



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년07월16일  
(11) 등록번호 10-0970357  
(24) 등록일자 2010년07월08일

(51) Int. Cl.

G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/027 (2006.01)

G03F 7/031 (2006.01) H01L 21/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-7009394

(22) 출원일자(국제출원일자) 2004년09월22일

심사청구일자 2008년04월29일

(85) 번역문제출일자 2005년05월25일

(65) 공개번호 10-2006-0065576

(43) 공개일자 2006년06월14일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/014299

(87) 국제공개번호 WO 2005/031463

국제공개일자 2005년04월07일

(30) 우선권주장

JP-P-2003-00332626 2003년09월25일 일본(JP)

JP-P-2003-00344636 2003년10월02일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP15140358 A\*

JP15221517 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

니뽀 고오세이가가꾸 고오교오 가부시키가이샤

일본국 오오사까후 오오사까시 기타구 오오요도나  
까 1쵸오메 1반 88고

(72) 발명자

미즈카미 준지

일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸  
1000반치가부시키가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가꾸  
기쥬즈 켄큐센타 나이

가메야마 야스히로

일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸  
1000반치가부시키가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가꾸  
기쥬즈 켄큐센타 나이

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 오현식

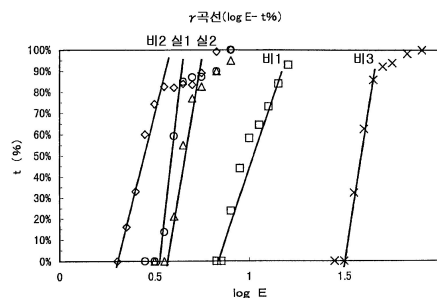
(54) 네가티브형 청자색 레이저 감광성 조성물, 화상 형성 재료, 화상 형성재, 및 화상 형성 방법

(57) 요약

청자색 영역의 레이저광에 대하여 고감도이고, 또, 황색등 하에서의 셰이프라이트성이 우수한 것과 함께, 얻어지는 화상의 해상성 및 직사각형성이 우수하고, 특히, 드라이 필름 레지스트재로서, 및 청자색 레이저광에 의한 직접 묘화에 적합하게 사용되는 네가티브형 청자색 레이저 감광성 조성물, 그리고 그것을 사용한 화상 형성 재료, 화상 형성재, 및 화상 형성 방법을 제공한다.

청자색 레이저광에 의한 노광에 의해서 잔막률이 90% 이상이 되는 최소 노광량이  $40\text{mJ}/\text{cm}^2$  이하로서, 청자색 레이저광에 의한 노광량의 대수  $[\log E(\text{mJ}/\text{cm}^2)]$  에 대하여 노광부의 잔막률  $[t(\%)]$  을 플롯한 잔막률-노광량 곡선에 있어서의 잔막률이 15% 인 점과 80% 인 점을 연결하는 직선,  $t = \gamma \log E + \delta$  의  $\gamma$  값이  $4.0 \times 10^2$  이상이거나, 청자색 레이저광에 의한 노광량의 대수  $[\log E(\text{mJ}/\text{cm}^2)]$  에 대하여 노광부의 잔막률  $[t(\%)]$  로부터 산출되는 용해막률  $[100 - t(\%)]$  을 현상 시간  $[T(\text{sec})]$  으로 나눈 현상 속도  $[s = \{100 - t\}/T(\%/ \text{sec})]$  를 플롯한 현상 속도-노광량 곡선에 있어서의 최대 현상 속도가 80% 인 점과 20% 인 점을 연결하는 직선,  $s = -a \log E + \beta$  의  $a$  값이 12 이상인 네가티브형 청자색 레이저 감광성 조성물, 그리고 그것을 사용한 화상 형성 재료, 화상 형성재, 및 화상 형성 방법.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**도시미츠 에리코**

일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸  
1000반치가부시키가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가쿠  
기쥬츠 쥬큐센타 나이

**미즈호 유지**

일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸  
1000반치가부시키가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가쿠  
기쥬츠 쥬큐센타 나이

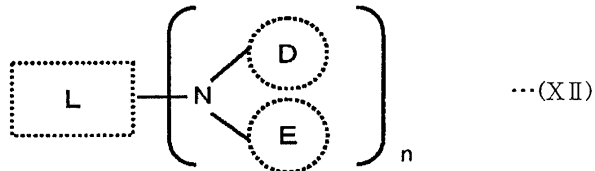
---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

청자색 레이저광에 의한 노광에 의해서 잔막물이 90% 이상이 되는 최소 노광량이  $40\text{mJ}/\text{cm}^2$  이하로서, 청자색 레이저광에 의한 노광량의 대수  $[\log E(\text{mJ}/\text{cm}^2)]$  에 대하여 노광부의 잔막물  $[t(\%)]$  을 플롯한 잔막물-노광량 곡선에 있어서의 잔막물이 15% 인 점과 80% 인 점을 연결하는 하기 식 (1) 의 직선의  $\gamma$  값이  $4.0 \times 10^2$  이상이며, 증감제로서 330~450nm 의 파장역에 흡수 극대를 갖는 하기 일반식 (XII) 로 나타나는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 네가티브형 청자색 레이저 감광성 조성물.

$$t = \gamma \log E + \delta \quad (1)$$



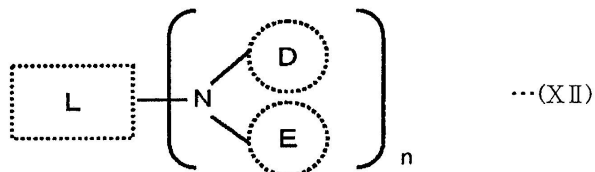
(일반식 (XII) 에 있어서, 환 D 및 E 는 각각 독립적으로 방향족 탄화수소환 또는 방향족 복소환을 기본 골격으로 하는 것이고, 환 D 와 환 E 는 서로 결합하여 N 을 함유하는 결합환을 형성하고 있어도 된다. 일반식 (XII) 에 있어서, 연결기 L 은, 방향족 탄화수소환 및/또는 방향족 복소환을 함유하는 연결기를 나타내고, 연결기 L 과 N 은 그 방향족 탄화수소환 또는 방향족 복소환에 의해 결합되어 있고, n 은 2이상의 정수를 나타낸다.

또, 환 D 및 E 및 연결기 L 은 치환기를 가질 수도 있고, 이들 치환기끼리가 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있다.)

### 청구항 2

청자색 레이저광에 의한 노광에 의해서 잔막물이 90% 이상이 되는 최소 노광량이  $40\text{mJ}/\text{cm}^2$  이하로서, 청자색 레이저광에 의한 노광량의 대수  $[\log E(\text{mJ}/\text{cm}^2)]$  에 대하여 노광부의 잔막물  $[t(\%)]$  로부터 산출되는 용해막물  $[100 - t(\%)]$  을 현상 시간  $[T(\text{sec})]$  으로 나눈 현상 속도  $[s = \{100 - t\}/T(\%/ \text{sec})]$  를 플롯한 현상 속도-노광량 곡선에 있어서의 최대 현상 속도가 80% 인 점과 20% 인 점을 연결하는 하기 식 (2) 의 직선의  $\alpha$  값이 12 이상이며, 증감제로서 330~450nm 의 파장역에 흡수 극대를 갖는 하기 일반식 (XII) 로 나타나는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 네가티브형 청자색 레이저 감광성 조성물.

$$s = -\alpha \log E + \beta \quad (2)$$



(일반식 (XII) 에 있어서, 환 D 및 E 는 각각 독립적으로 방향족 탄화수소환 또는 방향족 복소환을 기본 골격으로 하는 것이고, 환 D 와 환 E 는 서로 결합하여 N 을 함유하는 결합환을 형성하고 있어도 된다. 일반식 (XII) 에 있어서, 연결기 L 은, 방향족 탄화수소환 및/또는 방향족 복소환을 함유하는 연결기를 나타내고, 연결기 L 과 N 은 그 방향족 탄화수소환 또는 방향족 복소환에 의해 결합되어 있고, n 은 2이상의 정수를 나타낸다.

또, 환 D 및 E 및 연결기 L 은 치환기를 가질 수도 있고, 이들 치환기끼리가 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있다.)

### 청구항 3

삭제

### 청구항 4

삭제

## 청구항 5

삭제

## 청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 환 D 와 환 E 가, 각각 독립적으로, 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환, 페난트렌환, 아줄렌환, 플루오렌환, 아세나프틸렌환, 및 인덴환 중에서 선택되는 방향족 탄화수소환, 또는 푸란환, 티오펜환, 피롤환, 옥사졸환, 이속사졸환, 티아졸환, 이소티아졸환, 이미다졸환, 피라졸환, 푸라잔환, 트리아졸환, 피란환, 티아디아졸환, 옥사디아졸환, 피리딘환, 피리다진환, 피리미딘환, 및 피라진환 중에서 선택되는 방향족 복소환을 기본 골격으로 하고, 연결기 L 이, 상기 방향족 탄화수소환 및 방향족 복소환에서 선택되는 환의 1개 또는 2개 이상을 함유하고, 그 환을 2개 이상 함유하는 경우, 이들 환은 직접 연결되어 있거나, 또는 2가 이상의 연결기를 통하여 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 네가티브형 청자색 레이저 감광성 조성물.

## 청구항 7

제 6 항에 있어서, 환 D 및 환 E 및 연결기 L 이 가질 수 있는 치환기가, 할로겐원자; 수산기; 니트로기; 시아노기; 카르복실기; 치환될 수도 있는, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아르알킬기, 알케닐옥시기, 알케닐티오기, 아실기, 아실옥시기, 아미노기, 아실아미노기, 카바메이트기, 카르바모일기, 카르복실산에스테르기, 술포카모일기, 술포산에스테르기,  $-C=N$  으로 나타내는 기,  $-C=N-N$  으로 나타내는 기, 포화 또는 불포화의 복소환기에서 선택되는 것을 특징으로 하는 네가티브형 청자색 레이저 감광성 조성물.

## 청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 감광성 조성물이, 에틸렌성 불포화 화합물 및 광중합 개시제를 기본 조성으로 하는 네가티브형인 네가티브형 청자색 레이저 감광성 조성물.

## 청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 중합 금지제의 함유량이, 5~60ppm 인 네가티브형 청자색 레이저 감광성 조성물.

## 청구항 10

제 9 항에 있어서, 중합 금지제가 하이드로퀴논 유도체류인 네가티브형 청자색 레이저 감광성 조성물.

## 청구항 11

제 8 항에 있어서, 광중합 개시제로서, 헥사아릴비이미다졸계 화합물을 함유하는 네가티브형 청자색 레이저 감광성 조성물.

## 청구항 12

제 8 항에 있어서, 추가로, 알칼리 가용성 수지를 함유하는 네가티브형 청자색 레이저 감광성 조성물.

## 청구항 13

제 12 항에 있어서, 알칼리 가용성 수지가, 스티렌계 단량체, (메트)아크릴산에스테르 단량체, 및 (메트)아크릴산의 각 단량체에 유래하는 구성 반복 단위를 함유하는 공중합체를 함유하는 네가티브형 청자색 레이저 감광성 조성물.

## 청구항 14

임시 지지 필름 상에, 제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 네가티브형 청자색 레이저 감광성 조성물의 층이 형성되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 네가티브형 청자색 레이저 감광성 화상 형성 재료 (A).

## 청구항 15

피가공 기판 상에, 제 14 항에 기재된 네가티브형 청자색 레이저 감광성 화상 형성 재료 (A) 가 그 네가티브형

청자색 레이저 감광성 조성물층 측에서 적층되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 네가티브형 청자색 레이저 감광성 화상 형성재 (B).

#### 청구항 16

제 15 항에 있어서, 피가공 기관 상에 적층된 네가티브형 청자색 레이저 감광성 화상 형성 재료 (A) 에 있어서의 네가티브형 청자색 레이저 감광성 조성물층의 두께가  $10\mu\text{m}$  이상인 네가티브형 청자색 레이저 감광성 화상 형성재 (B).

#### 청구항 17

제 15 항에 기재된 네가티브형 청자색 레이저 감광성 화상 형성재 (B) 의 네가티브형 청자색 레이저 감광성 조성물층을, 파장  $390\sim 430\text{nm}$  의 레이저광에 의해 주사 노광하고, 현상 처리하여 화상을 나타나게 하는 것을 특징으로 하는 화상 형성 방법.

### 명세서

#### 기술분야

[0001] 본 발명은, 프린트 배선판, 액정 표시 소자, 플라즈마 디스플레이, 대규모 집적 회로, 박형 트랜지스터, 반도체 패키지, 컬러 필터, 유기 일렉트로루미네선스 등에 있어서 도체 회로나 전극 가공 기관 등을 형성하기 위한 에칭 레지스트나 도금 레지스트 등에 사용되는 네가티브형 청자색 레이저 감광성 조성물로서, 특히,  $390\sim 430\text{nm}$  파장역의 청자색 레이저광에 의한 직접 묘화에 바람직하게 사용되는 네가티브형 청자색 레이저 감광성 조성물, 및 그것을 사용한 화상 형성 재료, 화상 형성재, 그리고 화상 형성 방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

[0002] 종래부터, 프린트 배선판, 액정 표시 소자, 플라즈마 디스플레이, 대규모 집적 회로, 박형 트랜지스터, 반도체 패키지, 컬러 필터, 유기 일렉트로루미네선스 등에 있어서 도체 회로나 전극 가공 기관 등을 형성하기 위해 사용되는 감광성 조성물로는 다음의 2 가지 타입이 있다. 즉, 네가티브형 감광성 조성물로는, 대표적으로는, 에틸렌성 불포화 화합물, 광중합 개시제, 및 카르복실기 함유 수지 등의 알칼리 가용성 수지로 이루어지고, 광조사에 의해 에틸렌성 불포화 화합물이 중합, 경화되어 알칼리 현상액에 불용성이 되는 조성물, 폴리비닐페놀 수지 등의 페놀성 수산기 함유 수지와 그 수지의 가교제, 또는, 에폭시기 함유 레졸 수지 등의 산 가교성기 함유 수지와, 할로메틸화 s-트리아진 유도체 등의 광산발생제로 이루어지고, 광조사에 의해 광산발생제가 발생하는 산에 의해 가교되어 알칼리 현상액에 불용성이 되는 조성물, 등이 알려져 있다. 또한, 포지티브형 감광성 조성물로는, 대표적으로는, 알콕시기 등의 산분해성기 함유 폴리비닐페놀 수지 등의 산분해성기 함유 수지와, 할로메틸화 s-트리아진 유도체 등의 광산발생제로 이루어지고, 광조사에 의해 광산발생제가 발생하는 산에 의해 분해되어 알칼리 현상액에 가용성이 되는 조성물 등이 알려지고 있다.

[0003] 그리고, 도체 회로나 전극 가공 기관 등의 형성에는, (1) 이들 감광성 조성물로 이루어지는 층을 임시 지지 필름 상에 형성하고, 그 감광성 조성물층 표면을 피복 필름으로 덮은 드라이 필름 레지스트재를, 그 피복 필름을 박리하여 피가공 기관 상에 적층한 화상 형성재의 감광성 조성물층, 또는, 피가공 기관 상에 직접 감광성 조성물층을 형성하고 필요에 따라 그 위에 보호층을 형성한 화상 형성재의 감광성 조성물층을, 회로나 전극 패턴이 그려진 마스크 필름을 통해서 화상 노광한다; (2) 이어서, 마스크 필름을 박리한다; (3) 추가로 임시 지지 필름, 또는 보호층이 형성되어 있는 경우에는 그 보호층, 등을 박리한다; (4) 네가티브형에 있어서는 비화상부로서의 비노광부를, 포지티브형에 있어서는 비화상부로서의 노광부를 알칼리 현상액에 의해 용해 제거함으로써 회로 패턴에 대응한 레지스트 화상을 형성한다; (5) 이 레지스트 화상을 레지스트로서 피가공 기관을 에칭 가공 또는 도금 가공 등을 한 후에 레지스트 화상을 제거함으로써, 피가공 기관에 마스크 필름에 그려진 회로나 전극 패턴을 형성하는 리소그래피법이 널리 사용되고 있다.

[0004] 또한, 최근에 노광 광원으로 레이저광을 사용함으로써, 마스크 필름을 사용하지 않고서 컴퓨터 등의 디지털 정보로부터 직접 화상을 형성하는 레이저 직접 묘화법이, 생산성 뿐만 아니라 해상성이나 위치정밀도 등의 향상도 꾀할 수 있는 점에서 주목받기에 이르러, 이에 따라서 리소그래피법에 있어서도 레이저광의 이용이 왕성하게 연구되고 있다. 그 레이저광으로는, 자외로부터 적외 영역까지의 여러 가지 광원이 알려져 있지만, 화상 노광에 이용할 수 있는 레이저광으로는, 출력, 안정성, 감광능력, 및 비용 등의 점에서 아르곤 이온 레이저, 헬륨 네온 레이저, YAG 레이저, 및 반도체 레이저 등의 가시로부터 적외 영역의 빛을 발하는 것이 주력으로 되어 있

다. 예를 들어, 파장 488nm 의 아르곤 이온 레이저, 파장 532nm 의 FD-YAG 레이저를 사용한 리소그래피법은 이미 실용화에 도달되어 있으며, 또한, 프린트 배선 기판 용도로 365nm 의 UV 레이저에 대응하는 재료도 시판되고 있다.

[0005] 그러나 종래의 감광성 조성물은, 레이저광에 의한 직접 묘화법에 있어서는 아직 감도가 반드시 충분하다고는 할 수 없으며, 또한, 가시 레이저광에 있어서는, 감광성 조성물이 황색등 하에서의 세이프라이트성이 떨어져, 적색 등 조명과 같은 암실 환경하에서의 작업이 필요하다는 제약이 있다. 이에 대하여, 최근의 레이저 기술의 현저한 진보에 의해, 황색등 조명과 같은 명실 환경하에서의 작업이 가능한, 청자색 영역에서 안정적으로 발진할 수 있는 반도체 레이저를 이용할 수 있게 되었다. 그러나, 그 출력이 다른 가시영역 등에 비하여 낮다는 점도 있어, 감광성 조성물의 감도면에서 개량의 여지가 남을 뿐만 아니라, 특히 감광성 조성물층의 막두께가 두꺼운 상태로 사용되는 레지스트재에 있어서는 얻어지는 화상의 고해상성, 직사각형성 등에 대응하지는 못하고, 직접 묘화법에 있어서는 물론 리소그래피법에 있어서는 실용화 가능한 레벨에는 이르지 못하고 있는 것이 현실이다.

[0006] 한편, 감광성 조성물로서, 예를 들어, 청자색 영역에서의 감도 등의 향상을 기도하여, 방향환에 적어도 1개의 비닐기를 갖고, 그 o- 위치 및 p- 위치의 적어도 1개가 황원자로 치환되어 있는 화합물을 증감제로 하고, 중합 개시제로서의 티타노센계 화합물을 조합시킨 평판 인쇄판용 광중합성 조성물 (예를 들어, 일본 공개특허공보 2002-169282호 참조.) 등도 제안되어 있다. 그러나, 이들 감광성 조성물도, 레지스트재로는, 특히 드라이 필름 레지스트재를 거쳐 피가공 기판 상에 형성된 감광성 조성물층에 있어서는 막두께가 10 $\mu$ m 이상으로 두껍다. 또, 프린트 배선판 등의 제조 공정인 도금 공정에 있어서는, 최근의 배선 선폭의 미소화에 따라서 도금 두께를 두껍게 하는 것이 요구되는 경우도 있어, 청자색 영역에서의 감도는 여전히 개량의 여지가 남는 것이다. 한편, 고감도로 하면 황색등 하에서의 세이프라이트성이 저하된다는 문제가 있었다.

[0007] 또한, 전술한 UV 레이저에 대응하는 재료를 청자색 레이저광에 적용하는 것도 시도하였지만, 고감도 타입의 것에서는 얻어지는 화상의 해상성 및 직사각형성이 떨어지고, 고해상도 타입의 것에서는 감도가 떨어진다는 결과였다.

## 발명의 상세한 설명

[0008] 발명의 개시

[0009] 본 발명은, 전술한 종래 기술을 감안하여 이루어진 것으로, 청자색 영역의 레이저광에 대하여 고감도이고, 또한, 황색등 하에서의 세이프라이트성이 우수한 것과 함께, 얻어지는 화상의 해상성 및 직사각형성이 우수하고, 특히, 드라이 필름 레지스트재의 감광층으로서 유용하며, 또한, 청자색 레이저광에 의한 직접 묘화에 바람직하게 사용되는 네가티브형 청자색 레이저 감광성 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 그리고, 그것을 사용한 화상 형성 재료, 화상 형성재, 및 화상 형성 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 청자색 레이저광에 의한 노광량과 잔막물, 또는, 동 노광량과 현상 속도가 특정한 관계를 갖는 감광성 조성물이, 상기 목적을 달성할 수 있음을 알아내어, 본 발명을 완성하였다.

[0011] 즉, 본 발명은, 청자색 레이저광에 의한 노광에 의해서 잔막물이 90% 이상이 되는 최소 노광량이 40mJ/cm<sup>2</sup> 이하로서, 청자색 레이저광에 의한 노광량의 대수 [logE(mJ/cm<sup>2</sup>)] 에 대하여 노광부의 잔막물 [t(%)] 을 플롯한 잔막물-노광량 곡선에 있어서의 잔막물이 15% 인 점과 80% 인 점을 연결하는 하기 식 (1) 의 직선의  $\gamma$  값이 4.0 $\times$  10<sup>2</sup> 이상인 네가티브형 청자색 레이저 감광성 조성물을 요지로 한다.

$$[0012] \quad t = \gamma \log E + \delta \quad (1)$$

[0013] 또 본 발명은, 청자색 레이저광에 의한 노광에 의해서 잔막물이 90% 이상이 되는 최소 노광량이 40mJ/cm<sup>2</sup> 이하로서, 청자색 레이저광에 의한 노광량의 대수 [logE(mJ/cm<sup>2</sup>)] 에 대하여 노광부의 잔막물 [t(%)] 로부터 산출되는 용해막물 [100-t(%)] 을 현상 시간 [T(sec)] 으로 나눈 현상 속도 [s={100-t}/T(%/sec)] 를 플롯한 현상 속도-노광량 곡선에 있어서의 최대 현상 속도가 80% 인 점과 20% 인 점을 연결하는 하기 식 (2) 의 직선의  $\alpha$  값이 12 이상인 네가티브형 청자색 레이저 감광성 조성물을 요지로 한다.

$$[0014] \quad s = -\alpha \log E + \beta \quad (2)$$

[0015] 그리고, 이러한 감광성 조성물은, 에틸렌성 불포화 화합물 및 광중합 개시제를 기본 조성으로 하는 네가티브형

의 감광성 조성물 (이하, 광중합성 조성물로 부르는 경우가 있다)로서, 그 조성물 중의 중합 금지제가 특정한 소량인 것에 의해, 더욱 바람직하게는 특정한 흡수 파장역에 흡수 극대를 갖는 화합물을 증감제로서 사용함으로써 달성되는 것을 발견하였다. 즉, 본 발명의 바람직한 양태는, 상기 감광성 조성물이 에틸렌성 불포화 화합물 및 광중합 개시제를 기본 조성으로 하는 네가티브형이고, 그 감광성 조성물에 있어서의 중합 금지제의 함유량이 5~60ppm 인 것이다. 또한, 다른 바람직한 양태는, 상기 감광성 조성물이 증감제로서 330~450nm 의 파장역에 흡수 극대를 갖는 화합물을 함유하는 것이다.

[0016] 덧붙이자면, 광중합성 조성물에는, 광중합성 조성물에 있어서 필수 성분이 되는 에틸렌성 불포화 화합물에는 그 제조시의 중합 방지 또는 제품의 보존 안정성 부여 등을 위해 중합 금지제가 함유되어 있다. 또한, 광중합성 조성물층 형성성 부여 등을 위해 사용되는 고분자 결합제에도, 그 제조시에 필요에 따라서 중합 금지제가 첨가되어 있고, 나아가 광중합성 조성물로서의 열적인 중합, 또는 경시적인 중합 등을 방지할 목적으로, 에틸렌성 불포화 화합물이나 고분자 결합제에 첨가되어 있는 중합 금지제 외에, 이들의 양에 맞춰, 광중합성 조성물의 안정성 확보 등의 목적으로 조성물 조제시에 추가로 첨가되는 중합 금지제가, 합계량으로 통상 100ppm 이상 함유되어 있다. 따라서, 광중합성 조성물 중의 중합 금지제의 함유량을 비교적 소량으로 컨트롤하는 것은, 당업자의 상식과 반하는 것이다.

[0017] 또한, 본 발명은, 임시 지지 필름 상에, 상기 네가티브형 청자색 레이저 감광성 조성물의 층이 형성되어 이루어지는 네가티브형 청자색 레이저 감광성 화상 형성 재료, 및, 피가공 기판 상에, 그 네가티브형 청자색 레이저 감광성 화상 형성 재료가 그 네가티브형 청자색 레이저 감광성 조성물층층에서 적층되어 이루어지는 네가티브형 청자색 레이저 감광성 화상 형성재, 및, 그 네가티브형 청자색 레이저 감광성 화상 형성재의 네가티브형 청자색 레이저 감광성 조성물층을, 파장 390~430nm 의 레이저광에 의해 주사 노광하고, 현상 처리하여 화상을 나타나게 하는 화상 형성 방법을 요지로 한다.

#### [0018] 발명의 효과

[0019] 본 발명은, 청자색 영역의 레이저광에 대하여 고감도이고, 또한, 황색등 하에서의 세이프라이트성이 우수한 것과 함께, 얻어지는 화상의 해상성 및 직사각형성이 우수하다. 특히, 드라이 필름 레지스트재의 감광층으로서 유용하고, 또한 청자색 레이저광에 의한 직접 묘화에 바람직하게 사용되는 네가티브형 청자색 레이저 감광성 조성물, 및 그것을 사용한 화상 형성 재료, 화상 형성재, 그리고 화상 형성 방법을 제공할 수 있다.

### 실시예

[0210] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 그 요지를 벗어나지 않는 한, 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0211] 실시예 1~2, 비교예 1

[0212] 하기 증감제 (1)~(6), 에틸렌성 불포화 화합물 (1), 광중합 개시제 (1), 알칼리 가용성 수지 (1)~(2), 및 기타 성분 (1)~(3) 을 표 1 에 나타내는 처방으로, 메틸에틸케톤/이소프로판올 (중량비 8/2) 의 혼합 용제 100중량부에 첨가하고, 실온에서 교반하여 도포액을 조제하였다. 그 도포액을 임시 지지 필름으로서의 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 (두께 19 $\mu$ m) 상에 어플리케이터를 사용하여 건조막두께가 20 $\mu$ m 가 되는 양을 도포하여, 90℃ 의 오븐에서 건조시켰다. 형성된 네가티브형 감광성 조성물 (N<sub>1</sub>) 층 상에, 피복 필름으로서의 폴리에틸렌 필름 (두께 25 $\mu$ m) 을 적층하여, 네가티브형 청자색 레이저 감광성 화상 형성 재료 (A) 를 제작하였다.

#### [0213] <증감제>

[0214] (1) 하기 화합물 (흡수 극대 365nm/상기 식 (I) 에 포함되는 화합물)

[0215] (2) 하기 화합물 (흡수 극대 386nm/상기 식 (III) 에 포함되는 화합물)

[0216] (3) 하기 화합물 (흡수 극대 389nm/상기 식 (XI) 에 포함되는 화합물)

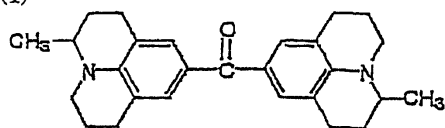
[0217] (4) 하기 화합물 (흡수 극대 378nm/상기 식 (XII) 에 포함되는 화합물)

[0218] (5) 하기 화합물 (흡수 극대 414nm/상기 식 (XII) 에 포함되는 화합물)

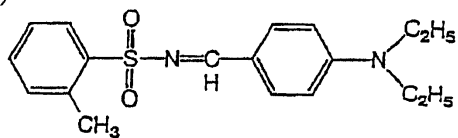


[0219] (6) 하기 화합물 (흡수 극대 365nm/상기 식 (XII) 에 포함되는 화합물)

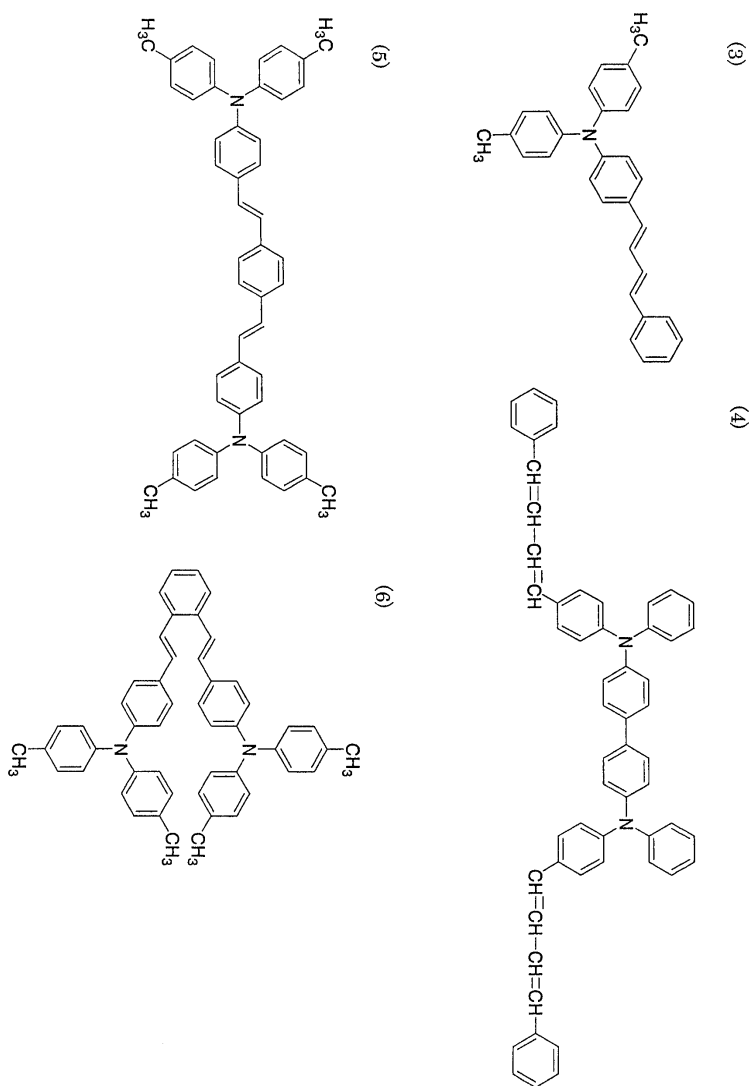
(1)



(2)



[0220]

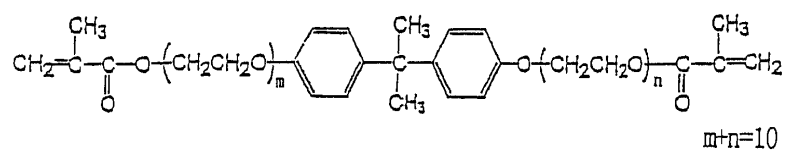


[0221]

[0222] <에틸렌성 불포화 화합물>

[0223] (1) 하기의 화합물 (중합 금지제로서의 p-메톡시페놀을 250ppm 함유, 신나카무라화학사 제조 「BPE-500」)

(1)



[0224]



- [0225] <광중합 개시제>
- [0226] (1) 2,2'-비스(o-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸 (융점 172℃, 파장 1.54Å 의 X선 회절 스펙트럼에 있어서 브래그각 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) 21.16° 에 최대 회절 피크를 갖는 것)
- [0227] <알칼리 가용성 수지>
- [0228] (1) 스티렌/메틸메타크릴레이트/n-부틸메타크릴레이트/2-에틸헥실아크릴레이트/2-히드록시에틸메타크릴레이트/메타크릴산 공중합체 (몰비 10/35/10/10/15/20, 산가 144KOH · mg/g, 중량평균 분자량 62,300, 중합 금지제 무첨가)
- [0229] (2) 상기와 같은 공중합체 (단, 중합 금지제로서 p-메톡시페놀을 500ppm 첨가)
- [0230] <기타>
- [0231] (1) 로이코크리스탈바이올렛
- [0232] (2) 크리스탈바이올렛
- [0233] (3) p-메톡시페놀 (추가 첨가분)
- [0234] 별도로, 두께 35 $\mu$ m 의 구리박을 부착한 폴리이미드 수지의 구리가 부착된 적층 기판 (두께 1.5mm, 크기 250mm×200mm) 의 구리박 표면을, 스미토모쓰리엠사 제조의 「스카치브라이트 SF」를 사용하여 버프를 연마하고, 물로 세척하여, 공기류에 의해 건조시켜서 면을 조정하였다. 이어서, 이것을 오븐에서 60℃ 로 예열한 후, 그 구리가 부착된 적층판의 구리박 상에, 상기에서 얻어진 네가티브형 청자색 레이저 감광성 화상 형성 재료 (A) 를 그 폴리에틸렌 필름을 박리하면서 그 박리면에서 핸드식 롤 라미네이터를 사용하여, 롤 온도 100℃, 롤 압 0.3MPa, 라미네이트 속도 1.5m/분으로 라미네이트함으로써, 구리가 부착된 적층 기판 상에 네가티브형 감광성 조성물 (N<sub>1</sub>) 층이 형성된 네가티브형 청자색 레이저 감광성 화상 형성재 (B) 를 제조하였다.
- [0235] 얻어진 각 네가티브형 청자색 레이저 감광성 화상 형성재 (B) 의 감광성 조성물층에 대해서, 중합 금지제의 함유량을 하기 방법에 따라서 가스 크로마토그래피에 의해 측정하고, 결과를 표 1 에 나타내었다.
- [0236] <중합 금지제 함유량의 측정>
- [0237] p-메톡시페놀의 아세톤 표준 용액 (0, 1, 3, 10, 20, 50 각 ppm) 에 관해서, 이하의 조건에서의 가스 크로마토그래피에 의한 측정치로부터 검량선을 제조하였다. 한편, 레지스트 화상 형성재 (B) 의 광중합성 조성물층을 아세톤에 용해하여 조정한 10중량% 용액에 대해, 이하의 조건에서의 가스 크로마토그래피에 의한 측정치로부터 정량하였다.
- [0238] <조건>
- [0239] 칼럼: HP-5 (0.32mm I.D.×30m d.f. 0.25 $\mu$ m)
- [0240] 캐리어: He 2.0ml/min
- [0241] 스플릿비: 1/10
- [0242] 주입구: 250℃
- [0243] 검출기: FID 320℃
- [0244] 오븐: 50℃-20℃/min-300℃ (10min)
- [0245] 주입량: 10중량% 아세톤 용액 2.0 $\mu$ l
- [0246] 별도로, 얻어진 각 네가티브형 청자색 레이저 감광성 화상 형성재 (B) 의 감광성 조성물층에 대해서, 이하에 나타내는 방법으로 브레이크 포인트, 및 잔막물이 90% 이상이 되는 최소 노광량을 측정하고, 결과를 표 1 에 나타내었다.
- [0247] <브레이크 포인트>
- [0248] 얻어진 화상 형성재의 감광성 조성물층을 미노광인 채로, 25℃ 의 0.7중량% 탄산나트륨 수용액을 현상액으로 하여 0.15MPa 가 되도록 분사하고, 조성물층이 완전히 용해되기까지의 시간으로서 측정하였다.

- [0249] <최소 노광량>
- [0250] 얻어진 화상 형성재 (B) 의 감광성 조성물층을, 중심 파장 405nm, 레이저 출력 5mW 의 레이저 광원 (니치아화학공업사 제조 「NLHV500C」) 을 사용하여, 상면 조도 2mW, 빔스폿 직경 20 $\mu$ m 으로, 빔주사 간격 및 주사 속도를 변경하면서 주사 노광하였다. 이어서, 25℃ 의 0.7중량% 탄산나트륨 수용액을 현상액으로 하여 0.15MPa 가 되도록 분사하여, 브레이크 포인트의 1.5배 시간으로 스프레이 현상함으로써 0.5mm $\times$ 0.5mm 의 전체 화상을 나타내게 하고, 각 주사 조건에 있어서 케엘에텐콜사 제조 「Alpha-Step 500」 을 사용하여 측정한 막두께로부터 산출한 잔막률이 90% 가 되는 노광량을 산출하였다.
- [0251] 또, 상기에서 얻어진 노광량과 잔막률로부터, 상기 식 (1) 에서의  $\gamma$  값, 및 상기 식 (2) 에 있어서의  $\alpha$  값을 산출하고, 결과를 표 1 에 나타내었다.
- [0252] < $\gamma$  값,  $\alpha$  값>
- [0253] 상기에서 얻어진 노광량과 잔막률로부터, 노광량의 대수 [ $\log E(\text{mJ}/\text{cm}^2)$ ] 에 대하여 잔막률 [ $t(\%)$ ] 을 플롯한 잔막률-노광량 곡선을 제조하여, 잔막률이 15% 인 점과 80% 인 점을 연결하는  $t = \gamma \log E + \delta$  의 식 (도 1 참조.) 으로부터  $\gamma$  값을 산출하였다. 또한, 상기에서 얻어진 잔막률로부터 산출되는 용해막률 [ $100 - t(\%)$ ] 을 현상 시간 [ $T(\text{sec})$ ] 으로 나눈 현상 속도 [ $s = \{100 - t\}/T(\%/ \text{sec})$ ] 를 플롯한 현상 속도-노광량 곡선을 제조하여, 최대 현상 속도가 80% 인 점과 20% 인 점을 연결하는  $s = -\alpha \log E + \beta$  의 식 (도 2 참조.) 으로부터  $\alpha$  값을 산출하고, 결과를 표 1 에 나타내었다.
- [0254] 또한, 별도로, 얻어진 화상 형성재 (B) 의 감광성 조성물층에 관해서 이하에 나타내는 방법으로 분광 감도의 극대 피크, 파장 410nm 에서의 화상 형성가능한 최소 노광량 [ $S_{410}(\text{mJ}/\text{cm}^2)$ ] 의 파장 450nm 에서의 화상 형성가능한 최소 노광량 [ $S_{450}(\text{mJ}/\text{cm}^2)$ ] 에 대한 비 [ $S_{410}/S_{450}$ ], 및, 황색등 하에서의 세이프라이트성을 평가하고, 결과를 표 1 에 나타내었다.
- [0255] <분광 감도의 극대 피크>
- [0256] 얻어진 화상 형성재 (B) 를 50mm $\times$ 60mm 크기로 잘라낸 샘플을, 회절 분광 조사장치 (나루미사 제조 「RM-23」) 를 사용하여, 크세논 램프 (우시오전기사 제조 「UI-501C」) 를 광원으로 하여 350~650nm 의 파장역에서 분광한 빛을 가로축 방향으로 노광 파장이 직선적으로 변화하도록, 세로축 방향으로 노광 강도가 대수적으로 변화하도록 설정하여 10초간 조사하여 노광하였다. 이어서, 25℃ 의 0.7중량% 탄산나트륨 수용액을 현상액으로 하여 0.15MPa 가 되도록 분사하여, 브레이크 포인트의 1.5배 시간으로 스프레이 현상함으로써, 각 노광 파장의 감도에 따른 화상이 얻어졌다. 그 화상 높이로부터 화상 형성가능한 노광 에너지를 산출하여, 가로축에 파장, 세로축에 그 노광 에너지의 역수를 플롯함으로써 얻어지는 분광 감도 곡선에 있어서의 극대 피크를 판독하였다.
- [0257] <[ $S_{410}/S_{450}$ ] >
- [0258] 상기와 동일한 방법으로 350~650nm 의 파장역에서 파장을 변화시켜 노광하고, 현상했을 때의, 파장 410nm 에서의 화상 형성가능한 최소 노광량 [ $S_{410}(\text{mJ}/\text{cm}^2)$ ] 과 파장 450nm 에서의 화상 형성가능한 최소 노광량 [ $S_{450}(\text{mJ}/\text{cm}^2)$ ] 을 각각 구하고, 그 비 [ $S_{410}/S_{450}$ ] 를 산출하여, 이하의 기준에 의해 평가하였다.
- [0259] A:  $S_{410}/S_{450}$  이 0.03이하.
- [0260] B:  $S_{410}/S_{450}$  이 0.03초과 0.05이하.
- [0261] C:  $S_{410}/S_{450}$  이 0.05초과 0.1이하.
- [0262] D:  $S_{410}/S_{450}$  이 0.1초과.
- [0263] <황색등 하에서의 세이프라이트성>
- [0264] 화상 형성재 (B) 를 황색등 조명 (약 470nm 이하의 파장의 빛을 차단한 조건) 하에, 1분간, 2분간, 5분간, 10분간, 20분간, 30분간 방치한 후, 상기와 동일한 방법으로 주사 노광 및 현상 처리를 하여, 상기에 비하여 화상에 변화가 생기기기까지의 방치 시간을 구하고, 이하의 기준에 의해 평가하였다.

- [0265] A: 20분 이상.
- [0266] B: 10분 이상 20분 미만.
- [0267] C: 1분 이상 10분 미만.
- [0268] D: 1분 미만.
- [0269] 또, 얻어진 화상 형성재 (B) 의 감광성 조성물층에 관해서, 이하에 나타내는 방법으로 해상성, 및 직사각형성을 평가하여, 결과를 표 1 에 나타내었다.
- [0270] <해상성>
- [0271] 얻어진 화상 형성재 (B) 의 감광성 조성물층을, 중심 파장 405nm, 레이저 출력 5mW 의 레이저 광원 (니치아화학공업사 제조 「NLHV500C」) 을 사용하여, 상면 조도 2mW, 빔스팟 직경 20 $\mu$ m 으로 빔주사 간격 및 주사 속도를 변경하면서 주사 노광하였다. 이어서, 25℃ 의 0.7중량% 탄산나트륨 수용액을 현상액으로 하여 0.15MPa 가 되도록 분사하여, 브레이크 포인트의 1.5배 시간으로 스프레이 현상함으로써, 폭 20 $\mu$ m, 길이 0.2cm 의 선이 20 $\mu$ m 간격으로 20개 정렬된 화상을 나타나게 하고, 그 때의 화상 선폭의 재현성을 이하의 기준에 의해 평가하였다.
- [0272] ○: 20 $\mu$ m 의 선폭이 재현되고 있다.
- [0273] ×: 선폭이 20 $\mu$ m 보다 두껍거나, 가늘어져 있거나 한다.
- [0274] <직사각형성>
- [0275] 해상성에 있어서와 동일한 방법으로, 폭 20 $\mu$ m, 길이 0.2cm 의 선이 20 $\mu$ m 간격으로 20개 정렬된 화상을 나타나게 하고, 그 때의 화상선의 예리함을 이하의 기준에 의해 평가하였다.
- [0276] ○: 각이 예리한 직사각형으로, 스커트 현상도 없다.
- [0277] ×: 각이 둥글려져 있거나, 사다리꼴이거나, 스커트 현상이 있다.
- [0278] 비교예 2~3
- [0279] 시판되는 A 사 제조의 드라이 필름 레지스트재 (고감도 타입), 및 B 사 제조의 드라이 필름 레지스트재 (고해상도 타입) 를 사용하여, 상기와 동일한 방법으로 레지스트 화상 형성재 (B) 를 제조하고, 동일하게 평가하여, 결과를 표 1 에 병기하였다.

표 1-A

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
감광성 조성물	증감제 (1) 중량부	0.25	0.25	0.20	0.25	0.20
	(2)					
	(3)					
	(4)		0.25	0.20	0.25	0.20
	(5)					
	(6)					
	에틸렌성 불포화화합물 (1) 중량부	40	40	30	30	30
	광중합 개시제 (1) 중량부	4	4	4	4	4
	알카리 가용성 수지 (1) 중량부	55	55	50	50	50
	(2)					
기타	(1) 중량부	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33
	(2)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	(3)	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001

조성물층	중합 금지제 함유량 (ppm)	20	20	20	20	20
	최소 노광량 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	6.7	6.7	3.4	4.2	4.8
	브레이크 포인트 (sec)	25	25	25	25	25
	식 (1) 의 $\gamma$ 값 ( $\times 10^2$ )	7.16	4.76	6.22	8.03	5.87
	식 (2) 의 $\alpha$ 값	19.1	13.0	17.1	21.7	14.4
	분광 감도의 극대 피크(nm)	390	398	400	405	410
	[S <sub>410</sub> /S <sub>450</sub> ]	A	A	A	A	A
	황색등 하에서의 세이프라이트성	A	A	A	A	A
화상	해상성	○	○	○	○	○
	직사각형성	○	○	○	○	○

표 1-B

[0281]

		실시에 6	비교예 1	비교예 2	비교예 3
조성물층	감광성				
	중합제 (1) 중량부 (2) (3) (4) (5) (6)		0.25	A 사 제조의 드라이 필름 레지스트재	B 사 제조의 드라이 필름 레지스트재
	에틸렌성 불포화화합물 (1) 중량부	30	40		
	광중합 개시제 (1) 중량부	4	4		
	알카리 가용성 수지 (1) 중량부 (2)	50	55		
	기타 (1) 중량부 (2) (3)	0.33 0.02 0.001	0.33 0.02 0.035		
	중합 금지제 함유량 (ppm)	20	120	110≤	70≤
	최소 노광량 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	8.2	8.0	6.7	50.0
조성물층	브레이크 포인트 (sec)	25	25	30	20
	식 (1) 의 $\gamma$ 값 ( $\times 10^2$ )	6.84	2.44	3.55	5.64
	식 (2) 의 $\alpha$ 값	18.0	7.8	7.7	18.6
	분광 감도의 극대 피크(nm)	390	390	360	355
	[S <sub>410</sub> /S <sub>450</sub> ]	A	A	A	A
	황색등 하에서의 세이프라이트성	A	A	A	A
화상	해상성	○	○	×	○
	직사각형성	○	×	×	○

### 산업상 이용 가능성

[0282]

본 발명의 네가티브형 청자색 레이저 감광성 조성물, 및 그것을 사용한 화상 형성 재료 (A), 화상 형성재 (B), 및 화상 형성 방법은, 프린트 배선판, 액정 표시 소자, 플라즈마 디스플레이, 대규모 집적 회로, 박형 트랜지스터, 반도체 패키지, 컬러 필터, 유기 일렉트로루미네선스 등에 있어서의 도체 회로나 전극 가공 기판 등의 형성을 위한 에칭 레지스트나 도금 레지스트 등에서 사용되고, 특히, 390~430nm 파장역의 청자색 레이저광에 의한 직접 묘화에 바람직하게 사용된다.

[0283]

또, 본 발명의 명세서의 개시로서, 본 출원의 우선권 주장의 기초가 되는 일본 특허출원 2003-332626호 (2003년 9월 25일에 출원) 및 일본 특허출원 2003-344636호 (2003년 10월 2일에 출원) 의 전체 명세서의 내용을 여기에 인용하여 포함하는 것이다.

### 도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1 은, 본 발명의 실시예 1~2, 및 비교예 1~3 의 청자색 레이저 감광성 조성물의 잔막물-노광량 곡선이다.
- [0021] 도 2 는, 본 발명의 실시예 1~2, 및 비교예 1~3 의 청자색 레이저 감광성 조성물의 현상 속도-노광량 곡선이다.
- [0022] 발명을 실시하기 위한 최선의 형태
- [0023] <최소 노광량>
- [0024] 본 발명의 네가티브형 청자색 레이저 감광성 조성물 (이하, 본 발명의 네가티브형 청자색 레이저 감광성 조성물을, 간단히 청자색 레이저 감광성 조성물로 부르는 경우가 있다) 은, 청자색 레이저광에 의한 노광에 의해서 잔막물이 90% 이상이 되는 최소 노광량이  $40\text{mJ}/\text{cm}^2$  이하인 것으로, 최소 노광량이  $20\text{mJ}/\text{cm}^2$  이하인 것이 바람직하고,  $10\text{mJ}/\text{cm}^2$  이하인 것이 특히 바람직하다. 또, 여기서, 잔막물이 90% 이상이 되는 최소 노광량은, 지지체상에 형성한 크기  $0.5\text{cm} \times 0.5\text{cm}$ , 막두께  $5 \sim 100\mu\text{m}$  의 감광성 조성물층을,  $400 \sim 410\text{nm}$  파장역의 청자색 레이저광에 의해 노광량을 변경하면서 전체로 노광한 후, 0.7중량% 탄산나트륨 수용액을 현상액으로 하여  $25^\circ\text{C}$  에서  $0.15\text{MPa}$  로 분사하고, 미노광의 감광성 조성물층이 동 조건의 현상에 의해 완전히 용해되기까지의 시간 (브레이크 포인트) 의 1.5배 시간으로 현상했을 때에 잔막물이 90% 이상이 되는 최소 노광량으로서 구한 것이다. 또, 최소 노광량의 하한은 특별히 한정되지 않고 작을수록 바람직하며, 통상  $1\text{mJ}/\text{cm}^2$  이상이다.
- [0025] <잔막물-노광량 곡선과  $\gamma$  값>
- [0026] 또한, 본 발명의 청자색 레이저 감광성 조성물은, 잔막물이 90% 이상이 되는 최소 노광량이  $40\text{mJ}/\text{cm}^2$  이하인 것과 함께, 청자색 레이저광에 의한 노광량의 대수 [ $\log E(\text{mJ}/\text{cm}^2)$ ] 에 대하여 노광부의 잔막물 [ $t(\%)$ ] 을 플롯한 잔막물-노광량 곡선에 있어서의 잔막물이 15% 인 점과 80% 인 점을 연결하는 하기 식 (1) 의 직선의  $\gamma$  값이  $4.0 \times 10^2$  이상인 것을 필수로 한다.  $\gamma$  값이  $4.5 \times 10^2$  이상인 것이 바람직하고,  $5.0 \times 10^2$  이상인 것이 특히 바람직하고,  $5.5 \times 10^2$  이상인 것이 가장 바람직하다. 또, 하기 식 (1) 의 직선에 있어서,  $\log E=0$  일 때의  $t$  로서의  $\delta$  값은, 본 발명에 있어서는 특별히 의미있는 값은 아니다.
- [0027] 
$$t = \gamma \log E + \delta \quad (1)$$
- [0028]  $\gamma$  값이 상기 범위 미만이면, 얻어지는 화상의 해상성, 직사각형성이 떨어지게 된다. 또한,  $\gamma$  값이 크면 클수록, 얻어지는 화상의 해상성, 직사각형성이 우수해지지만, 상한은 통상  $1.0 \times 10^4$  정도이다. 또, 여기서, 청자색 레이저광에 의한 노광량의 대수 [ $\log E(\text{mJ}/\text{cm}^2)$ ] 에 대하여 노광부의 잔막물 [ $t(\%)$ ] 을 플롯한 잔막물-노광량 곡선은, 이상적으로는, 불충분한 노광량 영역에서는 잔막물이 0% 에 가까운 거의 일정치를 나타내고, 잔막물이 90% 이상이 되는 최소 노광량 이상의 영역에서는 잔막물이 90% 이상의 거의 일정치를 나타내며, 그 중간의 노광량 영역에서는 90% 이상의 잔막물에 의해 화상을 형성하기 에는 불충분하지만 어느 정도의 잔막물을 남기는 한계 노광량 이상의 영역으로서, 오른쪽으로 올라가는 직선적인 기울기를 나타낸다. 그리고, 본 발명에 있어서는, 잔막물-노광량 곡선에 있어서 중간의 노광량 영역의 이 직선적인 기울기를, 잔막물이 15% 인 점과 80% 인 점을 연결하는 상기 식 (1) 의 직선의 구배  $\gamma$  로서 파악하여, 특정한 값 이상으로 규정하는 것이다. 즉, 노광부에 인접하는 부분에는 적지 않게 누설광이 조사되고, 이 누설광은 당연히 최소 노광량 이하이지만 한계 노광량 이상이기 때문에, 원래 노광되어서는 안 되는 부분에 막이 형성되게 되어 직사각형성을 악화시키는 데에 대하여, 노광부에 인접하는 부분에 한계 노광량 이상의 누설광이 조사되는 중간의 노광량 영역을 작게 하여, 노광부에 인접하는 부분에서의 누설광에 의한 막의 형성을 억제하고 있는 것이다.
- [0029] <현상 속도-노광량 곡선과  $\alpha$  값>
- [0030] 또한, 본 발명의 청자색 레이저 감광성 조성물은, 잔막물이 90% 이상이 되는 최소 노광량이  $40\text{mJ}/\text{cm}^2$  이하인 것과 함께, 청자색 레이저광에 의한 노광량의 대수 [ $\log E(\text{mJ}/\text{cm}^2)$ ] 에 대하여, 노광부의 잔막물 [ $t(\%)$ ] 로부터 산출되는 용해막물 [ $100 - t(\%)$ ] 을 현상 시간 [ $T(\text{sec})$ ] 으로 나눈 현상 속도 [ $s = \{100 - t\}/T(\%/ \text{sec})$ ] 를 플롯한 현상 속도-노광량 곡선에 있어서의 최대 현상 속도가 80% 인 점과 20% 인 점을 연결하는 하기 식 (2) 의 직선의  $\alpha$  값이 12 이상인 것을 필수로 하고,  $\alpha$  값이 13 이상인 것이 바람직하고, 14 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또, 하기 식 (2) 의 직선에 있어서,  $\log E=0$  일 때의  $s$  로서의  $\beta$  값은, 본 발명에 있어서 특별히 의미있는 값은 아니다.
- [0031] 
$$s = -\alpha \log E + \beta \quad (2)$$



[0032]  $\alpha$  값이 상기 범위 미만이면, 얻어지는 화상의 해상성, 직사각형성이 떨어지게 된다. 또한,  $\alpha$  값이 크면 클수록, 얻어지는 화상의 해상성, 직사각형성이 우수해지지만, 상한은 통상 100 정도이다. 또, 여기서, 청자색 레이저광에 의한 노광량의 대수  $[\log E(\text{mJ}/\text{cm}^2)]$ 에 대하여, 노광부의 잔막물  $[t(\%)]$ 로부터 산출되는 용해막물  $[100-t(\%)]$ 을 현상 시간  $[T(\text{sec})]$ 으로 나눈 현상 속도  $[s=\{100-t\}/T(\%/ \text{sec})]$ 를 플롯한 현상 속도-노광량 곡선도, 이상적으로는, 불충분한 노광량 영역에서는 용해막물이 100%에 가깝고 현상 속도가 높은 레벨에서 거의 일정치를 나타내고, 용해막물이 10% 이하가 되는 노광량 이상의 영역에서는 현상 속도가 낮은 레벨에서 거의 일정치를 나타내며, 그 중간의 노광량 영역에서는, 용해막물이 10% 이하가 되기 위해서는 불충분하지만 어느 정도의 용해막물을 나타내는 한계 노광량 이상의 영역으로서, 오른쪽으로 내려가는 직선적인 기울기를 나타낸다. 그리고, 본 발명에 있어서는, 현상 속도-노광량 곡선에 있어서 중간의 노광량 영역의 이 직선적인 기울기를, 최대 현상 속도 (하기 현상을 실시했을 때에 용해막물  $[100-t(\%)]=0$ 이 될 때의 현상 속도)가 80% 인 점과 20% 인 점을 연결하는 상기 식 (2)의 직선의 구배  $\alpha$ 로서 파악하여, 특정한 값 이상으로 규정하는 것이다. 여기서, 최대 현상 속도란, 하기 조건으로 현상했을 때에 용해막물  $[100-t(\%)]=100\%$ 가 될 때의 현상 속도로 한다.

[0033] 또, 여기서, 상기 잔막물-노광량 곡선, 및 상기 현상 속도-노광량 곡선은, 다음과 같은 방법으로 작성한 것이다. (1) 크기  $0.5\text{cm} \times 0.5\text{cm}$ , 막두께  $5 \sim 100\mu\text{m}$ 의 감광성 조성물층을,  $400 \sim 410\text{nm}$  파장역의 청자색 레이저광에 의해 노광량을 변경하여 전체로 노광한다; (2) 그 후, 0.7중량% 탄산나트륨 수용액을 현상액으로 하여  $25^\circ\text{C}$ 에서  $0.15\text{MPa}$ 로 분사하고, 미노광의 감광성 조성물층이 동 조건의 현상에 의해 완전히 용해되기까지의 시간 (브레이크 포인트)의 1.5배 시간으로 현상했을 때의 잔막물을 측정한다; (3-1) 상기 잔막물-노광량 곡선에 있어서는, 노광량의 대수  $[\log E(\text{mJ}/\text{cm}^2)]$ 에 대하여 노광부의 잔막물  $[t(\%)]$ 을 플롯한다; 또는 (3-2) 상기 현상 속도-노광량 곡선에 있어서는, 노광량의 대수  $[\log E(\text{mJ}/\text{cm}^2)]$ 에 대하여, 노광부의 잔막물  $[t(\%)]$ 로부터 산출되는 용해막물  $[100-t(\%)]$ 을 현상 시간  $[T(\text{sec})]$ 으로 나눈 현상 속도  $[s=\{100-t\}/T(\%/ \text{sec})]$ 를 플롯한다.

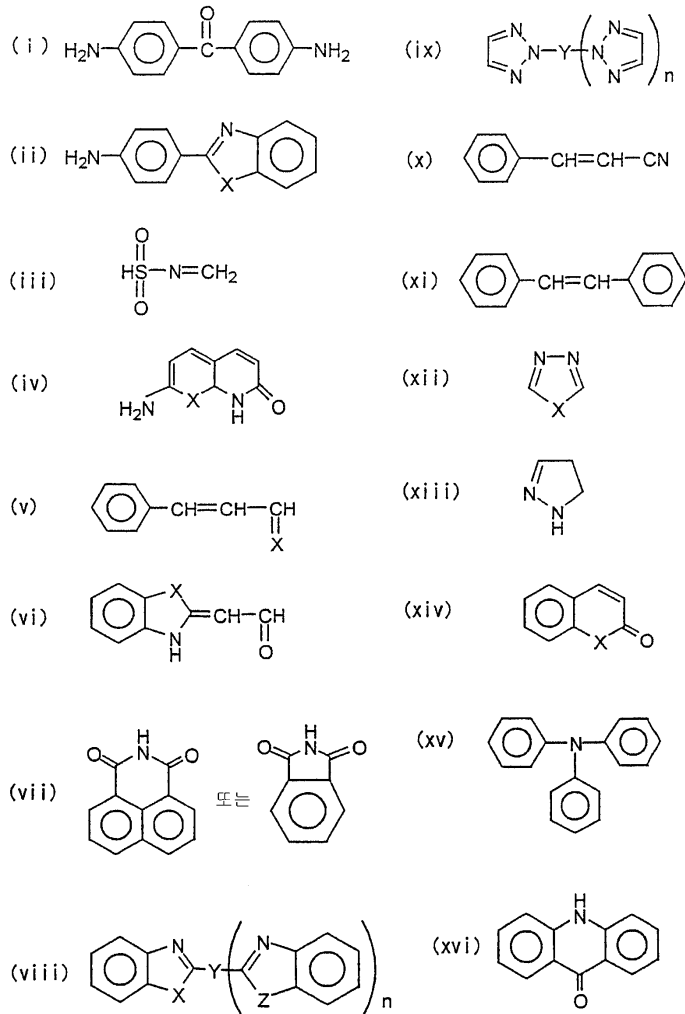
[0034] <증감제>

[0035] 본 발명의 청자색 레이저 감광성 조성물은, 상기 잔막물-노광량 특성, 또는, 상기 현상 속도-노광량 특성, 및 상기 최소 노광량을 효과적으로 발현하기 위해, 감광성 조성물이 활성 광선의 조사를 받았을 때에 그 광여기에 에너지를 후술하는 광중합 개시제, 광산발생제 등의 활성 화합물에 전달하여, 그 활성 화합물을 분해하고, 라디칼, 산 등의 활성종을 발생시키는 증감 기능을 갖는 증감제로서,  $330 \sim 450\text{nm}$  파장역에 흡수 극대를 갖는 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.

[0036] 그 증감제로는, 예를 들어, (i) 일본 공개특허공보 2000-10277호, 일본 특허출원 2002-362326호 명세서 등에 기재된 하기 식을 기본 골격으로 하는 디아미노벤조페논계 화합물, (ii) 일본 공개특허공보 2004-198446호 등에 기재된 하기 식을 기본 골격으로 하는 아미노페닐-벤조이미다졸/벤조옥사졸/벤조티아졸계 화합물, (iii) 일본 특허출원 2004-424180호 명세서 등에 기재된 하기 식을 기본 골격으로 하는 술폰일이미노계 화합물, (iv) 일본 특허출원 2003-392404호 명세서 등에 기재된 하기 식을 기본 골격으로 하는 아미노카르보스티릴계 화합물, (v) 일본 공개특허공보 2002-169282호, 일본 공개특허공보 2004-191938호 등에 기재된 하기 식을 기본 골격으로 하는 멜로시아닌계 화합물, (vi) 일본 공개특허공보 2002-268239호 등에 기재된 하기 식을 기본 골격으로 하는 티아졸리덴계 화합물, (vii) 일본 특허출원 2003-291606호 명세서 등에 기재된 하기 식을 기본 골격으로 하는 이미드계 화합물, (viii) 하기 식을 기본 골격으로 하는 벤조이미다졸/벤조옥사졸/벤조티아졸계 화합물, (ix) 하기 식을 기본 골격으로 하는 트리아졸계 화합물, (x) 하기 식을 기본 골격으로 하는 시아노스티릴계 화합물, (xi) 하기 식을 기본 골격으로 하는 스티벤계 화합물, (xii) 하기 식을 기본 골격으로 하는 옥사디아졸/티아디아졸계 화합물, (xiii) 하기 식을 기본 골격으로 하는 피라졸린계 화합물, (xiv) 하기 식을 기본 골격으로 하는 쿠마린계 화합물, (xv) 일본 특허출원 2004-218915호 명세서 등에 기재된 하기 식을 기본 골격으로 하는 트리페닐아민계 화합물, (xvi) 하기 식을 기본 골격으로 하는 아크리돈계 화합물 등을 들 수 있다.

[0037] 또, 하기 식에 있어서, X 및 Z는 각각 독립적으로, 질소원자, 산소원자, 황원자, 또는 C-R을 나타내고, Y는 임의의 연결기를 나타내고, n은 0 이상의 정수이다. 또한, 기본 골격을 나타내는 하기 식의 화합물은 각각, 예를 들어 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아르알킬기, 알케닐옥시기, 알케닐티오기, 아실기, 아실옥시기, 아미노기, 아실아미노기, 카르복실기, 카르복실산에스테르기, 카바메이트기, 카르바모일기, 술포모일기, 술폰산에스테르기, 포화 또는 불포화의 복소환기 등의 치환기를 가질 수도 있고, 이들 치환기는 추가로 치환기를 가질 수도 있으며, 또한, 복수의 치환

기끼리가 서로 결합하여 환형 구조를 형성할 수도 있다.



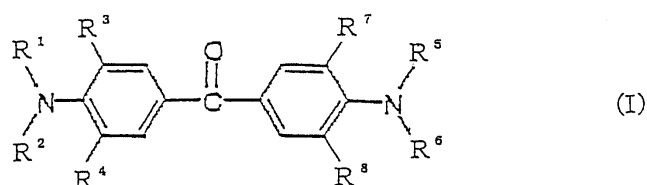
[0038]

[0039]

본 발명의 감광성 조성물에 있어서의 증감제로는, 이들 중에서도, 그 구조 중에 디알킬아미노벤젠 구조를 갖는 디알킬아미노벤젠계 화합물 및 그 구조 중에 트리페닐 구조를 갖는 트리페닐아민계 화합물이 바람직하다. 특히, 전자로는, 디알킬아미노벤조페논계 화합물, 벤젠환 상의 아미노기에 대하여 p-위치의 탄소원자에 복소환기를 치환기로서 갖는 디알킬아미노벤젠계 화합물, 벤젠환 상의 아미노기에 대하여 p-위치의 탄소원자에 술포닐이미노기를 함유하는 치환기를 갖는 디알킬아미노벤젠계 화합물, 및 카르보스티릴 골격을 형성한 디알킬아미노벤젠계 화합물이 바람직하다.

[0040]

그 디알킬아미노벤조페논계 화합물로는, 하기 일반식 (I) 로 나타내는 것이 바람직하다.



[0041]

[0042]

[식 (I) 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>5</sup>, 및 R<sup>6</sup> 은 각각 독립적으로, 치환기를 가질 수도 있는 알킬기를 나타내고, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>7</sup>, 및 R<sup>8</sup> 은 각각 독립적으로, 치환기를 가질 수도 있는 알킬기, 또는 수소원자를 나타내고, R<sup>1</sup> 과 R<sup>2</sup>, R<sup>5</sup> 와 R<sup>6</sup>, R<sup>1</sup> 과 R<sup>3</sup>, R<sup>2</sup> 와 R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> 와 R<sup>7</sup>, 및 R<sup>6</sup> 과 R<sup>8</sup> 은 각각 독립적으로, 질소 함유 복소환을 형성하고 있어도 된다.]

[0043]

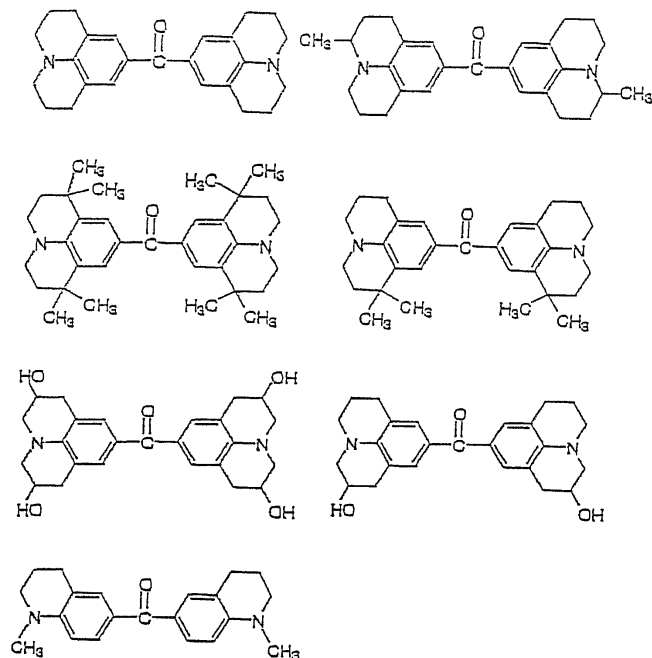
여기서, 식 (I) 중의 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>5</sup>, 및 R<sup>6</sup> 의 알킬기의 탄소수, 및 R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>7</sup>, 및 R<sup>8</sup> 이 알킬기일 때의 탄소수는 1~6인 것이 바람직하다. 또한, 질소 함유 복소환을 형성하는 경우, 5 또는 6 원환인 것이 바람직하고, R<sup>1</sup>



과  $R^3$ ,  $R^2$  와  $R^4$ ,  $R^5$  와  $R^7$ , 및  $R^6$  과  $R^8$  이 6 원환의 테트라히드로퀴놀린환을 형성하고 있는 것이 바람직하고,  $R^1$  과  $R^2$  와  $R^3$  과  $R^4$ , 또는/및,  $R^5$  와  $R^6$  과  $R^7$  과  $R^8$  이 줄롤리딘(Julolidine)환을 형성하고 있는 것이 특히 바람직하다. 또, 2 위에 알킬기를 치환기로서 갖는 테트라히드로퀴놀린환, 또는 그 테트라히드로퀴놀린환을 함유하는 줄롤리딘환이 특히 더욱 바람직하다.

[0044]

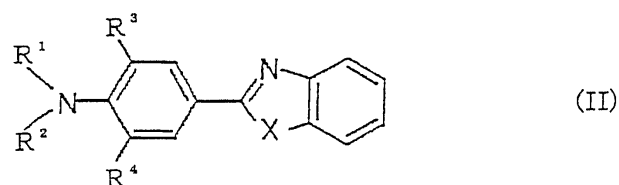
상기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물의 구체예로서는, 예를 들어, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 및, 하기 구조의 화합물을 들 수 있다.



[0045]

[0046]

또한, 벤젠환 상의 아미노기에 대하여 p-위치의 탄소원자에 복소환기를 치환기로서 갖는 디알킬아미노벤젠계 화합물에 있어서의 복소환기로서는, 질소원자, 산소원자, 또는 황원자를 함유하는 5 또는 6 원환의 것이 바람직하고, 축합 벤젠환을 갖는 5 원환이 특히 바람직하고, 하기 일반식 (II) 로 나타내는 것이 바람직하다.



[0047]

[0048]

[식 (II) 중,  $R^1$  및  $R^2$  는 각각 독립적으로, 치환기를 가질 수도 있는 알킬기를 나타내고,  $R^3$  및  $R^4$  는 각각 독립적으로, 치환기를 가질 수도 있는 알킬기, 또는 수소원자를 나타내고,  $R^1$  과  $R^2$ ,  $R^1$  과  $R^3$ , 및  $R^2$  와  $R^4$  는 각각 독립적으로, 질소 함유 복소환을 형성하고 있어도 되고, X 는, 산소원자, 황원자, 디알킬메틸렌기, 이미노기, 또는 알킬이미노기를 나타내고, 복소환에 축합되는 벤젠환은 치환기를 갖고 있어도 된다.]

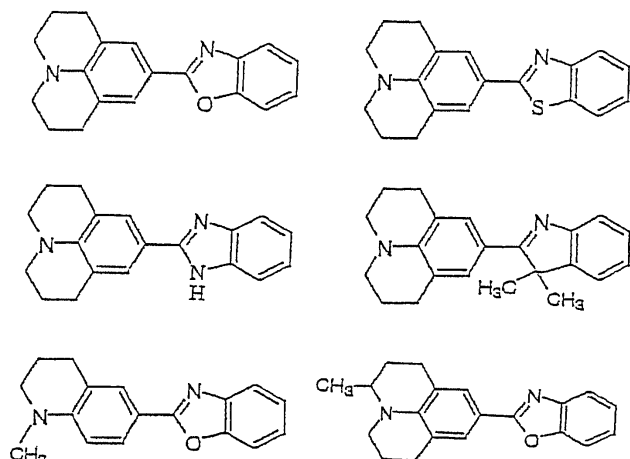
[0049]

여기서, 식 (II) 중의  $R^1$  및  $R^2$  의 알킬기의 탄소수, 및,  $R^3$  및  $R^4$  가 알킬기일 때의 탄소수는 1~6 인 것이 바람직하고, 또한, 질소 함유 복소환을 형성하는 경우, 5 또는 6 원환인 것이 바람직하고,  $R^1$  과  $R^3$ ,  $R^2$  와  $R^4$ ,  $R^5$  와  $R^7$ , 또는  $R^6$  과  $R^8$  이 6 원환의 테트라히드로퀴놀린환을 형성하고 있는 것이 바람직하고,  $R^1$  과  $R^2$  와  $R^3$  과  $R^4$ , 또는/및,  $R^5$  와  $R^6$  과  $R^7$  과  $R^8$  이 줄롤리딘환을 형성하고 있는 것이 특히 바람직하다. 또, 2 위에 알킬기를 치환기로서 갖는 테트라히드로퀴놀린환, 또는 그 테트라히드로퀴놀린환을 함유하는 줄롤리딘환이 특히 바람직하다. 또한, X 가 디알킬메틸렌기일 때의 알킬기의 탄소수는 1~6 인 것이 바람직하고, 알킬이미노기일 때의 알킬기의 탄소수는 1~6 인 것이 바람직하다.

[0050]

상기 일반식 (II) 로 나타내는 화합물의 구체예로는, 예를 들어, 2-(p-디메틸아미노페닐)벤조옥사졸, 2-(p-디에틸아미노페닐)벤조옥사졸, 2-(p-디메틸아미노페닐)벤조[4,5]벤조옥사졸, 2-(p-디메틸아미노페닐)벤조[6,7]벤

조옥사졸, 2-(p-디메틸아미노페닐)벤조티아졸, 2-(p-디에틸아미노페닐)벤조티아졸, 2-(p-디에틸아미노페닐)벤조이미다졸, 2-(p-디에틸아미노페닐)벤조이미다졸, 2-(p-디메틸아미노페닐)-3,3-디메틸-3H-인돌, 2-(p-디에틸아미노페닐)-3,3-디메틸-3H-인돌, 및, 하기 구조의 화합물을 들 수 있다.



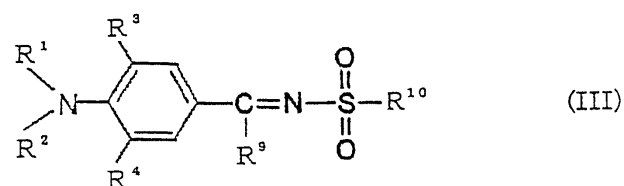
[0051]

[0052]

또한, 상기 일반식 (II) 로 나타내는 화합물 이외의, 벤젠환 상의 아미노기에 대하여 p-위치의 탄소원자에 복소환기를 치환기로서 갖는 디알킬아미노벤젠계 화합물로는, 예를 들어, 2-(p-디메틸아미노페닐)피리딘, 2-(p-디에틸아미노페닐)피리딘, 2-(p-디메틸아미노페닐)퀴놀린, 2-(p-디에틸아미노페닐)퀴놀린, 2-(p-디메틸아미노페닐)피리미딘, 2-(p-디에틸아미노페닐)피리미딘, 2,5-비스(p-디에틸아미노페닐)-1,3,4-옥사디아졸, 2,5-비스(p-디에틸아미노페닐)-1,3,4-티아디아졸 등을 들 수 있다.

[0053]

또한, 벤젠환 상의 아미노기에 대하여 p-위치의 탄소원자에 술폰일이미노기를 함유하는 치환기를 갖는 디알킬아미노벤젠계 화합물로는, 하기 일반식 (III) 으로 나타내는 것이 바람직하다.



[0054]

[0055]

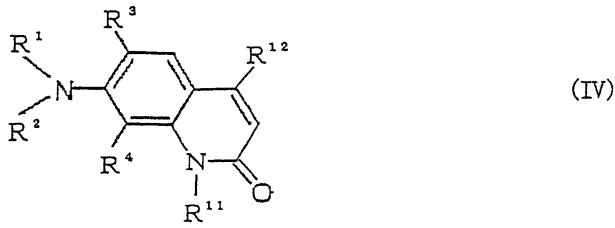
[식 (III) 중, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 는 각각 독립적으로, 치환기를 가질 수도 있는 알킬기를 나타내고, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 는 각각 독립적으로, 치환기를 가질 수도 있는 알킬기, 또는 수소원자를 나타내고, R<sup>1</sup> 과 R<sup>2</sup>, R<sup>1</sup> 과 R<sup>3</sup>, 및 R<sup>2</sup> 와 R<sup>4</sup> 는 각각 독립적으로, 질소 함유 복소환을 형성하고 있어도 되고, R<sup>9</sup> 는 1가기, 또는 수소원자를 나타내고, R<sup>10</sup> 은 1가기를 나타낸다.]

[0056]

여기서, 식 (III) 중의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 의 알킬기의 탄소수, 및, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 가 알킬기일 때의 탄소수는 1~6 인 것이 바람직하고, 또한, 질소 함유 복소환을 형성하는 경우, 5 또는 6 원환인 것이 바람직하고, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 는 수소원자인 것이 바람직하다. 또한, R<sup>9</sup> 및 R<sup>10</sup> 의 1가기로는, 예를 들어, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알콕시기, 알케닐옥시기, 아실기, 아실옥시기, 아릴기, 아릴옥시기, 아르알킬기, 아릴알케닐기, 히드록시기, 포르밀기, 카르복실기, 카르복실산에스테르기, 카르바모일기, 아미노기, 아실아미노기, 카바메이트기, 술폰아미드기, 술폰산기, 술폰산에스테르기, 술포모일기, 알킬티오기, 이미노기, 시아노기, 및 복소환기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, R<sup>9</sup> 로는 수소원자가, 또한 R<sup>10</sup> 으로는 아릴기가 바람직하다.

[0057]

또한, 카르보스티릴 골격을 형성한 디알킬아미노벤젠계 화합물로는, 하기 일반식 (IV) 로 나타내는 것이 바람직하다.



[0058]

[0059]

[식 (IV) 중,  $R^1$ ,  $R^2$ , 및  $R^{11}$  은 각각 독립적으로, 치환기를 가질 수도 있는 알킬기를 나타내고,  $R^3$  및  $R^4$  는 각각 독립적으로, 치환기를 가질 수도 있는 알킬기, 또는 수소원자를 나타내고,  $R^1$  과  $R^2$ ,  $R^1$  과  $R^3$ , 및  $R^2$  와  $R^4$  는 각각 독립적으로, 질소 함유 복소환을 형성하고 있어도 되고,  $R^{12}$  는 치환기를 가질 수도 있는 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 아릴기, 또는 수소원자를 나타낸다.]

[0060]

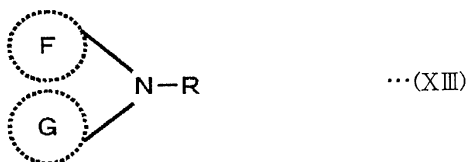
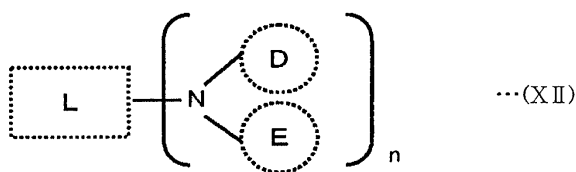
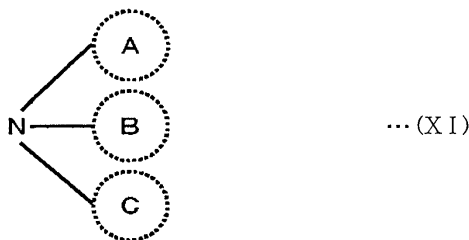
여기서, 식 (IV) 중의  $R^1$ ,  $R^2$ , 및  $R^{11}$  의 알킬기의 탄소수, 및,  $R^3$ ,  $R^4$  및  $R^{12}$  가 알킬기일 때의 탄소수는 1~6 인 것이 바람직하고, 또한, 질소 함유 복소환을 형성하는 경우, 5 또는 6 원환인 것이 바람직하고,  $R^3$  및  $R^4$  는 수소원자인 것이 바람직하다. 또한,  $R^{12}$  로는 페닐기인 것이 바람직하다.

[0061]

이상의 디알킬아미노벤젠계 화합물로 이루어지는 증감제 중에서도, 본 발명에 있어서는, 상기 일반식 (I) 로 나타내는 디알킬아미노벤조페논계 화합물, 상기 일반식 (III) 으로 나타내는 벤젠환 상의 아미노기에 대하여 p-위치의 탄소원자에 술폰이미노기를 함유하는 치환기를 갖는 디알킬아미노벤젠계 화합물, 또는, 상기 일반식 (IV) 로 나타내는, 카르보스티릴 골격을 형성한 디알킬아미노벤젠계 화합물이 특히 바람직하다.

[0062]

또, 바람직한 본 발명의 증감제로는, 하기 일반식 (XI)~(XIII) 으로 나타내는 적어도 2 개의 방향족환이 질소 원자에 결합된 구조를 갖는 화합물을 들 수 있다 (또, 하기 일반식 (XI) 은 상기 트리페닐아민계 화합물을 포함한다).



[0063]

[0064]

(상기 일반식 (XI)~(XIII) 에 있어서, 환 A~G 는 각각 독립적으로 방향족 탄화수소환 또는 방향족 복소환을 기본 골격으로 하는 것이고, 환 A 와 환 B, 환 D 와 환 E, 환 F 와 환 G 는 서로 결합하여 N 을 함유하는 결합환을 형성할 수도 있다. 상기 일반식 (XII) 에 있어서, 연결기 L 은, 방향족 탄화수소환 및/또는 방향족 복소환을 함유하는 연결기를 나타내고, 연결기 L 과 N 은 그 방향족 탄화수소환 또는 방향족 복소환에 의해 결합되어 있고, n 은 2이상의 정수를 나타낸다. 일반식 (XIII) 에 있어서, R 은 치환기를 가질 수도 있는 알킬기를 나타낸다. 또, 환 A~G 및 연결기 L 은 치환기를 가질 수도 있고, 이들 치환기끼리가 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있다.)

[0065] 상기 일반식 (XI)~(XIII) 에 있어서, 환 A~G 로 나타내는 방향족 탄화수소환으로는, 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환, 페난트렌환, 아줄렌환, 플루오렌환, 아세나프틸렌환, 인덴환 등을 들 수 있다. 또한, 환 A~G 로 나타내는 방향족 복소환으로는, 푸란환, 티오펜환, 피롤환, 옥사졸환, 이속사졸환, 티아졸환, 이소티아졸환, 이미다졸환, 피라졸환, 푸라잔환, 트리아졸환, 피란환, 티아디아졸환, 옥사디아졸환, 피리딘환, 피리다진환, 피리미딘환, 및 피라진환 등을 들 수 있다. 환 A~G 의 방향족 탄화수소환으로서 바람직한 것은 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환이고, 보다 바람직한 것은 벤젠환이다. 또한, 환 A~G 의 방향족 복소환으로서 바람직한 것은 푸란환, 티오펜환, 피롤환, 피리딘환, 옥사졸환, 티아졸환이고, 보다 바람직한 것은 푸란환, 티오펜환, 피롤환이다.

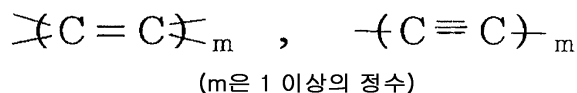
[0066] 또한, 환 A, 환 B, 환 D, 환 E, 환 F, 환 G, 및 연결기 L 에 포함되는 환은 서로 결합하여 N 을 함유하는 축합환을 결합하고 있어도 되고, 이 경우의 예로는, 각 환이 결합하는 N 원자를 함유하는 카르바졸환을 형성하는 예를 들 수 있다. 카르바졸환을 형성하는 경우는, A~G 의 환 중 어느 하나가 예외적으로 환 구조가 아니라 임의의 치환기일 수도 있지만, 그 경우는 바람직하게는 치환기를 가질 수도 있는 알킬기이다.

[0067] 환 A~G 는 모두 임의의 지점에 임의의 치환기를 가질 수도 있고, 이들 치환기끼리가 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있다.

[0068] 상기 일반식 (XII) 에 있어서, 연결기 L 은, 방향족 탄화수소환 및/또는 방향족 복소환을 1개 또는 2개 이상 함유하는 연결기이고, N 은 이 연결기 L 의 방향족 탄화수소환 또는 방향족 복소환과 직접 결합되어 있다.

[0069] 연결기 L 에 포함되는 방향족 탄화수소환, 방향족 복소환으로는, 환 A~G 의 방향족 탄화수소환, 방향족 복소환으로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다. 연결기 L 에 포함되는 방향족 탄화수소환으로서 바람직한 것은 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환이고, 보다 바람직한 것은 벤젠환이다. 또한, 연결기 L 에 포함되는 방향족 복소환으로서 바람직한 것은 푸란환, 티오펜환, 피롤환, 피리딘환, 옥사졸환, 티아졸환, 티아디아졸환, 옥사디아졸환이고, 보다 바람직한 것은 푸란환, 티오펜환, 피롤환이다.

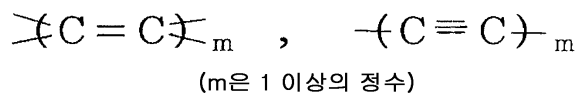
[0070] 연결기 L 이, 방향족 탄화수소환 및/또는 방향족 복소환을 2개 이상 함유하는 경우, 이들 환은 직접 연결되어 있을 수도 있고, 또한, 2가 이상의 연결기 (또, 이 연결기는, 2가 이상의 기로 한정되지 않고, 2가 이상의 원자를 포함한다.) 를 통하여 결합될 수도 있다. 이 경우, 2가 이상의 연결기로는 공지된 것을 들 수 있지만, 예를 들어, 하기 식의 알킬렌기,



[0071]

[0072] 아민기, O 원자, S 원자, 케톤기, 티오펜기, -C(=O)O-, 아미드기, Se, Te, P, As, Sb, Bi, Si, B 등의 금속 원자, 방향족 탄화수소환기, 방향족 복소환기 (불포화 복소환기), 비방향족 복소환기 (포화 복소환기), 및 이들의 임의의 조합 등을 들 수 있다.

[0073] 연결기 L 에 포함되는 방향족 탄화수소환 및/또는 방향족 복소환 사이에 끼워질 수 있는 연결기로서 바람직한 것은, 하기 식의 알킬렌기,



[0074]

[0075] 아민기, O 원자, S 원자, 케톤기, -C(=O)O-, 아미드기, 방향족 탄화수소환기, 방향족 복소환기, -C=N-, -C=N-N=, 포화 또는 불포화의 복소환기이고, 더욱 바람직한 것은 탄소수가 1~3 인 알킬렌기, -OCH<sub>2</sub>O-, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-, -O-, 케톤기, 벤젠환기, 푸란환기, 티오펜환기, 피롤환기이다. 또한, 상기 일반식 (XII) 에 있어서, n 은 바람직하게는 2~5이다.

[0076] 연결기 L 에서는, 방향족 탄화수소환 또는 방향족 복소환과 불포화 연결기의 조합을 조정함으로써 350~430nm 의 파장역에 흡수 극대 및 적절한 흡수를 갖게 하는 것이 바람직하다.

[0077] 연결기 L 에 포함되는 환, 환끼리를 연결하는 연결기는 임의의 지점에 임의의 치환기를 가질 수도 있고, 이들 치환기가 서로 연결하여 환을 형성할 수도 있다.

[0078] 환 A~G 및 연결기 L 이 가질 수 있는 임의의 치환기로는, 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자 등의 할

로겐원자; 수산기; 니트로기; 시아노기; 1가의 유기기 등을 들 수 있고, 그 1가의 유기기로는, 다음과 같은 것을 들 수 있다.

[0079] 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, iso-부틸기, tert-부틸기, 아밀기, tert-아밀기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, tert-옥틸기 등의 탄소수 1~18 의 직쇄 또는 분기의 알킬기; 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 아다만틸기 등의 탄소수 3~18 의 시클로알킬기; 비닐기, 프로페닐기, 헥세닐기 등의 탄소수 2~18 의 직쇄 또는 분기의 알케닐기; 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기 등의 탄소수 3~18 의 시클로알케닐기; 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, iso-프로폭시기, n-부톡시기, sec-부톡시기, tert-부톡시기, 아밀옥시기, tert-아밀옥시기, n-헥실옥시기, n-헵틸옥시기, n-옥틸옥시기, tert-옥틸옥시기 등의 탄소수 1~18 의 직쇄 또는 분기의 알콕시기; 메틸티오기, 에틸티오기, n-프로필티오기, iso-프로필티오기, n-부틸티오기, sec-부틸티오기, tert-부틸티오기, 아밀티오기, tert-아밀티오기, n-헥실티오기, n-헵틸티오기, n-옥틸티오기, tert-옥틸티오기 등의 탄소수 1~18 의 직쇄 또는 분기의 알킬티오기; 페닐기, 톨릴기, 자일릴기, 메시틸기 등의 탄소수 6~18 의 아릴기; 벤질기, 페네틸기 등의 탄소수 7~18 의 아르알킬기; 비닐옥시기, 프로페닐옥시기, 헥세닐옥시기 등의 탄소수 2~18 의 직쇄 또는 분기의 알케닐옥시기; 비닐티오기, 프로페닐티오기, 헥세닐티오기 등의 탄소수 2~18 의 직쇄 또는 분기의 알케닐티오기;  $-COR^{21}$  로 나타내는 아실기; 카르복실기;  $-OCOR^{22}$  로 나타내는 아실옥시기;  $-NR^{23}R^{24}$  로 나타내는 아미노기;  $-NHCOR^{25}$  로 나타내는 아실아미노기;  $-NHCOOR^{26}$  으로 나타내는 카바메이트기;  $-CONR^{27}R^{28}$  로 나타내는 카르바모일기;  $-COOR^{29}$  로 나타내는 카르복실산에스테르기;  $-SO_3NR^{30}R^{31}$  로 나타내는 술파모일기;  $-SO_3R^{32}$  로 나타내는 술포산에스테르기;  $-C=NR^{33}$  으로 나타내는 기;  $-C=N-NR^{34}R^{35}$  로 나타내는 기; 2-티에닐기, 2-피리딜기, 푸릴기, 옥사졸릴기, 벤족사졸릴기, 티아졸릴기, 벤조티아졸릴기, 모르폴리노기, 피롤리디닐기, 테트라히드로티오펜디옥사이드기 등의 포화 또는 불포화의 복소환기.

[0080] 또,  $R^{21} \sim R^{35}$  는 각각 독립적으로 수소원자, 치환될 수도 있는 알킬기, 치환될 수도 있는 알케닐기, 치환될 수도 있는 아릴기, 또는 치환될 수도 있는 아르알킬기를 나타낸다. 상기 치환기군에 있어서, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아르알킬기, 알케닐옥시기, 알케닐티오기는 추가로 치환기에 의해 치환될 수도 있다.

[0081] 이들 치환기의, 환 A~G, 연결기 L 에서의 치환 위치에는 특별히 제한은 없고, 또, 복수의 치환기를 갖는 경우, 이들은 동종의 것일 수도 있고, 상이한 것일 수도 있다.

[0082] 환 A~G, 연결기 L 은, 무치환이거나, 또는, 치환기로서 할로겐원자, 시아노기, 치환될 수도 있는 알킬기, 치환될 수도 있는 시클로알킬기, 치환될 수도 있는 알케닐기, 치환될 수도 있는 알콕시기, 치환될 수도 있는 아릴기, 치환될 수도 있는 아르알킬기, 치환될 수도 있는 알케닐옥시기, 치환될 수도 있는 알케닐티오기, 치환될 수도 있는 아미노기, 치환될 수도 있는 아실기, 카르복실기,  $-C=NR^{33}$  으로 나타내는 기,  $-C=N-NR^{34}R^{35}$  로 나타내는 기, 포화 또는 불포화의 복소환기로 치환되어 있는 것이 바람직하고, 치환기를 갖는 경우의 보다 바람직한 치환기로는, 할로겐원자, 시아노기, 치환될 수도 있는 알킬기, 치환될 수도 있는 시클로알킬기, 치환될 수도 있는 알케닐기, 치환될 수도 있는 알콕시기, 치환될 수도 있는 아릴기, 치환될 수도 있는 아르알킬기, 치환될 수도 있는 아미노기,  $-C=NR^{33}$  으로 나타내는 기,  $-C=N-NR^{34}R^{35}$  로 나타내는 기, 포화 또는 불포화의 복소환기이다.

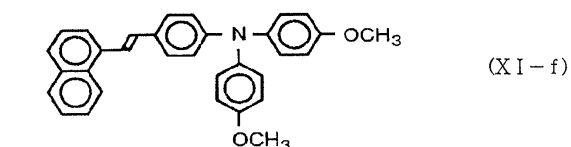
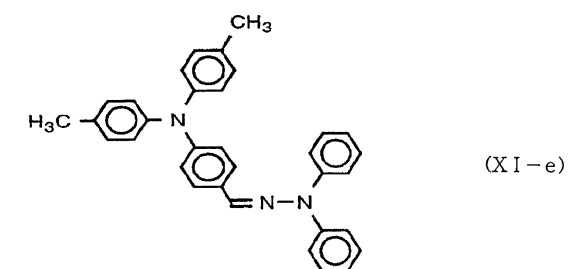
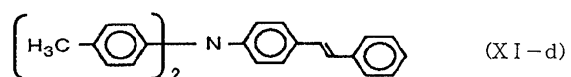
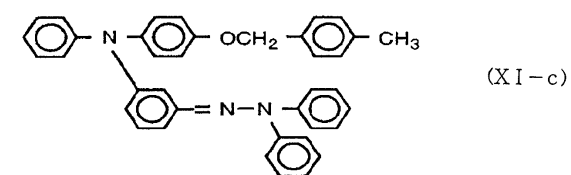
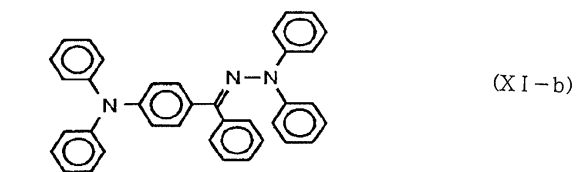
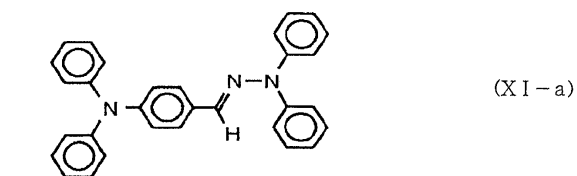
[0083] 환 A~G, 및 연결기 L 이 가질 수 있는 상기한 임의의 치환기가, 추가로 임의의 치환기에 의해 치환되어 있는 경우, 이 치환기의 바람직한 예로는, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, iso-프로폭시기, n-부톡시기, sec-부톡시기, tert-부톡시기 등의 탄소수 1~10 의 알콕시기; 메톡시메톡시기, 에톡시메톡시기, 프로폭시메톡시기, 에톡시에톡시기, 프로폭시에톡시기, 메톡시부톡시기 등의 탄소수 2~12 의 알콕시알콕시기; 메톡시메톡시메톡시기, 메톡시메톡시에톡시기, 메톡시에톡시메톡시기, 에톡시메톡시메톡시기, 에톡시에톡시메톡시기 등의 탄소수 3~15 의 알콕시알콕시알콕시기; 페닐기, 톨릴기, 자일릴기 등의 탄소수 6~12 의 아릴기 (이들은 치환기에 의해 추가로 치환될 수도 있다.); 페녹시기, 톨릴옥시기, 자일릴옥시기, 나프틸옥시기 등의 탄소수 6~12 의 아릴옥시기; 비닐옥시기, 알릴옥시기 등의 탄소수 2~12 의 알케닐옥시기; 아세틸기, 프로피오닐기 등의 아실기; 시아노기; 니트로기; 히드록실기; 테트라히드로푸릴기; 아미노기; N,N-디메틸아미노기, N,N-디에틸아미노기 등의 탄소수 1~10 의 알킬아미노기; 메틸술포닐아미노기, 에틸술포닐아미노기, n-프로필술포닐아미노기 등의 탄소수 1~6 의 알킬술포닐아미노기; 불소원자, 염소원자, 브롬원자 등의 할로겐원자; 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, n-프로폭시카르보닐기, iso-프로폭시카르보닐기, n-부톡시카르보닐기 등의 탄소수 2~7 의 알콕시카르보

닐기; 메틸카르보닐옥시기, 에틸카르보닐옥시기, n-프로필카르보닐옥시기, iso-프로필카르보닐옥시기, n-부틸카르보닐옥시기 등의 탄소수 2~7 의 알킬카르보닐옥시기; 메톡시카르보닐옥시기, 에톡시카르보닐옥시기, n-프로폭시카르보닐옥시기, iso-프로폭시카르보닐옥시기, n-부톡시카르보닐옥시기, tert-부톡시카르보닐옥시기 등의 탄소수 2~7 의 알콕시카르보닐옥시기; 비닐기, 프로페닐기, 헥세닐기 등의 탄소수 2~18 의 직쇄 또는 분기의 알케닐기; 등을 들 수 있다.

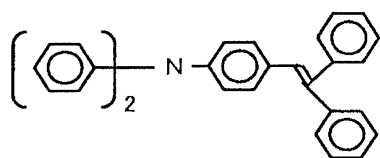
[0084] 본 발명에서 사용되는 상기 일반식 (XI)~(XIII) 으로 나타내는 증감제는, 390~430nm 의 파장역에 적절한 흡수를 갖기 때문에, 330~450nm, 바람직하게는 350~430nm 의 파장역에 흡수 극대를 갖는 것이 바람직하다. 그 때문에, 분자중에 4개 이상의 방향족 탄화수소환 및/또는 방향족 복소환을 갖는 것이 바람직하고, 5개 이상의 방향족 탄화수소환 및/또는 방향족 복소환을 갖는 것이 더욱 바람직하다.

[0085] 상기 일반식 (XI)~(XIII) 으로 나타내는 증감제의 구체예를 이하에 나타내지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

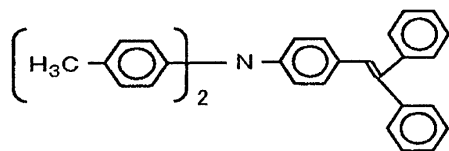
[0086] 상기 일반식 (XI) 의 증감제의 예



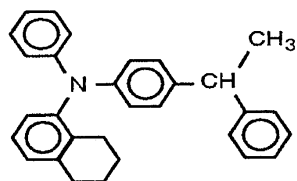
[0087]



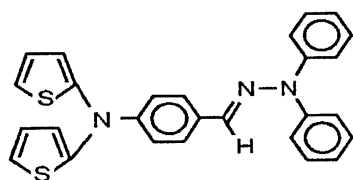
(XI-g)



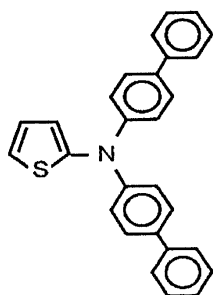
(XI-h)



(XI-i)



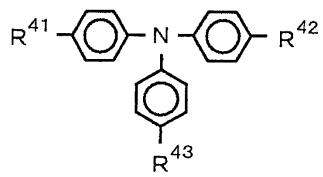
(XI-j)



(XI-k)

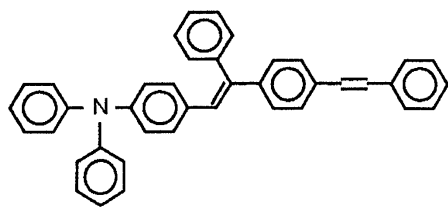
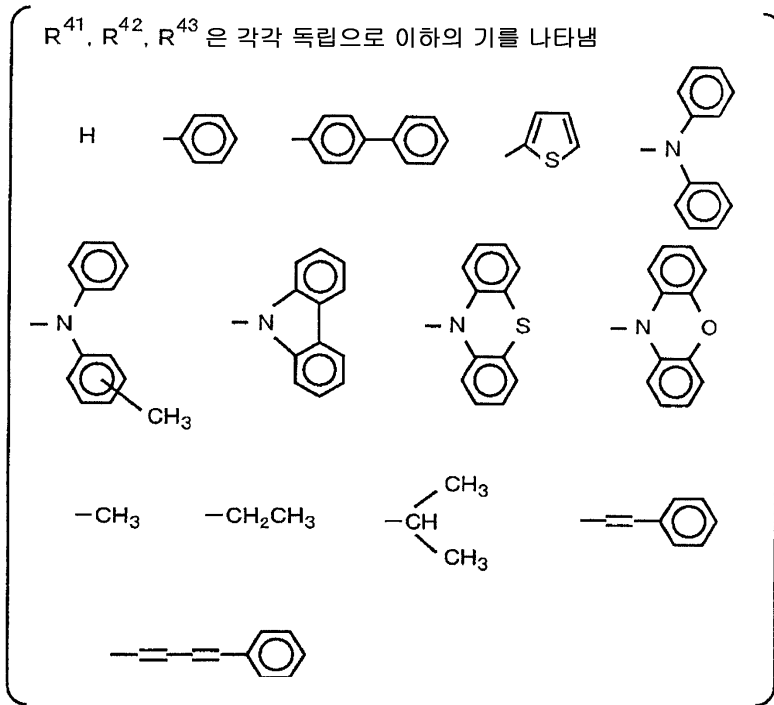
[0088]





(XI-1)

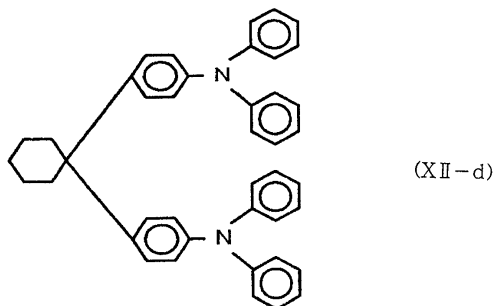
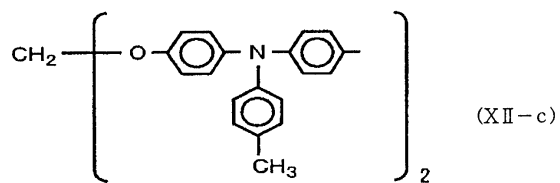
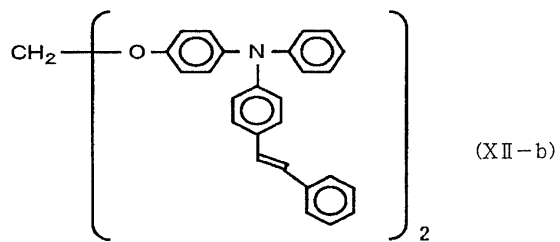
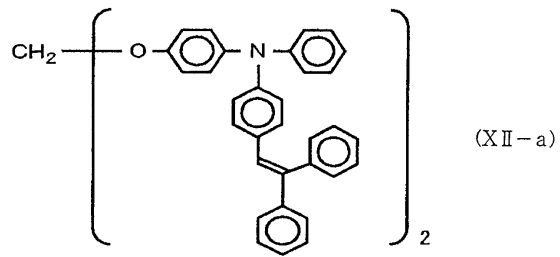
$R^{41}$ ,  $R^{42}$ ,  $R^{43}$  은 각각 독립으로 이하의 기를 나타냄



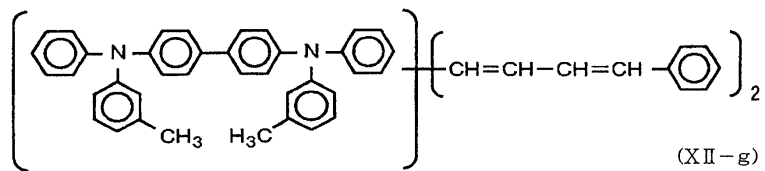
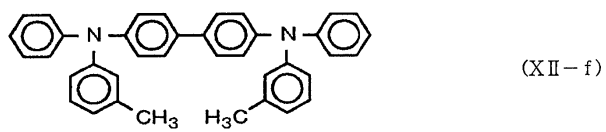
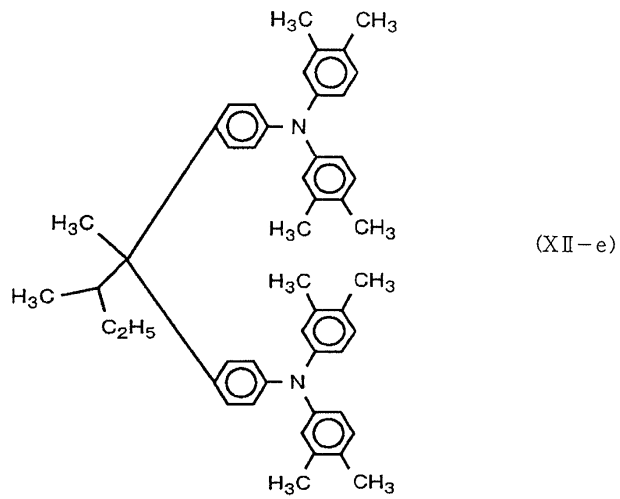
(XI-m)

[0089]

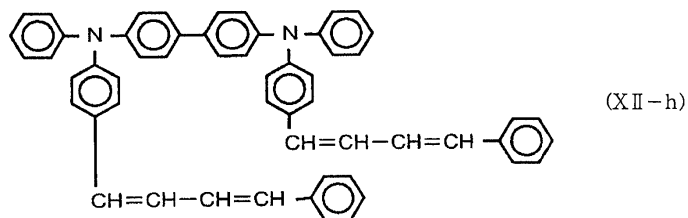
[0090] 상기 일반식 (XII) 의 중합체의 예



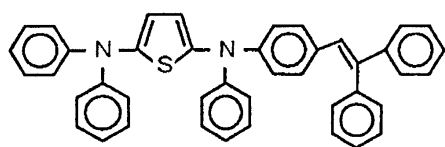
[0091]



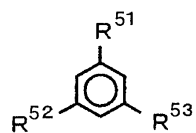
(상기(XII-g)에 있어서, 결합위치는, 말단의 2개의 페닐기 또는 말단의 2개의 톨릴기 중 어느 하나가 2개의 벤젠환상임.)



[0092]

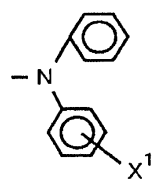
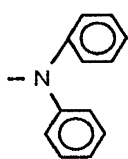


(XII-i)

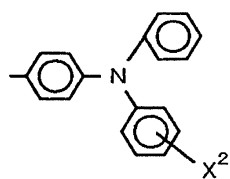


(XII-j)

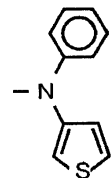
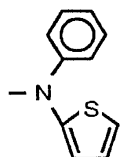
$R^{51}$ ,  $R^{52}$ ,  $R^{53}$ 은 각각 독립으로 이하의 기를 나타냄.



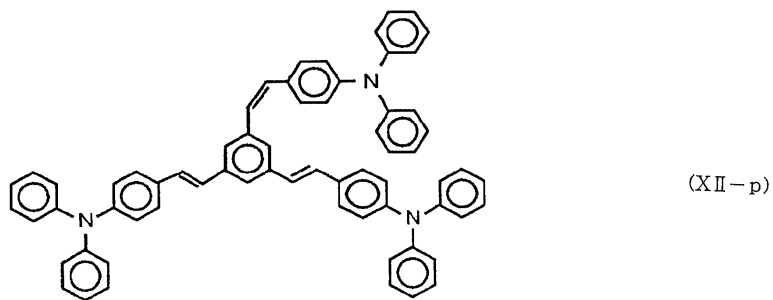
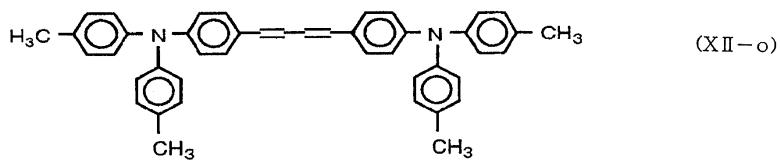
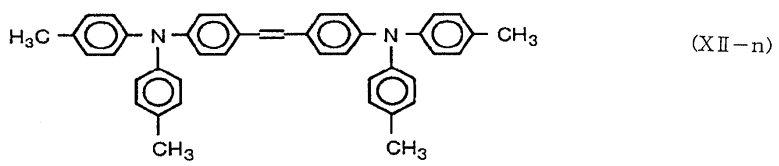
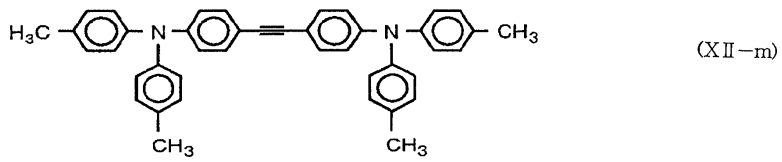
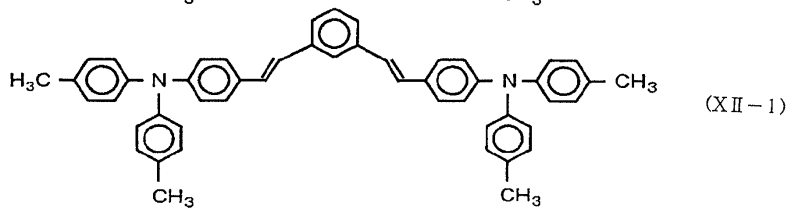
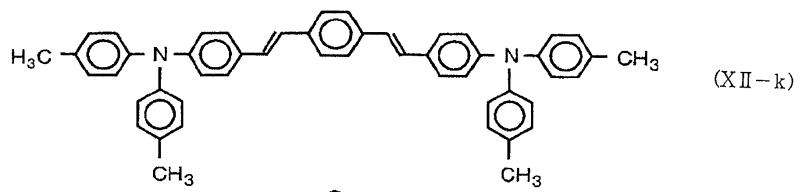
( $X^1 = \text{CH}_3, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ )



( $X^2 = \text{H}, \text{CH}_3$ )

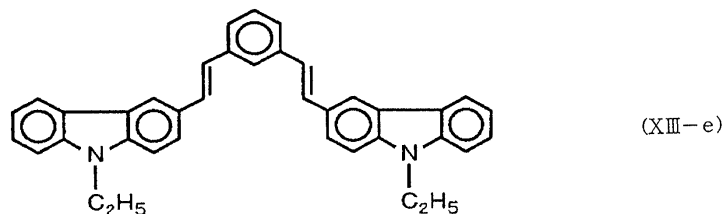
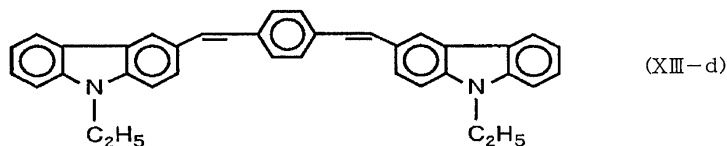
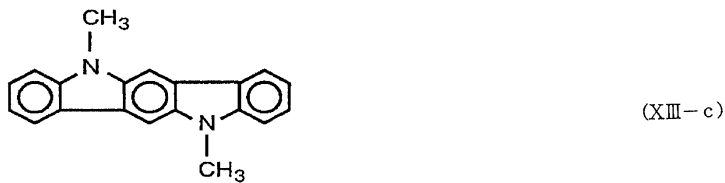
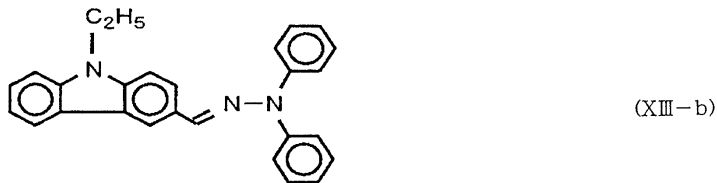
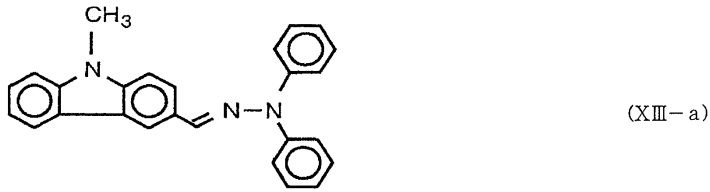


[0093]



[0094]

[0095] 상기 일반식 (XIII) 의 증감제의 예



[0096]

[0097] 또, 증감제는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0098] <중합 금지제>

[0099] 본 발명의 청자색 레이저 감광성 조성물의 조성의 상세한 내용은 후술하지만, 에틸렌성 불포화 화합물과, 광중합 개시제를 기본 조성으로 하는 네가티브형 감광성 조성물 ( $N_1$ ) 이 바람직하다. 특히 상기 잔막물-노광량 특성, 또는, 상기 현상 속도-노광량 특성, 및 상기 최소 노광량을 효과적으로 발현하기 위해, 전술한 바와 같이 특정 파장역에 흡수 극대를 갖는 화합물을 증감제로서 사용하는 것과 함께, 감광성 조성물에 있어서의 중합 금지제의 함유량이 5~60ppm 인 것이 바람직하다. 중합 금지제의 함유량의 상한은 특히 바람직하게는 50ppm 이고, 하한은 특히 바람직하게는 10ppm 이다.

[0100] 즉, 전술한 바와 같이, 광중합성 조성물에 있어서 필수 성분이 되는 에틸렌성 불포화 화합물에는 제조시의 중합 방지 또는 제품의 보존 안정성 부여 등을 위해 중합 금지제가 첨가되어 있다. 또한, 광중합성 조성물층 형성성 부여 등을 위해 사용되는 고분자 결합재에도, 그 제조시에 필요에 따라서 중합 금지제가 첨가되어 있다. 나아가서는 광중합성 조성물로서의 열적인 중합, 또는 경시적인 중합 등을 방지할 목적으로, 에틸렌성 불포화 화합물이나 고분자 결합재에 첨가되어 있는 중합 금지제 외에, 이들의 양에 맞춰, 광중합성 조성물의 안정성 확보 등의 목적으로 조성물 조제시에 추가로 첨가되는 중합 금지제가, 합계량으로 통상 100ppm 이상 함유되어 있음에 대하여, 본 발명의 바람직한 양태에 있어서는, 그 중합 금지제의 함유량을 저감화하고 있다.

[0101] 상기 네가티브형 감광성 조성물 ( $N_1$ ) 에 있어서의 중합 금지제의 함유량이 지나치게 적으면, 후술하는 레지스트

화상 형성재의 제조시에 있어서의 감광성 조성물 도포액으로서의 보존 안정성이 불량해져 결화가 생기게 되거나, 네가티브형 감광성 조성물층으로서의 열적인 중합, 또는 경시적인 중합을 방지하는 것이 곤란해진다.

한편, 중합 금지제의 함유량이 지나치게 많은 경우, 얻어지는 레지스트 화상의 패턴이 둥글려지거나, 단부의 잘림이 불충분하여 푸팅 세입(footing shape)라고 불리는 현상이 생기는 등, 해상성이 떨어지는 경향이 된다.

[0102] 또, 본 발명에 있어서, 감광성 조성물에 있어서의 중합 금지제의 함유량을 상기한 범위로 컨트롤하기 위해서는, (i) 에틸렌성 불포화 화합물에 함유되는 중합 금지제의 함유량에 대해서는, 그 첨가량을 제한하거나, 또는 그 함유량이 적은 에틸렌성 불포화 화합물을 사용하는 등에 의해 억제하는 방법, (ii) 고분자 결합제에 함유되는 중합 금지제의 함유량에 대해서는, 그 첨가량을 제한하거나, 또는 그 함유량이 적은 고분자 결합제를 사용하는 등에 의해 억제하는 방법, (iii) 레지스트 화상 형성재의 제조시에 있어서의 감광성 조성물 도포액의 건조 조건을, 예를 들어 고온, 장시간으로 하는 등에 의해 중합 금지제를 소비하는 방법, (iv) 레지스트 화상 형성재의 제조에 있어서, 가열하는 등에 의해 중합 금지제를 소비하는 공정을 두는 방법, 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 광중합성 조성물로서의 변성의 회피, 및 생산성 등의 관점에서, 상기 (i) 또는 (ii)의 방법에 의한 것이 바람직하다.

[0103] 또한, 본 발명에 있어서, 중합 금지제로는, 통상 이러한 종류의 광중합성 조성물에 있어서 중합 금지제로 불리고 사용되는 것이면 특별히 한정되지 않고, 구체적으로는, 예를 들어, 하이드로퀴논, 메틸하이드로퀴논, t-부틸하이드로퀴논, 2,5-디-t-부틸하이드로퀴논, p-메톡시페놀 등 그 구조 중에 하이드로퀴논 구조를 갖는 하이드로퀴논 유도체류, p-벤조퀴논, 메틸-p-벤조퀴논, t-부틸-p-벤조퀴논, 2,5-디페닐-p-벤조퀴논 등 그 구조 중에 p-벤조퀴논 구조를 갖는 p-벤조퀴논 유도체류 등을 들 수 있고, 그 중에서도, 하이드로퀴논 유도체류가 바람직하고, p-메톡시페놀이 특히 바람직하다.

[0104] 또, 본 발명에 있어서, 감광성 조성물 중의 중합 금지제의 함유량은, 가스 크로마토그래피에 의해 아세톤 표준 용액으로 작성한 검량선에 근거하여, 감광성 조성물의 도포액을 임시 지지체에 도포 및 건조시켜 얻어진 레지스트 화상 형성재의 감광성 조성물층의 10중량% 용액에 관한 가스 크로마토그래피에 의한 측정치로부터 정량한 것이다.

[0105] 본 발명의 청자색 레이저 감광성 조성물은, 바람직하게는 증감제로서 상기 화합물을 함유하는 네가티브형 감광성 조성물이지만, 네가티브형 감광성 조성물로는, 하기의 (N<sub>1</sub>)~(N<sub>3</sub>)을 들 수 있고, 그 중에서도 (N<sub>1</sub>)이 바람직하다.

[0106] <네가티브형 감광성 조성물 (N<sub>1</sub>)>

[0107] 본 발명의 청자색 레이저 감광성 조성물 중에서도, 네가티브형 감광성 조성물로는, 예를 들어, 증감제로서 상기 화합물을 함유하고, 에틸렌성 불포화 화합물과, 광중합 개시제를 기본 조성으로 하는 네가티브형 감광성 조성물 (N<sub>1</sub>)을 들 수 있다.

[0108] 본 발명에 있어서, 네가티브형 감광성 조성물 (N<sub>1</sub>)을 구성하는 에틸렌성 불포화 화합물은, 감광성 조성물이 활성 광선의 조사를 받았을 때에, 후술하는 광중합 개시제를 함유하는 광중합 개시제의 작용에 의해 부가 중합되고, 경우에 따라서는 가교, 경화되는 라디칼 중합성의 에틸렌성 불포화 결합을 분자 내에 적어도 1개 갖는 화합물이다.

[0109] 본 발명에 있어서의 에틸렌성 불포화 화합물로는, 에틸렌성 불포화 결합을 분자 내에 1개 갖는 화합물, 구체적으로는, 예를 들어, (메트)아크릴산 [또, 본 발명에 있어서, 「(메트)아크릴」이란 「아크릴」 또는/ 및 「메타크릴」을 의미하는 것으로 한다.], 크로톤산, 이소크로톤산, 말레산, 이타콘산, 시트라콘산 등의 불포화 카르복실산, 및 그 알킬에스테르, (메트)아크릴로니트릴, (메트)아크릴아미드, 스티렌 등이어도 된다. 그 중에서도, 중합성, 가교성, 및 거기에 수반되는 노광부와 비노광부의 현상액 용해성의 차이를 확대시킬 수 있는 점에서, 에틸렌성 불포화 결합을 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물인 것이 바람직하고, 또한, 그 불포화 결합이 (메트)아크릴로일옥시기에 유래하는 아크릴레이트 화합물이 특히 바람직하다.

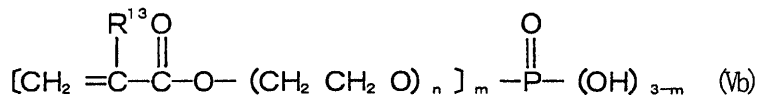
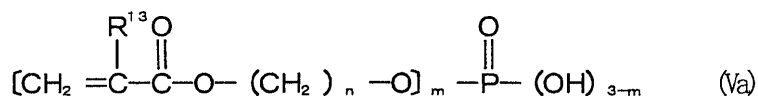
[0110] 에틸렌성 불포화 결합을 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물로는, 대표적으로는, 불포화 카르복실산과 폴리히드록시 화합물의 에스테르류, (메트)아크릴로일옥시기 함유 포스페이트류, 히드록시(메트)아크릴레이트 화합물과 폴리이소시아네이트 화합물의 우레탄(메트)아크릴레이트류, 및, (메트)아크릴산 또는 히드록시(메트)아크릴레이트 화합물과 폴리에폭시화합물의 에폭시(메트)아크릴레이트류 등을 들 수 있다.



[0111] 그 에스테르류로는, 구체적으로는, 예를 들어, 상기와 같이 불포화 카르복실산과, 에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜 (부가수 2~14), 프로필렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 (부가수 2~14), 트리메틸렌글리콜, 테트라메틸렌글리콜, 네오펜틸글리콜, 헥사메틸렌글리콜, 노나메틸렌글리콜, 트리메틸올에탄, 테트라메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 글리세롤, 펜타에리스리톨, 디펜타에리스리톨, 소르비톨, 및 이들의 에틸렌옥사이드 부가물, 프로필렌옥사이드 부가물, 디에탄올아민, 트리에탄올아민 등의 지방족 폴리히드록시 화합물의 반응물, 구체적으로는, 예를 들어, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리메틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 테트라메틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 노나메틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 테트라메틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트, 헥사메틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 노나메틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올에탄트리(메트)아크릴레이트, 테트라메틸올에탄트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판에틸렌옥사이드 부가 트리(메트)아크릴레이트, 글리세롤디(메트)아크릴레이트, 글리세롤트리(메트)아크릴레이트, 글리세롤프로필렌옥사이드 부가 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨디(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨디(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사(메트)아크릴레이트, 소르비톨트리(메트)아크릴레이트, 소르비톨테트라(메트)아크릴레이트, 소르비톨펜타(메트)아크릴레이트, 소르비톨헥사(메트)아크릴레이트 등, 및 동일한 크로토네이트, 이소크로토네이트, 말레이이트, 이타코네이트, 시트라코네이트 등을 들 수 있다.

[0112] 또, 그 에스테르류로서, 상기와 같은 불포화 카르복실산과, 히드로퀴논, 레조르신, 피로갈롤, 비스페놀 F, 비스페놀 A 등의 방향족 폴리히드록시 화합물, 또는 이들의 에틸렌옥사이드 부가물이나 글리시딜기 함유 화합물 부가물의 반응물, 구체적으로는, 예를 들어, 히드로퀴논디(메트)아크릴레이트, 레조르신디(메트)아크릴레이트, 피로갈롤트리(메트)아크릴레이트, 비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트, 비스페놀 A 비스[옥시에틸렌(메트)아크릴레이트], 비스페놀 A 비스[트리옥시에틸렌(메트)아크릴레이트], 비스페놀 A 비스[펜타옥시에틸렌(메트)아크릴레이트], 비스페놀 A 비스[헥사옥시에틸렌(메트)아크릴레이트], 비스페놀 A 비스[글리시딜에테르(메트)아크릴레이트] 등, 또한, 상기와 같은 불포화 카르복실산과, 트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트 등의 복소환식 폴리히드록시 화합물의 반응물, 구체적으로는, 예를 들어, 트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트의 디(메트)아크릴레이트, 트리(메트)아크릴레이트 등, 또한, 불포화 카르복실산과 다가 카르복실산과 폴리히드록시 화합물의 반응물, 구체적으로는, 예를 들어, (메트)아크릴산과 프탈산과 에틸렌글리콜의 축합물, (메트)아크릴산과 말레산과 디에틸렌글리콜의 축합물, (메트)아크릴산과 테레프탈산과 펜타에리스리톨의 축합물, (메트)아크릴산과 아디프산과 부탄디올과 글리세린의 축합물 등을 들 수 있다.

[0113] 또한, 그(메트)아크릴로일옥시기 함유 포스페이트류로는, (메트)아크릴로일옥시기를 함유하는 포스페이트 화합물이면 특별히 한정되지 않지만, 그 중에서도 하기 일반식 (Va) 또는 (Vb) 로 나타내는 것이 바람직하다.



[0115] [식 (Va) 및 (Vb) 중, R<sup>13</sup> 은 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, n 은 1~25 의 정수, m 은 1, 2, 또는 3 이다.]

[0116] 여기서, n 은 1~10, 특히 1~4 인 것이 바람직하고, 이들 구체예로는, 예를 들어, (메트)아크릴로일옥시에틸포스페이트, 비스[(메트)아크릴로일옥시에틸]포스페이트, (메트)아크릴로일옥시에틸렌글리콜포스페이트 등을 들 수 있고, 이들은 각각이 단독으로 사용해도 되고 혼합물로서 사용해도 된다.

[0117] 또한, 그 우레탄(메트)아크릴레이트류로는, 구체적으로는, 예를 들어, 히드록시메틸(메트)아크릴레이트, 히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 글리세롤디(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메트)아크릴레이트, 테트라메틸올에탄트리(메트)아크릴레이트 등의 히드록시(메트)아크릴레이트 화합물과, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 리신메틸에스테르디이소시아네이트, 리신메틸에스테르트리이소시아네이트, 다이머산디이소시아네이트, 1,6,11-운데카트리이소시아네이트, 1,3,6-헥사메틸렌트리이소시아네이트,

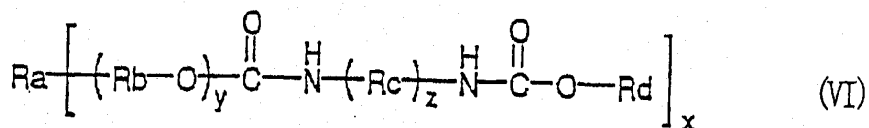
1,8-디이소시아네이트-4-이소시아네이트메틸옥탄 등의 지방족 폴리이소시아네이트, 시클로헥산디이소시아네이트, 디메틸시클로헥산디이소시아네이트, 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실이소시아네이트), 이소포론디이소시아네이트, 비시클로헥탄트리이소시아네이트 등의 지환식 폴리이소시아네이트, p-페닐렌디이소시아네이트, 2,4-톨릴렌디이소시아네이트, 2,6-톨릴렌디이소시아네이트, 자일릴렌디이소시아네이트, 테트라메틸자일릴렌디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 톨리딘디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌디이소시아네이트, 트리스(이소시아네이트페닐메탄), 트리스(이소시아네이트페닐)티오포스페이트 등의 방향족 폴리이소시아네이트, 이소시아누레이트 등의 복소환식 폴리이소시아네이트, 등의 폴리이소시아네이트 화합물의 반응물 등을 들 수 있다.

[0118] 그 중에서도, 우레탄(메트)아크릴레이트류로는, 1분자 중에 4개 이상의 우레탄결합  $[-NH-CO-O-]$  및 4개 이상의 (메트)아크릴로일옥시기를 갖는 화합물이 바람직하다. 그 화합물은, 예를 들어, 펜타에리스리톨, 폴리글리세린 등의 1분자 중에 4개 이상의 수산기를 갖는 화합물에, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 톨릴렌디이소시아네이트 등의 디이소시아네이트 화합물을 반응시켜 얻어진 화합물 (i-1), 또는, 에틸렌글리콜 등의 1분자 중에 2개 이상의 수산기를 갖는 화합물에, 아사히가세이공업사 제조 「듀라네이트 24A-100」, 동 「듀라네이트 22A-75PX」, 동 「듀라네이트 21S-75E」, 동 「듀라네이트 18H-70B」 등 뷰렛 타입, 동 「듀라네이트 P-301-75E」, 동 「듀라네이트 E-402-90T」, 동 「듀라네이트 E-405-80T」 등의 어덕트 타입 등의 1분자 중에 3개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 화합물을 반응시켜 얻어진 화합물 (i-2), 또는, 이소시아네이트에틸(메트)아크릴레이트 등을 중합 또는 공중합시켜 얻어진 화합물 (i-3) 등의, 1분자 중에 4개 이상, 바람직하게는 6개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 화합물 등, 구체적으로는, 예를 들어, 아사히가세이공업사 제조 「듀라네이트 ME20-100」 (i) 와, 펜타에리스리톨디(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨디(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타(메트)아크릴레이트 등의, 1분자 중에 1개 이상의 수산기 및 2개 이상, 바람직하게는 3개 이상의 (메트)아크릴로일옥시기를 갖는 화합물 (ii) 을 반응시킴으로써 얻을 수 있다.

[0119] 여기서, 상기 화합물(i) 의 중량평균 분자량은, 500~200,000 인 것이 바람직하고, 1,000~150,000 인 것이 특히 바람직하다. 또한, 상기한 바와 같은 우레탄(메트)아크릴레이트류의 중량평균 분자량은, 600~150,000 인 것이 바람직하다. 또한, 우레탄 결합을 6개 이상 갖는 것이 바람직하고, 8개 이상 갖는 것이 특히 바람직하고, (메트)아크릴로일옥시기를 6개 이상 갖는 것이 바람직하고, 8개 이상 갖는 것이 특히 바람직하다.

[0120] 또, 이러한 우레탄(메트)아크릴레이트류는, 예를 들어, 상기 화합물 (i) 과 상기 화합물 (ii) 을, 톨루엔이나 아세트산에틸 등의 유기용매 중에서, 전자인 이소시아네이트기와 후자인 수산기의 몰비를 1/10~10/1 의 비율로 하고, 필요에 따라 디라우린산 n-부틸주석 등의 촉매를 사용하여 10~150℃ 에서 5분~3시간 정도 반응시키는 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0121] 본 발명에 있어서, 상기 우레탄(메트)아크릴레이트류 중에서도, 하기 일반식 (VI) 으로 나타내는 것이 특히 바람직하다.



[0122] [식 (VI) 중, Ra 는 알킬렌옥시기 또는 아릴렌옥시기의 반복 구조를 갖고, 또한 Rb 와 결합할 수 있는 옥시기를 4~20개 갖는 기를 나타내고, Rb 및 Rc 은 각각 독립적으로 탄소수가 1~10 인 알킬렌기를 나타내고, Rd 는 (메트)아크릴로일옥시기를 1~10개 갖는 유기 잔기를 나타내고, Ra, Rb, Rc, 및 Rd 는 치환기를 가질 수도 있고, X 는 4~20 의 정수, y 는 0~15 의 정수, z 는 1~15 의 정수이다.]

[0124] 여기서, 식 (VI) 중의 Ra 의 알킬렌옥시기의 반복 구조로는, 예를 들어, 프로필렌트리올, 글리세린, 펜타에리스리톨 등에 유래하는 것을, 또한, 아릴렌옥시기의 반복 구조로는, 예를 들어, 피로갈롤, 1,3,5-벤젠트리올 등에 유래하는 것을 각각 들 수 있다. 또한, Rb 및 Rc 의 알킬렌기의 탄소수는, 각각 독립적으로 1~5 인 것이 바람직하고, 또한, Rd 에서의 (메트)아크릴로일옥시기는 1~7개인 것이 바람직하다. 또한, x 는 4~15, y 는 1~10, z 는 1~10 인 것이 각각 바람직하다.



트라(o,p-디클로로페닐)비이미다졸, 2,2'-비스(o,p-디클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라(o,p-디클로로페닐)비이미다졸, 2,2'-비스(o-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라(p-플루오로페닐)비이미다졸, 2,2'-비스(o-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라(o,p-디브로모페닐)비이미다졸, 2,2'-비스(o-브로모페닐)-4,4',5,5'-테트라(o,p-디클로로페닐)비이미다졸, 2,2'-비스(o-브로모페닐)-4,4',5,5'-테트라(p-요오드페닐)비이미다졸, 2,2'-비스(o-브로모페닐)-4,4',5,5'-테트라(o-클로로-p-메톡시페닐)비이미다졸, 2,2'-비스(o-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라(p-클로로나프틸)비이미다졸 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 헥사페닐비이미다졸 화합물이 바람직하고, 그 이미다졸환 상의 2,2'-위치에 결합된 벤젠환의 o-위치가 할로겐 원자로 치환된 것이 더욱 바람직하고, 그 이미다졸환 상의 4,4',5,5'-위치에 결합된 벤젠환이 무치환, 또는, 할로겐 원자나 알콕시카르보닐기로 치환된 것이 특히 바람직하다.

[0132] 또, 감광성 조성물에 있어서의 광중합 개시제로서 종래 알려져 있는 헥사아릴비이미다졸계 화합물은, 융점이 190℃ 이상, 예를 들어 196~202℃ 정도이고, 또한, 파장 1.54Å 의 X선 회절 스펙트럼에 있어서 브래그각 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) 9.925° 에 최대 회절 피크를 갖는 것이다. 본 발명에 있어서의 헥사아릴비이미다졸 화합물로는, 도포 용제에 대한 용해성, 및 감광성 조성물 중에서의 분산 안정성 등의 면에서, 융점이 180℃ 이하, 더욱 바람직하게는 175℃ 이하이고, 또한, 파장 1.54Å 의 X선 회절 스펙트럼에 있어서 브래그각 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) 21.16° 에 최대 회절 피크를 갖는 것이 가장 적합하다. 그 최적의 헥사아릴비이미다졸계 화합물로는, 예를 들어, 2,2'-비스(o-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸, 2,2'-비스(o,p-디클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸, 2,2'-비스(o-브로모페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸, 2,2'-비스(o,p-디클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라(p-메톡시페닐)비이미다졸 등을 들 수 있고, 그 중에서도, 2,2'-비스(o-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸, 2,2'-비스(o,p-디클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라(p-메톡시페닐)비이미다졸이 특히 바람직하다.

[0133] 또한, 그 티타노센계 화합물로는, 구체적으로는, 예를 들어, 디시클로펜타디에닐티타늄디클로라이드, 디시클로펜타디에닐티타늄비스페닐, 디시클로펜타디에닐티타늄비스(2,4-디플루오로페닐), 디시클로펜타디에닐티타늄비스(2,6-디플루오로페닐), 디시클로펜타디에닐티타늄비스(2,4,6-트리플루오로페닐), 디시클로펜타디에닐티타늄비스(2,3,5,6-테트라플루오로페닐), 디시클로펜타디에닐티타늄비스(2,3,4,5,6-펜타플루오로페닐), 디(메틸시클로펜타디에닐)티타늄비스(2,6-디플루오로페닐), 디(메틸시클로펜타디에닐)티타늄비스(2,3,4,5,6-펜타플루오로페닐), 디시클로펜타디에닐티타늄비스[2,6-디플루오로-3-(1-피롤릴)페닐] 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 디시클로펜타디에닐 구조와 비페닐 구조를 갖는 티탄 화합물이 바람직하고, 비페닐환의 o- 위치가 할로겐원자로 치환된 것이 특히 바람직하다.

[0134] 또한, 그 할로겐화탄화수소 유도체로는, 할로겐화알칸, 할로메틸화 s-트리아진 유도체, 및, 할로메틸화 1,3,4-옥사디아졸 유도체 등을 들 수 있고, 그 할로겐화알칸으로는, 구체적으로는, 예를 들어, 디클로로메탄, 트리클로로메탄, 1,2-디클로로에탄, 1,2-디브로모에탄 등을 들 수 있다.

[0135] 또한, 그 할로메틸화 s-트리아진 유도체로는, 구체적으로는, 예를 들어, 2,4,6-트리스(모노클로로메틸)-s-트리아진, 2,4,6-트리스(디클로로메틸)-s-트리아진, 2,4,6-트리스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-메틸-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-n-프로필-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-( $\alpha, \alpha, \beta$ -트리클로로에틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-페닐-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-메톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(3,4-에폭시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-클로로페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-[1-(p-메톡시페닐)-2,4-부타디에닐]-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-스티릴-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-메톡시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-메톡시-m-히드록시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-i-프로필옥시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-톨릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-메톡시나프틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-에톡시나프틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-에톡시카르보닐나프틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-페닐티오-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-벤질티오-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2,4,6-트리스(디브로모메틸)-s-트리아진, 2,4,6-트리스(트리브로모메틸)-s-트리아진, 2-메틸-4,6-비스(트리브로모메틸)-s-트리아진, 2-메톡시-4,6-비스(트리브로모메틸)-s-트리아진 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 비스(트리할로메틸)-s-트리아진이 바람직하고, 2-메틸-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-페닐-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-메톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(3,4-에폭시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-[1-(p-메톡시페닐)-2,4-부타디에닐]-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-메톡시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-메톡시-m-히드록시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진,



2-(p-i-프로필옥시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진 등이 특히 바람직하다.

[0136] 또한, 그 할로메틸화옥사디아졸 유도체로는, 구체적으로는, 예를 들어, 2-(p-메톡시페닐)-5-트리클로로메틸-1,3,4-옥사디아졸, 2-(p-메톡시스티릴)-5-트리클로로메틸-1,3,4-옥사디아졸, 2-(o-벤조푸릴)-5-트리클로로메틸-1,3,4-옥사디아졸, 2-[β-(o-벤조푸릴)비닐]-5-트리클로로메틸-1,3,4-옥사디아졸 등을 들 수 있다.

[0137] 또한, 그 요오드늄염으로는, 구체적으로는, 예를 들어, 디페닐요오드늄헥사플로오로알세네이트, 디페닐요오드늄 테트라플루오로보레이트, 디페닐요오드늄 p-톨루엔술포네이트, 디페닐요오드늄캄페르술포네이트 등의 디아릴요오드늄염, 디시클로헥실요오드늄헥사플루오로알세네이트, 디시클로헥실요오드늄테트라플루오로보레이트, 디시클로헥실요오드늄 p-톨루엔술포네이트, 디시클로헥실요오드늄캄페르술포네이트 등의 디시클로알킬요오드늄염 등을 들 수 있고, 그 중에서도, 디아릴요오드늄염이 바람직하다.

[0138] 또한, 그 유기 붕소산염으로는, 예를 들어, 유기 붕소암모늄 착물, 유기 붕소포스포늄 착물, 유기 붕소술포늄 착물, 유기 붕소옥소술포늄 착물, 유기 붕소요오드늄 착물, 유기 붕소 천이금속 배위 착물 등을 들 수 있다.

그 유기 붕소 음이온으로는, 예를 들어, n-부틸-트리페닐붕소 음이온, n-부틸-트리스(2,4,6-트리메틸페닐)붕소 음이온, n-부틸-트리스(p-메톡시페닐)붕소 음이온, n-부틸-트리스(p-플루오로페닐)붕소 음이온, n-부틸-트리스(m-플루오로페닐)붕소 음이온, n-부틸트리스(3-플루오로-4-메틸페닐)붕소 음이온, n-부틸-트리스(2,6-디플루오로페닐)붕소 음이온, n-부틸-트리스(2,4,6-트리플루오로페닐)붕소 음이온, n-부틸-트리스(2,3,4,5,6-펜타플루오로페닐)붕소 음이온, n-부틸-트리스(p-클로로페닐)붕소 음이온, n-부틸-트리스(2,6-디플루오로-3-피롤릴페닐)-붕소 음이온 등의 알킬-트리페닐붕소 음이온이 바람직하고, 또한, 쌍 양이온으로는, 암모늄 양이온, 포스포늄 양이온, 술포늄 양이온, 요오드늄 양이온 등의 오늄 화합물이 바람직하고, 테트라알킬암모늄 등의 유기 암모늄 양이온이 특히 바람직하다.

[0139] 본 발명의 청자색 레이저 감광성 조성물에 있어서, 네가티브형 감광성 조성물 (N<sub>1</sub>) 을 구성하는 상기 증감제, 상기 에틸렌성 불포화 화합물, 및 상기 광중합 개시제의 각 함유 비율은, 네가티브형 감광성 조성물 (N<sub>1</sub>) 의 전체량에 대하여 상기 증감제가 0.05~20중량%, 상기 에틸렌성 불포화 화합물이 10~90중량%, 상기 광중합 개시제가 0.5~50중량% 인 것이 바람직하고, 상기 증감제가 0.1~10중량%, 상기 에틸렌성 불포화 화합물이 20~70중량%, 상기 광중합 개시제가 1~30중량% 인 것이 특히 바람직하다.

[0140] 본 발명에 있어서의 네가티브형 감광성 조성물 (N<sub>1</sub>) 은, 상기 증감제, 상기 에틸렌성 불포화 화합물, 및 상기 광중합 개시제 이외에, 기관 상에 대한 감광성 조성물층으로서의 형성성, 및 현상성 등의 향상을 목적으로 하여 추가로 알칼리 가용성 수지를 함유하는 것이 바람직하고, 그 알칼리 가용성 수지로는, 페놀성 수산기 함유 수지, 및, 카르복실기 함유 비닐계 수지 등을 들 수 있지만, 여기서의 네가티브형 감광성 조성물 (N<sub>1</sub>) 에 있어서는 카르복실기 함유 비닐계 수지가 바람직하다.

[0141] 그 카르복실기 함유비닐계 수지로는, 구체적으로는, 예를 들어, (메트)아크릴산, 크로톤산, 이소크로톤산, 말레산, 무수말레산, 이타콘산, 시트라콘산 등의 불포화 카르복실산과, 스티렌, α-메틸스티렌, 히드록시스티렌, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 프로필(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 펜틸(메트)아크릴레이트, 헥실(메트)아크릴레이트, 도데실(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 히드록시메틸(메트)아크릴레이트, 히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, N-(메트)아크릴로일모르폴린, (메트)아크릴로니트릴, (메트)아크릴아미드, N-메틸올(메트)아크릴아미드, N,N-디메틸(메트)아크릴아미드, N,N-디메틸아미노에틸(메트)아크릴아미드, 아세트산비닐 등의 다른 비닐 화합물과의 공중합체 등을 들 수 있다. 이들 카르복실기 함유 비닐계 수지는, 산가가 50~300KOH·mg/g 인 것이 바람직하고, 100~250KOH·mg/g 인 것이 특히 바람직하다. 또한, 폴리스티렌 환산의 중량평균 분자량이 10,000~200,000 인 것이 바람직하고, 20,000~100,000 인 것이 특히 바람직하다.

[0142] 이들 중에서도, 본 발명에 있어서의 네가티브형 감광성 조성물 (N<sub>1</sub>) 에 함유되는 알칼리 가용성 수지로는, 스티렌계 단량체, (메트)아크릴산에스테르계 단량체, 및 (메트)아크릴산의 각 단량체에 유래하는 구성 반복 단위를 함유하는 공중합체인 것이 바람직하다. 그 공중합체로는, 스티렌계 단량체, (메트)아크릴산에스테르계 단량체, 및 (메트)아크릴산의 각 단량체에 유래하는 구성 반복 단위를, 각각 3~30몰%, 10~80몰%, 및 10~60몰% 비율로 함유하는 것이 바람직하고, 각각 5~25몰%, 20~80몰%, 및 15~55몰% 비율로 함유하는 것이 특히 바람직하다.

[0143] 여기서, 상기 공중합체에 있어서의 스티렌계 단량체로는, 구체적으로는, 예를 들어, 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌,  $\alpha$ -에틸스티렌 등의  $\alpha$ -치환 알킬스티렌,  $o$ -메틸스티렌,  $m$ -메틸스티렌,  $p$ -메틸스티렌, 2,5-디메틸스티렌 등의 핵 치환 알킬스티렌,  $o$ -히드록시스티렌,  $m$ -히드록시스티렌,  $p$ -히드록시스티렌, 디히드록시스티렌 등의 핵 치환 히드록시스티렌,  $p$ -클로로스티렌,  $p$ -브로모스티렌, 디브로모스티렌 등의 핵 치환 할로겐화스티렌 등을 들 수 있다. 또한, 아크릴산에스테르계 단량체로는, 구체적으로는, 예를 들어, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 프로필(메트)아크릴레이트,  $n$ -부틸(메트)아크릴레이트,  $i$ -부틸(메트)아크릴레이트, 헥실(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 옥틸(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산의, 바람직하게는 탄소수 1~12, 더욱 바람직하게는 탄소수 1~8 의 알킬에스테르, 및, 히드록시메틸(메트)아크릴레이트, 히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, 아미노에틸(메트)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 등의 치환 알킬에스테르 등을 들 수 있다.

[0144] 또, 상기 공중합체로는, 상기 스티렌계 단량체, (메트)아크릴산에스테르계 단량체, 및 (메트)아크릴산의 각 단량체에 유래하는 구성 반복 단위 외에 추가로, 예를 들어 크로톤산, 이소크로톤산, 말레산, 무수말레산, 이타콘산, 시트라콘산 등의 불포화 카르복실산이나, (메트)아크릴로니트릴, (메트)아크릴아미드, N-메틸올(메트)아크릴아미드, N,N-디메틸(메트)아크릴아미드, N,N-디메틸아미노에틸(메트)아크릴아미드 등의 (메트)아크릴산 유도체, 및, 아세트산비닐, 염화비닐 등의 비닐 화합물 등의 공중합가능한 타단량체에 유래하는 구성 반복 단위를 함유하고 있어도 되고, 이들 타단량체에 유래하는 구성 반복 단위의 함유량은, 공중합체 전체의 10몰% 이하인 것이 바람직하다.

[0145] 또한, 그 밖의 카르복실기 함유 비닐계 수지로서, 측쇄에 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 카르복실기 함유 비닐계 수지를 들 수 있다. 그 카르복실기 함유 비닐계 수지로는, 구체적으로는, 예를 들어, 카르복실기 함유 중합체에, 알릴글리시딜에테르, 글리시딜(메트)아크릴레이트,  $\alpha$ -에틸글리시딜(메트)아크릴레이트, 글리시딜크로토네이트, 글리시딜이소크로토네이트, 크로토닐글리시딜에테르, 이타콘산모노알킬모노글리시딜에스테르, 푸마르산모노알킬모노글리시딜에스테르, 말레산모노알킬모노글리시딜에스테르 등의 지방족 에폭시기 함유 불포화 화합물, 또는, 3,4-에폭시시클로헥실메틸(메트)아크릴레이트, 2,3-에폭시시클로헥틸메틸(메트)아크릴레이트, 7,8-에폭시[트리시클로[5.2.1.0]데시-2-일]옥시메틸(메트)아크릴레이트 등의 지환식 에폭시기 함유 불포화 화합물을, 카르복실기 함유 중합체가 갖는 카르복실기의 5~90몰%, 바람직하게는 30~70몰% 정도를 반응시켜 얻어진 반응 생성물, 및, 알릴(메트)아크릴레이트, 3-알릴옥시-2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 신나릴(메트)아크릴레이트, 크로토닐(메트)아크릴레이트, 메타릴(메트)아크릴레이트, N,N-디알릴(메트)아크릴아미드 등의 2중 이상의 불포화기를 갖는 화합물, 또는, 비닐(메트)아크릴레이트, 1-클로로비닐(메트)아크릴레이트, 2-페닐비닐(메트)아크릴레이트, 1-프로페닐(메트)아크릴레이트, 비닐크로토네이트, 비닐(메트)아크릴아미드 등의 2중 이상의 불포화기를 갖는 화합물과, (메트)아크릴산 등의 불포화 카르복실산, 또는 추가로 불포화 카르복실산에스테르를, 전자인 불포화기를 갖는 화합물의 전체에서 차지하는 비율을 10~90몰%, 바람직하게는 30~80몰% 정도가 되도록 공중합시켜 얻어진 반응 생성물 등을 들 수 있다.

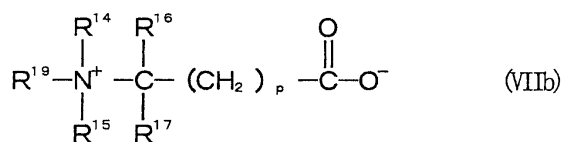
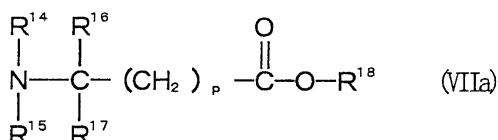
[0146] 또, 그 밖의 카르복실기 함유 비닐계 수지로서, 에폭시 수지의  $\alpha$ ,  $\beta$ -불포화 모노카르복실산 부가체에, 다가 카르복실산 또는 그 무수물이 부가된 불포화기 및 카르복실기 함유 에폭시 수지를 들 수 있다. 이 불포화기 및 카르복실기 함유 에폭시 수지는, 구체적으로는, 에폭시 수지의 에폭시기에  $\alpha$ ,  $\beta$ -불포화 모노카르복실산의 카르복실기가 개환 부가되어 형성된 에스테르 결합 (-COO-) 을 통하여 에틸렌성 불포화 결합이 부가되어 있는 동시에, 그 때 생긴 수산기에 다가 카르복실산 또는 그 무수물의 카르복실기가 반응하여 형성된 에스테르 결합을 통하여 잔존하는 카르복실기가 부가된 것이다.

[0147] 여기서, 그 에폭시 수지로는, 구체적으로는, 예를 들어, 비스페놀 A 에폭시 수지, 비스페놀 F 에폭시 수지, 비스페놀 S 에폭시 수지, 페놀노볼락에폭시 수지, 크레졸노볼락에폭시 수지, 트리스페놀에폭시 수지 등을 들 수 있고, 그 중에서도, 페놀노볼락에폭시 수지, 또는 크레졸노볼락에폭시 수지가 특히 바람직하다. 또한, 그  $\alpha$ ,  $\beta$ -불포화 모노카르복실산으로는, 구체적으로는, 예를 들어, (메트)아크릴산, 크로톤산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산 등을 들 수 있다. 그 중에서도, (메트)아크릴산이 특히 바람직하다. 또한, 그 다가 카르복실산 또는 그 무수물로는, 구체적으로는, 예를 들어, 호박산, 말레산, 이타콘산, 프탈산, 테트라히드로프탈산, 메틸테트라히드로프탈산, 엔도메틸렌테트라히드로프탈산, 메틸엔도메틸렌테트라히드로프탈산, 헥사히드로프탈산, 메틸헥사히드로프탈산, 및 그들의 무수물 등을 들 수 있고, 그 중에서도, 말레산 무수물, 테트라히드로프탈산 무수물, 또는 헥사히드로프탈산 무수물이 바람직하고, 테트라히드로프탈산 무수물이 특히 바람직하다.

[0148] 이들 불포화기 및 카르복실기 함유 에폭시 수지 중에서는, 감광성 조성물로서의 감도, 해상성, 및 기관에 대한 밀착성 등의 면에서, 에폭시 수지가 페놀노볼락에폭시 수지, 또는 크레졸노볼락에폭시 수지이고,  $\alpha, \beta$ -불포화 모노카르복실산이 (메트)아크릴산이고, 다가 카르복실산 또는 그 무수물이 테트라히드로프탈산 무수물인 것이 특히 바람직하다. 또한, 산가가 20~200mg · KOH/g, 중량평균 분자량이 2,000~200,000 인 것이 바람직하다.

[0149] 본 발명의 청자색 레이저 감광성 조성물에 있어서, 네가티브형 감광성 조성물 ( $N_1$ ) 에 함유되는 상기 알칼리 가용성 수지의 함유 비율은, 네가티브형 감광성 조성물 ( $N_1$ ) 의 전체량에 대하여, 0~80중량% 인 것이 바람직하고, 10~70중량% 인 것이 특히 바람직하다.

[0150] 또한, 본 발명에 있어서의 네가티브형 감광성 조성물 ( $N_1$ ) 은, 추가로 중합 가속제를 함유하고 있어도 되고, 그 중합 가속제로서, 아미노산의 에스테르 또는 쌍극 이온 화합물을 함유하는 것이 바람직하다. 그 아미노산의 에스테르 또는 쌍극 이온 화합물로는, 하기 일반식 (VIIa) 또는 (VIIb) 로 나타내는 것이 바람직하다.



[0151]

[0152] [식 (VIIa) 및 (VIIb) 중,  $R^{14}$  및  $R^{15}$  는 각각 독립적으로 치환기를 가질 수도 있는 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 아릴기, 치환기를 가질 수도 있는 복소환기, 또는 수소원자를 나타내고,  $R^{16}$  및  $R^{17}$  은 각각 독립적으로, 치환기를 가질 수도 있는 알킬기, 또는 수소원자를 나타내고,  $R^{18}$  은, 치환기를 가질 수도 있는 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 알케닐기, 또는 치환기를 가질 수도 있는 아릴기를 나타내고,  $R^{19}$  는, 치환기를 가질 수도 있는 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 아릴기, 또는 치환기를 가질 수도 있는 복소환기를 나타내고, p 는 0~10 의 정수이다.]

[0153] 여기서, 식 (VIIa) 및 (VIIb) 중의  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{17}$ ,  $R^{18}$ , 및  $R^{19}$  의 알킬기로는, 탄소수가 1~8 인 것이 바람직하고, 1~4 인 것이 더욱 바람직하다. 또,  $R^{18}$  의 알케닐기로는, 예를 들어, 비닐기, 알릴기, 이소프로페닐기 등을, 또한,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{18}$ , 및  $R^{19}$  의 아릴기로는, 예를 들어, 페닐기, 나프틸기 등을, 또한,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ , 및  $R^{19}$  의 복소환기로는, 예를 들어, 푸릴기, 푸라닐기, 피롤릴기, 피리딜기 등을, 각각 들 수 있다.

[0154] 또한, 이들 알킬기, 및 알케닐기에 있어서의 치환기로는, 예를 들어, 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 알케닐옥시기, 알케닐옥시카르보닐기, 페닐기, 할로젠원자 등을, 또한, 이들 아릴기, 복소환기에 있어서의 치환기로는, 예를 들어 추가로 알콕시기나 페닐기 등의 치환기를 가질 수도 있는 알킬기, 마찬가지로인 알콕시기, 마찬가지로인 알케닐기, 마찬가지로인 알케닐옥시기, 마찬가지로인 아실기, 마찬가지로인 아실옥시기, 마찬가지로인 알콕시카르보닐기, 마찬가지로인 페녹시기, 마찬가지로인 알킬티오기, 마찬가지로인 알킬술포닐기, 및, 알데히드기, 카르복실기, 히드록실기, 술포기, 니트로기, 시아노기, 할로젠원자 등을 들 수 있다.

[0155] 본 발명에 있어서, 이상의 상기 일반식 (VIIa) 또는 (VIIb) 로 나타내는 아미노산의 에스테르 또는 쌍극 이온 화합물 중에서도, 식 (VIIa) 중의  $R^{14}$  및  $R^{15}$  의 일방이 수소원자이고 타방이 치환기를 가질 수도 있는 페닐기이고,  $R^{16}$  및  $R^{17}$  이 모두 수소원자이고,  $R^{18}$  이 치환기를 가질 수도 있는 알킬기, 또는 치환기를 가질 수도 있는 페닐기이고, p 가 0, 1, 또는 2 인 아미노산에스테르, 또는, 식 (VIIb) 중의  $R^{14}$  및  $R^{15}$  가 함께 수소원자이거나, 또는 일방이 치환기를 가질 수도 있는 알킬기이고,  $R^{16}$  및  $R^{17}$  이 함께 수소원자이고,  $R^{19}$  가 치환기를 가질 수도 있는 알킬기, 또는 치환기를 가질 수도 있는 페닐기이고, p 가 0, 1, 또는 2 인 아미노산 쌍극 이온 화합물인 것이 바람직하고, 상기 일반식 (VIIa) 에 있어서 p 가 0,  $R^{14}$  및  $R^{15}$  의 일방이 수소원자이고 타방이 페닐기,  $R^{16}$



및  $R^{17}$  이 모두 수소원자인 N-페닐글리신의 에스테르, 그 중에서도  $R^{18}$  이 벤질기인 N-페닐글리신벤질에스테르, 또는, 상기 일반식 (VIb) 에 있어서 p 가 0,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$ , 및  $R^{17}$  모두가 수소원자이고,  $R^{19}$  가 페닐기인 N-페닐글리신의 쌍극 이온 화합물이 특히 바람직하다.

[0156] 또한, 중합 가속제로는, 아민 화합물도 들 수 있고, 그 아민 화합물로는, 지방족, 지환식, 또는 방향족 아민 중 어느 것도 상관없고, 또한, 모노아민에 한정되지 않고, 디아민, 트리아민 등의 폴리아민일 수도 있으며, 제 1 아민, 제 2 아민, 제 3 아민 중 어느 것도 좋지만, pKb 가 7이하인 것이 바람직하다. 그 아민 화합물로는, 구체적으로는, 예를 들어, 부틸아민, 디부틸아민, 트리부틸아민, 아밀아민, 디아밀아민, 트리아밀아민, 헥실아민, 디헥실아민, 트리헥실아민, 알릴아민, 디알릴아민, 트리아릴아민, 트리에탄올아민, 벤질아민, 디벤질아민, 트리벤질아민 등의, 수산기 또는 페닐기로 치환될 수도 있는 지방족 아민을 들 수 있다. 그 중에서도, 본 발명에 있어서는 트리벤질아민이 특히 바람직하다.

[0157] 또, 중합 가속제로는, 예를 들어, 2-메르캅토벤조티아졸, 2-메르캅토벤조이미다졸, 2-메르캅토벤조옥사졸, 3-메르캅토-1,2,4-트리아졸, 2-메르캅토-4(3H)-퀴나졸린,  $\beta$ -메르캅토나프탈렌, 에틸렌글리콜디티오프로피오네이트, 트리메틸올프로판트리스티오프로피오네이트, 펜타에리스리톨테트라키스티오프로피오네이트 등의 메르캅토기 함유 화합물류, 헥산디올, 트리메틸올프로판트리스티오글리코네이트, 펜타에리스리톨테트라키스티오프로피오네이트 등의 다관능 티올 화합물류, N,N-디알킬아미노벤조산에스테르, N-페닐글리신, 또는 그 암모늄이나 나트륨염 등의 염 등의 유도체, 페닐알라닌, 또는 그 암모늄이나 나트륨염 등의 염, 에스테르 등의 유도체 등의 방향족환을 갖는 아미노산 또는 그 유도체류 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 본 발명에 있어서는, 메르캅토기 함유 화합물류, 및, N-페닐글리신, 또는 그 암모늄이나 나트륨염 등의 염 등의 유도체가 특히 바람직하다.

[0158] 본 발명의 청자색 레이저 감광성 조성물에 있어서, 네가티브형 감광성 조성물 ( $N_1$ ) 에 함유되는 상기 중합 가속제의 함유 비율은, 네가티브형 감광성 조성물 ( $N_1$ ) 의 전체량에 대하여 30중량% 이하인 것이 바람직하고, 20중량% 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0159] 또한, 본 발명에 있어서의 네가티브형 감광성 조성물 ( $N_1$ ) 은, 기관 상에 대한 감광성 조성물의 층 형성시에 있어서의 도포성, 및 감광성 조성물층의 현상성의 향상 등을 목적으로, 추가로 비이온성, 음이온성, 양이온성, 양성, 및 불소계 등의 계면활성제를 함유하고 있어도 되고, 구체적으로는, 예를 들어 그 비이온성 계면활성제로는, 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르류, 폴리옥시에틸렌알킬에스테르류, 폴리옥시에틸렌지방산에스테르류, 글리세린지방산에스테르류, 폴리옥시에틸렌글리세린지방산에스테르류, 펜타에리스리톨지방산에스테르류, 폴리옥시에틸렌펜타에리스리톨지방산에스테르류, 소르비탄지방산에스테르류, 폴리옥시에틸렌소르비탄지방산에스테르류, 소르비트지방산에스테르류, 폴리옥시에틸렌소르비트지방산에스테르류 등을, 또한, 그 음이온성 계면활성제로는, 알킬술폰산염류, 알킬벤젠술폰산염류, 알킬나프탈렌술폰산염류, 폴리옥시에틸렌알킬에테르술폰산염류, 알킬황산염류, 알킬황산에스테르염류, 고급 알코올황산에스테르염류, 지방족 알코올황산에스테르염류, 폴리옥시에틸렌알킬에테르황산염류, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르황산염류, 알킬인산에스테르염류, 폴리옥시에틸렌알킬에테르인산염류, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르인산염류 등을, 또한, 그 양이온성 계면활성제로는, 제 4 급 암모늄염류, 이미다졸리늄염류, 이미다졸린류, 아미노산류 등을, 각각 들 수 있다.

[0160] 본 발명의 청자색 레이저 감광성 조성물에 있어서, 네가티브형 감광성 조성물 ( $N_1$ ) 에 함유되는 상기 계면활성제의 함유 비율은, 네가티브형 감광성 조성물 ( $N_1$ ) 의 전체량에 대하여 10중량% 이하인 것이 바람직하고, 5중량% 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0161] 또, 본 발명에 있어서의 네가티브형 감광성 조성물 ( $N_1$ ) 은, 예를 들어, 2,6-디-t-부틸페놀, 2,6-디-t-부틸-p-크레졸, 2,4,6-트리-t-부틸페놀, 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-t-부틸페놀 등의 산화 방지제를, 네가티브형 감광성 조성물 ( $N_1$ ) 의 전체량에 대하여 2중량% 이하, 유기 또는 무기의 염안료로 이루어지는 착색제를 마찬가지로 20중량% 이하, 디옥틸프탈레이트, 디도데실프탈레이트, 트리카레틸포스페이트 등의 가소제를 마찬가지로 40중량% 이하, 3 급 아민이나 티올 등의 감도 특성 개선제를 마찬가지로 10중량% 이하, 색소 전구체를 마찬가지로 30중량% 이하의 비율로 함유하고 있어도 된다.

[0162] 또한, 본 발명의 청자색 레이저 감광성 조성물 중에서도, 네가티브형 감광성 조성물로는, 예를 들어, 상기 중합제를 함유하고, 알칼리 가용성 수지와, 그 수지의 가교제와, 광산발생제를 기본 조성으로 하는 네가티브형 감광

성 조성물 ( $N_2$ ) 을 들 수 있다.

[0163] <네가티브형 감광성 조성물 ( $N_2$ )>

[0164] 본 발명에 있어서, 네가티브형 감광성 조성물 ( $N_2$ ) 을 구성하는 알칼리 가용성 수지는, 감광성 조성물이 활성 광선의 조사를 받았을 때에, 상기 증감제의 작용에 의해 후술하는 광산발생제에 산을 발생시켜, 그 산에 의해 후술하는 가교제에 의해 가교 구조를 형성하는 수지이고, 이 알칼리 가용성 수지로는, 페놀성 수산기 함유 수지, 및, 카르복실기 함유 비닐계 수지 등을 들 수 있다. 여기서의 네가티브형 감광성 조성물 ( $N_2$ ) 에 있어서는, 예를 들어, 폴리비닐페놀 수지, 및, 노볼락 수지, 레졸 수지 등의 페놀 수지, 및, 페놀성 수산기를 갖는 아크릴산 유도체의 공중합체 수지, 페놀성 수산기를 갖는 폴리비닐아세탈 수지 등의 페놀성 수산기 함유 수지가 바람직하다. 이들 중에서도, 폴리비닐페놀 수지, 및, 노볼락 수지, 레졸 수지 등의 페놀 수지가 더욱 바람직하고, 폴리비닐페놀 수지, 및 노볼락 수지가 특히 바람직하다.

[0165] 그 폴리비닐페놀 수지로는, 예를 들어, o-히드록시( $\alpha$ -메틸)스티렌 [여기서, 「( $\alpha$ -메틸)스티렌」이란, 「스티렌」 또는/및 「 $\alpha$ -메틸스티렌」을 의미하는 것으로 하고, 이하에 있어서도 동일하다.], m-히드록시( $\alpha$ -메틸)스티렌, p-히드록시( $\alpha$ -메틸)스티렌, 디히드록시( $\alpha$ -메틸)스티렌, 트리히드록시( $\alpha$ -메틸)스티렌, 테트라히드록시( $\alpha$ -메틸)스티렌, 펜타히드록시( $\alpha$ -메틸)스티렌 등의 히드록시( $\alpha$ -메틸)스티렌류의 단독 또는 2종 이상을, 또는, 추가로 ( $\alpha$ -메틸)스티렌, 알콕시기, 아실기, 아실옥시기, 알릴옥시기, 아릴옥시기, 할로젠원자 등의 히드록실기 이외의 치환기를 갖는 ( $\alpha$ -메틸)스티렌, (메트)아크릴산, (메트)아크릴산에스테르, 말레산, 말레산이미드 등의 다른 비닐계 화합물을, 라디칼 중합 개시제 또는 양이온 중합 개시제의 존재하에서 중합 또는 공중합시키거나, 또는, 이들 히드록시( $\alpha$ -메틸)스티렌류의 히드록실기를 보호한 스티렌 유도체류를 동일하게 중합 또는 공중합시킨 후, 보호기를 해리시킨 것을 들 수 있다.

[0166] 또한, 노볼락 수지로는, 예를 들어, 페놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 2,5-크실레놀, 3,5-크실레놀, o-에틸페놀, m-에틸페놀, p-에틸페놀, 프로필페놀, n-부틸페놀, t-부틸페놀, 1-나프톨, 2-나프톨, 4,4'-비페닐디올, 비스페놀-A, 피로카테콜, 레조르시놀, 하이드로퀴논, 피로갈롤, 1,2,4-벤젠트리올, 플로로글루시놀 등의 페놀류의 적어도 1종을, 산축매하, 예를 들어, 포름알데히드, 파라포름알데히드, 아세트알데히드, 과알데히드, 프로피온알데히드, 벤즈알데히드, 푸르푸랄 등의 알데히드류, 또는, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류의 적어도 1종과 중축합시킨 것을, 또한, 레졸 수지로는, 상기 노볼락 수지의 중축합에서의 산 축매를 대신하여 알칼리 축매를 사용하는 것 외에는 동일한 방법으로 중축합시킨 것을 각각 들 수 있다.

[0167] 또, 이들 페놀성 수산기 함유 수지는, 중량평균 분자량이 1,500~50,000 인 것이 바람직하다.

[0168] 또한, 이 네가티브형 감광성 조성물 ( $N_2$ ) 에 있어서, 가교제는, 감광성 조성물이 활성 광선의 조사를 받았을 때에 상기 알칼리 가용성 수지에 가교 구조를 형성시키는 것이고, 이 가교제로는, 대표적으로는, 관능기로서 메틸올기, 그것을 알코올 축합 변성한 알콕시메틸기나 아세톡시메틸기 등을 적어도 2개 갖는 아미노 화합물 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어, 멜라민과 포름알데히드를 중축합시킨 멜라민 수지, 벤조구아나민과 포름알데히드를 중축합시킨 벤조구아나민 수지, 글리콜우릴과 포름알데히드를 중축합시킨 글리콜우릴 수지, 우레아와 포름알데히드를 중축합시킨 요오드 수지, 멜라민, 벤조구아나민, 글리콜우릴, 또는 우레아 등의 2종 이상과 포름알데히드를 공중축합시킨 수지, 및, 이들 수지의 메틸올기를 알코올 축합 변성시킨 변성 수지 등을 들 수 있다. 이들은, 예를 들어, 미쓰이사이텍사로부터 「사이멜」, 산와케미컬사로부터 「니카락」의 상표명으로 시판되고 있다.

[0169] 또한, 가교제로서, 추가로 에폭시기 함유 화합물도 들 수 있고, 그 에폭시기 함유 화합물로는, 이른바 에폭시 수지의 반복 단위를 구성하는 폴리히드록시 화합물과 에피클로로히드린을 반응시켜 얻어지는 폴리글리시딜에테르 화합물, 폴리카르복실산 화합물과 에피클로로히드린을 반응시켜 얻어지는 폴리글리시딜에스테르 화합물, 및, 폴리아민 화합물과 에피클로로히드린을 반응시켜 얻어지는 폴리글리시딜아민 화합물 등의, 저분자량물에서 고분자량물에 걸친 화합물을 들 수 있다.

[0170] 이들 폴리글리시딜에테르 화합물로서, 구체적으로는, 예를 들어, 폴리에틸렌글리콜의 디글리시딜에테르형 에폭시, 비스(4-히드록시페닐)의 디글리시딜에테르형 에폭시, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)의 디글리시딜에테르형 에폭시, 비스페놀 F 의 디글리시딜에테르형 에폭시, 비스페놀 A 의 디글리시딜에테르형 에폭시, 테트라메틸비스페놀 A 의 디글리시딜에테르형 에폭시, 에틸렌옥시드 부가 비스페놀 A 의 디글리시딜에테르형 에폭시, 페놀노볼락형 에폭시, 크레졸노볼락형 에폭시 등을 들 수 있다. 이들 폴리글리시딜에테르 화합물에는, 잔존하는

히드록실기에 산무수물이나 2가의 산 화합물을 반응시켜 카르복실기를 도입할 수도 있다. 또한, 폴리글리시딜에스테르 화합물로서 구체적으로는, 예를 들어 헥사히드로프탈산의 디글리시딜에스테르형 에폭시, 프탈산의 디글리시딜에스테르형 에폭시 등을, 또한, 폴리글리시딜아민 화합물로서 구체적으로는, 예를 들어, 비스(4-아미노페닐)메탄의 디글리시딜아민형 에폭시, 이소시아눌산의 트리글리시딜아민형 에폭시 등을 각각 들 수 있다.

[0171] 또한, 본 발명에 있어서, 네가티브형 감광성 조성물 ( $N_2$ ) 을 구성하는 광산발생제는, 감광성 조성물이 활성 광선의 조사를 받았을 때에 상기 증감제의 작용에 의해 활성종으로서의 산을 발생하는 활성 화합물로서, 이 광산발생제로는, 예를 들어, 할로겐 치환 알칸, 할로메틸화 s-트리아진 유도체 등의 할로겐 함유 화합물류, 오늄염류, 및 술폰 화합물류 등을 들 수 있고, 그 중에서도, 술폰산을 발생시키는 술폰 화합물류가 특히 바람직하다.

[0172] 여기서, 그 할로겐 함유 화합물류로서의 할로겐 치환 알칸, 및, 할로메틸화 s-트리아진 유도체로는, 상기 네가티브형 감광성 조성물 ( $N_1$ ) 에 있어서 광중합 개시제로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

[0173] 또한, 그 오늄염류로는, 테트라메틸암모늄브로마이드, 테트라에틸암모늄브로마이드 등의 암모늄염, 디페닐요오드늄헥사플루오로알세네이트, 디페닐요오드늄테트라플루오로보레이트, 디페닐요오드늄 p-톨루엔술포네이트, 디페닐요오드늄캄페르술포네이트, 디시클로헥실요오드늄헥사플루오로알세네이트, 디시클로헥실요오드늄테트라플루오로보레이트, 디시클로헥실요오드늄 p-톨루엔술포네이트, 디시클로헥실요오드늄캄페르술포네이트 등의 요오드늄염, 트리페닐술포늄헥사플루오로알세네이트, 트리페닐술포늄테트라플루오로보레이트, 트리페닐술포늄 p-톨루엔술포네이트, 트리페닐술포늄캄페르술포네이트, 트리시클로헥실술포늄헥사플루오로알세네이트, 트리시클로헥실술포늄테트라플루오로보레이트, 트리시클로헥실술포늄 p-톨루엔술포네이트, 트리시클로헥실술포늄캄페르술포네이트 등의 술포늄염 등을 들 수 있다.

[0174] 또한, 그 술폰 화합물류로는, 구체적으로는, 예를 들어, 비스(페닐술포닐)메탄, 비스(p-히드록시페닐술포닐)메탄, 비스(p-메톡시페닐술포닐)메탄, 비스( $\alpha$ -나프틸술포닐)메탄, 비스( $\beta$ -나프틸술포닐)메탄, 비스(시클로헥실술포닐)메탄, 비스(t-부틸술포닐)메탄, 페닐술포닐(시클로헥실술포닐)메탄 등의 비스(술포닐)메탄 화합물, 페닐카르보닐(페닐술포닐)메탄, 나프틸카르보닐(페닐술포닐)메탄, 페닐카르보닐(나프틸술포닐)메탄, 시클로헥실카르보닐(페닐술포닐)메탄, t-부틸카르보닐(페닐술포닐)메탄, 페닐카르보닐(시클로헥실술포닐)메탄, 페닐카르보닐(t-부틸카르보닐)메탄 등의 카르보닐(술포닐)메탄 화합물, 비스(페닐술포닐)디아조메탄, 비스(p-히드록시페닐술포닐)디아조메탄, 비스(p-메톡시페닐술포닐)디아조메탄, 비스( $\alpha$ -나프틸술포닐)디아조메탄, 비스( $\beta$ -나프틸술포닐)디아조메탄, 비스(시클로헥실술포닐)디아조메탄, 비스(t-부틸술포닐)디아조메탄, 페닐술포닐(시클로헥실술포닐)디아조메탄, 비스(술포닐)디아조메탄 화합물, 페닐카르보닐(페닐술포닐)디아조메탄, 나프틸카르보닐(페닐술포닐)디아조메탄, 페닐카르보닐(나프틸술포닐)디아조메탄, 시클로헥실카르보닐(페닐술포닐)디아조메탄, t-부틸카르보닐(페닐술포닐)디아조메탄, 페닐카르보닐(시클로헥실술포닐)디아조메탄, 페닐카르보닐(t-부틸카르보닐)디아조메탄 등의 카르보닐(술포닐)디아조메탄 화합물 등을 들 수 있다.

[0175] 본 발명의 청자색 레이저 감광성 조성물에 있어서, 네가티브형 감광성 조성물 ( $N_2$ ) 을 구성하는 상기 증감제, 상기 알칼리 가용성 수지, 상기 가교제, 및 상기 광산발생제의 각 함유 비율은, 상기 알칼리 가용성 수지 100중량부에 대하여 상기 증감제가 0.1~30중량부, 상기 가교제가 1~80중량부, 및 상기 광산발생제가 0.001~30중량부인 것이 바람직하고, 상기 증감제가 0.5~20중량부, 상기 가교제가 5~60중량부, 및 상기 광산발생제가 0.005~10중량부인 것이 특히 바람직하다.

[0176] 또한, 본 발명의 청자색 레이저 감광성 조성물 중에서도, 네가티브형 감광성 조성물로는, 예를 들어 상기 증감제를 함유하고, 산 가교성기 함유 수지와, 광산발생제를 기본 조성으로 하는 네가티브형 감광성 조성물 ( $N_3$ ) 을 들 수 있다.

[0177] <네가티브형 감광성 조성물 ( $N_3$ )>

[0178] 본 발명에 있어서, 네가티브형 감광성 조성물 ( $N_3$ ) 를 구성하는 산 가교성기 함유 수지는, 감광성 조성물이 활성 광선의 조사를 받았을 때에 후술하는 광산발생제의 작용에 의해 가교 구조를 형성하는 수지이다. 그 산 가교성기로는, 구체적으로는, 예를 들어, 히드록시메틸기, 알콕시메틸기, 비닐에테르기, 및 에폭시기 등을 들 수 있다. 이들 산 가교성기를 함유하는 산 가교성기 함유 수지로는, 이들 산 가교성기를 분자 내에 2개 이상 갖는 수지이면 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는, 예를 들어 상기 네가티브형 감광성 조성물 ( $N_2$ ) 에 있어

서 예시한 알칼리 가용성 수지로서의, 노볼락 수지, 레졸 수지 등의 페놀 수지, 및 폴리비닐페놀 수지 등의 페놀성 수산기 함유 수지의 페놀성 수산기의 적어도 일부를 에테르화 또는 에스테르화하여 상기 산 가교성기를 도입한 수지, 및, 상기 네가티브형 감광성 조성물 ( $N_1$ ) 에 있어서 예시한 알칼리 가용성 수지로서의 카르복실기 함유 비닐계 수지의 카르복실기의 적어도 일부를 에스테르화하여 상기 산 가교성기를 도입한 수지, 또는, 상기 산 가교성기를 갖는 비닐계 단량체를 중합 또는 공중합시켜 상기 산 가교성기를 도입한 수지 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 노볼락 수지, 또는 폴리비닐페놀 수지를 베이스로 하는 것이 바람직하고, 노볼락 수지를 베이스로 하는 것이 특히 바람직하다. 또, 여기서, 산 가교성기 함유 수지란, 산 가교성기를 도입한 수지와 미도입 수지의 혼합물도 포함하는 것으로 한다.

[0179] 또한, 본 발명에 있어서, 네가티브형 감광성 조성물 ( $N_3$ ) 을 구성하는 광산발생제로는, 상기 네가티브형 감광성 조성물 ( $N_2$ ) 에 있어서 예시한 광산발생제와 동일한 것을 들 수 있다.

[0180] 본 발명의 청자색 레이저 감광성 조성물에 있어서, 네가티브형 감광성 조성물 ( $N_3$ ) 을 구성하는 상기 증감제, 상기 산 가교성기 함유 수지, 및 광산발생제의 각 함유 비율은, 상기 산 가교성기 함유 수지 100중량부에 대하여 상기 증감제가 0.1~30중량부, 및 상기 광산발생제가 0.001~30중량부인 것이 바람직하고, 상기 증감제가 0.5~20중량부, 및 상기 광산발생제가 0.005~10중량부인 것이 특히 바람직하다.

[0181] 또, 본 발명에 있어서의 상기 네가티브형 감광성 조성물 ( $N_1$ ), 상기 네가티브형 감광성 조성물 ( $N_2$ ), 및 상기 네가티브형 감광성 조성물 ( $N_3$ ) 에는 필요에 따라서, 예를 들어, 도포성 개량제, 밀착성 개량제, 감도 개량제, 감지화제, 착색제, 현상성 개량제 등의 감광성 조성물에 통상적으로 사용되는 각종 첨가제가 추가로 함유되어 있어도 된다.

[0182] <감광성 조성물의 상기 이외의 물성>

[0183] 본 발명의 청자색 레이저 감광성 조성물은, 390~430nm 의 파장역에 분광 감도의 극대 피크를 갖는 것이 바람직하고, 400~420nm 의 파장역에 분광 감도의 극대 피크를 갖는 것이 더욱 바람직하다. 분광 감도의 극대 피크를 상기 범위 미만의 파장역에 갖는 경우에는, 감광성 조성물로서 파장 390~430nm 의 레이저광에 대한 감도가 떨어지는 경향이 있고, 한편, 상기 범위를 초과하는 파장역에 갖는 경우에는, 황색등 하에서의 세이프라이트성이 떨어지는 경향이 있다.

[0184] 또, 본 발명에 있어서, 분광 감도의 극대 피크란, 예를 들어, 「포토폴리머·테크놀로지」 (야마오카 쓰구오 저, 쇼오와 63년 일간공업신문사 발행, 제262페이지) 등에 상세하게 서술되어 있는 바와 같이, 기판 표면에 감광성 조성물층을 형성한 감광성 화상 형성재 시료를 분광 감도 측정 장치를 사용하여 크세논 램프 또는 텅스텐 램프 등의 광원으로부터 분광한 빛을, 가로축 방향으로 노광 파장이 직선적으로 변화하도록, 세로축 방향으로 노광 강도가 대수적으로 변화하도록 설정하고 조사하여 노광한 후, 현상 처리함으로써 각 노광 파장의 감도에 따른 화상이 얻어지고, 그 화상 높이로부터 화상 형성가능한 노광 에너지를 산출하여, 가로축에 파장, 세로축에 그 노광 에너지의 역수를 플롯함으로써 얻어지는 분광 감도 곡선에 있어서의 극대 피크를 가리킨다.

[0185] 또한, 본 발명의 청자색 레이저 감광성 조성물은, 파장 410nm 에서의 화상 형성가능한 최소 노광량 [ $S_{410}$ ] 의 파장 450nm 에서의 화상 형성가능한 최소 노광량 [ $S_{450}(mJ/cm^2)$ ] 에 대한 비 [ $S_{410}/S_{450}$ ] 가 0.1이하인 것이 바람직하고, 0.05이하인 것이 더욱 바람직하다. 이 비 [ $S_{410}/S_{450}$ ] 가 상기 범위를 초과하면, 청자색 레이저 감광성과 황색등 하에서의 세이프라이트성을 양립시키기가 어려운 경향이 있다.

[0186] 또, 상기 파장 410nm 에서의 화상 형성가능한 최소 노광량 [ $S_{410}$ ], 및, 파장 450nm 에서의 화상 형성가능한 최소 노광량 [ $S_{450}$ ] 은, 진술한 분광 감도 측정 장치를 사용한 분광 감도의 극대 피크의 측정에 있어서, 얻어지는 화상 높이로부터 산출되는 화상 형성가능한 노광 에너지로서 구해지고, 그 때의, 현상액의 종류, 현상 온도, 현상 시간 등의 현상 조건을 변화시켜서 결정되는 최적 현상 조건으로 화상을 형성할 수 있는 최소 노광량을 의미하며, 그 최적 현상 조건으로는, 통상 pH 11~14 의 알칼리 현상액에 온도 25℃ 에서 0.5~3분간 침지하는 조건이 채용된다.

[0187] <화상 형성 재료 (A) 및 화상 형성재 (B)>

[0188] 본 발명의 네가티브형 청자색 레이저 감광성 조성물은, 본 발명의 네가티브형 청자색 레이저 감광성 화상 형성 재료 (A) (이하, 간단히 화상 형성 재료 (A) 라고 하는 경우가 있다) 를 형성하는 데에 사용할 수 있다. 화



상 형성 재료 (A) 는, 통상 상기 각 성분을 적당한 용제에 용해 또는 분산시킨 도포액으로서, 임시 지지 필름 상에 도포하여 건조시키고, 필요에 따라 형성된 감광성 조성물층 표면을 피복 필름으로 덮음으로써 형성된다.

이러한 화상 형성 재료 (A) 로는, 예를 들어 드라이 필름 레지스트재 등을 들 수 있다.

[0189] 또한, 상기 화상 형성 재료 (A) 는, 추가로 본 발명의 네가티브형 청자색 레이저 감광성 화상 형성재 (B) (이하, 간단히 화상 형성재 (B) 라고 하는 경우가 있다) 를 형성하는 데에 사용할 수 있다. 화상 형성재 (B) 는, 통상 2타입의 제조 방법이 있다. 하나는, 화상 형성 재료 (A) 의 감광성 조성물층층을, 피복 필름에 의해 덮여 있는 경우에는 그 피복 필름을 박리하고, 피가공 기판 상에 적층함으로써 제조된다. 또 하나는, 이하의 (1)~(3) 의 순서로 제조된다. (1) 상기한 네가티브형 청자색 레이저 감광성 조성물의 각 성분을 적당한 용제에 용해 또는 분산시킨 도포액으로 한다; (2) 피가공 기판 상에 직접에 도포하여 건조시킨다; (3) 피가공 기판 상에 본 발명의 네가티브형 청자색 레이저 감광성 조성물의 층이 형성된다.

[0190] 화상 형성재 (B) 는, 이하의 화상 형성 방법에 바람직하게 사용된다. 즉, 화상 형성재 (B) 의 감광성 조성물층을 파장 390~430nm 의 레이저광에 의해 주사 노광하고, 현상 처리하여 화상을 나타나게 한다.

[0191] 드라이 필름 레지스트재 등으로서의 화상 형성 재료 (A) 로서 사용되는 경우에 있어서의 임시 지지 필름으로는, 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 폴리이미드 필름, 폴리아미드이미드 필름, 폴리프로필렌 필름, 폴리스티렌 필름 등의 종래 공지된 필름이 사용된다. 그 때, 이들 필름이 화상 형성 재료 (A) 의 제작시에 필요한 내용제성이나 내열성 등을 갖고 있는 것일 때에는, 이들 임시 지지 필름 상에 직접 감광성 조성물 도포액을 도포하여 건조시켜 본 발명의 화상 형성 재료 (A) 를 제작할 수 있고, 또한, 이들 필름이 내용제성이나 내열성 등이 낮은 것이더라도, 예를 들어 폴리테트라플루오로에틸렌 필름이나 이형 필름 등의 이형성을 갖는 필름 상에 먼저 감광성 조성물층을 형성한 후, 그 층 상에 내용제성이나 내열성 등이 낮은 임시 지지 필름을 적층한다. 그런 다음, 이형성을 갖는 필름을 박리함으로써 본 발명의 화상 형성 재료 (A) 를 제작할 수도 있다.

또, 특히 고해상력을 추구하는 경우에는, 임시 지지체 필름의 헤이즈치는 0.01~1.8% 인 것이 바람직하고, 또한 임시 지지 필름의 두께로서는 10~30 $\mu$ m 인 것이 바람직하다.

[0192] 또한, 도포액에 사용되는 용제로는, 사용 성분에 대하여 충분한 용해도를 가지고, 양호한 도막성을 주는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트 등의 셀로솔브계 용제, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜디메틸에테르 등의 프로필렌글리콜계 용제, 아세트산부틸, 아세트산아밀, 부티르산에틸, 부티르산부틸, 디에틸옥사레이트, 피루브산에틸, 에틸-2-히드록시부틸레이트, 에틸아세트아세테이트, 락트산메틸, 락트산에틸, 3-메톡시프로피온산메틸 등의 에스테르계 용제, 헵탄올, 헥산올, 디아세톤알코올, 푸르푸릴알코올 등의 알코올계 용제, 시클로헥사논, 메틸아밀케톤 등의 케톤계 용제, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등의 고극성 용제, 및 이들의 혼합 용제, 또 이들에 방향족 탄화수소를 첨가한 것 등을 들 수 있다. 용제의 사용 비율은, 감광성 조성물의 총량에 대하여 통상 중량비로 1~20배 정도의 범위이다.

[0193] 또한, 그 도포 방법으로는, 종래 공지된 방법, 예를 들어, 회전 도포, 와이어바 도포, 스프레이 도포, 딥 도포, 에어나이프 도포, 롤 도포, 블레이드 도포, 스크린 도포, 및 커튼 도포 등을 이용할 수 있다. 그 때의 도포량은, 후술하는 화상 형성, 및 거기에 이어지는 에칭이나 도금 등의 가공성 등의 면에서 건조막 두께로서 0.1 $\mu$ m 이상인 것이 바람직하고, 10 $\mu$ m 이상인 것이 더욱 바람직하고, 또한, 감도 등의 면에서 200 $\mu$ m 이하인 것이 바람직하고, 100 $\mu$ m 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또, 그 때의 건조 온도로는, 예를 들어 30~150℃ 정도, 바람직하게는 40~110℃ 정도, 건조 시간으로는, 예를 들어 5초~60분간 정도, 바람직하게는 10초~30분간 정도가 채용된다. 또, 특히 고해상력을 추구하는 경우는, 피복 필름의 표면 조도가 감광성 조성물과 접촉하는 면의 Ra 가 0.15 $\mu$ m 이하, Rmax 가 1.5 $\mu$ m 이하인 것이 바람직하고, 또한 피복 필름 중에 포함되는 직경 80 $\mu$ m 이상의 피쉬 아이의 개수가 5개/ $\text{m}^2$  이하인 것이 바람직하다.

[0194] 또한, 드라이 필름 레지스트재 등으로서의 화상 형성 재료 (A) 로서 사용되는 경우에는, 그 화상 형성 재료 (A) 가 피가공 기판에 적층되기까지는, 형성된 감광성 조성물층 표면을 피복 필름으로 덮는 것이 바람직하고, 그 피복 필름으로는, 폴리에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름, 폴리테트라플루오로에틸렌 필름 등의 종래 공지된 필름이 사용된다.

[0195] 또한, 상기 화상 형성 재료 (A) 의 감광성 조성물층층이 피복 필름으로 덮여 있는 경우에는 그 피복 필름을 박리하고, 가열, 가압 등하여 적층함으로써, 또는, 상기 감광성 조성물 도포액을 직접 도포하여 건조시킴으로써

본 발명의 화상 형성재 (B) 를 제작하는 경우에 있어서의 피가공 기관은, 그 위에 형성되는 감광성 조성물층을 레이저광 등에 의해 노광하고 현상 처리함으로써 나타나는 네가티브 화상을 레지스트로 하여 에칭 가공 또는 도금 가공 등을 함으로써, 그 표면에 회로나 전극 등의 패턴이 형성되는 것이고, 구리, 알루미늄, 금, 은, 크롬, 아연, 주석, 납, 니켈 등의 금속판 그자체여도 된다. 통상, 예를 들어 에폭시 수지, 폴리이미드 수지, 비스말레이미드 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 페놀 수지, 멜라민 수지 등의 열경화성 수지, 포화 폴리에스테르 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리술폰 수지, 아크릴 수지, 폴리이미드 수지, 폴리스티렌 수지, 폴리염화비닐 수지, 폴리올레핀 수지, 불소 수지 등의 열가소성 수지 등의 수지, 종이, 유리, 및, 알루미늄, 실리카, 황산바륨, 탄산칼슘 등의 무기물, 또는, 유리포 기재 에폭시 수지, 유리 부직포 기재 에폭시 수지, 종이 기재 에폭시 수지, 종이 기재 페놀 수지 등의 복합재료 등으로 이루어지고, 그 두께가 0.02~10mm 정도인 절연성 지지체 표면에, 상기 금속 또는 산화인듐, 산화주석, 산화인듐 도프 산화주석 등과 같은 금속 산화물 등의 금속박을 가열, 압착 라미네이트하거나, 금속을 스퍼터링, 증착, 도금하는 등의 방법에 의해, 그 두께가 1~100 $\mu$ m 정도인 도전층을 형성한 금속이 부착된 적층판이 바람직하게 사용된다.

[0196] 또, 상기 감광성 조성물 도포액을 직접 도포하여 건조시킴으로써 본 발명의 화상 형성재 (B) 를 제작한 경우에는, 전술한 바와 같이 하여 상기 피가공 기관 상에 형성된 상기 감광성 조성물층 상에, 감광성 조성물의 산소에 의한 중합 금지 작용을 방지하기 위한 산소 차단층, 또는, 감도의 파장 영역을 조정하기 위한 광투과성 조정층 등의 보호층이 형성되어도 된다.

[0197] 그 산소 차단층을 구성하는 것으로는, 물, 또는, 물과 알코올이나 테트라히드로푸란 등의 수혼화성 유기용제와의 혼합 용제에 가용인 수용성 고분자이고, 구체적으로는, 예를 들어, 폴리비닐알코올, 및 그 부분 아세탈화물, 4 급 암모늄염 등에 의한 그 양이온 변성물, 술폰산나트륨 등에 의한 그 음이온 변성물 등의 유도체, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌옥사이드, 메틸셀룰로스, 카르복시메틸셀룰로스, 히드록시에틸셀룰로스, 히드록시프로필셀룰로스 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 산소 차단성 등의 면에서 폴리비닐알코올 및 그 유도체가 바람직하고, 또한, 감광성 조성물층과의 밀착성 등의 면에서 폴리비닐피롤리돈이나 비닐피롤리돈-아세트산비닐 공중합체 등의 비닐피롤리돈계 중합체가 바람직하고, 산소 차단층으로는, 폴리비닐알코올 또는 그 유도체 100중량부에 대하여, 폴리비닐피롤리돈계 중합체를 바람직하게는 1~20중량부, 더욱 바람직하게는 3~15중량부 혼합한 혼합물로서 사용하는 것이 바람직하다.

[0198] 또한, 산소 차단층으로는, 보존성 부여 등의 면에서 호박산 등의 유기산이나 에틸렌디아민테트라아세트산 등의 유기산염 등을 함유하는 것이 바람직하고, 또한, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르 등의 비이온성, 도데실벤젠술폰산나트륨 등의 음이온성, 알킬트리메틸암모늄클로라이드 등의 양이온성 등의 계면활성제, 기포 제거제, 색소, 가소제, pH 조정제 등을 함유하고 있어도 된다. 이들의 합계 함유 비율은 10중량% 이하인 것이 바람직하고, 5중량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0199] 상기 산소 차단층은, 물 또는 물과 수혼화성 유기용제와의 혼합 용제의 용액으로서, 전술한 감광성 조성물층과 동일한 도포법에 의해 형성되고, 그 도포량은, 건조막 두께로서 1~10g/m<sup>2</sup> 의 범위로 하는 것이 바람직하고, 1.5~7g/m<sup>2</sup> 의 범위로 하는 것이 더욱 바람직하다.

[0200] 또한, 광투과성 조정층을 구성하는 것으로는, 고분자 결합제에, 예를 들어 쿠마린계 색소 등의 가시영역의 광흡수 색소를 함유시킨 것을 들 수 있지만, 그 때의 고분자 결합제를 상기 산소 차단층에서 예시한 폴리비닐알코올 또는 그 유도체나 폴리비닐피롤리돈계 중합체로 함으로써, 산소 차단능과 광투과성 조정능을 갖는 보호층으로 할 수 있다.

[0201] 이상에서 제작되는 본 발명의 청자색 레이저 감광성 조성물층을 피가공 기관 상에 갖는 본 발명의 화상 형성재 (B) 로는, 상기 네가티브형 감광성 조성물 (N<sub>1</sub>) 로 이루어지는 감광성 조성물층을 갖는 것이 바람직하고, 그 경우, 상기 잔막물-노광량 특성, 또는, 상기 현상 속도-노광량 특성을 효과적으로 발현시키기 위해서는, 감광성 조성물층을 구성하는 상기 네가티브형 감광성 조성물 (N<sub>1</sub>) 에 있어서의 중합 금지제의 함유량이 5~60ppm 인 것이 바람직하고, 중합 금지제의 함유량의 하한은 특히 바람직하게는 10ppm 이고, 상한은 50ppm 이다.

[0202] <화상 형성 방법>

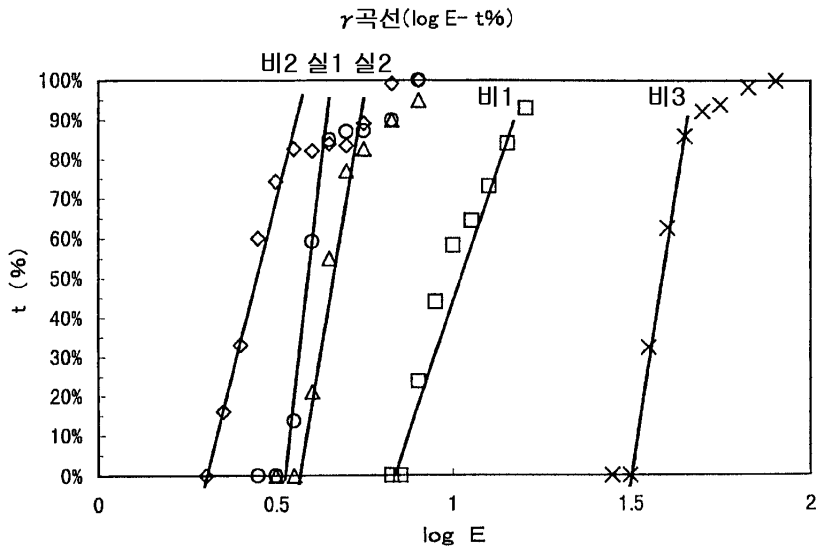
[0203] 그리고, 본 발명의 청자색 레이저 감광성 조성물층을 피가공 기관 상에 갖는 본 발명의 상기 화상 형성재 (B) 는, 상기 화상 형성 재료 (A) 에 의해 감광성 조성물층이 형성되어 있는 경우에는 임시 지지 필름을 박리한 후, 또는, 감광성 조성물 도포액을 직접 도포하여 건조시킴으로써 감광성 조성물층이 형성되어 있는 경우로서, 상기 보호층 등을 갖는 경우에는 그 보호층 등을 박리한 후, 그 감광성 조성물층을 레이저광을 노광 광원으로 하여

주사 노광한 후, 현상 처리함으로써 상기 피가공 기판 상에 네가티브 화상이 형성된다.

- [0204] 그 레이저 광원으로는, 예를 들어, HeNe 레이저, 아르곤 이온 레이저, YAG 레이저, HeCd 레이저, 반도체 레이저, 루비 레이저 등을 들 수 있지만, 특히, 파장역 390~430nm 의 청자 영역의 레이저광을 발생시키는 광원이 바람직하며, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 구체적으로는 410nm 를 발진하는 질화인듐갈륨 반도체 레이저 등을 들 수 있다.
- [0205] 또한, 레이저 광원에 의한 주사 노광 방법도 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어, 평면 주사 노광 방식, 외면 드럼 주사 노광 방식, 내면 드럼 주사 노광 방식 등을 들 수 있고, 레이저의 출력광 강도를 바람직하게는 1~100mW, 더욱 바람직하게는 3~70mW, 발진파장을 바람직하게는 390~430nm, 더욱 바람직하게는 400~420nm, 빔스폿 직경을 바람직하게는 0.5~30 $\mu$ m, 더욱 바람직하게는 1~20 $\mu$ m, 주사 속도를 바람직하게는 50~500m/초, 더욱 바람직하게는 100~400m/초, 주사 밀도를 바람직하게는 2,000dpi 이상, 더욱 바람직하게는 4,000dpi 이상으로 하여 주사 노광한다.
- [0206] 또한, 상기 레이저 주사 노광 후의 현상 처리는, 바람직하게는 알칼리 성분과 계면활성제를 함유하는 수성 현상액을 사용하여 이루어진다. 그 알칼리 성분으로는, 예를 들어, 규산나트륨, 규산칼륨, 규산리튬, 규산암모늄, 메타규산나트륨, 메타규산칼륨, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬, 탄산나트륨, 중탄산나트륨, 탄산칼륨, 제 2 인산나트륨, 제 3 인산나트륨, 제 2 인산암모늄, 제 3 인산암모늄, 붕산나트륨, 붕산칼륨, 붕산암모늄 등의 무기 알칼리염, 모노메틸아민, 디메틸아민, 트리메틸아민, 모노에틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민, 모노이소프로필아민, 디이소프로필아민, 모노부틸아민, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 모노이소프로판올아민, 디이소프로판올아민 등의 유기 아민 화합물 등을 들 수 있고, 그 0.1~5중량% 정도의 농도로 사용된다.
- [0207] 또한, 계면활성제로는, 상기 감광성 조성물에 있어서 예시한 것과 동일한 계면활성제를 들 수 있고, 그 중에서도, 비이온성, 음이온성, 또는 양성 계면활성제가 바람직하고, 특히 양성 계면활성제, 그 중에서도 베타인형 화합물류가 바람직하다. 또, 상기 계면활성제는, 바람직하게는 0.0001~20중량%, 더욱 바람직하게는 0.0005~10중량%, 특히 바람직하게는 0.001~5중량% 농도로 사용된다.
- [0208] 또, 현상액에는, 예를 들어, 이소프로필알코올, 벤질알코올, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 페닐셀로솔브, 프로필렌글리콜, 디아세톤알코올 등의 유기용제를 필요에 따라 함유시킬 수 있다. 또한, 현상액의 pH 는 9~14 로 하는 것이 바람직하고, 11~14 로 하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0209] 현상은, 통상 상기 현상액에 화상 형성재를 침지하거나, 화상 형성재에 상기 현상액을 스프레이하는 등의 공지된 현상법에 의해, 바람직하게는 10~50℃ 정도, 더욱 바람직하게는 15~45℃ 정도의 온도, 5초~10분 정도의 시간으로 실시된다. 또한, 현상 처리 후, 형성된 네가티브 화상을, 예를 들어 고압 수은등 등의 광원에 의해 조사 처리하거나, 또는/및, 예를 들어 140~160℃ 정도의 온도로 가열 처리함으로써 레지스트로서의 내약품성 등의 향상을 꾀할 수 있다.

도면

도면1



도면2

