

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 12 月 8 日 (08.12.2005)

PCT

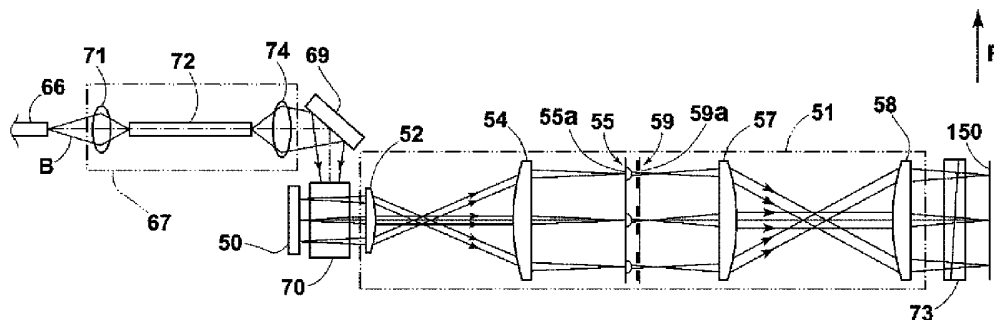
(10) 国際公開番号
WO 2005/116774 A1

- (51) 国際特許分類⁷: G03F 7/20, 7/004, H01L 21/027 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高島 正伸 (TAKASHIMA, Masanobu) [JP/JP]; 〒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). 石川 弘美 (ISHIKAWA, Hiromi) [JP/JP]; 〒2580023 神奈川県足柄上郡開成町宮台 798 番地 富士写真フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 下山 裕司 (SHIMOYAMA, Yuji) [JP/JP]; 〒2580023 神奈川県足柄上郡開成町宮台 798 番地 富士写真フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/009554
- (22) 国際出願日: 2005 年 5 月 25 日 (25.05.2005)
- (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2004-156596 2004 年 5 月 26 日 (26.05.2004) JP
特願2005-107956 2005 年 4 月 4 日 (04.04.2005) 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 Tokyo (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).
- (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,

/ 続葉有 /

(54) Title: PATTERN FORMATION METHOD

(54) 発明の名称: パターン形成方法



(57) Abstract: There is provided a pattern formation method capable of suppressing distortion of an image formed on a pattern formation material so as to form a permanent pattern such as a wiring pattern with high accuracy and efficiency and realizing a high tent property and resolution. The pattern formation material has at least a photo-sensitive layer. The photo-sensitive layer is layered on a basic body to be processed and then exposure is performed by applying light of different energy amounts to at least two arbitrary areas on the photo-sensitive layer. After light modulation means having n plotting units for receiving and emitting the light from light irradiation means modulates the light from the light irradiation means, the exposure is performed via a micro lens array including micro lenses having aspheric surface capable of correcting aberration caused by distortion of the emission surface in the plotting units.

(57) 要約: 本発明は、パターン形成材料上に結像させる像の歪みを抑制することにより、配線パターン等の永久パターンを高精度に、効率よく形成可能であり、しかも TENT 性と解像度とを高度に両立したパターン形成方法を提供することを目的とする。このため、少なくとも感光層を有するパターン形成材料における該感光層を被処理基体上に積層した後、露光が、該感光層の任意の 2 以上の領域に対して、それぞれ異なるエネルギー量の光を照射することにより行われ、前記露光が、光照射手段からの光を受光し出射する描素部を n 個有する光変調手段により、前記光照射手段からの光を変調させた後、前記描素部における出射面の歪みによる収差を補正可能な非球面を有するマイクロレンズを配列したマイクロレンズアレイを通して行われるパターン形成方法を提供する。

WO 2005/116774 A1



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.

IE, IS, IT, LT, LU, 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
- 補正書

(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,

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

明 細 書

パターン形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、空間光変調素子等の光変調手段により変調された光をパターン形成材料上に結像させて、該パターン形成材料を露光するパターン形成方法に関する。

背景技術

[0002] 空間光変調素子等で変調された光を結像光学系に通し、この光による像を所定のパターン形成材料上に結像して該パターン形成材料を露光する露光装置が公知となっている。該露光装置は、基本的に、照射された光を各々制御信号に応じて変調する多数の描素部が2次元状に配列されてなる空間光変調素子と、該空間光変調素子に光を照射する光源と、該空間光変調素子により変調された光による像をパターン形成材料上に結像する結像光学系とを備えてなるものである(非特許文献1及び特許文献1参照)。

[0003] 前記空間光変調素子としては、例えば、液晶表示素子(LCD)、デジタル・マイクロミラー・デバイス(DMD)等が挙げられ、該DMDは、前記描素部として制御信号に応じて反射面の角度を変化させる多数のマイクロミラーをシリコン等の半導体基板上に2次元状に配列させてなるミラーデバイスである。

[0004] 前記露光装置の使用においては、パターン形成材料に投影する像を拡大したいという要求が伴うことも多く、その際には前記結像光学系として拡大結像光学系が用いられる。しかし、この場合、前記空間光変調素子を経た光をただ前記拡大結像光学系に通しただけでは、前記空間光変調素子における各描素部からの光束が拡大して、投影されたらパターンにおいて描素サイズが大きくなり、描素の鮮鋭度が低下してしまうという問題がある。

[0005] そこで、前記特許文献1にも記載されているように、前記空間光変調素子で変調された光の光路に第1の結像光学系を配し、該第1の結像光学系による結像面には空間光変調素子の各描素部にそれぞれ対応するマイクロレンズがアレイ状に配されてなるマイクロレンズアレイを配置し、該マイクロレンズアレイを通過した光の光路には、

変調された光による像をパターン形成材料やスクリーン上に結像する第2の結像光学系を配置して、これら第1及び第2の結像光学系により像を拡大投影することが提案されている。この提案では、パターン形成材料やスクリーン上に投影される像のサイズは拡大される一方、前記空間光変調素子の各描素部からの光はマイクロレンズアレイの各マイクロレンズによって集光されるので、投影される像における描素サイズ(スポットサイズ)は絞られて小さく保たれるので、像の鮮鋭度も高く保つことができる。

[0006] 一方、前記空間光変調素子としてDMDを用い、該DMDとマイクロレンズアレイとを組み合わせる露光装置が提案されている(特許文献2参照)。また、同種の露光装置において、前記マイクロレンズアレイの後側に該マイクロレンズアレイの各マイクロレンズに対応した開口(アパーチャ)を有する開口板を配置して、対応する前記マイクロレンズを経た光のみが前記開口を通過するようにした露光装置が提案されている(特許文献3参照)。これらの場合、前記開口板の各開口に、それと対応しない隣接のマイクロレンズからの光の入射を防止することにより、消光比が高められる。

[0007] しかし、これらの提案では、前記マイクロレンズアレイの各マイクロレンズにより集光した光を用いて前記パターン形成材料上に結像させた像が歪んでしまうという問題がある。この問題は、特に空間光変調素子として前記DMDを用いた場合に顕著に認められるものである。

[0008] ところで、前記パターン形成材料の解像度を高くするためには、その感光層の厚みを薄くすることが有効である。しかし、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場合、該ホール部上の感光層の膜厚を薄くすると、該ホール部を保護するテント膜が、感光層の未硬化領域を溶解除去する工程や、露出した金属層部分をエッチング処理する工程で破れてしまうという問題がある。

[0009] 前記ホール部を有するプリント配線板以外にも、パターン形成材料の感光層の領域ごとに硬度を適宜向上させる必要がある場合には、解像度を維持しながらテント性の向上を実現できるパターン形成方法が求められる。

[0010] よって、前記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、配線パターン等の永久パターンを高精細に、効率よく形成可能であり、しかもテント性と解像度とを高度に両立し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。

[0011] 特許文献1:特開2004-1244号公報

特許文献2:特開2001-305663号公報

特許文献3:特表2001-500628号公報

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

発明の開示

[0012] 本発明は、少なくとも感光層を有する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、配線パターン等の永久パターンを高精細に、かつ、効率よく形成可能であり、しかもテント性と解像度とを高度に両立したパターン形成方法を提供することを目的とする。

[0013] 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> 少なくとも感光層を有するパターン形成材料における該感光層を被処理基体上に積層した後、露光が、該感光層の任意の2以上の領域に対して、それぞれ異なるエネルギー量の光を照射することにより行われることを特徴とするパターン形成方法である。該<1>に記載のパターン形成方法においては、照射する光のエネルギー量を感光層の領域ごとに変化させて露光を行うことによって、例えば、一部の領域のみ、他の領域よりも高い硬度が求められる場合、該領域にのみ高いエネルギー量の光を照射することによって容易に実現できるため、感光層全体を厚くする必要が無く、優れた解像度とエッチング性とを維持することができる。また、厚みが一様ではないパターン形成材料の感光層に対して均一な硬化を行うことができ、厚みムラに起因するエッチング不良等を回避することができる。照射する光のエネルギー量は、「露光量」と言い換えることができ、その単位は $(m)J/cm^2$ である。

<2> 露光が、光照射手段からの光を受光し出射する描素部をn個有する光変調手段により、前記光照射手段からの光を変調させた後、前記描素部における出射面の歪みによる収差を補正可能な非球面を有するマイクロレンズを配列したマイクロレンズアレイを通して行われることを少なくとも含む前記<1>に記載のパターン形成方法である。該<2>に記載のパターン形成方法においては、前記光照射手段が、

前記光変調手段に向けて光を照射する。該光照射手段における前記 n 個の描素部が、前記光照射手段からの光を受光し、放射することにより、前記光照射手段から受けた光を変調する。前記光変調手段により変調した光が、前記マイクロレンズアレイにおける前記非球面を通ることにより、前記描素部における出射面の歪みによる収差が補正され、前記パターン形成材料上に結像させる像の歪みが抑制される。この結果、前記パターン形成材料への露光が高精細に行われる。例えば、その後、前記感光層を現像することにより、高精細なパターンが形成される。

<3> 露光が、光照射手段からの光を受光し出射する描素部を n 個有する光変調手段により、前記光照射手段からの光を変調させた後、前記描素部の周辺部からの光を入射させないレンズ開口形状を有するマイクロレンズを配列したマイクロレンズアレイを通して露光を行われることを少なくとも含む前記<1>に記載のパターン形成方法である。該<3>に記載のパターン形成方法においては、前記光照射手段が、前記光変調手段に向けて光を照射する。該光照射手段における前記 n 個の描素部が、前記光照射手段からの光を受光し、放射することにより、前記光照射手段から受けた光を変調する。前記光変調手段により変調した光が、前記光変調手段により変調した光が、マイクロレンズアレイにおける描素部の周辺部からの光を入射させないレンズ開口形状を有するマイクロレンズを通ることにより、歪みが大きい描素部の周辺部、特に四隅部で反射した光は集光されなくなり、集光された光が歪んでしまうことを防止できる。この結果、前記パターン形成材料への露光が高精細に行われる。例えば、その後、前記感光層を現像することにより、高精細なパターンが形成される。

<4> マイクロレンズが、描素部における出射面の歪みによる収差を補正可能な非球面を有する前記<3>に記載のパターン形成方法である。該<4>に記載のパターン形成方法においては、前記光変調手段により変調した光が、前記マイクロレンズアレイにおける前記非球面を通ることにより、前記描素部における出射面の歪みによる収差が補正され、前記パターン形成材料上に結像させる像の歪みが抑制される。この結果、前記パターン形成材料への露光が高精細に行われる。例えば、その後、前記感光層を現像することにより、高精細なパターンが形成される。

<5> 非球面が、トーリック面である前記<2>から<4>のいずれかに記載のパ

ターン形成方法である。該<5>に記載のパターン形成方法においては、前記非球面がトーリック面であることにより、前記描素部における放射面の歪みによる収差が効率よく補正され、パターン形成材料上に結像させる像の歪みが効率よく抑制される。この結果、前記パターン形成材料への露光が高精細に行われる。例えば、その後、前記感光層を現像することにより、高精細なパターンが形成される。

<6> マイクロレンズが、円形のレンズ開口形状を有する前記<3>から<5>のいずれかに記載のパターン形成方法である。

<7> レンズ開口形状が、そのレンズ面に遮光部を設けることにより規定される前記<3>から<6>のいずれかに記載のパターン形成方法である。

<8> 被処理基体がホール部を有し、該ホール部上のホール部上感光層に対して照射される光のエネルギー量と、該ホール部上感光層以外の感光層に対して照射される光のエネルギー量とが異なる前記<1>から<7>のいずれかに記載のパターン形成方法である。該<8>に記載のパターン形成方法においては、前記ホール部上感光層に対して照射される光のエネルギー量が、前記ホール部上感光層以外の感光層に対して照射される光のエネルギー量と異なるため、露光後現像することにより、前記ホール部上には、他の領域上と異なる硬度の硬化膜、又は、異なる厚みの硬化膜が形成される。

<9> ホール部上感光層に対して照射される光のエネルギー量をA、該ホール部上感光層以外の感光層に対して照射される光のエネルギー量をBとしたとき、 $A > B$ である前記<8>に記載のパターン形成方法である。該<9>に記載のパターン形成方法においては、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用基板の場合、該ホール部上のホール部上感光層に対して照射する光のエネルギー量を、前記ホール部上感光層以外(配線部の感光層)のそれよりも大きくすることによって、ホール部上に形成されるテント膜の硬度を高くすることができ、現像後の処理における該テント膜の耐久性を向上させることができる。さらに、ホール部の径が大きい場合であっても、感光層の厚みを増すことなく、高い硬度のテント膜を形成することができる。

<10> 光変調手段が、n個の描素部の中から連続的に配置された任意のn個未

満の前記描素部をパターン情報に応じて制御可能である前記<2>から<9>のいずれかに記載のパターン形成方法である。該<10>に記載のパターン形成方法においては、前記光変調手段における n 個の描素部の中から連続的に配置された任意の n 個未満の描素部をパターン情報に応じて制御することにより、前記光照射手段からの光が高速で変調される。

<11> 光変調手段が、空間光変調素子である前記<2>から<10>のいずれかに記載のパターン形成方法である。

<12> 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<11>に記載のパターン形成方法である。

<13> 露光が、アパーチャアレイを通して行われる前記<1>から<12>のいずれかに記載のパターン形成方法である。該<13>に記載のパターン形成方法においては、露光が前記アパーチャアレイを通して行われることにより、消光比が向上する。この結果、露光が極めて高精細に行われる。例えば、その後、前記感光層を現像することにより、極めて高精細なパターンが形成される。

<14> 露光が、露光光と感光層とを相対的に移動させながら行われる前記<1>から<13>のいずれかに記載のパターン形成方法である。該<14>に記載のパターン形成材料においては、前記変調させた光と前記感光層とを相対的に移動させながら露光することにより、露光が高速に行われる。

<15> 露光が行われた後、感光層の現像を行う前記<1>から<14>のいずれかに記載のパターン形成方法である。

<16> 現像が行われた後、永久パターンの形成を行う前記<15>に記載のパターン形成方法である。

<17> 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<16>に記載のパターン形成方法である。該<17>に記載のパターン形成方法においては、前記永久パターンが、前記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で行われることにより、高精細な配線パターンが形成される。

<18> 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<2>から<17>のいずれかに記載のパターン形成方法である。該<18>に記載のパターン形成材料においては、前記光照射手段が2以上の光を合成して照射可能であることにより、露光が焦点深度の深い露光光で行われる。この結果、前記パターン形成材料への露光が極めて高精細に行われる。例えば、その後、前記感光層を現像することにより、極めて高精細なパターンが形成される。

<19> 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<2>から<18>のいずれかに記載のパターン形成方法である。該<19>に記載のパターン形成方法においては、前記光照射手段により、前記複数のレーザからそれぞれ照射されたレーザ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とすることにより、露光が焦点深度の深い露光光で行われる。この結果、前記パターン形成材料への露光が極めて高精細に行われる。例えば、その後、前記感光層を現像することにより、極めて高精細なパターンが形成される。

<20> 感光層が、ドライフィルムレジストの転写により形成される前記<1>から<19>のいずれかに記載のパターン形成方法である。

<21> 感光層が、液体状レジストの塗布により形成される前記<1>から<20>のいずれかに記載のパターン形成方法である。

<22> 感光層が、バインダーと、重合性化合物と、光重合開始剤とを少なくとも含む前記<1>から<21>のいずれかに記載のパターン形成方法である。

<23> バインダーが、酸性基を有する前記<22>に記載のパターン形成方法である。

<24> バインダーが、ビニル共重合体である前記<22>から<23>のいずれかに記載のパターン形成方法である。

<25> バインダーの酸価が、70～250mgKOH/gである前記<22>から<24>のいずれかに記載のパターン形成方法である。

<26> 重合性化合物が、ウレタン基及びアリール基の少なくともいずれかを有す

るモノマーを含む前記<22>から<25>のいずれかに記載のパターン形成方法である。

<27> 光重合開始剤が、ハロゲン化炭化水素誘導体、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、芳香族オニウム塩及びメタロセン類から選択される少なくとも1種である前記<22>から<26>のいずれかに記載のパターン形成方法である。

<28> 感光層が、バインダーを10～90質量%含有し、かつ重合性化合物を5～9質量%含有する前記<1>から<27>のいずれかに記載のパターン形成方法である。

<29> 感光層の厚みが、1～100 μm である前記<1>から<28>のいずれかに記載のパターン形成方法である。

<30> パターン形成材料が、支持体上に少なくとも感光層を有する前記<1>から<29>のいずれかに記載のパターン形成方法である。

<31> パターン形成材料が、支持体と感光層との間に、クッション層を有する前記<1>から<30>のいずれかに記載のパターン形成方法である。

<32> 支持体が、合成樹脂を含み、かつ透明である前記<30>から<31>のいずれかに記載のパターン形成方法である。

<33> 支持体が、長尺状である前記<30>から<32>のいずれかに記載のパターン形成方法である。

<34> パターン形成材料が、長尺状であり、かつロール状に巻かれてなる前記<1>から<33>のいずれかに記載のパターン形成方法である。

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

図面の簡単な説明

[0014] [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つの断面内図18Aと別の断面内について示す概略図の一例である。

[図19A]図19Aは、本発明のマイクロレンズの集光位置近傍におけるビーム径をシミュレーションした結果を示す図の一例である。

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

[図19C]図19Cは、図19A及び図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19D]図19Dは、図19A～図19C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及び図20B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～図20C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つの断面内の一例について示す概略図の一例である。

[図23B]図23B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、図24Aと同様の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、図24A及び図24Bと同様の光量分布補正光学系による補正の概念についての説明図の一例である。

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

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

[図27A]図27Aは、ファイバアレイ光源の構成を示す斜視図である。

[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38Aに示すマルチキャビティレーザをアレイ状に配列したマルチキャビティレーザアレイの斜視図の一例である。

[図35]図35は、合波レーザ光源の他の構成を示す平面図の一例である。

[図36A]図36Aは、合波レーザ光源の他の構成を示す平面図の一例である。

[図36B]図36Bは、図36Aの光軸に沿った断面図の一例である。

[図37A]図37Aは、従来の露光装置における焦点深度と本発明のパターン形成方法（パターン形成装置）による焦点深度との相違を示す光軸に沿った断面図の一例である。

[図37B]図37Bは、図37Aと同様の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38A]図38Aは、マクロアレイを構成するマイクロレンズアレイの他の例を示す正面図である。

[図38B]図38Bは、マクロアレイを構成するマイクロレンズアレイの他の例を示す側面図である。

[図39A]図39Aは、マクロアレイを構成するマイクロレンズアレイの正面図の一例である。

[図39B]図39Bは、マクロアレイを構成するマイクロレンズアレイの側面図の一例である。

[図40]図40は、球面レンズ形状例を示すグラフである。

[図41]図41は、他のレンズ面形状例を示すグラフである。

[図42]図42は、マイクロレンズアレイの他の例を示す斜視図である。

[図43]図43は、マイクロレンズアレイの他の例を示す平面図である。

[図44]図44は、マイクロレンズアレイの他の例を示す平面図である。

[図45A]図45Aは、マイクロレンズアレイの他の例を示す縦断面図である。

[図45B]図45Bは、図45Aと同様のマイクロレンズアレイの他の例を示す縦断面図である。

[図45C]図45Cは、図45A及び図45Bと同様のマイクロレンズアレイの他の例を示す縦断面図である。

発明を実施するための最良の形態

[0015] (パターン形成方法)

本発明のパターン形成方法は、少なくとも感光層を有するパターン形成材料の該感光層を、基体上に積層してなる積層体に対する露光工程を少なくとも含み、適宜選択したその他の工程を含む。

[0016] [露光工程]

前記露光工程は、少なくとも感光層を有するパターン形成材料における該感光層を被処理基体に積層した後、該感光層に対し、光照射手段からの光を受光し出射する描素部を n 個有する光変調手段により、前記光照射手段からの光を変調させた後、前記描素部における出射面の歪みによる収差を補正可能な非球面を有するマイクロレンズを配列したマイクロレンズアレイ、又は、前記描素部の周辺部からの光を入射させないレンズ開口形状を有するマイクロレンズを配列したマイクロレンズアレイを通して露光を行う工程であり、該感光層の任意の2以上の領域に対して、それぞれ異なるエネルギー量の光を照射する。

[0017] 前記任意の領域に対して照射する光のエネルギー量を変化させる方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、光の照射時間を制御することにより供給されるエネルギー量の総量を調整する方法、光源へ供給される電流量を制御することにより照射光の強度を調整する方法、光源の点灯消灯を制

御することにより照射エネルギー量を調整する方法などが挙げられる。また、ハーフトーンマスク、及び光透過量の異なる2種のマスク等を使用することにより、露光面に到達する光エネルギー量を調整する方法などが挙げられる。

[0018] 前記光源の点灯消灯を制御することにより照射エネルギー量を調整する方法としては、特開2003-156853号に記載の方法が挙げられる。前記特開2003-156853号に記載の方法は、露光装置が、第1及び第2の光源と、前記光源からの光を走査させる走査部と、前記光源の点灯消灯を独立に制御する制御部とを有しており、露光量を変更すべき領域の情報に基づいて前記第1及び第2の光源を点灯消灯させるべき位置を演算する機能によって、基板のある領域を第1及び第2の光源双方で露光し、他の領域を一方の光源のみで露光することにより、基板上の異なる領域を異なる露光量で露光する方法である。

[0019] 前記照射する光のエネルギー量は、形成する硬化層に求められる厚さや硬度に応じて任意に選択できる。例えば、ホール部を有するプリント配線板の場合、配線部上の硬化層を形成するための最適エネルギー量を基準とした場合、ホール部を被覆するテント膜形成のために照射する光エネルギー量を1.1～10倍に設定することが好ましい。

[0020] 前記露光量を変更すべき領域は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、ホール部を有するプリント配線板の場合、前記ホール部と完全に一致する領域を露光してもよく、配線部に影響を与えない範囲で前記ホール部の径よりも1 μm ～100mm大きな径の領域を露光してもよい。

[0021] 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。

[0022] 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。

[0023] 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。

[0024] なお、図1には、DMD50の一部を拡大し、マイクロミラー62が $+\alpha$ 度又は $-\alpha$ 度に制御されている状態の一例を示す。それぞれのマイクロミラー62のオンオフ制御は、DMD50に接続された前記コントローラ302によって行われる。また、オフ状態のマイクロミラー62で反射したレーザ光Bが進行する方向には、光吸収体(図示せず)が配置されている。

[0025] 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。

[0026] 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_2 が、DMD50を傾斜させない場合の走査線のピッチ P_1 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。

[0027] 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。

[0028] 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によりパターン形成材料150上に結像される。このようにして、ファイバレイ光源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。

[0029] なお本例では、図4A及び図4Bに示すように、DMD50には、主走査方向にマイクロミラーが1024個配列されたマイクロミラー列が副走査方向に768組配列されているが、本例では、コントローラ302により一部のマイクロミラー列(例えば、1024個×256列)だけが駆動するように制御がなされる。

[0030] 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。

- [0031] 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。
- [0032] 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。
- [0033] 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ライン当り3倍速く変調することができる。
- [0034] 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。
- [0035] 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。
- [0036] 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。
- [0037] 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。

[0038] 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。

[0039] 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。

[0040] 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。

[0041] 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。

[0042] 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。

[0043] また、図9A及び図9Bに示すように、帯状の露光済み領域170が副走査方向と直交する方向に隙間無く並ぶように、ライン状に配列された各行の露光ヘッドの各々は、配列方向に所定間隔(露光エリアの長辺の自然数倍、本例では2倍)ずらして配置されている。このため、1行目の露光エリア168₁₁と露光エリア168₁₂との間の露光できない部分は、2行目の露光エリア168₂₁と3行目の露光エリア168₃₁とにより露光することができる。

[0044] 露光ヘッド166₁₁～166_{mn}各々は、図10及び図11に示すように、入射された光ビームをパターン情報に応じて前記光変調手段(各描素毎に変調する空間光変調素子)として、米国テキサス・インスツルメンツ社製のデジタル・マイクロミラー・デバイス(DMD) 50を備えている。DMD50は、データ処理部とミラー駆動制御部とを備えた後述のコントローラ302(図12参照)に接続されている。このコントローラ302のデータ処理部では、入力されたパターン情報に基づいて、露光ヘッド166毎にDMD50の制御すべき領域内の各マイクロミラーを駆動制御する制御信号を生成する。なお、制御すべき領域については後述する。また、ミラー駆動制御部では、パターン情報処理部で生成した制御信号に基づいて、露光ヘッド166毎にDMD50の各マイクロミラーの反射面の角度を制御する。なお、反射面の角度の制御に付いては後述する。

[0045] 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

である。

- [0046] 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。
- [0047] 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。
- [0048] 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。
- [0049] 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。
- [0050] 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。

[0051] 前記第1結像光学系は、DMD50による像を3倍に拡大してマイクロレンズアレイ55上に結像する。そして、前記第2結像光学系は、マイクロレンズアレイ55を経た像を1.6倍に拡大してパターン形成材料150上に結像、投影する。したがって全体では、DMD50による像が4.8倍に拡大してパターン形成材料150上に結像、投影されることになる。

[0052] 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。

[0053] 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。

[0054] ーマイクロレンズアレイー

前記マイクロレンズアレイとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、前記描素部における出射面の歪みによる収差を補正可能な非球面を有するマイクロレンズを配列したもの、前記描素部の周辺部からの光を入射させないレンズ開口形状を有するマイクロレンズを配列したものが、好適に挙げられる。

[0055] 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。

[0056] 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。

[0057] 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。

[0058] 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。

[0059] 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。

[0060] 図16A及び図16Bはそれぞれ、マイクロレンズアレイ55全体の正面形状及び側面形状を詳しく示すものである。これらの図にはマイクロレンズアレイ55の各部の寸法も記入しており、それらの単位はmmである。本発明のパターン形成方法では、先に図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、同図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。

[0061] 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。なお同図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。

[0062] 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。

[0063] マイクロレンズ55aを前記形状とした場合の、該マイクロレンズ55aの集光位置(焦点位置)近傍におけるビーム径を計算機によってシミュレーションした結果を図19A、図19B、図19C及び図19Dに示す。また比較のために、マイクロレンズ55aが曲率半径 $R_x = R_y = -0.1\text{mm}$ の球面形状である場合について、同様のシミュレーションを行った結果を図20A、図20B、図20C及び図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。

[0064] 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]

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

[0065] 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。

- [0066] 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。
- [0067] 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。
- [0068] 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。
- [0069] 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。
- [0070] なお、本発明のパターン形成方法においては、マイクロミラー62の2つの対角線方向に光学的に対応するx方向およびy方向の曲率が異なるトーリックレンズであるマイクロレンズ55aが適用されているが、マイクロミラー62の歪みに応じて、図38A、図38Bにそれぞれ等高線付き正面形状、側面形状を示すように、矩形のマイクロミラー62の2つの辺方向に光学的に対応するxx方向およびyy方向の曲率が互いに異なるトーリックレンズからなるマイクロレンズ55a'が適用されてもよい。

[0071] また、本発明のパターン形成方法において、マイクロレンズ55aは、2次の非球面形状であってもよく、より高次(4次、6次・・・)の非球面形状であってもよい。前記高次の非球面形状を採用することにより、ビーム形状をさらに高精細にすることができる。さらには、マイクロミラー62の反射面の歪みに応じて、前述したx方向及びy方向の曲率が互いに一致しているようなレンズ形状を採用することも可能である。以下、そのようなレンズ形状の例について詳しく説明する。

[0072] 図39A、図39Bにそれぞれ等高線付き正面形状、側面形状を示すマイクロレンズ55a”は、x方向及びy方向の曲率が互いに等しく、かつ、該曲率が、球面レンズの曲率 C_y をレンズ中心からの距離 h に応じて補正したものとなっている。すなわち、このマイクロレンズ55a”のレンズ形状の基となる球面レンズ形状は、例えば、下記計算式(数2)でレンズ高さ(レンズ曲面の光軸方向位置) z を規定したものを採用する。

[数2]

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

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

[0073] そして、上記球面レンズ形状の曲率 C_y をレンズ中心からの距離 h に応じて下記計算式(数3)のように補正して、マイクロレンズ55a”のレンズ形状とする。

[数3]

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

[0074] 前記計算式(数3)においても、 z の意味するところは上述の計算式(数2)と同じであり、ここでは4次係数 a および6次係数 b を用いて曲率 C_y を補正している。なお、上記曲率 $C_y = (1/0.1\text{mm})$ 、4次係数 $a = 1.2 \times 10^3$ 、6次係数 $a = 5.5 \times 10^7$ である場合の、レンズ高さ z と距離 h との関係をグラフにして図41に示す。

[0075] 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。

[0076] 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。

[0077] 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。同図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。

[0078] 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。

[0079] 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。

[0080] 次に、前記マイクロレンズアレイの他の一例について図面を参照しながら説明する。

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

[0081] 先に図14、図15A及び図15Bを参照して説明した通り、DMD50のマイクロミラー62の反射面には歪みが存在するが、その歪み変化量はマイクロミラー62の中心から

周辺部に行くにつれて次第に大きくなる傾向を有している。そしてマイクロミラー62の1つの対角線方向(y方向)の周辺部歪み変化量は、別の対角線方向(x方向)の周辺部歪み変化量と比べて大きく、上記の傾向もより顕著となっている。

[0082] 本例のマイクロレンズアレイは、上述の問題に対処するために適用されたものである。このマイクロレンズアレイ255は、アレイ状に配設されたマイクロレンズ255aが円形のレンズ開口を有するものとされている。そこで、上述のように歪みが大きいマイクロミラー62の反射面の周辺部、特に、四隅部で反射したレーザ光Bはマイクロレンズ255aによって集光されなくなり、集光されたレーザ光Bの集光位置における形状が歪んでしまうことを防止できる。したがって、歪みの無い、より高精細な画像をパターン形成材料150に露光可能となる。

[0083] また前記マイクロレンズアレイ255においては、図42に示した通り、マイクロレンズ255aを保持している透明部材255b(これは通常、マイクロレンズ255aと一体的に形成される)の裏面、つまりマイクロレンズ255aが形成されている面と反対側の面に、互いに離れた複数のマイクロレンズ255aのレンズ開口の外側領域を埋める状態にして、遮光性のマスク255cが形成されている。このようなマスク255cが設けられていることにより、マイクロミラー62の反射面の周辺部、特に四隅部で反射したレーザ光Bはそこで吸収、遮断されるので、集光されたレーザ光Bの形状が歪んでしまうという問題がより確実に防止される。

[0084] 前記マイクロレンズアレイ255において、マイクロレンズの開口形状は上述した円形に限られるものではなく、例えば図43に示すように、楕円形の開口を有するマイクロレンズ455aを複数並設してなるマイクロレンズアレイ455や、図44に示すように多角形(図示の例では四角形)の開口を有するマイクロレンズ555aを複数並設してなるマイクロレンズアレイ555等を適用することもできる。なお上記マイクロレンズ455aおよび555aは、通常の軸対称球面レンズの一部を円形あるいは多角形に切り取った形のものであり、通常の軸対称球面レンズと同様の集光機能を有する。

[0085] さらに、本発明においては、図45A、図45B及び図45Cに示すようなマイクロレンズアレイを適用することも可能である。同図45Aに示すマイクロレンズアレイ655は、透明部材655bのレーザ光Bが出射する側の面に、上記マイクロレンズ55a、455aお

よび555aと同様の複数のマイクロレンズ655aが互いに密接するように並設され、レーザ光Bが入射する側の面に上記マスク255cと同様のマスク655cが形成されてなる。なお、図42のマスク255cはレンズ開口の外側部分に形成されているのに対し、このマスク655cはレンズ開口内に設けられている。また同図45Bに示すマイクロレンズアレイ755は、透明部材455bのレーザ光Bが出射する側の面に、互いに離して複数のマイクロレンズ755aが並設され、それらのマイクロレンズ755a間にマスク755cが形成されてなる。また同図45Cに示すマイクロレンズアレイ855は、透明部材855bのレーザ光Bが出射する側の面に、互いに接する状態にして複数のマイクロレンズ855aが並設され、各マイクロレンズ855aの周辺部にマスク855cが形成されてなる。

[0086] なお、前記マスク655c、755cおよび855cは全て、前述のマスク255cと同様に円形の開口を有するものであり、それによりマイクロレンズの開口が円形に規定されるようになっている。

[0087] 以上説明したマイクロレンズ255a、455a、555a、655aおよび755aのように、マスクを設ける等によって、DMD50のマイクロミラー62の周辺部からの光を入射させないレンズ開口形状とする構成は、図17A及び図17Bに示す既述のマイクロレンズ55aのようにマイクロミラー62の面の歪みによる収差を補正する非球面形状のレンズや、図22A及び図22Bに示すマイクロレンズ155aのように上記収差を補正する屈折率分布を有するレンズに併せて採用することも可能である。そのようにすれば、マイクロミラー62の反射面の歪みによる露光画像の歪みを防止する効果が相乗的に高められる。

[0088] 特に、図45Cに示すように、マイクロレンズアレイ855におけるマイクロレンズ855aのレンズ面にマスク855cが形成される構成において、マイクロレンズ855aが上述のような非球面形状や屈折率分布を有するものとされ、その上で、例えば、図11に示したレンズ系52、54のような第1結像光学系の結像位置が、マイクロレンズ855aのレンズ面に設定されているときは、特に光利用効率が高くなり、より高強度の光でパターン形成材料150を露光することができる。すなわち、そのときは、第1の結像光学系により、マイクロミラー62の反射面の歪みによる迷光が該光学系の結像位置で1点に集束するように光が屈折するが、この位置にマスク855cが形成されていれば、迷光以

外の光が遮光されることがなくなり、光利用効率が向上する。

[0089] また、上記の各マイクロアレイレンズの例では、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。

[0090] 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。

[0091] 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。

[0092] 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。

[0093] 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。

[0094] 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。

[0095] 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、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。

[0096] まず、図24Aに示したように、入射光束と出射光束とで、その全体の光束幅(全光束幅)H0、H1が同じである場合について説明する。なお、図24Aにおいて、符号51、52で示した部分は、前記光量分布補正光学系における入射面及び出射面を仮想的に示したものである。

[0097] 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($(h_{11}/h_{10}) < 1$)。

[0098] 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。

[0099] 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, 図24C)においても同様である。

[0100] 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($(h_{11}/h_{10}) < 1$)。

[0101] 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($(h_{11}/h_{10}) < 1$)。

[0102] 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。

- [0103] 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。

- [0104] [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	
0 4	非球面		

- [0105] 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、光射出側の面を第2面とすると、第1面は非球面形状である。また、光射出側に配置された第2のレンズの光入射側の面を第3面、光射出側の面を第4面とすると、第4面が非球面形状である。

- [0106] 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 d_i 値の単位はミリメートル(mm)である。屈折率 N_i は i 番目の面を備えた光学要素の波長405nmに対する屈折率の値を示す。

下記表2に、第1面及び第4面の非球面データを示す。

[0107] [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

[0108] 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。

[0109] [数4]

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

[0110] 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”の前の数値に乘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。

[0111] 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。

[0112] 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。

[0113] 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。

[0114] 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手段が好ましい。

[0115] 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。

[0116] 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。

[0117] 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。

[0118] 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。

[0119] 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。

[0120] 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。

[0121] 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。

[0122] 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{(クラッド径-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。

[0123] 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 $3\sim 4\mu\text{m}$ 必要であることから、光ファイバ31のクラッド径は $10\mu\text{m}$ 以上が好ましい。

- [0124] 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= $60\mu\text{m}$ 、コア径= $50\mu\text{m}$ 、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。
- [0125] 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。
- [0126] 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。
- [0127] 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。

- [0128] また、ヒートブロック10の側面にはコリメータレンズホルダー44が取り付けられており、コリメータレンズ11～17が保持されている。パッケージ40の横壁面には開口が形成され、この開口を通してGaN系半導体レーザLD1～LD7に駆動電流を供給する配線47がパッケージ外に引き出されている。
- [0129] 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。
- [0130] 図32は、前記コリメータレンズ11～17の取り付け部分の正面形状を示すものである。コリメータレンズ11～17の各々は、非球面を備えた円形レンズの光軸を含む領域を平行な平面で細長く切り取った形状に形成されている。この細長形状のコリメータレンズは、例えば、樹脂又は光学ガラスをモールド成形することによって形成することができる。コリメータレンズ11～17は、長さ方向がGaN系半導体レーザLD1～LD7の発光点の配列方向(図32の左右方向)と直交するように、上記発光点の配列方向に密接配置されている。
- [0131] 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° の状態で作る各々レーザビーム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一列に並ぶように配設されている。
- [0132] したがって、各発光点から発せられたレーザビームB1～B7は、上述のように細長形状の各コリメータレンズ11～17に対して、拡がり角度が大きい方向が長さ方向と一致し、拡がり角度が小さい方向が幅方向(長さ方向と直交する方向)と一致する状態で入射することになる。つまり、各コリメータレンズ11～17の幅が1.1mm、長さが4.6mmであり、それらに入射するレーザビーム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=1.25mmである。
- [0133] 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 $f_2 = 23\text{m}$ 、 $\text{NA} = 0.2$ 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。

[0134] 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。

[0135] 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。

[0136] 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。

[0137] 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ビームを合波し易い。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。

[0138] 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。

[0139] 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。

[0140] 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ビーム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。

[0141] 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、レーザビーム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。

[0142] 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。

[0143] 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。

[0144] 上記の構成では、複数のマルチキャビティレーザ110の複数の発光点110aの各々から出射したレーザビーム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ビーム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。

[0145] 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。

[0146] 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。

[0147] マルチキャビティレーザ110のレーザ光出射側には、各チップの発光点110aに対応してコリメートレンズが配列されたコリメートレンズアレイ184が配置されている。コリメートレンズアレイ184は、各コリメートレンズの長さ方向とレーザビーム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。

[0148] 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の入射端にレーザビームを集光して結合する集光レンズ120と、が配置されている。

- [0149] 前記構成では、レーザブロック180、182上に配置された複数のマルチキャビティレーザ110の複数の発光点110aの各々から出射したレーザビームBの各々は、コリメータレンズアレイ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。
- [0150] 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。
- [0151] 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。
- [0152] 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。
- [0153] 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ビーム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ビーム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。
- [0154] 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ビームB1～B

7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本のレーザビーム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。

- [0155] 各レーザモジュールにおいて、レーザビーム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180mW($=30\text{mW} \times 0.85 \times 7$)の合波レーザビーム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1W($=180\text{mW} \times 6$)である。
- [0156] 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。
- [0157] 例えば、半導体レーザと光ファイバを1対1で結合させた従来のファイバ光源では、通常、半導体レーザとしては出力30mW(ミリワット)程度のレーザが使用され、光ファイバとしてはコア径 $50\mu\text{m}$ 、クラッド径 $125\mu\text{m}$ 、NA(開口数)0.2のマルチモード光ファイバが使用されているので、約1W(ワット)の出力を得ようとするれば、マルチモード光ファイバを48本(8×6)束ねなければならず、発光領域の面積は 0.62mm^2 ($0.675\text{mm} \times 0.925\text{mm}$)であるから、レーザ出射部68での輝度は $1.6 \times 10^6 (\text{W}/\text{m}^2)$ 、光ファイバ1本当たりの輝度は $3.2 \times 10^6 (\text{W}/\text{m}^2)$ である。
- [0158] これに対し、前記光照射手段が合波レーザを照射可能な手段である場合には、マルチモード光ファイバ6本で約1Wの出力を得ることができ、レーザ出射部68での発光領域の面積は 0.0081mm^2 ($0.325\text{mm} \times 0.025\text{mm}$)であるから、レーザ出射部68での輝度は $123 \times 10^6 (\text{W}/\text{m}^2)$ となり、従来に比べ約80倍の高輝度化を図ることができる。また、光ファイバ1本当たりの輝度は $90 \times 10^6 (\text{W}/\text{m}^2)$ 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。
- [0159] 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。

[0160] 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きいほど顕著であり、有効である。この例では、露光面に投影された1描素サイズは $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ である。なお、DMDは反射型の空間光変調素子であるが、図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。

[0161] 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。

[0162] 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。

- [0163] ファイバアレイ光源66からDMD50にレーザ光が照射されると、DMD50のマイクロミラーがオン状態のときに反射されたレーザ光は、レンズ系54、58によりパターン形成材料150の被露光面56上に結像される。このようにして、ファイバアレイ光源66から出射されたレーザ光が描素毎にオンオフされて、パターン形成材料150がDMD50の使用描素数と略同数の描素単位(露光エリア168)で露光される。また、パターン形成材料150がステージ152と共に一定速度で移動されることにより、パターン形成材料150がスキャナ162によりステージ移動方向と反対の方向に副走査され、露光ヘッド166毎に帯状の露光済み領域170が形成される。

- [0164] [その他の工程]

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

前記現像工程は、前記露光工程により前記パターン形成材料における感光層を露光し、該感光層の露光した領域を硬化させた後、未硬化領域を除去することにより現像し、パターンを形成する工程である。

- [0165] 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。

- [0166] 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。

- [0167] 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。

- [0168] 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。

- [0169] 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。

- [0170] 前記メッキ工程としては、公知のメッキ処理の中から適宜選択した適宜選択した方法により行うことができる。

前記メッキ処理としては、例えば、硫酸銅メッキ、ピロリン酸銅メッキ等の銅メッキ、ハイフローハンダミ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。

[0171] (積層体)

前記露光は、基体上にパターン形成材料を積層してなる積層体の感光層に対して行われる。前記感光層を有する前記パターン形成材料は、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。

[0172] [パターン形成材料]

前記パターン形成材料としては、少なくとも感光層を有する限り、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。前記感光層は、支持体上に形成されているのが好ましく、また、前記支持体と前記感光層との間に、クッション層を設けてもよく、感光層上に保護フィルムを形成してもよい。さらに、適宜選択したその他の層を設けてもよい。

[0173] <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。

[0174] <<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。

[0175] 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。

[0176] 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。

[0177] 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。

[0178] 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。

[0179] 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、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、オクタフルオロペンチル(メタ)アクリレート、パーフルオロクチルエチル(メタ)アクリレート、トリブロモフェニル(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。

[0180] 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。

[0181] 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。

[0182] 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。

[0183] 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。

[0184] 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。

[0185] 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

ーイソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-n-ブチルアクリル(メタ)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。

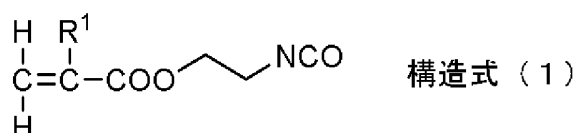
[0186] 前記スチレン類としては、例えば、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヒドロキシスチレン、メトキシスチレン、ブトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、ブロモスチレン、クロロメチルスチレン、酸性物質により脱保護可能な基(例えば、t-Boc等)で保護されたヒドロキシスチレン、ビニル安息香酸メチル、 α -メチルスチレンなどが挙げられる。

[0187] 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。

[0188] 前記官能基を有するビニルモノマーの合成方法としては、例えば、イソシアナート基と水酸基又はアミノ基の付加反応が挙げられ、具体的には、イソシアナート基を有するモノマーと、水酸基を1個含有する化合物又は1級若しくは2級アミノ基を1個有する化合物との付加反応、水酸基を有するモノマー又は1級若しくは2級アミノ基を有するモノマーと、モノイソシアネートとの付加反応が挙げられる。

[0189] 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。

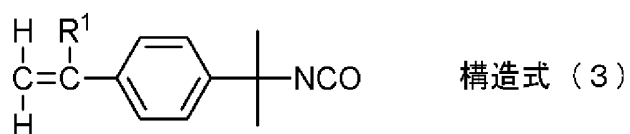
[0190] [化1]



[0191] [化2]



[0192] [化3]

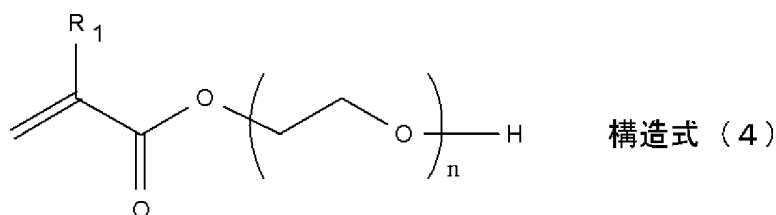


[0193] 但し、前記構造式(1)～(3)中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表す。

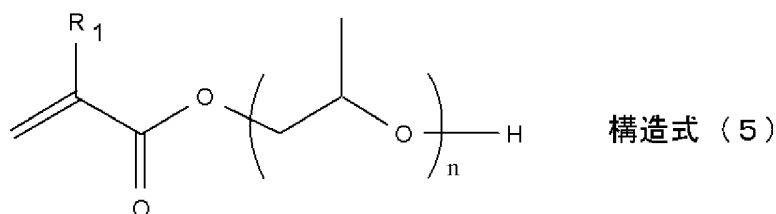
[0194] 前記モノイソシアネートとしては、例えば、シクロヘキシルイソシアネート、*n*-ブチルイソシアネート、トルイルイソシアネート、ベンジルイソシアネート、フェニルイソシアネート等が挙げられる。

[0195] 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。

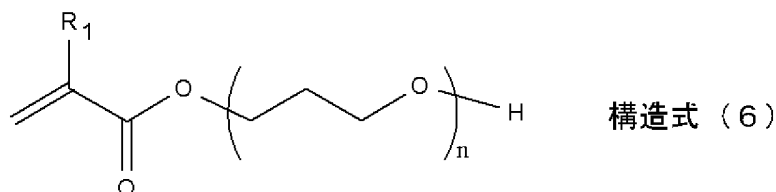
[0196] [化4]



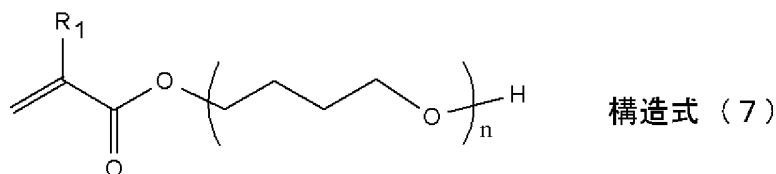
[0197] [化5]



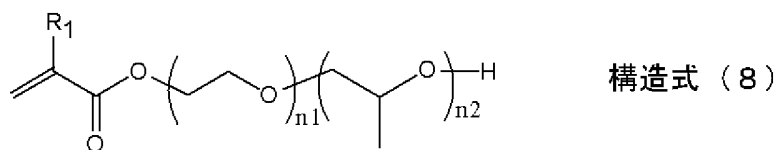
[0198] [化6]



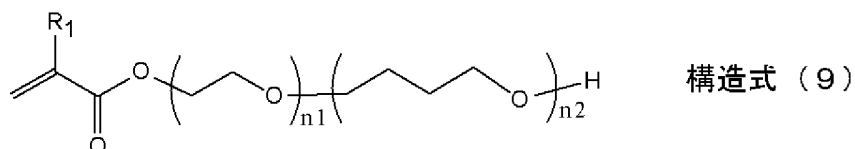
[0199] [化7]



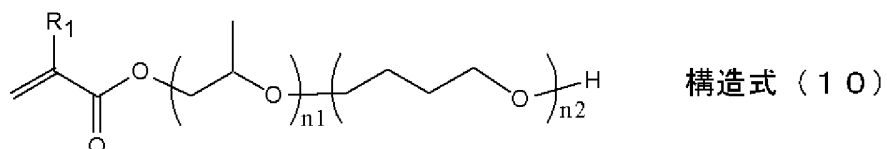
[0200] [化8]



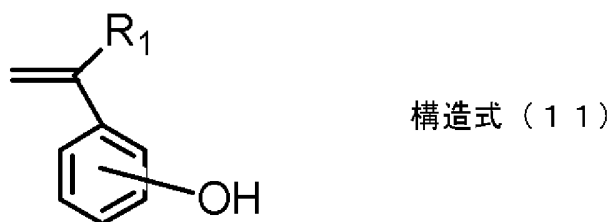
[0201] [化9]



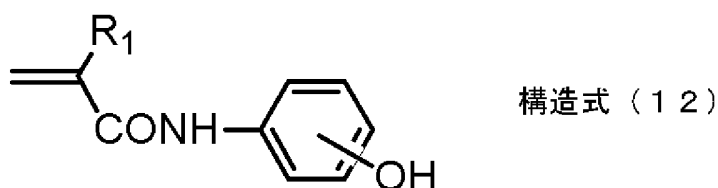
[0202] [化10]



[0203] [化11]



[0204] [化12]



[0205] 但し、前記構造式(4)～(12)中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 n は1以上の整数を表す。

[0206] 前記水酸基を1個含有する化合物としては、例えば、アルコール類(例えば、メタノール、エタノール、 n -プロパノール、 i -プロパノール、 n -ブタノール、 sec -ブタノール、 t -ブタノール、 n -ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、 n -デカノール、 n -ドデカノール、 n -オクタデカノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール等)、フェノール類(例えば、フェノール、クレゾール、ナフトール等)、更に置換基を含むものとして、フルオロエタノール、トリフルオロエタノール、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。

[0207] 前記1級又は2級アミノ基を有するモノマーとしては、例えば、ビニルベンジルアミンなどが挙げられる。

[0208] 前記1級又は2級アミノ基を1個含有する化合物としては、例えば、アルキルアミン(メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、i-プロピルアミン、n-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、t-ブチルアミン、ヘキシルアミン、2-エチルヘキシルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、オクタデシルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、ジオクチルアミン)、環状アルキルアミン(シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン等)、アラルキルアミン(ベンジルアミン、フェネチルアミン等)、アリールアミン(アニリン、トルイルアミン、キシリルアミン、ナフチルアミン等)、更にこれらの組合せ(N-メチル-N-ベンジルアミン等)、更に置換基を含むアミン(トリフルオロエチルアミン、ヘキサフルオロイソプロピルアミン、メキシアニリン、メキシプロピルアミン等)などが挙げられる。

[0209] また、上記以外の前記その他の共重合可能なモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、スチレン、クロルスチレン、ブロモスチレン、ヒドロキンスチレンなどが好適に挙げられる。

[0210] 前記その他の共重合可能なモノマーは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0211] 前記ビニル共重合体は、それぞれ相当するモノマーを公知の方法により常法に従って共重合させることで調製することができる。例えば、前記モノマーを適当な溶媒中に溶解し、ここにラジカル重合開始剤を添加して溶液中で重合させる方法(溶液重合法)を利用することにより調製することができる。また、水性媒体中に前記モノマーを分散させた状態でいわゆる乳化重合等で重合を利用することにより調製することができる。

[0212] 前記溶液重合法で用いられる適当な溶媒としては、特に制限はなく、使用するモノマー、及び生成する共重合体の溶解性等に応じて適宜選択することができ、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-メキシ-2-プロパノ

ール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メトキシプロピルアセテート、乳酸エチル、酢酸エチル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、クロロホルム、トルエンなどが挙げられる。これらの溶媒は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0213] 前記ラジカル重合開始剤としては、特に制限はなく、例えば、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル) (AIBN)、2, 2'-アゾビス-(2, 4'-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物、ベンゾイルパーオキシド等の過酸化物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩などが挙げられる。

[0214] 前記ビニル共重合体におけるカルボキシル基を有する重合性化合物の含有率としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、5～50モル%が好ましく、10～40モル%がより好ましく、15～35モル%が特に好ましい。

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

[0215] 前記カルボキシル基を有するバインダーの分子量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、重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。

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

[0216] 前記カルボキシル基を有するバインダーは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。前記バインダーを2種以上併用する場合としては、例えば、異なる共重合成分からなる2種以上のバインダー、異なる重量平均分子量の2種以上のバインダー、異なる分散度の2種以上のバインダー、などの組合せが挙げられる。

[0217] 前記カルボキシル基を有するバインダーは、そのカルボキシル基の一部又は全部が塩基性物質で中和されていてもよい。また、前記バインダーは、さらにポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルアルコール、ゼラチン等の構造の異なる樹脂を併用してもよい。

[0218] また、前記バインダーとしては、特許2873889号等に記載のアルカリ水溶液に可

溶な樹脂などを用いることができる。

- [0219] 前記感光層における前記バインダーの含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、10～90質量%が好ましく、20～80質量%がより好ましく、40～80質量%が特に好ましい。

前記含有量が10質量%未満であると、アルカリ現像性やプリント配線板形成用基板(例えば、銅張積層板)との密着性が低下することがあり、90質量%を超えると、現像時間に対する安定性や、硬化膜(テント膜)の強度が低下することがある。なお、前記含有量は、前記バインダーと必要に応じて併用される高分子結合剤との合計の含有量であつてもよい。

- [0220] 前記バインダーの酸価としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、70～250mgKOH/gが好ましく、90～200mgKOH/gがより好ましく、100～180mgKOH/gが特に好ましい。

前記酸価が、70mgKOH/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、250mgKOH/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。

- [0221] <<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。

- [0222] 前記重合性基としては、例えば、エチレン性不飽和結合(例えば、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリルアミド基、スチリル基、ビニルエステルやビニルエーテル等のビニル基、アリルエーテルやアリルエステル等のアリル基など)、重合可能な環状エーテル基(例えば、エポキシ基、オキセタン基等)などが挙げられ、これらの中でもエチレン性不飽和結合が好ましい。

- [0223] ーウレタン基を有するモノマーー

前記ウレタン基を有するモノマーとしては、ウレタン基を有する限り、特に制限は無

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

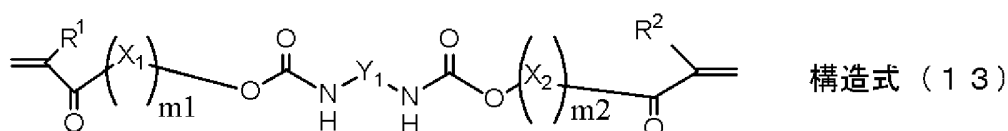
[0224] 前記分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、ジフェニルジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'ジメチル-4, 4'-ジフェニルジイソシアネート等のジイソシアネート;該ジイソシアネートを更に2官能アルコールとの重付加物(この場合も両末端はイソシアネート基);該ジイソシアネートのビュレット体やイソシアヌレート等の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、ペンタエリトリール、グリセリン等の多官能アルコール、又はこれらのエチレンオキシド付加物等の得られる他官能アルコールとの付加体などが挙げられる。

[0225] 前記分子中に水酸基を有するビニルモノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、オクタエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、テトラプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、オクタプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロ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、ペンタエリトリールトリ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。また、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体(ランダム、ブロック等)などの異なるアルキレン

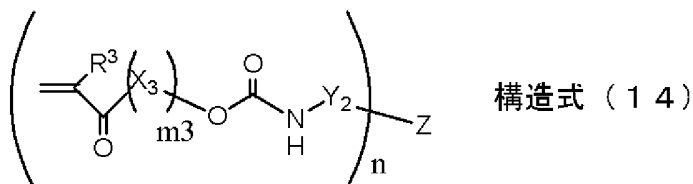
オキシド部を有するジオール体の片末端(メタ)アクリレート体などが挙げられる。

- [0226] また、前記ウレタン基を有するモノマーとしては、トリ((メタ)アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ジ(メタ)アクリル化イソシアヌレート、エチレンオキシド変性イソシアヌル酸のトリ(メタ)アクリレート等のイソシアヌレート環を有する化合物が挙げられる。これらの中でも、下記構造式(13)、又は構造式(14)で表される化合物が好ましく、テント性の観点から、前記構造式(14)で示される化合物を少なくとも含むことが特に好ましい。また、これらの化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

- [0227] [化13]



- [0228] [化14]

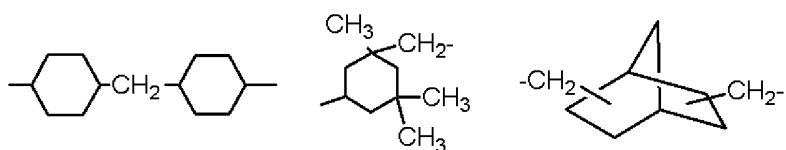


- [0229] 前記構造式(13)及び(14)中、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ水素原子又はメチル基を表す。 $X_1 \sim X_3$ は、アルキレンオキシドを表し、1種単独でもよく、2種以上を併用してもよい。
- [0230] 前記アルキレンオキシド基としては、例えば、エチレンオキシド基、プロピレンオキシド基、ブチレンオキシド基、ペンチレンオキシド基、ヘキシレンオキシド基、これらを組み合わせた基(ランダム、ブロックのいずれに組み合わされてもよい)などが好適に挙げられ、これらの中でも、エチレンオキシド基、プロピレンオキシド基、ブチレンオキシド基、又はこれらの組み合わせた基が好ましく、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。
- [0231] 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。
- [0232] 前記構造式(13)及び(14)中、 Y_1 及び Y_2 は、炭素原子数2～30の2価の有機基を

表し、例えば、アルキレン基、アリーレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、カルボニル基(—CO—)、酸素原子(—O—)、硫黄原子(—S—)、イミノ基(—NH—)、イミノ基の水素原子が1価の炭化水素基で置換された置換イミノ基、スルホニル基(—SO₂—)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。

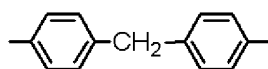
[0233] 前記アルキレン基は、分岐構造又は環状構造を有していてもよく、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、ペンチレン基、ネオペンチレン基、ヘキシレン基、トリメチルヘキシレン基、シクロヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、2-エチルヘキシレン基、ノニレン基、デシレン基、ドデシレン基、オクタデシレン基、又は下記に示すいずれかの基などが好適に挙げられる。

[0234] [化15]



[0235] 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。

[0236] [化16]



[0237] 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。

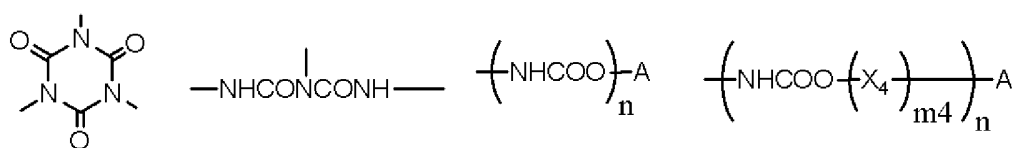
[0238] 前記アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた基としては、更に置換基を有していてもよく、該置換基としては、例えば、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アリール基、アルコキシ基(例えば、メキシ基、エトキシ基、2-エトキシエトキシ基)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基)、アシル基(例えば、アセチル基、プロピオニル基)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基、ブチリルオキシ基)、アルコキシカルボニル基(例えば、メキシカルボニル基、エトキシカルボニル基)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル

基)などが挙げられる。

[0239] 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。

[0240] 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。

[0241] [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。

[0242] 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。

[0243] 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。

[0244] 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。

[0245] 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、メトキシ基、エトキシ基、2

ー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。

[0246] 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。

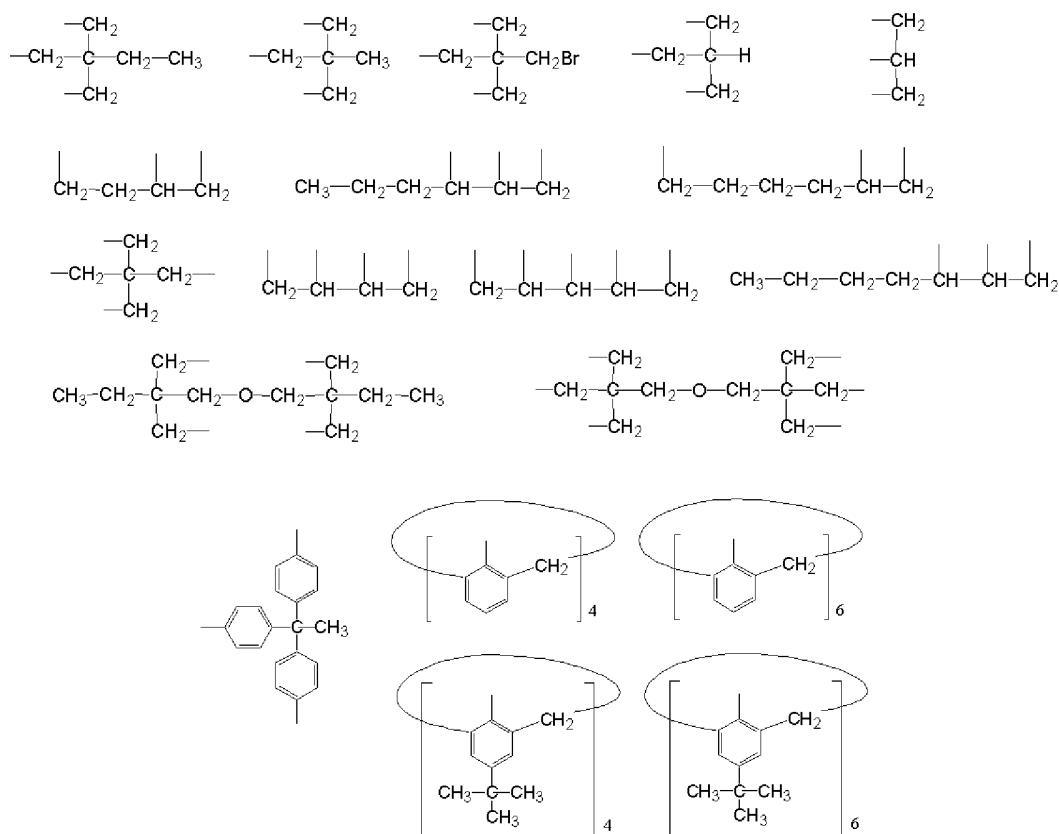
[0247] 前記アリーレン基は、炭化水素基で更に置換されていてもよい。

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。

[0248] 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。

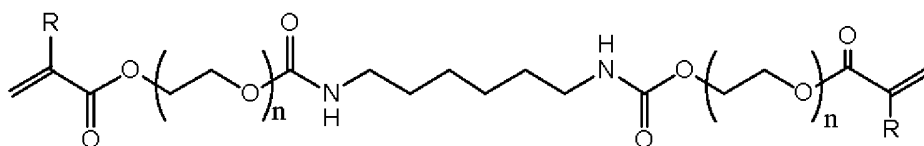
[0249] 以下に、前記Aの好ましい例は以下の通りである。

[0250] [化18]



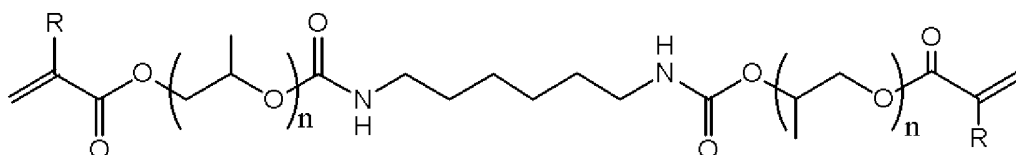
[0251] 前記構造式(13)及び(14)で表される化合物としては、例えば下記構造式(15)～(34)で表される化合物などが挙げられる。

[0252] [化19]



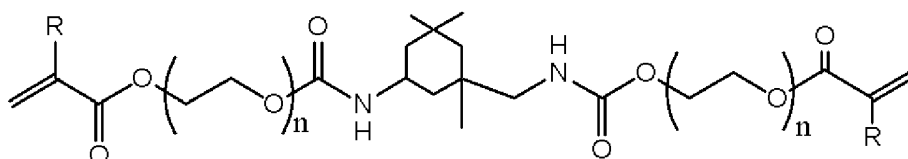
構造式(15)

[0253] [化20]



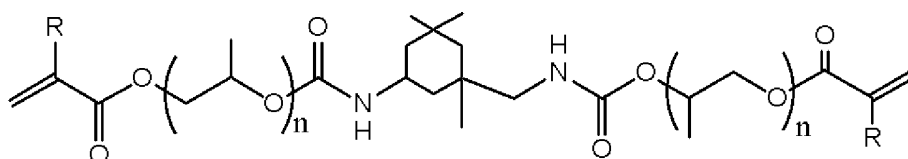
構造式(16)

[0254] [化21]



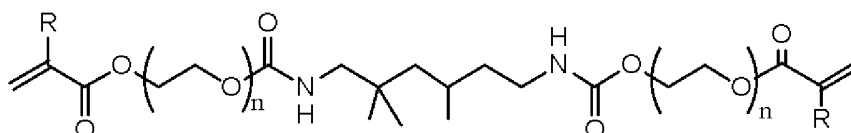
構造式(17)

[0255] [化22]



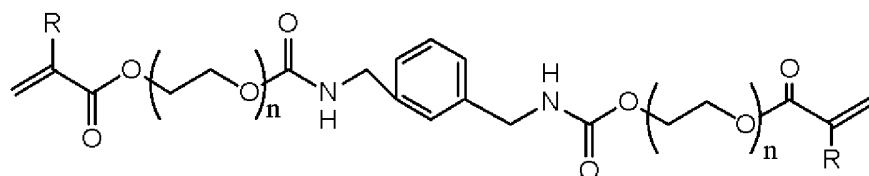
構造式(18)

[0256] [化23]



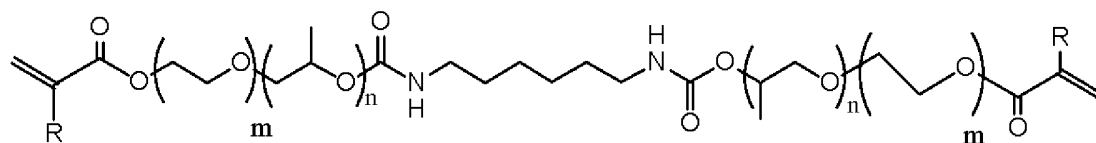
構造式(19)

[0257] [化24]



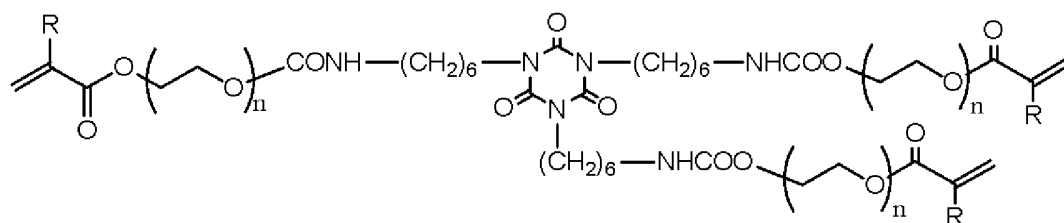
構造式 (20)

[0258] [化25]



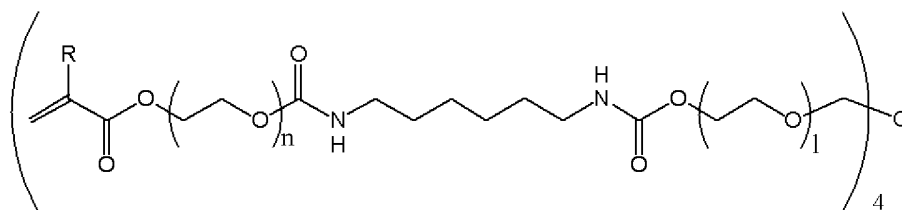
構造式 (21)

[0259] [化26]



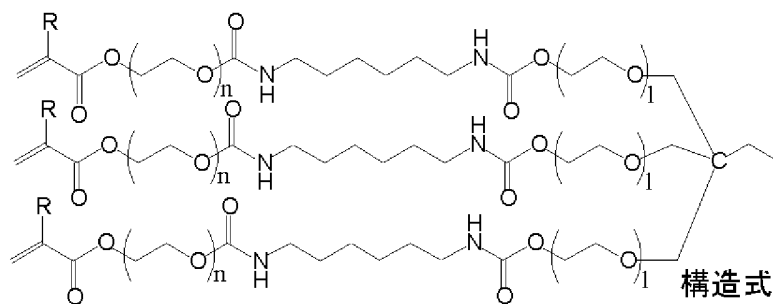
構造式 (22)

[0260] [化27]



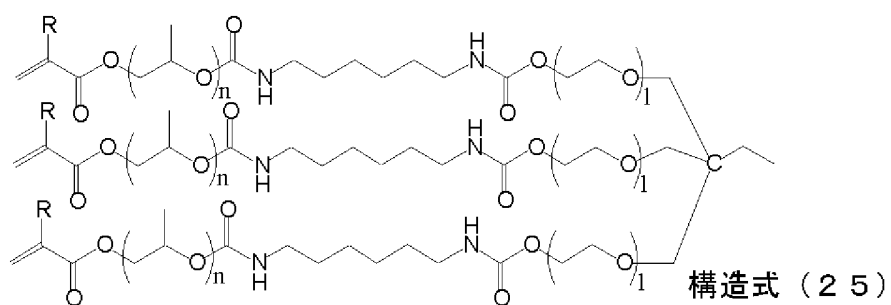
構造式 (23)

[0261] [化28]

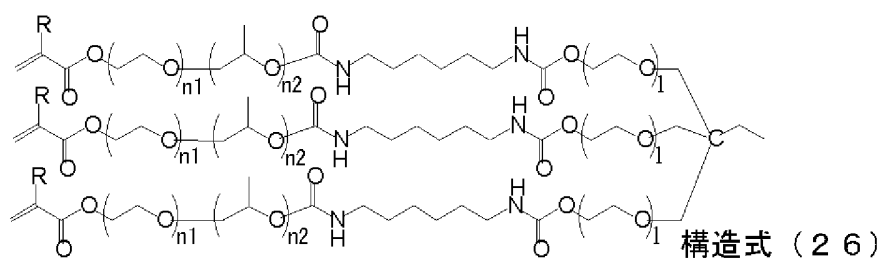


構造式 (24)

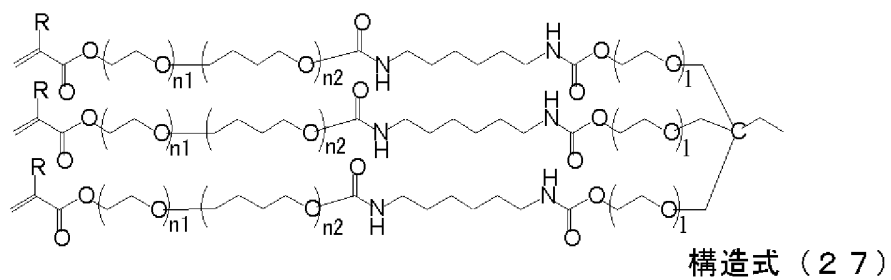
[0262] [化29]



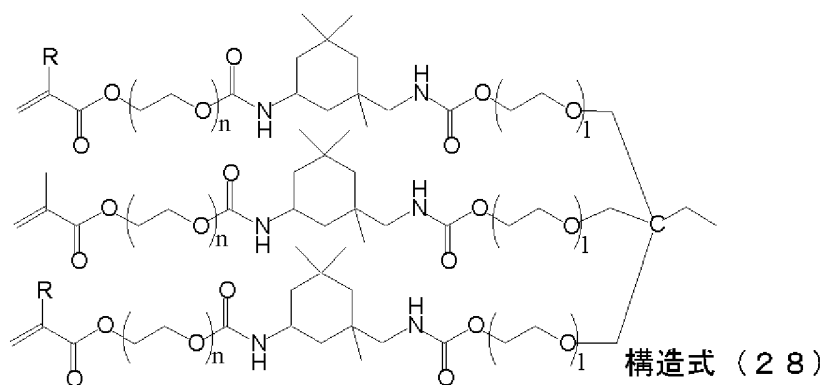
[0263] [化30]



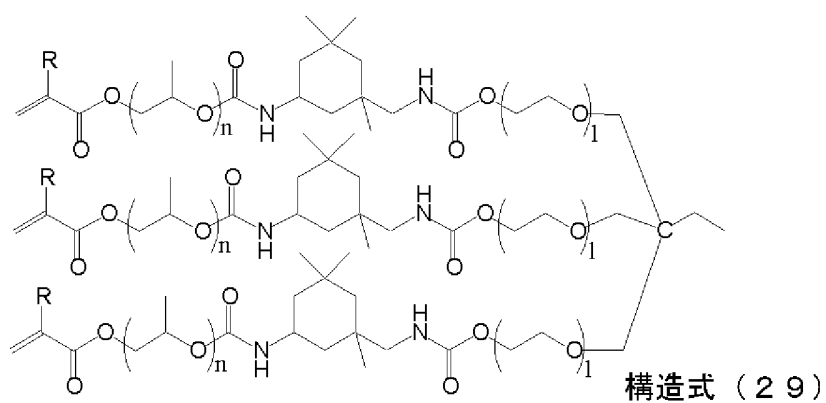
[0264] [化31]



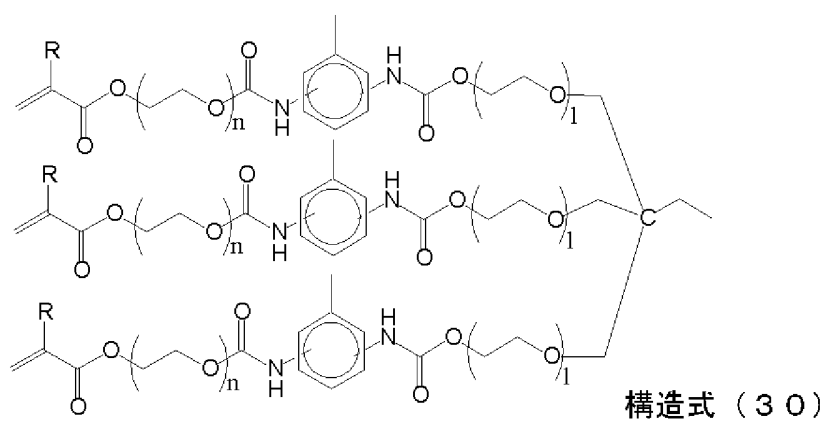
[0265] [化32]



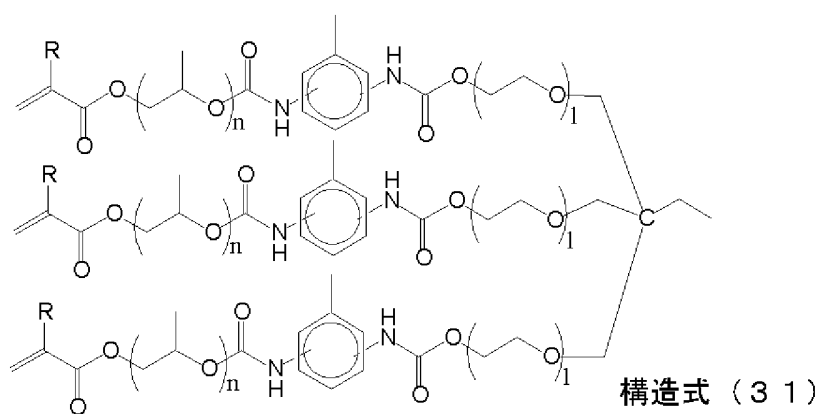
[0266] [化33]



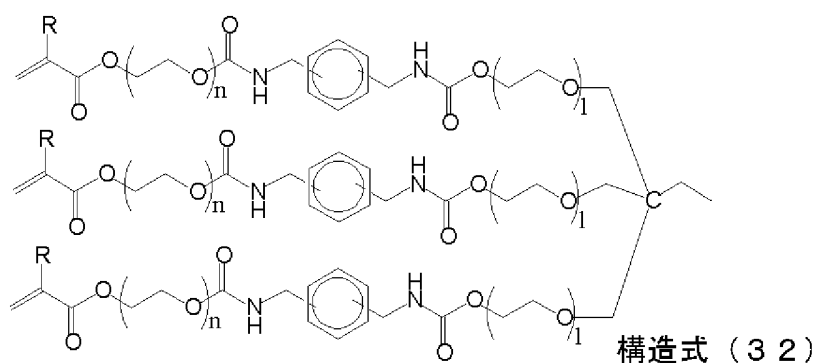
[0267] [化34]



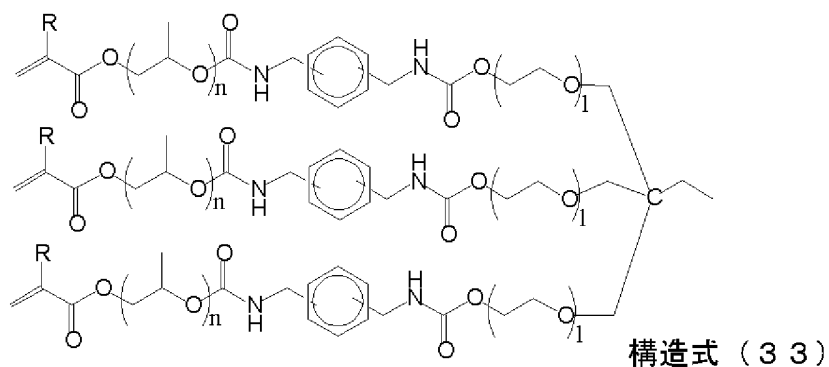
[0268] [化35]



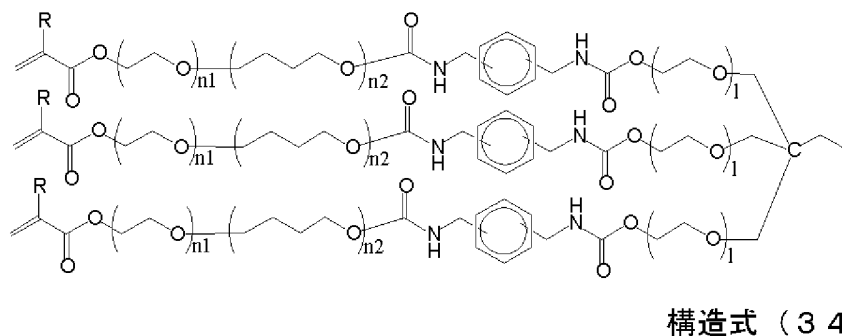
[0269] [化36]



[0270] [化37]



[0271] [化38]



[0272] 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。

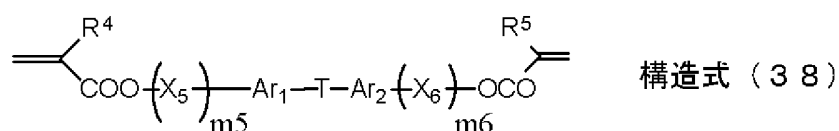
[0273] アリール基を有するモノマー

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。

[0274] 前記アリール基を有する多価アルコール化合物、多価アミン化合物又は多価アミノ

アルコール化合物としては、例えば、ポリスチレンオキサイド、キシリレンジオール、ジ- $(\beta$ -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-ナフトール、1, 2, 4-ベンゼントリオール、ビフェノール、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ビス(ヒドロキシフェニル)メタン、カテコール、4-クロルレゾルシノール、ハイドロキノン、ヒドロキシベンジルアルコール、メチルハイドロキノン、メチレン-2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾエート、フルオログリシノール、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(38)で表される化合物が好ましい。

[0275] [化39]



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

- [0276] 前記構造式(38)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、又はこれらを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。
- [0277] 前記構造式(38)中、 m_5 、 m_6 は、1～60の整数が好ましく、2～30の整数がより好ましく、4～15の整数が特に好ましい。
- [0278] 前記構造式(38)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。
- [0279] 前記構造式(38)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。
- [0280] 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。

[0281] 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。

[0282] -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、アリア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。

[0283] 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。

[0284] 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、ペンタエリトリールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリトリールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリトリールヘキサ(メタ)アクリレート、ソルビトリールトリ(メタ)アクリレート、ソルビトリールテトラ(メタ)アクリレート、ソルビトリールペンタ(メタ)アクリレート、ソルビトリールヘキサ(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。

- [0285] 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、ペンタエリトリールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリトリールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリトリールヘキサ(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。
- [0286] 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、ペンタエリトリールジイタコネート、及びソルビトリールテトライタコネートなどが挙げられる。
- [0287] 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、ペンタエリトリールジクロトネート、ソルビトリールテトラジクロトネートなどが挙げられる。
- [0288] 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、ペンタエリトリールジイソクロトネート、ソルビトリールテトライソクロトネートなどが挙げられる。
- [0289] 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、ペンタエリトリールジマレート、ソルビトリールテトラマレートなどが挙げられる。

- [0290] 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。
- [0291] 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、ペンタエリトリ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、ペンタエリトリ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、アリルエステル(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、ペンタエリトリ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、ペンタエリトリ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、WO01/22165号公報に記載の化合物)、N-β-ヒドロキシエチルー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。

[0292] 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。

[0293] 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。

[0294] 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ーβ'-メタクリロイルオキシエチルーo-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。

[0295] 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。

[0296] <<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。

[0297] 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。

[0298] 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-フルオロフェニル)-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。

[0299] 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。

[0300] 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。

[0301] 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。

[0302] 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。

[0303] 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(トリクロルメチル)－1, 3, 5－トリアジンなどが挙げられる。

[0304] 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－クロロスチルルフェニル－4, 6－ビス(トリクロロメチル)－1, 3, 5－トリアジン、2－(4－チオフェン－2－ビニレンフェニル)－4, 6－ビス(トリクロロメチル)－1, 3, 5－トリアジン、2－(4－チオフェン－3－ビニレンフェニル)－4, 6－ビス(トリクロロメチル)－1, 3, 5－トリアジン、2－(4－フラン－2－ビニレンフェニル)－4, 6－ビス(トリクロロメチル)－1, 3, 5－トリアジン、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。

[0305] 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。

[0306] 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

ートリアジン、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。

[0307] 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。

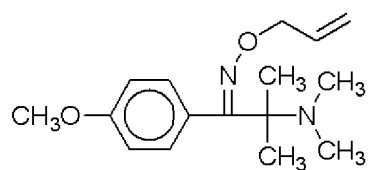
[0308] 前記特開平5-34920号公報記載化合物としては、例えば、2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-[4-(N, N-ジエトキシカルボニルメチルアミノ)-3-ブロモフェニル]-1, 3, 5-トリアジン、米国特許第4239850号明細書に記載されているトリハロメチル-s-トリアジン化合物、更に2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-クロロフェニル)-4, 6-ビス(トリブロモメチル)-s-トリアジンなどが挙げられる。

[0309] 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

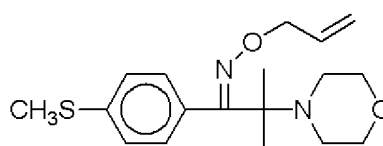
キサジアゾール、2-トリブロモメチル-5-スチリル-1, 3, 4-オキサジアゾール等)などが挙げられる。

[0310] 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(39)～(72)で表される化合物が挙げられる。

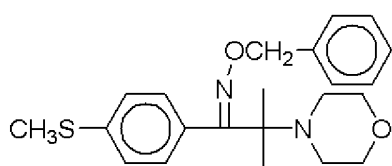
[0311] [化40]



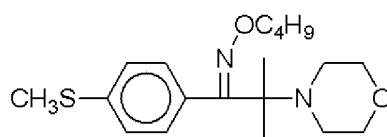
構造式 (3 9)



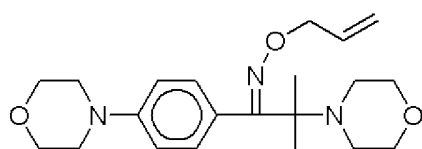
構造式 (4 0)



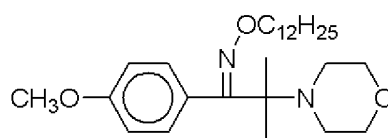
構造式 (4 1)



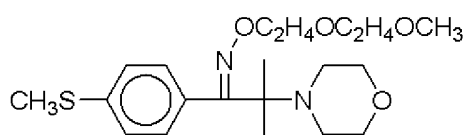
構造式 (4 2)



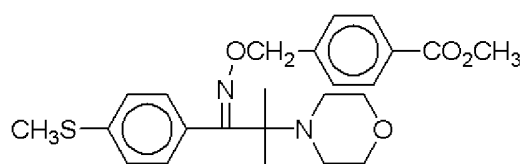
構造式 (4 3)



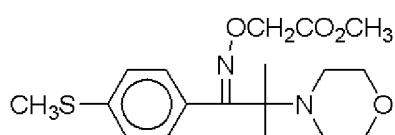
構造式 (4 4)



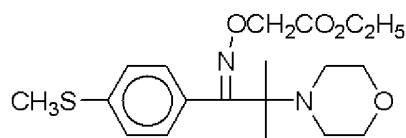
構造式 (4 5)



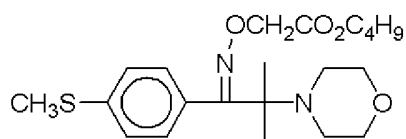
構造式 (4 6)



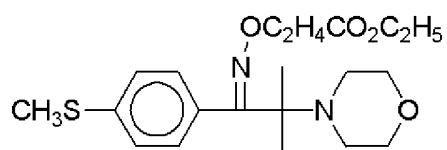
構造式 (4 7)



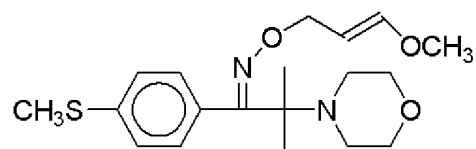
構造式 (4 8)



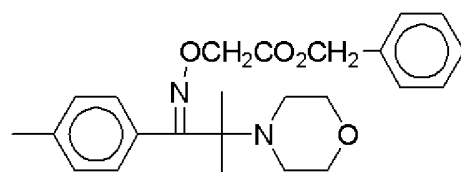
構造式 (4 9)



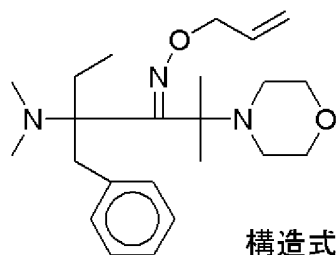
構造式 (50)



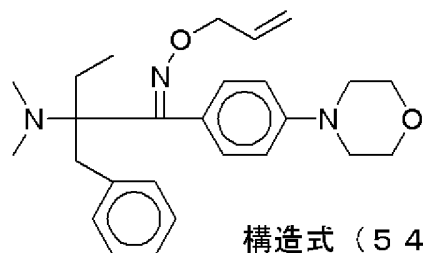
構造式 (51)



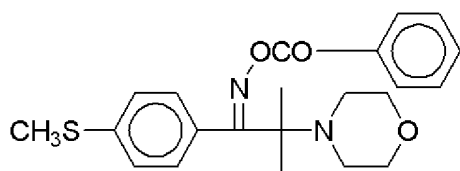
構造式 (52)



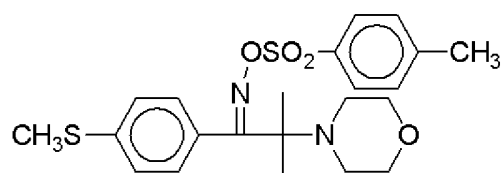
構造式 (53)



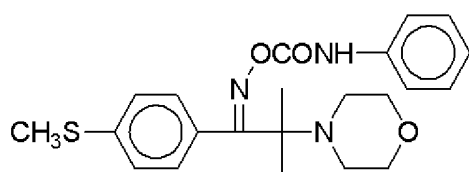
構造式 (54)



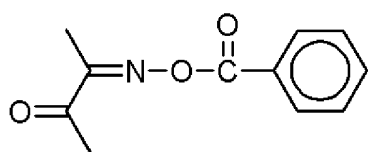
構造式 (55)



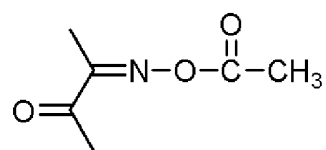
構造式 (56)



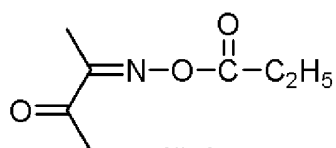
構造式 (57)



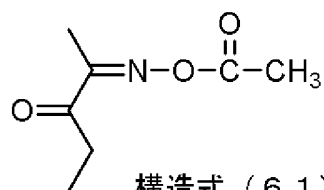
構造式 (5 8)



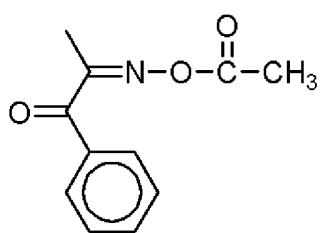
構造式 (5 9)



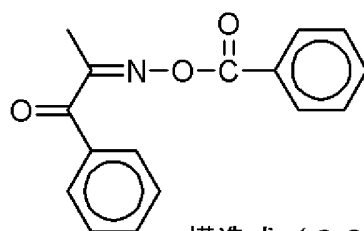
構造式 (6 0)



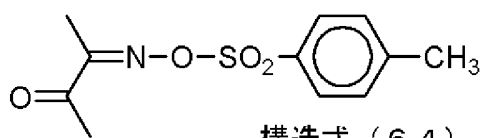
構造式 (6 1)



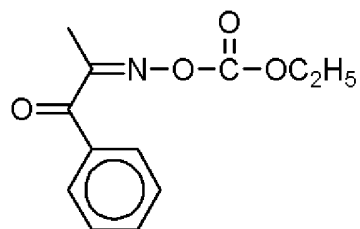
構造式 (6 2)



構造式 (6 3)

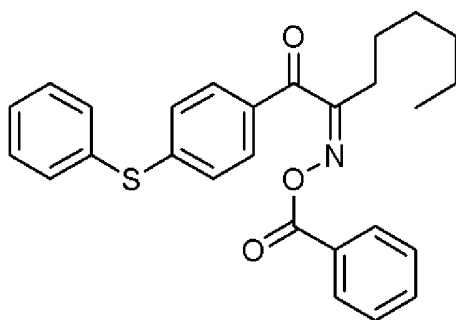


構造式 (6 4)

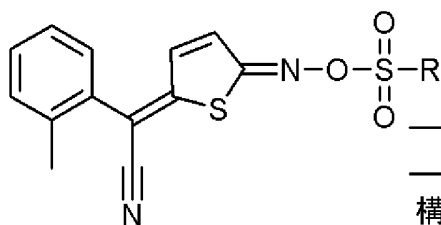


構造式 (6 5)

81



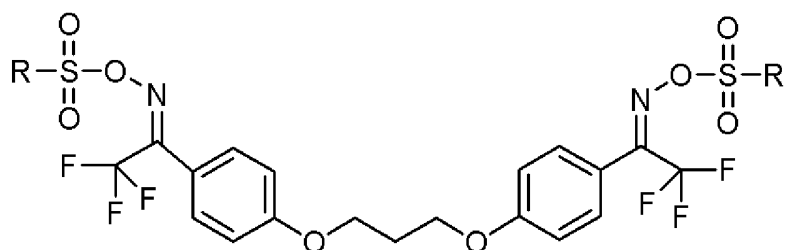
構造式 (66)



R

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

構造式 (69) カンファー

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

R

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

[0315] 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-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。

[0316] 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-ジフルオロ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+)-ヘキサフルオロホスフェート(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。

[0317] 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、フェニルトリブロメチルスルホン、フェニルトリクロメチルケトン等)、クマリン類(例えば、3-(2-ベンゾフロイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(2-ベンゾフロイル)-7-(1-ピロリジニル)クマリン、3-ベン

ゾイル-7-ジエチルアミノクマリン、3-(2-メトキシベンゾイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(4-ジメチルアミノベンゾイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3,3'-カルボニルビス(5,7-ジ-n-プロポキシクマリン)、3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)、3-ベンゾイル-7-メトキシクマリン、3-(2-フロイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(4-ジエチルアミノシンナモイル)-7-ジエチルアミノクマリン、7-メトキシ-3-(3-ピリジルカルボニル)クマリン、3-ベンゾイル-5,7-ジプロポキシクマリン、7-ベンゾトリアゾール-2-イルクマリン、また、特開平5-19475号、特開平7-271028号、特開2002-363206号、特開2002-363207号、特開2002-363208号、特開2002-363209号公報等に記載のクマリン化合物など)、アミン類(例えば、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸n-ブチル、4-ジメチルアミノ安息香酸フェネチル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-フタルイミドエチル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-メタクリロイルオキシエチル、ペンタメチレンビス(4-ジメチルアミノベンゾエート)、3-ジメチルアミノ安息香酸のフェネチル、ペンタメチレンエステル、4-ジメチルアミノベンズアルデヒド、2-クロル-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。

- [0318] 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、ヘキサフルオロアンチモンやヘキサフルオ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)、WO 01/71428号公報記載のオニウム塩化合物などが挙げられる。

[0319] 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。

[0320] 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。

[0321] <<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、着色剤などが挙げられ、更に基体表面への密着促進剤及びその他の助剤類(例えば、顔料、導電性粒子、充填剤、消泡剤、難燃剤、レベリング剤、剥離促進剤、酸化防止剤、香料、熱架橋剤、表面張力調整剤、連鎖移動剤等)を併用してもよい。これらの成分を適宜含有させることにより、目的とするパターン形成材料の安定性、写真性、焼きだし性、膜物性等の性質を調整することができる。

[0322] 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。

[0323] 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。

[0324] 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。

[0325] 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。

[0326] 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。

[0327] 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。

[0328] 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ブリン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、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族二塩基酸エステル類；クエン酸トリエチル、クエン酸トリブチル、グリセリントリアセチルエステル、ラウリン酸ブチル、4, 5-ジエポキシシクロヘキサン-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。

[0329] 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。

[0330] 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。

[0331] 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

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。

[0332] 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。

[0333] —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

一、チモールスルホフタレイン、キシレノールブルー、メチルオレンジ、オレンジIV、ジフェニルチロカルバゾン、2, 7-ジクロロフルオレセイン、パラメチルレッド、コンゴレッド、ベンゾプルプリン4B、 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、ローダミン6G、ビクトリアピュアブルーBOHなどを挙げることができ、これらの中でもカチオン染料 (例えば、マラカイトグリーンシュウ酸塩、マラカイトグリーン硫酸塩等) が好ましい。該カチオン染料の対アニオンとしては、有機酸又は無機酸の残基であればよく、例えば、臭素酸、ヨウ素酸、硫酸、リン酸、シュウ酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸等の残基 (アニオン) などが挙げられる。

[0334] 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。

[0335] -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。

[0336] 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。

[0337] 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。

- [0338] 前記感光層は、例えば、J. コーサー著「ライトセンシティブシステムズ」第5章に記載されているような有機硫黄化合物、過酸化物、レドックス系化合物、アゾ又はジアゾ化合物、光還元性色素、有機ハロゲン化合物などを含んでいてもよい。
- [0339] 前記有機硫黄化合物としては、例えば、ジ-*n*-ブチルジサルファイド、ジベンジルジサルファイド、2-メルカプトベンズチアゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、チオフェノール、エチルトリクロロメタンスルフェネート、2-メルカプトベンズイミダゾールなどが挙げられる。
- [0340] 前記過酸化物としては、例えば、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキシドを挙げることができる。
- [0341] 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。
- [0342] 前記アゾ及びジアゾ化合物としては、例えば、 α , α' -アゾビスイリブチロニトリル、2-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、4-アミノジフェニルアミンのジアゾニウム類が挙げられる。
- [0343] 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。
- [0344] 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。
- [0345] 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。
- [0346] 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。

[0347] 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。

[0348] [パターン形成材料の製造]

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感光性樹脂組成物溶液を調製する。

[0349] 前記感光性樹脂組成物溶液の溶剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*n*-ヘキサノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジイソブチルケトンなどのケトン類；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、及びメト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-メトキシ-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、ジメチルスルホオキシド、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。

[0350] 次に、前記感光性樹脂組成物溶液を支持体上に塗布し、乾燥させることにより感光層を形成し、パターン形成材料を製造することができる。

前記感光性樹脂組成物溶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。

[0351] <<支持体>>

前記パターン形成材料は、前記感光層が前記支持体上に形成されているのが好ましく、前記支持体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記感光層を剥離可能であり、かつ光の透過性が良好であるものが好ましく、更に表面の平滑性が良好であることがより好ましい。

[0352] 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、ポリテトラフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、セルロース系フィルム、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。

[0353] 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。

[0354] 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。

[0355] <<クッション層>>

前記パターン形成材料は、支持体と感光層との間に、クッション層を形成してもよい。前記クッション層としては、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、熱可塑性樹脂を含むものが好ましい。

また、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。

- [0356] 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、例えば、エチレンとアクリル酸エステル共重合体のケン化物、スチレンと(メタ)アクリル酸エステル共重合体のケン化物、ビニルトルエンと(メタ)アクリル酸エステル共重合体のケン化物、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等のケン化物、(メタ)アクリル酸エステルと(メタ)アクリル酸との共重合体、スチレンと(メタ)アクリル酸エステルと(メタ)アクリル酸との共重合体などが挙げられる。

- [0357] この場合の熱可塑性樹脂の軟化点(Vicat)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、80℃以下が好ましい。

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℃以下の有機高分子の内、アルカリ性液に可溶なものが挙げられる。また、軟化点が80℃以上の有機高分子物質においても、該有機高分子物質中に該有機高分子物質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可能である。

- [0358] 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。

- [0359] 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、5～50 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5 μm 未満になると、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、 $50\text{ }\mu\text{ m}$ 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。

[0360] <<保護フィルム>>

前記パターン形成材料は、前記感光層上に保護フィルムを形成してもよい。

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、 $5\sim 100\text{ }\mu\text{ m}$ が好ましく、 $8\sim 50\text{ }\mu\text{ m}$ がより好ましく、 $10\sim 30\text{ }\mu\text{ m}$ が特に好ましい。

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

前記支持体と保護フィルムとの組合せ(支持体/保護フィルム)としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート/ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート/ポリエチレン、ポリ塩化ビニル/セロハン、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。

[0361] また、前記支持体と前記保護フィルムとの静摩擦係数としては、 $0.3\sim 1.4$ が好ましく、 $0.5\sim 1.2$ がより好ましい。

前記静摩擦係数が、 0.3 未満であると、滑り過ぎるため、ロール状にした場合に巻ズレが発生することがあり、 1.4 を超えると、良好なロール状に巻くことが困難となることがある。

[0362] 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。

[0363] 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。また、前記感光層、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。

[0364] <<その他の層>>

前記その他の層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、バリア層、剥離層、接着層、光吸収層、表面保護層等の層が挙げられる。前記パターン形成材料は、これらの層を1種単独で有していてもよく、2種以上を有していてもよい。また、同種の層を2以上有していてもよい。

[0365] [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のものまで、さらに、スルーホールやビアホール等のホール部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。

[0366] 前記基体は、該基体上に前記パターン形成材料における感光層が重なるようにし

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

[0367] 前記パターン形成材料は、プリント配線板、カラーフィルタや柱材、リブ材、スペーサー、隔壁などのディスプレイ用部材、ホログラム、マイクロマシン、プルーフなどのパターン形成用として広く用いることができ、特に本発明のパターン形成方法及びパターン形成装置に好適に用いることができる。

[0368] 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、効率よく形成可能であり、しかもテント性と解像度とを両立することができるため、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。

[0369] [プリント配線板の製造方法]

本発明の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に好適に用いることができる。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の一例について説明する。

[0370] 特に、スルーホール又はビアホールなどのホール部を有するプリント配線板の製造方法としては、(1)前記基体としてホール部を有するプリント配線板形成用基板上に、前記パターン形成材料を、その感光層が前記基体側となる位置関係にて積層して積層体形成し、(2)前記積層体の前記基体とは反対の側から、配線パターン形成領域及びホール部形成領域に光照射行い感光層を硬化させ、(3)前記パターン形成材料が支持体を有する場合、前記積層体から前記パターン形成材料における支持体を除去し、(4)前記積層体における感光層を現像して、該積層体中の未硬化部分を除去することによりパターンを形成することができる。

[0371] なお、前記(3)における前記支持体の除去は、前記(2)と前記(4)との間で行う代わりに、前記(1)と前記(2)との間で行ってもよい。

[0372] 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。

[0373] 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。

[0374] 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。

[0375] 次に、前記パターン形成材料上に保護フィルムを有する場合には、該保護フィルムを剥離して、前記パターン形成材料における感光層が前記プリント配線板形成用基板の表面に接するようにして加圧ローラを用いて圧着する(積層工程)。これにより、前記プリント配線板形成用基板と前記積層体とをこの順に有する積層体を得られる。

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

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

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。

[0376] 前記積層体の形成は、前記プリント配線板形成用基板上に前記パターン形成材料を積層してもよく、また、前記パターン形成材料製造用の感光性樹脂組成物溶液を

前記プリント配線板形成用基板の表面に直接塗布し、乾燥させることにより前記プリント配線板形成用基板上に感光層を積層してもよい。

- [0377] 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。ここで、スルーホール上部の感光層（テント形成領域）に対して照射される光のエネルギー量をA、スルーホール上部以外の感光層（配線パターン形成領域）に対して照射される光のエネルギー量をBとしたとき、 $A > B$ となるように照射を行う。前記テント形成領域に対して照射する光のエネルギー量を、前記配線パターン形成領域のそれよりも大きくすることによって、前記ホール部上に形成されるテント膜の硬度を高くすることができ、現像後の処理における該テント膜の耐久性を向上させることができる。さらに、ホール部の径が大きい場合であっても、感光層の厚みを増すことなく、高い硬度のテント膜を形成することができる。
- [0378] 前記テント形成領域に対して照射する光のエネルギー量を大きくする方法としては、特に制限はなく、例えば、前記照射される光の強度を上げる方法、前記照射される光の照射時間を長くする方法などが挙げられる。
- [0379] 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）支持体を剥離してから露光を行ってもよい。
- [0380] この時点で、前記支持体を未だ剥離していない場合には、前記積層体から該支持体を剥がす（支持体剥離工程）。
- [0381] 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、配線パターン形成領域の硬化層と、テント形成領域の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）。
- [0382] 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。
- [0383] 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）。スルーホール上に形成されたテント部は、配線部よりも照射された光のエネルギー量が大きいため、配線部よりも硬度の高い硬化層

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。

- [0384] 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。

- [0385] 次に、強アルカリ水溶液などにて前記パターン形成領域及びテント形成領域を剥離片として、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。

- [0386] 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、ハイフローハンダミ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。

- [0387] 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。

- [0388] (実施例1)

＜積層体の製造＞

ーパターン形成材料の製造ー

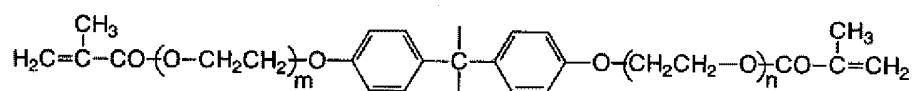
前記支持体として20 μ m厚のポリエチレンテレフタレートフィルムに、下記の組成からなる感光性樹脂組成物溶液を塗布し乾燥させて、15 μ m厚の感光層を形成し、前

記パターン形成材料を製造した。

[0389] [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、重量平均分子量:90,000、酸価150) 15質量部
- ・下記構造式(73)で表される重合性モノマー 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

[0390] [化44]



構造式(73)

但し、構造式(73)中、 $m+n$ は、10を表す。なお、構造式(73)の化合物は、前記構造式(38)で表される化合物の一例である。

- [0391] 前記パターン形成材料の感光層の上に、前記保護フィルムとして20 μm 厚のポリエチレンフィルムを積層した。次に、前記基体として、表面を研磨、水洗、乾燥した銅張積層板(スルーホールなし、銅厚み12 μm)の表面に、前記パターン形成材料の保護フィルムを剥がしながら、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ラミネーター(MODEL8B-720-PH、大成ラミネーター(株)製)を

用いて圧着させ、前記銅張積層板と、前記感光層と、前記ポリエチレンテレフタレートフィルム(支持体)とがこの順に積層された積層体を調製した。

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

前記製造した前記積層体について、最短現像時間及び感度(感光層を硬化させるために必要な光エネルギー量)を測定した。

[0392] (1)最短現像時間の測定方法

前記積層体からポリエチレンテレフタレートフィルム(支持体)を剥がし取り、銅張積層板上の前記感光層の全面に30℃の1質量%炭酸ナトリウム水溶液を0.15MPaの圧力にてスプレーし、炭酸ナトリウム水溶液のスプレー開始から銅張積層板上の感光層が溶解除去されるまでに要した時間を測定し、これを最短現像時間とした。

この結果、前記最短現像時間は、10秒であった。

[0393] (2)感度の測定

前記調製した積層体におけるパターン形成材料の感光層に対し、ポリエチレンテレフタレートフィルム(支持体)側から、以下に説明するパターン形成装置を用いて、0.1mJ/cm²から2^{1/2}倍間隔で100mJ/cm²までの光エネルギー量の異なる光を照射して露光し、前記感光層の一部の領域を硬化させた。室温にて10分間静置した後、前記積層体からポリエチレンテレフタレートフィルム(支持体)を剥がし取り、銅張積層板上の感光層の全面に、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た。こうして得た感度曲線から硬化領域の厚さが15μm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、3mJ/cm²であった。

[0394] <パターン形成>

—パターン形成装置—

前記光照射手段として図27A～図32に示す合波レーザ光源と、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及び図13B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。

[0395] 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。

[0396] 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った。このため、このままではマイクロレンズアレイ55のマイクロレンズ55aで集光されたレーザ光Bの集光位置における形状が歪んでしまうことが判った。

[0397] 図16A及び図16Bには、マイクロレンズアレイ55全体の正面形状及び側面形状をそれぞれ詳しく示した。これらの図には、マイクロレンズアレイ55の各部の寸法も記入してあり、それらの単位はmmである。先に図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、同図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。

[0398] 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、同図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。

[0399] 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。

[0400] 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19B、図19C及び図19Dに示す。また比較のために、マイクロレンズ55aが曲率半径 $R_x = R_y = -0.1\text{mm}$ の球面形状である場合について、同様のシミュレーションを行った結果を図20A、図20B、図20C及び図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。

[0401] また、前記シミュレーションに用いたマイクロレンズ55aの面形状は、下記計算式で計算される。

[数5]

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

[0402] 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。

[0403] 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

みが抑制された。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に露光可能となった。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。

[0404] 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。

[0405] (3) 解像度の測定

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。得られた積層体のポリエチレンテレフタレートフィルム(支持体)上から、前記パターン形成装置を用いて、ライン/スペース=1/1でライン幅10 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(3mJ/cm²)とした。室温にて10分間静置した後、前記積層体からポリエチレンテレフタレートフィルム(支持体)を剥がし取った。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。

[0406] (4) 露光速度の測定

前記パターン形成装置を用いて、露光光と前記感光層とを相対的に移動させる速度を変更し、一般的な配線パターンが形成される速度を求めた。露光は、前記調製した積層体におけるパターン形成材料の感光層に対して、ポリエチレンテレフタレートフィルム(支持体)側から行った。なお、この設定速度が速い方が効率的なパターン形成が可能となる。結果を表3に示す。

[0407] (5) エッチング性の評価

前記(3)の解像度の測定において形成したパターンを有する積層体を用いて、該積層体における露出した銅張積層板の表面に、塩化鉄エッチャント(塩化第二鉄含有エッチング溶液、40° ボーメ、液温40℃)を0.25MPaで、36秒スプレーして、硬化層で覆われていない露出した領域の銅層を溶解除去することによりエッチング処理を行った。次いで、2質量%の水酸化ナトリウム水溶液をスプレーすることにより前記形成したパターンを除去して、表面に前記永久パターンとして銅層の配線パターンを備えたプリント配線板を調製した。該プリント配線基板の配線パターンを光学顕微鏡で観察し、該配線パターンの最小のライン幅を測定した。この最小ライン幅が小さいほど高精細な配線パターンが得られ、エッチング性に優れていることを意味する。結果を表3に示す。

[0408] <プリント配線板の製造>

前記基体として、100 μm ϕ 、150 μm ϕ 、200 μm ϕ 、300 μm ϕ 、400 μm ϕ 、500 μm ϕ 、1mm ϕ 、2mm ϕ 、3mm ϕ 、及び4mm ϕ のスルーホールが設けられた銅張積層板を使用した以外は、前記と同様にして積層体を製造し、該積層体に対して前記パターン形成装置を用いて露光を行った。露光は、スルーホール部に対して照射する光のエネルギー量を、照射する光強度を3倍とすることにより、配線部に対して照射した光の3倍量(9mJ/cm²)とした以外は、前記(3)と同様な方法で、硬化層レリーフを得た。

[0409] (6) テント性の評価

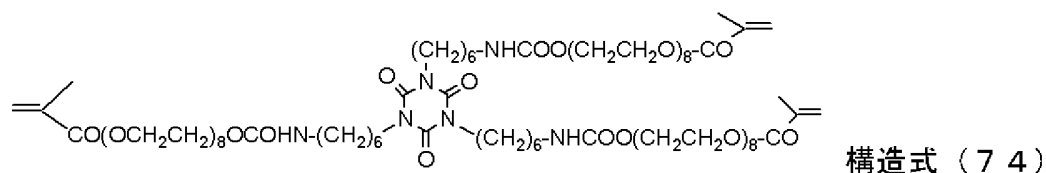
前記プリント配線板上の硬化層パターンを観察し、硬化層上の欠陥の有無を確認した。配線部については、硬化層の剥がれの有無を観察し、スルーホール上に形成されたテント膜については、テント膜の破れの有無を観察した。100～500 μm ϕ のスルーホール上に形成されたテント膜は、光学顕微鏡を用いて100倍で観察し、1～4mm ϕ のスルーホール上に形成されたテント膜は、目視で観察した。

テント性は、破れが無い最大のスルーホール径の大きさを評価した。前記最大スルーホール径が大きいほど、テント性が良好である。結果を表4に示す。

[0410] (実施例2)

実施例1のパターン形成材料において、感光性樹脂組成物溶液の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モル比付加物を、下記構造式(74)で表される化合物に代えた以外は、実施例1と同様にして、パターン形成材料を製造した。最短現像時間は10秒であり、感光層を硬化させるために必要な光エネルギー量は $3\text{mJ}/\text{cm}^2$ であった。また、前記構造式(74)で表される化合物は、前記構造式(24)で表される化合物の一例である。

[0411] [化45]

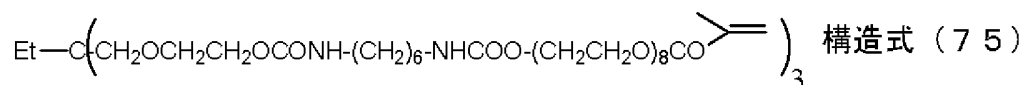


[0412] 前記パターン形成材料を、実施例1と同様にパターン形成を行い、解像度、露光速度、エッチング性を評価した。結果を表3に示す。また、実施例1と同様に、プリント配線板を製造し、スルーホール部へ照射する光のエネルギー量を3倍量の $9\text{mJ}/\text{cm}^2$ としてパターン形成を行い、実施例1と同様にテント膜の評価を行った。結果を表4に示す。

[0413] (実施例3)

実施例1において、感光性樹脂組成物溶液の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モル比付加物を、下記構造式(75)に示す化合物に代えた以外は、実施例1と同様にして、パターン形成材料を製造した。最短現像時間は10秒であり、感光層を硬化させるために必要な光エネルギー量は $3\text{mJ}/\text{cm}^2$ であった。また、前記構造式(75)で表される化合物は、前記構造式(22)で表される化合物の一例である。

[0414] [化46]



[0415] 前記パターン形成材料を、実施例1と同様にパターン形成を行い、解像度、露光速度、エッチング性を評価した。結果を表3に示す。また、実施例1と同様に、プリント配線板を製造し、スルーホール部へ照射する光のエネルギー量を3倍量の $9\text{mJ}/\text{cm}^2$

としてパターン形成を行い、実施例1と同様に硬化層及びテント膜の評価を行った。
結果を表4に示す。

[0416] (実施例4)

実施例1において、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、重量平均分子量:90,000、酸価150)を、メチルメタクリレート／スチレン／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):8/30/37/25、重量平均分子量:60,000、酸価163)に代えたこと以外は、実施例1と同様にして、パターン形成材料を製造した。なお、最短現像時間は10秒であり、感光層を硬化させるために必要な光エネルギー量は $3\text{mJ}/\text{cm}^2$ であった。

[0417] 前記パターン形成材料を、実施例1と同様にパターン形成を行い、解像度、露光速度、エッチング性を評価した。結果を表3に示す。また、実施例1と同様に、プリント配線板を製造し、スルーホール部へ照射する光のエネルギー量を3倍量の $9\text{mJ}/\text{cm}^2$ としてパターン形成を行い、実施例1と同様にテント膜の評価を行った。結果を表4に示す。

[0418] (実施例5)

<積層体の製造>

ーパターン形成材料の製造ー

積層体の前記支持体としての $16\mu\text{m}$ 厚のポリエチレンテレフタレートフィルムに、下記の組成からなるクッション層用塗布液を塗布し乾燥させて、厚み $15\mu\text{m}$ のクッション層を形成した。

[0419] [クッション層用塗布液の組成]

- ・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(モル比):55/10/5/30、重量平均分子量:100,000) 60質量部
- ・スチレン／アクリル酸(共重合組成(モル比):65/35、重量平均分子量:10,000) 140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)	150質量部
・2, 3-ジヒドロキシ-1, 4-ジオキサン	10質量部
・メチルエチルケトン	700質量部

[0420] 次に、前記クッション層上に下記の組成からなるバリア層用塗布液を塗布し、乾燥させて、厚み $2.5\mu\text{m}$ のバリア層を形成した。

[0421] [バリア層用塗布液の組成]

・ポリビニルアルコール(株式会社クラレ製、PVA205)	13質量部
・ポリビニルピロリドン(ISP社製、K-30)	6質量部
・水	200質量部
・メタノール	180質量部

[0422] 前記バリア層上に、実施例1と同様の感光性樹脂組成物溶液を塗布し乾燥させて、 $5\mu\text{m}$ 厚の感光層を形成し、実施例1と同様にしてパターン形成材料を製造した。最短現像時間は15秒であり、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。

[0423] 前記パターン形成材料を、実施例1と同様にパターン形成を行い、解像度、露光速度、エッチング性を評価した。結果を表3に示す。また、実施例1と同様に、プリント配線板を製造し、スルーホール部へ照射する光のエネルギー量を5倍量の $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ としてパターン形成を行い、実施例1と同様にテント膜の評価を行った。結果を表4に示す。

[0424] (比較例1)

実施例1のプリント配線板の製造において、スルーホール部へ照射する光のエネルギー量を他の領域と同じ $3\text{mJ}/\text{cm}^2$ とした以外は、実施例1と同様にして、テント膜の評価を行った。結果を表4に示す。

[0425] (比較例2)

実施例2のプリント配線板の製造において、スルーホール部へ照射する光のエネルギー量を他の領域と同じ $3\text{mJ}/\text{cm}^2$ とした以外は、実施例1と同様にして、テント膜の評価を行った。結果を表4に示す。

[0426] (比較例3)

実施例3のプリント配線板の製造において、スルーホール部へ照射する光のエネルギー量を他の領域と同じ $3\text{mJ}/\text{cm}^2$ とした以外は、実施例1と同様にして、テント膜の評価を行った。結果を表4に示す。

[0427] (比較例4)

実施例のプリント配線板の製造において、スルーホール部へ照射する光のエネルギー量を他の領域と同じ $3\text{mJ}/\text{cm}^2$ とした以外は、実施例1と同様にして、テント膜の評価を行った。結果を表4に示す。

[0428] (比較例5)

実施例5のプリント配線板の製造において、スルーホール部へ照射する光のエネルギー量を他の領域と同じ $2\text{mJ}/\text{cm}^2$ とした以外は、実施例1と同様にして、テント膜の評価を行った。結果を表4に示す。

[0429] [表3]

	解 像 度 (μm)	露 光 速 度 (mm/sec)	エ ッ チ ン グ 性 (μm)
実 施 例 1	15	40	25
実 施 例 2	15	40	25
実 施 例 3	15	40	25
実 施 例 4	15	40	25
実 施 例 5	15	40	20

[0430] [表4]

	照射エネルギー量(mJ/cm^2)		配線部 硬化層剥がれ	テント性評価 最大スルーホール径
	ホール部上	配線部		
実施例1	9	3	無し	3mm
実施例2	9	3	無し	3mm
実施例3	9	3	無し	3mm
実施例4	9	3	無し	3mm
実施例5	10	2	無し	200 μm
比較例1	3	3	無し	2mm
比較例2	3	3	無し	2mm
比較例3	3	3	無し	2mm
比較例4	3	3	無し	2mm
比較例5	2	2	無し	100 μm

[0431] 表3の結果より、実施例1～5のパターン形成方法では、高精細で、露光速度が速く、効率的にパターン形成できることが判った。また、表4の結果より、スルーホールを有するプリント配線基板の製造において、露光時の照射エネルギー量をホール部上のみ増やすことで、径の大きいスルーホール上にもテント性に優れた硬化層が形成できることが判った。

産業上の利用可能性

[0432] 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、効率よく形成可能であり、しかも、高度にテント性と解像度とを両立することができるため、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。

請求の範囲

- [1] 少なくとも感光層を有するパターン形成材料における該感光層を被処理基体上に積層した後、露光が、該感光層の任意の2以上の領域に対して、それぞれ異なるエネルギー量の光を照射することにより行われることを特徴とするパターン形成方法。
- [2] 露光が、光照射手段からの光を受光し出射する描素部をn個有する光変調手段により、前記光照射手段からの光を変調させた後、前記描素部における出射面の歪みによる収差を補正可能な非球面を有するマイクロレンズを配列したマイクロレンズアレイを通して行われる請求の範囲第1項に記載のパターン形成方法。
- [3] 露光が、光照射手段からの光を受光し出射する描素部をn個有する光変調手段により、前記光照射手段からの光を変調させた後、前記描素部の周辺部からの光を入射させないレンズ開口形状を有するマイクロレンズを配列したマイクロレンズアレイを通して行う請求の範囲第1項に記載のパターン形成方法。
- [4] マイクロレンズが、描素部における出射面の歪みによる収差を補正可能な非球面を有する請求の範囲第3項に記載のパターン形成方法。
- [5] 非球面が、トーリック面である請求の範囲第2項から第4項のいずれかに記載のパターン形成方法。
- [6] マイクロレンズが、円形のレンズ開口形状を有する請求の範囲第3項から第5項のいずれかに記載のパターン形成方法。
- [7] レンズ開口形状が、そのレンズ面に遮光部を設けることにより規定される請求の範囲第3項から第6項のいずれかに記載のパターン形成方法。
- [8] 被処理基体がホール部を有し、該ホール部上のホール部上感光層に対して照射される光のエネルギー量と、該ホール部上感光層以外の感光層に対して照射される光のエネルギー量とが異なる請求の範囲第1項から第7項のいずれかに記載のパターン形成方法。
- [9] ホール部上感光層に対して照射される光のエネルギー量をA、該ホール部上感光層以外の感光層に対して照射される光のエネルギー量をBとしたとき、 $A > B$ である請求の範囲第8項に記載のパターン形成方法。
- [10] 光変調手段が、n個の描素部の中から連続的に配置された任意のn個未満の前記描

素部をパターン情報に応じて制御可能である請求の範囲第2項から第9項のいずれかに記載のパターン形成方法。

- [11] 光変調手段が、空間光変調素子である請求の範囲第2項から第10項のいずれかに記載のパターン形成方法。
- [12] 空間光変調素子が、デジタル・マイクロミラー・デバイス(DMD)である請求の範囲第11項に記載のパターン形成方法。
- [13] 露光が、アパーチャアレイを通して行われる請求の範囲第1項から第12項のいずれかに記載のパターン形成方法。
- [14] 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請求の範囲第1項から第13項のいずれかに記載のパターン形成方法。
- [15] 露光が行われた後、感光層の現像を行う請求の範囲第1項から第14項のいずれか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の範囲第15項に記載のパターン形成方法。
- [17] 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請求の範囲第16項に記載のパターン形成方法。
- [18] 光照射手段が、2以上の光を合成して照射可能である請求の範囲第2項から第17項のいずれかに記載のパターン形成方法。
- [19] 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請求の範囲第2項から第18項のいずれかに記載のパターン形成方法。
- [20] 感光層が、ドライフィルムレジストの転写により形成される請求の範囲第1項から第19項のいずれかに記載のパターン形成方法。
- [21] 感光層が、液体状レジストの塗布により形成される請求の範囲第1項から第20項のいずれかに記載のパターン形成方法。
- [22] 感光層が、バインダーと、重合性化合物と、光重合開始剤とを少なくとも含む請求の

範囲第1項から第21項のいずれかに記載のパターン形成方法。

- [23] バインダーが、酸性基を有する請求の範囲第22項に記載のパターン形成方法。
- [24] バインダーが、ビニル共重合体を含む請求の範囲第22項から第23項のいずれかに記載のパターン形成方法。
- [25] バインダーの酸価が、70～250mgKOH/gである請求の範囲第22項から第24項のいずれかに記載のパターン形成方法。
- [26] 重合性化合物が、ウレタン基及びアリール基の少なくともいずれかを有するモノマーを含む請求の範囲第22項から第25項のいずれかに記載のパターン形成方法。
- [27] 光重合開始剤が、ハロゲン化炭化水素誘導体、ヘキサアリールビイミダゾール、オキシム誘導体、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、芳香族オニウム塩及びメタロセン類から選択される少なくとも1種である請求の範囲第22項から第26項のいずれかに記載のパターン形成方法。
- [28] 感光層が、バインダーを10～90質量%含有し、かつ重合性化合物を5～9質量%含有する請求の範囲第1項から第27項のいずれかに記載のパターン形成方法。
- [29] 感光層の厚みが、1～100 μ mである請求の範囲第1項から第28項のいずれかに記載のパターン形成方法。
- [30] パターン形成材料が、支持体上に少なくとも感光層を有する請求の範囲第1項から第29項のいずれかに記載のパターン形成方法。
- [31] パターン形成材料が、支持体と感光層との間に、クッション層を有する請求の範囲第1項から第30項のいずれかに記載のパターン形成方法。
- [32] 支持体が、合成樹脂を含み、かつ透明である請求の範囲第30項から第31項のいずれかに記載のパターン形成方法。
- [33] 支持体が、長尺状である請求の範囲第30項から第32項のいずれかに記載のパターン形成方法。
- [34] パターン形成材料が、長尺状であり、かつロール状に巻かれてなる請求の範囲第1項から第33項のいずれかに記載のパターン形成方法。
- [35] パターン形成材料における感光層上に保護フィルムを形成する請求の範囲第1項から第34項のいずれかに記載のパターン形成方法。

補正書の請求の範囲

補正書の請求の範囲〔2005年11月2日（02.11.05）国際事務局受理：出願当初の請求の範囲1及び23-28は補正された；出願当初の請求の範囲22は取り下げられた；他の請求の範囲は変更なし。（3頁）〕

1. （補正後）バインダーと、重合性化合物と、光重合開始剤とを少なくとも含む感光層を有するパターン形成材料における該感光層を被処理基体上に積層した後、露光が、該感光層の任意の2以上の領域に対して、それぞれ異なるエネルギー量の光を照射することにより行われることを特徴とするパターン形成方法。
2. 露光が、光照射手段からの光を受光し出射する描素部をn個有する光変調手段により、前記光照射手段からの光を変調させた後、前記描素部における出射面の歪みによる収差を補正可能な非球面を有するマイクロレンズを配列したマイクロレンズアレイを通して行われる請求の範囲第1項に記載のパターン形成方法。
3. 露光が、光照射手段からの光を受光し出射する描素部をn個有する光変調手段により、前記光照射手段からの光を変調させた後、前記描素部の周辺部からの光を入射させないレンズ開口形状を有するマイクロレンズを配列したマイクロレンズアレイを通して行う請求の範囲第1項に記載のパターン形成方法。
4. マイクロレンズが、描素部における出射面の歪みによる収差を補正可能な非球面を有する請求の範囲第3項に記載のパターン形成方法。
5. 非球面が、トーリック面である請求の範囲第2項から第4項のいずれかに記載のパターン形成方法。
6. マイクロレンズが、円形のレンズ開口形状を有する請求の範囲第3項から第5項のいずれかに記載のパターン形成方法。
7. レンズ開口形状が、そのレンズ面に遮光部を設けることにより規定される請求の範囲第3項から第6項のいずれかに記載のパターン形成方法。
8. 被処理基体がホール部を有し、該ホール部上のホール部上感光層に対して照射される光のエネルギー量と、該ホール部上感光層以外の感光層に対して照射される光のエネルギー量とが異なる請求の範囲第1項から第7項のいずれかに記載のパターン形成方法。
9. ホール部上感光層に対して照射される光のエネルギー量をA、該ホール部上感光層以外の感光層に対して照射される光のエネルギー量をBとしたとき、 $A > B$ である請求の範囲第8項に記載のパターン形成方法。
10. 光変調手段が、n個の描素部の中から連続的に配置された任意のn個未満の前記描素部をパターン情報に応じて制御可能である請求の範囲第2項から第9項のいずれかに

記載のパターン形成方法。

11. 光変調手段が、空間光変調素子である請求の範囲第2項から第10項のいずれかに記載のパターン形成方法。

12. 空間光変調素子が、デジタル・マイクロミラー・デバイス (DMD) である請求の範囲第11項に記載のパターン形成方法。

13. 露光が、アパーチャレイを通して行われる請求の範囲第1項から第12項のいずれかに記載のパターン形成方法。

14. 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請求の範囲第1項から第13項のいずれかに記載のパターン形成方法。

15. 露光が行われた後、感光層の現像を行う請求の範囲第1項から第14項のいずれか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の範囲第15項に記載のパターン形成方法。

17. 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請求の範囲第16項に記載のパターン形成方法。

18. 光照射手段が、2以上の光を合成して照射可能である請求の範囲第2項から第17項のいずれかに記載のパターン形成方法。

19. 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請求の範囲第2項から第18項のいずれかに記載のパターン形成方法。

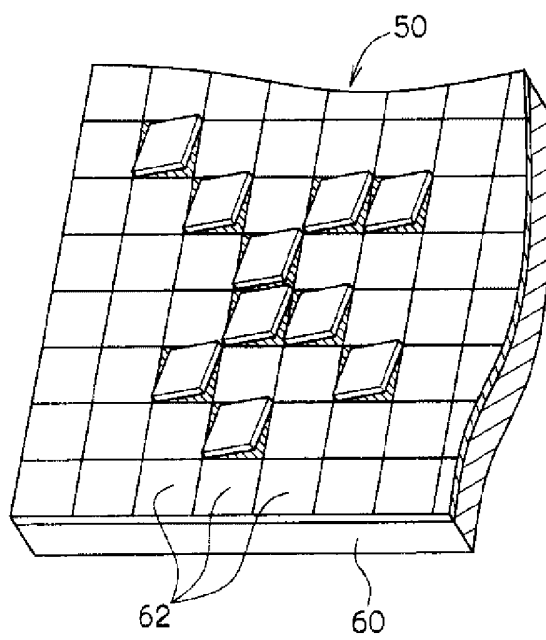
20. 感光層が、ドライフィルムレジストの転写により形成される請求の範囲第1項から第19項のいずれかに記載のパターン形成方法。

21. 感光層が、液体状レジストの塗布により形成される請求の範囲第1項から第20項のいずれかに記載のパターン形成方法。

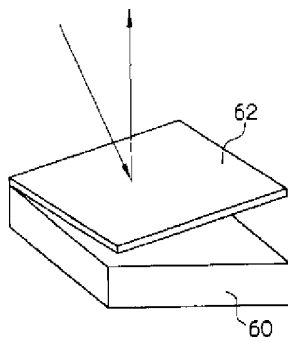
22. (削除)

23. (補正後) バインダーが、酸性基を有する請求の範囲第1項から第21項のいずれかに記載のパターン形成方法。
24. (補正後) バインダーが、ビニル共重合体を含む請求の範囲第1項から第23項のいずれかに記載のパターン形成方法。
25. (補正後) バインダーの酸価が、70～250 mg KOH/gである請求の範囲第1項から第24項のいずれかに記載のパターン形成方法。
26. (補正後) 重合性化合物が、ウレタン基、アリール基、エチレンオキシド基、及びプロピレンオキシド基の少なくともいずれかを有するモノマーを含む請求の範囲第1項から第25項のいずれかに記載のパターン形成方法。
27. (補正後) 光重合開始剤が、ハロゲン化炭化水素誘導体、ヘキサアリールビイミダゾール、オキシム誘導体、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、芳香族オニウム塩及びメタロセン類から選択される少なくとも1種である請求の範囲第1項から第26項のいずれかに記載のパターン形成方法。
28. (補正後) 感光層が、バインダーを10～90質量%含有し、かつ重合性化合物を5～90質量%含有する請求の範囲第1項から第27項のいずれかに記載のパターン形成方法。
29. 感光層の厚みが、1～100 μ mである請求の範囲第1項から第28項のいずれかに記載のパターン形成方法。
30. パターン形成材料が、支持体上に少なくとも感光層を有する請求の範囲第1項から第29項のいずれかに記載のパターン形成方法。
31. パターン形成材料が、支持体と感光層との間に、クッション層を有する請求の範囲第1項から第30項のいずれかに記載のパターン形成方法。
32. 支持体が、合成樹脂を含み、かつ透明である請求の範囲第30項から第31項のいずれかに記載のパターン形成方法。
33. 支持体が、長尺状である請求の範囲第30項から第32項のいずれかに記載のパターン形成方法。
34. パターン形成材料が、長尺状であり、かつロール状に巻かれてなる請求の範囲第1項から第33項のいずれかに記載のパターン形成方法。
35. パターン形成材料における感光層上に保護フィルムを形成する請求の範囲第1項から第34項のいずれかに記載のパターン形成方法。

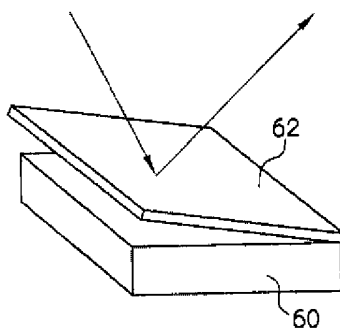
[図1]



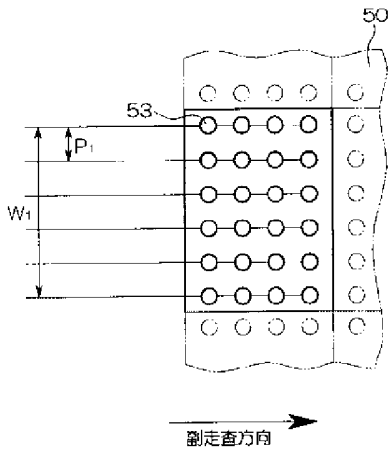
[図2A]



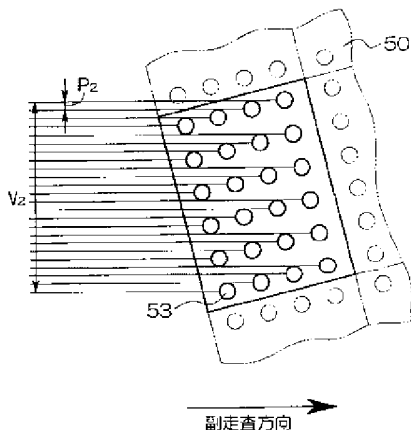
[図2B]



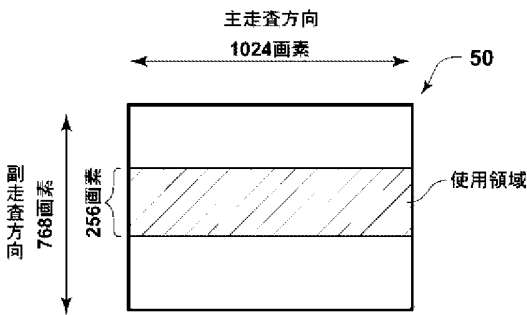
[図3A]



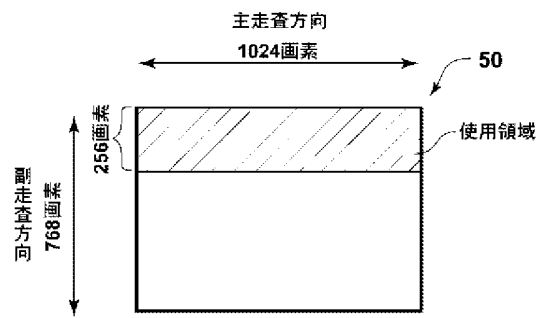
[図3B]



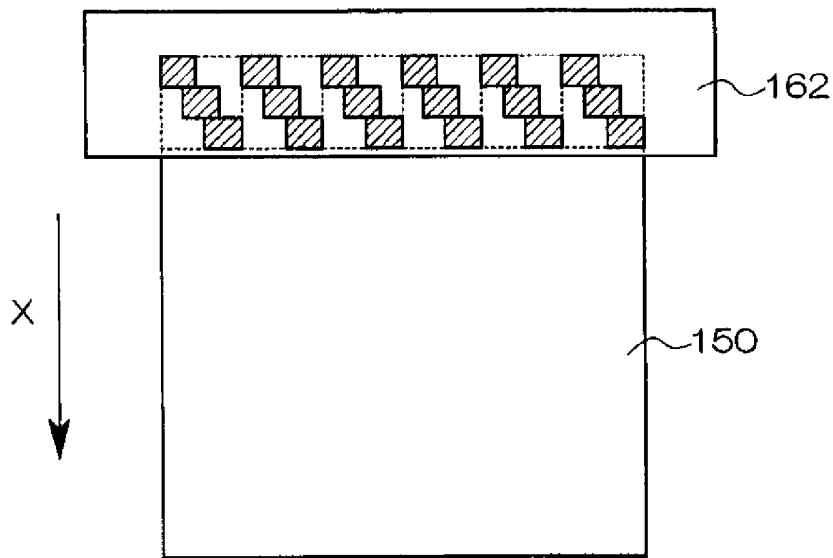
[図4A]



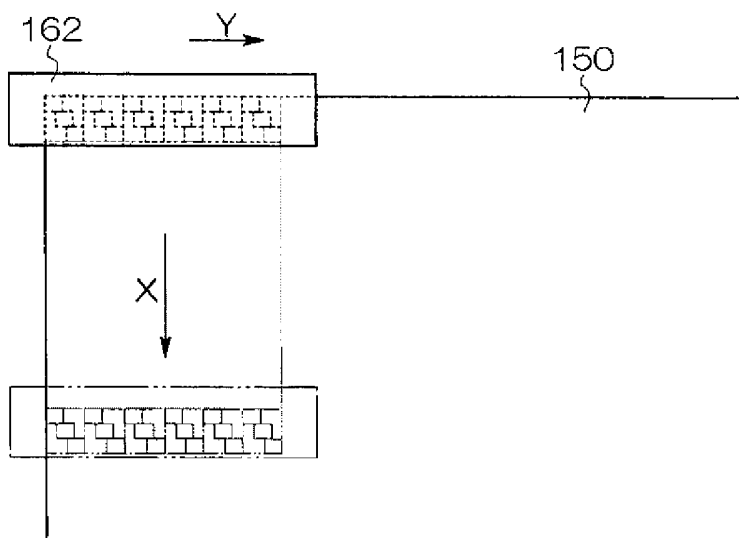
[図4B]



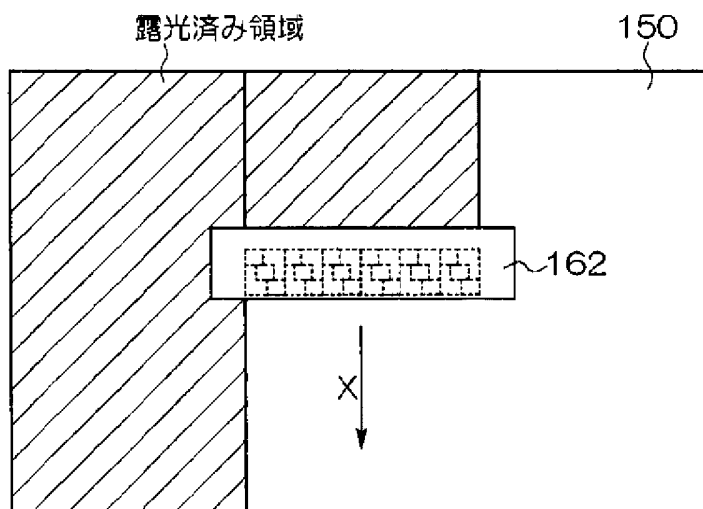
[図5]



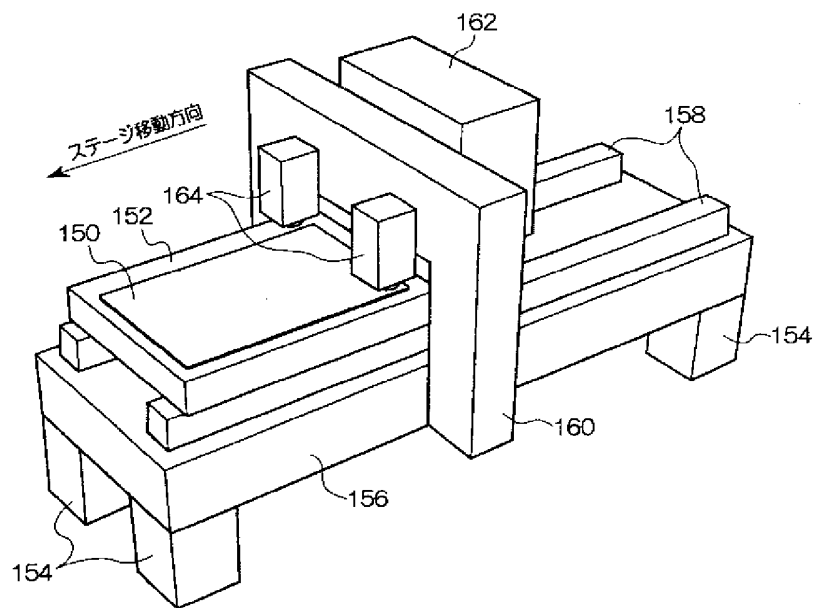
[図6A]



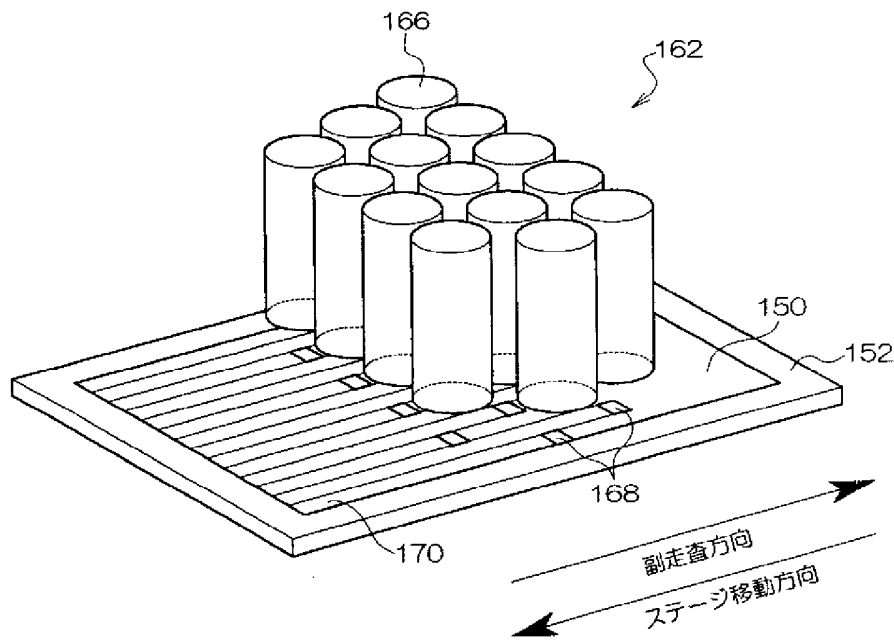
[図6B]



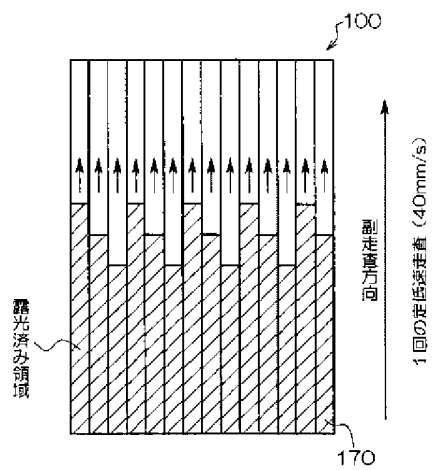
[図7]



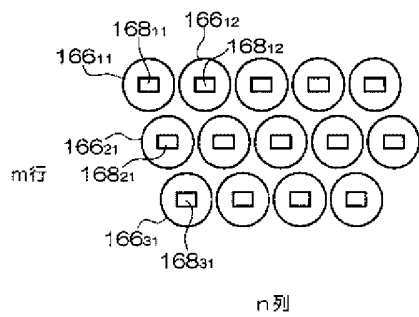
[図8]



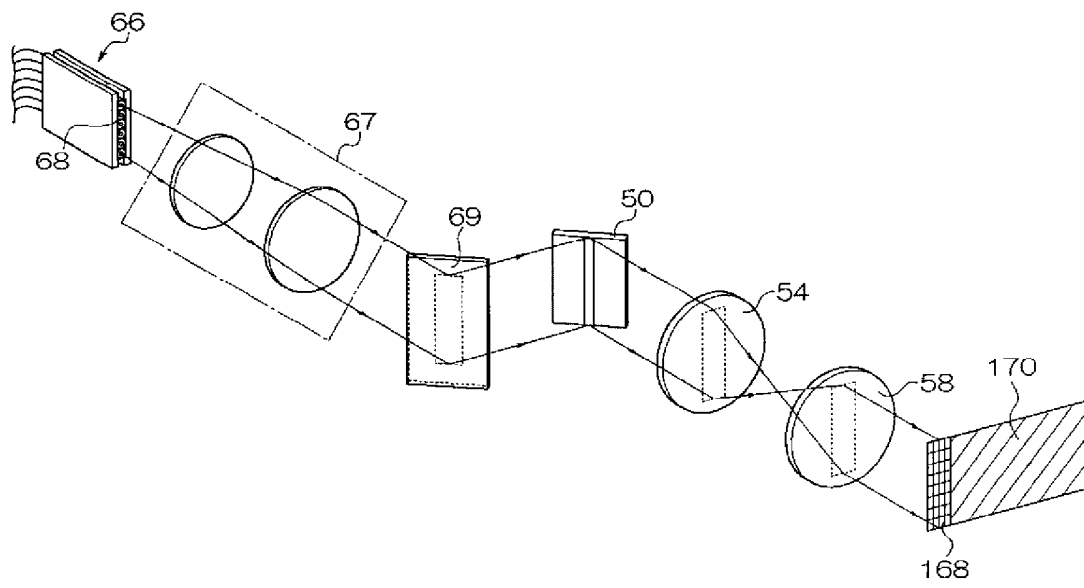
[図9A]



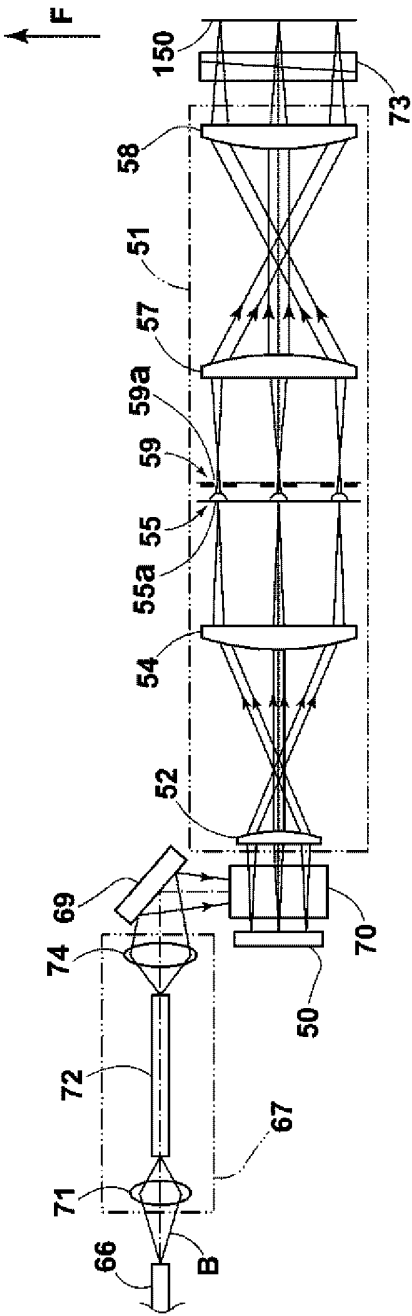
[図9B]



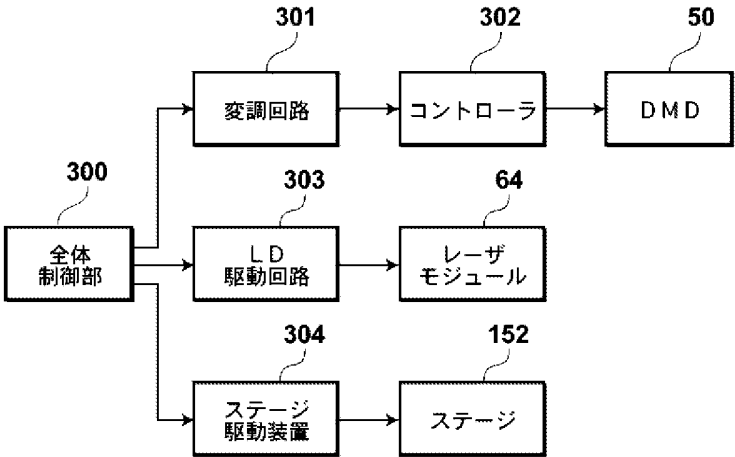
[図10]



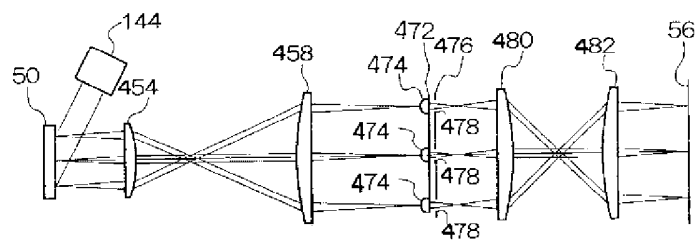
[図11]



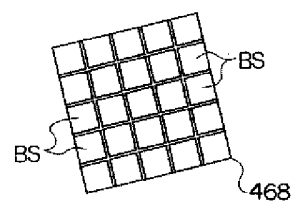
[図12]



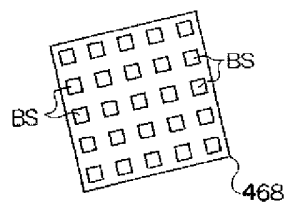
[図13A]



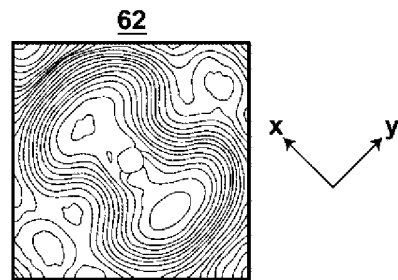
[図13B]



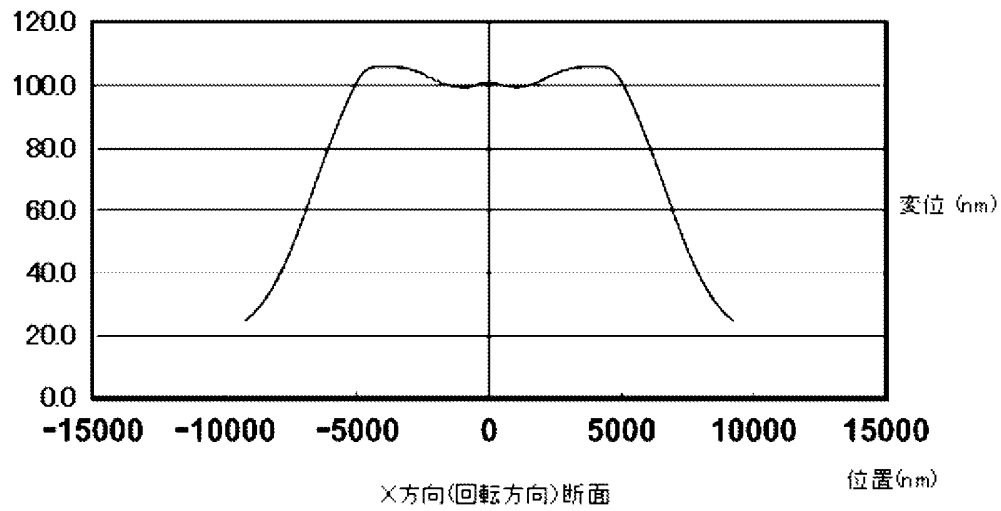
[図13C]



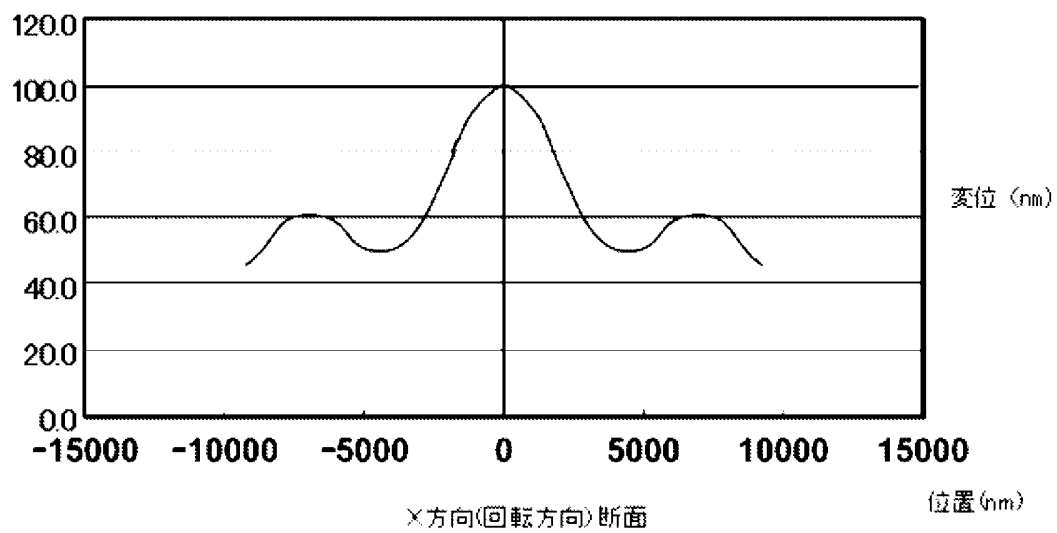
[図14]



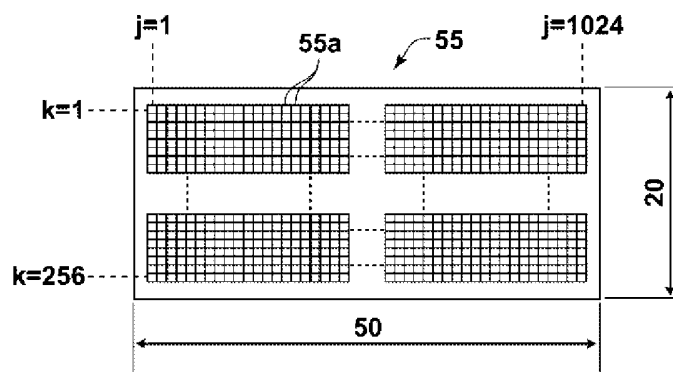
[図15A]



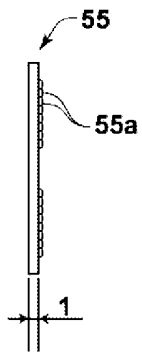
[図15B]



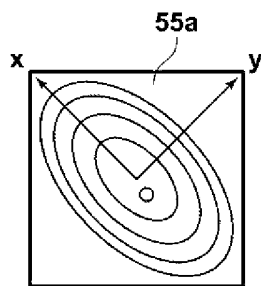
[図16A]



[図16B]



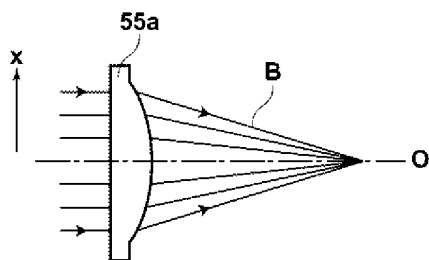
[図17A]



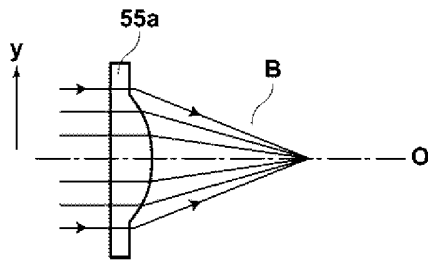
[図17B]



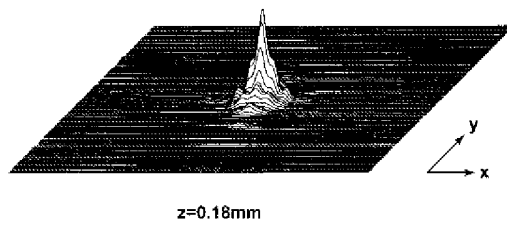
[図18A]



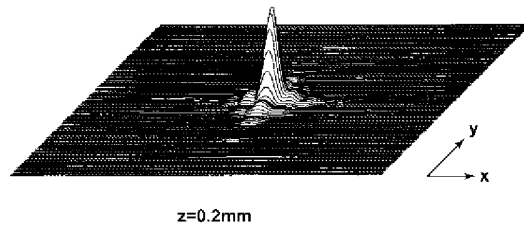
[図18B]



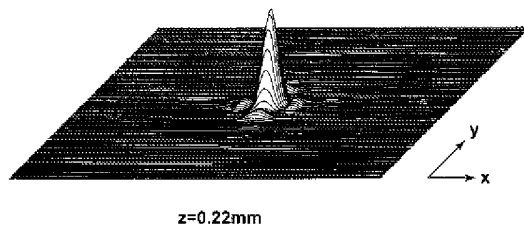
[図19A]



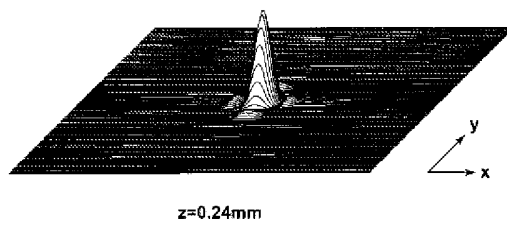
[図19B]



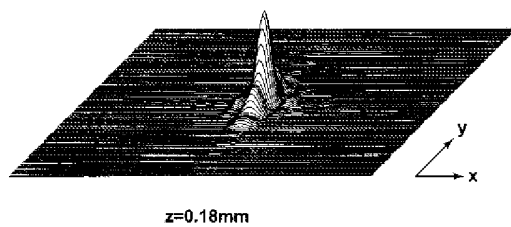
[図19C]



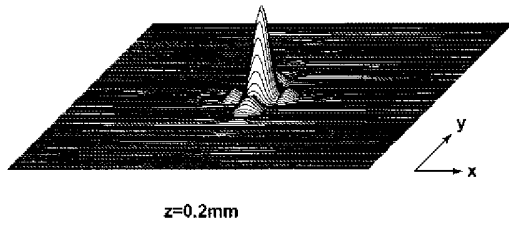
[図19D]



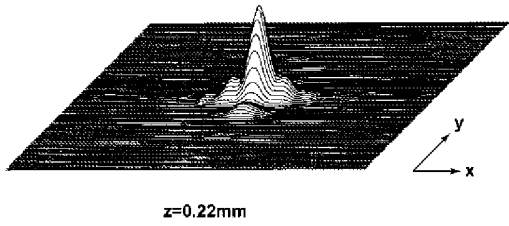
[図20A]



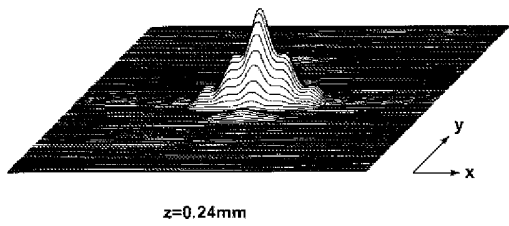
[図20B]



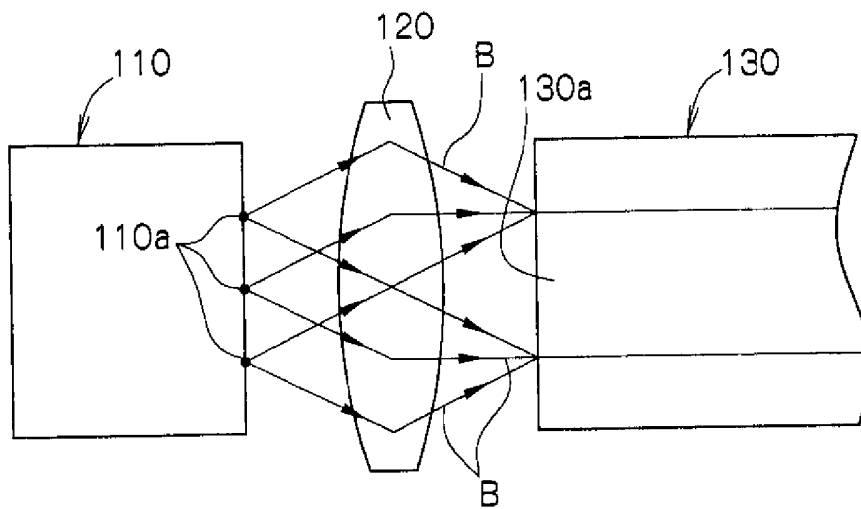
[図20C]



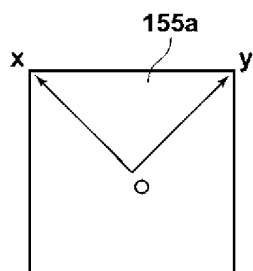
[図20D]



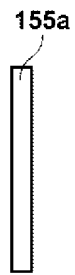
[図21]



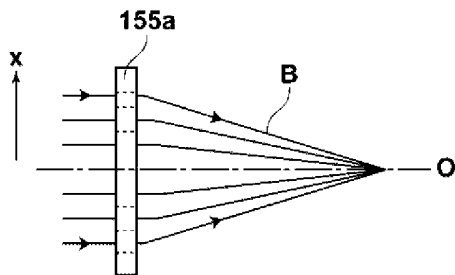
[図22A]



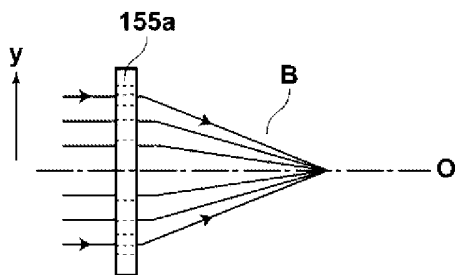
[図22B]



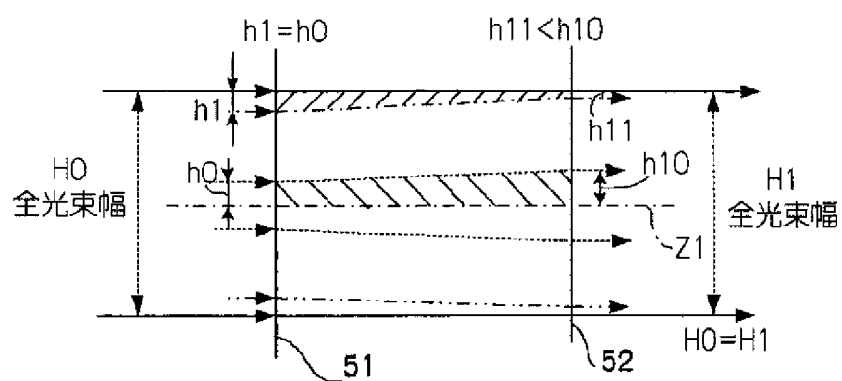
[図23A]



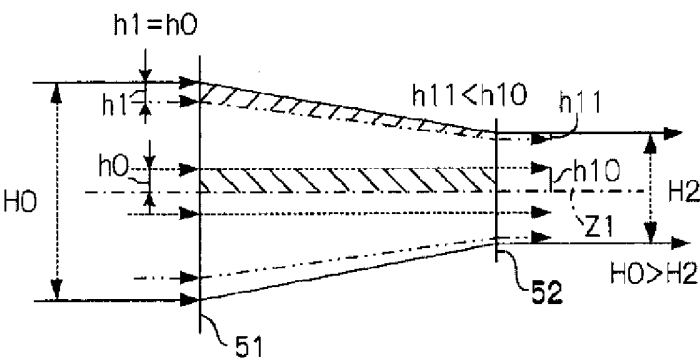
[図23B]



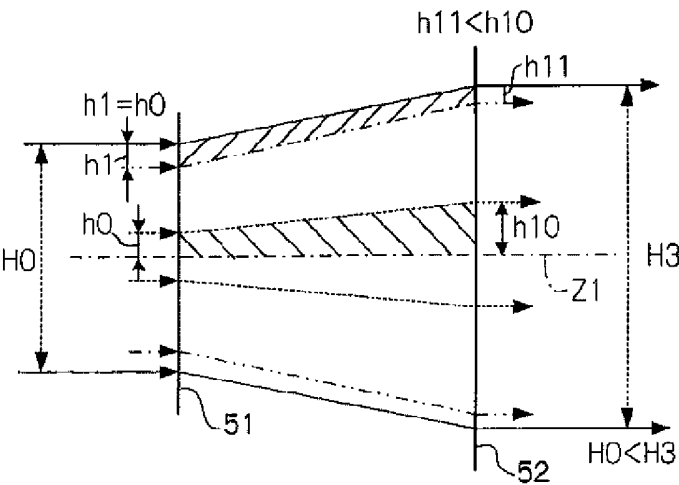
[図24A]



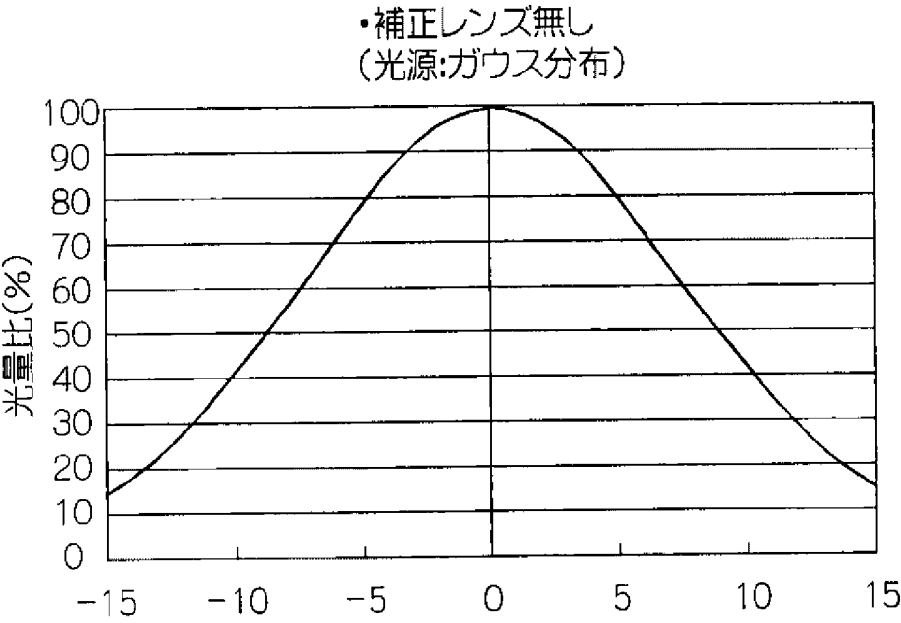
[図24B]



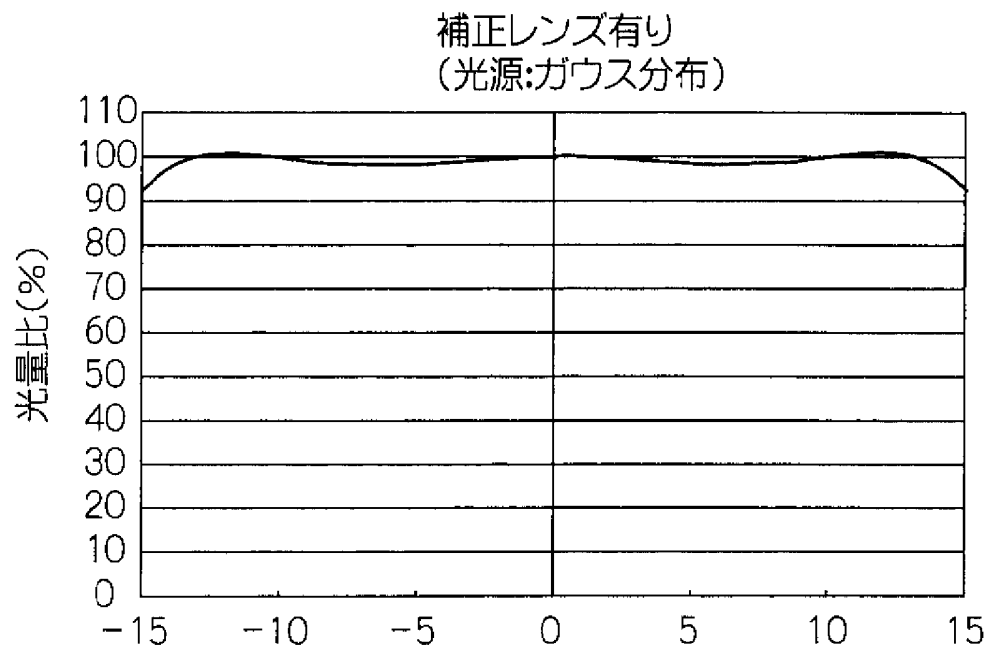
[図24C]



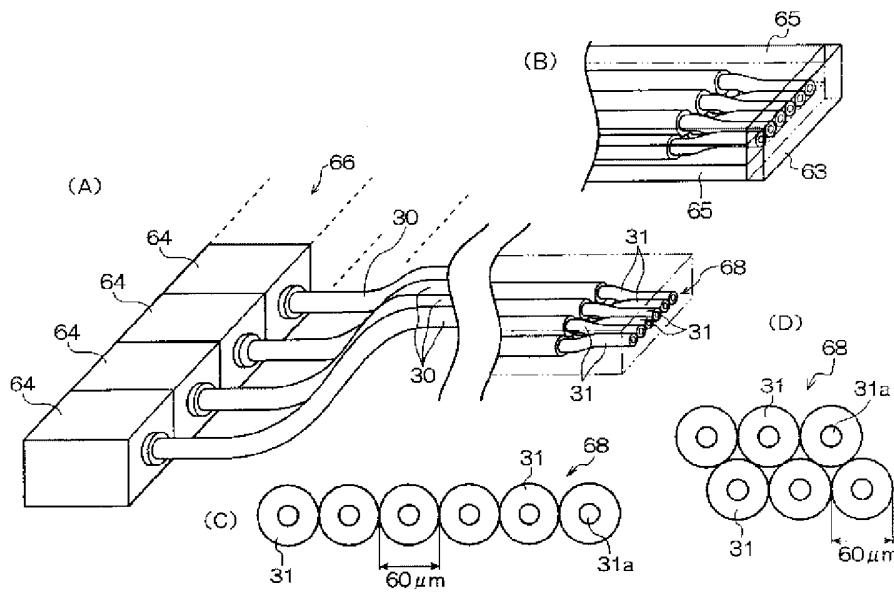
[図25]



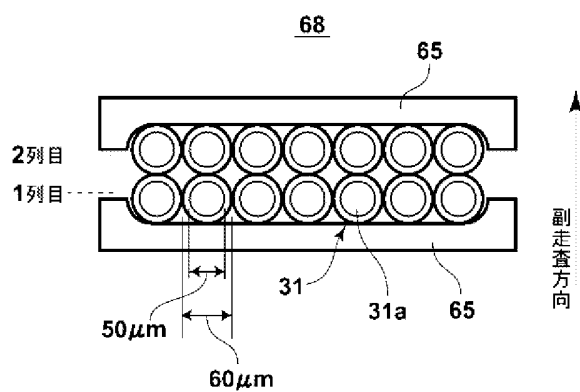
[図26]



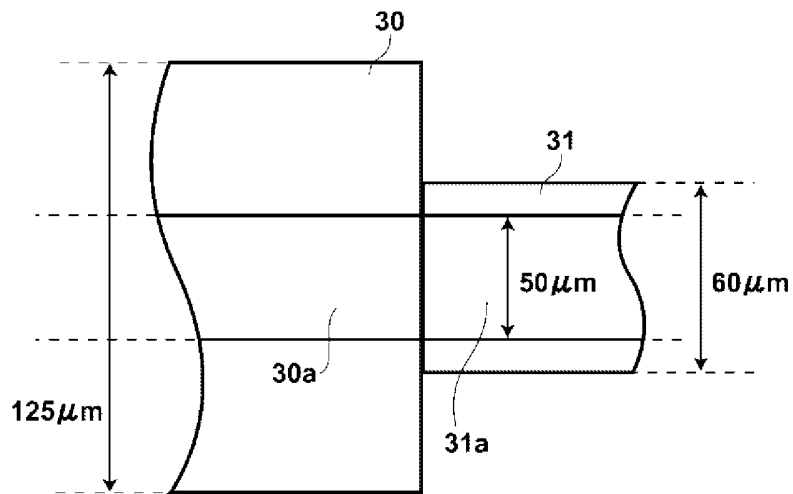
[図27A]



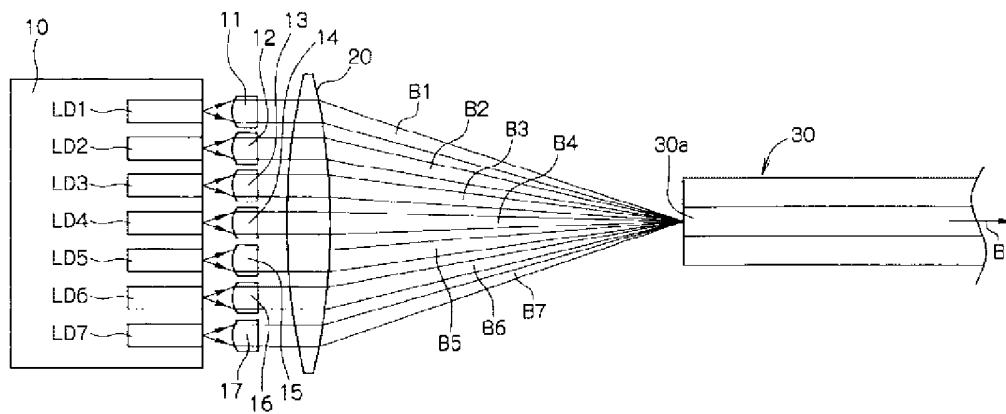
[図27B]



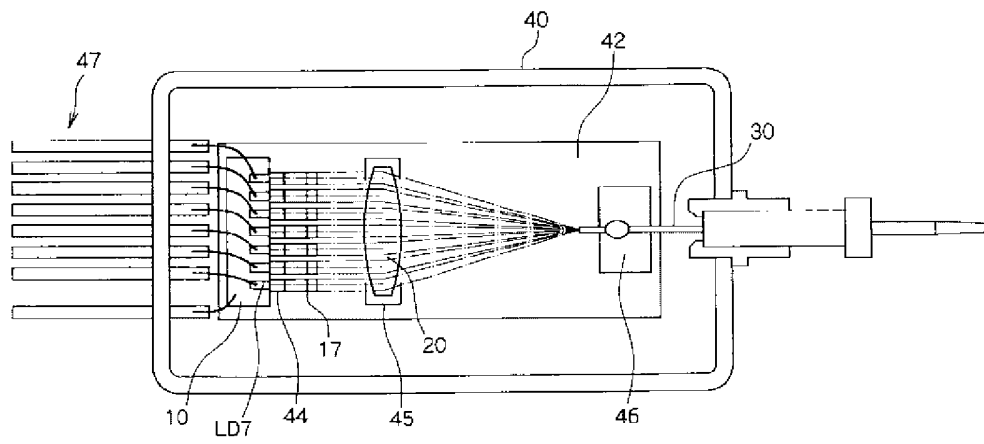
[図28]



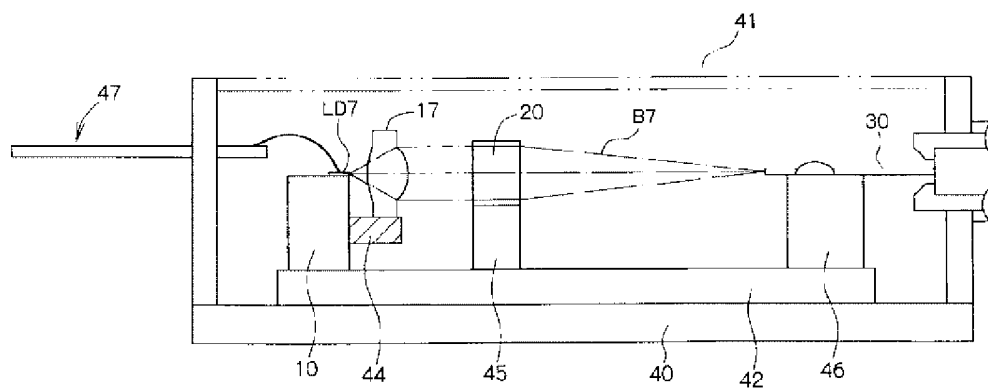
[図29]



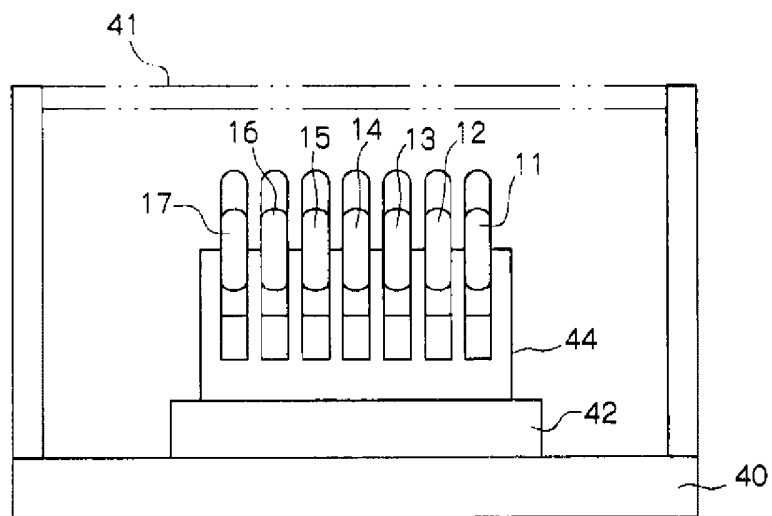
[図30]



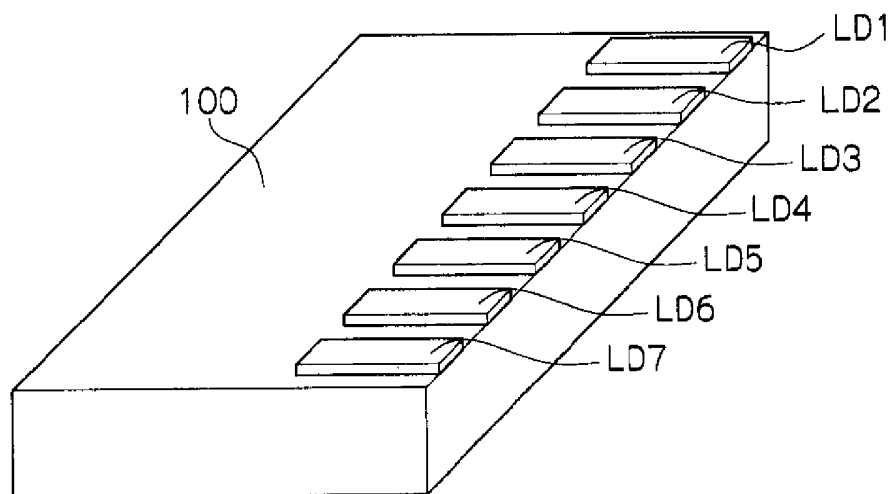
[図31]



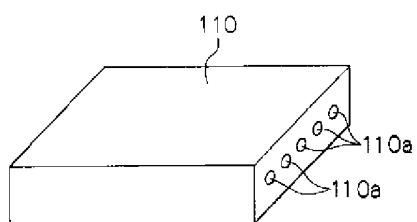
[図32]



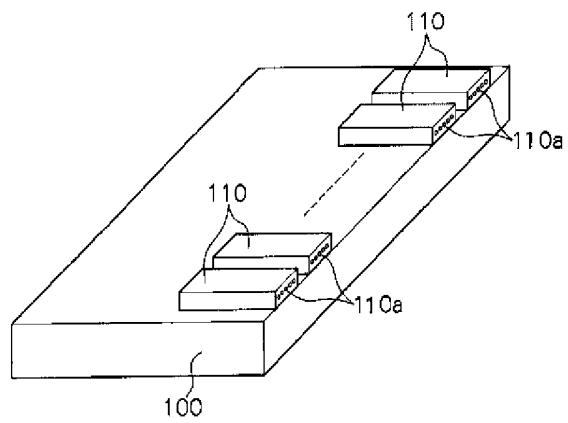
[図33]



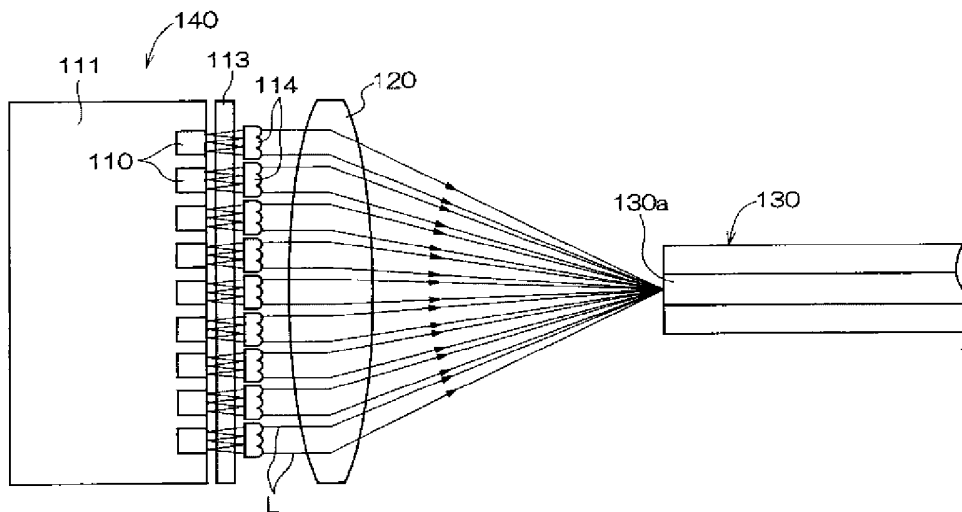
[図34A]



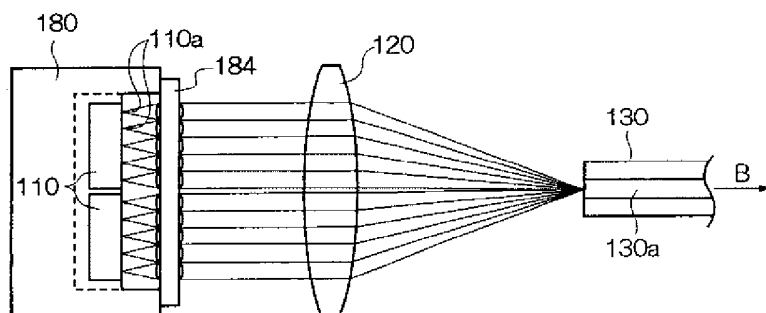
[図34B]



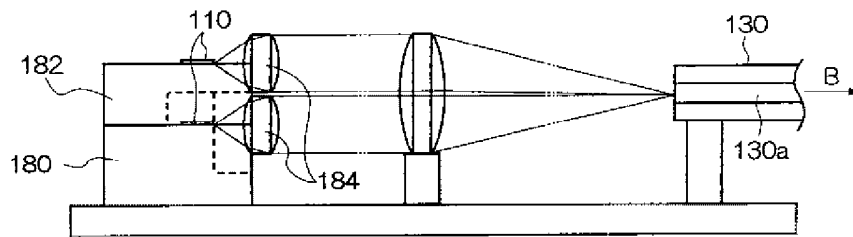
[図35]



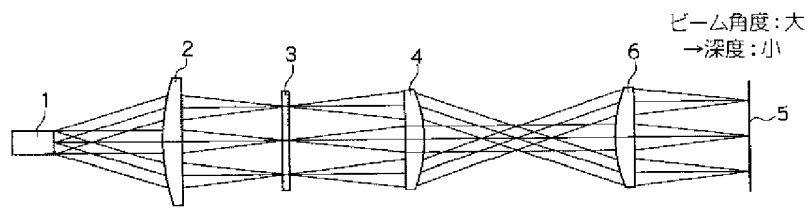
[図36A]



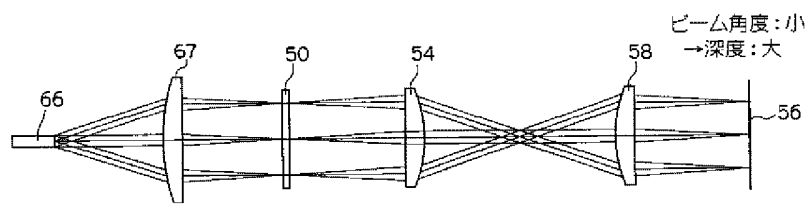
[図36B]



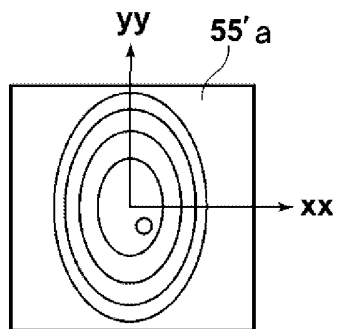
[図37A]



[図37B]



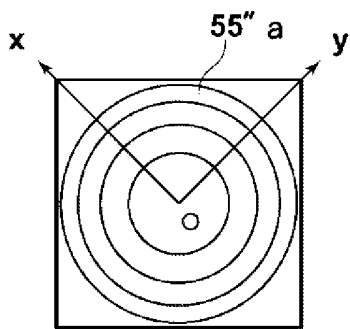
[図38A]



[図38B]



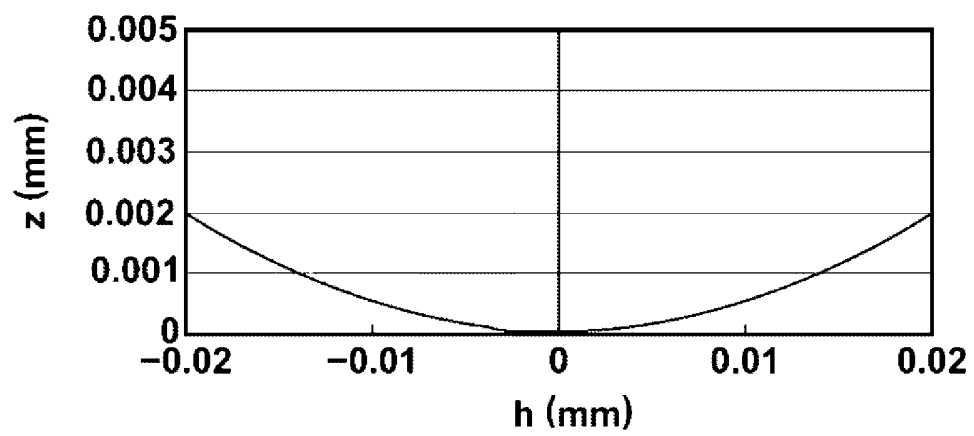
[図39A]



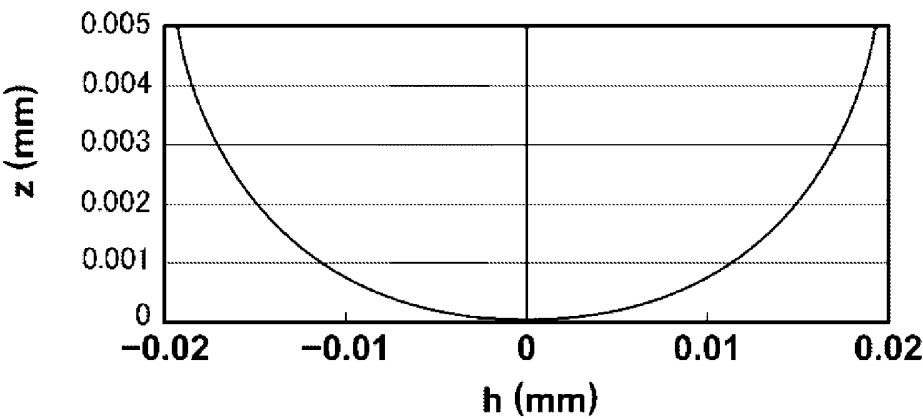
[図39B]



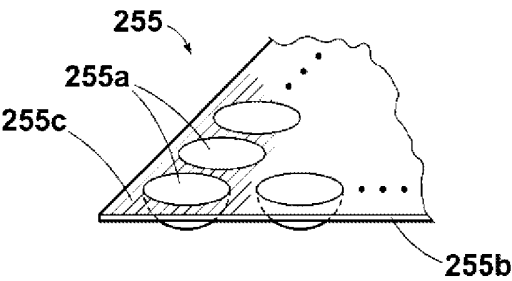
[図40]



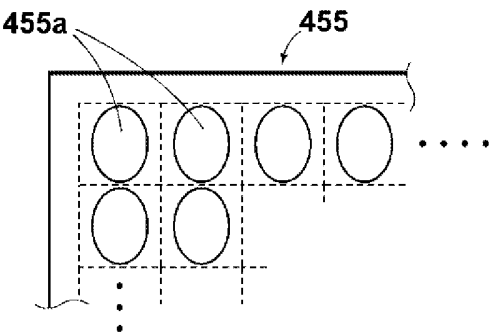
[図41]



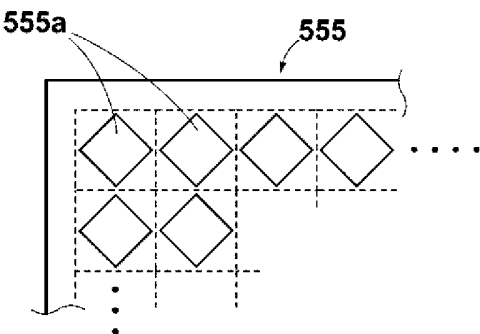
[図42]



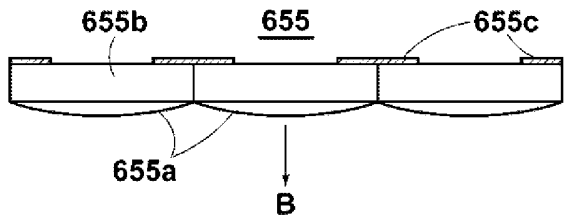
[図43]



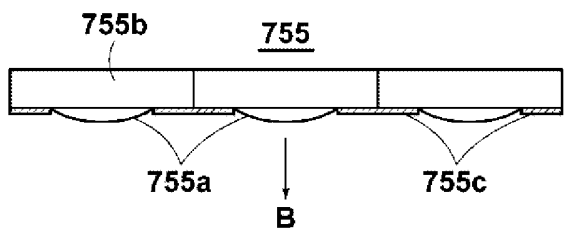
[図44]



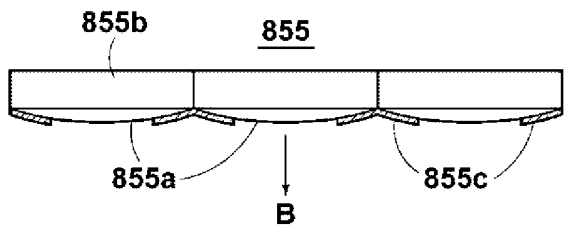
[図45A]



[図45B]



[図45C]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/009554

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ G03F7/20, 7/004, H01L21/027

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)

Int.Cl.⁷ G03F7/20, 7/004, H01L21/027

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 2004-46003 A (Seiko Epson Corp.), 12 February, 2004 (12.02.04), Abstract (Family: none)	1
X	JP 2002-116315 A (Canon Inc.), 19 April, 2002 (19.04.02), Abstract (Family: none)	1
X	JP 2002-139824 A (Ricoh Optical Industries Co., Ltd.), 17 May, 2002 (17.05.02), Par. Nos. [0016] to [0031]; Figs. 1 to 5 (Family: none)	1



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

23 August, 2005 (23.08.05)

Date of mailing of the international search report

06 September, 2005 (06.09.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/009554

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 2001-290014 A (Nikon Corp.), 19 October, 2001 (19.10.01), Par. Nos. [0023] to [0031]; Fig. 4 (Family: none)	1
X	JP 6-3827 A (NEC Corp.), 14 January, 1994 (14.01.94), Full text; all drawings (Family: none)	1
A	JP 2003-337425 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 28 November, 2003 (28.11.03), Par. Nos. [0022] to [0055]; Figs. 2 to 6 (Family: none)	1,2,5-35
A	JP 2003-337426 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 28 November, 2003 (28.11.03), Par. Nos. [0014] to [0033]; Figs. 2 to 5 (Family: none)	1,2,5-35
A	JP 2003-337427 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 28 November, 2003 (28.11.03), Par. Nos. [0015] to [0035]; Figs. 2 to 5 (Family: none)	1,2,5-35
A	JP 2004-6440 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 08 January, 2004 (08.01.04), Par. Nos. [0103] to [0119], [0139] to [0145]; Figs. 20 to 24, 28 & US 2004/022503 A1 & CN 1459645 A & KR 2003091056 A	1,2,5-35
A	JP 2004-62156 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 26 February, 2004 (26.02.04), Abstract & US 2004/027681 A1 & CN 1467532 A & EP 1369731 A2	1,2,5-35
P,Y	JP 2005-62847 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 10 March, 2005 (10.03.05), Par. Nos. [0062] to [0092]; Figs. 14 to 23 (Family: none)	1,2,5-35
A	JP 8-6246 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 12 January, 1996 (12.01.96), Abstract; Claims; Par. Nos. [0007] to [0057] (Family: none)	1,2,5-35
A	JP 2002-303974 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 18 October, 2002 (18.10.02), Abstract; Par. Nos. [0010] to [0053] & EP 919873 A1 & US 2001/003759 A1 & US 2001/053437 A1 & US 2002/169226 A1 & US 2004/214924 A1 & DE 69821202 T	1,2,5-35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/009554

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-40174 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 13 February, 2001 (13.02.01), Abstract; Par. Nos. [0009] to [0060] (Family: none)	1,2,5-35
A	JP 2000-162767 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 16 June, 2000 (16.06.00), Abstract; Par. Nos. [0008] to [0053] (Family: none)	1,2,5-35
A	JP 2003-131377 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 09 May, 2003 (09.05.03), Par. Nos. [0031] to [0046] (Family: none)	1,2,5-35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/009554

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The technical matter common to claims 1-35 relates to the configuration disclosed in claim 1. However, the search has revealed that the common technical matter is not novel since it is disclosed in JP 2004-46003 A, JP 2002-116315 A, JP 2002-139824 A, JP-2001-290014 A, JP 6-3827 A.

As a result, the aforementioned technical matter cannot be a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence.

Since there exists no other common feature which can be considered as a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence, no technical relationship within the meaning of PCT Rule 13 between the different inventions can be seen. (Continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1, 2, and a part of 5-35

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

The inventions subjected to the International Search will be detailed below.

For the inventions of claims 2 to 35, three configurations described in claims 2, 3, 8, and 9 should be considered whether they satisfy the requirement of unity of invention. The configurations disclosed in the other claims are known configurations and need not be considered in judgment of unity of invention.

Claims 2 to 35 have complicated dependency relationship and details of the respective claims are not shown but the present application have the following six group of inventions:

1. Claims 2-35 which refer to claim 2 but do not refer to claims 8 and 9
2. Claims 2-35 which refer to claim 2 and further refer to claims 8 and 9
3. Claims 2-35 which refer to claim 3 but do not refer to claims 8 and 9
4. Claims 2-35 which refer to claim 3 and further refer to claims 8 and 9
5. Claims 2-35 which do not refer to claims 2 and 3 and do not refer to claims 8 and 9
6. Claims 2-35 which do not refer to claims 2 and 3 but refer to claims 8 and 9

Since additional fee has not been paid, the Internal Search Report is made on claim 1 and the aforementioned first group of inventions, i.e., claims 1, claim 2, and claim 5-35 which refer to claim 2 but do not refer to claims 8 and 9.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ G03F7/20, 7/004, H01L21/027

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 G03F7/20, 7/004, H01L21/027

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	JP 2004-46003 A (セイコーエプソン株式会社) 2004.02.12, 要約 (ファミリーなし)	1
X	JP 2002-116315 A (キヤノン株式会社) 2002.04.19, 要約 (ファミリーなし)	1
X	JP 2002-139824 A (リコー光学株式会社) 2002.05.17, 段落【0016】-【0031】、図1-5 (ファミリーなし)	1

☒ 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

23.08.2005

国際調査報告の発送日

06.9.2005

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)

伊藤 昌哉

電話番号 03-3581-1101 内線 3274

2M

8808

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	JP 2001-290014 A (株式会社ニコン) 2001.10.19, 段落【0023】 —【0031】、図4 (ファミリーなし)	1
X	JP 6-3827 A (日本電気株式会社) 1994.01.14, 全文、全図 (ファミリーなし)	1
A	JP 2003-337425 A (富士写真フイルム株式会社) 2003.11.28, 段落 【0022】—【0055】、図2-6 (ファミリーなし)	1, 2, 5- 35
A	JP 2003-337426 A (富士写真フイルム株式会社) 2003.11.28, 段落 【0014】—【0033】、図2-5 (ファミリーなし)	1, 2, 5- 35
A	JP 2003-337427 A (富士写真フイルム株式会社) 2003.11.28, 段落 【0015】—【0035】、図2-5 (ファミリーなし)	1, 2, 5- 35
A	JP 2004-6440 A (富士写真フイルム株式会社) 2004.01.08, 段落【0 103】—【0119】、【0139】—【0145】、図20-24, 28 & US 2004/022503 A1 & CN 1459645 A & KR 2003091056 A	1, 2, 5- 35
A	JP 2004-62156 A (富士写真フイルム株式会社) 2004.02.26, 要約 & US 2004/027681 A1 & CN 1467532 A & EP 1369731 A2	1, 2, 5- 35
P, Y	JP 2005-62847 A (富士写真フイルム株式会社) 2005.03.10, 段落【0 062】—【0092】、図14-23 (ファミリーなし)	1, 2, 5- 35
A	JP 8-6246 A (東京応化工業株式会社) 1996.01.12, 要約、特許請求 の範囲、段落【0007】—【0057】 (ファミリーなし)	1, 2, 5- 35
A	JP 2002-303974 A (日立化成工業株式会社) 2002.10.18, 要約、段 落【0010】—【0053】 & EP 919873 A1 & US 2001/003759 A1 & US 2001/053437 A1 & US 2002/169226 A1 & US 2004/214924 A1 & DE 69821202 T	1, 2, 5- 35
A	JP 2001-40174 A (日本化薬株式会社) 2001.02.13, 要約、段落【0 009】—【0060】 (ファミリーなし)	1, 2, 5- 35
A	JP 2000-162767 A (日立化成工業株式会社) 2000.06.16, 要約、段 落【0008】—【0053】 (ファミリーなし)	1, 2, 5- 35
A	JP 2003-131377 A (富士写真フイルム株式会社) 2003.05.09, 段落 【0031】—【0046】 (ファミリーなし)	1, 2, 5- 35

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-35に記載された発明は、共通の技術事項として、請求の範囲1に記載された構成を有している。しかし、上記共通の技術事項は、調査の結果、JP 2004-46003 A, JP 2002-116315 A, JP 2002-139824 A, JP-2001-290014 A, JP 6-3827 Aに開示されるように、従来から知られている先行技術であることが明らかになった。

結果として、上記の技術事項は、PCT規則13.2の第2文の意味において、特別な技術的特徴ではない。

また、PCT規則13.2の第2文の意味において特別な技術的特徴と考えられる他の共通の技術事項は存在しないので、それらの相違する発明の間にPCT規則13の意味における技術的な関係を見いだすことはできない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。
1, 2, および、5-35の一部分

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

国際調査の対象となった発明について、以下に詳述する。

請求の範囲 2～35 について、単一性の判断に考慮されるべき構成は、請求の範囲 2、3、8 及び 9 に記載された 3 つの構成であり、その他の請求の範囲に記載された構成は、周知あるいは公知の構成であり、単一性の判断では考慮する必要がない。

請求の範囲 2～35 は従属関係が複雑に入り組んでいるので、各請求の範囲についての詳細は示さないが、本願には、次の 6 つの発明群が存在する。

1. 請求の範囲 2－35 のうち、請求の範囲 2 を引用するが、請求の範囲 8 及び 9 は引用しない部分
2. 請求の範囲 2－35 のうち、請求の範囲 2 を引用し、さらに請求の範囲 8 及び 9 を引用する部分
3. 請求の範囲 2－35 のうち、請求の範囲 3 を引用するが、請求の範囲 8 及び 9 は引用しない部分
4. 請求の範囲 2－35 のうち、請求の範囲 3 を引用し、さらに請求の範囲 8 及び 9 を引用する部分
5. 請求の範囲 2－35 のうち、請求の範囲 2 も請求の範囲 3 も引用せず、さらに請求の範囲 8 及び 9 も引用しない部分
6. 請求の範囲 2－35 のうち、請求の範囲 2 も請求の範囲 3 も引用しないが、請求の範囲 8 及び 9 を引用する部分

さて、追加手数料が支払われなかったので、請求の範囲 1 及び上記発明群 1、すなわち、請求の範囲 1、請求の範囲 2、および、請求の範囲 5－35 のうちの請求の範囲 2 を引用するが、請求の範囲 8 及び 9 は引用しない部分についての国際調査報告を作成する。