

(43) 国際公開日
2006年7月20日 (20.07.2006)

PCT

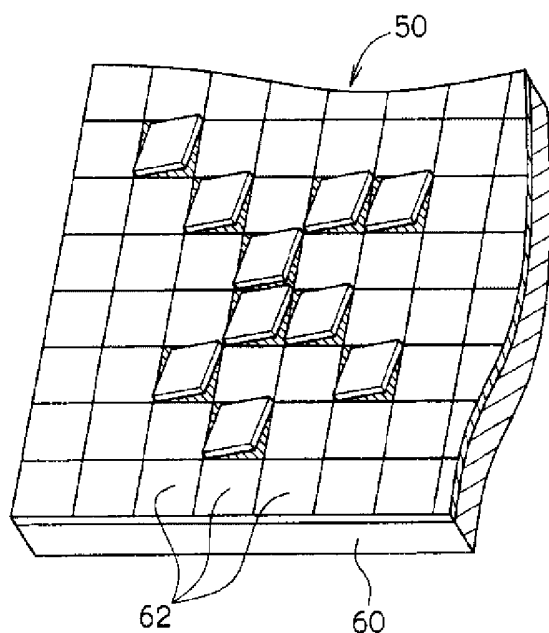
(10) 国際公開番号
WO 2006/075633 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/09 (2006.01)
G03F 7/027 (2006.01) G03F 7/11 (2006.01)
G03F 7/033 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/300233
- (22) 国際出願日: 2006年1月11日 (11.01.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2005-009330 2005年1月17日 (17.01.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士写真フイルム株式会社 (FUJIFILM PHOTO FILM CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高島 正伸 (TAKASHIMA, Masanobu) [JP/JP]; 〒4188666 静岡県富士宮市中里200番地 富士写真フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 廣田 浩一, 外 (HIROTA, Koichi et al.); 〒1510053 東京都渋谷区代々木2-2-13 新宿TRビル4階山の手合同国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

/続葉有/

(54) Title: PATTERN FORMING MATERIAL, PATTERN FORMING APPARATUS AND PERMANENT PATTERN FORMING METHOD

(54) 発明の名称: パターン形成材料、並びにパターン形成装置及び永久パターン形成方法



(57) Abstract: A pattern forming material by which a highly sensitive and highly fine pattern can be formed by using a highly transparent substance as a supporting body and specifying the total thickness so as to form a permanent pattern such as a solder resist. The pattern forming material is provided with at least a supporting body, and a photosensitive layer and a protection film on the supporting body. The photosensitive layer includes at least a binder, a polymeric compound, a photopolymerization initiator, and a thermal cross-linking agent. The total thickness of the supporting body, the photosensitive layer and the protection film is 30-200 μm , and at the time of exposing and developing the photosensitive layer, a minimum light energy of 0.1-200 mJ/cm^2 is used in exposure wherein a thickness of a portion of the photosensitive layer to be exposed is not changed after exposure and development.

(57) 要約: ソルダーレジストのような永久パターンの形成を目的として、高透明な物質を支持体として使用し、合計厚みを規定することにより、高感度であり、より高精細なパターンを形成可能なパターン形成材料を提供することを目的とする。このため、支持体と、該支持体上に感光層及び保護フィルムを少なくとも有し、該感光層が、少なくともバインダー、重合性化合物、

光重合開始剤及び熱架橋剤を含有すると共に、支持体、感光層、及び保護フィルムの合計厚みが30~200 μm であり、かつ感光層を露光し現像する際の、感光層の露光する部分の厚みを露光及び現像後において変化させない露光に用いる光の最小エネルギーが0.1~200 mJ/cm^2 であるパターン形成材料を提供する。



添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

パターン形成材料、並びにパターン形成装置及び永久パターン形成方法

技術分野

- [0001] 本発明は、保護膜、層間絶縁膜、ソルダーレジスト等の永久パターンの形成などに好適なパターン形成材料、並びに該パターン形成材料を備えたパターン形成装置及び前記パターン形成材料を用いた永久パターン形成方法に関する。

背景技術

- [0002] 配線パターンなどの永久パターンを形成するに際して、支持体上に感光性樹脂組成物を塗布し、乾燥することにより感光層を形成させたパターン形成材料が用いられている。前記永久パターンの製造方法としては、例えば、前記永久パターンが形成される銅張積層板等の基材上に、前記パターン形成材料を積層させて積層体を形成し、該積層体における前記感光層に対して露光を行い、該露光後、前記感光層を現像してパターンを形成させ、その後エッチング処理等を行うことにより永久パターンが形成される。
- [0003] また、支持体の透明度を高めるため、ポリエチレンテレフタレート(PET)等のヘイズ値が5.0%以下の高透明な物質を支持体として使用した、フォトレジスト用のパターン形成材料が知られている。

このようなパターン形成材料としては、感度、解像度、密着性等の向上を主な目的として、例えば、バインダーが、(メタ)アクリル酸と、(メタ)アクリル酸アルキルエステルと、これらと共重合可能なビニルモノマーと、を共重合させた共重合体を含むパターン形成材料が提案されている(特許文献1参照)。また、感光層が、カルボキシル基含有ポリマーと、エチレン性不飽和化合物と、ロフィン二量体と、光重合開始剤と、ロイコ染料とを含むパターン形成材料が提案されている(特許文献2参照)。また、カルボキシル基含有バインダーと、分子内に少なくとも1つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物と、光重合開始剤とを含むパターン形成材料が提案されている(特許文献3参照)。また、感光層の、波長365nmの紫外線に対する透過

率が、5～75%であるパターン形成材料が提案されている(特許文献4参照)。また、支持体として、透明性、光線透過率、滑り性、巻取り性、解像度、及びリサイクル性を備えることを目的として、厚みが10 μ m以上25 μ m以下であって、重縮合金属触媒残渣が150ppm未満であり、かつアンチモン金属が全酸成分に対して15mmol%以下である支持体が提案されている(特許文献5参照)。

しかし、これらのパターン形成材料等は、プリント配線用に用いられるレジストであり、その工程が終わると除去されるものである。

[0004] また、特許文献6には、支持体の厚み40 μ m、感光層の厚み30 μ m、保護フィルムの厚み20 μ mからなる合計厚み90 μ mのソルダーレジストフィルムが開示されている。また、特許文献7には、支持体の厚み25 μ m、感光層の厚み50 μ m、保護フィルムの厚み11 μ mからなる合計厚み86 μ mのソルダーレジストフィルムが開示されている。しかし、これらソルダーレジストに関する従来技術は、露光量が500～3000 mJ/cm²と大きく、感度が低いものである。

[0005] したがってソルダーレジストのような永久パターンの形成を目的として、高透明な物質を支持体として使用した、高感度なパターン形成材料、並びに該パターン形成材料を備えたパターン形成装置及び前記パターン形成材料を用いた永久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。

[0006] 特許文献1:特許第3452597号公報

特許文献2:特許第3100040号公報

特許文献3:国際公開第00/79344号パンフレット

特許文献4:特開2001-13681号公報

特許文献5:特開2002-60598号公報

特許文献6:国際公開第00/73510号パンフレット

特許文献7:特開平11-240109号公報

発明の開示

[0007] 本発明は、ソルダーレジストのような永久パターンの形成を目的として、高透明な物質を支持体として使用し、支持体、感光層、及び保護フィルムの合計厚みを規定することにより、高感度であり、得られるレジスト面形状が良好であり、カールの発生が防

止でき、かつ、より高精細なパターンを形成可能なパターン形成材料、並びに該パターン形成材料を備えたパターン形成装置及び前記パターン形成材料を用いた永久パターン形成方法を提供することを目的とする。

[0008] 前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、

<1> 支持体と、該支持体上に感光層及び保護フィルムを少なくとも有し、該感光層が、少なくともバインダー、重合性化合物、光重合開始剤及び熱架橋剤を含有すると共に、前記支持体、前記感光層、及び前記保護フィルムの合計厚みが30～200 μm であり、かつ前記感光層を露光し現像する際の、該感光層の露光する部分の厚みを該露光及び現像後において変化させない該露光に用いる光の最小エネルギーが0.1～200 mJ/cm^2 であることを特徴とするパターン形成材料である。該<1>に記載のパターン形成材料においては、高透明な物質を支持体として使用して、支持体、感光層、及び保護フィルムの合計厚みを規定することにより、高感度であり、得られるレジスト面形状が良好であり、カールの発生を防止でき、かつ、より高精細なパターンを形成可能である。

<2> 支持体の厚み G_1 (μm)、感光層の厚み G_2 (μm)、及び保護フィルムの厚み G_3 (μm)が、次式、 $G_1 < G_2$ 及び $G_3 < G_2$ の少なくともいずれかを満たす前記<1>に記載のパターン形成材料である。該<2>に記載のパターン形成材料においては、感光層の厚みを一番厚く形成することによって、しっかりとした芯がパターン形成材料の真中に形成されるので、カールの発生を防止することができる。

<3> 感光層の厚み(G_2)が支持体の厚み(G_1)よりも1 μm 以上厚く、かつ感光層の厚み(G_2)が保護フィルムの厚み(G_3)よりも1 μm 以上厚い前記<2>に記載のパターン形成材料である。

<4> 支持体のヘイズ値が5.0%以下である前記<1>から<3>のいずれかに記載のパターン形成材料である。

<5> 支持体の全光線透過率が、86%以上である前記<1>から<4>のいずれかに記載のパターン形成材料である。

<6> 支持体のヘイズ値、及び、支持体の全光線透過率を求める場合の光の波長が、405nmである前記<1>から<5>のいずれかに記載のパターン形成材料で

ある。

<7> バインダーが、アルカリ性水溶液に対し膨潤性乃至溶解性を示す前記<1>から<6>のいずれかに記載のパターン形成材料である。

<8> バインダーが、エポキシアクリレート化合物、及び酸性基と重合可能な基を少なくとも1つ有するアクリル樹脂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材料である。

<9> バインダーが無水マレイン酸共重合体の無水物基に対して0.1~1.2当量の1級アミン化合物を反応させて得られる共重合体である前記<1>から<8>のいずれかに記載のパターン形成材料である。

<10> バインダーが(a)無水マレイン酸と、(b)芳香族ビニル単量体と、(c)ビニル単量体であって、該ビニル単量体のホモポリマーのガラス転移温度(T_g)が80℃未満であるビニル単量体と、からなる共重合体の無水物基に対して0.1~1.0当量の1級アミン化合物を反応させて得られる前記<1>から<9>のいずれかに記載のパターン形成材料である。

<11> 熱架橋剤が、エポキシ化合物、オキセタン化合物、ポリイソシアネート化合物、ポリイソシアネート化合物にブロック剤を反応させて得られる化合物、及びメラミン誘導体から選択される少なくとも1種である前記<1>から<10>のいずれかに記載のパターン形成材料である。

<12> メラミン誘導体が、アルキル化メチロールメラミンである前記<1>から<11>のいずれかに記載のパターン形成材料である。

<13> 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、ヘキサアリアルビイミダゾール、オキシム誘導体、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、アシルホスフィンオキシド化合物、芳香族オニウム塩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<12>のいずれかに記載のパターン形成材料である。

<14> 感光層が、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た光で、露光される前記<1>から<13>のいずれかに記載のパターン形成材料である。

該<14>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、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、前記感光層上に結像させる像の歪みが抑制される。その結果、前記感光層への露光が高精細に行われる。その後、前記感光層を現像すると、高精細な永久パターンが形成される。

<15> 支持体が、合成樹脂を含み、かつ透明である前記<1>から<14>のいずれかに記載のパターン形成材料である。

<16> 支持体が、長尺状である前記<1>から<15>のいずれかに記載のパターン形成材料である。

<17> 長尺状であり、ロール状に巻かれてなる前記<1>から<16>のいずれかに記載のパターン形成材料である。

<18> 感光層の厚みが、3～100 μm である前記<1>から<17>のいずれかに記載のパターン形成材料である。

[0009] <19> 前記<1>から<18>のいずれかに記載のパターン形成材料を備えており、光を照射可能な光照射手段と、該光照射手段からの光を変調し、前記パターン形成材料における感光層に対して露光を行う光変調手段とを少なくとも有することを特徴とするパターン形成装置である。

<20> 光変調手段が、形成するパターン情報に基づいて制御信号を生成するパターン信号生成手段を更に有してなり、光照射手段から照射される光を該パターン信号生成手段が生成した制御信号に応じて変調させる前記<19>に記載のパターン形成装置である。

該<20>に記載のパターン形成装置においては、前記光変調手段が前記パターン信号生成手段を有することにより、前記光照射手段から照射される光が該パターン

信号生成手段により生成した制御信号に応じて変調される。

<21> 光変調手段が、 n 個の描素部を有してなり、該 n 個の描素部の中から連続的に配置された任意の n 個未満の前記描素部を、形成するパターン情報に応じて制御可能である前記<19>から<20>のいずれかに記載のパターン形成装置である。

該<21>に記載のパターン形成装置においては、前記光変調手段における n 個の描素部の中から連続的に配置された任意の n 個未満の描素部をパターン情報に応じて制御することにより、前記光照射手段からの光が高速で変調される。

<22> 光変調手段が、空間光変調素子である前記<19>から<21>のいずれかに記載のパターン形成装置である。

<23> 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<22>に記載のパターン形成装置である。

<24> 描素部が、マイクロミラーである前記<21>から<23>のいずれかに記載のパターン形成装置である。

<25> 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<19>から<24>のいずれかに記載のパターン形成装置である。

該<25>に記載のパターン形成装置においては、前記光照射手段が2以上の光を合成して照射可能であることにより、露光が焦点深度の深い露光光によって行われる。この結果、前記パターン形成材料への露光が極めて高精細に行われる。例えば、その後、前記感光層を現像すると、極めて高精細なパターンが形成される。

<26> 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<19>から<25>のいずれかに記載のパターン形成装置である。

該<26>に記載のパターン形成装置においては、前記光照射手段が、前記複数のレーザからそれぞれ照射されたレーザ光が前記集合光学系により集光され、前記マルチモード光ファイバに結合可能であることにより、露光が焦点深度の深い露光光で行われる。この結果、前記パターン形成材料への露光が極めて高精細に行わ

れる。例えば、その後、前記感光層を現像すると、極めて高精細なパターンが形成される。

[0010] <27> 前記<1>から<18>のいずれかに記載のパターン形成材料における該感光層に対し、露光を行うことを少なくとも含むことを特徴とする永久パターン形成方法である。

<28> 基材上に前記<1>から<18>のいずれかに記載のパターン形成材料を、加熱及び加圧の少なくともいづれかを行いながら積層し、露光する前記<27>に記載の永久パターン形成方法である。

<29> 基材が、配線形成済みのプリント基板である前記<27>から<28>のいずれかに記載の永久パターン形成方法である。

<30> 露光が、形成するパターン情報に基づいて像様に行われる前記<27>から<29>のいずれかに記載の永久パターン形成方法である。

<31> 露光が、形成するパターン情報に基づいて制御信号を生成し、該制御信号に応じて変調させた光を用いて行われる前記<27>から<30>のいずれかに記載の永久パターン形成方法である。

<32> 露光が、光を照射する光照射手段と、形成するパターン情報に基づいて前記光照射手段から照射される光を変調させる光変調手段とを用いて行われる前記<27>から<31>のいずれかに記載の永久パターン形成方法である。

<33> 光変調手段が、形成するパターン情報に基づいて制御信号を生成するパターン信号生成手段を更に有してなり、前記光照射手段から照射される光を該パターン信号生成手段が生成した制御信号に応じて変調させる前記<32>に記載の永久パターン形成方法である。

<34> 光変調手段が、 n 個の描素部を有してなり、該 n 個の描素部の中から連続的に配置された任意の n 個未満の前記描素部を、形成するパターン情報に応じて制御可能である前記<32>から<33>のいずれかに記載の永久パターン形成方法である。

該<34>に記載の永久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。

<35> 光変調手段が、空間光変調素子である前記<32>から<34>のいずれかに記載の永久パターン形成方法である。

<36> 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<35>に記載の永久パターン形成方法である。

<37> 描素部が、マイクロミラーである前記<34>から<36>のいずれかに記載の永久パターン形成方法である。

<38> 露光が、光変調手段により光を変調させた後、前記光変調手段における描素部の出射面の歪みによる収差を補正可能な非球面を有するマイクロレンズを配列したマイクロレンズアレイを通して行われる前記<34>から<37>のいずれかに記載の永久パターン形成方法である。

<39> 非球面が、トーリック面である前記<38>に記載の永久パターン形成方法である。

該<39>に記載の永久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、前記感光層上に結像させる像の歪みが効率よく抑制される。その結果、前記感光層への露光が高精細に行われる。その後、前記感光層を現像することにより、高精細な永久パターンが形成される。

<40> 露光が、アパーチャアレイを通して行われる前記<28>から<39>のいずれかに記載の永久パターン形成方法である。

該<40>に記載の永久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。その結果、露光が極めて高精細に行われる。その後、前記感光層を現像することにより、極めて高精細な永久パターンが形成される。

<41> 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<27>から<40>のいずれかに記載の永久パターン形成方法である。

該<41>に記載の永久パターン形成方法においては、前記変調させた光と前記感光層とを相対的に移動させながら露光することにより、露光が高速に行われる。

<42> 露光が、感光層の一部の領域に対して行われる前記<27>から<41>のいずれかに記載の永久パターン形成方法である。

<43> 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<32>から<42>のいずれかに記載の永久パターン形成方法である。

該<43>に記載の永久パターン形成方法においては、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。その結果、前記感光層への露光が極めて高精細に行われる。その後、前記感光層を現像することにより、極めて高精細な永久パターンが形成される。

<44> 光照射手段が、複数のレーザと、マルチモード光ファイバーと、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ーに結合させる集合光学系とを有する前記<33>から<43>のいずれかに記載の永久パターン形成方法である。

該<44>に記載の永久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。その結果、前記感光層への露光が極めて高精細に行われる。その後、前記感光層を現像することにより、極めて高精細な永久パターンが形成される。

<45> 露光が、340～415nmの波長のレーザ光を用いて行われる前記<27>から<44>のいずれかに記載の永久パターン形成方法である。

<46> 露光が行われた後、感光層の現像を行う前記<27>から<45>のいずれかに記載の永久パターン形成方法である。

<47> 現像が行われた後、感光層に対して硬化処理を行う前記<27>から<46>のいずれかに記載の永久パターン形成方法である。

該<47>に記載の永久パターン形成方法においては、現像が行われた後、前記感光層に対して前記硬化処理が行われる。その結果、前記感光層の硬化領域の膜強度が高められる。

<48> 硬化処理が、全面露光処理及び120～200℃で行われる全面加熱処理

の少なくともいずれかである前記<47>に記載の永久パターン形成方法である。

該<48>に記載の永久パターン形成方法では、前記全面露光処理において、前記パターン形成材料中の樹脂の硬化が促進される。また、前記温度条件で行われる全面加熱処理において、硬化膜の膜強度が高められる。

<49> 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を形成する前記<27>から<48>のいずれかに記載の永久パターン形成方法である。

該<49>に記載の永久パターン形成方法では、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が形成されるので、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。

<50> 前記<27>から<49>のいずれかに記載の永久パターン形成方法により形成されることを特徴とする永久パターンである。

該<50>に記載の永久パターンは、前記永久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、耐熱性などを有し、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。

<51> 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<50>に記載の永久パターンである。

該<51>に記載の永久パターンは、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。

図面の簡単な説明

[0011] [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2A]図2Aは、DMDの動作を説明するための説明図の一例である。

[図2B]図2Bは、DMDの動作を説明するための説明図の一例である。

[図3A]図3A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3B]図3B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4A]図4Aは、DMDの使用領域の例を示す図の一例である。

[図4B]図4B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回の走査で感光層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6A]図6Aは、スキャナによる複数回の走査で感光層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6B]図6Bは、スキャナによる複数回の走査で感光層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9A]図9Aは、感光層に形成される露光済み領域を示す平面図の一例である。

[図9B]図9B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。

[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13A]図13A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る。

[図13B]図13B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る。

[図13C]図13C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15A]図15Aは、前記マイクロミラーの反射面の歪みを、該ミラーの2つの対角線方

向について示すグラフの一例である。

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

[図16A]図16A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の一例である。

[図16B]図16B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側面図の一例である。

[図17A]図17A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の一例である。

[図17B]図17Bは、マイクロレンズアレイを構成するマイクロレンズの側面図の一例である。

[図18A]図18Aは、マイクロレンズによる集光状態を1つの断面内について示す概略図の一例である。

[図18B]図18Bは、マイクロレンズによる集光状態を1つの断面内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。

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

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

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

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

[図20C]図20Cは、図20Aと同様のシミュレーション結果を、別の位置について示す

図の一例である。

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

[図21]図21は、合波レーザ光源の他の構成を示す平面図の一例である。

[図22A]図22A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の一例である。

[図22B]図22Bは、マイクロレンズアレイを構成するマイクロレンズの側面図の一例である。

[図23A]図23Aは、図22A及び図22Bのマイクロレンズによる集光状態を1つの断面内について示す概略図の一例である。

[図23B]図23Bは、図23Aの一例と別の断面内について示す概略図の一例である。

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

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

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

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

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

[図28]図28は、マルチモード光ファイバの構成を示す図の一例である。

[図29]図29は、合波レーザ光源の構成を示す平面図の一例である。

[図30]図30は、レーザモジュールの構成を示す平面図の一例である。

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

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

[図33]図33は、レーザアレイの構成を示す斜視図の一例である。

[図34A]図34A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る。

[図34B]図34Bは、図34A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36A]図36A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36B]図36Bは、図36Aの光軸に沿った断面図の一例である。

[図37A]図37A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37B]図37B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。

発明を実施するための最良の形態

[0012] (パターン形成材料)

本発明のパターン形成材料は、支持体と、該支持体上に感光層及び保護フィルムを少なくとも有し、更に必要に応じてその他の層を有してなる。この場合、前記保護フィルムは前記感光層上に設けることが好ましい。

前記パターン形成材料は、後述するパターン形成方法に用いられ、該パターン形成方法は、前記パターン形成材料の感光層を基材上へ積層することにより行われる。

[0013] 前記パターン形成材料においては、前記支持体、前記感光層、及び前記保護フィルムの合計厚みは30～200 μm であり、30～150 μm が好ましく、50～100 μm がより好ましい。前記合計厚みが30 μm 未満であると、オートカットラミネート時に皺が入ったり、保護フィルムの巻き取りの際に蛇行が見られるなどのラミネート適性が不良

になったり、また、感光層が薄くなり絶縁膜としての機能を十分に果たせないことがある。一方、合計厚みが $200\mu\text{m}$ を超えると、オートカットラミネート時のパターン形成材料のロールからの引き出し具合に不良が生じたり、薄い銅張積層板にラミネートした場合、ラミネート基板にカールが発生してしまうことがある。

なお、前記支持体、前記感光層、及び前記保護フィルムの厚みを含めた詳細な構成については、後述する。

- [0014] また、前記支持体の厚み G_1 (μm)、前記感光層の厚み G_2 (μm)、前記保護フィルムの厚み G_3 (μm)が、次式、 $G_1 < G_2$ 及び $G_3 < G_2$ の少なくともいずれかを満たすことが好ましく、 $G_1 < G_2$ 及び $G_3 < G_2$ を同時に満たすことが特に好ましい。

前記感光層の厚み G_2 は、前記支持体の厚み G_1 よりも $1\mu\text{m}$ 以上厚いことが好ましく、 $3\mu\text{m}$ 以上厚いことがより好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以上厚いことが特に好ましい。

前記感光層の厚み G_2 は、前記保護フィルムの厚み G_3 よりも $1\mu\text{m}$ 以上厚いことが好ましく、 $3\mu\text{m}$ 以上厚いことがより好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以上厚いことが特に好ましい。

前記 G_1 、 G_2 、及び G_3 が、上記関係を満たすことによって、真中に位置する感光層の厚みを一番厚く形成することにより、しっかりとした芯がパターン形成材料の真中に形成されるので、カールの発生を効果的に防止できる。

- [0015] ここで、前記支持体、前記感光層、及び前記保護フィルムの厚みは、例えば、光学顕微鏡、レーザ顕微鏡、接触式デジタル変位計などにより測定することができる。

- [0016] 本発明のパターン形成材料は、上記厚み条件を満たした上で、前記感光層を露光し現像する際の、該感光層の露光する部分の厚みを該露光及び現像後において変化させない該露光に用いる光の最小エネルギーが $0.1\sim 200\text{mJ}/\text{cm}^2$ である。

前記感光層を露光し現像する場合において、該感光層の露光する部分の厚みを該露光及び現像後においての前後において変化させない光の最小エネルギーとしては、 $0.1\sim 200\text{mJ}/\text{cm}^2$ である限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、 $0.5\sim 100\text{mJ}/\text{cm}^2$ が好ましく、 $1\sim 50\text{mJ}/\text{cm}^2$ がより好ましく、 $1.5\sim 30\text{mJ}/\text{cm}^2$ が特に好ましい。

前記最小エネルギーが、 $0.1\text{mJ}/\text{cm}^2$ 未満であると、処理工程にてカブリが発生することがあり、 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ を超えると、露光に必要な時間が長くなり、処理スピー

ドが遅くなることがある。

- [0017] ここで、前記「感光層の露光する部分の厚みを該露光及び現像後において変化させない前記露光に用いる光の最小エネルギー」とは、いわゆる現像感度を意味し、例えば、感光層を露光したときの該露光に用いた光のエネルギー量(露光量)と、前記露光に続く前記現像処理により生成した前記硬化層の厚みとの関係を示すグラフ(感度曲線)から求めることができる。

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

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

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

- [0018] <支持体>

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な合成樹脂フィルムが好ましく、更に表面の平滑性が良好である合成樹脂フィルムがより好ましい。透明性の観点から、支持体のヘイズ値は5.0%以下が好ましい。

- [0019] −ヘイズ値−

前記支持体のヘイズ値は、405nmの光に対するヘイズ値が5.0%以下であることが必要であり、3.0%以下であることが好ましく、1.0%以下であることがより好ましい。前記ヘイズ値が5.0%を超えると、前記感光層内の光散乱量が増加し、ファインピッチを求める際の解像性が低下することがある。

- [0020] また、前記支持体の405nmの光に対する全光線透過率が86%以上であることが好ましく、87%以上であることがより好ましい。

[0021] 前記ヘイズ値及び全光線透過率の測定方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、以下に説明する方法が挙げられる。

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

なお、前記全光線透過率及び前記ヘイズ値を求める際の測定サンプルの厚みは16 μ mである。

[0022] 前記支持体は、少なくとも片面に不活性微粒子が塗布されていてもよい。前記不活性微粒子は、前記感光層が形成される面と反対の面に塗布されていることが好ましい。

[0023] 前記不活性微粒子としては、例えば、架橋ポリマー粒子、無機粒子(例えば、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、シリカ、カオリン、タルク、二酸化チタン、アルミナ、硫酸バリウム、フッ化カルシウム、フッ化リチウム、ゼオライト、硫化モリブデン等)、有機粒子(例えば、ヘキサメチレンビスベヘンアミド、ヘキサメチレンビスステアリルアミド、N, N'－ジステアリルテレフタルアミド、シリコーン、シュウ酸カルシウム等)、ポリエステル重合時に生成させる析出粒子などが挙げられ、これらの中でもシリカ、炭酸カルシウム、ヘキサメチレンビスベヘンアミドが好ましい。

[0024] 前記析出粒子とは、例えば、エステル交換触媒としてアルカリ金属又はアルカリ土類金属化合物を用いた系を常法により重合させることにより反応系内に析出するものを言い、エステル交換反応又は重縮合反応時にテレフタル酸を添加することにより析出させたものでもよい。前記エステル交換反応又は重縮合反応においては、リン酸、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、酸性リン酸エチル、亜リン酸、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリブチル等のリン化合物の1種以上を

存在させてもよい。

- [0025] 前記不活性微粒子の平均粒子径としては、 $0.01 \sim 2.0 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.02 \sim 1.5 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.03 \sim 1.0 \mu\text{m}$ が更に好ましく、 $0.04 \sim 0.5 \mu\text{m}$ が特に好ましい。

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

- [0026] 前記不活性微粒子の塗布方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、前記支持体となる合成樹脂製フィルム製造後に公知の方法で前記不活性微粒子を含有する塗布液を塗布する方法が挙げられる。また、前記不活性微粒子を含有させた合成樹脂を溶融し、ダイから吐出して前記支持体となる合成樹脂製フィルム上に成形してもよい。更に、特開2000-221688号公報に記載の方法により形成してもよい。

- [0027] 前記支持体における前記不活性微粒子を含有する塗布層の厚みは、 $0.02 \sim 3.0 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.03 \sim 2.0 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.04 \sim 1.0 \mu\text{m}$ が特に好ましい。

- [0028] 前記支持体となる合成樹脂製フィルムは、透明であるものが好ましく、例えば、ポリエステル樹脂製フィルムが好ましく、二軸延伸ポリエステルフィルムであることが特に好ましい。

- [0029] 前記ポリエステル樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリ(メタ)アクリル酸エステル共重合体、ポリ(メタ)アクリル酸アルキルエステル、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート、ポリテトラメチレン-2,6-ナフタレート等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

- [0030] 前記ポリエステル樹脂以外の樹脂としては、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、三酢酸セルロース、二酢酸セルロース、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリ

カーボネート、ポリスチレン、セロファン、ポリ塩化ビニリデン共重合体、ポリアミド、ポリイミド、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、セルロース系樹脂、ナイロン樹脂などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0031] 前記合成樹脂製フィルムは1層からなるものであってもよく、2層以上の層からなるものであってもよい。2層以上の層からなる場合、感光層から最も遠くに位置する層に前記不活性微粒子を含有させることが好ましい。

[0032] また、前記合成樹脂製フィルムは、機械的強度特性及び光学的特性の観点から二軸延伸ポリエステルフィルムであることが好ましい。

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

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

[0033] 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、2～150 μm が好ましく、5～100 μm がより好ましく、8～50 μm が特に好ましい。前記厚みが、2 μm 未満であると、感光層塗布時の塗装ムラがおきやすくなることがあり、150 μm を超えると、支持体のオートピール適性が不良となることがある。

[0034] 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。

[0035] <感光層>

前記感光層は、バインダー、重合性化合物、光重合開始剤及び熱架橋剤を含み、必要に応じて適宜選択した増感剤やその他の成分を含んでもよい。

[0036] —バインダー—

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

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。

[0037] 前記バインダーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開昭51-131706号、特開昭52-94388号、特開昭64-62375号、特開平2-97513号、特開平3-289656号、特開平61-243869号、特開2002-296776号などの各公報に記載の酸性基を有するエポキシアクリレート化合物が挙げられる。具体的には、フェノールノボラック型エポキシアクリレート、あるいは、クレゾールノボラックエポキシアクリレート、ビスフェノールA型エポキシアクリレート等であって、例えばエポキシ樹脂や多官能エポキシ化合物に(メタ)アクリル酸等のカルボキシル基含有モノマーを反応させ、更に無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸等の二塩基酸無水物を付加させたものである。

前記エポキシアクリレート化合物の分子量は、1,000~200,000が好ましく、2,000~100,000がより好ましい。該分子量が1,000未満であると、感光層表面のタック性が強くなることがあり、後述する感光層の硬化後において、膜質が脆くなる、あるいは、表面硬度が劣化することがあり、200,000を超えると、現像性が劣化することがある。

[0038] また、特開平6-295060号公報等に記載の酸性基及び二重結合等の重合可能な基を少なくとも1つ有するアクリル樹脂も用いることができる。具体的には、分子内に少なくとも1つの重合可能な二重結合、例えば、(メタ)アクリレート基又は(メタ)アクリルアミド基等のアクリル基、カルボン酸のビニルエステル、ビニルエーテル、アリルエーテル等の各種重合性二重結合を用いることができる。より具体的には、酸性基とし

てカルボキシル基を含有するアクリル樹脂に、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、桂皮酸等の不飽和脂肪酸のグリシジルエステルや、同一分子中にシクロヘキセンオキシド等のエポキシ基と(メタ)アクリロイル基を有する化合物等のエポキシ基含有の重合性化合物を付加させて得られる化合物などが挙げられる。また、酸性基及び水酸基を含有するアクリル樹脂に、イソシアナートエチル(メタ)アクリレート等のイソシアネート基含有の重合性化合物を付加させて得られる化合物、無水物基を含有するアクリル樹脂に、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート等の水酸基を含有する重合性化合物を付加させて得られる化合物なども挙げられる。これらの市販品としては、例えば、「カネカレジンAXE; 鐘淵化学工業(株)製」、「サイクロマー(CYCLOMER) A-200; ダイセル化学工業(株)製」、「サイクロマー(CYCLOMER) M-200; ダイセル化学工業(株)製」などを用いることができる。

更に、特開昭50-59315号公報記載のヒドロキシアルキルアクリレート又はヒドロキシアルキルメタクリレートとポリカルボン酸無水物及びエピハロヒドリンのいずれかとの反応物などを用いることができる。

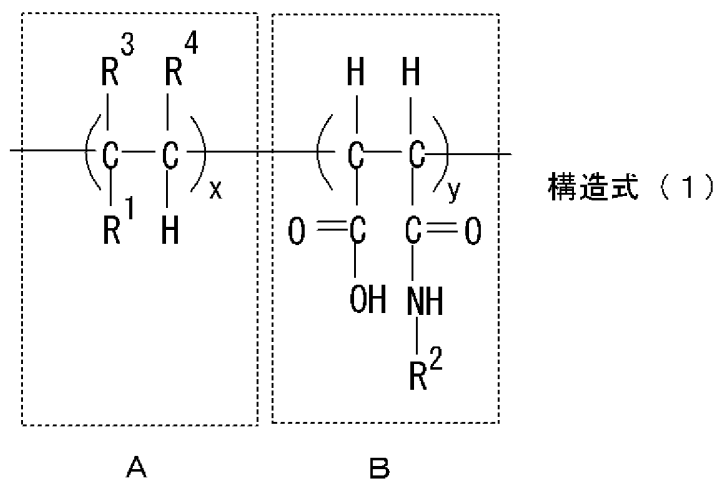
[0039] また、特開平5-70528号公報記載のフルオレン骨格を有するエポキシアクリレートに酸無水物を付加させて得られる化合物、特開平11-288087号公報記載のポリアミド(イミド)樹脂、特開平2-097502号公報や特開平11-282155号公報記載のポリイミド前駆体などを用いることができる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。

[0040] 前記バインダーとしては、無水マレイン酸共重合体の無水物基に対して1級アミン化合物を1種以上反応させて得られる共重合体も利用できる。該共重合体は下記構造式(1)で表される、マレイン酸ハーフアミド構造を有するマレアミド酸ユニットBと、前記マレイン酸ハーフアミド構造を有しないユニットAと、を少なくとも含むマレアミド酸系共重合体であるのが好ましい。

前記ユニットAは1種であってもよいし、2種以上であってもよい。例えば、前記ユニットBが1種であるとする、前記ユニットAが1種である場合には、前記マレアミド酸系共重合体が2元共重合体を意味することになり、前記ユニットAが2種である場合には、前記マレアミド酸系共重合体が3元共重合体を意味することになる。

前記ユニットAとしては、置換基を有していてもよいアリール基と、後述するビニル単量体であって、該ビニル単量体のホモポリマーのガラス転移温度(T_g)が80℃未満であるビニル単量体(c)との組合せが好適に挙げられる。

[0041] [化1]



ただし、前記構造式(1)中、R³及びR⁴は水素原子及び低級アルキル基のいずれかを表す。x及びyは繰り返し単位のリモ分率を表し、例えば、前記ユニットAが1種の場合、xは85～50リモ%であり、yは15～50リモ%である。

[0042] 前記構造式(1)中、R¹としては、例えば、(–COOR¹⁰)、(–CONR¹¹R¹²)、置換基を有していてもよいアリール基、(–OCOR¹³)、(–OR¹⁴)、(–COR¹⁵)などの置換基が挙げられる。ここで、前記R¹⁰～R¹⁵は、水素原子(–H)、置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基及びアラルキル基のいずれかを表す。該アルキル基、アリール基及びアラルキル基は、環状構造又は分岐構造を有していてもよい。

前記R¹⁰～R¹⁵としては、例えば、メチル、エチル、n–プロピル、i–プロピル、n–ブチル、i–ブチル、sec–ブチル、t–ブチル、ペンチル、アリル、n–ヘキシル、シクロヘキシル、2–エチルヘキシル、ドデシル、メキシエチル、フェニル、メチルフェニル、メキシフェニル、ベンジル、フェネチル、ナフチル、クロロフェニルなどが挙げられる。

前記R¹の具体例としては、例えば、フェニル、α–メチルフェニル、2–メチルフェニル、3–メチルフェニル、4–メチルフェニル、2, 4–ジメチルフェニル等のベンゼン誘導体; n–プロピルオキシカルボニル、n–ブチルオキシカルボニル、ペンチルオ

キシカルボニル、ヘキシルオキシカルボニル、n-ブチルオキシカルボニル、n-ヘキシルオキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル、メチルオキシカルボニルなどが挙げられる。

[0043] 前記R²としては、置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基、アラルキル基などが挙げられる。これらは、環状構造又は分岐構造を有していてもよい。前記R²の具体例としては、例えば、ベンジル、フェネチル、3-フェニル-1-プロピル、4-フェニル-1-ブチル、5-フェニル-1-ペンチル、6-フェニル-1-ヘキシル、 α -メチルベンジル、2-メチルベンジル、3-メチルベンジル、4-メチルベンジル、2-(p-トリル)エチル、 β -メチルフェネチル、1-メチル-3-フェニルプロピル、2-クロロベンジル、3-クロロベンジル、4-クロロベンジル、2-フロロベンジル、3-フロロベンジル、4-フロロベンジル、4-ブロモフェネチル、2-(2-クロロフェニル)エチル、2-(3-クロロフェニル)エチル、2-(4-クロロフェニル)エチル、2-(2-フロロフェニル)エチル、2-(3-フロロフェニル)エチル、2-(4-フロロフェニル)エチル、4-フロロ- α 、 α -ジメチルフェネチル、2-メトキシベンジル、3-メトキシベンジル、4-メトキシベンジル、2-エトキシベンジル、2-メトキシフェネチル、3-メトキシフェネチル、4-メトキシフェネチル、メチル、エチル、プロピル、1-プロピル、ブチル、t-ブチル、sec-ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、オクチル、ラウリル、フェニル、1-ナフチル、メトキシメチル、2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、3-メトキシプロピル、2-ブトキシエチル、2-シクロヘキシルオキシエチル、3-エトキシプロピル、3-プロポキシプロピル、3-イソプロポキシプロピルアミンなどが挙げられる。

[0044] 前記バインダーは、特に、(a)無水マレイン酸と、(b)芳香族ビニル単量体と、(c)ビニル単量体であって、該ビニル単量体のホモポリマーのガラス転移温度(T_g)が80℃未満であるビニル単量体と、からなる共重合体の無水物基に対して1級アミン化合物を反応させて得られる共重合体であるのが好ましい。該(a)成分と、該(b)成分と、からなる共重合体では、後述する感光層の高い表面硬度を得ることはできるものの、ラミネート性の確保が困難になることがある。また、該(a)成分と、該(c)成分と、からなる共重合体では、ラミネート性は確保することができるものの、前記表面硬度の確

保が困難になることがある。

[0045] — (b) 芳香族ビニル単量体 —

前記芳香族ビニル単量体としては、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、本発明のパターン形成材料を用いて形成される感光層の表面硬度を高くすることができる点で、ホモポリマーのガラス転移温度 (T_g) が 80°C 以上である化合物が好ましく、 100°C 以上である化合物がより好ましい。

前記芳香族ビニル単量体の具体例としては、例えば、スチレン (ホモポリマーの $T_g = 100^{\circ}\text{C}$)、 α -メチルスチレン (ホモポリマーの $T_g = 168^{\circ}\text{C}$)、2-メチルスチレン (ホモポリマーの $T_g = 136^{\circ}\text{C}$)、3-メチルスチレン (ホモポリマーの $T_g = 97^{\circ}\text{C}$)、4-メチルスチレン (ホモポリマーの $T_g = 93^{\circ}\text{C}$)、2, 4-ジメチルスチレン (ホモポリマーの $T_g = 112^{\circ}\text{C}$) などのスチレン誘導体が好適に挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0046] — (c) ビニル単量体 —

前記ビニル単量体は、該ビニル単量体のホモポリマーのガラス転移温度 (T_g) が 80°C 未満であることが必要であり、 40°C 以下が好ましく、 0°C 以下がより好ましい。

前記ビニル単量体としては、例えば、 n -プロピルアクリレート (ホモポリマーの $T_g = -37^{\circ}\text{C}$)、 n -ブチルアクリレート (ホモポリマーの $T_g = -54^{\circ}\text{C}$)、ペンチルアクリレート、あるいはヘキシルアクリレート (ホモポリマーの $T_g = -57^{\circ}\text{C}$)、 n -ブチルメタクリレート (ホモポリマーの $T_g = -24^{\circ}\text{C}$)、 n -ヘキシルメタクリレート (ホモポリマーの $T_g = -5^{\circ}\text{C}$) などが挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0047] — 1級アミン化合物 —

前記1級アミン化合物としては、例えば、ベンジルアミン、フェネチルアミン、3-フェニル-1-プロピルアミン、4-フェニル-1-ブチルアミン、5-フェニル-1-ペンチルアミン、6-フェニル-1-ヘキシルアミン、 α -メチルベンジルアミン、2-メチルベンジルアミン、3-メチルベンジルアミン、4-メチルベンジルアミン、2-(p -トリル)エチルアミン、 β -メチルフェネチルアミン、1-メチル-3-フェニルプロピルアミン、2-クロロベンジルアミン、3-クロロベンジルアミン、4-クロロベンジルアミン、2

ーフロロベンジルアミン、3-フロロベンジルアミン、4-フロロベンジルアミン、4-ブロモフェネチルアミン、2-(2-クロロフェニル)エチルアミン、2-(3-クロロフェニル)エチルアミン、2-(4-クロロフェニル)エチルアミン、2-(2-フロロフェニル)エチルアミン、2-(3-フロロフェニル)エチルアミン、2-(4-フロロフェニル)エチルアミン、4-フロロ- α , α -ジメチルフェネチルアミン、2-メトキシベンジルアミン、3-メトキシベンジルアミン、4-メトキシベンジルアミン、2-エトキシベンジルアミン、2-メトキシフェネチルアミン、3-メトキシフェネチルアミン、4-メトキシフェネチルアミン、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、1-プロピルアミン、ブチルアミン、*t*-ブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、アニリン、オクチルアニリン、アニシジン、4-クロルアニリン、1-ナフチルアミン、メキシメチルアミン、2-メトキシエチルアミン、2-エトキシエチルアミン、3-メトキシプロピルアミン、2-ブトキシエチルアミン、2-シクロヘキシルオキシエチルアミン、3-エトキシプロピルアミン、3-プロポキシプロピルアミン、3-イソプロポキシプロピルアミンなどが挙げられる。これらの中でも、ベンジルアミン、フェネチルアミンが特に好ましい。

前記1級アミン化合物は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0048] 前記1級アミン化合物の反応量としては、前記無水物基に対して0.1~1.2当量であることが必要であり、0.1~1.0当量が好ましい。該反応量が1.2当量を超えると、前記1級アミン化合物を1種以上反応させた場合に、溶解性が著しく悪化することがある。

[0049] 前記(a)無水マレイン酸の前記バインダーにおける含有量は、15~50mol%が好ましく、20~45mol%がより好ましく、20~40mol%が特に好ましい。該含有量が15mol%未満であると、アルカリ現像性の付与ができず、50mol%を超えると、耐アルカリ性が劣化し、また、前記共重合体の合成が困難になり、正常な永久パターン形成を行うことができないことがある。また、この場合における、前記(b)芳香族ビニル単量体、及び(c)ホモポリマーのガラス転移温度(T_g)が80℃未満であるビニル単量体の前記バインダーにおける含有量は、それぞれ20~60mol%、15~40mol%が好ましい。該含有量が該数値範囲を満たす場合には、表面硬度及びラミネート性の両

立を図ることができる。

[0050] 前記アクリル樹脂、フルオレン骨格を有するエポキシアクリレート、ポリアミド(イミド)、前記無水マレイン酸共重合体の無水物基に1級アミン化合物を反応させた化合物、あるいは、ポリイミド前駆体などのバインダーの分子量は、3,000～500,000が好ましく、5,000～100,000がより好ましい。該分子量が3,000未満であると、感光層表面のタック性が強くなることもあり、後述する感光層の硬化後において、膜質が脆くなる、あるいは、表面硬度が劣化することがあり、500,000を超えると、現像性が劣化することがある。

[0051] 前記バインダーの前記感光層における含有量は、5～80質量%が好ましく、10～70質量%がより好ましい。前記含有量が、5質量%未満であると、感光層の膜強度が弱くなりやすく、該感光層の表面のタック性が悪化することがあり、50質量%を超えると、露光感度が低下することがある。

[0052] 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、分子中に少なくとも1個の付加重合可能な基を有し、沸点が常圧で100℃以上である化合物が好ましく、例えば、(メタ)アクリル基を有するモノマーから選択される少なくとも1種が好適に挙げられる。

[0053] 前記(メタ)アクリル基を有するモノマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、単官能アクリレートや単官能メタクリレート(例えば、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート等)、多官能アルコールに、エチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加反応した後で(メタ)アクリレート化したもの(例えば、ポリエチレングリコールジ(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、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、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(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロ

イルオキシプロピル)エーテル、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)シアヌレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンやグリセリン、ビスフェノール等)、ウレタンアクリレート類(例えば、特公昭48-41708号、特公昭50-6034号、特開昭51-37193号等の各公報に記載されているもの)、ポリエステルアクリレート類(例えば、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号等の各公報に記載されているもの)、多官能アクリレートやメタアクリレート(例えば、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸の反応生成物であるエポキシアクリレート類等)などが挙げられる。これらの中でも、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、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートが特に好ましい。

[0054] 前記重合性化合物の前記感光層における含有量は、5～50質量%が好ましく、10～40質量%がより好ましい。前記含有量が5質量%未満であると、現像性の悪化、露光感度の低下などの問題を生ずることがあり、50質量%を超えると、感光層の粘着性が強くなりすぎることがあり、好ましくない。

[0055] ー光重合開始剤ー

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。

[0056] 前記光重合開始剤としては、例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体(例えば、トリアジン骨格を有するもの、オキサジアゾール骨格を有するもの、オキサジアゾール骨格を有するもの等)、ホスフィンオキサイド、ヘキサアリ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ド化合物、芳

香族オニウム塩、ケトオキシムエーテルなどが挙げられる。

[0057] 前記トリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素化合物としては、例えば、若林ら著、Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2924(1969)記載の化合物、英国特許第1388492号明細書に記載の化合物、特開昭53-133428号公報に記載の化合物、独国特許第3337024号明細書に記載の化合物、F. C. Schaefer等によるJ. Org. Chem. ;29, 1527(1964)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、などが挙げられる。

[0058] 前記若林ら著、Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2924(1969)記載の化合物としては、例えば、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-クロルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-トリル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2, 4-ジクロルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリクロルメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-n-ノニル-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(α , α , β -トリクロルエチル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-1, 3, 5-トリアジンなどが挙げられる。

[0059] 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-スチルル-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メチルスチルル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシスチルル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシスチルル)-4-アミノ-6-トリクロルメチル-1, 3, 5-トリアジンなどが挙げられる。

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

クロロメチル)－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。

[0060] 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－チオフエン－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－チオフエン－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。

[0061] 前記F. C. Schaefer等によるJ. Org. Chem. ;29, 1527(1964)記載の化合物としては、例えば、2－メチル－4, 6－ビス(トリブロモメチル)－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。

[0062] 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。

[0063] 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。

[0064] 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。

[0065] 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。

[0066] 前記オキシム誘導体としては、例えば、3-ベンゾイロキシイミノブタン-2-オン、3-アセトキシイミノブタン-2-オン、3-プロピオニルオキシイミノブタン-2-オン、2-アセトキシイミノペンタン-3-オン、2-アセトキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンゾイロキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、3-(4-ト

ルエンシルホニルオキシ)イミノブタン-2-オン、2-エトキシカルボニルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オンなどが挙げられる。

[0067] また、上記以外の光重合開始剤として、アシルホスフィンオキサイド類が用いられ、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サイド、ビス(2, 6-ジメチルベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチル-ペンチルフェニルホスフィンオキサイド、LucirinTPOなどが挙げられる。

[0068] 更に、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、フェニルトリブロモメチルスルホン、フェニルトリクロロメチルケトン等)、クマリン類(例えば、3-(2-ベンゾフロイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(2-ベンゾフロイル)-7-(1-ピロリジニル)クマリン、3-ベンゾイル-7-ジエチルアミノクマリン、3-(2-メトキシベンゾイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(4-ジメチルアミノベンゾイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3,3'-カルボニルビス(5, 7-ジ-n-プロポキシクマリン)、3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)、3-ベンゾイル-7-メトキシクマリン、3-(2-フロイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(4-ジエチルアミノシナモイル)-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-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、ジベンジルフエニルアミン、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)、メタロセン類(例えば、ビス(η^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、 η^5 -シクロペンタジエニル- η^6 -クメニル-アイアン(1+)-ヘキサフロロホスフェート(1-)等)、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。

[0069] 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romo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'-ビスジシクロヘキシルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジヒドロキシエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-ジメチルアミノベンゾフェノン、4-ジメチルアミノアセトフェノン、ベンジル、アントラキノン、2-*t*-ブチルアントラキノン、2-メチルアントラキノン、フェナントラキノン、キサントン、チオキサントン、2-クロ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。

[0070] 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。

前記光重合開始剤の特に好ましい例としては、後述する露光において、波長が405nmのレーザ光に対応可能である、前記ホスフィンオキサイド類、前記 α -アミノアルキルケトン類、前記トリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素化合物と後述する増感剤としてのアミン化合物とを組合せた複合光開始剤、ヘキサアリアルビイミダゾール化合物、あるいは、チタノセンなどが挙げられる。

[0071] 前記光重合開始剤の前記感光層における含有量としては、0.1～30質量%が好ましく、0.5～20質量%がより好ましく、0.5～15質量%が特に好ましい。

[0072] また、後述する感光層への露光における露光感度や感光波長を調整する目的で、前記光重合開始剤に加えて、増感剤を添加することが可能である。

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

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

[0073] 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(例えば、2-クロロ-10-ブチルアクリドン等)など)、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-ヒリジルカルボニル)クマリン、3-ベンゾイル-5,7-ジプロポキシクマリン等が挙げられ、他に特開平5-19475号、特開平7-271028号、特開2002-363206号、特開2002-363207号、特開2002-363208号、特開2002-363209号等の各公報に記載のクマリン化合物など)、チオキサントン類(例えば、チオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントン、1-クロロ-4-プロピルオキシチオキサントン等)などが挙げられる。

[0074] 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。

[0075] 前記増感剤の前記感光層における含有量は、0.05~30質量%が好ましく、0.1~20質量%がより好ましく、0.2~10質量%が特に好ましい。該含有量が、0.05質量%未満であると、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、保存時に前記感光層から前記増感剤が析出することがある。

[0076] -熱架橋剤-

前記熱架橋剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、感光性組成物を用いて形成される感光層の硬化後の膜強度を改良するために、現像性等に悪影響を与えない範囲で、例えば、エポキシ化合物、オキセタン化合物、ポリイソシアネート化合物、ポリイソシアネート化合物にブロック剤を反応させて得られる化合物、及びメラミン誘導体から選択される少なくとも1種を用いることができる。

[0077] 前記エポキシ化合物としては、例えば、ビキシレノール型もしくはビフェノール型エポキシ樹脂(「YX4000ジャパンエポキシレジン社製」等)又はこれらの混合物、イソシアヌレート骨格等を有する複素環式エポキシ樹脂(「TEPIC;日産化学工業社製」、「アラルダイトPT810;チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製」等)、ビスフェノールA

型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、トリヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、テトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂、グリシジルフタレート樹脂、テトラグリシジルキシレノイルエタン樹脂、ナフタレン基含有エポキシ樹脂(「ESN-190, ESN-360;新日鉄化学社製」、「HP-4032, EXA-4750, EXA-4700;大日本インキ化学工業社製」等)、ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂(「HP-7200, HP-7200H;大日本インキ化学工業社製」等)、グリシジルメタアクリレート共重合系エポキシ樹脂(「CP-50S, CP-50M;日本油脂社製」等)、シクロヘキシルマレイミドとグリシジルメタアクリレートとの共重合エポキシ樹脂などが挙げられるが、これらに限られるものではない。これらのエポキシ樹脂は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0078] 前記オキセタン化合物としては、例えば、ビス[(3-メチルー3-オキセタニルメトキシ)メチル]エーテル、ビス[(3-エチルー3-オキセタニルメトキシ)メチル]エーテル、1, 4-ビス[(3-メチルー3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、1, 4-ビス[(3-エチルー3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、(3-メチルー3-オキセタニル)メチルアクリレート、(3-エチルー3-オキセタニル)メチルアクリレート、(3-メチルー3-オキセタニル)メチルメタアクリレート、(3-エチルー3-オキセタニル)メチルメタアクリレート又はこれらのオリゴマーあるいは共重合体等の多官能オキセタン類の他、オキセタン基と、ノボラック樹脂、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)、カルド型ビスフェノール類、カリックスアレーン類、カリックスレゾルシンアレーン類、シルセスキオキサン等の水酸基を有する樹脂など、とのエーテル化合物が挙げられ、この他、オキセタン環を有する不飽和モノマーとアルキル(メタ)アクリレートとの共重合体なども挙げられる。

[0079] また、前記エポキシ化合物や前記オキセタン化合物の熱硬化を促進するため、例えば、アミン化合物(例えば、ジシアンジアミド、ベンジルジメチルアミン、4-(ジメチルアミノ)-N, N-ジメチルベンジルアミン、4-メトキシ-N, N-ジメチルベンジル

アミン、4-メチル-N, N-ジメチルベンジルアミン等)、4級アンモニウム塩化合物(例えば、トリエチルベンジルアンモニウムクロリド等)、ブロックイソシアネート化合物(例えば、ジメチルアミン等)、イミダゾール誘導体二環式アミジン化合物及びその塩(例えば、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-エチル-4-メチルイミダゾール等)、リン化合物(例えば、トリフェニルホスフィン等)、グアナミン化合物(例えば、メラミン、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン等)、S-トリアジン誘導体(例えば、2, 4-ジアミノ-6-メタクリロイルオキシエチル-S-トリアジン、2-ビニル-2, 4-ジアミノ-S-トリアジン、2-ビニル-4, 6-ジアミノ-S-トリアジン・イソシアヌル酸付加物、2, 4-ジアミノ-6-メタクリロイルオキシエチル-S-トリアジン・イソシアヌル酸付加物等)などを用いることができる。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。なお、前記エポキシ化合物や前記オキセタン化合物の硬化触媒、あるいは、これらとカルボキシル基の反応を促進することができるものであれば、特に制限はなく、上記以外の熱硬化を促進可能な化合物を用いてもよい。

前記エポキシ化合物、前記オキセタン化合物、及びこれらとカルボン酸との熱硬化を促進可能な化合物の前記感光層における含有量は、通常0.01~15質量%である。

- [0080] 前記ポリイソシアネート化合物としては、例えば、特開平5-9407号公報に記載のポリイソシアネート化合物などを用いることができる。該ポリイソシアネート化合物は、少なくとも2つのイソシアネート基を含む脂肪族、環式脂肪族又は芳香族基置換脂肪族化合物から誘導されていてもよい。具体的には、2官能イソシアネート(例えば、1, 3-フェニレンジイソシアネートと1, 4-フェニレンジイソシアネートとの混合物、2, 4-及び2, 6-トルエンジイソシアネート、1, 3-及び1, 4-キシリレンジイソシアネート、ビス(4-イソシアネートフェニル)メタン、ビス(4-イソシアネートシクロヘキシル)メタン、イソフロレンジイソシアネート、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等)、該2官能イソシアネートと、トリメチロールプロパン、

ペンタリスルトール、グリセリン等との多官能アルコール;該多官能アルコールのアルキレンオキサイド付加体と、前記2官能イソシアネートとの付加体;ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアネート及びその誘導体等の環式三量体;などが挙げられる。

[0081] 更に、本発明のパターン形成材料の保存性を向上させることを目的として、前記ポリイソシアネート化合物にブロック剤を反応させて得られる化合物を用いてもよい。

前記イソシアネート基ブロック剤としては、アルコール類(例えば、イソプロパノール、tert-ブタノール等)、ラクタム類(例えば、ε-カプロラクタム等)、フェノール類(例えば、フェノール、クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、p-sec-ブチルフェノール、p-sec-アミルフェノール、p-オクチルフェノール、p-ノニルフェノール等)、複素環式ヒドロキシル化合物(例えば、3-ヒドロキシピリジン、8-ヒドロキシキノリン等)、活性メチレン化合物(例えば、ジアルキルマロネート、メチルエチルケトキシム、アセチルアセトン、アルキルアセトアセテートオキシム、アセトオキシム、シクロヘキサノンオキシム等)などが挙げられる。これらの他、特開平6-295060号公報記載の分子内に少なくとも1つの重合可能な二重結合及び少なくとも1つのブロックイソシアネート基のいずれかを有する化合物などを用いることができる。

[0082] 前記メラミン誘導体としては、例えば、メチロールメラミン、アルキル化メチロールメラミン(メチロール基を、メチル、エチル、ブチルなどでエーテル化した化合物)などが挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、保存安定性が良好で、感光層の表面硬度あるいは硬化膜の膜強度自体の向上に有効である点で、アルキル化メチロールメラミンが好ましく、ヘキサメチル化メチロールメラミンが特に好ましい。

[0083] 前記熱架橋剤の前記感光層における含有量は、1~50質量%が好ましく、3~30質量%がより好ましく、3~20質量%が特に好ましい。該含有量が1質量%未満であると、硬化膜の吸湿性が高くなり、絶縁性の劣化を生じたり、また半田耐熱性や耐無電解メッキ性等などが低下することがあり、50質量%を超えると、現像性の悪化や露光感度の低下が生じることがある。

[0084] -その他の成分-

前記その他の成分としては、例えば、熱重合禁止剤、可塑剤、着色剤（着色顔料あるいは染料）、体質顔料、などが挙げられ、更に基材表面への密着促進剤及びその他の助剤類（例えば、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、表面張力調整剤、連鎖移動剤など）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、膜物性などの性質を調整することができる。

[0085] — 熱重合禁止剤 —

前記熱重合禁止剤は、前記重合性化合物の熱的な重合又は経時的な重合を防止するために添加してもよい。

前記熱重合禁止剤としては、例えば、4-メトキシフェノール、ハイドロキノン、アルキル又はアリール置換ハイドロキノン、*t*-ブチルカテコール、ピロガロール、2-ヒドロキシベンゾフェノン、4-メトキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、塩化第一銅、フェノチアジン、クロラニル、ナフチルアミン、 β -ナフトール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-クレゾール、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、ピリジン、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、ピクリン酸、4-トルイジン、メチレンブルー、銅と有機キレート剤反応物、サリチル酸メチル、及びフェノチアジン、ニトロソ化合物、ニトロソ化合物とAlとのキレート等が挙げられる。

[0086] 前記熱重合禁止剤の含有量としては、前記重合性化合物に対して0.001～5質量%が好ましく、0.005～2質量%がより好ましく、0.01～1質量%が特に好ましい。該含有量が、0.001質量%未満であると、保存時の安定性が低下することがあり、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。

[0087] — 着色顔料 —

前記着色顔料としては、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、フタロシアニングリーン、ビクトリア・ピュアーブルーBO(C. I. 42595)、オーラミン(C. I. 41000)、ファット・ブラックHB(C. I. 26150)、モノライト・エローGT(C. I. ピグメント・エロー12)、パーマネント・エローGR(C. I. ピグメント・エロー17)、パーマネント・エローHR(C. I. ピグメント・エロー83)、パーマネント・カーミンFBB(C. I. ピグメント・レッド146)、ホスターバームレッドESB(C. I. ピグメント・バイオレット19

)、パーマネント・ルビーFBH(C. I. ピグメント・レッド11)ファステル・ピンクBスプラ(C. I. ピグメント・レッド81)モナストラル・ファースト・ブルー(C. I. ピグメント・ブルー15)、モノライト・ファースト・ブラックB(C. I. ピグメント・ブラック1)、カーボン、C. I. ピグメント・レッド97、C. I. ピグメント・レッド122、C. I. ピグメント・レッド149、C. I. ピグメント・レッド168、C. I. ピグメント・レッド177、C. I. ピグメント・レッド180、C. I. ピグメント・レッド192、C. I. ピグメント・レッド215、C. I. ピグメント・グリーン7、C. I. ピグメント・グリーン36、C. I. ピグメント・ブルー15:1、C. I. ピグメント・ブルー15:4、C. I. ピグメント・ブルー15:6、C. I. ピグメント・ブルー22、C. I. ピグメント・ブルー60、C. I. ピグメント・ブルー64などが挙げられる。これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、必要に応じて、公知の染料の中から、適宜選択した染料を使用することができる。

[0088] 前記着色顔料の前記感光層における含有量は、永久パターン形成の際の感光層の露光感度、解像性などを考慮して決めることができ、前記着色顔料の種類により異なるが、一般的には0.05～10質量%が好ましく、0.1～5質量%がより好ましい。

[0089] — 体質顔料 —

前記パターン形成材料には、必要に応じて、永久パターンの表面硬度の向上、あるいは線膨張係数を低く抑えること、あるいは、硬化膜自体の誘電率や誘電正接を低く抑えることを目的として、無機顔料や有機微粒子を添加することができる。

前記無機顔料としては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、カオリン、硫酸バリウム、チタン酸バリウム、酸化ケイ素粉、微粉状酸化ケイ素、気相法シリカ、無定形シリカ、結晶性シリカ、熔融シリカ、球状シリカ、タルク、クレー、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、マイカなどが挙げられる。

前記無機顔料の平均粒径は、10 μm 未満が好ましく、3 μm 以下がより好ましい。該平均粒径が10 μm 以上であると、光錯乱により解像度が劣化することがある。

前記有機微粒子としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、架橋ポリスチレン樹脂などが挙げられる。また、平均粒径1～5 μm 、吸油量100～200 m^2/g 程度のシリカ、架橋樹脂から

なる球状多孔質微粒子などを用いることができる。

[0090] 前記体質顔料の前記感光層における添加量は、5～60質量%が好ましい。該添加量が5質量%未満であると、十分に線膨張係数を低下させることができないことがあり、60質量%を超えると、感光層表面に硬化膜を形成した場合に、該硬化膜の膜質が脆くなり、永久パターンを用いて配線を形成する場合において、配線の保護膜としての機能が損なわれることがある。

[0091] — 密着促進剤 —

各層間の密着性、又は感光層と基材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。

[0092] 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号公報などに記載の密着促進剤が好適に挙げられる。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-モルホリノメチル-5-フェニル-オキサジアゾール-2-チオン、5-アミノ-3-モルホリノメチル-チアジアゾール-2-チオン、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。

[0093] 前記密着促進剤の前記感光層における含有量は、0.001質量%～20質量%が好ましく、0.01～10質量%がより好ましく、0.1質量%～5質量%が特に好ましい。

[0094] <パターン形成材料の製造方法>

前記パターン形成材料の製造方法としては、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、支持体上に、上述した、バインダー、重合性化合物、光重合開始剤等の感光層に含まれる材料(以下、「感光性組成物」と称することがある)を塗布及び乾燥して感光層を形成することが好ましい。

前記塗布及び乾燥の方法としても、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、前記支持体の表面に、前記感光性組成物を、水又は溶剤に、溶

解、乳化、又は分散させて感光性組成物を調製し、該溶液を塗布し、乾燥させる方法が好ましい。

- [0095] 前記感光性組成物溶液の溶剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*n*-ヘキサノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジイソブチルケトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸-*n*-アミル、硫酸メチル、プロピオン酸エチル、フタル酸ジメチル、安息香酸エチル、メキシプロピルアセテート等のエステル類；トルエン、キシレン、ベンゼン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；四塩化炭素、トリクロロエチレン、クロロホルム、1, 1, 1-トリクロロエタン、塩化メチレン、モノクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール等のエーテル類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホオキサイド、スルホランなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また、公知の界面活性剤を添加してもよい。

- [0096] 前記塗布の方法としては、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、スピンコーター、スリットスピンコーター、ロールコーター、ダイコーター、カーテンコーターなどを用いて、塗布する方法が挙げられる。

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

- [0097] 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、3～150 μm が好ましく、10～100 μm がより好ましく、15～80 μm が更に好ましく、20～70 μm が特に好ましい。前記厚みが3 μm 未満であると、絶縁性が不良となることがあり、150 μm を超えると、光硬化が不十分となることがある。

- [0098] <保護フィルム>

前記パターン形成材料は、前記感光層上に保護フィルムを形成する。

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、シリコン紙、

ポリエチレン、ポリプロピレンがラミネートされた紙、ポリオレフィン又はポリテトラフルオルエチレンシート、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、 $2\sim 100\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $5\sim 80\ \mu\text{m}$ がより好ましく、 $8\sim 50\ \mu\text{m}$ が特に好ましい。前記厚みが $2\ \mu\text{m}$ 未満であると、感光層への保護フィルム貼り付け時に皺が起きやすいことがあり、 $100\ \mu\text{m}$ を超えると、オートカットラミネート機での保護フィルムの巻き取り不良が生じることがある。

- [0099] 前記保護フィルムを用いる場合、前記感光層及び前記支持体の接着力Aと、前記感光層及び保護フィルムの接着力Bとが、接着力A>接着力Bの関係であることが好ましい。

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

- [0100] 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、 $0.3\sim 1.4$ が好ましく、 $0.5\sim 1.2$ 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。

- [0101] 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のが好ましい。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、 $10\text{m}\sim 20,000\text{m}$ 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のが好ましい。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)を設置するのが好ましく、また梱包も透湿性の低い素材を用いるのが好ましい。

- [0102] 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、フッ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。

また、前記感光層、前記支持体、前記保護フィルムの他に、クッション層、酸素遮断層(PC層)、剥離層、接着層、光吸収層、表面保護フィルムなどの層を有してもよい。

前記クッション層は、常温ではタック性が無く、真空・加熱条件で積層した場合に溶解し、流動する層である。

前記PC層は、通常ポリビニルアルコールを主成分として形成された0.5～5μm程度の被膜である。

- [0103] <積層体の形成>

本発明のパターン形成材料を用いてパターン形成を行う際には、該パターン形成材料の感光層を基材上へ積層して積層体を形成する。

- [0104] 前記基材としては、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、板状の基材(基板)が好ましく、具体的には、公知のプリント配線板形成用基板(例えば、銅張積層板)、ガラス板(例えば、ソーダガラス板等)、合成樹脂性のフィルム、紙、金属板などが挙げられる。

- [0105] 前記積層体における層構成としては、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、前記基材と前記感光層と前記支持体とをこの順有する層構

成が好ましい。なお、前記パターン形成材料が前述する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、前記基材に感光層が重なるようにして積層するの
が好ましい。

- [0106] 該積層体の形成方法としては、特に制限はなく、適宜選択することができるが、前
記基材上に前記パターン形成材料を加熱及び加圧の少なくともいずれかを行いなが
ら積層することが好ましい。

前記加熱温度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる
が、例えば、70～130℃が好ましく、80～110℃がより好ましい。

前記加圧の圧力としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ
るが、例えば、0.01～1.0MPaが好ましく、0.05～1.0MPaがより好ましい。

- [0107] 前記加熱及び加圧の少なくともいずれかを行う装置としては、特に制限はなく、目
的に応じて適宜選択することができ、例えば、ヒートプレス、ヒートロールラミネーター（
例えば、大成ラミネータ社製、VP-II）、真空ラミネーター（例えば、名機製作所製、
MVLP500）などが好適に挙げられる。

- [0108] 本発明のパターン形成材料は、前記感光層の感度低下を抑制できるため、より小さ
いエネルギー量の光で露光することができ、露光スピードが上がるため処理スピード
が上がる点で有利である。

- [0109] <用途>

本発明のパターン形成材料は、得られるレジスト面形状が良好で、かつ、より高精
細なパターンを形成可能であるため、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
などの永久パターン形成用として広く用いることができ、本発明の永久パターン形成
方法に好適に用いることができる。

- [0110] (パターン形成装置及び永久パターン形成方法)

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

- [0111] 本発明の永久パターン形成方法は、露光工程を少なくとも含み、更に、現像工程、
硬化処理工程を含むことが好ましい。なお、本発明の前記パターン形成装置は、本

発明の前記永久パターン形成方法の説明を通じて明らかにする。

[0112] <露光工程>

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

[0113] 前記露光の対象としては、前記パターン形成材料における感光層である限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、上述のように、基材上にパターン形成材料を加熱及び加圧の少なくともいずれかを行いながら積層して形成した積層体に対して行われることが好ましい。

[0114] 前記露光としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、デジタル露光、アナログ露光等が挙げられるが、これらの中でもデジタル露光が好ましい。

[0115] 前記デジタル露光としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、形成するパターン形成情報に基づいて制御信号を生成し、該制御信号に応じて変調させた光を用いて行うことが好ましい。

[0116] 前記デジタル露光の手段としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、光を照射する光照射手段、形成するパターン情報に基づいて該光照射手段から照射される光を変調させる光変調手段などが挙げられる。

[0117] ー光変調手段ー

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

前記 n 個の描素部を有する光変調手段としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、空間光変調素子が好ましい。

[0118] 前記空間光変調素子としては、例えば、デジタル・マイクロミラー・デバイス(DMD)、MEMS(Micro Electro Mechanical Systems)タイプの空間光変調素子(SLM; Special Light Modulator)、電気光学効果により透過光を変調する光学素子(PLZT素子)、液晶光シャッタ(FLC)などが挙げられ、これらの中でもDMDが好適に挙げられる。

[0119] また、前記光変調手段は、形成するパターン情報に基づいて制御信号を生成する

パターン信号生成手段を有することが好ましい。この場合、前記光変調手段は、前記パターン信号生成手段が生成した制御信号に応じて光を変調させる。

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

[0120] 以下、前記光変調手段の一例について図面を参照しながら説明する。

DMD50は図1に示すように、SRAMセル(メモリセル)60上に、各々描素(ピクセル)を構成する多数(例えば、1024個×768個)の微小ミラー(マイクロミラー)62が格子状に配列されてなるミラーデバイスである。各ピクセルにおいて、最上部には支柱に支えられたマイクロミラー62が設けられており、マイクロミラー62の表面にはアルミニウム等の反射率の高い材料が蒸着されている。なお、マイクロミラー62の反射率は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、ヒンジ及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。

[0121] DMD50のSRAMセル60にデジタル信号が書き込まれると、支柱に支えられたマイクロミラー62が、対角線を中心としてDMD50が配置された基板側に対して $\pm\alpha$ 度(例えば ± 12 度)の範囲で傾けられる。図2A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2B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、DMD50の各ピクセルにおけるマイクロミラー62の傾きを、図1に示すように制御することによって、DMD50に入射したレーザ光Bはそれぞれのマイクロミラー62の傾き方向へ反射される。

[0122] なお、図1には、DMD50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、DMD50に接続された前記コントローラ302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。

[0123] また、DMD50は、その短辺が副走査方向と所定角度 θ (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3AはDMD50を傾斜させ

ない場合の各マイクロミラーによる反射光像(露光ビーム)53の走査軌跡を示し、図3BはDMD50を傾斜させた場合の露光ビーム53の走査軌跡を示している。

- [0124] DMD50には、長手方向にマイクロミラーが多数個(例えば、1024個)配列されたマイクロミラー列が、短手方向に多数組(例えば、756組)配列されているが、図3Bに示すように、DMD50を傾斜させることにより、各マイクロミラーによる露光ビーム53の走査軌跡(走査線)のピッチ P_1 が、DMD50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、DMD50の傾斜角は微小であるので、DMD50を傾斜させた場合の走査幅 W_2 と、DMD50を傾斜させない場合の走査幅 W_1 とは略同一である。

- [0125] 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。

- [0126] 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DMD50にレーザ光Bが照射されると、DMD50のマイクロミラーがオン状態のときに反射されたレーザ光は、レンズ系54、58によりパターン形成材料150上に結像される。このようにして、ファイバアレイ光源66から出射されたレーザ光が描素毎にオンオフされて、パターン形成材料150がDMD50の使用描素数と略同数の描素単位(露光エリア168)で露光される。また、パターン形成材料150がステージ152と共に一定速度で移動されることにより、パターン形成材料150がスキャナ162によりステージ移動方向と反対の方向に副走査され、露光ヘッド166毎に帯状の露光済み領域170が形成される。

- [0127] なお本例では、図4A及び図4Bに示すように、DMD50には、主走査方向にマイクロミラーが1024個配列されたマイクロミラー列が副走査方向に768組配列されているが、本例では、コントローラ302により一部のマイクロミラー列(例えば、1024個×2

56列)だけが駆動するように制御がなされる。

- [0128] この場合、図4Aに示すようにDMD50の中央部に配置されたマイクロミラー列を使用してもよく、図4Bに示すように、DMD50の端部に配置されたマイクロミラー列を使用してもよい。また、一部のマイクロミラーに欠陥が発生した場合は、欠陥が発生していないマイクロミラー列を使用するなど、状況に応じて使用するマイクロミラー列を適宜変更してもよい。
- [0129] DMD50のデータ処理速度には限界があり、使用する描素数に比例して1ライン当りの変調速度が決定されるので、一部のマイクロミラー列だけを使用することで1ライン当りの変調速度が速くなる。一方、連続的に露光ヘッドを露光面に対して相対移動させる露光方式の場合には、副走査方向の描素を全部使用する必要はない。
- [0130] 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。
- [0131] 例えば、768組のマイクロミラー列の内、384組だけを使用する場合には、768組全部を使用する場合と比較すると1ライン当り2倍速く変調することができる。また、768組のマイクロミラー列の内、256組だけを使用する場合には、768組全部を使用する場合と比較すると1ライン当り3倍速く変調することができる。
- [0132] 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。
- [0133] 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。

- [0134] 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。
- [0135] 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6A及び図6B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。
- [0136] 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。
- [0137] 次に、前記光変調手段を含むパターン形成装置の一例について図面を参照しながら説明する。
- 前記光変調手段を含むパターン形成装置は、図7に示すように、シート状のパターン形成材料150を表面に吸着して保持する平板状のステージ152を備えている。
- 4本の脚部154に支持された厚い板状の設置台156の上面には、ステージ移動方向に沿って延びた2本のガイド158が設置されている。ステージ152は、その長手方向がステージ移動方向を向くように配置されると共に、ガイド158によって往復移動可能に支持されている。なお、前記パターン形成装置には、ステージ152をガイド158に沿って駆動するための図示しない駆動装置を有している。
- [0138] 設置台156の中央部には、ステージ152の移動経路を跨ぐようにコ字状のゲート160が設けられている。コ字状のゲート160の端部の各々は、設置台156の両側面に固定されている。このゲート160を挟んで一方の側にはスキャナ162が設けられ、他方の側にはパターン形成材料150の先端及び後端を検知する複数(例えば、2個)の検知センサ164が設けられている。スキャナ162及び検知センサ164は、ゲート160に各々取り付けられて、ステージ152の移動経路の上方に固定配置されている。な

お、スキャナ162及び検知センサ164は、これらを制御する図示しないコントローラに接続されている。

[0139] スキャナ162は、図8及び図9B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_{mn}と表記する。

[0140] 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_{mn}と表記する。

[0141] また、図9A及び図9B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168₁₁と露光エリア168₁₂との間の露光できない部分は、2行目の露光エリア168₂₁と3行目の露光エリア168₃₁とにより露光することができる。

[0142] 露光ヘッド166₁₁～166_{mn}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後述のコントローラ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。

[0143] 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レイ光源66、ファイバレイ光源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。

[0144] レンズ系67は、図11に詳しく示すように、ファイバレイ光源66から出射した照明光としてのレーザ光Bを集光する集光レンズ71、集光レンズ71を通過した光の光路に挿入されたロッド状オプティカルインテグレータ(以下、ロッドインテグレータという)72、及びロッドインテグレータ72の前方つまりミラー69側に配置された結像レンズ74から構成されている。集光レンズ71、ロッドインテグレータ72及び結像レンズ74は、ファイバレイ光源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DMD50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。

[0145] 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DMD50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。

[0146] また、DMD50の光反射側には、DMD50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。

[0147] マイクロレンズアレイ55は、DMD50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DMD50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41 μ m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、 $41\ \mu\text{m}$ である。

[0148] 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、 $10\ \mu\text{m}$ である。

[0149] 前記第1結像光学系は、DMD50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、DMD50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。

[0150] 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。

[0151] 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。

[0152] ー光照射手段ー

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るが、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。

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。

- [0153] 前記光照射手段から照射される光の波長は、露光される前記感光層が感光し、硬化する波長であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記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。

また、前記レーザ光の波長としては、例えば、200～1500nmが挙げられ、300～800nmが好ましく、330～500nmがより好ましく、340～415nmが更に好ましく、400～410nmが特に好ましい。具体的には、GaN系半導体レーザから出射された波長405nmのレーザ光が最も好ましい。

- [0154] 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。

- [0155] 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。

- [0156] ファイバアレイ光源66は図27A(A)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27A(B)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。

- [0157] 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。
- [0158] 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。
- [0159] 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。
- [0160] 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。
- [0161] 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 μm 、コア径=50 μm 、NA=0.2、入射端面コートの透過率=99.5%以上であり、光ファイバ31は、クラッド径=60 μm 、コア径=50 μm 、NA=0.2である。

[0162] 一般に、赤外領域のレーザ光では、光ファイバのクラッド径を小さくすると伝搬損失が増加する。このため、レーザ光の波長帯域に応じて好適なクラッド径が決定されている。しかしながら、波長が短いほど伝搬損失は少なくなり、GaN系半導体レーザから出射された波長405nmのレーザ光では、クラッドの厚み $\{(\text{クラッド径}-\text{コア径})/2\}$ 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1.5 μm の波長帯域の赤外光を伝搬させる場合の約1/4にしても、伝搬損失は殆ど増加しない。従って、クラッド径を60 μm と小さくすることができる。

[0163] 但し、光ファイバ31のクラッド径は60 μm には限定されない。従来のファイバアレイ光源に使用されている光ファイバのクラッド径は125 μm であるが、クラッド径が小さくなるほど焦点深度がより深くなるので、マルチモード光ファイバのクラッド径は80 μm 以下が好ましく、60 μm 以下がより好ましく、40 μm 以下が更に好ましい。一方、コア径は少なくとも3~4 μm 必要であることから、光ファイバ31のクラッド径は10 μm 以上が好ましい。

[0164] レーザモジュール64は、図29に示す合波レーザ光源(ファイバアレイ光源)によって構成されている。この合波レーザ光源は、ヒートブロック10上に配列固定された複数(例えば、7個)のチップ状の横マルチモード又はシングルモードのGaN系半導体レーザLD1, LD2, LD3, LD4, LD5, LD6, 及びLD7と、GaN系半導体レーザLD1~LD7の各々に対応して設けられたコリメータレンズ11, 12, 13, 14, 15, 16, 及び17と、1つの集光レンズ20と、1本のマルチモード光ファイバ30と、から構成されている。なお、半導体レーザの個数は7個には限定されない。例えば、クラッド径=60 μm 、コア径=50 μm 、NA=0.2のマルチモード光ファイバには、20個もの半導体レーザ光を入射することが可能であり、露光ヘッドの必要光量を実現して、且つ光ファイバ本数をより減らすことができる。

[0165] 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。

[0166] 前記合波レーザ光源は、図30及び図31に示すように、他の光学要素と共に、上方が開いた箱状のパッケージ40内に収納されている。パッケージ40は、その開口を閉じるように作製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。

[0167] 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。

[0168] 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。

[0169] なお、図31においては、図の煩雑化を避けるために、複数のGaN系半導体レーザのうちGaN系半導体レーザLD7にのみ番号を付し、複数のコリメータレンズのうちコリメータレンズ17にのみ番号を付している。

[0170] 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。

- [0171] 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、活性層と平行方向、直角な方向の拡がり角が各々例えば 10° 、 30° の状態で作成されるレーザ光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、活性層と平行方向に発光点が1列に並ぶように配設されている。
- [0172] したがって、各発光点から発せられたレーザ光B1～B7は、上述のように細長形状の各コリメータレンズ11～17に対して、拡がり角度が大きい方向が長さ方向と一致し、拡がり角度が小さい方向が幅方向（長さ方向と直交する方向）と一致する状態で入射することになる。つまり、各コリメータレンズ11～17の幅が 1.1mm 、長さが 4.6mm であり、それらに入射するレーザ光B1～B7の水平方向、垂直方向のビーム径は各々 0.9mm 、 2.6mm である。また、コリメータレンズ11～17の各々は、焦点距離 $f_1 = 3\text{mm}$ 、 $\text{NA} = 0.6$ 、レンズ配置ピッチ $= 1.25\text{mm}$ である。
- [0173] 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。
- [0174] 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。
- [0175] 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(TFT)の露光工程に好適である。
- [0176] 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。

[0177] また、複数の発光点を備えた光照射手段としては、例えば、図33に示すように、ヒートブロック100上に、複数(例えば、7個)のチップ状の半導体レーザLD1～LD7を配列したレーザアレイを用いることができる。また、図34A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。

[0178] 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34B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。

[0179] 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。

[0180] 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。

[0181] 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。

[0182] 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。

[0183] 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。

[0184] 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本に合波されて出射する。

[0185] 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36A及び図36B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。

[0186] 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。

[0187] 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。

[0188] 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。

[0189] 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。

[0190] 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。

[0191] 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。

[0192] 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。

[0193] ここで、本発明の前記パターン形成方法について更に説明する。

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

[0194] 本例では、コリメータレンズ11～17及び集光レンズ20によって集光光学系が構成され、その集光光学系とマルチモード光ファイバ30とによって合波光学系が構成されている。即ち、集光レンズ20によって上述のように集光されたレーザ光B1～B7が、このマルチモード光ファイバ30のコア30aに入射して光ファイバ内を伝搬し、1本のレーザ光Bに合波されてマルチモード光ファイバ30の出射端部に結合された光ファイバ31から出射する。

[0195] 各レーザモジュールにおいて、レーザ光B1～B7のマルチモード光ファイバ30への結合効率が0.85で、GaN系半導体レーザLD1～LD7の各出力が30mWの場合には、アレイ状に配列された光ファイバ31の各々について、出力 $180\text{mW}(=30\text{mW}\times 0.85\times 7)$ 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 $1\text{W}(=180\text{mW}\times 6)$ である。

[0196] 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。

[0197] 例えば、半導体レーザと光ファイバを1対1で結合させた従来のファイバ光源では、通常、半導体レーザとしては出力30mW(ミリワット)程度のレーザが使用され、光ファ

イバとしてはコア径 $50\mu\text{m}$ 、クラッド径 $125\mu\text{m}$ 、NA(開口数)0.2のマルチモード光ファイバが使用されているので、約1W(ワット)の出力を得ようとするれば、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 0.62mm^2 ($0.675\text{mm}\times 0.925\text{mm}$)であるから、レーザ出射部68での輝度は $1.6\times 10^6(\text{W}/\text{m}^2)$ 、光ファイバ1本当りの輝度は $3.2\times 10^6(\text{W}/\text{m}^2)$ である。

[0198] これに対し、前記光照射手段が合波レーザを照射可能な手段である場合には、マルチモード光ファイバ6本で約1Wの出力を得ることができ、レーザ出射部68での発光領域の面積は 0.0081mm^2 ($0.325\text{mm}\times 0.025\text{mm}$)であるから、レーザ出射部68での輝度は $123\times 10^6(\text{W}/\text{m}^2)$ 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本当りの輝度は $90\times 10^6(\text{W}/\text{m}^2)$ 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。

[0199] ここで、図37A及び図37B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 0.675mm であり、露光ヘッドのファイバアレイ光源の発光領域の副走査方向の径は 0.025mm である。図37Aに示すように、従来の露光ヘッドでは、光照射手段(バンドル状ファイバ光源)1の発光領域が大きいので、DMD3へ入射する光束の角度が大きくなり、結果として走査面5へ入射する光束の角度が大きくなる。このため、集光方向(ピント方向のずれ)に対してビーム径が太りやすい。

[0200] 一方、図37Bに示すように、本発明のパターン形成装置における露光ヘッドでは、ファイバアレイ光源66の発光領域の副走査方向の径が小さいので、レンズ系67を通過してDMD50へ入射する光束の角度が小さくなり、結果として走査面56へ入射する光束の角度が小さくなる。即ち、焦点深度が深くなる。この例では、発光領域の副走査方向の径は従来の約30倍になっており、略回折限界に相当する焦点深度を得ることができる。従って、微小スポットの露光に好適である。この焦点深度への効果は、露光ヘッドの必要光量が大いほど顕著であり、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37A及び図37Bは、光学的な関係を説明するために展開

図とした。

- [0201] 露光パターンに応じたパターン情報が、DMD50に接続された図示しないコントローラに入力され、コントローラ内のフレームメモリに一旦記憶される。このパターン情報は、画像を構成する各描素の濃度を2値(ドットの記録の有無)で表したデータである。
- [0202] パターン形成材料150を表面に吸着したステージ152は、図示しない駆動装置により、ガイド158に沿ってゲート160の上流側から下流側に一定速度で移動される。ステージ152がゲート160下を通過する際に、ゲート160に取り付けられた検知センサ164によりパターン形成材料150の先端が検出されると、フレームメモリに記憶されたパターン情報が複数ライン分ずつ順次読み出され、データ処理部で読み出されたパターン情報に基づいて各露光ヘッド166毎に制御信号が生成される。そして、ミラー駆動制御部により、生成された制御信号に基づいて露光ヘッド166毎にDMD50のマイクロミラーの各々がオンオフ制御される。
- [0203] ファイバアレイ光源66からDMD50にレーザ光が照射されると、DMD50のマイクロミラーがオン状態のときに反射されたレーザ光は、レンズ系54、58によりパターン形成材料150の被露光面56上に結像される。このようにして、ファイバアレイ光源66から出射されたレーザ光が描素毎にオンオフされて、パターン形成材料150がDMD50の使用描素数と略同数の描素単位(露光エリア168)で露光される。また、パターン形成材料150がステージ152と共に一定速度で移動されることにより、パターン形成材料150がスキャナ162によりステージ移動方向と反対の方向に副走査され、露光ヘッド166毎に帯状の露光済み領域170が形成される。
- [0204] —マイクロレンズアレイ—
前記露光は、前記変調させた光を、マイクロレンズアレイを通して行うことが好ましく、更にアパーチャアレイ、結像光学系等などを通して行ってもよい。
- [0205] 前記マイクロレンズアレイとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、前記描素部における出射面の歪みによる収差を補正可能な非球面を有するマイクロレンズを配列したものが好適に挙げられる。
- [0206] 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。

[0207] 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。

[0208] 図13A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おり、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15A及び図15B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。

[0209] 図14、図15A及び図15B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。

[0210] 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。

[0211] 図16A及び図16B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おり、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、図16A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。

[0212] また、図17A及び図17B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、図17Aには、マイクロレンズ55aの等高線を併せて示してある。各マイクロレンズ55aの光出射側の端面は、マイクロミラー62の反射面の歪みによる収差を補正する非球面形状とされている。より具体的には、マイクロレンズ55aはトーリックレンズとされており、上記x方向に光学的に対応する方向の曲率半径 $R_x = -0.125\text{mm}$ 、上記y方向に対応する方向の曲率半径 $R_y = -0.1\text{mm}$ である。

[0213] したがって、上記x方向及びy方向に平行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18A及び図18Bに示す通りとなる。つまり、x方向に平行断面内とy方向に平行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。

[0214] 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、図19B、図19C、及び図19D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～図20D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。

[0215] 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]

$$Z = \frac{C_x^2 X^2 + C_y^2 Y^2}{1 + S Q R T (1 - C_x^2 X^2 - C_y^2 Y^2)}$$

[0216] 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。

[0217] 図19A～図19Dと図20A～図20D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方向に平行断面内の焦点距離がx方向に平行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19A～図19D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、即ち焦点深度がより大であることが分かる。

[0218] 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方向に平行断面内の焦点距離がy方向に平行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。

[0219] 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。即ち、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。

[0220] 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。

[0221] 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、ビーム形状を更に高精細にすることができる。

[0222] 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、他方をシリンドリ

カル面としたマイクロレンズからマイクロレンズアレイを構成して、上記実施形態と同様の効果を得ることもできる。

- [0223] 更に、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。
- [0224] そのようなマイクロレンズ155aの一例を図22A及び図22Bに示す。図22A及び図22B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。
- [0225] また、図23A及び図23B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方向に平行断面内とy方向に平行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。
- [0226] なお、先に図17A、図17B及び図18A、図18B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。
- [0227] また、上記の実施形態では、DMD50を構成するマイクロミラー62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。

[0228] 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144からレーザ光が照射されると、DMD50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454、458により数倍(例えば、2倍)に拡大される。拡大されたレーザ光は、マイクロレンズアレイ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。

[0229] 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が配置されていないければ、図13B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。

[0230] 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13C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。

[0231] 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。

[0232] 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。

[0233] ーその他の光学系ー

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。

[0234] まず、図24A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24A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。

[0235] 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 h_0 、 h_1 が、同一であるものとする($h_0 = h_1$)。前記光量分布補正光学系は、入射側において同一の光束幅 h_0 、 h_1 であった光に対し、中心部の入射光束については、その光束幅 h_0 を拡大し、逆に、周辺部の入射光束に対してはその光束幅 h_1 を縮小するような作用を施す。即ち、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($(h_{11}/h_{10}) < 1$)。

[0236] 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。

- [0237] 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24B及び図24C)においても同様である。
- [0238] 図24Bは、入射側の全体の光束幅 $H0$ を、幅 $H2$ に“縮小”して出射する場合($H0 > H2$)を示している。このような場合においても、前記光量分布補正光学系は、入射側において同一の光束幅 $h0$ 、 $h1$ であった光を、出射側において、中央部の光束幅 $h10$ が周辺部に比べて大きくなり、逆に、周辺部の光束幅 $h11$ が中心部に比べて小さくなるようにする。光束の縮小率で考えると、中心部の入射光束に対する縮小率を周辺部に比べて小さくし、周辺部の入射光束に対する縮小率を中心部に比べて大きくするような作用を施している。この場合にも、中心部の光束幅に対する周辺部の光束幅の比「 $H11/H10$ 」が、入射側における比($h1/h0=1$)に比べて小さくなる($h11/h10 < 1$)。
- [0239] 図24Cは、入射側の全体の光束幅 $H0$ を、幅 $H3$ に“拡大”して出射する場合($H0 < H3$)を示している。このような場合においても、前記光量分布補正光学系は、入射側において同一の光束幅 $h0$ 、 $h1$ であった光を、出射側において、中央部の光束幅 $h10$ が周辺部に比べて大きくなり、逆に、周辺部の光束幅 $h11$ が中心部に比べて小さくなるようにする。光束の拡大率で考えると、中心部の入射光束に対する拡大率を周辺部に比べて大きくし、周辺部の入射光束に対する拡大率を中心部に比べて小さくするような作用を施している。この場合にも、中心部の光束幅に対する周辺部の光束幅の比「 $h11/h10$ 」が、入射側における比($h1/h0=1$)に比べて小さくなる($h11/h10 < 1$)。
- [0240] このように、前記光量分布補正光学系は、各出射位置における光束幅を変化させ、光軸 $Z1$ に近い中心部の光束幅に対する周辺部の光束幅の比を入射側に比べて出射側の方が小さくなるようにしたので、入射側において同一の光束幅であった光が、出射側においては、中央部の光束幅が周辺部に比べて大きくなり、周辺部の光束幅は中心部に比べて小さくなる。これにより、中央部の光束を周辺部へと生かすことができ、光学系全体としての光の利用効率を落とさずに、光量分布の略均一化された光束断面を形成することができる。

[0241] 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。

[0242] [表1]

基本レンズデータ			
S i (面番号)	r i (曲率半径)	d i (面間隔)	N i (屈折率)
0 1	非球面	5.000	1.52811
0 2	∞	50.000	
0 3	∞	7.000	1.52811
0 4	非球面		

[0243] 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。

[0244] 表1において、面番号Siはi番目(i=1~4)の面の番号を示し、曲率半径riはi番目の面の曲率半径を示し、面間隔diはi番目の面とi+1番目の面との光軸上の面間隔を示す。面間隔di値の単位はミリメートル(mm)である。屈折率Niはi番目の面を備えた光学要素の波長405nmに対する屈折率の値を示す。

下記表2に、第1面及び第4面の非球面データを示す。

[0245] [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

[0246] 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。

[0247] [数2]

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

[0248] 上記式(A)において各係数を以下の通り定義する。

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

ρ : 光軸からの距離(mm)

K: 円錐係数

C: 近軸曲率($1/r$, r: 近軸曲率半径)

a_i : 第*i*次($i=3\sim 10$)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^{-2} 」であることを示す。

[0249] 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。

[0250] <現像工程>

前記現像工程は、前記露光工程により前記感光層を露光し、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、永久パターンを形成する工程である。

[0251] 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。

[0252] 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、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物若しくは炭酸塩、炭酸水素塩、アンモニア水、4級アンモニウム塩の水溶液などが好適に挙げられる。これらの中でも、炭酸ナトリウム水溶液が特に好ましい。

[0253] 前記現像液は、界面活性剤、消泡剤、有機塩基(例えば、ベンジルアミン、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ヒドロキサイド、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。

[0254] <硬化処理工程>

前記硬化処理工程は、前記現像工程が行われた後、形成された永久パターンにおける感光層に対して硬化処理を行う工程である。

[0255] 前記硬化処理としては、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、全面露光処理、全面加熱処理などが好適に挙げられる。

[0256] 前記全面露光処理の方法としては、例えば、前記現像工程の後に、前記永久パターンが形成された前記積層体上の全面を露光する方法が挙げられる。該全面露光により、前記感光層を形成するパターン形成材料中の樹脂の硬化が促進され、前記永久パターンの表面が硬化される。

前記全面露光を行う装置としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、超高圧水銀灯などのUV露光機が好適に挙げられる。

[0257] 前記全面加熱処理の方法としては、前記現像工程の後に、前記永久パターンが形成された前記積層体上の全面を加熱する方法が挙げられる。該全面加熱により、前記永久パターンの表面の膜強度が高められる。

前記全面加熱における加熱温度としては、120～250℃が好ましく、120～200℃がより好ましい。該加熱温度が120℃未満であると、加熱処理による膜強度の向上が得られないことがあり、250℃を超えると、前記パターン形成材料中の樹脂の分解が生じ、膜質が弱く脆くなることがある。

前記全面加熱における加熱時間としては、10～120分が好ましく、15～60分がより好ましい。

前記全面加熱を行う装置としては、特に制限はなく、公知の装置の中から、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ドライオープン、ホットプレート、IRヒーターなどが挙げられる。

[0258] なお、前記基材が多層配線基板などのプリント配線板である場合には、該プリント配線板上に本発明の永久パターンを形成し、更に、以下のように半田付けを行うことができる。

即ち、前記現像工程により、前記永久パターンである硬化層が形成され、前記プリント配線板の表面に金属層が露出される。該プリント配線板の表面に露出した金属層の部位に対して金メッキを行った後、半田付けを行う。そして、半田付けを行った部位に、半導体や部品などを実装する。このとき、前記硬化層による永久パターンが、保護膜あるいは絶縁膜(層間絶縁膜)としての機能を発揮し、外部からの衝撃や隣

同士の電極の導通が防止される。

- [0259] 本発明の永久パターン形成方法においては、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を形成するのが好ましい。前記永久パターン形成方法により形成される永久パターンが、前記保護膜、前記層間絶縁膜、及びソルダーレジストパターンであると、配線を外部からの衝撃や曲げから保護することができ、特に、前記層間絶縁膜である場合には、例えば、多層配線基板やビルドアップ配線基板などへの半導体や部品の高密度実装に有用である。
- [0260] 本発明の永久パターン形成方法は、感光層上に結像させる像の歪みを抑制することにより、永久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、特に高精細な永久パターンの形成に好適に使用することができる。
- [0261] 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、ソルダーレジストのような永久パターンの形成を目的として、高透明な物質を支持体として使用し、支持体、感光層、及び保護フィルムの合計厚みを規定することにより、高感度であり、得られるレジスト面形状が良好であり、カールの発生を防止でき、かつ、より高精細なパターンを形成可能なパターン形成材料、並びに該パターン形成材料を備えたパターン形成装置及び前記パターン形成材料を用いた永久パターン形成方法を提供することができる。
- [0262] 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。
- [0263] (実施例1)
- ー感光性組成物の組成ー
- 下記組成に基づいて、感光性組成物(溶液)を調製した。
- ・硫酸バリウム(堺化学工業社製、B30)分散液・・・50.00質量部
 - ・PCR-1157H(日本化薬社製、エポキシアクリレートバインダー、61.2質量%、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液)・・・81.70質量部
 - ・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート・・・13.16質量部
 - ・トリメチロールプロパンEO付加トリアクリレート(大阪有機化学工業社製、V#360

)・・・5質量部

- ・IRGACURE819(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)・・・7質量部
- ・エポキシ樹脂(YX4000、ジャパンエポキシレジン社製)・・・20.00質量部
- ・エポキシ樹脂(RE306、日本化薬社製)・・・5.00質量部
- ・ジシアンジアミド・・・0.13質量部
- ・ハイドロキノンモノメチルエーテル・・・0.024質量部
- ・フタロシアニングリーン・・・0.42質量部
- ・メチルエチルケトン・・・60.00質量部

なお、上記硫酸バリウム分散液は、硫酸バリウム(堺化学社製、B30)30質量部と、上記PCR-1157Hのジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート61.2質量%溶液34.29質量部と、メチルエチルケトン35.71質量部と、を予め混合した後、モーターミルM-200(アイガー社製)で、直径1.0mmのジルコニアビーズを用い、周速9m/sにて3.5時間分散して調製した。

[0264]ーパターン形成材料の製造ー

得られた感光性組成物溶液を、前記支持体としての厚み16 μ m、幅300mm、長さ200mのPET(ポリエチレンテレフタレート)フィルム上に、バーコーターで塗布し、80℃の熱風循環式乾燥機中で乾燥させて、厚み30 μ mの感光層を形成した。次いで、該感光層の上に、保護フィルムとして厚み20 μ m、幅310mm、長さ210mのポリプロピレンフィルムをラミネーションにより積層し、前記パターン形成材料を作製した。次いで、得られたパターン形成材料をワインダーで巻き取り、パターン形成材料原反ロールを製造した。

得られたパターン形成材料の支持体と感光層と保護フィルムとの合計厚みは66 μ mであった。

なお、前記支持体、感光層、及び保護フィルムの厚みは、接触式デジタル変位計(ミットヨ社製、ID-F150)により測定した。

得られた前記パターン形成材料原反ロールを同軸スリッターにてスリットして、300mm長で内径76mmのABS樹脂製円筒状巻き芯に、190mm幅で50m巻き取り、ロール状の前記パターン形成材料を作製した。

得られた前記パターン形成材料に、黒色ポリエチレン製の筒状袋(膜厚:80 μ m、水蒸気透過率:25g/m²・24hr以下)に包み、ポリプロピレン製プッシュを巻き芯の両端に押し込んでロール状包装物を作製した。各ロール状包装物2本を段ボール製の1箱中に詰めて梱包した。

[0265] ー永久パターンの形成ー

ー積層体の調製ー

次に、前記基材として、配線形成済みの両面銅張り積層板(スルーホールなし、大きさ:20cm×20cm、銅厚み18 μ m、絶縁層の厚みは100 μ m)の表面に化学研磨処理を施して調製した。該銅張積層板上の片面に、前記パターン形成材料ロールの感光層が前記銅張積層板に接するようにして前記パターン形成材料における保護フィルムを剥がしながら、オートカットラミネーター(伯東株式会社製、Mach630up)を用いて仮付けし、長さ190mmでカットした。前記パターン形成材料が該銅張積層板上に載った状態の仮積層体を、次に、真空ラミネーター(ニチゴーモートン株式会社製、VP130)を用いて圧着させて、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。

オートカットラミネーターによる仮付け条件は、速度1m/分、仮付け温度50℃、仮付け時間4秒、シリンダ圧力0.2MPa、シリンダ温度は室温とし、真空ラミネーターによる圧着条件は、真空引き時間40秒、圧着温度70℃、圧着圧力0.2MPa、加圧時間10秒とした。

[0266] ー露光工程ー

前記調製した積層体における感光層に対し、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、波長が405nmのレーザ光を、直径の異なる穴部が形成されるパターンが得られるように照射して露光し、前記感光層の一部の領域を硬化させた。

[0267] [パターン形成装置]

前記光照射手段として図27A及び図27B～図32に示す合波レーザ光源と、前記光変調手段として図4に示す主走査方向にマイクロミラーが1024個配列されたマイクロミラー列が、副走査方向に768組配列された内、1024個×256列のみを駆動す

るように制御したDMD50と、図13A～図13C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感光層に結像する光学系480、482とを有するパターン形成装置を用いた。

[0268] 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15A及び図15B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。

[0269] 図14、図15A及び図15B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。

[0270] 図16A及び図16B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、図16A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。

[0271] また、図17A及び図17B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、図17A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。

[0272] したがって、前記x方向及びy方向に平行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18A及び図18Bに示す通りとなる。つまり、x方向に平行断面内とy方向に平行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。

[0273] 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～図19D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～図20D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。

[0274] また、前記シミュレーションに用いたマイクロレンズ55aの面形状は、下記計算式で計算される。

[数3]

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

[0275] ただし、前記計算式において、 C_x は、x方向の曲率($=1/R_x$)を意味し、 C_y は、y方向の曲率($=1/R_y$)を意味し、 X は、x方向に関するレンズ光軸Oからの距離を意味し、 Y は、y方向に関するレンズ光軸Oからの距離を意味する。

[0276] 図19A～図19Dと図20A～図20Dとを比較すると明らかなように、マイクロレンズ55aを、y方向に平行断面内の焦点距離がx方向に平行断面内の焦点距離よりも小さいトーリックレンズとしたことにより、その集光位置近傍におけるビーム形状の歪みが抑制される。この結果、歪みの無い、より高精細なパターンを感光層150に露光可能となる。また、図19A～図19D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、即ち焦点深度がより大であることが判る。

[0277] 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。即ち、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。

[0278] ―― 現像工程 ――

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、アルカリ現像液として、1質量%炭酸ソーダ水溶液を用い、30℃にて60秒間シャワー現像し、未硬化の領域を溶解除去した。その後、水洗し、乾燥させ、永久パターンを形成した。

[0279] ―― 硬化処理工程 ――

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

また、前記永久パターン形成済みのプリント配線基板に対して、常法に従い金メッキを行った後、水溶性フラックス処理を行った。次いで、260℃に設定された半田槽に5秒間にわたって、3回浸漬し、フラックスを水洗で除去した。そして、該フラックス除去後の永久パターンについて、JIS K-5400に基づいて、鉛筆硬度を測定した。

その結果、鉛筆硬度は5H以上であった。目視観察を行ったところ、前記永久パターンにおける硬化膜の剥がれ、ふくれ、変色は認められなかった。

[0280] 前記支持体について、以下のようにして、全光線透過率及びヘイズ値を測定した。

また、前記積層体について、以下のようにして、感度、解像度、レジスト表面形状、及びカール性の評価を行った。

[0281] <全光線透過率>

分光光度計(島津製作所製、UV-2400)に積分球を組み込んだ装置を用いて、前記支持体の405nmでの全光線透過率を測定した。結果を表3に示す。

[0282] <ヘイズ値>

前記全光線透過率の測定方法において、前記積分球を使用しない以外は前記全

光線透過率の測定方法と同様にして平行線透過率を測定した。次に、次計算式、拡散光透過率＝前記全光線透過率－前記平行光線透過率、を計算し、更に、次計算式、ヘイズ値＝前記拡散光透過率／前記全光線透過率×100、を計算することにより求めた。結果を表3に示す。

[0283] <感度>

－露光感度の測定－

前記積層体における感光層に対し、前記ポリエチレンテレフタレートフィルム(支持体)側から、下記の露光装置を用いて、 $0.1\text{mJ}/\text{cm}^2$ から $2^{1/2}$ 倍間隔で $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 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%)を用い、30℃にて60秒間シャワー現像し、未硬化の領域を溶解除去して、残った硬化領域の厚みを測定した。次いで、光の照射量と、硬化層の厚さとの関係をプロットして感度曲線を得た。こうして得た感度曲線から硬化領域の厚さが露光前と同じ厚みとなった時の光エネルギー量を、感光層を硬化させるために必要な光エネルギー量とした。このようにして求めた前記感光層を硬化させるために必要な光エネルギー量(露光感度)を表4に示す。

[0284] <解像度>

得られた前記永久パターン形成済みのプリント配線基板の表面を光学顕微鏡で観察し、硬化層パターンの穴部に残膜が無い、最小の穴径を測定し、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。

[0285] <レジスト表面形状>

前記解像度の測定において形成したパターン面($50\mu\text{m}\times 50\mu\text{m}$)について走査型電子顕微鏡(SEM)により撮影し、形成したレジスト表面の形状について、以下の評価基準に従って評価を行った。結果を表4に示す。

－評価基準－

A・・・欠陥が全くないか、又は1～5個の欠陥があるが、形成したパターンの形状には影響はなかった。

B・・・6～10個の欠陥があるが、形成したパターンの形状には影響はなかった。

C・・・11～20個の欠陥があり、該欠陥がパターンの端面において形状異常を生じさせている。

D・・・21個以上の欠陥があり、該欠陥がパターンの端面において形状異常を生じさせている。

[0286] <カール性の評価>

前記積層体を、感度測定で求めた感光層を硬化させるために必要な光エネルギー量で露光し、更に、140℃で60分間加熱処理をした。加熱前と加熱後の積層体を平坦な机の上に置き、端部の反り具合をものさしで測定した。カール性は、加熱後から加熱前の反り具合の差で評価した。

[0287] (実施例2)

ーパターン形成材料及び積層体の作製ー

実施例1において、支持体の厚みを16 μ m、感光層の厚みを25 μ m、保護フィルムの厚みを12 μ mとし、合計厚みを53 μ mとした以外は、実施例1と同様にして、パターン形成材料、及び積層体を製造した。

<評価>

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

また、前記積層体について、実施例1と同様にして、感度、解像度、レジスト表面形状、及びカール性の評価を行った。

[0288] (実施例3)

ーパターン形成材料及び積層体の作製ー

実施例1において、支持体の厚みを16 μ m、感光層の厚みを60 μ m、保護フィルム(ポリエチレンフィルム)の厚みを25 μ mとし、合計厚みを101 μ mとした以外は、実施例1と同様にして、パターン形成材料、及び積層体を製造した。

<評価>

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

また、前記積層体について、実施例1と同様にして、感度、解像度、レジスト表面形状、及びカール性の評価を行った。

[0289] (実施例4)

－パターン形成材料及び積層体の作製－

実施例1において、支持体を厚み16 μ mのPET(ポリエチレンテレフタレート)フィルム(三菱ポリエステル社製、R340G)に代えた以外は、実施例1と同様にして、パターン形成材料、及び積層体を製造した。

<評価>

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

また、前記積層体について、実施例1と同様にして、感度、解像度、レジスト表面形状、及びカール性の評価を行った。

[0290] (実施例5)

－パターン形成材料及び積層体の作製－

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

<評価>

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

また、前記積層体について、実施例1と同様にして、感度、解像度、レジスト表面形状、及びカール性の評価を行った。

[0291] (実施例6)

－感光性組成物の組成－

下記組成に基づいて、感光性組成物(溶液)を調製した。

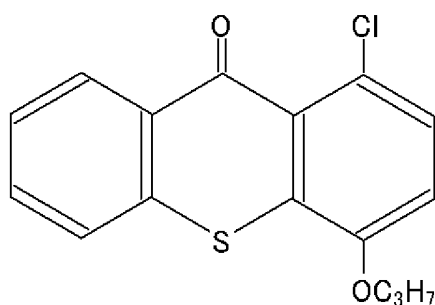
・硫酸バリウム(堺化学工業社製、B30)分散液・・・50.00質量部

・酸性基と重合可能な基を少なくとも1つ有するアクリル樹脂(バインダー)・・・101.00質量部

前記アクリル樹脂(バインダー)は、メタクリル酸とメタクリル酸メチルの共重合体に対し、脂環式エポキシを分子内に有する重合性化合物(サイクロマーA200;ダイセル化学工業株式会社製)を付加した共重合体であり、重量平均分子量19,000、数平均分子量11,000、酸価104mgKOH/g、C=C当量2.22mol/kg、50質量%メキシプロパノール溶液である。

- ・エポキシ樹脂(YX4000、ジャパンエポキシレジン社製)・・・10.00質量部
- ・エポキシ樹脂(RE306、日本化薬社製)・・・5.00質量部
- ・ジシアンジアミド・・・0.13質量部
- ・ハイドロキノンモノメチルエーテル・・・0.024質量部
- ・下記構造式で表されるチオキサントン化合物・・・0.42質量部

[化2]



- ・Irgacure 369(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、光重合開始剤)・・・4.0質量部
- ・フタロシアニングリーン・・・0.42質量部
- ・メチルエチルケトン・・・60.00質量部

[0292] 次に、実施例1における感光性組成物の代わりに上記実施例6の感光性組成物を用い、PET(三菱化学ポリエステル社製、R310)からなる支持体の厚みを19 μ m、感光層の厚みを15 μ m、ポリプロピレンフィルム(王子製紙株式会社製、E-501)からなる保護フィルムの厚みを12 μ mとし、合計厚みを46 μ mとした以外は、実施例1と同様にして、パターン形成材料、及び積層体を製造した。

<評価>

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

また、前記積層体について、実施例1と同様にして、感度、解像度、レジスト表面形状、及びカール性の評価を行った。

[0293] (実施例7)

実施例6において、支持体を厚み70 μ mのPET(ポリエチレンテレフタレート)フィルム(富士写真フィルム株式会社製)、感光層の厚みを20 μ m、保護フィルムとしてのポリエチレンフィルム(タマポリ株式会社製)の厚みを23 μ mとし、合計厚みを113 μ mとした以外は、実施例6と同様にして、パターン形成材料、及び積層体を製造した。

<評価>

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

また、前記積層体について、実施例1と同様にして、感度、解像度、レジスト表面形状、及びカール性の評価を行った。

[0294] (比較例1)

ーパターン形成材料及び積層体の作製ー

実施例1において、支持体の厚みを12 μ m、感光層の厚みを5 μ m、保護フィルム(ポリプロピレンフィルム)の厚みを12 μ mとし、合計厚みを29 μ mとした以外は、実施例1と同様にして、パターン形成材料、及び積層体を製造した。ラミネート時にパターンへの追従性が不良であった。

<評価>

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

また、前記積層体について、実施例1と同様にして、感度、解像度、レジスト表面形状、及びカール性の評価を行った。

[0295] (比較例2)

ーパターン形成材料及び積層体の作製ー

実施例1において、支持体の厚みを150 μ m、感光層の厚みを50 μ m、保護フィルム(ポリエチレンフィルム)の厚みを25 μ mとし、合計厚みを225 μ mとした以外は

、実施例1と同様にして、パターン形成材料、及び積層体を製造した。合計厚みが厚く、ロール状にした時に、巻きずれが起こった。また、保護フィルムを剥がしてラミネートしたが、ラミネート性が不良で泡が入ってしまった。

<評価>

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

また、前記積層体について、実施例1と同様にして、感度、解像度、レジスト表面形状、及びカール性の評価を行った。

[0296] (比較例3)

ーパターン形成材料及び積層体の作製ー

実施例1において、支持体を厚み16 μm のPET(ポリエチレンテレフタレート)フィルム(帝人デュポン社製、G2)に変更し、感光層の厚み170 μm 、保護フィルムとして厚み20 μm のポリプロピレンフィルムとし、合計厚みを206 μm とした以外は、実施例1と同様にして、パターン形成材料、及び積層体を製造した。合計厚みが厚く、ロール状にした時に、巻きずれが起こった。また、保護フィルムを剥がしてラミネートしたが、ラミネート性が不良で泡が入ってしまった。

<評価>

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

また、前記積層体について、実施例1と同様にして、感度、解像度、レジスト表面形状、及びカール性の評価を行った。

[0297] [表3]

	支持体			感光層厚み (μm)	保護層厚み (μm)	合計厚み (μm)
	ヘイズ値 (%)	全光線透過率 (%)	厚み (μm)			
実施例1	0.8	87	16	30	20	66
実施例2	0.8	87	16	25	12	53
実施例3	0.8	87	16	60	25	101
実施例4	2.8	90	16	30	20	66
実施例5	5.0	88	16	30	20	66
実施例6	4.5	88	19	15	12	46
実施例7	5.5	86	70	20	23	113
比較例1	0.7	88	12	5	12	29
比較例2	6.0	84	150	50	25	225
比較例3	5.7	86	16	170	20	206

[0298] [表4]

	露光感度 (mJ/cm^2)	解像度 (μm)	レジスト面形状	カール性 (mm)
実施例1	25	60	A	10
実施例2	22	60	A	8
実施例3	35	70	A	15
実施例4	25	60	A	10
実施例5	25	60	B	10
実施例6	30	60	A	17
実施例7	35	60	B	22
比較例1	17	欠陥あり評価できず (配線パターンに追従せず、硬化パターンに浮きあり)	(A)	7
比較例2	100	65(泡不良有り)	C	29
比較例3	20	190(泡不良有り)	D	31

産業上の利用可能性

[0299] 本発明のパターン形成材料は、得られるレジスト面形状が良好であり、かつより高

精細なパターンを形成可能であるため、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、プルーフなどの永久パターン形成用として広く用いることができ、本発明の永久パターン形成方法に好適に用いることができる。

本発明の永久パターン形成方法は、本発明の前記パターン形成材料を用いるため、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、プルーフなどの永久パターンの製造などに好適に用いることができ、特に高精細な配線パターンの形成に好適に使用することができる。

請求の範囲

- [1] 支持体と、該支持体上に感光層及び保護フィルムを少なくとも有し、該感光層が、少なくともバインダー、重合性化合物、光重合開始剤、及び熱架橋剤を含有すると共に、前記支持体、前記感光層、及び前記保護フィルムの合計厚みが $30\sim 200\mu\text{m}$ であり、かつ前記感光層を露光し現像する際の、該感光層の露光する部分の厚みを該露光及び現像後において変化させない該露光に用いる光の最小エネルギーが $0.1\sim 200\text{mJ}/\text{cm}^2$ であることを特徴とするパターン形成材料。
- [2] 支持体の厚み $G_1(\mu\text{m})$ 、感光層の厚み $G_2(\mu\text{m})$ 、及び保護フィルムの厚み $G_3(\mu\text{m})$ が、次式、 $G_1 < G_2$ 及び $G_3 < G_2$ の少なくともいずれかを満たす請求の範囲第1項に記載のパターン形成材料。
- [3] 感光層の厚み(G_2)が支持体の厚み(G_1)よりも $1\mu\text{m}$ 以上厚く、かつ感光層の厚み(G_2)が保護フィルムの厚み(G_3)よりも $1\mu\text{m}$ 以上厚い請求の範囲第2項に記載のパターン形成材料。
- [4] 支持体のヘイズ値が 5.0% 以下である請求の範囲第1項から第3項のいずれかに記載のパターン形成材料。
- [5] 支持体の全光線透過率が、 86% 以上である請求の範囲第1項から第4項のいずれかに記載のパターン形成材料。
- [6] 支持体のヘイズ値、及び、支持体の全光線透過率を求める場合の光の波長が、 405nm である請求の範囲第1項から第5項のいずれかに記載のパターン形成材料。
- [7] バインダーが、アルカリ性水溶液に対し膨潤性乃至溶解性を示す請求の範囲第1項から第6項のいずれかに記載のパターン形成材料。
- [8] バインダーが、エポキシアクリレート化合物、及び酸性基と重合可能な基を少なくとも1つ有するアクリル樹脂から選択される少なくとも1種である請求の範囲第1項から第7項のいずれかに記載のパターン形成材料。
- [9] バインダーが無水マレイン酸共重合体の無水物基に対して $0.1\sim 1.2$ 当量の1級アミン化合物を反応させて得られる共重合体である請求の範囲第1項から第8項のいずれかに記載のパターン形成材料。
- [10] バインダーが、(a)無水マレイン酸と、(b)芳香族ビニル単量体と、(c)ビニル単量

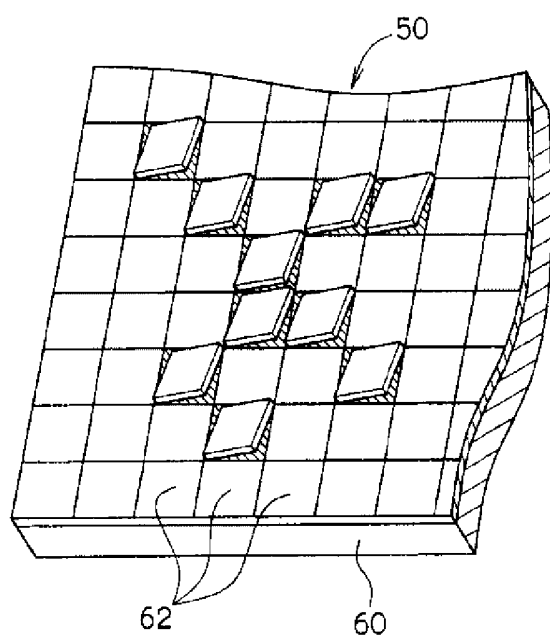
体であって、該ビニル単量体のホモポリマーのガラス転移温度(T_g)が80℃未満であるビニル単量体と、からなる共重合体の無水物基に対して0.1～1.0当量の1級アミン化合物を反応させて得られる請求の範囲第1項から第9項のいずれかに記載のパターン形成材料。

- [11] 熱架橋剤が、エポキシ化合物、オキセタン化合物、ポリイソシアネート化合物、ポリイソシアネート化合物にブロック剤を反応させて得られる化合物、及びメラミン誘導体から選択される少なくとも1種である請求の範囲第1項から第10項のいずれかに記載のパターン形成材料。
- [12] メラミン誘導体が、アルキル化メチロールメラミンである請求の範囲第1項から第11項のいずれかに記載のパターン形成材料。
- [13] 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種を含む請求の範囲第1項から第12項のいずれかに記載のパターン形成材料。
- [14] 請求の範囲第1項から第13項のいずれかに記載のパターン形成材料を備えており、
光を照射可能な光照射手段と、該光照射手段からの光を変調し、前記パターン形成材料における感光層に対して露光を行う光変調手段とを少なくとも有することを特徴とするパターン形成装置。
- [15] 請求の範囲第1項から第13項のいずれかに記載のパターン形成材料における該感光層に対し、露光を行うことを少なくとも含むことを特徴とする永久パターン形成方法。
- [16] 露光が、形成するパターン情報に基づいて制御信号を生成し、該制御信号に応じて変調させた光を用いて行われる請求の範囲第15項に記載の永久パターン形成方法。
- [17] 露光が、光変調手段により光を変調させた後、前記光変調手段における描素部の出射面の歪みによる収差を補正可能な非球面を有するマイクロレンズを配列したマイ

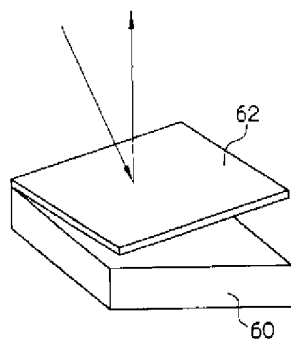
クロレンズアレイを通して行われる請求の範囲第15項から第16項のいずれかに記載の永久パターン形成方法。

- [18] 非球面が、トーリック面である請求の範囲第17項に記載の永久パターン形成方法。
- [19] 露光が、340～415nmの波長のレーザ光を用いて行われる請求の範囲第15項から第18項のいずれかに記載の永久パターン形成方法。
- [20] 露光が行われた後、感光層の現像を行う請求の範囲第15項から第19項のいずれかに記載の永久パターン形成方法。
- [21] 現像が行われた後、感光層に対して硬化処理を行う請求の範囲第20項に記載の永久パターン形成方法。
- [22] 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を形成する請求の範囲第15項から第21項のいずれかに記載の永久パターン形成方法。

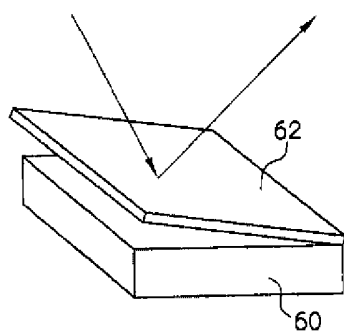
[図1]



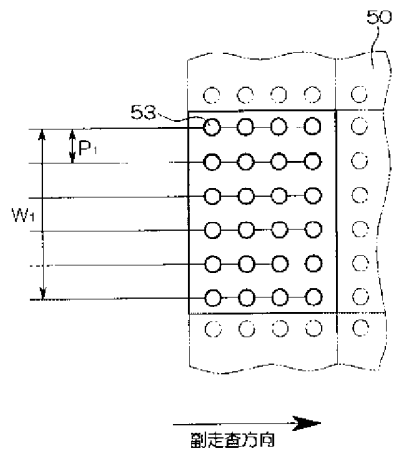
[図2A]



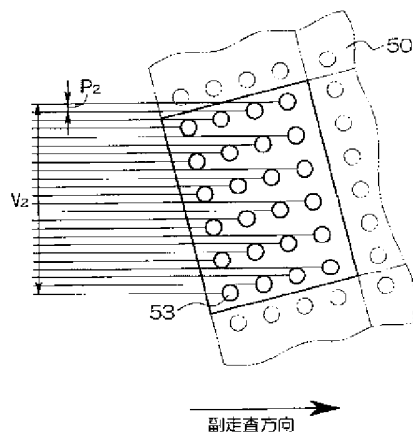
[図2B]



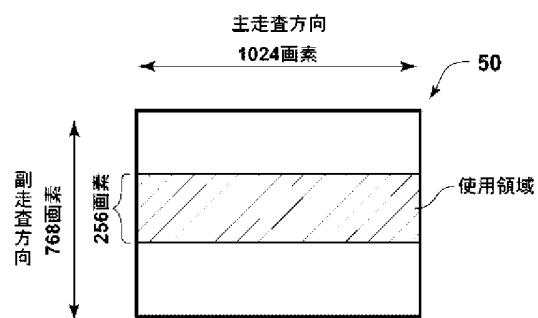
[図3A]



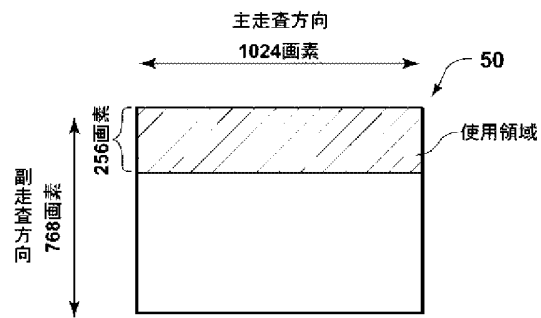
[図3B]



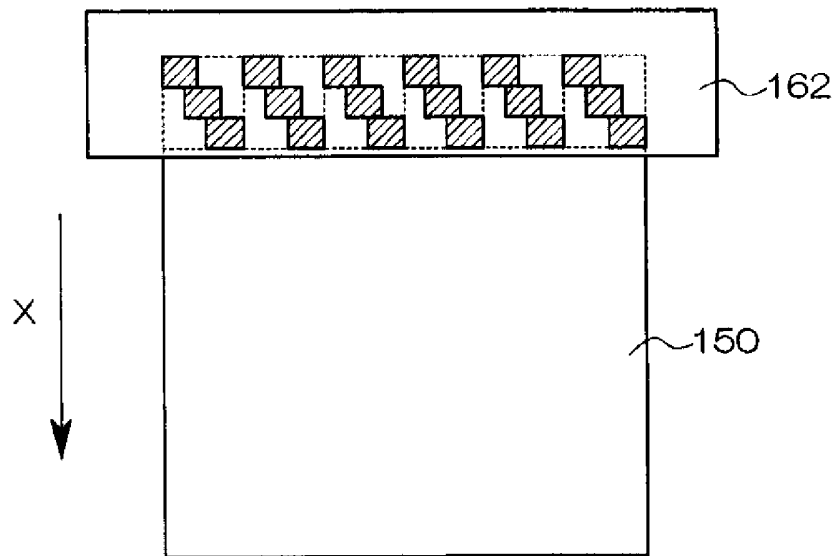
[図4A]



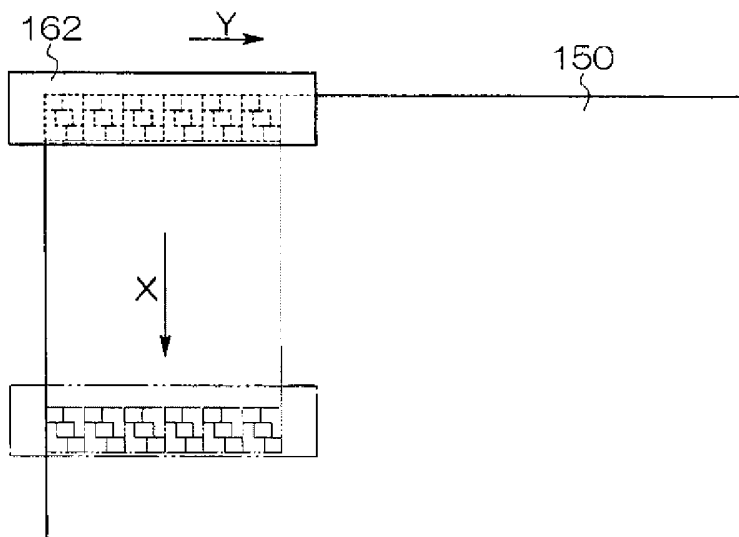
[図4B]



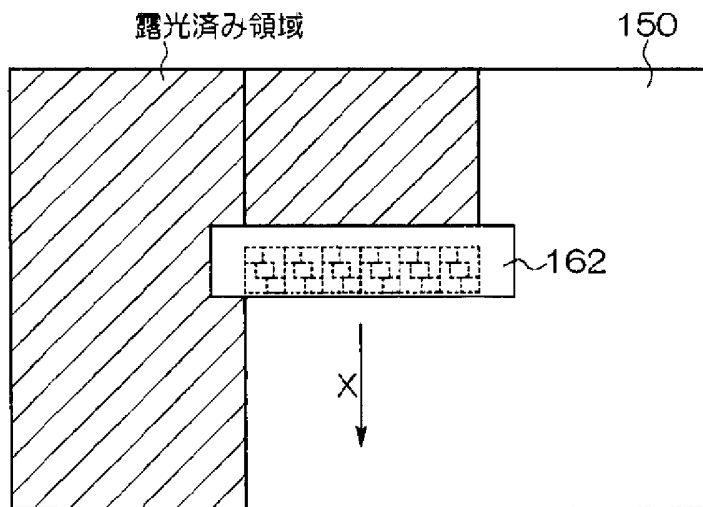
[図5]



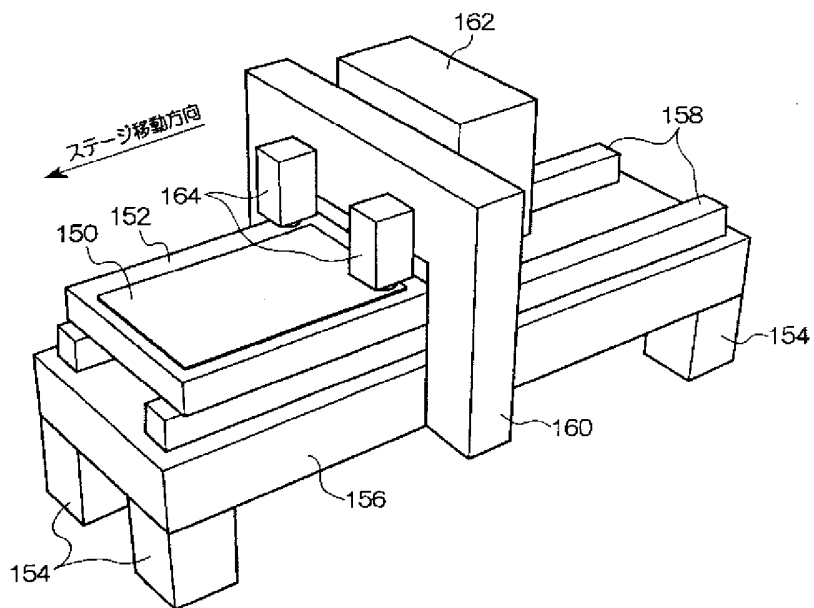
[図6A]



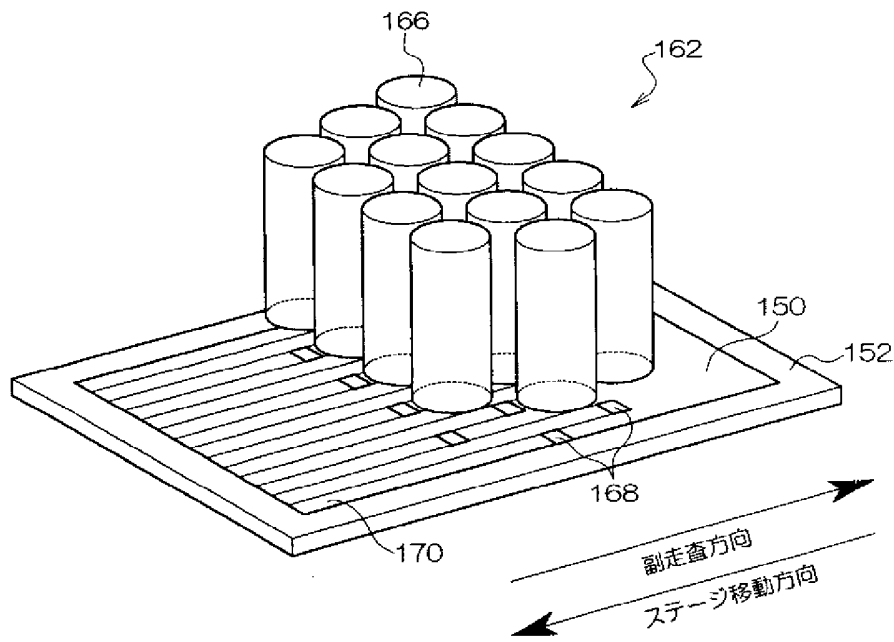
[図6B]



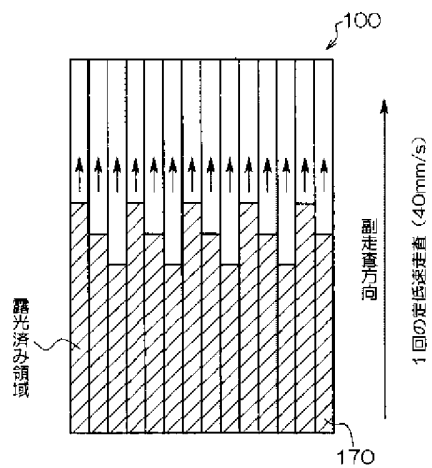
[図7]



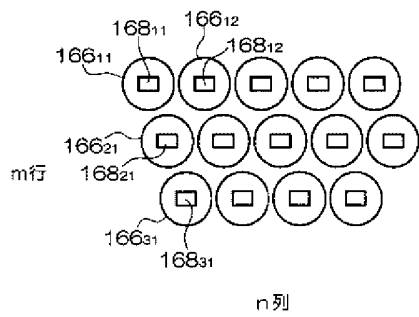
[図8]



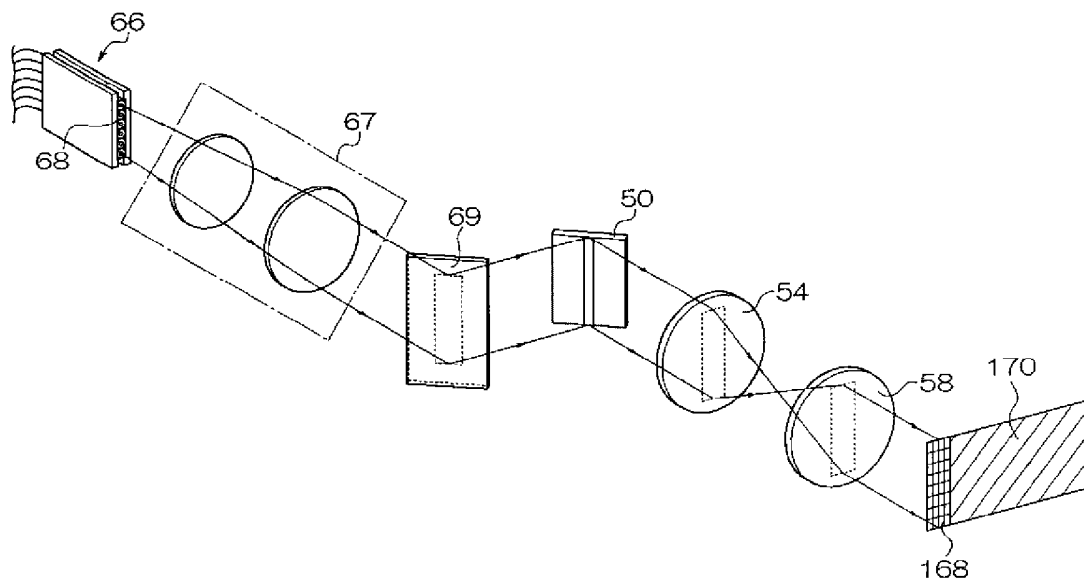
[図9A]



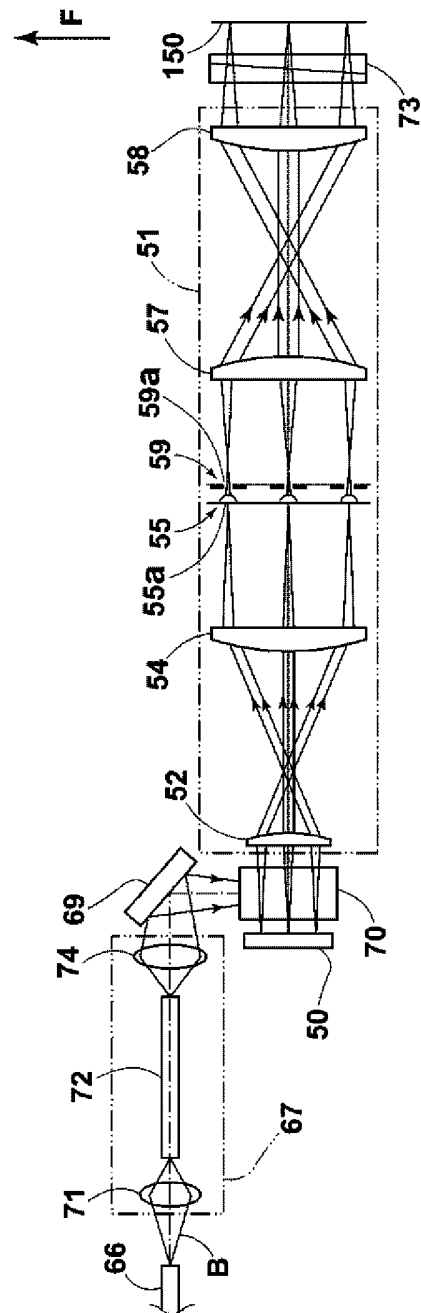
[図9B]



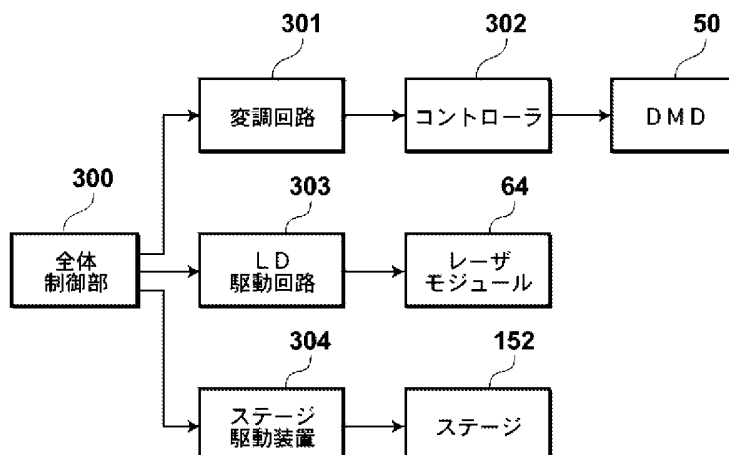
[図10]



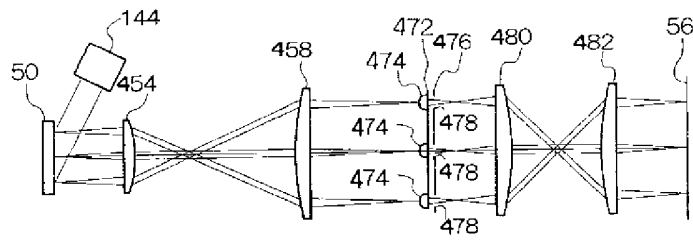
[図11]



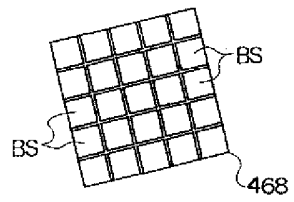
[図12]



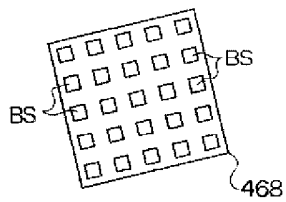
[図13A]



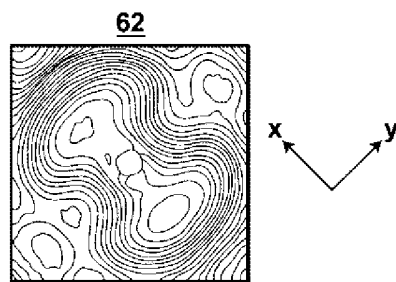
[図13B]



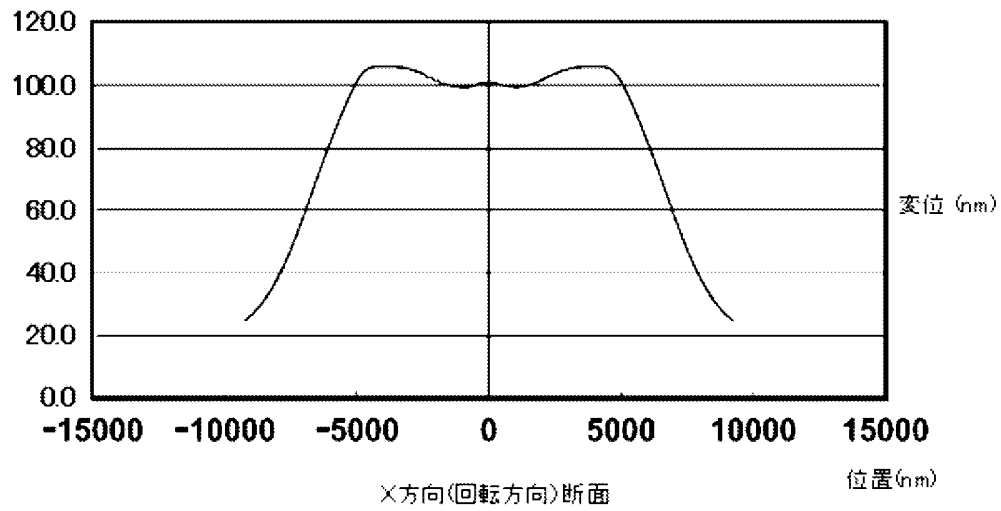
[図13C]



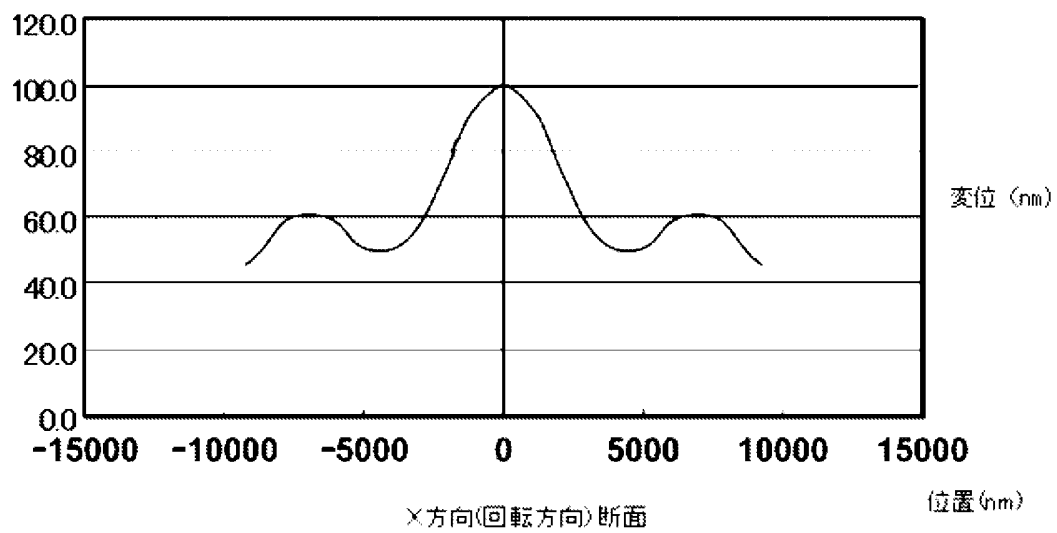
[図14]



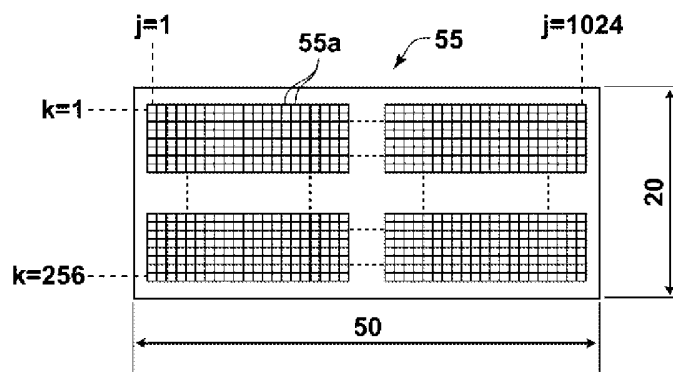
[図15A]



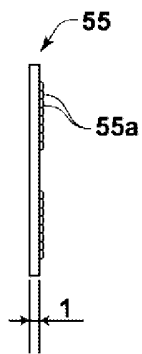
[図15B]



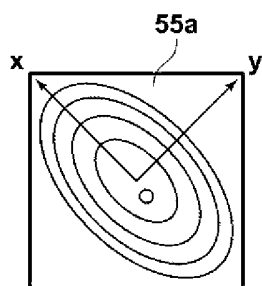
[図16A]



[図16B]



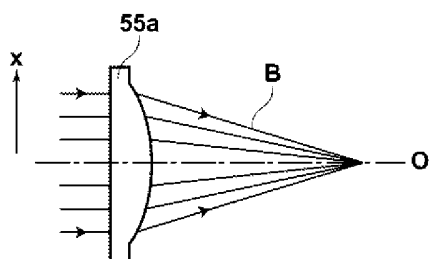
[図17A]



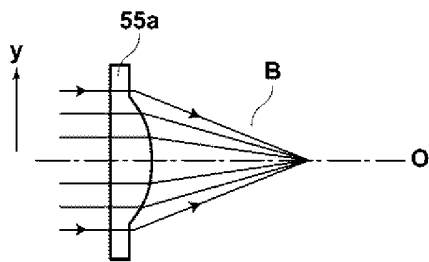
[図17B]



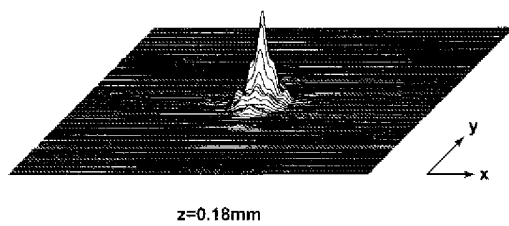
[図18A]



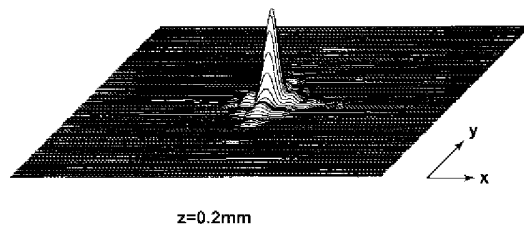
[図18B]



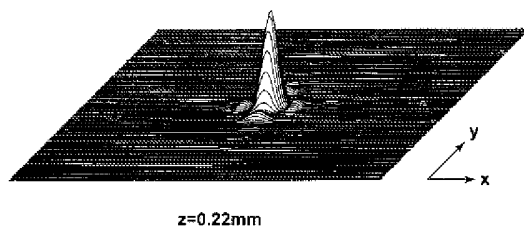
[図19A]



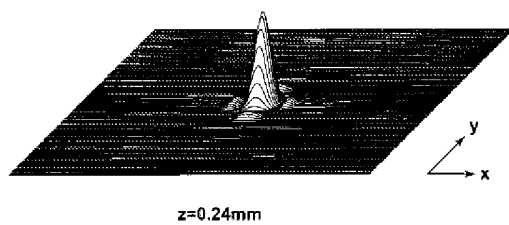
[図19B]



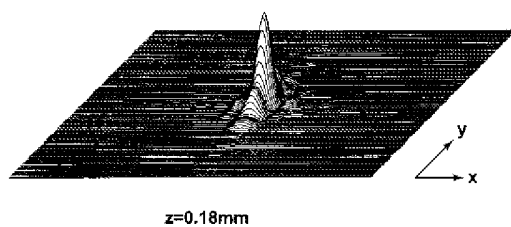
[図19C]



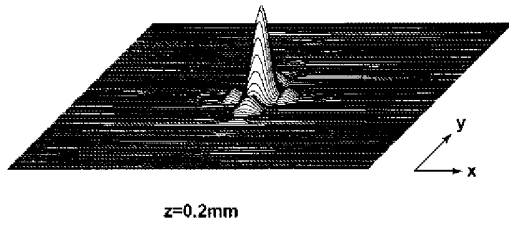
[図19D]



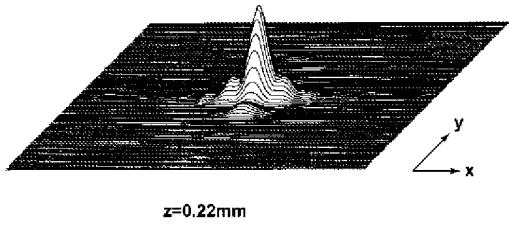
[図20A]



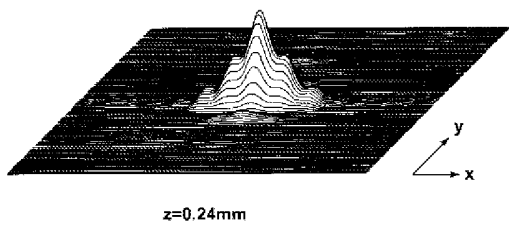
[図20B]



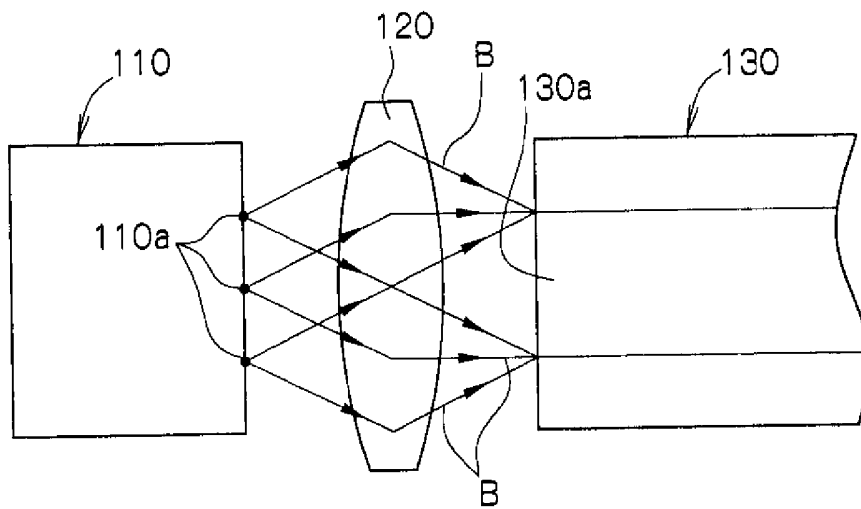
[図20C]



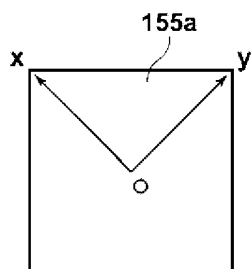
[図20D]



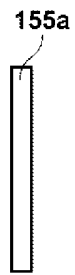
[図21]



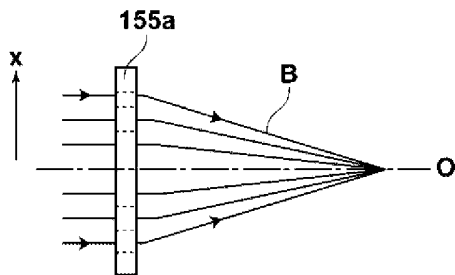
[図22A]



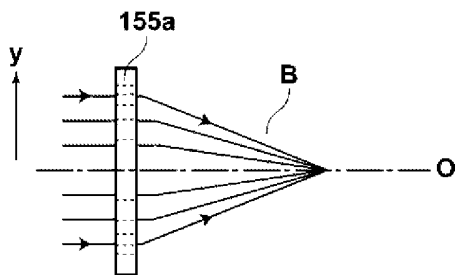
[図22B]



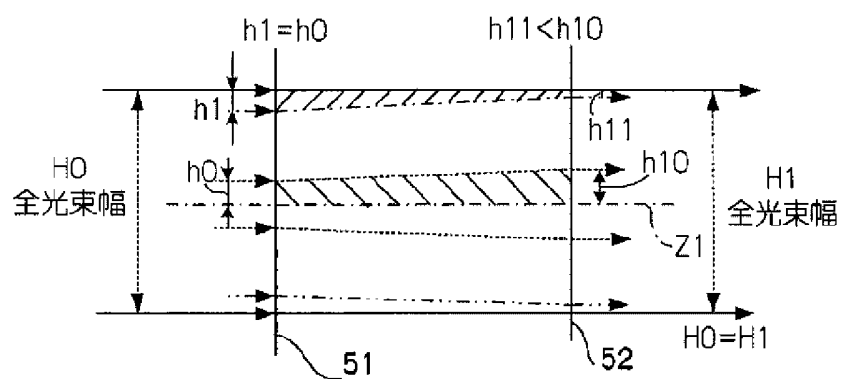
[図23A]



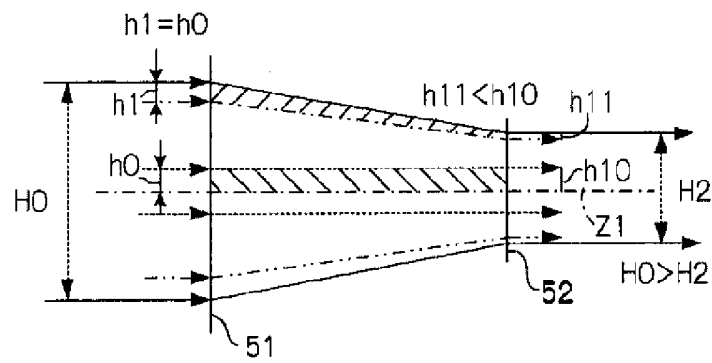
[図23B]



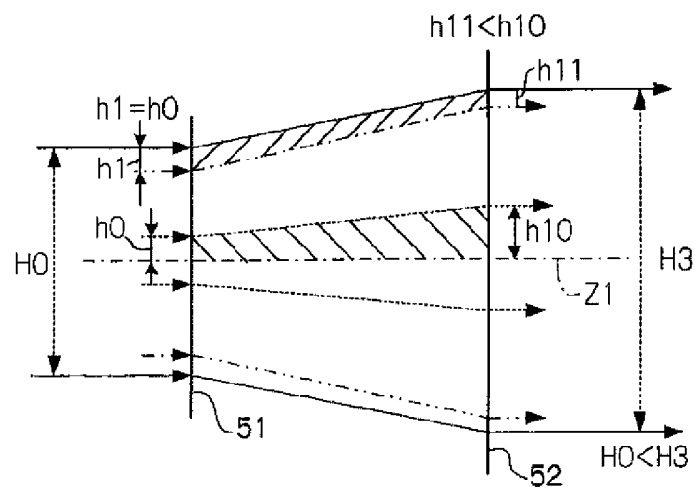
[図24A]



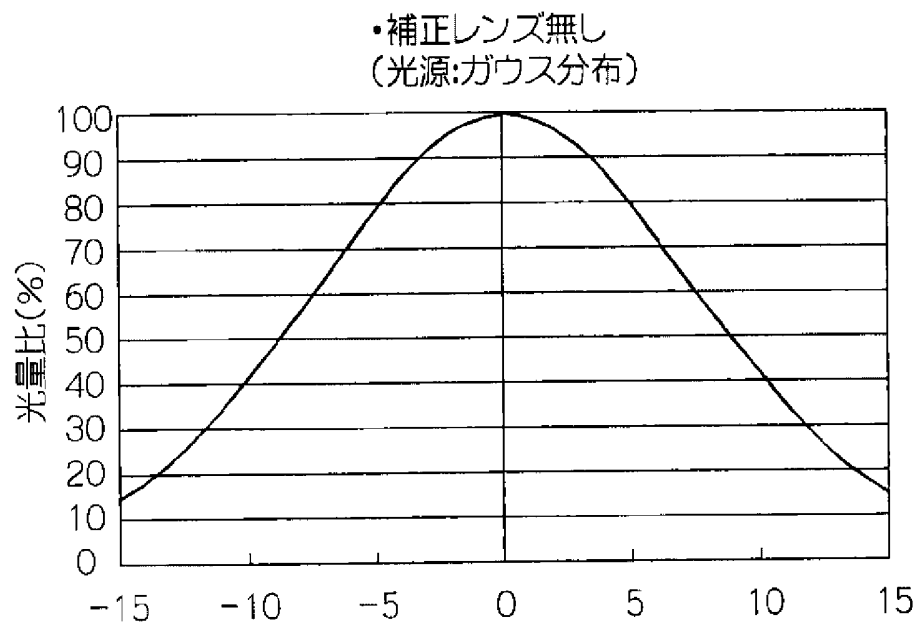
[図24B]



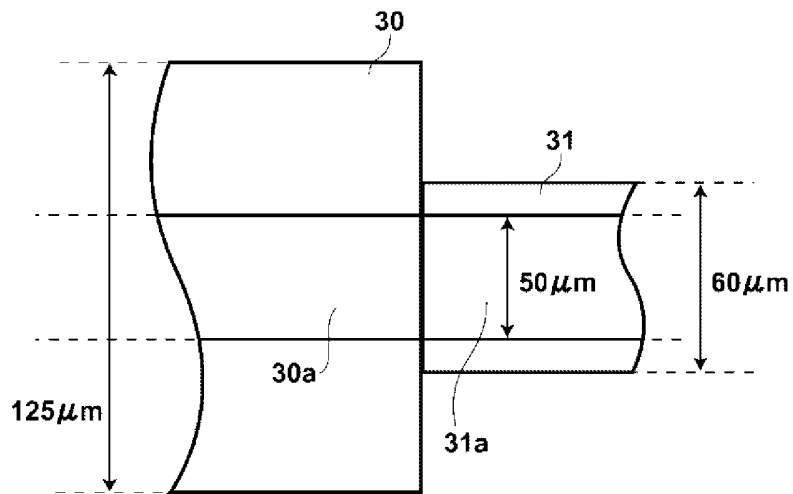
[図24C]



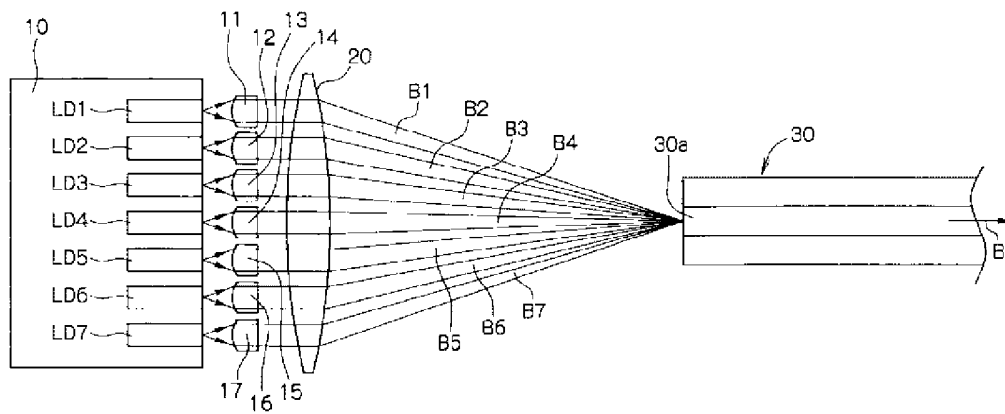
[図25]



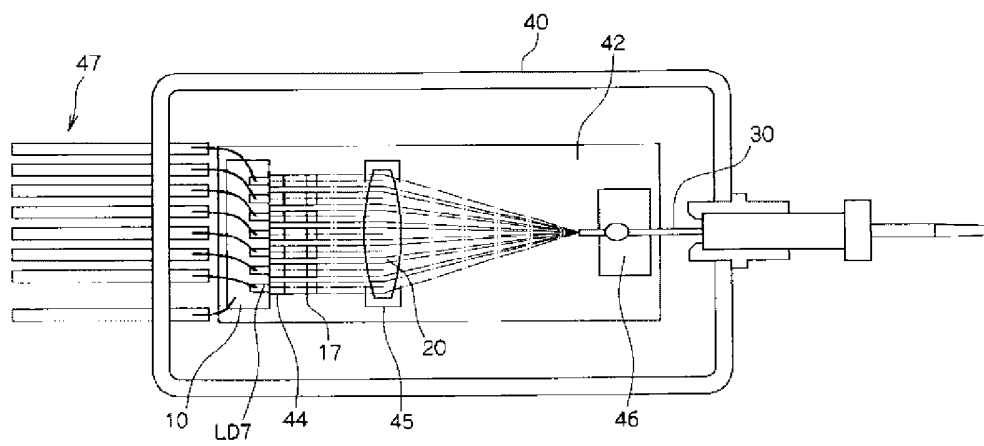
[図28]



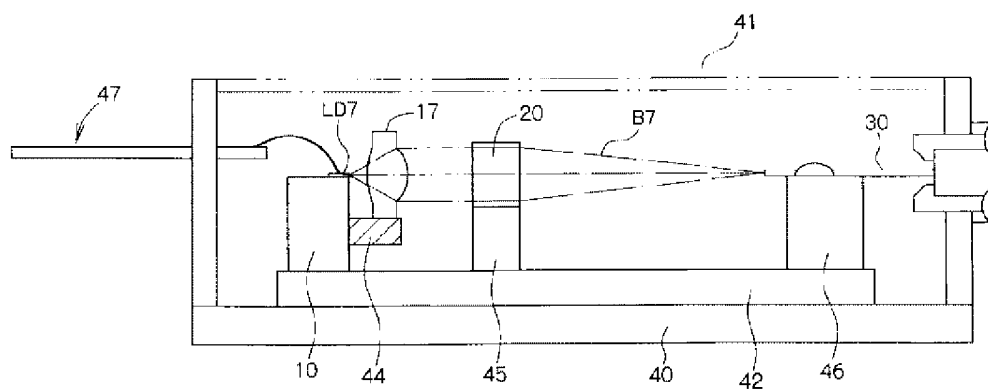
[図29]



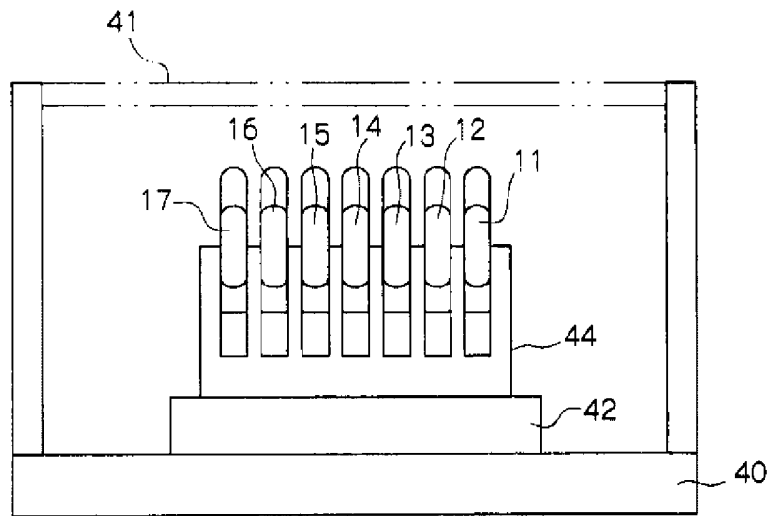
[図30]



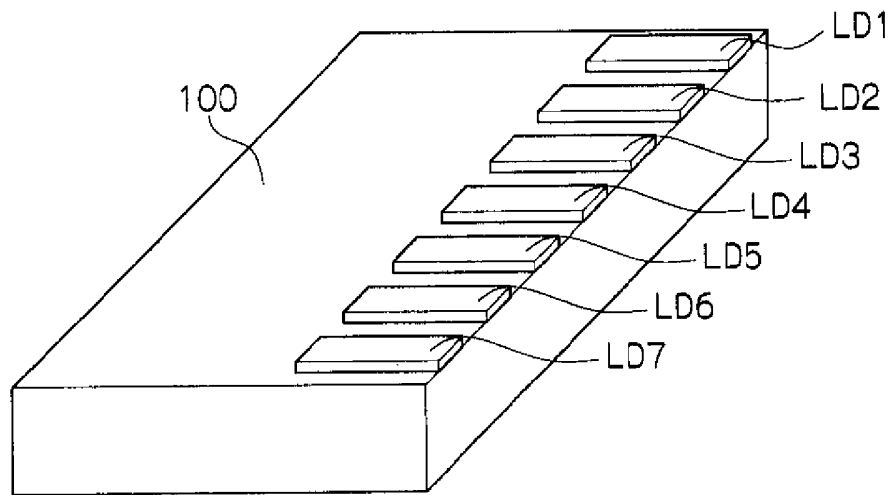
[図31]



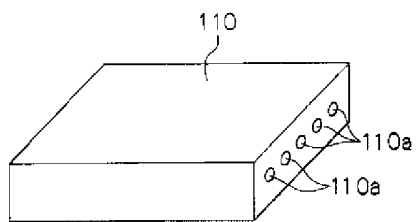
[図32]



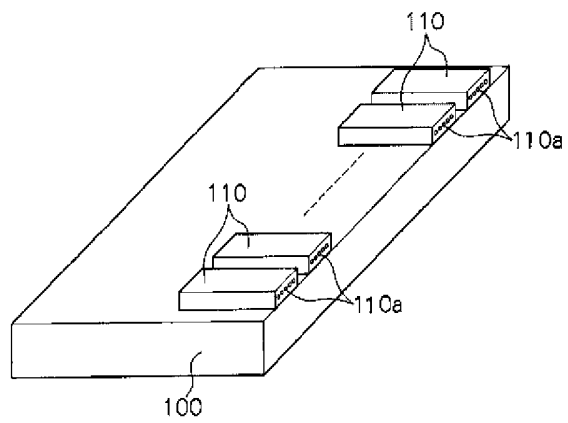
[図33]



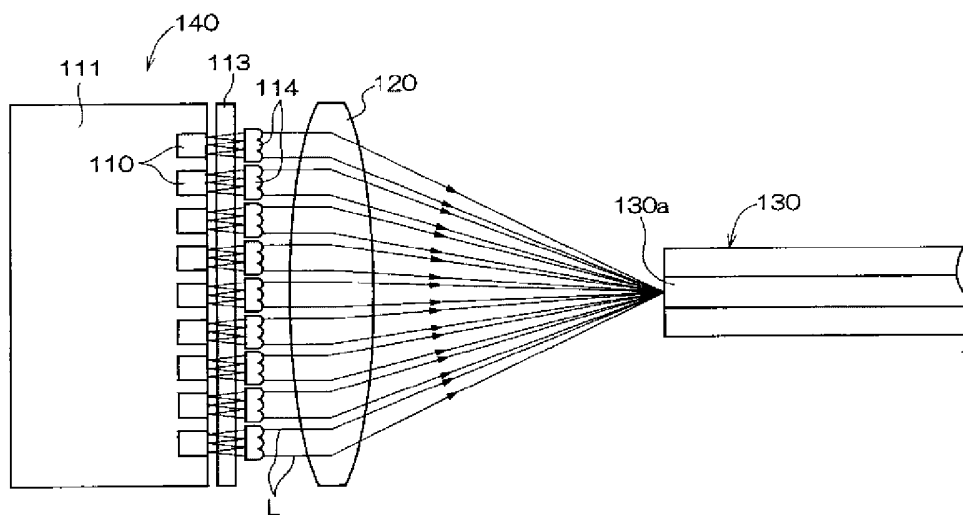
[図34A]



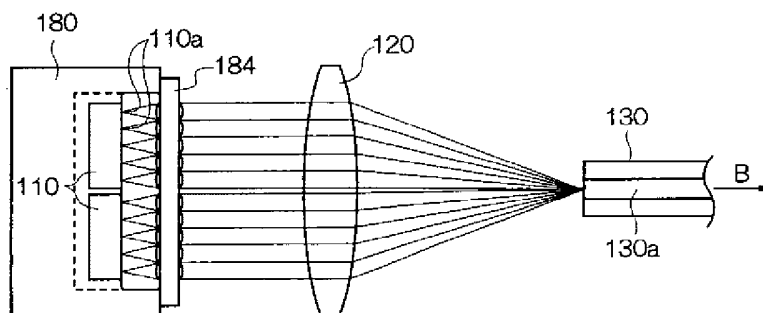
[図34B]



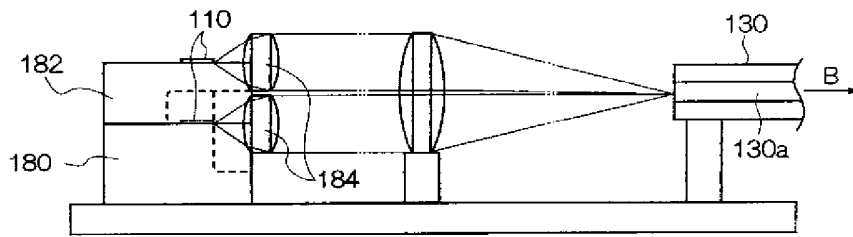
[図35]



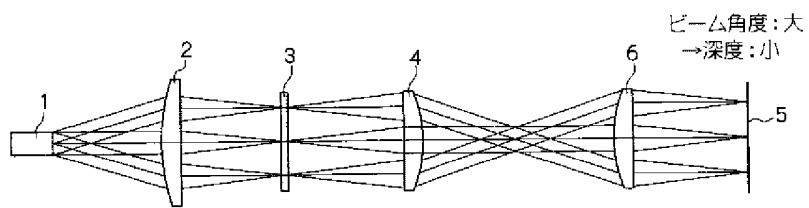
[図36A]



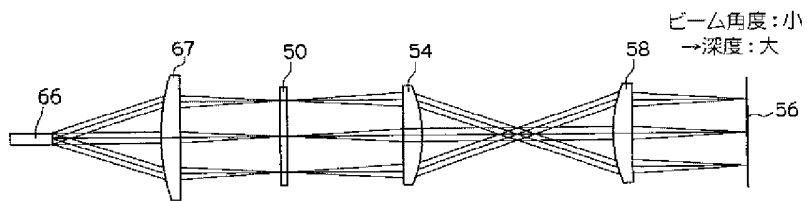
[図36B]



[図37A]



[図37B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/300233

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/004(2006.01), G03F7/027(2006.01), G03F7/033(2006.01), G03F7/09
(2006.01), G03F7/11(2006.01), G03F7/20(2006.01)

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)

G03F7/004(2006.01), G03F7/027(2006.01), G03F7/033(2006.01), G03F7/09
(2006.01), G03F7/11(2006.01), G03F7/20(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2004-333672 A (KANEKA Corp.), 25 November, 2004 (25.11.04), Full text (Family: none)	1-7, 11-13 14-22 8-10
X	WO 2000/058788 A1 (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 05 October, 2000 (05.10.00), Full text (Family: none)	1-7, 11-13
X	JP 11-240109 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 07 September, 1999 (07.09.99), Full text (Family: none)	1-7, 11-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family 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 application or patent 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 April, 2006 (13.04.06)

Date of mailing of the international search report
25 April, 2006 (25.04.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/300233

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-60598 A (Teijin Ltd.), 26 February, 2002 (26.02.02), Claims & EP 1266923 A1 & US 2002/197496 A1	4-6
A	JP 6-230579 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 19 August, 1994 (19.08.94), Claims; Par. Nos. [0010], [0024] to [0030] (Family: none)	1-6
Y	JP 2004-1244 A (Fuji Photo Film Co., Ltd., Fuji Photo Optical Co., Ltd.), 08 January, 2004 (08.01.04), Full text & US 2003/214571 A1 & CN 1659479 A	14-22
A	JP 2004-151230 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 27 May, 2004 (27.05.04), Claims (Family: none)	4-6
A	JP 2001-13681 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 19 January, 2001 (19.01.01), Claims (Family: none)	4-6
A	JP 11-24259 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 29 January, 1999 (29.01.99), Claims; Par. No. [0040] (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. G03F7/004(2006.01), G03F7/027(2006.01), G03F7/033(2006.01), G03F7/09(2006.01), G03F7/11(2006.01), G03F7/20(2006.01)											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. G03F7/004(2006.01), G03F7/027(2006.01), G03F7/033(2006.01), G03F7/09(2006.01), G03F7/11(2006.01), G03F7/20(2006.01)											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2006年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2006年	日本国実用新案登録公報	1996-2006年	日本国登録実用新案公報	1994-2006年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2006年										
日本国実用新案登録公報	1996-2006年										
日本国登録実用新案公報	1994-2006年										
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号									
X	J P 2 0 0 4 - 3 3 3 6 7 2 A（鐘淵化学工業株式会社）2004.11.25, 全文（ファミリーなし）	1-7, 11-13									
Y		14-22									
A		8-10									
X	W O 2 0 0 0 / 0 5 8 7 8 8 A1（新日鐵化学株式会社）2000.10.05, 全文（ファミリーなし）	1-7, 11-13									
X	J P 1 1 - 2 4 0 1 0 9 A（日立化成工業株式会社）1999.	1-7, 11									
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。											
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献											
国際調査を完了した日 13.04.2006		国際調査報告の発送日 25.04.2006									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 中澤 俊彦 電話番号 03-3581-1101 内線 3231	2H 9221								

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	09. 07, 全文 (ファミリーなし)	— 13
A	J P 2002-60598 A (帝人株式会社) 2002. 02. 26, 【特許請求の範囲】 & E P 1266923 A1 & US 2002/197496 A1	4-6
A	J P 6-230579 A (日立化成工業株式会社) 1994. 08. 19, 【特許請求の範囲】, 【0010】, 【0024】 - 【0030】 (ファミリーなし)	1-6
Y	J P 2004-1244 A (富士写真フイルム株式会社, 富士写真光機株式会社) 2004. 01. 08, 全文 & US 2003/214571 A1 & CN 1659479 A	14-22
A	J P 2004-151230 A (日立化成工業株式会社) 2004. 05. 27, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	4-6
A	J P 2001-13681 A (日立化成工業株式会社) 2001. 01. 19, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	4-6
A	J P 11-24259 A (日本合成化学工業株式会社) 1999. 01. 29, 【特許請求の範囲】, 【0040】 (ファミリーなし)	1-6