

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年3月3日(03.03.2022)



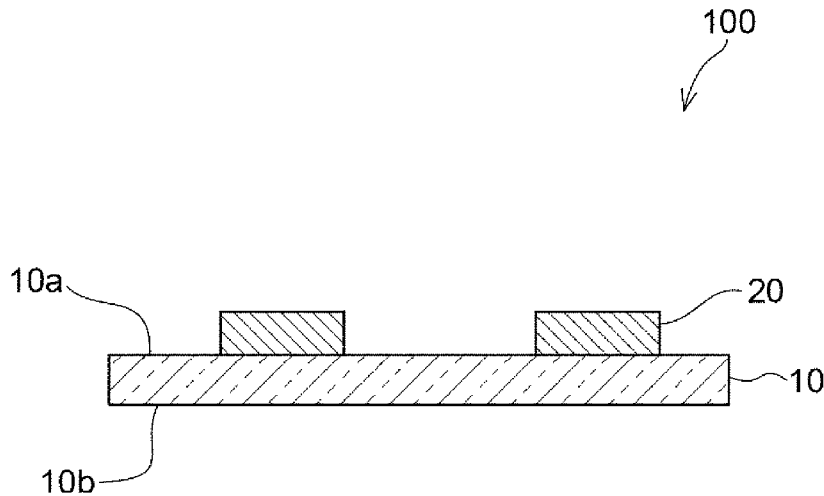
(10) 国際公開番号

WO 2022/044557 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 1/50 (2012.01) *H05K 3/28* (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/025672
- (22) 国際出願日: 2021年7月7日(07.07.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2020-145976 2020年8月31日(31.08.2020) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 漢那 慎一 (KANNA, Shinichi); 〒4188666 静岡県富士宮市大中里200番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 両角 一真 (MOROZUMI, Kazumasa); 〒4188666 静岡県富士宮市大中里200番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所 (TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,

(54) Title: PHOTOMASK, EXPOSURE METHOD, METHOD FOR MANUFACTURING RESIN PATTERN, AND METHOD FOR MANUFACTURING PHOTOMASK

(54) 発明の名称: フォトマスク、露光方法、樹脂パターンの製造方法及びフォトマスクの製造方法



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a photomask with which adhesiveness to an object to be brought into contact therewith during contact exposure is reduced and a pattern having excellent linearity is formed. The present disclosure provides a photomask (100) and applications of the same, the photomask including a transparent support (10) having a first surface (10a) and a second surface (10b) on the reverse side of the first surface, and a light-blocking layer (20) disposed on part of the first surface (10a) of the transparent support (10), the surface roughness R_z of an exposed portion of the first surface (10a) is 0.1-0.5 μm , and the surface roughness R_z of the light-blocking layer (20) is 0.1-0.5 μm .

(57) 要約: 接触露光における被接触物に対する接着性が低減され、優れた直線性を有するパターンを形成するフォトマスクを提供することを目的とする。本開示は、第1の面(10a)及び上記第1の面とは反対側の第2の面(10b)を有する透明支持体(10)と、上記透明支持体(10)の上記第1の面(10a)の一部の上に配置された遮光層(20)と、を含み、上記第1の面(10a)の露出部分の表面粗さ R_z が0.1 μm ~0.5 μm であり、上記遮光層(20)の表面粗さ R_z が0.1 μm ~0.5 μm である、フォトマスク(100)及びその応用を提供する。

HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

フォトマスク、露光方法、樹脂パターンの製造方法及びフォトマスクの製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、フォトマスク、露光方法、樹脂パターンの製造方法及びフォトマスクの製造方法に関する。

背景技術

[0002] フォトリソグラフィにおける露光方法として、例えば、フォトマスクを感光性層に接触させて、感光性層を露光する方法が知られている。上記のようにフォトマスクを対象物に接触させて露光する方法は、接触露光と称される。接触露光は、フォトマスクと感光性層との距離を短くし、解像性を向上させる。露光された感光性層を現像することで、所望のパターンが形成される。フォトマスクを感光性層に接触させると、例えば、感光性層がフォトマスクに貼り付くという問題が発生することがある。上記のような問題に対して、特許文献1には、遮光パターンよりも厚膜の剥離層を備えたフォトマスクが開示されている。特許文献1に開示されたフォトマスクを感光性層に接触させた場合、剥離層は感光性層に密着し、遮光パターンは感光性層に密着しない。この結果、フォトマスクを感光性層から円滑に引き離すことができる。しかしながら、特許文献1に開示されたフォトマスクによれば、フォトマスクと感光性層との距離が長くなるため解像度が低下する。上記のような問題に対して、特許文献2には、レジストと接触させた状態で露光を行うためのフォトマスクであって、上記レジストと接触する側の面に粗面領域を備えているフォトマスクが開示されている。

[0003] 特許文献1：特開平8－6235号公報

特許文献2：特開2006－18190号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献2に開示されたフォトマスクによれば、フォトマスクと感光性層との距離が短くなる。一方、粗面化されたフォトマスクを用いる露光方法では、得られるパターンの直線性が低下することがある。接触露光では、感光性層といった被接触物に対するフォトマスクの接着性を低減しつつ、得られるパターンの直線性を向上させることが求められている。

[0005] 本開示の一態様は、接触露光における被接触物に対する接着性が低減され、優れた直線性を有するパターンを形成するフォトマスクを提供することを目的とする。

本開示の他の一態様は、上記フォトマスクを用いた露光方法を提供することを目的とする。

本開示の他の一態様は、上記フォトマスクを用いた樹脂パターンの製造方法を提供することを目的とする。

本開示の他の一態様は、接触露光における被接触物に対する接着性が低減され、優れた直線性を有するパターンを形成するフォトマスクの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示は以下の態様を包含する。

<1> 第1の面及び上記第1の面とは反対側の第2の面を有する透明支持体と、上記透明支持体の上記第1の面の一部の上に配置された遮光層と、を含み、上記第1の面の露出部分の表面粗さ R_z が $0.1\mu m \sim 0.5\mu m$ であり、上記遮光層の表面粗さ R_z が $0.1\mu m \sim 0.5\mu m$ である、フォトマスク。

<2> 上記第1の面の露出部分の表面粗さ R_a が $5nm \sim 50nm$ であり、上記遮光層の表面粗さ R_a が $5nm \sim 50nm$ である、<1>に記載のフォトマスク。

<3> 第1の面及び上記第1の面とは反対側の第2の面を有する透明支持体と、上記透明支持体の上記第1の面の一部の上に配置された遮光層と、上

記透明支持体の上記第1の面及び上記遮光層の上に配置された保護層と、を含み、上記保護層の表面粗さ R_z が $0.1\mu m \sim 0.5\mu m$ である、フォトマスク。

<4> 上記保護層の表面粗さ R_a が $5nm \sim 50nm$ である、<3>に記載のフォトマスク。

<5> 上記保護層が有機高分子化合物を含む、<3>又は<4>に記載のフォトマスク。

<6> 上記有機高分子化合物がウレタンアクリレートに由来の構成単位を含む、<5>に記載のフォトマスク。

<7> 上記保護層がフッ素原子含有化合物を含む、<3>～<6>のいずれか1つに記載のフォトマスク。

<8> 上記透明支持体が平板状の石英ガラスである、<1>～<7>のいずれか1つに記載のフォトマスク。

<9> 上記遮光層がクロムを含む、<1>～<8>のいずれか1つに記載のフォトマスク。

<10> <1>～<9>のいずれか1つに記載のフォトマスクを準備することと、上記フォトマスクを感光性層に接触させて、上記フォトマスクを介して上記感光性層を露光することと、を含む露光方法。

<11> <1>～<9>のいずれか1つに記載のフォトマスクを準備することと、上記フォトマスクを感光性層に接触させて、上記フォトマスクを介して上記感光性層を露光することと、露光を経た上記感光性層を現像して、樹脂パターンを形成することと、を含む樹脂パターンの製造方法。

<12> <1>～<9>のいずれか1つに記載のフォトマスクを準備することと、感光性層と、仮支持体と、をこの順で含む積層体を準備することと、上記フォトマスクを上記仮支持体に接触させて、上記フォトマスク及び上記仮支持体を介して上記感光性層を露光することと、露光を経た上記感光性層を現像して、樹脂パターンを形成することと、を含む樹脂パターンの製造方法。

<13> <1>~<9>のいずれか1つに記載のフォトリソマスクを準備することと、感光性層と、仮支持体と、をこの順で含む積層体を準備することと、上記仮支持体を剥離し、上記感光性層の表面を露出させることと、上記フォトリソマスクを上記仮支持体の剥離によって露出した上記感光性層の表面に接触させて、上記フォトリソマスクを介して上記感光性層を露光することと、露光を経た上記感光性層を現像して、樹脂パターンを形成することと、を含む樹脂パターンの製造方法。

<14> 上記積層体が上記感光性層と上記仮支持体との間に樹脂層を更に含み、押し込み試験において押し込み深さが上記樹脂層の厚さの $1/10$ であるときの試験荷重に基づいて測定される上記樹脂層のユニバーサル硬さが 5.0 N/mm^2 以上であり、上記感光性層を露光することにおいて上記フォトリソマスク及び上記樹脂層を介して上記感光性層を露光する、<12>又は<13>に記載の樹脂パターンの製造方法。

<15> 上記樹脂層がポリビニルアルコールを含む、<14>に記載の樹脂パターンの製造方法。

<16> 押し込み試験において押し込み深さが上記感光性層の厚さの $1/10$ であるときの試験荷重に基づいて測定される上記感光性層のユニバーサル硬さが 5.0 N/mm^2 以上である、<11>~<15>のいずれか1つに記載の樹脂パターンの製造方法。

<17> 第1の面及び上記第1の面とは反対側の第2の面を有する透明支持体と、上記透明支持体の上記第1の面の一部の上に配置された遮光層と、を含む積層体を準備することと、上記積層体に対してブラスト処理を施すことで、上記第1の面の露出部分の表面粗さ R_z を $0.1\text{ }\mu\text{m}$ ~ $0.5\text{ }\mu\text{m}$ に調節し、かつ、上記遮光層の表面粗さ R_z を $0.1\text{ }\mu\text{m}$ ~ $0.5\text{ }\mu\text{m}$ に調節することと、を含むフォトリソマスクの製造方法。

<18> 第1の面及び上記第1の面とは反対側の第2の面を有する透明支持体と、上記透明支持体の上記第1の面の一部の上に配置された遮光層と、上記透明支持体の上記第1の面及び上記遮光層の上に配置された保護層と、

を含む積層体を準備することと、上記積層体に対してブラスト処理を施すことと、上記保護層の表面粗さ R_z を $0.1\ \mu\text{m} \sim 0.5\ \mu\text{m}$ に調節することと、を含むフォトマスクの製造方法。

<19> 上記ブラスト処理がウェットブラスト処理である、<17>又は<18>に記載のフォトマスクの製造方法。

発明の効果

[0007] 本開示の一態様によれば、接触露光における被接触物に対する接着性が低減され、優れた直線性を有するパターンを形成するフォトマスクが提供される。

本開示の他の一態様によれば、上記フォトマスクを用いた露光方法が提供される。

本開示の他の一態様によれば、上記フォトマスクを用いた樹脂パターンの製造方法が提供される。

本開示の他の一態様によれば、接触露光における被接触物に対する接着性が低減され、優れた直線性を有するパターンを形成するフォトマスクの製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]第1実施形態に係るフォトマスクの層構成を示す概略断面図である。

[図2]感光性層に接触した第1実施形態に係るフォトマスクの層構成を示す概略断面図である。

[図3]第2実施形態に係るフォトマスクの層構成を示す概略断面図である。

[図4]感光性層に接触した第2実施形態に係るフォトマスクの層構成を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本開示の実施形態について説明する。ただし、本開示は、以下の実施形態に何ら制限されない。以下の実施形態は、本開示の目的の範囲内において適宜変更されてもよい。

[0010] 本開示の実施形態について図面を参照して説明する場合、重複する構成要

素及び符号については説明を省略することがある。図面において同一の符号を用いて示す構成要素は、同一の構成要素であることを意味する。図面における寸法の比率は、必ずしも実際の寸法の比率を表すものではない。

[0011] 本開示において、「～」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。本開示において、ある数値範囲を表す上限値又は下限値は、他の数値範囲を表す上限値又は下限値に置き換えてもよい。本開示において、ある数値範囲を表す上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

[0012] 本開示において、「(メタ)アクリル」とは、アクリル、メタクリル又はアクリル及びメタクリルの両方を意味する。

[0013] 本開示において、「(メタ)アクリレート」とは、アクリレート、メタアクリレート又はアクリレート及びメタアクリレートの両方を意味する。

[0014] 本開示において、組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する該当する複数の物質の合計量を意味する。

[0015] 本開示において、「工程」との用語は、独立した工程だけでなく、他の工程と明確に区別できない場合であっても工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

[0016] 本開示における基（原子団）の表記に関して、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有しない基及び置換基を有する基を包含する。例えば「アルキル基」は、置換基を有しないアルキル基（すなわち、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（すなわち、置換アルキル基）を包含する。

[0017] 本開示において、「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、イオンビーム等の粒子線を用いた描画も含む。露光に用いられる光としては、一般的に、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光）、X線、電子線等の活性光線（活性エネルギー線）が挙げられる。

[0018] 本開示において、化学構造式は、水素原子を省略した簡略構造式で記載される場合がある。

[0019] 本開示において、「質量%」及び「重量%」は同義であり、「質量部」及び「重量部」は同義である。

[0020] 本開示において、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。

[0021] 本開示において、重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) は、特に断りのない限り、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 分析装置、溶剤としてテトラヒドロフラン並びに示差屈折計を用いて検出され、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。GPC 分析装置に使用されるカラムは、「TSK gel GMH x L」、TSK gel G4000H x L」及び「TSK gel G2000H x L」(いずれも東ソー株式会社製の商品名) である。

[0022] 本開示において、序数詞(例えば、「第1」及び「第2」)は、構成要素を区別するために使用する用語であり、構成要素の数及び構成要素の優劣を制限するものではない。

[0023] <フォトマスク>

<<第1実施形態>>

本開示の一実施形態に係るフォトマスクは、第1の面及び上記第1の面とは反対側の第2の面を有する透明支持体と、上記透明支持体の上記第1の面の一部の上に遮光層と、を含む。上記第1の面の露出部分の表面粗さ R_z が $0.1\ \mu\text{m} \sim 0.5\ \mu\text{m}$ であり、上記遮光層の表面粗さ R_z が $0.1\ \mu\text{m} \sim 0.5\ \mu\text{m}$ である。上記した実施形態によれば、接触露光における被接触物に対する接着性が低減され、優れた直線性を有するパターンを形成するフォトマスクが提供される。以下、上記した実施形態に係るフォトマスクを「第1実施形態に係るフォトマスク」という。

[0024] 以下、第1実施形態に係るフォトマスクが上記効果を奏する推定理由について、図1及び図2を参照して説明する。図1は、第1実施形態に係るフォ

トマスクの層構成を示す概略断面図である。図2は、感光性層に接触した第1実施形態に係るフォトマスクの層構成を示す概略断面図である。

[0025] 図1に示されるフォトマスク100は、透明支持体10と、遮光層20と、を含む。透明支持体10は、第1の面10a及び第2の面10bを有する。第1の面10aの一部は、遮光層20によって覆われている。第1の面10aの露出部分（言い換えると、第1の面10aのうち遮光層20によって覆われていない部分）の表面粗さ R_z は、 $0.1\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ である。第2の面10bは、第1の面10aの反対側に位置する面である。遮光層20は、透明支持体10の第1の面10aの一部の上に配置されている。遮光層20の表面粗さ R_z は、 $0.1\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ である。

[0026] 図2に示されるように、フォトマスク100は、感光性層200に接触して使用される。フォトマスク100の感光性層200に接触する部分の表面粗さ R_z は、 $0.1\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ に調節されている。フォトマスク100の遮光層20は、感光性層200に接触している。図2において層構成を明確にするため、フォトマスク100の第1の面10aは、感光性層200に接触していない。ただし、図2に示される事項は、フォトマスク100の第1の面10aが感光性層200に接触することを排除するものではない。フォトマスク100の第1の面10aは、感光性層200に接触してもよい。フォトマスク100を用いた感光性層200の露光方法では、フォトマスク100を感光性層200に接触させた後、フォトマスク100を介して感光性層200を露光する。光源から照射された光は、透明支持体10の遮光層20によって覆われていない部分を透過する。感光性層200の露光後、感光性層200からフォトマスク100を剥離する。以下、透明支持体の遮光層によって覆われていない部分を「光透過部」という場合がある。

[0027] 上記のとおり、第1実施形態に係るフォトマスクを用いた感光性層の露光方法では、第1実施形態に係るフォトマスクにおいて表面粗さ R_z が $0.1\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ である部分（例えば、透明支持体及び遮光層）が被接触物（例えば、感光性層）に接触する。第1実施形態に係るフォトマスクにおい

て被接触物に接触する部分の表面粗さ R_z が $0.1 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることで、フォトマスクの滑り性が向上し、かつ、露光における光の散乱が抑制される。フォトマスクの滑り性が向上することで、感光性層に対するフォトマスクの接着性が低減する。露光における光の散乱が抑制されることで、得られるパターンの直線性が向上する。よって、上記した本開示の一実施形態によれば、接触露光における被接触物に対する接着性が低減され、優れた直線性を有するパターンを形成するフォトマスクが提供される。以下、第1実施形態に係るフォトマスクについて具体的に説明する。

[0028] [透明支持体]

第1実施形態に係るフォトマスクは、第1の面及び上記第1の面とは反対側の第2の面を有する透明支持体を含む。本開示において「透明」とは、 $350\text{nm} \sim 700\text{nm}$ の波長域の光の透過率が50%以上であることを意味する。上記光の透過率は、80%以上であることが好ましく、90%以上であることがより好ましく、95%以上であることが特に好ましい。上記光の透過率は、100%以下又は100%未満であってもよい。光の透過率は、紫外可視分光光度計（例えば、株式会社島津製作所製のUV1800）を用いて測定される。以下、第1実施形態に係るフォトマスクの透明支持体について具体的に説明する。

[0029] 透明支持体としては、例えば、石英ガラス、ソーダライムガラス及びPETフィルムが挙げられる。透明支持体は、透過率及び寸法精度の観点から、石英ガラスであることが好ましい。

[0030] 透明支持体の形状は、平板状であることが好ましい。

[0031] 透明支持体の厚さは制限されない。透明支持体の厚さは、強度の観点から、 0.5mm 以上であることが好ましく、 1mm 以上であることがより好ましく、 2mm 以上であることが特に好ましい。透明支持体の厚さは、透過率の観点から、 5mm 以下であることが好ましく、 4mm 以下であることがより好ましく、 3mm 以下であることが特に好ましい。透明支持体の厚さは、10か所で測定される透明支持体の厚さを算術平均することによって測定さ

れる。

[0032] 透明支持体の第1の面は、遮光層が配置される面である。透明支持体の第1の面は、遮光層を向いている。第1の面の露出部分の表面粗さ R_z は、 $0.1\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ である。「第1の面の露出部分」とは、第1の面のうち遮光層によって覆われていない部分をいう。第1の面の露出部分の表面粗さ R_z が $0.1\mu\text{m}$ 以上であることで、フォトマスクの滑り性が向上し、接触露光における被接触物に対するフォトマスクの接着性が低減する。第1の面の露出部分の表面粗さ R_z が $0.5\mu\text{m}$ 以下であることで、露光における光の散乱が抑制され、得られるパターンの直線性が向上する。第1の面の露出部分の表面粗さ R_z は、接触露光における被接触物に対するフォトマスクの接着性の低減の観点から、 $0.15\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.2\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $0.25\mu\text{m}$ 以上であることが特に好ましい。第1の面の露出部分の表面粗さ R_z は、パターンの直線性の向上の観点から、 $0.45\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.4\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.35\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。

[0033] 本開示において「表面粗さ R_z 」とは、基準長さにおける粗さ曲線で観察される山の高さの最大値と谷の深さの最大値との合計値をマイクロメートルで表した値を意味する。以下、表面粗さ R_z の測定方法について具体的に説明する。表面粗さ測定装置（例えば、株式会社キーエンス製のVK-X1000）を用いて、測定対象物の表面における粗さ曲線及び上記粗さ曲線の平均線を作成する。粗さ曲線から基準長さに相当する部分を抜き取る。抜き出した粗さ曲線で観察される山の高さ（すなわち、平均線から山頂までの高さ）の最大値と谷の深さ（すなわち、平均線から谷底までの高さ）の最大値との合計値を求めることで、測定対象物の表面粗さ R_z を測定する。

[0034] 第1の面の露出部分の表面粗さ R_a は、 $5\text{nm}\sim 50\text{nm}$ であることが好ましい。第1の面の露出部分の表面粗さ R_a が 5nm 以上であることで、フォトマスクの滑り性が向上し、接触露光における被接触物に対するフォトマスクの接着性が低減する。第1の面の露出部分の表面粗さ R_a が 50nm 以

下であることで、露光における光の散乱が抑制され、得られるパターンの直線性が向上する。第1の面の露出部分の表面粗さ R_a は、接触露光における被接触物に対するフォトマスクの接着性の低減の観点から、10nm以上であることが好ましく、15nm以上であることがより好ましく、20nm以上であることが特に好ましい。第1の面の露出部分の表面粗さ R_a は、パターンの直線性の向上の観点から、40nm以下であることが好ましく、35nm以下であることがより好ましく、30nm以下であることが特に好ましい。

[0035] 本開示において「表面粗さ R_a 」とは、基準長さにおける粗さ曲線に基づいて算出される算術平均粗さをナノメートルで表した値を意味する。以下、表面粗さ R_a の測定方法について具体的に説明する。表面粗さ測定装置（例えば、株式会社キーエンス製のVK-X1000）を用いて、測定対象物の表面における粗さ曲線及び上記粗さ曲線の平均線を作成する。粗さ曲線から基準長さに相当する部分を抜き取る。抜き出した粗さ曲線に基づいて算術平均粗さを求めることで、表面粗さ R_a を測定する。算術平均粗さ（ R_a ）の算出式は、「JIS B 0601：2017」に記載されている。

[0036] [遮光層]

第1実施形態に係るフォトマスクは、遮光層を含む。本開示において「遮光」とは、350nm～700nmの波長域の光の透過率が1%以下であることを意味する。上記光の透過率は、0.1%以下であることが好ましく、0.05%以下であることがより好ましく、0.01%以下であることが特に好ましい。光の透過率は、紫外可視分光光度計（例えば、株式会社島津製作所製のUV1800）を用いて測定される。以下、第1実施形態に係るフォトマスクの遮光層について具体的に説明する。

[0037] 遮光層は、透明支持体の第1の面の一部の上に配置されている。遮光層が透明支持体の第1の面の一部の上に配置されていることで、フォトマスクを介して感光性層をパターン状に露光することができる。遮光層の位置は、例えば、フォトリソグラフィによって形成するパターンの形状に応じて決定さ

れ得る。

- [0038] 遮光層の成分は制限されない。遮光層の成分としては、例えば、クロム、黒化金属銀が挙げられる。遮光層は、クロムを含むことが好ましい。
- [0039] 遮光層の表面粗さ R_z は、 $0.1\ \mu\text{m}$ ～ $0.5\ \mu\text{m}$ である。遮光層の表面粗さ R_z が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であることで、フォトマスクの滑り性が向上し、接触露光における被接触物に対するフォトマスクの接着性が低減する。遮光層の表面粗さ R_z が $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であることで、露光における光の散乱が抑制され、得られるパターンの直線性が向上する。遮光層の表面粗さ R_z は、接触露光における被接触物に対するフォトマスクの接着性の低減の観点から、 $0.15\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $0.25\ \mu\text{m}$ 以上であることが特に好ましい。遮光層の表面粗さ R_z は、パターンの直線性の向上の観点から、 $0.45\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.4\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.35\ \mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。さらに、遮光層の表面粗さ R_z は、パターンの直線性の向上の観点から、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.25\ \mu\text{m}$ 以下であることより好ましい。遮光層の表面粗さ R_z は、透明支持体の第1の面の露出部分の表面粗さ R_z と同一又は異なってもよい。
- [0040] 遮光層の表面粗さ R_a は、 $5\ \text{nm}$ ～ $50\ \text{nm}$ であることが好ましい。遮光層の表面粗さ R_a が $5\ \text{nm}$ 以上であることで、フォトマスクの滑り性が向上し、接触露光における被接触物に対するフォトマスクの接着性が低減する。遮光層の表面粗さ R_a が $50\ \text{nm}$ 以下であることで、露光における光の散乱が抑制され、得られるパターンの直線性が向上する。遮光層の表面粗さ R_a は、接触露光における被接触物に対するフォトマスクの接着性の低減の観点から、 $10\ \text{nm}$ 以上であることが好ましく、 $15\ \text{nm}$ 以上であることがより好ましく、 $20\ \text{nm}$ 以上であることが特に好ましい。遮光層の表面粗さ R_a は、パターンの直線性の向上の観点から、 $40\ \text{nm}$ 以下であることが好ましく、 $35\ \text{nm}$ 以下であることがより好ましく、 $30\ \text{nm}$ 以下であることが特に好ましい。遮光層の表面粗さ R_a は、透明支持体の第1の面の露出部分の

表面粗さ R_a と同一又は異なってもよい。

[0041] 遮光層の厚さは制限されない。遮光層の厚さは、透明支持体の厚さより小さいことが好ましい。遮光層の厚さは、遮光性の観点から、50 nm 以上であることが好ましく、80 nm 以上であることがより好ましく、100 nm 以上であることが特に好ましい。遮光層の厚さは、露出部との段差によるゴミの堆積性及び除去性の観点から、300 nm 以下であることが好ましく、250 nm 以下であることがより好ましく、200 nm 以下であることが特に好ましい。遮光層の厚さは、10 か所で測定される遮光層の厚さを算術平均することによって測定される。

[0042] [製造方法]

第1実施形態に係るフォトリソマスクの製造方法としては、例えば、透明支持体と遮光層とを含む積層体を用いて、上記透明支持体の表面及び上記遮光層の表面を粗面化させる方法が挙げられる。ある実施形態において、フォトリソマスクの製造方法は、第1準備工程と、第1粗化工程とを含むことが好ましい。第1準備工程では、第1の面及び上記第1の面とは反対側の第2の面を有する透明支持体と、上記透明支持体の上記第1の面の一部の上に配置された遮光層と、を含む積層体を準備する。第1粗化工程では、上記積層体に対してブラスト処理を施すことで、上記第1の面の露出部分の表面粗さ R_z を $0.1\ \mu\text{m} \sim 0.5\ \mu\text{m}$ に調節し、かつ、上記遮光層の表面粗さ R_z を $0.1\ \mu\text{m} \sim 0.5\ \mu\text{m}$ に調節する。さらに、フォトリソマスクの製造方法は、第2準備工程と、第2粗化工程とを含むことがより好ましい。第2準備工程では、第1の面及び上記第1の面とは反対側の第2の面を有する透明支持体と、上記透明支持体の上記第1の面の一部の上に配置された遮光層と、を含む積層体を準備する。第2粗化工程では、上記積層体に対してブラスト処理を施すことで、上記第1の面の露出部分の表面粗さ R_z を $0.1\ \mu\text{m} \sim 0.5\ \mu\text{m}$ に調節し、上記第1の面の露出部分の表面粗さ R_a を $5\ \text{nm} \sim 50\ \text{nm}$ に調節し、上記遮光層の表面粗さ R_z を $0.1\ \mu\text{m} \sim 0.5\ \mu\text{m}$ に調節し、かつ、上記遮光層の表面粗さ R_a を $5\ \text{nm} \sim 50\ \text{nm}$ に調節する。以下、第1実

施形態に係るフォトマスクの製造方法について具体的に説明する。

[0043] (積層体)

フォトマスクの製造方法に使用される積層体は、例えば、公知のフォトマスクの製造方法を利用して製造することができる。例えば、(1)透明支持体と、遮光層と、レジストと、をこの順に含む材料の準備、(2)レジストの露光、(3)レジストの現像、(4)露出した遮光層の除去、そして、(5)レジストの除去を経て、積層体を製造することができる。

[0044] 遮光層の形成方法としては、例えば、スパッタリング法が挙げられる。

[0045] フォトマスクの製造方法では、積層体として、例えば、公知のフォトマスクを利用してもよい。積層体として利用可能なフォトマスクとしては、例えば、「フォトファブリケーション」(日本フォトファブリケーション協会発行、教育文科会編、67～80ページ、1992年6月)に記載された金属クロム層を設けたクロムマスク及びハロゲン化銀乳剤層を設けたエマルジョンマスクが挙げられる。クロムマスクの製造方法においては、例えば、(1)石英及びソーダガラスのような透明支持体の上にクロム層をスパッタリング法により形成すること、(2)クロム層の上に形成したエッチングレジストを露光及び現像によってパターン状に加工すること、(3)クロム層をエッチングすること、そして、(4)エッチングレジストを除去することを経て、クロムマスクを製造することができる。エッチングレジストの露光は、例えば、ヘリウムカドミウム(H e C d)レーザー(波長:442nm)を用いて行うことができる。エッチングレジストの現像は、例えば、アルカリ水溶液を用いて行うことができる。

[0046] (ブラスト処理)

ブラスト処理は、研磨材を用いて固体表面を加工する処理である。ブラスト処理としては、例えば、ドライブラスト処理及びウェットブラスト処理が挙げられる。ブラスト処理は、ウェットブラスト処理であることが好ましい。

[0047] —ドライブラスト処理—

ドライブラスト処理は、研磨材として粉粒体を用いる方法として知られている。ドライブラスト処理によれば、粉粒体を対象物の表面に衝突させて、対象物の表面の性質又は形状を変化させる。

[0048] ドライブラスト処理では、粉粒体として、例えば、鋭角多角状の硬質粉粒体を用いられる。粉粒体としては、比重が比較的高い粉粒体が好ましい。粉粒体としては、例えば、アランダム、カーボランダム、ケイ砂、ケイ石、金属粉（例えば、鉄、ニッケル、アルミニウム、及びステンレス）、及び金属酸化物（例えば、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 ）が挙げられる。粉粒体の粒度は、20メッシュ～350メッシュであることが好ましい。ただし、粉粒体の粒度は上記した数値に制限されない。最適な粉粒体の粒度は、対象物の種類及びドライブラスト処理の条件に応じて決定すればよい。

[0049] ドライブラスト処理では、例えば、圧縮空気を利用した噴射装置又は遠心力を利用した投射処理装置を用いて、粉粒体を対象物に衝突させる。噴射装置を用いるドライブラスト処理の好ましい条件を以下に示す。ただし、ドライブラスト処理の条件は、以下の条件に制限されるものではない。最適なドライブラスト処理の条件は、例えば、粉粒体の種類、粉粒体の粒度、及び対象物の種類に応じて決定され得る。ドライブラスト処理の条件は、公知のドライブラスト処理の条件に基づいて決定され得る。

(1) 噴射ノズルの径：2 mm～10 mm

(2) 圧縮空気の圧力：1 kg/cm²～10 kg/cm²

(3) 噴射距離：5 cm～30 cm

(4) 噴射時間：10秒/m²～1000秒/m²

[0050] ウェットブラスト処理—

ウェットブラスト処理は、研磨材を含むスラリーを噴射ノズルから圧縮空気の力を使って噴射する方法として知られている。研磨材としては、例えば、無機粒子、及び無機粒子と樹脂とが一体化した研磨剤が挙げられる。研磨材として用いられる無機粒子としては、例えば、アルミナ、炭化ケイ素、ガラス及びジルコニアが挙げられる。処理効果の観点から、アルミナが好まし

い。研磨材の形状としては、例えば、多角形、及び球状（例えば、真球状を含む）が挙げられる。研磨材の中心粒径は、 $3\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $5\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。

[0051] スラリーは、例えば、研磨材と溶剤（例えば、水）とを混合して製造することができる。スラリーにおける研磨材の濃度は、 $1\text{体積}\%\sim 50\text{体積}\%$ であることが好ましく、 $2\text{体積}\%\sim 30\text{体積}\%$ であることがより好ましく、 $3\text{体積}\%\sim 20\text{体積}\%$ であることが特に好ましい。上記した研磨材の濃度は、スラリーの体積を基準にして算出する。

[0052] 圧縮空気の空気圧は、 $0.1\text{MPa}\sim 1\text{MPa}$ であることが好ましく、 $0.1\text{MPa}\sim 0.8\text{MPa}$ であることがより好ましく、 $0.1\text{MPa}\sim 0.5\text{MPa}$ であることが特に好ましい。

[0053] 処理速度は、 $5\text{mm}/\text{秒}\sim 100\text{mm}/\text{秒}$ であることが好ましく、 $20\text{mm}/\text{秒}\sim 100\text{mm}/\text{秒}$ であることがより好ましく、 $35\text{mm}/\text{秒}\sim 100\text{mm}/\text{秒}$ であることが特に好ましい。

[0054] ウェットブラスト処理の条件は、上記した条件に制限されるものではない。ウェットブラスト処理の条件は、公知のウェットラスト処理の条件に基づいて決定してもよい。

[0055] <<第2実施形態>>

本開示の一実施形態に係るフォトマスクは、第1の面及び上記第1の面とは反対側の第2の面を有する透明支持体と、上記透明支持体の上記第1の面の一部の上に配置された遮光層と、上記透明支持体の上記第1の面及び上記遮光層の上に配置された保護層と、を含む。上記保護層の表面粗さ R_z が $0.1\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ である。上記した実施形態によれば、接触露光における被接触物に対する接着性が低減され、優れた直線性を有するパターンを形成するフォトマスクが提供される。以下、上記した実施形態に係るフォトマスクを「第2実施形態に係るフォトマスク」という。

[0056] 以下、第2実施形態に係るフォトマスクが上記効果を奏する推定理由につ

いて、図3及び図4を参照して説明する。図3は、第2実施形態に係るフォトマスクの層構成を示す概略断面図である。図4は、感光性層に接触した第2実施形態に係るフォトマスクの層構成を示す概略断面図である。

[0057] 図3に示されるフォトマスク110は、透明支持体11と、遮光層21と、保護層31と、を含む。透明支持体11は、第1の面11a及び第2の面11bを有する。第1の面11aは、遮光層21及び保護層31によって覆われている。第2の面11bは、第1の面11aの反対側に位置する面である。遮光層21は、透明支持体11の第1の面11aの一部の上に配置されている。保護層31は、透明支持体11の第1の面11a及び遮光層21の上に配置されている。言い換えると、保護層31は、透明支持体11の第1の面11a及び遮光層21を覆っている。保護層31の表面粗さ R_z は、 $0.1\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ である。

[0058] 図4に示されるように、フォトマスク110は、感光性層210に接触して使用される。フォトマスク110の感光性層210に接触する部分の表面粗さ R_z は、 $0.1\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ に調節されている。フォトマスク110の保護層31は、感光性層210に接触している。図4において層構成を明確にするため、保護層31の一部は、感光性層210に接触していない。ただし、図4に示される事項は、感光性層210に対向する保護層31の表面のすべてが感光性層210に接触することを排除するものではない。感光性層210に対向する保護層31の表面のすべては、感光性層210に接触してもよい。フォトマスク110を用いた感光性層210の露光方法では、フォトマスク110を感光性層210に接触させた後、フォトマスク110を介して感光性層210を露光する。光源から照射された光は、透明支持体11の遮光層21によって覆われていない部分（すなわち、光透過部）を透過する。感光性層210の露光後、感光性層210からフォトマスク110を剥離する。

[0059] 上記のとおり、第2実施形態に係るフォトマスクを用いた感光性層の露光方法では、第2実施形態に係るフォトマスクにおいて表面粗さ R_z が 0.1

$\mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$ である部分（すなわち、保護層）が被接触物（例えば、感光性層）に接触する。第2実施形態に係るフォトマスクにおいて被接触物に接触する部分の表面粗さ R_z が $0.1 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることで、フォトマスクの滑り性が向上し、かつ、露光における光の散乱が抑制される。フォトマスクの滑り性が向上することで、接触露光における被接触物に対するフォトマスクの接着性が低減する。露光における光の散乱が抑制されることで、得られるパターンの直線性が向上する。よって、上記した本開示の一実施形態によれば、接触露光における被接触物に対する接着性が低減され、優れた直線性を有するパターンを形成するフォトマスクが提供される。以下、第2実施形態に係るフォトマスクについて具体的に説明する。

[0060] [透明支持体]

第2実施形態に係るフォトマスクは、第1の面及び上記第1の面とは反対側の第2の面を有する透明支持体を含む。以下、第2実施形態に係るフォトマスクの透明支持体について具体的に説明する。

[0061] 透明支持体としては、例えば、石英ガラス、ソーダライムガラス及びPETフィルムが挙げられる。透明支持体は、透過率及び寸法精度の観点から、石英ガラスであることが好ましい。

[0062] 透明支持体の形状は、平板状であることが好ましい。

[0063] 透明支持体の厚さは制限されない。透明支持体の厚さの好ましい範囲は、上記「第1実施形態」の項で説明した透明支持体の厚さの好ましい範囲と同じである。

[0064] 透明支持体の第1の面は、遮光層及び保護層が配置される面である。透明支持体の第1の面は、遮光層及び保護層を向いている。

[0065] [遮光層]

第2実施形態に係るフォトマスクは、遮光層を含む。以下、第2実施形態に係るフォトマスクの遮光層について具体的に説明する。

[0066] 遮光層は、透明支持体の第1の面の一部の上に配置されている。遮光層が透明支持体の第1の面の一部の上に配置されていることで、フォトマスクを

介して感光性層をパターン状に露光することができる。遮光層の位置は、例えば、フォトリソグラフィによって形成するパターンの形状に応じて決定すればよい。

[0067] 遮光層の成分は制限されない。遮光層の成分としては、例えば、上記「第1実施形態」の項で説明した遮光層の成分が挙げられる。遮光層は、クロムを含むことが好ましい。

[0068] 遮光層の厚さは制限されない。遮光層の厚さは、透明支持体の厚さより薄いことが好ましい。遮光層の厚さの好ましい範囲は、上記「第1実施形態」の項で説明した遮光層の厚さの好ましい範囲と同じである。

[0069] [保護層]

第2実施形態に係るフォトマスクは、保護層を含む。以下、第2実施形態に係るフォトマスクの保護層について具体的に説明する。

[0070] 保護層は、透明支持体の第1の面及び遮光層の上に配置されている。言い換えると、保護層は、透明支持体の第1の面及び遮光層を覆う層である。保護層は、フォトマスクの最外層であることが好ましい。保護層は、単層構造又は多層構造を有してもよい。

[0071] 保護層の表面粗さ R_z は、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 0.5\ \mu\text{m}$ である。保護層の表面粗さ R_z が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であることで、フォトマスクの滑り性が向上し、接触露光における被接触物に対するフォトマスクの接着性が低減する。保護層の表面粗さ R_z が $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であることで、露光における光の散乱が抑制され、得られるパターンの直線性が向上する。遮光層の表面粗さ R_z は、接触露光における被接触物に対するフォトマスクの接着性の低減の観点から、 $0.12\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.15\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $0.18\ \mu\text{m}$ 以上であることが特に好ましい。遮光層の表面粗さ R_z は、パターンの直線性の向上の観点から、 $0.4\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。

[0072] 保護層の表面粗さ R_a は、 $5\ \text{nm} \sim 50\ \text{nm}$ であることが好ましい。保護

層の表面粗さ R_a が 5 nm 以上であることで、フォトマスクの滑り性が向上し、接触露光における被接触物に対するフォトマスクの接着性が低減する。保護層の表面粗さ R_a が 50 nm 以下であることで、露光における光の散乱が抑制され、得られるパターンの直線性が向上する。保護層の表面粗さ R_a は、接触露光における被接触物に対するフォトマスクの接着性の低減の観点から、 10 nm 以上であることが好ましく、 15 nm 以上であることがより好ましく、 20 nm 以上であることが特に好ましい。保護層の表面粗さ R_a は、パターンの直線性の向上の観点から、 40 nm 以下であることが好ましく、 35 nm 以下であることがより好ましく、 30 nm 以下であることが特に好ましい。

[0073] 保護層は、紫外領域から可視領域までの範囲における光の吸収が小さい保護層であることが好ましい。紫外領域における光の吸収が小さいと、例えば露光に使用される紫外光の透過性が向上する。可視領域における光の吸収が小さいと、フォトマスクの検査を円滑に行うことができる。機械的衝撃による傷の発生を防止するため、保護層の硬さは、鉛筆硬度で 3 H 以上であることが好ましい。表面クリーナーとして使用される溶剤（例えば、アセトン及びメチルエチルケトン）への溶解を防止するため、保護層は、耐溶剤性を有することが好ましい。保護層の材料を含む組成物を用いて保護層を製造する場合、保護層の製造の観点から、組成物の粘度は、 $1\text{ mPa}\cdot\text{s} \sim 2\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であることが好ましい。

[0074] 保護層は、耐溶剤性の観点から、有機高分子化合物を含むことが好ましい。有機高分子化合物は、重合体であってもよい。有機高分子化合物としては、例えば、アクリル樹脂及びウレタン樹脂が挙げられる。有機高分子化合物は、アクリル樹脂及びウレタン樹脂からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。アクリル樹脂は、公知の方法によって合成することができる。アクリル樹脂の材料としては、例えば、紫外線硬化型又は熱硬化型のアクリル酸エステル及び紫外線硬化型又は熱硬化型のメタクリル酸エステルが挙げられる。アクリル樹脂の材料は、モノマー又はオリゴマーであ

ってもよい。ウレタン樹脂は、公知の方法によって合成され得る。ウレタン樹脂の材料としては、例えば、ポリオール及びイソシアネートが挙げられる。また、有機高分子化合物は、ウレタンアクリレートに由来の構成単位及びウレタンメタクリレートに由来の構成単位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く、ウレタンアクリレートに由来の構成単位を含むことがより好ましい。ウレタンアクリレートとは、ウレタン結合を含むアクリレートである。ウレタンメタクリレートとは、ウレタン結合を含むメタクリレートである。

[0075] 有機高分子化合物の分子量は、5,000以上であることが好ましく、10,000以上であることがより好ましく、30,000以上であることが特に好ましい。有機高分子化合物が分子量分布を有する場合、有機高分子化合物の分子量は、重量平均分子量（Mw）によって表される。

[0076] 保護層は、低表面エネルギーの観点から、フッ素原子含有化合物を含むことが好ましい。フッ素原子含有化合物は、重合体であってもよい。フッ素原子含有化合物としては、例えば、（ヘプタデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロデシル）-1-トリエトキシシランが挙げられる。フッ素原子含有化合物を含む保護層の形成方法は制限されない。フッ素原子含有化合物を含む保護層の形成方法としては、例えば、特公昭60-40695公報、特公昭61-48707号公報、特開昭57-46243号公報、特公平4-1338公報、特開平4-73652号公報及び特開平11-305420号公報に記載された方法が挙げられる。

[0077] 保護層の厚さは制限されない。保護層の厚さは、遮光層の保護の観点から、1nm以上であることが好ましく、100nm以上であることがより好ましく、400nm以上であることが特に好ましい。保護層の厚さは、解像性の観点から、1000nm以下であることが好ましく、800nm以下であることがより好ましく、600nm以下であることが特に好ましい。保護層の厚さは、10か所で測定される保護層の厚さを算術平均することによって測定される。

[0078] [製造方法]

第2実施形態に係るフォトマスクの製造方法としては、例えば、透明支持体と遮光層と保護層とを含む積層体を用いて、上記保護層の表面を粗面化させる方法が挙げられる。ある実施形態において、フォトマスクの製造方法は、第3準備工程と、第3粗化工程と、を含むことが好ましい。第3準備工程では、第1の面及び上記第1の面とは反対側の第2の面を有する透明支持体と、上記透明支持体の上記第1の面の一部の上に配置された遮光層と、上記透明支持体の上記第1の面及び上記遮光層の上に配置された保護層と、を含む積層体を準備する。第3粗化工程では、上記積層体に対してブラスト処理を施すことで、上記保護層の表面粗さ R_z を $0.1\ \mu\text{m} \sim 0.5\ \mu\text{m}$ に調節する。フォトマスクの製造方法は、第4準備工程と、第4粗化工程とを含むことがより好ましい。第4準備工程では、第1の面及び上記第1の面とは反対側の第2の面を有する透明支持体と、上記透明支持体の上記第1の面の一部の上に配置された遮光層と、上記透明支持体の上記第1の面及び上記遮光層の上に配置された保護層と、を含む積層体を準備する。第4粗化工程では、上記積層体に対してブラスト処理を施すことで、上記保護層の表面粗さ R_z を $0.1\ \mu\text{m} \sim 0.5\ \mu\text{m}$ に調節し、かつ、上記保護層の表面粗さ R_a を $5\ \text{nm} \sim 50\ \text{nm}$ に調節する。以下、第2実施形態に係るフォトマスクの製造方法について具体的に説明する。

[0079] (積層体)

フォトマスクの製造方法に使用される積層体は、例えば、公知のフォトマスクの製造方法を利用して製造することができる。例えば、(1)透明支持体と、遮光層と、レジストと、をこの順に含む材料の準備、(2)レジストの露光、(3)レジストの現像、(4)露出した遮光層の除去、(5)レジストの除去、そして、(6)保護層の形成を経て、積層体を製造することができる。

[0080] 遮光層の形成方法としては、例えば、スパッタリング法が挙げられる。

[0081] 保護層の形成方法としては、例えば、保護層の材料を含む組成物を用いる

方法が挙げられる。組成物は、溶剤を更に含んでもよい。例えば、透明支持体の第1の面及び遮光層の上に、保護層の材料を含む組成物を塗布することで、保護層を形成することができる。組成物の塗布は、例えば、スピンコーター、スリットスピンコーター、ロールコーター、ダイコーター又はカーテンコーターを用いて行うことができる。必要に応じて、塗布された組成物を乾燥してもよい。また、組成物の成分に応じて、塗布後の組成物を加熱してもよく、又は塗布後の組成物に対して紫外線を照射してもよい。さらに、保護層の形成方法としては、例えば、蒸着法が挙げられる。蒸着法としては、例えば、化学蒸着法が挙げられる。

[0082] 積層体の製造方法では、積層体の材料として、例えば、公知のフォトリソグレイドマスクを利用してよい。例えば、公知のフォトリソグレイドマスクの遮光層の上に保護層を形成することで、積層体を製造することができる。材料として利用可能なフォトリソグレイドマスクとしては、例えば、上記「第1実施形態」の項において説明した積層体として利用可能なフォトリソグレイドマスクが挙げられる。

[0083] (ブラスト処理)

ブラスト処理については、上記「第1実施形態」の項で説明したとおりである。ブラスト処理は、ウェットブラスト処理であることが好ましい。

[0084] <露光方法>

本開示の一実施形態に係る露光方法は、本開示の一実施形態に係るフォトリソグレイドマスクを用いる露光方法である。本開示の一実施形態に係る露光方法は、本開示の一実施形態に係るフォトリソグレイドマスクを準備すること（以下、「第5準備工程」という場合がある。）と、上記フォトリソグレイドマスクを感光性層に接触させて、上記フォトリソグレイドマスクを介して上記感光性層を露光すること（以下、「第1露光工程」という場合がある。）と、を含むことが好ましい。以下、本開示の一実施形態に係る露光方法について具体的に説明する。

[0085] <<第5準備工程>>

第5準備工程では、本開示の一実施形態に係るフォトリソグレイドマスクを準備する。本開示の一実施形態に係るフォトリソグレイドマスクについては、上記「フォトリソグレイドマスク」

の項で説明したとおりである。ある実施形態において、フォトマスクは、上記「フォトマスク」の項で説明した第1実施形態に係るフォトマスクであることが好ましい。ある実施形態において、フォトマスクは、上記「フォトマスク」の項で説明した第2実施形態に係るフォトマスクであることが好ましい。

[0086] <<第1露光工程>>

第1露光工程では、フォトマスクを感光性層に接触させて、上記フォトマスクを介して上記感光性層を露光する。フォトマスクを介して感光性層を露光することで、感光性層に露光部及び非露光部を形成する。

[0087] [接触方法]

第1露光工程では、フォトマスクを感光性層に接触させる。フォトマスクを感光性層に接触させる方法は制限されない。例えば、感光性層に対してフォトマスクを相対的に移動させることで、フォトマスクを感光性層に接触させることができる。第1露光工程では、フォトマスク、感光性層又はフォトマスク及び感光性層の両方を移動させてもよい。

[0088] 第1露光工程では、具体的に、フォトマスクの表面粗さ R_z が $0.1\mu\text{m}$ ～ $0.5\mu\text{m}$ である部分を感光性層に接触させる。例えば第1実施形態に係るフォトマスクを用いる第1露光工程では、フォトマスクの遮光層を感光性層に接触させて、感光性層の上に遮光層及び透明支持体をこの順に配置する（図2参照）。第1実施形態に係るフォトマスクを用いる第1露光工程では、遮光層及び透明支持体の両方を感光性層に接触させてもよい。例えば第2実施形態に係るフォトマスクを用いる第1露光工程では、フォトマスクの保護層を感光性層に接触させて、感光性層の上に保護層、遮光層及び透明支持体をこの順に配置する（図4参照）。

[0089] [露光条件]

第1露光工程では、フォトマスクを介して感光性層を露光する。露光条件は制限されない。第1露光工程では、公知の露光条件を利用することができる。

[0090] 第1露光工程において使用される光源は、感光性層を露光可能な波長の光（例えば、365nm又は405nm）を照射する光源であれよい。光源としては、例えば、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。

[0091] 第1露光工程において照射される光の波長は、200nm～1,500nmの波長域を含むことが好ましく、250nm～450nmの波長域を含むことがより好ましく、300nm～410nmの波長域を含むことが特に好ましい。さらに、第1露光工程において照射される光は、365nm又は405nmを含む光であることが好ましく、365nmの波長を含むことがより好ましい。

[0092] 露光量は制限されない。露光量は、 $5\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 1,000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であることが好ましく、 $10\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であることがより好ましい。

[0093] [感光性層]

感光性層の種類は制限されない。第1露光工程では、公知の感光性層を利用することができる。感光性層としては、例えば、ポジ型感光性層及びネガ型感光性層が挙げられる。以下、ポジ型感光性層及びネガ型感光性層について具体的に説明する。

[0094] (ポジ型感光性層)

本開示の一実施形態に係る露光方法では、公知のポジ型感光性層を利用することができる。ポジ型感光性層は、樹脂及び酸発生剤を含むことが好ましい。感度及び解像度の観点から、ポジ型感光性層は、樹脂として酸分解性樹脂及び酸発生剤として光酸発生剤を含むことが好ましい。耐熱性及び寸法安定性の観点から、ポジ型感光性層は、樹脂としてアルカリ可溶性樹脂及び酸発生剤としてキノンジアジド化合物を含むことが好ましい。以下、ポジ型感光性層について具体的に説明する。

[0095] ー樹脂ー

ポジ型感光性層は、樹脂を含むことが好ましい。好ましい樹脂としては、

例えば、酸分解性樹脂及びアルカリ可能性樹脂が挙げられる。好ましい酸分解性樹脂としては、例えば、酸分解性基で保護された酸基を有する構成単位 A を含む重合体 X が挙げられる。

[0096] ポジ型感光性層は、酸分解性樹脂として、酸分解性基で保護された酸基を有する構成単位 A を含む重合体 X を含むことが好ましい。また、ポジ型感光性層は、重合体 X に加え、他の重合体を含んでもよい。本開示において、重合体 X 及び他の重合体をあわせて「重合体成分」という。他の重合体については後述する。なお、架橋剤、分散剤又は界面活性剤に該当する化合物は、重合体成分に包含されない。

[0097] 重合体 X の酸分解性基で保護された酸基は、露光により生じる触媒量の酸性物質（例えば、酸）の作用による脱保護反応を経て酸基となる。酸分解性基で保護された酸基が酸基に変換されることにより、ポジ型感光性層の現像液への溶解が可能となる。

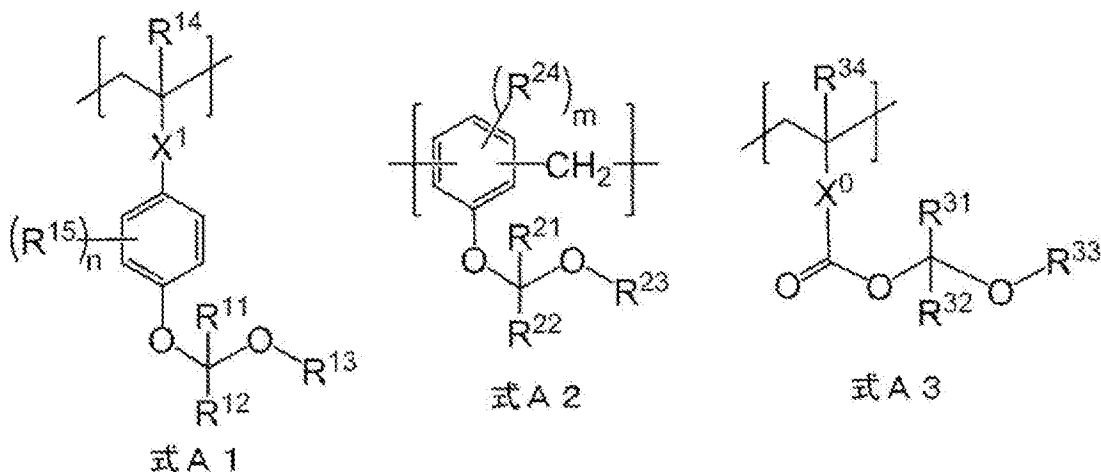
[0098] 重合体 X は、付加重合型の樹脂であることが好ましく、（メタ）アクリル酸又は（メタ）アクリル酸のエステルに由来する構成単位を含む重合体であることがより好ましい。重合体 X は、（メタ）アクリル酸又は（メタ）アクリル酸のエステルに由来する構成単位以外の構成単位（例えば、スチレン化合物に由来する構成単位及びビニル化合物に由来する構成単位）を有してもよい。

[0099] 酸基及び酸分解性基の種類が、制限されない。好ましい酸基としては、例えば、カルボキシ基及びフェノール性水酸基が挙げられる。酸分解性基としては、例えば、酸により比較的分解し易い基（例えば、1-アルコキシアルキル基、テトラヒドロピラニル基及びアセタール型酸分解性基（例えば、テトラヒドロフラニル基））及び酸により比較的分解し難い基（例えば、tert-ブチル基のような第三級アルキル基及びtert-ブチルオキシカルボニル基のような第三級アルキルオキシカルボニル基（すなわち、炭酸エステル型保護基））が挙げられる。酸分解性基は、アセタール型酸分解性基であることが好ましい。酸分解性基は、得られるパターンの寸法安定性の観点

から、分子量が300以下の酸分解性基であることが好ましい。

[0100] 構成単位Aは、感度及び解像度の観点から、下記式A1により表される構成単位、下記式A2により表される構成単位又は下記式A3により表される構成単位であることが好ましい。

[0101] [化1]



[0102] 式A1中、 R^{11} 及び R^{12} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、 R^{11} 及び R^{12} の少なくとも一方がアルキル基又はアリール基であり、 R^{13} はアルキル基又はアリール基を表し、 R^{11} 又は R^{12} と、 R^{13} とが連結して環状エーテルを形成してもよく、 R^{14} は水素原子又はメチル基を表し、 X^1 は単結合又は二価の連結基を表し、 R^{15} は置換基を表し、 n は0～4の整数を表す。

式A2中、 R^{21} 及び R^{22} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、 R^{21} 及び R^{22} の少なくとも一方がアルキル基又はアリール基であり、 R^{23} はアルキル基又はアリール基を表し、 R^{21} 又は R^{22} と、 R^{23} とが連結して環状エーテルを形成してもよく、 R^{24} はそれぞれ独立に、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシアルキル基、アリールカルボニル基、アリールオキシカルボニル基又はシクロアルキル基を表し、 m は0～3の整数を表す。

式A3中、 R^{31} 及び R^{32} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はア

リール基を表し、 R^{31} 及び R^{32} の少なくとも一方がアルキル基又はアリール基であり、 R^{33} はアルキル基又はアリール基を表し、 R^{31} 又は R^{32} と、 R^{33} とが連結して環状エーテルを形成してもよく、 R^{34} は水素原子又はメチル基を表し、 X^0 は単結合又は二価の連結基を表す。

[0103] 式A3で表される構成単位は、アセタール型酸分解性基で保護されたカルボキシ基を含む構成単位である。重合体Xが式A3で表される構成単位を含むことで、パターン形成時の感度に優れ、また、解像度がより優れる。

[0104] 式A3中、 R^{31} 又は R^{32} がアルキル基の場合、 R^{31} 又は R^{32} は、炭素数が1～10のアルキル基であることが好ましい。 R^{31} 又は R^{32} がアリール基の場合、 R^{31} 又は R^{32} は、フェニル基であることが好ましい。 R^{31} 及び R^{32} は、それぞれ、水素原子又は炭素数が1～4のアルキル基であることが好ましい。

[0105] 式A3中、 R^{33} は、アルキル基又はアリール基を表し、炭素数1～10のアルキル基であることが好ましく、炭素数1～6のアルキル基であることがより好ましい。

[0106] R^{31} ～ R^{33} におけるアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよい。

[0107] 式A3中、 R^{31} 又は R^{32} と、 R^{33} とは連結して環状エーテルを形成してもよい。 R^{31} 又は R^{32} と、 R^{33} とが連結して環状エーテルを形成することが好ましい。環状エーテルの環員数は特に制限はないが、5又は6であることが好ましく、5であることがより好ましい。

[0108] 式A3中、 X^0 は、単結合又はアリーレン基を表し、単結合であることが好ましい。アリーレン基は、置換基を有していてもよい。

[0109] 式A3中、 R^{34} は、水素原子又はメチル基を表し、重合体Xのガラス転移温度(T_g)をより低くし得るという観点から、水素原子であることが好ましい。重合体Xに含まれる構成単位Aの全量に対し、 R^{34} が水素原子である式A3により表される構成単位の含有率は20質量%以上であることが好ましい。なお、 R^{34} が水素原子である式A3により表される構成単位の含有率

(質量基準)は、 ^{13}C -核磁気共鳴スペクトル(NMR)測定から常法により算出されるピーク強度の強度比により算出することができる。

[0110] 式A1～式A3の好ましい態様については、国際公開第2018/179640号の段落0044～段落0058を参照することができる。

[0111] 式A1～式A3において、酸分解性基は、感度の観点から、環状構造を有する基であることが好ましく、テトラヒドロフラン環構造又はテトラヒドロピラン環構造を有する基であることがより好ましく、テトラヒドロフラン環構造を有する基であることが更に好ましく、テトラヒドロフラニル基であることが特に好ましい。

[0112] 重合体Xは、1種単独又は2種以上の構成単位Aを含んでもよい。

[0113] 重合体Xにおける構成単位Aの含有率は、重合体成分の全質量に対して、10質量%～70質量%であることが好ましく、15質量%～50質量%であることがより好ましく、20質量%～40質量%であることが特に好ましい。重合体Xにおける構成単位Aの含有率が上記範囲であると、解像度がより向上する。重合体Xが2種以上の構成単位Aを含む場合、構成単位Aの含有率は、2種以上の構成単位Aの総含有率を表す。構成単位Aの含有率(質量基準)は、 ^{13}C -NMR測定から常法により算出されるピーク強度の強度比により算出することができる。

[0114] 重合体Xは、酸基を有する構成単位Bを含んでもよい。構成単位Bは、酸分解性基で保護されていない酸基、すなわち、保護基を有しない酸基を有する構成単位である。重合体Xが構成単位Bを含むことで、パターン形成時の感度が良好となり、露光後の現像においてアルカリ性の現像液に感光性層が溶けやすくなり、現像時間の短縮化を図ることができる。構成単位Bにおける酸基は、 pK_a が12以下のプロトン解離性基である。酸基の pK_a は、感度向上の観点から、10以下であることが好ましく、6以下であることがより好ましい。酸基の pK_a は、-5以上であることが好ましい。酸基としては、例えば、カルボキシ基、スルホンアミド基、ホスホン酸基、スルホ基、フェノール性水酸基及びスルホニルイミド基が挙げられる。酸基は、カル

ボキシ基又はフェノール性水酸基であることが好ましく、カルボキシ基であることがより好ましい。

[0115] 重合体Xは、1種単独又は2種以上の構成単位Bを含んでもよい。

[0116] 重合体Xにおける構成単位Bの含有率は、重合体成分の全質量に対して、0.01質量%～20質量%であることが好ましく、0.01質量%～10質量%であることがより好ましく、0.1質量%～5質量%であることが特に好ましい。重合体Xにおける構成単位Bの含有率が上記範囲であると、解像性がより良好となる。重合体Xが2種以上の構成単位Bを含む場合、構成単位Bの含有率は、2種以上の構成単位Bの総含有率を表す。構成単位Bの含有率（質量基準）は、 ^{13}C -NMR測定から常法により算出されるピーク強度の強度比により算出することができる。

[0117] 重合体Xは、構成単位A及び構成単位B以外の構成単位Cを含んでもよい。例えば、構成単位Cの種類及び含有率を調整することで、重合体Xの諸特性を調整することができる。特に、重合体Xが構成単位Cを含むことで、重合体XのT_g、酸価、親水性及び疎水性を容易に調整することができる。

[0118] 構成単位Cを形成するモノマーとしては、例えば、スチレン類、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸環状アルキルエステル、（メタ）アクリル酸アリールエステル、不飽和ジカルボン酸ジエステル、ビシクロ不飽和化合物、マレイミド化合物、不飽和芳香族化合物、共役ジエン系化合物、不飽和モノカルボン酸、不飽和ジカルボン酸、不飽和ジカルボン酸無水物及び脂肪族環式骨格を有する基を含むモノマーが挙げられる。構成単位Cを形成するモノマーとしては、例えば、特開2004-264623号公報の段落0021～段落0024に記載された化合物も挙げられる。

[0119] 構成単位Cとしては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、アセトキシスチレン、メトキシスチレン、エトキシスチレン、クロロスチレン、ビニル安息香酸メチル、ビニル安息香酸エチル、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸

2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸シクロペンチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、アクリロニトリル又はエチレングリコールモノアセトアセテートモノ(メタ)アクリレートを重ねて形成される構成単位が挙げられる。

[0120] 構成単位Cは、解像性の観点から、塩基性基を有する構成単位を含むことが好ましい。塩基性基としては、例えば、窒素原子を有する基が挙げられる。窒素原子を有する基としては、例えば、脂肪族アミノ基、芳香族アミノ基及び含窒素複素芳香環基が挙げられる。塩基性基は、脂肪族アミノ基であることが好ましい。脂肪族アミノ基としては、例えば、第一級アミノ基、第二級アミノ基及び第三級アミノ基が挙げられる。脂肪族アミノ基は、解像性の観点から、第二級アミノ基又は第三級アミノ基であることが好ましい。

[0121] 塩基性基を有する構成単位を形成するモノマーとしては、例えば、メタクリル酸1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル、メタクリル酸2-(ジメチルアミノ)エチル、アクリル酸2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル、メタクリル酸2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル、アクリル酸2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル、メタクリル酸2-(ジエチルアミノ)エチル、アクリル酸2-(ジメチルアミノ)エチル、アクリル酸2-(ジエチルアミノ)エチル、メタクリル酸N-(3-ジメチルアミノ)プロピル、アクリル酸N-(3-ジメチルアミノ)プロピル、メタクリル酸N-(3-ジエチルアミノ)プロピル、アクリル酸N-(3-ジエチルアミノ)プロピル、メタクリル酸2-(ジイソプロピルアミノ)エチル、メタクリル酸2-モルホリノエチル、アクリル酸2-モルホリノエチル、N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]アクリルアミド、4-アミノスチレン、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン、1-ビニルイミダゾール、2-メチル-1-ビニルイミダゾール、1-アリルイミダゾール及び1-ビニル-1, 2, 4-トリアゾールが挙

げられる。上記したモノマーの中でも、メタクリル酸 1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルが好ましい。

[0122] 構成単位 C は、が、感光性層の電気特性を向上させる観点から、芳香環を有する構成単位又は脂肪族環式骨格を有する構成単位であることが好ましい。上記した構成単位を形成するモノマーとしては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、シクロペンチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート及びベンジル（メタ）アクリレートが挙げられる。上記したモノマーの中でも、シクロヘキシル（メタ）アクリレートが好ましく用いられる。

[0123] 構成単位 C を形成するモノマーは、他の層に対する感光性層の密着性の観点から、（メタ）アクリル酸アルキルエステルであることが好ましく、炭素数が 4 ～ 12 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であることがより好ましい。（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、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 n-ブチル及び（メタ）アクリル酸 2-エチルヘキシルが挙げられる。

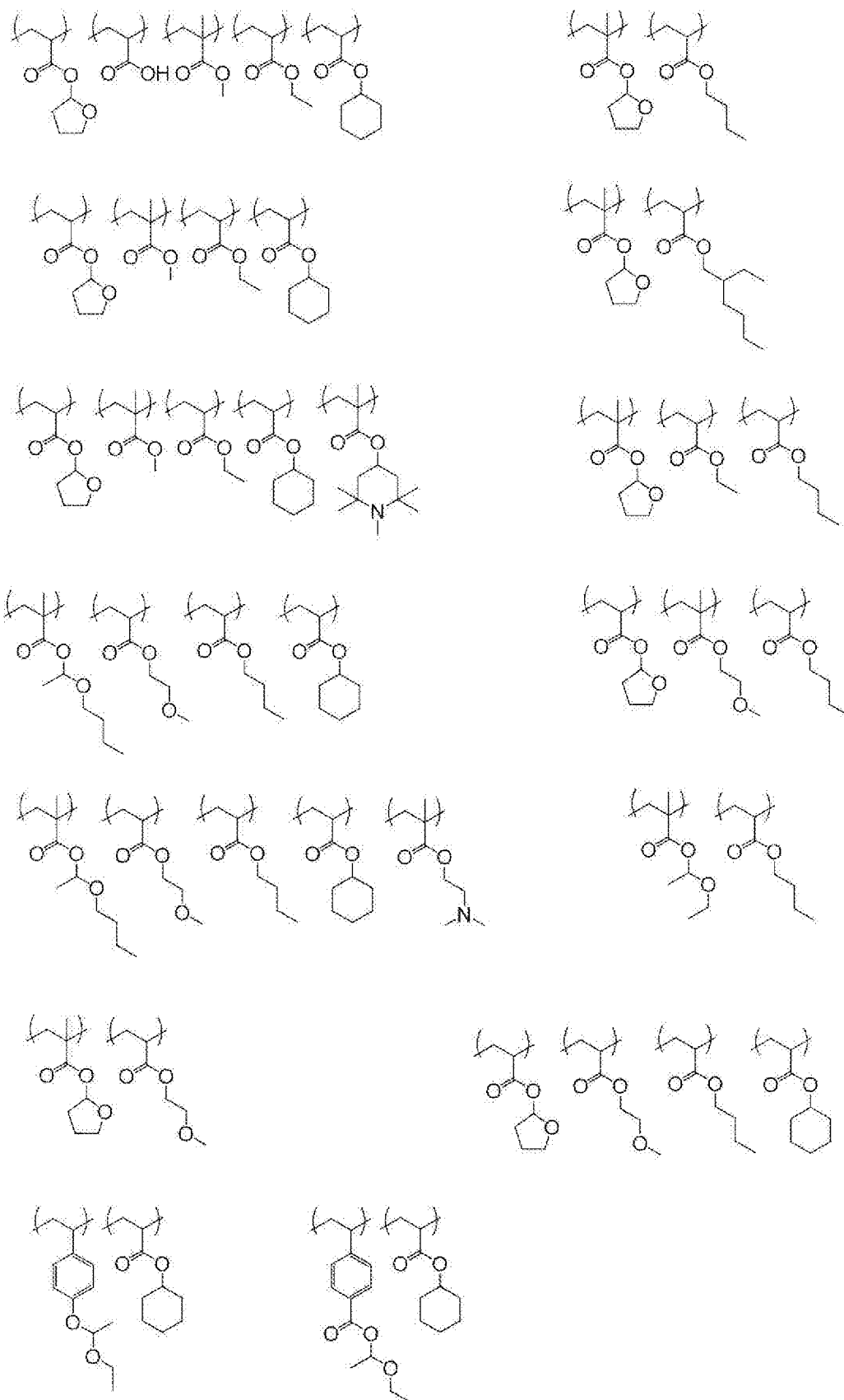
[0124] 重合体 X は、1 種単独又は 2 種以上の構成単位 C を含んでもよい。

[0125] 重合体 X における構成単位 C の含有率は、重合体成分の全質量に対して、90 質量%以下であることが好ましく、85 質量%以下であることがより好ましく、80 質量%以下であることが特に好ましい。重合体 X における構成単位 C の含有率は、重合体成分の全質量に対して、10 質量%以上であることが好ましく、20 質量%以上であることがより好ましい。構成単位 C の含有率が上記範囲であると、解像度及び密着性がより向上する。重合体 X が 2 種以上の構成単位 C を含む場合、構成単位 C の含有率は、2 種以上の構成単位 C の総含有率を表す。

[0126] 好ましい重合体 X を以下に示す。ただし、重合体 X は以下に示す例に制限されるものではない。以下に示す重合体 X に関して、構成単位の比率及び重

合体Xの重量平均分子量は、好ましい物性を得るために適宜選択される。

[0127] [化2]



[0128] 重合体Xのガラス転移温度（ T_g ）は、 90°C 以下であることが好ましく、 $20^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましく、 $30^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ であることが特に好ましい。例えば、感光性転写材料を用いて感光性層を準備する場合、重合体Xのガラス転移温度が 90°C 以下であることで転写性が向上する。例えば、目的とする重合体Xに含まれる構成単位の単独重合体の T_g 及び構成単位の質量比より、FOX式を指針にして、目的とする重合体Xの T_g を制御することが可能である。また、重合体Xの重量平均分子量を調整することにより、重合体Xの T_g を調整することも可能である。

[0129] 以下、FOX式について、第1の構成単位と第2の構成単位とを含む共重合体を例に説明する。第1の構成単位の単独重合体の T_g を T_{g1} とし、共重合体における第1の構成単位の質量分率を $W1$ とし、第2の構成単位の単独重合体の T_g を T_{g2} とし、共重合体における第2の構成単位の質量分率を $W2$ とした場合、第1の構成単位と第2の構成単位とを含む共重合体の T_{g0} （単位：K）は、以下の式にしたがって推定することが可能である。FOX式を用いて、共重合体に含まれる各構成単位の種類及び質量分率を調整することで、所望の T_g を有する共重合体を得ることができる。

$$\text{FOX式： } 1/T_{g0} = (W1/T_{g1}) + (W2/T_{g2})$$

[0130] 重合体Xの酸価は、解像性の観点から、 $0\text{ mg KOH/g}\sim 50\text{ mg KOH/g}$ であることが好ましく、 $0\text{ mg KOH/g}\sim 20\text{ mg KOH/g}$ であることがより好ましく、 $0\text{ mg KOH/g}\sim 10\text{ mg KOH/g}$ であることが特に好ましい。また、重合体Xの酸価は、保存安定性及び他の層に対する感光性層の密着性の観点から、 10 mg KOH/g 以下であることが好ましく、 3 mg KOH/g 以下であることがより好ましい。

[0131] 本開示において、重合体の酸価は、1gの測定試料あたりの酸性成分を中和するのに要する水酸化カリウムの質量を表したものである。具体的には、測定試料をテトラヒドロフラン／水＝9／1（体積比）の混合溶媒に溶解して得られた溶液を、電位差滴定装置（例えば、京都電子工業株式会社製のA

T-510)を用いて、0.1mol/L水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定する。測定は、25℃の環境で行う。滴定pH曲線の変曲点を滴定終点として、次式により酸価を算出する。

$$A = 56.11 \times V_s \times 0.1 \times f / w$$

A : 酸価 (mg KOH / g)

V_s : 滴定に要した0.1mol/L水酸化ナトリウム水溶液の使用量 (mL)

f : 0.1mol/L水酸化ナトリウム水溶液の力価

w : 測定サンプルの質量 (g) (固形分換算)

[0132] 重合体Xの分子量は、ポリスチレン換算重量平均分子量で、60,000以下であることが好ましい。重合体Xの重量平均分子量が60,000以下であることで、例えば感光性層を含む感光性転写材料を用いて感光性層を準備する際に低温（例えば、130℃以下）での転写を実現することができる。重合体Xの重量平均分子量は、2,000～60,000であることが好ましく、3,000～50,000であることがより好ましい。重合体Xの数平均分子量と重量平均分子量との比（分散度）は、1.0～5.0であることが好ましく、1.05～3.5であることがより好ましい。

[0133] 本開示において、重合体の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって測定される。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）による重量平均分子量の測定では、測定装置として、HLC（登録商標）-8220GPC（東ソー株式会社）を用い、カラムとして、TSKgel（登録商標）Super HZM-M（4.6mm ID×15cm、東ソー株式会社）、Super HZ4000（4.6mm ID×15cm、東ソー株式会社）、Super HZ3000（4.6mm ID×15cm、東ソー株式会社）及びSuper HZ2000（4.6mm ID×15cm、東ソー株式会社）を直列に連結したカラムを用い、溶離液として、THF（テトラヒドロフラン）を用いる。測定条件については、試料濃度を0.2質量%、流速を0.35mL/分、サンプル注入量

を10 μ L及び測定温度を40℃とする。検出器として、示差屈折率（RI）検出器を用いる。検量線は、東ソー株式会社製の「標準試料TSK standard, polystyrene」：「F-40」、「F-20」、「F-4」、「F-1」、「A-5000」、「A-2500」及び「A-1000」の7サンプルのいずれかを用いて作製できる。

- [0134] ポジ型感光性層は、1種単独又は2種以上の重合体Xを含んでもよい。
- [0135] ポジ型感光性層における重合体Xの含有率は、ポジ型感光性層の全質量に対して、50質量%～99.9質量%であることが好ましく、70質量%～98質量%であることがより好ましい。
- [0136] 重合体Xの製造方法は制限されない。例えば、構成単位Aを形成するためのモノマー、更に必要に応じて、構成単位Bを形成するためのモノマー及び構成単位Cを形成するためのモノマーを含む有機溶剤中で、重合開始剤を用いてモノマーを重合させることによって、重合体Xを製造することができる。また、重合体Xは、いわゆる高分子反応で製造することもできる。
- [0137] ポジ型感光性層は、重合体Xに加え、他の重合体として、酸分解性基で保護された酸基を有する構成単位を含まない重合体を更に含んでもよい。他の重合体としては、例えばポリヒドロキシスチレンが挙げられる。他の重合体の市販品としては、例えば、SMA 1000P、SMA 2000P、SMA 3000P、SMA 1440F、SMA 17352P、SMA 2625P及びSMA 3840F（以上、サートマー社製）、ARUFON UC-3000、ARUFON UC-3510、ARUFON UC-3900、ARUFON UC-3910、ARUFON UC-3920及びARUFON UC-3080（以上、東亜合成株式会社製）並びにJoncryl 690、Joncryl 678、Joncryl 67及びJoncryl 586（以上、BASF社製）が挙げられる。
- [0138] ポジ型感光性層は、1種単独又は2種以上の他の重合体を含んでもよい。
- [0139] ポジ型感光性層が他の重合体を含む場合、他の重合体の含有率は、重合体成分の全質量に対して、50質量%以下であることが好ましく、30質量%

以下であることがより好ましく、20質量%以下であることが特に好ましい。

[0140] ポジ型感光性層における重合体成分の含有率は、ポジ型感光性層の全質量に対して、50質量%～99.9質量%であることが好ましく、70質量%～98質量%であることがより好ましい。

[0141] ポジ型感光性層は、アルカリ可溶性樹脂を含むことが好ましく、アルカリ可溶性樹脂及びキノンジアジド化合物を含むことがより好ましい。

[0142] アルカリ可溶性樹脂としては、例えば、水酸基、カルボキシ基又はスルホ基を主鎖又は側鎖に有する樹脂が挙げられる。アルカリ可溶性樹脂としては、例えば、ポリアミド樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシスチレンの誘導体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルヒドロキシベンゾエート、カルボキシ基含有（メタ）アクリル系樹脂及びノボラック樹脂が挙げられる。好ましいアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、*m*-/*p*-混合クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体及びフェノールとクレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体が挙げられる。

[0143] アルカリ可溶性樹脂は、フェノール性水酸基（ $-Ar-OH$ ）、カルボキシ基（ $-CO_2H$ ）、スルホ基（ $-SO_3H$ ）、リン酸基（ $-OPO_3H$ ）、スルホンアミド基（ $-SO_2NH-R$ ）又は置換スルホンアミド系酸基（例えば、活性イミド基、 $-SO_2NHCOR$ 、 $-SO_2NH-SO_2R$ 及び $-CONH-SO_2R$ ）を有してもよい。ここで、*Ar*は置換基を有してもよい2価のアリール基を表し、*R*は置換基を有してもよい炭化水素基を表す。

[0144] ノボラック樹脂は、例えば、フェノール系化合物とアルデヒド化合物とを、酸触媒の存在下で縮合させることにより得られる。フェノール系化合物としては、例えば、*o*-、*m*-又は*p*-クレゾール、2,5-,3,5-又は3,4-キシレノール、2,3,5-トリメチルフェノール、2-*t*-ブチル-5-メチルフェノール及び*t*-ブチルハイドロキノンが挙げられる。アルデヒド化合物としては、例えば、脂肪族アルデヒド類（例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド及びグリオキサール）及び芳香族アルデヒド類

(例えば、ベンズアルデヒド及びサリチルアルデヒド)が挙げられる。酸触媒としては、例えば、無機酸(例えば、塩酸、硫酸及びリン酸)、有機酸(例えば、シュウ酸、酢酸及びp-トルエンスルホン酸)及び二価金属塩(例えば、酢酸亜鉛)が挙げられる。縮合反応は常法に従って行うことができる。縮合反応は、例えば、60℃～120℃の範囲の温度で2時間～30時間の条件で行われる。縮合反応は、適当な溶媒中で行ってもよい。

[0145] アルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量は、パターン形成性の観点から、 $5.0 \times 10^2 \sim 2.0 \times 10^5$ であることが好ましい。アルカリ可溶性樹脂の数平均分子量は、パターン形成性の観点から、 $2.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^5$ であることが好ましい。

[0146] ポジ型感光性層は、1種単独又は2種以上のアルカリ可溶性樹脂を含んでもよい。

[0147] ポジ型感光性層は、炭素数が3～8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体(以下、「第1縮重合体」という。)を含んでもよい。第1縮重合体としては、米国特許第4123279号明細書に記載されている、t-ブチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体及びオクチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体等が挙げられる。ポジ型感光性層は、炭素数が3～8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮合物(以下、「第2縮重合体」という。)を含んでもよい。第2縮重合体としては、米国特許第4123279号明細書に記載されている、t-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂及びオクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂等が挙げられる。

[0148] アルカリ可溶性樹脂の含有率は、ポジ型感光性層の全質量に対して、30質量%～99.9質量%であることが好ましく、40質量%～99.5質量%であることがより好ましく、70質量%～99質量%であることが特に好ましい。

[0149] 一酸発生剤—

ポジ型感光性層は、酸発生剤を含むことが好ましく、光酸発生剤を含むこ

とがより好ましい。酸発生剤は、光又は熱により酸を発生する化合物である。光酸発生剤は、活性光線（例えば、紫外線、遠紫外線、X線及び電子線）が照射されることにより酸を発生する化合物である。光酸発生剤は、300 nm以上の波長を含む活性光線（好ましくは300 nm～450 nmの波長を含む活性光線）に感応し、酸を発生する化合物であることが好ましい。300 nm以上の波長を含む活性光線に直接感応しない光酸発生剤についても、増感剤と併用することによって300 nm以上の波長を含む活性光線に感応し、酸を発生する化合物であれば、増感剤と組み合わせて好ましく用いることができる。

[0150] 光酸発生剤は、pKaが4以下の酸を発生する光酸発生剤であることが好ましく、pKaが3以下の酸を発生する光酸発生剤であることがより好ましく、pKaが2以下の酸を発生する光酸発生剤であることが特に好ましい。pKaの下限値は制限されない。pKaは、例えば、-10.0以上であることが好ましい。

[0151] 光酸発生剤は、波長365 nm又は405 nmを含む光により酸を発生する化合物であることが好ましく、波長365 nmを含む光により酸を発生する化合物であることがより好ましい。

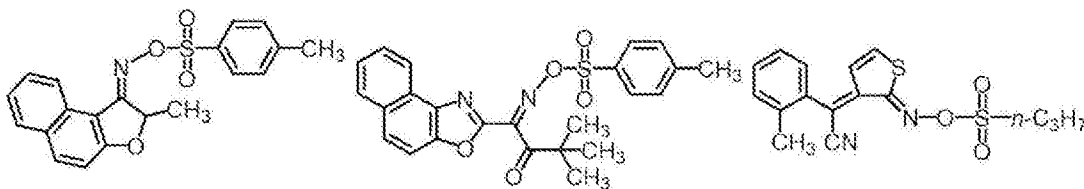
[0152] 光酸発生剤としては、例えば、イオン性光酸発生剤及び非イオン性光酸発生剤が挙げられる。イオン性光酸発生剤としては、例えば、オニウム塩化合物（例えば、ジアリールヨードニウム塩類及びトリアリールスルホニウム塩類）及び第四級アンモニウム塩類が挙げられる。上記したイオン性光酸発生剤の中でも、イオン性光酸発生剤は、オニウム塩化合物であることが好ましく、トリアリールスルホニウム塩類又はジアリールヨードニウム塩類であることがより好ましい。イオン性光酸発生剤としては、特開2014-85643号公報の段落0114～段落0133に記載のイオン性光酸発生剤も好ましく用いることができる。非イオン性光酸発生剤としては、例えば、トリクロロメチル-s-トリアジン類、ジアゾメタン化合物、イミドスルホネート化合物及びオキシムスルホネート化合物が挙げられる。上記した非イオン

性光酸発生剤の中でも、非イオン性光酸発生剤は、感度、解像度及び密着性の観点から、オキシムスルホネート化合物であることが好ましい。トリクロロメチルー s-トリアジン類、ジアゾメタン化合物及びイミドスルホネート化合物としては、例えば、特開 2011-221494 号公報の段落 0083～段落 0088 に記載された化合物が挙げられる。オキシムスルホネート化合物としては、例えば、国際公開第 2018/179640 号の段落 0084～段落 0088 に記載された化合物を好適に用いることができる。

[0153] 光酸発生剤は、感度及び解像度の観点から、オニウム塩化合物及びオキシムスルホネート化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種であることが好ましく、オキシムスルホネート化合物であることがより好ましい。

[0154] 好ましい光酸発生剤として、例えば、以下の構造を有する光酸発生剤が挙げられる。

[0155] [化3]



[0156] ポジ型感光性層は、耐熱性及び寸法安定性の観点から、酸発生剤（好ましくは光酸発生剤）として、キノンジアジド化合物を含むことが好ましい。キノンジアジド化合物は、例えば、フェノール性水酸基を有する化合物とキノンジアジドスルホン酸ハライドとを、脱ハロゲン化水素剤の存在下で縮合反応させることにより合成され得る。

[0157] キノンジアジド化合物としては、例えば、1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-6-スルホン酸エステル、2, 1-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 1-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 1-ナフトキノンジアジド-6-スルホン酸エステル、その他のキノンジアジド誘導体のスルホン酸エステル、1, 2-

ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸クロライド、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロライド、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライド、1, 2-ナフトキノンジアジド-6-スルホン酸クロライド、2, 1-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロライド、2, 1-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライド及び2, 1-ナフトキノンジアジド-6-スルホン酸クロライドが挙げられる。

[0158] ポジ型感光性層は、1種単独又は2種以上の酸発生剤を含んでもよい。

[0159] ポジ型感光性層における酸発生剤の含有率は、得られるパターンのテーパー角、得られるパターンの寸法安定性、感度及び解像度の観点から、ポジ型感光性層の全質量に対して、1.0質量%以上であることが好ましく、2.0質量%以上であることがより好ましく、2.5質量%以上であることが更に好ましく、3.0質量%～10質量%であることが特に好ましく、3.5質量%～10.0質量%であることが最も好ましい。

[0160] ー他の成分ー

ポジ型感光性層は、上記した成分以外の他の成分を含んでもよい。他の成分としては、例えば、溶剤、可塑剤、増感剤、ヘテロ環状化合物、アルコキシシラン化合物、塩基性化合物、防錆剤及び界面活性剤が挙げられる。可塑剤、増感剤、ヘテロ環状化合物及びアルコキシシラン化合物としては、国際公開第2018/179640号の段落0097～段落0119に記載された化合物が挙げられる。

[0161] ポジ型感光性層は、塩基性化合物を含むことが好ましい。塩基性化合物としては、例えば、脂肪族アミン、芳香族アミン、複素環式アミン、第四級アンモニウムヒドロキシド及びカルボン酸の第四級アンモニウム塩が挙げられる。具体的な塩基性化合物としては、特開2011-221494号公報の段落0204～段落0207に記載された化合物が挙げられる。好ましい塩基性化合物としては、N-シクロヘキシル-N'-[2-(4-モルホリニル)エチル]チオ尿素(CMTU)が挙げられる。CMTUの市販品としては、東洋化成工業株式会社製のCMTUが挙げられる。

[0162] 塩基性化合物は、ベンゾトリアゾール化合物であることが好ましい。ベンゾトリアゾール化合物は、ベンゾトリアゾール骨格を有する化合物であれば制限されない。ベンゾトリアゾール化合物としては、例えば、1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、1-[N, N-ビス(2-エチルヘキシル)アミノメチル]ベンゾトリアゾール、5-カルボキシベンゾトリアゾール、1-(ヒドロキシメチル)-1H-ベンゾトリアゾール、1-アセチル-1H-ベンゾトリアゾール、1-アミノベンゾトリアゾール、9-(1H-ベンゾトリアゾール-1-イルメチル)-9H-カルバゾール、1-クロロ-1H-ベンゾトリアゾール、1-(2-ピリジニル)ベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、1-メチルベンゾトリアゾール、1-エチルベンゾトリアゾール、1-(1'-ヒドロキシエチル)ベンゾトリアゾール、1-(2'-ヒドロキシエチル)ベンゾトリアゾール、1-プロピルベンゾトリアゾール、1-(1'-ヒドロキシプロピル)ベンゾトリアゾール、1-(2'-ヒドロキシプロピル)ベンゾトリアゾール、1-(3'-ヒドロキシプロピル)ベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシ-1H-ベンゾトリアゾール、5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール、メチルベンゾトリアゾール-5-カルボキシレート、エチルベンゾトリアゾール-5-カルボキシレート、*t*-ブチルベンゾトリアゾール-5-カルボキシレート、シクロペンチルエチルベンゾトリアゾール-5-カルボキシレート、1H-ベンゾトリアゾール-1-アセトニトリル、1H-ベンゾトリアゾール-1-カルボキシアリデヒド、2-メチル-2H-ベンゾトリアゾール及び2-エチル-2H-ベンゾトリアゾールが挙げられる。

[0163] ポジ型感光性層は、1種単独又は2種以上の塩基性化合物を含んでもよい。

[0164] 塩基性化合物の含有率は、ポジ型感光性層の全質量に対して、0.001質量%～5質量%であることが好ましく、0.005質量%～3質量%であることがより好ましい。

[0165] ポジ型感光性層は、厚さ均一性の観点から界面活性剤を含むことが好まし

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る。界面活性剤は、ノニオン性界面活性剤であることが好ましい。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類、ポリオキシエチレン高級アルキルフェニルエーテル類、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類、シリコーン系界面活性剤及びフッ素系界面活性剤が挙げられる。

[0166] 界面活性剤の市販品としては、例えば、メガファックF-552及びメガファックF-554（以上、DIC株式会社製）が挙げられる。

[0167] 界面活性剤としては、例えば、国際公開第2018/179640号の段落0120～段落0125、特許第4502784号公報の段落0017又は特開2009-237362号公報の段落0060～段落0071に記載された界面活性剤も挙げられる。

[0168] 近年、炭素数が7以上の直鎖状パーフルオロアルキル基を有する化合物は、毒性又は生態蓄積性が高いことが明らかとなった。そのため、PFOA（ペルフルオロオクタン酸）及びPFOS（ペルフルオロオクタンスルホン酸）の使用は制限されてきている。このため、PFOA及びPFOSの代替材料を使用した界面活性剤を用いることが好ましい。

[0169] ポジ型感光性層は、1種単独又は2種以上の界面活性剤を含んでもよい。

[0170] 界面活性剤の含有率は、ポジ型感光性層の全質量に対して、0.001質量%～10質量%であることが好ましく、0.01質量%～3質量%であることがより好ましい。

[0171] ポジ型感光性層には、他の成分として、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、着色剤、熱ラジカル重合開始剤、熱酸発生剤、紫外線吸収剤、増粘剤、架橋剤又は沈殿防止剤を含んでもよい。上記した成分の好ましい態様については、特開2014-85643号公報の段落0165～段落0184に記載されている。上記公報の内容は、参照により本明細書に組み込まれる。

[0172] ポジ型感光性層の厚さー

ポジ型感光性層の厚さは制限されない。ポジ型感光性層の厚さは、 $10\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $15\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $20\mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましく、 $30\mu\text{m}$ 以上であることが特に好ましい。ポジ型感光性層の厚さは、 $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0173] ポジ型感光性層の形成方法ー

ポジ型感光性層は、例えば、ポジ型感光性層を形成する成分及び溶剤を含む組成物を調製した後、上記組成物を塗布対象物（例えば、基板）の上に塗布し、乾燥して形成することができる。

[0174] 溶剤として、公知の溶剤を利用することができる。溶剤としては、例えば、国際公開第2018/179640号の段落0092～段落0094に記載された溶剤が挙げられる。溶剤として、特開2018-177889公報の段落0014に記載された 20°C における蒸気圧が 1kPa 以上 16kPa 以下の溶剤を好ましく用いることができる。溶剤として、下記「ネガ型感光性層」の項で説明する溶剤を用いてもよい。

[0175] 組成物は、1種単独又は2種以上の溶剤を含んでもよい。

[0176] 組成物における溶剤の含有率は、組成物における全固形分100質量部に対し、50質量部～1,900質量部であることが好ましく、100質量部～900質量部であることがより好ましい。

[0177] 組成物の調製方法は制限されない。例えば、各成分をそれぞれ溶剤に溶解させて得られた各溶液を所定の割合で混合することにより、組成物を調製することができる。組成物は、例えば、 $0.2\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ の孔径を有するフィルターを用いて、ろ過してもよい。

[0178] 組成物の塗布方法は制限されない。組成物の塗布方法としては、例えば、スリット塗布法、スピン塗布法、カーテン塗布法及びインクジェット塗布法が挙げられる。

[0179] フォトマスクに接触するポジ型感光性層は、感光性転写材料（以下、本段落において「転写材料」という。）を用いて転写対象物（例えば、基板）の

上に転写されたポジ型感光性層であってもよい。転写材料として、公知の転写材料を利用することができる。転写材料としては、例えば、仮支持体及びポジ型感光性層を含む転写材料が挙げられる。例えば、ポジ型感光性層を形成する成分及び溶剤を含む組成物を調製した後、上記組成物を仮支持体の上に塗布し、乾燥することで、仮支持体及びポジ型感光性層を含む転写材料を製造することができる。次に、転写材料の使用方法について説明する。例えば、仮支持体及びポジ型感光性層を含む転写材料を用いて転写対象物にポジ型感光性層を転写する方法においては、転写材料と転写対象物とを貼り合わせて、転写材料のポジ型感光性層を転写対象物に接触させた後、ポジ型感光性層から仮支持体を剥離することで、転写対象物の上にポジ型感光性層を配置することができる。転写材料と転写対象物とを貼り合わせる方法として、公知の方法を利用することができる。転写材料と転写対象物との貼り合わせは、加圧及び加熱条件下で行われることが好ましい。転写材料と転写対象物との貼り合わせは、例えば、ラミネーター、真空ラミネーター、又は、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を用いて行われてもよい。

[0180] (ネガ型感光性層)

次に、ネガ型感光性層について説明する。本開示の一実施形態に係る露光方法では、公知のネガ型感光性層を利用することができる。

[0181] ある実施形態において、ネガ型感光性層は、重合体A、重合性化合物B及び光重合開始剤を含むことが好ましい。ある実施形態において、ネガ型感光性層は、ネガ型感光性層の全質量に対して、10質量%～90質量%の重合体A、5質量%～70質量%の重合性化合物B及び0.01質量%～20質量%の光重合開始剤を含むことがより好ましい。

[0182] ある実施形態において、ネガ型感光性層は、アルカリ可溶性高分子、エチレン性不飽和化合物及び光重合開始剤を含むことが好ましい。

[0183] ある実施形態において、ネガ型感光性層は、硬化性及び現像性の観点から、アルカリ可溶性高分子、エチレン性不飽和化合物及び光酸発生剤を含むこ

とが好ましい。

[0184] ある実施形態において、ネガ型感光性層は、得られる樹脂パターンの永久膜としての強度及び耐久性の観点から、多官能エポキシ樹脂、ヒドロキシ基含有化合物及び光カチオン重合開始剤を含むことが好ましい。

[0185] 以下、ネガ型感光性層について具体的に説明する。

[0186] ー重合体Aー

ネガ型感光性層は、重合体Aを含むことが好ましい。重合体Aは、アルカリ可溶性高分子であることが好ましい。アルカリ可溶性高分子は、アルカリ物質に溶解易い高分子を包含する。なお、本開示において、「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。

[0187] 重合体Aの酸価は、現像液によるネガ型感光性層の膨潤を抑制することで解像性が向上するという観点から、220mg KOH/g以下であることが好ましく、200mg KOH/g未満であることがより好ましく、190mg KOH/g未満であることが特に好ましい。酸価の下限は、制限されない。重合体Aの酸価は、現像性がより優れる観点から、60mg KOH/g以上であることが好ましく、120mg KOH/g以上であることがより好ましく、150mg KOH/g以上であることが更に好ましく、170mg KOH/g以上であることが特に好ましい。重合体Aの酸価は、例えば、重合体Aを構成する構成単位の種類及び酸基を有する構成単位の含有量によって調整され得る。重合体Aの酸価は、上記「ポジ型感光性樹脂層」の項で説明した方法に従って測定される。

[0188] 重合体Aの重量平均分子量(M_w)は、5,000~500,000であることが好ましい。重量平均分子量を500,000以下にすることは、解像性、及び現像性を向上させる観点から好ましい。重合体Aの重量平均分子量は、100,000以下であることがより好ましく、60,000以下であることが更に好ましく、50,000以下であることが特に好ましい。一方、重量平均分子量を5,000以上にすることは、現像凝集物の性状を制

御する観点から好ましい。重合体Aの重量平均分子量は、10,000以上であることがより好ましく、20,000以上であることが更に好ましく、30,000以上であることが特に好ましい。

[0189] 重合体Aの分散度は、1.0～6.0であることが好ましく、1.0～5.0であることがより好ましく、1.0～4.0であることが更に好ましく、1.0～3.0であることが特に好ましい。分散度は、数平均分子量に対する重量平均分子量の比（重量平均分子量／数平均分子量）である。

[0190] 重合体Aは、露光時の焦点位置がずれたときの線幅太り及び解像度の悪化を抑制する観点から、芳香族炭化水素基を有する構成単位を含むことが好ましく、芳香族炭化水素基を有する単量体に由来する構成単位を含むことがより好ましい。芳香族炭化水素基としては、例えば、置換又は非置換のフェニル基及び置換又は非置換のアラルキル基が挙げられる。

[0191] 重合体Aにおける芳香族炭化水素基を有する単量体に由来する構成単位の含有率は、重合体Aの全質量に対して、20質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることがより好ましく、40質量%以上であることが更に好ましく、45質量%以上であることが特に好ましく、50質量%以上であることが最も好ましい。芳香族炭化水素基を有する単量体に由来する構成単位の含有率の上限は、制限されない。重合体Aにおける芳香族炭化水素基を有する単量体に由来する構成単位の含有率は、重合体Aの全質量に対して、95質量%以下であることが好ましく、85質量%以下であることがより好ましい。なお、ネガ型感光性層が複数種の重合体Aを含む場合、芳香族炭化水素基を有する単量体に由来する構成単位の含有率は、重量平均値として求める。

[0192] 芳香族炭化水素基を有する単量体としては、例えば、アラルキル基を有する単量体、スチレン及び重合可能なスチレン誘導体（例えば、メチルスチレン、ビニルトルエン、tert-ブトキシスチレン、アセトキシスチレン、4-ビニル安息香酸、スチレンダイマー、及びスチレントリマー）が挙げられる。芳香族炭化水素基を有する単量体は、アラルキル基を有する単量体又

はスチレンであることが好ましい。

[0193] アラルキル基としては、例えば、置換又は非置換のフェニルアルキル基（ベンジル基を除く）及び置換又は非置換のベンジル基が挙げられ、置換又は非置換のベンジル基が好ましい。

[0194] フェニルアルキル基を有する単量体としては、例えば、フェニルエチル（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0195] ベンジル基を有する単量体としては、ベンジル基を有する（メタ）アクリレート（例えば、ベンジル（メタ）アクリレート及びクロロベンジル（メタ）アクリレート）及びベンジル基を有するビニルモノマー（例えば、ビニルベンジルクロライド及びビニルベンジルアルコール）が挙げられる。ベンジル基を有する単量体は、ベンジル（メタ）アクリレートであることが好ましい。

[0196] ある実施形態において、重合体Aにおける芳香族炭化水素基を有する単量体に由来する構成単位がベンジル（メタ）アクリレートに由来する構成単位である場合、重合体Aにおけるベンジル（メタ）アクリレート単量体に由来する構成単位の含有率は、重合体Aの全質量に対して、50質量%～95質量%であることが好ましく、60質量%～90質量%であることがより好ましく、70質量%～90質量%であることが更に好ましく、75質量%～90質量%であることが特に好ましい。

[0197] ある実施形態において、重合体Aにおける芳香族炭化水素基を有する単量体に由来する構成単位がスチレンに由来する構成単位である場合、重合体Aにおけるスチレンに由来する構成単位の含有率は、重合体Aの全質量に対して、20質量%～55質量%であることが好ましく、25～45質量%であることがより好ましく、30質量%～40質量%であることが更に好ましく、30質量%～35質量%であることが特に好ましい。

[0198] ある実施形態において、芳香族炭化水素基を有する単量体に由来する構成単位を有する重合体Aは、芳香族炭化水素基を有する単量体と、後述する第一の単量体及び後述する第二の単量体からなる群より選択される少なくとも

1種と、を重合することで得られる共重合体であることが好ましい。上記共重合体は、芳香族炭化水素基を有する単量体に由来する構成単位と、第一の単量体に由来する構成単位及び第二の単量体に由来する構成単位からなる群より選択される少なくとも1種と、を含む。

[0199] 重合体Aは、芳香族炭化水素基を有する単量体に由来する構成単位を有しない重合体であってもよい。芳香族炭化水素基を有する単量体に由来する構成単位を有しない重合体Aは、後述する第一の単量体（芳香族炭化水素基を有する単量体を除く。）の少なくとも1種を重合することで得られる重合体であることが好ましく、後述する第一の単量体（芳香族炭化水素基を有する単量体を除く。）の少なくとも1種と、後述する第二の単量体（芳香族炭化水素基を有する単量体を除く。）の少なくとも1種と、を重合することにより得られる共重合体であることがより好ましい。

[0200] ある実施形態において、重合体Aは、後述する第一の単量体の少なくとも1種を重合することで得られる重合体であることが好ましく、後述する第一の単量体の少なくとも1種と、後述する第二の単量体の少なくとも1種と、を重合することにより得られる共重合体であることがより好ましい。上記共重合体は、第一の単量体に由来する構成単位と、第二の単量体に由来する構成単位と、を含む。

[0201] 第一の単量体は、分子中にカルボキシ基と重合性不飽和基とを有する単量体である。第一の単量体は、分子中に芳香族炭化水素基を有しない単量体であってもよい。第一の単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸、フマル酸、ケイ皮酸、クロトン酸、イタコン酸、4-ビニル安息香酸、マレイン酸無水物及びマレイン酸半エステルが挙げられる。第一の単量体は、（メタ）アクリル酸であることが好ましい。

[0202] 重合体Aにおける第一の単量体に由来する構成単位の含有率は、重合体Aの全質量に対して、5質量%～50質量%であることが好ましく、10質量%～40質量%であることがより好ましく、15質量%～30質量%であることが特に好ましい。

[0203] 第二の単量体は、非酸性であり、かつ、分子中に少なくとも1つの重合性不飽和基を有する単量体である。第二の単量体は、分子中に芳香族炭化水素基を有しない単量体であってもよい。第二の単量体としては、例えば、（メタ）アクリレート化合物、ビニルアルコールのエステル化合物及び（メタ）アクリロニトリルが挙げられる。

[0204] （メタ）アクリレート化合物としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート及び2-エチルヘキシル（メタ）アクリレートが挙げられる。（メタ）アクリレート化合物は、脂環式アルキル基、直鎖状アルキル基又は分岐状アルキル基を含んでもよい。

[0205] 本開示において、「（メタ）アクリロニトリル」は、アクリロニトリル、メタクリロニトリル又はアクリロニトリル及びメタクリロニトリルの両方を包含する。

[0206] ビニルアルコールのエステル化合物としては、例えば、酢酸ビニルが挙げられる。

[0207] 第二の単量体は、メチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート及び*n*-ブチル（メタ）アクリレートからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、メチル（メタ）アクリレートであることがより好ましい。

[0208] 重合体Aにおける第二の単量体に由来する構成単位の含有率は、重合体Aの全質量に対して、5質量%～60質量%であることが好ましく、15質量%～50質量%であることがより好ましく、20質量%～45質量%であることが特に好ましい。

[0209] 重合体Aは、露光時の焦点位置がずれたときの線幅太り、及び解像度の悪

化を抑制する観点から、アラルキル基を有する単量体に由来する構成単位及びスチレンに由来する構成単位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。例えば、重合体Aは、メタクリル酸に由来する構成単位と、ベンジルメタクリレートに由来する構成単位と、スチレンに由来する構成単位と、を含む共重合体及びメタクリル酸に由来する構成単位と、メチルメタクリレートに由来する構成単位と、ベンジルメタクリレートに由来する構成単位と、スチレンに由来する構成単位と、を含む共重合体からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0210] ある実施形態において、重合体Aは、芳香族炭化水素基を有する単量体に由来する構成単位を25質量%～60質量%、第一の単量体に由来する構成単位を20質量%～55質量%及び第二の単量体に由来する構成単位を20質量%～55質量%含む重合体であることが好ましい。重合体Aは、芳香族炭化水素基を有する単量体に由来する構成単位を25質量%～40質量%、第一の単量体に由来する構成単位を20質量%～35質量%及び第二の単量体に由来する構成単位を30質量%～45質量%含む重合体であることがより好ましい。

[0211] ある実施形態において、重合体Aは、芳香族炭化水素基を有する単量体に由来する構成単位を70質量%～90質量%及び第一の単量体に由来する構成単位を10質量%～25質量%含む重合体であることが好ましい。

[0212] 重合体Aは、側鎖に分岐構造又は脂環構造を有してもよい。例えば、側鎖に分岐構造を有する基を含む単量体又は側鎖に脂環構造を有する基を含む単量体を使用することによって、重合体(A)の側鎖に分岐構造又は脂環構造を導入することができる。脂環構造を有する基は、単環又は多環であってもよい。

[0213] 側鎖に分岐構造を有する基を含む単量体としては、例えば(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸sec-ブチル、(メタ)アクリル酸tert-ブチル、(メタ)アクリル酸イソアミル、(メタ)アクリル酸tert-アミル、(メタ)アクリル酸s

ec-アミル、(メタ)アクリル酸2-オクチル、(メタ)アクリル酸3-オクチル及び(メタ)アクリル酸tert-オクチルが挙げられる。上記の中でも、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸イソブチル又はメタクリル酸tert-ブチルが好ましく、メタクリル酸イソプロピル又はメタクリル酸tert-ブチルがより好ましい。

[0214] 側鎖に脂環構造を有する基を含む単量体の具体例としては、単環の脂肪族炭化水素基を有するモノマー及び多環の脂肪族炭化水素基を有するモノマーが挙げられる。例えば、炭素原子数が5～20の脂環式炭化水素基を有する(メタ)アクリレートが挙げられる。側鎖に脂環構造を有する基を含む単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸(ビスクロ[2.2.1]ヘプチル-2)、(メタ)アクリル酸-1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸-2-アダマンチル、(メタ)アクリル酸-3-メチル-1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸-3,5-ジメチル-1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸-3-エチルアダマンチル、(メタ)アクリル酸-3-メチル-5-エチル-1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸-3,5,8-トリエチル-1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸-3,5-ジメチル-8-エチル-1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、(メタ)アクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸オクタヒドロ-4,7-メンタノインデン-5-イル、(メタ)アクリル酸オクタヒドロ-4,7-メンタノインデン-1-イルメチル、(メタ)アクリル酸-1-メンチル、(メタ)アクリル酸トリシクロデカン、(メタ)アクリル酸-3-ヒドロキシ-2,6,6-トリメチル-ビスクロ[3.1.1]ヘプチル、(メタ)アクリル酸-3,7,7-トリメチル-4-ヒドロキシ-ビスクロ[4.1.0]ヘプチル、(メタ)アクリル酸(ノル)ボルニル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸フェンチル、(メタ)アクリル酸-2,2,5-トリメチルシクロヘキシル及び(メタ)アクリル酸シクロヘキシルが挙げられる。上記の中でも、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、

(メタ) アクリル酸 (ノル) ボルニル、(メタ) アクリル酸イソボルニル、(メタ) アクリル酸-1-アダマンチル、(メタ) アクリル酸-2-アダマンチル、(メタ) アクリル酸フェニル、(メタ) アクリル酸1-メンチル及び(メタ) アクリル酸トリシクロデカンが好ましく、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸 (ノル) ボルニル、(メタ) アクリル酸イソボルニル、(メタ) アクリル酸-2-アダマンチル及び(メタ) アクリル酸トリシクロデカンがより好ましい。

[0215] 重合体Aのガラス転移温度 (T_g) は、 30°C ~ 135°C であることが好ましい。ネガ型感光性層において、重合体Aの T_g が 135°C 以下であることで、露光時の焦点位置がずれたときの線幅太り、及び解像度の悪化を抑制することができる。上記の観点から、重合体Aの T_g は、 130°C 以下であることがより好ましく、 120°C 以下であることが更に好ましく、 110°C 以下であることが特に好ましい。また、重合体Aの T_g が 30°C 以上であることは、耐エッジフューズ性を向上させる観点から好ましい。上記の観点から、重合体Aの T_g は、 40°C 以上であることがより好ましく、 50°C 以上であることが更に好ましく、 60°C 以上であることが特に好ましく、 70°C 以上であることが最も好ましい。

[0216] 重合体Aは、市販品又は合成品であってもよい。重合体Aの合成は、例えば、上記した少なくとも1種の単量体を溶剤（例えば、アセトン、メチルエチルケトン又はイソプロパノール）で希釈した溶液に、ラジカル重合開始剤（例えば、過酸化ベンゾイル又はアゾイソブチロニトリル）を適量添加し、次いで、加熱攪拌することによって行われることが好ましい。また、混合物の一部を反応液に滴下しながら合成を行う場合もある。反応終了後、重合体Aを含む溶液に更に溶剤を加えて、重合体Aを含む溶液に対する重合体Aの濃度を所望の濃度に調整する場合もある。合成手段としては、溶液重合以外に、塊状重合、懸濁重合又は乳化重合を用いてもよい。

[0217] ネガ型感光性層は、アルカリ可溶性高分子を含むことが好ましい。アルカリ可溶性高分子の酸価は、現像性の観点から、例えば、 60 mg KOH/g

以上であることが好ましい。

[0218] アルカリ可溶性高分子は、例えば、加熱により架橋成分と架橋し、強固な膜を形成しやすいという観点から、酸価が60 mg KOH/g以上のカルボキシ基を有する樹脂（いわゆる、カルボキシ基含有樹脂）であることが好ましく、酸価が60 mg KOH/g以上のカルボキシ基を有するアクリル樹脂（いわゆる、カルボキシ基含有アクリル樹脂）であることがより好ましい。アクリル樹脂における（メタ）アクリル化合物由来の構成単位の含有率は、アクリル樹脂の全質量に対して、30質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることがより好ましい。アルカリ可溶性高分子がカルボキシ基を有する樹脂であると、例えば、ブロックイソシアネート化合物のような熱架橋性化合物と架橋することで、3次元架橋密度を高めることができる。また、カルボキシ基を有する樹脂のカルボキシ基が無水化されて疎水化すると、湿熱耐性が改善し得る。酸価が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、例えば、特開2011-95716号公報の段落0025に記載されたポリマーのうち酸価が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2010-237589号公報の段落0033～段落0052に記載されたポリマーのうち酸価が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。

[0219] アルカリ可溶性高分子は、現像残渣抑制性、得られる硬化膜の透湿度及び得られる未硬化膜の粘着性の観点から、アクリル樹脂又はスチレンーアクリル共重合体であることが好ましく、スチレンーアクリル共重合体であることがより好ましい。本開示において、「スチレンーアクリル共重合体」とは、スチレン化合物由来の構成単位と、（メタ）アクリル化合物由来の構成単位と、を含む樹脂を意味する。スチレン化合物由来の構成単位及び（メタ）アクリル化合物由来の構成単位の合計含有率は、スチレンーアクリル共重合体の全質量に対して、30質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることがより好ましい。スチレン化合物由来の構成単位の含有率は、スチレンーアクリル共重合体の全質量に対して、1質量%以上であることが好

ましく、5質量%以上であることがより好ましく、5質量%以上80質量%以下であることが特に好ましい。(メタ)アクリル化合物由来の構成単位の含有率は、スチレン-アクリル共重合体の全質量に対して、5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、20質量%以上95質量%以下であることが特に好ましい。(メタ)アクリル化合物としては、例えば、(メタ)アクリレート化合物、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリルアミド化合物及び(メタ)アクリロニトリルが挙げられる。

(メタ)アクリル化合物は、(メタ)アクリレート化合物及び(メタ)アクリル酸からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0220] ネガ型感光性層は、1種単独又は2種以上のアルカリ可溶性高分子を含んでもよい。

[0221] アルカリ可溶性高分子の含有率は、ネガ型感光性層の全質量に対して、10質量%~90質量%であることが好ましく、30質量%~70質量%であることがより好ましく、40質量%~60質量%であることが特に好ましい。ネガ型感光性層に対するアルカリ可溶性高分子の含有率を90質量%以下にすることは、現像時間を制御する観点から好ましい。ネガ型感光性層に対するアルカリ可溶性高分子の含有率を10質量%以上にすることは、耐エッジフューズ性を向上させる観点から好ましい。

[0222] ネガ型感光性層が2種以上のアルカリ可溶性高分子を含む場合、ネガ型感光性層は、芳香族炭化水素基を有する単量体に由来する構成単位を有する2種以上のアルカリ可溶性高分子を含むこと、又は芳香族炭化水素基を有する単量体に由来する構成単位を有するアルカリ可溶性高分子と、芳香族炭化水素基を有する単量体に由来する構成単位を有しないアルカリ可溶性高分子と、を含むことが好ましい。後者の場合、芳香族炭化水素基を有する単量体に由来する構成単位を有するアルカリ可溶性高分子の含有率は、アルカリ可溶性高分子の全質量に対して、50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、80質量%以上であることが更に好ましく、90質量%以上であることが特に好ましい。

[0223] ー重合性化合物 B ー

ネガ型感光性層は、重合性化合物 B を含むことが好ましい。重合性化合物 B は、上記重合体 A とは異なる化合物である。

[0224] 本開示において、「重合性化合物」とは、重合反応に関与する結合又は重合性基を有し、後述する重合開始剤の作用を受けて重合する化合物を意味する。重合反応に関与する結合としては、例えば、エチレン性不飽和結合が挙げられる。重合性基としては、例えば、エチレン性不飽和結合を含む基（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）及びカチオン性重合性基（例えば、エポキシ基及びオキセタニル基）が挙げられる。重合性基は、エチレン性不飽和結合を含む基（以下、「エチレン性不飽和基」という場合がある。）であることが好ましく、アクリロイル基又はメタアクリロイル基であることがより好ましい。

[0225] 重合性化合物 B は、ネガ型感光性層の感光性がより優れる点で、エチレン性不飽和結合を有する化合物であることが好ましく、一分子中に 1 つ以上のエチレン性不飽和基を有する化合物（すなわち、エチレン性不飽和化合物）であることがより好ましく、一分子中に 2 つ以上のエチレン性不飽和基を有する化合物（すなわち、多官能エチレン性不飽和化合物）であることが特に好ましい。解像性及び剥離性により優れる点で、一分子のエチレン性不飽和化合物に含まれるエチレン性不飽和基の数は、6 つ以下であることが好ましく、3 つ以下であることがより好ましく、2 つ以下であることが特に好ましい。重合性化合物 B は、硬化性並びに永久膜としての強度及び耐久性の観点から、一分子中に 3 つ以上のエチレン性不飽和基を有する化合物を含むことが好ましく、一分子中に 5 つ以上のエチレン性不飽和基を有する化合物を含むことがより好ましい。エチレン性不飽和化合物は、一分子中に 1 つ以上の（メタ）アクリロイル基を有する（メタ）アクリレート化合物であることが好ましい。

[0226] 重合性化合物 B は、ネガ型感光性層における感光性、解像性及び剥離性のバランスがより優れる観点から、一分子中に 2 つのエチレン性不飽和基を有

する化合物（すなわち、2官能エチレン性不飽和化合物）及び一分子中に3つのエチレン性不飽和基を有する化合物（すなわち、3官能エチレン性不飽和化合物）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く、一分子中に2つのエチレン性不飽和基を有する化合物を含むことがより好ましい。

[0227] 重合性化合物Bは、硬化後の強度及び寸法安定性の観点から、脂肪族環式骨格を有するエチレン性不飽和化合物を含むことが好ましく、脂肪族環式骨格を有するジ（メタ）アクリレート化合物を含むことがより好ましく、ジシクロペンタニル構造又はジシクロペンテニル構造を有するジ（メタ）アクリレート化合物を含むことが特に好ましい。

[0228] 重合性化合物Bは、硬化後の強度及び寸法安定性の観点から、ジシクロペンタニル構造又はジシクロペンテニル構造を有するエチレン性不飽和化合物を含むことが好ましい。

[0229] ネガ型感光性層において、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の割合は、ネガ型感光性層の剥離性が優れる観点から、40質量%以上であることが好ましく、60質量%以上であることがより好ましく、70質量%超であることが特に好ましい。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率の上限は、制限されず、100質量%であってもよい。すなわち、ネガ型感光性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。

[0230] ネガ型感光性層は、一分子中に1つ以上の芳香環及び2つのエチレン性不飽和基を有する重合性化合物B1を含むことが好ましい。重合性化合物B1は、上記した重合性化合物Bの1種である。

[0231] 重合性化合物B1における芳香環としては、例えば、芳香族炭化水素環（例えば、ベンゼン環、ナフタレン環及びアントラセン環）、芳香族複素環（例えば、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）及びこれらの縮合環が挙げられる。芳香環は、芳香族炭化水素環であることが好ましく、ベンゼン環であることがより好ましい。

。芳香環は、置換基を更に有してもよい。

[0232] 重合性化合物B 1は、現像液によるネガ型感光性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（すなわち、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（すなわち、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（すなわち、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構造が挙げられる。ビスフェノール構造は、ビスフェノールA構造であることが好ましい。

[0233] 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、上記ビスフェノール構造の両端に結合した2つの重合性基（好ましくは（メタ）アクリロイル基）と、を有する化合物が挙げられる。各重合性基は、ビスフェノール構造に直接結合してもよい。各重合性基は、1つ以上のアルキレンオキシ基を介してビスフェノール構造に結合してもよい。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は、エチレンオキシ基又はプロピレンオキシ基であることが好ましく、エチレンオキシ基であることがより好ましい。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、制限されないが、一分子あたり4個～16個であることが好ましく、6個～14個であることがより好ましい。

[0234] ビスフェノール構造を有する重合性化合物B 1については、特開2016-224162号公報の段落0072～段落0080に記載されている。上記公報の内容は、参照により本明細書に組み込まれる。

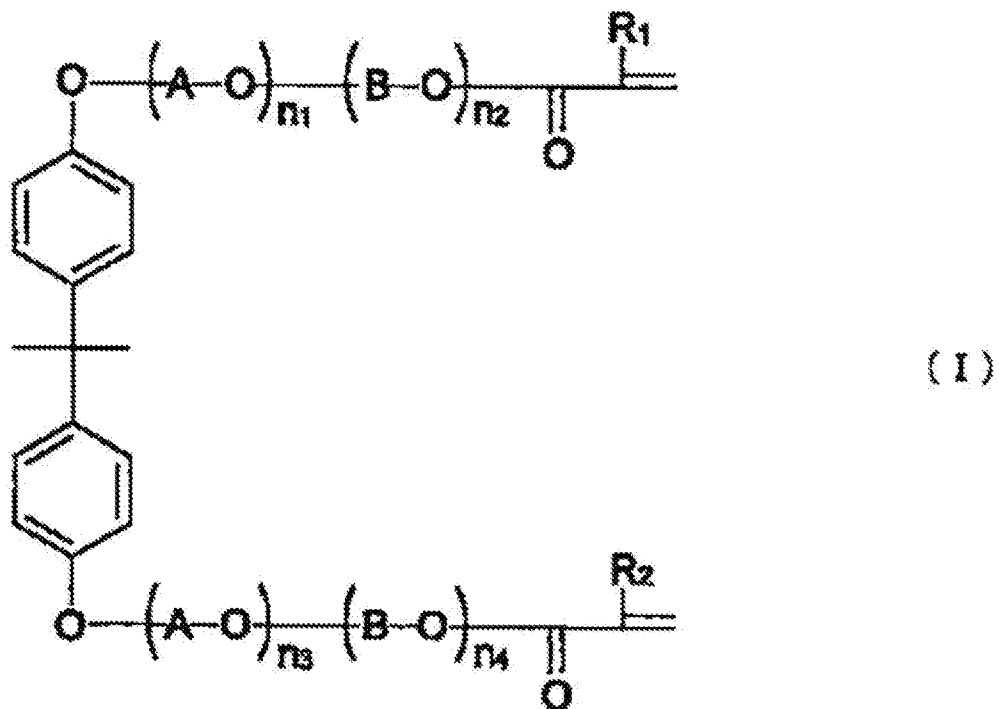
[0235] 重合性化合物B 1は、ビスフェノールA構造を有する2官能エチレン性不飽和化合物であることが好ましく、2, 2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシポリアルコキシ）フェニル）プロパンであることがより好ましい。

[0236] 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、日立化成株式会社)、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、新中村化学工業株式会社)、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、日立化成株式会社)、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、新中村化学工業株式会社)、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、新中村化学工業株式会社) 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、新中村化学工業株式会社) が挙げられる。

[0237] 重合性化合物B1としては、例えば、下記一般式(I)で表される化合物も挙げられる。

[0238] [化4]



[0239] 一般式(I)中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、Aは、 C_2H_4 を表し、Bは、 C_3H_6 を表し、 n_1 及び n_3 は、それ

ぞれ独立して、 $1 \sim 39$ の整数を表し、 $n_1 + n_3$ は、 $2 \sim 40$ の整数であり、 n_2 及び n_4 は、それぞれ独立して、 $0 \sim 29$ の整数を表し、 $n_2 + n_4$ は、 $0 \sim 30$ の整数であり、 $-(A-O)-$ 及び $-(B-O)-$ の繰り返し単位の配列は、ランダム又はブロックであってもよい。ブロックの場合、 $-(A-O)-$ 及び $-(B-O)-$ のいずれかがビスフェニル基側でもよい。 $n_2 + n_4$ は、 $0 \sim 10$ の整数であることが好ましく、 $0 \sim 4$ の整数であることがより好ましく、 $0 \sim 2$ の整数であることが更に好ましく、 0 であることが特に好ましい。 $n_1 + n_2 + n_3 + n_4$ は、 $2 \sim 20$ の整数であることが好ましく、 $2 \sim 16$ の整数であることがより好ましく、 $4 \sim 12$ の整数であることが特に好ましい。

[0240] ネガ型感光性層は、1種単独又は2種以上の重合性化合物B1を含んでもよい。

[0241] ネガ型感光性層における重合性化合物B1の含有率は、解像性がより優れる観点から、ネガ型感光性層の全質量に対して、10質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましい。重合性化合物B1の含有率の上限は、制限されない。ネガ型感光性層における重合性化合物B1の含有率は、転写性及び耐エッジフューズ性の観点から、ネガ型感光性層の全質量に対して、70質量%以下であることが好ましく、60質量%以下であることがより好ましい。

[0242] ネガ型感光性層において、重合性化合物Bの含有量に対する重合性化合物B1の含有量の割合は、解像性がより優れる観点から、40質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることがより好ましく、55質量%以上であることが更に好ましく、60質量%以上であることが特に好ましい。重合性化合物Bの含有量に対する重合性化合物B1の含有量の割合の上限は、制限されない。重合性化合物Bの含有量に対する重合性化合物B1の含有量の割合は、剥離性の点から、99質量%以下であることが好ましく、95質量%以下であることがより好ましく、90質量%以下であることが更に好ましく、85質量%以下であることが特に好ましい。

[0243] ネガ型感光性層は、重合性化合物 B 1 と、重合性化合物 B 1 以外の重合性化合物 B と、を含んでもよい。重合性化合物 B 1 以外の重合性化合物 B としては、例えば、単官能エチレン性不飽和化合物（すなわち、一分子中に 1 つのエチレン性不飽和基を有する化合物）、芳香環を有しない 2 官能エチレン性不飽和化合物（すなわち、一分子中に芳香環を有しておらず、かつ、2 つのエチレン性不飽和基を有する化合物）及び 3 官能以上のエチレン性不飽和化合物（すなわち、一分子中に 3 つ以上のエチレン性不飽和基を有する化合物）が挙げられる。

[0244] 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。

[0245] 芳香環を有しない 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。

[0246] アルキレングリコールジ（メタ）アクリレートとしては、例えば、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート（A-D C P、新中村化学工業株式会社）、トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート（D C P、新中村化学工業株式会社）、1, 9-ノナンジオールジアクリレート（A-N O D-N、新中村化学工業株式会社）、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート（A-H D-N、新中村化学工業株式会社）、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。

[0247] 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。

[0248] 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。市販品としては、例えば、8 U X - O 1 5 A（大成ファインケミカル株式会社）、U A - 3 2 P（新中村化学工業株式会社）及びU A - 1 1 0 0 H（新中村化学工業株式会社）が挙げられる。

[0249] 3官能以上のエチレン性不飽和化合物としては、例えば、ジペンタエリスリトール（トリ／テトラ／ペンタ／ヘキサ）（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトール（トリ／テトラ）（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸トリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート及びこれらのアルキレンオキサイド変性物が挙げられる。本開示において、「（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る。本開示において、「（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。

[0250] 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、例えば、カプロラクトン変性（メタ）アクリレート化合物（例えば、日本化薬株式会社製のK A Y A R A D（登録商標）D P C A - 2 0及び新中村化学工業株式会社製のA - 9 3 0 0 - 1 C L）、アルキレンオキサイド変性（メタ）アクリレート化合物（例えば、日本化薬株式会社製のK A Y A R A D R P - 1 0 4 0、新中村化学工業株式会社製のA T M - 3 5 E、新中村化学工業株式会社製のA - 9 3 0 0及びダイセル・オルネクス社製のE B E C R Y L（登録商標）1 3 5）、エトキシ化グリセリントリアクリレート（例えば、新中村化学工業株式会社製のA - G L Y - 9 E）、アロニッ

クス（登録商標）T O - 2 3 4 9（東亜合成株式会社）、アロニックスM - 5 2 0（東亜合成株式会社）及びアロニックスM - 5 1 0（東亜合成株式会社）が挙げられる。

[0251] 重合性化合物B 1以外の重合性化合物Bとしては、例えば、特開2 0 0 4 - 2 3 9 9 4 2号公報の段落0 0 2 5～段落0 0 3 0に記載の酸基を有する重合性化合物も挙げられる。

[0252] ある実施形態において、ネガ型感光性層は、重合性化合物B 1及び3官能以上のエチレン性不飽和化合物を含むことが好ましく、重合性化合物B 1及び2種以上の3官能以上のエチレン性不飽和化合物を含むことがより好ましい。上記実施形態において、重合性化合物B 1と3官能以上のエチレン性不飽和化合物との質量比（[重合性化合物B 1の合計質量]：[3官能以上のエチレン性不飽和化合物の合計質量]は、1：1～5：1であることが好ましく、1. 2：1～4：1であることがより好ましく、1. 5：1～3：1であることが特に好ましい。

[0253] ある実施形態において、ネガ型感光性層は、得られる硬化膜の強度、密着性、現像残渣抑制性及び防錆性の観点から、酸基を有するエチレン性不飽和化合物を含むことが好ましく、酸基を有するエチレン性不飽和化合物と、下記式（M）で表される化合物（以下、「化合物M」という場合がある。）と、を含むことがより好ましい。下記式（M）で表される化合物は、エチレン性不飽和化合物の1種である。

[0254] 式（M）： $Q^2-R^1-Q^1$

式（M）中、 Q^1 及び Q^2 は、それぞれ独立に、（メタ）アクリロイルオキシ基を表し、 R^1 は、鎖状構造を有する二価の連結基を表す。

[0255] 式（M）中、 Q^1 及び Q^2 は、合成容易性の観点から、同一の基であることが好ましい。 Q^1 及び Q^2 は、反応性の観点から、アクリロイルオキシ基であることが好ましい。

[0256] 式（M）中、 R^1 は、得られる硬化膜の曲げ耐性の観点から、炭化水素基、アルキレンオキシアルキレン基（ $-L^1-O-L^1-$ ）又はポリアルキレンオ

キシアルキレン基 ($-(L^1-O)_p-L^1-$) であることが好ましく、炭素数が2～20の炭化水素基又はポリアルキレンオキシアルキレン基であることがより好ましく、炭素数が4～20のアルキレン基であることが更に好ましく、炭素数が6～18の直鎖アルキレン基であることが特に好ましい。炭化水素基は、例えば、分岐状、環状又は炭素数が1～5の直鎖状アルキレン基、アリーレン基、エーテル結合及びそれらの組み合わせを含んでもよい。炭化水素基は、得られる硬化膜の曲げ耐性の観点から、アルキレン基又は2つ以上のアルキレン基と1つ以上のアリーレン基とを組み合わせた基であることが好ましく、アルキレン基であることがより好ましく、直鎖アルキレン基であることが特に好ましい。L¹は、それぞれ独立に、アルキレン基を表し、エチレン基、プロピレン基又はブチレン基であることが好ましく、エチレン基又は1, 2-プロピレン基であることがより好ましい。pは、2以上の整数を表し、2～10の整数であることが好ましい。

[0257] 式(M)中、Q¹とQ²との間を連結する最短の連結鎖の原子数は、得られる硬化膜の透湿度及び曲げ耐性の観点から、3個～50個であることが好ましく、4個～40個であることがより好ましく、6個～20個であることが更に好ましく、8個～12個であることが特に好ましい。本開示において、「Q¹とQ²との間を連結する最短の連結鎖の原子数」とは、Q¹に連結するR¹の原子からQ²に連結するR¹の原子までを連結する最短の原子数である。

[0258] 化合物Mとしては、例えば、1, 3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、テトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1, 7-ヘプタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 8-オクタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールAのジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールFのジ(メタ)アクリレート、ポリエチ

レングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリ（エチレングリコール／プロピレングリコール）ジ（メタ）アクリレート及びポリブチレングリコールジ（メタ）アクリレートが挙げられる。化合物Mは、得られる硬化膜の曲げ耐性の観点から、1，6－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1，9－ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、1，10－デカンジオールジ（メタ）アクリレート及びネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレートからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、1，6－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1，9－ノナンジオールジ（メタ）アクリレート及び1，10－デカンジオールジ（メタ）アクリレートからなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましく、1，9－ノナンジオールジ（メタ）アクリレート及び1，10－デカンジオールジ（メタ）アクリレートからなる群より選択される少なくとも1種であることが特に好ましい。

[0259] ネガ型感光性層は、1種単独又は2種以上の化合物Mを含んでもよい。

[0260] 化合物Mの含有率は、得られる硬化膜の透湿度及び曲げ耐性の観点から、ネガ型感光性層におけるエチレン性不飽和化合物の全質量に対して、10質量％～90質量％であることが好ましく、15質量％～70質量％であることがより好ましく、20質量％～50質量％であることが更に好ましく、25質量％～35質量％であることが特に好ましい。

[0261] 化合物Mの含有率は、得られる硬化膜の透湿度及び曲げ耐性の観点から、ネガ型感光性層の全質量に対して、1質量％～30質量％であることが好ましく、3質量％～25質量％であることがより好ましく、5質量％～20質量％であることが更に好ましく、6質量％～14.5質量％であることが特に好ましい。

[0262] 重合性化合物Bの分子量は、5,000未満であることが好ましく、200～3,000であることがより好ましく、280～2,200であることが更に好ましく、300～2,200であることが特に好ましい。

[0263] ネガ型感光性層は、1種単独、又は2種以上の重合性化合物Bを含んでも

よい。

[0264] ネガ型感光性層における重合性化合物Bの含有率は、ネガ型感光性層の全質量に対して、10質量%～70質量%であることが好ましく、20質量%～60質量%であることがより好ましく、20質量%～50質量%であることが特に好ましい。

[0265] ー光重合開始剤ー

ネガ型感光性層は、光重合開始剤を含むことが好ましい。光重合開始剤は、活性光線（例えば、紫外線、可視光線及びX線）を受けて、重合性化合物（例えば、重合性化合物B）の重合を開始する化合物である。

[0266] 光重合開始剤の種類は制限されない。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る。光重合開始剤は、硬化性の観点から、光ラジカル重合開始剤であることが好ましい。

[0267] 光ラジカル重合開始剤としては、例えば、オキシムエステル構造を有する光重合開始剤、 α -アミノアルキルフェノン構造を有する光重合開始剤、 α -ヒドロキシアルキルフェノン構造を有する光重合開始剤、アシルフォスフィンオキサイド構造を有する光重合開始剤及びN-フェニルグリシン構造を有する光重合開始剤が挙げられる。

[0268] ネガ型感光性層は、感光性、露光部の視認性、非露光部の視認性及び解像性の観点から、光ラジカル重合開始剤として、2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体及び2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体の誘導体からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。なお、2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体及びその誘導体における2つの2, 4, 5-トリアリールイミダゾール構造は、同一であっても異なってもよい。

[0269] 2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体の誘導体としては、例えば、2-(4-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(4-クロロフェニル)-4, 5-ジ(メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(4-フルオロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール

ル二量体、2-(*o*-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体及び2-(*p*-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体が挙げられる。

[0270] 光ラジカル重合開始剤としては、例えば、特開2011-95716号公報の段落0031～段落0042及び特開2015-14783号公報の段落0064～段落0081に記載された重合開始剤も挙げられる。

[0271] 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)及びベンゾフェノンが挙げられる。

[0272] 光ラジカル重合開始剤の市販品としては、例えば、TAZ-110(みどり化学株式会社)、TAZ-111(みどり化学株式会社)、1-[4-(フェニルチオ)]フェニル-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)、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9*H*-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)、IRGACURE OXE-03(BASF社)、IRGACURE OXE-04(BASF社)、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. 社)、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. 社)、2-ヒドロキシー-1-{4-[4-(2-ヒドロキシー-2-メチルプロピオニル)ベンジル]フェニル}-2-メチルプロパン-1-オン(商品名:Omni-rad 127、IGM Resins B. V. 社)、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:Omni-rad 369、IGM Resins B. V. 社)。

社)、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:Omni rad 1173、IGM Resins B. V. 社)、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(商品名:Omni rad 184、IGM Resins B. V. 社)、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン(商品名:Omni rad 651、IGM Resins B. V. 社)、2,4,6-トリメチルベンゾイルルージフェニルフォスフィンオキサイド(商品名:Omni rad TPO H、IGM Resins B. V. 社)、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキサイド(商品名:Omni rad 819、IGM Resins B. V. 社)、オキシムエステル系の光重合開始剤(商品名:Lunar 6、DKSHジャパン株式会社)、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(別称:2-(2-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、商品名:B-CIM、Hampford社)及び2-(2-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体(商品名:BCTB、東京化成工業株式会社)が挙げられる。

[0273] 光ラジカル重合開始剤は、2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体及び2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体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。

[0274] ネガ型感光性層は、得られる樹脂パターンの永久膜としての強度及び耐久性の観点からは、光カチオン重合開始剤を含むことが好ましい。

[0275] 光カチオン重合開始剤(すなわち、光酸発生剤)としては、300nm以上の波長を含む活性光線(好ましくは300nm~450nmの波長を含む活性光線)に感応し、酸を発生する化合物が好ましい。300nm以上の波長を含む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300nm以上の波長を含む活性光線に感応し、酸を発生する化合物であれば、増感剤と組み合わせて好ましく用いることができる。

- [0276] 光カチオン重合開始剤としては、例えば、芳香族ヨードニウム錯塩及び芳香族スルホニウム錯塩を挙げることができる。
- [0277] 芳香族ヨードニウム錯塩としては、例えば、ジフェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ（４－ノニルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、トリルクミルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（ローディア社、商品名：ロードシルP I 2 0 7 4）及びジ（４－ターシャリブチル）ヨードニウムトリス（トリフルオロメタンスルホニル）メタニド（B A S F社、商品名：C G I B B I－C 1）が挙げられる。
- [0278] 芳香族スルホニウム錯塩としては、例えば、４－チオフェニルジフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート（サンアプロ社、商品名：C P I－1 0 1 A）、チオフェニルジフェニルスルフォニウムトリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスフェート（サンアプロ社、商品名：C P I－2 1 0 S）、４－{４－（２－クロロベンゾイル）フェニルチオ}フェニルビス（４－フルオロフェニル）スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート（株式会社A D E K A、商品名：S P－1 7 2）、４－チオフェニルジフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネートを含有する芳香族スルフォニウムヘキサフルオロアンチモネートの混合物（A C E T O C o r p o r a t e U S A社、商品名：C P I－6 9 7 6）、トリフェニルスルホニウムトリス（トリフルオロメタンスルホニル）メタニド（B A S F社、商品名：C G I T P S－C 1）、トリス〔４－（４－アセチルフェニル）スルホニルフェニル〕スルホニウムトリス（トリフルオロメチルスルホニル）メチド（B A S F社、商品名：G S I D 2 6－1）及びトリス〔４－（４－アセチルフェニル）スルホニルフェニル〕スルホニウムテトラキス（２，３，４，５，６－ペンタフルオロフェニル）ボレート（B A S F社、商品名：イルガキュアP A G 2 9 0）が挙げられる。
- [0279] 光カチオン重合開始剤は、垂直矩形加工性及び熱安定性の観点から、芳香

族スルホニウム錯塩であることが好ましく、4- {4- (2-クロロベンゾイル) フェニルチオ} フェニルビス (4-フルオロフェニル) スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-チオフェニルジフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネートを含有する芳香族スルフォニウムヘキサフルオロアンチモネートの混合物又はトリス [4- (4-アセチルフェニル) スルホニルフェニル] スルホニウムテトラキス (2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル) ボレートであることが好ましい。

[0280] 光カチオン重合開始剤は、 pK_a が4以下の酸を発生する光カチオン重合開始剤であることが好ましく、 pK_a が3以下の酸を発生する光カチオン重合開始剤であることがより好ましく、 pK_a が2以下の酸を発生する光カチオン重合開始剤であることが特に好ましい。 pK_a の下限は、制限されない。光カチオン重合開始剤から生じる酸の pK_a は、例えば、-10.0以上であることが好ましい。

[0281] 光カチオン重合開始剤としては、例えば、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も挙げられる。

[0282] イオン性光カチオン重合開始剤として、例えば、オニウム塩化合物（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）及び第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、例えば、特開2014-85643号公報の段落0114～段落0133に記載されたイオン性光カチオン重合開始剤も挙げられる。

[0283] 非イオン性光カチオン重合開始剤としては、例えば、トリクロロメチルースートリアジン化合物、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。トリクロロメチルースートリアジン化合物、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、例えば、特開2011-221494号公報の段落0083～段落0088に記載された化合物が挙げられる。オキシムスルホネート化合物としては、例えば、国際公開第2018/179640号の段落0084～段落00

88に記載された化合物が挙げられる。

[0284] ネガ型感光性層は、1種単独又は2種以上の光重合開始剤を含んでもよい。

[0285] ネガ型感光性層における光重合開始剤の含有率は、ネガ型感光性層の全質量に対して、0.01質量%以上であることが好ましく、0.1質量%以上であることがより好ましく、1.0質量%以上であることが特に好ましい。光重合開始剤の含有率の上限は、制限されない。光重合開始剤の含有率は、ネガ型感光性層の全質量に対して、10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。

[0286] ー多官能エポキシ樹脂ー

ネガ型感光性層は、得られる樹脂パターンの永久膜としての強度及び耐久性の観点から、多官能エポキシ樹脂を含むことが好ましい。多官能エポキシ樹脂は、一分子中に2つ以上のエポキシ基を有する化合物である。

[0287] 多官能エポキシ樹脂のエポキシ当量は、十分な硬化速度が得られるという観点から、100g/当量～500g/当量であることが好ましく、100g/当量～300g/当量であることがより好ましい。エポキシ当量は、「JIS K-7236」に準拠した方法で測定した値である。

[0288] 多官能エポキシ樹脂は、現像性の点から、常温（すなわち、25℃）で液状であることが好ましい。25℃における多官能エポキシ樹脂の粘度は、5,000mPa・s以下であることが好ましく、1,000mPa・s以下であることがより好ましい。

[0289] 多官能エポキシ樹脂の種類としては、例えば、グリシジルエーテル型、グリシジルエステル型、グリシジルアミン型及び脂環型が挙げられる。液保存安定性が良いことから、グリシジルエーテル型又はグリシジルエステル型が好ましく、グリシジルエーテル型がより好ましい。

[0290] グリシジルエーテル型の多官能エポキシ樹脂としては、例えば、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシ

ジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル及びポリプロピレングリコールジグリシジルエーテルが挙げられる。

[0291] グリシジルエステル型の多官能エポキシ樹脂としては、例えば、フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル及びヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステルが挙げられる。

[0292] 多官能エポキシ樹脂としては、例えば、一分子中に少なくとも2つのオキシラン基を有するエポキシ化合物及び β 位にアルキル基を有するエポキシ基を一分子中に少なくとも2つ有するエポキシ化合物も挙げられる。

[0293] 一分子中に少なくとも2つのオキシラン基を有するエポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールF型エポキシ樹脂（例えば、日鉄ケミカル&マテリアル株式会社製のYDF-170）、ビキシレノール型若しくはビフェノール型エポキシ樹脂（例えば、三菱化学株式会社製のYX4000）又はこれらの混合物、イソシアヌレート骨格を有する複素環式エポキシ樹脂（例えば、日産化学工業株式会社製のTEPIC及びハンツマンアドバンストマテリアルズ社製のアラルダイトPT810）、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ハロゲン化エポキシ樹脂（例えば低臭素化エポキシ樹脂、高ハロゲン化エポキシ樹脂及び臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂）、アリル基含有ビスフェノールA型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、ジフェニルジメタノール型エポキシ樹脂、フェノールビフェニレン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂（例えば、DIC株式会社

製のHP-7200及びHP-7200H)、グリシジルアミン型エポキシ樹脂(例えば、ジアミノジフェニルメタン型エポキシ樹脂、ジグリシジルアニリン及びトリグリシジルアミノフェノール)、グリシジルエステル型エポキシ樹脂(例えば、フタル酸ジグリシジルエステル、アジピン酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル及びダイマー酸ジグリシジルエステル)、ヒダントイン型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂(例えば、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ジシクロペンタジエンジエポキシド、並びに株式会社ダイセル製のGT-300、GT-400及びZEHPE3150)、イミド型脂環式エポキシ樹脂、トリヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、テトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂、グリシジルフタレート樹脂、テトラグリシジルキシレノイルエタン樹脂、ナフタレン基含有エポキシ樹脂(例えば、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、4官能ナフタレン型エポキシ樹脂、日鉄ケミカル&マテリアル株式会社製のESN-190及びESN-360、並びにDIC株式会社製のHP-4032、EXA-4750及びEXA-4700)、フェノール化合物とジオレフィン化合物(例えば、ジビニルベンゼン及びジシクロペンタジエン)との付加反応によって得られるポリフェノール化合物と、エピクロルヒドリンとの反応物、4-ビニルシクロヘキセン-1-オキサイドの開環重合物を過酢酸でエポキシ化した化合物、8官能ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂(例えば、レゾリューション・パフォーマンス・プロダクツ製のEPON SU-8)、ビスフェノールF型エポキシ樹脂のアルコール性ヒドロキシ基とエピクロルヒドリンとの反応により得られるエポキシ樹脂(例えば、日本化薬株式会社製のNER-7604)、ビスフェノールA型エポキシ樹脂のアルコール性ヒドロキシ基とエピクロルヒドリンとの反応により得られるエポキシ樹脂(例えば、日本化薬株式会社製のNER-1302)、オークレゾールノボ

ラック型エポキシ樹脂（例えば、日本化薬株式会社製のE O C N 4 4 0 0）、ジ（メトキシメチルフェニル）とフェノールとを反応させて得られる樹脂のフェノール性ヒドロキシ基とエピクロルヒドリンとを反応させて得られるビフェニルフェノールノボラック型エポキシ樹脂（例えば、日本化薬株式会社製のN C - 3 0 0 0 H）、環状含リン構造を有するエポキシ樹脂、 α -メチルスチルベン型液晶エポキシ樹脂、ジベンゾイルオキシベンゼン型液晶エポキシ樹脂、アゾフェニル型液晶エポキシ樹脂、アゾメチンフェニル型液晶エポキシ樹脂、ビナフチル型液晶エポキシ樹脂、アジン型エポキシ樹脂、グリシジルメタアクリレート共重合系エポキシ樹脂（例えば、日油株式会社製のC P - 5 0 S 及びC P - 5 0 M）、シクロヘキシルマレイミドとグリシジルメタアクリレートとの共重合エポキシ樹脂、ビス（グリシジルオキシフェニル）フルオレン型エポキシ樹脂及びビス（グリシジルオキシフェニル）アダマンタン型エポキシ樹脂が挙げられる。

[0294] β 位にアルキル基を有するエポキシ基を一分子中に少なくとも2つ有するエポキシ化合物において、 β 位にアルキル基を有するエポキシ基としては、例えば、 β -アルキル置換グリシジル基が挙げられる。上記エポキシ基の少なくとも1つが β -アルキル置換グリシジル基であってもよい。上記エポキシ基のすべてが β -アルキル置換グリシジル基であってもよい。

[0295] ネガ型感光性層は、1種単独又は2種以上の多官能エポキシ樹脂を含んでもよい。

[0296] 多官能エポキシ樹脂の含有率は、ネガ型感光性層の全質量に対して、10質量%～90質量%であることが好ましく、20質量%～70質量%であることがより好ましい。

[0297] -ヒドロキシ基含有化合物-

ネガ型感光性層は、得られる樹脂パターンの永久膜としての強度及び耐久性の観点から、ヒドロキシ基含有化合物を含むことが好ましい。ヒドロキシ基含有化合物としては、例えば、ポリオール化合物及びフェノール系化合物が挙げられる。

- [0298] ポリオール化合物は、酸触媒の影響の下でエポキシ樹脂中のエポキシ基と反応するヒドロキシ基を含み、反応性希釈剤として働く。ネガ型感光性層は、ポリオール化合物としてポリカプロラクトンポリオールを含むことが好ましい。ネガ型感光性層がポリカプロラクトンポリオールを含むことで、ネガ型感光性層を形成するための組成物の乾燥塗膜が軟化する。この結果、永久膜である樹脂パターンの亀裂を防止することができる。
- [0299] ポリオール化合物として、例えば、市販のポリエステルポリオールを用いてもよい。市販のポリエステルポリオールとしては、例えば、分子量が530であってOH価（「水酸基価」ともいう。）が210mg KOH/gである「プラクセル205」、分子量が1,000であってOH価が110mg KOH/gである「プラクセル210」及び分子量が2,000であってOH価が56mg KOH/gである「プラクセル220」（いずれも株式会社ダイセル製）が挙げられる。市販のポリエステルポリオールとしては、例えば、分子量が550であってOH価が204mg KOH/gである「Capa 2054」、分子量が1,000であってOH価が112mg KOH/gである「Capa 2100」及び分子量が2,000であってOH価が56mg KOH/gである「Capa 2200」（いずれもパーストープ社製）も挙げられる。
- [0300] フェノール系化合物としては、例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、多官能ビスフェノールAノボラック樹脂、ビスフェニルフェノールノボラック樹脂、トリスヒドロキシフェニルメタン骨格を有するフェノール樹脂及びテルペンジフェノール骨格を有するフェノール樹脂が挙げられる。フェノール系化合物としては、例えば、ビスフェノールA及びビスフェノールFのようなフェノールを原料とするフェノール樹脂も挙げられる。
- [0301] ヒドロキシ基含有化合物のOH価は、90mg KOH/g～300mg KOH/gであることが好ましく、100mg KOH/g～250mg KOH/gであることがより好ましい。

[0302] ネガ型感光性層は、1種単独又は2種以上のヒドロキシ基含有化合物を含んでもよい。

[0303] ヒドロキシ基含有化合物の含有率は、ネガ型感光性層の全質量に対して、1質量%～35質量%であることが好ましく、5質量%～25質量%であることがより好ましい。

[0304] ー金属酸化抑制剤ー

ネガ型感光性層は、金属酸化抑制剤を含むことが好ましい。金属酸化抑制剤は、分子内に窒素原子を含む芳香環を有する化合物であることが好ましい。窒素原子を含む芳香環は、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、チアジアゾール環及びこれらの環と他の芳香環との縮合環からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、イミダゾール環又はイミダゾール環と他の芳香環との縮合環であることがより好ましい。他の芳香環は、環内に1種の元素を含む芳香環又は環内に2種以上の元素を含む芳香環（すなわち、複素環）であってもよい。他の芳香環は、環内に1種の元素を含む芳香環であることが好ましく、ベンゼン環又はナフタレン環であることがより好ましく、ベンゼン環であることが特に好ましい。

[0305] 好ましい金属酸化抑制剤としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、テトラゾール、メルカプトチアジアゾール及びベンゾトリアゾールが挙げられる。金属酸化抑制剤は、イミダゾール、ベンズイミダゾール及びベンゾトリアゾールからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。ベンゾトリアゾールの市販品としては、例えば、城北化学工業株式会社製のBT-120が挙げられる。

[0306] 金属酸化抑制剤は、ベンゾトリアゾール化合物及びカルボキシベンゾトリアゾール化合物からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0307] ベンゾトリアゾール化合物としては、例えば、1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、1-クロロ-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、ビス(N-2-エチルヘキシル)アミノメチレン-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、ビス(

N-2-エチルヘキシル) アミノメチレン-1, 2, 3-トリルトリアゾール及びビス(N-2-ヒドロキシエチル) アミノメチレン-1, 2, 3-ベンゾトリアゾールが挙げられる。

[0308] カルボキシベンゾトリアゾール化合物としては、例えば、4-カルボキシ-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、5-カルボキシ-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、N-(N, N-ジ-2-エチルヘキシル) アミノメチレンカルボキシベンゾトリアゾール、N-(N, N-ジ-2-ヒドロキシエチル) アミノメチレンカルボキシベンゾトリアゾール及びN-(N, N-ジ-2-エチルヘキシル) アミノエチレンカルボキシベンゾトリアゾールが挙げられる。カルボキシベンゾトリアゾール化合物の市販品としては、例えば、CBT-1 (城北化学工業株式会社) が挙げられる。

[0309] ネガ型感光性層は、1種単独又は2種以上の金属酸化抑制剤を含んでもよい。

[0310] 金属酸化抑制剤の含有率は、ネガ型感光性層の全質量に対して、0.1質量%~20質量%であることが好ましく、0.5質量%~10質量%であることがより好ましく、1質量%~5質量%であることが特に好ましい。

[0311] ー他の成分ー

ネガ型感光性層は、上記した成分以外の他の成分を含んでもよい。他の成分としては、例えば、色素、界面活性剤、ラジカル重合禁止剤、増感剤、可塑剤、ヘテロ環状化合物、樹脂及び溶剤が挙げられる。

[0312] ネガ型感光性層は、露光部の視認性、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、発色時の波長範囲である400nm~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(以下、「色素NC」という場合がある。)を含むことが好ましい。詳細なメカニズムは不明であるが、ネガ型感光性層が色素NCを含むことで、ネガ型感光性層に隣接する層との密着性が向上し、解像性により優れる。

[0313] 本開示において、色素に関して使用される用語「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、第1態様、第2態様、及び第3態様のいずれの態様を意味してもよい。第1態様は、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である。第2態様は、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である。第3態様は、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である。

[0314] 色素NCは、露光により消色状態から変化して発色する化合物又は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。色素NCは、露光により発生する、酸、塩基又はラジカル作用によって、発色又は消色の状態が変化する色素であってもよい。色素NCは、露光により発生する、酸、塩基又はラジカルによりネガ型感光性層内の状態（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あってもよい。色素NCは、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あってもよい。

[0315] 色素NCは、露光部の視認性、非露光部の視認性及び解像性の観点から、酸又はラジカルにより最大吸収波長が変化する色素であることが好ましく、ラジカルにより最大吸収波長が変化する色素であることがより好ましい。

[0316] 色素NCは、露光部の視認性、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。

[0317] 色素NCは、露光部の視認性、非露光部の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及び光ラジカル重合開始剤の両方を含むことが好ましい。

[0318] 色素NCは、露光部の視認性及び非露光部の視認性の観点から、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。

[0319] 光ラジカル重合開始剤、光カチオン重合開始剤（すなわち、光酸発生剤）又は光塩基発生剤を含むネガ型感光性層を露光することで、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ラジカル、酸又は塩基

が発生する。色素NCの発色の態様としては、例えば、発生したラジカル、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。

[0320] 色素NCにおいて、発色時の波長範囲である400nm～780nmにおける極大吸収波長は、露光部の視認性及び非露光部の視認性の観点から、550nm以上であることが好ましく、550nm～700nmであることがより好ましく、550～650nmであることが特に好ましい。

[0321] 色素NCにおいて、発色時の波長範囲である400nm～780nmにおける極大吸収波長の数は、1つ又は2つ以上であってもよい。色素NCが発色時の波長範囲である400nm～780nmにおける極大吸収波長を2つ以上有する場合、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。

[0322] 色素NCの極大吸収波長は、大気雰囲気下で、分光光度計（例えば、UV3100、株式会社島津製作所）を用いて、400nm～780nmの範囲で色素NCを含む溶液（液温：25℃）の透過スペクトルを測定し、そして、光の強度が極小となる波長（すなわち、極大吸収波長）を検出することによって測定される。

[0323] 露光により発色又は消色する色素としては、例えば、ロイコ化合物が挙げられる。露光により消色する色素としては、例えば、ロイコ化合物、ジアリールメタン系色素、オキサジン系色素、キサンテン系色素、イミノナフトキノ系色素、アゾメチン系色素及びアントラキノ系色素が挙げられる。色素NCは、露光部の視認性及び非露光部の視認性の観点から、ロイコ化合物であることが好ましい。

[0324] 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（すなわち、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（すなわち、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（すなわち、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（すなわち、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（すなわち、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（すなわち、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（すなわち、ロイコオーラミン系色素）が挙げられる。ロイコ化合物は、トリアリールメタン系色素又はフルオラン系色素であることが好ましく、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であることがより好ましい。

[0325] ロイコ化合物は、露光部の視認性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。ロイコ化合物に含まれるラクトン環、スルチン環又はスルトン環は、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する。これにより、ロイコ化合物を閉環状態に変化させて、ロイコ化合物を消色させることができ、又はロイコ化合物を開環状態に変化させて、ロイコ化合物を発色させることができる。ロイコ化合物は、第1化合物であることが好ましく、第2化合物であることがより好ましい。第1化合物は、ラクトン環、スルチン環又はスルトン環を有し、かつ、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。第2化合物は、ラクトン環を有し、かつ、ラジカル又は酸によりラクトン環が開環して発色する。

[0326] ロイコ化合物としては、例えば、p, p', p''-ヘキサメチルトリアミノトリフェニルメタン（ロイコクリスタルバイオレット）、P e r g a s c r i p t B l u e S R B（チバガイギー社）、クリスタルバイオレットラクトン、マラカイトグリーンラクトン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、2-(N-フェニル-N-メチルアミノ)-6-(N-p-トリル-N-エチル)アミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-エチル-p-トリルイジノ)フルオラン、3,6-ジメトキシフルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-5-メチル-7-(N,N-ジベンジルアミノ)フルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-6-メチル

ー7ーアニリノフルオラン、3ー（N，Nージエチルアミノ）ー6ーメチル
 ー7ーアニリノフルオラン、3ー（N，Nージエチルアミノ）ー6ーメチル
 ー7ーキシリジノフルオラン、3ー（N，Nージエチルアミノ）ー6ーメチル
 ー7ークロロフルオラン、3ー（N，Nージエチルアミノ）ー6ーメトキシ
 ー7ーアミノフルオラン、3ー（N，Nージエチルアミノ）ー7ー（4ー
 クロロアニリノ）フルオラン、3ー（N，Nージエチルアミノ）ー7ークロ
 ロフルオラン、3ー（N，Nージエチルアミノ）ー7ーベンジルアミノフル
 オラン、3ー（N，Nージエチルアミノ）ー7，8ーベンゾフロオラン、3
 ー（N，Nージブチルアミノ）ー6ーメチルー7ーアニリノフルオラン、3
 ー（N，Nージブチルアミノ）ー6ーメチルー7ーキシリジノフルオラン、
 3ーピペリジノー6ーメチルー7ーアニリノフルオラン、3ーピロリジノー
 6ーメチルー7ーアニリノフルオラン、3，3ービス（1ーエチルー2ーメ
 チルインドールー3ーイル）フタリド、3，3ービス（1ーnーブチルー2
 ーメチルインドールー3ーイル）フタリド、3，3ービス（pージメチルア
 ミノフェニル）ー6ージメチルアミノフタリド、3ー（4ージエチルアミノ
 ー2ーエトキシフェニル）ー3ー（1ーエチルー2ーメチルインドールー3
 ーイル）ー4ーアザフタリド、3ー（4ージエチルアミノフェニル）ー3ー
 （1ーエチルー2ーメチルインドールー3ーイル）フタリド及び3'，6'
 ービス（ジフェニルアミノ）スピロイソベンゾフランー1（3H），9'ー
 [9H]キサンテンー3ーオンが挙げられる。

[0327] 色素NCとしては、例えば、染料も挙げられる。染料としては、例えば、
 ブリリアントグリーン、エチルバイオレット、メチルグリーン、クリスタル
 バイオレット、ベイシックフクシン、メチルバイオレット2B、キナルジン
 レッド、ローズベンガル、メタニルイエロー、チモールスルホフタレイン、
 キシレノールブルー、メチルオレンジ、パラメチルレッド、コンゴフレッ
 ド、ベンゾプルプリン4B、 α ーナフチルレッド、ナイルブルー2B、ナイ
 ルブルーA、メチルバイオレット、マラカイトグリーン、パラフクシン、ビ
 クトリアピュアブルーーナフタレンスルホン酸塩、ビクトリアピュアブルー

BOH（保土谷化学工業株式会社）、オイルブルー#603（オリエント化学工業株式会社）、オイルピンク#312（オリエント化学工業株式会社）、オイルレッド5B（オリエント化学工業株式会社）、オイルスカーレット#308（オリエント化学工業株式会社）、オイルレッドOG（オリエント化学工業株式会社）、オイルレッドRR（オリエント化学工業株式会社）、オイルグリーン#502（オリエント化学工業株式会社）、スピロンレッドBEHスペシャル（保土谷化学工業株式会社）、m-クレゾールパープル、クレゾールレッド、ローダミンB、ローダミン6G、スルホローダミンB、オーラミン、4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、2-カルボキシアニリノー4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、2-カルボキシステアリルアミノ-4-p-N, N-ビス（ヒドロキシエチル）アミノ-フェニルイミノナフトキノン、1-フェニル-3-メチル-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノ-5-ピラゾロン及び1-β-ナフチル-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノ-5-ピラゾロンが挙げられる。

[0328] 色素NCは、ロイコクリスタルバイオレット、クリスタルバイオレットラクトン、ブリリアントグリーン及びビクトリアピュアブルー-ナフタレンスルホン酸塩からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0329] ネガ型感光性層は、1種単独又は2種以上の色素を含んでもよい。

[0330] 色素の含有率は、露光部の視認性、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、ネガ型感光性層の全質量に対して、0.1質量%以上であることが好ましく、0.1質量%～10質量%であることがより好ましく、0.1質量%～5質量%であることが更に好ましく、0.1質量%～1質量%であることが特に好ましい。

[0331] 色素NCの含有率は、ネガ型感光性層に含まれる色素NCの全てを発色状態にした場合の色素の含有率を意味する。以下、ラジカルにより発色する色素を例として、色素NCの含有率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）を溶かした溶液及びメチルエチルケトン（１００ｍＬ）に色素（０．０１ｇ）を溶かした溶液をそれぞれ調製する。得られた各溶液に、光ラジカル重合開始剤としてＩＲＧＡＣＵＲＥ ＯＸＥ－０１（ＢＡＳＦ社）を加えた後、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。次に、大気雰囲気下で、分光光度計（例えば、ＵＶ３１００、株式会社島津製作所）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、色素に代えてネガ型感光性層（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。得られたネガ型感光性層を含む溶液の吸光度から、検量線に基づいてネガ型感光性層に含まれる色素の含有量を算出する。

[0332] ネガ型感光性層は、厚さの均一性の観点から、界面活性剤を含むことが好ましい。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る。界面活性剤は、ノニオン性界面活性剤であることが好ましい。

[0333] 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。

[0334] ノニオン系界面活性剤としては、例えば、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン並びにそれらのエトキシレート及びプロポキシレート（例えば、グリセロールプロポキシレート及びグリセロールエトキシレート）も挙げられる。

[0335] ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、

ポリエチレングリコールジステアレート及びソルビタン脂肪酸エステルも挙げられる。

[0336] ノニオン系界面活性剤の市販品としては、例えば、プルロニック（例えば、L10、L31、L61、L62、10R5、17R2及び25R2、BASF社）、テトロニック（例えば、304、701、704、901、904及び150R1、BASF社）、ソルスパース20000（日本ルーブリゾール株式会社）、NCW-101（富士フィルム和光純薬株式会社）、NCW-1001（富士フィルム和光純薬株式会社）、NCW-1002（富士フィルム和光純薬株式会社）、パイオニン（例えば、D-6112、D-6112-W及びD-6315、竹本油脂株式会社）、オルフィンE1010（日信化学工業株式会社）及びサーフィノール（例えば、104、400及び440、日信化学工業株式会社）が挙げられる。

[0337] 界面活性剤は、フッ素系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0338] フッ素系界面活性剤の市販品としては、例えば、メガファック（例えば、F-171、F-172、F-173、F-176、F-177、F-141、F-142、F-143、F-144、F-437、F-475、F-477、F-479、F-482、F-551-A、F-552、F-554、F-555-A、F-556、F-557、F-558、F-559、F-560、F-561、F-565、F-563、F-568、F-575、F-780、EXP、MFS-330、R-41、R-41-LM、R-01、R-40、R-40-LM、RS-43、TF-1956、RS-90、R-94、RS-72-K及びDS-21、DIC株式会社）、フロラード（例えば、FC430、FC431及びFC171、スリーエム ジャパン株式会社）、サーフロン（例えば、S-382、SC-101、SC-103、SC-104、SC-105、SC-1068、SC-381、SC-383、S-393及びKH-40、AGC株式会社）、PolyFlox（例えば、PF636、PF656、PF6320、PF6520及び

PF7002、OMNOVA社）及びフタージェント（710FM、610FM、601AD、601ADH2、602A、215M、245F、251、212M、250、209F、222F、208G、710LA、710FS、730LM、650AC及び681、株式会社ネオス）が挙げられる。

[0339] フッ素系界面活性剤は、フッ素原子を含有する官能基を持つ分子構造を有し、熱を加えるとフッ素原子を含有する官能基の部分が切断されてフッ素原子が揮発するアクリル系化合物であることが好ましい。上記のようなフッ素系界面活性剤としては、例えば、DIC株式会社製のメガファックDSシリーズ（化学工業日報（2016年2月22日）、日経産業新聞（2016年2月23日）、例えばメガファックDS-21）が挙げられる。

[0340] フッ素系界面活性剤は、フッ素化アルキル基又はフッ素化アルキレンエーテル基を有するフッ素原子含有ビニルエーテル化合物と、親水性のビニルエーテル化合物との重合体であることも好ましい。

[0341] フッ素系界面活性剤は、ブロックポリマーであってもよい。フッ素系界面活性剤は、フッ素原子を有する（メタ）アクリレート化合物に由来する第1構成単位と、アルキレンオキシ基（好ましくはエチレンオキシ基又はプロピレンオキシ基）を2つ以上（好ましくは5つ以上）有する（メタ）アクリレート化合物に由来する第2構成単位と、を含む含フッ素高分子化合物であることも好ましい。

[0342] フッ素系界面活性剤は、エチレン性不飽和結合含有基を側鎖に有する含フッ素重合体であってもよい。上記のようなフッ素系界面活性剤としては、例えば、メガファック（例えば、RS-101、RS-102、RS-718K及びRS-72-K、DIC株式会社）が挙げられる。

[0343] シリコン系界面活性剤としては、例えば、シロキサン結合からなる直鎖状ポリマー及び側鎖又は末端に有機基が導入された変性シロキサンポリマーが挙げられる。

[0344] シリコン系界面活性剤の市販品としては、例えば、DOWSIL 80

32 ADDITIVE、トーレシリコーンDC3PA、トーレシリコーンSH7PA、トーレシリコーンDC11PA、トーレシリコーンSH21PA、トーレシリコーンSH28PA、トーレシリコーンSH29PA、トーレシリコーンSH30PA及びトーレシリコーンSH8400（以上、デュポン・東レ・スペシャルティ・マテリアル株式会社）が挙げられる。シリコーン系界面活性剤の市販品としては、例えば、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及びKF-6002（以上、信越化学工業株式会社）も挙げられる。シリコーン系界面活性剤の市販品としては、例えば、F-4440、TSF-4300、TSF-4445、TSF-4460及びTSF-4452（以上、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社）も挙げられる。シリコーン系界面活性剤の市販品としては、例えば、BYK307、BYK323及びBYK330（以上、ビッケミー社）も挙げられる。

[0345] ネガ型感光性層は、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むことが好ましい。ネガ型感光性層がフッ素系ノニオン性界面活性剤を含むことで、エッチング液のネガ型感光性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（登録商標）F-551（DIC株式会社）、メガファックF-552（DIC株式会社）及びメガファックF-554（DIC株式会社）が挙げられる。

[0346] 界面活性剤としては、例えば、特許第4502784号公報の段落0017及び特開2009-237362号公報の段落0060～段落0071に記載された界面活性剤も挙げられる。

[0347] フッ素系界面活性剤は、環境適性向上の観点から、パーフルオロオクタン酸（PFOA）及びパーフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）等の炭素数が7以上の直鎖状パーフルオロアルキル基を有する化合物の代替材料に由

来する界面活性剤であることが好ましい。

[0348] ネガ型感光性層は、1種単独又は2種以上の界面活性剤を含んでもよい。

[0349] ネガ型感光性層が界面活性剤を含む場合、界面活性剤の含有率は、ネガ型感光性層の全質量に対して、0.01質量%～3.0質量%であることが好ましく、0.05質量%～1.0質量%であることがより好ましく、0.10質量%～0.80質量%であることが特に好ましい。

[0350] ネガ型感光性層は、ラジカル重合禁止剤を含んでもよい。ラジカル重合禁止剤としては、例えば、特許第4502784号公報の段落0018に記載された熱重合防止剤が挙げられる。ラジカル重合禁止剤は、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であることが好ましい。ラジカル重合禁止剤としては、例えば、ナフチルアミン、塩化第一銅、ニトロソフェニルヒドロキシアミンアルミニウム塩及びジフェニルニトロソアミンも挙げられる。ネガ型感光性層の感度を損なわないために、ニトロソフェニルヒドロキシアミンアルミニウム塩をラジカル重合禁止剤として使用することが好ましい。

[0351] ラジカル重合禁止剤、ベンゾトリアゾール化合物及びカルボキシベンゾトリアゾール化合物の合計含有量の割合は、ネガ型感光性層の全質量に対して、0.01質量%～3質量%であることが好ましく、0.05質量%～1質量%であることがより好ましい。上記した各成分の合計含有量の割合を0.01質量%以上にするとは、ネガ型感光性層に保存安定性を付与する観点から好ましい。一方で、上記した各成分の合計含有量の割合を3質量%以下にするとは、感度を維持し、染料の脱色を抑える観点から好ましい。

[0352] ネガ型感光性層は、増感剤を含んでもよい。増感剤として、例えば、公知の増感剤を利用することができる。増感剤として、染料及び顔料を用いてもよい。増感剤としては、例えば、ジアルキルアミノベンゾフェノン化合物、ピラゾリン化合物、アントラセン化合物、クマリン化合物、キサントン化合物、チオキサントン化合物、アクリドン化合物、オキサゾール化合物、ベンゾオキサゾール化合物、チアゾール化合物、ベンゾチアゾール化合物、トリ

アゾール化合物（例えば、1，2，4-トリアゾール）、スチルベン化合物、トリアジン化合物、チオフェン化合物、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。

[0353] ネガ型感光性層は、1種単独又は2種以上の増感剤を含んでもよい。

[0354] ネガ型感光性層が増感剤を含む場合、増感剤の含有率は、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、ネガ型感光性層の全質量に対して、0.01質量%～5質量%であることが好ましく、0.05質量%～1質量%であることがより好ましい。

[0355] ネガ型感光性層は、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種を含んでもよい。可塑剤及びヘテロ環状化合物としては、例えば、国際公開第2018/179640号の段落0097～段落0103及び段落0111～段落0118に記載された化合物が挙げられる。

[0356] ネガ型感光性層は、樹脂を含んでもよい。樹脂としては、アクリル樹脂、スチレン-アクリル共重合体（ただし、スチレン含有率が40質量%以下の共重合体に限る。）、ポリウレタン、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、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリアセタール、ポリヒドロキシスチレン、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリシロキサン、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。

[0357] ネガ型感光性層は、溶剤を含んでもよい。溶剤を含む組成物を用いてネガ型感光性層を形成した場合、ネガ型感光性層に溶剤が残留することがある。溶剤については後述する。

[0358] ネガ型感光性層における水の含有率は、信頼性及びラミネート性を向上させる点から、0.01質量%～1.0質量%であることが好ましく、0.05質量%～0.5質量%であることがより好ましい。

[0359] ネガ型感光性層は、添加剤として、例えば、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、有機沈殿防止剤及び無機沈殿防止剤からなる群より選択される少なくとも１種を含んでもよい。添加剤については、例えば、特開２０１４－８５６４３号公報の段落０１６５～段落０１８４に記載されている。上記公報の内容は、参照により本明細書に組み込まれる。

[0360] ネガ型感光性層は、所定量の不純物を含んでもよい。不純物としては、例えば、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、鉄、マンガン、銅、アルミニウム、チタン、クロム、コバルト、ニッケル、亜鉛、スズ、ハロゲン及びこれらのイオンが挙げられる。上記した不純物の中でも、ハロゲン化物イオン、ナトリウムイオン及びカリウムイオンは、不純物として混入し易いため、下記の含有量にすることが好ましい。

[0361] ネガ型感光性層における不純物の含有率は、質量基準で、８０ppm以下であることが好ましく、１０ppm以下であることがより好ましく、２ppm以下であることが更に好ましい。ネガ型感光性層における不純物の含有量は、質量基準で、１ppb以上又は０．１ppm以上であってもよい。

[0362] 不純物を上記範囲に調節する方法としては、ネガ型感光性層の原料として不純物の含有量が少ない原料を選択すること、ネガ型感光性層の形成時に不純物の混入を防ぐこと、及び製造設備を洗浄して不純物を除去することが挙げられる。このような方法により、不純物量を上記範囲に調節することができる。

[0363] 不純物は、公知の方法、例えば、ＩＣＰ（Inductively Coupled Plasma）発光分光分析法、原子吸光分光法又はイオンクロマトグラフィー法によって定量され得る。

[0364] ネガ型感光性層における、ベンゼン、ホルムアルデヒド、トリクロロエチレン、１，３－ブタジエン、四塩化炭素、クロロホルム、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド及びヘキサンの含有量は少ないことが好ましい。ネガ型感光性層における上記した化合物の含有率は、質量基準で、１００ppm以下であることが好ましく、２０ppm以下である

ことがより好ましく、4 p p m以下であることが特に好ましい。ネガ型感光性層における上記した化合物の含有率は、質量基準で、10 p p b以上又は100 p p b以上であってもよい。上記した化合物の含有率は、公知の測定法により定量され得る。上記した化合物の含有率は、上記の金属の不純物の含有率の調節方法と同様の方法によって抑制され得る。

[0365] −ネガ型感光性層の厚さ−

ネガ型感光性層の厚さは制限されない。ネガ型感光性層の厚さは、例えば、1 μ m〜100 μ mの範囲で決定されればよい。

[0366] −ネガ型感光性層の形成方法−

ネガ型感光性層は、例えば、ネガ型感光性層を形成する成分及び溶剤を含む組成物を調製した後、上記組成物を塗布対象物（例えば、基板）の上に塗布し、乾燥して形成することができる。組成物の調製においては、例えば、各成分をそれぞれ溶剤に溶解させた後、得られた複数の溶液を所定の割合で混合して組成物を調製してもよい。組成物は、例えば、0.2 μ m〜30 μ mの孔径を有するフィルターを用いて、ろ過してもよい。

[0367] 溶剤は、ネガ型感光性層を形成する成分を溶解又は分散可能な溶剤であれば制限されない。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（例えば、メタノール及びエタノール）、ケトン溶剤（例えば、アセトン及びメチルエチルケトン）、芳香族炭化水素溶剤（例えば、トルエン）、非プロトン性極性溶剤（例えば、N, N-ジメチルホルムアミド）、環状エーテル溶剤（例えば、テトラヒドロフラン）、エステル溶剤、アミド溶剤及びラクトン溶剤が挙げられる。

[0368] 組成物は、アルキレングリコールエーテル溶剤及びアルキレングリコールエーテルアセテート溶剤からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。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、を含むことがより好ましい。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種と、ケトン溶剤と、環状エーテル溶剤と、を含むことが特に好ましい。

[0369] 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。

[0370] 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。

[0371] 溶剤としては、国際公開第２０１８／１７９６４０号の段落００９２～段落００９４に記載された溶剤及び特開２０１８－１７７８８９公報の段落００１４に記載された溶剤を用いてもよい。これらの公報の内容は、参照により本明細書に組み込まれる。

[0372] 組成物は、１種単独又は２種以上の溶剤を含んでもよい。

[0373] 組成物における溶剤の含有率は、組成物における全固形分１００質量部に対して、５０質量部～１，９００質量部であることが好ましく、１００質量部～９００質量部であることがより好ましい。

[0374] 組成物の調製方法は制限されない。例えば、各成分をそれぞれ溶剤に溶解させて得られた各溶液を所定の割合で混合することにより、組成物を調製することができる。組成物は、０．２μｍ～３０μｍの孔径を有するフィルターを用いて、ろ過してもよい。

[0375] 組成物の塗布方法は制限されない。組成物の塗布方法としては、例えば、

スリット塗布法、スピン塗布法、カーテン塗布法及びインクジェット塗布法が挙げられる。

[0376] フォトマスクに接触するネガ型感光性層は、感光性転写材料（以下、本段落において「転写材料」という。）を用いて転写対象物（例えば、基板）の上に転写されたネガ型感光性層であってもよい。転写材料として、公知の転写材料を利用することができる。転写材料としては、例えば、仮支持体及びネガ型感光性層を含む転写材料が挙げられる。例えば、ネガ型感光性層を形成する成分及び溶剤を含む組成物を調製した後、上記組成物を仮支持体の上に塗布し、乾燥することで、仮支持体及びネガ型感光性層を含む転写材料を製造することができる。次に、転写材料の使用方法について説明する。例えば、仮支持体及びネガ型感光性層を含む転写材料を用いて転写対象物にネガ型感光性層を転写する方法においては、転写材料と転写対象物とを貼り合わせて、転写材料のネガ型感光性層を転写対象物に接触させた後、ネガ型感光性層から仮支持体を剥離することで、転写対象物の上にネガ型感光性層を配置することができる。転写材料と転写対象物とを貼り合わせる方法として、公知の方法を利用することができる。転写材料と転写対象物との貼り合わせは、加圧及び加熱条件下で行われることが好ましい。転写材料と転写対象物との貼り合わせは、例えば、ラミネーター、真空ラミネーター、又は、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を用いて行われてもよい。

[0377] （ユニバーサル硬さ）

押し込み試験において押し込み深さが感光性層の厚さの $1/10$ であるときの試験荷重に基づいて測定される上記感光性層のユニバーサル硬さは、 5.0 N/mm^2 以上であることが好ましく、 7.0 N/mm^2 以上であることがより好ましく、 9.0 N/mm^2 以上であることが特に好ましい。感光性層のユニバーサル硬さが 5.0 N/mm^2 以上であることで、感光性層に対するフォトマスクの滑り性が向上し、接触露光における感光性層の変形が抑制される。言い換えると、接触露光において、フォトマスクの表面形状に対する

感光性層の追従性が低減される。この結果、フォトマスクへの感光性層の接着性が更に低減される。感光性層のユニバーサル硬さの上限は制限されない。感光性層のユニバーサル硬さは、ロールtoロールプロセスでの巻き取りの観点から、 100.0 N/mm^2 以下であることが好ましく、 50.0 N/mm^2 以下であることがより好ましく、 20.0 N/mm^2 以下であることが特に好ましい。

[0378] 本開示において、感光性層のユニバーサル硬さは以下の方法によって測定される。PETフィルム（例えば、コスモシャインA4300（株式会社東洋紡））の上にユニバーサル硬度の測定対象となる感光性層を形成する。感光性層を形成する方法としては、バーコーターを用いて、感光性層を形成する成分を含む組成物を塗布して乾燥する方法又はラミネーターを用いて、感光性転写材料を転写する方法が挙げられる。フィッシャー・インストルメンツ社製HM2000型硬度計に球状圧子（直径： 0.4 mm ）を取り付け、 23°C 及び $50\%\text{ RH}$ （相対湿度）の環境下で押し込み試験を行う。押し込み試験は、荷重を段階的に増やしながら、最大荷重に到達するまで行う。押し込み試験において、負荷時間を10秒間、クリープ時間を5秒間に設定する。感光性層に接触する球状圧子の表面積及び押し込み深さが試験前の感光性層の厚さの $1/10$ となったときの試験荷重に基づき、感光性層のユニバーサル硬さ（単位： N/mm^2 ）を求める。押し込み試験を10回繰り返し、感光性層のユニバーサル硬さの算術平均を求める。

[0379] <<変形例>>

本開示の一実施形態に係る露光方法において、感光性層及び他の層を含む積層体が用いられてもよい。感光性層及び他の層を含む積層体が用いられる場合、フォトマスクは、他の層を介して感光性層に間接的に接触してもよい。すなわち、フォトマスクは、他の層に接触してもよい。また、感光性層及び他の層を含む積層体が用いられる場合、感光性層は、フォトマスク及び他の層を介して露光されてもよい。他の層としては、例えば、仮支持体及び樹脂層が挙げられる。ただし、他の層の種類は、上記した層に制限されるもの

ではない。他の層として、例えば、公知の感光性層の露光方法においてフォトリソマスクと感光性層との間に配置される層が用いられてもよい。以下、感光性層及び他の層を含む積層体を用いる露光方法について説明する。感光性層及び他の層を含む積層体を用いる露光方法の実施形態（例えば、接触方法及び露光条件）は、以下に説明する事項を除いて、既述した事項に準ずる。

[0380] 本開示の一実施形態に係る露光方法は、第6準備工程と、第7準備工程と、第2露光工程を含むことが好ましい。第6準備工程では、本開示の一実施形態に係るフォトリソマスクを準備する。第7準備工程では、感光性層と、仮支持体と、をこの順で含む積層体を準備する。第2露光工程では、上記フォトリソマスクを上記仮支持体に接触させて、上記フォトリソマスク及び上記仮支持体を介して上記感光性層を露光する。仮支持体を介して感光性層を露光する方法は、フォトリソマスクの汚染を抑制することができる。

[0381] 本開示の一実施形態に係る露光方法は、第8準備工程と、第9準備工程と、第1露出工程と、第3露光工程を含むことが好ましい。第8準備工程では、本開示の一実施形態に係るフォトリソマスクを準備する。第9準備工程では、感光性層と、仮支持体と、をこの順で含む積層体を準備する。第1露出工程では、上記仮支持体を剥離し、上記感光性層の表面を露出させる。第3露光工程では、上記フォトリソマスクを上記仮支持体の剥離によって露出した上記感光性層の表面に接触させて、上記フォトリソマスクを介して上記感光性層を露光する。

[0382] 露光方法に用いられる積層体は、感光性層と仮支持体との間に樹脂層を更に含んでもよい。感光性層と仮支持体との間に樹脂層を含む積層体を用いる場合、第1露光工程においてフォトリソマスク及び樹脂層を介して感光性層を露光する。例えば、仮支持体を剥離せずに感光性層を露光する場合、フォトリソマスク、仮支持体及び樹脂層を介して感光性層を露光する。例えば、仮支持体を剥離した後に感光性層を露光する場合、フォトリソマスクを樹脂層（具体的には、仮支持体の剥離によって露出した樹脂層の表面）に接触させて、フォトリソマスク及び樹脂層を介して感光性層を露光する。露光方法に用いられる積層

体は、基板と、感光性層と、仮支持体と、をこの順で含んでもよい。

[0383] (仮支持体)

仮支持体は、少なくとも感光性層を支持し、剥離可能な支持体である。

[0384] 露光に使用される光の主波長に対する仮支持体の透過率は、50%以上であることが好ましく、60%以上であることがより好ましく、70%以上であることが特に好ましい。仮支持体の透過率は、大塚電子株式会社製MCPD Seriesを用いて測定される。

[0385] 仮支持体としては、例えば、ガラス基板、樹脂フィルム及び紙が挙げられる。強度及び可撓性等の観点から、樹脂フィルムが好ましい。樹脂フィルムとしては、例えば、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。樹脂フィルムは、ポリエチレンテレフタレートフィルムであることが好ましく、2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムであることがより好ましい。

[0386] 仮支持体の厚さは制限されない。仮支持体の厚さは、例えば、強度、可撓性及び光透過性に応じて決定してもよい。仮支持体の厚さは、5 μm ~ 200 μm であることが好ましく、取扱い易さ及び汎用性の点で、10 μm ~ 150 μm であることがより好ましい。仮支持体の厚さは、10か所で測定される仮支持体の厚さを算術平均することによって測定される。

[0387] 仮支持体の好ましい態様は、例えば、特開2014-85643号公報の段落0017~段落0018に記載されている。この公報の内容は、参照により本明細書に組み込まれる。

[0388] (樹脂層)

樹脂層に含まれる樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、セルロース、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキサイド、ゼラチン、ポリビニルエーテル及びポリアミドが挙げられる。樹脂層は、ポリビニルアルコールを含むことが好ましい。ポリビニルアルコールは、樹脂層の酸素透過性を低減する。この結果、例えば、酸素に起因するネガ型

感光性の硬化阻害を回避することができる。樹脂層に含まれる樹脂は、水溶性樹脂であることが好ましい。「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以上である性質を意味する。樹脂層は、1種又は2種以上の樹脂を含んでもよい。

[0389] 樹脂層における樹脂の含有率は、酸素遮断性の観点から、樹脂層の全質量に対して、50質量%~100質量%であることが好ましく、70質量%~100質量%であることがより好ましく、80質量%~100質量%であることが更に好ましく、90質量%~100質量%であることが特に好ましい。

[0390] 樹脂層は、界面活性剤を含むことが好ましい。界面活性剤としては、例えば、フッ素原子を含む界面活性剤及びケイ素原子を含む界面活性剤が挙げられる。界面活性剤は、フッ素原子を含む界面活性剤であることが好ましく、パーフルオロアルキル基とポリアルキレンオキシ基とを含む界面活性剤であることがより好ましい。界面活性剤は、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤又は両性界面活性剤であってもよい。界面活性剤は、ノニオン性界面活性剤であることが好ましい。

[0391] 押し込み試験において押し込み深さが樹脂層の厚さの1/10であるときの試験荷重に基づいて測定される上記樹脂層のユニバーサル硬さは、5.0N/mm²以上であることが好ましく、7.0N/mm²以上であることがより好ましく、10.0N/mm²以上であることが特に好ましい。樹脂層のユニバーサル硬さが5.0N/mm²以上であることで、樹脂層に対するフォトリソマスクの滑り性が向上し、接触露光における樹脂層の変形が抑制される。言い換えると、接触露光において、フォトリソマスクの表面形状に対する樹脂層の追従性が低減される。この結果、フォトリソマスクへの樹脂層の接着性が更に低減される。樹脂層のユニバーサル硬さの上限は制限されない。樹脂層のユニバーサル硬さは、ロールtoロールプロセスでの巻き取りの観点から、100.0N/mm²以下であることが好ましく、50.0N/mm²以下であることがより好ましく、20.0N/mm²以下であることが特に好ましい。樹脂

層のユニバーサル硬さは、感光性層のユニバーサル硬さの測定方法に準ずる方法によって測定される。層を形成する方法としては、樹脂層のみを剥がして易接着PETフィルム上に載せる方法、転写材料の感光性層のみを溶剤で除去する方法が挙げられる。

[0392] 樹脂層の厚さは制限されない。樹脂層の厚さは、酸素遮断性及び解像性の観点から、 $0.3\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.3\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.3\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。樹脂層の厚さは、10か所で測定される仮支持体の厚さを算術平均することによって測定される。

[0393] 樹脂層の形成方法としては、例えば、樹脂層を形成する成分を含む組成物を用いる方法が挙げられる。例えば、樹脂層は、組成物の塗布及び乾燥によって形成される。組成物としては、例えば、樹脂及び任意の添加剤を含む組成物が挙げられる。組成物は、組成物の粘度を調節し、樹脂層の形成を容易にするため、溶剤を含むことが好ましい。溶剤としては、樹脂を溶解又は分散可能な溶剤であれば制限されない。溶剤は、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種を含むことが好ましく、水、又は水と水混和性の有機溶剤との混合溶剤であることがより好ましい。水混和性の有機溶剤は、炭素数が1～3であるアルコールであることが好ましく、メタノール又はエタノールであることがより好ましい。

[0394] (基板)

基板の種類は、制限されない。基板は、単層構造又は多層構造を有してもよい。基板は、導電層を含む基板であってもよい。基板は、基材と、上記基材の上に配置された導電層と、を含む基板であってもよい。基板は、基材と、上記基材に接触した導電層と、を含む基板であってもよい。導電層は、基材の片面に配置されてもよい。導電層は、基材の両面にそれぞれ配置されてもよい。基板は、導電層以外の層を含んでもよい。

[0395] 基材は、透明であることが好ましい。基材としては、例えば、ガラス、シリコン及び樹脂フィルムが挙げられる。基材は、樹脂フィルムであることが

好ましい。基材は、単層構造を有する基板を含む。

[0396] 透明なガラスとしては、例えば、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。透明なガラスとして、特開2010-86684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てもよい。

[0397] 樹脂フィルムは、光学的に歪みが小さい樹脂フィルム、又は透明度が高い樹脂フィルムであることが好ましい。上記のような樹脂フィルムとしては、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。

[0398] 導電層としては、例えば、一般的な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であることが好ましい。

[0399] 導電性及び細線形成性の観点から、導電層は、金属層、導電性金属酸化物層、グラフェン層、カーボンナノチューブ層及び導電ポリマー層からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、金属層であることがより好ましく、銅層又は銀層であることが特に好ましい。

[0400] 導電層の成分としては、例えば、金属及び導電性金属酸化物が挙げられる。金属としては、例えば、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、例えば、ITO（Indium Tin Oxide）、IZO（Indium Zinc Oxide）及びSiO₂が挙げられる。本開示において、「導電性」とは、体積抵抗率が $1 \times 10^6 \Omega \text{cm}$ 未満である性質を意味する。導電性金属酸化物の体積抵抗率は、 $1 \times 10^4 \Omega \text{cm}$ 未満であることが好ましい。

[0401] 基板は、1層又は2層以上の導電層を含んでもよい。基板が2層以上の導電層を含む場合、基板は、互いに異なる材料によって形成された2層以上の導電層を含むことが好ましい。2層以上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むことが好ましい。

[0402] (積層体の製造方法)

積層体の製造方法は制限されない。積層体は、例えば、既述の各層の形成方法を利用して形成される。積層体は、感光性転写材料を用いて形成されることが好ましい。例えば、仮支持体と、感光性層と、をこの順で含む感光性転写材料を転写対象物（例えば、基板）に接触させることで、転写対象物と、感光性層と、仮支持体と、をこの順で含む積層体を形成することができる。また、仮支持体と、樹脂層と、感光性層と、をこの順で含む感光性転写材料を転写対象物（例えば、基板）に接触させることで、転写対象物と、感光性層と、樹脂層と、仮支持体と、をこの順で含む積層体を形成することができる。感光性転写材料の製造方法及び使用方法は、上記「感光性層」の項に記載された事項に準ずる。

[0403] <<用途>>

本開示の一実施形態に係る露光方法は、例えば、フォトリソグラフィを用いる種々の加工技術に利用することができる。本開示の一実施形態に係る露光方法の用途としては、例えば、樹脂パターンの製造方法が挙げられる。ただし、本開示の一実施形態に係る露光方法の用途は、上記した用途に制限されるものではない。

[0404] <樹脂パターンの製造方法>

本開示の一実施形態に係る樹脂パターンの製造方法は、本開示の一実施形態に係るフォトマスクを用いて樹脂パターンを製造する方法である。本開示の一実施形態に係る樹脂パターンの製造方法は、本開示の一実施形態に係るフォトマスクを準備すること（すなわち、「第10準備工程」）と、上記フォトマスクを感光性層に接触させて、上記フォトマスクを介して上記感光性層を露光すること（すなわち、「第4露光工程」）と、露光を経た上記感光性層を現像して、樹脂パターンを形成すること（以下、「第1現像工程」という場合がある。）と、を含むことが好ましい。以下、本開示の一実施形態に係る樹脂パターンの製造方法について具体的に説明する。

[0405] <<第10準備工程>>

第10準備工程では、本開示の一実施形態に係るフォトリソマスクを準備する。本開示の一実施形態に係るフォトリソマスクについては、上記「フォトリソマスク」の項で説明したとおりである。ある実施形態において、フォトリソマスクは、上記「フォトリソマスク」の項で説明した第1実施形態に係るフォトリソマスクであることが好ましい。ある実施形態において、フォトリソマスクは、上記「フォトリソマスク」の項で説明した第2実施形態に係るフォトリソマスクであることが好ましい。

[0406] <<第4露光工程>>

第4露光工程では、フォトリソマスクを感光性層に接触させて、上記フォトリソマスクを介して上記感光性層を露光する。第4露光工程については、上記「第1露光方法」の項で説明したとおりである。第4露光工程の好ましい実施形態は、上記「第1露光方法」の項で説明した第4露光工程の好ましい実施形態と同じである。

[0407] <<第1現像工程>>

第1現像工程では、露光を経た感光性層を現像して、樹脂パターンを形成する。具体的に、第1現像工程では、感光性層の露光部又は非露光部を除去することで、感光性層をパターン状に加工する。例えば、ポジ型感光性層の現像では、ポジ型感光性層の露光部が除去される。例えば、ネガ型感光性層の現像では、ネガ型感光性層の非露光部が除去される。

[0408] 感光性層の現像方法としては、例えば、現像液を用いる方法が挙げられる。第1現像工程では、公知の現像液を利用することができる。現像液としては、例えば、特開平5-72724号公報に記載された現像液が挙げられる。現像液は、 pK_a が7~13の化合物を0.05mol/L~5mol/Lの濃度で含むアルカリ水溶液系の現像液であることが好ましい。現像液は、水溶性の有機溶剤及び／又は界面活性剤を含んでもよい。現像液は、国際公開第2015/093271号の段落0194に記載された現像液も好ましい。

[0409] 現像方法は制限されない。現像方法としては、例えば、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が挙げられる。シャワー現像とは、露光後の感光性層に現像液をシャワーにより吹き付けることで、感光性層の露光部又は非露光部を除去する現像処理である。

[0410] 現像液の温度は制限されない。現像液の温度は、20℃～40℃であることが好ましい。

[0411] 樹脂パターンを形成した後、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。

[0412] <<変形例>>

本開示の一実施形態に係る露光方法と同様に、本開示の一実施形態に係る樹脂パターンの製造方法において、感光性層及び他の層を含む積層体を用いられてもよい。以下、感光性層及び他の層を含む積層体を用いる樹脂パターンの製造方法について説明する。感光性層及び他の層を含む積層体を用いる樹脂パターンの製造方法の実施形態（例えば、接触方法、露光条件及び現像方法）は、以下に説明する事項を除いて、既述した事項に準ずる。

[0413] 本開示の一実施形態に係る樹脂パターンの製造方法は、第10準備工程と、第11準備工程と、第5露光工程と、第2現像工程を含むことが好ましい。第10準備工程では、本開示の一実施形態に係るフォトリソマスクを準備する。第11準備工程では、感光性層と、仮支持体と、をこの順で含む積層体を準備する。第5露光工程では、上記フォトリソマスクを上記仮支持体に接触させて、上記フォトリソマスク及び上記仮支持体を介して上記感光性層を露光する。第2現像工程では、露光を経た上記感光性層を現像して、樹脂パターンを形成することと、を含むことが好ましい。仮支持体を介して感光性層を露光する方法は、フォトリソマスクの汚染を抑制することができる。上記した樹脂パターンの製造方法において、感光性層の露光後であって、かつ、感光性層の現像前に、仮支持体を剥離することが好ましい。

[0414] 本開示の一実施形態に係る樹脂パターンの製造方法は、第12準備工程と、第13準備工程と、第2露出工程と、第6露光工程と、第3現像工程を含

むことが好ましい。第12準備工程では、本開示の一実施形態に係るフォトマスクを準備する。第13準備工程では、感光性層と、仮支持体と、をこの順で含む積層体を準備する。第2露出工程では、上記仮支持体を剥離し、上記感光性層の表面を露出させる。第6露光工程では、上記フォトマスクを上記仮支持体の剥離によって露出した上記感光性層の表面に接触させて、上記フォトマスクを介して上記感光性層を露光する。第3現像工程では、露光を経た上記感光性層を現像して、樹脂パターンを形成する。

[0415] 樹脂パターンの製造方法に用いられる積層体は、感光性層と仮支持体との間に樹脂層を更に含んでもよい。感光性層と仮支持体との間に樹脂層を含む積層体を用いる場合、第4露光工程においてフォトマスク及び樹脂層を介して感光性層を露光する。例えば、仮支持体を剥離せずに感光性層を露光する場合、フォトマスク、仮支持体及び樹脂層を介して感光性層を露光する。例えば、仮支持体を剥離した後に感光性層を露光する場合、フォトマスクを樹脂層（具体的には、仮支持体の剥離によって現れた樹脂層の表面）に接触させて、フォトマスク及び樹脂層を介して感光性層を露光する。露光方法に用いられる積層体は、基板と、感光性層と、仮支持体と、をこの順で含んでもよい。

[0416] 樹脂パターンの製造方法に用いられる積層体の構成要素及び製造方法は、上記「露光方法」の項で説明した積層体の構成要素及び製造方法に準ずる。樹脂パターンの製造方法に用いられる積層体における仮支持体の好ましい態様は、上記「露光方法」の項で説明した仮支持体の好ましい態様と同じである。樹脂パターンの製造方法に用いられる積層体における樹脂層の好ましい態様は、上記「露光方法」の項で説明した樹脂層の好ましい態様と同じである。樹脂パターンの製造方法に用いられる積層体における基板の好ましい態様は、上記「露光方法」の項で説明した基板の好ましい態様と同じである。

[0417] <<用途>>

本開示の一実施形態に係る樹脂パターンの製造方法の用途としては、例えば、回路配線の製造方法及び永久膜の製造方法が挙げられる。例えば、導電

性層を含む基板の上に、本開示の一実施形態に係る樹脂パターンの製造方法によって樹脂パターンを形成した後、樹脂パターンによって覆われていない導電性層をエッチングによって除去することで、回路配線を製造することができる。本開示の一実施形態に係る樹脂パターンの製造方法によって得られた樹脂パターンを永久膜として利用してもよい。ただし、本開示の一実施形態に係る樹脂パターンの製造方法の用途は、上記した用途に制限されるものではない。

実施例

[0418] 以下、実施例に基づいて本開示を詳細に説明する。ただし、本開示は、以下の実施例に制限されるものではない。以下に示す実施例の内容（例えば、材料、手順及び条件）は、本開示の目的の範囲内において適宜変更されてもよい。以下に示す実施例において、「%」は、特に断りのない限り、質量基準である。

[0419] <感光性組成物 A の調製>

以下の成分とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（昭和電工株式会社製）とを混合することによって、固形分濃度が 10 質量%の混合物を得た。孔径が 0.2 μm のポリテトラフルオロエチレン製フィルターを用いて、上記混合物をろ過することによって、感光性組成物 A を得た。感光性組成物 A は、ポジ型感光性層を形成するための組成物である。

- ・重合体 A-1 を含む組成物：固形分換算で 100 質量部
- ・光酸発生剤 B-1：3 質量部
- ・界面活性剤 C-1：0.1 質量部
- ・塩基性化合物 D-1：1.6 質量部

[0420] （重合体 A-1 を含む組成物の調製）

3 つ口フラスコにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（75.0 g、昭和電工株式会社製）を入れ、窒素雰囲気下において 90℃ に昇温した。2-テトラヒドロフラニルアクリレート（40.0 g、後述する方法によって得た合成物）、アクリル酸（2.0 g、東京化成工業株式会社

製)、アクリル酸エチル(20.0g、東京化成工業株式会社製)、メタクリル酸メチル(22.0g、東京化成工業株式会社製)、アクリル酸シクロヘキシル(16.0g)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸)ジメチル(4.0g、富士フイルム和光純薬株式会社製)、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(75.0g)を含む溶液を、90℃±2℃に維持した3つ口フラスコ溶液中に2時間かけて滴下した。得られた溶液を90℃±2℃で2時間攪拌することで、重合体A-1を含む組成物(固形分濃度:40.0質量%)を得た。

[0421] (2-テトラヒドロフラニルアクリレートの合成)

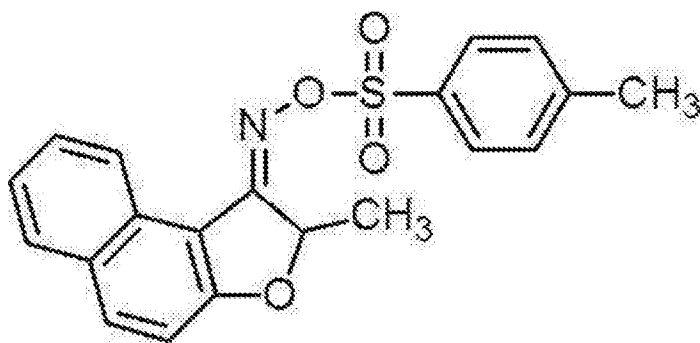
3つ口フラスコにアクリル酸(72.1g、1.0mol)、ヘキサン(72.1g)を加え20℃に冷却した。カンファースルホン酸(7.0mg、0.03mmol)、2-ジヒドロフラン(77.9g、1.0mol)を滴下した後、20℃±2℃で1.5時間攪拌し、次に、35℃まで昇温して2時間攪拌した。ヌッチェにキョーワード200(ろ過材、水酸化アルミニウム粉末、協和化学工業株式会社製)、及びキョーワード1000(ろ過材、ハイドロタルサイト系粉末、協和化学工業株式会社製)をこの順に敷き詰めた後、反応液をろ過することでろ過液を得た。得られたろ過液にヒドロキノンモノメチルエーテル(1.2mg)を加えた後、40℃で減圧濃縮することで、140.8gの2-テトラヒドロフラニルアクリレート(別名:アクリル酸テトラヒドロフラン-2-イル)を無色油状物として得た(収率:99.0%)。

[0422] (光酸発生剤B-1)

光酸発生剤B-1は、下記構造を有する化合物である。光酸発生剤B-1を、特開2013-47765号公報の段落0204に記載の方法に従って合成した。

[0423]

[化5]

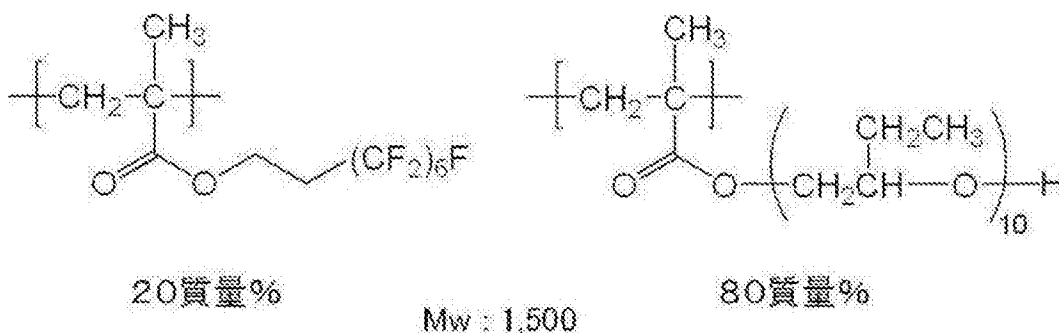


B-1

[0424] (界面活性剤C-1)

界面活性剤C-1は、下記構造を有する化合物である。

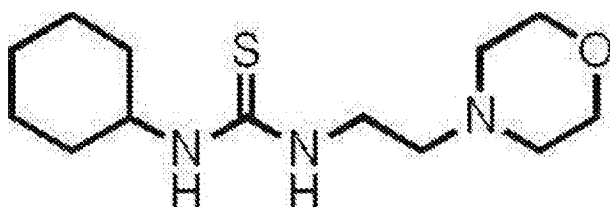
[0425] [化6]



[0426] (塩基性化合物D-1)

塩基性化合物D-1は、下記構造を有する化合物である。

[0427] [化7]



[0428] <感光性組成物Bの調製>

以下の成分を混合することによって、感光性組成物Bを調製した。感光性組成物Bは、ネガ型感光性層を形成するための組成物である。

- ・重合体B-1を含む組成物：固形分換算で21.87質量部
- ・アロニックスM270（東亜合成株式会社製）：0.51質量部
- ・NKエステルBPE-500（新中村化学工業株式会社製）：4.85質量部
- ・B-CIM（光ラジカル発生剤（光重合開始剤）、Hampford社製、2-（2-クロロフェニル）-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体）：0.89質量部
- ・NBCA（増感剤、10-ブチル-2-クロロアクリドン、黒金化成株式会社製）：0.05質量部
- ・N-フェニルカルバモイルメチル-N-カルボキシメチルアニリン（富士フイルム和光純薬株式会社製）：0.02質量部
- ・フェノキサジン（富士フイルム和光純薬株式会社製）：0.025質量部
- ・1-フェニル-3-ピラゾリドン（富士フイルム和光純薬株式会社製）：0.001質量部
- ・LCV（色素、ロイコクリスタルバイオレット、山田化学工業株式会社製）：0.053質量部
- ・VPB-NAPS（色素、ビクトリアピュアブルーナフタレンスルホン酸塩、保土谷化学工業株式会社製）：0.009質量部
- ・メチルエチルケトン（三協化学株式会社製）：30.87質量部
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート：33.92質量部
- ・テトラヒドロフラン（三菱ケミカル株式会社製）：6.93質量部

[0429]（重合体B-1を含む組成物の調製）

3つ口フラスコにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（116.5質量部）を入れ、窒素雰囲気下において90℃に昇温した。スチレン（52.0質量部、富士フイルム和光純薬株式会社製）、メタクリル酸メチル（19.0質量部）、メタクリル酸（29.0質量部、東京化成工業株式会社製）、2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオン酸）ジメチル（4.0質量部）、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

(116.5質量部)を含む溶液を、 $90^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ に維持した3つ口フラスコ溶液中に2時間かけて滴下した。滴下終了後、 $90^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ で2時間攪拌することで、重合体B-1を含む組成物(固形分濃度:30.0質量%)を得た。

[0430] <樹脂組成物C～Eの調製>

以下に示す成分を混合することによって、樹脂組成物C、樹脂組成物D及び樹脂組成物Eを調製した。以下に示す成分の添加量の単位は、質量部である。

[0431] [表1]

成分	樹脂組成物C	樹脂組成物D	樹脂組成物E
PVA 4-881A (株式会社クレ)	32.2	-	-
ポリニルピロリドン (日本触媒株式会社)	14.9	-	-
メトローゾ 60SH03 (信越化学工業株式会社)	-	30.0	-
PVA 205 (株式会社クレ)	-	-	27.0
ポリオキシエチレンモノメチルエーテル (日本油脂株式会社、ニオックスM-550、重畳平均分子量:550)	-	-	3.0
メガファックF444 (DIC株式会社)	0.01	0.01	-
イオン交換水	524.0	582.0	970.0
メタノール (三菱ガス化学株式会社)	429.0	388.0	-

[0432] <感光性層及び樹脂層のユニバーサル硬さの測定>

バーコーターを用いて、コスモシャインA4300(50 μm の厚さを有するPETフィルム、株式会社東洋紡)の上に感光性組成物を乾燥膜厚が2 μm となるように塗布した。塗布された感光性組成物を、オーブンを用いて 100°C で10分間乾燥することで、感光性層を形成した。フィッシャー・インストルメンツ社製HM2000型硬度計に球状圧子(直径:0.4mm)を取り付け、 23°C 及び50%RH(相対湿度)の環境下で押し込み試験を行った。押し込み試験は、荷重を段階的に増やしながら、最大荷重に到達するまで行った。押し込み試験において、負荷時間を10秒間、クリープ時間を5秒間に設定した。感光性層に接触する球状圧子の表面積及び押し込み深さが試験前の感光性層の厚さの $1/10$ となったときの試験荷重に基づき、感光性層のユニバーサル硬さ(単位: N/mm^2)を求めた。押し込み試験を10回繰り返し、感光性層のユニバーサル硬さの算術平均を求めた。感光性組成物を樹脂組成物に変更したこと以外は、感光性層のユニバーサル硬さ

の測定方法と同じ方法によって、樹脂層のユニバーサル硬さを測定した。測定結果を表3～4に示す。

[0433] <フォトマスクー1の作製>

以下の方法によって、フォトマスクー1を作製した。石英基板（透明支持体、長さ：100mm、幅：100mm、厚さ：2.8mm）の上に、スパッタリングによってクロム薄膜（遮光層、厚さ：170nm）を成膜した。フォトリソグラフィによってクロム薄膜をパターン状に加工し、クロム薄膜のパターン（遮光層）を形成した。フォトリソグラフィでは、具体的に、クロム薄膜の上に配置した感光性層の露光及び現像、クロム薄膜のエッチング、そして樹脂パターンの除去を経て、クロム薄膜のパターンを形成した。フォトマスクー1は、石英基板と、石英基板の上に配置されたクロム薄膜のパターンと、を含む。フォトマスクー1は、線幅が8 μ mのラインアンドスペースパターン（Duty比＝1：1）を有する。

[0434] <フォトマスクー2の作製>

以下の方法によって、フォトマスクー2を作製した。フォトマスクー1の作製方法に従って作製したフォトマスクー1の石英基板及びクロム薄膜のパターンの上に、下記の保護層形成用組成物－1をスピコートによって塗布し、2.5 μ mの厚さを有する保護層を形成した。得られたフォトマスクー2は、石英基板と、石英基板の上に配置されたクロム薄膜のパターンと、石英基板及びクロム薄膜のパターンの上に配置された保護層と、を含む。フォトマスクー2は、線幅が8 μ mのラインアンドスペースパターン（Duty比＝1：1）を有する。

[0435] （保護層形成用組成物－1）

保護層形成用組成物－1は、以下の成分を含む。

- ・ブロックポリイソシアネート硬化剤（デュラネートTPA－100、旭化成株式会社）：0.74質量部
- ・アクリルポリオール樹脂（アクリディックA－807、DIC株式会社）：3.19質量部

- ・メチルエチルケトン：3.05質量部
- ・酢酸エチル：3.05質量部

[0436] ＜フォトマスクー3の作製＞

以下の方法によって、フォトマスクー3を作製した。石英製の反応容器中で、フォトマスクー1の作製方法に従って作製したフォトマスクー1の石英基板及びクロム薄膜のパターンを（ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシル）-1-トリエトキシシランの蒸気に、室温で50分間接触させた。フォトマスクー1を100℃で30分間加熱し、保護層を形成した。得られたフォトマスクー3は、石英基板と、石英基板の上に配置されたクロム薄膜のパターンと、石英基板及びクロム薄膜のパターンの上に配置された保護層と、を含む。フォトマスクー3は、線幅が8 μ mのラインアンドスペースパターン（Duty比=1:1）を有する。

[0437] ＜実施例1～10及び比較例1～6＞

表2及び表3の記載に従って、フォトマスクに対してウェットブラスト処理を行うことでフォトマスクの表面粗さを調節した。以下、ウェットブラスト処理の具体的な手順を説明する。研磨剤及び水を含むスラリーを重力方向へ噴射可能な位置に、32cmの幅を有する噴射ノズルを設置した。表2及び表3に示すウェットブラスト処理の条件に従って、圧縮空気によって重力方向へ噴射されるスラリーの中にフォトマスクを通過させることで、クロム薄膜の表面及びクロム薄膜によって覆われていない石英基板の表面（すなわち、透明支持体の第1の面）に対して、ウェットブラスト処理を行った。ウェットブラスト処理におけるフォトマスクの搬送速度は、10mm/秒に設定した。ウェットブラスト処理が施されたフォトマスクを用いて、以下の評価を行った。ただし、表3において「ウェットブラスト処理の条件」の欄に「-」が記載されている実施例及び比較例については、ブラスト処理が施されていないフォトマスクを用いて、以下の評価を行った。

[0438] （接着性の評価）

A4サイズのポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（コスモシ

ヤイン A4100、厚さ：100 μm 、株式会社東洋紡）の高平滑面の上に、バーコーターを用いて、表3の記載に従って選択した感光性組成物を乾燥膜厚が3 μm となるように塗布した。塗布された感光性組成物を、オーブンを用いて100℃で10分間乾燥することで、感光性層を形成した。PETフィルム及び感光性層を含む積層体を、23℃及び50%（相対湿度）の条件で1時間保持した後、10cm×10cmのサイズに裁断した。フォトマスクを積層体の感光性層に接触させて、感光性層の上に少なくともクロム薄膜及び石英基板をこの順に配置した。フォトマスク及び積層体に対して、30℃及び80%（相対湿度）の条件で84kgの荷重を21時間付与した。フォトマスクから積層体を剥がす際の感觸及びフォトマスクから積層体を剥がした後のフォトマスクの外観に基づき、以下の基準に従って、感光性層に対するフォトマスクの接着性に関する評価を行った。評価結果を表3に示す。

[0439] ー基準ー

A：フォトマスクから積層体を剥がす際にフォトマスクに対する積層体の接着感がなく、かつ、フォトマスクに感光性層の接着痕がない。

B：フォトマスクから積層体を剥がす際にフォトマスクに対する積層体の接着感があり、かつ、フォトマスクに感光性層の接着痕がない。

C：フォトマスクから積層体を剥がす際にフォトマスクに対する積層体の接着感があり、かつ、フォトマスクに感光性層の接着痕がある。

D：フォトマスクから積層体を剥がす際にフォトマスクに対する積層体の接着感があり、かつ、感光性層の面積の30%以上がフォトマスクに転写した。

[0440] （直線性の評価）

A4サイズのPETフィルム（厚さ：100 μm ）の上に、バーコーターを用いて表3の記載に従って選択した感光性組成物を乾燥膜厚が3 μm となるように塗布した。塗布された感光性組成物を、オーブンを用いて100℃で10分間乾燥することで、感光性層を形成した。線幅が8 μm のラインア

ンドスペースパターン（Duty比 1 : 1）を有するフォトマスクを感光性層に接触させて、感光性層の上に少なくともクロム薄膜及び石英基板をこの順に配置した。超高圧水銀灯を用いて、フォトマスクを介して感光性層を露光した。感光性層を現像することにより樹脂パターンを形成した。現像は、25℃の1.0%炭酸ナトリウム水溶液を用い、シャワー現像で30秒行った。光学顕微鏡を用いて樹脂パターンを観察し、樹脂パターンにおいて任意に選択した20か所の線幅を測定した。測定値から標準偏差 σ を求め、標準偏差 σ を3倍した値をLWR（Line Width Roughness）と定義し、樹脂パターンの直線性の指標とした。LWRの値に基づき、以下の基準に従って、樹脂パターンの直線性に関する評価を行った。評価結果を表3に示す。

[0441] ー基準ー

A : $LWR < 250 \text{ nm}$

B : $250 \text{ nm} < LWR \leq 500 \text{ nm}$

C : $500 \text{ nm} < LWR$

[0442] <実施例11～18及び比較例7～10>

表2及び表4の記載に従って、フォトマスクに対してウェットブラスト処理を行うことでフォトマスクの表面粗さを調節した。ウェットブラスト処理の具体的な手順は、既述のとおりである。ウェットブラスト処理が施されたフォトマスクを用いて、以下の評価を行った。ただし、表4において「ウェットブラスト処理の条件」の欄に「ー」が記載されている実施例及び比較例については、ブラスト処理が施されていないフォトマスクを用いて、以下の評価を行った。

[0443] （接着性及び直線性の評価）

A4サイズのポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（ルミラー16KS40、東レ株式会社、厚さ：16 μm ）の上に、バーコーターを用いて、表2及び表4の記載に従って選択した樹脂組成物を乾燥膜厚が表4に記載された値となるように塗布した。塗布された樹脂組成物を、オーブンを

用いて100℃で10分間乾燥することで、樹脂層を形成した。樹脂層の上に、バーコーターを用いて感光性組成物Bを乾燥膜厚が3 μ mとなるように塗布した。塗布された感光性組成物を、オーブンを用いて100℃で10分間乾燥することで、感光性層を形成した。以上の手順によって、PETフィルム（仮支持体）と、樹脂層と、感光性層と、をこの順で含む感光性転写材料を得た。

[0444] ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（厚さ：100 μ m）上に、スパッタ法にて銅層（厚さ：200nm）を形成することで、銅層付きPET基板を得た。

[0445] 感光性転写材料を、100℃のロール温度、1.0MPaの線圧、4.0m／分の線速度というラミネート条件で、銅層付きPET基板の上に積み重ねた。得られた積層体は、PETフィルムと、銅層と、感光性層と、樹脂層と、仮支持体と、をこの順で含む。仮支持体であるPETフィルムを剥離した後、実施例1の評価と同じ評価を行った。評価結果を表4に示す。

[0446] [表2]

ウエットブラスト処理の条件		1	2	3	4	5
研磨材	成分	アルミナ				
	形状	多角形				
	中心粒径 (μ m)	3				
	濃度 (体積%)	15				
処理条件	空気圧 (MPa)	0.25	0.17	0.25	0.25	0.2
	投射距離 (mm)	150	150	70	50	150

[0447]

[表3]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
ウレタン/スチレン	1	1	1	1	1	1	2	2	3	3	1	1	2	1	1
ウレタン/スチレン処理の条件	1	1	3	3	5	5	2	2	2	2	-	-	-	4	-
クハム酸の表面積	0.12	0.12	0.3	0.3	0.21	0.21	-	-	-	-	0.003	0.002	-	0.55	-
クハム酸の表面積	8	8	39	39	32	32	-	-	-	-	1	1	-	70	-
石炭酸の表面積	0.2	0.2	0.5	0.5	0.35	0.35	-	-	-	-	0.003	0.003	-	0.7	-
石炭酸の表面積	27	27	46	46	43	43	-	-	-	-	1	1	-	70	-
炭酸の表面積	-	-	-	-	-	-	0.12	0.12	0.11	0.11	-	-	0.008	-	0.004
炭酸の表面積	-	-	-	-	-	-	19	19	22	22	-	-	2	-	2
炭酸の表面積	0.11	0.11	0.78	0.78	0.51	0.51	0.7	0.7	0.4	0.4	0.09	0.09	0.09	2.3	0.09
炭酸の表面積	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	B	A	B
炭酸の表面積	6.8	4.0	6.8	4.0	6.8	4.0	6.8	4.0	6.8	4.0	6.8	4.0	4.0	6.8	4.0
炭酸の表面積	B	C	A	B	A	B	A	C	A	B	D	D	B	A	B
炭酸の表面積	A	B	B	B	B	B	B	B	A	B	A	A	A	C	A

[0448]

[表4]

実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
フォトマスク	3	3	1	2	3	1	2	1	2	1	3
ウェットブラスト処理の条件	2	2	1	2	2	1	2	-	-	4	-
クロム薄膜の表面粗さ	-	-	0.12	-	-	0.12	-	0.002	-	0.55	-
Rz (μm)	-	-	8	-	-	8	-	1	-	70	-
Ra (nm)	-	-	0.2	-	-	0.2	-	0.003	-	0.7	-
石英基板の表面粗さ	-	-	27	-	-	27	-	1	-	70	-
Rz (nm)	-	-	27	-	-	27	-	1	-	70	-
保護層の表面粗さ	0.11	0.11	-	0.12	0.11	-	0.12	-	0.008	-	0.004
Rz (nm)	22	22	-	19	22	-	19	-	2	-	2
Ra (nm)	0.4	0.4	0.11	0.7	0.4	0.11	0.7	0.09	0.09	2.3	0.09
ヘーズ[%]	C	D	C	C	E	E	E	C	D	C	E
樹脂組成物の種類	10.0	7.5	10.0	10.0	12.0	12.0	12.0	10.0	7.5	10.0	12.0
樹脂膜の硬さ [N/mm ²]	1	1	1	1	2	2	2	1	1	1	2
樹脂膜の厚さ [μm]	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
感光性組成物の種類	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
感光性膜の硬さ [N/mm ²]	A	A	A	A	A	A	A	D	D	A	D
接着力の評価	A	B	A	A	A	A	A	A	A	C	A
面粗さの評価	A	B	A	A	A	A	A	A	A	C	A

[0449] 表3～4において、「クロム薄膜の表面粗さ」、「石英基板の表面粗さ」及び「保護層の表面粗さ」は、それぞれ、既述の方法によって測定した。ウェットブラスト処理を施したフォトマスクを用いた実施例及び比較例につい

ては、ウェットブラスト処理を施したフォトマスクを用いて表面粗さを測定した。「石英基板の表面粗さ」は、石英基板のクロム薄膜側の表面であって、クロム薄膜で覆われていない部分の表面粗さを示す。つまり、「石英基板の表面粗さ」は、本開示で規定する透明支持体の第1の面の露出部分の表面粗さを示す。

[0450] 表3～4において、「ヘーズ」は、フォトマスクの光透過部（すなわち、石英基板のクロム薄膜によって覆われていない部分）のヘーズを示す。ヘーズが小さいほど、光の散乱が抑制されていることを示す。ヘーズの測定は、ヘーズ測定装置（商品名：「NDH-5000W」、日本電色工業株式会社製）を用いて、「JIS K 7136」に準拠して行った。ウェットブラスト処理を施したフォトマスクを用いた実施例及び比較例については、ウェットブラスト処理を施したフォトマスクを用いてヘーズを測定した。

[0451] 比較例1～6に比べて、実施例1～10では感光性層に対するフォトマスクの接着性が低減されており、優れた直線性を有する樹脂パターンが形成されたことがわかった。比較例7～10に比べて、実施例11～18では樹脂層に対するフォトマスクの接着性が低減されており、優れた直線性を有する樹脂パターンが形成されたことがわかった。

[0452] 2020年8月31日出願された日本国特許出願2020-145976の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 第1の面及び前記第1の面とは反対側の第2の面を有する透明支持体と、
前記透明支持体の前記第1の面の一部の上に配置された遮光層と、
を含み、
前記第1の面の露出部分の表面粗さ R_z が $0.1\ \mu\text{m} \sim 0.5\ \mu\text{m}$ であり、
前記遮光層の表面粗さ R_z が $0.1\ \mu\text{m} \sim 0.5\ \mu\text{m}$ である、
フォトマスク。
- [請求項2] 前記第1の面の露出部分の表面粗さ R_a が $5\ \text{nm} \sim 50\ \text{nm}$ であり、
前記遮光層の表面粗さ R_a が $5\ \text{nm} \sim 50\ \text{nm}$ である、請求項1に記載のフォトマスク。
- [請求項3] 第1の面及び前記第1の面とは反対側の第2の面を有する透明支持体と、
前記透明支持体の前記第1の面の一部の上に配置された遮光層と、
前記透明支持体の前記第1の面及び前記遮光層の上に配置された保護層と、を含み、
前記保護層の表面粗さ R_z が $0.1\ \mu\text{m} \sim 0.5\ \mu\text{m}$ である、
フォトマスク。
- [請求項4] 前記保護層の表面粗さ R_a が $5\ \text{nm} \sim 50\ \text{nm}$ である、請求項3に記載のフォトマスク。
- [請求項5] 前記保護層が有機高分子化合物を含む、請求項3又は請求項4に記載のフォトマスク。
- [請求項6] 前記有機高分子化合物がウレタンアクリレートに由来の構成単位を含む、請求項5に記載のフォトマスク。
- [請求項7] 前記保護層がフッ素原子含有化合物を含む、請求項3～請求項6のいずれか1項に記載のフォトマスク。
- [請求項8] 前記透明支持体が平板状の石英ガラスである、請求項1～請求項7

のいずれか 1 項に記載のフォトマスク。

[請求項9] 前記遮光層がクロムを含む、請求項 1 ～請求項 8 のいずれか 1 項に記載のフォトマスク。

[請求項10] 請求項 1 ～請求項 9 のいずれか 1 項に記載のフォトマスクを準備することと、

前記フォトマスクを感光性層に接触させて、前記フォトマスクを介して前記感光性層を露光することと、

を含む露光方法。

[請求項11] 請求項 1 ～請求項 9 のいずれか 1 項に記載のフォトマスクを準備することと、

前記フォトマスクを感光性層に接触させて、前記フォトマスクを介して前記感光性層を露光することと、

露光を経た前記感光性層を現像して、樹脂パターンを形成することと、

を含む樹脂パターンの製造方法。

[請求項12] 請求項 1 ～請求項 9 のいずれか 1 項に記載のフォトマスクを準備することと、

感光性層と、仮支持体と、をこの順で含む積層体を準備することと、

前記フォトマスクを前記仮支持体に接触させて、前記フォトマスク及び前記仮支持体を介して前記感光性層を露光することと、

露光を経た前記感光性層を現像して、樹脂パターンを形成することと、

を含む樹脂パターンの製造方法。

[請求項13] 請求項 1 ～請求項 9 のいずれか 1 項に記載のフォトマスクを準備することと、

感光性層と、仮支持体と、をこの順で含む積層体を準備することと、

前記仮支持体を剥離し、前記感光性層の表面を露出させることと、
前記フォトリソマスクを前記仮支持体の剥離によって露出した前記感光性層の表面に接触させて、前記フォトリソマスクを介して前記感光性層を露光することと、
露光を経た前記感光性層を現像して、樹脂パターンを形成することと、
を含む樹脂パターンの製造方法。

[請求項14] 前記積層体が前記感光性層と前記仮支持体との間に樹脂層を更に含み、押し込み試験において押し込み深さが前記樹脂層の厚さの $1/10$ であるときの試験荷重に基づいて測定される前記樹脂層のユニバーサル硬さが 5.0 N/mm^2 以上であり、前記感光性層を露光することにおいて前記フォトリソマスク及び前記樹脂層を介して前記感光性層を露光する、請求項12又は請求項13に記載の樹脂パターンの製造方法。

[請求項15] 前記樹脂層がポリビニルアルコールを含む、請求項14に記載の樹脂パターンの製造方法。

[請求項16] 押し込み試験において押し込み深さが前記感光性層の厚さの $1/10$ であるときの試験荷重に基づいて測定される前記感光性層のユニバーサル硬さが 5.0 N/mm^2 以上である、請求項11～請求項15のいずれか1項に記載の樹脂パターンの製造方法。

[請求項17] 第1の面及び前記第1の面とは反対側の第2の面を有する透明支持体と、前記透明支持体の前記第1の面の一部の上に配置された遮光層と、を含む積層体を準備することと、

前記積層体に対してブラスト処理を施すことで、前記第1の面の露出部分の表面粗さ R_z を $0.1 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$ に調節し、かつ、前記遮光層の表面粗さ R_z を $0.1 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$ に調節することと、

を含むフォトリソマスクの製造方法。

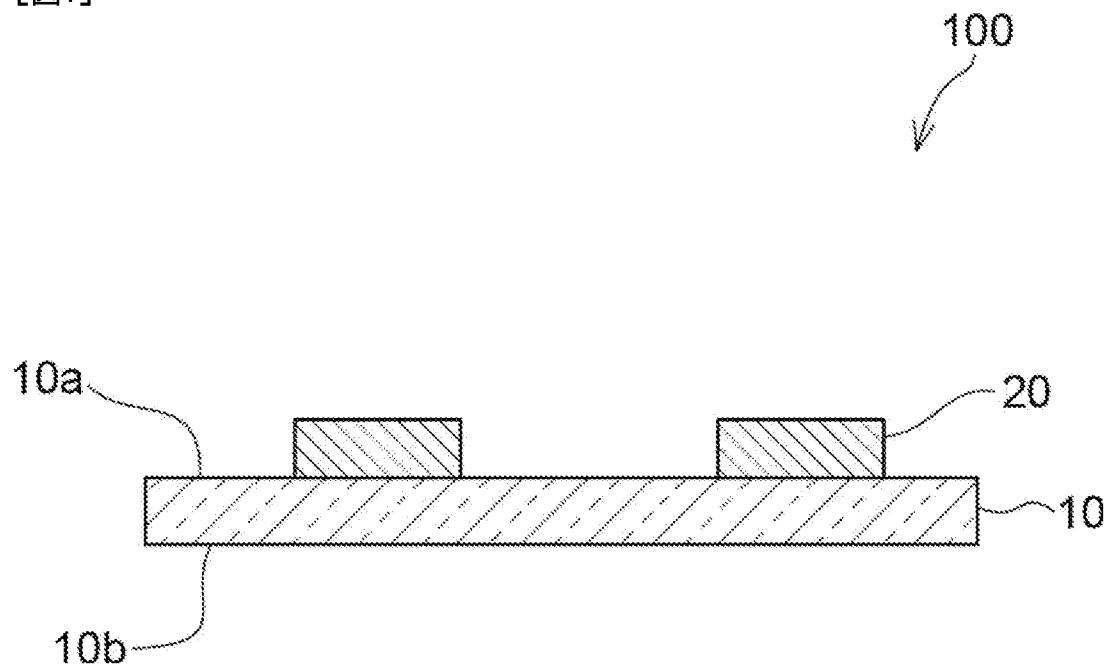
[請求項18] 第1の面及び前記第1の面とは反対側の第2の面を有する透明支持体と、前記透明支持体の前記第1の面の一部の上に配置された遮光層と、前記透明支持体の前記第1の面及び前記遮光層の上に配置された保護層と、を含む積層体を準備することと、

前記積層体に対してブラスト処理を施すことで、前記保護層の表面粗さ R_z を $0.1\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ に調節することと、

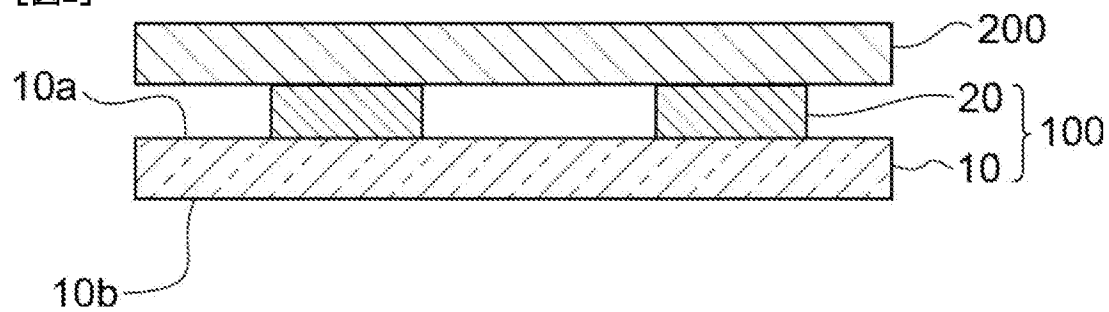
を含むフォトマスクの製造方法。

[請求項19] 前記ブラスト処理がウェットブラスト処理である、請求項17又は請求項18に記載のフォトマスクの製造方法。

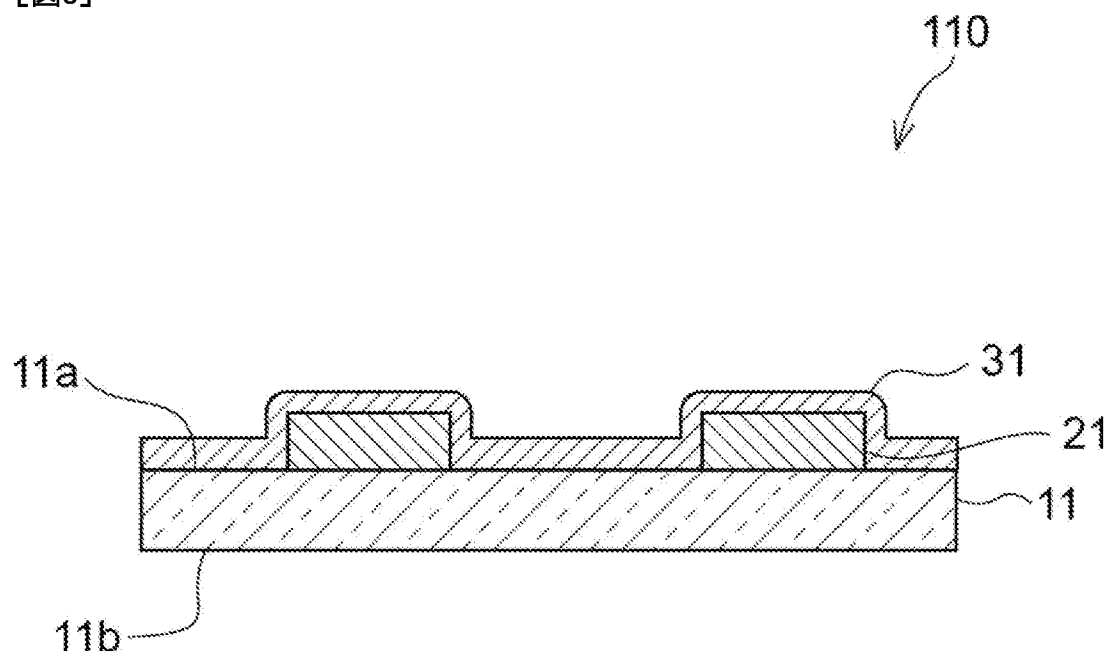
[図1]



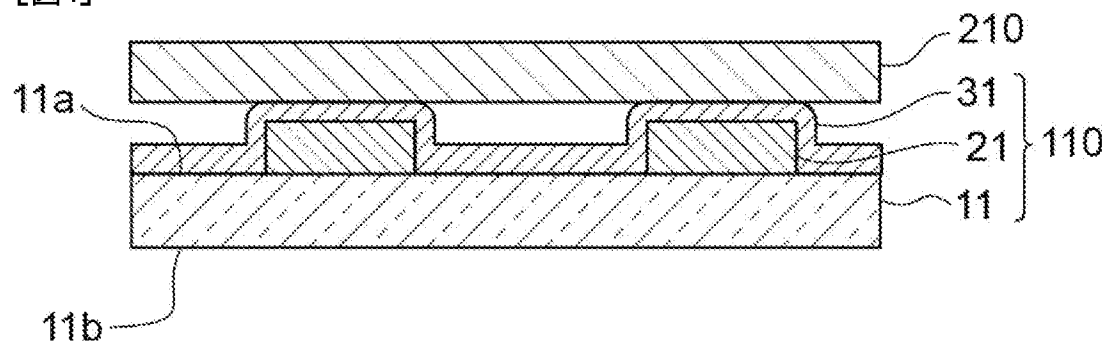
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/025672

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. G03F1/50 (2012.01) i, G03F7/20 (2006.01) i, H05K3/28 (2006.01) i
FI: G03F1/50, G03F7/20 501, H05K3/28 B

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. G03F1/20-1/86

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021

Registered utility model specifications of Japan 1996-2021

Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2010-237542 A (LINTEC CORP.) 21 October 2010 (2010-10-21), paragraphs [0012], [0013], [0015]- [0017]	1-2, 8-11, 13 12, 14-16 3-7, 17-19
X Y A	JP 2008-292655 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 04 December 2008 (2008-12-04), paragraphs [0002], [0006], [0023], [0028], table 1	3-11, 13, 18- 19 12, 14-16 1-2, 17
Y A	JP 2005-128412 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 19 May 2005 (2005-05-19), paragraphs [0094], [0105]	12, 14-16 1-11, 13, 17- 19



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01.09.2021

Date of mailing of the international search report
14.09.2021

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/025672

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014-10333 A (ASAHI KASEI E-MATERIALS CORP.) 20	12, 14-16
A	January 2014 (2014-01-20), paragraphs [0088], [0096], [0097]	1-11, 13, 17-19
A	WO 2007/074778 A1 (KIMOTO CO., LTD.) 05 July 2007 (2007-07-05), entire text, all drawings	1-19
A	JP 2007-199434 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 09 August 2007 (2007-08-09), entire text, all drawings	1-19
A	JP 9-211842 A (WASHI KOSAN KK) 15 August 1997 (1997-08-15), entire text, all drawings	1-19
A	JP 2-235063 A (RICOH CO., LTD.) 18 September 1990 (1990-09-18), entire text, all drawings	1-19
A	JP 62-235953 A (FUOTOPORI OUKA KK) 16 October 1987 (1987-10-16), entire text, all drawings	1-19
A	JP 58-54869 B2 (FUJITSU LTD.) 07 December 1983 (1983-12-07), entire text, all drawings	1-19
A	JP 2000-258894 A (KIMOTO CO., LTD.) 22 September 2000 (2000-09-22), entire text, all drawings	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/025672

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2010-237542 A	21.10.2010	US 2012/0015288 A1 paragraphs [0028]- [0031], [0036]-[0040] WO 2010/114085 A1 EP 2416217 A1 CN 102378939 A KR 10-2012-0019430 A	
JP 2008-292655 A	04.12.2008	(Family: none)	
JP 2005-128412 A	19.05.2005	(Family: none)	
JP 2014-10333 A	20.01.2014	(Family: none)	
WO 2007/074778 A1	05.07.2007	KR 10-2008-0083647 A CN 101346665 A TW 200741333 A	
JP 2007-199434 A	09.08.2007	(Family: none)	
JP 9-211842 A	15.08.1997	US 6075652 A entire text, all drawings WO 1996/025677 A1 EP 757262 A1 CN 1146810 A KR 10-1997-0702504 A	
JP 2-235063 A	18.09.1990	(Family: none)	
JP 62-235953 A	16.10.1987	(Family: none)	
JP 58-54869 B2	07.12.1983	(Family: none)	
JP 2000-258894 A	22.09.2000	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G03F 1/50(2012.01)i; G03F 7/20(2006.01)i; H05K 3/28(2006.01)i FI: G03F1/50; G03F7/20 501; H05K3/28 B														
B. 調査を行った分野														
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） G03F1/20-1/86														
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの														
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2021年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2021年	日本国実用新案登録公報	1996-2021年	日本国登録実用新案公報	1994-2021年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2021年													
日本国実用新案登録公報	1996-2021年													
日本国登録実用新案公報	1994-2021年													
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）														
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
X	JP 2010-237542 A（リンテック株式会社）21.10.2010（2010-10-21） [0012] - [0013] 段落、[0015] - [0017] 段落	1-2, 8-11, 13												
Y		12, 14-16												
A		3-7, 17-19												
X	JP 2008-292655 A（積水化学工業株式会社）04.12.2008（2008-12-04） [0002] 段落、[0006] 段落、[0023] 段落、[0028] 段落、 [表1]	3-11, 13, 18-19												
Y		12, 14-16												
A		1-2, 17												
Y	JP 2005-128412 A（三菱化学株式会社）19.05.2005（2005-05-19） [0094] 段落、[0105] 段落	12, 14-16												
A		1-11, 13, 17-19												
Y	JP 2014-10333 A（旭化成イーマテリアルズ株式会社）20.01.2014（2014-01-20） [0088] 段落、[0096] - [0097] 段落	12, 14-16												
A		1-11, 13, 17-19												
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>"&" 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	"&" 同一パテントファミリー文献	"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
* 引用文献のカテゴリー	"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの													
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの													
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	"&" 同一パテントファミリー文献													
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献														
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献														
国際調査を完了した日 01.09.2021	国際調査報告の発送日 14.09.2021													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 今井 彰 2G 5703 電話番号 03-3581-1101 内線 3225													

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2007/074778 A1 (株式会社きもと) 05.07.2007 (2007 - 07 - 05) 全文、全図	1-19
A	JP 2007-199434 A (大日本印刷株式会社) 09.08.2007 (2007 - 08 - 09) 全文、全図	1-19
A	JP 9-211842 A (ワシ興産株式会社) 15.08.1997 (1997 - 08 - 15) 全文、全図	1-19
A	JP 2-235063 A (株式会社リコー) 18.09.1990 (1990 - 09 - 18) 全文、全図	1-19
A	JP 62-235953 A (フオトポリ応化株式会社) 16.10.1987 (1987 - 10 - 16) 全文、全図	1-19
A	JP 58-54869 B2 (富士通株式会社) 07.12.1983 (1983 - 12 - 07) 全文、全図	1-19
A	JP 2000-258894 A (株式会社きもと) 22.09.2000 (2000 - 09 - 22) 全文、全図	1-19

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/025672

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2010-237542	A	21.10.2010	US 2012/0015288 A1 [0028]－[0031]段落、 [0036]－[0040]段落 WO 2010/114085 A1 EP 2416217 A1 CN 102378939 A KR 10-2012-0019430 A	
JP	2008-292655	A	04.12.2008	(ファミリーなし)	
JP	2005-128412	A	19.05.2005	(ファミリーなし)	
JP	2014-10333	A	20.01.2014	(ファミリーなし)	
WO	2007/074778	A1	05.07.2007	KR 10-2008-0083647 A CN 101346665 A TW 200741333 A	
JP	2007-199434	A	09.08.2007	(ファミリーなし)	
JP	9-211842	A	15.08.1997	US 6075652 A 全文、全図 WO 1996/025677 A1 EP 757262 A1 CN 1146810 A KR 10-1997-0702504 A	
JP	2-235063	A	18.09.1990	(ファミリーなし)	
JP	62-235953	A	16.10.1987	(ファミリーなし)	
JP	58-54869	B2	07.12.1983	(ファミリーなし)	
JP	2000-258894	A	22.09.2000	(ファミリーなし)	