



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년05월04일
(11) 등록번호 10-1516613
(24) 등록일자 2015년04월24일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/033 (2006.01) C08F 2/50 (2006.01)
G03F 7/028 (2006.01) H05K 3/06 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7022216(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2005년11월24일
심사청구일자 2013년08월22일
- (85) 번역문제출일자 2013년08월22일
- (65) 공개번호 10-2013-0101590
- (43) 공개일자 2013년09월13일
- (62) 원출원 특허 10-2007-7011922
원출원일자(국제) 2005년11월24일
심사청구일자 2010년11월23일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2005/021589
- (87) 국제공개번호 WO 2006/059532
국제공개일자 2006년06월08일
- (30) 우선권주장 JP-P-2004-347638 2004년11월30일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌 KR1020070084581 A
JP2004317851 A
JP2004335639 A

- (73) 특허권자 아사히 가세이 이-매터리얼즈 가부시카이가이샤
일본 도쿄도 치요다쿠 간다 진보초 1-105
- (72) 발명자 타카하시 히데노리
일본국 시즈오카켄 후지노미야시 오나카자토 200
반치, 후지필름 가부시카이가이샤 나이
와카타 유이치
일본국 시즈오카켄 하이바라군 요시다초 카와지리
4000반치, 후지필름 가부시카이가이샤 나이
- (74) 대리인 하영욱

전체 청구항 수 : 총 13 항

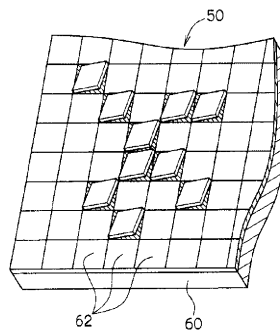
심사관 : 이옥주

(54) 발명의 명칭 패턴 형성 재료, 및 패턴 형성 장치 및 패턴 형성 방법

(57) 요약

본 발명은 감광층에 함유되는 바인더의 I/O값 및 유리 전이 온도가 모두 일정한 수치 범위 내인 것에 의해, 해상도 및 텐트성이 우수하고, 또한 현상성에도 우수하고, 또한 레지스트 박리성이 우수한 패턴 형성 재료, 및 그 패턴 형성 재료를 구비한 패턴 형성 장치 및 상기 패턴 형성 재료를 사용한 패턴 형성 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 이를 위해서, 지지체 상에 감광층을 적어도 갖고, 그 감광층이 바인더, 중합성 화합물 및 광중합 개시제를 함유하고, 상기 바인더의 I/O값이 0.300~0.650이며, 또한, 산가 130~250(mgKOH/g)인 것을 특징으로 하는 패턴 형성 재료를 제공한다. 상기 바인더가 공중합체를 함유하고, 그 공중합체가 I/O값이 0.35이하인 단독 중합체를 구성하는 단량체를 30질량% 이상 함유하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 패턴 형성 재료를 구비한 패턴 형성 장치 및 상기 패턴 형성 재료를 사용한 패턴 형성 방법을 제공한다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

지지체 상에 감광층을 적어도 갖고, 그 감광층이 바인더, 중합성 화합물 및 광중합 개시제를 함유하고, 상기 바인더의 I/O값(유기 개념도의 무기성/유기성 비)이 0.300~0.650이며, 또한, 산가가 156~250(mgKOH/g)이고,

상기 바인더가 공중합체를 함유하고, 그 공중합체가 스티렌 및 스티렌 유도체 중 어느 하나 이상에 유래하는 구조 단위를 갖고, 또한 I/O값(유기 개념도의 무기성/유기성 비)이 0.35이하인 단독 중합체를 구성하는 단량체를 30질량% 이상 함유하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 재료.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 바인더의 I/O값(유기 개념도의 무기성/유기성 비)이 0.350~0.630인 것을 특징으로 하는 패턴 형성 재료.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 바인더의 산가가 156~230(mgKOH/g)인 것을 특징으로 하는 패턴 형성 재료.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1 항에 있어서, 중합성 화합물이 우레탄기 및 아릴기 중 어느 하나 이상을 갖는 모노머를 함유하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 재료.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 광중합 개시제는 할로젠화 탄화수소 유도체, 헥사아릴비이미다졸, 옥심 유도체, 유기 과산화물, 티오 화합물, 케톤 화합물, 방향족 오늄염 및 메탈로센류로부터 선택되는 1종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 재료.

청구항 8

제 1 항에 기재된 패턴 형성 재료를 구비하고 있고;

광을 조사할 수 있는 광조사 수단과, 그 광조사 수단으로부터의 광을 변조하여 상기 패턴 형성 재료에 있어서의 감광층에 대해서 노광을 행하는 광변조 수단을 적어도 갖는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 장치.

청구항 9

제 1 항에 기재된 패턴 형성 재료에 있어서의 상기 감광층에 대해서 노광을 행하는 것을 적어도 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 감광층에 대해서 광조사 수단으로부터의 광을 수광하여 출사시키는 요소부를 n개 갖는 광변조 수단에 의해 상기 광조사 수단으로부터의 광을 변조시킨 후, 상기 요소부에 있어서의 출사면의 변형에 의한 수차를 보정할 수 있는 비구면을 갖는 마이크로렌즈를 배열한 마이크로렌즈 어레이를 통과시킨 광으로 노광을 행하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서, 노광은 형성하는 패턴 정보에 기초해서 제어 신호를 생성하고, 그 제어 신호에 따라 변조시킨 광을 사용해서 행해지는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

청구항 12

제 9 항에 있어서, 노광은 광변조 수단에 의해 광을 변조시킨 후, 상기 광변조 수단에 있어서의 요소부의 출사면의 변형에 의한 수차를 보정할 수 있는 비구면을 갖는 마이크로렌즈를 배열한 마이크로렌즈 어레이를 통과시켜 행해지는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 비구면이 토타면인 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

청구항 14

제 9 항에 있어서, 노광이 행해진 후, 감광층의 현상을 행하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 현상이 행해진 후, 영구 패턴의 형성을 행하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 드라이 필름 레지스트(DFR) 등에 바람직한 패턴 형성 재료, 및 그 패턴 형성 재료를 구비한 패턴 형성 장치 및 상기 패턴 형성 재료를 이용한 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래부터 배선 패턴 등의 영구 패턴을 형성함에 있어서, 지지체 상에 감광성 수지 조성물을 도포, 건조시킴으로써 감광층을 형성시킨 패턴 형성 재료가 이용되고 있다. 상기 영구 패턴의 제조 방법으로서 예를 들면, 상기 영구 패턴이 형성되는 등박 적층판 등의 기체 상에 상기 패턴 형성 재료를 적층시켜 적층체를 형성하고, 그 적층체에 있어서의 상기 감광층에 대해서 노광을 행하고, 그 노광 후에 상기 감광층을 현상하여 패턴을 형성시키고, 그 후 에칭 처리 등을 행하여, 경화 패턴을 박리함으로써 상기 영구 패턴을 형성하는 방법이 알려져 있다.

[0003] 상기 패턴 형성 재료에 있어서의 상기 감광층에는 일반적으로 바인더가 함유되지만, 그 바인더의 I/O값(유기 개념도의 무기성/유기성 비, 비특허문헌1~5 참조)과 산가의 조합에 착안해서, 상기 I/O값 및 산가가 모두 일정한 수치 범위 내인 경우에는 해상도 및 텐트성이 우수하고, 현상성에도 우수하고, 또한 에칭 후의 경화 패턴의 박리성이 양호화되는 점에 대해서는 알려져 있지 않다.

[0004] 따라서, 상기 감광층에 함유되는 상기 바인더의 I/O값 및 유리 전이 온도가 모두 일정한 수치 범위 내인 것에 의해, 해상도 및 텐트성이 우수하고, 또한 현상성에도 우수하고, 또한 에칭 후의 경화 패턴의 박리성이 우수한 패턴 형성 재료, 및 그 패턴 형성 재료를 구비한 패턴 형성 장치 및 상기 패턴 형성 재료를 이용한 패턴 형성 방법은 아직 제공되어 있지 않고, 보다 나은 개량 개발이 요구되고 있는 것이 현상이다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0005] (비특허문헌 0001) 비특허문헌1: 유기 개념도[코우다 요시오 저, 산쿄 출판(1984)]
- (비특허문헌 0002) 비특허문헌2: KUMAMOTO PHARMACEUTICAL BULLETIN, 제 1 호, 제 1~16페이지(1954년)
- (비특허문헌 0003) 비특허문헌3: 화학의 영역, 제 11 권, 제 10 호, 719~725페이지(1957년)

(비특허문헌 0004) 비특허문헌4: 프로그래스 저널, 제 34 호, 제 97~111페이지(1979년)

(비특허문헌 0005) 비특허문헌5: 프로그래스 저널, 제 50 호, 제 79~82페이지(1981년)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006]

본 발명은 이러한 현상들을 감안해서 이루어진 것이며, 종래에 있어서의 상기 모든 문제를 해결하고, 이하의 목적을 달성하는 것을 과제로 한다. 즉, 본 발명은 감광층에 함유되는 바인더의 I/O값 및 유리 전이 온도가 모두 일정한 수치 범위 내인 것에 의해, 해상도 및 텐트성이 우수하고, 또한 현상성에도 우수하고, 또한 에칭 후의 경화 패턴의 박리성이 우수한 패턴 형성 재료, 및 그 패턴 형성 재료를 구비한 패턴 형성 장치 및 상기 패턴 형성 재료를 이용한 패턴 형성 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007]

상기 과제를 해결하기 위한 수단으로서의 이하와 같다. 즉,

[0008]

<1> 지지체 상에 감광층을 적어도 갖고, 그 감광층이 바인더, 중합성 화합물 및 광중합 개시제를 함유하고, 상기 바인더의 I/O값이 0.300~0.650이며, 또한, 산가 130~250인 것을 특징으로 하는 패턴 형성 재료이다. 이 <1>에 기재된 패턴 형성 재료에 있어서는, 상기 감광층이 상기 바인더, 상기 중합성 화합물 및 상기 광중합 개시제를 함유하고, 상기 바인더의 I/O값이 0.300~0.650이며, 또한, 산가가 130~250(mgKOH/g)인 것에 의해 해상도와 텐트성이 함께 향상되고, 또한, 상기 해상도, 텐트성 및 현상성이 높은 차원에서 양립됨과 아울러, 에칭 후의 경화 패턴의 박리성이 양호화된다.

[0009]

<2> 바인더의 I/O값이 0.350~0.630인 상기 <1>에 기재된 패턴 형성 재료이다.

[0010]

<3> 바인더의 산가가 150~230(mgKOH/g)인 상기 <1> 또는 <2>에 기재된 패턴 형성 재료이다.

[0011]

<4> 바인더가 공중합체를 함유하고, 그 공중합체가 I/O값이 0.350이하인 단독 중합체를 구성하는 단량체를 30질량% 이상 함유하는 상기 <1> 내지 <3> 중 어느 하나에 기재된 패턴 형성 재료이다. 이 <4>에 기재된 패턴 형성 재료에 있어서는, 상기 바인더의 공중합체가 I/O값이 0.350이하인 단독 중합체를 구성하는 단량체를 30질량% 이상 함유함으로써, 낮은 I/O값과 높은 산가가 양립된다.

[0012]

<5> 바인더가 공중합체를 함유하고, 그 공중합체가 스티렌 및 스티렌 유도체 중 어느 하나 이상에 유래하는 구조 단위를 갖는 상기 <1> 내지 <4> 중 어느 하나에 기재된 패턴 형성 재료이다.

[0013]

<6> 바인더가 산성기를 갖는 상기 <1> 내지 <5> 중 어느 하나에 기재된 패턴 형성 재료이다.

[0014]

<7> 바인더가 비닐 공중합체를 함유하는 상기 <1> 내지 <6> 중 어느 하나에 기재된 패턴 형성 재료이다.

[0015]

<8> 바인더의 유리 전이 온도가 80℃ 이상인 상기 <1> 내지 <7> 중 어느 하나에 기재된 패턴 형성 재료이다.

[0016]

<9> 중합성 화합물이 우레탄기 및 아릴기 중 어느 하나 이상을 갖는 모노머를 함유하는 상기 <1> 내지 <8> 중 어느 하나에 기재된 패턴 형성 재료이다.

[0017]

<10> 광중합 개시제가 할로겐화 탄화수소 유도체, 헥사아릴비이미다졸, 옥심 유도체, 유기 과산화물, 티오 화합물, 케톤 화합물, 방향족 오늄염 및 메탈로센류에서 선택되는 1종 이상을 함유하는 상기 <1> 내지 <9> 중 어느 하나에 기재된 패턴 형성 재료이다.

[0018]

<11> 감광층의 두께가 1~100 μ m인 상기 <1> 내지 <10> 중 어느 하나에 기재된 패턴 형성 재료이다.

[0019]

<12> 감광층이 바인더를 30~90질량% 함유하고, 중합성 화합물을 5~60질량% 함유하고, 광중합 개시제를 0.1~30질량% 함유하는 상기 <1> 내지 <11> 중 어느 하나에 기재된 패턴 형성 재료이다.

[0020]

<13> 지지체가 합성 수지를 함유하고, 또한 투명한 상기 <1> 내지 <12> 중 어느 하나에 기재된 패턴 형성 재료이다.

[0021]

<14> 지지체가 장치상인 상기 <1> 내지 <13> 중 어느 하나에 기재된 패턴 형성 재료이다.

- [0022] <15> 패턴 형성 재료가 장척상이며, 롤상으로 감겨 이루어지는 상기 <1> 내지 <14> 중 어느 하나에 기재된 패턴 형성 재료이다.
- [0023] <16> 패턴 형성 재료에 있어서의 감광층 상에 보호 필름을 갖는 상기 <1> 내지 <15> 중 어느 하나에 기재된 패턴 형성 재료이다.
- [0024] <17> 상기 <1> 내지 <16> 중 어느 하나에 기재된 패턴 형성 재료를 구비하고 있고,
- [0025] 광을 조사할 수 있는 광조사 수단과, 그 광조사 수단으로부터의 광을 변조하고, 상기 패턴 형성 재료에 있어서의 감광층에 대해서 노광을 행하는 광변조 수단을 적어도 갖는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 장치이다. 이 <17>에 기재된 패턴 형성 장치가 있어서는, 상기 광조사 수단이 상기 광변조 수단을 향해서 광을 조사한다. 상기 광변조 수단이 상기 광조사 수단으로부터 받은 광을 변조한다. 상기 광변조 수단에 의해 변조된 광이 상기 감광층에 대해서 노광시킨다. 예를 들면, 그 후, 상기 감광층을 현상하면, 고세밀한 패턴이 형성된다.
- [0026] <18> 광변조 수단이 형성하는 패턴 정보에 기초해서 제어 신호를 생성하는 패턴 신호 생성 수단을 더 가지고 이루어지고, 광조사 수단으로부터 조사되는 광을 상기 패턴 신호 생성 수단이 생성한 제어 신호에 따라 변조시키는 상기 <17>에 기재된 패턴 형성 장치이다. 이 <18>에 기재된 패턴 형성 장치가 있어서는, 상기 광변조 수단이 상기 패턴 신호 생성 수단을 가짐으로써, 상기 광조사 수단으로부터 조사되는 광이 상기 패턴 신호 생성 수단에 의해 생성한 제어 신호에 따라 변조된다.
- [0027] <19> 광변조 수단이 n개의 요소부를 가지고 이루어지고, 그 n개의 요소부 중에서 연속적으로 배치된 임의의 n개 미만의 상기 요소부를 형성하는 패턴 정보에 따라 제어 가능한 상기 <17> 또는 <18>에 기재된 패턴 형성 장치이다. 이 <19>에 기재된 패턴 형성 장치가 있어서는, 상기 광변조 수단에 있어서의 n개의 요소부 중에서 연속적으로 배치된 임의의 n개 미만의 요소부를 패턴 정보에 따라 제어함으로써, 상기 광조사 수단으로부터의 광이 고속으로 변조된다.
- [0028] <20> 광변조 수단이 공간 광변조 소자인 상기 <17> 내지 <19> 중 어느 하나에 기재된 패턴 형성 장치이다.
- [0029] <21> 공간 광변조 소자가 디지털 마이크로머리 디바이스(DMD)인 상기 <20>에 기재된 패턴 형성 장치이다.
- [0030] <22> 요소부가 마이크로머리인 상기 <19> 내지 <21> 중 어느 하나에 기재된 패턴 형성 장치이다.
- [0031] <23> 광조사 수단이 2이상의 광을 합성해서 조사할 수 있는 상기 <17> 내지 <22> 중 어느 하나에 기재된 패턴 형성 장치이다. 이 <23>에 기재된 패턴 형성 장치가 있어서는, 상기 광조사 수단이 2이상의 광을 합성해서 조사 가능함으로써 노광이 초점 심도가 깊은 노광광에 의해 행해진다. 이 결과, 상기 패턴 형성 재료로의 노광이 매우 고세밀하게 행해진다. 예를 들면, 그 후, 상기 감광층을 현상하면 매우 고세밀한 패턴이 형성된다.
- [0032] <24> 광조사 수단이 복수의 레이저와, 멀티모드 광섬유와, 상기 복수의 레이저로부터 각각 조사된 레이저광을 집광해서 상기 멀티모드 광섬유에 결합시키는 집합 광학계를 갖는 상기 <17> 내지 <23> 중 어느 하나에 기재된 패턴 형성 장치이다. 이 <24>에 기재된 패턴 형성 장치가 있어서는, 상기 광조사 수단이 상기 복수의 레이저로부터 각각 조사된 레이저광이 상기 집합 광학계에 의해 집광되어 상기 멀티모드 광섬유에 결합 가능함으로써, 노광이 초점 심도가 깊은 노광광으로 행해진다. 이 결과, 상기 패턴 형성 재료로의 노광이 매우 고세밀하게 행해진다. 예를 들면, 그 후, 상기 감광층을 현상하면, 매우 고세밀한 패턴이 형성된다.
- [0033] <25> 상기 <1> 내지 <16> 중 어느 하나에 기재된 패턴 형성 재료에 있어서의 상기 감광층에 대해서 노광을 행하는 것을 적어도 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법이다. 이 <25>에 기재된 패턴 형성 방법에 있어서는, 노광이 상기 패턴 형성 재료에 대해서 행해진다. 예를 들면, 그 후, 상기 감광층을 현상하면, 고세밀한 패턴이 형성된다.
- [0034] <26> 감광층에 대해서 광조사 수단으로부터의 광을 수광하여 출사시키는 요소부를 n개 갖는 광변조 수단에 의해, 상기 광조사 수단으로부터의 광을 변조시킨 후, 상기 요소부에 있어서의 출사면의 변형에 의한 수차를 보정할 수 있는 비구면을 갖는 마이크로렌즈를 배열한 마이크로렌즈 어레이를 통과시킨 광으로, 노광을 행하는 상기 <25>에 기재된 패턴 형성 방법이다. 이 <26>에 기재된 패턴 형성 방법에 있어서는, 상기 감광층에 대해서 상기 광조사 수단으로부터의 광을 수광하여 출사시키는 요소부를 n개 갖는 상기 광변조 수단에 의해, 상기 광조사 수단으로부터의 광을 변조시킨 후, 상기 요소부에 있어서의 출사면의 변형에 의한 수차를 보정되어, 상기 패턴 형성 재료 상에 결상시키는 상의 변형이 억제된 광으로 노광이 행해진다. 이 결과, 상기 패턴 형성 재료가 고세밀하게 노광되기 때문에, 그 후, 상기 감

광층을 현상함으로써 고세밀한 패턴이 형성된다.

- [0035] <27> 기체 상에 패턴 형성 재료를 적층하여, 노광하는 상기 <25> 또는 <26>에 기재된 패턴 형성 방법이다.
- [0036] <28> 기체가 프린트 배선 형성용 기판인 상기 <27>에 기재된 패턴 형성 방법이다.
- [0037] <29> 기체 상에 패턴 형성 재료를 가열 및 가압 중 어느 하나 이상을 행하면서 적층하는 상기 <27> 또는 <28>에 기재된 패턴 형성 방법이다.
- [0038] <30> 노광이 형성하는 패턴 정보에 기초해서 상 모양으로 행해지는 상기 <25> 내지 <29> 중 어느 하나에 기재된 패턴 형성 방법이다.
- [0039] <31> 노광이 형성하는 패턴 정보에 기초해서 제어 신호를 생성하고, 그 제어 신호에 따라 변조시킨 광을 이용해서 행해지는 상기 <25> 내지 <30> 중 어느 하나에 기재된 패턴 형성 방법이다. 이 <31>에 기재된 패턴 형성 방법에 있어서는, 형성하는 패턴 형성 정보에 기초해서 제어 신호가 생성되고, 그 제어 신호에 따라 광이 변조된다.
- [0040] <32> 노광이 광을 조사하는 광조사 수단과, 형성하는 패턴 정보에 기초해서 상기 광조사 수단으로부터 조사되는 광을 변조시키는 광변조 수단을 이용해서 행해지는 상기 <25> 내지 <31> 중 어느 하나에 기재된 패턴 형성 방법이다.
- [0041] <33> 노광이 광변조 수단에 의해 광을 변조시킨 후, 상기 광변조 수단에 있어서의 묘소부의 출사면의 변형에 의한 수차를 보정할 수 있는 비구면을 갖는 마이크로렌즈를 배열한 마이크로렌즈 어레이를 통과시켜 행해지는 상기 <32>에 기재된 패턴 형성 방법이다. 이 <33>에 기재된 패턴 형성 방법에 있어서는, 상기 광변조 수단에 의해 변조된 광이 상기 마이크로렌즈 어레이에 있어서의 상기 비구면을 통과함으로써, 상기 묘소부에 있어서의 출사면의 변형에 의한 수차가 보정된다. 이 결과, 패턴 형성 재료 상에 결상시키는 상의 변형이 억제되어, 상기 패턴 형성 재료로의 노광이 매우 고세밀하게 행해진다. 예를 들면, 그 후, 상기 감광층을 현상하면 매우 고세밀한 패턴이 형성된다.
- [0042] <34> 비구면이 토릭면인 상기 <33>에 기재된 패턴 형성 방법이다. 이 <34>에 기재된 패턴 형성 방법에 있어서는, 상기 비구면이 토릭면인 것에 의해, 상기 묘소부에 있어서의 방사면의 변형에 의한 수차가 효율적으로 보정되어, 패턴 형성 재료상에 결상시키는 상의 변형이 효율적으로 억제된다. 이 결과, 상기 패턴 형성 재료로의 노광이 매우 고세밀하게 행해진다. 예를 들면, 그 후, 상기 감광층을 현상하면 매우 고세밀한 패턴이 형성된다.
- [0043] <35> 노광이 어퍼쳐 어레이를 통과시켜 행해지는 상기 <25> 내지 <34> 중 어느 하나에 기재된 패턴 형성 방법이다. 이 <35>에 기재된 패턴 형성 방법에 있어서는, 노광이 상기 어퍼쳐 어레이를 통과시켜 행해짐으로써, 소광비가 향상된다. 이 결과, 노광이 매우 고세밀하게 행해진다. 예를 들면, 그 후, 상기 감광층을 현상하면 매우 고세밀한 패턴이 형성된다.
- [0044] <36> 노광이 노광광과 감광층을 상대적으로 이동시키면서 행해지는 상기 <25> 내지 <35> 중 어느 하나에 기재된 패턴 형성 방법이다. 이 <36>에 기재된 패턴 형성 방법에 있어서는, 상기 변조시킨 광과 상기 감광층을 상대적으로 이동시키면서 노광함으로써, 노광이 고속으로 행해진다. 예를 들면, 그 후, 상기 감광층을 현상하면 고세밀한 패턴이 형성된다.
- [0045] <37> 노광이 감광층의 일부의 영역에 대해서 행해지는 상기 <25> 내지 <36> 중 어느 하나에 기재된 패턴 형성 방법이다.
- [0046] <38> 노광이 행해진 후, 감광층의 현상을 행하는 상기 <25> 내지 <37> 중 어느 하나에 기재된 패턴 형성 방법이다. 이 <38>에 기재된 패턴 형성 방법에 있어서는, 상기 노광이 행해진 후, 상기 감광층을 현상함으로써, 고세밀한 패턴이 형성된다.
- [0047] <39> 현상이 행해진 후, 영구 패턴의 형성을 행하는 상기 <25> 내지 <38> 중 어느 하나에 기재된 패턴 형성 방법이다.
- [0048] <40> 영구 패턴이 배선 패턴이며, 상기 영구 패턴의 형성이 에칭 처리 및 도금 처리 중 어느 하나 이상에 의해 행해지는 상기 <39>에 기재된 패턴 형성 방법이다.

발명의 효과

[0049]

본 발명에 의하면, 종래에 있어서의 문제를 해결할 수 있고, 감광층에 함유되는 바인더의 I/O값 및 유리 전이 온도가 모두 일정한 수치 범위 내인 것에 의해, 해상도 및 텐트성이 우수하고, 또한 현상성에도 우수하고, 또한 에칭 후의 경화 패턴의 박리성이 우수한 패턴 형성 재료, 및 그 패턴 형성 재료를 구비한 패턴 형성 장치 및 상기 패턴 형성 재료를 이용한 패턴 형성 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0050]

- 도 1은 디지털 마이크로미러 디바이스(DMD)의 구성을 나타내는 부분 확대도의 일례이다.
- 도 2a는 DMD의 동작을 설명하기 위한 설명도의 일례이다.
- 도 2b는 도 2a와 동일한 DMD의 동작을 설명하기 위한 설명도의 일례이다.
- 도 3a는 DMD를 경사 배치하지 않은 경우와 경사 배치하는 경우이며, 노광범의 배치 및 주사선을 비교해서 나타낸 평면도의 일례이다.
- 도 3b는 도 3a와 동일한 DMD를 경사 배치하지 않은 경우와 경사 배치하는 경우이며, 노광범의 배치 및 주사선을 비교해서 나타낸 평면도의 일례이다.
- 도 4a는 DMD의 사용 영역의 예를 나타내는 도면의 일례이다.
- 도 4b는 도 4a와 동일한 DMD의 사용 영역의 예를 나타내는 도면의 일례이다.
- 도 5는 스캐너에 의한 1회의 주사로 패턴 형성 재료를 노광하는 노광 방식을 설명하기 위한 평면도의 일례이다.
- 도 6a는 스캐너에 의한 복수회의 주사로 패턴 형성 재료를 노광하는 노광 방식을 설명하기 위한 평면도의 일례이다.
- 도 6b는 도 6a와 동일한 스캐너에 의한 복수회의 주사로 패턴 형성 재료를 노광하는 노광 방식을 설명하기 위한 평면도의 일례이다.
- 도 7은 패턴 형성 장치의 일례의 외관을 나타내는 개략 사시도의 일례이다.
- 도 8은 패턴 형성 장치의 스캐너의 구성을 나타내는 개략 사시도의 일례이다.
- 도 9a는 패턴 형성 재료에 형성되는 노광 완료 영역을 나타내는 평면도의 일례이다.
- 도 9b는 각 노광 헤드에 의한 노광 에어리어의 배열을 나타내는 도면의 일례이다.
- 도 10은 광변조 수단을 포함하는 노광 헤드의 개략 구성을 나타내는 사시도의 일례이다.
- 도 11은 도 10에 나타내는 노광 헤드의 구성을 나타내는 광축을 따른 부주사 방향의 단면도의 일례이다.
- 도 12는 패턴 정보에 기초해서, DMD의 제어를 하는 컨트롤러의 일례이다.
- 도 13a는 결합 광학계가 다른 또 다른 노광 헤드의 구성을 나타내는 광축을 따른 단면도의 일례이다.
- 도 13b는 마이크로렌즈 어레이 등을 사용하지 않은 경우에 피노광면에 투영되는 광상을 나타내는 평면도의 일례이다.
- 도 13c는 마이크로렌즈 어레이 등을 사용한 경우에 피노광면에 투영되는 광상을 나타내는 평면도의 일례이다.
- 도 14는 DMD를 구성하는 마이크로미러의 반사면의 변형을 등고선으로 나타내는 도면의 일례이다.
- 도 15a는 상기 마이크로미러의 반사면의 변형을 상기 미러의 2개의 대각선 방향에 대해서 나타내는 그래프의 일례이다.
- 도 15b는 도 15a와 동일한 상기 마이크로미러의 반사면의 변형을 상기 미러의 2개의 대각선 방향에 대해서 나타내는 그래프의 일례이다.
- 도 16a는 패턴 형성 장치에 이용된 마이크로렌즈 어레이의 정면도의 일례이다.
- 도 16b는 패턴 형성 장치에 이용된 마이크로렌즈 어레이의 측면도의 일례이다.
- 도 17a는 마이크로렌즈 어레이를 구성하는 마이크로렌즈의 정면도의 일례이다.

- 도 17b는 마이크로렌즈 어레이를 구성하는 마이크로렌즈의 측면도의 일례이다.
- 도 18a는 마이크로렌즈에 의한 집광 상태를 1개의 단면 내에 대해서 나타내는 개략도의 일례이다.
- 도 18b는 마이크로렌즈에 의한 집광 상태를 1개의 단면 내 도 18a와 다른 단면 내에 대해서 나타내는 개략도의 일례이다.
- 도 19a는 본 발명의 마이크로렌즈의 집광 위치 근방에 있어서의 빔 직경을 시뮬레이션한 결과를 나타내는 도면의 일례이다.
- 도 19b는 도 19a와 동일한 시뮬레이션 결과를 다른 위치에 대해서 나타내는 도면의 일례이다.
- 도 19c는 도 19a 및 도 19b와 동일한 시뮬레이션 결과를 다른 위치에 대해서 나타내는 도면의 일례이다.
- 도 19d는 도 19a~도 19c와 동일한 시뮬레이션 결과를 다른 위치에 대해서 나타내는 도면의 일례이다.
- 도 20a는 종래의 패턴 형성 방법에 있어서, 마이크로렌즈의 집광 위치 근방에 있어서의 빔 직경을 시뮬레이션한 결과를 나타내는 도면의 일례이다.
- 도 20b는 도 20a와 동일한 시뮬레이션 결과를 다른 위치에 대해서 나타내는 도면의 일례이다.
- 도 20c는 도 20a 및 도 20b와 동일한 시뮬레이션 결과를 다른 위치에 대해서 나타내는 도면의 일례이다.
- 도 20d는 도 20a~도 20c와 동일한 시뮬레이션 결과를 다른 위치에 대해서 나타내는 도면의 일례이다.
- 도 21은 합파 레이저 광원의 다른 구성을 나타내는 평면도의 일례이다.
- 도 22a는 마이크로렌즈 어레이를 구성하는 마이크로렌즈의 정면도의 일례이다.
- 도 22b는 마이크로렌즈 어레이를 구성하는 마이크로렌즈의 측면도의 일례이다.
- 도 23a는 도 22a 및 도 22b의 마이크로렌즈에 의한 집광 상태를 1개의 단면 내의 일례에 대해서 나타내는 개략도의 일례이다.
- 도 23b는 도 22a 및 도 22b의 마이크로렌즈에 의한 집광 상태를 1개의 단면 내 도 23a의 일례와 다른 단면 내에 대해서 나타내는 개략도의 일례이다.
- 도 24a는 광량 분포 보정 광학계에 의한 보정의 개념에 대한 설명도의 일례이다.
- 도 24b는 도 24a와 동일한 광량 분포 보정 광학계에 의한 보정의 개념에 대한 설명도의 일례이다.
- 도 24c는 도 24a 및 도 24b와 동일한 광량 분포 보정 광학계에 의한 보정의 개념에 대한 설명도의 일례이다.
- 도 25는 광조사 수단이 가우스 분포이며 또한 광량 분포의 보정을 행하지 않은 경우의 광량 분포를 나타내는 그래프의 일례이다.
- 도 26은 광량 분포 보정 광학계에 의한 보정 후의 광량 분포를 나타내는 그래프의 일례이다.
- 도 27a는 섬유 어레이 광원의 구성을 나타내는 사시도이다.
- 도 27b는 섬유 어레이 광원의 레이저 출사부에 있어서의 발광점의 배열을 나타내는 정면도의 일례이다.
- 도 28은 멀티모드 광섬유의 구성을 나타내는 도면의 일례이다.
- 도 29는 합파 레이저 광원의 구성을 나타내는 평면도의 일례이다.
- 도 30은 레이저 모듈의 구성을 나타내는 평면도의 일례이다.
- 도 31은 도 30에 나타내는 레이저 모듈의 구성을 나타내는 측면도의 일례이다.
- 도 32는 도 30에 나타내는 레이저 모듈의 구성을 나타내는 부분 측면도이다.
- 도 33은 레이저 어레이의 구성을 나타내는 사시도의 일례이다.
- 도 34a는 멀티 캐비티 레이저의 구성을 나타내는 사시도의 일례이다.
- 도 34b는 도 34a에 나타내는 멀티 캐비티 레이저를 어레이상으로 배열한

멀티 캐비티 레이저 어레이의 사시도의 일례이다.

도 35는 합파 레이저 광원의 다른 구성을 나타내는 평면도의 일례이다.

도 36a는 합파 레이저 광원의 다른 구성을 나타내는 평면도의 일례이다.

도 36b는 도 36a의 광축을 따른 단면도의 일례이다.

도 37a는 종래의 노광 장치에 있어서의 초점 심도와 본 발명의 패턴 형성 방법(패턴 형성 장치)에 의한 초점 심도의 상위를 나타내는 광축을 따른 단면도의 일례이다.

도 37b는 도 37a와 동일한 종래의 노광 장치에 있어서의 초점 심도와 본 발명의 패턴 형성 방법(패턴 형성 장치)에 의한 초점 심도의 상위를 나타내는 광축을 따른 단면도의 일례이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0051] (패턴 형성 재료)

[0052] 본 발명의 패턴 형성 재료는 지지체 상에 감광층을 적어도 갖고, 적당히 선택한 기타 층을 갖고 있어도 좋다.

[0053] <감광층>

[0054] 상기 감광층은 바인더, 중합성 화합물, 및 광중합 개시제를 함유하는 한, 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적당히 선택한 기타 성분을 함유하고 있어도 좋다. 또한, 상기 감광층의 적층수는 1층이여도 좋고, 2층 이상이어도 좋다.

[0055] -바인더-

[0056] 상기 바인더로서는 I/O값이 0.300~0.650이며, 또한, 산가가 130~250인 한, 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있다.

[0057] 또한, 상기 바인더가 공중합체를 함유하고, 그 공중합체가 스티렌 및 스티렌 유도체 중 어느 하나 이상에 유래하는 구조 단위를 갖는 것이 바람직하다.

[0058] 상기 I/O값의 상한값으로서는 예를 들면, 해상도 및 텐트성 중 어느 하나 이상을 더 향상시키는 관점에서 0.630이 보다 바람직하고, 0.600이 특히 바람직하다.

[0059] 상기 I/O값의 하한값으로서는 예를 들면, 현상성을 향상시키는 관점에서 0.350이 보다 바람직하고, 0.40이 특히 바람직하다.

[0060] 상기 I/O값은 (무기성 값)/(유기성 값)이라고도 불리는 각종 유기 화합물의 극성을 유기 개념적으로 취급한 값이며, 각 관능기에 파라미터를 설정하는 관능기 기여법의 하나이다. 상기 I/O값으로서는 상세하게는, 유기 개념도[코우다 요시오 저, 산쿄 출판(1984)]; KUMAMOTO PHARMACEUTICAL BULLETIN, 제 1 호, 제 1~16페이지(1954년); 화학의 영역, 제 11 권, 제 10 호, 719~725페이지(1957년); 프래그런스 저널, 제 34 호, 제 97~111페이지(1979년); 프래그런스 저널, 제 50 호, 제 79~82페이지(1981년); 등의 문헌에 상세하게 설명되어 있다.

[0061] 상기 I/O값의 개념은 화합물의 성질을, 공유 결합성을 나타내는 유기성 기와, 이온 결합성을 의미하는 무기성 기로 나누고, 모든 유기 화합물을 유기축과 무기축으로 명명한 직행 좌표상의 1점씩에 위치를 부여해서 나타내는 것이다.

[0062] 상기 무기성 값이란, 유기 화합물이 갖고 있는 여러가지의 치환기나 결합 등의 비점으로의 영향력의 대소를 수산기를 기준으로 수치화한 것이다. 구체적으로는, 직쇄 알코올의 비점 곡선과 직쇄 파라핀의 비점 곡선의 거리를 탄소수 5의 부근에서 취하면 약 100℃가 되므로, 수산기 1개의 영향력을 수치로 100으로 정하고, 이 수치에 기초해서 각종 치환기 혹은 각종 결합 등의 비점으로의 영향력을 수치화한 값이 유기 화합물이 갖고 있는 치환기의 무기성 값이다. 예를 들면, -COOH기의 무기성 값은 150이며, 2중 결합의 무기성 값은 2이다. 따라서, 소정 종류의 유기 화합물의 무기성 값이란, 상기 화합물이 갖고 있는 각종 치환기나 결합 등의 무기성 값의 총합을 의미한다.

[0063] 상기 유기성 값이란, 분자 내의 메틸렌기를 단위로 하고, 그 메틸렌기를 대표하는 탄소 원자의 비점으로의 영향력을 기준으로 해서 정한 것이다. 즉, 직쇄 포화 탄화수소 화합물의 탄소수 5~10 부근에서의 탄소 1개 추가되는 것에 의한 비점 상승의 평균값은 20℃이기 때문에, 이것을 기준으로 탄소 원자 1개의 유기성 값을 20으로 정하

고, 이것을 기초로 해서 각종 치환기나 결합 등의 비점으로의 영향력을 수치화한 값이 유기성 값이다. 예를 들면, 니트로기(-NO₂)의 유기성 값은 70이다.

- [0064] 상기 I/O값은 0에 가까울수록 비극성(소수성, 유기성이 큼)의 유기 화합물인 것을 나타내고, 클수록 극성(친수성, 무기성이 큼)의 유기 화합물인 것을 나타낸다.
- [0065] 이하에 있어서 상기 I/O값의 계산 방법의 일례를 설명한다.
- [0066] 메타크릴산/메타크릴산 메틸/스티렌 공중합체[공중합체 조성(몰비):2/5/3]의 I/O값은 그 공중합체의 무기성 값 및 유기성 값을 이하의 방법에 의해 계산하고, 다음 식, (상기 공중합체의 무기성 값)/(상기 공중합체의 유기성 값)을 계산함으로써 구해진다.
- [0067] 상기 공중합체의 무기성 값은 (상기 메타크릴산의 무기성 값)×(상기 메타크릴산의 몰비)와, (상기 메타크릴산 메틸의 무기성 값)×(상기 메타크릴산 메틸의 몰비)와, (상기 스티렌의 무기성 값)×(상기 스티렌의 몰비)의 합계를 구함으로써 계산된다.
- [0068] 상기 메타크릴산은 카르복실기를 1개 갖고, 상기 메타크릴산 메틸은 에스테르기를 1개 갖고, 상기 스티렌은 방향환을 1개 갖기 때문에,
- [0069] 상기 메타크릴산의 무기성 값은 150(카르복실기의 무기성 값)×1(카르복실기의 개수)=150,
- [0070] 상기 메타크릴산 메틸의 무기성 값은 60(에스테르기의 무기성 값)×1(에스테르기의 개수)=60,
- [0071] 상기 스티렌의 무기성 값은 15(방향환의 무기성 값)×1(방향환의 개수)=15이다.
- [0072] 따라서, 상기 공중합체의 무기성 값은 다음 식, 150×2(메타크릴산의 몰비)+60×5(메타크릴산 메틸의 몰비)+15×3(스티렌의 몰비)을 계산함으로써, 645인 것이 계산된다.
- [0073] 상기 공중합체의 유기성 값은 (상기 메타크릴산의 유기성 값)×(상기 메타크릴산의 몰비)와, (상기 메타크릴산 메틸의 유기성 값)×(상기 메타크릴산 메틸의 몰비)와, (상기 스티렌의 유기성 값)×(상기 스티렌의 몰비)의 합계를 구함으로써 계산된다.
- [0074] 상기 메타크릴산은 탄소 원자 4개를 갖고, 상기 메타크릴산 메틸은 탄소 원자 5개를 갖고, 상기 스티렌은 탄소 원자 8개를 갖기 때문에,
- [0075] 상기 메타크릴산의 유기성 값은 20(탄소 원자의 유기성 값)×4(탄소 원자수)=80,
- [0076] 상기 메타크릴산 메틸의 유기성 값은 20(탄소 원자의 유기성 값)×5(탄소 원자수)=100,
- [0077] 상기 스티렌의 유기성 값은 20(탄소 원자의 유기성 값)×8(탄소 원자수)=160이다.
- [0078] 따라서, 상기 공중합체의 유기성 값은 다음 식, 80×2(상기 메타크릴산의 몰비)+100×5(상기 메타크릴산 메틸의 몰비)+160×3(상기 스티렌의 몰비)을 계산함으로써 1140인 것이 계산된다.
- [0079] 따라서, 상기 공중합체의 I/O값은 645(상기 공중합체의 무기성 값)/1140(상기 공중합체의 유기성 값), 0.566인 것을 알 수 있다.
- [0080] 상기 바인더의 산가(산성기의 함유량)로서는 130~250(mgKOH/g)이면, 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있지만, 150~230(mgKOH/g)이 보다 바람직하고, 160~220(mgKOH/g)이 특히 바람직하다.
- [0081] 상기 산가가 130(mgKOH/g)미만이면, 현상성이 부족하거나, 해상성이 뒤떨어져 배선 패턴 등의 영구 패턴을 고세밀하게 얻을 수 없는 일이 있고, 250(mgKOH/g)을 넘으면, 패턴의 내현상액성 및 밀착성 중 어느 하나 이상이 악화되고, 해상도 및 텐트성이 뒤떨어져 배선 패턴 등의 영구 패턴을 고세밀하게 얻을 수 없는 일이 있다.
- [0082] 상기 바인더의 I/O값 및 산가를 함께 일정한 수치 범위를 만족시키도록 조정하기 위해서는, 바인더에 함유되는 공중합체를 구성하는 단량체의 종류 및, 그 단량체를 중합시킬 때의 중합비(함유량) 중 어느 하나 이상을 적당히 선택함으로써 조정할 수 있다.
- [0083] 예를 들면, 상기 바인더에 함유되는 공중합체를 구성하는 단량체에 대해서 상기 산성기를 갖는 단량체의 비율을 a질량%, I/O값이 0.35이하인 단독 중합체를 구성하는 단량체의 비율을 b질량%, 기타 단량체의 비율을 c질량%로 한 경우(여기서, a+b+c=100이며, c는 0이어도 좋다), 에칭 후의 경화 패턴의 박리성을 향상시키는 목적으로 상기 a의 값을 증가시키면, 상기 바인더의 I/O값이 높아지는 경향이 있기 때문에, 상기 a, b, 및 c는 a<(b+c)의

관계를 만족시키는 것이 바람직하다.

- [0084] 구체적으로는, 상기 바인더에 함유되는 상기 공중합체가 I/O값이 0.35이하인 단독 중합체를 구성하는 단량체를 25질량% 이상 함유하는 것이 바람직하고, 30질량% 이상 함유하는 것이 보다 바람직하다.
- [0085] 상기 I/O값이 0.35이하인 단독 중합체를 구성하는 단량체로서는 예를 들면, 스티렌, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 및 벤질메타크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0086] 상기 산성기로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있고, 예를 들면, 카르복실기, 술폰산기, 인산기 등을 들 수 있고, 이들 중에서도 카르복실기가 바람직하다.
- [0087] 카르복실기를 갖는 바인더로서는 예를 들면, 카르복실기를 갖는 비닐 공중합체, 폴리우레탄 수지, 폴리아미드산 수지, 변성 에폭시 수지 등을 들 수 있고, 이들 중에서도, 도포 용매에의 용해성, 알칼리 현상액에의 용해성, 합성 적성, 막물성의 조정의 용이함 등의 관점에서 카르복실기를 갖는 비닐 공중합체가 바람직하다.
- [0088] 상기 카르복실기를 갖는 비닐 공중합체는 적어도 (1) 카르복실기를 갖는 비닐 모노머, 및 (2) 이들과 공중합 가능한 모노머의 공중합에 의해 얻을 수 있다.
- [0089] 상기 카르복실기를 갖는 비닐 모노머로서는 예를 들면, (메타)아크릴산, 비닐 안식향산, 말레인산, 말레인산 모노알킬에스테르, 푸마르산, 이타콘산, 크로톤산, 신남산, 아크릴산 다이머, 수산기를 갖는 단량체(예를 들면, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트 등)와 환상 무수물(예를 들면, 무수 말레인산이나 무수 프탈산, 시클로헥산 디카르복실산 무수물)의 부가 반응물, ω -카르복시-폴리카프로락톤모노(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 공중합성이나 비용, 용해성 등의 관점에서 (메타)아크릴산이 특히 바람직하다.
- [0090] 또한, 카르복실기의 전구체로서 무수 말레인산, 무수 이타콘산, 무수 시트라콘산 등의 무수물을 갖는 모노머를 사용해도 좋다.
- [0091] 상기 기타 공중합 가능한 모노머로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있지만, 예를 들면, (메타)아크릴산 에스테르류, 크로톤산 에스테르류, 비닐에스테르류, 말레인산 디에스테르류, 푸마르산 디에스테르류, 이타콘산 디에스테르류, (메타)아크릴아미드류, 비닐에테르류, 비닐알코올의 에스테르류, 스티렌류(예를 들면, 스티렌, 스티렌 유도체 등), (메타)아크릴로니트릴, 비닐기가 치환된 복소환식기(예를 들면, 비닐 피리딘, 비닐피롤리돈, 비닐카르바졸 등), N-비닐포름아미드, N-비닐아세트아미드, N-비닐이미다졸, 비닐카프로락톤, 2-아크릴아미드-2-메틸프로판술폰산, 인산 모노(2-아크릴로일옥시에틸에스테르), 인산 모노(1-메틸-2-아크릴로일옥시에틸에스테르), 관능기(예를 들면, 우레탄기, 우레아기, 술폰아미드기, 페놀기, 이미드기)를 갖는 비닐 모노머 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 상기 바인더의 상기 I/O값을 저하시켜, 배선 패턴 등의 영구 패턴을 고세밀하게 형성할 수 있는 점, 및 상기 텐트성을 향상시킬 수 있는 점에서 상기 스티렌 및 스티렌 유도체가 바람직하다.
- [0092] 상기 (메타)아크릴산 에스테르류로서는 예를 들면, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, n-프로필(메타)아크릴레이트, 이소프로필(메타)아크릴레이트, n-부틸(메타)아크릴레이트, 이소부틸(메타)아크릴레이트, t-부틸(메타)아크릴레이트, n-헥실(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, t-부틸시클로헥실(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, t-옥틸(메타)아크릴레이트, 도데실(메타)아크릴레이트, 옥타데실(메타)아크릴레이트, 아세톡시에틸(메타)아크릴레이트, 페닐(메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-메톡시에틸(메타)아크릴레이트, 2-에톡시에틸(메타)아크릴레이트, 2-(2-메톡시에톡시)에틸(메타)아크릴레이트, 3-페녹시-2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜모노페닐에테르(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜모노메틸에테르(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜모노에틸에테르(메타)아크릴레이트, β -페녹시에톡시에틸아크릴레이트, 노닐페녹시폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐옥시에틸(메타)아크릴레이트, 트리플루오로에틸(메타)아크릴레이트, 옥타플루오로펜틸(메타)아크릴레이트, 퍼플루오로옥틸에틸(메타)아크릴레이트, 트리브로모페닐(메타)아크릴레이트, 트리브로모페닐옥시에틸(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0093] 상기 크로톤산 에스테르류로서는 예를 들면, 크로톤산 부틸, 크로톤산 헥실 등을 들 수 있다.
- [0094] 상기 비닐에스테르류로서는 예를 들면, 비닐아세테이트, 비닐프로피오네이트, 비닐부티레이트, 비닐메톡시아세

테이트, 안식향산 비닐 등을 들 수 있다.

[0095] 상기 말레인산 디에스테르류로서는 예를 들면, 말레인산 디메틸, 말레인산 디에틸, 말레인산 디부틸 등을 들 수 있다.

[0096] 상기 푸마르산 디에스테르류로서는 예를 들면, 푸마르산 디메틸, 푸마르산 디에틸, 푸마르산 디부틸 등을 들 수 있다.

[0097] 상기 이타콘산 디에스테르류로서는 예를 들면, 이타콘산 디메틸, 이타콘산 디에틸, 이타콘산 디부틸 등을 들 수 있다.

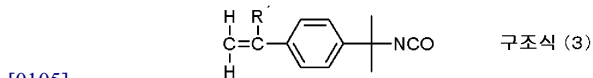
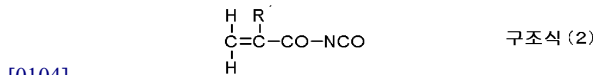
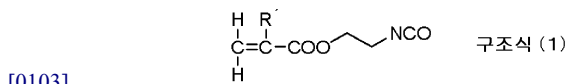
[0098] 상기 (메타)아크릴아미드류로서는 예를 들면, (메타)아크릴아미드, N-메틸(메타)아크릴아미드, N-에틸(메타)아크릴아미드, N-프로필(메타)아크릴아미드, N-이소프로필(메타)아크릴아미드, N-n-부틸아크릴(메타)아미드, N-t-부틸(메타)아크릴아미드, N-시클로헥실(메타)아크릴아미드, N-(2-메톡시에틸)(메타)아크릴아미드, N,N-디메틸(메타)아크릴아미드, N,N-디에틸(메타)아크릴아미드, N-페닐(메타)아크릴아미드, N-벤질(메타)아크릴아미드, (메타)아크릴로일모르폴린, 디아세톤아크릴아미드 등을 들 수 있다.

[0099] 상기 스티렌류로서는 예를 들면, 상기 스티렌, 상기 스티렌 유도체(예를 들면, 메틸스티렌, 디메틸스티렌, 트리메틸스티렌, 에틸스티렌, 이소프로필스티렌, 부틸스티렌, 히드록시스티렌, 메톡시스티렌, 부톡시스티렌, 아세톡시스티렌, 클로로스티렌, 디클로로스티렌, 클로로메틸스티렌, 브로모스티렌, 산성 물질에 의해 탈보호 가능한 기(예를 들면, t-Boc 등)로 보호된 히드록시스티렌, 비닐 안식향산 메틸, α-메틸스티렌 등) 등을 들 수 있다.

[0100] 상기 비닐에테르류로서는 예를 들면, 메틸비닐에테르, 부틸비닐에테르, 헥실비닐에테르, 메톡시에틸비닐에테르 등을 들 수 있다.

[0101] 상기 관능기로서 우레탄기 또는 우레아기를 갖는 비닐 모노머의 합성 방법으로서는 예를 들면, 이소시아네이트기와 수산기 또는 아미노기의 부가 반응을 들 수 있고, 구체적으로는, 이소시아네이트기를 갖는 모노머와, 수산기를 1개 함유하는 화합물 또는 1급 혹은 2급 아미노기를 1개 갖는 화합물의 부가 반응, 수산기를 갖는 모노머 또는 1급 혹은 2급 아미노기를 갖는 모노머와, 모노이소시아네이트의 부가 반응을 들 수 있다.

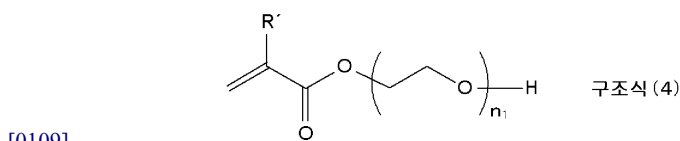
[0102] 상기 이소시아네이트기를 갖는 모노머로서는 예를 들면, 하기 구조식(1)~(3)으로 나타내어지는 화합물을 들 수 있다.

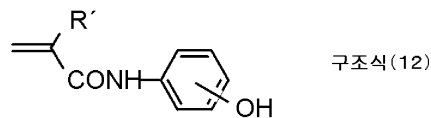
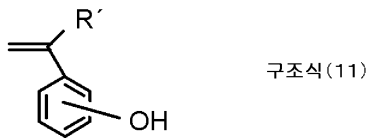
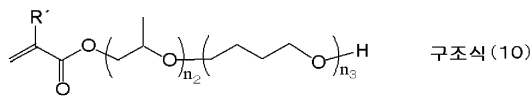
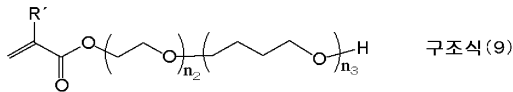
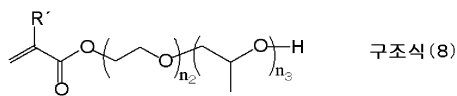
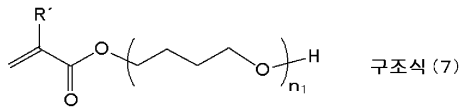
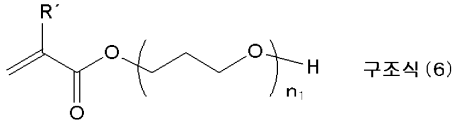
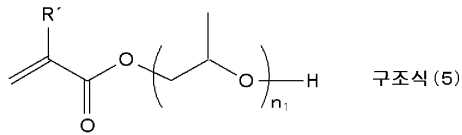


[0106] 단, 상기 구조식(1)~(3) 중, R'는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

[0107] 상기 모노이소시아네이트로서는 예를 들면, 시클로헥실이소시아네이트, n-부틸이소시아네이트, 톨루일이소시아네이트, 벤질이소시아네이트, 페닐이소시아네이트 등을 들 수 있다.

[0108] 상기 수산기를 갖는 모노머로서는 예를 들면, 하기 구조식(4)~(12)로 나타내어지는 화합물을 들 수 있다.





[0118] 단, 상기 구조식(4)~(12) 중, R'는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, n₁, n₂, 및 n₃은 각각 1이상의 정수를 나타낸다.

[0119] 상기 수산기를 1개 함유하는 화합물로서는 예를 들면, 알코올류(예를 들면, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, i-프로판올, n-부탄올, sec-부탄올, t-부탄올, n-헥산올, 2-에틸헥산올, n-데칸올, n-도데칸올, n-옥타데칸올, 시클로펜탄올, 시클로헥산올, 벤질알코올, 페닐에틸알코올 등), 페놀류(예를 들면, 페놀, 크레졸, 나프톨 등), 치환기를 더 함유하는 것으로서, 플루오로에탄올, 트리플루오로에탄올, 메톡시에탄올, 페녹시에탄올, 클로로페놀, 디클로로페놀, 메톡시페놀, 아세톡시페놀 등을 들 수 있다.

[0120] 상기 1급 또는 2급 아미노기를 갖는 모노머로서는 예를 들면, 비닐벤질아민 등을 들 수 있다.

[0121] 상기 1급 또는 2급 아미노기를 1개 함유하는 화합물로서는 예를 들면, 알킬아민(메틸아민, 에틸아민, n-프로필아민, i-프로필아민, n-부틸아민, sec-부틸아민, t-부틸아민, 헥실아민, 2-에틸헥실아민, 데실아민, 도데실아민, 옥타데실아민, 디메틸아민, 디에틸아민, 디부틸아민, 디옥틸아민), 환상 알킬아민(시클로펜틸아민, 시클로헥실아민 등), 아랄킬아민(벤질아민, 페네틸아민 등), 아릴아민(아닐린, 톨루일아민, 크실릴아민, 나프틸아민 등), 또한 이들의 조합(N-메틸-N-벤질아민 등), 치환기를 더 함유하는 아민(트리플루오로에틸아민, 헥사플루오로이소프로필아민, 메톡시아닐린, 메톡시프로필아민 등)등을 들 수 있다.

[0122] 상기 기타 공중합 가능한 모노머로서는 상기 1/0값이 0.35이하인 단독 중합체를 구성하는 단량체를 사용하는 것

이 바람직하고, 예를 들면, 스티렌, 스티렌 유도체, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 헥실(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, t-옥틸(메타)아크릴레이트, 도데실(메타)아크릴레이트, 옥타데실(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메타)아크릴레이트, 디시클로펜테닐(메타)아크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 이소보르닐(메타)아크릴레이트, 및 아다만틸(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있고, 이들 중에서도, 스티렌, 및 스티렌 유도체가 보다 바람직하다.

- [0123] 상기 기타 공중합 가능한 모노머는 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.
- [0124] 상기 비닐 공중합체는 각각 상응하는 모노머를 공지의 방법에 의해 상법에 따라 공중합시킴으로써 조제할 수 있다. 예를 들면, 상기 모노머를 적당한 용매 중에 용해하고, 여기에 라디칼 중합 개시제를 첨가해서 용액 속에서 중합시키는 방법(용액 중합법)을 이용함으로써 조제할 수 있다. 또한, 수성 매체 중에 상기 모노머를 분산시킨 상태로 소위 유화 중합 등으로 중합을 이용함으로써 조제할 수 있다.
- [0125] 상기 용액 중합법에서 사용되는 적당한 용매로서는 특별히 제한은 없고, 사용하는 모노머, 및 생성되는 공중합체의 용해성 등에 따라 적당히 선택할 수 있고, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 1-메톡시-2-프로판올, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 메톡시프로필아세테이트, 유산 에틸, 초산 에틸, 아세토니트릴, 테트라히드로푸란, 디메틸포름아미드, 클로로포름, 톨루엔 등을 들 수 있다. 이들 용매는 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.
- [0126] 상기 라디칼 중합 개시제로서는 특별히 제한은 없고, 예를 들면, 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN), 2,2'-아조비스-(2,4'-디메틸발레로니트릴) 등의 아조 화합물, 벤조일퍼옥시드 등의 과산화물, 과황산칼륨, 과황산암모늄 등의 과황산염 등을 들 수 있다.
- [0127] 상기 비닐 공중합체에 있어서의 카르복실기를 갖는 중합성 화합물의 함유율로서는 상기 I/O값과 상기 산가가 상기 수치 범위 내인 한, 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있지만 예를 들면, 10~70질량%가 바람직하고, 15~65질량%가 보다 바람직하고, 20~60질량%가 특히 바람직하다.
- [0128] 상기 함유율이 10질량% 미만이면, 알칼리수에의 현상성이 부족한 일이 있고, 70질량%를 초과하면, 경화부(화상부)의 현상액 내성이 부족한 일이 있다.
- [0129] 상기 카르복실기를 갖는 바인더의 분자량으로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있지만, 예를 들면, 질량 평균 분자량으로서 2,000~300,000이 바람직하고, 4,000~150,000이 보다 바람직하다.
- [0130] 상기 질량 평균 분자량이 2,000미만이면, 막의 강도가 부족하기 쉽고, 또한 안정적인 제조가 곤란해지는 일이 있고, 300,000을 초과하면, 현상성이 저하되는 일이 있다.
- [0131] 상기 카르복실기를 갖는 바인더는 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다. 상기 바인더를 2종 이상 병용하는 경우로서는 예를 들면, 다른 공중합 성분으로 이루어지는 2종 이상의 바인더, 다른 질량 평균 분자량의 2종 이상의 바인더, 다른 분산도의 2종 이상의 바인더 등의 조합을 들 수 있다.
- [0132] 상기 카르복실기를 갖는 바인더는 그 카르복실기의 일부 또는 전부가 염기성 물질로 중화되어 있어도 좋다. 또한, 상기 바인더는 폴리에스테르 수지, 폴리아미드 수지, 폴리우레탄 수지, 에폭시 수지, 폴리비닐알코올, 젤라틴 등의 구조가 다른 수지를 더 병용해도 좋다.
- [0133] 또한, 특허 2873889호 등에 기재된 알칼리성액에 가용인 수지 등을 병용할 수도 있다. 이들 수지를 병용하는 경우, 상기 감광층에 함유되는 바인더 전체량에 대한 상술의 바인더의 함유율로서는 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있지만, 예를 들면, 50질량% 이상이 바람직하고, 70질량% 이상이 보다 바람직하고, 90질량% 이상이 특히 바람직하다.
- [0134] I/O값이 0.300~0.650이며, 또한, 산가가 130~250(mgKOH/g)인 상기 바인더로서는 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌/벤질메타크릴레이트 공중합체[공중합체 조성(질량비):25/8/30/37], 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌/벤질메타크릴레이트 공중합체[공중합체 조성(질량비):23/8/15/54] 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌/벤질메타크릴레이트 공중합체[공중합체 조성(질량비):21/47/23/9], 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌/에틸아크릴레이트 공중합체[공중합체 조성(질량비):23/30/30/17], 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌/에틸아크릴레이트 공중합체[공중합체 조성(질량비):25/25/45/5], 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌/에틸아크릴레이트 공중합체[공중합체 조성(질량비):25/34/33/8], 메타크릴산/시클로헥실메타크릴레이트/2-에틸헥실메타크릴레이트 공중합체[공중합체 조성(질량비):25/70/5], 메타크릴산/시클로헥실메타크릴레이트/2-에틸헥실메타크릴레이트 공중합체[공중합체 조성(질량비):23/70/7], 메타크릴산/스티렌/메틸아크릴레이트 공중합체[공중합체 조성(질량비):23/70/7], 메타크릴산/스티렌/메틸아크릴레이트 공중합체[공중합체 조성(질량비):23/70/7]

공중합체[공중합 조성비(질량비):24/10/29/37], 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌 공중합체[공중합 조성비(질량비):25/29/46], 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌 공중합체[공중합 조성비(질량비):29/19/52], 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌 공중합체[공중합 조성비(질량비):30/13/57], 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌 공중합체[공중합 조성비(질량비):31/5/64], 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌 공중합체[공중합 조성비(질량비):29/31/40], 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌 공중합체[공중합 조성비(질량비):25/41/34], 및 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌 공중합체[공중합 조성비(질량비):36/5/59]가 바람직하고,

[0136] 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌/벤질메타크릴레이트 공중합체[공중합체 조성(질량비):25/8/30/37], 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌/에틸아크릴레이트 공중합체[공중합체 조성(질량비):25/25/45/5], 메타크릴산/스티렌/메틸아크릴레이트 공중합체[공중합체 조성(질량비):29/61/10], 메타크릴산/스티렌/에틸아크릴레이트 공중합체[공중합체 조성(질량비):29/61/10], 메타크릴산/스티렌 공중합체[공중합 조성비(질량비):29/71], 메타크릴산/스티렌/2-에틸헥실메타크릴레이트 공중합체[공중합 조성비(질량비):29/60/11], 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌/2-에틸헥실메타크릴레이트 공중합체[공중합 조성비(질량비):25/25/37/13], 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌/2-에틸헥실메타크릴레이트 공중합체[공중합 조성비(질량비):29/18/50/3], 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌/2-에틸헥실메타크릴레이트 공중합체[공중합 조성비(질량비):25/15/40/20], 메타크릴산/스티렌/시클로헥실메타크릴레이트 공중합체[공중합 조성비(질량비):31/64/5], 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌/부틸메타크릴레이트 공중합체[공중합 조성비(질량비):25/27/36/12], 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌/부틸메타크릴레이트 공중합체[공중합 조성비(질량비):29/13/38/20], 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌 공중합체[공중합 조성비(질량비):25/29/46], 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌 공중합체[공중합 조성비(질량비):29/19/52], 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌 공중합체[공중합 조성비(질량비):30/13/57], 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌 공중합체[공중합 조성비(질량비):31/5/64], 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌 공중합체[공중합 조성비(질량비):29/31/40], 및 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌 공중합체[공중합 조성비(질량비):25/41/34]가 특히 바람직하다.

[0137] 상기 바인더가 유리 전이 온도를 갖는 물질인 경우, 상기 유리 전이 온도로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있지만 예를 들면, 상기 패턴 형성 재료의 점성, 예지 퓨전, 및 상기 지지체의 박리성 중 어느 하나 이상의 관점에서 80℃ 이상이 바람직하고, 100℃ 이상이 보다 바람직하고, 115℃ 이상이 특히 바람직하다.

[0138] 상기 유리 전이 온도가 80℃ 미만으로 되면, 상기 패턴 형성 재료의 점성이 증가하거나, 상기 지지체의 박리성이 악화되는 일이 있다.

[0139] 상기 감광층에 있어서의 상기 바인더의 함유량으로서 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있지만, 예를 들면, 10~90질량%가 바람직하고, 20~80질량%가 보다 바람직하고, 40~80질량%가 특히 바람직하다.

[0140] 상기 함유량이 10질량% 미만이면, 알칼리 현상성이나 프린트 배선판 형성용 기관(예를 들면, 동박 적층판)과의 밀착성이 저하되는 일이 있고, 90질량%를 초과하면, 현상 시간에 대한 안정성이나, 경화막(텐트막)의 강도가 저하되는 일이 있다. 또한, 상기 함유량은 상기 바인더와 필요에 따라 병용되는 고분자 결합체의 합계의 함유량이어도 좋다.

[0141] -중합성 화합물-

[0142] 상기 중합성 화합물로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있지만 예를 들면, 우레탄기 및 아릴기 중 어느 하나 이상을 갖는 모노머 또는 올리고머를 바람직하게 들 수 있다. 또한, 이들은 중합성기를 2종 이상 갖는 것이 바람직하다.

[0143] 상기 중합성기로서는 예를 들면, 에틸렌성 불포화 결합(예를 들면, (메타)아크릴로일기, (메타)아크릴아미드기, 스티릴기, 비닐에스테르나 비닐에테르 등의 비닐기, 알릴에테르나 알릴에스테르 등의 알릴기 등), 중합 가능한 환상 에테르 기(예를 들면, 에폭시기, 옥세탄기 등) 등을 들 수 있고, 이들 중에서도 에틸렌성 불포화 결합이 바람직하다.

[0144] --우레탄기를 갖는 모노머--

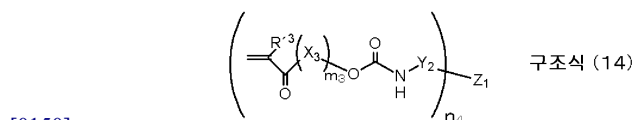
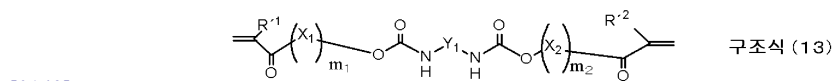
[0145] 상기 우레탄기를 갖는 모노머로서는 우레탄기를 갖는 한, 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있지만, 예를 들면, 일본 특허 공고 소48-41708, 일본 특허 공개 소51-37193, 일본 특허 공고 평5-50737, 일본 특허 공고 평7-7208, 일본 특허 공개 2001-154346, 일본 특허 공개 2001-356476호 공보 등에 기재되어 있는 화합물 등을 들 수 있고, 예를 들면, 분자 중에 2개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 폴리이소시아네이트 화합물

과 분자 중에 수산기를 갖는 비닐 모노머의 부가물 등을 들 수 있다.

[0146] 상기 분자 중에 2개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 폴리이소시아네이트 화합물로서는 예를 들면, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 크실렌 디이소시아네이트, 톨루엔 디이소시아네이트, 페닐렌 디이소시아네이트, 노르보르넨 디이소시아네이트, 디페닐 디이소시아네이트, 디페닐메탄 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4'-디페닐 디이소시아네이트 등의 디이소시아네이트; 상기 디이소시아네이트를 또한 2관능 알코올과의 중부가물(이 경우도 양 말단은 이소시아네이트기); 상기 디이소시아네이트의 뷰렛체나 이소시아누레이트 등의 3량체; 상기 디이소시아네이트 혹은 디이소시아네이트류와, 트리메틸올프로판, 펜타에리스리톨, 글리세린 등의 다관능 알코올, 또는 이들의 에틸렌 옥시드 부가물 등이 얻어지는 다관능 알코올의 부가체 등을 들 수 있다.

[0147] 상기 분자 중에 수산기를 갖는 비닐 모노머로서는 예를 들면, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 옥타에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 디프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 테트라프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 옥타프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 디부틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 트리부틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 테트라부틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 옥타부틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 폴리부틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 디(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 트리(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 또한, 에틸렌옥시드와 프로필렌옥시드의 공중합체(랜덤, 블록 등) 등이 다른 알킬렌옥시드부를 갖는 디올체의 편말단 (메타)아크릴레이트체 등을 들 수 있다.

[0148] 또한, 상기 우레탄기를 갖는 모노머로서는 트리((메타)아크릴로일옥시에틸)이소시아누레이트, 디(메타)아크릴로일옥시에틸이소시아누레이트, 에틸렌옥시드 변성 이소시아놀산의 트리(메타)아크릴레이트 등의 이소시아누레이트환을 갖는 화합물을 들 수 있다. 이들 중에서도, 하기 구조식(13), 또는 구조식(14)로 나타내어지는 화합물이 바람직하고, 텐트성의 관점에서 상기 구조식(14)로 나타내어지는 화합물을 적어도 함유하는 것이 특히 바람직하다. 또한, 이들 화합물은 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.



[0151] 상기 구조식(13) 및 (14) 중, R¹-R³은 각각 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. X₁-X₃은 알킬렌옥사이드를 나타내고, 1종 단독이라도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.

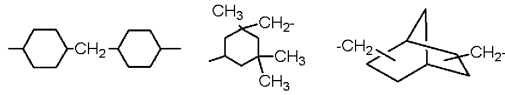
[0152] 상기 알킬렌옥사이드기로서는 예를 들면, 에틸렌옥사이드기, 프로필렌옥사이드기, 부틸렌옥사이드기, 펜틸렌옥사이드기, 헥실렌옥사이드기, 이들을 조합한 기(랜덤, 블록 중 어느 하나에 조합되어도 좋다) 등을 바람직하게 들 수 있고, 이들 중에서도 에틸렌옥사이드기, 프로필렌옥사이드기, 부틸렌옥사이드기, 또는 이들의 조합한 기가 바람직하고, 에틸렌옥사이드기, 프로필렌옥사이드기가 보다 바람직하다.

[0153] 상기 구조식(13) 및 (14) 중, m₁-m₃은 1-60의 정수를 나타내고, 2-30이 바람직하고, 4-15가 보다 바람직하다.

[0154] 상기 구조식(13) 및 (14) 중, Y¹ 및 Y²는 탄소 원자수 2-30의 2가의 유기기를 나타내고, 예를 들면, 알킬렌기, 아릴렌기, 알케닐렌기, 알킬닐렌기, 카르보닐기(-CO-), 산소 원자(-O-), 유황 원자(-S-), 이미노기(-NH-), 이미노기의 수소 원자가 1가의 탄화수소기로 치환된 치환 이미노기, 술폰기(-SO₂-) 또는 이들을 조합한 기 등을 바람직하게 들 수 있고, 이들 중에서도 알킬렌기, 아릴렌기, 또는 이들을 조합한 기가 바람직하다.

[0155] 상기 알킬렌기는 분기 구조 또는 환상 구조를 갖고 있어도 좋고, 예를 들면, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 이소프로필렌기, 부틸렌기, 이소부틸렌기, 펜틸렌기, 네오펜틸렌기, 헥실렌기, 트리메틸헥실렌기, 시클로헥실렌기, 헵틸렌기, 옥틸렌기, 2-에틸헥실렌기, 노닐렌기, 데실렌기, 도데실렌기, 옥타데실렌기, 또는 하기에 나타내

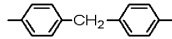
는 어느 하나의 기 등을 바람직하게 들 수 있다.



[0156]

[0157]

상기 아릴렌기로서는 탄화수소기로 치환되어 있어도 좋고, 예를 들면, 페닐렌기, 톨릴렌기, 디페닐렌기, 나프틸렌기, 또는 하기에 나타내는 기 등을 바람직하게 들 수 있다.



[0158]

[0159]

상기 이들을 조합한 기로서는 예를 들면, 크실릴렌기 등을 들 수 있다.

[0160]

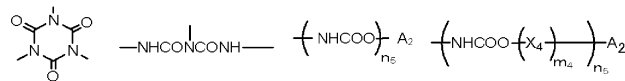
상기 알킬렌기, 아릴렌기, 또는 이들을 조합한 기로서는 치환기를 더 갖고 있어도 좋고, 상기 치환기로서는 예를 들면, 할로젠 원자(예를 들면, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자), 아릴기, 알콕시기(예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, 2-에톡시에톡시기), 아릴옥시기(예를 들면, 페녹시기), 아실기(예를 들면, 아세틸기, 프로피오닐기), 아실옥시기(예를 들면, 아세톡시기, 부티릴옥시기), 알콕시카르보닐기(예를 들면, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기), 아릴옥시카르보닐기(예를 들면, 페녹시카르보닐기) 등을 들 수 있다.

[0161]

상기 구조식(13) 및 (14) 중, n_4 는 3~6의 정수를 나타내고, 중합성 모노머를 합성하기 위한 원료 공급성 등의 관점에서 3, 4 또는 6이 바람직하다.

[0162]

상기 구조식(13) 및 (14) 중, Z_1 은 n_4 가(3가~6가)의 연결기를 나타내고, 예를 들면, 하기에 나타내는 어느 하나의 기 등을 들 수 있다.



[0163]

[0164]

단, X_4 는 알킬렌옥사이드를 나타낸다. m_4 는 1~20의 정수를 나타낸다. n_5 는 3~6의 정수를 나타낸다. A_2 는 n_5 가(3가~6가)의 유기기를 나타낸다.

[0165]

상기 A_2 로서는 예를 들면, n_5 가(3가~6가)의 지방족기, n_5 가(3가~6가)의 방향족기, 또는 이들과 알킬렌기, 아릴렌기, 알케닐렌기, 알킬닐렌기, 카르보닐기, 산소 원자, 유황 원자, 이미노기, 이미노기의 수소 원자가 1가의 탄화수소기로 치환된 치환 이미노기, 또는 술포닐기를 조합한 기가 바람직하고, n_5 가(3가~6가)의 지방족기, n_5 가(3가~6가)의 방향족기, 또는 이들과 알킬렌기, 아릴렌기, 산소 원자를 조합한 기가 보다 바람직하고, n_5 가(3가~6가)의 지방족기, n_5 가(3가~6가)의 지방족기와 알킬렌기, 산소 원자를 조합한 기가 특히 바람직하다.

[0166]

상기 A_2 의 탄소 원자수로서는 예를 들면, 1~100의 정수가 바람직하고, 1~50의 정수가 보다 바람직하고, 3~30의 정수가 특히 바람직하다.

[0167]

상기 n_5 가(3가~6가)의 지방족기로서는 분기 구조 또는 환상 구조를 갖고 있어도 좋다.

[0168]

상기 지방족기의 탄소 원자수로서는 예를 들면, 1~30의 정수가 바람직하고, 1~20의 정수가 보다 바람직하고, 3~10의 정수가 특히 바람직하다.

[0169]

상기 방향족기의 탄소 원자수로서는 6~100의 정수가 바람직하고, 6~50의 정수가 보다 바람직하고, 6~30의 정수가 특히 바람직하다.

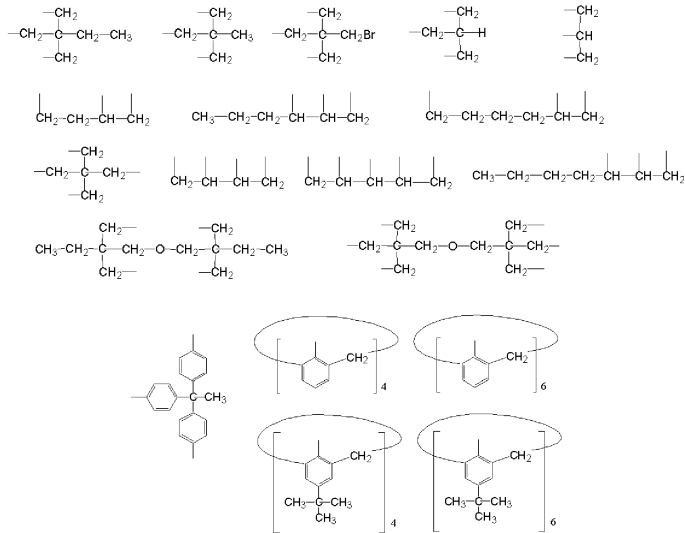
[0170]

상기 n_5 가(3가~6가)의 지방족기, 또는 방향족기는 치환기를 더 갖고 있어도 좋고, 상기 치환기로서는 예를 들면, 히드록실기, 할로젠 원자(예를 들면, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자), 아릴기, 알콕시기(예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, 2-에톡시에톡시기), 아릴옥시기(예를 들면, 페녹시기), 아실기(예를 들면, 아세틸기, 프로피오닐기), 아실옥시기(예를 들면, 아세톡시기, 부티릴옥시기), 알콕시카르보닐기(예를 들면, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기), 아릴옥시카르보닐기(예를 들면, 페녹시카르보닐기) 등을 들 수 있다.

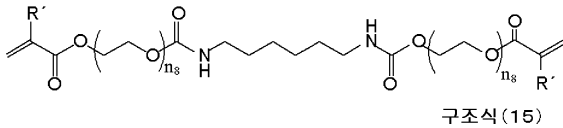
[0171]

상기 알킬렌기는 분기 구조 또는 환상 구조를 갖고 있어도 좋다.

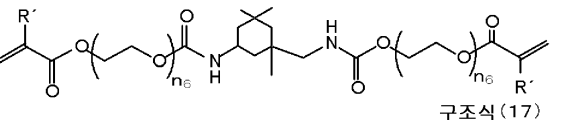
- [0172] 상기 알킬렌기의 탄소 원자수로서는 예를 들면, 1~18의 정수가 바람직하고, 1~10의 정수가 보다 바람직하다.
- [0173] 상기 아릴렌기는 탄화수소기로 더 치환되어 있어도 좋다.
- [0174] 상기 아릴렌기의 탄소 원자수로서는 6~18의 정수가 바람직하고, 6~10의 정수가 보다 바람직하다.
- [0175] 상기 치환 이미노기의 1가의 탄화수소기의 탄소 원자수로서는 1~18의 정수가 바람직하고, 1~10의 정수가 보다 바람직하다.
- [0176] 상기 A₂의 바람직한 예는 이하와 같다.



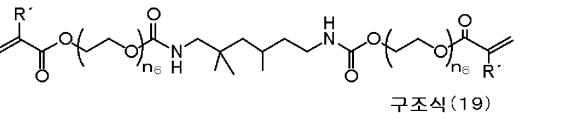
- [0177]
- [0178] 상기 구조식(13) 및 (14)로 나타내어지는 화합물로서는 예를 들면, 하기 구조식(15)~(34)로 나타내어지는 화합물 등을 들 수 있다.



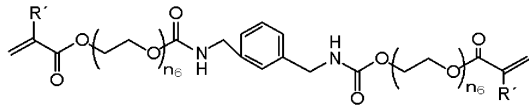
- [0179]
- [0180] 구조식 (16)



- [0181]
- [0182] 구조식 (18)

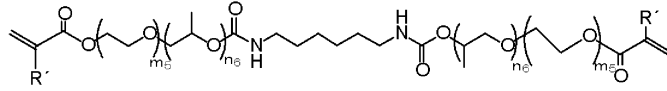


- [0183]
- 19 -



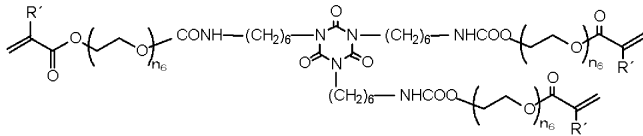
구조식 (20)

[0184]



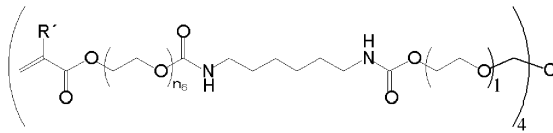
구조식 (21)

[0185]



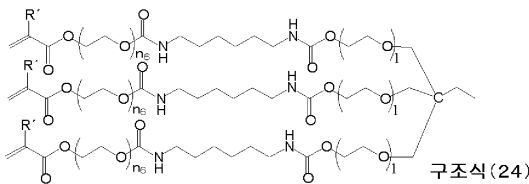
구조식 (22)

[0186]



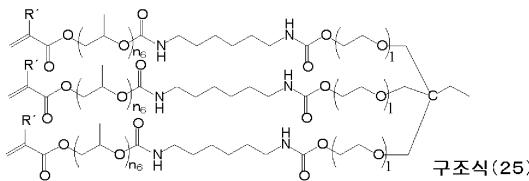
구조식 (23)

[0187]



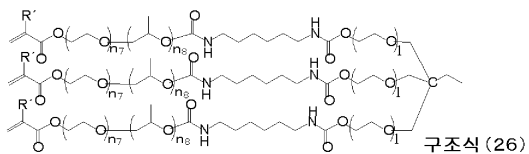
구조식 (24)

[0188]



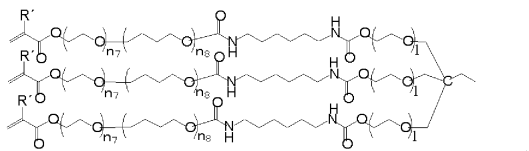
구조식 (25)

[0189]



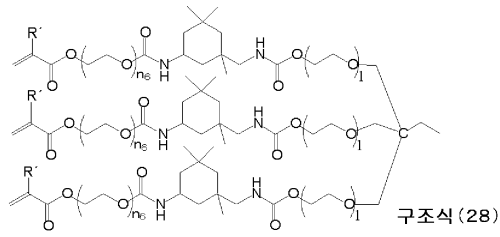
구조식 (26)

[0190]

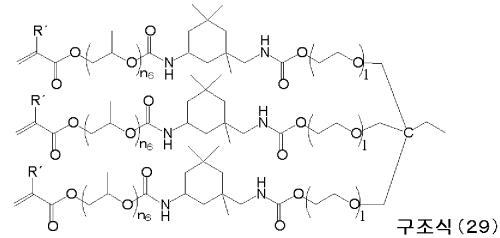


구조식 (27)

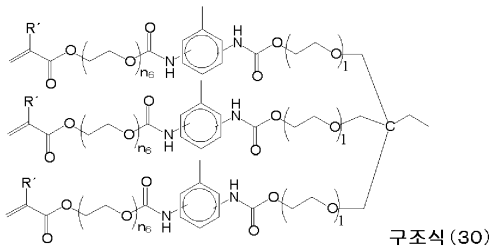
[0191]



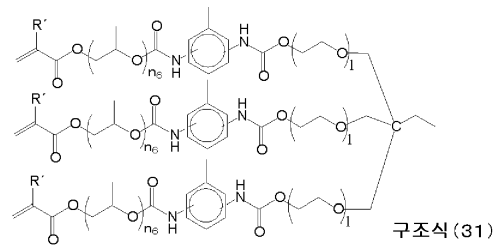
[0192]



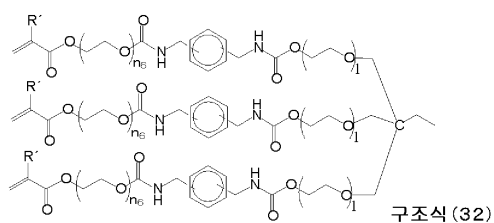
[0193]



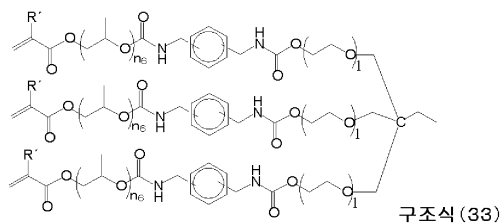
[0194]



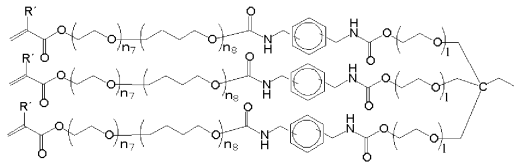
[0195]



[0196]



[0197]



구조식 (34)

[0198]

[0199]

단, 상기 구조식(15)~(34) 중, n_6 , n_7 , n_8 , 및 m_5 는 1~60을 의미하고, 1은 16~20을 의미하고, R'는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

[0200]

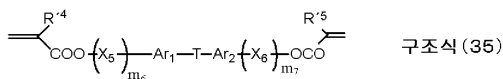
--아릴기를 갖는 모노머--

[0201]

상기 아릴기를 갖는 모노머로서는 아릴기를 갖는 한, 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있지만, 예를 들면, 아릴기를 갖는 다가 알코올 화합물, 다가 아민 화합물 및 다가 아미노알코올 화합물 중 어느 하나 이상과 불포화 카르복실산의 에스테르 또는 아마이드 등을 들 수 있다.

[0202]

상기 아릴기를 갖는 다가 알코올 화합물, 다가 아민 화합물 또는 다가 아미노 알코올 화합물로서는 예를 들면, 폴리스티렌옥사이드, 크실릴렌디올, 디-(β -히드록시에톡시)벤젠, 1,5-디히드록시-1,2,3,4-테트라히드로나프탈렌, 2,2-디페닐-1,3-프로판디올, 히드록시벤질알코올, 히드록시에틸레조르시놀, 1-페닐-1,2-에탄디올, 2,3,5,6-테트라메틸-p-크실렌- α , α' -디올, 1,1,4,4-테트라페닐-1,4-부탄디올, 1,1,4,4-테트라페닐-2-부탄-1,4-디올, 1,1'-비-2-나프톨, 디히드록시나프탈렌, 1,1'-메틸렌-디-2-나프톨, 1,2,4-벤젠트리올, 비페놀, 2,2'-비스(4-히드록시페닐)부탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로hex산, 비스(히드록시페닐)메탄, 카테콜, 4-클로르레조르시놀, 하이드로퀴논, 히드록시벤질알코올, 메틸하이드로퀴논, 메틸렌-2,4,6-트리히드록시벤조에이트, 플루오로글리시놀, 피로갈롤, 레조르시놀, α -(1-아미노에틸)-p-히드록시벤질알코올, α -(1-아미노에틸)-p-히드록시벤질알코올, 3-아미노-4-히드록시페닐술폰 등을 들 수 있다. 또한, 이 외에, 크실릴렌비스(메타)아크릴아미드, 노볼락형 에폭시 수지나 비스페놀A 디글리시딜에테르 등의 글리시딜 화합물에 α , β -불포화 카르복실산을 부가해서 얻어지는 화합물, 프탈산이나 트리멜리트산 등과 분자 중에 수산기를 함유하는 비닐 모노머로부터 얻어지는 에스테르화물, 프탈산디알릴, 트리멜리트산 트리알릴, 벤젠디술폰산 디알릴, 중합성 모노머로서 양이온 중합성의 디비닐에테르류(예를 들면, 비스페놀A 디비닐에테르), 에폭시 화합물(예를 들면, 노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀A 디글리시딜에테르 등), 비닐에스테르류(예를 들면, 디비닐프탈레이트, 디비닐테레프탈레이트, 디비닐벤젠-1,3-디술포네이트 등), 스티렌 화합물(예를 들면, 디비닐벤젠, p-알릴스티렌, p-이소프로펜스티렌 등)을 들 수 있다. 이들 중에서도 하기 구조식(35)로 나타내어지는 화합물이 바람직하다.



[0203]

[0204]

상기 구조식(35) 중, R^4 , R^5 는 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다.

[0205]

상기 구조식(35) 중, X_5 및 X_6 은 알킬렌옥사이드기를 나타내고, 1중 단독이라도 좋고, 2중 이상을 병용해도 좋다. 상기 알킬렌옥사이드기로서는 예를 들면, 에틸렌옥사이드기, 프로필렌옥사이드기, 부틸렌옥사이드기, 펜틸렌옥사이드기, 헥실렌옥사이드기, 이들을 조합한 기(랜덤, 블록 중 어느 하나에 조합되어도 좋다) 등을 바람직하게 들 수 있고, 이들 중에서도, 에틸렌옥사이드기, 프로필렌옥사이드기, 부틸렌옥사이드기, 또는 이들을 조합한 기가 바람직하고, 에틸렌옥사이드기, 프로필렌옥사이드기가 보다 바람직하다.

[0206]

상기 구조식(35) 중, m_6 , m_7 은 1~60의 정수가 바람직하고, 2~30의 정수가 보다 바람직하고, 4~15의 정수가 특히 바람직하다.

[0207]

상기 구조식(35) 중, T는 2가의 연결기를 나타내고, 예를 들면, 메틸렌, 에틸렌, MeMe, CF_3CCF_3 , CO, SO_2 등을 들 수 있다.

[0208]

상기 구조식(35) 중, Ar^1 , Ar^2 는 치환기를 갖고 있어도 좋은 아릴기를 나타내고, 예를 들면, 페닐렌, 나프틸렌 등을 들 수 있다. 상기 치환기로서는 예를 들면, 알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 할로겐기, 알콕시기, 또는 이들의

조합 등을 들 수 있다.

- [0209] 상기 아릴기를 갖는 모노머의 구체예로서는 2,2-비스 [4-(3-(메타)아크릴옥시-2-히드록시프로폭시)페닐] 프로판, 2,2-비스 [4-((메타)아크릴옥시에톡시)페닐] 프로판, 페놀성의 OH기 1개로 치환시킨 에톡시기의 수가 2~20인 2,2-비스(4-((메타)아크릴로일옥시폴리에톡시)페닐)프로판(예를 들면, 2,2-비스(4-((메타)아크릴로일옥시디에톡시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-((메타)아크릴로일옥시테트라에톡시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-((메타)아크릴로일옥시헥사에톡시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-((메타)아크릴로일옥시데카에톡시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-((메타)아크릴로일옥시헥사데카에톡시)페닐)프로판 등), 2,2-비스 [4-((메타)아크릴옥시프로폭시)페닐] 프로판, 페놀성의 OH기 1개로 치환시킨 에톡시기의 수가 2~20인 2,2-비스(4-((메타)아크릴로일옥시폴리프로폭시)페닐)프로판(예를 들면, 2,2-비스(4-((메타)아크릴로일옥시디프로폭시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-((메타)아크릴로일옥시테트라프로폭시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-((메타)아크릴로일옥시헥사프로폭시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-((메타)아크릴로일옥시데카프로폭시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-((메타)아크릴로일옥시헥사데카프로폭시)페닐)프로판 등), 또는 이들 화합물의 폴리에테르 부위로서 동일 분자 중에 폴리에틸렌옥시드 골격과 폴리프로필렌옥시드 골격의 양쪽을 함유하는 화합물(예를 들면, W001/98832호 공보에 기재된 화합물 등, 또는, 시판품으로서, 신나카무라카가쿠코교사제, BPE-200, BPE-500, BPE-1000), 비스페놀 골격과 우레탄기를 갖는 중합성 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 이들은 비스페놀A 골격에 유래하는 부분을 비스페놀F 또는 비스페놀S 등으로 변경한 화합물이어도 좋다.
- [0210] 상기 비스페놀 골격과 우레탄기를 갖는 중합성 화합물로서는 예를 들면, 비스페놀과 에틸렌옥시드 또는 프로필렌옥시드 등의 부가물, 중부가물로서 얻어지는 말단에 수산기를 갖는 화합물에 이소시아네이트기와 중합성기를 갖는 화합물(예를 들면, 2-이소시아네이트에틸(메타)아크릴레이트, α , α -디메틸-비닐벤질이소시아네이트 등) 등을 들 수 있다.
- [0211] -- 기타 중합성 모노머--
- [0212] 본 발명의 패턴 형성 재료에는 상기 우레탄기를 갖는 모노머, 및 상기 아릴기를 갖는 모노머 이외의 중합성 모노머를 사용해도 좋다.
- [0213] 상기 우레탄기를 함유하는 모노머, 및 상기 방향환을 함유하는 모노머 이외의 중합성 모노머로서는 예를 들면, 불포화 카르복실산(예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 이소크로톤산, 말레인산 등)과 지방족 다가 알코올 화합물의 에스테르, 불포화 카르복실산과 다가 아민 화합물의 아마이드 등을 들 수 있다.
- [0214] 상기 불포화 카르복실산과 지방족 다가 알코올 화합물의 에스테르의 모노머로서는 예를 들면, (메타)아크릴산에스테르로서 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 에틸렌기의 수가 2~18인 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트(예를 들면, 디에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 노나에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 도데카에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 테트라데카에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트 등), 프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 프로필렌기의 수가 2~18인 폴리프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트(예를 들면, 디프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 테트라프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 도데카프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트 등), 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 에틸렌옥시드 변성 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 프로필렌옥시드 변성 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리((메타)아크릴로일옥시프로필)에테르, 트리메틸올에탄트리(메타)아크릴레이트, 1,3-프로판디올디(메타)아크릴레이트, 1,3-부탄디올디(메타)아크릴레이트, 1,4-부탄디올디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메타)아크릴레이트, 테트라메틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 1,4-시클로헥산디올디(메타)아크릴레이트, 1,2,4-부탄트리올트리(메타)아크릴레이트, 1,5-펜탄디올(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨디(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트, 소르비톨트리(메타)아크릴레이트, 소르비톨테트라(메타)아크릴레이트, 소르비톨펜타(메타)아크릴레이트, 소르비톨헥사(메타)아크릴레이트, 디메틸올디시클로펜탄디(메타)아크릴레이트, 트리시클로데칸디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 변성 트리메틸올프로판디(메타)아크릴레이트, 에틸렌글리콜쇄/프로필렌글리콜쇄를 각각 1개 이상씩 갖는 알킬렌글리콜쇄의 디(메타)아크릴레이트(예를 들면, W001/98832호 공보에 기재된 화합물 등), 에틸렌옥사이드 및 프로필렌옥사이드 중 어느 하나 이상을 부가한 트리메틸올프로판의 트리(메타)아크릴산 에스테르, 폴리부틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 글리세린디(메타)아크릴레이트, 글리세린트리(메타)아크릴레이트, 크실레놀디(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

- [0215] 상기 (메타)아크릴산 에스테르류 중에서도, 그 입수의 용이함 등의 관점에서 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 에틸렌글리콜쇄/프로필렌글리콜쇄를 각각 1개 이상씩 갖는 알킬렌글리콜쇄의 디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리아크릴레이트, 펜타에리스리톨디(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트, 글리세린트리(메타)아크릴레이트, 디글리세린디(메타)아크릴레이트, 1,3-프로판디올디(메타)아크릴레이트, 1,2,4-부탄트리올트리(메타)아크릴레이트, 1,4-시클로헥산디올디(메타)아크릴레이트, 1,5-펜탄디올(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드를 부가한 트리메틸올프로판의 트리(메타)아크릴산 에스테르 등이 바람직하다.
- [0216] 상기 이타콘산과 상기 지방족 다가 알코올 화합물의 에스테르(이타콘산 에스테르)로서는 예를 들면, 에틸렌글리콜디아타코네이트, 프로필렌글리콜디아타코네이트, 1,3-부탄디올디아타코네이트, 1,4-부탄디올디아타코네이트, 테트라메틸렌글리콜디아타코네이트, 펜타에리스리톨디아타코네이트, 및 소르비톨테트라이타코네이트 등을 들 수 있다.
- [0217] 상기 크로톤산과 상기 지방족 다가 알코올 화합물의 에스테르(크로톤산 에스테르)로서는 예를 들면, 에틸렌글리콜디크로토네이트, 테트라메틸렌글리콜디크로토네이트, 펜타에리스리톨디크로토네이트, 소르비톨테트라디크로토네이트 등을 들 수 있다.
- [0218] 상기 이소크로톤산과 상기 지방족 다가 알코올 화합물의 에스테르(이소크로톤산 에스테르)로서는 예를 들면, 에틸렌글리콜다이소크로토네이트, 펜타에리스리톨다이소크로토네이트, 소르비톨테트라이소크로토네이트 등을 들 수 있다.
- [0219] 상기 말레인산과 상기 지방족 다가 알코올 화합물의 에스테르(말레인산 에스테르)로서는 예를 들면, 에틸렌글리콜디말레이트, 트리에틸렌글리콜디말레이트, 펜타에리스리톨디말레이트, 소르비톨테트라말레이트 등을 들 수 있다.
- [0220] 상기 다가 아민 화합물과 상기 불포화 카르복실산류로부터 유도되는 아미드로서는 예를 들면, 메틸렌비스(메타)아크릴아미드, 에틸렌비스(메타)아크릴아미드, 1,6-헥사메틸렌비스(메타)아크릴아미드, 옥타메틸렌비스(메타)아크릴아미드, 디에틸렌트리아민트리스(메타)아크릴아미드, 디에틸렌트리아민비스(메타)아크릴아미드 등을 들 수 있다.
- [0221] 또한, 상기 이외에도 상기 중합성 모노머로서, 예를 들면, 부탄디올-1,4-디글리시딜에테르, 시클로헥산디메탄올글리시딜에테르, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 디에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 디프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 헥산디올디글리시딜에테르, 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르, 펜타에리스리톨테트라글리시딜에테르, 글리세린트리글리시딜에테르 등의 글리시딜기 함유 화합물에 α , β -불포화 카르복실산을 부가해서 얻어지는 화합물, 일본 특허 공개 소48-64183호, 일본 특허 공고 소49-43191호, 일본 특허 공고 소52-30490호 각 공보에 기재되어 있는 바와 같은 폴리에스테르아크릴레이트나 폴리에스테르(메타)아크릴레이트 올리고머류, 에폭시 화합물(예를 들면, 부탄디올-1,4-디글리시딜에테르, 시클로헥산디메탄올글리시딜에테르, 디에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 디프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 헥산디올디글리시딜에테르, 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르, 펜타에리스리톨테트라글리시딜에테르, 글리세린트리글리시딜에테르 등)과 (메타)아크릴산을 반응시킨 에폭시아크릴레이트류 등의 다관능의 아크릴레이트나 메타크릴레이트, 일본 저작 협회지 vol.20, No.7, 300~308페이지(1984년)에 기재된 광경화성 모노머 및 올리고머, 알릴에스테르(예를 들면, 프탈산 디알릴, 아디핀산 디알릴, 말론산 디알릴, 디알릴아미드(예를 들면, 디알릴아세트아미드 등), 양이온 중합성의 디비닐에테르류(예를 들면, 부탄디올-1,4-디비닐에테르, 시클로헥산디메탄올디비닐에테르, 에틸렌글리콜디비닐에테르, 디에틸렌글리콜디비닐에테르, 디프로필렌글리콜디비닐에테르, 헥산디올디비닐에테르, 트리메틸올프로판트리비닐에테르, 펜타에리스리톨테트라비닐에테르, 글리세린트리비닐에테르 등), 에폭시 화합물(예를 들면, 부탄디올-1,4-디글리시딜에테르, 시클로헥산디메탄올글리시딜에테르, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 디에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 디프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 헥산디올디글리시딜에테르, 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르, 펜타에리스리톨테트라글리시딜에테르, 글리세린트리글리시딜에테르 등), 옥세탄류(예를 들면, 1,4-비스 [(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸] 벤젠 등), 에폭시 화합물, 옥세탄류(예를 들면, W001/22165호 공보에 기재된 화합물), N- β -히드록시에틸- β -(메타크릴아미드)에틸아크릴레이트, N,N-비스(β -메타크릴옥시에틸)아크릴아미드, 알릴메타크릴레이트 등의 다른 에틸렌성 불포화 이중 결합을 2개 이상 갖는 화합물 등을 들 수 있다.

- [0222] 상기 비닐에스테르류로서는 예를 들면, 디비닐석시네이트, 디비닐아디페이트 등을 들 수 있다.
- [0223] 이들의 다관능 모노머 또는 올리고머는 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.
- [0224] 상기 중합성 모노머는 필요에 따라서, 분자 내에 중합성기를 1개 함유하는 중합성 화합물(단관능 모노머)을 병용해도 좋다.
- [0225] 상기 단관능 모노머로서는 예를 들면, 상기 바인더의 원료로서 예시한 화합물, 일본 특허 공개 평6-236031호 공보에 기재되어 있는 2염기의 모노((메타)아크릴로일옥시알킬에스테르)모노(할로히드록시알킬에스테르) 등의 단관능 모노머(예를 들면, γ -클로로- β -히드록시프로필- β' -메타크릴로일옥시에틸-o-프탈레이트 등), 일본 특허 2744643호 공보, W000/52529호 공보, 일본 특허 2548016호 공보 등에 기재된 화합물을 들 수 있다.
- [0226] 상기 감광층에 있어서의 중합성 화합물의 함유량으로서는 예를 들면, 5-90질량%가 바람직하고, 15-60질량%가 보다 바람직하고, 20-50질량%가 특히 바람직하다.
- [0227] 상기 함유량이 5질량%로 되면, 텐트막의 강도가 저하되는 일이 있고, 90질량%를 초과하면, 보존시의 에지 퓨전(롤 단부로부터의 삼출 고장)이 악화되는 일이 있다.
- [0228] 또한, 중합성 화합물 중에 상기 중합성기를 2개 이상 갖는 다관능 모노머의 함유량으로서는 5-100질량%가 바람직하고, 20-100질량%가 보다 바람직하고, 40-100질량%가 특히 바람직하다.
- [0229] -광중합 개시제-
- [0230] 상기 광중합 개시제로서는 상기 중합성 화합물의 중합을 개시하는 능력을 갖는 한, 특별히 제한은 없고, 공지의 광중합 개시제 중에서 적당히 선택할 수 있지만 예를 들면, 자외선 영역으로부터 가시의 광선에 대해서 감광성을 갖는 것이 바람직하고, 광 여기된 증감제와 어떠한 작용을 발생시켜, 활성 라디칼을 생성하는 활성제이여도 좋고, 모노머의 종류에 따라 양이온 중합을 개시시키는 개시제이여도 좋다.
- [0231] 또한, 상기 광중합 개시제는 약 300~800nm(보다 바람직하게는 330~500nm)의 범위 내에 약 50이상의 분자 흡광계수를 갖는 성분을 1종 이상 함유하고 있는 것이 바람직하다.
- [0232] 상기 광중합 개시제로서는 예를 들면, 할로겐화 탄화수소 유도체(예를 들면, 트리아진 골격을 갖는 것, 옥사디아졸 골격을 갖는 것 등), 헥사아릴비이미다졸, 옥심 유도체, 유기 과산화물, 티오 화합물, 케톤 화합물, 방향족 오늄염, 메탈로센류 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 감광층의 감도, 보존성, 및 감광층과 프린트 배선판 형성용 기관의 밀착성 등의 관점에서 트리아진 골격을 갖는 할로겐화 탄화수소, 옥심 유도체, 케톤 화합물, 헥사아릴비이미다졸계 화합물이 바람직하다.
- [0233] 상기 헥사아릴비이미다졸로서는 예를 들면, 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸, 2,2'-비스(o-플루오로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸, 2,2'-비스(2-브로모페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸, 2,2'-비스(2,4-디클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸, 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라(3-메톡시페닐)비이미다졸, 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라(4-메톡시페닐)비이미다졸, 2,2'-비스(4-메톡시페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸, 2,2'-비스(2,4-디클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸, 2,2'-비스(2-니트로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸, 2,2'-비스(2-메틸페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸, 2,2'-비스(2-트리플루오로메틸페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸, W000/52529호 공보에 기재된 화합물 등을 들 수 있다.
- [0234] 상기 비이미다졸류는 예를 들면, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 565(1960), 및 J. Org. Chem, 36(16)2262(1971)에 개시되어 있는 방법에 의해 용이하게 합성할 수 있다.
- [0235] 트리아진 골격을 갖는 할로겐화 탄화수소 화합물로서는 예를 들면, 와카바야시 등 저, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2924(1969)에 기재된 화합물, 영국 특허 1388492호 명세서에 기재된 화합물, 일본 특허 공개 소53-133428호 공보에 기재된 화합물, 독일 특허 3337024호 명세서에 기재된 화합물, F. C. Schaefer 등에 의한 J. Org. Chem.; 29, 1527(1964)에 기재된 화합물, 일본 특허 공개 소62-58241호 공보에 기재된 화합물, 일본 특허 공개 평5-281728호 공보에 기재된 화합물, 일본 특허 공개 평5-34920호 공보에 기재된 화합물, 미국 특허 제 4212976호 명세서에 기재되어 있는 화합물 등을 들 수 있다.
- [0236] 상기 와카바야시 등 저, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2924(1969)에 기재된 화합물로서는 예를 들면, 2-페닐-4,6-비스(트리클로르메틸)-1,3,5-트리아진, 2-(4-클로르페닐)-4,6-비스(트리클로르메틸)-1,3,5-트리아진, 2-(4-톨릴)-4,6-비스(트리클로르메틸)-1,3,5-트리아진, 2-(4-메톡시페닐)-4,6-비스(트리클로르메틸)-1,3,5-트리아진,

2-(2,4-디클로르페닐)-4,6-비스(트리클로르메틸)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(트리클로르메틸)-1,3,5-트리아진, 2-메틸-4,6-비스(트리클로르메틸)-1,3,5-트리아진, 2-n-노닐-4,6-비스(트리클로르메틸)-1,3,5-트리아진, 및 2-(α , α , β -트리클로르메틸)-4,6-비스(트리클로르메틸)-1,3,5-트리아진 등을 들 수 있다.

[0237] 상기 영국 특허 1388492호 명세서에 기재된 화합물로서는 예를 들면, 2-스티릴-4,6-비스(트리클로르메틸)-1,3,5-트리아진, 2-(4-메틸스티릴)-4,6-비스(트리클로르메틸)-1,3,5-트리아진, 2-(4-메톡시스티릴)-4,6-비스(트리클로르메틸)-1,3,5-트리아진, 2-(4-메톡시스티릴)-4-아미노-6-트리클로르메틸-1,3,5-트리아진 등을 들 수 있다.

[0238] 상기 일본 특허 공개 소53-133428호 공보에 기재된 화합물로서는 예를 들면, 2-(4-메톡시-나프토-1-일)-4,6-비스(트리클로르메틸)-1,3,5-트리아진, 2-(4-에톡시-나프토-1-일)-4,6-비스(트리클로르메틸)-1,3,5-트리아진, 2-[4-(2-에톡시에틸)-나프토-1-일]-4,6-비스(트리클로르메틸)-1,3,5-트리아진, 2-(4,7-디메톡시-나프토-1-일)-4,6-비스(트리클로르메틸)-1,3,5-트리아진, 및 2-(아세나프토-5-일)-4,6-비스(트리클로르메틸)-1,3,5-트리아진 등을 들 수 있다.

[0239] 상기 독일 특허 3337024호 명세서에 기재된 화합물로서는 예를 들면, 2-(4-스티릴페닐)-4,6-비스(트리클로르메틸)-1,3,5-트리아진, 2-(4-(4-메톡시스티릴)페닐)-4,6-비스(트리클로르메틸)-1,3,5-트리아진, 2-(1-나프틸비닐렌페닐)-4,6-비스(트리클로르메틸)-1,3,5-트리아진, 2-클로로스티릴페닐-4,6-비스(트리클로르메틸)-1,3,5-트리아진, 2-(4-티오펜-2-비닐렌페닐)-4,6-비스(트리클로르메틸)-1,3,5-트리아진, 2-(4-티오펜-3-비닐렌페닐)-4,6-비스(트리클로르메틸)-1,3,5-트리아진, 2-(4-푸란-2-비닐렌페닐)-4,6-비스(트리클로르메틸)-1,3,5-트리아진, 및 2-(4-벤조푸란-2-비닐렌페닐)-4,6-비스(트리클로르메틸)-1,3,5-트리아진 등을 들 수 있다.

[0240] 상기 F. C. Schaefer 등에 의한 J. Org. Chem.; 29, 1527(1964)에 기재된 화합물로서는 예를 들면, 2-메틸-4,6-비스(트리브로모메틸)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(트리브로모메틸)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(디브로모메틸)-1,3,5-트리아진, 2-아미노-4-메틸-6-트리(브로모메틸)-1,3,5-트리아진, 및 2-메톡시-4-메틸-6-트리클로로메틸-1,3,5-트리아진 등을 들 수 있다.

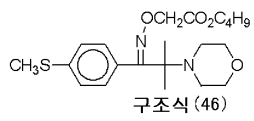
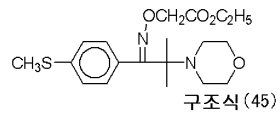
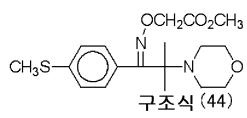
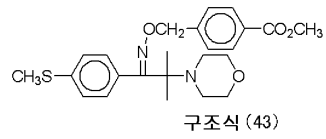
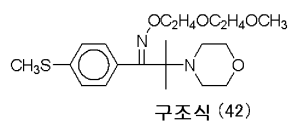
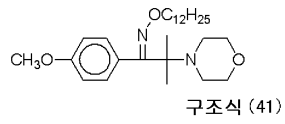
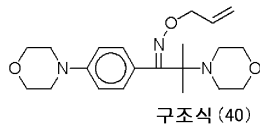
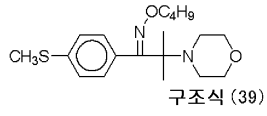
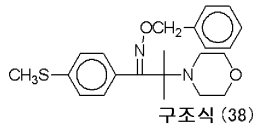
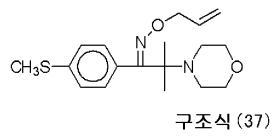
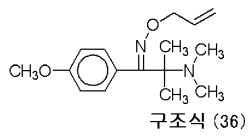
[0241] 상기 일본 특허 공개 소62-58241호 공보에 기재된 화합물로서는 예를 들면, 2-(4-페닐에티닐페닐)-4,6-비스(트리클로르메틸)-1,3,5-트리아진, 2-(4-나프틸-1-에티닐페닐)-4,6-비스(트리클로르메틸)-1,3,5-트리아진, 2-(4-(4-톨릴에티닐)페닐)-4,6-비스(트리클로르메틸)-1,3,5-트리아진, 2-(4-(4-메톡시페닐)에티닐페닐)-4,6-비스(트리클로르메틸)-1,3,5-트리아진, 2-(4-(4-이소프로필페닐에티닐)페닐)-4,6-비스(트리클로르메틸)-1,3,5-트리아진, 2-(4-(4-에틸페닐에티닐)페닐)-4,6-비스(트리클로르메틸)-1,3,5-트리아진 등을 들 수 있다.

[0242] 상기 일본 특허 공개 평5-281728호 공보에 기재된 화합물로서는 예를 들면, 2-(4-트리플루오로메틸페닐)-4,6-비스(트리클로르메틸)-1,3,5-트리아진, 2-(2,6-디플루오로페닐)-4,6-비스(트리클로르메틸)-1,3,5-트리아진, 2-(2,6-디클로로페닐)-4,6-비스(트리클로르메틸)-1,3,5-트리아진, 2-(2,6-디브로모페닐)-4,6-비스(트리클로르메틸)-1,3,5-트리아진 등을 들 수 있다.

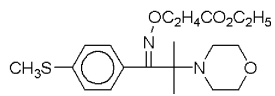
[0243] 상기 일본 특허 공개 평5-34920호 공보에 기재된 화합물로서는 예를 들면, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-[4-(N,N-디에톡시카르보닐메틸아미노)-3-브로모페닐]-1,3,5-트리아진, 미국 특허 제 4239850호 명세서에 기재되어 있는 트리할로메틸-s-트리아진 화합물, 또한 2,4,6-트리스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-클로로페닐)-4,6-비스(트리브로모메틸)-s-트리아진 등을 들 수 있다.

[0244] 상기 미국 특허 제 4212976호 명세서에 기재되어 있는 화합물로서는 예를 들면, 옥사디아졸 골격을 갖는 화합물 (예를 들면, 2-트리클로로메틸-5-페닐-1,3,4-옥사디아졸, 2-트리클로로메틸-5-(4-클로로페닐)-1,3,4-옥사디아졸, 2-트리클로로메틸-5-(1-나프틸)-1,3,4-옥사디아졸, 2-트리클로로메틸-5-(2-나프틸)-1,3,4-옥사디아졸, 2-트리브로모메틸-5-페닐-1,3,4-옥사디아졸, 2-트리브로모메틸-5-(2-나프틸)-1,3,4-옥사디아졸; 2-트리클로로메틸-5-스티릴-1,3,4-옥사디아졸, 2-트리클로로메틸-5-(4-클로르스티릴)-1,3,4-옥사디아졸, 2-트리클로로메틸-5-(4-메톡시스티릴)-1,3,4-옥사디아졸, 2-트리클로로메틸-5-(1-나프틸)-1,3,4-옥사디아졸, 2-트리클로로메틸-5-(4-n-부톡시스티릴)-1,3,4-옥사디아졸, 2-트리클로로메틸-5-스티릴-1,3,4-옥사디아졸 등) 등을 들 수 있다.

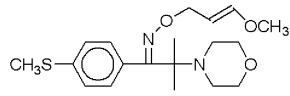
[0245] 본 발명에서 바람직하게 사용되는 옥심 유도체로서는 예를 들면, 하기 구조식(36)-(69)로 나타내어지는 화합물을 들 수 있다.



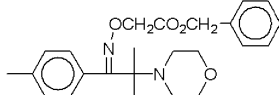
[0246]



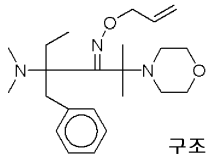
구조식 (47)



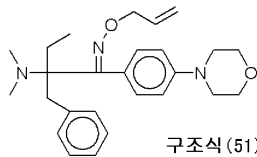
구조식 (48)



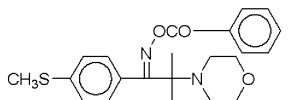
구조식 (49)



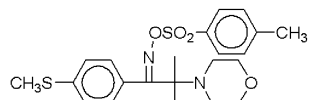
구조식 (50)



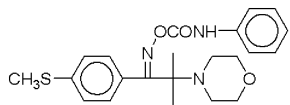
구조식 (51)



구조식 (52)

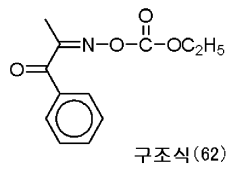
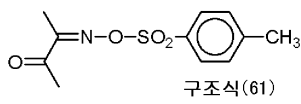
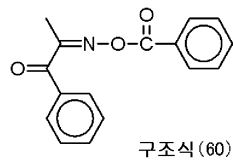
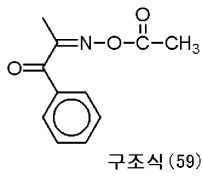
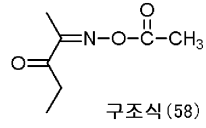
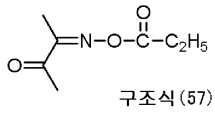
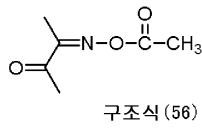
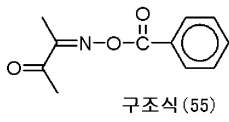


구조식 (53)

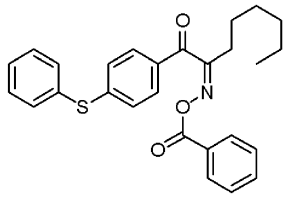


구조식 (54)

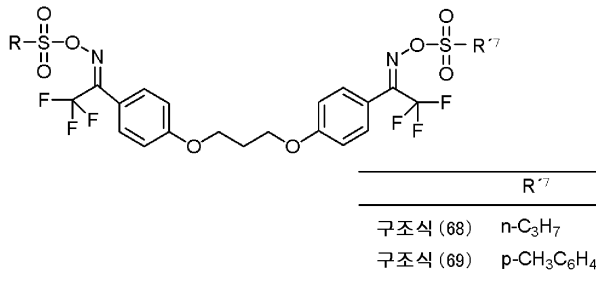
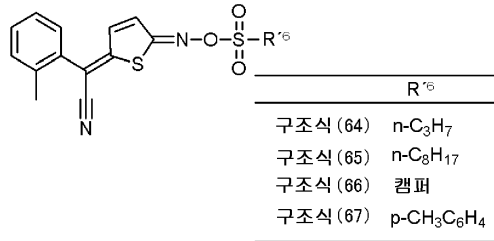
[0247]



[0248]



구조식 (63)



[0249]

[0250]

상기 케톤 화합물로서는 예를 들면, 벤조페논, 2-메틸벤조페논, 3-메틸벤조페논, 4-메틸벤조페논, 4-메톡시벤조페논, 2-클로로벤조페논, 4-클로로벤조페논, 4-브로모벤조페논, 2-카르복시벤조페논, 2-에톡시카르보닐벤조페논, 벤조페논테트라카르복실산 또는 그 테트라메틸에스테르, 4,4'-비스(디알킬아미노)벤조페논류[예를 들면, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스디시클로헥실아미노] 벤조페논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(디히드록시에틸아미노)벤조페논, 4-메톡시-4'-디메틸아미노벤조페논, 4,4'-디메톡시벤조페논, 4-디메틸아미노벤조페논, 4-디메틸아미노아세토페논, 벤질, 안트라퀴논, 2-t-부틸안트라퀴논, 2-메틸안트라퀴논, 페난트라퀴논, 크산톤, 티옥산톤, 2-클로르-티옥산톤, 2,4-디에틸티옥산톤, 플루오레논, 2-벤질-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-1-부탄올, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노-1-프로판올, 2-히드록시-2-메틸-[4-(1-메틸비닐)페닐] 프로판올 올리고머, 벤조인, 벤조인에테르류(예를 들면, 벤조인메틸 에테르, 벤조인에틸 에테르, 벤조인프로필 에테르, 벤조인이소프로필 에테르, 벤조인페닐 에테르, 벤질디메틸케탈), 아크리돈, 클로로아크리돈, N-메틸아크리돈, N-부틸아크리돈, N-부틸-클로로아크리돈 등을 들 수 있다.

[0251]

상기 메탈로센류로서는 예를 들면, 비스(n^5 -2,4-시클로펜타디엔-1-일)-비스(2,6-디플루오로-3-(1H-피롤-1-일)-페닐)티타늄, n^5 -시클로펜타디에닐- n^6 -쿠메닐-아이온(1+)-헥사플루오로포스페이트(1-), 일본 특허 공개 소53-133428호 공보, 일본 특허 공고 소57-1819호 공보, 동 57-6096호 공보, 및 미국 특허 제 3615455호 명세서에 기재된 화합물 등을 들 수 있다.

[0252]

또한, 상기 이외의 광중합 개시제로서 아크리딘 유도체(예를 들면, 9-페닐아크리딘, 1,7-비스(9,9'-아크리디닐)헵탄 등), N-페닐글리신 등, 폴리할로겐 화합물(예를 들면, 4브롬화 탄소, 페닐트리브로모메틸술폰, 페닐트리클로로메틸케톤 등), 쿠마린류(예를 들면, 3-(2-벤조푸로일)-7-디에틸아미노쿠마린, 3-(2-벤조푸로일)-7-(1-피롤리디닐)쿠마린, 3-벤조일-7-디에틸아미노쿠마린, 3-(2-메톡시벤조일)-7-디에틸아미노쿠마린, 3-(4-디메틸아미노벤조일)-7-디에틸아미노쿠마린, 3,3'-카르보닐비스(5,7-디-n-프로폭시쿠마린), 3,3'-카르보닐비스(7-디

에틸아미노쿠마린), 3-벤조일-7-메톡시쿠마린, 3-(2-푸로일)-7-디에틸아미노쿠마린, 3-(4-디에틸아미노신나모일)-7-디에틸아미노쿠마린, 7-메톡시-3-(3-피리딜카르보닐)쿠마린, 3-벤조일-5,7-디프로폭시쿠마린, 7-벤조트리아졸-2-일쿠마린, 또한, 일본 특허 공개 평5-19475호, 일본 특허 공개 평7-271028호, 일본 특허 공개 2002-363206호, 일본 특허 공개 2002-363207호, 일본 특허 공개 2002-363208호, 일본 특허 공개 2002-363209호 공보 등에 기재된 쿠마린 화합물 등), 아민류(예를 들면, 4-디메틸아미노 안식향산 에틸, 4-디메틸아미노 안식향산n-부틸, 4-디메틸아미노 안식향산 페네틸, 4-디메틸아미노 안식향산2-프탈이미드에틸, 4-디메틸아미노 안식향산2-메타크릴로일옥시에틸, 펜타메틸렌비스(4-디메틸아미노벤조에이트), 3-디메틸아미노 안식향산의 페네틸, 펜타메틸렌에스테르, 4-디메틸아미노벤즈알데히드, 2-클로르-4-디메틸아미노벤즈알데히드, 4-디메틸아미노벤질알코올, 에틸(4-디메틸아미노벤조일)아세테이트, 4-피페리디노아세트페논, 4-디메틸아미노벤조인, N,N-디메틸-4-톨루이딘, N,N-디에틸-3-페네틸딘, 트리벤질아민, 디벤질페닐아민, N-메틸-N-페닐벤질아민, 4-브롬-N,N-디메틸아닐린, 트리도데실아민, 아미노플루오란류(ODB, ODBII 등), 크리스탈 바이올렛 락톤, 류코 크리스탈 바이올렛 등), 아실포스핀옥시드류[예를 들면, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥시드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸-펜틸페닐포스핀옥시드, LucirinTPO 등] 등을 들 수 있다.

[0253] 또한, 미국 특허 제 2367660호 명세서에 기재되어 있는 비스날폴리케탈도닐 화합물, 미국 특허 제 2448828호 명세서에 기재되어 있는 아실로인에테르 화합물, 미국 특허 제 2722512호 명세서에 기재되어 있는 α-탄화수소로 치환된 방향족 아실로인 화합물, 미국 특허 제 3046127호 명세서 및 동 제 2951758호 명세서에 기재된 다핵 퀴논 화합물, 일본 특허 공개 2002-229194호 공보에 기재된 유기 붕소 화합물, 라디칼 발생제, 트리아릴술포늄염(예를 들면, 헥사플루오로안티몬이나 헥사플루오로포스페이트와의 염), 포스포늄염 화합물(예를 들면, (페닐티오페닐)디페닐술포늄염 등)(양이온 중합 개시제로서 유효), W001/71428호 공보에 기재된 오염염 화합물 등을 들 수 있다.

[0254] 상기 광중합 개시제는 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다. 2종 이상의 조합으로서는 예를 들면, 미국 특허 제 3549367호 명세서에 기재된 헥사아릴비이미다졸과 4-아미노케톤류의 조합, 일본 특허 공소 51-48516호 공보에 기재된 벤조티아졸 화합물과 트리할로메틸-s-트리아진 화합물의 조합, 또한, 방향족 케톤 화합물(예를 들면, 티옥산톤 등)과 수소 공여체(예를 들면, 디알킬아미노 함유 화합물, 페놀 화합물 등)의 조합, 헥사아릴비이미다졸과 티타노센의 조합, 쿠마린류와 티타노센과 페닐글리신류의 조합 등을 들 수 있다.

[0255] 상기 감광층에 있어서의 광중합 개시제의 함유량으로서는 0.1~30질량%가 바람직하고, 0.5~20질량%가 보다 바람직하고, 0.5~15질량%가 특히 바람직하다.

[0256] -기타 성분-

[0257] 상기 기타 성분으로서는 예를 들면, 증감제, 열중합 금지제, 가스제, 발색제, 착색제 등을 들 수 있고, 또한 기체 표면의 밀착 촉진제 및 기타 조제류(예를 들면, 안료, 도전성 입자, 충전제, 소포제, 난연제, 레벨링제, 박리 촉진제, 산화 방지제, 향료, 열가교제, 표면 장력 조정제, 연쇄 이동제 등)를 병용해도 좋다. 이들 성분을 적당히 함유시킴으로써, 목적으로 하는 패턴 형성 재료의 안정성, 사진성, 인화성, 막물성 등의 성질을 조정할 수 있다.

[0258] --증감제--

[0259] 상기 증감제는 후술하는 광조사 수단으로서 가시광선이나 자외광·가시광 레이저 등에 의해 적당히 선택할 수 있다.

[0260] 상기 증감제는 활성 에너지선에 의해 여기 상태로 되어, 다른 물질(예를 들면, 라디칼 발생제, 산 발생제 등)과 상호 작용(예를 들면, 에너지 이동, 전자 이동 등)함으로써, 라디칼이나 산 등의 유용기를 발생시키는 것이 가능하다.

[0261] 상기 증감제로서는 특별히 제한은 없고, 공지 증감제 중에서 적당히 선택할 수 있지만, 예를 들면, 공지의 다핵 방향족류(예를 들면, 피렌, 페릴렌, 트리페닐렌), 크산텐류(예를 들면, 플루오레세인, 에오신, 에리스로신, 로다민B, 로즈 벤갈), 시아닌류(예를 들면, 인도카르보시아닌, 티아카르보시아닌, 옥사카르보시아닌), 메로시아닌류(예를 들면, 메로시아닌, 카르보메로시아닌), 티아진류(예를 들면, 티오닌, 메틸렌 블루, 톨루이딘 블루), 아크리딘류(예를 들면, 아크리딘 오렌지, 클로로플라빈, 아크리플라빈), 안트라퀴논류(예를 들면, 안트라퀴논), 스쿠알륨류(예를 들면, 스쿠알륨), 아크리돈류(예를 들면, 아크리돈, 클로로아크리돈, N-메틸아크리돈, N-부틸아크리돈, N-부틸-클로로아크리돈 등), 쿠마린류[예를 들면, 3-(2-벤조푸로일)-7-디에틸아미노쿠마린, 3-(2-벤조푸로일)-7-(1-피롤리딘)쿠마린, 3-벤조일-7-디에틸아미노쿠마린,

3-(2-메톡시벤조일)-7-디에틸아미노쿠마린, 3-(4-디메틸아미노벤조일)-7-디에틸아미노쿠마린, 3,3'-카르보닐비스(5,7-디-n-프로폭시쿠마린), 3,3'-카르보닐비스(7-디에틸아미노쿠마린), 3-벤조일-7-메톡시쿠마린, 3-(2-푸로일)-7-디에틸아미노쿠마린, 3-(4-디에틸아미노신나모일)-7-디에틸아미노쿠마린, 7-메톡시-3-(3-피리딜카르보닐)쿠마린, 3-벤조일-5,7-디프로폭시쿠마린 등을 들 수 있고, 이외에 일본 특허 공개 평5-19475호, 일본 특허 공개 평7-271028호, 일본 특허 공개 2002-363206호, 일본 특허 공개 2002-363207호, 일본 특허 공개 2002-363208호, 일본 특허 공개 2002-363209호 등의 각 공보에 기재된 쿠마린 화합물 등]를 들 수 있다.

[0262] 상기 광중합 개시제와 상기 증감제의 조합으로서는 예를 들면, 일본 특허 공개 2001-305734호 공보에 기재된 전자 이동형 개시제[(1) 전자 공여형 개시제 및 증감 색소, (2) 전자 수용형 개시제 및 증감 색소, (3) 전자 공여형 개시제, 증감 색소 및 전자 수용형 개시제(삼원 개시제)] 등의 조합을 들 수 있다.

[0263] 상기 증감제의 함유량으로서는 감광성 수지 조성물의 전체 성분에 대해서 0.05~30질량%가 바람직하고, 0.1~20질량%가 보다 바람직하고, 0.2~10질량%가 특히 바람직하다.

[0264] 상기 함유량이 0.05질량% 미만으로 되면, 활성 에너지선으로의 감도가 저하되고, 노광 프로세스에 시간이 걸려 생산성이 저하되는 일이 있고, 30질량%를 초과하면, 상기 감광층으로부터 보존시에 석출되는 일이 있다.

[0265] --열중합 금지제--

[0266] 상기 열중합 금지제는 상기 감광층에 있어서의 상기 중합성 화합물의 열적인 중합 또는 경시적인 중합을 방지하기 위해서 첨가해도 좋다.

[0267] 상기 열중합 금지제로서는 예를 들면, 4-메톡시페놀, 하이드로퀴논, 알킬 또는 아릴 치환 하이드로퀴논, t-부틸카테콜, 피로갈롤, 2-히드록시벤조페논, 4-메톡시-2-히드록시벤조페논, 염화 제 1 동, 페노티아진, 클로라닐, 나프틸아민, β-나프톨, 2,6-디-t-부틸-4-크레졸, 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 피리딘, 니트로벤젠, 디니트로벤젠, 피크린산, 4-톨루이딘, 메틸렌 블루, 동과 유기 킬레이트제 반응물, 살리실산 메틸, 및 페노티아진, 니트로소 화합물, 니트로소 화합물과 Al의 킬레이트 등을 들 수 있다.

[0268] 상기 열중합 금지제의 함유량으로서는 상기 감광층의 상기 중합성 화합물에 대해서 0.001~5질량%가 바람직하고, 0.005~2질량%가 보다 바람직하고, 0.01~1질량%가 특히 바람직하다.

[0269] 상기 함유량이 0.001질량% 미만이면, 보존시의 안정성이 저하되는 일이 있고, 5질량%를 초과하면, 활성 에너지선에 대한 감도가 저하되는 일이 있다.

[0270] --가소제--

[0271] 상기 가소제는 상기 감광층의 막물성(가요성)을 컨트롤하기 위해서 첨가해도 좋다.

[0272] 상기 가소제로서는 예를 들면, 디메틸프탈레이트, 디부틸프탈레이트, 디이소부틸프탈레이트, 디헥실프탈레이트, 디옥틸프탈레이트, 디시클로헥실프탈레이트, 디트리데실프탈레이트, 부틸벤질프탈레이트, 디이소데실프탈레이트, 디페닐프탈레이트, 디알릴프탈레이트, 옥틸카프릴프탈레이트 등의 프탈산 에스테르류; 트리에틸렌글리콜디아세테이트, 테트라에틸렌글리콜디아세테이트, 디메틸글리코프탈레이트, 에틸프탈릴에틸글리콜레이트, 메틸프탈릴에틸글리콜레이트, 부틸프탈릴부틸글리콜레이트, 트리에틸렌글리콜디카프릴산 에스테르 등의 글리콜에스테르류; 트리크레실포스페이트, 트리페닐포스페이트 등의 인산 에스테르류; 4-톨루엔술폰아미드, 벤젠술폰아미드, N-n-부틸벤젠술폰아미드, N-n-부틸아세트아미드 등의 아미드류; 디이소부틸아디페이트, 디옥틸아디페이트, 디메틸세바케이트, 디부틸세바케이트, 디옥틸세바케이트, 디옥틸아젤레이트, 디부틸말레이트 등의 지방족 2염기산 에스테르류; 구연산 트리에틸, 구연산 트리부틸, 글리세린트리아세틸에스테르, 라우린산 부틸, 4,5-디에폭시시클로헥산-1,2-디카르복실산 디옥틸 등, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 등의 글리콜류를 들 수 있다.

[0273] 상기 가소제의 함유량으로서는 상기 감광층의 전체 성분에 대해서 0.1~50질량%가 바람직하고, 0.5~40질량%가 보다 바람직하고, 1~30질량%가 특히 바람직하다.

[0274] --발색제--

[0275] 상기 발색제는 노광 후의 상기 감광층에 가시상을 부여하기(인화 기능) 위해서 첨가해도 좋다.

[0276] 상기 발색제로서는 예를 들면, 트리스(4-디메틸아미노페닐)메탄(류코 크리스탈 바이올렛), 트리스(4-디에틸아미노페닐)메탄, 트리스(4-디메틸아미노-2-메틸페닐)메탄, 트리스(4-디에틸아미노-2-메틸페닐)메탄, 비스(4-디부틸

아미노페닐)- [4-(2-시아노에틸)메틸아미노페닐] 메탄, 비스(4-디메틸아미노페닐)-2-퀴놀릴메탄, 트리스(4-디프로필아미노페닐)메탄 등의 아미노트리알릴메탄류; 3,6-비스(디메틸아미노)-9-페닐크산틴, 3-아미노-6-디메틸아미노-2-메틸-9-(2-클로로페닐)크산틴 등의 아미노크산틴류; 3,6-비스(디에틸아미노)-9-(2-에톡시카르보닐페닐)티옥산텐, 3,6-비스(디메틸아미노)티옥산텐 등의 아미노티옥산텐류; 3,6-비스(디에틸아미노)-9,10-디히드로-9-페닐아크리딘, 3,6-비스(벤질아미노)-9,10-디히드로-9-메틸아크리딘 등의 아미노-9,10-디히드로아크리딘류; 3,7-비스(디에틸아미노)페녹사진 등의 아미노페녹사진류; 3,7-비스(에틸아미노)페노티아진 등의 아미노페노티아진류; 3,7-비스(디에틸아미노)-5-헥실-5,10-디히드로페나진 등의 아미노디히드로페나진류; 비스(4-디메틸아미노페닐)아닐리노메탄 등의 아미노페닐메탄류; 4-아미노-4'-디메틸아미노디페닐아민, 4-아미노- α, β -디시아노히드로신남산 메틸에스테르 등의 아미노히드로신남산류; 1-(2-나프틸)-2-페닐히드라진 등의 히드라진류; 1,4-비스(에틸아미노)-2,3-디히드로안트라퀴논류의 아미노-2,3-디히드로안트라퀴논류; N,N-디에틸-4-페네틸아닐린 등의 페네틸아닐린류; 10-아세틸-3,7-비스(디메틸아미노)페노티아진 등의 염기성 NH를 함유하는 류코 색소의 아실 유도체; 트리스(4-디에틸아미노-2-톨릴)에톡시카르보닐렌탄 등의 산화할 수 있는 수소를 갖고 있지 않지만, 발색 화합물에 산화할 수 있는 류코 모양 화합물; 류코 인디고이드 색소; 미국 특허 3,042,515호 및 동 제 3,042,517호에 기재되어 있는 바와 같은 발색형으로 산화할 수 있는 유기 아민류(예를 들면, 4,4'-에틸렌디아민, 디페닐아민, N,N-디메틸아닐린, 4,4'-메틸렌디아민트리페닐아민, N-비닐카르바졸)를 들 수 있고, 이들 중에서도, 류코 크리스탈 바이올렛 등의 트리아릴메탄계 화합물이 바람직하다.

[0277] 또한, 상기 발색제는 상기 류코체를 발색시키기 위한 등의 목적으로, 할로겐 화합물과 조합하는 것이 일반적으로 알려져 있다.

[0278] 상기 할로겐 화합물로서는 예를 들면, 할로겐화 탄화수소(예를 들면, 4브롬화 탄소, 요오드포름, 브롬화 에틸렌, 브롬화 메틸렌, 브롬화 아밀, 브롬화 이소아밀, 요오드화 아밀, 브롬화 이소부틸렌, 요오드화 부틸, 브롬화 디페닐메틸, 헥사클로로에탄, 1,2-디브로모에탄, 1,1,2,2-테트라브로모에탄, 1,2-디브로모-1,1,2-트리클로로에탄, 1,2,3-트리브로모프로판, 1-브로모-4-클로로부탄, 1,2,3,4-테트라브로모부탄, 테트라클로로시클로프로판, 헥사클로로시클로펜타디엔, 디브로모시클로헥산, 1,1,1-트리클로로-2,2-비스(4-클로로페닐)에탄 등); 할로겐화 알코올 화합물(예를 들면, 2,2,2-트리클로로에탄올, 트리브로모에탄올, 1,3-디클로로-2-프로판올, 1,1,1-트리클로로-2-프로판올, 디(요오드헥사메틸렌)아미노이소프로판올, 트리브로모-t-부틸알코올, 2,2,3-트리클로로부탄-1,4-디올 등); 할로겐화 카르보닐 화합물(예를 들면 1,1-디클로로아세톤, 1,3-디클로로아세톤, 헥사클로로아세톤, 헥사브로모아세톤, 1,1,3,3-테트라클로로아세톤, 1,1,1-트리클로로아세톤, 3,4-디브로모-2-부타논, 1,4-디클로로-2-부타논-디브로모시클로헥산은 등); 할로겐화 에테르 화합물(예를 들면 2-브로모에틸메틸에테르, 2-브로모에틸에틸에테르, 디(2-브로모에틸)에테르, 1,2-디클로로에틸에틸에테르 등); 할로겐화 에스테르 화합물(예를 들면, 초산 브로모에틸, 트리클로로초산 에틸, 트리클로로초산 트리클로로에틸, 2,3-디브로모프로필아크릴레이트의 호모폴리머 및 공중합체, 디브로모프로피온산 트리클로로에틸, α, β -디클로로아크릴산 에틸 등); 할로겐화 아미드 화합물(예를 들면, 클로로아세트아미드, 브로모아세트아미드, 디클로로아세트아미드, 트리클로로아세트아미드, 트리브로모아세트아미드, 트리클로로에틸트리클로로아세트아미드, 2-브로모이소프로피온아미드, 2,2,2-트리클로로프로피온아미드, N-클로로숙신이미드, N-브로모숙신이미드 등); 유황이나 인을 갖는 화합물(예를 들면, 트리브로모메틸페닐술폰, 4-니트로페닐트리브로모메틸술폰, 4-클로르페닐트리브로모메틸술폰, 트리스(2,3-디브로모프로필)포스페이트 등), 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-페닐트리아졸 등을 들 수 있다. 유기 할로겐 화합물에서는 동일 탄소 원자에 결합된 2개 이상의 할로겐 원자를 갖는 할로겐 화합물이 바람직하고, 1개의 탄소 원자에 3개의 할로겐 원자를 갖는 할로겐 화합물이 보다 바람직하다. 상기 유기 할로겐 화합물은 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다. 이들 중에서도, 트리브로모메틸페닐술폰, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-페닐트리아졸이 바람직하다.

[0279] 상기 발색제의 함유량으로서는 상기 감광층의 전체 성분에서 0.01~20질량%가 바람직하고, 0.05~10질량%가 보다 바람직하고, 0.1~5질량%가 특히 바람직하다. 또한, 상기 할로겐 화합물의 함유량으로서는 상기 감광층의 전체 성분에서 0.001~5질량%가 바람직하고, 0.005~1질량%가 보다 바람직하다.

[0280] --착색제--

[0281] 상기 착색제로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있지만, 예를 들면, 적색, 녹색, 청색, 황색, 보라색, 마젠타색, 시안색, 흑색 등의 공지의 안료 또는 염료를 들 수 있고, 구체적으로는, 빅토리아 푸어 블루B0(C.I.42595), 아우라민(C.I.41000), 팻 블랙HB(C.I.26150), 모노라이트 옐로우GT(C.I.피그먼트 옐로우12), 퍼머넌트 옐로우GR(C.I.피그먼트 옐로우17), 퍼머넌트옐로우HR(C.I.피그먼트 옐로우83), 퍼머넌트 카민FBB(C.I.피그먼트 레드146), 호스터밤 레드ESB(C.I.피그먼트 바이올렛19), 퍼머넌트 루비FBH(C.I.피그먼트

레드11), 파스텔 핑크B 스플러(C.I.피그먼트 레드81), 모노스트리얼 퍼스트 블루(C.I.피그먼트 블루15), 모노라이트 퍼스트 블랙B(C.I.피그먼트 블랙1), 카본블랙을 들 수 있다.

[0282] 또한, 컬러 필터의 제작에 바람직한 상기 착색제로서 예를 들면, C.I.피그먼트 레드97, C.I.피그먼트 레드122, C.I.피그먼트 레드149, C.I.피그먼트 레드168, C.I.피그먼트 레드177, C.I.피그먼트 레드180, C.I.피그먼트 레드192, C.I.피그먼트 레드215, C.I.피그먼트 그린7, C.I.피그먼트 그린36, C.I.피그먼트 블루15:1, C.I.피그먼트 블루15:4, C.I.피그먼트 블루15:6, C.I.피그먼트 블루22, C.I.피그먼트 블루60, C.I.피그먼트 블루64, C.I.피그먼트 옐로우139, C.I.피그먼트 옐로우83, C.I.피그먼트 바이올렛23, 일본 특허 공개 2002-162752호 공보의 (0138)~(0141)에 기재된 것 등을 들 수 있다. 상기 착색제의 평균 입경으로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있지만, 예를 들면, 5 μ m이하가 바람직하고, 1 μ m이하가 보다 바람직하다. 또한, 컬러 필터를 제작하는 경우는, 상기 평균 입자 직경으로서는, 0.5 μ m이하가 바람직하다.

[0283] --염료--

[0284] 상기 감광층에는 취급성의 향상을 위해서 감광성 수지 조성물을 착색하거나, 또는 보존 안정성을 부여하는 목적으로 염료를 이용할 수 있다.

[0285] 상기 염료로서는 브릴리언트 그린(예를 들면, 그 황산염), 에오신, 에틸 바이올렛, 에리스로신B, 메틸 그린, 크리스탈 바이올렛, 베이직 퓌킨, 페놀프탈레인, 1,3-디페닐트리아진, 알리자린 레드S, 티몰프탈레인, 메틸 바이올렛2B, 퀴날딘 레드, 로즈 벤갈, 메타닐-옐로우, 티몰술포프탈레인, 크실레놀 블루, 메틸 오렌지, 오렌지IV, 디페닐티오카르바존, 2,7-디클로로플루오레세인, 파라메틸 레드, 콩고 레드, 벤조푸르푸린4B, α -나프틸 레드, 나일 블루A, 페나세타린, 메틸바이올렛, 말라카이트 그린, 파라푸킨, 오일 블루#603(오리엔트카카쿠교사제), 로다민B, 로다민6G, 빅토리아 푸어 블루BOH 등을 들 수 있고, 이들 중에서도 양이온 염료(예를 들면, 말라카이트 그린 옥살산염, 말라카이트 그린 황산염 등)이 바람직하다. 상기 양이온 염료의 쌍음이온으로서는 유기산 또는 무기산의 잔기이면 좋고, 예를 들면, 브롬산, 요오드산, 황산, 인산, 옥살산, 메탄술폰산, 톨루엔술폰산 등의 잔기(음이온) 등을 들 수 있다.

[0286] 상기 염료의 함유량으로서는 상기 감광층의 전체 성분에 대해서 0.01~10질량%가 바람직하고, 0.01~5질량%가 보다 바람직하고, 0.1~2질량%가 특히 바람직하다.

[0287] --밀착 촉진제--

[0288] 각 층간의 밀착성, 또는 패턴 형성 재료와 기체의 밀착성을 향상시키기 위해서, 각 층에 공지의 소위 밀착 촉진제를 사용할 수 있다.

[0289] 상기 밀착 촉진제로서는 예를 들면, 일본 특허 공개 평5-11439호 공보, 일본 특허 공개 평5-341532호 공보, 및 일본 특허 공개 평6-43638호 공보 등에 기재된 밀착 촉진제를 바람직하게 들 수 있다. 구체적으로는, 벤즈이미다졸, 벤즈옥사졸, 벤즈티아졸, 2-메르캅토벤즈이미다졸, 2-메르캅토벤즈옥사졸, 2-메르캅토벤즈티아졸, 3-모르폴리노메틸-1-페닐-트리아졸-2-티온, 3-모르폴리노메틸-5-페닐-옥사디아졸-2-티온, 5-아미노-3-모르폴리노메틸-티아디아졸-2-티온, 및 2-메르캅토-5-메틸티오-티아디아졸, 트리아졸, 테트라졸, 벤조트리아졸, 카르복시벤조트리아졸, 아미노기 함유 벤조트리아졸, 실란 커플링제 등을 들 수 있다.

[0290] 상기 밀착 촉진제의 함유량으로서는 상기 감광층의 전체 성분에 대해서 0.001질량%~20질량%가 바람직하고, 0.01~10질량%가 보다 바람직하고, 0.1질량%~5질량%가 특히 바람직하다.

[0291] 상기 감광층은 예를 들면, J.코사 저 「라이트센시티브 시스템즈」 제 5 장에 기재되어 있는 바와 같은 유기 유허 화합물, 과산화물, 레독스계 화합물, 아조 또는 디아조 화합물, 광환원성 색소, 유기 할로겐 화합물 등을 함유하고 있어도 좋다.

[0292] 상기 유기 유허 화합물로서는 예를 들면, 디-n-부틸디설파이드, 디벤질디설파이드, 2-메르캅토벤즈티아졸, 2-메르캅토벤즈옥사졸, 티오펜올, 에틸트리클로로메탄술폰레이트, 2-메르캅토벤즈이미다졸 등을 들 수 있다.

[0293] 상기 과산화물로서는 예를 들면, 디-t-부틸퍼옥사이드, 과산화 벤조일, 메틸에틸케톤퍼옥사이드를 들 수 있다.

[0294] 상기 레독스 화합물은 과산화물과 환원제의 조합으로 이루어지는 것이며, 제 1 철 이온과 과황산 이온, 제 2 철 이온과 과산화물 등을 들 수 있다.

[0295] 상기 아조 및 디아조 화합물로서는 예를 들면, α , α' -아조비스이소부티로니트릴, 2-아조비스-2-메틸부티로니트

릴, 4-아미노디페닐아민의 디아조늄염을 들 수 있다.

- [0296] 상기 광환원성 색소로서는 예를 들면, 로즈 벤갈, 에리스로신, 에오신, 아크리플라빈, 리포플라빈, 티오닌을 들 수 있다.
- [0297] --계면 활성제--
- [0298] 본 발명의 상기 패턴 형성 재료를 제조할 때에 발생하는 면상 편차를 개선시키기 위해서 공지의 계면 활성제를 병용할 수 있다.
- [0299] 상기 계면 활성제로서는 예를 들면, 음이온계 계면 활성제, 양이온계 계면 활성제, 비이온계 계면 활성제, 양성 계면 활성제, 불소 함유 계면 활성제 등에서 적당히 선택할 수 있다.
- [0300] 상기 계면 활성제의 함유량으로서는 감광성 수지 조성물의 고형분에 대해서 0.001-10질량%가 바람직하다.
- [0301] 상기 함유량이 0.001질량% 미만이면 면상 개량의 효과가 얻어지지 않는 일이 있고, 10질량%를 초과하면 밀착성이 저하되는 일이 있다.
- [0302] 상기 감광층의 두께로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있지만, 예를 들면, 1~100 μm 가 바람직하고, 2~50 μm 가 보다 바람직하고, 4~30 μm 가 특히 바람직하다.
- [0303] <지지체 및 보호 필름>
- [0304] 상기 지지체로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있지만, 상기 감광층을 박리 가능하며, 또한 광의 투과성이 양호한 것이 바람직하고, 또한 표면의 평활성이 양호한 것이 보다 바람직하다.
- [0305] 상기 지지체는 합성 수지체이며, 또한 투명한 것이 바람직하고, 예를 들면, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 3초산 셀룰로오스, 2초산 셀룰로오스, 폴리(메타)아크릴산 알킬 에스테르, 폴리(메타)아크릴산 에스테르 공중합체, 폴리염화비닐, 폴리비닐알코올, 폴리카보네이트, 폴리스티렌, 셀로판, 폴리염화비닐리덴 공중합체, 폴리이미드, 폴리이미드, 염화비닐·초산 비닐 공중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리트리플루오로에틸렌, 셀룰로오스계 필름, 나일론 필름 등의 각종 플라스틱 필름을 들 수 있고, 이들 중에서도 폴리에틸렌테레프탈레이트가 특히 바람직하다. 이들은 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.
- [0306] 상기 지지체의 두께로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있지만, 예를 들면, 2~150 μm 가 바람직하고, 5~100 μm 가 보다 바람직하고, 8~50 μm 가 특히 바람직하다.
- [0307] 상기 지지체의 형상으로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있지만, 장척상이 바람직하다. 상기 장척상의 지지체의 길이로서는 특별히 제한은 없고, 예를 들면, 10m~20000m의 길이인 것을 들 수 있다.
- [0308] 상기 패턴 형성 재료는 상기 감광층 상에 보호 필름을 형성해도 좋다.
- [0309] 상기 보호 필름으로서는 예를 들면, 상기 지지체에 사용되는 것, 종이, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌이 라미네이트 된 종이 등을 들 수 있고, 이들 중에서도 폴리에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름이 바람직하다.
- [0310] 상기 보호 필름의 두께로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있지만 예를 들면, 5~100 μm 가 바람직하고, 8~50 μm 가 보다 바람직하고, 10~30 μm 가 특히 바람직하다.
- [0311] 상기 지지체와 보호 필름의 조합(지지체/보호 필름)으로서는 예를 들면, 폴리에틸렌테레프탈레이트/폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트/폴리에틸렌, 폴리염화비닐/셀로판, 폴리이미드/폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트/폴리에틸렌테레프탈레이트 등을 들 수 있다. 또한, 지지체 및 보호 필름 중 어느 하나 이상을 표면 처리함으로써, 상술한 바와 같은 접착력의 관계를 만족시킬 수 있다. 상기 지지체의 표면 처리는 상기 감광층과의 접착력을 높이기 위해서 실시되어도 좋고, 예를 들면, 프라이머층의 도포, 코로나 방전 처리, 화염 처리, 자외선 조사 처리, 고주파 조사 처리, 글로우 방전 조사 처리, 활성 플라마 조사 처리, 레이저광선 조사 처리 등을 들 수 있다.
- [0312] 또한, 상기 지지체와 상기 보호 필름의 정적 마찰 계수로서는 0.3~1.4가 바람직하고, 0.5~1.2이 보다 바람직하다.
- [0313] 상기 정적 마찰 계수가 0.3미만이면, 너무 미끄러지기 때문에, 롤상으로 한 경우에 감김의 어긋남이 발생하는

일이 있고, 1.4를 초과하면, 양호한 롤상으로 감는 것이 곤란해지는 일이 있다.

[0314] 상기 패턴 형성 재료는 예를 들면, 원통상의 코어에 감아, 장척상으로 롤상으로 감겨 보관되는 것이 바람직하다. 상기 장척상의 패턴 형성 재료의 길이로서는 특별히 제한은 없고, 예를 들면, 10m~20,000m의 범위에서 적당히 선택할 수 있다. 또한, 사용자가 사용하기 쉽도록 슬릿 가공하고, 100m~1,000m의 범위의 장척체를 롤상으로 해도 좋다. 또한, 이 경우에는, 상기 지지체가 가장 외측이 되도록 감기는 것이 바람직하다. 또한, 상기 롤상의 패턴 형성 재료를 시트상으로 슬릿해도 좋다. 보관시에 단면의 보호, 에지 퓨전을 방지하는 관점에서 단면에는 세퍼레이터(특히 방습성인 것, 건조제가 들어간 것)를 설치하는 것이 바람직하고, 또한 포장도 투습성이 낮은 소재를 사용하는 것으로 바람직하다.

[0315] 상기 보호 필름은 상기 보호 필름과 상기 감광층의 접착성을 조정하기 위해서 표면 처리해도 좋다. 상기 표면 처리는 예를 들면, 상기 보호 필름의 표면에 폴리오르가노실록산, 불소화 폴리올레핀, 폴리플루오로에틸렌, 폴리비닐알코올 등의 폴리머로 이루어지는 프라이머층을 형성시킨다. 그 프라이머층의 형성은 상기 폴리머의 도포액을 상기 보호 필름의 표면에 도포한 후, 30~150℃(특히 50~120℃)에서 1~30분간 건조시킴으로써 형성시킬 수 있다.

[0316] <기타 층>

[0317] 상기 기타 층으로서 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있고, 예를 들면, 쿠션층, 베리어층, 박리층, 접착층, 광흡수층, 표면 보호층 등의 층을 들 수 있다. 상기 패턴 형성 재료는 이들 층을 1종 단독으로 갖고 있어도 좋고, 2종 이상을 갖고 있어도 좋고, 또한, 동종의 층을 2층 이상 갖고 있어도 좋다.

[0318] 상기 본 발명의 패턴 형성 재료에 있어서의 상기 감광층은 광조사 수단으로부터의 광을 수광하여 출사시키는 요소부를 n개 갖는 광변조 수단에 의해, 상기 광조사 수단으로부터의 광을 변조시킨 후, 상기 요소부에 있어서의 출사면의 변형에 의한 수차를 보정할 수 있는 비구면을 갖는 마이크로렌즈를 배열한 마이크로렌즈 어레이를 통과시킨 광으로 노광되는 것이 바람직하다. 상기 광조사 수단, 상기 요소부, 상기 광변조 수단, 상기 비구면, 상기 마이크로렌즈, 및 상기 마이크로렌즈 어레이의 상세한 것에 대해서는 후술한다.

[0319] [패턴 형성 재료의 제조 방법]

[0320] 상기 패턴 형성 재료는 예를 들면, 다음과 같이 해서 제조할 수 있다.

[0321] 우선, 상기 감광층, 및 그 밖의 층에 함유되는 재료를 물 또는 용제에 용해, 유화 또는 분산시켜, 도포액을 조제한다.

[0322] 상기 도포액의 용제로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있고, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, sec-부탄올, n-헥산올 등의 알코올류; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 디이소부틸케톤 등의 케톤류; 초산 에틸, 초산 부틸, 초산-n-아밀, 황산 메틸, 프로피온산 에틸, 프탈산 디메틸, 안식향산 에틸, 및 메톡시프로필아세테이트 등의 에스테르류; 톨루엔, 크실렌, 벤젠, 에틸벤젠 등의 방향족 탄화수소류; 사염화탄소, 트리클로로에틸렌, 클로로포름, 1,1,1-트리클로로에탄, 염화메틸렌, 모노클로로벤젠 등의 할로겐화 탄화수소류; 테트라히드로푸란, 디에틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 1-메톡시-2-프로판올 등의 에테르류; 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸술포옥사이드, 술포란 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다. 또한, 공지의 계면 활성제를 첨가해도 좋다.

[0323] 다음에, 상기 지지체 상에 상기 도포액을 도포하고, 건조시켜 각 층을 형성하여 패턴 형성 재료를 제조할 수 있다. 예를 들면, 상기 감광층의 성분을 용해, 유화 또는 분산시킨 감광성 수지 조성물 용액을 지지체 상에 도포하고, 건조시켜 감광층을 형성하고, 그 위에 보호 필름을 형성함으로써 패턴 형성 재료를 제조할 수 있다.

[0324] 상기 도포액의 도포 방법으로서 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있지만, 예를 들면, 스프레이법, 롤 코팅법, 회전 도포법, 슬릿 코팅법, 익스트루전 코팅법, 커튼 코팅법, 다이 코팅법, 그라비아 코팅법, 와이어 바 코팅법, 나이프 코팅법 등의 각종의 도포 방법을 들 수 있다.

[0325] 상기 건조의 조건으로서 각 성분, 용매의 종류, 사용 비율 등에 따라서도 다르지만, 통상 60~110℃의 온도에서 30초간~15분간 정도이다.

[0326] 본 발명의 패턴 형성 재료는 해상도 및 텐트성이 우수하고, 또한 현상성에도 우수하고, 또한 에칭시의 박리성이 우수하기 때문에, 각종 패턴의 형성용, 배선 패턴 등의 영구 패턴의 형성용, 컬러 필터, 기동재, 리브재, 스페

이서, 격벽 등의 액정 구조 부재의 제조용, 홀로그램, 마이크로머신, 프루프 등의 패턴 형성용 등에 바람직하게 사용할 수 있지만, 특히 고세밀한 배선 패턴의 형성에 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 패턴 형성 방법 및 패턴 형성 장치에 바람직하게 사용할 수 있다.

- [0327] (패턴 형성 장치 및 패턴 형성 방법)
- [0328] 본 발명의 패턴 형성 장치는 본 발명의 상기 패턴 형성 재료를 구비하고 있고, 광조사 수단과 광변조 수단을 적어도 갖는다.
- [0329] 본 발명의 패턴 형성 방법은 노광 공정을 적어도 포함하고, 적당히 선택한 기타 공정을 포함한다.
- [0330] 또한, 본 발명의 상기 패턴 형성 장치는 본 발명의 상기 패턴 형성 방법의 설명을 통해 명확하게 한다.
- [0331] [노광 공정]
- [0332] 상기 노광 공정은 본 발명의 패턴 형성 재료에 있어서의 감광층에 대해서 노광을 행하는 공정이다. 본 발명의 상기 패턴 형성 재료에 대해서는 상술한 바와 같다.
- [0333] 상기 노광의 대상으로서는, 상기 패턴 형성 재료에 있어서의 감광층인 한, 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있지만, 예를 들면, 기체 상에 상기 패턴 형성 재료를 형성해서 이루어지는 적층체에 대해서 행해지는 것이 바람직하다.
- [0334] 상기 기체로서는 특별히 제한은 없고, 공지의 재료 중에서 표면 평활성이 높은 것으로부터 요철이 있는 표면을 갖는 것까지 적당히 선택할 수 있지만, 판상의 기체(기판)가 바람직하고, 구체적으로는, 공지의 프린트 배선판 형성용 기판(예를 들면, 동박 적층판), 유리판(예를 들면, 소다 유리판 등), 합성 수지성의 필름, 종이, 금속판 등을 들 수 있고, 이들 중에서도 동을 함유하는 재료에의 밀착성이 우수하다는 점에서 상기 동박 적층판이 바람직하다.
- [0335] 상기 적층체의 형성 방법으로서 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있지만, 상기 기체 상에 상기 패턴 형성 재료를 가열 및 가압 중 어느 하나 이상을 행하면서 적층하는 것이 바람직하다.
- [0336] 상기 가열 온도로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있지만, 예를 들면, 15~180℃가 바람직하고, 60~140℃가 보다 바람직하다.
- [0337] 상기 가압의 압력으로서 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있지만, 예를 들면, 0.1~1.0MPa이 바람직하고, 0.2~0.8MPa이 보다 바람직하다.
- [0338] 상기 가열 및 가압 중 어느 하나 이상을 행하는 장치로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있고, 예를 들면, 라미네이터, 진공 라미네이터 등을 바람직하게 들 수 있다.
- [0339] 상기 가열 및 가압 중 어느 하나 이상을 행하는 장치로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있고, 예를 들면, 라미네이터(예를 들면, 타이세이 라미네이터사제, VP-II) 등을 바람직하게 들 수 있다.
- [0340] 상기 노광으로서 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있고, 디지털 노광, 아날로그 노광 등을 들 수 있지만, 이들 중에서도 디지털 노광이 바람직하다.
- [0341] 상기 디지털 노광으로서 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있지만, 예를 들면, 형성하는 패턴 형성 정보에 기초해서 제어 신호를 생성하고, 그 제어 신호에 따라 변조시킨 광을 사용해서 행하는 것이 바람직하다.
- [0342] 상기 디지털 노광의 수단으로서 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있지만, 예를 들면, 광을 조사하는 광조사 수단, 형성하는 패턴 정보에 기초해서 상기 광조사 수단으로부터 조사되는 광을 변조시키는 광변조 수단 등을 들 수 있다.
- [0343] <광변조 수단>
- [0344] 상기 광변조 수단으로서 광을 변조시킬 수 있는 한, 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있고, 예를 들면, n개의 요소부를 갖는 것이 바람직하다.
- [0345] 상기 n개의 요소부를 갖는 광변조 수단으로서 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있지만, 예를 들면, 공간 광변조 소자가 바람직하다.

- [0346] 상기 공간 광변조 소자로서는 예를 들면, 디지털 마이크로미러 디바이스(DMD), MEMS(Micro Electro Mechanical Systems) 타입의 공간 광변조 소자(SLM; Special Light Modulator), 상기 광학 효과에 의해 투과광을 변조하는 광학 소자(PLZT 소자), 액정광 셔터(FLC) 등을 들 수 있고, 이들 중에서도 DMD를 바람직하게 들 수 있다.
- [0347] 또한, 상기 광변조 수단은 형성하는 패턴 정보에 기초해서 제어 신호를 생성하는 패턴 신호 생성 수단을 갖는 것이 바람직하다. 이 경우, 상기 광변조 수단은 상기 패턴 신호 생성 수단이 생성한 제어 신호에 따라 광을 변조시킨다.
- [0348] 상기 제어 신호로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있고, 예를 들면, 디지털 신호를 바람직하게 들 수 있다.
- [0349] 이하, 상기 광변조 수단의 일례에 대해서 도면을 참조하면서 설명한다.
- [0350] DMD(50)는 도 1에 나타내는 바와 같이, SRAM 셀(메모리 셀)(60) 상에 각각 요소(픽셀)를 구성하는 다수(예를 들면, 1024개×768개)의 미소 미러(마이크로미러)(62)가 격자상으로 배열되어 이루어지는 미러 디바이스이다. 각 픽셀에 있어서, 최상부에는 지주에 지지된 마이크로미러(62)가 설치되어 있고, 마이크로미러(62)의 표면에는 알루미늄 등의 반사율이 높은 재료가 증착되어 있다. 또한, 마이크로미러(62)의 반사율은 90% 이상이며, 그 배열 피치는 세로 방향, 가로 방향 모두 일례로서 13.7 μ m이다. 또한, 마이크로미러(62)의 바로 아래에는 힌지 및 요크를 포함하는 지주를 통해 통상의 반도체 메모리의 제조 라인에서 제조되는 실리콘 게이트의 CMOS의 SRAM 셀(60)이 배치되어 있고, 전체는 모놀리식으로 구성되어 있다.
- [0351] DMD(50)의 SRAM 셀(60)에 디지털 신호가 입력되면, 지주에 지지된 마이크로미러(62)가 대각선을 중심으로 해서 DMD(50)가 배치된 기관축에 대해서 $\pm \alpha$ 도(예를 들면 ± 12 도)의 범위에서 경사진다. 도 2a는 마이크로미러(62)가 온 상태인 $+\alpha$ 도로 경사진 상태를 나타내고, 도 2b는 마이크로미러(62)가 오프 상태인 $-\alpha$ 도로 경사진 상태를 나타낸다. 따라서, 패턴 정보에 따라, DMD(50)의 각 픽셀에 있어서의 마이크로미러(62)의 경사를 도 1에 나타내는 바와 같이 제어함으로써, DMD(50)에 입사된 레이저광(B)은 각각의 마이크로미러(62)의 경사 방향으로 반사된다.
- [0352] 또한, 도 1에는 DMD(50)의 일부를 확대하여, 마이크로미러(62)가 $+\alpha$ 도 또는 $-\alpha$ 도로 제어되어 있는 상태의 일례를 나타낸다. 각각의 마이크로미러(62)의 온 오프 제어는 DMD(50)에 접속된 컨트롤러(302)(도 12 참조)에 의해 행해진다. 또한, 오프 상태의 마이크로미러(62)에서 반사된 레이저광(B)이 진행되는 방향으로의 광 흡수체(도시하지 않음)가 배치되어 있다.
- [0353] 또한, DMD(50)는 그 단면이 부주사 방향과 소정 각도 θ (예를 들면, $0.1^\circ \sim 5^\circ$)를 이루도록 약간 경사시켜 배치하는 것이 바람직하다. 도 3a는 DMD(50)를 경사시키지 않은 경우의 각 마이크로미러에 의한 반사광상(노광빔)(53)의 주사 궤적을 나타내고, 도 3b는 DMD(50)를 경사시킨 경우의 노광빔(53)의 주사 궤적을 나타내고 있다.
- [0354] DMD(50)에는 길이 방향으로 마이크로미러가 다수 개(예를 들면, 1024개) 배열된 마이크로미러 열이 폭 방향으로 다수 세트(예를 들면, 756세트) 배열되어 있지만, 도 3b에 나타내는 바와 같이, DMD(50)를 경사시킴으로써, 각 마이크로미러에 의한 노광빔(53)의 주사 궤적(주사선)의 피치(P_2)가 DMD(50)를 경사시키지 않은 경우의 주사선의 피치(P_1)보다 좁아져, 해상도를 대폭 향상시킬 수 있다. 한편, DMD(50)의 경사각은 미소하므로, DMD(50)를 경사시킨 경우의 주사폭(W_2)과, DMD(50)를 경사시키지 않은 경우의 주사폭(W_1)은 대략 동일하다.
- [0355] 다음에, 상기 광변조 수단에 있어서의 변조 속도를 빠르게 하는 방법(이하 「고속 변조」라고 칭함)에 대해서 설명한다.
- [0356] 상기 광변조 수단은 상기 n개의 요소 중에서 연속적으로 배치된 임의의 n개 미만의 상기 요소부를 패턴 정보에 따라 제어 가능한 것이 바람직하다. 상기 광변조 수단의 데이터 처리 속도에는 한계가 있고, 사용하는 요소수에 비례해서 1라인당 변조 속도가 결정되므로, 연속적으로 배열된 임의의 n개 미만의 요소부만을 사용함으로써 1라인당 변조 속도가 빨라진다.
- [0357] 이하, 상기 고속 변조에 대해서 도면을 참조하면서 더 설명한다.
- [0358] 섬유 어레이 광원(66)으로부터 DMD(50)에 레이저광(B)이 조사되면, DMD(50)의 마이크로미러가 온 상태일 때에 반사된 레이저광은 렌즈계(54, 58)에 의해 패턴 형성 재료(150) 상에 결상된다. 이렇게 해서, 섬유 어레이 광원(66)으로부터 출사된 레이저광이 요소마다 온 오프되고, 패턴 형성 재료(150)가 DMD(50)의 사용 요소수와 대략

동일한 요소 단위[노광 에어리어(168)]로 노광된다. 또한, 패턴 형성 재료(150)가 스테이지(152)와 함께 일정 속도로 이동됨으로써, 패턴 형성 재료(150)가 스캐너(162)에 의해 스테이지 이동 방향과 반대 방향으로 부주사 되어, 노광 헤드(166)마다 떠상의 노광 완료 영역(170)이 형성된다.

- [0359] 또한 본 예에서는 도 4a 및 도 4b에 나타내는 바와 같이, DMD(50)에는 주주사 방향으로 마이크로미러가 1024개 배열된 마이크로미러 열이 부주사 방향으로 768세트 배열되어 있지만, 본 예에서는 상기 컨트롤러(302)(도 12 참조)에 의해 일부의 마이크로미러 열(예를 들면, 1024개×256열)만이 구동하도록 제어가 이루어진다.
- [0360] 이 경우, 도 4a에 나타내는 바와 같이 DMD(50)의 중앙부에 배치된 마이크로미러 열을 사용해도 좋고, 도 4b에 나타내는 바와 같이 DMD(50)의 단부에 배치된 마이크로미러 열을 사용해도 좋다. 또한, 일부의 마이크로미러에 결함이 발생한 경우는, 결함이 발생하지 않은 마이크로미러 열을 사용하는 등, 상황에 따라 사용하는 마이크로미러 열을 적당히 변경해도 좋다.
- [0361] DMD(50)의 데이터 처리 속도에는 한계가 있고, 사용하는 요소수에 비례해서 1라인당 변조 속도가 결정되므로, 일부의 마이크로미러 열만을 사용함으로써 1라인당 변조 속도가 빨라진다. 한편, 연속적으로 노광 헤드를 노광면에 대해서 상대 이동시키는 노광 방식의 경우에는, 부주사 방향의 요소를 전부 사용할 필요는 없다.
- [0362] 스캐너(162)에 의한 패턴 형성 재료(150)의 부주사가 종료되고, 센서(164)에서 패턴 형성 재료(150)의 후단이 검출되면, 스테이지(152)는 스테이지 구동 장치(304)에 의해, 가이드(158)를 따라 게이트(160)의 최상류측에 있는 원점으로 복귀하고, 다시, 가이드(158)를 따라 게이트(160)의 상류측에서 하류측으로 일정 속도로 이동된다.
- [0363] 예를 들면, 768세트의 마이크로미러 열 중, 384세트만 사용하는 경우에는, 768세트 전부 사용하는 경우와 비교하면 1라인당 2배 빠르게 변조시킬 수 있다. 또한, 768세트의 마이크로미러 열 중, 256세트만 사용하는 경우에는, 768세트 전부 사용하는 경우와 비교하면 1라인당 3배 빠르게 변조시킬 수 있다.
- [0364] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명의 패턴 형성 방법에 의하면, 주주사 방향으로 마이크로미러가 1,024개 배열된 마이크로미러 열이 부주사 방향으로 768세트 배열된 DMD를 구비하고 있지만, 컨트롤러에 의해 일부의 마이크로미러 열만이 구동되도록 제어함으로써, 전부의 마이크로미러 열을 구동하는 경우에 비해서, 1라인당 변조 속도가 빨라진다.
- [0365] 또한, DMD의 마이크로미러를 부분적으로 구동하는 예에 대해서 설명했지만, 소정 방향에 대응하는 방향의 길이가 상기 소정 방향과 교차하는 방향의 길이보다 긴 기관 상에 각각 제어 신호에 따라 반사면의 각도가 변경 가능한 다수의 마이크로미러가 2차원상으로 배열된 가늘고 긴 DMD를 사용해도, 반사면의 각도를 제어하는 마이크로미러의 개수가 적어지므로 마찬가지로 변조 속도를 빠르게 할 수 있다.
- [0366] 또한, 상기 노광의 방법으로서, 노광광과 상기 감광층을 상대적으로 이동하면서 행하는 것이 바람직하고, 이 경우, 상기 고속 변조와 병용하는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 단시간에 고속의 노광을 행할 수 있다.
- [0367] 그 밖에, 도 5에 나타내는 바와 같이, 스캐너(162)에 의한 X방향으로의 1회의 주사로 패턴 형성 재료(150)의 전면을 노광해도 좋고, 도 6a 및 6b에 나타내는 바와 같이, 스캐너(162)에 의해 패턴 형성 재료(150)를 X방향으로 주사한 후, 스캐너(162)를 Y방향으로 1스텝 이동하여, X방향으로 주사를 행한다는 바와 같이, 주사와 이동을 반복해서, 복수회의 주사로 패턴 형성 재료(150)의 전면을 노광하도록 해도 좋다. 또한, 이 예에서는 스캐너(162)는 18개의 노광 헤드(166)를 구비하고 있다. 또한, 노광 헤드는 상기 광조사 수단과 상기 광변조 수단을 적어도 갖는다.
- [0368] 상기 노광은 상기 감광층의 일부의 영역에 대해서 됴으로써 그 일부의 영역이 경화되고, 후술의 현상 공정에 있어서, 상기 경화시킨 일부의 영역 이외의 미경화 영역이 제거되어, 패턴이 형성된다.
- [0369] 다음에, 상기 광변조 수단을 포함하는 패턴 형성 장치의 일례에 대해서 도면을 참조하면서 설명한다.
- [0370] 상기 광변조 수단을 포함하는 패턴 형성 장치는 도 7에 나타내는 바와 같이, 시트상의 패턴 형성 재료(적층체)(150)를 표면에 흡착해서 유지하는 평판상의 스테이지(152)를 구비하고 있다.
- [0371] 4개의 다리부(154)에 지지된 두꺼운 판상의 설치대(156)의 상면에는 스테이지 이동 방향을 따라 연장된 2개 가이드(158)가 설치되어 있다. 스테이지(152)는 그 길이 방향이 스테이지 이동 방향을 향하도록 배치됨과 아울러, 가이드(158)에 의해 왕복 이동 가능하게 지지되어 있다. 또한, 상기 패턴 형성 장치에는 스테이지(152)를 가이드(158)를 따라 구동하기 위한 도시하지 않은 구동 장치를 갖고 있다.
- [0372] 설치대(156)의 중앙부에는 스테이지(152)의 이동 경로에 걸쳐지도록 그자상의 게이트(160)가 설치되어 있다. 그

자상의 게이트(160)의 단부 각각은 설치대(156)의 양측면에 고정되어 있다. 이 게이트(160)를 사이에 두고 한쪽의 측에는 스캐너(162)가 설치되고, 다른 쪽의 측에는 패턴 형성 재료(150)의 선단 및 후단을 검지하는 복수(예를 들면, 2개)의 검지 센서(164)가 설치되어 있다. 스캐너(162) 및 검지 센서(164)는 게이트(160)에 각각 부착되고, 스테이지(152)의 이동 경로의 상방에 고정 배치되어 있다. 또한, 스캐너(162) 및 검지 센서(164)는 이들을 제어하는 도시하지 않은 컨트롤러에 접속되어 있다.

- [0373] 스캐너(162)는 도 8 및 도 9b에 나타내는 바와 같이, m행 n열(예를 들면, 3행 5열)의 대략 매트릭스상으로 배열된 복수(예를 들면, 14개)의 노광 헤드(166)를 구비하고 있다. 이 예에서는 패턴 형성 재료(150)의 폭과의 관계에서 3행째에는 4개의 노광 헤드(166)를 배치했다. 또한, m행째의 n열째에 배열된 각각의 노광 헤드를 나타내는 경우는, 노광 헤드(166_{mn})로 표기한다.
- [0374] 노광 헤드(166)에 의한 노광 에어리어(168)는, 부주사 방향을 단변으로 하는 직사각형상이다. 따라서, 스테이지(152)의 이동에 따라, 패턴 형성 재료(150)에는 노광 헤드(166)마다 띠상의 노광 완료 영역(170)이 형성된다. 또한, m행째의 n열째에 배열된 각각의 노광 헤드에 의한 노광 에어리어를 나타내는 경우는, 노광 에어리어(168_{mn})로 표기한다.
- [0375] 또한, 도 9a 및 도 9b에 나타내는 바와 같이, 띠상의 노광 완료 영역(170)이 부주사 방향과 직교하는 방향으로 간극 없이 배열되도록, 라인상으로 배열된 각 행의 노광 헤드 각각은 배열 방향으로 소정 간격(노광 에어리어의 장변의 자연수배, 본 예에서는 2배) 변위시켜 배치되어 있다. 이 때문에, 1행째의 노광 에어리어(168₁₁)와 노광 에어리어(168₁₂) 사이의 노광할 수 없는 부분은 2행째의 노광 에어리어(168₂₁)와 3행째의 노광 에어리어(168₃₁)에 의해 노광할 수 있다.
- [0376] 노광 헤드(166₁₁~166_{mn}) 각각은 도 10 및 도 11에 나타내는 바와 같이, 입사된 광빔을 패턴 정보에 따라 상기 광변조 수단(각 요소마다 변조하는 공간 광변조 소자)으로서, 미국 텍사스 인스트루멘츠사제의 디지털 마이크로미러 디바이스(DMD)(50)를 구비하고 있다. DMD(50)는 데이터 처리부와 미러 구동 제어부를 구비한 상기 컨트롤러(302)(도 12 참조)에 접속되어 있다. 이 컨트롤러(302)의 데이터 처리부에서는 입력된 패턴 정보에 기초해서, 노광 헤드(166)마다 DMD(50)의 제어해야 하는 영역 내의 각 마이크로미러를 구동 제어하는 제어 신호를 생성한다. 또한, 제어해야 하는 영역에 대해서는 후술한다. 또한, 미러 구동 제어부에서는 패턴 정보 처리부에서 생성된 제어 신호에 기초해서, 노광 헤드(166)마다 DMD(50)의 각 마이크로미러의 반사면의 각도를 제어한다. 또한, 반사면의 각도의 제어에 대해서는 후술한다.
- [0377] DMD(50)의 광입사측에는 광섬유의 출사 단부(발광점)가 노광 에어리어(168)의 장변 방향과 대응하는 방향을 따라 일렬로 배열된 레이저 출사부를 구비한 섬유 어레이 광원(66), 섬유 어레이 광원(66)으로부터 출사된 레이저광을 보정해서 DMD 상에 집광시키는 렌즈계(67), 렌즈계(67)를 통과한 레이저광을 DMD(50)를 향해 반사하는 미러(69)가 이 순서로 배치되어 있다. 또한, 도 10에서는 렌즈계(67)를 개략적으로 나타내고 있다.
- [0378] 렌즈계(67)는 도 11에 상세하게 나타내는 바와 같이, 섬유 어레이 광원(66)으로부터 출사된 조명광로서의 레이저광(B)을 집광하는 집광 렌즈(71), 집광 렌즈(71)를 통과한 광의 광로에 삽입된 로드상 옴피컬 인테그레이터(이하, 로드 인테그레이터라고 함)(72), 및 로드 인테그레이터(72)의 전방 측 미러(69)측에 배치된 결상 렌즈(74)로부터 구성되어 있다. 집광 렌즈(71), 로드 인테그레이터(72) 및 결상 렌즈(74)는 섬유 어레이 광원(66)으로부터 출사된 레이저광을 평행광에 가깝고 또한 빔 단면 내 강도가 균일화된 광속으로서 DMD(50)에 입사된다. 이 로드 인테그레이터(72)의 형상이나 작용에 대해서는 나중에 상세하게 설명한다.
- [0379] 렌즈계(67)로부터 출사된 레이저광(B)은 미러(69)에서 반사되고, TIR(전반사) 프리즘(70)을 통해 DMD(50)에 조사된다. 또한, 도 10에서는 이 TIR 프리즘(70)은 생략되어 있다.
- [0380] 또한, DMD(50)의 광반사측에는 DMD(50)에서 반사된 레이저광(B)을 패턴 형성 재료(150) 상에 결상하는 결상 광학계(51)가 배치되어 있다. 이 결상 광학계(51)는 도 10에서는 개략적으로 나타내고 있지만, 도 11에 상세한 것을 나타내는 바와 같이, 렌즈계(52, 54)로 이루어지는 제 1 결상 광학계와, 렌즈계(57, 58)로 이루어지는 제 2 결상 광학계와, 이들 결상 광학계 사이에 삽입된 마이크로렌즈 어레이(55)와, 어퍼쳐 어레이(59)로 구성되어 있다.
- [0381] 마이크로렌즈 어레이(55)는 DMD(50)의 각 요소에 대응하는 다수의 마이크로렌즈(55a)가 2차원상으로 배열되어 이루어지는 것이다. 본 예에서는 후술하는 바와 같이 DMD(50)의 1024개×768열의 마이크로미러 중 1024개×256열만이 구동되므로, 그것에 대응시켜서 마이크로렌즈(55a)는 1024개×256열 배치되어 있다. 또한 마이크로렌즈

(55a)의 배치 피치는 세로 방향, 가로 방향 모두 41 μ m이다. 이 마이크로렌즈(55a)는 일례로서 초점 거리가 0.19 mm, NA(개구수)가 0.11이며, 광학 유리 BK7로 형성되어 있다. 또한 마이크로렌즈(55a)의 형상에 대해서는 나중에 상세하게 설명한다. 그리고, 각 마이크로렌즈(55a)의 위치에 있어서의 레이저광(B)의 빔 직경은 41 μ m이다.

[0382] 또한, 어퍼쳐 어레이(59)는 마이크로렌즈 어레이(55)의 각 마이크로렌즈(55a)에 대응하는 다수의 어퍼쳐(개구)(59a)가 형성되어 이루어지는 것이다. 어퍼쳐(59a)의 직경은 예를 들면, 10 μ m이다.

[0383] 상기 제 1 결상 광학계는 DMD(50)에 의한 상을 3배로 확대해서 마이크로렌즈 어레이(55) 상에 결상한다. 그리고, 상기 제 2 결상 광학계는 마이크로렌즈 어레이(55)를 거친 상을 1.6배로 확대해서 패턴 형성 재료(150) 상에 결상, 투영한다. 따라서 전체적으로는 DMD(50)에 의한 상이 4.8배로 확대되어 패턴 형성 재료(150) 상에 결상, 투영되게 된다.

[0384] 또한, 상기 제 2 결상 광학계와 패턴 형성 재료(150) 사이에 프리즘 페어(73)가 배치되고, 이 프리즘 페어(73)를 도 11 중에서 상하 방향으로 이동시킴으로써, 패턴 형성 재료(150) 상에 있어서의 상의 포커스를 조절 가능하게 되어 있다. 또한 동 도면 중에 있어서, 패턴 형성 재료(150)는 화살표 F방향으로 부주사 이송된다.

[0385] 상기 묘소부로서는 상기 광조사 수단으로부터의 광을 수광하여 출사시킬 수 있는 한, 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있지만, 예를 들면, 본 발명의 패턴 형성 방법에 의해 형성되는 패턴이 화상 패턴인 경우에는 화소이며, 상기 광변조 수단이 DMD를 포함하는 경우에는 마이크로미러이다.

[0386] 상기 광변조 소자가 갖는 묘소부의 수(상기 n)로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있다.

[0387] 상기 광변조 소자에 있어서의 묘소부의 배열로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있지만, 예를 들면, 2차원상으로 배열되어 있는 것이 바람직하고, 격자상으로 배열되어 있는 것이 보다 바람직하다.

[0388] <광조사 수단>

[0389] 상기 광조사 수단으로서 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있고, 예를 들면, (초)고압 수은등, 크세논등, 카본 아크등, 할로겐 램프, 복사기용 등의 형광관, LED, 반도체 레이저 등의 공지 광원, 또는 2이상의 광을 합성해서 조사할 수 있는 수단을 들 수 있고, 이들 중에서도 2이상의 광을 합성해서 조사할 수 있는 수단이 바람직하다.

[0390] 상기 광조사 수단으로부터 조사되는 광으로서, 예를 들면, 지지체를 통해 광조사를 행하는 경우에는 상기 지지체를 투과하고, 또한 사용되는 광증합 개시제나 증감제를 활성화하는 전자파, 자외로부터 가시광선, 전자선, X선, 레이저광 등을 예로 들 수 있고, 이들 중에서도 레이저광이 바람직하고, 2이상의 광을 합성한 레이저(이하, 「합과 레이저」라고 칭하는 일이 있다)가 보다 바람직하다. 또한 지지체를 박리하고 나서 광조사를 행하는 경우라도, 동일한 광을 사용할 수 있다.

[0391] 상기 자외로부터 가시광선의 파장으로서는 예를 들면, 300~1500nm가 바람직하고, 320~800nm가 보다 바람직하고, 330nm~650nm가 특히 바람직하다.

[0392] 상기 레이저광의 파장으로서는 예를 들면, 200~1500nm가 바람직하고, 300~800nm가 보다 바람직하고, 330nm~500nm가 더욱 바람직하고, 400nm~450nm가 특히 바람직하다.

[0393] 상기 합과 레이저를 조사할 수 있는 수단으로서는 예를 들면, 복수의 레이저와, 멀티모드 광섬유와, 상기 복수의 레이저로부터 각각 조사된 레이저광을 집광해서 상기 멀티모드 광섬유에 결합시키는 집합 광학계를 갖는 수단이 바람직하다.

[0394] 이하, 상기 합과 레이저를 조사할 수 있는 수단(섬유 어레이 광원)에 대해서 도를 참조하면서 설명한다.

[0395] 섬유 어레이 광원(66)은 도 27a에 나타내는 바와 같이, 복수(예를 들면, 14개)의 레이저 모듈(64)을 구비하고 있고, 각 레이저 모듈(64)에는 멀티모드 광섬유(30)의 일단이 결합되어 있다. 멀티모드 광섬유(30)의 타단에는 코어 직경이 멀티모드 광섬유(30)와 동일하며 또한 클래드 직경이 멀티모드 광섬유(30)보다 작은 광섬유(31)가 결합되어 있다. 도 27b에 상세하게 나타내는 바와 같이, 멀티모드 광섬유(31)의 광섬유(30)와 반대측의 단부는 부주사 방향과 직교하는 주주사 방향을 따라 7개 배열되고, 그것이 2열로 배열되어 레이저 출사부(68)가 구성되어 있다.

[0396] 멀티모드 광섬유(31)의 단부로 구성되는 레이저 출사부(68)는 도 27b에 나타내는 바와 같이, 표면이 평탄한 2장

의 지지판(65)에 끼워 넣어서 고정되어 있다. 또한, 멀티모드 광섬유(31)의 광출사 단면에는 그 보호를 위해서, 유리 등의 투명한 보호판이 배치되는 것이 바람직하다. 멀티모드 광섬유(31)의 광출사 단면은 광밀도가 높기 때문에 집진되기 쉬워 열화되기 쉽지만, 상술한 바와 같은 보호판을 배치함으로써, 단면으로의 진에의 부착을 방지하고, 또한 열화를 지연시킬 수 있다.

[0397] 이 예에서는 클래드 직경이 작은 광섬유(31)의 출사단을 간극 없이 1열로 배열하기 때문에, 클래드 직경이 큰 부분에서 인접하는 2개의 멀티모드 광섬유(30) 사이에 멀티모드 광섬유(30)를 겹쳐 쌓고, 겹쳐 쌓인 멀티모드 광섬유(30)에 결합된 광섬유(31)의 출사단이 클래드 직경이 큰 부분에서 인접하는 2개의 멀티모드 광섬유(30)에 결합된 광섬유(31)의 2개의 출사단 사이에 끼워지도록 배열되어 있다.

[0398] 이러한 광섬유는 예를 들면, 도 28에 나타내는 바와 같이, 클래드 직경이 큰 멀티모드 광섬유(30)의 레이저광 출사측의 선단 부분에 길이 1~30cm의 클래드 직경이 작은 광섬유(31)를 동축적으로 결합시킴으로써 얻을 수 있다. 2개의 광섬유는 광섬유(31)의 입사 단면이 멀티모드 광섬유(30)의 출사 단면에 양 광섬유의 중심축이 일치하도록 융착되어 결합되어 있다. 상술한 바와 같이, 광섬유(31)의 코어(31a)의 직경은 멀티모드 광섬유(30)의 코어(30a)의 직경과 동일한 크기이다.

[0399] 또한, 길이가 짧고 클래드 직경이 큰 광섬유에 클래드 직경이 작은 광섬유를 융착시킨 단축 광섬유를 페룰이나 광 커넥터 등을 통해 멀티모드 광섬유(30)의 출사단에 결합시켜도 좋다. 커넥터 등을 사용해서 착탈 가능하게 결합시킴으로써, 클래드 직경이 작은 광섬유가 파손된 경우 등에 선단 부분의 교환이 용이해져, 노광 헤드의 유지 보수에 필요로 하는 비용을 저감시킬 수 있다. 또한, 이하에서는 광섬유(31)를 멀티모드 광섬유(30)의 출사단부라고 칭하는 경우가 있다.

[0400] 멀티모드 광섬유(30) 및 광섬유(31)로서는 스텝 인덱스형 광섬유, 그레이티드 인덱스형 광섬유, 및 복합형 광섬유 중 어느 것이어도 좋다. 예를 들면, 미츠비시덴센코교 가부시킴이가이사제의 스텝 인덱스형 광섬유를 사용할 수 있다. 본 실시형태에서는 멀티모드 광섬유(30) 및 광섬유(31)는 스텝 인덱스형 광섬유이며, 멀티모드 광섬유(30)는 클래드 직경=125 μ m, 코어 직경=50 μ m, NA=0.2, 입사 단면 코트의 투과율=99.5% 이상이며, 광섬유(31)는 클래드 직경=60 μ m, 코어 직경=50 μ m, NA=0.2이다.

[0401] 일반적으로 적외 영역의 레이저광에서는 광섬유의 클래드 직경을 작게 하면 전파 손실이 증가한다. 이 때문에, 레이저광의 파장 대역에 따라 바람직한 클래드 직경이 결정되어 있다. 그러나, 파장이 짧을수록 전파 손실은 적어지고, GaN계 반도체 레이저로부터 출사된 파장 405nm의 레이저광에서는 클래드의 두께 {(클래드 직경-코어 직경)/2}를 800nm의 파장 대역의 적외광을 전파시키는 경우의 1/2정도, 통신용의 1.5 μ m의 파장 대역의 적외광을 전파시키는 경우의 약 1/4로 해도, 전파 손실은 거의 증가하지 않는다. 따라서, 클래드 직경을 60 μ m로 작게 할 수 있다.

[0402] 단, 광섬유(31)의 클래드 직경은 60 μ m에는 한정되지 않는다. 종래의 섬유 어레이 광원에 사용되고 있는 광섬유의 클래드 직경은 125 μ m이지만, 클래드 직경이 작아질수록 초점 심도가 보다 깊어지므로, 멀티모드 광섬유의 클래드 직경은 80 μ m 이하가 바람직하고, 60 μ m 이하가 보다 바람직하고, 40 μ m 이하가 더욱 바람직하다. 한편, 코어 직경은 3~4 μ m 이상 필요하다는 점에서, 광섬유(31)의 클래드 직경은 10 μ m 이상이 바람직하다.

[0403] 레이저 모듈(64)은 도 29에 나타내는 합과 레이저 광원(섬유 어레이 광원)에 의해 구성되어 있다. 이 합과 레이저 광원은 히트 블록(10) 상에 배열 고정된 복수(예를 들면, 7개)의 칩상의 횡멀티모드 또는 싱글모드의 GaN계 반도체 레이저(LD1, LD2, LD3, LD4, LD5, LD6, 및 LD7)와, GaN계 반도체 레이저(LD1-LD7) 각각에 대응해서 설치된 콜리메이터 렌즈(11, 12, 13, 14, 15, 16, 및 17)와, 1개의 집광 렌즈(20)와, 1개의 멀티모드 광섬유(30)로 구성되어 있다. 또한, 반도체 레이저의 개수는 7개에는 한정되지 않는다. 예를 들면, 클래드 직경=60 μ m, 코어 직경=50 μ m, NA=0.2의 멀티모드 광섬유에는 20개의 반도체 레이저광을 입사하는 것이 가능하며, 노광 헤드의 필요 광량을 실현하고, 또한 광섬유 개수를 보다 감소시킬 수 있다.

[0404] GaN계 반도체 레이저(LD1-LD7)는 발진 파장이 대체로 공통(예를 들면, 405nm)이며, 최대 출력도 대체로 공통(예를 들면, 멀티모드 레이저에서는 100mW, 싱글모드 레이저에서는 30mW)이다. 또한, GaN계 반도체 레이저(LD1-LD7)로서는 350nm~450nm의 파장 범위에서, 상기의 405nm 이외의 발진 파장을 구비하는 레이저를 사용해도 좋다.

[0405] 상기 합과 레이저 광원은 도 30 및 도 31에 나타내는 바와 같이, 다른 광학 요소와 함께, 상방이 개구된 상자상의 패키지(40) 내에 수납되어 있다. 패키지(40)는 그 개구를 폐쇄하도록 제작된 패키지 덮개(41)를 구비하고 있고, 탈기 처리 후에 밀봉 가스를 도입하여, 패키지(40)의 개구를 패키지 덮개(41)로 폐쇄함으로써, 패키지(40)

와 패키지 덮개(41)에 의해 형성되는 폐쇄 공간(밀봉 공간) 내에 상기 합과 레이저 광원이 기밀 밀봉되어 있다.

- [0406] 패키지(40)의 저면에는 베이스판(42)이 고정되어 있고, 이 베이스판(42)의 상면에는 상기 히트 블록(10)과, 집광 렌즈(20)를 유지하는 집광 렌즈 홀더(45)와, 멀티모드 광섬유(30)의 입사 단부를 유지하는 섬유 홀더(46)가 부착되어 있다. 멀티모드 광섬유(30)의 출사 단부는 패키지(40)의 벽면에 형성된 개구로부터 패키지 외측으로 인출되어 있다.
- [0407] 또한, 히트 블록(10)의 측면에는 콜리메이터 렌즈 홀더(44)가 부착되어 있어, 콜리메이터 렌즈(11~17)가 유지되어 있다. 패키지(40)의 가로 벽면에는 개구가 형성되어, 이 개구를 통해 GaN계 반도체 레이저(LD1~LD7)에 구동 전류를 공급하는 배선(47)이 패키지 외측으로 인출되어 있다.
- [0408] 또한, 도 31에 있어서는, 도면의 번잡화를 피하기 위해서 복수의 GaN계 반도체 레이저 중 GaN계 반도체 레이저(LD7)에만 번호를 붙이고, 복수의 콜리메이터 렌즈 중 콜리메이터 렌즈(17)에만 번호를 붙이고 있다.
- [0409] 도 32는 상기 콜리메이터 렌즈(11~17)의 부착 부분의 정면 형상을 나타내는 것이다. 콜리메이터 렌즈(11~17) 각각은 비구면을 구비한 원형 렌즈의 광축을 포함하는 영역을 평행한 평면에서 가늘고 길게 잘라낸 형상으로 형성되어 있다. 이 가늘고 긴 형상의 콜리메이터 렌즈는 예를 들면, 수지 또는 광학 유리를 몰드 성형함으로써 형성할 수 있다. 콜리메이터 렌즈(11~17)는 길이 방향이 GaN계 반도체 레이저(LD1~LD7)의 발광점의 배열 방향(도 32의 좌우 방향)과 직교하도록 상기 발광점의 배열 방향으로 밀집 배치되어 있다.
- [0410] 한편, GaN계 반도체 레이저(LD1~LD7)로서는 발광 폭이 2 μ m인 활성층을 구비하고, 활성층과 평행한 방향, 직각인 방향의 확산각도가 각각 예를 들면 10°, 30°의 상태로 각각 레이저광(B1~B7)을 발생시키는 레이저가 사용되고 있다. 이들 GaN계 반도체 레이저(LD1~LD7)는 활성층과 평행한 방향으로 발광점이 1열로 배열되도록 배치되어 있다.
- [0411] 따라서, 각 발광점으로부터 발생한 레이저광(B1~B7)은 상술한 바와 같이 가늘고 긴 형상의 각 콜리메이터 렌즈(11~17)에 대해서 확산 각도가 큰 방향이 길이 방향과 일치하고, 확산 각도가 작은 방향이 폭 방향(길이 방향과 직교하는 방향)과 일치하는 상태로 입사되게 된다. 즉, 각 콜리메이터 렌즈(11~17)의 폭이 1.1mm, 길이가 4.6mm이며, 이들에 입사되는 레이저광(B1~B7)의 수평 방향, 수직 방향의 빔 직경은 각각 0.9mm, 2.6mm이다. 또한, 콜리메이터 렌즈(11~17) 각각은 초점 거리 $f_1=3$ mm, NA=0.6, 렌즈 배치 피치=1.25mm이다.
- [0412] 집광 렌즈(20)는 비구면을 구비한 원형 렌즈의 광축을 포함하는 영역을 평행한 평면에서 가늘고 길게 잘라내어, 콜리메이터 렌즈(11~17)의 배열 방향, 즉 수평 방향으로 길고, 그것과 직각인 방향으로 짧은 형상으로 형성되어 있다. 이 집광 렌즈(20)는 초점 거리 $f_2=23$ mm, NA=0.2이다. 이 집광 렌즈(20)도 예를 들면, 수지 또는 광학 유리를 몰드 성형함으로써 형성된다.
- [0413] 또한, DMD를 조명하는 광조사 수단에 합과 레이저 광원의 광섬유의 출사 단부를 어레이상으로 배열한 고휘도의 섬유 어레이 광원을 사용하고 있으므로, 고출력이며 또한 깊은 초점 심도를 구비한 패턴 형성 장치를 실현할 수 있다. 또한, 각 섬유 어레이 광원의 출력이 커짐으로써, 원하는 출력을 얻기 위해서 필요한 섬유 어레이 광원수가 적어져, 패턴 형성 장치의 저비용화가 피해진다.
- [0414] 또한, 광섬유의 출사단의 클래드 직경을 입사단의 클래드 직경보다 작게 하고 있으므로, 발광부 직경이 보다 작아져, 섬유 어레이 광원의 고휘도화가 피해진다. 이것에 의해, 보다 깊은 초점 심도를 구비한 패턴 형성 장치를 실현할 수 있다. 예를 들면, 빔 직경 1 μ m 이하, 해상도 0.1 μ m 이하의 초고해상도 노광인 경우에도 깊은 초점 심도를 얻을 수 있고, 고속이고 또한 고세밀한 노광이 가능해진다. 따라서, 고해상도가 필요로 되는 박막 트랜지스터(TFT)의 노광 공정에 바람직하다.
- [0415] 또한, 상기 광조사 수단으로서의 상기 합과 레이저 광원을 복수 구비한 섬유 어레이 광원에 한정되지 않고, 예를 들면, 1개의 발광점을 갖는 단일의 반도체 레이저로부터 입사된 레이저광을 출사시키는 1개의 광섬유를 구비한 섬유 광원을 어레이화한 섬유 어레이 광원을 사용할 수 있다.
- [0416] 또한, 복수의 발광점을 구비한 광조사 수단으로서의 예를 들면, 도 33에 나타내는 바와 같이, 히트 블록(100)상에 복수(예를 들면, 7개)의 칩상의 반도체 레이저(LD1~LD7)를 배열한 레이저 어레이를 사용할 수 있다. 또한, 도 34a에 나타내는, 복수(예를 들면, 5개)의 발광점(110a)이 소정 방향으로 배열된 칩상의 멀티 캐비티 레이저(110)가 알려져 있다. 멀티 캐비티 레이저(110)는 칩상의 반도체 레이저를 배열하는 경우와 비교해서, 발광점을 위치 정밀도 좋게 배열할 수 있으므로, 각 발광점으로부터 출사되는 레이저광을 합과하기 쉽다. 단, 발광점이 많아지면 레이저 제조시에 멀티 캐비티 레이저(110)에 휘어짐이 발생하기 쉬워지기 때문에, 발광점(110a)의 개

수는 5개 이하로 하는 것이 바람직하다.

- [0417] 상기 광조사 수단으로서 이 멀티 캐비티 레이저(110)나, 도 34b에 나타내는 바와 같이, 히트 블록(100) 상에 복수의 멀티 캐비티 레이저(110)가 각 칩의 발광점(110a)의 배열 방향과 동일한 방향으로 배열된 멀티 캐비티 레이저 어레이를 레이저 광원으로 사용될 수 있다.
- [0418] 또한, 합과 레이저 광원은 복수의 칩상의 반도체 레이저로부터 출사된 레이저광을 합과하는 것에는 한정되지 않는다. 예를 들면, 도 21에 나타내는 바와 같이, 복수(예를 들면, 3개)의 발광점(110a)을 갖는 칩상의 멀티 캐비티 레이저(110)를 구비한 합과 레이저 광원을 사용할 수 있다. 이 합과 레이저 광원은 멀티 캐비티 레이저(110)와, 1개의 멀티모드 광섬유(130)와, 집광 렌즈(120)를 구비하여 구성되어 있다. 멀티 캐비티 레이저(110)는 예를 들면, 발진 파장이 405nm인 GaN계 레이저 다이오드로 구성될 수 있다.
- [0419] 상기 구성에서는 멀티 캐비티 레이저(110)의 복수의 발광점(110a) 각각으로부터 출사된 레이저광(B) 각각은 집광 렌즈(120)에 의해 집광되어, 멀티모드 광섬유(130)의 코어(130a)에 입사된다. 코어(130a)에 입사된 레이저광은 광섬유 내에 전파되고, 1개로 합과되어 출사된다.
- [0420] 멀티 캐비티 레이저(110)의 복수의 발광점(110a)을 상기 멀티모드 광섬유(130)의 코어 직경과 대략 동일한 폭 내에 병렬합과 아울러, 집광 렌즈(120)로서, 멀티모드 광섬유(130)의 코어 직경과 대략 동일한 초점 거리의 볼록 렌즈나, 멀티 캐비티 레이저(110)로부터의 출사 빔을 그 활성층에 수직인 면 내에서만 콜리메이트하는 로드 렌즈를 사용함으로써, 레이저광(B)의 멀티모드 광섬유(130)로의 결합 효율을 높일 수 있다.
- [0421] 또한, 도 35에 나타내는 바와 같이, 복수(예를 들면, 3개)의 발광점을 구비한 멀티 캐비티 레이저(110)를 사용해서, 히트 블록(111) 상에 복수(예를 들면, 9개)의 멀티 캐비티 레이저(110)가 서로 등간격으로 배열된 레이저 어레이(140)를 구비한 합과 레이저 광원을 사용할 수 있다. 복수의 멀티 캐비티 레이저(110)는 각 칩의 발광점(110a)의 배열 방향과 동일한 방향으로 배열되어 고정되어 있다.
- [0422] 이 합과 레이저 광원은 레이저 어레이(140)와, 각 멀티 캐비티 레이저(110)에 대응시켜 배치한 복수의 렌즈 어레이(114)와, 레이저 어레이(140)와 복수의 렌즈 어레이(114) 사이에 배치된 1개의 로드 렌즈(113)와, 1개의 멀티모드 광섬유(130)와, 집광 렌즈(120)를 구비해서 구성되어 있다. 렌즈 어레이(114)는 멀티 캐비티 레이저(110)의 발광점에 대응한 복수의 마이크로렌즈를 구비하고 있다.
- [0423] 상기의 구성에서는 복수의 멀티 캐비티 레이저(110)의 복수의 발광점(10a) 각각으로부터 출사된 레이저광(B) 각각은 로드 렌즈(113)에 의해 소정 방향으로 집광된 후, 렌즈 어레이(114)의 각 마이크로렌즈에 의해 평행광화된다. 평행광화된 레이저광(L)은 집광 렌즈(120)에 의해 집광되어, 멀티모드 광섬유(130)의 코어(130a)에 입사된다. 코어(130a)에 입사된 레이저광은 광섬유 내에 전파되고, 1개로 합과되어 출사된다.
- [0424] 또한 다른 합과 레이저 광원의 예를 나타낸다. 이 합과 레이저 광원은 도 36a 및 도 36b에 나타내는 바와 같이, 대략 직사각형상의 히트 블록(180) 상에 광축 방향의 단면이 L자상인 히트 블록(182)이 탑재되고, 2개의 히트 블록 사이에 수납 공간이 형성되어 있다. L자상의 히트 블록(182)의 상면에는 복수의 발광점(예를 들면, 5개)이 어레이상으로 배열된 복수(예를 들면, 2개)의 멀티 캐비티 레이저(110)가 각 칩의 발광점(110a)의 배열 방향과 동일한 방향으로 등간격으로 배열되어 고정되어 있다.
- [0425] 대략 직사각형상의 히트 블록(180)에는 오목부가 형성되어 있고, 히트 블록(180)의 공간측 상면에는 복수의 발광점(예를 들면, 5개)이 어레이상으로 배열된 복수(예를 들면, 2개)의 멀티 캐비티 레이저(110)가 그 발광점이 히트 블록(182)의 상면에 배치된 레이저 칩의 발광점과 동일한 면적 상에 위치하도록 배치되어 있다.
- [0426] 멀티 캐비티 레이저(110)의 레이저광 출사측에는 각 칩의 발광점(110a)에 대응해서 콜리메이터 렌즈가 배열된 콜리메이터 렌즈 어레이(184)가 배치되어 있다. 콜리메이터 렌즈 어레이(184)는 각 콜리메이터 렌즈의 길이 방향과 레이저광의 확산각이 큰 방향(빠른축 방향)이 일치하고, 각 콜리메이터 렌즈의 폭 방향이 확산각이 작은 방향(느린축 방향)과 일치하도록 배치되어 있다. 이와 같이, 콜리메이터 렌즈를 어레이화하여 일체화함으로써, 레이저광의 공간 이용 효율이 향상되어 합과 레이저 광원의 고효율화가 피해짐과 아울러, 부품점수가 감소하여 저비용화할 수 있다.
- [0427] 또한, 콜리메이터 렌즈 어레이(184)의 레이저광 출사측에는 1개의 멀티모드 광섬유(130)와, 이 멀티모드 광섬유(130)의 입사단에 레이저광을 집광해서 결합시키는 집광 렌즈(120)가 배치되어 있다.
- [0428] 상기 구성에서는 레이저 블록(180, 182) 상에 배치된 복수의 멀티 캐비티 레이저(110)의 복수의 발광점(10a) 각각으로부터 출사된 레이저광(B) 각각은 콜리메이터 렌즈 어레이(184)에 의해 평행광화되고, 집광 렌즈(120)에

의해 집광되어, 멀티모드 광섬유(130)의 코어(130a)에 입사된다. 코어(130a)에 입사된 레이저광은 광섬유 내에 전파되고, 1개로 합과되어 출사된다.

- [0429] 상기 합과 레이저 광원은 상기한 바와 같이, 멀티 캐비티 레이저의 다단 배치와 콜리메이터 렌즈의 어레이화에 의해, 특히 고출력화를 꾀할 수 있다. 이 합과 레이저 광원을 사용함으로써, 보다 고휘도인 섬유 어레이 광원이거나 번들 섬유 광원을 구성할 수 있으므로, 본 발명의 패턴 형성 장치의 레이저 광원을 구성하는 섬유 광원으로서 특히 바람직하다.
- [0430] 또한, 상기 각 합과 레이저 광원을 케이싱 내에 수납하고, 멀티모드 광섬유(130)의 출사 단부를 그 케이싱으로부터 인출한 레이저 모듈을 구성할 수 있다.
- [0431] 또한, 합과 레이저 광원의 멀티모드 광섬유의 출사단에 코어 직경이 멀티모드 광섬유와 동일하며 또한 클래드 직경이 멀티모드 광섬유보다 작은 다른 광섬유를 결합해서 섬유 어레이 광원의 고휘도화를 꾀하는 예에 대해서 설명했지만, 예를 들면, 클래드 직경이 125 μm , 80 μm , 60 μm 등인 멀티모드 광섬유를 출사단에 다른 광섬유를 결합시키지 않고 사용해도 좋다.
- [0432] 여기에서, 본 발명의 상기 패턴 형성 방법에 대해서 더 설명한다.
- [0433] 스캐너(162)의 각 노광 헤드(166)에 있어서, 섬유 어레이 광원(66)의 합과 레이저 광원을 구성하는 GaN계 반도체 레이저(LD1-LD7) 각각으로부터 발산광 상태로 출사된 레이저광(B1, B2, B3, B4, B5, B6, 및 B7) 각각은 대응하는 콜리메이터 렌즈(11-17)에 의해 평행광화된다. 평행광화된 레이저광(B1-B7)은 집광 렌즈(20)에 의해 집광되어, 멀티모드 광섬유(30)의 코어(30a)의 입사 단면에 수속된다.
- [0434] 본 예에서는 콜리메이터 렌즈(11-17) 및 집광 렌즈(20)에 의해 집광 광학계가 구성되고, 그 집광 광학계와 멀티모드 광섬유(30)에 의해 합과 광학계가 구성되어 있다. 즉, 집광 렌즈(20)에 의해 상술한 바와 같이 집광된 레이저광(B1-B7)이 이 멀티모드 광섬유(30)의 코어(30a)에 입사되어 광섬유 내에 전파되고, 1개의 레이저광(B)에 합과되어 멀티모드 광섬유(30)의 출사 단부에 결합된 광섬유(31)로부터 출사된다.
- [0435] 각 레이저 모듈에 있어서, 레이저광(B1-B7)의 멀티모드 광섬유(30)로의 결합 효율이 0.85이며, GaN계 반도체 레이저(LD1-LD7)의 각 출력이 30mW인 경우에는, 어레이상으로 배열된 광섬유(31) 각각에 대해서 출력 180mW(=30mW \times 0.85 \times 7)의 합과 레이저광(B)을 얻을 수 있다. 따라서, 6개의 광섬유(31)가 어레이상으로 배열된 레이저 출사부(68)에서의 출력은 약 1W(=180mW \times 6)이다.
- [0436] 섬유 어레이 광원(66)의 레이저 출사부(68)에는 이와 같이 고휘도의 발광점이 주주사 방향을 따라 일렬로 배열되어 있다. 단일의 반도체 레이저로부터의 레이저광을 1개의 광섬유에 결합시키는 종래의 섬유 광원은 저출력이기 때문에, 다수열 배열하지 않으면 원하는 출력을 얻을 수 없었지만, 상기 합과 레이저 광원은 고출력이기 때문에, 소수열, 예를 들면 1열이라도 원하는 출력을 얻을 수 있다.
- [0437] 예를 들면, 반도체 레이저와 광섬유를 1대 1로 결합시킨 종래의 섬유 광원에서는 통상, 반도체 레이저로서는 출력 30mW(밀리와트) 정도의 레이저가 사용되고, 광섬유로서는 코어 직경 50 μm , 클래드 직경 125 μm , NA(개구수) 0.2의 멀티모드 광섬유가 사용되고 있으므로, 약 1W(와트)의 출력을 얻고자 하면 멀티모드 광섬유를 48개(8 \times 6) 묶지 않으면 안되고, 발광 영역의 면적은 0.62mm²(0.675mm \times 0.925mm)이기 때문에, 레이저 출사부(68)에서의 휘도는 1.6 \times 10⁶(W/m²), 광섬유 1개당 휘도는 3.2 \times 10⁶(W/m²)이다.
- [0438] 이것에 대해서, 상기 광조사 수단이 합과 레이저를 조사할 수 있는 수단인 경우에는 멀티모드 광섬유 6개로 약 1W의 출력을 얻을 수 있고, 레이저 출사부(68)에서의 발광 영역의 면적은 0.0081mm²(0.325mm \times 0.025mm)이기 때문에, 레이저 출사부(68)에서의 휘도는 123 \times 10⁶(W/m²)로 되어, 종래에 비해서 약 80배의 고휘도화를 꾀할 수 있다. 또한, 광섬유 1개당 휘도는 90 \times 10⁶(W/m²)이며, 종래에 비해서 약 28배의 고휘도화를 꾀할 수 있다.
- [0439] 여기에서, 도 37a 및 도 37b를 참조해서, 종래의 노광 헤드와 본 실시형태의 노광 헤드의 초점 심도의 차이에 대해서 설명한다. 종래의 노광 헤드의 번들상 섬유 광원의 발광 영역의 부주사 방향의 직경은 0.675mm이며, 노광 헤드의 섬유 어레이 광원의 발광 영역의 부주사 방향의 직경은 0.025mm이다. 도 37a에 나타내는 바와 같이, 종래의 노광 헤드에서는 광조사 수단(번들상 섬유 광원)(1)의 발광 영역이 크므로, DMD(3)로 입사되는 광속의 각도가 커지고, 결과적으로 주사면(5)으로 입사되는 광속의 각도가 커진다. 이 때문에, 집광 방향(포커스 방향의 어긋남)에 대해서 빔 직경이 커지기 쉽다.
- [0440] 한편, 도 37b에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 패턴 형성 장치에 있어서의 노광 헤드에서는 섬유 어레이 광원

(66)의 발광 영역의 부주사 방향의 직경이 작으므로, 렌즈계(67)를 통과해서 DMD(50)에 입사되는 광속의 각도가 작아지고, 결과적으로 주사면(56)으로 입사되는 광속의 각도가 작아진다. 즉, 초점 심도가 깊어진다. 이 예에서는 발광 영역의 부주사 방향의 직경은 종래의 약 30배로 되어 있고, 대략 회절 한계에 상당하는 초점 심도를 얻을 수 있다. 따라서, 미소 스폿의 노광에 바람직하다. 이 초점 심도에의 효과는 노광 헤드의 필요 광량이 클수록 현저하여 유효하다. 이 예에서는 노광면에 투영된 1묘소 사이즈는 $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ 이다. 또한, DMD는 반사형의 공간 광변조 소자이지만, 도 37a 및 도 37b는 광학적인 관계를 설명하기 위해서 전개도로 했다.

- [0441] 노광 패턴에 따른 패턴 정보가 DMD(50)에 접속된 도시하지 않은 컨트롤러에 입력되어, 컨트롤러 내의 프레임 메모리에 일단 기억된다. 이 패턴 정보는 화상을 구성하는 각 묘소의 농도를 2가(도트의 기록의 유무)로 나타낸 데이터이다.
- [0442] 패턴 형성 재료(150)를 표면에 흡착한 스테이지(152)는 도시하지 않은 구동 장치에 의해, 가이드(158)를 따라 게이트(160)의 상류측에서 하류측으로 일정 속도로 이동된다. 스테이지(152)가 게이트(160) 아래를 통과할 때에, 게이트(160)에 부착된 검지 센서(164)에 의해 패턴 형성 재료(150)의 선단이 검출되면, 프레임 메모리에 기억된 패턴 정보가 복수 라인 만큼씩 순차 판독되고, 데이터 처리부에서 판독된 패턴 정보에 기초해서 각 노광 헤드(166)마다 제어 신호가 생성된다. 그리고, 미리 구동 제어부에 의해, 생성된 제어 신호에 기초해서 노광 헤드(166)마다 DMD(50)의 마이크로미러 각각이 온 오프 제어된다.
- [0443] 섬유 어레이 광원(66)으로부터 DMD(50)에 레이저광이 조사되면, DMD(50)의 마이크로미러가 온 상태일 때에 반사된 레이저광은 렌즈계(54, 58)에 의해 패턴 형성 재료(150)의 피노광면(56) 상에 결상된다. 이렇게 해서, 섬유 어레이 광원(66)으로부터 출사된 레이저광이 묘소마다 온 오프되고, 패턴 형성 재료(150)가 DMD(50)의 사용 묘소수와 대략 동수의 묘소 단위[노광 에어리어(168)]로 노광된다. 또한, 패턴 형성 재료(150)가 스테이지(152)와 함께 일정 속도로 이동됨으로써, 패턴 형성 재료(150)가 스캐너(162)에 의해 스테이지 이동 방향과 반대 방향으로 부주사되어, 노광 헤드(166)마다 피상의 노광 완료 영역(170)이 형성된다.
- [0444] <마이크로렌즈 어레이>
- [0445] 상기 노광은 상기 변조시킨 광을 마이크로렌즈 어레이를 통과시켜 행하는 것이 바람직하고, 또한 어퍼쳐 어레이, 결상 광학계 등등을 통과시켜 행해도 좋다.
- [0446] 상기 마이크로렌즈 어레이로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있지만, 예를 들면, 상기 묘소부에 있어서의 출사면의 변형에 의한 수차를 보정할 수 있는 비구면을 갖는 마이크로렌즈를 배열한 것을 바람직하게 들 수 있다.
- [0447] 상기 비구면으로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있지만, 예를 들면, 토릭면이 바람직하다.
- [0448] 이하, 상기 마이크로렌즈 어레이, 상기 어퍼쳐 어레이, 및 상기 결상 광학계 등에 대해서 도면을 참조하면서 설명한다.
- [0449] 도 13a는 DMD(50), DMD(50)에 레이저광을 조사하는 광조사 수단(144), DMD(50)에서 반사된 레이저광을 확대해서 결상시키는 렌즈계(결상 광학계)(454, 458), DMD(50)의 각 묘소부에 대응해서 다수의 마이크로렌즈(474)가 배치된 마이크로렌즈 어레이(472), 마이크로렌즈 어레이(472)의 각 마이크로렌즈에 대응해서 다수의 어퍼쳐(478)가 설치된 어퍼쳐 어레이(476), 어퍼쳐를 통과한 레이저광을 피노광면(56)에 결상시키는 렌즈계(결상 광학계)(480, 482)로 구성되는 노광 헤드를 나타낸다.
- [0450] 여기에서 도 14에 DMD(50)를 구성하는 마이크로미러(62)의 반사면의 평면도를 측정된 결과를 나타낸다. 동 도면에 있어서는, 반사면의 동일한 높이 위치를 등고선으로 연결해서 나타내고 있고, 등고선의 피치는 5nm이다. 또한 동도에 나타내는 x방향 및 y방향은 마이크로미러(62)의 2개 대각선 방향이며, 마이크로미러(62)는 y방향으로 연장되는 회전축을 중심으로 해서 상술한 바와 같이 회전한다. 또한, 도 15a 및 도 15b에는 각각, 상기 x방향, y방향을 따른 마이크로미러(62)의 반사면의 높이 위치 변위를 나타낸다.
- [0451] 도 14, 도 15a 및 도 15b에 나타난 바와 같이, 마이크로미러(62)의 반사면에는 변형이 존재하고, 그리고 특히 미러 중앙부에 주목해 보면, 1개의 대각선 방향(y방향)의 변형이 다른 대각선 방향(x방향)의 변형보다 커지고 있다. 이 때문에, 마이크로렌즈 어레이(55)의 마이크로렌즈(55a)에서 집광된 레이저광(B)의 집광 위치에 있어서의 형상이 변형된다는 문제가 발생할 수 있다.
- [0452] 본 발명의 패턴 형성 방법에 있어서는 상기 문제를 방지하기 위해서, 마이크로렌즈 어레이(55)의 마이크로렌즈

(55a)가 종래와는 다른 특수한 형상으로 되어 있다. 이하, 그 점에 대해서 상세하게 설명한다.

[0453] 도 16a 및 도 16b는 각각, 마이크로렌즈 어레이(55) 전체의 정면 형상 및 측면 형상을 상세하게 나타내는 것이다. 이들 도면에는 마이크로렌즈 어레이(55)의 각 부의 치수도 기입되어 있고, 이들의 단위는 mm이다. 본 발명의 패턴 형성 방법에서는 앞서 도 4를 참조해서 설명한 바와 같이 DMD(50)의 1024개×256열의 마이크로미터(62)가 구동되는 것이며, 그것에 대응시켜서 마이크로렌즈 어레이(55)는 가로 방향으로 1024개 배열된 마이크로렌즈(55a)의 열을 세로 방향으로 256열 병렬해서 구성되어 있다. 또한, 도 16a에서는 마이크로렌즈 어레이(55)의 배열 순서를 가로 방향에 대해서는 j로, 세로 방향에 대해서는 k로 나타내고 있다.

[0454] 또한, 도 17a 및 도 17b는 각각, 마이크로렌즈 어레이(55)에 있어서의 1개의 마이크로렌즈(55a)의 정면 형상 및 측면 형상을 나타내는 것이다. 또한 도 17a에는 마이크로렌즈(55a)의 등고선을 아울러 나타내고 있다. 각 마이크로렌즈(55a)의 광출사축의 단면은 마이크로미터(62)의 반사면의 변형에 의한 수차를 보정하는 비구면 형상으로 되어 있다. 보다 구체적으로는, 마이크로렌즈(55a)는 토릭 렌즈로 되어 있고, 상기 x방향으로 광학적으로 대응하는 방향의 곡률 반경 $R_x = -0.125\text{mm}$, 상기 y방향에 대응하는 방향의 곡률 반경 $R_y = -0.1\text{mm}$ 이다.

[0455] 따라서, 상기 x방향 및 y방향으로 평행한 단면 내에 있어서의 레이저광(B)의 집광 상태는 개략, 각각 도 18a 및 도 18b에 나타내는 바와 같이 된다. 즉, x방향으로 평행한 단면 내와 y방향으로 평행한 단면 내를 비교하면, 후자의 단면 내 쪽이 마이크로렌즈(55a)의 곡률 반경이 보다 작으며, 초점 거리가 보다 짧아져 있다.

[0456] 마이크로렌즈(55a)를 상기 형상으로 한 경우의 상기 마이크로렌즈(55a)의 집광 위치(초점 위치) 근방에 있어서의 빔 직경을 계산기에 의해 시뮬레이션한 결과를 도 19a~19d에 나타낸다. 또한 비교를 위해서, 마이크로렌즈(55a)가 곡률 반경 $R_x = R_y = -0.1\text{mm}$ 의 구면 형상인 경우에 대해서 동일한 시뮬레이션을 행한 결과를 도 20a~20d에 나타낸다. 또한, 각 도면에 있어서의 z의 값은 마이크로렌즈(55a)의 포커스 방향의 평가 위치를 마이크로렌즈(55a)의 빔 출사면으로부터의 거리로 나타내고 있다.

[0457] 또한, 상기 시뮬레이션에 사용한 마이크로렌즈(55a)의 면 형상은 하기 계산식으로 계산된다.

$$Z = \frac{C_x^2 X^2 + C_y^2 Y^2}{1 + \sqrt{1 - C_x^2 X^2 - C_y^2 Y^2}}$$

[0458] 단, 상기 계산식에 있어서, C_x 는 x방향의 곡률($=1/R_x$)을 의미하고, C_y 는 y방향의 곡률($=1/R_y$)을 의미하고, X는 x방향에 관한 렌즈 광축(0)으로부터의 거리를 의미하고, Y는 y방향에 관한 렌즈 광축(0)으로부터의 거리를 의미한다.

[0460] 도 19a~19d와 도 20a~20d를 비교하면 분명한 바와 같이, 본 발명의 패턴 형성 방법에서는 마이크로렌즈(55a)를 y방향으로 평행한 단면 내의 초점 거리가 x방향으로 평행한 단면 내의 초점 거리보다 작은 토릭 렌즈로 함으로써, 그 집광 위치 근방에 있어서의 빔 형상의 변형이 억제된다. 그러면, 변형이 없는, 보다 고세밀한 화상을 패턴 형성 재료(150)에 노광 가능해진다. 또한, 도 19a~19d에 나타내는 본 실시형태 쪽이 빔 직경이 작은 영역이 보다 넓은, 즉 초점 심도가 보다 큰 것을 알 수 있다.

[0461] 또한, 마이크로미터(62)의 x방향 및 y방향에 관한 중앙부의 변형의 대소 관계가 상기와 반대로 되어 있는 경우는, x방향으로 평행한 단면 내의 초점 거리가 y방향으로 평행한 단면 내의 초점 거리보다 작은 토릭 렌즈로 마이크로렌즈를 구성하면 마찬가지로 변형이 없는, 보다 고세밀한 화상을 패턴 형성 재료(150)에 노광 가능해진다.

[0462] 또한, 마이크로렌즈 어레이(55)의 집광 위치 근방에 배치된 어퍼쳐 어레이(59)는 그 각 어퍼쳐(59a)에 그것과 대응하는 마이크로렌즈(55a)를 거친 광만이 입사되도록 배치된 것이다. 즉, 이 어퍼쳐 어레이(59)가 설치되어 있음으로써, 각 어퍼쳐(59a)에 그것과 대응하지 않는 인접한 마이크로렌즈(55a)로부터의 광이 입사되는 것이 방지되어, 소광비가 높아진다.

[0463] 본래, 상기 목적으로 설치되는 어퍼쳐 어레이(59)의 어퍼쳐(59a)의 직경을 어느 정도 작게 하면, 마이크로렌즈(55a)의 집광 위치에 있어서의 빔 형상의 변형을 억제하는 효과도 얻어진다. 그러나 그렇게 한 경우는, 어퍼쳐 어레이(59)에서 차단되는 광량이 보다 많아져, 광이용 효율이 저하되게 된다. 그것에 대해서 마이크로렌즈(55a)를 비구면 형상으로 하는 경우는, 광을 차단하는 일이 없으므로, 광이용 효율도 높게 유지된다.

[0464] 또한, 본 발명의 패턴 형성 방법에 있어서, 마이크로렌즈(55a)는 2차의 비구면 형상이어도 좋고, 보다 고차(4차, 6차...)의 비구면 형상이어도 좋다. 상기 고차의 비구면 형상을 채용함으로써, 빔 형상을 더욱 고세밀

하게 할 수 있다.

- [0465] 또한, 이상 설명한 실시형태에서는 마이크로렌즈(55a)의 광출사축의 단면이 비구면(토릭면)으로 되어 있지만, 2개의 광통과 단면의 한쪽을 구면으로 하고, 다른 쪽을 실린드릭면으로 한 마이크로렌즈로 마이크로렌즈 어레이를 구성하여, 상기 실시형태와 동일한 효과를 얻을 수도 있다.
- [0466] 또한, 이상 설명한 실시형태에 있어서는 마이크로렌즈 어레이(55)의 마이크로렌즈(55a)가 마이크로미터(62)의 반사면의 변형에 의한 수차를 보정하는 비구면상으로 되어 있지만, 이러한 비구면 형상을 채용하는 대신에, 마이크로렌즈 어레이를 구성하는 각 마이크로렌즈에 마이크로미터(62)의 반사면의 변형에 의한 수차를 보정하는 굴절률 분포를 갖게 해도 동일한 효과를 얻을 수 있다.
- [0467] 그러한 마이크로렌즈(155a)의 일례를 도 22a 및 도 22b에 나타낸다. 도 22a 및 도 22b는 각각, 이 마이크로렌즈(155a)의 정면 형상 및 측면 형상을 나타내는 것이며, 도시한 바와 같이 이 마이크로렌즈(155a)의 외형 형상은 평행 평판상이다. 또한, 동 도면에 있어서의 x, y방향은 상술한 바와 같다.
- [0468] 또한, 도 23a 및 도 23b는 이 마이크로렌즈(155a)에 의한 상기 x방향 및 y방향으로 평행한 단면 내에 있어서의 레이저광(B)의 집광 상태를 개략적으로 나타내고 있다. 이 마이크로렌즈(155a)는 광축(0)으로부터 바깥쪽을 향해 점차 증대되는 굴절률 분포를 갖는 것이며, 동 도면에 있어서 마이크로렌즈(155a) 내에 나타내는 파선은 그 굴절률이 광축(0)으로부터 소정의 등피치로 변화된 위치를 나타내고 있다. 도시한 바와 같이, x방향으로 평행한 단면 내와 y방향으로 평행한 단면 내를 비교하면, 후자의 단면 내 쪽이 마이크로렌즈(155a)의 굴절률 변화의 비율이 보다 크며, 초점 거리가 보다 짧아져 있다. 이러한 굴절률 분포형 렌즈로 구성되는 마이크로렌즈 어레이를 사용해도, 상기 마이크로렌즈 어레이(55)를 사용하는 경우와 동일한 효과를 얻는 것이 가능하다.
- [0469] 또한, 앞서 도 17 및 도 18에 나타낸 마이크로렌즈(55a)와 같이 면 형상을 비구면으로 한 마이크로렌즈에 있어서, 아울러 상술한 바와 같은 굴절률 분포를 부여하여, 면 형상과 굴절률 분포의 쌍방에 의해, 마이크로미터(62)의 반사면의 변형에 의한 수차를 보정하도록 해도 좋다.
- [0470] 또한, 상기의 실시형태에서는 DMD(50)를 구성하는 마이크로미터(62)의 반사면의 변형에 의한 수차를 보정하고 있지만, DMD 이외의 공간 광변조 소자를 사용하는 본 발명의 패턴 형성 방법에 있어서도, 그 공간 광변조 소자의 요소부의 면에 변형이 존재하는 경우는 본 발명을 적용해서 그 변형에 의한 수차를 보정하여, 빔 형상에 변형이 발생하는 것을 방지 가능하다.
- [0471] 다음에, 상기 결상 광학계에 대해서 더 설명한다.
- [0472] 상기 노광 헤드에서는 광조사 수단(144)으로부터 레이저광이 조사되면, DMD(50)에 의해 온 방향으로 반사되는 광속선의 단면적이 렌즈계(454, 458)에 의해 수배(예를 들면, 2배)로 확대된다. 확대된 레이저광은 마이크로렌즈 어레이(472)의 각 마이크로렌즈에 의해 DMD(50)의 각 요소부에 대응해서 집광되어, 어퍼쳐 어레이(476)의 대응하는 어퍼쳐를 통과한다. 어퍼쳐를 통과한 레이저광은 렌즈계(480, 482)에 의해 피노광면(56) 상에 결상된다.
- [0473] 이 결상 광학계에서는 DMD(50)에 의해 반사된 레이저광은 확대 렌즈(454, 458)에 의해 수배로 확대되어 피노광면(56)에 투영되므로, 전체의 화상 영역이 넓어진다. 이 때, 마이크로렌즈 어레이(472) 및 어퍼쳐 어레이(476)가 배치되어 있지 않으면, 도 13b에 나타내는 바와 같이, 피노광면(56)에 투영되는 각 빔 스폿(BS)의 1요소 사이즈(스폿 사이즈)가 노광 에어리어(468)의 사이즈에 따라 큰 것으로 되어, 노광 에어리어(468)의 선예도를 나타내는 MTF(Modulation Transfer Function) 특성이 저하된다.
- [0474] 한편, 마이크로렌즈 어레이(472) 및 어퍼쳐 어레이(476)를 배치한 경우에는, DMD(50)에 의해 반사된 레이저광은 마이크로렌즈 어레이(472)의 각 마이크로렌즈에 의해 DMD(50)의 각 요소부에 대응해서 집광된다. 이것에 의해, 도 13c에 나타내는 바와 같이, 노광 에어리어가 확대된 경우라도, 각 빔 스폿(BS)의 스폿 사이즈를 원하는 크기(예를 들면, 10 μ m \times 10 μ m)로 축소할 수 있어, MTF 특성의 저하를 방지하여 고세밀한 노광을 행할 수 있다. 또한, 노광 에어리어(468)가 경사져 있는 것은 요소 사이의 간격을 없애기 위해서 DMD(50)를 경사지게 배치하고 있기 때문이다.
- [0475] 또한, 마이크로렌즈의 수차에 의한 빔의 커짐이 있어도, 어퍼쳐 어레이에 의해 피노광면(56) 상에서의 스폿 사이즈가 일정한 크기가 되도록 빔을 정형할 수 있음과 아울러, 각 요소에 대응해서 설치된 어퍼쳐 어레이를 통과 시킴으로써, 인접하는 요소 사이에서의 크로스토크를 방지할 수 있다.
- [0476] 또한, 광조사 수단(144)에 후술하는 고휘도 광원을 사용함으로써, 렌즈(458)로부터 마이크로렌즈 어레이(472)의 각 마이크로렌즈에 입사되는 광속의 각도가 작아지므로, 인접하는 요소의 광속의 일부가 입사되는 것을 방지할

수 있다. 즉, 고소광비를 실현할 수 있다.

[0477] <기타 광학계>

[0478] 본 발명의 패턴 형성 방법에서는 공지의 광학계 중에서 적당히 선택한 기타 광학계와 병용해도 좋고, 예를 들면, 한쌍의 조합 렌즈로 이루어지는 광량 분포 보정 광학계 등을 들 수 있다.

[0479] 상기 광량 분포 보정 광학계는 광축에 가까운 중심부의 광속폭에 대한 주변부의 광속폭의 비가 입사측에 비해서 출사측 쪽이 작아지도록 각 출사 위치에 있어서의 광속폭을 변화시켜 광조사 수단으로부터의 평행 광속을 DMD에 조사할 때에, 피조사면에서의 광량 분포가 대략 균일해지도록 보정한다. 이하, 상기 광량 분포 보정 광학계에 대해서 도면을 참조하면서 설명한다.

[0480] 우선, 도 24a에 나타낸 바와 같이, 입사 광속과 출사 광속에서, 그 전체의 광속폭(전체 광속폭)(H0, H1)이 동일한 경우에 대해서 설명한다. 또한, 도 24a에 있어서, 부호 51, 52로 나타낸 부분은 상기 광량 분포 보정 광학계에 있어서의 입사면 및 출사면을 가상적으로 나타낸 것이다.

[0481] 상기 광량 분포 보정 광학계에 있어서, 광축(Z1)에 가까운 중심부에 입사된 광속과, 주변부에 입사된 광속 각각의 광속폭(h0, h1)이 동일한 것으로 한다(h0=h1). 상기 광량 분포 보정 광학계는 입사측에 있어서 동일한 광속폭(h0, h1)이었던 광에 대해서 중심부의 입사 광속에 대해서는, 그 광속폭(h0)을 확대하고, 반대로, 주변부의 입사 광속에 대해서는 그 광속폭(h1)을 축소하는 작용을 실시한다. 즉, 중심부의 출사 광속의 폭(h10)과, 주변부의 출사 광속의 폭(h11)에 대해서, $h11 < h10$ 으로 되도록 한다. 광속폭의 비율로 나타내면, 출사측에 있어서의 중심부의 광속폭에 대한 주변부의 광속폭의 비 「 $h11/h10$ 」가 입사측에 있어서의 비($h1/h0=1$)에 비해서 작아지고 있다($h11/h10 < 1$)

[0482] 이렇게 광속폭을 변화시킴으로써, 통상에서는 광량 분포가 커지고 있는 중앙부의 광속을 광량이 부족한 주변부로 활용할 수 있어 전체적으로 광의 이용 효율을 떨어뜨리지 않고, 피조사면에서의 광량 분포가 대략 균일화된다. 균일화의 정도는 예를 들면, 유효 영역 내에 있어서의 광량 편차가 30%이내, 바람직하게는 20%이내가 되도록 한다.

[0483] 상기 광량 분포 보정 광학계에 의한 작용, 효과는 입사측과 출사측에서 전체의 광속폭을 바꾸는 경우(도 24b, 도 24c)에 있어서도 동일하다.

[0484] 도 24b는 입사측의 전체의 광속폭(H0)을 폭(H2)으로 “축소”해서 출사시키는 경우($H0 > H2$)를 나타내고 있다. 이러한 경우에 있어서도, 상기 광량 분포 보정 광학계는 입사측에 있어서 동일한 광속폭(h0, h1)이었던 광을 출사측에 있어서, 중앙부의 광속폭(h10)이 주변부에 비해서 커지고, 반대로, 주변부의 광속폭(h11)이 중심부에 비해서 작아지도록 한다. 광속의 축소율로 생각하면, 중심부의 입사 광속에 대한 축소율을 주변부에 비해서 작게 하고, 주변부의 입사 광속에 대한 축소율을 중심부에 비해서 크게 하는 작용을 실시하고 있다. 이 경우에도, 중심부의 광속폭에 대한 주변부의 광속폭의 비 「 $H11/H10$ 」가 입사측에 있어서의 비($h1/h0=1$)에 비해서 작아진다 [$h11/h10 < 1$].

[0485] 도 24c는 입사측의 전체의 광속폭(H0)을 폭(H3)으로 “확대”해서 출사시키는 경우($H0 < H3$)를 나타내고 있다. 이러한 경우에 있어서도, 상기 광량 분포 보정 광학계는 입사측에 있어서 동일한 광속폭(h0, h1)이었던 광을 출사측에 있어서, 중앙부의 광속폭(h10)이 주변부에 비해서 커지고, 반대로, 주변부의 광속폭(h11)이 중심부에 비해서 작아지도록 한다. 광속의 확대율로 생각하면, 중심부의 입사 광속에 대한 확대율을 주변부에 비해서 크게 하고, 주변부의 입사 광속에 대한 확대율을 중심부에 비해서 작게 하는 작용을 실시하고 있다. 이 경우에도, 중심부의 광속폭에 대한 주변부의 광속폭의 비 「 $h11/h10$ 」가 입사측에 있어서의 비($h1/h0=1$)에 비해서 작아진다 [$h11/h10 < 1$].

[0486] 이렇게, 상기 광량 분포 보정 광학계는 각 출사 위치에 있어서의 광속폭을 변화시켜, 광축(Z1)에 가까운 중심부의 광속폭에 대한 주변부의 광속폭의 비를 입사측에 비해서 출사측 쪽이 작아지도록 했으므로, 입사측에 있어서 동일한 광속폭이었던 광이 출사측에 있어서, 중앙부의 광속폭이 주변부에 비해서 커지고, 주변부의 광속폭은 중심부에 비해서 작아진다. 이것에 의해, 중앙부의 광속을 주변부로 활용할 수 있어, 광학계 전체적인 광의 이용 효율을 떨어뜨리지 않고, 광량 분포가 대략 균일화된 광속 단면을 형성할 수 있다.

[0487] 다음에, 상기 광량 분포 보정 광학계로서 사용하는 한쌍의 조합 렌즈의 구체적인 렌즈 데이터의 일례를 나타낸다. 이 예에서는 상기 광조사 수단이 레이저 어레이 광원인 경우와 같이, 출사 광속의 단면에서의 광량 분포가 가우스 분포인 경우의 렌즈 데이터를 나타낸다. 한편, 싱글모드 광섬유의 입사단에 1개의 반도체 레이저를 접속

시킨 경우에는, 광섬유로부터의 출사 광속의 광량 분포가 가우스 분포로 된다. 본 발명의 패턴 형성 방법에서는 이러한 경우의 적용도 가능하다. 또한, 멀티모드 광섬유의 코어 직경을 작게 해서 싱글모드 광섬유의 구성에 가깝게 하는 등에 의해 광축에 가까운 중심부의 광량이 주변부의 광량보다 큰 경우에도 적용 가능하다.

[0488] 하기 표 1에 기본 렌즈 데이터를 나타낸다.

표 1

| 기본 렌즈 데이터 | | | |
|-------------------------|---------------------------|-------------------------|-------------------------|
| S _i (면번호) | r _i (곡률 반경) | d _i (면간격) | N _i (굴절률) |
| 0 1 | 비구면 | 5.000 | 1.52811 |
| 0 2 | ∞ | 50.000 | |
| 0 3 | ∞ | 7.000 | 1.52811 |
| 0 4 | 비구면 | | |

[0489]

[0490] 표 1로부터 알 수 있듯이, 한쌍의 조합 렌즈는 회전 대칭의 2개의 비구면 렌즈로 구성되어 있다. 광입사측에 배치된 제 1 렌즈의 광입사측의 면을 제 1 면, 광출사측의 면을 제 2 면으로 하면 제 1 면은 비구면 형상이다. 또한, 광출사측에 배치된 제 2 렌즈의 광입사측의 면을 제 3 면, 광출사측의 면을 제 4 면으로 하면, 제 4 면이 비구면 형상이다.

[0491] 표 1에 있어서, 면 번호 S_i는 i번째(i=1~4)의 면의 번호를 나타내고, 곡률 반경 r_i는 i번째의 면의 곡률 반경을 나타내고, 면 간격 d_i는 i번째의 면과 i+1번째의 면의 광축상의 면 간격을 나타낸다. 면 간격 d_i값의 단위는 밀리미터(mm)이다. 굴절률 N_i는 i번째의 면을 구비한 광학 요소의 파장 405nm에 대한 굴절률의 값을 나타낸다.

[0492] 하기 표 2에 제 1 면 및 제 4 면의 비구면 데이터를 나타낸다.

표 2

| 비구면 데이터 | | |
|---------|-------------|-------------|
| | 제 1 면 | 제 4 면 |
| C | -1.4098E-02 | -9.8506E-03 |
| K | -4.2192E+00 | -3.6253E+01 |
| a 3 | -1.0027E-04 | -8.9980E-05 |
| a 4 | 3.0591E-05 | 2.3060E-05 |
| a 5 | -4.5115E-07 | -2.2860E-06 |
| a 6 | -8.2819E-09 | 8.7661E-08 |
| a 7 | 4.1020E-12 | 4.4028E-10 |
| a 8 | 1.2231E-13 | 1.3624E-12 |
| a 9 | 5.3753E-16 | 3.3965E-15 |
| a 1 0 | 1.6315E-18 | 7.4823E-18 |

[0493]

[0494] 상기의 비구면 데이터는 비구면 형상을 나타내는 하기 식(A)에 있어서의 계수로 나타내어진다.

$$Z = \frac{C \cdot \rho^2}{1 + \sqrt{1 - K \cdot (C \cdot \rho)^2}} + \sum_{i=3}^{10} a_i \cdot \rho^i \quad \dots \dots (A)$$

[0495]

[0496] 상기 식(A)에 있어서 각 계수를 이하와 같이 정의한다.

[0497] Z: 광축으로부터 높이 ρ의 위치에 있는 비구면 상의 점으로부터, 비구면의 정점의 접평면(광축에 수직인 평

면)에 내린 수선의 길이(mm)

[0498] ρ: 광축으로부터의 거리(mm)

[0499] K: 원추 계수

[0500] C: 근축 곡률(1/r, r: 근축 곡률 반경)

[0501] ai: 제 i 차(i=3~10)의 비구면 계수

[0502] 표 2에 나타난 수치에 있어서, 기호 “E” 는 그 다음에 계속되는 수치가 10을 한계로 한 “멱지수” 인 것을 나타내고, 그 10을 한계로 한 지수 함수로 나타내어지는 수치가 “E” 의 앞의 수치에 승산되는 것을 나타낸다. 예를 들면, 「1.0E-02」 이면, 「 1.0×10^{-2} 」 인 것을 나타낸다.

[0503] 도 26은 상기 표 1 및 표 2에 나타내는 한쌍의 조합 렌즈에 의해 얻어지는 조명광의 광량 분포를 나타내고 있다. 가로축은 광축으로부터의 좌표를 나타내고, 세로축은 광량비(%)를 나타낸다. 또한, 비교를 위해서, 도 25에 보정을 행하지 않은 경우의 조명광의 광량 분포(가우스 분포)를 나타낸다. 도 25 및 도 26으로부터 알 수 있듯이, 광량 분포 보정 광학계로 보정을 행함으로써, 보정을 행하지 않은 경우와 비교해서 대략 균일화된 광량 분포가 얻어지고 있다. 이것에 의해, 광의 이용 효율을 떨어뜨리지 않고, 균일한 레이저광으로 편차 없이 노광을 행할 수 있다.

[0504] [기타 공정]

[0505] 상기 기타 공정으로서 특별히 제한은 없고, 공지의 패턴 형성에 있어서의 공정 중에서 적당히 선택하는 것을 들 수 있지만, 예를 들면, 현상 공정, 에칭 공정, 도금 공정 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0506] 상기 현상 공정은 상기 노광 공정에 의해 상기 패턴 형성 재료에 있어서의 감광층을 노광하고, 상기 감광층의 노광한 영역을 경화시킨 후, 미경화 영역을 제거함으로써 현상하여 패턴을 형성하는 공정이다.

[0507] 상기 현상 공정은 예를 들면, 현상 수단에 의해 바람직하게 실시할 수 있다.

[0508] 상기 현상 수단으로서 현상액을 사용해서 현상할 수 있는 한 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있지만, 예를 들면, 상기 현상액을 분무 하는 수단, 상기 현상액을 도포하는 수단, 상기 현상액에 침지시키는 수단 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0509] 또한, 상기 현상 수단은 상기 현상액을 교환하는 현상액 교환 수단, 상기 현상액을 공급하는 현상액 공급 수단 등을 갖고 있어도 좋다.

[0510] 상기 현상액으로서 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있지만, 예를 들면, 알칼리성액, 수계 현상액, 유기 용제 등을 들 수 있고, 이들 중에서도, 약알칼리성의 수용액이 바람직하다. 상기 약알칼리성액의 염기 성분으로서 예를 들면, 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산리튬, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산수소리튬, 탄산수소나트륨, 탄산수소칼륨, 인산나트륨, 인산칼륨, 피롤린산나트륨, 피롤린산칼륨, 붕사 등을 들 수 있다.

[0511] 상기 약알칼리성의 수용액의 pH로서는 예를 들면, 약 8~12가 바람직하고, 약 9~11이 보다 바람직하다. 상기 약알칼리성의 수용액으로서는 예를 들면, 0.1~5질량%의 탄산나트륨 수용액 또는 탄산칼륨 수용액 등을 들 수 있다.

[0512] 상기 현상액의 온도로서는 상기 감광층의 현상성에 맞춰서 적당히 선택할 수 있지만, 예를 들면, 약 25℃~40℃가 바람직하다.

[0513] 상기 현상액은 계면 활성제, 소포제, 유기 염기(예를 들면, 에틸렌디아민, 에탄올아민, 테트라메틸암모늄하이드록사이드, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌펜타민, 모르폴린, 트리에탄올아민 등)나, 현상을 촉진시키기 위해서 유기 용제(예를 들면, 알코올류, 케톤류, 에스테르류, 에테르류, 아미드류, 락톤류 등) 등과 병용해도 좋다. 또한, 상기 현상액은 물 또는 알칼리 수용액과 유기 용제를 혼합한 수계 현상액이여도 좋고, 유기 용제 단독이여도 좋다.

[0514] 상기 에칭 공정으로서 공지의 에칭 처리 방법 중에서 적당히 선택한 방법에 의해 행할 수 있다.

[0515] 상기 에칭 처리에 사용되는 에칭액으로서 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있지만, 예를

들면, 상기 금속층이 동으로 형성되어 있는 경우에는, 염화 제 2 동 용액, 염화 제 2 철 용액, 알칼리 에칭 용액, 과산화수소계 에칭액 등을 들 수 있고, 이들 중에서도, 에칭 액터의 점에서 염화 제 2 철 용액이 바람직하다.

[0516] 상기 에칭 공정에 의해 에칭 처리한 후에 상기 패턴을 제거함으로써, 상기 기체의 표면에 영구 패턴을 형성할 수 있다.

[0517] 상기 영구 패턴으로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있고, 예를 들면, 배선 패턴 등을 바람직하게 들 수 있다.

[0518] 상기 도금 공정으로서는 공지의 도금 처리 중에서 적당히 선택한 방법에 의해 행할 수 있다.

[0519] 상기 도금 처리로서는 예를 들면, 황산동 도금, 피롤린산 동도금 등의 동도금, 하이슬로우 뎀납 도금 등의 뎀납 도금, 와트욕(황산니켈-염화니켈) 도금, 술폰산 니켈 등의 니켈 도금, 하드 금도금, 소프트 금도금 등의 금도금 등 처리를 들 수 있다.

[0520] 상기 도금 공정에 의해 도금 처리한 후에 상기 패턴을 제거함으로써, 또한 필요에 따라서 불필요부를 에칭 처리 등으로 더 제거함으로써, 상기 기체의 표면에 영구 패턴을 형성할 수 있다.

[0521] [프린트 배선판 및 컬러 필터의 제조 방법]

[0522] 본 발명의 상기 패턴 형성 방법은 프린트 배선판의 제조, 특히 스루홀 또는 비아홀 등의 홀부를 갖는 프린트 배선판의 제조, 및, 컬러 필터의 제조에 바람직하게 사용할 수 있다. 이하, 본 발명의 패턴 형성 방법을 이용한 프린트 배선판의 제조 방법 및 컬러 필터의 제조 방법의 일례에 대해서 설명한다

[0523] -프린트 배선판의 제조 방법-

[0524] 특히, 스루홀 또는 비아홀 등의 홀부를 갖는 프린트 배선판의 제조 방법으로서 (1) 상기 기체로서 홀부를 갖는 프린트 배선판 형성용 기관 상에 상기 패턴 형성 재료를 그 감광층이 상기 기체측이 되는 위치 관계에서 적층해서 적층체를 형성하고, (2) 상기 적층체의 상기 기체와는 반대 측에서 원하는 영역에 광조사를 행하여 감광층을 경화시키고, (3) 상기 적층체로부터 상기 패턴 형성 재료에 있어서의 지지체, 쿠션층 및 배리어층을 제거하고, (4) 상기 적층체에 있어서의 감광층을 현상하고, 상기 적층체 내의 미경화 부분을 제거함으로써 패턴을 형성할 수 있다.

[0525] 또한, 상기 (3)에 있어서의 상기 지지체의 제거는 상기 (2)와 상기 (4) 사이에서 행하는 대신에, 상기 (1)과 상기 (2) 사이에서 행해도 좋다.

[0526] 그 후, 프린트 배선판을 얻기 위해서는 상기 형성한 패턴을 이용해서, 상기 프린트 배선판 형성용 기관을 에칭 처리 또는 도금 처리하는 방법[예를 들면, 공지의 서브트랙티브법 또는 에디티브법(예를 들면, 세미에디티브법, 풀에디티브법)]에 의해 처리하면 좋다. 이들 중에서도, 공업적으로 유리한 텐팅으로 프린트 배선판을 형성하기 위해서는, 상기 서브트랙티브법이 바람직하다. 상기 처리 후에 프린트 배선판 형성용 기관에 잔존하는 경화 수지는 박리시키고, 또한, 상기 세미에디티브법의 경우는, 박리 후에 다시 동박막부를 에칭함으로써, 원하는 프린트 배선판을 제조할 수 있다. 또한, 다층 프린트 배선판도, 상기 프린트 배선판의 제조법과 마찬가지로 제조가 가능하다.

[0527] 다음에, 상기 패턴 형성 재료를 사용한 스루홀을 갖는 프린트 배선판의 제조 방법에 대해서 더 설명한다.

[0528] 우선 스루홀을 갖고, 표면이 금속 도금층으로 덮인 프린트 배선판 형성용 기관을 준비한다. 상기 프린트 배선판 형성용 기관으로서는 예를 들면, 동박 적층 기관 및 유리-에폭시 등의 절연 기체에 동도금층을 형성한 기관, 또는 이들 기관에 층간 절연막을 적층하고, 동도금층을 형성한 기관(적층 기관)을 사용할 수 있다.

[0529] 다음에, 상기 패턴 형성 재료 상에 보호 필름을 갖는 경우에는, 그 보호 필름을 박리하고, 상기 패턴 형성 재료에 있어서의 감광층이 상기 프린트 배선판 형성용 기관의 표면에 접하도록 해서 가압 롤러를 사용해서 압착한다(적층 공정). 이것에 의해, 상기 프린트 배선판 형성용 기관과 상기 적층체를 이 순서로 갖는 적층체가 얻어진다.

[0530] 상기 패턴 형성 재료의 적층 온도로서는 특별히 제한은 없고, 예를 들면, 실온(15~30℃), 또는 가열하(30~180℃)를 들 수 있고, 이들 중에서도 가온하(60~140℃)가 바람직하다.

[0531] 상기 압착 물의 물압으로서는 특별히 제한은 없고, 예를 들면, 0.1~1MPa이 바람직하다.

- [0532] 상기 압착의 속도로서는 특별히 제한은 없고, 1~3m/분이 바람직하다.
- [0533] 또한, 상기 프린트 배선판 형성용 기관을 예비 가열해 두어도 좋고, 또한, 가압하에서 적층해도 좋다.
- [0534] 상기 적층체의 형성은 상기 프린트 배선판 형성용 기관 상에 상기 패턴 형성 재료를 적층해도 좋고, 또한, 상기 패턴 형성 재료 제조용의 감광성 수지 조성물 용액 등을 상기 프린트 배선판 형성용 기관의 표면에 직접 도포하고, 건조시킴으로써 상기 프린트 배선판 형성용 기관 상에 감광층, 배리어층, 쿠션층 및 지지체를 적층해도 좋다.
- [0535] 다음에, 상기 적층체의 기체와는 반대측의 면으로부터, 광을 조사해서 감광층을 경화시킨다. 또한 이 때, 필요에 따라서(예를 들면, 지지체의 광투과성이 불충분한 경우 등) 상기 지지체, 쿠션층 및 배리어층을 박리하고 나서 노광을 행해도 좋다.
- [0536] 이 시점에서 상기 지지체, 쿠션층 및 배리어층을 아직 박리하고 있지 않은 경우에는 상기 적층체로부터 상기 지지체, 쿠션층 및 배리어층을 박리한다(박리 공정).
- [0537] 다음에, 상기 프린트 배선판 형성용 기관 상의 감광층의 미경화 영역을 적당한 현상액으로 용해 제거하여, 배선 패턴 형성용의 경화층과 스루홀의 금속층 보호용 경화층의 패턴을 형성하고, 상기 프린트 배선판 형성용 기관의 표면에 금속층을 노출시킨다(현상 공정).
- [0538] 또한, 현상 후에 필요에 따라서 후가열 처리나 후노광 처리에 의해, 경화부의 경화 반응을 더욱 촉진시키는 처리를 행해도 좋다. 현상은 상기와 같은 웨트 현상법이어도 좋고, 드라이 현상법이어도 좋다.
- [0539] 이어서, 상기 프린트 배선판 형성용 기관의 표면에 노출된 금속층을 에칭액으로 용해 제거한다(에칭 공정). 스루홀의 개구부는 경화 수지 조성물(텐트막)로 덮여 있으므로, 에칭액이 스루홀 내에 들어가 스루홀 내의 금속도금을 부식시키는 일 없이, 스루홀의 금속도금은 소정의 형상으로 남게 된다. 이것에 의해, 상기 프린트 배선판 형성용 기관에 배선 패턴이 형성된다.
- [0540] 상기 에칭액으로서 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있지만, 예를 들면, 상기 금속층이 동으로 형성되어 있는 경우에는, 염화 제 2 동 용액, 염화 제 2 철 용액, 알칼리 에칭 용액, 과산화수소계 에칭액 등을 들 수 있고, 이들 중에서도, 에칭 팩터의 점에서 염화 제 2 철 용액이 바람직하다.
- [0541] 다음에, 강알칼리 수용액 등으로 상기 경화층을 박리편으로 해서, 상기 프린트 배선판 형성용 기관으로부터 제거한다(경화물 제거 공정).
- [0542] 상기 강알칼리 수용액에 있어서의 염기 성분으로서 특별히 제한은 없고, 예를 들면, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등을 들 수 있다.
- [0543] 상기 강알칼리 수용액의 pH로서는 예를 들면, 약 12~14가 바람직하고, 약 13~14가 보다 바람직하다.
- [0544] 상기 강알칼리 수용액으로서 특별히 제한은 없고, 예를 들면, 1~10질량%의 수산화나트륨 수용액 또는 수산화칼륨 수용액 등을 들 수 있다.
- [0545] 또한, 프린트 배선판은 다층 구성의 프린트 배선판이어도 좋다.
- [0546] 또한, 상기 패턴 형성 재료는 상기의 에칭 프로세스 뿐만 아니라, 도금 프로세스에 사용해도 좋다. 상기 도금법으로서 예를 들면, 황산동 도금, 피롤린산 동 도금 등의 동도금, 하이슬로우 뿔납 도금 등의 뿔납 도금, 와트욕(황산니켈-염화니켈) 도금, 술파민산 니켈 등의 니켈 도금, 하드 금도금, 소프트 금도금 등의 금도금 등을 들 수 있다.
- [0547] -컬러 필터의 제조 방법-
- [0548] 유리 기관 등의 기체 상에 본 발명의 상기 패턴 형성 재료에 있어서의 감광층을 부착시키고, 상기 패턴 형성 재료로부터 지지체, 쿠션층 및 배리어층을 박리하는 경우에, 대전된 상기 지지체(필름)와 인체가 불쾌한 전기 쇼크를 받는 일이 있거나, 혹은 대전된 상기 지지체에 전기가 부착되는 등의 문제가 있다. 이 때문에, 상기 지지체 상에 도전층을 형성하거나, 상기 지지체 자체에 도전성을 부여하는 처리를 실시하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 도전층을 쿠션층과는 반대측의 상기 지지체 상에 형성한 경우는, 내손상성을 향상시키기 위해서 소수성 중합체층을 형성하는 것이 바람직하다.
- [0549] 다음에, 상기 감광층을 빨강, 초록, 파랑, 검정 각각으로 착색한 적색 감광층을 갖는 패턴 형성 재료와, 녹색

감광층을 갖는 패턴 형성 재료와, 청색 감광층을 갖는 패턴 형성 재료와, 흑색 감광층을 갖는 패턴 형성 재료를 조제한다. 적색 화소용의 상기 적색 감광층을 갖는 패턴 형성 재료를 이용해서, 적색 감광층을 상기 기체 표면에 적층해서 적층체를 형성한 후, 상 모양으로 노광, 현상해서 적색 화소를 형성한다. 적색 화소를 형성한 후, 상기 적층체를 가열해서 미경화 부분을 경화시킨다. 이것을 녹색, 청색 화소에 대해서도 마찬가지로 해서 행하여 각 화소를 형성한다.

[0550] 상기 적층체의 형성은 상기 유리 기판 상에 상기 패턴 형성 재료를 적층해도 좋고, 또한, 상기 패턴 형성 재료 제조용의 감광성 수지 조성물 용액 등을 상기 유리 기판의 표면에 직접 도포하고, 건조시킴으로써 상기 유리 기판 상에 감광층, 배리어층, 쿠션층 및 지지체를 적층해도 좋다. 또한, 빨강, 초록, 파랑의 3종의 화소를 배치하는 경우는 모자이크형, 트라이앵글형, 4화소 배치형 등 어떠한 배치이어도 좋다.

[0551] 상기 화소를 형성한 면 상에 상기 흑색 감광층을 갖는 패턴 형성 재료를 적층하여, 화소를 형성하고 있지 않은 측으로부터 배면 노광하고, 현상해서 블랙 매트릭스를 형성한다. 그 블랙 매트릭스를 형성한 적층체를 가열함으로써, 미경화 부분을 경화시켜, 컬러 필터를 제조할 수 있다.

[0552] 본 발명의 상기 패턴 형성 방법은 본 발명의 상기 패턴 형성 재료를 이용하기 때문에, 각종 패턴의 형성, 배선 패턴 등의 영구 패턴의 형성, 컬러 필터, 기동재, 리브재, 스페이서, 격벽 등의 액정 구조 부재의 제조, 홀로그래프, 마이크로머신, 프루프 등의 제조에 바람직하게 사용할 수 있고, 특히 고세밀한 배선 패턴의 형성에 바람직하게 사용할 수 있다. 본 발명의 패턴 형성 장치는 본 발명의 상기 패턴 형성 재료를 구비하고 있기 때문에, 각종 패턴의 형성, 배선 패턴 등의 영구 패턴의 형성, 컬러 필터, 기동재, 리브재, 스페이서, 격벽 등의 액정 구조 부재의 제조, 홀로그래프, 마이크로머신, 프루프 등의 제조에 바람직하게 사용할 수 있고, 특히 고세밀한 배선 패턴의 형성에 바람직하게 사용할 수 있다.

[0553] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0554] (실시예1)

[0555] 상기 지지체로서 20 μ m 두께의 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름에 하기의 조성으로 이루어지는 감광성 수지 조성물 용액을 도포하고 건조시켜, 15 μ m 두께의 감광층을 형성하고, 이어서, 상기 감광층 위에 상기 보호 필름으로서 20 μ m 두께의 폴리에틸렌 필름을 라미네이트로 적층하여, 상기 패턴 형성 재료를 제조했다.

[0556] [감광성 수지 조성물 용액의 조성]

[0557] · 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌 공중합체

[0558] [공중합체 조성비(질량비)]:24/46/30, 질량 평균 분자량:77,000,

[0559] 산가:156(mgKOH/g) 15질량부

[0560] · 하기 구조식(70)으로 나타내어지는 중합성 모노머 7.0질량부

[0561] · 헥사메틸렌디이소시아네이트와 테트라에틸렌옥시드모노메타아크릴레이트의 1/2몰비 부가물
7.0질량부

[0562] · N-메틸아크리돈 0.11질량부

[0563] · 2,2-비스(o-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸 2.17질량부

[0564] · 2-메르캅토벤즈이미다졸 0.23질량부

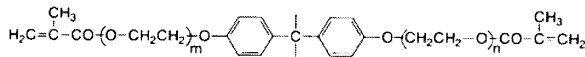
[0565] · 말라카이트 그린 옥살산염 0.02질량부

[0566] · 류코 크리스탈 바이올렛 0.26질량부

[0567] · 메틸에틸케톤 40질량부

[0568] · 1-메톡시-2-프로판올 20질량부

[0569] 또한, 상기 바인더로서의 상기 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌 공중합체[공중합체 조성(질량비):24/46/30]의 I/O값은 상술한 바와 같이 산출하면 0.645였다.



구조식 (70)

[0570]

단, 구조식(70) 중, m+n은 10을 나타낸다. 또한, 구조식(70)은 상기 구조식(35)로 나타내어지는 화합물의 일례이다.

[0572]

상기 기체로서 표면을 연마, 수세, 건조시킨 동박 적층판(스루홀 없음, 동 두께 12 μm)의 표면에 상기 패턴 형성 재료의 상기 보호 필름을 박리하면서, 상기 패턴 형성 재료의 상기 감광층이 상기 동박 적층판에 접하도록 해서 라미네이터[MODEL8B-720-PH, 타이세이라미네이터(주)제]를 이용해서 압착시켜, 상기 동박 적층판과, 상기 감광층과, 상기 지지체가 이 순서로 적층된 적층체를 조제했다.

[0573]

압착 조건은 압착 롤 온도 105 $^{\circ}\text{C}$, 압착 롤 압력 0.3MPa, 라미네이트 속도 1m/분으로 했다.

[0574]

상기 제조한 상기 적층체에 대해서 현상성, 해상도, 에칭성, 에칭 후의 경화 패턴의 박리성, 텐트성 및 노광 속도의 평가를 행했다. 결과를 표 3에 나타낸다.

[0575]

<현상성>

[0576]

상기 적층체로부터 상기 지지체를 박리해서, 동박 적층판 상의 상기 감광층의 전면에 30 $^{\circ}\text{C}$ 의 1질량% 탄산나트륨 수용액을 0.15MPa의 압력으로 스프레이하고, 탄산나트륨 수용액의 스프레이 개시로부터 동박 적층판 상의 감광층이 용해 제거될 때까지 필요로 한 시간을 측정하고, 이것을 최단 현상 시간으로 했다. 이 최단 현상 시간이 짧을수록, 현상성이 우수하다.

[0577]

이 결과, 상기 최단 현상 시간은 10초이었다.

[0578]

<해상도>

[0579]

(1) 감도의 측정

[0580]

상기 적층체에 있어서의 패턴 형성 재료의 감광층에 대해서 상기 지지체측으로부터, 상기 광조사 수단으로서의 405nm의 레이저 광원을 갖는 패턴 형성 장치를 이용해서, 0.1mJ/cm²에서 2^{1/2}배 간격으로 100mJ/cm²까지의 광 에너지량이 다른 광을 조사해서 노광하여, 상기 감광층의 일부의 영역을 경화시켰다. 실온에서 10분간 정지(靜置)한 후, 상기 적층체로부터 상기 지지체를 박리하여, 동박 적층판 상의 감광층의 전면에 탄산나트륨 수용액(30 $^{\circ}\text{C}$, 1질량%)을 스프레이압 0.15MPa로 상기 현상성의 평가에서 구한 최단 현상 시간의 2배의 시간 스프레이하여, 미경화의 영역을 용해 제거하여, 남은 경화 영역의 두께를 측정했다. 이어서, 광의 조사량과, 경화층의 두께의 관계를 플롯해서 감도 곡선을 얻는다. 이렇게 해서 얻은 감도 곡선으로부터 경화 영역의 두께가 15 μm 로 되었을 때의 광 에너지량을 감광층을 경화시키기 위해서 필요한 광 에너지량으로 했다. 이 결과, 상기 감광층을 경화시키기 위해서 필요한 광 에너지량은 3mJ/cm²였다. 또한, 상기 패턴 형성 장치는 상기 DMD로 이루어지는 광변조 수단을 갖고, 상기 패턴 형성 재료를 구비하고 있다.

[0581]

(2) 해상도의 측정

[0582]

상기 현상성의 평가와 동일한 방법 및 조건으로 상기 적층체를 제조하여, 실온(23 $^{\circ}\text{C}$, 55%RH)에서 10분간 정지했다. 얻어진 적층체의 상기 지지체 상에서 상기 패턴 형성 장치를 이용해서, 라인/스페이스=1/1로 라인 폭 5 μm ~20 μm 까지 1 μm 마다 각 선폭의 노광을 행하고, 라인 폭 20 μm ~50 μm 까지 5 μm 마다 각 선폭의 노광을 행했다. 이 때의 노광량은 상기 감도의 측정 (1)에서 측정한 상기 패턴 형성 재료의 감광층을 경화시키기 위해서 필요한 광 에너지량이다. 실온에서 10분간 정지한 후, 상기 적층체로부터 상기 지지체를 박리했다. 동박 적층판 상의 감광층의 전면에 상기 현상액으로서 탄산나트륨 수용액(30 $^{\circ}\text{C}$, 1질량%)을 스프레이압 0.15MPa로 상기 (1)에서 구한 최단 현상 시간의 2배의 시간 스프레이하여, 미경화 영역을 용해 제거했다. 이렇게 해서 얻어진 경화 수지 패턴이 있는 동박 적층판의 표면을 광학현미경으로 관찰하고, 경화 수지 패턴의 라인에 막힘, 꼬임 등의 이상이 없는 최소의 라인 폭을 측정하고, 이것을 해상도로 했다. 그 해상도는 수치가 작을수록 양호하다.

[0583]

<에칭성>

[0584]

상기 해상도의 측정에 있어서 형성한 패턴을 갖는 적층체를 사용해서, 그 적층체에 있어서의 노출된 동박 적층판의 표면에 염화철 에천트(염화 제 2 철 함유 에칭 용액, 40 $^{\circ}$ 보메, 액온 40 $^{\circ}\text{C}$)를 0.25MPa로, 36초 스프레이하

여, 경화층으로 덮여 있지 않은 노출된 영역의 동층을 용해 제거함으로써 에칭 처리를 행했다. 이어서, 2질량%의 수산화나트륨 수용액을 스프레이함으로써 상기 형성한 패턴을 제거하여, 표면에 상기 영구 패턴으로서 동층의 배선 패턴을 구비한 프린트 배선판을 조제했다. 그 프린트 배선 기판 상의 배선 패턴을 광학 현미경으로 관찰하여, 그 배선 패턴의 최소의 라인 폭을 측정했다. 이 최소 라인 폭이 작을수록 고세밀한 배선 패턴이 얻어지고, 에칭성이 우수하다는 것을 의미한다.

[0585]

<경화 패턴의 박리성>

[0586]

상기 적층체에 있어서의 패턴 형성 재료의 감광층에 대해서 상기 지지체측으로부터, 상기 광조사 수단으로서의 405nm의 레이저 광원을 갖는 패턴 형성 장치를 이용해서, 10mJ/cm²의 광 에너지량의 광을 조사해서 전면 노광하여, 상기 감광층을 경화시켰다. 실온에서 10분간 정치한 후, 상기 적층체로부터 상기 지지체를 박리하여, 상기 해상도의 평가 방법과 동일한 조건으로, 상기 적층체의 감광층의 전면에 탄산나트륨 수용액을 스프레이하여, 경화 패턴을 현상하고, 수세해서 건조시켰다. 이렇게 해서 얻어진 경화 패턴이 있는 동박 적층판을 3질량%의 수산화나트륨 수용액 속에 기대어 세우도록 침지했다.

[0587]

상기 경화 패턴이 있는 동박 적층판의 침지 개시로부터, 동박 적층판 상의 경화 수지 패턴이 완전히 제거될 때까지 필요로 한 시간(박리 시간)을 측정하고, 이하의 기준에 의해 평가를 행했다. 박리 시간이 짧을수록, 박리성이 양호하다.

[0588]

-평가 기준-

[0589]

○ ...박리 시간이 60초 이내

[0590]

△ ...박리 시간이 60~300초

[0591]

× ...박리 시간이 300초 이상

[0592]

<텐트성>

[0593]

상기 적층체에 있어서의 동박 적층판을 직경 2mm의 스루홀을 200개 갖는 동박 적층판으로 바꾼 이외는 상기 적층체와 마찬가지로 해서 텐트성 평가용의 적층체를 조제하여, 실온(23℃, 상대 습도 55%)의 조건하에서 10분간 방치했다. 다음에, 상기 조제한 적층체의 상기 지지체 상에서 상기 패턴 형성 장치를 이용해서, 상기 적층체에 있어서의 감광층의 전면에 노광을 행했다. 이 때의 노광량은 상기 해상도의 평가에 있어서의 (2)에서 측정된 상기 패턴 형성 재료의 감광층을 경화시키기 위해서 필요한 광 에너지량이다. 실온에서 10분간 정치한 후, 상기 적층체로부터 상기 지지체를 박리했다. 상기 동박 적층판 상의 상기 감광층의 전면에 상기 현상액으로서 탄산나트륨 수용액(30℃, 1질량%)을 스프레이압 0.15MPa로 상기 해상도의 평가에서 있어서의 (1)에서 구한 최단 현상 시간의 2배의 시간 스프레이했다. 이렇게 해서 얻어진 상기 동박 적층판에 있어서의 스루홀 개구부 상에 형성된 경화층(텐트막)의 박리나 찢어짐 등의 결함의 유무를 현미경으로 관찰하여, 결함의 발생률을 카운트했다.

[0594]

<노광 속도>

[0595]

상기 패턴 형성 장치를 이용해서, 노광광과 상기 감광층을 상대적으로 이동시키는 속도를 변경하여, 일반적인 배선 패턴이 형성되는 속도를 구했다. 노광은 상기 조제한 적층체에 있어서의 패턴 형성 재료의 감광층에 대해서 상기 지지체측으로부터 행했다. 또한, 이 설정 속도가 빠른 쪽이 효율적인 패턴 형성이 가능해진다.

[0596]

(실시예2)

[0597]

실시예1에 있어서, 상기 바인더로서 상기 감광성 수지 조성물 용액에 있어서의 상기 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌 공중합체[공중합체 조성비(질량비)24/46/30]를 메타크릴산/스티렌 공중합체[공중합체 조성비(질량비):29/71, 질량 평균 분자량:63,100, 산가:189(mgKOH/g)]로 바꾼 이외는 실시예1과 마찬가지로 해서 패턴 형성 재료 및 적층체를 제조했다.

[0598]

제조한 패턴 형성 재료 및 적층체를 사용해서 현상성, 해상도, 에칭성, 경화 패턴의 박리성, 텐트성, 노광 속도의 평가를 행했다. 결과를 표 3에 나타낸다.

[0599]

또한, 상기 바인더로서의 상기 메타크릴산/스티렌 공중합체[공중합체 조성비(질량비):29/71]의 I/O값은 상술한 바와 같이 산출하면 0.447이며, 최단 현상 시간은 12초이며, 감광층을 경화시키기 위해서 필요한 광 에너지량은 3mJ/cm²였다.

[0600]

(참고예3)

- [0601] 실시예1에 있어서, 상기 바인더로서 상기 감광성 수지 조성물 용액에 있어서의 상기 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌 공중합체[공중합체 조성비(질량비)24/46/30]를 메타크릴산/스티렌 공중합체[공중합체 조성비(질량비):21/79, 질량 평균 분자량:30,000, 산가:137(mgKOH/g)]로 바꾼 이외는 실시예1과 마찬가지로 해서 패턴 형성 재료 및 적층체를 제조했다.
- [0602] 제조한 패턴 형성 재료 및 적층체를 사용해서 현상성, 해상도, 예칭성, 경화 패턴의 박리성, 텐트성, 노광 속도의 평가를 행했다. 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0603] 또한, 상기 바인더로서의 상기 메타크릴산/스티렌 공중합체[공중합체 조성비(질량비):21/79]의 I/O값은 상술한 바와 같이 산출하면 0.340이며, 최단 현상 시간은 15초이며, 감광층을 경화시키기 위해서 필요한 광 에너지량은 3mJ/cm²였다.
- [0604] (실시예4)
- [0605] 실시예1에 있어서, 상기 바인더로서 상기 감광성 수지 조성물 용액에 있어서의 상기 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌 공중합체[공중합체 조성비(질량비)24/46/30]를 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌/2-에틸헥실메타크릴레이트 공중합체[공중합체 조성비(질량비):36/5/45/14, 질량 평균 분자량:82,000, 산가:235(mgKOH/g)]로 바꾼 이외는 실시예1과 마찬가지로 해서 패턴 형성 재료 및 적층체를 제조했다.
- [0606] 제조한 패턴 형성 재료 및 적층체를 사용해서 현상성, 해상도, 예칭성, 경화 패턴의 박리성, 텐트성, 노광 속도의 평가를 행했다. 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0607] 또한, 상기 바인더로서의 상기 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌/2-에틸헥실메타크릴레이트 공중합체[공중합체 조성비(질량비):36/5/45/14]의 I/O값은 상술한 바와 같이 산출하면 0.614이며, 최단 현상 시간은 10초이며, 감광층을 경화시키기 위해서 필요한 광 에너지량은 3mJ/cm²였다.
- [0608] (참고예5)
- [0609] 실시예1에 있어서, 상기 바인더로서 상기 감광성 수지 조성물 용액에 있어서의 상기 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌 공중합체[공중합체 조성비(질량비):24/46/30]를 메타크릴산/스티렌/메틸아크릴레이트 공중합체[공중합체 조성비(질량비):22/58/20, 질량 평균 분자량:35,000, 산가:143(mgKOH/g)]로 바꾼 이외는 실시예1과 마찬가지로 해서 패턴 형성 재료 및 적층체를 제조했다.
- [0610] 제조한 패턴 형성 재료 및 적층체를 사용해서 현상성, 해상도, 예칭성, 경화 패턴의 박리성, 텐트성, 노광 속도의 평가를 행했다. 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0611] 또한, 상기 바인더로서의 상기 메타크릴산/스티렌/메틸아크릴레이트 공중합체[공중합체 조성비(질량비):22/58/20]의 I/O값은 상술한 바와 같이 산출하면 0.473이며, 최단 현상 시간은 11초이며, 감광층을 경화시키기 위해서 필요한 광 에너지량은 3mJ/cm²였다.
- [0612] (실시예6)
- [0613] 실시예1에 있어서, 상기 바인더로서 상기 감광성 수지 조성물 용액에 있어서의 상기 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌 공중합체[공중합체 조성비(질량비)24/46/30]를 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌/2-에틸헥실메타크릴레이트 공중합체[공중합체 조성비(질량비):25/25/37/13, 질량 평균 분자량:54,500, 산가:163(mgKOH/g)]로 바꾼 이외는 실시예1과 마찬가지로 해서 패턴 형성 재료 및 적층체를 제조했다.
- [0614] 제조한 패턴 형성 재료 및 적층체를 사용해서 현상성, 해상도, 예칭성, 경화 패턴의 박리성, 텐트성, 노광 속도의 평가를 행했다. 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0615] 또한, 상기 바인더로서의 상기 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌/2-에틸헥실메타크릴레이트 공중합체[공중합체 조성비(질량비):25/25/37]의 I/O값은 상술한 바와 같이 산출하면 0.561이며, 최단 현상 시간은 10초이며, 감광층을 경화시키기 위해서 필요한 광 에너지량은 3mJ/cm²였다.
- [0616] (실시예7)
- [0617] 실시예1에 있어서, 상기 바인더로서 상기 감광성 수지 조성물 용액에 있어서의 상기 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌 공중합체[공중합체 조성비(질량비)24/46/30]를 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌 공중합체[공중합체 조성비(질량비):29/19/52, 질량 평균 분자량:61,800, 산가:189(mgKOH/g)]로 바꾼 이외는 실시예1과 마찬가지로 해서 패턴 형성 재료 및 적층체를 제조했다.

- [0618] 제조한 패턴 형성 재료 및 적층체를 사용해서 현상성, 해상도, 에칭성, 경화 패턴의 박리성, 텐트성, 노광 속도의 평가를 행했다. 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0619] 또한, 상기 바인더로서의 상기 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌 공중합체[공중합 조성비(질량비):29/19/52]의 I/O값은 상술한 바와 같이 산출하면 0.552이며, 최단 현상 시간은 10초이며, 감광층을 경화시키기 위해서 필요한 광 에너지량은 $3\text{mJ}/\text{cm}^2$ 였다.
- [0620] (실시예8)
- [0621] 실시예1에 있어서, 상기 바인더로서 상기 감광성 수지 조성물 용액에 있어서의 상기 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌 공중합체[공중합체 조성비(질량비)24/46/30]를 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌 공중합체[공중합 조성비(질량비):31/5/64, 질량 평균 분자량:46,400, 산가:202(mgKOH/g)]로 바꾼 이외는 실시예1과 마찬가지로 해서 패턴 형성 재료 및 적층체를 제조했다.
- [0622] 제조한 패턴 형성 재료 및 적층체를 사용해서 현상성, 해상도, 에칭성, 경화 패턴의 박리성, 텐트성, 노광 속도의 평가를 행했다. 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0623] 또한, 상기 바인더로서의 상기 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌 공중합체[공중합 조성비(질량비):31/5/64]의 I/O값은 상술한 바와 같이 산출하면 0.501이며, 최단 현상 시간은 10초이며, 감광층을 경화시키기 위해서 필요한 광 에너지량은 $3\text{mJ}/\text{cm}^2$ 였다.
- [0624] (실시예9)
- [0625] 실시예1에 있어서, 상기 바인더로서 상기 감광성 수지 조성물 용액에 있어서의 상기 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌 공중합체[공중합체 조성비(질량비)24/46/30]를 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌 공중합체[공중합 조성비(질량비):29/31/40, 질량 평균 분자량:58,900, 산가:189(mgKOH/g)]로 바꾼 이외는 실시예1과 마찬가지로 해서 패턴 형성 재료 및 적층체를 제조했다.
- [0626] 제조한 패턴 형성 재료 및 적층체를 사용해서 현상성, 해상도, 에칭성, 경화 패턴의 박리성, 텐트성, 노광 속도의 평가를 행했다. 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0627] 또한, 상기 바인더로서의 상기 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌 공중합체[공중합 조성비(질량비):29/31/40]의 I/O값은 상술한 바와 같이 산출하면 0.627이며, 최단 현상 시간은 9초이며, 감광층을 경화시키기 위해서 필요한 광 에너지량은 $3\text{mJ}/\text{cm}^2$ 였다.
- [0628] (실시예10)
- [0629] 실시예1에 있어서, 상기 바인더로서 상기 감광성 수지 조성물 용액에 있어서의 상기 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌 공중합체[공중합체 조성비(질량비)24/46/30]를 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌 공중합체[공중합 조성비(질량비):25/41/34, 질량 평균 분자량:55,300, 산가:163(mgKOH/g)]로 바꾼 이외는 실시예1과 마찬가지로 해서 패턴 형성 재료 및 적층체를 제조했다.
- [0630] 제조한 패턴 형성 재료 및 적층체를 사용해서 현상성, 해상도, 에칭성, 경화 패턴의 박리성, 텐트성, 노광 속도의 평가를 행했다. 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0631] 또한, 상기 바인더로서의 상기 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌 공중합체[공중합 조성비(질량비):25/41/34]의 I/O값은 상술한 바와 같이 산출하면 0.627이며, 최단 현상 시간은 14초이며, 감광층을 경화시키기 위해서 필요한 광 에너지량은 $3\text{mJ}/\text{cm}^2$ 였다.
- [0632] (실시예11)
- [0633] 실시예7에 있어서, 상기 패턴 형성 장치를 하기에 설명하는 패턴 형성 장치로 바꾼 이외는 실시예7과 마찬가지로 해서 제조한 패턴 형성 재료 및 적층체를 사용해서 현상성, 해상도, 에칭성, 경화 패턴의 박리성, 텐트성, 노광 속도의 평가를 행했다. 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0634] 또한, 상기 바인더로서의 상기 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌 공중합체[공중합 조성비(질량비):29/19/52]의 I/O값은 실시예7에 나타낸 바와 같이 0.552이며, 최단 현상 시간은 10초이며, 감광층을 경화시키기 위해서 필요한 광 에너지량은 $3\text{mJ}/\text{cm}^2$ 였다.
- [0635] <<패턴 형성 장치>>

- [0636] 상기 광조사 수단으로서 도 27a~32에 나타내는 합과 레이저 광원과, 상기 광변조 수단으로서 도 4a 및 도 4b에 나타내는 주주사 방향으로 마이크로미러가 1024개 배열된 마이크로미러 열이 부주사 방향으로 768세트 배열된 것 중, 1024개×256열만을 구동하도록 제어한 DMD(50)와, 도 13a에 나타낸 한쪽의 면이 토릭면인 마이크로렌즈(474)를 어레이상으로 배열한 마이크로렌즈 어레이(472) 및 그 마이크로렌즈 어레이를 통과시킨 광을 상기 패턴 형성 재료에 결상시키는 광학계(480, 482)와, 상기 패턴 형성 재료를 갖는 패턴 형성 장치를 이용했다. DMD(50)는 도 12에 나타낸 데이터 처리부와 미러 구동 제어부를 구비한 컨트롤러(302)에 접속했다. 컨트롤러(302)의 데이터 처리부에서는 입력된 패턴 정보에 기초해서, 노광 헤드(166)마다 DMD(50)의 제어해야 하는 영역 내의 각 마이크로미러를 구동 제어하는 제어 신호를 생성할 수 있고, 또한, 상기 미러 구동 제어부에서는 패턴 정보 처리부에서 생성한 제어 신호에 기초해서, 노광 헤드(166)마다 DMD(50)의 각 마이크로미러의 반사면의 각도를 제어할 수 있다.
- [0637] 또한, 상기 패턴 형성 장치에 있어서의 노광은 노광광과 상기 패턴 형성 재료에 있어서의 감광층을 상대적으로 이동시키면서 행했다.
- [0638] 또한, 상기 마이크로렌즈에 있어서의 토릭면은 이하에 설명하는 것을 사용했다.
- [0639] 우선, DMD(50)의 상기 요소부로서의 마이크로렌즈(474)의 출사면에 있어서의 변형을 보정하기 위해서, 상기 출사면의 변형을 측정했다. 결과를 도 14에 나타냈다. 도 14에 있어서는, 반사면의 동일한 높이 위치를 등고선으로 연결하여 나타내고 있고, 등고선의 피치는 5nm이다. 또한 동 도면에 나타내는 x방향 및 y방향은 마이크로미러(62)의 2개 대각선 방향이며, 마이크로미러(62)는 y방향으로 연장되는 회전축을 중심으로 해서 회전한다. 또한, 도 15a 및 도 15b에는 각각, 상기 x방향, y방향을 따른 마이크로미러(62)의 반사면의 높이 위치 변위를 나타냈다.
- [0640] 도 14, 도 15a, 및 도 15b에 나타낸 바와 같이, 마이크로미러(62)의 반사면에는 변형이 존재하고, 그리고 특히 미러 중앙부에 주목해 보면, 1개의 대각선 방향(y방향)의 변형이 다른 대각선 방향(x방향)의 변형보다 커지고 있는 것을 알 수 있다. 이 때문에, 이 상태로는 마이크로렌즈 어레이(55)의 마이크로렌즈(55a)에서 집광된 레이저광(B)의 집광 위치에 있어서의 형상이 변형되어 버리는 것을 알 수 있다.
- [0641] 도 16a 및 도 16b에는 마이크로렌즈 어레이(55) 전체의 정면 형상 및 측면 형상을 각각 상세하게 나타냈다. 이들 도면에는 마이크로렌즈 어레이(55)의 각 부의 치수도 기입되어 있고, 이들의 단위는 mm이다. 앞서 도 4a 및 도 4b를 참조해서 설명한 바와 같이 DMD(50)의 1024개×256열의 마이크로미러(62)가 구동되는 것이며, 그것에 대응시켜서 마이크로렌즈 어레이(55)는 가로 방향으로 1024개 배열된 마이크로렌즈(55a)의 열을 세로 방향으로 256열 병렬해서 구성되어 있다. 또한, 도 4a에서는 마이크로렌즈 어레이(55)의 배열 순서를 가로 방향에 대해서는 j로, 세로 방향에 대해서는 k로 나타내고 있다.
- [0642] 또한, 도 17a 및 도 17b에는 마이크로렌즈 어레이(55)에 있어서의 1개의 마이크로렌즈(55a)의 정면 형상 및 측면 형상을 각각 나타냈다. 또한, 도 17a에는 마이크로렌즈(55a)의 등고선을 아울러 나타내고 있다. 각 마이크로렌즈(55a)의 광출사축의 단면은 마이크로미러(62)의 반사면의 변형에 의한 수차를 보정하는 비구면 형상으로 되어 있다. 보다 구체적으로는, 마이크로렌즈(55a)는 토릭 렌즈로 되어 있고, 상기 x방향으로 광학적으로 대응하는 방향의 곡률 반경 $R_x = -0.125\text{mm}$, 상기 y방향으로 대응하는 방향의 곡률 반경 $R_y = -0.1\text{mm}$ 이다.
- [0643] 따라서, 상기 x방향 및 y방향으로 평행한 단면 내에 있어서의 레이저광(B)의 집광 상태는 개략, 각각 도 18a 및 도 18b에 나타내는 바와 같이 된다. 즉, x방향으로 평행한 단면 내와 y방향으로 평행한 단면 내를 비교하면, 후자의 단면 내 쪽이 마이크로렌즈(55a)의 곡률 반경이 보다 작으며, 초점 거리가 보다 짧아져 있는 것을 알 수 있다.
- [0644] 또한, 마이크로렌즈(55a)를 상기 형상으로 한 경우의, 상기 마이크로렌즈(55a)의 집광 위치(초점 위치) 근방에 있어서의 빔 직경을 계산기에 의해 시뮬레이션한 결과를 도 19a~19d에 나타낸다. 또한 비교를 위해서, 마이크로렌즈(55a)가 곡률 반경 $R_x = R_y = -0.1\text{mm}$ 의 구면 형상인 경우에 대해서, 동일한 시뮬레이션을 행한 결과를 도 20a~20d에 나타낸다. 또한, 각 도면에 있어서의 z의 값은 마이크로렌즈(55a)의 포커스 방향의 평가 위치를 마이크로렌즈(55a)의 빔 출사면으로부터의 거리로 나타내고 있다.
- [0645] 또한, 상기 시뮬레이션에 사용한 마이크로렌즈(55a)의 면 형상은 하기 계산식으로 계산된다.

$$Z = \frac{C_x^2 X^2 + C_y^2 Y^2}{1 + \text{SQRT}(1 - C_x^2 X^2 - C_y^2 Y^2)}$$

[0646]

- [0647] 단, 상기 계산식에 있어서, C_x 는 x 방향의 곡률($=1/R_x$)을 의미하고, C_y 는 y 방향의 곡률($=1/R_y$)을 의미하고, X 는 x 방향에 관한 렌즈 광축(0)으로부터의 거리를 의미하고, Y 는 y 방향에 관한 렌즈 광축(0)으로부터의 거리를 의미한다.
- [0648] 도 19a~19d와 도 20a~20d를 비교하면 분명하듯이, 마이크로렌즈(55a)를 y 방향으로 평행한 단면 내의 초점 거리가 x 방향으로 평행한 단면 내의 초점 거리보다도 작은 토릭 렌즈로 한 것에 의해, 그 집광 위치 근방에 있어서의 빔 형상의 변형이 억제된다. 이 결과, 변형이 없는, 보다 고세밀한 패턴을 패턴 형성 재료(150)에 노광 가능해진다. 또한, 도 19a~19d에 나타내는 본 실시형태의 쪽이 빔 직경이 작은 영역이 보다 넓은, 즉 초점 심도가 보다 큰 것을 알 수 있다.
- [0649] 또한, 마이크로렌즈 어레이(55)의 집광 위치 근방에 배치된 어퍼쳐 어레이(59)는 그 각 어퍼쳐(59a)에 그것과 대응하는 마이크로렌즈(55a)를 거친 광만이 입사되도록 배치된 것이다. 즉, 이 어퍼쳐 어레이(59)가 설치되어 있음으로써, 각 어퍼쳐(59a)에 그것과 대응하지 않는 인접한 마이크로렌즈(55a)로부터의 광이 입사되는 것이 방지되어, 소광비를 높일 수 있다.
- [0650] (실시예12)
- [0651] 실시예9에 있어서, 상기 패턴 형성 장치를 실시예11의 패턴 형성 장치로 바꾼 이외는, 실시예9와 마찬가지로 해서 제조한 패턴 형성 재료 및 적층체를 사용해서 현상성, 해상도, 에칭성, 경화 패턴의 박리성, 텐트성, 노광 속도의 평가를 행했다. 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0652] 또한, 상기 바인더로서의 상기 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌 공중합체[공중합 조성비(질량비):29/31/40]의 I/O값은 실시예9에 나타낸 바와 같이 0.627이며, 최단 현상 시간은 9초이며, 감광층을 경화시키기 위해서 필요한 광 에너지량은 $3\text{mJ}/\text{cm}^2$ 였다.
- [0653] (실시예13)
- [0654] 실시예10에 있어서, 상기 패턴 형성 장치를 실시예11의 패턴 형성 장치로 바꾼 이외는, 실시예10과 마찬가지로 해서 제조한 패턴 형성 재료 및 적층체를 사용해서 현상성, 해상도, 에칭성, 경화 패턴의 박리성, 텐트성, 노광 속도의 평가를 행했다. 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0655] 또한, 상기 바인더로서의 상기 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌 공중합체[공중합 조성비(질량비):25/41/34]의 I/O값은 실시예10에 나타낸 바와 같이 0.627이며, 최단 현상 시간은 10초이며, 감광층을 경화시키기 위해서 필요한 광 에너지량은 $3\text{mJ}/\text{cm}^2$ 였다.
- [0656] (비교예1)
- [0657] 실시예1에 있어서, 상기 바인더로서 상기 감광성 수지 조성물 용액에 있어서의 메타크릴산/스티렌 공중합체[공중합체 조성비(질량비):29/71]를 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌 공중합체[공중합 조성비(질량비):18/50/32, 질량 평균 분자량:47,300, 산가:117(mgKOH/g)]로 바꾼 이외는 실시예1과 마찬가지로 해서 패턴 형성 재료 및 적층체를 제조했다.
- [0658] 제조한 패턴 형성 재료 및 적층체를 사용해서 현상성, 해상도, 에칭성, 경화 패턴의 박리성, 텐트성, 노광 속도의 평가를 행했다. 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0659] 또한, 상기 바인더로서의 상기 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌 공중합체[공중합 조성비(질량비):18/50/32]의 I/O값은 상술한 바와 같이 산출하면 0.569이며, 최단 현상 시간은 25초이며, 감광층을 경화시키기 위해서 필요한 광 에너지량은 $3\text{mJ}/\text{cm}^2$ 였다.
- [0660] (비교예2)
- [0661] 실시예1에 있어서, 상기 바인더로서 상기 감광성 수지 조성물 용액에 있어서의 메타크릴산/스티렌 공중합체[공중합체 조성비(질량비):29/71]를 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌 공중합체[공중합 조성비(질량비):25/45/30, 질량 평균 분자량:35,000, 산가:163(mgKOH/g)]로 바꾼 이외는 실시예1과 마찬가지로 해서 패턴 형성 재료 및 적층체를 제조했다.
- [0662] 제조한 패턴 형성 재료 및 적층체를 사용해서 현상성, 해상도, 에칭성, 경화 수지 패턴의 박리성, 텐트성, 노광 속도의 평가를 행했다. 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0663] 또한, 상기 바인더로서의 상기 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌 공중합체[공중합 조성비(질량

비):25/45/30]의 I/O값은 상술한 바와 같이 산출하면 0.655이며, 최단 현상 시간은 10초이며, 감광층을 경화시키기 위해서 필요한 광 에너지량은 3mJ/cm²였다.

[0664] (비교예3)

[0665] 실시예1에 있어서, 상기 바인더로서 상기 감광성 수지 조성물 용액에 있어서의 메타크릴산/스티렌 공중합체[공중합체 조성비(질량비):29/71]를 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌/2-에틸헥실메타크릴레이트 공중합체[공중합 조성비(질량비):40/30/15/15, 질량 평균 분자량:50,200, 산가:261(mgKOH/g)]로 바꾼 이외는 실시예1과 마찬가지로 해서 패턴 형성 재료 및 적층체를 제조했다.

[0666] 제조한 패턴 형성 재료 및 적층체를 사용해서 현상성, 해상도, 에칭성, 경화 패턴의 박리성, 텐트성, 노광 속도의 평가를 행했다. 결과를 표 3에 나타낸다.

[0667] 또한, 상기 바인더로서의 상기 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/스티렌/2-에틸헥실메타크릴레이트 공중합체[공중합 조성비(질량비):40/30/15/15]의 I/O값은 상술한 바와 같이 산출하면 0.871이며, 최단 현상 시간은 5초이며, 감광층을 경화시키기 위해서 필요한 광 에너지량은 3mJ/cm²였다.

[0668] (비교예4)

[0669] 실시예1에 있어서, 상기 바인더로서 상기 감광성 수지 조성물 용액에 있어서의 메타크릴산/스티렌 공중합체[공중합체 조성비(질량비):29/71]를 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/2-에틸헥실아크릴레이트/부틸아크릴레이트 공중합체[공중합 조성비(질량비):19/61/10/10, 질량 평균 분자량:60,700, 산가:124(mgKOH/g)]로 바꾼 이외는 실시예1과 마찬가지로 해서 패턴 형성 재료 및 적층체를 제조했다.

[0670] 제조한 패턴 형성 재료 및 적층체를 사용해서 현상성, 해상도, 에칭성, 경화 패턴의 박리성, 텐트성, 노광 속도의 평가를 행했다. 결과를 표 3에 나타낸다.

[0671] 또한, 상기 바인더로서의 상기 메타크릴산/메틸메타크릴레이트/2-에틸헥실아크릴레이트/부틸아크릴레이트 공중합체[공중합 조성비(질량비):19/61/10/10]의 I/O값은 상술한 바와 같이 산출하면 0.765이며, 최단 현상 시간은 15초이며, 감광층을 경화시키기 위해서 필요한 광 에너지량은 3mJ/cm²였다.

표 3

| | 질량 평균 분자량 | I/O값 | 산가 (mgKOH/g) | 현상성 (초) | 노광량 (mJ/cm ²) | 해상도 (μm) | 에칭성 (μm) | 경화 패턴의 박리성 | 텐트성 | 노광속도 (mm/sec) |
|--------|-----------------|-------|-----------------|------------|------------------------------|-------------|-------------|---------------|------------|------------------|
| 실시예 1 | 77000 | 0.645 | 156 | 10 | 3 | 14 | 24 | ○ | 뺏어짐 없음 | 13 |
| 실시예 2 | 63100 | 0.447 | 189 | 12 | 3 | 13 | 24 | ○ | 뺏어짐 없음 | 13 |
| 참고예 3 | 30000 | 0.340 | 137 | 15 | 3 | 14 | 24 | ○ | 뺏어짐 없음 | 13 |
| 실시예 4 | 82000 | 0.614 | 235 | 10 | 3 | 14 | 24 | ○ | 뺏어짐 없음 | 13 |
| 참고예 5 | 35000 | 0.473 | 143 | 11 | 3 | 14 | 24 | ○ | 뺏어짐 없음 | 13 |
| 실시예 6 | 54400 | 0.561 | 163 | 10 | 3 | 13 | 23 | ○ | 뺏어짐 없음 | 13 |
| 실시예 7 | 61800 | 0.552 | 189 | 10 | 3 | 13 | 23 | ○ | 뺏어짐 없음 | 13 |
| 실시예 8 | 46400 | 0.501 | 202 | 10 | 3 | 13 | 23 | ○ | 뺏어짐 없음 | 13 |
| 실시예 9 | 58900 | 0.627 | 189 | 9 | 3 | 14 | 24 | ○ | 뺏어짐 없음 | 13 |
| 실시예 10 | 55300 | 0.627 | 163 | 10 | 3 | 14 | 24 | ○ | 뺏어짐 없음 | 13 |
| 실시예 11 | 61800 | 0.552 | 189 | 10 | 3 | 12 | 22 | ○ | 뺏어짐 없음 | 40 |
| 실시예 12 | 58900 | 0.627 | 189 | 9 | 3 | 13 | 23 | ○ | 뺏어짐 없음 | 40 |
| 실시예 13 | 55300 | 0.627 | 163 | 10 | 3 | 13 | 23 | ○ | 뺏어짐 없음 | 40 |
| 비교예 1 | 47300 | 0.569 | 117 | 25 | 3 | 14 | 24 | × | 뺏어짐 없음 | 13 |
| 비교예 2 | 35000 | 0.655 | 163 | 10 | 3 | 17 | 27 | △ | 10% 뺏어짐 | 13 |
| 비교예 3 | 50200 | 0.871 | 261 | 5 | 3 | 25 | 35 | ○ | 20% 뺏어짐 | 13 |
| 비교예 4 | 60700 | 0.765 | 124 | 15 | 3 | 18 | 28 | × | 11% 뺏어짐 | 13 |

[0672]

[0673]

표 3의 결과로부터, 실시예1~13의 패턴 형성 재료는 상기 바인더의 I/O 값이 0.300~0.650의 범위 내이며, 또한, 산가가 130~250(mgKOH/g)의 범위 내이기 때문에, 해상도, 에칭성 및 텐트성이 우수하고, 또한 최단 현상 시간이 짧고 현상성이 우수하며, 또한 경화 패턴의 박리성이 우수하다는 것을 알 수 있었다. 또한, 토릭면을 갖는 패턴 형성 장치를 사용한 실시예11~13은 실시예1~10보다 해상도가 더 우수하고, 또한 노광 속도가 빠른 것을 알 수 있었다.

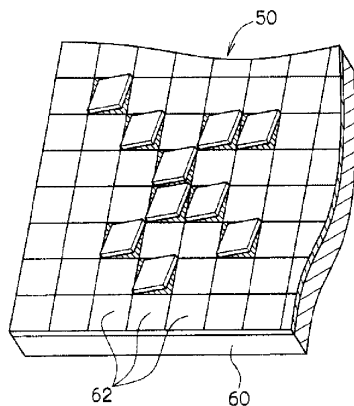
산업상 이용가능성

[0674]

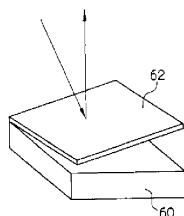
본 발명의 패턴 형성 재료는 상기 감광층에 함유되는 바인더의 I/O값 및 유리 전이 온도가 모두 일정한 수치 범위 내인 것에 의해, 해상도 및 텐트성이 우수하고, 또한 현상성에도 우수하고, 또한 에지 퓨전의 발생이 억제되기 때문에, 각종 패턴의 형성, 배선 패턴 등의 영구 패턴의 형성, 컬러 필터, 기동재, 리브재, 스페이서, 격벽 등의 액정 구조 부재의 제조, 홀로그램, 마이크로머신, 프루프의 제조 등에 바람직하게 사용할 수 있고, 특히 고세밀한 배선 패턴의 형성에 바람직하게 사용할 수 있다. 본 발명의 패턴 형성 장치는 본 발명의 상기 패턴 형성 재료를 구비하고 있기 때문에, 각종 패턴의 형성, 배선 패턴 등의 영구 패턴의 형성, 컬러 필터, 기동재, 리브재, 스페이서, 격벽 등의 액정 구조 부재의 제조, 홀로그램, 마이크로머신, 프루프의 제조 등에 바람직하게 쓸 수 있고, 특히 고세밀한 배선 패턴의 형성에 바람직하게 사용할 수 있다. 본 발명의 패턴 형성 방법은 본 발명의 상기 패턴 형성 재료를 이용하기 때문에, 각종 패턴의 형성, 배선 패턴 등의 영구 패턴의 형성, 컬러 필터, 기동재, 리브재, 스페이서, 격벽 등의 액정 구조 부재의 제조, 홀로그램, 마이크로머신, 프루프의 제조 등에 바람직하게 사용할 수 있고, 특히 고세밀한 배선 패턴의 형성에 바람직하게 사용할 수 있다.

도면

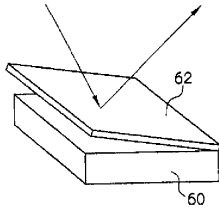
도면1



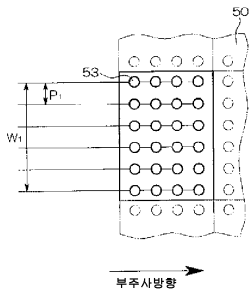
도면2a



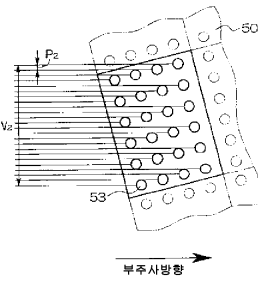
도면2b



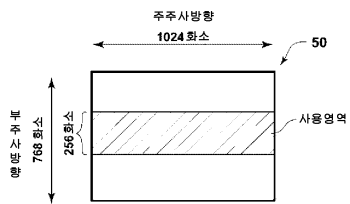
도면3a



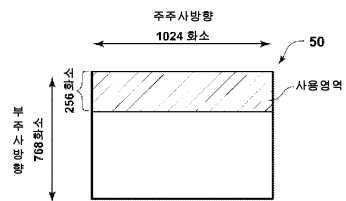
도면3b



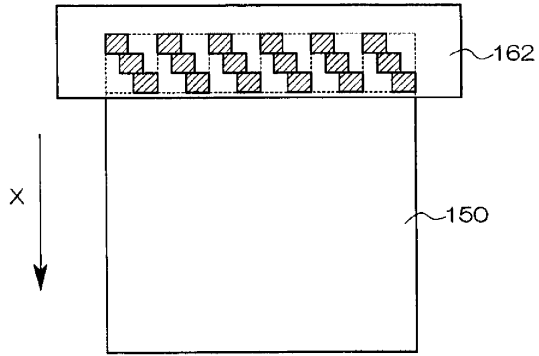
도면4a



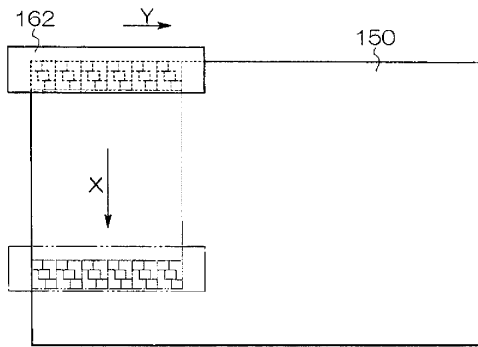
도면4b



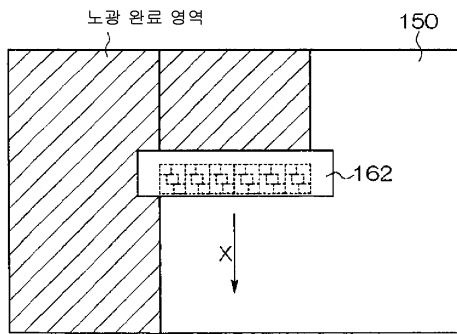
도면5



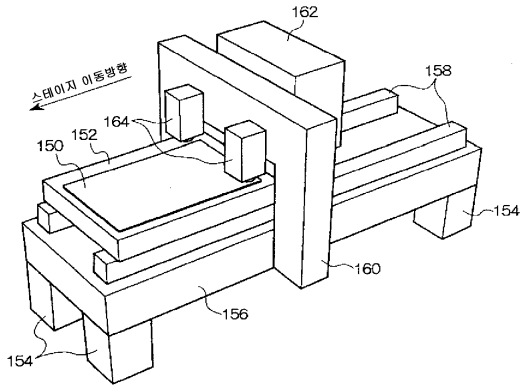
도면6a



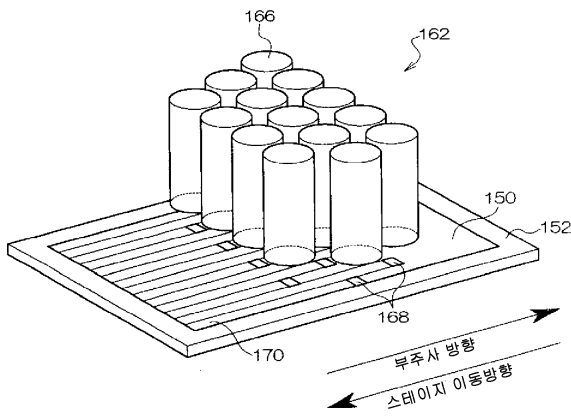
도면6b



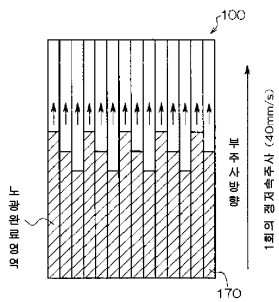
도면7



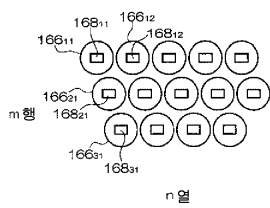
도면8



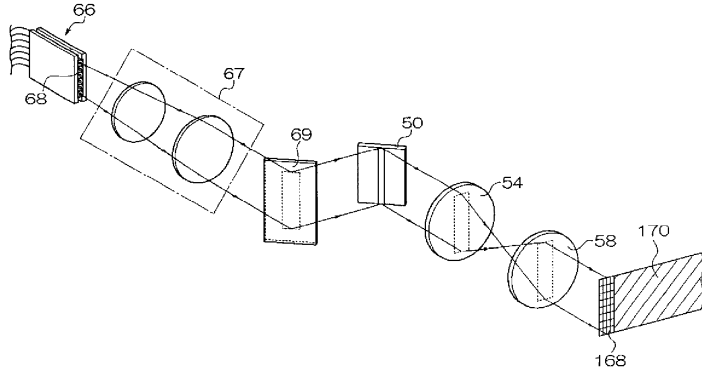
도면9a



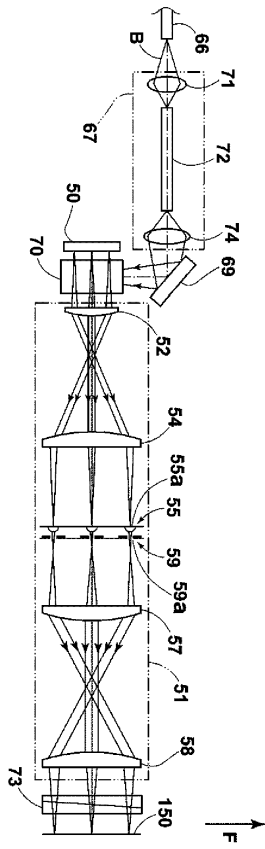
도면9b



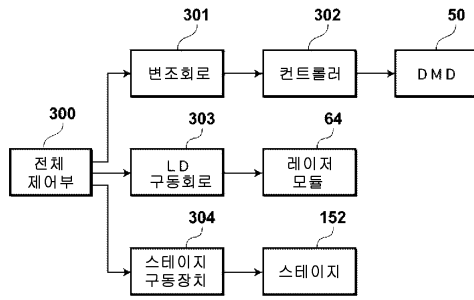
도면10



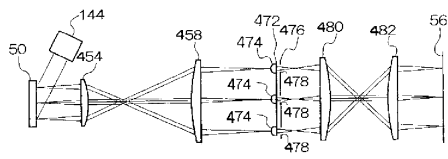
도면11



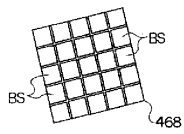
도면12



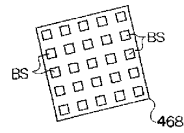
도면13a



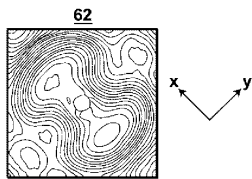
도면13b



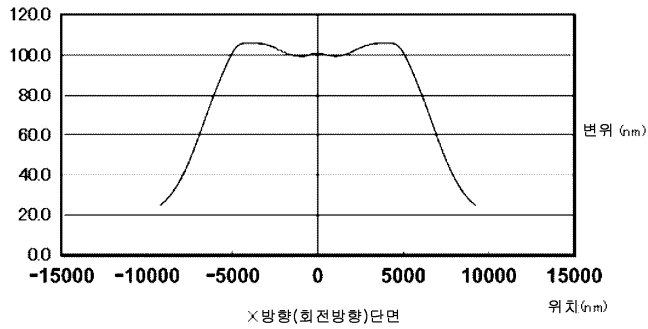
도면13c



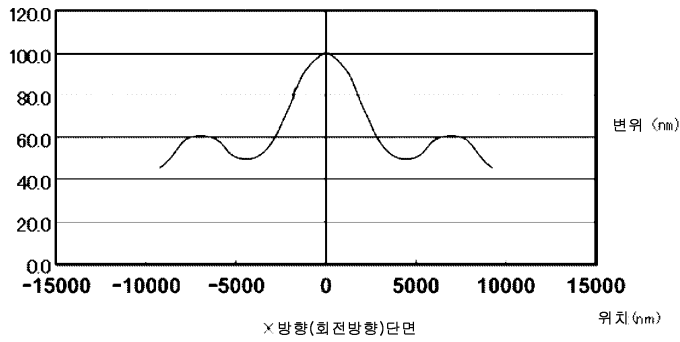
도면14



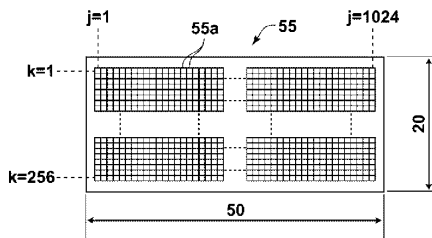
도면15a



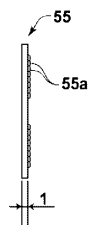
도면15b



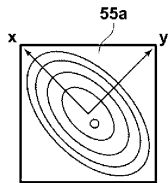
도면16a



도면16b



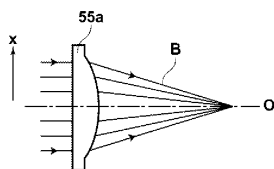
도면17a



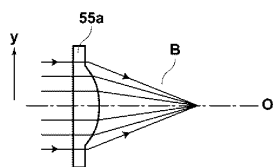
도면17b



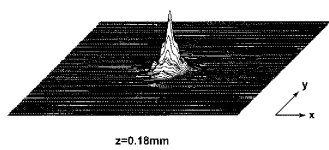
도면18a



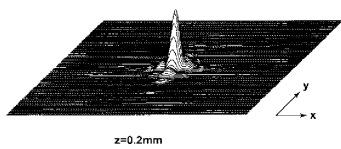
도면18b



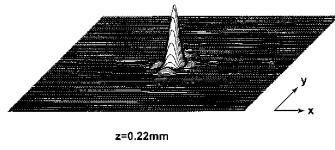
도면19a



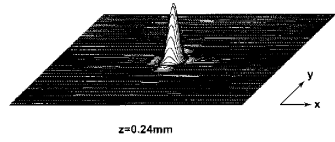
도면19b



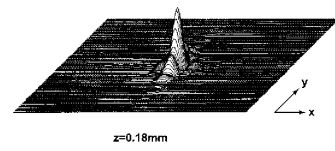
도면19c



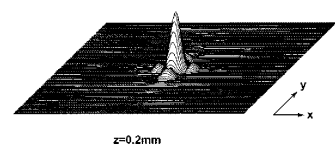
도면19d



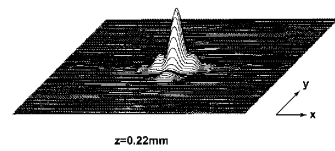
도면20a



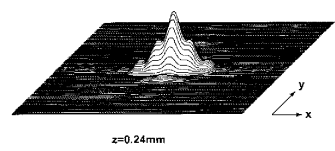
도면20b



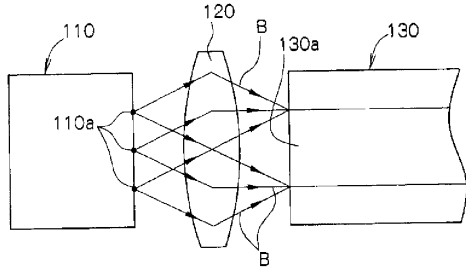
도면20c



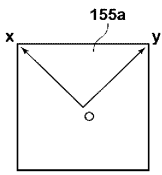
도면20d



도면21



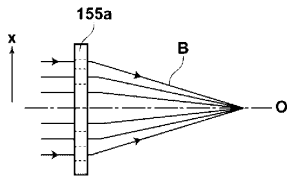
도면22a



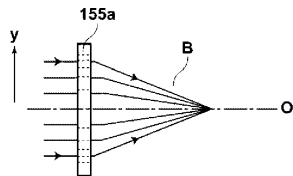
도면22b



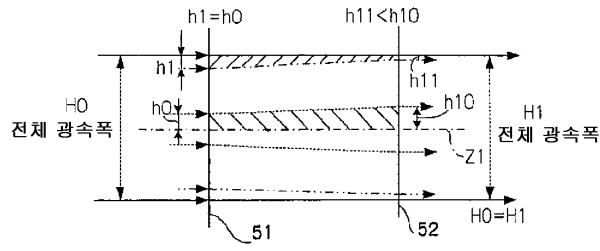
도면23a



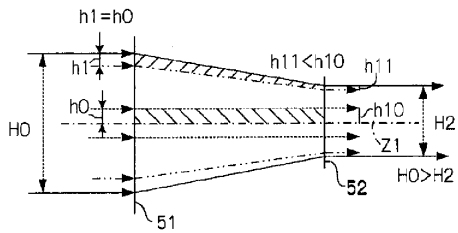
도면23b



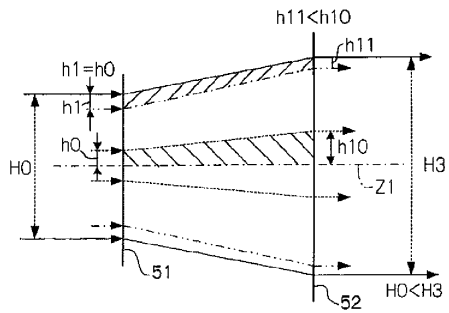
도면24a



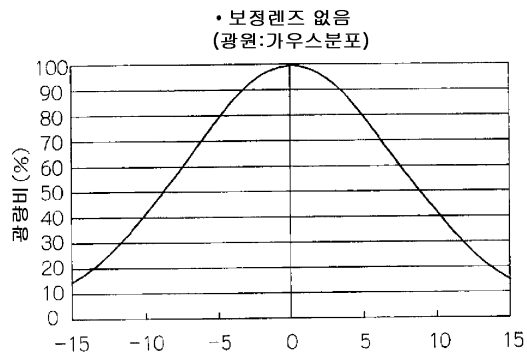
도면24b



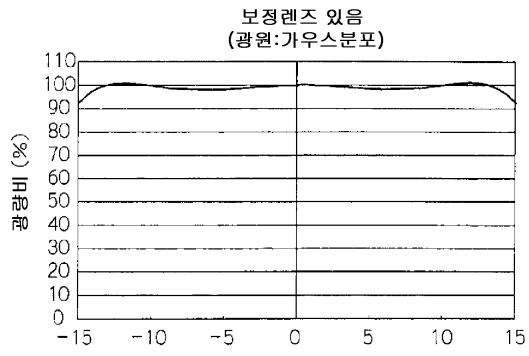
도면24c



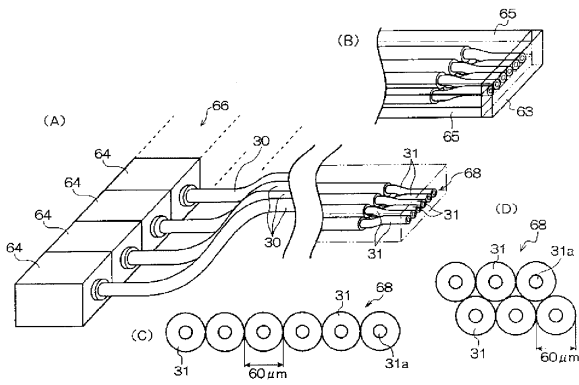
도면25



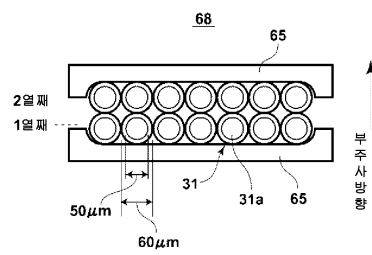
도면26



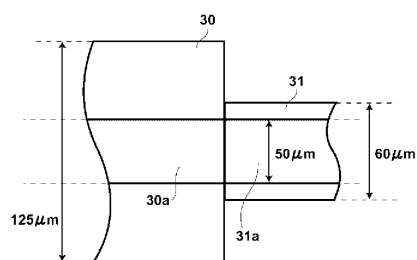
도면27a



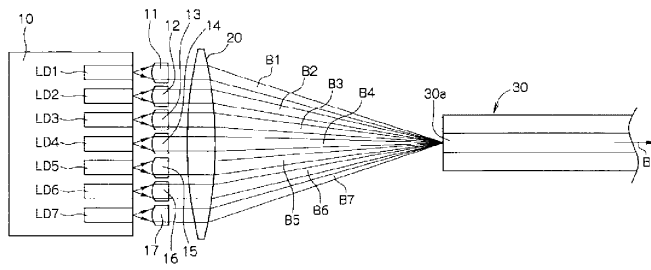
도면27b



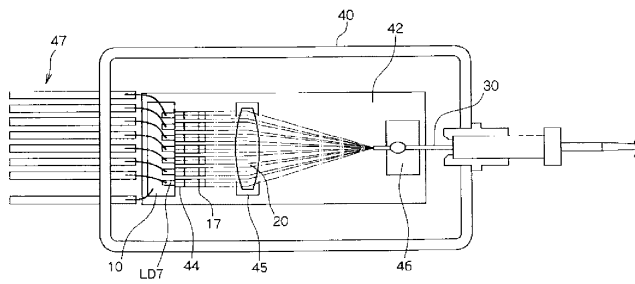
도면28



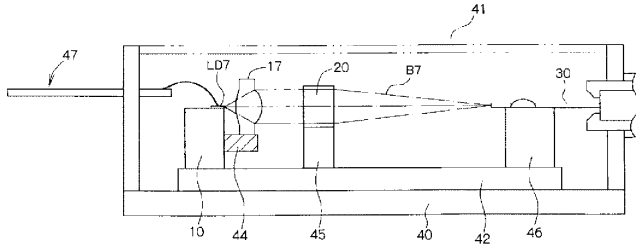
도면29



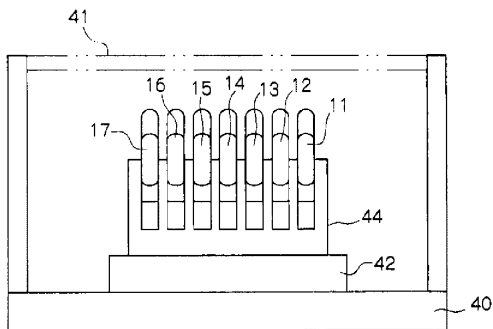
도면30



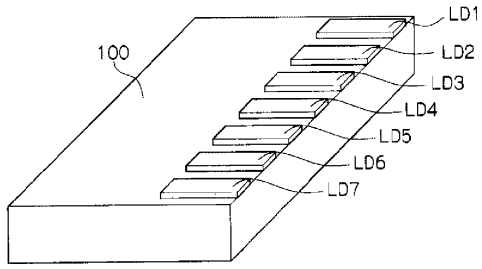
도면31



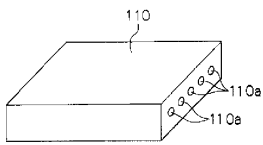
도면32



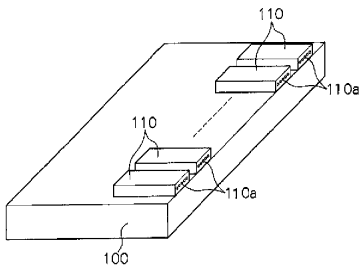
도면33



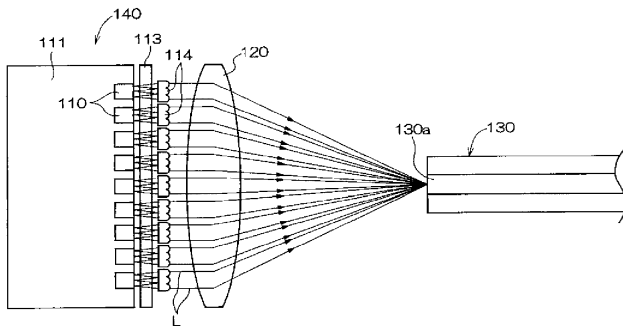
도면34a



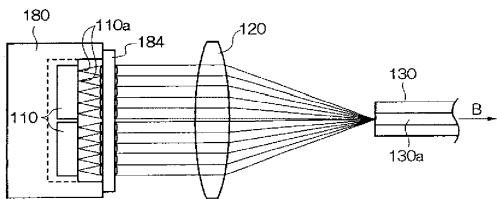
도면34b



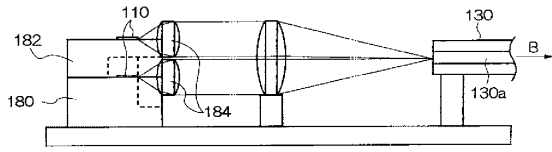
도면35



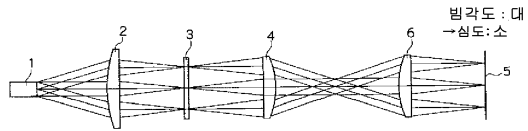
도면36a



도면36b



도면37a



도면37b

