

(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2006-243680

(P2006-243680A)

(43) 公開日 平成18年9月14日(2006.9.14)

|                              |                |             |
|------------------------------|----------------|-------------|
| (51) Int. Cl.                | F I            | テーマコード (参考) |
| <b>G03F 7/20 (2006.01)</b>   | G03F 7/20 501  | 2H025       |
| <b>G03F 7/004 (2006.01)</b>  | G03F 7/004 502 | 2H097       |
| <b>H01L 21/027 (2006.01)</b> | H01L 21/30 529 | 5F046       |

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 91 頁)

|              |                            |          |                     |
|--------------|----------------------------|----------|---------------------|
| (21) 出願番号    | 特願2005-64441 (P2005-64441) | (71) 出願人 | 000005201           |
| (22) 出願日     | 平成17年3月8日 (2005.3.8)       |          | 富士写真フイルム株式会社        |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2004-83553 (P2004-83553) |          | 神奈川県南足柄市中沼210番地     |
| (32) 優先日     | 平成16年3月22日 (2004.3.22)     | (74) 代理人 | 100107515           |
| (33) 優先権主張国  | 日本国 (JP)                   |          | 弁理士 廣田 浩一           |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2005-28235 (P2005-28235) | (74) 代理人 | 100107733           |
| (32) 優先日     | 平成17年2月3日 (2005.2.3)       |          | 弁理士 流 良広            |
| (33) 優先権主張国  | 日本国 (JP)                   | (72) 発明者 | 高島 正伸               |
|              |                            |          | 静岡県富士宮市中大里200番地 富士写 |
|              |                            |          | 真フイルム株式会社内          |
|              |                            | (72) 発明者 | 佐藤 守正               |
|              |                            |          | 静岡県富士宮市中大里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】 パターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 パターン形成材料上に結像させる像の歪みを抑制することにより、高アスペクト比の配線パターン等のパターンを極めて高精細に、かつ、効率よく形成可能なパターン形成方法の提供。

【解決手段】 支持体上に感光層を有し、該感光層が重合禁止剤、バインダー、重合性化合物及び光重合開始剤を含むパターン形成材料における該感光層に対し、光照射手段からの光を受光し出射する描素部を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て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。該非球面は、トーリック面であることが好ましい。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

支持体上に感光層を有し、該感光層が重合禁止剤、バインダー、重合性化合物及び光重合開始剤を含むパターン形成材料における該感光層に対し、

光照射手段からの光を受光し出射する描素部を  $n$  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て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 2】

支持体上に感光層を有し、該感光層が重合禁止剤、バインダー、重合性化合物及び光重合開始剤を含むパターン形成材料における該感光層に対し、 10

光照射手段からの光を受光し出射する描素部を  $n$  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、前記描素部の周辺部からの光を入射させないレンズ開口形状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 3】

マイクロレンズが、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請求項 2 に記載のパターン形成方法。

## 【請求項 4】

非球面が、トーリック面である請求項 1 から 3 のいずれかに記載のパターン形成方法。 20

## 【請求項 5】

マイクロレンズが、円形のレンズ開口形状を有する請求項 2 から 4 のいずれかに記載のパターン形成方法。

## 【請求項 6】

レンズ開口形状が、そのレンズ面に遮光部を設けることにより規定される請求項 2 から 5 のいずれかに記載のパターン形成方法。

## 【請求項 7】

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される少なくとも 1 種を有する請求項 1 から 6 のいずれかに記載のパターン形成方法。

## 【請求項 8】

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 種である請求項 1 から 7 のいずれかに記載のパターン形成方法。 30

## 【請求項 9】

重合禁止剤の含有量が、重合性化合物に対し 0.005～0.5 質量%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方法。

## 【請求項 10】

光変調手段が、 $n$  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パターン情報に応じて制御可能である請求項 1 から 9 のいずれかに記載のパターン形成方法。 40

## 【請求項 11】

光照射手段が、2 以上の光を合成して照射可能である請求項 1 から 10 のいずれかに記載のパターン形成方法。

## 【請求項 12】

露光が行われた後、感光層の現像を行う請求項 1 から 11 のいずれかに記載のパターン形成方法。

## 【請求項 13】

現像が行われた後、パターンの形成を行う請求項 12 に記載のパターン形成方法。

## 【請求項 14】

レジストパターンの線幅 ( $L$ ;  $\mu\text{m}$ ) と、レジスト膜厚 ( $d$ ;  $\mu\text{m}$ ) とのアスペクト比 ( $d/L$ ) が  $1.0 \sim 5.0$  である請求項 13 に記載のパターン形成方法。

【請求項 15】

パターンの膜厚が  $1 \sim 100 \mu\text{m}$  である請求項 14 に記載のパターン形成方法。

【請求項 16】

パターンが、保護膜、層間絶縁膜、及びソルダーレジストパターンの少なくともいずれかである請求項 13 から 15 のいずれかに記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、空間光変調素子等の光変調手段により変調された光をパターン形成材料上に結像させて、該パターン形成材料を露光するパターン形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

空間光変調素子等で変調された光を結像光学系に通し、この光による像を所定のパターン形成材料上に結像して該パターン形成材料を露光する露光装置が公知となっている。該露光装置は、基本的に、照射された光を各々制御信号に応じて変調する多数の描素部が 2 次元状に配列されてなる空間光変調素子と、該空間光変調素子に光を照射する光源と、該空間光変調素子により変調された光による像をパターン形成材料上に結像する結像光学系とを備えてなるものである（非特許文献 1 及び特許文献 1 参照）。

20

【0003】

前記空間光変調素子としては、例えば、液晶表示素子 (LCD)、デジタル・マイクロミラー・デバイス (DMD) 等が挙げられ、該 DMD は、前記描素部として制御信号に応じて反射面の角度を変化させる多数のマイクロミラーをシリコン等の半導体基板上に 2 次元状に配列させてなるミラーデバイスである。

【0004】

前記露光装置の使用においては、パターン形成材料に投影する像を拡大したいという要求が伴うことも多く、その際には前記結像光学系として拡大結像光学系が用いられる。しかし、この場合、前記空間光変調素子を経た光をただ前記拡大結像光学系に通しただけでは、前記空間光変調素子における各描素部からの光束が拡大して、投影されたらパターン 30 において描素サイズが大きくなり、描素の鮮鋭度が低下してしまうという問題がある。

【0005】

そこで、前記特許文献 1 にも記載されているように、前記空間光変調素子で変調された光の光路に第 1 の結像光学系を配し、該第 1 の結像光学系による結像面には空間光変調素子の各描素部にそれぞれ対応するマイクロレンズがアレイ状に配されてなるマイクロレンズアレイを配置し、該マイクロレンズアレイを通過した光の光路には、変調された光による像をパターン形成材料やスクリーン上に結像する第 2 の結像光学系を配置して、これら第 1 及び第 2 の結像光学系により像を拡大投影することが提案されている。この提案では、パターン形成材料やスクリーン上に投影される像のサイズは拡大される一方、前記空間光変調素子の各描素部からの光はマイクロレンズアレイの各マイクロレンズによって集光 40 されるので、投影される像における描素サイズ（スポットサイズ）は絞られて小さく保たれるので、像の鮮鋭度も高く保つことができる。

【0006】

一方、前記空間光変調素子として DMD を用い、該 DMD とマイクロレンズアレイとを組み合わせる露光装置が提案されている（特許文献 2 参照）。また、同種の露光装置において、前記マイクロレンズアレイの後側に該マイクロレンズアレイの各マイクロレンズに対応した開口（アパーチャ）を有する開口板を配置して、対応する前記マイクロレンズを経た光のみが前記開口を通過するようにした露光装置が提案されている（特許文献 3 参照）。これらの場合、前記開口板の各開口に、それと対応しない隣接のマイクロレンズからの光の入射を防止することにより、消光比が高められる。

50

## 【0007】

しかし、これらの提案では、前記マイクロレンズアレイの各マイクロレンズにより集光した光を用いて前記パターン形成材料上に結像させた像が歪んでしまうという問題がある。この問題は、特に空間光変調素子として前記DMDを用いた場合に顕著に認められるものである。

## 【0008】

したがってパターン形成材料上に結像させる像の歪みを抑制し、更には該パターン形成材料における感光層に重合禁止剤、バインダー、重合性化合物及び光重合開始剤を含有させることにより、高アスペクト比の配線パターン等のパターンを極めて高精細に、かつ、効率よく形成可能な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。 10

## 【0009】

【特許文献1】特開2004-1244号公報

【特許文献2】特開2001-305663号公報

【特許文献3】特表2001-500628号公報

【非特許文献1】石川明人"マスクレス露光による開発短縮と量産適用化"、「エレクトロニクス実装技術」、株式会社技術調査会、Vol.18、No.6、2002年、p.74-79

## 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0010】

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、パターン形成材料上に結像させる像の歪みを抑制し、更には該パターン形成材料における感光層に重合禁止剤、バインダー、重合性化合物及び光重合開始剤を含有させることにより、高アスペクト比の配線パターン等のパターンを極めて高精細に、かつ、効率よく形成可能なパターン形成方法を提供することを目的とする。 20

【課題を解決するための手段】

## 【0011】

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> 支持体上に感光層を有し、該感光層が重合禁止剤、バインダー、重合性化合物及び光重合開始剤を含むパターン形成材料における該感光層に対し、 30

光照射手段からの光を受光し出射する描素部を $n$ 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て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<1>に記載のパターン形成方法においては、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。該光変調手段における前記 $n$ 個の描素部が、前記光照射手段からの光を受光し、放射することにより、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、前記パターン形成材料上に結像させる像の歪みが抑制され、前記パターン形成材料への露光が高精細に行われる。また、前記感光層は、前記重合禁止剤、バインダー、重合性化合物及び光重合開始剤を含む。これらの結果、例えば、その後、前記感光層を現像することにより、極めて高精細で、高アスペクト比のパターンが形成される。 40

<2> 支持体上に感光層を有し、該感光層が重合禁止剤、バインダー、重合性化合物及び光重合開始剤を含むパターン形成材料における該感光層に対し、

光照射手段からの光を受光し出射する描素部を $n$ 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、前記描素部の周辺部からの光を入射させないレンズ開口形状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<2>に記載のパターン形 50

成方法においては、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。該光変調手段における前記 $n$ 個の描素部が、前記光照射手段からの光を受光し、放射することにより、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、マイクロレンズアレイにおける描素部の周辺部からの光を入射させないレンズ開口形状を有するマイクロレンズを通ることにより、歪みが大きい描素部の周辺部、特に四隅部で反射した光は集光されなくなり、集光された光が歪んでしまうことを防止できる。これらの結果、前記パターン形成材料への露光が高精細に行われる。また、前記感光層は、前記重合禁止剤、バインダー、重合性化合物及び光重合開始剤を含む。これらの結果、例えば、その後、前記感光層を現像することにより、極めて高精細で、高アスペクト比のパターンが形成される。

10

＜3＞ マイクロレンズが、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前記＜2＞に記載のパターン形成方法である。該＜3＞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、前記パターン形成材料上に結像させる像の歪みが抑制される。この結果、前記パターン形成材料への露光が高精細に行われる。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。

＜4＞ 非球面が、トーリック面である前記＜1＞から＜3＞のいずれかに記載のパターン形成方法である。該＜4＞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高精細に行われる。例えば、その後、前記感光層を現像することにより、極めて高精細なパターンが形成される。

20

＜5＞ マイクロレンズが、円形のレンズ開口形状を有する前記＜2＞から＜4＞のいずれかに記載のパターン形成方法である。

＜6＞ レンズ開口形状が、そのレンズ面に遮光部を設けることにより規定される前記＜2＞から＜5＞のいずれかに記載のパターン形成方法である。

#### 【0012】

＜7＞ 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される少なくとも1種を有する前記＜1＞から＜6＞のいずれかに記載のパターン形成方法である。

30

＜8＞ 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＜1＞から＜7＞のいずれかに記載のパターン形成方法である。

＜9＞ 重合禁止剤が、カテコール化合物である前記＜1＞から＜8＞のいずれかに記載のパターン形成方法である。該＜9＞に記載のパターン形成方法においては、重合禁止剤としてカテコール化合物を用いることにより、高アスペクト比のパターンを効率良く形成することができる。

＜10＞ 重合禁止剤の含有量が、重合性化合物に対し0.005～0.5質量%である前記＜1＞から＜9＞のいずれかに記載のパターン形成方法である。

40

＜11＞ 感光層が、増感剤を含む前記＜1＞から＜10＞のいずれかに記載のパターン形成方法である。

＜12＞ 光変調手段が、 $n$ 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パターン情報に応じて制御可能である前記＜1＞から＜11＞のいずれかに記載のパターン形成方法である。該＜12＞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。

＜13＞ 光変調手段が、空間光変調素子である前記＜1＞から＜12＞のいずれかに

50

記載のパターン形成方法である。

<14> 空間光変調素子が、デジタル・マイクロミラー・デバイス(DMD)である前記<13>に記載のパターン形成方法である。

【0013】

<15> 露光が、アパーチャアレイを通して行われる前記<1>から<14>のいずれかに記載のパターン形成方法である。該<15>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ことにより、極めて高精細なパターンが形成される。

<16> 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<1>から<15>のいずれかに記載のパターン形成方法である。該<16>に記載のパターン形成材料においては、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。

<17> 露光が行われた後、感光層の現像を行う前記<1>から<16>のいずれかに記載のパターン形成方法である。

<18> 現像が行われた後、パターンの形成を行う前記<17>に記載のパターン形成方法である。

<19> パターンが、配線パターンであり、該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<18>に記載のパターン形成方法である。該<19>に記載のパターン形成方法においては、前記パターンが、前記配線パターンであり、該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で行われることにより、極めて高精細な配線パターンが形成される。

<20> レジストパターンの線幅(L;  $\mu\text{m}$ )と、レジスト膜厚(d;  $\mu\text{m}$ )とのアスペクト比(d/L)が1.0~5.0である前記<18>から<19>のいずれかに記載のパターン形成方法である。

<21> パターンの膜厚が1~100  $\mu\text{m}$ である前記<20>に記載のパターン形成方法である。

<22> パターンが、保護膜、層間絶縁膜、及びソルダーレジストパターンの少なくともいずれかである前記<18>から<21>のいずれかに記載のパターン形成方法である。

【0014】

<23> 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<1>から<22>のいずれかに記載のパターン形成方法である。該<23>に記載のパターン形成材料においては、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ことにより、極めて高精細なパターンが形成される。

<24> 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<1>から<23>のいずれかに記載のパターン形成方法である。該<24>に記載のパターン形成方法においては、前記光照射手段により、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とすることにより、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ことにより、極めて高精細なパターンが形成される。

【0015】

<25> バインダーが、酸性基を有する前記<1>から<24>のいずれかに記載のパターン形成方法である。

<26> バインダーが、ビニル共重合体である前記<1>から<25>のいずれかに記載のパターン形成方法である。

10

20

30

40

50

<27> バインダーの酸価が、70～250 mg KOH / gである前記<1>から<26>のいずれかに記載のパターン形成方法である。

<28> 重合性化合物が、ウレタン基及びアリール基の少なくともいずれかを有するモノマーを含む前記<1>から<27>のいずれかに記載のパターン形成方法である。

<29> 光重合開始剤が、ハロゲン化炭化水素誘導体、ホスフィンオキシド、ヘキサアリールビイミダゾール、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<28>のいずれかに記載のパターン形成方法である。

<30> 感光層が、バインダーを30～90質量%含有し、重合性化合物を5～60質量%含有し、光重合開始剤を0.1～30質量%含有する前記<1>から<29>のいずれかに記載のパターン形成方法である。 10

<31> 感光層の厚みが、1～100 μmである前記<1>から<30>のいずれかに記載のパターン形成方法である。

<32> 支持体が、合成樹脂を含み、かつ透明である前記<1>から<31>のいずれかに記載のパターン形成方法である。

<33> 支持体が、長尺状である前記<1>から<32>のいずれかに記載のパターン形成方法である。

<34> 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<33>のいずれかに記載のパターン形成方法である。 20

<35> パターン形成材料における感光層上に保護フィルムを形成する前記<1>から<34>のいずれかに記載のパターン形成方法である。

<36> 前記<1>から<35>のいずれかに記載のパターン形成方法により形成されることを特徴とするパターンである。該<36>に記載のパターンは、前記パターン形成方法により形成されるので、優れた耐薬品性、表面硬度、耐熱性を有し、かつ高精細であり、半導体や部品の多層配線基板やビルドアップ配線基板などへの高密度実装に有用である。

<37> レジストパターンの線幅 (L ; μm) と、レジスト膜厚 (d ; μm) とのアスペクト比 (d / L) が1.0～5.0である前記<36>に記載のパターンである。

<38> パターンの膜厚が1～100 μmである前記<37>に記載のパターンである。 30

<39> 保護膜、層間絶縁膜、及びソルダーレジストパターンの少なくともいずれかである前記<36>から<38>のいずれかに記載のパターンである。該<39>に記載のパターンは、保護膜及び層間絶縁膜の少なくともいずれかであるので、該膜の有する絶縁性、耐熱性などにより、配線が外部からの衝撃や曲げなどから保護される。

#### 【発明の効果】

##### 【0016】

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、パターン形成材料上に結像させる像の歪みを抑制し、更には該パターン形成材料における感光層に重合禁止剤、バインダー、重合性化合物及び光重合開始剤を含有させることにより、高アスペクト比の配線パターン等のパターンを極めて高精細に、かつ、効率よく形成可能なパターン形成方法を提供することができる。 40

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0017】

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。

本発明のパターンは、本発明の前記パターン形成方法により形成される。

前記パターンにおけるアスペクト比は1.0～5.0が好ましく、1.0～3.0がより好ましく、1.5～2.5が特に好ましい。前記アスペクト比が1.0未満であると、高解像度の配線パターン（例えばCu）が得られなくなることがあり、5.0を超えると 50

、感度との両立が困難になることがある。

ここで、前記アスペクト比は、パターンの膜厚に対する線幅の比を意味し、下記数式 1 から求めることができる。

＜数式 1＞

アスペクト比＝パターンの膜厚（ $\mu\text{m}$ ）／パターンの線幅（ $\mu\text{m}$ ）

前記パターンの膜厚は 1～100  $\mu\text{m}$  が好ましく、5～50  $\mu\text{m}$  がより好ましい。

前記パターンとしては、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、保護膜、層間絶縁膜、ソルダーレジストパターンなどが挙げられる。

以下、本発明のパターン形成方法の説明を通じて、本発明のパターンの詳細についても説明する。

10

#### 【0018】

##### 〔露光工程〕

前記露光工程は、支持体上に感光層を有し、該感光層が重合禁止剤、バインダー、重合性化合物及び光重合開始剤を含むパターン形成材料における該感光層に対し、

光照射手段からの光を受光し出射する描素部を  $n$  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、又は、前記描素部の周辺部からの光を入射させないレンズ開口形状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露光を行う工程である。

20

#### 【0019】

##### ー光変調手段ー

前記光変調手段としては、 $n$  個の描素部を有する限り、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、空間光変調素子等が好適に挙げられる。

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）、液晶光シャッター（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。

#### 【0020】

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。

30

DMD 50 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 13.7  $\mu\text{m}$  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。

#### 【0021】

40

DMD 50 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 DMD 50 が配置された基板側に対して  $\pm\alpha$  度（例えば  $\pm 12$  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  $+\alpha$  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  $-\alpha$  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、DMD 50 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、DMD 50 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。

#### 【0022】

なお、図 1 には、DMD 50 の一部を拡大し、マイクロミラー 62 が  $+\alpha$  度又は  $-\alpha$  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、

50

DMD 50 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。

#### 【0023】

また、DMD 50 は、その短辺が副走査方向と所定角度  $\theta$  (例えば、 $0.1^\circ \sim 5^\circ$ ) 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 DMD 50 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 DMD 50 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。

#### 【0024】

DMD 50 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、DMD 50 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  $P_1$  が、DMD 50 を傾斜させない場合の走査線のピッチ  $P_2$  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、DMD 50 の傾斜角は微小であるので、DMD 50 を傾斜させた場合の走査幅  $W_2$  と、DMD 50 を傾斜させない場合の走査幅  $W_1$  とは略同一である。

#### 【0025】

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。

#### 【0026】

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。

ファイバアレイ光源 66 から DMD 50 にレーザ光 B が照射されると、DMD 50 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 DMD 50 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。

#### 【0027】

なお本例では、図 4 (A) 及び (B) に示すように、DMD 50 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  $\times$  256 列) だけが駆動するように制御がなされる。

#### 【0028】

この場合、図 4 (A) に示すように DMD 50 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、DMD 50 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。

#### 【0029】

DMD 50 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。

10

20

30

40

50

## 【0030】

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。

## 【0031】

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

10

## 【0032】

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ライン当りの変調速度が速くなる。

## 【0033】

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。

20

## 【0034】

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。

## 【0035】

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。

30

## 【0036】

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。

## 【0037】

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。

40

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。

## 【0038】

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1

50

60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。

#### 【0039】

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 <sub>$m$   $n$</sub> と表記する。

#### 【0040】

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。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 <sub>$m$   $n$</sub> と表記する。

#### 【0041】

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<sub>1 1</sub>と露光エリア168<sub>1 2</sub>との間の露光できない部分は、2行目の露光エリア168<sub>2 1</sub>と3行目の露光エリア168<sub>3 1</sub>とにより露光することができる。

#### 【0042】

露光ヘッド166<sub>1 1</sub>～166 <sub>$m$   $n$</sub> 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。DMD50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。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DMD50の各マイクロミラーの反射面の角度を制御する。なお、反射面の角度の制御に付いては後述する。

#### 【0043】

DMD50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DMD50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。

#### 【0044】

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ブ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。

【0045】

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。

【0046】

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。

【0047】

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55a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DMD 50の1024個×768列のマイクロミラーのうち1024個×256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55aは1024個×256列配置されている。またマイクロレンズ55aの配置ピッチは縦方向、横方向とも41μmである。このマイクロレンズ55aは、一例として焦点距離が0.19mm、NA（開口数）が0.11で、光学ガラスBK7から形成されている。なおマイクロレンズ55a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55aの位置におけるレーザ光Bのビーム径は、41μmである。

【0048】

また、アパーチャアレイ59は、マイクロレンズアレイ55の各マイクロレンズ55aに対応する多数のアパーチャ（開口）59aが形成されてなるものである。アパーチャ59aの径は、例えば、10μmである。

【0049】

前記第1結像光学系は、DMD 50による像を3倍に拡大してマイクロレンズアレイ55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55を経た像を1.6倍に拡大してパターン形成材料150上に結像、投影する。したがって全体では、DMD 50による像が4.8倍に拡大してパターン形成材料150上に結像、投影されることになる。

【0050】

なお、前記第2結像光学系とパターン形成材料150との間にプリズムペア73が配設され、このプリズムペア73を図11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150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150は矢印F方向に副走査送りされる。

【0051】

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DMD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。

【0052】

10

20

30

40

50

ーマイクロレンズアレイー

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、前記描素部の周辺部からの光を入射させないレンズ開口形状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。

【0053】

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。

【0054】

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。 10

【0055】

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。

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。 20

【0056】

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。 30

【0057】

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。

【0058】

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。 40

【0059】

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 50

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。

#### 【0060】

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。

#### 【0061】

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。

#### 【0062】

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 1】

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

#### 【0063】

但し、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。

#### 【0064】

図 19a～d と図 20a～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 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。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 21a～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。

#### 【0065】

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。

#### 【0066】

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。

#### 【0067】

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 59a の径をある程度小さくすれば、マイクロレンズ 55a 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 55a 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。

## 【0068】

なお、本発明のパターン形成方法においては、マイクロミラー62の2つの対角線方向に光学的に対応するx方向およびy方向の曲率が異なるトーリックレンズであるマイクロレンズ55aが適用されているが、マイクロミラー62の歪みに応じて、図38(A)、(B)にそれぞれ等高線付き正面形状、側面形状を示すように、矩形のマイクロミラー62の2つの辺方向に光学的に対応するxx方向およびyy方向の曲率が互いに異なるトーリックレンズからなるマイクロレンズ55a'が適用されてもよい。

## 【0069】

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55a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。さらには、マイクロミラー62の反射面の歪みに応じて、前述したx方向及びy方向の曲率が互いに一致しているようなレンズ形状を採用することも可能である。以下、そのようなレンズ形状の例について詳しく説明する。

## 【0070】

図39(A)、(B)にそれぞれ等高線付き正面形状、側面形状を示すマイクロレンズ55a''は、x方向及びy方向の曲率が互いに等しく、かつ、該曲率が、球面レンズの曲率Cyをレンズ中心からの距離hに応じて補正したものとなっている。すなわち、このマイクロレンズ55a''のレンズ形状の基となる球面レンズ形状は、例えば、下記計算式(数2)でレンズ高さ(レンズ曲面の光軸方向位置)zを規定したものを採用する。

## 【数2】

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

なお、上記曲率Cy = (1/0.1mm)である場合の、レンズ高さzと距離hとの関係をグラフにして図40に示す。

## 【0071】

そして、上記球面レンズ形状の曲率Cyをレンズ中心からの距離hに応じて下記計算式(数3)のように補正して、マイクロレンズ55a''のレンズ形状とする。

## 【数3】

$$Z = \frac{C_y^2 h^2}{1 + \text{SQRT}(1 - C_y^2 h^2)} + a h^4 + b h^6$$

## 【0072】

前記計算式(数3)においても、zの意味するところは上述の計算式(数2)と同じであり、ここでは4次係数aおよび6次係数bを用いて曲率Cyを補正している。なお、上記曲率Cy = (1/0.1mm)、4次係数a = 1.2 × 10<sup>-3</sup>、6次係数a = 5.5 × 10<sup>-7</sup>である場合の、レンズ高さzと距離hとの関係をグラフにして図41に示す。

## 【0073】

また、以上説明した実施形態では、マイクロレンズ55a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、他方をシリンダ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。

## 【0074】

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55のマイクロレンズ55aが、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62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。

## 【0075】

10

20

30

40

50

そのようなマイクロレンズ155aの一例を図22に示す。同図の(A)及び(B)はそれぞれ、このマイクロレンズ155a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155a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。

#### 【0076】

また、図23の(A)及び(B)は、このマイクロレンズ155a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155a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155a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155a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55を用いる場合と同様の効果を得ることが可能である。

#### 【0077】

なお、先に図17及び図18に示したマイクロレンズ55a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62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。

#### 【0078】

次に、前記マイクロレンズアレイの他の一例について図面を参照しながら説明する。

本例のマイクロレンズアレイは、図42に示すように、前記描素部の周辺部からの光を入射させないレンズ開口形状を有するマイクロレンズを配列してなる。

#### 【0079】

先に図14及び図15を参照して説明した通り、DMD50のマイクロミラー62の反射面には歪みが存在するが、その歪み変化量はマイクロミラー62の中心から周辺部に行くにつれて次第に大きくなる傾向を有している。そしてマイクロミラー62の1つの対角線方向(y方向)の周辺部歪み変化量は、別の対角線方向(x方向)の周辺部歪み変化量と比べて大きく、上記の傾向もより顕著となっている。

#### 【0080】

本例のマイクロレンズアレイは、上述の問題に対処するために適用されたものである。このマイクロレンズアレイ255は、アレイ状に配設されたマイクロレンズ255aが円形のレンズ開口を有するものとされている。そこで、上述のように歪みが大きいマイクロミラー62の反射面の周辺部、特に、四隅部で反射したレーザ光Bはマイクロレンズ255aによって集光されなくなり、集光されたレーザ光Bの集光位置における形状が歪んでしまうことを防止できる。したがって、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。

#### 【0081】

また前記マイクロレンズアレイ255においては、図42に示した通り、マイクロレンズ255aを保持している透明部材255b(これは通常、マイクロレンズ255aと一体的に形成される)の裏面、つまりマイクロレンズ255aが形成されている面と反対側の面に、互いに離れた複数のマイクロレンズ255aのレンズ開口の外側領域を埋める状態にして、遮光性のマスク255cが形成されている。このようなマスク255cが設けられていることにより、マイクロミラー62の反射面の周辺部、特に四隅部で反射したレーザ光Bはそこで吸収、遮断されるので、集光されたレーザ光Bの形状が歪んでしまうという問題がより確実に防止される。

#### 【0082】

前記マイクロレンズアレイ255において、マイクロレンズの開口形状は上述した円形に限られるものではなく、例えば図43に示すように、楕円形の開口を有するマイクロレンズ455aを複数並設してなるマイクロレンズアレイ455や、図44に示すように多

10

20

30

40

50

角形（図示の例では四角形）の開口を有するマイクロレンズ 5 5 5 a を複数並設してなるマイクロレンズアレイ 5 5 5 等を適用することもできる。なお上記マイクロレンズ 4 5 5 a および 5 5 5 a は、通常の軸対称球面レンズの一部を円形あるいは多角形に切り取った形のものであり、通常の軸対称球面レンズと同様の集光機能を有する。

#### 【0083】

さらに、本発明においては、図 4 5 の（A）、（B）および（C）に示すようなマイクロレンズアレイを適用することも可能である。同図（A）に示すマイクロレンズアレイ 6 5 5 は、透明部材 6 5 5 b のレーザ光 B が出射する側の面に、上記マイクロレンズ 5 5 a、4 5 5 a および 5 5 5 a と同様の複数のマイクロレンズ 6 5 5 a が互いに密接するように並設され、レーザ光 B が入射する側の面に上記マスク 2 5 5 c と同様のマスク 6 5 5 c が形成されてなる。なお、図 4 2 のマスク 2 5 5 c はレンズ開口の外側部分に形成されているのに対し、このマスク 6 5 5 c はレンズ開口内に設けられている。また同図（B）に示すマイクロレンズアレイ 7 5 5 は、透明部材 4 5 5 b のレーザ光 B が出射する側の面に、互いに離して複数のマイクロレンズ 7 5 5 a が並設され、それらのマイクロレンズ 7 5 5 a どうしの間にマスク 7 5 5 c が形成されてなる。また同図（C）に示すマイクロレンズアレイ 8 5 5 は、透明部材 8 5 5 b のレーザ光 B が出射する側の面に、互いに接する状態にして複数のマイクロレンズ 8 5 5 a が並設され、各マイクロレンズ 8 5 5 a の周辺部にマスク 8 5 5 c が形成されてなる。

10

#### 【0084】

なお、前記マスク 6 5 5 c、7 5 5 c および 8 5 5 c は全て、前述のマスク 2 5 5 c と同様に円形の開口を有するものであり、それによりマイクロレンズの開口が円形に規定されるようになっている。

20

#### 【0085】

以上説明したマイクロレンズ 2 5 5 a、4 5 5 a、5 5 5 a、6 5 5 a および 7 5 5 a のように、マスクを設ける等によって、DMD 5 0 のマイクロミラー 6 2 の周辺部からの光を入射させないレンズ開口形状とする構成は、図 1 7 に示す既述のマイクロレンズ 5 5 a のようにマイクロミラー 6 2 の面の歪みによる収差を補正する非球面形状のレンズや、図 2 2 に示すマイクロレンズ 1 5 5 a のように上記収差を補正する屈折率分布を有するレンズに併せて採用することも可能である。そのようにすれば、マイクロミラー 6 2 の反射面の歪みによる露光画像の歪みを防止する効果が相乗的に高められる。

30

#### 【0086】

特に、図 4 5 （C）に示すように、マイクロレンズアレイ 8 5 5 におけるマイクロレンズ 8 5 5 a のレンズ面にマスク 8 5 5 c が形成される構成において、マイクロレンズ 8 5 5 a が上述のような非球面形状や屈折率分布を有するものとされ、その上で、例えば、図 1 1 に示したレンズ系 5 2、5 4 のような第 1 結像光学系の結像位置が、マイクロレンズ 8 5 5 a のレンズ面に設定されているときは、特に光利用効率が高くなり、より高強度の光でパターン形成材料 1 5 0 を露光することができる。すなわち、そのときは、第 1 の結像光学系により、マイクロミラー 6 2 の反射面の歪みによる迷光が該光学系の結像位置で 1 点に集束するように光が屈折するが、この位置にマスク 8 5 5 c が形成されていれば、迷光以外の光が遮光されることがなくなり、光利用効率が向上する。

40

#### 【0087】

また、上記の各マイクロレンズアレイの例では、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。

#### 【0088】

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

50

、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472の各マイクロレンズによりDMD50の各描素部に対応して集光され、アパーチャアレイ476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480、482により被露光面56上に結像される。

#### 【0089】

この結像光学系では、DMD50により反射されたレーザ光は、拡大レンズ454、458により数倍に拡大されて被露光面56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472及びアパーチャアレイ476が配置されていなければ、図13(B)に示すように、被露光面56に投影される各ビームスポットBSの1描素サイズ(スポットサイズ)が露光エリア468のサイズに応じて大きなものとなり、露光エリア468の鮮鋭度を表すMTF(Modulation Transfer Function)特性が低下する。 10

#### 【0090】

一方、マイクロレンズアレイ472及びアパーチャアレイ476を配置した場合には、DMD50により反射されたレーザ光は、マイクロレンズアレイ472の各マイクロレンズによりDMD50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為にDMD50を傾けて配置しているからである。 20

#### 【0091】

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、アパーチャア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ア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。

#### 【0092】

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。 30

#### 【0093】

—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。

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に照射するときに、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。 40

#### 【0094】

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)H0、H1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。

#### 【0095】

前記光量分布補正光学系において、光軸Z1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h0、h1が、同一であるものとする( $h0 = h1$ )。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であった光に対し、中心部の入射光束については、その光束幅h0を拡大し、逆に、周辺部の入射光束に対 50

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（ $(h_{11}/h_{10}) < 1$ ）。

#### 【0096】

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。

10

#### 【0097】

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。

#### 【0098】

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（ $H_0 > H_2$ ）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  $h_0$ 、 $h_1$  であった光を、出射側において、中央部の光束幅  $h_{10}$  が周辺部に比べて大きくなり、逆に、周辺部の光束幅  $h_{11}$  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「 $H_{11}/H_{10}$ 」が、入射側における比（ $h_1/h_0 = 1$ ）に比べて小さくなる（ $(h_{11}/h_{10}) < 1$ ）。

20

#### 【0099】

図24（C）は、入射側の全体の光束幅  $H_0$  を、幅  $H_3$  に“拡大”して出射する場合（ $H_0 < H_3$ ）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  $h_0$ 、 $h_1$  であった光を、出射側において、中央部の光束幅  $h_{10}$  が周辺部に比べて大きくなり、逆に、周辺部の光束幅  $h_{11}$  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「 $h_{11}/h_{10}$ 」が、入射側における比（ $h_1/h_0 = 1$ ）に比べて小さくなる（ $(h_{11}/h_{10}) < 1$ ）。

30

#### 【0100】

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  $Z_1$  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。

40

#### 【0101】

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。

50

【0102】

【表1】

| 基本レンズデータ     |               |              |              |
|--------------|---------------|--------------|--------------|
| S i<br>(面番号) | r i<br>(曲率半径) | d i<br>(面間隔) | N i<br>(屈折率) |
| 01           | 非球面           | 5.000        | 1.52811      |
| 02           | $\infty$      | 50.000       |              |
| 03           | $\infty$      | 7.000        | 1.52811      |
| 04           | 非球面           |              |              |

10

【0103】

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。

【0104】

表1において、面番号S iはi番目(i=1~4)の面の番号を示し、曲率半径r iはi番目の面の曲率半径を示し、面間隔d i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d i値の単位はミリメートル(mm)である。屈折率N i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。

20

下記表2に、第1面及び第4面の非球面データを示す。

【0105】

【表2】

| 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  |

30

40

【0106】

50

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。

【0107】

【数4】

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

【0108】

上記式（A）において各係数を以下の通り定義する。

10

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<sub>i</sub>：第i次（i＝3～10）の非球面係数

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”の前の数値に乗算されることを示す。例えば、「1.0E-02」であれば、「1.0×10<sup>-2</sup>」であることを示す。

20

【0109】

図26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25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25及び図26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。

【0110】

—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、LED、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。

30

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。

【0111】

前記紫外から可視光線の波長としては、例えば、300～1500nmが好ましく、320～800nmがより好ましく、330nm～650nmが特に好ましい。

40

前記レーザ光の波長としては、例えば、200～1500nmが好ましく、300～800nm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。

【0112】

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。

【0113】

50

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。

#### 【0114】

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。

10

#### 【0115】

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。

#### 【0116】

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。

20

#### 【0117】

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。

30

#### 【0118】

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。

#### 【0119】

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 $\mu\text{m}$ 、コア径＝50 $\mu\text{m}$ 、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 $\mu\text{m}$ 、コア径＝50 $\mu\text{m}$ 、NA＝0.2である。

40

#### 【0120】

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

50

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 $\{(\text{クラッド径}-\text{コア径})/2\}$ 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1.5μm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60μmと小さくすることができる。

#### 【0121】

但し、光ファイバ31のクラッド径は60μm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125μm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80μm以下が好ましく、60μm以下がより好ましく、40μm以下が更に好ましい。一方、コア径は少なくとも3~4μm必要であることから、光ファイバ31のクラッド径は10μm以上が好ましい。

10

#### 【0122】

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=60μm、コア径=50μm、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。

20

#### 【0123】

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。

30

#### 【0124】

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、上方が開口し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。

#### 【0125】

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。

40

#### 【0126】

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。

#### 【0127】

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

50

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。

#### 【0128】

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。

10

#### 【0129】

一方、GaN系半導体レーザLD1～LD7としては、発光幅が $2\mu\text{m}$ 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 $10^\circ$ 、 $30^\circ$ の状態で作るレーザ光B1～B7を発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。

#### 【0130】

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 $1.1\text{mm}$ 、長さが $4.6\text{mm}$ 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 $0.9\text{mm}$ 、 $2.6\text{mm}$ である。また、コリメータレンズ11～17の各々は、焦点距離 $f_1=3\text{mm}$ 、 $\text{NA}=0.6$ 、レンズ配置ピッチ $=1.25\text{mm}$ である。

20

#### 【0131】

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 $f_2=23\text{mm}$ 、 $\text{NA}=0.2$ 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。

#### 【0132】

また、DMDを照明する光照射手段に、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。

30

#### 【0133】

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 $1\mu\text{m}$ 以下、解像度 $0.1\mu\text{m}$ 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（TFET）の露光工程に好適である。

40

#### 【0134】

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。

#### 【0135】

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

50

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。但し、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。

#### 【0136】

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。

10

#### 【0137】

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

#### 【0138】

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。

#### 【0139】

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。

30

#### 【0140】

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。

#### 【0141】

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。

40

#### 【0142】

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110a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

50

されて出射する。

【0143】

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(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110a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。

【0144】

略矩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(例えば、2個)のマルチキャビティレーザ110が、その発光点がヒートブロック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。 10

【0145】

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110a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。 20

【0146】

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。

【0147】

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110a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

【0148】

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。

【0149】

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。 40

【0150】

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。

【0151】

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Ga<sub>0.4</sub>N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 50

ーザ光 B 1, B 2, B 3, B 4, B 5, B 6, 及び B 7 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 B 1 ~ B 7 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 30 a の入射端面に収束する。

#### 【0152】

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 B 1 ~ B 7 が、このマルチモード光ファイバ 30 のコア 30 a 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。

10

#### 【0153】

各レーザモジュールにおいて、レーザ光 B 1 ~ B 7 のマルチモード光ファイバ 30 への結合効率が 0.85 で、Ga N 系半導体レーザ LD 1 ~ LD 7 の各出力が 30 mW 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 180 mW (= 30 mW × 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 1 W (= 180 mW × 6) である。

#### 【0154】

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ったが、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。

20

#### 【0155】

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 30 mW (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 μm、クラッド径 125 μm、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 1 W (ワット) の出力を得ようとするれば、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 mm<sup>2</sup> (0.675 mm × 0.925 mm) であるから、レーザ出射部 68 での輝度は  $1.6 \times 10^6$  (W/m<sup>2</sup>)、光ファイバ 1 本当たりの輝度は  $3.2 \times 10^6$  (W/m<sup>2</sup>) である。

30

#### 【0156】

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 1 W 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 mm<sup>2</sup> (0.325 mm × 0.025 mm) であるから、レーザ出射部 68 での輝度は  $123 \times 10^6$  (W/m<sup>2</sup>) 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  $90 \times 10^6$  (W/m<sup>2</sup>) 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。

40

#### 【0157】

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源の発光領域の副走査方向の径は 0.675 mm 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 0.025 mm 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、DMD 3 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。

#### 【0158】

50

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 DMD 50 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  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  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。

#### 【0159】

露光パターンに応じたパターン情報が、DMD 50 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。

#### 【0160】

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 DMD 50 のマイクロミラーの各々がオンオフ制御される。

#### 【0161】

ファイバレイ光源 66 から DMD 50 にレーザ光が照射されると、DMD 50 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 DMD 50 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。

#### 【0162】

##### [積層体]

前記露光の対象としては、感光層を有する前記パターン形成材料である限り、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。

#### 【0163】

##### <パターン形成材料>

前記パターン形成材料は、支持体上に感光層を有し、該感光層が重合禁止剤、バインダー、重合性化合物、及び光重合開始剤を含む限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、適宜選択したその他の層を有していてもよい。

#### 【0164】

前記感光層の積層数としては、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 層であってもよく、2 層以上であってもよい。

#### 【0165】

##### <<感光層>>

##### ー重合禁止剤ー

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

10

20

30

40

50

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。

#### 【0166】

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。

10

#### 【0167】

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。

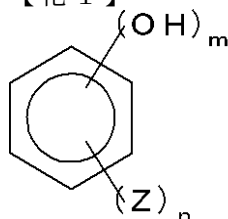
#### 【0168】

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（1）で表される化合物がより好ましい。

#### 【0169】

20

#### 【化1】



構造式（1）

前記構造式（1）中、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Zは互いに同一であってもよく異なってもよい。

30

前記mが2未満となると、解像度が悪化することがある。

#### 【0170】

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）、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）、アリー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、ピバ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以下のアリールチオ基、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以下のアリールオキシ基（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、ステアシ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）、アリールオ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

40

50

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）、アリールスルホニル基（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以下のアリール基（例えばフェニル基、ジクロロフェニル基、トルイル基、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、アリールアミノ基、ジアリールアミノ基、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、イソオキサゾリル基、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、ピリダジル基、ピリミジル基、ピラジル基、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、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）、アリールオキシカルボニルアミノ基（例えば、フェニルオ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）、シリルオキシ基（例えば、トリメチルシリルオキシ基等）等が挙げられる。

#### 【0171】

前記構造式（1）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。

#### 【0172】

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、SO<sub>2</sub>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SO<sub>2</sub>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（1）におけるZが挙げられる。

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（１）におけるＺが挙げられる。

【０１７３】

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、β－ナフトール、２，６－ジ－ｔ－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。

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。

10

【０１７４】

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、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を有していてもよい。

【０１７５】

20

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した前記構造式（１）におけるＺで置換した化合物が挙げられる。

【０１７６】

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。

【０１７７】

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。

30

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。

【０１７８】

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。

40

【０１７９】

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。

【０１８０】

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

50

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、例えば、銅、アルミニウム、チタンなどが挙げられる。

#### 【0181】

前記重合禁止剤の中でも、高アスペクト比のパターンが得られる点から、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特に好ましい。具体的には、アルキルカテコール、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。

#### 【0182】

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。

#### 【0183】

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、感光性組成物溶液に予め添加してもよい。

#### 【0184】

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。

#### 【0185】

—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ことが好ましく、アルカリ性水溶液に対して可溶性であることがより好ましい。

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。

#### 【0186】

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、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。

#### 【0187】

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。

#### 【0188】

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、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、 $\omega$ -カルボキシー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

10

20

30

40

50

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。

#### 【0189】

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、（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る。

10

#### 【0190】

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、ノ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。

20

30

#### 【0191】

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。

40

#### 【0192】

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。

#### 【0193】

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。

#### 【0194】

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。

50

## 【0195】

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。

## 【0196】

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。

10

## 【0197】

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、ブロモスチレン、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、α-メチルスチレンなどが挙げられる。

## 【0198】

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。

20

## 【0199】

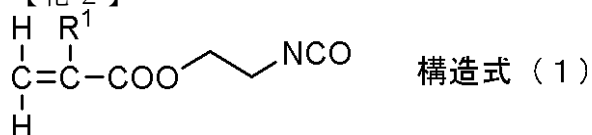
前記官能基を有するビニルモノマーの合成方法としては、例えば、イソシアナート基と水酸基又はアミノ基の付加反応が挙げられ、具体的には、イソシアナート基を有するモノマーと、水酸基を1個含有する化合物又は1級若しくは2級アミノ基を1個有する化合物との付加反応、水酸基を有するモノマー又は1級若しくは2級アミノ基を有するモノマーと、モノイソシアネートとの付加反応が挙げられる。

## 【0200】

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(1)～(3)で表される化合物が挙げられる。

30

## 【化2】

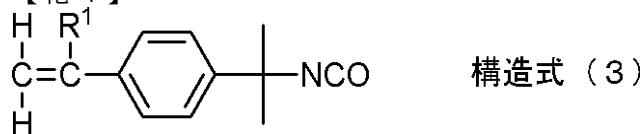


## 【化3】



40

## 【化4】



## 【0201】

但し、前記構造式(1)～(3)中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を表す。

## 【0202】

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

50

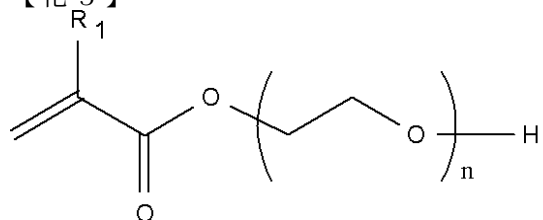
ルイソシアネート、トルイルイソシアネート、ベンジルイソシアネート、フェニルイソシアネート等が挙げられる。

【0203】

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(4)～(12)で表される化合物が挙げられる。

【0204】

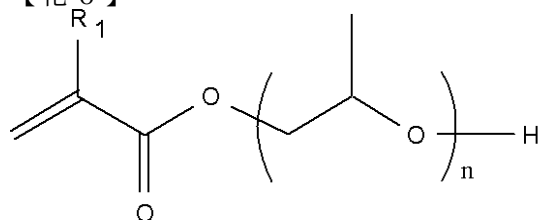
【化5】



構造式(4)

10

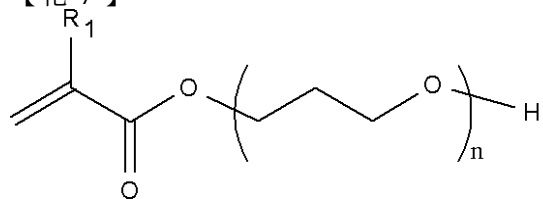
【化6】



構造式(5)

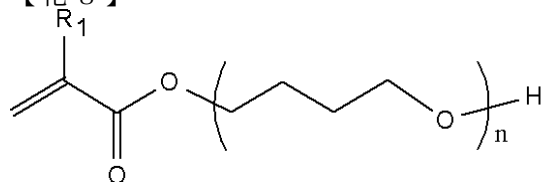
20

【化7】



構造式(6)

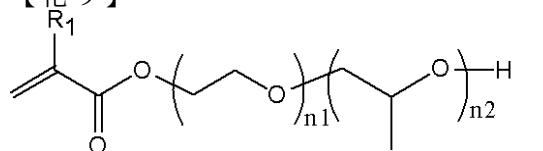
【化8】



構造式(7)

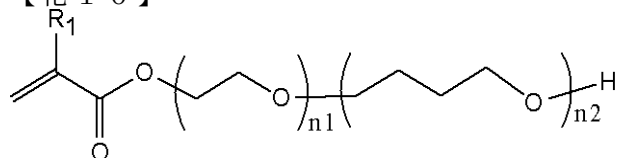
30

【化9】



構造式(8)

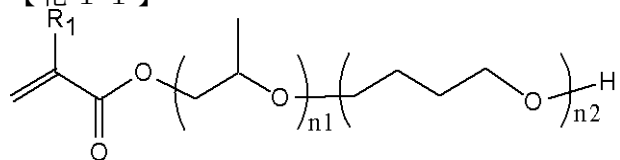
【化10】



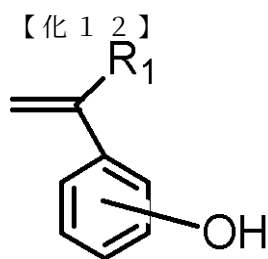
構造式(9)

40

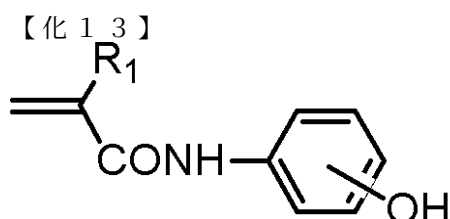
【化11】



構造式(10)



構造式 (11)



構造式 (12)

10

## 【0205】

但し、前記構造式 (4) ~ (12) 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。

## 【0206】

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。

20

## 【0207】

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。

## 【0208】

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。

30

## 【0209】

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、ブロマスチレン、ヒドロキシスチレンなどが好適に挙げられる。

40

## 【0210】

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。

## 【0211】

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

50

、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。

#### 【0212】

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るが、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。 10

#### 【0213】

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。

#### 【0214】

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。 20

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。

#### 【0215】

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。

#### 【0216】

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。

#### 【0217】

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。

#### 【0218】

また、前記バインダーとしては、特許2873889号公報等に記載のアルカリ水溶液に可溶な樹脂などを用いることができる。

#### 【0219】

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って 50

もよい。

#### 【0220】

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、配線パターン等のパターンを高精細に得ることができないことがある。

#### 【0221】

ー重合性化合物ー

前記重合性化合物としては、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、ウレタン基及びアリール基の少なくともいずれかを有するモノマー又はオリゴマーが好適に挙げられる。また、これらは、重合性基を2種以上有することが好ましい。

#### 【0222】

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。

#### 【0223】

ーウレタン基を有するモノマーー

前記ウレタン基を有するモノマーとしては、ウレタン基を有する限り、特に制限は無く、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、特公昭48-41708、特開昭51-37193、特公平5-50737、特公平7-7208、特開2001-154346、特開2001-356476号公報等に記載されている化合物などが挙げられ、例えば、分子中に2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。

#### 【0224】

前記分子中に2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；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）；該ジイソシアネートのビュレット体やイソシアヌレート等の3量体；該ジイソシアネート若しくはジイソシアネート類と、トリメチロールプロパン、ペンタエリスルトール、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他官能アルコールとの付加体などが挙げられる。

#### 【0225】

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

10

20

30

40

50

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、ペンタエリスリトールトリ（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。

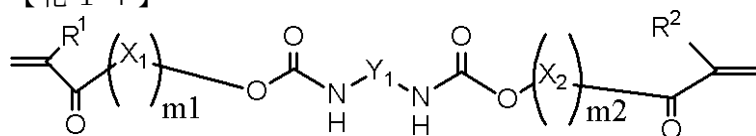
#### 【0226】

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、ジ（メタ）アクリル化イソシアヌレート、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。これらの中でも、下記構造式（13）、又は構造式（14）で表される化合物が好ましく、テント性の観点から、前記構造式（14）で示される化合物を少なくとも含むことが特に好ましい。また、これらの化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

10

#### 【0227】

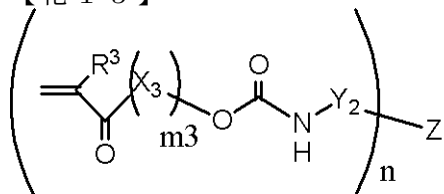
##### 【化14】



構造式（13）

20

##### 【化15】



構造式（14）

#### 【0228】

前記構造式（13）及び（14）中、 $R^1 \sim R^3$  は、それぞれ水素原子又はメチル基を表す。 $X_1 \sim X_3$  は、アルキレンオキサイドを表し、1種単独でもよく、2種以上を併用してもよい。

30

#### 【0229】

前記アルキレンオキサイド基としては、例えば、エチレンオキサイド基、プロピレンオキサイド基、ブチレンオキサイド基、ペンチレンオキサイド基、ヘキシレンオキサイド基、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、エチレンオキサイド基、プロピレンオキサイド基、ブチレンオキサイド基、又はこれらの組み合わせた基が好ましく、エチレンオキサイド基、プロピレンオキサイド基がより好ましい。

#### 【0230】

前記構造式（13）及び（14）中、 $m_1 \sim m_3$  は、1～60の整数を表し、2～30が好ましく、4～15がより好ましい。

40

#### 【0231】

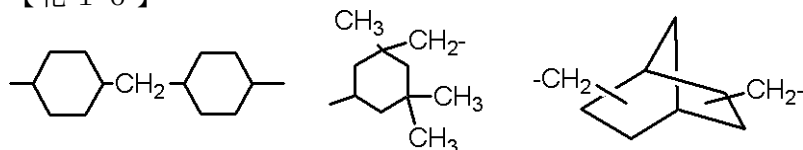
前記構造式（13）及び（14）中、 $Y^1$  及び  $Y^2$  は、炭素原子数2～30の2価の有機基を表し、例えば、アルキレン基、アリーレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、カルボニル基（ $-CO-$ ）、酸素原子（ $-O-$ ）、硫黄原子（ $-S-$ ）、イミノ基（ $-NH-$ ）、イミノ基の水素原子が1価の炭化水素基で置換された置換イミノ基、スルホニル基（ $-SO_2-$ ）又はこれらを組み合わせた基などが好適に挙げられ、これらの中でも、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた基が好ましい。

#### 【0232】

50

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、又は下記に示すいずれかの基などが好適に挙げられる。

## 【化 1 6】

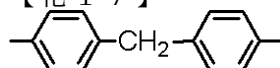


10

## 【0 2 3 3】

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、又は下記に示す基などが好適に挙げられる。

## 【化 1 7】



## 【0 2 3 4】

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。

20

## 【0 2 3 5】

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としては、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。

## 【0 2 3 6】

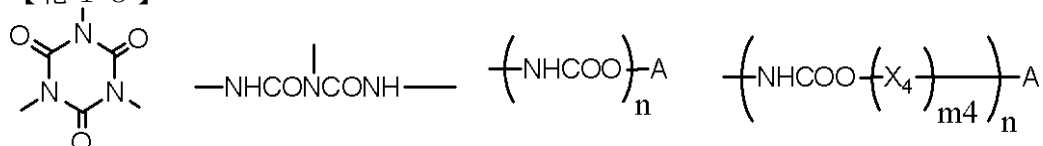
30

前記構造式（1 3）及び（1 4）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。

## 【0 2 3 7】

前記構造式（1 3）及び（1 4）中、 $Z$  は  $n$  価（3 価～6 価）の連結基を表し、例えば、下記に示すいずれかの基などが挙げられる。

## 【化 1 8】



40

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。

## 【0 2 3 8】

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。

50

## 【0239】

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。

## 【0240】

前記n個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。

## 【0241】

前記n個の脂肪族基、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。

10

## 【0242】

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。

20

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。

## 【0243】

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。

## 【0244】

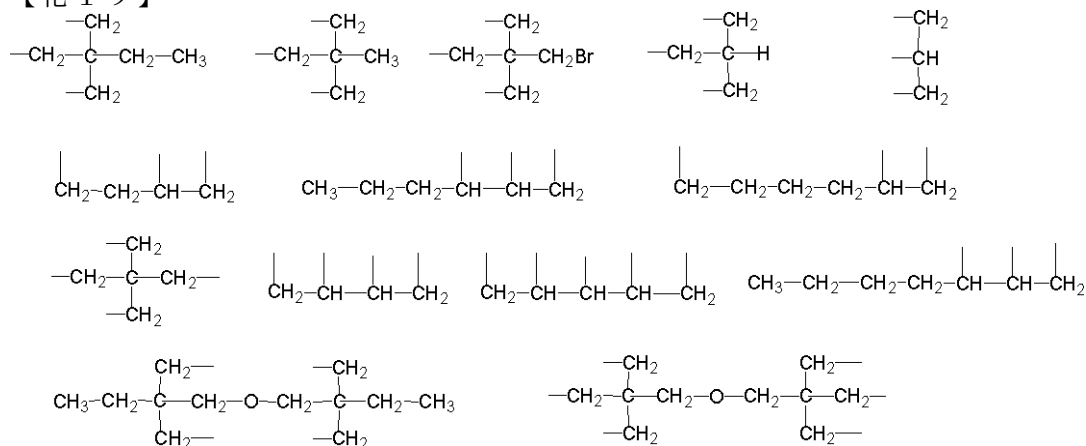
前記置換イミノ基の1個の炭化水素基の炭素原子数としては、1～18の整数が好ましく、1～10の整数がより好ましい。

## 【0245】

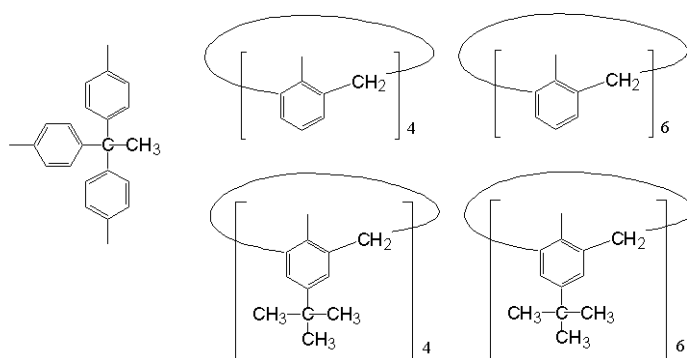
30

以下に、前記Aの好ましい例は以下の通りである。

## 【化 1 9】



10

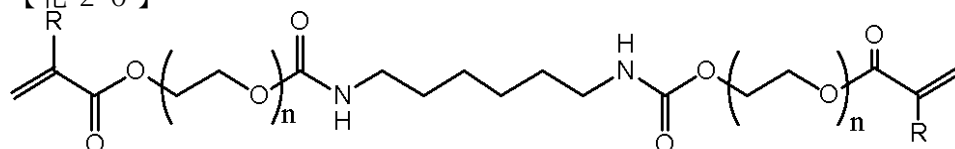


20

## 【0 2 4 6】

前記構造式（1 3）及び（1 4）で表される化合物としては、例えば下記構造式（1 5）～（3 7）で表される化合物などが挙げられる。

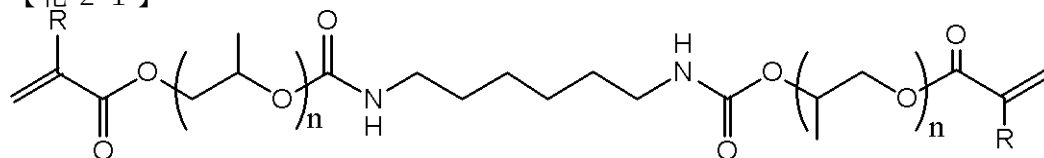
## 【化 2 0】



30

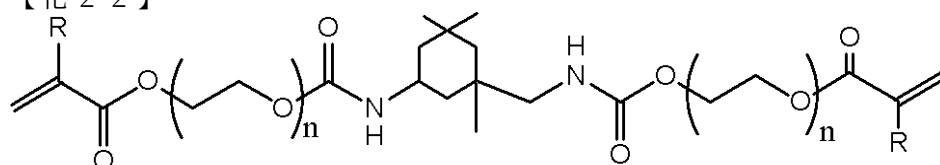
構造式（1 5）

## 【化 2 1】



構造式（1 6）

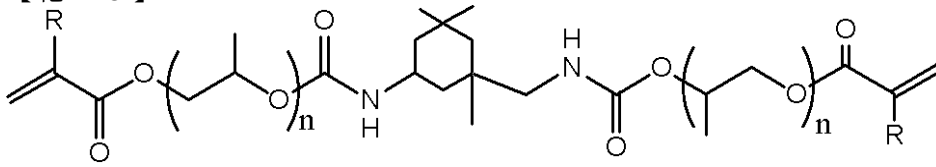
## 【化 2 2】



構造式（1 7）

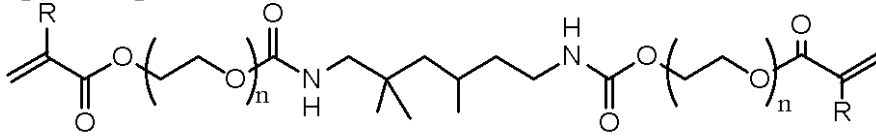
40

【化 2 3】



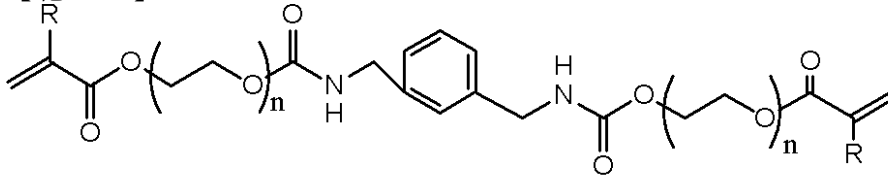
構造式 (18)

【化 2 4】



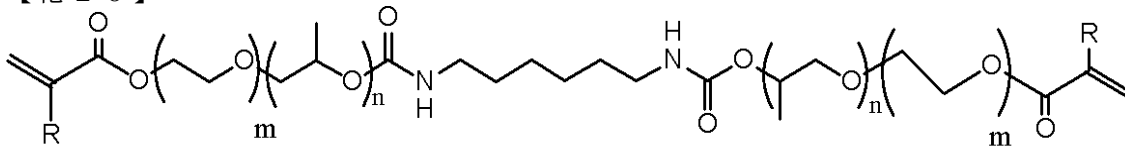
構造式 (19)

【化 2 5】



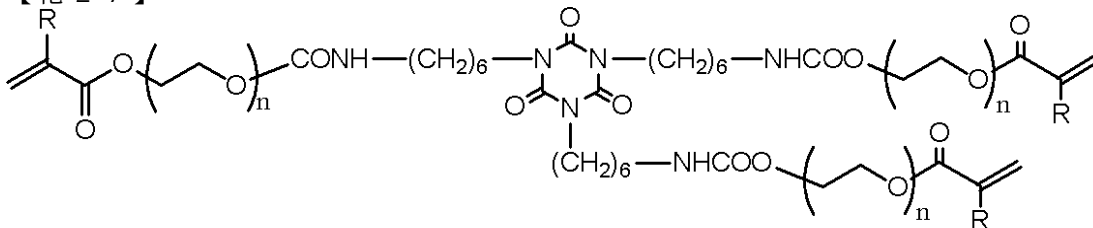
構造式 (20)

【化 2 6】



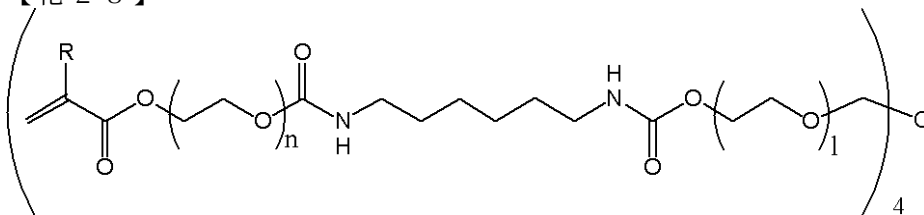
構造式 (21)

【化 2 7】



構造式 (22)

【化 2 8】



構造式 (23)

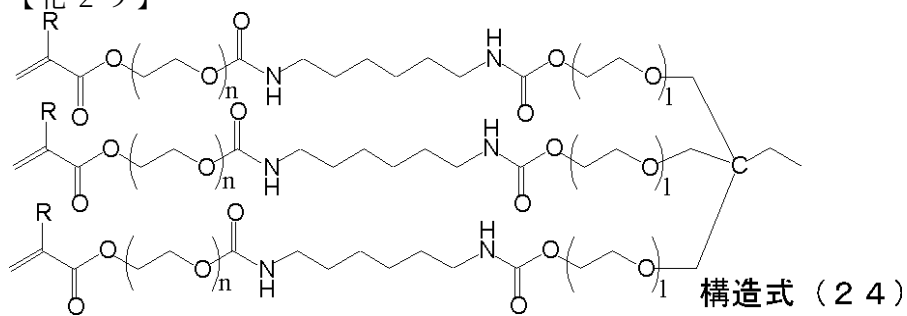
10

20

30

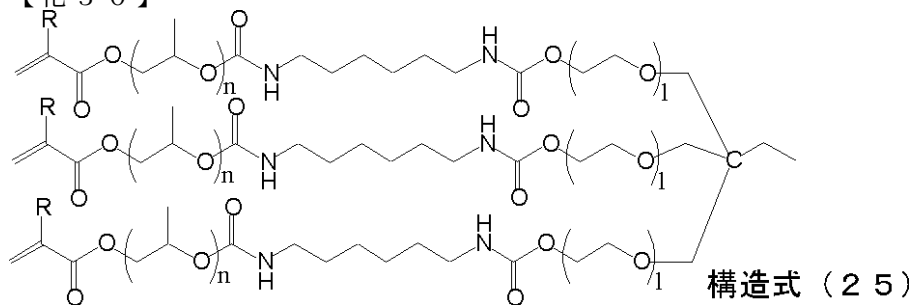
40

【化 2 9】



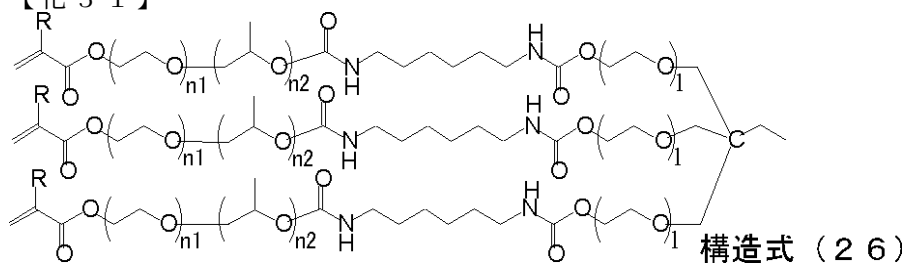
10

【化 3 0】



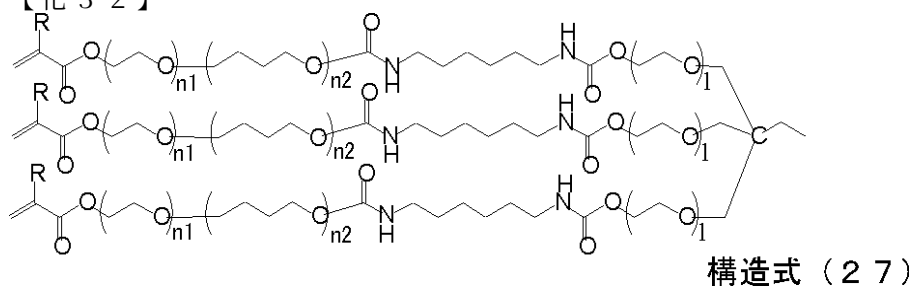
20

【化 3 1】



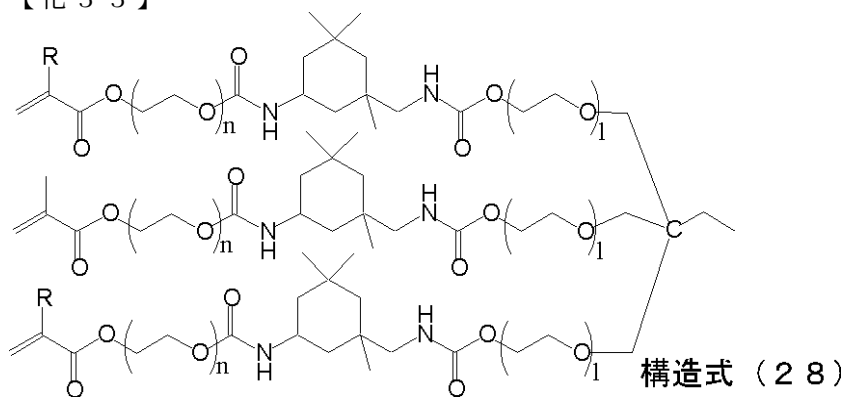
30

【化 3 2】

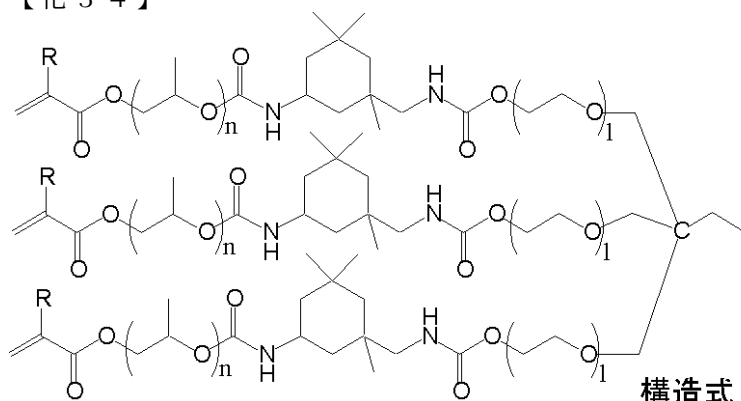


40

【化 3 3】

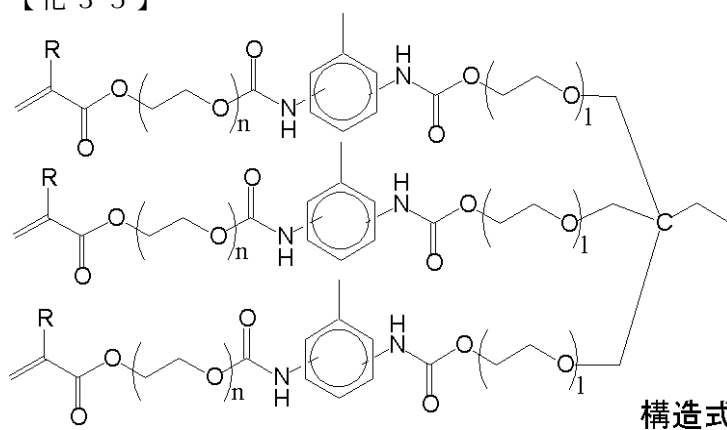


【化 3 4】



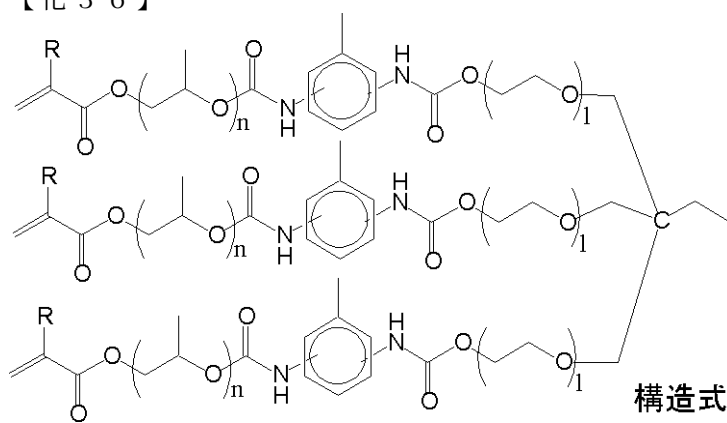
10

【化 3 5】



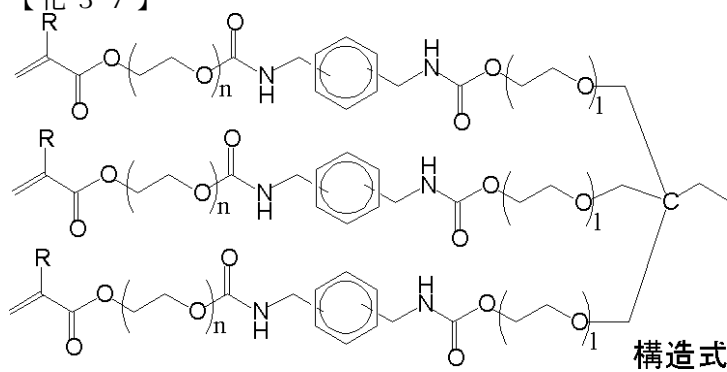
20

【化 3 6】



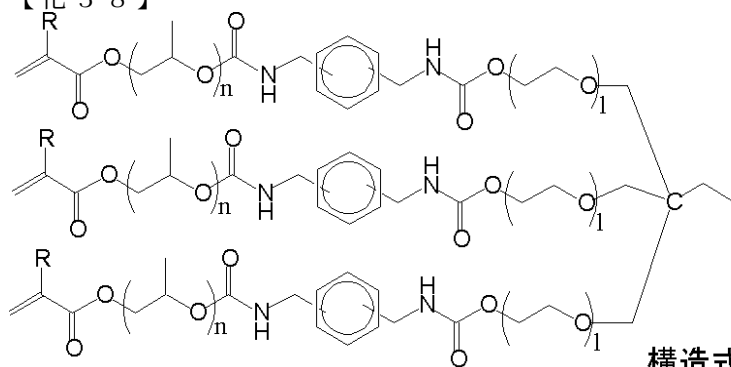
30

【化 3 7】



40

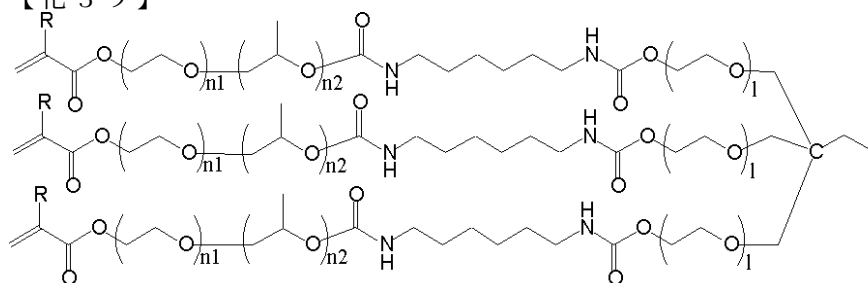
【化 3 8】



構造式 (33)

10

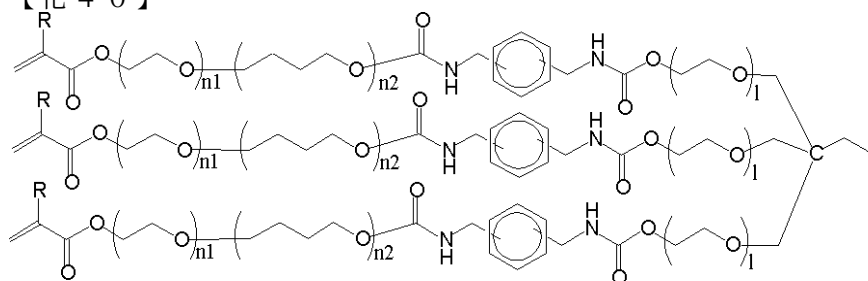
【化 3 9】



構造式 (34)

20

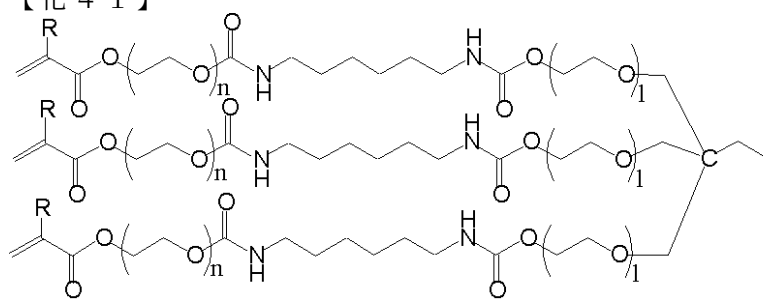
【化 4 0】



構造式 (35)

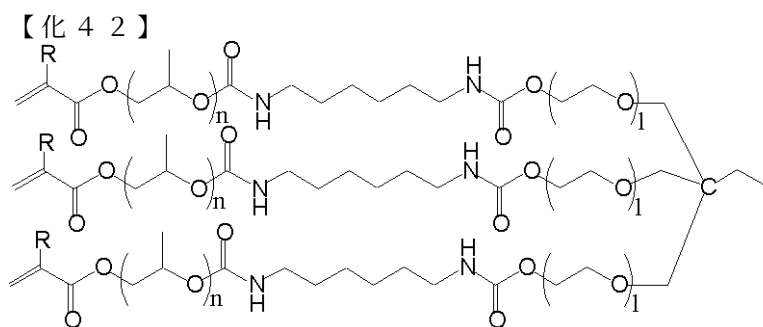
30

【化 4 1】



構造式 (36)

40



構造式 (37)

10

## 【0247】

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

## 【0248】

ーアリール基を有するモノマー

前記アリール基を有するモノマーとしては、アリール基を有する限り、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、アリール基を有する多価アルコール化合物、多価アミン化合物及び多価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。

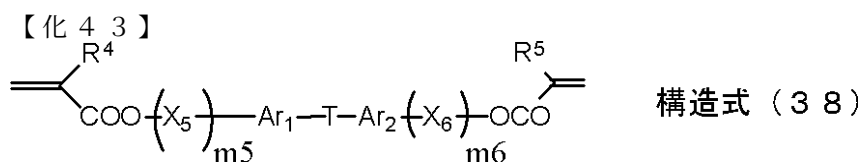
## 【0249】

前記アリール基を有する多価アルコール化合物、多価アミン化合物又は多価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(β-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-α,α'-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、1,2,4-ベンゼントリオール、ビフェノール、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、メチルハイドロキノン、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、レゾルシノール、α-(1-アミノエチル)-p-ヒドロキシベンジルアルコール、α-(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-ヒドロキシフェニルスルホンなどが挙げられる。また、この他、キシリレンビス(メタ)アクリルアミド、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α、β-不飽和カルボン酸を付加して得られる化合物、フタル酸や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合物、フタル酸ジアリル、トリメリット酸トリアリル、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、ノボラック型エポキシ樹脂、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。

20

30

40



前記構造式 (38) 中、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$  は、水素原子又はアルキル基を表す。

【0250】

前記構造式 (38) 中、 $\text{X}_5$  及び  $\text{X}_6$  は、アルキレンオキサイド基を表し、1 種単独でもよく、2 種以上を併用してもよい。該アルキレンオキサイド基としては、例えば、エチレンオキサイド基、プロピレンオキサイド基、ブチレンオキサイド基、ペンチレンオキサイド基、ヘキシレンオキサイド基、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、エチレンオキサイド基、プロピレンオキサイド基、ブチレンオキサイド基、又はこれらを組み合わせた基が好ましく、エチレンオキサイド基、プロピレンオキサイド基がより好ましい。

10

【0251】

前記構造式 (38) 中、 $m_5$ 、 $m_6$  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。

【0252】

前記構造式 (38) 中、 $\text{T}$  は、2 価の連結基を表し、例えば、メチレン、エチレン、 $\text{MeCMe}$ 、 $\text{CF}_3\text{CCF}_3$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{SO}_2$  などが挙げられる。

20

【0253】

前記構造式 (38) 中、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$  は、置換基を有していてもよいアリール基を表し、例えば、フェニレン、ナフチレンなどが挙げられる。前記置換基としては、例えば、アルキル基、アリール基、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。

【0254】

前記アリール基を有するモノマーの具体例としては、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 個に置換しさせたエトキシ基の数が 2 から 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 から 20 である 2, 2-ビス（4-（（メタ）アクリロイルオキシポリプロポキシ）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-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等、又は、市販品として、新中村化学工業社製、BPE-200、BPE-500、BPE-1000）、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。なお、これらは、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。

30

40

50

## 【0255】

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、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルービニルベンジルイソシアネート等）などが挙げられる。

## 【0256】

—その他の重合性モノマー—

本発明のパターン形成方法には、前記パターン形成材料としての特性を悪化させない範囲で、前記ウレタン基を含有するモノマー、アリール基を有するモノマー以外の重合性モノマーを併用してもよい。

10

## 【0257】

前記ウレタン基を含有するモノマー、芳香環を含有するモノマー以外の重合性モノマーとしては、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。

## 【0258】

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トリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリ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、1，3-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、1，2，4-ブタントリオールトリ（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、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、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々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）、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドの少なくともいずれかを付加したトリメチロールプロパンのトリ（メタ）アクリル酸エステル、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

20

30

40

50

タ) アクリレート、グリセリントリ (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。

【0259】

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々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、トリメチロールプロパントリ (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、ペンタエリスリトールトリアクリレート、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、グリセリントリ (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, 2, 4-ブタントリオールトリ (メタ) アクリレート、1, 4-シクロヘキサンジオールジ (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、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、エチレンオキサイド付加したトリメチロールプロパンのトリ (メタ) アクリル酸エステルなどが好ましい。

10

【0260】

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。

20

【0261】

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。

【0262】

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、ソルビトールテトライソクロトネートなどが挙げられる。

30

【0263】

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、ソルビトールテトラマレートなどが挙げられる。

【0264】

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トリス (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。

40

【0265】

また、上記以外にも、前記重合性モノマーとして、例えば、ブタンジオール-1, 4-ジグリシジルエーテル、シクロヘキサン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、ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、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グリシジル基含有化合物に  $\alpha$ ,  $\beta$ -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49-4319

50

1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、シクロヘキサン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、ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、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など)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릴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、シクロヘキサン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、ヘキサンジオールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、グリセリントリビニルエーテル等)、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、シクロヘキサン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、ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、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)、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、国際公開第01/22165号パンフレットに記載の化合物)、N-β-ヒドロキシエチル-β-(メタクリルアミド)エチルアクリレート、N,N-ビス(β-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個以上有する化合物などが挙げられる。

#### 【0266】

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。

#### 【0267】

これらの多官能モノマー又はオリゴマーは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【0268】

前記重合性モノマーは、必要に応じて、分子内に重合性基を1個含有する重合性化合物(単官能モノマー)を併用してもよい。

前記単官能モノマーとしては、例えば、前記バインダーの原料として例示した化合物、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)等の単官能モノマー(例えば、γ-クロロ-β-ヒドロキシプロピル-β'-メタクリロイルオキシエチル-オフタレート等)、特許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が挙げられる。

#### 【0269】

前記感光層における重合性化合物の含有量としては、例えば、5~60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。

また、重合性化合物中に前記重合性基を2個以上有する多官能モノマーの含有量としては、5~100質量%が好ましく、20~100質量%がより好ましく、40~100質量%が特に好ましい。

## 【0270】

—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。

10

## 【0271】

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等）、ヘキサアリールビイミダゾール、オキシム誘導体、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、芳香族オニウム塩、メタロセン類などが挙げられる。これらの中でも、感光層の感度、保存性、及び感光層とプリント配線板形成用基板との密着性等の観点から、トリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素、オキシム誘導体、ケトン化合物、ヘキサアリールビイミダゾール系化合物が好ましい。

## 【0272】

前記ヘキサアリー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（4-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-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。

20

30

## 【0273】

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。

## 【0274】

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)に記載の化合物、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)に記載の化合物、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が挙げられる。

40

## 【0275】

前記若林ら著、Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2924 (1969)に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）

50

－1, 3, 5－トリアジン、2－(4－クロロフェニル)－4, 6－ビス(トリクロロメチル)－1, 3, 5－トリアジン、2－(4－トリル)－4, 6－ビス(トリクロロメチル)－1, 3, 5－トリアジン、2－(4－メトキシフェニル)－4, 6－ビス(トリクロロメチル)－1, 3, 5－トリアジン、2－(2, 4－ジクロロフェニル)－4, 6－ビス(トリクロロメチル)－1, 3, 5－トリアジン、2, 4, 6－トリス(トリクロロメチル)－1, 3, 5－トリアジン、2－メチル－4, 6－ビス(トリクロロメチル)－1, 3, 5－トリアジン、2－n－ノニル－4, 6－ビス(トリクロロメチル)－1, 3, 5－トリアジン、2－( $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ －トリクロロエチル)－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。

#### 【0276】

10

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(トリクロロメチル)－1, 3, 5－トリアジン、2－(4－メチルスチリル)－4, 6－ビス(トリクロロメチル)－1, 3, 5－トリアジン、2－(4－メトキシスチリル)－4, 6－ビス(トリクロロメチル)－1, 3, 5－トリアジン、2－(4－メトキシスチリル)－4－アミノ－6－トリクロロメチル－1, 3, 5－トリアジンなどが挙げられる。

#### 【0277】

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(トリクロロメチル)－1, 3, 5－トリアジン、2－(4－エトキシ－ナフト－1－イル)－4, 6－ビス(トリクロロメチル)－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(トリクロロメチル)－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(トリクロロメチル)－1, 3, 5－トリアジン、2－(アセナフト－5－イル)－4, 6－ビス(トリクロロメチル)－1, 3, 5－トリアジンなどが挙げられる。

20

#### 【0278】

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(トリクロロメチル)－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(トリクロロメチル)－1, 3, 5－トリアジン、2－(1－ナフチルビニレンフェニル)－4, 6－ビス(トリクロロメチル)－1, 3, 5－トリアジン、2－クロロスチリルフェニル－4, 6－ビス(トリクロロメチル)－1, 3, 5－トリアジン、2－(4－チオフェン－2－ビニレンフェニル)－4, 6－ビス(トリクロロメチル)－1, 3, 5－トリアジン、2－(4－チオフェン－3－ビニレンフェニル)－4, 6－ビス(トリクロロメチル)－1, 3, 5－トリアジン、2－(4－フラン－2－ビニレンフェニル)－4, 6－ビス(トリクロロメチル)－1, 3, 5－トリアジン、2－(4－ベンゾフラン－2－ビニレンフェニル)－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。

30

#### 【0279】

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

40

#### 【0280】

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(トリクロロメチル)－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(トリクロロメチル)－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(トリクロロメチル)－1, 3, 5－トリアジン、2－(4－(4－メトキシフェニル)エ

50

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

【0281】

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(トリクロロメチル) - 1, 3, 5-トリアジン、2-(2, 6-ジフルオロフェニル) - 4, 6-ビス(トリクロロメチル) - 1, 3, 5-トリアジン、2-(2, 6-ジクロロフェニル) - 4, 6-ビス(トリクロロメチル) - 1, 3, 5-トリアジン、2-(2, 6-ジブロモフェニル) - 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。

10

【0282】

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-ブロモフェニル] - 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(トリブロモメチル) - s-トリアジンなどが挙げられる。

【0283】

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-トリブロモメチル-5-フェニル-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリブロモメチル-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-トリブロモメチル-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。

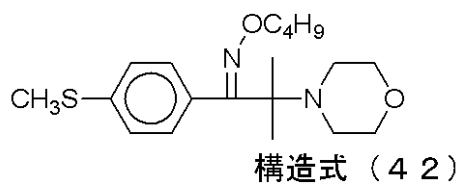
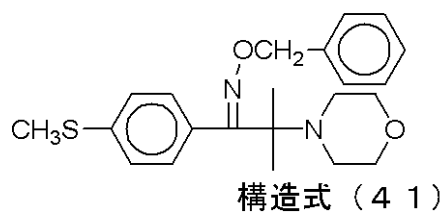
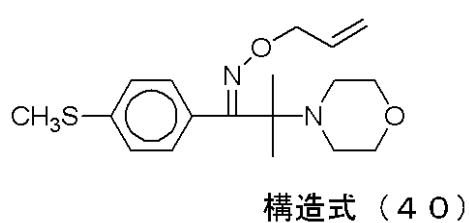
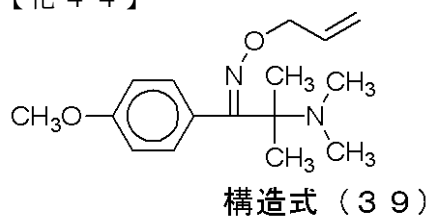
20

30

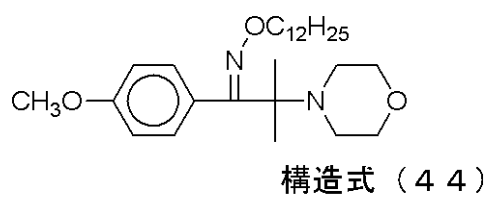
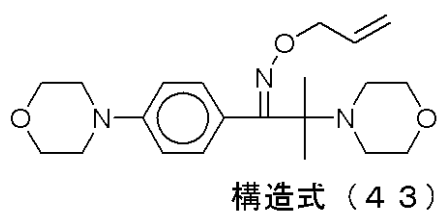
【0284】

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。

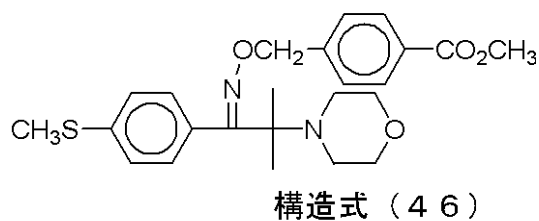
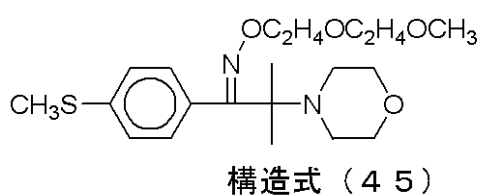
【化 4 4】



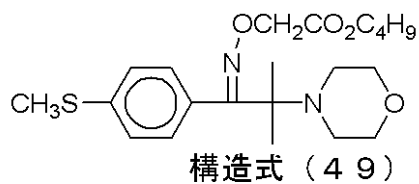
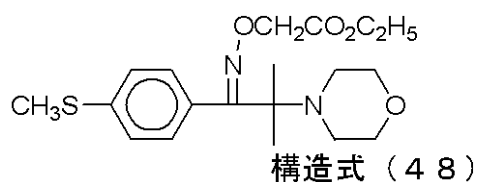
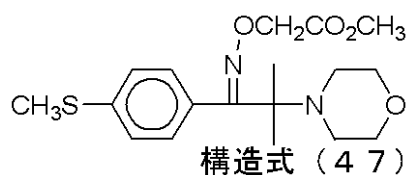
10



20



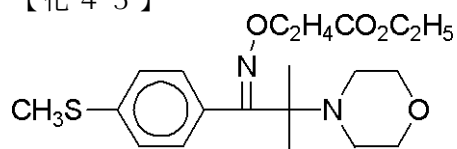
30



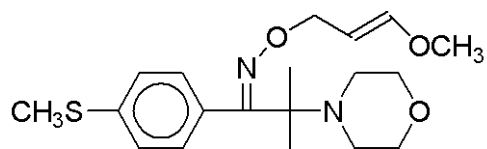
40

【0 2 8 5】

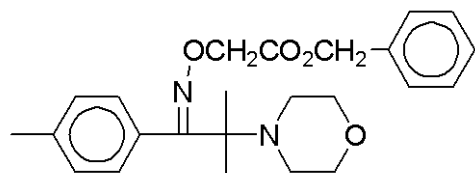
【化 4 5】



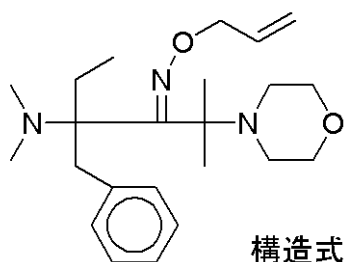
構造式 (50)



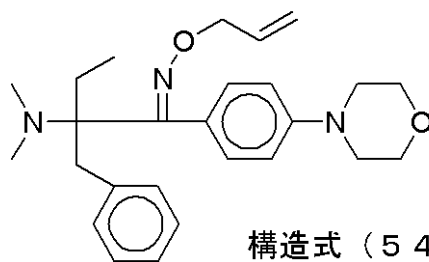
構造式 (51)



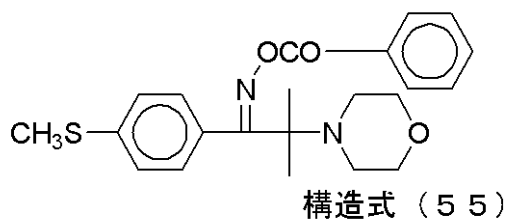
構造式 (52)



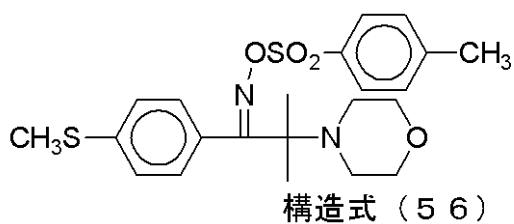
構造式 (53)



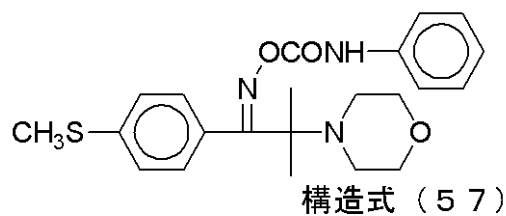
構造式 (54)



構造式 (55)



構造式 (56)



構造式 (57)

【0286】

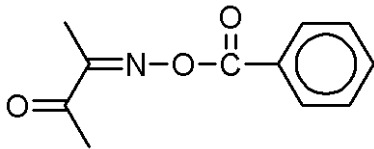
10

20

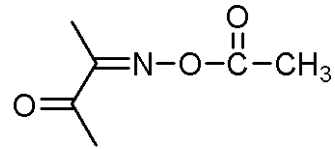
30

40

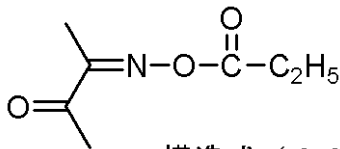
【化 4 6】



構造式 (58)



構造式 (59)

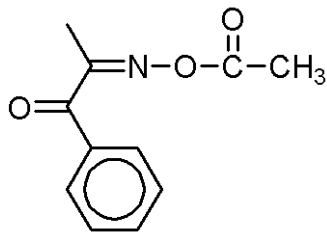


構造式 (60)

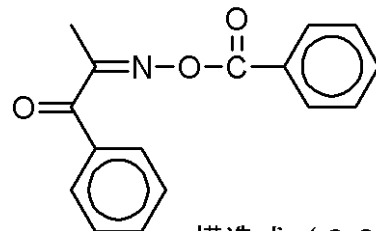


構造式 (61)

10



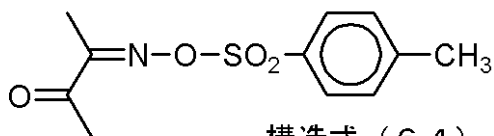
構造式 (62)



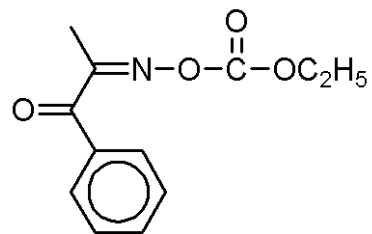
構造式 (63)

20

30



構造式 (64)

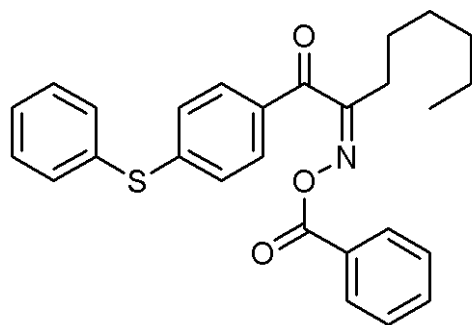


構造式 (65)

40

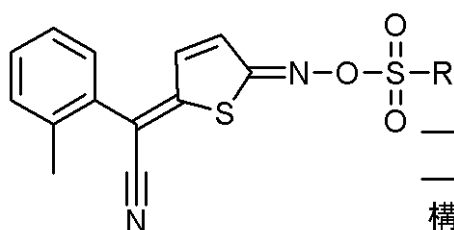
【0 2 8 7】

【化 4 7】



構造式 (66)

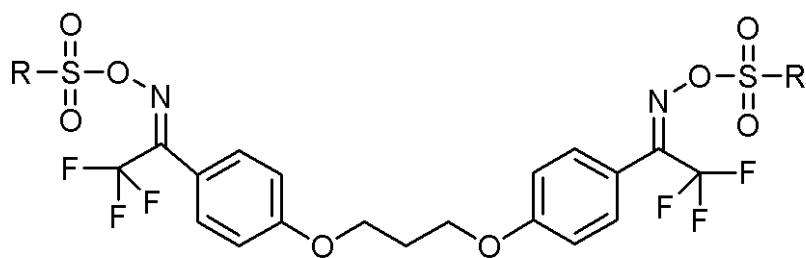
10

構造式 (67)  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ 構造式 (68)  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ 

構造式 (69) カンファー

構造式 (70)  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ 

20



R

構造式 (71)  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ 構造式 (72)  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ 

30

40

【0288】

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-ブ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ルフェノン、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-ヒープ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-クロルーチオキサントン、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-2-メチル-[4-(1-メチルビニル)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

20

30

40

50

### 【0289】

前記メタロセン類としては、例えば、ビス( $\eta$ 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、 $\eta$ 5-シクロペンタジエニル- $\eta$ 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。

### 【0290】

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、フェニルトリブromo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-クロルー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-ブロム-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

キシベンゾイル) - 2, 4, 4-トリメチルー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。

#### 【0291】

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の $\alpha$ -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

#### 【0292】

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ー $s$ -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

#### 【0293】

前記感光層における光重合開始剤の含有量としては、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。

#### 【0294】

<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。

30

#### 【0295】

—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及び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。

#### 【0296】

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）、キサンテン類（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）

40

50

ー7ージエチルアミノクマリン、3ー(2ーベンゾフロイル)ー7ー(1ーピロリジニル)クマリン、3ーベンゾイルー7ージエチルアミノクマリン、3ー(2ーメトキシベンゾイル)ー7ージエチルアミノクマリン、3ー(4ージメチルアミノベンゾイル)ー7ージエチルアミノクマリン、3,3'ーカルボニルビス(5,7ージー $n$ ープロポキシクマリン)、3,3'ーカルボニルビス(7ージエチルアミノクマリン)、3ーベンゾイルー7ーメトキシクマリン、3ー(2ーフロイル)ー7ージエチルアミノクマリン、3ー(4ージエチルアミノシンナモイル)ー7ージエチルアミノクマリン、7ーメトキシー3ー(3ーピリジルカルボニル)クマリン、3ーベンゾイルー5,7ージプロポキシクマリン等があげられ、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。

10

#### 【0297】

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。

#### 【0298】

前記増感剤の含有量としては、感光性組成物の全成分に対し、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。

20

#### 【0299】

ー可塑剤ー

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ートルエンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、 $N$ ー $n$ ーブチルベンゼンスルホンアミド、 $N$ ー $n$ ー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ージエポキシシクロヘキサノー1,2ー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。

30

40

#### 【0300】

前記可塑剤の含有量としては、前記感光層の全成分に対して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。

#### 【0301】

ー発色剤ー

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ージメチルアミノフェニル)メタン(ロイコ

50

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-ジビドロ-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-ジビドロフェナジン等のアミノジビドロフェナジン類; 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- $\alpha$ 、 $\beta$ -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のアミノ-2, 3-ジヒドロアントラキノンの類; 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有していないが、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; 米国特許第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。

#### 【0302】

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-7-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、ジブロモプロピオン酸トリクロロエチル、 $\alpha$ ， $\beta$ -ジクロロ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、ブロモアセトアミド、ジクロロアセトアミド、トリクロロアセトアミド、トリブロモアセトアミド、トリクロロエチルトリクロロアセトアミド、2-ブロモ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-ブロモスクシンイミドなど）；硫黄やリンを有する化合物（例えば、トリブロモメチルフェニルスルホン、4-ニトロフェニルトリブロモメチルスルホン、4-クロルフェニルトリブロモメチルスルホン、トリス（2，3-ジブロモプロピル）ホスフェート等）、2，4-ビス（トリクロロメチル）6-フェニルトリア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、トリブロモメチルフェニルスルホン、2，4-ビス（トリクロロメチル）-6-フェニルトリアゾールが好ましい。

10

### 【0303】

前記発色剤の含有量としては、前記感光層の全成分に対して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。

### 【0304】

20

#### ー染料ー

前記感光層には、取り扱い性の向上のために感光性組成物を着色し、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、ブ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、 $\alpha$ -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。

30

### 【0305】

前記染料の含有量としては、前記感光層の全成分に対して0.001～10質量%が好ましく、0.01～5質量%がより好ましく、0.1～2質量%が特に好ましい。

40

### 【0306】

#### ー密着促進剤ー

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。

### 【0307】

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-モルホリノメチル-1-フェニルトリアゾール-2-チオン、3-モル

50

ホリノメチルー５－フェニルーオキサジアゾール－２－チオン、５－アミノ－３－モルホリノメチルーチアジアゾール－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。

【０３０８】

前記密着促進剤の含有量としては、前記感光層の全成分に対して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。

【０３０９】

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。

【０３１０】

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。

【０３１１】

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。

【０３１２】

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。

【０３１３】

前記アゾ及びジアゾ化合物としては、例えば、 $\alpha$ ， $\alpha'$ －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。

【０３１４】

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。

【０３１５】

－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添加することができる。

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。

【０３１６】

前記界面活性剤の含有量としては、感光性組成物の固形分に対し、０．００１～１０質量％が好ましい。

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。

【０３１７】

前記界面活性剤としては、上述の界面活性剤の他、フッ素系の界面活性剤として、炭素鎖３～２０でフッ素原子を４０質量％以上含み、かつ、非結合末端から数えて少なくとも３個の炭素原子に結合した水素原子がフッ素置換されているフルオロ脂肪族基を有するアクリレート又はメタクリレートを共重合成分として有する高分子界面活性剤も好適に挙げられる。

【０３１８】

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 $\mu$ mが好ましく、２～５０ $\mu$ mがより好ましく、４～３０ $\mu$ mが

特に好ましい。

#### 【0319】

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。 10

#### 【0320】

<<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い。また、同種の層を2以上有していてもよい。

#### 【0321】

<<支持体及び保護フィルム>>

前記支持体としては、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。 20

#### 【0322】

前記支持体は、合成樹脂製で、かつ透明であるものが好ましく、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（メタ）アクリル酸アルキルエステル、ポリ（メタ）アクリル酸エステル共重合体、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、セルロース系フィルム、ナイロンフィルム等の各種のプラスチックフィルムが挙げられ、これらの中でも、ポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。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。 30

#### 【0323】

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。

#### 【0324】

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。 40

#### 【0325】

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、5～100μmが好ましく、8～50μmがより好ましく、10～30μm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 50

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、層間接着力を調整することができる。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。

#### 【0326】

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。

#### 【0327】

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。

#### 【0328】

<<基体>>

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、銅張積層板等）、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る。

#### 【0329】

前記基体は、該基体上に前記パターン形成材料における感光層が重なるようにして積層してなる積層体を形成して用いることができる。即ち、前記積層体におけるパターン形成材料の前記感光層に対して露光することにより、露光した領域を硬化させ、後述する現像工程によりパターンを形成することができる。

#### 【0330】

前記パターン形成材料は、プリント配線板、カラーフィルタや柱材、リブ材、スペーサー、隔壁などのディスプレイ用部材、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として広く用いることができ、特に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。

#### 【0331】

[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。

#### 【0332】

前記未硬化領域の除去方法としては、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、現像液を用いて除去する方法などが挙げられる。

#### 【0333】

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、アルカリ性水溶液、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。該弱アルカリ水溶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。

#### 【0334】

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。 10

#### 【0335】

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。

#### 【0336】

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。 20

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、前記基体の表面にパターンを形成することができる。

前記パターンとしては、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。 30

#### 【0337】

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、前記基体の表面にパターンを形成することができる。 40

#### 【0338】

本発明のパターン形成方法は、パターン形成材料上に結像させる像の歪みを抑制することにより、パターンを高精細に、かつ、効率よく形成可能であるため、高精細な露光が必要とされる各種パターンの形成など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。

#### 【0339】

〔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 50

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。

【0340】

—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。

10

【0341】

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。

【0342】

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。

20

【0343】

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。

【0344】

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。

30

【0345】

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。

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。

40

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。

【0346】

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及び支持体を積層してもよい。

【0347】

50

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）前記支持体を剥離してから露光を行ってもよい。

【0348】

この時点で、前記支持体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を剥離する（剥離工程）。

【0349】

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）。 10

【0350】

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ェ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。

【0351】

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。 20

【0352】

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。

【0353】

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。 30

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。

【0354】

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、ハイス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。 40

【0355】

ーカラーフィルタの製造方法ー

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、前記導電層を前記感光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。 50

## 【0356】

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。

## 【0357】

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画素配置型等どのような配置であってもよい。

## 【0358】

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。

## 【0359】

本発明の前記パターン形成方法は、各種パターンの形成、配線パターン等のパターンの形成、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。

## 【実施例】

## 【0360】

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。

## 【0361】

## (実施例1)

ーパターン形成材料の製造ー

前記支持体としての厚み20 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレートフィルム上に下記の組成からなる感光性組成物溶液を塗布し乾燥させて、前記支持体上に厚み15 $\mu$ mの感光層を形成し、前記パターン形成材料を製造した。

## 【0362】

[感光性組成物溶液の組成]

- ・2, 5-ジ-tert-オクチルヒドロキノン・・・0.02質量部
- ・メチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体（共重合体組成（質量比）：50／20／7／23、質量平均分子量：90,000、酸価150）・・・15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・・・7.0質量部
- ・N-メチルアクリドン・・・0.11質量部
- ・2, 2-ビス（4-（メタクリロイルオキシペンタエトキシ）フェニル）プロパン（新中村化学社製、BPE-500）・・・7.0質量部
- ・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・・・2.17質量部
- ・2-メルカプトベンズイミダゾール・・・0.23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・・・0.26質量部

- ・メチルエチルケトン・・・40質量部
- ・1-メトキシ-2-プロパノール・・・20質量部

#### 【0363】

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み20 $\mu$ m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 $\mu$ m）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、ラミネーター（MODEL 8B-720-PH、大成ラミネーター（株）製）を用いて積層させ、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。

#### 【0364】

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

前記製造した前記積層体について、以下のようにして、最短現像時間、解像度、露光速度、及びアスペクト比の評価を行った。結果を表3に示す。

#### 【0365】

##### <最短現像時間>

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0.15MPaの圧力にてスプレーし、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。

この結果、前記最短現像時間は、10秒であった。

#### 【0366】

##### <解像度>

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、以下に説明するパターン形成装置を用いて、0.1mJ/cm<sup>2</sup>から2<sup>1/2</sup>倍間隔で100mJ/cm<sup>2</sup>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0.15MPaにて前記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、現像により除去された部分以外の部分（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。こうして得た感度曲線から硬化領域の厚さが15 $\mu$ 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最小の光エネルギー量とした。

#### 【0367】

次に、前記最短現像時間の評価方法と同じ方法及び条件で前記積層体を作成し、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 $\mu$ m～20 $\mu$ mまで1 $\mu$ m刻みで各線幅の露光を行い、ライン幅20 $\mu$ m～50 $\mu$ mまで5 $\mu$ m刻みで各線幅の露光を行った。この際の露光量は、前記最小の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。

#### 【0368】

##### <<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

10

20

30

40

50

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×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とを有するパターン形成装置を用いた。

#### 【0369】

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

#### 【0370】

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。

20

#### 【0371】

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。

#### 【0372】

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

#### 【0373】

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。

40

#### 【0374】

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。

50

## 【0375】

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5】

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

## 【0376】

但し、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。 10

## 【0377】

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。

## 【0378】

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。 20

## 【0379】

## &lt;露光速度&gt;

前記パターン形成装置を用いて、露光光と前記感光層とを相対的に移動させる速度を変更し、一般的な配線パターンが形成される速度を求めた。露光は、前記調製した積層体におけるパターン形成材料の感光層に対して、ポリエチレンテレフタレートフィルム（支持体）側から行った。なお、この設定速度が速い方が効率的なパターン形成が可能となる。 30

## 【0380】

## &lt;アスペクト比&gt;

得られたレジストパターンの線幅（ $L$ ； $\mu\text{m}$ ）と、レジスト膜厚（ $d$ ； $\mu\text{m}$ ）とから、次式、アスペクト比 $= d/L$ により求めた。

## 【0381】

## （実施例2）

実施例1において、前記感光性組成物溶液における2,5-ジ-*tert*-オクチルヒドロキノン

を2,5-ジ-*tert*-ブチルヒドロキノンに代えた以外は、実施例1と同様にして、パターン形成材料を製造した。 40

製造したパターン形成材料を用いて、実施例1と同様にして、最短現像時間、解像度、露光速度、及びアスペクト比の評価を行った。結果を表3に示す。

## 【0382】

## （実施例3）

実施例1において、前記感光性組成物溶液におけるN-メチルアクリドン0.11質量部を2-クロロ-10-ブチルアクリドン0.12質量部に代えたこと、及び、2,5-ジ-*tert*-オクチルヒドロキノンを5,10-ジヒドロフェナジンに代えたこと以外は、実施例1と同様にして、パターン形成材料を製造した。

製造したパターン形成材料を用いて、実施例1と同様にして、最短現像時間、解像度、露光速度、及びアスペクト比の評価を行った。結果を表3に示す。 50

なお、最短現像時間は10秒であった。

【0383】

(実施例4)

実施例1において、前記感光性組成物溶液における2,5-ジ-*t*-オクチルヒドロキノンを変えた以外は、実施例1と同様にして、パターン形成材料を製造した。

製造したパターン形成材料を用いて、実施例1と同様にして、最短現像時間、解像度、露光速度、及びアスペクト比の評価を行った。結果を表3に示す。

なお、最短現像時間は10秒であった。

【0384】

(比較例1)

実施例1において、前記感光性組成物溶液における2,5-ジ-*t*-オクチルヒドロキンを添加しなかった以外は実施例1と同様にしてパターン形成材料を製造した。

製造したパターン形成材料を用いて、実施例1と同様にして、最短現像時間、解像度、露光速度、及びアスペクト比の評価を行った。結果を表3に示す。

なお、最短現像時間は10秒であった。

【0385】

(比較例2)

比較例1において、実施例1におけるパターン形成装置において、マイクロレンズアレイを用いなかったこと以外は、実施例1と同様にして最短現像時間、解像度、露光速度、及びアスペクト比の評価を行った。結果を表3に示す。

なお、最短現像時間は10秒であった。

【0386】

(比較例3)

比較例1におけるパターン形成装置において、マイクロレンズアレイを用いなかったこと、及び、DMDの制御を全てのマイクロミラー(1024個×768列)を駆動させるように変更したこと以外は、実施例1と同様にして最短現像時間、解像度、露光速度、及びアスペクト比の評価を行った。結果を表3に示す。

なお、最短現像時間は10秒であった。

【0387】

【表3】

|      | 重合禁止剤                       | 解像度( $\mu\text{m}$ ) | 露光速度(mm/sec) | アスペクト比 |
|------|-----------------------------|----------------------|--------------|--------|
| 実施例1 | 2,5-ジ- <i>t</i> -オクチルヒドロキノン | 12                   | 40           | 2.0    |
| 実施例2 | 2,5-ジ- <i>t</i> -ブチルヒドロキノン  | 12                   | 40           | 2.0    |
| 実施例3 | 5,10-ジヒドロフェナジン              | 12                   | 40           | 2.0    |
| 実施例4 | カテコール                       | 12                   | 40           | 2.5    |
| 比較例1 | —                           | 15                   | 40           | 0.9    |
| 比較例2 | —                           | 25                   | 20           | 0.9    |
| 比較例3 | —                           | 25                   | 13           | 0.9    |

表3の結果より、比較例1～3の配線パターンと比較して、実施例1～4の配線パターンは高精細であることが判った。また、比較例2及び3と比較して、実施例1～4では露光速度が速く、効率的に配線パターンの形成ができることが判った。

また、実施例4は、重合禁止剤としてカテコールを用いたことにより、高アスペクト比

10

20

30

40

50

を有するレジストパターンを形成できることが判った。

【産業上の利用可能性】

【0388】

本発明のパターン形成方法は、パターン形成材料上に結像させる像の歪みを抑制することにより、パターンを高精細に、かつ、効率よく形成可能であるため、高精細な露光が必要とされる各種パターンの形成など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。

本発明のパターンは、本発明の前記パターン形成方法により形成され、高いアスペクト比を有し、プリント配線版、カラーフィルタや柱材、リブ材、スペーサー、隔壁などのディスプレイ用部材、ホログラム、マイクロマシン、プルーフなど好適に用いられる。

10

【図面の簡単な説明】

【0389】

【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。

【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。

20

【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。

【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。

30

【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。

【図15】図15(A)及び(B)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。

40

【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。

【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。

50

【図 19 c】図 19 c は、図 19 a 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 19 d】図 19 d は、図 19 a 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 20 a】図 20 a 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 20 b】図 20 b は、図 20 a 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 20 c】図 20 c は、図 20 a 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 20 d】図 20 d は、図 20 a 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 (A) ~ (C) 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 27 a】図 27 a (A) は、ファイバアレイ光源の構成を示す斜視図であり、図 27 a (B) は、(A) の部分拡大図の一例であり、図 27 a (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 27 b】図 27 b 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。

【図 38】図 38 は、マクロアレイを構成するマイクロレンズアレイの他の例を示す正面図 (A) と側面図 (B) である。

【図 39】図 39 は、マクロアレイを構成するマイクロレンズアレイの正面図の一例 (A) と側面図 (B) の一例である。

【図 40】図 40 は、球面レンズ形状例を示すグラフである。

【図 41】図 41 は、他のレンズ面形状例を示すグラフである。

【図 42】図 42 は、マイクロレンズアレイの他の例を示す斜視図である。

10

20

30

40

50

【図 4 3】図 4 3 は、マイクロレンズアレイの他の例を示す平面図である。

【図 4 4】図 4 4 は、マイクロレンズアレイの他の例を示す平面図である。

【図 4 5】図 4 5 (A) ～ (C) は、いずれもマイクロレンズアレイの他の例を示す縦断面図である。

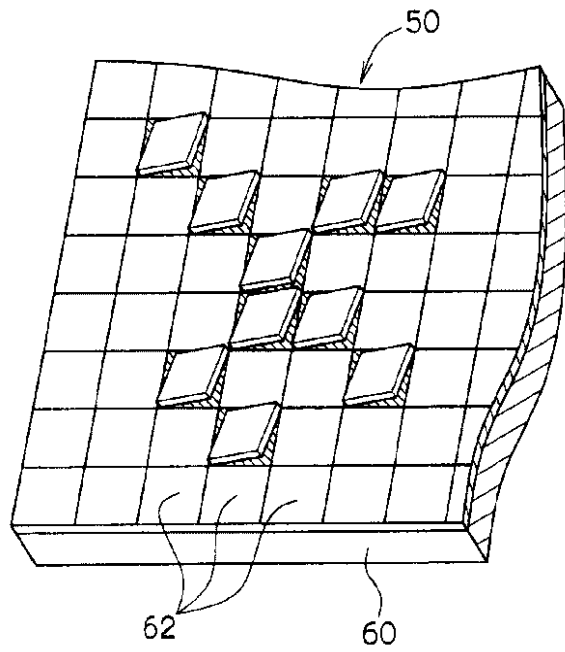
【符号の説明】

【0390】

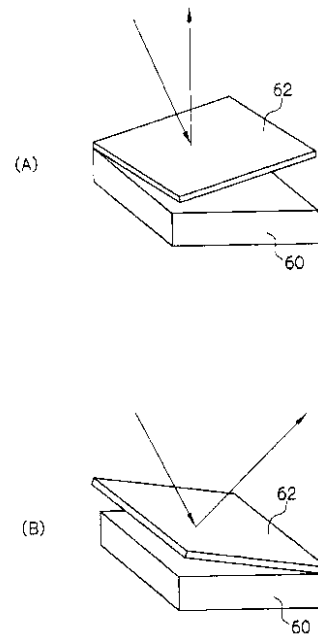
|               |                           |    |
|---------------|---------------------------|----|
| L D 1 ～ L D 7 | G a N 系半導体レーザ             |    |
| 1 0           | ヒートブロック                   |    |
| 1 1 ～ 1 7     | コリメータレンズ                  |    |
| 2 0           | 集光レンズ                     | 10 |
| 3 0 ～ 3 1     | マルチモード光ファイバ               |    |
| 4 4           | コリメータレンズホルダー              |    |
| 4 5           | 集光レンズホルダー                 |    |
| 4 6           | ファイバホルダー                  |    |
| 5 0           | デジタル・マイクロミラー・デバイス (D M D) |    |
| 5 2           | レンズ系                      |    |
| 5 3           | 反射光像 (露光ビーム)              |    |
| 5 4           | 第 2 結像光学系のレンズ             |    |
| 5 5           | マイクロレンズアレイ                |    |
| 5 5 a ′       | マイクロレンズ                   | 20 |
| 5 5 a ″       | マイクロレンズ                   |    |
| 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                    | 30 |
| 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           | プリズムペア                    |    |
| 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                    | 40 |
| 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                       | 50 |

|         |             |    |
|---------|-------------|----|
| 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 |    |
| 2 5 5   | マイクロレンズアレイ  |    |
| 2 5 5 a | マイクロレンズ     | 10 |
| 3 0 2   | コントローラ      |    |
| 3 0 4   | ステージ駆動装置    |    |
| 3 5 5   | マイクロレンズアレイ  |    |
| 3 5 5 a | マイクロレンズ     |    |
| 4 5 4   | レンズ系        |    |
| 4 5 5   | マイクロレンズアレイ  |    |
| 4 5 5 a | マイクロレンズ     |    |
| 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     | 20 |
| 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        |    |
| 5 5 5   | マイクロレンズアレイ  |    |
| 5 5 5 a | マイクロレンズ     |    |
| 6 5 5   | マイクロレンズアレイ  |    |
| 6 5 5 a | マイクロレンズ     |    |
| 7 5 5   | マイクロレンズアレイ  |    |
| 7 5 5 a | マイクロレンズ     |    |
| 8 5 5   | マイクロレンズアレイ  | 30 |
| 8 5 5 a | マイクロレンズ     |    |

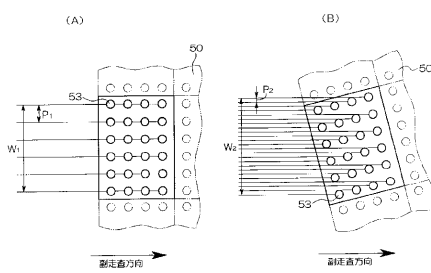
【図 1】



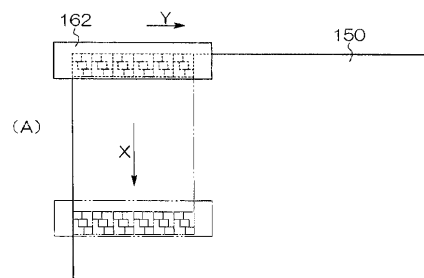
【図 2】



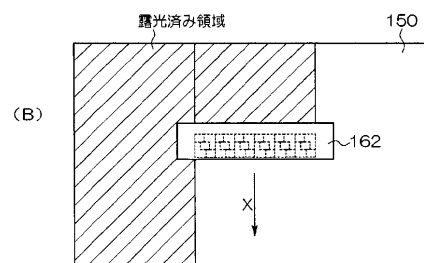
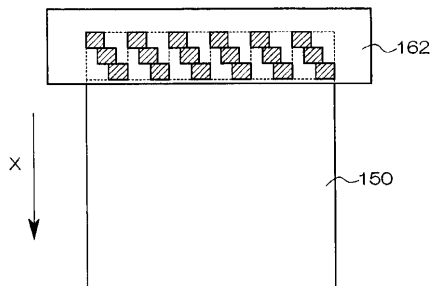
【図 3】



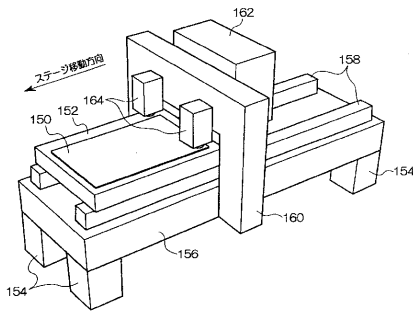
【図 6】



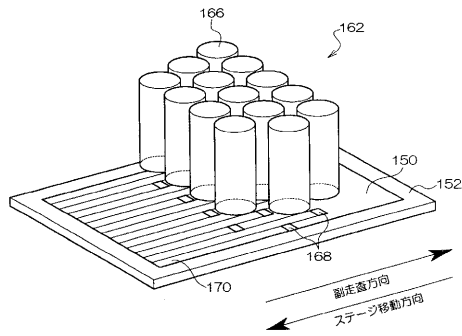
【図 5】



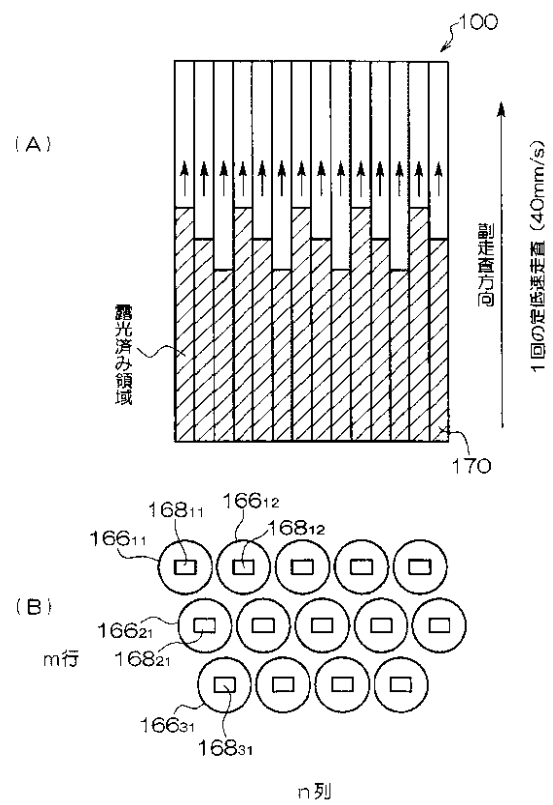
【図 7】



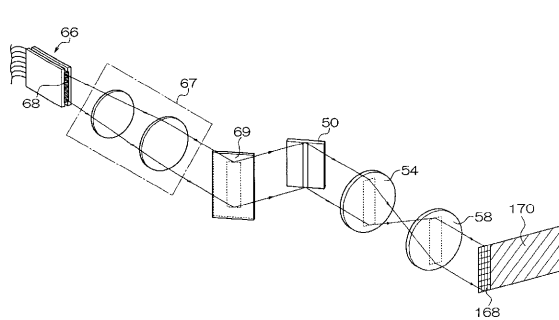
【図 8】



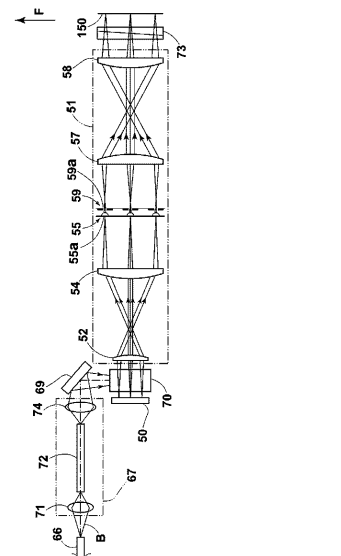
【図 9】



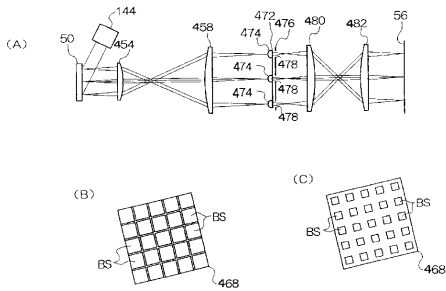
【図 10】



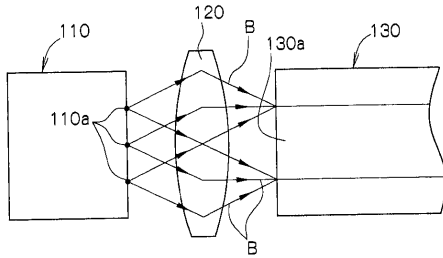
【図 11】



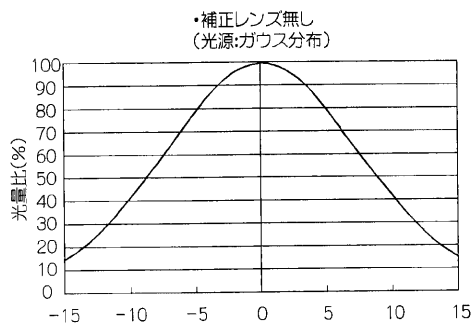
【図 1 3】



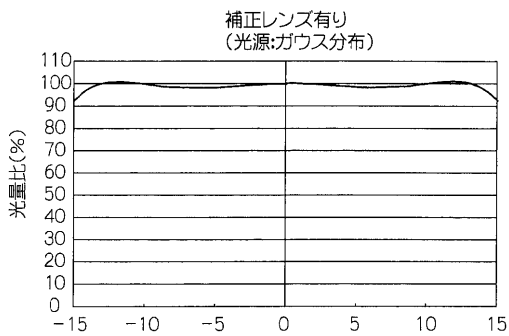
【図 2 1】



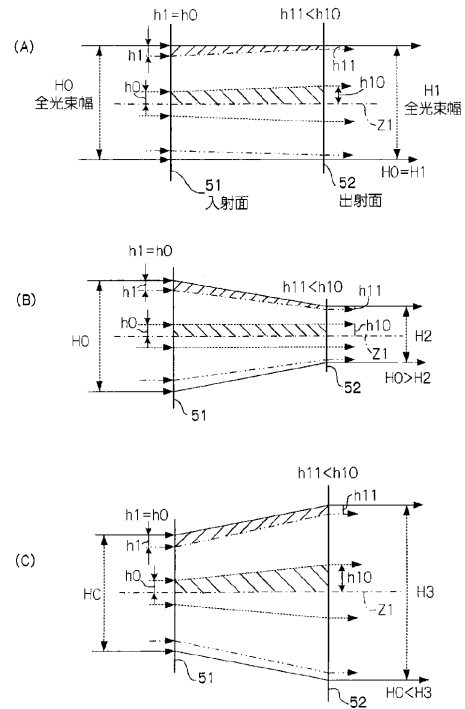
【図 2 5】



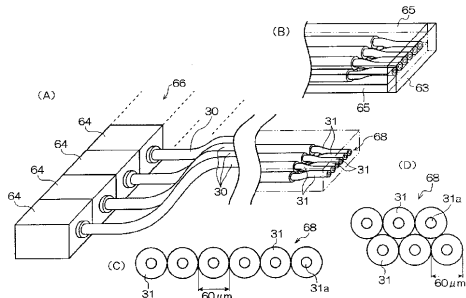
【図 2 6】



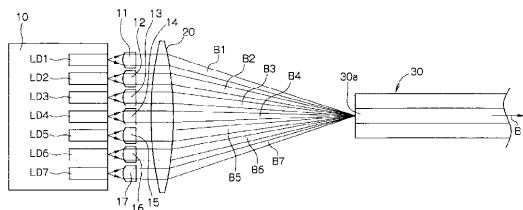
【図 2 4】



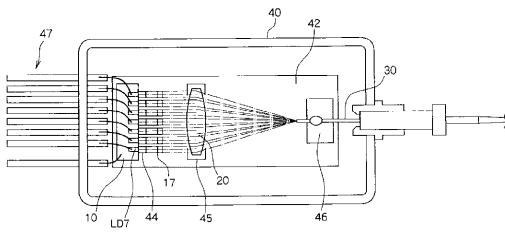
【図 2 7 a】



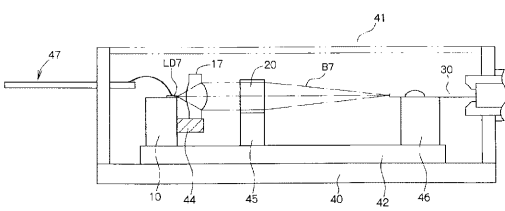
【図 2 9】



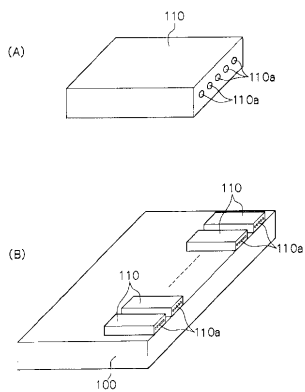
【図 30】



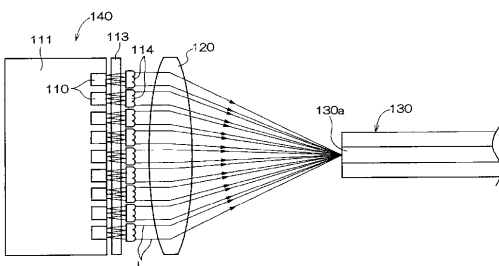
【図 31】



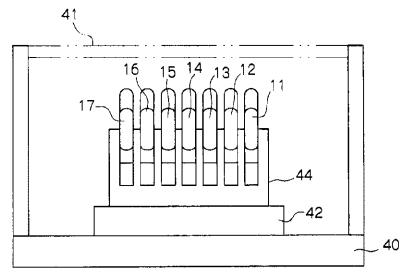
【図 34】



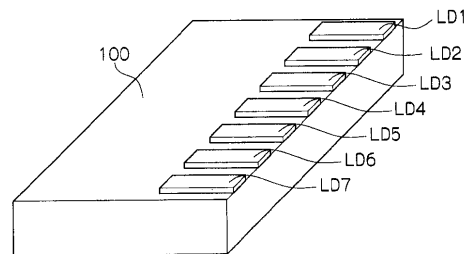
【図 35】



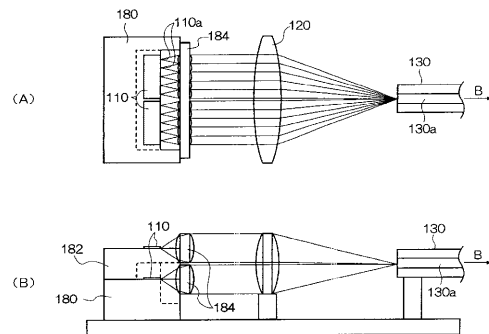
【図 32】



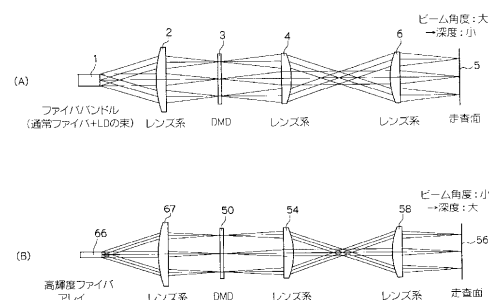
【図 33】



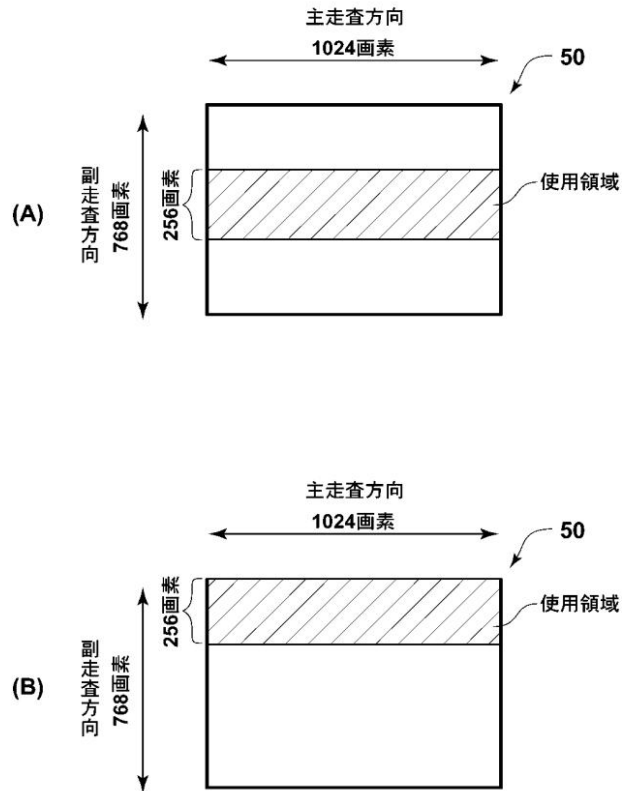
【図 36】



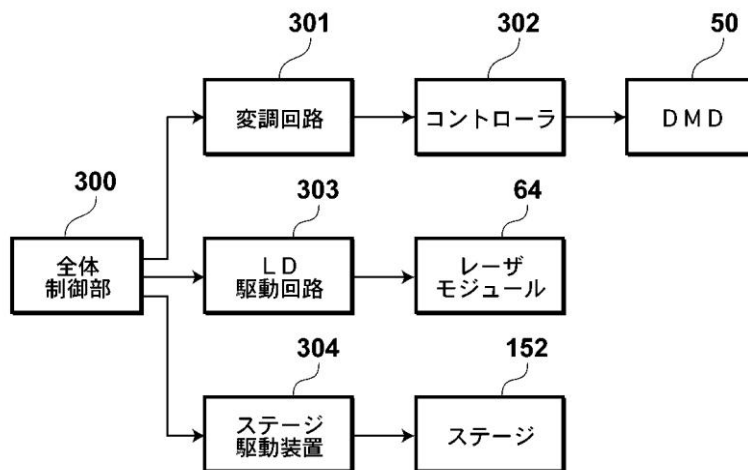
【図 37】



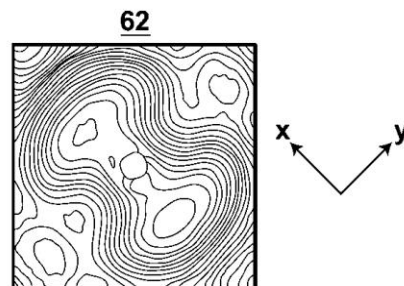
【図 4】



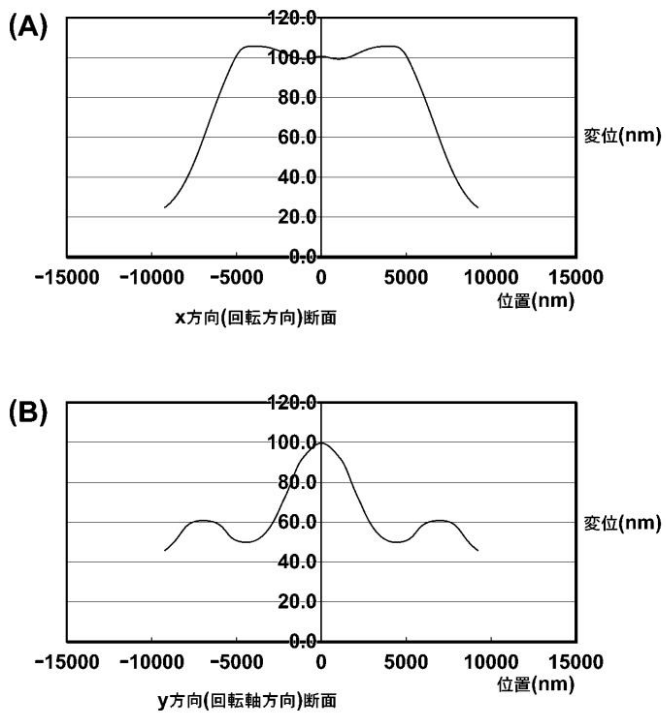
【図 1 2】



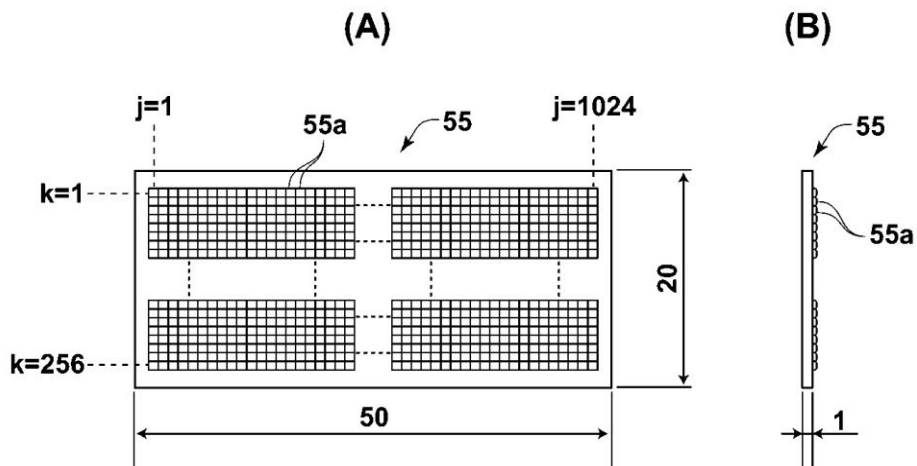
【図 1 4】



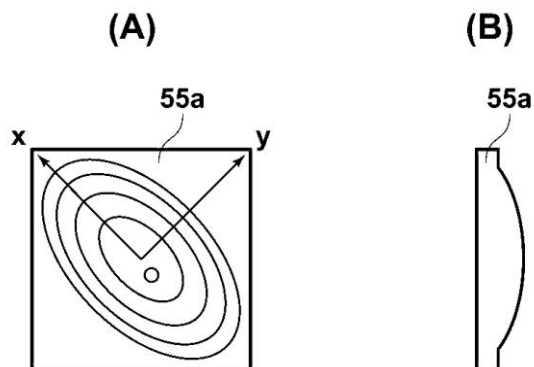
【図 15】



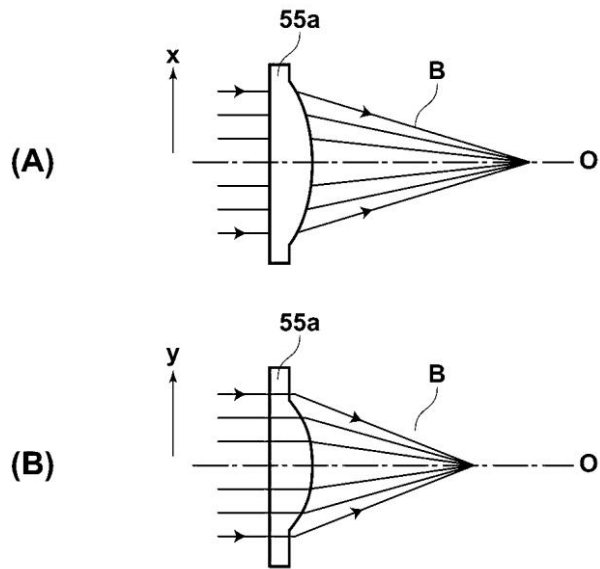
【図 16】



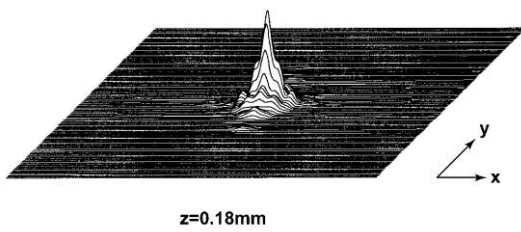
【図 17】



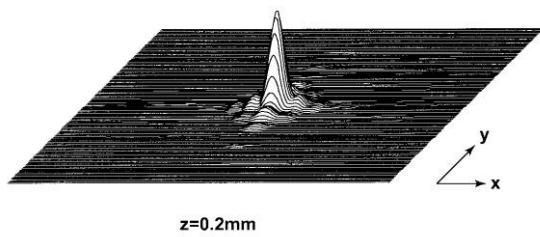
【図 18】



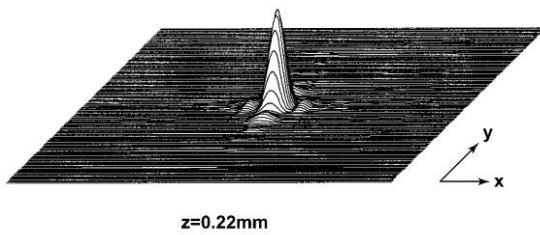
【図 19 a】



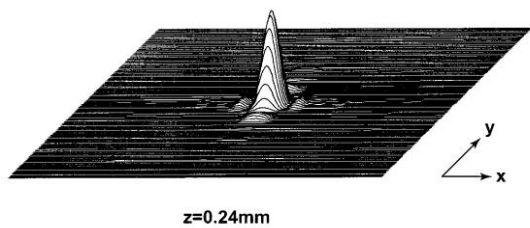
【図 19 b】



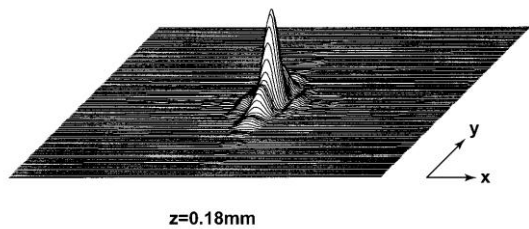
【図 19 c】



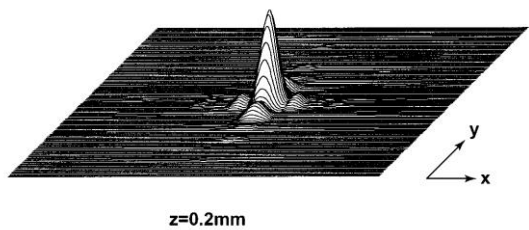
【図 19 d】



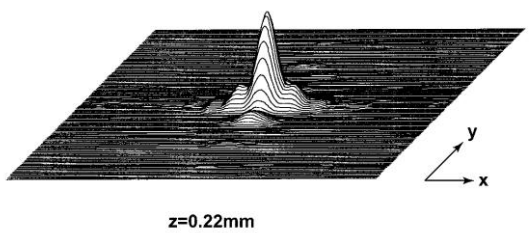
【図 20 a】



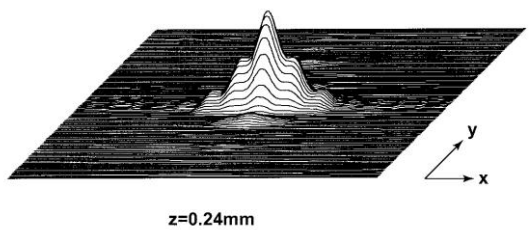
【図 20 b】



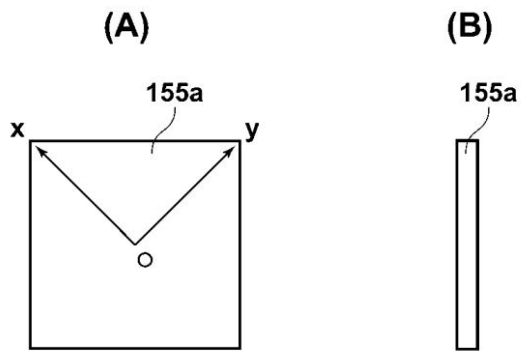
【図 20 c】



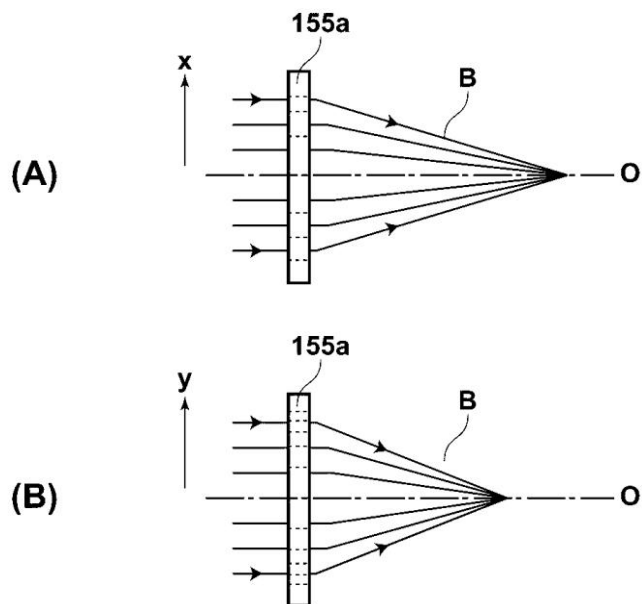
【図 20 d】



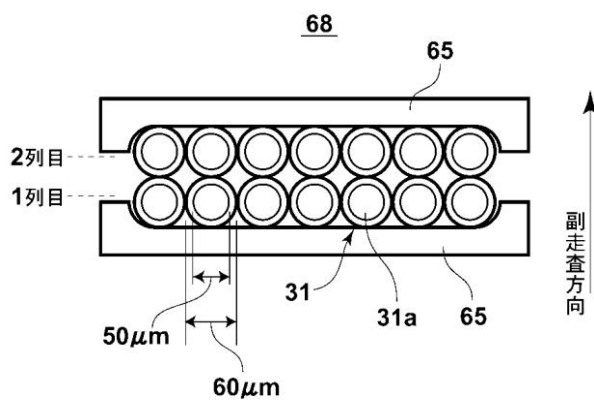
【図 2 2】



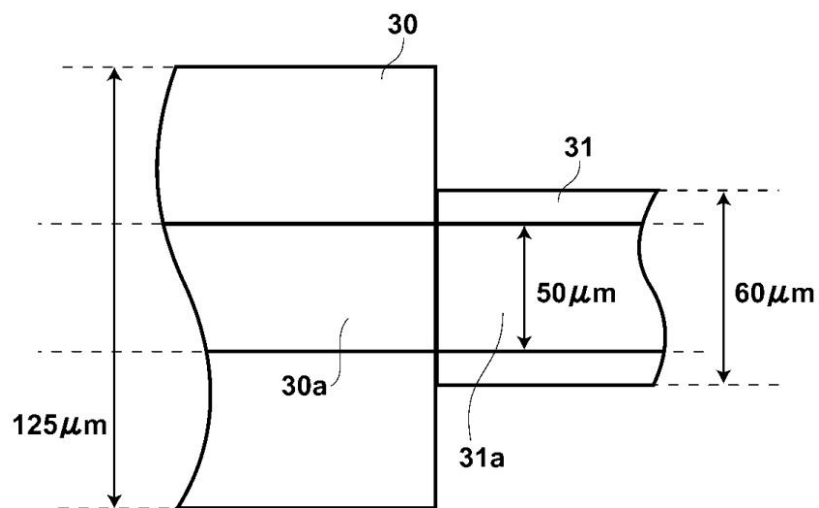
【図 2 3】



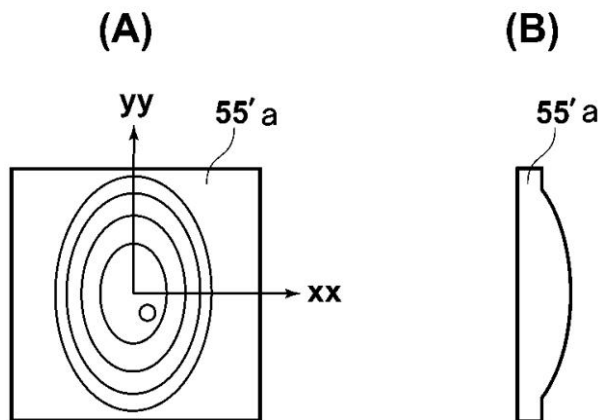
【図 2 7 b】



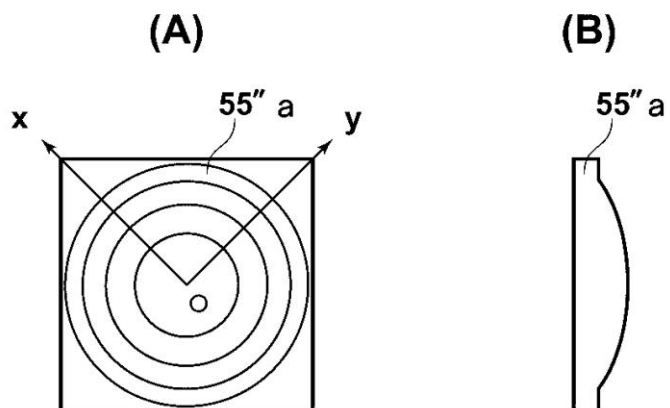
【図 28】



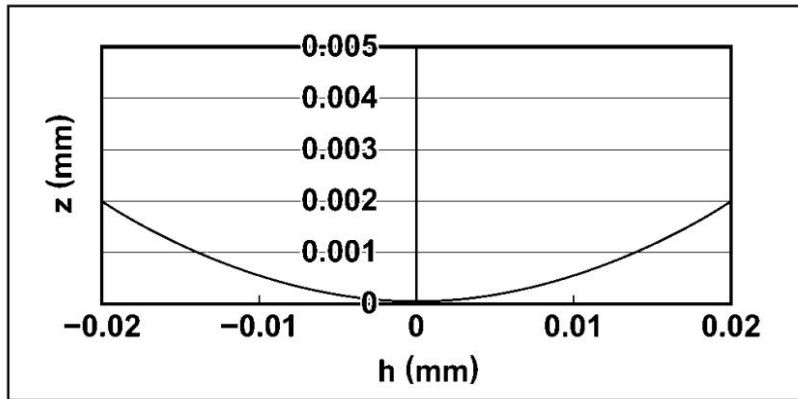
【図 38】



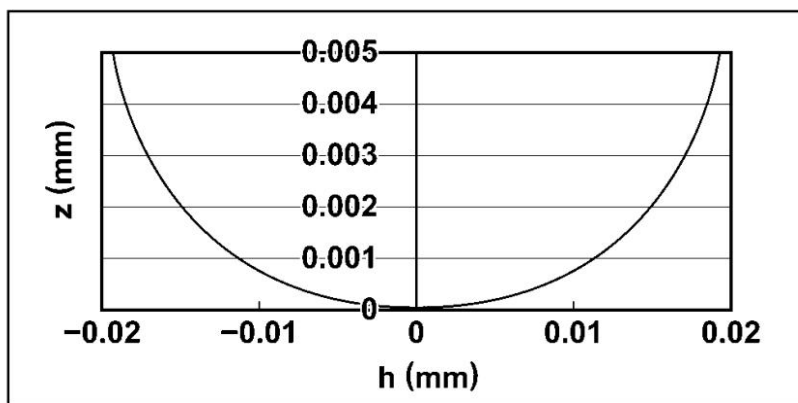
【図 39】



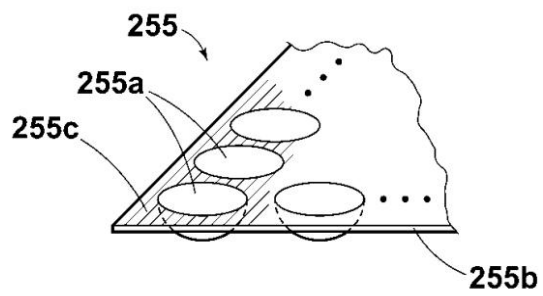
【図 4 0】



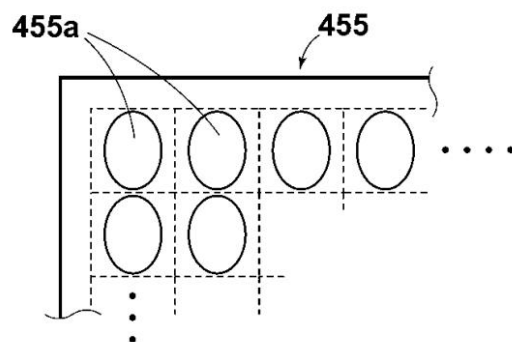
【図 4 1】



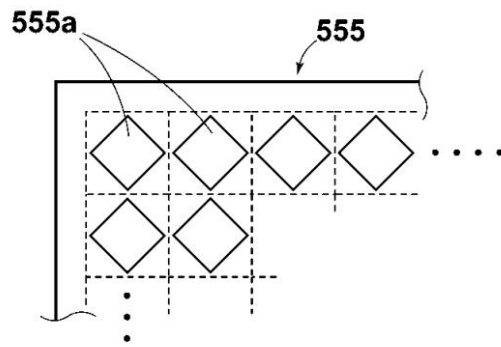
【図 4 2】



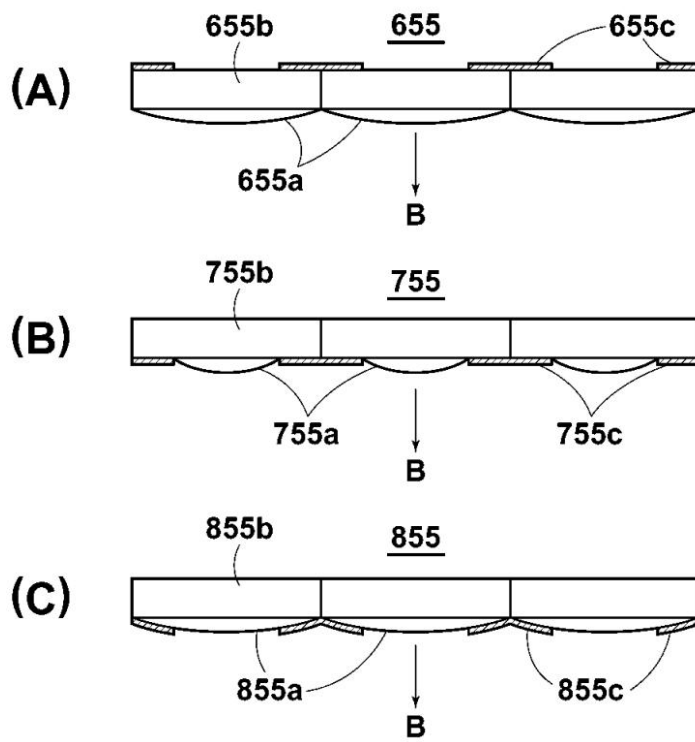
【図 4 3】



【図 4 4】



【図 4 5】



---

フロントページの続き

(72)発明者 石川 弘美

神奈川県足柄上郡開成町宮台 7 9 8 番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 下山 裕司

神奈川県足柄上郡開成町宮台 7 9 8 番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA03 AB14 AB17 AC01 AD01 BC13 BC42 CA00 CB13

CB14 CC01 FA03

2H097 AA03 CA17 FA02

5F046 BA07