



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.

C08F 8/28 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년05월25일
 (11) 등록번호 10-0721711
 (24) 등록일자 2007년05월18일

(21) 출원번호	10-2005-7010423	(65) 공개번호	10-2005-0089814
(22) 출원일자	2005년06월09일	(43) 공개일자	2005년09월08일
심사청구일자	2006년07월24일		
번역문 제출일자	2005년06월09일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP2003/014467	(87) 국제공개번호	WO 2004/052947
국제출원일자	2003년11월13일	국제공개일자	2004년06월24일

(30) 우선권주장 JP-P-2002-00358263 2002년12월10일 일본(JP)

(73) 특허권자 도요 고세이 고교 가부시키가이샤
일본 지바켄 이치카와시 가미묘덴 1603반지(72) 발명자 야마다 세이고
일본 272-0012 지바켄 이치카와시 가미묘덴 1603반지 도요 고세이고
교 가부시키기아샤 내

다카노 마사히로
일본 270-1609 지바켄 인바군 인바무라 와카하기 4쵸메 2-1 도요고세
이 고교 가부시키가이샤 간코자이 겐쿠쇼 내

미야자키 미츠하루
일본 270-1609 지바켄 인바군 인바무라 와카하기 4쵸메 2-1 도요고세
이 고교 가부시키가이샤 간코자이 겐쿠쇼 내

우츠노미야 신
일본 027-0088 이와테켄 미야코시 사와다 1-7

(74) 대리인 김정욱
박종혁
정삼영(56) 선행기술조사문현
EP726486
JP0899968 JP60222442

심사관 : 박종일

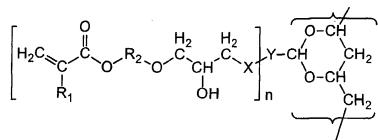
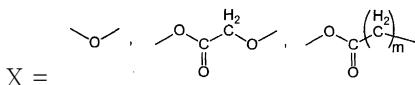
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 신규한 폴리아세트산비닐 비누화물계 감광성 수지, 감광성수지 조성물 및 그것을 사용한 함수 겔의 형성 방법 및 화합물

(57) 요약

보존안정성이 우수하고, 여러 화합물에 대한 친화성, 혼합용해성을 갖고, 또한 고감도이고 함수 상태에서도 고화 가능한 재료이며, 경화물의 감도가 높고, 가요성이 우수하고, 고함수율에 있어서도 균일 고화가 가능한 감광성 수지 및 감광성 수지 조성물 및 신규화합물을 제공한다. 하기 화학식 1로 표시되는 구성단위를 갖는 폴리아세트산비닐 비누화물계 감광성 수지이다.

(화학식 1)

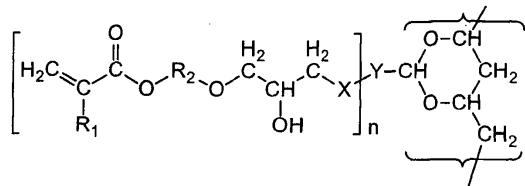
 $R_1 = H, Me$ $R_2 =$ 탄소수 2~10의 직쇄상 또는 분기상의 알킬렌기 $n = 1 \sim 3$ 까지의 정수 $m = 0 \sim 6$ 까지의 정수 $Y =$ 방향족 고리 또는 단결합

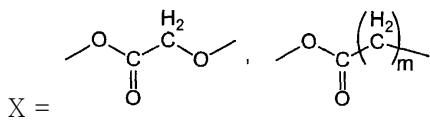
특허청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1로 표시되는 구성단위를 갖는 것을 특징으로 하는 폴리아세트산비닐 비누화물계 감광성 수지.

(화학식 1)

 $R_1 = H, Me$ $R_2 =$ 탄소수 2~10의 직쇄상 또는 분기상의 알킬렌기 $n = 1 \sim 3$ 까지의 정수



$m = 0 \sim 6$ 까지의 정수

$Y =$ 방향족 고리 또는 단결합

청구항 2.

제 1 항의 감광성 수지를 함유하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

청구항 3.

제 2 항에 있어서, 광중합개시제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

청구항 4.

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서, 용매로서 물을 함유하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

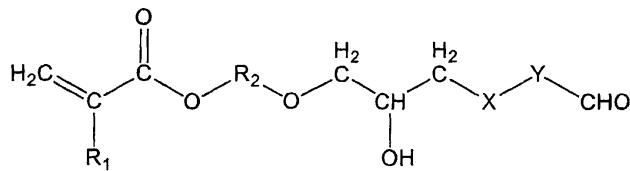
청구항 5.

제 2 항의 감광성 수지 조성물을 사용하여, 광중합 반응함으로써 함수 겔을 얻는 것을 특징으로 하는 함수 겔의 형성방법.

청구항 6.

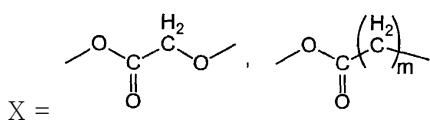
하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 화합물.

(화학식 2)



$\text{R}_1 = \text{H}, \text{Me}$

$\text{R}_2 =$ 탄소수 2~10의 직쇄상 또는 분기상의 알킬렌기



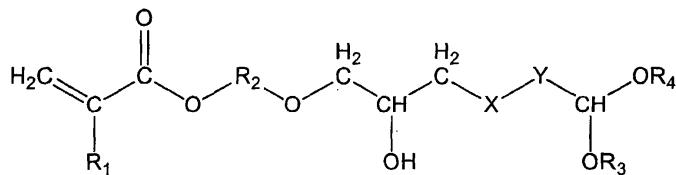
$m = 0 \sim 6$ 까지의 정수

Y= 방향족 고리 또는 단결합

청구항 7.

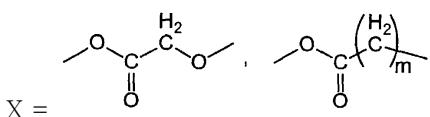
하기 화학식 3으로 표시되는 것을 특징으로 하는 화합물.

(화학식 3)



R₁= H, Me

R₂= 탄소수 2~10의 직쇄상 또는 분기상의 알킬렌기



m= 0~6까지의 정수

Y= 방향족 고리 또는 단결합

R₃, R₄= 각각 독립적으로 C1~C3까지의 알킬기

명세서

기술분야

본 발명은, 광경화성 도포막 또는 광경화성 합수 겔의 형성, 혹은 수성 현상액을 사용한 패턴형성에 사용하는, 신규한 폴리아세트산비닐 비누화물계 감광성 수지 및 신규 화합물에 관한 것이다.

배경기술

최근, 폐수처리나 진단약과 같은 분야에 있어서, 효소나 균체를 비가열로 고정하는 우수한 방법으로서, 광경화성 수지를 사용한 방법이 인지되고 있고, PVA-SbQ가 일부에 적용되고 있다(일본 특공평 8-23545호 공보 및 일본 특개평 2-240555호 공보).

이 PVA-SbQ 수지는, 안전성이 우수하여, 여러 용도에 적용되고 있는데, 화합물의 구조상 양이온성의 부위를 가지고 있기 때문에, 효소, 균체의 고정에 있어서 혼합용해 가능한 화합물의 범위가 한정되는 결점이 있다.

또한, PVA-SbQ 수지는, 건조 불충분으로 물을 많이 포함한 상태에서는, 감도가 극단적으로 저하되는 결점을 가지고 있기 때문에, 건조공정을 넣을 수 없는 화합물을 합수상태 그대로 고정하고 싶은 경우에는 충분한 경화성이 얻어지지 않아, 적용에 문제가 있었다.

여기에서, 보존안정성이 우수하고, 여러 화합물에 대한 친화성, 혼합 용해성을 갖는 재료로서, 본 발명자들이 개발한 특정한 구조를 갖는 광중합형의 폴리아세트산비닐 비누화물계 감광성 수지가 있다(일본 특개 2000-181062호 공보).

그렇지만, 일본 특개 2000-181062호 공보의 감광성 수지 및 조성물은, 수용액을 도포, 건조후, 패턴 노광 및 현상을 행하는, 소위 포토레지스트로서는, 대단히 우수한 것이지만, 고함수인채로 광경화에 의해 겔을 형성하는 감광성 겔화제로서는, 감도가 충분하다고는 말할 수 없어, 보다 고감도의 감광성 수지 및 감광성 수지 조성물이 요망되고 있었다.

또한, 이 일본 특개 2000-181062호 공보에 유사한 것으로서 폴리아세트산비닐 비누화물에 비닐성 불포화결합 프래그먼트를 펜던트 시킨, 소위 중합형 감광성 수지이며, 포토레지스트로서 패턴형성을 목적으로 하는 것이 몇가지 공개되어 있는 데(국제공개 WO97/33202호 팜플릿), 겔을 형성하는 감광성 겔화제로서는, 감도가 충분하다고는 할 수 없다는 점에서 동일하다.

또, 이들 문헌에 있어서 폴리아세트산비닐 비누화물에 펜던트시킨 분자쇄와 유사한 분자구조를 일부에 포함하는 (메타)아크릴산 유도체도 보고되어 있다(일본 특개 2001-58972호 공보 및 일본 특개평 11-327139호 공보). 그러나, 이들 문헌에서도 수용성 또는 물을 함유하는 조성물에 이용할 수 있다는 기술은 없고, 기재 예에서도 수용성은 확인되지 않는 것이다.

발명의 상세한 설명

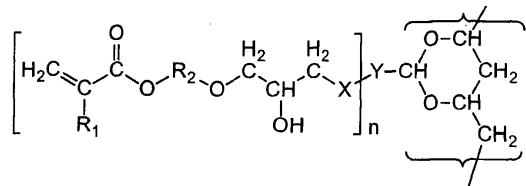
발명의 개시

본 발명은, 이러한 사정을 감안하여, 보존안정성이 우수하고, 여러 화합물에 대한 친화성, 혼합용해성을 가지고, 또한 고감도이고 함수상태에서도 고화가능한 재료이며, 경화물의 감도가 높고, 가요성이 우수하고, 고함수율에서도 균일 고화가 가능한 감광성 수지 및 감광성 수지 조성물 및 신규화합물을 제공하는 것을 과제로 한다.

본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해서 예의 연구를 거듭한 결과, 하기 화학식 1로 표시되는 구성단위를 갖는 폴리아세트산비닐 비누화물계 감광성 수지가, 경화물의 감도가 높고, 가요성이 우수하고, 고함수율에서도 균일 고화가 가능한 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

본 발명의 제 1 태양은, 하기 화학식 1로 표시되는 구성단위를 갖는 것을 특징으로 하는 폴리아세트산비닐 비누화물계 감광성 수지에 있다.

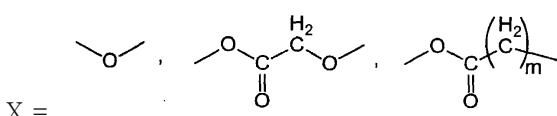
화학식 1



$R_1 = H, Me$

$R_2 =$ 탄소수 2~10의 직쇄상 또는 분기상의 알킬렌기

$n = 1 \sim 3$ 까지의 정수



$m = 0 \sim 6$ 까지의 정수

$Y =$ 방향족 고리 또는 단결합

본 발명의 제 2 태양은, 제 1 태양의 감광성 수지를 함유하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물에 있다.

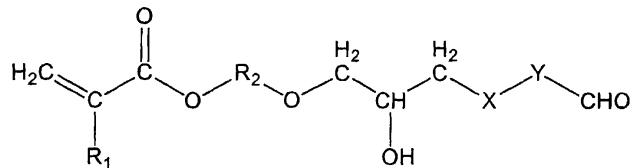
본 발명의 제 3 태양은, 제 2 태양에 있어서, 광중합개시제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물에 있다.

본 발명의 제 4 태양은, 제 2 또는 3의 태양에 있어서, 용매로서 물을 함유하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물에 있다.

본 발명의 제 5 태양은, 제 2~4중 어느 하나의 태양의 감광성 수지 조성물을 사용하여, 광중합반응 함으로써 함수 겔을 얻는 것을 특징으로 하는 함수 겔의 형성방법에 있다.

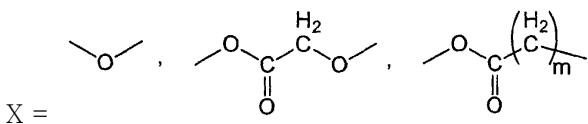
본 발명의 제 6 태양은, 하기 화학식 2로 표시되는 특징으로 하는 화합물에 있다.

화학식 2



$R_1 = H, Me$

R_2 = 탄소수 2~10의 직쇄상 또는 분기상의 알킬렌기

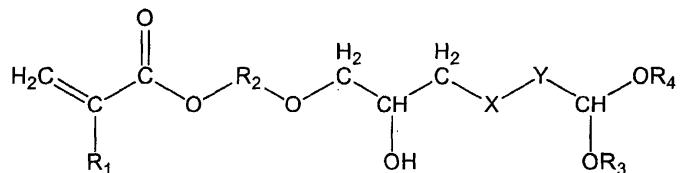


$m = 0 \sim 6$ 까지의 정수

Y= 방향족 고리 또는 단결합

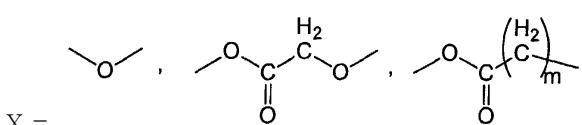
본 발명의 제 7 태양은, 하기 화학식 3에 도시되는 것을 특징으로 하는 화합물에 있다.

화학식 3



$R_1 = H, Me$

R_2 = 탄소수 2~10의 직쇄상 또는 분기상의 알킬렌기



$m=0 \sim 6$ 까지의 정수

Y= 방향족 고리 또는 단결합

R_3, R_4 = 각각 독립적으로 C1~C3까지의 알킬기

실시예

이하에, 본 발명을 실시예에 기초하여 설명하지만, 이 감광성 수지를 사용하여 구성되는 감광성 수지 조성물의 종류, 사용 목적에 따라 다르기 때문에, 어디까지나 예시이며, 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.

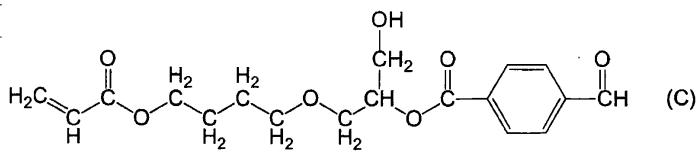
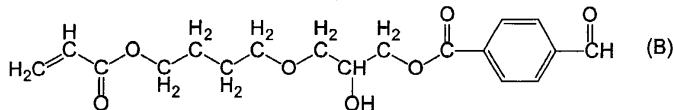
(실시예 1)

4-히드록시부틸 아크릴레이트 글리시딜 에테르(닛쁜 카세(주)제품 4HBAGE) 45g과 테레프탈알데히드산 60g, 중합금지제로서 p-메톡시페놀 0.2g, 및 촉매로서 N,N-디메틸-4-아미노페리딘 1.4g을 반응용기에 넣고, 85°C의 탕욕중에서 9시간 교반하여 적갈색 점조성 용액을 얻었다. 4-히드록시부틸 아크릴레이트 글리시딜에테르의 반응율은 92%였다.

이 용액 100g에 5wt% 탄산나트륨 수용액 100g을 가하고, 1시간 교반한 후, 추출용매로서 톨루엔 250g을 가하여 추출했다. 이 톨루엔층을 이베포레이터에 의해 농축하여, 적갈색 점조성 액체 (A)를 얻었다.

얻어진, 적갈색 점조성 액체 (A)를 고속 액체 크로마토그래피, 1H -NMR, IR에 의해 분석했다. 고속 액체 크로마토그래피의 측정 조건은, 컬럼: SUPERIOREX ODS(시세이도(주)제) sizeΦ4.6mmx250mm, 용리액: $CH_3CN:0.1\text{wt\% 인산수}$ (40:60vol%), 유량: 1.0ml/min, 컬럼 온도: 35.0°C, 검출기: MD-910(닛쁜분코(주)제), 검출파장: 203nm이다. 1H -NMR은 JNM-AL400(닛쁜렌시(주)제)를 사용하고, 시료를 TMS함유 $CDCl_3$ 에 용해하여 측정했다. IR은 FT/IR-410(닛쁜분코(주)제)을 사용하고, KBr 정제법에 의해 측정했다.

이 점조성 액체의 고속 액체 크로마토그래피에 의한 분석 결과를 도 1에, 1H -NMR의 측정결과를 도 2에, IR의 측정결과를 도 3에 도시한다. 이들 결과로부터, 이 용액은 화학식 2로 표시되는 화합물에 상당하는 하기 화합물 (B) 이외에, 화학식 4로 표시되는 화합물에 상당하는 하기 화합물 (C)로 추정되는 이성체를 포함하고 있고, 그 비는 화합물 (B)/화합물 (C)=80/20으로 판단된다.



(실시예 2)

중합도 1700, 비누화율 88%의 폴리아세트산비닐 비누화물(닛쁜고세고교(주식)제품 EG-30) 50g을 정제수 430g에 분산시킨 후, 90°C까지 승온하여 용해시켰다. 이 용액을 60°C까지 냉각한 후, 촉매로서 인산 3.0g, 실시예 1에서 얻어진 적갈색 점조성 액체 (A) 4.2g, 용매로서 2-프로판올 59g 및 중합금지제로서 2,2,6,6-테트라메틸-4-히드록시페리딘-1-옥실(아사히덴카고교(주)제품 아데카스타브 LA-7RD) 13.6mg을 가하고, 60°C에서 7시간 교반했다. 얻어진 점조성 용액을 45°C까지 냉각한 후, 염기성 이온교환 수지(미쓰비시카가쿠(주)제품 다이아이온 WA20) 44g을 가하고 2시간 교반했다. pH가 중성인 것을 확인한 후, 실온으로 냉각하고, 400메시의 모래를 사용하여 이온교환 수지를 여과 분리하여, 점조성 수지 용액을 얻었다.

이 용액에 광중합개시제로서, 1-[4-(2-히드록시에톡시)-페닐]-2-히드록시-2-메틸-1-프로판-1-온(치바·스페셜티·케미컬(주)제품 Irgacure 2959)을 용액중의 수지분에 대하여 3중량% 첨가하고 감광성 수지 조성물을 얻었다.

이 감광성 수지 조성물 수용액을 물로 표 1의 농도로 희석하고, 각각을 시험관에 넣고, 마개로 밀봉한 상태에서, 조도 380mW/cm²의 메탈할라이드 램프 UV 조사기로, 2.8초간 UV 조사를 행한 후, 시험관을 직립시키고 마개를 열고, 무게 5.5g의 철구를 액면에 놓고, 철구의 침강·유지에 따라 경화성을 비교 평가했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[표 1]

고형분 농도	1%	2%	4%	6%	8%	10%
철구 상태	침강	유지	유지	유지	유지	유지

(실시예 3)

중합도 3000, 비누화율 88%의 폴리아세트산비닐 비누화물 (닛쁜고세고교(주)제품 OKS-9101) 37g을 정제수 464g에 분산시킨 후, 90°C까지 승온하여 용해시켰다. 이 용액을 60°C까지 냉각한 후, 촉매로서 인산 3.5g, 실시예 1에서 얻어진 적갈색 점조성 액체 (A) 2.9g, 용매로서 2-프로판올 116g 및 중합금지제로서 2,2,6,6-테트라메틸-4-히드록시피페리딘-1-옥실(아사히덴카고교(주)제품 아데카 스타브 LA-7RD) 15.6mg을 가하고, 60°C에서 7시간 교반했다. 얻어진 점조성 용액을 45°C까지 냉각한 후 염기성 이온교환 수지(미쓰비시카가쿠(주)제품 다이아이온 WA20) 50g을 가하고 2시간 교반했다. pH가 중성인 것을 확인한 후, 실온으로 냉각하고, 400매시의 모래를 사용하여 이온교환 수지를 여과 분리하고, 점조성 수지 용액을 얻었다.

이 용액에 광중합개시제로서, 1-[4-(2-히드록시에톡시)-페닐]-2-히드록시-2-메틸-1-프로판-1-온(치바·스페셜티·케미컬(주)제품 Irgacure2959)을 용액중의 수지분에 대하여 3중량% 첨가하고 감광성 수지 조성물을 얻었다.

이 감광성 수지 조성물 수용액을 물로 표 2의 농도로 희석하고, 실시예 2와 동일한 조건으로, 철구의 침강·유지에 의해 경화성을 비교 평가했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[표 2]

고형분 농도	1%	2%	4%	6%	8%	10%
철구 상태	유지	유지	유지	유지	유지	유지

(비교예 1)

PVA-SbQ 수지(도요고세고교(주)제품 SPP-H-13 중합도 1700)를 물로 표 3의 농도로 희석하고, 실시예 2와 동일한 방법에 의해, 경화성을 평가했다. 결과를 표 3에 나타낸다.

[표 3]

고형분 농도	1%	2%	4%	6%	8%	10%
철구 상태	침강	침강	침강	침강	유지	유지

표 1~3에 나타내는 바와 같이, 실시예 2에서는 고형분 농도가 2%, 실시예 3에서는 고형분 농도가 1%로 저농도 수용액이라도 강고하고 균일한 함수 젤이며, 철구를 유지할 수 있었다. 한편, 비교예 1에서는 고형분 농도 8%와, 실시예와 비교하여 고농도의 수용액으로 하지 않으면 철구를 유지할 수 없었다.

(실시예 4)

중합도 1700, 감화율 88%의 폴리아세트산비닐 비누화물(닛쁜고세고교(주)제품 상품명 EG-30) 50g을 정제수 354g에 분산시킨 후, 90°C까지 승온하여 용해시켰다. 이 용액을 60°C까지 냉각한 후, 촉매로서 인산 3.2g, 실시예 1에서 얻어진 적갈색 점조성 액체 (A)를 6.2g, 용매로서 2-프로판올 152g 및 중합금지제로서 2,2,6,6-테트라메틸-4-히드록시페페리딘-1-옥실(아사히덴카고교(주)제품 아데카 스타브 LA-7RD) 14.1mg을 가하고, 60°C에서 7시간 교반했다. 얻어진 투명한 점조성 용액을 45°C까지 냉각한 후, 염기성 이온교환 수지(미쓰비시카가쿠(주)제품 다이아이온 WA20) 47g을 가하고 2시간 교반했다. pH가 중성인 것을 확인한 후, 400메시의 모래를 사용하여 이온교환 수지를 여과 분리하여, 투명한 점조성 수지 용액을 얻었다.

이 용액에 광중합개시제로서, 1-[4-(2-히드록시에톡시)-페닐]-2-히드록시-2-메틸-1-프로판-1-온(치바·스페셜티·케미컬(주) 제품 Irgacure2959)을 용액중의 수지분에 대하여 3중량% 첨가하여 감광성 수지 조성물을 얻었다.

이 감광성 수지 조성물을 블레이드 코터로, 유리기판상에 전면 도포하고, 80°C의 클린 오븐에서 5분간 건조한 후, 실온까지 냉각하고, 소정의 패턴을 가진 마스크를 통하여, 조도 4.0mW/cm²의 초고압 수은등으로 500mJ/cm²의 자외선을 조사했다. 이어서 이온교환수로 30초간 스프레이 현상하여, 목적의 패턴을 얻었다. 패턴의 막두께는 1.0μm, 해상도는 10μm이고, 감도는 우그라 스텝 테블릿에서 5단계였다.

산업상 이용 가능성

본 발명에 의하면, 보존안정성이 우수하고, 여러 화합물에 대한 친화성, 혼합용해성을 갖고, 또한 고감도이고 함수상태에서도 고화가능한 재료이며, 경화물의 감도가 높고, 가요성이 우수하고, 고함수율에서도 균일 고화가 가능한 감광성 수지 및 감광성 수지 조성물 및 신규화합물을 제공할 수 있다. 이 본 발명의 감광성 수지 및 감광성 수지 조성물은, 예를 들면 수용액의 고화에 적용한 경우에는, 저농도라도 강고하고 균일한 젤을 형성할 수 있는 것으로서, 또, 포토페터닝에 적용한 경우에는, 고감도, 고해상도의 수용성 레지스트로서, 신규하고 또한 유용한 것이다.

도면의 간단한 설명

도 1은 실시예 1의 고속 액체크로마토그래피에 의한 분석결과를 도시하는 도면이다.

도 2는 실시예 1의 ¹H-NMR의 측정결과를 도시하는 도면이다.

도 3은 실시예 1의 IR의 측정결과를 도시하는 도면이다.

본 발명을 실시하기 위한 최량의 형태

본 발명의 화학식 1로 표시되는 구성단위를 갖는 감광성 수지는, 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 화합물을 폴리아세트산비닐 비누화물에 아세탈화시킴으로써 얻을 수 있다.

또한, 화학식 1로 표시되는 구성단위를 갖는 감광성 수지는, 알데히드기를 갖는 카르복실산 화합물, 알데히드기를 갖는 페놀류 또는 그것들의 아세탈화물을 폴리아세트산비닐 비누화물에 아세탈화하고, 그 카르복실산기, 페놀성 수산기에 히드록시알킬아크릴레이트글리시딜에테르를 부가시키는 것으로도 합성 가능하다.

본 발명에 사용할 수 있는 폴리아세트산비닐 비누화물은, 특별히 제한은 없지만, 중합도는 200~5000의 범위가 바람직하다. 중합도가 200보다 작은 경우, 충분한 도포막 강도가 얻어지지 않고, 5000보다 큰 경우, 용액점도가 지나치게 높아지게 되어 취급이 어렵게 된다.

비누화도는 60% 이상, 보다 바람직하게는 70% 이상의 것이 바람직하다. 비누화도가 60% 미만에서는 충분한 수용성이 얻어지지 않는다.

상기 폴리아세트산비닐 비누화물에는, 현상성 조절, 레지스트 물성 향상을 목적으로 다른 비닐 모노머를 공중합 한 것, 친수성기 변성, 친유성기 변성, 밀단 변성, 양이온 변성, 음이온 변성 등, 변성 폴리아세트산비닐 비누화물도 적용가능하다.

화학식 2 및 화학식 3의 화합물은, 히드록시알킬아크릴레이트글리시딜에테르와 알데히드기를 갖는 카르복실산 화합물 또는 그 아세탈화물의 부가반응, 히드록시알킬아크릴레이트글리시딜에테르와 알데히드기를 갖는 폐놀류 또는 그 아세탈화물의 부가반응에 의해 얻을 수 있다. 그 반응은, 일본 특개소 60-222442호 공보 등에 기재된 공지의 반응과 동일하다.

이외에도, 에폭시기를 갖는 알데히드 또는 그 아세탈화물과 히드록시알킬(메타)아크릴레이트의 부가반응, 또는, 알데히드 기를 갖는 카르복실산 화합물 또는 그 아세탈화물, 혹은 알데히드기를 갖는 폐놀류 또는 그 아세탈화물과, 히드록시알킬글리시딜에테르의 부가반응 생성물과 알킬(메타)아크릴레이트의 에스테르 교환반응 등에 의해서도 얻을 수 있는데, 상기한 히드록시알킬아크릴레이트글리시딜에테르를 사용하는 방법이, 용이하고 또한 고수율, 고품질의 생성물이 얻어지므로, 가장 바람직하다.

이 히드록시알킬아크릴레이트글리시딜에테르를 사용하는 방법의 반응은, 통상, 반응기질에 열, 또는 촉매 혹은 그 병용에 의해 진행시킬 수 있다. 필요에 따라서 반응계에 용매를 가해도 좋고, 부반응 억제를 목적으로 중합금지제를 첨가해도 좋다.

반응에 사용하는 용매는 특별히 제한은 없지만, 헥산, 햅탄, 옥탄, 노난, 데칸 등의 지방족 탄화수소, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠 등의 방향족 탄화수소, 디에틸 에테르, 디프로필 에테르, 디부틸 에테르, 디옥산, 테트라히드로푸란 등의 에테르류, 아세트산 에틸, 아세트산 부틸, 아세트산 아밀 등의 에스테르류, 염화 메틸렌, 클로로포름, 사염화탄소, 트리클렌, 테트라클렌 등의 할로겐계 용제, 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, n-부탄올, sec-부탄올, 이소부탄올, tert-부탄올 등의 알콜류, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜 등의 에틸렌 글리콜류, 에틸렌 글리콜 모노메틸에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌 글리콜 디에틸에테르, 디에틸렌 글리콜 디메틸에테르 등의 글리콜 에테르류, 에틸렌 글리콜 모노에틸에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노에틸에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노부틸에테르 아세테이트 등의 글리콜에테르 아세테이트류, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜 등의 프로필렌 글리콜류, 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌 글리콜 모노에틸에테르, 디프로필렌 글리콜 모노메틸에테르, 디프로필렌 글리콜 모노에틸에테르, 프로필렌 글리콜 디메틸에테르, 디프로필렌 글리콜 디메틸에테르, 프로필렌 글리콜 디에틸에테르, 디프로필렌 글리콜 디에틸에테르 등의 프로필렌 글리콜 에테르류, 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 디프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 디프로필렌 글리콜 모노에틸에테르 아세테이트 등의 프로필렌 글리콜 에테르 아세테이트류, 디메틸 술폴시드, 술폴란 등의 유황계 용제, N-메틸파롤리돈, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 등의 아미드류, 및 그것들의 혼합물을 들 수 있다.

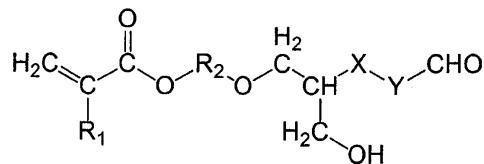
반응에 사용하는 촉매에도 제한은 없지만, 일례로서, 산촉매로서는, 황산, 인산, 과염소산 등의 무기산, BF_3 등의 루이스산, 메탄술폰산, 벤젠술폰산, p-톨루엔술폰산, 도데실벤젠술폰산 등의 유기 술폰산을 들 수 있다. 염기성 촉매로서는, 트리에틸아민, 테트라메틸에틸렌디아민, 트리부틸아민, 트리n-옥틸아민, 디메틸벤질아민, 피리딘, N,N-디메틸-4-아미노피리딘 등의 3차아민, 테트라메틸암모늄 클로라이드, 테트라메틸암모늄 브로마이드, 테트라에틸암모늄 브로마이드, 테트라부틸암모늄 브로마이드 등의 4차 암모늄염, 트리페닐포스핀, 트리부틸포스핀 등의 인 화합물을 들 수 있다. 또한, 피리딘, 트리에틸아민 등의 액상 촉매를 용제로서 사용할 수도 있다.

적용 가능한 중합금지제에도 특별히 제한은 없지만, 일례로서, 폐놀, 알킬폐놀, 카테콜, 알킬카테콜, 히드로퀴논, 히드로퀴논모노메틸에테르, N-알킬-N-니트로소아닐린, N-니트로소페닐히드록실아민염, 폐노티아진, 2,2,6,6-테트라메틸페리진-1-옥실, 2,2,6,6-테트라메틸-4-히드록시페리딘-1-옥실, p-메톡시폐놀 등을 들 수 있다. 그중에서도, 폴리아세트산비닐 비누화물에 아세탈화시키는 반응에 사용해도 상관없다.

반응후, 용매, 촉매 및 중합금지제는, 필요에 따라서 제거해도 좋지만, 제거하지 않고 그대로 폴리아세트산비닐 비누화물에 아세탈화시키는 반응에 사용해도 상관없다.

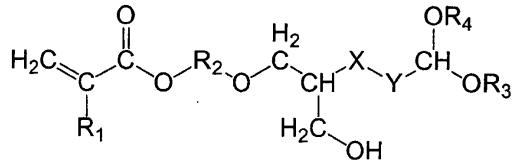
또한, 이것들의 합성법에 있어서, 하기 화학식 4 또는 화학식 5에 상당하는 화합물이, 부반응 생성물로서 소량 생성되는 경우가 있다. 이것들은, 분리 정제해도 좋지만, 일반적으로 실용상의 문제를 일으키지 않아 그대로 사용해도 상관없다.

화학식 4



(식중의 기호는 상기 식 (2)와 동일하다.)

화학식 5



(식중의 기호는 상기 식 (3)과 동일하다.)

또, 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 알데히드 또는 아세틸 화합물은, 그 자체가 신규하며, 기타의 용도에의 이용도 생각할 수 있다.

화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 화합물을 폴리아세트산비닐 비누화물에 아세탈화하여 화학식 1로 표시되는 구성단위를 갖는 감광성 수지를 얻는 반응은, 통상, 용액중에서 열, 또는 산촉매 혹은 그 병용으로 행해진다. 또한, 그 때에 부반응 억제를 목적으로 중합금지제를 가해도 좋다. 용액을 구성하는 용매는 특별히 제한은 없지만, 폴리아세트산비닐 비누화물이 용해되는 조성이 바람직하다. 일례로서, 물, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜 등의 에틸렌 글리콜류, 에틸렌 글리콜 모노메틸에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌 글리콜 디에틸에테르, 디에틸렌 글리콜 디메틸에테르 등의 글리콜 에테르류, 에틸렌 글리콜 모노에틸에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노에틸에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노부틸에테르 아세테이트 등의 글리콜에테르 아세테이트류, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜 등의 프로필렌 글리콜류, 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌 글리콜 모노에틸에테르, 디프로필렌 글리콜 모노메틸에테르, 디프로필렌 글리콜 모노에틸에테르, 프로필렌 글리콜 디메틸에테르, 디프로필렌 글리콜 디메틸에테르, 프로필렌 글리콜 디에틸에테르, 디프로필렌 글리콜 디에틸에테르 등의 프로필렌 글리콜 에테르류, 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노에틸에테르 아세테이트, 디프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 디프로필렌 글리콜 모노에틸에테르 아세테이트 등의 프로필렌 글리콜 에테르 아세테이트류, 디메틸술포시드, N-메틸피롤리돈, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 및 그것들의 혼합물, 2-프로판올 등을 들 수 있다. 그중에서도 물이 안전하여 바람직하지만, 작업상, 고비점 용제가 필요할 경우, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, N-메틸피롤리돈을 물과 혼합, 혹은 단독으로 사용하는 것이 바람직하다.

반응에 사용하는 산촉매에 제한은 없지만, 일례로서, 황산, 인산, 질산, 과염소산 등의 무기산, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 옥살산, 말론산, 숙신산, 말레산, 푸마르산, 프탈산 등의 유기 카르복실산, 메탄술폰산, 벤젠술폰산, p-톨루엔술폰산, 도데실벤젠술폰산 등의 유기 술폰산을 들 수 있다.

반응후, 이들 산은, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 암모니아, 유기 아민 등의 알칼리 화합물 혹은 그 용액으로 중화하거나, 또는 염기성 이온교환 수지를 사용하여 제거하는 것이 바람직하다.

반응온도는 웬던트되는 화합물의 종류, 및 산촉매의 종류, 농도에 크게 의존하지만, 통상, 실온으로부터 100°C의 범위를 적합하게 사용할 수 있다.

화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 화합물을 폴리아세트산비닐 비누화물에 아세탈화하는 반응시에, 예를 들면 포름알데히드, 아세트알데히드, 프로피온알데히드, 부틸알데히드, 벤즈알데히드, 히드록시벤즈알데히드, o-벤즈알데히드 술폰산 또는 그 염, 벤즈알데히드-2,4-디술폰산 또는 그 염 등의 알데히드류 혹은 이것들의 아세탈화물을 동시에 반응시킬 수도 있다.

폴리아세트산비닐 비누화물에 대한 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 화합물의 화합물 도입율은, 화합물의 종류에서 상이하지만, 아세트산비닐 단량체 유닛에 대하여 0.02~20mol%의 범위가 바람직하다. 보다 바람직하게는 0.1~5mol%이다. 도입율이 지나치게 많으면 현상성의 저하를 초래하고, 지나치게 낮으면 충분한 감도가 얻어지지 않아, 도포막 강도도 저하되고, 또한 함수 겔을 형성하는 것도 곤란하게 된다.

본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 구성단위를 갖는 감광성 수지는, 감광성 수지 조성물에 사용할 수 있다. 본 발명의 감광성 수지를 사용하여 본 발명의 감광성 수지 조성물을 구성하는 경우, 광가교 반응을 촉진시킬 목적으로, 광중합개시제, 광중감제를 혼합하는 것이 바람직하다. 이들 화합물은 용제에 용해, 혹은 분산된 상태에서 감광성 수지에 혼합하거나, 감광성 수지에 대하여 화학적으로 결합시켜도 상관없다. 조성물중에 광중합개시제를 용해, 혹은 분산시키는 경우, 광중합개시제의 양은 감광성 수지에 대해 통상 0.1~30중량%, 바람직하게는 1~10중량%로 한다. 적용되는 광중합개시제, 광중감제에 특별히 제한은 없지만, 일례로서, 벤조페논, 히드록시벤조페논, 비스-N,N-디메틸아미노벤조페논, 비스-N,N-디에틸아미노벤조페논, 4-메톡시-4'-디메틸아미노벤조페논 등의 벤조페논류, 티옥산톤, 2,4-디에틸티옥산톤, 이소프로필티옥산톤, 클로로티옥산톤, 이소프로록시클로로티옥산톤 등의 티옥산톤류, 에틸안트라퀴논, 벤즈안트라퀴논, 아미노안트라퀴논, 클로로안트라퀴논 등의 안트라퀴논류, 아세토페논류, 벤조인메틸에테르, 벤조인페닐에테르 등의 벤조인에테르류, 2,4,6-트리할로메틸트리아진류, 1-히드록시클로로헥실페닐케톤, 2-(o-클로로페닐)-4,5-디페닐이미다졸 2량체, 2-(o-클로로페닐)-4,5-디(m-메톡시페닐)이미다졸 2량체, 2-(o-플루오로페닐)-4,5-디페닐이미다졸 2량체, 2-(o-메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다졸 2량체, 2-(p-메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다졸 2량체, 2,4-디(p-메톡시페닐)-5-페닐이미다졸 2량체, 2-(2,4-디메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다졸 2량체 등, 2,4,5-트리아릴이미다졸 2량체류, 벤질디메틸케탈, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄-1-온, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노-1-프로판온, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온, 1-[4-(2-히드록시에톡시)-페닐]-2-히드록시-2-메틸-1-프로판-1-온, 페난트렌퀴논, 9,10-페난트렌퀴논, 메틸벤조인, 에틸벤조인 등의 벤조인류, 9-페닐아크리딘, 1,7-비스(9,9'-아크리디닐)헵탄 등, 아크리딘 유도체, 비스아실포스핀 옥사이드, 및 이것들의 혼합물 등을 들 수 있다.

이것들의 개시제에 더해, 촉진제 등을 첨가할 수도 있다. 이것들의 예로서, p-디메틸아미노벤조산에틸, p-디메틸아미노벤조산이소아밀, 에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에타놀아민 등을 들 수 있다.

또, 본 발명의 감광성 수지 조성물에는, 감도, 콘트라스트의 증가, 경화물 물성 향상을 목적으로, 중합성 모노머를 첨가하는 것도 가능하다. 일례로서, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(에틸렌기의 수가 2~14인 것), 폴리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트(에틸렌기의 수가 2~14인 것), 트리메틸올프로판 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 에톡시트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 에톡시트리메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 프로포시트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 프로포시트리메타크릴레이트, 테트라메틸올메탄 트리아크릴레이트, 테트라메틸올메탄 트리메타크릴레이트, 테트라메틸올메탄 테트라아크릴레이트, 테트라메틸올메탄 테트라메타크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트(프로필렌기의 수가 2~14인 것), 폴리프로필렌 글리콜 디메타크릴레이트(프로필렌기의 수가 2~14인 것), 디펜타에리트리톨 웬타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 웬타메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사메타크릴레이트, 비스페놀A 폴리옥시에틸렌 디아크릴레이트, 비스페놀A 폴리옥시에틸렌 디메타크릴레이트, 비스페놀A 디옥시에틸렌 디아크릴레이트, 비스페놀A 디옥시에틸렌 디메타크릴레이트, 비스페놀A 트리옥시에틸렌 디메타크릴레이트, 비스페놀A 데카옥시에틸렌 디아크릴레이트, 비스페놀A 데카옥시에틸렌 디메타크릴레이트, 다가 카르복실산(무수 프탈산 등)과 수산기 및 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물(β -히드록시에틸 아크릴레이트, β -히드록시에틸 메타크릴레이트 등)과의 에스테르화물, 아크릴산 혹은 메타크릴산의 알킬 에스테르(아크릴산 메틸 에스테르, 메타크릴산 메틸 에스테르, 아크릴산 에틸 에스테르, 메타크릴산 에틸 에스테르, 아크릴산 부틸 에스테르, 메타크릴산 부틸 에스테르, 아크릴산2-에틸헥실 에스테르, 메타크릴산2-에틸헥실 에스테르 등) 등을 들 수 있다.

본 발명의 감광성 수지 조성물에는, 기타 성분으로서, 중합금지제, 가소제, 안료, 염료, 소포제, 커플링제 등, 종래 공지의 것을 필요에 따라서 배합할 수 있다.

또한, 본 발명의 감광성 수지 조성물은 용매로서 물을 함유하는 것이 바람직하다. 물 이외의 용제를 사용하여 합성된 감광성 수지로부터, 본 발명의 감광성 수지 조성물을 구성하는 경우, 단지 물로 희석하는 것만으로도 좋지만, 종류제거에 의한 용제치환, 또는 건조고화후에 수용해, 또는, 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소, 아세트산 에틸, 아세트산 부틸과 같은 비극성 용제에 투입하여 고형분을 석출 분리후, 물에 재용해시켜도 상관없다.

상기 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 저농도 상태에서도 고감도이기 때문에, 예를 들면, 고형분 농도 0.5~50%, 바람직하게는 1% 이상의 저농도 수용액으로서도 광중합 반응함으로써, 함수 겔을 형성할 수 있다.

또, 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 기능을 형성하는 각종 약효성분, 효소, 균체 등을 혼합할 수 있다. 이 경우에는, 각종 약효성분, 효소, 균체 등을 함유하는 감광성 수지 조성물을 광경화 시킴으로써, 각종 약효성분, 효소, 균체 등을 포함한 함수 겔을 형성할 수 있다. 물론, 본 발명의 감광성 수지 조성물로부터 함수 겔을 형성한 후에, 각종 약효성분, 효소, 균체 등을 함침시켜도 좋다.

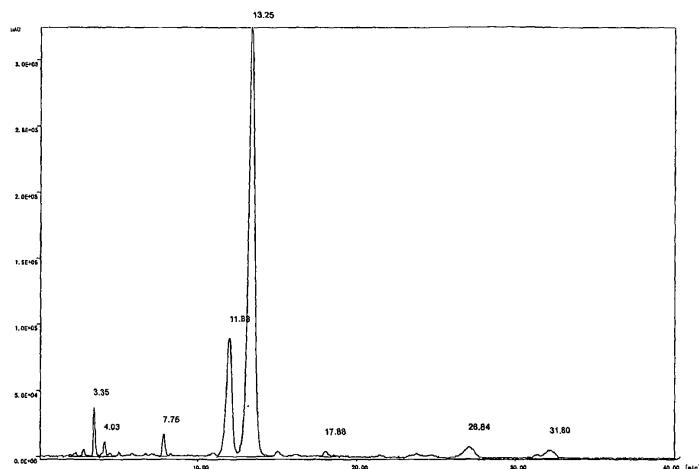
또한, 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 일반적인 레지스트 조성물과 동일하게 패터닝 할 수 있다. 그 때문에, 본 발명의 감광성 수지 조성물에 기능을 형성하는 각종 약효성분, 효소, 균체 등을 혼합한 것, 또는 본 발명의 감광성 수지 조성물로부터 함수 겔을 형성한 후에 기능을 형성하는 각종 약효성분, 효소, 균체 등을 함침시킨 것을, 포토리소그래피에 의해 패터닝 하는 것도 가능하다. 물론, 일반적인 포토레지스트로서 사용할 수도 있다.

본 발명의 감광성 수지 조성물을 포토 패터닝에 사용하는 경우, 현상 방법은, 스프레이식, 패들식, 침지식 등, 모두 가능하지만, 잔사가 적은 스프레이식이 바람직하다. 필요에 따라서, 초음파 등을 조사할 수도 있다.

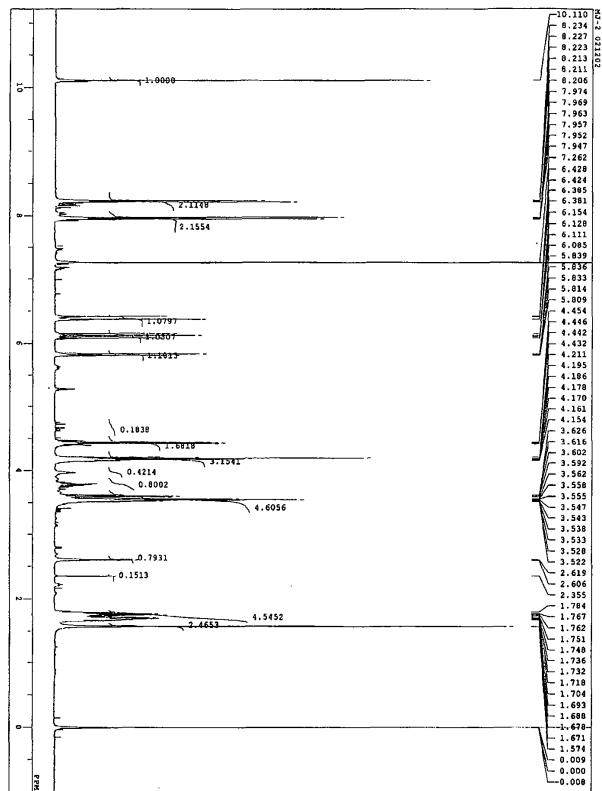
또한, 현상액은 중성의 물이 바람직하지만, 약산성, 약알칼리성이어도 상관없다. 현상성 보조를 목적으로 유기용제, 계면 활성제, 소포제 등을 첨가하는 것도 가능하다.

도면

도면1



도면2



도면3

