



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117897660 A

(43) 申请公布日 2024.04.16

(21) 申请号 202280058900.4

(22) 申请日 2022.08.16

(30) 优先权数据

2021-141575 2021.08.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.02.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/030955 2022.08.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/032656 JA 2023.03.09

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 山口圭吾 儿玉邦彦

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

专利代理师 薛海蛟

(51) Int.Cl.

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/033 (2006.01)

H05K 3/06 (2006.01)

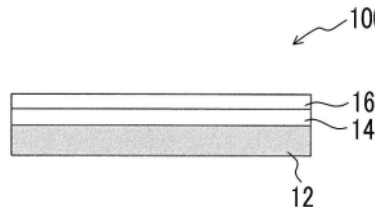
权利要求书3页 说明书44页 附图1页

(54) 发明名称

感光性组合物、转印膜、图案形成方法、电路布线的制造方法、触摸面板的制造方法

(57) 摘要

本发明的课题在于提供一种在利用包括波长365nm的光的照射光进行曝光时分辨率优异且所形成的图案的低介电性也优异的感光性组合物。并且,本发明的另一课题在于提供一种转印膜、图案形成方法、电路布线的制造方法及触摸面板的制造方法。本发明的感光性组合物含有具有羧基的化合物A及在波长365nm处的摩尔吸光系数大于 $1000(\text{cm} \cdot \text{mol}/\text{L})^{-1}$ 的化合物B,通过光化射线或放射线的照射上述羧基的含量减少。



1. 一种感光性组合物,其含有:
具有羧基的化合物A;及
在波长365nm处的摩尔吸光系数大于 $1000(\text{cm} \cdot \text{mol}/\text{L})^{-1}$ 的化合物B,
通过光化射线或放射线的照射所述羧基的含量减少。
2. 根据权利要求1所述的感光性组合物,其中,
所述化合物B在波长365nm处的摩尔吸光系数为 $3000(\text{cm} \cdot \text{mol}/\text{L})^{-1}$ 以上。
3. 根据权利要求1或2所述的感光性组合物,其中,
所述化合物B的极大吸收波长在300nm~400nm的范围内。
4. 根据权利要求1或2所述的感光性组合物,其中,
所述化合物B为具有通过曝光而使所述化合物A所含的所述羧基的量减少的结构的化合物。
5. 根据权利要求4所述的感光性组合物,其中,
所述化合物B为具有能够在光激发状态下从所述化合物A所含的所述羧基接受电子的结构的化合物。
6. 根据权利要求3所述的转印膜,其中,
所述化合物B为具有能够在光激发状态下从所述化合物A所含的所述羧基接受电子的结构的化合物,
相对于所述化合物A所含的羧基的总数,所述化合物B所含的能够接受所述电子的结构的总数为5摩尔%以上。
7. 根据权利要求1或2所述的感光性组合物,其中,
所述化合物B为任选地具有取代基的芳香族化合物。
8. 根据权利要求1或2所述的感光性组合物,其中,
所述化合物B为任选地具有取代基的多环芳香环化合物。
9. 根据权利要求1或2所述的感光性组合物,其不含在580nm~800nm内具有极大吸收波长的化合物C、或者
当含有所述化合物C时,相对于所述化合物A的含量,所述化合物C的含量小于10质量%。
10. 根据权利要求1或2所述的感光性组合物,其中,
所述化合物A为含有选自源自丙烯酸的重复单元及源自甲基丙烯酸的重复单元组成的组中的1种以上的聚合物。
11. 根据权利要求1或2所述的感光性组合物,其不含具有烯属不饱和基团的聚合性化合物、或者
当含有所述聚合性化合物时,相对于组合物的总固体成分,所述聚合性化合物的含量为30质量%以下。
12. 根据权利要求1或2所述的感光性组合物,其不含具有烯属不饱和基团的聚合性化合物、或者
当含有所述聚合性化合物时,相对于组合物的总固体成分,所述聚合性化合物的含量为0.5质量%以下。
13. 根据权利要求1或2所述的感光性组合物,其中,

相对于所述化合物A的含量100质量份的所述化合物B的含量大于0质量份且为50质量份以下。

14. 根据权利要求1或2所述的感光性组合物,其中,

相对于所述化合物A的含量100质量份的所述化合物B的含量为10质量份~50质量份。

15. 根据权利要求1或2所述的感光性组合物,其中,

在对由所述感光性组合物形成的感光性层实施下述图案形成条件A而形成图案时,由下述式(F1)表示的膜减少量为50%以下,并且

在对由所述感光性组合物形成的感光性层实施下述膜形成条件B而形成膜时,在25℃50%RH环境下测量的所述膜在28GHz下的相对介电常数为3.5以下,

式(F1):膜减少量(%) = { (曝光前的感光性层的厚度 - 所形成的图案的凸部的厚度) / 曝光前的感光性层的厚度 } × 100

《图案形成方法A》

将感光性组合物以干燥后的厚度达到3.0μm的方式涂布于基材上而形成涂膜,并将所获得的涂膜在100℃下干燥2分钟而形成感光性层,接着,使用超高压汞灯,在用365nm的照度计测量的累计曝光量达到500mJ/cm²的条件下,隔着具有线尺寸为1μm且线/空间为1/1的线与空间图案的掩模,对感光性层进行曝光,而且,对曝光后的感光性层,在液温23℃的1质量%碳酸钠水溶液中浸渍35秒钟进行显影,并用纯水冲洗20秒钟,进而吹入空气以去除水分,

《膜形成方法B》

将感光性组合物以干燥后的厚度达到5.0μm的方式涂布于基材上而形成涂膜,并将所获得的涂膜在100℃下干燥2分钟而形成感光性层,接着,使用超高压汞灯,在用365nm的照度计测量的累计曝光量达到500mJ/cm²的条件下,对感光性层进行曝光。

16. 一种转印膜,其依次具有:

临时支承体;及

由权利要求1或2所述的感光性组合物形成的感光性层。

17. 一种图案形成方法,其依次包括:

使用权利要求1或2所述的感光性组合物在基材上形成感光性层的工序;

对所述感光性层进行图案曝光的工序;及

使用碱性显影液对经曝光的所述感光性层进行显影而形成图案的工序。

18. 一种电路布线的制造方法,其依次包括:

使用权利要求1或2所述的感光性组合物在具有导电层的基板上形成感光性层的工序;

对所述感光性层进行图案曝光的工序;

使用碱性显影液对经曝光的所述感光性层进行显影而形成图案的工序;

对未配置有所述图案的区域中的所述导电层进行蚀刻的工序或进行镀覆的工序;

剥离所述图案的工序;及

进一步地,当具有所述进行镀覆的工序时,去除通过剥离所述图案的工序而露出的所述导电层,在所述基板上形成布线图案的工序。

19. 一种触摸面板的制造方法,其依次包括:

使用权利要求1或2所述的感光性组合物在具有导电层的基板上形成感光性层的工序;

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

20. 一种图案形成方法,其依次包括:

使用权利要求16所述的转印膜在基材上形成感光性层的工序;

对所述感光性层进行图案曝光的工序;及

使用碱性显影液对经曝光的所述感光性层进行显影而形成图案的工序。

21. 一种电路布线的制造方法,其依次包括:

使用权利要求16所述的转印膜在具有导电层的基板上形成感光性层的工序;

对所述感光性层进行图案曝光的工序;

使用碱性显影液对经曝光的所述感光性层进行显影而形成图案的工序;

对未配置有所述图案的区域中的所述导电层进行蚀刻的工序或进行镀覆的工序;

剥离所述图案的工序;及

进一步地,当具有所述进行镀覆的工序时,去除通过剥离所述图案的工序而露出的所述导电层,在所述基板上形成布线图案的工序。

22. 一种触摸面板的制造方法,其依次包括:

使用权利要求16所述的转印膜在具有导电层的基板上形成感光性层的工序;

对所述感光性层进行图案曝光的工序;及

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

感光性组合物、转印膜、图案形成方法、电路布线的制造方法、 触摸面板的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种感光性组合物、转印膜、图案形成方法、电路布线的制造方法及触摸面板的制造方法。

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

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

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

[0005] 以往技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第2013/084886号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的技术课题

[0009] 本发明人等对使用专利文献1中所记载的感光性树脂组合物(感光性组合物)及感光性元件(转印膜)形成的图案进行了研究的结果,发现尚有进一步改善分辨率的同时,进一步减少所形成的图案的介电常数的余地。

[0010] 例如,在 μm 级的线宽的图案形成中,通常,应用利用i射线(主波长为365nm)曝光方式的曝光处理的情况较多。

[0011] 因此,本发明的课题在于提供一种在利用包括波长365nm的光的照射光进行曝光时分辨率优异且所形成的图案的低介电性也优异的感光性组合物。并且,本发明的课题还在于提供一种转印膜、图案形成方法、电路布线的制造方法及触摸面板的制造方法。

[0012] 用于解决技术课题的手段

[0013] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究的结果,发现通过以下结构能够解决上述课题,以至完成了本发明。

[0014] (1)一种感光性组合物,其含有:

[0015] 具有羧基的化合物A;及

[0016] 在波长365nm处的摩尔吸光系数大于 $1000(\text{cm} \cdot \text{mol}/\text{L})^{-1}$ 的化合物B,

- [0017] 通过光化射线或放射线的照射上述羧基的含量减少。
- [0018] (2)根据(1)所述的感光性组合物,其中,
- [0019] 上述化合物B在波长365nm处的摩尔吸光系数为 $3000(\text{cm} \cdot \text{mol}/\text{L})^{-1}$ 以上。
- [0020] (3)根据(1)或(2)所述的感光性组合物,其中,
- [0021] 上述化合物B的极大吸收波长在300~400nm的范围内。
- [0022] (4)根据(1)至(3)中任一项所述的感光性组合物,其中,
- [0023] 上述化合物B为具有通过曝光而使上述化合物A所含的上述羧基的量减少的结构的化合物。
- [0024] (5)根据(4)所述的感光性组合物,其中,
- [0025] 上述化合物B为具有能够在光激发状态下从上述化合物A所含的上述羧基接受电子的结构的化合物。
- [0026] (6)根据(3)至(5)中任一项所述的转印膜,其中,
- [0027] 上述化合物B为具有能够在光激发状态下从上述化合物A所含的上述羧基接受电子的结构的化合物,
- [0028] 相对于上述化合物A所含的酸基的总数,上述化合物B所含的能够接受上述电子的结构的总数为5摩尔%以上。
- [0029] (7)根据(1)至(6)中任一项所述的感光性组合物,其中,
- [0030] 上述化合物B为可以具有取代基的芳香族化合物。
- [0031] (8)根据(1)至(7)中任一项所述的感光性组合物,其中,
- [0032] 上述化合物B为可以具有取代基的、选自由多环芳香环化合物及杂芳香环化合物组成的组中的1种以上。
- [0033] (9)根据(1)至(8)中任一项所述的感光性组合物,其不含在580~800nm内具有极大吸收波长的化合物C、或者
- [0034] 当含有上述化合物C时,相对于上述化合物A的含量,上述化合物C的含量小于10质量%。
- [0035] (10)根据(1)至(9)中任一项所述的感光性组合物,其中,
- [0036] 上述化合物A为含有选自由源自丙烯酸的重复单元及源自甲基丙烯酸的重复单元组成的组中的1种以上的聚合物。
- [0037] (11)根据(1)至(10)中任一项所述的感光性组合物,其不含具有烯属不饱和基团的聚合性化合物、或者
- [0038] 当含有上述聚合性化合物时,相对于组合物的总固体成分,上述聚合性化合物的含量为30质量%以下。
- [0039] (12)根据(1)至(11)中任一项所述的感光性组合物,其不含具有烯属不饱和基团的聚合性化合物、或者
- [0040] 当含有上述聚合性化合物时,相对于组合物的总固体成分,上述聚合性化合物的含量为0.5质量%以下。
- [0041] (13)根据(1)至(12)中任一项所述的感光性组合物,其中,
- [0042] 相对于上述化合物A的含量100质量份的上述化合物B的含量大于0质量份且为50质量份以下。

- [0043] (14)根据(1)至(13)中任一项所述的感光性组合物,其中,
- [0044] 相对于上述化合物A的含量100质量份的上述化合物B的含量为10~50质量份。
- [0045] (15)根据(1)至(14)中任一项所述的感光性组合物,其中,
- [0046] 在对由上述感光性组合物形成的感光性层实施下述图案形成条件A而形成图案时,由下述式(F1)表示的膜减少量为50%以下,并且
- [0047] 在对由上述感光性组合物形成的感光性层实施下述膜形成条件B而形成膜时,在25℃50%RH环境下测量的上述膜在28GHz下的相对介电常数为3.5以下。
- [0048] 式(F1):膜减少量(%) = { (曝光前的感光性层的厚度 - 所形成的图案的凸部的厚度) / 曝光前的感光性层的厚度 } × 100
- [0049] 《图案形成方法A》
- [0050] 将感光性组合物以干燥后的厚度达到3.0μm的方式涂布于基材上而形成涂膜,并将所获得的涂膜在100℃下干燥2分钟而形成感光性层。接着,使用超高压汞灯,在用365nm的照度计测量的累计曝光量达到500mJ/cm²的条件下,隔着具有线尺寸为1μm且线/空间为1/1的线与空间图案的掩模,对感光性层进行曝光。而且,对曝光后的感光性层,在液温23℃的1质量%碳酸钠水溶液中浸渍35秒钟进行显影,并用纯水冲洗20秒钟,进而吹入空气以去除水分。
- [0051] 《膜形成方法B》
- [0052] 将感光性组合物以干燥后的厚度达到5.0μm的方式涂布于基材上而形成涂膜,并将所获得的涂膜在100℃下干燥2分钟而形成感光性层。接着,使用超高压汞灯,在用365nm的照度计测量的累计曝光量达到500mJ/cm²的条件下,对感光性层进行曝光。
- [0053] (16)一种转印膜,其依次具有:
- [0054] 临时支承体;及
- [0055] 由(1)至(15)中任一项所述的感光性组合物形成的感光性层。
- [0056] (17)一种图案形成方法,其依次包括:
- [0057] 使用(1)至(15)中任一项所述的感光性组合物或权利要求16所述的转印膜在基材上形成感光性层的工序;
- [0058] 对上述感光性层进行图案曝光的工序;及
- [0059] 使用碱性显影液对经曝光的上述感光性层进行显影而形成图案的工序。
- [0060] (18)一种电路布线的制造方法,其依次包括:
- [0061] 使用(1)至(15)中任一项所述的感光性组合物或权利要求16所述的转印膜在具有导电层的基板上形成感光性层的工序;
- [0062] 对上述感光性层进行图案曝光的工序;
- [0063] 使用碱性显影液对经曝光的上述感光性层进行显影而形成图案的工序;
- [0064] 对未配置有上述图案的区域中的上述导电层进行蚀刻的工序或进行镀覆的工序;
- [0065] 剥离上述图案的工序;及
- [0066] 进一步地,当具有上述进行镀覆的工序时,去除通过剥离上述图案的工序而露出的上述导电层,在上述基板上形成布线图案的工序。
- [0067] (19)一种触摸面板的制造方法,其依次包括:
- [0068] 使用(1)至(15)中任一项所述的感光性组合物或权利要求16所述的转印膜在具有

导电层的基板上形成感光性层的工序；

[0069] 对上述感光性层进行图案曝光的工序；及

[0070] 使用碱性显影液对经曝光的上述感光性层进行显影而形成被图案化的上述导电层的保护膜或绝缘膜的工序。

[0071] 发明效果

[0072] 根据本发明,能够提供一种在利用包括波长365nm的光的照射光进行曝光时分辨率优异且所形成的图案的低介电性也优异的感光性组合物。并且,能够提供一种转印膜、图案形成方法、电路布线的制造方法及触摸面板的制造方法。

附图说明

[0073] 图1为表示实施方式所涉及的转印膜的层结构的一例的概略图。

具体实施方式

[0074] 以下,对本发明详细地进行说明。

[0075] 另外,在本说明书中,使用“~”表示的数值范围是指将记载于“~”前后的数值作为下限值及上限值而包含的范围。

[0076] 并且,在本说明书中阶段性地记载的数值范围中,以某一数值范围记载的上限值或下限值可以被替换为其他阶段性地的记载的数值范围的上限值或下限值。并且,在本说明书中所记载的数值范围内,以某一数值范围记载的上限值或下限值也可以被替换为实施例所示的值。

[0077] 并且,本说明书中的“工序”这一术语不仅包括独立的工序,即使在无法与其他工序明确地区分的情况下,只要能够实现该工序的预期目的,则也包括在本术语中。

[0078] 在本说明书中,除非另有特别说明,温度条件可以设为25℃。例如,进行上述各工序时的温度,除非另有特别说明,可以在25℃下进行。

[0079] 在本说明书中,“透明”是指波长400~700nm的可见光的平均透射率为80%以上,优选为90%以上。因此,例如,“透明树脂层”是指波长400~700nm的可见光的平均透射率为80%以上的树脂层。

[0080] 并且,可见光的平均透射率为使用分光光度计测量的值,例如,能够使用Hitachi, Ltd.制造的分光光度计U-3310来进行测量。

[0081] 在本说明书中,“光化射线”或“放射线”是指,例如,g射线、h射线、i射线等汞灯的明线光谱、以准分子激光为代表的远紫外线、极紫外线(EUV光)、X射线及电子束(EB)等。并且,在本发明中,光是指光化射线或放射线。

[0082] 在本说明书中,除非另有特别说明,“曝光”不仅包括利用以汞灯、准分子激光为代表的远紫外线、极紫外线、X射线及EUV光等的曝光,而且利用电子束及离子束等粒子束的描绘也包括在曝光中。

[0083] 在本说明书中,除非另有特别说明,聚合物的各构成单元(与聚合物的各重复单元的含义相同。)的含有比率为摩尔比。

[0084] 并且,在本说明书中,除非另有特别说明,折射率为利用椭偏仪在波长550nm下测量的值。

[0085] 在本说明书中,除非另有特别说明,有分子量分布时的分子量为重均分子量。

[0086] 在本说明书中,树脂的重均分子量为通过基于凝胶渗透色谱法(GPC)的聚苯乙烯换算而求得的重均分子量。

[0087] (甲基)丙烯酰基在本说明书中,“(甲基)丙烯酸”是包括丙烯酸及甲基丙烯酸这两者的概念,“(甲基)丙烯酰基”是包括丙烯酰基及甲基丙烯酰基这两者的概念,“(甲基)丙烯酸酯”是包括丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯这两者的概念。

[0088] 在本说明书中,化合物或构成转印膜的层等为“碱可溶性”是指,通过以下方法求出的溶解速度为 $0.01\mu\text{m}/\text{秒}$ 以上。

[0089] 将对象物(例如,树脂)的浓度为25质量%的丙二醇单甲醚乙酸酯溶液涂布于玻璃基板上,接着,在 100°C 的烘箱中加热3分钟,由此形成上述对象物的涂膜(厚度 $2.0\mu\text{m}$)。通过将上述涂膜浸渍于碳酸钠1质量%水溶液(液温 30°C)中来求出上述涂膜的溶解速度($\mu\text{m}/\text{秒}$)。

[0090] 另外,当对象物不溶于丙二醇单甲醚乙酸酯中时,使对象物溶解于除了丙二醇单甲醚乙酸酯以外的沸点小于 200°C 的有机溶剂(例如,四氢呋喃、甲苯或乙醇)中。

[0091] 在本说明书中,“水溶性”是指在液温为 22°C 的 $\text{pH}7.0$ 的水100g的溶解度为 0.1g 以上。因此,例如,水溶性树脂是指满足上述溶解度条件的树脂。

[0092] 组合物的“固体成分”是指,形成使用组合物形成的组合物层(例如,感光性层)的成分,当组合物含有溶剂(例如,有机溶剂及水等)时,是指除了溶剂以外的所有成分。并且,若为形成组合物层的成分,则液态的成分也视为固体成分。

[0093] 在本说明书中,除非另有特别说明,层的厚度(膜厚)对于 $0.5\mu\text{m}$ 以上的厚度而言为使用扫描型电子显微镜(SEM)测量的平均厚度,对于小于 $0.5\mu\text{m}$ 的厚度而言为使用透射型电子显微镜(TEM)测量的平均厚度。上述平均厚度为使用超薄切片机形成测量对象的切片,测量任意5点的厚度,并对它们进行算术平均而得的平均厚度。

[0094] [感光性组合物]

[0095] 本发明的感光性组合物含有:

[0096] 具有羧基的化合物A;及

[0097] 在波长 365nm 处的摩尔吸光系数大于 $1000(\text{cm}\cdot\text{mol}/\text{L})^{-1}$ 的化合物B(以下也称为“化合物B”。

[0098] 通过光化射线或放射线的照射(以下也称为“曝光”)上述羧基的含量减少。

[0099] 上述结构的本发明的感光性组合物在利用包括波长 365nm 的光的照射光进行曝光的情况下,分辨率优异的同时,所形成的图案的低介电性也优异。

[0100] 本发明的感光性组合物的详细的作用机制尚不明确,但估计的作用机制如下。

[0101] 由本发明的感光性组合物形成的感光性层在曝光部中由于化合物A的羧基的含量减少而发生极性的变化,从而在显影液中的溶解性发生变化。即,曝光部在碱性显影液中的溶解性下降,而在有机溶剂系显影液中的溶解性增大。另一方面,在未曝光部中,在显影液中的溶解性几乎不变。其结果,认为感光性层具有优异的图案形成性。由本发明的感光性层形成的图案在显影液为碱性显影液时为负型图案,在显影液为有机溶剂系显影液时为正型图案。在负型图案中,通过上述机制,羧基的含量被抑制得较低,由此低介电性优异。另一方面,在正型图案中,能够在图案形成后再次进行曝光而使羧基的含量减少,其结果,能够形

成低介电性优异的图案。

[0102] 并且,本发明人等在此次研究中还得知,上述感光性组合物与专利文献1中所公开的使用聚合性化合物及光聚合引发剂而成的固化性感光性组合物相比,能够形成分辨率更优异且介电性更低的图案。

[0103] 这一点,从后段部中所记载的实施例栏中也可以得知。

[0104] 此外,本发明的感光性组合物由于含有在波长365nm处的摩尔吸光系数高的化合物B,因此在利用包括波长365nm的光的照射光进行曝光时具有高感光性。推测为,化合物B的上述特征点也极大地有助于在利用包括波长365nm的光的照射光进行曝光时化合物A的羧基的减少过程。

[0105] 以下,对感光性组合物详细地进行说明。

[0106] 另外,以下,在本发明的感光性组合物中,将在利用包括波长365nm的光的照射光进行曝光的情况下的分辨率更优异和/或利用包括波长365nm的光的照射光进行曝光而形成的图案的低介电性更优异的(换言之,介电性更进一步低)情况也称为“本发明的效果更优异”。

[0107] 感光性组合物含有化合物A及化合物B且具有通过曝光源自化合物A的羧基的含量减少的机制。

[0108] 另外,可以通过测量曝光前后的感光性层的IR(infrared:红外线)光谱,并计算源自羧基的峰的减少率来获得感光性层中的源自化合物A的羧基的含量的减少率。另外,能够通过计算羧基的C=O伸缩的峰(1700cm^{-1} 附近的峰)的减少率来获得羧基的含量的减少率。

[0109] 为了表达通过上述曝光源自化合物A的羧基的含量减少的机制,优选化合物B为具有通过曝光使化合物A所含的羧基的量减少的结构(以下,也称为“特定结构S0”)的化合物。

[0110] 上述特定结构S0是指,若被曝光,则示出使化合物A中所含的羧基的量减少的作用的结构。作为特定结构S0,优选为通过曝光从基底状态转变为激发状态,并且在激发状态下示出使化合物A中的羧基减少的作用的结构。作为特定结构S0,例如,可以举出被曝光而成为光激发状态,能够从化合物A中所含的羧基接受电子的结构(后述的特定结构S1)等。

[0111] 并且,以下示出感光性组合物的实施方式的一例。

[0112] • 实施方式X-1-a1的感光性组合物:

[0113] 含有化合物A及化合物B,且实质上不含聚合性化合物及光聚合引发剂的感光性组合物。

[0114] • 实施方式X-1-a2的感光性组合物:

[0115] 含有化合物A及化合物B,且实质上不含光聚合引发剂的感光性组合物。

[0116] • 实施方式X-1-a3的感光性组合物:

[0117] 含有化合物A、化合物B、聚合性化合物及光聚合引发剂的感光性组合物。

[0118] 另外,在实施方式X-1-a1的感光性组合物中,“实质上不含聚合性化合物”是指,相对于感光性组合物的总固体成分,聚合性化合物的含量只要小于3质量%即可,优选为0~1质量%,更优选为0~0.5质量%,进一步优选为0~0.1质量%。

[0119] 并且,在实施方式X-1-a1及实施方式X-1-a2的感光性组合物中,“实质上不含光聚合引发剂”是指,相对于感光性组合物的总固体成分,光聚合引发剂的含量只要小于0.1质

量%即可,优选为0~0.05质量%,更优选为0~0.01质量%。

[0120] 并且,在实施方式X-1-a2及实施方式X-1-a3的感光性组合中,从本发明的效果更优异的观点出发,相对于感光性组合物的总固体成分,作为聚合性化合物的含量,优选为30质量%以下,更优选为10质量%以下。

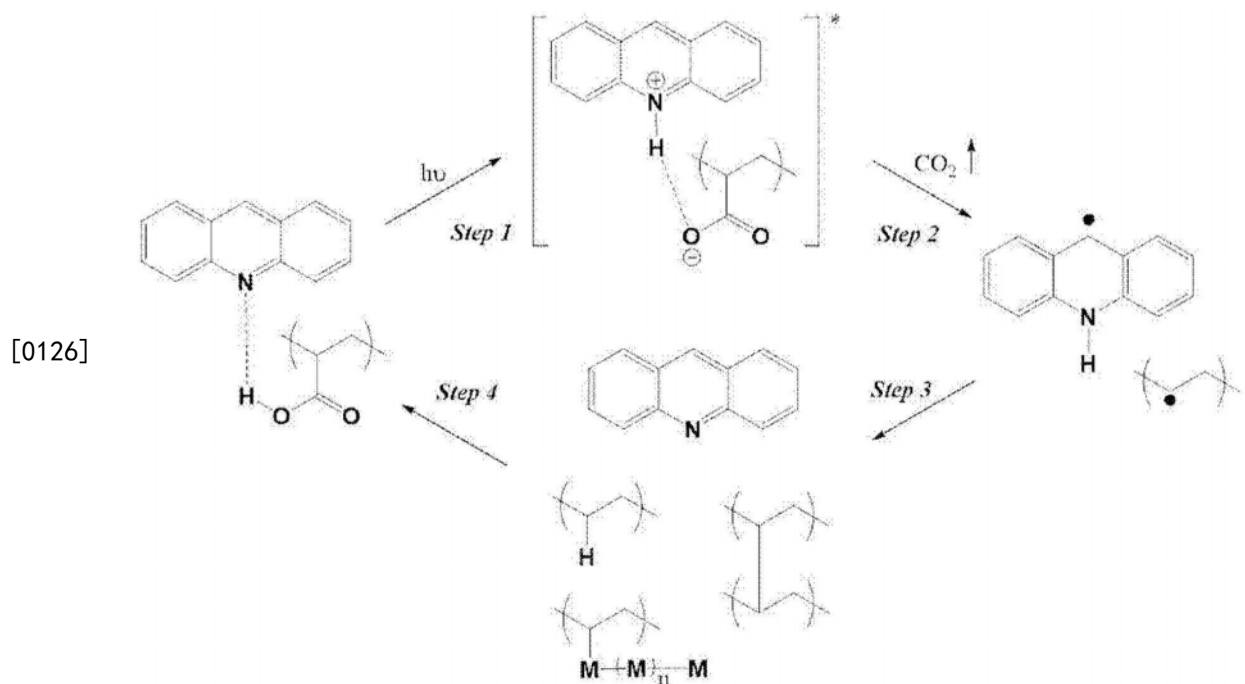
[0121] 从本发明的效果更优异的观点出发,其中,优选实施方式X-1-a1或实施方式X-1-a2的感光性组合物,更优选实施方式X-1-a1的感光性组合物。

[0122] 作为通过曝光源自化合物A的羧基的含量减少的机制,例如,可以举出利用脱羧的方法。通过脱羧源自化合物A的羧基的含量减少是指,羧基以CO₂的形式消除,不包括由于酯化等羧基变为羧基以外的物质的情况。

[0123] 以下,以含有聚丙烯酸作为化合物A、含有吡啶作为化合物B的方式为一例,对通过脱羧源自化合物A的羧基的含量减少的估计机制,详细地进行说明。

[0124] 如以下附图,聚丙烯酸的羧基与吡啶的氮原子在共存状态下形成氢键。若吡啶被曝光,则电子的接受性增大,并且从聚丙烯酸所具有的羧基传受电子(步骤1:光激发)。若聚丙烯酸所具有的羧基向吡啶传递电子,则变得不稳定,并变成二氧化碳而被消除(步骤2:脱羧反应)。若经过上述脱羧反应,则在聚丙烯酸的残基产生自由基,并且进行自由基反应。能够在聚丙烯酸的残基彼此之间、聚丙烯酸的残基与任意地含有的聚合性化合物(单体(M))、气氛中的氢原子之间发生自由基反应(步骤3:极性转换·交联·聚合反应)。而且,结束自由基反应之后,化合物B被再生而能够再次有助于化合物A的脱羧工艺(步骤4:化合物B(催化剂)再生)。

[0125] [化学式1]



[0127] 通过上述机制,由感光性组合物形成的感光性层在曝光部中由于化合物A的羧基的含量减少而发生极性的变化,并且在显影液中的溶解性发生变化。即,曝光部在碱性显影液中的溶解性下降,而在有机溶剂系显影液中的溶解性增大。另一方面,在未曝光部中,在显影液中的溶解性几乎不变。其结果,认为感光性层具有优异的图案形成性。

[0128] (感光性组合物的成分)

[0129] 以下,对感光性组合物的成分进行说明。

[0130] <化合物A>

[0131] 化合物A为具有羧基的化合物。

[0132] 化合物A,可以是低分子化合物,也可以是高分子化合物(以下,也称为“聚合物”),但优选为聚合物。即,化合物A优选为具有羧基的聚合物。

[0133] 当化合物A为低分子化合物时,作为化合物A的分子量,优选小于5,000,更优选2,000以下,进一步优选1,000以下,特别优选500以下,最优选400以下。

[0134] 当化合物A为聚合物时,从感光性层的形成性优异的观点出发,作为化合物A的重均分子量的下限值,优选5,000以上,更优选10,000以上,进一步优选15,000以上。作为上限值,不受特别限制,从与任意的基材贴合时的密合性(层压密合性)更优异的观点出发,优选为50,000以下。

[0135] 另外,当化合物A为聚合物时,上述聚合物优选为碱可溶性树脂。

[0136] 并且,化合物A所具有的羧基(-COOH)的一部分或全部在感光性层中可以被阴离子化,也可以不被阴离子化。另外,在本说明书中称为羧基时,是包括经阴离子化的羧基(-COO⁻)及未经阴离子化的羧基这两者的概念。

[0137] 作为具有羧基的化合物A,优选为具有羧基的单体(以下,也称为“含羧基单体”)或具有羧基的聚合物(以下,也称为“含羧基聚合物”),从图案形成能力更优异的观点及制膜性更优异的观点出发,更优选为含羧基聚合物。

[0138] 以下,对含羧基单体及含羧基聚合物进行说明。

[0139] (含羧基单体)

[0140] 作为含羧基单体,优选具有羧基且具有1个以上(例如,1~15个)的烯属不饱和基团的聚合性化合物。

[0141] 作为烯属不饱和基团,例如,可以举出(甲基)丙烯酰基、乙烯基及苯乙烯基,优选(甲基)丙烯酰基。

[0142] 从制膜性更优异的观点出发,作为含羧基单体,优选具有羧基的2官能以上的单体。另外,2官能以上的单体是指,在一分子中具有2个以上(例如,2~15个)的烯属不饱和基团的聚合性化合物。

[0143] 含羧基单体还可以具有除了羧基以外的酸基。作为除了羧基以外的酸基,例如,可以举出酚性羟基、磷酸基及磺酸基。

[0144] 具有羧基的2官能以上的单体不受特别限制,能够从公知的化合物中适当地选择。

[0145] 作为具有羧基的2官能以上的单体,例如,可以举出ARONIX(注册商标)T0-2349(TOAGOSEI CO.,LTD.制造)、ARONIX M-520(TOAGOSEI CO.,LTD.制造)及ARONIX M-510(TOAGOSEI CO.,LTD.制造)等。

[0146] 并且,作为具有羧基的2官能以上的单体,例如,还可以举出具有羧基的3~4官能的聚合性化合物(向季戊四醇三及四丙烯酸酯[PETA]骨架中导入羧基的化合物(酸值=80~120mgKOH/g))及具有羧基的5~6官能的聚合性化合物(向二季戊四醇五及六丙烯酸酯[DPHA]骨架中导入羧基的化合物(酸值=25~70mgKOH/g))等。另外,当使用上述具有羧基的3官能以上的单体时,从制膜性更优异的观点出发,也优选并用具有羧基的2官能以上的

单体。

[0147] 作为具有羧基的2官能以上的单体,还可以举出日本特开2004-239942号公报的0025~0030段中所记载的具有羧基的聚合性化合物。该公报的内容被编入本说明书中。

[0148] (含羧基聚合物)

[0149] 通常,含羧基聚合物是碱可溶性树脂。

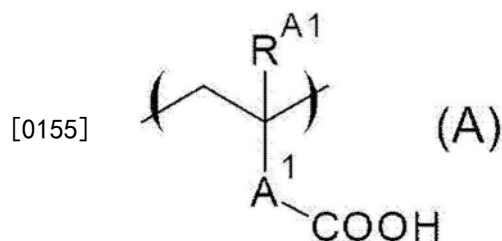
[0150] 以下,对含羧基聚合物可以具有的重复单元进行说明。

[0151] 《具有羧基的重复单元》

[0152] 含羧基聚合物优选含有具有羧基的重复单元。

[0153] 作为具有羧基的重复单元,例如,可以举出由下述通式(A)表示的重复单元。

[0154] [化学式2]



[0156] 通式(A)中, R^{A1} 表示氢原子、卤素原子或烷基。

[0157] 上述烷基可以是直链状,也可以是支链状。上述烷基的碳原子数优选1~5,更优选1。

[0158] 通式(A)中, A^1 表示单键或二价连接基团。

[0159] 作为上述二价连接基团,例如,可以举出-CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-NR^N- (R^N为氢原子或碳原子数1~5的烷基)、烃基(例如,如亚烷基、亚环烷基、亚烯基、亚苯基那样的亚芳基等)及由它们中的多个连结而成的连接基团。

[0160] 作为成为具有羧基的重复单元的来源的单体,例如,可以举出(甲基)丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、马来酸及富马酸。其中,从分辨率更优异的观点出发,优选(甲基)丙烯酸。即,具有羧基的重复单元优选为源自(甲基)丙烯酸的重复单元,聚合物优选含有源自(甲基)丙烯酸的重复单元。

[0161] 相对于含羧基聚合物的所有重复单元,在含羧基聚合物中的具有羧基的重复单元的含量,优选5~95摩尔%,更优选15~65摩尔%,进一步优选15~50摩尔%,特别优选15~40摩尔%。

[0162] 并且,相对于含羧基聚合物的总质量,在含羧基聚合物中的具有羧基的重复单元的含量优选5~95质量%,更优选15~65质量%,进一步优选15~50质量%,特别优选15~40质量%。

[0163] 《具有芳香环的重复单元》

[0164] 含羧基聚合物除了上述重复单元以外,优选还含有具有芳香环的重复单元。

[0165] 作为上述芳香环,优选芳香族烃环。

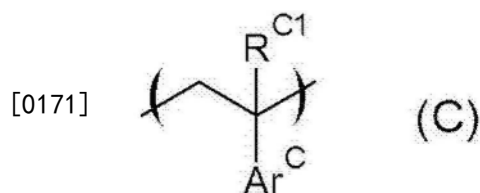
[0166] 例如,可以举出源自具有芳香环的(甲基)丙烯酸酯的重复单元、源自苯乙烯及能够聚合的苯乙烯衍生物的重复单元。

[0167] 作为具有芳香环的(甲基)丙烯酸酯,例如,可以举出(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯乙酯及(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯。

[0168] 作为苯乙烯及能够聚合的苯乙烯衍生物,例如,可以举出甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、叔丁氧基苯乙烯、乙酰氧基苯乙烯、4-乙烯基苯甲酸、苯乙烯二聚物及苯乙烯三聚物。

[0169] 作为具有芳香环的重复单元,例如,也优选由式(C)表示的重复单元。

[0170] [化学式3]



[0172] 式(C)中, R^{C1} 表示氢原子、卤素原子或烷基。

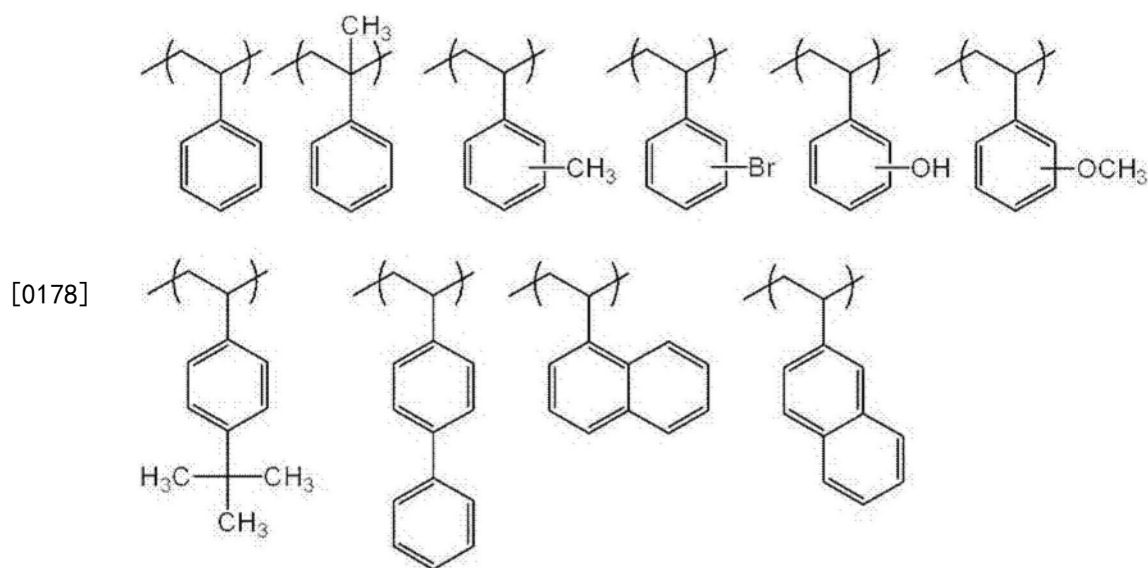
[0173] 上述烷基可以是直链状,也可以是支链状。上述烷基的碳原子数优选1~5,更优选1。

[0174] Ar^C 表示苯基或萘基。上述苯基及上述萘基可以具有取代基,作为上述取代基,例如,可以举出烷基、烷氧基、芳基、卤素原子及羟基。

[0175] 作为 Ar^C ,优选苯基。

[0176] 作为具有芳香环的重复单元,例如,可以举出以下重复单元。

[0177] [化学式4]



[0179] 当含羧基聚合物含有具有芳香环的重复单元时,相对于含羧基聚合物的所有重复单元,含羧基聚合物中的具有芳香环的重复单元的含量优选5~90摩尔%,更优选15~85摩尔%,进一步优选30~80摩尔%,特别优选50~80摩尔%。

[0180] 当含羧基聚合物含有具有芳香环的重复单元时,相对于含羧基聚合物的总质量,含羧基聚合物中的具有芳香环的重复单元的含量优选5~90质量%,更优选15~85质量%,进一步优选30~85质量%,特别优选50~80质量%。

[0181] 《具有脂环式结构的重复单元》

[0182] 含羧基聚合物除了上述重复单元以外,也优选还含有具有脂环结构的重复单元。

[0183] 脂环式结构可以是单环,也可以是多环。作为脂环式结构,例如,可以举出二环戊基环结构、二环戊烯基环结构、异冰片基环结构、金刚烷环结构及环己基环结构。

[0184] 作为成为具有脂环式结构的重复单元的来源的单体,例如,可以举出二环戊基(甲基)丙烯酸酯、二环戊烯基(甲基)丙烯酸酯、异冰片(甲基)丙烯酸酯、金刚烷基(甲基)丙烯酸酯及(甲基)丙烯酸环己酯。

[0185] 当含羧基聚合物含有具有脂环式结构的重复单元时,相对于含羧基聚合物的所有重复单元,含羧基聚合物中的具有脂环式结构的重复单元的含量优选5~90摩尔%,更优选15~85摩尔%,进一步优选30~80摩尔%,特别优选50~80摩尔%。

[0186] 当含羧基聚合物含有具有脂环式结构的重复单元时,相对于含羧基聚合物的总质量,含羧基聚合物中的具有脂环式结构的重复单元的含量优选5~90质量%,更优选15~85质量%,进一步优选30~85质量%,特别优选30~60质量%。

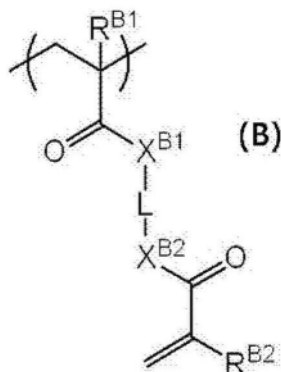
[0187] 《具有聚合性基团的重复单元》

[0188] 含羧基聚合物除了上述重复单元以外,也优选还含有具有聚合性基团的重复单元。

[0189] 作为聚合性基团,例如,可以举出烯属不饱和基团(例如,(甲基)丙烯酰基、烯丙基及苯乙烯基等)及环状醚基(例如,环氧基、氧杂环丁基等)等,优选烯属不饱和基团,更优选烯丙基或(甲基)丙烯酰基。

[0190] 作为具有聚合性基团的重复单元,例如,可以举出由下述通式(B)表示的重复单元。

[0191] [化学式5]



[0192] 通式(B)中, X^{B1} 及 X^{B2} 分别独立地表示-O-或-NR^N-。

[0193] R^N表示氢原子或烷基。上述烷基可以是直链状,也可以是支链状,碳原子数优选1~5。

[0194] L表示亚烷基或亚芳基。上述亚烷基可以是直链状,也可以是支链状,碳原子数优选1~5。上述亚芳基可以是单环,也可以是多环,碳原子数优选6~15。上述亚烷基及亚芳基可以具有取代基,作为上述取代基,例如,优选酸基。

[0195] R^{B1}及R^{B2}分别独立地表示氢原子或烷基。上述烷基可以是直链状,也可以是支链状。上述烷基的碳原子数优选1~5,更优选1。

[0196] 并且,作为具有聚合性基团的重复单元,可以是源自具有烯丙基的化合物的重复单元。作为上述单元,可以举出源自(甲基)丙烯酸烯丙酯的重复单元。

[0197] 当含羧基聚合物含有具有聚合性基团的重复单元时,相对于含羧基聚合物的所有重复单元,其含量优选3~60摩尔%,更优选5~40摩尔%,进一步优选10~30摩尔%。

[0198] 当含羧基聚合物含有具有聚合性基团的重复单元时,相对于含羧基聚合物的所有

重复单元,其含量优选3~60质量%,更优选4~40质量%,进一步优选10~30质量%。

[0200] 《其他重复单元》

[0201] 除了上述重复单元以外,含羧基聚合物还可以具有其他重复单元。

[0202] 作为成为上述其他重复单元的来源的单体,例如,可以举出(甲基)丙烯酸甲酯等(甲基)丙烯酸烷基酯。作为(甲基)丙烯酸烷基酯中的烷基,优选直链状或支链状。上述烷基还可以具有羟基等取代基。烷基的碳原子数优选1~50,更优选1~10,进一步优选1~6。

[0203] 当含羧基聚合物含有其他重复单元时,相对于含羧基聚合物的所有重复单元,含羧基聚合物中的其他重复单元的含量优选1~70摩尔%,更优选2~50摩尔%,进一步优选3~20摩尔%。

[0204] 当含羧基聚合物含有其他重复单元时,相对于含羧基聚合物的总质量,在含羧基聚合物中其他重复单元的含量优选1~70质量%,更优选2~50质量%,进一步优选2~45质量%。

[0205] 作为化合物A中的含羧基聚合物的含量,相对于化合物A的总质量,优选75~100质量%,更优选85~100质量%,进一步优选90~100质量%,特别优选95~100质量%。

[0206] 作为化合物A中的含羧基单体的含量,相对于化合物A的总质量,优选0~25质量%,更优选0~10质量%,进一步优选0~5质量%。

[0207] 含羧基聚合物还可以具有除了羧基以外的酸基。作为除了羧基以外的酸基,例如,可以举出酚性羟基、磷酸基及磺酸基。

[0208] 从显影性的观点出发,含羧基聚合物的酸值优选60~300mgKOH/g,更优选60~275mgKOH/g,进一步优选75~250mgKOH/g。

[0209] 在本说明书中,含羧基聚合物的酸值为以JIS K0070(1992)中所规定的滴定方法进行测量的值。

[0210] 在感光性组合物中,作为化合物A的含量的下限值,相对于感光性组合物的总固体成分,优选1质量%以上,更优选15质量%以上,更优选20质量%以上,进一步优选30质量%以上,特别优选45质量%以上,最优选50质量%以上。作为化合物A的含量的上限值,相对于感光性组合物的总固体成分,优选100质量%以下,更优选99质量%以下,进一步优选97质量%以下,特别优选95质量%以下,最优选94质量%以下。

[0211] 其中,在实施方式X-1-a1的感光性组合物中,相对于感光性组合物的总固体成分,化合物A的含量优选20~98质量%,更优选50~95质量%,更优选60~95质量%,进一步优选60~94质量%。

[0212] <化合物B>

[0213] 感光性组合物含有化合物B。

[0214] 化合物B在波长365nm处的摩尔吸光系数大于 $1000(\text{cm} \cdot \text{mol}/\text{L})^{-1}$ 。从本发明的效果更优异的观点出发,作为化合物B在波长365nm处的摩尔吸光系数,优选为 $3000(\text{cm} \cdot \text{mol}/\text{L})^{-1}$ 以上,更优选为 $4500(\text{cm} \cdot \text{mol}/\text{L})^{-1}$ 以上。作为上限值,例如,优选 $50,000(\text{cm} \cdot \text{mol}/\text{L})^{-1}$ 以下,更优选 $15,000(\text{cm} \cdot \text{mol}/\text{L})^{-1}$ 以下,进一步优选 $10,000(\text{cm} \cdot \text{mol}/\text{L})^{-1}$ 以下。

[0215] 另外,对于上述波长365nm的光的吸光系数是通过将化合物B溶解于乙腈中而测得的吸光系数。当化合物B不溶于乙腈时,可以适当地变更使化合物B溶解的溶剂。

[0216] 并且,作为化合物B的极大吸收波长,从本发明的效果更优异的观点出发,例如,优

选在300~500nm的范围内,更优选在300~400nm的范围内。

[0217] 另外,上述极大吸收波长是通过将化合物B溶解于乙腈中而测得的吸光系数。当化合物B不溶于乙腈时,可以适当地变更使化合物B溶解的溶剂。

[0218] 如上所述,化合物B优选为具有通过曝光而使化合物A所含的羧基的量减少的结构(特定结构S0)的化合物。另外,关于特定结构S0,如上所述。

[0219] 化合物B所具有的特定结构S0可以是构成化合物B的整体的整体结构,也可以是构成化合物B的一部分的部分结构。

[0220] 化合物B可以是高分子化合物,也可以是低分子化合物,优选为低分子化合物。

[0221] 作为低分子化合物的化合物B的分子量优选小于5,000,更优选小于1,000,进一步优选65~400,特别优选100~300。

[0222] 作为特定结构S0,其中,优选为能够在光激发状态下从化合物A所含的羧基接受电子的结构(特定结构S1)。即,作为化合物B,优选为具有能够在光激发状态下从化合物A所含的羧基接受电子的结构(特定结构S1)的化合物。认为,根据化合物B,能够使化合物A所含的羧基作为CO₂而被消除(脱羧)。

[0223] 从图案形成能力更优异的观点出发,化合物B优选为芳香族化合物。

[0224] 在此,芳香族化合物是指具有芳香环的化合物。

[0225] 在化合物B中,芳香环能够用作能够在上述光激发状态下从化合物A所含的羧基接受电子的结构(特定结构)。上述芳香环可以是构成化合物B整体的整体结构,也可以是构成化合物B的一部分的部分结构。

[0226] 作为化合物B的上述芳香环,可以是单环及多环中的任一种,作为成环原子数优选5~20,更优选5~15。

[0227] 作为化合物B的上述芳香环,其中,在波长365nm处的摩尔吸光系数更高的这一点上,优选为多环(多环芳香环)。即,作为化合物B的优选的一方式,优选为含有多环芳香环的化合物(多环芳香环化合物)。

[0228] 多环芳香环是由多个芳香环稠合而成的结构,可以是多环芳香族烃环及多环芳香族杂环中的任一种,其中,优选为多环芳香族杂环。

[0229] 作为多环芳香族杂环所含的杂原子,例如,可以举出氮原子、氧原子及硫原子等,其中优选氮原子。

[0230] 并且,作为成环原子而含有的杂原子的数不受特别限制,但例如,可以举出1~4个。

[0231] 作为多环芳香环中的单环芳香环的数(稠环数),不受特别限制,例如为2个以上,其中,从在波长365nm处的摩尔吸光系数更高的一点出发,优选3个以上。另外,作为上限值不受特别限制,但例如为6个以下。

[0232] 其中,从本发明的效果更优异的观点出发,稠环数优选为3个。作为环数为3个的多环芳香环,例如,可以举出吡啶环、苯并[f]喹啉环、苯并[h]喹啉环、菲啶环(苯并[c]喹啉环)、苯并[h]异喹啉环、菲咯啉环及吩嗪环等。

[0233] 化合物B的上述芳香环可以具有1个以上(例如,1~5个)的取代基,作为上述取代基,可以举出烷基、芳基、卤素原子、酰基、烷氧基羰基、芳基羰基、氨基甲酰基、羟基、氰基及硝基。并且,当上述芳香环具有2个以上的取代基时,多个取代基可以相互键合而形成非芳

香环。

[0234] 并且,也优选上述芳香环与羰基直接键合而在化合物B中形成芳香族羰基。多个芳香环也优选经由羰基而键合。

[0235] 也优选上述芳香环与酰亚胺基键合而在化合物B中形成芳香族酰亚胺基。另外,芳香族酰亚胺基中的酰亚胺基可以与芳香环共同形成酰亚胺环,也可以不形成酰亚胺环。

[0236] 另外,当多个芳香环(例如,2~5个芳香环)形成由选自单键、羰基及多重键(例如,可以具有取代基的亚乙烯基、-C≡C-、-N=N-等)中的结构来键合的一系列芳香环结构时,将上述一系列芳香环结构整体视为1个特定结构。

[0237] 并且,优选为构成上述一系列芳香环结构的多个芳香环中的1个以上为杂芳香环。

[0238] 当化合物B为聚合物时,可以是特定结构(例如,上述芳香环)经由单键或连接基团而与聚合物主链键合的聚合物。

[0239] 作为化合物B的具体例,例如,可以举出吡啶、苯并[f]喹啉、苯并[h]喹啉、菲啶、苯并[h]异喹啉、菲咯啉及吩嗪等。并且,上述化合物还可以具有取代基。作为上述取代基,例如,优选烷基、芳基、卤素原子、酰基、烷氧基羰基、芳基羰基、氨基甲酰基、羟基、氰基或硝基。

[0240] 化合物B可以单独使用一种,也可以使用两种以上。

[0241] 从图案形成能力更优异的观点出发,相对于感光性组合物的总固体成分,在感光性组合物中化合物B的含量优选0.1~80质量%,更优选1.0~60质量%,进一步优选1.0~45质量%。

[0242] 其中,在实施方式X-1-a1的感光性组合物中,相对于感光性组合物的总固体成分,化合物B的含量更优选1.0~60质量%,进一步优选1.0~45质量%。

[0243] 从本发明的效果更优异的观点出发,作为相对于化合物A的含量100质量份的化合物B的含量的下限值,优选大于0质量份,更优选为10质量份以上。并且,从本发明的效果更优异的观点出发,作为相对于化合物A的含量100质量份的化合物B的含量的上限值,优选为50质量份以下。

[0244] 从图案形成能力更优异的观点出发,相对于化合物A所具有的羧基的总数,在感光性组合物中,化合物B所具有的能够接受电子的结构(特定结构)的总数优选1摩尔%以上,更优选3摩尔%以上,进一步优选5摩尔%以上,特别优选10摩尔%以上。

[0245] 化合物B所具有的能够接受电子的结构(特定结构)的总数的上限不受特别限制,从所获得的膜的膜质的观点出发,相对于化合物A所具有的羧基的总数,优选200摩尔%以下,更优选100摩尔%以下,进一步优选80摩尔%以下,特别优选70摩尔%以下,最优选65摩尔%以下。

[0246] <聚合性化合物(具有烯属不饱和基团的聚合性化合物)>

[0247] 感光性组合物可以含有聚合性化合物。另外,该聚合性化合物是与具有羧基的化合物A不同的成分,并且不含羧基。

[0248] 聚合性化合物优选为与化合物A不同的成分,例如,优选为分子量(具有分子量分布的情况下为重均分子量)小于5,000的化合物,也优选为聚合性单体。

[0249] 聚合性化合物是指在一个分子中具有1个以上(例如,1~15个)的烯属不饱和基团的聚合性化合物。

- [0250] 聚合性化合物优选包含2官能以上的聚合性化合物。
- [0251] 其中,2官能以上的聚合性化合物是指,在一分子中具有2个以上(例如,2~15个)烯属不饱和基团的聚合性化合物。
- [0252] 作为烯属不饱和基团,例如,可以举出(甲基)丙烯酰基、乙烯基及苯乙烯基,优选(甲基)丙烯酰基。
- [0253] 作为聚合性化合物,优选(甲基)丙烯酸酯。
- [0254] 当感光性组合物为聚合性化合物时,作为聚合性化合物,优选自由2官能的聚合性化合物及3官能的聚合性化合物组成的组中的1种以上,优选含有2官能的聚合性化合物。
- [0255] 当感光性组合物含有聚合性化合物时,相对于感光性组合物中所含的所有聚合性化合物的总质量,2官能的聚合性化合物的含量优选60~100质量%,更优选80~100质量%,进一步优选90~100质量%。
- [0256] 作为2官能的聚合性化合物,不受特别限制,能够从公知的化合物中适当地选择。
- [0257] 作为2官能的聚合性化合物,例如,可以举出三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯及1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯。
- [0258] 作为2官能的聚合性化合物,更具体而言,例如,可以举出三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯(A-DCP SHIN-NAKAMURA CHEMICAL Co.,Ltd.制造)、三环癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯(DCP SHIN-NAKAMURA CHEMICAL Co.,Ltd.制造)、1,9-壬二醇二丙烯酸酯(A-NOD-N SHIN-NAKAMURA CHEMICAL Co.,Ltd.制造)及1,6-己二醇二丙烯酸酯(A-HD-N SHIN-NAKAMURA CHEMICAL Co.,Ltd.制造)等。
- [0259] 作为3官能以上的聚合性化合物,不受特别限制,能够从公知的化合物中适当地选择。
- [0260] 作为3官能以上的聚合性化合物,例如,可以举出二季戊四醇(三/四/五/六)(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇(三/四)(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、异氰脲酸(甲基)丙烯酸酯及甘油三(甲基)丙烯酸酯骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物等。
- [0261] 在此,“(三/四/五/六)(甲基)丙烯酸酯”是包括三(甲基)丙烯酸酯、四(甲基)丙烯酸酯、五(甲基)丙烯酸酯及六(甲基)丙烯酸酯的概念,“(三/四)(甲基)丙烯酸酯”是包括三(甲基)丙烯酸酯及四(甲基)丙烯酸酯的概念。
- [0262] 此外,作为聚合性化合物,例如,也可以举出(甲基)丙烯酸酯化合物的己内酯改性化合物(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造的KAYARAD(注册商标)DPCA-20,SHIN-NAKAMURA CHEMICAL Co.,Ltd.制造的A-9300-1CL等)、(甲基)丙烯酸酯化合物的环氧烷改性化合物(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造的KAYARADRP-1040,SHIN-NAKAMURA CHEMICAL Co.,Ltd.制造的ATM-35E、A-9300、DAICEL-ALLNEX LTD.制造的EBECRYL(注册商标)135等)及乙氧基化甘油三丙烯酸酯(SHIN-NAKAMURA CHEMICAL Co.,Ltd.制造的A-GLY-9E等)等。
- [0263] 作为聚合性化合物,例如,也可以举出氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(优选3官能以上的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯)。官能团数的下限优选6官能以上,更优选8官能以上。官能团数的上限优选20官能以下。
- [0264] 作为3官能以上的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯,例如,可以举出8UX-015A(Taisei

Fine Chemical Co.,Ltd.制造);UA-32P、U-15HA及UA-1100H(均为SHIN-NAKAMURA CHEMICAL Co.,Ltd.制造);KYOEISHA CHEMICAL Co.,Ltd.制造的AH-600;UA-306H、UA-306T、UA-306I、UA-510H及UX-5000(均为Nippon Kayaku Co.,Ltd制造)。

[0265] 聚合性化合物的分子量(具有分子量分布时为重均分子量)优选小于5,000,更优选200~3000,进一步优选250~2600,特别优选280~2200。

[0266] 在感光性组合物中所含的所有聚合性化合物的分子量中,最小的分子量优选250以上,更优选280以上。

[0267] 聚合性化合物可以单独使用1种或使用2种以上。

[0268] 从本发明的效果更优异的观点出发,感光性组合物不含聚合性化合物、或者当含有聚合性化合物时,相对于组合物的总固体成分,聚合性化合物的含量优选为30质量%以下,更优选为10质量%以下,进一步优选为5质量%以下。

[0269] 从本发明的效果更优异的观点出发,其中,感光性组合物优选实质上不含聚合性化合物。在此,“实质上不含聚合性化合物”是指,相对于感光性组合物的总固体成分,聚合性化合物的含量只要小于3质量%即可,优选为0~1质量%,更优选为0~0.5质量%,进一步优选为0~0.1质量%。

[0270] <光聚合引发剂>

[0271] 感光性组合物可以含有光聚合引发剂。

[0272] 光聚合引发剂可以是光自由基聚合引发剂,也可以是光阳离子聚合引发剂,也可以是光阴离子聚合引发剂,优选为光自由基聚合引发剂。

[0273] 光聚合引发剂优选为选自由脲酯化合物(具有脲酯结构的光聚合引发剂)及氨基苯乙酮化合物(具有氨基苯乙酮结构的光聚合引发剂)组成的组中的至少1种,更优选含有这两种化合物。当含有这两种化合物时,相对于这两种化合物的总含量,脲酯化合物的含量优选5~90质量%,更优选15~50质量%。

[0274] 除了上述光聚合引发剂以外,还可以含有其他光聚合引发剂。

[0275] 作为其他光聚合引发剂,例如,可以举出羟基苯乙酮化合物、酰基氧化膦化合物及双三苯基咪唑化合物。

[0276] 并且,作为光聚合引发剂,例如,也可以举出日本特开2011-095716号公报的0031~0042段及日本特开2015-014783号公报的0064~0081段中所记载的聚合引发剂。

[0277] 作为脲酯化合物,例如,可以举出1,2-辛二酮,1-[4-(苯硫基)苯基-,2-(0-苯甲酰肟)](商品名称:IRGACURE OXE-01、IRGACURE系列、BASF公司制造)、乙酮,1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-吡啶-3-基]-,1-(0-乙酰脲)(商品名称:IRGACURE OXE-02、BASF公司制造)、[8-[5-(2,4,6-三甲基苯基)-11-(2-乙基己基)-11H-苯并[a]吡啶][2-(2,2,3,3-四氟丙氧基)苯基]甲酮-(0-乙酰脲)(商品名称:IRGACURE OXE-03、BASF公司制造)、1-[4-[4-(2-苯并咪唑基羰基)苯基]硫基]苯基]-4-甲基戊酮-1-(0-乙酰脲)(商品名称:IRGACURE OXE-04、BASF公司制造、及商品名称:Lunar6、DKSH Japan K.K.制造)、1-[4-(苯硫基)苯基]-3-环戊基丙烷-1,2-二酮-2-(0-苯甲酰肟)(商品名称:TR-PBG-305、Changzhou Tronly New Electronic Materials Co.,Ltd.制造)、1,2-丙二酮,3-环己基-1-[9-乙基-6-(2-咪唑基羰基)-9H-吡啶-3-基]-,2-(0-乙酰脲)(商品名称:TR-PBG-326、Changzhou Tronly New Electronic Materials Co.,Ltd.制造)、3-环己基-1-(6-(2-(苯甲酰氧基亚胺基)己

酰基)-9-乙基-9H-咪唑-3-基)-丙烷-1,2-二酮-2-(0-苯甲酰肟)(商品名称:TR-PBG-391、Changzhou Tronly New Electronic Materials Co.,Ltd.制造)。

[0278] 作为氨基苯乙酮化合物,例如,可以举出2-(二甲氨基)-2-[(4-甲基苯基)甲基]-1-[4-(4-咪啉基)苯基]-1-丁酮(商品名称:Omnirad 379EG,Omnirad系列为IGM Resins B.V.公司产品)、2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-咪啉基丙烷-1-酮(商品名称:Omnirad 907)、APi-307(1-(联苯基-4-基)-2-甲基-2-咪啉基丙烷-1-酮、Shenzhen UV-ChemTech Ltd.制造)。

[0279] 作为其他光聚合引发剂,例如,可以举出2-羟基-1-{4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苄基]苯基}-2-甲基-丙烷-1-酮(商品名称:Omnirad 127)、2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-咪啉基苯基)-丁酮-1(商品名称:Omnirad369)、2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮(商品名称:Omnirad 1173)、1-羟基-环己基-苯基酮(商品名称:Omnirad 184)、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮(商品名称:Omnirad 651)、2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦(商品名称:Omnirad TPO H)及双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦(商品名称:Omnirad 819)。

[0280] 光聚合引发剂可以单独使用1种或使用2种以上。

[0281] 当感光性组合物含有光聚合引发剂时,相对于感光性组合物的总固体成分,其含量优选0.1~15质量%,更优选0.5~10质量%,进一步优选1~5质量%。

[0282] 另外,感光性组合物优选实质上不含光聚合引发剂。

[0283] “实质上不含光聚合引发剂”是指,相对于感光性组合物的总固体成分,光聚合引发剂的含量只要小于0.1质量%即可,优选为0~0.05质量%,更优选为0~0.01质量%。

[0284] <表面活性剂>

[0285] 感光性组合物可以含有表面活性剂。

[0286] 作为表面活性剂,可以举出阴离子性表面活性剂、阳离子性表面活性剂、非离子性(Nonionic)表面活性剂及两性表面活性剂,优选非离子性表面活性剂。

[0287] 作为非离子性表面活性剂,例如,可以举出聚氧乙烯高级烷基醚类、聚氧乙烯高级烷基苯基醚类、聚乙二醇的高级脂肪酸二酯类、硅酮系表面活性剂及氟系表面活性剂。

[0288] 作为表面活性剂,例如,也能够使用国际公开第2018/179640号的0120段~0125段中所记载的表面活性剂。

[0289] 并且,作为表面活性剂,也能够使用日本专利第4502784号公报的0017段、日本特开2009-237362号公报的0060~0071段中所记载的表面活性剂。

[0290] 作为氟系表面活性剂的市售品,例如,可以举出MEGAFACE F-171、F-172、F-173、F-176、F-177、F-141、F-142、F-143、F-144、F-437、F-475、F-477、F-479、F-482、F-551、F-551-A、F-552、F-554、F-555-A、F-556、F-557、F-558、F-559、F-560、F-561、F-565、F-563、F-568、F-575、F-780、EXP.MFS-330、MFS-578、MFS-579、MFS-586、MFS-587、R-41、R-41-LM、R-01、R-40、R-40-LM、RS-43、TF-1956、RS-90、R-94、RS-72-K、DS-21(以上为DIC Corporation制造)、Fluorad FC430、FC431、FC171(以上为Sumitomo 3M Limited制造)、Surflon S-382、SC-101、SC-103、SC-104、SC-105、SC-1068、SC-381、SC-383、S-393、KH-40(以上为AGC Inc.制造)、PolyFox PF636、PF656、PF6320、PF6520、PF7002(以上为OMNOVA Solutions Inc.制造)、Ftergent 710FL、710FM、610FM、601AD、601ADH2、602A、215M、245F、251、212M、250、

209F、222F、208G、710LA、710FS、730LM、650AC、681、683(以上为Neos Corporation制造)、U-120E(UNICHEM CO.,LTD.)等。

[0291] 并且,作为氟系表面活性剂,也能够优选地使用丙烯酸系化合物,该丙烯酸系化合物具备具有含有氟原子的官能团的分子结构,且施加热时含有氟原子的官能团部分被切断而氟原子挥发。作为这种氟系表面活性剂,可以举出DIC Corporation制造的MEGAFACE DS系列(化学工业日报(2016年2月22日)、日经产业新闻(2016年2月23日)),例如可以举出MEGAFACE DS-21。

[0292] 并且,作为氟系表面活性剂,也优选使用具有氟化烷基或氟化亚烷基醚基的含氟原子的乙烯醚化合物与亲水性乙烯醚化合物的聚合物。

[0293] 并且,作为氟系表面活性剂,也能够使用嵌段聚合物。

[0294] 并且,作为氟系表面活性剂,也能够优选地使用包含源自具有氟原子的(甲基)丙烯酸酯化合物的结构单元及源自具有2个以上(优选5个以上)的亚烷氧基(优选亚乙氧基、亚丙氧基)的(甲基)丙烯酸酯化合物的结构单元的含氟高分子化合物。

[0295] 并且,作为氟系表面活性剂,也能够使用在侧链上具有含有烯属不饱和键的基团的含氟聚合物。可以举出MEGAFACE RS-101、RS-102、RS-718K、RS-72-K(以上为DIC Corporation制造)等。

[0296] 作为氟系表面活性剂,从提高环境适应性的观点出发,优选为源自全氟辛酸(PFOA)及全氟辛烷磺酸(PFOS)等具有碳原子数为7以上的直链状全氟烷基的化合物的替代材料的表面活性剂。

[0297] 作为非离子性表面活性剂,可以举出甘油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷及它们的乙氧基化物及丙氧基化物(例如,甘油丙氧基化物、甘油乙氧基化物等)、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚、聚乙二醇二月桂酸酯、聚乙二醇二硬脂酸酯、脱水山梨糖醇脂肪酸酯、Pluronic(注册商标)L10、L31、L61、L62、10R5、17R2、25R2(以上为BASF公司制造)、Tetronic 304、701、704、901、904、150R1(以上为BASF公司制造)、Solsperse 20000(以上为Japan Lubrizol Corporation制造)、NCW-101、NCW-1001、NCW-1002(以上为FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制造)、PIONIN D-6112、D-6112-W、D-6315(以上为Takemoto Oil&Fat Co.,Ltd.制造)、OLFIN E1010、Surfynol 104、400、440(以上为Nissin Chemical Co.,Ltd.制造)等。

[0298] 作为硅酮系表面活性剂,可以举出由硅氧烷键构成的直链状聚合物及将有机基团导入到侧链或末端而得的改性硅氧烷聚合物。

[0299] 作为表面活性剂的具体例,可以举出DOWSIL 8032ADDITIVE、Toray Silicone DC3PA、Toray Silicone SH7PA、Toray Silicone DC11PA、Toray Silicone SH21PA、Toray Silicone SH28PA、Toray Silicone SH29PA、Toray Silicone SH30PA、Toray Silicone SH8400(以上为Dow Corning Toray Co.,Ltd.制造)、X-22-4952、X-22-4272、X-22-6266、KF-351A、K354L、KF-355A、KF-945、KF-640、KF-642、KF-643、X-22-6191、X-22-4515、KF-6004、KP-341、KF-6001、KF-6002、KP-101、KP-103、KP-104、KP-105、KP-106、KP-109、KP-109、KP-112、KP-120、KP-121、KP-124、KP-125、KP-301、KP-306、KP-310、KP-322、KP-323、KP-327、KP-341、KP-368、KP-369、KP-611、KP-620、KP-621、KP-626、KP-652(以上为Shin-Etsu Silicone Co.,Ltd.制造)、F-4440、TSF-4300、TSF-4445、TSF-4460、TSF-4452(以上为

Momentive Performance Materials Inc.制造)、BYK300、BYK306、BYK307、BYK310、BYK320、BYK323、BYK330、BYK313、BYK315N、BYK331、BYK333、BYK345、BYK347、BYK348、BYK349、BYK370、BYK377、BYK378、BYK323(以上为BYK Chemie公司制造)等。

[0300] 表面活性剂可以单独使用1种或使用2种以上。

[0301] 相对于感光性组合物的总固体成分,表面活性剂的含量优选0.0001~10质量%,更优选0.001~5质量%,进一步优选0.005~3质量%。

[0302] <溶剂>

[0303] 作为溶剂,能够不受特别限制地使用通常使用的溶剂。

[0304] 作为溶剂,优选有机溶剂。

[0305] 作为有机溶剂,例如,可以举出甲基乙基酮、丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯(别名:1-甲氧基-2-乙酸丙酯)、二乙二醇乙基甲基醚、环己酮、甲基异丁基酮、乳酸乙酯、乳酸甲酯、己内酰胺、正丙醇、2-丙醇及它们的混合溶剂。

[0306] 当感光性组合物含有溶剂时,相对于感光性组合物的总质量,溶剂的含量优选20~95质量%,更优选60~95质量%,进一步优选60~85质量%。

[0307] 溶剂可以单独使用一种,也可以使用两种以上。

[0308] 作为溶剂,也能够使用美国申请公开2005/282073号说明书的0054及0055段中所记载的Solvent,该说明书的内容被编入本说明书中。

[0309] 并且,作为溶剂,根据需要也能够使用沸点为180~250℃的有机溶剂(高沸点溶剂)。

[0310] 另外,当本发明的感光性组合物形成后述的转印膜等中的感光性层时,感光性层也优选实质上不含溶剂。实质上不含溶剂是指,相对于感光性组合物(感光性层)的总质量,溶剂的含量只要小于1质量%即可,优选为0~0.5质量%,更优选为0~0.001质量%。

[0311] <其他添加剂>

[0312] 感光性组合物可以根据需要含有其他添加剂。

[0313] 作为其他添加剂,例如,可以举出增塑剂、增感剂、杂环状化合物及烷氧基硅烷化合物等。

[0314] 作为增塑剂、增感剂、杂环状化合物及烷氧基硅烷化合物,例如,可以举出国际公开第2018/179640号的0097~0119段中所记载的化合物。

[0315] 并且,作为其他添加剂,感光性组合物还可以含有防锈剂、金属氧化物粒子、抗氧化剂、分散剂、酸增殖剂、显影促进剂、导电性纤维、着色剂、热自由基聚合引发剂、热产酸剂、紫外线吸收剂、增稠剂、交联剂及有机或无机悬浮防止剂等公知的添加剂。

[0316] 关于这些成分的优选方式,在日本特开2014-085643号公报的0165~0184段中分别有所记载,该公报的内容被编入本说明书中。

[0317] (化合物C)

[0318] 并且,从本发明的效果更优异的观点出发,感光性组合物不含在580~800nm内具有极大吸收波长的化合物C(以下也称为“化合物C”)或、当感光性组合物含有化合物C时,相对于化合物A的含量,化合物C的含量优选小于10质量%,更优选小于3质量%,进一步优选实质上不含化合物C。

[0319] “实质上不含化合物C”是指,相对于化合物A的含量,化合物C的含量只要小于0.1

质量%即可,优选为0~0.05质量%,更优选为0~0.01质量%。

[0320] 另外,化合物C的上述极大吸收波长是通过将化合物C溶解于乙腈中而测得的吸光系数。当化合物C不溶于乙腈时,可以适当地变更使化合物B溶解的溶剂。

[0321] 作为化合物C,例如,可以举出靛蓝、亚甲蓝、酞菁蓝、碱蓝、钇钼锰蓝、群青、天蓝色、钴蓝色、普鲁士蓝及阴丹士林等蓝色着色剂。

[0322] 感光性组合物可以含有杂质。

[0323] 作为杂质,例如,可以举出钠、钾、镁、钙、铁、锰、铜、铝、钛、铬、钴、镍、锌、锡、卤素及它们的离子。其中,由于卤化物离子、钠离子及钾离子容易作为杂质而混入,因此特别优选设为下述含量。

[0324] 相对于感光性组合物的总固体成分,感光性组合物中的杂质的含量优选80质量ppm以下,更优选10质量ppm以下,进一步优选2质量ppm以下。相对于感光性组合物的总固体成分,感光性组合物中的杂质的含量可以设为1质量ppb以上,也可以设为0.1质量ppm以上。

[0325] 作为将杂质设在上述范围内的方法,例如,可以举出:选择杂质的含量少的材料作为感光性成分的原料的方法、在形成感光性组合物时防止杂质的混入的方法及进行清洗而去除杂质的方法。通过这种方法能够将杂质质量设在上述范围内。

[0326] 例如,能够利用ICP(Inductively Coupled Plasma:电感耦合等离子体)发光分光分析法、原子吸光分光法及离子色谱法等公知的方法来定量杂质。

[0327] 并且,优选感光性组合物中的苯、甲醛、三氯乙烯、1,3-丁二烯、四氯化碳、氯仿、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺及己烷等化合物的含量少。作为这些化合物在感光性组合物中的含量,相对于感光性组合物的总固体成分,分别优选100质量ppm以下,更优选20质量ppm以下,进一步优选4质量ppm以下。

[0328] 相对于感光性组合物的总固体成分,上述含量的下限可以分别设为10质量ppb以上,也可以设为100质量ppb以上。能够利用与上述金属的杂质相同的方法来抑制这些化合物的含量。并且,能够通过公知的测量法来定量。

[0329] 从提高分辨率的观点出发,相对于感光性组合物的总固体成分,感光性组合物中的水的含量优选0.01~1.0质量%,更优选0.05~0.5质量%。

[0330] (感光性组合物的物性)

[0331] 感光性组合物优选满足以下要件A及要件B。

[0332] 要件A:在对由感光性组合物形成的感光性层实施下述图案形成条件A而形成图案时,由下述式(F1)表示的膜减少量为50%以下。

[0333] 式(F1):膜减少量(%) = {(曝光前的感光性层的厚度-所形成的图案的凸部的厚度)/曝光前的感光性层的厚度} × 100

[0334] 《图案形成方法A》

[0335] 将感光性组合物以干燥后的厚度达到3.0 μm 的方式涂布于基材上而形成涂膜,并将所获得的涂膜在100 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥2分钟而形成感光性层。接着,使用超高压汞灯,在用365nm的照度计测量的累计曝光量达到500 mJ/cm^2 的条件下,隔着具有线尺寸为1 μm 且线/空间为1/1的线与空间图案的掩模,对感光性层进行曝光。而且,对曝光后的感光性层,在液温23 $^{\circ}\text{C}$ 的1质量%碳酸钠水溶液中浸渍35秒钟进行显影,并用纯水冲洗20秒钟,进而吹入空气以去除水分。

[0336] 作为基材,不受特别限制,但优选玻璃(例如,Corning Incorporated Co.,Ltd.制造的EAGLE XG)。

[0337] 作为由上述式(F1)表示的膜减少量,其中,更优选30%以下,进一步优选10%以下。

[0338] 要件B:在对由感光性组合物形成的感光性层实施下述膜形成条件B而形成膜时,在25°C 50%RH环境下测量的膜在28GHz下的相对介电常数为3.5以下。

[0339] 《膜形成方法B》

[0340] 将感光性组合物以干燥后的厚度达到5.0 μm 的方式涂布于基材上而形成涂膜,并将所获得的涂膜在100°C下干燥2分钟而形成感光性层。接着,使用超高压汞灯,在用365nm的照度计测量的累计曝光量达到500mJ/cm²的条件下,对感光性层进行曝光。

[0341] 相对介电常数的测量例如能够使用Kanto Electronics Application&Development Inc.制造的28GHz分体圆柱型谐振器来测量。

[0342] 作为基材,不受特别限制,但优选环烯烃膜。

[0343] 并且,在相对介电常数的测量中,对于曝光后的带有感光性层的基材的相对介电常数的值及基材的相对介电常数的值,优选分别求出在面内的任意部位15处测得的平均值,从曝光后的带有感光性层的基材的相对介电常数的值(平均值)减去基材的相对介电常数的值(平均值)来求出。

[0344] 并且,当感光性组合物含有能够溶解环烯烃的有机溶剂(例如,甲基乙基酮等)时,优选制备将感光性组合物中的有机溶剂取代为其他有机溶剂的试验液,并使用该试验液实施上述相对介电常数的测量。

[0345] 作为在25°C 50%RH环境下测量的上述膜在28GHz下的相对介电常数,其中,更优选3.2以下,进一步优选2.9以下。

[0346] [转印膜]

[0347] 本发明的转印膜具有临时支承体及使用本发明的感光性组合物形成的感光性层(以下,也简称为“感光性层”)。

[0348] 以下,对本发明的转印膜详细地进行说明。

[0349] 图1为表示本发明的转印膜的实施方式的一例的剖面示意图。

[0350] 图1所示的转印膜100具有依次层叠临时支承体12、感光性层(使用本发明的感光性组合物形成的具有感光性的层)14及覆盖膜16的结构。

[0351] 可以省略覆盖膜16。

[0352] 《临时支承体》

[0353] 临时支承体为支承感光性层并且能够从感光性层剥离的支承体。

[0354] 从在对感光性层进行图案曝光时,能够隔着临时支承体而曝光感光性层的观点出发,临时支承体优选具有透光性。

[0355] 其中,“具有透光性”是指使用于曝光(可以是图案曝光,也可以是整面曝光)的光的主波长的透射率为50%以上。从曝光灵敏度更优异的观点出发,使用于曝光的光的主波长的透射率优选60%以上,更优选70%以上。作为透射率的测量方法,可以举出使用Otsuka Electronics Co.,Ltd.制造的MCPD Series测量的方法。

[0356] 作为临时支承体,具体而言,可以举出玻璃基板、树脂膜及纸等,从强度及挠性等

更优异的观点出发,优选树脂膜。作为树脂膜,可以举出聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜、三醋酸纤维素膜、聚苯乙烯膜及聚碳酸酯膜等。其中,优选双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜。

[0357] 从隔着临时支承体进行图案曝光时的图案形成性及临时支承体的透明性的观点出发,优选临时支承体中所含的粒子、异物、缺陷的数量少。直径为 $2\mu\text{m}$ 以上的微粒、异物缺陷的数量优选为50个/ 10mm^2 以下,更优选为10个/ 10mm^2 以下,进一步优选为3个/ 10mm^2 以下。下限不受特别限制,能够设为1个/ 10mm^2 以上。

[0358] 从进一步提高操作性的观点出发,临时支承体在与形成有感光性层的一侧相反的一侧的面上,优选具有直径为 $0.5\sim 5\mu\text{m}$ 的粒子存在1个/ mm^2 以上的层,更优选存在1~50个/ mm^2 。

[0359] 临时支承体的厚度不受特别限制,从容易操作及通用性优异的观点出发,优选5~200 μm ,更优选10~150 μm 。

[0360] 从作为支承体的强度、与电路布线形成用基板贴合时所要求的挠性及在最初的曝光工序中所要求的透光性等的观点出发,临时支承体的厚度能够根据材质而适当地选择。

[0361] 作为临时支承体的优选方式,例如,记载于日本特开2014-085643号公报的0017~0018段、日本特开2016-027363号公报的0019~0026段、W02012/081680A1公报的0041~0057段及W02018/179370A1公报的0029~0040段中,这些公报的内容被编入本说明书中。

[0362] 作为临时支承体,例如,可以使用TOYOBO CO.,LTD.制造的Cosmo Shine(注册商标)A4100、TORAY INDUSTRIES,INC.制造的Lumirror(注册商标)16FB40或TORAY INDUSTRIES,INC.制造的Lumirror(注册商标)16QS62(16KS40)。

[0363] 并且,作为临时支承体的特别优选的方式,可以举出厚度为 $16\mu\text{m}$ 的双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、厚度为 $12\mu\text{m}$ 的双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜及厚度为 $9\mu\text{m}$ 的双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜。

[0364] 《感光性层》

[0365] 转印膜中的感光性层为使用本发明的感光性组合物形成的层,例如,感光性层优选为实质上仅由上述感光性组合物的固体成分构成的层。即,构成感光性层的感光性组合物优选以上述的含量来含有上述感光性组合物能够含有的固体成分(溶剂以外的成分)。

[0366] 其中,在涂布含有溶剂的感光性组合物并使其干燥而形成感光性层的情况下等,由于即使在干燥后感光性层中也会残留有溶剂等原因,感光性层也可以含有溶剂。

[0367] <感光性层的平均厚度>

[0368] 作为感光性层的平均厚度,优选 $0.5\sim 20\mu\text{m}$ 。若感光性层的平均厚度为 $20\mu\text{m}$ 以下,则图案的分辨率更优异,若感光性层的平均厚度为 $0.5\mu\text{m}$ 以上,则从图案直线性的观点出发而优选。作为感光性层的平均厚度,更优选 $0.8\sim 15\mu\text{m}$,进一步优选 $1.0\sim 10\mu\text{m}$ 。作为感光性层的平均厚度的具体例,可以举出 $1.5\mu\text{m}$ 、 $2.0\mu\text{m}$ 、 $3.0\mu\text{m}$ 、 $5.5\mu\text{m}$ 及 $8.0\mu\text{m}$ 。

[0369] <感光性层的形成方法>

[0370] 感光性层能够通过涂布本发明的感光性组合物并进行干燥而形成。另外,当由本发明的感光性组合物形成感光性层时,优选在将感光性组合物供于形成之前,例如使用孔径为 $0.2\sim 30\mu\text{m}$ 的过滤器等进行过滤。

[0371] 能够通过将感光性组合物涂布于临时支承体或覆盖膜上并使其干燥而形成感光

性层。

[0372] 作为涂布方法,不受特别限制,可以举出狭缝涂布、旋转涂布、帘式涂布及喷墨涂布等公知的方法。

[0373] 并且,当在临时支承体或覆盖膜上形成后述的其他层时,感光性层可以形成于上述其他层上。

[0374] 《覆盖膜》

[0375] 从感光性层观察时,本发明的转印膜还可以在临时支承体相反的一侧具有覆盖膜。

[0376] 当本发明的转印膜具备后述高折射率层时,从高折射率层观察时,覆盖膜优选配置在与临时支承体相反的一侧(即,与感光性层相反的一侧)。此时,转印膜例如为以“临时支承体/感光性层/高折射率层/覆盖膜”的顺序层叠的层叠体。

[0377] 关于覆盖膜,在覆盖膜中所含的直径为 $80\mu\text{m}$ 以上的鱼眼数优选为 $5\text{个}/\text{m}^2$ 以下。另外,“鱼眼”是指,在通过对材料进行热熔融、捏合、挤出和/或双轴拉伸及浇铸法等方法来制造膜时,材料的异物、未溶解物质和/或氧化劣化物等被掺入到膜中的物质。

[0378] 覆盖膜中所含的直径为 $3\mu\text{m}$ 以上的粒子的数优选 $30\text{个}/\text{mm}^2$ 以下,更优选 $10\text{个}/\text{mm}^2$ 以下,进一步优选 $5\text{个}/\text{mm}^2$ 以下。由此,能够抑制由覆盖膜中所含的粒子引起的凹凸被转印到感光性树脂层而产生的缺陷。

[0379] 覆盖膜的表面的算术平均粗糙度Ra优选 $0.01\mu\text{m}$ 以上,更优选 $0.02\mu\text{m}$ 以上,进一步优选 $0.03\mu\text{m}$ 以上。若Ra在这样的范围内,则例如在转印膜为长条状的情况下,能够使卷取转印膜时的卷绕性变得良好。

[0380] 并且,从抑制转印时的缺陷的观点出发,Ra优选小于 $0.50\mu\text{m}$,更优选 $0.40\mu\text{m}$ 以下,进一步优选 $0.30\mu\text{m}$ 以下。

[0381] 作为覆盖膜,例如,可以举出聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、聚丙烯膜、聚苯乙烯膜及聚碳酸酯膜。

[0382] 作为覆盖膜,例如,可以使用日本特开2006-259138号公报的0083~0087及0093段中所记载的膜。

[0383] 作为覆盖膜,例如,可以使用Oji F-Tex Co.,Ltd.制造的ALPHAN(注册商标)FG-201、Oji F-Tex Co.,Ltd.制造的ALPHAN(注册商标)E-201F、TORAY ADVANCED FILM CO.,LTD.制造的Cera Peel(注册商标)25WZ或TORAY INDUSTRIES,INC.制造的Lumirror(注册商标)16QS62(16KS40)。

[0384] 《其他层》

[0385] 转印膜可以具有上述以外的其他层。

[0386] 作为其他层,例如,可以举出高折射率层。

[0387] 并且,当在临时支承体或覆盖膜上形成高折射率层时,感光性层可以形成于上述高折射率层上。

[0388] 〈高折射率层〉

[0389] 高折射率层优选与感光性层相邻地配置,也优选从感光性层观察时配置在与临时支承体相反的一侧。

[0390] 高折射率层除了波长 550nm 下的折射率为 1.50 以上的层以外,不受特别限制。

- [0391] 高折射率层的上述折射率优选1.55以上,更优选1.60以上。
- [0392] 高折射率层的折射率的上限不受特别限制,但优选2.10以下,更优选1.85以下,进一步优选1.78以下,特别优选1.74以下。
- [0393] 并且,高折射率层的折射率优选高于感光性层的折射率。
- [0394] 高折射率层可以具有光固化性(即,感光性),也可以具有热固性,也可以同时具有光固化性及热固性。
- [0395] 高折射率层具有感光性的方式具有如下优点:在转印后,能够通过一次光微影将被转印到基材上的感光性层及高折射率层一起图案化。
- [0396] 高折射率层优选具有碱可溶性(例如,在弱碱性水溶液中的溶解性)。
- [0397] 并且,高折射率层优选为透明层。
- [0398] 作为高折射率层的膜厚,优选500nm以下,更优选110nm以下,进一步优选100nm以下。
- [0399] 并且,高折射率层的膜厚优选20nm以上,更优选55nm以上,进一步优选60nm以上,特别优选70nm以上。
- [0400] 高折射率层有时通过在转印后夹在透明电极图案(优选ITO图案)与感光性层之间而与透明电极图案及感光性层一同形成层叠体。此时,通过减少透明电极图案与高折射率层之间的折射率差及高折射率层与感光性层之间的折射率差,光反射进一步减少。由此,透明电极图案的隐蔽性进一步提高。
- [0401] 例如,在依次层叠了透明电极图案、高折射率层及感光性层的情况下,从透明电极图案侧观察时,不易识别该透明电极图案。
- [0402] 高折射率层的折射率优选根据透明电极图案的折射率进行调整。
- [0403] 例如,如使用In及Sn的氧化物(ITO)而形成的情况那样,透明电极图案的折射率在1.8~2.0的范围内的情况下,高折射率层的折射率优选1.60以上。此时的高折射率层的折射率的上限不受特别限制,优选2.1以下,更优选1.85以下,进一步优选1.78以下,特别优选1.74以下。
- [0404] 例如,如使用In及Zn的氧化物(IZO;Indium Zinc Oxide(氧化铟锌))而形成的情况那样,在透明电极图案的折射率超过2.0的情况下,高折射率层的折射率优选1.70以上且1.85以下。
- [0405] 控制高折射率层的折射率的方法不受特别限制,例如,可以举出单独使用规定的折射率的树脂的方法、使用树脂及金属氧化物粒子或金属粒子的方法及使用金属盐与树脂的复合体的方法等。
- [0406] 作为金属氧化物粒子或金属粒子的种类,不受特别限制,能够使用公知的金属氧化物粒子或金属粒子。金属氧化物粒子或金属粒子中的金属还包括B、Si、Ge、As、Sb及Te等半金属。
- [0407] 例如,从透明性的观点出发,粒子(金属氧化物粒子或金属粒子)的平均一次粒径优选为1~200nm,更优选为3~80nm。
- [0408] 通过使用电子显微镜来测量任意200个粒子的粒径,并将测量结果进行算术平均来计算粒子的平均一次粒径。另外,若粒子的形状不是球形,则将最长的边作为粒径。
- [0409] 作为金属氧化物粒子,具体而言,优选选自由氧化锆粒子(ZrO_2 粒子)、 Nb_2O_5 粒子、

氧化钛粒子(TiO_2 粒子)及二氧化硅粒子(SiO_2 粒子)及它们的复合粒子组成的组中的至少一种。

[0410] 在这些之中,作为金属氧化物粒子,例如,从容易将高折射率层的折射率调整为1.6以上的观点出发,更优选自由氧化锆粒子及氧化钛粒子组成的组中的至少一种。

[0411] 当高折射率层含有金属氧化物粒子时,高折射率层可以仅含有1种金属氧化物粒子,也可以含有2种以上的金属氧化物粒子。

[0412] 从电极图案等被隐蔽物的隐蔽性变得良好,并且能够有效地改善被隐蔽物的视觉辨认性的观点出发,相对于高折射率层的总质量,粒子(金属氧化物粒子或金属粒子)的含量优选为1~95质量%,更优选为20~90质量%,进一步优选为40~85质量%。

[0413] 在使用氧化钛作为金属氧化物粒子的情况下,相对于高折射率层的总质量,氧化钛粒子的含量优选为1~95质量%,更优选为20~90质量%,进一步优选为40~85质量%。

[0414] 作为金属氧化物粒子的市售品,可以举出煅烧氧化锆粒子(CIK NanoTek Corporation制造,产品名称:ZRPGM15WT%-F04)、煅烧氧化锆粒子(CIK NanoTek Corporation制造,产品名称:ZRPGM15WT%-F74)、煅烧氧化锆粒子(CIK NanoTek Corporation制造,产品名称:ZRPGM15WT%-F75)、煅烧氧化锆粒子(CIK NanoTek Corporation制造,产品名称:ZRPGM15WT%-F76)、氧化锆粒子(Nanouse OZ-S30M,NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES,LTD.制造)、氧化锆粒子(Nanouse OZ-S30K,NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES,LTD.制造)。

[0415] 高折射率层优选含有选自由折射率为1.50以上(更优选1.55以上,进一步优选1.60以上)的无机粒子(金属氧化物粒子或金属粒子)、折射率为1.50以上(更优选1.55以上,进一步优选1.60以上)的树脂及折射率为1.50以上(更优选1.55以上,进一步优选1.60以上)的聚合性化合物组成的组中的1种以上。

[0416] 若为该方式,则容易将高折射率层的折射率调整为1.50以上(更优选1.55以上,特别优选1.60以上)。

[0417] 并且,高折射率层优选含有粘合剂聚合物、聚合性单体及粒子。

[0418] 关于高折射率层的成分,能够参考日本特开2014-108541号公报的0019~0040段及0144~0150段中所记载的固化性透明树脂层的成分、日本特开2014-010814号公报的0024~0035段及0110~0112段中所记载的透明层的成分、国际公开第2016/009980号的0034段~0056段中所记载的具有铵盐的组合物的成分等。

[0419] 并且,高折射率层也优选含有金属抗氧化剂。

[0420] 当高折射率层含有金属抗氧化剂时,将高折射率层转印到基材(即,转印对象物)上时,能够对与高折射率层直接接触的部件(例如,形成于基材上的导电性部件)进行表面处理。该表面处理对与高折射率层直接接触的部件赋予金属氧化抑制功能(保护性)。

[0421] 金属抗氧化剂优选为具有含有氮原子的芳香环的化合物。具有含有氮原子的芳香环的化合物可以具有取代基。

[0422] 作为含有氮原子的芳香环,优选咪唑环、三唑环、四唑环、噁唑环、噻二唑环或它们中的任意一个与其他芳香环的稠环,更优选咪唑环、三唑环、四唑环或它们中的任意一个与其他芳香环的稠环。

[0423] 形成稠环的“其他芳香环”可以是单环,也可以是杂环,但优选单环,更优选苯环或

萘环,进一步优选苯环。

[0424] 作为金属抗氧化剂,优选咪唑、苯并咪唑、四唑、5-氨基-1H-四唑、巯基噻二唑或苯并三唑,更优选咪唑、苯并咪唑、5-氨基-1H-四唑或苯并三唑。

[0425] 作为金属抗氧化剂,可以使用市售品,作为市售品,例如,能够优选地使用含有苯并三唑的JOHOKU CHEMICAL CO.,LTD.制造的BT120。

[0426] 当高折射率层含有金属抗氧化剂时,相对于高折射率层的总固体成分,金属抗氧化剂的含量优选0.1~20质量%,更优选0.5~10质量%,进一步优选1~5质量%。

[0427] 高折射率层可以含有除了上述的成分以外的其他成分。

[0428] 作为高折射率层能够含有的其他成分,可以举出与感光性层能够含有的其他成分相同的成分。

[0429] 高折射率层也优选含有表面活性剂。

[0430] 高折射率层的形成方法不受特别限定。

[0431] 作为高折射率层的形成方法,例如,可以举出通过在临时支承体上形成的上述感光性层上涂布含有水系溶剂的方式的高折射率层形成用组合物,并根据需要使其干燥而形成高折射率层的方法。

[0432] 高折射率层形成用组合物能够含有上述高折射率层的各成分。

[0433] 高折射率层形成用组合物例如含有粘合剂聚合物、聚合性单体、粒子及水系溶剂。

[0434] 并且,作为高折射率层形成用组合物,也优选国际公开第2016/009980号的0034~0056段中所记载的具有铵盐的组合物。

[0435] 感光性层及高折射率层优选为无色。具体而言,全反射(入射角 8° 、光源:D-65(2° 视场))在CIE1976(L^* 、 a^* 、 b^*)颜色空间中, L^* 值优选为10~90, a^* 值优选为-1.0~1.0, b^* 值优选为-1.0~1.0。

[0436] <其他层>

[0437] 转印膜可以包含除了上述的层以外的其他层(以下,也称为“其他层”)。作为其他层,例如,可以举出中间层及热塑性树脂层等,能够适当地采用公知的层。

[0438] 关于热塑性树脂层的优选方式,在日本特开2014-085643号公报的0189~0193段、以及关于除了上述以外的其他层的优选方式,在日本特开2014-085643号公报的0194~0196段中分别有记载,该公报的内容被编入本说明书中。

[0439] [图案形成方法]

[0440] 涉及本发明的图案形成方法(也称为“本发明的图案形成方法”),只要是使用了本发明的感光性组合物或转印膜的图案形成方法,则不受特别限制,优选依次包括:在基材上形成感光性层的工序;对上述感光性层进行图案曝光的工序;及对经曝光的上述感光性层进行显影(特别是碱性显影)的工序。另外,当上述显影为有机溶剂显影时,优选包括进一步曝光所获得的图案的工序。

[0441] 作为本发明的图案形成方法的具体的实施方式,可以举出实施方式1及实施方式2的图案形成方法。

[0442] 以下,对实施方式1及实施方式2的图案形成方法的各工序,详细地进行说明。

[0443] (实施方式1的图案形成方法)

[0444] 实施方式1的图案形成方法具有工序X1~工序X3。另外,下述工序X2相当于通过曝

光而使源自感光性层中的化合物A的羧基的含量减少的工序。其中,当工序X3的显影液为有机溶剂系显影液时,优选在工序X3之后还具有工序X4。

[0445] 工序X1:在基材上形成感光性层的工序

[0446] 工序X2:对感光性层进行图案曝光的工序

[0447] 工序X3:使用显影液(例如碱性显影液或有机溶剂系显影液)对感光性层进行显影的工序

[0448] 工序X4:在工序X3的显影工序之后,进一步对通过显影而形成的图案进行曝光的工序

[0449] 当使用碱性显影液作为工序X3的显影液时,上述感光性层优选为由实施方式X-1-a1及实施方式X-1-a2的感光性组合物来形成的感光性层。当使用有机溶剂系显影液作为工序X3的显影液时,上述感光性层优选为由实施方式X-1-a1的感光性组合物形成的感光性层。

[0450] 实施方式1的图案形成方法优选应用于由上述的实施方式X-1-a1及实施方式X-1-a2的感光性组合物形成的感光性层。

[0451] 并且,实施方式1的图案形成方法优选在工序X1与工序X2之间、工序X2与工序X3之间具有剥离临时支承体的工序。

[0452] <<<工序X1>>>

[0453] 实施方式1的图案形成方法具有在基材上形成感光性层的工序。

[0454] 《基材》

[0455] 作为基材,不受特别限制,例如,可以举出玻璃基板、硅基板及树脂基板以及具有导电层的基板。作为具有导电层的基板所包含的基板,可以举出玻璃基板、硅基板及树脂基板。

[0456] 上述基材优选为透明。

[0457] 上述基材的折射率优选为1.50~1.52。

[0458] 上述基材可以由玻璃基板等透光性基板构成,例如,也能够使用Corning Incorporated Co.,Ltd.的以Gorilla Glass为代表的强化玻璃等。并且,作为上述基材中所含的材料,也优选在日本特开2010-086684号公报、日本特开2010-152809号公报及日本特开2010-257492号公报中使用的材料。

[0459] 当上述基材包含树脂基板时,作为树脂基板,更优选使用光学变形小和/或透明度高的树脂膜。作为具体的原材料,可以举出聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯、三乙酰纤维素及环烯烃聚合物等。

[0460] 作为具有导电层的基板所包含的基板,从以卷对卷方式制造的观点出发,优选树脂基板,更优选树脂膜。

[0461] 作为导电层,可以举出用于通常的电路布线或触摸面板布线的任意的导电层。

[0462] 作为导电层,从导电性及细线形成性的观点出发,优选自由金属层(金属箔等)、导电性金属氧化物层、石墨烯层、碳纳米管层及导电聚合物层组成的组中的1种以上的层,更优选金属层,进一步优选铜层或银层。

[0463] 并且,具有导电层的基板中的导电层可以是1层,也可以是2层以上。

[0464] 当具有导电层的基板含有2层以上的导电层时,各导电层优选为彼此不同的材质

的导电层。

[0465] 作为导电层的材料,可以举出金属单体及导电性金属氧化物等。

[0466] 作为金属单体,可以举出Al、Zn、Cu、Fe、Ni、Cr、Mo、Ag及Au等。

[0467] 作为导电性金属氧化物,可以举出ITO (Indium Tin Oxide:氧化铟锡)、IZO (Indium Zinc Oxide:氧化铟锌)及SiO₂等。另外,“导电性”是指体积电阻率小于 $1 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$,优选体积电阻率小于 $1 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$ 。

[0468] 当具有导电层的基板中的导电层为2层以上时,优选导电层中的至少一个导电层含有导电性金属氧化物。

[0469] 作为导电层,优选为相当于(在静电电容型触摸面板中使用的)视觉辨认部的传感器的电极图案或周边引出部的布线。

[0470] 并且,导电层优选为透明层。

[0471] 《工序X1的步骤》

[0472] 工序X1优选为使用上述感光性组合物或上述转印膜在基材上形成感光性层的工序。

[0473] 作为使用感光性层形成感光性层的方法,可以举出在基材上涂布感光性组合物,并根据需要使涂膜干燥而在基材上形成感光性层的方法。作为这种在基材上形成感光性层的方法,例如,可以举出与在转印膜的说明中已叙述的感光性层的形成方法相同的方法。

[0474] 并且,作为使用转印膜形成感光性层的方法,优选工序X1为使转印膜中的感光性层的与临时支承体侧相反的一侧的表面与基材接触而使转印膜与基材贴合的工序。这种工序也特别称为工序X1b。

[0475] 上述工序X1b优选为利用辊等的加压及利用加热的贴合工序。在贴合时能够使用层压机、真空层压机及自动切割层压机等公知的层压机。

[0476] 工序X1b优选通过卷对卷方式进行,因此,成为贴合转印膜的对象的基础材优选为树脂膜或具有导电性层的树脂膜。

[0477] 以下,对卷对卷方式进行说明。

[0478] 卷对卷方式是指如下方式:使用能够卷取和放卷的基材作为基材,并且包括:在本发明的图案形成方法中所包括的任意工序之前,放卷基材的工序(也称为“放卷工序”);及在任意工序之后,卷取基材的工序(也称为“卷取工序”),并且一边输送基材,一边进行至少任一工序(优选所有工序或除了加热工序以外的所有工序)。

[0479] 作为放卷工序中的放卷方法及卷取工序中的卷取方法,不受特别限制,只要在应用卷对卷方式的制造方法中使用公知的方法即可。

[0480] 《工序X2》

[0481] 实施方式1的图案形成方法包括在上述工序X1之后对感光性层进行图案曝光的工序(工序X2)。工序X2相当于通过曝光而使源自感光性层中的化合物A的羧基的含量减少的工序。更具体而言,优选使用激发感光性层中的化合物B中的特定结构的波长的光对感光性层进行图案曝光。

[0482] 在曝光工序中,图案的详细配置及具体尺寸不受特别限制。

[0483] 例如,当将实施方式1的图案形成方法应用于电路布线的制造时,从提高具备通过实施方式1的图案形成方法而制造的具有电路布线的输入装置的显示装置(例如,触摸面

板)的显示品质,并且从能够尽量减少引出布线所占的面积的观点出发,图案的至少一部分(特别是,相当于触摸面板的电极图案及引出布线的部分的部分)优选为 $100\mu\text{m}$ 以下的细线,更优选为 $70\mu\text{m}$ 以下的细线。

[0484] 作为使用于曝光的光源,只要照射能够使源自感光性层中的化合物A的羧基的含量减少的波长区域的光(使感光性层中的化合物B中的特定结构激发的波长的光。例如,254nm、313nm、365nm、405nm等波长区域的光(优选波长365nm的光),则能够适当地选定。具体而言,可以举出超高压汞灯、高压汞灯、金属卤化物灯及LED(Light Emitting Diode:发光二极管)等。

[0485] 作为曝光量,优选 $10\sim 10000\text{mJ}/\text{cm}^2$,更优选 $50\sim 3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

[0486] 在工序X1为工序X1b的情况下,在工序X2中,可以在从感光性层剥离临时支承体之后进行图案曝光,也可以在剥离临时支承体之前隔着临时支承体进行图案曝光,然后剥离临时支承体。为了防止由感光性层与掩模的接触引起的掩模污染,并且避免由附着于掩模的异物引起的对曝光的影响,优选在不剥离临时支承体而进行图案曝光。另外,图案曝光可以是隔着掩模的曝光,也可以是使用了激光等的直接曝光。

[0487] 另外,在工序X1为工序X1b的情况下,在后述的工序X3之前,从感光性层剥离临时支承体。

[0488] 《工序X3》

[0489] 实施方式1的图案形成方法包括在上述工序X2之后,使用显影液(碱性显影液或有机溶剂系显影液)对被图案曝光的感光性层进行显影的工序(工序X3)。

[0490] 经过工序X2的感光性层由于曝光部的感光性层中的羧基的含量减少,在曝光部与未曝光部之间会产生在显影液中的溶解性的差异(溶解对比度)。通过在感光性层形成溶解对比度,能够在工序X3中形成图案。另外,在上述工序X3的显影液为碱性显影液的情况下,通过实施上述工序X3,未曝光部被去除而形成负图案。另一方面,在上述工序X3的显影液为有机溶剂系显影液的情况下,通过实施上述工序X3,曝光部被去除而形成正图案。对于所获得的正图案,需要实施通过后述的工序X4而使源自化合物A的羧基的含量减少的处理。

[0491] (碱性显影液)

[0492] 作为碱性显影液,只要能够去除感光性树脂层的未曝光部,则不受特别限制,例如,能够使用日本特开平5-072724号公报中所记载的显影液等公知的显影液。

[0493] 作为碱性显影液,例如,优选以 $0.05\sim 5\text{mol}/\text{L}$ (升)的浓度含有 $\text{pKa}=7\sim 13$ 的化合物的碱性水溶液系显影液。

[0494] 并且,碱性显影液还可以含有水溶性有机溶剂及表面活性剂等。作为碱性显影液,例如,优选国际公开第2015/093271号的0194段中所记载的显影液。

[0495] 碱性显影液中的水的浓度优选50质量%以上,更优选60质量%以上,进一步优选85质量%以上,特别优选90质量%以上,最优选95质量%以上。另外,作为上限值,例如小于100质量%。

[0496] (有机溶剂系显影液)

[0497] 作为有机溶剂系显影液,只要能够去除感光性树脂层的曝光部,则不受特别限制,例如,能够使用含有酮系溶剂、酯系溶剂、醇系溶剂、酰胺系溶剂、醚系溶剂及烃系溶剂等有机溶剂的显影液。

[0498] 在有机溶剂系显影液中,有机溶剂可以混合多种,也可以与除了上述以外的有机溶剂或水进行混合而使用。其中,为了充分发挥本发明的效果,作为有机溶剂系显影液整体的含水率优选小于10质量%,更优选实质上不含有水分。有机溶剂系显影液中的有机溶剂(混合多种的情况下为合计)的浓度优选50质量%以上,更优选60质量%以上,进一步优选85质量%以上,特别优选90质量%以上,最优选95质量%以上。另外,作为上限值,例如为100质量%以下。

[0499] 作为显影方式,不受特别限制,可以是旋覆浸没显影、喷淋显影、旋转显影及浸涂显影等中的任一种。在此,对喷淋显影进行说明时,通过喷淋向曝光后的感光性树脂层喷吹显影液来能够去除不需要的部分。并且,在显影之后,也优选通过喷淋而喷吹清洗剂等,一边用刷子等来擦拭,一边去除显影残渣。作为显影液的液温,优选20~40℃。

[0500] 实施方式1的图案形成方法还可以具有对包含通过显影而获得的感光性层的图案进行加热处理的后烘烤工序,也可以不具有后烘烤工序。

[0501] 后烘烤优选在8.1~121.6kPa的环境下进行,更优选在50.66kPa以上的环境下进行。另一方面,更优选在111.46kPa以下的环境下进行,进一步优选在101.3kPa以下的环境下进行。

[0502] 后烘烤的温度优选80~250℃,更优选110~170℃,进一步优选130~150℃。

[0503] 后烘烤的时间优选1~60分钟,更优选2~50分钟,进一步优选5~40分钟。

[0504] 后烘烤可以在空气环境下进行,也可以在氮取代环境下进行。

[0505] 《工序X4》

[0506] 当上述工序X3的显影液为有机溶剂系显影液的时,对所获得的正图案实施工序X4。工序X4相当于对工序X3中所获得的正图案进行曝光,并使源自化合物A的羧基的含量减少的工序。更具体而言,优选使用激发感光性层中的化合物B中的特定结构的波长的光对感光性层进行图案曝光。

[0507] 作为曝光中使用的光源及曝光量,与在工序X1中叙述的光源及曝光量相同,优选方式也相同。

[0508] (实施方式2的图案形成方法)

[0509] 实施方式2的图案形成方法依次具有工序Y1、工序Y2P及工序Y3,并且在工序Y2P与工序Y3之间或在工序Y3之后还具有工序Y2Q(对在工序Y2P中经曝光的感光性层进一步进行曝光的工序)。

[0510] 工序Y1:在基材上形成感光性层的工序

[0511] 工序Y2P:对感光性层进行曝光的工序

[0512] 工序Y3:使用显影液对感光性层进行显影的工序

[0513] 作为实施方式2的图案形成方法,相当于感光性层还含有光聚合引发剂及聚合性化合物时能够应用的方式。因此,实施方式2的图案形成方法优选应用于由上述的实施方式X-1-a3的感光性组合物形成的感光性层。

[0514] 以下,对实施方式2的图案形成方法进行说明,关于工序Y1及工序Y3,与工序X1及工序X3分别相同,因此省略说明。

[0515] 另外,工序Y3只要至少在工序Y2P之后实施即可,也可以在工序Y2P与工序Y2Q之间实施工序Y3。

[0516] 另外,实施方式2的图案形成方法可以在工序Y3之后,还具有对包含通过显影而获得的感光性层的图案进行加热处理的后烘烤工序,也可以不具有后烘烤工序。关于后烘烤工序,能够利用与上述的实施方式1的图案形成方法可以具有的后烘烤工序相同的方法来实施。当在工序Y2P与工序Y2Q之间实施工序Y3时,后烘烤工序只要在工序Y3之后实施,则可以在工序Y2Q之前实施,也可以在工序Y2Q之后实施。

[0517] 并且,实施方式2的图案形成方法优选在工序Y1与工序Y2P之间、工序Y2P与工序Y3之间具有剥离临时支承体的工序。

[0518] 《工序Y2P、工序Y2Q》

[0519] 实施方式2的图案形成方法包括对经过工序Y1的感光性层进行曝光的工序(工序Y2P)及进一步对经曝光的感光性层进行曝光的工序(工序Y2Q)。

[0520] 曝光处理(工序Y2P及工序Y2Q)中的任一个主要相当于用于通过曝光而使源自化合物A的羧基的含量减少的曝光,曝光处理(工序Y2P及工序Y2Q)中的另一个主要相当于用于发生基于光聚合引发剂的聚合性化合物的聚合反应的曝光。并且,曝光处理(工序Y2P及工序Y2Q)分别可以是整面曝光及图案曝光中的任一种,但曝光处理中的任一个是图案曝光。

[0521] 例如,当工序Y2P为用于通过曝光而使源自化合物A的羧基的含量减少的图案曝光时,在工序Y3中所使用的显影液可以是碱性显影液,也可以是有有机溶剂系显影液。其中,当用有机溶剂系显影液进行显影时,工序Y2Q通常在工序Y3之后实施,在被显影的感光性层(图案)中,会发生基于光聚合引发剂的聚合性化合物的聚合反应,并且源自化合物A的羧基的含量减少。

[0522] 并且,例如,当工序Y2P为用于发生基于光聚合引发剂的聚合性化合物的聚合反应的图案曝光时,在工序Y3中所使用的显影液通常为碱性显影液。此时,工序Y2Q可以在工序Y3之前或之后实施,在工序Y3之前实施时的工序Y2Q通常为图案曝光。

[0523] 在工序Y2P及工序Y2Q中,作为使用于曝光的光源,只要照射能够使源自感光性层中的化合物A的羧基的含量减少的波长区域的光(使感光性层中的化合物B中的特定结构激发的波长的光。例如,可以举出254nm、313nm、365nm、405nm等波长区域的光(优选波长365nm的光)。)或能够发生基于感光性层中的光聚合引发剂的聚合性化合物的反应的波长区域的光(使光聚合引发剂感光的波长的光。例如,254nm、313nm、365nm、405nm等),则能够适当地选定。具体而言,可以举出超高压汞灯、高压汞灯、金属卤化物灯及LED(Light Emitting Diode:发光二极管)等。

[0524] 在用于使源自感光性层中的化合物A的羧基的含量减少的曝光中,作为曝光量,优选 $10 \sim 10000\text{mJ}/\text{cm}^2$,更优选 $50 \sim 3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

[0525] 在用于发生基于感光性层中的光聚合引发剂的聚合性化合物的反应的曝光中,作为曝光量,优选 $5 \sim 200\text{mJ}/\text{cm}^2$,更优选 $10 \sim 150\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

[0526] 当工序Y1使用转印膜时,在工序Y2P及工序Y2Q中,可以在从感光性层剥离临时支承体之后进行图案曝光,也可以在剥离临时支承体之前隔着临时支承体进行图案曝光,然后剥离临时支承体。为了防止由感光性层与掩模的接触引起的掩模污染,并且避免由附着于掩模的异物引起的对曝光的影响,优选在不剥离临时支承体而进行图案曝光。另外,图案曝光可以是隔着掩模的曝光,也可以是使用了激光等的直接曝光。

[0527] 在曝光工序中,图案的详细配置及具体尺寸不受特别限制。

[0528] 例如,当将实施方式2的图案形成方法应用于电路布线的制造时,从提高具备通过实施方式2的图案形成方法而制造的具有电路布线的输入装置的显示装置(例如,触摸面板)的显示品质,并且从能够尽量减小引出布线所占的面积的观点出发,图案的至少一部分(特别是,相当于触摸面板的电极图案及引出布线的部分的部分)优选为100 μm 以下的细线,更优选为70 μm 以下的细线。

[0529] (优选方式)

[0530] 作为图案形成方法,也优选依次具有工序Y1、工序Y2A及工序Y3。并且,也优选在工序Y3之后还依次具有工序Y2B。另外,也优选工序Y2A及工序Y2B中的一个为用于通过曝光而使源自化合物A的羧基的含量减少的曝光工序,另一个为用于发生基于光聚合引发剂的聚合性化合物的聚合反应的曝光工序。

[0531] 工序Y1:在基材上形成感光性层的工序

[0532] 工序Y2A:对感光性层进行图案曝光的工序

[0533] 工序Y3:使用碱性显影液对感光性层进行显影而形成被图案化的感光性层的工序

[0534] 工序Y2B:对被图案化的感光性层进行曝光的工序

[0535] 并且,上述图案形成方法优选在工序Y1与工序Y2A之间、工序Y2A与工序Y3之间具有剥离临时支承体的工序。

[0536] 上述工序Y2A优选为用于发生基于光聚合引发剂的聚合性化合物的聚合反应的曝光工序,上述工序Y2B优选为用于通过曝光而使源自化合物A的羧基的含量减少的曝光工序。

[0537] (图案形成方法可以具有的任意工序)

[0538] 图案形成方法(实施方式1、实施方式2或上述优选方式的图案形成方法等)可以包括上述以外的任意工序(其他工序)。例如,可以举出如下工序,但并不限于这些工序。

[0539] 《覆盖膜剥离工序》

[0540] 当转印膜具有覆盖膜时,上述图案形成方法优选包括剥离上述转印膜的覆盖膜的工序(以下,也称为“覆盖膜剥离工序”)。剥离覆盖膜的方法不受特别限制,能够应用公知的方法。

[0541] 《降低可见光线反射率的工序》

[0542] 当基板为具有导电层的基板时,上述图案形成方法还可以包括进行降低导电层的可见光线反射率的处理的工序。另外,当上述基板为具有多个导电层的基板时,降低可见光线反射率的处理可以对一部分导电层实施,也可以对所有的导电层实施。

[0543] 作为降低可见光线反射率的处理,可以举出氧化处理。例如,通过对铜进行氧化处理形成氧化铜,使其变黑,从而能够降低导电层的可见光线反射率。

[0544] 关于降低可见光线反射率的处理的优选方式,记载于日本特开2014-150118号公报的0017~0025段以及日本特开2013-206315号公报的0041段、0042段、0048段及0058段中,该公报的内容被编入本说明书中。

[0545] 《蚀刻工序》

[0546] 当基板为具有导电层的基板时,上述图案形成方法优选包括将通过工序X3(或工序X4)及工序Y3(或工序Y2B)形成的图案作为蚀刻抗蚀剂膜,并对未配置有该蚀刻抗蚀剂膜

的区域中的导电层进行蚀刻处理的工序(蚀刻工序)。

[0547] 作为蚀刻处理的方法,能够应用日本特开2010-152155号公报的0048~0054段等中所记载的利用湿式蚀刻的方法及公知的等离子蚀刻等利用干式蚀刻的方法等。

[0548] 例如,作为蚀刻处理的方法,可以举出通常进行的浸渍于蚀刻液中的湿式蚀刻法。湿式蚀刻中使用的蚀刻液只要根据蚀刻的对象而适当地选择酸性类型或碱性类型的蚀刻液即可。

[0549] 作为酸性类型的蚀刻液,例示出盐酸、硫酸、氢氟酸及磷酸等酸性成分单独的水溶液以及酸性成分与氯化铁、氟化铵或高锰酸钾等盐的混合水溶液等。酸性成分可以使用组合多个酸性成分而成的成分。

[0550] 作为碱性类型的蚀刻液,例示出氢氧化钠、氢氧化钾、氨、有机胺及四甲基氢氧化铵等有机胺的盐等碱成分单独的水溶液以及碱成分与高锰酸钾等盐的混合水溶液等。碱成分可以使用组合多种碱成分而成的成分。

[0551] 蚀刻液的温度不受特别限制,优选45℃以下。在本发明的电路布线的制造方法中,用作蚀刻抗蚀剂膜的、通过工序X3(或工序X4)及工序Y3形成的图案优选对45℃以下的温度区域中的酸性及碱性的蚀刻液发挥特别优异的耐性。通过上述结构,可以防止蚀刻工序中的蚀刻抗蚀剂膜的剥离,并且可以选择性地蚀刻不存在蚀刻抗蚀剂膜的部分。

[0552] 在蚀刻工序后,为了防止工序线路的污染,可以根据需要进行清洗被蚀刻处理的基板的清洗工序及干燥被清洗的基板的干燥工序。

[0553] 《其他实施方式》

[0554] 关于上述图案形成方法,也优选使用在两个表面分别具有多个导电层的基板,并对在两个表面所形成的导电层逐次或同时形成图案。

[0555] 通过这种结构,能够在基板的一个表面形成第一导电图案且在另一个表面形成第二导电图案。也优选以卷对卷方式从基材的两面形成。

[0556] [电路布线的制造方法]

[0557] 本发明的电路布线的制造方法只要是使用了上述感光性组合物或转印膜的电路布线的制造方法,则不受特别限制,但优选具有:使用感光性组合物或转印膜在具有导电层的基板上形成感光性层的工序(感光性层形成工序);对感光性层进行图案曝光的工序(第一曝光工序);使用碱性显影液对经曝光的感光性层进行显影而形成图案的工序(显影工序);对未配置有图案的区域中的上述导电层进行蚀刻的工序(蚀刻工序)或进行镀覆的工序(镀覆工序);剥离图案的工序(剥离工序);及、此外,当具有进行镀覆的工序时,去除通过剥离图案的工序而露出的导电层,并在基板上形成布线图案的工序(去除工序)。

[0558] 在本发明的电路布线的制造方法中,感光性层形成工序、第一曝光工序及碱性显影工序均能够通过上述的实施方式1的图案形成方法的工序X1、工序X2及工序X3相同的顺序来实施。

[0559] 并且,当感光性层为由实施方式X-1-a3的感光性组合物形成的感光性层时,可以在显影处理前后,进一步实施对图案进行曝光的处理(第二曝光处理)。第二曝光处理能够通过上述的实施方式2的图案形成方法的工序Y2Q相同的步骤来实施。

[0560] 并且,在本发明的电路布线的制造方法中所使用的具有导电层的基板与在上述的工序X1中所使用的具有导电层的基板相同。并且,本发明的电路布线的制造方法可以具有

除了上述工序以外的其他工序。作为其他工序,可以举出与第一实施方式及第二实施方式的图案形成方法可以具有的任意工序相同的工序。

[0561] 本发明的电路布线的制造方法也优选为将上述贴合工序、上述第一曝光工序、上述显影工序、上述第二曝光工序及上述蚀刻工序这4个工序作为1组而重复多次的方式。

[0562] 用作蚀刻抗蚀剂膜的膜也能够用作所形成的电路布线的保护膜(永久膜)。

[0563] 以下,对蚀刻工序、镀覆工序、剥离工序及去除工序详细地进行说明。

[0564] 《蚀刻工序》

[0565] 蚀刻工序为对未配置有图案的区域中的上述导电层进行蚀刻的工序。

[0566] 作为蚀刻处理的方法,能够应用日本特开2010-152155号公报的0048~0054段等中所记载的利用湿式蚀刻的方法及公知的等离子蚀刻等利用干式蚀刻的方法等。

[0567] 例如,作为蚀刻处理的方法,可以举出通常进行的浸渍于蚀刻液中的湿式蚀刻法。湿式蚀刻中使用的蚀刻液只要根据蚀刻的对象而适当地选择酸性类型或碱性类型的蚀刻液即可。

[0568] 作为酸性类型的蚀刻液,例示出盐酸、硫酸、氢氟酸及磷酸等酸性成分单独的水溶液以及酸性成分与氯化铁、氟化铵或高锰酸钾等盐的混合水溶液等。酸性成分可以使用组合多个酸性成分而成的成分。

[0569] 作为碱性类型的蚀刻液,例示出氢氧化钠、氢氧化钾、氨、有机胺及四甲基氢氧化铵等有机胺的盐等碱成分单独的水溶液以及碱成分与高锰酸钾等盐的混合水溶液等。碱成分可以使用组合多种碱成分而成的成分。

[0570] 蚀刻液的温度不受特别限制,优选45℃以下。在本发明的电路布线的制造方法中,用作蚀刻抗蚀剂膜的、通过工序X3(或工序X4)及工序Y3形成的图案优选对45℃以下的温度区域中的酸性及碱性的蚀刻液发挥特别优异的耐性。通过上述结构,可以防止蚀刻工序中的蚀刻抗蚀剂膜的剥离,并且可以选择性地蚀刻不存在蚀刻抗蚀剂膜的部分。

[0571] 在蚀刻工序后,为了防止工序线路的污染,可以根据需要进行清洗被蚀刻处理的基板的清洗工序及干燥被清洗的基板的干燥工序。

[0572] 《镀覆工序》

[0573] 镀覆工序为在位于未配置有图案的区域的导电层(通过显影工序而露出于表面的导电层)上通过镀覆处理而形成镀覆层的工序。

[0574] 作为镀覆处理的方法,例如,可以举出电解镀覆法及无电解镀覆法,从生产率的观点出发,优选电解镀覆法。

[0575] 若实施镀覆工序,则可以获得在具有导电层的基板上具有与未配置有图案的区域(图案的开口部)相同的图案形状的镀覆层。

[0576] 作为镀覆层中所含的金属,例如,可以举出公知的金属。

[0577] 具体而言,可以举出铜、铬、铅、镍、金、银、锡及锌等金属以及这些金属的合金。

[0578] 其中,镀覆层优选含有铜或其合金。并且,镀覆层优选含有铜作为主成分。

[0579] 镀覆层的厚度优选0.1 μm 以上,更优选1 μm 以上。上限优选20 μm 以下。

[0580] 《保护层形成工序》

[0581] 也优选在镀覆处理工序与后述剥离工序之间具有保护层形成工序。

[0582] 保护层层叠工序为在镀覆层上形成保护层的工序。

[0583] 作为保护层材料,优选具有针对剥离工序和/或去除工序中的剥离液和/或蚀刻液的耐性的材料。例如,可以举出镍、铬、锡、锌、镁、金、银等金属、它们的合金及树脂,优选镍或铬。

[0584] 作为保护层的形成方法,例如,可以举出无电解镀覆法、电镀法等,优选电镀法。

[0585] 保护层的厚度优选 $0.3\mu\text{m}$ 以上,更优选 $0.5\mu\text{m}$ 以上。上限优选 $3.0\mu\text{m}$ 以下,更优选 $2.0\mu\text{m}$ 以下。

[0586] 《剥离工序》

[0587] 剥离工序为剥离图案的工序。

[0588] 作为剥离图案的方法,例如,可以举出通过化学处理来去除的方法,优选使用剥离液来去除的方法。

[0589] 作为剥离图案的方法,例如,可以举出使用剥离液,通过喷涂法、喷淋法及旋覆浸没法等公知的方法来去除的方法。

[0590] 作为剥离液,例如,可以举出将碱性化合物溶解于选自由水、二甲基亚砷及N-甲基吡咯烷酮组成的组中的至少一种中而得的剥离液。

[0591] 作为碱性化合物(溶解于水而显示碱性的化合物),例如,可以举出氢氧化钠及氢氧化钾等碱性无机化合物以及伯胺化合物、仲胺化合物、叔胺化合物及季铵盐化合物等碱性有机化合物。

[0592] 作为剥离方法的优选方式,可以举出将具有去除对象的图案的基板浸渍于液温为 $50\sim 80^{\circ}\text{C}$ 的搅拌中的剥离液中 $1\sim 30$ 分钟的方法。

[0593] 《去除工序》

[0594] 当具有镀覆工序时,优选具有去除工序。

[0595] 去除工序为去除通过剥离工序而露出的导电层,以在基板上获得布线图案的工序。

[0596] 另外,在去除工序中,将通过镀覆工序形成的镀覆层用作蚀刻抗蚀剂而进行位于非图案形成区域(换言之,未被镀覆层保护的区域的)导电层的蚀刻处理。

[0597] 作为去除导电层的一部分的方法,不受特别限制,优选使用公知的蚀刻液。

[0598] 作为公知的蚀刻液的一种方式,例如,可以举出氯化铁溶液、氯化铜溶液、氨碱溶液、硫酸-过氧化氢混合液及磷酸-过氧化氢混合液等。

[0599] 若进行去除工序,则露出于表面的导电层从基板上被去除,并且具有图案形状的镀覆层(布线图案)残留,从而可以获得具有布线图案的层叠体。

[0600] 所形成的布线图案的线宽优选 $8\mu\text{m}$ 以下,更优选 $6\mu\text{m}$ 以下。下限为 $1\mu\text{m}$ 以上的情况多。

[0601] 作为通过上述的图案形成方法形成的图案的用途,不受特别限制,能够用作各种保护膜或绝缘膜。

[0602] 具体而言,可以举出作为保护导电图案的保护膜(永久膜)的用途、作为导电图案之间的层间绝缘膜的用途及作为制造电路布线时的蚀刻抗蚀剂膜的用途等。上述图案由于分辨率优异且相对介电常数低,因此,其中,优选作为保护导电图案的保护膜(永久膜)或导电图案之间的层间绝缘膜的用途。作为导电图案,可以举出显示装置的布线、摄像装置的布线、输入装置的布线、各种印刷布线及半导体封装的布线等。

[0603] 另外,上述图例如能够用作如下用途:作为保护设置于触摸面板内部的相当于视觉辨认部的传感器的电极图案、周边布线部分及引出布线部分的布线等导电图案的保护膜(永久膜)或作为导电图案之间的层间绝缘膜。

[0604] [触摸面板的制造方法]

[0605] 本发明的触摸面板的制造方法只要是使用了上述感光性组合物或转印膜的触摸面板的制造方法,则不受特别限制,优选具有:使用感光性组合物或转印膜在具有导电层(优选为被图案化的导电层,具体而言,触摸面板电极图案或布线等导电图案)的基板上形成感光性层的工序(感光性层形成工序);对感光性层进行图案曝光的工序(第一曝光工序);及使用碱性显影液对经曝光的感光性层进行显影而形成被图案化的导电层的保护膜或绝缘膜的工序(碱性显影工序)。

[0606] 保护膜具有作为保护导电层的表面的膜的功能。并且,绝缘膜具有作为导电层之间的层间绝缘膜的功能。

[0607] 在本发明的触摸面板的制造方法中,感光性层形成工序、第一曝光工序及碱显影工序均能够通过上述的实施方式1的图案形成方法的工序X1、工序X2及工序X3相同的顺序来实施。

[0608] 并且,当感光性层为由实施方式X-1-a3的感光性组合物形成的感光性层时,可以在显影处理前后,进一步实施对图案进行曝光的处理(第二曝光处理)。第二曝光处理能够通过上述的实施方式2的图案形成方法的工序Y2Q相同的步骤来实施。

[0609] 另外,当实施上述第二曝光处理时,本发明的触摸面板的制造方法优选还具有在所形成的绝缘膜上形成导电层(优选为被图案化的导电层,具体而言,触摸面板电极图案或布线等导电图案)的工序。

[0610] 并且,在本发明的触摸面板的制造方法中使用的具有导电层的基板与在上述的工序X1中使用的具有导电层的基板相同。作为其他工序,可以举出与第一实施方式及第二实施方式的图案形成方法可以具有的任意工序相同的工序。

[0611] 作为本发明的触摸面板的制造方法,除了上述的方式以外的结构能够参考公知的触摸面板的制造方法。

[0612] 通过本发明的触摸面板的制造方法而制造的触摸面板优选具有透明基板、电极及保护层(保护膜)。

[0613] 作为上述触摸面板中的检测方法,可以是电阻膜方式、静电电容方式、超声波方式、电磁感应方式及光学方式等公知方式中的任一种。其中,优选静电电容方式。

[0614] 作为触摸面板型,可以举出所谓的内嵌型(例如,日本特表2012-517051号公报的图5、图6、图7、图8中所记载的结构)、所谓的外嵌型(例如,日本特开2013-168125号公报的图19中所记载的结构,日本特开2012-089102号公报的图1及图5中所记载的结构)、OGS(One Glass Solution:单片式触控面板)型、TOL(Touch-on-Lens:覆盖层触摸)型(例如,日本特开2013-054727号公报的图2中所记载的结构)、其他结构(例如,日本特开2013-164871号公报的图6中所记载的结构)及各种外挂型(所谓的GG、G1/G2、GFF、GF2、GF1、G1F等)等。

[0615] 实施例

[0616] 以下根据实施例对本发明进一步详细地进行说明。以下实施例所示的材料、使用量、比例、处理内容及处理步骤等只要不脱离本发明的宗旨,则能够适当地进行变更。因此,

本发明的范围不应限定于以下所示的实施例来进行解释。

[0617] 在以下实施例中,除非另有说明,否则“份”及“%”分别是指“质量份”及“质量%”。

[0618] 并且,以下所记载的各缩写的含义如下。

[0619] St:苯乙烯

[0620] AA:丙烯酸

[0621] DCPMA:甲基丙烯酸二环戊酯

[0622] MAA:甲基丙烯酸

[0623] MMA:甲基丙烯酸甲酯

[0624] BzMA:甲基丙烯酸苄酯

[0625] PGMEA:丙二醇单甲醚乙酸酯

[0626] PGME:丙二醇单甲醚

[0627] MEK:甲基乙基酮

[0628] MFG:1-甲氧基-2-丙醇

[0629] 并且,在以下实施例中,作为超高压汞灯,除非另有特别说明,使用了USHIO INC.制造的USH-2004MB。上述超高压汞灯在313nm、365nm、405nm及436nm处具有强的线光谱。

[0630] [化合物A的合成]

[0631] [聚合物A1的合成]

[0632] 向容量2000mL的烧瓶中导入了PGMEA (60份) 及PGME (240份)。将所获得的液体以250rpm(round per minute:转速;以下相同。)的搅拌速度进行搅拌的同时将其升温至90℃。

[0633] 作为滴加液(1)的制备,通过混合苯乙烯(71份)及丙烯酸(29份),并用PGMEA(60份)稀释而获得了滴加液(1)。

[0634] 作为滴加液(2)的制备,通过用PGMEA(136.56g)溶解V-601(二甲基2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯))(9.637份)而获得了滴加液(2)。

[0635] 将滴加液(1)及滴加液(2)同时经3小时滴加到上述的容量2000mL的烧瓶(详细而言,装有升温至90℃的液体的容量2000mL的烧瓶)中。滴加结束之后,每隔1小时在上述烧瓶中添加了3次V-601(2.401g)。然后,在90℃条件下进一步搅拌了3小时。

[0636] 然后,用PGMEA稀释上述烧瓶中的所获得的溶液(反应液)而获得了聚合物A1的溶液(固体成分36.3质量%)

[0637] [聚合物A2的合成]

[0638] 向容量2000mL的烧瓶中导入了PGMEA(60份)及PGME(240份)。将所获得的液体一边以搅拌速度250rpm(round per minute:每分钟转速;以下相同。)进行搅拌一边使其升温至90℃。

[0639] 作为滴加液(1)的制备,通过混合甲基丙烯酸甲酯(40份)、甲基丙烯酸二环戊酯(40份)及甲基丙烯酸(20份),并用PGMEA(60份)稀释而获得了滴加液(1)。

[0640] 作为滴加液(2)的制备,通过用PGMEA(136.56g)溶解V-601(二甲基2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯))(9.637份)而获得了滴加液(2)。

[0641] 将滴加液(1)及滴加液(2)同时经3小时滴加到上述的容量2000mL的烧瓶(详细而言,装有升温至90℃的液体的容量2000mL的烧瓶)中。滴加结束之后,每隔1小时在上述烧瓶

中添加了3次V-601(2.401g)。然后,在90℃条件下进一步搅拌了3小时。

[0642] 然后,用PGMEA稀释上述烧瓶中的所获得的溶液(反应液)而获得了聚合物A2的溶液(固体成分36.3质量%)

[0643] (聚合物A3的合成)

[0644] 使用MMA、DCPMA及MAA作为原料单体,并变更了各原料单体的掺合比,除此以外,按照上述(聚合物A2的合成)方法获得了聚合物A3的溶液(固体成分36.3质量%)

[0645] (聚合物A1~A3的各结构)

[0646] 以下,示出聚合物A1~A3的各结构。

[0647] 聚合物A1:源自St的重复单元/源自AA的重复单元为71质量%/29质量%的聚合物(Mw:15,000)

[0648] 聚合物A2:源自MMA的重复单元/源自DCPMA的重复单元/源自MAA的重复单元为40质量%/40质量%/20质量%的聚合物(Mw:20,000)

[0649] 聚合物A3:源自MMA的重复单元/源自DCPMA的重复单元/源自MAA的重复单元为30质量%/30质量%/40质量%的聚合物(Mw:18,000)

[0650] [感光性组合物的制备]

[0651] 将表1中所记载的成分以表1中所记载的掺含量(质量份)来混合之后,进行稀释以使其达到固体成分:MEK:PGMEA=36质量%/32质量%/32质量%的掺合比率,从而制备了实施例及比较例的各感光性组合物。

[0652] 另外,化合物A的掺含量是指聚合物的固体分量。

[0653] (各种成分)

[0654] 以下,对表1中所记载的各成分进行说明。

[0655] <化合物A>

[0656] • 聚合物A1:使用了在上段部中所合成的聚合物。

[0657] • 聚合物A2:使用了在上段部中所合成的聚合物。

[0658] • 聚合物A3:使用了在上段部中所合成的聚合物。

[0659] <化合物B>

[0660] • 9-甲基吡啶:FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制造

[0661] • 吡啶:FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制造

[0662] • 9-苯基吡啶:FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制造

[0663] (化合物B在波长365nm处的摩尔吸光系数及极大吸收波长)

[0664] 以下,对测量化合物B在波长365nm处的摩尔吸光系数($\text{cm} \cdot \text{mol/L}^{-1}$)及极大吸收波长的步骤进行说明。

[0665] 首先,称取10mg的化合物B并将其添加到乙腈500mL中,并以500rpm搅拌20分钟作为测量溶液。

[0666] 接着,使用适当量的测量溶液进行了利用分光光度计UV-2400PC(SHIMADZU CORPORATION.制造)的测量。由吸光度计算极大吸收波长,并根据朗伯比尔定律(Lambert-Beerlaw)计算了摩尔吸光系数。此时,仅测量乙腈的吸光度作为空白,并将其从测量溶液的吸光度中减去,由此计算了化合物B的极大吸收波长及摩尔吸光系数。

[0667] 另外,当化合物B不溶于乙腈时,能够适当地变更使化合物B溶解的溶剂。

[0668] 将相当于化合物B的各化合物在波长365nm处的摩尔吸光系数及极大吸收波长示于表1中。

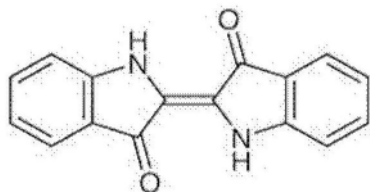
[0669] <聚合引发剂>

[0670] • OXE-01: BASF公司制造 (商品名称“IRGACURE OXE-02”, 脞酯系聚合引发剂)

[0671] <化合物C>

[0672] • 靛蓝 (下述结构的化合物: TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. 制造)

[0673] [化学式6]



[0674]

[0675] (化合物C的极大吸收波长)

[0676] 化合物C的极大吸收波长通过与上述 (化合物B在波长365nm处的摩尔吸光系数及极大吸收波长) 中的化合物B的极大吸收波长相同的方法进行了测量。

[0677] 将相当于化合物C的化合物的极大吸收波长示于表1中。

[0678] <聚合性化合物>

[0679] • A-NON-N: SHIN-NAKAMURA CHEMICAL Co., Ltd. 制造 (商品名称“A-NON-N”, 1,9-壬二醇二丙烯酸酯)

[0680] <表面活性剂>

[0681] • BYK-330: BYK JAPAN KK. 制造 (商品名称“BYK-330”)

[0682] [感光性组合物的各种测量及评价]

[0683] (脱羧反应的反应率)

[0684] 将实施例及比较例的各感光性组合物以干燥后的厚度达到 $3.0\mu\text{m}$ 的方式涂布于硅晶片基材上而形成涂膜, 并将所获得的涂膜在 100°C 下干燥2分钟而形成了感光性层。

[0685] 接着, 使用超高压汞灯, 在用波长365nm的照度计测量的累计曝光量达到 $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的条件下, 对硅晶片基材上的感光性层实施了整面曝光。接着, 在1质量%碳酸钠水溶液 (液温: 23°C) 中进行了35秒钟的显影。

[0686] 而且, 对曝光前及显影后的各感光性层测量[R (infrared) 光谱, 并根据位于 1700cm^{-1} 附近的极大吸收峰的减少率计算了羧基减少率。另外, 羧基的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩的极大吸收峰通常出现在 1700cm^{-1} 附近的波长带中。

[0687] 羧基减少率由下式求出。另外, 以下式中, 峰高度是指极大吸收峰的峰顶的高度。

[0688] 羧基减少率 (%) : $\{ (\text{存在于曝光前的IR光谱中的} 1700\text{cm}^{-1}\text{附近的波长带的极大吸收峰的峰高度} - \text{存在于显影后的IR光谱中的} 1700\text{cm}^{-1}\text{附近的波长带的极大吸收峰的峰高度}) / (\text{存在于曝光前的IR光谱中的} 1700\text{cm}^{-1}\text{附近的波长带的极大吸收峰的峰高度}) \} \times 100$ (%)

[0689] 羧基减少率越高, 表示脱羧反应越进行。

[0690] 按照以下评价基准, 对其结果进行了分类。将结果示于表2中。

[0691] <评价基准>

[0692] “A”:相对于曝光前,显影后的峰的变化率为5%以上

[0693] “B”:相对于曝光前,显影后的峰的变化率小于5%

[0694] [评价]

[0695] <分辨率评价>

[0696] 将实施例及比较例的各感光性组合物以干燥后的厚度达到 $3.0\mu\text{m}$ 的方式涂布于厚度 0.1mm 的玻璃(Corning Incorporated Co.,Ltd.制造EAGLE XG) $10\times 10\text{cm}^2$ 基材上而形成涂膜,并将所获得的涂膜在 100°C 下干燥2分钟而形成了感光性层。

[0697] 接着,使用超高压汞灯,在用 365nm 的照度计测量的累计曝光量达到 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的条件下,隔着具有线与空间图案的掩模(线尺寸= $1.0\mu\text{m}$ 且线:空间=1:1),对玻璃基材上的感光性层实施了曝光。

[0698] 而且,将曝光后的感光性层在1质量%碳酸钠水溶液(液温: 23°C)中实施35秒钟的浸渍显影,并用纯水冲洗20秒钟,进而吹入空气以去除水分而制作了图案。

[0699] 观察以这种方式制作的线宽与空间宽度为 $1.0\mu\text{m}$ 的线与空间图案,并按照以下评价基准进行了评价。将结果示于表2中。

[0700] (评价基准)

[0701] “A”:线与空间图案已被析像(空间部的感光性层已被去除),图案的膜减少率为10%以下。

[0702] “B”:线与空间图案已被析像(空间部的感光性层已被去除),图案的膜减少率为30%以下。

[0703] “C”:线与空间图案已被析像(空间部的感光性层已被去除),图案的膜减少率为50%以下。

[0704] “D”:线与空间图案未被析像(空间部的感光性层残留或者所有图案均被溶解而消失)

[0705] <低介电性评价>

[0706] 作为介电常数评价用的试验用组合物,在实施例及比较例的各组合物中,制备了将溶剂成分取代之其他溶剂的组合物。具体而言,在实施例及比较例的各组合物中,制备了以溶剂以外的成分(感光性组合物的固体成分)/MFG/PGMEA为36质量%/32质量%/32质量%来制备的试验用组合物。接着,将实施例及比较例的各试验用组合物以干燥后的厚度达到 $5.0\mu\text{m}$ 的方式涂布于COP(环烯烃)基材(JSR Corporation ARTON R(R5000))上而形成涂膜之后,将所获得的涂膜在 100°C 下干燥20分钟而获得了感光性层。

[0707] 接着,使用超高压汞灯,在用 365nm 的照度计测量的累计曝光量达到 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的条件下,对所获得的感光性层实施了曝光。

[0708] 而且,使用 28GHz 分体圆柱型谐振器(Kanto Electronics Application&Development Inc.制造),在 25°C 50%RH环境下测量了曝光后的感光性层的相对介电常数。具体而言,从曝光后的带有感光性层的基材的相对介电常数的值,减去另外通过相同条件及方法来测量的COP基材的相对介电常数的值,由此求出了感光性层的相对介电常数。并且,COP基材的膜厚分布对结果有很大的影响,因此在面内的任意部位15处进行测量,并计算了平均值及标准偏差。即,上述曝光后的带有感光性层的基材的相对介电常数的值及上述COP基材的相对介电常数的值分别为在面内的任意部位15处测得的平均值。

[0709] 根据以下评价基准,对所获得的28GHz下的相对介电常数进行了分类。将结果示于表2中。

[0710] (评价基准)

[0711] “A”:2.9以下

[0712] “B”:大于2.9且为3.2以下

[0713] “C”:大于3.2且为3.5以下

[0714] “D”:大于3.5

[0715] 以下,示出表1及表2。

[0716] 另外,表1表示实施例及比较例的各感光性组合物的组成,表2表示表1所示的实施例的各感光性组合物的特征部以及表1所示的各感光性组合物的测量结果及评价结果。

[0717] 表1及表2中,“化合物A”是指具有羧基的化合物。

[0718] 表1及表2中,“化合物B”是指在波长365nm处的摩尔吸光系数大于 $1000(\text{cm} \cdot \text{mol}/\text{L})^{-1}$ 的化合物。并且,化合物B为具有通过曝光而使化合物A所含的羧基的量减少的结构的化合物(具有能够在光激发状态下从化合物A所含的羧基接受电子的结构的化合物)。

[0719] 并且,表1及表2中,“在波长365nm处的摩尔吸光系数”的单位为 $(\text{cm} \cdot \text{mol}/\text{L})^{-1}$ 。

[0720] 并且,表1及表2中,“化合物C”是指在580nm~800nm内具有极大吸收波长的化合物。

[0721] 并且,表1及表2中,“含量比X”是指相对于化合物A所含的羧基的总数的化合物B所含的能够接受电子的结构的总数(摩尔%)。

[0722] [表1]

[0723]

表1	感光性组合物												
	化合物A		化合物B或聚合引发剂(比较例1)				化合物C			具有烯属不饱和基团的聚合性化合物		表面活性剂	
	种类	掺含量(质量份)	种类	在波长365nm处的摩尔吸收系数	极大吸收波长	掺含量(质量份)	种类	极大吸收波长	掺含量(质量份)	种类	掺含量(质量份)	种类	掺含量(质量份)
实施例1	聚合物A1	100	9-甲基吡啶	6300	360nm	5	-	-	0	-	0	BYK330	0.2
实施例2	聚合物A1	100	9-甲基吡啶	6300	360nm	10	-	-	0	-	0	BYK330	0.2
实施例3	聚合物A1	100	9-甲基吡啶	6300	360nm	20	-	-	0	-	0	BYK330	0.2
实施例4	聚合物A1	100	9-甲基吡啶	6300	360nm	30	-	-	0	-	0	BYK330	0.2
实施例5	聚合物A1	100	9-甲基吡啶	6300	360nm	40	-	-	0	-	0	BYK330	0.2
实施例6	聚合物A2	100	9-甲基吡啶	6300	360nm	10	-	-	0	-	0	BYK330	0.2
实施例7	聚合物A1	100	9-甲基吡啶	6300	360nm	55	-	-	0	-	0	BYK330	0.2
实施例8	聚合物A1	100	9-甲基吡啶	6300	360nm	10	靛蓝	603nm	10	-	0	BYK330	0.2
实施例9	聚合物A1	100	9-甲基吡啶	6300	360nm	10	靛蓝	603nm	3	-	0	BYK330	0.2
实施例10	聚合物A1	100	9-甲基吡啶	6300	360nm	10	-	-	0	A-NOD-N	60	BYK330	0.2
实施例11	聚合物A1	100	9-甲基吡啶	6300	360nm	10	-	-	0	A-NOD-N	1	BYK330	0.2
实施例12	聚合物A1	100	吡啶	4900	360nm	10	-	-	0	-	0	BYK330	0.2
实施例13	聚合物A1	100	9-甲基吡啶	8600	360nm	10	-	-	0	-	0	BYK330	0.2
比较例1	聚合物A3	100	Irgcure Oxe01	2400	325nm	4	-	-	0	A-NOD-N	60	BYK330	0.2

[0724]

[表2]

[0725]

表2	表1的实施例的各感光性组合物的特征部的一部分			脱羧反应的反应率	评价	
	相对于化合物A的化合物C的含量(质量%)	具有烯属不饱和基团的聚合性化合物相对于总固体成分的含量(质量%)	含量比X(摩尔%)		分辨率(L/S=1/1)	低介电性(28GHz下的相对介电常数)
实施例1	-	-	6.4	A	B	C
实施例2	-	-	12.9	A	A	A
实施例3	-	-	25.7	A	A	A
实施例4	-	-	38.6	A	A	A
实施例5	-	-	51.4	A	A	A
实施例6	-	-	22.3	A	A	A
实施例7	-	-	70.7	A	B	B
实施例8	10	-	12.9	A	C	C
实施例9	3	-	12.9	A	B	B
实施例10	-	35	12.9	A	C	B
实施例11	-	0.9	12.9	A	B	A
实施例12	-	-	13.9	A	A	A
实施例13	-	-	9.7	A	A	A
比较例1	-	-	-	B	D	D

[0726] 从表1及表2的结果可知, 实施例的感光性组合物在利用包括波长365nm的光的照射光进行曝光的情况下, 分辨率优异且所形成的图案的低介电性优异(换言之, 介电性更进一步低)。

[0727] 并且, 从实施例1~5、7的对比可知, 当相对于化合物A的含量100质量份的化合物B的含量为10~50质量份时, 在利用包括波长365nm的光的照射光进行曝光的情况下, 分辨率

更进一步优异且所形成的图案的低介电性更进一步优异。

[0728] 从实施例2、8、9的对比可知,当相对于化合物A的化合物C的含量(质量%)小于3质量%时,在利用包括波长365nm的光的照射光进行曝光的情况下,分辨率更进一步优异且所形成的图案的低介电性更进一步优异。

[0729] 从实施例2、10、11的对比可知,当相对于组合物的总固体成分,具有烯属不饱和基团的聚合性化合物的含量为30质量%以下(优选0.5质量%以下)时,在利用包括波长365nm的光的照射光进行曝光的情况下,分辨率更进一步优异且所形成的图案的低介电性更进一步优异。

[0730] <其他评价>

[0731] (转印膜形态中的图案形成性1)

[0732] 使用表1所示的实施例的各感光性组合物,在临时支承体(TORAY INDUSTRIES, INC.制造的PET膜,Lumirror16FB40,厚度16 μm)上形成了厚度3.0 μm 的感光性层。通过涂布以及干燥感光性组合物来形成了感光性层。接着,在感光性层上设置覆盖膜(Oji F-Tex Co.,Ltd.制造,聚丙烯膜,FG-201、厚度30 μm)而获得了转印膜。

[0733] 将转印膜层压到基材(厚度0.1mm的玻璃(Corning Incorporated Co.,Ltd.制造EAGLE XG)10 \times 10 cm^2)上。具体而言,从转印膜剥离覆盖膜,以转印膜的剥离覆盖膜而露出的面与上述基材对置的方式进行层压以获得了层叠体。另外,层压的条件设为基材的温度40 $^{\circ}\text{C}$ 、橡胶辊温度110 $^{\circ}\text{C}$ 、线压3N/cm、输送速度2m/分钟的条件。

[0734] 从所获得的层叠体剥离临时支承体之后,使用超高压汞灯,在用365nm的照度计测量的累计曝光量达到500 mJ/cm^2 的条件下,隔着线尺寸=1.0 μm 且线:空间=1:1的掩模,对感光性层进行了曝光。

[0735] 接着,对于曝光后的层叠体,使用碳酸钠1质量%水溶液(液温:23 $^{\circ}\text{C}$)作为显影液而实施了35秒钟的显影。显影后,用纯水冲洗20秒钟,进而吹入空气以去除水分而制作了图案。

[0736] 观察如此制作的图案,并根据上述<分辨率评价>中所记载的评价基准进行分类的结果,与上段部的评价结果(换言之,通过将感光性组合物直接涂布至基材上而形成了感光性层的实施例的评价结果)相同。

[0737] (转印膜形态中的图案形成性2-各膜厚的评价)

[0738] 《厚度3.0 μm 的感光性层的图案形成性》

[0739] 使用表1所示的实施例的各感光性组合物,在临时支承体(TORAY INDUSTRIES, INC.制造的PET膜,Lumirror16KS40,厚度16 μm)上形成了厚度3.0 μm 的感光性层。用各实施例的组合物形成了厚度3.0 μm 的感光性层。通过涂布以及干燥感光性组合物来形成了感光性层。接着,在感光性层上设置覆盖膜(Oji F-Tex Co.,Ltd.制造,聚丙烯膜,E-201F,厚度30 μm)而获得了转印膜。

[0740] 对基材(表面具有厚度50nm的[T0透明电极的COP基材(厚度30 μm))层压了转印膜。具体而言,从转印膜剥离覆盖膜,以转印膜的剥离覆盖膜而露出的面与上述基材对置的方式进行层压以获得了层叠体。另外,层压的条件设为基材的温度40 $^{\circ}\text{C}$ 、橡胶辊温度110 $^{\circ}\text{C}$ 、线压3N/cm、输送速度2m/分钟的条件。

[0741] 从所获得的层叠体剥离临时支承体之后,使用超高压汞灯,在用365nm的照度计测

量的累计曝光量达到 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的条件下,隔着线尺寸 $=9.0\mu\text{m}$ 且线:空间 $=1:1$ 的掩模,对感光性层进行了曝光。

[0742] 接着,对于曝光后的层叠体,使用碳酸钠1.0质量%水溶液(液温: 26°C)作为显影液而实施了35秒钟的显影。显影后,用纯水冲洗20秒钟,进而吹入空气以去除水分而制作了图案。

[0743] 观察所获得的图案的结果,确认到清晰地形成有线与空间图案。

[0744] 《厚度 $5.5\mu\text{m}$ 、 $8.0\mu\text{m}$ 的感光性层的图案形成性》

[0745] 并且,在制作转印膜时,将感光性层的膜厚设为 $5.5\mu\text{m}$ 或 $8.0\mu\text{m}$,除此以外,与上述《厚度 $3.0\mu\text{m}$ 的感光性层的图案形成性》相同的步骤形成了图案。

[0746] 观察所获得的图案的结果,确认到清晰地形成有线与空间图案。

[0747] (感光性组合物形态中的图案形成性3-各膜厚的评价)

[0748] 《厚度 $0.9\mu\text{m}$ 的感光性层的图案形成性》

[0749] 将实施例的各感光性组合物以干燥后的厚度达到 $0.9\mu\text{m}$ 的方式涂布于厚度 0.1mm 的玻璃(Corning Incorporated Co.,Ltd.制造EAGLE XG) $10\times 10\text{cm}^2$ 基材上而形成涂膜,并将所获得的涂膜在 100°C 下干燥2分钟而形成了感光性层。

[0750] 接着,使用超高压汞灯,在用 365nm 的照度计测量的累计曝光量达到 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的条件下,隔着具有线与空间图案的掩模(线尺寸 $=5.0\mu\text{m}$ 且线:空间 $=1:1$),对玻璃基材上的感光性层实施了曝光。

[0751] 而且,将曝光后的感光性层在1质量%碳酸钠水溶液(液温: 26°C)中实施35秒钟的浸渍显影,并用纯水冲洗20秒钟,进而吹入空气以去除水分而制作了图案。

[0752] 观察所获得的图案的结果,确认到清晰地形成有线与空间图案。

[0753] 《厚度 $1.5\mu\text{m}$ 或 $2.0\mu\text{m}$ 的感光性层的图案形成性》

[0754] 并且,将感光性层的膜厚设为 $1.5\mu\text{m}$ 或 $2.0\mu\text{m}$,除此以外,与上述《厚度 $0.9\mu\text{m}$ 的感光性层的图案形成性》相同的步骤形成了图案。

[0755] 观察所获得的图案的结果,确认到清晰地形成有线与空间图案。

[0756] 符号说明

[0757] 12-临时支承体,14-感光性层,16-覆盖膜,100-转印膜。

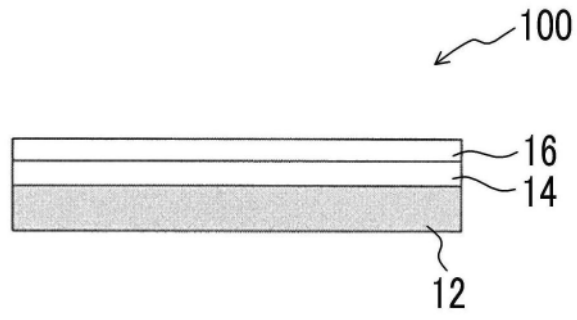


图1