

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-32603

(P2010-32603A)

(43) 公開日 平成22年2月12日(2010.2.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 1/02 (2006.01)	G03F 1/02	2H095
G03F 7/00 (2006.01)	G03F 7/00 5O2	2H096
G03F 7/20 (2006.01)	G03F 7/20 511	2H097
H01L 21/027 (2006.01)	G03F 7/20 5O1	
	H01L 21/30 5O2R	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 24 頁)		

(21) 出願番号	特願2008-192007 (P2008-192007)	(71) 出願人	000000033
(22) 出願日	平成20年7月25日 (2008.7.25)		旭化成株式会社
			大阪府大阪市北区中之島三丁目3番23号
		(74) 代理人	100108693
			弁理士 鳴井 義夫
		(74) 代理人	100103436
			弁理士 武井 英夫
		(74) 代理人	100151965
			弁理士 松井 佳章
		(72) 発明者	藤本 則和
			静岡県富士市鯨島2番地の1 旭化成株式
			会社内
		(72) 発明者	湯本 徹
			静岡県富士市鯨島2番地の1 旭化成株式
			会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 ネガ型感光性レジストのパターン形成方法および印刷版

(57) 【要約】

【課題】フォトリソグラフィー法によるレジストパターン形成方法において、凸部パターンと凸部パターン上の複数の微小窪みを同時に形成する方法を提供すること。

【解決手段】 少なくとも、

1. 基材の表面に紫外線吸収層を形成する工程と、
 2. フォトマスクと該紫外線吸収層との間に、ネガ型感光性レジスト層を形成する工程と、
 3. フォトマスクを介して、平行光の紫外線で露光する工程と、
 4. フォトマスクと該ネガ型感光性レジストとを引き剥がし、現像する工程と、
- を経て、凸型レリーフパターンと、該凸型レリーフ頂面上に少なくとも一つ以上の微小窪みを同時に形成することを特徴とするネガ型感光性レジストのパターン形成方法であって、

該紫外線吸収層の厚みが1.0 μm以上100.0 μm以下であり、
 該ネガ型感光性レジスト層の厚みが10 μm以上500 μm以下であり、
 該フォトマスクが、
 少なくとも一つ以上の凸型レリーフ形成用遮光部と、
 少なくとも一つ以上の4 μm²以上1600 μm²以下の面積を有する窪み形成用微細遮光部と、

該凸型レリーフ形成用遮光部と窪み形成用微細遮光部以外の光透過部と、から構成されることを特徴とするネガ型感光性レジストパターンの形成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも、

1. 基材の表面に紫外線吸収層を形成する工程と、
 2. フォトマスクと該紫外線吸収層との間に、ネガ型感光性レジスト層を形成する工程と、
 3. フォトマスクを介して、平行光の紫外線で露光する工程と、
 4. フォトマスクと該ネガ型感光性レジストとを引き剥がし、現像する工程と、
- を経て、凸型レリーフパターンと、該凸型レリーフ頂面上に少なくとも一つ以上の微小窪みを同時に形成することを特徴とするネガ型感光性レジストのパターン形成方法であって

10

該紫外線吸収層の厚みが $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、

該ネガ型感光性レジスト層の厚みが $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、

該フォトマスクが、

凸型レリーフ形成用遮光部と、

少なくとも一つ以上の $4\text{ }\mu\text{m}^2$ 以上 $1600\text{ }\mu\text{m}^2$ 以下の面積を有する窪み形成用微細遮光部と、

該凸型レリーフ形成用遮光部と窪み形成用微細遮光部以外の光透過部と、から構成されることを特徴とするネガ型感光性レジストパターンの形成方法。

20

【請求項 2】

該フォトマスクが、少なくとも 3 つ以上の相互に接する短辺又は短軸が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上の矩形または楕円形の該凸型レリーフ形成用遮光部で囲まれた光透過部中に、少なくとも 1 つの該窪み形成用微細遮光部を有することを特徴とする請求項 1 に記載のネガ型感光性レジストパターンの形成方法。

【請求項 3】

該フォトマスクが、少なくとも 3 つ以上の相互に接する短辺又は短軸が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上の矩形または楕円形の該凸型レリーフ形成用遮光部で囲まれた矩形の光透過部中に、複数の該窪み形成用微細遮光部を有することを特徴とする請求項 2 に記載のネガ型感光性レジストパターンの形成方法。

30

【請求項 4】

該窪み形成用微細遮光部の最短径を $A\text{ (}\mu\text{m)}$ 、該ネガ型感光性レジスト層の厚みを $B\text{ (}\mu\text{m)}$ 、該紫外線吸収層の紫外線透過率 (350 nm 以上 370 nm 以下における平均%) を C としたときに、下記式により計算される K を 3.0 以上 30.0 以下の範囲にすることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のネガ型感光性レジストのパターン形成方法。

$$K = (A / B) \times (100 - C) \quad (\text{式 1})$$

(ただし、 C は 90 以下である)

【請求項 5】

該フォトマスクがクロムマスクであることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のネガ型感光性レジストのパターン形成方法。

40

【請求項 6】

該紫外線吸収層がヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾエート系紫外線吸収剤のいずれか 1 種以上の紫外線吸収剤を 0.1 質量% 乃至 15.0 質量% 含有することを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載のネガ型感光性レジストのパターン形成方法。

【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の方法を用いて形成されたネガ型感光性レジストの凸型パターンを有することを特徴とする印刷版。

【請求項 8】

金属製の基材上に紫外線吸収層を介して、厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下のネガ型感

50

光性レジストの凸型パターンが配置されていることを特徴とする請求項 7 に記載の印刷版。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、感光性樹脂の凸型パターン形成方法、およびその方法により製造される樹脂印刷版であり、さらに詳しくは、微細な凹凸を付与するためのネガ型感光性レジストの凸型パターン形成方法、および高精細印刷が可能な印刷版に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、ディスプレイ分野や配線分野、半導体分野に代表される微細パターンの形成には、高精細化が比較的容易なフォトリソグラフィ法が用いられてきたが、パターンの微細化が進められるのに伴い、露光波長の短波化やアライメント装置の高精度化等によって装置コストが高くなるという欠点があった。また、汎用の液状ネガ型感光性樹脂等の安価なレジスト材料で対応するには限界があった。これに対し、高精細なパターン作成方法として、ナノインプリント法が注目を浴びている（非特許文献 1 参照）。この手法では、まず、シリコン基板や石英基板をリソグラフィや電子ビーム（EB）等で加工後、必要に応じて電鍍によりモールドを作成する。次にモールドを樹脂層にプレス圧着し、硬化後、剥離することによりモールドの微細形状を樹脂層に転写し、パターンを作成する。使用する樹脂は感光性樹脂や熱可塑性樹脂が利用されている。基本的にシリコンプロセス、EB 加工で得られる形状が転写されるため数 10 nm レベルの加工が可能になる。しかしながらその反面として、モールドの製造が極めて高コストであり、作製できる面積も限られていること、高さの異なる形状の組合せが困難なことなど実用化には用途が限定されている。

【0003】

一方、高さの異なる複数のパターンを形成する方法が開発されている（特許文献 1 参照）。しかしながら、この方法においても、モールドの作成工程が複雑である上に、高精度なアライメントも必要とされる。

また、金属又は金属酸化物の遮光性を利用したモールドを用いた薄膜トランジスタの製造方法が公開されている（特許文献 2 参照）。この方法では、フォトマスクを兼ねたモールドにより、エッチング等を行うことなく、直接パターンの深さを形成できる。しかしながら、この方法では、深さの異なるパターンを形成するには適応できない上に、金属または金属酸化物の厚膜化が困難であるという問題がある。

【0004】

ところで、近年、高価な設備や複雑な工程が少なく、プロセス廃棄物が少なく材料の利用効率が高い低コストで環境に優しい印刷法、プリンタブルエレクトロニクスが注目されている。印刷法の中で特にインクジェット法はマスクレスで材料利用効率も高く、カラーフィルターなどで実用化が進みつつあるが、高精細になると描画時間の増大、微細ノズルの詰りなどの問題がある。

これに対して、凸版印刷法はインクジェット法に比べて装置が比較的簡略で一括印刷による印刷時間の短縮、低コストが期待される製造方法であり、液晶パネルの配向膜印刷において、印刷版凸部表面に複数の微小突起や格子状パターンを設けることにより所定量のインクを凸部に保持することができ、均一な配向膜用の印刷版技術が開発されている（特許文献 3、特許文献 4 参照）。ただし、これらに記載の方法によると、印刷版の支持体は光（紫外線）を透過するものしか使用することができない。さらに、本発明者らが鋭意検討した結果、印刷版レリーフを薄くすることや、表面の凹凸の微細化が難しく、高精細なパターン印刷に適応される樹脂印刷版を製造することには対応できない。

【0005】

従来から凸版印刷用樹脂版の解像性を上げる手法として、反射防止層（ハレーション防止層）を設けることが提案されている（特許文献 5 参照）。しかしながら、このような反射防止層を設けるだけでは、プリンタブルエレクトロニクス用に使用するための高精細な

10

20

30

40

50

パターンで、かつそれに伴うレリーフ深度の薄膜化に対応するには至っておらず、表面に微細な凹凸を付与する試みはされていない。

加えて、樹脂モールドを使用する印刷版の製造方法としては下記技術が公開されている（特許文献 6 参照）。この手法では、まず、紫外線を透過する基板上に紫外線に対して不透明な材料をパターンニング後、ネガ型の感光性樹脂を積層し基材側から露光、現像を行うことにより樹脂モールドを作成する。次にこの樹脂モールドに硬化性シリコンゴムを充填、硬化し、剥離することにより印刷版を作成する。しかしながら、この方法においても微細な凹部の形状を付与するためには複数の工程が必要であり、高精細で任意の形状を簡便かつ安定に付与するにはまだ課題が残されている。

【0006】

10

【非特許文献 1】J. Vac. Sci. Tech., B 14 (1996) p 4129 S. Y. Chou et al

【特許文献 1】特許第 3821069 号公報

【特許文献 2】特開 2006-073975 号公報

【特許文献 3】特許第 3376908 号公報

【特許文献 4】特願 2006-170562 号公報

【特許文献 5】特開平 08-087106 号公報

【特許文献 6】特許第 3705340 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0007】

本願発明では、フォトリソグラフィー法によるレジストパターン形成方法において、深さの異なるパターンを安定かつ容易に形成でき、さらには、高精細な印刷版を安定かつ安価に製造することができる、ネガ型感光性レジストのパターン形成方法およびそのレジストパターンを有する高精細な印刷版を見出した。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決するための本発明は、以下の通りのものである。

I. 少なくとも、

30

1. 基材の表面に紫外線吸収層を形成する工程と、

2. フォトマスクと該紫外線吸収層との間に、ネガ型感光性レジスト層を形成する工程と、

、

3. フォトマスクを介して、平行光の紫外線で露光する工程と、

4. フォトマスクと該ネガ型感光性レジストとを引き剥がし、現像する工程と、

を経て、凸型レリーフパターンと、該凸型レリーフ頂面上に少なくとも一つ以上の微小窪みを同時に形成することを特徴とするネガ型感光性レジストのパターン形成方法であって、

、

該紫外線吸収層の厚みが $1.0 \mu\text{m}$ 以上 $100.0 \mu\text{m}$ 以下であり、

該ネガ型感光性レジスト層の厚みが $10 \mu\text{m}$ 以上 $500 \mu\text{m}$ 以下であり、

該フォトマスクが、

40

凸型レリーフ形成用遮光部と、

少なくとも 1 つ以上の $4 \mu\text{m}^2$ 以上 $1600 \mu\text{m}^2$ 以下の面積を有する窪み形成用微細遮光部と、

該凸型レリーフ形成用遮光部と窪み形成用微細遮光部以外の光透過部と、から構成されることを特徴とするネガ型感光性レジストパターンの形成方法。

II. 該フォトマスクが、少なくとも 3 つ以上の相互に接する短辺又は短軸が $50 \mu\text{m}$ 以上の矩形または楕円形の該凸型レリーフ形成用遮光部で囲まれた光透過部中に、少なくとも 1 つの該窪み形成用微細遮光部を有することを特徴とする上記 I に記載のネガ型感光性レジストパターンの形成方法。

III. 該フォトマスクが、少なくとも 3 つ以上の相互に接する短辺又は短軸が $50 \mu\text{m}$

50

以上の矩形または楕円形の該凸型レリーフ形成用遮光部で囲まれた矩形の光透過部中に、複数の該窪み形成用微細遮光部を有することを特徴とする上記 I I に記載のネガ型感光性レジストパターンの形成方法。

I V . 該窪み形成用微細遮光部の最短径を A (μm)、該ネガ型感光性レジスト層の厚みを B (μm)、該紫外線吸収層の紫外線透過率 (350 nm 以上 370 nm 以下における平均 %) を C としたときに、下記式により計算される K を 3 . 0 以上 30 . 0 以下の範囲にすることを特徴とする上記 I 乃至 I I I のいずれか 1 項に記載のネガ型感光性レジストのパターン形成方法。

$$K = (A / B) \times (100 - C) \quad (\text{式 1})$$

(ただし、C は 90 以下である)

10

V . 該フォトリソマスクがクロムマスクであることを特徴とする上記 I 乃至 I V のいずれか 1 項に記載のネガ型感光性レジストのパターン形成方法。

V I . 該紫外線吸収層がヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾエート系紫外線吸収剤のいずれか 1 種以上の紫外線吸収剤を 0 . 1 質量 % 乃至 15 . 0 質量 % 含有することを特徴とする上記 I 乃至 V のいずれか 1 項に記載のネガ型感光性レジストのパターン形成方法。

V I I . 上記 I 乃至 V I のいずれか 1 項に記載の方法を用いて形成されたネガ型感光性レジストの凸型パターンを有することを特徴とする印刷版。

V I I I . 金属製の基材上に紫外線吸収層を介して、厚さ 20 μm 以上 300 μm 以下のネガ型感光性レジストの凸型パターンが配置されていることを特徴とする上記 V I I に記載の印刷版。

20

【発明の効果】

【0009】

本発明の方法は、フォトリソグラフィーにより微細な形状の構造体を基板上に形成するための方法であり、一度のフォトリソグラフィーで安定かつ簡便に作製できることを特長とする。さらに本発明の方法の特徴的な点は、高精細な凸部形状と凸部表面 (頂面) に形成する微小な窪みの形状付与とを一括作製できる極めて簡便な方法である。また微小な窪みの深さを紫外線吸収層によって制御する技術である。

【0010】

また、上記の方法により形成されるレジストパターンをレリーフ上に有する本発明で得られる印刷版は従来の方法よりも非常に簡便かつ安価でありながら、高精細な凸部表面 (頂面) に複数の微小な窪みを設けることができ、凸版印刷の欠点であったマージナル現象を低く抑えることやインクの転写量を容易に制御でき、印刷むらの少ない高品質な印刷ができる。このことにより、特にエレクトロニクス分野で使用する際に課題となっていた、エッジ部でのギザギザ、インク膜厚の不均一性を解決できるものである。さらに、支持体として使用できる材質が限定されず、例えば金属シートのようなものであっても適応でき、印刷機への取り付け制度等、高精細印刷に対応できる凸版が提供できる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

次に本発明を実施できる実施形態について詳細に説明する。

40

本発明の最も特徴的な点は、1 . 0 μm 乃至 100 . 0 μm の厚みの紫外線吸収層を有する基材と凸部パターン (凸型パターン) 形成用光透過部内に窪み形成用微細遮光部を有するフォトリソマスクを用いることである。基材表面に紫外線吸収層を設けず、該窪み形成用微細遮光部を有するフォトリソマスクを用いたネガ型感光性レジストのパターンニングを行うと、平行光での露光であっても屈折した入射光や基材表面における拡散反射光がフォトリソマスク表面との間で正反射を繰り返し、パターンの解像性が悪くなる。その結果、凸部パターン表面に所望深さの微小窪みを設けられない。所望深さの微小窪みを形成するために、露光量を下げた場合、ネガ型感光性樹脂の硬化が不十分となり、凸部パターンのうねりや倒壊、外周のうねりやパターンの破損が発生し、所望の形状で凹凸を付与することは汎用のネガ型感光性樹脂を使用する限り一度のフォトリソグラフィーで行うことは不可能

50

であった。特に、ネガ型感光性レジスト層の厚みが厚くなるほど所望深さの微小窪みの形成と凸部の解像性とが両立できなくなり（即ち、前者が達成できない。）、逆に薄くなるほど同じく凸部の解像性と所望深さの微小窪みの形成が両立できなくなる（即ち、後者が達成できない。）。以上の理由より、特にレジスト層の厚みが $10\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下の領域では凸部パターンの形成と所望深さの微小窪みの形成をフォトリソグラフィーにより同時に形成することはできなかった。一方、紫外線吸収層を設けることで、上記したような反射光を任意に制御し、硬化させることにより、ネガ型感光性レジストの硬化に十分な露光量であっても高精細なフォトマスクのパターンを転写可能となる。即ち、図1に示すように、フォトマスクの表面に矩形または楕円型の凸部形成用遮光部1cによって（図1では、短辺の長さが $1c'$ の矩形の凸部形成用遮光部1個と、短辺の長さが $1c''$ の矩形の凸部形成用遮光部2個と、短辺の長さが $1c'''$ の矩形の凸部形成用遮光部1個を組合わせた状態を表す）、光透過部1aが形成されている。本発明に使用されるフォトマスクとしては、さらに光透過部1aのパターン中に、 $4\mu\text{m}^2$ 以上 $1600\mu\text{m}^2$ 以下の面積を有する窪み形成用微細遮光部1bを一つ以上設けることによって、図2に示すように、凸部パターン2a上に微小な窪み2bを形成することが可能であることを見出したものである。

10

この微小な窪み2bは、窪み形成用微細遮光部1bの外周より散乱する光と制御された反射光による微細遮光部直下の硬化を制御することにより形成される。

一方、凸部パターン2a自体は凸部形成用遮光部1c（即ち、 $1c'$ 、 $1c''$ 及び $1c'''$ ）が大きいために、散乱光及び制御された反射光が1方向からしか影響しないため硬化反応のコントラストは高く、結果としてエッジ部のショルダー角は小さく、裾引きも押さえられる。この凸部形成用遮光部1cの大きさ（即ち、図1の光透過部1a同士間の距離又はスペース）は矩形または楕円型における短辺または短軸（ $1c'$ 、 $1c''$ 及び $1c'''$ ）で表現すると $50\mu\text{m}$ 以上となる。 $50\mu\text{m}$ より短い場合には、凸部パターンの解像性と所望深さの微小な窪みの形成を両立することができない。

20

例えばライン/スペース形状のパターンを形成する場合、本発明の方法が適応できるのは該スペースが $50\mu\text{m}$ 以上のパターンとなる。

微小窪みの深さは、後述するように、窪み形成用微細遮光部の面積及びレジスト層の厚み、紫外線吸収層2cの紫外線吸収能を制御することにより設計可能である。つまり、一度のフォトリソグラフィーによって、基材上におけるネガ型感光性レジストパターンの凸部パターンの解像性と、凸部上面（頂面）の開口面積 $4\mu\text{m}^2$ 以上 $1600\mu\text{m}^2$ 以下の微小窪みの形成を同時に達成しつつ、その微小窪みの深さを独立に制御することが可能となることを見出した。ただし、窪み形成用微細遮光部1bの面積が $4\mu\text{m}^2$ 未満である場合には、微小窪みの深さが浅くなりすぎ硬化との両立ができない。逆に $1600\mu\text{m}^2$ より大きい場合には、本発明における微小窪みとは呼べず、深さを調整しようとするれば、凸部パターン自体の解像性に影響を与えてしまう。窪み形成用微細遮光部1bの形状は特に限定されず、多角形状や楕円形状の他、任意の形状を選択でき、フォトマスクの描画範囲内である限り適応可能である。また、微細遮光部1bの面積や形状は全て同じにする必要はない。面積の違う微細遮光部1bを配置することにより、深さの異なる窪みを設けることも可能となる。

30

40

このように本発明は、凸部形成用遮光部と窪み形成用微細遮光部との組合わせにより、換言すれば、上記2種類の遮光部によって形成される光透過部同士の間隔を制御することにより、凸型レリーフパターンと、該凸型レリーフ頂面上に少なくとも一つ以上の微小窪みを同時に形成することが可能となる。

【0012】

紫外線吸収層とは、 100nm 乃至 450nm の紫外線波長領域に吸収特性を有するものであるが、当然のことながらネガ型感光性レジストの感光波長領域内に吸収特性を有している必要がある。本発明においては、 10% 以上の吸収特性を有するものと定義する（すなわち紫外線透過率が 90% 以下の層）。また、一般的なネガ型感光性レジストにおいては、 350nm から 370nm までの波長領域における吸収特性を指標とすることが可

50

能である。この吸収特性を利用し、基材表面における反射を抑えることにより、入射光と反射光の照度差を生じさせることが可能となる。結果、高精細な凸部パターン 2 a の再現性と、屈折光及び散乱光の作用も受け、微小な窪み 2 b を形成させる効果を発現する。このような紫外線吸収層としては、 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下の厚みであることが必要となる。 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下の場合には、紫外線吸収特性が十分得られない上に、基材表面の粗さを反映してしまい、吸収強度のむらや拡散反射の影響が大きくなる。逆に $100.0\text{ }\mu\text{m}$ より厚い場合には、均一な塗布が困難となり、膜厚分布にむらが発生してしまう上に経済的にも好ましくない。またネガ型感光性レジストの薄膜にする特徴や基材の物理的な特徴が損なわれてしまう。

【0013】

前記したように、本発明の方法によって凸部パターン 2 a とその上面の微小窪み 2 b を同時に形成することが可能であるが、その微小窪み 2 b の深さは、露光・現像条件に加え、フォトリソに設けた窪み形成用微細遮光部 1 b の大きさと、レジスト層 3 d (図 3) の厚みと、紫外線吸収層 2 c の紫外線吸収能によって大きく影響される。しかしながら、露光・現像条件はレジストの感光特性に応じて、所望の凸部パターン 2 a の解像性を得るために設定するため、微小窪み 2 b の深さを制御する意味では制御範囲は狭い。したがって、微小窪み 2 b の深さを任意に制御したい場合には、フォトリソに設けた窪み形成用微細遮光部 1 b の大きさと、レジスト層 3 d の厚みと、紫外線吸収層 2 c の紫外線吸収能の 3 つのパラメータを制御することが必要となる。ただし、この 3 つのパラメータについてそれぞれ独立に最適条件を設定することは、困難を極める。本発明者らが鋭意検討した結果、上記 3 つのパラメータに関連する下記式 (1) により計算される K 値が微小窪みの深さを制御する上で非常に重要であることを見出した。

$$K = (A / B) \times (100 - C) \quad \text{式 (1)}$$

(式中、A は窪み形成用微細遮光部 1 b の最短径 (μm)、B はネガ型感光性レジスト層 3 d の厚み (μm)、C は紫外線吸収層 2 c の 350 nm 以上 370 nm 以下の波長領域における紫外線透過率の平均値 (%) であり、C は 90 以下である。)

【0014】

本発明の範囲においては、微小窪み 3 d の深さは、窪み形成用微細遮光部 1 b の最短径 A に対して比例的に、ネガ型感光性レジスト層 3 d の厚み B には反比例的に、そして紫外線吸収層 2 c の吸収率 (100 - 透過率) に比例的に関与することが分かった。すなわち、レジストや露光条件が同じである場合には、上記式により計算される K 値が小さい程微小窪み 2 b の深さは浅くなり、大きい程微小窪み 2 b の深さは深くなることを意味する。尚、窪み形成用微細遮光部 1 b の最短径とは、例えば、矩形の場合では短辺を示し、楕円型の場合には短軸を示し、その他多角形状の場合においては、内接する楕円型の短軸を示すものである。この際、凸部の硬化条件を満足しつつ、微小窪み 2 b の深さを任意に制御可能な範囲としては、K 値が 3.0 以上 30.0 以下の範囲であることが分かった。K 値が 3.0 未満となる条件においては、微小窪み 2 b の深さはサブミクロンの領域となり、レジストの硬化との両立が困難となる。一方、30.0 より大きい条件では、微小窪み 2 b の深さは深くなりすぎ、凸部パターン 2 a の解像性との両立が困難となる。いずれの場合も、凸部パターン 2 a の硬化度や解像性を満足しながら任意の深さの微小窪みを形成することが難しい。

【0015】

微小窪み 2 b の深さを制御する上で重要なパラメータである窪み形成用微細遮光部 1 b の最短径 A、レジスト層 3 d の厚み B、及び紫外線吸収層 2 c の紫外線透過率 C において、A と B の制御範囲は所望のレジストパターンにより制限されやすく制御範囲が狭い。その点、C を制御することが最も重要であるといえる。紫外線吸収層 2 c の紫外線透過率は、紫外線吸収層 2 c の厚みと紫外線吸収強度により決まる。紫外線吸収層 2 c の厚みは前記したように好適な範囲があり、その範囲内で制御する必要がある。紫外線吸収層 2 c として好ましい形態は、樹脂等の薄膜塗布可能なバインダー中に任意の吸収ピークを有する紫外線吸収剤を含有させることである。つまり、紫外線吸収剤の吸収強度と含有量によ

10

20

30

40

50

り、紫外線吸収層の紫外線吸収強度が制御できる。以上の理由により、バインダーに対する紫外線吸収剤の含有量は、微小窪み 2 b の深さを制御する点で重要である。本発明における紫外線吸収層 2 c 中の紫外線吸収剤の含有量は、バインダーを含めた総重量に対して 0.1 乃至 15.0 質量%とすることが好ましい。さらに、バインダーとの相溶性もしくはその溶媒に対する溶解性等を考慮すれば、0.5 乃至 10.0 質量%とすることがより好ましい。また、紫外線吸収剤の種類としては、ネガ型感光性レジストの感光波長に吸収特性から選ばれるものであるが、紫外線により分解しないもの、特に気体の発生がないものがよく、バインダーとの相溶性のよいものが特に好ましい。そのような紫外線吸収剤としては、ヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾエート系紫外線吸収剤から選ばれるものが挙げられる。具体的には、2 - [4 - [(2 - Hydroxy - 3 - dodecyloxypropyl) oxy] - 2 - hydroxyphenyl] - 4, 6 - bis (2, 4 - dimethylphenyl) - 1, 3, 5 - triazine、2 - [4 - [(2 - Hydroxy - 3 - tridecyloxypropyl) oxy] - 2 - hydroxyphenyl] - 4, 6 - bis (2, 4 - dimethylphenyl) - 1, 3, 5 - triazine、2 - [4 - [(2 - Hydroxy - 3 - (2' - ethyl) hexyl) oxy] - 2 - hydroxyphenyl] - 4, 6 - bis (2, 4 - dimethylphenyl) - 1, 3, 5 - triazine、2, 4 - Bis (2 - Hydroxy - 4 - butyloxyphenyl) - 6 - (2, 4 - bis - butyloxyphenyl) - 1, 3, 5 - triazine、2 - (2 - Hydroxy - 4 - [1 - octyloxy carbonyl ethoxy] phenyl) - 4, 6 - bis (4 - phenylphenyl) - 1, 3, 5 - triazine、2 - (2H - benzotriazol - 2 - yl) - 4, 6 - bis (1 - methyl - 1 - phenylethyl) phenol、2 - (2H - Benzotriazol - 2 - yl) - 6 - (1 - methyl - 1 - phenylethyl) - 4 - (1, 1, 3, 3 - tetramethylbutyl) phenol、 β - [3 - (2 - H - Benzotriazole - 2 - yl) - 4 - hydroxy - 5 - tert - buthylphenyl] - propionic acid poly (ethyleneglycol) 300 - ester、Bis { β - [3 - (2 - H - Benzotriazole - 2 - yl) - 4 - hydroxy - 5 - tert - buthylphenyl] - propionic acid } - poly (ethyleneglycol) 300 - ester、2 - (2 - Hydroxy - 5 - tert - butylphenyl) - 2 H - benzotriazole、Benzenepropanoic acid、3 - (2H - benzotriazol - 2 - yl) - 5 - (1, 1 - dimethylethyl) - 4 - hydroxy - , C7 - 9 - branched and linear alkyl esters、Octyl - 3 - [3 - tert - butyl - 4 - hydroxy - 5 - (5 - chloro - 2H - benzotriazol - 2yl) phenyl] propionate、2 - Ethylhexyl - 3 - [3 - tert - butyl - 4 - hydroxy - 5 - (5 - chloro - 2H - benzotriazol - 2yl) phenyl] propionate、2 - Hydroxy - 4 - n - octoxybenzophenone、2, 4 - Dihydroxybenzophenone、2 - Hydroxy - 4 - methoxy - benzophenone、2, 4 - Di - tert - butylphenyl - 3, 5 - di - tert - butyl - 4 - hydroxybenzoate等を挙げることができる。

【0016】

紫外線吸収層 2 c として使用できるバインダーとしては、具体的には、市販の接着剤（ゴム系、ポリエステル系、エポキシ系、アクリル系、ウレタン系、シラン系など）や、ハードコート（アクリル系など）などの各種コーティング剤を使用できる。特に、ネガ型感光性レジストとの相溶性を有するものが接着性を向上のために好ましい。

尚、本発明の紫外線吸収層 2 c においては、上記に挙げた紫外線吸収剤以外にも、市販

10

20

30

40

50

の染料、顔料、カーボンブラック、無機微粒子等を含むことも可能である。

【0017】

紫外線吸収層2cの形成方法は、基材3b(図3)及び紫外線吸収層2cの材質に応じて最適な方法を選択すればよく、限定されるものではない。例えば、液状のものを塗布し、その後乾燥又は硬化させる場合、一般的なコーターを用いて塗布することで均一な厚さの膜とすることができる。コーターの種類としては、均一な厚さの膜とすることができる限りにおいて特に限定されるものではなく、ナイフコーター、スピンコーター、グラビアコーター、スプレーコーター、ロールコーター、バーコーター、ダイコーター等を用いることが可能である。尚、膜の厚みは、液粘度、コーターの塗布条件等によって自由に制御することが可能である。一方、フィルム状のものであれば、所望の厚さを持つものを保護フィルムごとラミネートすることでも樹脂層を形成することが可能である。

10

【0018】

本発明における基材3bとしては、特に限定されない。金属、ガラス、プラスチックフィルム等多種多様なものが使用可能であることも本発明の特徴の一つである。また、紫外線吸収層と基材との接着性(もしくは剥離性)を向上する目的で、基材表面の処理を行うことも可能である。

また、本発明の特徴としては、フォトマスク3a(図3)上に直接(又は離型層を介して)ネガ型感光性レジスト層3dを形成する点である。フォトマスク3aとしては、特にクロムマスクが高精細なパターンを描画することが可能であり、平行光の紫外線の透過性能も優れている。本発明に使用されるクロムマスクは一般的なガラスクロムマスクを使用できる。合成石英やライムソーダガラス等のガラス板表面にクロムを蒸着して作成されるクロムマスクは、所望のパターンに応じて遮光部の形状とその配置を決定することが可能である。特に、描画精度、熱膨張性の観点から、合成石英のクロムマスクが最適である。尚、本発明では、必要に応じてフォトマスク表面に離型処理を行い、硬化後のネガ型感光性レジストとの剥離を容易にし、パターンの欠損を低減することも可能である。離型層としては市販のシリコン系、テフロン(登録商標)系に代表される離型剤のコーティング層や、シランカップリング剤等によるフォトマスク上の表面処理層や、ネガ型感光性レジストとの離型性を有する各種フィルムが適応される。又、ネガ型感光性レジスト層をクロムマスク上に形成する場合、クロム蒸着面とその裏面のどちらの面でも良い。高精細の場合には、クロム蒸着面に形成した方が、解像度の観点からより好ましい。

20

30

【0019】

本発明に利用できるネガ型感光性レジストとしては、公知のものが利用できる。例えば、ラジカル重合系、光カチオン重合系、光アニオン重合系、光二量化反応系などの重合性樹脂組成物が適用可能である。以下、汎用的なラジカル重合系で説明する。

ラジカル重合性樹脂組成物の多くが本発明に適用し得るが、その中で代表的なものとしてプレポリマー、モノマー、開始剤、熱重合禁止剤を配合した組成物が使用可能である。

プレポリマーは重合性二重結合を分子中少なくとも1個以上有し、例えば不飽和ポリエステル、不飽和ポリウレタン、不飽和ポリアミド、不飽和ポリアクリレート樹脂、不飽和メタクリレート樹脂およびこれらの各種変性物などを少なくとも1種類用いたものを挙げることができる。

40

【0020】

モノマーは重合性二重結合を有するエチレン性不飽和単量体であり、例えば、スチレン、クロロスチレン、ビニルトルエン、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、トリアリルシアヌレート、N,N'-メチレンビスアクリルアミド、メタクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-ヒドロキシメタクリルアミド、 α -アセトアミド、アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、 α -クロロアクリル酸、パラカルボキシスチレン、2,5-ジヒドロキシスチレン、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート等やフォトポリマー懇話会著、「フォトポリマーハンドブック」、(株)工業調査会刊、1989年6月26日、p.31-36記載の材料を用いることができる。

50

【 0 0 2 1 】

開始剤は、公知の光重合開始剤又は熱重合開始剤を用いることができる。例えば、ベンゾイン、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、キサントン、チオキサントン、クロロキサントン、アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、ベンジル、2,2-ジメチル-2-ヒドロキシアセトフェノン、(2-アクリロイルオキシエチル)(4-ベンゾイルベンジル)ジメチル臭化アンモニウム、(4-ベンゾイルベンジル)塩化トリメチルアンモニウム、2-(3-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシプロポキシ)-3-,4-ジメチル-9H-チオキサントン-9-オン-メソクロライド、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(Oベンゾイル)オキシム、チオフェノール、2-ベンゾチアゾールチオール、2-ベンゾオキサゾールチオール、2-ベンズイミダゾールチオール、ジフェニルスルフィド、デシルフェニルスルフィド、ジ-n-ブチルジスルフィド、ジベンジルスルフィド、ジベンゾイルジスルフィド、ジアセチルジスルフィド、ジボルニルジスルフィドジメトキシキサントゲンジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムテトラスルフィド、ベンジルジメチルジチオカーバメイトキノキサリン、1,3-ジオキサラン、N-ラウリルピリジニウム等が例示できる。

10

【 0 0 2 2 】

また少なくとも未加硫ゴムと重合性二重結合を有する単量体、重合開始剤からなる光重合性ゴム組成物、いわゆる感光性エラストマーといわれているもの(例えば特開昭51-106501号、特開昭47-37521号)や、ジアルキルシリコン系樹脂の使用も可能である。

20

熱重合禁止剤は、ハイドロキノン、モノ第三ブチルハイドロキノン、ベンゾキノン、2,5-ジフェニル-p-ベンゾキノン、ピクリン酸、ジ-p-フルオロフェニルアミン、p-メトキシフェノール、2,6-ジ第三ブチル-p-クレゾールなどを挙げることができる。

上記したような本発明に使用されるネガ型感光性レジストの具体例としては、APR(旭化成(株)社製)、AFP(旭化成(株)社製)、サンフォート(旭化成(株)社製)、サイレル(デュボン(株)社製)、テピスタ(帝人(株)社製)等がある。

【 0 0 2 3 】

[ネガ型感光性レジストのパターン形成工程]

30

図3は、本発明におけるネガ型感光性レジストのパターン形成工程の例を示している。まず、前記したように、紫外線吸収層3cを有する基材3bと所望のパターンが描画されたフォトマスク3aを用意する。次の工程では、フォトマスクの表面と基材上の紫外線吸収層との間に、ネガ型感光性レジスト層3dを形成する工程である。この際、ネガ型感光性レジスト層3dの厚みは所望の凸パターン3eの高さとなる。ネガ型感光性レジスト層3dを形成する方法としては、特に限定されないが、基材及びレジスト材料に応じて最適な方法を選択すればよい。

【 0 0 2 4 】

具体的には、フォトマスク3a表面にネガ型感光性レジスト層3dを形成した後に、基板3bを圧着(又はラミネート)する方法や基板3bの表面にネガ型感光性レジスト層3dを形成しておき、それをフォトマスク3a表面に圧着(又はラミネート)する方法、さらには、ネガ型感光性レジスト層3dの形成と基板3bの圧着(又はラミネート)をほぼ同時に行う方法等が挙げられる。ネガ型感光性レジスト層3dは、例えば、液状の感光性樹脂を塗布する場合、一般的なコーターを用いて塗布することで均一な厚さの膜とすることができる。コーターの種類には均一な厚さの膜とすることができる限りにおいて特に限定されるものではなく、ナイフコーター、スピンコーター、グラビアコーター、スプレーコーター等を用いることが可能である。尚、膜の厚みは、その液状感光性樹脂の粘度、コーターの塗布条件等によって自由に制御することが可能である。一方、フィルム状のレジストの場合、所望の厚さを持つものを保護フィルムごとラミネートすることで容易にネガ型感光性レジスト層を形成することが可能である。

40

50

【 0 0 2 5 】

次の工程は、該フォトマスク 3 a の下側から平行光の紫外線で露光し、所望のパターンに応じてネガ型感光性レジストを硬化させるものである。この際、紫外線の照度は特に限定されないが、レジストの感光特性や紫外線吸収層の吸収強度等から決められるものである。一般的には、 $1\text{ mW} / \text{cm}^2$ 以上 $20\text{ mW} / \text{cm}^2$ 以下で行われる。紫外線吸収層の調整しやすさを考慮すると、より好ましくは $1\text{ mW} / \text{cm}^2$ 以上 $10\text{ mW} / \text{cm}^2$ 以下で行うのがよい。レジストのパターンの解像性を向上するために、該紫外線吸収層 3 c の吸収波長に応じて、露光波長の制御を行ってもよい。波長の制御は、使用するランプによってもできるし、波長カットフィルターやバンドパスフィルターを用いることでも容易に可能である。

10

【 0 0 2 6 】

次の工程は、フォトマスク 3 a と該ネガ型感光性レジスト層 3 d とを引き剥がし、現像処理することにより、ネガ型感光性レジストの凸パターン 3 e 及び微小窪み 3 f を形成するものである。本工程に採用される現像方法は、ネガ型感光性レジストに応じて選択すればよく、特に限定されるものではないが、ディップ現像、シャワー現像、超音波現像などが使用できる。現像液に関してもネガ型感光性レジストに応じて選択すればよく、アルカリ性水溶液の他、各種有機溶媒を使用することができる。

必要に応じて現像処理および / またはリンスを行った後、乾燥やエアブローを行ってもよい。また、架橋反応を完了し樹脂硬度を高めるために後露光や加熱処理を行うことも可能である。この場合必要に応じて酸素遮断下（窒素雰囲気下や水中）で行うことができる。

20

【 0 0 2 7 】

さらに、図 4 のように、レジストパターン形成後に、凸パターン部 3 e 以外（ネガ型感光性レジストのない部分）の紫外線吸収層 3 c を洗浄除去することも可能である。この場合、紫外線吸収層 3 c に使用される樹脂バインダーを溶解するが、ネガ型感光性レジストの溶解性は低い溶媒を選択すればよい。また、ネガ型感光性レジストの現像液により除去可能な紫外線吸収層を用いることで、現像工程における除去も可能である。

本発明の方法を用いて形成されたネガ型感光性レジストパターンならびに本発明の方法により作製されたネガ型感光性レジストパターンをモールドに用いて作製されたパターン成型体の用途は特に限定されないが、ディスプレイ用光学フィルム、具体的には拡散シートや反射防止膜など、また、エッチング用マスク、バンクパターン、MEMS 用パターン及び犠牲層、インプリント用モールド、マイクロチャンネル、マイクロチップ、細胞培養床、印刷版レリーフ等に適用できる。また、基材からレジストパターンもしくは紫外線吸収層を剥離して使用することも可能である。

30

【 0 0 2 8 】

[印刷版]

本発明の印刷版について説明する。本発明の印刷版は前記のネガ型感光性レジストのパターン形成方法により作成され、プリンタブルエレクトロニクスに対応できる、高精細かつ印刷特性に優れた印刷版であることを特徴とする。具体的には、高解像樹脂レリーフ先端（凸パターン上部）に複数の微小窪みが設けられた、安価で工業生産性に優れた印刷版である。このような印刷版の構成としては、支持体として金属シートを用いることが好ましい。金属シート上にレリーフ深度の浅い樹脂レリーフパターンが形成されていることによって、印刷機への取り付け精度が向上し、樹脂レリーフパターンの変形も抑えられる。特に延伸性や弾性の観点から、好ましい支持体としてはステンレスシートが挙げられる。このような金属シートを支持体に使用できる点も本発明の特徴である。

40

【 0 0 2 9 】

勿論、ネガ型感光性レジストの材質を版として使用する形態における物性、具体的には硬度、ヤング率、反発弾性、引張強伸度の他、プリンタブルエレクトロニクスに対応するためには表面張力、耐溶剤性などが所望する印刷に適するように選択、設計しなければならない。以下、本発明の印刷版の使用について説明する。

50

例としてトランジスタについて説明する。まず基板の上にゲート電極及び配線に相当する導電性のパターンの作成に使用できる。インクとしては金属微粒子を分散したものや導電性のポリマー等を用いることができる。次に形成したパターン上の所定の位置に合わせ、トランジスタのゲート絶縁膜に相当するパターンを印刷する。印刷版は絶縁膜のパターンに相当するものに交換しておく。以後パターンを変更するたびに版は変更する。インクとしては有機系の材料を溶剤に溶解したものや無機系の塗布材料、例えばポリシラザン系の材料等が使用可能である。次に所定の位置にソース電極、ドレイン電極、とこれらに接続される配線を形成する。次にソース、ドレイン電極を跨るように半導体のパターンを形成する。インクとしては溶剤に可溶なポリチオフェン系誘導体やポリアセン系などの有機半導体を使用可能である。次いで素子を保護するため、これらのパターンを覆うように保護膜パターンを形成する。材料としては高分子の樹脂材料などを溶剤に溶解したものが使用可能である。

10

20

30

40

【0030】

また、有機EL素子について説明する。有機EL素子はディスプレイや照明用途にて用いられる。有機EL素子は有機物を陽極と陰極で挟みこんだ構造をとっている。その中で本発明の印刷版を用いる工程としては、電極形成時ならびに電極に挟み込まれた有機物、具体的にはホール注入材料や発光材料を塗布する工程に適している。電極形成方法としては、ガラス基板もしくはプラスチック基板に酸化インジウム・スズ（ITO）などの透明電極を所望のパターンにて印刷する。この透明電極を作製するときにも本発明の印刷版を用いてパターンを作製することができる。また、ITO電極の上のホール注入材料および／もしくはホール輸送材料、さらにその上に発光材料を形成する場合においても本発明の印刷版を使用することができる。

【0031】

上記の印刷に用いられるインクとしては、上記の各種材料（例えば、ホール注入材料、ホール輸送材料、発光材料、有機半導体材料など）を各種溶媒に分散もしくは溶解させて使用する。その時の溶媒としては、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノールなどのアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類、N，N-ジメチルホルムアミドなどのアミド類、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサン、デカヒドロナフタレン（デカリン）、テトラリンなどの炭化水素類などが挙げられる。

つまり、本発明の印刷版には、上記のような使用するインク溶剤の種類により耐溶剤性を持たせておくことが好ましい。

【0032】

本発明の印刷版は樹脂レリーフ（凸部パターン）を有する印刷版であるが、このような構成の版で印刷を行う場合、レリーフ深度（凸部2a，3eの厚み）も適正な範囲にすることが好ましい。レリーフ深度が深すぎると印刷時にレリーフ形状の変形や、ロール状に巻きつけた際の変形が大きくなり、パターンの再現性が悪くなる場合がある。さらに、高精細なパターンにおいては、レリーフ断面のアスペクト比が大きくなり、版の耐久性が悪くなる。逆にレリーフ深度が浅すぎると、版へのインキングの制御や印刷時の印圧の制御が困難となり、レリーフパターン以外にインクが付着し、それが印刷時に転写されてしまう恐れがある。さらに、樹脂レリーフの弾性の効果が薄れ、重ね塗りが困難となる。このような理由から、レリーフ深度（凸部2a，3eの厚み）は20μm以上300μm以下の範囲がより好ましい。本発明の高精細でかつ印刷特性に優れた印刷版において、高精細なパターンの再現性の観点から、微小窪み2b，3fの深さは、30μm以下が良い。

【実施例】

【0033】

以下に本発明を実施例により詳細に説明する。なお、本発明は実施例により制限されるものではない。

50

< ネガ型感光性レジスト (A) のパターン形成例 >

[実施例 1]

フォトマスクとして、図 5 のようにライン (線幅) / スペース (間隔) 形状において、光透過部の中に (窪み形成用) 微細遮光部として四角形の遮光部を等間隔に有する石英クロムマスクを用意した。このクロムマスクの表面に離型層を形成した。形成方法としては、離型剤として旭硝子社製サイトップ (C T X - 8 0 9 A P 2) の 4 w t % 希釈液をスピンコーターにより、乾燥後厚みが 0 . 5 μm になるように塗布し、110 で 10 分乾燥させた。

次に、基材として厚み 150 μm のアルミシートの表面に、10 μm の厚みの紫外線吸収層を形成した。

紫外線吸収層は、280 nm から 360 nm にかけて強い吸収ピークを有する紫外線吸収剤 (チバ・スペシャリエティ・ケミカルズ株式会社製 T I N U V I N 4 7 9) を東洋モートン社製ウレタン系接着剤の固形分に対して 3 . 0 質量 % 溶解させたものをバーコーターにより塗布し、110 20 分乾燥、硬化させた。

【 0 0 3 4 】

次に、クロムマスクの表面の離型層上に、真空脱泡処理をした旭化成ケミカルズ社製ネガ型液状感光性樹脂 A P R - K 1 1 を垂らし 42 μm の厚みになるように塗布し、その上に前記のアルミシートを、紫外線吸収層を塗布した面を下にして載せ、さらにその上に 2 mm 厚のガラス板を置き、30 g 重 / cm^2 の荷重をかけて 30 分静置した。次に、クロムマスクの下側からオーク社製平行光露光装置を用いて、露光処理を行った。露光は、g 線、h 線、i 線の混合光により 4 mW / cm^2 (350 nm) で 500 mJ / cm^2 行った。

次いで、クロムマスクからネガ型感光性樹脂層を有するアルミシートを剥離し、0 . 3 w t % 炭酸ナトリウム水溶液でシャワー現像、水洗を行った。乾燥後、窒素雰囲気下で後露光を行いネガ型感光性レジストパターン 1 を得た。

【 0 0 3 5 】

得られたネガ型感光性レジストパターン 1 には、38 μm の高さのライン (線幅) / スペース (間隔) (L / S 25 μm / 50 μm 及び 50 μm / 100 μm) 形状でネガ型感光性レジストの凸部パターン (図 2 の 2 a に相当) が形成されており、さらに凸部先端 (頂面) には、以下の表のような微小窪み (図 2 の 2 b に相当) が複数等間隔に形成されていた。

【 表 1 】

	ライン/スペース (μm)	微細遮光部 面積 (μm^2)	A (μm)	B (μm)	C (%)	K	露光量 (mJ/cm^2)	微小窪み 深さ (μm)
実施例 1	25/50	72	8.5	42.0	25.0	15.2	500	3.8
	50/100	256	16.0	42.0	25.0	28.6	500	13.5

また、凸部パターンのエッジ部ショルダー角もほぼ 90° であり、すそ引き部もごくわずかであることが確認された。凸部先端の顕微鏡写真を図 6 及び図 7 に示す。尚、凸部パターンについては光学顕微鏡 (デジタルマイクロスコープ V H X - 900 / 株式会社キーエンス)、微細窪みについては光干渉を用いた顕微鏡 (V e r t S c a n 2 . 0 / 株式会社菱化システム) にて評価した。尚、紫外線吸収層の紫外線透過率については、同じ条件にて 0 . 7 mm 厚のガラス板に作製したものをを用いて、UV 吸収スペクトルを測定し計算した結果である。

【 0 0 3 6 】

[実施例 2]

フォトマスクとして、図 8 のような四角形状において、光透過部の中に (窪み形成用) 微細遮光部として四角形 (一辺 30 . 8 μm 、面積 949 . 4 μm^2) の遮光部を等間隔

に有する石英クロムマスクを用意した。このクロムマスクの表面に離型層を形成した。形成方法としては、離型剤として旭硝子社製サイトップ（CTX-809AP2）の4wt%希釈液をスピンコーターにより、乾燥後厚みが0.5 μ mになるように塗布し、110で10分乾燥させた。

次に、基材として厚み0.7mmのガラス板の表面に、5 μ mの厚みの紫外線吸収層を形成した。

紫外線吸収層は、280nmから360nmにかけて強い吸収ピークを有する紫外線吸収剤（チバ・スペシャリエティ・ケミカルズ株式会社製 TINUVIN1130）を下記の配合で溶解させたものをスピンコーターにより塗布し、8030分乾燥させた。

- ・メチルメタクリレート / 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体
(共重合比50:50、Mw11000、Mn6500) 100.0質量部
- ・TINUVIN1113 2.0質量部
- ・メチルエチルケトン 100.0質量部

【0037】

次に、形成した紫外線吸収層の上に、真空脱泡処理をした旭化成ケミカルズ社製ネガ型液状感光性樹脂APR-G31を垂らし、200 μ mの厚みになるようにナイフコーターにより塗布した。その上にクロムマスクの膜面の離型層を下にして載せ、30g重/cm²の荷重をかけて5分静置した。次に、クロムマスクの裏側からオーク社製平行光露光装置を用いて、露光処理を行った。露光は、g線、h線、i線の混合光により4mW/cm²(350nm)で500mJ/cm²行った。

次いで、クロムマスクとネガ型感光性レジスト層を剥離し、0.3wt%炭酸ナトリウム水溶液でシャワー現像、水洗を行った。乾燥後、窒素雰囲気下で後露光を行いネガ型感光性レジストパターン2を得た。

得られたネガ型感光性レジストパターン2には、200 μ mの高さの一边が350 μ mの四角形状でネガ型感光性レジストの凸部パターンが形成されており、さらに凸部先端（頂面）には、開口面積950 μ m²の四角形状の最深部3.2 μ mの窪みが複数等間隔に形成されていた。また、凸部パターンのエッジ部ショルダー角もほぼ90°であり、すそ引き部もごくわずかであることが確認された。尚、凸部先端の顕微鏡写真を図9に示す。

【0038】

[実施例3]

実施例2において、紫外線吸収層の配合をCが83.0となるように変更し、露光量を350mJ/cm²に変更した以外は同様にして、ネガ型感光性レジストパターン3を得た。

[実施例4]

実施例2において、紫外線吸収層の厚みを5 μ mから40 μ mに変更し、旭化成ケミカルズ社製、ネガ型液状感光性樹脂APR-G31の厚みを200 μ mから95 μ mに変更し、露光量を650mJ/cm²に変更した以外は同様にして、ネガ型感光性レジストパターン4を得た。

【表2】

	(レリーフ形成用) 遮光部短辺(μ m)	微細遮光部 面積(μ m ²)	A(μ m)	B(μ m)	C(%)	K	露光量 (mJ/cm ²)	微小窪み 深さ(μ m)
実施例2	150	949.4	30.8	200.0	65.0	5.4	500	3.2
実施例3	150	949.4	30.8	200.0	83.0	2.6	350	0.9
実施例4	150	949.4	30.8	95.0	5.0	30.8	650	24.6

ネガ型感光性レジストパターン3においては、凸部パターンにすそ引き部が実施例2に比較して大きく、解像性が悪くなっていることが分かった。一方、ネガ型感光性レジストパターン4においては、凸部パターンのエッジ部が若干ではあるがうねりが確認され、硬

化度が悪くなっていることが分かった。

【 0 0 3 9 】

[比較例 1]

実施例 1 において、基材として、紫外線吸収層のない $150\text{ }\mu\text{m}$ の厚みのアルミシートを用い、露光量を $200\text{ mJ}/\text{cm}^2$ にした以外は同様にして、ネガ型感光性レジストパターン 5 を得た。ネガ型感光性レジストパターン 5 の凸部パターンでは硬化不足によるうねりが顕著に発生していた。特に $25\text{ }\mu\text{m}$ のラインでは、凸部の破損が確認された。

[比較例 2]

比較例 1 において、露光量を $600\text{ mJ}/\text{cm}^2$ にした以外は同様にして、ネガ型感光性レジストパターン 6 を得た。ネガ型感光性レジストパターン 6 の凸部パターンでは解像性が悪く、特に $25\text{ }\mu\text{m}$ のラインではライン間がすそ引きにより繋がって一体となっていた。また、凸部先端には窪みの形成（深さ $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上）が見られなかった。

10

[比較例 3]

実施例 2 において、フォトマスクのパターン中、光透過部の中に設けた微小窪みに対応する四角形の遮光部を（一辺 $30.8\text{ }\mu\text{m}$ 、面積 $949.4\text{ }\mu\text{m}^2$ ）から（一辺 $50.0\text{ }\mu\text{m}$ 、面積 $2500.0\text{ }\mu\text{m}^2$ ）に変更した石英クロムマスクを用いた以外は同様にして、ネガ型感光性レジストパターン 7 を得た。ネガ型感光性レジストパターン 7 では、窪み部の底部がガラス板まで到達しており、凸部のエッジはよれて直線性を保持していなかった。

20

【 0 0 4 0 】

< 印刷版の作成例 >

[実施例 5]

フォトマスクとして、図 10 のようにライン（線幅）/ スペース（間隔）（ L/S $200\text{ }\mu\text{m}/400\text{ }\mu\text{m}$ ）形状において、光透過部の中に（窪み形成用）微細遮光部として四角形（一辺 $17.1\text{ }\mu\text{m}$ 、面積 $293.9\text{ }\mu\text{m}^2$ 及び一辺 $28.0\text{ }\mu\text{m}$ 、面積 $784.0\text{ }\mu\text{m}^2$ ）の遮光部を等間隔に有する石英クロムマスクを用意した。このクロムマスクの表面に離型層を形成した。形成方法としては、離型剤として旭硝子社製サイトップ（CTX-809AP2）の $4\text{ wt}\%$ 液をスピンコーターにより、乾燥後厚みが $0.5\text{ }\mu\text{m}$ になるように塗布し、 110°C で 10 分乾燥させた。

次に、支持体として厚み $150\text{ }\mu\text{m}$ のステンレスシート（SUS304）の表面に、 $10\text{ }\mu\text{m}$ の厚みの紫外線吸収層を形成した。

30

紫外線吸収層は、 280 nm から 360 nm にかけて強い吸収ピークを有する紫外線吸収剤（チバ・スペシャリエティ・ケミカルズ株式会社製 TINUVIN384-2）を東洋モートン社製ウレタン系接着剤の固形分に対して $3.5\text{ 質量}\%$ 溶解させたものをバーコーターにより塗布し、 110°C で 20 分乾燥、硬化させた。

【 0 0 4 1 】

次に、クロムマスクの表面の離型層上に、真空脱泡処理をした旭化成ケミカルズ社製ネガ型液状感光性樹脂 APR-G31 を $100\text{ }\mu\text{m}$ の厚みになるようにナイフコーターにより塗布した後、塗布上面に支持体のステンレスシートを紫外線吸収層を下にしてラミネートした。さらにその上に 2 mm 厚のガラス板を置き、 $30\text{ g 重}/\text{cm}^2$ の荷重をかけて 30 分静置した。次に、クロムマスクの下側からオーク社製平行光露光装置を用いて、露光処理を行った。露光は、 g 線、 h 線、 i 線の混合光により $4\text{ mW}/\text{cm}^2$ （ 350 nm ）で $500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ で行った。

40

クロムマスクからネガ型感光性樹脂層を有するステンレスシートを剥離し、 $0.3\text{ wt}\%$ 炭酸ナトリウム水溶液でシャワー現像、水洗を行った。乾燥後、後露光を行い印刷版 1 を得た。

得られた印刷版 1 には、 $100\text{ }\mu\text{m}$ の高さのライン（線幅）/ スペース（間隔）（ L/S $200\text{ }\mu\text{m}/400\text{ }\mu\text{m}$ ）形状で樹脂レリーフ部が形成されており、さらに樹脂レリーフ部先端には、以下のように四角形状の微小窪みが複数等間隔に形成されていた。

【表 3】

	ライン/スペース (μm)	微細遮光部 面積(μm^2)	A(μm)	B(μm)	C(%)	K	露光量 (mJ/cm^2)	微小窪み 深さ(μm)
実施例5	200/400	294	17.1	100.0	30.0	12.0	650	4.7
	200/400	785	28.0	100.0	30.0	19.6	650	12.7

尚、樹脂レリーフ部先端の顕微鏡写真を図 1 1 及び図 1 2 に示す。

10

【比較例 4】

実施例 5 において、フォトマスクのパターン中、光透過部の中に設けた微小窪みに対応する四角形の遮光部をなくしたものに変更した石英クロムマスクを用いた以外は同様にして、樹脂レリーフ部先端に微小窪みをもたない印刷版 2 を得た。

【0042】

<印刷実験>

実施例 5 の印刷版 1 ならびに比較例 4 の印刷版 2 を用いて、印刷実験を行った。印刷方法としては、得られた印刷版を日本電子精機社製精密印刷機にテープで取り付け、印刷時の押し込み量を $30\mu\text{m}$ の印圧にて印刷を行なった。印刷に用いたインクはアルバックマテリアル(株)社製 Ag ナノメタルインク(L-Ag1TeH/粘度 $12\text{mPa}\cdot\text{S}$)を使用した。また、印刷基板としては、無アルカリガラスを使用し、銀インクを印刷後、 150°C にて 30 分間熱養生し、薄膜を作製した。得られた薄膜を光学顕微鏡(デジタルマイクロスコープ VHX-900/株式会社キーエンス)を用いて観察した。

20

印刷後の結果、良好な銀薄膜によるラインが形成されていることが確認された。開口部面積 $294\mu\text{m}^2$ の窪みを有するラインでは、線幅が $275\mu\text{m}$ 以下で銀薄膜が印刷されていた。開口部面積 $785\mu\text{m}^2$ の窪みを有するラインでは、線幅が $235\mu\text{m}$ 以下で銀薄膜が印刷されていた。一方、樹脂レリーフ先端に微小窪みをもたない印刷版 2 のラインでは、線幅は $290\mu\text{m}$ 以上であった。

【図面の簡単な説明】

【0043】

30

【図 1】本発明におけるフォトマスクのパターンの一例。

【図 2】本発明におけるネガ型感光性レジストのパターンを示す模式図。

【図 3】本発明におけるネガ型感光性レジストのパターン形成方法を示す模式図。

【図 4】本発明におけるネガ型感光性レジストのパターン形成方法の応用例を示す模式図。

【図 5】実施例 1 に使用したフォトマスクパターン。

【図 6】ネガ型感光性レジストパターン 1 の凸部先端(頂面)(線幅 $25\mu\text{m}$)の顕微鏡写真。

【図 7】ネガ型感光性レジストパターン 1 の凸部先端(頂面)(線幅 $50\mu\text{m}$)の顕微鏡写真。

40

【図 8】実施例 2 に使用したフォトマスクパターン。

【図 9】ネガ型感光性レジストパターン 2 の凸部先端(頂面)の顕微鏡写真。

【図 10】実施例 5 に使用したフォトマスクパターン。

【図 11】印刷版 1 凸部先端(頂面)(窪み面積 $294\mu\text{m}^2$)の顕微鏡写真。

【図 12】印刷版 1 凸部先端(頂面)(窪み面積 $784\mu\text{m}^2$)の顕微鏡写真。

【符号の説明】

【0044】

1 a 凸部形成用遮光部によって形成された光透過部

1 b 微小窪み形成用微細遮光部

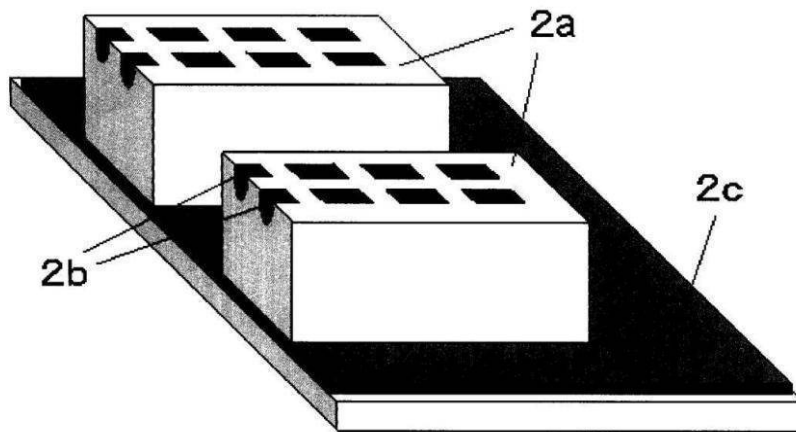
1 c 凸部形成用遮光部

50

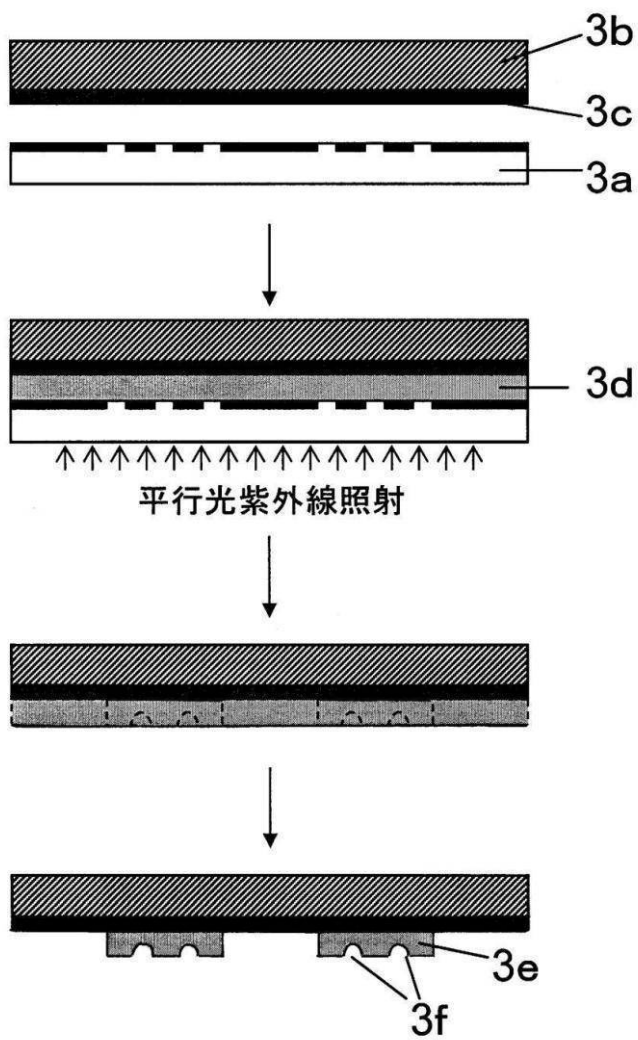
- 10

A plan view diagram of a rectangular convex portion forming mask. The mask consists of two horizontal white bars, each containing four black squares arranged in a row. These bars are separated by a vertical gap. The entire structure is surrounded by a thick black border. Labels include: '1c' pointing to the right side of the mask; '1c'' pointing to the top and bottom edges of the mask; '1c''' indicating the width of the mask at the bottom; '1a' pointing to the left edge of the upper bar; and '1b' pointing to the left edge of the lower bar. A Japanese label '矩形凸部形成用遮光部の組合わせ位置' points to the top edge of the mask.

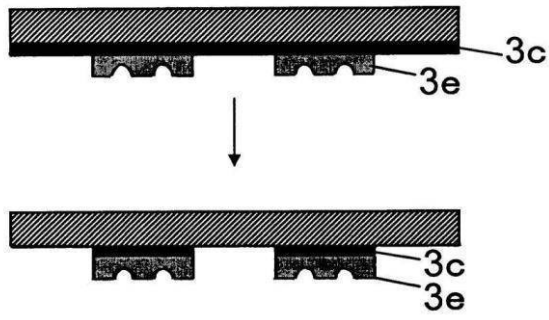
【 図 2 】



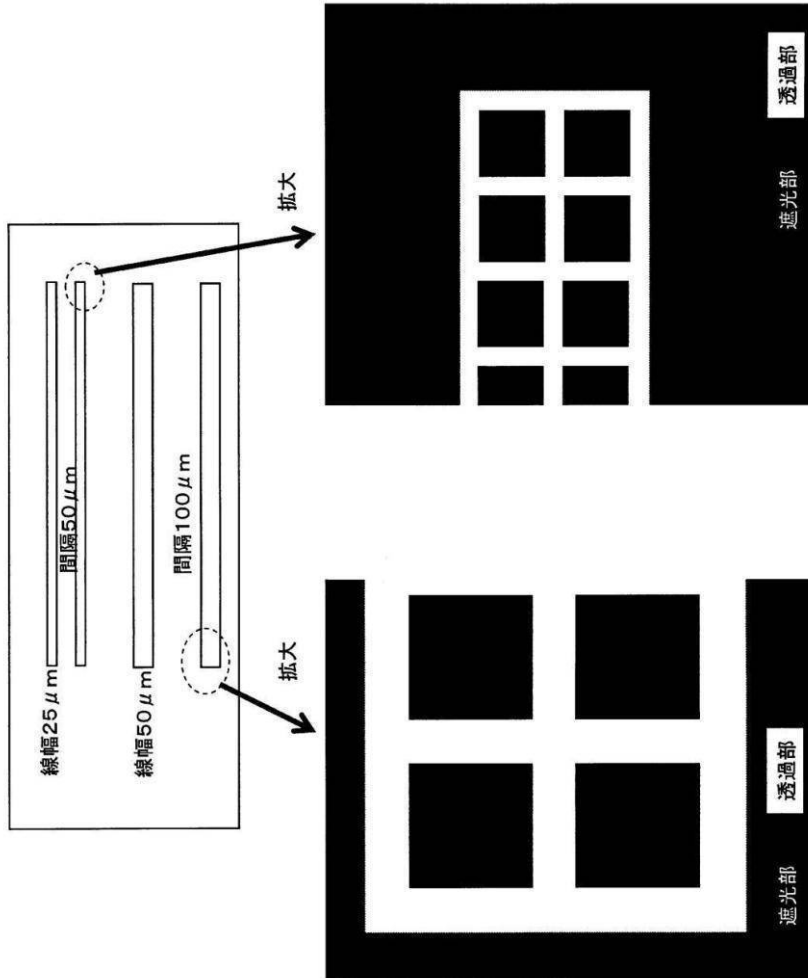
【 図 3 】



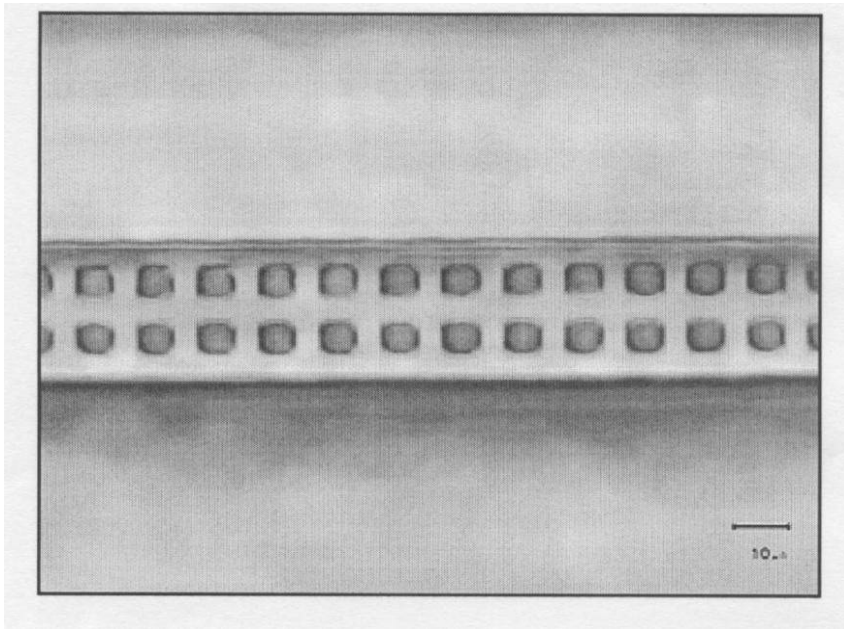
【図 4】



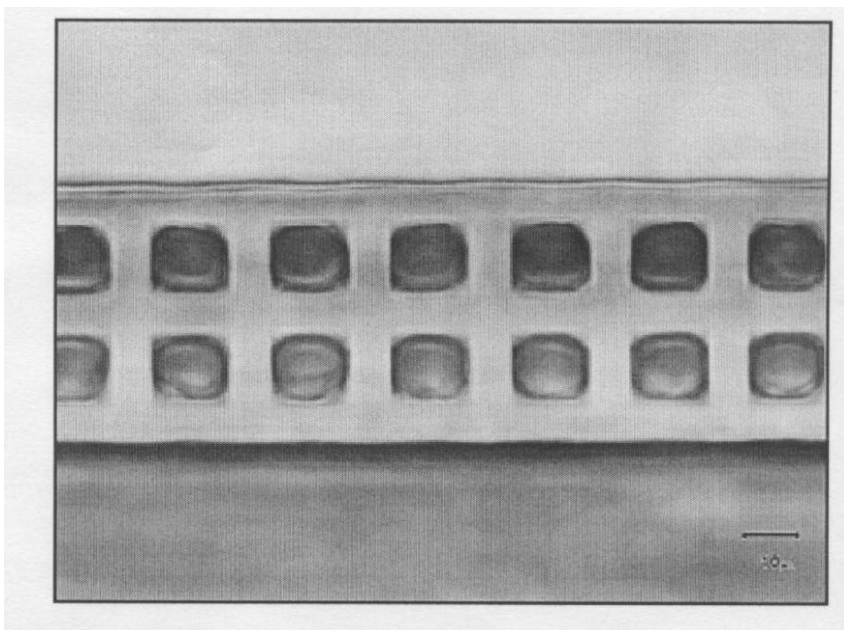
【図 5】



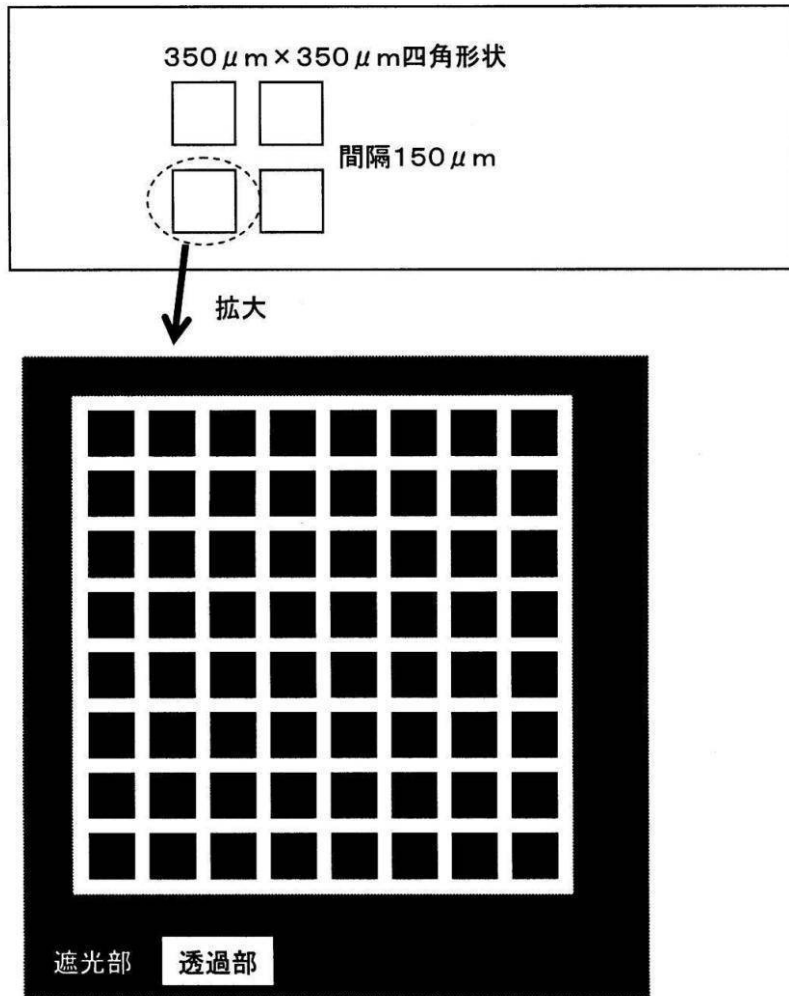
【図 6】



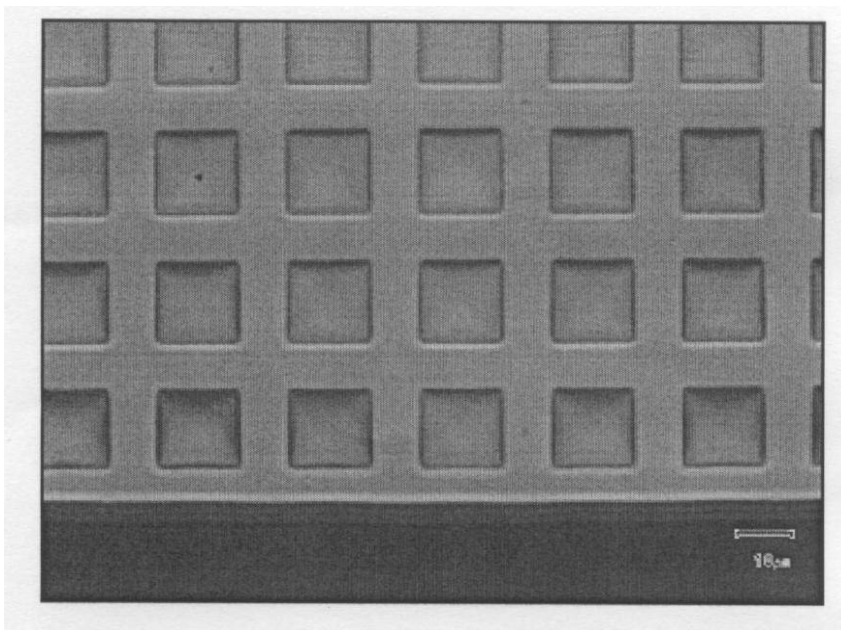
【図 7】



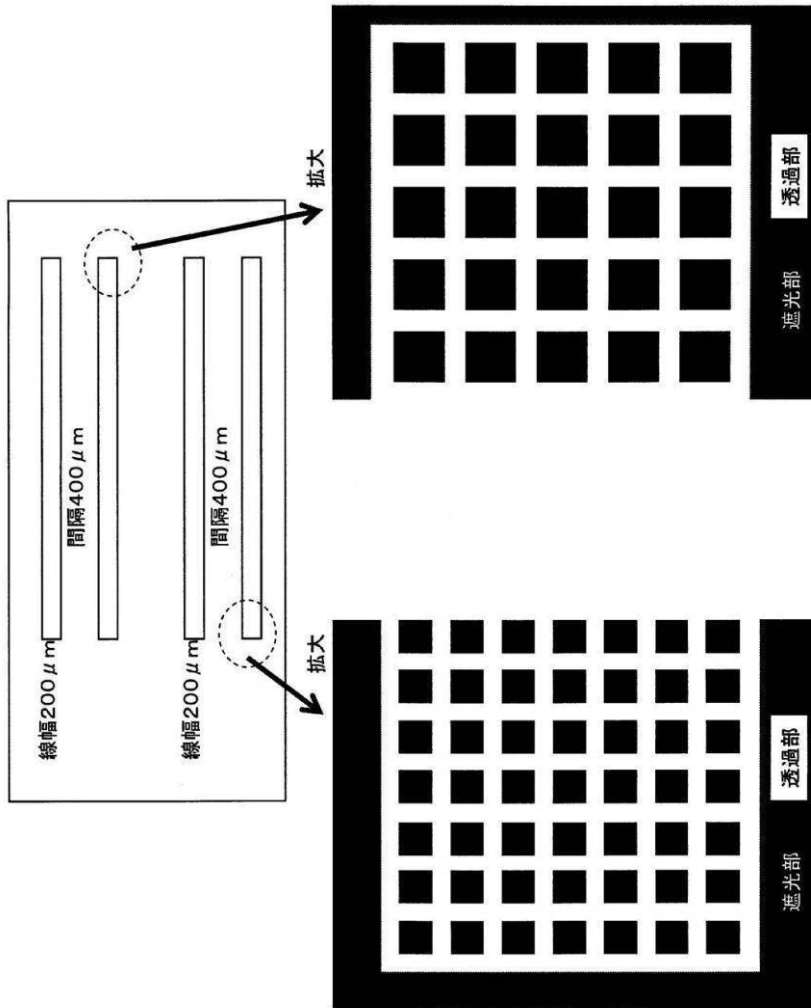
【図 8】



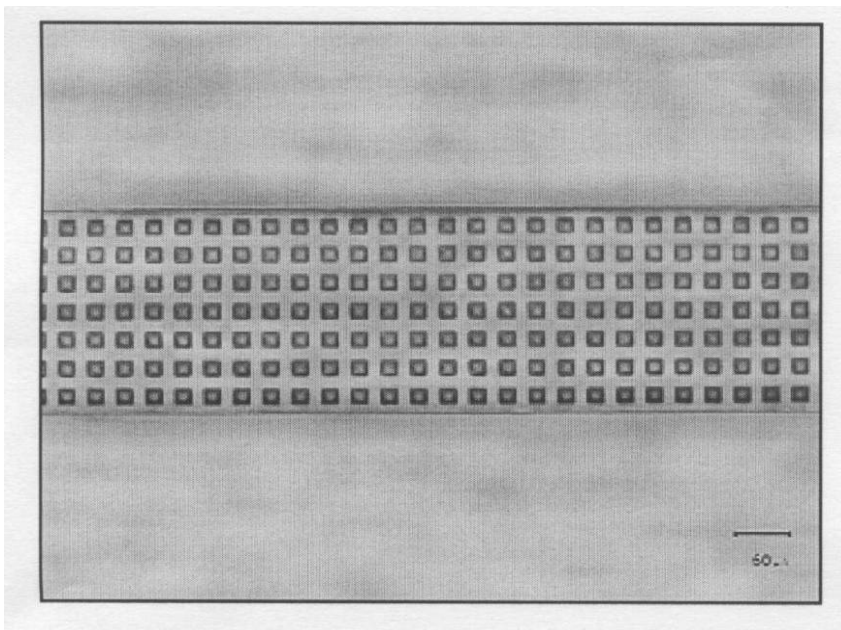
【図 9】



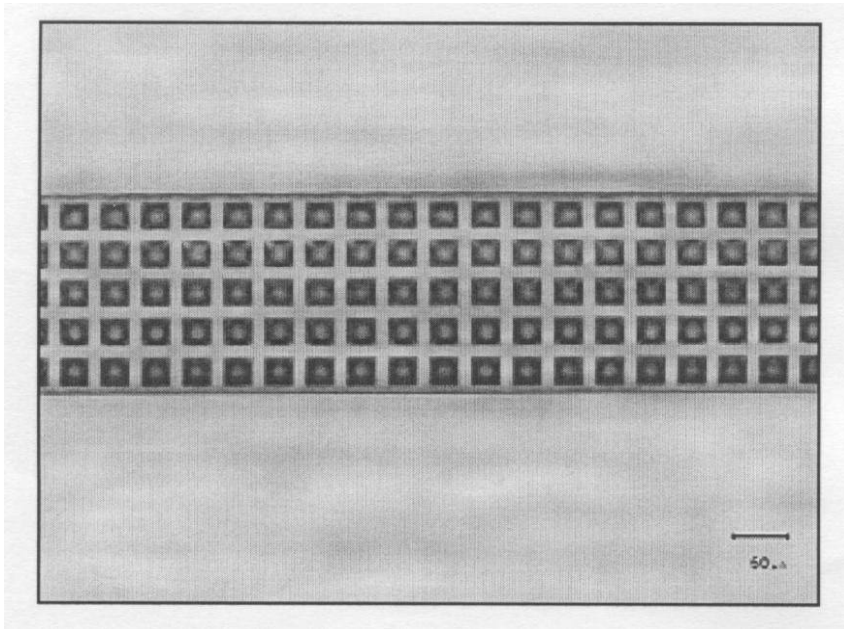
【図 10】



【図 11】



【図 12】



フロントページの続き

F ターム(参考) 2H095 AB25 AC15 BB02 BB13 BC01
2H096 AA02 BA05 CA06 CA12 EA02 GA08 JA02
2H097 FA02 JA02 LA02 LA16

【要約の続き】

【選択図】なし