重縮合型感光性樹脂の感光性†

(昭和39年9月12日受理)

沈 貞 燮*・吉永 忠 司**・菊池 真 一**

著者らの合成した無水フタル酸-グリセリン重縮合物シンナメート、イソフタル酸-グリセリン重縮合物シンナメート、フルフラーン-アセトン重縮合物の感光度特性を支配する諸因子を、それらの残膜収率※¹、固相における紫外吸収スペクトルなどから考察し、あわせて残膜収率法による感度表示のこの種の樹脂への適用いかにについて検討した。残膜収率は塗布膜重量に依存し、露光時間と指数関数的な比例関係があり、同系樹脂ではその重合度が大きいほど感光度がよかった。ある感光性樹脂に有効な増感剤は経験的に選ぶほかはなかったが、その効果はある飽和値内では増感剤の添加濃度と比例関係があった。これらの結果から、試料に供した上記タイプの感光性樹脂にも、その感度表示として残膜収率法が適用できることが確かめられた。

1 緒 言

感光性樹脂の用途が近年急激に広まりつつあるので、これらの使用目的にかなう感光度表示法の確立が必要な現状にある。Minsk ら¹⁾は、PVA およびセルローズをケイ皮酸あるいは置換ケイ皮酸などでエステル化した一連の感光性樹脂の感光度表示として、増感剤を添加していない PVA ケイ皮酸エステルの感光度を標準とし、対称法で新試料の感光度を算定する方法を提案している。しかしこれは彼らの一連の研究に用いた表示法であり、規格化されているものではない。

吉永ら²⁾は既に PVA シンナメートを試料として、その感光性を考察し、あわせて現像前後のフィルム重量差、すなわち残膜収率の多寡から光硬化型感光性樹脂の感光度を表示する可能性について検討している。

本報告では著者らの合成した³⁾無水フタル酸-グリセリン重縮合物シンナメート（以下 PGC と略し、母体重縮合物 PG の分子量の大きい順に PGC-1, 2, 3, … などとする）、イソフタル酸-グリセリン重縮合物シンナメート（以下 IGC と略し、同様に IGC-1, 2, 3… などとする）ならびにフルフラーン-アセトン重縮合物（以下 FA と略し、分子量の大きい順に FA-1, 2 などとする）を光硬化型感光性樹脂の例として、その感光度特性を支配する基礎的な諸因子を考察し、あわせて重量法による感光度表示法のこの種の樹脂への適用について検討した。

2 実験方法

2.1 試料

表1に示した PGC, IGC および FA を各種増感剤とくみあわせて試料とした。各試料の感光液調製は表2を基準とした。

† 本研究を「感光性樹脂に関する研究（第3報）」とする。

* Jyong Sup SHIM, ソウル大学校工科大学：韓国ソウル特別市孔陵洞。

** Tadashi YOSHINAGA, Shin-ichi KIKUCHI, 東京大学生産技術研究所：東京都港区麻布新電土町。

※1 残膜収率とは感光性樹脂を溶剤に溶かしてガラスまたは石英などの支持薄板上に塗布し、露光後溶剤に不溶化して残る部分の割合をいう。

1) L. M. Minsk, J. G. Smith, W. P. Van Deusen, J. F. Wright, *J. Appl. Polymer Sci.* 2, 302 (1959).

2) 吉永, 簡, 菊池, 工化 66, 665 (1963).

3) 沈, 菊池, 工化 68, 387 (1965).

表1 試料として用いた PGC, IGC および FA

試料	塩化シンナモイルによる* エステル化度 (mol %)	母体樹脂	母体樹脂の 平均分子量**
PGC-1	88	PG-1	1120
PGC-2	91	PG-2	820
PGC-3	89	PG-3	750
PGC-4	93	PG-4	670
PGC-5	92	PG-5	560
PGC-6	94	PG-6	540
IGC-1	91	IG-1	570
IGC-2	93	IG-2	540
IGC-3	91	IG-3	450
FA-1	—	—	1510
FA-2	—	—	980

* 母体樹脂およびそのシンナメートのアセチル価測定による値³⁾

** 水点降下法による測定値³⁾

表2 感光液調製基準

樹脂種別	樹脂 (g)	増感剤 (g)	溶媒* (ml)
PGC	1.00	0.05	50
IGC	1.00	0.05	50
FA	1.00	0.10	50

* 溶媒はアセトンとセロソルブアセテート（同容）の混合溶媒

2.2 感光膜の作製

各種試料の感光液を上記表2の基準で調製し、噴霧器で 5×5 cm のガラス薄板上にうすく塗布し、40°C 以下の暗所で乾燥、塗布前後のガラス片重量差から単位面積上の塗布膜重量 (W_0) を求めた。

2.3 実験条件

感光液を塗布したガラス片を試料として、つぎのような条件で測定した。

2.3.1 露光 既報の露光装置²⁾と同様なものを使用した。光源は和光社製超高圧水銀灯 AHL-250 (250 W) を使用し、露光距離は約 50 cm にして、照射面における照度が一定 (2900 lux) になるよう距離を調節した。室温で試料ガラス片の裏面から露光し、タイムスケール方式で照射した。

2.3.2 現像 現像液としては PGC, IGC および FA 試料ともにアセトンとセロソルブアセテート（同容）の混合溶媒を用い、照射後ガラス片を試料別に同一条件下で現像した。現像温度 20 ± 1°C, 現像時間は各試料とも 2 分とした。

2.3.3 残膜収率の測定 露光, 現像, 乾燥後のガラス片を秤量し、単位面積上の残膜重量 (W) を測定して、残膜収率 (W/W_0) を求めた。

3 実験結果および考察

3.1 残膜収率に及ぼす膜塗布重量の影響

ピクラミドを増感剤とした PGC-1 を試料とし、露光前の塗布重量 (W_0) を3種変化させ、残膜収率にあたえる影響を調べた結果を図1および図2に示した。

残膜重量 (W) は、塗布膜重量 (W_0) に依存し、ある露光時間 (t) で飽和値に達することを示した。残膜収率もわずかながら W_0 に依存し、露光時間と指数関数的な比例関係があった。図2で W_0 の大きい試料の収率が低下しているが、これは光が試料の

図1 塗布膜重量 (W_0) と残膜重量 (W)

試料: PGC-1, 増感剤: ピクラミド

図2 残膜収率曲線

試料: PGC-1, 増感剤: ピクラミド

図3 各種 PGC の最小露光時間

試料: PGC, 増感剤: ピクラミド
 $W_0 = (216 \pm 4) \cdot 10^{-3} \text{ mg/cm}^2$

塗膜の厚さに比例して吸収されず、指数関数的に吸収されるためと解釈される。

3.2 PG の重合度が PGC の感度に及ぼす影響

ピクラミドを増感剤とし、 $W_0 = (216 \pm 4) \cdot 10^{-3} \text{ mg/cm}^2$ とした PGC 各試料の各種露光時間に対する残膜収率を図3に示した。

表1に示したとおり、PGC は PG を塩化シンナモイルでエステル化したもので、エステル化の前後において、その重合度に変化は起こっていないものと考えられるが、これは著者らの前報⁴⁾における PG および PGC の元素分析値が計算値とほぼ一致することから確かめられた。したがって PG と PGC の重合度は同一

なものとする。図3は PG の重合度 (または PGC の重合度) が PGC の感度におよぼす影響は甚大であって、重合度の大きい PG を用いた試料の残膜収率がよい、すなわち優れた感度をもつことを示している。

各試料共通の現象として、残膜収率曲線にいわゆる誘導期間が存在する。この誘導期間の長短、すなわち収率曲線と露光軸との交点を最小露光時間 (t_0) とすれば、これと PG の重合度の間には表3および図4のような関係があった。

表3 PG の重合度と PGC の最小露光時間の関係

試料	母体樹脂の分子量	母体樹脂の重合度 (λ_n) [*]	($1/\lambda_n$) $\times 10^3$	最小露光時間 (min)
PGC-1	1120	5.0	200	0.47
-2	820	3.6	278	1.86
-3	750	3.3	303	7.71
-4	670	2.9	345	6.50
-5	560	2.5	400	32.00
-6	540	2.4	417	64.00

* 氷点降下法による数平均分子量をもとに計算した数平均重合度²⁾

図4 PG の平均重合度と最小露光時間の関係

吉永ら²⁾は、Stockmayer の逐次的2次硬化反応に関する理論式⁴⁾を、PVA シンナメートの光化学的硬化反応に適用して、次の式を提出し、この式が彼らの実験結果と一致することを報告している。

$$t_0 = \frac{1}{2} \cdot \frac{qr_e d_0}{\bar{m} I_0} \cdot \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2} \cdot \frac{qd_0}{\bar{m} I_0} \cdot \frac{\lambda_n}{\lambda_w - 1} \cdot \frac{1}{\lambda} \quad (1)$$

ただし $r_e = \lambda_n / \lambda_w - 1$

重合度が大きいときは $\lambda_w - 1 \approx \lambda_w$ とおくことができるから、(1)式は

4) W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys. 12, 125 (1944).

$$t_0 = \frac{1}{2} \cdot \frac{qd_0}{mI_0} \cdot \frac{\lambda_n}{\lambda_w} \cdot \frac{1}{\lambda} = K \cdot \frac{1}{\lambda} \quad (2)$$

$$\text{ただし } K = \frac{1}{2} \cdot \frac{qd_0}{mI_0} \cdot \frac{\lambda_n}{\lambda_w} = \text{定数,}$$

q : 1個の橋かけに要する平均エネルギー,
 d_0 : 塗布膜比重, m : 単量体の平均分子量,
 λ : PVA シンナメートの平均重合度, λ_n : 任意の分子量分布をもつ1次分子の数平均重合度,
 λ_w : 任意の分子量分布をもつ1次分子の量平均重合度

すなわち, t_0 と $1/\lambda$ との間には直線関係が成立する。しかるに本研究における PGC は重合度が5以下の低重合体であるため, $\lambda_w - 1 \approx \lambda_w$ とおくことはできないうえに, λ_n と λ_w との関係式⁵⁾, $\lambda_n/\lambda_w = 1/(1+p)$ における反応度 p が, $p \ll 1$ であると考えられる。そこで (1) 式に $\lambda_n \approx \lambda_w = \lambda$ なる仮定を導入すると (1) 式は,

$$t_0 = \frac{1}{2} \cdot \frac{qd_0}{mI_0} \cdot \frac{\lambda}{\lambda - 1} \cdot \frac{1}{\lambda} = K \cdot \frac{1/\lambda}{1 - 1/\lambda} \quad (3)$$

となる。

(3) 式は $t_0 - 1/\lambda$ の座標系において, 原点をとおり $1/\lambda = 1$ を漸近線とする曲線を表わしており, これは本研究において t_0 を $1/\lambda$ に対してプロットした図4の曲線の傾向と一致する。したがって, 吉永らが逐次的2次硬化反応に対する Stockmayer の結論を, PVA シンナメートの光化学的硬化反応に適用して提出した上記 (2) 式は, 本研究における PGC の光化学的挙動においても適用できることがわかった。

3.3 増感剤種別の影響

使用した増感剤は, 東京化成社製特級ピクラミド (mp 190~191°C), 2,6-ジクロル-4-ニトロアニリン (mp 194~195°C), 1,2-ベンゾアントラキノ (mp 167~168°C), ベンゾアントロン (mp 170~171°C), ヨードホルム (mp 119°C) の5種類であった。

増感剤どうしの比較として, これらの増感剤を使用した PGC-1, IGC-1 ならびに FA-2 の残膜収率をそれぞれ図5, 6 および7に示した。

増感効果は PGC-1 に対しては, ピクラミド > 1,2-ベンゾアントラキノ > ベンゾアントロン > 2,6-ジクロル-4-ニトロアニリン > ヨードホルムの順序であり, IGC-1 に対しては, 2,6-ジクロル-4-ニトロアニリン > ピクラミド > 1,2-ベンゾアントラキノ > ベンゾアントロン > ヨードホルムの順序であった。FA-2 に対しては, 1,2-ベンゾアントラキノならびにベンゾアントロンがかなりの増感効果があり, 2,6-ジクロル-4-ニトロアニリン, ヨードホルムおよびピクラミドはその効果が劣っていたが, 実験の誤差範囲内においてはほぼ同程度であった。増感剤の添加濃度は, PGC-1, IGC-1 および FA-2 と

図5 増感剤種別の影響 (PGC-1)
 $W_0 = (216 \pm 4) \cdot 10^{-3} \text{ mg/cm}^2$

図6 増感剤種別の影響 (IGC-1)
 $W_0 = (260 \pm 4) \cdot 10^{-3} \text{ mg/cm}^2$

図7 増感剤種別の影響 (FA-2)
 $W_0 = (284 \pm 4) \cdot 10^{-3} \text{ mg/cm}^2$

図8 増感剤添加濃度の影響

試料: PGC-1, 増感剤: ピクラミド, $W_0 = (420 \pm 4) \cdot 10^{-3} \text{ mg/cm}^2$

5) P.J.Flory, J. Am. Chem. Soc. 58, 1881 (1936).

もにそれぞれの感光液調製基準(表2)に従った。以上のとおり、どんな化合物が有効な増感剤であるかは、この場合も前報²⁾と同様まったく経験的に選ぶはかばかであった。

3・4 増感剤添加濃度の影響

使用した増感剤の一例として、ピクラミドの添加濃度と PGC-1 の残膜収率の関係を図8および9に、また FA-1 における増感剤(1,2-ベンゾアントラキノン)有無の残膜収率に及ぼす影響を図10に示した。

残膜収率は増感剤添加濃度と比例関係にあり、かつ添加濃度のある点で飽和した。

図5, 6, 7および図10の結果から、使用した増感剤の範囲内では、FA-1の残膜収率はPGC-1およびIGC-1のそれに比べて小さい、すなわち感光度が劣っているが、同系のFAにおいては、図7および10の示すとおりやはり重合度の大きいFA-1の方がFA-2より感光度がよいことがわかった。図6, 8, 10の結果から、未増感の場合、FA-1はPGC-1およびIGC-1に比べて、その残膜収率の大きいことがわかるが、これはこの重縮合物が長波長域に感ずるものと考えられる。

3・5 試料を石英薄板に塗布しキセノン灯で露光したときの残膜収率

光源としてウシオ社製超高压キセノン灯 UXL-500 (500 W) を用い、ガラス薄板の代りに石英薄板を用いるほかは、実験2とまったく同じ方法で、PGC-1, IGC-1, FA-1の未増感のときと、PGC-1に5-ニトロアセナフテン、IGC-1に2,6-ジクロル-4-ニトロアニリン、FA-1に1,2-ベンゾアントラキノンを増感剤として用いたときのそれぞれの残膜収率を図11, 12, 13に示した。

図11 残膜収率曲線

試料: PGC-1, $W_0 = (100 \pm 4) \cdot 10^{-3} \text{ mg/cm}^2$

図12 残膜収率曲線

試料: IGC-1, $W_0 = (100 \pm 4) \cdot 10^{-3} \text{ mg/cm}^2$

図9 増感剤添加濃度の影響

試料: PGC-1, 増感剤: ピクラミド,
 $W_0 = (420 \pm 4) \cdot 10^{-3} \text{ mg/cm}^2$

図10 増感剤有無の影響

試料: FA-1, $W_0 = (180 \pm 4) \cdot 10^{-3} \text{ mg/cm}^2$

図13 残膜収率曲線

試料: FA-1, $W_0 = (100 \pm 4) \cdot 10^{-3} \text{ mg/cm}^2$

PGC-1, IGC-1, FA-1ともに上記の増感剤を添加したときの残膜収率が、未増感のときのそれに比べてそれほど大きい値を示さないことは、これら増感剤の増感効果は認められるが、その感度は樹脂固有の感度に比べて小さいものと考えられる。

3・6 試料, ガラス薄板, 石英薄板の分光透過率

PGC-1, IGC-1, FA-1それぞれ1gをアセトンとセロソルブアセテート(同容)の混合溶媒250mlに溶かしてそれぞれの感光液をつくり、これに1×4.5cmの石英薄板を浸せきしたのち室温で乾燥したもの(固相)と実験に用いたガラス薄板, 石英薄板の分光透過率を島津製 IV-50 A 型自記紫外分光光度計で測定した結果を図14に示した。

図 14 試料、石英薄板、ガラス薄板の分光吸収曲線

PGC-1, IGC-1 の $\lambda_{\max}$ は 284 mμ であり、試料が塗布してあるガラス薄板の裏面から露光するので、ガラスの吸収のため約 300 mμ 以下の波長域の光は透過されないから、図 1~10 中の PGC-1, IGC-1 のすべての残膜収率は、主に増感剤に依存したものと考えられる。FA-1 の場合は、 $\lambda_{\max}$ が 330 mμ であるため、図 10 のようにガラス薄板を用い増感剤を添加しなかったときで

も、なお相当の残膜収率が確かめられたものと考えられる。なお、図 10 と図 13、また図 6 の 2,6-ジクロール-4-ニトロアニリンによる増感およびその未増感の場合と、図 12 の場合では、光源と試料支持薄板のみが異なるときの FA-1 および IGC-1 試料の残膜収率をそれぞれ示したものであるが、この結果は塗布膜重量差にもとづく残膜収率差の許容範囲において、用いた光源、および試料支持薄板の残膜収率におよぼす影響をよくあらわしている。

4 結 言

以上のとおり試料感光性樹脂に対し、残膜収率測定から、その感光度特性を調べた。正確には残膜収率のみで硬化した分子の内部変化を知ることは難しく、またその測定範囲も硬化以後に限定される欠点などがあるが、実験結果および考察で指摘したように、光源、樹脂の種別、増感剤の種別およびその添加濃度など、感光度を支配すると考えられる諸因子に残膜収率は極めて敏感である。したがって、試料に供したタイプの感光性樹脂の感光度表示にも残膜収率法は適用できるものである。

(昭和 39 年 4 月、日本化学会第 17 年会一部発表)

最後に実験に協力された東京大学生産技術研究所菊池研究室 中村賢市郎、岩垂孝子、木内規博諸氏に深謝いたします。

ビニロン布のリン酸エステル化によるカチオン交換布の製造†

(昭和 39 年 6 月 10 日 受理)

江川 博明・本里 義明*

緻密に織られたビニロン布のリン酸エステル化をリン酸-尿素法およびリン酸二アンモニウム-尿素法について試み、その反応条件と得られたカチオン交換布の性質を測定し、イオン交換膜として利用の可能性を検討した。最も良好なイオン交換布を得るには、ビニロン布を 85% リン酸 20 g、尿素 50 g、水 20 g またはリン酸二アンモニウム 20 g、尿素 40 g、水 40 g の反応浴に浸漬し、液を 2 倍重量付着させ、100°C で 30 分間乾燥し、ついで 160~180°C で 20~30 分間熱処理するのが適当であった。市販のビニロン布 (厚さ 0.46 mm) を用いた場合、最適条件で得られたイオン交換布は総イオン交換容量が 2.0~2.3 meq/g、水和時の厚さが 0.58~0.60 mm、膜中輸率 (0.1 N/0.2 N KCl) が 0.98~0.99、比電導度 (0.1 N KCl) が $8\sim9 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}\times 10^{-3}$ 、湿潤時の抗張力および破裂強度がそれぞれ 200~220 kg/cm²、14~15 kg/cm² を示し、耐酸、耐アルカリ、耐溶剤性は非常に良好でそのままイオン交換膜として利用可能と考えられる。なお両方法において熱処理を高温で長時間行なうときは架橋結合の生成が認められた。

1 緒 言

著者らは先にビニロン繊維のリン酸エステル化について実験を行ない、リン酸-尿素法によるエステル化は繊維の劣化著しく、生成物の繊維状態悪くイオン交換繊維として実用に供し難いことを述べ、もっぱらオキシ塩化リンによるリン酸エステル化について実験結果を報告した¹⁾。

その後、前報²⁾に述べたように、緻密に織られたビニロン布をオキシ塩化リンによりリン酸エステル化したものは、良好なイオ

ン交換膜として使用できることが明らかになった。さらに、ビニロン繊維はその製造条件により、化学的性質が異なり先に著者らが使用した繊維と現在市販されている繊維とでは著しく異なっていることが見いだされた。

ここに、前述の緻密に織られたビニロン布のリン酸エステル化が、リン酸-尿素法により良好な結果を得るならば実用上において有利である。以上の観点から二、三予備実験を行ない、良好な結果を得たので、本報においてはビニロン布のリン酸-尿素法およびリン酸二アンモニウム-尿素法によるリン酸エステル化について、反応条件と生成イオン交換布の性質を検討し、さらにイオン交換膜としての利用の可能性を検討した。

2 実験 方 法

試料には倉敷レイヨン株式会社より寄贈を受けた緻密に織られ

† 本報を「イオン交換繊維に関する研究 (第 5 報)」とする。

* Hiroaki EGAWA, Yoshiaki MOTOZATO, 熊本大学工学部：熊本市黒髪町。

1) 本里、江川、前垣、国武、工化 59, 479 (1956)。

2) 本里、江川、工化 61, 783 (1958)。