



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113166323 A

(43) 申请公布日 2021. 07. 23

(21) 申请号 201980076795.5

(22) 申请日 2019.11.05

(30) 优先权数据

2018-227711 2018.12.04 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.05.21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2019/043214 2019.11.05

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/116068 JA 2020.06.11

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 片山晃男 汉那慎一 山田悟

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 薛海蛟

(51) Int.Cl.

G08F 212/04 (2006.01)

G03F 7/40 (2006.01)

G06F 3/041 (2006.01)

G06F 3/044 (2006.01)

G08F 220/26 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/039 (2006.01)

G03F 7/20 (2006.01)

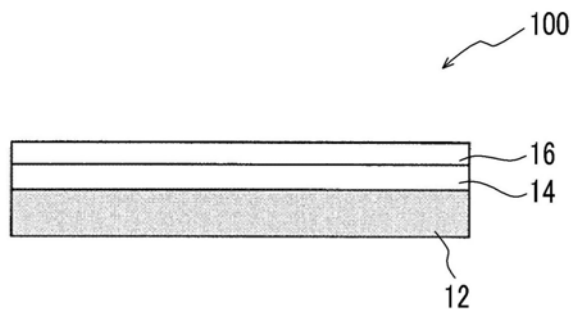
权利要求书2页 说明书38页 附图3页

(54) 发明名称

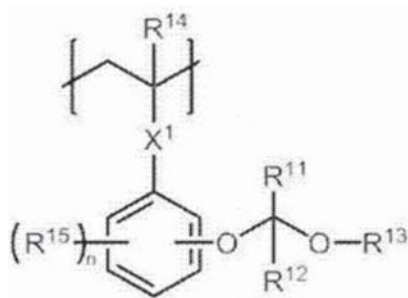
转印材料、树脂图案的制造方法、电路配线
的制造方法及触摸面板的制造方法

(57) 摘要

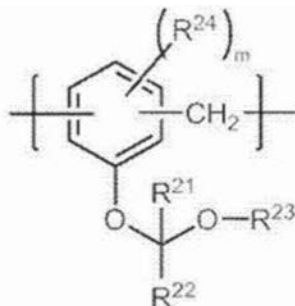
本发明提供一种转印材料及其应用,所述转印材料具有厚度为 $7\mu\text{m}$ ~ $18\mu\text{m}$ 的临时支承体及化学放大正型感光性树脂层,上述临时支承体至少在与设置有上述化学放大正型感光性树脂层的一侧相反的一侧的表面具有凹凸。



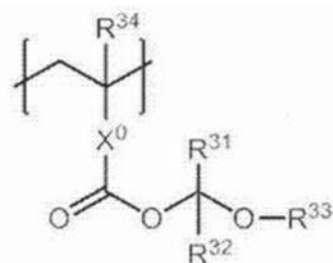
1. 一种转印材料,其具有:
厚度为 $7\mu\text{m}\sim 18\mu\text{m}$ 的临时支承体;及
化学放大正型感光性树脂层,
所述临时支承体至少在与设置有所述化学放大正型感光性树脂层的一侧相反的一侧的表面具有凹凸。
2. 根据权利要求1所述的转印材料,其中,
所述临时支承体包含粒子,并且所述临时支承体的雾度值为0.50%以下。
3. 根据权利要求1或2所述的转印材料,其中,
所述临时支承体仅在与设置有所述化学放大正型感光性树脂层的一侧相反的一侧的表面具有凹凸。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的转印材料,其具有含有水溶性树脂的中间层,所述中间层与所述化学放大正型感光性树脂层接触而设置在所述临时支承体与所述化学放大正型感光性树脂层之间。
5. 根据权利要求4所述的转印材料,其中,
所述中间层的厚度为 $0.1\mu\text{m}\sim 3.0\mu\text{m}$ 。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的转印材料,其中,
所述化学放大正型感光性树脂层含有聚合物及产酸剂,所述聚合物包含具有酸基被酸分解性基团保护的基团的结构单元。
7. 根据权利要求6所述的转印材料,其中,
所述包含具有酸基被酸分解性基团保护的基团的结构单元的聚合物是包含选自由以式A1表示的结构单元、以式A2表示的结构单元及以式A3表示的结构单元组成的组中的至少一种结构单元的聚合物,



式A1



式A2



式A3

式A1中, R^{11} 及 R^{12} 分别独立地表示氢原子、烷基或芳基,至少 R^{11} 及 R^{12} 中的任一个为烷基或芳基, R^{13} 表示烷基或芳基,任选 R^{11} 或 R^{12} 与 R^{13} 连结而形成环状醚, R^{14} 表示氢原子或甲基, X^1 表示单键或二价的连结基团, R^{15} 表示取代基, n 表示0~4的整数,

式A2中, R^{21} 及 R^{22} 分别独立地表示氢原子、烷基或芳基,至少 R^{21} 及 R^{22} 中的任一个为烷基或芳基, R^{23} 表示烷基或芳基,任选 R^{21} 或 R^{22} 与 R^{23} 连结而形成环状醚, R^{24} 分别独立地表示羟基、卤原子、烷基、烷氧基、烯基、芳基、芳烷基、烷氧基羰基、羟基烷基、芳基羰基、芳氧基羰基或环烷基, m 表示0~3的整数,

式A3中, R^{31} 及 R^{32} 分别独立地表示氢原子、烷基或芳基,至少 R^{31} 及 R^{32} 中的任一个为烷基或芳基, R^{33} 表示烷基或芳基,任选 R^{31} 或 R^{32} 与 R^{33} 连结而形成环状醚, R^{34} 表示氢原子或甲基, X^0

表示单键或二价的连结基团。

8. 一种树脂图案的制造方法,其包括:

使基板及权利要求1~7中任一项所述的转印材料中的化学放大正型感光性树脂层接触,而将所述基板与所述转印材料贴合的工序;

将所述贴合的工序后的所述转印材料中的化学放大正型感光性树脂层隔着所述临时支承体进行图案曝光的工序;及

对所述图案曝光的工序后的所述化学放大正型感光性树脂层进行显影来形成树脂图案的工序。

9. 一种电路配线的制造方法,其包括:

使具有导电层的基板及权利要求1~7中任一项所述的转印材料中的化学放大正型感光性树脂层接触,而将所述基板与所述转印材料贴合的工序;

将所述贴合的工序后的所述转印材料中的化学放大正型感光性树脂层隔着所述临时支承体进行图案曝光的工序;

对所述图案曝光的工序后的所述化学放大正型感光性树脂层进行显影来形成树脂图案的工序;

对在未形成所述树脂图案的区域中露出的所述导电层进行蚀刻的工序;及

去除所述蚀刻的工序后的所述树脂图案的工序。

10. 一种触摸面板的制造方法,其包括:

使具有导电层的基板及权利要求1~7中任一项所述的转印材料中的化学放大正型感光性树脂层接触,而将所述基板与所述转印材料贴合的工序;

将所述贴合的工序后的所述转印材料中的化学放大正型感光性树脂层隔着所述临时支承体进行图案曝光的工序;

对所述图案曝光的工序后的所述化学放大正型感光性树脂层进行显影来形成树脂图案的工序;

对在未形成所述树脂图案的区域中露出的所述导电层进行蚀刻的工序;及

去除所述蚀刻的工序后的所述树脂图案的工序。

转印材料、树脂图案的制造方法、电路配线的制造方法及触摸面板的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种转印材料、树脂图案的制造方法、电路配线的制造方法及触摸面板的制造方法。

背景技术

[0002] 触摸面板等中的电路配线的形成中利用的光刻中,从减少工序数量、感光层的厚度的均匀化等的理由出发,正在研究使用感光性的转印材料。作为感光性的转印材料,通常,使用具有临时支承体和感光层的转印材料。感光层大致分为在显影后残留曝光部分的负型和在显影后残留未曝光部分的正型。在使用转印材料的光刻中,将设置于基板上的转印材料的感光层,例如,隔着掩模(也称为“光掩模”。以下相同。)以图案状进行曝光(以下,称为“图案曝光”。),接着,通过进行显影,能够形成所希望的图案。

[0003] 作为能够用于光刻的转印材料,例如,在日本特开2010-072589号公报中公开有一种在厚度 $12\mu\text{m}$ 以上且 $40\mu\text{m}$ 以下的临时支承体上,直接或仅隔着中间层具有 110°C 中的熔融粘度为 $10000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上且 $30000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下的感光性树脂层的感光性转印材料。

[0004] 并且,在日本特开2017-078852号公报中公开有一种在临时支承体上具有抗蚀剂层的正型干膜抗蚀剂,且上述临时支承体的总光线雾度为 0.3% 以下的干膜抗蚀剂。

发明内容

[0005] 发明要解决的技术课题

[0006] 在使用转印材料的光刻中,为了防止曝光时使用的掩模的污染等,有时在曝光前,不从转印材料剥离临时支承体,而是隔着临时支承体对感光层进行曝光。另一方面,若隔着临时支承体对感光层进行曝光,则能够引起如下问题,即,由于因临时支承体引起的光的扩散,导致所得到的图案的线性降低。因此,例如在日本特开2017-078852号公报中,通过使用低雾度的临时支承体,降低了临时支承体中的光扩散。

[0007] 然而,随着电路配线的微细化及高精细化的发展,当隔着临时支承体对感光层进行曝光的情况下,有时会引起如下问题,即,随着从曝光后到下一工序(例如,显影)为止的静置时间的经过,所得到的图案的线宽比设计值更细(称为“Post Exposure Delay:接触后延迟”。以下,称为“PED”)。关于PED,在各种感光层中,将化学放大正型的感光层隔着临时支承体进行曝光的情况下,有变显著的倾向。认为在经曝光的化学放大正型的感光层中,由曝光产生的酸连锁引起感光层的极性变化。因此,认为化学放大正型的感光层特别容易受到从曝光后到下一工序为止的静置时间的影响。其结果,电路配线尺寸依赖于PED而较大变化,有可能产生尺寸偏差。随着电路配线的高精细化,作为PED的对策技术,要求效果更高的技术。

[0008] 本发明是鉴于上述情况而完成的。

[0009] 本发明的一方式的目的在于提供一种转印材料,其能够降低随着曝光后的静置时

间的经过而产生的图案的线宽的变化量。

[0010] 本发明的另一方式的目的在于提供一种树脂图案的制造方法,其降低了随着曝光后的静置时间的经过而产生的图案的线宽的变化量。

[0011] 本发明的另一方式的目的在于提供一种电路配线的制造方法,其降低了随着曝光后的静置时间的经过而产生的图案的线宽的变化量。

[0012] 本发明的另一方式的目的在于提供一种触摸面板的制造方法,其降低了随着曝光后的静置时间的经过而产生的图案的线宽的变化量。

[0013] 用于解决技术课题的手段

[0014] 在用于解决上述课题的方案中包含以下方式。

[0015] <1>一种转印材料,其具有厚度为 $7\mu\text{m}\sim 18\mu\text{m}$ 的临时支承体及化学放大正型感光性树脂层,上述临时支承体至少在与设置有上述化学放大正型感光性树脂层的一侧相反的一侧的表面具有凹凸。

[0016] <2>根据<1>所述的转印材料,其中,上述临时支承体包含粒子,且上述临时支承体的雾度值为0.50%以下。

[0017] <3>根据<1>或<2>所述的转印材料,其中,上述临时支承体仅在与设置有上述化学放大正型感光性树脂层的一侧相反的一侧的表面具有凹凸。

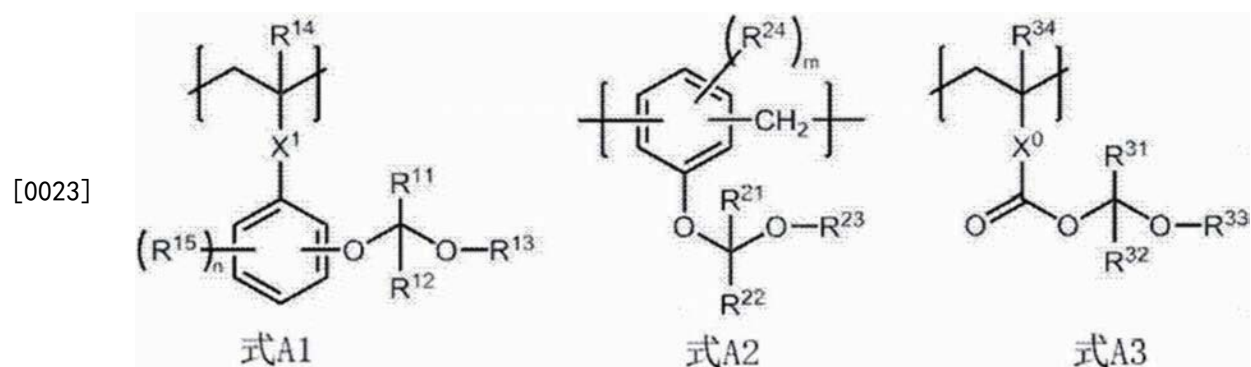
[0018] <4>根据<1>~<3>中任一项所述的转印材料,其具有含有水溶性树脂的中间层,所述中间层与上述化学放大正型感光性树脂层接触而设置在所述临时支承体与上述化学放大正型感光性树脂层之间。

[0019] <5>根据<4>所述的转印材料,其中,上述中间层的厚度为 $0.1\mu\text{m}\sim 3.0\mu\text{m}$ 。

[0020] <6>根据<1>~<5>中任一项所述的转印材料,其中,上述化学放大正型感光性树脂层含有聚合物及产酸剂,所述聚合物包含具有酸基被酸分解性基团保护的基团的结构单元。

[0021] <7>根据<1>~<6>中任一项所述的转印材料,其中,包含具有上述酸基被酸分解性基团保护的基团的结构单元的聚合物是包含选自以式A1表示的结构单元、以式A2表示的结构单元及以式A3表示的结构单元组成的组中的至少一种结构单元的聚合物。

[0022] [化学式1]



[0024] 式A1中, R^{11} 及 R^{12} 分别独立地表示氢原子、烷基或芳基,至少 R^{11} 及 R^{12} 中的任一个为烷基或芳基, R^{13} 表示烷基或芳基, R^{11} 或 R^{12} 与 R^{13} 可以连结而形成环状醚, R^{14} 表示氢原子或甲基, X^1 表示单键或二价的连结基团, R^{15} 表示取代基, n 表示0~4的整数。

[0025] 式A2中, R^{21} 及 R^{22} 分别独立地表示氢原子、烷基或芳基,至少 R^{21} 及 R^{22} 中的任一个为

烷基或芳基, R^{23} 表示烷基或芳基, R^{21} 或 R^{22} 与 R^{23} 可以连结而形成环状醚, R^{24} 分别独立地表示羟基、卤原子、烷基、烷氧基、烯基、芳基、芳烷基、烷氧基羰基、羟基烷基、芳基羰基、芳氧基羰基或环烷基, m 表示 0~3 的整数。

[0026] 式 A3 中, R^{31} 及 R^{32} 分别独立地表示氢原子、烷基或芳基, 至少 R^{31} 及 R^{32} 中的任一个为烷基或芳基, R^{33} 表示烷基或芳基, R^{31} 或 R^{32} 与 R^{33} 可以连结而形成环状醚, R^{34} 表示氢原子或甲基, X^0 表示单键或二价的连结基团。

[0027] <8>一种树脂图案的制造方法, 其包括: 使基板及<1>~<7>中任一项所述的转印材料中的化学放大正型感光性树脂层接触, 而将上述基板与上述转印材料贴合的工序; 将上述贴合的工序后的上述转印材料中的化学放大正型感光性树脂层隔着上述临时支承体进行图案曝光的工序; 及对上述图案曝光的工序后的上述化学放大正型感光性树脂层进行显影来形成树脂图案的工序。

[0028] <9>一种电路配线的制造方法, 其包括: 使具有导电层的基板及<1>~<7>中任一项所述的转印材料中的化学放大正型感光性树脂层接触, 将上述基板与上述转印材料贴合的工序; 将上述贴合的工序后的上述转印材料中的化学放大正型感光性树脂层隔着上述临时支承体进行图案曝光的工序; 对上述图案曝光的工序后的上述化学放大正型感光性树脂层进行显影来形成树脂图案的工序; 对在未形成上述树脂图案的区域中露出的上述导电层进行蚀刻的工序; 及去除上述蚀刻的工序后的上述树脂图案的工序。

[0029] <10>一种触摸面板的制造方法, 其包括: 使具有导电层的基板及<1>~<7>中任一项所述的转印材料中的化学放大正型感光性树脂层接触, 而将上述基板与上述转印材料贴合的工序; 将上述贴合的工序后的上述转印材料中的化学放大正型感光性树脂层隔着上述临时支承体进行图案曝光的工序; 对上述图案曝光的工序后的上述化学放大正型感光性树脂层进行显影来形成树脂图案的工序; 对在未形成上述树脂图案的区域中露出的上述导电层进行蚀刻的工序; 及去除上述蚀刻的工序后的上述树脂图案的工序。

[0030] 发明效果

[0031] 根据本发明的一方式, 能够提供一种转印材料, 其能够降低随着曝光后的静置时间的经过而产生的图案的线宽的变化量。

[0032] 根据本发明的另一方式, 能够提供一种树脂图案的制造方法, 其降低了随着曝光后的静置时间的经过而产生的图案的线宽的变化量。

[0033] 根据本发明的另一方式, 能够提供一种电路配线的制造方法, 其降低了随着曝光后的静置时间的经过而产生的图案的线宽的变化量。

[0034] 根据本发明的另一方式, 能够提供一种触摸面板的制造方法, 其降低了随着曝光后的静置时间的经过而产生的图案的线宽的变化量。

附图说明

[0035] 图1是表示本发明所涉及的转印材料的层结构的一例的示意图。

[0036] 图2是表示本发明所涉及的树脂图案的制造方法及电路配线的制造方法的一例的示意图。

[0037] 图3是表示图案A的示意图。

具体实施方式

[0038] 以下,对本发明的实施方式进行详细说明。另外,本发明不受以下的实施方式的任何限制,在本发明的目的的范围内,能够加以适当变更而进行实施。

[0039] 在本发明中,使用“~”表示的数值范围是指将“~”前后所记载的数值作为下限值及上限值而包含的范围。在本发明中阶段性地记载的数值范围中,在某一数值范围中记载的上限值或下限值可以替换为其他阶段性地记载的数值范围的上限值或下限值。并且,在本发明中记载的数值范围中,在某一数值范围中记载的上限值或下限值可以替换为实施例中示出的值。

[0040] 在本发明中,“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸及甲基丙烯酸这两者或者任意一种,“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯这两者或者任意一种。

[0041] 在本发明中,关于组合物中的各成分的量,在组合物中存在多个相当于各成分的物质,只要没有特别指定,则表示组合物中存在的多个物质的总量。

[0042] 在本发明中,“工序”这一术语不仅包括独立的工序,即使在无法与其他工序明确区分的情况下,只要达成工序的所期望的目的,则也包含在本术语中。

[0043] 本发明中的基团(原子团)的标记中,未标注经取代及未经取代的标记包含不具有取代基的基团及具有取代基的基团。例如,“烷基”是指不仅包含不具有取代基的烷基(未经取代的烷基),还包含具有取代基的烷基(经取代的烷基)。

[0044] 在本发明中,“质量%”和“重量%”的含义相同,“质量份”和“重量份”的含义相同。

[0045] 在本发明中,两个以上的优选方式的组合为更优选的方式。

[0046] 在本发明中,化学结构式有时也以省略了氢原子的简略结构式记载。

[0047] <转印材料>

[0048] 本发明所涉及的转印材料,其具有厚度为 $7\mu\text{m}\sim 18\mu\text{m}$ 的临时支承体及化学放大正型感光性树脂层(以下,有时称为“感光性树脂层”。),上述临时支承体至少在与设置有上述化学放大正型感光性树脂层的一侧相反的一侧的表面具有凹凸。

[0049] 本发明所涉及的转印材料能够降低随着曝光后的静置时间的经过而产生的图案的线宽的变化量。本发明所涉及的转印材料发挥上述效果的原因尚不明确,但推断为如下。

[0050] 关于PED,认为是在比图案的设计尺寸更宽的区域不可避免的形成的化学放大正型感光性树脂层的曝光部(以下,称为“不可避免的曝光部”。)中,随着曝光后的静置时间的经过,进行酸的扩散及酸催化剂反应而产生的。若隔着临时支承体对感光性树脂层进行图案曝光,则从光源照射的光通过临时支承体到达感光性树脂层。并且,例如,当使用掩模对感光性树脂层进行图案曝光的情况下,在掩模与感光性树脂层之间,存在相当于临时支承体的厚度的间隔。因此,当隔着临时支承体对感光性树脂层进行曝光的情况下,由于由临时支承体引起的光的扩散、衍射等,容易形成不可避免的曝光部。由于在不可避免的曝光部进行酸的扩散及酸催化剂反应,因此,随着曝光后的静置时间的经过,感光性树脂层的极性变化能够以指数函数的方式发生。因此,当使用化学放大正型感光性树脂层作为感光层的情况下,认为由于不可避免的曝光部的形成而容易引起PED。

[0051] 在日本特开2010-072589号公报及日本特开2017-078852号公报中记载的以往的技术中,未对临时支承体的厚度与PED的关系进行研究,因此认为难以从根本上避免不可避免的曝光部的形成。

[0052] 另一方面,本发明所涉及的转印材料具有厚度为 $7\mu\text{m}\sim 18\mu\text{m}$ 的临时支承体及化学放大正型感光性树脂层,因此掩模与感光性树脂层的距离变小,即使在隔着临时支承体对感光性树脂层进行曝光的情况下,也能够抑制不可避免的曝光部的形成。因此,认为本发明所涉及的转印材料能够降低随着曝光后的静置时间的经过而产生的图案的线宽的变化量。并且,本发明所涉及的转印材料具有至少在与设置有化学放大正型感光性树脂层的一侧相反的一侧的表面具有凹凸的临时支承体,由此临时支承体的表面滑动性提高。因此,能够在接触掩模与临时支承体的表面的状态下,使彼此滑动来进行掩模对准,适于使掩模与临时支承体的表面接触来进行曝光的所谓接触曝光。接触曝光能够进一步缩小掩模与感光性树脂层的距离,因此能够降低随着曝光后的静置时间的经过而产生的图案的线宽的变化量。

[0053] 以下,对本发明所涉及的转印材料的实施方式进行详细说明。

[0054] 关于本发明所涉及的转印材料的一例,参考附图进行说明。图1示意性表示本发明所涉及的转印材料的层结构的一例。例如,图1所示的转印材料100具有临时支承体12、化学放大正型感光性树脂层14、保护膜16。化学放大正型感光性树脂层14优选含有聚合物和光产酸剂,所述聚合物包含具有酸基被酸分解性基团保护的基团的结构单元。

[0055] [临时支承体]

[0056] 本发明所涉及的转印材料具有厚度为 $7\mu\text{m}\sim 18\mu\text{m}$ 的临时支承体。并且,本发明中的临时支承体至少在与设置有化学放大正型感光性树脂层的一侧相反的一侧的表面具有凹凸。本发明所涉及的转印材料的厚度为 $7\mu\text{m}\sim 18\mu\text{m}$,且具有至少在与设置有化学放大正型感光性树脂层的一侧相反的一侧的表面具有凹凸的临时支承体,由此能够抑制隔着临时支承体对化学放大正型感光性树脂层进行曝光的情况下的不可避免的曝光部的形成,因此能够降低随着曝光后的静置时间的经过而产生的图案的线宽的变化量(以下,有时简称为“线宽变化量”)。

[0057] 临时支承体的厚度为 $18\mu\text{m}$ 以下,优选为 $16\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $14\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $12\mu\text{m}$ 以下。通过将临时支承体的厚度的上限值调节在上述数值范围内,能够降低线宽变化量。

[0058] 临时支承体的厚度为 $7\mu\text{m}$ 以上,优选为 $8\mu\text{m}$ 以上。通过将临时支承体的厚度的下限值调节在在上述数值范围内,能够提高临时支承体的操作性。

[0059] 临时支承体的厚度能够通过以下的方法进行测定。

[0060] 在临时支承体的厚度方向的截面观察图像中,求出在随机选择的10处测定的临时支承体的厚度的算术平均值,并将所得到的值设为临时支承体的厚度。关于临时支承体的厚度方向的截面观察图像,能够使用扫描型电子显微镜(SEM)或激光显微镜来得到。

[0061] 临时支承体至少在与设置有化学放大正型感光性树脂层的一侧相反的一侧的表面具有凹凸。从线宽变化量降低的观点考虑,临时支承体优选仅在与设置有化学放大正型感光性树脂层的一侧相反的一侧的表面具有凹凸。在本发明中,“在表面具有凹凸”具体而言是指,表面粗糙度 R_a 为 $0.002\mu\text{m}$ 以上。

[0062] 从线宽变化量降低的观点考虑,具有凹凸的一侧的临时支承体的表面粗糙度 R_a 优选为 $0.005\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$,更优选为 $0.01\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$,进一步优选为 $0.04\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ 。从抑制曝光中的光散射的观点考虑,具有凹凸的一侧的临时支承体的表面粗糙度 R_a 优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以下。

[0063] 临时支承体的表面粗糙度 R_a 能够通过以下的方法进行测定。

[0064] 关于临时支承体的测定面,使用三维光学轮廓仪(New View7300、Zygo Corporation制),在以下的条件下,得到临时支承体的表面轮廓。另外,在测定及分析软件中,使用MetroPro ver8.3.2的Microscope Application。接着,用上述分析软件(MetroPro ver8.3.2-Microscope Application)显示Surface Map画面,在Surface Map画面中得到直方图数据。根据所得到的直方图数据,计算算术平均粗糙度,将所得到的值设为表面粗糙度Ra。

[0065] (测定条件)

[0066] 物镜:50倍

[0067] 变焦:0.5倍

[0068] 测定区域:1.00mm×1.00mm

[0069] (分析条件)

[0070] 移除:平面

[0071] 滤光器:关闭

[0072] 滤光器类型:平均

[0073] 移除峰值:打开

[0074] 峰值高度(xRMS):7.5

[0075] 作为临时支承体,例如可以举出玻璃基材、树脂膜等。在上述中,作为临时支承体,从强度、挠性等的观点考虑,优选为树脂膜。并且,当临时支承体具有多层结构的情况下,可以使用上述的玻璃基材、树脂膜等作为基材。

[0076] 作为树脂膜中含有的树脂,例如,可以举出环烯烃聚合物、聚对苯二甲酸乙二酯、三乙酸纤维素、聚苯乙烯、聚碳酸酯等。在上述中,作为树脂膜所含有的树脂,从光学特性、耐溶剂性及耐热性的观点考虑,优选为聚对苯二甲酸乙二酯。

[0077] 作为树脂膜,可以举出环烯烃聚合物膜、聚对苯二甲酸乙二酯膜、三乙酸纤维素膜、聚苯乙烯膜、聚碳酸酯膜等。在上述中,从光学特性、耐溶剂性及耐热性的观点考虑,树脂膜优选为聚对苯二甲酸乙二酯膜。

[0078] 作为树脂膜的市售品,例如,可以举出Lumirror(注册商标。以下相同。)12QS62、Lumirror16QS62(均为TORAY INDUSTRIES,INC.制)等。

[0079] 临时支承体优选包含粒子。通过临时支承体包含粒子,能够在临时支承体的表面形成凹凸,因此本发明所涉及的转印材料适合于能够高分辨率化的接触曝光。作为临时支承体所含的粒子,例如,可以举出有机粒子、无机粒子等。

[0080] 在这里所说的“包含粒子”是指,例如,可以是粒子分散在临时支承体中的状态,并且,也可以是在临时支承体上另外形成包含粒子的层,并作为与临时支承体一体化的膜进行处理的状态,并且,也可以是它们的组合。这些实施方式能够根据临时支承体的材质、厚度等其他要求特性进行选择。

[0081] 作为有机粒子,例如,可以举出丙烯酸树脂粒子、聚酯粒子、聚氨酯粒子、聚碳酸酯粒子、聚烯烃粒子、聚苯乙烯粒子等的有机树脂粒子等。

[0082] 作为无机粒子,例如,可以举出氧化硅(二氧化硅)粒子、氧化钛(二氧化钛)粒子、氧化锆(zirconia)粒子、氧化镁(magnesia)粒子、氧化铝(alumina)粒子等。

[0083] 在上述中,从光学特性的观点考虑,临时支承体所含的粒子优选为无机粒子,更优

选为氧化硅(二氧化硅)粒子。

[0084] 从降低线宽变化量的观点考虑,临时支承体的雾度值优选为0.50%以下,更优选为0.45%以下,尤其优选为0.35%以下。临时支承体的雾度值的下限没有限制。关于临时支承体的雾度值,例如,在0%以上的范围内适当决定即可。关于临时支承体的雾度值,能够使用雾度计,通过基于JIS K7136:2000的方法进行测定。

[0085] 在上述中,作为临时支承体,优选包含粒子,且雾度值为0.50%以下的临时支承体。通过使用包含粒子,且雾度值为0.50%以下的临时支承体,能够在临时支承体的表面形成凹凸,并且,能够降低包含粒子的临时支承体中的光扩散,因此能够降低线宽变化量。

[0086] 临时支承体可以是仅由一层构成的单层结构,也可以是包含两层以上的多层结构。并且,临时支承体可以包含基材和在上述基材的至少一个表面上包含上述粒子的层。作为基材,例如,能够适用已叙述的玻璃基材、树脂膜等。

[0087] 作为临时支承体的制造方法,没有限制,能够适当适用公知的制造方法。当临时支承体为树脂膜的情况下,例如,能够通过挤出成型等的公知的制造方法来制造树脂膜。并且,也可以根据需要,通过拉伸(例如,双轴拉伸)等调节临时支承体的厚度。

[0088] [化学放大正型感光性树脂层]

[0089] 本发明所涉及的转印材料具有化学放大正型感光性树脂层。通过本发明所涉及的转印材料具有化学放大正型感光性树脂层,能够提高曝光中的灵敏度。

[0090] 作为化学放大正型感光性树脂层,没有限制,能够适用公知的化学放大正型感光性树脂层。从灵敏度、分辨率及去除性的观点考虑,化学放大正型感光性树脂层优选含有酸分解性树脂,更优选含有聚合物和光产酸剂,所述聚合物包含具有酸基被酸分解性基团保护的基团的结构单元。作为酸分解性树脂,只要是分子结构的一部分能够通过与其酸的作用而分解的树脂,则没有限制,例如,可以举出包含具有后述的酸基被酸分解性基团保护的基团的结构单元的聚合物等。

[0091] 当使用后述的鎔盐、𧀂磺酸酯化合物等光产酸剂的情况下,感应于活性射线(也称为活化光线。)而产生的酸,在上述聚合物中的酸基被酸分解性基团保护的基团中的脱保护反应中,作为催化剂而发挥作用。在一个光量子的作用下产生的酸有助于多数的脱保护反应,因此量子产率超过1,例如,成为如10的平方那样的大值,作为所谓的化学放大的结果,可以得到高灵敏度。另一方面,使用醌二叠氮化物作为感应于活性射线的光产酸剂的情况下,通过逐次型光化学反应而产生羧基,但其量子产率必须为1以下,不属于化学放大型。

[0092] 化学放大正型感光性树脂层除了含有包含具有酸基被酸分解性基团保护的基团的结构单元的聚合物以外,还可以含有后述其他聚合物。在本发明中,将包含具有酸基被酸分解性基团保护的基团的结构单元的聚合物及其他聚合物统称为“聚合物成分”。

[0093] [包含具有酸基被酸分解性基团保护的基团的结构单元的聚合物:聚合物A]

[0094] 化学放大正型感光性树脂层优选含有包含具有酸基被酸分解性基团保护的基团的结构单元(以下,有时称为“结构单元A”。)的聚合物(以下,有时称为“聚合物A”。)。结构单元A中的酸基被酸分解性基团保护的基团在由曝光产生的酸的作用下转换为酸基。因此,增加经曝光的化学放大正型感光性树脂层在显影液中的溶解性。

[0095] 聚合物A优选为加成聚合型的树脂,更优选为包含来源于(甲基)丙烯酸或其酯的结构单元的聚合物。聚合物A也可以包含来源于(甲基)丙烯酸或其酯的结构单元以外的结

构单元(例如,来源于苯乙烯的结构单元、来源于乙烯基化合物的结构单元等)。

[0096] (具有酸基被酸分解性基团保护的基团的结构单元:结构单元A)

[0097] 聚合物A含有具有酸基被酸分解性基团保护的基团的结构单元。

[0098] 在本发明中,“酸基被酸分解性基团保护的基团”是指,具有酸基被酸分解性基团保护的结构的基团。酸基被酸分解性基团保护的基团能够在酸的作用下转换为酸基。

[0099] 在本发明中,“酸基”是指pKa为12以下的质子解离性基。作为酸基,能够适用羧基、酚性羟基等公知的酸基。酸基优选为羧基、或酚性羟基。

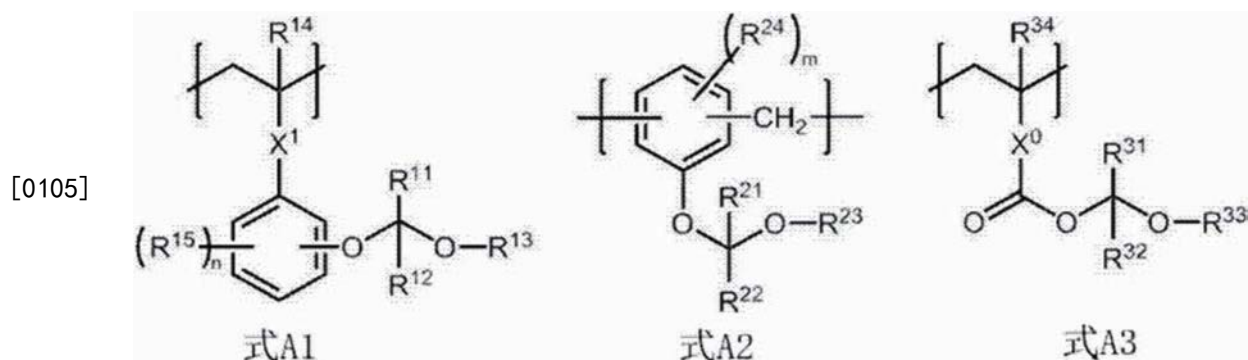
[0100] 作为酸分解性基团,没有限制,能够适用公知的酸分解性基团。作为酸分解性基团,例如,可以举出能够以缩醛形式保护酸基的酸分解性基团(例如,四氢吡喃基、四氢呋喃基、乙氧基乙基)、能够以酯形式保护酸基的酸分解性基团(例如,叔丁基)等。

[0101] 作为酸基被酸分解性基团保护的基团,能够使用比较更容易被酸分解的基团(例如,后述的以式A3表示的结构单元所含的酯基、四氢吡喃酯基、四氢呋喃酯基等缩醛系官能团)、比较更难以被酸分解的基团(例如,叔丁酯基等叔烷基酯基、碳酸叔丁酯基等碳酸三级烷基酯基)等。

[0102] 在上述中,酸基被酸分解性基团保护的基团优选为具有以缩醛形式保护羧基或酚性羟基的结构的基团。

[0103] 从灵敏度及分辨率的观点考虑,结构单元A优选为选自由以式A1表示的结构单元、以式A2表示的结构单元及以式A3表示的结构单元组成的组中的至少一种结构单元,更优选为选自由以式A1表示的结构单元及以式A3表示的结构单元组成的组中的至少一种结构单元,尤其优选为选自由后述的以式A1-2表示的结构单元及后述的以式A3-3表示的结构单元组成的组中的至少一种结构单元。以式A1表示的结构单元及以式A2表示的结构单元是具有酚性羟基被酸分解性基团保护的基团的结构单元。以式A3表示的结构单元是具有羧基被酸分解性基团保护的基团的结构单元。

[0104] [化学式2]



[0106] 式A1中, R^{11} 及 R^{12} 分别独立地表示氢原子、烷基或芳基,至少 R^{11} 及 R^{12} 中的任一个为烷基或芳基, R^{13} 表示烷基或芳基, R^{11} 或 R^{12} 与 R^{13} 可以连结而形成环状醚, R^{14} 表示氢原子或甲基, X^1 表示单键或二价的连结基团, R^{15} 表示取代基, n 表示0~4的整数。

[0107] 式A2中, R^{21} 及 R^{22} 分别独立地表示氢原子、烷基或芳基,至少 R^{21} 及 R^{22} 中的任一个为烷基或芳基, R^{23} 表示烷基或芳基, R^{21} 或 R^{22} 与 R^{23} 可以连结而形成环状醚, R^{24} 分别独立地表示羟基、卤原子、烷基、烷氧基、烯基、芳基、芳烷基、烷氧基羰基、羟基烷基、芳基羰基、芳氧基羰基或环烷基, m 表示0~3的整数。

[0108] 式A3中, R^{31} 及 R^{32} 分别独立地表示氢原子、烷基或芳基,至少 R^{31} 及 R^{32} 中的任一个为烷基或芳基, R^{33} 表示烷基或芳基, R^{31} 或 R^{32} 与 R^{33} 可以连结而形成环状醚, R^{34} 表示氢原子或甲基, X^0 表示单键或二价的连结基团。

[0109] -以式A1表示的结构单元的优选方式-

[0110] 式A1中, R^{11} 及 R^{12} 分别独立地表示氢原子、烷基或芳基,至少 R^{11} 及 R^{12} 中的任一个是烷基或芳基。烷基优选为碳原子数1~10的烷基。芳基优选为苯基。在上述中, R^{11} 及 R^{12} 分别独立地优选为氢原子或碳原子数1~4的烷基。

[0111] 式A1中, R^{13} 优选为碳原子数1~10的烷基,更优选为碳原子数1~6的烷基。

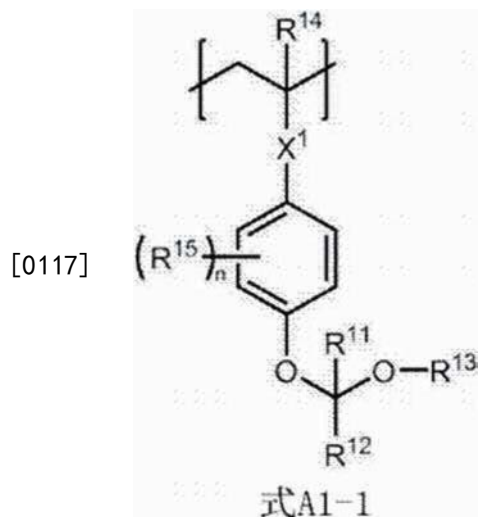
[0112] 式A1中, R^{11} 、 R^{12} 及 R^{13} 中的烷基及芳基可以具有取代基。

[0113] 式A1中, 优选 R^{11} 或 R^{12} 与 R^{13} 连结而形成环状醚。环状醚的环员数优选为5或6,更优选为5。

[0114] 式A1中, X^1 优选为单键、亚烷基、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^N$ 、 $-O-$ 或它们的组合,更优选为单键。亚烷基可以是直链状,可以具有支链,也可以具有环状结构,还可以具有取代基。亚烷基的碳原子数优选为1~10,更优选为1~4。 X^1 包含 $-C(=O)O-$ 的情况下,优选 $-C(=O)O-$ 所含的碳原子与 R^{14} 所键合的碳原子直接键合的方式。 X^1 包含 $-C(=O)NR^N$ 的情况下,优选 $-C(=O)NR^N$ 所含的碳原子与 R^{14} 所键合的碳原子直接键合的方式。 R^N 表示烷基或氢原子,优选为碳原子数1~4的烷基或氢原子,更优选为氢原子。

[0115] 式A1中,从酸保护基的空间位阻效应的观点考虑,包含 R^{11} 、 R^{12} 及 R^{13} 的基团与 X^1 优选在对位彼此键合。即,以式A1表示的结构单元优选为以下述式A1-1表示的结构单元。式A1-1中的 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 X^1 及n分别与式A1中的 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 X^1 及n的含义相同。

[0116] [化学式3]



[0118] 式A1中, R^{15} 优选为烷基或卤原子。烷基的碳原子数优选为1~10,更优选为1~4。

[0119] 式A1中, n优选为0或1,更优选为0。

[0120] 式A1中,从能够进一步降低聚合物A的玻璃化转变温度(T_g)的观点考虑, R^{14} 优选为氢原子。

[0121] 更具体而言,相对于聚合物A所含的结构单元A的总含量,式A1中的 R^{14} 为氢原子的结构单元的含量优选为20质量%以上。

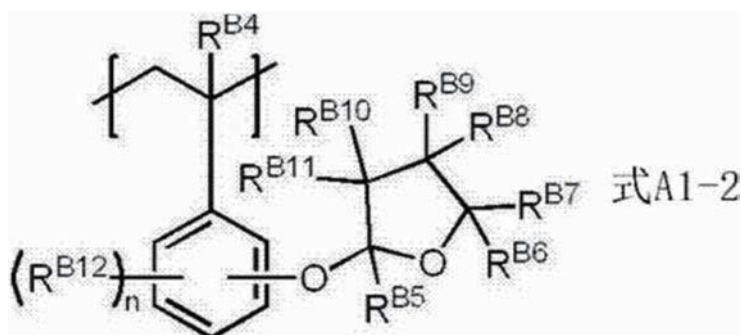
[0122] 另外,结构单元A中的、式A1中的 R^{14} 为氢原子的结构单元的含量能够通过由 ^{13}C -核

磁共振谱 (NMR) 测定利用常规方法计算出的峰强度的强度比进行确认。

[0123] 在以式A1表示的结构单元的中,从抑制图案形状的变形的观点考虑,更优选以下述式A1-2表示的结构单元。

[0124] [化学式4]

[0125]



[0126] 式A1-2中, R^{B4} 表示氢原子或甲基, $R^{B5} \sim R^{B11}$ 分别独立地表示氢原子或碳原子数1~4的烷基, R^{B12} 表示取代基, n 表示0~4的整数。

[0127] 式A1-2中, R^{B4} 优选为氢原子。

[0128] 式A1-2中, $R^{B5} \sim R^{B11}$ 优选为氢原子。

[0129] 式A1-2, R^{B12} 优选为烷基或卤原子。烷基的碳原子数优选为1~10,更优选为1~4。

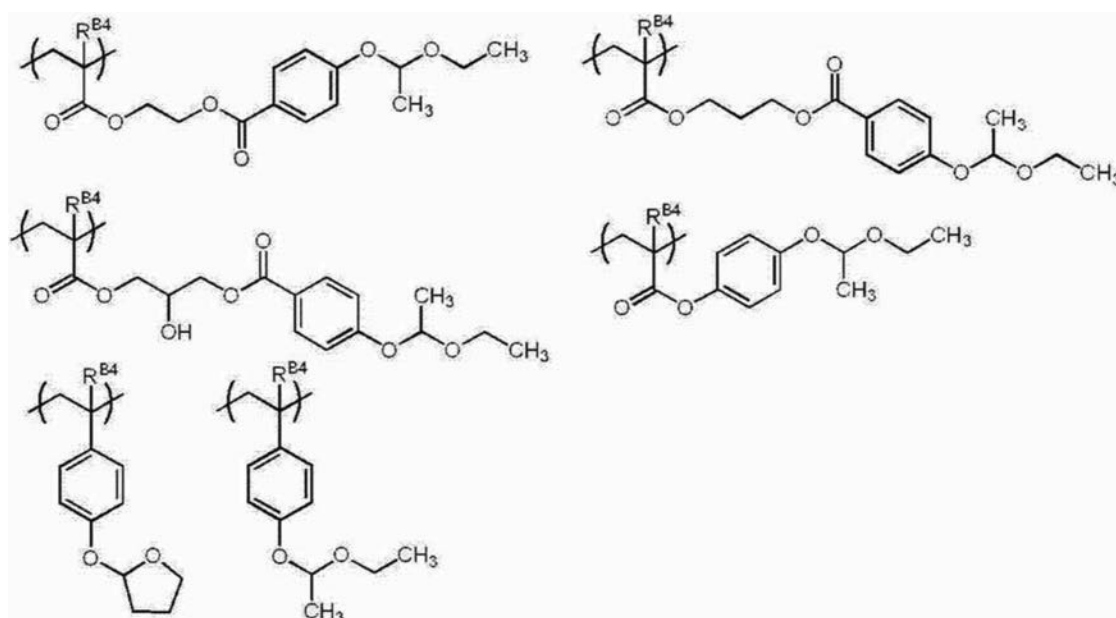
[0130] 式A1-2中, n 优选为0或1,更优选为0。

[0131] 式A1-2中,从酸保护基的空间位阻效应的观点考虑,包含 $R^{B5} \sim R^{B11}$ 的基团与 R^{B4} 所键合的碳原子优选在对位彼此键合。

[0132] 作为以式A1表示的结构单元的优选的具体例,能够例示下述的结构单元。另外,下述结构单元中的 R^{B4} 表示氢原子或甲基。

[0133] [化学式5]

[0134]



[0135] -以式A2表示的结构单元的优选方式-

[0136] 式A2中, R^{21} 及 R^{22} 分别独立地表示氢原子、烷基或芳基,至少 R^{21} 及 R^{22} 中的任一个为烷基或芳基。烷基优选为碳原子数1~10的烷基。芳基优选为苯基。在上述中, R^{21} 及 R^{22} 分别

独立地优选为氢原子或碳原子数1~4的烷基,更优选至少一个为氢原子。

[0137] 式A2中, R^{23} 优选为碳原子数1~10的烷基,更优选为碳原子数1~6的烷基。

[0138] 式A2中, R^{21} 、 R^{22} 及 R^{23} 中的烷基及芳基可以具有取代基。

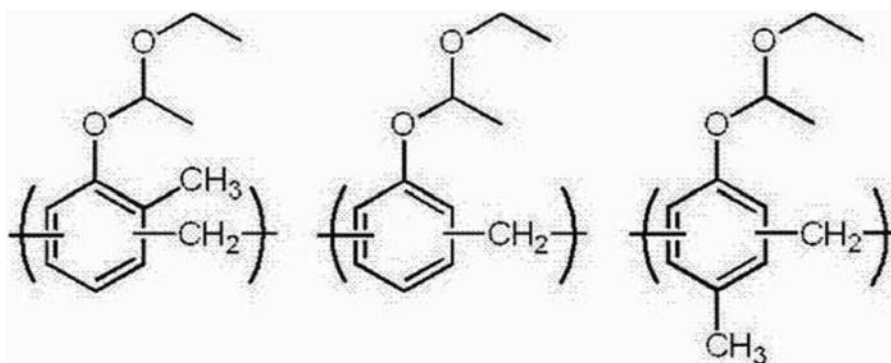
[0139] 式A2中, R^{24} 分别独立地优选为碳原子数1~10的烷基或碳原子数1~10的烷氧基,更优选为碳原子数1~4的烷基。 R^{24} 可以进一步被与 R^{24} 相同的基团取代。

[0140] 式A2中,m优选为1或2,更优选为1。

[0141] 作为以式A2表示的结构单元的优选的具体例,能够例示下述的结构单元。

[0142] [化学式6]

[0143]



[0144] -以式A3表示的结构单元的优选方式-

[0145] 式A3中, R^{31} 及 R^{32} 分别独立地表示氢原子、烷基或芳基,至少 R^{31} 及 R^{32} 中的任一个为烷基或芳基。烷基优选为碳原子数1~10的烷基。芳基优选为苯基。在上述中, R^{31} 及 R^{32} 分别独立地优选为氢原子或碳原子数1~4的烷基。

[0146] 式A3中, R^{33} 优选为碳原子数1~10的烷基,更优选为碳原子数1~6的烷基。

[0147] R^{31} ~ R^{33} 中的烷基及芳基可以具有取代基。

[0148] 式A3中,优选 R^{31} 或 R^{32} 与 R^{33} 连结而形成环状醚。环状醚的环员数优选为5或6,更优选为5。

[0149] 式A3中, X^0 优选为单键或亚芳基,更优选为单键。亚芳基也可以具有取代基。

[0150] 式A3中,从能够进一步降低聚合物A的玻璃化转变温度(T_g)的观点考虑, R^{34} 优选为氢原子。

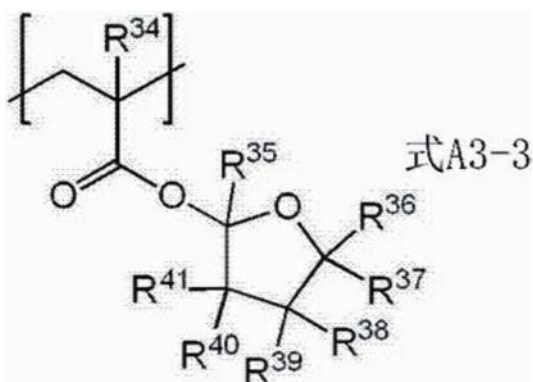
[0151] 更具体而言,相对于聚合物A所含的由A3表示的结构单元的总含量,式A3中的 R^{34} 为氢原子的结构单元的含量优选为20质量%以上。

[0152] 另外,由A3表示的结构单元中的、式A3中的 R^{34} 为氢原子的结构单元的含量能够通过 ^{13}C -核磁共振谱(NMR)测定利用常规方法计算出的峰强度的强度比进行确认。

[0153] 以式A3表示的结构单元的中,从进一步提高图案形成时的灵敏度的观点考虑,更优选为以下述式A3-3表示的结构单元。

[0154] [化学式7]

[0155]



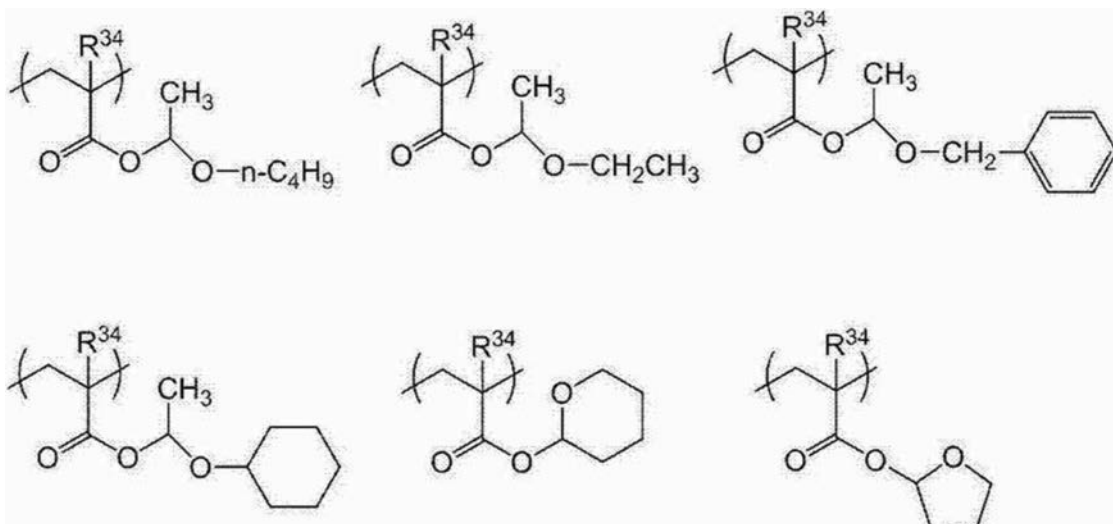
[0156] 式A3-3中, R^{34} 表示氢原子或甲基, $R^{35} \sim R^{41}$ 分别独立地表示氢原子或碳原子数1~4的烷基。

[0157] 式A3-3中, R^{34} 优选为氢原子。

[0158] 式A3-3中, $R^{35} \sim R^{41}$ 优选为氢原子。

[0159] 作为以式A3表示的结构单元的优选的具体例,能够例示下述的结构单元。另外,下述结构单元中的 R^{34} 表示氢原子或甲基。

[0160] [化学式8]



[0161]

[0162] 关于聚合物A所含的结构单元A,可以单独使用一种、也可以组合两种以上而使用。

[0163] 聚合物A中的结构单元A的含量相对于聚合物A的总质量,优选为15质量%以上,更优选为15质量%~90质量%,尤其优选为15质量%~70质量%。

[0164] 聚合物A中的结构单元A的含量能够通过由 ^{13}C -NMR测定利用常规方法计算出的峰强度的强度比进行确认。

[0165] (具有酸基的结构单元:结构单元B)

[0166] 聚合物A优选含有具有酸基的结构单元(以下,有时称为“结构单元B”)。通过聚合物A含有结构单元B,图案形成时的灵敏度变良好,在图案曝光后的显影工序中,容易溶解于碱性的显影液中,能够实现显影时间的缩短。

[0167] 结构单元B中的酸基是 pK_a 为12以下的质子解离性基。从提高灵敏度的观点考虑,酸基的 pK_a 优选为10以下,更优选为6以下。并且,酸基的 pK_a 优选为-5以上。

[0168] 作为结构单元B中的酸基,例如,可以举出羧基、磺酰胺基、膦酸基、磺酸基、酚性羟

基、磺酰亚胺基等。在上述中，酸基优选为选自羧基及酚性羟基组成的组中的至少一种酸基。

[0169] 关于向聚合物A导入结构单元B,能够通过如下方法进行,即,使具有酸基的单体共聚合的方法、或使具有酸酐结构的单体共聚合,并对酸酐进行水解的方法。作为具有酸基的一例即羧基的单体,例如,可以举出丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、马来酸、富马酸、4-羧基苯乙烯等。作为具有酸基的一例即酚性羟基的单体,可以举出对羟基苯乙烯、甲基丙烯酸4-羟基苯酯等。作为具有酸酐结构的单体,例如,可以举出马来酸酐等。

[0170] 结构单元B优选为来源于具有酸基的苯乙烯化合物的结构单元、或来源于具有酸基的乙烯基化合物的结构单元,更优选为来源于具有酚性羟基的苯乙烯化合物的结构单元、或来源于具有羧基的乙烯基化合物的结构单元,进一步优选为来源于具有羧基的乙烯基化合物的结构单元,尤其优选为来源于(甲基)丙烯酸的结构单元。

[0171] 关于结构单元B,可以单独使用一种、也可以组合两种以上而使用。

[0172] 聚合物A中的结构单元B的含量相对于聚合物A的总质量,优选为0.1质量%~20质量%,更优选为0.5质量%~15质量%,尤其优选为1质量%~10质量%。通过在上述数值范围内调整聚合物A中的结构单元B的含量,图案形成性变得更良好。

[0173] 聚合物A中的结构单元B的含量能够通过由 ^{13}C -NMR测定利用常规方法计算出的峰强度的强度比进行确认。

[0174] (其他结构单元:结构单元C)

[0175] 在不损害本发明所涉及的转印材料的效果的范围内,聚合物A除了已叙述的结构单元A及结构单元B以外,还可以含有其他结构单元(以下,有时称为“结构单元C”)。通过调整聚合物A所含的结构单元C的种类及含量中的至少一个,能够调节聚合物A的各特性。尤其,通过适当使用结构单元C,能够容易调节聚合物A的玻璃化转变温度(Tg)。

[0176] 作为形成结构单元C的单体,例如,能够举出苯乙烯类、(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸环状烷基酯、(甲基)丙烯酸芳基酯、不饱和二羧酸二酯、双环不饱和化合物、马来酰亚胺化合物、不饱和芳香族化合物、共轭二烯化合物、不饱和一元羧酸、不饱和二元羧酸、不饱和二羧酸酐、具有脂肪族环式骨架的不饱和化合物、其他公知的不饱和化合物等。

[0177] 作为结构单元C,例如,能够举出来源于苯乙烯、叔丁氧基苯乙烯、甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙酰氧基苯乙烯、甲氧基苯乙烯、乙氧基苯乙烯、氯苯乙烯、乙烯基苯甲酸甲酯、乙烯基苯甲酸乙酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、丙烯腈及乙二醇单乙酰乙酸酯单(甲基)丙烯酸酯等的结构单元。其他,作为结构单元C,能够举出来源于日本特开2004-264623号公报的0021段~0024段中记载的化合物的结构单元。

[0178] 从提高转印材料的电特性的观点考虑,结构单元C优选为具有芳香环的结构单元、或具有脂肪族环式骨架的结构单元。作为形成上述结构单元的单体,例如,可以举出苯乙烯、叔丁氧基苯乙烯、甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯及(甲基)丙烯酸苄酯等。在上述中,结构单元C优选为来源于(甲基)丙烯酸环己酯的结构单元。

[0179] 从密合性的观点考虑,结构单元C优选为(甲基)丙烯酸烷基酯。在上述中,从密合

性的观点考虑,结构单元C更优选为具有碳原子数4~12的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯。具体而言,可以例举(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯及(甲基)丙烯酸2-乙基己酯。

[0180] 从优化化学放大正型感光性树脂层在显影液中的溶解性及物理物性的观点考虑,聚合物A优选含有具有上述结构单元B中的酸基的酯的结构单元作为结构单元C。在上述中,聚合物A含有具有羧基的结构单元作为结构单元B,并且,优选含有包含羧酸酯基的结构单元C,例如,更优选含有来源于(甲基)丙烯酸的结构单元B和来源于(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯或(甲基)丙烯酸正丁酯的结构单元C。

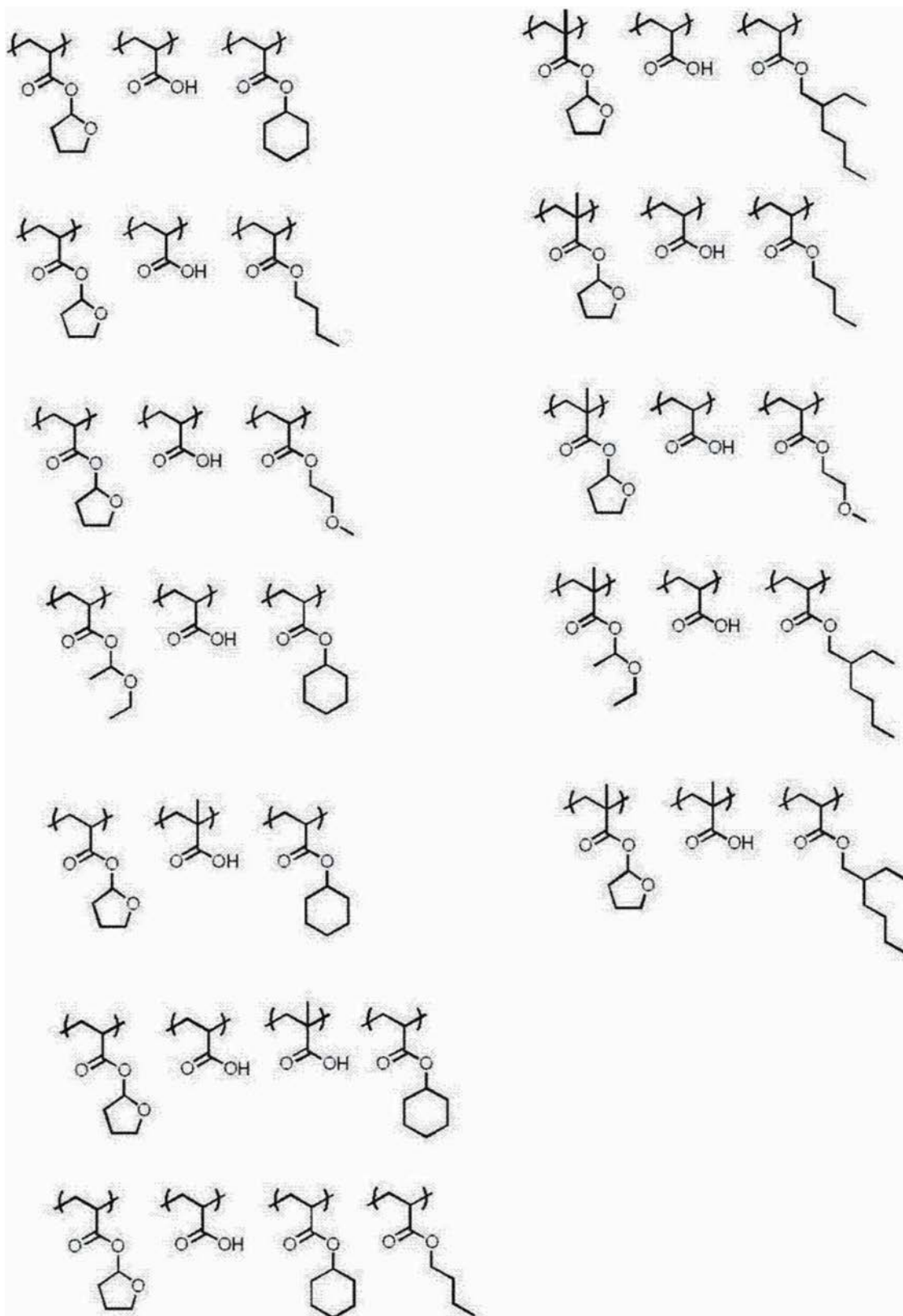
[0181] 关于结构单元C,可以单独使用一种、也可以组合两种以上而使用。

[0182] 聚合物A中的结构单元C的含量相对于聚合物A的总质量,优选为80质量%以下,更优选为75质量%以下,进一步优选为60质量%以下,尤其优选为50质量%以下。聚合物A中的结构单元C的含量相对于构成聚合物A的总结构单元,可以为0质量%,但优选为1质量%以上,更优选为5质量%以上。通过将聚合物A中的结构单元C的含量设为上述数值范围,能够进一步提高分辨率及密合性。

[0183] 以下,举出本发明中的聚合物A的优选例子,但本发明并不限于以下的例示。另外,为了获得优选的物性,可以适当选择下述例示化合物中的结构单元的比率及重均分子量。

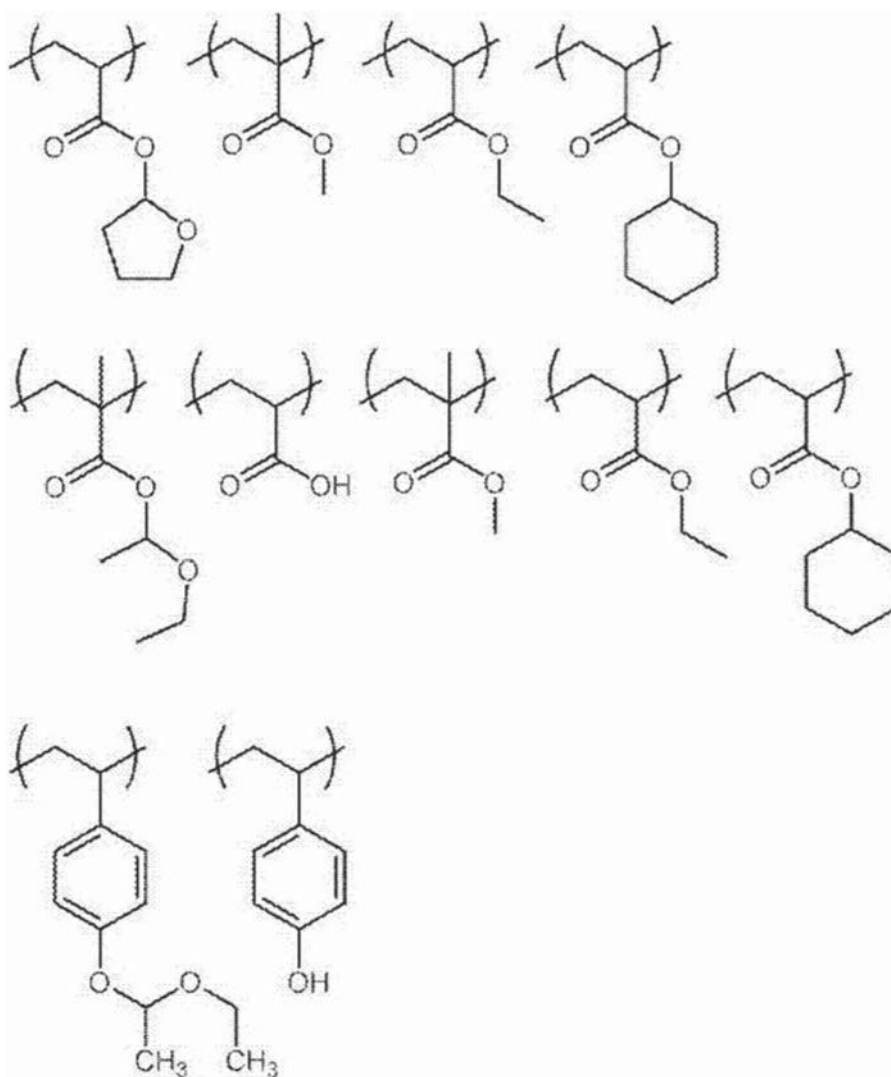
[0184] [化学式9]

[0185]



[0186] [化学式10]

[0187]



[0188] 关于聚合物A,可以单独使用一种、也可以组合两种以上而使用。

[0189] 从相对于基板显现良好的密合性的观点考虑,化学放大正型感光性树脂层中的聚合物A的含量相对于化学放大正型感光性树脂层的总固体成分,优选为50质量%~99.9质量%,更优选为70质量%~98质量%。

[0190] (聚合物A的玻璃化转变温度:T_g)

[0191] 从转印性的观点及调整后述加热工序中的加热温度的观点考虑,聚合物A的玻璃化转变温度(T_g)优选为90℃以下,更优选为20℃~60℃,尤其优选为30℃~50℃。

[0192] 作为将聚合物A的玻璃化转变温度(T_g)调节在上述数值范围的方法,例如,可以举出以FOX式为指针,调整聚合物A所含的各结构单元的种类及质量百分比的方法。通过使用FOX式,根据聚合物A所含的各结构单元的均聚物的玻璃化转变温度(T_g)及各结构单元的质量百分比,能够调节聚合物A的玻璃化转变温度(T_g)。并且,通过调整聚合物A的重均分子量,能够调节聚合物A的玻璃化转变温度(T_g)。

[0193] 以下,关于FOX式,以含有第一结构单元及第二结构单元的共聚物为例子进行说明。

[0194] 将第一结构单元的均聚物的玻璃化转变温度设为T_{g1},将共聚物所含有的第一结构单元的质量百分比设为W₁,将第二结构单元的均聚物的玻璃化转变温度设为T_{g2},将共聚

物所含有的第二结构单元的共聚物中的质量百分比设为W2时,包含第一结构单元和第二结构单元的共聚物的Tg0(单位:K)能够根据以下式进行推测。因此,通过使用FOX式,来调整目标聚合物所含有的各结构单元的种类及质量百分比,能够得到具有所希望的玻璃化转变温度(Tg)的聚合物。

[0195] FOX式: $1/Tg0 = (W1/Tg1) + (W2/Tg2)$

[0196] (聚合物A的酸值)

[0197] 从分辨率的观点考虑,聚合物A的酸值优选为0mgKOH/g~200mgKOH/g,更优选为0mgKOH/g~100mgKOH/g。

[0198] 聚合物的酸值表示中和每1g聚合物的酸性成分时所需的氢氧化钾的质量。具体而言,将测定试样溶解于四氢呋喃及水的混合溶剂(体积比:四氢呋喃/水=9/1),使用电位滴定装置(商品名:AT-510、KYOTO ELECTRONICS MANUFACTURING CO.,LTD.制),将所得到的溶液在25℃下,以0.1M氢氧化钠水溶液进行中和滴定。以滴定pH曲线的拐点作为滴定终点,通过下式计算酸值。

[0199] 式: $A = 56.11 \times V_s \times 0.1 \times f/w$

[0200] A:酸值(mgKOH/g)

[0201] Vs:滴定所需的0.1mol/L氢氧化钠水溶液的使用量(mL)

[0202] f:0.1mol/L氢氧化钠水溶液的滴度

[0203] w:测定试样的质量(g)(固体成分换算)

[0204] (聚合物A的分子量:Mw)

[0205] 聚合物A的分子量以聚苯乙烯换算重均分子量计优选为60,000以下。通过聚合物A的重均分子量为60,000以下,能够将化学放大正型感光性树脂层的熔融粘度抑制的较低,在与基板贴合时,能够实现在低温(例如,130℃以下)下的贴合。

[0206] 聚合物A的重均分子量优选为2,000~60,000,更优选为3,000~50,000。

[0207] 聚合物A的重均分子量能够通过GPC(凝胶渗透色谱法)进行测定,作为测定装置,能够使用各种市售的装置。

[0208] 关于基于凝胶渗透色谱(GPC)的重均分子量的测定,作为测定装置,能够使用HLC(注册商标)-8220GPC(TOSOH CORPORATION制),作为管柱,能够使用将TSKgel(注册商标)Super HZM-M(4.6mmID×15cm、TOSOH CORPORATION制)、Super HZ4000(4.6mmID×15cm、TOSOH CORPORATION制)、Super HZ3000(4.6mmID×15cm、TOSOH CORPORATION制)及Super HZ2000(4.6mmID×15cm、TOSOH CORPORATION制)分别一根根串联连接而成的管柱,作为洗脱液,能够使用THF(四氢呋喃)。

[0209] 并且,作为测定条件,能够将样品浓度设为0.2质量%,将流速设为0.35mL/min,将样品注入量设为10μL、将测定温度设为40℃,并使用示差折射率(RI)检测器进行。

[0210] 校准曲线能够使用TOSOH CORPORATION制的“标准样品TSK standard, polystyrene”:“F-40”、“F-20”、“F-4”、“F-1”、“A-5000”、“A-2500”及“A-1000”这7个样品中的任一个来制作。

[0211] 聚合物A的数均分子量与重均分子量的比(分散度)优选为1.0~5.0,更优选为1.05~3.5。

[0212] (聚合物A的制造方法)

[0213] 聚合物A的制造方法(合成法),没有特别限定,举一个例子,能够通过将用于形成结构单元A的聚合性单体、用于形成结构单元B的聚合性单体、以及根据需要用于形成结构单元C的聚合性单体在有机溶剂中,使用聚合引发剂进行聚合来合成。并且,也能够通过所谓的高分子反应来合成聚合物A。

[0214] (其他聚合物)

[0215] 关于化学放大正型感光性树脂层,除了聚合物A,在不损害本发明所涉及的转印材料的效果的范围内,还可以含有不包括具有被酸分解性基团保护的酸基的结构单元的聚合物(以下,有时称为“其他聚合物”)。

[0216] 作为其他聚合物,例如,可以举出聚羟基苯乙烯等。作为聚羟基苯乙烯,例如,能够使用SMA 1000P、SMA 2000P、SMA 3000P、SMA 1440F、SMA 17352P、SMA 2625P及SMA 3840F(以上,Sartomer company, Inc制)、ARUFON UC-3000、ARUFON UC-3510、ARUFON UC-3900、ARUFON UC-3910、ARUFON UC-3920及ARUFON UC-3080(以上,TOAGOSEI CO., LTD.制)、以及Joncaryl 690、Joncaryl 678、Joncaryl 67及Joncaryl 586(以上,BASF公司制)等市售品。

[0217] 关于其他聚合物,可以单独使用一种、也可以组合两种以上而使用。

[0218] 在化学放大正型感光性树脂层包含其他聚合物的情况下,化学放大正型感光性树脂层中的其他聚合物的含量相对于聚合物成分的总质量,优选为50质量%以下,更优选为30质量%以下,尤其优选为20质量%以下。

[0219] (光产酸剂)

[0220] 从灵敏度及分辨率的观点考虑,化学放大正型感光性树脂层优选包含光产酸剂。光产酸剂是能够通过照射紫外线、远紫外线、X射线及带电粒子线等的放射线而产生酸的化合物。

[0221] 作为光产酸剂,优选感应波长300nm以上、优选波长300nm~450nm的活化光线,并产生酸的化合物,但其化学结构没有限制。并且,对于不直接感应波长300nm以上的活化光线的光产酸剂,只要是通过并用增敏剂而感应波长300nm以上的活化光线,并产生酸的化合物,则能够与增敏剂组合而优选使用。

[0222] 作为光产酸剂,优选为产生pKa为4以下的酸的光产酸剂,更优选为产生pKa为3以下的酸的光产酸剂,尤其优选为产生pKa为2以下的酸的光产酸剂。从光产酸剂产生的酸的pKa的下限值没有限制。从光产酸剂产生的酸的pKa,例如,优选为-10以上。

[0223] 作为光产酸剂,例如,能够举出离子性光产酸剂、非离子性光产酸剂等。并且,作为光产酸剂,从灵敏度及分辨率的观点考虑,优选包含选自自由鎇盐化合物及肟磺酸酯化合物组成的组中的至少一种化合物,更优选包含肟磺酸酯化合物。

[0224] 作为离子性光产酸剂,例如,能够举出二芳基碘鎇盐类、三芳基铊盐类等鎇盐化合物、季铵盐类等。在上述中,作为离子性光产酸剂,优选鎇盐化合物,更优选二芳基碘鎇盐类及三芳基铊盐类。

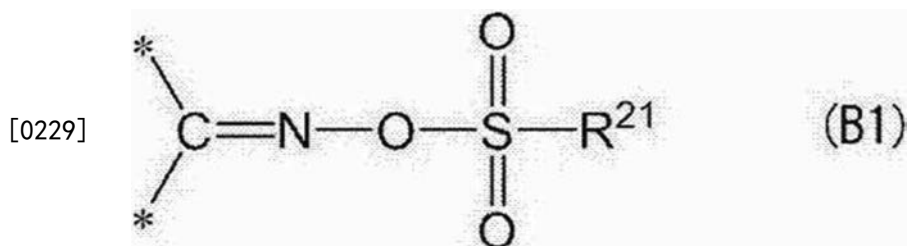
[0225] 作为离子性光产酸剂,也能够优选使用日本特开2014-085643号公报的0114段~0133段中记载的离子性光产酸剂。

[0226] 作为非离子性光产酸剂,例如,可以举出三氯甲基均三嗪类、重氮甲烷化合物、酰亚胺磺酸酯化合物、肟磺酸酯化合物等。在上述中,作为非离子性光产酸剂,从灵敏度、分辨率及密合性的观点考虑,优选肟磺酸酯化合物。作为三氯甲基均三嗪类及重氮甲烷衍生物

的具体例,可以举出日本特开2011-221494号公报的0083段~0088段中记载的化合物。

[0227] 作为肟磺酸酯化合物,即,具有肟磺酸酯结构的化合物,优选具有以下述式(B1)表示的肟磺酸酯结构的化合物。

[0228] [化学式11]



[0230] 式(B1)中, R^{21} 表示烷基或芳基,*表示与其他原子或其他基团的键合位置。

[0231] 具有以式(B1)表示的肟磺酸酯结构的化合物可以被任意的基团取代, R^{21} 中的烷基可以为直链状,也可以具有支链结构,还可以具有环结构。被允许的取代基,在以下进行说明。

[0232] 作为 R^{21} 中的烷基,优选碳原子数1~10的、直链状或支链状烷基。 R^{21} 中的烷基可以被碳原子数6~11的芳基、碳原子数1~10的烷氧基、环烷基(例如,包含7,7-二甲基-2-氧降冰片基等桥环式脂环基。优选为二环烷基等。)、或卤原子取代。

[0233] 作为 R^{21} 中的芳基,优选为碳原子数6~18的芳基,更优选为苯基或萘基。 R^{21} 中的芳基可以被选自碳原子数1~4的烷基、烷氧基及卤原子组成的组中的一个以上的基团取代。

[0234] 具有以式(B1)表示的肟磺酸酯结构的化合物优选为日本特开2014-085643号公报的0078段~0111段中记载的肟磺酸酯化合物。

[0235] 关于光产酸剂,可以单独使用一种、也可以组合两种以上而使用。

[0236] 从灵敏度及分辨率的观点考虑,化学放大正型感光性树脂层中的光产酸剂的含量相对于化学放大正型感光性树脂层的总质量优选为0.1质量%~10质量%,更优选为0.5质量%~5质量%。

[0237] (溶剂)

[0238] 化学放大正型感光性树脂层可以含有溶剂。

[0239] 作为溶剂,例如,可以举出乙二醇单烷基醚类、乙二醇二烷基醚类、乙二醇单烷基醚乙酸酯类、丙二醇单烷基醚类、丙二醇二烷基醚类、丙二醇单烷基醚乙酸酯类、二乙二醇二烷基醚类、二乙二醇单烷基醚乙酸酯类、二丙二醇单烷基醚类、二丙二醇二烷基醚类、二丙二醇单烷基醚乙酸酯类、酯类、酮类、酰胺类、内酯类等。并且,作为溶剂,可以举出日本特开2011-221494号公报的0174段~0178段中记载的溶剂,这些内容可并入本发明中。

[0240] 并且,在上述溶剂中,还能够根据需要,添加苄基乙醚、二己基醚、乙二醇单苯醚乙酸酯、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、异佛尔酮、己酸、辛酸、1-辛醇、1-壬醇、苯甲醇、苯甲醚、酞酸苄酯、苯甲酸乙酯、草酸二乙酯、马来酸二乙酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯等溶剂。

[0241] 关于溶剂,优选沸点130℃以上且小于160℃的溶剂、沸点160℃以上的溶剂、或它们的混合物。

[0242] 作为沸点130℃以上且小于160℃的溶剂,例如,可以举出丙二醇单甲醚乙酸酯(沸点146℃)、丙二醇单乙醚乙酸酯(沸点158℃)、丙二醇甲基-正丁基醚(沸点155℃)及丙二醇

甲基-正丙基醚(沸点131℃)等。

[0243] 作为沸点160℃以上的溶剂,例如,可以举出3-乙氧基丙酸乙酯(沸点170℃)、二乙二醇甲基乙基醚(沸点176℃)、丙二醇单甲醚丙酸酯(沸点160℃)、二丙二醇甲醚乙酸酯(沸点213℃)、3-甲氧基丁基醚乙酸酯(沸点171℃)、二乙二醇二乙醚(沸点189℃)、二乙二醇二甲醚(沸点162℃)、丙二醇二乙酸酯(沸点190℃)、二乙二醇单乙醚乙酸酯(沸点220℃)、二丙二醇二甲醚(沸点175℃)、1,3-丁二醇二乙酸酯(沸点232℃)等。

[0244] 并且,作为溶剂的优选的例子,可以举出酯类、醚类、酮类等。

[0245] 作为酯类,例如,可以举出乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丁酯、乙酸仲丁酯、乙酸叔丁酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯等。

[0246] 作为醚类,例如,可以举出二异丙基醚、1,4-二噁烷、1,2-二甲氧基乙烷、1,3-二氧戊环、丙二醇二甲醚、丙二醇单乙醚等。

[0247] 作为酮类,例如,可以举出甲基正丁基酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、二乙基酮、甲基正丙基酮、甲基异丙基酮等。

[0248] 并且,作为溶剂,能够使用甲苯、乙腈、异丙醇、2-丁醇、异丁醇等。

[0249] 关于溶剂,可以单独使用一种、也可以组合两种以上而使用。

[0250] 化学放大正型感光性树脂层中的溶剂的含量相对于化学放大正型感光性树脂层的总质量,优选为5质量%以下,更优选为2质量%以下,尤其优选为1质量%以下。

[0251] (其他添加剂)

[0252] 化学放大正型感光性树脂层除了聚合物A及光产酸剂,还能够根据需要,含有其他添加剂。

[0253] (碱性化合物)

[0254] 化学放大正型感光性树脂层优选含有碱性化合物。作为碱性化合物,例如,可以举出脂肪族胺、芳香族胺、杂环式胺、氢氧化季铵及羧酸的季铵盐等。作为这些具体例,可以举出日本特开2011-221494号公报的0204段~0207段中记载的化合物,这些内容可并入本发明中。

[0255] 作为脂肪族胺,例如,可以举出三甲基胺、二乙基胺、三乙基胺、二正丙胺、三正丙胺、二正戊胺、三正戊胺、二乙醇胺、三乙醇胺、二环己基胺、二环己基甲胺等。

[0256] 作为芳香族胺,例如,可以举出苯胺、苄胺、N,N-二甲基苯胺、二苯胺等。

[0257] 作为杂环式胺,例如,可以举出吡啶、2-甲基吡啶、4-甲基吡啶、2-乙基吡啶、4-乙基吡啶、2-苯基吡啶、4-苯基吡啶、N-甲基-4-苯基吡啶、4-二甲基氨基吡啶、咪唑、苯并咪唑、4-甲基咪唑、2-苯基苯并咪唑、2,4,5-三苯基咪唑、尼古丁、烟酸、烟酰胺、喹啉、8-氧喹啉、吡嗪、吡唑、哒嗪、布丁、吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉、4-甲基吗啉、1,5-二氮杂双环[4.3.0]-5-壬烯、1,8-二氮杂双环[5.3.0]-7-十一烯、N-环己基-N'-[2-(4-吗啉基)乙基]硫基脲及1,2,3-苯并三唑等。

[0258] 作为氢氧化季铵,例如,可以举出氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基铵、氢氧化四正丁基铵、氢氧化四正己基铵等。

[0259] 作为羧酸的季铵盐,例如,可以举出四甲基乙酸铵、四甲基苯甲酸铵、四正丁基乙酸铵、四正丁基苯甲酸铵等。

[0260] 关于碱性化合物,可以单独使用一种、也可以组合两种以上而使用。

[0261] 化学放大正型感光性树脂层中的碱性化合物的含量相对于化学放大正型感光性树脂层的总质量,优选为0.001质量%~5质量%,更优选为0.005质量%~3质量%。

[0262] (表面活性剂)

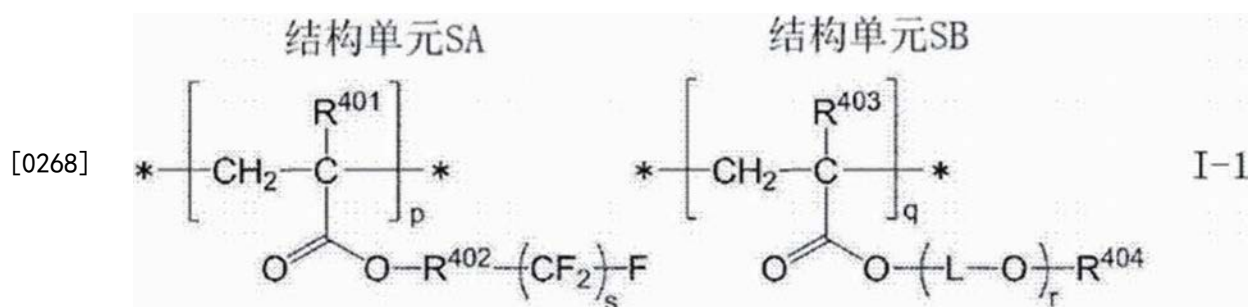
[0263] 从厚度的均匀性的观点考虑,化学放大正型感光性树脂层优选含有表面活性剂。

[0264] 作为表面活性剂,能够使用阴离子系表面活性剂、阳离子系表面活性剂、非离子系(Nonion系)表面活性剂及两性表面活性剂中的任一种,优选非离子系表面活性剂。

[0265] 作为非离子系表面活性剂,例如能够举出聚氧乙烯高级烷基醚类、聚氧乙烯高级烷基苯基醚类、聚氧乙二醇的高级脂肪酸二酯类、硅酮系、氟系表面活性剂等。作为非离子系表面活性剂的具体例,例如,可以举出国际公开第2018/179640号的0120段中记载的非离子系表面活性剂。

[0266] 作为非离子系表面活性剂的优选的例子,可以举出包含以下述式I-1表示的结构单元SA及结构单元SB,以四氢呋喃(THF)为溶剂时的凝胶渗透色谱法所测定的聚苯乙烯换算的重均分子量(Mw)为1,000~10,000的共聚物。

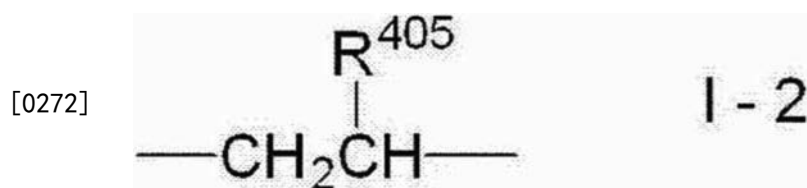
[0267] [化学式12]



[0269] 式I-1中, R^{401} 及 R^{403} 分别独立地表示氢原子或甲基, R^{402} 表示碳原子数1~4的直鎖亚烷基, R^{404} 表示氢原子或碳原子数1~4的烷基,L表示碳原子数3~6的亚烷基,p及q为表示聚合比的质量百分率,p表示10质量%~80质量%的数值,q表示20质量%~90质量%的数值,r表示1~18的整数,s表示1~10的整数,*表示与其他结构的键合位置。

[0270] L优选为以下述式I-2表示的支链亚烷基。

[0271] [化学式13]



[0273] 式I-2中的 R^{405} 表示碳原子数1~4的烷基,从相溶性相对于被涂布面的润湿性的观点考虑,优选为碳原子数1~3的烷基,更优选为碳原子数2或3的烷基。

[0274] 式I-1中,p与q的和(p+q)优选为p+q=100,即,为100质量%。

[0275] 包含以式I-1表示的结构单元SA及结构单元SB的共聚物的重均分子量(Mw)优选为1,500~5,000。

[0276] 作为表面活性剂,还能够使用日本专利第4502784号公报的0017段、日本特开2009-237362号公报的0060段~0071段中记载的表面活性剂。

[0277] 关于表面活性剂,可以单独使用一种、也可以组合两种以上而使用。

[0278] 化学放大正型感光性树脂层中的表面活性剂的含量相对于化学放大正型感光性树脂层的总质量优选为10质量%以下,更优选为0.001质量%~10质量%,尤其优选为0.01质量%~3质量%。

[0279] (增塑剂)

[0280] 以改良增塑性为目的,化学放大正型感光性树脂层能够含有增塑剂。作为增塑剂,没有限制,能够适用公知的增塑剂。作为增塑剂,例如,可以举出国际公开第2018/179640号的0097段~0103段中记载的增塑剂。

[0281] (增敏剂)

[0282] 化学放大正型感光性树脂层能够含有增敏剂。作为增敏剂,没有限制,能够适用公知的增敏剂。作为增敏剂,例如,可以举出国际公开第2018/179640号的0104段~0107段中记载的增敏剂。

[0283] (杂环状化合物)

[0284] 化学放大正型感光性树脂层能够含有杂环状化合物。作为杂环状化合物,没有限制,能够适用公知的杂环状化合物。作为杂环状化合物,例如,可以举出国际公开第2018/179640号的0111段~0118段中记载的杂环状化合物。

[0285] (烷氧基硅烷化合物)

[0286] 化学放大正型感光性树脂层能够含有烷氧基硅烷化合物。作为烷氧基硅烷化合物,没有限制,能够适用公知的烷氧基硅烷化合物。作为烷氧基硅烷化合物,例如,可以举出国际公开第2018/179640号的0119段中记载的烷氧基硅烷化合物。

[0287] (其他成分)

[0288] 化学放大正型感光性树脂层还可以含有,金属氧化物粒子、抗氧化剂、分散剂、酸增长剂、显影促进剂、导电性纤维、着色剂、热自由基聚合引发剂、热产酸剂、紫外线吸收剂、增稠剂、交联剂、有机或无机的抗沉淀剂等公知的添加剂。针对其他成分的优选方式,在日本特开2014-085643号公报的0165段~0184段中分别有记载,该公报的内容并入本说明书中。

[0289] (化学放大正型感光性树脂层的厚度)

[0290] 从转印性及分辨率的观点考虑,化学放大正型感光性树脂层的厚度优选为1 μ m~15 μ m,更优选为1 μ m~10 μ m,尤其优选为1 μ m~5 μ m。

[0291] 化学放大正型感光性树脂层的厚度能够通过以下的方法进行测定。

[0292] 在化学放大正型感光性树脂层的厚度方向的截面观察图像中,求出在随机选择的10处测定的化学放大正型感光性树脂层的厚度的算术平均值,并将所得到的值设为化学放大正型感光性树脂层的厚度。化学放大正型感光性树脂层的厚度方向的截面观察图像能够使用扫描型电子显微镜(SEM)来得到。

[0293] (化学放大正型感光性树脂层的形成方法)

[0294] 作为化学放大正型感光性树脂层的形成方法,例如,可以举出在基材(例如,临时支承体)上涂布正型感光性树脂组合物,接着使其干燥的方法等。

[0295] 作为涂布方法并没有限定,例如,能够适用狭缝涂布、旋涂、幕涂、喷墨涂布等公知的方法。

[0296] 另外,也能够临时支承体上形成后述的其他层之后,再涂布感光性树脂层。

[0297] 作为正型感光性树脂组合物的制备方法,例如,可以举出将上述成分及溶剂以任意的比例进行混合,并搅拌溶解的方法等。并且,通过将上述成分分别预先溶解于溶剂中而制成溶液之后,将所得到的各溶液以规定的比例进行混合,能够制备正型感光性树脂组合物。作为溶剂,能过使用已叙述的溶剂。所制备的正型感光性树脂组合物能够在使用孔径 $0.2\mu\text{m}$ 的过滤器等进行过滤之后使用。

[0298] 正型感光性树脂组合物中的溶剂的含量相对于正型感光性树脂组合物中的总固体成分100质量份优选为50质量份 $\sim$ 1,900质量份,更优选为100质量份 $\sim$ 900质量份。

[0299] [中间层]

[0300] 本发明所涉及的转印材料优选在临时支承体与化学放大正型感光性树脂层之间,具有含有水溶性树脂的中间层。含有水溶性树脂的中间层能够吸收由酸基被酸分解性基团保护的基团的酸分解反应(即,脱保护)产生的物质,因此抑制化学放大正型感光性树脂的增塑化,其结果,能够降低酸过度扩散。因此,通过具有含有水溶性树脂的中间层,能够降低随着曝光后的静置时间的经过而产生的图案的线宽的变化量,并且,能够提高图案的线性。

[0301] 在本发明中,“水溶性”是指相对于 25°C 的水100g,溶解1g以上的性质。

[0302] (水溶性树脂)

[0303] 作为水溶性树脂,例如,可以举出纤维素树脂、聚乙烯醇树脂、聚乙烯吡咯烷酮树脂、丙烯酸胺树脂、聚环氧乙烷树脂、明胶、乙烯基醚树脂、聚酰胺树脂及它们的共聚物等。在上述中,水溶性树脂优选为纤维素树脂,更优选为羟丙基纤维素及羟丙基甲基纤维素,尤其优选为羟丙基甲基纤维素。

[0304] 关于水溶性树脂,可以单独使用一种、也可以组合两种以上而使用。

[0305] 从降低随着曝光后的静置时间的经过而产生的图案的线宽的变化量及密合性的观点考虑,中间层中的水溶性树脂的含量相对于中间层的总质量优选为20质量%以上,更优选为50质量%以上。中间层中的水溶性树脂的含量的上限值没有限制。中间层中的水溶性树脂的含量相对于中间层的总质量,例如,可以为100质量%以下,也可以为98质量%以下。

[0306] (表面活性剂)

[0307] 从膜厚均匀性的观点考虑,优选在中间层含有表面活性剂。作为表面活性剂,能够使用阴离子系表面活性剂、阳离子系表面活性剂、非离子系(Nonion系)表面活性剂及两性表面活性剂中的任一种,但优选的表面活性剂为非离子系表面活性剂。中间层中所含的表面活性剂,没有限制,能够根据中间层的组成等,从公知的表面活性剂中适当选择。

[0308] 从降低随着曝光后的静置时间的经过而产生的图案的线宽的变化量的观点考虑,中间层的厚度优选为 $0.1\mu\text{m}\sim 8\mu\text{m}$,更优选为 $0.1\mu\text{m}\sim 5.0\mu\text{m}$,进一步优选为 $0.1\mu\text{m}\sim 3.0\mu\text{m}$,尤其优选为 $0.1\mu\text{m}\sim 2.0\mu\text{m}$ 。

[0309] 中间层的厚度能够通过以下的方法进行测定。

[0310] 在中间层的厚度方向的截面观察图像中,求出在随机选择的10处测定的中间层的厚度的算术平均值,并将所得到的值设为中间层的厚度。中间层的厚度方向的截面观察图像能够使用扫描型电子显微镜(SEM)来得到。

[0311] 中间层设置在临时支承体与化学放大正型感光性树脂层之间即可,优选在临时支承体与化学放大正型感光性树脂层之间,与化学放大正型感光性树脂层接触而设置。通过

与化学放大正型感光性树脂层接触地设置中间层,变得容易吸收由酸基被酸分解性基团保护的基团的酸分解反应产生的物质,因此能够进一步降低随着曝光后的静置时间的经过而产生的图案的线宽的变化量。

[0312] 作为中间层的形成方法,例如,可以举出在临时支承体上涂布中间层用组合物,接着使其干燥的方法等。作为涂布方法,能够适用在上述“化学放大正型感光性树脂层的形成方法”中进行说明的方法。

[0313] 作为中间层用组合物的制备方法,例如,可以举出将上述成分及溶剂以任意的比例进行混合,并搅拌溶解的方法等。并且,能够将上述成分分别预先溶解于溶剂中而制成溶液之后,将所得到的各溶液以规定的比例进行混合,由此制备中间层用组合物。作为溶剂,能过使用已叙述的溶剂。所制备的中间层用组合物能够在使用孔径0.2 μ m的过滤器等进行过滤之后使用。

[0314] [其他层]

[0315] 本发明所涉及的转印材料只要不脱离本发明的宗旨,则可以具有正型感光性树脂层及中间层以外的层(以下,有时称为“其他层”)。作为其他层,例如,可以举出密合层、保护膜、对比度增强层、热塑性树脂层等。作为其他层,例如,可以举出国际公开第2018/179640号的0131段~0134段中记载的层。

[0316] <树脂图案的制造方法>

[0317] 本发明所涉及的树脂图案的制造方法包括:使上述基板及上述转印材料中的化学放大正型感光性树脂层接触,将基板与上述转印材料贴合的工序(以下,有时称为“贴合工序”);隔着上述临时支承体,对上述贴合工序后的上述转印材料中的化学放大正型感光性树脂层进行图案曝光的工序(以下,有时称为“曝光工序”);及对上述图案曝光工序后的上述化学放大正型感光性树脂层进行显影来形成树脂图案的工序(以下,有时称为“显影工序”)。本发明所涉及的树脂图案的制造方法包括上述工序,因此能够降低随着曝光后的静置时间的经过而产生的图案的线宽的变化量。

[0318] <贴合工序>

[0319] 本发明所涉及的树脂图案的制造方法包括使上述基板及上述转印材料中的化学放大正型感光性树脂层接触,而将基板与上述转印材料贴合的工序。

[0320] 在图2(a)中示意性地示出贴合工序的一例。例如,在图2(a)所示的工序,使基板20及转印材料100中的化学放大正型感光性树脂层14接触,来贴合具有基材22、第一导电层24及第二导电层26的基板20与转印材料100。并且,如图1所示的转印材料100,当在化学放大正型感光性树脂层14上设置有保护膜16的情况下,从转印材料100去除保护膜16之后,贴合基板20与转印材料100。另外,在图2中使用相同的符号表示的构成要件是指相同的构成要件。以下,对在图2中重复的构成要件及符号,有时省略说明。

[0321] 基板与转印材料的贴合中,能够使用层压机、真空层压机、能够进一步提高产率的自动切割层压机等公知的层压机。关于基板与转印材料的贴合,优选将转印材料重叠于基板,并通过辊等进行加压及加热。

[0322] [基板]

[0323] 基板可以是玻璃、硅及膜等基材本身为基板,也可以是根据需要在玻璃、硅及膜等基材上,设置导电层等任意层的基板。当基板还具有导电层的情况下,基板优选在基材上具

有导电层。

[0324] 基材优选为玻璃基材或膜基材,更优选为膜基材,尤其优选为树脂膜。

[0325] 基材优选为透明。作为透明的基材,能够优选使用日本特开2010-086684号公报、日本特开2010-152809号公报及日本特开2010-257492号公报中所使用的材料。并且,基材的折射率优选为1.50~1.52。

[0326] 基材可以由玻璃基材等的透光性基材构成,能够使用以corning Incorporated co.,Ltd.的大猩猩玻璃为代表的强化玻璃等。

[0327] 当使用膜基材作为基材的情况下,更优先使用光学变形小的基材及透明度高的基材,尤其优选使用树脂膜。

[0328] 作为构成树脂膜的树脂,例如,可以举出聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯、三乙酰纤维素、环烯烃聚合物等。

[0329] 作为导电层,例如,可以举出金属层、导电性金属氧化物层等。在此,“导电性”是指,体积电阻率小于 $1 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$ 。体积电阻率优选为小于 $1 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$ 。

[0330] 作为构成金属层的金属,可以举出Al(铝)、Zn(锌)、Cu(铜)、Fe(铁)、Ni(镍)、Cr(铬)、Mo(钼)等。构成金属层的金属可以由一种金属元素构成的单体的金属,也可以是包含两种以上金属元素的金属,也可以是包含至少一种金属元素的合金。

[0331] 作为构成导电性金属氧化物层的导电性金属氧化物,可以举出ITO(氧化铟锡)、IZO(氧化铟锌)、 SiO_2 等。

[0332] 从导电性及细线形成性的观点考虑,导电层优选为选自金属层及导电性金属氧化物层组成的组中的至少一种层,更优选为金属层,尤其优选为铜层。

[0333] 导电层可以为一层,也可以为两层以上。当基板具有两层以上的导电层的情况下,基板优选具有不同材质的导电层。

[0334] <曝光工序>

[0335] 本发明所涉及的树脂图案的制造方法包括隔着上述临时支承体,对上述贴合工序后的上述转印材料中的化学放大正型感光性树脂层进行图案曝光的工序。

[0336] 在图2(b)中示意性地示出曝光工序的一例。例如,在图2(b)所示的工序中,隔着临时支承体12,对转印材料100中的化学放大正型感光性树脂层14进行图案曝光。在图2(b)中,作为图案曝光方法的一例,在配置于第一导电层24上的转印材料100的上方配置具有规定的图案的掩模30,之后,隔着掩模30进行曝光。

[0337] 作为图案曝光的方法,可以举出隔着掩模的曝光、使用激光等的数字曝光等。

[0338] 作为曝光的光源,能够从公知的光源中适当选择,即,能够照射化学放大正型感光性树脂层的经曝光的部位能够溶解于显影液的波长区域的光(例如,365nm、405nm等)。作为曝光的光源的具体例,可以举出超高压汞灯、高压汞灯、金属卤化物灯等。

[0339] 作为曝光量,优选为 $5 \text{ mJ/cm}^2 \sim 200 \text{ mJ/cm}^2$,更优选为 $10 \text{ mJ/cm}^2 \sim 100 \text{ mJ/cm}^2$ 。

[0340] 图案的配置及尺寸,没有限制,能够根据目的而适当选择。例如,制造具备具有电路配线的输入装置的显示装置(例如,触摸面板)等的情况下,从提高显示装置的显示质量,并且能够尽量减小引出配线所占的面积的观点考虑,图案的至少一部分(尤其触摸面板的电极图案及引出配线的部分)优选为 $100 \mu\text{m}$ 以下的细线,更优选为 $70 \mu\text{m}$ 以下的细线。

[0341] <显影工序>

[0342] 本发明所涉及的树脂图案的制造方法包括对上述图案曝光工序后的上述化学放大正型感光性树脂层进行显影来形成树脂图案的工序。

[0343] 在图2(c)中示意性地示出显影工序的一例。在图2(c)所示的工序中,从曝光工序后的化学放大正型感光性树脂层14剥离临时支承体12之后,对曝光工序后的化学放大正型感光性树脂层14进行显影来形成第一树脂图案14A。

[0344] 经图案曝光的化学放大正型感光性树脂层的显影能够使用显影液来进行。作为显影液,只要能够去除化学放大正型感光性树脂层的曝光部分,则没有限制,例如,能够使用日本特开平5-072724号公报中记载的显影液等的公知的显影液。关于显影液,优选为化学放大正型感光性树脂层的曝光部表现出溶解型的显影行为的显影液。关于显影液,例如,优选为将pKa为7~13的化合物以0.05mol/L~5mol/L的浓度而包含的碱水溶液系的显影液。显影液还可以含有与水具有混合性的有机溶剂、表面活性剂等。作为本发明中优选使用的显影液,例如,可以举出国际公开第2015/093271号的0194段中记载的显影液。

[0345] 作为显影方式,没有限制,例如可以举出旋覆浸没式显影、喷淋显影、喷淋及旋转显影、浸渍显影等。在此,作为显影方式的一例,对喷淋显影进行说明。通过喷淋对曝光后的化学放大正型感光性树脂层喷射显影液,由此能够去除化学放大正型感光性树脂层的曝光部分。并且,优选在显影之后,通过喷淋喷射清洗剂等,一边利用刷子等擦拭,一边去除显影残渣。显影液的溶液温优选为20℃~40℃。

[0346] 本发明所涉及的树脂图案的制造方法可以具有对经过显影而得到的树脂图案进行加热处理的后烘干工序。

[0347] 后烘干的加热优选在8.1kPa~121.6kPa的环境下进行。后烘干的加热更优选在114.6kPa以下的环境下进行,更优选在101.3kPa以下的环境下进行。

[0348] 后烘干的温度优选为80℃~250℃,更优选为110℃~170℃,尤其优选为130℃~150℃。

[0349] 后烘干的时间优选为1分钟~30分钟,更优选为2分钟~10分钟,尤其优选为2分钟~4分钟。

[0350] 后烘干可以在空气环境下进行,也可以在氮气置换环境下进行。

[0351] 作为本发明中的曝光工序、显影工序及其他工序的例,能够将日本特开2006-023696号公报的0035段~0051段中记载的方法,优选用于本发明中。

[0352] <电路配线的制造方法>

[0353] 本发明所涉及的电路配线的制造方法包括:使上述基板及上述转印材料中的化学放大正型感光性树脂层接触,将具有导电层的基板与上述转印材料贴合的工序(以下,有时称为“贴合工序”);隔着上述临时支承体,对上述贴合工序后的上述转印材料中的化学放大正型感光性树脂层进行图案曝光的工序(以下,有时称为“曝光工序”或“第一曝光工序”);对上述图案曝光工序后的上述化学放大正型感光性树脂层进行显影来形成树脂图案(以下,有时称为“第一树脂图案”)的工序(以下,有时称为“显影工序”或“第一显影工序”);对在未形成上述树脂图案的区域中露出的上述导电层进行蚀刻的工序(以下,有时称为“蚀刻工序”或“第一蚀刻工序”);及去除上述蚀刻工序后的上述树脂图案的工序(以下,有时称为“去除工序”)。本发明所涉及的电路配线的制造方法包括上述工序,因此能够降低随着曝光后的静置时间的经过而产生的图案的线宽的变化量。

[0354] 关于本发明所涉及的电路配线的制造方法中的贴合工序、曝光工序(第一曝光工序)及显影工序(第一显影工序)的各工序的方式,能够适用在上述的“树脂图案的制造方法”的项中进行说明的各工序的方式,优选方式也相同。

[0355] 当使用具有多个导电层的基板的情况下,多个导电层中的至少一个导电层优选包含导电性金属氧化物。并且,作为导电层,优选为相当于静电电容型触摸面板中所使用的视觉辨认部的传感器的电极图案或外围引出部的配线。

[0356] 通过对具有多个导电层的基板反复适用本发明所涉及的电路配线的制造方法,能够制造包含具有互不相同的图案的多个导电层的电路配线。并且,当使用具有多个导电层的基板的情况下,本发明所涉及的电路配线的制造方法在蚀刻工序(第一蚀刻工序)之后,还包括后述的第二曝光工序、第二显影工序及第二蚀刻工序,由此能够制造包含具有互不相同的图案的多个导电层的电路配线。

[0357] [蚀刻工序(第一蚀刻工序)]

[0358] 本发明所涉及的电路配线的制造方法包括对在未形成上述树脂图案的区域中露出的上述导电层进行蚀刻的工序。

[0359] 在图2(d)中示意性地示出蚀刻工序的一例。在图2(d)所示的工序中,对在未形成第一树脂图案14A的区域中露出的第一导电层24及第二导电层26进行蚀刻。通过蚀刻,形成具有与第一树脂图案14A相同图案的第一导电层24A及第二导电层26A。

[0360] 在蚀刻工序中,至少能够对在未形成树脂图案的区域中露出的导电层进行蚀刻即可,也可以对设置于在未形成树脂图案的区域中露出的导电层与基材之间的其他导电层进行蚀刻。

[0361] 作为蚀刻的方法,例如,能够适用日本特开2010-152155号公报的0048段~0054段等中记载的方法、基于公知的等离子体蚀刻等干式蚀刻的方法、浸渍于蚀刻液的湿式蚀刻法等公知的方法。

[0362] 湿蚀刻中所使用的蚀刻液根据蚀刻对象,适当选择酸性类型蚀刻液或碱性类型蚀刻液即可。

[0363] 作为酸性类型的蚀刻液,例如,可以举出盐酸、硫酸、氢氟酸、磷酸等酸性成分单独的水溶液、酸性成分与氯化铁、氟化铵、高锰酸钾等盐的混合水溶液等。酸性成分可以使用组合多种酸性成分而得的成分。

[0364] 作为碱性类型的蚀刻液,例如,可以举出氢氧化钠、氢氧化钾、氨、有机胺、有机胺的盐(例如,四甲基氢氧化铵)等碱成分单独的水溶液、碱成分与高锰酸钾等盐的混合水溶液等。碱成分可以使用组合多种碱成分而得的成分。

[0365] 蚀刻液的温度并没有特别限定,但优选为45℃以下。在本发明中,用作蚀刻掩模(蚀刻图案)的树脂图案优选对45℃以下的温度范围中的蚀刻液发挥特别优异的耐性。因此,防止在蚀刻工序中发生化学放大正型感光性树脂层的剥离,而选择性蚀刻不存在化学放大正型感光性树脂层的部分。

[0366] 在蚀刻工序之后,为了防止工序线的污染,可以根据需要进行清洗工序及干燥工序。

[0367] 作为在清洗工序中使用的清洗液,例如,能够使用纯水或能够溶解于纯水的有机溶剂、或者混合表面活性剂的水溶液。

[0368] 从溶剂的挥发性的观点考虑,能够溶解于纯水的有机溶剂(以下,有时称为“水溶性的有机溶剂”。)的沸点,优选为50℃~250℃,更优选为55℃~200℃,尤其优选为60℃~150℃。

[0369] 作为水溶性的有机溶剂,例如,可以举出甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、乙二醇等的醇类、2-乙酰氧基-2-苯基乙醇,3-甲氧基-3-甲基乙醇,3-甲氧基-3-甲基丁醇、2-丁氧基乙氧基乙醇等烷氧基醇类、丙酮、甲基乙基酮等的酮类、丙二醇单甲醚、乙二醇单甲醚、乙二醇二甲醚等的二醇醚类、四氢呋喃、乙腈、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砷、1,3-二氧戊环等。

[0370] 在上述中,作为水溶性的有机溶剂,优选甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、3-甲氧基-3-甲基丁醇、2-乙酰氧基-2-苯基乙醇、四氢呋喃及二甲基亚砷。

[0371] 水溶液中的水溶性的有机溶剂的含量相对于水溶液的总质量,优选为0.01质量%~95质量%,更优选为0.01质量%~20质量%,进一步优选为0.01质量%~10质量%,尤其优选为0.01质量%~5质量%。

[0372] 清洗工序的清洗时间,没有限制,例如,优选为10秒钟~300秒钟。

[0373] 在干燥工序中,例如使用鼓风适当调整鼓风压力(优选为0.1kg/cm²~5kg/cm²左右)而进行干燥即可。

[0374] <第二曝光工序>

[0375] 本发明所涉及的电路配线的制造方法也可以包括:对上述蚀刻工序(第一蚀刻工序)之后的树脂图案(第一树脂图案)与上述树脂图案(第一树脂图案)不同的图案进行图案曝光的工序(以下,有时称为“第二曝光工序”)。

[0376] 在图2(e)中示意性地示出第二曝光工序的一例。例如,在图2(e)所示的工序中,使用与在第一曝光工序中使用的掩模30图案不同的掩模40,对第一蚀刻工序后的第一树脂图案14A与第一树脂图案14A不同的图案进行图案曝光。

[0377] 在第二曝光工序,例如,在残留于蚀刻工序(第一蚀刻工序)之后的导电层上的树脂图案(第一树脂图案)中的,对残留于在后述第二显影工序中被去除的导电层上的树脂图案(第一树脂图案)进行曝光。

[0378] 关于第二曝光工序中的图案曝光,使用与在第一曝光工序中使用的掩模图案不同的掩模,除此以外,能够适用与第一曝光工序中的图案曝光相同的方法。

[0379] <第二显影工序>

[0380] 本发明所涉及的电路配线的制造方法还可以包括:对上述图案曝光工序(第二曝光工序)之后的上述化学放大正型感光性树脂层进行显影,来形成与上述树脂图案(第一树脂图案)图案不同的树脂图案(以下,有时称为“第二树脂图案”)的工序。通过第二显影工序,可以去除树脂图案(第一树脂图案)中,在第二曝光工序被曝光的部分。

[0381] 在图2(f)中示意性地示出第二显影工序的一例。例如,在图2(f)所示的工序中,对第二曝光工序后的第一树脂图案14A进行显影来形成第二树脂图案14B。

[0382] 第二显影工序中的显影能够适用与第一显影工序中的显影相同的方法。

[0383] <第二蚀刻工序>

[0384] 本发明所涉及的电路配线的制造方法也可以包括:对在未形成上述树脂图案(第二树脂图案)的区域中露出的上述导电层进行蚀刻的工序(以下,有时称为“第二蚀刻工

序”)。通过第二蚀刻工序,能够去除在未形成树脂图案(第二树脂图案)的区域中露出的导电层。

[0385] 在图2(g)中示意性地示出第二蚀刻工序的一例。例如,在图2(g)中,对在未形成第二树脂图案14B的区域中露出的第一导电层24A进行蚀刻。在第二蚀刻工序之后,形成包含具有互不相同的图案的导电层24B及26A的电路配线。

[0386] 关于第二蚀刻工序中的蚀刻,选择与应通过蚀刻去除的导电层对应的蚀刻液,除此以外,能够适用与第一蚀刻工序中的蚀刻相同的方法。

[0387] 在第二蚀刻工序中,优选根据所希望的图案,选择性地蚀刻比第一蚀刻工序少的导电层。例如,如图2所示,通过使用选择性地仅对在未形成第一图案14A的区域露出的第一导电层24A进行蚀刻的蚀刻液进行蚀刻,能够使第一导电层24B成为与第二导电层26A的图案不同的图案。

[0388] <整面曝光工序>

[0389] 本发明所涉及的电路配线的制造方法可以在蚀刻工序之后,且去除工序之前,包括对形成于上述导电层上的化学放大正型感光性树脂层进行整面曝光的工序(以下,有时称为“整面曝光工序”)。通过在去除工序之前设置整面曝光工序,能够提高去除工序中的化学放大正型感光性树脂层的去除性。

[0390] 在本发明中,“对化学放大正型感光性树脂层进行整面曝光”是指,对形成于导电层上的化学放大正型感光性树脂层的全部进行曝光即可,对于没有化学放大正型感光性树脂层的部分,既可以进行曝光也可以不进行曝光,但从简便性的观点考虑,例如,在基板中,优选对设置有化学放大正型感光性树脂层的一侧的面的整面进行曝光。

[0391] 另外,从提高光产酸剂的反应速度的观点及去除多余的水分的观点考虑,可以在整面曝光前、整面曝光中或该两者中包括对基板进行加热的工序。作为加热装置没有限制,能够使用公知的加热装置。具体而言,能够使用IR(Infrared Ray:红外线)加热器、暖风空气干燥、热鼓风机、对流恒温烤箱等。

[0392] 并且,本发明所涉及的电路配线的制造方法优选在整面曝光工序之后,不包括使用经上述显影的正型感光性树脂层作为掩模来对导电层进行蚀刻的工序。

[0393] <加热工序>

[0394] 本发明所涉及的电路配线的制造方法可以在上述整面曝光工序中、整面曝光工序之后、或这两者,且在后述的去除工序之前,包括对经上述整面曝光的化学放大正型感光性树脂层进行加热的工序(以下,有时称为“加热工序”)。通过包括加热工序,能够提高所产生的酸与化学放大正型感光性树脂层的反应速度,结果能够提高去除性能。

[0395] [去除工序]

[0396] 本发明所涉及的电路配线的制造方法包括去除上述蚀刻工序后的上述树脂图案的工序。

[0397] 在去除工序中的去除,例如,包含化学放大正型感光性树脂层在去除液中的溶解及分散。

[0398] 在图2(h)中示意性地示出去除工序的一例。在图2(h)所示的工序中,在第二蚀刻工序之后,去除残留于第一导电层24B上的一部分的第二树脂图案14B。

[0399] 作为去除树脂图案的方法,例如,可以举出通过药品处理去除树脂图案的方法,优

选通过去除液去除树脂图案的方法。作为去除树脂图案的方法的具体例,可以举出在优选在30℃~80℃,更优选在50℃~80℃下搅拌中的去除液中,将具有树脂图案的基板浸渍1分钟~30分钟的方法。

[0400] 在去除工序中,从去除性的观点考虑,优选使用含有30质量%以上的水的去除液,更优选使用含有50质量%以上的水的去除液,进一步优选使用含有70质量%以上的水的去除液。

[0401] 作为去除液,例如,优选为含有氢氧化钠及氢氧化钾等无机碱成分,或伯胺化合物、仲胺化合物、叔胺化合物及季铵盐化合物等有机碱成分的去除液。在上述中,从去除性的观点考虑,去除液优选为含有有机碱成分的去除液,尤其优选为含有胺化合物的去除液。

[0402] 关于碱成分的含量,从碱性的强度及溶解性等的方面考虑,适当选择即可,但从去除性的观点考虑,相对于去除液的总质量优选为0.01质量%~20质量%,更优选为0.1质量%~10质量%。

[0403] 从去除性的观点考虑,去除液优选含有表面活性剂。作为表面活性剂,能够使用公知的表面活性剂。从去除性的观点考虑,表面活性剂的含量相对于去除液的总质量优选为0.1质量%~10质量%。

[0404] 去除液优选含有水溶性有机溶剂。作为水溶性有机溶剂,可以优选举出二甲基亚砷及N-甲基吡咯烷酮等。

[0405] 关于去除工序,可以优选举出使用去除液,通过喷涂法、喷淋法、旋覆浸没法等进行去除的方法。

[0406] <卷对卷方式>

[0407] 本发明所涉及的电路配线的制造方法优选通过卷对卷方式进行。卷对卷方式是指,一边传送基材一边进行至少一种工序(优选为所有的工序、或除加热工序以外的所有的工序)的方式。基材的传送能够通过组合卷出基板的工序及卷取基板的工序来进行。作为卷出基板的方法及卷取基板的方法,没有限制,能够从卷对卷方式中公知的方法适当选择。

[0408] <触摸面板的制造方法>

[0409] 本发明所涉及的触摸面板的制造方法包括:使上述基板及上述转印材料中的化学放大正型感光性树脂层接触,而将具有导电层的基板与上述转印材料贴合的工序(贴合工序);将上述贴合工序后的上述转印材料中的化学放大正型感光性树脂层隔着上述临时支承体进行图案曝光的工序(曝光工序(第一曝光工序));对上述图案曝光工序后的上述化学放大正型感光性树脂层进行显影来形成树脂图案(第一树脂图案)的工序(显影工序(第一显影工序));对在未形成上述树脂图案的区域中露出的上述导电层进行蚀刻的工序(蚀刻工序(第一蚀刻工序));及去除上述蚀刻工序后的上述树脂图案的工序(去除工序)。本发明所涉及的触摸面板的制造方法包括上述工序,因此能够降低随着曝光后的静置时间的经过而产生的图案的线宽的变化量。

[0410] 关于本发明所涉及的触摸面板的制造方法中的、贴合工序、曝光工序(第一曝光工序)、显影工序(第一显影工序)、蚀刻工序(第一蚀刻工序)及去除工序的各工序的方式,能够适用在上述的“电路配线的制造方法”的项中进行说明的各工序的方式,优选方式也相同。并且,本发明所涉及的触摸面板的制造方法可以包括在上述的“电路配线的制造方法”的项中进行说明的第二曝光工序、第二显影工序、第二蚀刻工序、整面曝光工序及加热工序

等。

[0411] 在图3中示出本发明所涉及的触摸面板的制造方法中所使用的掩模的图案的一例。在图3所示的图案A中,实线部分SL及灰色部分G为遮光部,点线部分DL虚拟地示出对齐框。在本发明所涉及的触摸面板的制造方法中,例如,通过隔着具有图3中所示的图案A的掩模,对化学放大正型感光性树脂层进行曝光,能够制造形成有具有与实线部分SL及灰色部分G对应的图案的电路配线的触摸面板。

[0412] 本发明所涉及的触摸面板是至少具有通过上述工序而形成的电路配线的触摸面板。并且,本发明所涉及的触摸面板优选至少具有透明基板,电极、绝缘层或保护层。

[0413] 作为本发明所涉及的触摸面板中的检测方法,可以是电阻膜方式、静电电容方式、超音波方式、电磁感应方式及光学方式等公知的方式中的任一种。在上述中,作为检测方法,优选静电电容方式。

[0414] 作为触摸面板型,能够例举所谓的内嵌型(例如,日本特表2012-517051号公报的图5、图6、图7、图8中记载的)、所谓的外嵌型(例如,日本特开2013-168125号公报的图19中记载的、日本特开2012-089102号公报的图1或图5中记载的)、OGS(One Glass Solution:单片玻璃触控技术)型、TOL(Touch-on-Lens)型(例如,日本特开2013-054727号公报的图2中记载的)、其他结构(例如,日本特开2013-164871号公报的图6中记载的)、各种外挂型(所谓的GG、G1・G2、GFF、GF2、GF1、G1F等)。

[0415] 作为本发明所涉及的触摸面板,能够适用在“最新触摸面板技术”(2009年7月6日、Techno Times Co.,Ltd.发行),三谷雄二监修,“触摸面板的技术与开发”,CMC出版(2004,12),FPD International 2009Forum T-11讲演教材,Cypress Semiconductor Corporation应用笔记AN2292等中公开的结构。

[0416] 实施例

[0417] 以下,通过实施例对本发明进行详细说明,但本发明并不限于这些。另外,只要没有特别说明,则“份”、“%”为质量标准。

[0418] <实施例1>

[0419] [化学放大正型感光性树脂组合物1的制备]

[0420] 根据下述配方,制备了化学放大正型感光性树脂组合物1。

[0421] • 聚合物A(下述聚合物1):9.64份

[0422] • 光产酸剂(下述化合物A-1):0.25份

[0423] • 表面活性剂(下述表面活性剂C):0.01份

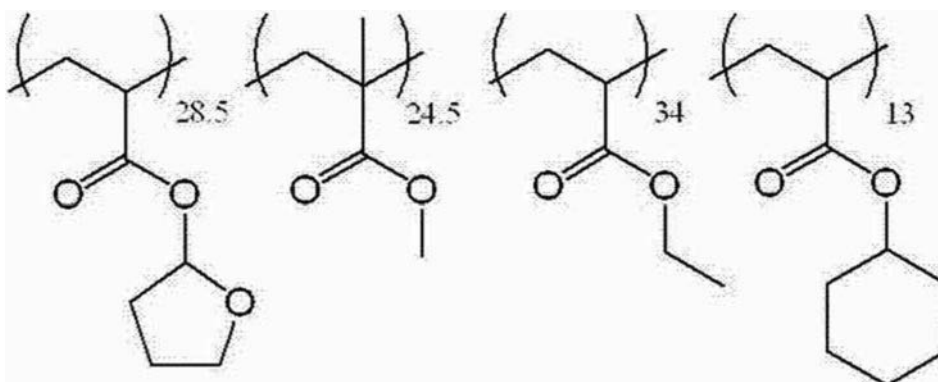
[0424] • 添加剂(下述化合物D):0.1份

[0425] • 丙二醇单甲醚乙酸酯:90.00份

[0426] 聚合物1:下述所示的结构的聚合物(玻璃化转变温度为25℃。重均分子量为25,000。分别记载于下述结构单元的数值是指质量%。)

[0427] [化学式14]

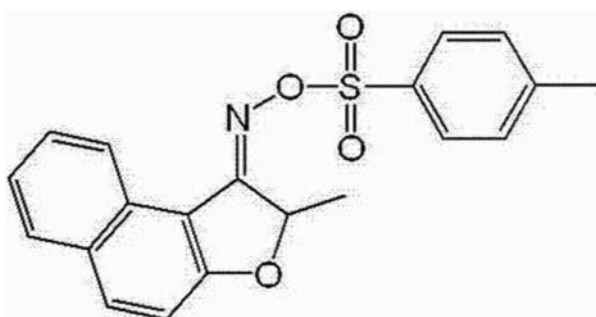
[0428]



[0429] 化合物A-1: 下述所示的结构的化合物

[0430] [化学式15]

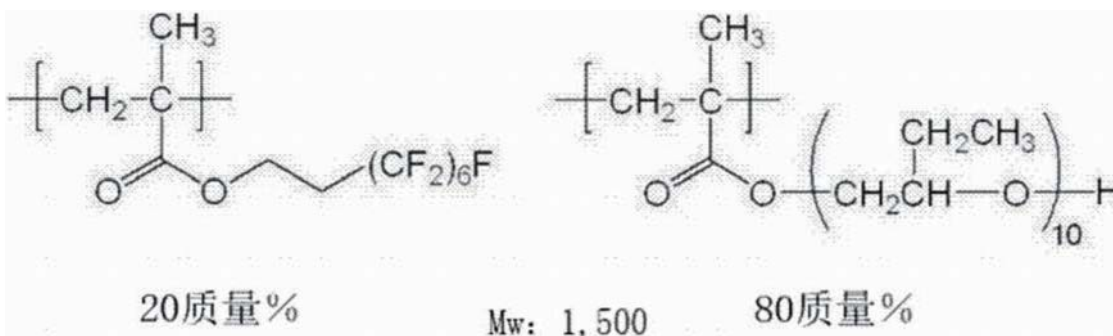
[0431]



[0432] 表面活性剂C: 下述所示的结构的聚合物

[0433] [化学式16]

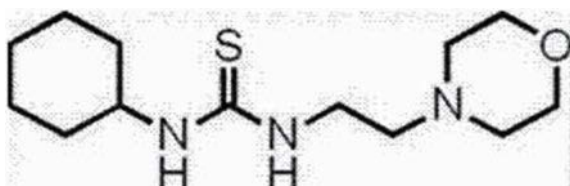
[0434]



[0435] 化合物D: 下述所示的结构的化合物

[0436] [化学式17]

[0437]



[0438] [中间层用组合物1的制备]

[0439] 根据下述配方制备了中间层用组合物1。

[0440] • 纤维素树脂 (METOLOSE (注册商标) 60SH-03, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 制): 3.5份

[0441] • 表面活性剂 (Megafac (注册商标) F444, DIC Corporation制): 0.1份

[0442] • 纯水: 33.7份

[0443] • 甲醇:62.7份

[0444] [转印材料1的制作]

[0445] 通过在临时支承体1(厚度12 μm 的聚对苯二甲酸乙二酯膜、Lumirror 12QS62、TORAY INDUSTRIES, INC. 制、雾度值0.43%)上,使用狭缝状喷嘴,将中间层用组合物1以干燥膜厚成为2.0 μm 的量进行涂布,接着进行干燥,从而形成了中间层。通过在中间层上,将化学放大正型感光性树脂组合物1以干燥膜厚成为3.0 μm 的量进行涂布,接着以90℃的暖风进行干燥,从而形成了化学放大正型感光性树脂层。最后,作为覆盖膜将聚乙烯薄膜(Tredegear Corporation制、OSM-N)压接于化学放大正型感光性树脂层上而制作了转印材料1。

[0446] [基板的制作]

[0447] 在厚度200 μm 的PET(聚对苯二甲酸乙二酯)膜上,利用溅射法形成厚度250nm的铜层,制作了具有铜层的基板(即,带铜层的PET)。

[0448] [电路配线的制造]

[0449] (具有树脂图案的基板A的制作)

[0450] 从转印材料1剥离覆盖膜,在辊温度90℃、线压0.6MPa、线速度(层合速度)3.6m/min的条件下,在上述基板(带铜层的PET)的铜层上贴合了转印材料1。

[0451] 作为图案化用光掩模,准备了设置有10 μm 的线与空间图案的铬掩模。使贴合于基板上的转印材料1的临时支承体的表面与铬掩模接触,使用超高压汞灯,并以75mJ/cm²的曝光量对化学放大正型感光性树脂层进行了曝光。在曝光之后,在将临时支承体配置于化学放大正型感光性树脂层上的状态下,将基板在25℃、55%RH环境下静置了3小时。在静置之后,从转印材料剥离临时支承体,使用25℃的1.0%碳酸钠水溶液进行30秒钟的喷淋显影,由此得到了在铜层上具有图案化的化学放大正型感光性树脂层(树脂图案)的基板A。

[0452] [电路配线A的制作]

[0453] 对在铜层上具有树脂图案的基板A,使用25℃的铜蚀刻液(Kanto Chemical Co., Inc. 制、Cu-02),对铜层进行了60秒钟的喷淋蚀刻。之后,使用60℃的剥离液(Kanto Chemical Co., Inc. 制KP-301),进行2分钟的喷淋剥离,由此去除了化学放大正型感光性树脂层,而制作了电路配线A。

[0454] [具有树脂图案的基板B及电路配线B的制作]

[0455] 曝光之后,将显影前的静置时间设为24小时,除此以外,以与基板A及电路配线A的制作方法相同的步骤,分别制作了具有树脂图案的基板B及电路配线B。

[0456] [PED性能的评价]

[0457] 关于电路配线A及B的每一个,使用光学显微镜观察测定线图案部分的20个部位的线宽,求出了线图案部分的算术平均线宽(以下,称为“平均线宽”)。根据所得到的平均线宽的值,通过以下式计算随着静置时间而产生的线宽变化率 Δ ,按照下述的标准对PED性能进行了评价。将评价结果示于表1。作为转印材料的性能,在下述标准中,希望是A、B及C。

[0458] 式: $\Delta = [\text{电路配线B的平均线宽} / \text{电路配线A的平均线宽}]$

[0459] (标准)

[0460] A: $0.97 < \Delta \leq 1.00$

[0461] B: $0.94 < \Delta \leq 0.97$

[0462] C: $0.90 < \Delta \leq 0.94$

[0463] D: $0.85 < \Delta \leq 0.90$

[0464] E: $\Delta \leq 0.85$

[0465] [耐夹持性能的评价]

[0466] 使在上述条件下贴合于基板(带铜层的PET)的转印材料1,在辊温度30℃、线压0.3MPa、线速度1.0m/min的条件下,通过了一对夹持辊之间。之后,观察试样的表面,确认有无转印材料1中的临时支承体的剥离,并按照下述标准对耐夹持性能进行了评价。将评价结果示于表1。

[0467] (标准)

[0468] A: 无临时支承体的剥离

[0469] B: 有临时支承体的剥离

[0470] <实施例2>

[0471] 使用按照下述配方制备的化学放大正型感光性树脂组合物2,除此以外,以与实施例1相同的方式,对PED性能及耐夹持性能进行了评价。将评价结果示于表1。

[0472] [化学放大正型感光性树脂组合物2]

[0473] • 聚合物A(下述聚合物2): 9.64份

[0474] • 光产酸剂(下述化合物A-2): 0.25份

[0475] • 表面活性剂(表面活性剂C): 0.01份

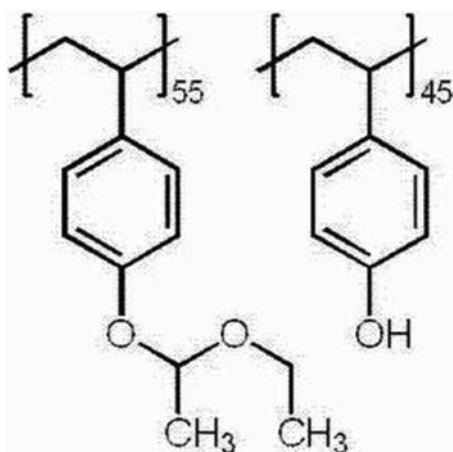
[0476] • 添加剂(化合物D): 0.1份

[0477] • 丙二醇单甲醚乙酸酯: 90.00份

[0478] 聚合物2: 下述所示的结构的化合物(玻璃化转变温度为90℃。重均分子量为20,000。分别记载于下述结构单元的数值是指质量%。)

[0479] [化学式18]

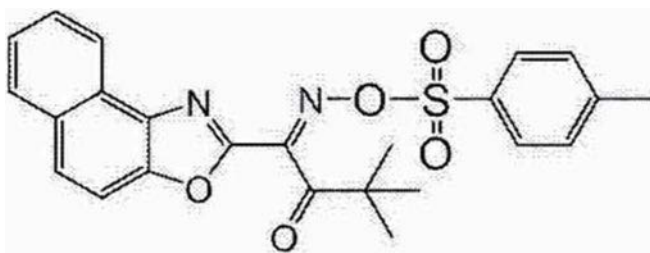
[0480]



[0481] 化合物A-2: 下述所示的结构的化合物

[0482] [化学式19]

[0483]



[0484] <实施例3>

[0485] 使用按照下述配方制备的化学放大正型感光性树脂组合物3,除此以外,以与实施例1相同的方式,对PED性能及耐夹持性能进行了评价。将评价结果示于表1。

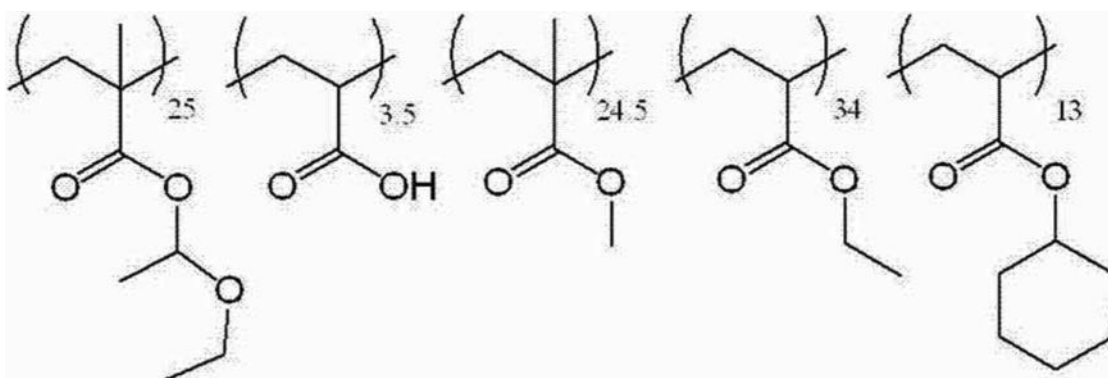
[0486] [正型感光性树脂组合物3]

- [0487] • 聚合物A(下述聚合物3):9.64份
- [0488] • 光产酸剂(化合物A-1):0.25份
- [0489] • 表面活性剂(表面活性剂C):0.01份
- [0490] • 添加剂(化合物D):0.1份
- [0491] • 丙二醇单甲醚乙酸酯:90.00份

[0492] 聚合物3:下述所示的结构的聚合物(玻璃化转变温度为26℃。重均分子量为30,000。酸值为27mgKOH/g。分别记载于下述结构单元的数值是指质量%。)

[0493] [化学式20]

[0494]



[0495] <实施例4>

[0496] 使用按照下述配方制备的化学放大正型感光性树脂组合物4,除此以外,以与实施例1相同的方式,对PED性能及耐夹持性能进行了评价。将评价结果示于表1。

[0497] [化学放大正型感光性树脂组合物4]

- [0498] • 聚合物A(聚合物1):9.64份
- [0499] • 光产酸剂(化合物A-1):0.25份
- [0500] • 表面活性剂(表面活性剂C):0.01份
- [0501] • 添加剂(化合物D):0.09份
- [0502] • 添加剂(下述化合物E):0.01份
- [0503] • 丙二醇单甲醚乙酸酯:90.00份

[0504] 化合物E:1,2,3-苯并三唑(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制)

[0505] <实施例5>

[0506] 使用按照以下的方法制造的临时支承体2,除此以外,以与实施例1相同的方式,对

PED性能及耐夹持性能进行了评价。将评价结果示于表1。另外,关于在实施例5中制作的转印材料中的临时支承体2,在与设置有化学放大正型感光性树脂层的一侧相反的一侧的表面具有涂覆层。

[0507] [临时支承体2的制造]

[0508] 通过以下的方法,制造了在用作基材的聚对苯二甲酸乙二酯膜的一面具有涂覆层的临时支承体2。

[0509] (挤出成型)

[0510] 使日本专利第5575671号公报中记载的以钛化合物为聚合催化剂的聚对苯二甲酸乙二酯的颗粒干燥至含水率50ppm以下之后,投入到直径30mm的单轴混炼挤出机的料斗中,在280℃下熔融并挤出。使熔融体通过过滤器(孔径3μm)之后,从模具挤出到25℃的冷却辊,由此得到了未拉伸膜。另外,所挤出的熔融体使用静电施加法与冷却辊密合。

[0511] (拉伸及涂布)

[0512] 通过对所得到的未拉伸膜涂布涂覆层用涂布液及逐次双轴拉伸,得到了具有厚度10μm的基材(聚对苯二甲酸乙二酯膜)和厚度50nm的涂覆层的临时支承体2。关于上述涂覆层用涂布液的涂布,在未拉伸膜的逐次双轴拉伸的过程中,在未拉伸膜的单轴拉伸之后进行。临时支承体2的雾度值为0.31%。另外,按照下述配方制备了涂覆层用涂布液。

[0513] (涂覆层用涂布液)

[0514] • 丙烯聚合物(AS-563A,DAICEL FINECHEM LTD.制,固体成分27.5质量%):167份

[0515] • 非离子系表面活性剂(NAROACTY(注册商标)CL95,Sanyo Chemical Industries,Ltd.制,固体成分100质量%):0.7份

[0516] • 阴离子系表面活性剂(RAPISOL(注册商标)A-90,NOF CORPORATION制,固体成分1质量%水稀释):55.7份

[0517] • 巴西棕榈蜡分散物(CELLOSOL(注册商标)524,CHUKYO YUSHI CO.,LTD.制,固体成分30质量%):7份

[0518] • 碳二亚胺化合物(CARBODILITE(注册商标)V-02-L2,Nisshinbo Chemical Inc.制,固体成分10质量%水稀释):20.9份

[0519] • 消光剂(SNOWTEX(注册商标)XL,Nissan Chemical Corporation制,固体成分40质量%):2.8份

[0520] • 水:743份

[0521] <实施例6>

[0522] 将中间层的厚度设为5.0μm,除此以外,以与实施例1相同的方式,对PED性能及耐夹持性能进行了评价。将评价结果示于表1。

[0523] <实施例7>

[0524] 不设置中间层,而直接在临时支承体1上涂布化学放大正型感光性树脂组合物1,除此以外,以与实施例1相同的方式,对PED性能及耐夹持性能进行了评价。将评价结果示于表1。

[0525] <实施例8>

[0526] 使用以与临时支承体2相同的步骤制造的临时支承体3(厚度12μm、雾度值0.68%),除此以外,以与实施例1相同的方式,对PED性能及耐夹持性能进行了评价。将评价

结果示于表1。

[0527] <实施例9>

[0528] 使用临时支承体4(厚度16 μm 的聚对苯二甲酸乙二酯膜,Lumirror 16QS62、TORAY INDUSTRIES,INC.制、雾度值0.46%),除此以外,以与实施例1相同的方式,对PED性能及耐夹持性能进行了评价。将评价结果示于表1。

[0529] <比较例1>

[0530] 使用以与临时支承体2相同的步骤制造的临时支承体5(厚度25 μm ,雾度值0.35%),除此以外,以与实施例1相同的方式,对PED性能及耐夹持性能进行了评价。将评价结果示于表1。

[0531] <比较例2>

[0532] 使用临时支承体6(厚度38 μm 的聚对苯二甲酸乙二酯膜,Lumirror 38QS63,TORAY INDUSTRIES,INC.制,雾度值0.45%),除此以外,以与实施例1相同的方式,对PED性能及耐夹持性能进行了评价。将评价结果示于表1。

[0533] [表1]

[0534]

	转印材料								性能评价	
	化学放大正型感光性树脂层				中间层	临时支承体				
	聚合物A	光产酸剂	添加剂	表面活性剂	厚度(μm)	No.	厚度(μm)	雾度值(%)	PED	耐夹持
实施例1	1	A-1	D	C	2.0	1	12	0.43	A	A
实施例2	2	A-2	D	C	2.0	1	12	0.43	A	A
实施例3	3	A-1	D	C	2.0	1	12	0.43	A	A
实施例4	1	A-1	D+E	C	2.0	1	12	0.43	A	A
实施例5	1	A-1	D	C	2.0	2	10	0.31	A	A
实施例6	1	A-1	D	C	5.0	1	12	0.43	B	A
实施例7	1	A-1	D	C	-	1	12	0.43	C	A
实施例8	1	A-1	D	C	2.0	3	12	0.68	B	A
实施例9	1	A-1	D	C	2.0	4	16	0.46	A	A
比较例1	1	A-1	D	C	2.0	5	25	0.35	D	B
比较例2	1	A-1	D	C	2.0	6	38	0.45	E	B

[0535] 关于实施例1~实施例9及比较例1~比较例2中所使用的临时支承体,至少在与设置有化学放大正型感光性树脂层的一侧相反的一侧的表面具有凹凸。

[0536] 根据表1可知,在使用转印材料制作的实施例1~实施例9的电路配线中,随着曝光后的静置时间的经过而产生的图案的线宽的变化量小,所述转印材料具有,厚度为7 μm ~18 μm ,且至少在与设置有化学放大正型感光性树脂层的一侧相反的一侧的表面具有凹凸的临时支承体及化学放大正型感光性树脂层。并且,可知在实施例1~实施例9中使用的转印材料的耐夹持性能也良好。

[0537] 另一方面,在使用具有厚度超过18 μm 的临时支承体的转印材料制作的比较例1~比较例2的电路配线中,随着曝光后的静置时间的经过而产生的图案的线宽的变化量变大。并且,可知在比较例1~比较例2中使用的转印材料的耐夹持性能比在实施例1~实施例9中使用的转印材料的耐夹持性能差。

[0538] <比较例3>

[0539] 在临时支承体2的制造工序中,不使用消光剂,除此以外,以与临时支承体2的制造方法相同的方式,制作了临时支承体7。临时支承体7在与设置有化学放大正型感光性树脂

层的一侧相反的一侧的表面不具有凹凸。使用所得到的临时支承体7,除此以外,以与实施例5相同的方式,对PED性能进行了评价。其结果,PED评价为A,但在临时支承体与光掩模之间无法得到良好的滑动性,无法对准(即,无法位置对准),因此无法在预定的位置形成图案。

[0540] 关于2018年12月4日申请的日本专利申请2018-227711号的公开,其全部内容通过参考编入本说明书中。本说明书中所记载的所有文献、专利申请及技术标准与具体地且分别记载通过参考并入的各个文献、专利申请及技术标准时相同的程度,通过参考并入本说明书中。

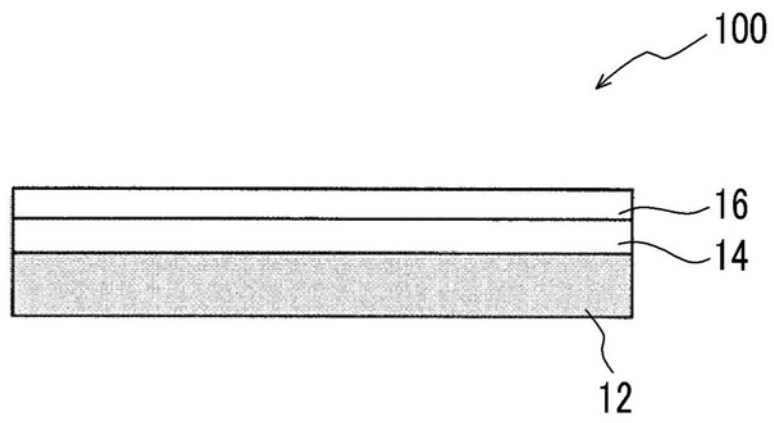


图1

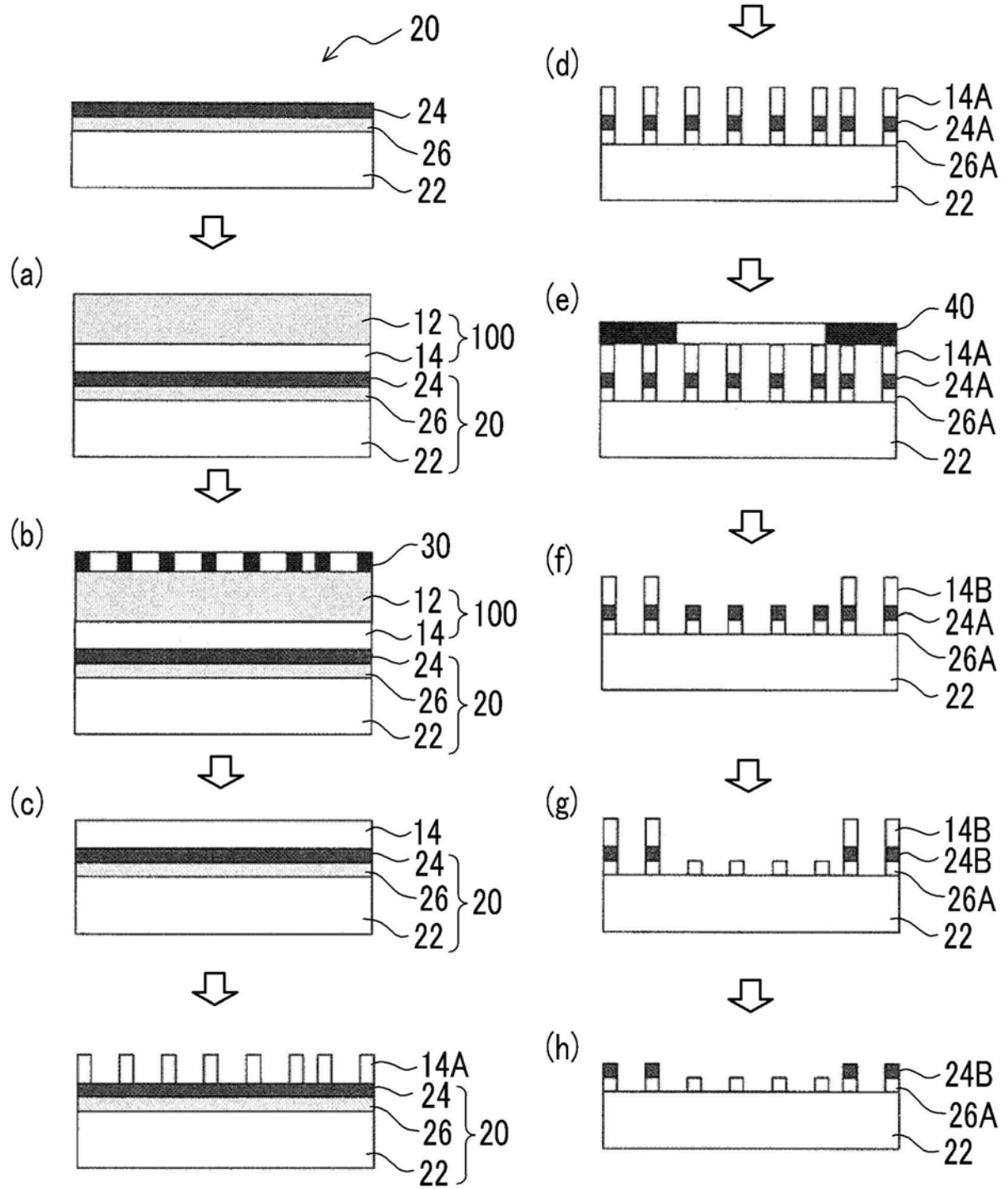


图2

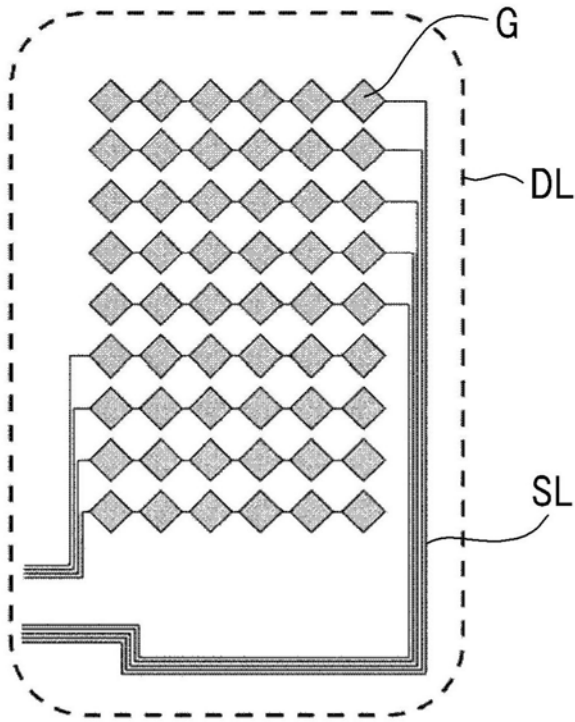


图3