(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3620155号
(P3620155)
(45)発行日　平成17年2月16日(2005.2.16)　(24)登録日　平成16年11月26日(2004.11.26)

(51)Int.Cl.[7]　F I
G03F 7/033　G03F 7/033
G03F 7/038　G03F 7/038 501

請求項の数 3　(全 14 頁)

(21)出願番号　特願平8-175680
(22)出願日　平成8年6月14日(1996.6.14)
(65)公開番号　特開平10-3167
(43)公開日　平成10年1月6日(1998.1.6)
審査請求日　平成15年5月12日(2003.5.12)

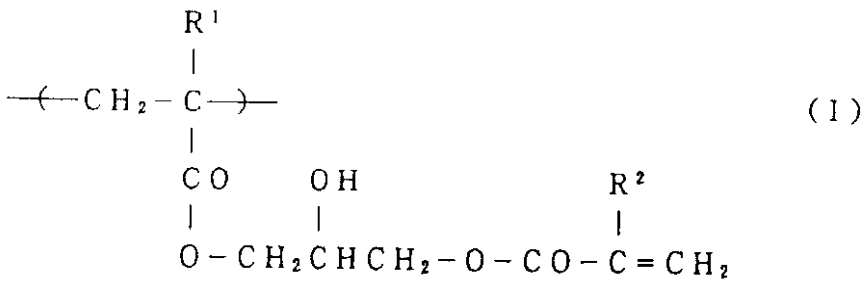
(73)特許権者　390030890
上野化学工業株式会社
大阪府枚方市招提田近３丁目３番地の２
(74)代理人　100085202
弁理士　森岡　博
(72)発明者　谷口　昇次
大阪府枚方市招提田近３丁目３番地の２
上野化学工業株式会社内
(72)発明者　北谷　雅俊
大阪府枚方市招提田近３丁目３番地の２
上野化学工業株式会社内

審査官　中澤　俊彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】水溶性感光性組成物

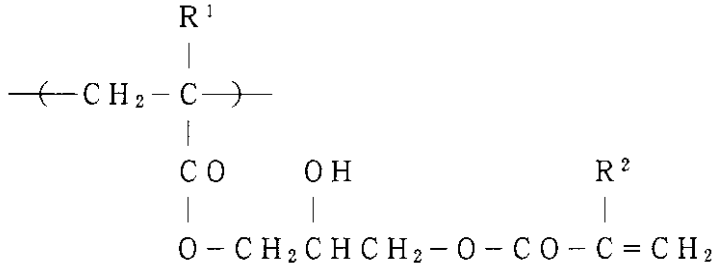
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ビニルアルコール系重合体成分、及び下式(Ｉ)
【化１】



(Ｉ)

(式中、R^1 及び R^2 は各々別個に水素又はメチル基を示す)
で表される構造単位を含むブロック共重合体、並びに感光剤を配合してなる水溶性感光性組成物。
【請求項２】
水溶液の形態を有する請求項１の水溶性感光性組成物。
【請求項３】
フィルムの形態をなす請求項１の水溶性感光性組成物。

【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する分野】
本発明はエレクトロニクス製品等のフォトレジストに使用される水溶性感光性組成物に関する。さらに詳しくは、本発明は水を用いて現像が可能で、かつ重クロム酸塩を含まない水溶性感光性組成物に関する。
【０００２】
【従来の技術】
近年、半導体ＩＣやＬＳＩなどの集積回路は集積度が一層高くなり、より微細な加工が必要とされている。これに伴いその金属部品にも一段と微細な加工が要求されている。これら通称フォトファブリケーションにはカラーＴＶ用シャドウマスク、撮像管用カラーフィルター等の電子管用部品、カラー液晶用フィルター等の表示デバイス部品、ＣＣＤ用カラーフィルター、リードフレーム、フォトマスクなどの半導体部品、その他コンピューター関連部品、家電、カメラ部品等があり、その用途は広い。
【０００３】
これらの加工には機械加工法と化学加工法がある。化学加工法は必要金属に感光性レジストを塗布し、これにキセノン灯、および高圧水銀灯によりフォトマスクを通して画像を焼き付ける。ついで、レジストの未露光部を溶出して金属の肌を露出させ、エッチング液にて蝕刻を行い加工するもので、機械加工よりも精度は格段に高い。
【０００４】
このような加工に用いられる感光性レジストとしては、有機溶剤可溶型と水可溶型がある。前者は環化ゴム系、ノボラック系、桂皮酸系等があるが、有機溶剤を用いるため労働環境および地球環境に好ましくない。他方後者の水溶性タイプにはＰＶＡ、カゼイン、フィッシュグリュー系があるが、感光剤として重クロム酸塩を用いるため六価クロムの廃液処理に多大の経費と労力を必要とする。また、重クロム酸塩を用いるためにコロイドが酸化を受け、感光液の解像性および保存性は悪い。この点からも重クロム酸塩を用いずに、水溶性タイプで解像度が高く、しかも高感度で、耐蝕性に優れたレジストが求められている。
【０００５】
【発明の目的及び概要】
本発明の目的は、水を用いて現像が可能であり、重クロム酸塩を含まず、感光性に優れ、かつ解像度が高く、耐蝕性に優れたレジスト、あるいは剥離時に容易に剥離することができる水溶性感光性組成物を提供することにある。
【０００６】
本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討した結果、ビニルアルコール系重合体成分に（メタ）アクリル酸グリシジル付加物構造単位を導入することにより、これらの課題を解決し得るとの知見を得て本発明を完成するに至った。
【０００７】
本発明は、ビニルアルコール系重合体成分、及び下式（Ｉ）
【化２】



（Ｉ）

（式中、Ｒ^{1} 及びＲ^{2} は各々別個に水素又はメチル基を示す）

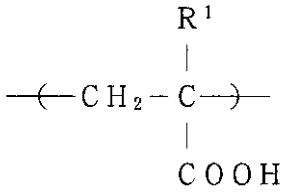
で表される構造単位を含むブロック共重合体、並びにこれに感光剤を配合してなる水溶性感光性樹脂組成物を提供するものである。また、この発明は、水溶液の形態、あるいはフィルムの形態をした上記水溶性感光性組成物を提供するものである。

【０００８】

本発明にて用いられるブロック共重合体は、ビニルアルコール系重合体成分の主鎖末端に前記式（Ｉ）で表される（メタ）アクリル酸系構造単位が付加されたものである。ここで付加される構造単位としては式（Ｉ）のほか、下式（ＩＩ）で表される構造単位が含まれていてもよい。

【０００９】

【化３】

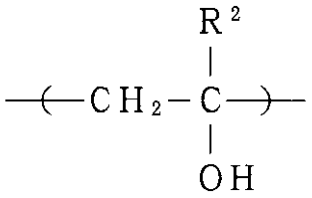


(II)

（式中、R^1 は前記に同じ）

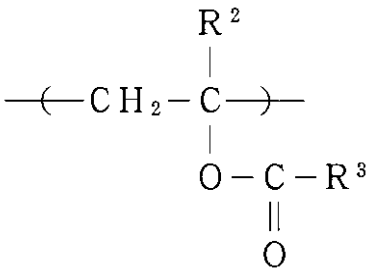
なお、前記ＰＶＡ系重合体は下式（ＩＩＩａ）、（ＩＩＩｂ）

【化４】



(IIIa)

【化５】



(IIIb)

（式中、R^2 は水素又は炭素数１～６のアルキル基、R^3 は水素又は炭素数１～２０のアルキル基を意味する）

で表される構造単位を含み、主鎖の末端に－Ｓ－を有する。

【００１０】

したがって、本発明はメルカプト基を有するビニルアルコール系重合体の存在下に、（メタ）アクリル酸をラジカル重合し、次いで（メタ）アクリル酸グリシジルを付加してなるブロック共重合及び感光剤を配合した水溶性感光性組成物を提供するものである。

【００１１】

【発明の詳細な開示】

以下に本発明をさらに詳しく説明する。

【００１２】

本発明の水溶性感光性組成物の第１の成分であるブロック共重合体は、少なくともビニルアルコール系重合体（以下、ＰＶＡ系重合体という）成分および前記式（Ｉ）で表される（メタ）アクリル酸グリシジル付加物構造単位を含有する。かかるブロック共重合体は種々の方法により製造することができるが、代表的には末端にチオール酸エステル基を有するビニルエステル系重合体をけん化することにより得られる、末端メルカプト基を有する

ＰＶＡ系重合体（以下、ＰＶＡ－ＳＨという）の存在下、アクリル酸及び／又はメタアクリル酸（以下、（メタ）アクリル酸と表記する）をラジカル重合し、次いで（メタ）アクリル酸グリシジルを反応して製造する方法が最も好ましい。このようにＰＶＡ－ＳＨは特公平６－７４３０４号公報に記載されており、Ｍ－ポリマー（（株）クラレ製））の商品名で入手することができる。

【００１３】

（末端メルカプト基を有するＰＶＡ系重合体：ＰＶＡ－ＳＨ）

本発明で用いられるＰＶＡ－ＳＨは、チオール酸の存在下にビニルエステル類単量体を主体とするビニル系単量体を重合して得たビニルエステル系重合体を常法によりけん化して得られる。

【００１４】

かかるチオール酸としては－ＣＯＳＨ基を有する有機チオール酸が用いられる。例えば、チオール酢酸、チオールプロピオン酸、チオール酪酸、チオール吉草酸等が挙げられるが、中でもチオール酢酸が分解性もよく最も好ましい。

【００１５】

またビニルエステル類単量体はラジカル重合可能なものであればよい。例えば、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバリン酸ビニルおよびバーサティック酸ビニル等が挙げられるが、ＰＶＡ系重合体を得る目的から特に酢酸ビニルが好ましい。

【００１６】

ＰＶＡ－ＳＨは、本発明の趣旨を損なわない範囲で、上記ビニルエステルと共重合可能な単量体を共存させ、共重合することも可能である。このような単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、１－ブテン、イソブテン等のオレフィン類、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ｎ－プロピル、アクリル酸ｉ－プロピル、アクリル酸ｎ－ブチル、アクリル酸ｉ－ブチル、アクリル酸ｔ－ブチル、アクリル酸２－エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ｎ－プロピル、メタクリル酸ｉ－プロピル、メタクリル酸ｎ－ブチル、メタクリル酸ｉ－ブチル、メタクリル酸ｔ－ブチル、メタクリル酸２－エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル等のメタクリル酸エステル類、メチルビニルエーテル、ｎ－プロピルビニルエーテル、ｉ－プロピルビニルエーテル、ｎ－ブチルビニルエーテル、ｉ－ブチルビニルエーテル、ｔ－ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテル等のビニルエーテル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニル類、酢酸アリル、塩化アリル等のアリル化合物、フマール酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸または無水イタコン酸等のカルボキシル基含有化合物およびそのエステル、エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸等のスルホン酸基含有化合物、ビニルトリメトキシシラン等のビニルシリル化合物、酢酸イソプロペニル、トリメチル－（３－アクリルアミド－３－ジメチルプロピル）－アンモニウムクロライド、３－アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、３－メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、Ｎ－（３－アリルオキシ－２－ヒドロキシプロピル）ジメチルアミンの４級アンモニウム塩、Ｎ－（４－アリルオキシ－３－ヒドロキシブチル）ジエチルアミンの４級アンモニウム塩さらにはアクリルアミド、Ｎ－メチルアクリルアミド、Ｎ－エチルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミド、メタクリルアミド、Ｎ－メチルメタクリルアミド、Ｎ－エチルメタクリルアミド、Ｎ－メチロールメタクリルアミド等の４級アンモニウム塩等が挙げられる。上記単量体の使用量は前記ビニルエステル類単量体に対して５モル％以下が好ましい。

【００１７】
チオール酸の存在下に酢酸ビニルなどのビニルエステル類を主体とするビニル系モノマーの重合を行うには、ラジカル重合開始剤を使用して、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などいずれの方法を採用してもよい。これらのうちメタノールを溶媒とする溶液重合法が工業的には最も有利である。
【００１８】
重合中に存在させるチオール酸の重合系への添加量、添加方法については特に制限はなく、目的とするビニルエステル系重合体の物性値によって適宜選択してよい。重合方法としては、バッチ式、半連続式、連続式などの公知の方法が採用できる。
【００１９】
ラジカル重合開始剤としては、例えば２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、２，２’－アゾビス（４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル）、過酸化ベンゾイル、過酸化カーボネートなどの公知のラジカル重合開始剤がいずれも使用できる。また放射線、電子線などを用いてもよい。
【００２０】
重合温度は目的とする変性ＰＶＡの物性により決定されるが、通常１０～９０℃の範囲から選ばれる。その時に使用される開始剤は重合温度に応じて適宜選択される。所定時間重合した後、未重合のビニルエステル類を公知の方法で除去することにより、末端にチオール酸エステル基を有するビニルエステル系重合体が得られる。
【００２１】
このようにして得られたビニルエステル系重合体は、常法によりけん化することができ、通常アルコール、とりわけメタノール中でけん化するのが好ましい。アルコールは無水物のみならず少量の含水系のものも目的に応じて用いられ、また酢酸メチル、酢酸エチルなどの有機溶媒を必要に応じて併用してもよい。けん化温度は通常１０～９０℃の範囲から選ばれる。けん化触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート、カリウムメチラートなどのアルカリ性触媒が好ましく、該触媒の使用量はけん化度の大小および水分量などにより適宜決められるが、ビニルエステル単位に対し、モル比で０．００１以上、好ましくは０．００２以上用いる。アルカリ量が多くなりすぎると残存アルカリをポリマー中より除去することが困難となり、ポリマーが着色するなど好ましくなく、モル比で０．２以下にするのが好ましい。なお、ビニルエステル系重合体中にカルボキシル基やそのエステル基などのアルカリ触媒と反応し、アルカリを消費する成分が含有されている場合、その消費量分を加えた量のアルカリ触媒を使用する。
【００２２】
上記のけん化反応により、ビニルエステル系重合体の末端チオール酸エステルおよび主鎖のビニルエステル結合が共にけん化され、ポリマー末端はメルカプト基に、主鎖はビニルアルコールになる。主鎖のビニルエステル単位のけん化度は使用目的に応じて適宜選択してよい。けん化反応後析出した重合体は、例えばメタノールなどで洗浄するなどの公知の方法で精製し、残存アルカリ、酢酸のアルカリ金属塩などの不純物を除去して乾燥することにより通常白色粉末として得ることができる。
【００２３】
このようにして得られたＰＶＡ－ＳＨの粘度平均重合度（以下、重合度という）は５０～８０００であり、１００～６０００が好ましく、１００～５０００がより好ましい。ＰＶＡ－ＳＨの重合度は、ＪＩＳ－Ｋ６７２６に準じ、再けん化後精製した該重合体について、水中、３０℃で測定した極限粘度［η］から次式により求めた粘度重合度（Ｐ）で表したものである。$P=([\eta]\times 10^{3}/8.29)^{(1/0.62)}$
重合度が５０未満の場合には、フォトレジストの強度が不足し、一方、重合度が８０００を越えると、末端へのメルカプト基導入効率が低下し本発明の目的とするブロック共重合体が得られない。本発明にて用いられるＰＶＡ－ＳＨのけん化度は、変性基の種類によっても異なり一概にいえないが、水溶性およびフォトレジストの強度および基板との密着性発現の点からは５０～９９．９９モル％であることが好ましく、６０～９９．７モル％が

より好ましく、７０～９９．５モル％がさらに好ましい。
【００２４】
（ブロック共重合体の製法）
本発明組成物に用いられるブロック共重合体を製造するには、前記ＰＶＡ－ＳＨなどのＰＶＡ系重合体の存在下に、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸などのビニル系カルボン酸、これらの塩及びエステルの少なくとも１種をラジカル重合する。これらのうち特にアクリル酸、メタクリル酸が好ましい。これらビニル系カルボン酸類の使用量は、ＰＶＡ系重合体１００重量部に対して、１０～１００重量部、好ましくは３０～７０重量部である。（メタ）アクリル酸の使用量がこれより少ないとグリシジル（メタ）アクリレートの付加量が少なく画像形成ができない。一方、これより多いとグリシジル（メタ）アクリレートの反応物によるタックが発生し好ましくない。
【００２５】
重合は従来公知の方法、例えば塊状重合、溶液重合、懸濁重合および乳化重合などにより行うことができるが、ＰＶＡ系重合体を溶解し得る溶剤、たとえば水やジメチルスルホキシドを主体とする溶媒中で重合するのが好ましい。また重合プロセスとしてはバッチ式、半連続式、連続式などの公知の方法をいずれも採用することができる。
【００２６】
ラジカル重合反応は、通常のラジカル重合開始剤、例えば２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、２，２’－アゾビス（４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル）、過酸化ベンゾイル、ジイソプロピルパーオキシカーボネイト、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の公知のラジカル重合開始剤の中から各重合系に適したものを使用してよい。例えば水系での重合の場合、ＰＶＡ末端のメルカプト基と臭素酸カリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、クメンハイドロパーオキサイド等の酸化剤によるレドックス開始も可能である。これら開始剤中でも臭素酸カリウム、クメンハイドロパーオキサイドは、通常の重合条件下、単独ではラジカルを発生せず、ＰＶＡ末端のメルカプト基とのレドックス反応によってのみ分解し、ラジカルを発生することから、ＰＶＡ系重合体とのブロック共重合体を有効に生成し、その結果フォトレジストの水溶性が大きく向上し特に好ましい。また、重合開始時に臭素酸カリウムあるいはクメンハイドロパーオキサイドを用いた後、他の重合開始剤あるいは酸化剤、好ましくは過酸化水素を追加添加してもよい。
【００２７】
これら重合開始剤の使用量は、ＰＶＡ系重合体１００重量部に対して、０．５～５重量部、好ましくは１～３重量部である。開始剤の使用量がこれより少ないと重合が円滑に進行せず、これより多くても効果はない。
【００２８】
ＰＶＡ系重合体の存在下にラジカル重合を行うに際し、重合系が酸性であるのが好ましい。これは塩基性下においてメルカプト基が、モノマーの二重結合へイオン的に付加、消失する速度が大きくなり、重合効率が著しく低下するためであり、水系の重合であれば、すべての操作をｐＨ６以下、好ましくはｐＨ５以下で実施することが好ましい。
【００２９】
アクリル酸、メタクリル酸などビニル系カルボン酸を前記ＰＶＡ系重合体の存在下に重合するにあたっては、本発明の効果を損なわない範囲で、アクリル酸、メタクリル酸などと共重合可能な単量体を共存あるいは後添加し、共重合あるいはブロック重合してもよい。このような単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、イソブテン等のオレフィン酸、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン化オレフィン類、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バーサチック酸ビニル、ピバリン酸ビニル等のビニルエステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ｎ－プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ｎ－ブチル、アクリル酸ｉ－ブチル、アクリル酸ｔ－ブチル、アクリル酸２－エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリ

ル酸オクタデシル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ｎ－プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ｎ－ブチル、メタクリル酸ｉ－ブチル、メタクリル酸ｔ－ブチル、メタクリル酸２－エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル等のメタクリル酸エステル類、アクリルアミド、メタクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸およびそのナトリウム塩のアクリルアミド系単量体類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類、酢酸アリル、塩化アリル等のアリル化合物、フマール酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸または無水イタコン酸等のカルボキシル基含有化合物およびそのエステル、エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸等のスルホン酸基含有化合物、ビニルトリメトキシシラン等のビニルシリル化合物、酢酸イソプロペニル、トリメチル－（３－アクリルアミド－３－ジメチルプロピル）－アンモニウムクロライド、３－アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、３－メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、Ｎ－（３－アリルオキシ－２－ヒドロキシプロピル）ジメチルアミンの４級アンモニウム塩、Ｎ－（４－アリルオキシ－３－ヒドロキシブチル）ジエチルアミンの４級アンモニウム塩さらにはアクリルアミド、Ｎ－メチルアクリルアミド、Ｎ－エチルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミド、メタクリルアミド、Ｎ－メチルメタクリルアミド、Ｎ－エチルメタクリルアミド、Ｎ－メチロールメタクリルアミド等の４級アンモニウム塩、スチレン、α－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレンスルホン酸およびそのナトリウム、カリウム塩等のスチレン系単量体類その他Ｎ－ビニルピロリドン等が挙げられる。これら共重合可能な単量体の量は、ビニル系カルボン酸１００重量部に対して１００重量部以下が好ましく、８０重量部以下がより好ましい。

【００３０】

（グリシジル（メタ）アクリレートの付加）

本発明にて用いるブロック共重合体は、このようにしてアクリル酸および／またはメタクリル酸などを含むＰＶＡ系ブロック共重合体を得た後、触媒の存在下、これにグリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート等のグリシジルエステルを付加する。かかる反応におけるグリシジルエステルの使用量は、前記の付加重合されたアクリル酸、メタクリル酸の１モルに対して０．６～１．５モル、好ましくは０．８～１．２モルである。グリシジルエステルの使用量がこれより少ないと得られるレジスト膜の光架橋性能が低く感度が悪い。

【００３１】

グリシジルエステルの付加反応に用いる触媒としては、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、トリフェニルベンゾニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムクロライド、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン等の公知の触媒が挙げられる。付加反応の条件は反応に用いる化合物および触媒等の種類により異なるが、反応温度は５０～１００℃、反応時間は０．１～２４時間が好ましい。触媒の使用量はＰＶＡ系ブロック共重合体１００重量部に対して０．０１～１重量部、好ましくは０．１～０．５重量部である。

【００３２】

したがって、前記のブロック共重合体中のＰＶＡ系重合体成分（Ａ）と上記の式（Ｉ）で表される（メタ）アクリル酸グリシジル付加物構造体単位を含有する重合体成分（Ｂ）との重量比率は、０．２≦成分（Ａ）／成分（Ｂ）≦２であるのが好ましく、さらに好ましくは０．３≦成分（Ａ）／成分（Ｂ）≦１であり、最も好ましくは０．５≦成分（Ａ）／成分（Ｂ）≦０．９である。前記の比率が０．２より小さいとこれから得られるレジスト膜にタック性が大きくなる。一方、上記の範囲より大きいと所望の感光性が得られない。

【００３３】

本発明の感光性組成物には、前記グリシジルエステルが付加したブロック共重合体に加え

て、さらに通常のポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ゼラチン、フィッシュグリュー等を併用してもよい。

【００３４】

（感光剤）

本発明組成物の第２の必須成分である感光剤としては、前記ＰＶＡ系ブロック共重合体と共に使用した場合、光照射により感光性組成物を水に対し不溶化することのできる化合物を用いることができる。

【００３５】

このような感光剤としては、ベンゾインのアルキルエーテル類、例えばベンゾイン、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、α－メチルベンゾイン、ベンゾフェノン、ベンゾフェノンメチルエーテル、２，２－ジメトキシ－２－フェニルベンゾフェノン、アントラキノン、１－クロルアントラキノン、２－メチルアントラキノン、２－エチルアントラキノン、ω－ブロムアセトフェノン、２，４－ジメチルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルトリクロロアセトフェノン、α－ブロムイソブチロフェノン、１，４－ナフトキノン等の光重合開始剤が挙げられる。　かかる光重合開始剤の感光性組成物中における配合量は、全固形分中０．０１～５重量％、好ましくは０．０５～２重量％である。含有量が全固形分中０．０１重量％未満であると光硬化性に乏しく、一方、５重量％を越えるとコーティング時に結晶の析出が見られ所望の水溶性感光性組成物が得られない。

【００３６】

（その他の単量体）

本発明の組成物には、前記のブロック共重合体に加えてさらに光重合開始剤の存在下で光重合するつぎの単量体を加えてもよい。このような単量体としては、１～２個以上の水酸基を有する低級アルカノールのアクリル酸またはメタクリル酸のエステル、あるいは一方の側がエーテル化またはエステル化されたポリエチレングリコールのアクリル酸またはメタクリル酸のエステル、あるいは分子内に少なくとも１個の遊離水酸基を有し、かつ光重合可能な二重結合を有するアクリルアミドまたはメタクリルアミドの誘導体、例えばエチレングリコール（メタ）アクリレート、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（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、ヘキサンジオール（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、トリプロピレングリコールジ（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、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、β－オキシプロピル（メタ）アクリレート、Ｎ－β－オキシエチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－オキシメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ’－ビス（β－オキシエチル）（メタ）アクリルアミド、Ｎ－α，α’－ジメチル－β－オキシエチル（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

【００３７】

また前記単量体の一部を、本発明の効果を損なわない範囲内で、従来かかる分野に公知の光重合性単量体、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、ｍ－キシリレンビスアクリルアミド、ｐ－キシリレンビスアクリルアミド、ｍ－フェニレンビスアクリルアミド、エチレンジアミンビスアクリルアミド、ヘキサメチレンジアミンビスアクリルアミド等で置換してもよい。

【００３８】

このような単量体の配合量は、ブロック共重合体１００重量部に対して、０．０１～５０重量部、好ましくは０．０５～３０重量部である。

【００３９】

（添加剤）

本発明の感光性組成物には、ハイドロキノンおよびその誘導体等の光重合を妨げない重合禁止剤、分散剤、可塑剤、消泡剤、染料および顔料等の光重合を妨げない着色料等の添加剤を必要に応じて適宜併用することができる。また貯蔵安定性を向上させる目的で公知の

熱重合防止剤あるいは貯蔵安定剤を含有してもよい。

【００４０】

（感光性組成物の調製）

本発明の感光性組成物は、前記の成分を混合することにより調製することができる。組成物の形態としては水溶液であるのが好ましいが、エチルアルコール、多価アルコール等のアルコール類と水との混合溶液に調製してもよい。

【００４１】

このような感光性組成物は、スピンコーティング、ディップコーティング、ロールコーティング、バーコーティングなどの公知の方法を用いて、鉄合金、銅合金、ガラス板などの各種基板上に塗布し乾燥して感光層を形成する。また、プラスチックフィルムなどの表面に塗布して乾燥することにより、いわゆるドライフィルムレジストとしてもよい。

【００４２】

（露光－現像）

本発明の感光性樹脂組成物を用いて画像形成を行うには、形成した感光層上にフォトマスクを介して、例えばキセノンランプ、超高圧水銀ランプ、ハロゲンランプ等の光照射を行って光重合を行った後、水を用いて現像を行い画像を得る。このようにして得られたレジスト膜を硬膜液に漬浸処理し、水洗後、ポストベークにより更に硬化させ耐久性に優れた硬化物とする。

【００４３】

【実施例】

つぎに本発明を実施例にもとづきさらに具体的に説明する。なお以下「部」および「％」は特に断らない限り「重量部」および「重量％」をそれぞれ意味する。

【００４４】

［実施例１］

（ＰＶＡ系ブロック共重合体の調製）

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹き込み口、撹拌機を備えた２リットルガラス製容器に、末端にメルカプト基を有するＰＶＡ（Ｍ－ポリマー、（株）クラレ製：重合度５１０、けん化度９８．２モル％、［ＨＳ］＝１．０２×10^{-4}ｅｑ／ｇ）１００部及び蒸留水９００部を仕込んだ。反応容器の窒素吹き込み口より窒素を導入しながら煮沸溶解した後、窒素を導入したまま室温まで冷却し、１Ｎ－H_2SO_4でｐＨを３に調整した。次いでアクリル酸モノマー４７部を加えて均一化し、さらに窒素置換を行った後７０℃に昇温し開始剤を加えて重合を行った。開始剤の添加は、蒸留水３５部に臭素酸カリウム２．３部を溶解した水溶液を撹拌下７０℃にて滴下ロートより３時間かけて行った。ついで反応液を室温まで冷却し、ＰＶＡ－ポリ（アクリル酸）ブロック共重合体水溶液を得た。得られたブロック共重合体の赤外吸収スペクトルを図１に示す。測定は重合体をイソプロピルアルコールで充分に洗浄し減圧乾燥した後、再度水溶液としフィルム状にして行った。

【００４５】

（メタクリル酸グリシジルの付加）

得られたブロック共重合体をｐＨ４．０に調整し、メタクリル酸グリシジル９２部、反応触媒としてトリフェニルベンゾニウムクロライド１．５部、重合禁止剤として４－ｔ－ブチルピロカテコール５．７部を添加し、８０℃で６時間反応を行い、メタクリル酸グリシジルを付加したブロック共重合体水溶液を得た。該ブロック共重合体水溶液は淡黄色の透明液であり、ｐＨは５．２、２５℃における粘度は３００ｍＰａ・ｓであった。前記と同様にして得られた、このブロック共重合体の赤外吸収スペクトルを図２に示す。

【００４６】

（感光レジスト膜の作製）

つぎに、得られたブロック共重合体（１５％水溶液）６７部に、蒸留水１６．４部、４，４－ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン０．０２部、ベンジル０．０３部及びエチルアルコール１６．７部を加えて感光液を調製した。この感光液を脱脂、防錆処理を施した

４２アロイ板（鉄－Ｎｉ合金）にスピンコーターを用いて塗布し、７０℃にて１０分間乾燥して感光板を得た。感光層の厚さは７μｍであった。

【００４７】

（露光－現像）

得られた感光板を真空圧着の上、解像力テストマスク及び感度測定用マスク（富士ステップガイドＰ、濃度域２．１５～０．１５　１５段階）を用いて、メタルハライドランプにより３０ミリジュール／ｃｍ^{2}の露光を行った。ついで、水道水を用い１５秒間のスプレー水現像を行い種々の評価に供した。結果を表１に示す。

【００４８】

［実施例２～５］

ＰＶＡ系ブロック共重合体の製造及びこれに対するメタクリル酸グリシジルの付加を後記表１に示す成分組成及び反応条件により行った以外は、実施例１と同様にして、メタクリル酸グリシジルを付加したＰＶＡ系ブロック共重合体を製造した。得られた共重合体の水溶液の性状を表１に併せ示す。さらに、このブロック共重合体を用いて実施例１と同様にして感光液を調製した後感光板を得、さらに現像を行って種々の評価に供した。結果を表１に示す。

【００４９】

［比較例１］

実施例１にて用いたブロック共重合体をＰＶＡ－１０５（（株）クラレ製、重合度５００、けん化度９８．５モル％）に変更して同様に感光レジスト膜の調製を試みたがレジストは得ることができなかった。

【００５０】

［比較例２］

ＰＶＡ－２０５（（株）クラレ製、重合度５００、けん化度８８．０モル％）１５部を蒸留水８５部に加温溶解しＰＶＡ溶液を調製した。次いで冷却後、重クロム酸アンモン０．７５部を調製ＰＶＡ溶液に添加し溶解した後濾過して感光液とした。４２アロイ板（鉄－Ｎｉ合金）を実施例１と同様にして前処理を行い感光液を塗布して乾燥した後、３０ミリジュール／ｃｍ^{2}の露光を行った。しかる後、１５秒間水道水で現像を行ったが、画像はできず全面流れた。

【００５１】

［比較例３］

比較例２の露光を２４０ミリジュール／ｃｍ^{2}で行った以外は、同様にして感光レジスト膜を得た。また実施例と同様の評価を行った。結果を表１に示す。

【００５２】

【表１】

	実施例					比較例
	1	2	3	4	5	3
（ブロック共重合）						
末端メルカプト基含有PVA(部)	１００	１００	１００	１００	１００	
蒸留水(部)	９３５	９３５	９３５	９３５	９３５	
アクリル酸(部)	４７	４０	５９	４０	４０	
アクリルアミド(部)	－	３０	－	－	－	
ダイアセトンアクリルアミド(部)	－	－	２１	－	－	
過硫酸アンモニウム(部)	－	－	－	０．４	－	
臭素酸カリウム(部)	２．３	２．３	２．３	２．３	２．３	
（付加反応）						
メタクリル酸グリシジル(部)	９２	８０	１１７	９６	９６	
トリエチルベンジルアンモニウムクロライド(部)	１．５	１．３	１．９	１．４	１．４	
ブチルカテコール(部)	５．７	５．７	５．７	３．０	３．０	
反応温度(℃)	８０	８０	８０	８０	８０	
反応時間(ｈ)	６	６	６	６	６	
（反応液）						
反応液の外観	淡黄色透明液	淡黄濁液	淡黄濁液	黄色透明液	淡黄色透明液	
反応液のｐＨ	５．２	４．７	５．３	５．０	５．１	
反応液の粘度(mPa･s)	３００	２４７	１９０	５８	５６	
（結果）						
レジスト膜のタック性	無し	無し	無し	無し	無し	無し
現像性	○	○	○	○	○	○
感度(ステップガイドによる)	4段	4段	4段	4段	4段	3段
解像度(μ)	4	6	4	6	6	２５
硬膜時の接着性	○	○	○	○	○	○
レジストの耐食性	○	○	○	○	○	○
膜厚(μ)	7	7	7	7	7	7

注）反応液の粘度：Ｂ型粘度計、２５℃

なお、各実施例、比較例にて得られた感光性樹脂膜の評価はつぎのようにして行った。

【００５３】

現像性

露光後の感光板に水シャワー（１ｋｇ／ｃｍ^2）を用いて非画部を洗い出し、金属基板が現れるまでの時間を測定し下記の基準で現像性を評価した。

【００５４】

○；３０秒以内、　△；３０秒を越え１２０秒以内、×；１２０秒超

感度

現像にあたり、段階的な半透明の濃度差をつけたマスクを介して一定量の光を感光性樹脂

膜に照射し、その何段階の光で硬化したかを見るステップガイド法により感度を評価した。この半透明のマスクは濃度０．１５～２．１５であり、濃度０．１５毎に１５段階まで順次濃度差があり、１段の場合は０段より１．４倍、２段の場合は０段より２．０倍の感度を示す。この段数が高いほど感度は高く、通常２段以上がレジストとして実用に供し得る。

【００５５】

硬膜時の接着性

感光板を現像し得られた画像を硬膜液（モリブデン酸アンモン５％、リン酸５％および精製水９０％、液温１０～３０℃）中、１分間のバット浸漬を行った。レジスト膜が基板上より剥離しないかを目視観察し、その接着性を評価した。

【００５６】

○；良、　△；一部剥離、　×；剥離

解像度

前記「硬膜時の接着性」評価の条件にて硬膜処理を行った。ついで処理したレジスト画像を水洗し、乾燥を行った。イメデジα－ＩＩ型（東邦電子工業（株）製）を用いてその画像の顕微鏡像（２０００倍）をモニターに写し、線幅を測定した。得られた値が小さいほど解像度が高い。

【００５７】

レジストの耐食性

前記と同様の硬膜処理後、ポストベーク（９０℃、５分間）を行い、レジストが完全硬化したテスト板（４２アロイテスト板：鉄－ニッケル合金）を得た。これを４８Ｂｅ’塩化鉄液専用エッチングマシンにて５０℃、６分間のエッチングを行い、レジストの耐食性等の感光液特性を調べた。

【００５８】

○；良、　△；一部不良、　×；不良

さらに、ステンレス３０４、銅合金ＭＦ２０２（三菱伸鋼（株）製）、ＫＬＦ１２５（神戸製鋼（株）製）の金属を用いたレジストの耐食性試験も同様の結果であった。

【００５９】

前記のとおり、本発明の水溶性感光性組成物は、合金やガラス基板等への密着性が高く、水を用いて現像が可能であり、感光性に優れ良好な画像形成性を示す感光レジストが提供される。感光性レジストの最大解像度は４μであり満足できるものであった。

【００６０】

【発明の効果】

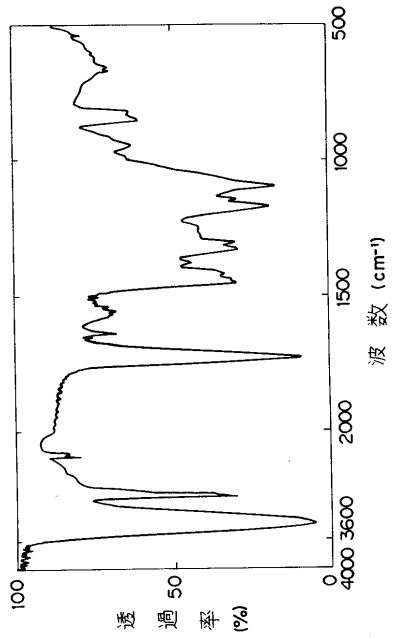
本発明の水溶性感光性組成物は、合金やガラス基盤等への密着性が高く、水を用いて現像が可能であり、感光性に優れ良好な画像形成性を示し、機械的強度にも優れているため、フォトレジストのみならず微細な構造が必要とされる製品の材料および保護膜等としても有用である。

【図面の簡単な説明】

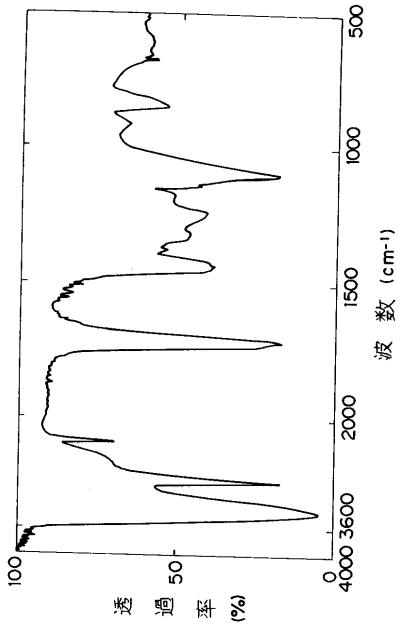
【図１】実施例１にて得られたＰＶＡ系ブロック共重合体の赤外吸収スペクトルである。

【図２】実施例１にて得られたメタクリル酸グリシジルを付加したＰＶＡ系ブロック共重合体の赤外吸収スペクトルである。

【図１】


100
50
0
透過率(%)
4000
3600
2000
1500
1000
500
波数 (cm⁻¹)

【図２】


100
50
0
透過率(%)
4000
3600
2000
1500
1000
500
波数 (cm⁻¹)

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０３－２７４５５８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－０３４５３９（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－２９３２３７（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－０４０１４１（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－３０３８４２（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－３３３８３２（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－１８９１１３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
G03F 7/033
G03F 7/038 501