

感光性高分子に関する基礎研究

幡手 泰雄*・皿田 二充**・川添 浩史*
板原 俊夫***・吉澤 秀和***・上村 芳三***
小野 輝生**・萩田 忠弘**

A Fundamental Study of Photosensitive Polymers

Yasuo HATATE, Tsugumitsu SARATA, Hiroshi KAWAZOE,
Toshio ITAHARA, Hidekazu YOSHIKAWA, Yoshimitsu UEMURA,
Teruo ONO and Tadahiro HAGITA

Some experiments on photosensitive polymers of casein, poly (vinyl formal), chitosan and chitin in wet etching were carried out. The purpose of this study was to apply the prepared photosensitive polymers to the field of photo-fabrication.

To begin with, a piece of 42 Alloy (one of the common alloys in the photo-fabrication industry) was coated with casein or poly (vinyl formal), then the adhesion strength of the films to the alloy was evaluated.

Finally, some derivatives of chitosan and chitin were tested for their photo-resist properties.

緒言

感光性高分子とは、光や放射線の照射により、さまざまな物理的・化学的性質の変化を示す高分子材料である。この感光性高分子を用いた微細加工技術にフォトエッチングがある。フォトエッチングとは、写真技術によって、金属材料などの表面に感光性高分子によるフォトレジストパターンを形成し、レジストに被覆されていない露出部分を主にウエットエッチングによって、不必要な部分を除去し、精密な形状を持った製品を生産することである¹⁾。この技術により我々の身の回りには、カラーテレビのシャドウマスクやICのリードフレームなどが製造されている。

感光性高分子の1つに重クロム酸塩系水溶性感光性高分子がある。この感光性高分子は水溶性高分子溶液と重クロム酸塩より成っている。重クロム酸塩は、水溶性高分子物質と共存する場合に感光性を示し、露光（紫外線照射）により光不溶化（光硬化）反応を起こして、水に

不溶となる²⁾。水溶性高分子溶液は、重クロム酸塩系水溶性感光性高分子の特性を決定する上で重要である。

高精度なエッチング加工を行うためには、1) 被加工材との密着性が高いこと、2) 強度が高く、柔軟性に優れること、3) 高解像度の現象が可能であることなどの点が感光性高分子に対して要求される。

本研究では、まず、実用化されているカゼインでの検討を行い、密着度評価に関する基礎的な知見を得た。その後、ポリビニルホルマール (PVF) とキトサンによる新規な感光性高分子の調製を試みた。

PVFはポリビニルアルコール (PVA) のホルマール化によって得られる高分子である (Fig.1)。PVAを用いた感光性高分子には、PVAが合成高分子であるので、安定した材料の供給が可能であるという長所があり、すでに商業化されている。しかし、形成された感光性高分子塗膜が、柔軟性に欠ける欠点もある。このPVAに柔軟性を付与するためにPVFを合成した。

キトサンは分子構造に水酸基とアミノ基を含む天然高分子 (Fig.2) であり、金属イオンを選択的に、かつ効率よく配位結合する。このキトサンによる感光性高分子の密着力の強さに期待し、適用を試みた。しかし、キトサンはクロムイオンとの架橋反応が極めて高く、光照射の有無に関係なく硬化する性質が見られた。そのため、

平成10年5月31日受理

*応用化学工学科

**大学院工学研究科応用化学工学専攻

***生体工学科

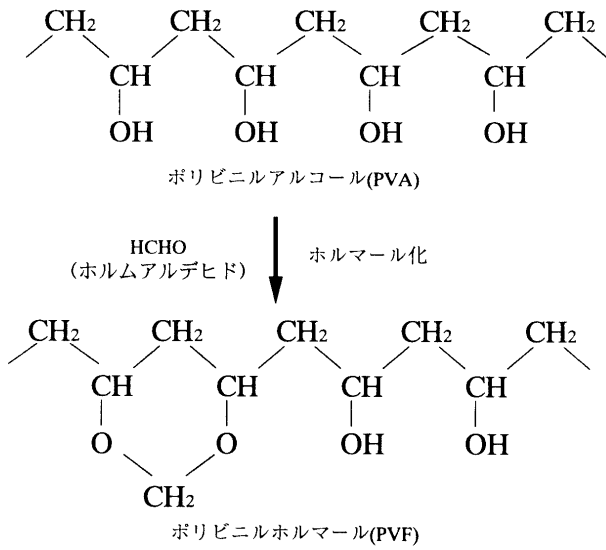


Fig.1 ホルマール化反応

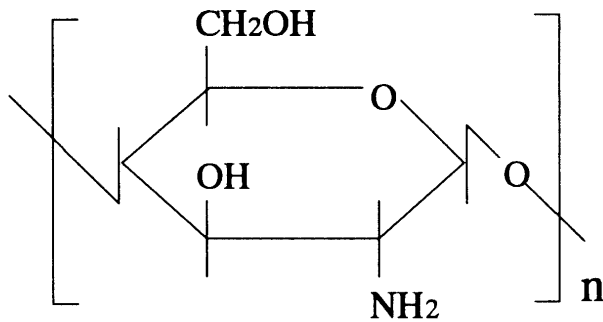


Fig.2 キトサンの化学構造

キトサンの分子設計から検討し、キトサン誘導体による調製を検討した。

1. 実験

1.1 カゼイン塗膜の密着度評価

密着度評価方法の確実実験

供試材

今回実験に使用した金属材料は、LSIリードフレームなどに使われている42%Ni/Fe合金(厚さ150 μ m)である。塗布した水溶性フォトレジストは、諸星インクのMR-SMGというカゼインである。架橋したカゼインを被覆し、Fig.3のように1mm間隔に3mm角のレジストを縦10個 \times 横10個、計100個のパターンを現像したものを用いた。処理条件である露光時間・硬膜処理濃度・ポストバーク温度をいろいろ振ったこのテストピースは、(株)測上ミクロの方で用意して頂いた。

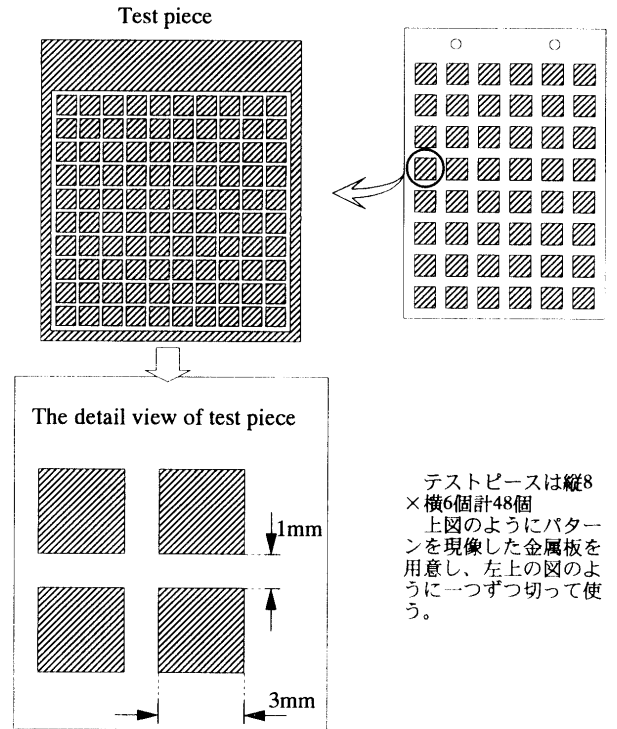


Fig.3 密着度評価に使用したテストピース

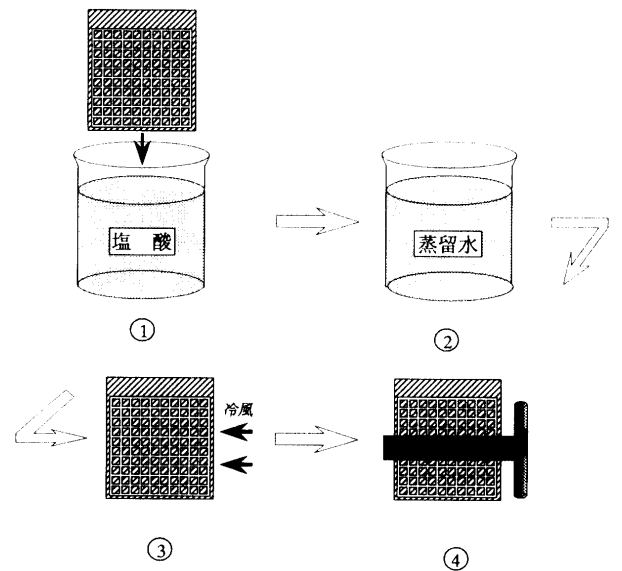


Fig.4 密着度評価法

密着度評価の実験方法

Fig.4のようにして、次の手順で密着度評価を行った。

- 1) 一定濃度・一定温度の塩酸中につける。
- 2) 所定時間経過後、蒸留水中で洗う。
- 3) 軽く水をきった後、ドライヤーの風で乾燥させる。
- 4) テストピースの表面に空気が入らないよう粘着テープを貼り、棒でそのテープを巻きとる。

密着度は、剥がれたレジストの枚数（剥離率）とテストピースを塩酸につけていた時間の関係から評価した。つまり、所定枚数のレジストが剥がれるために塩酸中につけておく時間が長くなれば、それだけ密着度が高くなったと評価した。

1.1.1 密着度評価に及ぼす溶液条件の影響

テストピースが一定条件で処理され密着度が均一であったとしても、溶液条件の違いで密着度評価に違いが生じるようでは正しい評価ができない。よって、密着度評価に及ぼす溶液条件の影響を見るため、処理条件を露光時間150count、硬膜処理濃度 3 wt%、ポストバーク温度 400℃一定（以後、標準条件とする）としたテストピースを用い、溶液である塩酸の濃度と温度の条件を振って密着度評価を行った。溶液濃度の条件は、温度を20℃と一定にし、濃度を0.5N, 1N, 3N, 5N, 8Nと振った。また溶液温度の条件は、濃度を0.5Nと一定にし、温度を10℃, 20℃, 30℃と振った。

1.1.2 密着度評価に及ぼす処理条件の影響

1.1.1の結果と操作上の点から、溶液条件を0.5N, 20℃と一定にした。今まで使用したテストピースは、標準条件で処理していたが、この処理条件を変えれば、密着度が落ちたりあるいは良くなることが考えられる。従って、この密着度評価方法で、この処理条件の変化が評価できれば、水溶性フォトレジストの密着度評価が確立できる。よって、密着度評価に及ぼす処理条件の影響を見るため、標準条件を基準にして、露光時間・硬膜処理濃度・ポストバーク温度の条件を変えて密着度評価を行った。

実験室レベルの塗布装置による塗布実験

塗布装置

実験室に暗室を設置し、その中で市販の水溶性フォトレジストを塗布するために、Fig.5に示したようなプレバーク処理まで行える浸漬・引き上げ型のレジスト塗布装置を製作した。

- ①オリエンタルモーター製のリニアヘッドを付けたスピードコントロールモーター
- ②42%ニッケル／鉄合金の板（150mm×100mm）
- ③レジスト槽（1.3ℓ）
- ④温度計
- ⑤通風孔
- ⑥ドライヤー

塗布実験方法

モーター①によって、前処理で脱脂等をしてある42%

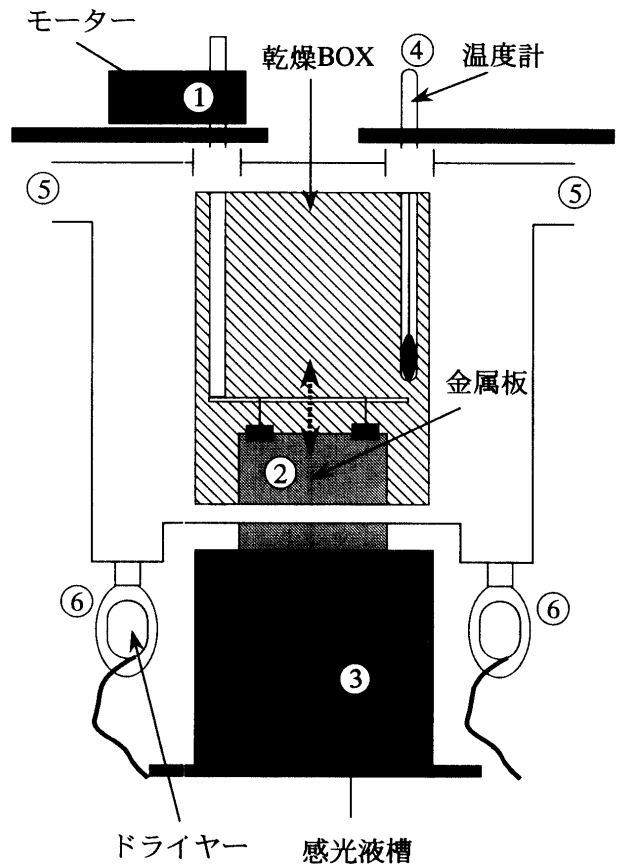


Fig.5 浸漬・引き上げ型感光液塗布装置

Table 1 塗布実験の処理条件

	MR-SMG (諸星インク)		
	1回目	2回目	3回目
調合比 レジスト[ℓ]	1		
蒸留水[ℓ]	0.4	←	←
重クロム酸アンモニウム[g]	12.5		
粘度 [mPa · s]	25	←	←
引き上げ速度 [cm/min]	85	←	←
プレバーク温度 [℃]	65~75	←	←
露光照度 [mw/cm]	5±0.2	←	←
時間 [min]	13	16	30
硬膜濃度 [wt%]	3	←	←
ポストバーク温度 [℃]	220	←	←

ニッケル／鉄合金の板②を MR-SMG の入ったレジスト槽③に浸漬・引き上げし、フォトレジストを塗布した。引き上げると同時に、⑥にセットしたドライヤーによって所定温度まで上げられた乾燥 BOX 内で、プレバークを行った。露光には400Wの高圧水銀灯を、ポストバークには電気炉を用いた。前述のテストピースのようにパターンを現像することが困難なため、表面にカッターで3mm角のレジストを縦10個×横10個、計100個あるテストピースを作った。そして、上記の密着度評価を行った。塗布実験の処理条件は、Table 1に示す。

1.2 ポリビニルホルマール (PVF) による感光性高分子の調製

PVF 水溶液及び PVF-重クロム酸塩系感光性高分子溶液の調製手順

調製手順を Fig.6 に示す。8wt%PVA 水溶液 811 g、32wt% (20vol%) 硫酸水溶液 135 g および 37wt% ホルムアルデヒド水溶液をそれぞれ恒温槽中に置き、313 K にした。これらを混合し、そのまま 313 K で静置してホルマール化反応を開始した。所定時間経過後 (2.4ks)、混合液を氷水等で冷ましなが、40wt% 水酸化ナトリウム水溶液をアルカリ性になるまで加えていった。pH は pH 試験紙で確認した。混合液に水酸化ナトリウム水溶液を加える度に、液中に PVF の白い固形物が生成していった。これを蒸留水中に入れ、ホットスターラーで加熱攪拌すると、PVF 水溶液が得られた。この PVF 水溶液の pH がアルカリ性であるようにし、酸性である場合にはアンモニア水を用いてアルカリに pH 調整した。

上記の手順で得られた PVF 水溶液に重クロム酸アンモニウム水溶液を加え、液粘度を $25\text{mPa}\cdot\text{s}$ に調整し、PVF 感光液を得た。

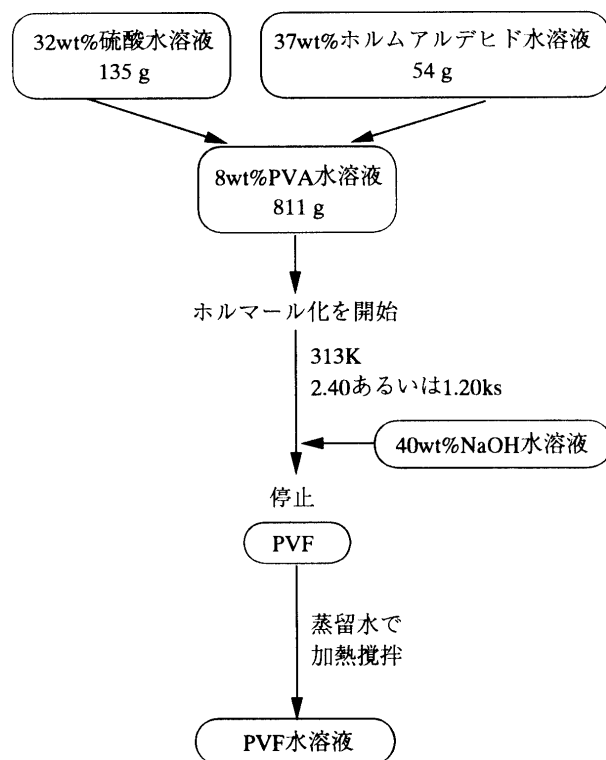


Fig.6 PVF 水溶液の調製手順

42Ni/Fe 合金板上への PVF 感光性塗膜調製手順

感光性塗膜調製手順を Fig.7 に、感光液塗布装置は Fig.5 に示したものを使用した。

1. (株)測上ミクロで前処理の施された42Ni/Fe 合金板が感光液槽に適した15cm×20cmのサイズに切りそろえられた。
2. 金属板に浸漬・引き上げ型感光液塗布装置により、PVF 感光液を塗布した (両面塗布)。引き上げ速度は 12.5mm/s で行った。
3. 引き上げられた金属板を塗布装置の乾燥 BOX 内に吊り下げておいた。PVF 感光液が半乾き状態で、金属板上に塗膜を形成しているの、乾燥 BOX 内温度をドライヤーの熱風で $323\sim 333\text{K}$ にして、感光性塗膜を乾燥させた。この際の温度調節には注意し、この温度をプレバーク温度とした。プレバーク時間は BOX 内での金属板の乾燥時間とした。
4. 所定時間乾燥させた金属板に、400W 高圧水銀灯から発せられる紫外線を照射することで、PVF 感光性塗膜を光架橋させた。照射は遮光用木製の箱内で、照度 5mW/cm^2 で所定時間行った。照度は(株)測上ミクロより借用した照度計により測定した。
5. 金属板を所定濃度の酸化クロム (VI) (無水クロム酸) 水溶液に10 s 程漬けることで、PVF 感光性塗膜中にクロムイオンを混入させた。そして金属板を洗浄瓶から蒸留水を吹きかけること、または蒸留水中に漬

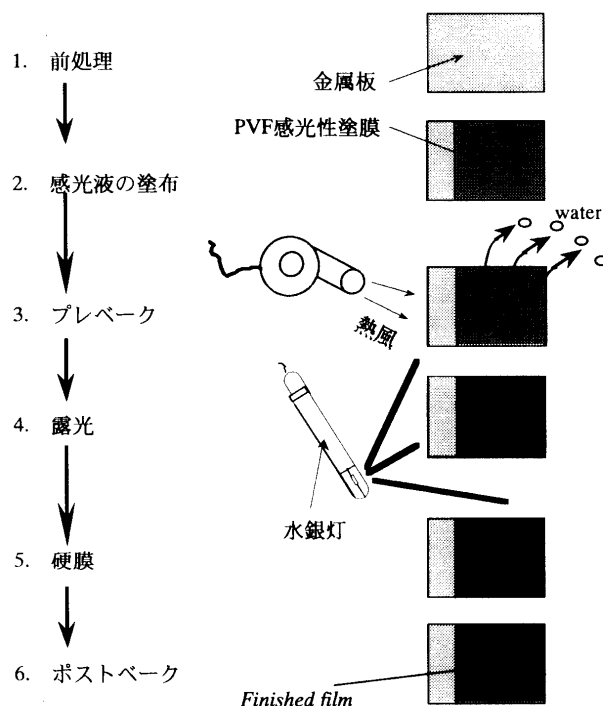


Fig.7 PVF 感光性塗膜調製手順

けることで大まかに洗った。最後にキムワイプで水分を拭き取った。

6. 金属板を電気炉中で加熱することで、PVF 感光性塗膜の熱架橋化を行った。炉中の温度423 Kをポストバーク温度とした。ポストバーク時間は炉中での金属板を加熱する時間とした。

以上で金属板上にPVF 感光性塗膜が形成された。

42Ni/Fe 合金板上のPVF 感光性塗膜の密着度評価手順手順を Fig.8 に示す。

形成されたPVF 感光性塗膜にカッターで格子状に傷を付けて、4 mmの正方形を100個描いたものをテストピースとし、密着度評価試験に供した。密着度評価はテストピースを293 Kの0.5N 塩酸水溶液中に漬けることで、塗膜の金属板に対する密着性を弱め、(株)測上マイクロより提供されたスコッチテープによる剥離試験で行った。密着度は剥がれた塗膜の割合(これを剥離率とする。)とテストピースを塩酸中に漬けていた時間との関係から評価した。

1.3 キトサン及びキチンの誘導体による感光性高分子の調製

以下の誘導体の合成^{3) 4)}を行った。

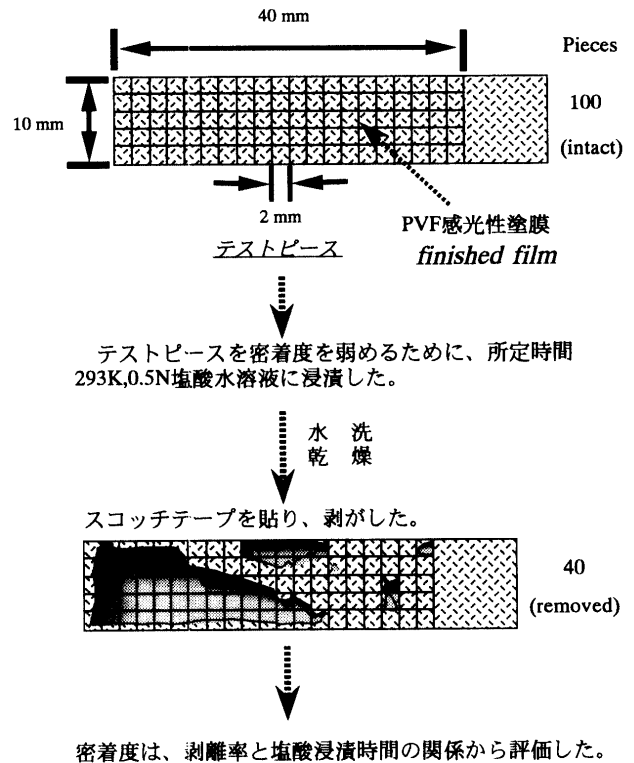
- A. キトサンのN-フタロイル化
- B. キトサンのN-マレイミド化
- C. キトサンのN-アルキル化
- D. キトサンのN-トリメチルアンモニウム化
- E. キトサンへの糖側鎖の導入
- F. キチンのアルカリ塩化
- G. キチンのアセチル化

キトサン、キチン誘導体の調製手順

A. B. アミノ基のフタル酸(マレイン酸)誘導体 (Fig. 9と10)

5.0 gのキトサンを100mlのジメチルホルムアミドに分散し、フタル酸無水物13.6 g(フタロイル化)、マレイン酸無水物9.02 g(マレイミド化)(いずれも遊離アミノ基に対して3倍モル量)を加えた。混合物をアルゴン気流下で130℃に加熱すると約6時間でキトサンが完全にとけ込み、均一な溶液となった。

この溶液を氷水に注ぎ、生成する沈殿を熱エタノール、ついでエーテルで洗い、乾燥させた。フタロイル化キトサンは茶褐色の粉末として得られ、収量は9.1 gであった。また、マレイミド化キトサンは淡茶色の粉末として得られ、収量は9.4 gであった。



$$\text{Percentage of removal [\%]} = \frac{\text{number of pieces removed}}{\text{initial number of pieces}} \times 100$$

Fig.8 密着度評価手順

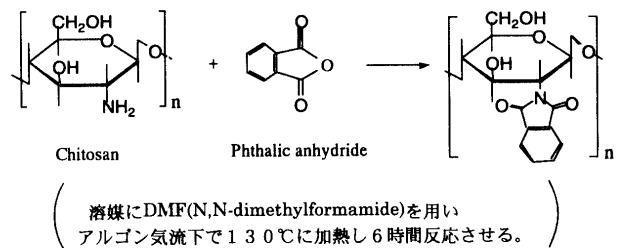


Fig.9 キトサンのN-フタロイル化

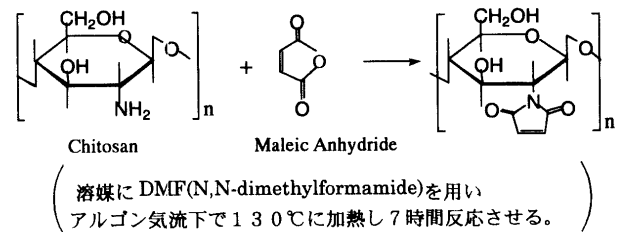


Fig.10 キトサンのN-マレイミド化

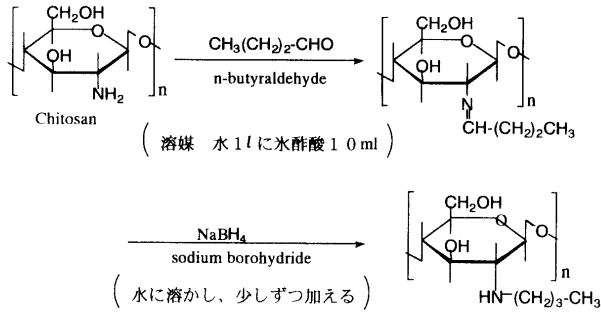


Fig.11 キトサンのN-アルキル化

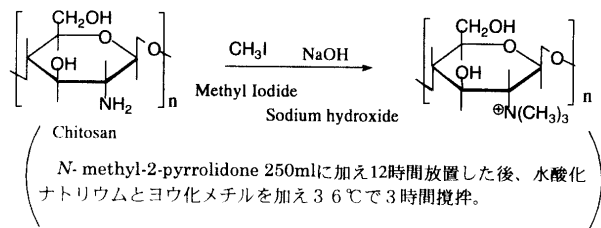
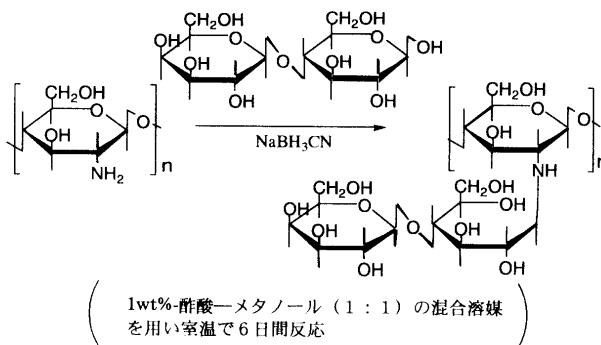


Fig.12 キトサンのN-トリメチルアンモニウム化



例 ラクトース側鎖の導入

この方法で、ラクトースに代わりに以下の糖も用いた。

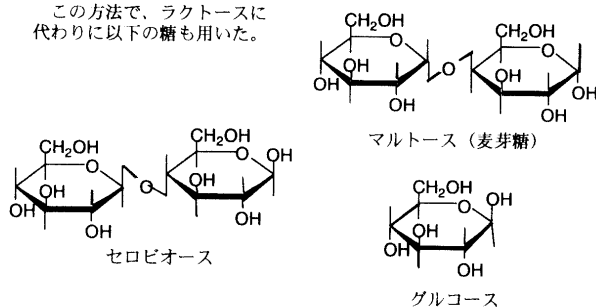


Fig.13 キトサンへの糖側鎖の導入

C. キトサンのN-アルキル化 (Fig.11)

10.0 gの粉末状キトサンを1ℓの水に懸濁し、10mlの水酢酸を加えて溶解させた。これに、アミノ基に対して

Table 2 調製条件

還元糖	使用量 [g]	反応時間 [day]	生成量 [g]
グルコース	1.63	1	1.75
マルトース	1.86	6	1.61
セロビオース	4.91	2.5	1.96
ラクトース	3.18	6	2.30

2倍モル量のアルデヒド (*n*-ブチルアルデヒド 8.9 g) の水溶液を加え、水酸化ナトリウムにより pH 値を4.5とした。その後、撹拌しながら、9.1wt%-水素化ホウ素ナトリウム水溶液を少しずつ加えて、pH 値を上げた。pH 値を10まであげると生成物が沈殿した。この生成物を中性になるまで水で洗った後、エタノールおよびエーテルを用いて洗浄した。

D. キトサンのN-トリメチルアンモニウム化 (Fig.12)

5.0 gのキトサンを250mlの*N*-メチル-2-ピロリドンに加え、室温で12時間撹拌し分散させた。これに1.4mol/l水酸化ナトリウム水溶液43ml、およびヨウ化メチル64 gを加えた。さらにヨウ化ナトリウムを、8.9 g加えた。反応容器中をアルゴンで置換し、36℃で3時間マグネチックスターラーで撹拌した。大量のエタノール中で生成物を沈殿させ、繰り返し洗ってから濾過して単離した。

E. キトサンへの糖側鎖の導入 (Fig.13)

0.5 gのキトサンを30mlの1wt%希酢酸—メタノール(1:1)混合溶媒に溶かし、この溶液に所定量の還元糖と6.0wt%-水素化シアノホウ素ナトリウム水溶液20mlを加えた。混合物を室温で所定時間撹拌し、生成したゲルまたは粘調な溶液をメタノール中に入れ、析出したものを細かく砕き、濾過した。これをメタノール中で繰り返し洗浄し、乾燥させた。調製条件をTable 2に示す。

F. キチンのアルカリ塩化

3 gのキチン粉末に、濃度40wt%の水酸化ナトリウム水溶液75 gを加え室温で3時間放置してアルカリを十分に浸透させた。容器を水で冷却しながら222 gの水を溶液に加えて撹拌した。水が溶けるに従ってキチンが溶解し、最終的には無色透明で粘調なアルカリキチン水溶液を得た。

G. キチンのアセチル化 (Fig.14)

トリクロロ酢酸6.5 gと1,2-ジクロロエタン3.5 gの混合溶液を15℃に保ちこれに0.4 gのキチンを加えた。その後2時間撹拌し溶解させたものを4~5℃の冷蔵庫に24時間静置して熟成させた。1.61 gの無水酢酸を加え、1時間撹拌したのち、4~5℃の冷蔵庫に24時間静置させた。

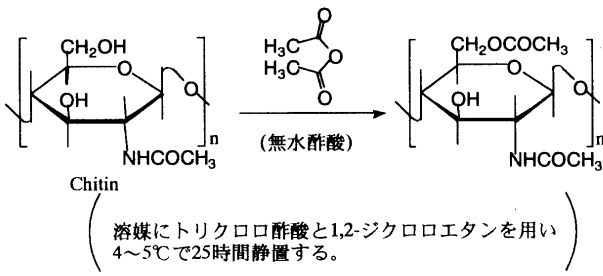


Fig.14 キチンのアセチル化

Table 3 溶液の調製条件

誘導体	誘導体の濃度 [wt%]	溶媒
N-フタロイル化キトサン	—	ジメチルホルムアミド
N-マレイミド化キトサン	—	適当な溶媒無し
N-アルキル化キトサン	4.5	3wt%-酢酸水溶液
N-トリメチルアンモニウム化キトサン	6.5	水
キトサン-グルコース誘導体	2.0	3wt%-酢酸水溶液
キトサン-マルトース誘導体	0.8	水
キトサン-セロピオース誘導体	0.37	水
キトサン-ラクトース誘導体	0.6	水
アルカリキチン	1	10wt%-水酸化ナトリウム水溶液
アセチル化キチン	—	適当な溶媒無し

Table 4 各サンプルの塗布方法

浸漬引き上げ法による塗布	ピペットによる滴下塗布
N-フタロイル化キトサン	キトサン-マルトース誘導体
N-アルキル化キトサン	キトサン-セロピオース誘導体
N-トリメチルアンモニウム化キトサン	キトサン-ラクトース誘導体
キトサン-グルコース誘導体	
アルカリキチン	

キトサン、キチン誘導体の塗膜調製手順

上記の調製によって得られたキトサン、キチン誘導体を各種溶媒へ溶かし、金属板への塗布を試みた。溶液の調製条件を Table 3 に示す。

手順

1) 前処理

42%Ni/Fe 合金板を過酸化水素水に1時間浸けた後、水洗し、表面の水分を拭き取った。

2) 塗布

塗布は次の2つの方法((a)(b))で行った。

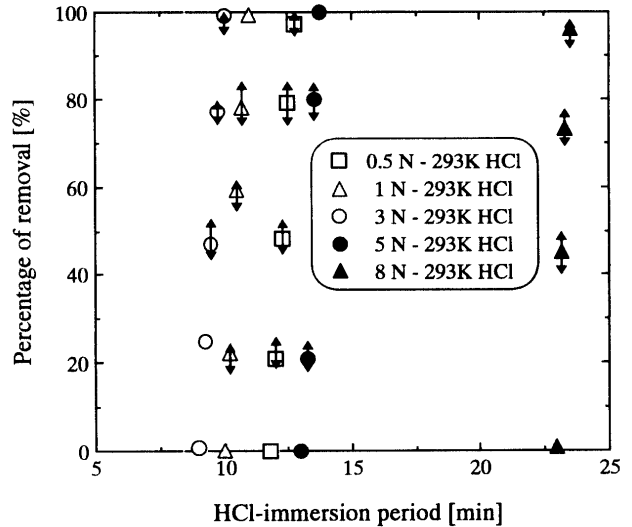


Fig.15 密着度に及ぼす溶液濃度の影響

(a) 浸漬、引き上げ型塗布装置 (Fig.5) により、前処理を施した合金板に溶液を引き上げ速度12.5mm/sで塗布した。塗布後、乾燥機内110℃で乾燥させた。

(b) ピペットを用いて、水平に置いた金属板上に溶液を数滴滴下し、水平のまま乾燥機に入れ、110℃で乾燥させた。

各サンプルについての塗布方法は Table 4 に示す。

3) 露光

金属板上に形成した塗膜を5wt%-重クロム酸アンモニウム水溶液に210s浸漬し、蒸留水で洗い水分をふき取った。塗膜面の半分を遮光させ、400W 高圧水銀灯により360s紫外線を照射させた。

4) 現像

塗膜の未露光部分を溶解させるために用いる液(以後、現像液とする)に露光をすませた金属板を浸け、塗膜の未露光部分を溶解させた。そして、現像液の種類、濃度、液の温度、処理時間などの現像処理条件を変化させその時の塗膜の様子を観察した。

2. 結果及び考察

2.1 カゼイン塗膜の密着度評価

密着度評価方法の確性実験

2.1.1 密着度評価に及ぼす溶液条件の影響

密着度評価に及ぼす溶液濃度・温度の影響を調べた結果が、各々 Fig.15と16に示してある。

濃度が高くなるにつれ剥離し始める時間(以後、剥離開始点とする)は早くなるが、ある濃度を超えると剥離

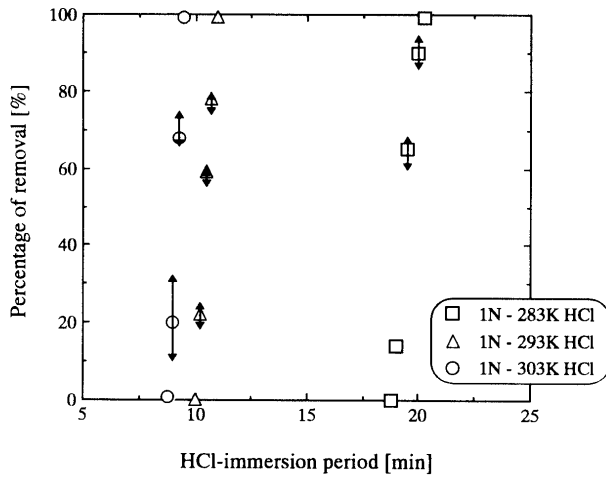


Fig. 16 密着度に及ぼす溶液温度の影響

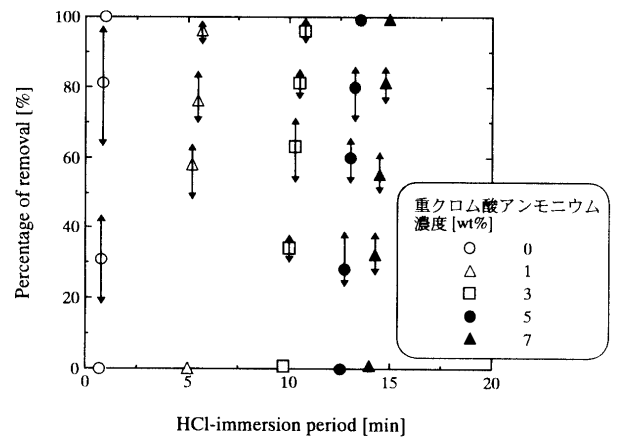


Fig. 18 密着度に及ぼす硬膜処理濃度の影響

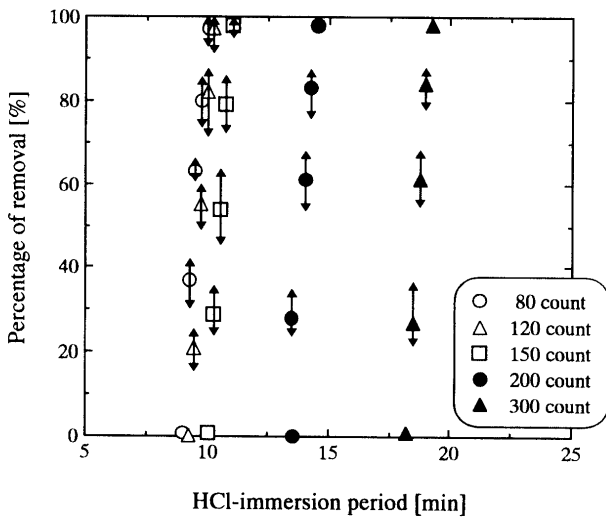


Fig. 17 密着度に及ぼす露光時間の影響

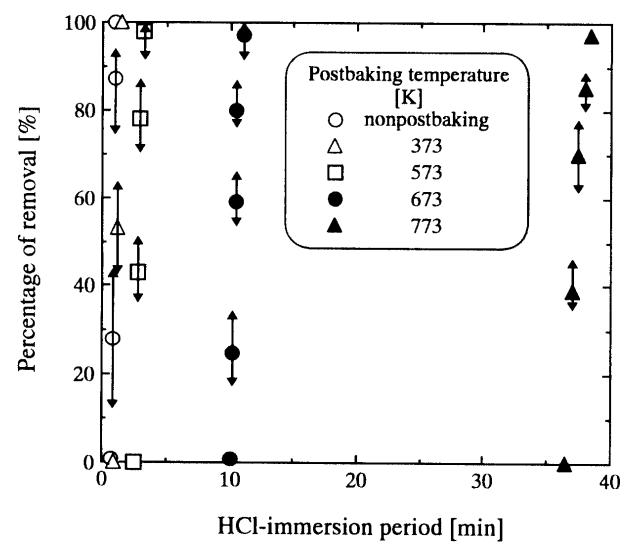


Fig. 19 密着度に及ぼすポストバーク温度の影響

開始点は遅くなった。これは、発生した水素がテストピースの金属露出部分に多量に付着する事により、塩酸の進行が妨げられたためと思われる。

また温度が高くなるにつれ剥離開始点は早くなるし、剥離し終わるまでにかかる時間が短くなった。

2.1.2 密着度評価に及ぼす処理条件の影響

Fig. 17 に、密着度評価に及ぼす露光時間の影響を調べた結果を示す。

露光時間が長くなれば、それだけ剥離開始点は遅くなり、密着度は増したと評価できる。これは、紫外線の照射によって光架橋反応が進み、密着度が増したためと考えられる。

Fig. 18 に、密着度評価に及ぼす硬膜処理濃度の影響を

調べた結果を示す。

硬膜処理濃度が高くなれば、それだけ剥離開始点が遅くなり、密着度は増したと評価できる。これは重クロム酸水溶液によってテストピース上の未反応であるレジストの架橋反応が進められ、密着度が増したためと考えられる。

Fig. 19 に密着度評価に及ぼすポストバーク温度の影響を調べた結果を示す。

ポストバーク温度が上がれば、それだけ剥離開始点は遅くなり、密着度は増したと評価できる。これは架橋反応が熱によって進められ、密着度が増したためと考えられる。

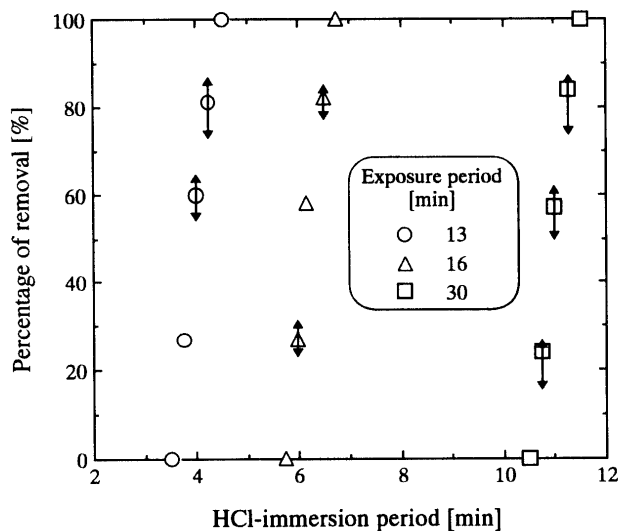


Fig. 20 塗布装置による塗布実験の密着度評価

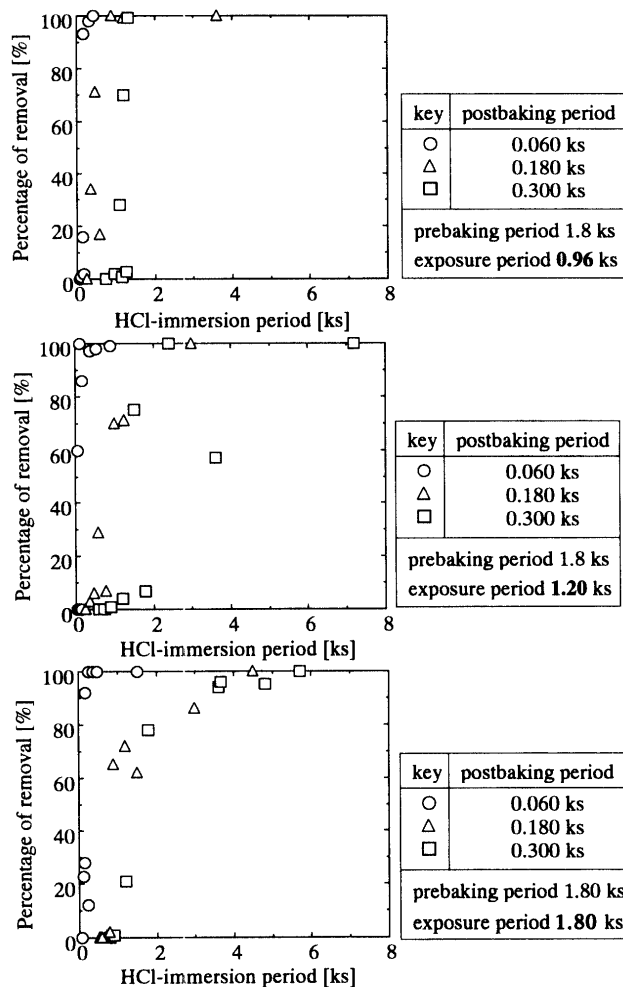


Fig. 22 PVF 感光性塗膜の密着性に及ぼすポストバーク時間の影響

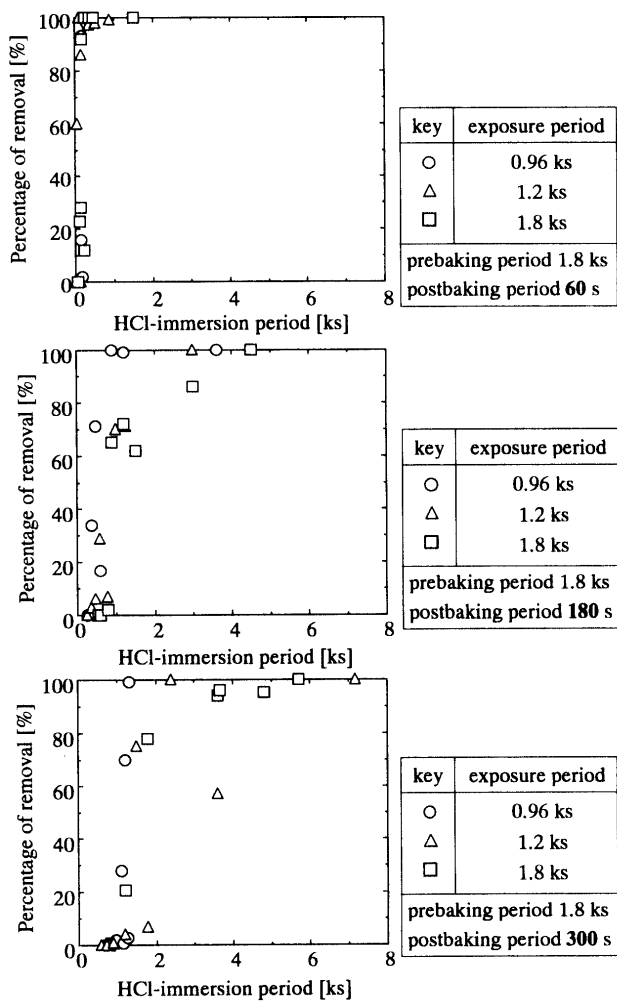


Fig. 21 PVF 感光性塗膜の密着性に及ぼす露光時間の影響

実験室レベルの塗布装置による塗布テスト

実験室の塗布装置を用いて塗布したテストピースは、均一にレジストが塗布されているか検討するため、密着度評価を行った。その結果を Fig. 20 に示す。

露光時間が長くなれば、それだけ剥離開始点が遅くなった。また、剥離開始点から剥離し終わるまでの点の軌跡が、上の処理条件の密着度への影響で得られた結果に似ていた。

2.2 ポリビニルホルマール (PVF) による感光性高分子の調製

2.2.1 露光時間の影響

Fig. 21 に感光性塗膜の密着性に及ぼす露光時間の影響を示す。縦軸に剥離率、横軸に塩酸浸漬時間をとってある。剥離率はポストバーク時間によらず、露光時間を増加させることで減少した。この結果から、より長い露光によって塗膜と金属板との結合力が強まり、密着性を向

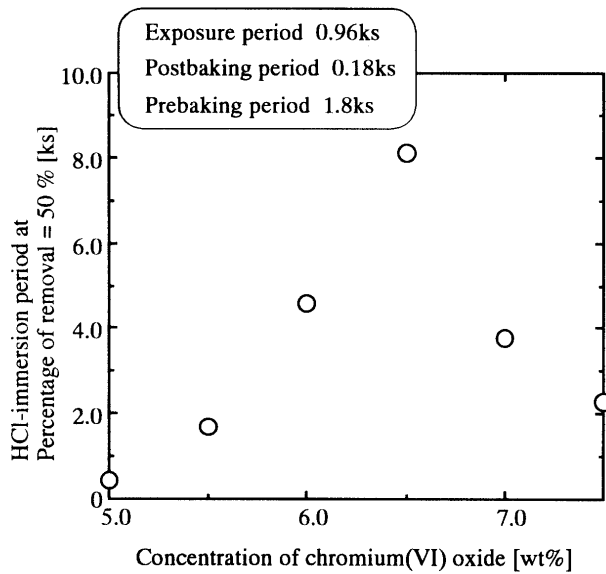


Fig.23 感光性塗膜の密着性に及ぼす酸化クロム(VI)濃度の影響

上させたと考えられる。露光時間が長くなるほど、PVF中およびPVF-金属間の光還元によるCr架橋度が向上したことが示唆される。

2.2.2 ポストバーク時間の影響

Fig.22に感光性塗膜の密着性に及ぼすポストバーク時間の影響を示す。縦軸に剥離率、横軸に塩酸浸漬時間をとってある。剥離率は露光時間によらず、ポストバーク時間を増加させることで減少させることができた。この結果は、より長いポストバーク処理によって密着性が向上したことを示唆している。

2.2.3 酸化クロム(VI)濃度の影響

Fig.23に感光性塗膜の密着性に及ぼす酸化クロム(VI)濃度の影響を示す。縦軸は剥離率50%となる塩酸浸漬時間、横軸は酸化クロム(VI)濃度を示している。PVFの剥離率は酸化クロム(VI)濃度を高くすることで減少した。この結果から、より高濃度の酸化クロム(VI)水溶液によってPVF中およびPVF-金属間のCr架橋度が向上し、密着性は向上する。しかしながら、ある濃度を超えると、酸化クロム(VI)水溶液により金属が侵食されたために密着度は低下したと考えられる。

2.3 キトサン及びキチンの誘導体による感光性高分子の調製

Table 5は塗布後に塗膜形成が可能であったサンプルを示している。

この塗膜の形成が可能であったサンプルについて、露光及び現像処理結果を以下に示す。現像結果の表記は○

Table 5 塗膜形成の有無

塗膜形成 可	塗膜形成 不可
N-フタロイル化キトサン	アルカリキチン
N-アルキル化キトサン	
N-トリメチルアンモニウム化キトサン	
キトサン-グルコース誘導体	
キトサン-マルトース誘導体	
キトサン-セロビオース誘導体	
キトサン-ラクトース誘導体	

Table 6 N-アルキル化キトサンの現像処理結果

現像液	液温度 [°C]	現像時間 [min]	塗膜の様子	現像結果
3wt%-酢酸水溶液	22	2	露光面 剥離した 未露光面 剥離した	×
3wt%-酢酸水溶液	22	5	露光面 剥離した 未露光面 剥離した	×
3wt%-酢酸水溶液	40	2	露光面 剥離した 未露光面 剥離した	×
水	20	2	露光面 変化無し 未露光面 変化無し	×
水	40	2	露光面 変化無し 未露光面 変化無し	×

Table 7 N-トリメチルアンモニウム化キトサンの現像処理結果

現像液	液温度 [°C]	現像時間 [min]	塗膜の様子	現像結果
水	22	2	露光面 変化無し 未露光面 変化無し	×
水	22	5	露光面 変化無し 未露光面 変化無し	×
水	40	2	露光面 変化無し 未露光面 一部膨潤	×
水	40	5	露光面 変化無し 未露光面 一部膨潤	×

現像可能、△現像可能に近いが不完全、×現像不可の3段階で評価した。

キトサンのN-フタロイル化

露光後に塗膜が剥離し、現像は不可であった。

キトサンのN-アルキル化

Table 6はN-アルキル化キトサンの現像処理結果を示している。現像液には3wt%の酢酸水溶液と水を使用した。3wt%の酢酸水溶液を使用した場合、露光の有無に関係なく膜が剥離し、現像は不可であった。また、水の場合は膜が全く溶解しなかった。

キトサンのN-トリメチルアンモニウム化

Table 7はN-トリメチルアンモニウム化キトサンの現

像処理結果を示している。現像液には水を使用し、現像時間、温度を変えて行った。しかしながら、塗膜の変化は全く無く、現像は不可であった。

キトサン-グルコース誘導体の現像処理結果

Table 8はキトサン-グルコース誘導体の現像処理結果を示している。現像液は水、3及び10wt%の酢酸水溶液を使用した。水を使用した場合、塗膜に変化が全く無く、現像は出来なかった。3及び10wt%の酢酸水溶液を使用すると、未露光面は溶解するが、同時に露光面が剥離してしまい現像は出来なかった。

そこで、露光面の架橋反応を高めるために、露光時間を長くすると、露光面は変化することなく未露光面のみを溶解させることができ、現像が可能となった。

キトサン-マルトース誘導体の現像処理結果

Table 9はキトサン-マルトース誘導体の現像処理結果を示している。現像液には水と3wt%-酢酸水溶液を使用した。90℃の水で現像を行った時が最も良い結果であったが、露光面の塗膜にわずかな剥離が見られ、完全な現像とはならなかった。

キトサン-セロビオース誘導体の現像処理結果

Table 10はキトサン-セロビオース誘導体の現像処理結果を示している。現像液は水を使用した。液温度が高いほど未露光面の塗膜が溶解し易くなった。しかしながら、90℃まで温度を上げても未露光面の塗膜はわずかながら残っており、完全な現像とはならなかった。

キトサン-ラクトース誘導体の現像処理結果

Table 11はキトサン-ラクトース誘導体の現像処理結果を示している。現像液は水及び3wt%-酢酸水溶液を使用して行った。現像液に水を使用した場合、液温度を上げることによって未露光面の塗膜の溶解が容易になり、90℃で完全な現像が可能となった。一方、現像液に3wt%-酢酸水溶液を使用した場合は、露光の有無に関係なく塗膜全体が剥離してしまい、現像は不可であった。

結 言

カゼイン塗膜の密着度評価

1. 溶液である塩酸の条件が低温・低濃度であれば、塩酸によって相対的に弱められた水溶性フォトレジストの金属に対する密着度が正しく評価できることがわかった。また、溶液条件を低温にすれば、剥離の進行が緩やかになり観察し易くなることもわかった。
2. 溶液条件を一定にし密着度評価を行った場合、均一にレジストが塗布できていることと、密着度評価に処

Table 8 キトサン-グルコース誘導体の現像処理結果

現像液	液温度 [℃]	現像時間 [min]	塗膜の様子	現像結果
水	40	20	露光面 変化無し 未露光面 変化無し	×
3wt%-酢酸 水溶液	20	18	露光面 部分的に剥離 未露光面 膨潤した	×
3wt%-酢酸 水溶液	40	2	露光面 部分的に剥離 未露光面 溶解した	△
10wt%-酢酸 水溶液	20	5	露光面 部分的に剥離した 未露光面 完全に溶解した	×
※10wt%-酢酸 水溶液	20	5	露光面 変化無し 未露光面 完全に溶解した	○

※露光時間 15min

Table 9 キトサン-マルトース誘導体の現像処理結果

現像液	液温度 [℃]	現像時間 [min]	塗膜の様子	現像結果
水	20	30	両面とも変化なし	×
水	40	30	両面とも変化なし	×
水	90	9	露光面 わずかに溶解した 未露光面 完全に溶解した	△
3.0wt%-酢酸 水溶液	20	6	露光面 剥離した 未露光面 わずかに溶解した	×

Table 10 キトサン-セロビオース誘導体の現像処理結果

現像液	液温度 [℃]	現像時間 [min]	塗膜の様子	現像結果
水	20	30	露光面 変化なし 未露光面 膨潤した	×
水	40	30	露光面 変化なし 未露光面 膨潤した	×
水	90	5	露光面 変化なし 未露光面 ほとんど溶解した	△
水	90	10	露光面 変化なし 未露光面 ほとんど溶解した	△

Table 11 キトサン-ラクトース誘導体の現像処理結果

現像液	液温度 [℃]	現像時間 [min]	塗膜の様子	現像結果
水	20	50	露光面 変化なし 未露光面 ほとんど溶解した	△
水	40	45	露光面 変化なし 未露光面 ほとんど溶解した	△
水	90	5	露光面 変化なし 未露光面 完全に溶解した	○
3.0wt%-酢酸 水溶液	20	6	両面とも溶解した	×

理条件の違いが顕著に現れることが、上の1の結果からわかった。よって、塗布実験で露光時間に違いをつけた結果、顕著にその処理条件の違いが密着度評価に現れたので、実験室レベルの塗布装置でもフォトレジストの塗布は均一に出来ることを確認した。ただし、実験室の環境には、レジストの密着度に対してマイナスとなる点が多いので、出来る限り温度や紫外線に注意して塗布を行うことが必要である。

ポリビニルホルマール (PVF) による感光性高分子の調製
実験室でのフォトエッチング工程における塗膜調製条件である露光及びポストバーク処理の時間を長くすることや、硬膜処理の際に酸化クロム (VI) 濃度を高くすることにより、PVF 感光性塗膜と42Ni/Fe 合金との結合力を高め、密着性を向上させることができた。

キトサン及びキチンの誘導体による感光性高分子の調製
キトサン及びキチンの誘導体による感光性高分子の調製を行った結果、現像処理が可能であったのはキトサン

に糖側鎖を導入した誘導体だけであった。また、これは限られた条件の範囲内でのことであり、フォトレジストへの応用に向けて、さらに検討を行う必要がある。

謝 辞

本研究に御協力を頂いた(株)測上マイクロに対して感謝の意を表します。

引用文献

- 1) 日本フォトファブ리케이션協会教育分科会編：フォトファブ리케이션実務入門読本 (第3版), 日本フォトファブ리케이션協会, p.37 (1994)
- 2) 最新高分子材料・技術総覧編集委員会編：最新高分子材料・技術総覧, (株)産業技術サービスセンター, p.26 (1988)
- 3) キチン, キトサン研究会編：キチン, キトサン実験マニュアル, 技報堂出版 (1995)
- 4) キチン, キトサン研究会編：キチン, キトサンハンドブック, 技報堂出版 (1991)