

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7649746号  
(P7649746)

(45)発行日 令和7年3月21日(2025.3.21)

(24)登録日 令和7年3月12日(2025.3.12)

(51)国際特許分類	F I		
G 0 3 F 7/033(2006.01)	G 0 3 F	7/033	
G 0 3 F 7/004(2006.01)	G 0 3 F	7/004	5 0 4
G 0 3 F 7/027(2006.01)	G 0 3 F	7/004	5 1 2
G 0 3 F 7/095(2006.01)	G 0 3 F	7/027	5 0 2
G 0 6 F 3/041(2006.01)	G 0 3 F	7/095	
請求項の数 13 (全44頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願2021-540663(P2021-540663)	(73)特許権者	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目2番30号
(86)(22)出願日	令和2年7月9日(2020.7.9)	(74)代理人	100152984 弁理士 伊東 秀明
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/026806	(74)代理人	100148080 弁理士 三橋 史生
(87)国際公開番号	WO2021/033451	(72)発明者	両角 一真 静岡県富士宮市大中里200番地 富士フイルム株式会社内
(87)国際公開日	令和3年2月25日(2021.2.25)	(72)発明者	有富 隆志 静岡県富士宮市大中里200番地 富士フイルム株式会社内
審査請求日	令和4年2月8日(2022.2.8)	(72)発明者	藤本 進二 静岡県富士宮市大中里200番地 富士フイルム株式会社内
審判番号	不服2024-2964(P2024-2964/J1)		
審判請求日	令和6年2月20日(2024.2.20)		
(31)優先権主張番号	特願2019-151736(P2019-151736)		
(32)優先日	令和1年8月22日(2019.8.22)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

(54)【発明の名称】 感光性転写部材、回路配線の製造方法、タッチパネルの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

仮支持体、及び、感光性樹脂層を備え、  
前記感光性樹脂層の層厚が8 μm以下であり、  
前記感光性樹脂層は、スチレンに由来する構成単位、(メタ)アクリル酸に由来する構成単位、及び、炭素数1~4のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルに由来する構成単位を有する重合体Aと、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B1とを含有し、  
前記重合体Aの全質量に対する前記スチレンに由来する構成単位の含有量が、50~60質量%であり、  
前記感光性樹脂層中、重合性基を有する重合性化合物Bの含有量に対する前記重合性化合物B1の含有量の質量比が、70質量%超99質量%以下であり、  
前記重合体Aの酸価が190mg KOH/g未満であり、  
前記感光性樹脂層における波長365nmの光の透過率が30%以上である、感光性転写部材(但し、前記感光性樹脂層が、バインダーポリマーと、光重合性化合物と、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種を含む光重合開始剤と、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシド構造を有するニトロキシド化合物とを含有する感光性樹脂組成物を用いて形成された感光性樹脂層である場合を除く)。

【請求項2】

前記重合体 A の酸価が  $155 \text{ mg KOH/g}$  以上  $190 \text{ mg KOH/g}$  未満である、請求項 1 に記載の感光性転写部材。

【請求項 3】

前記感光性樹脂層が、露光により現像液に対する溶解性が低下するネガ型感光性樹脂層である、請求項 1 又は 2 に記載の感光性転写部材。

【請求項 4】

前記重合性化合物 B 1 がビスフェノール構造を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の感光性転写部材。

【請求項 5】

前記感光性樹脂層がフッ素系ノニオン性界面活性剤を更に含有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の感光性転写部材。

10

【請求項 6】

前記仮支持体と前記感光性樹脂層との間に熱可塑性樹脂層を更に備える、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の感光性転写部材。

【請求項 7】

前記感光性樹脂層と前記熱可塑性樹脂層との間に中間層を更に備える、請求項 6 に記載の感光性転写部材。

【請求項 8】

前記熱可塑性樹脂層の層厚が  $10 \mu\text{m}$  以下である、請求項 6 又は 7 に記載の感光性転写部材。

20

【請求項 9】

前記感光性樹脂層の前記仮支持体に対向していない側の面に接するカバーフィルムを更に備え、

前記カバーフィルムの前記感光性樹脂層に接する面の算術平均粗さ  $R_a$  値が  $0.05 \mu\text{m}$  以下である、

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の感光性転写部材。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の感光性転写部材と導電層を有する基板とを、感光性樹脂層の仮支持体に対向していない側の面に前記基板を接触させて貼り合わせる工程と、

前記感光性樹脂層をパターン露光する工程と、

露光された前記感光性樹脂層を現像して樹脂パターンを形成する工程と、を含む、樹脂パターンの製造方法。

30

【請求項 11】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の感光性転写部材が、

前記仮支持体の表面に、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 種を含有する熱可塑性樹脂組成物を塗布した後、前記熱可塑性樹脂組成物の塗膜を乾燥させて熱可塑性樹脂層を形成する工程と、

前記熱可塑性樹脂層の表面に、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 種を含有する中間層組成物を塗布した後、前記中間層組成物の塗膜を乾燥させて中間層を形成する工程と、

40

前記中間層の表面に、前記重合体 A、前記重合性化合物 B 1、並びに、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 種を含有する感光性樹脂組成物を塗布した後、前記感光性樹脂組成物の塗膜を乾燥させて前記感光性樹脂層を形成する工程と、を含む製造方法により製造された感光性転写部材である、

請求項 10 に記載の樹脂パターンの製造方法。

【請求項 12】

基板、導電層及び請求項 10 又は 11 に記載の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、前記樹脂パターンが配置されていない領域にある

50

前記導電層をエッチング処理する工程を含む、

回路配線の製造方法。

【請求項 13】

基板、導電層及び請求項 10 又は 11 に記載の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、前記樹脂パターンが配置されていない領域にある前記導電層をエッチング処理して、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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、感光性転写部材、回路配線の製造方法、及び、タッチパネルの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

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。

従来、パターン化した層の形成には、必要とするパターン形状を得るための工程数が少ないことから、感光性転写部材を用いて基板上に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。

【0003】

特許文献 1 には、支持体上に、クッション層と感光層とをこの順に有するパターン形成材料において、感光層が増感剤として蛍光増白剤を含み、かつ、感光層を露光し現像する場合における露光に用いる光の最小エネルギーが特定されているパターン形成材料が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開 2007 - 178459 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、解像性により優れる樹脂パターンを製造できる感光性転写部材を提供することを課題とする。また、本発明は、回路配線の製造方法、及び、タッチパネルの製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記課題を解決するための手段には、以下の態様が含まれる。

【0007】

〔1〕 仮支持体、及び、感光性樹脂層を備え、感光性樹脂層の層厚が 8  $\mu$ m 以下であり、感光性樹脂層は、スチレンに由来する構成単位を有する重合体 A と、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 とを含有し、重合体 A の全質量に対するスチレンに由来する構成単位の含有量が、40 質量% 超であり、感光性樹脂層中、重合性基を有する重合性化合物 B の含有量に対する重合性化合物 B 1 の含有量の質量比が、55 質量% 以上である、感光性転写部材。

〔2〕 感光性樹脂層が、露光により現像液に対する溶解性が低下するネガ型感光性樹脂層である、〔1〕に記載の感光性転写部材。

〔3〕 感光性樹脂層における波長 365 nm の光の透過率が 30% 以上である、〔1〕

10

20

30

40

50

又は〔 2 〕に記載の感光性転写部材。

〔 4 〕 重合性化合物 B 1 がビスフェノール構造を有する、〔 1 〕～〔 3 〕のいずれかに記載の感光性転写部材。

〔 5 〕 重合体 A の全質量に対するスチレンに由来する構成単位の含有量が、50 質量%以上である、〔 1 〕～〔 4 〕のいずれかに記載の感光性転写部材。

〔 6 〕 重合体 A の酸価が190未満である、〔 1 〕～〔 5 〕のいずれかに記載の感光性転写部材。

〔 7 〕 感光性樹脂層がフッ素系ノニオン性界面活性剤を更に含有する、〔 1 〕～〔 6 〕のいずれかに記載の感光性転写部材。

〔 8 〕 仮支持体と感光性樹脂層との間に熱可塑性樹脂層を更に備える、〔 1 〕～〔 7 〕のいずれかに記載の感光性転写部材。 10

〔 9 〕 感光性樹脂層と熱可塑性樹脂層との間に中間層を更に備える、〔 8 〕に記載の感光性転写部材。

〔 10 〕 熱可塑性樹脂層の層厚が10 μm以下である、〔 8 〕又は〔 9 〕に記載の感光性転写部材。

〔 11 〕 感光性樹脂層の仮支持体に対向していない側の面に接するカバー部材を更に備え、カバーフィルムの感光性樹脂層に接する面の算術平均粗さ R a 値が0.05 μm以下である、〔 1 〕～〔 10 〕のいずれかに記載の感光性転写部材。

〔 12 〕 〔 1 〕～〔 11 〕のいずれかに記載の感光性転写部材と導電層を有する基板とを、感光性樹脂層の仮支持体に対向していない側の面に基板を接触させて貼り合わせる工程と、感光性樹脂層をパターン露光する工程と、露光された感光性樹脂層を現像して樹脂パターンを形成する工程と、を含む、樹脂パターンの製造方法。 20

〔 13 〕 〔 1 〕～〔 11 〕のいずれかに記載の感光性転写部材が、仮支持体の表面に、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種を含有する熱可塑性樹脂組成物を塗布した後、熱可塑性樹脂組成物の塗膜を乾燥させて熱可塑性樹脂層を形成する工程と、熱可塑性樹脂層の表面に、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種を含有する中間層組成物を塗布した後、中間層組成物の塗膜を乾燥させて中間層を形成する工程と、中間層の表面に、重合体 A、重合性化合物 B 1、並びに、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種を含有する感光性樹脂組成物を塗布した後、感光性樹脂組成物の塗膜を乾燥させて感光性樹脂層を形成する工程と、を含む製造方法により製造された感光性転写部材である、〔 12 〕に記載の樹脂パターンの製造方法。 30

〔 14 〕 基板、導電層及び〔 12 〕又は〔 13 〕に記載の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を含む、回路配線の製造方法。

〔 15 〕 基板、導電層及び〔 12 〕又は〔 13 〕に記載の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して、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。 40

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、解像性により優れる樹脂パターンを製造できる感光性転写部材を提供できる。また、本発明によれば、回路配線の製造方法、及び、タッチパネルの製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】感光性転写部材の構成の一例を示す概略図である。

【図2】タッチパネル製造用マスクのパターンの一例を示す概略図である。

【図3】タッチパネル製造用マスクのパターンの他の例を示す概略図である。 50

## 【発明を実施するための形態】

## 【0010】

以下、本発明の内容について説明する。なお、添付の図面を参照しながら説明するが、符号は省略する場合がある。

## 【0011】

本明細書における基（原子団）の表記において、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含する。例えば「アルキル基」との表記は、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。

本明細書において、「（メタ）アクリル酸」はアクリル酸及びメタクリル酸の双方又はいずれか一方を表し、「（メタ）アクリレート」はアクリレート及びメタクリレートの双方又はいずれか一方を表す。

また、本明細書における化学構造式は、水素原子を省略した簡略構造式で記載する場合もある。

## 【0012】

本明細書において、各成分の量（含有量等）は、各成分に含まれる物質が複数存在する場合、特に断らない限り、それら複数の物質の合計量（合計含有量等）を意味する。

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値及び上限値として含む範囲を意味する。

本明細書において、「質量%」と「重量%」とは同義であり、「質量部」と「重量部」とは同義である。

## 【0013】

本明細書において「工程」との語は、独立した工程のみを意味せず、他の工程と明確に区別できない場合であっても所期の目的が達成される工程であれば、本用語に含まれる。

本明細書において「露光」とは、特に断らない限り、光を用いた露光のみならず、電子線及びイオンビーム等の粒子線を用いた描画も含む。また、露光に用いられる光としては、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザに代表される遠紫外線、極紫外線（EUV（Extreme ultraviolet lithography）光）、及び、X線等の活性光線（活性エネルギー線）が挙げられる。

## 【0014】

本明細書において、重量平均分子量（Mw）及び数平均分子量（Mn）は、特に断りのない限り、TSKg e l G M H x L、TSKg e l G 4 0 0 0 H x L、TSKg e l G 2 0 0 0 H x L（何れも東ソー（株）製の商品名）のカラムを使用したゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC：Gel Permeation Chromatography）分析装置により、THF（テトラヒドロフラン）溶剤中の化合物を示差屈折計により検出し、標準物質としてポリスチレンを用いて換算した分子量である。

本明細書において、2以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

## 【0015】

## 〔感光性転写部材〕

本発明に係る感光性転写部材は、仮支持体及び感光性樹脂層を少なくとも備える。

感光性転写部材は、仮支持体と感光性樹脂層とが他の層を介さずに直接積層されているもよいし、他の層を介して積層されているもよい。また、感光性樹脂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しているもよい。

仮支持体及び感光性樹脂層以外の他の層としては、例えば、熱可塑性樹脂層、中間層及びカバーフィルムが挙げられる。

## 【0016】

## 〔仮支持体〕

本発明に係る感光性転写部材は、仮支持体を備える。

仮支持体は、感光性樹脂層又は感光性樹脂層を含む積層体を支持し、且つ、剥離可能な支持体である。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 7 】

仮支持体は、感光性樹脂層をパターン露光する際に、仮支持体を介した感光性樹脂層の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、感光性樹脂層の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）の光の透過率が60%以上であることが好ましく、70%以上であることがより好ましい。

なお、感光性転写部材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（株）製MCPD Seriesを用いて測定される。

10

## 【 0 0 1 8 】

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。中でも、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。

## 【 0 0 1 9 】

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。

20

仮支持体の厚さは、5～100μmの範囲が好ましく、取扱い易さ及び汎用性の点から、10～50μmの範囲がより好ましい。

## 【 0 0 2 0 】

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、傷など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、異物及び欠陥の数はいずれも少ない方が好ましい。直径1μm以上の微粒子、異物及び欠陥の数の合計は、50個/10mm<sup>2</sup>以下であることが好ましく、10個/10mm<sup>2</sup>以下であることがより好ましく、3個/10mm<sup>2</sup>以下であることが更に好ましく、0個/10mm<sup>2</sup>であることが特に好ましい。

30

## 【 0 0 2 1 】

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、国際公開第2012/081680号明細書の段落0041～0057、国際公開第2018/179370号明細書の段落0029～0040に記載された態様が挙げられ、これらの公報の内容は本明細書に組み込まれる。

## 【 0 0 2 2 】

## 〔感光性樹脂層〕

本発明に係る感光性転写部材は、感光性樹脂層を備える。

40

本発明において用いられる感光性樹脂層は、層厚が8μm以下であり、また、スチレンに由来する構成単位を有する重合体Aと、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B1とを含有する。更に、上記重合体Aにおけるスチレンに由来する構成単位の含有量が所定量を超え、且つ、重合性基を有する重合性化合物Bの含有量に対する上記重合性化合物B1の含有量の質量比が所定量以上である。

## 【 0 0 2 3 】

本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、上記の構成を有する感光性転写部材を用いることにより、解像性により優れる樹脂パターンを製造できることを見出した。

理論に拘束されるものではないが、感光性樹脂層が所定量の重合体A及び所定量の重合

50

性化合物 B 1 を含有することにより、感光性樹脂層中の芳香環の含有量が増加して、現像時の感光性樹脂層の膨潤を抑制するため、樹脂パターンの解像性が向上したものと推定される。

【 0 0 2 4 】

以下、感光性樹脂層が含有する各成分について説明する。

感光性樹脂層は、露光により露光部の現像液に対する溶解性が低下し、非露光部が現像により除去されるネガ型感光性樹脂層であることが好ましい。しかしながら、感光性樹脂層はネガ型感光性樹脂層に制限されず、露光により露光部の現像液に対する溶解性が向上し、露光部が現像により除去されるポジ型感光性樹脂層であってもよい。

【 0 0 2 5 】

< 成分 >

( 重合体 A )

重合体 A は、スチレンに由来する構成単位を有しており、重合体 A の全質量に対するスチレンに由来する構成単位の含有量 ( 以下「スチレン含有率」ともいう ) が 4 0 質量 % 超である。

重合体 A は、スチレンに由来する構成単位のみで構成されていてもよく、スチレンに由来する構成単位以外の構成単位を有してもよい。即ち、重合体 A のスチレン含有率の上限は特に制限されず、スチレン含有率は 1 0 0 質量 % 以下であればよい。

【 0 0 2 6 】

重合体 A のスチレン含有率は、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、形成される樹脂パターンの解像性 ( 以下、単に「解像性」ともいう。 ) がより優れる点から、5 0 質量 % 以上が好ましい。

重合体 A のスチレン含有率は、樹脂パターンの基板からの剥離性 ( 以下、単に「剥離性」ともいう。 ) により優れることから、7 0 質量 % 以下が好ましく、6 0 質量 % 以下がより好ましい。

【 0 0 2 7 】

重合体 A は、スチレンと重合可能なスチレン以外の重合性単量体に由来する構成単位を有していてもよい。

【 0 0 2 8 】

重合体 A は、現像性に優れる点から、酸基を有する構成単位を有することが好ましい。酸基としては、例えば、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る。

中でも、重合体 A は、カルボキシ基を有する構成単位を有することが好ましく、( メタ ) アクリル酸に由来する構成単位を有することがより好ましい。

【 0 0 2 9 】

重合体 A における酸基を有する構成単位 ( より好ましくは ( メタ ) アクリル酸に由来する構成単位 ) の含有量は、重合体 A の全質量に対して 1 0 ~ 4 0 質量 % が好ましく、2 0 ~ 3 0 質量 % がより好ましい。

【 0 0 3 0 】

また、重合体 A は、相溶性に優れる点から、( メタ ) アクリル酸エステルに由来する構成単位を更に有することが好ましい。

( メタ ) アクリル酸エステルとしては、例えば、( メタ ) アクリル酸メチル、( メタ ) アクリル酸エチル、( メタ ) アクリル酸プロピル、( メタ ) アクリル酸ブチル、( メタ ) アクリル酸ペンチル、( メタ ) アクリル酸ヘキシル、( メタ ) アクリル酸ヘプチル、( メタ ) アクリル酸オクチル、及び、( メタ ) アクリル酸 2 - エチルヘキシル等の炭素数が 1 ~ 8 のアルキル基を有する ( メタ ) アクリル酸アルキルエステルが挙げられる。( メタ ) アクリル酸エステルとしては、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を有する ( メタ ) アクリル酸アルキルエステルが好ましく、( メタ ) アクリル酸メチル又は ( メタ ) アクリル酸エチルがより好ましい。

【 0 0 3 1 】

10

20

30

40

50

重合体 A は、(メタ)アクリル酸エステルに由来する構成単位を 1 種単独で有してもよく、2 種以上を有してもよい。

重合体 A における(メタ)アクリル酸エステルに由来する構成単位の含有量は、重合体 A の全質量に対して 5 ~ 40 質量%が好ましく、10 ~ 30 質量%がより好ましい。

【0032】

重合体 A は、(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両者を有することが好ましい。その場合、(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は、60 質量%以下であり、解像性により優れることから、50 質量%未満が好ましい。

【0033】

重合体 A の製造方法は、特に制限されず、例えば、重合開始剤の存在下、スチレン及び任意成分であるスチレン以外の重合性単量体をラジカル重合させる公知の方法により、重合体 A を製造すればよい。このときの重合方法として、例えば、バルク重合法、懸濁重合法、乳化重合法及び溶液重合法が挙げられる。

【0034】

重合体 A の酸価は、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、解像性がより優れる点から、220 mg 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 A 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点から、60 mg KOH / g 以上が好ましく、155 mg KOH / g 以上がより好ましく、170 mg KOH / g 以上が更に好ましい。

【0035】

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

【0036】

重合体 A 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。

【0037】

感光性樹脂層は、重合体 A を 1 種単独で含有してもよいし、2 種以上の重合体 A を含有してもよい。

感光性樹脂層における重合体 A の含有量は、感光性の観点から、感光性樹脂層の全質量に対し、10 ~ 90 質量%が好ましく、20 ~ 80 質量%がより好ましく、30 ~ 70 質量%が更に好ましい。

【0038】

(重合性化合物 B)

感光性樹脂層は、重合性基を有する重合性化合物 B を含有する。なお、感光性樹脂層が含有する重合性化合物 B の一部又は全部が、後述する重合性化合物 B 1 である。

本明細書において「重合性化合物」とは、後述する重合開始剤の作用を受けて重合する化合物であって、上述した樹脂 A とは異なる化合物を意味する。

【0039】

重合性化合物 B 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。

【0040】

10

20

30

40

50

重合性化合物 B としては、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、1 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 1 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。

#### 【0041】

感光性樹脂層は、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、1 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有することが好ましく、1 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有することがより好ましい。

10

感光性樹脂層における、重合性化合物 B の含有量に対する 2 官能エチレン性不飽和化合物の含有量は、剥離性に優れる点から、60 質量%以上が好ましく、70 質量%超がより好ましく、90 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、感光性樹脂層に含まれる重合性化合物 B 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。

#### 【0042】

20

- 重合性化合物 B 1 -

本発明に係る感光性樹脂層は、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 を含有する。重合性化合物 B 1 は、上述した重合性化合物 B のうち、1 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。

#### 【0043】

また、本発明に係る感光性樹脂層中、重合性化合物 B の含有量に対する重合性化合物 B 1 の含有量の質量比は、55 質量%以上である。

感光性樹脂層における、重合性化合物 B の含有量に対する重合性化合物 B 1 の含有量は、解像性がより優れる点から、60 質量%超が好ましく、70 質量%超がより好ましく、80 質量%超が更に好ましい。上限は特に制限されないが、剥離性の点から、99 質量%以下が好ましく、95 質量%以下がより好ましい。

30

#### 【0044】

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。

#### 【0045】

40

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。

#### 【0046】

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

50

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B1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。

#### 【0047】

重合性化合物B1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(株)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(株)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(株)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(株)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(株)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(株)製)が挙げられる。

#### 【0048】

重合性化合物B1は、1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

感光性樹脂層における、重合性化合物B1の含有量は、解像性がより優れる点から、感光性樹脂層の総質量に対して、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(転写部材の端部から感光性樹脂が滲み出す現象)の点から、70質量%以下が好ましく、60質量%以下がより好ましい。

#### 【0049】

感光性樹脂層は、上述した重合性化合物B1以外の重合性化合物Bを含有してもよい。

重合性化合物B1以外の重合性化合物B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、1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。

#### 【0050】

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。

#### 【0051】

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-DCP、新中村化学工業(株)製)、トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート(DCP、新中村化学工業(株)製)、1,9-ノナンジ

10

20

30

40

50

オールジアクリレート（A - N O D - N、新中村化学工業（株）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（株）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、プロピレンオキサイド変性ウレタンジ（メタ）アクリレート、並びに、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド変性ウレタンジ（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（株）製）、U A - 3 2 P（新中村化学工業（株）製）、及び、U A - 1 1 0 0 H（新中村化学工業（株）製）が挙げられる。

#### 【0052】

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トテトラ（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、並びに、これらのアルキレンオキサイ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。

#### 【0053】

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（株）製 K A Y A R A D（登録商標）D P C A - 2 0、新中村化学工業（株）製 A - 9 3 0 0 - 1 C L 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（株）製 K A Y A R A D R P - 1 0 4 0、新中村化学工業（株）製 A T M - 3 5 E 及び A - 9 3 0 0、ダイセル・オルネクス社製 E B E C R Y L（登録商標）1 3 5 等）、エトキシシル化グリセリントリアクリレート（新中村化学工業（株）製 A - G L Y - 9 E 等）、アロニックス（登録商標）T O - 2 3 4 9（東亜合成（株）製）、アロニックス M - 5 2 0（東亜合成（株）製）、並びに、アロニックス M - 5 1 0（東亜合成（株）製）が挙げられる。

#### 【0054】

また、重合性化合物 B 1 以外の重合性化合物 B としては、特開 2 0 0 4 - 2 3 9 9 4 2 号公報の段落 0 0 2 5 ~ 0 0 3 0 に記載の酸基を有する重合性化合物を用いてもよい。

#### 【0055】

重合性化合物 B は、1 種単独で使用しても、2 種以上を併用してもよい。

感光性樹脂層における重合性化合物 B の含有量は、感光性樹脂層の全質量に対し、1 0 ~ 7 0 質量% が好ましく、2 0 ~ 6 0 質量% がより好ましく、2 0 ~ 5 0 質量% が更に好ましい。

#### 【0056】

重合性化合物 B 1 を含む重合性化合物 B の重量平均分子量（M w）としては、2 0 0 ~ 3, 0 0 0 が好ましく、2 8 0 ~ 2, 2 0 0 がより好ましく、3 0 0 ~ 2, 2 0 0 が更に好ましい。

#### 【0057】

（任意成分）

感光性樹脂層は、重合体 A 及び重合性化合物 B 以外の成分を含有してもよい。

## 【 0 0 5 8 】

- 光重合開始剤 -

感光性樹脂層は、光重合開始剤を含有することが好ましい。

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。

## 【 0 0 5 9 】

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、  
- アミノアルキルフェノン構造を有する光重合開始剤、  
- ヒドロキシアリ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。

10

## 【 0 0 6 0 】

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2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2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2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2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2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2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2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2量体が挙げられる。

20

## 【 0 0 6 1 】

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。

## 【 0 0 6 2 】

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 (株) 製)、ベンゾフェノン、TAZ - 111 (商品名: みどり化学 (株) 製)、Irgacure OXE 01、OXE 02、OXE 03 (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 (株) 製) が挙げられる。

30

## 【 0 0 6 3 】

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 - オクタンジオン - 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)、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 - 1 - {4 - [4 - (2 - ヒドロキシ - 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 Re

40

50

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(株)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2量体)(商品名: B-CIM、Hampford社製)、及び、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体(商品名: BCTB、東京化成工業(株)製)が挙げられる。

#### 【0064】

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300nm以上の活性光線に感応して酸を発生する化合物が好ましく、波長300~450nmの活性光線に感応して酸を発生する化合物がより好ましいが、その化学構造は制限されない。また、波長300nm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300nm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で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更に好ましい。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。

#### 【0065】

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化合物及びトリアリールスルホニウム塩化合物等のオニウム塩化合物、並びに、第4級アンモニウム塩化合物が挙げられる。

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。

#### 【0066】

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-s-トリアジン化合物、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-s-トリアジン化合物、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号明細書の段落0084~0088に記載された化合物を用いてもよい。

#### 【0067】

感光性樹脂層は、光ラジカル重合開始剤を含有することが好ましく、2,4,5-トリアリールイミダゾール2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種を含有することがより好ましい。

#### 【0068】

感光性樹脂層は、光重合開始剤を、1種単独で含有してもよいし、2種以上を含有して

もよい。

感光性樹脂層における光重合開始剤の含有量は、特に制限されないが、感光性樹脂層の全質量に対し、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、感光性樹脂層の全質量に対し、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましい。

【0069】

- 色素 -

感光性樹脂層は、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、かつ、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（単に「色素N」ともいう。）を含有することが好ましい。色素Nを含有すると、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。

10

【0070】

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。

20

【0071】

中でも、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。

感光性樹脂層は、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有することが好ましい。

30

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。

【0072】

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。

40

【0073】

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。

【0074】

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

50

作所製)を用いて、400~780nmの範囲で色素Nを含有する溶液(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。

【0075】

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、キサントゲン系色素、イミノナフトキノン系色素、アゾメチン系色素及びアントラキノン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。

【0076】

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。

中でも、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。

【0077】

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、ロイコ化合物を閉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。

【0078】

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、プ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、1-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、ピクトリアピュアブルー-ナフタレンスルホン酸塩、ピクトリアピュアブルーBOH(保土谷化学工業(株)製)、オイルブルー#603(オリアント化学工業(株)製)、オイルピンク#312(オリアント化学工業(株)製)、オイルレッド5B(オリアント化学工業(株)製)、オイルスカーレット#308(オリアント化学工業(株)製)、オイルレッドOG(オリアント化学工業(株)製)、オイルレッドRR(オリアント化学工業(株)製)、オイルグリーン#502(オリアント化学工業(株)製)、スピロンレッドBEHスペシャル(保土谷化学工業(株)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、1-2-ナフチル-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノ

10

20

30

40

50

- 5 - ピラゾロンが挙げられる。

【0079】

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)、Pergascript Blue SRB (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) - 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 - プチル - 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。

【0080】

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、又は、ピクトリアピュアブルー - ナフタレンスルホン酸塩が好ましい。

【0081】

色素Nは、1種単独で使用しても、2種以上を使用してもよい。

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、感光性樹脂層の全質量に対し、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。

【0082】

色素Nの含有量は、感光性樹脂層に含まれる色素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、BAS F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、色素に代えて感光性樹脂層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。得られた感光性樹脂層を含有する溶液の吸光度から、検量線に基づいて感光性樹脂層に含まれる色素の含有量を算出する。

【0083】

- 界面活性剤 -

感光性樹脂層は、厚さ均一性の観点から、界面活性剤を含有することが好ましい。

界面活性剤としては、例えば、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性（非イオン性）界面活性剤、及び、両性界面活性剤が挙げられ、ノニオン性界面活性剤が好ましい。

【0084】

ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル化合物、ポリオキシエチレン高級アルキルフェニルエーテル化合物、ポリオキシエチレングリコールの高級脂肪酸ジエステル化合物、シリコーン系ノニオン性界面活性剤、及び、フッ素系ノニオン性界面活性剤が挙げられる。

感光性樹脂層は、解像性がより優れる点から、フッ素系ノニオン性界面活性剤を含有することが好ましい。感光性樹脂層がフッ素系ノニオン性界面活性剤を含有することにより、エッチング液の感光性樹脂層への浸透を抑制してサイドエッチングを低減するためと考えられる。

フッ素系ノニオン性界面活性剤の市販品としては、例えば、メガファック F - 551、F - 552 及び F - 554（いずれも DIC（株）製）が挙げられる。

【0085】

界面活性剤としては、国際公開第 2018 / 179640 号明細書の段落 0120 ~ 0125 に記載の界面活性剤、特許第 4502784 号公報の段落 0017 に記載の界面活性剤、及び、特開 2009 - 237362 号公報の段落 0060 ~ 0071 に記載の界面活性剤を用いることもできる。

【0086】

感光性樹脂層は、界面活性剤を、1 種単独で含有してもよいし、2 種以上を含有してもよい。

界面活性剤の含有量は、感光性樹脂層の全質量に対し、0.001 ~ 10 質量% が好ましく、0.01 ~ 3 質量% がより好ましい。

【0087】

- 添加剤 -

感光性樹脂層は、上記成分以外に、必要に応じて公知の添加剤を含有してもよい。

添加剤としては、例えば、重合禁止剤、増感剤、可塑剤、ヘテロ環状化合物、重合体 A 以外の樹脂、及び、溶剤が挙げられる。

【0088】

感光性樹脂層は、重合禁止剤を含有してもよい。

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。中でも、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。

感光性樹脂層は、重合禁止剤を 1 種単独で含有してもよいし、2 種以上を含有してもよい。

感光性樹脂層が重合禁止剤を含有する場合、重合禁止剤の含有量は、感光性樹脂層の全質量に対して、0.01 ~ 3 質量% が好ましく、0.01 ~ 1 質量% がより好ましく、0.01 ~ 0.8 質量% が更に好ましい。

【0089】

感光性樹脂層は、増感剤を含有してもよい。

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

10

20

30

40

50

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、チオフェン化合物、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。

【0090】

感光性樹脂層は、増感剤を1種単独で含有してもよいし、2種以上を含有してもよい。

感光性樹脂層が増感剤を含有する場合、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。

10

【0091】

感光性樹脂層は、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種を含有してもよい。

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

【0092】

感光性樹脂層は、重合体A以外の樹脂を含有してもよい。即ち、感光性樹脂層は、スチレン含有率が40質量%以下である樹脂を含有していてもよい。

重合体A以外の樹脂としては、アクリル樹脂、スチレン-アクリル共重合体（但し、スチレン含有率が40質量%以下であるもの）、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。

20

【0093】

感光性樹脂層は、溶剤を含有してもよい。溶剤を含む感光性樹脂組成物により感光性樹脂層を形成した場合、感光性樹脂層に溶剤が残留することがある。

【0094】

また、感光性樹脂層は、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、熱ラジカル重合開始剤、熱酸発生剤、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有してもよい。

30

感光性樹脂層に含有さ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。

【0095】

<物性>

感光性樹脂層の層厚は、8µm以下である。これにより、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。

解像性及び剥離性により優れる点から、感光性樹脂層の層厚は、6µm以下が好ましく、5µm未満がより好ましく、4µm以下が更に好ましい。下限は特に制限されないが、露光部及び非露光部の視認性並びに隣接する層との密着性により優れる点から、0.8µm以上が好ましく、2µm以上がより好ましい。

40

感光性転写部材が備える各層の層厚は、感光性転写部材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。

【0096】

また、密着性により優れる点から、感光性樹脂層の波長365nm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。

【0097】

50

## &lt; 形成方法 &gt;

感光性樹脂層の形成方法は、上記の成分を含有する層を形成可能な方法であれば特に制限されない。

感光性樹脂層の形成方法としては、例えば、重合体 A、重合性化合物 B 1 及び溶剤を含有する感光性樹脂組成物を調製し、仮支持体の表面に感光性樹脂組成物を塗布し、感光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。

## 【 0 0 9 8 】

感光性樹脂層の形成に使用される感光性樹脂組成物としては、例えば、重合体 A、重合性化合物 B 1、上記の任意成分及び溶剤を含有する組成物が挙げられる。

感光性樹脂組成物は、感光性樹脂組成物の粘度を調節し、感光性樹脂層の形成を容易にするため、溶剤を含有することが好ましい。

## 【 0 0 9 9 】

( 溶剤 )

感光性樹脂組成物に含有される溶剤としては、重合体 A、重合性化合物 B 1 及び上記の任意成分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、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、中間層及び感光性樹脂層を備える感光性転写部材を作製する場合、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 種を含有することが好ましい。中でも、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。

## 【 0 1 0 0 】

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 2 0 1 8 / 1 7 9 6 4 0 号明細書の段落 0 0 9 2 ~ 0 0 9 4 に記載された溶剤、及び、特開 2 0 1 8 - 1 7 7 8 8 9 公報の段落 0 0 1 4 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。

## 【 0 1 0 1 】

感光性樹脂組成物は、溶剤を 1 種単独で含有してもよく、2 種以上を含有してもよい。

熱可塑性樹脂組成物を塗布する際における溶剤の含有量は、熱可塑性樹脂組成物中の全固形分 1 0 0 質量部に対し、5 0 ~ 1 , 9 0 0 質量部が好ましく、1 0 0 ~ 9 0 0 質量部がより好ましい。

## 【 0 1 0 2 】

感光性樹脂組成物の調製方法は特に制限されず、例えば、各成分を上記溶剤に溶解させ

た溶液を予め調製し、得られた溶液を所定の割合で混合することにより、感光性樹脂組成物を調製する方法が挙げられる。

感光性樹脂組成物は、感光性樹脂層を形成する前に、孔径  $0.2 \sim 30 \mu\text{m}$  のフィルターを用いてろ過することが好ましい。

#### 【0103】

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、感光性樹脂層は、感光性樹脂組成物を後述するカバーフィルム上に塗布し、乾燥することにより形成してもよい。

#### 【0104】

〔熱可塑性樹脂層〕

感光性転写部材は、熱可塑性樹脂層を備えていてもよい。

感光性転写部材は、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が好ましい。感光性転写部材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、基板との貼り合わせ工程における基板への追従性が向上して、基板と感光性転写部材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）との密着性が向上するためである。

#### 【0105】

<成分>

（アルカリ可溶性樹脂）

熱可塑性樹脂層は、熱可塑性樹脂として、アルカリ可溶性樹脂を含有する。

なお、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。

アルカリ可溶性樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレン-アクリル共重合体、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。

#### 【0106】

アルカリ可溶性樹脂としては、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より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。

中でも、（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%であることが好ましく、50～100質量%であることがより好ましい。

#### 【0107】

また、アルカリ可溶性樹脂は、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。

アルカリ可溶性樹脂は、現像性の観点から、酸価  $60 \text{ mg KOH/g}$  以上のアルカリ可溶性樹脂がより好ましく、酸価  $60 \text{ mg KOH/g}$  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、 $200 \text{ mg KOH/g}$  以下

10

20

30

40

50

が好ましく、150 mg KOH / g 以下がより好ましい。

【0108】

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。

【0109】

アルカリ可溶性樹脂は、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。

【0110】

アルカリ可溶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。

【0111】

熱可塑性樹脂層は、アルカリ可溶性樹脂を1種単独で含有してもよく、2種以上を含有してもよい。

アルカリ可溶性樹脂の含有量は、現像性及び隣接する層との密着性の観点から、熱可塑性樹脂層の全質量に対して、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、50~70質量%が特に好ましい。

【0112】

(色素)

熱可塑性樹脂層は、発色時の波長範囲400~780 nmにおける最大吸収波長が450 nm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。)を含有することが好ましい。

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

【0113】

色素Bは、露光部及び非露光部の視認性及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及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有することが好ましい。

【0114】

色素Bは、1種単独で使用しても、2種以上を使用してもよい。

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、熱可塑性樹脂層の全質量に対して、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。

【0115】

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。

10

20

30

40

50

メチルエチルケトン 100 mL に、色素 0.001 g 及び 0.01 g 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 I r g a c u r e O X E 0 1 (商品名、B A S F ジャパン株式会社) を加え、365 nm 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 (U V 3 1 0 0、(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、色素に代えて熱可塑性樹脂層 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。得られた熱可塑性樹脂層を含有する溶液の吸光度から、検量線に基づいて熱可塑性樹脂層に含まれる色素の量を算出する。

#### 【0116】

(光により酸、塩基又はラジカルを発生する化合物)

熱可塑性樹脂層は、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。) を含有してもよい。

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。中でも、光酸発生剤が好ましい。

#### 【0117】

- 光酸発生剤 -

熱可塑性樹脂層は、解像性の観点から、光酸発生剤を含有することが好ましい。

光酸発生剤としては、上述した感光性樹脂層が含有して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。

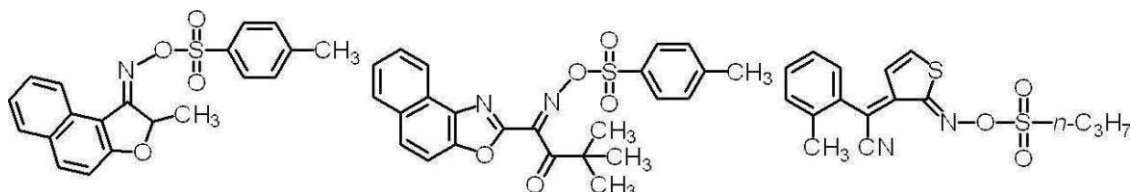
#### 【0118】

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よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の化合物を含有することが好ましく、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有する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。

#### 【0119】

【化 1】



#### 【0120】

- 光ラジカル重合開始剤 -

熱可塑性樹脂層は、光ラジカル重合開始剤 (光ラジカル重合開始剤) を含有してもよい。

光ラジカル重合開始剤としては、上述した感光性樹脂層が含有して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。

#### 【0121】

- 光塩基発生剤 -

熱可塑性樹脂層は、光塩基発生剤を含有してもよい。

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] ヘキササン 1, 6 - ジアミン、4 - (メチルチオベンゾイル) - 1 - メチル - 1

10

20

30

40

50

- 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。

【0122】

熱可塑性樹脂層は、化合物Cを、1種単独で含有してもよいし、2種以上を含有してもよい。

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、熱可塑性樹脂層の全質量に対して、0.1~10質量%が好ましく、0.5~5質量%がより好ましい。

【0123】

(可塑剤)

熱可塑性樹脂層は、解像性、隣接する層との密着性及び現像性の観点から、可塑剤を含有することが好ましい。

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る場合は重量平均分子量(Mw))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(Mw))は、200~2,000が好ましい。

可塑剤は、アルカリ可溶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、分子中にアルキレンオキシ基を有する可塑剤が好ましく、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。

【0124】

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有することが好ましい。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、かつ、可塑剤が(メタ)アクリレート化合物を含有する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、上述した感光性樹脂層に含有される重合性化合物Bとして記載した(メタ)アクリレート化合物が挙げられる。

感光性転写部材において、熱可塑性樹脂層と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有することが好ましい。同じ(メタ)アクリレート化合物を熱可塑性樹脂層及び感光性樹脂層がそれぞれ含有することで、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。

【0125】

熱可塑性樹脂層が可塑剤として(メタ)アクリレート化合物を含有する場合、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、解像性、隣接する層との密着性及び現像性の観点から、1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。

【0126】

熱可塑性樹脂層は、可塑剤を1種単独で含有してもよいし、2種以上を含有してもよい。

可塑剤の含有量は、解像性、隣接する層との密着性及び現像性の観点から、熱可塑性樹脂層の全質量に対し、1~70質量%が好ましく、10~60質量%がより好ましく、2

10

20

30

40

50

0 ~ 50 質量%が更に好ましい。

【0127】

(界面活性剤)

熱可塑性樹脂層は、厚さ均一性の観点から、界面活性剤を含有することが好ましい。

界面活性剤としては、上述した感光性樹脂層が含有してもよい界面活性剤が挙げられ、好ましい態様も同じである。

【0128】

熱可塑性樹脂層は、界面活性剤を1種単独で含有してもよいし、2種以上を含有してもよい。

界面活性剤の含有量は、熱可塑性樹脂層の全質量に対し、0.001 ~ 10 質量%が好ましく、0.01 ~ 3 質量%がより好ましい。

10

【0129】

(増感剤)

熱可塑性樹脂層は、増感剤を含有してもよい。

増感剤としては、特に制限されず、上述した感光性樹脂層が含有してもよい増感剤が挙げられる。

【0130】

熱可塑性樹脂層は、増感剤を、1種単独で含有してもよいし、2種以上を含有してもよい。

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、熱可塑性樹脂層の全質量に対し、0.01 ~ 5 質量%の範囲が好ましく、0.05 ~ 1 質量%の範囲がより好ましい。

20

【0131】

(添加剤)

熱可塑性樹脂層は、上記成分以外に、必要に応じて公知の添加剤を含有してもよい。

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。

【0132】

<物性>

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、5 μm以下が更に好ましい。

30

【0133】

<形成方法>

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

熱可塑性樹脂層の形成方法としては、例えば、上記の成分と溶剤とを含有する熱可塑性樹脂組成物を調製し、仮支持体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。

40

熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂組成物の粘度を調節し、熱可塑性樹脂層の形成を容易にするため、溶剤を含有することが好ましい。

【0134】

(溶剤)

熱可塑性樹脂組成物に含有される溶剤としては、熱可塑性樹脂層に含有される上記成分を溶解又は分散可能であれば特に制限されない。

熱可塑性樹脂組成物に含有される溶剤としては、上述した感光性樹脂組成物が含有してもよい溶剤が挙げられ、好ましい態様も同じである。

【0135】

熱可塑性樹脂組成物に含有される溶剤は、1種単独であってもよく、2種以上であって

50

もよい。

熱可塑性樹脂組成物を塗布する際における溶剤の含有量は、熱可塑性樹脂組成物中の全固形分100質量部に対し、50～1,900質量部が好ましく、100～900質量部がより好ましい。

【0136】

熱可塑性樹脂組成物の調製及び熱可塑性樹脂層の形成は、上述した感光性樹脂組成物の調製方法及び感光性樹脂層の形成方法に準じて行えばよい。

例えば、熱可塑性樹脂層に含有される各成分を上記溶剤に溶解させた溶液を予め調製し、得られた溶液を所定の割合で混合することにより、熱可塑性樹脂組成物が調製した後、得られた熱可塑性樹脂組成物を仮支持体の表面に塗布し、熱可塑性樹脂組成物の塗膜を乾燥させることにより、熱可塑性樹脂層が形成される。

10

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。

【0137】

〔中間層〕

感光性転写部材は、熱可塑性樹脂層と感光性樹脂層との間に、中間層を備えることが好ましい。中間層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。

中間層は、現像性、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、水溶性の層であることが好ましい。

20

なお、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。

【0138】

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、上記公報に記載された層等の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。

【0139】

中間層は、樹脂を含有することが好ましい。

30

中間層に含有される樹脂としては、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。

中間層に含有される樹脂としては、水溶性樹脂が好ましい。

また、中間層に含有される樹脂は、複数層間の成分の混合を抑制する観点から、感光性樹脂層に含有される重合体A、及び、熱可塑性樹脂層に含有され熱可塑性樹脂(アルカリ可溶性樹脂)のいずれとも異なる樹脂であることが好ましい。

【0140】

中間層は、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有することが好ましく、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有することがより好ましい。

40

【0141】

中間層は、上記樹脂を1種単独で含有してもよく、2種以上を含有してもよい。

中間層における樹脂の含有量は、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、中間層の全質量に対し、50～100質量%が好ましく、70～100質量%がより好ましく、80～100質量%が更に好ましく、90～100質量%が特に好ましい。

また、中間層は、必要に応じて界面活性剤等の添加剤を含有してもよい。

50

## 【0142】

中間層の層厚は、特に制限されないが、 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ がより好ましい。

中間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、現像時の中間層除去時間の増大を抑制できるためである。

## 【0143】

中間層の形成方法は、特に制限されず、例えば、上記樹脂及び任意の添加剤を含有する中間層組成物を調製し、熱可塑性樹脂層又は感光性樹脂層の表面に塗布し、中間層組成物の塗膜を乾燥することにより、中間層を形成する方法が挙げられる。

中間層組成物は、熱可塑性樹脂組成物の粘度を調節し、熱可塑性樹脂層の形成を容易にするため、溶剤を含有することが好ましい。

## 【0144】

中間層組成物に含有される溶剤としては、上記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。

## 【0145】

## 〔カバーフィルム〕

感光性転写部材は、感光性樹脂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備えることが好ましい。

以下、本明細書において、感光性樹脂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。

## 【0146】

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。中でも、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。

## 【0147】

カバーフィルムの厚さ(層厚)は、特に制限されないが、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ がより好ましい。

また、カバーフィルムの感光性樹脂層に接する面(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Ra値は、解像性により優れる点から、 $0.3 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.1 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.05 \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。カバーフィルムの表面のRa値が上記範囲であることにより、感光性樹脂層及び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Ra値の下限は特に制限されないが、 $0.001 \mu\text{m}$ 以上が好ましい。

## 【0148】

カバーフィルムの表面のRa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。

10

20

30

40

50

カバーフィルムが感光性転写部材に貼り合わされている場合は、感光性転写部材からカバーフィルムを剥離して、剥離した側の表面の R a 値を測定すればよい。

【 0 1 4 9 】

感光性転写部材は、上述した層以外の層（以下「その他の層」ともいう。）を備えてもよい。その他の層としては、例えば、コントラストエンハンスメント層が挙げられる。

コントラストエンハンスメント層については、国際公開第 2 0 1 8 / 1 7 9 6 4 0 号明細書の段落 0 1 3 4 に記載されている。また、その他の層については特開 2 0 1 4 - 0 8 5 6 4 3 号公報の段落 0 1 9 4 ~ 0 1 9 6 に記載されている。これらの公報の内容は本明細書に組み込まれる。

【 0 1 5 0 】

〔感光性転写部材の製造方法〕

本開示に係る感光性転写部材の製造方法は、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、本開示に係る感光性転写部材の製造方法について説明する。但し、本開示に係る感光性転写部材は、図 1 に示す構成を有するものに制限されない。

図 1 は、本開示に係る感光性転写部材の構成の一例を示す概略図である。図 1 に示す感光性転写部材 1 0 0 は、仮支持体 1 0 と、熱可塑性樹脂層 1 2 と、中間層 1 4 と、感光性樹脂層 1 6 と、カバーフィルム 1 8 とがこの順に積層された構成を有する。

【 0 1 5 1 】

上記の感光性転写部材 1 0 0 の製造方法としては、例えば、仮支持体 1 0 の表面に熱可塑性樹脂組成物を塗布した後、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 1 2 を形成する工程と、熱可塑性樹脂層 1 2 の表面に中間層組成物を塗布した後、中間層組成物の塗膜を乾燥させて中間層 1 4 を形成する工程と、中間層 1 4 の表面に重合体 A 及び重合性化合物 B 1 を含有する感光性樹脂組成物を塗布した後、感光性樹脂組成物の塗膜を乾燥させて感光性樹脂層 1 6 を形成する工程とを含む方法が挙げられる。

上記の製造方法において、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 種を含有する熱可塑性樹脂組成物と、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 種を含有する中間層組成物と、重合体 A、重合性化合物 B 1、並びに、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 種を含有する感光性樹脂組成物とを使用することが好ましい。これにより、熱可塑性樹脂層 1 2 の表面への中間層組成物の塗布、及び / 又は、中間層組成物の塗膜を有する積層体の保存期間における、熱可塑性樹脂層 1 2 に含有される成分と中間層 1 4 に含有される成分との混合を抑制でき、なお且つ、中間層 1 4 の表面への感光性樹脂組成物の塗布、及び / 又は、感光性樹脂組成物の塗膜を有する積層体の保存期間における、中間層 1 4 に含有される成分と感光性樹脂層 1 6 に含有される成分との混合を抑制できる。

【 0 1 5 2 】

上記の製造方法により製造された積層体の感光性樹脂層 1 6 に、カバーフィルム 1 8 を圧着させることにより、感光性転写部材 1 0 0 が製造される。

本開示に係る感光性転写部材の製造方法としては、感光性樹脂層 1 6 の第 2 面に接するようにカバーフィルム 1 8 を設ける工程を含むことにより、仮支持体 1 0、熱可塑性樹脂層 1 2、中間層 1 4、感光性樹脂層 1 6 及びカバーフィルム 1 8 を備える感光性転写部材 1 0 0 を製造することが好ましい。

上記の製造方法により感光性転写部材 1 0 0 を製造した後、感光性転写部材 1 0 0 を巻き取ることにより、ロール形態の感光性転写部材を作製及び保管してもよい。ロール形態の感光性転写部材は、後述するロールツーロール方式での基板との貼り合わせ工程にそのままの形態で提供できる。

【 0 1 5 3 】

〔樹脂パターンの製造方法、及び、回路配線の製造方法〕

樹脂パターンの製造方法は、上記の感光性転写部材を用いる樹脂パターンの製造方法で

10

20

30

40

50

あれば、特に制限されない。

樹脂パターンの製造方法としては、感光性転写部材と基板（好ましくは導電性を有する基板）とを、感光性樹脂層の第2面、即ち、仮支持体と対向していない側の面に基板を接触させて貼り合わせる工程（以下「貼り合わせ工程」ともいう。）と、感光性樹脂層をパターン露光する工程（以下「露光工程」ともいう。）と、露光された感光性樹脂層を現像して樹脂パターンを形成する工程（以下「現像工程」ともいう。）と、をこの順に含む方法が好ましい。

【0154】

回路配線の製造方法は、上記の感光性転写部材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。

10

回路配線の製造方法としては、基板、導電層、及び、上記の感光性転写部材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く、上記貼り合わせ工程と、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場合、より好ましい。

以下、樹脂パターン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、樹脂パターン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。

【0155】

〔貼り合わせ工程〕

20

樹脂パターンの製造方法は、貼り合わせ工程を含むことが好ましい。

貼り合わせ工程においては、感光性樹脂層の第2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、感光性転写部材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、感光性樹脂層の第2面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感光性樹脂層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。

【0156】

なお、感光性転写部材がカバーフィルムを備える場合は、感光性樹脂層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。

また、貼り合わせ工程は、感光性転写部材が感光性樹脂層の仮支持体と対向していない側の表面にカバーフィルム以外の層（例えば高屈折率層及び/又は低屈折率層）を更に備える場合、感光性樹脂層の仮支持体を有していない側の表面と基板とがその層を介して貼り合わされる態様となる。

30

【0157】

基板と感光性転写部材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。

感光性転写部材の基板への貼り合わせは、感光性樹脂層の第2面側に基板を重ね、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。

40

【0158】

貼り合わせ工程を含む樹脂パターン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。

以下、ロールツーロール方式について説明する。

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、樹脂パターン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。

50

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き取り方法としては、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。

【0159】

<基板>

本開示に係る感光性転写部材を用いる樹脂パターン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。

【0160】

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。

【0161】

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。

【0162】

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、かつ/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。

【0163】

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。

【0164】

基板が有する導電層としては、公知の回路配線又は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より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。

【0165】

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SiO<sub>2</sub>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 $1 \times 10^6$  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、 $1 \times 10^4$  cm未満が好ましい。

【0166】

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1つの導電層は導電性金属酸化物を含有することが好ましい。

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。

【0167】

10

20

30

40

50

## 〔露光工程〕

樹脂パターンの製造方法は、上記貼り合わせ工程の後、感光性樹脂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。

## 【0168】

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（より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 μm以下である細線を含むことが好ましく、幅が10 μm以下の細線を含むことがより好ましい。

10

## 【0169】

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、365 nm又は405 nm）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。

## 【0170】

露光量としては、5～200 mJ/cm<sup>2</sup>が好ましく、10～100 mJ/cm<sup>2</sup>がより好ましい。

## 【0171】

露光工程においては、感光性樹脂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、仮支持体を介してパターン露光した後に仮支持体を剥離してもよい。感光性樹脂層とマスクとの接触による感光性樹脂層の汚染の防止、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、仮支持体を介してパターン露光することが好ましい。なお、パターン露光は、マスクを介した露光でもよいし、レーザー等の露光手段を用いたダイレクト露光でもよい。

20

## 【0172】

## 〔現像工程〕

樹脂パターンの製造方法は、上記露光工程の後、露光された感光性樹脂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。

感光性転写部材が熱可塑性樹脂及び中間層を有する場合、現像工程において、非露光部の熱可塑性樹脂層及び中間層も、非露光部の感光性樹脂層とともに除去される。また、現像工程において、露光部の熱可塑性樹脂層及び中間層も現像液に溶解あるいは分散する形で除去されてもよい。

30

## 【0173】

現像工程における露光された感光性樹脂層の現像は、現像液を用いて行うことができる。

現像液としては、感光性樹脂層の非画像部（非露光部）を除去することができれば特に制限されず、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。

現像液としては、pKa = 7～13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。現像液は、水溶性の有機溶剤及び／又は界面活性剤を含有してもよい。現像液としては、国際公開第2015/093271号明細書の段落0194に記載の現像液も好ましい。

40

## 【0174】

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。

50

## 【 0 1 7 5 】

## 〔エッチング工程〕

回路配線の製造方法は、基板、導電層及び樹脂パターン（より好ましくは、上記貼り合わせ工程と、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。

## 【 0 1 7 6 】

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 2 0 1 7 - 1 2 0 4 3 5 号公報の段落 0 2 0 9 ~ 段落 0 2 1 0 に記載の方法、特開 2 0 1 0 - 1 5 2 1 5 5 号公報の段落 0 0 4 8 ~ 段落 0 0 5 4 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。

10

## 【 0 1 7 7 】

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。

20

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ヒドロキシド等）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。

## 【 0 1 7 8 】

## 〔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。

30

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 3 0 ~ 8 0 、より好ましくは 5 0 ~ 8 0 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 ~ 3 0 分間浸漬する方法が挙げられる。

## 【 0 1 7 9 】

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。

40

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。

## 【 0 1 8 0 】

## 〔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 2 0 0 6 - 0 2 3 6 9 6 号公報の段落 0 0 3 5 ~ 0 0 5 1 に記載の工程が挙げら

50

れる。

【 0 1 8 1 】

< カバーフィルム剥離工程 >

感光性転写部材がカバーフィルムを備える場合、樹脂パターンの製造方法は、感光性転写部材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、公知の方法を適用できる。

【 0 1 8 2 】

< 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。基材が銅を含有する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 2 0 1 4 - 1 5 0 1 1 8 号公報の段落 0 0 1 7 ~ 0 0 2 5、並びに、特開 2 0 1 3 - 2 0 6 3 1 5 号公報の段落 0 0 4 1、段落 0 0 4 2、段落 0 0 4 8 及び段落 0 0 5 8 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。

【 0 1 8 3 】

< 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 1 の電極パターンと絶縁した第 2 の電極パターンを形成できる。

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。

【 0 1 8 4 】

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 1 の導電パターン、もう一方の表面に第 2 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。

【 0 1 8 5 】

[ 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 E L 表示装置及び液晶表示装置等の表示装置に適用できる。

【 0 1 8 6 】

[ タッチパネルの製造方法 ]

タッチパネルの製造方法は、上記の感光性転写部材を用いるタッチパネルの製造方法であれば特に制限されない。

タッチパネルの製造方法としては、基板、導電層、及び、上記の感光性転写部材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が好ましく、上記貼り合わせ工程と、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場合、より好ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 8 7 】

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。

タッチパネルの製造方法は、上記の方法によりタッチパネル用配線を形成すること以外は、公知のタッチパネルの製造方法を参照すればよい。

また、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。

## 【 0 1 8 8 】

タッチパネルの製造に用いられるマスクのパターンの一例を、図 2 及び図 3 に示す。 10

図 2 に示されるパターン A、及び、図 3 に示されるパターン B において、S L 及び G は非画像部（遮光部）であり、D L はアライメント合わせの枠を仮想的に示したものである。タッチパネルの製造方法において、例えば、図 2 に示されるパターン A を有するマスクを介して感光性樹脂層を露光することで、S L 及び G に対応するパターン A を有する回路配線が形成されたタッチパネルを製造できる。具体的には、国際公開第 2 0 1 6 / 1 9 0 4 0 5 号の図 1 に記載の方法で作製できる。製造されたタッチパネルの一例においては、G は透明電極（タッチパネル用電極）が形成される部分であり、S L は周辺取出し部の配線が形成される部分である。

## 【 0 1 8 9 】

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。 20

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。中でも、静電容量方式が好ましい。

## 【 0 1 9 0 】

タッチパネル型としては、いわゆるインセル型（例えば、特表 2 0 1 2 - 5 1 7 0 5 1 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 2 0 1 3 - 1 6 8 1 2 5 号公報の図 1 9 に記載のもの、並びに、特開 2 0 1 2 - 0 8 9 1 0 2 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 2 0 1 3 - 0 5 4 7 2 7 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 2 0 1 3 - 1 6 4 8 7 1 号公報の図 6 に記載のもの）が挙げられる。 30

タッチパネルとしては、例えば、特開 2 0 1 7 - 1 2 0 3 4 5 号公報の段落 0 2 2 9 に記載のものが挙げられる。

## 【実施例】

## 【 0 1 9 1 】

以下に実施例を挙げて本発明の実施形態を更に具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、及び、処理手順は、本発明の実施形態の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更できる。したがって、本発明の実施形態の範囲は以下に示す具体例に制限されない。なお、特に断りのない限り、「部」及び「%」は質量基準である。 40

## 【 0 1 9 2 】

## 〔原料〕

## 〔重合体 A〕

以下の方法に従い、重合体 A - 1 を合成した。重合体 A - 1 の合成方法において、以下の略語は以下の化合物をそれぞれ表す。

S t : スチレン（富士フイルム和光純薬（株）製）

M A A : メタクリル酸（富士フイルム和光純薬（株）製）

M M A : メタクリル酸メチル（富士フイルム和光純薬（株）製） 50

V - 6 0 1 : 2 , 2 ' - アゾビス ( イソ酪酸 ) ジメチル ( 富士フイルム和光純薬 ( 株 ) 製、重合開始剤 )

P G M E A : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【 0 1 9 3 】

< 重合体 A - 1 >

3つ口フラスコに P G M E A ( 1 1 6 . 5 部 ) を入れ、窒素雰囲気下において 9 0 に昇温した。3つ口フラスコ内の液温を 9 0 ± 2 に維持しながら、S t ( 5 2 . 0 部 )、M M A ( 1 9 . 0 部 )、M A A ( 2 9 . 0 部 )、V - 6 0 1 ( 4 . 0 部 ) 及び P G M E A ( 1 1 6 . 5 部 ) の混合液を、2時間かけて3つ口フラスコ内に滴下した。滴下終了後、液温を 9 0 ± 2 に維持しながら混合液を2時間攪拌することで、重合体 A - 1 を 3 0 . 0 質量%含有する組成物を得た。

10

【 0 1 9 4 】

< 重合体 A - 2 ~ A - 9 >

重合体の合成に使用するモノマーの種類及び量を下記表 1 に示す通りに変更すること以外は重合体 A - 1 の合成方法に従って、それぞれ重合体 A - 2 ~ A - 9 を合成し、重合体 A - 2 ~ A - 9 を 3 0 . 0 質量%含有する組成物を得た。

なお、表 1 に示す各モノマーの使用量の単位は、質量%である。

また、表 1 に、得られた重合体 A - 1 ~ A - 9 の酸価 ( 単位 : m g K O H / g ) を示す。

【 0 1 9 5 】

【 表 1 】

20

[ 表 1 ]

重合体A	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	
組成	St	52.0	43.0	49.0	52.0	52.0	47.0	71.0	63.0	35.0
	MAA	29.0	29.0	32.0	26.0	23.0	29.0	29.0	29.0	29.0
	MMA	19.0	28.0	19.0	22.0	25.0	24.0	-	8.0	36.0
酸価(mgKOH/g)		189	189	209	169	150	189	189	189	189

【 0 1 9 6 】

[ 重合性化合物 B ]

B - 1 : N K エステル B P E - 5 0 0 ( 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、新中村化学工業 ( 株 ) 製 )

30

B - 2 : アロニックス M - 2 7 0 ( ポリプロピレングリコールジアクリレート、東亜合成 ( 株 ) 製 )

B - 3 : N K エステル A - T M P T ( 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 ( 株 ) 製 )

B - 4 : U A 3 0 6 H ( ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサメチレンジイソシアネート ウレタンプレポリマー、共栄社化学 ( 株 ) 製 )

B - 5 : S R 4 5 4 N S ( 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、巴工業 ( 株 ) 製 )

B - 6 : S R 4 9 4 N S ( エトキシ化 ( 4 ) ペンタエリスリトールテトラアクリレート、巴工業 ( 株 ) 製 )

40

B - 7 : N K エステル A - B P E - 1 0 ( エトキシ化 ( 1 0 ) ビスフェノール A ジアクリレート、新中村化学工業 ( 株 ) 製 )

【 0 1 9 7 】

[ 光重合開始剤 ]

C - 1 : B - C I M ( 光ラジカル重合開始剤、2 - ( 2 - クロロフェニル ) - 4 , 5 - ジフェニルイミダゾール 2 量体、H a m p f o r d 社製 )

C - 2 : E A B - F ( 光ラジカル重合開始剤 ( 増感剤 )、4 , 4 ' - ビス ( ジエチルアミノ ) ベンゾフェノン、東京化成 ( 株 ) 製 )

【 0 1 9 8 】

50

## 〔色素〕

D - 1 : L C V (ロイコクリスタルバイオレット、山田化学工業(株)製、ラジカルにより発色する色素)

## 【0199】

## 〔界面活性剤〕

E - 1 : メガファック F 5 5 2 ( D I C (株)製)

E - 2 : メガファック F 5 5 1 ( D I C (株)製)

## 【0200】

## 〔実施例1〕

## 〔組成物の調製〕

## &lt;感光性樹脂組成物 RC - 1 &gt;

以下の成分を混合して感光性樹脂組成物 RC - 1 を調製した。

- ・重合体 A - 1 (固形分濃度 30.0%) : 21.87部
- ・ B - 1 : 4.85部
- ・ B - 2 : 0.51部
- ・ C - 1 : 0.89部
- ・ C - 2 : 0.05部
- ・ D - 1 : 0.053部
- ・ E - 1 : 0.02部
- ・フェノチアジン(富士フィルム和光純薬(株)製) : 0.025部
- ・ 1 - フェニル - 3 - ピラゾリドン(富士フィルム和光純薬(株)製) : 0.001部
- ・メチルエチルケトン(MEK、三協化学(株)製) : 30.87部
- ・ P G M E A (昭和電工(株)製) : 33.92部
- ・テトラヒドロフラン(THF、三菱ケミカル(株)製) : 6.93部

## 【0201】

## &lt;中間層組成物&gt;

以下の成分を混合して中間層組成物を調製した。

- ・イオン交換水 : 38.12部
- ・メタノール(三菱ガス化学(株)製) : 57.17部
- ・クラレポパール P V A - 205 (ポリビニルアルコール、(株)クラレ製) : 3.22部
- ・ポリビニルピロリドン K - 30 (日本触媒(株)製) : 1.49部
- ・メガファック F - 444 (フッ素系ノニオン性界面活性剤、D I C (株)製) : 0.0015部

## 【0202】

## &lt;熱可塑性樹脂組成物&gt;

以下の成分を混合して熱可塑性樹脂組成物を調製した。

- ・ベンジルメタクリレート、メタクリル酸及びアクリル酸の共重合体(固形分濃度 30.0%、Mw 30000、酸価 153 mg KOH / g) : 42.85部
- ・NKエステル A - D C P (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(株)製) : 4.63部
- ・ 8 U X - 015 A (多官能ウレタンアクリレート化合物、大成ファインケミカル(株)製) : 2.31部
- ・アロニックス T O - 2349 (カルボキシ基を有する多官能アクリレート化合物、東亜合成(株)製) : 0.77部
- ・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に記載の方法に従って合成した化合物。) : 0.32部

10

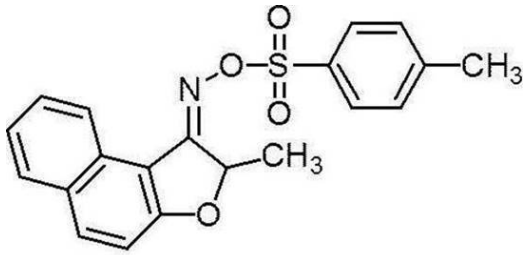
20

30

40

50

## 【化2】

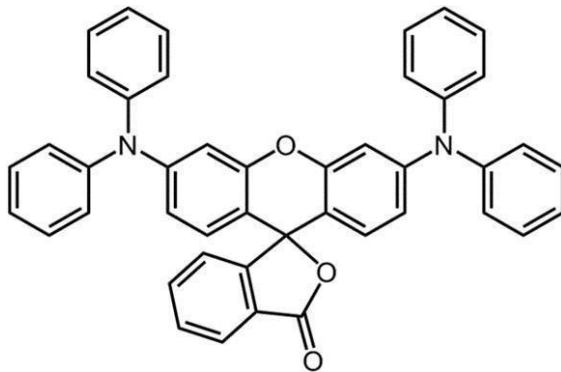


## 【0203】

10

・下記に示す構造の化合物（酸により発色する色素）：0.08部

## 【化3】



20

## 【0204】

- ・E-1：0.03部
- ・MEK（三協化学（株）製）：39.50部
- ・PGMEA（昭和電工（株）製）：9.51部

## 【0205】

〔感光性転写部材の作製〕

仮支持体として厚さ30 $\mu$ mのPETフィルムを用意した。仮支持体の表面に、スリット状ノズルを用いて塗布幅が1.0m、且つ、乾燥後の層厚が4.0 $\mu$ mとなるように上記の熱可塑性樹脂組成物を塗布した。形成された熱可塑性樹脂組成物の塗膜を80℃で40秒間かけて乾燥し、熱可塑性樹脂層を形成した。

30

形成された熱可塑性樹脂層の表面に、スリット状ノズルを用いて塗布幅が1.0m、且つ、乾燥後の層厚が1.2 $\mu$ mとなるように上記の中間層組成物を塗布した。中間層組成物の塗膜を80℃で40秒間かけて乾燥し、中間層を形成した。

形成された中間層の表面に、スリット状ノズルを用いて塗布幅が1.0m、且つ、乾燥後の層厚が3.0 $\mu$ mとなるように感光性樹脂組成物RC-1を塗布した。感光性樹脂組成物RC-1の塗膜を80℃で40秒間かけて乾燥し、感光性樹脂層を形成した。

形成された感光性樹脂層の表面に、カバーフィルムとしてPETフィルム（東レ（株）製、ルミラー16QS62、算術平均粗さ（Ra値）0.02 $\mu$ m）を圧着し、実施例1の感光性転写部材を作製した。

40

得られた感光性転写部材を巻き取って、ロール形態の感光性転写部材を作製した。

## 【0206】

カバーフィルムのRa値は、以下の方法で測定した。

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計測し、カバーフィルムの表面プロファイルを得た。なお、測定・解析ソフトとして、MetroPro ver 8.3.2のMicroscope Applicationを用いた。次に、上記ソフトにて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た。得られた

50

ヒストグラムデータから、カバーフィルムの表面の算術平均粗さ（R a 値）を算出した。

【0207】

（測定条件）

対物レンズ：50倍

Zoom：0.5倍

測定領域：1.00mm×1.00mm

【0208】

（解析条件）

Removed：cylinder

Filter：off

FilterType：average

Remove spikes：on

Spike Height（xRMS）：7.5

【0209】

〔感光性転写部材の評価〕

以下の方法により、感光性転写部材の解像性及び剥離性を評価した。

まず、厚さ100μm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の銅層を形成することにより、銅層付きPET基板を作製した。

【0210】

<解像性>

作製したロール形態の感光性転写部材を巻き出し、感光性転写部材からカバーフィルムを剥離した。次いで、感光性転写部材と上記の銅層付きPET基板とを、カバーフィルムの剥離により露出した感光性樹脂層と銅層とが互いに接触するように貼り合わせて、積層体を得た。この貼り合わせ工程は、ロール温度100、線圧1.0MPa、及び、線速度4.0m/minの条件で行った。

【0211】

得られた積層体の仮支持体側から、フォトマスクを介して超高圧水銀灯（露光主波長：365nm）を照射して、感光性樹脂層を露光した。露光に使用したフォトマスクは、透過領域と遮光領域の幅の比（Duty比）が1：1であり、且つ、ライン幅（及びスペース幅）が1μmから20μmまで1μmおきに段階的に変化するラインアンドスペースパターンを有していた。

なお、フォトマスクのうち、ラインアンドスペースパターンのライン幅及びスペース幅が20μmである領域を通過した照射光によって露光されて形成される樹脂パターンのライン幅が20μmとなるように、感光性樹脂層に対する露光量を調整した。

露光された積層体から仮支持体を剥離した後、積層体に対して、液温25の1.0%炭酸ナトリウム水溶液を用いて30秒間のシャワー現象を行った。この現象工程により、積層体から、未露光の感光性樹脂層、並びに、未露光の感光性樹脂層に積層した中間層及び熱可塑性樹脂層を除去し、銅層の表面に上記の段階的に変化するラインアンドスペースパターンを有する樹脂パターンを作製した。

【0212】

上記方法で形成された樹脂パターンについて、パターン形状及びスペース部における感光性樹脂層の残渣の有無を、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて各線幅ごとに観察した。ライン部において硬化された感光性樹脂層が剥離せず、且つ、感光性樹脂層の残渣が無い樹脂パターンの線幅のうち最小の線幅（以下「解像度」ともいう）を判定し、樹脂パターンの解像性を以下の基準に基づいて評価した。

5：解像度が4μm以下

4：解像度が5μm又は6μm

3：解像度が7μm又は8μm

2：解像度が9μm又は10μm

1：解像度が11μm以上

上記の点数が高いほど解像性は良好である。解像性は3以上が好ましい。

【0213】

<剥離性>

Duty比が1:1であり、線幅が10 $\mu$ mであるラインアンドスペースパターンを有するフォトリソマスクを使用すること以外は、上記(解像性の評価)に記載の方法に従って、銅層付きPET基板の銅層の表面に樹脂パターンを形成した。得られた樹脂パターンは、Duty比が1:1であり、線幅が10 $\mu$ mであるラインアンドスペースパターンを有していた。

【0214】

上記の樹脂パターンを有する積層体を40の剥離液(関東化学(株)製KP-301)に浸漬させ、剥離液を100rpmで攪拌した。剥離液への積層体の浸漬を開始してから樹脂パターンが銅層の表面から全て剥離するまでにかかる時間を計測し、以下の基準に基づいて、樹脂パターンの剥離性を評価した。

- 5:剥離時間が0.5分以内
- 4:剥離時間が0.5分超1分以内
- 3:剥離時間が1分超2分以内
- 2:剥離時間が2分超5分以内
- 1:剥離時間が5分超

上記の点数が高いほど剥離性は良好である。剥離性は3以上が好ましい。

【0215】

[実施例2~15、比較例1~3]

<感光性樹脂組成物RC-2~RC-15の調製>

各成分の種類及び含有量を表2に記載の組成に変更したこと以外は、実施例1に記載の方法に従って、感光性樹脂組成物RC-2~RC-15をそれぞれ調製した。

【0216】

表2の「重合体A」の「スチレン含有率」欄は、感光性樹脂層に含まれる重合体Aの全質量に対するスチレンに由来する構成単位の含有量の質量比(単位:質量%)を示す。

また、表2の「重合性化合物B」の「比率1」欄は、感光性樹脂層に含まれる重合性化合物Bの含有量の総量に対する重合性化合物B1の含有量の質量比(単位:質量%)を示す。

【0217】

10

20

30

40

50

【表 2】

[表2]

感光性 樹脂組成物	重合体A			重合性化合物B					界面 活性剤
	種類	スチレン 含有率(%)	酸価 (mgKOH/g)	種類	含有量 (部)	種類	含有量 (部)	比率1 (%)	
RC-1	A-1	52	189	B-1	4.85	B-2	0.51	90	E-1
RC-2	A-2	43	189	B-1	4.85	B-2	0.51	90	E-1
RC-3	A-3	49	209	B-1	4.85	B-2	0.51	90	E-1
RC-4	A-4	52	169	B-1	4.85	B-2	0.51	90	E-1
RC-5	A-5	52	150	B-1	4.85	B-2	0.51	90	E-1
RC-6	A-1	52	189	B-1	4.85	B-2	0.51	90	E-2
RC-7	A-1	52	189	B-1	4.85	B-2	0.51	90	なし
RC-8	A-6	47	189	B-1	4.85	B-2	0.51	90	E-1
RC-9	A-7	71	189	B-1	4.85	B-2	0.51	90	E-1
RC-10	A-8	63	189	B-1	4.85	B-2	0.51	90	E-1
RC-11	A-1	52	189	B-1	3.75	B-2	1.61	70	E-1
RC-12	A-1	52	189	B-1	3.22	B-2	2.14	60	E-1
RC-13	A-1	52	189	B-1	3.75	B-3	1.61	70	E-1
RC-14	A-1	52	189	B-1	3.75	B-5	1.61	70	E-1
RC-15	A-1	52	189	B-1	3.75	B-6	1.61	70	E-1
RC-16	A-1	52	189	B-1	3.75	B-7	1.61	100	E-1
RC-17	A-9	35	189	B-1	4.85	B-2	0.51	90	E-1
RC-18	A-1	52	189	B-1	2.14	B-4	3.22	40	E-1

10

20

## 【0218】

次いで、使用する感光性樹脂組成物、感光性樹脂層の層厚、及び、カバーフィルムを表3に記載の態様に変更したこと以外は、実施例1に記載の方法に従って、樹脂パターンを有する積層体を作製した。

## 【0219】

表3の「感光性樹脂層」の「層厚」欄は、感光性転写部材が備える感光性樹脂層の層厚（単位： $\mu\text{m}$ ）を示す。

表3の「感光性樹脂層」の「透過率」欄は、感光性樹脂層を通過する波長365nmの光の透過率を示す。

表3の「カバーフィルム」欄は、感光性転写部材の作製において以下のカバーフィルムを使用したことを示す。

- ・CF-1：ルミラー16QS62（東レ（株）製、PETフィルム、Ra値：0.02 $\mu\text{m}$ ）
- ・CF-2：ルミラー16FB40（東レ（株）製、PETフィルム、Ra値：0.05 $\mu\text{m}$ ）
- ・CF-3：アルファンE501（王子エフテックス（株）製、PETフィルム、Ra値：0.138 $\mu\text{m}$ ）

30

## 【0220】

実施例1に記載の方法に従って、実施例2～15及び比較例1～4において作製された樹脂パターンの解像性及び剥離性を評価した。

表3に、実施例1～15及び比較例1～4における樹脂パターンの解像性及び剥離性の評価結果を示す。

40

## 【0221】

50

【表 3】

表3	感光性樹脂層			カバーフィルム		評価	
	感光性樹脂組成物	層厚(μm)	透過率	種類	Ra(μm)	解像性	剥離性
実施例1	RC-1	3.0	81%	CF-1	0.02	5	5
実施例2	RC-1	5.0	71%	CF-2	0.05	4	4
実施例3	RC-2	3.0	81%	CF-2	0.05	4	5
実施例4	RC-3	3.0	81%	CF-2	0.05	3	5
実施例5	RC-4	3.0	81%	CF-2	0.05	5	4
実施例6	RC-5	3.0	81%	CF-2	0.05	4	3
実施例7	RC-6	3.0	81%	CF-2	0.05	5	5
実施例8	RC-7	3.0	81%	CF-2	0.05	4	5
実施例9	RC-8	3.0	81%	CF-2	0.05	4	5
実施例10	RC-9	3.0	81%	CF-2	0.05	5	3
実施例11	RC-10	3.0	81%	CF-2	0.05	5	4
実施例12	RC-11	3.0	81%	CF-2	0.05	4	5
実施例13	RC-12	3.0	81%	CF-2	0.05	3	5
実施例14	RC-1	1.0	93%	CF-2	0.05	5	5
実施例15	RC-1	3.0	81%	CF-3	0.14	3	5
実施例16	RC-13	3.0	81%	CF-2	0.05	4	4
実施例17	RC-14	3.0	81%	CF-2	0.05	4	4
実施例18	RC-15	3.0	81%	CF-2	0.05	4	4
実施例19	RC-16	3.0	81%	CF-2	0.05	5	4
比較例1	RC-17	3.0	81%	CF-2	0.05	2	5
比較例2	RC-1	9.0	54%	CF-2	0.05	2	4
比較例3	RC-18	3.0	81%	CF-2	0.05	2	5

## 【0222】

上記表3に示すように、本発明の感光性転写部材は、得られる樹脂パターンの解像性に優れることが確認された。

## 【0223】

樹脂パターンの解像性及び樹脂パターンの基板からの剥離性がより優れる点から、感光性樹脂層の層厚は5 μm未満が好ましいことが確認された(実施例2と実施例7との比較)。

## 【0224】

樹脂パターンの解像性がより優れる点から、スチレン含有率は50質量%以上が好ましいことが確認された(実施例3及び9と実施例7との比較)。

また、樹脂パターンの基板からの剥離性がより優れる点から、スチレン含有率は70質量%以下が好ましく(実施例10と実施例11との比較)、60質量%以下がより好ましいことが確認された(実施例11と実施例7との比較)。

## 【0225】

樹脂パターンの解像性がより優れる点から、重合体Aの酸価は200 mg KOH / g未満が好ましいことが確認された(実施例4と実施例7との比較)。

また、樹脂パターンの解像性及び基板からの剥離性がより優れる点から、重合体Aの酸価は155 mg KOH / g以上が好ましく(実施例5と実施例6との比較)、樹脂パターンの基板からの剥離性が更に優れる点から、重合体Aの酸価は170 mg KOH / g以上がより好ましいことが確認された(実施例5と実施例7との比較)。

## 【0226】

樹脂パターンの解像性がより優れる点から、比率1(重合性化合物Bの含有量の総量に

対する重合性化合物 B 1 の含有量の質量比) は 60 質量% 超が好ましく (実施例 12 と実施例 13 との比較)、70 質量% 超がより好ましいことが確認された (実施例 7 と実施例 12 との比較)。

樹脂パターンの基板からの剥離性がより優れる点から、比率 1 (重合性化合物 B の含有量の総量に対する重合性化合物 B 1 の含有量の質量比) は 99 質量% 以下が好ましいことが確認された (実施例 7 と実施例 19 との比較)。

樹脂パターンの基板からの剥離性がより優れる点から、重合性化合物 B の含有量に対する 2 官能エチレン性不飽和化合物の含有量は、70 質量% 超が好ましいことが確認された (実施例 7 及び 12 と実施例 16 ~ 18 との比較)。

【0227】

樹脂パターンの解像性がより優れる点から、感光性樹脂層はフッ素系ノニオン性界面活性剤を含有することが好ましいことが確認された (実施例 7 と実施例 8 との比較)。

【0228】

樹脂パターンの解像性がより優れる点から、カバーフィルムの感光性樹脂層に接する面の算術平均粗さ Ra 値は 0.1 μm 以下が好ましいことが確認された (実施例 7 と実施例 15 との比較)。

【0229】

[実施例 101]

厚さ 100 μm の PET 基材上に、第 2 の導電層として厚さ 150 nm の ITO をスパッタリングにて成膜し、その上に第 1 の導電層として厚さ 200 nm の銅層を真空蒸着法にて成膜して、回路形成用基板とした。

実施例 1 で得られた感光性転写部材からカバーフィルムを剥離した後、感光性転写部材と基板とを、感光性樹脂層が表面に銅層を接触させて貼り合わせて (ラミネートロール温度 100、線圧 0.8 MPa、線速度 3.0 m/min)、積層体を作製した。

得られた積層体から仮支持体を剥離せずに、1 方向に導電層パッドが連結された構成を持つ図 2 に示すパターン A を設けたフォトマスクを用いて、仮支持体を介して積層体が備える感光性樹脂層にコンタクトパターン露光した。露光には i 線 (365 nm) を露光主波長とする高圧水銀灯を用いた。

【0230】

その後、積層体から仮支持体を剥離し、現像及び水洗を行ってパターン A (樹脂パターン) を得た。次いで銅エッチング液 (関東化学 (株) 製、Cu-02) を用いてパターン A が配置されていない領域にある銅層をエッチング処理した後、ITO エッチング液 (関東化学 (株) 製 ITO-02) を用いて樹脂パターンが配置されていない領域にある ITO 層をエッチング処理することで、銅と ITO が共にパターン A で描画された基板を得た。

【0231】

次いで、実施例 1 で得られた別の感光性転写部材を準備し、カバーフィルムを剥離した後、感光性転写部材とレジスト (硬化した感光性樹脂層) が残存している積層体とを、上記と同様の条件で再度貼り合わせた。アライメントを合わせた状態で、仮支持体を剥離せずに図 3 に示すパターン B を設けたフォトマスクを用いて、仮支持体を介して積層体が備える感光性樹脂層にパターン露光した。露光には i 線 (365 nm) を露光主波長とする高圧水銀灯を用いた。

その後、積層体から仮支持体を剥離し、現像及び水洗を行ってパターン B (樹脂パターン) を得た。次いで、Cu-02 を用いてパターン B が配置されていない領域にある銅配線をエッチング処理した。次いで、残存したレジストを剥離液 (関東化学 (株) 製 KP-301) を用いて剥離し、回路配線基板を得た。

得られた回路配線基板を、顕微鏡で観察したところ、剥がれ、及び、欠けはいずれも無く、きれいなパターンであった。

【符号の説明】

【0232】

10 仮支持体

10

20

30

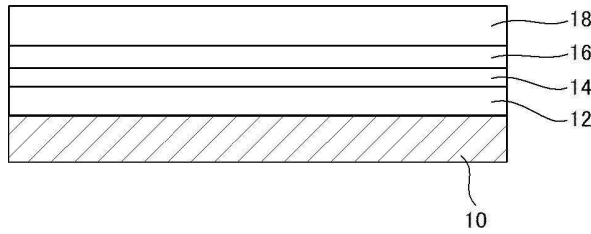
40

50

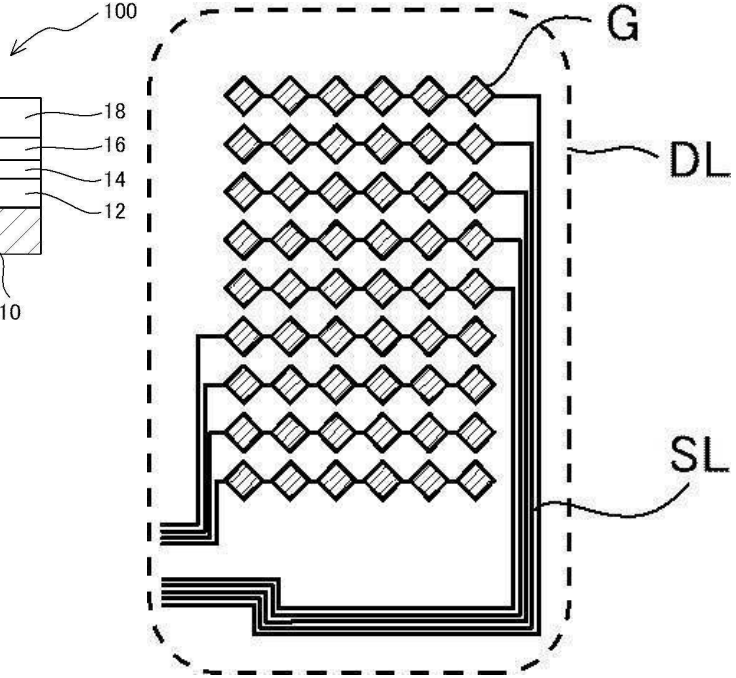
- 1 2 熱可塑性樹脂層
- 1 4 中間層
- 1 6 感光性樹脂層
- 1 8 カバーフィルム
- 1 0 0 感光性転写部材
- S L 非画像部（露光部）
- G 非画像部（露光部）
- D L アライメント合せの枠

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

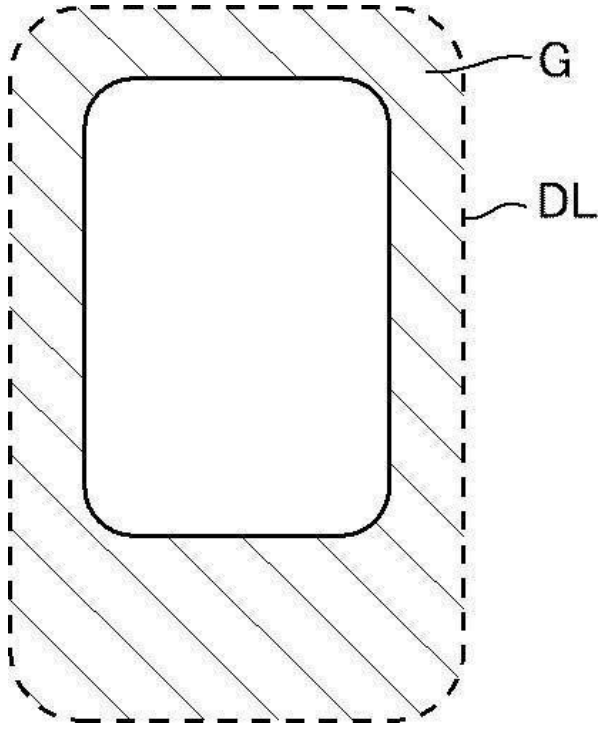
20

30

40

50

【図 3】



10

20

30

40

50

## フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I  
G 0 6 F 3/044(2006.01) G 0 6 F 3/041 6 6 0  
G 0 6 F 3/044 1 2 0

フィルム株式会社内

(72)発明者 松田 知樹  
静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士フィルム株式会社内

合議体

審判長 檀本 英吾

審判官 井口 猶二

審判官 宮澤 浩

(56)参考文献 特開 2 0 1 8 - 1 2 4 4 3 6 号公報 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 1 7 / 0 1 8 0 5 3 ( W O , A 1 )  
国際公開第 2 0 1 6 / 0 8 0 3 7 5 ( W O , A 1 )  
特開 2 0 1 7 - 7 8 8 5 2 ( J P , A )

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)  
G03F 7/004-7/18  
CAplus/REGISTRY(STN)