

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-532595  
(P2005-532595A)

(43) 公表日 平成17年10月27日(2005.10.27)

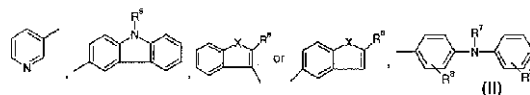
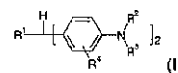
(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>G03F 7/004</b>	G03F 7/004 512	2H025
<b>G03F 7/11</b>	G03F 7/004 501	5E339
<b>H05K 3/06</b>	G03F 7/004 503A	5E343
<b>H05K 3/18</b>	G03F 7/004 507	
	G03F 7/11 501	
	審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 27 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2004-520441 (P2004-520441)	(71) 出願人	396023948
(86) (22) 出願日	平成15年7月1日(2003.7.1)		チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレーテッド
(85) 翻訳文提出日	平成17年2月15日(2005.2.15)		Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
(86) 国際出願番号	PCT/EP2003/006954		スイス国, 4057 バーゼル, クリベツクシュトラーセ 141
(87) 国際公開番号	W02004/008251	(74) 代理人	100078662
(87) 国際公開日	平成16年1月22日(2004.1.22)		弁理士 津国 肇
(31) 優先権主張番号	02405581.6	(74) 代理人	100075225
(32) 優先日	平成14年7月10日(2002.7.10)		弁理士 篠田 文雄
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100113653
			弁理士 東田 幸四郎
		(72) 発明者	岡 英隆
			兵庫県宝塚市宝松苑24-12
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ドライフィルムレジストのための熱安定性光硬化性樹脂組成物

(57) 【要約】

本発明は、厚さ1～50 μmの支持フィルム上に光硬化性樹脂組成物を形成し、場合によっては、その光硬化性組成物層の上に保護フィルムを積層してドライフィルムレジストを得ることによってドライフィルムレジストを調製する方法であって、光硬化性樹脂が、(a) アルカリ性可溶性バインダーオリゴマー又はポリマー20～90重量%、(b) 成分(a)のオリゴマー及びポリマーと適合性がある1種以上の光重合性モノマー5～60重量%、(c) 1種以上の光開始剤0.01～20重量%、(d) 添加物及び/又は助剤0～20重量%、及び(e) 式I (式中、R<sup>1</sup>は、式(II)から選択される残基であり、R<sup>2</sup>は、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキル又はC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキル、トリフルオロメチル、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキルチオ、ハロゲン及びニトロによって一、二又は三置換されていてもよいフェニルであり、R<sup>3</sup>は、水素又はC<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルであり、R<sup>4</sup>～R<sup>9</sup>は、互いに独立して、水素又はC<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルであり、Xは、O、S、NH又はN-C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルである)のロイコトリフェニルメタン染料0.1～10重量%を含む



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

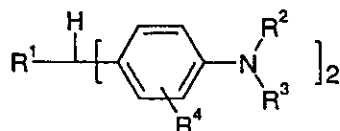
厚さ 1 ~ 50  $\mu\text{m}$  の支持フィルム上に光硬化性樹脂組成物を形成し、場合によっては、前記光硬化性組成物層の上に保護フィルムを積層してドライフィルムレジストを得ることによってドライフィルムレジストを調製する方法であって、

前記光硬化性樹脂が、

- (a) アルカリ性可溶性バインダーオリゴマー又はポリマー 20 ~ 90 重量%、
- (b) 成分 (a) のオリゴマー及びポリマーと適合性がある 1 種以上の光重合性モノマー 5 ~ 60 重量%、
- (c) 1 種以上の光開始剤 0.01 ~ 20 重量%、
- (d) 添加物及び / 又は助剤 0 ~ 20 重量%、及び
- (e) 式 I

10

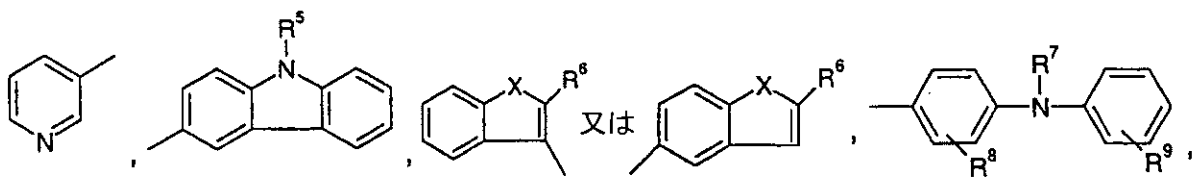
## 【化 1】



(式中、  
R<sup>1</sup>は、

20

## 【化 2】



から選択される残基であり、

30

R<sup>2</sup>は、C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub>アルキル又はC<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub>アルキル、トリフルオロメチル、C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub>アルキルチオ、ハロゲン及びニトロによって一、二又は三置換されていてもよいフェニルであり、

R<sup>3</sup>は、水素又はC<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub>アルキルであり、

R<sup>4</sup> ~ R<sup>9</sup>は、互いに独立して、水素又はC<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub>アルキルであり、

Xは、O、S、NH又はN - C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub>アルキルである)

のロイコトリフェニルメタン染料 0.1 ~ 10 重量%

を含む ((a) ~ (e) で 100 重量%) 均質混合物から形成されるものである方法。

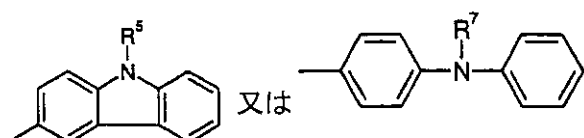
## 【請求項 2】

式 I 中、

R<sup>1</sup>が、

40

## 【化 3】



から選択される残基であり、

R<sup>2</sup>が非置換フェニルであり、

50

$R^3$ が $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、

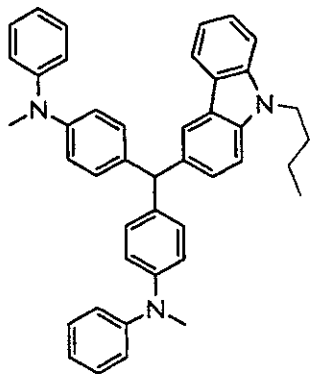
$R^4$ が水素であり、

$R^5$ 及び $R^7$ が $C_1 \sim C_4$ アルキルである、請求項1記載の方法。

【請求項3】

前記ロイコトリフェニルメタン染料が、式

【化4】



10

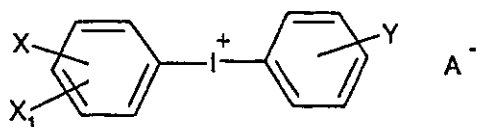
の4,4'-[(9-ブチル-9H-カルバゾル-3-イル)メチレン]ビス[N-メチル-N-フェニルアニリン]である、請求項1記載の方法。

20

【請求項4】

成分d)が、式

【化5】



30

(式中、

Xは、分岐鎖状の $C_3 \sim C_{20}$ アルキル又は $C_3 \sim C_8$ シクロアルキルであり、

$X_1$ は、水素、直鎖状の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、分岐鎖状の $C_3 \sim C_{20}$ アルキル又は $C_3 \sim C_8$ シクロアルキルであり、ただし、X及び $X_1$ 中の炭素原子の合計は少なくとも4であり、

Yは、直鎖状の $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、分岐鎖状の $C_3 \sim C_{10}$ アルキル又は $C_3 \sim C_8$ シクロアルキルであり、

$A^-$ は、群 $(BF_4)^-$ 、 $(SbF_6)^-$ 、 $(PF_6)^-$ 、 $(B(C_6F_5))_4^-$ 、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルスルホネート、 $C_2 \sim C_{20}$ ハロアルキルスルホネート、非置換の $C_6 \sim C_{10}$ アリールスルホネート、ショウノウスルホネート、 $C_1 \sim C_{20}$ ペルフルオロアルキルスルホニルメチド、 $C_1 \sim C_{20}$ ペルフルオロアルキルスルホニルイミド及びハロゲン、 $NO_2$ 、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ又は $COOR_1$ によって置換されている $C_6 \sim C_{10}$ アリールスルホネートから選択される非求核性アニオンであり、

40

$R^1$ は、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、フェニル、ベンジル又は $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシもしくはハロゲンによって一又は多置換されているフェニルである)

のジアリールヨードニウムを含む、請求項1～3のいずれか1項記載の方法。

【請求項5】

請求項1～4のいずれか1項記載の方法によって得ることができるドライフィルムレジスト。

【請求項6】

ドライフィルムレジスト要素を調製する方法であって、

50

(A) 厚さ 1 ~ 50  $\mu\text{m}$  の支持フィルム上に先に定義した成分 (a) ~ (e) でできた光硬化性樹脂組成物層を形成し、前記光硬化性組成物層の上に保護フィルムを積層してドライフィルムレジストを得る工程と、

(B) 使用前に前記保護フィルムを除去し、前記ドライフィルムレジストの適用が望まれる基材の表面に前記光硬化性組成物層を 100 ~ 150 で加熱積層する工程と、

(C) マスクを介して又は直接レーザー照射によって放射線に露光させる工程と、

(D) 前記支持フィルムを除去し、現像によって非露光 (非硬化) 区域を洗い落とす工程と

を含む方法。

【請求項 7】

請求項 6 記載の方法によって得ることができるドライフィルムレジスト要素。

10

【請求項 8】

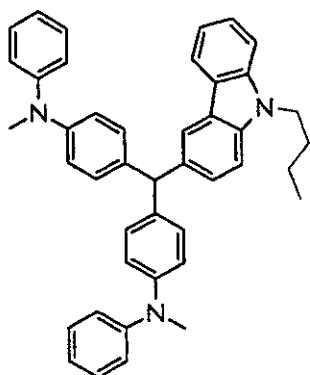
前記ドライフィルムレジストの適用が望まれる基材の表面に光硬化性組成物層を 100 ~ 150 で加熱積層する間に望ましくない発色を避けるための、請求項 1 記載の光硬化性樹脂組成物 (a) ~ (e) の使用。

【請求項 9】

前記ドライフィルムレジストの適用が望まれる基材の表面に光硬化性組成物層を 100 ~ 150 で加熱積層する間に望ましくない発色を避けるための、請求項 1 記載の光硬化性樹脂組成物を形成するための式

【化 6】

20



30

の 4, 4 - [ ( 9 - ブチル - 9 H - カルバゾル - 3 - イル ) メチレン ] ビス [ N - メチル - N - フェニルアニリン ] の使用。

【請求項 10】

印刷回路板及び L S I パッケージングの銅回路パターンを形成するため、たとえばエッチングレジスト及びめっきレジストのため、はんだレジストのため、また、種々のフラットディスプレイパネル用途でセル又は電極パターンを形成するための、請求項 7 記載のドライフィルムレジスト要素の使用。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱安定性光硬化性樹脂組成物及びドライフィルムレジストのための感光層としてのこの組成物の使用に関する。

【0002】

いわゆる「ドライフィルムレジスト」は、光硬化性樹脂組成物層を支持フィルムと保護フィルムとの間に挟むことによって製造される 3 層フィルムである。光硬化性樹脂組成物は通常、アルカリ現像タイプである。現像すると、非露光部分がアルカリ水溶液で除去される。

50

## 【0003】

ドライフィルムレジストの感光層は、UV露光ののち発色し、レジストがすでに露光しているかどうかを作業者が容易に認識することを可能にする発色剤を含む。通常、ドライフィルムレジストにはロイコクリスタルバイオレット又はロイコマラカイトグリーンが発色剤として使用されてきた。これらは熱安定性が十分でないため、光硬化性樹脂組成物を基材に加熱積層している間に発色してしまう。積層工程中のこの望まれない発色は、露光区域と非露光区域との間の色コントラストを下げる。

## 【0004】

したがって、本発明の目的は、加熱積層工程中の望まれない発色を減らし、露光区域と非露光区域との間で明瞭な色コントラストを得ることである。

10

## 【0005】

今、以下に記載するようなロイコ染料を使用する場合、加熱積層工程中の望ましくない発色が最小限になるということがわかった。

## 【0006】

したがって、本発明は、厚さ1～50 $\mu$ mの支持フィルム上に光硬化性樹脂組成物を形成し、場合によっては、その光硬化性組成物層の上に保護フィルムを積層してドライフィルムレジストを得ることによってドライフィルムレジストを調製する方法であって、

光硬化性樹脂が、

(a) アルカリ性可溶性バインダーオリゴマー又はポリマー20～90重量%、

(b) 成分(a)のオリゴマー及びポリマーと適合性がある1種以上の光重合性モノマー5～60重量%、

20

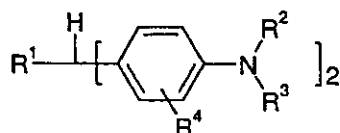
(c) 1種以上の光開始剤0.01～20重量%、

(d) 添加物及び/又は助剤0～20重量%、及び

(e) 式I

## 【0007】

## 【化7】



30

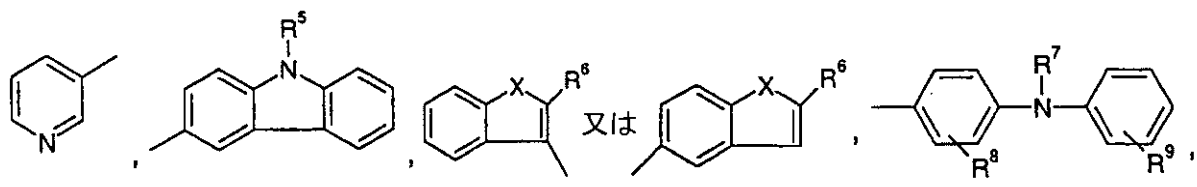
## 【0008】

(式中、

R<sup>1</sup>は、

## 【0009】

## 【化8】



40

## 【0010】

から選択される残基であり、

R<sup>2</sup>は、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキル又はC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキル、トリフルオロメチル、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキルチオ、ハロゲン及びニトロによって一、二又は三置換されていてもよいフェニルであり、

R<sup>3</sup>は、水素又はC<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルであり、

R<sup>4</sup>～R<sup>9</sup>は、互いに独立して、水素又はC<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルであり、

Xは、O、S、NH又はN-C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルである)

50

のロイコトリフェニルメタン染料 0.1 ~ 10 重量%

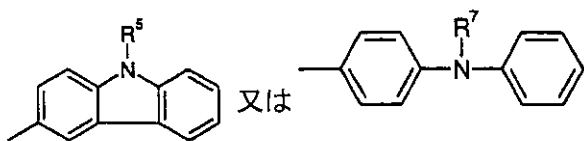
を含む ((a) ~ (e) で 100 重量%) 均質混合物から形成されるものである方法に関する。

【0011】

R<sup>1</sup>が、

【0012】

【化9】



10

【0013】

から選択される残基であり、

R<sup>2</sup>が非置換フェニルであり、

R<sup>3</sup>がC<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub>アルキルであり、

R<sup>4</sup>が水素であり、

R<sup>5</sup>及びR<sup>7</sup>がC<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub>アルキルである式Iのロイコトリフェニルメタン染料が好ましい

。

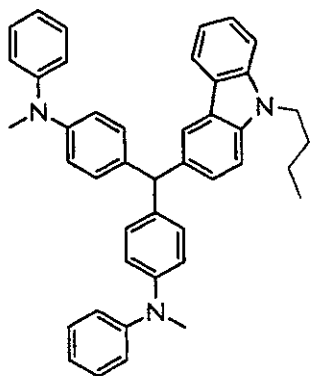
【0014】

4,4 - [(9 - ブチル - 9H - カルバゾル - 3 - イル)メチレン]ビス[N - メチル - N - フェニルアニリン] (Ciba Specialty ChemicalsのPergascript Blue-S-RBP)が発色剤として特に好ましい。

20

【0015】

【化10】



30

【0016】

光硬化性組成物層の上に保護フィルムを積層することが好ましい。

【0017】

定義

一般式(I)中の各基の定義において、C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub>アルキル及びC<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub>アルコキシ又はアルキルチオのアルキル部分は、炭素原子1 ~ 12個を有する直鎖状又は分岐鎖状のアルキル、たとえばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec - ブチル、tert - ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシルなどを意味する。

40

【0018】

成分(a)は、アルカリ性可溶性バインダーポリマーである。適切なバインダーは、約2,000 ~ 2,000,000、好ましくは10,000 ~ 500,000の分子量及び50 ~ 600 mgKOH/g、好ましくは100 ~ 300 mgKOH/gの酸価を有するポリマーである。アルカリ現像性バインダーの例は、カルボン酸官能基をペンダント基として有するア

50

クリルポリマー、たとえば、エチレン性不飽和カルボン酸、たとえば(メタ)アクリル酸、2-カルボキシエチル(メタ)アクリル酸、2-カルボキシプロピル(メタ)アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、マレイン酸の半エステル及びフマル酸を、(メタ)アクリル酸のエステル、たとえばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルアクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ビニル芳香族化合物、たとえばスチレン、*m*-メチルスチレン、ビニルトルエン、*p*-クロロスチレン、アミドタイプ不飽和化合物、(メタ)アクリルアミドジアセトンアクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-ブトキシメタクリルアミドならびにポリオレフィンタイプ化合物、たとえばブタジエン、イソプレン、クロロプレンなど、メタクリロニトリル、メチルイソプロペニルケトン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル又はピバル酸ビニルから選択される1種以上のモノマーと共重合させることによって得られる従来から公知のコポリマーである。コポリマーの例は、アクリレート及びメタクリレートとアクリル酸又はメタクリル酸及びスチレン又は置換スチレンとのコポリマー、フェノール樹脂、たとえばノボラック、(ポリ)ヒドロキシスチレンならびにヒドロキシスチレンとアルキルアクリレート、アクリル酸及び/又はメタクリル酸とのコポリマーである。好ましいコポリマーの例は、メチルメタクリレート/メタクリル酸のコポリマー、ベンジルメタクリレート/メタクリル酸のコポリマー、メチルメタクリレート/エチルアクリレート/メタクリル酸のコポリマー、ベンジルメタクリレート/メタクリル酸/スチレンのコポリマー、ベンジルメタクリレート/メタクリル酸/ヒドロキシエチルメタクリレートのコポリマー、メチルメタクリレート/ブチルメタクリレート/メタクリル酸/スチレンのコポリマー、メチルメタクリレート/ベンジルメタクリレート/メタクリル酸/ヒドロキシフェニルメタクリレートのコポリマーである。本発明におけるポリイミドバインダー樹脂は、ポリイミド前駆体、たとえばポリ(アミド酸)であることができる。

#### 【0019】

成分(a)の他の例は、少なくとも2個のエチレン性不飽和基及び少なくとも1個のカルボキシル官能基を分子構造中に有するポリマー又はオリゴマー、たとえば飽和又は不飽和の多塩基酸無水物と、エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応の生成物との反応によって得られる樹脂(たとえばUCB ChemicalsのEB9696、Nippon Kayaku社のKAYARAD TCR1025、Shin-Nakamura Chemical社のNK OLIGO EA-6340、EA-7440)又はカルボキシル基含有樹脂と、*α,β*-不飽和二重結合及びエポキシ基を有する不飽和化合物との間で形成される付加物(たとえばDaicel Chemical Industries社のACA200、ACA200M、ACA210P、ACA230AA、ACA250、ACA300、ACA320)である。

#### 【0020】

本発明の組成物に適切である成分(b)の例は、光重合性ビニルタイプモノマーである。代表例は、ヒドロキシルアルキルアクリレート、たとえば2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレートなど、グルコール類、たとえばエチレングリコール、メトキシテトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコールなどのモノ又はジアクリレート、アクリルアミド、たとえば*N,N*-ジメチルアクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミドなど、アミノアルキルアクリレート、たとえば*N,N*-ジメチルアミノエチルアクリレートなど、多価アルコール、たとえばヘキサングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、ジペンタエリトリール及びそれらのエチレンオキシド又はプロピレンオキシド付加物の多価アクリレート、トリス-ヒドロキシエチルイソシアヌレートなど、フェノキシアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート及びこれらのフェノール類のエチレンオキシド又はプロピレンオキシド付加物のアクリレートなど、グリシジルエーテル、たとえばグリセリン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、トリグリシジルイソシアヌレートのアクリレートなど、ならびに上記アクリレートに対応するメラミンアクリレート及び/又はメタクリレートなどである。

## 【 0 0 2 1 】

—又は多官能性エチレン性不飽和化合物又は前記化合物いくつかの混合物を上記組成物の固形分に基づいて60重量%までで上記組成物に含めることができる。

## 【 0 0 2 2 】

不飽和化合物(b)はまた、非光重合性フィルム形成成分との混合物として使用することができる。これらは、たとえば、物理的乾燥性ポリマー又はその有機溶媒溶液、たとえばニトロセルロース又は酢酪酸セルロースであることができる。しかし、これらはまた、化学的及び/又は熱的に硬化性(熱硬化性)の樹脂、たとえばポリイソシアネート、ポリエポキシド及びメラミン樹脂ならびにポリイミド前駆体であってもよい。第一段階で光重合させ、第二段階で加熱後処理によって架橋させるハイブリッド系として知られる系で使用する場合には熱硬化性樹脂の同時使用が重要である。

10

## 【 0 0 2 3 】

成分(c)としては、これまで光開始剤として知られている化合物を使用することができる。成分(c)の例は、ショウノウキノン、ベンゾフェノン、ベンゾフェノン誘導体、アセトフェノン、アセトフェノン誘導体、たとえば - ヒドロキシシクロアルキルフェニルケトンもしくは2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパノン、ジアルコキシアセトフェノン、 - ヒドロキシ - もしくは - アミノアセトフェノン、たとえば(4 - メチルチオベンゾイル) - 1 - メチル - 1 - モルホリノエタン、(4 - モルホリノベンゾイル) - 1 - ベンジル - 1 - ジメチルアミノプロパン、4 - アロイル - 1, 3 - ジオキサラン、ベンゾインアルキルエーテル及びベンジルケタール、たとえばジメチルベンジルケタール、フェニルグリオキサール酸エステル及びその誘導体、二量体フェニルグリオキサール酸エステル、ジアセチル過酸エステル、たとえばEP 1 2 6 5 4 1に記載されているベンゾフェノンテトラカルボキシル過酸エステル、モノアシルホスフィンオキシド、たとえば(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル)ジフェニルホスフィンオキシド、ビスアシ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 - ペンチル)ホスフィンオキシド、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, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - 2, 4 - ジペントキシフェニルホスフィンオキシド、トリアシルホスフィンオキシド、オキシムエステル、たとえば1 - フェニル - 1, 2 - プロパンジオン - 2 - (o - ベンゾイル) - オキシム、1 - フェニル - 1, 2 - プロパンジオン - 2 - (o - エトキシカルボニル)オキシム又はGB 2 3 3 9 5 7 1 A及びUS 2 0 0 1 / 0 0 1 2 5 9 6 A 1に記載されている他のオキシムエステル、ハロメチルトリアジン、たとえば2 - [2 - (4 - メトキシ - フェニル) - ビニル] - 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 - (3, 4 - ジメトキシフェニル) - 4, 6 - ビス - トリクロロメチル - [1, 3, 5]トリアジン、2 - メチル - 4, 6 - ビス - トリクロロメチル - [1, 3, 5]トリアジン、2 - (4 - N, N - ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - [1, 3, 5]トリアジン、2 - (4 - メトキシ - ナフチル) - 4, 6 - ビス - トリクロロメチル - [1, 3, 5]トリアジン、2 - (1, 3 - ベンゾジオキソル - 5 - イル) - 4, 6 - ビス - トリクロロメチル - [1, 3, 5]トリアジン、2 - [2 - [4 - (ペンチルオキシ)フェニル]エテニル] - 4, 6 - ビス - トリクロロメチル - [1, 3, 5]トリアジン、2 - [2 - (3 - メチル - 2 - フラニル) - エテニル] - 4, 6 - ビス - トリクロロメチル - [1, 3, 5]トリアジン、2 - [2 - (5 - メチル - 2 - フラニル) - エテニル] - 4, 6 - ビス - トリクロロメチル - [1, 3, 5]トリアジン、2 - [2 - (2, 4 - ジメトキシ - フェニル) - エテニル] - 4, 6 - ビス - トリクロロメチル [1, 3, 5]トリアジン、2 - [2 - (2 - メトキシ - フェニル)エテニル] - 4, 6 - ビス - トリクロロメチル - [1, 3, 5]トリアジン、2 - [2 - (4 - イソプロピルオキシ - フェニル) - エテニル] - 4, 6 - ビス - トリクロロメチル - [1, 3, 5]トリアジン、2 - [2 - (3 - クロロ - 4 - メトキシ - フェニル)エテニル] - 4, 6 - ビス - トリクロロメチル - [1, 3, 5]トリアジン、2 - [

20

30

40

50

2 - プロモ - 4 - N , N - ジ ( エトキシカルボニルメチル ) アミノ - 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 - クロロ - 4 - N , N - ジ ( エトキシカルボニルメチル ) アミノ - 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 - [ 3 - プロモ - 4 - N , N - ジ ( エトキシカルボニルメチル ) アミノ - フェニル ] - 4 , 6 - ビス - トリクロロメチル - [ 1 , 3 , 5 ] トリアジン又は、たとえば G. Buhr, R. Dammel and C. Lindley Polym. Mater. Sci. Eng. 61, 269 (1989) 及び E P 0 2 6 2 7 8 8 に記載されている他のハロメチル - トリアジン、U S 4 3 7 1 6 0 6 及び U S 4 3 7 1 6 0 7 に記載されているようなハロメチル - オキサゾール光開始剤、E. A. Ba rtmann, Synthesis 5, 490 (1993) に記載されているような 1 , 2 - ジスルホン、ヘキサアリアルビスイミダゾール及びヘキサアリアルビスイミダゾール / 共開始系、たとえば 2 - メルカプトベンズチアゾールと組み合わせたオルト - クロロヘキサフェニル - ビスイミダゾール、フェロセニウム化合物又はチタノセン、たとえばビス ( シクロペンタジエニル ) - ビス ( 2 , 6 - ジフルオロ - 3 - ピリル - フェニル ) チタン、ビスアクリジン誘導体、たとえば 1 , 7 - ビス ( 9 - アクリジニル ) ヘプタンである。前述の光開始剤の 1 種又は前記化合物いくつかの混合物を組成物の固形分に基づいて 2 0 重量 % まで上記組成物に含めることができる。

## 【 0 0 2 4 】

含めることができるさらなる添加物 ( d ) 。トリフェニルメタン染料 e ) の発色を促進するために、ハロゲン化合物、トリアジン、ビスイミダゾール又はオニウム塩タイプの光酸生成剤を成分 d ) の例として加えることが可能である。

## 【 0 0 2 5 】

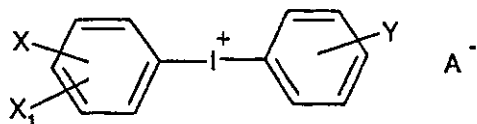
ハロゲン化合物の例は、臭化アミル、臭化イソアミル、臭化イソブチル、臭化エチル、臭化ジフェニルメチル、臭化ベンゾイル、臭化メチレン、トリプロモメチルフェニルスルホン、トリプロモフェニルスルホン、四臭化炭素、トリス ( 2 , 3 - ジプロモプロピル ) ホスフェート、ペンタプロモエタン、トリクロロアセトアミド、ヨウ化アミル、ヨウ化イソブチル、1 , 1 , 1 - トリクロロ - 2 , 2 - ビス ( p - クロロフェニル ) エタン及びヘキサクロロエタンである。

## 【 0 0 2 6 】

オニウム塩タイプの光酸生成剤の例は、ビスアリアルヨードニウム化合物及びトリアリアルスルホニウム化合物である。適切なジアリアルヨードニウム塩が U S 6 3 0 6 5 5 5 に記載されている。U S 6 3 0 6 5 5 5 は、式

## 【 0 0 2 7 】

## 【 化 1 1 】



## 【 0 0 2 8 】

( 式中、

X は、分岐鎖状の C<sub>3</sub> ~ C<sub>20</sub> アルキル又は C<sub>3</sub> ~ C<sub>8</sub> シクロアルキルであり、

X<sub>1</sub> は、水素、直鎖状の C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> アルキル、分岐鎖状の C<sub>3</sub> ~ C<sub>20</sub> アルキル又は C<sub>3</sub> ~ C<sub>8</sub> シクロアルキルであり、ただし、X 及び X<sub>1</sub> 中の炭素原子の合計は少なくとも 4 であり、

Y は、直鎖状の C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> アルキル、分岐鎖状の C<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub> アルキル又は C<sub>3</sub> ~ C<sub>8</sub> シクロアルキルであり、

A<sup>-</sup> は、群 ( B F<sub>4</sub> )<sup>-</sup>、( S b F<sub>6</sub> )<sup>-</sup>、( P F<sub>6</sub> )<sup>-</sup>、( B ( C<sub>6</sub> F<sub>5</sub> ) )<sub>4</sub><sup>-</sup>、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> アルキルスルホネート、C<sub>2</sub> ~ C<sub>20</sub> ハロアルキルスルホネート、非置換の C<sub>6</sub> ~ C<sub>10</sub> アリアルスルホネート、ショウノウスルホネート、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> ペルフルオロアルキルスルホニルメ

10

20

30

40

50

チド、 $C_1 \sim C_{20}$ ペルフルオロアルキルスルホニルイミド及びハロゲン、 $NO_2$ 、 $C_1 \sim C_1$   
 $C_2$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ又は $COOR_1$ によって置換さ  
 れている $C_6 \sim C_{10}$ アリールスルホネートから選択される非求核性アニオンであり、

$R^1$ は、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、フェニル、ベンジル又は $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ ア  
 ルコキシもしくはハロゲンによって一又は多置換されているフェニルである)

のジアリールヨードニウム塩を記載している。

#### 【0029】

市販されているビスアリーールヨードニウム塩は、Irgacure 250 (Ciba Specialty Chemi  
 calsのヨードニウム(4-メチル-フェニル)[4-(2-メチルプロピル)フェニル]  
 -ヘキサフルオロホスフェート(1-))、CD 1012 (Sartomer)、UV 9380C (GE Bayer  
 Silicones)、Rhodorsil 2074 (Rhodia)などであり、トリアリールスルホニウム塩は、U  
 VI-6990、UVI-6974 (Union Carbide)などである。

10

#### 【0030】

光硬化速度を加速するため、成分(d)の例として、スペクトル感度をシフト又は広範  
 化する感光剤又は共開始剤を加えることが可能である。これらは、特に、芳香族化合物、  
 たとえばベンゾフェノン及びその誘導体、チオキサントン及びその誘導体、アントラキノ  
 ン及びその誘導体、クマリン及びフェノチアジンならびにそれらの誘導体、また、3-(  
 アロイルメチレン)チアゾリン、ローダニン、ショウノウキノン、さらにはエオシン、ロ  
 ーダミン、エリスロシン、キサンテン、チオキサンテン、アクリジン、たとえば9-フェ  
 ニルアクリジン、1,7-ビス(9-アクリジニル)ヘプタン、1,5-ビス(9-アク  
 リジニル)ペンタン、シアニン及びメロシニン染料である。

20

#### 【0031】

このような化合物の具体例は以下のものである。

##### 1. チオキサントン類

チオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、1-  
 クロロ-4-プロポキシチオキサントン、2-ドデシルチオキサントン、2,4-ジエチ  
 ルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、1-メトキシカルボニルチオキサ  
 ントン、2-エトキシカルボニルチオキサントン、3-(2-メトキシエトキシカルボニ  
 ル)-チオキサントン、4-ブトキシカルボニルチオキサントン、3-ブトキシカルボニ  
 ル-7-メチルチオキサントン、1-シアノ-3-クロロチオキサントン、1-エトキシ  
 カルボニル-3-クロロチオキサントン、1-エトキシカルボニル-3-エトキシチオキ  
 サントン、1-エトキシカルボニル-3-アミノチオキサントン、1-エトキシカルボニ  
 ル-3-フェニルスルフリルチオキサントン、3,4-ジ-[2-(2-メトキシエトキシ  
 シ)エトキシカルボニル]-チオキサントン、1,3-ジメチル-2-ヒドロキシ-9H  
 -チオキサンテン-9-オン2-エチルヘキシルエーテル、1-エトキシカルボニル-3  
 -(1-メチル-1-モルホリノエチル)-チオキサントン、2-メチル-6-ジメトキシ  
 シメチル-チオキサントン、2-メチル-6-(1,1-ジメトキシベンジル)-チオキ  
 サントン、2-モルホリノメチルチオキサントン、2-メチル-6-モルホリノメチルチ  
 オキサントン、N-アリルチオキサントン-3,4-ジカルボキシミド、N-オクチルチ  
 オキサントン-3,4-ジカルボキシミド、N-(1,1,3,3-テトラメチルブチル  
 )-チオキサントン-3,4-ジカルボキシミド、1-フェノキシチオキサントン、6-  
 エトキシカルボニル-2-メトキシチオキサントン、6-エトキシカルボニル-2-メチ  
 ルチオキサントン、チオキサントン-2-カルボン酸ポリエチレングリコールエステル、  
 2-ヒドロキシ-3-(3,4-ジメチル-9-オキソ-9H-チオキサントン-2-イ  
 ルオキシ)-N,N,N-トリメチル-1-プロパンアミニウムクロリド

30

40

#### 【0032】

##### 2. ベンゾフェノン類

ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、4-メトキシベンゾフェノン、4,4  
 -ジメトキシベンゾフェノン、4,4-ジメチルベンゾフェノン、4,4-ジクロ  
 ロベンゾフェノン、4,4-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4-ビス

50

(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4 - ビス(メチルエチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4 - ビス(p-イソプロピルフェノキシ)ベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン、4-(4-メチルチオフェニル)ベンゾフェノン、3,3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、メチル-2-ベンゾイルベンゾエート、4-(2-ヒドロキシエチルチオ)ベンゾフェノン、4-(4-トリルチオ)ベンゾフェノン、1-[4-(4-ベンゾイル-フェニルスルファニル)-フェニル]-2-メチル-2-(トルエン-4-スルホニル)-プロパン-1-オン、4-ベンゾイル-N,N,N-トリメチルベンゼンメタンアミニウムクロリド、2-ヒドロキシ-3-(4-ベンゾイルフェノキシ)-N,N,N-トリメチル-1-プロパンアミニウムクロリドモノヒドレート、4-(13-アクリロイル-1,4,7,10,13-ペンタオキサトリデシル)-ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-N,N-ジメチル-N-[2-(1-オキソ-2-プロペニル)オキシ]エチル-ベンゼンメタンアミニウムクロリド

### 【0033】

#### 3. クマリン類

クマリン1、クマリン2、クマリン6、クマリン7、クマリン30、クマリン102、クマリン106、クマリン138、クマリン152、クマリン153、クマリン307、クマリン314、クマリン314T、クマリン334、クマリン337、クマリン500、3-ベンゾイルクマリン、3-ベンゾイル-7-メトキシクマリン、3-ベンゾイル-5,7-ジメトキシクマリン、3-ベンゾイル-5,7-ジプロポキシクマリン、3-ベンゾイル-6,8-ジクロロクマリン、3-ベンゾイル-6-クロロ-クマリン、3,3-カルボニル-ビス[5,7-ジ(プロポキシ)クマリン]、3,3-カルボニル-ビス(7-メトキシクマリン)、3,3-カルボニル-ビス(7-ジエチルアミノ-クマリン)、3-イソブチロイルクマリン、3-ベンゾイル-5,7-ジメトキシ-クマリン、3-ベンゾイル-5,7-ジエトキシ-クマリン、3-ベンゾイル-5,7-ジブトキシクマリン、3-ベンゾイル-5,7-ジ(メトキシエトキシ)-クマリン、3-ベンゾイル-5,7-ジ(アリルオキシ)クマリン、3-ベンゾイル-7-ジメチルアミノクマリン、3-ベンゾイル-7-ジエチルアミノクマリン、3-イソブチロイル-7-ジメチルアミノクマリン、5,7-ジメトキシ-3-(1-ナフトイル)-クマリン、5,7-ジエトキシ-3-(1-ナフトイル)-クマリン、3-ベンゾイルベンゾ[f]クマリン、7-ジエチルアミノ-3-チエノイルクマリン、3-(4-シアノベンゾイル)-5,7-ジメトキシクマリン、3-(4-シアノベンゾイル)-5,7-ジプロポキシクマリン、7-ジメチルアミノ-3-フェニルクマリン、7-ジエチルアミノ-3-フェニルクマリン、JP09-179299-A及びJP09-325209-Aに開示されているクマリン誘導体、たとえば7-[{4-クロロ-6-(ジエチルアミノ)-S-トリアジン-2-イル}アミノ]-3-フェニルクマリン

### 【0034】

#### 4. 3-(アロイルメチレン)チアゾリン

3-メチル-2-ベンゾイルメチレン- -ナフトチアゾリン、3-メチル-2-ベンゾイルメチレン-ベンゾチアゾリン、3-エチル-2-プロピオニルメチレン- -ナフトチアゾリン

### 【0035】

#### 5. ローダニン

4-ジメチルアミノベンザルローダニン、4-ジエチルアミノベンザルローダニン、3-エチル-5-(3-オクチル-2-ベンゾチアゾリニリデン)ローダニン、ローダニン誘導体、JP08-305019Aに開示されている式[1]、[2]、[7]

### 【0036】

#### 6. 他の化合物

アセトフェノン、3-メトキシアセトフェノン、4-フェニルアセトフェノン、ベンジル、4,4-ビス(ジメチルアミノ)ベンジル、2-アセチルナフタレン、2-ナフト

10

20

30

40

50

アルデヒド、ダンシル酸誘導体、9,10-アントラキノン、アントラセン、ピレン、アミノピレン、ペリレン、フェナントレン、フェナントレンキノン、9-フルオレノン、ジベンゾスベロン、クルクミン、キサントン、チオミヒラーケトン、(4-ジメチルアミノベンジリデン)ケトン、たとえば2,5-ビス(4-ジエチルアミノベンジリデン)シクロペンタノン、2-(4-ジメチルアミノ-ベンジリデン)-インダン-1-オン、3-(4-ジメチルアミノ-フェニル)-1-インダン-5-イル-プロペノン、3-フェニルチオフタルイミド、N-メチル-3,5-ジ(エチルチオ)-フタルイミド、N-メチル-3,5-ジ(エチルチオ)-フタルイミド、フェノチアジン、メチルフェノチアジン、アミン、たとえばN-フェニルグリシン、エチル4-ジメチルアミノベンゾエート、ブトキシエチル4-ジメチルアミノベンゾエート、4-ジメチルアミノアセトフェノン、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、2-(ジメチルアミノ)エチルベンゾエート、ポリ(プロピレングリコール)-4-(ジメチルアミノ)ベンゾエート

10

## 【0037】

ベンゾフェノン及びその誘導体、チオキサントン及びその誘導体、アントラキノン及びその誘導体又はクマリン誘導体からなる群より選択される感光剤化合物をさらなる添加物(d)として含む光重合性組成物が好ましい。

## 【0038】

硬化工程は、たとえばEP245639に記載されているように、感光剤を(たとえば二酸化チタンで)特に着色される組成物に加えることにより、また、加熱条件下でフリーラジカルを形成する成分、たとえばアゾ化合物、たとえば2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルパレロニトリル)、トリアゼン、ジアゾスルフィド、ペンタザジエン又はペルオキシ化合物、たとえばヒドロペルオキシド又はペルオキシカーボネート、たとえばtert-ブチルヒドロペルオキシドを加えることにより、支援することができる。

20

## 【0039】

成分d)の他の例は、フォトレジスト配合物の他の成分に対して不活性であり、光重合工程を妨害しない着色剤、たとえば顔料又は染料である。このような顔料及び染料の例としては、フタロシアニン、プリリアントグリーン染料、マラカイトグリーン、フクシン、アウラミン、クリスタルバイオレット、ピクトリアブルー、置換ナフタルイミド染料、たとえばCalcofluor Yellow HEB、ローダミン及びアゾソルがあるが、これらに限定されない。

30

## 【0040】

加えて、光重合性混合物は、種々の添加物(d)を含むことができる。これらの例は、早期重合を防止するための熱阻害剤、たとえばヒドロキノン、ヒドロキノン誘導体、p-メトキシフェノール、-ナフトール又は立体障害フェノール類、たとえば2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールである。暗所での貯蔵安定性を増すため、たとえば、銅化合物、たとえばナフテン酸銅、ステアリン酸銅もしくはオクタン酸銅、リン化合物、たとえばトリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニルもしくは亜リン酸トリベンジル、第四アンモニウム化合物、たとえば塩化テトラメチルアンモニウムもしくは塩化トリメチルベンジルアンモニウム又はヒドロキシルアミン誘導体、たとえばN-ジエチルヒドロキシルアミンを使用することが可能である。重合中に大気酸素を排除するためには、ポリマーへの可溶性が不十分であるため、重合のはじめに表面に移行し、空気の侵入を防ぐ透明な表面層を形成するパラフィン又は同様な口ウ様物質を加えることが可能である。また、酸素不透過性層、たとえばポリ(ビニルアルコール-co-酢酸ビニル)をコーティングの上に塗布することも可能である。少量で加えることができる光安定剤は、UV吸収剤、たとえばヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール、ヒドロキシフェニル-ベンゾフェノン、オキサリamid又はヒドロキシフェニル-s-トリアジンタイプのUV吸収剤である。これらの化合物は、単独で使用することもできるし、立体障害アミン(HALS)と合わせて又は合わせずに、混合物として使用することもできる。このようなUV吸収剤及び光安定剤の例は以下のものである。

40

50

## 【 0 0 4 1 】

1 . 2 - ( 2 - ヒドロキシフェニル ) ベンゾトリアゾール、たとえば、2 - ( 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル ) ベンゾトリアゾール、2 - ( 3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル ) ベンゾトリアゾール、2 - ( 5 - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル ) ベンゾトリアゾール、2 - ( 2 - ヒドロキシ - 5 - ( 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル ) フェニル ) ベンゾトリアゾール、2 - ( 3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル ) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - ( 3 - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル ) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - ( 3 - sec - ブチル - 5 - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル ) ベンゾトリアゾール、2 - ( 2 - ヒドロキシ - 4 - オクトキシフェニル ) ベンゾトリアゾール、2 - ( 3 , 5 - ジ - tert - アミル - 2 - ヒドロキシフェニル ) ベンゾトリアゾール、2 - ( 3 , 5 - ビス - ( , - ジメチルベンジル ) - 2 - ヒドロキシフェニル ) - ベンゾトリアゾール、2 - ( 3 - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - ( 2 - オクチルオキシカルボニルエチル ) フェニル ) - 5 - クロロベンゾトリアゾールと、2 - ( 3 - tert - ブチル - 5 - [ 2 - ( 2 - エチル - ヘキシル - オキシ ) カルボニルエチル ] - 2 - ヒドロキシフェニル ) - 5 - クロロベンゾトリアゾールと、2 - ( 3 - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - ( 2 - メトキシカルボニルエチル ) フェニル ) - 5 - クロロベンゾトリアゾールと、2 - ( 3 - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - ( 2 - オクチルオキシカルボニルエチル ) フェニル ) ベンゾトリアゾールと、2 - ( 3 - tert - ブチル - 5 - [ 2 - ( 2 - エチルヘキシルオキシ ) カルボニルエチル ] - 2 - ヒドロキシフェニル ) ベンゾトリアゾールと、2 - ( 3 - ドデシル - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル ) ベンゾトリアゾールと、2 - ( 3 - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - ( 2 - イソオクチルオキシカルボニルエチル ) フェニル ) ベンゾトリアゾールとの混合物、2 , 2 - メチレンビス [ 4 - ( 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル ) - 6 - ベンゾトリアゾール - 2 - イル - フェノール ]、2 - [ 3 - tert - ブチル - 5 - ( 2 - メトキシカルボニルエチル ) - 2 - ヒドロキシ - フェニル ] - ベンゾトリアゾールとポリエチレングリコール 3 0 0 とのエステル交換反応生成物、[ R - C H <sub>2</sub> C H <sub>2</sub> - C O O ( C H <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> - ( 式中、R = 3 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - 2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル - フェニル )

## 【 0 0 4 2 】

2 . 2 - ヒドロキシベンゾフェノン、たとえば、4 - ヒドロキシ - 、4 - メトキシ - 、4 - オクトキシ - 、4 - デシルオキシ - 、4 - ドデシルオキシ - 、4 - ベンジルオキシ - 、4 , 2 , 4 - トリヒドロキシ - 及び 2 - ヒドロキシ - 4 , 4 - ジメトキシ誘導体

## 【 0 0 4 3 】

3 . 置換又は非置換安息香酸のエステル、たとえば、4 - tert - ブチルフェニルサリチレート、フェニルサリチレート、オクチルフェニルサリチレート、ジベンゾイルレソルシノール、ビス ( 4 - tert - ブチルベンゾイル ) レソルシノール、ベンゾイルレソルシノール、2 , 4 - ジ - tert - ブチルフェニル 3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル 3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート、オクタデシル 3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート及び 2 - メチル - 4 , 6 - ジ - tert - ブチルフェニル 3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート

## 【 0 0 4 4 】

4 . アクリレート、たとえば、イソオクチルもしくはエチル - シアノ - , - ジフェニルアクリレート、メチル - カルボメトキシシンナメート、ブチルもしくはメチル - シアノ - - メチル - p - メトキシシンナメート、メチル - カルボキシメトキシ - p - メトキシシンナメート及び N - ( - カルボメトキシ - - シアノビニル ) - 2 - メチルインドリン

## 【 0 0 4 5 】

10

20

30

40

50

5. 立体障害アミン、たとえば、ビス - ( 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジル ) セバケート、ビス - ( 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジル ) スクシネート、ビス - ( 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチルピペリジル ) セバケート、ビス - ( 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチルピペリジル ) n - ブチル - 3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルマロネート、1 - ヒドロキシエチル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ヒドロキシピペリジンとコハク酸との縮合物、N , N - ビス - ( 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル ) ヘキサ - メチレンジアミンと 4 - tert - オクチルアミノ - 2 , 6 - ジクロロ - 1 , 3 , 5 - s - トリアジンとの縮合物、トリス - ( 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル ) ニトリロトリアセテート、テトラキス - ( 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル ) - 1 , 2 , 3 , 4 - ブタンテトラオエート、1 , 1 - ( 1 , 2 - エタンジイル ) ビス ( 3 , 3 , 5 , 5 - テトラメチル - ピペラジノン )、4 - ベンゾイル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、4 - ステアリルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、ビス - ( 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチルピペリジル ) 2 - n - ブチル - 2 - ( 2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - tert - ブチルベンジル ) マロネート、3 - n - オクチル - 7 , 7 , 9 , 9 - テトラメチル - 1 , 3 , 8 - トリアザスピロ [ 4 . 5 ] デカン - 2 , 4 - ジオン、ビス - ( 1 - オクチルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジル ) セバケート、ビス - ( 1 - オクチルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジル ) スクシネート、N , N - ビス - ( 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル ) ヘキサメチレンジアミンと 4 - モルホリノ - 2 , 6 - ジクロロ - 1 , 3 , 5 - トリアジンとの縮合物、2 - クロロ - 4 , 6 - ジ - ( 4 - n - ブチルアミノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジル ) - 1 , 3 , 5 - トリアジンと 1 , 2 - ビス - ( 3 - アミノプロピル - アミノ ) エタンとの縮合物、2 - クロロ - 4 , 6 - ジ - ( 4 - n - ブチルアミノ - 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチルピペリジル ) - 1 , 3 , 5 - トリアジンと 1 , 2 - ビス - ( 3 - アミノプロピルアミノ ) エタンとの縮合物、8 - アセチル - 3 - ドデシル - 7 , 7 , 9 , 9 - テトラメチル - 1 , 3 , 8 - トリアザスピロ [ 4 . 5 ] デカン - 2 , 4 - ジオン、3 - ドデシル - 1 - ( 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル ) ピロリジン - 2 , 5 - ジオン及び 3 - ドデシル - 1 - ( 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタ - メチル - 4 - ピペリジル ) - ピロリジン - 2 , 5 - ジオン
- 【 0 0 4 6 】
6. オキササルアミド、たとえば、4 , 4 - ジオクチルオキシオキサニリド、2 , 2 - ジエトキシオキサニリド、2 , 2 - ジオクチルオキシ - 5 , 5 - ジ - tert - ブチルオキサニリド、2 , 2 - ジドデシルオキシ - 5 , 5 - ジ - tert - ブチルオキサニリド、2 - エトキシ - 2 - エチル - オキサニリド、N , N - ビス - ( 3 - ジメチルアミノプロピル ) オキササルアミド、2 - エトキシ - 5 - tert - ブチル - 2 - エチルオキサニリド及び 2 - エトキシ - 2 - エチル - 5 , 4 - ジ - tert - ブチルオキサニリドとのその混合物、o - 及び p - メトキシならびに o - 及び p - エトキシ二置換オキサニリドの混合物
- 【 0 0 4 7 】
7. 2 - ( 2 - ヒドロキシフェニル ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、たとえば、2 , 4 , 6 - トリス ( 2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - ( 2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル ) - 4 , 6 - ビス - ( 2 , 4 - ジメチルフェニル ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - ( 2 , 4 - ジヒドロキシフェニル ) - 4 , 6 - ビス - ( 2 , 4 - ジメチルフェニル ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 , 4 - ビス ( 2 - ヒドロキシ - 4 - プロピルオキシ - フェニル ) - 6 - ( 2 , 4 - ジメチルフェニル ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - ( 2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル ) - 4 , 6 - ビス ( 4 - メチルフェニル ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - ( 2 - ヒドロキシ - 4 - ドデシルオキシフェニル ) - 4 , 6 - ビス ( 2 , 4 - ジメチルフェニル ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - [ 2 - ヒドロキシ - 4 - ( 2 - ヒドロキシ - 3 - ブチルオキシ - プロピルオキシ ) フェニル ] - 4 , 6 - ビス ( 2 , 4 - ジメチルフェニル ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - [ 2 - ヒドロキシ - 4 - ( 2 - ヒドロキシ - 3 - オクチルオキシ - プロピルオキシ ) フェニル ] - 4 , 6 - ビス ( 2 , 4 - ジメチルフェニル ) - 1 , 3 , 5 - ト

リアジン、2 - [ 4 - ドデシルノトリデシル - オキシ - ( 2 - ヒドロキシプロピル ) オキシ - 2 - ヒドロキシ - フェニル ] - 4 , 6 - ビス ( 2 , 4 - ジメチルフェニル ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン

【 0 0 4 8 】

8 . ホスファイト及びホスホナイト、たとえば、トリフェニルホスファイト、ジフェニルアルキルホスファイト、フェニルジアルキルホスファイト、トリス ( ノニルフェニル ) ホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジステアリルペンタエリトリチルジホスファイト、トリス - ( 2 , 4 - ジ - tert - ブチルフェニル ) ホスファイト、ジイソデシルペンタエリトリチルジホスファイト、ビス - ( 2 , 4 - ジ - tert - ブチルフェニル ) ペンタエリトリチルジホスファイト、ビス - ( 2 , 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェニル ) ペンタエリトリチルジホスファイト、ビス - イソデシルオキシペンタエリトリチルジホスファイト、ビス - ( 2 , 4 - ジ - tert - ブチル - 6 - メチルフェニル ) ペンタエリトリチルジホスファイト、ビス - ( 2 , 4 , 6 - トリ - tert - ブチルフェニル ) ペンタエリトリチルジホスファイト、トリステアリルソルビチルトリホスファイト、テトラキス - ( 2 , 4 - ジ - tert - ブチルフェニル ) - 4 , 4 - ビフェニレンジホスホナイト、6 - イソオクチルオキシ - 2 , 4 , 8 , 1 0 - テトラ - tert - ブチル - 1 2 H - ジベンゾ [ d , g ] - 1 , 3 , 2 - ジオキサホスホシン、6 - フルオロ - 2 , 4 , 8 , 1 0 - テトラ - tert - ブチル - 1 2 - メチル - ジベンゾ [ d , g ] - 1 , 3 , 2 - ジオキサホスホシン、ビス - ( 2 , 4 - ジ - tert - ブチル - 6 - メチルフェニル ) メチルホスファイト及びビス - ( 2 , 4 - ジ - tert - ブチル - 6 - メチルフェニル ) エチルホスファイト

【 0 0 4 9 】

光重合を促進するため、アミン、たとえばトリエタノールアミン、N - メチルジエタノールアミン、エチル - p - ジメチルアミノベンゾエート、2 - ( ジメチルアミノ ) エチルベンゾエート、2 - エチルヘキシル - p - ジメチルアミノベンゾエート、オクチル - p - N , N - ジメチルアミノベンゾエート、N - ( 2 - ヒドロキシエチル ) - N - メチル - p - トルイジン又はミヒラーケトン成分 ( d ) として加えることが可能である。アミンの作用は、ベンゾフェノンタイプの芳香族ケトンの添加によって増強することができる。酸素スカベンジャとして使用することができるアミンの例は、EP 3 3 9 8 4 1 に記載されている置換 N , N - ジアルキルアニリンである。他の促進剤、共開始剤及び自動酸化質は、たとえば EP 4 3 8 1 2 3 、 GB 2 1 8 0 3 5 8 及び特開平 6 - 6 8 3 0 9 号公報に記載されているチオール、チオエーテル、ジスルフィド、ホスホニウム塩、ホスフィンオキシド又はホスフィンである。

【 0 0 5 0 】

さらには、当該技術で通例である連鎖移動剤を成分 ( d ) として本発明の組成物に加えることも可能である。例は、メルカプタン、アミン及びベンゾチアゾールである。

【 0 0 5 1 】

また、エポキシ基を有する化合物を成分 ( d ) として加えることにより、対象の組成物に熱硬化性を付与することが可能である。固体又は液体の公知のエポキシ化合物を使用することができ、前記エポキシ化合物は、求められる特性に依存して使用される。たとえば、耐めっき性を改善しなければならない場合、液体エポキシ樹脂が使用され、耐水性が求められる場合、ベンゼン環又はシクロアルキル環上に多数のメチル基を有するエポキシ樹脂が使用される。好ましいエポキシ樹脂は、ビスフェノール S タイプエポキシ樹脂、たとえば Nippon Kayaku 社製の BPS-200、ACR 社製の EPX-30、Dainippon Ink & Chemicals 社製の Epiculon EXA-1514 など、ビスフェノール A タイプエポキシ樹脂、たとえば、Dainippon Ink & Chemicals 社製の Epiculon N-3050、N-7050、N-9050、Ciba Specialty Chemicals 社製の XAC-5005、GT-7004、6484T、6099 など、ビスフェノール F タイプエポキシ樹脂、たとえば、Tohto Kasei 社製の YDF-2004、YDF2007 など、ジグリシジルフタレート樹脂、たとえば Nippon Oil and Fats 社製の Blemmer DGT など、複素環式エポキシ樹脂、たとえば Nissan Chemical Industries 社製の TEPIC、Ciba Specialty Chemicals 社製の Araldite PT81

0など、ビキシレノールタイプエポキシ樹脂、たとえばYuka Shell社製のYX-4000など、ビフェノールタイプエポキシ樹脂、たとえばYuka Shell社製のYL-6056など、テトラグリシジルキシレノイルエタン樹脂、たとえばTohto Kasei社製のZX-1063など、ノボラックタイプエポキシ樹脂、たとえばNippon Kayaku社製のEPPN-201、EOCN-103、EOCN-1020、EOCN-1025及びBRRN、Asahi Chemical Industry社製のECN-278、ECN-292及びECN-299、Ciba Specialty Chemicals社製のGY-1180、ECN-1273及びECN-1299、Tohto Kasei社製のYDCN-220L、YDCN-220HH、YDCN-702、YDCN-704、YDPN-601及びYDPN-602、Dainippon Ink & Chemicals社製のEpiculon-673、N-680、N-695、N-770及びN-775など、ビスフェノールAのノボラックタイプエポキシ樹脂、たとえばAsahi Chemical Industry社製のEPX-8001、EPX-8002、EPPX-8060及びEPPX-8061、Dainippon Ink & Chemicals社製のEpiculon N-880など、キレートタイプエポキシ樹脂、たとえばAsahi Denka Kogyo社製のEPX-49-69及びEPX-49-30など、グリオキサールタイプエポキシ樹脂、たとえばTohto Kasei社製のYDG-414など、アミノ基含有エポキシ樹脂、たとえばTohto Kasei社製のYH-1402及びST-110、Yuka Shell社製のYL-931及びYL-933など、ゴム改質エポキシ樹脂、たとえばDainippon Ink & Chemicals社製のEpiculon TSR-601、Asahi Denka Kogyo社製のEPX-84-2及びEPX-4061など、ジシクロペンタジエンフェノールタイプエポキシ樹脂、たとえばSanyo-Kokusaku Pulp社製のDCE-400など、シリコン改質エポキシ樹脂、たとえばAsahi Denka Kogyo社製のX-1359など、

- カプロラクトン改質エポキシ樹脂、たとえばDical Chemical Industries社製のPlaque G-402及びG-710などならびにその他である。さらには、これらのエポキシ化合物の部分的にエステル化（たとえば（メタ）アクリレートによってエステル化）された化合物を組み合わせて使用することができる。

#### 【0052】

当該技術で公知のさらなる添加物、たとえば流れ改善剤、定着剤、たとえばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン及び3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを成分（d）として加えることができる。界面活性剤、蛍光増白剤、顔料、染料、湿潤剤、均染助剤、分散剤、凝集防止剤、酸化防止剤又は充填剤が添加物（d）のさらなる例である。

#### 【0053】

着色された厚いコーティングを硬化させるためには、たとえばUS5013768に記載されているように、極小ガラス球又は微粉碎ガラス繊維を加えることが適切である。

#### 【0054】

添加物（d）の選択は、応用分野及びその分野に求められる性質に依存して下される。上記添加物は当該技術で通例であり、したがって、それぞれの用途で通常である量で加えられる。

#### 【0055】

本発明の光重合性組成物のための支持体としては、ポリエステルフィルム又はポリエチレンテレフタレートフィルム又は他のタイプのプラスチックフィルムが一般に使用される。

#### 【0056】

支持体上の樹脂組成物を加熱によって乾燥させる。

#### 【0057】

必要ならば、乾燥させたレジストをポリエチレン又はポリプロピレンの保護フィルムとともに積層してもよい。

#### 【0058】

10

20

30

40

50

本発明はさらに、上記方法によって得ることができるドライフィルムレジストに関する。

【0059】

さらなる実施態様

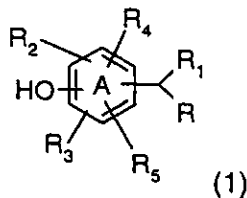
現像される像の強さを高めるため、PCT公開WO02/101462、出願番号EP02/06105又はPCT公開WO02/100914、出願番号EP02/06109に開示されている「潜在的酸」化合物を加えることができる。

【0060】

上記PCT公開特許で開示されている潜在的酸は、以下の式の酸である。

【0061】

【化12】



【0062】

(式中、

環Aは、1個以上のヘテロ原子及び/又はアネレーションされた環を含有することができる、

R<sub>1</sub>は、水素、アルキル、好ましくはC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルキル、アルケニル、好ましくはC<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>アルケニル、アリール、好ましくはフェニル又はC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルもしくはC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルコキシによって1~3回置換されているフェニルであり、

R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は、互いに独立して、水素又は官能性置換基であり、

Rは、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル、-Z<sub>1</sub>-Q<sub>1</sub>又は-Z<sub>2</sub>-Q<sub>2</sub>を表し、

Z<sub>1</sub>は、単結合、S、NH又はOであり、Q<sub>1</sub>は、C、S、O及びNから選択される環原子5~9個を有し、少なくとも2個、好ましくは少なくとも3個、より好ましくは少なくとも4個の炭素原子が中にある複素環式環系であり、好ましくはQ<sub>1</sub>は、モルホリン、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル又はヒドロキシによって1~3回置換されていることができるピリジン、メルカプトベンズオキサゾール、メルカプトベンズチアゾールを表し、

Z<sub>2</sub>は、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル又はQ<sub>3</sub>によって置換されていることができるC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキレンを表し、Q<sub>3</sub>は、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル、ヒドロキシ、C<sub>5</sub>~C<sub>8</sub>シクロアルキルによって1~3回置換されていることができるフェニル及び/又はC、S、O及びNから選択される環原子5~9個を有し、少なくとも2個、好ましくは少なくとも3個、より好ましくは少なくとも4個の炭素原子が中にある複素環式環系を表し、Q<sub>2</sub>は、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル、ヒドロキシ、C<sub>5</sub>~C<sub>8</sub>シクロアルキルによって1~3回置換されていることができるフェニル及び/又はC、S、O及びNから選択される環原子5~9個を有し、少なくとも2個、好ましくは少なくとも3個、より好ましくは少なくとも4個の炭素原子が中にある複素環式環系を表す。ただし、Rに対して位置のC原子の水素原子は照射によって脱離することができる。) )

【0063】

好ましくは、Z<sub>2</sub>は、-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CHMe-、-CH<sub>2</sub>-CHQ<sub>3</sub>- (式中、Q<sub>3</sub>は、4-ヒドロキシ-3-イソプロピル-6-メチルフェニル、4-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-6-メチルフェニル又は4-ヒドロキシ-3-シクロヘキシル-6-メチルフェニルを表す。) を表わし、Q<sub>2</sub>は、フェニル又は4-ヒドロキシ-3-イソプロピル-6-メチルフェニル、4-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-6-メチルフェニル又は4-ヒドロキシ-3-シクロヘキシル-6-メチルフェニルを表す。

【0064】

10

20

30

40

50

適切な環 A は、たとえばフェニル、ナフチル、ピリジル及びキノリルであり、フェニル及びピリジルが特に好ましい。

【0065】

$R_1$  は、好ましくは水素又はメチルである。

【0066】

官能性置換基  $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  及び  $R_5$  は、たとえば、 $C_1 \sim C_{20}$  アルキル、好ましくは  $C_1 \sim C_8$  アルキル、特に好ましくは  $C_1 \sim C_6$  アルキル、特に好ましくは  $C_1 \sim C_4$  アルキル、 $C_5 \sim C_8$  シクロアルキル、 $C_2 \sim C_{20}$  アルケニル、好ましくは  $C_2 \sim C_6$  アルケニル、 $C_1 \sim C_6$  アルコキシ、ヒドロキシ、ハロゲン、ニトロ、シアノ、 $-SO_2R$  (式中、 $R$  は、水素、アルキル又は金属カチオン、たとえばアルカリ金属、たとえばナトリウムもしくはカリウム又はアルカリ土類金属カチオン、たとえばカルシウムである) であるか、ヒドロキシ及び / 又は  $Z_{21} - R_7$  (式中、 $Z_{21}$  は、 $C_1 \sim C_4$  アルキルによって置換されていることができる  $C_1 \sim C_4$  アルキレンを表し、 $R_7$  は、水素、 $C_1 \sim C_4$  アルキル又はヒドロキシ、 $C_1 \sim C_4$  アルキル及び / 又は  $Z_{22} - R_8$  (式中、 $Z_{22}$  は、 $C_1 \sim C_4$  アルキルによって置換されていることができる  $C_1 \sim C_4$  アルキレンを表し、 $R_8$  は、C、S、O 及び N から選択される環原子 5 ~ 9 個を有し、少なくとも 2 個、好ましくは少なくとも 3 個、より好ましくは少なくとも 4 個の炭素原子が中にある複素環式環系、好ましくはモルホリンを表す) によって 1 ~ 3 回置換されていてもよいフェニルを表す) によって 1 ~ 3 回置換されていてもよいフェニルである。本発明の好ましい実施態様では、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  及び  $R_5$  は、好ましくは互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{20}$  アルキル又は  $C_2 \sim C_{20}$  アルケニルであるか、ヒドロキシ及び  $Z_{21} - R_7$  が置換基であるところの置換フェニルである。特に好ましい式 (1) の化合物は、 $R_2$  及び  $R_3$  が互いに独立して  $C_1 \sim C_8$  アルキルであり、 $R_4$  及び  $R_5$  がそれぞれ水素である化合物である。

10

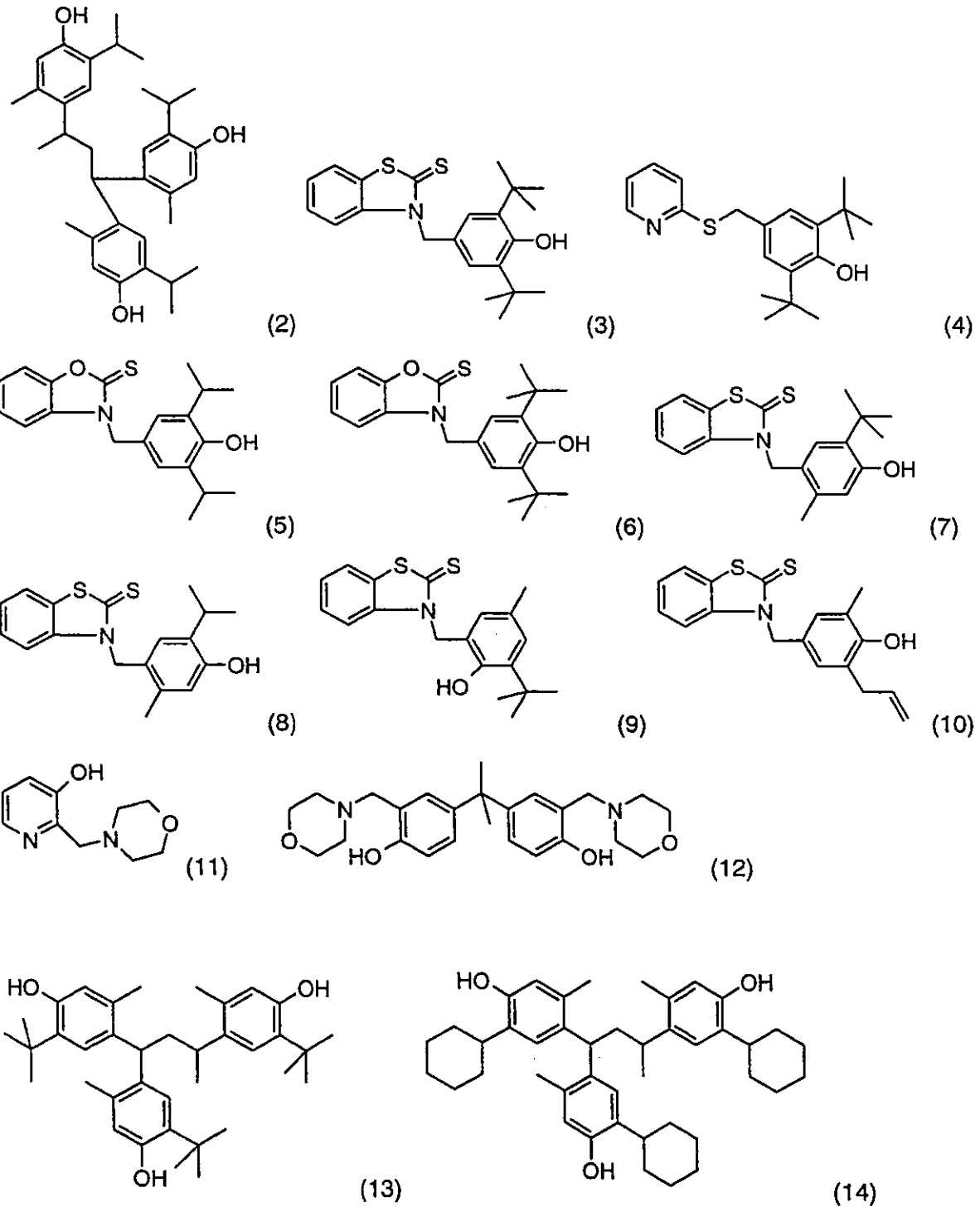
20

【0067】

特に適切な潜在的酸は以下のものである。

【0068】

## 【化13】



10

20

30

40

## 【0069】

化合物(13)は、Aldrichから市販されているCAS番号[1843-03-4]の1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタンである。

## 【0070】

もう一つの適切な潜在的酸は、フェノール系酸化防止剤、たとえばペンタエリトリールテトラキス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)(Irganox(登録商標)1010として市販、Ciba Specialty Chemicals)である。

## 【0071】

発色剤をプラスチック中で溶融加工によってこれらの潜在的酸と配合すると、一定の波

50

長及び強さのUV光への露光によって選択的に像生成させることができる本質的に無色の熱安定性基材を製造することができる。潜在的な酸は通常、発色剤1部あたり0.1~10部の比で使用される。化合物(13)とPergascript Blue SRBとの1:1混合物が好ましい。

#### 【0072】

調製

##### a) 染料の調製

ポイント(e)の染料は、市販品、たとえばCiba Specialty ChemicalsのPergascript Blue S-RBPであるか、当該技術で公知の方法、たとえばUS4154463の製造指示Jに開示されている方法にしたがって調製することができる。

#### 【0073】

##### b) 光硬化性樹脂組成物の調製

本発明の光硬化性樹脂組成物を調製する方法は、特別な方法に限定されず、従来の機械的混合法によって調製することができる。

#### 【0074】

組成物は、成分(a)~(e)を適切な溶媒に溶解することによって調製される溶液として使用することができる。このような溶媒としては、従来のレジスト組成物で使用するための溶媒、たとえばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノン及び他のケトン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート又はそれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルならびに他の多価アルコール及びその誘導体、ジオキサン及び他の環式エーテルならびに乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル及び他のエステルがある。これらの溶媒それぞれは、単独で又は組み合わせて使用することができる。

#### 【0075】

##### c) レジスト要素の調製及びドライフィルムレジストの使用法

ドライフィルムレジスト要素を調製する方法は、

(A) 厚さ1~50µmの支持フィルム上に先に定義した成分(a)~(e)でできた光硬化性樹脂組成物層を形成し、その光硬化性組成物層の上に保護フィルムを積層してドライフィルムレジストを得る工程と、

(B) 使用前に前記保護フィルムを除去し、ドライフィルムレジストの適用が望まれる基材の表面に光硬化性組成物層を100~150で加熱積層する工程と、

(C) マスクを介して又は直接レーザ照射によって放射線に露光させる工程と、

(D) 支持フィルムを除去し、現像によって非露光(非硬化)区域を洗い落とす工程とを含む。

#### 【0076】

使用することができる放射線光源は、原則的に、UV及び/又はVIS領域で放射線を発するすべての灯具である。点光源及びスプレッドエミッタ(ランプカーペット)の両方が適切である。例は、カーボンアーク灯、キセノンアーク灯、望むならば金属ハロゲン化物でドープされている水銀灯(メタルハライドランプ)、蛍光灯、アルゴン白熱灯、電子フラッシュ灯、写真用投光灯、電子ビーム及びX線である。また、レーザ光、たとえばアルゴンイオンレーザ、クリプトンイオンレーザ、アルゴンイオンUVレーザ(OrbotechのDP-100)、ソリッドステートUVレーザ(ManiaBarcoのGemini、PENTAXのDI-2050)及び紫外線レーザ(405nm、PENTAXのDI-2080及びDI-PDP)を光源として使用することもできる。また、レーザ光は、制御されたレーザビームを直接レジスト層に書き込むことにより、マスクなしでレジストを露光させることを可能にする。

#### 【0077】

使用

本発明に記載した感光性組成物を使用するドライフィルムレジスト要素の応用分野は、印刷回路板及びLSIパッケージングの銅回路パターンを形成するため、たとえばエッチングレジスト及びめっきレジストのため、はんだレジストのため、また、種々のフラットディスプレイパネル用途でセル又は電極パターンを形成するため、たとえばサンドブラスト法によってプラズマディスプレイパネルで使用されるバリアーリブを形成するための応用分野である。

【0078】

例

例1

サンプル調製

ACA200M [ 固形分 50 重量% ] ( Daicel Chemical Industries社 ) 100 重量部、ジペ  
ンタエリトリオールヘキサアクリレート ( Aldrich ) 20 重量部、( 4 - モルホリノベン  
ゾイル ) - 1 - ベンジル - 1 - ジメチルアミノプロパン ( Ciba Specialty ChemicalsのIR  
GACURE 369 ) 3 . 5 重量部及びアセトン 50 重量部を混合することにより、ドライフィル  
ムレジストのための光硬化性樹脂配合物を調製した。この混合物に 4 , 4 - [ ( 9 - ブ  
チル - 9 H - カルバゾル - 3 - イル ) メチレン ] ビス [ N - メチル - N - フェニルアラニ  
ン ] ( Ciba Specialty ChemicalsのPergascript Blue S-RBP ) 0 . 6 重量部を加え、攪拌  
した。すべての作業を黄色光の下で実施した。配合物をPETフィルムに塗布した。対流  
オープン中 80 で 10 分間加熱することによって溶媒を除去した。乾燥したレジスト層  
の厚さは 33 μ mであった。

10

20

【0079】

評価

分光光度計U-3300 ( Hitachi ) を使用することにより、620 nmでの可視光吸収によっ  
てレジストの発色をモニタした。吸光度を計測したのち、レジスト面にPETを積層し、  
130 で 15 分間加熱して、ドライフィルムレジスト法の加熱積層工程を模倣した。そ  
して、レジストの片側からPETフィルムを除去したのち、吸光度を計測した。メタルハ  
ライドランプ ( ORC、モデルSMX 3000 ) を使用することによってレジストを 300 mJ/c  
m<sup>2</sup>で露光させ、吸光度を計測した。

【0080】

比較例

4 , 4 - [ ( 9 - ブチル - 9 H - カルバゾル - 3 - イル ) メチレン ] ビス [ N - メチ  
ル - N - フェニルアラニン ] に代えてロイコクリスタルバイオレット ( Aldrich ) 0 . 3  
重量部を用いたことを除き、例1と同じ方法でサンプル調製及び評価を実施した。

30

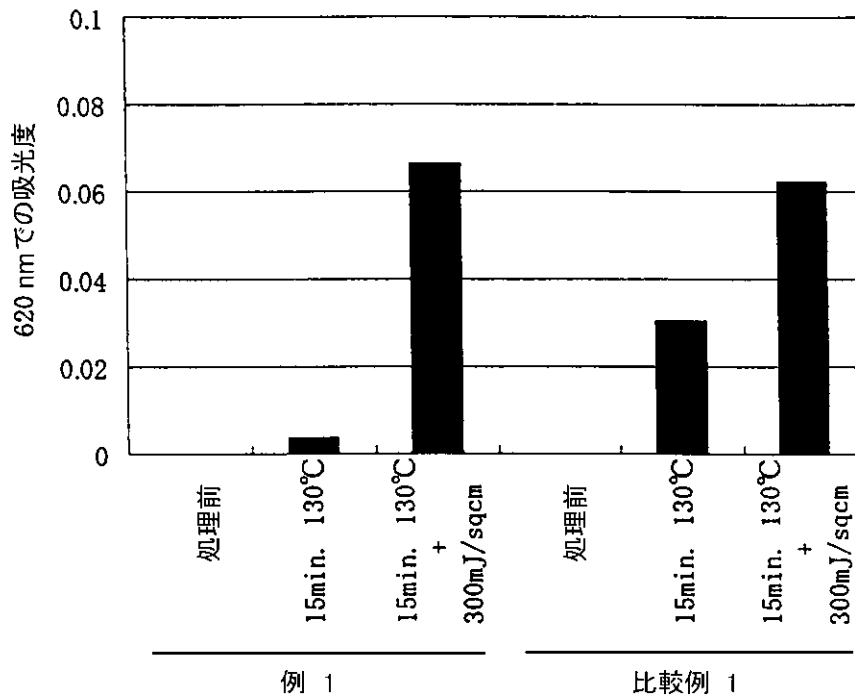
【0081】

結果を表1に示す。

【0082】

【表 1】

例	処理	620nm での吸光度
例 1	処理前	0
	15 min. 130° C	0.005
	15 min. 130° C + 300mJ/sqcm	0.065
比較例	処理前	0
	15 min. 130° C	0.03
	15 min. 130° C + 300mJ/sqcm	0.062



## 【0083】

これらの例は、一般式 I によって示されるロイコ染料を使用すると、加熱積層工程中の望ましくない発色が軽減し、UV 露光ののちに十分な発色を達成することができるということを明瞭に示す。したがって、露光区域と非露光区域との間の明瞭な色コントラストが得られる。

## 【0084】

## 例 2

## サンプル調製

エステル化スチレンマレイン酸無水物コポリマー (Hercules の Scripset 540) 50 重量部、トリメチロールプロパントリアクリレート (TCI) 50 重量部、2, 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン (Ciba Specialty Chemicals の IRGACURE 651) 5.0 重量部、アセトン 130 重量部及びメタノール 20 重量部を混合することにより、ドライフィルムレジストのための光硬化性樹脂配合物を調製した。この混合物に 4, 4 - [(9 - ブチル - 9H - カルバゾル - 3 - イル)メチレン]ビス[N - メチル - N - フェニルアニン] (Ciba Specialty Chemicals の Pergascript Blue S-RBP) 0.5 重量部を加え、攪拌した。すべての作業を黄色光の下で実施した。配合物を PET フィルムに塗布した。対流オープン中 60 で 10 分間加熱することによって溶媒を除去した。乾燥したレジスト層の厚さは 38 μm であった。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 8 5 】

## 評価

分光光度計U-3300 (Hitachi) を使用することにより、620 nmでの可視光吸収によってレジストの発色をモニタした。100 で5分間の加熱処理の前後に吸収を計測して、ドライフィルムレジスト法の加熱積層工程を模倣した。そして、メタルハライドランプ (ORC、モデルSMX 3000) を使用することによってレジストを50 mJ/cm<sup>2</sup>で露光させ、吸光度を計測した。

## 【 0 0 8 6 】

## 比較例 2

4, 4 - [(9 - ブチル - 9 H - カルバゾル - 3 - イル) メチレン] ビス [ N - メチル - N - フェニルアラニン ] に代えてロイコクリスタルバイオレット (Aldrich) 0.5 重量部を用いたことを除き、例 2 と同じ方法でサンプル調製及び評価を実施した。

## 【 0 0 8 7 】

結果を表 2 に示す。

## 【 0 0 8 8 】

## 【 表 2 】

例	処理	620nmでの吸光度
例 2	処理前	0.020
	5 min. 100° C	0.042
	5 min. 100° C + 50 mJ/sqcm	0.155
比較例 2	処理前	0.034
	5 min. 100° C	0.137
	5 min. 100° C + 50 mJ/sqcm	0.176

## 【 0 0 8 9 】

## 例 3 - 1

## サンプル調製

エステル化スチレンマレイン酸無水物コポリマー (HerculesのScripset 540) 70 重量部、トリメチロールプロパントリアクリレート (TCI) 30 重量部、(4 - モルホリノベンゾイル) - 1 - ベンジル - 1 - ジメチルアミノプロパン (Ciba Specialty ChemicalsのIRGACURE 369) 5.0 重量部、アセトン130 重量部及びメタノール20 重量部を混合することにより、ドライフィルムレジストのための光硬化性樹脂配合物を調製した。この混合物に4, 4 - [(9 - ブチル - 9 H - カルバゾル - 3 - イル) メチレン] ビス [ N - メチル - N - フェニルアラニン ] (Ciba Specialty ChemicalsのPergascript Blue S-R BP) 1.0 重量部を加え、攪拌した (s - 1)。すべての作業を黄色光の下で実施した。配合物をPETフィルムに塗布した。対流オープン中60 で10分間加熱することによって溶媒を除去した。乾燥したレジスト層の厚さは38 μmであった。

## 【 0 0 9 0 】

## 評価

分光光度計U-3300 (Hitachi) を使用することにより、620 nmでの可視光吸収によってレジストの発色をモニタした。100 で5分間の加熱処理の前後に吸収を計測して、ドライフィルムレジスト法の加熱積層工程を模倣した。そして、メタルハライドランプ (ORC、モデルSMX 3000) を使用することによってレジストを400 mJ/cm<sup>2</sup>で露光させ、吸光度を計測した。

## 【 0 0 9 1 】

## 例 3 - 2

Irgacure 250 (Ciba Specialty Chemicalsのヨードニウム (4 - メチル - フェニル) [

4 - (2 - メチルプロピル)フェニル] - ヘキサフルオロホスフェート(1 - )) 2.0部をレジスト溶液(s - 1)に加えたことを除き、例3 - 1と同じ方法でサンプル調製及び評価を実施した。

【0092】

比較例3

4, 4 - [(9 - ブチル - 9H - カルバゾル - 3 - イル)メチレン]ビス[N - メチル - N - フェニルアラニン]に代えてロイコクリスタルバイオレット(Aldrich) 0.5重量部を用いたことを除き、例3 - 1と同じ方法でサンプル調製及び評価を実施した。

【0093】

結果を表3に示す。

10

【0094】

【表3】

表3

例	処理	620nmでの吸光度
例 3-1	処理前	0.012
	5 min. 100° C	0.032
	5 min. 100° C + 400 mJ/sqcm	0.077
例 3-2	処理前	0.012
	5 min. 100° C	0.029
	5 min. 100° C + 400 mJ/sqcm	0.109
比較例 3	処理前	0.018
	5 min. 100° C	0.061
	5 min. 100° C + 400 mJ/sqcm	0.106

20

【0095】

これらの例は、一般式Iによって示されるロイコ染料を使用すると、加熱積層工程中の望ましくない発色が軽減し、UV露光ののちに十分な発色を達成することができるということを明瞭に示す。ヨードニウム光酸生成剤Irgacure 250を配合物に加えることにより、加熱積層工程中の発色を低いレベルに保持しながら、一般式Iによって示されるロイコ染料の発色が促進される。したがって、露光区域と非露光区域との間の明瞭な色コントラストが得られる。

30

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/06954

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 G03F7/031 G03F7/16 G03F7/105		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 G03F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 598 036 A (SHINOZAKI FUMIAKI ET AL) 1 July 1986 (1986-07-01)	1-3, 5-10
A	the whole document	3
A	US 4 154 463 A (BURRI PETER) 15 May 1979 (1979-05-15) cited in the application	1-10
A	US 4 725 524 A (SANNER AXEL ET AL) 16 February 1988 (1988-02-16) the whole document	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *S* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 17 November 2003		Date of mailing of the international search report 27/11/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tr. 31 651 epo.nl Fax: (+31-70) 340-9016		Authorized officer Ludi, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 03/06954

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 4598036	A	01-07-1986	JP 60057340 A DE 3433026 A1	03-04-1985 21-03-1985
US 4154463	A	15-05-1979	AT 360562 B LU 76074 A1 AT 265978 A CH 630297 A5 DE 2747526 A1 FR 2369099 A1 GB 1548059 A JP 1069942 C JP 53055223 A JP 56012515 B US 4202820 A	26-01-1981 16-05-1978 15-06-1980 15-06-1982 27-04-1978 26-05-1978 04-07-1979 30-10-1981 19-05-1978 23-03-1981 13-05-1980
US 4725524	A	16-02-1988	DE 3447357 A1 CA 1259218 A1 DE 3561771 D1 EP 0186091 A1 JP 61156115 A	03-07-1986 12-09-1989 07-04-1988 02-07-1986 15-07-1986

## フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード(参考)
	H 0 5 K 3/06	J
	H 0 5 K 3/18	D

(81) 指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 テイラー, ジェームス・フィリップ  
イギリス国、チェシャー・エスケー 1 1 ・ 8 ジェイイー、マクレスフィールド、オックスフォード  
・ロード 6 1

(72) 発明者 大和 真樹  
兵庫県神戸市灘区高德町 1 - 1 - 4

F ターム(参考) 2H025 AA00 AA11 AB11 AB15 AB17 AC01 AD01 BC13 BC42 BC52  
BE07 CA00 CC14 DA01 EA08 FA17  
5E339 BC02 BE13 CC02 CD01 CE11 CF16 CF17 CG04 DD03  
5E343 BB24 CC63 DD32 ER16 ER18

## 【要約の続き】

む( ( a ) ~ ( e ) で 1 0 0 重量%) 均質混合物から形成されるものである方法に関する。上記組成物は、加熱積層の間に望ましくない発色を避けるのに有用である。