

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-220858
(P2006-220858A)

(43) 公開日 平成18年8月24日(2006.8.24)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 512	2C162
G02B 26/10 (2006.01)	G03F 7/004 502	2H025
G03F 7/027 (2006.01)	G02B 26/10 Z	2H045
G03F 7/033 (2006.01)	G03F 7/027 502	5F046
G03F 7/09 (2006.01)	G03F 7/027 513	

審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全 103 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2005-33504 (P2005-33504)	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成17年2月9日(2005.2.9)	(74) 代理人	100107515 弁理士 廣田 浩一
		(74) 代理人	100107733 弁理士 流 良広
		(74) 代理人	100115347 弁理士 松田 奈緒子
		(72) 発明者	南 一守 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内
		(72) 発明者	高島 正伸 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内

最終頁に続く

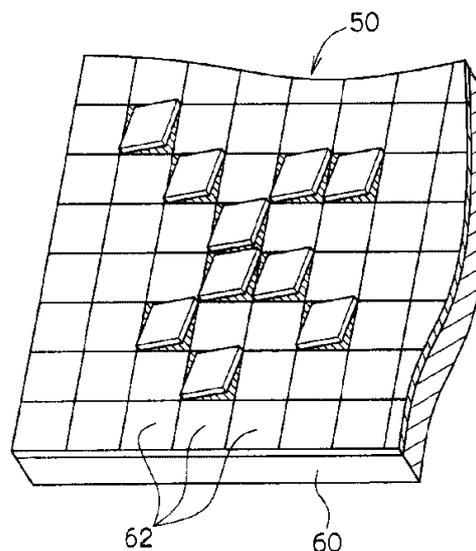
(54) 【発明の名称】 パターン形成材料、並びにパターン形成装置及びパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 剥離性が良好であり、現像ラチチュードが広く、線幅のバラツキが小さく、より高精細なパターンを形成可能であるパターン形成材料、並びに該パターン形成材料を備えたパターン形成装置及び前記パターン形成材料を用いたパターン形成方法の提供。

【解決手段】 支持体と、該支持体上に少なくとも感光層を有してなり、該支持体のヘイズ値が5.0%以下であり、かつ該感光層がバインダー、重合性化合物、及び光重合開始剤を少なくとも含むと共に、前記重合性化合物が、分子中に重合性基を1つ有する化合物を少なくとも含有し、かつ前記感光層を露光し現像する際の、該感光層の露光する部分の厚みを該露光及び現像後において変化させない該露光に用いる光の最小エネルギーが0.1~20mJ/cm²であるパターン形成材料である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体と、該支持体上に少なくとも感光層を有してなり、該支持体のヘイズ値が 5 . 0 % 以下であり、かつ該感光層がバインダー、重合性化合物、及び光重合開始剤を少なくとも含むと共に、前記重合性化合物が、分子中に重合性基を 1 つ有する化合物を少なくとも含有し、かつ前記感光層を露光し現像する際の、該感光層の露光する部分の厚みを該露光及び現像後において変化させない該露光に用いる光の最小エネルギーが $0 . 1 \sim 20 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ であることを特徴とするパターン形成材料。

【請求項 2】

重合禁止剤を含有する請求項 1 に記載のパターン形成材料。

10

【請求項 3】

重合性化合物が、更に分子中に重合性基を 2 つ有する化合物を含む請求項 1 から 2 のいずれかに記載のパターン形成材料。

【請求項 4】

重合性化合物が、更に分子中に重合性基を 3 つ以上有する化合物を含む請求項 1 から 3 のいずれかに記載のパターン形成材料。

【請求項 5】

分子中に重合性基を少なくとも 1 つ有する化合物が、ポリアルキレンオキシド基を有する請求項 1 から 4 のいずれかに記載のパターン形成材料。

【請求項 6】

重合性化合物が、ウレタン基及びアリアル基の少なくともいずれかを有する化合物を含む請求項 1 から 5 のいずれかに記載のパターン形成材料。

20

【請求項 7】

分子中に重合性基を 1 つ有する化合物の重合性化合物中における含有量が、1 ~ 40 質量 % である請求項 1 から 6 のいずれかに記載のパターン形成材料。

【請求項 8】

支持体の全光線透過率が、86 % 以上である請求項 1 から 7 のいずれかに記載のパターン形成材料。

【請求項 9】

支持体のヘイズ値、及び、支持体の全光線透過率を求める場合の光の波長が、405 nm である請求項 1 から 8 のいずれかに記載のパターン形成材料。

30

【請求項 10】

バインダーが、アルカリ性水溶液に対し膨潤性乃至溶解性を示す請求項 1 から 9 のいずれかに記載のパターン形成材料。

【請求項 11】

バインダーが共重合体を含み、該共重合体が、スチレン及びスチレン誘導体の少なくともいずれかに由来する構造単位を有する請求項 1 から 10 のいずれかに記載のパターン形成材料。

【請求項 12】

バインダーのガラス転移温度が、80 以上である請求項 1 から 11 のいずれかに記載のパターン形成材料。

40

【請求項 13】

バインダーの酸価が、70 ~ 250 mg KOH / g である請求項 1 から 12 のいずれかに記載のパターン形成材料。

【請求項 14】

請求項 1 から 13 のいずれかに記載のパターン形成材料を備えており、光を照射可能な光照射手段と、該光照射手段からの光を変調し、前記パターン形成材料における感光層に対して露光を行う光変調手段とを少なくとも有することを特徴とするパターン形成装置。

【請求項 15】

50

請求項 1 から 1 3 のいずれかに記載のパターン形成材料における該感光層に対し、露光を行うことを少なくとも含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 1 6】

露光が、形成するパターン情報に基づいて制御信号を生成し、該制御信号に応じて変調させた光を用いて行われる請求項 1 5 に記載のパターン形成方法。

【請求項 1 7】

露光が、光変調手段により光を変調させた後、前記光変調手段における描素部の出射面の歪みによる収差を補正可能な非球面を有するマイクロレンズを配列したマイクロレンズアレイを通して行われる請求項 1 5 から 1 6 のいずれかに記載のパターン形成方法。

【請求項 1 8】

非球面が、トーリック面である請求項 1 7 に記載のパターン形成方法。

【請求項 1 9】

露光が行われた後、感光層の現像を行う請求項 1 5 から 1 8 のいずれかに記載のパターン形成方法。

【請求項 2 0】

現像が行われた後、永久パターンの形成を行う請求項 1 9 に記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、ドライ・フィルム・レジスト (D F R) 等に好適なパターン形成材料、並びに該パターン形成材料を備えたパターン形成装置及び前記パターン形成材料を用いたパターン形成方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

配線パターンなどの永久パターンを形成するに際して、支持体上に感光性樹脂組成物を塗布、乾燥することにより感光層を形成させたパターン形成材料が用いられている。前記永久パターンの製造方法としては、例えば、前記永久パターンが形成される銅張積層板等の基体上に、前記パターン形成材料を積層させて積層体を形成し、該積層体における前記感光層に対して露光を行い、該露光後、前記感光層を現像してパターンを形成させ、その後エッチング処理等を行うことにより前記永久パターンが形成される。

【0 0 0 3】

前記パターン形成材料は、保存安定性を向上させる目的や、解像度を向上させる目的で前記感光性樹脂組成物にフェノール性水酸基、芳香環、複素環、又はイミノ基等を有する化合物の重合禁止剤を添加した提案がされている (特許文献 1 ~ 4 参照) 。しかし、この場合、増感剤を前記感光性樹脂組成物 (前記感光層) に添加することにより感度の低下を抑制できる点や、高感度なドライレジストフィルムについては開示も示唆もされていない。

また、 D F R には、感光層の感度低下を抑制する点以外にも、パターン形成後の剥離性、現像時間の変化してもレジストの線幅、プロファイルなどの変化が少ないこと (即ち、現像ラチチュードが広いこと) も求められている。

【0 0 0 4】

したがってパターン形成後の剥離性が良好であり、現像時間の変化してもレジストの線幅、プロファイルなどの変化が少なく (現像ラチチュードが広く) 、線幅のバラツキが小さく、より高精細なパターンを形成可能であるパターン形成材料、並びに該パターン形成材料を備えたパターン形成装置及び前記パターン形成材料を用いたパターン形成方法は未だ提供されておらず、更なる改良開発が望まれているのが現状である。

【0 0 0 5】

【特許文献 1】特開 2 0 0 2 - 2 6 8 2 1 1 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 3 - 2 9 3 9 9 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 4 - 4 5 2 7 号公報

10

20

30

40

50

【特許文献4】特開2004-4528号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、かかる現状に鑑みてなされたものであり、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、パターン形成後の剥離性が良好であり、現像時間が変化してもレジストの線幅、プロファイルなどの変化が少なく（現像ラチチュードが広く）、線幅のバラツキが小さく、より高精細なパターンを形成可能であるパターン形成材料、並びに該パターン形成材料を備えたパターン形成装置及び前記パターン形成材料を用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、

< 1 > 支持体と、該支持体上に少なくとも感光層を有してなり、該支持体のヘイズ値が5.0%以下であり、かつ該感光層がバインダー、重合性化合物、及び光重合開始剤を少なくとも含むと共に、前記重合性化合物が、分子中に重合性基を1つ有する化合物を少なくとも含有し、かつ前記感光層を露光し現像する際の、該感光層の露光する部分の厚みを該露光及び現像後において変化させない該露光に用いる光の最小エネルギーが0.1~2.0 mJ/cm²であることを特徴とするパターン形成材料である。

< 2 > 重合禁止剤を含有する前記< 1 >に記載のパターン形成材料である。

20

< 3 > 重合性化合物が、更に分子中に重合性基を2つ有する化合物を含む前記< 1 >から< 2 >のいずれかに記載のパターン形成材料である。

< 4 > 重合性化合物が、更に分子中に重合性基を3つ以上有する化合物を含む前記< 1 >から< 3 >のいずれかに記載のパターン形成材料である。

< 5 > 分子中に重合性基を少なくとも1つ有する化合物が、ポリアルキレンオキシド基を有する前記< 1 >から< 4 >のいずれかに記載のパターン形成材料である。

< 6 > 重合性化合物が、ウレタン基及びアリアル基の少なくともいずれかを有する化合物を含む前記< 1 >から< 5 >のいずれかに記載のパターン形成材料である。

< 7 > 分子中に重合性基を1つ有する化合物の重合性化合物中における含有量が、1~40質量%である前記< 1 >から< 6 >のいずれかに記載のパターン形成材料である。

30

< 8 > 支持体の全光線透過率が、86%以上である前記< 1 >から< 7 >のいずれかに記載のパターン形成材料である。

< 9 > 支持体のヘイズ値、及び、支持体の全光線透過率を求める場合の光の波長が、405 nmである前記< 1 >から< 8 >のいずれかに記載のパターン形成材料である。

< 10 > 露光に用いる光の最小エネルギー量を求める場合の露光波長が、405 nmである前記< 1 >から< 9 >のいずれかに記載のパターン形成材料である。

< 11 > 支持体が、二軸延伸ポリエステルフィルムである前記< 1 >から< 10 >のいずれかに記載のパターン形成材料である。

【0008】

< 12 > バインダーが、アルカリ性水溶液に対し膨潤性乃至溶解性を示す前記< 1 >から< 11 >のいずれかに記載のパターン形成材料である。

40

< 13 > バインダーが共重合体を含み、該共重合体が、スチレン及びスチレン誘導体の少なくともいずれかに由来する構造単位を有する前記< 1 >から< 12 >のいずれかに記載のパターン形成材料である。

< 14 > バインダーのガラス転移温度が、80以上である前記< 1 >から< 13 >のいずれかに記載のパターン形成材料である。

< 15 > バインダーの酸価が、70~250 mg KOH/gである前記< 1 >から< 14 >のいずれかに記載のパターン形成材料である。

【0009】

< 16 > 重合禁止剤が、芳香環、複素環、イミノ基及びフェノール性水酸基から選択

50

される少なくとも1種を有する前記<2>から<15>のいずれかに記載のパターン形成材料である。

<17> 重合禁止剤が、フェノール性水酸基を少なくとも2個有する化合物、イミノ基で置換された芳香環を有する化合物、イミノ基で置換された複素環を有する化合物、及びヒンダードアミン化合物から選択される少なくとも1種である前記<2>から<16>のいずれかに記載のパターン形成材料である。

<18> 重合禁止剤が、カテコール、フェノチアジン、フェノキサジン、ヒンダードアミン及びこれらの誘導体から選択される少なくとも1種である前記<2>から<17>のいずれかに記載のパターン形成材料である。

<19> 重合禁止剤の含有量が、重合性化合物に対して0.005~0.5質量%である前記<2>から<18>のいずれかに記載のパターン形成材料である。 10

【0010】

<20> 光重合開始剤が、ハロゲン化炭化水素誘導体、ホスフィンオキサイド、ヘキサアリアルピイミダゾール、オキシム誘導体、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、アシルホスフィンオキシド化合物、芳香族オニウム塩及びケトオキシムエーテルから選択される少なくとも1種を含む前記<1>から<19>のいずれかに記載のパターン形成材料である。

<21> 光重合開始剤が、ヘキサアリアルピイミダゾールを含む前記<1>から<20>のいずれかに記載のパターン形成材料である。

<22> 感光層の厚みが1~100 μm である前記<1>から<21>のいずれかに記載のパターン形成材料である。 20

【0011】

<23> 支持体が、長尺状である前記<1>から<22>のいずれかに記載のパターン形成材料である。

<24> パターン形成材料が、長尺状であり、ロール状に巻かれてなる前記<1>から<23>のいずれかに記載のパターン形成材料である。

<25> パターン形成材料における感光層上に保護フィルムを有する前記<1>から<24>のいずれかに記載のパターン形成材料である。

<26> 感光層上に保護フィルムを有し、該保護フィルムが、ポリプロピレン樹脂、エチレン-プロピレン共重合樹脂及びポリエチレンテレフタレート樹脂から選択される少なくとも1種を含む前記<1>から<25>のいずれかに記載のパターン形成材料である。 30

【0012】

<27> 前記<1>から<26>のいずれかに記載のパターン形成材料を備えており、光を照射可能な光照射手段と、該光照射手段からの光を変調し、前記パターン形成材料における感光層に対して露光を行う光変調手段とを少なくとも有することを特徴とするパターン形成装置である。該<27>に記載のパターン形成装置においては、前記光照射手段が、前記光変調手段に向けて光を照射する。前記光変調手段が、前記光照射手段から受けた光を変調する。前記光変調手段により変調した光が前記感光層に対して露光させる。例えば、その後、前記感光層を現像すると、高精細なパターンが形成される。 40

<28> 光変調手段が、形成するパターン情報に基づいて制御信号を生成するパターン信号生成手段を更に有してなり、光照射手段から照射される光を該パターン信号生成手段が生成した制御信号に応じて変調させる前記<27>に記載のパターン形成装置である。該<28>に記載のパターン形成装置においては、前記光変調手段が前記パターン信号生成手段を有することにより、前記光照射手段から照射される光が該パターン信号生成手段により生成した制御信号に応じて変調される。

【0013】

<29> 光変調手段が、 n 個の描素部を有してなり、該 n 個の描素部の中から連続的に配置された任意の n 個未満の前記描素部を、形成するパターン情報に応じて制御可能である前記<27>から<28>のいずれかに記載のパターン形成装置である。該<29> 50

に記載のパターン形成装置においては、前記光変調手段における n 個の描素部の中から連続的に配置された任意の n 個未満の描素部をパターン情報に応じて制御することにより、前記光照射手段からの光が高速で変調される。

< 30 > 光変調手段が、空間光変調素子である前記 < 27 > から < 29 > のいずれかに記載のパターン形成装置である。

< 31 > 空間光変調素子が、デジタル・マイクロミラー・デバイス (D M D) である前記 < 30 > に記載のパターン形成装置である。

< 32 > 描素部が、マイクロミラーである前記 < 27 > から < 31 > のいずれかに記載のパターン形成装置である。

< 33 > 光照射手段が、2 以上の光を合成して照射可能である前記 < 27 > から < 32 > のいずれかに記載のパターン形成装置である。該 < 33 > に記載のパターン形成装置においては、前記光照射手段が 2 以上の光を合成して照射可能であることにより、露光が焦点深度の深い露光光によって行われる。この結果、前記パターン形成材料への露光が極めて高精細に行われる。例えば、その後、前記感光層を現像すると、極めて高精細なパターンが形成される。 10

< 34 > 光照射手段が、複数のレーザと、マルチモード光ファイバと、該複数のレーザからそれぞれ照射されたレーザ光を集光して前記マルチモード光ファイバに結合させる集合光学系とを有する前記 < 27 > から < 33 > のいずれかに記載のパターン形成装置である。該 < 34 > に記載のパターン形成装置においては、前記光照射手段が、前記複数のレーザからそれぞれ照射されたレーザ光が前記集合光学系により集光され、前記マルチモード光ファイバに結合可能であることにより、露光が焦点深度の深い露光光で行われる。この結果、前記パターン形成材料への露光が極めて高精細に行われる。例えば、その後、前記感光層を現像すると、極めて高精細なパターンが形成される。 20

【 0 0 1 4 】

< 35 > 前記 < 1 > から < 26 > のいずれかに記載のパターン形成材料における該感光層に対し、露光を行うことを少なくとも含むことを特徴とするパターン形成方法である。該 < 35 > に記載のパターン形成方法においては、露光が前記パターン形成材料に対して行われる。例えば、その後、前記感光層を現像することにより、高精細なパターンが形成される。

< 36 > 基体上にパターン形成材料を加熱及び加圧の少なくともいずれかを行いながら積層し、露光する前記 < 35 > に記載のパターン形成方法である。 30

< 37 > 露光が、形成するパターン情報に基づいて像様に行われる前記 < 35 > から < 36 > のいずれかに記載のパターン形成方法である。

< 38 > 露光が、形成するパターン情報に基づいて制御信号を生成し、該制御信号に応じて変調させた光を用いて行われる前記 < 35 > から < 37 > のいずれかに記載のパターン形成方法である。該 < 38 > に記載のパターン形成方法においては、形成するパターン形成情報に基づいて制御信号が生成され、該制御信号に応じて光が変調される。

< 39 > 露光が、光を照射する光照射手段と、形成するパターン情報に基づいて前記光照射手段から照射される光を変調させる光変調手段とを用いて行われる前記 < 35 > から < 38 > のいずれかに記載のパターン形成方法である。 40

【 0 0 1 5 】

< 40 > 露光が、光変調手段により光を変調させた後、前記光変調手段における描素部の出射面の歪みによる収差を補正可能な非球面を有するマイクロレンズを配列したマイクロレンズアレイを通して行われる前記 < 39 > に記載のパターン形成方法である。該 < 40 > に記載のパターン形成方法においては、前記光変調手段により変調した光が、前記マイクロレンズアレイにおける前記非球面を通ることにより、前記描素部における出射面の歪みによる収差が補正される。この結果、パターン形成材料上に結像させる像の歪みが抑制され、該パターン形成材料への露光が極めて高精細に行われる。例えば、その後、前記感光層を現像すると、極めて高精細なパターンが形成される。

< 41 > 非球面が、トーリック面である前記 < 40 > に記載のパターン形成方法であ 50

る。該< 4 1 >に記載のパターン形成方法においては、前記非球面がトーリック面であることにより、前記描素部における放射面の歪みによる収差が効率よく補正され、パターン形成材料上に結像させる像の歪みが効率よく抑制される。この結果、前記パターン形成材料への露光が極めて高精細に行われる。例えば、その後、前記感光層を現像すると、極めて高精細なパターンが形成される。

< 4 2 > 露光が、アパーチャアレイを通して行われる前記< 3 5 >から< 4 1 >のいずれかに記載のパターン形成方法である。該< 4 2 >に記載のパターン形成方法においては、露光が前記アパーチャアレイを通して行われることにより、消光比が向上する。この結果、露光が極めて高精細に行われる。例えば、その後、前記感光層を現像すると、極めて高精細なパターンが形成される。

10

< 4 3 > 露光が、露光光と感光層とを相対的に移動させながら行われる前記< 3 5 >から< 4 2 >のいずれかに記載のパターン形成方法である。該< 4 3 >に記載のパターン形成方法においては、前記変調させた光と前記感光層とを相対的に移動させながら露光することにより、露光が高速に行われる。例えば、その後、前記感光層を現像すると、高精細なパターンが形成される。

< 4 4 > 露光が、感光層の一部の領域に対して行われる前記< 3 5 >から< 4 3 >のいずれかに記載のパターン形成方法である。

【0016】

< 4 5 > 露光が行われた後、感光層の現像を行う前記< 3 5 >から< 4 4 >のいずれかに記載のパターン形成方法である。該< 4 5 >に記載のパターン形成方法においては、前記露光が行われた後、前記感光層を現像することにより、高精細なパターンが形成される。

20

< 4 6 > 現像が行われた後、永久パターンの形成を行う前記< 4 5 >に記載のパターン形成方法である。

< 4 7 > 永久パターンが、配線パターンであり、該永久パターンの形成がエッチング処理及びメッキ処理の少なくともいずれかにより行われる前記< 4 6 >に記載のパターン形成方法である。

【発明の効果】

【0017】

本発明によると、従来における問題を解決することができ、パターン形成後の剥離性が良好であり、現像時間が変化してもレジストの線幅、プロファイルなどの変化が少なく（現像ラチチュードが広く）、線幅のバラツキが小さく、より高精細なパターンを形成可能であるパターン形成材料、並びに該パターン形成材料を備えたパターン形成装置及び前記パターン形成材料を用いたパターン形成方法を提供することができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

（パターン形成材料）

本発明のパターン形成材料は、支持体と、該支持体上に感光層を少なくとも有し、保護フィルム、適宜選択したその他の層を有していてもよい。

【0019】

前記パターン形成材料においては、前記感光層を露光し現像する際の、該感光層の露光する部分の厚みを該露光及び現像後において変化させない該露光に用いる光の最小エネルギーが $0.1 \sim 20 \text{ mJ/cm}^2$ である。

40

前記感光層を露光し現像する場合において、該感光層の露光する部分の厚みを該露光及び現像後においての前後において変化させない光の最小エネルギーとしては、 $0.1 \sim 20 \text{ mJ/cm}^2$ である限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、例えば、 $0.5 \sim 10 \text{ mJ/cm}^2$ が好ましく、 $1 \sim 8 \text{ mJ/cm}^2$ がより好ましい。

前記最小エネルギーが、 0.1 mJ/cm^2 未満であると、処理工程にてカブリが発生することがあり、 20 mJ/cm^2 を超えると、露光に必要な時間が長くなり、処理スビ

50

ードが遅くなることがある。

【0020】

ここで、前記「感光層の露光する部分の厚みを該露光及び現像後において変化させない前記露光に用いる光の最小エネルギー」とは、いわゆる現像感度を意味し、例えば、感光層を露光したときの該露光に用いた光のエネルギー量（露光量）と、前記露光に続く前記現像処理により生成した前記硬化層の厚みとの関係を示すグラフ（感度曲線）から求めることができる。

前記硬化層の厚みは、前記露光量が増えるに従い増加していき、その後、前記露光前の前記感光層の厚みと略同一かつ略一定となる。前記現像感度は、前記硬化層の厚みが略一定となったときの最小露光量を読み取ることにより求められる値である。

前記硬化層の厚みと前記露光前の前記感光層の厚みとの差が $\pm 1 \mu\text{m}$ 以内であるとき、前記硬化層の厚みが露光及び現像により変化していないとみなす。

前記硬化層及び前記露光前の前記感光層の厚みの測定方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、膜厚測定装置、表面粗さ測定機（例えば、サーフコム1400D（東京精密株式会社製））などを用いて測定する方法などが挙げられる。

【0021】

<支持体>

前記支持体としては、ヘイズ値が5.0%以下であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記感光層を剥離可能であり、かつ光の透過性が良好であるものが好ましく、更に表面の平滑性が良好であることがより好ましい。

【0022】

前記支持体のヘイズ値は、405nmの光に対するヘイズ値が5.0%以下であることが好ましく、4.0%以下であることがより好ましく、3.0%以下であることが特に好ましい。前記ヘイズ値が5.0%を超えると、前記感光層内の光散乱量が増加し、ファイブピッチを求める際の解像性が低下することがある。

【0023】

また、前記支持体の405nmの光に対する全光線透過率が86%以上であることが好ましく、87%以上であることがより好ましい。

【0024】

前記ヘイズ値及び全光線透過率の測定方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、以下に説明する方法が挙げられる。

まず、(1)全光線透過率を測定する。前記全光線透過率の測定方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、積分球と、405nmの光を照射可能な分光光度計（例えば、島津製作所製、UV-2400）とを用いて測定する方法が挙げられる。(2)前記全光線透過率の測定方法において、前記積分球を使用しない以外は前記全光線透過率の測定方法と同様にして平行光線透過率を測定する。次に、(3)次計算式、前記全光線透過率 - 前記平行光線透過率、から求められる拡散光透過率を計算し、(4)次計算式、前記拡散光透過率 / 前記全光線透過率 $\times 100$ 、から前記ヘイズ値を求めることができる。

前記全光線透過率及び前記ヘイズ値を求める場合の波長は405nmであり、その際の測定サンプルの厚みは16 μm である。

【0025】

前記支持体は、少なくとも片面に不活性微粒子が塗布されていてもよい。前記不活性微粒子は、前記感光層が形成される面と反対の面に塗布されていることが好ましい。

【0026】

前記不活性微粒子としては、例えば、架橋ポリマー粒子；炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、シリカ、カオリン、タルク、二酸化チタン、アルミナ、硫酸バリウム、フッ化カルシウム、フッ化リチウム、ゼオライト、硫化モリブデン等の無機粒子；ヘキサメチレンビスベヘンアミド、ヘキサメチレンビスステアリルアミド、N,N - ジステアリルテレ

10

20

30

40

50

フタルアミド、シリコーン、シュウ酸カルシウム等の有機粒子；ポリエステル重合時に生成させる析出粒子などが挙げられ、これらの中でもシリカ、炭酸カルシウム、ヘキサメチレンビスベヘンアミドが好ましい。

【0027】

前記析出粒子とは、例えば、エステル交換触媒としてアルカリ金属又はアルカリ土類金属化合物を用いた系を常法により重合させることにより反応系内に析出するものを言い、エステル交換反応又は重縮合反応時にテレフタル酸を添加することにより析出させたものでもよい。前記エステル交換反応又は重縮合反応においては、リン酸、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、酸性リン酸エチル、亜リン酸、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリブチル等のリン化合物の1種以上を存在させてもよい。

10

【0028】

前記不活性微粒子の平均粒子径としては、 $0.01 \sim 2.0 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.02 \sim 1.5 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.03 \sim 1.0 \mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $0.04 \sim 0.5 \mu\text{m}$ が特に好ましい。

前記不活性微粒子の平均粒子径が、 $0.01 \mu\text{m}$ 未満であると、前記パターン形成材料の搬送性が悪化することがあり、搬送性を得るために前記不活性微粒子を多量に含有させることによって、前記支持体のヘイズ値が上昇することがある。また、前記不活性微粒子の平均粒子径が $2.0 \mu\text{m}$ を超えると、露光光の散乱によって解像度が低下することがある。

20

【0029】

前記不活性微粒子の塗布方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、前記支持体となる合成樹脂製フィルム製造後に公知の方法で前記不活性微粒子を含有する塗布液を塗布する方法が挙げられる。また、前記不活性微粒子を含有させた合成樹脂を溶融し、ダイから吐出して前記支持体となる合成樹脂製フィルム上に成形してもよい。さらに、特開2000-221688号公報に記載の方法により形成してもよい。

【0030】

前記支持体における前記不活性微粒子を含有する塗布層の厚みは、 $0.02 \sim 3.0 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.03 \sim 2.0 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.04 \sim 1.0 \mu\text{m}$ が特に好ましい。

30

【0031】

前記支持体となる合成樹脂製フィルムは、透明であるものが好ましく、例えば、ポリエステル樹脂製フィルムが好ましく、二軸延伸ポリエステルフィルムであることが特に好ましい。

【0032】

前記ポリエステル樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリ(メタ)アクリル酸エステル共重合体、ポリ(メタ)アクリル酸アルキルエステル、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート、ポリテトラメチレン-2,6-ナフタレート等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

40

【0033】

前記ポリエステル樹脂以外の樹脂としては、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、三酢酸セルロース、二酢酸セルロース、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、ポリスチレン、セロファン、ポリ塩化ビニリデン共重合体、ポリアミド、ポリイミド、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、ポリテトラフロロエチレン、ポリトリフロロエチレン、セルロース系樹脂、ナイロン樹脂などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0034】

前記合成樹脂製フィルムは1層からなるものであってもよく、2層以上の層からなるも

50

のであってもよい。2層以上の層からなる場合、感光層から最も遠くに位置する層に前記不活性微粒子を含有させることが好ましい。

【0035】

また、前記合成樹脂製フィルムは、機械的強度特性及び光学的特性の観点から二軸延伸ポリエステルフィルムであることが好ましい。

前記二軸延伸ポリエステルフィルムの二軸配向方法は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、前記ポリエステル樹脂をシート状に溶融押出し、急冷して未延伸フィルムをつくり、該未延伸フィルムを二軸延伸する際に延伸温度を85～145、縦方向及び横方向の延伸倍率を2.6～4.0倍とし、必要に応じて二軸延伸した後のフィルムを150～210で熱固定することにより調製することができる。

10

前記二軸延伸は、未延伸フィルムを縦方向又は横方向に延伸して一軸延伸フィルムとし、次いで該一軸延伸フィルムを横方向又は縦方向に延伸することによる逐次二軸延伸法であってもよく、該未延伸フィルムを縦方向及び横方向に同時に延伸する同時二軸延伸法であってもよい。また、前記二軸延伸フィルムは必要に応じて縦方向及び横方向の少なくともいずれかの方向に更に延伸することができる。

【0036】

前記支持体の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、2～150μmが好ましく、5～100μmがより好ましく、8～50μmが特に好ましい。

前記支持体の形状としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、長尺状が好ましい。前記長尺状の支持体の長さとしては、特に制限はなく、例えば、10m～20000mの長さのものが挙げられる。

20

【0037】

<感光層>

前記感光層は、バインダー、重合性化合物、及び光重合開始剤を含んでなり、重合禁止剤、更に必要に応じて適宜選択したその他の成分を含んでいてもよい。また、前記感光層の積層数は、1層であってもよく、2層以上であってもよい。

【0038】

- バインダー -

前記バインダーとしては、例えば、アルカリ性水溶液に対して膨潤性であるのが好ましく、アルカリ性水溶液に対して可溶性であるのがより好ましい。また、バインダー中に重合性基を含有することも好ましい。

30

アルカリ性水溶液に対して膨潤性又は溶解性を示すバインダーとしては、例えば、酸性基を有するものが好適に挙げられる。

【0039】

前記酸性基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基などが挙げられ、これらの中でもカルボキシル基が好ましい。

カルボキシル基を有するバインダーとしては、例えば、カルボキシル基を有するビニル共重合体、ポリウレタン樹脂、ポリアミド酸樹脂、変性エポキシ樹脂などが挙げられ、これらの中でも、塗布溶媒への溶解性、アルカリ現像液への溶解性、合成適性、膜物性の調整の容易さ等の観点からカルボキシル基を有するビニル共重合体が好ましい。また、現像性の観点から、スチレン及びスチレン誘導体の少なくともいずれかの共重合体も好ましい。

40

【0040】

前記カルボキシル基を有するビニル共重合体は、少なくとも(1)カルボキシル基を有するビニルモノマー、及び(2)これらと共重合可能なモノマーとの共重合により得ることができる。

【0041】

前記カルボキシル基を有するビニルモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、

50

ビニル安息香酸、マレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、桂皮酸、アクリル酸ダイマー、水酸基を有する単量体（例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等）と環状無水物（例えば、無水マレイン酸や無水フタル酸、シクロヘキサジカルボン酸無水物）との付加反応物、 β -カルボキシ-ポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。これらの中でも、共重合性やコスト、溶解性などの観点から（メタ）アクリル酸が特に好ましい。

また、カルボキシル基の前駆体として無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等の無水物を有するモノマーを用いてもよい。

【0042】

前記その他の共重合可能なモノマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、（メタ）アクリル酸エステル類、クロトン酸エステル類、ビニルエステル類、マレイン酸ジエステル類、フマル酸ジエステル類、イタコン酸ジエステル類、（メタ）アクリルアミド類、ビニルエーテル類、ビニルアルコールのエステル類、スチレン類（例えば、スチレン、スチレン誘導体等）、（メタ）アクリロニトリル、ビニル基が置換した複素環式基（例えば、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルカルバゾール等）、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルイミダゾール、ビニルカプロラクトン、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、リン酸モノ（2-アクリロイルオキシエチルエステル）、リン酸モノ（1-メチル-2-アクリロイルオキシエチルエステル）、官能基（例えば、ウレタン基、ウレア基、スルホンアミド基、フェノール基、イミド基）を有するビニルモノマーなどが挙げられ、これらの中でもスチレン類が好ましい。

【0043】

前記（メタ）アクリル酸エステル類としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、n-ヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、t-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、t-オクチル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート、アセトキシエチル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、2-（2-メトキシエトキシ）エチル（メタ）アクリレート、3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールモノエチルエーテル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノエチルエーテル（メタ）アクリレート、 β -フェノキシエトキシエチルアクリレート、 β -ニルフェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、トリフロロエチル（メタ）アクリレート、オクタフロロペンチル（メタ）アクリレート、パーフロロオクチルエチル（メタ）アクリレート、トリプロモフェニル（メタ）アクリレート、トリプロモフェニルオキシエチル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

【0044】

前記クロトン酸エステル類としては、例えば、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシルなどが挙げられる。

【0045】

前記ビニルエステル類としては、例えば、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルメトキシアセテート、安息香酸ビニルなどが挙げられる。

【 0 0 4 6 】

前記マレイン酸ジエステル類としては、例えば、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチルなどが挙げられる。

【 0 0 4 7 】

前記フマル酸ジエステル類としては、例えば、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジブチルなどが挙げられる。

【 0 0 4 8 】

前記イタコン酸ジエステル類としては、例えば、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなどが挙げられる。

【 0 0 4 9 】

前記(メタ)アクリルアミド類としては、例えば、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-n-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-t-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-シクロヘキシル(メタ)アクリルアミド、N-(2-メトキシエチル)(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N-フェニル(メタ)アクリルアミド、N-ベンジル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン、ジアセトンアクリルアミドなどが挙げられる。

【 0 0 5 0 】

前記スチレン類としては、例えば、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヒドロキシスチレン、メトキシスチレン、ブトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、プロモスチレン、クロロメチルスチレン、酸性物質により脱保護可能な基(例えば、t-Boc等)で保護されたヒドロキシスチレン、ビニル安息香酸メチル、t-メチルスチレンなどが挙げられる。

【 0 0 5 1 】

前記ビニルエーテル類としては、例えば、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテルなどが挙げられる。

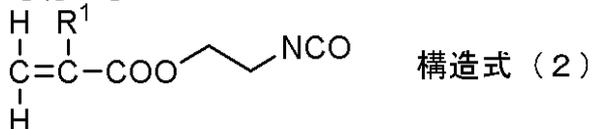
【 0 0 5 2 】

前記官能基を有するビニルモノマーの合成方法としては、例えば、イソシアナート基と水酸基又はアミノ基の付加反応が挙げられ、具体的には、イソシアナート基を有するモノマーと、水酸基を1個含有する化合物又は1級若しくは2級アミノ基を1個有する化合物との付加反応、水酸基を有するモノマー又は1級若しくは2級アミノ基を有するモノマーと、モノイソシアネートとの付加反応が挙げられる。

【 0 0 5 3 】

前記イソシアナート基を有するモノマーとしては、例えば、下記構造式(2)~(4)で表される化合物が挙げられる。

【 化 1 】



【 化 2 】

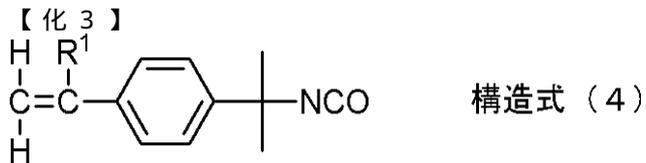


10

20

30

40



【0054】

但し、前記構造式(2)~(4)中、R¹は水素原子又はメチル基を表す。

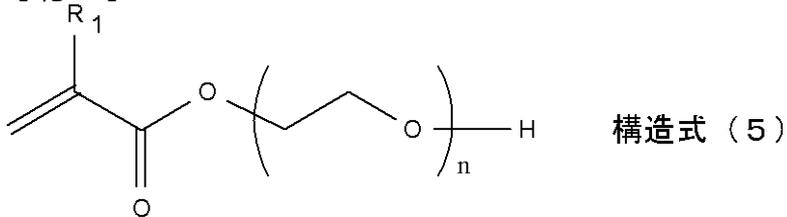
【0055】

前記モノイソシアネートとしては、例えば、シクロヘキシルイソシアネート、n-ブチルイソシアネート、トルイルイソシアネート、ベンジルイソシアネート、フェニルイソシアネート等が挙げられる。

【0056】

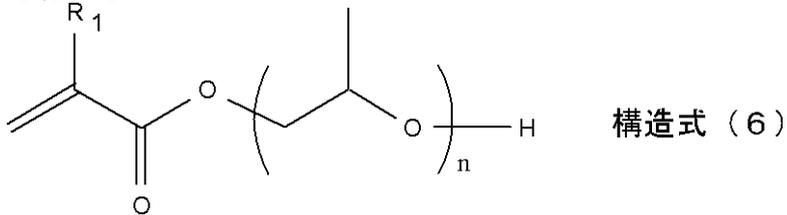
前記水酸基を有するモノマーとしては、例えば、下記構造式(5)~(13)で表される化合物が挙げられる。

【化 4】

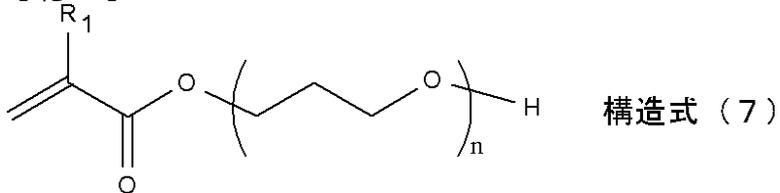


20

【化 5】

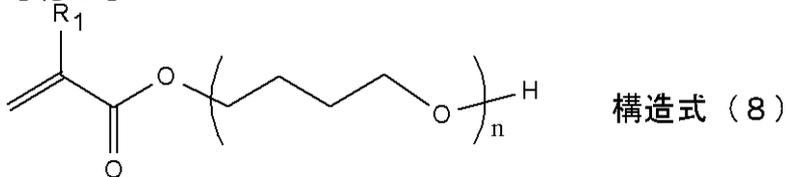


【化 6】



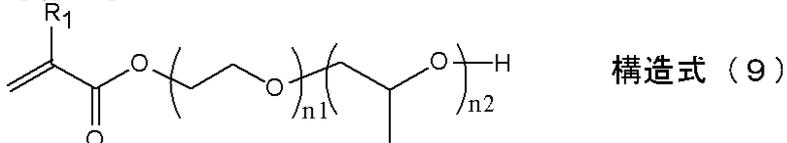
30

【化 7】

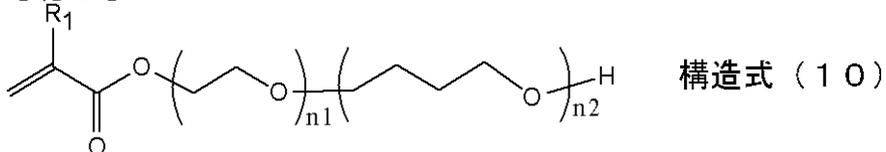


40

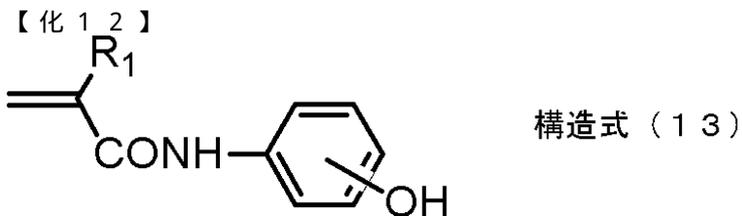
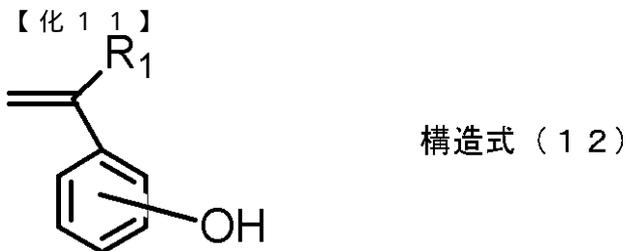
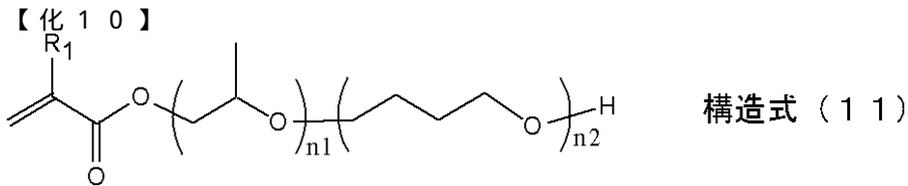
【化 8】



【化 9】



50



10

【0057】

但し、前記構造式(5)～(13)中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 n は1以上の整数を表す。 20

【0058】

前記水酸基を1個含有する化合物としては、例えば、アルコール類(例えば、メタノール、エタノール、 n -プロパノール、 i -プロパノール、 n -ブタノール、 sec -ブタノール、 t -ブタノール、 n -ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、 n -デカノール、 n -ドデカノール、 n -オクタデカノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール等)、フェノール類(例えば、フェノール、クレゾール、ナフトール等)、更に置換基を含むものとして、フロロエタノール、トリフロロエタノール、メトキシエタノール、フェノキシエタノール、クロロフェノール、ジクロロフェノール、メトキシフェノール、アセトキシフェノール等が挙げられる。 30

【0059】

前記1級又は2級アミノ基を有するモノマーとしては、例えば、ビニルベンジルアミンなどが挙げられる。

【0060】

前記1級又は2級アミノ基を1個含有する化合物としては、例えば、アルキルアミン(メチルアミン、エチルアミン、 n -プロピルアミン、 i -プロピルアミン、 n -ブチルアミン、 sec -ブチルアミン、 t -ブチルアミン、ヘキシルアミン、2-エチルヘキシルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、オクタデシルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、ジオクチルアミン)、環状アルキルアミン(シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン等)、アラルキルアミン(ベンジルアミン、フェネチルアミン等)、アリールアミン(アニリン、トルイルアミン、キシリルアミン、ナフチルアミン等)、更にこれらの組合せ(N -メチル- N -ベンジルアミン等)、更に置換基を含むアミン(トリフロロエチルアミン、ヘキサフロロイソプロピルアミン、メトキシアニリン、メトキシプロピルアミン等)などが挙げられる。 40

【0061】

また、上記以外の前記その他の共重合可能なモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、スチレン、クロルスチレン、プロモスチレン、ヒドロキシスチレンなどが好適に挙げられる。

【0062】

50

前記その他の共重合可能なモノマーは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0063】

前記ビニル共重合体は、それぞれ相当するモノマーを公知の方法により常法に従って共重合させることで調製することができる。例えば、前記モノマーを適当な溶媒中に溶解し、ここにラジカル重合開始剤を添加して溶液中で重合させる方法（溶液重合法）を利用することにより調製することができる。また、水性媒体中に前記モノマーを分散させた状態でいわゆる乳化重合等で重合を利用することにより調製することができる。

【0064】

前記溶液重合法で用いられる適当な溶媒としては、特に制限はなく、使用するモノマー、及び生成する共重合体の溶解性等に応じて適宜選択することができ、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メトキシプロピルアセテート、乳酸エチル、酢酸エチル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、クロロホルム、トルエンなどが挙げられる。これらの溶媒は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0065】

前記ラジカル重合開始剤としては、特に制限はなく、例えば、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)、2,2'-アゾビス-(2,4'-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物、ベンゾイルパーオキシド等の過酸化物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩などが挙げられる。

【0066】

前記ビニル共重合体におけるカルボキシル基を有する重合性化合物の含有率としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、5~50モル%が好ましく、10~40モル%がより好ましく、15~35モル%が特に好ましい。

前記含有率が、5モル%未満であると、アルカリ水への現像性が不足することがあり、50モル%を超えると、硬化部(画像部)の現像液耐性が不足することがある。

【0067】

前記カルボキシル基を有するバインダーの分子量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、質量平均分子量として、2,000~300,000が好ましく、4,000~150,000がより好ましい。

前記質量平均分子量が、2,000未満であると、膜の強度が不足しやすく、また安定な製造が困難になることがあり、300,000を超えると、現像性が低下することがある。

【0068】

前記カルボキシル基を有するバインダーは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。前記バインダーを2種以上併用する場合としては、例えば、異なる共重合成分からなる2種以上のバインダー、異なる質量平均分子量の2種以上のバインダー、異なる分散度の2種以上のバインダー、などの組合せが挙げられる。

【0069】

前記カルボキシル基を有するバインダーは、そのカルボキシル基の一部又は全部が塩基性物質で中和されていてもよい。また、前記バインダーは、さらにポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルアルコール、ゼラチン等の構造の異なる樹脂を併用してもよい。

【0070】

また、前記バインダーとしては、特許2873889号明細書等に記載のアルカリ性液に可溶性樹脂などを用いることができる。

【0071】

前記感光層における前記バインダーの含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、10~90質量%が好ましく、20~80質量%

がより好ましく、40～80質量%が特に好ましい。

前記含有量が10質量%未満であると、アルカリ現像性やプリント配線板形成用基板（例えば、銅張積層板）との密着性が低下することがあり、90質量%を超えると、現像時間に対する安定性や、硬化膜（テント膜）の強度が低下することがある。なお、前記含有量は、前記バインダーと必要に応じて併用される高分子結合剤との合計の含有量であつてもよい。

【0072】

前記バインダーがガラス転移温度を有する物質である場合、該ガラス転移温度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、前記パターン形成材料のタック、エッジフュージョン、及び前記支持体の剥離性の少なくともいずれかの観点から、80以上が好ましく、100以上がより好ましく、120以上が特に好ましい。

前記ガラス転移温度が80未満となると、前記パターン形成材料のタックが増加したり、前記支持体の剥離性が悪化したりすることがある。

【0073】

前記バインダーの酸価としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、70～250mg KOH/gが好ましく、90～200mg KOH/gがより好ましく、100～180mg KOH/gが特に好ましい。

前記酸価が、70mg KOH/g未満であると、現像性が不足したり、解像性が劣り、配線パターン等の永久パターンを高精細に得ることができないことがあり、250mg KOH/gを超えると、パターンの耐現像液性及び密着性の少なくともいずれかが悪化し、配線パターン等の永久パターンを高精細に得ることができないことがある。

【0074】

〔重合性化合物〕

前記重合性化合物としては、分子中に少なくとも重合性基を1つ有する化合物を含有することが必要であり、分子中に重合性基を2つ有する化合物、分子中に重合性基を3つ以上有する化合物、更に必要に応じてその他の重合性化合物を含有してなる。

【0075】

前記重合性化合物としては、分子中に重合性基を1つ有する化合物を含有していれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、(1)前記分子中に重合性基を1つ有する化合物と前記分子中に重合性基を2つ有する化合物との組み合わせ、(2)前記分子中に重合性基を1つ有する化合物と分子中に重合性基を3つ以上有する化合物との組み合わせ、(3)前記分子中に重合性基を1つ有する化合物と前記分子中に重合性基を2つ有する化合物と前記分子中に重合性基を3つ以上有する化合物との組み合わせ、又は(5)分子中に重合性基を1つ有する化合物とその他の重合性化合物との組み合わせ、などが好適に挙げられる。

【0076】

前記重合性基としては、例えば、エチレン性不飽和結合（例えば、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリルアミド基、スチリル基、ビニルエステルやビニルエーテル等のビニル基、アリルエーテルやアリルエステル等のアリル基など）、重合可能な環状エーテル基（例えば、エポキシ基、オキセタン基等）などが挙げられ、これらの中でもエチレン性不飽和結合が好ましい。

【0077】

前記分子中に重合性基を少なくとも1つ有する化合物は、ポリアルキレンオキシド基を有することが好ましい。

また、前記重合性化合物は、ウレタン基及びアリアル基の少なくともいずれかを有する化合物を含むことが好ましい。

【0078】

- 分子中に重合性基を1つ有する化合物 -

10

20

30

40

50

前記分子中に重合性基を1つ有する化合物としては、例えば、前記バインダーの原料として例示した化合物（これらの中でも常圧での沸点が100以上の化合物が好ましく、150以上の化合物がより好ましい）、などが好適に挙げられる。

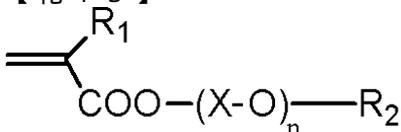
また、特開平6-236031号公報に記載されている2塩基のモノ（（メタ）アクリロイルオキシアルキルエステル）モノ（ハロヒドロキシアルキルエステル）等の分子中に重合性基を1つ有する化合物（例えば、-クロロ- -ヒドロキシプロピル- -メタクリロイルオキシエチル-*o*-フタレート等）、特許第2744643号公報、国際公開第00/52529号パンフレット、特許第2548016号公報等に記載の化合物、などが挙げられる。

また、3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、イソボルミル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、*N*-アリアル置換（メタ）アクリルアミド（例えば、*N*-フェニル（メタ）アクリルアミドなど）、*N*-アラルキル置換（メタ）アクリルアミド（例えば、*N*-ベンジル（メタ）アクリルアミド）、シクヘキサジメタノールモノアクリレート、などが挙げられる。

【0079】

また、前記分子中に重合性基を1つ有する化合物としては、例えば、下記構造式（i）で表される分子中に重合性基を1つ有し、かつポリアルキレンオキシド鎖を有する化合物も好適である。

【化13】



構造式（i）

前記構造式（i）において、 R^1 は、水素原子、又はメチル基を表す。

X は、炭素原子数が2～6のアルキレン基を表し、環状構造よりも鎖状構造を有していることが好ましい。鎖状アルキレン基は、分岐を有していてもよい。該アルキレン基としては、例えば、エチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、などが挙げられる。

n は、1～30の整数であって、 n が2以上の場合、複数の（- X - O -）は互いに同一であっても、異なってもよく、（- X - O -）は互いに異なる場合には、例えば、エチレン基とプロピレン基との組み合わせなどが挙げられる。

【0080】

R^2 としては、例えば、アルキル基、アリアル基、アラルキル基などが挙げられ、これらの基は更に置換基により置換されていてもよい。

前記アルキル基としては、炭素数が1～20のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、などが挙げられる。該アルキル基は、置換基を有してもよく、分岐や環構造を有していてもよい。

前記アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、などが挙げられる。該アラルキル基は置換基を有していてもよい。

前記アリアル基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、メトキシフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、*t*-ブチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、クロロフェニル基、シアノフェニル基、ジブromoフェニル基、トリブromoフェニル基、ピフェニル基、ベンジルフェニル基、-ジメチル-ベンジルフェニル基、などが挙げられる。該アリアル基は置換基を有していてもよい。

【0081】

前記アルキル基、アラルキル基、及びアリアル基における置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アリアル基、アルケニル基、アルコキシ基、シアノ基、などが挙げられる。

前記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、などが挙げられる。

10

20

30

40

50

前記アリール基は、総炭素数 6 ~ 20 が好ましく、6 ~ 14 がより好ましい。該アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、メトキシフェニル基、などが挙げられる。

前記アルケニル基としては、総炭素数 2 ~ 10 が好ましく、2 ~ 6 がより好ましい。該アルケニル基としては、例えば、エチニル基、プロペニル基、ブチリル基などが挙げられる。

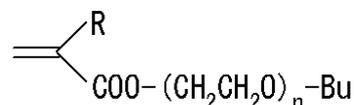
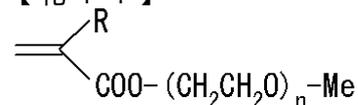
前記アルコキシ基としては、分岐していてもよい、総炭素数 1 ~ 10 が好ましく、1 ~ 5 がより好ましい。該アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、2 - メチルプロピルオキシ基、ブトキシ基などが挙げられる。

【0082】

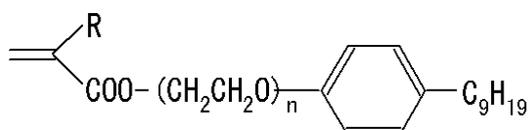
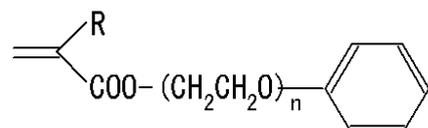
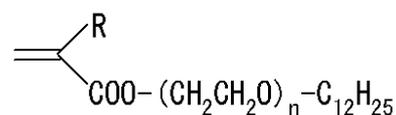
10

前記構造式 (i) で表される分子中に重合性基を 1 つ有する化合物としては、具体的には、下記構造式で表される化合物、などが挙げられる。ただし、下記式中、R は水素原子又はメチル基を表す。n は 1 ~ 30 の整数を表し、m 及び L はそれぞれ 1 以上の整数を表し、m + L は 1 ~ 30 の整数を表す。Me はメチル基、Bu はブチル基を表す。

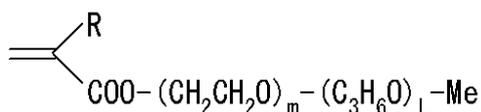
【化 14】



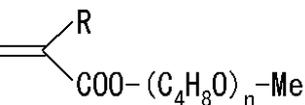
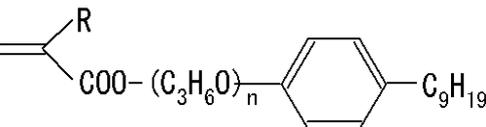
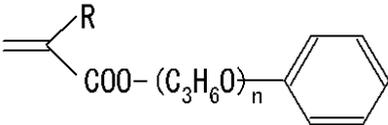
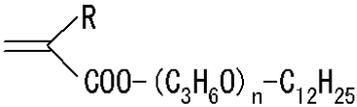
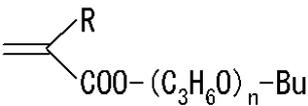
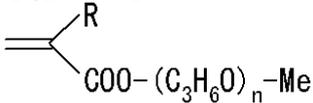
20



30



【化 1 5】



10

20

【0083】

前記分子中に重合性基を1つ有する化合物の前記重合性化合物中における含有量は、0.1～40質量%が好ましく、1～30質量%がより好ましく、1～25質量%が更に好ましい。前記含有量が0.1質量%未満であると、剥離性や現像ラチチュード改良の効果が不十分になる場合があり、40質量%を超えると、解像、密着性、テント性などが悪化する場合がある。

【0084】

- 分子中に重合性基を2つ有する化合物 -

前記分子中に重合性基を2つ有する化合物としては、分子中に重合性基を2つ有すれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ウレタン基及びアリアル基の少なくともいずれかを有し、かつ重合性基を2つ有する化合物（モノマー又はオリゴマー）が好適に挙げられる。

【0085】

- ウレタン基を有し、かつ重合性基を2つ有する化合物 -

前記ウレタン基を有し、かつ重合性基を2つ有する化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、分子中に2個のイソシアネート基を有するジイソシアネート化合物と分子中に水酸基を有するビニルモノマーとの付加物などが挙げられる。

【0086】

前記ジイソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、フェレンジイソシアネート、ノルボルレンジイソシアネート、ジフェニルジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルジイソシアネート等のジイソシアネート；該ジイソシアネートを更に2官能アルコールとの重付加物（この場合も両末端はイソシアネート基）などが挙げられる。

【0087】

30

40

50

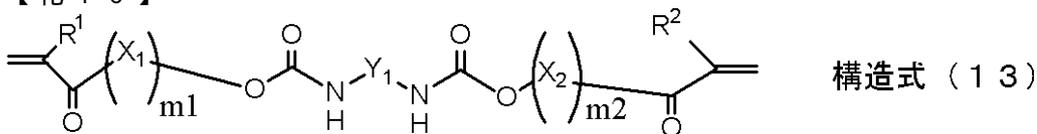
前記分子中に水酸基を有するビニルモノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、オクタエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、テトラプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、オクタプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、テトラブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、オクタブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、などが挙げられる。

10

【0088】

また、下記構造式(13)で表されるエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体(ランダム、ブロック等)などの異なるアルキレンオキシド部を有するジオール体の片末端(メタ)アクリレート化合物などが挙げられる。

【化16】



20

【0089】

前記構造式(13)において、 R^1 及び R^2 は、それぞれ水素原子又はメチル基を表す。

X_1 及び X_2 は、アルキレンオキシド基を表し、これらは1種単独でもよく、2種以上を併用してもよい。前記アルキレンオキシド基としては、例えば、エチレンオキシド基、プロピレンオキシド基、ブチレンオキシド基、ペンチレンオキシド基、ヘキシレンオキシド基、これらを組み合わせた基(ランダム、ブロックのいずれに組み合わされてもよい)などが好適に挙げられ、これらの中でも、エチレンオキシド基、プロピレンオキシド基、ブチレンオキシド基、又はこれらの組み合わせた基が好ましく、エチレンオキシド基、プロピレンオキシド基が特に好ましい。

30

前記構造式(13)において、 m_1 及び m_2 は、1~30の整数を表し、2~20が好ましく、4~15がより好ましい。

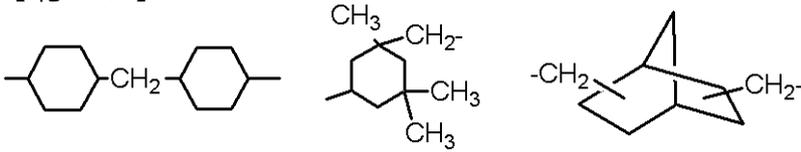
【0090】

前記構造式(13)において、 Y^1 は、炭素原子数2~30の2価の有機基を表す。該有機基としては、例えば、アルキレン基、アリーレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、カルボニル基(-CO-)、酸素原子(-O-)、硫黄原子(-S-)、イミノ基(-NH-)、イミノ基の水素原子が1価の炭化水素基で置換された置換イミノ基、スルホニル基(-SO₂-)又はこれらを組み合わせた基などが好適に挙げられる。これらの中でも、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた基が好ましい。

40

前記アルキレン基は、分岐構造又は環状構造を有していてもよく、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、ペンチレン基、ネオペンチレン基、ヘキシレン基、トリメチルヘキシレン基、シクロヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、2-エチルヘキシレン基、ノニレン基、デシレン基、ドデシレン基、オクタデシレン基、又は下記構造式で表されるいずれかの基などが好適に挙げられる。

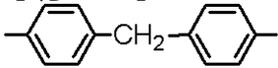
【化17】



【0091】

前記アリーレン基としては、炭化水素基で置換されていてもよく、例えば、フェニレン基、トリレン基、ジフェニレン基、ナフチレン基、又は下記構造式で表される基などが好適に挙げられる。

【化18】



前記これらを組み合わせた基としては、例えば、キシリレン基などが挙げられる。

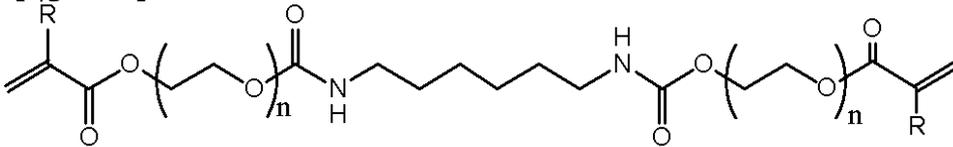
【0092】

前記アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた基は、更に置換基を有していてもよく、該置換基としては、例えば、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アリール基、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、2-エトキシエトキシ基）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基）、アシル基（例えば、アセチル基、プロピオニル基）、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ基、ブチリルオキシ基）、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェノキシカルボニル基）などが挙げられる。

【0093】

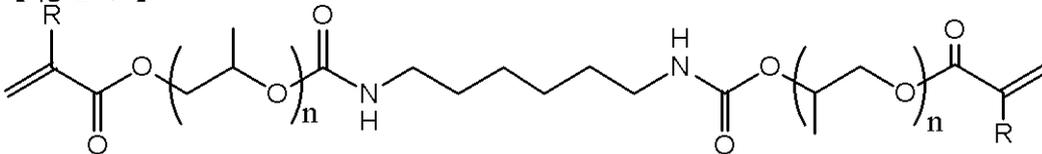
前記構造式(13)で表される化合物としては、例えば、下記構造式(15)~(21)で表される化合物などが好適に挙げられる。

【化19】



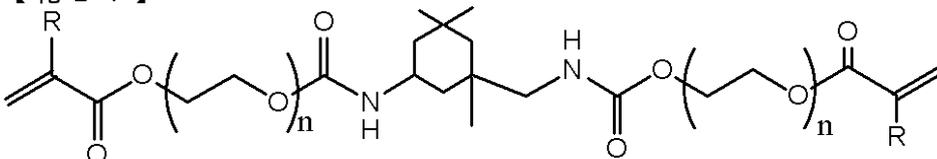
構造式(15)

【化20】



構造式(16)

【化21】



構造式(17)

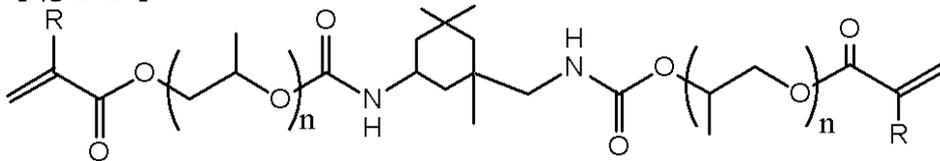
10

20

30

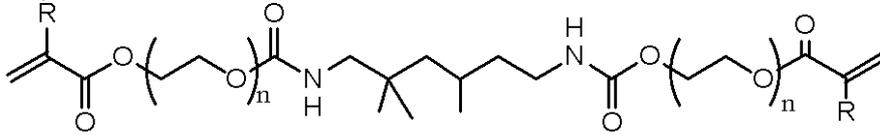
40

【化 2 2】



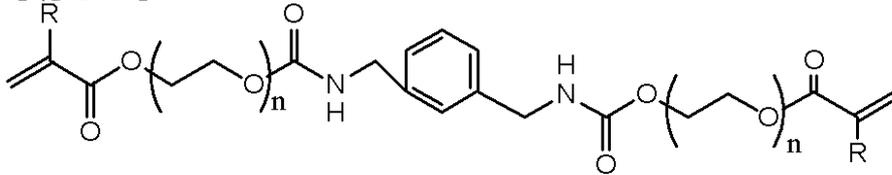
構造式 (18)

【化 2 3】



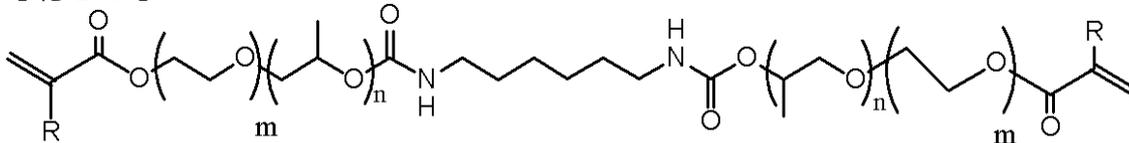
構造式 (19)

【化 2 4】



構造式 (20)

【化 2 5】



構造式 (21)

ただし、前記構造式 (15) ~ (21) 中、R は水素原子又はメチル基を表す。m 及び n は、1 ~ 60 の整数を表す。

【0094】

- - アリール基を有し、かつ重合性基を2つ有する化合物 - -

前記アリール基を有し、かつ重合性基を2つ有する化合物としては、例えば、アリール基を有する2価アルコール化合物、アリール基を有する2価アミン化合物、及びアリール基を有するアミノアルコール化合物の少なくともいずれかと不飽和カルボン酸とのエステル又はアミドなどが挙げられる。

【0095】

前記アリール基を有する2価アルコール化合物、アリール基を有する2価アミン化合物、又はアリール基を有するアミノアルコール化合物としては、例えば、ポリスチレンオキサイド、キシリレンジオール、ジ-(- ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,5-ジヒドロキシ-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン、2,2-ジフェニル-1,3-プロパンジオール、ヒドロキシベンジルアルコール、ヒドロキシエチルレゾルシノール、1-フェニル-1,2-エタンジオール、2,3,5,6-テトラメチル-p-キシレン- , ' - ジオール、1,1,4,4-テトラフェニル-1,4-ブタンジオール、1,1,4,4-テトラフェニル-2-ブチン-1,4-ジオール、1,1'-ビ-2-ナフトール、ジヒドロキシナフタレン、1,1'-メチレン-ジ-2-ナフトール、ピフェノール、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ビス(ヒドロキシフェニル)メタン、カテコール、4-クロルレゾルシノール、ハイドロキノン、ヒドロキシベンジルアルコール、メチルヒドロキノン、レゾルシノール、 - (1-アミノエチル) - p - ヒドロキシベンジルアルコール、 - (1-アミノエチル) - p - ヒドロキシベンジルアルコール、3-アミノ-4-

10

20

30

40

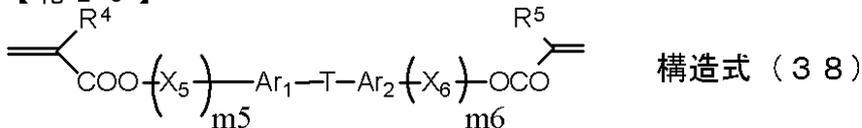
50

ヒドロキシフェニルスルホン、などが挙げられる。

また、これら以外にも、キシリレンビス(メタ)アクリルアミド、フタル酸などと分子中に水酸基を含有するビニルモノマーから得られるエステル化物、フタル酸ジアリル、ベンゼンジスルホン酸ジアリル、重合性モノマーとしてカチオン重合性のジビニルエーテル類(例えば、ビスフェノールAジビニルエーテル)、エポキシ化合物(例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテル等)、ビニルエステル類(例えば、ジビニルフタレート、ジビニルテレフタレート、ジビニルベンゼン-1,3-ジスルホネート等)、スチレン化合物(例えば、ジビニルベンゼン、p-アリルスチレン、p-イソプロペンスチレン等)が挙げられる。

これらの中でも、下記構造式(38)で表される化合物が好ましい。

【化26】



【0096】

前記構造式(38)において、R⁴及びR⁵は、水素原子、又はアルキル基を表す。

前記構造式(38)において、X₅及びX₆は、アルキレンオキシド基を表し、1種単独でもよく、2種以上を併用してもよい。該アルキレンオキシド基としては、例えば、エチレンオキシド基、プロピレンオキシド基、ブチレンオキシド基、ペンチレンオキシド基、ヘキシレンオキシド基、又はこれらを組み合わせた基(ランダム、ブロックのいずれに組み合わされてもよい)、などが好適に挙げられる。これらの中でも、エチレンオキシド基、プロピレンオキシド基、ブチレンオキシド基、又はこれらを組み合わせた基が好ましく、エチレンオキシド基、プロピレンオキシド基が特に好ましい。

【0097】

前記構造式(38)において、m₅及びm₆は、1~60の整数が好ましく、2~30の整数がより好ましく、4~15の整数が特に好ましい。

前記構造式(38)において、Tは、2価の連結基を表し、例えば、メチレン、エチレン、MeCMe、CF₃CCF₃、CO、SO₂などが挙げられる。

【0098】

前記構造式(38)において、Ar¹及びAr²は、置換基を有していてもよいアリアル基を表し、例えば、フェニレン基、ナフチレン基などが挙げられる。前記置換基としては、例えば、アルキル基、アリアル基、アラルキル基、ハロゲン基、アルコキシ基、又はこれらの組合せなどが挙げられる。

【0099】

前記アリアル基を有し、かつ重合性基を2つ有する化合物の具体例としては、2,2-ビス〔4-(3-(メタ)アクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕プロパン; 2,2-ビス〔4-(メタ)アクリルオキシエトキシ)フェニル〕プロパン、フェノール性のOH基1個に置換させたエトキシ基の数が2~20である2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシポリエトキシ)フェニル)プロパン(例えば、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシジエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシテトラエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシペンタエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシデカエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシペンタデカエトキシ)フェニル)プロパン等)、2,2-ビス〔4-(メタ)アクリルオキシプロポキシ)フェニル〕プロパン; フェノール性のOH基1個に置換させたエトキシ基の数が2~20である2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシプロポキシ)フェニル)プロパン(例えば、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシジプロポキシ)フェニル)プロパン、2,2

10

20

30

40

50

-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシテトラプロポキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシペンタプロポキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシデカプロポキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシペンタデカプロポキシ)フェニル)プロパン等)、又はこれらの化合物のポリエーテル部位として同一分子中にポリエチレンオキシド骨格とポリプロピレンオキシド骨格の両方を含む化合物(例えば、国際公開第01/98832号パンフレットに記載の化合物、ビスフェノール骨格とウレタン基とを有する重合性化合物、などが挙げられる。

前記ビスフェノール骨格とウレタン基とを有する重合性化合物としては、例えば、ビスフェノールとエチレンオキシド又はプロピレンオキシド等の付加物、重付加物として得られる末端に水酸基を有する化合物にイソシアネート基と重合性基とを有する化合物(例えば、2-イソシアネートエチル(メタ)アクリレート、 α -ジメチル-ビニルベンジルイソシアネート等)、などが挙げられる。なお、ビスフェノールA骨格に由来する部分をビスフェノールF又はビスフェノールS等に変更した化合物であってもよい。

【0100】

また、市販品としては、例えば、新中村化学工業社製、BPE-200、BPE-500、BPE-1000)などが挙げられる。

【0101】

これらの分子中に重合性基を2つ有する化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0102】

前記分子中に重合性基を2つ有する化合物の前記重合性化合物中における含有量は、60~99質量%が好ましく、70~99質量%がより好ましく、75~99質量%が更に好ましい。

【0103】

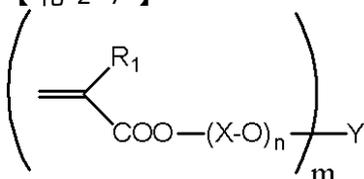
-分子中に重合性基を3つ以上有する重合性化合物-

前記分子中に重合性基を3つ以上有する重合性化合物としては、分子中に重合性基を3つ以上有すれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ((メタ)アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、1,2,4-ブタントリオールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ソルビトールトリ(メタ)アクリレート、ソルビトールテトラ(メタ)アクリレート、ソルビトールペンタ(メタ)アクリレート、ソルビトールヘキサ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル等の多価グリシジル基含有化合物に、 α -不飽和カルボン酸を付加して得られる化合物、ジエチレントリアミントリス(メタ)アクリルアミド、などが挙げられる。

【0104】

また、前記分子中に重合性基を3つ以上有する化合物としては、例えば、下記構造式(i i)で表される分子中に重合性基を3つ以上有し、かつポリアルキレンオキシド鎖を有する化合物も好適である。

【化27】



構造式(i i)

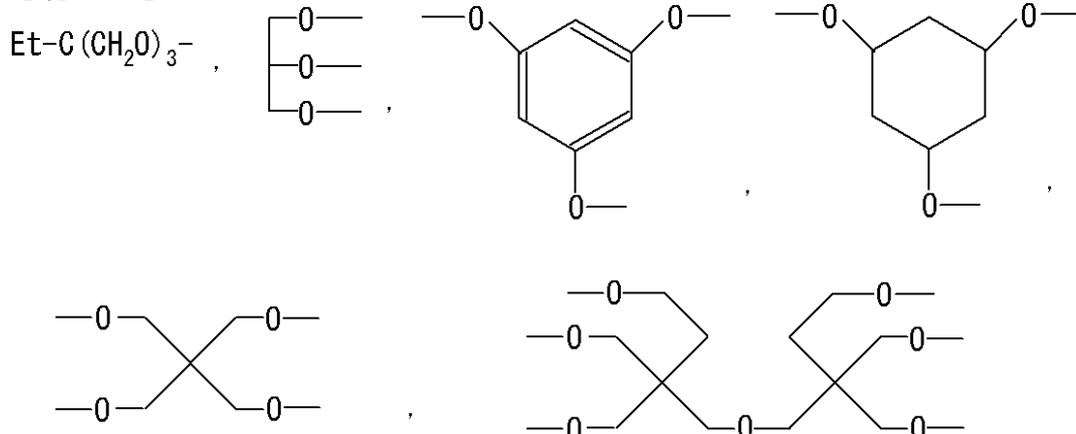
ただし、前記構造式(i i)中、 R^1 は、水素原子及びメチル基のいずれかを表す。

Xは、炭素数2～6の分岐を有してもよいアルキレン基を表し、該アルキレン基は1分子中で1種でも、2種以上（例えばエチレンとプロピレン）を含んでいてもよい。

nは1～30の整数を表す。mは3以上の整数を表す。

Yは、m価（3価～6価）の有機基を表し、例えば、下記構造式で表される基などが挙げられる。

【化28】



10

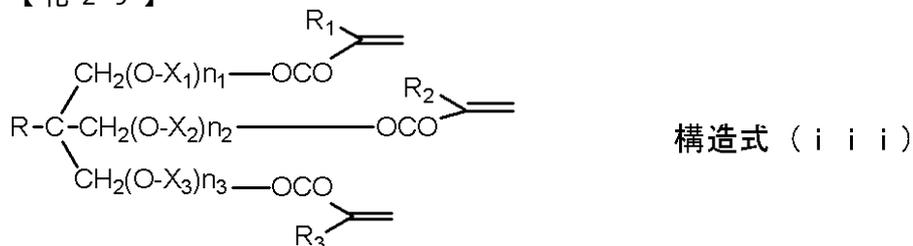
ただし、Etはエチル基を表す。

【0105】

20

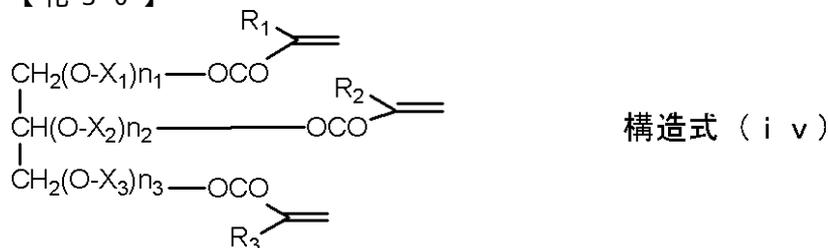
前記構造式(i i)で表される化合物としては、例えば、下記構造式(i i i)～(i v)で示される化合物が好適に挙げられる。

【化29】



30

【化30】



ただし、前記構造式(i i i)及び(i v)において、R₁～R₃は、水素原子及びメチル基のいずれかを表す。

40

X₁～X₃は、炭素数2～6の分岐を有してもよいアルキレン基を表し、該アルキレン基は1分子中で1種でも、2種以上（例えば、エチレンとプロピレン）を含んでいてもよい。

n₁～n₃は、1～30の整数を表す。

Rは、1価の有機基を表し、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基；フェニル基、ナフチル基等のアリール基、などが挙げられる。

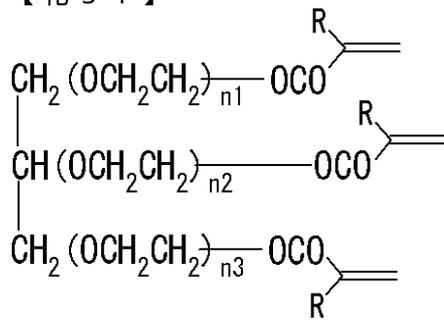
【0106】

前記構造式(i i i)及び(i v)で表される化合物としては、具体的には、下記構造式で表されるものが好適である。ただし、下記構造式中、Rは、水素原子又はメチル基を表す。n₁、n₂、及びn₃は1～30の整数を表す。m₁、m₂、及びm₃、並びにL

50

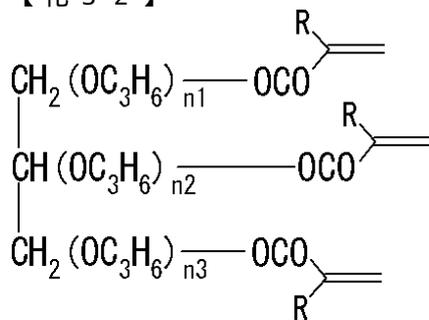
1、L 2、及びL 3は、それぞれ1以上の整数を表し、m 1 + L 1、m 2 + L 2、及びm 3 + L 3は1～30の整数を表す。

【化3 1】



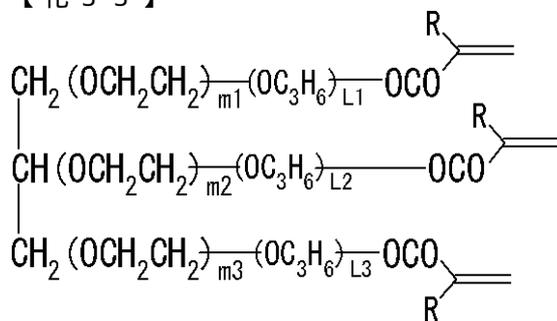
10

【化3 2】



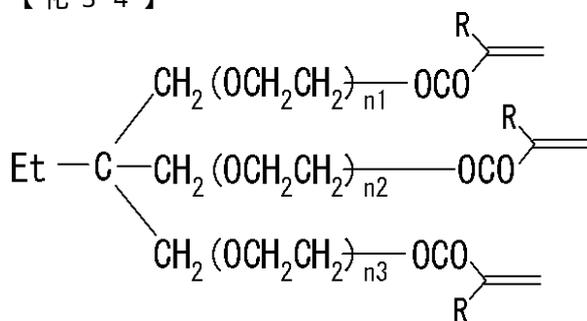
20

【化3 3】



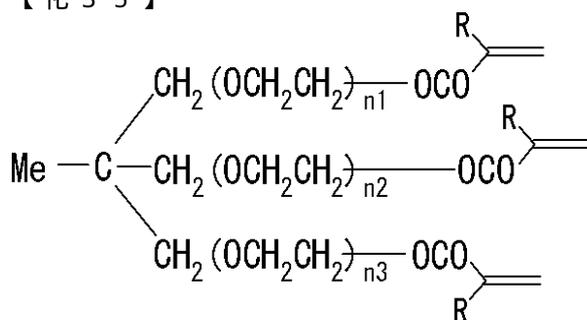
30

【化3 4】



40

【化3 5】



【0107】

また、前記分子中に重合性基を3つ以上有する化合物としては、例えば、ウレタン基及びアリアル基の少なくともいずれかを有し、かつ重合性基を3つ以上有する化合物が好適

50

である。

【0108】

- - ウレタン基を有し、かつ重合性基を3つ以上有する化合物 - -

前記ウレタン基を有し、かつ重合性基を3つ以上有する化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、分子中に3個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物と分子中に水酸基を有するビニルモノマーとの付加物などが挙げられる。

【0109】

前記分子中に3個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、ジフェニルジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルジイソシアネート等のジイソシアネートとトリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、グリセリン等の多官能アルコール、又はこれらのエチレンオキシド付加物等の得られる多官能アルコールとの付加物（末端はイソシアネート基）；該ジイソシアネートのピュレット体やイソシアヌレート等の3量体などが挙げられる。

10

【0110】

前記分子中に水酸基を有するビニルモノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、オクタエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、テトラプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、オクタプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ジブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、テトラブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、オクタブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリトリールトリ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。また、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体（ランダム、ブロック等）などの異なるアルキレンオキシド部を有するジオール体の片末端（メタ）アクリレート体などが挙げられる。

20

30

【0111】

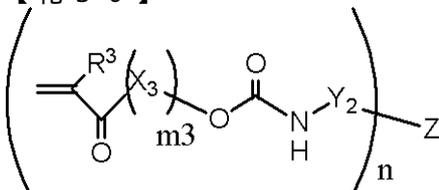
また、前記ウレタン基を有するモノマーとしては、トリ（（メタ）アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、エチレンオキシド変性イソシアヌル酸のトリ（メタ）アクリレート等のイソシアヌレート環を有する化合物が挙げられる。

【0112】

また、3つ以上の重合性基と共にウレタン基を有する化合物、更にポリアルキレンオキシド鎖を有する化合物も好ましく用いられる。このような化合物としては、より具体的には、下記構造式（14）で表されるものが挙げられる。

40

【化36】



構造式（14）

【0113】

前記構造式（14）において、 R^3 は、それぞれ水素原子又はメチル基を表す。 X_3 は

50

アルキレンオキシド基を表し、1種単独でもよく、2種以上を併用してもよい。m 3 は 1 ~ 30 の整数、n は 3 以上の整数、Y² は 2 価の有機基、Z は n 価の有機基を示す。

【0114】

前記アルキレンオキシド基としては、例えば、エチレンオキシド基、プロピレンオキシド基、ブチレンオキシド基、ペンチレンオキシド基、ヘキシレンオキシド基、これらを組み合わせた基（ランダム、ブロックのいずれに組み合わされてもよい）などが好適に挙げられ、これらの中でも、エチレンオキシド基、プロピレンオキシド基、ブチレンオキシド基、又はこれらを組み合わせた基が好ましく、エチレンオキシド基、プロピレンオキシド基がより好ましい。

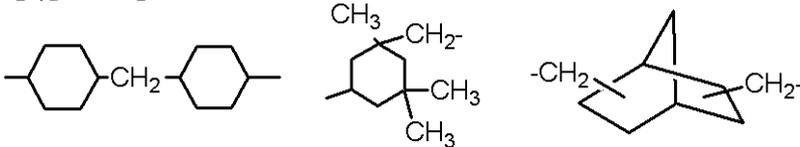
前記構造式(14)中、m 3 は、1 ~ 30 の整数を表し、2 ~ 20 が好ましく、4 ~ 15 がより好ましい。 10

【0115】

前記構造式(14)中、Y² は、炭素原子数 2 ~ 30 の 2 価の有機基を表し、例えば、アルキレン基、アリーレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、カルボニル基(-CO-)、酸素原子(-O-)、硫黄原子(-S-)、イミノ基(-NH-)、イミノ基の水素原子が 1 価の炭化水素基で置換された置換イミノ基、スルホニル基(-SO₂-)又はこれらを組み合わせた基などが好適に挙げられ、これらの中でも、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた基が好ましい。

前記アルキレン基は、分岐構造又は環状構造を有していてもよく、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、ペンチレン基、ネオペンチレン基、ヘキシレン基、トリメチルヘキシレン基、シクロヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、2-エチルヘキシレン基、ノニレン基、デシレン基、ドデシレン基、オクタデシレン基、又は下記構造式で表されるいずれかの基などが好適に挙げられる。 20

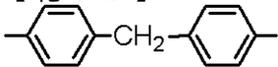
【化37】



【0116】

前記アリーレン基としては、炭化水素基で置換されていてもよく、例えば、フェニレン基、トリレン基、ジフェニレン基、ナフチレン基、又は下記構造式で表される基などが好適に挙げられる。 30

【化38】



前記これらを組み合わせた基としては、例えば、キシリレン基などが挙げられる。

【0117】

前記アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた基は、更に置換基を有していてもよく、該置換基としては、例えば、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アリール基、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、2-エトキシエトキシ基）、アリーロキシ基（例えば、フェノキシ基）、アシル基（例えば、アセチル基、プロピオニル基）、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ基、ブチリルオキシ基）、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基）、アリーロキシカルボニル基（例えば、フェノキシカルボニル基）などが挙げられる。 40

前記構造式(14)中、Y¹ は、炭素原子数 2 ~ 30 の 2 価の有機基を表し、例えば、アルキレン基、アリーレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、カルボニル基(-CO-)、酸素原子(-O-)、硫黄原子(-S-)、イミノ基(-NH-)、イミノ基の水素原子が 1 価の炭化水素基で置換された置換イミノ基、スルホニル基(-SO₂-)又は 50

これらを組み合わせた基などが好適に挙げられ、これらの中でも、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた基が好ましい。

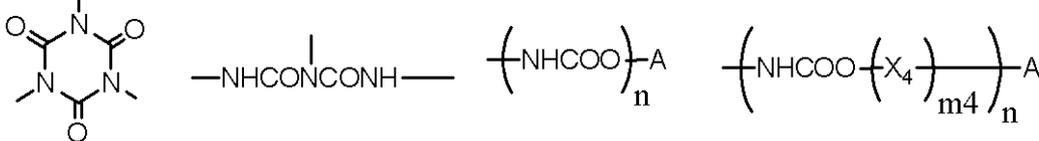
【0118】

前記構造式(14)中、nは3～6の整数を表し、重合性モノマーを合成するための原料供給性などの観点から、3、4又は6が好ましい。

【0119】

前記構造式(14)中、Zはn価(3価～6価)の連結基を表し、例えば、下記構造式で表されるいずれかの基などが挙げられる。

【化39】



但し、 X_4 はアルキレンオキサイドを表す。 m_4 は、1～20の整数を表す。nは、3～6の整数を表す。Aは、n価(3価～6価)の有機基を表す。

【0120】

前記Aとしては、例えば、n価の脂肪族基、n価の芳香族基、又はこれらとアルキレン基、アリーレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、カルボニル基、酸素原子、硫黄原子、イミノ基、イミノ基の水素原子が1価の炭化水素基で置換された置換イミノ基、又はスルホニル基とを組み合わせた基が好ましく、n価の脂肪族基、n価の芳香族基、又はこれらとアルキレン基、アリーレン基、酸素原子とを組み合わせた基がより好ましく、n価の脂肪族基、n価の脂肪族基とアルキレン基、酸素原子とを組み合わせた基が特に好ましい。

【0121】

前記Aの炭素原子数としては、例えば、1～100の整数が好ましく、1～50の整数がより好ましく、3～30の整数が特に好ましい。

【0122】

前記n価の脂肪族基としては、分岐構造又は環状構造を有していてもよい。

前記脂肪族基の炭素原子数としては、例えば、1～30の整数が好ましく、1～20の整数がより好ましく、3～10の整数が特に好ましい。

前記芳香族基の炭素原子数としては、6～100の整数が好ましく、6～50の整数がより好ましく、6～30の整数が特に好ましい。

【0123】

前記n価の脂肪族基、又は芳香族基は、更に置換基を有していてもよく、該置換基としては、例えば、ヒドロキシル基、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アリール基、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、2-エトキシエトキシ基)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基)、アシル基(例えば、アセチル基、プロピオニル基)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基、ブチリルオキシ基)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル基)などが挙げられる。

【0124】

前記アルキレン基は、分岐構造又は環状構造を有していてもよい。

前記アルキレン基の炭素原子数としては、例えば、1～18の整数が好ましく、1～10の整数がより好ましい。

【0125】

前記アリーレン基は、炭化水素基で更に置換されていてもよい。

前記アリーレン基の炭素原子数としては、6～18の整数が好ましく、6～10の整数がより好ましい。

【0126】

10

20

30

40

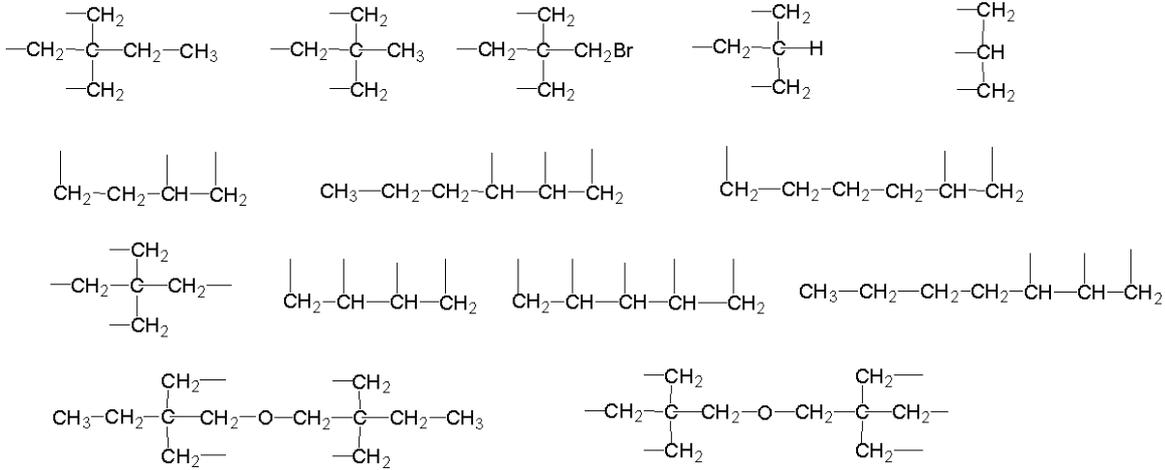
50

前記置換イミノ基の1価の炭化水素基の炭素原子数としては、1～18の整数が好ましく、1～10の整数がより好ましい。

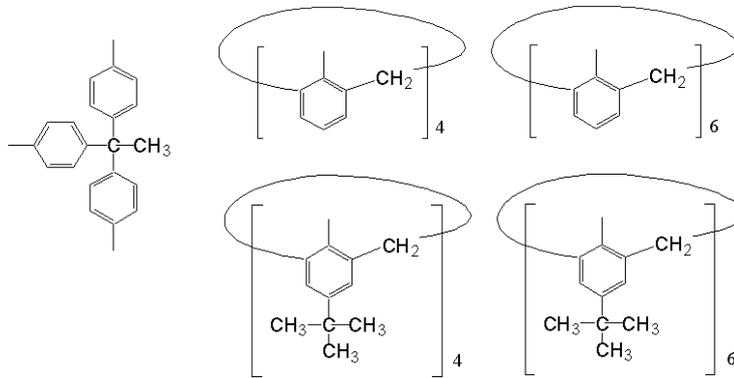
【0127】

以下に、前記Aの好ましい例としては、下記構造式で表される通りである。

【化40】



10

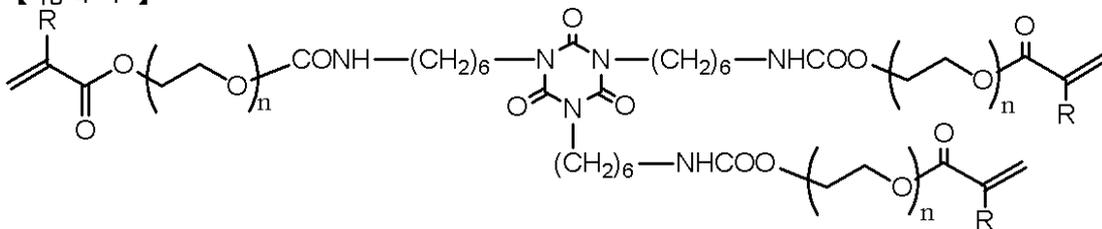


20

【0128】

前記構造式(14)で表される化合物としては、例えば下記構造式(22)～(37)で表される化合物などが挙げられる。

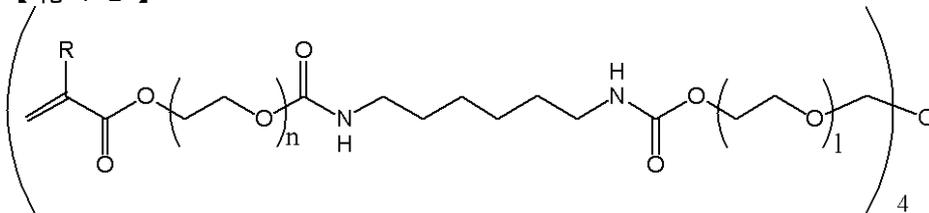
【化41】



構造式(22)

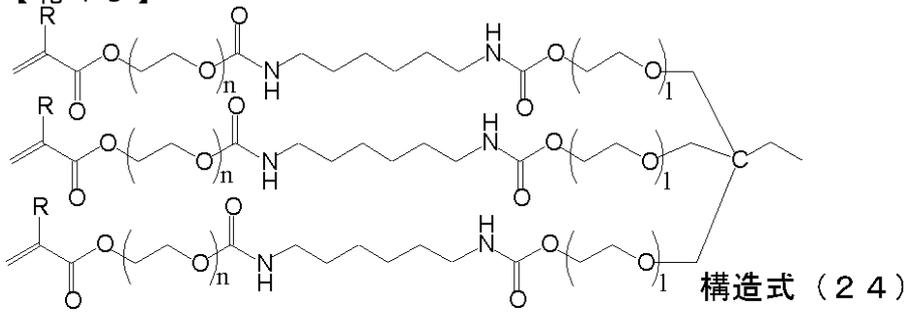
40

【化42】

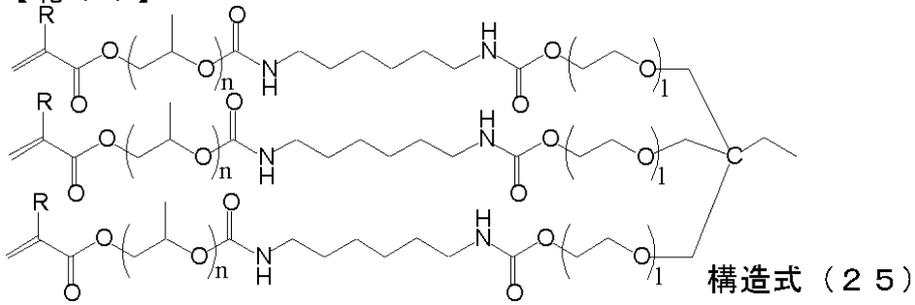


構造式(23)

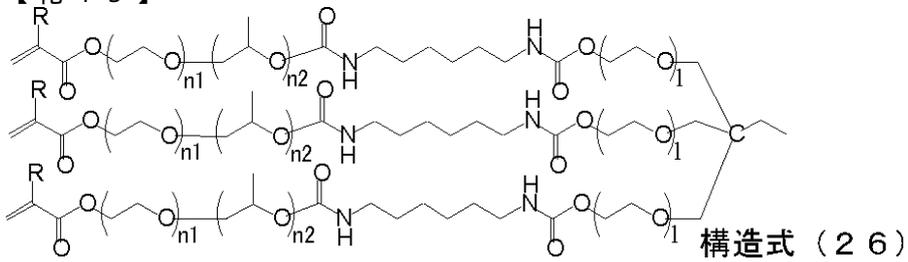
【化 4 3】



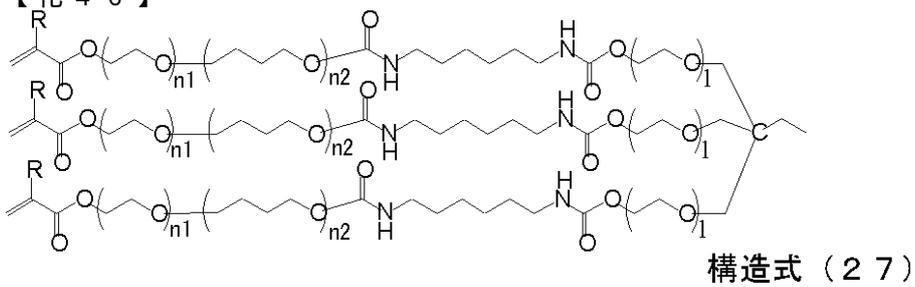
【化 4 4】



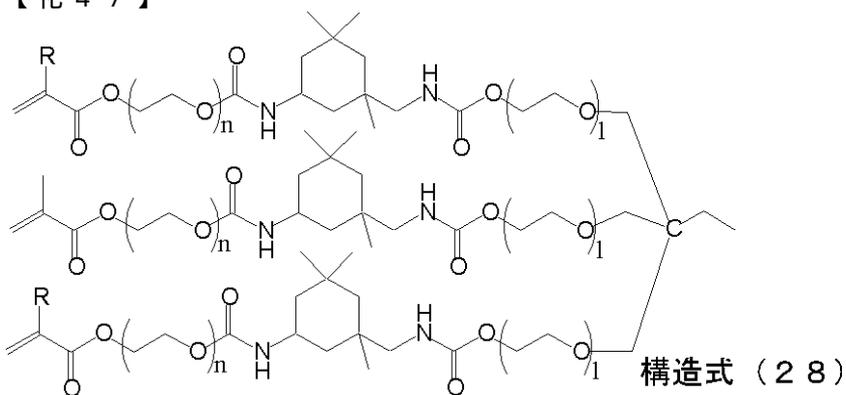
【化 4 5】



【化 4 6】



【化 4 7】



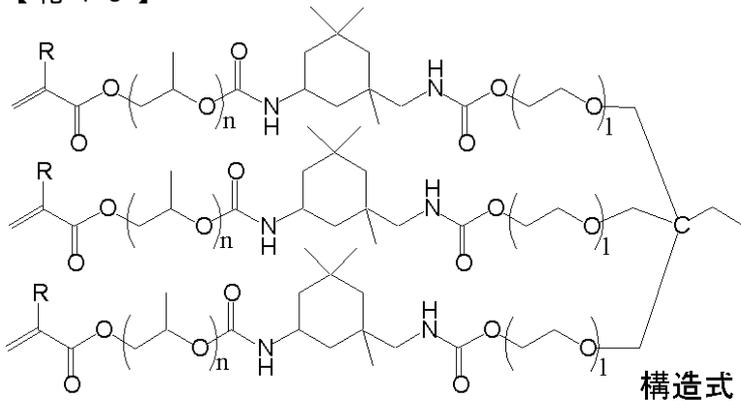
10

20

30

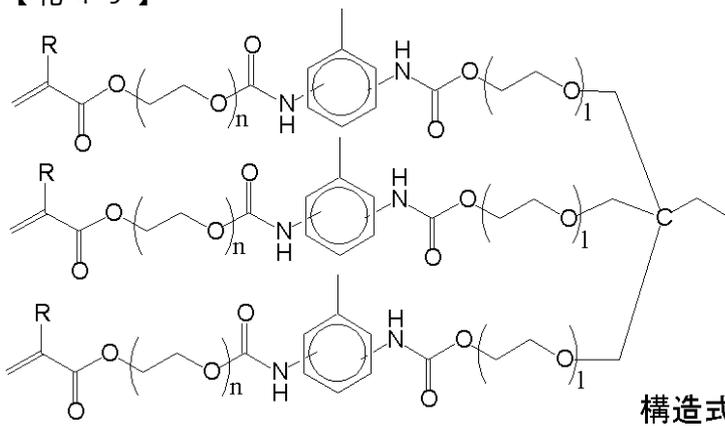
40

【化 48】



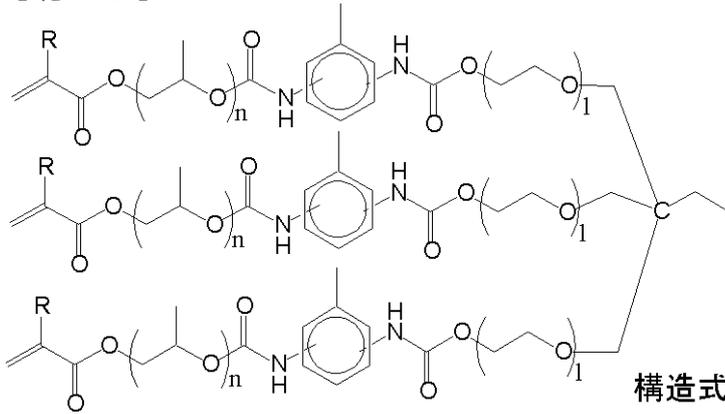
10

【化 49】



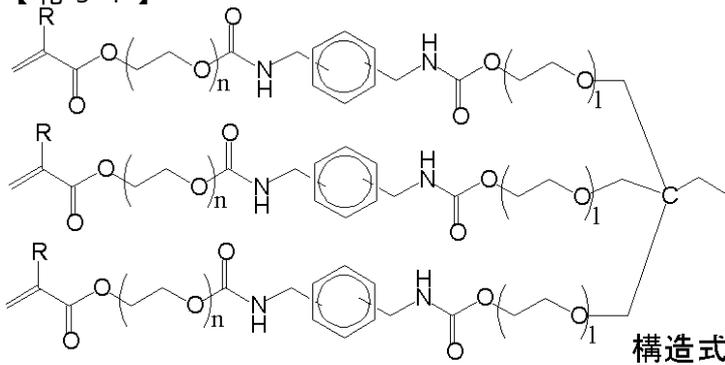
20

【化 50】



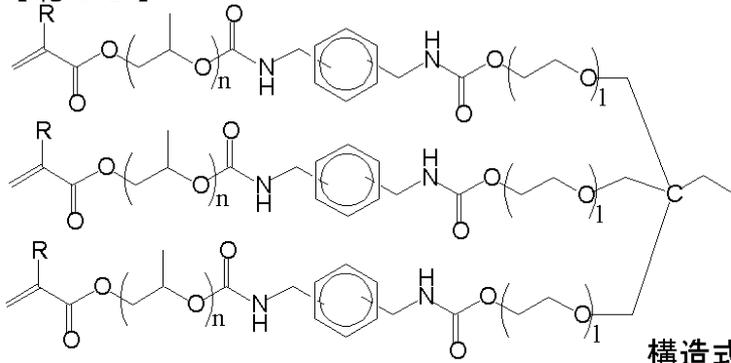
30

【化 51】



40

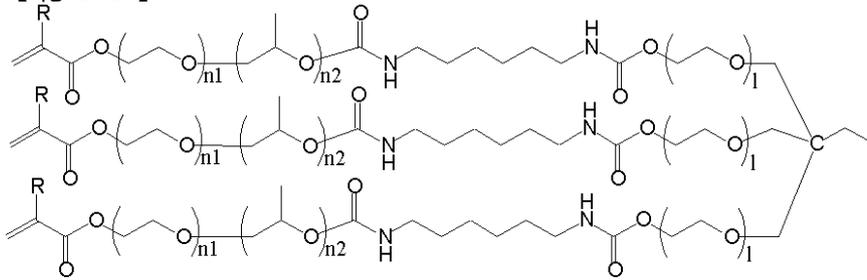
【化 5 2】



構造式 (33)

10

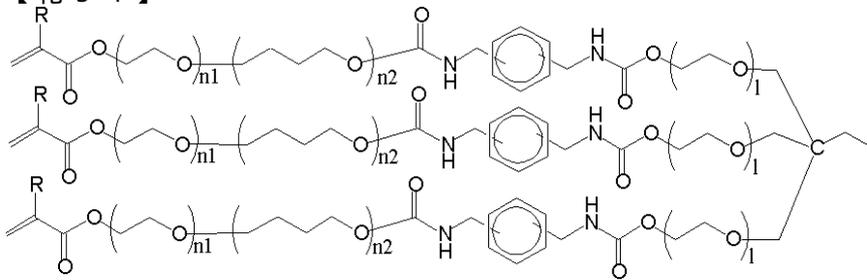
【化 5 3】



構造式 (34)

20

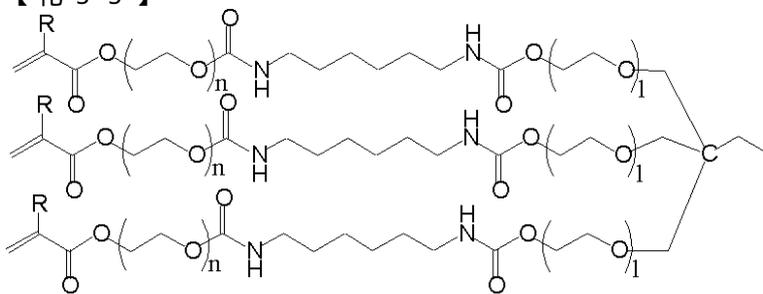
【化 5 4】



構造式 (35)

30

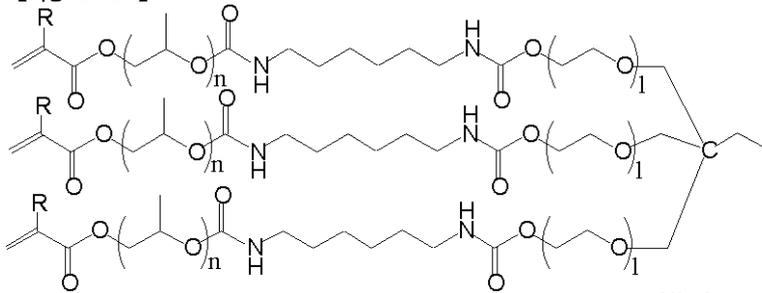
【化 5 5】



構造式 (36)

40

【化 5 6】



構造式 (37)

ただし、前記構造式 (15) ~ (37) 中、 n 、 n_1 、 n_2 及び m は、1 ~ 60 を意味する。 l は、1 ~ 20 を意味する。 R は、水素原子又はメチル基を表す。

【0129】

- - アリール基を有し、かつ重合性基を3つ以上有する化合物 - -

前記アリール基を有し、かつ重合性基を3つ以上有する化合物としては、例えば、アリール基を有する3価以上のアルコール化合物、アリール基を有する3価以上のアミン化合物、及びアリール基を有する3価以上のアミノアルコール化合物の少なくともいずれかと不飽和カルボン酸とのエステル又はアミドなどが挙げられる。

【0130】

前記アリール基を有する3価以上のアルコール化合物、3価以上のアミン化合物及び3価以上のアミノアルコール化合物としては、例えば、1, 2, 4 - ベンゼントリオール、メチレン - 2, 4, 6 - トリヒドロキシベンゾエート、フロログリシノール、ピロガロールなどが挙げられる。

また、この他ノボラック型エポキシ樹脂やビスフェノールAジグリシジルエーテル等のグリシジル化合物に、不飽和カルボン酸を付加して得られる化合物、トリメリット酸などと分子中に水酸基を含有するビニルモノマーから得られるエステル化物、トリメリット酸トリアリル、エポキシ化合物（例えば、ノボラック型エポキシ樹脂等）、が挙げられる。

更に、カチオン重合性のエポキシ化合物（例えば、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル等）なども利用できる。

【0131】

これらの重合性基を3つ以上有する化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

前記分子中に重合性基を3つ以上有する化合物の前記重合性化合物中における含有量は、0.1 ~ 40質量%が好ましく、1 ~ 30質量%がより好ましく、1 ~ 25質量%が更に好ましい。

【0132】

- - その他の重合性化合物 - -

本発明のパターン形成材料には、前記の重合性化合物以外の重合性化合物を用いてもよい。例えば、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸等）と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と多価アミン化合物とのアミドなどが挙げられる。

【0133】

前記不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステルのモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレン基の数が2 ~ 18であるポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート（例えば、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ノナエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ドデカエチレングリコールジ(メタ)アクリレート

、テトラデカエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等)、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレン基の数が2から18であるポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート(例えば、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ドデカプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等)、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、1,3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、テトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,5-ペンタンジオール(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ジメチロールジシクロペンタンジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、エチレングリコール鎖/プロピレングリコール鎖を少なくとも各一つずつ有するアルキレングリコール鎖のジ(メタ)アクリレート(例えば、国際公開第01/98832号パンフレットに記載の化合物等)、ポリブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、キシレノールジ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

10

20

【0134】

前記(メタ)アクリル酸エステル類の中でも、その入手の容易さ等の観点から、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコール鎖/プロピレングリコール鎖を少なくとも各一つずつ有するアルキレングリコール鎖のジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジグリセリンジ(メタ)アクリレート、1,3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,5-ペンタンジオール(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリ

30

【0135】

前記イタコン酸と前記脂肪族多価アルコール化合物とのエステル(イタコン酸エステル)としては、例えば、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1,3-ブタンジオールジイタコネート、1,4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、及びソルビトールテトライタコネートなどが挙げられる。

【0136】

前記クロトン酸と前記脂肪族多価アルコール化合物とのエステル(クロトン酸エステル)としては、例えば、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネートなどが挙げられる。

40

【0137】

前記イソクロトン酸と前記脂肪族多価アルコール化合物とのエステル(イソクロトン酸エステル)としては、例えば、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネートなどが挙げられる。

【0138】

前記マレイン酸と前記脂肪族多価アルコール化合物とのエステル(マレイン酸エステル)としては、例えば、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレートなどが挙げられる。

50

【0139】

前記多価アミン化合物と前記不飽和カルボン酸類から誘導されるアミドとしては、例えば、メチレンビス(メタ)アクリルアミド、エチレンビス(メタ)アクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス(メタ)アクリルアミド、オクタメチレンビス(メタ)アクリルアミド、ジエチレントリアミンビス(メタ)アクリルアミド、などが挙げられる。

【0140】

また、上記以外にも、前記重合性化合物として、例えば、ブタンジオール-1,4-ジグリシジルエーテル、シクロヘキサジメタノールグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ヘキサジオールジグリシジルエーテル等のグリシジル基含有化合物に、不飽和カルボン酸を付加して得られる化合物、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号各公報に記載されているようなポリエステルアクリレートやポリエステル(メタ)アクリレートオリゴマー類、エポキシ化合物(例えば、ブタンジオール-1,4-ジグリシジルエーテル、シクロヘキサジメタノールグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ヘキサジオールジグリシジルエーテル)と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレート、日本接着協会誌vol.20、No.7、300~308ページ(1984年)に記載の光硬化性モノマー及びオリゴマー、アリルエステル(例えば、フタル酸ジアリル、アジピン酸ジアリル、マロン酸ジアリル、ジアリルアミド(例えば、ジアリルアセトアミド等)、カチオン重合性のジビニルエーテル類(例えば、ブタンジオール-1,4-ジビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル等)、エポキシ化合物(例えば、ブタンジオール-1,4-ジグリシジルエーテル、シクロヘキサジメタノールグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ヘキサジオールジグリシジルエーテル等)、オキセタン類(例えば、1,4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン等)、エポキシ化合物、オキセタン類(例えば、W001/2165号公報に記載の化合物)、N-ヒドロキシエチル-(メタクリルアミド)エチルアクリレート、N,N-ビス(メタクリロキシエチル)アクリルアミド、アリルメタクリレート等の異なったエチレン性不飽和二重結合を2個有する化合物などが挙げられる。

【0141】

前記ビニルエステル類としては、例えば、ジビニルサクシネート、ジビニルアジペートなどが挙げられる。

これらの重合性化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0142】

前記重合性化合物の前記感光層における含有量としては、例えば、5~90質量%が好ましく、15~60質量%がより好ましく、20~50質量%が特に好ましい。

前記含有量が、5質量%となると、テント膜の強度が低下することがあり、90質量%を超えると、保存時のエッジフュージョン(ロール端部からのしみだし故障)が悪化することがある。

【0143】

〔光重合開始剤〕

前記光重合開始剤としては、前記重合性化合物の重合を開始する能力を有する限り、特に制限はなく、公知の光重合開始剤の中から適宜選択することができるが、例えば、紫外線領域から可視の光線に対して感光性を有するものが好ましく、光励起された増感剤と何らかの作用を生じ、活性ラジカルを生成する活性剤であってもよく、モノマーの種類に応じてカチオン重合を開始させるような開始剤であってもよい。

また、前記光重合開始剤は、約300～800nm(より好ましくは330～500nm)の範囲内に少なくとも約50の分子吸光係数を有する成分を少なくとも1種含有していることが好ましい。

【0144】

前記光重合開始剤としては、例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体(例えば、トリアジン骨格を有するもの、オキサジアゾール骨格を有するもの、オキサジアゾール骨格を有するもの等)、ホスフィンオキサイド、ヘキサアリアルビイミダゾール、オキシム誘導体、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、アシルホスフィンオキシド化合物、芳香族オニウム塩、ケトオキシムエーテルなどが挙げられる。

【0145】

前記ヘキサアリアルビイミダゾールとしては、例えば、2,2-ビス(2-クロロフェニル)-4,4,5,5-テトラフェニルビイミダゾール、2,2-ビス(ο-フロロフェニル)-4,4,5,5-テトラフェニルビイミダゾール、2,2-ビス(2-プロモフェニル)-4,4,5,5-テトラフェニルビイミダゾール、2,2-ビス(2,4-ジクロロフェニル)-4,4,5,5-テトラフェニルビイミダゾール、2,2-ビス(2-クロロフェニル)-4,4,5,5-テトラ(3-メトキシフェニル)ビイミダゾール、2,2-ビス(2-クロロフェニル)-4,4,5,5-テトラ(4-メトキシフェニル)ビイミダゾール、2,2-ビス(4-メトキシフェニル)-4,4,5,5-テトラフェニルビイミダゾール、2,2-ビス(2,4-ジクロロフェニル)-4,4,5,5-テトラフェニルビイミダゾール、2,2-ビス(2-ニトロフェニル)-4,4,5,5-テトラフェニルビイミダゾール、2,2-ビス(2-メチルフェニル)-4,4,5,5-テトラフェニルビイミダゾール、2,2-ビス(2-トリフルオロメチルフェニル)-4,4,5,5-テトラフェニルビイミダゾール、国際公開第00/52529号パンフレットに記載の化合物などが挙げられる。

【0146】

前記ビイミダゾール類は、例えば、Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 565(1960)、及びJ. Org. Chem., 36(16)2262(1971)に開示されている方法により容易に合成することができる。

【0147】

前記トリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素化合物としては、例えば、若林ら著、Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2924(1969)記載の化合物、英国特許第1388492号明細書に記載の化合物、特開昭53-133428号公報に記載の化合物、独国特許第3337024号明細書に記載の化合物、F. C. Schaefer等によるJ. Org. Chem.; 29, 1527(1964)記載の化合物、特開昭62-58241号公報に記載の化合物、特開平5-281728号公報に記載の化合物、特開平5-34920号公報に記載の化合物、米国特許第4212976号明細書に記載の化合物、などが挙げられる。

【0148】

前記若林ら著、Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2924(1969)記載の化合物としては、例えば、2-フェニル-4,6-ビス(トリクロルメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4-クロルフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4-トリル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(2,4-ジクロルフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリス(トリクロルメチル)-1,3,5-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリクロルメチル)-1,3,5-トリアジン、2-n-ノニル-4,6-ビス(トリクロルメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(, , -トリクロルエチル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-1,3,5-トリアジンなどが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0149】

前記英国特許第1388492号明細書に記載の化合物としては、例えば、2 - スチリル - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (4 - メチルスチリル) - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (4 - メトキシスチリル) - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (4 - メトキシスチリル) - 4 - アミノ - 6 - トリクロルメチル - 1, 3, 5 - トリアジンなどが挙げられる。

【0150】

前記特開昭53 - 133428号公報に記載の化合物としては、例えば、2 - (4 - メトキシ - ナフト - 1 - イル) - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (4 - エトキシ - ナフト - 1 - イル) - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (4 - (2 - エトキシエチル) - ナフト - 1 - イル) - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (4, 7 - ジメトキシ - ナフト - 1 - イル) - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (アセナフト - 5 - イル) - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - 1, 3, 5 - トリアジンなどが挙げられる。

【0151】

前記独国特許第3337024号明細書に記載の化合物としては、例えば、2 - (4 - スチリルフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (4 - (4 - メトキシスチリル)フェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (1 - ナフチルピニレンフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - クロロスチリルフェニル - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (4 - チオフェン - 2 - ピニレンフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (4 - チオフェン - 3 - ピニレンフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (4 - フラン - 2 - ピニレンフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (4 - ベンゾフラン - 2 - ピニレンフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - 1, 3, 5 - トリアジンなどが挙げられる。

【0152】

前記F. C. Schaefer等によるJ. Org. Chem.; 29, 1527(1964)記載の化合物としては、例えば、2 - メチル - 4, 6 - ビス(トリプロモメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(トリプロモメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(ジプロモメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - アミノ - 4 - メチル - 6 - トリ(プロモメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - メトキシ - 4 - メチル - 6 - トリクロルメチル - 1, 3, 5 - トリアジンなどが挙げられる。

【0153】

前記特開昭62 - 58241号公報に記載の化合物としては、例えば、2 - (4 - フェニルエチニルフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (4 - ナフチル - 1 - エチニルフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (4 - (4 - トリルエチニル)フェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (4 - (4 - メトキシフェニル)エチニルフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (4 - (4 - イソプロピルフェニルエチニル)フェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (4 - (4 - エチルフェニルエチニル)フェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - 1, 3, 5 - トリアジンなどが挙げられる。

【0154】

前記特開平5 - 281728号公報に記載の化合物としては、例えば、2 - (4 - トリフルオロメチルフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (2, 6 - ジフルオロフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (2, 6 - ジクロロフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - 1, 3, 5 - トリアジンなどが挙げられる。

10

20

30

40

50

ル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (2, 6 - ジブromoフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジンなどが挙げられる。

【0155】

前記特開平5 - 34920号公報に記載の化合物としては、例えば、2, 4 - ビス(トリクロロメチル) - 6 - [4 - (N, N - ジエトキシカルボニルメチルアミノ) - 3 - ブromoフェニル] - 1, 3, 5 - トリアジン、米国特許第4239850号明細書に記載されているトリハロメチル - s - トリアジン化合物、更に2, 4, 6 - トリス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - クロロフェニル) - 4, 6 - ビス(トリブromoメチル) - s - トリアジンなどが挙げられる。

【0156】

前記米国特許第4212976号明細書に記載の化合物としては、例えば、オキサジアゾール骨格を有する化合物(例えば、2 - トリクロロメチル - 5 - フェニル - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - トリクロロメチル - 5 - (4 - クロロフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - トリクロロメチル - 5 - (1 - ナフチル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - トリクロロメチル - 5 - (2 - ナフチル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - トリブromoメチル - 5 - フェニル - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - トリブromoメチル - 5 - (2 - ナフチル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール; 2 - トリクロロメチル - 5 - スチリル - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - トリクロロメチル - 5 - (4 - クロルスチリル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - トリクロロメチル - 5 - (4 - メトキシスチリル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - トリクロロメチル - 5 - (1 - ナフチル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - トリクロロメチル - 5 - (4 - n - ブトキシスチリル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - トリブromoメチル - 5 - スチリル - 1, 3, 4 - オキサジアゾール等)などが挙げられる。

【0157】

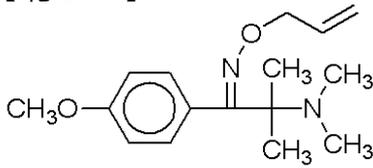
前記オキシム誘導体としては、例えば、下記構造式(39) ~ (72)で表される化合物が挙げられる。

【0158】

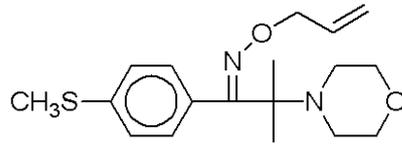
10

20

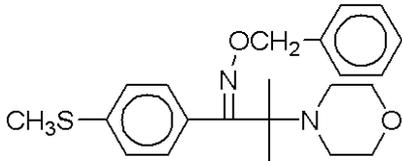
【化 5 7】



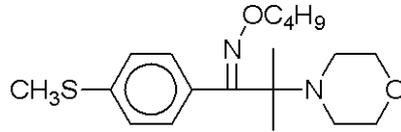
構造式 (39)



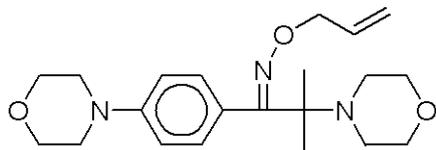
構造式 (40)



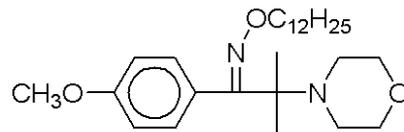
構造式 (41)



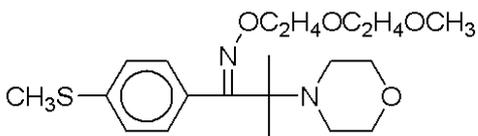
構造式 (42)



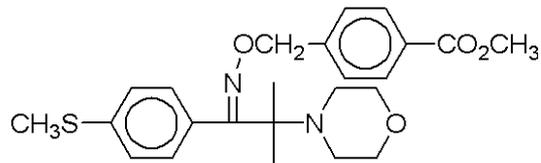
構造式 (43)



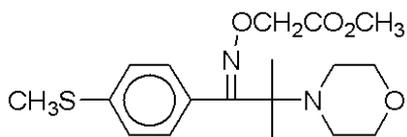
構造式 (44)



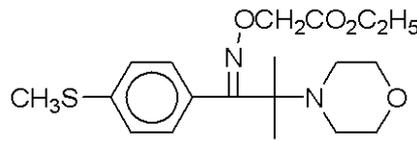
構造式 (45)



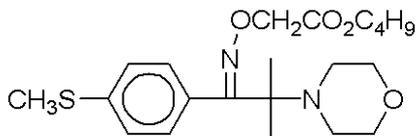
構造式 (46)



構造式 (47)



構造式 (48)



構造式 (49)

【0159】

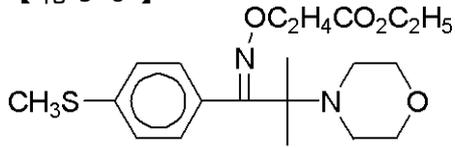
10

20

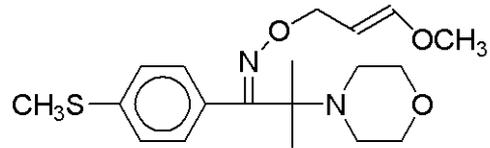
30

40

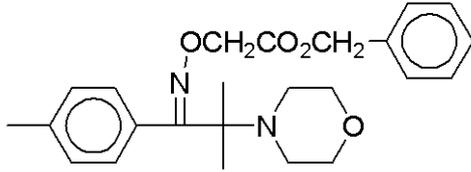
【化 5 8】



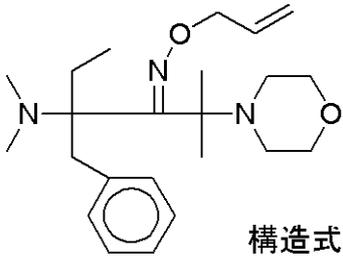
構造式 (50)



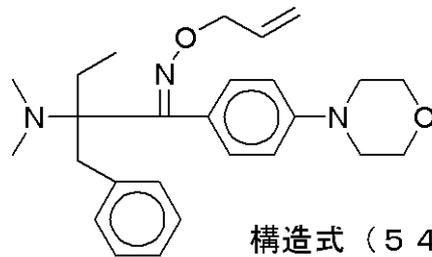
構造式 (51)



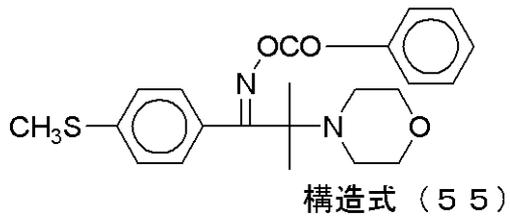
構造式 (52)



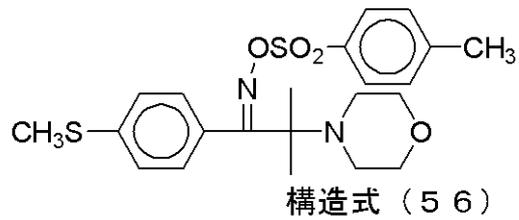
構造式 (53)



構造式 (54)



構造式 (55)



構造式 (56)



構造式 (57)

【0160】

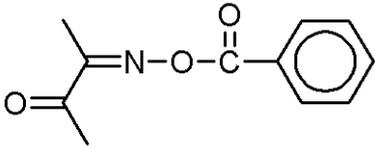
10

20

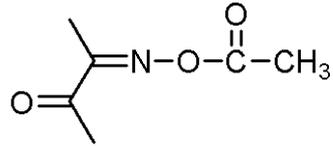
30

40

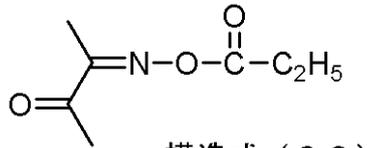
【化 5 9】



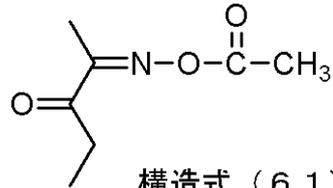
構造式 (58)



構造式 (59)

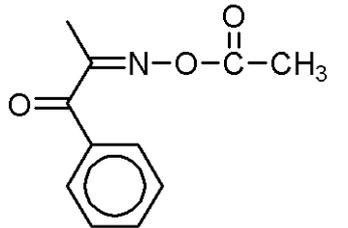


構造式 (60)

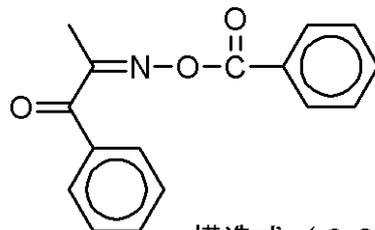


構造式 (61)

10



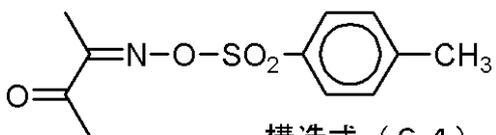
構造式 (62)



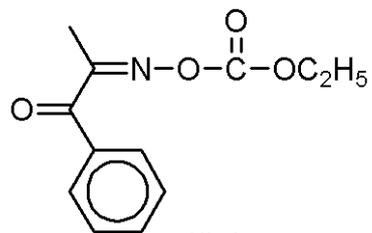
構造式 (63)

20

30



構造式 (64)

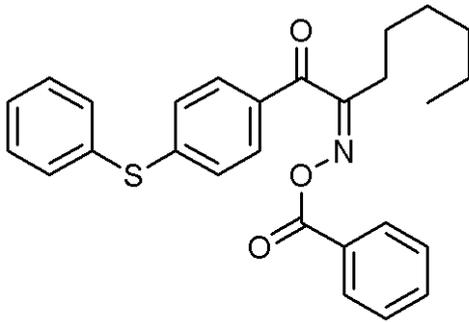


構造式 (65)

【0 1 6 1】

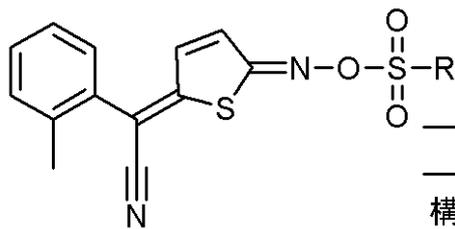
40

【化60】



構造式 (66)

10



R

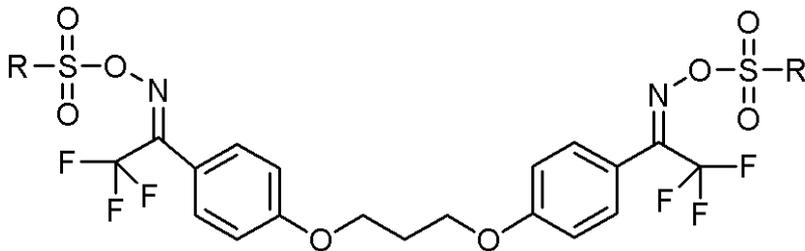
構造式 (67) n-C₃H₇構造式 (68) n-C₈H₁₇

構造式 (69) カンファール

構造式 (70) p-CH₃C₆H₄

20

30



R

構造式 (71) n-C₃H₇構造式 (72) p-CH₃C₆H₄

40

【0162】

前記ケトン化合物としては、例えば、ベンゾフェノン、2-メチルベンゾフェノン、3-メチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4-メトキシベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4-プロモベンゾフェノン、2-カルボキシベンゾフェノン、2-エトキシカルボニルベンゾフェノン、ベンゾフェノンテトラカルボン酸又はそのテトラメチルエステル、4,4'-ビス(ジアルキルアミノ)ベンゾフェノン類(例えば、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'

50

、 - ビスジシクロヘキシルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4' - ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4' - ビス(ジヒドロキシエチルアミノ)ベンゾフェノン、4 - メトキシ - 4' - ジメチルアミノベンゾフェノン、4, 4' - ジメトキシベンゾフェノン、4 - ジメチルアミノベンゾフェノン、4 - ジメチルアミノアセトフェノン、ベンジル、アントラキノン、2 - t - ブチルアントラキノン、2 - メチルアントラキノン、フェナントラキノン、キサントン、チオキサントン、2 - クロロ - チオキサントン、2, 4 - ジエチルチオキサントン、フルオレノン、2 - ベンジル - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルホリノフェニル) - 1 - ブタノン、2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モルホリノ - 1 - プロパノン、2 - ヒドロキシー - 2 - メチル - [4 - (1 - メチルピニル)フェニル]プロパノールオリゴマー、ベンゾイン、ベンゾインエーテル類(例えば、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、ベンジルジメチルケタール)、アクリドン、クロロアクリドン、N - メチルアクリドン、N - ブチルアクリドン、N - ブチル - クロロアクリドンなどが挙げられる。

10

【0163】

前記メタロセン類としては、例えば、ビス(5 - 2, 4 - シクロペンタジエン - 1 - イル) - ビス(2, 6 - ジフロロ - 3 - (1H - ピロール - 1 - イル) - フェニル)チタニウム、5 - シクロペンタジエニル - 6 - クメニル - アイアン(1+) - ヘキサフロロホスフェート(1-)、特開昭53 - 133428号公報、特公昭57 - 1819号公報、同57 - 6096号公報、及び米国特許第3615455号明細書に記載された化合物などが挙げられる。

20

【0164】

また、上記以外の光重合開始剤として、アクリジン誘導体(例えば、9 - フェニルアクリジン、1, 7 - ビス(9, 9' - アクリジニル)ヘプタン等)、N - フェニルグリシン等、ポリハロゲン化合物(例えば、四臭化炭素、フェニルトリプロモメチルスルホン、フェニルトリクロロメチルケトン等)、クマリン類(例えば、3 - (2 - ベンゾフロイル) - 7 - ジエチルアミノクマリン、3 - (2 - ベンゾフロイル) - 7 - (1 - ピロリジニル)クマリン、3 - ベンゾイル - 7 - ジエチルアミノクマリン、3 - (2 - メトキシベンゾイル) - 7 - ジエチルアミノクマリン、3 - (4 - ジメチルアミノベンゾイル) - 7 - ジエチルアミノクマリン、3, 3' - カルボニルビス(5, 7 - ジ - n - プロポキシクマリン)、3, 3' - カルボニルビス(7 - ジエチルアミノクマリン)、3 - ベンゾイル - 7 - メトキシクマリン、3 - (2 - フロイル) - 7 - ジエチルアミノクマリン、3 - (4 - ジエチルアミノシンナモイル) - 7 - ジエチルアミノクマリン、7 - メトキシ - 3 - (3 - ピリジルカルボニル)クマリン、3 - ベンゾイル - 5, 7 - ジプロポキシクマリン、7 - ベンゾトリアゾール - 2 - イルクマリン、また、特開平5 - 19475号、特開平7 - 271028号、特開2002 - 363206号、特開2002 - 363207号、特開2002 - 363208号、特開2002 - 363209号公報等に記載のクマリン化合物など)、アミン類(例えば、4 - ジメチルアミノ安息香酸エチル、4 - ジメチルアミノ安息香酸n - ブチル、4 - ジメチルアミノ安息香酸フェネチル、4 - ジメチルアミノ安息香酸2 - フタルイミドエチル、4 - ジメチルアミノ安息香酸2 - メタクリロイルオキシエチル、ペンタメチレンビス(4 - ジメチルアミノベンゾエート)、3 - ジメチルアミノ安息香酸のフェネチル、ペンタメチレンエステル、4 - ジメチルアミノベンズアルデヒド、2 - クロロ - 4 - ジメチルアミノベンズアルデヒド、4 - ジメチルアミノベンジルアルコール、エチル(4 - ジメチルアミノベンゾイル)アセテート、4 - ピペリジノアセトフェノン、4 - ジメチルアミノベンゾイン、N, N - ジメチル - 4 - トルイジン、N, N - ジエチル - 3 - フェネチジン、トリベンジルアミン、ジベンジルフェニルアミン、N - メチル - N - フェニルベンジルアミン、4 - プロム - N, N - ジメチルアニリン、トリドデシルアミン、アミノフルオラン類(ODB, ODBII等)、クリスタルバイオレットラクトン、ロイコクリスタルバイオレット等)、アシルホスフィンオキシド類(例えば、ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 6 - ジメト

30

40

50

キシベンゾイル) - 2, 4, 4 - トリメチル - ペンチルフェニルホスフィンオキシド、Lucirin TPO など) などが挙げられる。

【0165】

更に、米国特許第2367660号明細書に記載されているビシナルポリケタルドニル化合物、米国特許第2448828号明細書に記載されているアシロインエーテル化合物、米国特許第2722512号明細書に記載されている - 炭化水素で置換された芳香族アシロイン化合物、米国特許第3046127号明細書及び同第2951758号明細書に記載の多核キノン化合物、特開2002-229194号公報に記載の有機ホウ素化合物、ラジカル発生剤、トリアリールスルホニウム塩(例えば、ヘキサフロロアンチモンやヘキサフロロホスフェートとの塩)、ホスホニウム塩化合物(例えば、(フェニルチオフェニル)ジフェニルスルホニウム塩等)(カチオン重合開始剤として有効)、国際公開第01/71428号パンフレットに記載のオニウム塩化合物などが挙げられる。

10

【0166】

前記光重合開始剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。2種以上の組合せとしては、例えば、米国特許第3549367号明細書に記載のヘキサアリールビイミダゾールと4-アミノケトン類との組合せ、特公昭51-48516号公報に記載のベンゾチアゾール化合物とトリハロメチル-s-トリアジン化合物の組合せ、また、芳香族ケトン化合物(例えば、チオキサントン等)と水素供与体(例えば、ジアルキルアミノ含有化合物、フェノール化合物等)の組合せ、ヘキサアリールビイミダゾールとチタノセンとの組合せ、クマリン類とチタノセンとフェニルグリシン類との組合せなどが挙げられる。

20

【0167】

前記光重合開始剤の前記感光層における含有量としては、0.1~30質量%が好ましく、0.5~20質量%がより好ましく、0.5~15質量%が特に好ましい。

【0168】

- 重合禁止剤 -

前記重合禁止剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記重合禁止剤は、前記露光により前記光重合開始剤から発生した重合開始ラジカル成分に対して水素供与(又は、水素授与)、エネルギー供与(又は、エネルギー授与)、電子供与(又は、電子授与)などを実施し、重合開始ラジカルを失活させ、重合開始を禁止する役割をはたす。

30

【0169】

前記重合禁止剤としては、孤立電子対を有する化合物(例えば、酸素、窒素、硫黄、金属等を有する化合物)、パイ電子を有する化合物(例えば、芳香族化合物)などが挙げられ、具体的には、フェノール性水酸基を有する化合物、イミノ基を有する化合物、ニトロ基を有する化合物、ニトロソ基を有する化合物、芳香環を有する化合物、複素環を有する化合物、金属原子を有する化合物(有機化合物との錯体を含む)などが挙げられる。これらの中でも、フェノール性水酸基を有する化合物、イミノ基を有する化合物、芳香環を有する化合物、複素環を有する化合物が好ましい。

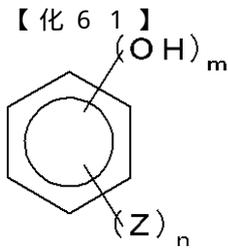
【0170】

前記フェノール性水酸基を有する化合物は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、フェノール性水酸基を少なくとも2個有する化合物が好ましい。該フェノール性水酸基を少なくとも2個有する化合物において、少なくとも2個のフェノール性水酸基は、同一の芳香環に置換されていてもよく、同一分子内における異なる芳香環に置換されているもよい。

40

【0171】

前記フェノール性水酸基を少なくとも2個有する化合物は、例えば、下記構造式(8)で表される化合物がより好ましい。



構造式 (8)

【0172】

前記構造式(8)において、Zは、置換基を表し、mは、2以上の整数を表す。nは0以上の整数を表す。該m及びnは、 $m + n = 6$ となるように選ばれる整数が好ましい。また、nが2以上の整数である場合、前記Xは互いに同一であってもよく異なってもよい。

10

前記mが2未満となると、解像度が悪化することがある。

【0173】

前記置換基としては、例えば、カルボキシ基、スルホ基、シアノ基、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子)、ヒドロキシ基、炭素数30以下のアルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基)、炭素数30以下のアリアルコキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル基)、炭素数30以下のアルキルスルホニルアミノカルボニル基(例えば、メチルスルホニルアミノカルボニル基、オクチルスルホニルアミノカルボニル基)、アリアルスルホニルアミノカルボニル基(例えば、トルエンスルホニルアミノカルボニル基)、炭素数30以下のアシルアミノスルホニル基(例えば、ベンゾイルアミノスルホニル基、アセチルアミノスルホニル基、ピパロイルアミノスルホニル基)、炭素数30以下のアルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、ベンジルオキシ基、フェノキシエトキシ基、フェネチルオキシ基等)、炭素数30以下のアリアルチオ基、アルキルチオ基(例えば、フェニルチオ基、メチルチオ基、エチルチオ基、ドデシルチオ基等)、炭素数30以下のアリアルコキシ基(例えば、フェノキシ基、p-トリルオキシ基、1-ナフトキシ基、2-ナフトキシ基等)、ニトロ基、炭素数30以下のアルキル基、アルコキシカルボニルオキシ基(例えば、メトキシカルボニルオキシ基、ステアリルオキシカルボニルオキシ基、フェノキシエトキシカルボニルオキシ基)、アリアルコキシカルボニルオキシ基(例えば、フェノキシカルボニルオキシ基、クロロフェノキシカルボニルオキシ基)、炭素数30以下のアシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基等)、炭素数30以下のアシル基(例えば、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等)、カルバモイル基(例えば、カルバモイル基、N,N-ジメチルカルバモイル基、モルホリノカルボニル基、ピペリジノカルボニル基等)、スルファモイル基(例えば、スルファモイル基、N,N-ジメチルスルファモイル基、モルホリノスルホニル基、ピペリジノスルホニル基等)、炭素数30以下のアルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、トルフルオロメチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、ドデシルスルホニル基)、アリアルスルホニル基(例えば、ベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基、ナフタレンスルホニル基、ピリジンスルホニル基、キノリンスルホニル基)、炭素数30以下のアリアル基(例えばフェニル基、ジクロロフェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、アセチルアミノフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、t-オクチルフェニル基、ナフチル基等)、置換アミノ基(例えば、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリアルアミノ基、ジアリアルアミノ基、アシルアミノ基等)、置換ホスホノ基(例えば、ホスホノ基、ジエチルホスホノ基、ジフェニルホスホノ基)、複素環式基(例えば、ピリジル基、キノリル基、フリル基、チエニル基、テトラヒドロフルフリル基、ピラゾリル基、イソキサゾリル基、イソチアゾリル基、イミダゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、ピリダジリル基、ピリミジリル基、ピラジリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、イソキノリル基、チアジアゾリル基、モルホリノ基、

20

30

40

50

ピペリジノ基、ピペラジノ基、インドリル基、イソインドリル基、チオモルホリノ基)、ウレイド基(例えば、メチルウレイド基、ジメチルウレイド基、フェニルウレイド基等)、スルファモイルアミノ基(例えば、ジプロピルスルファモイルアミノ基等)、アルコキシカルボニルアミノ基(例えば、エトキシカルボニルアミノ基等)、アリーロキシカルボニルアミノ基(例えば、フェニロキシカルボニルアミノ基)、アルキルスルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル基等)、アリールスルフィニル基(例えば、フェニルスルフィニル基等)、シリル基(例えば、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基等)、シリロキシ基(例えば、トリメチルシリロキシ基等)等が挙げられる。

【0174】

前記構造式(8)で表される化合物としては、例えば、アルキルカテコール(例えば、カテコール、レゾルシノール、1,4-ヒドロキノン、2-メチルカテコール、3-メチルカテコール、4-メチルカテコール、2-エチルカテコール、3-エチルカテコール、4-エチルカテコール、2-プロピルカテコール、3-プロピルカテコール、4-プロピルカテコール、2-n-ブチルカテコール、3-n-ブチルカテコール、4-n-ブチルカテコール、2-tert-ブチルカテコール、3-tert-ブチルカテコール、4-tert-ブチルカテコール、3,5-di-tert-ブチルカテコール等)、アルキルレゾルシノール(例えば、2-メチルレゾルシノール、4-メチルレゾルシノール、2-エチルレゾルシノール、4-エチルレゾルシノール、2-プロピルレゾルシノール、4-プロピルレゾルシノール、2-n-ブチルレゾルシノール、4-n-ブチルレゾルシノール、2-tert-ブチルレゾルシノール、4-tert-ブチルレゾルシノール等)、アルキルヒドロキノン(例えば、メチルヒドロキノン、エチルヒドロキノン、プロピルヒドロキノン、tert-ブチルヒドロキノン、2,5-di-tert-ブチルヒドロキノン等)、ピロガロール、フロログルシンなどが挙げられる。

10

20

【0175】

また、前記フェノール性水酸基を有する化合物は、例えば、前記フェノール性水酸基を少なくとも1個有する芳香環が互いに2価の連結基で連結された化合物も好ましい。

前記2価の連結基としては、例えば、1~30個の炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、SO、SO₂等を有する基が挙げられる。前記硫黄原子、酸素原子、SO、及びSO₂は、直接結合していてもよい。

前記炭素原子及び酸素原子は、置換基を有していてもよく、該置換基としては、例えば、上述した前記構造式(8)におけるZが挙げられる。

30

また、前記芳香環は、置換基を有していてもよく、該置換基としては、例えば、上述した前記構造式(8)におけるZが挙げられる。

【0176】

前記フェノール性水酸基を有する化合物の具体例としては、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールM、感熱紙に顕色剤として用いられる公知のビスフェノール化合物、特開2003-305945号公報に記載のビスフェノール化合物、酸化防止剤として用いられるヒンダードフェノール化合物などが挙げられる。また、4-メトキシフェノール、4-メトキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、-ナフトール、2,6-di-tert-ブチル-4-クレゾール、サリチル酸メチル、ジエチルアミノフェノール等の置換基を有するモノフェノール化合物なども挙げられる。

40

前記フェノール性水酸基を有する化合物の市販品としては、本州化学社製のビスフェノール化合物が挙げられる。

【0177】

前記イミノ基を有する化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、分子量が50以上のものが好ましく、分子量が70以上のものがより好ましい。

前記イミノ基を有する化合物は、イミノ基で置換された環状構造を有することが好ましい。該環状構造としては、芳香環及び複素環の少なくともいずれかが縮合しているものが好ましく、芳香環が縮合しているものがより好ましい。また、前記環状構造では、酸素原

50

子、窒素原子、硫黄原子を有していてもよい。

【0178】

前記イミノ基を有する化合物の具体例としては、フェノチアジン、フェノキサジン、ジヒドロフェナジン、ヒドロキノリン、又は、これらの化合物を上記構造式(8)におけるZで置換した化合物が挙げられる。

【0179】

前記イミノ基で置換された環状構造を有する化合物としては、ヒンダードアミンを一部に有するヒンダードアミン誘導体が好ましい。

前記ヒンダードアミンとしては、例えば、特開2003-246138号公報に記載のヒンダードアミンが挙げられる。

【0180】

前記ニトロ基を有する化合物又は前記ニトロソ基を有する化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、分子量が50以上のものが好ましく、分子量が70以上のものがより好ましい。

前記ニトロ基を有する化合物又は前記ニトロソ基を有する化合物の具体例としては、ニトロベンゼン、ニトロソ化合物とアルミニウムとのキレート化合物等が挙げられる。

【0181】

前記芳香環を有する化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、前記芳香環が孤立電子対を有する置換基(例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等を有する置換基)で置換されているものが好ましい。

前記芳香環を有する化合物の具体例としては、例えば、上述のフェノール性水酸基を有する化合物、上述のイミノ基を有する化合物、アニリン骨格を一部に有する化合物(例えば、メチレンブルー、クリスタルバイオレット等)が挙げられる。

【0182】

前記複素環を有する化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、該複素環が、窒素、酸素、硫黄等の孤立電子対を有する原子を有するものが好ましい。

前記複素環を有する化合物の具体例としては、ピリジン、キノリンなどが挙げられる。

【0183】

前記金属原子を有する化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記金属原子としては、前記重合開始剤から発生したラジカルと親和性を有する金属原子である限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、銅、アルミニウム、チタンなどが挙げられる。

【0184】

前記重合禁止剤の中でも、フェノール性水酸基を少なくとも2個有する化合物、イミノ基で置換された芳香環を有する化合物、イミノ基で置換された複素環を有する化合物が好ましく、イミノ基が環状構造の一部を構成している化合物、ヒンダードアミン化合物が特に好ましい。具体的には、カテコール、フェノチアジン、フェノキサジン、ヒンダードアミン、又はこれらの誘導体が好ましい。

【0185】

前記重合禁止剤は、一般に市販の重合性化合物中に微量に含まれているが、本発明においては、解像度を向上させる観点から、市販の前記重合性化合物中に含まれる重合禁止剤とは別に上述の重合禁止剤を含ませるものである。よって、前記重合禁止剤は、安定性付与のために市販の前記重合性化合物中に含まれる4-メトキシフェノール等のモノフェノール系化合物を除いた化合物が好ましい。

【0186】

なお、前記重合禁止剤は、パターン形成材料の製造工程において、感光性樹脂組成物溶液に予め添加してもよい。

【0187】

10

20

30

40

50

前記重合禁止剤の含有量としては、前記感光層の前記重合性化合物に対して0.005～0.5質量%が好ましく、0.01～0.4質量%がより好ましく、0.02～0.2質量%が特に好ましい。

前記含有量が、0.005質量%未満であると、解像度が低下することがあり、0.5質量%を超えると、活性エネルギー線に対する感度が低下することがある。

なお、前記重合禁止剤の含有量は、安定性付与のために市販の前記重合性化合物中に含まれる4-メトキシフェノール等のモノフェノール系化合物を除いた含有量を表す。

【0188】

- その他の成分 -

前記その他の成分としては、例えば、増感剤、可塑剤、発色剤、着色剤などが挙げられ、更に基体表面への密着促進剤及びその他の助剤類（例えば、顔料、導電性粒子、充填剤、消泡剤、難燃剤、レベリング剤、剥離促進剤、酸化防止剤、香料、熱架橋剤、表面張力調整剤、連鎖移動剤等）を併用してもよい。これらの成分を適宜含有させることにより、目的とするパターン形成材料の安定性、写真性、焼きだし性、膜物性等の性質を調整することができる。

【0189】

- - 増感剤 - -

前記増感剤は、後述する光照射手段として可視光線や紫外光・可視光レーザなどにより適宜選択することができる。

前記増感剤は、活性エネルギー線により励起状態となり、他の物質（例えば、ラジカル発生剤、酸発生剤等）と相互作用（例えば、エネルギー移動、電子移動等）することにより、ラジカルや酸等の有用基を発生することが可能である。

【0190】

前記増感剤としては、特に制限はなく、公知の増感剤の中から適宜選択することができるが、例えば、公知の多核芳香族類（例えば、ピレン、ペリレン、トリフェニレン）、キサントン類（例えば、フルオレセイン、エオシン、エリスロシン、ローダミンB、ローズベンガル）、シアニン類（例えば、インドカルボシアニン、チアカルボシアニン、オキサカルボシアニン）、メロシアニン類（例えば、メロシアニン、カルボメロシアニン）、チアジン類（例えば、チオニン、メチレンブルー、トルイジンブルー）、アクリジン類（例えば、アクリジンオレンジ、クロロフラビン、アクリフラビン）、アントラキノン類（例えば、アントラキノン）、スクアリウム類（例えば、スクアリウム）、アクリドン類（例えば、アクリドン、クロロアクリドン、N-メチルアクリドン、N-ブチルアクリドン、N-ブチル-クロロアクリドン等）、クマリン類（例えば、3-(2-ベンゾフロイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(2-ベンゾフロイル)-7-(1-ピロリジニル)クマリン、3-ベンゾイル-7-ジエチルアミノクマリン、3-(4-ジメチルアミノベンゾイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3,3'-カルボニルビス(5,7-ジ-n-プロポキシクマリン)、3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)、3-ベンゾイル-7-メトキシクマリン、3-(2-フロイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(4-ジエチルアミノシンナモイル)-7-ジエチルアミノクマリン、7-メトキシ-3-(3-ピリジルカルボニル)クマリン、3-ベンゾイル-5,7-ジプロポキシクマリン等）が挙げられ、他に特開平5-19475号、特開平7-271028号、特開2002-363206号、特開2002-363207号、特開2002-363208号、特開2002-363209号等の各公報に記載のクマリン化合物などが挙げられる。

【0191】

前記光重合開始剤と前記増感剤との組合せとしては、例えば、特開2001-305734号公報に記載の電子移動型開始系〔(1)電子供与型開始剤及び増感色素、(2)電子受容型開始剤及び増感色素、(3)電子供与型開始剤、増感色素及び電子受容型開始剤(三元開始系)〕などの組合せが挙げられる。

【0192】

前記増感剤の前記感光層における含有量としては、0.05～30質量%が好ましく、0.1～20質量%がより好ましく、0.2～10質量%が特に好ましい。

前記含有量が、0.05質量%未満となると、活性エネルギー線への感度が低下し、露光プロセスに時間がかかり、生産性が低下することがあり、30質量%を超えると、前記感光層から保存時に析出することがある。

【0193】

- - 可塑剤 - -

前記可塑剤は、前記感光層の膜物性（可撓性）をコントロールするために添加してもよい。

前記可塑剤としては、例えば、ジメチルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジトリデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジフェニルフタレート、ジアリルフタレート、オクチルカプリールフタレート等のフタル酸エステル類；トリエチレングリコールジアセテート、テトラエチレングリコールジアセテート、ジメチルグリコースフタレート、エチルフタリールエチルグリコレート、メチルフタリールエチルグリコレート、ブチルフタリールブチルグリコレート、トリエチレングリコールジカプリル酸エステル等のグリコールエステル類；トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート等のリン酸エステル類；4-トルエンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、N-n-ブチルベンゼンスルホンアミド、N-n-ブチルアセトアミド等のアミド類；ジイソブチルアジペート、ジオクチルアジペート、ジメチルセバケート、ジブチルセバケート、ジオクチルセバケート、ジオクチルアゼレート、ジブチルマレート等の脂肪族二塩基酸エステル類；クエン酸トリエチル、クエン酸トリブチル、グリセリントリアセチルエステル、ラウリン酸ブチル、4,5-ジエポキシシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジオクチル等、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のグリコール類が挙げられる。

【0194】

前記可塑剤の前記感光層における含有量としては、0.1～50質量%が好ましく、0.5～40質量%がより好ましく、1～30質量%が特に好ましい。

【0195】

- - 発色剤 - -

前記発色剤は、露光後の前記感光層に可視像を与える（焼きだし機能）ために添加してもよい。

前記発色剤としては、例えば、トリス（4-ジメチルアミノフェニル）メタン（ロイコクリスタルバイオレット）、トリス（4-ジエチルアミノフェニル）メタン、トリス（4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル）メタン、トリス（4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル）メタン、ビス（4-ジブチルアミノフェニル）-〔4-（2-シアノエチル）メチルアミノフェニル〕メタン、ビス（4-ジメチルアミノフェニル）-2-キノリルメタン、トリス（4-ジプロピルアミノフェニル）メタン等のアミノトリアリールメタン類；3,6-ビス（ジメチルアミノ）-9-フェニルキサンチン、3-アミノ-6-ジメチルアミノ-2-メチル-9-（2-クロロフェニル）キサンチン等のアミノキサンチン類；3,6-ビス（ジエチルアミノ）-9-（2-エトキシカルボニルフェニル）チオキサンテン、3,6-ビス（ジメチルアミノ）チオキサンテン等のアミノチオキサンテン類；3,6-ビス（ジエチルアミノ）-9,10-ジヒドロ-9-フェニルアクリジン、3,6-ビス（ベンジルアミノ）-9,10-ジヒドロ-9-メチルアクリジン等のアミノ-9,10-ジヒドロアクリジン類；3,7-ビス（ジエチルアミノ）フェノキサジン等のアミノフェノキサジン類；3,7-ビス（エチルアミノ）フェノチアゾン等のアミノフェノチアジン類；3,7-ビス（ジエチルアミノ）-5-ヘキシル-5,10-ジヒドロフェナジン等のアミノジヒドロフェナジン類；ビス（4-ジメチルアミノフェニル）アニリノメタン等のアミノフェニルメタン類；4-アミノ-4'-ジメチルアミノジフェニルアミン、4-アミノ-、-ジシアノヒドロケイ皮酸メチルエステル等のアミノヒド

10

20

30

40

50

ロケイ皮酸類；1-(2-ナフチル)-2-フェニルヒドラジン等のヒドラジン類；1,4-ビス(エチルアミノ)-2,3-ジヒドロアントラキノン類のアミノ-2,3-ジヒドロアントラキノン類；N,N-ジエチル-4-フェネチルアニリン等のフェネチルアニリン類；10-アセチル-3,7-ビス(ジメチルアミノ)フェノチアジン等の塩基性NHを含むロイコ色素のアシル誘導体；トリス(4-ジエチルアミノ-2-トリル)エトキシカルボニルメンタン等の酸化しうる水素をもっていないが、発色化合物に酸化しうるロイコ様化合物；ロイコインジゴイド色素；米国特許3,042,515号及び同第3,042,517号に記載されているような発色形に酸化しうるような有機アミン類(例、4,4'-エチレンジアミン、ジフェニルアミン、N,N-ジメチルアニリン、4,4'-メチレンジアミントリフェニルアミン、N-ビニルカルバゾール)が挙げられ、これらの中でも、ロイコクリスタルバイオレット等のトリアリールメタン系化合物が好ましい。

【0196】

更に、前記発色剤は、前記ロイコ体を発色させるためなどの目的で、ハロゲン化合物と組み合わせることが一般に知られている。

前記ハロゲン化合物としては、例えば、ハロゲン化炭化水素(例えば、四臭化炭素、ヨードホルム、臭化エチレン、臭化メチレン、臭化アミル、臭化イソアミル、ヨウ化アミル、臭化イソブチレン、ヨウ化ブチル、臭化ジフェニルメチル、ヘキサクロロエタン、1,2-ジブromoエタン、1,1,2,2-テトラブromoエタン、1,2-ジブromo-1,1,2-トリクロロエタン、1,2,3-トリブromoプロパン、1-ブromo-4-クロロブタン、1,2,3,4-テトラブromoブタン、テトラクロロシクロプロペン、ヘキサクロロシクロペンタジエン、ジブromoシクロヘキサン、1,1,1-トリクロロ-2,2-ビス(4-クロロフェニル)エタンなど)；ハロゲン化アルコール化合物(例えば、2,2,2-トリクロロエタノール、トリブromoエタノール、1,3-ジクロロ-2-プロパノール、1,1,1-トリクロロ-2-プロパノール、ジ(ヨードヘキサメチレン)アミノイソプロパノール、トリブromo-t-ブチルアルコール、2,2,3-トリクロロブタン-1,4-ジオールなど)；ハロゲン化カルボニル化合物(例えば1,1-ジクロロアセトン、1,3-ジクロロアセトン、ヘキサクロロアセトン、ヘキサブromoアセトン、1,1,3,3-テトラクロロアセトン、1,1,1-トリクロロアセトン、3,4-ジブromo-2-ブタノン、1,4-ジクロロ-2-ブタノン-ジブromoシクロヘキサノン等)；ハロゲン化エーテル化合物(例えば2-ブromoエチルメチルエーテル、2-ブromoエチルエチルエーテル、ジ(2-ブromoエチル)エーテル、1,2-ジクロロエチルエチルエーテル等)；ハロゲン化エステル化合物(例えば、酢酸ブromoエチル、トリクロロ酢酸エチル、トリクロロ酢酸トリクロロエチル、2,3-ジブromoプロピルアクリレートのホモポリマー及び共重合体、ジブromoプロピオン酸トリクロロエチル、 α -ジブromoアクリル酸エチル等)；ハロゲン化アミド化合物(例えば、クロロアセトアミド、ブromoアセトアミド、ジクロロアセトアミド、トリクロロアセトアミド、トリブromoアセトアミド、トリクロロエチルトリクロロアセトアミド、2-ブromoイソプロピオンアミド、2,2,2-トリクロロプロピオンアミド、N-クロロスクシンイミド、N-ブromoスクシンイミドなど)；硫黄やリンを有する化合物(例えば、トリブromoメチルフェニルスルホン、4-ニトロフェニルトリブromoメチルスルホン、4-クロルフェニルトリブromoメチルスルホン、トリス(2,3-ジブromoプロピル)ホスフェート等)、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-フェニルτριαゾールなどが挙げられる。有機ハロゲン化合物では、同一炭素原子に結合した2個以上のハロゲン原子を持つハロゲン化合物が好ましく、1個の炭素原子に3個のハロゲン原子を持つハロゲン化合物がより好ましい。前記有機ハロゲン化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、トリブromoメチルフェニルスルホン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-フェニルτριαゾールが好ましい。

【0197】

前記発色剤の前記感光層における含有量としては、0.01~20質量%が好ましく、0.05~10質量%がより好ましく、0.1~5質量%が特に好ましい。また、前記ハ

ロゲン化合物の含有量としては、前記感光層の全成分に対し0.001~5質量%が好ましく、0.005~1質量%がより好ましい。

【0198】

- - 着色剤 - -

前記着色剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、例えば、赤色、緑色、青色、黄色、紫色、マゼンタ色、シアン色、黒色等の公知の顔料又は染料が挙げられ、具体的には、ビクトリア・ピュアブルーBO(C.I.42595)、オーラミン(C.I.41000)、ファット・ブラックHB(C.I.26150)、モノライト・イエローGT(C.I.ピグメント・イエロー12)、パーマネント・イエローGR(C.I.ピグメント・イエロー17)、パーマネント・イエローHR(C.I.ピグメント・イエロー83)、パーマネント・カーミンFBB(C.I.ピグメント・レッド146)、ホスターバームレッドESB(C.I.ピグメント・バイオレット19)、パーマネント・ルビーFBH(C.I.ピグメント・レッド11)、ファステル・ピンクBスプラ(C.I.ピグメント・レッド81)、モナストラル・ファースト・ブルー(C.I.ピグメント・ブルー15)、モノライト・ファースト・ブラックB(C.I.ピグメント・ブラック1)、カーボンブラックが挙げられる。

10

【0199】

また、カラーフィルタの作製に好適な前記着色剤として、例えば、C.I.ピグメント・レッド97、C.I.ピグメント・レッド122、C.I.ピグメント・レッド149、C.I.ピグメント・レッド168、C.I.ピグメント・レッド177、C.I.ピグメント・レッド180、C.I.ピグメント・レッド192、C.I.ピグメント・レッド215、C.I.ピグメント・グリーン7、C.I.ピグメント・グリーン36、C.I.ピグメント・ブルー15:1、C.I.ピグメント・ブルー15:4、C.I.ピグメント・ブルー15:6、C.I.ピグメント・ブルー22、C.I.ピグメント・ブルー60、C.I.ピグメント・ブルー64、C.I.ピグメント・イエロー139、C.I.ピグメント・イエロー83、C.I.ピグメント・バイオレット23、特開2002-162752号公報の(0138)~(0141)に記載のもの等が挙げられる。前記着色剤の平均粒径としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、5 μ m以下が好ましく、1 μ m以下がより好ましい。また、カラーフィルタを作製する場合は、前記平均粒子径として、0.5 μ m以下が好ましい。

20

30

【0200】

- - 染料 - -

前記感光層には、取り扱い性の向上のために感光性樹脂組成物を着色し、又は保存安定性を付与する目的に、染料を用いることができる。

前記染料としては、プリリアントグリーン(例えば、その硫酸塩)、エオシン、エチルバイオレット、エリスロシンB、メチルグリーン、クリスタルバイオレット、ベイシックフクシン、フェノールフタレイン、1,3-ジフェニルトリアジン、アリザリンレッドS、チモールフタレイン、メチルバイオレット2B、キナルジンレッド、ローズベンガル、メタニル・イエロー、チモールスルホフタレイン、キシレノールブルー、メチルオレンジ、オレンジIV、ジフェニルチロカルバゾン、2,7-ジクロロフルオレセイン、パラメチルレッド、コンゴレッド、ベンゾプルプリン4B、-ナフチル・レッド、ナイルブルーA、フェナセタリン、メチルバイオレット、マラカイトグリーン、パラフクシン、オイルブルー#603(オリエント化学工業社製)、ローダミンB、ローダミン6G、ビクトリア・ピュアブルーBOHなどを挙げることができ、これらの中でもカチオン染料(例えば、マラカイトグリーンシュウ酸塩、マラカイトグリーン硫酸塩等)が好ましい。該カチオン染料の対アニオンとしては、有機酸又は無機酸の残基であればよく、例えば、臭素酸、ヨウ素酸、硫酸、リン酸、シュウ酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸等の残基(アニオン)などが挙げられる。

40

【0201】

前記染料の前記感光層における含有量としては、0.001~10質量%が好ましく、

50

0.01～5質量%がより好ましく、0.1～2質量%が特に好ましい。

【0202】

- 密着促進剤 -

各層間の密着性、又はパターン形成材料と基体との密着性を向上させるために、各層に公知のいわゆる密着促進剤を用いることができる。

【0203】

前記密着促進剤としては、例えば、特開平5-11439号公報、特開平5-341532号公報、及び特開平6-43638号公報等に記載の密着促進剤が好適挙げられる。具体的には、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、2-メルカプトベンズチアゾール、3-ホルホルノメチル-1-フェニル-トリアゾール-2-チオン、3-ホルホルノメチル-5-フェニル-オキサジアゾール-2-チオン、5-アミノ-3-ホルホルノメチル-チアジアゾール-2-チオン、及び2-メルカプト-5-メチルチオ-チアジアゾール、トリアゾール、テトラゾール、ベンゾトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、アミノ基含有ベンゾトリアゾール、シランカップリング剤などが挙げられる。

10

【0204】

前記密着促進剤の前記感光層における含有量としては、0.001質量%～20質量%が好ましく、0.01～10質量%がより好ましく、0.1質量%～5質量%が特に好ましい。

【0205】

前記感光層は、例えば、J.コーサー著「ライトセンシティブシステムズ」第5章に記載されているような有機硫黄化合物、過酸化物、レドックス系化合物、アゾ又はジアゾ化合物、光還元性色素、有機ハロゲン化合物などを含んでいてもよい。

20

【0206】

前記有機硫黄化合物としては、例えば、ジ-n-ブチルジサルファイド、ジベンジルジサルファイド、2-メルカプトベンズチアゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、チオフェノール、エチルトリクロロメタンスルフェネート、2-メルカプトベンズイミダゾールなどが挙げられる。

【0207】

前記過酸化物としては、例えば、ジ-t-ブチルパーオキシド、過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキシドを挙げることができる。

30

【0208】

前記レドックス化合物は、過酸化物と還元剤の組合せからなるものであり、第一鉄イオンと過硫酸イオン、第二鉄イオンと過酸化物などを挙げることができる。

【0209】

前記アゾ及びジアゾ化合物としては、例えば、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ - アゾビスイリブチロニトリル、2-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、4-アミノジフェニルアミンのジアゾニウム類が挙げられる。

【0210】

前記光還元性色素としては、例えば、ローズベンガル、エリスロシン、エオシン、アクリフラビン、リポフラビン、チオニンが挙げられる。

40

【0211】

- 界面活性剤 -

本発明の前記パターン形成材料を製造する際に発生する面状ムラを改善させるために、公知の界面活性剤を併用することができる。

前記界面活性剤としては、例えば、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、両性界面活性剤、フッ素含有界面活性剤などから適宜選択できる。

【0212】

前記界面活性剤の前記感光層における含有量としては、0.001～10質量%が好ましい。

50

前記含有量が、0.001質量%未満になると、面状改良の効果が得られなくことがあり、10質量%を超えると、密着性が低下することがある。

【0213】

前記感光層の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、1~100 μm が好ましく、2~50 μm がより好ましく、4~30 μm が特に好ましい。

【0214】

<保護フィルム>

前記パターン形成材料は、前記感光層上に保護フィルムを形成してもよい。

前記保護フィルムとしては、例えば、前記支持体に使用されるもの、紙、ポリエチレン、ポリプロピレンがラミネートされた紙、などが挙げられ、これらの中でも、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルムが好ましい。

前記保護フィルムの厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、5~100 μm が好ましく、8~50 μm がより好ましく、10~30 μm が特に好ましい。

前記支持体と保護フィルムとの組合せ(支持体/保護フィルム)としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート/ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート/ポリエチレン、ポリ塩化ビニル/セロファン、ポリイミド/ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート/ポリエチレンテレフタレートなどが挙げられる。また、支持体及び保護フィルムの少なくともいずれかを表面処理することにより、上述のような接着力の関係を満たすことができる。前記支持体の表面処理は、前記感光層との接着力を高めるために施されてもよく、例えば、下塗層の塗設、コロナ放電処理、火炎処理、紫外線照射処理、高周波照射処理、グロー放電照射処理、活性プラズマ照射処理、レーザ光線照射処理などを挙げることができる。

【0215】

また、前記支持体と前記保護フィルムとの静摩擦係数としては、0.3~1.4が好ましく、0.5~1.2がより好ましい。

前記静摩擦係数が、0.3未満であると、滑り過ぎるため、ロール状にした場合に巻ズレが発生することがあり、1.4を超えると、良好なロール状に巻くことが困難となることがある。

【0216】

前記パターン形成材料は、例えば、円筒状の巻芯に巻き取って、長尺状でロール状に巻かれて保管されることが好ましい。前記長尺状のパターン形成材料の長さとしては、特に制限はなく、例えば、10m~20,000mの範囲から適宜選択することができる。また、ユーザーが使いやすいようにスリット加工し、100m~1,000mの範囲の長尺体をロール状にしてもよい。なお、この場合には、前記支持体が一番外側になるように巻き取られることが好ましい。また、前記ロール状のパターン形成材料をシート状にスリットしてもよい。保管の際、端面の保護、エッジフュージョンを防止する観点から、端面にはセパレーター(特に防湿性のもの、乾燥剤入りのもの)を設置することが好ましく、また梱包も透湿性の低い素材を用いる事が好ましい。

【0217】

前記保護フィルムは、前記保護フィルムと前記感光層との接着性を調整するために表面処理してもよい。前記表面処理は、例えば、前記保護フィルムの表面に、ポリオルガノシロキサン、弗素化ポリオレフィン、ポリフルオロエチレン、ポリビニルアルコール等のポリマーからなる下塗層を形成させる。該下塗層の形成は、前記ポリマーの塗布液を前記保護フィルムの表面に塗布した後、30~150(特に50~120)で1~30分間乾燥させることにより形成させることができる。

【0218】

<その他の層>

前記その他の層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例

10

20

30

40

50

えば、クッション層、バリア層、剥離層、接着層、光吸収層、表面保護層等の層が挙げられる。前記パターン形成材料は、これらの層を1種単独で有していてもよく、2種以上を有していてもよく、また、同種の層を2層以上有していてもよい。

【0219】

前記本発明のパターン形成材料における前記感光層は、光照射手段からの光を受光し射出する描素部をn個有する光変調手段により、前記光照射手段からの光を変調させた後、前記描素部における出射面の歪みによる収差を補正可能な非球面を有するマイクロレンズを配列したマイクロレンズアレイを通した光で、露光されることが好ましい。前記光照射手段、前記描素部、前記光変調手段、前記非球面、前記マイクロレンズ、及び前記マイクロレンズアレイの詳細については後述する。

10

【0220】

[パターン形成材料の製造方法]

前記パターン形成材料は、例えば、次のようにして製造することができる。

まず、前記感光層、及びその他の層に含まれる材料を、水又は溶剤に溶解、乳化又は分散させて、塗布液を調製する。

【0221】

前記塗布液の溶剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、n-ヘキサノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジイソブチルケトンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸-n-アミル、硫酸メチル、プロピオン酸エチル、フタル酸ジメチル、安息香酸エチル、及びメトキシプロピルアセテートなどのエステル類；トルエン、キシレン、ベンゼン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類；四塩化炭素、トリクロロエチレン、クロロホルム、1,1,1-トリクロロエタン、塩化メチレン、モノクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノールなどのエーテル類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホオキサイド、スルホランなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また、公知の界面活性剤を添加してもよい。

20

30

【0222】

次に、前記支持体上に前記塗布液を塗布し、乾燥させて各層を形成し、パターン形成材料を製造することができる。例えば、前記感光層の成分を溶解、乳化又は分散させた感光性樹脂組成物溶液を支持体上に塗布し、乾燥させて、感光層を形成し、その上に保護フィルムを形成することによりパターン形成材料を製造することができる。

【0223】

前記塗布液の塗布方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、スプレー法、ロールコート法、回転塗布法、スリットコート法、エクストルージョンコート法、カーテンコート法、ダイコート法、グラビアコート法、ワイヤーバーコート法、ナイフコート法等の各種の塗布方法が挙げられる。

40

前記乾燥の条件としては、各成分、溶媒の種類、使用割合等によっても異なるが、通常60~110の温度で30秒間~15分間程度である。

【0224】

本発明のパターン形成材料は、解像度及びテント性に優れ、しかも現像性にも優れ、かつエッチング時の剥離性に優れるため、各種パターンの形成用、配線パターン等の永久パターンの形成用、カラーフィルタ、柱材、リブ材、スペーサー、隔壁等の液晶構造部材の製造用、ホログラム、マイクロマシン、プルーフなどのパターン形成用などに好適に用いることができるが、特に高精細な配線パターンの形成に好適に用いることができる。また、本発明のパターン形成方法及びパターン形成装置に好適に用いることができる。

【0225】

50

(パターン形成装置及びパターン形成方法)

本発明のパターン形成装置は、本発明の前記パターン形成材料を備えており、光照射手段と光変調手段とを少なくとも有する。

【0226】

本発明のパターン形成方法は、露光工程を少なくとも含み、適宜選択したその他の工程を含む。

なお、本発明の前記パターン形成装置は、本発明の前記パターン形成方法の説明を通じて明らかにする。

【0227】

[露光工程]

前記露光工程は、本発明のパターン形成材料における感光層に対し、露光を行う工程である。本発明の前記パターン形成材料については上述の通りである。

【0228】

前記露光の対象としては、前記パターン形成材料における感光層である限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、基体上に前記パターン形成材料を形成してなる積層体に対して行われることが好ましい。

【0229】

前記基体としては、特に制限はなく、公知の材料の中から表面平滑性の高いものから凸凹のある表面を有するものまで適宜選択することができるが、板状の基体(基板)が好ましく、具体的には、公知のプリント配線板形成用基板(例えば、銅張積層板)、ガラス板(例えば、ソーダガラス板等)、合成樹脂性のフィルム、紙、金属板などが挙げられ、これらの中でも、銅を含む材料への密着性に優れる点で前記銅張積層板が好ましい。

【0230】

前記積層体の形成方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記基体上に前記パターン形成材料を加熱及び加圧の少なくともいずれかを行いながら積層することが好ましい。

前記加熱温度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、15～180が好ましく、60～140がより好ましい。

前記加圧の圧力としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、0.1～1.0MPaが好ましく、0.2～0.8MPaがより好ましい。

【0231】

前記加熱及び加圧の少なくともいずれかを行う装置としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ラミネーター(例えば、大成ラミネータ社製、VP-II)などが好適に挙げられる。

【0232】

前記露光としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、デジタル露光、アナログ露光等が挙げられるが、これらの中でもデジタル露光が好ましい。

【0233】

前記デジタル露光としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、形成するパターン形成情報に基づいて制御信号を生成し、該制御信号に応じて変調させた光を用いて行うことが好ましい。

【0234】

前記デジタル露光の手段としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、光を照射する光照射手段、形成するパターン情報に基づいて該光照射手段から照射される光を変調させる光変調手段などが挙げられる。

【0235】

<光変調手段>

前記光変調手段としては、光を変調することができる限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、n個の描素部を有することが好ましい。

前記n個の描素部を有する光変調手段としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選

10

20

30

40

50

択することができるが、例えば、空間光変調素子が好ましい。

【0236】

前記空間光変調素子としては、例えば、デジタル・マイクロミラー・デバイス(DMD)、MEMS(Micro Electro Mechanical Systems)タイプの空間光変調素子(SLM; Special Light Modulator)、電気光学効果により透過光を変調する光学素子(PLZT素子)、液晶光シャッタ(FLC)などが挙げられ、これらの中でもDMDが好適に挙げられる。

【0237】

また、前記光変調手段は、形成するパターン情報に基づいて制御信号を生成するパターン信号生成手段を有することが好ましい。この場合、前記光変調手段は、前記パターン信号生成手段が生成した制御信号に応じて光を変調させる。 10

前記制御信号としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、デジタル信号が好適に挙げられる。

【0238】

以下、前記光変調手段の一例について図面を参照しながら説明する。

DMD50は図1に示すように、SRAMセル(メモリセル)60上に、各々描素(ピクセル)を構成する多数(例えば、1024個×768個)の微小ミラー(マイクロミラー)62が格子状に配列されてなるミラーデバイスである。各ピクセルにおいて、最上部には支柱に支えられたマイクロミラー62が設けられており、マイクロミラー62の表面にはアルミニウム等の反射率の高い材料が蒸着されている。なお、マイクロミラー62の 20
反射率は90%以上であり、その配列ピッチは縦方向、横方向とも一例として13.7μmである。また、マイクロミラー62の直下には、ヒンジおよびヨークを含む支柱を介して通常の半導体メモリの製造ラインで製造されるシリコンゲートのCMOSのSRAMセル60が配置されており、全体はモノリシックに構成されている。

【0239】

DMD50のSRAMセル60にデジタル信号が書き込まれると、支柱に支えられたマイクロミラー62が、対角線を中心としてDMD50が配置された基板側に対して±度(例えば±12度)の範囲で傾けられる。図2(A)は、マイクロミラー62がオン状態である+度に傾いた状態を示し、図2(B)は、マイクロミラー62がオフ状態である- 30
度に傾いた状態を示す。したがって、パターン情報に応じて、DMD50の各ピクセルにおけるマイクロミラー62の傾きを、図1に示すように制御することによって、DMD50に入射したレーザ光Bはそれぞれのマイクロミラー62の傾き方向へ反射される。

【0240】

なお、図1には、DMD50の一部を拡大し、マイクロミラー62が+度又は-度に制御されている状態の一例を示す。それぞれのマイクロミラー62のオンオフ制御は、DMD50に接続されたコントローラ302(図12参照)によって行われる。また、オフ状態のマイクロミラー62で反射したレーザ光Bが進行する方向には、光吸収体(図示せず)が配置されている。

【0241】

また、DMD50は、その短辺が副走査方向と所定角度(例えば、0.1°~5°)を成すように僅かに傾斜させて配置するのが好ましい。図3(A)はDMD50を傾斜させない場合の各マイクロミラーによる反射光像(露光ビーム)53の走査軌跡を示し、図3(B)はDMD50を傾斜させた場合の露光ビーム53の走査軌跡を示している。 40

【0242】

DMD50には、長手方向にマイクロミラーが多数個(例えば、1024個)配列されたマイクロミラー列が、短手方向に多数組(例えば、756組)配列されているが、図3(B)に示すように、DMD50を傾斜させることにより、各マイクロミラーによる露光ビーム53の走査軌跡(走査線)のピッチ P_2 が、DMD50を傾斜させない場合の走査線のピッチ P_1 より狭くなり、解像度を大幅に向上させることができる。一方、DMD50の傾斜角は微小であるので、DMD50を傾斜させた場合の走査幅 W_2 と、DMD50 50

を傾斜させない場合の走査幅 W_1 とは略同一である。

【0243】

次に、前記光変調手段における変調速度を速くさせる方法（以下「高速変調」と称する）について説明する。

前記光変調手段は、前記 n 個の描素の中から連続的に配置された任意の n 個未満の前記描素部をパターン情報に応じて制御可能であることが好ましい。前記光変調手段のデータ処理速度には限界があり、使用する描素数に比例して1ライン当りの変調速度が決定されるので、連続的に配列された任意の n 個未満の描素部だけを使用することで1ライン当りの変調速度が速くなる。

【0244】

以下、前記高速変調について図面を参照しながら更に説明する。

ファイバレイ光源66からDMD50にレーザ光Bが照射されると、DMD50のマイクロミラーがオン状態のときに反射されたレーザ光は、レンズ系54、58によりパターン形成材料150上に結像される。このようにして、ファイバレイ光源66から出射されたレーザ光が描素毎にオンオフされて、パターン形成材料150がDMD50の使用描素数と略同数の描素単位（露光エリア168）で露光される。また、パターン形成材料150がステージ152と共に一定速度で移動されることにより、パターン形成材料150がスキャナ162によりステージ移動方向と反対の方向に副走査され、露光ヘッド166毎に帯状の露光済み領域170が形成される。

【0245】

なお本例では、図4(A)及び(B)に示すように、DMD50には、主走査方向にマイクロミラーが1024個配列されたマイクロミラー列が副走査方向に768組配列されているが、本例では、前記コントローラ302（図12参照）により一部のマイクロミラー列（例えば、1024個×256列）だけが駆動するように制御がなされる。

【0246】

この場合、図4(A)に示すようにDMD50の中央部に配置されたマイクロミラー列を使用してもよく、図4(B)に示すように、DMD50の端部に配置されたマイクロミラー列を使用してもよい。また、一部のマイクロミラーに欠陥が発生した場合は、欠陥が発生していないマイクロミラー列を使用するなど、状況に応じて使用するマイクロミラー列を適宜変更してもよい。

【0247】

DMD50のデータ処理速度には限界があり、使用する描素数に比例して1ライン当りの変調速度が決定されるので、一部のマイクロミラー列だけを使用することで1ライン当りの変調速度が速くなる。一方、連続的に露光ヘッドを露光面に対して相対移動させる露光方式の場合には、副走査方向の描素を全部使用する必要はない。

【0248】

スキャナ162によるパターン形成材料150の副走査が終了し、センサ164でパターン形成材料150の後端が検出されると、ステージ152は、ステージ駆動装置304により、ガイド158に沿ってゲート160の最上流側にある原点に復帰し、再度、ガイド158に沿ってゲート160の上流側から下流側に一定速度で移動される。

【0249】

例えば、768組のマイクロミラー列の内、384組だけを使用する場合には、768組全部を使用する場合と比較すると1ライン当り2倍速く変調することができる。また、768組のマイクロミラー列の内、256組だけを使用する場合には、768組全部を使用する場合と比較すると1ライン当り3倍速く変調することができる。

【0250】

以上説明した通り、本発明のパターン形成方法によれば、主走査方向にマイクロミラーが1,024個配列されたマイクロミラー列が、副走査方向に768組配列されたDMDを備えているが、コントローラにより一部のマイクロミラー列だけが駆動されるように制御することにより、全部のマイクロミラー列を駆動する場合に比べて、1ライン当りの変

10

20

30

40

50

調速度が速くなる。

【0251】

また、DMDのマイクロミラーを部分的に駆動する例について説明したが、所定方向に対応する方向の長さが前記所定方向と交差する方向の長さより長い基板上に、各々制御信号に応じて反射面の角度が変更可能な多数のマイクロミラーが2次元状に配列された細長いDMDを用いても、反射面の角度を制御するマイクロミラーの個数が少なくなるので、同様に変調速度を速くすることができる。

【0252】

また、前記露光の方法として、露光光と前記感光層とを相対的に移動しながら行うことが好ましく、この場合、前記高速変調と併用することが好ましい。これにより、短時間で高速の露光を行うことができる。

10

【0253】

その他、図5に示すように、スキャナ162によるX方向への1回の走査でパターン形成材料150の全面を露光してもよく、図6(A)及び(B)に示すように、スキャナ162によりパターン形成材料150をX方向へ走査した後、スキャナ162をY方向に1ステップ移動し、X方向へ走査を行うというように、走査と移動を繰り返して、複数回の走査でパターン形成材料150の全面を露光するようにしてもよい。なお、この例では、スキャナ162は18個の露光ヘッド166を備えている。なお、露光ヘッドは、前記光照射手段と前記光変調手段とを少なくとも有する。

【0254】

前記露光は、前記感光層の一部の領域に対してされることにより該一部の領域が硬化され、後述の現像工程において、前記硬化させた一部の領域以外の未硬化領域が除去され、パターンが形成される。

20

【0255】

次に、前記光変調手段を含むパターン形成装置の一例について図面を参照しながら説明する。

前記光変調手段を含むパターン形成装置は、図7に示すように、シート状のパターン形成材料150を表面に吸着して保持する平板状のステージ152を備えている。

4本の脚部154に支持された厚い板状の設置台156の上面には、ステージ移動方向に沿って延びた2本のガイド158が設置されている。ステージ152は、その長手方向がステージ移動方向を向くように配置されると共に、ガイド158によって往復移動可能に支持されている。なお、前記パターン形成装置には、ステージ152をガイド158に沿って駆動するための図示しない駆動装置を有している。

30

【0256】

設置台156の中央部には、ステージ152の移動経路を跨ぐようにコ字状のゲート160が設けられている。コ字状のゲート160の端部の各々は、設置台156の両側面に固定されている。このゲート160を挟んで一方の側にはスキャナ162が設けられ、他方の側にはパターン形成材料150の先端及び後端を検知する複数(例えば、2個)の検知センサ164が設けられている。スキャナ162及び検知センサ164は、ゲート160に各々取り付けられて、ステージ152の移動経路の上方に固定配置されている。なお、スキャナ162及び検知センサ164は、これらを制御する図示しないコントローラに接続されている。

40

【0257】

スキャナ162は、図8及び図9(B)に示すように、m行n列(例えば、3行5列)の略マトリックス状に配列された複数(例えば、14個)の露光ヘッド166を備えている。この例では、パターン形成材料150の幅との関係で、3行目には4個の露光ヘッド166を配置した。なお、m行目のn列目に配列された個々の露光ヘッドを示す場合は、露光ヘッド166_{m n}と表記する。

【0258】

露光ヘッド166による露光エリア168は、副走査方向を短辺とする矩形状である。

50

従って、ステージ 152 の移動に伴い、パターン形成材料 150 には露光ヘッド 166 毎に帯状の露光済み領域 170 が形成される。なお、 m 行目の n 列目に配列された個々の露光ヘッドによる露光エリアを示す場合は、露光エリア $168_{m,n}$ と表記する。

【0259】

また、図 9 (A) 及び (B) に示すように、帯状の露光済み領域 170 が副走査方向と直交する方向に隙間無く並ぶように、ライン状に配列された各行の露光ヘッドの各々は、配列方向に所定間隔 (露光エリアの長辺の自然数倍、本例では 2 倍) ずらして配置されている。このため、1 行目の露光エリア $168_{1,1}$ と露光エリア $168_{1,2}$ との間の露光できない部分は、2 行目の露光エリア $168_{2,1}$ と 3 行目の露光エリア $168_{3,1}$ とにより露光することができる。

10

【0260】

露光ヘッド $166_{1,1} \sim 166_{m,n}$ 各々は、図 10 及び図 11 に示すように、入射された光ビームをパターン情報に応じて前記光変調手段 (各描素毎に変調する空間光変調素子) として、米国テキサス・インスツルメンツ社製のデジタル・マイクロミラー・デバイス (DMD) 50 を備えている。DMD 50 は、データ処理部とミラー駆動制御部とを備えた前記コントローラ 302 (図 12 参照) に接続されている。このコントローラ 302 のデータ処理部では、入力されたパターン情報に基づいて、露光ヘッド 166 毎に DMD 50 の制御すべき領域内の各マイクロミラーを駆動制御する制御信号を生成する。なお、制御すべき領域については後述する。また、ミラー駆動制御部では、パターン情報処理部で生成した制御信号に基づいて、露光ヘッド 166 毎に DMD 50 の各マイクロミラーの反

20

【0261】

DMD 50 の光入射側には、光ファイバの出射端部 (発光点) が露光エリア 168 の長辺方向と対応する方向に沿って一列に配列されたレーザ出射部を備えたファイバアレイ光源 66、ファイバアレイ光源 66 から出射されたレーザ光を補正して DMD 上に集光させるレンズ系 67、レンズ系 67 を透過したレーザ光を DMD 50 に向けて反射するミラー 69 がこの順に配置されている。なお、図 10 では、レンズ系 67 を概略的に示してある。

【0262】

レンズ系 67 は、図 11 に詳しく示すように、ファイバアレイ光源 66 から出射した照明光としてのレーザ光 B を集光する集光レンズ 71、集光レンズ 71 を通過した光の光路に挿入されたロッド状オプティカルインテグレータ (以下、ロッドインテグレータという) 72、及びロッドインテグレータ 72 の前方つまりミラー 69 側に配置された結像レンズ 74 から構成されている。集光レンズ 71、ロッドインテグレータ 72 及び結像レンズ 74 は、ファイバアレイ光源 66 から出射したレーザ光を、平行光に近くかつビーム断面内強度が均一化された光束として DMD 50 に入射させる。このロッドインテグレータ 72 の形状や作用については、後に詳しく説明する。

30

【0263】

レンズ系 67 から出射したレーザ光 B はミラー 69 で反射し、TIR (全反射) プリズム 70 を介して DMD 50 に照射される。なお、図 10 では、この TIR プリズム 70 は省略してある。

40

【0264】

また、DMD 50 の光反射側には、DMD 50 で反射されたレーザ光 B を、パターン形成材料 150 上に結像する結像光学系 51 が配置されている。この結像光学系 51 は、図 10 では概略的に示してあるが、図 11 に詳細を示すように、レンズ系 52, 54 からなる第 1 結像光学系と、レンズ系 57, 58 からなる第 2 結像光学系と、これらの結像光学系の間に挿入されたマイクロレンズアレイ 55 と、アパーチャアレイ 59 とから構成されている。

【0265】

マイクロレンズアレイ 55 は、DMD 50 の各描素に対応する多数のマイクロレンズ 5

50

5 a が 2 次元状に配列されてなるものである。本例では、後述するように D M D 5 0 の 1 0 2 4 個 × 7 6 8 列のマイクロミラーのうち 1 0 2 4 個 × 2 5 6 列だけが駆動されるので、それに対応させてマイクロレンズ 5 5 a は 1 0 2 4 個 × 2 5 6 列配置されている。またマイクロレンズ 5 5 a の配置ピッチは縦方向、横方向とも 4 1 μ m である。このマイクロレンズ 5 5 a は、一例として焦点距離が 0 . 1 9 m m 、 N A (開口数) が 0 . 1 1 で、光学ガラス B K 7 から形成されている。なおマイクロレンズ 5 5 a の形状については、後に詳しく説明する。

そして、各マイクロレンズ 5 5 a の位置におけるレーザ光 B のビーム径は、4 1 μ m である。

【 0 2 6 6 】

また、アパーチャレイ 5 9 は、マイクロレンズアレイ 5 5 の各マイクロレンズ 5 5 a に対応する多数のアパーチャ (開口) 5 9 a が形成されてなるものである。アパーチャ 5 9 a の径は、例えば、1 0 μ m である。

【 0 2 6 7 】

前記第 1 結像光学系は、D M D 5 0 による像を 3 倍に拡大してマイクロレンズアレイ 5 5 上に結像する。そして、前記第 2 結像光学系は、マイクロレンズアレイ 5 5 を経た像を 1 . 6 倍に拡大してパターン形成材料 1 5 0 上に結像、投影する。したがって全体では、D M D 5 0 による像が 4 . 8 倍に拡大してパターン形成材料 1 5 0 上に結像、投影されることになる。

【 0 2 6 8 】

なお、前記第 2 結像光学系とパターン形成材料 1 5 0 との間にプリズムペア 7 3 が配設され、このプリズムペア 7 3 を図 1 1 中で上下方向に移動させることにより、パターン形成材料 1 5 0 上における像のピントを調節可能となっている。なお同図中において、パターン形成材料 1 5 0 は矢印 F 方向に副走査送りされる。

【 0 2 6 9 】

前記描素部としては、前記光照射手段からの光を受光し出射することができる限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、本発明のパターン形成方法により形成されるパターンが画像パターンである場合には、画素であり、前記光変調手段が D M D を含む場合にはマイクロミラーである。

前記光変調素子が有する描素部の数 (前記 n) としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記光変調素子における描素部の配列としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、2 次元状に配列していることが好ましく、格子状に配列していることがより好ましい。

【 0 2 7 0 】

< 光照射手段 >

前記光照射手段としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、(超) 高圧水銀灯、キセノン灯、カーボンアーク灯、ハロゲンランプ、複写機用などの蛍光管、L E D、半導体レーザ等の公知光源、又は 2 以上の光を合成して照射可能な手段が挙げられ、これらの中でも 2 以上の光を合成して照射可能な手段が好ましい。

前記光照射手段から照射される光としては、例えば、支持体を介して光照射を行う場合には、該支持体を透過し、かつ用いられる光重合開始剤や増感剤を活性化する電磁波、紫外から可視光線、電子線、X 線、レーザ光などが挙げられ、これらの中でもレーザ光が好ましく、2 以上の光を合成したレーザ (以下、「合波レーザ」と称することがある) がより好ましい。また支持体を剥離してから光照射を行う場合でも、同様の光を用いることができる。

【 0 2 7 1 】

前記紫外から可視光線の波長としては、例えば、3 0 0 ~ 1 5 0 0 n m が好ましく、3 2 0 ~ 8 0 0 n m がより好ましく、3 3 0 n m ~ 6 5 0 n m が特に好ましい。

前記レーザ光の波長としては、例えば、2 0 0 ~ 1 5 0 0 n m が好ましく、3 0 0 ~ 8

10

20

30

40

50

00nmがより好ましく、330nm~500nmが更に好ましく、400nm~450nmが特に好ましい。

【0272】

前記合波レーザを照射可能な手段としては、例えば、複数のレーザと、マルチモード光ファイバと、該複数のレーザからそれぞれ照射したレーザ光を集光して前記マルチモード光ファイバに結合させる集合光学系とを有する手段が好ましい。

【0273】

以下、前記合波レーザを照射可能な手段(ファイバアレイ光源)について図を参照しながら説明する。

【0274】

ファイバアレイ光源66は図27aに示すように、複数(例えば、14個)のレーザモジュール64を備えており、各レーザモジュール64には、マルチモード光ファイバ30の一端が結合されている。マルチモード光ファイバ30の他端には、コア径がマルチモード光ファイバ30と同一で且つクラッド径がマルチモード光ファイバ30より小さい光ファイバ31が結合されている。図27bに詳しく示すように、マルチモード光ファイバ31の光ファイバ30と反対側の端部は副走査方向と直交する主走査方向に沿って7個並べられ、それが2列に配列されてレーザ出射部68が構成されている。

【0275】

マルチモード光ファイバ31の端部で構成されるレーザ出射部68は、図27bに示すように、表面が平坦な2枚の支持板65に挟み込まれて固定されている。また、マルチモード光ファイバ31の光出射端面には、その保護のために、ガラス等の透明な保護板が配置されるのが望ましい。マルチモード光ファイバ31の光出射端面は、光密度が高いため集塵し易く劣化し易いが、上述のような保護板を配置することにより、端面への塵埃の付着を防止し、また劣化を遅らせることができる。

【0276】

この例では、クラッド径が小さい光ファイバ31の出射端を隙間無く1列に配列するために、クラッド径が大きい部分で隣接する2本のマルチモード光ファイバ30の間にマルチモード光ファイバ30を積み重ね、積み重ねられたマルチモード光ファイバ30に結合された光ファイバ31の出射端が、クラッド径が大きい部分で隣接する2本のマルチモード光ファイバ30に結合された光ファイバ31の2つの出射端の間に挟まれるように配列されている。

【0277】

このような光ファイバは、例えば、図28に示すように、クラッド径が大きいマルチモード光ファイバ30のレーザ光出射側の先端部分に、長さ1~30cmのクラッド径が小さい光ファイバ31を同軸的に結合することにより得ることができる。2本の光ファイバは、光ファイバ31の入射端面が、マルチモード光ファイバ30の出射端面に、両光ファイバの中心軸が一致するように融着されて結合されている。上述した通り、光ファイバ31のコア31aの径は、マルチモード光ファイバ30のコア30aの径と同じ大きさである。

【0278】

また、長さが短くクラッド径が大きい光ファイバにクラッド径が小さい光ファイバを融着させた短尺光ファイバを、フェルールや光コネクタ等を介してマルチモード光ファイバ30の出射端に結合してもよい。コネクタ等を用いて着脱可能に結合することで、クラッド径が小さい光ファイバが破損した場合等に先端部分の交換が容易になり、露光ヘッドのメンテナンスに要するコストを低減できる。なお、以下では、光ファイバ31を、マルチモード光ファイバ30の出射端部と称する場合がある。

【0279】

マルチモード光ファイバ30及び光ファイバ31としては、ステップインデックス型光ファイバ、グレーテッドインデックス型光ファイバ、及び複合型光ファイバの何れでもよい。例えば、三菱電線工業株式会社製のステップインデックス型光ファイバを用いること

10

20

30

40

50

ができる。本実施の形態では、マルチモード光ファイバ30及び光ファイバ31は、ステップインデックス型光ファイバであり、マルチモード光ファイバ30は、クラッド径 = 125 μm 、コア径 = 50 μm 、NA = 0.2、入射端面コートの透過率 = 99.5%以上であり、光ファイバ31は、クラッド径 = 60 μm 、コア径 = 50 μm 、NA = 0.2である。

【0280】

一般に、赤外領域のレーザ光では、光ファイバのクラッド径を小さくすると伝搬損失が増加する。このため、レーザ光の波長帯域に応じて好適なクラッド径が決定されている。しかしながら、波長が短いほど伝搬損失は少なくなり、GaN系半導体レーザから出射された波長405nmのレーザ光では、クラッドの厚み{(クラッド径 - コア径) / 2}を800nmの波長帯域の赤外光を伝搬させる場合の1/2程度、通信用の1.5 μm の波長帯域の赤外光を伝搬させる場合の約1/4にしても、伝搬損失は殆ど増加しない。従って、クラッド径を60 μm と小さくすることができる。

10

【0281】

ただし、光ファイバ31のクラッド径は60 μm には限定されない。従来のファイバアレイ光源に使用されている光ファイバのクラッド径は125 μm であるが、クラッド径が小さくなるほど焦点深度がより深くなるので、マルチモード光ファイバのクラッド径は80 μm 以下が好ましく、60 μm 以下がより好ましく、40 μm 以下が更に好ましい。一方、コア径は少なくとも3~4 μm 必要であることから、光ファイバ31のクラッド径は10 μm 以上が好ましい。

20

【0282】

レーザモジュール64は、図29に示す合波レーザ光源(ファイバアレイ光源)によって構成されている。この合波レーザ光源は、ヒートブロック10上に配列固定された複数(例えば、7個)のチップ状の横マルチモード又はシングルモードのGaN系半導体レーザLD1, LD2, LD3, LD4, LD5, LD6, 及びLD7と、GaN系半導体レーザLD1~LD7の各々に対応して設けられたコリメータレンズ11, 12, 13, 14, 15, 16, 及び17と、1つの集光レンズ20と、1本のマルチモード光ファイバ30と、から構成されている。なお、半導体レーザの個数は7個には限定されない。例えば、クラッド径 = 60 μm 、コア径 = 50 μm 、NA = 0.2のマルチモード光ファイバには、20個もの半導体レーザ光を入射することが可能であり、露光ヘッドの必要光量を実現して、且つ光ファイバ本数をより減らすことができる。

30

【0283】

GaN系半導体レーザLD1~LD7は、発振波長が総て共通(例えば、405nm)であり、最大出力も総て共通(例えば、マルチモードレーザでは100mW、シングルモードレーザでは30mW)である。なお、GaN系半導体レーザLD1~LD7としては、350nm~450nmの波長範囲で、上記の405nm以外の発振波長を備えるレーザを用いてもよい。

【0284】

前記合波レーザ光源は、図30及び図31に示すように、他の光学要素と共に、上方が開いた箱状のパッケージ40内に収納されている。パッケージ40は、その開口を閉じるように作成されたパッケージ蓋41を備えており、脱気処理後に封止ガスを導入し、パッケージ40の開口をパッケージ蓋41で閉じることにより、パッケージ40とパッケージ蓋41とにより形成される閉空間(封止空間)内に上記合波レーザ光源が気密封止されている。

40

【0285】

パッケージ40の底面にはベース板42が固定されており、このベース板42の上面には、前記ヒートブロック10と、集光レンズ20を保持する集光レンズホルダー45と、マルチモード光ファイバ30の入射端部を保持するファイバホルダー46とが取り付けられている。マルチモード光ファイバ30の出射端部は、パッケージ40の壁面に形成された開口からパッケージ外に引き出されている。

50

【0286】

また、ヒートブロック10の側面にはコリメータレンズホルダー44が取り付けられており、コリメータレンズ11~17が保持されている。パッケージ40の横壁面には開口が形成され、この開口を通してGaN系半導体レーザLD1~LD7に駆動電流を供給する配線47がパッケージ外に引き出されている。

【0287】

なお、図31においては、図の煩雑化を避けるために、複数のGaN系半導体レーザのうちGaN系半導体レーザLD7にのみ番号を付し、複数のコリメータレンズのうちコリメータレンズ17にのみ番号を付している。

【0288】

図32は、前記コリメータレンズ11~17の取り付け部分の正面形状を示すものである。コリメータレンズ11~17の各々は、非球面を備えた円形レンズの光軸を含む領域を平行な平面で細長く切り取った形状に形成されている。この細長形状のコリメータレンズは、例えば、樹脂又は光学ガラスをモールド成形することによって形成することができる。コリメータレンズ11~17は、長さ方向がGaN系半導体レーザLD1~LD7の発光点の配列方向(図32の左右方向)と直交するように、上記発光点の配列方向に密接配置されている。

【0289】

一方、GaN系半導体レーザLD1~LD7としては、発光幅が2 μ mの活性層を備え、活性層と平行な方向、直角な方向の拡がり角が各々例えば10°、30°の状態で作るレーザ光B1~B7を発生するレーザが用いられている。これらGaN系半導体レーザLD1~LD7は、活性層と平行な方向に発光点が1列に並ぶように配設されている。

【0290】

したがって、各発光点から発せられたレーザ光B1~B7は、上述のように細長形状の各コリメータレンズ11~17に対して、拡がり角度が大きい方向が長さ方向と一致し、拡がり角度が小さい方向が幅方向(長さ方向と直交する方向)と一致する状態で入射することになる。つまり、各コリメータレンズ11~17の幅が1.1mm、長さが4.6mmであり、それらに入射するレーザ光B1~B7の水平方向、垂直方向のビーム径は各々0.9mm、2.6mmである。また、コリメータレンズ11~17の各々は、焦点距離 $f_1 = 3$ mm、NA = 0.6、レンズ配置ピッチ = 1.25mmである。

【0291】

集光レンズ20は、非球面を備えた円形レンズの光軸を含む領域を平行な平面で細長く切り取って、コリメータレンズ11~17の配列方向、つまり水平方向に長く、それと直角な方向に短い形状に形成されている。この集光レンズ20は、焦点距離 $f_2 = 23$ mm、NA = 0.2である。この集光レンズ20も、例えば、樹脂又は光学ガラスをモールド成形することにより形成される。

【0292】

また、DMDを照明する照射手段に、合波レーザ光源の光ファイバの出射端部をアレイ状に配列した高輝度のファイバアレイ光源を用いているので、高出力で且つ深い焦点深度を備えたパターン形成装置を実現することができる。更に、各ファイバアレイ光源の出力が大きくなることで、所望の出力を得るために必要なファイバアレイ光源数が少なくなり、パターン形成装置の低コスト化が図られる。

【0293】

また、光ファイバの出射端のクラッド径を入射端のクラッド径よりも小さくしているので、発光部径がより小さくなり、ファイバアレイ光源の高輝度化が図られる。これにより、より深い焦点深度を備えたパターン形成装置を実現することができる。例えば、ビーム径1 μ m以下、解像度0.1 μ m以下の超高解像度露光の場合にも、深い焦点深度を得ることができ、高速且つ高精細な露光が可能となる。したがって、高解像度が必要とされる薄膜トランジスタ(TFT)の露光工程に好適である。

【0294】

10

20

30

40

50

また、前記光照射手段としては、前記合波レーザ光源を複数備えたファイバアレイ光源に限定されず、例えば、1個の発光点を有する単一の半導体レーザから入射されたレーザ光を出射する1本の光ファイバを備えたファイバ光源をアレイ化したファイバアレイ光源を用いることができる。

【0295】

また、複数の発光点を備えた光照射手段としては、例えば、図33に示すように、ヒートブロック100上に、複数(例えば、7個)のチップ状の半導体レーザLD1~LD7を配列したレーザアレイを用いることができる。また、図34(A)に示す、複数(例えば、5個)の発光点110aが所定方向に配列されたチップ状のマルチキャビティレーザ110が知られている。マルチキャビティレーザ110は、チップ状の半導体レーザを配列する場合と比べ、発光点を位置精度良く配列できるので、各発光点から出射されるレーザ光を合波し易い。ただし、発光点が多くなるとレーザ製造時にマルチキャビティレーザ110に撓みが発生し易くなるため、発光点110aの個数は5個以下とするのが好ましい。

10

【0296】

前記光照射手段としては、このマルチキャビティレーザ110や、図34(B)に示すように、ヒートブロック100上に、複数のマルチキャビティレーザ110が各チップの発光点110aの配列方向と同じ方向に配列されたマルチキャビティレーザアレイを、レーザ光源として用いることができる。

【0297】

また、合波レーザ光源は、複数のチップ状の半導体レーザから出射されたレーザ光を合波するものには限定されない。例えば、図21に示すように、複数(例えば、3個)の発光点110aを有するチップ状のマルチキャビティレーザ110を備えた合波レーザ光源を用いることができる。この合波レーザ光源は、マルチキャビティレーザ110と、1本のマルチモード光ファイバ130と、集光レンズ120と、を備えて構成されている。マルチキャビティレーザ110は、例えば、発振波長が405nmのGaN系レーザダイオードで構成することができる。

20

【0298】

前記構成では、マルチキャビティレーザ110の複数の発光点110aの各々から出射したレーザ光Bの各々は、集光レンズ120によって集光され、マルチモード光ファイバ130のコア130aに入射する。コア130aに入射したレーザ光は、光ファイバ内を伝搬し、1本に合波されて出射する。

30

【0299】

マルチキャビティレーザ110の複数の発光点110aを、上記マルチモード光ファイバ130のコア径と略等しい幅内に並設すると共に、集光レンズ120として、マルチモード光ファイバ130のコア径と略等しい焦点距離の凸レンズや、マルチキャビティレーザ110からの出射ビームをその活性層に垂直な面内のみでコリメートするロッドレンズを用いることにより、レーザ光Bのマルチモード光ファイバ130への結合効率を上げることができる。

【0300】

また、図35に示すように、複数(例えば、3個)の発光点を備えたマルチキャビティレーザ110を用い、ヒートブロック111上に複数(例えば、9個)のマルチキャビティレーザ110が互いに等間隔で配列されたレーザアレイ140を備えた合波レーザ光源を用いることができる。複数のマルチキャビティレーザ110は、各チップの発光点110aの配列方向と同じ方向に配列されて固定されている。

40

【0301】

この合波レーザ光源は、レーザアレイ140と、各マルチキャビティレーザ110に対応させて配置した複数のレンズアレイ114と、レーザアレイ140と複数のレンズアレイ114との間に配置された1本のロッドレンズ113と、1本のマルチモード光ファイバ130と、集光レンズ120と、を備えて構成されている。レンズアレイ114は、マ

50

ルチキャビティレーザ 110 の発光点に対応した複数のマイクロレンズを備えている。

【0302】

上記の構成では、複数のマルチキャビティレーザ 110 の複数の発光点 110 a の各々から出射したレーザ光 B の各々は、ロッドレンズ 113 により所定方向に集光された後、レンズアレイ 114 の各マイクロレンズにより平行光化される。平行光化されたレーザ光 L は、集光レンズ 120 によって集光され、マルチモード光ファイバ 130 のコア 130 a に入射する。コア 130 a に入射したレーザ光は、光ファイバ内を伝搬し、1本に合波されて出射する。

【0303】

更に他の合波レーザ光源の例を示す。この合波レーザ光源は、図 36 (A) 及び (B) に示すように、略矩形形状のヒートブロック 180 上に光軸方向の断面が L 字状のヒートブロック 182 が搭載され、2つのヒートブロック間に収納空間が形成されている。L 字状のヒートブロック 182 の上面には、複数の発光点 (例えば、5個) がアレイ状に配列された複数の (例えば、2個) のマルチキャビティレーザ 110 が、各チップの発光点 110 a の配列方向と同じ方向に等間隔で配列されて固定されている。

10

【0304】

略矩形形状のヒートブロック 180 には凹部が形成されており、ヒートブロック 180 の空間側上面には、複数の発光点 (例えば、5個) がアレイ状に配列された複数の (例えば、2個) のマルチキャビティレーザ 110 が、その発光点ヒートブロック 182 の上面に配置されたレーザチップの発光点と同じ鉛直面上に位置するように配置されている。

20

【0305】

マルチキャビティレーザ 110 のレーザ光出射側には、各チップの発光点 110 a に対応してコリメートレンズが配列されたコリメートレンズアレイ 184 が配置されている。コリメートレンズアレイ 184 は、各コリメートレンズの長さ方向とレーザ光の拡がり角が大きい方向 (速軸方向) とが一致し、各コリメートレンズの幅方向が拡がり角が小さい方向 (遅軸方向) と一致するように配置されている。このように、コリメートレンズをアレイ化して一体化することで、レーザ光の空間利用効率が向上し合波レーザ光源の高出力化が図られると共に、部品点数が減少し低コスト化することができる。

【0306】

また、コリメートレンズアレイ 184 のレーザ光出射側には、1本のマルチモード光ファイバ 130 と、このマルチモード光ファイバ 130 の入射端にレーザ光を集光して結合する集光レンズ 120 と、が配置されている。

30

【0307】

前記構成では、レーザブロック 180、182 上に配置された複数のマルチキャビティレーザ 110 の複数の発光点 110 a の各々から出射したレーザ光 B の各々は、コリメートレンズアレイ 184 により平行光化され、集光レンズ 120 によって集光されて、マルチモード光ファイバ 130 のコア 130 a に入射する。コア 130 a に入射したレーザ光は、光ファイバ内を伝搬し、1本に合波されて出射する。

【0308】

前記合波レーザ光源は、上記の通り、マルチキャビティレーザの多段配置とコリメートレンズのアレイ化とにより、特に高出力化を図ることができる。この合波レーザ光源を用いることにより、より高輝度なファイバアレイ光源やバンドルファイバ光源を構成することができるので、本発明のパターン形成装置のレーザ光源を構成するファイバ光源として特に好適である。

40

【0309】

なお、前記各合波レーザ光源をケーシング内に収納し、マルチモード光ファイバ 130 の出射端部をそのケーシングから引き出したレーザモジュールを構成することができる。

【0310】

また、合波レーザ光源のマルチモード光ファイバの出射端に、コア径がマルチモード光ファイバと同一で且つクラッド径がマルチモード光ファイバより小さい他の光ファイバを

50

結合してファイバアレイ光源の高輝度化を図る例について説明したが、例えば、クラッド径が $125\ \mu\text{m}$ 、 $80\ \mu\text{m}$ 、 $60\ \mu\text{m}$ 等のマルチモード光ファイバを、出射端に他の光ファイバを結合せずに使用してもよい。

【0311】

ここで、本発明の前記パターン形成方法について更に説明する。

スキャナ162の各露光ヘッド166において、ファイバアレイ光源66の合波レーザ光源を構成するGaN系半導体レーザLD1~LD7の各々から発散光状態で出射したレーザ光B1, B2, B3, B4, B5, B6, 及びB7の各々は、対応するコリメータレンズ11~17によって平行光化される。平行光化されたレーザ光B1~B7は、集光レンズ20によって集光され、マルチモード光ファイバ30のコア30aの入射端面に収束する。

10

【0312】

本例では、コリメータレンズ11~17及び集光レンズ20によって集光光学系が構成され、その集光光学系とマルチモード光ファイバ30とによって合波光学系が構成されている。即ち、集光レンズ20によって上述のように集光されたレーザ光B1~B7が、このマルチモード光ファイバ30のコア30aに入射して光ファイバ内を伝搬し、1本のレーザ光Bに合波されてマルチモード光ファイバ30の出射端部に結合された光ファイバ31から出射する。

【0313】

各レーザモジュールにおいて、レーザ光B1~B7のマルチモード光ファイバ30への結合効率が0.85で、GaN系半導体レーザLD1~LD7の各出力が30mWの場合には、アレイ状に配列された光ファイバ31の各々について、出力180mW(=30mW×0.85×7)の合波レーザ光Bを得ることができる。従って、6本の光ファイバ31がアレイ状に配列されたレーザ出射部68での出力は約1W(=180mW×6)である。

20

【0314】

ファイバアレイ光源66のレーザ出射部68には、この通り高輝度の発光点が主走査方向に沿って一列に配列されている。単一の半導体レーザからのレーザ光を1本の光ファイバに結合させる従来のファイバ光源は低出力であるため、多数列配列しなければ所望の出力を得ることができなかつたが、前記合波レーザ光源は高出力であるため、少数列、例えば1列でも所望の出力を得ることができる。

30

【0315】

例えば、半導体レーザと光ファイバを1対1で結合させた従来のファイバ光源では、通常、半導体レーザとしては出力30mW(ミリワット)程度のレーザが使用され、光ファイバとしてはコア径 $50\ \mu\text{m}$ 、クラッド径 $125\ \mu\text{m}$ 、NA(開口数)0.2のマルチモード光ファイバが使用されているので、約1W(ワット)の出力を得ようとすれば、マルチモード光ファイバを48本(8×6)束ねなければならず、発光領域の面積は $0.62\ \text{mm}^2$ ($0.675\ \text{mm} \times 0.925\ \text{mm}$)であるから、レーザ出射部68での輝度は 1.6×10^6 (W/m²)、光ファイバ1本当たりの輝度は 3.2×10^6 (W/m²)である。

40

【0316】

これに対し、前記光照射手段が合波レーザを照射可能な手段である場合には、マルチモード光ファイバ6本で約1Wの出力を得ることができ、レーザ出射部68での発光領域の面積は $0.0081\ \text{mm}^2$ ($0.325\ \text{mm} \times 0.025\ \text{mm}$)であるから、レーザ出射部68での輝度は 123×10^6 (W/m²)となり、従来に比べ約80倍の高輝度化を図ることができる。また、光ファイバ1本当たりの輝度は 90×10^6 (W/m²)であり、従来に比べ約28倍の高輝度化を図ることができる。

【0317】

ここで、図37(A)及び(B)を参照して、従来の露光ヘッドと本実施の形態の露光ヘッドとの焦点深度の違いについて説明する。従来の露光ヘッドのバンドル状ファイバ光

50

源の発光領域の副走査方向の径は0.675mmであり、露光ヘッドのファイバアレイ光源の発光領域の副走査方向の径は0.025mmである。図37(A)に示すように、従来の露光ヘッドでは、光照射手段(バンドル状ファイバ光源)1の発光領域が大きいので、DMD3へ入射する光束の角度が大きくなり、結果として走査面5へ入射する光束の角度が大きくなる。このため、集光方向(ピント方向のずれ)に対してビーム径が太りやすい。

【0318】

一方、図37(B)に示すように、本発明のパターン形成装置における露光ヘッドでは、ファイバアレイ光源66の発光領域の副走査方向の径が小さいので、レンズ系67を通過してDMD50へ入射する光束の角度が小さくなり、結果として走査面56へ入射する光束の角度が小さくなる。即ち、焦点深度が深くなる。この例では、発光領域の副走査方向の径は従来の約30倍になっており、略回折限界に相当する焦点深度を得ることができる。従って、微小スポットの露光に好適である。この焦点深度への効果は、露光ヘッドの必要光量が大きいほど顕著であり、有効である。この例では、露光面に投影された1描素サイズは10 μ m \times 10 μ mである。なお、DMDは反射型の空間光変調素子であるが、図37(A)及び(B)は、光学的な関係を説明するために展開図とした。

10

【0319】

露光パターンに応じたパターン情報が、DMD50に接続された図示しないコントローラに入力され、コントローラ内のフレームメモリに一旦記憶される。このパターン情報は、画像を構成する各描素の濃度を2値(ドットの記録の有無)で表したデータである。

20

【0320】

パターン形成材料150を表面に吸着したステージ152は、図示しない駆動装置により、ガイド158に沿ってゲート160の上流側から下流側に一定速度で移動される。ステージ152がゲート160下を通過する際に、ゲート160に取り付けられた検知センサ164によりパターン形成材料150の先端が検出されると、フレームメモリに記憶されたパターン情報が複数ライン分ずつ順次読み出され、データ処理部で読み出されたパターン情報に基づいて各露光ヘッド166毎に制御信号が生成される。そして、ミラー駆動制御部により、生成された制御信号に基づいて露光ヘッド166毎にDMD50のマイクロミラーの各々がオンオフ制御される。

【0321】

ファイバアレイ光源66からDMD50にレーザ光が照射されると、DMD50のマイクロミラーがオン状態のときに反射されたレーザ光は、レンズ系54、58によりパターン形成材料150の被露光面56上に結像される。このようにして、ファイバアレイ光源66から出射されたレーザ光が描素毎にオンオフされて、パターン形成材料150がDMD50の使用描素数と略同数の描素単位(露光エリア168)で露光される。また、パターン形成材料150がステージ152と共に一定速度で移動されることにより、パターン形成材料150がスキャナ162によりステージ移動方向と反対の方向に副走査され、露光ヘッド166毎に帯状の露光済み領域170が形成される。

30

【0322】

<マイクロレンズアレイ>

前記露光は、前記変調させた光を、マイクロレンズアレイを通して行うことが好ましく、更にアパーチャアレイ、結像光学系等などを通して行ってもよい。

40

【0323】

前記マイクロレンズアレイとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、前記描素部における出射面の歪みによる収差を補正可能な非球面を有するマイクロレンズを配列したものが好適に挙げられる。

【0324】

前記非球面としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、トーリック面が好ましい。

【0325】

50

以下、前記マイクロレンズアレイ、前記アパーチャアレイ、及び前記結像光学系等について図面を参照しながら説明する。

【0326】

図13(A)は、DMD50、DMD50にレーザ光を照射する光照射手段144、DMD50で反射されたレーザ光を拡大して結像するレンズ系(結像光学系)454、458、DMD50の各描素部に対応して多数のマイクロレンズ474が配置されたマイクロレンズアレイ472、マイクロレンズアレイ472の各マイクロレンズに対応して多数のアパーチャ478が設けられたアパーチャアレイ476、アパーチャを通過したレーザ光を被露光面56に結像するレンズ系(結像光学系)480、482で構成される露光ヘッドを表す。

10

ここで、図14に、DMD50を構成するマイクロミラー62の反射面の平面度を測定した結果を示す。同図においては、反射面の同じ高さ位置を等高線で結んで示してあり、等高線のピッチは5nmである。なお同図に示すx方向及びy方向は、マイクロミラー62の2つ対角線方向であり、マイクロミラー62はy方向に延びる回転軸を中心として前述のように回転する。また、図15の(A)及び(B)にはそれぞれ、上記x方向、y方向に沿ったマイクロミラー62の反射面の高さ位置変位を示す。

【0327】

図14及び図15に示した通り、マイクロミラー62の反射面には歪みが存在し、そして特にミラー中央部に注目してみると、1つの対角線方向(y方向)の歪みが、別の対角線方向(x方向)の歪みよりも大きくなっている。このため、マイクロレンズアレイ55のマイクロレンズ55aで集光されたレーザ光Bの集光位置における形状が歪むという問題が発生し得る。

20

【0328】

本発明のパターン形成方法においては前記問題を防止するために、マイクロレンズアレイ55のマイクロレンズ55aが、従来とは異なる特殊な形状とされている。以下、その点について詳しく説明する。

【0329】

図16の(A)及び(B)はそれぞれ、マイクロレンズアレイ55全体の正面形状及び側面形状を詳しく示すものである。これらの図にはマイクロレンズアレイ55の各部の寸法も記入してあり、それらの単位はmmである。本発明のパターン形成方法では、先に図4を参照して説明したようにDMD50の1024個×256列のマイクロミラー62が駆動されるものであり、それに対応させてマイクロレンズアレイ55は、横方向に1024個並んだマイクロレンズ55aの列を縦方向に256列並設して構成されている。なお、同図(A)では、マイクロレンズアレイ55の並び順を横方向についてはjで、縦方向についてはkで示している。

30

【0330】

また、図17の(A)及び(B)はそれぞれ、マイクロレンズアレイ55における1つのマイクロレンズ55aの正面形状及び側面形状を示すものである。なお同図(A)には、マイクロレンズ55aの等高線を併せて示してある。各マイクロレンズ55aの光出射側の端面は、マイクロミラー62の反射面の歪みによる収差を補正する非球面形状とされている。より具体的には、マイクロレンズ55aはトーリックレンズとされており、上記x方向に光学的に対応する方向の曲率半径 $R_x = -0.125\text{mm}$ 、上記y方向に対応する方向の曲率半径 $R_y = -0.1\text{mm}$ である。

40

【0331】

したがって、上記x方向及びy方向に平行な断面内におけるレーザ光Bの集光状態は、概略、それぞれ図18の(A)及び(B)に示す通りとなる。つまり、x方向に平行な断面内とy方向に平行な断面内とを比較すると、後者の断面内の方がマイクロレンズ55aの曲率半径がより小であって、焦点距離がより短くなっている。

【0332】

マイクロレンズ55aを前記形状とした場合の、該マイクロレンズ55aの集光位置(

50

焦点位置)近傍におけるビーム径を計算機によってシミュレーションした結果を図19 a、b、c、及びdに示す。また比較のために、マイクロレンズ55 aが曲率半径 $R_x = R_y = -0.1$ mmの球面形状である場合について、同様のシミュレーションを行った結果を図20 a、b、c及びdに示す。なお、各図におけるzの値は、マイクロレンズ55 aのピント方向の評価位置を、マイクロレンズ55 aのビーム出射面からの距離で示している。

【0333】

また、前記シミュレーションに用いたマイクロレンズ55 aの面形状は、下記計算式で計算される。

【数1】

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

10

ただし、前記計算式において、 C_x は、x方向の曲率($= 1/R_x$)を意味し、 C_y は、y方向の曲率($= 1/R_y$)を意味し、 X は、x方向に関するレンズ光軸Oからの距離を意味し、 Y は、y方向に関するレンズ光軸Oからの距離を意味する。

【0334】

図19 a~dと図20 a~dとを比較すると明らかなように、本発明のパターン形成方法ではマイクロレンズ55 aを、y方向に平行な断面内の焦点距離がx方向に平行な断面内の焦点距離よりも小さいトーリックレンズとしたことにより、その集光位置近傍におけるビーム形状の歪みが抑制される。そうであれば、歪みの無い、より高精細な画像をパターン形成材料150に露光可能となる。また、図19 a~dに示す本実施形態の方が、ビーム径の小さい領域がより広い、すなわち焦点深度がより大であることが分かる。

20

【0335】

なお、マイクロミラー62のx方向及びy方向に関する中央部の歪の大小関係が、上記と逆になっている場合は、x方向に平行な断面内の焦点距離がy方向に平行な断面内の焦点距離よりも小さいトーリックレンズからマイクロレンズを構成すれば、同様に、歪みの無い、より高精細な画像をパターン形成材料150に露光可能となる。

【0336】

また、マイクロレンズアレイ55の集光位置近傍に配置されたアパーチャアレイ59は、その各アパーチャ59 aに、それと対応するマイクロレンズ55 aを経た光のみが入射するように配置されたものである。すなわち、このアパーチャアレイ59が設けられていることにより、各アパーチャ59 aに、それと対応しない隣接のマイクロレンズ55 aからの光が入射することが防止され、消光比が高められる。

30

【0337】

本来、上記目的で設置されるアパーチャアレイ59のアパーチャ59 aの径をある程度小さくすれば、マイクロレンズ55 aの集光位置におけるビーム形状の歪みを抑制する効果も得られる。しかしそのようにした場合は、アパーチャアレイ59で遮断される光量がより多くなり、光利用効率が低下することになる。それに対してマイクロレンズ55 aを非球面形状とする場合は、光を遮断することがないので、光利用効率も高く保たれる。

40

【0338】

また、本発明のパターン形成方法において、マイクロレンズ55 aは、2次の非球面形状であってもよく、より高次(4次、6次・・・)の非球面形状であってもよい。前記高次の非球面形状を採用することにより、ビーム形状をさらに高精細にすることができる。

【0339】

また、以上説明した実施形態では、マイクロレンズ55 aの光出射側の端面が非球面(トーリック面)とされているが、2つの光通過端面の一方を球面とし、他方をシリンドリカル面としたマイクロレンズからマイクロレンズアレイを構成して、上記実施形態と同様の効果を得ることもできる。

【0340】

50

さらに、以上説明した実施形態においては、マイクロレンズアレイ 5 5 のマイクロレンズ 5 5 a が、マイクロミラー 6 2 の反射面の歪みによる収差を補正する非球面形状とされているが、このような非球面形状を採用する代わりに、マイクロレンズアレイを構成する各マイクロレンズに、マイクロミラー 6 2 の反射面の歪みによる収差を補正する屈折率分布を持たせても、同様の効果を得ることができる。

【0341】

そのようなマイクロレンズ 1 5 5 a の一例を図 2 2 に示す。同図の (A) 及び (B) はそれぞれ、このマイクロレンズ 1 5 5 a の正面形状及び側面形状を示すものであり、図示の通りこのマイクロレンズ 1 5 5 a の外形形状は平行平板状である。なお、同図における x、y 方向は、既述した通りである。

10

【0342】

また、図 2 3 の (A) 及び (B) は、このマイクロレンズ 1 5 5 a による上記 x 方向及び y 方向に平行な断面内におけるレーザ光 B の集光状態を概略的に示している。このマイクロレンズ 1 5 5 a は、光軸 O から外方に向かって次第に増大する屈折率分布を有するものであり、同図においてマイクロレンズ 1 5 5 a 内に示す破線は、その屈折率が光軸 O から所定の等ピッチで変化した位置を示している。図示の通り、x 方向に平行な断面内と y 方向に平行な断面内とを比較すると、後者の断面内の方がマイクロレンズ 1 5 5 a の屈折率変化の割合がより大であって、焦点距離がより短くなっている。このような屈折率分布型レンズから構成されるマイクロレンズアレイを用いても、前記マイクロレンズアレイ 5 5 を用いる場合と同様の効果を得ることが可能である。

20

【0343】

なお、先に図 1 7 及び図 1 8 に示したマイクロレンズ 5 5 a のように面形状を非球面としたマイクロレンズにおいて、併せて上述のような屈折率分布を与え、面形状と屈折率分布の双方によって、マイクロミラー 6 2 の反射面の歪みによる収差を補正するようにしてもよい。

【0344】

また、上記の実施形態では、DMD 5 0 を構成するマイクロミラー 6 2 の反射面の歪みによる収差を補正しているが、DMD 以外の空間光変調素子を用いる本発明のパターン形成方法においても、その空間光変調素子の描素部の面に歪みが存在する場合は、本発明を適用してその歪みによる収差を補正し、ビーム形状に歪みが生じることを防止可能である。

30

【0345】

次に、前記結像光学系について更に説明する。

前記露光ヘッドでは、光照射手段 1 4 4 からレーザ光が照射されると、DMD 5 0 によりオン方向に反射される光束線の断面積が、レンズ系 4 5 4、4 5 8 により数倍（例えば、2 倍）に拡大される。拡大されたレーザ光は、マイクロレンズアレイ 4 7 2 の各マイクロレンズにより DMD 5 0 の各描素部に対応して集光され、アパーチャアレイ 4 7 6 の対応するアパーチャを通過する。アパーチャを通過したレーザ光は、レンズ系 4 8 0、4 8 2 により被露光面 5 6 上に結像される。

【0346】

この結像光学系では、DMD 5 0 により反射されたレーザ光は、拡大レンズ 4 5 4、4 5 8 により数倍に拡大されて被露光面 5 6 に投影されるので、全体の画像領域が広がる。このとき、マイクロレンズアレイ 4 7 2 及びアパーチャアレイ 4 7 6 が配置されていないければ、図 1 3 (B) に示すように、被露光面 5 6 に投影される各ビームスポット B S の 1 描素サイズ（スポットサイズ）が露光エリア 4 6 8 のサイズに応じて大きなものとなり、露光エリア 4 6 8 の鮮鋭度を表す MTF (Modulation Transfer Function) 特性が低下する。

40

【0347】

一方、マイクロレンズアレイ 4 7 2 及びアパーチャアレイ 4 7 6 を配置した場合には、DMD 5 0 により反射されたレーザ光は、マイクロレンズアレイ 4 7 2 の各マイクロレン

50

ズにより DMD 50 の各描素部に対応して集光される。これにより、図 13 (C) に示すように、露光エリアが拡大された場合でも、各ビームスポット BS のスポットサイズを所望の大きさ (例えば、 $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$) に縮小することができ、MTF 特性の低下を防止して高精細な露光を行うことができる。なお、露光エリア 468 が傾いているのは、描素間の隙間を無くすために DMD 50 を傾けて配置しているからである。

【0348】

また、マイクロレンズの収差によるビームの太りがあっても、アパーチャレイによって被露光面 56 上でのスポットサイズが一定の大きさになるようにビームを整形することができると共に、各描素に対応して設けられたアパーチャレイを通過させることにより、隣接する描素間でのクロストークを防止することができる。

10

【0349】

更に、光照射手段 144 に後述する高輝度光源を使用することにより、レンズ 458 からマイクロレンズアレイ 472 の各マイクロレンズに入射する光束の角度が小さくなるので、隣接する描素の光束の一部が入射するのを防止することができる。即ち、高消光比を実現することができる。

【0350】

<その他の光学系>

本発明のパターン形成方法では、公知の光学系の中から適宜選択したその他の光学系と併用してもよく、例えば、1対の組合せレンズからなる光量分布補正光学系などが挙げられる。

20

前記光量分布補正光学系は、光軸に近い中心部の光束幅に対する周辺部の光束幅の比が入射側に比べて出射側の方が小さくなるように各出射位置における光束幅を変化させて、光照射手段からの平行光束を DMD に照射するとき、被照射面での光量分布が略均一になるように補正する。以下、前記光量分布補正光学系について図面を参照しながら説明する。

【0351】

まず、図 24 (A) に示したように、入射光束と出射光束とで、その全体の光束幅 (全光束幅) H_0 、 H_1 が同じである場合について説明する。なお、図 24 (A) において、符号 51、52 で示した部分は、前記光量分布補正光学系における入射面及び出射面を仮想的に示したものである。

30

【0352】

前記光量分布補正光学系において、光軸 Z_1 に近い中心部に入射した光束と、周辺部に入射した光束とのそれぞれの光束幅 h_0 、 h_1 が、同一であるものとする ($h_0 = h_1$)。前記光量分布補正光学系は、入射側において同一の光束幅 h_0 、 h_1 であった光に対し、中心部の入射光束については、その光束幅 h_0 を拡大し、逆に、周辺部の入射光束に対してはその光束幅 h_1 を縮小するような作用を施す。すなわち、中心部の出射光束の幅 h_{10} と、周辺部の出射光束の幅 h_{11} とについて、 $h_{11} < h_{10}$ となるようにする。光束幅の比率で表すと、出射側における中心部の光束幅に対する周辺部の光束幅の比「 h_{11} / h_{10} 」が、入射側における比 ($h_1 / h_0 = 1$) に比べて小さくなっている ($(h_{11} / h_{10}) < 1$)。

40

【0353】

このように光束幅を変化させることにより、通常では光量分布が大きくなっている中央部の光束を、光量の不足している周辺部へと生かすことができ、全体として光の利用効率を落とさずに、被照射面での光量分布が略均一化される。均一化の度合いは、例えば、有効領域内における光量ムラが 30% 以内、好ましくは 20% 以内となるようにする。

【0354】

前記光量分布補正光学系による作用、効果は、入射側と出射側とで、全体の光束幅を変える場合 (図 24 (B)、(C)) においても同様である。

【0355】

図 24 (B) は、入射側の全体の光束幅 H_0 を、幅 H_2 に“縮小”して出射する場合 (

50

H₀ > H₂) を示している。このような場合においても、前記光量分布補正光学系は、入射側において同一の光束幅 h₀、h₁ であった光を、出射側において、中央部の光束幅 h₁₀ が周辺部に比べて大きくなり、逆に、周辺部の光束幅 h₁₁ が中心部に比べて小さくなるようにする。光束の縮小率で考えると、中心部の入射光束に対する縮小率を周辺部に比べて小さくし、周辺部の入射光束に対する縮小率を中心部に比べて大きくするような作用を施している。この場合にも、中心部の光束幅に対する周辺部の光束幅の比「H₁₁ / H₁₀」が、入射側における比 (h₁ / h₀ = 1) に比べて小さくなる ((h₁₁ / h₁₀) < 1)。

【0356】

図24(C)は、入射側の全体の光束幅 H₀ を、幅 H₃ に“拡大”して出射する場合 (H₀ < H₃) を示している。このような場合においても、前記光量分布補正光学系は、入射側において同一の光束幅 h₀、h₁ であった光を、出射側において、中央部の光束幅 h₁₀ が周辺部に比べて大きくなり、逆に、周辺部の光束幅 h₁₁ が中心部に比べて小さくなるようにする。光束の拡大率で考えると、中心部の入射光束に対する拡大率を周辺部に比べて大きくし、周辺部の入射光束に対する拡大率を中心部に比べて小さくするような作用を施している。この場合にも、中心部の光束幅に対する周辺部の光束幅の比「h₁₁ / h₁₀」が、入射側における比 (h₁ / h₀ = 1) に比べて小さくなる ((h₁₁ / h₁₀) < 1)。

【0357】

このように、前記光量分布補正光学系は、各出射位置における光束幅を変化させ、光軸 Z₁ に近い中心部の光束幅に対する周辺部の光束幅の比を入射側に比べて出射側の方が小さくなるようにしたので、入射側において同一の光束幅であった光が、出射側においては、中央部の光束幅が周辺部に比べて大きくなり、周辺部の光束幅は中心部に比べて小さくなる。これにより、中央部の光束を周辺部へと生かすことができ、光学系全体としての光の利用効率を落とさずに、光量分布の略均一化された光束断面を形成することができる。

【0358】

次に、前記光量分布補正光学系として使用する1対の組合せレンズの具体的なレンズデータの1例を示す。この例では、前記光照射手段がレーザアレイ光源である場合のように、出射光束の断面での光量分布がガウス分布である場合のレンズデータを示す。なお、シングルモード光ファイバの入射端に1個の半導体レーザを接続した場合には、光ファイバからの射出光束の光量分布がガウス分布になる。本発明のパターン形成方法では、このような場合の適用も可能である。また、マルチモード光ファイバのコア径を小さくしてシングルモード光ファイバの構成に近付ける等により光軸に近い中心部の光量が周辺部の光量よりも大きい場合にも適用可能である。

下記表1に基本レンズデータを示す。

【0359】

【表1】

基本レンズデータ			
S _i (面番号)	r _i (曲率半径)	d _i (面間隔)	N _i (屈折率)
01	非球面	5.000	1.52811
02	∞	50.000	
03	∞	7.000	
04	非球面		

【0360】

表1から分かるように、1対の組合せレンズは、回転対称の2つの非球面レンズから構成されている。光入射側に配置された第1のレンズの光入射側の面を第1面、光出射側の

10

20

30

40

50

面を第2面とすると、第1面は非球面形状である。また、光出射側に配置された第2のレンズの光入射側の面を第3面、光出射側の面を第4面とすると、第4面が非球面形状である。

【0361】

表1において、面番号Siはi番目(i=1~4)の面の番号を示し、曲率半径riはi番目の面の曲率半径を示し、面間隔diはi番目の面とi+1番目の面との光軸上の面間隔を示す。面間隔di値の単位はミリメートル(mm)である。屈折率Niはi番目の面を備えた光学要素の波長405nmに対する屈折率の値を示す。

下記表2に、第1面及び第4面の非球面データを示す。

【0362】

【表2】

10

非球面データ		
	第1面	第4面
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 10	1.6315E-18	7.4823E-18

20

30

【0363】

上記の非球面データは、非球面形状を表す下記式(A)における係数で表される。

【数2】

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

40

【0364】

上記式(A)において各係数を以下の通り定義する。

Z : 光軸から高さ ρ の位置にある非球面上の点から、非球面の頂点の接平面(光軸に垂直な平面)に下ろした垂線の長さ(mm)

ρ : 光軸からの距離(mm)

K : 円錐係数

C : 近軸曲率(1/r、r : 近軸曲率半径)

a_i : 第i次(i=3~10)の非球面係数

50

表 2 に示した数値において、記号“ E ”は、その次に続く数値が 10 を底とした“ べき指数 ”であることを示し、その 10 を底とした指数関数で表される数値が“ E ”の前の数値に乘算されることを示す。例えば、「 1 . 0 E - 0 2 」であれば、「 $1 . 0 \times 10^{-2}$ 」であることを示す。

【 0 3 6 5 】

図 2 6 は、前記表 1 及び表 2 に示す 1 対の組合せレンズによって得られる照明光の光量分布を示している。横軸は光軸からの座標を示し、縦軸は光量比 (%) を示す。なお、比較のために、図 2 5 に、補正を行わなかった場合の照明光の光量分布 (ガウス分布) を示す。図 2 5 及び図 2 6 から分かるように、光量分布補正光学系で補正を行うことにより、補正を行わなかった場合と比べて、略均一化された光量分布が得られている。これにより、光の利用効率を落とさずに、均一なレーザ光でムラなく露光を行うことができる。

10

【 0 3 6 6 】

[その他工程]

前記その他の工程としては、特に制限はなく、公知のパターン形成における工程の中から適宜選択することが挙げられるが、例えば、現像工程、エッチング工程、メッキ工程などが挙げられる。これらは、1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

前記現像工程は、前記露光工程により前記パターン形成材料における感光層を露光し、該感光層の露光した領域を硬化させた後、未硬化領域を除去することにより現像し、パターンを形成する工程である。

【 0 3 6 7 】

20

前記現像工程は、例えば、現像手段により好適に実施することができる。

前記現像手段としては、現像液を用いて現像することができる限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、前記現像液を噴霧する手段、前記現像液を塗布する手段、前記現像液に浸漬させる手段などが挙げられる。これらは、1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

また、前記現像手段は、前記現像液を交換する現像液交換手段、前記現像液を供給する現像液供給手段などを有していてもよい。

【 0 3 6 8 】

前記現像液としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、アルカリ性液、水系現像液、有機溶剤などが挙げられ、これらの中でも、弱アルカリ性の水溶液が好ましい。該弱アルカリ性液の塩基成分としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、硼砂などが挙げられる。

30

【 0 3 6 9 】

前記弱アルカリ性の水溶液の pH としては、例えば、約 8 ~ 12 が好ましく、約 9 ~ 11 がより好ましい。前記弱アルカリ性の水溶液としては、例えば、0 . 1 ~ 5 質量 % の炭酸ナトリウム水溶液又は炭酸カリウム水溶液などが挙げられる。

前記現像液の温度としては、前記感光層の現像性に合わせて適宜選択することができるが、例えば、約 25 ~ 40 が好ましい。

40

【 0 3 7 0 】

前記現像液は、界面活性剤、消泡剤、有機塩基 (例えば、エチレンジアミン、エタノールアミン、テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド、ジエチレントリアミン、トリエチレンペンタミン、モルホリン、トリエタノールアミン等) や、現像を促進させるため有機溶剤 (例えば、アルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、アミド類、ラクトン類等) などと併用してもよい。また、前記現像液は、水又はアルカリ水溶液と有機溶剤を混合した水系現像液であってもよく、有機溶剤単独であってもよい。

【 0 3 7 1 】

前記エッチング工程としては、公知のエッチング処理方法の中から適宜選択した方法により行うことができる。

50

前記エッチング処理に用いられるエッチング液としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、前記金属層が銅で形成されている場合には、塩化第二銅溶液、塩化第二鉄溶液、アルカリエッチング溶液、過酸化水素系エッチング液などが挙げられ、これらの中でも、エッチングファクターの点から塩化第二鉄溶液が好ましい。

前記エッチング工程によりエッチング処理した後に前記パターンを除去することにより、前記基体の表面に永久パターンを形成することができる。

前記永久パターンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、配線パターンなどが好適に挙げられる。

【0372】

前記メッキ工程としては、公知のメッキ処理の中から適宜選択した適宜選択した方法により行うことができる。

前記メッキ処理としては、例えば、硫酸銅メッキ、ピロリン酸銅メッキ等の銅メッキ、ハイフローはんだメッキ等のはんだメッキ、ワット浴（硫酸ニッケル - 塩化ニッケル）メッキ、スルファミン酸ニッケル等のニッケルメッキ、ハード金メッキ、ソフト金メッキ等の金メッキなど処理が挙げられる。

前記メッキ工程によりメッキ処理した後に前記パターンを除去することにより、また更に必要に応じて不要部をエッチング処理等で除去することにより、前記基体の表面に永久パターンを形成することができる。

【0373】

〔プリント配線板及びカラーフィルタの製造方法〕

本発明の前記パターン形成方法は、プリント配線板の製造、特にスルーホール又はビアホールなどのホール部を有するプリント配線板の製造、及び、カラーフィルタの製造に好適に使用することができる。以下、本発明のパターン形成方法を利用したプリント配線板の製造方法及びカラーフィルタの製造方法の一例について説明する。

【0374】

- プリント配線板の製造方法 -

特に、スルーホール又はビアホールなどのホール部を有するプリント配線板の製造方法としては、（１）前記基体としてホール部を有するプリント配線板形成用基板上に、前記パターン形成材料を、その感光層が前記基体側となる位置関係にて積層して積層体形成し、（２）前記積層体の前記基体とは反対の側から、所望の領域に光照射を行い感光層を硬化させ、（３）前記積層体から前記パターン形成材料における支持体、クッション層及びバリア層を除去し、（４）前記積層体における感光層を現像して、該積層体中の未硬化部分を除去することによりパターンを形成することができる。

【0375】

なお、前記（３）における前記支持体の除去は、前記（２）と前記（４）との間で行う代わりに、前記（１）と前記（２）との間で行ってもよい。

【0376】

その後、プリント配線板を得るには、前記形成したパターンを用いて、前記プリント配線板形成用基板をエッチング処理又はメッキ処理する方法（例えば、公知のサブトラクティブ法又はアディティブ法（例えば、セミアディティブ法、フルアディティブ法））により処理すればよい。これらの中でも、工業的に有利なテンティングでプリント配線板を形成するためには、前記サブトラクティブ法が好ましい。前記処理後プリント配線板形成用基板に残存する硬化樹脂は剥離させ、また、前記セミアディティブ法の場合は、剥離後さらに銅薄膜部をエッチングすることにより、所望のプリント配線板を製造することができる。また、多層プリント配線板も、前記プリント配線板の製造法と同様に製造が可能である。

【0377】

次に、前記パターン形成材料を用いたスルーホールを有するプリント配線板の製造方法について、更に説明する。

10

20

30

40

50

【0378】

まずスルーホールを有し、表面が金属メッキ層で覆われたプリント配線板形成用基板を用意する。前記プリント配線板形成用基板としては、例えば、銅張積層基板及びガラス-エポキシなどの絶縁基材に銅メッキ層を形成した基板、又はこれらの基板に層間絶縁膜を積層し、銅メッキ層を形成した基板（積層基板）を用いることができる。

【0379】

次に、前記パターン形成材料上に保護フィルムを有する場合には、該保護フィルムを剥離して、前記パターン形成材料における感光層が前記プリント配線板形成用基板の表面に接するようにして加圧ローラを用いて圧着する（積層工程）。これにより、前記プリント配線板形成用基板と前記積層体とをこの順に有する積層体を得られる。

10

前記パターン形成材料の積層温度としては、特に制限はなく、例えば、室温（15～30）、又は加熱下（30～180）が挙げられ、これらの中でも、加温下（60～140）が好ましい。

前記圧着ロールのロール圧としては、特に制限はなく、例えば、0.1～1MPaが好ましい。

前記圧着の速度としては、特に制限はなく、1～3m/分が好ましい。

また、前記プリント配線板形成用基板を予備加熱しておいてもよく、また、減圧下で積層してもよい。

【0380】

前記積層体の形成は、前記プリント配線板形成用基板上に前記パターン形成材料を積層してもよく、また、前記パターン形成材料製造用の感光性樹脂組成物溶液などを前記プリント配線板形成用基板の表面に直接塗布し、乾燥させることにより前記プリント配線板形成用基板上に感光層、バリア層、クッション層及び支持体を積層してもよい。

20

【0381】

次に、前記積層体の基体とは反対側の面から、光を照射して感光層を硬化させる。なおこの際、必要に応じて（例えば、支持体の光透過性が不十分な場合など）前記支持体、クッション層及びバリア層を剥離してから露光を行ってもよい。

【0382】

この時点で、前記支持体、クッション層及びバリア層を未だ剥離していない場合には、前記積層体から前記支持体、クッション層及びバリア層を剥離する（剥離工程）。

30

【0383】

次に、前記プリント配線板形成用基板上の感光層の未硬化領域を、適当な現像液にて溶解除去して、配線パターン形成用の硬化層とスルーホールの金属層保護用硬化層のパターンを形成し、前記プリント配線板形成用基板の表面に金属層を露出させる（現像工程）。

【0384】

また、現像後に必要に応じて後加熱処理や後露光処理によって、硬化部の硬化反応を更に促進させる処理をおこなってもよい。現像は上記のようなウエット現像法であってもよく、ドライ現像法であってもよい。

【0385】

次いで、前記プリント配線板形成用基板の表面に露出した金属層をエッチング液で溶解除去する（エッチング工程）。スルーホールの開口部は、硬化樹脂組成物（テント膜）で覆われているので、エッチング液がスルーホール内に入り込んでスルーホール内の金属メッキを腐食することなく、スルーホールの金属メッキは所定の形状で残ることになる。これより、前記プリント配線板形成用基板に配線パターンが形成される。

40

【0386】

前記エッチング液としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、前記金属層が銅で形成されている場合には、塩化第二銅溶液、塩化第二鉄溶液、アルカリエッチング溶液、過酸化水素系エッチング液などが挙げられ、これらの中でも、エッチングファクターの点から塩化第二鉄溶液が好ましい。

【0387】

50

次に、強アルカリ水溶液などにて前記硬化層を剥離片として、前記プリント配線板形成用基板から除去する（硬化物除去工程）。

前記強アルカリ水溶液における塩基成分としては、特に制限はなく、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが挙げられる。

前記強アルカリ水溶液のpHとしては、例えば、約12～14が好ましく、約13～14がより好ましい。

前記強アルカリ水溶液としては、特に制限はなく、例えば、1～10質量%の水酸化ナトリウム水溶液又は水酸化カリウム水溶液などが挙げられる。

【0388】

また、プリント配線板は、多層構成のプリント配線板であってもよい。

なお、前記パターン形成材料は上記のエッチングプロセスのみでなく、メッキプロセスに使用してもよい。前記メッキ法としては、例えば、硫酸銅メッキ、ピロリン酸銅メッキ等の銅メッキ、ハイフローはんだメッキ等のはんだメッキ、ワット浴（硫酸ニッケル-塩化ニッケル）メッキ、スルファミン酸ニッケル等のニッケルメッキ、ハード金メッキ、ソフト金メッキ等の金メッキなどが挙げられる。

【0389】

- カラーフィルタの製造方法 -

ガラス基板等の基体上に、本発明の前記パターン形成材料における感光層を貼り合わせ、該パターン形成材料から支持体、クッション層及びバリア層を剥離する場合に、帯電した前記支持体（フィルム）と人体とが不快な電気ショックを受けることがあり、あるいは帯電した前記支持体に塵埃が付着する等の問題がある。このため、前記支持体上に導電層を設けたり、前記支持体自体に導電性を付与する処理を施すことが好ましい。また、前記導電層をクッション層とは反対側の前記支持体上に設けた場合は、耐傷性を向上させるために疎水性重合体層を設けることが好ましい。

【0390】

次に、前記感光層を赤、緑、青、黒のそれぞれに着色した赤色感光層を有するパターン形成材料と、緑色感光層を有するパターン形成材料と、青色感光層を有するパターン形成材料と、黒色感光層を有するパターン形成材料を調製する。赤画素用の前記赤色感光層を有するパターン形成材料を用いて、赤色感光層を前記基体表面に積層して積層体を形成した後、像様に露光、現像して赤の画素を形成する。赤の画素を形成した後、前記積層体を加熱して未硬化部分を硬化させる。これを緑、青の画素についても同様にして行い、各画素を形成する。

【0391】

前記積層体の形成は、前記ガラス基板上に前記パターン形成材料を積層してもよく、また、前記パターン形成材料製造用の感光性樹脂組成物溶液などを前記ガラス基板の表面に直接塗布し、乾燥させることにより前記ガラス基板上に感光層、バリア層、クッション層及び支持体を積層してもよい。また、赤、緑、青の三種の画素を配置する場合は、モザイク型、トライアングル型、4画素配置型等のような配置であってもよい。

【0392】

前記画素を形成した面上に前記黒色感光層を有するパターン形成材料を積層し、画素を形成していない側から背面露光し、現像してブラックマトリックスを形成する。該ブラックマトリックスを形成した積層体を加熱することにより、未硬化部分を硬化させ、カラーフィルタを製造することができる。

【0393】

本発明の前記パターン形成方法は、本発明の前記パターン形成材料を用いるため、各種パターンの形成、配線パターン等の永久パターンの形成、カラーフィルタ、柱材、リブ材、スペーサー、隔壁等の液晶構造部材の製造、ホログラム、マイクロマシン、プルーフなどの製造に好適に使用することができ、特に高精細な配線パターンの形成に好適に使用することができる。本発明のパターン形成装置は、本発明の前記パターン形成材料を備えているため、各種パターンの形成、配線パターン等の永久パターンの形成、カラーフィルタ

10

20

30

40

50

、柱材、リブ材、スペーサー、隔壁等の液晶構造部材の製造、ホログラム、マイクロマシン、ブルーフなどの製造に好適に使用することができ、特に高精細な配線パターンの形成に好適に用いることができる。

【実施例】

【0394】

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0395】

(実施例1)

前記支持体としての厚み16 μmのポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ株式会社製、16QS52)上に下記の組成からなる感光性樹脂組成物溶液を塗布し乾燥させて、前記支持体上に厚み15 μmの感光層を形成し、前記パターン形成材料を製造した。

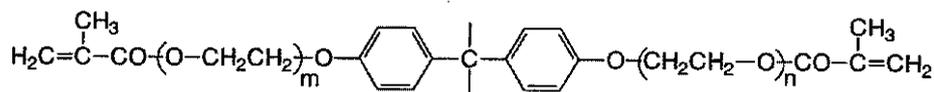
【0396】

[感光性樹脂組成物溶液の組成]

・フェノチアジン	0.0049質量部	
・メタクリル酸/メチルメタクリレート/スチレン共重合体(共重合体組成(質量比): 29/31/40、質量平均分子量: 43,000、Tg: 127、酸価163mg KOH/g)	14質量部	
・下記構造式(X)で表される重合性モノマー	5.6質量部	
・ヘキサメチレンジイソシアネートとテトラエチレンオキシドモノメタアクリレートの1/2モル比付加物	5.6質量部	20
・分子中に重合性基を1つ有する化合物としてのシクロヘキサンジメタノールモノアクリレート	2.8質量部	
・N-メチルアクリドン	0.13質量部	
・2,2-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール	2.01質量部	
・2-メルカプトベンズイミダゾール	0.15質量部	
・マラカイトグリーンシュウ酸塩	0.02質量部	
・ロイコクリスタルバイオレット	0.20質量部	
・メチルエチルケトン	40質量部	30
・1-メトキシ-2-プロパノール	20質量部	

なお、前記フェノチアジンは、前記重合禁止剤であり、分子内に芳香環、複素環、及びイミノ基を有する化合物である。

【化62】



構造式(X)

ただし、前記構造式(X)中、m+nは10を表す。なお、前記構造式(X)で表される化合物は、前記構造式(38)で表される分子中に重合性基を2つ有する重合性化合物の一例である。

【0397】

前記パターン形成材料の感光層の上に、前記保護フィルムとして厚さ20 μmのポリエチレンフィルムを積層した。次に、前記基体として、表面を研磨、水洗、乾燥した銅張積層板(スルーホールなし、銅厚み12 μm)の表面に、前記パターン形成材料の保護フィルムを剥がしながら、該パターン形成材料の感光層が前記銅張積層板に接するようにして

ラミネーター (MODEL 8B-720-PH、大成ラミネーター (株) 製) を用いて圧着させ、前記銅張積層板と、前記感光層と、前記ポリエチレンテレフタレートフィルム (支持体) とがこの順に積層された積層体を調製した。

圧着条件は、圧着ロール温度 105、圧着ロール圧力 0.3 MPa、ラミネート速度 1 m/分とした。

【0398】

- 現像工程 -

前記積層体からポリエチレンテレフタレートフィルム (支持体) を剥がし取り、銅張積層板上の前記感光層の全面に 30 の 1 質量% 炭酸ナトリウム水溶液を 0.15 MPa の圧力にてスプレーし、未硬化の領域を溶解除去した。その後、水洗し、乾燥させ、永久パターンを形成した。

なお、炭酸ナトリウム水溶液のスプレー開始から銅張積層板上の感光層が溶解除去されるまでに要した時間を測定し、これを最短現像時間とした。この最短現像時間が短いほど、現像性に優れる。

【0399】

前記永久パターンが形成された積層体の全面に対して、160 で 30 分間、加熱処理を施し、永久パターンの表面を硬化し、膜強度を高めた。該永久パターンを目視で観察したところ、永久パターンの表面に気泡は認められなかった。

また、前記永久パターン形成済みのプリント配線基板に対して、常法に従い金メッキを行った後、水溶性フラックス処理を行った。次いで、260 に設定された半田槽に 5 秒間にわたって、3 回浸漬し、フラックスを水洗で除去した。

【0400】

次に、前記支持体について、以下のようにして全光線透過率及びヘイズ値を測定した。結果を表 3 に示す。

【0401】

< 全光線透過率 >

分光光度計 (島津製作所製、UV-2400) に積分球を組み込んだ装置を用いて、前記支持体に対して 405 nm の単色光を照射することにより全光線透過率を測定した。

【0402】

< ヘイズ値 >

前記全光線透過率の測定方法において、前記積分球を使用しない以外は前記全光線透過率の測定方法と同様にして平行光線透過率を測定した。次に、次計算式、拡散光透過率 = 前記全光線透過率 - 前記平行光線透過率、を計算した。更に、次計算式、ヘイズ値 = 前記拡散光透過率 / 前記全光線透過率 × 100、を計算することにより求めた。

【0403】

また、得られたパターン形成材料を用いて、以下のようにして感度、解像度、レジスト表面形状、レジストパターンの線幅ばらつき、密着性 (2 倍及び 4 倍)、テント性、及び剥離時間の評価を行った。結果を表 3 及び表 4 に示す。

【0404】

< 解像度 >

(1) 感度の測定

前記積層体におけるパターン形成材料の感光層に対し、ポリエチレンテレフタレートフィルム (支持体) 側から、前記光照射手段としての 405 nm のレーザ光源を有するパターン形成装置を用いて、0.1 mJ/cm² から 2^{1/2} 倍間隔で 100 mJ/cm² までの光エネルギー量の異なる光を照射して露光し、前記感光層の一部の領域を硬化させた。室温にて 10 分間静置した後、前記積層体からポリエチレンテレフタレートフィルム (支持体) を剥がし取り、銅張積層板上の感光層の全面に、炭酸ナトリウム水溶液 (30、1 質量%) をスプレー圧 0.15 MPa にて前記現像工程で求めた最短現像時間の 2 倍の時間スプレーし、未硬化の領域を溶解除去して、残った硬化領域の厚みを測定した。次いで、光の照射量と、硬化層の厚さとの関係をプロットして感度曲線を得る。こうして得

10

20

30

40

50

た感度曲線から硬化領域の厚さが $15 \mu\text{m}$ となった時の光エネルギー量を、感光層を硬化させるために必要な光エネルギー量とした。

【0405】

(2) 解像度の測定

前記と同じ方法及び条件で前記積層体を作製し、室温 (23 、 55% RH) にて 10 分間静置した。得られた積層体のポリエチレンテレフタレートフィルム (支持体) 上から、前記パターン形成装置を用いて、ライン/スペース = $1/1$ でライン幅 $5 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ まで $1 \mu\text{m}$ 刻みで各線幅の露光を行い、ライン幅 $20 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ まで $5 \mu\text{m}$ 刻みで各線幅の露光を行った。この際の露光量は、前記 (1) で測定した前記パターン形成材料の感光層を硬化させるために必要な光エネルギー量である。室温にて 10 分間静置した後、前記積層体からポリエチレンテレフタレートフィルム (支持体) を剥がし取った。銅張積層板上の感光層の全面に、前記現像液として炭酸ナトリウム水溶液 (30 、 1 質量%) をスプレー圧 0.15MPa にて前記現像工程で求めた最短現像時間の 2 倍の時間スプレーし、未硬化領域を溶解除去した。この様にして得られた硬化樹脂パターン付き銅張積層板の表面を光学顕微鏡で観察し、硬化樹脂パターンのラインにツマリ、ヨレ等の異常のない最小のライン幅を測定し、これを解像度とした。該解像度は数値が小さいほど良好である。

【0406】

< 密着性の測定 >

前記と同じ方法及び条件で前記積層体を作製し、室温 (23 、 55% RH) にて 10 分間静置した。得られた積層体のポリエチレンテレフタレートフィルム (支持体) 上から、前記パターン形成装置を用いて、ライン/スペース = $1/5$ でライン幅 $5 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ まで $1 \mu\text{m}$ 刻みで各線幅の露光を行い、ライン幅 $20 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ まで $5 \mu\text{m}$ 刻みで各線幅の露光を行った。この際の露光量は、前記で測定した前記パターン形成材料の感光層を硬化させるために必要な光エネルギー量である。室温にて 10 分間静置した後、前記積層体からポリエチレンテレフタレートフィルム (支持体) を剥がし取った。銅張積層板上の感光層の全面に、前記現像液として炭酸ナトリウム水溶液 (30 、 1 質量%) をスプレー圧 0.15MPa にて前記現像工程で求めた最短現像時間の 2 倍の時間、又は 4 倍の時間スプレーし、未硬化領域を溶解除去した。この様にして得られた硬化樹脂パターン付き銅張積層板の表面を光学顕微鏡で観察し、硬化樹脂パターンのラインに剥がれ、削れ、浮き等の異常のない最小のライン幅を測定し、これを密着性とした。該密着性は数値が小さいほど良好である。またこの密着性の差が小さいほど現像時間の変化に対するパターン線幅、プロファイルなどの変化が少なく良好である。

【0407】

< レジスト表面形状 >

前記解像度の測定において形成したパターン面 ($50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$) について走査型電子顕微鏡 (SEM) により撮影し、形成したレジスト表面の形状について、以下の評価基準に従って評価を行った。

- 評価基準 -

A 欠陥が全くないか、又は $1 \sim 5$ 個の欠陥があり、形成したパターンの形状に影響がなく、エッチング後の配線パターンに断線が観られなかった。

B $5 \sim 10$ 個の欠陥があるが、形成したパターンの形状に影響がなく、エッチング後の配線パターンに断線が観られなかった。

C $11 \sim 20$ 個の欠陥があり、該欠陥がパターンの端面において形状異常を生じさせ、エッチング後の配線パターンに断線が観られた。

D 21 個異常の欠陥があり、該欠陥がパターンの端面において形状異常を生じさせ、エッチング後の配線パターンに断線が観られた。

【0408】

< レジストパターンの線幅ばらつき >

前記と同じ方法及び条件で前記積層体を作製し、室温 (23 、 55% RH) にて 10

分間静置した。得られた積層体のポリエチレンテレフタレートフィルム（支持体）上から、前記光照射手段としての405nmのレーザー光源を有する前記パターン形成装置を用いて、現像上がりのラインとスペース幅がそれぞれ20μmとなるように光エネルギー量を調整した光で露光を行った。ライン長さは5mm、ライン本数は20本とした。室温にて10分間静置した後、前記積層体からポリエチレンテレフタレートフィルム（支持体）を剥がし取った。銅張積層板上の感光層の全面に、前記現像液として炭酸ナトリウム水溶液（30、1質量%）をスプレー圧0.15MPaにて前記現像工程で求めた最短現像時間の2倍の時間スプレーし、未硬化領域を溶解除去した。この様にして得られた20本のラインのうち、左から3本目のラインについて、超深度カラー3D形状測定顕微鏡（VK-9500、キーエンス社製）で観察し、最大の線幅値と最小の線幅値との差を測定し、これをレジストパターンの線幅ばらつきの値とした。線幅ばらつきの値が小さいほど、線幅の再現性が良好であり、好ましい。

10

【0409】

< テント性 >

前記積層体における銅張積層板を、直径2mmのスルーホールを200個有する銅張積層板に代えた以外は前記積層体と同様にしてテント性評価用の積層体を調製し、室温（23、相対湿度55%）の条件下で10分間放置した。次に、前記調製した積層体のポリエチレンテレフタレートフィルム（支持体）上から、前記パターン形成装置を用いて、該積層体における感光層の全面に露光を行った。この際の露光量は、前記解像度の評価における（2）で測定した前記パターン形成材料の感光層を硬化させるために必要な光エネルギー量である。室温にて10分間静置した後、前記積層体からポリエチレンテレフタレートフィルム（支持体）を剥がし取った。前記銅張積層板上の前記感光層の全面に、前記現像液として炭酸ナトリウム水溶液（30、1質量%）をスプレー圧0.15MPaにて前記現像工程で求めた最短現像時間の2倍の時間スプレーした。この様にして得られた前記銅張積層板におけるスルーホール開口部上に形成された硬化層（テント膜）の剥がれや破れ等の欠陥の有無を顕微鏡で観察し、欠陥の発生率をカウントした。

20

【0410】

< 剥離時間の測定 >

前記と同じ方法及び条件で前記積層体を作製し、室温（23、55%RH）にて10分間静置した。得られた積層体のポリエチレンテレフタレートフィルム（支持体）上から、前記パターン形成装置を用いて、全面に露光を行った。この際の露光量は、前記で測定した前記パターン形成材料の感光層を硬化させるために必要な光エネルギー量である。室温にて10分間静置した後、前記積層体からポリエチレンテレフタレートフィルム（支持体）を剥がし取った。銅張積層板上の感光層の全面に、前記現像液として炭酸ナトリウム水溶液（30、1質量%）をスプレー圧0.15MPaにて前記現像工程で求めた最短現像時間の2倍の時間スプレーした。これを乾燥した後、3質量%の水酸化ナトリウム水溶液中に基板を立てかけるように浸漬し、膜が完全に剥離するまでの時間を測定した。この時間が短いほど良好である。

30

【0411】

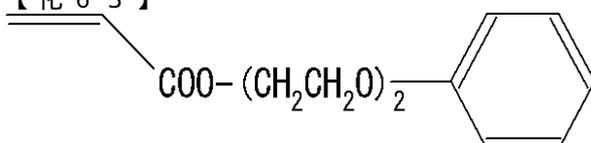
（実施例2）

実施例1において、前記分子中に重合性基を1つ有する化合物としてのシクロヘキサジメタノールモノアクリレートの代わりに下記構造式（a）で表される分子中に重合性基を1つ有する化合物を用いた以外は、実施例1と同様にして、パターン形成材料を製造した。

40

【0412】

【化63】



構造式（a）

50

【0413】

< 評価 >

次に、前記支持体について、実施例 1 と同様にして全光線透過率及びヘイズ値を測定した。結果を表 3 に示す。

また、得られたパターン形成材料を用いて、実施例 1 と同様にして感度、解像度、レジスト表面形状、レジストパターンの線幅ばらつき、密着性（2 倍及び 4 倍）、テント性、及び剥離時間の評価を行った。結果を表 3 及び表 4 に示す。

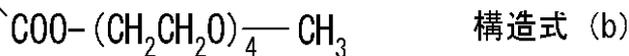
【0414】

(実施例 3)

実施例 1 において、前記分子中に重合性基を 1 つ有する化合物としてのシクロヘキサジメタノールモノアクリレートの代わりに下記構造式 (b) で表される分子中に重合性基を 1 つ有する化合物を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、パターン形成材料を製造した。

【0415】

【化 6 4】



【0416】

< 評価 >

次に、前記支持体について、実施例 1 と同様にして全光線透過率及びヘイズ値を測定した。結果を表 3 に示す。

また、得られたパターン形成材料を用いて、実施例 1 と同様にして感度、解像度、レジスト表面形状、レジストパターンの線幅ばらつき、密着性（2 倍及び 4 倍）、テント性、及び剥離時間の評価を行った。結果を表 3 及び表 4 に示す。

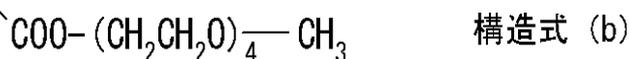
【0417】

(実施例 4)

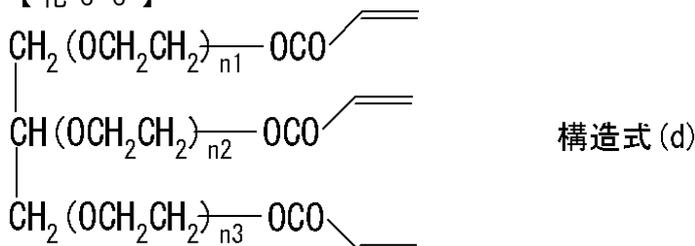
実施例 1 において、前記分子中に重合性基を 1 つ有する化合物としてのシクロヘキサジメタノールモノアクリレートの代わりに下記構造式 (b) で表される分子中に重合性基を 1 つ有する化合物 2 . 1 質量部と、下記構造式 (d) で表される分子中に重合性基を 3 つ有する化合物 0 . 7 質量部とを用いた以外は、実施例 1 と同様にしてパターン形成材料を製造した。

【0418】

【化 6 5】



【化 6 6】



ただし、前記構造式 (d) 中、 $n1 + n2 + n3 = 9$ (平均値)

【0419】

< 評価 >

次に、前記支持体について、実施例 1 と同様にして全光線透過率及びヘイズ値を測定した。結果を表 3 に示す。

10

20

30

40

50

また、得られたパターン形成材料を用いて、実施例 1 と同様にして感度、解像度、レジスト表面形状、レジストパターンの線幅ばらつき、密着性（2 倍及び 4 倍）、テント性、及び剥離時間の評価を行った。結果を表 3 及び表 4 に示す。

【0420】

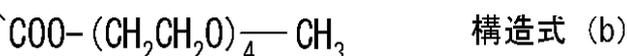
（実施例 5）

実施例 1 において、前記構造式（X）で表される重合性モノマー 5.6 質量部を 6.3 質量部に変え、ヘキサメチレンジイソシアネートとテトラエチレンオキシドモノメタアクリレートの 1/2 モル比付加物 5.6 質量部を 6.3 質量部に変え、分子中に重合性基を 1 つ有する化合物としてのシクロヘキサジメタノールモノアクリレート 2.8 質量部を下記構造式（b）で表される分子中に重合性基を 1 つ有する化合物 1.4 質量部に変えた以外は、実施例 1 と同様にして、パターン形成材料を製造した。

10

【0421】

【化 67】



【0422】

< 評価 >

次に、前記支持体について、実施例 1 と同様にして全光線透過率及びヘイズ値を測定した。結果を表 3 に示す。

20

また、得られたパターン形成材料を用いて、実施例 1 と同様にして感度、解像度、レジスト表面形状、レジストパターンの線幅ばらつき、密着性（2 倍及び 4 倍）、テント性、及び剥離時間の評価を行った。結果を表 3 及び表 4 に示す。

【0423】

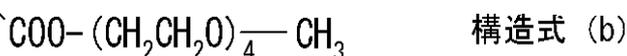
（実施例 6）

実施例 1 において、前記構造式（X）で表される重合性モノマー 5.6 質量部を 4.9 質量部に変え、ヘキサメチレンジイソシアネートとテトラエチレンオキシドモノメタアクリレートの 1/2 モル比付加物 5.6 質量部を 4.9 質量部に変え、分子中に重合性基を 1 つ有する化合物としてのシクロヘキサジメタノールモノアクリレート 2.8 質量部を下記構造式（b）で表される分子中に重合性基を 1 つ有する化合物 4.2 質量部に変えた以外は、実施例 1 と同様にして、パターン形成材料を製造した。

30

【0424】

【化 68】



【0425】

< 評価 >

次に、前記支持体について、実施例 1 と同様にして全光線透過率及びヘイズ値を測定した。結果を表 3 に示す。

40

また、得られたパターン形成材料を用いて、実施例 1 と同様にして感度、解像度、レジスト表面形状、レジストパターンの線幅ばらつき、密着性（2 倍及び 4 倍）、テント性、及び剥離時間の評価を行った。結果を表 3 及び表 4 に示す。

【0426】

（実施例 7）

実施例 1 において、前記支持体を厚さ 16 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム（三菱化学ポリエステル社製、R340G）に代えた以外は実施例 1 と同様にして、パターン形成材料、及び積層体を製造した。

< 評価 >

次に、前記支持体について、実施例 1 と同様にして全光線透過率及びヘイズ値を測定し

50

た。結果を表 3 に示す。

また、得られたパターン形成材料を用いて、実施例 1 と同様にして感度、解像度、レジスト表面形状、レジストパターンの線幅ばらつき、密着性（2 倍及び 4 倍）、テント性、及び剥離時間の評価を行った。結果を表 3 及び表 4 に示す。

【0427】

（実施例 8）

実施例 1 において、前記支持体を厚さ 16 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム（東洋紡社製、A1517）に代えた以外は、実施例 1 と同様にして、パターン形成材料、及び積層体を製造した。

< 評価 >

次に、前記支持体について、実施例 1 と同様にして全光線透過率及びヘイズ値を測定した。結果を表 3 に示す。

また、得られたパターン形成材料を用いて、実施例 1 と同様にして感度、解像度、レジスト表面形状、レジストパターンの線幅ばらつき、密着性（2 倍及び 4 倍）、テント性、及び剥離時間の評価を行った。結果を表 3 及び表 4 に示す。

【0428】

（実施例 9）

実施例 1 において、前記支持体を厚さ 16 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ株式会社製、16FB50）に代えた以外は、実施例 1 と同様にして、パターン形成材料、及び積層体を製造した。

< 評価 >

次に、前記支持体について、実施例 1 と同様にして全光線透過率及びヘイズ値を測定した。結果を表 3 に示す。

また、得られたパターン形成材料を用いて、実施例 1 と同様にして感度、解像度、レジスト表面形状、レジストパターンの線幅ばらつき、密着性（2 倍及び 4 倍）、テント性、及び剥離時間の評価を行った。結果を表 3 及び表 4 に示す。

【0429】

（実施例 10）

実施例 1 において、前記パターン形成装置を下記に説明するパターン形成装置に代えた以外は、実施例 1 と同様にして、パターン形成材料を製造した。

< 評価 >

次に、前記支持体について、実施例 1 と同様にして全光線透過率及びヘイズ値を測定した。結果を表 3 に示す。

また、得られたパターン形成材料を用いて、実施例 1 と同様にして感度、解像度、レジスト表面形状、レジストパターンの線幅ばらつき、密着性（2 倍及び 4 倍）、テント性、及び剥離時間の評価を行った。結果を表 3 及び表 4 に示す。

【0430】

<< パターン形成装置 >>

前記光照射手段として図 27 ~ 32 に示す合波レーザ光源と、前記光変調手段として図 4 に示す主走査方向にマイクロミラーが 1024 個配列されたマイクロミラー列が、副走査方向に 768 組配列された内、1024 個 \times 256 列のみを駆動するように制御した DMD50 と、図 13 に示した一方の面がトーリック面であるマイクロレンズ 474 をアレイ状に配列したマイクロレンズアレイ 472 及び該マイクロレンズアレイを通した光を前記パターン形成材料に結像する光学系 480、482 と、前記パターン形成材料とを有するパターン形成装置を用いた。DMD50 は、図 12 に示したデータ処理部とミラー駆動制御部とを備えたコントローラ 302 に接続した。コントローラ 302 のデータ処理部では、入力されたパターン情報に基づいて、露光ヘッド 166 毎に DMD50 の制御すべき領域内の各マイクロミラーを駆動制御する制御信号を生成することができ、また、前記ミラー駆動制御部では、パターン情報処理部で生成した制御信号に基づいて、露光ヘッド 166 毎に DMD50 の各マイクロミラーの反射面の角度を制御することができる。

10

20

30

40

50

なお、前記パターン形成装置における露光は、露光光と前記パターン形成材料における感光層とを相対的に移動させながら行った。

【0431】

また、前記マイクロレンズにおけるトーリック面は以下に説明するものを用いた。

まず、DMD50の前記描素部としてのマイクロレンズ474の出射面における歪みを補正するため、該出射面の歪みを測定した。結果を図14に示した。図14においては、反射面の同じ高さ位置を等高線で結んで示してあり、等高線のピッチは5nmである。なお同図に示すx方向及びy方向は、マイクロミラー62の2つ対角線方向であり、マイクロミラー62はy方向に延びる回転軸を中心として回転する。また、図15の(A)及び(B)にはそれぞれ、上記x方向、y方向に沿ったマイクロミラー62の反射面の高さ位置変位を示した。

10

【0432】

図14及び図15に示した通り、マイクロミラー62の反射面には歪みが存在し、そして特にミラー中央部に注目してみると、1つの対角線方向(y方向)の歪みが、別の対角線方向(x方向)の歪みよりも大きくなっていることが判る。このため、このままではマイクロレンズアレイ55のマイクロレンズ55aで集光されたレーザー光Bの集光位置における形状が歪んでしまうことが判る。

【0433】

図16の(A)及び(B)には、マイクロレンズアレイ55全体の正面形状及び側面形状をそれぞれ詳しく示した。これらの図には、マイクロレンズアレイ55の各部の寸法も記入してあり、それらの単位はmmである。先に図4を参照して説明したようにDMD50の1024個×256列のマイクロミラー62が駆動されるものであり、それに対応させてマイクロレンズアレイ55は、横方向に1024個並んだマイクロレンズ55aの列を縦方向に256列並設して構成されている。なお、同図(A)では、マイクロレンズアレイ55の並び順を横方向についてはjで、縦方向についてはkで示している。

20

【0434】

また、図17の(A)及び(B)には、マイクロレンズアレイ55における1つのマイクロレンズ55aの正面形状及び側面形状をそれぞれ示した。なお、同図(A)には、マイクロレンズ55aの等高線を併せて示してある。各マイクロレンズ55aの光出射側の端面は、マイクロミラー62の反射面の歪みによる収差を補正する非球面形状とされている。より具体的には、マイクロレンズ55aはトーリックレンズとされており、前記x方向に光学的に対応する方向の曲率半径 $R_x = -0.125\text{mm}$ 、前記y方向に対応する方向の曲率半径 $R_y = -0.1\text{mm}$ である。

30

【0435】

したがって、前記x方向及びy方向に平行な断面内におけるレーザー光Bの集光状態は、概略、それぞれ図18の(A)及び(B)に示す通りとなる。つまり、x方向に平行な断面内とy方向に平行な断面内とを比較すると、後者の断面内の方がマイクロレンズ55aの曲率半径がより小であって、焦点距離がより短くなっていることが判る。

【0436】

なお、マイクロレンズ55aを前記形状とした場合の、該マイクロレンズ55aの集光位置(焦点位置)近傍におけるビーム径を計算機によってシミュレーションした結果を図19a、b、c、及びdに示す。また比較のために、マイクロレンズ55aが曲率半径 $R_x = R_y = -0.1\text{mm}$ の球面形状である場合について、同様のシミュレーションを行った結果を図20a、b、c及びdに示す。なお、各図におけるzの値は、マイクロレンズ55aのピント方向の評価位置を、マイクロレンズ55aのビーム出射面からの距離で示している。

40

【0437】

また、前記シミュレーションに用いたマイクロレンズ55aの面形状は、下記計算式で計算される。

【数 3】

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

【0438】

ただし、前記計算式において、 C_x は、 x 方向の曲率(= $1/R_x$)を意味し、 C_y は、 y 方向の曲率(= $1/R_y$)を意味し、 X は、 x 方向に関するレンズ光軸 O からの距離を意味し、 Y は、 y 方向に関するレンズ光軸 O からの距離を意味する。

【0439】

図19a~dと図20a~dとを比較すると明らかなように、マイクロレンズ55aを、 y 方向に平行な断面内の焦点距離が x 方向に平行な断面内の焦点距離よりも小さいトーリックレンズとしたことにより、その集光位置近傍におけるビーム形状の歪みが抑制される。この結果、歪みの無い、より高精細なパターンをパターン形成材料150に露光可能となる。また、図19a~dに示す本実施形態の方が、ビーム径の小さい領域がより広い、すなわち焦点深度がより大であることが判る。

【0440】

また、マイクロレンズアレイ55の集光位置近傍に配置されたアパーチャアレイ59は、その各アパーチャ59aに、それと対応するマイクロレンズ55aを経た光のみが入射するように配置されたものである。すなわち、このアパーチャアレイ59が設けられていることにより、各アパーチャ59aに、それと対応しない隣接のマイクロレンズ55aからの光が入射することが防止され、消光比が高められる。

【0441】

(比較例1)

実施例1において、前記構造式(X)で表される重合性モノマー5.6質量部を7.0質量部に変え、ヘキサメチレンジイソシアネートとテトラエチレンオキシドモノメタアクリレートの1/2モル比付加物5.6質量部を7.0質量部に変え、分子中に重合性基を1つ有する化合物としてのシクロヘキサジメタノールモノアクリレートを添加しない以外は、実施例1と同様にして、パターン形成材料を製造した。

【0442】

<評価>

次に、前記支持体について、実施例1と同様にして全光線透過率及びヘイズ値を測定した。結果を表3に示す。

また、得られたパターン形成材料を用いて、実施例1と同様にして感度、解像度、レジスト表面形状、レジストパターンの線幅ばらつき、密着性(2倍及び4倍)、テント性、及び剥離時間の評価を行った。結果を表3及び表4に示す。

【0443】

(比較例2)

実施例1において、前記支持体を厚さ16 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム(帝人デュボンフィルム社製、G2)に代えた以外は、実施例1と同様にして、パターン形成材料、及び積層体を製造した。

<評価>

次に、前記支持体について、実施例1と同様にして全光線透過率及びヘイズ値を測定した。結果を表3に示す。

また、得られたパターン形成材料を用いて、実施例1と同様にして感度、解像度、レジスト表面形状、レジストパターンの線幅ばらつき、密着性(2倍及び4倍)、テント性、及び剥離時間の評価を行った。結果を表3及び表4に示す。

【0444】

【表 3】

	支持体		感度 (最小エネルギー量) (mJ/cm^2)
	ヘイズ値 (%)	全光線透過率 (%)	
実施例1	0.8	87	8
実施例2	0.8	87	10
実施例3	0.8	87	8
実施例4	0.8	87	10
実施例5	0.8	87	9
実施例6	0.8	87	8
実施例7	0.8	87	10
実施例8	2.8	90	9
実施例9	5.0	88	9
実施例10	0.8	87	9
比較例1	0.7	88	10
比較例2	6.0	84	12

10

20

【 0 4 4 5 】

【表 4】

	解像度 (μm)	レジスト面状	レジスト線幅 バラツキ (μm)	密着性(μm)		テント性	剥離時間 (秒)
				2倍	4倍		
実施例 1	20	A	1.0	20	30	破れなし	25
実施例 2	17	A	1.1	20	25	破れなし	22
実施例 3	18	A	0.9	20	25	破れなし	20
実施例 4	20	A	0.9	25	35	破れなし	24
実施例 5	15	A	1.0	20	25	破れなし	24
実施例 6	16	A	1.0	20	30	破れなし	24
実施例 7	20	B	1.0	20	25	破れなし	18
実施例 8	20	B	1.0	20	25	破れなし	16
実施例 9	20	B	1.3	20	25	破れなし	16
実施例 10	19	A	0.8	20	25	破れなし	25
比較例 1	25	B	1.0	35	50	破れなし	35
比較例 2	25	D	2.1	30	35	2%破れ	16

10

20

【0446】

表 3 及び表 4 の結果より、実施例 1 ~ 10 のパターン形成材料は、高透明の支持体を用い、かつ重合性化合物として分子中に重合性基を 1 つ有する化合物を添加しているため、比較例 1 及び 2 に比べて、パターン形成後の剥離性が良好であり、現像時間が変化してもレジストの線幅、プロファイルなどの変化が少なく（現像ラチチュードが広く）、線幅のバラツキが小さく、より高精細なパターンを形成可能であることが判った。

30

【産業上の利用可能性】

【0447】

本発明のパターン形成材料は、パターン形成後の剥離性が良好であり、現像時間が変化してもレジストの線幅、プロファイルなどの変化が少なく（現像ラチチュードが広く）、線幅のバラツキが小さく、より高精細なパターンを形成可能である。このため、各種パターンの形成、配線パターン等の永久パターンの形成、カラーフィルタ、柱材、リブ材、スペーサー、隔壁等の液晶構造部材の製造、ホログラム、マイクロマシン、プルーフの製造などに好適に用いることができ、特に高精細な配線パターンの形成に好適に用いることができる。

40

また、本発明のパターン形成装置は、本発明の前記パターン形成材料を備えているため、各種パターンの形成、配線パターン等の永久パターンの形成、カラーフィルタ、柱材、リブ材、スペーサー、隔壁等の液晶構造部材の製造、ホログラム、マイクロマシン、プルーフの製造などに好適に用いることができ、特に高精細な配線パターンの形成に好適に用いることができる。

また、本発明のパターン形成方法は、本発明の前記パターン形成材料を用いるため、各種パターンの形成、配線パターン等の永久パターンの形成、カラーフィルタ、柱材、リブ

50

材、スペーサー、隔壁等の液晶構造部材の製造、ホログラム、マイクロマシン、プルーフの製造などに好適に用いることができ、特に高精細な配線パターンの形成に好適に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0448】

【図1】図1は、デジタル・マイクロミラー・デバイス(DMD)の構成を示す部分拡大図の一例である。

【図2】図2(A)及び(B)は、DMDの動作を説明するための説明図の一例である。

【図3】図3(A)及び(B)は、DMDを傾斜配置しない場合と傾斜配置する場合とで、露光ビームの配置及び走査線を比較して示した平面図の一例である。

10

【図4】図4(A)及び(B)は、DMDの使用領域の例を示す図の一例である。

【図5】図5(A)及び(B)は、スキャナによる1回の走査でパターン形成材料を露光する露光方式を説明するための平面図の一例である。

【図6】図6(A)及び(B)は、スキャナによる複数回の走査でパターン形成材料を露光する露光方式を説明するための平面図の一例である。

【図7】図7は、パターン形成装置の一例の外観を示す概略斜視図の一例である。

【図8】図8は、パターン形成装置のスキャナの構成を示す概略斜視図の一例である。

【図9】図9(A)は、パターン形成材料に形成される露光済み領域を示す平面図の一例であり、図9(B)は、各露光ヘッドによる露光エリアの配列を示す図の一例である。

【図10】図10は、光変調手段を含む露光ヘッドの概略構成を示す斜視図の一例である。

20

【図11】図11は、図10に示す露光ヘッドの構成を示す光軸に沿った副走査方向の断面図の一例である。

【図12】図12は、パターン情報に基づいて、DMDの制御をするコントローラの一例である。

【図13】図13(A)は、結合光学系の異なる他の露光ヘッドの構成を示す光軸に沿った断面図の一例であり、図13(B)は、マイクロレンズアレイ等を使用しない場合に被露光面に投影される光像を示す平面図の一例であり、図13(C)は、マイクロレンズアレイ等を使用した場合に被露光面に投影される光像を示す平面図の一例である。

【図14】図14は、DMDを構成するマイクロミラーの反射面の歪みを等高線で示す図の一例である。

30

【図15】図15は、前記マイクロミラーの反射面の歪みを、該ミラーの2つの対角線方向について示すグラフの一例である。

【図16】図16は、パターン形成装置に用いられたマイクロレンズアレイの正面図(A)と側面図(B)の一例である。

【図17】図17は、マイクロレンズアレイを構成するマイクロレンズの正面図(A)と側面図(B)の一例である。

【図18】図18は、マイクロレンズによる集光状態を1つの断面内(A)と別の断面内(B)について示す概略図の一例である。

【図19a】図19aは、本発明のマイクロレンズの集光位置近傍におけるビーム径をシミュレーションした結果を示す図の一例である。

40

【図19b】図19bは、図19aと同様のシミュレーション結果を、別の位置について示す図の一例である。

【図19c】図19cは、図19aと同様のシミュレーション結果を、別の位置について示す図の一例である。

【図19d】図19dは、図19aと同様のシミュレーション結果を、別の位置について示す図の一例である。

【図20a】図20aは、従来のパターン形成方法において、マイクロレンズの集光位置近傍におけるビーム径をシミュレーションした結果を示す図の一例である。

【図20b】図20bは、図20aと同様のシミュレーション結果を、別の位置について

50

示す図の一例である。

【図20c】図20cは、図20aと同様のシミュレーション結果を、別の位置について示す図の一例である。

【図20d】図20dは、図20aと同様のシミュレーション結果を、別の位置について示す図の一例である。

【図21】図21は、合波レーザ光源の他の構成を示す平面図の一例である。

【図22】図22は、マイクロレンズアレイを構成するマイクロレンズの正面図(A)の一例と側面図(B)の一例である。

【図23】図23は、図22のマイクロレンズによる集光状態を1つの断面内(A)の一例と別の断面内(B)について示す概略図の一例である。

【図24】図24は、光量分布補正光学系による補正の概念についての説明図の一例である。

【図25】図25は、光照射手段がガウス分布で且つ光量分布の補正を行わない場合の光量分布を示すグラフの一例である。

【図26】図26は、光量分布補正光学系による補正後の光量分布を示すグラフの一例である。

【図27a】図27a(A)は、ファイバアレイ光源の構成を示す斜視図であり、図27a(B)は、(A)の部分拡大図の一例であり、図27a(C)及び(D)は、レーザ出射部における発光点の配列を示す平面図の一例である。

【図27b】図27bは、ファイバアレイ光源のレーザ出射部における発光点の配列を示す正面図の一例である。

【図28】図28は、マルチモード光ファイバの構成を示す図の一例である。

【図29】図29は、合波レーザ光源の構成を示す平面図の一例である。

【図30】図30は、レーザモジュールの構成を示す平面図の一例である。

【図31】図31は、図30に示すレーザモジュールの構成を示す側面図の一例である。

【図32】図32は、図30に示すレーザモジュールの構成を示す部分側面図である。

【図33】図33は、レーザアレイの構成を示す斜視図の一例である。

【図34】図34(A)は、マルチキャビティレーザの構成を示す斜視図の一例であり、図34(B)は、(A)に示すマルチキャビティレーザをアレイ状に配列したマルチキャビティレーザアレイの斜視図の一例である。

【図35】図35は、合波レーザ光源の他の構成を示す平面図の一例である。

【図36】図36(A)は、合波レーザ光源の他の構成を示す平面図の一例であり、図36(B)は、(A)の光軸に沿った断面図の一例である。

【図37】図37(A)及び(B)は、従来の露光装置における焦点深度と本発明のパターン形成方法(パターン形成装置)による焦点深度との相違を示す光軸に沿った断面図の一例である。

【符号の説明】

【0449】

LD1 ~ LD7	GaN系半導体レーザ
10	ヒートブロック
11 ~ 17	コリメータレンズ
20	集光レンズ
30 ~ 31	マルチモード光ファイバ
44	コリメータレンズホルダー
45	集光レンズホルダー
46	ファイバホルダー
50	デジタル・マイクロミラー・デバイス(DMD)
52	レンズ系
53	反射光像(露光ビーム)
54	第2結像光学系のレンズ

10

20

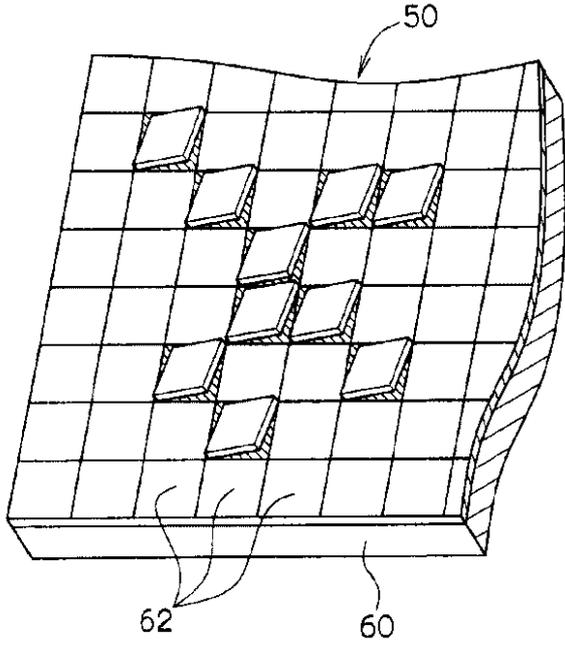
30

40

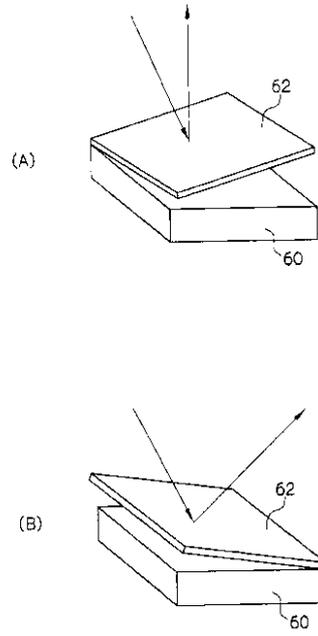
50

5 5	マイクロレンズアレイ	
5 6	被露光面（走査面）	
5 5 a	マイクロレンズ	
5 7	第2結像光学系のレンズ	
5 8	第2結像光学系のレンズ	
5 9	アパーチャアレイ	
6 4	レーザモジュール	
6 6	ファイバアレイ光源	
6 7	レンズ系	
6 8	レーザ出射部	10
6 9	ミラー	
7 0	プリズム	
7 1	集光レンズ	
7 2	ロッドインテグレータ	
7 3	組合せレンズ	
7 4	結像レンズ	
1 0 0	ヒートブロック	
1 1 0	マルチキャビティレーザ	
1 1 1	ヒートブロック	
1 1 3	ロッドレンズ	20
1 2 0	集光レンズ	
1 3 0	マルチモード光ファイバ	
1 3 0 a	コア	
1 4 0	レーザアレイ	
1 4 4	光照射手段	
1 5 0	パターン形成材料	
1 5 2	ステージ	
1 5 5 a	マイクロレンズ	
1 5 6	設置台	
1 5 8	ガイド	30
1 6 0	ゲート	
1 6 2	スキャナ	
1 6 4	センサ	
1 6 6	露光ヘッド	
1 6 8	露光エリア	
1 7 0	露光済み領域	
1 8 0	ヒートブロック	
1 8 4	コリメートレンズアレイ	
3 0 2	コントローラ	
3 0 4	ステージ駆動装置	40
4 5 4	レンズ系	
4 6 8	露光エリア	
4 7 2	マイクロレンズアレイ	
4 7 4	マイクロレンズ	
4 7 6	アパーチャアレイ	
4 7 8	アパーチャ	
4 8 0	レンズ系	

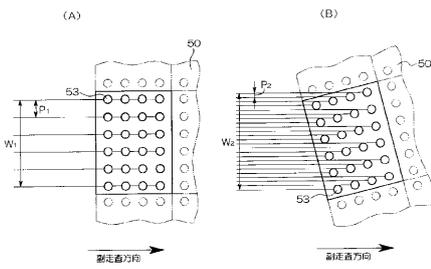
【 図 1 】



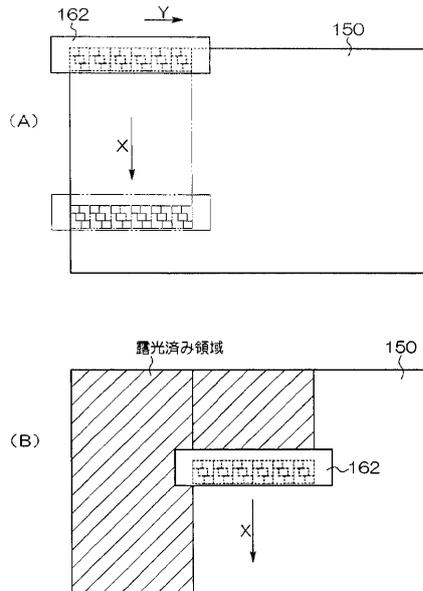
【 図 2 】



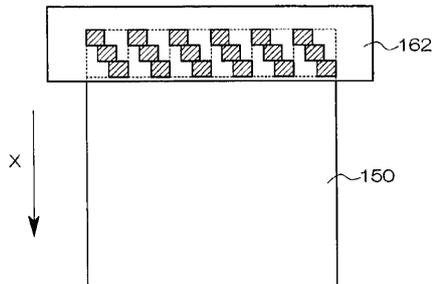
【 図 3 】



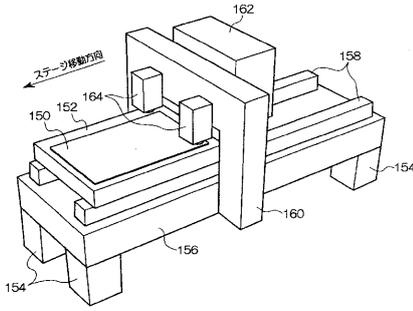
【 図 6 】



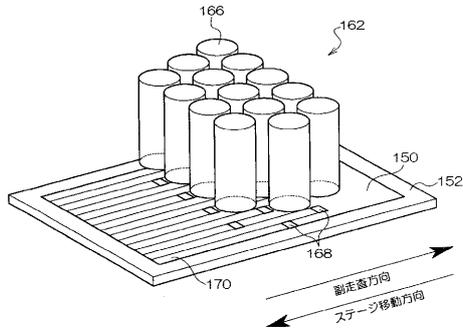
【 図 5 】



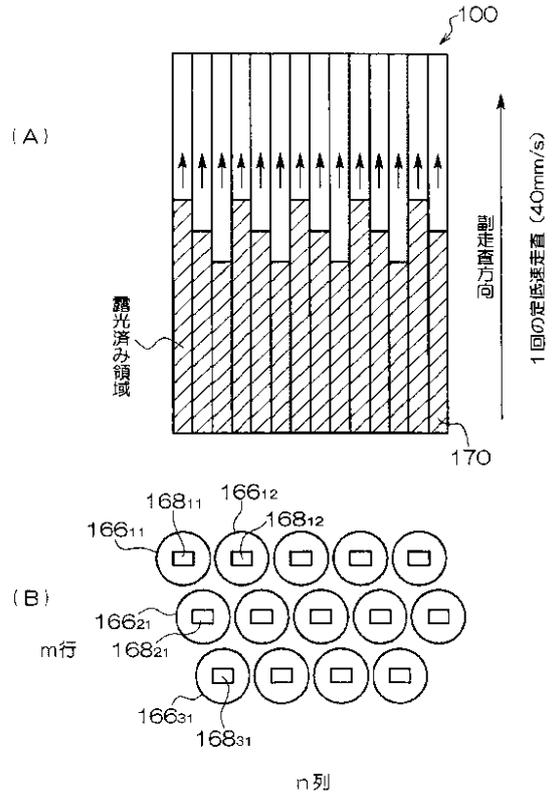
【図7】



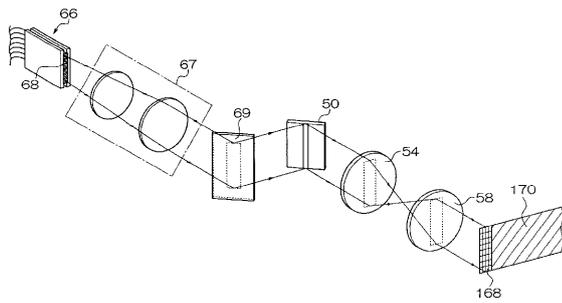
【図8】



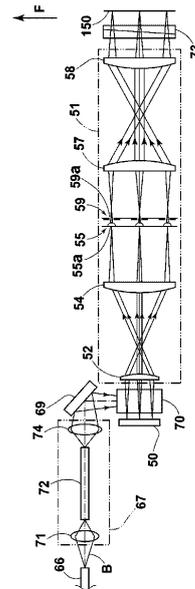
【図9】



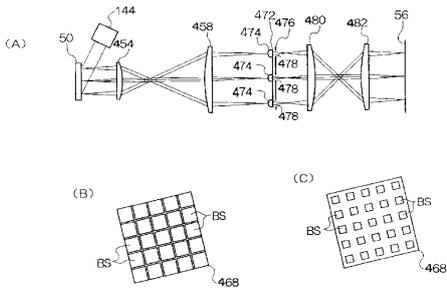
【図10】



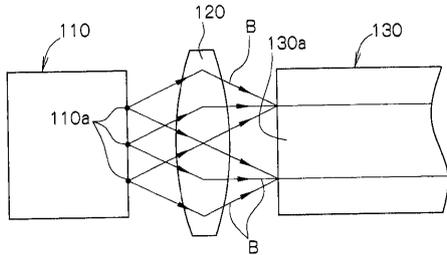
【図11】



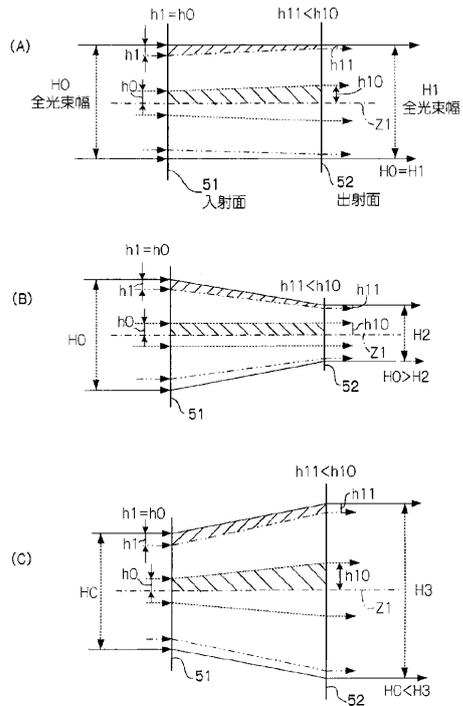
【図13】



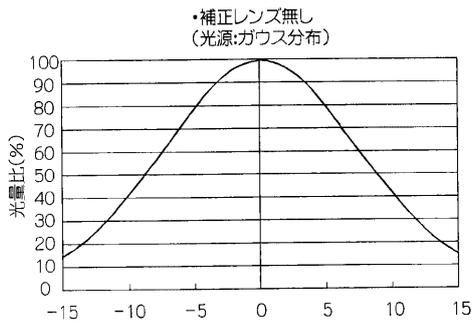
【図21】



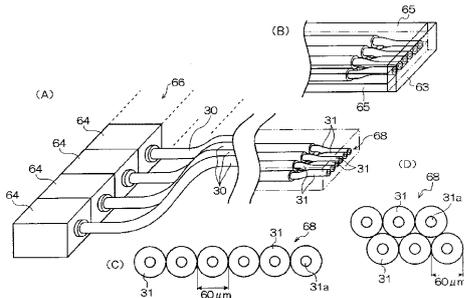
【図24】



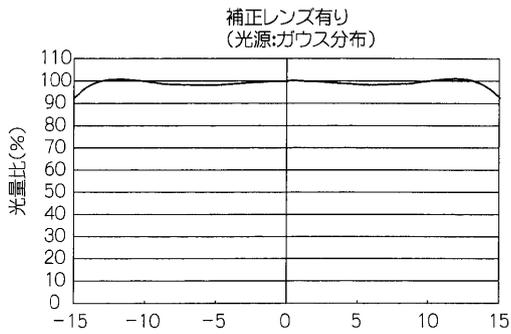
【図25】



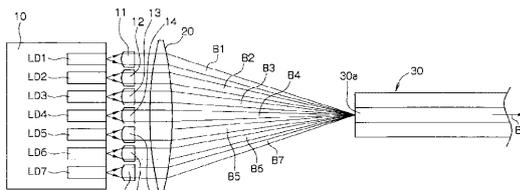
【図27a】



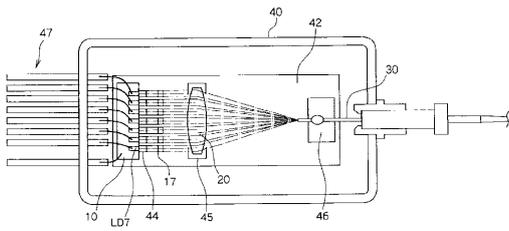
【図26】



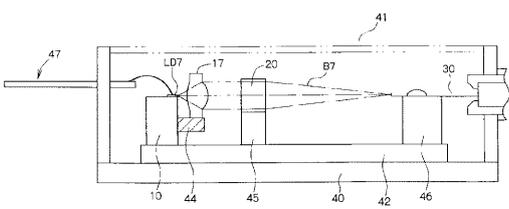
【図29】



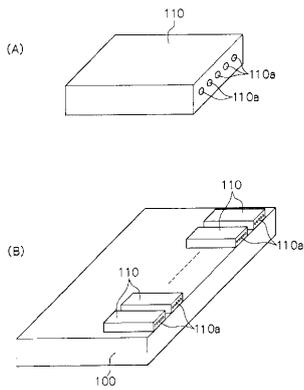
【図30】



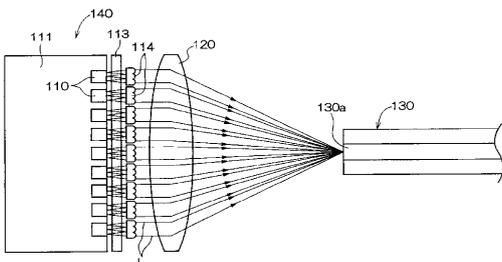
【図31】



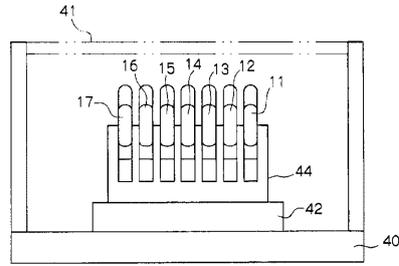
【図34】



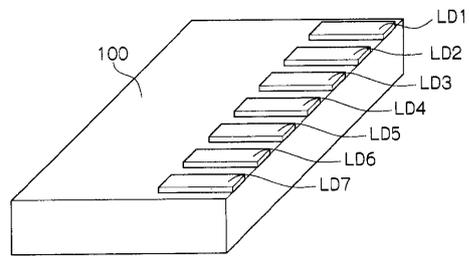
【図35】



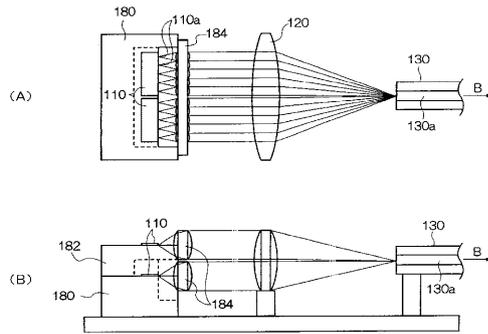
【図32】



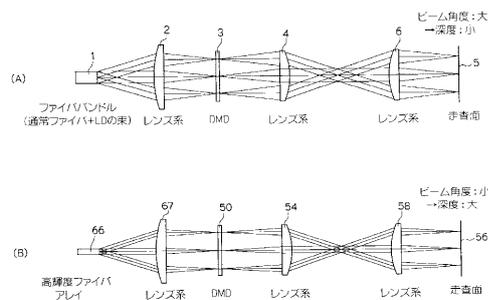
【図33】



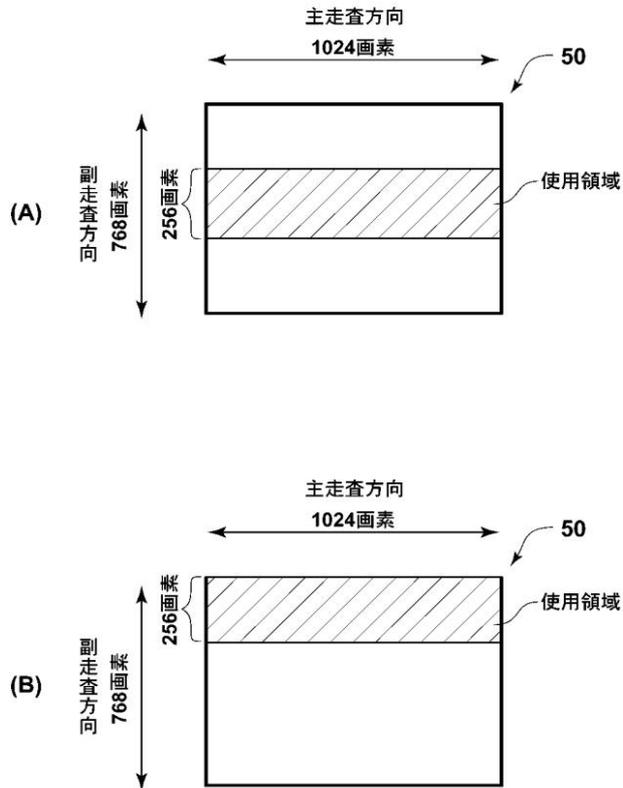
【図36】



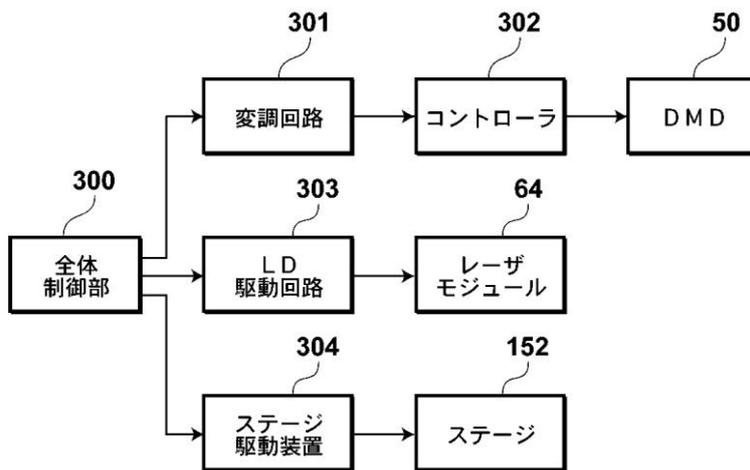
【図37】



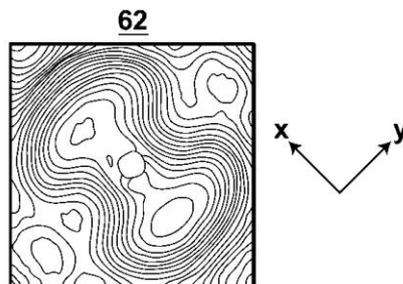
【 図 4 】



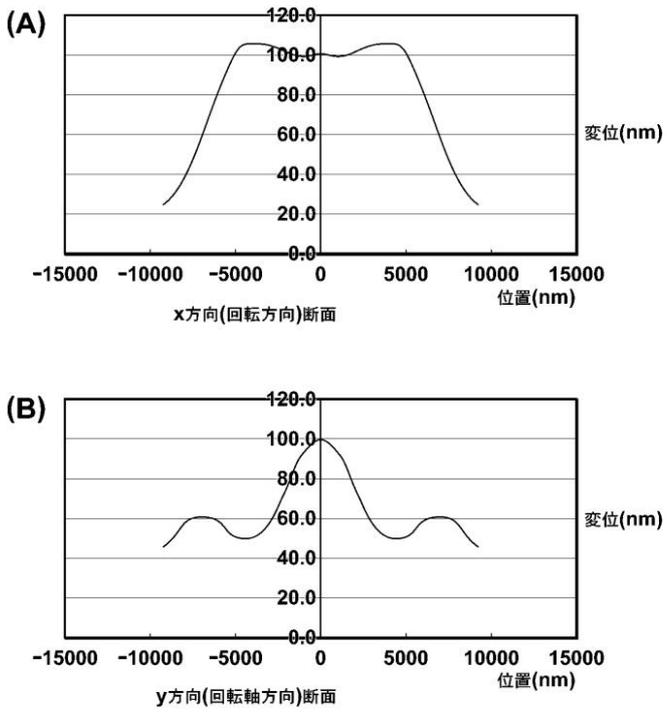
【 図 1 2 】



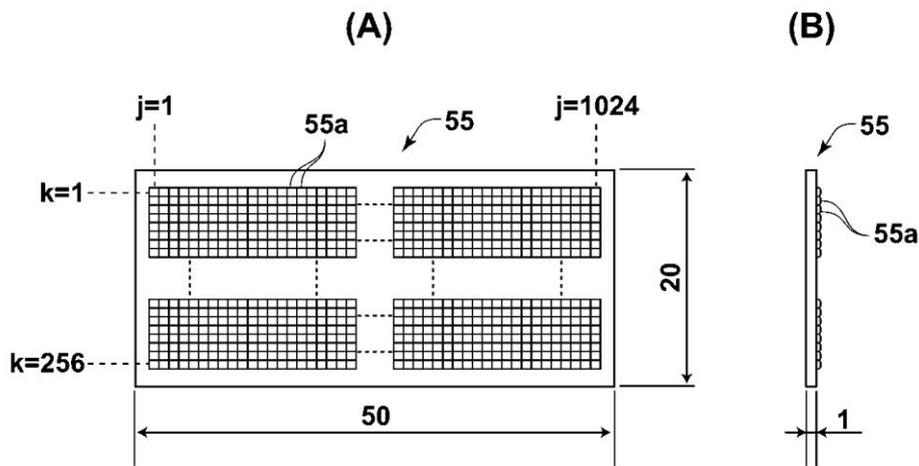
【 図 1 4 】



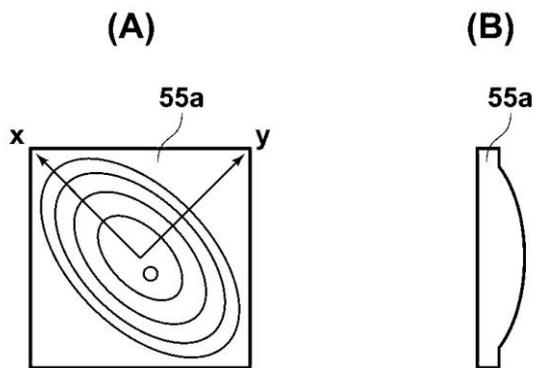
【 図 1 5 】



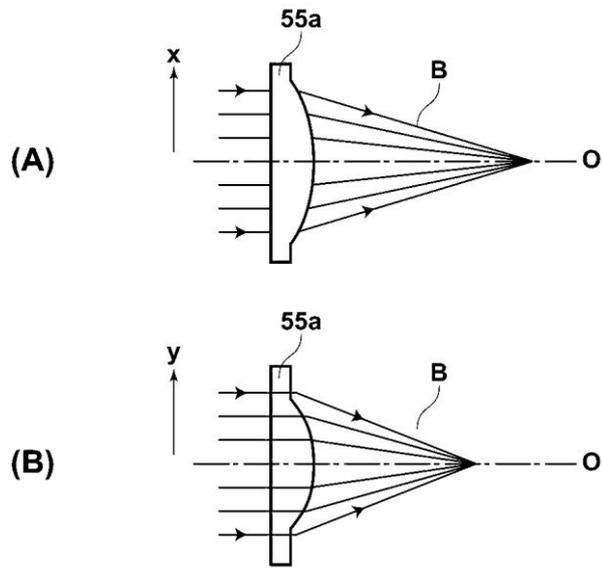
【 図 1 6 】



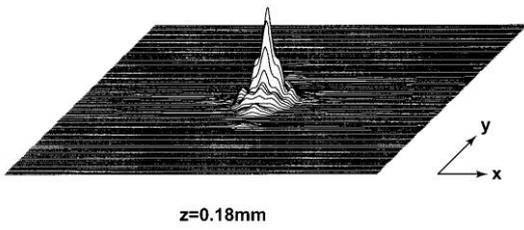
【 図 1 7 】



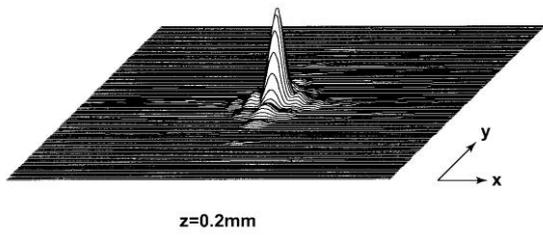
【 図 1 8 】



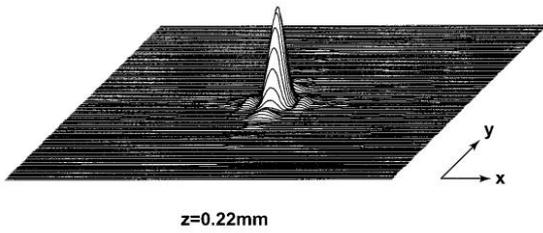
【 図 1 9 a 】



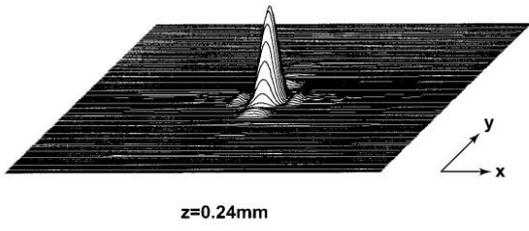
【 図 1 9 b 】



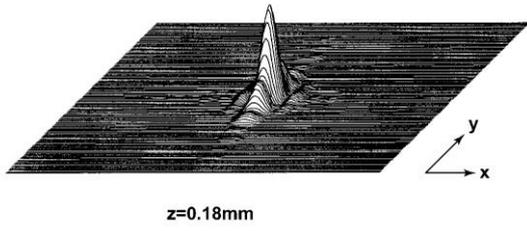
【 図 1 9 c 】



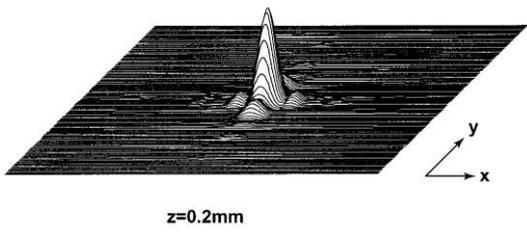
【 図 19 d 】



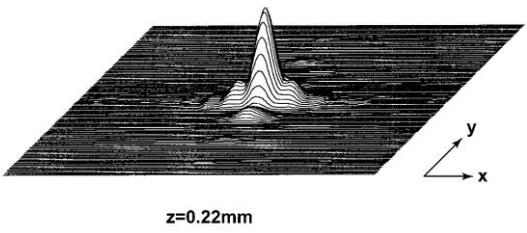
【 図 20 a 】



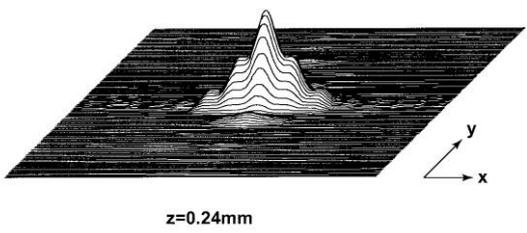
【 図 20 b 】



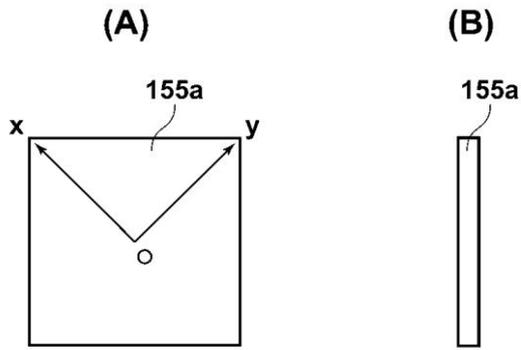
【 図 20 c 】



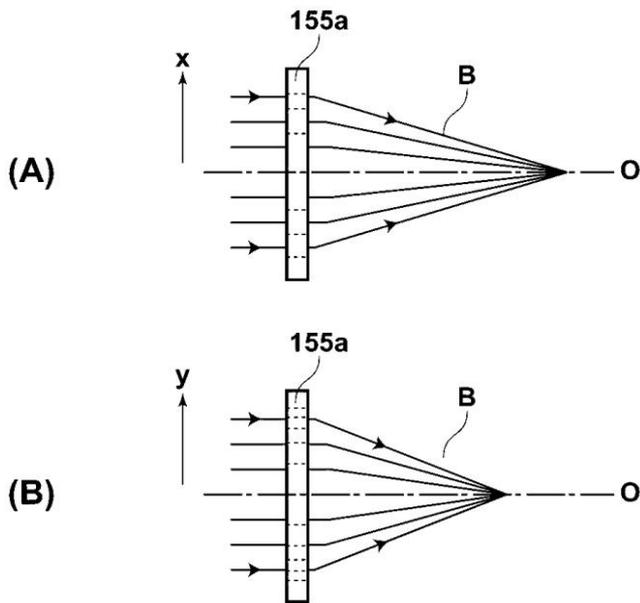
【 図 20 d 】



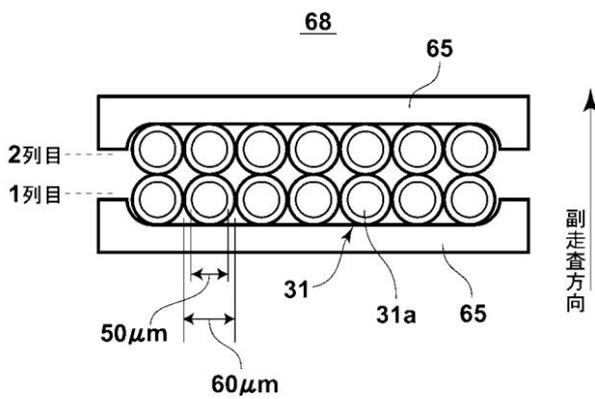
【 図 2 2 】



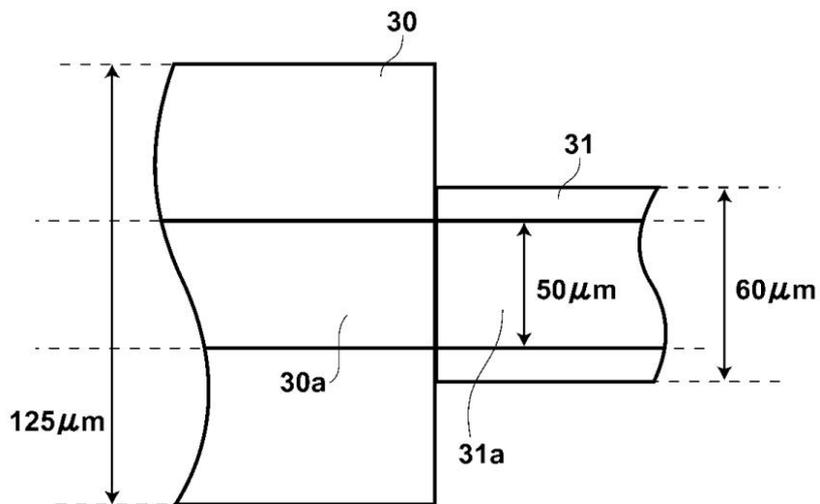
【 図 2 3 】



【 図 2 7 b 】



【 図 2 8 】



【 手続補正書 】

【 提出日 】 平成 17 年 7 月 19 日 (2005.7.19)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 3 9 9

【 補正方法 】 削除

【 補正の内容 】

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
G 0 3 F 7/20 (2006.01)	G 0 3 F 7/033	
H 0 1 L 21/027 (2006.01)	G 0 3 F 7/09 5 0 1	
B 4 1 J 2/445 (2006.01)	G 0 3 F 7/20 5 2 1	
	H 0 1 L 21/30 5 0 2 R	
	H 0 1 L 21/30 5 2 9	
	B 4 1 J 3/21 V	

(72)発明者 若田 裕一

静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

F ターム(参考) 2C162 AE04 AE25 AE28 FA05 FA15 FA44 FA49 FA50
 2H025 AA02 AA04 AA16 AB11 AB15 AC01 AD01 BC32 BC42 BC45
 BC66 CA01 CA18 CA28 CA31 CA48 CB16 CB51 CB52 CB60
 CC01 FA29
 2H045 BA23 BA26 CB01 CB24 DA31
 5F046 BA06 BA07 CB02 CB18 CB22