感光性樹脂の増感と分光感度†

(昭和39年11月30日受理)

沈 貞 燮*・加藤日出夫**・吉永忠司***・菊池真一***

PVA シンナメート、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、フルフラール-アセトン重縮合物、KPR (Kodak Photo Resist) および KOR (Kodak Ortho Resist) を光硬化型感光性樹脂の例として、それらの感色性スペクトル写真と、固相における紫外吸収スペクトルとをそれぞれ比較検討し、これら樹脂の増感と分光感度の特性を究めた。フルフラール-アセトン重縮合物を除く試料樹脂は、使用した増感剤の範囲内ではすべて光学増感し、増感効果のいちじるしいものほど、その感光波長域が長波長側へのびた。試料系の増感、未増感いずれの場合も、それぞれの分光吸収極大波長域と分光感度極大波長域がほぼ一致していることから、試料樹脂によって吸収された波長域の光は、その硬化に有効に使われていることがわかった。PVA シンナメートに対しては 5-ニトロアセナフテンが最もすぐれた増感効果があり、無水フタル酸-グリセリン重縮合物シンナメートには 5-ニトロアセナフテン、イソフタル酸-グリセリン重縮合物シンナメートには 2,6-ジクロール-4-ニトロアニリンが、それぞれ非常によい増感効果を示した。なお、感光性樹脂の感色性スペクトル写真をもとにして、その感度を簡便に表示する方法についても検討を加えた。

1 緒 言

先に^{1,2)} 無水フタル酸-グリセリン重縮合物シンナメート (以下 PGC と略す)、イソフタル酸-グリセリン重縮合物シンナメート (以下 IGC と略す)、およびフルフラール-アセトン重縮合物 (以下 FA と略す) を合成し、残膜収率法³⁾ でそれらの感光度特性を支配する諸因子を調べることによって、この方法が、上記タイプの樹脂の感度表示にも適用できることを明らかにした。本研究は上述した樹脂ならびに PVA シンナメート (以下 PVAC と略す) の増感と分光感度の特性を究明する目的で行なわれたものである。

有機化合物の PVA シンナメートにおよぼす増感作用、およびそれらの分光感度については Robertson ら⁴⁾ の報告がある。彼らは石英光学系と回折格子よりなる Bausch and Lomb モノクロメータを用いた分光写真装置を使用し、800 W 高圧キセノンランプを光源として撮影した未増感および増感したときの PVAC の感色性スペクトル写真の結果から、増感効果のいちじるしいものほど、その感光波長域が長波長側へのびることを報告しているが詳細ではない。一方上記重縮合型感光性樹脂の増感と分光感度についてはその報告が見当たらない。

本報告では、未増感 PVAC ならびにこれに数種の増感剤を添加したときの固相における紫外吸収スペクトルと、ナルミ製 RM 23 型分光写真装置を用いて撮影した感色性スペクトル写真を、それぞれ比較検討して、その増感と分光感度の特性を究める一方、先に合成した PGC、IGC、FA ならびに Kodak 社製感光性樹脂 KPR (Kodak Photo Resist) および KOR (Kodak Ortho Resist) についても同様な検討を加えた。

2 試料の作製および実験方法

2.1 分光感度測定

2.1.1 試料および感光膜の作製 表1に示した試料樹脂自体、ならびにそれらに各種増感剤を加えたもの、また増感剤未知の KPR、同じく KOR などを試料とした。各試料の感光液調製は表2を基準にした。KPR、KOR はそれぞれの原液を同容のトリクレンで希釈したものを基準感光液とした。すべての未増感の場合、表2の基準調製において増感剤だけを添加しなかったものである。

表1 試料として用いた PVAC、PGC、IGC およびFA

試 料	母体樹脂の平均分子量*	塩化シンナモイルによるエステル化度(mol%)*
PVAC-GH 20	2000***	99.4
PGC-1	1120	88
IGC-1	570	91
FA-1	1510	—

* 氷点降下法による測定値¹⁾** 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¹⁾*** PVA の粘度平均重合度 (PVA のケン化度は 86~89 mol%)^{3,5)}

表2 感光液調製基準

[I] (試料: PVAC-GH 20)		[II] (試料: PGC-1, IGC-1, FA-1)	
樹 脂	0.75 g	樹 脂	1.00 g
増感剤	0.0002 mol	増感剤*	0.05 g
溶 媒*	20 ml	溶 媒**	50 ml

* トリクレンとセロソルブアセテート同容の混合溶媒

* FA-1 試料については増感剤の量を 0.1 g とした。

** アセトンとセロソルブアセテート同容の混合溶媒

上述のように調製した各種試料の感光液を、12×16 cm の砂目立てしたアルミ板に噴霧器で平均膜厚約 1.5 μm になるよう塗布し、赤外線灯下でなんら変化がおこらないことを、試料を塗布した石英薄板の照射前後における紫外吸収スペクトル測定で確かめた後、500 W 赤外線灯下、室温で乾燥した。

2.1.2 実験条件 感光膜を塗布したアルミ板を試料として、つぎのような条件で測定した。

(i) 分光写真装置 東京大学理学部小穴⁶⁾ 研究室のナルミ製 RM 23 型分光写真装置を使用した。この分光写真装置の光学系は図

5) 角田、荏戸、日本印刷学会論文集 6-11, 65 (1963)。

6) 小穴、島田、加藤、「春季研究発表会講演要旨」日本写真学会 (1964) p. 23。

† 本報を「感光性樹脂に関する研究 (第4報)」とする。

* Jyong Sup SHIM ソウル大学校工科大学化学工学科: 韓国ソウル特別市孔陵洞。

** Hideo KATO キャノンカメラ株式会社研究部: 東京都大田区下丸子町 312。

*** Tadashi YOSHINAGA, Shinichi KIKUCHI 東京大学生産技術研究所: 東京都港区麻布新地土町。

1) 沈、菊池、工化 68, 387 (1965)。

2) 沈、吉永、菊池、工化 68, 393 (1965)。

3) 吉永、簡、菊池、工化 66, 665 (1963)。

4) E. M. Robertson, W. P. Van Deusen, L. M. Minsk, J. Appl. Polymer Sci. 2, 308 (1959)。

図1 分光写真器の光学系

1のとおりである。

入射スリットは長さを 3 mm と定め、幅を 0.01 mm, 0.02 mm……, 0.64 mm, 1.28 mm の 8 段に変え、そのつど取枠をスペクトル線の方向に 3 mm ずつ移動させて、逐次撮影を行なった。各撮影における露光時間は一定にした。光源にはキセノンランプ（ウシオ製、500 W）と、波長校正用として超高圧水銀ランプ（東芝製、100 W）との 2 種を用いた。使用したキセノンランプ、コンデンサー系ならびに分光写真器の組合せにおける、スペクトル面の分光放射照度分布は図 2 のとおりである。

図2 キセノンランプの分光放射照度

(ii) 露光 露光時間は PVAC-GH 20, KPR, KOR 試料については未増感、増感の場合ともに 1 分、PGC-1, IGC-1, FA-1 試料については未増感、増感の場合ともに 4 分（FA-1 試料については、増感したとき 16 分露光も試みた）とした。

(iii) 現像 PVAC-GH 20 ならびに KPR 試料は、その現像液に KPR 用現像液と KPR 用シンナー（同容）の混合溶液を用い、KOR は KOR 用現像液と KOR 用シンナー（同容）の混合溶液を使用した。現像温度はそれぞれ $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 、現像時間は 3 分とした。PGC-1, IGC-1, FA-1 試料は増感、未増感の場合ともにその現像液にアセトンとセロソルブアセテート（同容）の混合溶液を用い、現像温度 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 、現像時間 2 分とした。露光後のすべてのアルミ板は試料別に同一条件下で現像した。

(iv) 染色および水洗 現像がおわった試料は乾燥した後、染色液に浸漬して染色をおこなう。PVAC-GH 20, KPR, KOR 試料はオイルブラック HBB 25 g をトルエン 100 ml に溶かした溶

液で、PGC-1, IGC-1, FA-1 は KPR 用染色液でそれぞれ 2 分間染色した。染色がおわった試料は乾かないうちに水洗して不要な染料を除去し乾燥した。

2.2 紫外吸収スペクトル測定

PVAC-GH 20 の増感域測定用としては、表 2 [I] の基準調製感光液そのままを、未増感域測定用としては樹脂 0.75 g をトリクレネとセロソルブアセテート（同容）の混合溶媒 250 ml に溶かして感光液をつくった。PGC-1, IGC-1, FA-1 とともに増感域測定用としては表 2 [II] の基準調製感光液そのままを、未増感域測定用としては各樹脂 1 g をアセトンとセロソルブアセテート（同容）の混合溶媒 250 ml に溶かしてそれぞれの感光液をつくった。このように調製したそれぞれの感光液に、 $1 \times 4.5 \text{ cm}$ の石英薄板を浸漬した後、 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 、暗所で乾燥して試料石英薄板をつくった。作成した試料は、島津製 IV-50 A 型自記紫外分光光度計を用いて、固相においてその紫外吸収スペクトルを測定した。

3 実験結果

3.1 PVAC に各種増感剤を添加したときの紫外吸収スペクトルと感色性スペクトル写真

PVAC-GH 20 の未増感の場合と、これに東京化成社製特級 1, 2-ベンゾアントラキノン、 β -ニトロアニリン、 β -ニトロジフェニル、5-ニトロアセナフテン、2-クロル-1, 8-フタロイルナフタリン、ピクアミドを増感剤として添加した場合の紫外吸収スペクトル、ならびにその感色性スペクトル写真をそれぞれ対応させて図 3 に示した。

図 2 に示した使用光源の分光放射照度分布の特徴から、感色性スペクトル写真自体によって、 3126 Å より短波長側にある試料樹脂固有の感光極大波長域を論ずることは困難である。試料樹脂を増感した場合の感光極大波長域の大部分を含む $3126 \sim 5500 \text{ Å}$ 範囲における分光放射照度の相対値は、8~12（図 2）で、感度を

図 3-1

増感剤：未添加

表3 PVAC-GH 20 の吸収極大および感光極大

増 感 剤	吸収極大 ($m\mu$)	感光極大 ($m\mu$)
未 添 加	276	270*
1,2-ベンゾアントラキノン	—	—
<i>p</i> -ニトロアニリン	370	370
<i>p</i> -ニトロジフェニル	—	—
5-ニトロアセナフテン	374	385
2-クロル-1,8-フタロイル ナフタリン	—	—
ピク ラ ミ ド	418	420

* 後述 4・3 における補正をおこなった波長

図 3-2

増感剤: 1,2-ベンゾアントラキノン

図 3-4

増感剤: *p*-ニトロジフェニル

あらわす分光感度段数1段階が1/2の光量差にもとづくことを考えれば, 1/4の差は誤差範囲内にある。したがってこの点を考慮にいれて, 上記紫外吸収スペクトルならびに感色性スペクトル写真の結果をまとめれば表3のとおりである。

3・2 PGC, IGC, FA 試料の紫外吸収スペクトルと感色性スペクトル写真

PGC-1, IGC-1, FA-1 のそれぞれ未増感の場合と, PGC-1 に対しては 5-ニトロアセナフテン, IGC-1 には 2,6-ジクロル-4-ニトロアニリン, FA-1 には 1,2-ベンゾアントラキノンそれぞれ

図 3-3

増感剤: *p*-ニトロアニリン

図 3-5

増感剤: 5-ニトロアセナフテン

図 3-6

増感剤：2-クロル-1,8-フタロイルナフタリン

図 3-7

増感剤：ピクラミド

図 3 PVAC-GH 20 の紫外吸収スペクトルと感色性スペクトル写真

れ増感剤として用いたときの紫外吸収スペクトル，ならびにその感色性スペクトル写真を対応させて図4に示した。この結果を前記と同様に表4にまとめた。

FA-1 を 1,2-ベンゾアントラキノンで増感し，4分露光したときの感色性スペクトル写真は，その未増感の場合とほとんど同一であった。

図 4-1

試料：PGC-1，増感剤：未添加

表 4 PGC-1, IGC-1, FA-1 の吸収極大および感光極大

試料	増感剤	吸収極大 (mμ)	感光極大 (mμ)
PGC-1	未添加	284	280
IGC-1	未添加	284	280
FA-1	未添加	330	340
PGC-1	5-ニトロアセナフテン	382	380
IGC-1	2,6-ジクロル-4-ニトロアニリン	360	365
FA-1	1,2-ベンゾアントラキノン(16分露光)	292	340

* 後述 4・3 における補正をおこなった波長

図 4-2

試料：IGC-1，増感剤：未添加

図 4-3

試料: FA-1, 増感剤: 未添加

図 4-4

試料: PGC-1, 増感剤: 5-ニトロアセナフテン

図 4-5

試料: IGC-1, 増感剤: 2,6-ジクロロ-4-ニトロアニリン

図 4-6

試料: FA-1, 増感剤: 1,2-ベンゾアントラキノン(16分露光)

図 4 PGC-1, IGC-1, FA-1 の紫外吸収スペクトルと感色性スペクトル写真

3.3 KPR, KOR の紫外吸収スペクトルと感色性スペクトル写真

増感剤未知の Kodak 社製 KPR および KOR の紫外吸収ス

表 5 KPR, KOR の吸収極大および感光極大

試料	吸収極大(mμ)	感光極大(mμ)
KPR	405	410
KOR	450	450

クトルとそれらの感色性スペクトル写真をそれぞれ対応させて図 5 に示した。この結果を前記と同様に表 5 にまとめた。

4 考 察

4.1 感色性スペクトル写真におよぼす塗布膜重量の影響

アルミ板に試料を塗布するにあたっては、平均膜厚 1.5 μ になるよう噴霧塗布するのであるが、全面等厚な塗布は難かしく、多

図5 KPR, KOR の紫外吸収スペクトルと感色性スペクトル写真

少の膜厚の差が生ずることはまぬがれない。数回の予備実験において、例えば試料 PVAC-GH 20 (未増感) の場合、平均膜厚 4.5 μ の試料塗布アルミ板を露光後現像したとき、約 310 m μ より短波長域の部分はアルミ基板から塗膜が剥離してきた。これは先に^{2,3)}明らかにしたとおり、光が試料の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、未増感試料樹脂の場合、図2に示した使用光源の分光放射照度の分布特徴から、約 310 m μ より短波長域の光量がいちじるしく低下しているの、硬化に十分なエネルギーが得られなかったことなどに基因するものと考えられる。

4.2 光源の老化に対する処置

光源として使用したキセノンランプは、長時間使用すると、電極金属が管球の内壁に蒸着して、光量が減少する。本研究においては、特定波長の単色光に対するスペクトル面の照度が、常に一定であるように、照度計で監視しつつ、ランプ電流を調節した。キセノンランプの分光エネルギー分布は、ランプ電流によらない⁷⁾ため、上記のように調節された場合には、そのスペクトル面の分光放射照度の分布は、終始一定であったと考えられる。

4.3 試料樹脂の分光感度極大の波長

本研究において用いた光源は前述したとおり、3126 Å より短波長域ではその光量が急激に減少しているの、感色性スペクトル写真において分光感度極大波長域が 3126 Å 以下にある PVAC-GH 20, PGC-1, IGC-1 などの固有感度域はこれを補正する必要がある。感色性スペクトル写真で見られるところのピークに対する波長、すなわち反応極大の波長は、必ずしもその樹脂の分光感度極大の波長とは一致しない。ピークは、スペクトル面における分光放射照度と、その樹脂の分光感度とを、各波長ごとにかけ合

わせた量の極大を意味するからである。そこで感色性スペクトル写真のピークから、その樹脂の分光感度極大の波長を求めるために、つぎのような方法を用いた。

まず感色性スペクトル写真の等濃度部を結んで一つのなめらかな曲線をつくる。この曲線の高さは2を底とする対数目盛で表わされているから、これを真数目盛の曲線に換算する。この曲線の各波長に対する高さを、図2の曲線(スペクトル面の分光放射照度分布曲線)の同じ波長に対する値でそれぞれ割る。このようにして得られた曲線は、ほぼ問題の樹脂の分光感度曲線と一致すると思われるので、その曲線の極大値に対する波長をもって、その樹脂の分光感度極大の波長とする。

以上の方法で補正した PVAC-GH 20 の $\lambda_{\max}$ は 270 m μ 、PGC-1, IGC-1 も同様に補正してその $\lambda_{\max}$ はともに 280 m μ であった。これらの補正值が、測定したそれぞれの分光吸収極大波長域とはほぼ一致していることと、表3、表4、および表5で示した増感域での両極大波長域がほぼ一致していることから、それぞれの樹脂において、吸収された波長域の光はその硬化に有効に用いられたものと考えられる。

4.4 試料樹脂の増感と分光感度

図3 および図4の感色性スペクトル写真は PVAC-GH 20, PGC-1, IGC-1 が、使用したすべての増感剤で光学増感し、増感効果のいちじるしいもの程感光波長域が長波長側へのびることを示しているが、これは先に^{2,3)}明らかにした、ガラス薄板に塗布した PVAC-GH 20, PGC-1, IGC-1 の残膜収率が主に増感剤に依存することのうらづけになるものと考えられる。また、PVAC-GH 20 に対しては 5-ニトロアセナフテンが最もすぐれた増感効果があること、ならびに PGC-1 に対しては 5-ニトロアセナフテンが、IGC-1 には 2,6-ジクロール-4-ニトロアニリンがそれぞれ非常によい増感効果を示していることは、残膜収率法で究めた増感剤の効果順位^{2,3)}と一致した結果である。

7) H. G. Frühling, W. Münch, M. Richter, Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) Compte Rendu, Zürich, 1955.

FA-1 (未増感) の感色性スペクトル写真 (図 4-3) では、明らかにその固有感光波長域は PVAC-GH 20, PGC-1, IGC-1 のそれより長波長側にあるが、その固有感度は他の試料樹脂に比べて低いことがわかる。また FA-1 を 1,2-ベンゾアントラキノンで増感し、4 分露光したときの感色性スペクトル写真が、未増感で同時間露光した場合のそれとほとんど変らなかったことは、用いた増感剤の感度が樹脂固有の感度に比べて極めて小さいことを示すものと考えられるが、これは図 4-6 の FA-1 の増感域での紫外吸収スペクトルにおいて、その $\lambda_{\max}$ (292 m μ) が固有域の $\lambda_{\max}$ (330 m μ) より短波長側にある、換言すれば、その増感感度極大が短波長移動性 (hypsochromic) であることからでも確かめられた。1,2-ベンゾアントラキノンで増感した FA-1 の 4 分露光の感色性スペクトル写真では、用いた光源が 3126 Å 以下で光量が急激に減少しているため (図 2)、上記短波長移動がよくあらわれなかったと考えられるが、一方その 16 分露光の写真では、分光感度のびからみて、いくぶんかその短波長移動があらわれているように思われる。FA 樹脂が 1,2-ベンゾアントラキノンでハイブソクロミックな増感をおこしたことは興味ある問題であって、感光性樹脂を実際に利用する場合においても、このハイブソクロミックな増感が必要な場合が多々あると思われる。

KPR は PVA シンナメート、KOR は PVA シンナメート誘導体を主体とする感光性樹脂とされているが、共に増感剤は未知である。しかし感度が用いた他の試料に比べて極めて長波長側へのびていることが、これらの特徴のように思われる。

4.5 感色性スペクトル写真の有効性

感色性スペクトル写真によって、試料感光性樹脂が種々の波長の光に対してどのような感度をもつかを知ることは、上述したと通り試料樹脂の増感と感度の特性を究める上において、極めて重要であるが、これはまた試料樹脂とレンズとを組合せて実際に使用する場合 (例えば、マイクロフィルムをこれら樹脂感光紙に引伸す場合)、レンズの収差補正をどの波長範囲で行なうべきかを決定するために何よりもまず必要なことである。またその知識はこれら感光性樹脂を密着焼付けに使用する場合にも、有効な光源の種類や器材を選定するうえに役立つものと思われる。

以上のとおり、感色性スペクトル写真はそれ自体ですでに樹脂の分光感度の特性を判断する一つの目安になろうが、また一方、適当な基準を選択することによって、感色性スペクトル写真から数量的な感度の表示も可能のように思われる。例えば、PVAC-GH 20 系の感色性スペクトル写真では、試料樹脂、増感剤の添加

濃度、ならびに撮影におけるすべての条件が全く同一であって、ただ樹脂溶液に添加してある増感剤の種類のみが異なっている。このような樹脂系について、いまかりに露光時間 1 分、スリット幅 1.28 mm のとき 10 m μ の長さに分光感度が示された場合の感度を SUS (分光有効感度, Spectral Useful Sensitivity) 1° と規定すると、5-ニトロアセナフテンを増感剤とした PVAC-GH 20 の分光有効感度は、その感色性スペクトル写真より

A : 固有域では

最少露光量 1/16, この露光量に該当する分光感度帯の長さは 1.5 mm (ただし 3126 Å より長波長側の長さ)

また写真より 1 mm は約 3 m μ であるから

$$\text{SUS}^\circ = 3 \times 1.5 \times 16 / 10 = 7.2$$

B : 増感域では

最少露光量 1/4, この露光量に該当する分光感度帯の長さ 22 mm, したがって A と同様に

$$\text{SUS}^\circ = 3 \times 22 \times 4 / 10 = 26.4$$

樹脂の実際の分光有効感度は A と B を加え合せたものであるから、

$$\text{SUS}^\circ = 7.2 + 26.4 = 33.6$$

本実験に用いた PVAC-GH 20 系の試料樹脂につき、以上のような方法で算出した分光有効感度は表 6 のとおりである。

表 6 各種増感剤を添加した PVAC-GH 20 の分光有効感度

試料増感剤	固有感度 (SUS $^\circ$)	増感感度 (SUS $^\circ$)	分光有効感度 (SUS $^\circ$)
PVAC-GH 20 未添加	7.2	0	7.2
" 1,2-ベンゾアントラキノン	"	7.8	15.0
" p-ニトロアニリン	"	16.2	23.4
" p-ニトロフェニル	"	8.4	15.6
" 5-ニトロアセナフテン	"	26.4	33.6
" 2-クロル-1,8-フタロイルナフタリン	"	10.8	18.0
" ビクラミド	"	14.0	21.2

上表における分光有効感度は、試料樹脂の感色性スペクトル写真の特徴を忠実に反映した数値とみられ、またこの数値は既報^{2, 3, 5)}の PVAC-GH 20 に対する各種増感剤の有効順位ともほぼ一致した結果であるので、このような感度表示法も感光性樹脂の感度を簡便に比較する手段として工業的に十分役立つものと思われる。

(昭和 39 年 5 月 29 日, 日本写真学会春季研究発表会講演)

終りに本研究に関し、御協力和御討議をいただいた、東京大学理学部小穴 純教授ならびに同研究室島田和枝氏に深謝致します。