(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3740208号
(P3740208)
(45)発行日　平成18年2月1日(2006.2.1)　(24)登録日　平成17年11月11日(2005.11.11)

(51)Int.Cl.　F I
G03F 7/033 (2006.01)　G03F 7/033

請求項の数 3　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願平8-58913
(22)出願日　平成8年3月15日(1996.3.15)
(65)公開番号　特開平9-251207
(43)公開日　平成9年9月22日(1997.9.22)
審査請求日　平成15年3月10日(2003.3.10)

(73)特許権者　000006035
三菱レイヨン株式会社
東京都港区港南一丁目６番４１号
(72)発明者　藤本　寿一
愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目１番６０号　三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内
(72)発明者　三田　高史
愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目１番６０号　三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

審査官　伊藤　裕美

最終頁に続く

(54)【発明の名称】光重合性組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ａ）スチレン、無水マレイン酸、及び（メタ）アクリル酸エステル類より得られる重合体（ａ）の酸無水物基に、下記一般式［１］で示される化合物を付加させた化合物
【化１】

$$CH_2=CR^1COO-R^2-OH \qquad \cdots [1]$$

（R^1 は水素またはメチル基、R^2 は炭素数が４～１０であって、主鎖の炭素数が少なくとも４以上である飽和炭化水素基を示す。）
（Ｂ）光重合性不飽和化合物
（Ｃ）光重合開始剤
を含む光重合性組成物。
【請求項２】

一般式［１］で示される化合物が、４－ヒドロキシブチルアクリレートであることを特徴とする、請求項１記載の光重合性組成物。

【請求項３】

スチレン、無水マレイン酸、及び（メタ）アクリル酸エステル類より得られる重合体（ａ）のガラス転移温度が５０～１５０℃の範囲にあり、化合物（Ａ）の重量平均分子量が２００００～８００００で、かつ酸価が５０～１５０ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲にある請求項１記載の光重合性組成物。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明はプリント配線板、半導体パッケージ用リードフレーム、印刷用メタルマスク及びブラウン管用シャドーマスク等の製造工程に必要なエッチングレジスト用として、また、プリント配線板を保護するソルダーレジストやカラー液晶表示装置等に用いられるカラーフィルター用着色レジストとして有用なアルカリ現像型フォトレジスト用組成物に関する。

【０００２】

【従来の技術】

近年、電子部品、電子機器等が小型化するに伴って、プリント配線板、半導体ベアチップと外部配線との接続を担うリードフレーム、クリーム半田印刷等に用いるメタルマスク、及びブラウン管内部で電子線の色選別をするシャドーマスクなどの分野で高精細化が求められており、高解像度フォトレジスト材料の要求が高まっている。

フォトレジスト材料には、▲１▼金属基板上にフォトレジスト材料でパターンを形成し、パターンを形成していない金属露出部を、塩化第二鉄水溶液等のエッチング液で選択的にエッチングをして金属パターンを形成するための副資材として用いられ、最終製品には残らないレジスト材料と、▲２▼プリント配線板を長期にわたって保護するソルダーレジストや、カラー液晶表示装置等に用いられるカラーフィルター用着色レジスト等のように、最終製品として機器の一部に組み込まれるレジスト材料とがあるが、両方共に、高解像性が要求される材料である。

【０００３】

また、従来フォトレジスト材料は、1,1,1-トリクロロエタン等のフロン系有機溶剤による現像タイプが主流であったが、有機溶媒の環境への負荷を軽減するために、近年では希アルカリ水溶液によるアルカリ現像タイプが一般に広く用いられている。

フォトレジスト材料をアルカリ現像可能にするためには、例えば、特公昭４６－３２７１４号公報、特公昭５４－３４３２７号公報、特公昭５８－１２５７７号公報等に開示されているように、カルボキシル基含有単量体とその他共重合可能な単量体を重合した親水性樹脂が用いられてきた。

【０００４】

しかしながら、これら親水性樹脂自体は光反応で架橋する官能基を有していないため、得られるパターンをソルダーレジストやカラーフィルター用着色レジストに用いるには、耐熱性が不足し、また、パターニング時に露光部と未露光部のコントラストを付け難く、解像性に劣る欠点があった。さらには単位重量あたりの光重合性不飽和基の濃度を上げることが困難であるため、感度が十分でなく、空気中の酸素による重合阻害を受けやすくなり、ポリビニルアルコール等を用いて酸素遮断膜を形成する必要があった。

【０００５】

これらの欠点を改良するために、例えば、特開昭４９－３７７０１号公報、特開昭５８－２２１８４１号公報、特開昭６２－２８５９０３号公報、特開平５－２５７２８１号公報、特開平６－２２８２３９号公報等には、重合体側鎖にカルボキシル基と光重合性不飽和基を併せ持つ化合物として、例えば、無水マレイン酸及び無水マレイン酸と共重合可能な単量体からなる重合体の酸無水物基にヒドロキシ基含有（メタ）アクリレートを付加させた化合物を主成分とする組成物を用いることにより、各種耐性に優れたフォトレジストを

調製することが開示されているが、各種耐性と解像度のバランスが十分ではなかった。
そこで、これらのバランスをとるために、多塩基酸無水物で変性したヒドロキシアルキルアクリレートを併用する特開昭５８－２２１８４１号公報、カルボキシル基含有飽和高分子を併用する特開平５－２５７２８１号公報、スチレン・無水マレイン酸共重合体に付加する不飽和化合物として２－ヒドロキシエチルアクリレートと併せて、ポリオキシエチレン鎖含有（不）飽和アルコールを付加する特開平６－２２８２３９号公報等の方法で、親水性を付与する試みがなされているが、今だ感度と解像度が十分なものは得られていない。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

このように、電子部品、電子機器等の小型化に対応して、高精細化を実現するために必要な、上記▲１▼及び▲２▼に求められる各種耐性を有し、高感度、高解像性でありながら、耐熱性とのバランスがとれたレジスト組成物はいまだ得られていないのが現状である。

【０００７】

【課題を解決するための手段】

そこで、本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、スチレン、無水マレイン酸及び（メタ）アクリル酸エステル類からなる重合体の酸無水物基に、特定のヒドロキシアルキルアクリレートを付加した化合物を、光重合性組成物の主成分として用いることにより、高感度、高解像性でかつ、耐熱性が良好なレジスト用光重合性組成物が得られることを見いだした。

【０００８】

すなわち、本発明は、
（Ａ）スチレン、無水マレイン酸、及び（メタ）アクリル酸エステル類より得られる重合体（ａ）の酸無水物基に、下記一般式［１］で示される化合物を付加させた化合物

【化２】

$$CH_2=CR^1COO-R^2-OH \qquad \cdots [1]$$

（R^1 は水素またはメチル基、R^2 は炭素数が４～１０であって、主鎖の炭素数が少なくとも４以上である飽和炭化水素基を示す。）
（Ｂ）光重合性不飽和化合物
（Ｃ）光重合開始剤
を含む光重合性組成物にある。

【０００９】

【発明の実施の形態】

本発明の光重合性組成物は、化合物（Ａ）に、光重合性不飽和化合物（Ｂ）及び光重合開始剤（Ｃ）を配合することにより、得られる。以下、各成分について説明する。

【００１０】

本発明の（Ａ）成分は、本発明の目的とする、高感度、高解像度でかつ耐熱性が良好なレジストを形成するための必須成分である。
化合物（Ａ）の合成に用いる、スチレン、無水マレイン酸とともに重合されるビニル化合物単量体は、ラジカル重合性不飽和基を有するモノマーが好ましい。

【００１１】

その具体例としては、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリ

ル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ｎ－ブチル、（メタ）アクリル酸ｉ－ブチル、（メタ）アクリル酸ｔ－ブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフルフリル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸フェノキシエチル、（メタ）アクリル酸トリデシル、（メタ）アクリル酸アリル、（メタ）アクリル酸２－エトキシエチル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸フェニル等の（メタ）アクリル酸エステル類や、イソブチレン、メチルスチレン、ビニルトルエン等のオレフィン類や、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類、アクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミド、Ｎ－ブトキシメチルアクリルアミド、Ｎ－ｔ－ブチルアクリルアミド等のアクリルアミド類、アクリロニトリル、酢酸ビニル等が挙げられる。

この中でも、（メタ）アクリル酸エステル類は、重合体のＴｇ、基材への密着性等のバランスを調整しやすいので好ましい。

【００１２】

スチレン、無水マレイン酸、及び（メタ）アクリル酸エステル類より得られる重合体（ａ）の重合方法は、溶液重合法など公知の方法により行うことができるが、共重合性比の観点から、スチレンと無水マレイン酸の仕込み重量比率は１～３：１で行うことが好ましい。

【００１３】

重合体(a)のＴｇは、パターン形成時の露光方法により異なるため特に限定されないが、５０～１５０℃程度の範囲にあることが一般に好ましい。

Ｔｇが５０℃より低い重合体を用いて合成した化合物を配合した光重合性組成物は、粘着性が増大するため、所望するパターンのフォトマスクを直接感光層に接触されて露光する際に、フォトマスクを汚す恐れがあり、一方Ｔｇが１５０℃を越える重合体を用いて合成した化合物を配合した光重合性組成物では、得られるレジストが脆弱になり、パターン形成工程における搬送工程でパターンが欠けてしまう傾向にある。

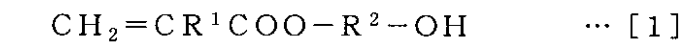
【００１４】

そこで、光重合性組成物からなる感光層に、所望のパターンのフォトマスクを直接接触させて露光する場合には、重合体(a)のＴｇは５０～１５０℃程度の範囲にあることが好ましく、レーザー光で直接パターンを描画するレーザーダイレクトイメージング法や、フォトマスクを感光層に接触せずに平行光で露光する非接触露光法等を用いる場合には該重合体(a)のＴｇは１５０℃以下程度の低い温度範囲であればよい。

【００１５】

本発明では、スチレン、無水マレイン酸、及び（メタ）アクリル酸エステル類からなる重合体（ａ）の酸無水物基に付加させる特定のヒドロキシアルキルアクリレートとして、一般式［１］で示される化合物を使用することにより、高感度、高解像性、易現像性のレジスト材料を得ることができる。

【化３】



$$CH_2=CR^1COO-R^2-OH \qquad \cdots [1]$$

（R^1 は水素またはメチル基、R^2 は炭素数が４～１０であって、主鎖の炭素数が少なくとも４以上である飽和炭化水素基を示す。）

【００１６】
一般式［１］で示される化合物以外の他のヒドロキシアルキルアクリレートを使用した場合には、本発明で用いるヒドロキシアルキルアクリレートのような高感度、高解像性、易現像性は得られない。
これは、例えば、２－ヒドロキシエチルアクリレートを付加した場合、酸無水物基由来のカルボキシル基の近傍にアクリロイル基が存在するため、立体障害が大きく、両官能基ともに反応性が阻害され、アクリロイル基のラジカル重合性が低下し、カルボキシル基も中和反応速度が低下し、線状重合体側鎖にアクリロイル基を導入しても大きな感度向上は達成されず、逆に、現像性が低下するものと考えられる。
ところが、４－ヒドロキシブチルアクリレートを付加した場合、前記２－ヒドロキシエチルアクリレートよりもアルキル基が－CH_2CH_2－分長いため、上述した立体障害も少なく、アクリロイル基のラジカル重合性、カルボキシル基の中和反応性も低下が少なく、高感度で現像性も良好であり、露光部と未露光部のコントラストをつけやすいので、高解像性が達成されると考えられる。
【００１７】
本発明は、このようにして、アクリロイル基のラジカル重合性、カルボキシル基の中和反応性、及び高感度、高解像性が良好とするには、飽和炭化水素基の炭素数が４～１０であって、主鎖の炭素数が少なくとも４以上であるヒドロキシアルキルアクリレートを用いればよいことを見出した。
特に、このうち、４－ヒドロキシブチルアクリレートが好ましい。
【００１８】
化合物（Ａ）を合成するために、重合体(a)の酸無水物基に前記一般式［１］で示される化合物を付加させる方法は特に限定されないが、例えば、ジオキサン、ブチルアセテート、イソブチルアセテート、イソアミルアセテート、エチルセルソルブアセテート、ブチルセルソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のハーフエステル化反応を阻害しない有機溶媒中で、ピリジン、ｐ－ジメチルアミノピリジン、トリエチルアミン、２メチルイミダゾール等の塩基性触媒を重合体(a)の重量に対し、０．１～５重量％の範囲内で添加した後、無水マレイン酸のモル数に対し、１～１．５倍のモル数に相当する４－ヒドロキシブチルアクリレートを加え、７０～１００℃に加熱し、同温度で３～６時間反応させて得る方法が挙げられる。
【００１９】
本発明で用いる化合物（Ａ）としては、その重量平均分子量が、標準ポリスチレン換算で２００００～８００００の範囲にあることが好ましく、また、酸価が５０～１５０ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲にあることが好ましい。
【００２０】
化合物（Ａ）の重量平均分子量が２００００より低い場合には、得られる光重合性組成物の反応性が高すぎて、基材に塗工した後の溶剤乾燥工程で熱重合を起こしやすく、パターンが十分に形成されない場合があり、細線パターン間の未露光部分の現像性が悪くなる傾向にある。一方、８００００を越えると、化合物（Ａ）は、ゲル化し易くなるため合成が困難となる傾向にあり、またこれを用いた光重合性組成物の解像性は悪くなる傾向にある。
また、化合物（Ａ）の酸価が５０ｍｇＫＯＨ／ｇより低い場合には、得られる光重合性組成物の解像性が低下する傾向にあり、１５０ｍｇＫＯＨ／ｇを越える場合には、露光部表面がアルカリ現像液で粗されたり、得られるパターンの耐アルカリ性が低下する傾向にある。
【００２１】
本発明に用いる光重合性不飽和化合物（Ｂ）は、紫外線の露光により化合物（Ａ）及び化合物（Ｂ）、あるいは化合物（Ｂ）同士と架橋を行い、未露光部分との現像液に対する溶解コントラストを出すための成分である。

【００２２】
光重合性不飽和化合物（Ｂ）としては、１価または多価アルコールの（メタ）アクリル酸エステルとして具体的には、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、クレゾールエトキシ（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ノニルフェノールエトキシ（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート等の１価アルコールの（メタ）アクリル酸エステル；１，３－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、１，９－ノナンジオールジ（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、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、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、２，２－ビス［４－（メタ）アクリロイルオキシポリプロピレンオキシフェニル］プロパン、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ（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、トリメチロールエタンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（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）アクリレート、トリメチロールプロパントリス［エトキシ（メタ）アクリレート］、トリメチロールプロパントリス［ジエトキシ（メタ）アクリレート］、トリメチロールプロパントリス［トリエトキシ（メタ）アクリレート］、イソシアヌル酸トリエチロールジ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸トリエチロールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート等の多価アルコールの（メタ）アクリル酸エステルが挙げられる。
【００２３】
また、上記（メタ）アクリル酸エステル以外の化合物の具体例としては、フタル酸、アジピン酸等の多塩基酸、エチレングリコール、ヘキサンジオール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等の多価アルコール及び（メタ）アクリル酸またはその誘導体との反応で得られるポリエステルポリ（メタ）アクリレート類；ビスフェノールＡジ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等のグリシジルエーテル化合物に（メタ）アクリル酸またはその誘導体を反応させたエポキシ（メタ）アクリレート類；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、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート等のイソシアネート化合物に、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）アクリレート等の水酸基を持つ（メタ）アクリレートを反応させたウレタン（メタ）アクリレート類；Ｎ－メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－エトキシメチルアクリルアミド、Ｎ－ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミド、メチレンビス（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド類等が挙げられる。
これら光重合性不飽和化合物（Ｂ）は、１種または２種以上を混合して用いることができる。
【００２４】
このうち、高感度である点からすると、分子内に（メタ）アクリロイル基を２個以上有する化合物が特に好ましい。
【００２５】
本発明に用いる光重合開始剤（Ｃ）は、特に限定されず、公知のものを用いることができる。
【００２６】
具体例としては、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、ｔ

－ブチルアントラキノン、２－エチルアントラキノンや、２，４－ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、２，４－ジクロロチオキサントン等のチオキサントン類、ジエトキシアセトフェノン、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン、ベンジルジメチルケタール、１－ヒドロキシシクロヘキシル－フェニルケトン、２－メチル－２－モルホリノ（４－チオメチルフェニル）プロパン－１－オン、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルホリノフェニル）－ブタノン等のアセトフェノン類や、ベンゾインメチルエーテル、、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインエーテル類、２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，４，４－トリメチルペンチルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィンオキサイド類、メチルベンゾイルホルメート等が挙げられる。

これらの光重合開始剤（Ｃ）は、１種または２種以上を併用して用いてもよい。

【００２７】

本発明の光重合性組成物には、例えば、４－ジメチルアミノ安息香酸メチル、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アミル等、公知の光増感剤を添加することができる。

【００２８】

また、本発明の光重合性組成物には、必要に応じて熱重合禁止剤、染料、顔料、難燃剤、レベリング剤、シランカップリング剤、可塑剤及び充填剤等の各種添加剤を添加することもできる。

【００２９】

本発明の光重合性組成物は、高感度、高解像性でかつ耐熱性に優れたレジストを形成することができるアルカリ現像型フォトレジスト用組成物として、各種電子部品、電子機器に用いることができる。

本発明の光重合性組成物を用いてレジストを形成するには、感光層を形成するため、各種基材に塗装した後、溶剤を揮発乾燥させる。その後、パターンを形成するために露光をしてアルカリ現像を行えばよい。

【００３０】

ここで、本発明の光重合性組成物は、塗布する基材を特に限定せずに用いることができる。また、各種基材上への塗装は、例えばスプレーコート、ロールコート、ブレードコート、スクリーン印刷、カーテンコート、スピンコート等、公知の各種方法によって行うことができる。

【００３１】

本発明の光重合性組成物の塗膜中の溶剤を揮発乾燥する条件は、使用する光重合性組成物中に含まれる溶剤により異なるが、乾燥時の加温により熱重合するのを防ぎかつ効率的に溶剤を十分揮散させるには、熱風乾燥炉等を用いて５０～１２０℃の範囲内で加熱することが好ましい。

【００３２】

また、パターンを形成する際の露光方法は、紫外線露光法、可視光露光法など公知の方法で行うことができるが、露光を選択的に行う場合には、フォトマスクを使用する方法やレーザー光を用いた走査露光方法等で行えばよい。

【００３３】

アルカリ現像の際に用いるアルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム、オルトケイ酸ナトリウム、オルトケイ酸カリウム等の無機アルカリ水溶液や、アンモニア、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等の有機アルカリ水溶液等が挙げられるが、特に限定されない。

これらアルカリ現像液には、被現像物の現像液中での分散性、消泡性を付与するため、各種界面活性剤、分散剤、消泡剤等が添加することができる。

【００３４】

本発明の光重合性組成物を最終製品に残らないエッチング用レジストとして用いる場合には、最終的にレジストの剥離を行うが、この場合、剥離液としては、上記のアルカリ現像液と同様のものが使用できる。
また、本発明の光重合性組成物で形成したレジストの現像または剥離は、最も一般的にはスプレー法で行うが、場合によりその一部を浸漬法で代替させることも可能である。
【００３５】
一方、得られたレジストパターンをソルダーレジストやカラーフィルター用着色レジスト等の最終製品に残る永久レジストとして適用する場合には、耐熱性を付与する必要があるので、熱重合（以下、ポストキュアと示す）を行えばよい。具体的には、十分な熱重合ができ、かつレジストの熱分解が生じないように、また、ソルダーレジストの場合には露出した金属基材の酸化が進みすぎて後工程のＱＦＰ（Ｑｕａｄ　Ｆｌａｔ　Ｐａｃｋａｇｅ）の半田付けに影響を与えないよう、パターン形成後に、１３０～２５０℃程度の温度範囲で、１０～６０分間程度のポストキュアを行うことが望ましい。
【００３６】
【実施例】
以下、本発明を実施例により更に詳しく説明する。
【００３７】
〈化合物Ｐ１～Ｐ３，Ｐ５及びＰ７の合成〉
窒素導入口、撹拌機、コンデンサー及び温度計を備えた２０００ｍｌの４口フラスコに、窒素雰囲気下で、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート３００ｇを仕込み、内温を１００℃に上げた。
そして、この系中に、表１に示す単量体混合物３００ｇと表１に示す量のアゾビスイソブチロニトリルとをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート１００ｇに溶解させた溶液を、４時間かけて滴下した。
次に、アゾビスイソブチロニトリル０．３ｇを、３０分おきに５回に分けて添加した後、内温を１２０℃まで上昇させ、その温度で２時間保持し、重合体溶液を得た。
そこで、得られた各重合体溶液の一部をサンプリングし、溶剤を揮発させ、示差走査熱量計を用いて、ガラス転移温度を測定した結果を表１に主鎖Ｔｇとして示した。
【００３８】
次に、この重合体溶液の反応雰囲気を窒素から空気に置換し、内温を８０℃まで降温した。
そして、付加触媒としてトリエチルアミン６ｇを重合体溶液中に添加した系中に、重合体が含有する酸無水物基と等モル量の表１に示す付加化合物にハイドロキノンモノメチルエーテル０．２ｇを溶解させたものを、１時間かけて滴下した。
滴下終了後、内温を９５℃まで昇温し、３時間保持した後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２００ｇを添加した。
得られた反応物の赤外線吸収をＦＴ－ＩＲ装置（ＢＩＯ－ＲＡＤ社製；商品名：ＦＴＳ－７）で測定したところ、酸無水物基による吸収は殆ど見られず、エステル化反応が殆ど終了していることがわかった。
こうして得られたＰ１～Ｐ３，Ｐ５及びＰ７について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（東ソー社製；商品名：ＨＬＣ８０２０）により得られた標準ポリスチレン換算重量平均分子量及び固形分酸価を表１に示した。
【００３９】
〈化合物Ｐ４の合成〉
窒素導入口、撹拌機、コンデンサー及び温度計を備えた２０００ｍｌの４口フラスコに、窒素雰囲気下で、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート３００ｇを仕込み、内温を１３０℃に上げた。
そして、この系中に、表１に示す単量体混合物３００ｇと表１に示す量のアゾビスイソブチロニトリルとをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート１００ｇに溶解させた溶液を、４時間かけて滴下した。

次に、アゾビスイソブチロニトリル０．３ｇを、３０分おきに５回に分けて添加した後、内温を１３０℃まで上昇させ、その温度で２時間保持し、重合体溶液を得た。
得られた重合体溶液のガラス転移温度は、Ｐ１の時と同様の方法で測定し、この結果を表１に示した。
次に、この重合体溶液を用いてＰ１と同様な方法でＰ４を得て、Ｐ１と同様の方法から得られた標準ポリスチレン換算重量平均分子量及び固形分酸価を表１に示した。
【００４０】
〈カルボキシル基含有親水性樹脂Ｐ６の合成〉
窒素導入口、撹拌機、コンデンサー及び温度計を備えた２０００ｍｌの４口フラスコに、窒素雰囲気下で、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート３００ｇを仕込み、内温を８０℃に上げた。
そして、この系中に、表１に示す単量体混合物３００ｇと表１に示す量のアゾビスイソブチロニトリルとをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート１００ｇに溶解させた溶液を、３時間かけて滴下した。
次に、アゾビスイソブチロニトリル０．３ｇを３０分おきに５回に分けて添加した後、フラスコ内の温度を１２０℃まで上昇させ、その温度で２時間保持させた。
重合終了後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２００ｇを添加して重合反応物をフラスコより取り出し、重合体溶液を調製した。
得られた重合体溶液の一部をサンプリングし、溶剤を揮発させた後に示差走査熱量計を用いてガラス転移温度、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算重量平均分子量及び固形分酸価を表１に示した。
【００４１】
【表１】

		化合物（Ａ）の合成例					比較合成例	
		Ｐ１	Ｐ２	Ｐ３	Ｐ４	Ｐ５	Ｐ６	Ｐ７
単量体組成・重量(g)	ＭＭＡ	１０５	７５	８７	１３５	３９	２１０	６０
	Ｓｔ	７５	１０５	１１１	４５	１０５	——	１２０
	ＢＡ	６０	３０	６	８７	３０	３０	６０
	ＭＡＨ	６０	９０	９６	３３	９０	——	６０
	ＭＡＡ	——	——	——	——	３６	６０	——
ＡＩＢＮ（g）		９	４．５	３．６	１０．５	１．５	３	４．５
付加化合物添加量（g）		4HBA ８８	4HBA １３２	4HBA １４２	4HBA ４８	4HBA １３２	——	2HEA ７１
主鎖Ｔｇ(℃)		７０	９８	１２０	４８	１０６	９３	７０
分子量($\times 10^4$)		3.0	5.5	6.0	1.7	10	4.0	5.0
酸価(mgKOH/g)		８０	１２０	１２３	４３	１８０	１３０	８０

表中の略号は、下記の通りである。
ＭＭＡ：メチルメタクリレート
Ｓｔ：スチレン
ＢＡ：ｎ－ブチルアクリレート

ＭＡＨ：無水マレイン酸
ＭＡＡ：メタクリル酸
ＡＩＢＮ：アゾビスイソブチロニトリル
４ＨＢＡ：４－ヒドロキシブチルアクリレート
２ＨＥＡ：２－ヒドロキシエチルアクリレート
【００４２】
〈エッチングレジスト組成物の調製〉
このようにして得られた化合物Ｐ１～Ｐ７を固形分換算で１００ｇ、（Ｂ）成分としてテトラエチレングリコールジアクリレート１５ｇ、トリメチロールプロパントリアクリレート１０ｇ、光重合開始剤（Ｃ）としてベンジルジメチルケタール８ｇを混合した中に、バックグランド染料としてマラカイトグリーン０．０４ｇ、発色性染料としてロイコクリスタルバイオレット０．８ｇ、及び発色助剤としてトリブロモメチルフェニルスルホン０．８ｇを添加混合して、表２のＥ１～Ｅ７に示すエッチング用レジスト組成物を得た。
【００４３】
〈エッチングレジスト組成物の評価〉
各エッチングレジスト組成物を銅貼り積層板（１．６ｍｍ厚のガラスエポキシＦＲ－４基板、銅厚２５μｍ）に乾燥膜厚が１５μｍになるようにロールコーターで塗布した後、８０℃の熱風乾燥炉で、１０分間乾燥し、平滑な感光性被膜を形成した。
【００４４】
タック：この感光性被膜の室温における粘着性を指触により評価した。
○…べたつきなし　△…若干べたつきあり
現像時間（秒）：
この感光性被膜を、３０℃条件下、１％炭酸ナトリウム水溶液でスプレー現像して、完全に該被膜が溶解除去される時間を示した。
露光量対解像度：
この感光性被膜をラインアンドスペースが等間隔で２０～３００μｍ範囲の解像度テストチャートを介して、（株）ハイテック製ＨＴＥ－１０６露光機（高圧水銀灯５ｋｗ）で露光した後、コンベア式スプレー現像機にて、３０℃、１％炭酸ナトリウム水溶液で各組成物について、表２に示す現像時間の２倍の時間スプレー現像を行った。
ついで、水洗を行い、エアーナイフにより基板上の水を除去した。この時の積算露光量と最小解像ライン幅の関係を表２に示した。
耐エッチング性：
積算露光量を１００mj/cm^2に固定し、この感光性被膜に上記記載と同様の方法でパターン形成した後、コンベア式エッチング装置を用いて、５０℃、５０％塩化第２鉄溶液にて露出した部分の銅をエッチング除去し、水洗、乾燥後、３％、４５℃の水酸化ナトリウム水溶液をスプレーすることによってレジストの剥離除去を行った。このようにして、得られた銅パターンを顕微鏡で観察し、最小解像の銅ライン幅を耐エッチング性として示した。
剥離時間（秒）：
銅貼り積層板上に各エッチング用レジスト組成物をスクリーン印刷法で２ｃｍ×２ｃｍの正方形のパターンを乾燥膜厚１５μｍになるように塗布した後、８０℃の熱風乾燥炉で１０分間乾燥し、平滑な感光性被膜を形成した。積算露光量１００mj/cm^2で硬化したレジスト硬化膜を３％、４５℃の水酸化ナトリウム水溶液でスプレーすることによって、パターンの剥離除去を行った。この際、パターンが完全に剥離する時間を剥離時間として示した。
【００４５】
【表２】

		実施例					比較例	
		Ｅ１	Ｅ２	Ｅ３	Ｅ４	Ｅ５	Ｅ６	Ｅ７
露光量対解像度	30mj/cm^2	20μm	20μm	20μm	30μm	30μm	＊１	＊１
	50mj/cm^2	20μm	20μm	20μm	40μm	40μm	＊１	70μm
	100mj/cm^2	20μm	20μm	20μm	50μm	40μm	60μm	70μm
	200mj/cm^2	30μm	30μm	30μm	50μm	40μm	60μm	70μm
タック		○	○	○	△	○	○	○
現像時間(秒)		１５	１５	１６	１８	１３	１４	１８
耐ｴｯﾁﾝｸﾞ性		30μm	30μm	30μm	30μm	30μm	60μm	70μm
剥離時間(秒)		１０	８	８	１５	５	８	１０

＊１：パターン形成不能

【００４６】

〈ソルダーレジスト組成物の調製〉

表１記載の化合物Ｐ１～Ｐ７を固形分換算で１００ｇ、（Ｂ）成分として、トリメチロールプロパントリアクリレート３０ｇ、２，２－ビス［４－アクリロイルオキシジエトキシフェニル］プロパン２０ｇ、光重合開始剤（Ｃ）として２－メチル－２－モルホリノ（４－チオメチルフェニル）プロパン－１－オンを１０ｇ、ジエチルチオキサントン２ｇ、緑色顔料として、ピグメントグリーン３６を１ｇ、体質顔料としてタルク１２ｇを添加し、ボールミルを用いて、分散させ、表３のＳ１～Ｓ７に示すソルダーレジスト組成物を得た。

【００４７】

〈ソルダーレジスト組成物の評価〉

基板として、エッチングレジスト組成物の評価で用いた銅貼り積層板の銅箔を完全にエッチング除去したガラスエポキシＦＲ－４基板を準備した。

それぞれの基板にバフ研磨を実施し、乾燥後、ソルダーレジストをスクリーン印刷にて乾燥膜厚が２０μｍになるようにロールコータで塗布した。ついで、８０℃の熱風乾燥炉で１５分間乾燥し、平滑な感光性被膜を形成した。

エッチングレジスト組成物の評価方法と同様にして、感光性被膜の粘着性、現像時間、露光量に対する解像度を評価し、その結果を表３に示した。

【００４８】

半田耐熱性：

前記ガラスエポキシＦＲ－４基板上に、５ｃｍ×５ｃｍ角と０．３ｍｍピッチのＱＦＰ用銅端子の２種類の銅ベタパターンを形成した。

次に、５ｃｍ×５ｃｍ角の銅ベタパターン上には膜厚１５μｍのソルダーレジストを、ＱＦＰ用の銅端子間には膜厚２０μｍ、幅５０μｍのソルダーレジストをパターン形成し、１５０℃、３０分のポストキュアを実施した後、アルファメタル社製水溶性フラックスＫ－１８３をブラシで塗布し、２６０℃の半田に６０秒間浸漬した。その際のレジスト剥離有無、銅ベタ上レジストのふくれ有無を評価した。

○：膨れ、剥がれなし　　×：膨れあり

絶縁抵抗値（Ω）：

ＩＰＣ－Ｂ２５多目的テストボード上に、各ソルダーレジストをパターン形成した後、櫛形パターンＢの絶縁抵抗値を測定した。
耐薬品性：
イソプロピルアルコール、塩化メチレン、１０％塩酸、３％水酸化ナトリウム水溶液に、ポストキュア後の各ソルダーレジストを２５℃で３０分間浸漬後、異常の有無を目視にて評価した。
○：膨れ、剥がれなし　　×：剥がれあり
【００４９】
【表３】

		実施例						比較例	
		Ｓ１	Ｓ２	Ｓ３	Ｓ４	Ｓ５	Ｓ６	Ｓ７
露光量対解像度	50mj/cm^2	30μm	30μm	30μm	40μm	40μm	＊１	＊１
	100mj/cm^2	30μm	30μm	30μm	40μm	40μm	＊１	60μm
	200mj/cm^2	40μm	40μm	40μm	50μm	50μm	70μm	70μm
	300mj/cm^2	40μm	40μm	40μm	50μm	50μm	70μm	70μm
タック		○	○	○	△	○	○	○
現像時間(秒)		３０	３０	２８	３５	３０	３３	３５
半田耐熱性		○	○	○	○	○	×	○
絶縁抵抗(Ω)		10^{14}	10^{14}	10^{14}	10^{14}	10^{14}	10^{13}	10^{14}
耐薬品性	イソプロピルアルコール	○	○	○	○	○	○	○
	塩化メチレン	○	○	○	○	○	×	○
	10%塩酸	○	○	○	○	○	○	○
	3%NaOH	○	○	○	○	○	○	○

＊１：パターン形成不能
【００５０】
【発明の効果】
以上詳述したように、本発明で得られる光重合性組成物は、アルカリ現像可能で、高感度、高解像性であり、硬化被膜の各種性能に優れることから、エッチングレジスト用、高密度プリント配線板用のソルダーレジスト用、及びカラーフィルター用レジストとして有用なものであり、ガラス、プラスチック、金属等、各種基材上に耐熱性、耐薬品性等の各種耐性に優れた微細パターンを形成可能であるため、新規プロセス開発において極めて大きな効果を発揮する。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０２－０２３３５１（ＪＰ，Ａ）
米国特許第０４４０１７９３（ＵＳ，Ａ）
特開昭６３－２８０２４５（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－０１１９３０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
G03F 7/00-7/18
C08F 2/44-2/50