后,在90℃条件下进一步搅拌了3小时。然后,通过使其干固而获得了聚合物B1a。

[0851] (聚合物B1b的合成)

[0852] 按照上述(聚合物B1a的合成方法)方法,使用BzMA及MAA作为原料单体以合成了作为干固物的聚合物B1b。

[0853] 以下,示出聚合物B1a及聚合物B1b的结构及物性。

[0854] 聚合物B1a:源自MMA的构成单元/源自AA的构成单元为80质量%/20质量%的聚合物(Mw:15,000)

[0855] 聚合物B1b:源自BzMA的构成单元/源自MAA的构成单元为83质量%/17质量%的聚合物(Mw:18,000)

[0856] (感光性层形成用组合物(Re-B1～Re-B4)的制备)

[0857] 首先,通过混合表3中所记载的聚合物(记载于表3的掺合量(质量份(固体成分量)))、作为中和剂的氨水溶液(5质量%,记载于表3的掺合量(质量份(溶液量)))及甲醇(记载于表3的掺合量(质量份))以中和聚合物中的羧基,并制备了聚合物的氨盐溶液。接着,进而将表3中所记载的其余成分以表3中所记载的掺合量来混合以制备了各组合物(水系树脂组合物)。

[0858] 以下,对表3中所记载的各成分进行说明。

[0859] (相当于化合物A的聚合物)

[0860] •聚合物B1a:使用了在上段部中所合成的聚合物。

[0861] •聚合物B1b:使用了在上段部中所合成的聚合物。

[0862] (化合物B)

[0863] •9-甲基吖啶:Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造

[0864] •1-甲基异喹啉:Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造

[0865] (聚合引发剂)

[0866] •Omnirad 2959:IGM Resins B.V.公司制造(商品名称"Omnirad 2959",水溶性聚合引发剂)

[0867] (聚合性化合物)

[0868] •JPA-514:JOHOKU CHEMICAL CO.,LTD.制造(商品名称"JPA-514",甲基丙烯酸2-

羟基乙酯酸式磷酸酯)

[0869] (表面活性剂)

[0870] •F444:DIC Corporation制造(商品名称“MEGAFACE(注册商标)F444”,氟系表面活性剂)

[0871] (溶剂)

[0872] •MeOH:甲醇

[0873] [表3]

[0874] (表3)

[0875]

感光性层形成用组合物	聚合物(相当于化合物A)(固体成分掺合量:100质量份)	中和剂(溶液掺合量:300质量份)	化合物B或聚合引发剂(掺合量:括号内的数值(质量份))	聚合性化合物(掺合量:括号内的数值(质量份))	表面活性剂(掺合量:括号内的数值(质量份))	溶剂(掺合量:括号内的数值(质量份))
Re-B1	聚合物B1a	氨水(5质量%)	9-甲基吖啶(10)	无	F444 (0.02)	MeOH (600)
Re-B2	聚合物B1a	氨水(5质量%)	1-甲基异喹啉(10)	无	F444 (0.02)	MeOH (600)
Re-B3	聚合物B1b	氨水(5质量%)	9-甲基吖啶(10)	无	F444 (0.02)	MeOH (600)
Re-B4	聚合物B1b	氨水(5质量%)	IRGACURE2959 (6.0)	JPA-514 (50)	F444 (0.02)	MeOH (800)

[0876] 另外,在后段部中,示出了由各感光性层形成用组合物形成的感光性层,但在由感光性层形成用组合物Re-B1形成的感光性层中,相对于化合物A所含的羧基的总数,化合物B所含的能够接受电子的结构的总数为18.6摩尔%。并且,在由感光性层形成用组合物Re-B2形成的感光性层中,相对于化合物A所含的羧基的总数,化合物B所含的能够接受电子的结构的总数为25.2摩尔%。并且,在由感光性层形成用组合物Re-B3形成的感光性层中,相对于化合物A所含的羧基的总数,化合物B所含的能够接受电子的结构的总数为26.2摩尔%。

[0877] [转印膜的制作(A)及评价]

[0878] 〔转印膜的制作〕

[0879] 使用表4中所记载的各组合物,在临时支承体上依次形成了热塑性树脂层、中间层及感光性层。热塑性树脂层通过涂布上述热塑性树脂组合物Cu-1及热塑性树脂组合物Cu-2中的任一种组合物以及干燥而形成为具有表4中所记载的膜厚。中间层通过涂布上述中间层形成用组合物(水溶性树脂组合物)PC-1以及干燥而形成为具有表4中所记载的膜厚。感光性层通过涂布上述感光性树脂组合物Re-A1～Re-A4中的任一种组合物以及干燥而形成为具有表4中所记载的膜厚。

[0880] 接着,在感光性层上设置保护膜(覆盖膜)以获得了表4中所记载的实施例及比较例的各转印膜。

[0881] 〔羧基的减少率(脱羧率)〕

[0882] 使用表4中所记载的实施例及比较例的各转印膜实施了以下所示的测量。

[0883] 将转印膜层压到硅晶圆基材上。具体而言,从转印膜剥离覆盖膜,以转印膜的剥离覆盖膜而露出的面与硅晶圆基材对置的方式进行层压以获得了层叠体。另外,层压的条件设为硅晶圆基材的温度40℃、橡胶辊温度(即,层压温度)110℃、线压3N/cm、输送速度2m/分钟的条件。

[0884] 从所获得的层叠体剥离临时支承体之后,使用高压汞灯进行了整面曝光。用365nm

的照度计计量的累计曝光量为1000mJ/cm^2。另外,从上述高压汞灯发出的光以波长365nm为主波长,在254nm、313nm、405nm及436nm处具有强线光谱。

[0885] 接着,测量曝光前后的IR(infrared:红外线)吸收光谱,并根据存在于1680cm^{-1}～1720cm^{-1}的波长带的极大吸收峰的减少率计算出羧基减少率。另外,羧基的C＝0伸缩的极大吸收峰通常出现在1680～1720cm^{-1}的波长带中。

[0886] 羧基减少率由下式求出。另外,以下式中,峰高度是指极大吸收峰的峰顶的高度。

[0887] 羧基减少率(%):{(存在于曝光前的IR光谱中的1680cm^{-1}～1720cm^{-1}的波长带的极大吸收峰的峰高度-存在于曝光后的IR光谱中的1680cm^{-1}～1720cm^{-1}的波长带的极大吸收峰的峰高度)/(存在于曝光前的IR光谱中的1680cm^{-1}～1720cm^{-1}的波长带的极大吸收峰的峰高度)}×100(%)

[0888] 羧基减少率越高,表示脱羧反应越进行。

[0889] 按照以下评价基准,对其结果进行了分类。将结果示于表4中。

[0890] (评价基准)

[0891] “A”:曝光前后的羧基减少率为5%以上。

[0892] “B”:曝光前后的羧基减少率小于5%。

[0893] 〔各种评价〕

[0894] 使用表4中所记载的实施例及比较例的各转印膜实施了以下所示的评价。

[0895] <高低差追随性的评价>

[0896] 将转印膜层压到具有厚度1.0μm的铜布线的基材上。具体而言,从转印膜剥离覆盖膜,以转印膜的剥离覆盖膜而露出的面与具有上述基材的铜布线的一侧的面对置的方式进行层压以获得了层叠体。另外,层压的条件设为上述基材的温度40℃、橡胶辊温度(即,层压温度)110℃、线压3N/cm、输送速度2m/分钟的条件。

[0897] 接着,用光学显微镜观察高低差层压部,并按照以下评价基准对其结果进行了分类。将结果示于表4中。

[0898] (评价基准)

[0899] “A”:能够以追随高低差的形式进行层压。

[0900] “B”:能够以追随高低差的形式进行层压,但在层压方向的正前方侧堆积有一部分气泡。

[0901] “C”:无法追随高低差,并且产生裂纹。

[0902] <分辨率的评价>

[0903] 将转印膜层压到基材(厚度0.1mm的玻璃(Corning Incorporated Co.,Ltd.制造EAGLE XG)10×10cm^2)上。具体而言,从转印膜剥离覆盖膜,以转印膜的剥离覆盖膜而露出的面与上述基材对置的方式进行层压以获得了层叠体。另外,层压的条件设为上述基材的温度40℃、橡胶辊温度(即,层压温度)110℃、线压3N/cm、输送速度2m/分钟的条件。

[0904] 从所获得的层叠体剥离临时支承体之后,使用高压汞灯隔着线尺寸＝3μm、线:空间＝1:1的掩模进行了曝光。用365nm的照度计计量的累计曝光量为1000mJ/cm^2。另外,从上述高压汞灯发出的光以波长365nm为主波长,在254nm、313nm、405nm及436nm处具有强线光谱。

[0905] 接着,对于曝光后的层叠体,使用碳酸钠1质量%水溶液(液温:24℃)作为显影液

而实施了40秒钟的显影。显影后,用纯水冲洗20秒钟,进而吹入空气以去除水分而制作了图案。观察所获得的图案,并按照以下评价基准进行了分类。将结果示于表4中。

[0906] (评价基准)

[0907] "A":线与空间图案已被析像(观察空间部时,在任意的30μm×30μm的视场中,未析像部位的总面积小于5%)

[0908] "B":线与空间图案已被析像,但有未被析像的部位(观察空间部时,在任意的30μm×30μm的视场中,未被析像部位的总面积为5%以上且小于20%)

[0909] "C":线与空间图案未被析像(观察空间部时,在任意的30μm×30μm中,未被析像部位的总面积为20%以上)

[0910] <膜减少量的评价>

[0911] 将转印膜层压到基材(厚度0.1mm的玻璃(Corning Incorporated Co.,Ltd.制造EAGLE XG)10×10cm^2)上。具体而言,从转印膜剥离覆盖膜,以转印膜的剥离覆盖膜而露出的面与上述基材对置的方式进行层压以获得了层叠体。另外,层压的条件设为上述基材的温度40℃、橡胶辊温度(即,层压温度)110℃、线压3N/cm、输送速度2m/分钟的条件。

[0912] 从所获得的层叠体剥离临时支承体之后,使用高压汞灯进行了整面曝光。用365nm的照度计计量的累计曝光量为1000mJ/cm2。另外,从上述高压汞灯发出的光以波长365nm为主波长,在254nm、313nm、405nm及436nm处具有强线光谱。

[0913] 接着,对于曝光后的层叠体,使用碳酸钠1质量%水溶液(液温:24℃)作为显影液而实施了40秒钟的显影。显影后,用纯水冲洗20秒钟,进而吹入空气以去除了水分。

[0914] 分别测量曝光后的感光性层(显影前的感光性层)的膜厚及显影后的膜厚,并按照以下评价基准进行了分类。另外,在经过显影后的层叠体中,去除热塑性树脂层及中间层,因此显影后的膜厚与由感光性层形成的层的膜厚大致一致。将结果示于表4中。

[0915] (评价基准)

[0916] "A":显影后的膜厚为曝光后的感光性层(显影前的感光性层)的90%以上

[0917] "B":显影后的膜厚为曝光后的感光性层(显影前的感光性层)的膜厚的80%以上且小于90%

[0918] "C":显影后的膜厚小于曝光后的感光性层(显影前的感光性层)的膜厚的80%

[0919] <介电常数的评价>

[0920] 将转印膜层压到基材(厚度0.1mm的铝基板)上。具体而言,从转印膜剥离覆盖膜,以转印膜的剥离覆盖膜而露出的面与上述基材对置的方式进行层压以获得了层叠体。另外,层压的条件设为上述基材的温度40℃、橡胶辊温度(即,层压温度)110℃、线压3N/cm、输送速度2m/分钟的条件。

[0921] 从所获得的层叠体剥离临时支承体之后,使用高压汞灯进行了整面曝光。用365nm的照度计计量的累计曝光量为1000mJ/cm2。另外,从上述高压汞灯发出的光以波长365nm为主波长,在254nm、313nm、405nm及436nm处具有强线光谱。

[0922] 接着,对于曝光后的层叠体,使用碳酸钠1质量%水溶液(液温:24℃)作为显影液而实施了40秒钟的显影。显影后,用纯水冲洗20秒钟,进而吹入空气以去除了水分。

[0923] 而且,对显影后的层叠体,使用Agilent Technologies,Inc.制造的LCR meter 4284A及介电测试夹具16451B,在23℃50%RH环境下测量了1kHz下的相对介电常数。按照以

下评价基准,对所获得的结果进行了分类。将结果示于表4中。

[0924] 〈评价基准〉

[0925] “A”:相对介电常数为2.9以下。

[0926] “B”:相对介电常数大于2.9且为3.2以下。

[0927] “C”:相对介电常数大于3.2。

[0928] 以下,示出表4。

[0929] [表4]

[0930]

	转印膜的结构						羧基的减少率(脱羧率)	评价			
	热塑性树脂层		中间层		感光性层			高低差追随性	分辨率	膜减少量	介电常数
	组合物的种类	厚度(μm)	组合物的种类	厚度(μm)	组合物的种类	厚度(μm)					
实施例A1	Cu-1	2.0	PC-1	1.0	Re-A1	2.0	A	A	A	A	A
实施例A2	Cu-1	2.0	PC-1	1.0	Re-A1	3.0	A	A	A	A	A
实施例A3	Cu-1	2.0	PC-1	1.0	Re-A2	2.0	A	A	A	A	A
实施例A4	Cu-1	2.0	PC-1	1.0	Re-A3	2.0	A	A	A	A	A
实施例A5	Cu-1	2.0	PC-1	1.0	Re-A1	6.0	A	A	A	A	A
实施例A6	Cu-2	2.0	PC-1	1.0	Re-A2	6.0	A	A	A	A	A
比较例A1	无	-	无	-	Re-A1	2.0	未测量	C	未测量	未测量	未测量
比较例A2	Cu-1	2.0	PC-1	1.0	Re-A4	2.0	B	A	B	A	C

[0931] 从表4的结果可知,实施例的转印膜在贴合时的高低差追随性优异且所形成的图案的介电常数低。

[0932] 另一方面,比较例A1的转印膜不具有热塑性树脂层,因此高低差追随性差。

[0933] 并且,比较例A2的转印膜并非为通过曝光而使羧基的含量减少的感光性层,因此所形成的图案的介电常数差。

[0934] 并且,从实施例的转印膜与比较例A2的转印膜的对比确认到,当其为通过曝光而使羧基的含量减少的感光性层时,分辨率更优异。

[0935] [转印膜的制作(B)及评价]

[0936] 〔转印膜的制作〕

[0937] 使用表5中所记载的各组合物,在临时支承体上依次形成了热塑性树脂层及感光性层。热塑性树脂层通过涂布上述热塑性树脂组合物Cu-1及热塑性树脂组合物Cu-2中的任一种组合物以及干燥而形成为具有表5中所记载的膜厚。感光性层通过涂布上述感光性树脂组合物Re-B1~Re-B4中的任一种组合物以及干燥而形成为具有表5中所记载的膜厚。

[0938] 接着,在感光性层上设置保护膜(覆盖膜)以获得了表5中所记载的实施例及比较例的各转印膜。

[0939] 〔羧基的减少量(脱羧率)〕

[0940] 使用表5中所记载的实施例及比较例的各转印膜,按照与上述[转印膜的制作(A)及评价]的〔羧基的减少量(脱羧率)〕相同的步骤及评价基准,测量及评价了羧基的减少量(脱羧率)。将结果示于表5中。

[0941] 〔各种评价〕

[0942] 使用表5中所记载的实施例及比较例的各转印膜,按照相同的步骤及评价基准实施了上述[转印膜的制作(A)及评价]的〔各种评价〕中所记载的各种评价。将结果示于表5中。

[0943] 以下,示出表5。

[0944] [表5]

[0945]

	转印膜的结构				羧基的减少率(脱羧率)	评价			
	热塑性树脂层		感光性层			高低差追随性	分辨率	膜减少量	介电常数
	组合物的种类	厚度(μm)	组合物的种类	厚度(μm)					
实施例B1	Cu-1	2.0	Re-B1	2.0	A	A	A	A	A
实施例B2	Cu-1	2.0	Re-B1	3.0	A	A	A	A	A
实施例B3	Cu-1	2.0	Re-B2	2.0	A	A	A	A	A
实施例B4	Cu-1	2.0	Re-B3	2.0	A	A	A	A	A
实施例B5	Cu-1	2.0	Re-B1	6.0	A	A	A	A	A
实施例B6	Cu-2	2.0	Re-B2	6.0	A	A	A	A	A
比较例B1	无	-	Re-B1	2.0	未测量	C	未测量	未测量	未测量
比较例B2	Cu-1	2.0	Re-B4	2.0	B	A	B	A	C

[0946] 从表5的结果可知,实施例的转印膜在贴合时的高低差追随性优异且所形成的图案的介电常数低。

[0947] 另一方面,比较例B1的转印膜不具有热塑性树脂层,因此高低差追随性差。

[0948] 并且,比较例B2的转印膜并非为通过曝光而使羧基的含量减少的感光性层,因此所形成的图案的介电常数差。并且,从实施例的转印膜与比较例B2的转印膜的对比确认到,当其为通过曝光而使羧基的含量减少的感光性层时,分辨率更优异。

[0949] [转印膜的制作(C)及评价]

[0950] 〔转印膜的制作〕

[0951] 使用表6中所记载的各组合物,在临时支承体上形成热塑性树脂层以制作了层叠体A。热塑性树脂层通过涂布上述热塑性树脂组合物Cu-1及热塑性树脂组合物Cu-2中的任一种组合物以及干燥而形成为具有表6中所记载的膜厚。

[0952] 并且,另外使用表6中所记载的各组合物,在保护膜上形成感光性层以制作了层叠体B。感光性层通过涂布上述感光性树脂组合物Re-A1～Re-A4中的任一种组合物以及干燥而形成为具有表6中所记载的膜厚。

[0953] 接着,将层叠体A和层叠体B以层叠体A的热塑性树脂层与层叠体B的感光性层对置的方式贴合,由此获得了表6中所记载的实施例及比较例的各转印膜。

[0954] 〔羧基的减少量(脱羧率)〕

[0955] 使用表6中所记载的实施例及比较例的各转印膜,按照与上述[转印膜的制作(A)及评价]的〔羧基的减少量(脱羧率)〕相同的步骤及评价基准,测量及评价了羧基的减少量(脱羧率)。将结果示于表6中。

[0956] 〔各种评价〕

[0957] 使用表6中所记载的实施例及比较例的各转印膜,按照相同的步骤及评价基准实施了上述[转印膜的制作(A)及评价]的〔各种评价〕中所记载的各种评价。将结果示于表6中。

[0958] 以下示出表6。

[0959] [表6]

[0960]

	转印膜的结构				羧基的减少率(脱羧率)	评价			
	热塑性树脂层		感光性层						
	组合物的种类	厚度(μm)	组合物的种类	厚度(μm)		高低差追随性	分辨率	膜减少量	介电常数
实施例C1	Cu-1	2.0	Re-A1	2.0	A	A	A	A	A
实施例C2	Cu-1	2.0	Re-A1	3.0	A	A	A	A	A
实施例C3	Cu-1	2.0	Re-A2	2.0	A	A	A	A	A
实施例C4	Cu-1	2.0	Re-A3	2.0	A	A	A	A	A
实施例C5	Cu-1	2.0	Re-A1	6.0	A	A	A	A	A
实施例C6	Cu-2	2.0	Re-A2	6.0	A	A	A	A	A
比较例C1	无	-	Re-A1	2.0	未测量	C	未测量	未测量	未测量
比较例C2	Cu-1	2.0	Re-A4	2.0	B	A	B	A	C

[0961] 从表6的结果可知,实施例的转印膜在贴合时的高低差追随性优异且所形成的图案的介电常数低。

[0962] 另一方面,比较例C1的转印膜不具有热塑性树脂层,因此高低差追随性差。

[0963] 并且,比较例C2的转印膜并非为通过曝光而使羧基的含量减少的感光性层,因此所形成的图案的介电常数差。并且,从实施例的转印膜与比较例C2的转印膜的对比确认到,当其为通过曝光而使羧基的含量减少的感光性层时,分辨率更优异。

[0964] 符号说明

[0965] 10、30-转印膜,12-临时支承体,14-热塑性树脂层,16-中间层,18-感光性层,20-覆盖膜。

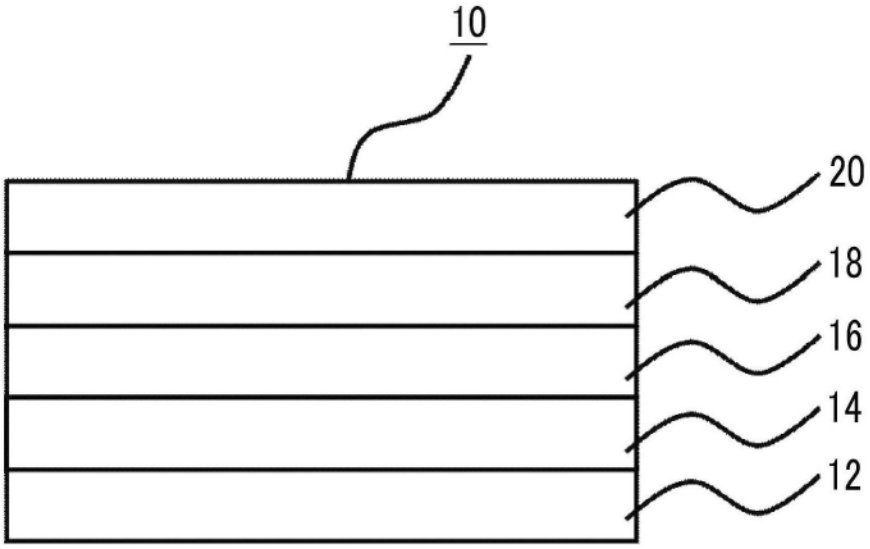


图1

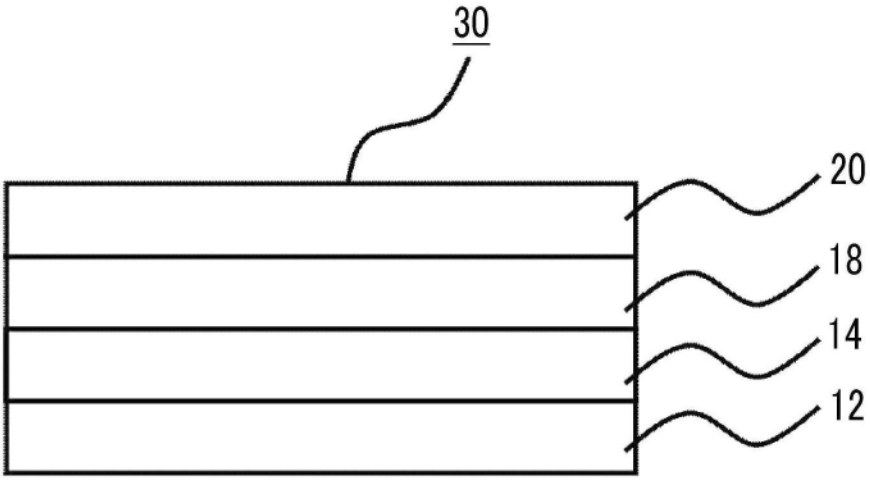


图2