

(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5月5日(05.05.2022)



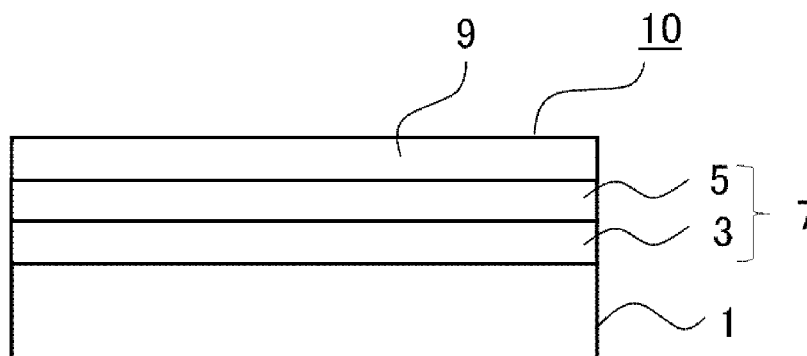
(10) 国際公開番号

WO 2022/092160 A1

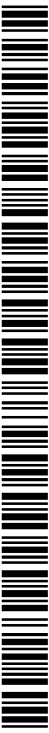
- (51) 国際特許分類:  
*G03F 7/004* (2006.01)    *G03F 7/38* (2006.01)  
*G03F 7/11* (2006.01)    *G03F 7/40* (2006.01)  
*G03F 7/20* (2006.01)    *H05K 3/18* (2006.01)
- (21) 国際出願番号:                    PCT/JP2021/039686
- (22) 国際出願日:                    2021年10月27日(27.10.2021)
- (25) 国際出願の言語:                    日本語
- (26) 国際公開の言語:                    日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2020-183145    2020年10月30日(30.10.2020) 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: 鬼塚 悠 (**ONITSUKA Hisashi**); 〒4188666 静岡県富士宮市大中里200番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 伊東 秀明, 外 (**ITOH Hideaki et al.**); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 ザイマックス岩本町ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

(54) **Title:** METHOD FOR MANUFACTURING LAMINATE, METHOD FOR MANUFACTURING CIRCUIT WIRING SUBSTRATE, AND TRANSFER FILM

(54) 発明の名称: 積層体の製造方法、回路配線基板の製造方法、転写フィルム



(57) **Abstract:** The present invention addresses the problem of providing a method for manufacturing a laminate with which it is possible to suppress excessive adhesion between a photosensitive layer and a photomask after exposure, and achieve excellent resolution of a pattern formed by the photosensitive layer. This method for manufacturing a laminate comprises: a step for bonding a transfer film having a temporary support, an intermediate layer, and a photosensitive layer and a substrate such that the surface on the opposite side to the intermediate layer side of the photosensitive layer of the transfer film comes into contact with the substrate; a step for peeling the temporary support between the temporary support and the intermediate layer; and a step for forming a pattern by performing exposure processing while the exposed intermediate layer and the mask are brought into contact with each other and further performing development processing after exposure. The surface free energy of the surface on the temporary support side of the intermediate layer is 68.0 mJ/m<sup>2</sup> or less.



WO 2022/092160 A1

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))

---

(57) 要約：本発明の課題は、露光後の感光性層とフォトマスクとの過度な接着を抑制でき、且つ、感光性層より形成されるパターンの解像性にも優れる、積層体の製造方法を提供することである。本発明の積層体の製造方法は、仮支持体と、中間層と、感光性層とを有する転写フィルムの上記感光性層の上記中間層側とは反対側の表面が基板と接するように、上記転写フィルムと上記基板とを貼合する工程と、上記仮支持体と上記中間層との間で、上記仮支持体を剥離する工程と、露出した上記中間層とマスクとを接触させて露光処理を実施し、更に、露光後に現像処理を実施して、パターンを形成する工程と、を有し、上記中間層の上記仮支持体側の表面の表面自由エネルギーが、 $68.0 \text{ mJ/m}^2$ 以下である。

## 明 細 書

発明の名称：

積層体の製造方法、回路配線基板の製造方法、転写フィルム

### 技術分野

[0001] 本発明は、積層体の製造方法、回路配線基板の製造方法、及び転写フィルムに関する。

### 背景技術

[0002] 所定のパターンを得るための工程数が少ないことから、転写フィルムを使用したパターン形成方法が広く使用されている。具体的には、転写フィルムを用いて任意の基板上に感光性層を配置して、この感光性層に対してマスクを介して露光した後に現像することで、パターンを形成する方法である。

[0003] 例えば、特許文献1では、「片面又は両面に金属導体層を有する金属被覆絶縁板の金属被覆された面に、支持体（A）、厚みが1～35 $\mu$ mであるネガ型感光性組成物層（B）、及び保護層（C）を有する感光性樹脂積層体を、ネガ型感光性組成物層（B）が該金属被覆絶縁板の金属被覆面と密着するようにラミネートして、フォトマスクを通して紫外線露光するに際し、露光の前に支持体を剥離した上で、フォトマスクの像をレンズを通して投影させることを特徴とする感光性組成物層への露光方法。」を開示している。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特許第4477077号

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者は、特許文献1に記載された露光方法を参照して、露光の前に支持体（仮支持体）を剥離し、剥離によって露出する感光性組成物層（感光性層）にフォトマスクを当てて露光する露光方法について検討したところ、露光後フォトマスクを剥離する際、感光性層とフォトマスクとが過度に接着し

て剥離が困難な場合があることを知見した。露光後の感光性層とフォトマスクとの剥離性が悪いと、剥離しにくいことによる作業性の低下、及び、感光性層形成材料の付着によるマスク汚染等といった諸問題が生じ得る。したがって、露光後の感光性層とフォトマスクとの過度な接着を抑制する必要があることを知見した。

一方で、感光性層とフォトマスクとの過度な接着を抑制する目的で、仮支持体を剥離せず、仮支持体にフォトマスクを当てて露光を実施した場合、仮支持体の存在によって感光性層から露光光源が離れるため、パターンの凹部に相当する領域（例えば、ネガ型感光性層の場合には、非露光部に相当する領域）での残渣が抑制された微細なパターンが形成しにくい（言い換えると、解像性に劣りやすい）という問題が生じ得る。したがって、露光後の感光性層とフォトマスクとの過度な接着を抑制する手法の検討に当たっては、優れた解像性を担保できるものである必要がある。

[0006] そこで、本発明は、露光後の感光性層とフォトマスクとの過度な接着を抑制でき、且つ、感光性層より形成されるパターンの解像性にも優れる、積層体の製造方法を提供することを課題とする。

また、本発明は、回路配線基板の製造方法を提供することも課題とする。

また、本発明は、仮支持体を剥離してから露光する露光方法に適した転写フィルムであって、露光後の感光性層とフォトマスクとの過度な接着を抑制でき、且つ、解像性にも優れる転写フィルムを提供することも課題とする。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、以下の構成により上記課題を解決できることを見出した。

[0008] 〔1〕 仮支持体と、中間層と、感光性層とを有する転写フィルムの上記感光性層の上記中間層側とは反対側の表面が基板と接するように、上記転写フィルムと上記基板とを貼合する工程と、

上記仮支持体と上記中間層との間で、上記仮支持体を剥離する工程と、

露出した上記中間層とマスクとを接触させて露光処理を実施し、更に、露光後に現像処理を実施して、パターンを形成する工程と、を有し、

上記中間層の上記仮支持体側の表面の表面自由エネルギーが、 $68.0 \text{ mJ/m}^2$ 以下である、積層体の製造方法。

〔2〕 上記中間層の上記仮支持体側の表面の算術平均粗さ  $R_a$  が、 $50 \text{ nm}$ 以下である、〔1〕に記載の積層体の製造方法。

〔3〕 上記仮支持体の上記中間層側の表面自由エネルギーが、 $25.0 \sim 50.0 \text{ mJ/m}^2$ である、〔1〕又は〔2〕に記載の積層体の製造方法。

〔4〕 上記中間層が、ポリビニルアルコールを含む、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の積層体の製造方法。

〔5〕 上記ポリビニルアルコールの含有量が、上記中間層の全質量に対して、 $5 \sim 95$ 質量%である、〔4〕に記載の積層体の製造方法。

〔6〕 上記中間層が、更に、ポリビニルピロリドンを含む、〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の積層体の製造方法。

〔7〕 上記中間層が、更に、水溶性セルロース誘導体、ポリエーテル類、フェノール誘導体、及び、グリセリンからなる群から選ばれる1種以上の化合物Xを含む、〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の積層体の製造方法。

〔8〕 上記化合物Xの含有量が、上記中間層の全質量に対して、 $0.1$ 質量%以上 $30$ 質量%未満である、〔7〕に記載の積層体の製造方法。

〔9〕 上記化合物Xが、ヒドロキシプロピルメチルセルロースを含む、〔7〕又は〔8〕に記載の積層体の製造方法。

〔10〕 上記中間層の厚みが、 $3.0 \mu\text{m}$ 以下である、〔1〕～〔9〕のいずれかに記載の積層体の製造方法。

〔11〕 上記感光性層の厚みが、 $2.0 \sim 20 \mu\text{m}$ である、〔1〕～〔10〕のいずれかに記載の積層体の製造方法。

〔12〕 〔1〕～〔11〕のいずれかに記載の積層体の製造方法を含む回路配線の製造方法であって、

基板上にシード層を形成して、シード層付き基板を形成する工程と、

仮支持体と、中間層と、感光性層とを有する転写フィルムの上記感光性層の上記中間層側とは反対側の表面が上記シード層付き基板と接するように、

上記転写フィルムと上記シード層付き基板とを貼合して、上記基板、上記シード層、上記感光性層、上記中間層、及び、上記仮支持体をこの順に有する感光性層付き基板を得る工程と、

上記仮支持体と上記中間層との間で、上記仮支持体を剥離する工程と、

露出した上記中間層とマスクとを接触させて露光処理を実施し、更に、露光後に現像処理を実施して、パターンを形成する工程と、

上記パターンが配置されていない領域にある上記シード層上に、めっき処理により、金属めっき層を形成する工程と、

上記金属めっき層上に保護層を形成する工程と、

上記パターンを除去する工程と、

露出した上記シード層を除去して、導電性細線を得る工程と、を有し、

上記中間層の上記仮支持体側の表面の表面自由エネルギーが、 $68.0 \text{ mJ/m}^2$ 以下である、回路配線基板の製造方法。

〔13〕 仮支持体と、中間層と、感光性層とを有する転写フィルムであって、

上記中間層の上記仮支持体側の表面の表面自由エネルギーが、 $68.0 \text{ mJ/m}^2$ 以下であり、

上記中間層の上記仮支持体側の表面の算術平均粗さ  $R_a$  が、 $50 \text{ nm}$ 以下である、転写フィルム。

〔14〕 上記仮支持体の中間層側の表面自由エネルギーが、 $25.0 \sim 50.0 \text{ mJ/m}^2$ である、〔13〕に記載の転写フィルム。

〔15〕 上記中間層が、ポリビニルアルコールを含む、〔13〕又は〔14〕に記載の転写フィルム。

〔16〕 上記ポリビニルアルコールの含有量が、上記中間層の全質量に対して、 $5 \sim 95$ 質量%である、〔15〕に記載の転写フィルム。

〔17〕 上記中間層が、更に、ポリビニルピロリドンを含む、〔13〕～〔16〕のいずれかに記載の転写フィルム。

〔18〕 上記中間層が、水溶性セルロース誘導体、ポリエーテル類、フ

エノール誘導体、及び、グリセリンからなる群から選ばれる1種以上の化合物Xを含む、〔13〕～〔17〕のいずれかに記載の転写フィルム。

〔19〕 上記化合物Xの含有量が、上記中間層の全質量に対して、0.1質量%以上30質量%未満である、〔18〕に記載の転写フィルム。

〔20〕 上記化合物Xが、ヒドロキシプロピルメチルセルロースを含む、〔18〕又は〔19〕に記載の転写フィルム。

〔21〕 上記中間層の厚みが、 $3.0\ \mu\text{m}$ 以下である、〔13〕～〔20〕のいずれかに記載の転写フィルム。

〔22〕 上記感光性層の厚みが、 $2.0\sim 20\ \mu\text{m}$ である、〔13〕～〔21〕のいずれかに記載の転写フィルム。

### 発明の効果

[0009] 本発明によれば、露光後の感光性層とフォトマスクとの過度な接着を抑制でき、且つ、感光性層より形成されるパターンの解像性に優れたパターンを形成し得る、積層体の製造方法を提供できる。

また、本発明によれば、回路配線基板の製造方法も提供できる。

また、本発明は、仮支持体を剥離してから露光する露光方法に適した転写フィルムであって、露光後の感光性層とフォトマスクとの過度な接着を抑制でき、且つ、解像性に優れたパターンを形成し得る転写フィルムも提供できる。

### 図面の簡単な説明

[0010] [図1]転写フィルムX1の一例を示す模式図である。

[図2]転写フィルムX2の一例を示す模式図である。

### 発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明について詳細に説明する。

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

本明細書において、段階的に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限

値又は下限値に置き換えてもよい。また、本明細書に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された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] 本明細書において、「工程」の用語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であっても、その工程の所期の目的が達成されれば本用語に含まれる。

[0013] 本明細書において、「透明」とは、波長400～700nmの可視光の平均透過率が、80%以上であることを意味し、90%以上であることが好ましい。

本明細書において、可視光の平均透過率は、分光光度計を用いて測定される値であり、例えば、日立製作所株式会社製の分光光度計U-3310を用いて測定できる。

[0014] 本明細書において、特段の断りのない限り、重量平均分子量 ( $M_w$ ) 及び数平均分子量 ( $M_n$ ) は、カラムとして、TSK gel GMHxL、TSK gel G4000HxL、若しくは、TSK gel G2000HxL (いずれも東ソー(株)製の商品名)、溶離液としてTHF(テトラヒドロフラン)、検出器として示差屈折計、及び、標準物質としてポリスチレンを使用し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)分析装置により測定した標準物質のポリスチレンを用いて換算した値である。

また、本明細書において、特段の断りが無い限り、分子量分布がある化合物の分子量は、重量平均分子量 ( $M_w$ ) である。

本明細書において、特段の断りが無い限り、金属元素の含有量は、誘導結合プラズマ(ICP: Inductively Coupled Plasma)分光分析装置を用いて測定した値である。

本明細書において、特段の断りが無い限り、屈折率は、波長550nmでエリプソメーターを用いて測定した値である。

本明細書において、特段の断りが無い限り、色相は、色差計(CR-221、ミノルタ株式会社製)を用いて測定した値である。

[0015] 本明細書において、「(メタ)アクリル」は、アクリル及びメタクリルの両方を包含する概念であり、「(メタ)アクリロイルオキシ基」は、アクリロイルオキシ基及びメタクリロイルオキシ基の両方を包含する概念であり、「(メタ)アクリルアミド基」は、アクリルアミド基及びメタクリルアミド基の両方を包含する概念であり、「(メタ)アクリレート」は、アクリレート及びメタクリレートの両方を包含する概念である。

[0016] なお、本明細書において、「アルカリ可溶性」とは、液温が22℃である1質量%炭酸ナトリウム水溶液100gへの溶解度が0.1g以上であることを意味する。したがって、例えば、アルカリ可溶性樹脂とは、上述の溶解度条件を満たす樹脂を意図する。

[0017] 本明細書において「水溶性」とは、液温が22℃であるpH7.0の水100gへの溶解度が0.1g以上であることを意味する。したがって、例えば、水溶性樹脂とは、上述の溶解度条件を満たす樹脂を意図する。

[0018] 本明細書において、組成物の「固形分」とは、組成物を用いて形成される組成物層を形成する成分を意味し、組成物が溶剤（有機溶剤、水等）を含む場合、溶剤を除いたすべての成分を意味する。また、組成物層を形成する成分であれば、液体状の成分も固形分とみなす。

[0019] [積層体の製造方法]

本発明の積層体の製造方法は、

仮支持体と、中間層と、感光性層とを有する転写フィルムの上記感光性層の上記中間層側とは反対側の表面が基板と接するように、上記転写フィルムと上記基板とを貼合する工程（以下「転写フィルム貼合工程」ともいう。）と、

上記仮支持体と上記中間層との間で、上記仮支持体を剥離する工程（以下「仮支持体剥離工程」ともいう。）と、

露出した上記中間層とマスクとを接触させて露光処理を実施し、更に、露光後に現像処理を実施して、パターンを形成する工程（以下「パターン形成工程」ともいう。）と、を有し、

上記中間層の上記仮支持体側の表面の表面自由エネルギーが、 $68.0 \text{ mJ/m}^2$ 以下である。

[0020] 本発明の積層体の製造方法の特徴点としては、仮支持体と感光性層との間に中間層を設けた点と、この中間層の仮支持体側の表面自由エネルギーを所定数値範囲以下としている点と、が挙げられる。本発明の積層体の製造方法によれば、露光後の感光性層とフォトマスクとの過度な接着を抑制でき、且つ、解像性にも優れる。

[0021] 本発明の積層体の製造方法が所望の効果を奏する作用機序としては明らかではないが、本発明者は以下のように推測している。

まず、本発明の積層体の製造方法は、仮支持体と感光性層との間に中間層を設けており、これにより、仮支持体剥離工程後のパターン形成工程において、中間層の介在によって、マスクと感光性層とが直接接することがない。この結果として、露光後の感光性層とマスクとの過度な接着が抑制される。

本発明者は、上記中間層について更なる検討を進めたところ、中間層の仮支持体側の表面の表面自由エネルギーが $68.0 \text{ mJ/m}^2$ を超えた場合、仮支持体剥離工程の際に中間層と仮支持体の界面で剥離が困難となり、中間層と仮支持体の間の界面で剥離がなされずに感光性層の部分的な露出が生じる、及び／又は、仮支持体を剥離した後の中間層の表面が粗面化する（中間層の表面の算術平均粗さ $R_a$ の増大化する）等の諸問題が生じることを知見するに至った。具体的には、中間層と仮支持体の間の界面で剥離がなされずに感光性層の部分的な露出が生じた場合、露出した感光性層とマスクの過度な接着が生じて、露光後にマスクが剥がしにくくなることを明らかとした。また、仮支持体の剥離後に露光現像処理を行えた場合であっても、上述の感光性層の露出、及び／又は、中間層の表面の粗面化（中間層の表面の算術平均粗さ $R_a$ の増大化）に起因して均一な露光が阻害されて、パターンの凹部の領域での残渣が抑制された微細なパターンの形成が困難となる場合があることを明らかとした。

[0022] 以下において、本発明の積層体の製造方法について、工程毎に詳細に説明

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

また、以下では、露光後の感光性層とフォトマスクとの過度な接着をより抑制できる（以下、「マスク非接着性がより優れる」ともいう。）、及び／又は、パターンの凹部の領域での残渣が抑制された微細なパターンを形成し得る（以下、「解像性がより優れる」ともいう。）ことを、「本発明の効果がより優れる」ともいう。

[0023] 〔第1実施形態〕

積層体の製造方法の第1実施形態は、以下に示す、転写フィルム貼合工程、仮支持体剥離工程、及びパターン形成工程をこの順に有する。

転写フィルム貼合工程：仮支持体と、中間層と、感光性層とを有する転写フィルム（以下「転写フィルムX」ともいう。）の上記感光性層の上記中間層側とは反対側の表面（転写フィルムXの仮支持体側とは反対側の表面）が上記基板と接するように、上記転写フィルムと上記基板とを貼合する工程

仮支持体剥離工程：上記仮支持体と上記中間層との間で、上記仮支持体を剥離する工程

パターン形成工程：露出した上記中間層とマスクとを接触させて露光処理を実施し、更に、露光後に現像処理を実施して、パターンを形成する工程（以下「パターン形成工程」ともいう。）

また、上記転写フィルムXにおいて、上記中間層の上記仮支持体側の表面の表面自由エネルギーは、 $68.0 \text{ mJ/m}^2$ 以下である。

[0024] <<転写フィルム貼合工程>>

<転写フィルムX>

転写フィルムXについては、後段にて説明する。

[0025] <転写フィルム貼合工程>

転写フィルム貼合工程は、仮支持体と、中間層と、感光性層とを有する転写フィルム（転写フィルムX）の感光層の中間層側とは反対側の表面が基板

と接するように、転写フィルムXと基板とを貼合する工程である。なお、転写フィルムXが保護フィルムを有する構成である場合、保護フィルムを剥がしてから貼合工程を実施する。

[0026] 貼合においては、基板と転写フィルムXの感光層の中間層側とは反対側の表面が接触するように圧着させる。

上記圧着の方法としては特に制限はなく、公知の転写方法、及び、ラミネート方法を使用できる。なかでも、転写フィルムXの感光層の中間層側とは反対側の表面を基板に重ね、ロール等による加圧及び加熱を実施するのが好ましい。

貼合には、真空ラミネーター、及び、オートカットラミネーター等の公知のラミネーターを使用できる。

ラミネート温度としては特に制限されないが、例えば、70～130℃であるのが好ましい。

[0027] 基板としては、支持基板と、支持基板上に配置される導電層とを有する導電性基板であるのが好ましい。導電性基板は、支持基板上に、必要に応じて上記導電層以外の任意の層が形成されていてもよい。つまり、基板は、支持基板と、支持基板上に配置される導電層とを少なくとも有する導電性基板であるのが好ましい。

[0028] 支持基板としては、例えば、樹脂基板、ガラス基板、及び、半導体基板が挙げられる。

支持基板の好ましい態様としては、例えば、国際公開第2018/155193号の段落[0140]に記載があり、この内容は本明細書に組み込まれる。

また、支持基板が樹脂基板である場合、樹脂基板の材料としては、シクロオレフィンポリマー及びポリイミドが好ましく、樹脂基板の厚みとしては、5～200 $\mu\text{m}$ が好ましく、10～100 $\mu\text{m}$ がより好ましい。

[0029] 導電層としては、導電性及び細線形成性の点から、金属層、導電性金属酸化物層、グラフェン層、カーボンナノチューブ層、及び、導電ポリマー層が

らなる群から選択される少なくとも1種の層であるのが好ましい。

また、支持基板には、導電層を1層のみ配置してもよいし、2層以上配置してもよい。導電層を2層以上配置する場合は、異なる材質の導電層を有することが好ましい。

導電層の好ましい態様としては、例えば、国際公開第2018/155193号の段落[0141]に記載があり、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0030] 導電性基板としては、透明電極及び引き回り配線の少なくとも一方を有する基板が好ましい。このような構成の導電性基板は、タッチパネル用基板として好適に使用できる。

透明電極は、タッチパネル用電極として好適に機能し得る。透明電極は、ITO（酸化インジウムスズ）及びIZO（酸化インジウム亜鉛）等の金属酸化膜、並びに、金属メッシュ及び金属ナノワイヤー等の金属細線により構成されることが好ましい。

金属細線としては、銀及び銅等の細線が挙げられる。なかでも、銀メッシュ及び銀ナノワイヤー等の銀導電性材料が好ましい。

[0031] 引き回し配線の材質としては、金属が好ましい。

引き回し配線の材質である金属としては、金、銀、銅、モリブデン、アルミニウム、チタン、クロム、亜鉛、及び、マンガン、並びに、これらの金属元素の2種以上からなる合金が挙げられる。引き回し配線の材質としては、銅、モリブデン、アルミニウム、又は、チタンが好ましく、銅が特に好ましい。

[0032] なお、本発明の積層体の製造方法において、転写フィルムX中の感光性層をタッチパネル用電極保護膜として機能させる場合、電極等（すなわち、タッチパネル用電極及びタッチパネル用配線の少なくとも一方）を保護する目的で、電極等を直接又は他の層を介して覆うように設けられることが好ましい。

[0033] <<仮支持体剥離工程>>

仮支持体剥離工程は、仮支持体と中間層との間で、仮支持体を剥離する工程である。

[0034] <剥離処理>

仮支持体の剥離処理方法としては特に制限されず、公知の手法に基づいて実施できる。

例えば、特開2010-072589号公報の段落[0161]～[0162]に記載されたカバーフィルム剥離機構と同様の機構を使用できる。

[0035] <中間層の仮支持体側の表面の表面自由エネルギー>

上述のとおり、上記転写フィルムXにおいて、中間層の仮支持体側の表面の表面自由エネルギーは、 $68.0 \text{ mJ/m}^2$ 以下である。

中間層の仮支持体側の表面の表面自由エネルギー（以下、「表面自由エネルギー $E_1$ 」ともいう。）は、仮支持体剥離工程において仮支持体を剥離して露出する中間層の仮支持体側の表面（中間層において仮支持体剥離後に露出する面）における表面自由エネルギーを意図する。

表面自由エネルギー $E_1$ の上限値としては、 $68.0 \text{ mJ/m}^2$ 以下であり、本発明の効果がより優れる点で、 $65.0 \text{ mJ/m}^2$ 以下が好ましく、 $63.0 \text{ mJ/m}^2$ 以下がより好ましく、 $60.0 \text{ mJ/m}^2$ 以下が更に好ましい。また、その下限値としては、例えば、 $45.0 \text{ mJ/m}^2$ 以上が好ましく、 $50.0 \text{ mJ/m}^2$ 以上がより好ましく、 $55.0 \text{ mJ/m}^2$ 以上が更に好ましい。

本明細書中、中間層の仮支持体側の表面の表面自由エネルギー $E_1$ は、以下の方法により算出される。

[0036] (表面エネルギーの測定・算出方法)

表面エネルギーは、実測した純水 $\text{H}_2\text{O}$ とヨウ化メチレン $\text{CH}_2\text{I}_2$ とのそれぞれの接触角 $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ 及び $\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}$ を使用し、以下に示すOwensの式（連立方程式（A）及び（B））により求められる。なお、以下の表面エネルギーの測定に当たっては、支持体剥離方法及び基材の種類は特に制限されない。

[0037] (水の接触角 ( $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ ))

まず、水の接触角 ( $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ ) を、以下の方法によって測定する。

基材に転写フィルムをラミネートした後、仮支持体を剥離する。

次に、室温が25℃、相対湿度が50%の雰囲気下で中間層の仮支持体側の面（仮支持体剥離後に露出する面）に純水を12  $\mu\text{L}$  滴下し、20秒後に、接触角計CA-D型（協和界面科学株式会社）を用いて接触角を測定する。上記測定を合計5回行う。

そして、5つの測定値のうちの最大値と最小値を除いた3つの測定値の算術平均を、水の接触角 ( $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ ) とする。

[0038] (ジヨードメタンの接触角 ( $\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}$ ))

次に、ジヨードメタンの接触角 ( $\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}$ ) を、以下の方法によって測定する。

基材に転写フィルムをラミネート後、仮支持体を剥離する。

次に、室温が25℃、相対湿度が50%の雰囲気下で中間層の仮支持体側の面（仮支持体剥離後に露出する面）にジヨードメタン（富士フィルム和光純薬社製）を12  $\mu\text{L}$  滴下し、20秒後に、接触角計CA-D型（協和界面科学株式会社）を用いて接触角を測定する。上記測定を合計5回行う。

そして、5つの測定値のうちの最大値と最小値を除いた3つの測定値の算術平均を、ジヨードメタンの接触角 ( $\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}$ ) とする。

[0039] (Owensの式に基づく表面エネルギーの算出)

上記方法により測定した $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ 及び $\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}$ の各値と下記表1に示す $\gamma$ の値とを以下に示す連立方程式(A)及び(B)に代入することで得られた「 $\gamma^{\text{d}} + \gamma^{\text{h}}$ の値」を、表面エネルギーと定義する。

なお、以下の表において、Lが $\text{H}_2\text{O}$ である場合、例えば、 $\gamma_{\text{L}}^{\text{d}}$ は $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{d}}$ で表される。また、Lが $\text{CH}_2\text{I}_2$ である場合、例えば、 $\gamma_{\text{L}}^{\text{d}}$ は $\gamma_{\text{CH}_2\text{I}_2}^{\text{d}}$ で表される。

[0040]

[表1]

表1

L	$\gamma_L^d$	$\gamma_L^h$	$\gamma_{LV}$
H <sub>2</sub> O	21.8	51.0	72.8
CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	49.5	1.3	50.8

[0041] [連立方程式]

(A) :

$$1 + \cos \theta_{H_2O} = 2\sqrt{\gamma_S^d} (\sqrt{\gamma_{H_2O}^d} / \gamma_{H_2O,V}) + 2\sqrt{\gamma_S^h} (\sqrt{\gamma_{H_2O}^h} / \gamma_{H_2O,V})$$

(B) :

$$1 + \cos \theta_{CH_2I_2} = 2\sqrt{\gamma_S^d} (\sqrt{\gamma_{CH_2I_2}^d} / \gamma_{CH_2I_2,V}) + 2\sqrt{\gamma_S^h} (\sqrt{\gamma_{CH_2I_2}^h} / \gamma_{CH_2I_2,V})$$

[0042] &lt;中間層の仮支持体側の表面の算術平均粗さ R a &gt;

中間層の仮支持体側の表面の算術平均粗さ R a は、仮支持体剥離工程において仮支持体を剥離して露出する中間層の仮支持体側の表面（中間層において仮支持体剥離後に露出する面）の算術平均粗さ R a を意図する。

中間層の仮支持体側の表面の算術平均粗さ R a の上限値としては、本発明の効果がより優れる点で、50 nm 以下が好ましく、30 nm 以下がより好ましく、20 nm 以下が更に好ましい。また、その下限値としては、例えば、0 nm 以上が好ましく、1 nm 以上がより好ましい。

本明細書中、中間層の仮支持体側の表面の算術平均粗さ R a は、以下の方法により測定される値である。

[0043] 中間層の仮支持体側の表面の算術平均粗さ R a は以下の方法によって測定する。3次元光学プロファイラー（New View 7300、Zygo社）を用いて、以下の条件にて測定対象物の表面プロファイルを得る。測定及び解析ソフトウェアとしては、MetroPro ver 8.3.2のMicroscope Applicationを用いる。次に、上記ソフトウェアを用いてSurface Map画面を表示し、Surface Map画面中でヒストグラムデータを得る。得られたヒストグラムデータから、

測定対象物の表面の算術平均粗さ  $R_a$  を得る。

[0044] <中間層の厚み>

中間層の厚みとしては特に制限されず、その上限値としては、本発明の効果がより優れる点で、例えば、 $10\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $5.0\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $4.0\mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $3.0\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。また、その下限値としては、酸素透過性がより優れる点で、例えば、 $50\text{nm}$ 以上が好ましく、 $100\text{nm}$ 以上がより好ましい。

中間層の厚みは、SEM（走査型電子顕微鏡：Scanning Electron Microscope）による断面観察により測定した任意の5点の平均値として算出される。

[0045] <仮支持体の中間層側の表面自由エネルギー>

仮支持体の中間層側の表面の表面自由エネルギー（以下、「表面自由エネルギー  $E_s$ 」ともいう。）は、仮支持体剥離工程において仮支持体を剥離して露出する仮支持体の中間層側の表面（仮支持体において中間層との分離後に露出する面）の表面自由エネルギーを意図する。

表面自由エネルギー  $E_s$  の上限値としては、例えば、 $60.0\text{mJ}/\text{m}^2$ 以下が好ましく、 $54.0\text{mJ}/\text{m}^2$ 以下がより好ましく、 $50.0\text{mJ}/\text{m}^2$ 以下が更に好ましい。また、その下限値としては、例えば、 $20.0\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上が好ましく、本発明の効果がより優れる点で、 $25.0\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上がより好ましい。

本明細書中、仮支持体の中間層側の表面の表面自由エネルギー  $E_s$  は、上述した中間層の仮支持体側の表面の表面自由エネルギー  $E_1$  と同様の方法により求められる値である。

[0046] なお、表面自由エネルギー  $E_1$  と表面自由エネルギー  $E_s$  としては、以下の関係（1）及び／又は（2）を満たすのも好ましい。

（1）表面自由エネルギー  $E_1$  ( $\text{mJ}/\text{m}^2$ ) > 表面自由エネルギー  $E_s$  ( $\text{mJ}/\text{m}^2$ )

（2）表面自由エネルギー  $E_1$  ( $\text{mJ}/\text{m}^2$ ) と表面自由エネルギー  $E_s$  ( $\text{mJ}/\text{m}^2$ ) の差が、 $3.0\sim 40\text{mJ}/\text{m}^2$ （好ましくは、 $3.0\sim 30\text{mJ}/$

m<sup>2</sup>) である。

[0047] <<パターン形成工程>>

パターン形成工程は、露出した中間層とマスクとを接触させて露光処理を実施し、更に現像処理を実施して、パターンを形成する工程である。

[0048] <露光処理>

露光処理は、仮支持体を剥離して中間層を露出させた積層体の感光性層に対してパターン露出する処理である。

なお、「パターン露光」とは、パターン状に露光する形態、すなわち、露光部と非露光部とが存在する形態の露光を意味する。

パターン露光における露光部と非露光部との位置関係は特に制限されず、適宜調整される。

露光処理においては、仮支持体の剥離によって露出した中間層上に、所定位置に開口部を有するマスクを密着するように配置して露光処理を実施する。

例えば、感光性層がネガ型感光性層である場合には、上記露光処理を実施することで、感光性層の露光部（マスクの開口部に相当する位置）において感光性層に含まれる成分の硬化反応が生じ得る。露光処理後に現像処理（特に、アルカリ現像処理）を実施することで感光性層の非露光部が除去されて、パターンが形成される。

[0049] また、感光性層がネガ型感光性層である場合、パターン露光の光源としては、少なくとも感光性層を硬化し得る波長域の光（例えば、365 nm又は405 nm）を照射できるものであれば適宜選定して使用できる。

なかでも、パターン露光の露光光の主波長は、365 nmが好ましい。なお、主波長とは、最も強度が高い波長である。

光源としては、例えば、各種レーザー、発光ダイオード（LED）、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、及び、メタルハライドランプが挙げられる。

露光量は、5～200 mJ/cm<sup>2</sup>が好ましく、10～200 mJ/cm<sup>2</sup>がより好ましい。

[0050] 露光に使用する光源、露光量及び露光方法の好ましい態様としては、例えば、国際公開第2018/155193号の段落[0146]～[0147]に記載があり、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0051] 積層体の製造方法の第1実施形態は、露光処理後であって現像処理を実施する前に、露光処理で使用したマスク（フォトマスク）を剥離するのが好ましい。

[0052] <現像処理>

現像処理は、露光処理により得られたパターン状に露光された感光性層を現像して、パターンを形成する処理である。

上記感光性層の現像は、現像液を使用して実施できる。例えば、感光性層がネガ型感光性層である場合、アルカリ現像液を使用した現像処理により感光性層の非露光部が除去され、この結果としてマスクの開口部を凸部とするパターンを形成できる。

[0053] 現像処理において、現像液としては、アルカリ性水溶液が好ましい。アルカリ性水溶液に含まれ得るアルカリ性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、及び、コリン（2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド）が挙げられる。

[0054] 現像の方式としては、例えば、パドル現像、シャワー現像、スピン現像、及び、ディップ現像等の方式が挙げられる。

[0055] 本明細書において好適に用いられる現像液としては、例えば、国際公開第2015/093271号の段落[0194]に記載の現像液が挙げられ、好適に用いられる現像方式としては、例えば、国際公開第2015/093271号の段落[0195]に記載の現像方式が挙げられる。

[0056] <<ポスト露光工程及びポストベーク工程>>

積層体の製造方法の第1実施形態は、現像処理によって得られたパターン

を、露光する工程（ポスト露光工程）、及び／又は、加熱する工程（ポストバーク工程）を有していてもよい。

ポスト露光工程及びポストバーク工程の両方を含む場合、ポスト露光の後、ポストバークを実施することが好ましい。

ポスト露光の露光量としては、 $100\sim5000\text{ mJ/cm}^2$ が好ましく、 $200\sim3000\text{ mJ/cm}^2$ がより好ましい。

ポストバークの温度としては、 $80\sim250\text{ }^\circ\text{C}$ が好ましく、 $90\sim160\text{ }^\circ\text{C}$ がより好ましい。

ポストバークの時間としては、 $1\sim180$ 分が好ましく、 $10\sim60$ 分がより好ましい。

[0057] 上述の手順を経て基板上に形成されるパターンの位置及び大きさは、特に制限されない。パターンは細線状であるのが好ましく、その幅が $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるのがより好ましい。なお、下限値としては、特に制限されないが、例えば、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であるのが好ましい。

[0058] <転写フィルムX>

次に転写フィルムXについて説明する。

転写フィルムXとしては、仮支持体と、中間層と、感光性層とを有し、且つ、中間層の仮支持体側の表面の表面自由エネルギーが $68.0\text{ mJ/m}^2$ 以下である転写フィルムであれば特に制限されず、公知の転写フィルムを使用できる。

以下、転写フィルムXの実施態様について説明する。

[0059] 転写フィルムXの構成としては特に制限されず、例えば以下の構成が挙げられる。

(1) 「仮支持体／中間層／感光性層／保護フィルム」

(2) 「仮支持体／中間層／感光性層／屈折率調整層／保護フィルム」

なお、上記各構成において、感光性層は、ネガ型感光性層であるのが好ましい。また、感光性層が着色樹脂層であることも好ましい。

また、上記（１）の転写フィルムXは、中間層が２層で形成されていてもよい。具体的には「仮支持体／第２中間層／第１中間層／感光性層／保護フィルム」の構成であってもよい。

また、本発明の積層体の製造方法により得られるパターンは、後述するように、回路配線の製造方法におけるシード層保護パターン、及び、配線保護膜の製造方法における配線保護膜パターン等に適用可能である。したがって、転写フィルムXについても、エッチングレジスト用の転写フィルムであってもよいし、配線保護膜用の転写フィルムであってもよい。なお、転写フィルムXがエッチングレジスト用の転写フィルムである場合、転写フィルムXの構成としては、例えば、上述した（１）の構成であるのが好ましい。転写フィルムXが配線保護膜用の転写フィルムである場合、転写フィルムXの構成としては、例えば、上述した（１）又は（２）の構成であるのが好ましい。

[0060] 上述の積層体の製造方法における貼合工程での気泡発生抑止の観点から、転写フィルムXのうねりの最大幅は、 $300\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $200\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $60\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。なお、うねりの最大幅の下限值としては、 $0\mu\text{m}$ 以上であり、 $0.1\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以上がより好ましい。

転写フィルムXのうねりの最大幅は、以下の手順により測定される値である。

まず、転写フィルムXを縦 $20\text{cm}$ ×横 $20\text{cm}$ のサイズとなるように主面に垂直な方向に裁断し、試験サンプルを作製する。なお、転写フィルムXが保護フィルムを有する場合には、保護フィルムを剥離する。次いで、表面が平滑で且つ水平なステージ上に、上記試験サンプルを仮支持体の表面がステージに対向するように静置する。静置後、試験サンプルの中心 $10\text{cm}$ 角の範囲について、試料サンプルの表面をレーザー顕微鏡（例えば、（株）キーエンス社製 VK-9700SP）で走査して３次元表面画像を取得し、得られた３次元表面画像で観察される最大凸高さから最低凹高さを引き算す

る。上記操作を10個の試験サンプルについて行い、その算術平均値を「転写フィルムXのうねり最大幅」とする。

[0061] 以下においては、まず、中間層及び仮支持体について説明し、次いで、具体的な実施形態の一例を挙げて、転写フィルムXの全体構成について説明する。

なお、転写フィルムXの具体的な実施形態として後段にて説明する第1実施形態の転写フィルムX1は、エッチングレジスト用の転写フィルムに好適に使用できる構成であり、第2実施形態の転写フィルムX2は、配線保護膜用の転写フィルムに好適に使用できる構成である。

[0062] (中間層)

転写フィルムXの中間層は、その仮支持体側の表面の表面自由エネルギー(表面自由エネルギー $E_s$ )が $68.0 \text{ mJ/m}^2$ 以下である。

なお、表面自由エネルギー $E_s$ は、転写フィルムXから仮支持体を剥離して露出する中間層の仮支持体側の表面における表面自由エネルギーを意図する。

表面自由エネルギー $E_s$ の好適態様及び測定方法については、既述のとおりである。

[0063] また、転写フィルムXの中間層の仮支持体側の表面の算術平均粗さ $R_a$ の上限値としては、本発明の効果がより優れる点で、 $50 \text{ nm}$ 以下が好ましい。

なお、中間層の仮支持体側の表面の算術平均粗さ $R_a$ は、転写フィルムXから仮支持体を剥離して露出する中間層の表面の算術平均粗さ $R_a$ を意図する。

中間層の表面の算術平均粗さ $R_a$ の好適態様及び測定方法については、既述のとおりである。

[0064] また、転写フィルムXの中間層の厚みの上限値としては、本発明の効果がより優れる点で、 $10 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。中間層の厚みの好適態様及び測定方法については、既述のとおりである。

[0065] 中間層としては、水溶性樹脂を含む水溶性樹脂層であるのが好ましい。

また、中間層としては、酸素遮断能を有していることが好ましい。中間層が酸素遮断能を有することで、露光時の感度が向上し、露光機の時間負荷が低減して生産性が向上するため好ましい。また、転写フィルムX中の感光性層がラジカル重合性化合物を含むネガ型感光性層である場合には、露光の際の重合反応において酸素阻害が生じにくい利点もある。

中間層としては、なかでも、低い酸素透過性を示し、水又はアルカリ水溶液（22℃の炭酸ナトリウムの1質量%水溶液）に分散又は溶解する層であるのが好ましい。

[0066] 中間層は、樹脂を含むのが好ましい。

上記樹脂は、その一部又は全部として、水溶性樹脂を含むのが好ましい。

水溶性樹脂として使用可能な樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリビニルピロリドン系樹脂、セルロース系樹脂（例えば、ヒドロキシプロピルセルロース及びヒドロキシプロピルメチルセルロース等の水溶性セルロース誘導体）、アクリルアミド系樹脂、ポリエーテル系樹脂（例えば、ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコール等のポリアルキレンオキサイド系樹脂）、ゼラチン、ビニルエーテル系樹脂、ポリアミド樹脂、及びこれらの共重合体等の樹脂が挙げられる。

また、水溶性樹脂としては、（メタ）アクリル酸／ビニル化合物の共重合体等も使用できる。（メタ）アクリル酸／ビニル化合物の共重合体としては、（メタ）アクリル酸／（メタ）アクリル酸アリルの共重合体が好ましく、メタクリル酸／メタクリル酸アリルの共重合体がより好ましい。水溶性樹脂が（メタ）アクリル酸／ビニル化合物の共重合体である場合、各組成比（モル%）としては、例えば、90／10～20／80が好ましく、80／20～30／70がより好ましい。

[0067] 水溶性樹脂の重量平均分子量の下限値としては、5,000以上が好ましく、7,000以上がより好ましく、10,000以上が更に好ましい。また、その上限値としては、200,000以下が好ましく、100,000

以下がより好ましく、50,000以下が更に好ましい。

水溶性樹脂の分散度 ( $M_w/M_n$ ) は、1~10が好ましく、1~5がより好ましい。

[0068] 水溶性樹脂としては、本発明の効果がより優れる点、及び／又は、酸素遮断能がより優れる点で、ポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドンの1種以上を含むのが好ましく、ポリビニルアルコールを含むのがより好ましく、ポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドンをいずれも含むのが更に好ましい。

また、ポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドンの1種以上と、水溶性セルロース誘導体及びポリエーテル類の1種以上とを併用するのも好ましく、ポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドンの1種以上と、水溶性セルロース誘導体とを併用するのがより好ましい。

[0069] 水溶性セルロース誘導体としては特に制限されないが、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、及びエチルセルロース等が挙げられる。

ポリエーテル類としては、ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコール等が挙げられる。

[0070] 水溶性樹脂は、1種単独で使用してもよく、2種以上使用してもよい。

水溶性樹脂の含有量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点、及び／又は、酸素遮断能がより優れる点で、中間層の全質量に対して、50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましい。なお、その上限値としては特に制限されないが、例えば、100質量%以下であり、99.9質量%以下が好ましく、99.8質量%以下がより好ましく、99質量%以下が更に好ましい。

[0071] また、中間層は、上記樹脂以外の他の成分を有していてもよい。

なお、上記他の成分の分子量の上限値としては特に制限されず、5,000未満が好ましく、4,000以下がより好ましく、3,000以下が更に好ましく、2,000以下が更に好ましく、1,500以下が特に好ま

しい。なお、下限値としては、例えば、60以上である。

[0072] 上記他の成分としては、なかでも、中間層の仮支持体側の表面自由エネルギー $E_s$ を調整し易い点で、多価アルコール類、多価アルコール類のアルキレンオキサイド付加物、フェノール誘導体、又はアミド化合物が好ましく、多価アルコール類又はフェノール誘導体がより好ましい。

多価アルコール類が含む水酸基の個数としては特に制限されず、例えば、2~10個が好ましい。

多価アルコール類としては、例えば、グリセリン、ジグリセリン、及びジエチレングリコール等が挙げられる。

多価アルコール類のアルキレンオキサイド付加物としては、上述の多価アルコール類にエチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド等を付加した化合物が挙げられる。なお、平均付加数は特に制限されず、例えば、1~100であり、2~50が好ましく、2~20がより好ましい。

フェノール誘導体としては、ビスフェノールA及びビスフェノールS等が挙げられる。

アミド化合物としては、N-メチルピロリドン等が挙げられる。

[0073] 中間層が上記他の成分を含む場合、上記他の成分は、1種単独で使用してもよく、2種以上使用してもよい。

上記他の成分の含有量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、中間層の全質量に対して、0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましく、1質量%以上が更に好ましい。なお、その上限値としては特に制限されないが、例えば、30質量%未満が好ましく、10質量%以下がより好ましく、5質量%以下が更に好ましい。

[0074] 中間層としては、なかでも、本発明の効果がより優れる点、及び／又は、酸素遮断能がより優れる点で、ポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドンの1種以上と、水溶性セルロース誘導体、ポリエーテル類、フェノール誘導体、及びグリセリンからなる群から選ばれる化合物Xとを含むのが好ましい。中間層が上述の組成である場合、化合物Xが中間層の仮支持体側の表

面により偏在して存在し易く、及び／又は、中間層と感光性層との混合によるWBL (weak boundary layer) 層が形成されにくくなり、中間層の仮支持体側の表面自由エネルギー $E_s$ 及び同表面における算術平均粗さ $R_a$ がより適切な数値に調整されやすい。中間層の仮支持体側の表面自由エネルギー $E_s$ 及び同表面における算術平均粗さ $R_a$ がより適切な数値に調整されると、仮支持体の剥離の際に、中間層の凝集破壊を生じることなく、仮支持体と中間層の界面での剥離が生じやすく、また、解像性に優れたパターンが形成し易い。

中間層の組成は、特に、ポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドンの1種以上と、化合物Xとして水溶性セルロース誘導体及びポリエーテル類の1種以上とを含むのがより好ましく、中間層の可塑化をより抑制し易い点で、ポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドンの1種以上と、化合物Xとして水溶性セルロース誘導体を含むのが更に好ましく、仮支持体剥離性がより優れる点で、ポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドンの1種以上と、化合物Xとしてヒドロキシプロピルメチルセルロースを含むのが特に好ましい。

また、ポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドンは、両者を併用するのが好ましい。

中間層が上記組成である場合、ポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドンの合計含有量としては、本発明の効果がより優れる点で、中間層の全質量に対して、50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましい。なお、その上限値としては特に制限されないが、例えば、100質量%以下であり、99.9質量%以下が好ましく、99.8質量%以下がより好ましく、99質量%以下が更に好ましい。

また、中間層が上記組成である場合、ポリビニルアルコールの含有量としては、中間層の全質量に対して、5～95質量%であるのが好ましい。

また、中間層が上記組成である場合、ポリビニルアルコールとポリビニルピロリドンとの配合比(質量比)としては、5/95～95/5であるのが

好ましく、20/80~80/20が更に好ましく、25/75~70/25が更に好ましく、60/40~75/25が特に好ましい。

また、中間層が上記組成である場合、化合物Xの含有量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、中間層の全質量に対して、0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましく、1質量%以上が更に好ましい。上限値としては、30質量%未満が好ましく、15質量%以下がより好ましい。化合物Xの含有量が、中間層の全質量に対して30質量%未満である場合、中間層形成成分の相分離が抑制されやすく、これに起因する中間層の表面の粗面化が生じにくいため、解像性により優れる。

[0075] (仮支持体)

転写フィルムXは、仮支持体を有する。

仮支持体は、感光性層を支持する部材であり、最終的には剥離処理により除去される。

[0076] 仮支持体は、単層構造であっても、複層構造であってもよい。

仮支持体は、フィルムであることが好ましく、樹脂フィルムであることがより好ましい。仮支持体としては、可撓性を有し、かつ、加圧下、又は、加圧及び加熱下において、著しい変形、収縮、又は、伸びを生じないフィルムが好ましい。

上記フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム（例えば、2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム）、ポリメチルメタクリレートフィルム、トリ酢酸セルロースフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリアミドフィルム、及び、ポリカーボネートフィルムが挙げられる。

なかでも、仮支持体としては、ポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましい。

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

[0077] 仮支持体は、仮支持体を介してパターン露光できるという点から、透明性が高いことが好ましく、365nmの透過率は60%以上が好ましく、70

%以上がより好ましい。

仮支持体を介するパターン露光時のパターン形成性、及び、仮支持体の透明性の点から、仮支持体のヘイズは小さい方が好ましい。具体的には、仮支持体のヘイズ値が、2%以下が好ましく、0.5%以下がより好ましく、0.1%以下が更に好ましい。

仮支持体を介するパターン露光時のパターン形成性、及び、仮支持体の透明性の点から、仮支持体に含まれる微粒子、異物、及び、欠陥の数は少ない方が好ましい。仮支持体中における直径1 $\mu\text{m}$ 以上の微粒子、異物、及び、欠陥の数は、50個/10 $\text{mm}^2$ 以下が好ましく、10個/10 $\text{mm}^2$ 以下がより好ましく、3個/10 $\text{mm}^2$ 以下が更に好ましく、0個/10 $\text{mm}^2$ が特に好ましい。

[0078] 仮支持体の厚みは特に制限されないが、5~200 $\mu\text{m}$ が好ましく、取り扱いやすさ及び汎用性の点から、5~150 $\mu\text{m}$ がより好ましく、5~50 $\mu\text{m}$ が更に好ましく、5~25 $\mu\text{m}$ が最も好ましい。

仮支持体の厚みは、SEM（走査型電子顕微鏡：Scanning Electron Microscope）による断面観察により測定した任意の5点の平均値として算出される。

[0079] 仮支持体としては、例えば、膜厚16 $\mu\text{m}$ の2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、膜厚12 $\mu\text{m}$ の2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、及び、膜厚9 $\mu\text{m}$ の2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムが挙げられる。

[0080] 仮支持体の好ましい形態としては、例えば、特開2014-085643号公報の段落[0017]~[0018]、特開2016-027363号公報の段落[0019]~[0026]、国際公開第2012/081680号の段落[0041]~[0057]、及び、国際公開第2018/179370号の段落[0029]~[0040]に記載が挙げられ、これらの公報の内容は本明細書に組み込まれる。

[0081] ハンドリング性を付与する点で、仮支持体の表面に、微小な粒子を含む層

(滑剤層) を設けてもよい。滑剤層は仮支持体の片面に設けてもよいし、両面に設けてもよい。滑剤層に含まれる粒子の直径は、 $0.05 \sim 0.8 \mu\text{m}$  が好ましい。

また、滑剤層の膜厚は、 $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$  が好ましい。

[0082] 仮支持体の中間層側の表面の表面自由エネルギー (表面自由エネルギー  $E_s$ ) としては、 $60.0 \text{ mJ/m}^2$  以下が好ましい。

なお、表面自由エネルギー  $E_s$  は、転写フィルム X から仮支持体を剥離して露出する仮支持体の中間層側の表面における表面自由エネルギーを意図する。

表面自由エネルギー  $E_s$  の好適態様及び測定方法については、既述のとおりである。

[0083] 仮支持体の市販品としては、ルミラー 16KS40、ルミラー 16FB40 (以上、東レ株式会社製)、コスモシャイン A4100、コスモシャイン A4300、コスモシャイン A8300 (以上、東洋紡株式会社製) が挙げられる。

[0084] (転写フィルム X の全体構成)

次に、具体的な実施形態の一例を挙げて、転写フィルム X の全体構成について説明する。なお、上述のとおり、第 1 実施形態の転写フィルム X 1 は、エッチングレジスト用の転写フィルムに好適に使用できる構成であり、第 2 実施形態の転写フィルム X 2 は、配線保護膜用の転写フィルムに好適に使用できる構成である。

なお、感光性層の厚みは、特に制限されないが  $30 \mu\text{m}$  以下の場合が多く、本発明の効果がより優れる点で、 $20 \mu\text{m}$  以下が好ましく、 $15 \mu\text{m}$  以下がより好ましく、 $10 \mu\text{m}$  以下が更に好ましく、 $5.0 \mu\text{m}$  以下が特に好ましい。下限としては、感光性層を硬化して得られる膜の強度が優れる点で、 $0.60 \mu\text{m}$  以上が好ましく、 $1.5 \mu\text{m}$  以上がより好ましく、 $2.0 \mu\text{m}$  以上が更に好ましい。

感光性層の厚みは、SEM (走査型電子顕微鏡 : Scanning Electron Micro

scope) による断面観察により測定した任意の5点の平均値として算出される。

[0085] ・第1実施形態の転写フィルムX1

以下において、第1実施形態の転写フィルムX1の実施形態の一例について説明する。

図1に示す転写フィルム10は、仮支持体1と、中間層3及び感光性層5を含む組成物層7と、保護フィルム9とを、この順に有する。

なお、図1で示す転写フィルム10は保護フィルム9を配置した形態であるが、保護フィルム9は、配置されなくてもよい。

なお、図1においては、仮支持体1上に配置され得る保護フィルム9を除く各層を組成物層7と称している。

以下において、転写フィルムX1を構成する各要素について説明する。なお、転写フィルムX1を構成する中間層及び仮支持体の各構成については既述のとおりである。

[0086] ・・感光性層

感光性層を被転写体上に転写した後、露光及び現像を行うことにより、被転写体上にパターンを形成できる。

感光性層としては、ネガ型感光性層であるのが好ましい。なお、ネガ型感光性層とは、露光により露光部が現像液に対する溶解性が低下する感光性層である。感光性層がネガ型感光性層である場合、形成されるパターンは硬化層に該当する。

[0087] 感光性層がネガ型感光性層である場合、ネガ型感光性層は、樹脂、重合性化合物、及び重合開始剤を含むことが好ましい。また、感光性層がネガ型感光性層である場合、後述の通り、樹脂の一部又は全部としてアルカリ可溶性樹脂（アルカリ可溶性樹脂である重合体A等）が含まれることも好ましい。つまり、一態様において、感光性層は、アルカリ可溶性樹脂を含む樹脂、重合性化合物、及び重合開始剤を含むのが好ましい。

このような感光性層（ネガ型感光性層）は、感光性層の全質量を基準とし

て、樹脂：10～90質量%；重合性化合物：5～70質量%；重合開始剤：0.01～20質量%を含むことが好ましい。

以下において、各成分を順に説明する。

[0088] . . . 重合体A（樹脂）

感光性層がネガ型感光性層である場合に、感光性層中に含まれる樹脂を、特に、重合体Aともいう。

重合体Aは、アルカリ可溶性樹脂であることが好ましい。

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により、解像性がより優れる観点から、220mg KOH/g以下が好ましく、200mg KOH/g未満がより好ましく、190mg KOH/g未満が更に好ましい。

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

[0089] なお、酸価（mg KOH/g）とは、試料1gを中和するのに必要な水酸化カリウムの質量[mg]である。酸価は、例えば、JIS K0070：1992に記載の方法に従って求めることができる。

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

[0090] 重合体Aの重量平均分子量は、5,000～500,000が好ましい。重量平均分子量が500,000以下の場合、解像性及び現像性を向上させる観点から好ましい。重量平均分子量は、100,000以下がより好ましく、60,000以下が更に好ましい。一方で、重量平均分子量が5,000以上の場合、現像凝集物の性状、並びにネガ型感光性樹脂積層体とした場合のエッジフューズ性及びカットチップ性等の未露光膜の性状を制御する観点から好ましい。重量平均分子量は、10,000以上がより好ましく、20,000以上が更に好ましく、30,000以上が特に好ましい。エッジ

フューズ性とは、ネガ型感光性樹脂積層体としてロール状に巻き取った場合に、ロールの端面からの、ネガ型感光性層のはみ出し易さの程度をいう。カットチップ性とは、未露光膜をカッターで切断した場合に、チップの飛び易さの程度をいう。このチップがネガ型感光性樹脂積層体の上面等に付着すると、後の露光工程等でマスクに転写して、不良品の原因となる。重合体Aの分散度は、1.0～6.0が好ましく、1.0～5.0がより好ましく、1.0～4.0が更に好ましく、1.0～3.0が特に好ましい。本開示において、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。本開示において、重量平均分子量及び数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィを用いて測定される値である。

[0091] ネガ型感光性層は、露光時の焦点位置がずれたときの線幅太りや解像度の悪化を抑制する観点から、重合体Aは、芳香族炭化水素基を有する単量体に基づく構成単位を含むことが好ましい。なお、このような芳香族炭化水素基としては、例えば、置換又は非置換のフェニル基、及び置換又は非置換のアラルキル基が挙げられる。重合体Aにおける芳香族炭化水素基を有する単量体に基づく構成単位の含有量は、重合体Aの全質量に対して、20質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましい。上限としては特に限定されないが、95質量%以下が好ましく、85質量%以下がより好ましい。なお、重合体Aを複数種類含む場合、芳香族炭化水素基を有する単量体に基づく構成単位の含有量の平均値が上記範囲内になることが好ましい。

[0092] 芳香族炭化水素基を有する単量体としては、例えば、アラルキル基を有するモノマー、スチレン、及び重合可能なスチレン誘導体（例えば、メチルスチレン、ビニルトルエン、tert-ブトキシスチレン、アセトキシスチレン、4-ビニル安息香酸、スチレンダイマー、及びスチレントリマー等）が挙げられる。なかでも、アラルキル基を有するモノマー、又はスチレンが好ましい。一態様において、重合体Aにおける芳香族炭化水素基を有する単量体成分がスチレンである場合、スチレンに基づく構成単位の含有量は、重合

体Aの全質量に対して、20～70質量%が好ましく、25～65質量%がより好ましく、30～60質量%が更に好ましく、30～55質量%が特に好ましい。なお、感光性層が複数の種類の重合体Aを含む場合、芳香族炭化水素基を有する構成単位の含有率は、重量平均値として求められる。

[0093] アラルキル基としては、置換又は非置換のフェニルアルキル基（ベンジル基を除く）、及び置換又は非置換のベンジル基等が挙げられ、置換又は非置換のベンジル基が好ましい。

[0094] フェニルアルキル基を有する単量体としては、フェニルエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0095] ベンジル基を有する単量体としては、ベンジル基を有する（メタ）アクリレート、例えば、ベンジル（メタ）アクリレート、及びクロロベンジル（メタ）アクリレート等；ベンジル基を有するビニルモノマー、例えば、ビニルベンジルクロライド、及びビニルベンジルアルコール等が挙げられる。なかでも、ベンジル（メタ）アクリレートが好ましい。一態様において、重合体Aにおける芳香族炭化水素基を有する単量体成分がベンジル（メタ）アクリレートである場合、ベンジル（メタ）アクリレートに基づく構成単位の含有量は、重合体Aの全質量に対して、50～95質量%が好ましく、60～90質量%がより好ましく、70～90質量%が更に好ましく、75～90質量%が特に好ましい。

[0096] 芳香族炭化水素基を有する単量体に基づく構成単位を含む重合体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の少なくとも1種及び／又は後述する第二の単量体の少なくとも1種とを重合することにより得られることが好ましい。

[0097] 芳香族炭化水素基を有する単量体に基づく構成単位を含まない重合体Aは、後述する第一の単量体の少なくとも1種を重合することにより得られることが好ましく、第一の単量体の少なくとも1種と後述する第二の単量体の少なくとも1種とを共重合することにより得られることがより好ましい。

[0098] 第一の単量体は、分子中にカルボキシル基を有する単量体である。第一の

単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸、フマル酸、ケイ皮酸、クロトン酸、イタコン酸、4-ビニル安息香酸、マレイン酸無水物、及びマレイン酸半エステル等が挙げられる。これらのなかでも、(メタ)アクリル酸が好ましい。

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

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

[0099] 第二の単量体は、非酸性であり、且つ、分子中に重合性不飽和基を少なくとも1個有する単量体である。第二の単量体としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、及び2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレート類；酢酸ビニル等のビニルアルコールのエステル類；並びに(メタ)アクリロニトリル等が挙げられる。なかでも、メチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、又はn-ブチル(メタ)アクリレートが好ましく、メチル(メタ)アクリレートがより好ましい。

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

[0100] 重合体Aがアルキル基を有する単量体に基づく構成単位及び/又はスチレンを単量体に基づく構成単位を含む場合、露光時の焦点位置がずれたとき

の線幅太りや解像度の悪化を抑制する観点から好ましい。例えば、メタクリル酸に基づく構成単位とベンジルメタクリレートに基づく構成単位とスチレンに基づく構成単位を含む共重合体、メタクリル酸に基づく構成単位とメチルメタクリレートに基づく構成単位とベンジルメタクリレートに基づく構成単位とスチレンに基づく構成単位を含む共重合体等が好ましい。

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

[0101] 重合体Aは、側鎖に直鎖構造、分岐構造、及び、脂環構造のいずれかを有してもよい。側鎖に分岐構造を有する基を含むモノマー、又は側鎖に脂環構造を有する基を含むモノマーを使用することによって、重合体Aの側鎖に分岐構造や脂環構造を導入することができる。脂環構造を有する基は単環又は多環であってもよい。

側鎖に分岐構造を有する基を含むモノマーの具体例としては、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(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sec-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-オクチル等が挙げられる。これらのなかでも、(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、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。

側鎖に脂環構造を有する基を含むモノマーの具体例としては、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。また、炭素原子数5～20個の脂環式炭化水素基を有

する(メタ)アクリレートが挙げられる。より具体的な例としては、(メタ)アクリル酸(ビスクロ[2.2.1]ヘプチル-2)、(メタ)アクリル酸-1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸-2-アダマンチル、(メタ)アクリル酸-3-メチル-1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸-3,5-ジメチル-1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸-3-エチルアダマンチル、(メタ)アクリル酸-3-メチル-5-エチル-1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸-3,5,8-トリエチル-1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸-3,5-ジメチル-8-エチル-1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸-2-メチル-2-アダマンチル、(メタ)アクリル酸-2-エチル-2-アダマンチル、(メタ)アクリル酸-3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸オクタヒドロ-4,7-メンタノインデン-5-イル、(メタ)アクリル酸オクタヒドロ-4,7-メンタノインデン-1-イルメチル、(メタ)アクリル酸-1-メンチル、(メタ)アクリル酸トリシクロデカン、(メタ)アクリル酸-3-ヒドロキシ-2,6,6-トリメチル-ビスクロ[3.1.1]ヘプチル、(メタ)アクリル酸-3,7,7-トリメチル-4-ヒドロキシ-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等が挙げられる。これら(メタ)アクリル酸エステルのなかでも、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸(ノル)ボルニル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸-1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸-2-アダマンチル、(メタ)アクリル酸フェンチル、(メタ)アクリル酸1-メンチル、又は(メタ)アクリル酸トリシクロデカンが好ましく、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸(ノル)ボルニル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸-2-アダマンチル、又は(メタ)アクリル酸トリシクロデカンがより好ましい。

[0102] 重合体Aは、1種単独で使用してもよく、2種以上使用してもよい。

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

[0103] 重合体Aの合成は、上述された単数又は複数の単量体を、アセトン、メチルエチルケトン、及びイソプロパノール等の溶剤で希釈した溶液に、過酸化ベンゾイル、及びアゾイソブチロニトリル等のラジカル重合開始剤を適量添加し、加熱攪拌することにより行われることが好ましい。混合物の一部を反応液に滴下しながら合成を行う場合もある。反応終了後、更に溶剤を加えて、所望の濃度に調整する場合もある。合成手段としては、溶液重合以外に、塊状重合、懸濁重合、又は乳化重合を用いてもよい。

[0104] 重合体Aのガラス転移温度 $T_g$ は、30～135℃が好ましい。135℃以下の $T_g$ を有する重合体Aを使用することによって、露光時の焦点位置がずれたときの線幅太りや解像度の悪化を抑制できる。この観点から、重合体Aの $T_g$ は、130℃以下より好ましく、120℃以下が更に好ましく、110℃以下が特に好ましい。また、30℃以上の $T_g$ を有する重合体Aを使用することは、耐エッジフューズ性を向上させる観点から好ましい。この観点から、重合体Aの $T_g$ は、40℃以上がより好ましく、50℃以上が更に好ましく、60℃以上が特に好ましく、70℃以上が最も好ましい。

[0105] ネガ型感光性層は、上述以外のその他の樹脂を重合体Aとして含んでもよい。

その他の樹脂としては、アクリル樹脂、スチレン-アクリル系共重合体、ポリウレタン樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリアセタ

ール樹脂、ポリヒドロキシスチレン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリベンゾオキサゾール樹脂、ポリシロキサン樹脂、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、及びポリアルキレングリコールが挙げられる。

[0106] 重合体Aとして、後述する熱可塑性樹脂層の説明で述べるアルカリ可溶性樹脂を使用してもよい。

[0107] 重合体Aの含有量は、ネガ型感光性層の全質量に対して、10～90質量%が好ましく、20～80質量%がより好ましく、30～70質量%が更に好ましく、40～60質量%が特に好ましい。重合体Aの含有量を90質量%以下にすることは、現像時間を制御する観点から好ましい。一方で、重合体Aの含有量を10質量%以上にすることは、耐エッジフューズ性を向上させる観点から好ましい。

[0108] . . . 重合性化合物

感光性層がネガ型感光性層である場合、ネガ型感光性層は、重合性基を有する重合性化合物を含むことが好ましい。なお、本明細書において「重合性化合物」とは、後述する重合開始剤の作用を受けて重合する化合物であって、上述した重合体Aとは異なる化合物を意味する。

[0109] 重合性化合物が有する重合性基としては、重合反応に関与する基であれば特に制限されず、例えば、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、スチリル基及びマレイミド基等のエチレン性不飽和基を有する基；並びに、エポキシ基及びオキセタン基等のカチオン性重合性基を有する基が挙げられる。

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

[0110] 重合性化合物としては、ネガ型感光性層の感光性がより優れる点で、1つ以上のエチレン性不飽和基を有する化合物（エチレン性不飽和化合物）が好ましく、一分子中に2つ以上のエチレン性不飽和基を有する化合物（多官能エチレン性不飽和化合物）がより好ましい。

また、解像性及び剥離性により優れる点で、エチレン性不飽和化合物が一

分子中に有するエチレン性不飽和基の数は、6つ以下が好ましく、3つ以下がより好ましく、2つ以下が更に好ましい。

[0111] ネガ型感光性層の感光性と解像性及び剥離性とのバランスがより優れる点で、一分子中に2つ又は3つのエチレン性不飽和基を有する2官能又は3官能エチレン性不飽和化合物を含むことが好ましく、一分子中に2つのエチレン性不飽和基を有する2官能エチレン性不飽和化合物を含むことがより好ましい。

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

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

[0112] . . . . 重合性化合物B1

ネガ型感光性層は、芳香環及び2つのエチレン性不飽和基を有する重合性化合物B1を含むことも好ましい。重合性化合物B1は、上述した重合性化合物Bのうち、一分子中に1つ以上の芳香環を有する2官能エチレン性不飽和化合物である。

[0113] ネガ型感光性層中、重合性化合物の全質量に対する重合性化合物B1の含有量の質量比は、解像性がより優れる観点から、40%以上が好ましく、50質量%以上がより好ましく、55質量%以上が更に好ましく、60質量%以上が特に好ましい。上限は特に制限されないが、剥離性の観点から、例えば100質量%以下であり、99質量%以下が好ましく、95質量%以下がより好ましく、90質量%以下が更に好ましく、85質量%以下が特に好ましい。

[0114] 重合性化合物B1が有する芳香環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環及びアントラセン環等の芳香族炭化水素環、チオフェン環、フラン環

、ピロール環、イミダゾール環、トリアゾール環及びピリジン環等の芳香族複素環、並びに、それらの縮合環が挙げられ、芳香族炭化水素環が好ましく、ベンゼン環がより好ましい。なお、上記芳香環は、置換基を有してもよい。

重合性化合物B1は、芳香環を1つのみ有してもよく、2つ以上の芳香環を有してもよい。

[0115] 重合性化合物B1は、現像液による感光性層の膨潤を抑制することにより、解像性が向上する観点から、ビスフェノール構造を有することが好ましい。

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

[0116] ビスフェノール構造を有する重合性化合物B1としては、例えば、ビスフェノール構造と、そのビスフェノール構造の両端に結合した2つの重合性基（好ましくは（メタ）アクリロイル基）とを有する化合物が挙げられる。

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

ビスフェノール構造を有する重合性化合物B1については、特開2016-224162号公報の段落0072～0080に記載されており、この公報に記載の内容は本明細書に組み込まれる。

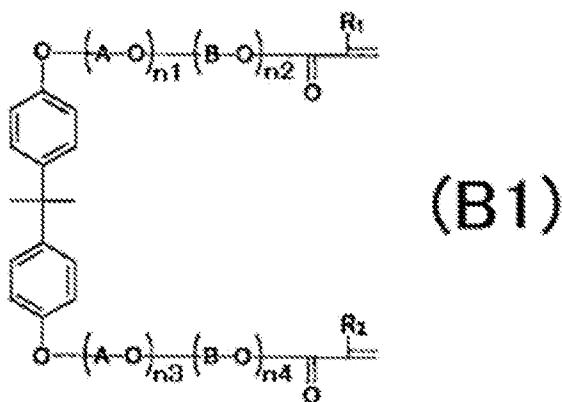
[0117] 重合性化合物B1としては、ビスフェノールA構造を有する2官能エチレ

ン性不飽和化合物が好ましく、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリアルコキシ)フェニル)プロパンがより好ましい。

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

[0118] 重合性化合物B1としては、下記一般式(B1)で表される化合物も好ましい。

[0119] [化1]



[0120] 一般式B1中、 $R_1$ 及び $R_2$ は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。 $A$ は $C_2H_4$ を表す。 $B$ は $C_3H_6$ を表す。 $n_1$ 及び $n_3$ は各々独立に1~39の整数であり、且つ、 $n_1+n_3$ は2~40の整数である。 $n_2$ 及び

$n_4$  は各々独立に  $0 \sim 29$  の整数であり、且つ、 $n_2 + n_4$  は  $0 \sim 30$  の整数である。—(A—O)—及び—(B—O)—の構成単位の配列は、ランダムであってもブロックであってもよい。そして、ブロックの場合、—(A—O)—と—(B—O)—とのいずれがビスフェニル基側でもよい。

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

[0121] 重合性化合物 B 1 は、1 種単独で使用してもよく、2 種以上使用してもよい。

重合性化合物 B 1 の含有量は、解像性がより優れる観点から、ネガ型感光性層の全質量に対して、 $10$  質量%以上が好ましく、 $20$  質量%以上がより好ましい。上限は特に制限されないが、転写性及びエッジフュージョン（転写部材の端部から感光性樹脂が滲み出す現象）の観点から、 $70$  質量%以下が好ましく、 $60$  質量%以下がより好ましい。

[0122] ネガ型感光性層は、上述した重合性化合物 B 1 以外の重合性化合物を含んでもよい。

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

[0123] 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。

[0124] 芳香環を有さない2官能エチレン性不飽和化合物としては、例えば、アル

キレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート、ウレタンジ（メタ）アクリレート、及びトリメチロールプロパンジアクリレートが挙げられる。

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

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

ウレタンジ（メタ）アクリレートとしては、例えば、プロピレンオキサイド変性ウレタンジ（メタ）アクリレート、並びに、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド変性ウレタンジ（メタ）アクリレートが挙げられる。の市販品としては、例えば、8UX-015A（大成ファインケミカル社製）、UA-32P（新中村化学工業社製）、及びUA-1100H（新中村化学工業社製）が挙げられる。

[0125] 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。

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

一態様において、ネガ型感光性層は、上述した重合性化合物 B 1 及び 3 官能以上のエチレン性不飽和化合物を含むことも好ましく、上述した重合性化合物 B 1 及び 2 種以上の 3 官能以上のエチレン性不飽和化合物を含むことがより好ましい。この場合、重合性化合物 B 1 と 3 官能以上のエチレン性不飽和化合物の質量比は、(重合性化合物 B 1 の合計質量) : (3 官能以上のエチレン性不飽和化合物の合計質量) = 1 : 1 ~ 5 : 1 が好ましく、1.2 : 1 ~ 4 : 1 がより好ましく、1.5 : 1 ~ 3 : 1 が更に好ましい。

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

[0126] 3 官能以上のエチレン性不飽和化合物のアルキレンオキサイド変性物としては、カプロラクトン変性 (メタ) アクリレート化合物 (日本化薬社製 K A Y A R A D (登録商標) D P C A - 2 0、新中村化学工業社製 A - 9 3 0 0 - 1 C L 等)、アルキレンオキサイド変性 (メタ) アクリレート化合物 (日本化薬社製 K A Y A R A D R P - 1 0 4 0、新中村化学工業社製 A T M - 3 5 E 及び A - 9 3 0 0、ダイセル・オルネクス社製 E B E C R Y L (登録商標) 1 3 5 等)、エトキシ化グリセリントリアクリレート (新中村化学工業社製 A - G L Y - 9 E 等)、アロニックス (登録商標) T O - 2 3 4 9 (東亜合成社製)、アロニックス M - 5 2 0 (東亜合成社製)、及びアロニックス M - 5 1 0 (東亜合成社製) が挙げられる。

[0127] また、重合性化合物として、酸基 (カルボキシ基等) を有する重合性化合物を使用してもよい。上記酸基は酸無水物基を形成していてもよい。酸基を有する重合性化合物としては、アロニックス (登録商標) T O - 2 3 4 9 (東亜合成社製)、アロニックス (登録商標) M - 5 2 0 (東亜合成社製)、

及びアロニックス（登録商標）M-510（東亜合成社製）が挙げられる。

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

[0128] 重合性化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上使用してもよい。

重合性化合物の含有量は、ネガ型感光性層の全質量に対し、10～70質量%が好ましく、15～70質量%がより好ましく、20～70質量%が更に好ましい。

[0129] 重合性化合物（重合性化合物B1を含む）の分子量（分子量分布を有する場合は重量平均分子量）としては、200～3,000が好ましく、280～2,200がより好ましく、300～2,200が更に好ましい。

[0130] . . . 重合開始剤

感光性層がネガ型感光性層である場合、ネガ型感光性層は、重合開始剤を含むことも好ましい。

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

重合開始剤は、ラジカル重合開始剤でもカチオン重合開始剤でもよい。

[0131] 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、紫外線、可視光線及びX線等の活性光線を受けて、重合性化合物の重合を開始する化合物である。光重合開始剤としては、特に制限されず、公知の光重合開始剤を使用できる。

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

[0132] 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、 $\alpha$ -アミノアルキルフェノン構造を有する光重合開始剤、 $\alpha$ -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。

[0133] また、ネガ型感光性層は、感光性、露光部及び非露光部の視認性、及び解像性の観点から、光ラジカル重合開始剤として、2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体及びその誘導体からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。なお、2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体及びその誘導体における2つの2, 4, 5-トリアリールイミダゾール構造は、同一であっても異なってもよい。

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

[0134] 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0031~0042、特開2015-14783号公報の段落0064~0081に記載された重合開始剤を用いてもよい。

[0135] 光ラジカル重合開始剤としては、例えば、ジメチルアミノ安息香酸エチル(DBE、CAS No. 10287-53-3)、ベンゾインメチルエーテル、アニシル(*p*, *p'*-ジメトキシベンジル)、TAZ-110(商品名:みどり化学社製)、ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、TAZ-111(商品名:みどり化学社製)、Irgacure OXE01、OXE02、OXE03、OXE04(BASF社製)、OmniRad 651及び369(商品名:IGM Resins B.V.社製)、及び2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール(東京化成工業社製)が挙げられる。

[0136] 光ラジカル重合開始剤の市販品としては、例えば、1-[4-(フェニルチオ)]-1, 2-オクタジオン-2-(*o*-ベンゾイルオキシム)(商

品名：IRGACURE（登録商標） OXE-01、BASF社製）、1- [9-エチル-6- (2-メチルベンゾイル) -9H-カルバゾール-3-イル] エタノン-1- (O-アセチルオキシム) (商品名：IRGACURE OXE-02、BASF社製)、IRGACURE OXE-03 (BASF社製)、IRGACURE OXE-04 (BASF社製)、2- (ジメチルアミノ) -2- [ (4-メチルフェニル) メチル] -1- [4- (4-モルフォリニル) フェニル] -1-ブタノン (商品名：Omni rad 379EG、IGM Resins B. V. 製)、2-メチル-1- (4-メチルチオフェニル) -2-モルフォリノプロパン-1-オン (商品名：Omni rad 907、IGM Resins B. V. 製)、2-ヒドロキシ-1- {4- [4- (2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル) ベンジル] フェニル} -2-メチルプロパン-1-オン (商品名：Omni rad 127、IGM Resins B. V. 製)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1- (4-モルフォリノフェニル) ブタノン-1 (商品名：Omni rad 369、IGM Resins B. V. 製)、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン (商品名：Omni rad 1173、IGM Resins B. V. 製)、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (商品名：Omni rad 184、IGM Resins B. V. 製)、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン (商品名：Omni rad 651、IGM Resins B. V. 製)、2, 4, 6-トリメチルベンゾリル-ジフェニルフォスフィンオキサイド (商品名：Omni rad TPO H、IGM Resins B. V. 製)、ビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾリル) フェニルフォスフィンオキサイド (商品名：Omni rad 819、IGM Resins B. V. 製)、オキシムエステル系の光重合開始剤 (商品名：Lunar 6、DKSHジャパン社製)、2-メチル-1- [4- (メチルチオ) フェニル] -2-モルホリノプロパン-1-オン (商品名：Omni rad 907FF、IGM Resins B. V. 製)、2-

ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン(商品名: Omnirad 379、IGM Resins B. V. 製)、2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビスイミダゾール(2-(2-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体)(商品名: B-CIM、Hampford社製)、及び2-(2-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体(商品名: BCTB、東京化成工業社製)、1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-3-シクロペンチルプロパン-1, 2-ジオン-2-(O-ベンゾイルオキシム)(商品名: TR-PBG-305、常州強力電子新材料社製)、1, 2-プロパンジオン, 3-シクロヘキシル-1-[9-エチル-6-(2-フラニルカルボニル)-9H-カルバゾール-3-イル]-, 2-(O-アセチルオキシム)(商品名: TR-PBG-326、常州強力電子新材料社製)、及び3-シクロヘキシル-1-(6-(2-(ベンゾイルオキシイミノ)ヘキサノイル)-9-エチル-9H-カルバゾール-3-イル)-プロパン-1, 2-ジオン-2-(O-ベンゾイルオキシム)(商品名: TR-PBG-391、常州強力電子新材料社製)が挙げられる。

[0137] 光カチオン重合開始剤(光酸発生剤)は、活性光線を受けて酸を発生する化合物である。光カチオン重合開始剤としては、波長300nm以上、好ましくは波長300~450nmの活性光線に感応し、酸を発生する化合物が好ましいが、その化学構造は制限されない。また、波長300nm以上の活性光線に直接感応しない光カチオン重合開始剤についても、増感剤と併用することによって波長300nm以上の活性光線に感応し、酸を発生する化合物であれば、増感剤と組み合わせて好ましく使用できる。

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

上が好ましい。

[0138] 光カチオン重合開始剤としては、イオン性光カチオン重合開始剤及び非イオン性光カチオン重合開始剤が挙げられる。

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

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

[0139] 非イオン性光カチオン重合開始剤としては、例えば、トリクロロメチルースートリアジン類、ジアゾメタン化合物、イミドスルホネート化合物、及びオキシムスルホネート化合物が挙げられる。トリクロロメチルースートリアジン類、ジアゾメタン化合物及びイミドスルホネート化合物としては、特開2011-221494号公報の段落0083~0088に記載の化合物を用いてもよい。また、オキシムスルホネート化合物としては、国際公開第2018/179640号の段落0084~0088に記載された化合物を用いてもよい。

[0140] ネガ型感光性層は、光ラジカル重合開始剤を含むことが好ましく、2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体及びその誘導体からなる群より選択される少なくとも1種を含むことがより好ましい。

[0141] 重合開始剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上使用してもよい。

重合開始剤（好ましくは光重合開始剤）の含有量は、特に制限されないが、ネガ型感光性層の全質量に対し、0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましく、1.0質量%以上が更に好ましい。上限は特に制限されないが、ネガ型感光性層の全質量に対し、20質量%以下が好ましく、15質量%以下が更に好ましく、10質量%以下がより好ましい。

[0142] . . . 色素

感光性層は、露光部及び非露光部の視認性、現像後のパターン視認性、及

び解像性の観点から、発色時の波長範囲400～780nmにおける最大吸収波長が450nm以上であり、且つ、酸、塩基、又はラジカルにより最大吸収波長が変化する色素（「色素N」ともいう）を含むことも好ましい。色素Nを含むと、詳細なメカニズムは不明であるが、隣接する層（例えば水溶性樹脂層）との密着性が向上し、解像性により優れる。

[0143] 本明細書において、色素が「酸、塩基、又はラジカルにより極大吸収波長が変化する」とは、発色状態にある色素が酸、塩基、又はラジカルにより消色する態様、消色状態にある色素が酸、塩基、又はラジカルにより発色する態様、及び発色状態にある色素が他の色相の発色状態に変化する態様のいずれの態様を意味してもよい。

具体的には、色素Nは、露光により消色状態から変化して発色する化合物であってもよいし、露光により発色状態から変化して消色する化合物であってもよい。この場合、露光により酸、塩基、又はラジカルが感光性層内において発生し作用することにより、発色又は消色の状態が変化する色素でもよく、酸、塩基、又はラジカルにより感光性層内の状態（例えばpH）が変化することで発色又は消色の状態が変化する色素でもよい。また、露光を介さずに、酸、塩基、又はラジカルを刺激として直接受けて発色又は消色の状態が変化する色素でもよい。

[0144] なかでも、露光部及び非露光部の視認性並びに解像性の観点から、色素Nは、酸又はラジカルにより最大吸収波長が変化する色素が好ましく、ラジカルにより最大吸収波長が変化する色素がより好ましい。

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

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

[0145] 色素Nの発色機構の例としては、感光性層に光ラジカル重合開始剤、光カ

チオン重合開始剤（光酸発生剤）、又は光塩基発生剤を添加して、露光後に光ラジカル重合開始剤、光カチオン重合開始剤、又は光塩基発生剤から発生するラジカル、酸、又は塩基によって、ラジカル反応性色素、酸反応性色素、又は塩基反応性色素（例えばロイコ色素）が発色する態様が挙げられる。

[0146] 色素Nは、露光部及び非露光部の視認性の観点から、発色時の波長範囲400～780nmにおける極大吸収波長が、550nm以上であることが好ましく、550～700nmであることがより好ましく、550～650nmであることが更に好ましい。

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

[0147] 色素Nの極大吸収波長は、大気雰囲気下で、分光光度計：UV3100（株）島津製作所製）を用いて、400～780nmの範囲で色素Nを含む溶液（液温25℃）の透過スペクトルを測定し、光の強度が極小となる波長（極大吸収波長）を検出することにより、得られる。

[0148] 露光により発色又は消色する色素としては、例えば、ロイコ化合物が挙げられる。

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

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

[0149] ロイコ化合物としては、例えば、トリアリールメタン骨格を有するロイコ化合物（トリアリールメタン系色素）、スピロピラン骨格を有するロイコ化合物（スピロピラン系色素）、フルオラン骨格を有するロイコ化合物（フルオラン系色素）、ジアリールメタン骨格を有するロイコ化合物（ジアリール

メタン系色素)、ローダミンラクタム骨格を有するロイコ化合物(ローダミンラクタム系色素)、インドリルフタリド骨格を有するロイコ化合物(インドリルフタリド系色素)、及びロイコオーラミン骨格を有するロイコ化合物(ロイコオーラミン系色素)が挙げられる。

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

[0150] ロイコ化合物としては、露光部及び非露光部の視認性の観点から、ラクトン環、スルチン環、又はスルトン環を有することが好ましい。これにより、ロイコ化合物が有するラクトン環、スルチン環、又はスルトン環を、光ラジカル重合開始剤から発生するラジカル又は光カチオン重合開始剤から発生する酸と反応させて、ロイコ化合物を閉環状態に変化させて消色させるか、又はロイコ化合物を開環状態に変化させて発色させることができる。ロイコ化合物としては、ラクトン環、スルチン環、又はスルトン環を有し、ラジカル、又は酸によりラクトン環、スルチン環又はスルトン環が開環して発色する化合物が好ましく、ラクトン環を有し、ラジカル又は酸によりラクトン環が開環して発色する化合物がより好ましい。

[0151] 色素Nとしては、例えば、以下の染料及びロイコ化合物が挙げられる。

色素Nのうち染料の具体例としては、ブリリアントグリーン、エチルバイオレット、メチルグリーン、クリスタルバイオレット、ベイシックフクシン、メチルバイオレット2B、キナルジンレッド、ローズベンガル、メタニルイエロー、チモールスルホフタレイン、キシレノールブルー、メチルオレンジ、パラメチルレッド、コンゴフレッド、ベンゾプルプリン4B、 $\alpha$ -ナフチルレッド、ナイルブルー2B、ナイルブルーA、メチルバイオレット、マラカイトグリーン、パラフクシン、ピクトリアピュアブルー-ナフタレンスルホン酸塩、ピクトリアピュアブルーBOH(保土谷化学工業社製)、オイルブルー#603(オリエント化学工業社製)、オイルピンク#312(オリエント化学工業社製)、オイルレッド5B(オリエント化学工業社製)

、オイルスカーレット#308（オリエント化学工業社製）、オイルレッドOG（オリエント化学工業社製）、オイルレッドRR（オリエント化学工業社製）、オイルグリーン#502（オリエント化学工業社製）、スピロンレッドBEHスペシャル（保土谷化学工業社製）、m-クレゾールパープル、クレゾールレッド、ローダミンB、ローダミン6G、スルホローダミンB、オーラミン、4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、2-カルボキシアニリノ-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。

[0152] 色素Nのうちロイコ化合物の具体例としては、p, p', p''-ヘキサメチルトリアミノトリフェニルメタン（ロイコクリスタルバイオレット）、Pergascript Blue SRB（チバガイギー社製）、クリスタルバイオレットラクトン、マラカイトグリーンラクトン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、2-(N-フェニル-N-メチルアミノ)-6-(N-p-トリル-N-エチル)アミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-エチル-p-トリルイジノ)フルオラン、3, 6-ジメトキシフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-5-メチル-7-(N, N-ジベンジルアミノ)フルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-6-メトキシ-7-アミノフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-7-(4-クロロアニリノ)フルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-7-クロロフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-7-ベン

ジルアミノフルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-7,8-ベンゾフロオラン、3-(N,N-ジブチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N,N-ジブチルアミノ)-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3,3-ビス(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3,3-ビス(1-n-ブチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-ザフタリド、3-(4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、及び3',6'-ビス(ジフェニルアミノ)スピロイソベンゾフラン-1(3H),9'-[9H]キサンテン-3-オンが挙げられる。

[0153] 色素Nは、露光部及び非露光部の視認性、現像後のパターン視認性、及び解像性の観点から、ラジカルにより最大吸収波長が変化する色素であることが好ましく、ラジカルにより発色する色素であることがより好ましい。

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

[0154] 色素Nは、1種単独で使用してもよく、2種以上使用してもよい。

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

[0155] 色素Nの含有量は、感光性層の全質量中に含まれる色素Nの全てを発色状態にした場合の色素の含有量を意味する。以下に、ラジカルにより発色する色素を例に、色素Nの含有量の定量方法を説明する。

メチルエチルケトン100mLに、色素0.001g及び0.01gを溶

かした溶液を調製する。得られた各溶液に、光ラジカル重合開始剤 I r g a c u r e O X E 0 1（商品名、B A S F ジャパン株式会社）を加え、365 nm の光を照射することによりラジカルを発生させ、全ての色素を発色状態にする。その後、大気雰囲気下で、分光光度計（U V 3 1 0 0、（株）島津製作所製）を用いて、液温が 2 5 ° C である各溶液の吸光度を測定し、検量線を作成する。

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

なお、感光性層 3 g とは、感光性組成物中の全固形分の 3 g と同様である。

#### [0156] . . . 熱架橋性化合物

感光性層がネガ型感光性層である場合、得られる硬化膜の強度、及び得られる未硬化膜の粘着性の観点から、熱架橋性化合物を含むことが好ましい。なお、本明細書においては、後述するエチレン性不飽和基を有する熱架橋性化合物は、重合性化合物としては扱わず、熱架橋性化合物として扱うものとする。

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

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

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

」を指す。

[0157] ブロックイソシアネート化合物の解離温度は、特に制限されないが、100～160℃が好ましく、130～150℃がより好ましい。

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

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

[0158] 解離温度が100～160℃であるブロック剤としては、活性メチレン化合物〔マロン酸ジエステル (マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジ $n$ -ブチル、マロン酸ジ2-エチルヘキシル等)〕、オキシム化合物 (ホルムアルドオキシム、アセトアルドオキシム、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、及びシクロヘキサノンオキシム等の分子内に  $-C(=N-OH)-$  で表される構造を有する化合物) が挙げられる。

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

[0159] ブロックイソシアネート化合物は、例えば、膜の脆性改良、被転写体との密着力向上等の観点から、イソシアヌレート構造を有することが好ましい。

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

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

[0160] ブロックイソシアネート化合物は、重合性を有していてもよい。

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

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

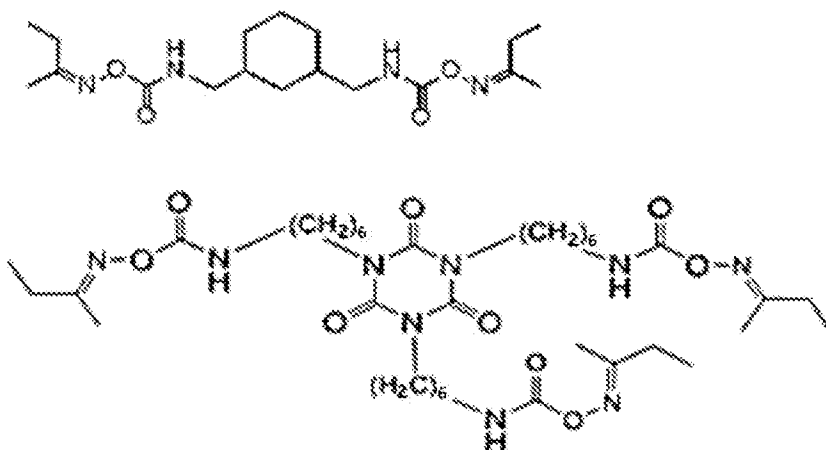
なかでも、重合性基としては、エチレン性不飽和基が好ましく、(メタ)アクリロキシ基がより好ましく、アクリロキシ基が更に好ましい。

[0161] ブロックイソシアネート化合物としては、市販品を使用できる。

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

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

[0162] [化2]



[0163] 熱架橋性化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上使用してもよい。

。

感光性層が熱架橋性化合物を含む場合、熱架橋性化合物の含有量は、感光性層の全質量に対して、1～50質量%が好ましく、5～30質量%がより好ましい。

[0164] . . . その他の添加剤

感光性層は、上記成分以外に、必要に応じて公知の添加剤を含んでもよい。

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

各添加剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上使用してもよい。

[0165] 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。なかでも、フェノチアジン、フェノキサジン、又は4-メトキシフェノールが好ましい。その他のラジカル重合禁止剤としては、ナフチルアミン、塩化第一銅、ニトロソフェニルヒドロキシアミンアルミニウム塩、及びジフェニルニトロソアミン等が挙げられる。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。

ラジカル重合禁止剤の好ましい含有量は、第2実施形態の転写フィルムX2の感光性層中の同成分の含有量と同様である。

[0166] ベンゾトリアゾール類としては、例えば、1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、1-クロロ-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、ビス(N-2-エチルヘキシル)アミノメチレン-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、ビス(N-2-エチルヘキシル)アミノメチレン-1, 2, 3-トリルトリアゾール、及びビス(N-2-ヒドロキシエチル)アミノメチレン-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

[0167] カルボキシベンゾトリアゾール類としては、例えば、4-カルボキシ-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、5-カルボキシ-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、N-(N, N-ジ-2-エチルヘキシル)アミノメチレンカルボキシベンゾトリアゾール、N-(N, N-ジ-2-ヒドロキシエチル)アミノメチレンカルボキシベンゾトリアゾール、及びN-(N, N-ジ-2-エチルヘキシル)アミノエチレンカルボキシベンゾトリアゾール等が挙げられる。カルボキシベンゾトリアゾール類としては、例えば、CBT-1（城北化学工業株式会社、商品名）等の市販品を使用できる。

[0168] ベンゾトリアゾール類、及びカルボキシベンゾトリアゾール類の合計含有量は、感光性層の全質量に対して、0.01~3質量%が好ましく、0.05~1質量%がより好ましい。含有量が0.01質量%以上の場合、感光性層の保存安定性がより優れる。一方、含有量が3質量%以下である場合、感度の維持及び染料の脱色を抑制がより優れる。

[0169] また、ラジカル重合禁止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール化合物であるのも好ましい。ヒンダードフェノール化合物としては、例えば、ビス[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオン酸][エチレンビス(オキシエチレン)]、2,4-ビス[(ラウリルチオ)メチル]-o-クレゾール、1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)、1,3,5-トリス(4-t-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)、2,4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリン)-1,3,5-トリアジン、及び、ペンタエリスリトールテトラキス3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート等が挙げられる。

[0170] 感光性層は、増感剤を含んでもよい。

増感剤は、特に制限されず、公知の増感剤、染料及び顔料を使用できる。増感剤としては、例えば、ジアルキルアミノベンゾフェノン化合物、ピラゾリン化合物、アントラセン化合物、クマリン化合物、キサントン化合物、チ

オキサントン化合物、アクリドン化合物、オキサゾール化合物、ベンゾオキサゾール化合物、チアゾール化合物、ベンゾチアゾール化合物、トリアゾール化合物（例えば、1, 2, 4-トリアゾール）、スチルベン化合物、トリアジン化合物、チオフェン化合物、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。

増感剤の市販品としては、例えば、三洋貿易社製の「SB-P1 701」（4, 4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン）等が挙げられる。

[0171] 増感剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上使用してもよい。

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

[0172] 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、国際公開第2018/179640号の段落0097～0103及び0111～0118に記載された化合物が挙げられる。

[0173] 感光性層は、界面活性剤を含むことが好ましい。界面活性剤としては、後述する第2実施形態転写フィルムX2の感光性層が含まれていてもよい界面活性剤と同じものが挙げられ、好適態様も同じである。

[0174] また、感光性層は、金属酸化物粒子、酸化防止剤、防錆剤、分散剤、酸増殖剤、現像促進剤、導電性繊維、紫外線吸収剤、増粘剤、架橋剤、及び有機又は無機の沈殿防止剤等の公知の添加剤を更に含んでもよい。

また、連鎖移動剤として、N-フェニルカルバモイルメチルーN-カルボキシメチルアニリン及び／又はN, N-テトラエチルー4, 4-ジアミノベンゾフェノンを含むのも好ましい。

感光性層に含まれる添加剤については特開2014-085643号公報の段落0165～0184に記載されており、この公報の内容は本明細書に

組み込まれる。

[0175] 感光性層における水の含有量は、信頼性及びラミネート性を向上させる観点から、0.01～1.0質量%が好ましく、0.05～0.5質量%がより好ましい。

[0176] また、密着性により優れる観点から、感光性層の波長365nmの光の透過率は、10%以上が好ましく、30%以上がより好ましく、50%以上が更に好ましい。上限は特に制限されないが、99.9%以下が好ましい。

[0177] . . . 不純物等

感光性層は、所定量の不純物を含んでいてもよい。

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

[0178] 感光性層における不純物の含有量は、質量基準で、80ppm以下が好ましく、10ppm以下がより好ましく、2ppm以下が更に好ましい。不純物の含有量は、質量基準で、1ppb以上とすることができ、0.1ppm以上としてもよい。

[0179] 不純物を上記範囲にする方法としては、組成物の原料として不純物の含有量が少ないものを選択すること、感光性層の作製時に不純物の混入を防ぐこと、及び洗浄して除去することが挙げられる。このような方法により、不純物量を上記範囲内とすることができる。

[0180] 不純物は、例えば、ICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分光分析法、原子吸光分光法、及びイオンクロマトグラフィー法等の公知の方法で定量できる。

[0181] 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、及びヘキサン等の化合物の含有量

は、少ないことが好ましい。これら化合物の感光性層の全質量に対する含有量としては、質量基準で、100 ppm以下が好ましく、20 ppm以下がより好ましく、4 ppm以下が更に好ましい。

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

[0182] 感光性層における水の含有量は、信頼性及びラミネート性を向上させる観点から、0.01～1.0質量%が好ましく、0.05～0.5質量%がより好ましい。

[0183] . . . 顔料

感光性層は、顔料を含む着色樹脂層となってもよい。

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

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

[0184] 黒色顔料としては、本発明の効果を損なわない範囲であれば、公知の黒色顔料（有機顔料又は無機顔料等）を適宜選択することができる。なかでも、光学濃度の観点から、黒色顔料としては、例えば、カーボンブラック、酸化チタン、チタンカーバイド、酸化鉄、酸化チタン、及び黒鉛等が好適に挙げられ、特にカーボンブラックは好ましい。カーボンブラックとしては、表面抵抗の観点から、表面の少なくとも一部が樹脂で被覆されたカーボンブラックが好ましい。

[0185] 黒色顔料の粒子径は、分散安定性の観点から、数平均粒径で0.001～

0.1  $\mu\text{m}$ が好ましく、0.01~0.08  $\mu\text{m}$ がより好ましい。

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

[0186] 黒色顔料以外の顔料として、白色顔料については、特開2005-007765号公報の段落0015及び0114に記載の白色顔料を使用できる。具体的には、白色顔料のうち、無機顔料としては、酸化チタン、酸化亜鉛、リトポン、軽質炭酸カルシウム、ホワイトカーボン、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、又は硫酸バリウムが好ましく、酸化チタン又は酸化亜鉛がより好ましく、酸化チタンが更に好ましい。無機顔料としては、ルチル型又はアナターゼ型の酸化チタンが更に好ましく、ルチル型の酸化チタンが特に好ましい。

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

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

[0187] また、感光性層が着色樹脂層である場合、転写性の観点から、感光性層は、黒色顔料及び白色顔料以外の有彩色の顔料を更に含んでいることも好ましい。有彩色の顔料を含む場合、有彩色の顔料の粒径としては、分散性がより優れる点で、0.1  $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、0.08  $\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

有彩色の顔料としては、例えば、ピクトリア・ピュアブルーB0 (Color Index (以下C. I.) 42595)、オーラミン (C. I. 41000)、ファット・ブラックHB (C. I. 26150)、モノライ

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

[0188] 感光性層が顔料を含む場合、顔料の含有量としては、感光性層の全質量に対して、3質量%超40質量%以下が好ましく、3質量%超35質量%以下がより好ましく、5質量%超35質量%以下が更に好ましく、10質量%以上35質量%以下が特に好ましい。

[0189] 感光性層が黒色顔料以外の顔料（白色顔料及び有彩色の顔料）を含む場合、黒色顔料以外の顔料の含有量は、黒色顔料に対して、30質量%以下が好ましく、1~20質量%がより好ましく、3~15質量%が更に好ましい。

[0190] なお、感光性層が黒色顔料を含み、且つ、感光性層が感光性組成物で形成される場合、黒色顔料（好ましくはカーボンブラック）は、顔料分散液の形態で感光性組成物に導入されることが好ましい。

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

[0191] 分散機としては、特に制限はなく、例えば、ニーダー、ロールミル、アトライター、スーパーミル、ディゾルバ、ホモミキサー、及びサンドミル等の公知の分散機が挙げられる。更に、機械的摩砕により摩擦力を利用して微粉碎してもよい。分散機及び微粉碎については、「顔料の事典」（朝倉邦造著、第一版、朝倉書店、2000年、438頁、310頁）の記載を参照することができる。

[0192] なお、感光性層の厚みは、特に制限されないが30 $\mu\text{m}$ 以下の場合が多く、本発明の効果がより優れる点で、20 $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、15 $\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、10 $\mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、5.0 $\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。下限としては、感光性層を硬化して得られる膜の強度が優れる点で、0.60 $\mu\text{m}$ 以上が好ましく、1.5 $\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、2.0 $\mu\text{m}$ 以上が更に好ましい。

感光性層の厚みは、SEM（走査型電子顕微鏡：Scanning Electron Microscope）による断面観察により測定した任意の5点の平均値として算出される。

[0193] ・ ・ 保護フィルム

転写フィルムX1は、保護フィルムを有していてもよい。

保護フィルムとしては、耐熱性及び耐溶剤性を有する樹脂フィルムを用いることができ、例えば、ポリプロピレンフィルム及びポリエチレンフィルム等のポリオレフィンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム等のポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、並びに、ポリスチレンフ

ィルムが挙げられる。

また、保護フィルムとして上述の仮支持体と同じ材料で構成された樹脂フィルムを用いてもよい。

なかでも、保護フィルムとしては、ポリオレフィンフィルムが好ましく、ポリプロピレンフィルム又はポリエチレンフィルムがより好ましく、ポリエチレンフィルムが更に好ましい。

[0194] 保護フィルムの厚みは、 $1\sim 100\mu\text{m}$ が好ましく、 $5\sim 50\mu\text{m}$ がより好ましく、 $5\sim 40\mu\text{m}$ が更に好ましく、 $15\sim 30\mu\text{m}$ が特に好ましい。

保護フィルムの厚みは、機械的強度に優れる点で、 $1\mu\text{m}$ 以上が好ましく、比較的安価となる点で、 $100\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

[0195] また、保護フィルムにおいては、保護フィルム中に含まれる直径 $80\mu\text{m}$ 以上のフィッシュアイ数が、 $5\text{個}/\text{m}^2$ 以下であることが好ましい。

なお、「フィッシュアイ」とは、材料を熱溶融し、混練、押し出し、2軸延伸及びキャスト法等の方法によりフィルムを製造する際に、材料の異物、未溶解物、及び、酸化劣化物等がフィルム中に取り込まれたものである。

[0196] 保護フィルムに含まれる直径 $3\mu\text{m}$ 以上の粒子の数は、 $30\text{個}/\text{mm}^2$ 以下が好ましく、 $10\text{個}/\text{mm}^2$ 以下がより好ましく、 $5\text{個}/\text{mm}^2$ 以下が更に好ましい。

これにより、保護フィルムに含まれる粒子に起因する凹凸が感光性層又は導電層に転写されることにより生じる欠陥を抑制することができる。

[0197] 巻き取り性を付与する点から、保護フィルムの組成物層と接する面とは反対側の表面の算術平均粗さ $R_a$ は、 $0.01\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.02\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.03\mu\text{m}$ 以上が更に好ましい。一方で、 $0.50\mu\text{m}$ 未満が好ましく、 $0.40\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.30\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。

保護フィルムは、転写時の欠陥抑制の点から、組成物層と接する面の表面粗さ $R_a$ 、 $0.01\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.02\mu\text{m}$ 以上がより好ましく

、 $0.03\ \mu\text{m}$ 以上が更に好ましい。一方で、 $0.50\ \mu\text{m}$ 未満が好ましく、 $0.40\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.30\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。

保護フィルムの各面の算術平均粗さ  $R_a$  は、既述の「仮支持体の中間層側の算術平均粗さ  $R_a$ 」の測定方法と同様にして実施される。

[0198] ・ ・ 仮支持体、感光性層、及び保護フィルムの各物性の好適な関係性

以下において、転写フィルム X 1 は、仮支持体、感光性層、及び保護フィルムの各物性が以下の態様を示すのが好ましい。

転写フィルム X 1 は、好適態様 1、好適態様 2、好適態様 3、好適態様 4、及び好適態様 5 の 1 つ以上を満たすのが好ましく、いずれも満たすのがより好ましい。

[0199] 「感光性層を硬化した硬化膜の破断伸び」は、厚み  $20\ \mu\text{m}$  の感光性層を超高圧水銀ランプで  $120\ \text{mJ}/\text{cm}^2$  で露光して硬化した後、高圧水銀ランプで  $400\ \text{mJ}/\text{cm}^2$  でさらに追加露光し、 $145\ ^\circ\text{C}$  で 30 分間加熱した後の硬化膜について、引っ張り試験によって測定する。

「仮支持体の中間層側の算術平均粗さ  $R_a$ 」の測定方法については、既述のとおりである。

「保護フィルムの感光性層側の表面の算術平均粗さ  $R_a$ 」の測定方法は、既述の「仮支持体の中間層側の算術平均粗さ  $R_a$ 」の測定方法と同様にして実施される。

[0200] ・ ・ ・ 好適態様 1

転写フィルム X 1 は、仮支持体、感光性層、及び保護フィルムの各物性は、下記 (P 1) ~ (P 3) の各条件をいずれも満たすのが好ましい。

(P 1) 感光性層を硬化した硬化膜の  $120\ ^\circ\text{C}$  における破断伸びが 15% 以上である。

(P 2) 仮支持体の中間層側の表面の算術平均粗さ  $R_a$  が  $50\ \text{nm}$  以下である。

(P 3) 保護フィルムの感光性層側の表面の算術平均粗さ  $R_a$  が  $150\ \text{nm}$  以下である。

## [0201] . . . 好適態様 2

転写フィルム X 1 の仮支持体及び感光性層の各物性は、下記式 (1) を満たすことが好ましい。

$$X \times Y < 1500 \quad \text{式 (1)}$$

ここで、式 (1) 中、X は、感光性層を硬化した硬化膜の 120℃ における破断伸びの値 (%) を表し、Y は、仮支持体の中間層側の表面の算術平均粗さ R a の値 (nm) を表す。

上記式 (1) において、X × Y で表される値は、750 以下であるのが好ましい。

## [0202] . . . 好適態様 3

転写フィルム X 1 の感光性層の物性は、下記条件 (P 4) を満たすことが好ましい。

(P 4) 感光性層を硬化した硬化膜の 23℃ での破断伸びに対し、120℃ での破断伸びが 2 倍以上大きい。

## [0203] . . . 好適態様 4

転写フィルム X 1 の仮支持体及び感光性層の各物性は、下記式 (2) を満たすことが好ましい。

$$Y \leq Z \quad \text{式 (2)}$$

ここで、式 (2) 中、Y は、仮支持体の中間層側の表面の算術平均粗さ R a の値 (nm) を表し、Z は、保護フィルムの感光性層側の表面の算術平均粗さ R a の値 (nm) を表す。

## [0204] ・ 第 1 実施形態の転写フィルム X 1 の製造方法

第 1 実施形態の転写フィルム X 1 の製造方法は特に制限されず、公知の方法を使用できる。

上記の転写フィルム 10 の製造方法としては、例えば、仮支持体 1 の表面に中間層形成用組成物を塗布して塗膜を形成し、更にこの塗膜を乾燥して中間層 3 を形成する工程と、中間層 3 の表面に感光性組成物を塗布して塗膜を形成し、更にこの塗膜を乾燥して感光性層 5 を形成する工程と、を含む方法

が挙げられる。

なお、本明細書において、「乾燥」とは、組成物に含まれる溶剤の少なくとも一部を除去することを意味する。乾燥方法としては、例えば、自然乾燥、加熱乾燥、及び、減圧乾燥が挙げられる。上記した方法を単独で又は複数組み合わせて適用することができる。

[0205] 上述の製造方法により製造された積層体の感光性層 5 上に、保護フィルム 9 を圧着させることにより、転写フィルム 10 が製造される。

第 1 実施形態の転写フィルムの製造方法としては、感光性層 5 の仮支持体 1 を有する側とは反対側の面に接するように保護フィルム 9 を設ける工程を含むことにより、仮支持体 1、中間層 3、感光性層 5、及び保護フィルム 9 を備える転写フィルム 10 を製造することが好ましい。

上記の製造方法により転写フィルム 10 を製造した後、転写フィルム 10 を巻き取ることにより、ロール形態の転写フィルムを作製及び保管してもよい。ロール形態の転写フィルムは、後述するロールツーロール方式での基板との貼合工程にそのままの形態で提供できる。

[0206] ・ ・ 中間層形成用組成物及び中間層の形成方法

中間層形成用組成物としては、上述した中間層を形成する各種成分と溶剤とを含むのが好ましい。なお、中間層形成用組成物において、組成物の全固形分に対する各成分の含有量の好適範囲は、上述した中間層の全質量に対する各成分の含有量の好適範囲と同じである。

溶剤としては、水溶性樹脂を溶解又は分散可能であれば特に制限されず、水及び水混和性の有機溶剤からなる群より選択される少なくとも 1 種が好ましく、水又は水と水混和性の有機溶剤との混合溶剤がより好ましい。

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

溶剤を、1 種単独で使用してもよく、2 種以上使用してもよい。

溶剤の含有量は、組成物の全固形分 100 質量部に対して、50～2,50

0質量部が好ましく、50~1,900質量部がより好ましく、100~900質量部が更に好ましい。

[0207] 中間層の形成方法は、上記の成分を含む層を形成可能な方法であれば特に制限されず、例えば、公知の塗布方法（スリット塗布、スピン塗布、カーテン塗布、及びインクジェット塗布等）が挙げられる。

[0208] 中間層形成用組成物の塗膜の乾燥方法としては、加熱乾燥及び減圧乾燥が好ましい。

乾燥温度としては、80℃以上が好ましく、90℃以上がより好ましい。また、その上限値としては130℃以下が好ましく、120℃以下がより好ましい。温度を連続的に変化させて乾燥させることもできる。

また、乾燥時間としては、20秒以上が好ましく、40秒以上がより好ましく、60秒以上が更に好ましい。また、その上限値としては特に制限されないが、600秒以下が好ましく、300秒以下がより好ましい。

[0209] ・ ・ 感光性組成物及び感光性層の形成方法

生産性に優れる点で、上述した感光性層を構成する成分（例えば、バインダーポリマー、重合性化合物、及び、重合開始剤等）、及び、溶剤を含む感光性組成物を使用して塗布法により形成されるのが望ましい。

[0210] 感光性組成物としては、上述した感光性層を形成する各種成分と溶剤とを含むのが好ましい。なお、感光性組成物において、組成物の全固形分に対する各成分の含有量の好適範囲は、上述した感光性層の全質量に対する各成分の含有量の好適範囲と同じである。

溶剤としては、溶剤以外の各成分を溶解又は分散可能であれば特に制限されず、公知の溶剤を使用できる。具体的には、例えば、アルキレングリコールエーテル溶剤、アルキレングリコールエーテルアセテート溶剤、アルコール溶剤（メタノール及びエタノール等）、ケトン溶剤（アセトン及びメチルエチルケトン等）、芳香族炭化水素溶剤（トルエン等）、非プロトン性極性溶剤（N,N-ジメチルホルムアミド等）、環状エーテル溶剤（テトラヒドロフラン等）、エステル溶剤（酢酸nプロピル等）、アミド溶剤、ラクトン溶

剤、並びにこれらの2種以上を含む混合溶剤が挙げられる。

[0211] 溶剤としては、アルキレングリコールエーテル溶剤及びアルキレングリコールエーテルアセテート溶剤からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。なかでも、アルキレングリコールエーテル溶剤及びアルキレングリコールエーテルアセテート溶剤からなる群より選択される少なくとも1種と、ケトン溶剤及び環状エーテル溶剤からなる群より選択される少なくとも1種とを含む混合溶剤がより好ましく、アルキレングリコールエーテル溶剤及びアルキレングリコールエーテルアセテート溶剤からなる群より選択される少なくとも1種、ケトン溶剤、並びに、環状エーテル溶剤の3種を少なくとも含む混合溶剤が更に好ましい。

[0212] アルキレングリコールエーテル溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノアルキルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等）、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテル、及びジプロピレングリコールジアルキルエーテルが挙げられる。

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

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

溶剤を、1種単独で使用してもよく、2種以上使用してもよい。

溶剤の含有量は、組成物の全固形分100質量部に対し、50～1,900質量部が好ましく、100～1200質量部が更に好ましく、100～9

00質量部が更に好ましい。

[0213] 感光性組成物の塗布方法としては、例えば、印刷法、スプレー法、ロールコート法、バーコート法、カーテンコート法、スピコート法、及び、ダイコート法（すなわち、スリットコート法）が挙げられる。

[0214] 感光性組成物の塗膜の乾燥方法としては、加熱乾燥及び減圧乾燥が好ましい。

乾燥温度としては、80℃以上が好ましく、90℃以上がより好ましい。また、その上限値としては130℃以下が好ましく、120℃以下がより好ましい。温度を連続的に変化させて乾燥させることもできる。

また、乾燥時間としては、20秒以上が好ましく、40秒以上がより好ましく、60秒以上が更に好ましい。また、その上限値としては特に制限されないが、600秒以下が好ましく、300秒以下がより好ましい。

[0215] 更に、保護フィルムを感光性層に貼り合わせることにより、第1実施形態の転写フィルムX1を製造できる。

保護フィルムを感光性層に貼り合わせる方法は特に制限されず、公知の方法が挙げられる。

保護フィルムを感光性層に貼り合わせる装置としては、真空ラミネーター、及び、オートカットラミネーター等の公知のラミネーターが挙げられる。

ラミネーターはゴムローラー等の任意の加熱可能なローラーを備え、加圧及び加熱ができるものであることが好ましい。

[0216] 第1実施形態の転写フィルムX1は、例えば、半導体パッケージ、プリント基板、インターポーザー再配線層の製造プロセスフィルムにおける、シート、金属基板、セラミック基板、及びガラス等の支持基板上に配置される回路配線の形成に使用されるのが好ましい。

[0217] ・第2実施形態の転写フィルムX2

以下において、第2実施形態の転写フィルムX2の実施形態の一例について説明する。

図2に示す転写フィルム20は、仮支持体11と、中間層13、感光性層

15、及び屈折率調整層17を含む組成物層19と、保護フィルム21と、を、この順に有する。

なお、図2で示す転写フィルム20は保護フィルム21を配置した形態であるが、保護フィルム21は、配置されなくてもよい。

また、図2で示す転写フィルム20は屈折率調整層17を配置した形態であるが、屈折率調整層17は、配置されなくてもよい。

なお、図2においては、仮支持体11上に配置され得る保護フィルム21を除く各層を組成物層17と称している。

以下において、転写フィルムX2を構成する各要素について説明する。なお、転写フィルムX2を構成する中間層及び仮支持体の各構成については既述のとおりである。また、保護フィルムの構成については、転写フィルムX1と同様である。

[0218] ・ ・ 感光性層

第2実施形態の転写フィルムX2は、感光性層を有する。

感光性層を被転写体上に転写した後、露光及び現像を行うことにより、被転写体上にパターンを形成できる。

感光性層としては、ネガ型感光性層であるのが好ましい。なお、ネガ型感光性層とは、露光により露光部が現像液に対する溶解性が低下する感光性層である。感光性層がネガ型感光性層である場合、形成されるパターンは硬化層に該当する。

[0219] 以下、感光性層に含まれ得る成分について詳述する。

[0220] ・ ・ ・ バインダーポリマー

感光性層は、バインダーポリマーを含んでいてもよい。

バインダーポリマーとしては、例えば、(メタ)アクリル樹脂、スチレン樹脂、エポキシ樹脂、アミド樹脂、アミドエポキシ樹脂、アルキド樹脂、フェノール樹脂、エステル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応で得られるエポキシアクリレート樹脂、及び、エポキシアクリレート樹脂と酸無水物との反応で得られる酸変性エポキシアクリレート樹

脂が挙げられる。

[0221] バインダーポリマーの好適態様の一つとして、アルカリ現像性及びフィルム形成性に優れる点で、(メタ)アクリル樹脂が挙げられる。

なお、本明細書において、(メタ)アクリル樹脂とは、(メタ)アクリル化合物に由来する構成単位を有する樹脂を意味する。(メタ)アクリル化合物に由来する構成単位の含有量は、(メタ)アクリル樹脂の全構成単位に対して、50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、90質量%以上が更に好ましい。

(メタ)アクリル樹脂は、(メタ)アクリル化合物に由来する構成単位のみで構成されていてもよく、(メタ)アクリル化合物以外の重合性単量体に由来する構成単位を有していてもよい。すなわち、(メタ)アクリル化合物に由来する構成単位の含有量の上限は、(メタ)アクリル樹脂の全構成単位に対して、100質量%以下である。

[0222] (メタ)アクリル化合物としては、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリルアミド、及び、(メタ)アクリロニトリルが挙げられる。

(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリルエステル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチルエステル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチルエステル、(メタ)アクリル酸グリシジルエステル、(メタ)アクリル酸ベンジルエステル、2, 2, 2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、及び、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレートが挙げられ、(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましい。

(メタ)アクリルアミドとしては、例えば、ジアセトンアクリルアミド等のアクリルアミドが挙げられる。

[0223] (メタ)アクリル酸アルキルエステルのアルキル基としては、直鎖状でも分岐を有していても良い。具体例としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)

アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘプチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ウンデシル、及び、(メタ)アクリル酸ドデシル等の炭素数が1~12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が挙げられる。

(メタ)アクリル酸エステルとしては、炭素数1~4のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましく、(メタ)アクリル酸メチル又は(メタ)アクリル酸エチルがより好ましい。

[0224] (メタ)アクリル樹脂は、(メタ)アクリル化合物に由来する構成単位以外の構成単位を有していてもよい。

上記構成単位を形成する重合性単量体としては、(メタ)アクリル化合物と共重合可能な(メタ)アクリル化合物以外の化合物であれば特に制限されず、例えば、スチレン、ビニルトルエン、及び、 $\alpha$ -メチルスチレン等の $\alpha$ 位又は芳香族環に置換基を有してもよい。

スチレン化合物、アクリロニトリル及びビニル-n-ブチルエーテル等のビニルアルコールエステル、マレイン酸、マレイン酸無水物、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、及び、マレイン酸モノイソプロピル等のマレイン酸モノエステル、フマル酸、ケイ皮酸、 $\alpha$ -シアノケイ皮酸、イタコン酸、並びに、クロトン酸が挙げられる。

これらの重合性単量体は、1種又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0225] また、(メタ)アクリル樹脂は、アルカリ現像性をより良好にする点から、酸基を有する構成単位を有することが好ましい。酸基としては、例えば、カルボキシ基、スルホ基、リン酸基、及び、ホスホン酸基が挙げられる。

なかでも、(メタ)アクリル樹脂は、カルボキシ基を有する構成単位を有することがより好ましく、上記の(メタ)アクリル酸に由来する構成単位を有することが更に好ましい。

[0226] (メタ) アクリル樹脂における酸基を有する構成単位 (好ましくは (メタ) アクリル酸に由来する構成単位) の含有量は、現像性に優れる点で、(メタ) アクリル樹脂の全質量に対して、10質量%以上が好ましい。また、上限値は特に制限されないが、アルカリ耐性に優れる点で、50質量%以下が好ましく、40質量%以下がより好ましい。

[0227] また、(メタ) アクリル樹脂は、上述した (メタ) アクリル酸アルキルエステルに由来する構成単位を有することがより好ましい。

(メタ) アクリル樹脂における (メタ) アクリル酸アルキルエステルに由来する構成単位の含有量は、(メタ) アクリル樹脂の全構成単位に対して、50~90質量%が好ましく、60~90質量%がより好ましく、65~90質量%が更に好ましい。

[0228] (メタ) アクリル樹脂としては、(メタ) アクリル酸に由来する構成単位及び (メタ) アクリル酸アルキルエステルに由来する構成単位の両者を有する樹脂が好ましく、(メタ) アクリル酸に由来する構成単位及び (メタ) アクリル酸アルキルエステルに由来する構成単位のみで構成されている樹脂がより好ましい。

また、(メタ) アクリル樹脂としては、メタクリル酸に由来する構成単位、メタクリル酸メチルに由来する構成単位、及び、アクリル酸エチルに由来する構成単位を有するアクリル樹脂も好ましい。

[0229] また、(メタ) アクリル樹脂は、本発明の効果がより優れる点から、メタクリル酸に由来する構成単位及びメタクリル酸アルキルエステル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種を有することが好ましく、メタクリル酸に由来する構成単位及びメタクリル酸アルキルエステルに由来する構成単位の両者を有することが好ましい。

(メタ) アクリル樹脂におけるメタクリル酸に由来する構成単位及びメタクリル酸アルキルエステルに由来する構成単位の合計含有量は、本発明の効果がより優れる点から、(メタ) アクリル樹脂の全構成単位に対して、40質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましい。上限は特に制限さ

れず、100質量%以下であってもよく、80質量%以下が好ましい。

[0230] また、(メタ)アクリル樹脂は、本発明の効果がより優れる点から、メタクリル酸に由来する構成単位及びメタクリル酸アルキルエステル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、アクリル酸に由来する構成単位及びアクリル酸アルキルエステル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種とを有することも好ましい。

本発明の効果がより優れる点から、メタクリル酸に由来する構成単位及びメタクリル酸アルキルエステルに由来する構成単位の合計含有量は、アクリル酸に由来する構成単位及びアクリル酸アルキルエステルに由来する構成単位の合計含有量に対して、質量比で60/40~80/20が好ましい。

[0231] (メタ)アクリル樹脂は、転写後の感光性層の現像性に優れる点で、末端にエステル基を有することが好ましい。

なお、(メタ)アクリル樹脂の末端部は、合成に用いた重合開始剤に由来する部位により構成される。末端にエステル基を有する(メタ)アクリル樹脂は、エステル基を有するラジカルを発生する重合開始剤を用いることにより合成できる。

[0232] また、バインダーポリマーの別の好適態様としては、アルカリ可溶性樹脂が挙げられる。

バインダーポリマーは、例えば、現像性の点から、酸価60mg KOH/g以上のバインダーポリマーであることが好ましい。

また、バインダーポリマーは、例えば、加熱により架橋成分と熱架橋し、強固な膜を形成しやすいという点から、酸価60mg 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)であることがより好ましく、酸価60mg KOH/g以上のカルボキシ基を有する(メタ)アクリル樹脂(いわゆる、カルボキシ基含有(メタ)アクリル樹脂)であることが更に好ましい。

バインダーポリマー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等の熱架橋性化合物を添加して熱架橋することで

、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、疎水化すると、湿熱耐性が改善し得る。

[0233] 酸価60mg KOH/g以上のカルボキシ基含有(メタ)アクリル樹脂としては、上記酸価の条件を満たす限りにおいて、特に制限はなく、公知の(メタ)アクリル樹脂から適宜選択できる。

例えば、特開2011-095716号公報の段落[0025]に記載のポリマーのうち、酸価60mg KOH/g以上のカルボキシ基含有アクリル樹脂、特開2010-237589号公報の段落[0033]～[0052]に記載のポリマーのうち、酸価60mg KOH/g以上のカルボキシ基含有アクリル樹脂等を好ましく使用できる。

[0234] バインダーポリマーの他の好適態様としてはスチレン-アクリル共重合体が挙げられる。

なお、本明細書において、スチレン-アクリル共重合体とは、スチレン化合物に由来する構成単位と、(メタ)アクリル化合物に由来する構成単位とを有する樹脂を指し、上記スチレン化合物に由来する構成単位、及び、上記(メタ)アクリル化合物に由来する構成単位の合計含有量は、上記共重合体の全構成単位に対して、30質量%以上が好ましく、50質量%以上がより好ましい。

また、スチレン化合物に由来する構成単位の含有量は、上記共重合体の全構成単位に対して、1質量%以上が好ましく、5質量%以上がより好ましく、5～80質量%が更に好ましい。

また、上記(メタ)アクリル化合物に由来する構成単位の含有量は、上記共重合体の全構成単位に対して、5質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましく、20～95質量%が更に好ましい。

[0235] バインダーポリマーは、本発明の効果がより優れる点から、芳香環構造を有することが好ましく、芳香環構造を有する構成単位を有することがより好ましい。

芳香環構造を有する構成単位を形成するモノマーとしては、アラルキル基

を有するモノマー、スチレン、及び重合可能なスチレン誘導体（例えば、メチルスチレン、ビニルトルエン、*tert*-ブトキシスチレン、アセトキシスチレン、4-ビニル安息香酸、スチレンダイマー、及びスチレントリマー等）が挙げられる。なかでも、アラルキル基を有するモノマー、又はスチレンが好ましい。

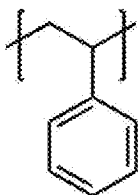
アラルキル基としては、置換又は非置換のフェニルアルキル基（ベンジル基を除く）、及び置換又は非置換のベンジル基等が挙げられ、置換又は非置換のベンジル基が好ましい。

[0236] フェニルアルキル基を有する単量体としては、フェニルエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0237] ベンジル基を有する単量体としては、ベンジル基を有する（メタ）アクリレート、例えば、ベンジル（メタ）アクリレート、及びクロロベンジル（メタ）アクリレート等；ベンジル基を有するビニルモノマー、例えば、ビニルベンジルクロライド、及びビニルベンジルアルコール等が挙げられる。なかでも、ベンジル（メタ）アクリレートが好ましい。

[0238] また、バインダーポリマーは、本発明の効果がより優れる点から、下記式（S）で表される構成単位（スチレンに由来する構成単位）を有することがより好ましい。

[0239] [化3]



(S)

[0240] バインダーポリマーが芳香環構造を有する構成単位を有する場合、芳香環構造を有する構成単位の含有量は、本発明の効果がより優れる点から、バインダーポリマーの全構成単位に対して、5～90質量%が好ましく、10～70質量%より好ましく、20～60質量%が更に好ましい。

また、バインダーポリマーにおける芳香環構造を有する構成単位の含有量

は、本発明の効果がより優れる点から、バインダーポリマーの全構成単位に対して、5～70モル%が好ましく、10～60モル%がより好ましく、20～60モル%が更に好ましい。

更に、バインダーポリマーにおける上記式(S)で表される構成単位の含有量は、本発明の効果がより優れる点から、バインダーポリマーの全構成単位に対して、5～70モル%が好ましく、10～60モル%がより好ましく、20～60モル%が更に好ましく、20～50モル%が特に好ましい。

なお、本明細書において、「構成単位」の含有量をモル比で規定する場合、上記「構成単位」は「モノマー単位」と同義であるものとする。また、本明細書において、上記「モノマー単位」は、高分子反応等により重合後に修飾されていてもよい。以下においても同様である。

[0241] バインダーポリマーは、本発明の効果がより優れる点から、脂肪族炭化水素環構造を有することが好ましい。つまり、バインダーポリマーは、脂肪族炭化水素環構造を有する構成単位を有することが好ましい。脂肪族炭化水素環構造としては単環でも多環でも良い。なかでも、バインダーポリマーは、2環以上の脂肪族炭化水素環が縮環した環構造を有することがより好ましい。

[0242] 脂肪族炭化水素環構造を有する構成単位における脂肪族炭化水素環構造を構成する環としては、トリシクロデカン環、シクロヘキサン環、シクロペンタン環、ノルボルナン環、及び、イソボロン環が挙げられる。

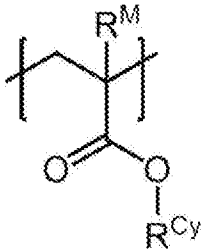
なかでも、本発明の効果がより優れる点から、2環以上の脂肪族炭化水素環が縮環した環が好ましく、テトラヒドロシクロペンタジエン環（トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン環）がより好ましい。

脂肪族炭化水素環構造を有する構成単位を形成するモノマーとしては、ジシクロペンタニル（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、イソボルニル（メタ）アクリレートが挙げられる。

また、バインダーポリマーは、本発明の効果がより優れる点から、下記式(Cy)で表される構成単位を有することがより好ましく、上記式(S)で

表される構成単位、及び、下記式 (C<sub>y</sub>) で表される構成単位を有することがより好ましい。

[0243] [化4]



(C<sub>y</sub>)

[0244] 式 (C<sub>y</sub>) 中、R<sup>M</sup>は水素原子又はメチル基を表し、R<sup>Cy</sup>は脂肪族炭化水素環構造を有する一価の基を表す。

[0245] 式 (C<sub>y</sub>) におけるR<sup>M</sup>は、メチル基であることが好ましい。

式 (C<sub>y</sub>) におけるR<sup>Cy</sup>は、本発明の効果がより優れる点から、炭素数5～20の脂肪族炭化水素環構造を有する一価の基であることが好ましく、炭素数6～16の脂肪族炭化水素環構造を有する一価の基であることがより好ましく、炭素数8～14の脂肪族炭化水素環構造を有する一価の基であることが更に好ましい。

また、式 (C<sub>y</sub>) のR<sup>Cy</sup>における脂肪族炭化水素環構造は、本発明の効果がより優れる点から、シクロペンタン環構造、シクロヘキサン環構造、テトラヒドロジシクロペンタジエン環構造、ノルボルナン環構造、又は、イソボルロン環構造であることが好ましく、シクロヘキサン環構造、又は、テトラヒドロジシクロペンタジエン環構造であることがより好ましく、テトラヒドロジシクロペンタジエン環構造であることが更に好ましい。

更に、式 (C<sub>y</sub>) のR<sup>Cy</sup>における脂肪族炭化水素環構造は、本発明の効果がより優れる点から、2環以上の脂肪族炭化水素環が縮環した環構造であることが好ましく、2～4環の脂肪族炭化水素環が縮環した環であることがより好ましい。

更に、式 (C<sub>y</sub>) におけるR<sup>Cy</sup>は、本発明の効果がより優れる点から、式

(C<sub>y</sub>)における-C(=O)O-の酸素原子と脂肪族炭化水素環構造とが直接結合する基、すなわち、脂肪族炭化水素環基であることが好ましく、シクロヘキシル基、又は、ジシクロペンタニル基であることがより好ましく、ジシクロペンタニル基であることが更に好ましい。

[0246] バインダーポリマーは、脂肪族炭化水素環構造を有する構成単位を1種単独で有していても、2種以上有していてもよい。

バインダーポリマーが脂肪族炭化水素環構造を有する構成単位を有する場合、脂肪族炭化水素環構造を有する構成単位の含有量は、本発明の効果がより優れる点から、バインダーポリマーの全構成単位に対して、5～90質量%が好ましく、10～80質量%がより好ましく、20～70質量%が更に好ましい。

また、バインダーポリマーにおける脂肪族炭化水素環構造を有する構成単位の含有量は、本発明の効果がより優れる点から、バインダーポリマーの全構成単位に対して、5～70モル%が好ましく、10～60モル%がより好ましく、20～50モル%が更に好ましい。

更に、バインダーポリマーにおける上記式(C<sub>y</sub>)で表される構成単位の含有量は、本発明の効果がより優れる点から、バインダーポリマーの全構成単位に対して、5～70モル%が好ましく、10～60モル%がより好ましく、20～50モル%が更に好ましい。

[0247] バインダーポリマーが芳香環構造を有する構成単位及び脂肪族炭化水素環構造を有する構成単位を有する場合、芳香環構造を有する構成単位及び脂肪族炭化水素環構造を有する構成単位の総含有量は、本発明の効果がより優れる点から、バインダーポリマーの全構成単位に対して、10～90質量%が好ましく、20～80質量%がより好ましく、40～75質量%が更に好ましい。

また、バインダーポリマーにおける芳香環構造を有する構成単位及び脂肪族炭化水素環構造を有する構成単位の総含有量は、本発明の効果がより優れる点から、バインダーポリマーの全構成単位に対して、10～80モル%が

好ましく、20～70モル%がより好ましく、40～60モル%が更に好ましい。

更に、バインダーポリマーにおける上記式(S)で表される構成単位及び上記式(Cy)で表される構成単位の総含有量は、本発明の効果がより優れる点から、バインダーポリマーの全構成単位に対して、10～80モル%が好ましく、20～70モル%がより好ましく、40～60モル%が更に好ましい。

また、バインダーポリマーにおける上記式(S)で表される構成単位のモル量nSと上記式(Cy)で表される構成単位のモル量nC<sub>y</sub>は、本発明の効果がより優れる点から、下記式(SC<sub>y</sub>)に示す関係を満たすことが好ましく、下記式(SC<sub>y</sub>-1)を満たすことがより好ましく、下記式(SC<sub>y</sub>-2)を満たすことが更に好ましい。

$$0.2 \leq nS / (nS + nC_y) \leq 0.8 \quad \text{式 (SC}_y\text{)}$$

$$0.30 \leq nS / (nS + nC_y) \leq 0.75 \quad \text{式 (SC}_y\text{-1)}$$

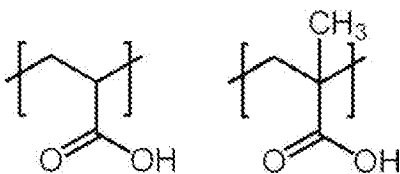
$$0.40 \leq nS / (nS + nC_y) \leq 0.70 \quad \text{式 (SC}_y\text{-2)}$$

[0248] バインダーポリマーは、本発明の効果がより優れる点から、酸基を有する構成単位を有することが好ましい。

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

上記酸基を有する構成単位としては、下記に示す、(メタ)アクリル酸由来の構成単位が好ましく、メタクリル酸由来の構成単位がより好ましい。

[0249] [化5]



[0250] バインダーポリマーは、酸基を有する構成単位を1種単独で有していても、2種以上有していてもよい。

バインダーポリマーが酸基を有する構成単位を有する場合、酸基を有する

構成単位の含有量は、本発明の効果がより優れる点から、バインダーポリマーの全構成単位に対して、5～50質量%が好ましく、5～40質量%がより好ましく、10～30質量%が更に好ましい。

また、バインダーポリマーにおける酸基を有する構成単位の含有量は、本発明の効果がより優れる点から、バインダーポリマーの全構成単位に対して、5～70モル%が好ましく、10～50モル%がより好ましく、20～40モル%が更に好ましい。

更に、バインダーポリマーにおける（メタ）アクリル酸由来の構成単位の含有量は、本発明の効果がより優れる点から、バインダーポリマーの全構成単位に対して、5～70モル%が好ましく、10～50モル%がより好ましく、20～40モル%が更に好ましい。

[0251] バインダーポリマーは、本発明の効果がより優れる点から、反応性基を有することが好ましく、反応性基を有する構成単位を有することがより好ましい。

反応性基としては、ラジカル重合性基が好ましく、エチレン性不飽和基がより好ましい。また、バインダーポリマーがエチレン性不飽和基を有している場合、バインダーポリマーは、側鎖にエチレン性不飽和基を有する構成単位を有することが好ましい。

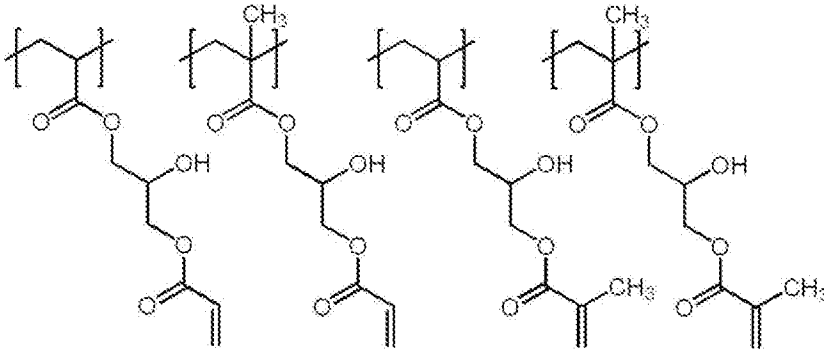
本明細書において、「主鎖」とは、樹脂を構成する高分子化合物の分子中で相対的に最も長い結合鎖を表し、「側鎖」とは、主鎖から枝分かれしている原子団を表す。

エチレン性不飽和基としては、アリル基又は（メタ）アクリロキシ基がより好ましい。

反応性基を有する構成単位の一例としては、下記に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

[0252]

[化6]



[0253] バインダーポリマーは、反応性基を有する構成単位を1種単独で有していても、2種以上有していてもよい。

バインダーポリマーが反応性基を有する構成単位を有する場合、反応性基を有する構成単位の含有量は、本発明の効果がより優れる点から、バインダーポリマーの全構成単位に対して、5～70質量%が好ましく、10～50質量%がより好ましく、20～40質量%が更に好ましい。

また、バインダーポリマーにおける反応性基を有する構成単位の含有量は、本発明の効果がより優れる点から、バインダーポリマーの全構成単位に対して、5～70モル%が好ましく、10～60モル%がより好ましく、20～50モル%が更に好ましい。

[0254] 反応性基をバインダーポリマーに導入する手段としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基、第一級アミノ基、第二級アミノ基、アセトアセチル基、及び、スルホ基等の官能基に、エポキシ化合物、ブロックイソシアネート化合物、イソシアネート化合物、ビニルスルホン化合物、アルデヒド化合物、メチロール化合物、及び、カルボン酸無水物等の化合物を反応させる方法が挙げられる。

反応性基をバインダーポリマーに導入する手段の好ましい例としては、カルボキシ基を有するポリマーを重合反応により合成した後、高分子反応により、得られたポリマーのカルボキシ基の一部にグリシジル（メタ）アクリレートとを反応させて、（メタ）アクリロキシ基をポリマーに導入する手段が挙げられる。この手段により、側鎖に（メタ）アクリロキシ基を有するバイン

ダーポリマーを得ることができる。

上記重合反応は、70～100℃の温度条件で行うことが好ましく、80～90℃の温度条件で行うことがより好ましい。上記重合反応に用いる重合開始剤としては、アゾ系開始剤が好ましく、例えば、富士フィルム和光純薬（株）製のV-601（商品名）又はV-65（商品名）がより好ましい。上記高分子反応は、80～110℃の温度条件で行うことが好ましい。上記高分子反応においては、アンモニウム塩等の触媒を用いることが好ましい。

[0255] バインダーポリマーとしては、本発明の効果がより優れる点から、以下に示すポリマーX1～X4が好ましい。なお、以下に示す各構成単位の含有比率（a～d）及び重量平均分子量Mw等は目的に応じて適宜変更できるが、本発明の効果がより優れる点で、なかでも、以下の構成であるのが好ましい。

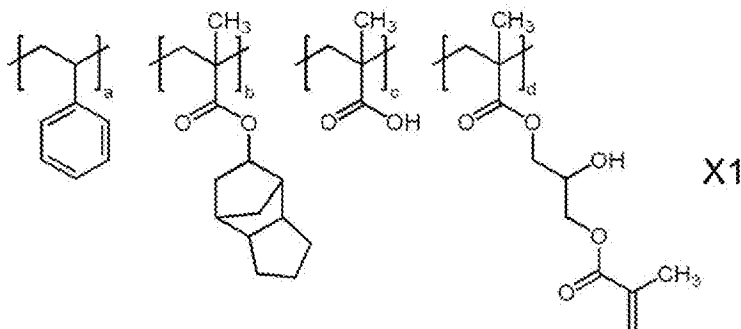
（ポリマーX1） a：20～60質量%、b：10～50質量%、c：5.0～25質量%、d：10～50質量%。

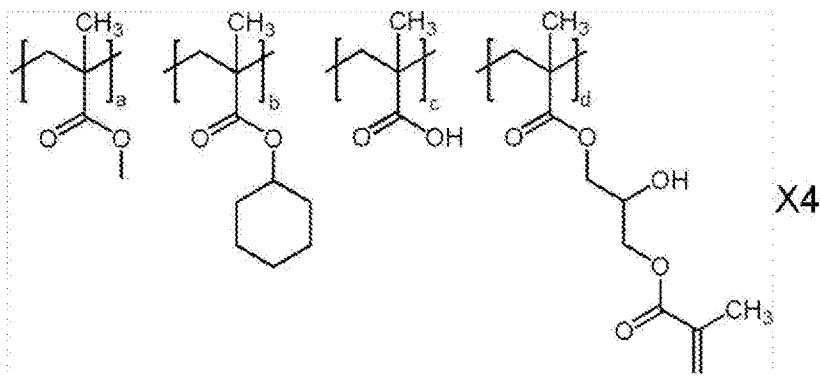
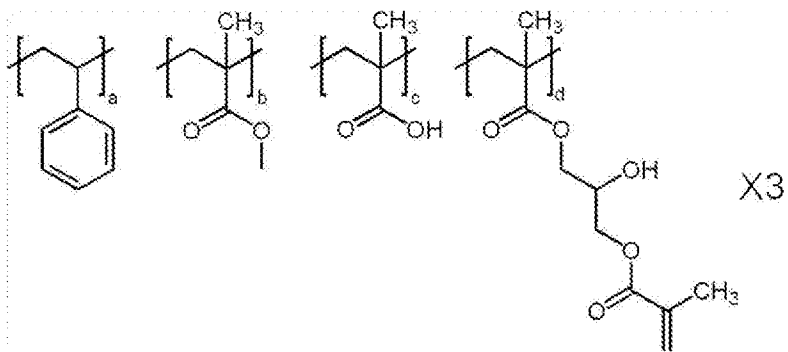
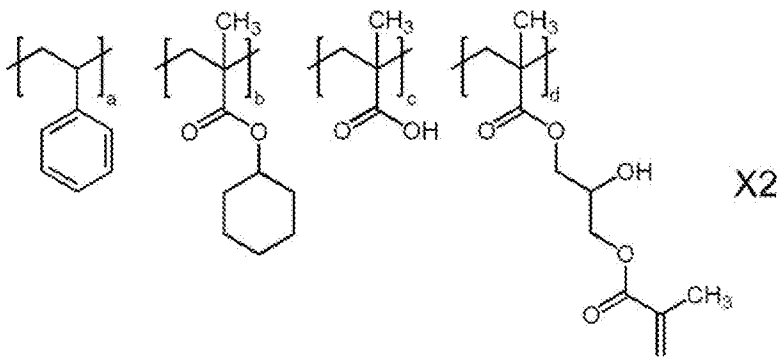
（ポリマーX2） a：20～60質量%、b：10～50質量%、c：5.0～25質量%、d：10～50質量%。

（ポリマーX3） a：30～65質量%、b：1.0～20質量%、c：5.0～25質量%、d：10～50質量%。

（ポリマーX4） a：1.0～20質量%、b：20～60質量%、c：5.0～25質量%、d：10～50質量%。

[0256] [化7]





[0257] また、バインダーポリマーは、カルボン酸無水物構造を有する構成単位を有する重合体（以下、「重合体X」ともいう。）を含んでいてもよい。

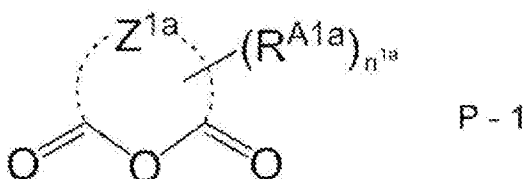
カルボン酸無水物構造は、鎖状カルボン酸無水物構造、及び、環状カルボン酸無水物構造のいずれであってもよいが、環状カルボン酸無水物構造であることが好ましい。

環状カルボン酸無水物構造の環としては、5～7員環が好ましく、5員環又は6員環がより好ましく、5員環が更に好ましい。

[0258] カルボン酸無水物構造を有する構成単位は、下記式P-1で表される化合物から水素原子を2つ除いた2価の基を主鎖中に含む構成単位、又は、下記式P-1で表される化合物から水素原子を1つ除いた1価の基が主鎖に対し

て直接又は2価の連結基を介して結合している構成単位であることが好ましい。

[0259] [化8]



[0260] 式P-1中、 $R^{A1a}$ は、置換基を表し、 $n^{1a}$ 個の $R^{A1a}$ は、同一でも異なってもよく、 $Z^{1a}$ は、 $-C(=O)-O-C(=O)-$ を含む環を形成する2価の基を表し、 $n^{1a}$ は、0以上の整数を表す。

[0261]  $R^{A1a}$ で表される置換基としては、例えば、アルキル基が挙げられる。

$Z^{1a}$ としては、炭素数2~4のアルキレン基が好ましく、炭素数2又は3のアルキレン基がより好ましく、炭素数2のアルキレン基が更に好ましい。

$n^{1a}$ は、0以上の整数を表す。 $Z^{1a}$ が炭素数2~4のアルキレン基を表す場合、 $n^{1a}$ は、0~4の整数であることが好ましく、0~2の整数であることがより好ましく、0であることが更に好ましい。

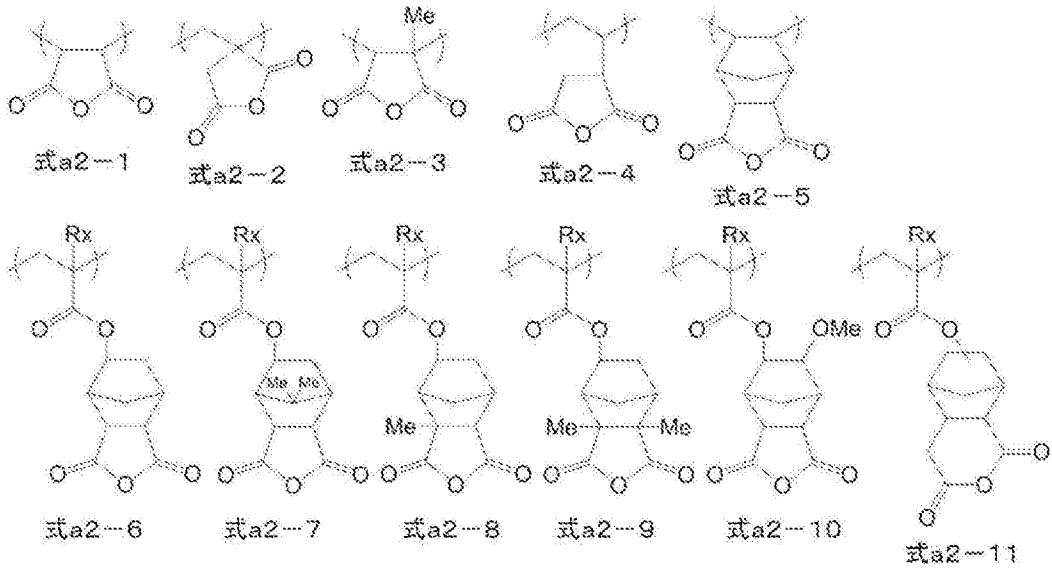
$n^{1a}$ が2以上の整数を表す場合、複数存在する $R^{A1a}$ は、同一でも異なってもよい。また、複数存在する $R^{A1a}$ は、互いに結合して環を形成してもよいが、互いに結合して環を形成していないことが好ましい。

[0262] カルボン酸無水物構造を有する構成単位としては、不飽和カルボン酸無水物に由来する構成単位が好ましく、不飽和環式カルボン酸無水物に由来する構成単位がより好ましく、不飽和脂肪族環式カルボン酸無水物に由来する構成単位が更に好ましく、無水マレイン酸又は無水イタコン酸に由来する構成単位が特に好ましく、無水マレイン酸に由来する構成単位が最も好ましい。

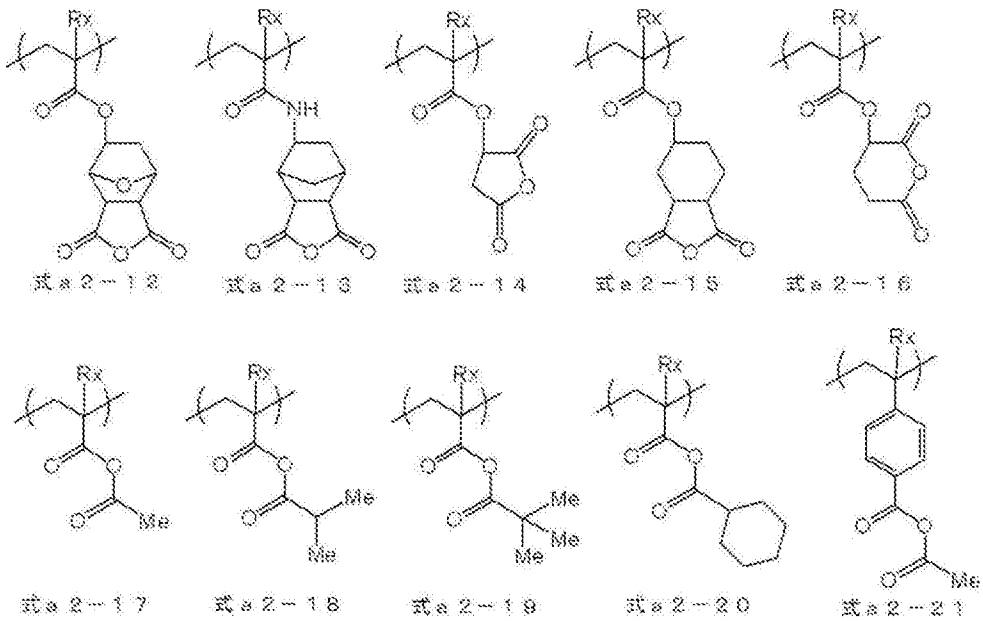
[0263] 以下、カルボン酸無水物構造を有する構成単位的具体例を挙げるが、カルボン酸無水物構造を有する構成単位は、これらの具体例に限定されるものではない。下記の構成単位中、 $R_x$ は、水素原子、メチル基、 $CH_2OH$ 基、又は、 $CF_3$ 基を表し、 $Me$ は、メチル基を表す。

[0264]

[化9]



[0265] [化10]



[0266] 重合体Xにおけるカルボン酸無水物構造を有する構成単位は、1種単独であってもよく、2種以上であってもよい。

[0267] カルボン酸無水物構造を有する構成単位の総含有量は、重合体Xの全構成単位に対して、0～60モル%が好ましく、5～40モル%がより好ましく、10～35モル%が更に好ましい。

[0268] 感光性層は、重合体Xを1種のみ含んでいてもよく、2種以上含んでいてもよい。

感光性層が重合体Xを含む場合、本発明の効果がより優れる点から、重合体Xの含有量は、感光性層の全質量に対して、0.1～30質量%が好ましく、0.2～20質量%がより好ましく、0.5～20質量%が更に好ましく、1～20質量%が更に好ましい。

[0269] バインダーポリマーの重量平均分子量 (Mw) は、本発明の効果がより優れる点から、5,000以上が好ましく、10,000以上がより好ましく、10,000～50,000が更に好ましく、20,000～30,000が特に好ましい。

[0270] バインダーポリマーの酸価は、10～200 mg KOH/g が好ましく、60 mg～200 mg KOH/g がより好ましく、60～150 mg KOH/g が更に好ましく、70～125 mg KOH/g が特に好ましい。

なお、バインダーポリマーの酸価は、例えば、JIS K0070:1992に記載の方法に従って測定できる。

バインダーポリマーの分散度は、現像性の観点から、1.0～6.0が好ましく、1.0～5.0がより好ましく、1.0～4.0が更に好ましく、1.0～3.0が特に好ましい。

[0271] 感光性層は、バインダーポリマーを1種のみ含んでいてもよく、2種以上含んでいてもよい。

バインダーポリマーの含有量は、本発明の効果がより優れる点から、感光性層の全質量に対して、10～90質量%が好ましく、20～80質量%がより好ましく、30～70質量%が更に好ましい。

[0272] ……重合性化合物

感光性層は、重合性化合物を含んでいてもよい。

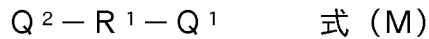
重合性化合物は、重合性基を有する化合物である。重合性基としては、例えば、ラジカル重合性基、及び、カチオン重合性基が挙げられ、ラジカル重合性基が好ましい。

[0273] 重合性化合物は、エチレン性不飽和基を有するラジカル重合性化合物（以下、単に「エチレン性不飽和化合物」ともいう。）を含むことが好ましい。

エチレン性不飽和基としては、(メタ)アクリロキシ基が好ましい。

なお、本明細書におけるエチレン性不飽和化合物は、上記バインダーポリマー以外の化合物であり、分子量5,000未満であることが好ましい。

[0274] 重合性化合物の好適態様の一つとして、下記式(M)で表される化合物(単に、「化合物M」ともいう。)が挙げられる。



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。

[0275] 式(M)における $Q^1$ 及び $Q^2$ は、合成容易性の点から、 $Q^1$ 及び $Q^2$ は同じ基であることが好ましい。

また、式(M)における $Q^1$ 及び $Q^2$ は、反応性の点から、アクリロイルオキシ基であることが好ましい。

式(M)における $R^1$ としては、本発明の効果がより優れる点から、アルキレン基、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( $-(L^1-O)_p-L^1-$ )が好ましく、炭素数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がより好ましく、炭素数4~20のアルキレン基が更に好ましく、炭素数6~18の直鎖アルキレン基が特に好ましい。

上記炭化水素基は、少なくとも一部に鎖状構造を有していればよく、上記鎖状構造以外の部分としては、特に制限はなく、例えば、分岐鎖状、環状、又は、炭素数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のいずれであってもよく、アルキレン基、又は、2以上のアルキレン基と1以上のアリーレン基とを組み合わせた基が好ましく、アルキレン基がより好ましく、直鎖アルキレン基が更に好ましい。

なお、上記 $L^1$ 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、ブチレン基が好ましく、エチレン基又は1,2-プロピレン基がより好ましい。 $p$ 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。

[0276] また、化合物Mにおける $Q^1$ と $Q^2$ との間を連結する最短の連結鎖の原子数は、本発明の効果がより優れる点から、3～50個が好ましく、4～40個がより好ましく、6～20個が更に好ましく、8～12個が特に好ましい。

本明細書において、「 $Q^1$ と $Q^2$ の間を連結する最短の連結鎖の原子数」とは、 $Q^1$ に連結する $R^1$ における原子から $Q^2$ に連結する $R^1$ における原子までを連結する最短の原子数である。

[0277] 化合物Mの具体例としては、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、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。上記エステルモノマーは混合物としても使用できる。

上記化合物のなかでも、本発明の効果がより優れる点から、1, 6-ヘキサジオールジ(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から選ばれた少なくとも1種の化合物であることが好ましく、1, 6-ヘキサジオールジ(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から選ばれた少なくとも1種の化合物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から選ばれた少なくとも1種の化合物であるこ

とが更に好ましい。

[0278] また、重合性化合物の好適態様の一つとして、2官能以上のエチレン性不飽和化合物が挙げられる。

本明細書において、「2官能以上のエチレン性不飽和化合物」とは、一分子中にエチレン性不飽和基を2つ以上有する化合物を意味する。

エチレン性不飽和化合物におけるエチレン性不飽和基としては、(メタ)アクリロイル基が好ましい。

エチレン性不飽和化合物としては、(メタ)アクリレート化合物が好ましい。

[0279] 2官能のエチレン性不飽和化合物としては、特に制限はなく、公知の化合物の中から適宜選択できる。

上記化合物M以外の2官能のエチレン性不飽和化合物としては、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、及び、1,4-シクロヘキサンジオールジ(メタ)アクリレートが挙げられる。

[0280] 2官能のエチレン性不飽和化合物の市販品としては、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート(商品名: NKエステル A-DCP、新中村化学工業(株)製)、トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート(商品名: NKエステル DCP、新中村化学工業(株)製)、1,9-ノナンジオールジアクリレート(商品名: NKエステル A-NOD-N、新中村化学工業(株)製)、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート(商品名: NKエステル A-HD-N、新中村化学工業(株)製)が挙げられる。

[0281] 3官能以上のエチレン性不飽和化合物としては、特に制限はなく、公知の化合物の中から適宜選択できる。

3官能以上のエチレン性不飽和化合物としては、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、イソシアヌル酸(メタ)アクリレート、及び、グリセリントリ(メ

タ) アクリレート骨格の (メタ) アクリレート化合物が挙げられる。

[0282] ここで、「(トリ/テトラ/ペンタ/ヘキサ) (メタ) アクリレート」は、トリ (メタ) アクリレート、テトラ (メタ) アクリレート、ペンタ (メタ) アクリレート、及び、ヘキサ (メタ) アクリレートを包含する概念であり、「(トリ/テトラ) (メタ) アクリレート」は、トリ (メタ) アクリレート及びテトラ (メタ) アクリレートを包含する概念である。

[0283] 重合性化合物としては、(メタ) アクリレート化合物のカプロラクトン変性化合物 (日本化薬 (株) 製 KAYARAD (登録商標) DPCA-20、新中村化学工業 (株) 製 A-9300-1CL 等)、(メタ) アクリレート化合物のアルキレンオキサイド変性化合物 (日本化薬 (株) 製 KAYARAD (登録商標) RP-1040、新中村化学工業 (株) 製 ATM-35E、A-9300、ダイセル・オルネクス社の EBECRYL (登録商標) 135 等)、エトキシル化グリセリントリアクリレート (新中村化学工業 (株) 製 NK エステル A-GLY-9E 等) も挙げられる。

[0284] 重合性化合物としては、ウレタン (メタ) アクリレート化合物も挙げられる。

ウレタン (メタ) アクリレートとしては、ウレタンジ (メタ) アクリレートが挙げられ、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。

また、ウレタン (メタ) アクリレートとしては、3 官能以上のウレタン (メタ) アクリレートも挙げられる。官能基数の下限としては、6 官能以上がより好ましく、8 官能以上が更に好ましい。なお、官能基数の上限としては、20 官能以下が好ましい。3 官能以上のウレタン (メタ) アクリレートとしては、例えば、8UX-015A (大成ファインケミカル (株) 製)、UA-32P (新中村化学工業 (株) 製)、U-15HA (新中村化学工業 (株) 製)、UA-1100H (新中村化学工業 (株) 製)、共栄社化学 (株) 製の AH-600 (商品名)、並びに、UA-306H、UA-306T

、UA-3061、UA-510H、及びUX-5000（いずれも日本化薬（株）製）等が挙げられる。

[0285] 重合性化合物の好適態様の一つとして、酸基を有するエチレン性不飽和化合物が挙げられる。

酸基としては、リン酸基、スルホ基、及び、カルボキシ基が挙げられる。

これらのなかでも、酸基としては、カルボキシ基が好ましい。

酸基を有するエチレン性不飽和化合物としては、酸基を有する3～4官能のエチレン性不飽和化合物〔ペンタエリスリトールトリ及びテトラアクリレート（PETA）骨格にカルボキシ基を導入したもの（酸価：80～120 mg KOH/g）〕、酸基を有する5～6官能のエチレン性不飽和化合物（ジペンタエリスリトールペンタ及びヘキサアクリレート（DPHA）骨格にカルボキシ基を導入したもの〔酸価：25～70 mg KOH/g〕〕等が挙げられる。

これら酸基を有する3官能以上のエチレン性不飽和化合物は、必要に応じて、酸基を有する2官能のエチレン性不飽和化合物と併用してもよい。

[0286] 酸基を有するエチレン性不飽和化合物としては、カルボキシ基を有する2官能以上のエチレン性不飽和化合物及びそのカルボン酸無水物からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

酸基を有するエチレン性不飽和化合物が、カルボキシ基を有する2官能以上のエチレン性不飽和化合物及びそのカルボン酸無水物からなる群から選ばれる少なくとも1種であると、現像性及び膜強度がより高まる。

カルボキシ基を有する2官能以上のエチレン性不飽和化合物は、特に制限されず、公知の化合物の中から適宜選択できる。

カルボキシ基を有する2官能以上のエチレン性不飽和化合物としては、アロニックス（登録商標）TO-2349（東亜合成（株）製）、アロニックス（登録商標）M-520（東亜合成（株）製）、アロニックス（登録商標）M-510（東亜合成（株）製）が挙げられる。

[0287] 酸基を有するエチレン性不飽和化合物としては、特開2004-2399

4 2号公報の段落 [0025] ~ [0030] に記載の酸基を有する重合性化合物が好ましく、この公報に記載の内容は、本明細書に組み込まれる。

[0288] 重合性化合物としては、例えば、多価アルコールに  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、グリシジル基含有化合物に  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、ウレタン結合を有する(メタ)アクリレート化合物等のウレタンモノマー、 $\gamma$ -クロロ- $\beta$ -ヒドロキシプロピル- $\beta'$ -(メタ)アクリロイルオキシエチル- $\alpha$ -フタレート、 $\beta$ -ヒドロキシエチル- $\beta'$ -(メタ)アクリロイルオキシエチル- $\alpha$ -フタレート、及び、 $\beta$ -ヒドロキシプロピル- $\beta'$ -(メタ)アクリロイルオキシエチル- $\alpha$ -フタレート等のフタル酸系化合物、並びに、(メタ)アクリル酸アルキルエステルも挙げられる。

これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

[0289] 多価アルコールに  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物としては、例えば、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリプロポキシ)フェニル)プロパン、及び、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリエトキシポリプロポキシ)フェニル)プロパン等のビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物、エチレンオキサイド基の数が2~14であるポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド基の数が2~14であるポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド基の数が2~14であり、かつ、プロピレンオキサイド基の数が2~14であるポリエチレンポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(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、トリメチロールプロパンエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンテトラエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンペンタエトキシトリ(メタ)アクリ

レート、ジ（トリメチロールプロパン）テトラアクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、並びに、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートが挙げられる。

なかでも、テトラメチロールメタン構造又はトリメチロールプロパン構造を有するエチレン不飽和化合物が好ましく、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ（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、又は、ジ（トリメチロールプロパン）テトラアクリレートがより好ましい。

[0290] 重合性化合物としては、エチレン性不飽和化合物のカプロラクトン変性化合物（例えば、日本化薬（株）製KAYARAD（登録商標）DPCA-20、新中村化学工業（株）製A-9300-1CL等）、エチレン性不飽和化合物のアルキレンオキサイド変性化合物（例えば、日本化薬（株）製KAYARAD RP-1040、新中村化学工業（株）製ATM-35E、A-9300、ダイセル・オルネクス社製EBECRYL（登録商標）135等）、エトキシ化グリセリントリアクリレート（新中村化学工業（株）製A-GLY-9E等）等も挙げられる。

[0291] 重合性化合物（特に、エチレン性不飽和化合物）としては、転写後の感光性層の現像性に優れる点で、なかでも、エステル結合を含むものも好ましい。

エステル結合を含むエチレン性不飽和化合物としては、分子内にエステル結合を含むものであれば特に制限されないが、本発明の効果が優れる点で、テトラメチロールメタン構造又はトリメチロールプロパン構造を有するエチレン不飽和化合物が好ましく、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ（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、又は、ジ（トリメチロールプロパン）テトラアクリレートがより好ましい。

信頼性付与の点からは、エチレン性不飽和化合物としては、炭素数6～20の脂肪族基を有するエチレン性不飽和化合物と、上記のテトラメチロールメタン構造又はトリメチロールプロパン構造を有するエチレン不飽和化合物と、を含むことが好ましい。

炭素数6以上の脂肪族構造を有するエチレン性不飽和化合物としては、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、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレートが挙げられる。

[0292] 重合性化合物の好適態様の一つとしては、脂肪族炭化水素環構造を有する重合性化合物(好ましくは、2官能エチレン性不飽和化合物)が挙げられる。

上記重合性化合物としては、2環以上の脂肪族炭化水素環が縮環した環構造(好ましくは、トリシクロデカン構造及びトリシクロデセン構造からなる群から選択される構造)を有する重合性化合物が好ましく、2環以上の脂肪族炭化水素環が縮環した環構造を有する2官能エチレン性不飽和化合物がより好ましく、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレートが更に好ましい。

上記脂肪族炭化水素環構造としては、本発明の効果がより優れる点から、シクロペンタン構造、シクロヘキサン構造、トリシクロデカン構造、トリシクロデセン構造、ノルボルナン構造、又は、イソボロン構造が好ましい。

[0293] 重合性化合物の分子量は、200～3,000が好ましく、250～2,600がより好ましく、280～2,200が更に好ましく、300～2,200が特に好ましい。

感光性層に含まれる重合性化合物のうち、分子量300以下の重合性化合物の含有量の割合は、感光性層に含まれる全ての重合性化合物の含有量に対して、30質量%以下が好ましく、25質量%以下がより好ましく、20質量%以下が更に好ましい。

[0294] 感光性層の好適態様の一つとして、感光性層は、2官能以上のエチレン性

不飽和化合物を含むのが好ましく、3官能以上のエチレン性不飽和化合物を含むのがより好ましく、3官能又は4官能のエチレン性不飽和化合物を含むのが更に好ましい。

[0295] また、感光性層の好適態様の一つとして、感光性層は、脂肪族炭化水素環構造を有する2官能エチレン性不飽和化合物と、脂肪族炭化水素環を有する構成単位を有するバインダーポリマーとを含むことが好ましい。

[0296] また、感光性層の好適態様の一つとして、感光性層は、式(M)で表される化合物と、酸基を有するエチレン性不飽和化合物とを含むことが好ましく、1,9-ノナンジオールジアクリレートと、トリシクロデカンジメタノールジアクリレートと、カルボン酸基を有する多官能エチレン性不飽和化合物とを含むことがより好ましく、1,9-ノナンジオールジアクリレートと、トリシクロデカンジメタノールジアクリレートと、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートのコハク酸変性体とを含むことが更に好ましい。

[0297] また、感光性層の好適態様の一つとして、感光性層は、式(M)で表される化合物と、酸基を有するエチレン性不飽和化合物と、後述する熱架橋性化合物とを含むことが好ましく、式(M)で表される化合物と、酸基を有するエチレン性不飽和化合物と、後述するブロックイソシアネート化合物とを含むことがより好ましい。

[0298] また、感光性層の好適態様の一つとして、感光性層は、現像残渣抑制性、及び、防錆性の点から、2官能のエチレン性不飽和化合物（好ましくは、2官能の(メタ)アクリレート化合物）と、3官能以上のエチレン性不飽和化合物（好ましくは、3官能以上の(メタ)アクリレート化合物）と、を含むこと好ましい。

2官能のエチレン性不飽和化合物と、3官能以上のエチレン性不飽和化合物の含有量の質量比は10:90~90:10が好ましく、30:70~70:30がより好ましい。

全てのエチレン性不飽和化合物の合計量に対する、2官能のエチレン性不飽和化合物の含有量は、20~80質量%が好ましく、30~70質量%が

より好ましい。

感光性層における2官能のエチレン性不飽和化合物は、10～60質量%が好ましく、15～40質量%がより好ましい。

[0299] また、感光性層の好適態様の一つとして、感光性層は、防錆性の点から、化合物M、及び、脂肪族炭化水素環構造を有する2官能エチレン性不飽和化合物を含むことが好ましい。

また、感光性層の好適態様の一つとして、感光性層は、基板密着性、現像残渣抑制性、及び、防錆性の点から、化合物M、及び、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、化合物M、脂肪族炭化水素環構造を有する2官能エチレン性不飽和化合物、及び、酸基を有するエチレン性不飽和化合物を含むことがより好ましく、化合物M、脂肪族炭化水素環構造を有する2官能エチレン性不飽和化合物、3官能以上のエチレン性不飽和化合物、及び、酸基を有するエチレン性不飽和化合物を含むことが更に好ましく、化合物M、脂肪族炭化水素環構造を有する2官能エチレン性不飽和化合物、3官能以上のエチレン性不飽和化合物、酸基を有するエチレン性不飽和化合物、及び、ウレタン（メタ）アクリレート化合物を含むことが特に好ましい。

また、感光性層の好適態様の一つとして、感光性層は、感光性層は、基板密着性、現像残渣抑制性、及び、防錆性の点から、1,9-ノナンジオールジアクリレート、及び、カルボン酸基を有する多官能エチレン性不飽和化合物を含むことが好ましく、1,9-ノナンジオールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、及び、カルボン酸基を有する多官能エチレン性不飽和化合物を含むことが好ましく、1,9-ノナンジオールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、及び、カルボン酸基を有するエチレン性不飽和化合物を含むことが更に好ましく、1,9-ノナンジオールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、カルボン酸基を有するエチレン性不飽和化合物、及び、ウレタンアクリレート化合物を含む

ことが特に好ましい。

[0300] 感光性層は、エチレン性不飽和化合物として、単官能エチレン性不飽和化合物を含んでいてもよい。

上記エチレン性不飽和化合物における2官能以上のエチレン性不飽和化合物の含有量は、感光性層に含まれる全てのエチレン性不飽和化合物の総含有量に対し、60～100質量%が好ましく、80～100質量%がより好ましく、90～100質量%が更に好ましい。

[0301] 重合性化合物（特に、エチレン性不飽和化合物）は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用することもできる。

感光性層における重合性化合物（特に、エチレン性不飽和化合物）の含有量は、感光性層の全質量に対して、1～70質量%が好ましく、5～70質量%がより好ましく、5～60質量%が更に好ましく、5～50質量%が特に好ましい。

[0302] ……重合開始剤

感光性層は、重合開始剤を含んでいてもよい。

重合開始剤としては、光重合開始剤が好ましい。

光重合開始剤としては特に制限はなく、公知の光重合開始剤を使用できる。

光重合開始剤としては、オキシムエステル構造を有する光重合開始剤（以下、「オキシム系光重合開始剤」ともいう。）、 $\alpha$ -アミノアルキルフェノン構造を有する光重合開始剤（以下、「 $\alpha$ -アミノアルキルフェノン系光重合開始剤」ともいう。）、 $\alpha$ -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（以下、「 $\alpha$ -ヒドロキシアルキルフェノン系重合開始剤」ともいう。）、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（以下、「アシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤」ともいう。）、及び、N-フェニルグリシン構造を有する光重合開始剤（以下、「N-フェニルグリシン系光重合開始剤」ともいう。）等が挙げられる。

[0303] 光重合開始剤は、オキシム系光重合開始剤、 $\alpha$ -アミノアルキルフェノン

系光重合開始剤、 $\alpha$ -ヒドロキシアルキルフェノン系重合開始剤、及び、N-フェニルグリシン系光重合開始剤よりなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましく、オキシム系光重合開始剤、 $\alpha$ -アミノアルキルフェノン系光重合開始剤、及び、N-フェニルグリシン系光重合開始剤よりなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことがより好ましい。

[0304] また、光重合開始剤としては、例えば、特開2011-95716号公報の段落[0031]～[0042]、及び、特開2015-014783号公報の段落[0064]～[0081]に記載された重合開始剤を用いてもよい。

[0305] 光重合開始剤の市販品としては、1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1,2-オクタジオン-2-(O-ベンゾイルオキシム)〔商品名：IRGACURE (登録商標) OXE-01、BASF社製〕、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]エタノン-1-(O-アセチルオキシム)〔商品名：IRGACURE (登録商標) OXE-02、BASF社製〕、IRGACURE (登録商標) OXE03 (BASF社製)、IRGACURE (登録商標) OXE04 (BASF社製)、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン〔商品名：Omni rad (登録商標) 379EG、IGM Resins B. V社製〕、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン〔商品名：Omni rad (登録商標) 907、IGM Resins B. V社製〕、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)ベンジル]フェニル}-2-メチルプロパン-1-オン〔商品名：Omni rad (登録商標) 127、IGM Resins B. V社製〕、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタノン-1〔商品名：Omni rad (登録商標) 369、IGM Resins B. V社製〕、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン〔商品名：Omni ra

d (登録商標) 1173、IGM Resins B. V社製]、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン [商品名: Omnirad (登録商標) 184、IGM Resins B. V社製]、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン [商品名: Omnirad (登録商標) 651、IGM Resins B. V社製] 等、オキシムエステル系の [商品名: Lunar (登録商標) 6、DKSHジャパン (株) 製]、1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-3-シクロペンチルプロパン-1, 2-ジオン-2-(O-ベンゾイルオキシム) (商品名: TR-PBG-305、常州強力電子新材料社製)、1, 2-プロパンジオン, 3-シクロヘキシル-1-[9-エチル-6-(2-フラニルカルボニル)-9H-カルバゾール-3-イル]-, 2-(O-アセチルオキシム) (商品名: TR-PBG-326、常州強力電子新材料社製)、3-シクロヘキシル-1-(6-(2-(ベンゾイルオキシイミノ)ヘキサノイル)-9-エチル-9H-カルバゾール-3-イル)-プロパン-1, 2-ジオン-2-(O-ベンゾイルオキシム) (商品名: TR-PBG-391、常州強力電子新材料社製)、APi-307 (1-(ビフェニル-4-イル)-2-メチル-2-モルホリノプロパン-1-オン、Shenzhen UV-ChemTech Ltd. 製) 等が挙げられる。

[0306] 光重合開始剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を使用することもできる。

2種以上を併用する場合は、オキシム系光重合開始剤と、 $\alpha$ -アミノアルキルフェノン系光重合開始剤及び $\alpha$ -ヒドロキシアルキルフェノン系重合開始剤から選ばれる少なくとも1種と、を使用することが好ましい。

感光性層が光重合開始剤を含む場合、光重合開始剤の含有量は、感光性層の全質量に対して、0.1質量%以上であるのが好ましく、0.5質量%以上であるのがより好ましく、1.0質量%以上であるのが更に好ましい。また、その上限値としては、感光性層の全質量に対して、10質量%以下であるのが好ましく、5質量%以下であるがより好ましい。

## [0307] . . . 複素環化合物

感光性層は、複素環化合物を含んでいてもよい。

複素環化合物が有する複素環は、単環及び多環のいずれの複素環でもよい。

複素環化合物が有するヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子、及び、硫黄原子が挙げられる。複素環化合物は、窒素原子、酸素原子、及び、硫黄原子からなる群より選ばれる少なくとも1種の原子を有することが好ましく、窒素原子を有することがより好ましい。

[0308] 複素環化合物としては、例えば、トリアゾール化合物、ベンゾトリアゾール化合物、テトラゾール化合物、チアジアゾール化合物、トリアジン化合物、ローダニン化合物、チアゾール化合物、ベンゾチアゾール化合物、ベンゾイミダゾール化合物、ベンゾオキサゾール化合物、及び、ピリミジン化合物が挙げられる。

上記のなかでも、複素環化合物としては、トリアゾール化合物、ベンゾトリアゾール化合物、テトラゾール化合物、チアジアゾール化合物、トリアジン化合物、ローダニン化合物、チアゾール化合物、ベンゾイミダゾール化合物、及び、ベンゾオキサゾール化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物が好ましく、トリアゾール化合物、ベンゾトリアゾール化合物、テトラゾール化合物、チアジアゾール化合物、チアゾール化合物、ベンゾチアゾール化合物、ベンゾイミダゾール化合物、及び、ベンゾオキサゾール化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物がより好ましい。

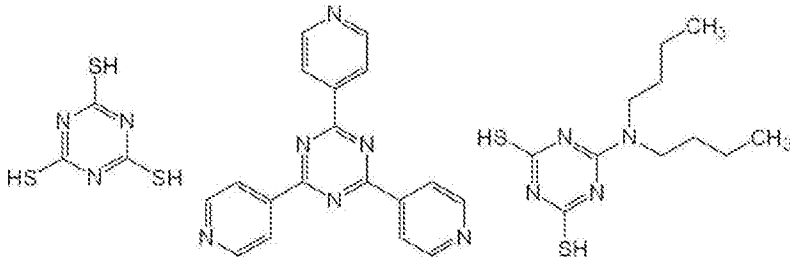
[0309] 複素環化合物の好ましい具体例を以下に示す。トリアゾール化合物及びベンゾトリアゾール化合物としては、以下の化合物が例示できる。

[0310]



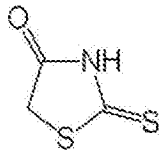
[0317] トリアジン化合物としては、以下の化合物が例示できる。

[0318] [化16]



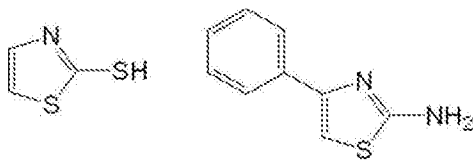
[0319] ローダニン化合物としては、以下の化合物が例示できる。

[0320] [化17]



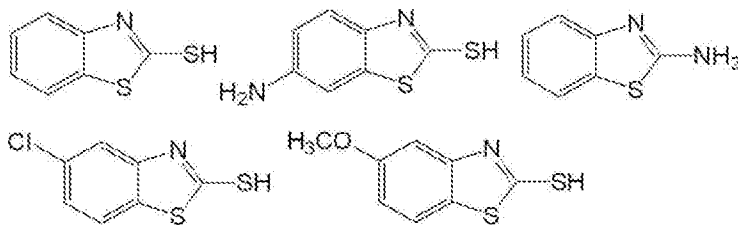
[0321] チアゾール化合物としては、以下の化合物が例示できる。

[0322] [化18]



[0323] ベンゾチアゾール化合物としては、以下の化合物が例示できる。

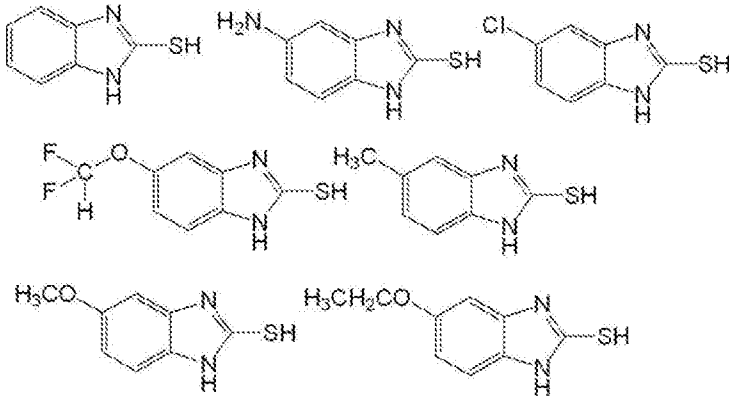
[0324] [化19]



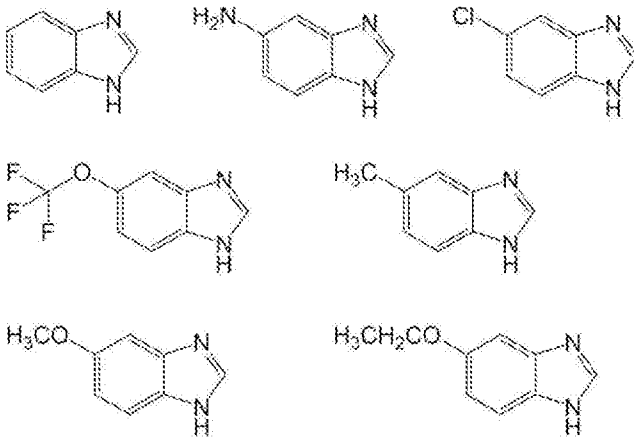
[0325] ベンゾイミダゾール化合物としては、以下の化合物が例示できる。

[0326]

[化20]

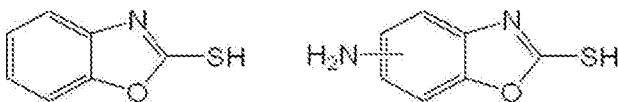


[0327] [化21]



[0328] ベンゾオキサゾール化合物としては、以下の化合物が例示できる。

[0329] [化22]



[0330] 複素環化合物は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用することもできる。

感光性層が複素環化合物を含む場合、複素環化合物の含有量は、感光性層の全質量に対して、0.01～20.0質量%が好ましく、0.10～10.0質量%がより好ましく、0.30～8.0質量%が更に好ましく、0.50～5.0質量%が特に好ましい。

[0331] ……脂肪族チオール化合物

感光性層は、脂肪族チオール化合物を含んでいてもよい。

感光性層が脂肪族チオール化合物を含むことで、脂肪族チオール化合物がエチレン性不飽和基を有するラジカル重合性化合物との間でエン-チオール反応することで、形成される膜の硬化収縮が抑えられ、応力が緩和される。

- [0332] 脂肪族チオール化合物としては、単官能の脂肪族チオール化合物、又は、多官能の脂肪族チオール化合物（すなわち、2官能以上の脂肪族チオール化合物）が好ましい。
- [0333] 上記のなかでも、脂肪族チオール化合物としては、形成されるパターンの密着性（特に、露光後における密着性）の点から、多官能の脂肪族チオール化合物が好ましい。
- [0334] 本明細書において、「多官能の脂肪族チオール化合物」とは、チオール基（「メルカプト基」ともいう。）を分子内に2個以上有する脂肪族化合物を意味する。
- [0335] 多官能の脂肪族チオール化合物としては、分子量が100以上の低分子化合物が好ましい。具体的には、多官能の脂肪族チオール化合物の分子量は、100～1,500がより好ましく、150～1,000が更に好ましい。
- [0336] 多官能の脂肪族チオール化合物の官能基数としては、例えば、形成されるパターンの密着性の点から、2～10官能が好ましく、2～8官能がより好ましく、2～6官能が更に好ましい。
- [0337] 多官能の脂肪族チオール化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリス（3-メルカプトブチレート）、1,4-ビス（3-メルカプトブチルオキシ）ブタン、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトブチレート）、1,3,5-トリリス（3-メルカプトブチルオキシエチル）-1,3,5-トリアジン-2,4,6（1H,3H,5H）-トリオン、トリメチロールエタントリス（3-メルカプトブチレート）、トリス〔（3-メルカプトプロピオニルオキシ）エチル〕イソシアヌレート、トリメチロールプロパントリス（3-メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトプロピオネート）、テトラエチレングリコールビス（3-メルカプトプロピオネート）、ジペンタエリスリトールヘ

キサキス（3-メルカプトプロピオネート）、エチレングリコールビスチオプロピオネート、1, 4-ビス（3-メルカプトブチリルオキシ）ブタン、1, 2-エタンジチオール、1, 3-プロパンジチオール、1, 6-ヘキサメチレンジチオール、2, 2' -（エチレンジチオ）ジエタンチオール、*meso*-2, 3-ジメルカプトコハク酸、及び、ジ（メルカプトエチル）エーテルが挙げられる。

[0338] 上記のなかでも、多官能の脂肪族チオール化合物としては、トリメチロールプロパントリス（3-メルカプトブチレート）、1, 4-ビス（3-メルカプトブチリルオキシ）ブタン、及び、1, 3, 5-トリス（3-メルカプトブチリルオキシエチル）-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6（1H, 3H, 5H）-トリオンからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物が好ましい。

[0339] 単官能の脂肪族チオール化合物としては、例えば、1-オクタンチオール、1-ドデカンチオール、 $\beta$ -メルカプトプロピオン酸、メチル-3-メルカプトプロピオネート、2-エチルヘキシル-3-メルカプトプロピオネート、*n*-オクチル-3-メルカプトプロピオネート、メトキシブチル-3-メルカプトプロピオネート、及び、ステアリル-3-メルカプトプロピオネートが挙げられる。

[0340] 感光性層は、1種単独の脂肪族チオール化合物を含んでいてもよく、2種以上の脂肪族チオール化合物を含んでいてもよい。

[0341] 感光性層が脂肪族チオール化合物を含む場合、脂肪族チオール化合物の含有量は、感光性層の全質量に対して、5質量%以上が好ましく、5~50質量%がより好ましく、5~30質量%が更に好ましく、8~20質量%が特に好ましい。

[0342] . . . 熱架橋性化合物

感光性層は、得られる硬化膜の強度、及び、得られる未硬化膜の粘着性の点から、熱架橋性化合物を含むことが好ましい。なお、本明細書においては、後述するエチレン性不飽和基を有する熱架橋性化合物は、エチレン性不飽

和化合物としては扱わず、熱架橋性化合物として扱うものとする。

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

ブロックイソシアネート化合物は、ヒドロキシ基及びカルボキシ基と反応するため、例えば、バインダーポリマー及びエチレン性不飽和基を有するラジカル重合性化合物の少なくとも一方が、ヒドロキシ基及びカルボキシ基の少なくとも一方を有する場合には、形成される膜の親水性が下がり、保護膜としての機能が強化される傾向がある。

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

[0343] ブロックイソシアネート化合物の解離温度は、特に制限されないが、100～160℃が好ましく、130～150℃がより好ましい。

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

示差走査熱量計としては、例えば、セイコーインスツルメンツ（株）製の示差走査熱量計（型式：DSC6200）を好適に使用できる。但し、示差走査熱量計は、これに限定されない。

[0344] 解離温度が100～160℃であるブロック剤としては、活性メチレン化合物〔マロン酸ジエステル（マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジ*n*-ブチル、マロン酸ジ2-エチルヘキシル等）〕、オキシム化合物（ホルムアルドオキシム、アセトアルドオキシム、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、及び、シクロヘキサノンオキシム等の分子内に—C(=N—OH)—で表される構造を有する化合物）が挙げられる。

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

[0345] ブロックイソシアネート化合物は、例えば、膜の脆性改良、被転写体との密着力向上等の点から、イソシアヌレート構造を有することが好ましい。

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

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

[0346] ブロックイソシアネート化合物は、重合性基を有していてもよい。

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

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

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

[0347] ブロックイソシアネート化合物としては、市販品を使用できる。

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

[0348] 熱架橋性化合物は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用するこ

ともできる。

感光性層が熱架橋性化合物を含む場合、熱架橋性化合物の含有量は、感光性層の全質量に対して、1～50質量%が好ましく、5～30質量%がより好ましい。

[0349] . . . 界面活性剤

感光性層は、界面活性剤を含んでいてもよい。

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]～[0071]に記載の界面活性剤が挙げられる。

[0350] 界面活性剤としては、ノニオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤が好ましい。また、界面活性剤としては、ノニオン系界面活性剤が好ましい。

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 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、EXP、MFS-578、EXP、MFS-578-2、EXP、MFS-579、EXP、MFS-586、EXP、MFS-587、EXP、MFS-628、EXP、MFS-631、EXP、MFS-603、R-41、R-41-LM、R-01、R-40、R-40-LM、RS-43、TF-1956、RS-90、R-94、RS-72-K、DS-21（以上、DIC株式会社製）、フロラード FC430、FC431、FC171（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロンS-382、SC-101、SC-103、SC-104、SC-105、SC-1068、SC-381、SC-383、S-393、KH-40（以上、AGC（株）製）、PolyFox PF636、PF65

6、PF6320、PF6520、PF7002（以上、OMNOVA社製）、フタージェント 710FL、710FM、610FM、601AD、601ADH2、602A、215M、245F、251、212M、250、209F、222F、208G、710LA、710FS、730LM、650AC、681、683（以上、（株）NEOS製）、U-120E（ユニケム株式会社）等が挙げられる。

また、フッ素系界面活性剤としては、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も好適に使用できる。このようなフッ素系界面活性剤としては、DIC（株）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。

また、フッ素系界面活性剤としては、フッ素化アルキル基また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を用いることも好ましい。

また、フッ素系界面活性剤としては、ブロックポリマーも使用できる。

また、フッ素系界面活性剤としては、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、プロピレンオキシ基）を2以上（好ましくは5以上）有する（メタ）アクリレート化合物に由来する構成単位と、を含む含フッ素高分子化合物も好ましく使用できる。

また、フッ素系界面活性剤としては、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も使用できる。メガファック RS-101、RS-102、RS-718K、RS-72-K（以上、DIC株式会社製）等が挙げられる。

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、環境適性向上の観点から、フッ素系界面活性剤としては、PFOAやPFOSの代替材料を使用したものが好ましい。

[0351] ノニオン系界面活性剤としては、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、グリセロールエトキシレート等）、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タルフエニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフエニルエーテル、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、ソルビタン脂肪酸エステル等が挙げられる。具体例としては、プルロニック（登録商標） L 1 0、L 3 1、L 6 1、L 6 2、1 0 R 5、1 7 R 2、2 5 R 2（以上、B A S F社製）、テトロニック 3 0 4、7 0 1、7 0 4、9 0 1、9 0 4、1 5 0 R 1、HYDRO PALAT WE 3 3 2 3（以上、B A S F社製）、ソルスパース 2 0 0 0 0（以上、日本ルーブリゾール（株）製）、NCW-1 0 1、NCW-1 0 0 1、NCW-1 0 0 2（以上、富士フイルム和光純薬（株）製）、パイオニン D-1 1 0 5、D-6 1 1 2、D-6 1 1 2-W、D-6 3 1 5（以上、竹本油脂（株）製）、オルフィンE 1 0 1 0、サーフィノール1 0 4、4 0 0、4 4 0（以上、日信化学工業（株）製）等が挙げられる。

[0352] シリコーン系界面活性剤としては、シロキサン結合からなる直鎖状ポリマー、及び、側鎖や末端に有機基を導入した変性シロキサンポリマーが挙げられる。

[0353] 界面活性剤の具体例としては、EXP. S-3 0 9-2、EXP. S-3 1 5、EXP. S-5 0 3-2、EXP. S-5 0 5-2（以上、D I C株式会社製）、DOWS I L 8 0 3 2 A D D I T I V E、トーレシリコーンDC 3 P A、トーレシリコーンSH 7 P A、トーレシリコーンDC 1 1 P A、トーレシリコーンSH 2 1 P A、トーレシリコーンSH 2 8 P A、トーレシリコーンSH 2 9 P A、トーレシリコーンSH 3 0 P A、トーレシリコーンSH 8 4 0 0（以上、東レ・ダウコーニング（株）製）並びに、X-2 2-4 9 5 2、X-2 2-4 2 7 2、X-2 2-6 2 6 6、K F-3 5 1 A

、K354L、KF-355A、KF-945、KF-640、KF-642、KF-643、X-22-6191、X-22-4515、KF-6004、KP-341、KF-6001、KF-6002、KP-101KP-103、KP-104、KP-105、KP-106、KP-109、KP-109、KP-112、KP-120、KP-121、KP-124、KP-125、KP-301、KP-306、KP-310、KP-322、KP-323、KP-327、KP-341、KP-368、KP-369、KP-611、KP-620、KP-621、KP-626、KP-652（以上、信越シリコン株式会社製）、F-4440、TSF-4300、TSF-4445、TSF-4460、TSF-4452（以上、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製）、BYK300、BYK306、BYK307、BYK310、BYK320、BYK323、BYK325、BYK330、BYK313、BYK315N、BYK331、BYK333、BYK345、BYK347、BYK348、BYK349、BYK370、BYK377、BYK378、BYK323（以上、ビッケミー社製）等が挙げられる。

[0354] 界面活性剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用することもできる。

感光性層が界面活性剤を含む場合、界面活性剤の含有量は、感光性層の全質量に対して、0.01~3.0質量%が好ましく、0.01~1.0質量%がより好ましく、0.05~0.80質量%が更に好ましい。

[0355] . . . 重合禁止剤

感光性層は、重合禁止剤を含んでいてもよい。

重合禁止剤とは、重合反応を遅延又は禁止させる機能を有する化合物を意味する。重合禁止剤としては、例えば、重合禁止剤として用いられる公知の化合物を使用できる。

[0356] 重合禁止剤としては、例えば、フェノチアジン、ビスー（1-ジメチルベンジル）フェノチアジン、及び、3,7-ジオクチルフェノチアジン等のフ

フェノチアジン化合物；ビス〔3-（3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）プロピオン酸〕〔エチレンビス（オキシエチレン）〕2,4-ビス〔（ラウリルチオ）メチル〕-o-クレゾール、1,3,5-トリス（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）、1,3,5-トリス（4-t-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル）、2,4-ビス-（n-オクチルチオ）-6-（4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ）-1,3,5-トリアジン、及び、ペンタエリスリトールテトラキス3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート等のヒンダードフェノール化合物；4-ニトロソフェノール、N-ニトロソジフェニルアミン、N-ニトロソシクロヘキシルヒドロキシルアミン、及び、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン等のニトロソ化合物又はその塩；メチルヒドロキノン、t-ブチルヒドロキノン、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、及び、4-ベンゾキノン等のキノン化合物；4-メトキシフェノール、4-メトキシ-1-ナフトール、及び、t-ブチルカテコール等のフェノール化合物；ジブチルジチオカルバミン酸銅、ジエチルジチオカルバミン酸銅、ジエチルジチオカルバミン酸マンガ、及び、ジフェニルジチオカルバミン酸マンガ等の金属塩化合物が挙げられる。

なかでも、本発明の効果がより優れる点で、重合禁止剤としては、フェノチアジン化合物、ニトロソ化合物又はその塩、及び、ヒンダードフェノール化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましく、フェノチアジン、ビス〔3-（3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）プロピオン酸〕、〔エチレンビス（オキシエチレン）〕2,4-ビス〔（ラウリルチオ）メチル〕-o-クレゾール、1,3,5-トリス（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）、p-メトキシフェノール、及び、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩がより好ましい。

[0357] 重合禁止剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用することも

できる。

感光性層が重合禁止剤を含む場合、重合禁止剤の含有量は、感光性層の全質量に対して、0.001～5.0質量%が好ましく、0.01～3.0質量%がより好ましく、0.02～2.0質量%が更に好ましい。重合禁止剤の含有量は、重合性化合物全質量に対しては、0.005～5.0質量%が好ましく、0.01～3.0質量%がより好ましく、0.01～1.0質量%が更に好ましい。

[0358] . . . 水素供与性化合物

感光性層は、水素供与性化合物を含んでいてもよい。

水素供与性化合物は、光重合開始剤の活性光線に対する感度を一層向上させる、及び、酸素による重合性化合物の重合阻害を抑制する等の作用を有する。

[0359] 水素供与性化合物としては、例えば、アミン類、及び、アミノ酸化合物が挙げられる。

[0360] アミン類としては、例えば、M. R. Sanderら著「Journal of Polymer Society」第10巻3173頁（1972）、特公昭44-020189号公報、特開昭51-082102号公報、特開昭52-134692号公報、特開昭59-138205号公報、特開昭60-084305号公報、特開昭62-018537号公報、特開昭64-033104号公報、及び、Research Disclosure 33825号等に記載の化合物が挙げられる。より具体的には、4, 4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、トリス（4-ジメチルアミノフェニル）メタン（別名：ロイコクリスタルバイオレット）、トリエタノールアミン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、p-ホルミルジメチルアニリン、及び、p-メチルチオジメチルアニリンが挙げられる。

なかでも、本発明の効果がより優れる点で、アミン類としては、4, 4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、及び、トリス（4-ジメチルアミノフェニル）メタンからなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0361] アミノ酸化合物としては、例えば、N-フェニルグリシン、N-メチル-N-フェニルグリシン、N-エチル-N-フェニルグリシンが挙げられる。

なかでも、本発明の効果がより優れる点で、アミノ酸化合物としては、N-フェニルグリシンが好ましい。

[0362] また、水素供与性化合物としては、例えば、特公昭48-042965号公報に記載の有機金属化合物（トリブチル錫アセテート等）、特公昭55-034414号公報に記載の水素供与体、及び、特開平6-308727号公報に記載のイオウ化合物（トリチアン等）も挙げられる。

[0363] 水素供与性化合物は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用することもできる。

感光性層が水素供与性化合物を含む場合、水素供与性化合物の含有量は、重合成長速度と連鎖移動のバランスとによる硬化速度の向上の点から、感光性層の全質量に対して、0.01~10.0質量%が好ましく、0.01~8.0質量%がより好ましく、0.03~5.0質量%が更に好ましい。

[0364] . . . 不純物等

感光性層は、所定量の不純物を含んでいてもよい。

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

[0365] 感光性層における不純物の含有量は、質量基準で、80ppm以下が好ましく、10ppm以下がより好ましく、2ppm以下が更に好ましい。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以上とすることができる。

[0366] 不純物を上記範囲にする方法としては、感光性層の原料として不純物の含有量が少ないものを選択すること、及び、感光性層の形成時に不純物の混入を防ぐこと、洗浄して除去することが挙げられる。このような方法により、

不純物量を上記範囲内とすることができる。

[0367] 不純物は、例えば、ICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分光分析法、原子吸光分光法、及び、イオンクロマトグラフィー法等の公知の方法で定量できる。

[0368] 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、ヘキサン等の化合物の含有量は、少ないことが好ましい。これら化合物の感光性層中における含有量としては、質量基準で、100 ppm以下が好ましく、20 ppm以下がより好ましく、4 ppm以下が更に好ましい。下限は質量基準で、10 ppb以上とすることができ、100 ppb以上とすることができる。これら化合物は、上記の金属の不純物と同様の方法で含有量を抑制できる。また、公知の測定法により定量できる。

[0369] 感光性層における水の含有量は、信頼性及びラミネート性を向上させる点から、0.01~1.0質量%が好ましく、0.05~0.5質量%がより好ましい。

[0370] . . . 残存モノマー

感光性層は、上述したアルカリ可溶性樹脂の各構成単位の残存モノマーを含む場合がある。

残存モノマーの含有量は、パターンニング性、及び、信頼性の点から、アルカリ可溶性樹脂全質量に対して、5,000質量ppm以下が好ましく、2,000質量ppm以下がより好ましく、500質量ppm以下が更に好ましい。下限は特に制限されないが、1質量ppm以上が好ましく、10質量ppm以上がより好ましい。

アルカリ可溶性樹脂の各構成単位の残存モノマーは、パターンニング性、及び、信頼性の点から、感光性層の全質量に対して、3,000質量ppm以下が好ましく、600質量ppm以下がより好ましく、100質量ppm以下が更に好ましい。下限は特に制限されないが、0.1質量ppm以上が好

ましく、1質量ppm以上がより好ましい。

[0371] 高分子反応でアルカリ可溶性樹脂を合成する際のモノマーの残存モノマー量も、上記範囲とすることが好ましい。例えば、カルボン酸側鎖にアクリル酸グリシジルを反応させてアルカリ可溶性樹脂を合成する場合には、アクリル酸グリシジルの含有量を上記範囲にすることが好ましい。

残存モノマーの量は、液体クロマトグラフィー、及び、ガスクロマトグラフィー等の公知の方法で測定できる。

[0372] . . . 他の成分

感光性層は、既述の成分以外の成分（以下、「他の成分」ともいう。）を含んでいてもよい。他の成分としては、例えば、着色剤、酸化防止剤、及び、粒子（例えば、金属酸化物粒子）が挙げられる。また、他の成分としては、特開2000-310706号公報の段落[0058]～[0071]に記載のその他の添加剤も挙げられる。

[0373] 一粒子一

粒子としては、金属酸化物粒子が好ましい。

金属酸化物粒子における金属には、B、Si、Ge、As、Sb、及び、Te等の半金属も含まれる。

粒子の平均一次粒子径は、例えば、硬化膜の透明性の点から、1～200nmが好ましく、3～80nmがより好ましい。

粒子の平均一次粒子径は、電子顕微鏡を用いて任意の粒子200個の粒子径を測定し、測定結果を算術平均することにより算出される。なお、粒子の形状が球形でない場合には、最も長い辺を粒子径とする。

[0374] 感光性層が粒子を含む場合、金属種、及び、大きさ等の異なる粒子を1種のみ含んでいてもよく、2種以上含んでいてもよい。

感光性層は、粒子を含まないか、或いは、感光性層が粒子を含む場合には、粒子の含有量が感光性層の全質量に対して、0質量%超35質量%以下が好ましく、粒子を含まないか、或いは、粒子の含有量が感光性組成物全質量に対して、0質量%超10質量%以下がより好ましく、粒子を含まないか、

或いは、粒子の含有量が感光性層の全質量に対して0質量%超5質量%以下が更に好ましく、粒子を含まないか、或いは、粒子の含有量が感光性層の全質量に対して0質量%超1質量%以下が更に好ましく、粒子を含まないことが特に好ましい。

[0375] ー着色剤ー

感光性層は、微量の着色剤（顔料、染料等）を含んでいてもよいが、例えば、透明性の点からは、着色剤を実質的に含まないことが好ましい。

感光性層が着色剤を含む場合、着色剤の含有量は、感光性層の全質量に対して、1質量%未満が好ましく、0.1質量%未満がより好ましい。

[0376] ー酸化防止剤ー

酸化防止剤としては、例えば、1-フェニル-3-ピラゾリドン（別名：フェニドン）、1-フェニル-4,4-ジメチル-3-ピラゾリドン、及び、1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン等の3-ピラゾリドン類；ハイドロキノン、カテコール、ピロガロール、メチルハイドロキノン、及び、クロルハイドロキノン等のポリヒドロキシベンゼン類；パラメチルアミノフェノール、パラアミノフェノール、パラヒドロキシフェニルグリシン、及び、パラフェニレンジアミンが挙げられる。

なかでも、本発明の効果がより優れる点で、酸化防止剤としては、3-ピラゾリドン類が好ましく、1-フェニル-3-ピラゾリドンがより好ましい。

[0377] 感光性層が酸化防止剤を含む場合、酸化防止剤の含有量は、感光性層の全質量に対して、0.001質量%以上が好ましく、0.005質量%以上がより好ましく、0.01質量%以上が更に好ましい。上限は特に制限されないが、1質量%以下が好ましい。

[0378] ・ ・ 感光性層の厚み

なお、感光性層の厚みは、特に制限されないが30 $\mu\text{m}$ 以下の場合が多く、本発明の効果がより優れる点で、20 $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、15 $\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、10 $\mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、5.0 $\mu\text{m}$ 以下が特に好ま

しい。下限としては、感光性層を硬化して得られる膜の強度が優れる点で、 $0.60\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $1.5\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $2.0\mu\text{m}$ 以上が更に好ましい。

感光性層の厚みは、SEM（走査型電子顕微鏡：Scanning Electron Microscope）による断面観察により測定した任意の5点の平均値として算出される。

[0379] ・ ・ 感光性層の屈折率

感光性層の屈折率は、 $1.47\sim 1.56$ が好ましく、 $1.49\sim 1.54$ がより好ましい。

[0380] ・ ・ 感光性層の色

感光性層は無彩色であることが好ましい。具体的には、全反射（入射角 $8^\circ$ 、光源：D-65（ $2^\circ$ 視野））が、CIE1976（ $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ ）色空間において、 $L^*$ 値は $10\sim 90$ であることが好ましく、 $a^*$ 値は $-1.0\sim 1.0$ であることが好ましく、 $b^*$ 値は $-1.0\sim 1.0$ であることが好ましい。

[0381] なお、感光性層を硬化して得られるパターン（感光性層の硬化膜）は、無彩色であることが好ましい。

具体的には、全反射（入射角 $8^\circ$ 、光源：D-65（ $2^\circ$ 視野））が、CIE1976（ $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ ）色空間において、パターンの $L^*$ 値は $10\sim 90$ であることが好ましく、パターンの $a^*$ 値は $-1.0\sim 1.0$ であることが好ましく、パターンの $b^*$ 値は $-1.0\sim 1.0$ であることが好ましい。

[0382] ・ ・ 感光性層の透湿度

感光性層を硬化して得られるパターン（感光性層の硬化膜）の膜厚 $40\mu\text{m}$ での透湿度は、防錆性の観点から、 $500\text{g}/\text{m}^2/24\text{hr}$ 以下であることが好ましく、 $300\text{g}/\text{m}^2/24\text{hr}$ 以下であることがより好ましく、 $100\text{g}/\text{m}^2/24\text{hr}$ 以下であることが更に好ましい。

なお、透湿度は、感光性層を、 $i$ 線によって露光量 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ にて露光した後、 $145^\circ\text{C}$ 、30分間のポストバークを行うことにより、感光性

層を硬化させた硬化膜で測定する。

[0383] ・ ・ 屈折率調整層

第2実施形態の転写フィルム×2は、屈折率調整層を有しているのが好ましい。

屈折率調整層としては、公知の屈折率調整層を適用できる。屈折率調整層に含まれる材料としては、例えば、バインダーポリマー、重合性化合物、金属塩、及び、粒子が挙げられる。

屈折率調整層の屈折率を制御する方法は、特に制限されず、例えば、所定の屈折率の樹脂を単独で用いる方法、樹脂と粒子とを用いる方法、及び、金属塩と樹脂との複合体を用いる方法が挙げられる。

[0384] バインダーポリマー及び重合性化合物としては、例えば、上記「感光性層」の項において説明したバインダーポリマー及び重合性化合物が挙げられる。

[0385] 粒子としては、例えば、金属酸化物粒子、及び、金属粒子が挙げられる。

金属酸化物粒子の種類は特に制限はなく、公知の金属酸化物粒子が挙げられる。金属酸化物粒子における金属には、B、Si、Ge、As、Sb、及び、Te等の半金属も含まれる。

[0386] 粒子の平均一次粒子径は、例えば、硬化膜の透明性の点から、1～200nmが好ましく、3～80nmがより好ましい。

粒子の平均一次粒子径は、電子顕微鏡を用いて任意の粒子200個の粒子径を測定し、測定結果を算術平均することにより算出される。なお、粒子の形状が球形でない場合には、最も長い辺を粒子径とする。

[0387] 金属酸化物粒子としては、具体的には、酸化ジルコニウム粒子（ $ZrO_2$ 粒子）、 $Nb_2O_5$ 粒子、酸化チタン粒子（ $TiO_2$ 粒子）、二酸化珪素粒子（ $SiO_2$ 粒子）、及び、これらの複合粒子からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

これらのなかでも、金属酸化物粒子としては、例えば、屈折率を調整しやすいという点から、酸化ジルコニウム粒子及び酸化チタン粒子からなる群か

ら選ばれる少なくとも1種がより好ましい。

[0388] 金属酸化物粒子の市販品としては、焼成酸化ジルコニウム粒子（C I K ナノテック株式会社製、製品名：Z R P G M 1 5 W T % - F 0 4）、焼成酸化ジルコニウム粒子（C I K ナノテック株式会社製、製品名：Z R P G M 1 5 W T % - F 7 4）、焼成酸化ジルコニウム粒子（C I K ナノテック株式会社製、製品名：Z R P G M 1 5 W T % - F 7 5）、焼成酸化ジルコニウム粒子（C I K ナノテック株式会社製、製品名：Z R P G M 1 5 W T % - F 7 6）、酸化ジルコニウム粒子（ナノユースO Z - S 3 0 M、日産化学工業（株）製）、及び、酸化ジルコニウム粒子（ナノユースO Z - S 3 0 K、日産化学工業（株）製）が挙げられる。

[0389] 粒子は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用することもできる。

屈折率調整層における粒子の含有量は、屈折率調整層全質量に対し、1～95質量%が好ましく、20～90質量%がより好ましく、40～85質量%が更に好ましい。

金属酸化物粒子として酸化チタンを用いる場合、酸化チタン粒子の含有量は、屈折率調整層全質量に対して、1～95質量%が好ましく、20～90質量%がより好ましく、40～85質量%が更に好ましい。

[0390] 屈折率調整層の屈折率は、感光性層の屈折率よりも高いことが好ましい。

屈折率調整層の屈折率は、1.50以上が好ましく、1.55以上がより好ましく、1.60以上が更に好ましく、1.65以上が特に好ましい。屈折率調整層の屈折率の上限は、2.10以下が好ましく、1.85以下がより好ましく、1.78以下が更に好ましい。

[0391] 屈折率調整層の厚みは、50～500nmが好ましく、55～110nmがより好ましく、60～100nmが更に好ましい。

屈折率調整層の厚みは、走査型電子顕微鏡（SEM）による断面観察により測定した任意の5点の平均値として算出される。

[0392] ・第2実施形態の転写フィルムの製造方法

第2実施形態の転写フィルムの製造方法は特に制限されず、公知の方法を使用できる。

上記の転写フィルム20の製造方法としては、例えば、仮支持体11の表面に中間層形成用組成物を塗布して塗膜を形成し、更にこの塗膜を乾燥して中間層13を形成する工程と、中間層13の表面に感光性組成物を塗布して塗膜を形成し、更にこの塗膜を乾燥して感光性層15を形成する工程と、感光性層15の表面に屈折率調整層形成用組成物を塗布して塗膜を形成し、更に、この塗膜を乾燥して屈折率調整層17を形成する工程と、を含む方法が挙げられる。

[0393] 上述の製造方法により製造された積層体の屈折率調整層17上に、保護フィルム21を圧着させることにより、転写フィルム20が製造される。

第2実施形態の転写フィルムの製造方法としては、屈折率調整層17の仮支持体11を有する側とは反対側の面に接するように保護フィルム21を設ける工程を含むことにより、仮支持体11、中間層13、感光性層15、屈折率調整層17、及び保護フィルム21を備える転写フィルム20を製造することが好ましい。

上記の製造方法により転写フィルム20を製造した後、転写フィルム20を巻き取ることにより、ロール形態の転写フィルムを作製及び保管してもよい。ロール形態の転写フィルムは、後述するロールツーロール方式での基板との貼合工程にそのままの形態で提供できる。

[0394] また、上記の転写フィルム20の製造方法としては、仮支持体11上に、中間層13と感光性層15を形成し、別途、保護フィルム21上に屈折率調整層17を形成し、感光性層15に屈折率調整層17とを貼り合わせて形成する方法であってもよい。

[0395] ・ ・ 中間層形成用組成物及び中間層の形成方法

中間層形成用組成物及び中間層の形成方法としては、第1実施形態の転写フィルムX1の中間層形成用組成物及び中間層の形成方法と同様である。

[0396] ・ ・ 感光性組成物及び感光性層の形成方法

生産性に優れる点で、転写フィルム×2中の感光性層は、上述した感光性層を構成する成分（例えば、バインダーポリマー、重合性化合物、及び、重合開始剤等）、及び、溶剤を含む感光性組成物を使用して塗布法により形成されるのが望ましい。第2実施形態の転写フィルムの製造方法としては、具体的には、仮支持体上に感光性組成物を塗布して塗膜を形成し、この塗膜に所定温度にて乾燥処理を施して感光性層を形成する方法であるのが好ましい。

[0397] 感光性組成物に含まれ得る溶剤としては、有機溶剤が好ましい。有機溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（別名：1-メトキシ-2-プロピルアセテート）、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン、乳酸エチル、乳酸メチル、カプロラクタム、n-プロパノール、及び、2-プロパノールが挙げられる。

[0398] また、溶剤としては、必要に応じ、沸点が180～250℃である有機溶剤（高沸点溶剤）を用いることもできる。

[0399] 溶剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用することもできる。

感光性組成物の全固形分量は、感光性組成物の全質量に対して、5～80質量%が好ましく、5～40質量%がより好ましく、5～30質量%が更に好ましい。

つまり、感光性組成物中の溶剤の含有量としては、感光性組成物の全質量に対して、20～95質量%が好ましく、60～95質量%がより好ましく、70～95質量%が更に好ましい。

[0400] 感光性組成物の25℃における粘度は、例えば、塗布性の点から、1～50 mPa・sが好ましく、2～40 mPa・sがより好ましく、3～30 mPa・sが更に好ましい。粘度は、粘度計を用いて測定する。粘度計としては、例えば、東機産業株式会社製の粘度計（商品名：VISCOMETER

T V - 2 2) を好適に使用できる。ただし、粘度計は、上記した粘度計に制限されない。

[0401] 感光性組成物の25℃における表面張力は、例えば、塗布性の点から、5～100mN/mが好ましく、10～80mN/mがより好ましく、15～40mN/mが更に好ましい。表面張力は、表面張力計を用いて測定する。表面張力計としては、例えば、協和界面科学株式会社製の表面張力計（商品名：Automatic Surface Tensiometer CBVP-Z）を好適に使用できる。ただし、表面張力計は、上記した表面張力計に制限されない。

[0402] 感光性組成物の塗布方法としては、例えば、印刷法、スプレー法、ロールコート法、バーコート法、カーテンコート法、スピコート法、及び、ダイコート法（すなわち、スリットコート法）が挙げられる。

[0403] 感光性組成物の塗膜の乾燥方法としては、加熱乾燥及び減圧乾燥が好ましい。

乾燥温度としては、80℃以上が好ましく、90℃以上がより好ましい。また、その上限値としては130℃以下が好ましく、120℃以下がより好ましい。温度を連続的に変化させて乾燥させることもできる。

また、乾燥時間としては、20秒以上が好ましく、40秒以上がより好ましく、60秒以上が更に好ましい。また、その上限値としては特に制限されないが、600秒以下が好ましく、300秒以下がより好ましい。

[0404] ・屈折率調整層形成用組成物及び屈折率調整層の形成方法

屈折率調整層形成用組成物としては、上述した屈折率調整層を形成する各種成分と溶剤とを含むのが好ましい。なお、屈折率調整層形成用組成物において、組成物の全固形分に対する各成分の含有量の好適範囲は、上述した屈折率調整層の全質量に対する各成分の含有量の好適範囲と同じである。

溶剤としては、屈折率調整層に含まれる成分を溶解又は分散可能であれば特に制限されず、水及び水混和性の有機溶剤からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、水又は水と水混和性の有機溶剤との混合溶剤がより

好ましい。

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

溶剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上使用してもよい。

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

[0405] 屈折率調整層の形成方法は、上記の成分を含む層を形成可能な方法であれば特に制限されず、例えば、公知の塗布方法（スリット塗布、スピン塗布、カーテン塗布、及びインクジェット塗布等）が挙げられる。

[0406] 塗膜の乾燥方法としては、加熱乾燥及び減圧乾燥が好ましい。乾燥温度としては、80℃以上が好ましく、90℃以上がより好ましい。また、その上限値としては130℃以下が好ましく、120℃以下がより好ましい。温度を連続的に変化させて乾燥させることもできる。

また、乾燥時間としては、20秒以上が好ましく、40秒以上がより好ましく、60秒以上が更に好ましい。また、その上限値としては特に制限されないが、600秒以下が好ましく、300秒以下がより好ましい。

[0407] また、保護フィルムを屈折率調整層に貼り合わせることにより、第2実施形態の転写フィルムを製造できる。

保護フィルムを屈折率調整層に貼り合わせる方法は特に制限されず、公知の方法が挙げられる。

保護フィルムを屈折率調整層に貼り合わせる装置としては、真空ラミネーター、及び、オートカットラミネーター等の公知のラミネーターが挙げられる。

ラミネーターはゴムローラー等の任意の加熱可能なローラーを備え、加圧及び加熱ができるものであることが好ましい。

[0408] ・ ・ 仮支持体、感光性層、及び保護フィルムの各物性の好適な関係性

第2実施形態の転写フィルムX2についても、上述した第1実施形態の転写フィルムX1と同様、仮支持体、感光性層、及び保護フィルムの各物性が、好適態様1、好適態様2、好適態様3、好適態様4、及び好適態様5の1つ以上を満たすのが好ましく、いずれも満たすのがより好ましい。好適態様1、好適態様2、好適態様3、好適態様4、及び好適態様5の各態様については、既述のとおりである。

[0409] [回路配線の製造方法（回路配線の製造方法1）]

本発明は、回路配線の製造方法にも関する。

上述の本発明の積層体の製造方法により形成されるパターンは、セミアディティブ法（SAP）を使用した回路配線の製造において、めっき処理の際のシード層の保護パターンとして使用できる。

[0410] 本発明の回路配線の製造方法は、

上述の本発明の積層体の製造方法を含む回路配線の製造方法であって、  
基板上にシード層を形成して、シード層付き基板を形成する工程（以下「シード層形成工程」ともいう。）と、

仮支持体と、中間層と、感光性層とを有する転写フィルムの上記仮支持体側とは反対側が上記シード層付き基板と接するように、上記転写フィルムと上記シード層付き基板とを貼合して、上記基板、上記シード層、上記感光性層、上記中間層、及び、上記仮支持体をこの順に有する感光性層付き基板を得る工程（転写フィルム貼合工程）と、

上記仮支持体と上記中間層との間で、上記仮支持体を剥離する工程（仮支持体剥離工程）と、

露出した上記中間層とマスクとを接触させて露光処理を実施し、更に、露光後に現像処理を実施して、パターンを形成する工程（パターン形成工程）と、

上記パターンが配置されていない領域にある上記シード層上に、めっき処理により、金属めっき層を形成する工程（以下「金属めっき層形成工程」ともいう。）と、

上記金属めっき層上に保護層を形成する工程（以下「保護層形成工程」ともいう。）と、

上記パターンを除去する工程（以下「パターン除去工程」ともいう。）と

、  
露出した上記シード層を除去して、導電性細線を得る工程（以下「導電性細線形成工程」ともいう。）と、を有し、

上記中間層の上記仮支持体側の表面の表面自由エネルギーが、 $68.0 \text{ mJ} / \text{m}^2$ 以下である。

[0411] 以下において、本発明の回路配線の製造方法について、工程毎に詳細に説明する。なお、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。

[0412] 〔第1実施形態〕

回路配線の製造方法の第1実施形態は、シード層形成工程、転写フィルム貼合工程、仮支持体剥離工程、パターン形成工程、金属めっき層形成工程、保護層形成工程、パターン除去工程、及び導電性細線形成工程をこの順に有し、上記中間層の上記仮支持体側の表面の表面自由エネルギーが、 $68.0 \text{ mJ} / \text{m}^2$ 以下である。

なお、転写フィルム貼合工程、仮支持体剥離工程、及びパターン形成工程としては、基板がシード層付き基板である点以外においては、上述した積層体の製造方法の第1実施形態と同様であり、その好適態様も同じである。

[0413] <<シード層形成工程>>

シード層形成工程は、基板上にシード層を形成する工程である。

本工程で使用される基板としては、上述した積層体の製造方法の第1実施形態において転写フィルム貼合工程にて説明した基板が挙げられる。

[0414] <シード層>

シード層に含まれる金属としては特に制限されず、公知の金属を使用できる。

シード層に含まれる主成分（いわゆる、主金属）としては、例えば、銅、クロム、鉛、ニッケル、金、銀、すず、及び、亜鉛等が挙げられる。なお、上記主成分とは、シード層中に含まれる金属のうち、最も含有量大きい金属を意図する。

[0415] シード層の厚みとしては特に制限されず、50 nm以上が好ましく、100 nm以上がより好ましい。上限は特に制限されないが、2 μm以下が好ましい。

[0416] シード層の形成方法としては特に制限されず、例えば、金属微粒子を分散した分散液を塗布して、塗膜を焼結する方法、スパッタリング法、及び、蒸着法等の公知の方法が挙げられる。

[0417] <<金属めっき層形成工程>>

金属めっき層形成工程は、パターンが配置されていない領域にあるシード層上に、めっき処理により、金属めっき層を形成する工程である。

めっき処理としては、電解めっき法及び無電解めっき法が挙げられ、生産性の点から、電解めっき法が好ましい。

[0418] 金属めっき層に含まれる金属としては特に制限されず、公知の金属を使用できる。

金属めっき層は、例えば、銅、クロム、鉛、ニッケル、金、銀、すず、及び亜鉛等の金属、並びに、これらの金属の合金を含んでもよい。

なかでも、金属めっき層は、導電性細線の導電性がより優れる点で、銅又はその合金を含むことが好ましい。また、導電性細線の導電性がより優れる点で、金属めっき層の主成分は、銅であることが好ましい。

[0419] 金属めっき層の厚みの下限値としては特に制限されないが、0.1 μm以上が好ましく、1 μmがより好ましい。なお、上限値としては特に制限されないが、20 μm以下であるのが好ましい。

[0420] <<保護層形成工程>>

保護層積層工程は、金属めっき層の上に保護層を形成する工程である。

保護層の材料としては、除去工程若しくは導電性細線形成工程における除

去液又はエッチング液に対する耐性を有する材料が好ましい。例えば、ニッケル、クロム、錫、亜鉛、マグネシウム、金、銀等の金属、これらの合金、及び樹脂が挙げられる。なかでも、保護層の材料としては、ニッケル又はクロムが好ましい。

[0421] 保護層の形成方法としては、例えば、無電解めっき法、電気めっき法等が挙げられ、電気めっき法が好ましい。

[0422] 保護層の厚みの下限値としては特に制限されないが、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましい。上限値としては特に制限されないが、 $3.0\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

[0423] <<パターン除去工程>>

パターン除去工程は、パターンを除去する工程である。

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

除去液の液温としては、 $30\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $50\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ であるのが好ましい。

除去方法の好適な一態様としては、液温が $50\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ である攪拌中の除去液に、除去すべきパターンを有する基板を $1\sim 30$ 分間浸漬する方法が挙げられる。

[0424] 除去液としては、例えば、無機アルカリ成分又は有機アルカリ成分を、水、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン又はこれらの混合溶液に溶解させた除去液が挙げられる。無機アルカリ成分としては、例えば、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムが挙げられる。有機アルカリ成分としては、第1級アミン化合物、第2級アミン化合物、第3級アミン化合物及び第4級アンモニウム塩化合物が挙げられる。

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

[0425] <<シード層除去工程>>

シード層除去工程は、露出したシード層を除去して、導電性細線を得る工

程である。

なお、シード層除去工程では、金属めっき層形成工程によって形成された金属めっき層をエッチングレジストとして使用し、非パターン形成領域（言い換えると、金属めっき層で保護されていない領域）に位置するシード層のエッチング処理を行う。

[0426] シード層の一部を除去する方法としては特に制限されないが、公知のエッチング液を使用するのが好ましい。

公知のエッチング液の一態様としては、例えば、塩化第二鉄溶液、塩化第二銅溶液、アンモニアアルカリ溶液、硫酸－過酸化水素混合液、及び、リン酸－過酸化水素混合液等が挙げられる。

[0427] 形成される導電性細線の線幅の上限値としては、 $8\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $6\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。下限値としては特に制限されないが、 $2\ \mu\text{m}$ 以上の場合が多い。

[0428] <<その他の工程>>

回路配線の製造方法の第1実施形態は、上述した工程以外の任意の工程（その他の工程）を含んでもよい。

例えば、国際公開第2019/022089号の段落[0172]に記載の可視光線反射率を低下させる工程、国際公開第2019/022089号の段落[0172]に記載の絶縁膜上に新たな導電層を形成する工程等が挙げられるが、これらの工程に制限されない。

[0429] <可視光線反射率を低下させる工程>

回路配線の製造方法の第1実施形態は、基板が有する複数の導電層の一部又は全ての可視光線反射率を低下させる処理を行う工程を含んでもよい。

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

可視光線反射率を低下させる処理については、特開2014-15011

8号公報の段落0017～0025、並びに、特開2013-206315号公報の段落0041、段落0042、段落0048及び段落0058に記載されており、これらの公報に記載の内容は本明細書に組み込まれる。

[0430] <絶縁膜を形成する工程、絶縁膜の表面に新たな導電層を形成する工程>

回路配線の製造方法の第1実施形態は、回路配線の表面に絶縁膜を形成する工程と、絶縁膜の表面に新たな導電層を形成する工程と、を含むことも好ましい。

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

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

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

[0431] [回路配線の用途]

回路配線の製造方法の第1実施形態により製造される回路配線は、例えば、半導体パッケージ、プリント基板、インターポーザー再配線層の製造プロセスフィルムにおける、シート、金属基板、セラミック基板、及びガラス等の支持基材上に配置される回路配線として使用されるのが好ましい。

[0432] [回路配線の製造方法（回路配線の製造方法2）]

なお、上段部では、セミアディティブ法により基板上に導電性細線パターンを形成する方法について述べたが、本発明の積層体の製造方法を適用した回路配線の製造方法はこれに制限されない。

他の回路配線の製造方法としては、

上述の本発明の積層体の製造方法を含む回路配線の製造方法であって、

仮支持体と、中間層と、感光性層とを有する転写フィルムの上記感光性層の上記中間層側とは反対側の表面を導電性基板（導電性基板とは、上述のと

おり、支持基板と、支持基板上に配置される導電層とを少なくとも有して構成される基板である。)に接するように、上記転写フィルムと上記基板とを貼合して、上記導電性基板、上記感光性層、上記中間層、及び、上記仮支持体をこの順に有する感光性層付き基板(但し、上記導電性基板は、上記導電層が上記感光性層に対向するように配置される。)を得る工程(転写フィルム貼合工程)と、

上記仮支持体と上記中間層との間で、上記仮支持体を剥離する工程(仮支持体剥離工程)と、

露出した上記中間層とマスクとを接触させて露光処理を実施し、更に、露光後に現像処理を実施して、パターンを形成する工程(パターン形成工程)と、

上記パターンが配置されていない領域における導電層をエッチング処理するエッチング工程(エッチング工程)と、を含み、

上記中間層の上記仮支持体側の表面の表面自由エネルギーが、 $68.0 \text{ mJ/m}^2$ 以下である製造方法が挙げられる。

なお、転写フィルム貼合工程、仮支持体剥離工程、及びパターン形成工程としては、基板が、導電性層を有する基板である点以外においては、上述した積層体の製造方法の第1実施形態と同様であり、その好適態様も同じである。

[0433] エッチング工程は、パターンが配置されていない領域にある導電層をエッチング処理する工程である。

エッチング処理の方法としては、公知の方法を適用でき、例えば、特開2017-120435号公報の段落[0209]～[0210]に記載の方法、特開2010-152155号公報の段落[0048]～[0054]等に記載の方法、エッチング液に浸漬するウェットエッチング法、及び、プラズマエッチング等のドライエッチングによる方法が挙げられる。

[0434] 上記の製造方法により製造される回路配線を備えた装置としては、例えば、入力装置が挙げられ、タッチパネルが好ましく、静電容量型タッチパネル

がより好ましい。また、上記入力装置は、有機EL表示装置及び液晶表示装置等の表示装置に適用できる。

回路配線の製造方法の第2実施形態は、基板の両方の表面に対して逐次又は同時に回路形成することも好ましい。このような構成により、基板の一方の表面に第一の導電パターン、もう一方の表面に第二の導電パターンを形成したタッチパネル用回路配線を形成できる。また、このような構成のタッチパネル用回路配線を、ロールツーロールで基板の両面から形成することも好ましい。

[0435] [転写フィルム]

本発明は転写フィルムにも関する。

以下において、本発明の転写フィルムについて説明する。

[0436] 本発明の転写フィルムは、

仮支持体と、中間層と、感光性層とを有する転写フィルムであって、

上記中間層の上記仮支持体側の表面の表面自由エネルギーが、 $68.0 \text{ mJ} / \text{m}^2$ 以下であり、

上記中間層の上記仮支持体側の表面の算術平均粗さRaが、 $50 \text{ nm}$ 以下である。

上記転写フィルムは、仮支持体を剥離してから露光する露光方法に適しており、露光後の感光性層とフォトマスクとの過度な接着を抑制でき、且つ、解像性にも優れる。

[0437] 本発明の転写フィルムとしては、上述した転写フィルムXの一態様に該当する。転写フィルムXの構成及び好適態様については、既述のとおりである。

## 実施例

[0438] 以下に実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、及び、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきものではない。

なお、特に断りのない限り、「部」及び、「%」は質量基準である。

また、以下の実施例において、樹脂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（GPC）によるポリスチレン換算で求めた重量平均分子量である。また、酸価は、理論酸価を用いた。

[0439] [転写フィルムの各種成分]

以下において、まず、転写フィルムの作製に使用した各種成分について説明する。

[0440] [中間層]

<<中間層の各種成分>>

表4に示す中間層の各種成分を以下に示す。

PVA：（ポリビニルアルコール：製品名「クラレポバールPVA-205」（株）クラレ製）

PVP：（ポリピロリドン：製品名「ポリビニルピロリドンK-30」（日本触媒（株）製）

HPMC：（ヒドロキシプロピルメチルセルロース：製品名「メトローズ60SH-03」、信越化学工業（株）製）

PEG：（ポリエチレングリコール：製品名「ポリエチレングリコール1,000」（分子量：900～1000）、富士フィルム和光純薬（株）製）

HPC：（ヒドロキシプロピルセルロース：製品名「HPC-SSL」、（株）NISSO製）

グリセリン：製品名「グリセリン」（分子量：92.09）、富士フィルム和光純薬（株）製

ビスフェノールA：製品名「4,4'-イソプロピリデンジフェノール」（分子量：228.29）、富士フィルム和光純薬（株）製

[0441] <<中間層形成用組成物>>

表4の記載に従って各成分を混合した後、溶媒（溶媒：イオン交換水とメタノール（三菱ガス化学（株）製）とを混合比（質量比）40/60となる

ように混合した混合溶媒)を加えることによって、中間層形成用組成物を作製した。

なお、表4中の「中間層の組成(成分の種類及び配合量(質量%))」欄に記載された各成分に対応する数値は、中間層の全質量に対する各成分の含有量を表す。

[0442] [感光性層]

表4に示す感光性層1~4の組成を表2に示す。

[0443] [表2]

表2		感光性層	感光性層	感光性層	感光性層
成分(各成分の数値:質量部)		1	2	3	4
重合体	重合体1	50.90	56.23	54.23	
	重合体2				57.22
重合性化合物	BPE-500(新中村化学工業製)	37.00	37.00	37.00	30
	M-270(東亜合成製)	4.00	4.00	4.00	
	A-TMPT(新中村化学工業製)				10
重合開始剤	B-CIM(Hampford製)	6.90			2
	Irgacure OXE-02(BASFジャパン社製)		0.30		
	Omnirad 907FF(IGM Resins B.V.製)		0.70	1.35	
	Omnirad 379(IGM Resins B.V.製)			1.65	
増感剤	SB-PI 701(三洋貿易製)	0.10	0.50	0.50	0.1
連鎖移動剤	ロイコクリスタルバイオレット(東京化成工業製)	0.40	0.40	0.40	0.4
	N,N-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン(保土ヶ谷化学)				0.1
	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製)	0.14	0.14	0.14	
着色剤	プリリアントグリーン(東京化成工業製)				0.08
防錆剤	CBT-1(城北化学製)	0.10	0.10	0.10	
重合剤	TDP-G(川口化学製)	0.13	0.30	0.30	
	Irganox 245(BASF製)				0.1
酸化防止剤	4-ヒドロキシメチル-4-メチル-1-フェニル-3-ピラゾリドン(富士フイルム和光純薬製)	0.01	0.01	0.01	
界面活性剤	メガフックF-552(DIC製)	0.32	0.32	0.32	

[0444] <<感光性層の各種成分>>

表2に示す感光性層の各成分は以下のとおりである。

<重合体>

重合体P-1及び重合体P-2は、公知の手法により合成したものを使用した。なお、合成した重合体の重量平均分子量(Mw)については、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC: Gel Permeation Chromatography)により下

記の条件で測定した。

[0445] (GPC条件)

装置：東ソー（株）製、東ソー高速GPC装置 HLC-8420GPC

(商品名)

ガードカラム：東ソー（株）製、HZ-L

分離カラム：東ソー（株）製、TSK gel Super HZM-N

(商品名) を直列に3本連結したカラム

測定温度：40℃

溶離液：THF（テトラヒドロフラン）

流量：サンプルポンプ0.35 mL/分、リファレンスポンプ0.175 mL/分

注入量：10 μL

検出器：示差屈折計

GPCカラム校正用標準物質溶液：東ソー（株）製標準ポリスチレン

[0446] (重合体の合成)

以下の合成例において、以下の略語はそれぞれ以下の化合物を表す。

St：スチレン（富士フィルム和光純薬（株）製）

MAA：メタクリル酸（富士フィルム和光純薬（株）製）

MMA：メタクリル酸メチル（富士フィルム和光純薬（株）製）

BA：アクリル酸ブチル（富士フィルム和光純薬（株）製）

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

MEK：メチルエチルケトン（三協化学（株）製）

V-601：ジメチル-2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）（富士フィルム和光純薬（株）製）

[0447] ・重合体P-1の合成

3つ口フラスコにPGMEA（116.5部）を入れ、窒素雰囲気下において90℃に昇温した。St（52.0部）、MAA（29.0部）、MM

A (19.0部)、V-601 (4.0部)、及びPGMEA (116.5部)を加えた溶液を、90℃±2℃に維持した上記フラスコ溶液中に2時間かけて滴下した。滴下終了後、上記フラスコ内の溶液を90℃±2℃にて2時間攪拌することで、重合体P-1 (固形分濃度30.0質量%)を得た。

[0448] ・重合体P-2の合成

使用するモノマーの種類及び配合量等を変更し、その他の条件については、重合体P-1と同様の方法で、重合体P-2を含む溶液を得た。重合体P-2を含む溶液の固形分濃度は30質量%とした。

[0449] 以下に、各重合体を合成するために使用した各モノマーの種類、並びに、各重合体における各モノマーに由来する構成単位の含有量(質量%)及び重量平均分子量を示す。

なお、重合体P-1～P-2は、いずれもアルカリ可溶性樹脂に該当する。

[0450] [表3]

表3	P-1	P-2
St	52	20
MAA	29	25
MMA	19	30
BA		25
重量平均分子量(Mw)	60,000	70,000

[0451] <その他の成分>

表2に示す感光性層に含まれるその他の成分を以下に示す。

(重合性化合物)

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

・M-270:ポリプロピレングリコールジアクリレート(n≒12)、東亜合成社製

・A-TMPT:トリメチロールプロパントリアクリレート、新中村化学工業社製

## [0452] (重合開始剤)

・ B-C I M : 2, 2' -ビス (2-クロロフェニル) -4, 4', 5, 5' -テトラフェニルビイミダゾール、Hampford社

・ I r g a c u r e O X E - 0 2 (オキシムエステル系光重合開始剤、BASFジャパン社製)

Omni rad 907FF : 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、IGM Resins B.V. 製

Omni rad 379 : 2-ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン、IGM Resins B.V. 製

## [0453] (増感剤)

・ S B - P I 701 : 4, 4' -ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン、三洋貿易社製

## [0454] (連鎖移動剤)

・ ロイコクリスタルバイオレット : 東京化成工業製

・ N, N-テトラエチル-4, 4-ジアミノベンゾフェノン : 保土ヶ谷化学製

・ 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 (富士フィルム和光純薬製)

## [0455] (着色剤)

・ ブリリアントグリーン : 東京化成工業製

(防錆剤)

・ C B T - 1 : カルボキシベンゾトリアゾール、城北化学社製

(重合禁止剤)

・ T D P - G : フェノチアジン、川口化学社製

・ I r g a n o x 245 : ヒンダードフェノール系酸化防止剤、BASF社製

## [0456] (酸化防止剤)

・ 4-ヒドロキシメチル-4-メチル-1-フェニル-3-ピラゾリドン (富士フィルム和光純薬製)

(界面活性剤)

・ メガファック F-552 : 界面活性剤、DIC社製

## [0457] &lt;&lt;感光性組成物 1~4&gt;&gt;

表2の記載に従って各成分を混合した後、メチルエチルケトンを加えることによって固形分濃度を25質量%に調製した感光性組成物1~4を作製した。

なお、表2中の成分欄に記載された各成分に対応する数値は、固形分の質量部を表す。つまり、上記各数値は、希釈溶媒等の溶媒を含まない配合量を意図する。

## [0458] [仮支持体]

表4中の仮支持体(仮支持体A~F)を以下に示す。

仮支持体A : ルミラー16KS40 (東レ(株)製)

仮支持体B : 後述する方法により製造したものを使用した。

仮支持体C : 東洋紡エステルフィルム E5000 (東洋紡(株)製)

仮支持体D : ユニピール TR-1 (ユニチカ(株)製)

仮支持体E : セラピール25WZ (東レ(株)製)

仮支持体F : コスモシャイン A4300 (東洋紡(株)製)

## [0459] &lt;仮支持体Bの製造方法&gt;

(粒子含有層形成組成物1の作製)

下記に示す配合で、各成分を混合し、粒子含有層形成組成物1を得た。粒子含有層形成組成物1を調製後、6 $\mu$ mフィルター(F20、マーレフィルターシステムズ(株)製)にてろ過し、続いて、2 $\times$ 6ラジアルフロースーパーフォビック(ポリポア(株)製)を用いて、膜脱気した。

[0460] ・ アクリルポリマー (AS-563A、ダイセルファインケム(株)製、固形分27.5質量%) 167部

- ・ノニオン系界面活性剤（ナロアクティールCL95、三洋化成工業（株）製、固形分100質量%） 0.7部
- ・アニオン系界面活性剤（ラピゾールA-90、日油（株）製、固形分1質量%に水で希釈） 114.4部
- ・カルナバワックス分散物（セロゾール524、中京油脂（株）製、固形分30質量%） 7部
- ・カルボジイミド化合物（カルボジライトV-02-L2、日清紡（株）製、固形分10質量%に水で希釈） 20.9部
- ・マット剤（スノーテックスXL、日産化学（株）製、固形分40質量%、平均粒子径50nm） 2.8部
- ・水 690.2部

[0461]（押出成形）

特許第5575671号公報に記載のクエン酸キレート有機チタン錯体を重合触媒としたポリエチレンテレフタレートのペレットを、含水率50ppm以下に乾燥させた後、直径30mmの1軸混練押出し機のホッパーに投入し、280℃で溶融して押出した。この溶融体（メルト）を、濾過器（孔径3 $\mu$ m）を通した後、ダイから25℃の冷却ロールに押出し、未延伸フィルムを得た。なお、押出されたメルトは、静電印加法を用い冷却ロールに密着させた。

[0462]（延伸、塗布）

上記方法で冷却ロール上に押出し、固化した未延伸フィルムに対し、以下の方法で逐次2軸延伸を施し、厚み16 $\mu$ mのポリエステルフィルムと厚み40nmの粒子含有層を有する仮支持体を得た。

[0463]（a）縦延伸

未延伸フィルムを周速の異なる2対のニップロールの間に通し、縦方向（搬送方向）に延伸した。なお、予熱温度を75℃、延伸温度を90℃、延伸倍率を3.4倍、延伸速度を1300%/秒として実施した。

[0464]（b）塗布

縦延伸したフィルムの片面に、粒子含有層形成組成物 1 を、製膜後 40 nm の厚さとなるように、バーコーターで塗布した。

[0465] (c) 横延伸

上記縦延伸と塗布を行ったフィルムに対し、テンターを用いて下記条件にて横延伸した。

—横延伸条件—

予熱温度：110℃

延伸温度：120℃

延伸倍率：4.2倍

延伸速度：50%/秒

[0466] (熱固定、熱緩和)

続いて、縦延伸及び横延伸を終えた後の二軸延伸フィルムを下記条件で熱固定した。さらに、熱固定した後、テンター幅を縮め、下記条件で熱緩和した。

—熱固定条件—

熱固定温度：227℃

熱固定時間：6秒

—熱緩和条件—

熱緩和温度：190℃

熱緩和率：4%

[0467] (巻き取り)

熱固定及び熱緩和の後、両端をトリミングし、端部に幅 10 mm で押出し加工（ナーリング）した後、張力 40 kg/m で巻き取った。なお、幅は 1.5 m、巻長は 6300 m であった。得られたフィルムロールを、仮支持体 B とした。

[0468] [感光性転写フィルムの作製]

[実施例 1～48、比較例 5～7]

表 4 に示す構成となるように、仮支持体、中間層、及び感光性層から構成

される感光性転写フィルムを各々作製した。具体的には以下のとおりである。

まず、表4に示す仮支持体の上に、表4に示す中間層を形成するための中間層形成用組成物を、スリット状ノズルを用いて乾燥後に塗布幅が1.0mであり、且つ、膜厚が表4に記載される数値となるように塗布し、80℃の乾燥ゾーンを40秒間かけて通過させて、中間層を形成した。

更に、中間層の上に、表4に示す感光性層を形成するための感光性組成物を、スリット状ノズルを用いて乾燥後に塗布幅が1.0mであり、且つ、膜厚が表4に記載される数値となるように塗布し、80℃の乾燥ゾーンを40秒間かけて通過させて、ネガ型感光性層を形成した。

この上に保護フィルムとしてポリエチレンフィルム（トレデガー社製、OSM-N）を圧着して感光性転写フィルムを作製し、巻き取ってロール形態にした。

[0469] なお、上記手順により、例えば、実施例1で使用される転写フィルムとして、仮支持体：種類A、中間層：種類1、及び感光性層：種類1の転写フィルムを作製している。

[0470] [比較例1～4]

表4に示す構成となるように、仮支持体及び感光性層から構成される感光性転写フィルムを各々作製した。なお、中間層を形成しない以外は、実施例1で使用される転写フィルムと同様の方法で作製した。

[0471] [中間層の仮支持体側の表面における表面自由エネルギー $E_1$ 、仮支持体の中間層側の表面における表面自由エネルギー $E_s$ 、中間層の仮支持体側の表面における算術平均粗さ $R_a$ ]

作製した転写フィルムの仮支持体を任意の方法で剥離して、仮支持体の中間層側の表面における表面自由エネルギー $E_s$  ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )、及び、中間層の仮支持体側の表面における表面自由エネルギー $E_1$  ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )、中間層の仮支持体側の表面における算術平均粗さ $R_a$ を各々測定した。なお、測定方法については、既述のとおりである。

表4に測定結果を示す。

[0472] [各種評価]

[評価1：仮支持体剥離性]

厚み0.1mmのPET基板上に、蒸着法にて厚み200nmの銅層を設け、銅層付きPET基板を用意した。

作製した転写フィルムの保護フィルムを剥離した後、ロール温度100℃、線圧1.0MPa、線速度4.0m/minのラミネート条件で、銅層と感光性層とが接するように上記銅層付きPET基板にラミネートした。

仮支持体を180°の向きで剥離後、仮支持体と感光性層表面を目視で観察して、下記評価基準に基づいて評価した。

表4に測定結果を示す。

(評価基準)

「A」：仮支持体がスムーズに剥離できる

「B」：仮支持体が剥離できるが、剥離時に音がする

「C」：仮支持体剥離時に中間層の剥がれが生じる、仮支持体が裂ける、及び／又は、凝集破壊が生じる。

[0473] [評価2：マスク非接着性]

上記露光操作後に感光性層表面を目視で観察して、下記評価基準に基づいて評価した。

表4に測定結果を示す。

(評価基準)

「A」：マスクに感光性層が付着しない

「B」：マスクに感光性層は付着しないが、剥離時に音がする

「C」：マスクに感光性層が付着する（マスクを剥離できるが、感光性層の剥離が生じる）

[0474] [評価3：解像性]

厚み0.1mmのPET基板上に、蒸着法にて厚み200nmの銅層を設け、銅層付きPET基板を用意した。

作製した転写フィルムの保護フィルムを剥離した後、ロール温度100℃、線圧1.0MPa、線速度4.0m/minのラミネート条件で、銅層と感光性層とが接するように上記銅層付きPET基板にラミネートした。

次に、所定のライン(μm)/スペース(μm)のパターンを有するフォトマスクを使用し、仮支持体を剥離後マスクと接触させて露光を行った。露光にはi線(365nm)を露光主波長とする高圧水銀灯を用いた。露光量は各パターンのtop形状がマスク開口部と一致するようそれぞれ任意に設定した。

次に、液温25℃の1%炭酸ソーダ水溶液でシャワー現像を行い、水洗を実施し、銅上に所定のパターンを形成した。

次いで、下記評価基準に基づいて解像性を評価した。

表4に測定結果を示す。

なお、以下において「パターン間残渣なく解像できる」とは、パターンの凹部の領域(未露光部に相当する位置)の残渣がなく解像できることを意図する。

(評価基準)

「AA」: L/S = 3 μm / 3 μm がパターン間残渣なく解像できる

「A」: L/S = 6 μm / 6 μm がパターン間残渣なく解像できる

「B」: L/S = 8 μm / 8 μm がパターン間残渣なく解像できる

「C」: L/S = 8 μm / 8 μm が解像できない

[0475] [評価1~3の総合評価]

評価1~3の評価結果に基づいて、以下の評価基準により総合評価を実施した。

<評価基準>

「AA」: 解像性がAA評価であり、且つ、マスク非接着性及び仮支持体剥離性がいずれもA評価である

「A」: 解像性がA評価であり、且つ、マスク非接着性及び仮支持体剥離性がいずれもA評価である

「B」：解像性がA評価であり、且つ、マスク非接着性及び仮支持体剥離性のうちの一方がA評価であり、他方がB評価である

「C」：解像性がB評価であり、且つ、マスク非接着性及び仮支持体剥離性がA及びBのいずれかの評価である。

「D」：解像性がC評価であるか、又は、マスク非接着性がC評価である。なお、仮支持体評価がいずれの評価であってもよい。

[0476] 以下に表4を示す。

表4中、「感光性層の種類」は、上述した通り、表2に示す感光性層の番号に対応している。

また、表4中「仮支持体剥離工程の実施の有無」とは、仮支持体剥離工程の実施の有無を示している。「A」は、積層体の製造方法において仮支持体剥離工程を実施した場合を表し、「B」は、積層体の製造方法において仮支持体剥離工程を実施しなかった場合を表す。

また、比較例1～4（中間層なし）において「仮支持体の種類及び物性」欄の表面自由エネルギーは、仮支持体の感光性層側の表面における表面自由エネルギーを示している。

[0477]

[表4]

表4		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	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15
中間層の構成 及び物性	中間層の厚さ[μm]	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	2.0	3.0	5.0	1.1
	中間層の種類	1	1	1	1	1	1	2	3	1	4	5	1	1	1	6
	PVA	67.5	67.5	67.5	67.5	67.5	67.5	67.5	60.5	67.5	67.95	58	67.5	67.5	67.5	67.5
	PVP	31.5	31.5	31.5	31.5	31.5	31.5	31.75	24.5	31.5	31.95	22	31.5	31.5	31.5	31.5
	中間層の組成 (成分の種類 及び配合量(質 量%))	1	1	1	1	1	1	0.5	15	1	0.1	20	1	1	1	1
	HPMC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PEG	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	HPC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	その他	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	中間層 の物性	2nm	2nm	2nm	2nm	2nm	2nm	2nm	2nm	5nm	2nm	2nm	23nm	2nm	2nm	2nm
表面自由エネルギー (mJ/cm <sup>2</sup> )	60.1	60.1	60.1	60.1	60.1	60.1	62.1	62.1	59.8	60.1	65.1	58.0	60.1	60.1	60.1	
感光性層の構 成及び物性	15	24	3.0	6.0	10	20	15	15	15	25	15	15	15	15	15	15
感光性層の種類	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
仮支持体の種 類及び物性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
表面自由エネルギー (mJ/cm <sup>2</sup> )	43.7	43.7	43.7	43.7	43.7	43.7	43.7	43.7	43.7	43.7	43.7	43.7	43.7	43.7	43.7	43.7
仮支持体剥離工程の実施の有無	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
評価1	仮支持体剥離性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A
評価2	マスク非接着性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
評価3	解像性	A	AA	AA	AA	AA	AA	AA	A	B	A	B	A	A	B	A
評価	評価1~3の総合評価	A	AA	AA	AA	AA	AA	AA	A	C	B	C	A	A	C	B

[0478]

[表5]

表4(続き)		実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26	実施例 27
中間層の構成 及び物性	中間層の膜厚[ $\mu\text{m}$ ]	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	中間層の種類	7	6	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
		60.5	67.5	60.5	65.5	65.5	65.5	53	53	68	5	50	95
	PVA	24.5	31.5	24.5	29.5	29.5	17	17	17	32	95	50	5
	PVP	--	--	--	--	--	30	--	--	--	--	--	--
	中間層の組成 (成分の種類 及び配合量(質量%))	15	--	--	--	--	--	--	30	--	--	--	--
	HPMC	--	1	15	--	--	--	--	--	30	--	--	--
	PEG	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	HPC	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	その他	--	--	--	グリセリン 5	ビスフェノールA 5	--	--	--	--	--	--	--
感光性層の構成 及び物性	中間層の物性	5nm	2nm	2nm	2nm	2nm	39nm	35nm	31nm	2nm	2nm	2nm	2nm
	美術平均粗さRa	58.5	59.8	57.2	58.9	58.7	55.7	54.9	56.1	65.5	67.4	66.1	65.2
	表面自由エネルギーE <sub>s</sub> (mJ/cm <sup>2</sup> )	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	感光性層の膜厚[ $\mu\text{m}$ ]	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
仮支持体の種類 及び物性	感光性層の種類	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	種類	43.7	43.7	43.7	43.7	43.7	43.7	43.7	43.7	43.7	43.7	43.7	43.7
	表面自由エネルギーE <sub>s</sub> (mJ/cm <sup>2</sup> )	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	仮支持体剥離工程の実施の有無	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
評価結果	評価1	A	B	B	A	A	A	A	A	B	B	B	B
	評価2	B	A	A	B	B	A	A	A	A	A	A	A
	評価3	A	A	A	A	A	B	B	B	A	A	A	A
	評価1~3の総合評価	B	B	B	B	B	C	C	C	B	B	B	B

[0479]

[表6]

表4(続き)		実施例 28	実施例 29	実施例 30	実施例 31	実施例 32	実施例 33	実施例 34	実施例 35	実施例 36	実施例 37	実施例 38	実施例 39	実施例 40	実施例 41	実施例 42	
中間層の構成及び物性	中間層の膜厚[ $\mu\text{m}$ ]	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	2.5	5.0	1.1	1.1	1.1	
	中間層の種類	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	28	28	1	1	1	
	PVA	68	5	50	68	5	50	3	98	100	---	---	---	67.5	67.5	67.5	
	PVP	---	---	---	---	---	---	97	2	0	100	100	100	31.5	31.5	31.5	
	中間層の組成(成分の種類及び割合(質量%))	32	95	50	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
	HPMC	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
	PEG	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
	PPC	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
	その他	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
	平均平均粗さRa	15nm	2nm	39nm	5nm	5nm	5nm	5nm	2nm	2nm	2nm	2nm	2nm	2nm	4nm	26nm	22nm
中間層の物性	表面自由エネルギー( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	65.1	66.6	65.4	67.2	67.9	67.5	67.2	65.1	63.2	67.8	67.8	67.8	60.1	60.1	60.1	
	透光性層の膜厚[ $\mu\text{m}$ ]	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
透光性層の構成及び物性	透光性層の種類	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	種類	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	C	
透光性層の種類及び物性	透光性層の種類及び物性	43.7	43.7	43.7	43.7	43.7	43.7	43.7	43.7	43.7	43.7	43.7	43.7	43.7	53.7	40.5	38.3
	透光性層の種類及び物性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	D
仮支持体剥離工程の実施の有無		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
評価結果	評価1	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	A	A	A
	評価2	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	評価3	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	A	A	A
	評価1~3の総合評価	C	C	C	C	C	C	C	C	B	C	D	C	C	A	A	A

[0480]

[表7]

表4(続き)		実施例 43	実施例 44	実施例 45	実施例 46	実施例 47	実施例 48	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	
中間層の構造 及び物性	中間層の膜厚[ $\mu\text{m}$ ]	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	なし	なし	なし	なし	1.1	1.1	1.1	
	中間層の種類	1	1	1	1	1	1	---	---	---	---	1	R1	R2	
	中間層の組成 (成分の種類 及び配合量[重量 %])	PVA	67.5	67.5	67.5	67.5	67.5	67.5	---	---	---	---	67.5	---	---
		PVP	31.5	31.5	31.5	31.5	31.5	31.5	---	---	---	---	31.5	---	---
		中間層の組成 (成分の種類 及び配合量[重量 %])	1	1	1	1	1	1	---	---	---	---	1	100	---
	中間層の構造 及び物性	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
		---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
		その他	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
	中間層 の物性	平均粒径Ra	21nm	32nm	2nm	2nm	2nm	2nm	---	---	---	---	2nm	40nm	50nm
		表面自由エネルギー ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	60.1	60.1	60.1	60.1	60.1	60.1	(感光膜面30.2)	(感光膜面30.2)	(感光膜面52.5)	(感光膜面52.5)	65.5	72.7	69.2
感光性層の構造 及び物性	感光性層の膜厚[ $\mu\text{m}$ ]	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
	感光性層の種類	1	1	2	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
仮支持体の種類 及び物性	種類	E	F	F	F	F	F	A	A	A	A	A	A	A	
	表面自由エネルギー ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	24.4	55.2	59.2	55.2	55.2	55.2	43.7	43.7	43.7	43.7	43.7	43.7	43.7	
評価結果	仮支持体剥離工程の実施の有無	A	A	A	A	A	A	A	C	A	C	C	A	A	
	評価1: 仮支持体剥離性	B	B	B	B	B	B	A	-	A	-	-	C	C	
	評価2: マスク非接着性	A	A	A	A	A	A	C	A	C	A	A	C	C	
	評価3: 解像性	A	A	B	B	B	B	C	C	C	C	C	C	C	
評価1~3の総合評価		B	B	C	C	C	C	D	D	D	D	D	D	D	

[0481] 表4の結果から、実施例の積層体の製造方法の場合、露光後の感光性層と

フォトマスクとの過度な接着を抑制でき（換言すると、マスク非接着性に優れ）、且つ、パターンの凹部の領域での残渣が抑制された微細なパターンが形成できる（換言すると、解像性にも優れる）ことが明らかである。

[0482] 一方、比較例 1～7 では、所望の効果が得られなかった。

比較例 1、3 に示すように、中間層を形成せずに感光性層とマスクを直接接着させて露光を実施した場合、マスク非接着性が劣る結果となった。

また、比較例 3、4 に示すように、中間層を形成せず、且つ、仮支持体剥離工程を実施せずに仮支持体を介して露光を実施した場合、解像性が劣る結果となった。

また、比較例 5 に示すように、中間層を形成したものの仮支持体剥離工程を実施せずに仮支持体を介して露光を実施した場合、解像性が劣る結果となった。

また、比較例 6、7 に示すように、中間層の仮支持体側の表面の表面自由エネルギー  $E_1$  が  $68.0 \text{ mJ/cm}^2$  を超える場合、マスク非接着性及び解像性のいずれもが劣る結果となった。

[0483] また、実施例 1～6、9 の結果から、感光性層の厚みが  $2.0 \sim 20 \mu\text{m}$ （好ましくは、 $2.0 \sim 10 \mu\text{m}$ ）の場合、解像性がより優れることが確認された。

また、実施例 1、7、8、10、11、21～23 の結果から、中間層中の化合物 X の含有量の上限值が、中間層の全質量に対して、30 質量%未満（好ましくは、15 質量%以下）の場合、解像性がより優れることが確認された。また、中間層中の化合物 X の含有量の上限值が、中間層の全質量に対して、0.5 質量%以上の場合、仮支持体剥離性がより優れることが確認された。

また、実施例 1、12～14 の結果から、中間層の厚みが  $3.0 \mu\text{m}$  以下の場合、解像性がより優れることが確認された。

また、実施例 1 と実施例 15 の対比、実施例 1 と実施例 19 の対比から、化合物 X が高分子である（好ましくは、水溶性セルロース誘導体である）場

合、膜の可塑化がより抑制されることからマスク非接着性がより優れることが確認された（実施例15、19で使用する化合物Xは分子量が小さく膜を可塑化させ易い）。また、実施例1と実施例17の対比から、水溶性セルロース誘導体のなかでもヒドロキシプロピルメチルセルロースである場合、仮支持体剥離性がより優れることが確認された。

実施例1と実施例24～27の対比から、中間層が化合物Xを含む場合、仮支持体剥離性がより優れることが確認された。

実施例1と実施例28～33の対比から、ポリビニルアルコールとポリビニルピロリドンと化合物Xとを併用した場合、仮支持体剥離性及び解像性がより優れることが確認された（ポリビニルアルコールは化合物Xとの相溶性が低く、ポリビニルピロリドンの併用により相溶性が向上し相分離による解像性悪化が抑制されていると推測される）。

実施例1と実施例34～39の対比から、中間層がポリビニルアルコールとポリビニルピロリドンを含み、且つ、ポリビニルアルコールとポリビニルピロリドンとの配合比（質量比）が5/95～95/5である場合、マスク非接着性と仮支持体剥離性がより優れることが確認された。

実施例1と実施例43及び44の対比から、仮支持体の中間層側の表面の表面自由エネルギーが、25.0～50.0 mJ/m<sup>2</sup>である場合、仮支持体剥離性がより優れることが確認された。

実施例44～46の対比から、感光性層の材料が2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体及びその誘導体からなる群より選択される少なくとも1種を含む場合、解像性がより優れることが確認された。また、実施例47の結果から、重合体中のスチレンに基づく構成単位の含有量が、重合体の全質量に対して、30質量%以上の場合、解像性がより優れることが確認された。

[0484] [実施例49：プリント配線基板の製造方法]

表4に示す実施例48の転写フィルムを特開2019-121740号公報の段落0050におけるレジストパターン形成材料として用いて、上記特

許公報に開示されたプリント配線板製造方法を実施したところ、浸食のない良好な配線を有する基板を得た。

実施例の転写フィルムは、セミアディティブ法のためのレジストパターンを得る目的にも好適であることを確認した。

### 符号の説明

- [0485] 10、20 転写フィルム
- 1、11 仮支持体
  - 3、13 中間層
  - 5、15 感光性層
  - 7、19 組成物層
  - 17 屈折率調整層
  - 9、21 保護フィルム

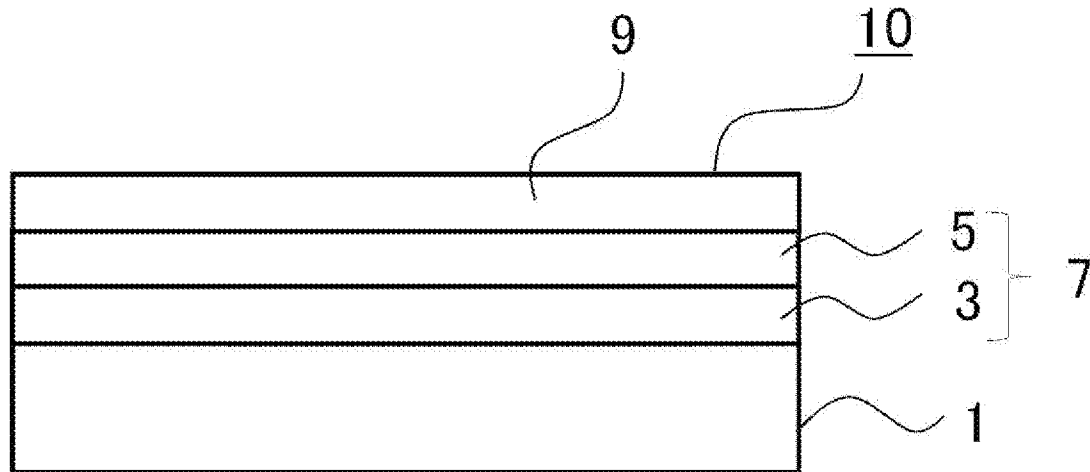
## 請求の範囲

- [請求項1] 仮支持体と、中間層と、感光性層とを有する転写フィルムの前記感光性層の前記中間層側とは反対側の表面が基板と接するように、前記転写フィルムと前記基板とを貼合する工程と、  
前記仮支持体と前記中間層との間で、前記仮支持体を剥離する工程と、  
露出した前記中間層とマスクとを接触させて露光処理を実施し、更に、露光後に現像処理を実施して、パターンを形成する工程と、を有し、  
前記中間層の前記仮支持体側の表面の表面自由エネルギーが、 $68.0 \text{ mJ/m}^2$ 以下である、積層体の製造方法。
- [請求項2] 前記中間層の前記仮支持体側の表面の算術平均粗さ  $R_a$  が、 $50 \text{ nm}$ 以下である、請求項1に記載の積層体の製造方法。
- [請求項3] 前記仮支持体の前記中間層側の表面自由エネルギーが、 $25.0 \sim 50.0 \text{ mJ/m}^2$ である、請求項1又は2に記載の積層体の製造方法。
- [請求項4] 前記中間層が、ポリビニルアルコールを含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の積層体の製造方法。
- [請求項5] 前記ポリビニルアルコールの含有量が、前記中間層の全質量に対して、 $5 \sim 95$ 質量%である、請求項4に記載の積層体の製造方法。
- [請求項6] 前記中間層が、更に、ポリビニルピロリドンを含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の積層体の製造方法。
- [請求項7] 前記中間層が、更に、水溶性セルロース誘導体、ポリエーテル類、フェノール誘導体、及び、グリセリンからなる群から選ばれる1種以上の化合物Xを含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の積層体の製造方法。
- [請求項8] 前記化合物Xの含有量が、前記中間層の全質量に対して、 $0.1$ 質量%以上 $30$ 質量%未満である、請求項7に記載の積層体の製造方法

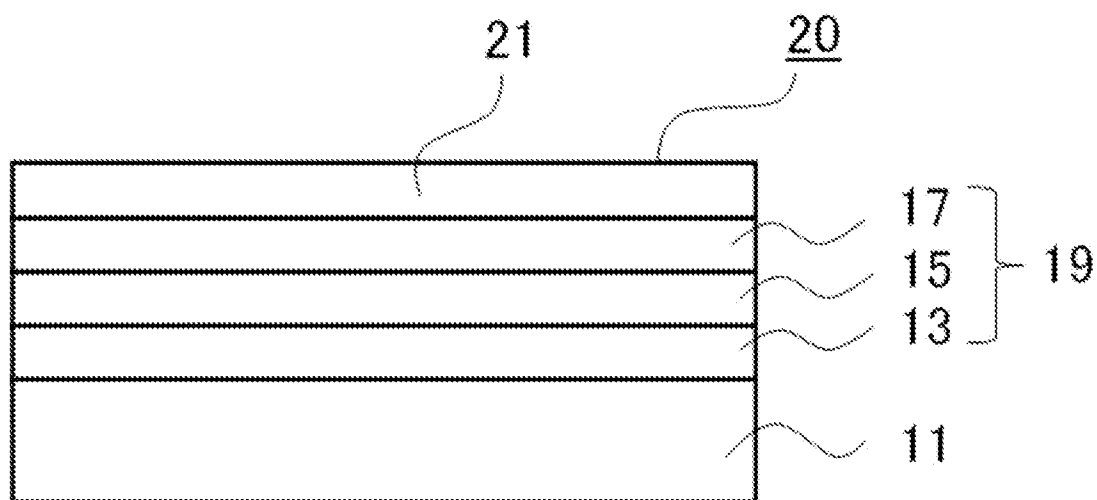
- 。
- [請求項9] 前記化合物Xが、ヒドロキシプロピルメチルセルロースを含む、請求項7又は8に記載の積層体の製造方法。
- [請求項10] 前記中間層の厚みが、 $3.0\ \mu\text{m}$ 以下である、請求項1～9のいずれか1項に記載の積層体の製造方法。
- [請求項11] 前記感光性層の厚みが、 $2.0\sim 20\ \mu\text{m}$ である、請求項1～10のいずれか1項に記載の積層体の製造方法。
- [請求項12] 請求項1～11のいずれか1項に記載の積層体の製造方法を含む回路配線の製造方法であって、
- 基板上にシード層を形成して、シード層付き基板を形成する工程と、
- 、
- 仮支持体と、中間層と、感光性層とを有する転写フィルムの前記感光性層の前記中間層側とは反対側の表面が前記シード層付き基板と接するように、前記転写フィルムと前記シード層付き基板とを貼合して、前記基板、前記シード層、前記感光性層、前記中間層、及び、前記仮支持体をこの順に有する感光性層付き基板を得る工程と、
- 前記仮支持体と前記中間層との間で、前記仮支持体を剥離する工程と、
- 露出した前記中間層とマスクとを接触させて露光処理を実施し、更に、露光後に現像処理を実施して、パターンを形成する工程と、
- 前記パターンが配置されていない領域にある前記シード層上に、めっき処理により、金属めっき層を形成する工程と、
- 前記金属めっき層上に保護層を形成する工程と、
- 前記パターンを除去する工程と、
- 露出した前記シード層を除去して、導電性細線を得る工程と、を有し、
- 前記中間層の前記仮支持体側の表面の表面自由エネルギーが、 $68.0\ \text{mJ}/\text{m}^2$ 以下である、回路配線基板の製造方法。

- [請求項13] 仮支持体と、中間層と、感光性層とを有する転写フィルムであって、
- 、
- 前記中間層の前記仮支持体側の表面の表面自由エネルギーが、 $68.0 \text{ mJ/m}^2$ 以下であり、
- 前記中間層の前記仮支持体側の表面の算術平均粗さ  $R_a$  が、 $50 \text{ nm}$ 以下である、転写フィルム。
- [請求項14] 前記仮支持体の中間層側の表面自由エネルギーが、 $25.0 \sim 50.0 \text{ mJ/m}^2$ である、請求項13に記載の転写フィルム。
- [請求項15] 前記中間層が、ポリビニルアルコールを含む、請求項13又は14に記載の転写フィルム。
- [請求項16] 前記ポリビニルアルコールの含有量が、前記中間層の全質量に対して、 $5 \sim 95$ 質量%である、請求項15に記載の転写フィルム。
- [請求項17] 前記中間層が、更に、ポリビニルピロリドンを含む、請求項13～16のいずれか1項に記載の転写フィルム。
- [請求項18] 前記中間層が、水溶性セルロース誘導体、ポリエーテル類、フェノール誘導体、及び、グリセリンからなる群から選ばれる1種以上の化合物Xを含む、請求項13～17のいずれか1項に記載の転写フィルム。
- [請求項19] 前記化合物Xの含有量が、前記中間層の全質量に対して、 $0.1$ 質量%以上 $30$ 質量%未満である、請求項18に記載の転写フィルム。
- [請求項20] 前記化合物Xが、ヒドロキシプロピルメチルセルロースを含む、請求項18又は19に記載の転写フィルム。
- [請求項21] 前記中間層の厚みが、 $3.0 \mu\text{m}$ 以下である、請求項13～20のいずれか1項に記載の転写フィルム。
- [請求項22] 前記感光性層の厚みが、 $2.0 \sim 20 \mu\text{m}$ である、請求項13～21のいずれか1項に記載の転写フィルム。

[図1]



[図2]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2021/039686**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>G03F 7/004</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/11</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/20</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/38</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/40</i> (2006.01)i; <i>H05K 3/18</i> (2006.01)i FI: G03F7/11; G03F7/004 512; G03F7/40 521; G03F7/38 501; H05K3/18 D; G03F7/20 521; G03F7/20 501		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G03F7/004; G03F7/11; G03F7/20; G03F7/38; G03F7/40; H05K3/18		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-107719 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 09 April 2003 (2003-04-09) claims, paragraphs [0001], [0008], [0020], [0027], example 1, etc.	1-22
A	WO 2018/179640 A1 (FUJIFILM CORP) 04 October 2018 (2018-10-04) comparative example 4	1-22
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>04 January 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>18 January 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

**(Invention 1) Claims 1-12**

Claims 1-12 have the special technical feature of a method for manufacturing a laminate set forth in claim 1, and are thus classified as invention 1.

**(Invention 2) Claims 13-22**

Claim 13 shares, with claim 1 classified as invention 1, the common technical feature of a “transfer film having a temporary support, an intermediate layer, and a photosensitive layer, wherein the surface free energy of the surface of the intermediate layer on the temporary support side is 68.0 mJ/m<sup>2</sup> or less.”

Meanwhile, document 1 discloses a transfer film having: a temporary support; an intermediate layer comprising polyvinylpyrrolidone K-30 made by Nippon Shokubai Co., Ltd.; and a photosensitive resin composition layer.

In addition, referring to examples 37-39 of the present specification, the surface free energy of the surface of the intermediate layer on the temporary support side disclosed in document 1 is highly likely to be 68.0 mJ/m<sup>2</sup> or less.

Thus, said technical feature does not make a contribution over the prior art in light of the disclosure of document 1, and thus cannot be considered a special technical feature.

Furthermore, there are no other same or corresponding special technical features between these inventions.

In addition, claims 13-22 are not dependent on claim 1.

Furthermore, claims 13-22 are not substantially identical to or similarly closely related to any of the claims classified as invention 1.

Therefore, claims 13-22 cannot be classified as invention 1.

In addition, claims 13-22 have the special technical feature of a transfer film set forth in claim 13, and are thus classified as invention 2.

Document 1: WO 2018/179640 A1 (FUJIFILM CORP) 04 October 2018 (2018-10-04) comparative example 4 & CN 110312965 A & TW 201902956 A

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2021/039686**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2003-107719	A	09 April 2003	(Family: none)			
WO	2018/179640	A1	04 October 2018	CN	110312965	A	
				TW	201902956	A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/11(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i; G03F 7/38(2006.01)i;                  G03F 7/40(2006.01)i; H05K 3/18(2006.01)i                  FI: G03F7/11; G03F7/004 512; G03F7/40 521; G03F7/38 501; H05K3/18 D; G03F7/20 521; G03F7/20 501</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>G03F7/004; G03F7/11; G03F7/20; G03F7/38; G03F7/40; H05K3/18</p> <p>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</p> <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 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022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 - 2022年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年													
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2003-107719 A（富士写真フイルム株式会社）09.04.2003（2003 - 04 - 09） 特許請求の範囲、[0001]、[0008]、[0020]、[0027]、実施例1等</td> <td>1-22</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2018/179640 A1（富士フイルム株式会社）04.10.2018（2018 - 10 - 04） 比較例4</td> <td>1-22</td> </tr> </tbody> </table>			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 2003-107719 A（富士写真フイルム株式会社）09.04.2003（2003 - 04 - 09） 特許請求の範囲、[0001]、[0008]、[0020]、[0027]、実施例1等	1-22	A	WO 2018/179640 A1（富士フイルム株式会社）04.10.2018（2018 - 10 - 04） 比較例4	1-22			
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 2003-107719 A（富士写真フイルム株式会社）09.04.2003（2003 - 04 - 09） 特許請求の範囲、[0001]、[0008]、[0020]、[0027]、実施例1等	1-22												
A	WO 2018/179640 A1（富士フイルム株式会社）04.10.2018（2018 - 10 - 04） 比較例4	1-22												
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<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>“&amp;” 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														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>04.01.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>18.01.2022</p>													
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>川口 真隆 2H 3809</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3231</p>													

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

（発明1）請求項1-12

請求項1-12は、請求項1に記載の積層体の製造方法という特別な技術的特徴を有しているため、発明1に区分する。

（発明2）請求項13-22

請求項13は、発明1に区分された請求項1と、「仮支持体と、中間層と、感光性層とを有する転写フィルムであって、前記中間層の前記仮支持体側の表面の表面自由エネルギーが、 $68.0 \text{ mJ/m}^2$ 以下である、転写フィルム」という共通の技術的特徴を有している。

一方で、文献1には、仮支持体と、日本触媒製ポリビニルピロリドンK-30からなる中間層と、感光性樹脂組成物層を有する転写フィルムが開示されている。

そして、本願明細書の実施例37-39を参照すると、文献1が開示された上記中間層の仮支持体側の表面の表面自由エネルギーは、 $68.0 \text{ mJ/m}^2$ 以下である蓋然性が高い。

そうすると、当該技術的特徴は、文献1の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。

また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

さらに、請求項13-22は、請求項1の従属請求項ではない。

また、請求項13-22は、発明1に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項13-22は発明1に区分できない。

そして、請求項13-22は、請求項13に記載の転写フィルムという特別な技術的特徴を有しているため、発明2に区分する。

文献1 WO 2018/179640 A1（富士フィルム株式会社）04.10.2018(2018-10-04) 比較例4 & CN110312965 A & TW 201902956 A

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したため、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたため、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

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/JP2021/039686

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2003-107719 A	09.04.2003	(ファミリーなし)	
WO 2018/179640 A1	04.10.2018	CN 110312965 A	
		TW 201902956 A	