

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年1月27日(27.01.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/019321 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 265/06 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) H05K 3/06 (2006.01)
G03F 7/027 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/027251

(22) 国際出願日: 2021年7月21日(21.07.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2020-125495 2020年7月22日(22.07.2020) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).

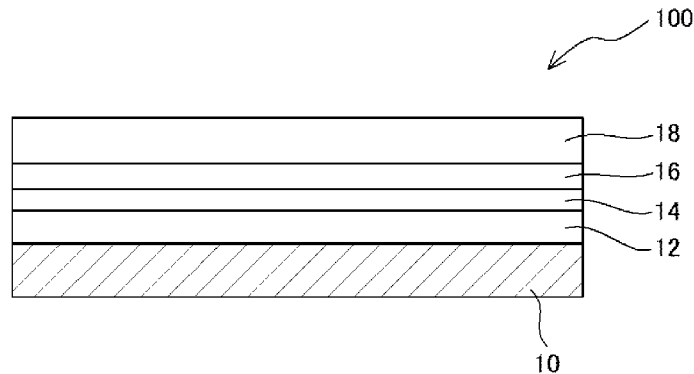
(72) 発明者: 山田 悟 (YAMADA Satoru); 〒4188666 静岡県富士宮市大中里200番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 両角一真 (MOROZUMI Kazumasa); 〒4188666 静岡県富士宮市大中里200番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 豊岡 健太郎 (TOYOOKA Kentaro); 〒4188666 静岡県富士宮市大中里200番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 伊東 秀明, 外 (ITO H Hideaki et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 ザイマックス岩本町ビル6階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

(54) Title: COMPOSITION, TRANSFER FILM, METHOD FOR PRODUCING LAMINATE, METHOD FOR PRODUCING CIRCUIT WIRING, AND METHOD FOR PRODUCING ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称: 組成物、転写フィルム、積層体の製造方法、回路配線の製造方法、及び電子デバイスの製造方法



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a composition having exceptional coating properties. The present invention also addresses the problem of providing a transfer film, a method for producing a laminate, a method for producing circuit wiring, and a method for producing an electronic device that relate to the composition. This composition includes an acrylic soluble resin, a polymerizable compound, and a compound A, the compound A having a group represented by general formula (1). General formula (1): $^*-\text{CF}_2-\text{H}$ In the formula, * represents a bond position.

(57) 要約: 本発明の課題は、塗布性に優れる組成物を提供することにある。また、本発明の他の課題は、上記組成物に関する、転写フィルム、積層体の製造方法、回路配線の製造方法、及び電子デバイスの製造方法を提供することにある。本発明の組成物は、アルカリ可溶性樹脂と、重合性化合物と、化合物Aと、を含み、上記化合物Aが、下記一般式(1)で表される基を有する化合物である。一般式(1): $^*-\text{CF}_2-\text{H}$ 式中、 * は、結合位置を表す。

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

組成物、転写フィルム、積層体の製造方法、回路配線の製造方法、及び電子デバイスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、組成物、転写フィルム、積層体の製造方法、回路配線の製造方法、及び電子デバイスの製造方法に関する。

[0002] 感光性転写材料等の転写フィルムは、近年、多分野でますます利用されている。

感光性転写材料は製品のコストダウンに寄与できるため、エッチングレジスト用のフィルム及び配線保護膜用のフィルム等として使用することが提案されている。

それに伴い、それぞれの分野に応じて、マトリクスとしてのポリマーの性状とともに、転写フィルムを作製する際の塗布性も重要となっている。

[0003] 例えば、特許文献1では、含フッ素基・親油性基含有オリゴマーを添加した感光性組成物を用いて転写フィルムを作製している（特許文献1 [0211] [0214] [0215] 等参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2018/008376号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者らが検討した所、特許文献1で開示されたような組成物（感光性組成物）について、塗布性に改善の余地があることが分かった。

なお、組成物の塗布性が優れるとは、組成物を塗布した際に、組成物のハジキが生じにくいこと、及び組成物の塗布ムラが生じにくく均質な膜（組成物層）が得られやすいこと等を意図する。

[0006] そこで、本発明は、塗布性に優れる組成物を提供することを課題とする。

また、上記組成物に関する、転写フィルム、積層体の製造方法、回路配線の製造方法、及び電子デバイスの製造方法を提供することも課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らが、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、以下の構成により上記課題を達成できることを見出した。

[0008] 〔１〕 アルカリ可溶性樹脂と、重合性化合物と、化合物Ａと、を含み、上記化合物Ａが、後述する一般式（１）で表される基を有する化合物である、組成物。

〔２〕 上記化合物Ａが、後述する一般式（２）で表される基を有する化合物である、〔１〕に記載の組成物。

〔３〕 上記化合物Ａが、後述する一般式（３）で表される基を有する化合物である、〔１〕又は〔２〕に記載の組成物。

〔４〕 上記化合物Ａが、重量平均分子量が５，０００以上の高分子化合物である、〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の組成物。

〔５〕 上記化合物Ａが高分子化合物であって、上記高分子化合物が、後述する一般式（４Ａ）で表されるモノマーに由来する構成単位を含む、〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の組成物。

〔６〕 上記高分子化合物が、更に、後述する一般式（５）で表されるモノマーに由来する構成単位を含む、〔５〕に記載の組成物。

〔７〕 上記化合物Ａの分子量が２，０００以下である、〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の組成物。

〔８〕 上記化合物Ａが、後述する一般式（６Ａ）で表される化合物である、〔１〕～〔３〕及び〔７〕のいずれかに記載の組成物。

〔９〕 上記Ｚが、置換基を有していてもよいポリ（オキシアルキレン）構造部位を含む１価の有機基を表す、〔８〕に記載の組成物。

〔１０〕 更に、重合開始剤を含む、〔１〕～〔９〕のいずれかに記載の組成物。

〔１１〕 上記アルカリ可溶性樹脂が、熱可塑性樹脂である、〔１〕～〔９〕のいずれかに記載の組成物。

〔１２〕 更に、黒色粒子を含む、〔１〕～〔１１〕のいずれかに記載の組成物。

〔１３〕 仮支持体と、１層以上の組成物層とを有する転写フィルムであって、

上記組成物層の少なくとも１層が、〔１〕～〔１２〕のいずれかに記載の組成物を用いて形成された層である、転写フィルム。

〔１４〕 〔１３〕に記載の転写フィルムが有する上記仮支持体とは反対側の表面に基板を接触させて、上記転写フィルムと上記基板とを貼り合せ、転写フィルム付き基板を得る貼合工程と、

上記組成物層をパターン露光する露光工程と、

露光された上記組成物層を現像して樹脂パターンを形成する現像工程と、

更に、貼合工程と露光工程との間、又は、露光工程と現像工程との間に、転写フィルム付き基板から仮支持体を剥離する剥離工程と、を含む積層体の製造方法。

〔１５〕 〔１３〕に記載の転写フィルムが有する上記仮支持体とは反対側の表面を、導電層を有する基板に接触させて、上記転写フィルムと上記導電層を有する基板とを貼り合せ、転写フィルム付き基板を得る貼合工程と、

上記組成物層をパターン露光する露光工程と、

露光された上記組成物層を現像して樹脂パターンを形成する現像工程と、

上記樹脂パターンが配置されていない領域における上記導電層をエッチング処理するエッチング工程と、

更に、貼合工程と露光工程との間、又は、露光工程と現像工程との間に、転写フィルム付き基板から仮支持体を剥離する剥離工程と、を含む、回路配線の製造方法。

〔１６〕 〔１４〕に記載の積層体の製造方法を含む電子デバイスの製造方法であって、

上記電子デバイスが上記樹脂パターンを硬化膜として含む、電子デバイスの製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、塗布性に優れる組成物を提供できる。また、上記組成物に関する、転写フィルム、積層体の製造方法、回路配線の製造方法、及び電子デバイスの製造方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]転写フィルムの構成の一例を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明について詳細に説明する。

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。

なお、本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限值及び上限値として含む範囲を意味する。

また、本明細書において、表記される二価の基（例えば、 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ ）の結合方向は特に制限されない。

[0012] 本明細書において、（メタ）アクリレートは、アクリレート及びメタクリレートを表す。（メタ）アクリル酸は、アクリル酸及びメタクリル酸を表す。（メタ）アクリロイル基は、メタアクリロイル基又はアクリロイル基を表す。

[0013] 本明細書中における基（原子団）の表記について、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さない基と共に置換基を有する基をも包含する。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含する。また、本明細書中における「有機基」とは、少なくとも1個の炭素原子を含む基をいう。

[0014] また、本明細書において、「置換基を有していてもよい」というときの置

置換基の種類、置換基の位置、及び置換基の数は特に限定されない。置換基の数は例えば、1つ、2つ、3つ、又は、それ以上であってもよい。また、無置換であってもよい。

置換基の例としては水素原子を除く一価の非金属原子団を挙げられ、例えば、以下の置換基群Tから選択できる。

(置換基T)

置換基Tとしては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基、及びtert-ブトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基及びp-トリルオキシ基等のアリールオキシ基；メトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、及びフェノキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、及びベンゾイルオキシ基等のアシルオキシ基；アセチル基、ベンゾイル基、イソブチリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、及びメトキサリル基等のアシル基；メチルスルファニル基及びtert-ブチルスルファニル基等のアルキルスルファニル基；フェニルスルファニル基及びp-トリルスルファニル基等のアリールスルファニル基；アルキル基；シクロアルキル基；アリール基；ヘテロアリール基；水酸基；カルボキシ基；ホルミル基；スルホ基；シアノ基；アルキルアミノカルボニル基；アリールアミノカルボニル基；スルホンアミド基；シリル基；アミノ基；モノアルキルアミノ基；ジアルキルアミノ基；アリールアミノ基；ならびに、これらの組み合わせが挙げられる。

[0015] 本明細書において、特段の断りのない限り、重量平均分子量(M_w)及び数平均分子量(M_n)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によりポリスチレン換算で算出した値である。

GPCは、下記の条件で測定する。

[溶離液] テトラヒドロフラン(THF)

[装置名] EcoSEC HLC-8320GPC(東ソー社製)

[カラム] TSKgel SuperHZM-H、TSKgel Su

perHZ4000、TSK gel SuperHZ200（東ソー社製）
)

〔カラム温度〕 40℃

〔流速〕 0.35 ml/min

[0016] 本明細書において、特段の断りがない限り、分子量分布がある化合物の分子量は、重量平均分子量（Mw）である。

[0017] 本明細書において、特段の断りがない限り、室温は25℃である。

[0018] 本明細書において、「アルカリ可溶性」とは、22℃において炭酸ナトリウムの1質量%水溶液100gへの溶解度が0.1g以上であることを意味する。

本明細書において「水溶性」とは、液温が22℃であるpH7.0の水100gへの溶解度が0.1g以上であることを意味する。

本明細書において、転写フィルム等が備える各層の層厚（膜厚）は、層（膜）の主面に対し垂直な方向の断面を走査型電子顕微鏡（SEM：Scanning Electron Microscope）により観察し、得られた観察画像に基づいて各層の厚さを10点以上計測し、その平均値を算出することにより、測定される。

[0019] 〔組成物〕

本発明の組成物は、アルカリ可溶性樹脂と、重合性化合物と、化合物Aとを含む。化合物Aとは、後述する一般式（1）で表される基を有する化合物である。

このような構成で本発明の課題が解決されるメカニズムは必ずしも明らかではないが、本発明者らは以下のように推察している。

化合物Aは、末端部位に水素原子を含むフルオロアルキル基（一般式（1）で表される基）を構造中に含む。このような化合物Aは、組成物中の樹脂等との相溶性、及び所望に応じて添加される有機溶剤（水溶性溶剤でもよい）への溶解性が良好になる。そのため、組成物中での化合物Aの凝集が生じにくく、組成物の塗布ムラが生じにくく、塗布性が改善したと考えられる。

また、化合物Aがさらにポリ（オキシアルキレン）構造部位を有する場合

、化合物Aは、塗膜表面へより移行しやすくなると考えている。このような化合物Aが組成物中に存在することで、塗膜の表面張力がより低下し、塗工時における組成物の基材に対するぬれ性、塗膜表面の面状がより良化して、塗布性がより改善すると推測される。

また、化合物Aが、ポリ（オキシアルキレン）構造部位を有し、且つ、重量平均分子量が5,000～11,500以下の高分子化合物である場合、化合物Aは、塗膜表面への移行の速度がより速くなり、塗布性がより改善すると推測される。

[0020] [化合物A]

本発明の組成物は、化合物Aを含む。

化合物Aは、下記一般式（1）で表される基を有する化合物である。

一般式（1）： $*-CF_2-H$

式中、*は、結合位置を表す。

[0021] 化合物Aは、高分子化合物であってもよく、低分子化合物であってもよい。なお、化合物Aが高分子化合物である場合、高分子化合物である化合物Aを「高分子化合物A」という場合もある。また、化合物Aが低分子化合物である場合、低分子化合物である化合物Aを「低分子化合物A」という場合もある。化合物Aとしては、本発明の効果がより優れる点で、高分子化合物Aであるのが好ましい。

[0022] 高分子化合物Aの重量平均分子量の下限值としては、1,000以上が好ましく、1,500以上がより好ましく、2,000超が更に好ましく、5,000以上が特に好ましい。また、その上限値としては、100,000以下が好ましく、80,000以下がより好ましく、60,000以下が更に好ましく、40,000以下が更により好ましく、20,000以下が特に好ましく、11,500以下が最も好ましい。

高分子化合物Aの数平均分子量（ M_n ）は、500～40,000が好ましく、600～20,000がより好ましく、600～10,000が更に好ましい。

高分子化合物Aの分散度 (M_w/M_n) は、1.00～12.00が好ましく、1.00～11.00がより好ましく、1.00～10.00が更に好ましい。

高分子化合物Aは、一般式(1)で表される基を有する構成単位を含むのが好ましい。

[0023] 低分子化合物Aの分子量としては、100以上が好ましく、500以上がより好ましい。低分子化合物Aの分子量の上限は、5,000以下が好ましく、3,000以下がより好ましく、2,000以下が更に好ましい。

低分子化合物A中の一般式(1)で表される基の個数としては、1個以上であれば特に制限されないが、例えば、1～3であるのが好ましい。

[0024] 高分子化合物A及び低分子化合物Aの具体的な態様については、後段部にて説明する。

[0025] また、本発明の効果がより優れる点で、化合物Aとしては、後述する一般式(2)で表される基を有する化合物(以下「化合物Aa」ともいう)であるのが好ましく、後述する一般式(3)で表される基を有する化合物(以下「化合物Ab」ともいう)であるのがより好ましい。

[0026] なお、化合物Aaは、化合物Aにおける一般式(1)で表される基の連結形態をより限定した化合物に該当する。つまり、化合物Aa中の一般式(2)で表される基の末端部位に存在する $-CF_2-H$ は、上述した一般式(1)で表される基に該当する。また、化合物Abは、化合物Aにおける一般式(1)で表される基の連結形態及び化合物Aaにおける一般式(2)で表される基の連結形態をより限定した化合物を意図する。つまり、化合物Ab中の一般式(3)で表される基の末端部位に存在する $-CF_2-H$ は、上述した一般式(1)で表される基に該当し、化合物Ab中の一般式(3)で表される基の末端部位に存在する $-CF_2-CF_2-H$ は、上述した一般式(2)で表される基に該当する。

[0027] 一般式(2)： $*-CF_2-CF_2-H$

式中、*は、結合位置を表す。

[0028] 一般式 (3) : $*-(CH_2)_m-(CF_2-CF_2)_n-H$

式中、 m 及び n は、それぞれ独立に、1～6の整数を表す。

m としては、1～4であるのが好ましく、1又は2であるのがより好ましい。

n としては、1～4であるのが好ましく、2又は3であるのがより好ましい。

$*$ は、結合位置を表す。

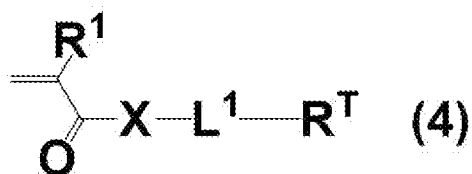
[0029] 以下、高分子化合物 A 及び低分子化合物 A について、それぞれ説明する。

[0030] <高分子化合物 A>

高分子化合物 A とは、上述のとおり、化合物 A が高分子化合物である場合の態様である。高分子化合物 A の重量平均分子量及び分散度の好適態様については、既述のとおりである。

高分子化合物 A としては、上述した一般式 (1) ～ (3) のいずれかで表される基を有する構成単位を含むのが好ましく、後述する一般式 (4) で表されるモノマーに由来する構成単位を含むのがより好ましく、後述する一般式 (4 A) で表されるモノマーに由来する構成単位を含むのが更に好ましい。なお、後述する一般式 (4) で表されるモノマーに由来する構成単位は、上述した一般式 (1) 又は (2) で表される基を有する構成単位に該当し、後述する一般式 (4 A) で表されるモノマーに由来する構成単位は、上述した一般式 (3) で表される基を有する構成単位に該当する。

[0031] [化1]



[0032] 一般式 (4) 中、 R^1 は、水素原子又はメチル基を表す。 X は、酸素原子、硫黄原子、又は $-N(R^2)-$ を表す。 R^2 は、水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基を表す。 L^1 は、2 価の連結基を表す。 R^T は、上述した一般式 (1) 又は (2) で表される基を表す。

[0033] R^2 で表される炭素数1～4のアルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい。

[0034] R^1 としては、水素原子が好ましい。

R^2 としては、水素原子又は炭素数1～2のアルキル基が好ましく、炭素数1～2のアルキル基がより好ましい。

Xとしては、酸素原子が好ましい。

[0035] L^1 で表される2価の連結基としては特に制限されないが、例えば、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^x-$ (R^x は、水素原子又は置換基)、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、芳香環基、脂環基、及びこれらを組み合わせた基が挙げられる。上記 R^x で表される置換基としては特に制限されず、例えば、置換基群Tに例示した置換基が挙げられ、炭素数1又は2のアルキル基が好ましい。

上記アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、芳香環基、及び脂環基は、更に置換基を有していてもよい。置換基としては特に制限されず、例えば、置換基群Tに例示した置換基が挙げられる。置換基としては、なかでも、ハロゲン原子が好ましく、フッ素原子がより好ましい。

[0036] 上記アルキレン基、上記アルケニレン基、及び上記アルキニレン基としては、直鎖状でも分岐鎖状でもよい。

また、上記アルキレン基の炭素数としては、1～20が好ましく、1～15がより好ましく、1～11が更に好ましく、1～10が特に好ましい。

また、上記アルケニレン基及び上記アルキニレン基の炭素数としては、2～20が好ましく、2～15がより好ましく、2～11が更に好ましく、2～10が特に好ましい。

[0037] 上記芳香環基は、芳香族炭化水素環基及び芳香族複素環基のいずれであってもよい。

上記芳香環基を構成する芳香環は、単環であっても多環であってもよい。また、上記芳香環基を構成する芳香環の環員数としては特に制限されないが、例えば、5～15である。また、上記芳香族複素環基が含むヘテロ原子の

数は特に制限されず、例えば、1～3個であるのが好ましい。ヘテロ原子の種類としては特に制限されないが、例えば、窒素原子、酸素原子、及び硫黄原子等が挙げられる。

上記芳香環基を構成する芳香環の種類としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、及びフェナンスロリン環等の芳香族炭化水素環；フラン環、ピロール環、チオフェン環、ピリジン環、チアゾール環、及びベンゾチアゾール環等の芳香族複素環が挙げられる。

[0038] 上記脂環基は、脂肪族炭化水素環基及び脂肪族複素環基のいずれであってもよい。

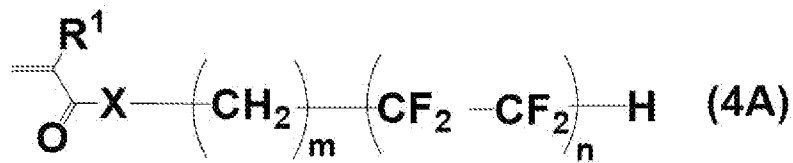
上記脂環基を構成する脂環は、単環であっても多環であってもよい。また、上記脂環基を構成する脂環の環員数としては特に制限されないが、例えば、5～15である。また、上記脂肪族複素環基が含むヘテロ原子の数は特に制限されず、例えば、1～3個であるのが好ましい。ヘテロ原子の種類としては特に制限されないが、例えば、窒素原子、酸素原子、及び硫黄原子等が挙げられる。

上記脂環基を構成する脂環としては、例えば、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環、シクロデカン環、アダマンタン環、ノルボルナン環、及びexotetrahydrosiklopentadien環等のシクロアルカン環、及びシクロヘキセン環が挙げられる。

[0039] L^1 で表される2価の連結基としては、なかでも、 $*^A$ -フッ素原子で置換されていてもよいアルキレン基- $*^B$ 、 $*^A$ -フッ素原子で置換されていてもよいアルケニレン基- $*^B$ 、又は $*^A$ -フッ素原子で置換されていてもよいアルキニレン基- $*^B$ が好ましく、 $*^A$ -フッ素原子で置換されていてもよいアルキレン基- $*^B$ がより好ましい。なお、 $*^A$ は、式(4)中のXとの連結位置を表し、 $*^B$ は、式(4)中の R^T との連結位置を表す。

[0040]

[化2]



[0041] 式(4A)中、 R^1 及びXは、各々、式(4)中の R^1 及びXと同義であり、好適態様も同じである。

m及びnは、それぞれ独立に、1～6の整数を表す。mとしては、1～4であるのが好ましく、1又は2であるのがより好ましい。nとしては、1～4であるのが好ましく、2又は3であるのがより好ましい。

[0042] 高分子化合物A中、上述した一般式(1)～(3)のいずれかで表される基を有する構成単位の含有量の下限值としては、高分子化合物Aの全質量に対して、2質量%以上が好ましく、3質量%以上がより好ましく、5質量%以上が更に好ましい。また、上限値としては、100質量%以下が好ましく、90質量%がより好ましく、80質量%が更に好ましい。

一般式(1)～(3)のいずれかで表される基を有する構成単位としては、1種単独で使用してもよく、2種以上使用してもよい。

一般式(1)～(3)のいずれかで表される基を有する構成単位は、公知の方法で合成できる。

[0043] 高分子化合物Aは、一般式(1)～(3)のいずれかで表される基を有する構成単位以外の他の構成単位(以下「他の構成単位」ともいう)を有していてもよい。

他の構成単位としては特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、ポリ(オキシアルキレン)構造を有する構成単位を含むのが好ましい。

ポリ(オキシアルキレン)構造としては、下記式(PAL)で表される構造であるのが好ましい。

[0044] [化3]



[0045] 式 (PAL) 中、 nAL は、2 以上の整数を表し、2～100 がより好ましく、4～20 が更に好ましく、4～15 が特に好ましく、4～12 が最も好ましい。

AL は、アルキレン基を表す。上記アルキレン基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよい。 AL で表されるアルキレン基の炭素数としては、1～10 が好ましく、1～6 がより好ましく、2～4 が更に好ましく、2 又は 3 が特に好ましい。

nAL 個存在する、 AL は、それぞれ同一でも異なってもよい。

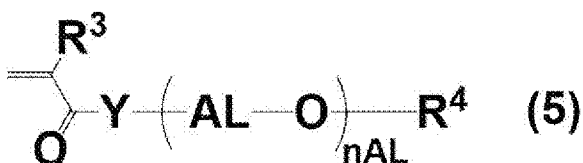
また、 AL で表されるアルキレン基は置換基を有していてもよい。置換基としては特に制限されないが、例えば、置換基群 T で例示した置換基が挙げられる。

AL としては、なかでも、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2-$ 、又は、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ が好ましく、 $-CH(CH_3)CH_2-$ 、又は $-CH_2CH_2CH_2-$ がより好ましい。

*は、結合位置を表す。

[0046] ポリ (オキシアルキレン) 構造を有する構成単位としては、側鎖にポリ (オキシアルキレン) 構造を有しているのが好ましく、後述する一般式 (5) で表されるモノマーに由来する構成単位であるのがより好ましい。

[0047] [化4]



[0048] 式中、 R^3 は、水素原子又はメチル基を表す。 Y は、酸素原子、硫黄原子、又は $-N(R^5)-$ を表す。 AL は、置換基を有していてもよいアルキレン基を表す。 nAL は、2 以上の整数を表す。 R^4 は、水素原子又は置換基を表す。 R^5 は、水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基を表す。

[0049] 式 (5) 中の AL 及び nAL は、各々、式 (PAL) 中の AL 及び nAL と同義であり、好適態様も同じである。

R⁴で表される置換基としては特に制限されず、置換基群Tで例示した置換基が挙げられ、炭素数1～6のアルキル基であるのが好ましい。

R⁵で表される炭素数1～4のアルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい。

[0050] R³及びR⁴としては、水素原子が好ましい。

R⁵としては、水素原子又は炭素数1～2のアルキル基が好ましく、炭素数1～2のアルキル基がより好ましい。

Yとしては、酸素原子が好ましい。

[0051] 高分子化合物Aがポリ（オキシアルキレン）構造を有する構成単位を含む場合、その含有量は、高分子化合物Aの全質量に対して、10質量%以上が好ましく、20質量%以上がより好ましく、50質量%以上が更に好ましい。また、その上限値としては、95質量%以下が好ましく、90質量%以下がより好ましい。

ポリ（オキシアルキレン）構造を有する構成単位は、1種単独で使用してもよく、2種以上使用してもよい。

[0052] 高分子化合物Aが含み得る他の構成単位としては、上述の構成単位のほか、例えば、（メタ）アクリル酸エステルに由来する構成単位、及び（メタ）アクリル酸に由来する構成単位であるのも好ましい。

上記（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、アルキル基の炭素数が1～18の（メタ）アクリル酸アルキルエステルが挙げられる。具体的には、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、及び（メタ）アクリル酸ステアリル等が挙げられる。

[0053] 高分子化合物Aが（メタ）アクリル酸エステルに由来する構成単位及び（メタ）アクリル酸に由来する構成単位からなる群から選ばれる構成単位を含む場合、その含有量は、高分子化合物Aの全質量に対して、10質量%以上が好ましく、20質量%以上がより好ましく、30質量%以上が更に好まし

い。また、上限値としては、90質量%以下が好ましく、80質量%以下がより好ましく、70質量%以下が更に好ましい。

[0054] 高分子化合物Aが共重合体である場合、高分子化合物Aは、ブロック構造、グラフト構造、ブランチ構造、及び／又は、スター構造を有することも好ましい。

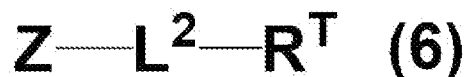
[0055] 高分子化合物Aを構成する各種モノマー及び高分子化合物Aは、公知の方法により製造できる。

[0056] <低分子化合物A>

低分子化合物Aとは、上述のとおり、化合物Aが低分子化合物である場合の態様である。低分子化合物Aの分子量の好適態様については、既述のとおりである。

[0057] 低分子化合物Aとしては、上述した一般式(1)～(3)のいずれかで表される基を有する化合物であるのが好ましく、後述する(6)で表される化合物であるのがより好ましく、後述する一般式(6A)で表される化合物であるのが更に好ましく、後述する一般式(6B)で表される化合物であるのが特に好ましい。なお、後述する一般式(6)で表される化合物は、上述した一般式(1)又は(2)で表される基を有する化合物に該当し、後述する一般式(6A)又は(6B)で表される化合物は、上述した一般式(3)で表される基を有する化合物に該当する。

[0058] [化5]



[0059] 一般式(6)中、Zは、1価の有機基を表す。L²は、単結合又は2価の連結基を表す。R^Tは、上述した一般式(1)又は(2)で表される基を表す。

[0060] Zで表される1価の有機基としては特に制限されないが、例えば、ヘテロ原子を含んでいてもよい（なお、ヘテロ原子は、例えば、 ---O--- 、 ---CO--- 、 ---S--- 、 $\text{---SO}_2\text{---}$ 、及び $\text{---NR}^{\text{x}}\text{---}$ （R^xは、水素原子又は置換基）として含まれていてもよい）、アルキル基、アルケニル基、及びアルキニル基が挙

げられる。上記 R^x で表される置換基としては特に制限されず、例えば、置換基群 T に例示した置換基が挙げられる。

上記アルキル基、アルケニル基、及びアルキニル基は、更に置換基を有していてもよい。置換基としては特に制限されず、例えば、置換基群 T に例示した置換基が挙げられる。

上記アルキル基、アルケニル基、及びアルキニル基としては、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれでもよい。

また、上記アルキル基の炭素数としては特に制限されないが、例えば、1～40であり、1～30が好ましく、1～20がより好ましい。

また、上記アルケニル基及び上記アルキニル基の炭素数としては特に制限されないが、例えば、2～40であり、2～30が好ましく、2～20がより好ましい。

[0061] Zとしては、なかでも、ポリ（オキシアルキレン）構造を有する1価の有機基であるのが好ましい。ポリ（オキシアルキレン）構造としては、上述した式（PAL）で表される構造であるのが好ましい。

なお、Zの式（6）中の L^2 との連結位置の原子は、炭素原子であるのが好ましい。

[0062] L^2 で表される2価の連結基としては、例えば、上述の一般式（4）における L^1 で表される2価の連結基と同様のものが挙げられる。

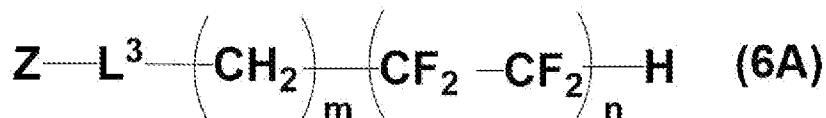
L^2 で表される2価の連結基としては、なかでも、 $*^A-L^{21}$ -フッ素原子で置換されていてもよいアルキレン基- $*^B$ 、 $*^A-L^{21}$ -フッ素原子で置換されていてもよいアルケニレン基- $*^B$ 、又は、 $*^A-L^{21}$ -フッ素原子で置換されていてもよいアルキニレン基- $*^B$ が好ましく、 $*^A-L^{21}$ -フッ素原子で置換されていてもよいアルキレン基- $*^B$ がより好ましい。

L^{21} は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^x-$ （ R^x は、水素原子又は置換基）、又は、これらを組み合わせた基を表す。上記 R^x で表される置換基としては特に制限されず、例えば、置換基群 T に例示した置換基が挙げられ、炭素数1又は2のアルキル基が好ましい。 L^{21} としては、なかで

も、 $-O-$ 、 $-S-$ 、又は $-NR^x-$ であるのが好ましく、 $-O-$ であるのがより好ましい。

$*^A$ は、式(6)中のZとの連結位置を表し、 $*^B$ は、式(6)中の R^T との連結位置を表す。

[0063] [化6]



[0064] 式中、Zは、1価の有機基を表す。 L^3 は、酸素原子、硫黄原子、又は $-N(R^6)-$ を表す。 m 及び n は、それぞれ独立に、1～6の整数を表す。 R^6 は、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。

[0065] 式(6A)中のZで表される1価の有機基としては、式(6)中のZで表される1価の有機基と同様のものが挙げられ、好適態様も同じである。

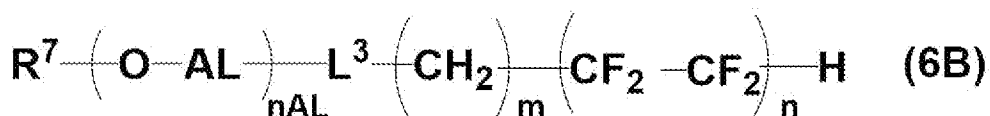
R^6 で表される炭素数1～4のアルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい。

L^3 としては、酸素原子が好ましい。

m としては、1～4であるのが好ましく、1又は2であるのがより好ましい。

n としては、1～4であるのが好ましく、2又は3であるのがより好ましい。

[0066] [化7]



[0067] 式(6B)中のAL及び nAL は、各々、式(PAL)中のAL及び nAL と同義であり、好適態様も同じである。

式(6B)中の L^3 、 m 、及び n は、各々、式(6A)中の L^3 、 m 、及び n と同義であり、好適態様も同じである。

[0068] 式(6B)中、 R^7 は、水素原子又は置換基を表す。

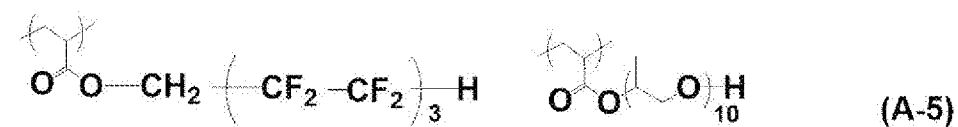
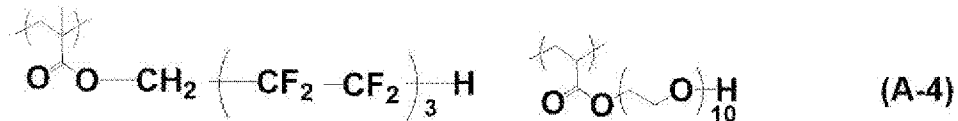
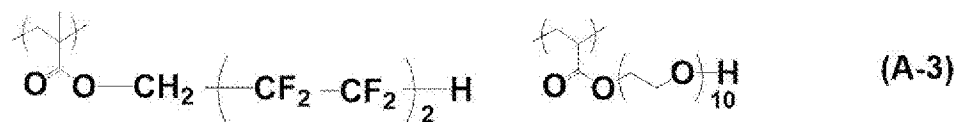
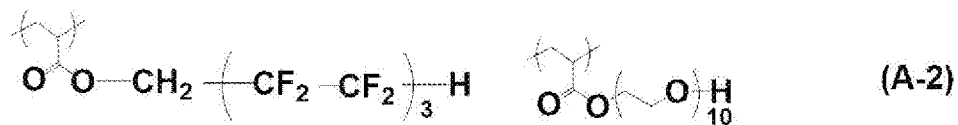
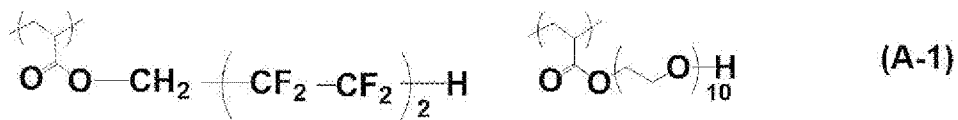
R⁷で表される置換基としては特に制限されず、置換基群Tで例示した置換基が挙げられ、炭素数1～6のアルキル基であるのが好ましい。

R⁷としては、水素原子であるのが好ましい。

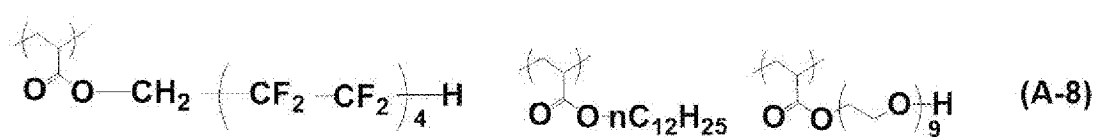
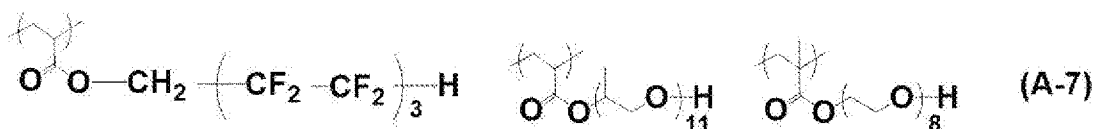
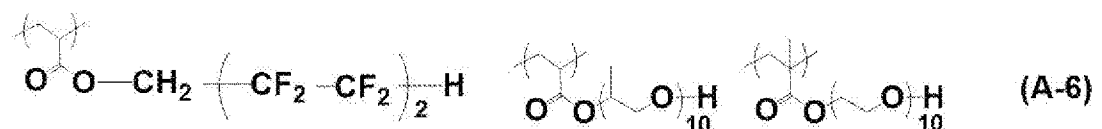
[0069] 低分子化合物Aは、公知の方法により製造できる。

[0070] 以下において、化合物Aの具体例を例示するが、本発明における化合物Aはこれに制限されない。

[0071] [化8]

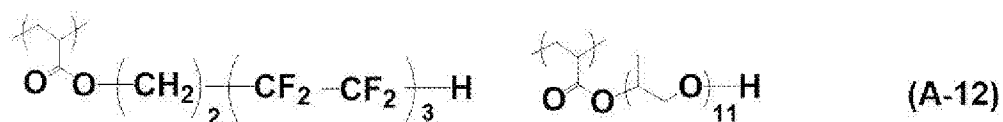
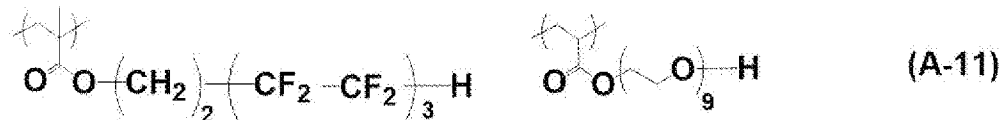
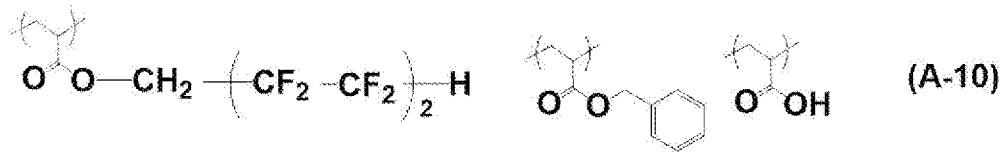
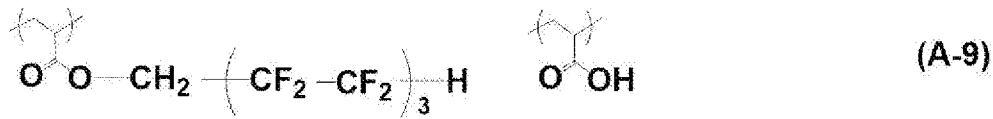


[0072] [化9]

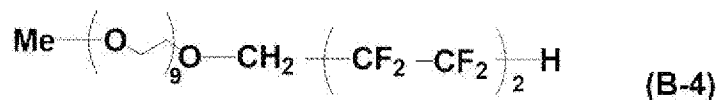
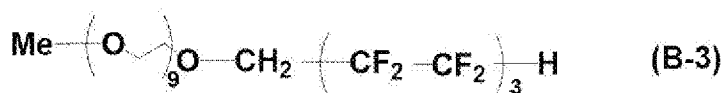
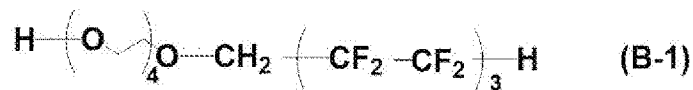


[0073]

[化10]



[0074] [化11]



[0075] 化合物Aの含有量は、組成物（後述のネガ型感光性樹脂組成物、熱可塑性樹脂組成物、及び／又は、着色樹脂組成物等）の全固形分に対して、0.001～10質量%が好ましく、0.01～3質量%がより好ましく、0.02～1質量%が更に好ましい。

本明細書において、組成物の「固形分」とは、組成物を用いて形成される組成物層（例えばネガ型感光性樹脂層等）を形成する成分を意味し、組成物が溶剤（有機溶剤、水等）を含む場合、溶剤を除いたすべての成分を意味する。また、組成物層を形成する成分であれば、液体状の成分も固形分とみなす。

[0076]〔アルカリ可溶性樹脂〕

本発明の組成物は、アルカリ可溶性樹脂を含む。

上記アルカリ可溶性樹脂は、高分子化合物 A とは異なる成分である。

アルカリ可溶性樹脂の性質及び／又は特徴に制限はなく、組成物の用途に合わせて適宜選択できる。

本発明の組成物に含まれるアルカリ可溶性樹脂の詳細については、組成物の各形態に応じてそれぞれ後述する。

[0077]〔重合性化合物〕

本発明の組成物は、重合性化合物を含む。

重合性化合物の性質及び／又は特徴に制限はなく、組成物の用途に合わせて適宜選択できる。

本発明の組成物に含まれる重合性化合物の詳細については、組成物の各形態に応じてそれぞれ後述する。

[0078]〔他の成分〕

本発明の組成物は、アルカリ可溶性樹脂、重合性化合物、及び化合物 A 以外の他の成分を含んでいてもよい。

他の成分としては、重合開始剤、色素、熱架橋性化合物、溶剤、可塑剤、増感剤、及び光により酸、塩基、若しくはラジカルを発生する化合物等の成分が挙げられる。

本発明の組成物に含まれる他の成分の詳細については、組成物の各形態に応じてそれぞれ後述する。

[0079]〔組成物の態様〕

本発明の組成物の態様は特に制限されない。

例えば、本発明の組成物は、ネガ型感光性樹脂層を形成するために用いられるネガ型感光性樹脂組成物でもよく、熱可塑性樹脂層を形成するために用いられる熱可塑性樹脂組成物でもよく、着色樹脂層を形成するために用いられる着色樹脂組成物でもよい。

以降では、各態様における各組成物が含み得る成分について説明する。

なお、ある態様の組成物の成分として説明する成分は、組成物がその態様である場合にのみ含まれることを許容する意図はなく、別の態様の組成物の成分としても使用し得る。例えば、以下においてネガ型感光性樹脂層組成物の成分として説明する成分を、ネガ型感光性樹脂組成物以外の組成物の成分として用いてもよい。

[0080] [ネガ型感光性樹脂組成物]

静電容量型入力装置等のタッチパネルを備えた表示装置（有機エレクトロルミネッセンス（EL）表示装置及び液晶表示装置等）では、視認部のセンサーに相当する電極パターン、周辺配線部分及び取り出し配線部分の配線等の導電層パターンがタッチパネル内部に設けられている。

一般的にパターン化した層の形成には、転写フィルム等を用いて基板上にネガ型感光性樹脂組成物の層（感光層）を設け、その感光層に対して所望のパターンを有するマスクを介して露光した後、現像する方法が広く採用されている。

ここでは、まず、組成物がネガ型の感光性樹脂組成物である場合に、化合物A以外の成分として含まれ得る成分について説明する。

[0081] 組成物がネガ型感光性樹脂組成物である場合、ネガ型感光性樹脂組成物は、化合物A、アルカリ可溶性樹脂、重合性化合物、及び重合開始剤を含むことが好ましい。

このような組成物（ネガ型感光性樹脂組成物等）は、組成物の全固形分質量基準で、アルカリ可溶性樹脂：10～90質量％；重合性化合物：5～70質量％；重合開始剤：0.01～20質量％を含むことが好ましい。以下、各成分を順に説明する。

[0082] <重合体P（樹脂）>

組成物がネガ型感光性樹脂組成物である場合に、組成物中に含まれるアルカリ可溶性樹脂を、特に、重合体Pともいう。

重合体Pの酸価は、現像液によるネガ型感光性樹脂層の膨潤を抑制することにより、解像性がより優れる観点から、220mg KOH/g以下が好ま

しく、 200 mg KOH/g 未満がより好ましく、 190 mg KOH/g 未満が更に好ましい。

重合体Pの酸価の下限は特に制限されないが、現像性がより優れる観点から、 60 mg KOH/g 以上が好ましく、 120 mg KOH/g 以上がより好ましく、 150 mg KOH/g 以上が更に好ましく、 170 mg KOH/g 以上が特に好ましい。

[0083] なお、酸価は、試料 1 g を中和するのに必要な水酸化カリウムの質量 $[\text{mg}]$ であり、本明細書においては、単位を mg KOH/g と記載する。酸価は、例えば、化合物中における酸基の平均含有量から算出できる。

重合体Pの酸価は、重合体Pを構成する構成単位の種類及び酸基を含む構成単位の含有量により調整すればよい。

[0084] 重合体Pの重量平均分子量は、 $5,000\sim 500,000$ が好ましい。重量平均分子量が $500,000$ 以下の場合、解像性及び現像性を向上させる観点から好ましい。重量平均分子量は、 $100,000$ 以下がより好ましく、 $60,000$ 以下が更に好ましい。一方で、重量平均分子量が $5,000$ 以上の場合、現像凝集物の性状、並びにネガ型感光性樹脂積層体とした場合のエッジフューズ性及びカットチップ性等の未露光膜の性状を制御する観点から好ましい。重量平均分子量は、 $10,000$ 以上がより好ましく、 $20,000$ 以上が更に好ましく、 $30,000$ 以上が特に好ましい。エッジフューズ性とは、ネガ型感光性樹脂積層体としてロール状に巻き取った場合に、ロールの端面からの、ネガ型感光性樹脂層（すなわちネガ型感光性樹脂組成物から成る層）のはみ出し易さの程度をいう。カットチップ性とは、未露光膜をカッターで切断した場合に、チップの飛び易さの程度をいう。このチップがネガ型感光性樹脂積層体の上面等に付着すると、後の露光工程等でマスクに転写して、不良品の原因となる。重合体Pの分散度は、 $1.0\sim 6.0$ が好ましく、 $1.0\sim 5.0$ がより好ましく、 $1.0\sim 4.0$ が更に好ましく、 $1.0\sim 3.0$ が特に好ましい。

[0085] ネガ型感光性樹脂組成物は、露光時の焦点位置がずれたときの線幅太りや

解像度の悪化を抑制する観点から、重合体Pは、芳香族炭化水素基を有する単量体に基づく構成単位を含むことが好ましい。なお、このような芳香族炭化水素基としては、例えば、置換又は非置換のフェニル基、及び、置換又は非置換のアラルキル基が挙げられる。重合体Pにおける芳香族炭化水素基を有する単量体に基づく構成単位の含有量は、重合体Pの全質量に対して、20質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましい。上限としては特に限定されないが、95質量%以下が好ましく、85質量%以下がより好ましい。なお、重合体Pを複数種類含む場合、芳香族炭化水素基を有する単量体に基づく構成単位の含有量の平均値が上記範囲内になることが好ましい。

[0086] 芳香族炭化水素基を有する単量体としては、例えば、アラルキル基を有するモノマー、スチレン、及び、重合可能なスチレン誘導体（例えば、メチルスチレン、ビニルトルエン、*tert*-ブトキシスチレン、アセトキシスチレン、4-ビニル安息香酸、スチレンダイマー、及び、スチレントリマー等）が挙げられる。なかでも、アラルキル基を有するモノマー、又はスチレンが好ましい。一態様において、重合体Pにおける芳香族炭化水素基を有する単量体成分がスチレンである場合、スチレンに基づく構成単位の含有量は、重合体Pの全質量に対して、20～70質量%が好ましく、25～65質量%がより好ましく、30～60質量%が更に好ましく、30～55質量%が特に好ましい。

[0087] アラルキル基としては、置換又は非置換のフェニルアルキル基（ベンジル基を除く）、及び、置換又は非置換のベンジル基等が挙げられ、置換又は非置換のベンジル基が好ましい。

[0088] フェニルアルキル基を有する単量体としては、フェニルエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0089] ベンジル基を有する単量体としては、ベンジル基を有する（メタ）アクリレート、例えば、ベンジル（メタ）アクリレート、及び、クロロベンジル（メタ）アクリレート等；ベンジル基を有するビニルモノマー、例えば、ビニルベンジルクロライド、及び、ビニルベンジルアルコール等が挙げられる。

なかでもベンジル（メタ）アクリレートが好ましい。一態様において、重合体Pにおける芳香族炭化水素基を有する単量体成分がベンジル（メタ）アクリレートである場合、ベンジル（メタ）アクリレートに基づく構成単位の含有量は、重合体Pの全質量に対して、50～95質量%が好ましく、60～90質量%がより好ましく、70～90質量%が更に好ましく、75～90質量%が特に好ましい。

[0090] 芳香族炭化水素基を有する単量体に基づく構成単位を含む重合体Pは、芳香族炭化水素基を有する単量体と、後述する第一の単量体の少なくとも1種及び／又は後述する第二の単量体の少なくとも1種とを重合することにより得られることが好ましい。

[0091] 芳香族炭化水素基を有する単量体に基づく構成単位を含まない重合体Pは、後述する第一の単量体の少なくとも1種を重合することにより得られることが好ましく、第一の単量体の少なくとも1種と後述する第二の単量体の少なくとも1種とを共重合することにより得られることがより好ましい。

[0092] 第一の単量体は、分子中にカルボキシル基を有する単量体である。第一の単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸、フマル酸、ケイ皮酸、クロトン酸、イタコン酸、4-ビニル安息香酸、マレイン酸無水物、及び、マレイン酸半エステル等が挙げられる。これらのなかでも、（メタ）アクリル酸が好ましい。

重合体Pにおける第一の単量体に基づく構成単位の含有量は、重合体Pの全質量に対して、5～50質量%が好ましく、10～40質量%がより好ましく、15～30質量%が更に好ましい。

上記含有量を5質量%以上にすることは、良好な現像性を発現させる観点、エッジフューズ性を制御する等の観点から好ましい。上記含有量を50質量%以下にすることは、レジストパターンの高解像性及びスソ形状の観点から、更にはレジストパターンの耐薬品性の観点から好ましい。

[0093] 第二の単量体は、非酸性であり、且つ分子中に重合性不飽和基を少なくとも1個有する単量体である。第二の単量体としては、例えば、メチル（メタ

）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、及び、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレート類；酢酸ビニル等のビニルアルコールのエステル類；並びに（メタ）アクリロニトリル等が挙げられる。なかでも、メチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、又は、*n*-ブチル（メタ）アクリレートが好ましく、メチル（メタ）アクリレートがより好ましい。

重合体Pにおける第二の単量体に基づく構成単位の含有量は、重合体Pの全質量に対して、5～60質量%が好ましく、15～50質量%がより好ましく、17～45質量%が更に好ましい。

[0094] 重合体Pがアラルキル基を有する単量体に基づく構成単位及び／又はスチレンを単量体に基づく構成単位を含む場合、露光時の焦点位置がずれたときの線幅太りや解像度の悪化を抑制する観点から好ましい。例えば、メタクリル酸に基づく構成単位とベンジルメタクリレートに基づく構成単位とスチレンに基づく構成単位を含む共重合体、メタクリル酸に基づく構成単位とメチルメタクリレートに基づく構成単位とベンジルメタクリレートに基づく構成単位とスチレンに基づく構成単位を含む共重合体等が好ましい。

一態様において、重合体Pは、芳香族炭化水素基を有する単量体に基づく構成単位を25～55質量%、第一の単量体に基づく構成単位を20～35質量%、第二の単量体に基づく構成単位を15～45質量%含む重合体であることが好ましい。また、別の態様において、芳香族炭化水素基を有する単量体に基づく構成単位を70～90質量%、第一の単量体に基づく構成単位を10～25質量%含む重合体であることが好ましい。

[0095] 重合体Pは、側鎖に分岐構造及び／又は脂環構造を有してもよい。また、側鎖に直鎖構造を有していてもよい。側鎖に分岐構造を有する基を含むモノ

マー、又は側鎖に脂環構造を有する基を含むモノマーを使用することによって、重合体Pの側鎖に分岐構造や脂環構造を導入することができる。脂環構造を有する基は単環又は多環であってもよい。

側鎖に分岐構造を有する基を含むモノマーの具体例としては、(メタ)アクリル酸*i*-プロピル、(メタ)アクリル酸*i*-ブチル、(メタ)アクリル酸*s*-ブチル、(メタ)アクリル酸*t*-ブチル、(メタ)アクリル酸*i*-アミル、(メタ)アクリル酸*t*-アミル、(メタ)アクリル酸*sec-i*so-アミル、(メタ)アクリル酸2-オクチル、(メタ)アクリル酸3-オクチル、及び、(メタ)アクリル酸*t*-オクチル等が挙げられる。これらのなかでも、(メタ)アクリル酸*i*-プロピル、(メタ)アクリル酸*i*-ブチル、又は、メタクリル酸*t*-ブチルが好ましく、メタクリル酸*i*-プロピル、又は、メタクリル酸*t*-ブチルがより好ましい。

側鎖に脂環構造を有する基を含むモノマーの具体例としては、炭素原子数5～20個の脂環式炭化水素基を有する(メタ)アクリレートが挙げられる。より具体的な例としては、(メタ)アクリル酸(ビスクロ[2.2.1]ヘプチル-2)、(メタ)アクリル酸-1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸-2-アダマンチル、(メタ)アクリル酸-3-メチル-1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸-3,5-ジメチル-1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸-3-エチルアダマンチル、(メタ)アクリル酸-3-メチル-5-エチル-1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸-3,5,8-トリエチル-1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸-3,5-ジメチル-8-エチル-1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、(メタ)アクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸オクタヒドロ-4,7-メンタノインデン-5-イル、(メタ)アクリル酸オクタヒドロ-4,7-メンタノインデン-1-イルメチル、(メタ)アクリル酸-1-メンチル、(メタ)アクリル酸トリシクロデカン、(メタ)アクリル酸-3-ヒドロキシ-2,6,6-トリメチル-ビスクロ[3.1.1]ヘプチル

、（メタ）アクリル酸－３，７，７－トリメチル－４－ヒドロキシービスシクロ〔４，１，０〕ヘプチル、（メタ）アクリル酸（ノル）ボルニル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸フェンチル、（メタ）アクリル酸－２，２，５－トリメチルシクロヘキシル、及び、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル等が挙げられる。これら（メタ）アクリル酸エステルの中なかでも、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸（ノル）ボルニル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸－１－アダマンチル、（メタ）アクリル酸－２－アダマンチル、（メタ）アクリル酸フェンチル、（メタ）アクリル酸１－メンチル、又は、（メタ）アクリル酸トリシクロデカンが好ましく、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸（ノル）ボルニル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸－２－アダマンチル、又は、（メタ）アクリル酸トリシクロデカンがより好ましい。

[0096] 重合体Pは、１種単独で使用してもよく、２種以上使用してもよい。

２種以上を使用する場合には、芳香族炭化水素基を有する単量体に基づく構成単位を含む重合体Pを２種類混合使用すること、又は、芳香族炭化水素基を有する単量体に基づく構成単位を含む重合体Pと芳香族炭化水素基を有する単量体に基づく構成単位を含まない重合体Pとを混合使用することが好ましい。後者の場合、芳香族炭化水素基を有する単量体に基づく構成単位を含む重合体Pの使用割合は、重合体Pの全質量に対して、５０質量％以上が好ましく、７０質量％以上がより好ましく、８０質量％以上が好ましく、９０質量％以上がより好ましい。

[0097] 重合体Pの合成は、上述された単数又は複数の単量体を、アセトン、メチルエチルケトン、及び、イソプロパノール等の溶剤で希釈した溶液に、過酸化ベンゾイル、及び、アゾイソブチロニトリル等のラジカル重合開始剤を適量添加し、加熱攪拌することにより行われることが好ましい。混合物の一部を反応液に滴下しながら合成を行う場合もある。反応終了後、更に溶剤を加えて、所望の濃度に調整する場合もある。合成手段としては、溶液重合以外

に、塊状重合、懸濁重合、又は乳化重合を用いてもよい。

[0098] 重合体Pのガラス転移温度 T_g は、 $30\sim135^{\circ}\text{C}$ が好ましい。 135°C 以下の T_g を有する重合体Pを使用することによって、露光時の焦点位置がずれたときの線幅太りや解像度の悪化を抑制できる。この観点から、重合体Pの T_g は、 130°C 以下より好ましく、 120°C 以下が更に好ましく、 110°C 以下が特に好ましい。また、 30°C 以上の T_g を有する重合体Pを使用することは、耐エッジフューズ性を向上させる観点から好ましい。この観点から、重合体Pの T_g は、 40°C 以上がより好ましく、 50°C 以上が更に好ましく、 60°C 以上が特に好ましく、 70°C 以上が最も好ましい。

[0099] ネガ型感光性樹脂組成物は、上述以外のその他の樹脂を含んでもよい。

その他の樹脂としては、アクリル樹脂、スチレン-アクリル系共重合体、ポリウレタン樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリヒドロキシスチレン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリベンゾオキサゾール樹脂、ポリシロキサン樹脂、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、及びポリアルキレングリコールが挙げられる。

[0100] 重合体Pとして、後述する熱可塑性樹脂組成物の説明で述べるアルカリ可溶性樹脂を使用してもよい。

[0101] 重合体Pの含有量は、組成物の全固形分に対して、 $10\sim90$ 質量%が好ましく、 $20\sim80$ 質量%がより好ましく、 $20\sim70$ 質量%が更に好ましく、 $20\sim60$ 質量%が特に好ましく、 $30\sim60$ 質量%が更に特に好ましく、 $40\sim60$ 質量%が最も好ましい。重合体Pの含有量を 90 質量%以下にすることは、現像時間を制御する観点から好ましい。一方で、重合体Pの含有量を 10 質量%以上にすることは、耐エッジフューズ性を向上させる観点から好ましい。

[0102] <重合性化合物>

ネガ型感光性樹脂組成物は、重合性基を有する重合性化合物を含む。

本明細書において「重合性化合物」とは、上述した化合物A及び重合体Pと

は異なる化合物を意味する。

[0103] 重合性化合物が有する重合性基としては、重合反応に関与する基であれば特に制限されず、例えば、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、スチリル基、及びマレイミド基等のエチレン性不飽和基を有する基；並びに、エポキシ基及びオキセタン基等のカチオン性重合性基を有する基が挙げられる。

重合性基としては、エチレン性不飽和基を有する基が好ましく、アクリロイル基又はメタアクリロイル基がより好ましい。

[0104] 重合性化合物としては、ネガ型感光性樹脂層の感光性がより優れる点で、1つ以上のエチレン性不飽和基を有する化合物（エチレン性不飽和化合物）が好ましく、一分子中に2つ以上のエチレン性不飽和基を有する化合物（多官能エチレン性不飽和化合物）がより好ましい。

また、解像性及び剥離性により優れる点で、エチレン性不飽和化合物が一分子中に有するエチレン性不飽和基の数は、6つ以下が好ましく、3つ以下がより好ましく、2つ以下が更に好ましい。

[0105] ネガ型感光性樹脂層の感光性と解像性及び剥離性とのバランスがより優れる点で、一分子中に2つ又は3つのエチレン性不飽和基を有する2官能又は3官能エチレン性不飽和化合物を含むことが好ましく、一分子中に2つのエチレン性不飽和基を有する2官能エチレン性不飽和化合物を含むことがより好ましい。

重合性化合物の全質量に対する2官能エチレン性不飽和化合物の含有量は、組成物の全固形分に対して、剥離性に優れる観点から、20質量%以上が好ましく、40質量%超がより好ましく、55質量%以上が更に好ましい。上限は特に制限されず、100質量%であってもよい。即ち、重合性化合物が全て2官能エチレン性不飽和化合物であってもよい。

また、エチレン性不飽和化合物としては、重合性基として（メタ）アクリロイル基を有する（メタ）アクリレート化合物が好ましい。

[0106] （重合性化合物B1）

ネガ型感光性樹脂組成物は、芳香環及び2つのエチレン性不飽和基を有する重合性化合物B 1を含むことも好ましい。重合性化合物B 1は、上述した重合性化合物Bのうち、一分子中に1つ以上の芳香環を有する2官能エチレン性不飽和化合物である。

[0107] ネガ型感光性樹脂組成物中、重合性化合物の全質量に対する重合性化合物B 1の含有量の質量比は、解像性がより優れる観点から、40%以上が好ましく、50質量%以上がより好ましく、55質量%以上が更に好ましく、60質量%以上が特に好ましい。上限は特に制限されないが、剥離性の観点から、例えば100質量%以下であり、99質量%以下が好ましく、95質量%以下がより好ましく、90質量%以下が更に好ましく、85質量%以下が特に好ましい。

[0108] 重合性化合物B 1が有する芳香環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、及びアントラセン環等の芳香族炭化水素環、チオフェン環、フラン環、ピロール環、イミダゾール環、トリアゾール環、及びピリジン環等の芳香族複素環、並びに、それらの縮合環が挙げられ、芳香族炭化水素環が好ましく、ベンゼン環がより好ましい。なお、上記芳香環は、置換基を有してもよい。

重合性化合物B 1は、芳香環を1つのみ有してもよく、2つ以上の芳香環を有してもよい。

[0109] 重合性化合物B 1は、現像液による感光性樹脂層の膨潤を抑制することにより、解像性が向上する観点から、ビスフェノール構造を有することが好ましい。

ビスフェノール構造としては、例えば、ビスフェノールA（2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン）に由来するビスフェノールA構造、ビスフェノールF（2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン）に由来するビスフェノールF構造、及び、ビスフェノールB（2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ブタン）に由来するビスフェノールB構造が挙げられ、ビスフェノールA構造が好ましい。

[0110] ビスフェノール構造を有する重合性化合物 B 1 としては、例えば、ビスフェノール構造と、そのビスフェノール構造の両端に結合した 2 つの重合性基（好ましくは（メタ）アクリロイル基）とを有する化合物が挙げられる。

ビスフェノール構造の両端と 2 つの重合性基とは、直接結合してもよく、1 つ以上のアルキレンオキシ基を介して結合してもよい。ビスフェノール構造の両端に付加するアルキレンオキシ基としては、エチレンオキシ基又はプロピレンオキシ基が好ましく、エチレンオキシ基がより好ましい。ビスフェノール構造に付加するアルキレンオキシ基の付加数は特に制限されないが、1 分子あたり 4 ～ 16 個が好ましく、6 ～ 14 個がより好ましい。

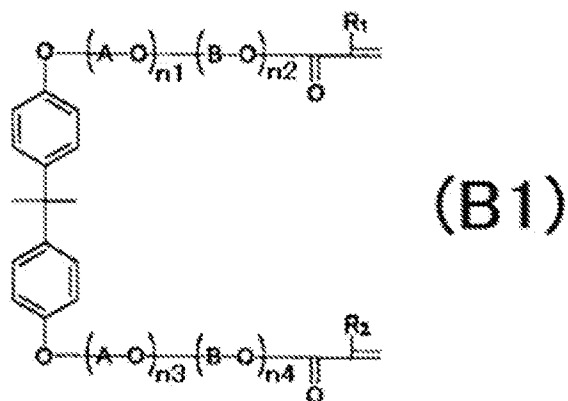
ビスフェノール構造を有する重合性化合物 B 1 については、特開 2016-224162 号公報の段落 0072 ～ 0080 に記載されており、この公報に記載の内容は本明細書に組み込まれる。

[0111] 重合性化合物 B 1 としては、ビスフェノール A 構造を有する 2 官能エチレン性不飽和化合物が好ましく、2, 2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシポリアルコキシ）フェニル）プロパンがより好ましい。

2, 2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシポリアルコキシ）フェニル）プロパンとしては、例えば、2, 2-ビス（4-（メタクリロキシジエトキシ）フェニル）プロパン（FA-324M、日立化成社製）、2, 2-ビス（4-（メタクリロキシエトキシプロポキシ）フェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-（メタクリロキシペンタエトキシ）フェニル）プロパン（BPE-500、新中村化学工業社製）、2, 2-ビス（4-（メタクリロキシドデカエトキシテトラプロポキシ）フェニル）プロパン（FA-3200MY、日立化成社製）、2, 2-ビス（4-（メタクリロキシペンタデカエトキシ）フェニル）プロパン（BPE-1300、新中村化学工業社製）、2, 2-ビス（4-（メタクリロキシジエトキシ）フェニル）プロパン（BPE-200、新中村化学工業社製）、及び、エトキシ化（10）ビスフェノール A ジアクリレート（NK エステル A-BPE-10、新中村化学工業社製）が挙げられる。

[0112] 重合性化合物 B 1 としては、下記一般式 (B 1) で表される化合物も好ましい。

[0113] [化12]



[0114] 一般式 B 1 中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。 A は C_2H_4 を表す。 B は C_3H_6 を表す。 n_1 及び n_3 は各々独立に 1 ～ 39 の整数であり、且つ、 $n_1 + n_3$ は 2 ～ 40 の整数である。 n_2 及び n_4 は各々独立に 0 ～ 29 の整数であり、且つ、 $n_2 + n_4$ は 0 ～ 30 の整数である。 $-(A-O)-$ 及び $-(B-O)-$ の構成単位の配列は、ランダムであってもブロックであってもよい。そして、ブロックの場合、 $-(A-O)-$ と $-(B-O)-$ とのいずれがビスフェニル基側でもよい。

一態様において、 $n_1 + n_2 + n_3 + n_4$ は、2 ～ 20 が好ましく、2 ～ 16 がより好ましく、4 ～ 12 が更に好ましい。また、 $n_2 + n_4$ は、0 ～ 10 が好ましく、0 ～ 4 がより好ましく、0 ～ 2 が更に好ましく、0 が特に好ましい。

[0115] 重合性化合物 B 1 は、1 種単独で使用してもよく、2 種以上使用してもよい。

重合性化合物 B 1 の含有量は、解像性がより優れる観点から、組成物の全固形分に対して、10 質量%以上が好ましく、20 質量%以上がより好ましい。上限は特に制限されないが、転写性及びエッジフュージョン（転写フィルムの端部から感光性樹脂が滲み出す現象）の観点から、70 質量%以下が好ましく、60 質量%以下がより好ましい。

[0116] ネガ型感光性樹脂組成物は、上述した重合性化合物 B 1 以外の重合性化合物を含んでもよい。

重合性化合物 B 1 以外の重合性化合物は、特に制限されず、公知の化合物の中から適宜選択できる。例えば、一分子中に 1 つのエチレン性不飽和基を有する化合物（単官能エチレン性不飽和化合物）、芳香環を有さない 2 官能エチレン性不飽和化合物、及び、3 官能以上のエチレン性不飽和化合物が挙げられる。

[0117] 単官能エチレン性不飽和化合物としては、例えば、エチル（メタ）アクリレート、エチルヘキシル（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルサクシネート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、及び、フェノキシエチル（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0118] 芳香環を有さない 2 官能エチレン性不飽和化合物としては、例えば、アルキレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート、ウレタンジ（メタ）アクリレート、及び、トリメチロールプロパンジアクリレートが挙げられる。

アルキレングリコールジ（メタ）アクリレートとしては、例えば、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート（A-D C P、新中村化学工業社製）、トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート（D C P、新中村化学工業社製）、1, 9-ノナンジオールジアクリレート（A-N O D-N、新中村化学工業社製）、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート（A-H D-N、新中村化学工業社製）、エチレングリコールジメタクリレート、1, 10-デカンジオールジアクリレート、及び、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレートが挙げられる。

ポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレートとしては、例えば、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、及び、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレートが挙げられる。

ウレタンジ（メタ）アクリレートとしては、例えば、プロピレンオキシド変性ウレタンジ（メタ）アクリレート、並びに、エチレンオキシド及びプロピレンオキシド変性ウレタンジ（メタ）アクリレートが挙げられる。の市販品としては、例えば、8 U X - 0 1 5 A（大成ファインケミカル社製）、U A - 3 2 P（新中村化学工業社製）、及び、U A - 1 1 0 0 H（新中村化学工業社製）が挙げられる。

[0119] 3官能以上のエチレン性不飽和化合物としては、例えば、ジペンタエリスリトール（トリ／テトラ／ペンタ／ヘキサ）（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトール（トリ／テトラ）（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸トリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、及び、これらのアルキレンオキシド変性物が挙げられる。

ここで、「（トリ／テトラ／ペンタ／ヘキサ）（メタ）アクリレート」は、トリ（メタ）アクリレート、テトラ（メタ）アクリレート、ペンタ（メタ）アクリレート、及び、ヘキサ（メタ）アクリレートを包含する概念であり、「（トリ／テトラ）（メタ）アクリレート」は、トリ（メタ）アクリレート及びテトラ（メタ）アクリレートを包含する概念である。

一態様において、ネガ型感光性樹脂組成物は、上述した重合性化合物 B 1 及び3官能以上のエチレン性不飽和化合物を含むことも好ましく、上述した重合性化合物 B 1 及び2種以上の3官能以上のエチレン性不飽和化合物を含むことがより好ましい。この場合、重合性化合物 B 1 と3官能以上のエチレン性不飽和化合物の質量比は、（重合性化合物 B 1 の合計質量）：（3官能以上のエチレン性不飽和化合物の合計質量）＝1：1～5：1が好ましく、1．2：1～4：1がより好ましく、1．5：1～3：1が更に好ましい。

また、一態様において、ネガ型感光性樹脂組成物は、上述した重合性化合物 B 1 及び2種以上の3官能のエチレン性不飽和化合物を含むことが好ましい。

[0120] 3官能以上のエチレン性不飽和化合物のアルキレンオキサイド変性物としては、カプロラクトン変性（メタ）アクリレート化合物（日本化薬社製KAYARAD（登録商標）DPCA-20、新中村化学工業社製A-9300-1CL等）、アルキレンオキサイド変性（メタ）アクリレート化合物（日本化薬社製KAYARAD RP-1040、新中村化学工業社製ATM-35E及びA-9300、ダイセル・オルネクス社製EBECRYL（登録商標）135等）、エトキシ化グリセリントリアクリレート（新中村化学工業社製A-GLY-9E等）、アロニックス（登録商標）TO-2349（東亜合成社製）、アロニックスM-520（東亜合成社製）、及び、アロニックスM-510（東亜合成社製）が挙げられる。

[0121] また、重合性化合物として、酸基（カルボキシ基等）を有する重合性化合物を使用してもよい。上記酸基は酸無水物基を形成していてもよい。酸基を有する重合性化合物としては、アロニックス（登録商標）TO-2349（東亜合成社製）、アロニックス（登録商標）M-520（東亜合成社製）、及び、アロニックス（登録商標）M-510（東亜合成社製）が挙げられる。

酸基を有する重合性化合物として、例えば、特開2004-239942号公報の段落0025～0030に記載の酸基を有する重合性化合物を用いてもよい。

[0122] 重合性化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上使用してもよい。

重合性化合物の含有量は、組成物の全固形分に対し、10～70質量%が好ましく、15～70質量%がより好ましく、20～70質量%が更に好ましく、20～60質量%が特に好ましく、20～50質量%が最も好ましい。

[0123] 重合性化合物（重合性化合物B1を含む）の分子量（分子量分布を有する場合は重量平均分子量）としては、200～3,000が好ましく、280～2,200がより好ましく、300～2,200が更に好ましい。

[0124] <重合開始剤>

ネガ型感光性樹脂組成物は重合開始剤を含むことも好ましい。

重合開始剤は重合反応の形式に応じて選択され、例えば、熱重合開始剤、及び、光重合開始剤が挙げられる。

重合開始剤は、ラジカル重合開始剤でもカチオン重合開始剤でもよい。

[0125] ネガ型感光性樹脂組成物は、光重合開始剤を含むことが好ましい。

光重合開始剤は、紫外線、可視光線及びX線等の活性光線を受けて、重合性化合物の重合を開始する化合物である。光重合開始剤としては、特に制限されず、公知の光重合開始剤を用いることができる。

光重合開始剤としては、例えば、光ラジカル重合開始剤及び光カチオン重合開始剤が挙げられ、光ラジカル重合開始剤が好ましい。

[0126] 光ラジカル重合開始剤としては、例えば、オキシムエステル構造を有する光重合開始剤、 α -アミノアルキルフェノン構造を有する光重合開始剤、 α -ヒドロキシアルキルフェノン構造を有する光重合開始剤、アシルフォスフィンオキサイド構造を有する光重合開始剤、及びN-フェニルグリシン構造を有する光重合開始剤が挙げられる。

[0127] また、感光性樹脂層は、感光性、露光部及び非露光部の視認性、及び、解像性の観点から、光ラジカル重合開始剤として、2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体及びその誘導体からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。なお、2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体及びその誘導体における2つの2, 4, 5-トリアリールイミダゾール構造は、同一であっても異なってもよい。

2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体の誘導体としては、例えば、2-(*o*-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*o*-クロロフェニル)-4, 5-ジ(メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(*o*-フルオロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*o*-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、及び、2-(*p*-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体が挙げられる。

- [0128] 光ラジカル重合開始剤としては、例えば、特開2011-095716号公報の段落0031～0042、特開2015-014783号公報の段落0064～0081に記載された重合開始剤を用いてもよい。
- [0129] 光ラジカル重合開始剤としては、例えば、ジメチルアミノ安息香酸エチル（DBE、CAS No. 10287-53-3）、ベンゾインメチルエーテル、アニシル（p, p'-ジメトキシベンジル）、TAZ-110（商品名：みどり化学社製）、ベンゾフェノン、4, 4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、TAZ-111（商品名：みどり化学社製）、Irgacure OXE01、OXE02、OXE03、OXE04（BASF社製）、Omni rad 651及び369（商品名：IGM Resins B. V. 社製）、及び、2, 2'-ビス（2-クロロフェニル）-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール（東京化成工業社製）が挙げられる。
- [0130] 光ラジカル重合開始剤の市販品としては、例えば、1-[4-(フェニルチオ)]-1, 2-オクタジオン-2-(O-ベンゾイルオキシム)（商品名：IRGACURE（登録商標） OXE-01、BASF社製）、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]エタノン-1-(O-アセチルオキシム)（商品名：IRGACURE OXE-02、BASF社製）、IRGACURE OXE-03（BASF社製）、IRGACURE OXE-04（BASF社製）、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルフォリニル)フェニル]-1-ブタノン（商品名：Omni rad 379EG、IGM Resins B. V. 製）、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン（商品名：Omni rad 907、IGM Resins B. V. 製）、2-ヒドロキシー-1-{4-[4-(2-ヒドロキシー-2-メチルプロピオニル)ベンジル]フェニル}-2-メチルプロパン-1-オン（商品名：Omni rad 127、IGM Resins B. V. 製）、2-ベンジル-

2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタノン-1 (商品名: Omnirad 369、IGM Resins B. V. 製)、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン (商品名: Omnirad 1173、IGM Resins B. V. 製)、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (商品名: Omnirad 184、IGM Resins B. V. 製)、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン (商品名: Omnirad 651、IGM Resins B. V. 製)、2, 4, 6-トリメチルベンゾリル-ジフェニルフォスフィンオキサイド (商品名: Omnirad TPO H、IGM Resins B. V. 製)、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾリル)フェニルフォスフィンオキサイド (商品名: Omnirad 819、IGM Resins B. V. 製)、オキシムエステル系の光重合開始剤 (商品名: Lunar 6、DKSHジャパン社製)、2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビスイミダゾール(2-(2-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体) (商品名: BCIM、Hampford社製)、及び、2-(2-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体 (商品名: BCTB、東京化成工業社製)、1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-3-シクロペンチルプロパン-1, 2-ジオン-2-(O-ベンゾイルオキシム) (商品名: TR-PBG-305、常州強力電子新材料社製)、1, 2-プロパンジオン, 3-シクロヘキシル-1-[9-エチル-6-(2-フラニルカルボニル)-9H-カルバゾール-3-イル]-, 2-(O-アセチルオキシム) (商品名: TR-PBG-326、常州強力電子新材料社製)、及び、3-シクロヘキシル-1-(6-(2-(ベンゾイルオキシイミノ)ヘキサノイル)-9-エチル-9H-カルバゾール-3-イル)-プロパン-1, 2-ジオン-2-(O-ベンゾイルオキシム) (商品名: TR-PBG-391、常州強力電子新材料社製) が挙げられる。

[0131] 光カチオン重合開始剤(光酸発生剤)は、活性光線を受けて酸を発生する

化合物である。光カチオン重合開始剤としては、波長 300 nm 以上、好ましくは波長 300 ~ 450 nm の活性光線に感応し、酸を発生する化合物が好ましいが、その化学構造は制限されない。また、波長 300 nm 以上の活性光線に直接感応しない光カチオン重合開始剤についても、増感剤と併用することによって波長 300 nm 以上の活性光線に感応し、酸を発生する化合物であれば、増感剤と組み合わせて好ましく用いることができる。

光カチオン重合開始剤としては、pKa が 4 以下の酸を発生する光カチオン重合開始剤が好ましく、pKa が 3 以下の酸を発生する光カチオン重合開始剤がより好ましく、pKa が 2 以下の酸を発生する光カチオン重合開始剤が特に好ましい。pKa の下限値は特に定めないが、例えば、-10.0 以上が好ましい。

[0132] 光カチオン重合開始剤としては、イオン性光カチオン重合開始剤及び非イオン性光カチオン重合開始剤が挙げられる。

イオン性光カチオン重合開始剤として、例えば、ジアリールヨードニウム塩類及びトリアリールスルホニウム塩類等のオニウム塩化合物、並びに、第 4 級アンモニウム塩類が挙げられる。

イオン性光カチオン重合開始剤としては、特開 2014-085643 号公報の段落 0114 ~ 0133 に記載のイオン性光カチオン重合開始剤を用いてもよい。

[0133] 非イオン性光カチオン重合開始剤としては、例えば、トリクロロメチルースートリアジン類、ジアゾメタン化合物、イミドスルホネート化合物、及び、オキシムスルホネート化合物が挙げられる。トリクロロメチルースートリアジン類、ジアゾメタン化合物及びイミドスルホネート化合物としては、特開 2011-221494 号公報の段落 0083 ~ 0088 に記載の化合物を用いてもよい。また、オキシムスルホネート化合物としては、国際公開第 2018/179640 号の段落 0084 ~ 0088 に記載された化合物を用いてもよい。

光カチオン重合開始剤（光酸発生剤）としては、後述する感光性樹脂組成

物の説明において述べる光酸発生剤、及び、後述する熱可塑性樹脂組成物の説明において述べる光酸発生剤も挙げられる。

[0134] ネガ型感光性樹脂組成物は、光ラジカル重合開始剤を含むことが好ましく、2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体及びその誘導体からなる群より選択される少なくとも1種を含むことがより好ましい。

[0135] 重合開始剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上使用してもよい。

重合開始剤（好ましくは光重合開始剤）の含有量は、特に制限されないが、組成物の全固形分に対し、0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましく、1.0質量%以上が更に好ましい。上限は特に制限されないが、組成物の全固形分に対し、20質量%以下が好ましく、15質量%以下が更に好ましく、10質量%以下がより好ましい。

[0136] <色素>

ネガ型感光性樹脂組成物は、露光部及び非露光部の視認性、現像後のパターン視認性、及び、解像性の観点から、発色時の波長範囲400～780nmにおける最大吸収波長が450nm以上であり、且つ、酸、塩基、又はラジカルにより最大吸収波長が変化する色素（「色素N」ともいう）を含むことも好ましい。色素Nを含むと、詳細なメカニズムは不明であるが、隣接する層（例えば仮支持体及び中間層）との密着性が向上し、解像性により優れる。

[0137] 本明細書において、色素が「酸、塩基又はラジカルにより極大吸収波長が変化する」とは、発色状態にある色素が酸、塩基又はラジカルにより消色する態様、消色状態にある色素が酸、塩基又はラジカルにより発色する態様、及び、発色状態にある色素が他の色相の発色状態に変化する態様のいずれの態様を意味してもよい。

具体的には、色素Nは、露光により消色状態から変化して発色する化合物であってもよいし、露光により発色状態から変化して消色する化合物であってもよい。この場合、露光により酸、塩基又はラジカルが感光性樹脂層内において発生し作用することにより、発色又は消色の状態が変化する色素でも

よく、酸、塩基又はラジカルにより感光性樹脂層内の状態（例えばpH）が変化することで発色又は消色の状態が変化する色素でもよい。また、露光を介さずに、酸、塩基又はラジカルを刺激として直接受けて発色又は消色の状態が変化する色素でもよい。

[0138] なかでも、露光部及び非露光部の視認性並びに解像性の観点から、色素Nは、酸又はラジカルにより最大吸収波長が変化する色素が好ましく、ラジカルにより最大吸収波長が変化する色素がより好ましい。

ネガ型感光性樹脂組成物は、露光部及び非露光部の視認性並びに解像性の観点から、色素Nとしてラジカルにより最大吸収波長が変化する色素、及び、光ラジカル重合開始剤の両者を含むことが好ましい。

また、露光部及び非露光部の視認性の観点から、色素Nは、酸、塩基、又はラジカルにより発色する色素であることが好ましい。

[0139] 色素Nの発色機構の例としては、感光性樹脂層に光ラジカル重合開始剤、光カチオン重合開始剤（光酸発生剤）又は光塩基発生剤を添加して、露光後に光ラジカル重合開始剤、光カチオン重合開始剤又は光塩基発生剤から発生するラジカル、酸又は塩基によって、ラジカル反応性色素、酸反応性色素又は塩基反応性色素（例えばロイコ色素）が発色する態様が挙げられる。

[0140] 色素Nは、露光部及び非露光部の視認性の観点から、発色時の波長範囲400～780nmにおける極大吸収波長が、550nm以上であることが好ましく、550～700nmであることがより好ましく、550～650nmであることが更に好ましい。

また、色素Nは、発色時の波長範囲400～780nmにおける極大吸収波長を1つのみ有していてもよく、2つ以上有していてもよい。色素Nが発色時の波長範囲400～780nmにおける極大吸収波長を2つ以上有する場合は、2つ以上の極大吸収波長のうち吸光度が最も高い極大吸収波長が450nm以上であればよい。

[0141] 色素Nの極大吸収波長は、大気雰囲気下で、分光光度計：UV3100（株）島津製作所製）を用いて、400～780nmの範囲で色素Nを含む

溶液（液温 25℃）の透過スペクトルを測定し、光の強度が極小となる波長（極大吸収波長）を検出することにより、得られる。

[0142] 露光により発色又は消色する色素としては、例えば、ロイコ化合物が挙げられる。

露光により消色する色素としては、例えば、ロイコ化合物、ジアリールメタン系色素、オキサジン系色素、キサンテン系色素、イミノナフトキノ系色素、アゾメチン系色素、及び、アントラキノ系色素が挙げられる。

色素Nとしては、露光部及び非露光部の視認性の観点から、ロイコ化合物が好ましい。

[0143] ロイコ化合物としては、例えば、トリアリールメタン骨格を有するロイコ化合物（トリアリールメタン系色素）、スピロピラン骨格を有するロイコ化合物（スピロピラン系色素）、フルオラン骨格を有するロイコ化合物（フルオラン系色素）、ジアリールメタン骨格を有するロイコ化合物（ジアリールメタン系色素）、ローダミンラクタム骨格を有するロイコ化合物（ローダミンラクタム系色素）、インドリルフタリド骨格を有するロイコ化合物（インドリルフタリド系色素）、及び、ロイコオーラミン骨格を有するロイコ化合物（ロイコオーラミン系色素）が挙げられる。

なかでも、トリアリールメタン系色素又はフルオラン系色素が好ましく、トリフェニルメタン骨格を有するロイコ化合物（トリフェニルメタン系色素）又はフルオラン系色素がより好ましい。

[0144] ロイコ化合物としては、露光部及び非露光部の視認性の観点から、ラクトン環、スルチン環、又は、スルトン環を有することが好ましい。これにより、ロイコ化合物が有するラクトン環、スルチン環、又は、スルトン環を、光ラジカル重合開始剤から発生するラジカル又は光カチオン重合開始剤から発生する酸と反応させて、ロイコ化合物を開環状態に変化させて消色させるか、又は、ロイコ化合物を開環状態に変化させて発色させることができる。ロイコ化合物としては、ラクトン環、スルチン環、又は、スルトン環を有し、ラジカル、又は、酸によりラクトン環、スルチン環又はスルトン環が開環し

て発色する化合物が好ましく、ラクトン環を有し、ラジカル又は酸によりラクトン環が開環して発色する化合物がより好ましい。

[0145] 色素Nとしては、例えば、以下の染料及びロイコ化合物が挙げられる。

色素Nのうち染料の具体例としては、ブリリアントグリーン、エチルバイオレット、メチルグリーン、クリスタルバイオレット、ベイシックフクシン、メチルバイオレット2B、キナルジンレッド、ローズベンガル、メタニルイエロー、チモールスルホフタレイン、キシレノールブルー、メチルオレンジ、パラメチルレッド、コンゴフレッド、ベンゾプルプリン4B、 α -ナフチルレッド、ナイルブルー2B、ナイルブルーA、メチルバイオレット、マラカイトグリーン、パラフクシン、ビクトリアピュアブルーナフタレンスルホン酸塩、ビクトリアピュアブルーBOH（保土谷化学工業社製）、オイルブルー#603（オリエント化学工業社製）、オイルピンク#312（オリエント化学工業社製）、オイルレッド5B（オリエント化学工業社製）、オイルスカーレット#308（オリエント化学工業社製）、オイルレッドOG（オリエント化学工業社製）、オイルレッドRR（オリエント化学工業社製）、オイルグリーン#502（オリエント化学工業社製）、スピロンレッドBEHスペシャル（保土谷化学工業社製）、m-クレゾールパープル、クレゾールレッド、ローダミンB、ローダミン6G、スルホローダミンB、オーラミン、4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、2-カルボキシアニリノー4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、2-カルボキシステアリルアミノ-4-p-N, N-ビス（ヒドロキシエチル）アミノフェニルイミノナフトキノン、1-フェニル-3-メチル-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノ-5-ピラゾロン、及び、1- β -ナフチル-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノ-5-ピラゾロンが挙げられる。

[0146] 色素Nのうちロイコ化合物の具体例としては、p, p', p''-ヘキサメチルトリアミノトリフェニルメタン（ロイコクリスタルバイオレット）、P e r g a s c r i p t B l u e S R B（チバガイギー社製）、クリスタ

ルバイオレットラクトン、マラカイトグリーンラクトン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、2-(N-フェニル-N-メチルアミノ)-6-(N-p-トリル-N-エチル)アミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-エチル-p-トリルイジノ)フルオラン、3,6-ジメトキシフルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-5-メチル-7-(N,N-ジベンジルアミノ)フルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-6-メトキシ-7-アミノフルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-7-(4-クロロアニリノ)フルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-7-クロロフルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-7-ベンジルアミノフルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-7,8-ベンゾフロオラン、3-(N,N-ジブチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N,N-ジブチルアミノ)-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3,3-ビス(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3,3-ビス(1-n-ブチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-ザフタリド、3-(4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、及び、3',6'-ビス(ジフェニルアミノ)スピロイソベンゾフラン-1(3H),9'-[9H]キサンテン-3-オンが挙げられる。

[0147] 色素Nは、露光部及び非露光部の視認性、現像後のパターン視認性、及び、解像性の観点から、ラジカルにより最大吸収波長が変化する色素であるこ

とが好ましく、ラジカルにより発色する色素であることがより好ましい。

色素Nとしては、ロイコクリスタルバイオレット、クリスタルバイオレットラクトン、ブリリアントグリーン、又は、ビクトリアピュアブルーナフトレンスルホン酸塩が好ましい。

[0148] 色素Nは、1種単独で使用してもよく、2種以上使用してもよい。

色素Nの含有量は、露光部及び非露光部の視認性、現像後のパターン視認性、及び、解像性の観点から、組成物の全固形分に対して、0.1質量%以上が好ましく、0.1～10質量%がより好ましく、0.1～5質量%が更に好ましく、0.1～1質量%が特に好ましい。

[0149] 色素Nの含有量は、組成物の全固形分中に含まれる色素Nの全てを発色状態にした場合の色素の含有量を意味する。以下に、ラジカルにより発色する色素を例に、色素Nの含有量の定量方法を説明する。

メチルエチルケトン100mLに、色素0.001g及び0.01gを溶かした溶液を調製する。得られた各溶液に、光ラジカル重合開始剤Irgacure OXE01（商品名、BASFジャパン株式会社）を加え、365nmの光を照射することによりラジカルを発生させ、全ての色素を発色状態にする。その後、大気雰囲気下で、分光光度計（UV3100、（株）島津製作所製）を用いて、液温が25℃である各溶液の吸光度を測定し、検量線を作成する。

次に、色素に代えて組成物の固形分3gをメチルエチルケトンに溶かすこと以外は上記と同様の方法で、色素を全て発色させた溶液の吸光度を測定する。得られた組成物の固形分を含む溶液の吸光度から、検量線に基づいて組成物の固形分に含まれる色素の含有量を算出する。

なお、組成物の固形分3gとは、組成物を用いて形成される層（ネガ型感光性樹脂層等）の3gと同様である。

[0150] <熱架橋性化合物>

ネガ型感光性樹脂組成物は、得られる硬化膜の強度、及び、得られる未硬化膜の粘着性の観点から、熱架橋性化合物を含むことが好ましい。なお、本

明細書においては、後述するエチレン性不飽和基を有する熱架橋性化合物は、重合性化合物としては扱わず、熱架橋性化合物として扱うものとする。

熱架橋性化合物としては、メチロール化合物、及び、ブロックイソシアネート化合物が挙げられる。なかでも、得られる硬化膜の強度、及び、得られる未硬化膜の粘着性の観点から、ブロックイソシアネート化合物が好ましい。

ブロックイソシアネート化合物は、ヒドロキシ基及びカルボキシ基と反応するため、例えば、樹脂及び／又は重合性化合物等が、ヒドロキシ基及びカルボキシ基の少なくとも一方を有する場合には、形成される膜の親水性が下がり、ネガ型感光性樹脂層を硬化した膜を保護膜として使用する場合の機能が強化される傾向がある。

なお、ブロックイソシアネート化合物とは、「イソシアネートのイソシアネート基をブロック剤で保護（いわゆる、マスク）した構造を有する化合物」を指す。

[0151] ブロックイソシアネート化合物の解離温度は、特に制限されないが、100～160℃が好ましく、130～150℃がより好ましい。

ブロックイソシアネートの解離温度とは、「示差走査熱量計を用いて、DSC (Differential scanning calorimetry) 分析にて測定した場合における、ブロックイソシアネートの脱保護反応に伴う吸熱ピークの温度」を意味する。

示差走査熱量計としては、例えば、セイコーインスツルメンツ社製の示差走査熱量計（型式：DSC 6200）を好適に用いることができる。但し、示差走査熱量計は、これに限定されない。

[0152] 解離温度が100～160℃であるブロック剤としては、活性メチレン化合物〔マロン酸ジエステル（マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジ n -ブチル、マロン酸ジ2-エチルヘキシル等）〕、オキシム化合物（ホルムアルドオキシム、アセトアルドオキシム、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、及び、シクロヘキサノンオキシム等の分子内に—C（＝

N—OH) —で表される構造を有する化合物) が挙げられる。

これらのなかでも、解離温度が100～160℃であるブロック剤としては、例えば、保存安定性の観点から、オキシム化合物から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0153] ブロックイソシアネート化合物は、例えば、膜の脆性改良、被転写体との密着力向上等の観点から、イソシアヌレート構造を有することが好ましい。

イソシアヌレート構造を有するブロックイソシアネート化合物は、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネートをイソシアヌレート化して保護することにより得られる。

イソシアヌレート構造を有するブロックイソシアネート化合物のなかでも、オキシム化合物をブロック剤として用いたオキシム構造を有する化合物が、オキシム構造を有さない化合物よりも解離温度を好ましい範囲にしやすい、且つ、現像残渣を少なくしやすいという観点から好ましい。

[0154] ブロックイソシアネート化合物は、重合性基を有していてもよい。

重合性基としては、特に制限はなく、公知の重合性基を用いることができ、ラジカル重合性基が好ましい。

重合性基としては、(メタ)アクリロキシ基、(メタ)アクリルアミド基、及び、スチリル基等のエチレン性不飽和基、並びに、グリシジル基等のエポキシ基を有する基が挙げられる。

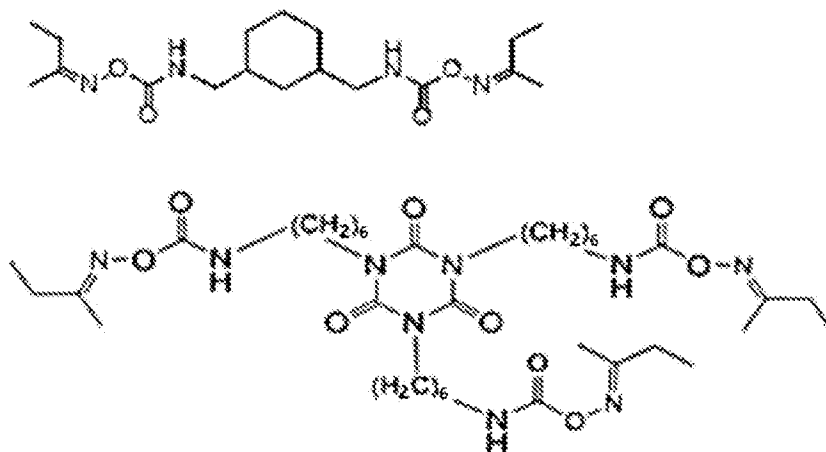
なかでも、重合性基としては、エチレン性不飽和基が好ましく、(メタ)アクリロキシ基がより好ましく、アクリロキシ基が更に好ましい。

[0155] ブロックイソシアネート化合物としては、市販品を用いることができる。

ブロックイソシアネート化合物の市販品の例としては、カレンズ(登録商標) AOI—BM、カレンズ(登録商標) MOI—BM、カレンズ(登録商標) MOI—BP等(以上、昭和電工社製)、ブロック型のデュラネートシリーズ(例えば、デュラネート(登録商標) TPA—B80E、デュラネート(登録商標) WT32—B75P等、旭化成ケミカルズ社製)が挙げられる。

また、ブロックイソシアネート化合物として、下記の構造の化合物を用いることもできる。

[0156] [化13]



[0157] 熱架橋性化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上使用してもよい。

ネガ型感光性樹脂組成物が熱架橋性化合物を含む場合、熱架橋性化合物の含有量は、組成物の全固形分に対して、1～50質量%が好ましく、5～30質量%がより好ましい。

[0158] <溶剤>

ネガ型感光性樹脂組成物は、溶剤を含むことも好ましい。

ネガ型感光性樹脂組成物に含まれる溶剤としては、溶剤以外の各成分（化合物A及び／又は重合体P等）を溶解又は分散可能であれば特に制限されず、公知の溶剤を使用できる。

溶剤としては、例えば、アルキレングリコールエーテル溶剤、アルキレングリコールエーテルアセテート溶剤、アルコール溶剤（メタノール及びエタノール等）、ケトン溶剤（アセトン及びメチルエチルケトン等）、芳香族炭化水素溶剤（トルエン等）、非プロトン性極性溶剤（N，N-ジメチルホルムアミド等）、環状エーテル溶剤（テトラヒドロフラン等）、エステル溶剤（酢酸nプロピル等）、アミド溶剤、ラクトン溶剤、並びにこれらの2種以上を含む混合溶剤が挙げられる。

仮支持体、熱可塑性樹脂層、中間層（水溶性樹脂層）、及び、ネガ型感光性樹脂層を備える転写フィルムを作製する場合、ネガ型感光性樹脂組成物は、アルキレングリコールエーテル溶剤及びアルキレングリコールエーテルアセテート溶剤からなる群より選択される少なくとも１種を含むことが好ましい。なかでも、アルキレングリコールエーテル溶剤及びアルキレングリコールエーテルアセテート溶剤からなる群より選択される少なくとも１種と、ケトン溶剤及び環状エーテル溶剤からなる群より選択される少なくとも１種とを含む混合溶剤がより好ましく、アルキレングリコールエーテル溶剤及びアルキレングリコールエーテルアセテート溶剤からなる群より選択される少なくとも１種、ケトン溶剤、並びに、環状エーテル溶剤の３種を少なくとも含む混合溶剤が更に好ましい。

[0159] アルキレングリコールエーテル溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノアルキルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等）、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテル、及び、ジプロピレングリコールジアルキルエーテルが挙げられる。

アルキレングリコールエーテルアセテート溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、及び、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテートが挙げられる。

溶剤としては、国際公開第２０１８／１７９６４０号の段落００９２～００９４に記載された溶剤、及び、特開２０１８－１７７８８９公報の段落００１４に記載された溶剤を用いてもよく、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0160] 溶剤を、１種単独で使用してもよく、２種以上使用してもよい。

溶剤の含有量は、組成物の全固形分 100 質量部に対し、50～1,900 質量部が好ましく、100～1200 質量部が更に好ましく、100～900 質量部が更に好ましい。

[0161] <添加剤>

ネガ型感光性樹脂組成物は、上記成分以外に、必要に応じて公知の添加剤を含んでもよい。

添加剤としては、例えば、ラジカル重合禁止剤、増感剤、可塑剤、ヘテロ環状化合物（トリアゾール等）、ベンゾトリアゾール類、カルボキシベンゾトリアゾール類、ピリジン類（イソニコチンアミド等）、プリン塩基（アデニン等）、及び、界面活性剤が挙げられる。

各添加剤は、1 種単独で使用してもよく、2 種以上使用してもよい。

[0162] ネガ型感光性樹脂組成物は、ラジカル重合禁止剤を含んでもよい。

ラジカル重合禁止剤としては、例えば、特許第 4502784 号公報の段落 0018 に記載された熱重合防止剤が挙げられる。なかでも、フェノチアジン、フェノキサジン、又は、4-メトキシフェノールが好ましい。その他のラジカル重合禁止剤としては、ナフチルアミン、塩化第一銅、ニトロソフェニルヒドロキシアミンアルミニウム塩、及び、ジフェニルニトロソアミン等が挙げられる。ネガ型感光性樹脂層の感度を損なわないために、ニトロソフェニルヒドロキシアミンアルミニウム塩をラジカル重合禁止剤として使用することが好ましい。

[0163] ベンゾトリアゾール類としては、例えば、1,2,3-ベンゾトリアゾール、1-クロロ-1,2,3-ベンゾトリアゾール、ビス（N-2-エチルヘキシル）アミノメチレン-1,2,3-ベンゾトリアゾール、ビス（N-2-エチルヘキシル）アミノメチレン-1,2,3-トリルトリアゾール、及び、ビス（N-2-ヒドロキシエチル）アミノメチレン-1,2,3-ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

[0164] カルボキシベンゾトリアゾール類としては、例えば、4-カルボキシ-1,2,3-ベンゾトリアゾール、5-カルボキシ-1,2,3-ベンゾトリ

アゾール、N-(N, N-ジ-2-エチルヘキシル) アミノメチレンカルボキシベンゾトリアゾール、N-(N, N-ジ-2-ヒドロキシエチル) アミノメチレンカルボキシベンゾトリアゾール、及び、N-(N, N-ジ-2-エチルヘキシル) アミノエチレンカルボキシベンゾトリアゾール等が挙げられる。カルボキシベンゾトリアゾール類としては、例えば、CBT-1（城北化学工業株式会社、商品名）等の市販品を用いることができる。

[0165] ラジカル重合禁止剤、ベンゾトリアゾール類、及び、カルボキシベンゾトリアゾール類の合計含有量は、組成物の全固形分質量を100質量%としたとき、0.01～3質量%が好ましく、0.05～1質量%がより好ましい。含有量を0.01質量%以上にするとは、組成物に保存安定性を付与するという観点から好ましい。一方で、含有量を3質量%以下にするとは、感度の維持、及び、染料の脱色を抑制の観点から好ましい。

[0166] ネガ型感光性樹脂組成物は、増感剤を含んでもよい。

増感剤は、特に制限されず、公知の増感剤、染料及び顔料を用いることができる。増感剤としては、例えば、ジアルキルアミノベンゾフェノン化合物、ピラゾリン化合物、アントラセン化合物、クマリン化合物、キサントン化合物、チオキサントン化合物、アクリドン化合物、オキサゾール化合物、ベンゾオキサゾール化合物、チアゾール化合物、ベンゾチアゾール化合物、トリアゾール化合物（例えば、1, 2, 4-トリアゾール）、スチルベン化合物、トリアジン化合物、チオフエン化合物、ナフタルイミド化合物、トリアリールアミン化合物、及び、アミノアクリジン化合物が挙げられる。

[0167] 増感剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上使用してもよい。

ネガ型感光性樹脂組成物が増感剤を含む場合、増感剤の含有量は、目的により適宜選択できるが、光源に対する感度の向上、及び、重合速度と連鎖移動のバランスによる硬化速度の向上の観点から、感光性樹脂層の全質量に対して、0.01～5質量%が好ましく、0.05～1質量%がより好ましい。

[0168] ネガ型感光性樹脂組成物は、可塑剤及びヘテロ環状化合物からなる群より

選択される少なくとも１種を含んでもよい。

可塑剤及びヘテロ環状化合物としては、国際公開第２０１８／１７９６４０号の段落００９７～０１０３及び０１１１～０１１８に記載された化合物が挙げられる。

[0169] また、ネガ型感光性樹脂組成物は、金属酸化物粒子、酸化防止剤、分散剤、酸増殖剤、現像促進剤、導電性繊維、紫外線吸収剤、増粘剤、架橋剤、及び、有機又は無機の沈殿防止剤等の公知の添加剤を更に含んでもよい。

ネガ型感光性樹脂組成物に含まれる添加剤については特開２０１４－０８５６４３号公報の段落０１６５～０１８４に記載されており、この公報の内容は本明細書に組み込まれる。

[0170] ネガ型感光性樹脂組成物における水の含有量は、信頼性及びラミネート性を向上させる観点から、０．０１～１．０質量％が好ましく、０．０５～０．５質量％がより好ましい。

[0171] ＜形成される層の物性等＞

ネガ型感光性樹脂組成物の塗布方法は特に制限されず、公知の方法で塗布すればよい。塗布方法としては、例えば、スリット塗布、スピン塗布、カーテン塗布、及びインクジェット塗布が挙げられる。

また、ネガ型感光性樹脂組成物を用いて形成される組成物層（ネガ型感光性樹脂層）は、ネガ型感光性樹脂組成物を後述するカバーフィルム等の被塗布物上に塗布し、乾燥することにより形成してもよい。

[0172] ネガ型感光性樹脂層の層厚（膜厚）は、一般的には０．１～３００μmであり、０．２～１００μmが好ましく、０．５～５０μmがより好ましく、０．５～１５μmが更に好ましく、０．５～１０μmが特に好ましく、０．５～８μmが最も好ましい。これにより、ネガ型感光性樹脂層の現像性が向上し、解像性を向上させることができる。

また、一態様において、０．５～５μmが好ましく、０．５～４μmがより好ましく、０．５～３μmが更に好ましい。

[0173] また、密着性により優れる観点から、ネガ型感光性樹脂層の波長３６５nm

mの光の透過率は、10%以上が好ましく、30%以上がより好ましく、50%以上が更に好ましい。上限は特に制限されないが、99.9%以下が好ましい。

[0174] (不純物等)

ネガ型感光性樹脂組成物を用いて形成されるネガ型感光性樹脂層は、所定量の不純物を含んでいてもよい。

不純物の具体例としては、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、鉄、マンガン、銅、アルミニウム、チタン、クロム、コバルト、ニッケル、亜鉛、スズ、ハロゲン及びこれらのイオンが挙げられる。なかでも、ハロゲン化物イオン、ナトリウムイオン、及び、カリウムイオンは不純物として混入し易いため、下記の含有量にすることが好ましい。

[0175] ネガ型感光性樹脂層における不純物の含有量は、質量基準で、80 ppm以下が好ましく、10 ppm以下がより好ましく、2 ppm以下が更に好ましい。不純物の含有量は、質量基準で、1 ppb以上とすることができ、0.1 ppm以上としてもよい。

[0176] 不純物を上記範囲にする方法としては、組成物の原料として不純物の含有量が少ないものを選択すること、ネガ型感光性樹脂層の作製時に不純物の混入を防ぐこと、及び、洗浄して除去することが挙げられる。このような方法により、不純物量を上記範囲内とすることができる。

[0177] 不純物は、例えば、ICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分光分析法、原子吸光分光法、及び、イオンクロマトグラフィー法等の公知の方法で定量できる。

[0178] ネガ型感光性樹脂層における、ベンゼン、ホルムアルデヒド、トリクロロエチレン、1,3-ブタジエン、四塩化炭素、クロロホルム、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、及び、ヘキサン等の化合物の含有量は、少ないことが好ましい。これら化合物の組成物層の全質量に対する含有量としては、質量基準で、100 ppm以下が好ましく、20 ppm以下がより好ましく、4 ppm以下が更に好ましい。

下限は、質量基準で、ネガ型感光性樹脂層の全質量に対して、10ppb以上とすることができ、100ppb以上とすることができる。これら化合物は、上記の金属の不純物と同様の方法で含有量を抑制できる。また、公知の測定法により定量できる。

[0179] ネガ型感光性樹脂層における水の含有量は、信頼性及びラミネート性を向上させる観点から、0.01～1.0質量%が好ましく、0.05～0.5質量%がより好ましい。

[0180]〔熱可塑性樹脂組成物〕

本発明の組成物は、熱可塑性樹脂層を形成できる熱可塑性樹脂組成物であってもよい。

熱可塑性樹脂層は、例えば仮支持体と感光性樹脂層（上述のネガ型感光性樹脂組成物からなる層等）とを有する転写フィルムにおいて、上記仮支持体と上記感光性樹脂層との間に形成することが好ましい。

転写フィルムが仮支持体と感光性樹脂層との間に熱可塑性樹脂層を備えることにより、転写フィルムと基板との貼合工程における基板への追従性が向上して、基板と転写フィルムとの間の気泡の混入が抑制され、隣接する層（例えば仮支持体）との密着性を完全できる。

[0181] 本発明の組成物としての熱可塑性樹脂組成物は、組成物中のアルカリ可溶性樹脂が熱可塑性樹脂である態様を意図する。なお、本発明の組成物としての熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂であるアルカリ可溶性樹脂以外のその他の熱可塑性樹脂を含んでいてもよい。

なお、以下において、熱可塑性樹脂であるアルカリ可溶性樹脂を「アルカリ可溶性熱可塑性樹脂」という場合もある。

つまり、本発明の組成物は、化合物A、アルカリ可溶性熱可塑性樹脂、及び重合性化合物を含む熱可塑性樹脂組成物であってもよい。

[0182]＜アルカリ可溶性熱可塑性樹脂＞

熱可塑性樹脂であるアルカリ可溶性樹脂（アルカリ可溶性熱可塑性樹脂）としては、例えば、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレンーアクリル

系共重合体、ポリウレタン樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリヒドロキシスチレン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリベンゾオキサゾール樹脂、ポリシロキサン樹脂、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、及びポリアルキレングリコールが挙げられる。

[0183] アルカリ可溶性熱可塑性樹脂としては、現像性及び隣接する層との密着性の観点から、アクリル樹脂が好ましい。

ここで、アクリル樹脂は、(メタ)アクリル酸に由来する構成単位、(メタ)アクリル酸エステルに由来する構成単位、及び、(メタ)アクリル酸アミドに由来する構成単位からなる群から選ばれた少なくとも1種の構成単位を有する樹脂を意味する。

アクリル樹脂としては、(メタ)アクリル酸に由来する構成単位、(メタ)アクリル酸エステルに由来する構成単位、及び、(メタ)アクリル酸アミドに由来する構成単位の合計含有量が、アクリル樹脂の全質量に対して50質量%以上であることが好ましい。

なかでも、(メタ)アクリル酸に由来する構成単位及び(メタ)アクリル酸エステルに由来する構成単位の合計含有量が、アクリル樹脂の全質量に対して、30～100質量%が好ましく、50～100質量%がより好ましい。

[0184] また、アルカリ可溶性熱可塑性樹脂は、酸基を有する重合体であることが好ましい。

酸基としては、カルボキシ基、スルホ基、リン酸基、及び、ホスホン酸基が挙げられ、カルボキシ基が好ましい。

アルカリ可溶性熱可塑性樹脂は、現像性の観点から、酸価60mg KOH/g以上のアルカリ可溶性樹脂がより好ましく、酸価60mg KOH/g以上のカルボキシ基含有アクリル樹脂が更に好ましい。

アルカリ可溶性樹脂の酸価の上限は、特に制限されないが、300mg KOH/g以下が好ましく、250mg KOH/g以下がより好ましく、20

0 mg KOH/g 以下が更に好ましく、150 mg KOH/g 以下が特に好ましい。

[0185] 酸価60 mg KOH/g 以上のカルボキシ基含有アクリル樹脂としては、特に制限されず、公知の樹脂から適宜選択して用いることができる。

例えば、特開2011-095716号公報の段落0025に記載のポリマーのうち酸価60 mg KOH/g 以上のカルボキシ基含有アクリル樹脂であるアルカリ可溶性樹脂、特開2010-237589号公報の段落0033～0052に記載のポリマーのうちの酸価60 mg KOH/g 以上のカルボキシ基含有アクリル樹脂、及び、特開2016-224162号公報の段落0053～0068に記載のバインダーポリマーのうちの酸価60 mg KOH/g 以上のカルボキシ基含有アクリル樹脂が挙げられる。

上記カルボキシ基含有アクリル樹脂におけるカルボキシ基を有する構成単位の共重合比は、アクリル樹脂の全質量に対して、5～50質量%が好ましく、10～40質量%がより好ましく、12～30質量%が更に好ましい。

アルカリ可溶性熱可塑性樹脂としては、現像性及び隣接する層との密着性の観点から、(メタ)アクリル酸に由来する構成単位を有するアクリル樹脂が特に好ましい。

[0186] アルカリ可溶性熱可塑性樹脂は、反応性基を有していてもよい。反応性基としては、付加重合可能な基であればよく、エチレン性不飽和基；ヒドロキシ基及びカルボキシ基等の重縮合性基；エポキシ基、(ブロック)イソシアネート基等の重付加反応性基が挙げられる。

[0187] アルカリ可溶性熱可塑性樹脂の重量平均分子量(Mw)は、1,000以上が好ましく、1万～10万がより好ましく、2万～5万が更に好ましい。

[0188] アルカリ可溶性熱可塑性樹脂は、1種単独で使用してもよく、2種以上使用してもよい。

アルカリ可溶性熱可塑性樹脂の含有量は、現像性及び隣接する層との密着性の観点から、組成物の全固形分に対して、10～99質量%が好ましく、20～90質量%がより好ましく、40～80質量%が更に好ましく、50

～75質量％が特に好ましい。

[0189] <色素>

熱可塑性樹脂層は、発色時の波長範囲400～780nmにおける最大吸収波長が450nm以上であり、酸、塩基、又はラジカルにより最大吸収波長が変化する色素（単に「色素B」ともいう。）を含むことが好ましい。

色素Bの好ましい態様は、後述する点以外は、上述した色素Nの好ましい態様と同様である。

[0190] 色素Bは、露光部及び非露光部の視認性並びに解像性の観点から、酸又はラジカルにより最大吸収波長が変化する色素が好ましく、酸により最大吸収波長が変化する色素であることがより好ましい。

熱可塑性層は、露光部及び非露光部の視認性並びに解像性の観点から、色素Bとしての酸により最大吸収波長が変化する色素、及び、後述する光により酸を発生する化合物の両者を含むことが好ましい。

[0191] 色素Bは、1種単独で使用してもよく、2種以上使用してもよい。

色素Bの含有量は、露光部及び非露光部の視認性の観点から、組成物の全固形分に対して、0.2質量％以上が好ましく、0.2～6質量％がより好ましく、0.2～5質量％が更に好ましく、0.25～3.0質量％が特に好ましい。

[0192] ここで、色素Bの含有量は、熱可塑性樹脂層に含まれる色素Bの全てを発色状態にした場合の色素の含有量を意味する。以下に、ラジカルにより発色する色素を例に、色素Bの含有量の定量方法を説明する。

メチルエチルケトン100mLに、色素0.001g及び0.01gを溶かした溶液を調製する。得られた各溶液に、光ラジカル重合開始剤Irgacure OXE01（商品名、BASFジャパン株式会社）を加え、365nmの光を照射することによりラジカルを発生させ、全ての色素を発色状態にする。その後、大気雰囲気下で、分光光度計（UV3100、（株）島津製作所製）を用いて、液温が25℃である各溶液の吸光度を測定し、検量線を作成する。

次に、色素に代えて組成物の固形分 0.1 g をメチルエチルケトンに溶かすこと以外は上記と同様の方法で、色素を全て発色させた溶液の吸光度を測定する。得られた組成物の固形分を含む溶液の吸光度から、検量線に基づいて組成物の固形分に含まれる色素の量を算出する。

なお、組成物の固形分 3 g とは、組成物を用いて形成される層（熱可塑性樹脂層等）の 3 g と同様である。

[0193] <光により酸、塩基、又はラジカルを発生する化合物>

熱可塑性樹脂組成物は、光により酸、塩基、又はラジカルを発生する化合物（単に「化合物 C」ともいう。）を含んでもよい。

化合物 C としては、紫外線及び可視光線等の活性光線を受けて、酸、塩基、又はラジカルを発生する化合物が好ましい。

化合物 C としては、公知の、光酸発生剤、光塩基発生剤、及び、光ラジカル重合開始剤（光ラジカル発生剤）を用いることができる。なかでも、光酸発生剤が好ましい。

[0194] （光酸発生剤）

熱可塑性樹脂組成物は、解像性の観点から、光酸発生剤を含むことが好ましい。

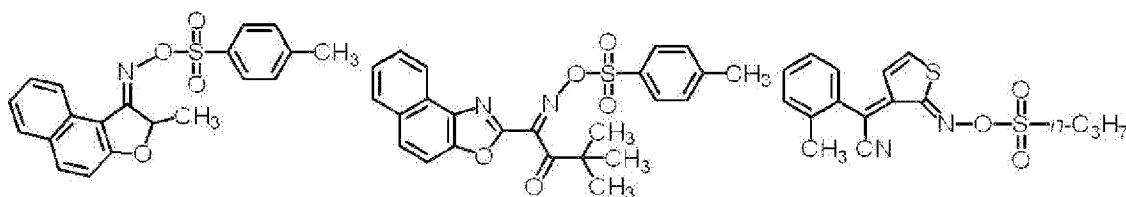
光酸発生剤としては、上述したネガ型感光性樹脂組成物が含んでもよい光カチオン重合開始剤が挙げられ、後述する点以外は好ましい態様も同じである。

[0195] 光酸発生剤としては、感度及び解像性の観点から、オニウム塩化合物、及び、オキシムスルホネート化合物からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の化合物を含むことが好ましく、感度、解像性及び密着性の観点から、オキシムスルホネート化合物を含むことがより好ましい。

また、光酸発生剤としては、以下の構造を有する光酸発生剤も好ましい。

[0196]

[化14]



[0197] (光ラジカル重合開始剤)

熱可塑性樹脂組成物は、光ラジカル重合開始剤を含んでもよい。

光ラジカル重合開始剤としては、上述したネガ型感光性樹脂組成物が含んでもよい光ラジカル重合開始剤が挙げられ、好ましい態様も同じである。

[0198] (光塩基発生剤)

熱可塑性樹脂組成物は、光塩基発生剤を含んでもよい。

光塩基発生剤としては、公知の光塩基発生剤であれば特に制限されず、例えば、2-ニトロベンジルシクロヘキシルカルバメート、トリフェニルメタノール、O-カルバモイルヒドロキシルアミド、O-カルバモイルオキシム、[[(2, 6-ジニトロベンジル) オキシ] カルボニル] シクロヘキシルアミン、ビス[[(2-ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] ヘキサン1, 6-ジアミン、4-(メチルチオベンゾイル)-1-メチル-1-モルホリノエタン、(4-モルホリノベンゾイル)-1-ベンジル-1-ジメチルアミノプロパン、N-(2-ニトロベンジルオキシカルボニル) ピロリジン、ヘキサアンミンコバルト(III) トリス(トリフェニルメチルボレート)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン、2, 6-ジメチル-3, 5-ジアセチル-4-(2-ニトロフェニル)-1, 4-ジヒドロピリジン、及び、2, 6-ジメチル-3, 5-ジアセチル-4-(2, 4-ジニトロフェニル)-1, 4-ジヒドロピリジンが挙げられる。

[0199] 化合物Cは、1種単独で使用してもよく、2種以上使用してもよい。

化合物Cの含有量は、露光部及び非露光部の視認性並びに解像性の観点から、組成物の全固形分に対して、0.1～10質量%が好ましく、0.5～5質量%がより好ましい。

[0200] <可塑剤>

熱可塑性樹脂組成物は、形成される組成物層（熱可塑性樹脂層）の、解像性、隣接する層との密着性及び現像性の観点から、可塑剤を含むことが好ましい。

可塑剤は、アルカリ可溶性樹脂よりも分子量（オリゴマー又はポリマーであり分子量分布を有する場合は重量平均分子量）が小さいことが好ましい。可塑剤の分子量（重量平均分子量）は、200～2,000が好ましい。

可塑剤は、アルカリ可溶性熱可塑性樹脂と相溶して可塑性を発現する化合物であれば特に制限されないが、可塑性付与の観点から、可塑剤は、分子中にアルキレンオキシ基を有することが好ましく、ポリアルキレングリコール化合物がより好ましい。可塑剤に含まれるアルキレンオキシ基は、ポリエチレンオキシ構造又はポリプロピレンオキシ構造を有することがより好ましい。

[0201] また、可塑剤は、解像性及び保存安定性の観点から、（メタ）アクリレート化合物を含むことが好ましい。相溶性、解像性及び隣接する層との密着性の観点から、アルカリ可溶性樹脂がアクリル樹脂であり、且つ、可塑剤が（メタ）アクリレート化合物を含むことがより好ましい。

可塑剤として用いられる（メタ）アクリレート化合物としては、上述したネガ型感光性樹脂組成物に含まれる重合性化合物として記載した（メタ）アクリレート化合物が挙げられる。

転写フィルムにおいて、熱可塑性樹脂層とネガ型感光性樹脂層とが直接接触して積層される場合、熱可塑性樹脂層及び感光性樹脂層がいずれも同じ（メタ）アクリレート化合物を含むことが好ましい。同じ（メタ）アクリレート化合物を熱可塑性樹脂層及びネガ型感光性樹脂層がそれぞれ含むことで、層間の成分拡散が抑制され、保存安定性が向上するためである。

[0202] 熱可塑性樹脂組成物が可塑剤として（メタ）アクリレート化合物を含む場合、熱可塑性樹脂層と隣接する層との密着性の観点から、露光後の露光部においても（メタ）アクリレート化合物が重合しないことが好ましい。

また、可塑剤として用いられる（メタ）アクリレート化合物としては、熱可塑性樹脂層の解像性、隣接する層との密着性及び現像性の観点から、一分子中に2つ以上の（メタ）アクリロイル基を有する多官能（メタ）アクリレート化合物が好ましい。

更に、可塑剤として用いられる（メタ）アクリレート化合物としては、酸基を有する（メタ）アクリレート化合物、又は、ウレタン（メタ）アクリレート化合物も好ましい。

[0203] 可塑剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上使用してもよい。

可塑剤の含有量は、熱可塑性樹脂層の解像性、隣接する層との密着性及び現像性の観点から、組成物の全固形分に対して、1～70質量%が好ましく、10～60質量%がより好ましく、20～50質量%が更に好ましい。

[0204] <増感剤>

熱可塑性樹脂組成物は、増感剤を含んでもよい。

増感剤としては、特に制限されず、上述したネガ型感光性樹脂層が含んでもよい増感剤が挙げられる。

[0205] 増感剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上使用してもよい。

増感剤の含有量は、目的により適宜選択できるが、光源に対する感度の向上、及び、露光部及び非露光部の視認性の観点から、組成物の全固形分に対して、0.01～5質量%が好ましく、0.05～1質量%がより好ましい。

[0206] <溶剤>

熱可塑性樹脂組成物は、溶剤を含んでもよい。

溶剤としては、特に制限されず、上述したネガ型感光性樹脂層が含んでもよい溶剤が挙げられる。

熱可塑性樹脂組成物は、アルキレングリコールエーテル及びアルキレングリコールエーテルアセテートからなる群より選択される少なくとも1種の溶剤を含むことも好ましい。

溶剤の含有量は、組成物の全固形分100質量部に対して、50～1,9

00質量部が好ましく、100～900質量部がより好ましい。

[0207] <添加剤等>

熱可塑性樹脂組成物は、上記成分以外に、必要に応じて公知の添加剤を含んでもよい。

また、熱可塑性樹脂層については、特開2014-085643号公報の段落0189～0193に記載されており、この公報に記載の内容は本明細書に組み込まれる。

[0208] <形成される層の物性等>

熱可塑性樹脂組成物を用いて形成される層（熱可塑性樹脂層）の層厚は、特に制限されないが、隣接する層との密着性の観点から、1 μm 以上が好ましく、2 μm 以上がより好ましい。上限は特に制限されないが、現像性及び解像性の観点から、20 μm 以下が好ましく、10 μm 以下がより好ましく、8 μm 以下が更に好ましい。

[0209] 熱可塑性樹脂層の形成方法は、上記の成分を含む層を形成可能な方法であれば特に制限されない。

仮支持体等の表面に熱可塑性樹脂組成物を塗布し、熱可塑性樹脂組成物の塗膜を乾燥することにより形成する方法が挙げられる。

[0210] また、後述するカバーフィルム上に、感光性樹脂層及び中間層を形成した後、中間層の表面に熱可塑性樹脂層を形成してもよい。

[0211] [着色樹脂組成物]

本発明の組成物は、着色樹脂組成物として使用してもよい。

近年の電子機器が有する液晶表示窓には、液晶表示窓を保護するために、透明なガラス基板等の裏面周縁部に黒色の枠状遮光層が形成されたカバーガラスが取り付けられている場合がある。このような遮光層を形成するために着色組成物が使用し得る。

着色樹脂組成物は、顔料を含む組成物である。

つまり、本発明の組成物は、化合物A、アルカリ可溶性樹脂、及び重合性化合物に加え、更に、顔料を含む着色樹脂組成物であってもよい。着色樹脂

組成物である本発明の組成物は、化合物 A、アルカリ可溶性樹脂、重合性化合物、及び顔料に加えて、更に、重合開始剤を含んでいるのも好ましい。

[0212] <顔料>

着色樹脂組成物が含む顔料としては、所望とする色相に合わせて適宜選択すればよく、黒色顔料、白色顔料、黒色及び白色以外の有彩色の顔料の中から選択できる。なかでも、黒色系のパターンを形成する場合には、顔料として黒色顔料が好適に選択される。

[0213] 黒色顔料としては、本発明の効果を損なわない範囲であれば、公知の黒色顔料（有機顔料又は無機顔料等）を適宜選択することができる。なかでも、光学濃度の観点から、黒色顔料としては、例えば、カーボンブラック、酸化チタン、チタンカーバイド、酸化鉄、酸化チタン、及び、黒鉛等が好適に挙げられ、特にカーボンブラックは好ましい。カーボンブラックとしては、表面抵抗の観点から、表面の少なくとも一部が樹脂で被覆されたカーボンブラックが好ましい。

[0214] 黒色顔料（好ましくはカーボンブラック）は、顔料分散液の形態で用いられることが好ましい。

分散液は、黒色顔料と顔料分散剤とをあらかじめ混合して得られる混合物を、有機溶剤（又はビヒクル）に加えて分散機で分散させることによって調製されるものでもよい。顔料分散剤は、顔料及び溶剤に応じて選択すればよく、例えば市販の分散剤を使用することができる。なお、ビヒクルとは、顔料分散液とした場合に顔料を分散させている媒質の部分を指し、液状であり、黒色顔料を分散状態で保持するバインダー成分と、バインダー成分を溶解及び希釈する溶剤成分（有機溶剤）と、を含む。

[0215] 分散機としては、特に制限はなく、例えば、ニーダー、ロールミル、アトライター、スーパーミル、ディゾルバ、ホモキサー、及び、サンドミル等の公知の分散機が挙げられる。更に、機械的摩砕により摩擦力を利用して微粉碎してもよい。分散機及び微粉碎については、「顔料の事典」（朝倉邦造著、第一版、朝倉書店、2000年、438頁、310頁）の記載を参照す

ることができる。

- [0216] 黒色顔料の粒子径は、分散安定性の観点から、数平均粒径で $0.001 \sim 0.1 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.01 \sim 0.08 \mu\text{m}$ がより好ましい。

ここで、粒径とは、電子顕微鏡で撮影した顔料粒子の写真像から顔料粒子の面積を求め、顔料粒子の面積と同面積の円を考えた場合の円の直径を指し、数平均粒径は、任意の100個の粒子について上記の粒径を求め、求められた100個の粒径を平均して得られる平均値である。

- [0217] 黒色顔料以外の顔料として、白色顔料については、特開2005-007765号公報の段落0015及び0114に記載の白色顔料を用いることができる。具体的には、白色顔料のうち、無機顔料としては、酸化チタン、酸化亜鉛、リトポン、軽質炭酸カルシウム、ホワイトカーボン、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、又は、硫酸バリウムが好ましく、酸化チタン、又は、酸化亜鉛がより好ましく、酸化チタンが更に好ましい。無機顔料としては、ルチル型又はアナターゼ型の酸化チタンが更に好ましく、ルチル型の酸化チタンが特に好ましい。

また、酸化チタンの表面は、シリカ処理、アルミナ処理、チタニア処理、ジルコニア処理、又は有機物処理が施されていてもよく、二つ以上の処理が施されてもよい。これにより、酸化チタンの触媒活性が抑制され、耐熱性及び褪光性等が改善される。

加熱後の感光性樹脂層の厚みを薄くする観点から、酸化チタンの表面への表面処理としては、アルミナ処理及びジルコニア処理の少なくとも一方が好ましく、アルミナ処理及びジルコニア処理の両方が特に好ましい。

- [0218] また、転写性の観点から、着色樹脂組成物は、黒色顔料及び白色顔料以外の有彩色の顔料を更に含んでいることも好ましい。有彩色の顔料を含む場合、有彩色の顔料は、着色樹脂層中に良好に分散することが望ましく、かかる観点から粒径は $0.1 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.08 \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

有彩色の顔料としては、例えば、ピクトリア・ピュアーブルーBO (C o

lor Index (以下C. I.) 42595)、オーラミン (C. I. 41000)、ファット・ブラックHB (C. I. 26150)、モノライト・エローGT (C. I. ピグメント・エロー12)、パーマネント・エローGR (C. I. ピグメント・エロー17)、パーマネント・エローHR (C. I. ピグメント・エロー83)、パーマネント・カーミンFBB (C. I. ピグメント・レッド146)、ホスターバームレッドESB (C. I. ピグメント・バイオレット19)、パーマネント・ルビーFBH (C. I. ピグメント・レッド11)、ファステル・ピンクBスプラ (C. I. ピグメント・レッド81)、モナストラル・ファースト・ブルー (C. I. ピグメント・ブルー15)、モノライト・ファースト・ブラックB (C. I. ピグメント・ブラック1) 及びカーボン、C. I. ピグメント・レッド97、C. I. ピグメント・レッド122、C. I. ピグメント・レッド149、C. I. ピグメント・レッド168、C. I. ピグメント・レッド177、C. I. ピグメント・レッド180、C. I. ピグメント・レッド192、C. I. ピグメント・レッド215、C. I. ピグメント・グリーン7、C. I. ピグメント・ブルー15:1、C. I. ピグメント・ブルー15:4、C. I. ピグメント・ブルー22、C. I. ピグメント・ブルー60、C. I. ピグメント・ブルー64、及び、C. I. ピグメント・バイオレット23等が挙げられる。なかでも、C. I. ピグメント・レッド177が好ましい。

[0219] 顔料の含有量としては、組成物の全固形分に対して、3質量%超40質量%以下が好ましく、3質量%超35質量%以下がより好ましく、5質量%超35質量%以下が更に好ましく、10質量%以上35質量%以下が特に好ましい。

[0220] 黒色顔料以外の顔料（白色顔料及び有彩色の顔料）を含む場合、黒色顔料に対して30質量%以下が好ましく、1～20質量%がより好ましく、3～15質量%が更に好ましい。

[0221] 上述の各組成物に顔料を添加して着色樹脂組成物としてもよい。

例えば、上述のネガ型感光性樹脂組成物に、上記のように顔料（又は顔料分散液）を加えた組成物を着色樹脂組成物として使用できる。つまり、上述のネガ型感光性樹脂組成物を、着色樹脂組成物であるネガ型感光性樹脂組成物としてもよい。

また、同様に、上述の各組成物層を、顔料を添加された着色樹脂層としてもよい。

例えば、上述のネガ型感光性樹脂層が、上記のように顔料を含む着色樹脂層となってもよい。つまり、上述のネガ型感光性樹脂層が、着色樹脂層であるネガ型感光性樹脂層となってもよい。

[0222] <形成される層の物性等>

着色樹脂組成物を用いた組成物の塗布方法、及び／又は、組成物層の形成方法は特に制限されず、例えば、ネガ型感光性樹脂組成物を用いた方法と同様に行える。

[0223] 着色樹脂組成物を用いて形成される組成物層（着色樹脂層）の層厚（膜厚）は、一般的には0.1～300 μm であり、0.2～100 μm が好ましく、0.5～50 μm がより好ましく、0.5～15 μm が更に好ましく、0.5～10 μm が特に好ましく、0.5～8 μm が最も好ましい。

[0224] [転写フィルム]

本発明は転写フィルムにも関する。

本発明の転写フィルムは、仮支持体と、1層以上の組成物層（例えば1～5層）とを有する転写フィルムであって、上記組成物層の少なくとも一層が、本発明の組成物を用いて形成された層（組成物層）である。

転写フィルムは、仮支持体と上記1層以上の組成物層とが他の層を介さずに直接積層されていてもよいし、他の層を介して積層されていてもよい。また、上記1層以上の組成物層の仮支持体に対向する面とは反対側の面に他の層が積層されていてもよい。上記1層以上の組成物層同士の間にも他の層が存在していてもよい。

組成物層は、樹脂を含む層であり、本発明の組成物を用いて形成された層

（組成物層）であってもよく、本発明の組成物に該当しない本発明以外の組成物（後述する「アルカリ可溶性樹脂、重合性化合物、及び、化合物Aを含まないようにした組成物」等）を用いて形成された層（組成物層）であってもよい。

以下、本発明の組成物を用いて形成された層（組成物層）を「本発明の組成物層」ともいう。

また、本発明の組成物に該当しない本発明以外の組成物（後述する「アルカリ可溶性樹脂、重合性化合物、及び、化合物Aを含まないようにした組成物」等）を用いて形成された層（組成物層）を、「本発明以外の組成物層」ともいう。

転写フィルムにおいて、1層以上（例えば1～5層）の組成物層うち、少なくとも1層が本発明の組成物であればよく、半数以上の層が本発明の組成物層であってもよく、全層が本発明の組成物層であってもよい。

[0225] 本発明の組成物層は、例えば、上述の本発明の組成物における固形分のみからなる層である。より具体的には、本発明の組成物層は、例えば、上述のネガ型感光性樹脂組成物、熱可塑性樹脂組成物、及び／又は、着色樹脂組成物における固形分のみからなる層（ネガ型感光性樹脂層、熱可塑性樹脂層、及び／又は、着色樹脂層）である。

なお、ここでいう「固形分のみからなる」とは、実質的に固形分のみを含むことを意味し、固形分含有量が、組成物層の全質量に対して、95～100質量%が好ましく、99～100質量%がより好ましく、99.5～100質量%が更に好ましい。

本発明以外の組成物層は、例えば、上述のネガ型感光性樹脂組成物、熱可塑性樹脂組成物、及び／又は、着色樹脂組成物において、「アルカリ可溶性樹脂、重合性化合物、及び、化合物Aを含まないようにした組成物」を用いて形成された組成物層である。このような組成物層は、上記「アルカリ可溶性樹脂、重合性化合物、及び、化合物Aを含まないようにした組成物」における固形分のみからなる層であることが好ましい。また、上記「アルカリ可溶

性樹脂、重合性化合物、及び、化合物 A を含まないようにした組成物」としては、例えば、本発明の組成物から単純に化合物 A を除いた組成物、及び、本発明の組成物における化合物 A を化合物 A には該当しない界面活性剤に置き換えた組成物が挙げられる。

以下、本発明の組成物であるネガ型感光性樹脂組成物と、上記ネガ型感光性樹脂組成物においてアルカリ可溶性樹脂、重合性化合物、及び、化合物 A を含まないようにした組成物とを区別して、本発明のネガ型感光性樹脂組成物と、本発明以外のネガ型感光性樹脂組成物とも言い分ける。他種の組成物についても同様である。

また、本発明のネガ型感光性樹脂組成物を用いて形成される層と、本発明以外のネガ型感光性樹脂組成物を用いて形成される層とを区別して、本発明のネガ型感光樹脂層と、本発明以外のネガ型感光性樹脂組成物とも言い分ける。他種の組成物層についても同様である。

本発明の転写フィルムは、ネガ型感光性樹脂層（本発明のネガ型感光樹脂層若しくは本発明以外のネガ型感光樹脂層）を少なくとも 1 層含むことも好ましい。上記ネガ型感光性樹脂層は、着色樹脂層となってもよい。

つまり、本発明の転写フィルムが有する上記組成物層（1 層以上の組成物層）のうちの少なくとも 1 層が、ネガ型感光性樹脂層（本発明のネガ型感光樹脂層若しくは本発明以外のネガ型感光樹脂層）であることが好ましい。

[0226] 〔仮支持体〕

本発明に係る転写フィルムは、仮支持体を有する。

仮支持体は、組成物層、又は、組成物層を含む積層体を支持し、且つ、剥離可能な支持体である。

[0227] 仮支持体は、組成物層をパターン露光する際に、仮支持体を介した露光が可能になる観点から、光透過性を有することが好ましい。なお、本明細書において「光透過性を有する」とは、パターン露光に使用する波長の光の透過率が 50% 以上であることを意味する。

仮支持体は、露光感度向上の観点から、パターン露光に使用する波長（よ

り好ましくは波長365nm)の光の透過率は、60%以上が好ましく、70%以上がより好ましい。

なお、転写フィルムが備える層の透過率とは、層の主面に垂直な方向(厚さ方向)に光を入射させたときの、入射光の強度に対する層を通過して出射した出射光の強度の比率であり、大塚電子社製MCPD Seriesを用いて測定される。

[0228] 仮支持体を構成する材料としては、例えば、ガラス基板、樹脂フィルム、及び紙が挙げられ、強度、可撓性及び光透過性の観点から、樹脂フィルムが好ましい。

樹脂フィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート(PET: polyethylene terephthalate)フィルム、トリ酢酸セルロースフィルム、ポリスチレンフィルム及びポリカーボネートフィルムが挙げられる。なかでも、PETフィルムが好ましく、2軸延伸PETフィルムがより好ましい。

[0229] 仮支持体の厚さ(層厚)は、特に制限されず、支持体としての強度、回路配線形成用基板との貼り合わせに求められる可撓性、及び、最初の露光工程で要求される光透過性の観点から、材質に応じて選択すればよい。

仮支持体の厚さは、5~100 μ mが好ましく、取扱い易さ及び汎用性から、10~50 μ mがより好ましく、10~20 μ mが更に好ましく、10~16 μ mが特に好ましい。

[0230] また、仮支持体として使用するフィルムには、シワ等の変形、傷、及び、欠陥等がないことが好ましい。

仮支持体を介するパターン露光時のパターン形成性、及び、仮支持体の透明性の観点から、仮支持体に含まれる微粒子、異物、欠陥、及び、析出物等の数は少ない方が好ましい。直径1 μ m以上の微粒子や異物や欠陥の数は、50個/10mm²以下が好ましく、10個/10mm²以下がより好ましく、3個/10mm²以下が更に好ましく、0個/10mm²が特に好ましい。

[0231] 仮支持体の好ましい態様としては、例えば、特開2014-085643

号公報の段落0017～段落0018、特開2016-027363号公報の段落0019～0026、WO2012/081680A1公報の段落0041～0057、WO2018/179370A1公報の段落0029～0040、及び、特開2019-101405号公報の段落0012～段落0032に記載があり、これらの公報の内容は本明細書に組み込まれる。

[0232] [カバーフィルム]

転写フィルムは、組成物層（上記1層以上の組成物層）の仮支持体に対向していない面に接するカバーフィルムを有することが好ましい。

以下、本明細書において、組成物層の仮支持体に対向する面を「第1面」ともいい、第1面とは反対側の面を「第2面」ともいう。

[0233] カバーフィルムを構成する材料としては、樹脂フィルム及び紙が挙げられ、強度及び可撓性の観点から、樹脂フィルムが好ましい。

樹脂フィルムとしては、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、トリ酢酸セルロースフィルム、ポリスチレンフィルム、及び、ポリカーボネートフィルムが挙げられる。なかでも、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、又は、ポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましい。

[0234] カバーフィルムの厚さ（層厚）は、特に制限されないが、5～100 μm が好ましく、10～50 μm がより好ましい。

また、カバーフィルムの組成物層に接する面（以下単に「カバーフィルムの表面」ともいう）の算術平均粗さ R_a 値は、解像性により優れるから、0.3 μm 以下が好ましく、0.1 μm 以下がより好ましく、0.05 μm 以下が更に好ましい。カバーフィルムの表面の R_a 値が上記範囲であることにより、形成される樹脂パターンの層厚の均一性が向上するためと考えられる。

カバーフィルムの表面の R_a 値の下限は特に制限されないが、0.001 μm 以上が好ましい。

[0235] カバーフィルムの表面の R_a 値は、以下の方法で測定される。

3次元光学プロファイラー（New View 7300、Zygo社製）を用いて、以下の条件にてカバーフィルムの表面を測定し、光学フィルムの表面プロファイルを得る。

測定・解析ソフトとしては、MetroPro ver 8.3.2のMicroscope Applicationを用いる。次に、上記解析ソフトにてSurface Map画面を表示し、Surface Map画面中でヒストグラムデータを得る。得られたヒストグラムデータから、算術平均粗さを算出し、カバーフィルムの表面のRa値を得る。

カバーフィルムが転写フィルムに貼り合わされている場合は、転写フィルムからカバーフィルムを剥離して、剥離した側の表面のRa値を測定すればよい。

[0236] 〔転写フィルムの製造方法〕

本発明に係る転写フィルムの製造方法は、特に制限されず、公知の製造方法、例えば、公知の各層の形成方法を用いることができる。

以下、図1を参照しながら、本発明に係る転写フィルムの製造方法について説明する。但し、本発明に係る転写フィルムは、図1に示す構成を有するものに制限されない。

図1は、本発明に係る転写フィルムの構成の一例を示す概略図である。図1に示す転写フィルム100は、仮支持体10と、熱可塑性樹脂層12と、中間層14と、ネガ型感光性樹脂層16と、カバーフィルム18とがこの順に積層された構成を有する。

なお、転写フィルムが中間層14を備えることにより、複数層を塗布する際及び塗布後の保存の際における成分の混合を抑制できる。

中間層としては、特開平5-072724号公報に「分離層」として記載されている、酸素遮断機能のある酸素遮断層が挙げられる。中間層が酸素遮断層であると、露光時の感度が向上し、露光機の時間負荷が低減し、生産性が向上するため、好ましい。

中間層として用いられる酸素遮断層は、上記公報等に記載された公知の層

から適宜選択すればよい。中でも、低い酸素透過性を示し、水又はアルカリ水溶液（22℃の炭酸ナトリウムの1質量%水溶液）に分散又は溶解する酸素遮断層が好ましい。

中間層及び中間層を形成し得る樹脂組成物については、後段にて詳述する。

[0237] 上記の転写フィルム100の製造方法としては、例えば、仮支持体10の表面に本発明の熱可塑性樹脂組成物を塗布した後、本発明の熱可塑性樹脂組成物の塗膜を乾燥させることにより、熱可塑性樹脂層12を形成する工程と、熱可塑性樹脂層12の表面に中間層形成樹脂組成物を塗布した後、中間層形成樹脂組成物の塗膜を乾燥させて中間層14を形成する工程と、中間層14の表面に本発明のネガ型感光性樹脂組成物を塗布した後、本発明のネガ型感光性樹脂組成物の塗膜を乾燥させてネガ型感光性樹脂層16を形成する工程とを含む方法が挙げられる。

[0238] 上述の製造方法により製造された積層体のネガ型感光性樹脂層16に、カバーフィルム18を圧着させることにより、転写フィルム100が製造される。

本発明に係る転写フィルムの製造方法としては、感光性樹脂層16の第2面に接するようにカバーフィルム18を設ける工程を含むことにより、仮支持体10、熱可塑性樹脂層12、中間層14、感光性樹脂層16、及び、カバーフィルム18を備える転写フィルム100を製造することが好ましい。

上記の製造方法により転写フィルム100を製造した後、転写フィルム100を巻き取ることにより、ロール形態の転写フィルムを作製及び保管してもよい。ロール形態の転写フィルムは、後述するロールツーロール方式での基板との貼合工程にそのままの形態で提供できる。

[0239] 上述の製造方法では、熱可塑性樹脂組成物及びネガ型感光性樹脂組成物として、いずれも本発明の組成物を使用したか、これらのうちの少なくとも1種が本発明の組成物であればよく、1種が本発明以外の組成物（本発明以外の熱可塑性樹脂組成物及び／又は本発明以外のネガ型感光性樹脂組成物）で

あってもよい。

同様に、転写フィルム100において、熱可塑性樹脂層12及びネガ型感光性樹脂層16のうち、少なくとも1種が本発明の組成物層であればよく、他の1種が本発明以外の組成物層であってもよい。

[0240] <中間層>

中間層は、樹脂を含む。上記樹脂としては、水溶性樹脂であるのが好ましい。

水溶性樹脂として使用可能な樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリビニルピロリドン系樹脂、セルロース系樹脂、アクリルアミド系樹脂、ポリエチレンオキサイド系樹脂、ゼラチン、ビニルエーテル系樹脂、ポリアミド樹脂、及び、これらの共重合体等の樹脂が挙げられる。

なお、水溶性樹脂を含む水溶性樹脂層を中間層として使用する場合、この水溶性樹脂は、複数層間の成分の混合を抑制する観点から隣接する層に含まれる樹脂（例えば、ネガ型感光性樹脂層に含まれる重合体P、及び／又は、熱可塑性樹脂層に含まれる熱可塑性樹脂（アルカリ可溶性樹脂））とは異なる樹脂であることが好ましい。

[0241] 水溶性樹脂は、酸素遮断性、並びに、複数層を塗布する際及び塗布後の保存の際における成分の混合を抑制する観点から、ポリビニルアルコールを含むことが好ましく、ポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドンの両者を含むことがより好ましい。

[0242] 中間層は、水溶性樹脂を含む水溶性樹脂組成物を用いて形成できる。

水溶性樹脂は、1種単独で使用してもよく、2種以上使用してもよい。

水溶性樹脂の含有量は、特に制限されないが、酸素遮断性、並びに、複数層を塗布する際及び塗布後の保存の際における成分の混合を抑制する観点から、水溶性樹脂組成物に対して全固形分に対して、50質量%以上100質量%未満が好ましく、70質量%以上100質量%未満がより好ましく、80質量%以上100質量%未満が更に好ましく、90質量%以上100質量%未満が特に好ましい。

[0243] また、水溶性樹脂組成物は、水溶性樹脂のほかに、塗工性を向上させる目的で、更に溶剤を含んでいるのも好ましい。水溶性樹脂組成物に含まれる溶剤としては、水溶性樹脂を溶解又は分散可能であれば特に制限されず、水及び水混和性の有機溶剤からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、水又は水と水混和性の有機溶剤との混合溶剤がより好ましい。

水混和性の有機溶剤としては、例えば、炭素数1～3のアルコール、アセトン、エチレングリコール及びグリセリンが挙げられ、炭素数1～3のアルコールが好ましく、メタノール又はエタノールがより好ましい。

溶剤の含有量は、組成物の全固形分100質量部に対して、50～2,500質量部が好ましく、50～1,900質量部がより好ましく、100～900質量部が更に好ましい。

[0244] 水溶性樹脂組成物を用いた組成物の塗布方法、及び／又は、組成物層の形成方法は特に制限されず、例えば、ネガ型感光性樹脂組成物を用いた方法と同様に行える。

中間層（水溶性樹脂を含む水溶性樹脂層）の形成方法は、特に制限されず、例えば、水溶性樹脂組成物を、熱可塑性樹脂層又は感光性樹脂層の表面に塗布し、水溶性樹脂組成物の塗膜を乾燥することにより、水溶性樹脂層を形成する方法が挙げられる。

[0245] 水溶性樹脂層の層厚は、特に制限されないが、0.1～5 μm が好ましく、0.5～3 μm がより好ましい。水溶性樹脂層の厚みが上記の範囲内であると、酸素遮断性を低下させることがなく、複数層を塗布する際及び塗布後の保存の際における成分の混合を抑制でき、また、現像時の水溶性樹脂層除去時間の増大を抑制できるためである。

[0246] 転写フィルムの態様の一例を以下に示す。

以下の各構成において、所望に応じて1以上の層（カバーフィルム等）を除去したり、任意の層同士の間に変更する層を追加したりしてもよい。

(1) 「仮支持体／熱可塑性樹脂層／中間層（水溶性樹脂層）／ネガ型感光性樹脂層／カバーフィルム」

(2) 「仮支持体／ネガ型感光性樹脂層／屈折率調整層／カバーフィルム」

(3) 「仮支持体／ネガ型感光性樹脂層／カバーフィルム」

上記各構成の転写フィルムを構成する組成物層（仮支持体及びカバーフィルム以外の層）において、熱可塑性樹脂層及びネガ型感光性樹脂層のうちの少なくとも1層が本発明の組成物層である。

上記各構成において、ネガ型感光性樹脂層が着色樹脂層であることも好ましい。

上記構成において屈折率調整層とは、公知の屈折率調整層であってよく、例えば、特開2020-091322号公報の段落[0200]～[0214]に開示された第二の樹脂層等が挙げられる。

[0247] [積層体の製造方法、及び、回路配線の製造方法]

本発明は積層体の製造方法にも関する。

積層体の製造方法は、上記の転写フィルムを用いる積層体の製造方法であれば、特に制限されない。

積層体の製造方法としては、転写フィルムが有する仮支持体とは反対側の表面（組成物層の表面）に基板（好ましくは導電性を有する基板）を接触させて、転写フィルムと基板（好ましくは導電性を有する基板）とを貼り合わせて、転写フィルム付き基板を得る貼合工程（以下「貼合工程」ともいう。）と、組成物層をパターン露光する露光工程（以下「露光工程」ともいう。）と、露光された組成物層を現像して樹脂パターンを形成する現像工程（以下「現像工程」ともいう。）と、更に、貼合工程と露光工程との間、又は、露光工程と現像工程との間に、転写フィルム付き基板から仮支持体を剥離する剥離工程（以下「剥離工程」ともいう。）と、を含む方法が好ましい。

なお、上記パターン露光される組成物層は、1層単独でも2層以上からなっているてもよく、組成物層を構成する少なくとも1層が本発明の組成物層である。

また、上記パターン露光される組成物層は、ネガ型感光性樹脂層（本発明のネガ型感光樹脂層若しくは本発明以外のネガ型感光樹脂層）を少なくとも

1層含むことが好ましい。上記ネガ型感光性樹脂層は、着色樹脂層となってもよい。

[0248] 回路配線の製造方法は、上記の転写フィルムを用いる回路配線の製造方法であれば、特に制限されない。

回路配線の製造方法としては、基板、導電層（基板が有する導電層）、及び、上記の転写フィルムを用いて製造された樹脂パターンがこの順で積層された積層体において、樹脂パターンが配置されていない領域にある導電層をエッチング処理する工程（以下「エッチング工程」ともいう）を含む方法が好ましい。

つまり、回路配線の製造方法は、転写フィルムが有する仮支持体とは反対側の表面（組成物層）に導電層を有する基板を接触させて、転写フィルムと導電層を有する基板とを貼り合わせて、転写フィルム付き基板を得る貼合工程（以下「貼合工程」ともいう。）と、組成物層をパターン露光する露光工程（以下「露光工程」ともいう。）と、露光された組成物層を現像して樹脂パターンを形成する現像工程（以下「現像工程」ともいう。）と、樹脂パターンが配置されていない領域にある導電層をエッチング処理する工程（以下「エッチング工程」ともいう）と、更に、貼合工程と露光工程との間、又は、露光工程と現像工程との間に、転写フィルム付き基板から仮支持体を剥離する剥離工程（以下「剥離工程」ともいう。）と、を含む方法が好ましい。

上記パターン露光される組成物層の好適形態についても上述したのと同様である。

[0249] 以下、積層体の製造方法及び回路配線の製造方法が含む各工程について説明するが、特に言及した場合を除き、積層体の製造方法に含まれる各工程について説明した内容は、回路配線の製造方法に含まれる各工程についても適用されるものとする。

[0250] [貼合工程]

積層体の製造方法は、貼合工程を含むことが好ましい。

貼合工程においては、転写フィルムが有する仮支持体とは反対側の表面に

基板（基板の表面に導電層が設けられている場合は導電層）を接触させ、転写フィルムと基板とを圧着させることが好ましい。上記態様であると、組成物層と基板との密着性が向上するため、露光及び現像後のパターン形成された樹脂パターンを用いて導電層をエッチングする際のエッチングレジストとして好適に用いることができる。

[0251] なお、転写フィルムがカバーフィルムを備える場合は、転写フィルムの表面からカバーフィルムを除去した後、貼り合わせればよい。

[0252] 基板と転写フィルムとを圧着する方法としては、特に制限されず、公知の転写方法、及び、ラミネート方法を用いることができる。

転写フィルムの基板への貼り合わせは、転写フィルムの仮支持体とは反対側の面に基板を重ね、ロール等の手段を用いて加圧及び加熱を施すことにより、行われることが好ましい。貼り合わせには、ラミネーター、真空ラミネーター、及び、より生産性を高めることができるオートカットラミネーター等の公知のラミネーターが使用できる。

[0253] 貼合工程を含む積層体の製造方法及び回路配線の製造方法は、ロールツーロール方式により行われることが好ましい。

ロールツーロール方式とは、基板として、巻き取り及び巻き出しが可能な基板を用い、積層体の製造方法又は回路配線の製造方法に含まれるいずれかの工程の前に、基板又は基板を含む構造体を巻き出す工程（「巻き出し工程」ともいう。）と、いずれかの工程の後に、基材又は基板を含む構造体を巻き取る工程（「巻き取り工程」ともいう。）と、を含み、少なくともいずれかの工程（好ましくは、全ての工程、又は加熱工程以外の全ての工程）を、基材又は基板を含む構造体を搬送しながら行う方式をいう。

巻き出し工程における巻き出し方法、及び巻き取り工程における巻取り方法としては、特に制限されず、ロールツーロール方式を適用する製造方法において、公知の方法を用いればよい。

[0254] <基板>

本発明に係る転写フィルムを用いる樹脂パターンの形成に用いる基板とし

ては、公知の基板を用いればよいが、導電層を有する基板が好ましく、基材の表面に導電層を有することがより好ましい。

基板は、必要に応じて導電層以外の任意の層を有してもよい。

[0255] 基板を構成する基材としては、例えば、ガラス、シリコン、及び、フィルムが挙げられる。

基板を構成する基材は透明であることが好ましい。本明細書において「透明である」とは、波長400～700nmの光の透過率が80%以上であることを意味する。

また、基板を構成する基材の屈折率は、1.50～1.52であることが好ましい。

[0256] 透明なガラス基材としては、コーニング社のゴリラガラスに代表される強化ガラスが挙げられる。また、透明なガラス基材としては、特開2010-086684号公報、特開2010-152809号公報及び特開2010-257492号公報に用いられている材料を用いることができる。

[0257] 基材としてフィルム基材を用いる場合は、光学的に歪みが小さく、且つ／又は、透明度が高いフィルム基材を用いることが好ましい。そのようなフィルム基材としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、トリアセチルセルロース及びシクロオレフィンポリマーが挙げられる。

[0258] 基板の基材としては、ロールツーロール方式で製造する場合、フィルム基材が好ましい。また、ロールツーロール方式によりタッチパネル用の回路配線を製造する場合、基材がシート状樹脂組成物であることが好ましい。

[0259] 基板が有する導電層としては、一般的な回路配線及びタッチパネル配線に用いられる導電層が挙げられる。

導電層としては、導電性及び細線形成性の観点から、金属層、導電性金属酸化物層、グラフェン層、カーボンナノチューブ層及び導電ポリマー層からなる群から選ばれた少なくとも1種の層が好ましく、金属層がより好ましく、銅層又は銀層が更に好ましい。

基板は、導電層を1層単独で有してよく、2層以上有してもよい。2層以上の導電層を有する場合は、異なる材質の導電層を有することが好ましい。

[0260] 導電層の材料としては、金属及び導電性金属酸化物が挙げられる。

金属としては、Al、Zn、Cu、Fe、Ni、Cr、Mo、Ag及びAuが挙げられる。

導電性金属酸化物としては、ITO (Indium Tin Oxide)、IZO (Indium Zinc Oxide) 及びSiO₂が挙げられる。

なお、本明細書において「導電性」とは、体積抵抗率が $1 \times 10^6 \Omega \text{cm}$ 未満であることをいう。導電性金属酸化物の体積抵抗率は、 $1 \times 10^4 \Omega \text{cm}$ 未満が好ましい。

[0261] 複数の導電層を有する基板を用いて樹脂パターンを製造する場合、複数の導電層のうち少なくとも一つの導電層は導電性金属酸化物を含むことが好ましい。

導電層としては、静電容量型タッチパネルに用いられる視認部のセンサーに相当する電極パターン又は周辺取り出し部の配線が好ましい。

[0262] [露光工程]

積層体の製造方法は、上記貼合工程の後、組成物層をパターン露光する工程（露光工程）を含むことが好ましい。

[0263] パターン露光におけるパターンの詳細な配置及び具体的サイズは特に制限されない。回路配線の製造方法により製造される回路配線を有する入力装置を備えた表示装置（例えばタッチパネル）の表示品質を高め、また、取り出し配線の占める面積が小さくなるように、パターンの少なくとも一部（好ましくはタッチパネルの電極パターン及び／又は取り出し配線の部分）は幅が $20 \mu\text{m}$ 以下である細線を含むことが好ましく、幅が $10 \mu\text{m}$ 以下の細線を含むことがより好ましい。

[0264] 露光に使用する光源は、感光性樹脂層を露光可能な波長の光（例えば、 365nm 又は 405nm ）を照射する光源であれば、適宜選定して用いるこ

とができる。具体的には、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ及びLED (Light Emitting Diode) が挙げられる。

[0265] 露光量としては、 $5 \sim 200 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ が好ましく、 $10 \sim 100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ がより好ましい。

[0266] 〔剥離工程〕

剥離工程は、貼合工程と露光工程との間、又は、露光工程と後述する現像工程との間に、感光性組成物層付き基板から仮支持体を剥離する工程である。

剥離方法は特に制限されず、特開2010-072589号公報の段落[0161]～[0162]に記載されたカバーフィルム剥離機構と同様の機構を用いることができる。

従って、露光工程においては、組成物層から仮支持体を剥離した後にパターン露光してもよく、仮支持体を剥離する前に、仮支持体を介してパターン露光し、その後、仮支持体を剥離してもよい。マスクは、露光前に仮支持体を剥離した場合には、組成物層と接触させて露光してもよいし、接触せずに近接させて露光してもよい。仮支持体を剥離せずに露光する場合には、マスクは、仮支持体と接触させて露光してもよいし、接触せずに近接させて露光してもよい。組成物層とマスクとの接触によるマスク汚染の防止、及びマスクに付着した異物による露光への影響を避けるためには、仮支持体を剥離せずにパターン露光することが好ましい。なお、露光方式は、接触露光の場合は、コンタクト露光方式、非接触露光方式の場合は、プロキシミティ露光方式、レンズ系及びミラー系のプロジェクション露光方式、並びに、露光レーザー等を用いたダイレクト露光方式を適宜選択して使用できる。レンズ系及びミラー系のプロジェクション露光の場合、必要な解像力、焦点深度に応じて、適当なレンズの開口数 (NA) を有する露光機を使用できる。ダイレクト露光方式の場合は、直接感光層に描画を行ってもよいし、レンズを介して感光層に縮小投影露光をしてもよい。また、露光は大気下で行うだけでなく

、減圧又は真空下で行ってもよく、また、光源と感光性層の間に水等の液体を介在させて露光してもよい。

[0267] 〔現像工程〕

積層体の製造方法は、上記露光工程の後、露光された組成物層を現像して樹脂パターンを形成する工程（現像工程）を含むことが好ましい。

組成物層が、ネガ型感光性樹脂層（本発明のネガ型感光樹脂層又は本発明以外のネガ型感光樹脂層）を含む場合、露光されたパターンに応じて組成物層が硬化反応して硬化膜（パターン状の硬化膜）となり、組成物層の非露光部のみを現像液（アルカリ現像液等）で除去することが可能になる。

[0268] 転写フィルムが、ネガ型感光性樹脂層と共に、これらとは異なる組成物層を有していた場合、上記異なる組成物層は、ネガ型感光性樹脂層における除去される部分と同様の部分のみが除去されてもよいし、ネガ型感光性樹脂層における除去される部分以外の部分も含めて全面的に除去されてもよい。

例えば、転写フィルムが、ネガ型感光性樹脂層と共に、熱可塑性樹脂層及び／又は水溶性樹脂層を有していた場合、現像工程において、非露光部の熱可塑性樹脂層及び／又は水溶性樹脂層のみが、非露光部のネガ型感光性樹脂層とともに除去されてもよい。また、現像工程において、露光部と非露光部との両方の領域における熱可塑性樹脂層及び／又は水溶性樹脂層が、現像液に溶解又は分散する形で除去されてもよい。

現像後に得られる樹脂パターンにおいて、その一部又は全部が、本発明の組成物層又は本発明の組成物が硬化反応等の変化をしてなる層であってもよい。例えば、転写フィルムの組成物層が、本発明のネガ型感光性樹脂層を含んでいた場合、樹脂パターンの一部又は全部は本発明のネガ型感光性樹脂層が硬化反応してなる材料である。

また、現像後に得られる樹脂パターンにおいて、本発明の組成物層又は本発明の組成物が硬化反応等の変化をしてなる層は、含まれていなくてもよい。つまり、現像後に得られる樹脂パターンは、本発明以外の組成物層、及び／又は、本発明以外の組成物が硬化反応等の変化をしてなる層のみからなっ

ていてもよい。

[0269] 現像工程における露光された組成物層の現像は、アルカリ現像液を用いて行うことができる。

アルカリ現像液としては、例えば、特開平5-072724号公報に記載の現像液等の公知の現像液が使用できる。

アルカリ現像液としては、 $pK_a = 7 \sim 13$ の化合物を0.05～5 mol/L（リットル）の濃度で含むアルカリ水溶液系の現像液が好ましい。アルカリ現像液は、水溶性の有機溶剤及び／又は界面活性剤を含んでもよい。アルカリ現像液としては、国際公開第2015/093271号の段落0194に記載の現像液も好ましい。アルカリ現像液における有機溶剤の含有量は、現像液の全質量に対して、0質量%以上90質量%未満が好ましい。

[0270] 現像方式としては、特に制限されず、パドル現像、シャワー現像、シャワー及びスピン現像、並びに、ディップ現像のいずれであってもよい。シャワー現像とは、露光後の感光性樹脂層に現像液をシャワーにより吹き付けることにより、非露光部を除去する現像処理である。

現像工程の後に、洗浄剤をシャワーにより吹き付け、ブラシで擦りながら、現像残渣を除去することが好ましい。

現像液の液温は特に制限されないが、20～40℃が好ましい。

[0271] [エッチング工程]

回路配線の製造方法は、基板、導電層（基板が有する導電層）、及び、樹脂パターン（より好ましくは、上記貼合工程と、上記露光工程と、上記現像工程とを含む製造方法により製造された樹脂パターン）がこの順で積層された積層体において、樹脂パターンが配置されていない領域にある導電層をエッチング処理する工程（エッチング工程）を含むことが好ましい。

[0272] エッチング工程では、感光性樹脂層から形成された樹脂パターンを、エッチングレジストとして使用し、導電層のエッチング処理を行う。

エッチング処理の方法としては、公知の方法を適用でき、例えば、特開2017-120435号公報の段落0209～0210に記載の方法、特開

2010-152155号公報の段落0048～0054に記載の方法、エッチング液に浸漬するウェットエッチング法、及び、プラズマエッチング等のドライエッチングによる方法が挙げられる。

[0273] ウェットエッチングに用いられるエッチング液は、エッチングの対象に合わせて酸性又はアルカリ性のエッチング液を適宜選択すればよい。

酸性のエッチング液としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、フッ酸、シュウ酸及びリン酸から選択される酸性成分単独の水溶液、並びに、酸性成分と、塩化第2鉄、フッ化アンモニウム及び過マンガン酸カリウムから選択される塩との混合水溶液が挙げられる。酸性成分は、複数の酸性成分を組み合わせた成分であってもよい。

アルカリ性のエッチング液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、有機アミン、及び、有機アミンの塩（テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド等）から選択されるアルカリ成分単独の水溶液、並びに、アルカリ成分と塩（過マンガン酸カリウム等）との混合水溶液が挙げられる。アルカリ成分は、複数のアルカリ成分を組み合わせた成分であってもよい。

[0274] [除去工程]

回路配線の製造方法においては、残存する樹脂パターンを除去する工程（除去工程）を行うことが好ましい。

除去工程は、特に制限されず、必要に応じて行うことができるが、エッチング工程の後に行うことが好ましい。

残存する樹脂パターンを除去する方法としては特に制限されないが、薬品処理により除去する方法が挙げられ、除去液を用いて除去する方法が好ましい。

感光性樹脂層の除去方法としては、液温が好ましくは30～80℃、より好ましくは50～80℃である攪拌中の除去液に、残存する樹脂パターンを有する基板を、1～30分間浸漬する方法が挙げられる。

[0275] 除去液としては、例えば、無機アルカリ成分又は有機アルカリ成分を、水

、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン又はこれらの混合溶液に溶解させた除去液が挙げられる。無機アルカリ成分としては、例えば、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムが挙げられる。有機アルカリ成分としては、第1級アミン化合物、第2級アミン化合物、第3級アミン化合物及び第4級アンモニウム塩化合物が挙げられる。

また、除去液を使用し、スプレー法、シャワー法及びパドル法等の公知の方法により除去してもよい。

[0276] [その他の工程]

回路配線の製造方法は、上述した工程以外の任意の工程（その他の工程）を含んでもよい。例えば、以下の工程が挙げられるが、これらの工程に制限されない。

また、回路配線の製造方法に適用可能な露光工程、現像工程、及びその他の工程としては、特開2006-023696号公報の段落0035～0051に記載の工程が挙げられる。

[0277] <カバーフィルム剥離工程>

転写フィルムがカバーフィルムを備える場合、積層体の製造方法は、転写フィルムからカバーフィルムを剥離する工程を含むことが好ましい。カバーフィルムを剥離する方法は、制限されず、公知の方法を適用することができる。

[0278] <可視光線反射率を低下させる工程>

回路配線の製造方法は、基材が有する複数の導電層の一部又は全ての可視光線反射率を低下させる処理を行う工程を含んでいてもよい。

可視光線反射率を低下させる処理としては、酸化処理が挙げられる。基材が銅を含む導電層を有する場合、銅を酸化処理して酸化銅とし、導電層を黒化することにより、導電層の可視光線反射率を低下させることができる。

可視光線反射率を低下させる処理については、特開2014-150118号公報の段落0017～0025、並びに、特開2013-206315号公報の段落0041、段落0042、段落0048及び段落0058に記

載されており、これらの公報に記載の内容は本明細書に組み込まれる。

[0279] <絶縁膜を形成する工程、絶縁膜の表面に新たな導電層を形成する工程>

回路配線の製造方法は、回路配線の表面に絶縁膜を形成する工程と、絶縁膜の表面に新たな導電層を形成する工程と、を含むことも好ましい。

上記の工程により、第一の電極パターンと絶縁した第二の電極パターンを形成することができる。

絶縁膜を形成する工程としては、特に制限されず、公知の永久膜を形成する方法が挙げられる。また、絶縁性を有する感光性材料を用いて、フォトリソグラフィにより所望のパターンの絶縁膜を形成してもよい。

絶縁膜上に新たな導電層を形成する工程は、特に制限されず、例えば、導電性を有する感光性材料を用いて、フォトリソグラフィにより所望のパターンの新たな導電層を形成してもよい。

[0280] 回路配線の製造方法は、基材の両方の表面にそれぞれ複数の導電層を有する基板を用い、基材の両方の表面に形成された導電層に対して逐次又は同時に回路形成することも好ましい。このような構成により、基材の一方の表面に第一の導電パターン、もう一方の表面に第二の導電パターンを形成したタッチパネル用回路配線を形成できる。また、このような構成のタッチパネル用回路配線を、ロールツーロールで基材の両面から形成することも好ましい。

[0281] [回路配線の用途]

回路配線の製造方法により製造される回路配線は、種々の装置に適用することができる。上記の製造方法により製造される回路配線を備えた装置としては、例えば、入力装置が挙げられ、タッチパネルが好ましく、静電容量型タッチパネルがより好ましい。また、上記入力装置は、有機EL表示装置及び液晶表示装置等の表示装置に適用できる。

[0282] [電子デバイスの製造方法]

本発明は電子デバイスの製造方法にも関する。

上記電子デバイスの製造方法としては、上述の転写フィルムを用いる電子

デバイスの製造方法が好ましい。

なかでも、電子デバイスの製造方法は、上述の積層体の製造方法を含むことが好ましい。

上記電子デバイスとしては、例えば、入力装置等が挙げられ、タッチパネルであることが好ましい。また、上記入力装置は、有機エレクトロルミネッセンス表示装置、液晶表示装置等の表示装置に適用することができる。

[0283] タッチパネルの製造方法としては、基板、導電層（基板が有する導電層）、及び、上記の転写フィルムを用いて製造された樹脂パターンがこの順で積層された積層体において、樹脂パターンが配置されていない領域にある導電層をエッチング処理することにより、タッチパネル用配線を形成する工程を含む方法も好ましく、上記貼合工程と、上記露光工程と、上記現像工程とを含む製造方法により製造される樹脂パターンを使用する方法がより好ましい。

[0284] タッチパネル用配線を形成する工程を含むタッチパネルの製造方法における、各工程の具体的な態様、及び、各工程を行う順序等の実施態様については、上述の「回路配線の製造方法」の項において説明した通りであり、好ましい態様も同様である。

また、タッチパネル用配線を形成する工程を含むタッチパネルの製造方法は、上述した以外の任意の工程（その他の工程）を含んでもよい。

タッチパネル用配線を形成する方法としては、国際公開第2016/190405号の図1に記載の方法も参照できる。

[0285] 上記のタッチパネルの製造方法により、タッチパネル用配線を少なくとも有するタッチパネルが製造される。タッチパネルは、透明基板と、電極と、絶縁層又は保護層とを有することが好ましい。

タッチパネルにおける検出方法としては、抵抗膜方式、静電容量方式、超音波方式、電磁誘導方式、及び、光学方式等の公知の方式が挙げられる。なかでも、静電容量方式が好ましい。

[0286] タッチパネルとしては、いわゆるインセル型（例えば、特表2012-5

17051号公報の図5、図6、図7及び図8に記載のもの）、いわゆるオンセル型（例えば、特開2013-168125号公報の図19に記載のもの、並びに、特開2012-89102号公報の図1及び図5に記載のもの）、OGS（One Glass Solution）型、TOL（Touch-on-Lens）型（例えば、特開2013-54727号公報の図2に記載のもの）、各種アウトセル型（いわゆる、GG、G1・G2、GFF、GF2、GF1及びG1F等）並びにその他の構成（例えば、特開2013-164871号公報の図6に記載のもの）が挙げられる。

タッチパネルとしては、例えば、特開2017-120345号公報の段落0229に記載のものが挙げられる。

実施例

[0287] 以下に実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、及び処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきものではない。

以下の実施例において、特段の断りがない限り、「部」及び「%」は、それぞれ、「質量部」及び「質量%」を意味する。

[0288] 以下、まず、化合物Aの合成例及び各種組成物の調製について説明してから、各組成物の評価結果を示す。

[0289] [化合物Aの合成]

[合成例1～4：高分子化合物Aの合成]

<合成例1>

攪拌機、温度計、還流冷却管、及び窒素ガス導入管を備えた300ミリリットル三口フラスコに、シクロヘキサノン（富士フイルム和光純薬社製）25.0gを仕込んで、80℃まで昇温した。次いで、1H，1H，5H-オクタフルオロペンチルアクリレート（東京化成工業社製）10.40g（36.6ミリモル）、ポリエチレングリコールモノアクリレート（ブレンマーAE-400、 $n \approx 10$ ，日油株式会社製）60.5g（111.8ミリ

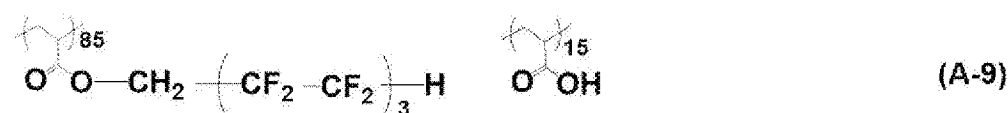
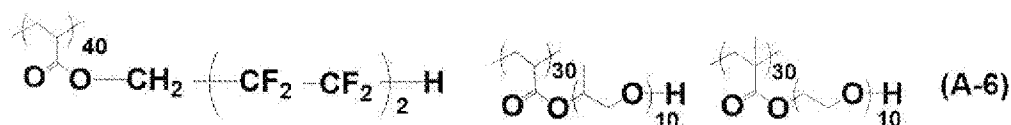
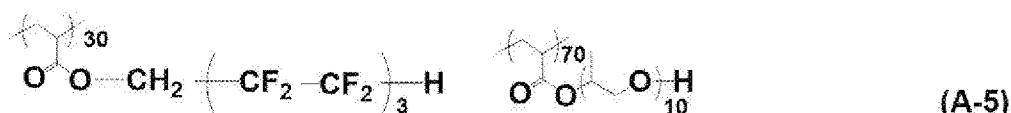
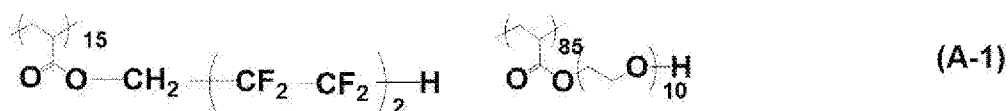
モル)、シクロヘキサノン 25.0 g、及び開始剤「V-601」(富士フィルム和光純薬社製) 0.342 g からなる混合溶液を、180分で滴下が完了するように等速で滴下した。滴下完了後、更に1時間攪拌を続けた後、「V-601」0.342 g とシクロヘキサノン 1.00 g からなる溶液を更に添加した。次いで、添加直後から93℃まで昇温し、更に2時間攪拌を続け、後段に示す重合体A-1のシクロヘキサノン溶液 121.5 g を得た。この重合体の重量平均分子量(Mw)は11000(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(EcoSEC HLC-8320GPC(東ソー社製))により溶離液THF、流速0.35 ml/min、温度40℃の測定条件にてポリスチレン換算で算出、使用カラムはTSK gel Super HZM-H、TSK gel Super HZ4000、TSK gel Super HZ200(東ソー社製))であった。

[0290] <合成例2~4>

合成例1で用いたモノマー及び組成比をそれぞれ変更したこと以外は同様の方法により、重合体A-5、A-6、及びA-9を合成した。

[0291] 以下に、重合体A-1、A-5、A-6、及びA-9の構造を示す。なお、重合体中の構成単位に添えた数値は、重合体の全質量に対する含有量(質量%)を表す。

[0292] [化15]



[0293] 各重合体の重量平均分子量（Mw）、数平均分子量（Mn）、及び分散度（Mw/Mn）は以下の表1に示す通りである。

[0294] [表1]

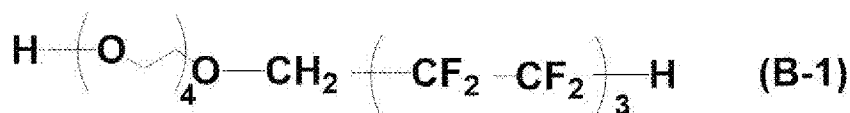
(表1)

重合体の種類	Mw	Mn	Mw/Mn
A-1	11000	5000	2.2
A-5	12000	6030	1.99
A-6	18000	7400	2.43
A-9	9000	3900	2.29

[0295] [合成例5：低分子化合物Aの合成]

文献（「立松等、油化学，1980，Vol.29(1)，p23」及び「立松等、薬学，1976，Vol.25(5)，p287」）を参照して、公知の方法により以下に示す低分子化合物B-1を合成した。

[0296] [化16]



[0297] [実施例1～8、比較例1（組成物がネガ型感光性樹脂組成物である態様での試験）]

[樹脂の製造]

以下の合成例において、以下の略語はそれぞれ以下の化合物を表す。

St：スチレン（富士フィルム和光純薬社製）

MAA：メタクリル酸（富士フィルム和光純薬社製）

MMA：メタクリル酸メチル（富士フィルム和光純薬社製）

BzMA：ベンジルメタクリレート（富士フィルム和光純薬社製）

AA：アクリル酸（東京化成社製）

PGMEA：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（昭和電工社製）

MEK：メチルエチルケトン（三協化学社製）

V-601：ジメチル-2，2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート

) (富士フイルム和光純薬社製)

[0298] <樹脂P-1の合成>

3つ口フラスコにPGMEA (116.5部)を入れ、窒素雰囲気下において90℃に昇温した。St (52.0部)、MMA (19.0部)、MAA (29.0部)、V-601 (4.0部)、及びPGMEA (116.5部)を加えた溶液を、90℃±2℃に維持した上記フラスコ溶液中に2時間かけて滴下した。滴下終了後、上記フラスコ内の溶液を90℃±2℃にて2時間攪拌することで、樹脂P-1 (固形分濃度30.0質量%)を得た。

[0299] <樹脂P-2、P-3の合成>

使用するモノマーの種類及び組成等を下記表2に示す通りに変更し、その他の条件については、樹脂P-1と同様の方法で、樹脂P-2を含む溶液及び樹脂P-3を含む溶液を得た。樹脂P-2を含む溶液及び樹脂P-3を含む溶液の固形分濃度は30質量%とした。

[0300] 以下、表2に、各樹脂の組成 (質量%) 及び重量平均分子量を示す。

なお、樹脂P-1～P-3は、いずれもアルカリ可溶性樹脂に該当する。

表2において、「St」とはスチレンに由来する構成単位を意味し、「BzMA」とはベンジルメタクリレートに由来する構成単位を意味し、「MAA」とはメタクリル酸に由来する構成単位を意味し、「MMA」とはメタクリル酸メチルに由来する構成単位を意味する。

[0301] [表2]

表2	P-1	P-2	P-3
St	52		32
BzMA		81	
MAA	29	19	28
MMA	19		40
重量平均分子量 (Mw)	60000	40000	40000

[0302] [感光性樹脂組成物1～9の調製]

後段に示す表3に記載の処方に従い、これらの成分を攪拌混合することで、感光性樹脂組成物1～9を調製した。

以下に、各感光性樹脂組成物 1 ～ 9 の配合を示す。

表中、各感光性樹脂組成物における、各成分に関する数値は、各成分の添加量（質量部）を示す。

なお、樹脂は、樹脂を含む溶液の形態で各感光性樹脂組成物に添加された。表中における、樹脂の添加量を示す数値は、添加された「樹脂を含む溶液」としての質量である。

以降、混合溶液に含まれた形態で組成物の添加される成分について、特段の断りがない限り同様とする。

表中、「感光性樹脂層の平均膜厚（ μm ）」欄は、各感光性樹脂組成物を用いて試験を行った際に、形成した感光性樹脂層の平均膜厚を示す。試験の詳細については後述する。

[0303]

[表3]

表3		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1
		感光性樹脂組成物 1	感光性樹脂組成物 2	感光性樹脂組成物 3	感光性樹脂組成物 4	感光性樹脂組成物 5	感光性樹脂組成物 6	感光性樹脂組成物 7	感光性樹脂組成物 8	感光性樹脂組成物 9
樹脂	P-1	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00			51.00	50.00
	P-2							59.20		
	P-3						62.20			
重合性化合物	BPE-500	36.20	36.20	36.20	36.20	36.20		27.00	15.00	36.20
	BPE-200						20.00			
	ビスフェノールAの両端にそれぞれ平均15モルのエチレンオキシドと平均2モルのプロピレンオキシドを付加したポリエチレングリコールのジメタクリレート								10.00	
	M-270	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00				5.00
	A-TMPT						6.00		5.00	
	SR-454						9.00		5.00	
	SR-502							4.00		
	A-9300-CL1							7.80	9.77	
	B-C3M	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	1.90	1.10	3.00	7.00
光重合開始剤	SB-PI 701	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.30	0.10	0.30	0.50
	ロイコクリスタルバイオレット	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.66	0.60	0.40
色素	ブリリアントグリーン						0.05		0.02	
	N-フェニルグリシン	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20				0.20
添加剤	CBT-1	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.03	0.03		0.10
	1-(2-ジ-n-ブチルアミノメチル)-5-カルボキシルベンゾトリアゾールと1-(2-ジ-n-ブチルアミノメチル)-6-カルボキシルベンゾトリアゾールの1:1(質量比)混合物								0.10	
	TDP-G	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30				0.30
	Irganox245						0.10	0.10	0.20	
	N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩						0.02	0.01	0.01	
	フェニドン	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01				0.01
	A-1	0.29					0.29	0.29		
	A-5		0.29							
	A-6			0.29						
化合物A又は比較用化合物	A-9				0.29				0.29	
	B-1					0.29				
	メガファックF552									0.29
溶剤	1-メトキシ-2-プロピルアセート	227	227	227	227	227	227	227	227	227
	メチルエチルケトン	340	340	340	340	340	340	340	340	340
感光性樹脂層の平均膜厚(μm)		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

[0304] 表3中、各成分の詳細は以下のとおりである。

- ・BPE-500: 2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシペンタエトキシ)フェニル)プロパン、新中村化学工業社製
- ・BPE-200: 2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシジエトキシ)フェニル)プロパン、新中村化学工業社製

- ・ M-270 : ポリプロピレングリコールジアクリレート ($n \div 12$)、東亜合成社製
- ・ A-TMPT : トリメチロールプロパントリアクリレート、新中村化学工業社製
- ・ SR-454 : エトキシ化 (3) トリメチロールプロパントリアクリレート、アルケマ社製
- ・ SR-502 : エトキシ化 (9) トリメチロールプロパントリアクリレート、アルケマ社製
- ・ A-9300-CL1 : カプロラクトン変性 (メタ) アクリレート化合物、新中村化学工業社製
- ・ B-CIM : 2, 2'-ビス (2-クロロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、Hampford 社
- ・ SB-PI 701 : 4, 4'-ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン、三洋貿易社製
- ・ ロイコクリスタルバイオレット : 東京化成工業社製
- ・ ブリリアントグリーン : 東京化成工業社製
- ・ N-フェニルグリシン : 東京化成工業社製
- ・ CBT-1 : カルボキシベンゾトリアゾール、城北化学社製
- ・ TDP-G : フェノチアジン、川口化学社製
- ・ Irganox 245 : ヒンダードフェノール系酸化防止剤、BASF 社製
- ・ N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩 : 富士フィルム和光純薬社製
- ・ フェニドン : 東京化成工業社製
- ・ F552 : メガファック F552、DIC 社製、化合物 A には該当しないフッ素系界面活性剤
- ・ A-1、A-5、A-6、A-9、B-1 : それぞれ、上述の方法で製造した、重合体 (A-1)、(A-5)、(A-6)、(A-9)、(B-1)

）（いずれも化合物 A に該当する）

[0305] 〔試験〕

＜実施例 1＞

調製した感光性樹脂組成物 1 を、スリット状ノズルを用いて幅 1.0 m で、得られる感光性樹脂層の平均膜厚が指定の膜厚となるように、厚み 16 μ m のポリエチレンテレフタレートフィルム（ルミラー 16 K S 40（東レ株式会社製））に塗布した。

その後、上記ポリエチレンテレフタレートフィルム（仮支持体）を温度が 80℃で、且つ、吸気量と排気量を調整して膜面風速が 3 m / s e c となるように設定した 3 m の乾燥ゾーンを 60 秒間かけて通過させ、仮支持体上に感光性樹脂層（ネガ型感光性樹脂層）を得た。

[0306] ＜実施例 2～8、及び比較例 1＞

使用した感光性樹脂組成物を表 3 に記載の通りに変更した以外は、感光性樹脂組成物 1 と同様にしてそれぞれ感光性樹脂層を作製し、評価した。

[0307] 〔実施例 9、10、比較例 2（組成物が熱可塑性樹脂組成物である態様での試験）〕

〔樹脂 P-4 の合成〕

使用するモノマーの種類及び組成を下記表 4 に示す通りに変更し、その他の条件については、樹脂 P-1 と同様の方法で、樹脂 P-4 を含む溶液を得た。樹脂 P-4 を含む溶液の固形分濃度は 30 質量%とした。

なお、樹脂 P-4 は、アルカリ可溶性樹脂に該当する。

表 4 に樹脂 P-4 の組成（質量%）を示す。表 4 において「B z M A」とはベンジルメタクリレートに由来する構成単位を意味し、「M A A」とはメタクリル酸に由来する構成単位を意味し、「A A」とはアクリル酸に由来する構成単位を意味する。

[0308]

[表4]

表4	P-4
BzMA	75
MAA	10
AA	15
重量平均分子量(Mw)	30,000

[0309] [熱可塑性樹脂組成物 1 ～ 3 の調製]

下記表 5 に示す処方及び配合量（質量部）で混合し、熱可塑性樹脂組成物 1 ～ 3 を調製した。

表中、「熱可塑性樹脂層の平均膜厚（ μm ）」欄は、各熱可塑性樹脂組成物を用いて試験を行った際に、形成した熱可塑性樹脂層の平均膜厚を示す。試験の詳細については後述する。

[0310] [表5]

表5		実施例9	実施例10	比較例2
		熱可塑性樹脂組成物1	熱可塑性樹脂組成物2	熱可塑性樹脂組成物3
樹脂	P-4	42.85	35.15	35.15
	アクリベース FF187（藤倉化成社製）		35.15	35.15
色素	BB-1	0.08		
光酸発生剤	C-1	0.32		
可塑剤 （重合性化合物）	トリシクロデカンジメタノールジアクリレート（A-DCP、新中村化学工業社製）	4.63	6.01	6.01
	カルボキシ基を有するモノマー アロニック スTO-2349（東亜合成社製）	2.31	3.00	3.00
	ウレタンアクリレート8UX-015A（大成ファインケミカル社製）	0.77	1.00	1.00
化合物A又は比較用化合物	A-1（上述の方法で製造した重合体A-1）	0.03	0.03	
	メガファックF551A（DIC社製、化合物Aには該当しないフッ素系界面活性剤）			0.03
溶媒	MEK	39.5	39.5	39.5
	PGMEA	9.51	9.51	9.51
熱可塑性樹脂層の平均膜厚（ μm ）		2.0	7.0	7.0

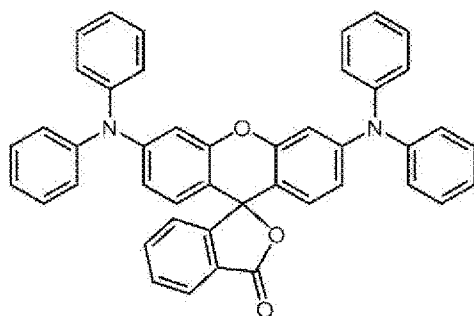
[0311] 表5において、略語はそれぞれ以下の化合物を表す。

[0312] ・P-4：ベンジルメタクリレートに基づく構成単位、メタクリル酸メチルに基づく構成単位、アクリル酸に基づく構成単位を、樹脂の全質量に対して、それぞれ、75質量%、10質量%、及び、15質量%含み、重量平均分子量が30000である樹脂。なお、P-4は、熱可塑性樹脂であるアルカリ可溶性樹脂である樹脂に該当する。また、P-4は、P-4を含む溶液（固形分濃度30.0質量%、溶剤：PGMEA）の形態で、熱可塑性樹脂組成物中に添加された。

・アクリベースFF187：アルカリ可溶性熱可塑性樹脂である樹脂を含む溶液、固形分濃度40質量%、溶剤：PGMEA、藤倉化成社製）

[0313] ・BB-1：下記に示す構造の化合物（酸により発色する色素）

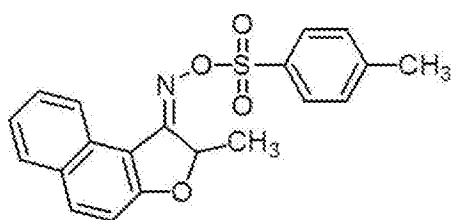
[化17]



BB-1

[0314] ・C-1：下記に示す構造の化合物（光酸発生剤、特開2013-047765号公報の段落0227に記載の化合物、段落0227に記載の方法に従って合成した。）

[化18]



[0315] ・A-1：上述の方法で製造した、重合体（A-1）

[0316] 〔試験〕

＜実施例 9＞

調製した熱可塑性樹脂組成物 1 を、スリット状ノズルを用いて、幅 1.0 m で得られる熱可塑性樹脂層の平均膜厚が指定の膜厚となるように、厚み 16 μ m のポリエチレンテレフタレートフィルム（ルミラー 16 K S 40（東レ株式会社製））に塗布した。

その後、上記ポリエチレンテレフタレートフィルム（仮支持体）を、温度 80℃ で、且つ、吸気量と排気量を調整して膜面風速が 3 m/sec となるように設定した 3 m の乾燥ゾーンを 60 秒間かけて通過させ、仮支持体上に熱可塑性樹脂層 1 を得た。

[0317] ＜実施例 10、及び比較例 2＞

使用した熱可塑性樹脂組成物及び形成される熱可塑性樹脂層の平均膜厚を表 5 に記載の通りに変更した以外は、熱可塑性樹脂組成物 1 と同様にしてそれぞれ熱可塑性樹脂層を作製し、評価した。

[0318] [実施例 11、比較例 3（組成物がネガ型感光性樹脂組成物でもある着色樹脂組成物である態様での試験）]

〔感光性樹脂組成物 10～11 の調製〕

下記表 6 に記載の処方に従い、これらの成分を攪拌混合することで、感光性樹脂組成物 10～11 を調製した。なお、各成分の量の単位は、質量部である。

表中、「感光性樹脂層の平均膜厚（ μ m）」欄は、各感光性樹脂組成物を用いて試験を行った際に、形成した感光性樹脂層の平均膜厚を示す。試験の詳細については後述する。

[0319]

[表6]

表6		実施例11	比較例3
		感光性樹脂 組成物10	感光性樹脂 組成物11
顔料	黒顔料分散物FDK-T-11	186.4	186.4
バインダー	アクリット 8KB-001	182.6	182.6
重合性化合物	A-NOD-N	4.4	4.4
	A-DCP	13.3	13.3
	8UX-015A	8.9	8.9
	KAYARAD DPHAの75wt%PGMEA溶液	3.9	3.9
光重合開始剤	イルガキュアOXE02	7.7	7.7
溶剤	1-メキシ-2-プロピルアセート	195.8	195.8
	メチルエチルケトン	392.5	392.5
添加剤	1, 2, 4-トリアゾール	3.2	3.2
化合物A又は 比較用化合物	A-1(上述の方法で製造した重合体A-1)	0.4	
	メガファックF555A(DIC社製、化合物Aには該 当しないフッ素系界面活性剤)		1.3
感光性樹脂層の平均膜厚(μm)		3.0	3.0

[0320] 表6中に記載の成分の詳細は以下に示すとおりである。

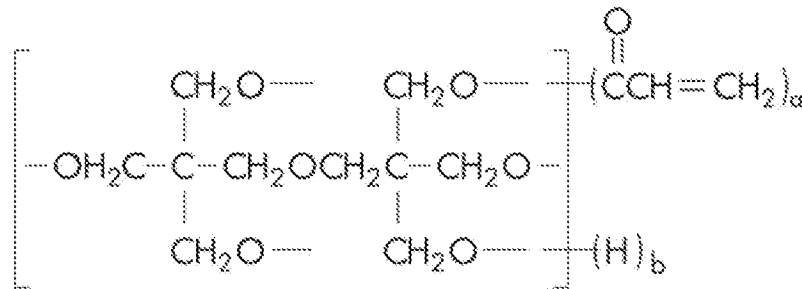
[0321] ー顔料ー

- ・黒顔料分散物 FDK-T-11 : 固形分濃度27質量%の水溶液、顔料
: カーボンブラック、東京インキ社製

ー重合性化合物ー

- ・A-NOD-N : 1, 9-ノナンジオールジアクリレート、新中村化学工業社製
- ・A-DCP : トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、新中村化学工業社製
- ・8UX-015A : ウレタンアクリレート、大成ファインケミカル社製
- ・KAYARAD DPHAの75質量%PGMEA溶液 : KAYARAD DPHA (商品名 : 日本化薬社製) の75質量%プロピレングリコールモノメチルエーテルアセレート溶液。KAYARAD DPHAの組成は下記に示される。

[0322] [化19]



$$\left. \begin{array}{l} a=5, b=1 \\ a=6, b=0 \end{array} \right\} \text{の混合物}$$

[0323] ーバインダー（アルカリ可溶性樹脂）ー

・アクリット 8KB-001：非架橋性のアクリル系バインダー、固形分濃度38質量%、溶剤：PGMEA、大成ファインケミカル社製、アクリット（登録商標）8KB-001）

ー光重合開始剤ー

・Irgacure OXE-02：BASF社製、エタノン，1-〔9-エチル-6-（2-メチルベンゾイル）-9H-カルバゾール-3-イル〕-，1-（o-アセチルオキシム）

ー溶剤ー

・1-メトキシ-2-プロピルアセテート
・メチルエチルケトン

ー添加剤ー

・1，2，4-トリアゾール：東京化成工業社製

ー化合物A又は比較用化合物ー

・Aa-1：上述の方法で製造した、重合体（A-1）
・メガファックF555A：DIC社製、化合物Aには該当しないフッ素系界面活性剤

[0324] [試験]

<実施例11>

調製した感光性樹脂組成物10を、スリット状ノズルを用いて、幅1.0

mで、得られる感光性樹脂層の平均膜厚が指定の膜厚となるように、厚み16 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム（ルミラー16KS40（東レ株式会社製））に塗布した。

その後、上記ポリエチレンテレフタレートフィルム（仮支持体）を、温度80℃、且つ吸気量と排気量を調整して膜面風速が3 m/secとなるように設定した3 mの乾燥ゾーンを60秒間かけて通過させ、仮支持体上に感光性樹脂層（着色樹脂層）を得た。

[0325] <比較例3>

使用した感光性樹脂組成物及び形成される感光性樹脂組成物の平均膜厚を表6に記載の通りに変更した以外は、感光性樹脂組成物10と同様にしてそれぞれ塗布膜を作製し、評価した。

[0326] [実施例12、13、比較例4（組成物がネガ型感光性樹脂組成物である態様での試験）]

〔樹脂の製造〕

<樹脂P-5の合成>

容量2000 mLのフラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（60 g、富士フィルム和光純薬社製）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（240 g、富士フィルム和光純薬社製）を導入した。得られた液体を、攪拌速度250 rpm（round per minute；以下同じ。）で攪拌しつつ90℃に昇温した。

滴下液（1）の調製として、メタクリル酸（107.1 g、三菱レイヨン社製、商品名アクリエステルM）、メタクリル酸メチル（5.46 g、三菱ガス化学社製、商品名MMA）、及びシクロヘキシルメタクリレート（231.42 g、三菱ガス化学社製、商品名CHMA）を混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（60.0 g）で希釈することにより、滴下液（1）を得た。

滴下液（2）の調製として、ジメチル2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）（9.637 g、富士フィルム和光純薬社製、商品名V-6

01) をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (136.56 g) で溶解させることにより、滴下液 (2) を得た。

滴下液 (1) と滴下液 (2) とを同時に3時間かけて、上述した容量2000 mL のフラスコ (詳細には、90℃に昇温された液体が入った容量2000 mL のフラスコ) に滴下した。滴下終了後、1時間おきにV-601 (2.401 g) を上記フラスコに3回添加した。その後90℃で更に3時間攪拌した。

その後、上記フラスコ中に得られた溶液 (反応液) をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (178.66 g) で希釈した。次に、テトラエチルアンモニウムブロミド (1.8 g、富士フィルム和光純薬社製) とハイドロキノンモノメチルエーテル (0.8 g、富士フィルム和光純薬社製) を反応液に添加した。その後、反応液の温度を100℃まで昇温させた。

次に、グリシジルメタクリレート (76.03 g、日油社製、商品名ブレンマーG) を1時間かけて反応液に滴下した。上記反応液を100℃で6時間反応させ、樹脂P-5の溶液を1158 g得た (固形分濃度36.3質量%)。得られた樹脂P-5の重量平均分子量は27000、数平均分子量は15000、酸価は95 mg KOH/gであった。ガスクロマトグラフィーを用いて測定した残存モノマー量はポリマー固形分に対し0.1質量%未満であった。

[0327] <樹脂P-6の合成>

樹脂P-5の合成方法を参考にして、樹脂P-6を得た。

具体的には、樹脂P-5の合成で使用した滴下液 (1) において、モノマーとして、メタクリル酸 (107.1 g)、メタクリル酸メチル (5.46 g)、及びシクロヘキシルメタクリレート (231.42 g) を使用していたのを、下記表7に示すモノマーを使用する構成に変更した。また、グリシジルメタクリレート (76.03 g) についても、下記表7中のMAA-GMAの組成となるように添加量を変更した。

得られた樹脂 P-6 の溶液の固形分濃度は 36.3 質量%であり、樹脂 P-6 の重量平均分子量は 17000 であった。

表 7 に樹脂 P-6 の組成（質量%）を示す。表 7 において「St」とはスチレンに由来する構成単位を意味し、「MAA」とはメタクリル酸に由来する構成単位を意味し、「MMA」とはメタクリル酸メチルに由来する構成単位を意味する。また、「MAA-GMA」は、メタクリル酸に由来する構成単位に対してグリシジルメタクリレートが付加した構成単位を表す。

[0328] [表7]

表7	P-6
St	47.7
MAA-GMA	32
MAA	19
MMA	1.3
重量平均分子量(Mw)	17000

[0329] なお、樹脂 P-5、P-6 はいずれのアルカリ可溶性樹脂に該当する。樹脂 P-5 及び P-6 は、それぞれ樹脂を含む溶液の形態で、感光性樹脂組成物中に添加された。

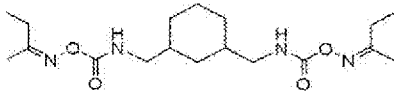
[0330] [ブロックイソシアネート化合物の合成]

＜ブロックイソシアネート化合物 Q-1 の合成＞

窒素気流下、ブタノンオキシム（出光興産社製）（453 g）をメチルエチルケトン（700 g）に溶解させた。得られた溶液に、氷冷下、1,3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（cis, trans 異性体混合物、三井化学社製、タケネート 600）（500 g）を 1 時間かけて滴下し、滴下後更に 1 時間反応させた。その後、上記溶液を 40℃ に昇温して 1 時間反応させた。¹H-NMR（Nuclear Magnetic Resonance）及び HPLC（High Performance Liquid Chromatography）にて反応が完結したことを確認し、ブロックイソシアネート化合物 Q-1（下記式参照）のメチルエチルケトン溶液（固形分濃度 57.7 質量%）を得た。

なお、ブロックイソシアネート化合物Q-1は、ブロックイソシアネート化合物Q-1を含む溶液の形態で感光性樹脂組成物中に添加された。

[0331] [化20]

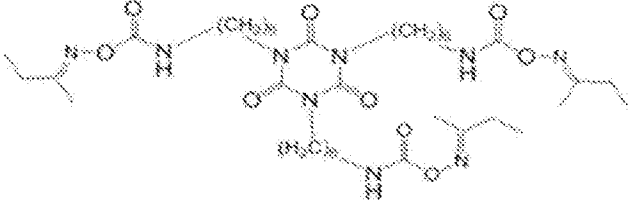
ブロックイソシアネート化合物	構造	NCO価[mmol/g]
Q-1		5.4

[0332] <ブロックイソシアネート化合物Q-8の合成>

ブロックイソシアネート化合物Q-1の合成方法を参考にして、ブロックイソシアネート化合物Q-8（下記式参照）のメチルエチルケトン溶液（固形分濃度75.0質量%）を得た。

なお、ブロックイソシアネート化合物Q-8は、ブロックイソシアネート化合物Q-8を含む溶液の形態で感光性樹脂組成物中に添加された。

[0333] [化21]

Q-8		3.9
-----	--	-----

[0334] [感光性樹脂組成物12～14の調製]

下記表8に記載の処方に従い、これらの成分を攪拌混合することで、感光性樹脂組成物12～14を調製した。なお、各成分の量の単位は、質量部である。

表中、「感光性樹脂層の平均膜厚（ μm ）」欄は、各感光性樹脂組成物を用いて試験を行った際に、形成した感光性樹脂層の平均膜厚を示す。試験の詳細については後述する。

[0335]

[表8]

表8		実施例12	実施例13	比較例4
		感光性樹脂組成物 12	感光性樹脂組成物 13	感光性樹脂組成物 14
重合性化合物	トリシクロデカンジメタノールジアクリレート (A-DCP、新中村化学工業社製)	5.60	18.26	5.60
	1,9-ノナンジオールジアクリレート (A-NOD-N (新中村化学工業社製))		2.79	
	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (A-DPH (新中村化学工業社製))		8.15	
	カルボキシ基を有するモノマー アロニックスTO-2349 (東亜合成社製)	0.93	3.04	0.93
	ウレタンアクリレート8UX-015A (大成ファインケミカル社製)	2.80		2.80
アルカリ可溶性樹脂	P-5	42.85		42.85
	P-6		49.03	
光重合開始剤	1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]エタノン-1-(O-アセチルオキシム) (OXE-02、BASF社製)	0.11	0.37	0.11
	2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン (Irgacure907、BASF製)	0.21	0.74	0.21
添加剤	デュラネートTPA-B80E (ブロックイソシアネート化合物、旭化成ケミカルズ社製)	4.53		4.53
	ブロックイソシアネート化合物Q-1		2.97	
	ブロックイソシアネート化合物Q-8		12.50	
	N-フェニルグリシン (東京化成工業(株)製)	0.03	0.10	0.03
	ベンゾイミダゾール (東京化成工業(株)製)	0.09	0.13	0.09
	イソチンアミド (東京化成工業(株)製)		0.52	
	SMA EF-40 (スチレン/無水マレイン酸=4:1 (モル比) の共重合体、酸無水物価1.94mmol/g、Mw10500、Cray Valley社製)		1.20	
	A-1 (上述の方法で製造した重合体A-1)	0.16	0.16	-
溶剤	メチルエチルケトン	42.69	42.69	42.69
	感光性樹脂層の平均膜厚 (μm)	8.0	5.0	8.0

[0336] [試験]

<実施例12>

厚み16 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム (ルミラー16KS40 (東レ株式会社製)) の仮支持体の上に、スリット状ノズルを用いて、乾燥後の感光性組成物層の平均膜厚が指定の膜厚となるように、感光性樹脂組成物の塗布量を調整し、感光性樹脂組成物12を塗布した。

次に、上記仮支持体を、温度が80℃、且つ、吸気量と排気量を調整して膜面風速が3 m／secとなるように設定した3 mの乾燥ゾーンを60秒間かけて通過させ、上記仮支持体上に感光性樹脂層（ネガ型感光性樹脂層）を形成した。

[0337] <実施例13、比較例4>

感光性樹脂組成物及び形成される感光性樹脂層の平均膜厚を表8に記載の通りに変更した以外は、感光性樹脂組成物12と同様にしてそれぞれ塗布膜を作製し、評価した。

[0338] [塗布性の評価]

上述のように各組成物（感光性樹脂組成物等）を用いて組成物層（感光性樹脂層等）を形成した際における組成物の塗布性を、塗りつけから乾燥までの様子を観察してA～Eの5段階で評価した。A～Eの意は以下の通りである。なお、C以上が実用レベルである。

A：塗りつけ直後から全面にわたって、全く均一に塗布され、塗布性は極めて良好である。

B：塗りつけ直後は塗布液膜両端部数mmのみ僅かに厚塗りとなるが、乾燥までにレベリングし塗布性は良好である。

C：塗りつけ直後は僅かにムラが見られるが、塗布液膜両端部数mm以外は乾燥までにレベリングし、塗布性は普通である。

D：塗りつけ直後はハジキはないがムラが見られ、乾燥までレベリングせず、塗布性は悪い。

E：塗布直後、全面にハジキが生じたり、塗りつけられなかったり、塗布性は極めて悪い。

[0339] 表9に評価の結果を示す。

下記において、「使用化合物」とは、組成物に含まれる化合物A又は比較用化合物の種類を示す。

[0340]

[表9]

表9	組成物	使用化合物	塗布面状
実施例1	感光性樹脂組成物1	A-1	A
実施例2	感光性樹脂組成物2	A-5	B
実施例3	感光性樹脂組成物3	A-6	B
実施例4	感光性樹脂組成物4	A-9	C
実施例5	感光性樹脂組成物5	B-1	C
実施例6	感光性樹脂組成物6	A-1	A
実施例7	感光性樹脂組成物7	A-1	A
実施例8	感光性樹脂組成物8	A-9	C
比較例1	感光性樹脂組成物9	F552	D
実施例9	熱可塑性樹脂組成物1	A-1	A
実施例10	熱可塑性樹脂組成物2	A-1	A
比較例2	熱可塑性樹脂組成物3	F551A	D
実施例11	感光性樹脂組成物10	A-1	A
比較例3	感光性樹脂組成物11	F555A	D
実施例12	感光性樹脂組成物12	A-1	A
実施例13	感光性樹脂組成物13	A-1	A
比較例4	感光性樹脂組成物14	F551A	D

[0341] 実施例の結果より、本発明の組成物は塗布性に優れ、均質性の高い膜が作製可能であることが確認された。

なかでも、組成物が、ポリ（オキシアルキレン）構造を有する高分子化合物Aを含む場合、塗布性がより優れることが確認された。

なかでも、組成物が、ポリ（オキシアルキレン）構造を有し、且つ、重量平均分子量が5,000～11,500以下の高分子化合物Aである場合、塗布性がより優れることが確認された。

[0342] [転写フィルムの作製及びその使用例]

[転写フィルムの作製及びその使用例1：実施例14]

実施例9にて調製した熱可塑性樹脂組成物1を、スリット状ノズルを用いて幅1.0mで、乾燥後の組成物層の平均膜厚が2.0 μ mとなるように、厚み16 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム（ルミラー16KS4

0 (東レ株式会社製)) に塗布し、80℃かつ吸気量と排気量を調整して膜面風速が0.2 m/secとなるように設定した3 mの乾燥ゾーンを60秒間かけて通過させ、仮支持体と熱可塑性樹脂層の積層体Aを得た。

続いて、作製した積層体Aの熱可塑性樹脂層上に、スリット状ノズルを用いて、幅1.0 mで、乾燥後の組成物層の平均膜厚が1.0 μmとなるように塗布量を調整し、後述する水溶性樹脂組成物を塗布した。その後、上記積層体Aを、温度が100℃、且つ、吸気量と排気量を調整して膜面風速が3 m/secとなるように設定した3 mの乾燥ゾーンを60秒間かけて通過させ、上記熱可塑性樹脂層上に水溶性樹脂層が形成された積層体Bを得た。

[0343] (水溶性樹脂組成物)

下記処方に従い、これらの成分を攪拌混合することで、水溶性樹脂組成物を調製した。

・水溶性樹脂 (「PVA 205」、クラレ社製)	32.2 質量部
・水溶性樹脂 (ポリビニルピロリドン、日本触媒社製)	14.9 質量部
・メガファックF444 (DIC社製)	0.01 質量部
・イオン交換水	524.0 質量部
・メタノール (三菱ガス化学社製)	429.0 質量部

[0344] 続いて、作製した積層体Bの水溶性樹脂層上に、スリット状ノズルを用いて、幅1.0 mで、乾燥後の組成物層の平均膜厚が2.0 μmとなるように塗布量を調整し、実施例1で調製した感光性樹脂組成物1を塗布した。その後、上記積層体Bを、温度が80℃且つ吸気量と排気量を調整して膜面風速が0.2 m/secとなるように設定した3 mの乾燥ゾーンを60秒間かけて通過させ、上記水溶性樹脂層上に感光性樹脂層が形成された積層体を得た。

最後にカバーフィルムとして厚み16 μmのポリエチレンテレフタレートフィルム (ルミラー16KS40 (東レ株式会社製)) を圧着して転写フィルムを作製した (実施例14)。

[0345] 厚さ100 μmのポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム上に、

スパッタ法にて厚さ200nmの銅層を設け、銅層付きPET基板を用意した。

作製した転写フィルムを巻き出した後、ラミロール温度100℃、線圧1.0MPa、線速度4.0m/minのラミネート条件で、上記銅層付きPET基板にラミネートした。その際、カバーフィルムを剥がして、転写フィルム中の感光性樹脂層が銅層と接触するように、ラミネートを実施した。仮支持体を剥離せずにラインアンドスペースパターンマスク(Duty比1:1、線幅20μm)を介して超高圧水銀灯で露光後、仮支持体を剥離して現像した。現像は25℃の1.0%炭酸ナトリウム水溶液を用い、シャワー現像で30秒行った。上記方法にてラインアンドスペースパターンを形成したときに、良好な解像性を示した。

[0346] [転写フィルムの作製及びその使用例2：実施例15]

厚み16μmのポリエチレンテレフタレートフィルム(ルミラー16KS40(東レ株式会社製))の仮支持体の上に、スリット状ノズルを用いて、幅1.0mで、乾燥後の感光性組成物層の厚みが8.0μmとなるように、感光性樹脂組成物の塗布量を調整し、実施例12で調製した感光性樹脂組成物12を塗布した。次に、得られた仮支持体を80℃かつ吸気量と排気量を調整して膜面風速が0.2m/secとなるように設定した3mの乾燥ゾーンを60秒間かけて通過させ、仮支持体と感光性樹脂層の積層体Cを得た。

続いて、作製した積層体Cの感光性樹脂層上に、スリット状ノズルを用いて、幅1.0mで、乾燥後の組成物層の平均膜厚が80nmとなるように塗布量を調整し、後述する樹脂組成物(屈折率調整層形成用組成物)を塗布した。その後、上記積層体Cを、温度が80℃、且つ、吸気量と排気量を調整して膜面風速が3m/secとなるように設定した3mの乾燥ゾーンを60秒間かけて通過させ、上記感光性樹脂層上に屈折率調整層が形成された積層体を得た。

[0347] 最後にカバーフィルムとして厚み16μmのポリエチレンテレフタレートフィルム(ルミラー16KS40(東レ株式会社製))を圧着して転写フィルム

を作製した（実施例 15）。

[0348] （屈折率調整層形成用組成物）

下記処方に従い、これらの成分を攪拌混合することで、屈折率調整層形成用組成物を調製した。なお、下記屈折率調整層形成用組成物は、屈折率調整層を形成するために用いられる。

・ ナノユース OZS-30M（ZrO₂ 粒子（酸化スズ含有）メタノール分散液（不揮発分 30.5 質量%）、日産化学工業社製） 4.

34 質量部

・ アンモニア水（25 質量%）	7.84 質量部
・ 後述の合成法により得られた重合体 P-7	0.21 質量部
・ アルフォン UC-3920（東亜合成社製）	0.08 質量部
・ アロニックス TO-2349（東亜合成社製）	0.03 質量部
・ ベンゾトリアゾール BTLX（城北化学工業社製）	0.03 質量部
・ モノイソプロパノールアミン	0.02 質量部
・ メガファック F444（DIC 社製）	0.01 質量部
・ イオン交換水	21.7 質量部
・ メタノール	65.8 質量部

[0349] （重合体 P-7 の合成）

3 つ口フラスコにプロピレングリコールモノメチルエーテル（270.0 g）を導入し、攪拌しつつ窒素気流下で 70℃ に昇温させた。

一方、アリルメタクリレート（45.6 g、富士フイルム和光純薬株式会社）及びメタクリル酸（14.4 g）を、プロピレングリコールモノメチルエーテル（270.0 g）に溶解させ、更に V-65（3.94 g、富士フイルム和光純薬株式会社）を溶解させることで滴下液を作成し、上記フラスコ中へ 2.5 時間かけて滴下を行った。そのまま 2.0 時間、攪拌状態を保持し反応を行った。その後、上記フラスコの内容物の温度を室温まで戻し、上記フラスコの内容物を攪拌状態のイオン交換水 2.7 L へ滴下し、再沈殿

を実施し、研濁液を得た。ろ紙を引いたヌッチェ（ブフナー漏斗）にて研濁液をろ過し、濾過物を更にイオン交換水で洗浄し、湿潤状態の粉体を得た。45℃の送風乾燥にかけ、恒量になったことを確認し、粉体として収率70%で樹脂A-7を得た。ガスクロマトグラフィーを用いて測定した残存モノマー量はポリマー固形分に対し0.1質量%未満であった。

[0350] 得られた転写フィルムから保護フィルムを剥離してから、145℃30分間の熱処理をした東洋紡（株）製ポリエチレンテレフタレートフィルムのコスモシャインA4300（厚み50μm）の両方の面の上にラミネートし、仮支持体／感光性組成物層／屈折率調整層／コスモシャインA4300（厚み50μm）／屈折率調整層／感光性組成物層／仮支持体の層構造を有する積層体を形成した。ラミネートの条件は、ラミロール温度110℃、線圧3N/cm、搬送速度2m/分とした。

その後、超高圧水銀灯を有するプロキシミティー型露光機（日立ハイテク電子エンジニアリング（株）製）を用いて、仮支持体を介して露光量100mJ/cm²（i線）で両面を全面露光した。両面の仮支持体を剥離してから、更に露光量400mJ/cm²（i線）で両面露光した後、145℃、25分間のポストバークを行うことにより、感光性組成物層を硬化させて硬化膜を形成した。

このようにして、厚さ10μmの硬化膜／屈折率調整層／コスモシャインA4300（厚み50μm）／屈折率調整層／厚さ10μmの硬化膜からなる試料を得た。それらは膜均一性に優れており、表面反射ムラは観測されず良好であった。

[0351] [転写フィルムの作製及びその使用例3：実施例16]

実施例1で調製した感光性樹脂組成物1を、スリット状ノズルを用いて幅1.0mで、乾燥後の組成物層の平均膜厚が2.0μmとなるように、厚み16μmのポリエチレンテレフタレートフィルム（ルミラー16KS40（東レ株式会社製））に塗布し、80℃かつ吸気量と排気量を調整して膜面風速が0.2m/secとなるように設定した3mの乾燥ゾーンを60秒間かけて

通過させ、仮支持体と感光性樹脂層の積層体Aを得た。

次いでカバーフィルムとして厚み16 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム（ルミラー16KS40（東レ株式会社製）を圧着して転写フィルムを作製した（実施例16）。

[0352] 厚さ100 μ mのポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上に、スパッタ法にて厚さ200nmの銅層を設け、銅層付きPET基板を用意した。

作製した転写フィルムを巻き出した後、ラミロール温度100℃、線圧1.0MPa、線速度4.0m/minのラミネート条件で、上記銅層付きPET基板にラミネートした。その際、カバーフィルムを剥がして、転写フィルム中の感光性樹脂層が銅層と接触するように、ラミネートを実施した。仮支持体を剥離せずにラインアンドスペースパターンマスク（Duty比 1:1、線幅20 μ m）を介して超高圧水銀灯で露光後、仮支持体を剥離して現像した。現像は25℃の1.0%炭酸ナトリウム水溶液を用い、シャワー現像で30秒行った。上記方法にてラインアンドスペースパターンを形成したときに、良好な解像性を示した。

符号の説明

- [0353] 10 仮支持体
12 熱可塑性樹脂層
14 中間層
16 ネガ型感光性樹脂層
18 カバーフィルム
100 転写フィルム

請求の範囲

[請求項1] アルカリ可溶性樹脂と、重合性化合物と、化合物 A と、を含み、前記化合物 A が、下記一般式（1）で表される基を有する化合物である、組成物。

一般式（1）： $*-CF_2-H$

式中、*は、結合位置を表す。

[請求項2] 前記化合物 A が、下記一般式（2）で表される基を有する化合物である、請求項 1 に記載の組成物。

一般式（2）： $*-CF_2-CF_2-H$

式中、*は、結合位置を表す。

[請求項3] 前記化合物 A が、下記一般式（3）で表される基を有する化合物である、請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

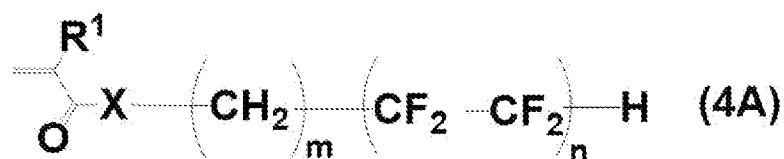
一般式（3）： $*-(CH_2)_m-(CF_2-CF_2)_n-H$

式中、m 及び n は、それぞれ独立に、1～6 の整数を表す。*は、結合位置を表す。

[請求項4] 前記化合物 A が、重量平均分子量が 5,000 以上の高分子化合物である、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の組成物。

[請求項5] 前記化合物 A が高分子化合物であって、
前記高分子化合物が、下記一般式（4A）で表されるモノマーに由来する構成単位を含む、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の組成物。

[化1]

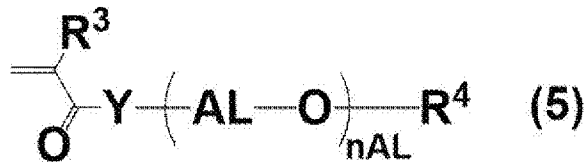


式中、 R^1 は、水素原子又はメチル基を表す。Xは、酸素原子、硫黄原子、又は $-N(R^2)-$ を表す。m 及び n は、それぞれ独立に、1～6 の整数を表す。 R^2 は、水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル

基を表す。

[請求項6] 前記高分子化合物が、更に、下記一般式（5）で表されるモノマーに由来する構成単位を含む、請求項5に記載の組成物。

[化2]

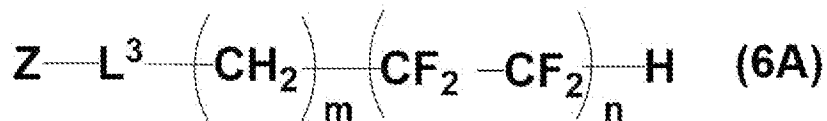


式中、 R^3 は、水素原子又はメチル基を表す。Yは、酸素原子、硫黄原子、又は $\text{---N}(\text{R}^5)\text{---}$ を表す。ALは、置換基を有していてもよいアルキレン基を表す。 $n\text{AL}$ は、2以上の整数を表す。 R^4 は、水素原子又は置換基を表す。 R^5 は、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。

[請求項7] 前記化合物Aの分子量が2,000以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の組成物。

[請求項8] 前記化合物Aが、下記一般式（6A）で表される化合物である、請求項1～3及び7のいずれか1項に記載の組成物。

[化3]



式中、Zは、1価の有機基を表す。 L^3 は、酸素原子、硫黄原子、又は $\text{---N}(\text{R}^6)\text{---}$ を表す。m及びnは、それぞれ独立に、1～6の整数を表す。 R^6 は、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。

[請求項9] 前記Zが、置換基を有していてもよいポリ（オキシアルキレン）構造部位を含む1価の有機基を表す、請求項8に記載の組成物。

[請求項10] 更に、重合開始剤を含む、請求項1～9のいずれか1項に記載の組成物。

[請求項11] 前記アルカリ可溶性樹脂が、熱可塑性樹脂である、請求項1～9の

いずれか 1 項に記載の組成物。

[請求項12] 更に、黒色粒子を含む、請求項 1 ～ 1 1 のいずれか 1 項に記載の組成物。

[請求項13] 仮支持体と、1 層以上の組成物層とを有する転写フィルムであって、

前記組成物層の少なくとも 1 層が、請求項 1 ～ 1 2 のいずれか 1 項に記載の組成物を用いて形成された層である、転写フィルム。

[請求項14] 請求項 1 3 に記載の転写フィルムが有する前記仮支持体とは反対側の表面に基板を接触させて、前記転写フィルムと前記基板とを貼り合せ、転写フィルム付き基板を得る貼合工程と、

前記組成物層をパターン露光する露光工程と、

露光された前記組成物層を現像して樹脂パターンを形成する現像工程と、

更に、貼合工程と露光工程との間、又は、露光工程と現像工程との間に、転写フィルム付き基板から仮支持体を剥離する剥離工程と、を含む、積層体の製造方法。

[請求項15] 請求項 1 3 に記載の転写フィルムが有する前記仮支持体とは反対側の表面を、導電層を有する基板に接触させて、前記転写フィルムと前記導電層を有する基板とを貼り合せ、転写フィルム付き基板を得る貼合工程と、

前記組成物層をパターン露光する露光工程と、

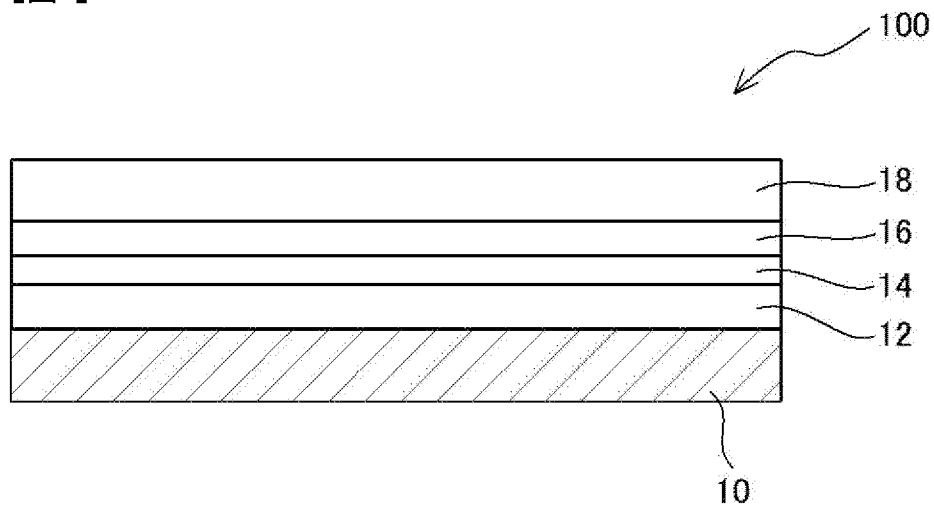
露光された前記組成物層を現像して樹脂パターンを形成する現像工程と、

前記樹脂パターンが配置されていない領域における前記導電層をエッチング処理するエッチング工程と、

更に、貼合工程と露光工程との間、又は、露光工程と現像工程との間に、転写フィルム付き基板から仮支持体を剥離する剥離工程と、を含む、回路配線の製造方法。

- [請求項16] 請求項14に記載の積層体の製造方法を含む電子デバイスの製造方法であって、
- 前記電子デバイスが前記樹脂パターンを硬化膜として含む、電子デバイスの製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/027251

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 265/06(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/027(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i; H05K 3/06(2006.01)i

FI: G03F7/004 501; G03F7/004 512; G03F7/027 502; H05K3/06 J;
C08F265/06; G03F7/20 501; G03F7/004 505

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F265/06; G03F7/004; G03F7/027; G03F7/20; H05K3/06

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2018-010856 A (JSR CORPORATION) 18 January 2018 (2018-01-18) paragraphs [0024], [0092], [0116]-[0161], examples 1-7, 11-12	1-5, 7-8, 10-14 6, 9, 15
X A	JP 2015-071743 A (FUJIFILM CORPORATION) 16 April 2015 (2015-04-16) paragraphs [0053], [0193]-[0206], [0349]-[0410], example 18	1-8, 10-14 9, 15
X A	WO 2017/002430 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 05 January 2017 (2017-01-05) paragraphs [0395], [0500]-[0587], examples	1-5, 7-8, 10-11, 13-15 6, 9, 12
A	JP 2013-122479 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 20 June 2013 (2013-06-20) examples	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 September 2021 (07.09.2021)

Date of mailing of the international search report
21 September 2021 (21.09.2021)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/027251

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2018-010856 A	18 Jan. 2018	KR 10-2018-0003431 A	
JP 2015-071743 A	16 Apr. 2015	US 2016/0154303 A1 paragraphs [0187], [0376]-[0408], [0643]-[0805], example 18	
		EP 3042934 A1	
		TW 201510019 A	
		CN 105358628 A	
		KR 10-2016-0025612 A	
WO 2017/002430 A1	05 Jan. 2017	TW 201702743 A	
JP 2013-122479 A	20 Jun. 2013	US 2013/0149493 A1 examples	
		EP 2602660 A1	
		KR 10-2013-0065613 A	
		TW 201341958 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 265/06(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/027(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i; H05K 3/06(2006.01)i FI: G03F7/004 501; G03F7/004 512; G03F7/027 502; H05K3/06 J; C08F265/06; G03F7/20 501; G03F7/004 505		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08F265/06; G03F7/004; G03F7/027; G03F7/20; H05K3/06 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年 国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2018-010856 A (JSR株式会社) 18.01.2018 (2018-01-18) [0024], [0092], [0116] - [0161], 実施例1-7, 11-12	1-5, 7-8, 10-14 6, 9, 15
X A	JP 2015-071743 A (富士フイルム株式会社) 16.04.2015 (2015-04-16) [0053], [0193] - [0206], [0349] - [0410], 実施例18	1-8, 10-14 9, 15
X A	WO 2017/002430 A1 (富士フイルム株式会社) 05.01.2017 (2017-01-05) [0395], [0500] - [0587], 実施例	1-5, 7-8, 10-11, 13-15 6, 9, 12
A	JP 2013-122479 A (信越化学工業株式会社) 20.06.2013 (2013-06-20) 実施例	1-15
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 07.09.2021		国際調査報告の発送日 21.09.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 塚田 剛士 2H 8359 電話番号 03-3581-1101 内線 3231

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/027251

引用文献			公表日	パテントファミリー文献		公表日
JP	2018-010856	A	18.01.2018	KR 10-2018-0003431	A	
JP	2015-071743	A	16.04.2015	US 2016/0154303	A1	
				[0187], [0376]-[0408],		
				[0643]-[0805], Example 18		
				EP 3042934	A1	
				TW 201510019	A	
				CN 105358628	A	
				KR 10-2016-0025612	A	
WO	2017/002430	A1	05.01.2017	TW 201702743	A	
JP	2013-122479	A	20.06.2013	US 2013/0149493	A1	
				Examples		
				EP 2602660	A1	
				KR 10-2013-0065613	A	
				TW 201341958	A	