感光性高分子化合物について

角 田 隆 弘*

Photopolymers

Takahiro TSUNODA

高分子化学の発達は、種々有用な高分子物質を出現させたが、感光性高分子化合物もその一つで、世に出はじめてからまだ 10 年ほどしかないが、しだいにその利用範囲が拡大している。

高分子化合物が光エネルギーに敏感に反応し、分子内に変化を生じ、あるいは分子間に架橋結合を起して、着色や硬化現象を示す場合を感光性高分子化合物と呼んでいるが、さらに重合可能なモノマーやダイマー、トリマーなどの低重合体が光によって重合し、高分子体となる場合も感光性高分子化合物の中に含ませている。

高分子化合物が感光性を有し、あるいは単量体や低重合体が光重合反応を起すためには、高分子化合物の場合には分子内に、光により架橋結合を起すような反応基を入れるか、あるいはその分子間の官能基に架橋結合のなかだちをする光活性架橋剤を混合する必要がある、また単量体や低重合体の光重合には重合開始剤や重合促進剤が添加されなければならない。

感光性高分子化合物は、光重合によって着色したり、可溶性溶剤に難溶性となったり、あるいは機械的強度を増加したりするから、これらの性質を利用してフォトレジスト (Photoresist) や、印刷版用のレリーフ 画像をつくるのに用いられる。

I. シンナモイル基をもつ高分子化合物

桂皮酸が、日光によって光重合し、ツルキシニン酸などになることは、すでに Stobbe ら¹⁾ により見出されている。

1947 年 allen と Van Allan²⁾ はポリスチレンにシンナモイル基が導入されると、紫外線に感ずるようになることを見出した。

その後 L. M. Minsk ら¹⁾ はセルロースおよびポリビニルアルコールの桂皮酸エステルについて研究し、有用なポリビニルアルコール桂皮酸エステルをつくった。

このエステル樹脂は、PVA をピリジン中に溶解しておき、塩化桂皮酸を 50°C 位で加へ、反応後水に注いで樹脂を析出させれば得られる。このさいのエステル化度は 99.6 mol% である。

この樹脂はベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼンなどの芳香族系溶剤およびアセトン、メチルエチルケトン、トリクレン、モノメチルグリコールアセテ-

* 千葉大学工学部 (千葉県松戸市岩瀬)

トなどの脂肪族系溶剤に溶解する。

この樹脂でつくった感光性皮膜は、それ自体では感度がいちじるしく低いから、適当な増感剤を加えて高感度にする。増感剤としてはニトロ化合物、ケトン類、キノン類、アントロン類などが有効である。(表 1)³⁾

表 1

化 合 物 名	感度値
未増感 PVA 桂皮酸エステル ピクラミド	2.2 400
<i>p,p'</i> -ジメチルアミノベンゾフェノン	510
<i>p,p'</i> -テトラメチルジアミノベンゾフェノン	640
1,2-ベンゾアントラキノ	420
3-メチル-2-ケト-1,3-ジアザ-1,4-ベンゾアントロン	1,100

またエステル化剤として桂皮酸の代りに、その誘導体を用いることもできる。たとへば、*m*-ニトロ桂皮酸、*o*-クロル桂皮酸、 $\alpha(\beta)$ -フェニル桂皮酸、*o*-クロル-*m*-ニトロ桂皮酸、*o*-クロル- $\alpha(\beta)$ -フェニル桂皮酸などである³⁾。

これらの桂皮酸誘導体エステル樹脂の未増感のものについての感度値は、表 2 のごとくである。

表 2

PVA 桂皮酸誘導体エステル	未増感感度値
<i>o</i> -クロル桂皮酸エステル	2.2
<i>m</i> -ニトロ桂皮酸エステル	350
α -フェニル桂皮酸エステル	0.15
β -フェニル桂皮酸エステル	0.15

C. Unruh ら⁴⁾ はスチレン-無水マレイン酸共重合体を、2-ヒドロキシエチルシンナメート、4-ヒドロキシブチルシンナメート、ジエチレングリコールモノシンナメート、エチレングリコールモノ-*o*-クロルシンナメートなどでエステル化して感光性樹脂を合成した。この樹脂は、耐酸性の感光皮膜、フォトレジストを形成するから、エッチング用の耐酸膜として用いられる。

2-ヒドロキシエチルシンナメートのエステル樹脂の感度値は 1.1 (PVA 桂皮酸エステルの感度値 2.2 に対して) であるが、2-ベンゾイルメチレン-1-メチルナフトチアゾリンで増感すれば 450 に上げることができる。

ポリビニルアルコールの桂皮酸エステルは、優秀なフォトレジストであるが、有機溶剤でないと溶解せず、水を含む現像液を使用できない。そこでポリビニルアルコールの水酸基の一部を桂皮酸エステルとし、残りの水酸基を二塩基酸でエステル化することにより、得られたエステル樹脂の分子中には遊離のカルボキシル基が含まれ、アルカリ水溶液に溶解する感光性樹脂が得られる。

C. C. Unruh ら⁵⁾ はポリビニルアルコールの桂皮酸または桂皮酸誘導体の部分エステル化物を、さらに種々の二塩基酸でエステル化し、混合エステル樹脂を合成した。

ここに R はフェニル、*o*-トリル、*o*-クロルフェニル、*m*-ニトロフェニルなどのベンゼン系芳香核、R' はメチレン、エチレン、プロピレン、ビニレンなどの脂肪族鎖およびフェニル、ニトロフェニル、シクロヘキシルのごとき芳香核、R'' はメトキシのごときアルコキシおよびアセチル、ハロゲンあるいはカルボメトキシ、水素など。

この混合エステル樹脂が適当な感度を有するためには、桂皮酸エステル結合が最少限 10 mol% 含まれていなければならない、また適度にアルカリ可溶性であるためには、多塩基酸エステル結合が 30 mol% 以上含まれていなければならない。

桂皮酸フタル酸混合エステル

桂皮酸コハク酸混合エステル

メタニトロ桂皮酸フタル酸混合エステル

パラメトキシ桂皮酸コハク酸混合エステル

これらポリビニルアルコール桂皮酸二塩基酸混合エステル類の感度は、ニトロ化合物、トリフェニルメタン誘導体、アントロン類、キノン類、ケトン類、チアゾール類などの添加により上昇させることができる。表3は増感剤の効果を示したものである。

L. M. Minsk ら⁶⁾は、酢酸ビニルにエチレンを加圧下で通入し、エチレン酢酸ビニル共重合体をつくり、これをメタノール性アルカリで加水分解して、エチレンビニルアルコール共重合体とし、得られた樹脂をピリジン中で塩化桂皮酸によりエステル化し、紫外線に感光する桂皮酸エステル樹脂を合成した。

また C. C. Unruh ら⁹⁾はエチレンビニルアルコール

共重合体の水酸基の一部を桂皮酸エステル化し、さらに残りの水酸基を無水コハク酸でエステル化し、アルカリに溶解する感光性混合エステル樹脂を合成した。

桂皮酸でエステル化しなくても、分子内にシンナモイル基ができるように縮合反応を行うか、あるいはシンナモイル基をもつ化合物を結合させることによって、感光性高分子化合物をつくることことができる。

C. C. Unruh⁷⁾はポリビニルアセトフェノンとアルデヒド類を反応させて得られる樹脂が、紫外線に感光することを見出した。

表 4

縮 合 ア ル デ ヒ ド 類	感 度 値*
アニスアルデヒド	2,200
o-クロルベンズアルデヒド	400
p-ヒドロキシベンズアルデヒド	1,000
3,4-ジメトキシベンズアルデヒド	2,500
p-ニトロベンズアルデヒド	非常に低い
3,4-ジクロルベンズアルデヒド	1,600
バニリン	2,000~3,000
p-ジメチルアミノベンズアルデヒド	3,200
p-アセトアミノベンズアルデヒド	140
シンナムアルデヒド	320
アニスアルデヒド	2,800
α-n-アミルシンナムアルデヒド	8

* この感度値は、ポリビニルアルコール桂皮酸エステルの感度値 2.2 に対する値である。

表 3

ポリビニルアルコール混合エステル類	感 度 (PVA 桂皮酸エステル未増感感度 2.2 として)		
	未 増 感	4,4'-ジアジノースチルベン-2,2'-ジスルホン酸添加	2-ベンゾイルメチレン-1-メチル-β-ナフトチアゾリン添加
メタニトロ桂皮酸コハク酸エステル	4	44	16
メタニトロ桂皮酸フタル酸エステル	5.6	32	11
パラメトキシ桂皮酸コハク酸エステル	64	1,400	500
パラメトキシ桂皮酸フタル酸エステル	8	22	32
桂皮酸マレイン酸エステル	0.7	700	130
桂皮酸テトラヒドロフタル酸エステル	非常に低い	360	32
桂皮酸 3-ニトロフタル酸エステル	8	—	—

種々なアルデヒド類を縮合させて得られる樹脂の感度 (未増感) は, 表 4 のごとくである。

スチレン-無水マレイン酸共重合体, イソプロペニルアセテート-無水マレイン酸共重合体, スチレン-イタコン酸共重合体などをヒドロキシエトキシカルコンでエステル化して得られる樹脂も感光性がある⁹⁾。

スチレン-無水マレイン酸共重合体

この樹脂もアンモニア水溶液に溶解する。

S. H. Merrill⁹⁾ らはポリビニルアルコールとシアノシンナミドフタル酸をエステル結合させ, 高感度の感光性樹脂を得た。

この樹脂もアンモニアとアルコールの混合溶液に溶解し, 同じ組成の溶液で現像することができる。感度は極めて高く, 未増感でポリビニルアルコール桂皮酸エステルの約 6,000 倍である。

II. シンナモイル基以外の官能基をもつ 高分子化合物

ポリビニルピリジン類とアルデヒド類を縮合させて得られる樹脂は感光性をもっている¹⁰⁾。

この種の樹脂はアルコールと水の等量混合溶液に溶解し, 感度は 表 5 のごとく未増感で極めて高感度のものが得られる。

表 5

縮 合 ア ル デ ヒ ド 類*	感 度 値**
ベンズアルデヒド	5,500
アニスアルデヒド	11,000
p-ジメチルアミノベンズアルデヒド	2,800
1-ナフタルデヒド	1,400
フラルデヒド	20,000

* ポリ-1,2-ジメチル-5-ビニルピリジニウムメトサルフェートと縮合

** ポリビニルアルコール桂皮酸エステルの未増感樹脂感度を 1 とした時の対応値

ポリビニルアルコールをアントラアルデヒドのようなアルデヒドでアセタール化すれば, 感光性樹脂が得られる¹¹⁾。

またポリビニルベンゾフェノン類やナフトフェノン類も感光性を示す¹²⁾。たとへばポリエチレンと塩化ベンゾイルから得られるポリ (ビニルベンゾフェノン) は, メチルセロソルブアセテートに溶解し, 増感剤としてエチル-1,2-ヒドロキシステアレートあるいはミヘラスヒドロールを加えれば, 感度の高い感光液が得られる。

III. 光活性架橋剤の添加により光重合 を起す高分子化合物

ポリアミドのような鎖状高分子化合物に、光活性架橋剤を加え、紫外線をあて、網状結合を起させることができる。

ヘキサメチレンアジパミド、ヘキサメチレンセバクアミド、 ϵ -カプロラクタムなどの共重合ポリアミドはアルコール可溶性であるが、これに光活性架橋剤として、 N, N' -メチレンビスアクリルアミド

N, N' -メチレンメタアクリルアミド

N, N' -ヘキサメチレンビスメタアクリルアミド

5-アクリルアミノ-N-アリルカプロアミド

などの $\text{CH}_2=\text{C}<$ 基を分子の両端に有する化合物を加え、更に増感剤として光重合開始剤ベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、過酸化ベンゾイル、ベンズアルデヒド、アセトフェノン、*o*-ベンゾイルベンゾイン酸などを、また熱重合防止剤としてピロガロール、ヒドロキノン、ベンゾキノン、ナフトキノン、メチレンブルーなどを添加して得られた素材を、加熱圧延して感光板をつくる¹³⁾。

ネガチブを密着し、紫外線を露光した感光板は、メタノールまたはエタノールと塩化カルシウムの混合溶液で現像する。未露光部分は樹脂が溶解除去されて、レリーフ状の画像が得られる。

IV. 単量体あるいは低重合体の光重合

アクリル酸エステル類は、光により付加重合を起す性質をもっているが、アクリル酸メチルのようにモノエステル類では、光重合のための官能基が一つであるから、重合によって直鎖状の分子しか得られないが、ポリグリコール類から得られるジアクリル酸エステル類は、官能基が二つあるため、光重合によって網状結合の高分子体となる。

米国デュポン社¹⁴⁾ではエチレングリコール・ジメタクリレート (1)、ジエチレングリコール・ジメタクリレート (2)、トリエチレングリコール・ジメタクリレート (3) などのジアクリレート類に重合開始剤としてベンゾキノン、1,4-ナフトキノン、9,10-アントラキノン、1,2-ベンジアントラキノンなどを加え、さらに熱重合防止剤としてヒドロキノン、ピロガロール、ナフチルア

(1)

(2)

(3)

ミン、 β -ナフトールなど、および充テン剤としてセルローズ誘導体などを添加している。

重合開始剤の効果は、表 6 のごとくで、これはトリエチレングリコール・ジアクリレート溶液に種々のキノン類を加え、水銀ランプで露光した場合のゲル化時間を測定した結果である¹⁵⁾。

6 表

重 合 開 始 剤	ゲル化時間 (秒)
なし	190
カンフルキノン	45
ベンゾキノン	24
アントラキノン- α -スルホン酸ソーダ	9
1,4-ナフトキノン	3.5
レチンキノン	2.5
9,10-アントラキノン	2.2
2-メチルアントラキノン	2.1
7,8,9,10-テトラヒドロナフタセンキノン	1.1

また表 7 は重合開始剤としてアントラキノンを用いた場合の3種類のジアクリレートに対する効果を示したものである¹⁵⁾。

表 7

モノマー	ゲル化時間 (sec)	
	アントラキノン存在	アントラキノン不存
エチレングリコール・ジメタクリレート	2,100	>6,000
ジエチレングリコール・ジメタクリレート	35	170
トリエチレングリコール・ジメタクリレート	63	1,900

このジアクリレート類を紫外線に露光した後、現像は有機溶剤たとえばアセトンのようなものを用いるか、アルカリ水溶液で行う。感光板の組成中、充テン剤として

図 1

図 2

酢酸セルロース水素コハク酸エステルのようなアルカリ可溶性高分子物を用いれば、希アルカリ水溶液で現像することができる。そして実際の現像にはこの方法がとられている。

このようにして得られる光重合高分子化合物は、機械的強度の大きいレリーフ版ができるから、印刷凸版用感光性樹脂として最も有望視されている。

これまでの感光性高分子化合物あるいは光重合を起すモノマーなどは、すべて紫外線だけに感ずるものであったが、G. Oster¹⁶⁾ らは色素と適当な還元剤を共存させることにより可視光線によっても光重合を行わせること

が可能であることを見出した。

たとえばメタアクリレートモノマーのメタノール溶液に、色素としてローズベンガルを、また還元剤としてフェニルヒドラジンを加え、緑フィルターを通してホワイトランプで露光すれば、分子量 10 万のポリメタアクリレートが得られる。またスチレン、アクリロニトリル、アクリルアミドなどのモノマーも同様の光重合反応を引き起す。

この時用いられる色素は、ローズベンガルの他にメチレンブルー、リボフラビンなどの還元性色素で、これら色素の還元剤としては、EDTA のような第 2 級あるいは第 3 級窒素を含むキレート剤が用いられる。ただしリボフラビンを用いる場合には、露光によってリボース基が分解生成し、これが未分解のリボフラビンを還元するから、キレート剤のような還元剤を必要としない。

この場合の光重合はラジカル重合で、重合に必要なフリーラジカルが露光により還元されてできた染料の色素のロイコ体と酸素の間の反応により生ずるから、この光重合には必ず酸素の存在が必要である。

むすび

感光性高分子化合物の歴史は未だ浅く、研究も実用化に主力がおかれ、理論的基礎的な面はほとんど手がつけられていない。

今後この分野での発展は、高分子化学と光化学の結びつきによって急速に進むことが期待される。

文 献

- 1) H. Stobbe, *Ber.* **52B** 666 (1919); *Ber.* **55B** 2225 (1922); *Ber.* **58B** 2415 (1925)
- 2) C. F. H. Allen, J. A. Van Allan (Kodak), *USP* 2,566,302 (1951)
- 3) L.M. Minsk, W.P. Van Deusen, E.M. Robertson (Kodak), *USP* 2,610,120; 2,610,290; 2,670,285; 2,670,286; 2,670,287; 2,690,966; 2,751,296; L.M. Minsk, J.G. Smith, W.P. Van Deusen, J. F. Wright, *J. Appl. Polymer Sci.* [2] 302 (1959); J.J. Murray, G.M. Leubner, *USP* 2,739,892
- 4) C.C. Unruh, D.A. Smith (Kodak), *USP* 2,835,656
- 5) C. C. Unruh, G. W. Leubner, A. C. Smith (Kodak), *USP* 2,861,058
- 6) L.M. Minsk, C.C. Unruh (Kodak), *USP* 2,801,233
- 7) C.C. Unruh, *J. Appl. Polymer Sci.* **2** 358 (1959); C.C. Unruh, A.C. Smith, Jr., *J. Appl. Polymer Sci.* **3** 310 (1960)
- 8) G.A. Schröter, *Ger. P* 942,779 (1956); T. Wagner-Jauregg, *Ber.* **63** 3213 (1930)
- 9) S. H. Merrill, D. A. Smith (Kodak), *USP* 2,861,057
- 10) E.M. Robertson, C.C. Unruh, *USP* 2,811,443; G. W. Leubner, J. L. R. Williams, C. C. Unruh,

- USP 2,811,510 (1957); C. K. Tupis, USP 2,887,376
- 11) G.A. Schröter; Ger. P 942,779
- 12) S.H. Merrill, C.C. Unruh, E.M. Robertson, USP 2,831,768
- 13) R.M. Leekley, R.L. Sorensen (Time Inc.), Ger. P 954,127; 日特公 昭 32-1211, 昭 32-7111, 昭 35-14719, 昭 35-15513
- 14) L. Plambeck, Jr., Wilmington (du Pont), USP 2,791,504; 2,892,712
- 15) 日特公 昭 35-342
- 16) G.K. Oster, G. Oster, J. Am. Chem. Soc. 81 5543 (1959); G. Oster, USP 2,850,445

—書 評—

「金属ナトリウム」

金属ナトリウム研究会編

南江堂 37.9.27 p.308 ¥1.800

本書は金属ナトリウムの製造から用途にわたる技術的問題を網羅した参考書の性格のものである。このような書物は海外にも例が少なく、もちろんわが国では初めての試みである。まず金属ナトリウム製造工業の発展経過を国外と国内とにわけて平易に解説し、つぎに製造方法物理化学的性状、取り扱い方法、用途などについて述べ、最後に金属ナトリウムおよびナトリウム分散体の分析方法を記している。なお、わが国においては金属ナトリウムの過半がシアニ化ナトリウムの製造に向けられている関係から特にこれについて一編を設けて需給事情、製法、用途、規格、分析、廃液処理などを解説している。

有機合成に専従される方々には本書の題名は何となく縁遠く取り付きにくいものに思われることであろうが、目次をご覧になれば過半が無機および有機化学関係の親しみやすい内容で占められていることがわかる。読んで行くと金属ナトリウムという一つのポピュラーな基礎物質をめぐる産業の歴史的変遷が率直な文章で展開されて興味を引き付けられる。金属ナトリウムは昔アルミニウムの製造に還元剤として使用されたことがあるが今またジェットエンジンや原子炉の素材となる金属チタンやジルコニウムの製造に同様に使用されるようになった。ま

た四エチル鉛の製造、原子炉の熱媒体、ロケット燃料の製造など将来にわたってきわめて重要な産業の母体をなすことが米国における最近の事情を中心にしておもしろく書かれている。各論にはいり、まず金属ナトリウムの製造方法では理論よりも実際の技術面に重点を置き図表や数字を挙げて各方法別に比較検討されているので専門書としての性格をそなえているといえる。金属ナトリウムおよびその加工品の取り扱い方法では工場から実験室に至る大小規模の操作について漏れなく記載されており、とかく忘れがちな危険性とその対策とを再認識させてくれる。用途の所は羅列的で簡単過ぎるきらいはあるが、たとえば有機合成におけるナトリウムおよびナトリウム分散体の利用については現在工業的に実施されている反応を中心に要領よくまとめている。また分析方法は多数の方法を比較検討した権威あるものである。シアニ化ナトリウムの項では金属ナトリウムを原料とするカストナー法と合成シアニ化水素を原とするものとの関係や、メッキ、精錬、メタアクリル酸エステル製造、シアヌールクロライド製造、ナイロン原料などへの需用について現在の技術的、経済的問題がおもしろく書かれている。

以上本書は金属ナトリウムについての総てであり、化学および金属関係の職場には必要な書物と思われる。なお数名による執筆になるためか内容に重複する点が数カ所見られるのは編集の不手ざわというべきではなかろうか。

(倉林正弘)

☆

☆

☆