



(43) 国際公開日
2006年3月9日 (09.03.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/025389 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/11 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/015768

(22) 国際出願日: 2005年8月30日 (30.08.2005)

(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2004-254907 2004年9月1日 (01.09.2004) 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 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒2500123 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): 岩崎 政幸 (IWASAKI, Masayuki) [JP/JP]; 〒4180044 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 佐々木 義晴 (SASAKI, Yoshiharu) [JP/JP]; 〒4180044 静岡県富士宮市大中里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, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, 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), ヨーロッパ (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).

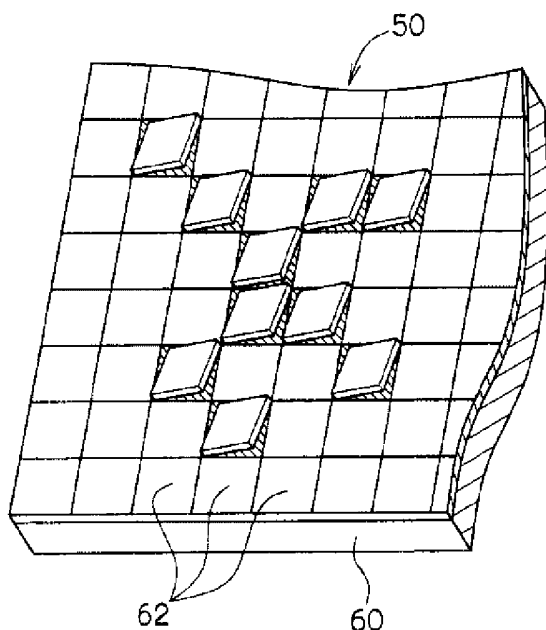
添付公開書類:

— 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。

(54) Title: PATTERN-FORMING MATERIAL, PATTERN-FORMING APPARATUS AND 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パターン形成方法



(57) Abstract: Disclosed is a pattern-forming material which enables to efficiently form a defect-free, very fine pattern having both surface roughness following properties and high resolution. Also disclosed are a pattern-forming apparatus employing such a pattern-forming material and a pattern-forming method using such a pattern-forming material. Specifically disclosed is a pattern-forming material which is characterized by having a cushion layer and a photosensitive layer on a supporting body in this order. The pattern-forming material is further characterized in that the cushion layer has a total light reflectance of not less than 86% and a haze value of not more than 10%. Also disclosed are a pattern-forming apparatus employing such a pattern-forming material and a pattern-forming method wherein exposure is performed using such a pattern-forming material.

(57) 要約: 本発明は、凹凸追従性と高解像度とが両立され、かつ、欠陥のない高精細なパターンを効率よく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パターン形成方法の提供することを目的とする。このため、支持体上にクッ

ション層と感光層とをこの順に有し、該クッション層における全光線透過率が86%以上、かつ、ヘイズ値が10%以下であることを特徴とするパターン形成材料、該パターン形成材料を備えたパターン形成装置、前記パターン形成材料を用いて露光するパターン形成方法を提供する。

明 細 書

パターン形成材料、並びにパターン形成装置及びパターン形成方法 技術分野

- [0001] 本発明は、プリント配線基板やカラーフィルター等の製造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パターン形成方法に関する。

背景技術

- [0002] 従来より、プリント配線パターン、ソルダーレジストパターン、カラーフィルターのカラー画素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、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。前記パターンの形成方法としては、例えば、パターンが形成される基体上に、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、該感光層を現像することによって、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] 近年では、前記永久パターンの高精細化が進むに伴い、前記パターン形成材料に対しても高感度で転写不良を生じさせない性能が強く要求されている。

複数の着色層を有するカラーフィルター用パターン形成材料においては、1色目のパターン形成後、2色目のパターン形成時に、既に形成された1色目のパターンが2色目の感光層のラミネーション性を損なうという問題があり、また、プリント配線基板用パターン形成材料(ドライフィルムレジスト)においては、高解像度を得るために感光層を薄くすると、金属基体の表面に存在する凹凸によって、ラミネート性が損なわれるという問題がある。

- [0004] これらの問題に対して、基体の凹凸への追従性を改善し、高精細なパターン形成を可能にするために、感光層と支持体との間に、クッション層(熱可塑性樹脂層)を設けたパターン形成材料が開発されている(特許文献1～16参照)。前記クッション層の存在により、既に形成されたパターンや基体への追従性が向上し、気泡を生ずることなく感光層を積層することができる。

- [0005] しかしながら、前記パターン形成材料が基体上へ積層された後、前記クッション層が露光前に剥離される場合（例えば、特許文献2～10、及び15～16）、高解像度を得るために薄く形成された感光層上から、前記感光層を破損することなく前記クッション層を剥離するためには困難を伴う。また、前記クッション層は露光前に剥離除去されるため、その光透過性やヘイズ値は開示されていない。一方、前記基体上に積層した後に前記クッション層を剥離せず、前記クッション層上から露光が行われる場合（例えば、特許文献1、及び11～14）においても、高精細なパターンを得るために、前記クッション層自体の光透過性やヘイズ値を規定することは何ら開示されていない。
- [0006] よって、前記クッション層における全光線透過率とヘイズ値とを調整することにより、凹凸追従性と高解像度とが両立され、かつ、欠陥のない高精細なパターンを効率よく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。
- [0007] 特許文献1:特開平5－173320号公報
特許文献2:特開平7－20309号公報
特許文献3:特開平11－72908号公報
特許文献4:特開平11－109124号公報
特許文献5:特開平11－174220号公報
特許文献6:特開平11－338133号公報
特許文献7:特開2000－250222号公報
特許文献8:特開2000－250221号公報
特許文献9:特開2000－266925号公報
特許文献10:特開2001－142223号公報
特許文献11:特開2003－5364号公報
特許文献12:特開2003－215793号公報
特許文献13:特開2003－228165号公報
特許文献14:特開2003－302765号公報
特許文献15:特開2003－307845号公報

特許文献16:特開平5-72724号公報

発明の開示

[0008] 本発明は、かかる現状に鑑みてなされたものであり、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、支持体上にクッション層と感光層とをこの順に有し、該クッション層における全光線透過率とヘイズ値とが一定の数値範囲であることにより、凹凸追従性と高解像度とが両立され、かつ、欠陥のない高精細なパターンを効率よく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パターン形成方法を提供することを目的とする。

[0009] 前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、

<1> 支持体上にクッション層と感光層とをこの順に有し、該クッション層における全光線透過率が86%以上、かつ、ヘイズ値が10%以下であることを特徴とするパターン形成材料である。

<2> クッション層の全光線透過率及びヘイズ値を求める場合の光の波長が、405nmである前記<1>に記載のパターン形成材料である。

<3> クッション層中に含まれる微粒子の平均粒子径が1 μ m未満である前記<1>から<2>のいずれかに記載のパターン形成材料である。該<3>に記載のパターン形成材料においては、クッション層中に含まれる前記微粒子の平均粒子径が所定範囲であることにより、前記クッション層上から露光を行った場合に、欠陥のないパターンが形成される。

<4> クッション層が、ガラス転移温度(Tg)及び軟化点のいずれかが80℃以下の熱可塑性樹脂を含有する前記<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> クッション層の厚みが、6~100 μ m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> クッション層と感光層との間に、物質の移動を抑制可能なバリア層を有する前記<1>から<5>のいずれかに記載のパターン形成材料である。該<6>に記載のパターン形成材料においては、該パターン形成材料が前記バリア層を有するこ

とにより、前記感光層の感度低下が抑制される。

<7> クッション層上に、第一感光層、及び該第一感光層よりも硬化させるための光エネルギー量が少ない第二感光層がこの順に積層されてなる前記<1>から<6>のいずれかに記載のパターン形成材料である。該<7>に記載のパターン形成材料においては、画像の内部で厚みが異なる三次元造形や、所望の領域のみの膜の強度を高くする、あるいは所望の領域のみの画像濃度を高める等の特性を付与した硬化樹脂画像などを、一種類のパターン形成材料で形成することができる。

<8> 第一感光層と第二感光層との間に、バリア層を有する前記<7>に記載のパターン形成材料である。

<9> クッション層が、該クッション層に含まれる組成物が溶解、乳化、又は分散されたクッション層組成物塗布液を、フィルターで濾過した後、支持体上に塗布、乾燥して形成される前記<1>から<8>に記載のパターン形成材料である。該<9>に記載のパターン形成材料においては、前記クッション層組成物塗布液中に含まれる微細な異物やゲル化物等の微粒子をフィルターで除去することにより、前記クッション層上から露光を行った場合に、前記微粒子による影の発生や光の散乱を抑制でき、欠陥のない高精細なパターンが形成される。

<10> フィルターの孔径が $30\mu\text{m}$ 以下である前記<9>に記載のパターン形成材料である。

[0010] <11> 前記<1>から<10>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。該<11>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、前記光変調手段に向けて光を照射する。前記光変調手段が、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感光層に対して露光される。例えば、その後、前記感光層を現像すると、高精細なパターンが形成される。

<12> 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<11>に記載のパターン形成装置である。該<12>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。

<13> 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<11>から<12>のいずれかに記載のパターン形成装置である。該<13>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。

<14> 光変調手段が、空間光変調素子である前記<11>から<13>のいずれかに記載のパターン形成装置である。

<15> 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<14>に記載のパターン形成装置である。

<16> 描素部が、マイクロミラーである前記<11>から<15>のいずれかに記載のパターン形成装置である。

<17> 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<11>から<16>のいずれかに記載のパターン形成装置である。該<17>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。

<18> 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ビーム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<11>から<17>のいずれかに記載のパターン形成装置である。該<18>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ビームが前記集合

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。

[0011] <19> 前記<1>から<10>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ずれかにより基体上に積層する積層工程と、

前記積層工程により積層された少なくとも感光層を、光照射手段から照射される光により露光する露光工程と、

前記露光工程により露光された感光層を現像する現像工程とを有することを特徴とするパターン形成方法である。

<20> 積層工程後に、支持体をクッション層上から剥離する剥離工程を有し、次いで、クッション層上から感光層を露光工程により露光する前記<19>に記載のパターン形成方法である。

<21> 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<19>から<20>のいずれかに記載のパターン形成方法である。

<22> 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<19>から<21>のいずれかに記載のパターン形成方法である。該<22>に記載のパターン形成方法においては、形成するパターン形成情報に基づいて制御信号が生成され、該制御信号に応じて光が変調される。

<23> 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<19>から<22>のいずれかに記載のパターン形成方法である。

<24> 露光工程が、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に、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が配列されたマイクロレンズアレイを通過させた光によって行われる前記<19>から<23>のいずれかに記載のパターン形成方法である。該<24>に記載のパターン形成方法

においては、前記光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る。この結果、パターン形成材料上に結像させる像の歪みが抑制され、該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。

<25> 非球面が、トーリック面である前記<24>に記載のパターン形成方法である。該<25>に記載のパターン形成方法においては、前記非球面がトーリック面であることにより、前記描素部における放射面の歪みによる収差が効率よく補正され、パターン形成材料上に結像させる像の歪みが効率よく抑制される。この結果、前記パターン形成材料への露光が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> 露光が、アパーチャアレイを通して行われる前記<19>から<25>のいずれかに記載のパターン形成方法である。該<26>に記載のパターン形成方法においては、露光が前記アパーチャアレイを通して行われることにより、消光比が向上する。この結果、露光が極めて高精細に行われる。例えば、その後、前記感光層を現像すると、極めて高精細なパターンが形成される。

<27> 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<19>から<26>のいずれかに記載のパターン形成方法である。該<27>に記載の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。例えば、その後、前記感光層を現像すると、高精細なパターンが形成される。

<28> 露光が、感光層の一部の領域に対して行われる前記<19>から<27>のいずれかに記載のパターン形成方法である。

<29> 現像が行われた後、永久パターンの形成を行う前記<19>から<28>のいずれかに記載のパターン形成方法である。

<30> 永久パターンが、配線パターンであり、該永久パターンの形成がエッチング処理及びメッキ処理の少なくともいずれかにより行われる前記<29>に記載のパターン形成方法である。

<31> 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<29>に記載のパターン形成方法である。

- [0012] 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、支持体上にクッション層と感光層とをこの順に有し、該クッション層における全光線透過率とヘイズ値とが一定の数値範囲であることにより、凹凸追従性と高解像度とが両立され、かつ、欠陥のない高精細なパターンを効率よく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パターン形成方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0013] [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、図2Aと同様の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、図3Aと同様の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、図4Aと同様のDMDの使用領域の例を示す図の一例である。

[図5]図5は、スキャナによる1回の走査でパターン形成材料を露光する露光方式を説明するための平面図の一例である。

[図6A]図6Aは、スキャナによる複数回の走査でパターン形成材料を露光する露光方式を説明するための平面図の一例である。

[図6B]図6Bは、図6Aと同様のスキャナによる複数回の走査でパターン形成材料を露光する露光方式を説明するための平面図の一例である。

[図7]図7は、パターン形成装置の一例の外観を示す概略斜視図の一例である。

[図8]図8は、パターン形成装置のスキャナの構成を示す概略斜視図の一例である。

[図9A]図9Aは、パターン形成材料に形成される露光済み領域を示す平面図の一例である。

[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19B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か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(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

[0014] （パターン形成材料）

本発明のパターン形成材料は、支持体上にクッション層と感光層とをこの順に有し、必要に応じて適宜選択したその他の層を有していてもよく、前記クッション層の全光線透過率が86%以上、かつ、ヘイズ値が10%以下であることを満たす。

[0015] <クッション層>

前記クッション層としては、全光線透過率が86%以上、かつ、ヘイズ値が10%以下である限り、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、熱可塑性樹脂を含むものが好ましい。ここで、前記全光線透過率及び前記ヘイズ値を求める場合の光の波長は、405nmであることが好ましい。

[0016] 前記クッション層に対し、405nmの光を照射する場合における該クッション層の全光線透過率としては、86%以上が好ましく、87%以上がより好ましく、89%以上が特に好ましい。

前記全光線透過率が、86%未満となると、前記感光層に到達するエネルギーが減少し、露光量不足となったり、前記クッション層内での光散乱量が増加し、解像性の低下を招いたりすることがある。

[0017] 前記クッション層に対し、405nmの光を照射する場合における該クッション層のヘイズ値としては、10%以下が好ましく、7%以下がより好ましく、5%以下がさらに好ましく、3%以下が特に好ましく、1%以下が最も好ましい。

前記ヘイズ値が、10%を超えると、前記クッション層内の光散乱量が増加し、解像性が低下すると共に、欠陥が生じるなど、レジスト形状が劣ることがある。

[0018] 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、島津製作所社製、UV-2400)とを用いて測定する方法が挙げられる。

前記ヘイズ値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)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、(2)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、(3)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。

[0019] <<微粒子>>

前記クッション層中に存在する微粒子及びその凝集体としては、例えば、クッション層組成物塗布液の製造工程中に発生した析出粒子、及びゲル状物などが挙げられる。

前記析出粒子、及び前記ゲル状物などが存在すると、露光時、感光層にボイドが生じ、形成されたパターンに欠陥を生じることがある。

[0020] 前記析出粒子や前記ゲル状物とは、原料ポリマー製造時の触媒や、原料ポリマー製造時に局部的に生成する高重合度ポリマーや熱分解物である。

[0021] 前記クッション層中に存在することが許容される微粒子及びその凝集体の平均粒子径としては、1 μ m未満であることが好ましく、0.5 μ m未満がより好ましく、0.2 μ m未満が特に好ましい。

前記クッション層中に存在する微粒子及びその凝集体の平均粒子径が1 μ mを超えた場合、露光光の散乱によって解像度が低下することがある。また、平均粒子径が1 μ mを超えない場合においても、多量に含まれる場合にはヘイズ値が低下することがある。

前記微粒子及びその凝集体の平均粒子径の測定方法としては、例えば、走査型電子顕微鏡(SEM)により多数の異物の写真を撮影し、その写真上で異物の径を測定する方法などが挙げられる。

[0022] <<熱可塑性樹脂>>

前記熱可塑性樹脂としては、ガラス転移温度(Tg)及び軟化点のいずれかが80℃以下の熱可塑性樹脂を含有することが好ましい。具体的には、Vicat法(アメリカ材料試験法ASTMD1235によるポリマー軟化点測定法)による前記熱可塑性樹脂の軟化点が80℃以下であることが好ましく、60℃以下であることがより好ましく、50℃以下であることが特に好ましい。

前記Vicat法による軟化点が80℃以上の熱可塑性樹脂を用いた場合は、前記パターン形成材料を高温下で基体上に積層する必要が生じ、作業上不利である。

- [0023] 前記熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、及びそれらの共重合体;エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物等のエチレン共重合体;エチレン-アクリル酸エステル共重合体、及びそのケン化物;ポリ塩化ビニル;塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、及びそのケン化物等の塩化ビニル共重合体;ポリ塩化ビニリデン;塩化ビニリデン共重合体;ポリスチレン;スチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、及びそのケン化物等のスチレン共重合体;ポリビニルトルエン;ビニルトルエン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、及びそのケン化物等のビニルトルエン共重合体;ポリ(メタ)アクリル酸エステル;(メタ)アクリル酸ブチルと酢酸ビニル等の(メタ)アクリル酸エステル共重合体;酢酸ビニル共重合体ナイロン、共重合ナイロン;N-アルコキシメチル化ナイロン;N-ジメチルアミノ化ナイロン等のポリアミド樹脂、などから選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

また、前記軟化点が80℃以下の熱可塑性樹脂としては、上述した熱可塑性樹脂の他、「プラスチック性能便覧」(日本プラスチック工業連盟、全日本プラスチック成形工業連合会編著、工業調査会発行、1968年10月25日発行)による軟化点が約80℃以下の有機高分子が挙げられる。

- [0024] また、軟化点が80℃以上の熱可塑性樹脂においても、該熱可塑性樹脂と相溶性のある各種の可塑剤を添加して実質的な軟化点を80℃以下に下げることができる。

前記可塑剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ジオクチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、クレジルジフェ

ニルフォスフェート、ビフェニルジフェニルフォスフェート等のアルコール類やエステル類;トルエンスルホンアミド等のアミド類、などが挙げられる。

- [0025] 前記クッション層は、前記熱可塑性樹脂及び必要に応じて他の成分を溶剤に溶解して塗布液(クッション層組成物塗布液)を調製し、公知の塗布方法により仮支持体上に塗布等して形成することができる。前記溶剤としては、メチルエチルケトン、1-メトキシ-2-プロパノール等の有機溶剤、水、水と混和性の有機溶剤と水との混合溶液などが挙げられる。

前記熱可塑性樹脂の溶解特性は、後述する前記感光層の組成物の溶解特性に一致させてもよく、前記感光層の組成物が全く溶解しない溶剤に可溶な溶解特性であってもよい。

また、製造時の有機溶剤排ガス防止(環境負荷低減)、製造機の乾燥ゾーン中の有機溶剤ガス濃度の防爆管理(作業安全)の観点から、前記クッション層組成物塗布液は、前記熱可塑性樹脂のポリマー微粒子の水分散液であることが好ましい。

- [0026] 前記クッション層は、アルカリ性液に対して、膨潤性乃至可溶性であってもよく、不溶性であってもよい。

前記クッション層がアルカリ性液に対して膨潤性乃至可溶性である場合には、前記熱可塑性樹脂としては、アルカリ可溶性の熱可塑性ポリマーを主に含んでなり、必要に応じて他の成分を含んでいてもよい。

- [0027] 前記熱可塑性ポリマーの酸価(mgKOH/g)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、50~300が好ましく、60~270がより好ましく、70~250が特に好ましい。酸価が前記範囲にあることにより、前記クッション層の現像性を確保することができる。酸価が50未満であると、現像不良を生じる場合があり、300を超えると、前記クッション層が硬くなりすぎ、凹凸追従性やラミネート性が低下する場合がある。

- [0028] また、前記熱可塑性ポリマーの重量平均分子量は、特に制限は無く、目的に応じて適宜選択することができるが、1,000~300,000が好ましく、3,000~200,000がより好ましく、5,000~150,000が特に好ましい。重量平均分子量が前記範囲にあることにより、前記クッション層の現像性を確保することができ、前記粘性率 η_1 を調

節することが容易となる。さらに、上記酸価の範囲との組合せによって、より一層その効果が得られる。重量平均分子量が1,000未満であると、膜が脆弱になったり、ラミネート時に前記クッション層の染み出しが起こったりする場合がある。300,000を超えると、前記クッション層が硬くなりすぎ、凹凸追従性やラミネート性が低下する場合がある。

- [0029] また、カルボン酸含有モノマーと(メタ)アクリル酸エステルモノマーとの共重合体も用いることができる。カルボン酸含有モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、及びこれらの誘導体が挙げられる。(メタ)アクリル酸エステルモノマーとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、及び2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。
- [0030] 共重合体としては、カルボン酸含有モノマーとアクリル酸エステルモノマーとの2元重合体でも、多元重合体でもよく、メタクリル酸に対してメチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレートを1種以上共重合させたものが好ましく、メタクリル酸／メチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート／ベンジルメタクリレート共重合体が特に好ましい。
- [0031] また、前記クッション層がアルカリ性液に対して膨潤性乃至可溶性である場合には、前記パターン形成材料の層間接着力としては、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、各層の層間接着力の中で、前記支持体と前記クッション層との間の層間接着力が、最も小さいことが好ましい。このような層間接着力とすることにより、前記積層体から前記支持体のみを剥離し、前記クッション層を介して前記感光層を露光した後、アルカリ性の現像液を用いて該感光層を現像することができる。また、前記支持体を残したまま、前記感光層を露光した後、前記積層体から前記支持体のみを剥離し、アルカリ性の現像液を用いて該感光層を現像することもできる。
- [0032] 前記層間接着力の調整方法としては、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、前記熱可塑性樹脂中に公知のポリマー、過冷却物質、密着改良剤、界面活性剤、離型剤などを添加する方法が挙げられる。

[0033] 前記クッション層がアルカリ性液に対して不溶性である場合には、前記熱可塑性樹脂としては、例えば、主成分がエチレンを必須の共重合成分とする共重合体が挙げられる。

前記エチレンを必須の共重合成分とする共重合体としては、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、例えば、エチレンー酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレンーエチルアクリレート共重合体(EEA)などが挙げられる。

[0034] 前記クッション層がアルカリ性液に対して不溶性である場合には、前記パターン形成材料の層間接着力としては、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、各層の層間接着力の中で、前記感光層と前記クッション層との接着力が、最も小さいことが好ましい。このような層間接着力とすることにより、前記支持体を残したまま、前記感光層を露光した後、前記積層体から前記支持体と前記クッション層を剥離し、アルカリ性の現像液を用いて該感光層を現像することもできる。また、前記積層体から前記支持体及びクッション層を剥離し、前記感光層を露光した後、アルカリ性の現像液を用いて該感光層を現像することもできる。

[0035] 前記層間接着力の調整方法としては、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、前記熱可塑性樹脂中に各種のポリマー、過冷却物質、密着改良剤、界面活性剤、離型剤などを添加する方法、以下に説明するエチレン共重合比を調整する方法などが挙げられる。

[0036] 前記エチレンを必須の共重合成分とする共重合体におけるエチレン共重合比としては、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、60～90質量%が好ましく、60～80質量%がより好ましく、65～80質量%が特に好ましい。

前記エチレンの共重合比が、60質量%未満になると、前記クッション層と前記感光層との層間接着力が高くなり、該クッション層と該感光層との界面で剥離することが困難となることがあり、90質量%を超えると、前記クッション層と前記感光層との層間接着力が小さくなりすぎるため、該クッション層と該感光層との間で非常に剥離しやすくなり、前記クッション層を含むパターン形成材料の製造が困難となることがある。

[0037] 前記クッション層がアルカリ性液に対して不溶性であり、かつ、前記クッション層と前記感光層との間にバリア層が存在する場合には、各層の層間接着力の中で、前記感

光層と前記バリア層との層間接着力が最も小さいことが好ましい。このような層間接着力とすることにより、前記支持体を剥離せずに残したまま、前記クッション層を介して前記感光層を露光した後、前記積層体から前記支持体、前記クッション層、及び前記バリア層を剥離し、アルカリ性の現像液を用いて該感光層を現像することもできる。また、前記積層体から、前記支持体、前記クッション層、及び前記バリア層を剥離し、前記感光層を露光した後、アルカリ性の現像液を用いて該感光層を現像することもできる。

- [0038] 前記層間接着力の調整方法としては、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、前記感光層に離形剤を含有させる方法、前記クッション層と前記バリア層との接着面を表面処理する方法、前記支持体と前記クッション層との接着面を表面処理する方法、各層の少なくともいずれかに含まれる成分の中から選択される少なくとも1種の含有量を調整する方法、及び、接着力を向上させる成分を含有させる乃至塗布する方法などが挙げられ、これらの方法は1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。
- [0039] 前記離形剤としては、特に制限はなく、公知の離形剤の中から適宜選択することができ、例えば、シリコーン化合物、弗素化アルキル基を有する化合物などが挙げられる。
- [0040] 前記シリコーン化合物としては、例えば、ダイセルUCB社製、エベクリル1360、同350、東芝シリコーン社製ジメチルシリコーンオイルTSF400、メチルフェニルシリコーンオイルTSF4300、シリコーンポリエーテル共重合体TSF4445、TSF4446、TSF4460、TSF4452等が挙げられる。
- [0041] 前記弗素化アルキル基を有する化合物としては、例えば、弗素系界面活性剤(例えば、大日本インキ化学工業社製パーフルオロアルキル基・親水性基含有オリゴマーF-171、パーフルオロアルキル基・親油性基含有オリゴマーF-173、パーフルオロアルキル基・親水性基・親油性基含有オリゴマーF-177、パーフルオロアルキル基・親油性基含有ウレタンF-183、F-184、弗素系グラフトポリマー等)、弗素系グラフトポリマー(例えば、東亜合成化学社製、アロンGF-300、GF-150等)が挙げられる。

- [0042] 前記表面処理としては、例えば、プラズマ処理、電子線処理、グロー放電処理、コロナ放電処理、紫外線照射処理などが挙げられる。
- [0043] 前記各層の少なくともいずれかに含まれる成分の中から選択される少なくとも1種の含有量を調整する方法としては、例えば、前記クッション層が前記エチレンを必須とする共重合体を含む場合には、前記共重合体におけるエチレン共重合比を60質量%未満とする方法が挙げられる。
- [0044] 前記接着力を向上させる成分としては、例えば、フェノール性物質(例えば、クレゾールノボラック樹脂、フェノールレジン等)、ポリ塩化ビニリデン樹脂、スチレンブタジエンゴム、ゼラチン、ポリビニルアルコール、セルロース類などが挙げられる。これらは、必要に応じて、前記支持体、クッション層、及びバリア層の少なくともいずれかに含有させてもよく、前記支持体と前記クッション層との接触面、前記クッション層と前記バリア層との接触面に対して塗布してもよい。
- [0045] 前記架橋剤としては、例えば、硼砂、硼酸、硼酸塩(例えば、オルト硼酸塩、 InBO_3 、 ScBO_3 、 YBO_3 、 LaBO_3 、 $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ 、 $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ 、二硼酸塩(例えば、 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$)、メタ硼酸塩(例えば、 LiBO_2 、 $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ 、 NaBO_2 、 KBO_2)、四硼酸塩(例えば、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、五硼酸塩(例えば、 $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 CsB_5O_5)等のホウ素化合物が挙げられる。これらの中でも、速やかに架橋反応を起こすことができる点で、硼砂、硼酸、硼酸塩が好ましく、硼酸がより好ましい。また、ホルムアルデヒド、グリオキザール、グルタルアルデヒド等のアルデヒド系化合物;ジアセチル、シクロペンタンジオン等のケトン系化合物;ビス(2-クロロエチル尿素)-2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジクロロ-6-S-トリアジン・ナトリウム塩等の活性ハロゲン化合物;ジビニルスルホン酸、1,3-ビニルスルホニル-2-プロパノール、N,N'-エチレンビス(ビニルスルホニルアセタミド)、1,3,5-トリアクリロイル-ヘキサヒドロ-S-トリアジン等の活性ビニル化合物;ジメチロール尿素、メチロールジメチルヒダントイン等のN-メチロール化合物;メラミン樹脂(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);エポキシ樹脂;1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート系化合物;米国特許明細書第3017280号、同第2983611号に記載のアジリジン系化合物;米国特許明細書第

3100704号に記載のカルボキシイミド系化合物;グリセロールトリグリシジルエーテル等のエポキシ系化合物;1, 6-ヘキサメチレン-N, N'-ビスエチレン尿素等のエチレンイミノ系化合物;ムコクロル酸、ムコフェノキシクロル酸等のハロゲン化カルボキシアルデヒド系化合物;2, 3-ジヒドロキシジオキサン、2, 3-ジヒドロキシ-1, 4-ジオキサン等のジオキサン系化合物;乳酸チタン、硫酸アルミ、クロム明ばん、カリ明ばん、酢酸ジルコニル、酢酸クロム等の金属含有化合物、テトラエチレンペンタミン等のポリアミン化合物、アジピン酸ジヒドラジド等のヒドラジド化合物、オキサゾリン基を2個以上含有する低分子又はポリマー、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用するでもよく、2種以上を併用してもよい。

[0046] 前記シランカップリング剤としては、例えば、N-2(アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2(アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2(アミノエチル)3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1, 3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(ビニルベンジル)-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。また、信越化学社製のシランカップリング剤も好適に使用することができる。

[0047] 前記架橋剤及びシランカップリング剤の少なくともいずれかを含有させる層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、前記クッション層及び前記バリア層が好ましく、前記クッション層単独がより好ましい。

[0048] ま、上述の方法以外にも、前記支持体に含まれる成分の少なくとも1種と、前記クッション層に含まれる成分から選択される少なくとも1種と、前記バリア層に含まれる成分から選択される少なくとも1種とを親水性の物質にし、前記感光層に含まれる成分から選択される少なくとも1種を疎水性の物質にする方法、前記支持体に含まれる成分の少なくとも1種と、前記クッション層に含まれる成分から選択される少なくとも1種と、前記バリア層に含まれる成分から選択される少なくとも1種とを疎水性の物質にし、前記感光層に含まれる成分から選択される少なくとも1種を親水性の物質にする方法などが挙げられる。

[0049] 前記成分が、ポリビニルアルコールである場合には、該ポリビニルアルコールのけん化度が85%以下のものや、変性ポリビニルアルコールを適宜選択して使用することができる。また、前記ポリビニルアルコールは、前記架橋剤や前記シランカップリング剤等と併用してもよい。

前記変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、アニオン変性ポリビニルアルコール(例えば、カルボキシ変性ポリビニルアルコール等)、カチオン変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル化ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、疎水基変性ポリビニルアルコール(例えば、末端アルキルポリビニルアルコール等)、親水基変性ポリビニルアルコール(例えば、エチレンオキサイド変性ポリビニルアルコール等)、末端チオールポリビニルアルコール、エクセバール(クラレ社製)、などが挙げられる。

[0050] 上述した前記熱可塑性樹脂の中でも、基体へのラミネーション性がよく、バリア層との剥離性がよく、前記感光層成分の移行防止性に優れ、さらに製造上有利である点から、エチレン酢酸ビニル共重合体、及びオレフィンアイオノマーが特に好ましい。

[0051] 前記クッション層は、上述した組成物が溶解、乳化、又は分散されたクッション層組成物塗布液を、フィルターで濾過した後、支持体上に塗布、乾燥して形成されることが好ましい。また、前記フィルターは、孔径が30 μm 以下であることが好ましい。

[0052] 前記クッション層の厚みとしては、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、6~100 μm が好ましく、10~50 μm がより好ましく、15~40 μm が特に好ましい。

前記厚みが、6 μm 未満であると、基体の表面における凹凸や、気泡等への凹凸追従性が低下し、高精細な永久パターンを形成できないことがあり、100 μm を超えると、製造上の乾燥負荷増大等の不具合が生じることがある。

[0053] <感光層>

前記感光層としては、特に制限はなく、公知のパターン形成材料の中から適宜選択することができるが、例えば、バインダーと、重合性化合物と、光重合開始剤とを含み、適宜選択したその他の成分を含むものが好ましい。

また、感光層の積層数としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択すること

ができ、例えば、1層であってもよく、2層以上であってもよい。

[0054] <バインダー>

前記バインダーとしては、例えば、アルカリ性水溶液に対して膨潤性であることが好ましく、アルカリ性水溶液に対して可溶性であることがより好ましい。

アルカリ性水溶液に対して膨潤性又は溶解性を示すバインダーとしては、例えば、酸性基を有するものが好適に挙げられる。

[0055] 前記酸性基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基などが挙げられ、これらの中でもカルボキシル基が好ましい。

カルボキシル基を有するバインダーとしては、例えば、カルボキシル基を有するビニル共重合体、ポリウレタン樹脂、ポリアミド酸樹脂、変性エポキシ樹脂などが挙げられ、これらの中でも、塗布溶媒への溶解性、アルカリ現像液への溶解性、合成適性、膜物性の調整の容易さ等の観点からカルボキシル基を有するビニル共重合体が好ましい。

[0056] 前記カルボキシル基を有するビニル共重合体は、少なくとも(1)カルボキシル基を有するビニルモノマー、及び(2)これらと共重合可能なモノマーとの共重合により得ることができる。

[0057] 前記カルボキシル基を有するビニルモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、ビニル安息香酸、マレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、桂皮酸、アクリル酸ダイマー、水酸基を有する単量体(例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等)と環状無水物(例えば、無水マレイン酸や無水フタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸無水物)との付加反応物、 ω -カルボキシーポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらの中でも、共重合性やコスト、溶解性などの観点から(メタ)アクリル酸が特に好ましい。

また、カルボキシル基の前駆体として無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等の無水物を有するモノマーを用いてもよい。

[0058] 前記その他の共重合可能なモノマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、(メタ)アクリル酸エステル類、クロトン酸エステル類

、ビニルエステル類、マレイン酸ジエステル類、フマル酸ジエステル類、イタコン酸ジエステル類、(メタ)アクリルアミド類、ビニルエーテル類、ビニルアルコールのエステル類、スチレン類、(メタ)アクリロニトリル、ビニル基が置換した複素環式基(例えば、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルカルバゾール等)、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルイミダゾール、ビニルカプロラクトン、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、リン酸モノ(2-アクリロイルオキシエチルエステル)、リン酸モノ(1-メチル-2-アクリロイルオキシエチルエステル)、官能基(例えば、ウレタン基、ウレア基、スルホンアミド基、フェノール基、イミド基)を有するビニルモノマーなどが挙げられる。

[0059] 前記(メタ)アクリル酸エステル類としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、t-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、t-オクチル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、アセトキシエチル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート、3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノエチルエーテル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノエチルエーテル(メタ)アクリレート、 β -フェノキシエトキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、トリフロロエチル(メタ)アクリレート、オクタフロロペンチル(メタ)アクリレート、パーフロロオクチルエチル(メタ)アクリレート、トリブromo

フェニル(メタ)アクリレート、トリブロモフェニルオキシエチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

[0060] 前記クロトン酸エステル類としては、例えば、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシルなどが挙げられる。

[0061] 前記ビニルエステル類としては、例えば、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルメトキシアセテート、安息香酸ビニルなどが挙げられる。

[0062] 前記マレイン酸ジエステル類としては、例えば、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチルなどが挙げられる。

[0063] 前記フマル酸ジエステル類としては、例えば、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジブチルなどが挙げられる。

[0064] 前記イタコン酸ジエステル類としては、例えば、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなどが挙げられる。

[0065] 前記(メタ)アクリルアミド類としては、例えば、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-n-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-t-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-シクロヘキシル(メタ)アクリルアミド、N-(2-メトキシエチル)(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N-フェニル(メタ)アクリルアミド、N-ベンジル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン、ジアセトンアクリルアミドなどが挙げられる。

[0066] 前記スチレン類としては、例えば、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヒドロキシスチレン、メキシスチレン、ブトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、ブロモスチレン、クロロメチルスチレン、酸性物質により脱保護可能な基(例えば、t-Boc等)で保護されたヒドロキシスチレン、ビニル安息香酸メチル、 α -メチルスチレンなどが挙げられる。

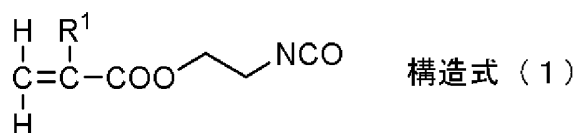
[0067] 前記ビニルエーテル類としては、例えば、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテルなどが挙げられる。

[0068] 前記官能基としてウレタン基又はウレア基を有するビニルモノマーの合成方法とし

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

[0069] 前記イソシアナート基を有するモノマーとしては、例えば、下記構造式(1)～(3)で表される化合物が挙げられる。

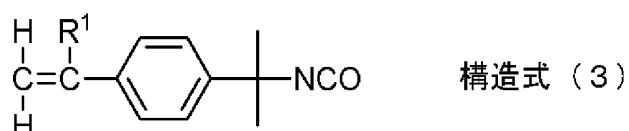
[0070] [化1]



[0071] [化2]



[0072] [化3]

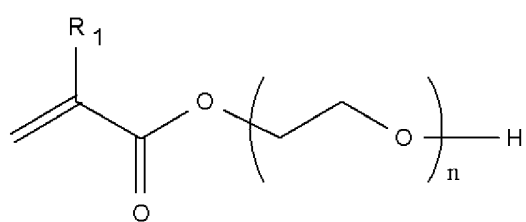


[0073] 但し、前記構造式(1)～(3)中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表す。

[0074] 前記モノイソシアネートとしては、例えば、シクロヘキシルイソシアネート、n-ブチルイソシアネート、トルイルイソシアネート、ベンジルイソシアネート、フェニルイソシアネート等が挙げられる。

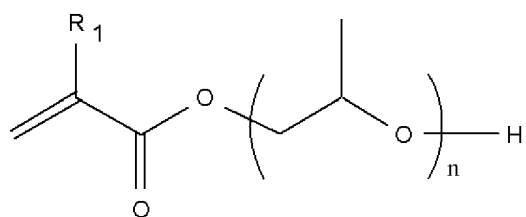
[0075] 前記水酸基を有するモノマーとしては、例えば、下記構造式(4)～(12)で表される化合物が挙げられる。

[0076] [化4]



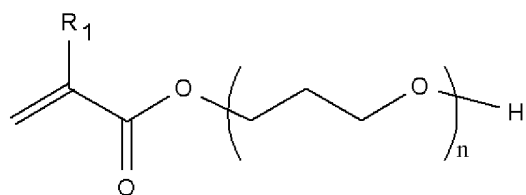
構造式 (4)

[0077] [化5]



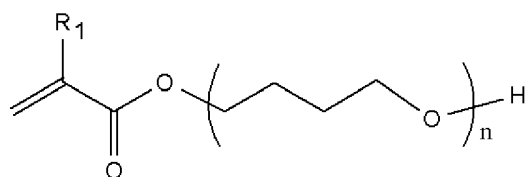
構造式 (5)

[0078] [化6]



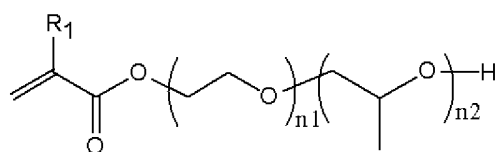
構造式 (6)

[0079] [化7]



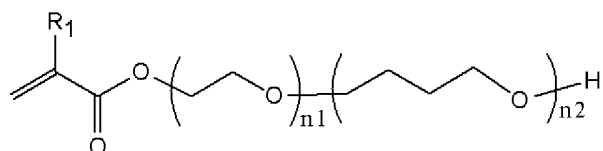
構造式 (7)

[0080] [化8]



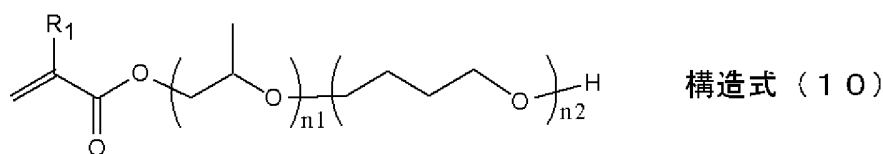
構造式 (8)

[0081] [化9]

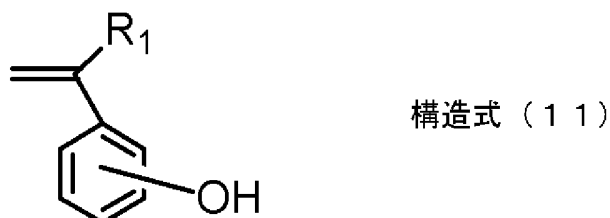


構造式 (9)

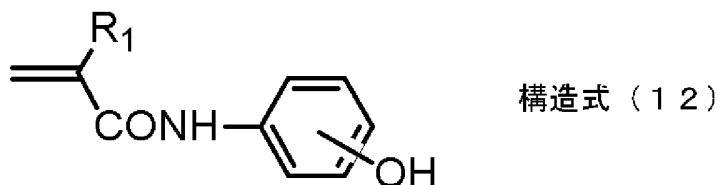
[0082] [化10]



[0083] [化11]



[0084] [化12]



[0085] 但し、前記構造式(4)～(12)中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 n 、 n_1 及び n_2 は1以上の整数を表す。

[0086] 前記水酸基を1個含有する化合物としては、例えば、アルコール類(例えば、メタノール、エタノール、 n -プロパノール、 i -プロパノール、 n -ブタノール、 sec -ブタノール、 t -ブタノール、 n -ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、 n -デカノール、 n -ドデカノール、 n -オクタデカノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール等)、フェノール類(例えば、フェノール、クレゾール、ナフトール等)、更に置換基を含むものとして、フロロエタノール、トリフロロエタノール、メキシエタノール、フェノキシエタノール、クロロフェノール、ジクロロフェノール、メキシフェノール、アセトキシフェノール等が挙げられる。

[0087] 前記1級又は2級アミノ基を有するモノマーとしては、例えば、ビニルベンジルアミンなどが挙げられる。

[0088] 前記1級又は2級アミノ基を1個含有する化合物としては、例えば、アルキルアミン(メチルアミン、エチルアミン、 n -プロピルアミン、 i -プロピルアミン、 n -ブチルアミン、 sec -ブチルアミン、 t -ブチルアミン、ヘキシルアミン、2-エチルヘキシルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、オクタデシルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、

ジブチルアミン、ジオクチルアミン)、環状アルキルアミン(シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン等)、アラルキルアミン(ベンジルアミン、フェネチルアミン等)、アリールアミン(アニリン、トルイルアミン、キシリルアミン、ナフチルアミン等)、更にこれらの組合せ(N-メチル-N-ベンジルアミン等)、更に置換基を含むアミン(トリフロロエチルアミン、ヘキサフロロイソプロピルアミン、メトキシアニリン、メキシプロピルアミン等)などが挙げられる。

[0089] また、上記以外の前記その他の共重合可能なモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、スチレン、クロルスチレン、ブロモスチレン、ヒドロキシスチレンなどが好適に挙げられる。

[0090] 前記その他の共重合可能なモノマーは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0091] 前記ビニル共重合体は、それぞれ相当するモノマーを公知の方法により常法に従って共重合させることで調製することができる。例えば、前記モノマーを適当な溶媒中に溶解し、ここにラジカル重合開始剤を添加して溶液中で重合させる方法(溶液重合法)を利用することにより調製することができる。また、水性媒体中に前記モノマーを分散させた状態でいわゆる乳化重合等で重合を利用することにより調製することができる。

[0092] 前記溶液重合法で用いられる適当な溶媒としては、特に制限はなく、使用するモノマー、及び生成する共重合体の溶解性等に応じて適宜選択することができ、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メキシプロピルアセテート、乳酸エチル、酢酸エチル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、クロロホルム、トルエンなどが挙げられる。これらの溶媒は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0093] 前記ラジカル重合開始剤としては、特に制限はなく、例えば、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)、2, 2'-アゾビス-(2, 4'-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物、ベンゾイルパーオキシド等の過酸化物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニ

ウム等の過硫酸塩などが挙げられる。

- [0094] 前記ビニル共重合体におけるカルボキシル基を有する重合性化合物の含有率としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、5～50モル%が好ましく、10～40モル%がより好ましく、15～35モル%が特に好ましい。

前記含有率が、5モル%未満であると、アルカリ水への現像性が不足することがあり、50モル%を超えると、硬化部(画像部)の現像液耐性が不足することがある。

- [0095] 前記カルボキシル基を有するバインダーの分子量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、質量平均分子量として、2,000～300,000が好ましく、4,000～150,000がより好ましい。

前記質量平均分子量が、2,000未満であると、膜の強度が不足しやすく、また安定な製造が困難になることがあり、300,000を超えると、現像性が低下することがある。

- [0096] 前記カルボキシル基を有するバインダーは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。前記バインダーを2種以上併用する場合としては、例えば、異なる共重合成分からなる2種以上のバインダー、異なる質量平均分子量の2種以上のバインダー、異なる分散度の2種以上のバインダー、などの組合せが挙げられる。

- [0097] 前記カルボキシル基を有するバインダーは、そのカルボキシル基の一部又は全部が塩基性物質で中和されていてもよい。また、前記バインダーは、さらにポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルアルコール、ゼラチン等の構造の異なる樹脂を併用してもよい。

- [0098] また、前記バインダーとしては、特許2873889号等に記載のアルカリ水溶液に可溶な樹脂などを用いることができる。

- [0099] 前記感光層における前記バインダーの含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、10～90質量%が好ましく、20～80質量%がより好ましく、40～80質量%が特に好ましい。

前記含有量が10質量%未満であると、アルカリ現像性やプリント配線板形成用基板(例えば、銅張積層板)との密着性が低下することがあり、90質量%を超えると、現

像時間に対する安定性や、硬化膜(テント膜)の強度が低下することがある。なお、前記含有量は、前記バインダーと必要に応じて併用される高分子結合剤との合計の含有量であってもよい。

- [0100] 前記バインダーの酸価としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、70～250(mgKOH/g)が好ましく、90～200(mgKOH/g)がより好ましく、100～180(mgKOH/g)が特に好ましい。

前記酸価が、70(mgKOH/g)未満であると、現像性が不足したり、解像性が劣り、配線パターン等の永久パターンを高精細に得ることができないことがあり、250(mgKOH/g)を超えると、パターンの耐現像液性及び密着性の少なくともいずれかが悪化し、配線パターン等の永久パターンを高精細に得ることができないことがある。

- [0101] <重合性化合物>

前記重合性化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ウレタン基及びアリール基の少なくともいずれかを有するモノマー又はオリゴマーが好適に挙げられる。また、これらは、重合性基を2種以上有することが好ましい。

- [0102] 前記重合性基としては、例えば、エチレン性不飽和結合(例えば、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリルアミド基、スチリル基、ビニルエステルやビニルエーテル等のビニル基、アリルエーテルやアリルエステル等のアリル基など)、重合可能な環状エーテル基(例えば、エポキシ基、オキセタン基等)などが挙げられ、これらの中でもエチレン性不飽和結合が好ましい。

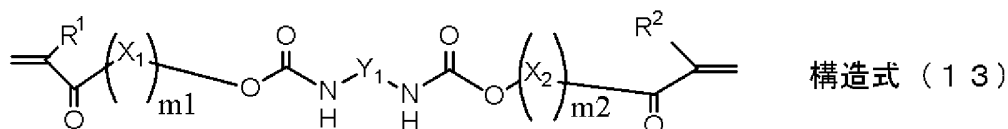
- [0103] -ウレタン基を有するモノマー-

前記ウレタン基を有するモノマーとしては、ウレタン基を有する限り、特に制限は無く、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、特公昭48-41708、特開昭51-37193、特公平5-50737、特公平7-7208、特開2001-154346、特開2001-356476号公報等に記載されている化合物などが挙げられ、例えば、分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物と分子中に水酸基を有するビニルモノマーとの付加物などが挙げられる。

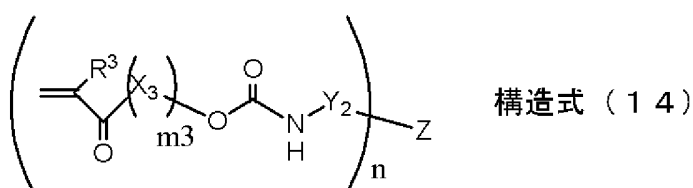
- [0104] 前記分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、ジフェニルジイソシアネート、ジフェニルメタレンジイソシアネート、3, 3'ジメチル-4, 4'-ジフェニルジイソシアネート等のジイソシアネート;該ジイソシアネートを更に2官能アルコールとの重付加物(この場合も両末端はイソシアネート基);該ジイソシアネートのビュレット体やイソシアヌレート等の3量体;該ジイソシアネート若しくはジイソシアネート類と、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセリン等の多官能アルコール、又はこれらのエチレンオキシド付加物等の得られる他官能アルコールとの付加体などが挙げられる。
- [0105] 前記分子中に水酸基を有するビニルモノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、オクタエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、テトラプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、オクタプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、テトラブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、オクタブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。また、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体(ランダム、ブロック等)などの異なるアルキレンオキシド部を有するジオール体の片末端(メタ)アクリレート体などが挙げられる。
- [0106] また、前記ウレタン基を有するモノマーとしては、トリ((メタ)アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ジ(メタ)アクリル化イソシアヌレート、エチレンオキシド変性イソシアヌル酸のトリ(メタ)アクリレート等のイソシアヌレート環を有する化合物が挙げられる。これらの中でも、下記構造式(13)、又は構造式(14)で表される化合物が好まし

く、テント性の観点から、前記構造式(14)で示される化合物を少なくとも含むことが特に好ましい。また、これらの化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0107] [化13]



[0108] [化14]



[0109] 前記構造式(13)及び(14)中、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ水素原子又はメチル基を表す。 $X_1 \sim X_3$ は、アルキレンオキシドを表し、1種単独でもよく、2種以上を併用してもよい。

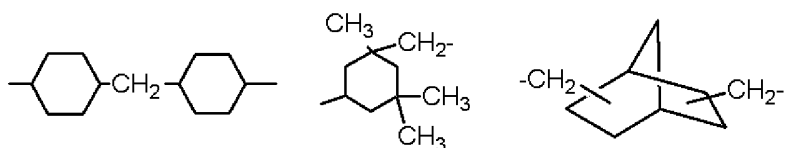
[0110] 前記アルキレンオキシド基としては、例えば、エチレンオキシド基、プロピレンオキシド基、ブチレンオキシド基、ペンチレンオキシド基、ヘキシレンオキシド基、これらを組み合わせた基(ランダム、ブロックのいずれに組み合わされてもよい)などが好適に挙げられ、これらの中でも、エチレンオキシド基、プロピレンオキシド基、ブチレンオキシド基、又はこれらの組み合わせた基が好ましく、エチレンオキシド基、プロピレンオキシド基がより好ましい。

[0111] 前記構造式(13)及び(14)中、 $m_1 \sim m_3$ は、1～60の整数を表し、2～30が好ましく、4～15がより好ましい。

[0112] 前記構造式(13)及び(14)中、 Y^1 及び Y^2 は、炭素原子数2～30の2価の有機基を表し、例えば、アルキレン基、アリーレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、カルボニル基($-\text{CO}-$)、酸素原子($-\text{O}-$)、硫黄原子($-\text{S}-$)、イミノ基($-\text{NH}-$)、イミノ基の水素原子が1価の炭化水素基で置換された置換イミノ基、スルホニル基($-\text{SO}_2-$)又はこれらを組み合わせた基などが好適に挙げられ、これらの中でも、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた基が好ましい。

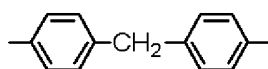
[0113] 前記アルキレン基は、分岐構造又は環状構造を有していてもよく、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、ペンチレン基、ネオペンチレン基、ヘキシレン基、トリメチルヘキシレン基、シクロヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、2-エチルヘキシレン基、ノニレン基、デシレン基、ドデシレン基、オクタデシレン基、又は下記に示すいずれかの基などが好適に挙げられる。

[0114] [化15]



[0115] 前記アリーレン基としては、炭化水素基で置換されていてもよく、例えば、フェニレン基、トリレン基、ジフェニレン基、ナフチレン基、又は下記に示す基などが好適に挙げられる。

[0116] [化16]



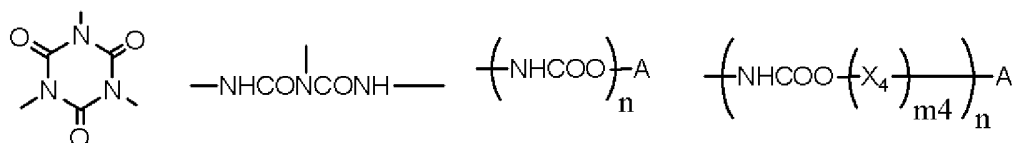
[0117] 前記これらを組み合わせた基としては、例えば、キシリレン基などが挙げられる。

[0118] 前記アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた基としては、更に置換基を有していてもよく、該置換基としては、例えば、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アリール基、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、2-エトキシエトキシ基)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基)、アシル基(例えば、アセチル基、プロピオニル基)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基、ブチリルオキシ基)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル基)などが挙げられる。

[0119] 前記構造式(13)及び(14)中、nは3～6の整数を表し、重合性モノマーを合成するための原料供給性などの観点から、3、4又は6が好ましい。

[0120] 前記構造式(13)及び(14)中、Zはn価(3価～6価)の連結基を表し、例えば、下記に示すいずれかの基などが挙げられる。

[0121] [化17]



但し、 X_4 はアルキレンオキサイドを表す。 m_4 は、1～20の整数を表す。 n は、3～6の整数を表す。 A は、 n 価(3価～6価)の有機基を表す。

[0122] 前記 A としては、例えば、 n 価の脂肪族基、 n 価の芳香族基、又はこれらとアルキレン基、アリーレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、カルボニル基、酸素原子、硫黄原子、イミノ基、イミノ基の水素原子が1価の炭化水素基で置換された置換イミノ基、又はスルホニル基とを組み合わせた基が好ましく、 n 価の脂肪族基、 n 価の芳香族基、又はこれらとアルキレン基、アリーレン基、酸素原子とを組み合わせた基がより好ましく、 n 価の脂肪族基、 n 価の脂肪族基とアルキレン基、酸素原子とを組み合わせた基が特に好ましい。

[0123] 前記 A の炭素原子数としては、例えば、1～100の整数が好ましく、1～50の整数がより好ましく、3～30の整数が特に好ましい。

[0124] 前記 n 価の脂肪族基としては、分岐構造又は環状構造を有していてもよい。

前記脂肪族基の炭素原子数としては、例えば、1～30の整数が好ましく、1～20の整数がより好ましく、3～10の整数が特に好ましい。

前記芳香族基の炭素原子数としては、6～100の整数が好ましく、6～50の整数がより好ましく、6～30の整数が特に好ましい。

[0125] 前記 n 価の脂肪族基、又は芳香族基は、更に置換基を有していてもよく、該置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アリール基、アルコキシ基(例えば、メキシ基、エトキシ基、2-エトキシエトキシ基)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基)、アシル基(例えば、アセチル基、プロピオニル基)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基、ブチリルオキシ基)、アルコキシカルボニル基(例えば、メキシカルボニル基、エトキシカルボニル基)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル基)などが挙げられる。

[0126] 前記アルキレン基は、分岐構造又は環状構造を有していてもよい。

前記アルキレン基の炭素原子数としては、例えば、1~18の整数が好ましく、1~10の整数がより好ましい。

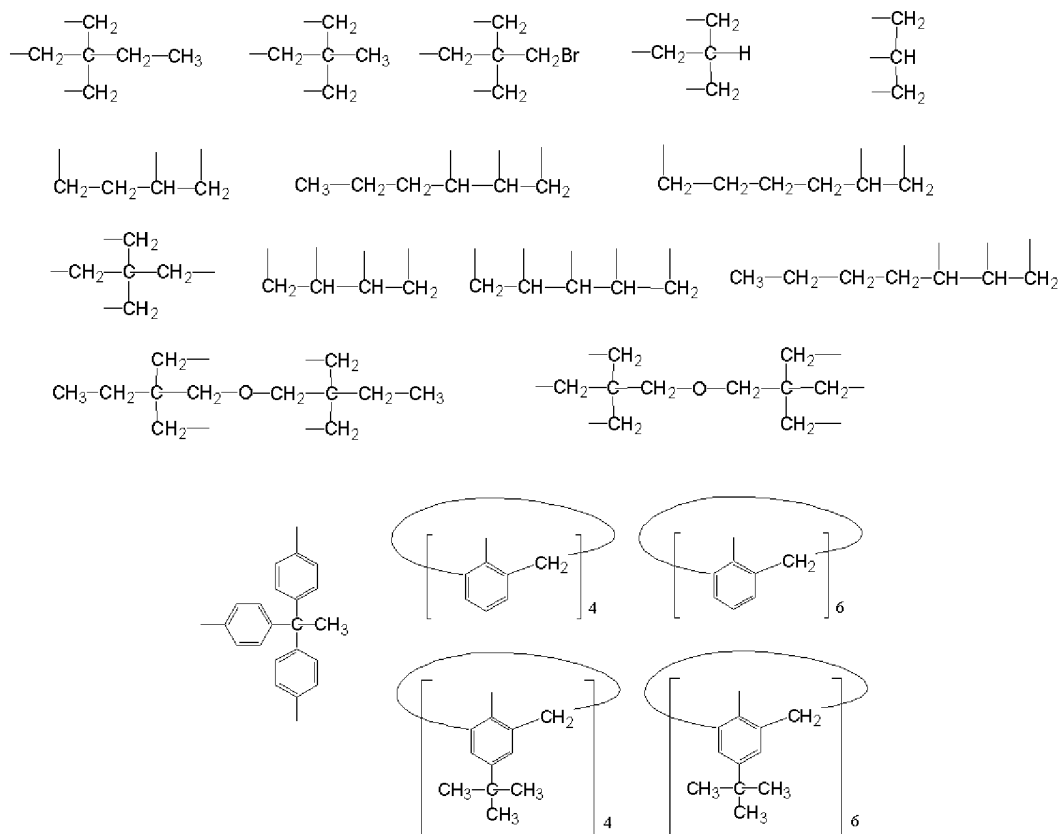
[0127] 前記アリーレン基は、炭化水素基で更に置換されていてもよい。

前記アリーレン基の炭素原子数としては、6～18の整数が好ましく、6～10の整数がより好ましい。

[0128] 前記置換イミノ基の1価の炭化水素基の炭素原子数としては、1～18の整数が好ましく、1～10の整数がより好ましい。

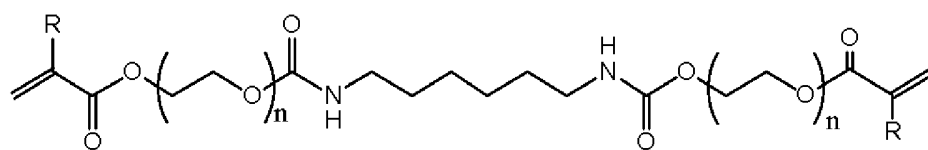
[0129] 前記Aの好ましい例は以下の通りである。

[0130] [化18]



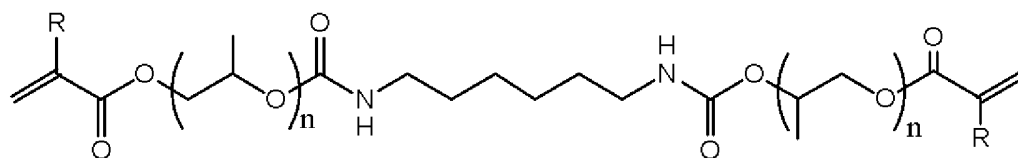
[0131] 前記構造式(13)及び(14)で表される化合物としては、例えば下記構造式(15)～(34)で表される化合物などが挙げられる。

[0132] [化19]



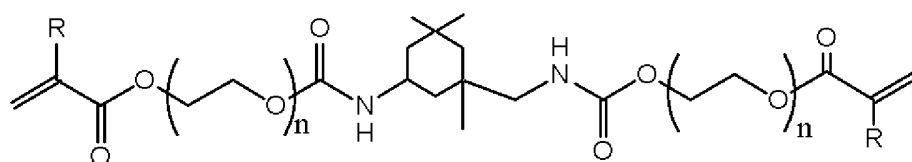
構造式 (15)

[0133] [化20]



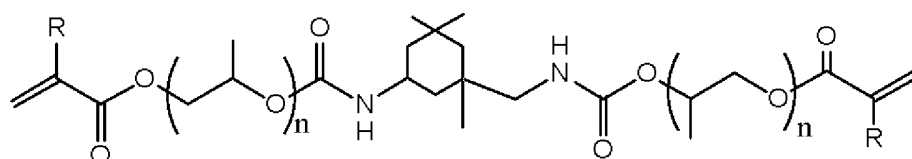
構造式 (16)

[0134] [化21]



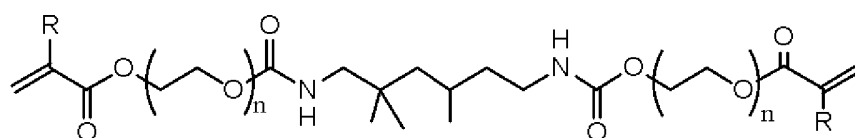
構造式 (17)

[0135] [化22]



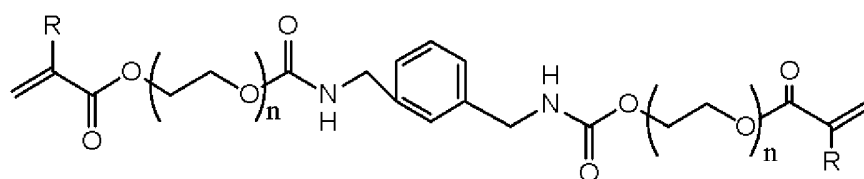
構造式 (18)

[0136] [化23]



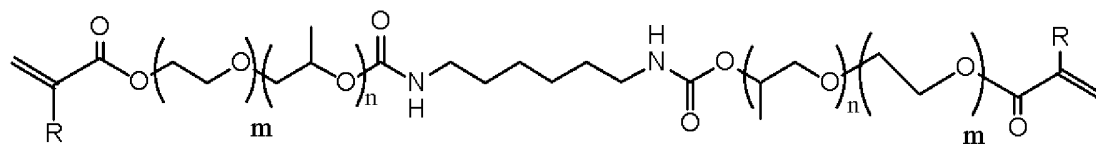
構造式 (19)

[0137] [化24]



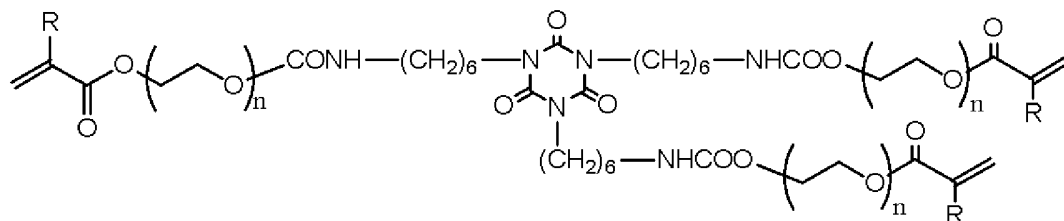
構造式 (20)

[0138] [化25]



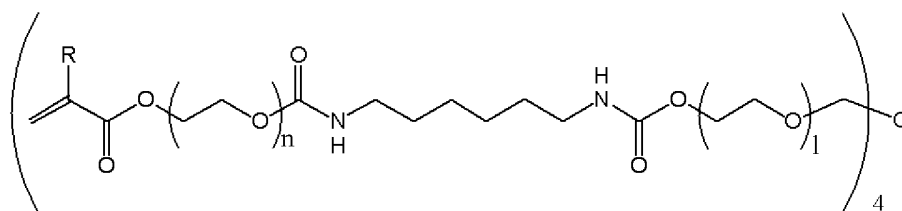
構造式 (2 1)

[0139] [化26]



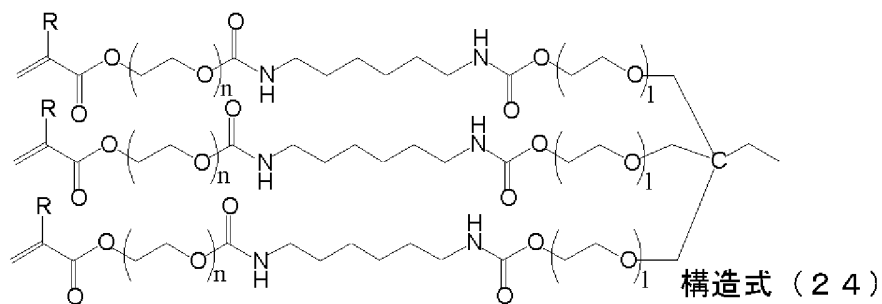
構造式 (2 2)

[0140] [化27]



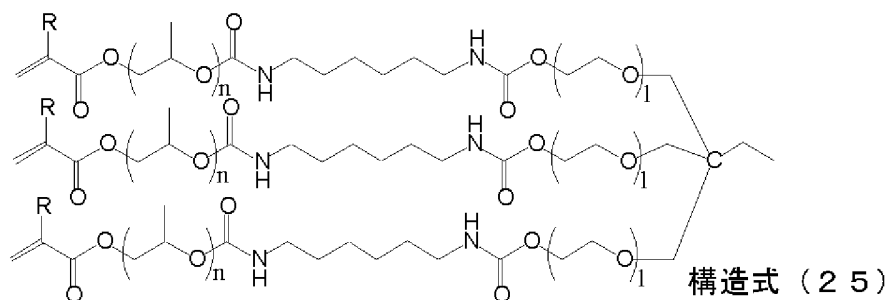
構造式 (2 3)

[0141] [化28]



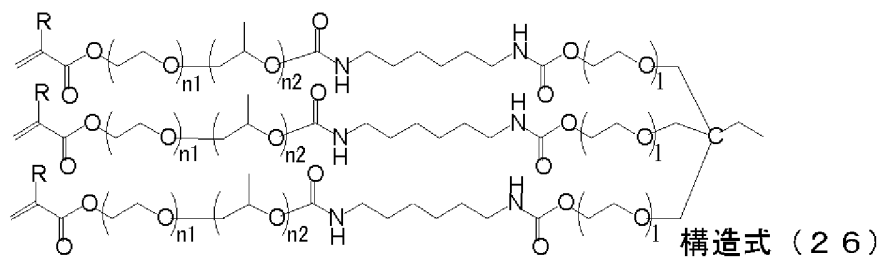
構造式 (2 4)

[0142] [化29]

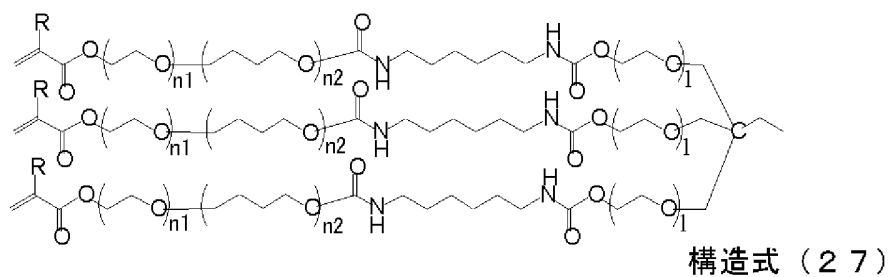


構造式 (2 5)

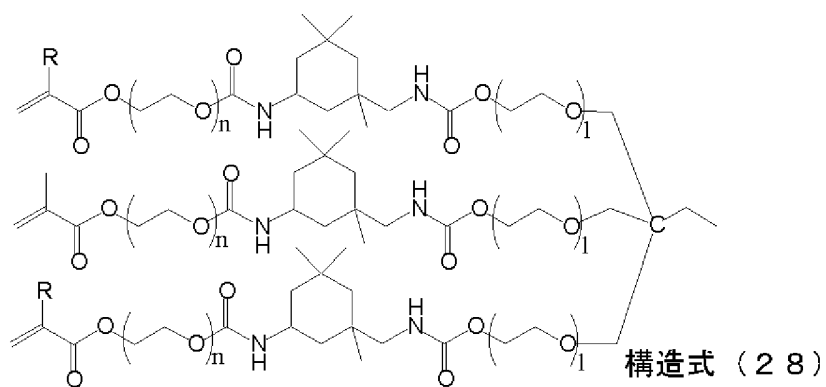
[0143] [化30]



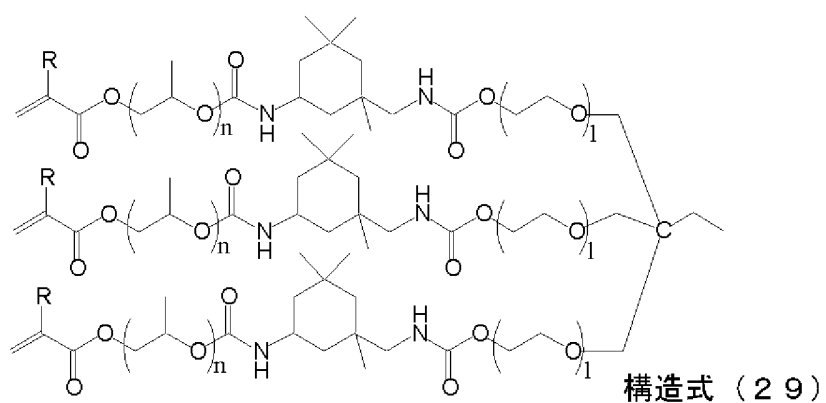
[0144] [化31]



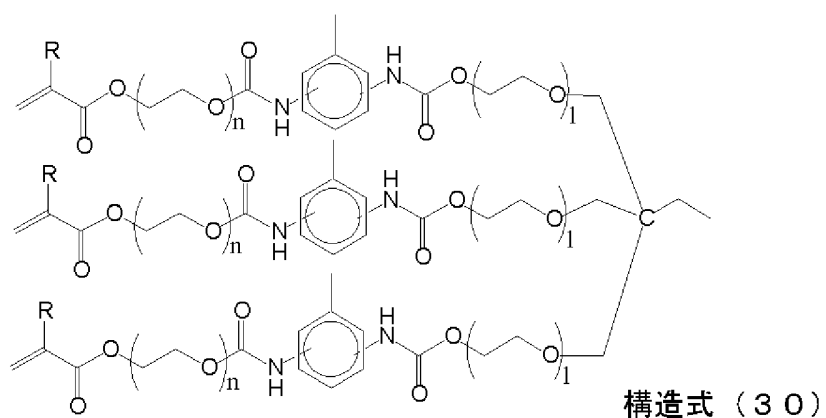
[0145] [化32]



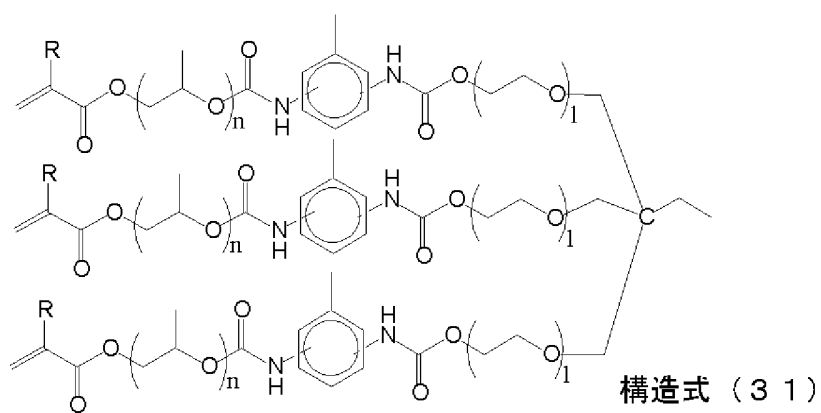
[0146] [化33]



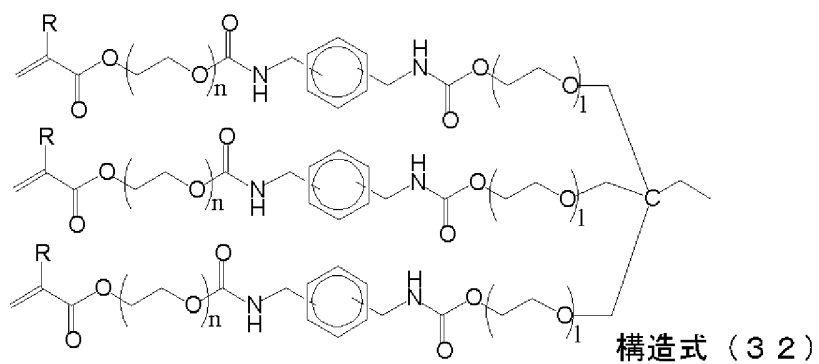
[0147] [化34]



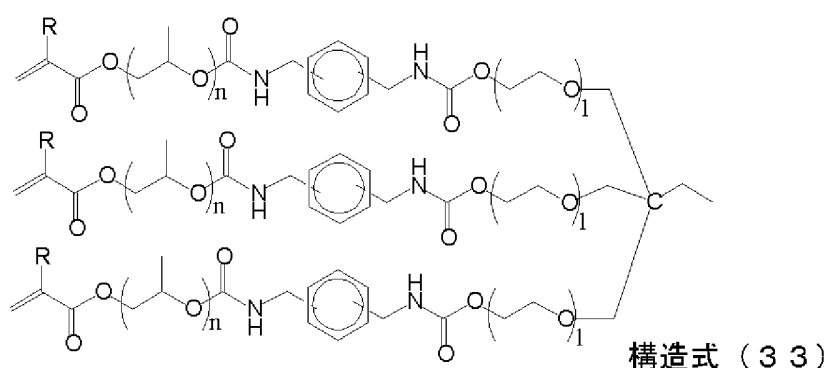
[0148] [化35]



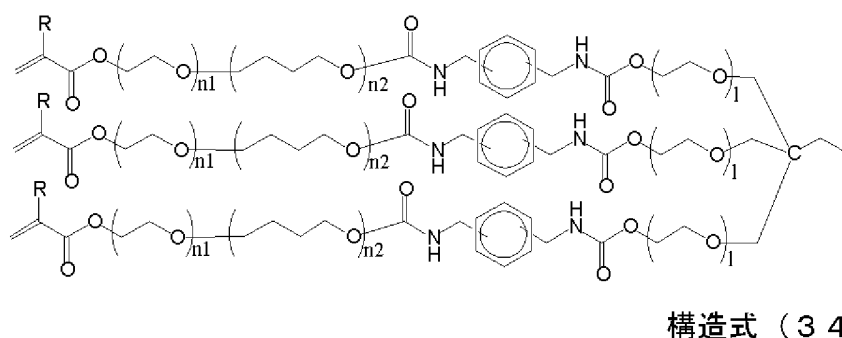
[0149] [化36]



[0150] [化37]



[0151] [化38]



[0152] 但し、前記構造式(15)～(34)中、 n 、 n_1 、 n_2 及び m は、1～60を意味し、 l は、1～20を意味し、 R は、水素原子又はメチル基を表す。

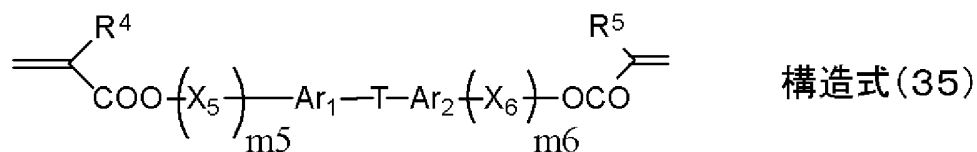
[0153] アリール基を有するモノマー

前記アリール基を有するモノマーとしては、アリール基を有する限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、アリール基を有する多価アルコール化合物、多価アミン化合物及び多価アミノアルコール化合物の少なくともいずれかと不飽和カルボン酸とのエステル又はアミドなどが挙げられる。

[0154] 前記アリール基を有する多価アルコール化合物、多価アミン化合物又は多価アミノアルコール化合物としては、例えば、ポリスチレンオキサ이드、キシリレンジオール、ジ- $(\beta$ -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 5-ジヒドロキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン、2, 2-ジフェニル-1, 3-プロパンジオール、ヒドロキシベンジルアルコール、ヒドロキシエチルレゾルシノール、1-フェニル-1, 2-エタンジオール、2, 3, 5, 6-テトラメチル-p-キシレン- α , α' -ジオール、1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 4-ブタンジオール、1, 1, 4, 4-テトラフェニル-2-ブチン-1, 4-ジオール、1, 1'-ビ-2-ナフトール、ジヒドロキシナフタレン、1, 1'-メチレン-ジ-2

ーナフトール、1, 2, 4-ベンゼントリオール、ビフェノール、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ビス(ヒドロキシフェニル)メタン、カテコール、4-クロルレゾルシノール、ハイドロキノン、ヒドロキシベンジルアルコール、メチルヒドロキノン、メチレン-2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾエート、フロログリシノール、ピロガロール、レゾルシノール、 α -(1-アミノエチル)-p-ヒドロキシベンジルアルコール、 α -(1-アミノエチル)-p-ヒドロキシベンジルアルコール、3-アミノ-4-ヒドロキシフェニルスルホンなどが挙げられる。また、この他、キシリレンビス(メタ)アクリルアミド、ノボラック型エポキシ樹脂やビスフェノールAジグリシジルエーテル等のグリシジル化合物に α 、 β -不飽和カルボン酸を付加して得られる化合物、フタル酸やトリメリット酸などと分子中に水酸基を含有するビニルモノマーから得られるエステル化物、フタル酸ジアリル、トリメリット酸トリアリル、ベンゼンジスルホン酸ジアリル、重合性モノマーとしてカチオン重合性のジビニルエーテル類(例えば、ビスフェノールAジビニルエーテル)、エポキシ化合物(例えば、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAジグリシジルエーテル等)、ビニルエステル類(例えば、ジビニルフタレート、ジビニルテレフタレート、ジビニルベンゼン-1, 3-ジスルホネート等)、スチレン化合物(例えば、ジビニルベンゼン、p-アリルスチレン、p-イソプロペンスチレン等)が挙げられる。これらの中でも下記構造式(35)で表される化合物が好ましい。

[0155] [化39]



前記構造式(35)中、 R^4 、 R^5 は、水素原子又はアルキル基を表す。

[0156] 前記構造式(35)中、 X_5 及び X_6 は、アルキレンオキシド基を表し、1種単独でもよく、2種以上を併用してもよい。該アルキレンオキシド基としては、例えば、エチレンオキシド基、プロピレンオキシド基、ブチレンオキシド基、ペンチレンオキシド基、ヘキシレンオキシド基、これらを組み合わせた基(ランダム、ブロックのいずれに組み合わされてもよい)、などが好適に挙げられ、これらの中でも、エチレンオキシド

ド基、プロピレンオキサイド基、ブチレンオキサイド基、又はこれらを組み合わせた基が好ましく、エチレンオキサイド基、プロピレンオキサイド基がより好ましい。

[0157] 前記構造式(35)中、 m_5 、 m_6 は、1～60の整数が好ましく、2～30の整数がより好ましく、4～15の整数が特に好ましい。

[0158] 前記構造式(35)中、Tは、2価の連結基を表し、例えば、メチレン、エチレン、MeCMe、 CF_3CCF_3 、CO、 SO_2 などが挙げられる。

[0159] 前記構造式(35)中、 Ar^1 、 Ar^2 は、置換基を有していてもよいアリール基を表し、例えば、フェニレン、ナフチレンなどが挙げられる。前記置換基としては、例えば、アルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン基、アルコキシ基、又はこれらの組合せなどが挙げられる。

[0160] 前記アリール基を有するモノマーの具体例としては、2, 2-ビス[4-(3-(メタ)アクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-((メタ)アクリルオキシエトキシ)フェニル]プロパン、フェノール性のOH基1個に置換させたエトキシ基の数が2から20である2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロイルオキシポリエトキシ)フェニル)プロパン(例えば、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロイルオキシジエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロイルオキシテトラエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロイルオキシペンタエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロイルオキシデカエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロイルオキシペンタデカエトキシ)フェニル)プロパン等)、2, 2-ビス[4-((メタ)アクリルオキシプロポキシ)フェニル]プロパン、フェノール性のOH基1個に置換させたエトキシ基の数が2から20である2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロイルオキシポリプロポキシ)フェニル)プロパン(例えば、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロイルオキシジプロポキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロイルオキシテトラプロポキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロイルオキシペンタプロポキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロイルオキシデカプロポキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロイルオキシペンタデカプロポキシ)フェニル)プロパン等)、又はこれらの化合物のポリエーテル部位として同一分子中にポリエチレンオキシド骨格とポリプロピレンオキシド骨格の両方を

含む化合物(例えば、WO01/98832号公報に記載の化合物等、又は、市販品として、新中村化学工業社製、BPE-200、BPE-500、BPE-1000)、ビスフェノール骨格とウレタン基とを有する重合性化合物などが挙げられる。なお、これらは、ビスフェノールA骨格に由来する部分をビスフェノールF又はビスフェノールS等に変更した化合物であってもよい。

[0161] 前記ビスフェノール骨格とウレタン基とを有する重合性化合物としては、例えば、ビスフェノールとエチレンオキシド又はプロピレンオキシド等の付加物、重付加物として得られる末端に水酸基を有する化合物にイソシアネート基と重合性基とを有する化合物(例えば、2-イソシアネートエチル(メタ)アクリレート、 α 、 α -ジメチルービニルベンジルイソシアネート等)などが挙げられる。

[0162] -その他の重合性モノマー-

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

[0163] 前記ウレタン基を含有するモノマー、芳香環を含有するモノマー以外の重合性モノマーとしては、例えば、不飽和カルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸等)と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と多価アミン化合物とのアミドなどが挙げられる。

[0164] 前記不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステルのモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレン基の数が2~18であるポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(例えば、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ノナエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ドデカエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラデカエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等)、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレン基の数が2から18であるポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート(例えば、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ドデカプロピレングリコールジ(メタ)アクリレ

ート等)、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ((メタ)アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、1, 3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、テトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1, 2, 4-ブタントリオールトリ(メタ)アクリレート、1, 5-ペンタンジオール(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ソルビトールトリ(メタ)アクリレート、ソルビトールテトラ(メタ)アクリレート、ソルビトールペンタ(メタ)アクリレート、ソルビトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジメチロールジシクロペンタンジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、エチレングリコール鎖/プロピレングリコール鎖を少なくとも各々一つずつ有するアルキレングリコール鎖のジ(メタ)アクリレート(例えば、WO01/98832号公報に記載の化合物等)、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドの少なくともいずれかを付加したトリメチロールプロパンのトリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、キシレノールジ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

- [0165] 前記(メタ)アクリル酸エステル類の中でも、その入手の容易さ等の観点から、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコール鎖/プロピレングリコール鎖を少なくとも各々一つずつ有するアルキレングリコール鎖のジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペン

タエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、ジグリセリンジ(メタ)アクリレート、1, 3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 2, 4-ブタントリオールトリ(メタ)アクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1, 5-ペンタンジオール(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド付加したトリメチロールプロパンのトリ(メタ)アクリル酸エステルなどが好ましい。

[0166] 前記イタコン酸と前記脂肪族多価アルコール化合物とのエステル(イタコン酸エステル)としては、例えば、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、及びソルビトールテトライタコネートなどが挙げられる。

[0167] 前記クロトン酸と前記脂肪族多価アルコール化合物とのエステル(クロトン酸エステル)としては、例えば、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネートなどが挙げられる。

[0168] 前記イソクロトン酸と前記脂肪族多価アルコール化合物とのエステル(イソクロトン酸エステル)としては、例えば、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネートなどが挙げられる。

[0169] 前記マレイン酸と前記脂肪族多価アルコール化合物とのエステル(マレイン酸エステル)としては、例えば、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレートなどが挙げられる。

[0170] 前記多価アミン化合物と前記不飽和カルボン酸類から誘導されるアミドとしては、例えば、メチレンビス(メタ)アクリルアミド、エチレンビス(メタ)アクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス(メタ)アクリルアミド、オクタメチレンビス(メタ)アクリルアミド、ジエチレントリアミントリス(メタ)アクリルアミド、ジエチレントリアミンビス(メタ)アクリルアミド、などが挙げられる。

[0171] また、上記以外にも、前記重合性モノマーとして、例えば、ブタンジオール-1, 4-

ジグリシジルエーテル、シクロヘキサンジメタノールグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル等のグリシジル基含有化合物に α , β -不飽和カルボン酸を付加して得られる化合物、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号各公報に記載されているようなポリエステルアクリレートやポリエステル(メタ)アクリレートオリゴマー類、エポキシ化合物(例えば、ブタンジオール-1, 4-ジグリシジルエーテル、シクロヘキサンジメタノールグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテルなど)と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレート、日本接着協会誌vol.20、No.7、300~308ページ(1984年)に記載の光硬化性モノマー及びオリゴマー、ア릴エステル(例えば、フタル酸ジアリル、アジピン酸ジアリル、マロン酸ジアリル、ジアリルアミド(例えば、ジアリルアセトアミド等)、カチオン重合性のジビニルエーテル類(例えば、ブタンジオール-1, 4-ジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、グリセリントリビニルエーテル等)、エポキシ化合物(例えば、ブタンジオール-1, 4-ジグリシジルエーテル、シクロヘキサンジメタノールグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル等)、オキセタン類(例えば、1, 4-ビス[(3-エチルー3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン等)、エポキシ化合物、オキセタン類(例えば、WO

01/22165号公報に記載の化合物)、N- β -ヒドロキシエチル- β -(メタクリルアミド)エチルアクリレート、N,N-ビス(β -メタクリロキシエチル)アクリルアミド、アリルメタクリレート等の異なったエチレン性不飽和二重結合を2個以上有する化合物などが挙げられる。

[0172] 前記ビニルエステル類としては、例えば、ジビニルサクシネート、ジビニルアジペートなどが挙げられる。

[0173] これらの多官能モノマー又はオリゴマーは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0174] 前記重合性モノマーは、必要に応じて、分子内に重合性基を1個含有する重合性化合物(単官能モノマー)を併用してもよい。

前記単官能モノマーとしては、例えば、前記バインダーの原料として例示した化合物、特開平6-236031号公報に記載されている2塩基のモノ((メタ)アクリロイルオキシアルキルエステル)モノ(ハロヒドロキシアルキルエステル)等の単官能モノマー(例えば、 γ -クロロ- β -ヒドロキシプロピル- β' -メタクリロイルオキシエチル- α -フタレート等)、特許2744643号公報、WO00/52529号公報、特許2548016号公報等に記載の化合物が挙げられる。

[0175] 前記感光層における重合性化合物の含有量としては、例えば、5~90質量%が好ましく、15~60質量%がより好ましく、20~50質量%が特に好ましい。

前記含有量が、5質量%となると、テント膜の強度が低下することがあり、90質量%を超えると、保存時のエッジフュージョン(ロール端部からのしみだし故障)が悪化することがある。

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

[0176] <光重合開始剤>

前記光重合開始剤としては、前記重合性化合物の重合を開始する能力を有する限り、特に制限はなく、公知の光重合開始剤の中から適宜選択することができるが、例えば、紫外線領域から可視の光線に対して感光性を有するものが好ましく、光励起さ

れた増感剤と何らかの作用を生じ、活性ラジカルを生成する活性剤であってもよく、モノマーの種類に応じてカチオン重合を開始させるような開始剤であってもよい。

また、前記光重合開始剤は、約300～800nm(より好ましくは330～500nm)の範囲内に少なくとも約50の分子吸光係数を有する成分を少なくとも1種含有していることが好ましい。

[0177] 前記光重合開始剤としては、例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体(例えば、トリアジン骨格を有するもの、オキサジアゾール骨格を有するもの等)、ヘキサアリ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、芳香族オニウム塩、メタロセン類などが挙げられる。これらの中でも、感光層の感度、保存性、及び感光層とプリント配線板形成用基板との密着性等の観点から、トリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素、オキシム誘導体、ケトン化合物、ヘキサアリアルビイミダゾール系化合物が好ましい。

[0178] 前記ヘキサアリアルビイミダゾールとしては、例えば、2, 2' -ビス(2-クロロフェニル)-4, 4' , 5, 5' -テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' -ビス(o-フロロフェニル)-4, 4' , 5, 5' -テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' -ビス(2-ブロモフェニル)-4, 4' , 5, 5' -テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' -ビス(2, 4-ジクロロフェニル)-4, 4' , 5, 5' -テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' -ビス(2-クロロフェニル)-4, 4' , 5, 5' -テトラ(3-メトキシフェニル)ビイミダゾール、2, 2' -ビス(2-クロロフェニル)-4, 4' , 5, 5' -テトラ(4-メトキシフェニル)ビイミダゾール、2, 2' -ビス(4-メトキシフェニル)-4, 4' , 5, 5' -テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' -ビス(2, 4-ジクロロフェニル)-4, 4' , 5, 5' -テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' -ビス(2-ニトロフェニル)-4, 4' , 5, 5' -テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' -ビス(2-メチルフェニル)-4, 4' , 5, 5' -テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' -ビス(2-トリフルオロメチルフェニル)-4, 4' , 5, 5' -テトラフェニルビイミダゾール、WO00/52529号公報に記載の化合物などが挙げられる。

[0179] 前記ビイミダゾール類は、例えば、Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 565(1960)、及びJ. Org. Chem, 36(16)2262(1971)に開示されている方法により容易に合

成することができる。

- [0180] 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1388492号明細書記載の化合物、特開昭53-133428号公報記載の化合物、独国特許3337024号明細書記載の化合物、F. C. Schaefer等によるJ. Org. Chem. ;29、1527(1964)記載の化合物、特開昭62-58241号公報記載の化合物、特開平5-281728号公報記載の化合物、特開平5-34920号公報記載化合物、米国特許第4212976号明細書に記載されている化合物が挙げられる。
- [0181] 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、及び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。
- [0182] 前記英国特許1388492号明細書記載の化合物としては、例えば、2-スチリル-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メチルスチリル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシスチリル)-4-アミノ-6-トリクロルメチル-1, 3, 5-トリアジンなどが挙げられる。
- [0183] 前記特開昭53-133428号公報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

ルメチル)－1, 3, 5－トリアジン、及び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。

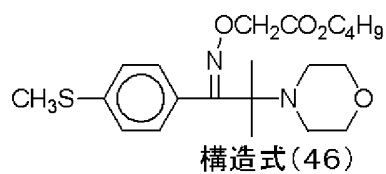
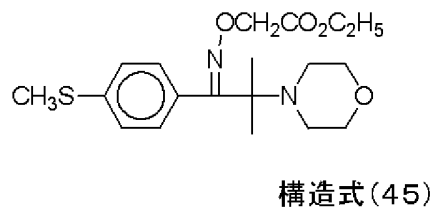
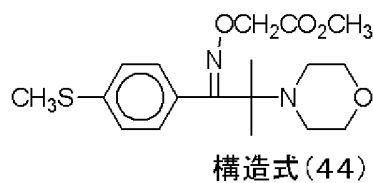
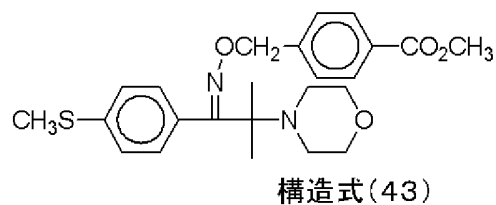
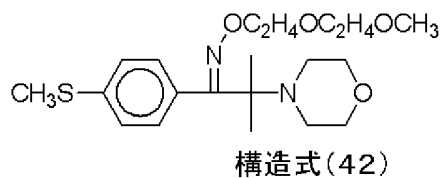
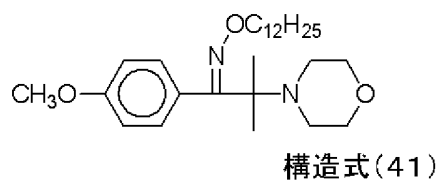
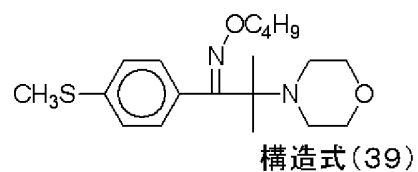
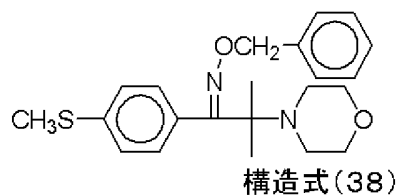
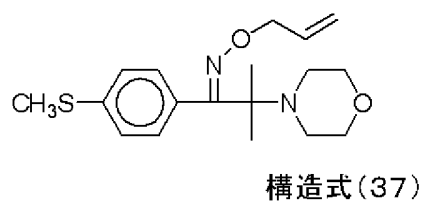
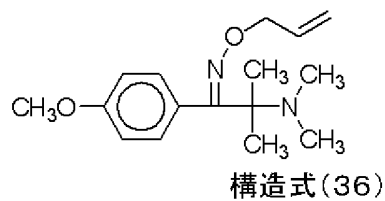
[0184] 前記独国特許3337024号明細書記載の化合物としては、例えば、2－(4－スチルフェニル)－4, 6－ビス(トリクロロメチル)－1, 3, 5－トリアジン、2－(4－(4－メトキシスチル)フェニル)－4, 6－ビス(トリクロロメチル)－1, 3, 5－トリアジン、2－(1－ナフチルビニレンフェニル)－4, 6－ビス(トリクロロメチル)－1, 3, 5－トリアジン、2－クロロスチルフェニル－4, 6－ビス(トリクロロメチル)－1, 3, 5－トリアジン、2－(4－チオフエン－2－ビニレンフェニル)－4, 6－ビス(トリクロロメチル)－1, 3, 5－トリアジン、2－(4－チオフエン－3－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、及び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。

[0185] 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、及び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。

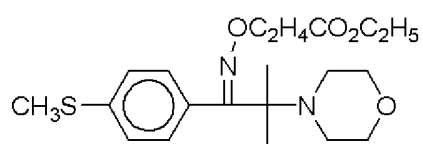
[0186] 前記特開昭62－58241号公報記載の化合物としては、例えば、2－(4－フェニルエチニルフェニル)－4, 6－ビス(トリクロロメチル)－1, 3, 5－トリアジン、2－(4－ナフチル－1－エチニルフェニル)－4, 6－ビス(トリクロロメチル)－1, 3, 5－トリアジン、2－(4－(4－トリルエチニル)フェニル)－4, 6－ビス(トリクロロメチル)－1, 3, 5－トリアジン、2－(4－(4－メトキシフェニル)エチニルフェニル)－4, 6－ビス(トリクロロメチル)－1, 3, 5－トリアジン、2－(4－(4－イソプロピルフェニルエチニル)フェニル)－4, 6－ビス(トリクロロメチル)－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。

- [0187] 前記特開平5-281728号公報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。
- [0188] 前記特開平5-34920号公報記載化合物としては、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。
- [0189] 前記米国特許第4212976号明細書に記載されている化合物としては、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-トリプロメメチル-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。
- [0190] 本発明で好適に用いられるオキシム誘導体としては、例えば、下記構造式(36)～(69)で表される化合物が挙げられる。

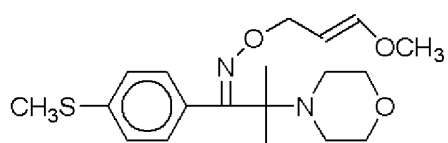
[0191] [化40]



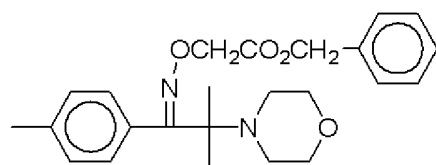
[0192] [化41]



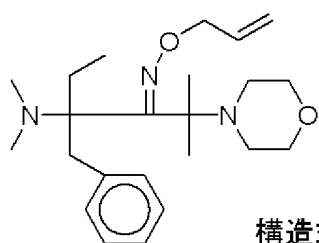
構造式(47)



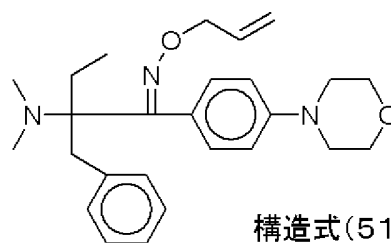
構造式(48)



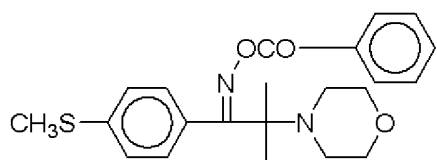
構造式(49)



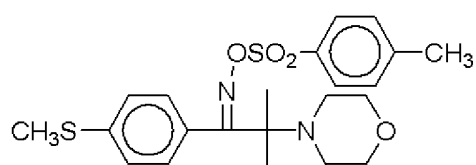
構造式(50)



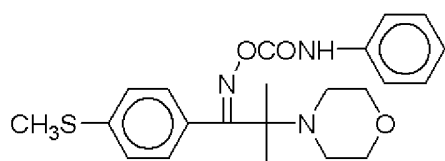
構造式(51)



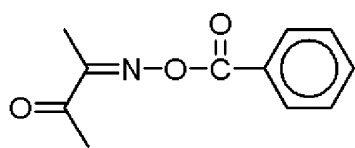
構造式(52)



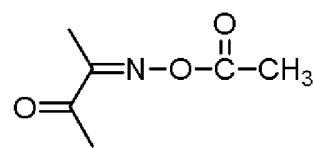
構造式(53)



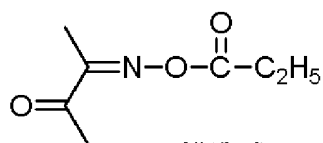
構造式(54)



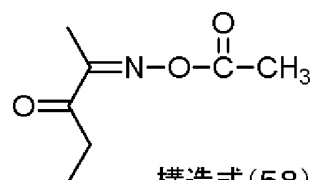
構造式(55)



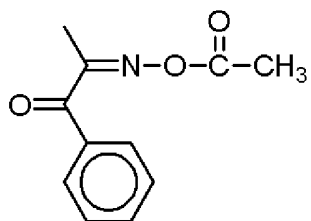
構造式(56)



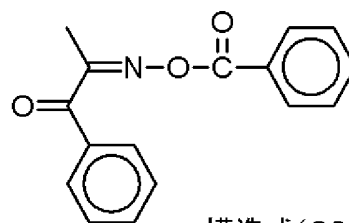
構造式(57)



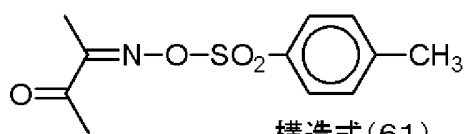
構造式(58)



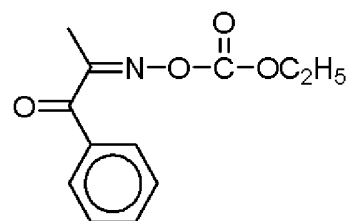
構造式(59)



構造式(60)

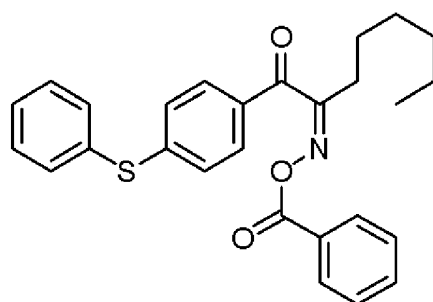


構造式(61)

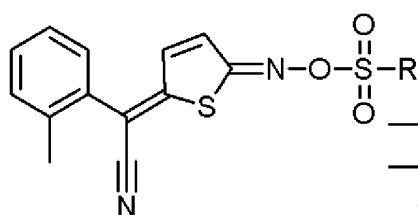


構造式(62)

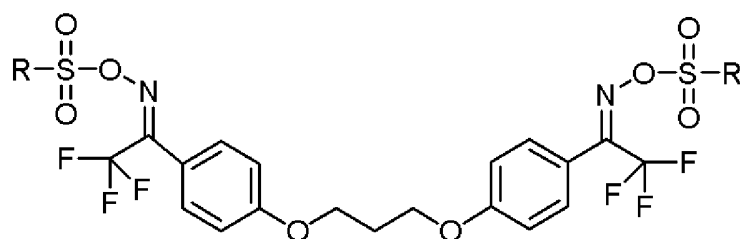
[0194] [化43]



構造式(63)



R	
構造式(64)	n-C ₃ H ₇
構造式(65)	n-C ₈ H ₁₇
構造式(66)	カンファー
構造式(67)	p-CH ₃ C ₆ H ₄



R	
構造式(68)	n-C ₃ H ₇
構造式(69)	p-CH ₃ C ₆ H ₄

[0195] 前記ケトン化合物としては、例えば、ベンゾフェノン、2-メチルベンゾフェノン、3-メチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4-メトキシベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4-ブロモベンゾフェノン、2-カルボキ

シベンゾフェノン、2-エトキシカルボニルベンゾルフェノン、ベンゾフェノンテトラカルボン酸又はそのテトラメチルエステル、4, 4'-ビス(ジアルキルアミノ)ベンゾフェノン類(例えば、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-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-ベンジルージメチルアミノ-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。

[0196] 前記メタロセン類としては、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-)、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。

[0197] また、上記以外の光重合開始剤として、アクリジン誘導体(例えば、9-フェニルアクリジン、1, 7-ビス(9, 9'-アクリジニル)ヘプタン等)、N-フェニルグリシン等、ポリハロゲン化合物(例えば、四臭化炭素、フェニルトリブROMOMETHILSULFON、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

ゾイルー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-ベンゾイルー7-メトキシクマリン、3-(2-フロイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(4-ジエチルアミノシンナモイル)-7-ジエチルアミノクマリン、7-メトキシ-3-(3-ピリジルカルボニル)クマリン、3-ベンゾイルー5,7-ジプロポキシクマリン、7-ベンゾトリアゾールー2-イルクマリン、また、特開平5-19475号、特開平7-271028号、特開2002-363206号、特開2002-363207号、特開2002-363208号、特開2002-363209号公報等に記載のクマリン化合物など)、アミン類(例えば、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸n-ブチル、4-ジメチルアミノ安息香酸フェネチル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-フタルイミドエチル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-メタクリロイルオキシエチル、ペンタメチレンビス(4-ジメチルアミノベンゾエート)、3-ジメチルアミノ安息香酸のフェネチル、ペンタメチレンエステル、4-ジメチルアミノベンズアルデヒド、2-クロルー4-ジメチルアミノベンズアルデヒド、4-ジメチルアミノベンジルアルコール、エチル(4-ジメチルアミノベンゾイル)アセテート、4-ピペリジノアセトフェノン、4-ジメチルアミノベンゾイン、N,N-ジメチル-4-トルイジン、N,N-ジエチル-3-フェネチジン、トリベンジルアミン、ジベンジルフェニルアミン、N-メチル-N-フェニルベンジルアミン、4-ブロム-N,N-ジメチルアニリン、トリドデシルアミン、アミノフルオラン類(ODB, ODBII等)、クリスタルバイオレットラクトン、ロイコクリスタルバイオレット等)、アシルホスフィンオキシド類(例えば、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチル-ペンチルフェニルホスフィンオキシド、LucirinTPOなど)などが挙げられる。

[0198] 更に、米国特許第2367660号明細書に記載されているビシナルポリケタルドニル化合物、米国特許第2448828号明細書に記載されているアシロインエーテル化合物、米国特許第2722512号明細書に記載されている α -炭化水素で置換された芳香族アシロイン化合物、米国特許第3046127号明細書及び同第2951758号明細書に記載の多核キノン化合物、特開2002-229194号公報に記載の有機ホウ素化

合物、ラジカル発生剤、トリアリールスルホニウム塩（例えば、ヘキサフロロアンチモンやヘキサフロロホスフェートとの塩）、ホスホニウム塩化合物（例えば、（フェニルチオフェニル）ジフェニルスルホニウム塩等）（カチオン重合開始剤として有効）、WO01/71428号公報記載のオニウム塩化合物などが挙げられる。

[0199] 前記光重合開始剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。2種以上の組合せとしては、例えば、米国特許第3549367号明細書に記載のヘキサアリールビイミダゾールと4-アミノケトン類との組合せ、特公昭51-48516号公報に記載のベンゾチアゾール化合物とトリハロメチルーs-トリアジン化合物の組合せ、また、芳香族ケトン化合物（例えば、チオキサントン等）と水素供与体（例えば、ジアルキルアミノ含有化合物、フェノール化合物等）の組合せ、ヘキサアリールビイミダゾールとチタノセンとの組合せ、クマリン類とチタノセンとフェニルグリシン類との組合せなどが挙げられる。

[0200] 前記感光層における光重合開始剤の含有量としては、0.1～30質量%が好ましく、0.5～20質量%がより好ましく、0.5～15質量%が特に好ましい。

[0201] <その他の成分>

前記その他の成分としては、例えば、増感剤、熱重合禁止剤、可塑剤、発色剤、着色剤、熱架橋剤などが挙げられ、更に基体表面への密着促進剤、及びその他の助剤類（例えば、顔料、導電性粒子、充填剤、消泡剤、難燃剤、レベリング剤、剥離促進剤、酸化防止剤、香料、表面張力調整剤、連鎖移動剤等）を併用してもよい。これらの成分を適宜含有させることにより、目的とするパターン形成材料の安定性、写真性、焼きだし性、膜物性等の性質を調整することができる。

[0202] ー増感剤ー

前記増感剤は、後述する光照射手段として可視光線や紫外光・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。

[0203] 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)、キサントン類(例えば、フルオレセイン、エオシン、エリスロシン、ローダミンB、ローズベンガル)、シアニン類(例えば、インドカルボシアニン、チアカルボシアニン、オキサカルボシアニン)、メロシアニン類(例えば、メロシアニン、カルボメロシアニン)、チアジン類(例えば、チオニン、メチレンブルー、トルイジンブルー)、アクリジン類(例えば、アクリジンオレンジ、クロロフラビン、アクリフラビン)、アントラキノン類(例えば、アントラキノン)、スクアリウム類(例えば、スクアリウム)、アクリドン類(例えば、アクリドン、クロロアクリドン、N-メチルアクリドン、N-ブチルアクリドン、N-ブチルクロロアクリドン等)、クマリン類(例えば、3-(2-ベンゾフロイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(2-ベンゾフロイル)-7-(1-ピロリジニル)クマリン、3-ベンゾイル-7-ジエチルアミノクマリン、3-(2-メトキシベンゾイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(4-ジメチルアミノベンゾイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3,3'-カルボニルビス(5,7-ジ-n-プロポキシクマリン)、3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)、3-ベンゾイル-7-メトキシクマリン、3-(2-フロイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(4-ジエチルアミノシンナモイル)-7-ジエチルアミノクマリン、7-メトキシ-3-(3-ピリジルカルボニル)クマリン、3-ベンゾイル-5,7-ジプロポキシクマリン等)があげられ、他に特開平5-19475号、特開平7-271028号、特開2002-363206号、特開2002-363207号、特開2002-363208号、特開2002-363209号等の各公報に記載のクマリン化合物など)が挙げられる。

[0204] 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。

[0205] 前記増感剤の含有量としては、感光性樹脂組成物の全成分に対し、0.05～30質量%が好ましく、0.1～20質量%がより好ましく、0.2～10質量%が特に好ましい。

前記含有量が、0.05質量%未満となると、活性エネルギー線への感度が低下し、露光プロセスに時間がかかり、生産性が低下することがあり、30質量%を超えると、前記感光層から保存時に析出することがある。

[0206] ー熱重合禁止剤ー

前記熱重合禁止剤は、前記感光層における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、アルキルまた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。

[0207] 前記熱重合禁止剤の含有量としては、前記感光層の前記重合性化合物に対して0.001～5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。

前記含有量が、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。

[0208] ー可塑剤ー

前記可塑剤は、前記感光層の膜物性(可撓性)をコントロールするために添加してもよい。

前記可塑剤としては、例えば、ジメチルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジトリデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジフェニルフタレート、ジアリルフタレート、オクチルカプリールフタレート等のフタル酸エステル類;トリエチレングリコールジアセテート、テトラエチレングリコールジアセテート、ジメチルグリコースフタレート、エチルフタリールエチルグリコレート、メチルフタリールエチルグリコレート、ブチルフタリールブチルグリコレート、トリエチレングリコールジカプリル酸エステル等のグリコールエステル類;トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート等のリン酸エステル類;4-トルエンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド

ド、N-n-ブチルベンゼンスルホンアミド、N-n-ブチルアセトアミド等のアミド類；ジイソブチルアジペート、ジオクチルアジペート、ジメチルセバケート、ジブチルセバケート、ジオクチルセバケート、ジオクチルアゼレート、ジブチルマレート等の脂肪酸二塩基酸エステル類；クエン酸トリエチル、クエン酸トリブチル、グリセリントリアセチルエステル、ラウリン酸ブチル、4, 5-ジエポキシシクロヘキサノン-1, 2-ジカルボン酸ジオクチル等、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のグリコール類が挙げられる。

[0209] 前記可塑剤の含有量としては、前記感光層の全成分に対して0.1～50質量%が好ましく、0.5～40質量%がより好ましく、1～30質量%が特に好ましい。

[0210] ー発色剤ー

前記発色剤は、露光後の前記感光層に可視像を与える(焼きだし機能)ために添加してもよい。

前記発色剤としては、例えば、トリス(4-ジメチルアミノフェニル)メタン(ロイコクリスタルバイオレット)、トリス(4-ジエチルアミノフェニル)メタン、トリス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)メタン、トリス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)メタン、ビス(4-ジブチルアミノフェニル)-[4-(2-シアノエチル)メチルアミノフェニル]メタン、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)-2-キノリルメタン、トリス(4-ジプロピルアミノフェニル)メタン等のアミノトリアリールメタン類；3, 6-ビス(ジメチルアミノ)-9-フェニルキサンチン、3-アミノ-6-ジメチルアミノ-2-メチル-9-(2-クロロフェニル)キサンチン等のアミノキサンチン類；3, 6-ビス(ジエチルアミノ)-9-(2-エトキシカルボニルフェニル)チオキサンテン、3, 6-ビス(ジメチルアミノ)チオキサンテン等のアミノチオキサンテン類；3, 6-ビス(ジエチルアミノ)-9, 10-ジヒドロ-9-フェニルアクリジン、3, 6-ビス(ベンジルアミノ)-9, 10-ジヒドロ-9-メチルアクリジン等のアミノ-9, 10-ジヒドロアクリジン類；3, 7-ビス(ジエチルアミノ)フェノキサジン等のアミノフェノキサジン類；3, 7-ビス(エチルアミノ)フェノチアゾン等のアミノフェノチアジン類；3, 7-ビス(ジエチルアミノ)-5-ヘキシル-5, 10-ジヒドロフェナジン等のアミノジヒドロフェナジン類；ビス(4-ジメチルアミノフェニル)アニリノメタン等のアミノフェニルメタン類；4-アミノ-4'-ジメチルアミノジフェニルアミン、4-アミノ

— α 、 β —ジシアノヒドロケイ皮酸メチルエステル等のアミノヒドロケイ皮酸類; 1—(2—ナフチル)—2—フェニルヒドラジン等のヒドラジン類; 1, 4—ビス(エチルアミノ)—2, 3—ジヒドロアントラキノン類のアミノ—2, 3—ジヒドロアントラキノン類; N, N—ジエチル—4—フェネチルアニリン等のフェネチルアニリン類; 10—アセチル—3, 7—ビス(ジメチルアミノ)フェノチアジン等の塩基性NHを含むロイコ色素のアシル誘導体; トリス(4—ジエチルアミノ—2—トリル)エトキシカルボニルメンタン等の酸化しうる水素を有していないが、発色化合物に酸化しうるロイコ様化合物; ロイコインジゴイド色素; 米国特許3, 042, 515号及び同第3, 042, 517号に記載されているような発色形に酸化しうるような有機アミン類(例、4, 4′—エチレンジアミン、ジフェニルアミン、N, N—ジメチルアニリン、4, 4′—メチレンジアミントリフェニルアミン、N—ビニルカルバゾール)が挙げられ、これらの中でも、ロイコクリスタルバイオレット等のトリアリールメタン系化合物が好ましい。

[0211] 更に、前記発色剤は、前記ロイコ体を発色させるためなどの目的で、ハロゲン化合物と組み合わせることが一般に知られている。

前記ハロゲン化合物としては、例えば、ハロゲン化炭化水素(例えば、四臭化炭素、ヨードホルム、臭化エチレン、臭化メチレン、臭化アミル、臭化イソアミル、ヨウ化アミル、臭化イソブチレン、ヨウ化ブチル、臭化ジフェニルメチル、ヘキサクロロエタン、1, 2—ジブロモエタン、1, 1, 2, 2—テトラブロモエタン、1, 2—ジブロモ—1, 1, 2—トリクロロエタン、1, 2, 3トリブロモプロパン、1—ブロモ—4—クロロブタン、1, 2, 3, 4—テトラブロモブタン、テトラクロロシクロプロペン、ヘキサクロロシクロペンタジエン、ジブロモシクロヘキサン、1, 1, 1—トリクロロ—2, 2—ビス(4—クロロフェニル)エタンなど); ハロゲン化アルコール化合物(例えば、2, 2, 2—トリクロロエタノール、トリブロモエタノール、1, 3—ジクロロ—2—プロパノール、1, 1, 1—トリクロロ—2—プロパノール、ジ(ヨードヘキサメチレン)アミノイソプロパノール、トリブロモ—*t*—ブチルアルコール、2, 2, 3—トリクロロブタン—1, 4—ジオールなど); ハロゲン化カルボニル化合物(例えば1, 1—ジクロロアセトン、1, 3—ジクロロアセトン、ヘキサクロロアセトン、ヘキサブロモアセトン、1, 1, 3, 3—テトラクロロアセトン、1, 1, 1—トリクロロアセトン、3, 4—ジブロモ—2—ブタノン、1, 4—ジクロロ—2—ブタノン—ジブロモシクロヘキサノ

ン等);ハロゲン化エーテル化合物(例えば2-ブロモエチルメチルエーテル、2-ブロモエチルエチルエーテル、ジ(2-ブロモエチル)エーテル、1, 2-ジクロロエチルエチルエーテル等);ハロゲン化エステル化合物(例えば、酢酸ブロモエチル、トリクロロ酢酸エチル、トリクロロ酢酸トリクロロエチル、2, 3-ジブロモプロピルアクリレートのホモポリマー及び共重合体、ジブロモプロピオン酸トリクロロエチル、 α , β -ジクロロアクリル酸エチル等);ハロゲン化アミド化合物(例えば、クロロアセトアミド、ブロモアセトアミド、ジクロロアセトアミド、トリクロロアセトアミド、トリブロモアセトアミド、トリクロロエチルトリクロロアセトアミド、2-ブロモイソプロピオンアミド、2, 2, 2-トリクロロプロピオンアミド、N-クロロスクシンイミド、N-ブロモスクシンイミドなど);硫黄やリンを有する化合物(例えば、トリブロモメチルフェニルスルホン、4-ニトロフェニルトリブロモメチルスルホン、4-クロルフェニルトリブロモメチルスルホン、トリス(2, 3-ジブロモプロピル)ホスフェート等)、2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-フェニルトリアゾールなどが挙げられる。有機ハロゲン化合物では、同一炭素原子に結合した2個以上のハロゲン原子を持つハロゲン化合物が好ましく、1個の炭素原子に3個のハロゲン原子を持つハロゲン化合物がより好ましい。前記有機ハロゲン化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、トリブロモメチルフェニルスルホン、2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-フェニルトリアゾールが好ましい。

[0212] 前記発色剤の含有量としては、前記感光層の全成分に対して0.01~20質量%が好ましく、0.05~10質量%がより好ましく、0.1~5質量%が特に好ましい。また、前記ハロゲン化合物の含有量としては、前記感光層の全成分に対し0.001~5質量%が好ましく、0.005~1質量%がより好ましい。

[0213] -着色剤-

前記着色剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、例えば、赤色、緑色、青色、黄色、紫色、マゼンタ色、シアン色、黒色等の公知の顔料又は染料が挙げられ、具体的には、ビクトリア・ピュアブルー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・イエロー12)、パーマネント・エローGR(C. I. ピグメント・イエロー17)、パーマネント・エローHR(C. I. ピグメント・イエロー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)、カーボンブラックが挙げられる。

[0214] また、カラーフィルターの作製に好適な前記着色剤として、例えば、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、C. I. ピグメント・イエロー139、C. I. ピグメント・イエロー83、C. I. ピグメント・バイオレット23、特開2002-162752号公報の(0138)～(0141)に記載のもの等が挙げられる。前記着色剤の平均粒径としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、 $5\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。また、カラーフィルターを作製する場合は、前記平均粒子径として、 $0.5\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

[0215] —染料—

前記感光層には、取り扱い性の向上のために感光性樹脂組成物を着色し、又は保存安定性を付与する目的に、染料を用いることができる。

前記染料としては、ブリリアントグリーン(例えば、その硫酸塩)、エオシン、エチルバイオレット、エリスロシンB、メチルグリーン、クリスタルバイオレット、ベイシックフクシン、フェノールフタレイン、1,3-ジフェニルトリアジン、アリザリンレッドS、チモールフタレイン、メチルバイオレット2B、キナルジンレッド、ローズベンガル、メタニル・イエロー、チモールスルホフタレイン、キシレノールブルー、メチルオレンジ、オレンジIV、ジフェニルチロカルバゾン、2,7-ジクロロフルオレセイン、パラメチルレッド、コンゴーレッド、ベンゾプルプリン4B、 α -ナフチル・レッド、ナイルブルーA、フェナセタリン

、メチルバイオレット、マラカイトグリーン、パラフクシン、オイルブルー # 603 (オリエン
ト化学工業社製)、ローダミンB、ロータミン6G、ビクトリア・ピュアブルーBOHなどを
挙げることができ、これらの中でもカチオン染料 (例えば、マラカイトグリーンシュウ酸
塩、マラカイトグリーン硫酸塩等) が好ましい。該カチオン染料の対アニオンとしては、
有機酸又は無機酸の残基であればよく、例えば、臭素酸、ヨウ素酸、硫酸、リン酸、シ
ュウ酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸等の残基 (アニオン) などが挙げられる
。

[0216] 前記染料の含有量としては、前記感光層の全成分に対して0.001~10質量%が
好ましく、0.01~5質量%がより好ましく、0.1~2質量%が特に好ましい。

[0217] ー熱架橋剤ー

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、
前記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
、現像性等などに悪影響を与えない範囲で、例えば、1分子内に少なくとも2つのオ
キシラン基を有するエポキシ樹脂化合物、1分子内に少なくとも2つのオキセタニル基
を有するオキセタン化合物を用いることができる。

前記エポキシ樹脂化合物としては、例えば、ビキシレノール型もしくはビスフェノール
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-36
0; 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。

[0218] 前記オキセタン化合物としては、例えば、ビス[(3-メチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]エーテル、ビス[(3-エチル-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-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-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、(3-メチル-3-オキセタニル)メチルアクリレート、(3-エチル-3-オキセタニル)メチルアクリレート、(3-メチル-3-オキセタニル)メチルメタクリレート、(3-エチル-3-オキセタニル)メチルメタ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。

[0219] 前記エポキシ樹脂化合物又はオキセタン化合物の前記感光性組成物固形分中の固形分含有量は、1~50質量%が好ましく、3~30質量%がより好ましい。該固形分含有量が1質量%未満であると、硬化膜の吸湿性が高くなり、絶縁性の劣化を生ずる、あるいは、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ずることがあり、好ましくない。

[0220] また、前記エポキシ樹脂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、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のアミン化合物; トリエチルベンジルアンモニウムクロリド等の4級アンモニウム塩化合物; ジメチルアミン等のブロックイソシアネート化合物; 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のイミダゾール誘導体二環式アジン化合物及びその塩;トリフェニルホスフィン等のリン化合物;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のグアナミン化合物;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、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のS-トリアジン誘導体;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く、2種以上を併用してもよい。なお、前記エポキシ樹脂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。

前記エポキシ樹脂、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性組成物固形分中の固形分含有量は、通常0.01~15質量%である。

[0221] また、前記熱架橋剤としては、特開平5-9407号公報記載のポリイソシアネート化合物を用いることができ、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、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、イソフロロ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の2官能イソシアネート;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。

[0222] 更に、本発明の感光性組成物、あるいは、本発明の感光性フィルム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及びその誘導体のイソシアネート基

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、イソプロパノール、tert. -ブタノール等のアルコール類； ϵ -カプロラクタム等のラクタム類；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のフェノール類；3-ヒドロキシピリジン、8-ヒドロキシキノリン等の複素環式ヒドロキシル化合物；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の活性メチレン化合物；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。

[0223] また、アルデヒド縮合生成物、樹脂前駆体などを用いることができる。具体的には、N, N'-ジメチロール尿素、N, N'-ジメチロールマロンアミド、N, N'-ジメチロールスクシンイミド、トリメチロールメラミン、テトラメチロールメラミン、ヘキサメチロールメラミン、1, 3-N, N'-ジメチロールテレフタルアミド、2, 4, 6-トリメチロールフェノール、2, 6-ジメチロール-4-メチロアニソール、1, 3-ジメチロール-4, 6-ジイソプロピルベンゼンなどが挙げられる。なお、これらのメチロール化合物の代わりに、対応するエチルもしくはブチルエーテル、又は酢酸あるいはプロピオン酸のエステルを使用してもよい。また、メラミンと尿素とのホルムアルデヒド縮合生成物とからなるヘキサメトキシメチロールメラミンや、メラミンとホルムアルデヒド縮合生成物のブチルエーテルなどを使用してもよい。

[0224] 前記熱架橋剤の前記感光性組成物固形分中の固形分含有量は、1~40質量%が好ましく、3~20質量%がより好ましい。該固形分含有量が1質量%未満であると、硬化膜の膜強度の向上が認められず、40質量%を超えると、現像性の低下や露光感度の低下を生ずることがある。

[0225] -密着促進剤-

各層間の密着性、又はパターン形成材料と基体との密着性を向上させるために、

各層に公知のいわゆる密着促進剤を用いることができる。

- [0226] 前記密着促進剤としては、例えば、特開平5-11439号公報、特開平5-341532号公報、及び特開平6-43638号公報等に記載の密着促進剤が好適挙げられる。具体的には、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、2-メルカプトベンズチアゾール、3-モルホリノメチル-1-フェニル-トリアゾール-2-チオン、3-モルホリノメチル-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、及び2-メルカプト-5-メチルチオ-チアジアゾール、トリアゾール、テトラゾール、ベンゾトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、アミノ基含有ベンゾトリアゾール、シランカップリング剤などが挙げられる。
- [0227] 前記密着促進剤の含有量としては、前記感光層の全成分に対して0.001質量%～20質量%が好ましく、0.01～10質量%がより好ましく、0.1質量%～5質量%が特に好ましい。
- [0228] 前記感光層は、例えば、J. コーサー著「ライトセンシティブシステムズ」第5章に記載されているような有機硫黄化合物、過酸化物、レドックス系化合物、アゾ又はジアゾ化合物、光還元性色素、有機ハロゲン化合物などを含んでもよい。
- [0229] 前記有機硫黄化合物としては、例えば、ジ-n-ブチルジサルファイド、ジベンジルジサルファイド、2-メルカプロベンズチアゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、チオフェノール、エチルトリクロロメタンスルフェネート、2-メルカプトベンズイミダゾールなどが挙げられる。
- [0230] 前記過酸化物としては、例えば、ジ-t-ブチルパーオキサイド、過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキサイドを挙げることができる。
- [0231] 前記レドックス化合物は、過酸化物と還元剤の組合せからなるものであり、第一鉄イオンと過硫酸イオン、第二鉄イオンと過酸化物などを挙げることができる。
- [0232] 前記アゾ及びジアゾ化合物としては、例えば、 α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル、2-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、4-アミノジフェニルアミンのジアゾニウム類が挙げられる。

[0233] 前記光還元性色素としては、例えば、ローズベンガル、エリスロシン、エオシン、アクリフラビン、リポフラビン、チオニンが挙げられる。

[0234] ー界面活性剤ー

本発明の前記パターン形成材料を製造する際に発生する面状ムラを改善させるために、公知の界面活性剤を添加することができる。

前記界面活性剤としては、例えば、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、両性界面活性剤、フッ素含有界面活性剤などから適宜選択できる。

[0235] 前記界面活性剤の含有量としては、感光性樹脂組成物の固形分に対し、0.001～10質量%が好ましい。

前記含有量が、0.001質量%未満になると、面状改良の効果が得られなくことがあり、10質量%を超えると、密着性が低下することがある。

[0236] 前記界面活性剤としては、上述の界面活性剤の他、フッ素系の界面活性剤として、炭素鎖3～20でフッ素原子を40質量%以上含み、かつ、非結合末端から数えて少なくとも3個の炭素原子に結合した水素原子がフッ素置換されているフルオロ脂肪族基を有するアクリレート又はメタクリレートを共重合成分として有する高分子界面活性剤も好適に挙げられる。

[0237] 前記感光層は、第一感光層、及び該第一感光層よりも硬化させるための光エネルギー量が少ない第二感光層がこの順に前記クッション層上に積層されていてもよい。感光層がN層(感光層の数がN)である場合、支持体に近い側の感光層の感度に比べて、支持体から離れた側の感光層の感度が相対的に高い感光性転写シートを用いれば、N段階の異なる厚みを有するパターンを、一種類のパターン形成材料で形成することが可能になる。

前記感光層が複数である場合、それぞれの感光層間にバリア層を有していてもよい。

[0238] 前記感光層の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、1～100 μm が好ましく、2～50 μm がより好ましく、4～30 μm が特

に好ましい。

前記感光層が、第一感光層、及び該第一感光層よりも硬化させるための光エネルギー量が少ない第二感光層がこの順に前記クッション層上に積層されてなる場合、第一感光層及び第二感光層の厚みはそれぞれ、目的に応じて適宜選択することができる。ただし、前記第一感光層は、1～100 μm の範囲の厚みを有するのが好ましく、さらに5～80 μm の範囲の厚みを有するのが好ましく、特に10～50 μm の範囲の厚みを有するのが好ましい。前記第一感光層の厚みが1 μm より薄いと、膜強度を強くするには不適當となる場合があり、厚みが100 μm を超えると現像残渣が残りやすくなるなどの現像上の問題がでてくる場合がある。前記第一感光層の厚みは、前記第二感光層の厚みよりも大きいほうが好ましい。

[0239] <バリア層>

前記バリア層は、物質の移動を抑制可能である限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、水溶性乃至水分散性であってもよく、アルカリ性液に対して可溶性であってもよく、不溶性であってもよい。なお、前記物質の移動を抑制可能とは、前記バリア層を有しない場合と比較して、前記バリア層と隣接する層における目的物質の含有量の増加又は減少が、抑制されていることを意味する。

[0240] 前記物質としては、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、酸素、水、前記感光層及びクッション層の少なくともいずれかに含まれる物質が挙げられる。

[0241] 前記バリア層が、水溶性乃至水分散性である場合には、水溶性乃至水分散性の樹脂を含むことが好ましく、アルカリ性液に対して可溶性である場合には、アルカリ性液に対して可溶性の樹脂を含むことが好ましい。なお、前記水溶性の程度としては、例えば、25℃の水に対し、0.1質量%以上溶解するものが好ましく、1質量%以上溶解するものがより好ましい。

[0242] 前記樹脂としては、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、各種のアルコール可溶性樹脂、水溶性樹脂、アルコール分散性樹脂、水分散性樹脂、乳化性樹脂、アルカリ性液に対して可溶性の樹脂などが挙げられ、具体的には、ビニル重合体(例えば、ポリビニルアルコール(変性ポリビニルアルコール類も

含む)、ポリビニルピロリドン等)、上述のビニル共重合体、水溶性ポリアミド、ゼラチン、セルロース、これらの誘導体などが挙げられる。また、特許2794242号に記載の熱可塑性樹脂や中間層に使用されている化合物、前記バインダーなどを使用することもできる。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。

[0243] 前記バリア層が、アルカリ性液に対して不溶性である場合には、アルカリ性液に対して不溶性の樹脂を含むことが好ましい。

前記アルカリ性液に対して不溶性の樹脂としては、例えば、主成分がエチレンを必須の共重合成分とする共重合体が挙げられる。

前記エチレンを必須の共重合成分とする共重合体としては、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、例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン-エチルアクリレート共重合体(EEA)などが挙げられる。

[0244] 前記バリア層の厚みとしては、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、10 μ m未満が好ましく、0.1~6 μ mがより好ましく、1~5 μ mが特に好ましい。

前記厚みが、10 μ m以上となると、露光の際、前記バリア層で光散乱が生じ、解像度及び密着性の少なくともいずれかが悪化することがある。

[0245] <支持体及び保護フィルム>

前記支持体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、光の透過性が良好であるものが好ましく、更に表面の平滑性が良好であることがより好ましい。

[0246] 前記支持体は、合成樹脂製で、かつ透明であるものが好ましく、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、三酢酸セルロース、二酢酸セルロース、ポリ(メタ)アクリル酸アルキルエステル、ポリ(メタ)アクリル酸エステル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、ポリスチレン、セロファン、ポリ塩化ビニリデン共重合体、ポリアミド、ポリイミド、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、ポリテトラフロロエチレン、ポリトリフロロエチレン、セルロース系フィルム、ナイロンフィルム等の各種のプラスチックフィルムが挙げられ、これらの中でも、ポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。これらは、1種単独で使用して

もよく、2種以上を併用してもよい。

[0247] 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。

[0248] 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。

[0249] 前記パターン形成材料は、前記感光層上に保護フィルムを形成してもよい。

前記保護フィルムとしては、例えば、前記支持体に使用されるもの、紙、ポリエチレン、ポリプロピレンがラミネートされた紙、などが挙げられ、これらの中でも、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルムが好ましい。

前記保護フィルムの厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、5～100 μm が好ましく、8～50 μm がより好ましく、10～30 μm が特に好ましい。

前記保護フィルムを用いる場合、該保護フィルムと前記感光層との層間接着力は、他の各層の層間接着力の中で、最も小さいことが好ましい。

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。

[0250] また、前記支持体と前記保護フィルムとの静摩擦係数としては、0.3～1.4が好ましく、0.5～1.2がより好ましい。

前記静摩擦係数が、0.3未満であると、滑り過ぎるため、ロール状にした場合に巻

ズレが発生することがあり、1.4を超えると、良好なロール状に巻くことが困難となることがある。

[0251] 前記パターン形成材料は、例えば、円筒状の巻芯に巻き取って、長尺状でロール状に巻かれて保管されることが好ましい。前記長尺状のパターン形成材料の長さとしては、特に制限はなく、例えば、10m～20,000mの範囲から適宜選択することができる。また、ユーザーが使いやすいようにスリット加工し、100m～1,000mの範囲の長尺体をロール状にしてもよい。なお、この場合には、前記支持体が一番外側になるように巻き取られることが好ましい。また、前記ロール状のパターン形成材料をシート状にスリットしてもよい。保管の際、端面の保護、エッジフュージョンを防止する観点から、端面にはセパレーター（特に防湿性のもの、乾燥剤入りのもの）を設置することが好ましく、また梱包も透湿性の低い素材を用いる事が好ましい。

[0252] 前記保護フィルムは、前記保護フィルムと前記感光層との接着性を調整するために表面処理してもよい。前記表面処理は、例えば、前記保護フィルムの表面に、ポリオルガノシロキサン、弗素化ポリオレフィン、ポリフルオロエチレン、ポリビニルアルコール等のポリマーからなる下塗層を形成させる。該下塗層の形成は、前記ポリマーの塗布液を前記保護フィルムの表面に塗布した後、30～150℃（特に50～120℃）で1～30分間乾燥させることにより形成させることができる。

[0253] また、本発明のパターン形成材料は、前記感光層、前記クッション層、前記バリア層、前記支持体、前記保護フィルムの他に、剥離層、接着層、光吸収層、表面保護層などの層を有してもよい。また、前記各層は、1層有していてもよく、2層以上有していてもよい。

[0254] [パターン形成材料の製造方法]

前記パターン形成材料は、例えば、次のようにして製造することができる。

まず、上述の各種材料を、水又は溶剤に溶解、乳化又は分散させて塗布液を調製する。

[0255] 前記塗布液を調製するための溶剤としては、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などのケトン類；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、及びメキシプロピルアセテートなどのエステル類；トルエン、キシレン、ベンゼン、エチルベンゼンなど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など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－メキシ－2－プロパノールなどのエーテル類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、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。

[0256] 前記クッション層の組成物が溶解、乳化、又は分散されたクッション層組成物塗布液、及びバリア層の組成物が溶解、乳化、又は分散されたバリア層組成物塗布液は、フィルター等で濾過することにより、固形分である前記微粒子及びその凝集体などが除去されることが好ましい。

濾過に用いられる前記フィルターの有効孔径としては、30 μ m以下であることが好ましく、0. 05～1 μ mがより好ましく、0. 25～0. 3 μ mが特に好ましい。

前記フィルターの材質としては、前記塗布液が溶剤系の場合は、例えば、四フッ化エチレン樹脂、ポリプロピレン、ポリエーテルスルホン、及びステンレススチールなどが挙げられ、四フッ化エチレン樹脂、及びポリプロピレンが好ましい。また、前記塗布液が水溶性又は水分散性の場合は、水系溶媒用に作製されたフィルターが好ましい。特に、ゴミの発生しにくいポリマー材料で作製されたフィルターが好ましい。

前記フィルターの形状としては、例えば、ディスク型、ロール型、円筒型、プリーツ型などが挙げられる。

[0257] 前記フィルターを用いて濾過する方法としては、前記塗布液を送液によりフィルターを通過させてもよく、加圧又は減圧によりフィルターを通過させてもよい。

前記塗布液は、前記濾過により空気を取り込まれ、塗布乾燥後の膜中に気泡が生成することがあるため、濾過後に脱泡を行うことが好ましい。前記脱泡の方法としては

、濾過後に前記塗布液を静置することにより脱泡する方法、超音波により脱泡する方法、減圧により脱泡する方法、加熱により脱泡する方法などが挙げられる。前記超音波による脱泡は、30秒～2時間行われることが好ましく、5分～1時間行われることが好ましい。また、前記加熱による脱泡は、30～50℃で3時間以上静置することが好ましい。

上述した作業は、作業時の異物の混入を防ぐために、クリーンルーム内やクリーンベンチ内で行われることが好ましく、クラス1000以下のクリーン度のスペースで行われることが好ましい。前記クリーン度は、ダストカウンターにより測定される値である。

[0258] 次に、前記支持体上に、前記フィルターで濾過した前記クッション層組成物塗布液を塗布し、乾燥させて前記クッション層を形成し、該クッション層上に、前記バリア層を形成する場合には、バリア層組成物塗布液を塗布し、乾燥させてバリア層を形成し、該バリア層上又は前記クッション層上に前記感光性樹脂組成物溶液を塗布し、乾燥させて感光層を形成し、パターン形成材料を製造することができる。

[0259] 前記塗布液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が、例えば、スプレー法、ロールコート法、回転塗布法、スリットコート法、エクストルージョンコート法、カーテンコート法、ダイコート法、グラビアコート法、ワイヤーバーコート法、ナイフコート法等の各種の塗布方法が挙げられる。

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。

[0260] 前記パターン形成材料は、プリント配線板、保護膜、層間絶縁膜、及びソルダーレジストパターン、カラーフィルターや柱材、リブ材、スペーサー、隔壁などのディスプレイ用部材、ホログラム、マイクロマシン、プルーフなどのパターン形成用として広く用いることができ、特に本発明のパターン形成方法及びパターン形成装置に好適に用いることができる。

[0261] (パターン形成装置、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。

本発明のパターン形成方法は、積層工程と、露光工程と、現像工程とを少なくとも

含み、適宜選択したその他の工程を含む。

なお、本発明の前記パターン形成装置は、本発明の前記パターン形成方法の説明を通じて明らかにする。

[0262] [積層工程]

前記積層工程は、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により基体上に積層する工程であり、前記基体上に前記パターン形成材料を積層してなる積層体を形成する工程である。

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、前記基体と前記感光層と前記バリア層と前記クッション層と前記支持体とをこの順有する層構成が好ましい。

[0263] <基体>

前記基体としては、特に制限はなく、公知の材料の中から表面平滑性の高いものから凸凹のある表面を有するものまで適宜選択することができるが、板状の基体(基板)が好ましく、具体的には、公知のプリント配線板形成用基板(例えば、銅張積層板)、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。

[0264] <積層体>

前記積層体の形成方法としては、前記基体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、前記基体上に前記パターン形成材料における感光層が重なるようにして積層される限り、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。

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、15～180℃が好ましく、60～140℃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、0.1～1.0MPaが好ましく、0.2～0.8MPaがより好ましい。

[0265] 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、ラミネーター(例えば、大成ラミネータ

社製、VP-II)などが好適に挙げられる。

[0266] [露光工程]

前記露光工程は、前記積層工程により積層された感光層を、光照射手段から照射される光により露光する工程であり、前記感光層としては、前記パターン形成材料における前記感光層であることが好ましい。

また、前記積層工程後に、前記支持体を前記クッション層上から剥離する剥離工程を行い、クッション層上から感光層を露光することが好ましい。

[0267] 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。

[0268] 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、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に、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が配列されたマイクロレンズアレイを通過させた光によって行われることが好ましい。

[0269] ー光変調手段ー

前記光変調手段としては、 n 個の描素部を有する限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、空間光変調素子等が好適に挙げられる。

前記空間光変調素子としては、例えば、デジタル・マイクロミラー・デバイス(DMD)、MEMS(Micro Electro Mechanical Systems)タイプの空間光変調素子(SLM; Special Light Modulator)、電気光学効果により透過光を変調する光学素子(PLZT素子)、液晶光シャッタ(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。

[0270] 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、ヒンジおよびヨークを含む支柱を介して通常の半導体メモリの製造ラインで製造されるシリコンゲートのCMOSのSRAMセル60が配置されており、全体はモノリシックに構成されている。

[0271] 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。

[0272] 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に接続されたコントローラ302（図12参照）によって行われる。また、オフ状態のマイクロミラー62で反射したレーザ光Bが進行する方向には、光吸収体（図示せず）が配置されている。

[0273] 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。

[0274] 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。

[0275] 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。

[0276] 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、前記積層体におけるパターン形成材料の感光層150(以下、「パターン形成材料150」という)上に結像される。このようにして、ファイバレイ光源66から出射されたレーザ光が描素毎にオンオフされて、パターン形成材料150が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。

[0277] 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、前記コントローラ302(図12参照)により一部のマイクロミラー列(例えば、1024個×256列)だけが駆動するように制御がなされる。

[0278] 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。

[0279] 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。

[0280] 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。

[0281] 例えば、768組のマイクロミラー列の内、384組だけ使用する場合には、768組全部を使用する場合と比較すると1ライン当たり2倍速く変調することができる。また、768組のマイクロミラー列の内、256組だけ使用する場合には、768組全部を使用する場合と比較すると1ライン当たり3倍速く変調することができる。

[0282] 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。

[0283] 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。

[0284] 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。

[0285] 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。

[0286] 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。

[0287] 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。

[0288] 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。

[0289] 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。

[0290] 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。

[0291] 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により露光することができる。

[0292] 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前記コントローラ302(図12参照)に接続されている。このコントローラ302のデータ処理部では、入力されたパターン情報に基づいて、露光ヘッド166毎にDMD50の制御すべき領域内の各マイクロミラーを駆動制御する制御信号を生成する。なお、制御すべき領域については後述する。また、ミラー駆動制御部では、パターン情報処理部で生成した制御信号に基づいて、露光ヘッド166毎にDMD50の各マイクロミラーの反射面の角度を制御する。なお、反射面の角度の制御に付いては後述する。

[0293] DMD50の光入射側には、光ファイバの出射端部(発光点)が露光エリア168の長辺方向と対応する方向に沿って一列に配列されたレーザ出射部を備えたファイバアレイ光源66、ファイバアレイ光源66から出射されたレーザ光を補正してDMD上に集光させるレンズ系67、レンズ系67を透過したレーザ光をDMD50に向けて反射するミラー69がこの順に配置されている。なお、図10では、レンズ系67を概略的に示してある。

[0294] レンズ系67は、図11に詳しく示すように、ファイバアレイ光源66から出射した照明光としてのレーザ光Bを集光する集光レンズ71、集光レンズ71を通過した光の光路

に挿入されたロッド状オ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、ファイバアレイ光源66から出射したレーザ光を、平行光に近くかつビーム断面内強度が均一化された光束として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。

[0295] 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。

[0296] 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。

[0297] 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 $41\mu\text{m}$ 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。

[0298] 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。

[0299] 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5

5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。

[0300] 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。

[0301] 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。

[0302] —マイクロレンズアレイ—

前記マイクロレンズアレイとしては、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ている限り、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。

[0303] 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。

[0304] 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。

[0305] 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あり、等高線のピッチは5nmである。なお同図に示すx方向及びy方向は、マイクロミラー62の2つ対角線方向であり、マイクロミラー62はy方向に延びる回転軸を中心として前述のように回転する。また、図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。

[0306] 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。

[0307] 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。

[0308] 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あり、それらの単位はmmである。本発明のパターン形成方法では、先に図4を参照して説明したようにDMD50の1024個×256列のマイクロミラー62が駆動されるものであり、それに対応させてマイクロレンズアレイ55は、横方向に1024個並んだマイクロレンズ55aの列を縦方向に256列並設して構成されている。なお、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。

[0309] 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。

[0310] したがって、上記x方向及びy方向に平行な断面内におけるレーザ光Bの集光状態は、概略、それぞれ図18A及び図18Bに示す通りとなる。つまり、x方向に平行な断面内とy方向に平行な断面内とを比較すると、後者の断面内の方がマイクロレンズ55aの曲率半径がより小であって、焦点距離がより短くなっている。

[0311] 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。

[0312] また、前記シミュレーションに用いたマイクロレンズ55aの面形状は、下記計算式で計算される。

[数1]

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

[0313] 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。

[0314] 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方向に平行な断面内の焦点距離がx方向に平行な断面内の焦点距離よりも小さいトーリックレンズとしたことにより、その集光位置近傍におけるビーム形状の歪みが抑制される。そうであれば、歪みの無い、より高精細な画像をパターン形成材料150に露光可能となる。また、図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、すなわち焦点深度がより

大であることが分かる。

- [0315] なお、マイクロミラー62のx方向及びy方向に関する中央部の歪の大小関係が、上記と逆になっている場合は、x方向に平行な断面内の焦点距離がy方向に平行な断面内の焦点距離よりも小さいトーリックレンズからマイクロレンズを構成すれば、同様に、歪みの無い、より高精細な画像をパターン形成材料150に露光可能となる。
- [0316] また、マイクロレンズアレイ55の集光位置近傍に配置されたアパーチャアレイ59は、その各アパーチャ59aに、それと対応するマイクロレンズ55aを経た光のみが入射するように配置されたものである。すなわち、このアパーチャアレイ59が設けられていることにより、各アパーチャ59aに、それと対応しない隣接のマイクロレンズ55aからの光が入射することが防止され、消光比が高められる。
- [0317] 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。
- [0318] また、本発明のパターン形成方法において、マイクロレンズ55aは、2次の非球面形状であってもよく、より高次(4次、6次...)の非球面形状であってもよい。前記高次の非球面形状を採用することにより、ビーム形状をさらに高精細にすることができる。
- [0319] また、以上説明した実施形態では、マイクロレンズ55aの光出射側の端面が非球面(トーリック面)とされているが、2つの光通過端面の一方を球面とし、他方をシリンダリカル面としたマイクロレンズからマイクロレンズアレイを構成して、上記実施形態と同様の効果を得ることもできる。
- [0320] さらに、以上説明した実施形態においては、マイクロレンズアレイ55のマイクロレンズ55aが、マイクロミラー62の反射面の歪みによる収差を補正する非球面形状とされているが、このような非球面形状を採用する代わりに、マイクロレンズアレイを構成する各マイクロレンズに、マイクロミラー62の反射面の歪みによる収差を補正する屈折率分布を持たせても、同様の効果を得ることができる。

- [0321] 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。
- [0322] 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方向に平行な断面内におけるレーザ光Bの集光状態を概略的に示している。このマイクロレンズ155aは、光軸Oから外方に向かって次第に増大する屈折率分布を有するものであり、同図においてマイクロレンズ155a内に示す破線は、その屈折率が光軸Oから所定の等ピッチで変化した位置を示している。図示の通り、x方向に平行な断面内とy方向に平行な断面内とを比較すると、後者の断面内の方がマイクロレンズ155aの屈折率変化の割合がより大であって、焦点距離がより短くなっている。このような屈折率分布型レンズから構成されるマイクロレンズアレイを用いても、前記マイクロレンズアレイ55を用いる場合と同様の効果を得ることが可能である。
- [0323] なお、先に図17A、図17B、図18A、及び図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。
- [0324] 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。
- [0325] 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。

[0326] この結像光学系では、DMD50により反射されたレーザ光は、拡大レンズ454、458により数倍に拡大されて被露光面56に投影されるので、全体の画像領域が広がる。このとき、マイクロレンズアレイ472及びアパーチャアレイ476が配置されていなければ、図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。

[0327] 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。

[0328] 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。

[0329] 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。

[0330] 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。

- [0331] まず、図23A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) H_0 、 H_1 が同じである場合について説明する。なお、図23A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。
- [0332] 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。すなわち、中心部の出射光束の幅 h_{10} と、周辺部の出射光束の幅 h_{11} とについて、 $h_{11} < h_{10}$ となるようにする。光束幅の比率で表すと、出射側における中心部の光束幅に対する周辺部の光束幅の比「 h_{11}/h_{10} 」が、入射側における比($h_1/h_0 = 1$)に比べて小さくなっている($(h_{11}/h_{10}) < 1$)。
- [0333] 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。
- [0334] 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。
- [0335] 図24Bは、入射側の全体の光束幅 H_0 を、幅 H_2 に“縮小”して出射する場合($H_0 > H_2$)を示している。このような場合においても、前記光量分布補正光学系は、入射

側において同一の光束幅 h_0 、 h_1 であった光を、出射側において、中央部の光束幅 h_{10} が周辺部に比べて大きくなり、逆に、周辺部の光束幅 h_{11} が中心部に比べて小さくなるようにする。光束の縮小率で考えると、中心部の入射光束に対する縮小率を周辺部に比べて小さくし、周辺部の入射光束に対する縮小率を中心部に比べて大きくするような作用を施している。この場合にも、中心部の光束幅に対する周辺部の光束幅の比「 H_{11}/H_{10} 」が、入射側における比($h_1/h_0=1$)に比べて小さくなる($h_{11}/h_{10}<1$)。

[0336] 図24Cは、入射側の全体の光束幅 H_0 を、幅 H_3 に“拡大”して出射する場合($H_0<H_3$)を示している。このような場合においても、前記光量分布補正光学系は、入射側において同一の光束幅 h_0 、 h_1 であった光を、出射側において、中央部の光束幅 h_{10} が周辺部に比べて大きくなり、逆に、周辺部の光束幅 h_{11} が中心部に比べて小さくなるようにする。光束の拡大率で考えると、中心部の入射光束に対する拡大率を周辺部に比べて大きくし、周辺部の入射光束に対する拡大率を中心部に比べて小さくするような作用を施している。この場合にも、中心部の光束幅に対する周辺部の光束幅の比「 h_{11}/h_{10} 」が、入射側における比($h_1/h_0=1$)に比べて小さくなる($h_{11}/h_{10}<1$)。

[0337] このように、前記光量分布補正光学系は、各出射位置における光束幅を変化させ、光軸 Z_1 に近い中心部の光束幅に対する周辺部の光束幅の比を入射側に比べて出射側の方が小さくなるようにしたので、入射側において同一の光束幅であった光が、出射側においては、中央部の光束幅が周辺部に比べて大きくなり、周辺部の光束幅は中心部に比べて小さくなる。これにより、中央部の光束を周辺部へと生かすことができ、光学系全体としての光の利用効率を落とさずに、光量分布の略均一化された光束断面を形成することができる。

[0338] 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。

[0339] [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		

[0340] 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。

[0341] 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。

[0342] [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

[0343] 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。

[0344] [数2]

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

[0345] 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。

[0346] 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。

[0347] 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、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。

[0348] 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。

前記レーザ光の波長としては、例えば、200～1500nmが好ましく、300～800nmがより好ましく、330nm～500nmが更に好ましく、400nm～450nmが特に好ましい。

[0349] 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。

- [0350] 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。
- [0351] ファイバアレイ光源66は図27Aに示すように、複数(例えば、14個)のレーザモジュール64を備えており、各レーザモジュール64には、マルチモード光ファイバ30の一端が結合されている。マルチモード光ファイバ30の他端には、コア径がマルチモード光ファイバ30と同一で且つクラッド径がマルチモード光ファイバ30より小さい光ファイバ31が結合されている。図27Bに詳しく示すように、マルチモード光ファイバ31の光ファイバ30と反対側の端部は副走査方向と直交する主走査方向に沿って7個並べられ、それが2列に配列されてレーザ出射部68が構成されている。
- [0352] 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。
- [0353] 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。
- [0354] 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。

- [0355] 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。
- [0356] 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。
- [0357] 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。
- [0358] 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。
- [0359] 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Ga_N系半導体レーザLD1, LD2, LD3, LD4, LD5, LD6, 及びLD7と、Ga_N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 μ m、コア径=50 μ m、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。

- [0360] Ga_N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、Ga_N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。
- [0361] 前記合波レーザ光源は、図30及び図31に示すように、他の光学要素と共に、上方が開口した箱状のパッケージ40内に収納されている。パッケージ40は、その開口を閉じるように作成されたパッケージ蓋41を備えており、脱気処理後に封止ガスを導入し、パッケージ40の開口をパッケージ蓋41で閉じることにより、パッケージ40とパッケージ蓋41とにより形成される閉空間(封止空間)内に上記合波レーザ光源が気密封止されている。
- [0362] 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。
- [0363] 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Ga_N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。

- [0364] 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。
- [0365] 図32は、前記コリメータレンズ11～17の取り付け部分の正面形状を示すものである。コリメータレンズ11～17の各々は、非球面を備えた円形レンズの光軸を含む領域を平行な平面で細長く切り取った形状に形成されている。この細長形状のコリメータレンズは、例えば、樹脂又は光学ガラスをモールド成形することによって形成することができる。コリメータレンズ11～17は、長手方向が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。
- [0366] 一方、GaN系半導体レーザLD1～LD7としては、発光幅が $2\mu\text{m}$ の活性層を備え、活性層と平行な方向、直角な方向の拡がり角が各々例えば 10° 、 30° の状態で作成されたレーザ光B1～B7を発するレーザが用いられている。これらGaN系半導体レーザLD1～LD7は、活性層と平行な方向に発光点が1列に並ぶように配設されている。
- [0367] 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手方向と一致し、拡がり角度が小さい方向が幅方向(長手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。
- [0368] 集光レンズ20は、非球面を備えた円形レンズの光軸を含む領域を平行な平面で細長く切り取って、コリメータレンズ11～17の配列方向、つまり水平方向に長く、それと直角な方向に短い形状に形成されている。この集光レンズ20は、焦点距離 $f_2 = 23\text{mm}$ 、 $\text{NA} = 0.2$ である。この集光レンズ20も、例えば、樹脂又は光学ガラスをモールド成形することにより形成される。
- [0369] 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。

[0370] 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。

[0371] 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。

[0372] 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。

[0373] 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。

[0374] 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。

[0375] 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。

[0376] 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。

[0377] 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。

[0378] 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。

[0379] 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10a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。

[0380] 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。

[0381] 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。

[0382] 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手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。

[0383] 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。

[0384] 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10a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。

[0385] 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タ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。

[0386] 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。

[0387] 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 μ m、80 μ m、60 μ 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。

[0388] 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。

[0389] 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。

[0390] 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。

- [0391] 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。
- [0392] 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 $0.62\text{mm}^2(0.675\text{mm}\times 0.925\text{mm})$ 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本当たりの輝度は $3.2\times 10^6(\text{W}/\text{m}^2)$ である。
- [0393] 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 $0.0081\text{mm}^2(0.325\text{mm}\times 0.025\text{mm})$ 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本当たりの輝度は $90\times 10^6(\text{W}/\text{m}^2)$ 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。
- [0394] 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。

[0395] 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。

[0396] 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。

[0397] 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。

[0398] 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DM D50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。

[0399] [現像工程]

前記現像工程は、前記露光工程により前記パターン形成材料を被処理基体上に積層してなる積層体の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、未効果領域を除去することにより現像し、パターンを形成する工程である。

[0400] 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。

[0401] 前記現像液としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、アルカリ性水溶液、水系現像液、有機溶剤などが挙げられ、これらの中でも、弱アルカリ性の水溶液が好ましい。該弱アルカリ水溶液の塩基成分としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、硼砂などが挙げられる。

[0402] 前記弱アルカリ性の水溶液のpHとしては、例えば、約8～12が好ましく、約9～11がより好ましい。前記弱アルカリ性の水溶液としては、例えば、0.1～5質量%の炭酸ナトリウム水溶液又は炭酸カリウム水溶液などが挙げられる。

前記現像液の温度としては、前記感光層の現像性に合わせて適宜選択することができるが、例えば、約25℃～40℃が好ましい。

[0403] 前記現像液は、界面活性剤、消泡剤、有機塩基(例えば、エチレンジアミン、エタノールアミン、テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド、ジエチレントリアミン、トリエチレンペンタミン、モルホリン、トリエタノールアミン等)や、現像を促進させるため有機溶剤(例えば、アルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、アミド類、ラクトン類等)などと併用してもよい。また、前記現像液は、水又はアルカリ水溶液と有機溶剤を

混合した水系現像液であってもよく、有機溶剤単独であってもよい。

[0404] [その他工程]

前記その他の工程としては、特に制限はなく、公知のパターン形成における工程の中から適宜選択することが挙げられるが、例えば、エッチング工程、メッキ工程、硬化処理工程などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0405] 前記エッチング工程としては、公知のエッチング処理方法の中から適宜選択した方法により行うことができる。

前記エッチング処理に用いられるエッチング液としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、前記金属層が銅で形成されている場合には、塩化第二銅溶液、塩化第二鉄溶液、アルカリエッチング溶液、過酸化水素系エッチング液などが挙げられ、これらの中でも、エッチングファクターの点から塩化第二鉄溶液が好ましい。

前記エッチング工程によりエッチング処理した後に前記パターンを除去することにより、前記基体の表面に永久パターンを形成することができる。

前記永久パターンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、配線パターンなどが好適に挙げられる。

[0406] 前記メッキ工程としては、公知のメッキ処理の中から適宜選択した適宜選択した方法により行うことができる。

前記メッキ処理としては、例えば、硫酸銅メッキ、ピロリン酸銅メッキ等の銅メッキ、ハイスローはんだメッキ等のはんだメッキ、ワット浴(硫酸ニッケル-塩化ニッケル)メッキ、スルファミン酸ニッケル等のニッケルメッキ、ハード金メッキ、ソフト金メッキ等の金メッキなど処理が挙げられる。

前記メッキ工程によりメッキ処理した後に前記パターンを除去することにより、また更に必要に応じて不要部をエッチング処理等で除去することにより、前記基体の表面に永久パターンを形成することができる。

[0407] 前記硬化処理工程は、前記感光層に対し、前記現像工程が行われた後、形成されたパターンに対して硬化処理を行う工程である。

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、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。

- [0408] 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、前記パターンが形成された前記感光性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感光性組成物中の樹脂の硬化が促進され、前記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、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。

- [0409] 前記全面加熱処理の方法としては、前記現像工程の後に、前記パターンが形成された前記感光性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、前記感光性組成物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。

- [0410] 本発明のパターン形成方法は、パターン形成材料上に結像させる像の歪みを抑制することにより、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、特に高精細な配線パターンの形成に好適に使用することができる。

- [0411] [プリント配線板及びカラーフィルターの製造方法]

本発明の前記パターン形成方法は、プリント配線板の製造、特にスルーホール又はビアホールなどのホール部を有するプリント配線板の製造、及び、カラーフィルターの製造に好適に使用することができる。以下、本発明のパターン形成方法を利用

したプリント配線板の製造方法及びカラーフィルターの製造方法の一例について説明する。

[0412] プリント配線板の製造方法ー

特に、スルーホール又はビアホールなどのホール部を有するプリント配線板の製造方法としては、(1)前記基体としてホール部を有するプリント配線板形成用基板上に、前記パターン形成材料を、その感光層が前記基体側となる位置関係にて積層して積層体を形成し、(2)前記積層体の前記基体とは反対の側から、所望の領域に照射を行い感光層を硬化させ、(3)前記積層体から前記パターン形成材料における支持体及びクッション層を除去し、(4)前記積層体における感光層を現像して、該積層体中の未硬化部分を除去することによりパターンを形成することができる。

[0413] なお、前記クッション層がアルカリ性液に対して膨潤性乃至可溶性である場合には、前記クッション層の除去は、特に制限されず、前記(2)以降のどこで行っても良いが、前期クッション層がアルカリ性液に不溶性である場合には、前記(4)以前に除去されることが好ましい。

また、前記(3)における前記支持体の除去は、前記(2)と前記(4)との間で行う代わりに、前記(1)と前記(2)との間で行ってもよい。

さらに、前記パターン形成材料がバリア層を有する場合、該バリア層は(3)において前記支持体とともに除去されてもよく、(4)において現像時に除去されてもよい。

[0414] その後、プリント配線板を得るには、前記形成したパターンを用いて、前記プリント配線板形成用基板をエッチング処理又はメッキ処理する方法(例えば、公知のサブトラクティブ法又はアディティブ法(例えば、セミアディティブ法、フルアディティブ法))により処理すればよい。これらの中でも、工業的に有利なテンティングでプリント配線板を形成するためには、前記サブトラクティブ法が好ましい。前記処理後プリント配線板形成用基板に残存する硬化樹脂は剥離させ、また、前記セミアディティブ法の場合は、剥離後さらに銅薄膜部をエッチングすることにより、所望のプリント配線板を製造することができる。また、多層プリント配線板も、前記プリント配線板の製造法と同様に製造が可能である。

[0415] 次に、前記パターン形成材料を用いたスルーホールを有するプリント配線板の製造

方法について、更に説明する。

[0416] まずスルーホールを有し、表面が金属メッキ層で覆われたプリント配線板形成用基板を用意する。前記プリント配線板形成用基板としては、例えば、銅張積層基板及びガラス－エポキシなどの絶縁基材に銅メッキ層を形成した基板、又はこれらの基板に層間絶縁膜を積層し、銅メッキ層を形成した基板（積層基板）を用いることができる。

[0417] 次に、前記パターン形成材料上に保護フィルムを有する場合には、該保護フィルムを剥離して、前記パターン形成材料における感光層が前記プリント配線板形成用基板の表面に接するようにして加圧ローラを用いて圧着する（積層工程）。これにより、前記プリント配線板形成用基板と前記積層体とをこの順に有する積層体が得られる。

前記パターン形成材料の積層温度としては、特に制限はなく、例えば、室温（15～30℃）、又は加熱下（30～180℃）が挙げられ、これらの中でも、加温下（60～140℃）が好ましい。

前記圧着ロールのロール圧としては、特に制限はなく、例えば、0.1～1MPaが好ましい。

前記圧着の速度としては、特に制限はなく、1～3m／分が好ましい。

また、前記プリント配線板形成用基板を予備加熱しておいてもよく、また、減圧下で積層してもよい。

[0418] 次に、前記積層体の基体とは反対側の面から、光を照射して感光層を硬化させる。なおこの際、必要に応じて（例えば、支持体の光透過性が不十分な場合など）前記支持体を剥離してから露光を行ってもよい。

[0419] この時点で、前記支持体、前記クッション層、及び前記バリア層を未だ剥離していない場合には、前記積層体から少なくとも前記支持体を剥離する（剥離工程）。

[0420] 次に、前記プリント配線板形成用基板上の感光層の未硬化領域を、適当な現像液にて溶解除去して、配線パターン形成用の硬化層とスルーホールの金属層保護用硬化層のパターンを形成し、前記プリント配線板形成用基板の表面に金属層を露出させる（現像工程）。

[0421] また、現像後に必要に応じて後加熱処理や後露光処理によって、硬化部の硬化反応を更に促進させる処理をおこなってもよい。現像は上記のようなウェット現像法であ

ってもよく、ドライ現像法であってもよい。

[0422] 次いで、前記プリント配線板形成用基板の表面に露出した金属層をエッチング液で溶解除去する(エッチング工程)。スルーホールの開口部は、硬化樹脂組成物(テント膜)で覆われているので、エッチング液がスルーホール内に入り込んでスルーホール内の金属メッキを腐食することなく、スルーホールの金属メッキは所定の形状で残ることになる。これより、前記プリント配線板形成用基板に配線パターンが形成される。

[0423] 前記エッチング液としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、前記金属層が銅で形成されている場合には、塩化第二銅溶液、塩化第二鉄溶液、アルカリエッチング溶液、過酸化水素系エッチング液などが挙げられ、これらの中でも、エッチングファクターの点から塩化第二鉄溶液が好ましい。

[0424] 次に、強アルカリ水溶液などにて前記硬化層を剥離片として、前記プリント配線板形成用基板から除去する(硬化物除去工程)。

前記強アルカリ水溶液における塩基成分としては、特に制限はなく、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが挙げられる。

前記強アルカリ水溶液のpHとしては、例えば、約12～14が好ましく、約13～14がより好ましい。

前記強アルカリ水溶液としては、特に制限はなく、例えば、1～10質量%の水酸化ナトリウム水溶液又は水酸化カリウム水溶液などが挙げられる。

[0425] また、プリント配線板は、多層構成のプリント配線板であってもよい。

なお、前記パターン形成材料は上記のエッチングプロセスのみでなく、メッキプロセスに使用してもよい。前記メッキ法としては、例えば、硫酸銅メッキ、ピロリン酸銅メッキ等の銅メッキ、ハイスローはんだメッキ等のはんだメッキ、ワット浴(硫酸ニッケルー塩化ニッケル)メッキ、スルファミン酸ニッケル等のニッケルメッキ、ハード金メッキ、ソフト金メッキ等の金メッキなどが挙げられる。

[0426] ーカラーフィルターの製造方法ー

ガラス基板等の基体上に、本発明の前記パターン形成材料における感光層を貼り

合わせ、該パターン形成材料から支持体を剥離する場合に、帯電した前記支持体(フィルム)と人体とが不快な電気ショックを受けることがあり、あるいは帯電した前記支持体に塵埃が付着する等の問題がある。このため、前記支持体上に導電層を設けたり、前記支持体自体に導電性を付与する処理を施したりすることが好ましい。また、前記導電層を前記感光層とは反対側の前記支持体上に設けた場合は、耐傷性を向上させるために疎水性重合体層を設けることが好ましい。

[0427] 次に、前記感光層を赤、緑、青、黒のそれぞれに着色した赤色感光層を有するパターン形成材料と、緑色感光層を有するパターン形成材料と、青色感光層を有するパターン形成材料と、黒色感光層を有するパターン形成材料を調製する。赤画素用の前記赤色感光層を有するパターン形成材料を用いて、赤色感光層を前記基体表面に積層して積層体を形成した後、像様に露光、現像して赤の画素を形成する。赤の画素を形成した後、前記積層体を加熱して未硬化部分を硬化させる。これを緑、青の画素のについても同様にして行い、各画素を形成する。また、赤、緑、青の三種の画素を配置する場合は、モザイク型、トライアングル型、4画素配置型等のような配置であってもよい。

[0428] 前記画素を形成した面上に前記黒色感光層を有するパターン形成材料を積層し、画素を形成していない側から背面露光し、現像してブラックマトリックスを形成する。該ブラックマトリックスを形成した積層体を加熱することにより、未硬化部分を硬化させ、カラーフィルターを製造することができる。

[0429] 本発明のパターン形成方法及びパターン形成装置は、前記感光層の感度低下を抑制でき、かつ、高精細なパターンを形成可能なパターン形成材料を用いるため、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。

[0430] 本発明の前記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、各種パターンの形成、配線パターン等の永久パターンの形成、カラーフィルター、柱材、リブ材、スペーサー、隔壁等の液晶構造部材の製造、ホログラム、マイクロマシン、プルーフなどの製造に好適に使用することができ、特に高精細な配線パターンの

形成に好適に使用することができる。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いるため、各種パターンの形成、配線パターン等の永久パターンの形成、カラーフィルター、柱材、リブ材、スペーサー、隔壁等の液晶構造部材の製造、ホログラム、マイクロマシン、ブルーフなどの製造に好適に使用することができ、特に高精細な配線パターン、及びカラーフィルターの形成に好適に用いることができる。

[0431] 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。

[0432] (実施例1)

[パターン形成材料の製造]

前記支持体として25 μ m厚のポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上に、クッション層組成物塗布液としてオレフィン／アクリル酸エマルジョン(商品名:ケミパールS-100、三井化学(株)製、固形分濃度:27質量%)を、孔径0.22 μ mのメンブレンフィルター(ミリポア社製)を用いて濾過して得た濾液を、ワイヤーバーを用いて塗布し、乾燥させて、20 μ m厚のクッション層を形成した。

[0433] 前記クッション層上に、下記の組成からなる感光性樹脂組成物溶液を塗布し乾燥させて、20 μ m厚の感光層を形成し、前記感光層の上に、前記保護フィルムとして20 μ m厚のポリエチレンフィルムを積層し、前記パターン形成材料を製造した。

[0434] [感光性樹脂組成物溶液の組成]

- ・メチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体(共重合体組成(質量比):50／20／7／23、質量平均分子量:90,000、酸価150) 15質量部
- ・2,2-ビス(4-(メタクリロイルオキシペンタエトキシ)フェニル)プロパン(新中村化学社製、BPE-500) 7.0質量部
- ・ヘキサメチレンジイソシアネートとテトラエチレンオキシドモノメタアクリレートの1／2モル比付加物 7.0質量部
- ・N-メチルアクリドン 0.11質量部
- ・2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール

2. 17質量部

・2-メルカプトベンズイミダゾール	0. 23質量部
・マラカイトグリーンシュウ酸塩	0. 02質量部
・ロイコクリスタルバイオレット	0. 26質量部
・メチルエチルケトン	40質量部
・1-メトキシ-2-プロパノール	20質量部

[0435] 前記基体として、表面を化学研磨した銅張積層板(日立化成工業社製、商品名:MCL-E-67、スルーホールなし、銅厚み $12\mu\text{m}$)を調製した。該銅張積層板上に、該パターン形成材料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の保護フィルムを剥がしながら、ラミネーター(MODEL8B-720-PH、大成ラミネーター(株)製)を用いて積層させ、前記銅張積層板と、前記感光層と、前記クッション層と、前記支持体とがこの順に積層された積層体を調製した。なお、前記銅張積層板における前記感光層を積層した方の面について、JIS B 0601に規定の最大高さ(Rz)を測定したところ、該Rzは $3\mu\text{m}$ であった。

[0436] 圧着条件は、圧着ロール温度 105°C 、圧着ロール圧力 0.3MPa 、ラミネート速度 $1\text{m}/\text{分}$ とした。

製造した前記パターン形成材料におけるクッション層について、 405nm の波長の光に対する全光線透過率及びヘイズ値を測定し、製造した前記パターン形成材料及び前記積層体について、ラミネート性、解像度、密着性、及びパターン欠陥の評価を行った。結果を表3に示す。

[0437] <クッション層の全光線透過率>

前記全光線透過率測定用サンプルは、テフロン(登録商標)シート上に、前記クッション層組成物塗布液の濾液を $74\text{g}/\text{m}^2$ の塗布量で塗布し、乾燥させてクッション層(長さ 10cm 、幅 10cm 、厚み $20\mu\text{m}$)を形成した後、該クッション層を前記テフロン(登録商標)シートから剥離することにより調製した。

前記クッション層の全光線透過率は、分光光度計(島津製作所社製、UV-2400)に積分球を組み込んだ装置を用いて、製造した前記クッション層に対して 405nm のレーザ光を照射することにより測定した。

[0438] <クッション層のヘイズ値>

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光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。

[0439] <ラミネート性(凹凸追従性)>

前記積層体について、前記感光層と前記基体との間の気泡の有無を光学顕微鏡で観察し、シワやヨレの有無を目視で観察し、下記基準により評価を行った。

－評価基準－

○：気泡が全く存在せず、シワ・ヨレもなかった。

△：気泡が若干存在したが、シワ・ヨレはなかった。

×：気泡が存在し、シワ・ヨレがみられた。

[0440] <解像度>

(1)最短現像時間の測定方法

前記積層体から前記支持体及び前記クッション層を剥がし取り、銅張積層板上の前記感光層の全面に30℃の1質量％炭酸ナトリウム水溶液を0.15MPaの圧力にてスプレーし、炭酸ナトリウム水溶液のスプレー開始から銅張積層板上の感光層が溶解除去されるまでに要した時間を測定し、これを最短現像時間とした。

この結果、前記最短現像時間は、15秒であった。

[0441] (2)感度の測定

前記積層体から前記支持体を剥がし取り、前記クッション層上から、以下に説明するパターン形成装置を用いて、 $0.1\text{mJ}/\text{cm}^2$ 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、前記積層体から前記クッション層を剥がし取り、銅張積層板上の感光層の全面に、30℃の1質量％炭酸ナトリウム水溶液をスプレー圧0.15MPaにて前記(1)で求めた最短現像時間の2倍の時間スプレーし、未硬化の領域を溶解除去して、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る。こうして得た感度曲線から硬化領域の厚さが $5\mu\text{m}$ となった時の光エネルギー量を、感光層を硬化させるために必要な光エネルギー量とした。この結果、前記感光層を硬化させるために必要な光エネルギー量は、 $2\text{mJ}/\text{cm}^2$ であった。

[0442] ーパターン形成装置ー

前記光照射手段として図27A～図32に示す合波レーザー光源と、前記光変調手段として図4A及び図4B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に示した一方の面がトーリック面であるマイクロレンズ474をアレイ状に配列したマイクロレンズアレイ472及び該マイクロレンズアレイを通した光を前記パターン形成材料に結像する光学系480、482とを有するパターン形成装置を用いた。

[0443] 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。

[0444] 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ー光Bの集光位置における形状が歪んでしまうことが判る。

[0445] 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おり、それらの単位はmmである。先に図4A及び図4B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。

[0446] 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。

[0447] したがって、前記x方向及びy方向に平行な断面内におけるレーザ光Bの集光状態は、概略、それぞれ図18A及び図18Bに示す通りとなる。つまり、x方向に平行な断面内とy方向に平行な断面内とを比較すると、後者の断面内の方がマイクロレンズ55aの曲率半径がより小であって、焦点距離がより短くなっていることが判る。

[0448] 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。

[0449] 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]

$$Z = \frac{C_x^2 X^2 + C_y^2 Y^2}{1 + \sqrt{1 - C_x^2 X^2 - C_y^2 Y^2}}$$

[0450] 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。

[0451] 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方向に平行な断面内の焦点距離がx方向に平行な断面内の焦点距離よりも小さいトリックレンズとしたことにより、その集光位置近傍におけるビーム形状の歪みが抑制される。この結果、歪みの無い、より高精細なパターンをパターン形成材料150に露光可能となる。また、図19A～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、すなわち焦点深度がより大であることが判る。

[0452] また、マイクロレンズアレイ55の集光位置近傍に配置されたアパーチャアレイ59は、その各アパーチャ59aに、それと対応するマイクロレンズ55aを経た光のみが入射するように配置されたものである。すなわち、このアパーチャアレイ59が設けられていることにより、各アパーチャ59aに、それと対応しない隣接のマイクロレンズ55aからの光が入射することが防止され、消光比が高められる。

[0453] (3)解像度の測定

前記積層体を、室温(23℃、55%RH)にて10分間静置した後、前記支持体を剥がし取り、前記クッション層上から、前記パターン形成装置を用いて、ライン/スペース=1/1でライン幅5 μ m～20 μ mまで1 μ m刻みで各線幅の露光を行い、ライン幅20 μ m～50 μ mまで5 μ m刻みで各線幅の露光を行った。この際の露光量は、前記(2)で測定した前記パターン形成材料の感光層を硬化させるために必要な光エネルギー量である。室温にて10分間静置した後、前記現像液として炭酸ナトリウム水溶液(30℃、1質量%)をスプレー圧0.15MPaにて前記(1)で求めた最短現像時間の2倍の時間スプレーし、未硬化領域を溶解除去した。この様にして得られた硬化樹脂パターン付き銅張積層板の表面を光学顕微鏡で観察し、硬化樹脂パターンのラインにツマリ、ヨレ等の異常のない最小のライン幅を測定し、これを解像度とした。該解像度は数値が小さいほど良好である。結果を表3に示す。

[0454] <密着性>

前記(1)の最短現像時間の評価方法と同じ方法及び条件で前記積層体を作成し、室温(23℃、55%RH)にて10分間静置した。得られた積層体の前記支持体を剥がし取り、前記クッション層上から、前記パターン形成装置を用いて、ライン/スペース

=1/5でライン幅 $10\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$ まで $5\mu\text{m}$ 刻みで各線幅の露光を行った。この際の露光量は、前記(2)で測定した前記パターン形成材料の感光層を硬化させるために必要な最小の光エネルギー量である。室温にて10分間静置した後、前記積層体から前記クッション層を剥がし取った。銅張積層板上の感光層の全面に、前記現像液として炭酸ナトリウム水溶液(30℃、1質量%)をスプレー圧0.2MPaにて前記(1)で求めた最短現像時間の2倍の時間スプレーし、未硬化領域を溶解除去した。この様にして得られたパターン付き銅張積層板の表面を光学顕微鏡で観察し、パターンのラインにツマリ、ヨレ等の異常のない最小のライン幅を測定し、これを密着性とした。該密着性は数値が小さいほど良好である。

[0455] <パターン欠陥>

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、形成したパターンの形状を観察し、欠陥の有無を評価した。結果を表3に示す。

[0456] (実施例2)

実施例1において、下記の組成からなるクッション層組成物塗布液を調整し、400メッシュのフィルターを用いて濾過した濾液を用いてクッション層を形成した以外は、実施例1と同様にして実施例2のパターン形成材料、及び積層体を調製した。また、実施例1と同様にして、前記パターン形成材料におけるクッション層の405nmの波長の光に対する全光線透過率及びヘイズ値を測定し、前記パターン形成材料及び前記積層体について、ラミネート性、解像度、密着性、及びパターン欠陥の評価を行った。結果を表3に示す。

[0457] [クッション層組成物塗布液の組成]

・エバフレックス45X(酢酸ビニル含有量46質量%、三井・デュポンポリケミカル(株)製)	17質量部
・トルエン	73質量部
・メチルエチルケトン	10質量部

[0458] (実施例3)

実施例1において、下記の組成からなる感光性樹脂組成物溶液をクッション層上に

塗布乾燥し、15 μm 厚の感光層を形成し、この上に12 μm 厚のポリプロピレンフィルムをラミネートで貼り合わせた以外は、実施例1と同様にして実施例3のパターン形成材料、及び積層体を調製した。また、実施例1と同様にして、前記パターン形成材料におけるクッション層の405nmの波長の光に対する全光線透過率及びヘイズ値を測定し、前記パターン形成材料及び前記積層体について、ラミネート性、解像度、密着性、及びパターン欠陥の評価を行った。結果を表3に示す。

なお、実施例3の感光層を硬化させるために必要な光エネルギー量は、 $2\text{mJ}/\text{cm}^2$ であり、最短現像時間は20秒であった。

[0459] [感光性樹脂組成物溶液の組成]

・硫酸バリウム分散液	24. 75質量部
・スチレン／無水マレイン酸／ブチルアクリレート共重合体(モル比40／32／28)とベンジルアミン(該共重合体の無水物基に対して1. 0当量)との付加反応物の35質量部	
・量%メチルエチルケトン溶液	13. 36質量部
・R712(日本化薬社製、2官能アクリルモノマー)	3. 06質量部
・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	4. 59質量部
・IRGACURE819(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)	1. 98質量部
・F780F(大日本インキ社製)の30質量%メチルエチルケトン溶液	0. 066質量部
・ハイドロキノンモノメチルエーテル	0. 024質量部
・メチルエチルケトン	8. 60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、上記スチレン／無水マレイン酸／ブチルアクリレート共重合体の35質量%メチルエチルケトン溶液34. 29質量部と、1-メトキシ-2-プロピルアセテート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。

[0460] (実施例4)

実施例1において、下記の組成からなるクッション層組成物塗布液を調整し、400メ

ツシュのフィルターを用いて濾過した濾液を用いて15 μ m厚のクッション層を形成し、さらに下記の組成からなるバリア層組成物塗布液を調製し、400メッシュのフィルターを用いて濾過した濾液を用いて1.5 μ m厚のバリア層を形成した以外は、実施例1と同様にして実施例4のパターン形成材料、及び積層体を調製した。また、実施例1と同様にして、前記パターン形成材料におけるクッション層の405nmの波長の光に対する全光線透過率及びヘイズ値を測定し、前記パターン形成材料及び前記積層体について、ラミネート性、解像度、密着性、及びパターン欠陥の評価を行った。結果を表3に示す。

各評価において、露光後にクッション層及びバリア層は剥離せず、現像を行った。

なお、実施例4において、感光層を硬化させるために必要な光エネルギー量は、20mJ/cm²であり、最短現像時間は40秒であった。

[0461] [クッション層組成物塗布液の組成]

- ・メチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体(共重合組成比(モル比):55／11.7／4.5／28.8、質量平均分子量:80000) 15.0質量部
- ・2,2-ビス(4-(メタクリロイルオキシペンタエトキシ)フェニル)プロパン(商品名:BPE-500、新中村化学社製) 7.0質量部
- ・フッ素系界面活性剤(商品名:F177P、大日本インキ(株)製) 0.3質量部
- ・メタノール 30.0質量部
- ・メチルエチルケトン 19.0質量部
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 10.0質量部

[0462] [バリア層用塗布液の組成]

- ・ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、PVA205、ケン化率:80%) 130質量部
- ・ポリビニルピロリドン(GAFコーポレーション社製、K-90) 60質量部
- ・フッ素系界面活性剤(旭硝子(株)製、サーフロンS-131) 10質量部
- ・蒸留水 3350質量部

[0463] (実施例5)

実施例1において、パターン形成装置のマイクロレンズアレイを用いなかったこと以外は、実施例1と同様にして、前記パターン形成材料及び前記積層体について、解像度、密着性、及びパターン欠陥の評価を行った。結果を表3に示す。

[0464] (比較例1)

実施例1において、クッション層組成物塗布液をフィルター濾過せずに塗布してクッション層を形成した以外は、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。また、実施例1と同様にして、前記パターン形成材料におけるクッション層の405nmの波長の光に対する全光線透過率及びヘイズ値を測定し、前記パターン形成材料及び前記積層体について、ラミネート性、解像度、密着性、及びパターン欠陥の評価を行った。結果を表3に示す。

[0465] (比較例2)

実施例2において、クッション層組成物塗布液をフィルター濾過せずに塗布してクッション層を形成した以外は、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。また、実施例1と同様にして、前記パターン形成材料におけるクッション層の405nmの波長の光に対する全光線透過率及びヘイズ値を測定し、前記パターン形成材料及び前記積層体について、ラミネート性、解像度、密着性、及びパターン欠陥の評価を行った。結果を表3に示す。

[0466] (比較例3)

実施例3において、クッション層組成物塗布液をフィルター濾過せずに塗布してクッション層を形成した以外は、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。また、実施例1と同様にして、前記パターン形成材料におけるクッション層の405nmの波長の光に対する全光線透過率及びヘイズ値を測定し、前記パターン形成材料及び前記積層体について、ラミネート性、解像度、密着性、及びパターン欠陥の評価を行った。結果を表3に示す。

[0467] (比較例4)

実施例4において、クッション層組成物塗布液、及びバリア層用塗布液をフィルター濾過せずに塗布してクッション層を形成した以外は、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。また、実施例1と同様にして、前記パターン形成材

料におけるクッション層の405nmの波長の光に対する全光線透過率及びヘイズ値を測定し、前記パターン形成材料及び前記積層体について、ラミネート性、解像度、密着性、及びパターン欠陥の評価を行った。結果を表3に示す。

[0468] [表3]

	クッション層		ラミネート性 (凹凸追従性)	解像度 (μm)	密着性 (μm)	パターン欠陥の 有無
	全光線透過率 (%)	ヘイズ値 (%)				
実施例1	89. 8	2. 9	○	20	20	無し
実施例2	86. 7	0. 8	○	20	20	無し
実施例3	86. 7	0. 8	○	40	40	無し
実施例4	88. 3	0. 4	○	20	20	無し
実施例5	89. 8	2. 9	○	25	25	無し
比較例1	80. 3	12. 3	○	30	30	有り
比較例2	81. 7	11. 6	○	30	30	有り
比較例3	81. 7	11. 6	○	50	50	有り
比較例4	80. 9	12. 0	○	30	30	有り

[0469] 表3の結果より、比較例1～4のパターン形成材料及び積層体と比較して、クッション層組成物塗布液を濾過して形成したクッション層からなる実施例1～5のパターン形成材料及び積層体は、クッション層が好適なラミネート性(凹凸追従性)と透明性とを両立することにより、現像後に欠陥のない高精細なパターンが得られることがわかった。また、マイクロレンズアレイを用いないパターン形成装置により形成した実施例5のパターンは、実施例1と比較して、解像度に劣ることがわかった。

産業上の利用可能性

[0470] 本発明のパターン形成材料、並びにパターン形成装置、及びパターン形成方法は、支持体上にクッション層と感光層とをこの順に有し、該クッション層における全光線透過率とヘイズ値とが一定の数値範囲であるパターン形成材料を用い、感光層上に結像させる像の歪みを抑制することにより、凹凸追従性と高解像度とが両立され、かつ、欠陥のない高精細なパターンを効率よく形成可能であるため、各種パターンの形成、配線パターン、保護膜、層間絶縁膜、及びソルダーレジストパターンなどの形成、カラーフィルター、柱材、リブ材、スペーサー、隔壁等の液晶構造部材の製造、ホログラム、マイクロマシン、プルーフ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及びカラーフィルターの製造に好適に用いることができる

。

請求の範囲

- [1] 支持体上にクッション層と感光層とをこの順に有し、該クッション層における全光線透過率が86%以上、かつ、ヘイズ値が10%以下であることを特徴とするパターン形成材料。
- [2] クッション層の全光線透過率及びヘイズ値を求める場合の光の波長が、405nmである請求項1に記載のパターン形成材料。
- [3] クッション層中に含まれる微粒子の平均粒子径が1 μ m未満である請求項1から2のいずれかに記載のパターン形成材料。
- [4] クッション層が、ガラス転移温度(Tg)及び軟化点のいずれかが80℃以下の熱可塑性樹脂を含有する請求項1から3のいずれかに記載のパターン形成材料。
- [5] クッション層の厚みが、6～100 μ mである請求項1から4のいずれかに記載のパターン形成材料。
- [6] クッション層と感光層との間に、物質の移動を抑制可能なバリア層を有する請求項1から5のいずれかに記載のパターン形成材料。
- [7] クッション層上に、第一感光層、及び該第一感光層よりも硬化させるための光エネルギー量が少ない第二感光層がこの順に積層されてなる請求項1から6のいずれかに記載のパターン形成材料。
- [8] 第一感光層と第二感光層との間に、バリア層を有する請求項7に記載のパターン形成材料。
- [9] クッション層が、該クッション層に含まれる組成物が溶解、乳化、又は分散されたクッション層組成物塗布液を、フィルターで濾過した後、支持体上に塗布、乾燥して形成される請求項1から8のいずれかに記載のパターン形成材料。
- [10] フィルターの孔径が30 μ m以下である請求項9に記載のパターン形成材料。
- [11] 請求項1から10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。
- [12] 請求項1から10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

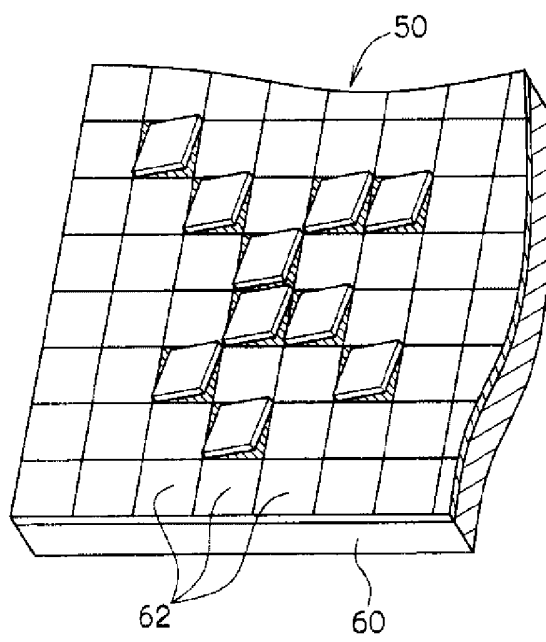
ともいづれかにより基体上に積層する積層工程と、

前記積層工程により積層された少なくとも感光層を、光照射手段から照射される光により露光する露光工程と、

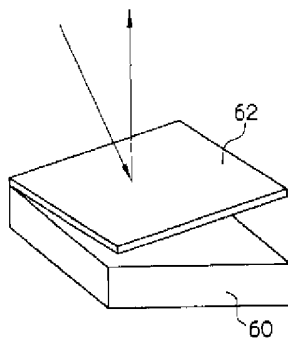
前記露光工程により露光された感光層を現像する現像工程とを有することを特徴とするパターン形成方法。

- [13] 積層工程後に、支持体をクッション層上から剥離する剥離工程を有し、次いで、クッション層上から感光層を露光工程により露光する請求項12に記載のパターン形成方法。
- [14] 露光工程が、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に、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が配列されたマイクロレンズアレイを通過させた光によって行われる請求項12から13のいずれかに記載のパターン形成方法。
- [15] 非球面が、トーリック面である請求項14に記載のパターン形成方法。
- [16] 現像が行われた後、永久パターンの形成を行う請求項12から15のいずれかに記載のパターン形成方法。

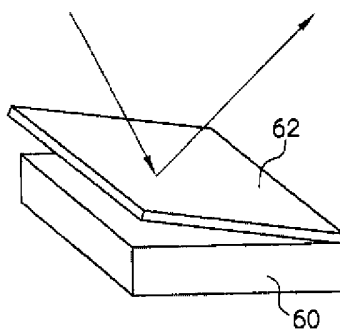
[図1]



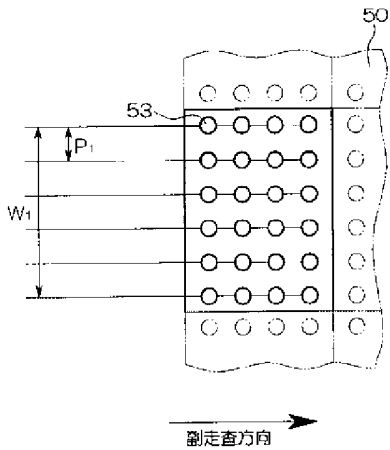
[図2A]



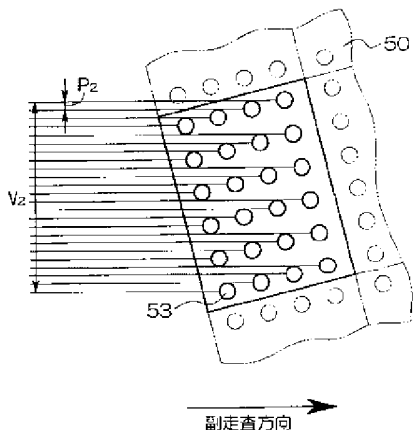
[図2B]



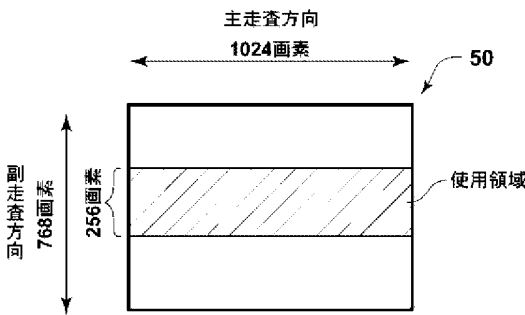
[図3A]



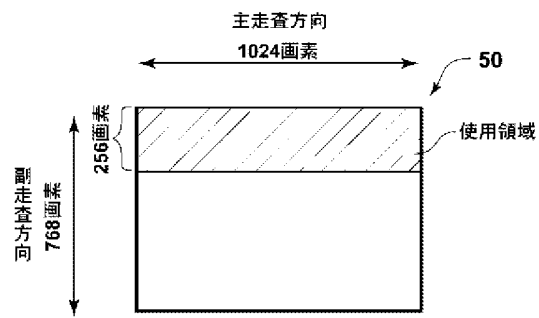
[図3B]



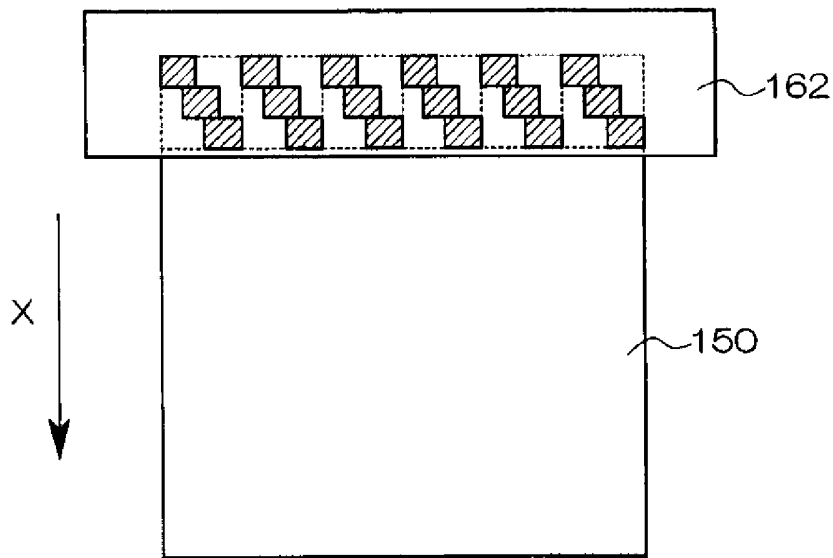
[図4A]



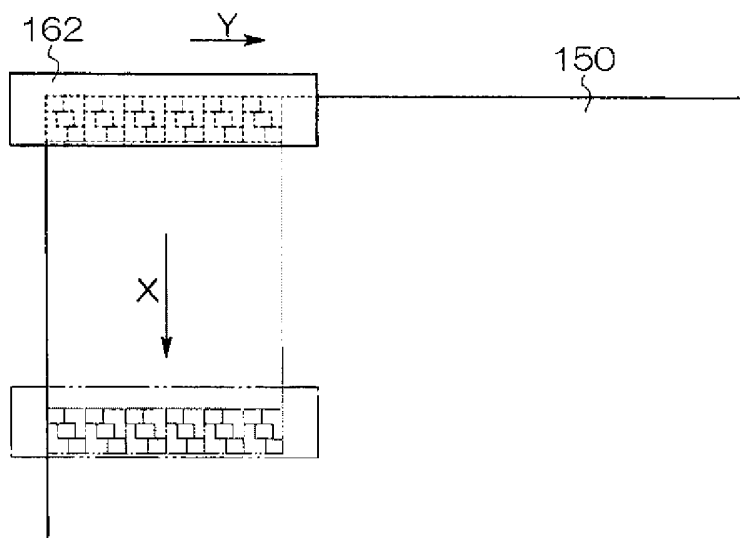
[図4B]



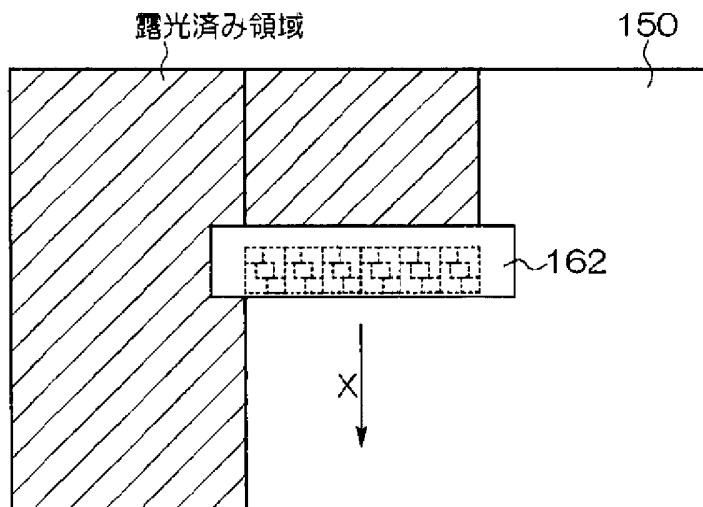
[図5]



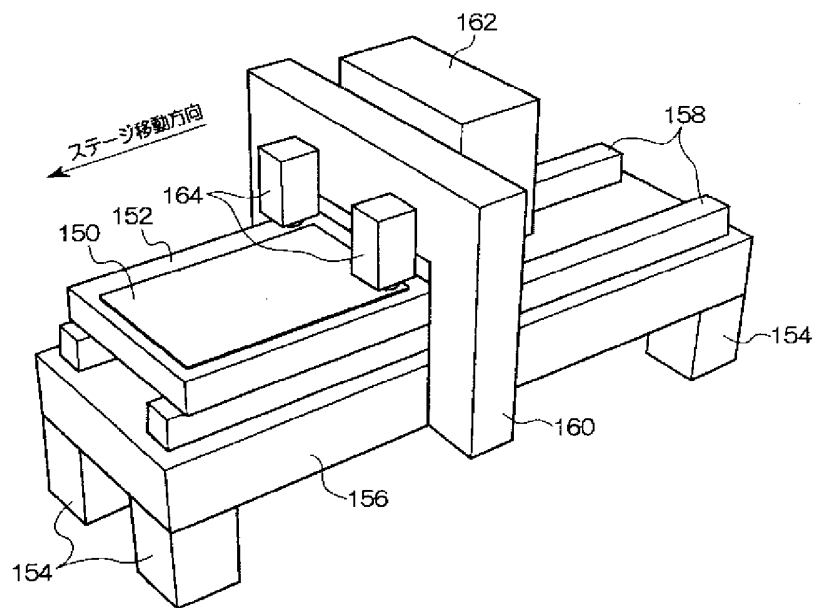
[図6A]



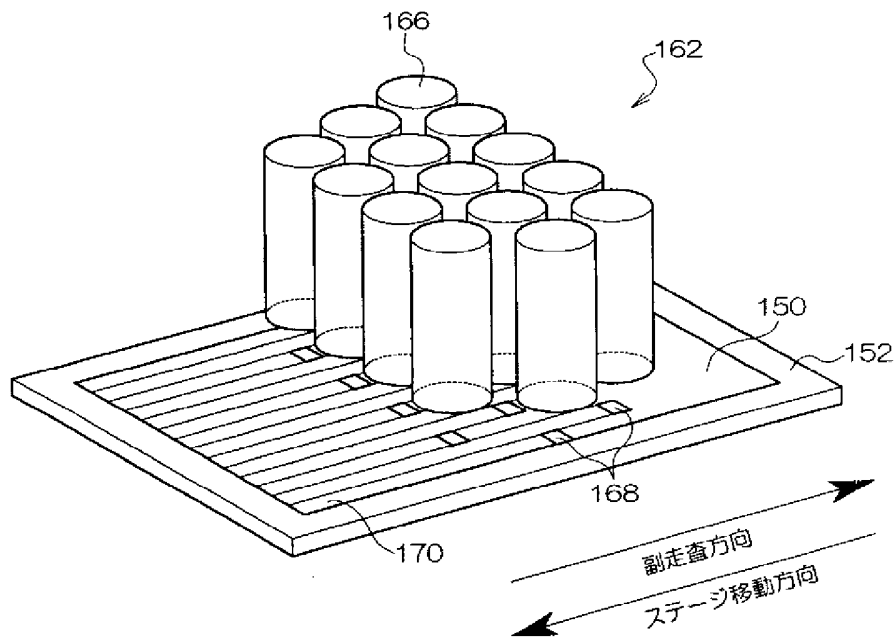
[図6B]



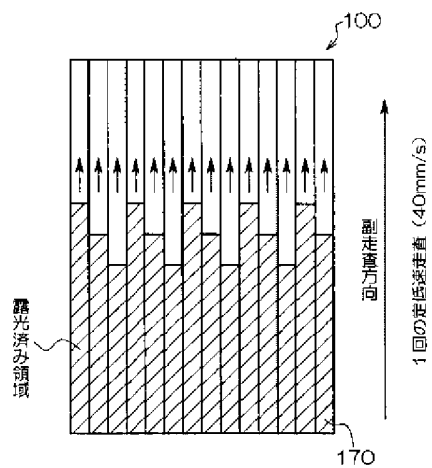
[図7]



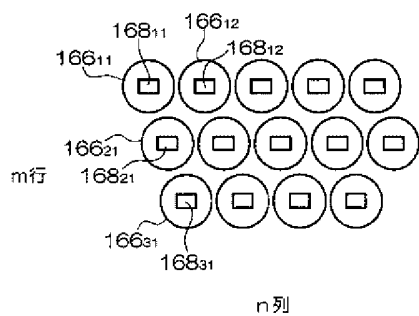
[図8]



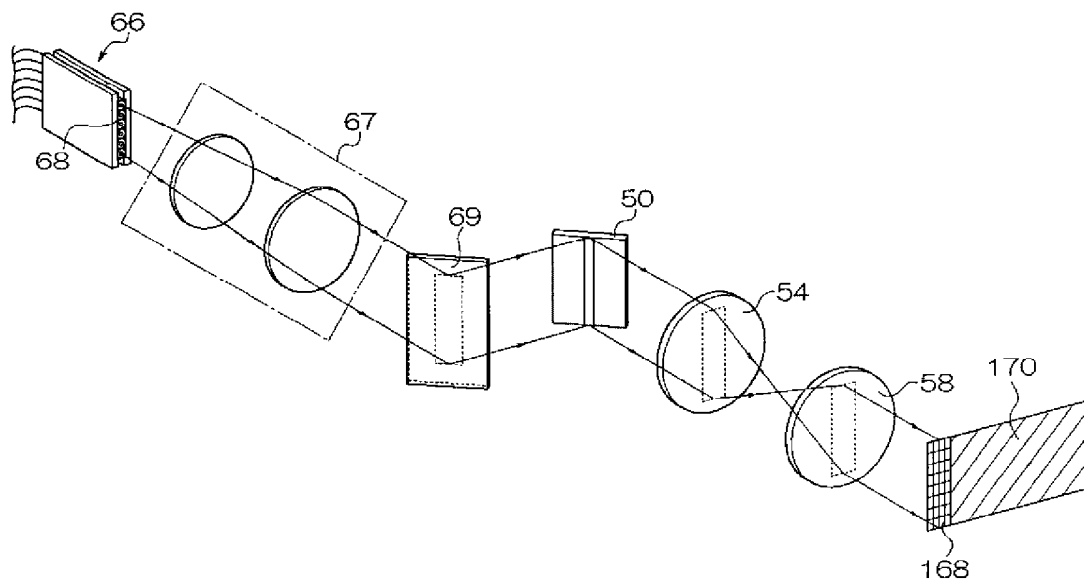
[図9A]



[図9B]

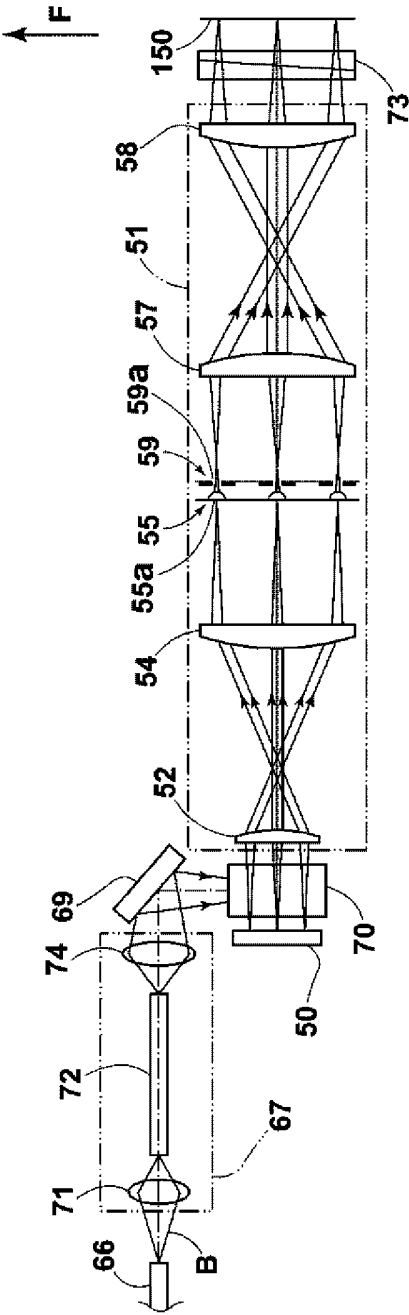


[図10]

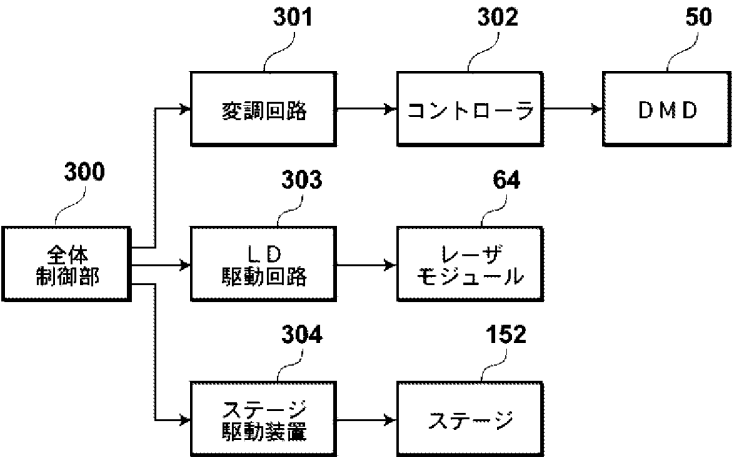


[図11]

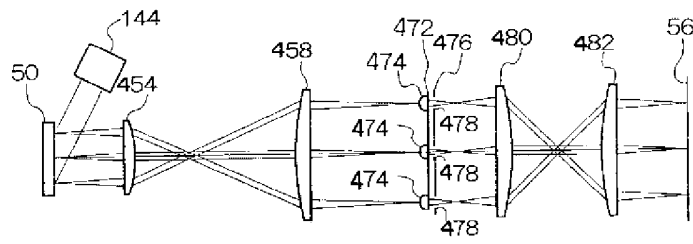
7/20



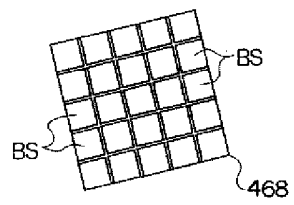
[図12]



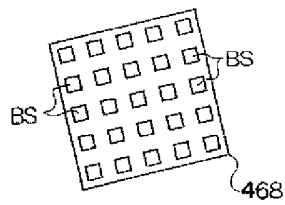
[図13A]



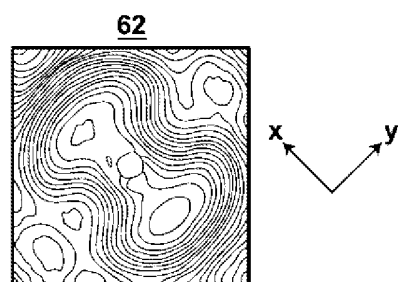
[図13B]



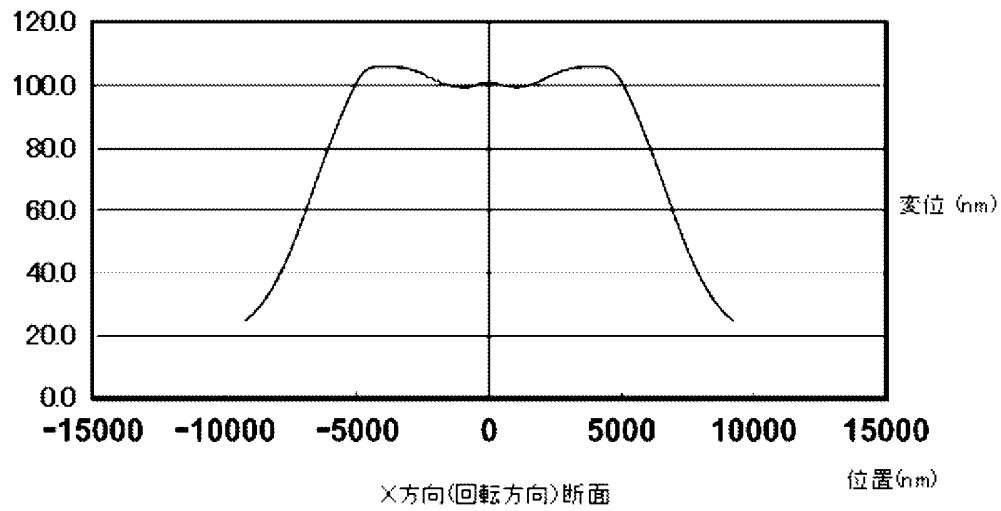
[図13C]



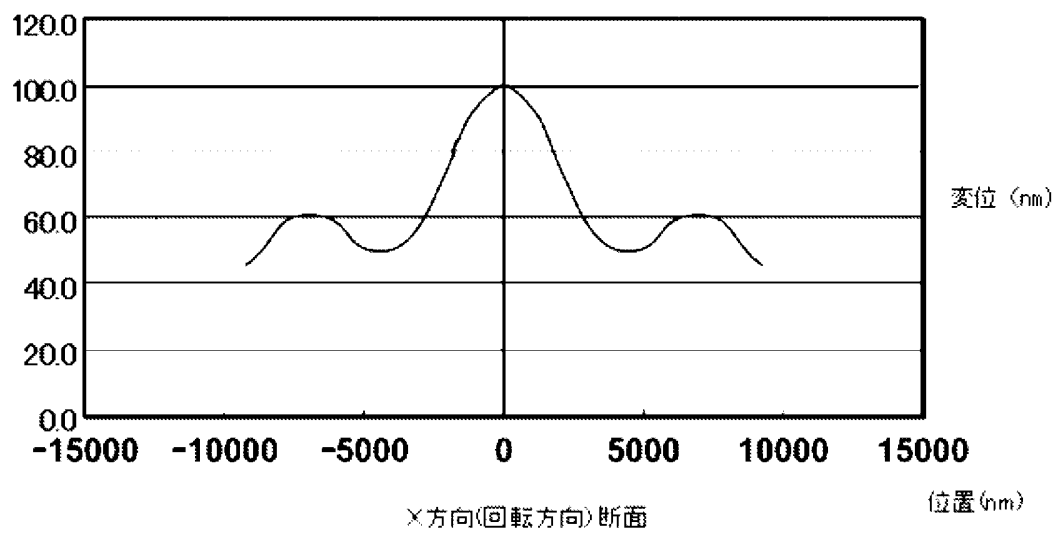
[図14]



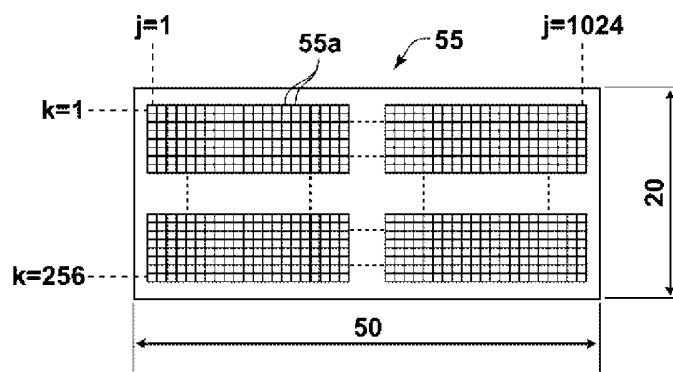
[図15A]



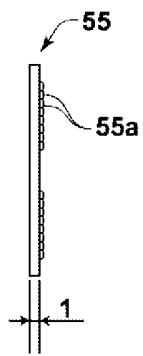
[図15B]



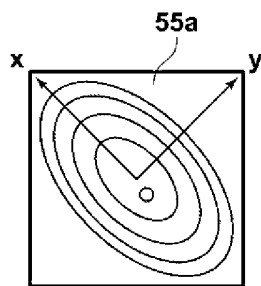
[図16A]



[図16B]



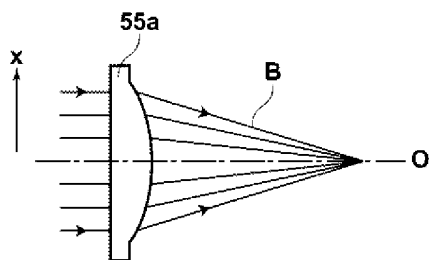
[図17A]



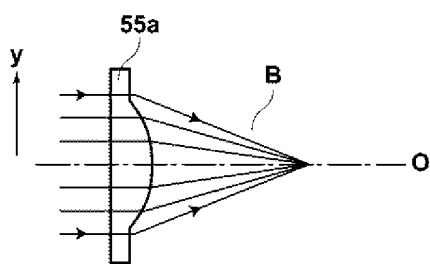
[図17B]



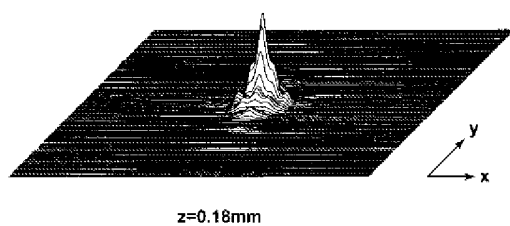
[図18A]



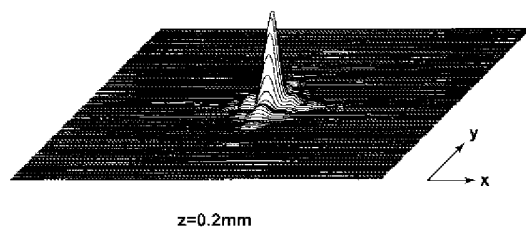
[図18B]



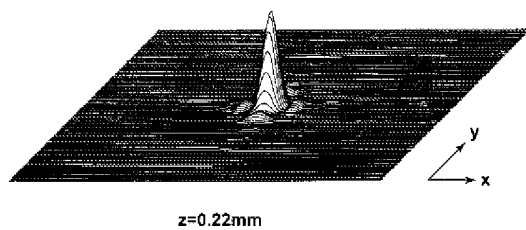
[図19A]



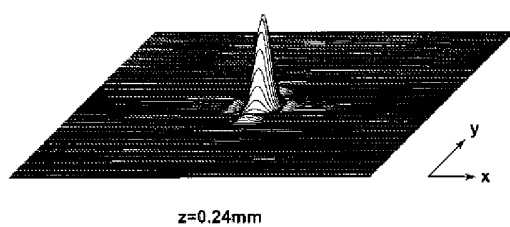
[図19B]



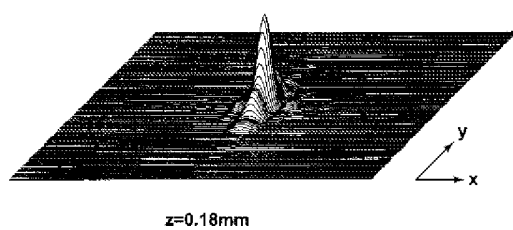
[図19C]



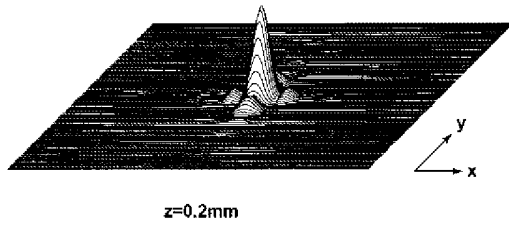
[図19D]



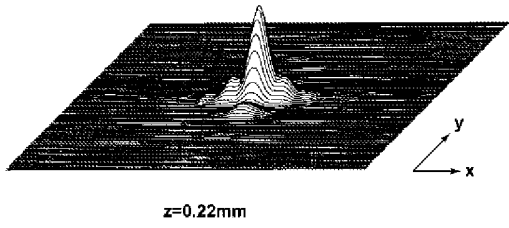
[図20A]



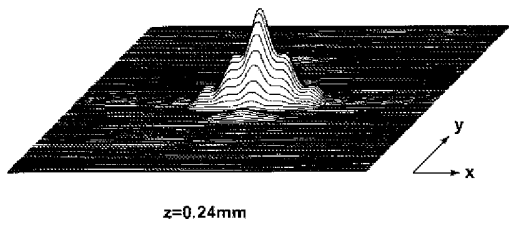
[図20B]



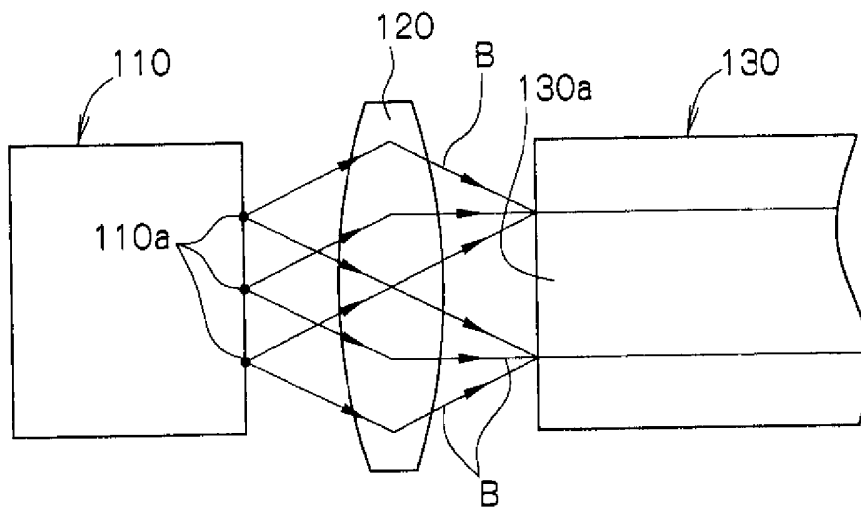
[図20C]



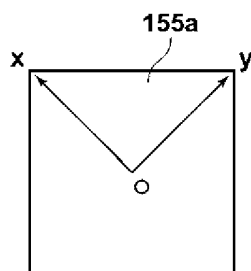
[図20D]



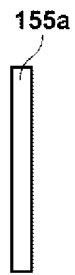
[図21]



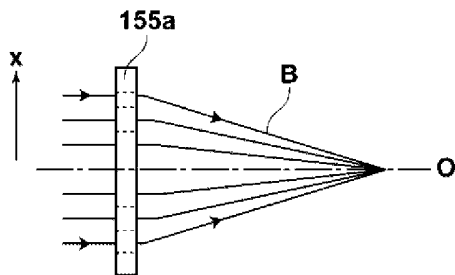
[図22A]



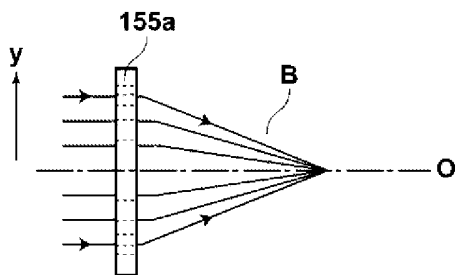
[図22B]



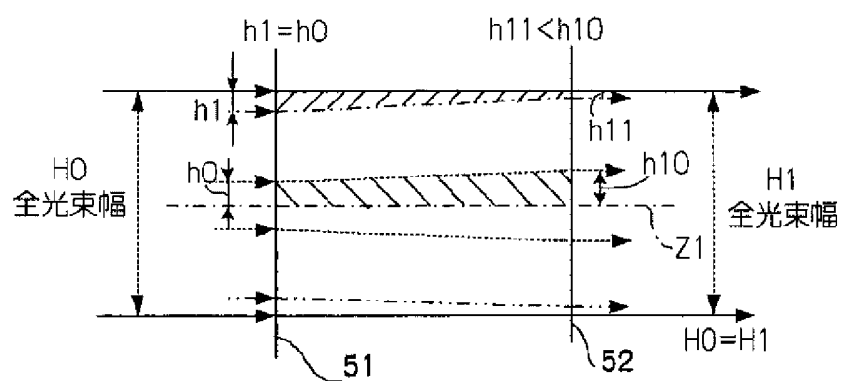
[図23A]



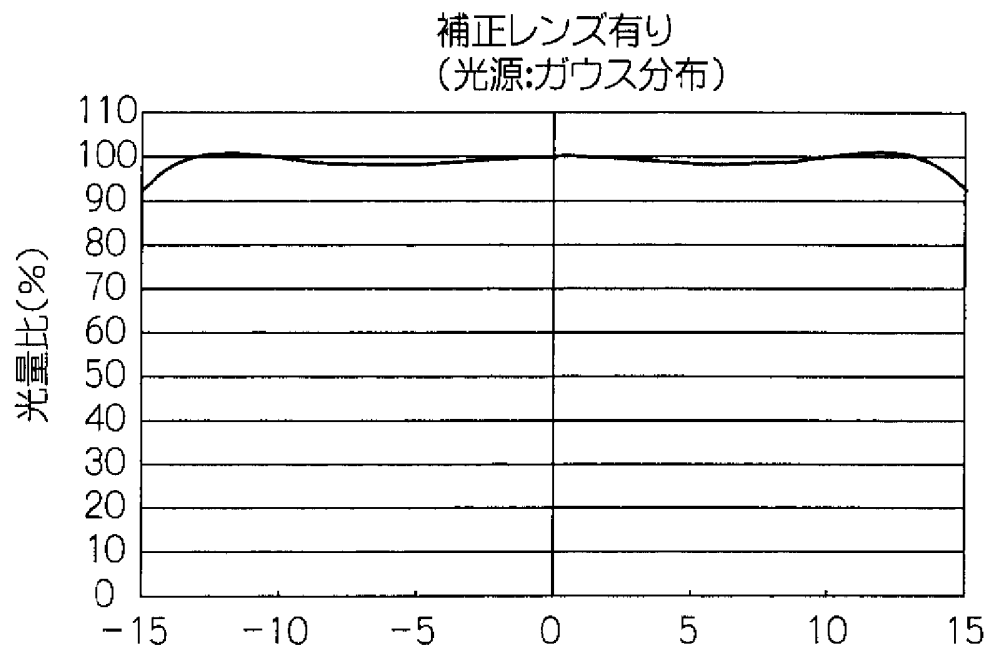
[図23B]



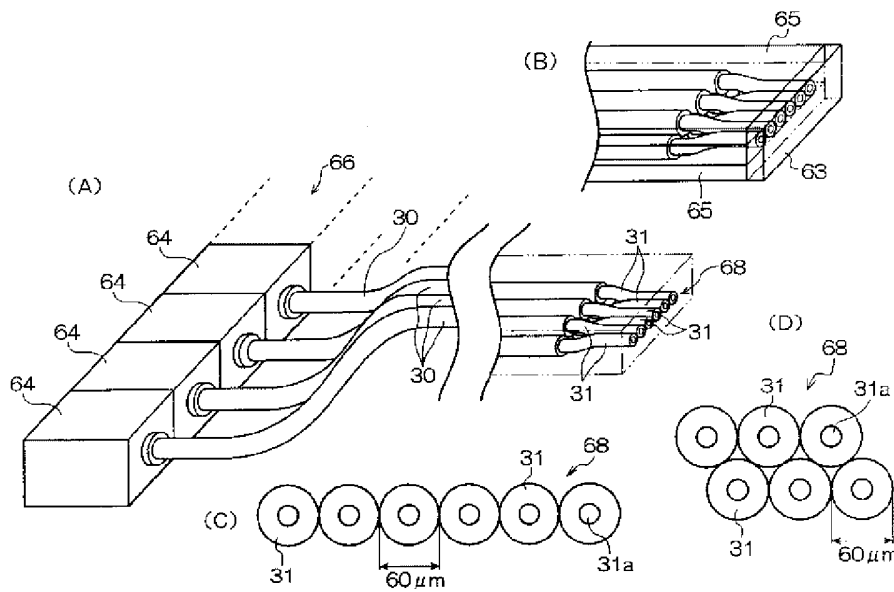
[図24A]



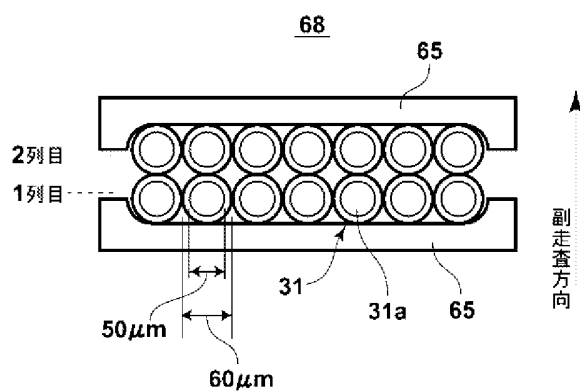
[図26]



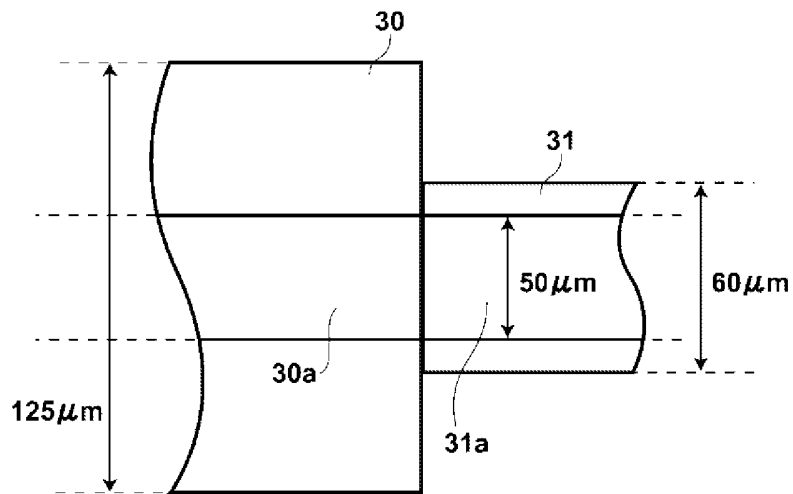
[図27A]



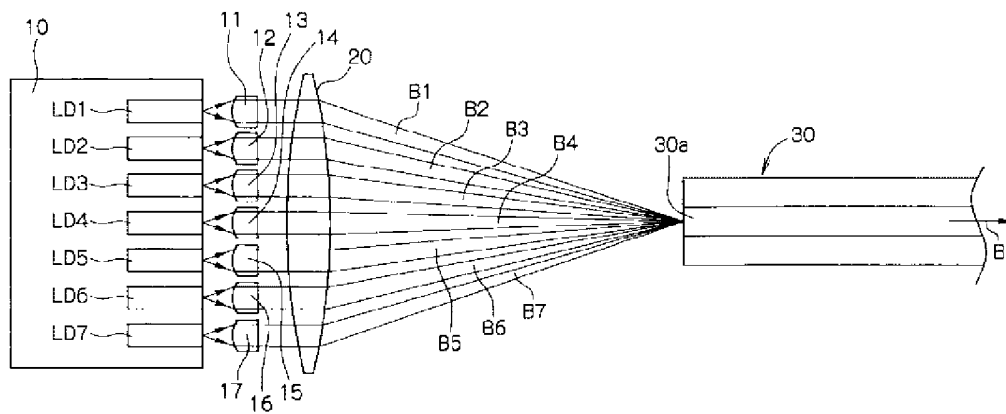
[図27B]



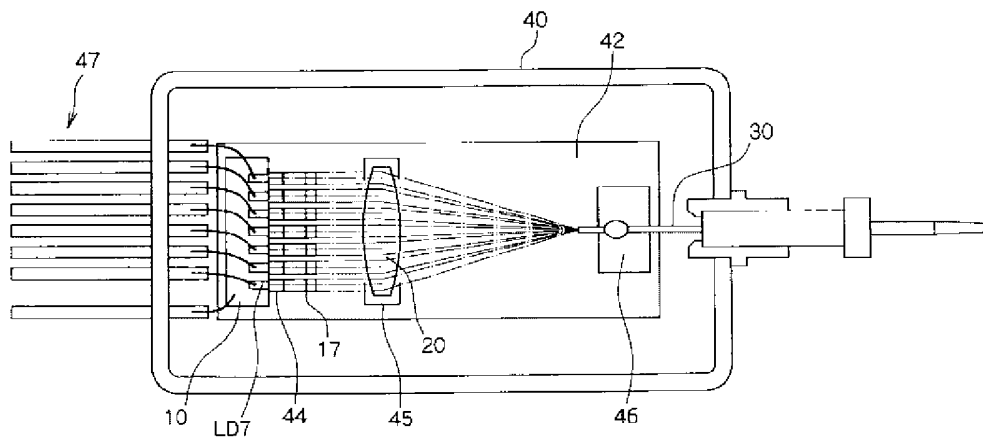
[図28]



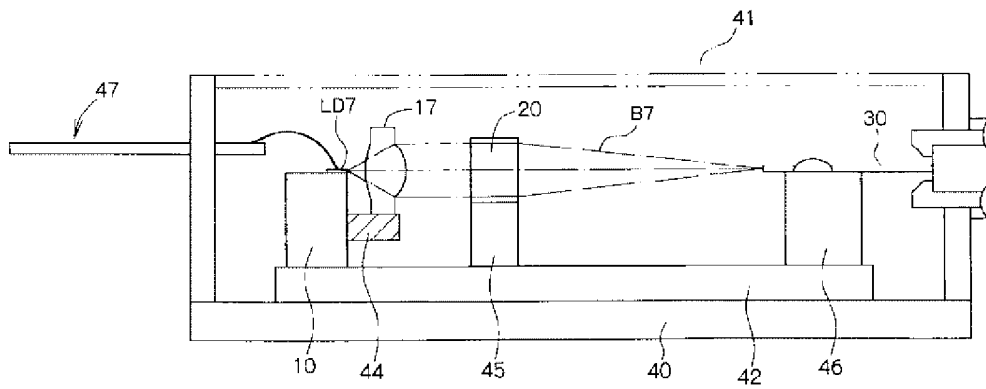
[図29]



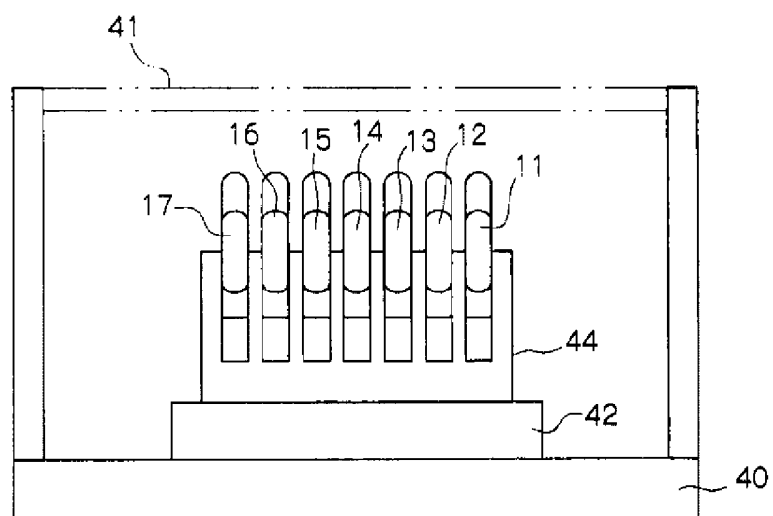
[図30]



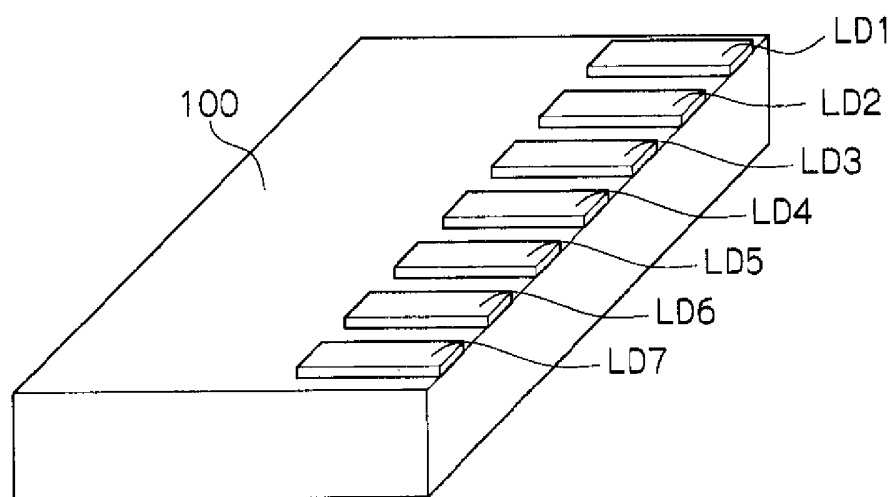
[図31]



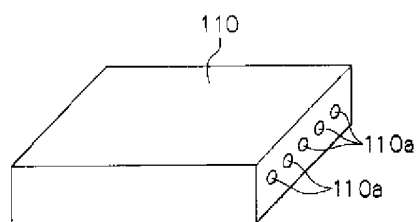
[図32]



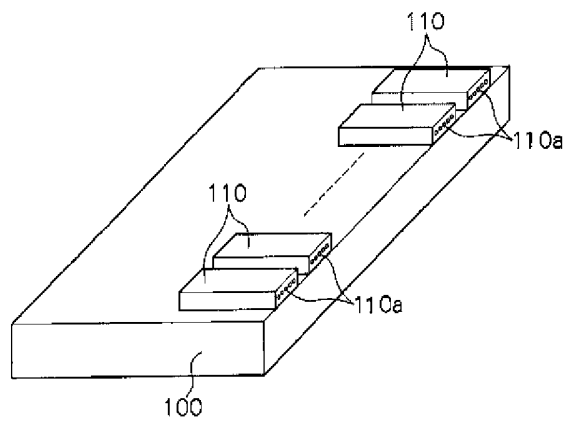
[図33]



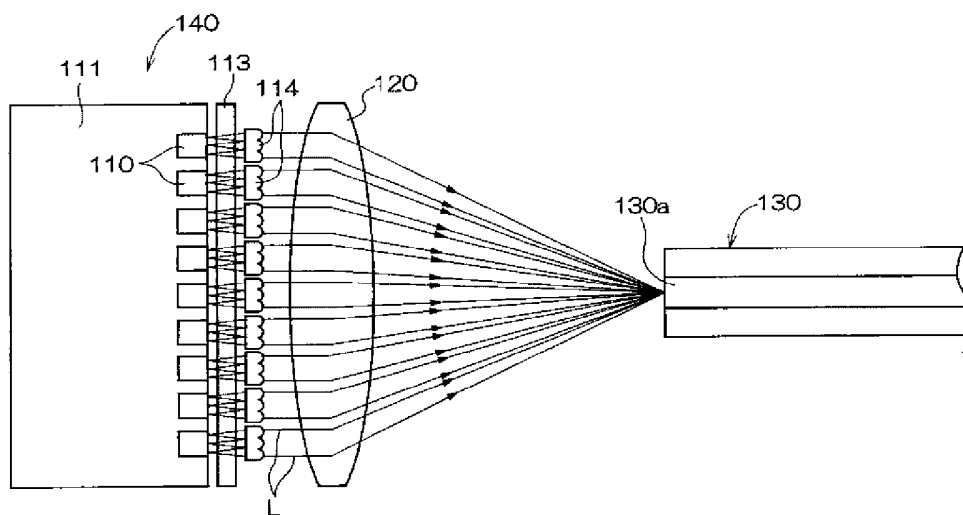
[図34A]



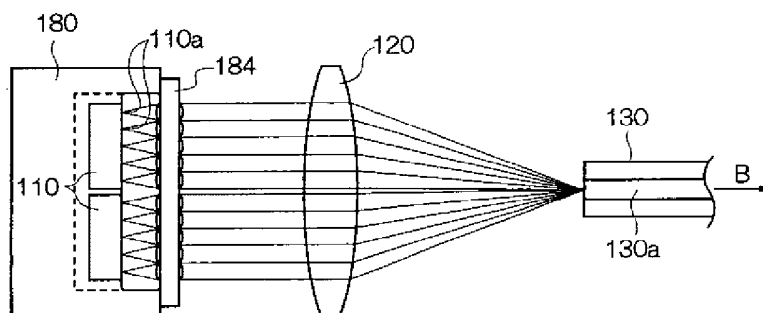
[図34B]



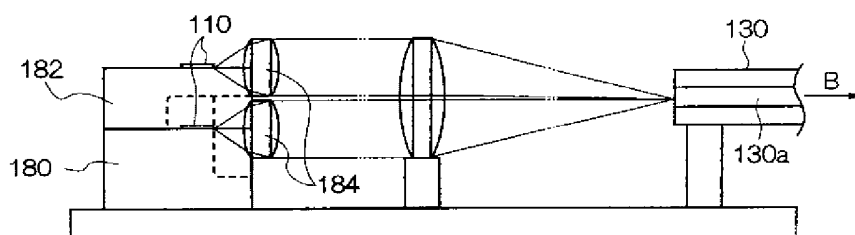
[図35]



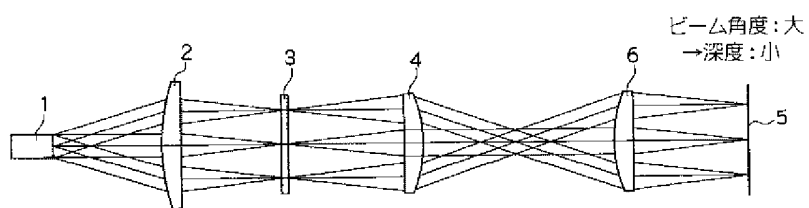
[図36A]



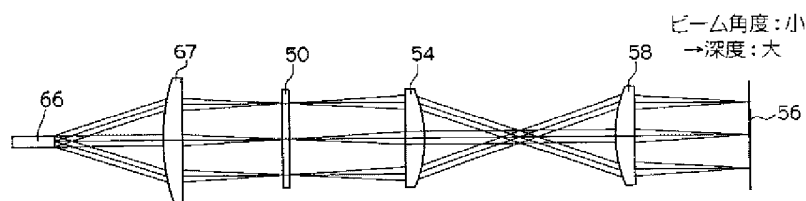
[図36B]



[図37A]



[図37B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/015768

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/11(2006.01), **G03F7/004**(2006.01), **G03F17/20**(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)

G03F7/11(2006.01), **G03F7/004**(2006.01), **G03F17/20**(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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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	JP 2000-250222 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 14 September, 2000 (14.09.00), Full text (Family: none)	1-5, 9, 10, 12, 13, 16 6, 14, 15 7, 8
Y	JP 2003-307845 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 31 October, 2003 (31.10.03), Claims (Family: none)	6
X	JP 11-72908 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 16 March, 1999 (16.03.99), Full text (Family: none)	1-5, 9, 10, 12, 13, 16

☒ 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
20 October, 2005 (20.10.05)Date of mailing of the international search report
01 November, 2005 (01.11.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/015768

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 7-20309 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 24 January, 1995 (24.01.95), Full text (Family: none)	1-5, 9, 10, 12, 13, 16
X Y	JP 2004-1244 A (Fuji Photo Film Co., Ltd., Fuji Photo Optical Co., Ltd.), Full text & WO 2003/085457 A1 & US 2003/214571 A1	11 14, 15
A	JP 2002-311208 A (JSR Corp.), 23 October, 2002 (23.10.02), Full text (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ **G03F7/11** (2006.01), **G03F7/004** (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.⁷ **G03F7/11** (2006.01), **G03F7/004** (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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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 2000-250222 A (日立化成工業株式会社) 2000.09.14, 全文 (ファミリーなし)	1-5, 9, 10, 12, 13, 16
Y		6, 14, 15
A		7, 8
Y	J P 2003-307845 A (日立化成工業株式会社) 2003.10.31, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	6

☒ 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、国際出願日以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

の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

20.10.2005

国際調査報告の発送日

01.11.2005

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

2H

9221

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

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
X	J P 11-72908 A (日立化成工業株式会社) 1999. 03. 16, 全文 (ファミリーなし)	1-5, 9, 10, 12, 13, 16
X	J P 7-20309 A (日本製紙株式会社) 1995. 01. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-5, 9, 10, 12, 13, 16
X 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), 全文 & WO 2003/085457 A 1 & US 2003/214571 A1	11 14, 15
A	J P 2002-311208 A (ジェイエスアール株式会社) 2002. 10. 23, 全文 (ファミリーなし)	1-16