重合法による感光性樹脂の合成

加 藤 政 雄*

Synthesis of Photosensitive Resins by the Use of
Polymerization Technics.

Masao KATO*

I. はじめに

感光性樹脂、と一口にいても、多種多様な性質、機能をもつものがあって、それらを網羅記述することはそう容易なことではない。しかし、感光性樹脂とは、一般に光により架橋あるいは重合不溶化するか、分解可溶化するポリマーで、主として画像印刷、製版などに使われるものをさすといえるであろう。そして、これには、感光性の基を内蔵する線状ポリマーと、光架橋剤と線状ポリマーの混合物の系統のものがある。さらに、これらには、光反応の種類から分けて、光付加型と光分解型のものがある。最も代表的な例として、前者には、ケイ皮酸系、後者には、ジアゾ、アジド系のものがある。これらの詳細については、大河原教授の優れた総説¹⁾があるので参照されたい。

感光基を内蔵する線状ポリマーの型の感光性樹脂の合成は、ポリビニルアルコールなどを幹ポリマーとし、これに高分子反応で感光基を導入する方法、あらかじめ感光基を有するモノマーを合成し、これを、感光基には影響を与えないような方法で、縮合重合、付加重合あるいは連鎖重合させるなどの方法で行なわれている。しかし、実用化されているものの大部分は、前者の高分子反応によって製造されている。

ところで、高分子反応による方法では、(1) 感光基の導入が完全に行なえない (2) ポリマーの性能がもとの幹ポリマーの性質によって著しく規制を受けるなどの結果として、構造の不均一化、物性の固定化をきたし、通常の印刷などに用いる場合にはそれほど問題はなからうが、IC (集積回路)、LSI (大規模集積回路) などの微

小電子回路用のミクロン単位の高精度パターンの製作用としては、必ずしも有効な性能を発揮するとはいえないであろう。さらに、高分子反応は、一般に小規模生産には向いているが、大量生産には不向で、また、反応物の精製にかなりの労力を費やすという不利な面もある。

一方、あらかじめモノマーを合成し、これを重合させる方法では、たとえモノマーを合成し得ても、感光基を有効に保存させるためには、重合方法の選択が必要となる。したがって、この場合は、重合方法に合せて合成すべきモノマーの設計を行なうことが必要で、研究の対象としても興味深いものとなる。もし、感光基と重合基を適当に組合せたモノマーを合成し、前者にまったく影響を与えないで重合により線状ポリマーを得たとすると、前記の高分子反応によって得られる感光性樹脂の場合と異なり、感光基が完全に保存され、出発モノマーに依存して様々な性質 (たとえば、柔軟性、接着性など) を有する均質性のきわめて高いポリマーが合成され、前記微小電子回路製作に適した、高性能感光性樹脂が得られる可能性が高い。後述するが、実際に筆者らの経験でも予想外に優れた性能を有する樹脂が得られている²⁻⁵⁾。このような重合方式を採用する場合は、製造工程も一般に高分子反応の場合より簡略され易く、大量生産に向いている。

このような観点から、筆者らは、モノマーの重合によって感光性樹脂を合成することに興味をもち、いくらかの研究を行ってきた。そこで、ここでは、浅学ながら筆者らの経験などをまじえながら、かかる重合方法による合成に関する研究に焦点を絞って知見を集めてみた。何らかの参考になれば幸甚である。

II. 光付加型感光性樹脂

ここでは、光照射によって分解反応を伴わずに、付加架橋化する樹脂を光付加型と定義しておく。代表的な

* 工業技術院繊維高分子材料研究所 ()

* Research Institute for Polymers and Textiles ()

ものとしては、光二量性感光基、光重合性感光基などを有するポリマーがあげられる。ベンゾフェノン残基の場合は、ほかから水素を奪って二量化するので、若干意味が異なるが、この基を有する樹脂は、一応、光付加型のなかに分類することにした。なお、光付加型樹脂が、実用的に十分な性能を発揮するには、例外もあるが、一般に光増感剤が必要となる。しかし増感剤に関しては総説⁶⁾にゆずり、ここでは省略する。

1. 光二量型

i. ケイ皮酸残基を有する樹脂 ケイ皮酸が光二量化すること⁷⁾を利用して、Eastman Kodak 社から、ケイ皮

酸エステルを感光基とするケイ皮酸ビニル (1) が合成された⁸⁾が、これは、現在、増感剤の併用により、最も基本的かつ実用的なホトレジスト (光で不溶化する意) 樹脂として広範に使用されている。この系統の樹脂は

ポリビニルアルコール (PVA) と無置換または置換 ($-\text{NO}_2$, $-\text{Cl}$ など: 光感度が増大する) ケイ皮酸の酸クロリドとの高分子反応でもっぱら合成されている。

一方、ケイ皮酸ビニルモノマー (2) を合成し、ラジカ

ル重合により、直接、感光性樹脂を合成する試みがなされた^{9,10)}。しかし重合は、主に環化機構で進行し、ポリマーの側鎖に残存するケイ皮酸残基はわずかで、低感光性のものしか得られていない。共重合¹⁰⁾あるいは重合溶媒の影響¹¹⁾などが検討されたが、環化を著しく低下させる方法は見出されていない。

最近、(3) のようなケイ皮酸類のグリシジル誘導体をアルキレンオキシドとともに $\text{Et}_3\text{Al}-\text{H}_2\text{O}$ 触媒で、エポ

キシ基のみを開環重合して柔軟な共重合体を合成し、光架橋性樹脂とする提案がなされた¹²⁾。しかし、筆者らが (3) の単独重合を同じ触媒を用いて検討したところでは、オリゴマー程度のものしか得られなかった。

筆者らは^{2,4,5)}、ケイ皮酸類の二重結合はアニオン重合触媒に活性であるが、カチオンのそれには不活性である点に着目して、ケイ皮酸類のビニルフェニルエステル (4) および β -ビニロキシエチルエステル (5) を合成し、これらのカチオン重合を試みたところ、重合はビニ

ル基のみで進行し、感光基を定量的に保存した高分子量の線状ポリマーが定量的収率で得られることが明らかになった。共重合も同様にスムーズに進行する。しかし、ラジカル重合では、重合率が低い間は可溶性のポリマーを与えるけれども、これが高くなると、不溶化が起る。表 1 に、二、三のモノマーの重合について示す。なお、表記していないが、ケイ皮酸のかわりに、光感度の増大を目的として α -シアノケイ皮酸を用いて合成したモノマー (9) は、カチオン重合によって可溶性のポリマーが得られない。これは、おそらくシアノ基が酸性触媒反応の結果として、 $\text{R}-\text{C}^+\text{NH}$ のごとくプロトン化し僅少な $\text{R}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}(\text{CN})=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ (9) がら重合に関与するためと考えられる⁵⁾。

このようにして、ケイ皮酸系ポリマーが、カチオン重

表 1 ケイ皮酸類のビニル誘導体に関する単独重合および共重合

No.	モノマー ^a	触媒 ^b	溶媒 ^c	温度(℃)	収率(%)	粘度
1	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4$ (6)	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	CH_2Cl_2	20	95	0.52 ^d
2	(6)/ <i>i</i> -BVE=1/1 (モル比)	"	"	0	74	0.19 ^d
3	(6)	AIBN	THF	70	25	0.09 ^d
4	(6)	"	"	"	39 (一部不溶化)	0.21 ^d
5	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4$ (7)	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	CH_2Cl_2	0	100	0.45 ^d
6	$\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4$ (8)	"	トルエン	-78	95	0.74 ^e
7	(8)/ <i>i</i> -BVE=1/1 (モル比)	"	"	"	100	1.60 ^e
8	(8)/ <i>i</i> -BVE=1/18(")	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3-\text{H}_2\text{SO}_4$ complex	"	20	83	0.74 ^e

a) *i*-BVE=イソブチルビニルエーテル
e) 還元粘度 (c=0.5 g/dl)

b) AIBN=アゾビスイソブチロニトリル

c) THF=テトラヒドロフラン

d) 極限粘度

合で得られるが、これらのうち、(8)は、製造原料が工業的に入手できるので、実用性が今のところ最も高い。このポリマーは、すでに企業化され、近々発売の運びとなっているが、その性能の二、三を従来品、たとえば、上記のポリケイ皮酸ビニルである Kodak 社の KPR ならびに、これも Kodak 社の製品であるが、環化ゴムとアジド化合物の混合物である KMER と比較した結果について、以下に簡単に述べる。

まず、光感度であるが、これは、一般に重合度の増加に伴って増加する。いま、同一条件で測定(gray scale 法)した KPR の感度と (8) のポリマーのそれを比較すると、図 1 に示すように、重合度 $\bar{P}_w$, 500~2500 の間で後者の方が前者より 2~6 倍という高い感度をもっ

図 1 KPR の光感度を 100 とした場合のポリケイ皮酸 β -ビニロキシエチルエステルの重合度 ($\bar{P}_w$) と相対光感度の関係

ていることがわかる。

次に、解像力(樹脂膜にネガを密着、露光して像を焼付け、有機溶媒で未露光部を溶解除去した後の残像の幅で判定する)であるが、1 μ は十分に発揮する。また、解像力は、膜厚の増加によって低下するものであるが、図 2 に示すように、(8)のポリマーは、KPR および KMER の場合との膜厚と解像力の関係を比較するとわ

図 2 ポリケイ皮酸 β -ビニロキシエチルエステル (A), KMER (B) および KPR (C) の膜厚と解像力の関係

かるが、これら二者の場合と異なり、膜厚が増大しても著しい解像力の低下をきたさないという特異な性質をもっている。このほかに、樹脂の熱安定性が高い、印画の際空気の影響をまったく受けない、画膜(レジスト膜)のピンホールがきわめて少ない。フッ化水素エッチング液に対してレジスト膜は十分な耐久性を有するなどの有利な性質を具備しており、IC, LSI などの製作用に特にうってつけである。また、KPR の場合と比較して製造工程がかなり簡略化されることも特徴の一つである。

このように、モノマー分子の構造設計→重合によって

予想外の優れた性能の感光性樹脂が得られることは、まことに興味深いものであり、今後の発展が望まれるわけである。

ii. シンナミリデン 酢酸 残基を有する樹脂 シンナミリデン酢酸 (10) もケイ皮酸同様、光二量化すること
 $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\phi$
 (10)

が知られており¹³⁾, この酸クロリドと PVA の反応からポリシンナミリデン酢酸ビニルが合成されたが、このポリマーは、ポリケイ皮酸ビニルより高い光感度を示すといわれている¹⁴⁾。

モノマーから合成する方法として、シンナミリデンマロン酸 (11) とエチレングリコールとを縮合重合して、セ

ルロソルブアセテートに可溶性の感光性のポリエステルを得るもの¹⁵⁾, (11) の酸クロリドとエチレンジアミンとを塩基の存在下で界面重縮合法によって (12) のような

このように、主鎖がポリエステルあるいはポリアミドであると、膜は弾力性に富むので好ましい性質を与える反面、一般に、ビニルポリマーの場合に比して感光基の密度が低くなる欠点もある。

筆者らは、前述の場合と同じ方法で (13), (14) のよう

なシンナミリデン酢酸からカチオン重合性のモノマーを合成し、カチオン触媒を用いて重合を行なったところ、これらの場合も、ビニル基のみで重合が進み高分子量の線状ポリマーが定量的に得られた³⁻⁵⁾。また、共重合も容易に行なえる。表 2 にこれらの結果を示す。ポリマーの性質は非常によいが、(6) および (8) のポリマーと

表 2 シンナミリデン酢酸のビニル誘導体に関するカチオン単独重合および共重合

No.	モノマー	溶媒	温度 (°C)	収率 ^a (%)	η_{red}
1	(13)	CH_2Cl_2	25	91	0.34
2	(14)	トルエン	-40	99	0.39
3	(14)/ <i>i</i> -BVE=1/1(モル比)	"	-45	100	0.84

a) 重合触媒: $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$

比較すると暗反応が起り易いようである。

iii. α, β -不飽和ケトン残基を有する樹脂 ベンザルアセトフェノン (15) も、光照射で容易に二量化することが調べられている¹⁷⁾。(15) を感光基とする樹脂とし

では、ポリスチレンとケイ皮酸クロリドとのフリーデルクラフツ反応によって得られた、ポリビニルベンザルアセトフェノン¹⁸⁾が最初である。この樹脂は、未増感のポリケイ皮酸ビニルの千倍程度の高い光感度を有するといわれている¹⁹⁾が、これに対する増感剤は、いまのところ見出されていない。このように優れた感光性を示す基は、当然、多く利用され、多数の感光性樹脂がつくられている。その多くは高分子反応によるものであるが、この感光性残基を主鎖に組み入れる縮合重合による合成もかなりある。しかし、連鎖重合によるものは数少ない。感光性を示すとともに、光硬化によりさらに強度が増大する点から、ポリカーボネート型のポリマーが合成されている。たとえば、ジバニラルシクロヘキサン類 (16),

ビスフェノール A (17) およびホスゲンとで、HMPA, DMSO などに可溶性ポリカーボネート²⁰⁾や、(16) のかわりに、ジバニラルシクロペンタノン (18) を用いるもの²¹⁾, (19), (20) などと (17) とを同様にホスゲンを

作用させて縮合重合し、ポリマーを得ている²²⁾。

Claisen-Schmidt 縮合を利用する合成法も行なわれている。この場合は、当然のことながらモノマー中には感光部は存在せずに、縮合の結果感光性が付与されることになる。これには、(21) や (22) のようなジアセチル化合物とテレフタルアルデヒドなどのジアルデヒドを塩基の存在下で縮合重合を行ない、多数の有機溶媒に可溶な

ポリマーを得るもの²³⁾、(23) と (24) を NaOMe を触媒として、同様に縮合重合する方法²⁴⁾、1,3-ビス(o-ホ
 $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{X}-\text{CO}-\text{CH}_3$ ($\text{X}=\text{O}, \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ etc) (23)
 $\text{OHC}-\text{Y}-\text{CHO}$

ルミルフェノキシ) プロパン (25) とアセトンをアルカリを触媒として重合する方法²⁵⁾などがあるが、一般に、

高分子量のは得られていないようである。

弾力性の高いことを利用して、感光性のポリウレタンをつくる試みもある。たとえば、(26) のような ω, ω' -ビス(オキシフェニル)のビス(オキシアルキル)エーテルとジイソシアネート類との付加重合によってポリマーを得ている²⁶⁾。

金属基板上に感光性樹脂で印画し、樹脂のない部分を

酸やアルカリでエッチングして、基板に凸面をつくる操作を行なう場合、樹脂が加水分解するようなことがあっては良い画像ができないのは当然である。これまで用いられてきた方法は、この分解を防ぐために室温ないしは加温程度でエッチングしていたが、作業効率からいって温度を高くして行なうのが望まれる。それには、樹脂の安定性が保証されねばならない。最近、加水分解に特に強い芳香族ポリスルホネート共重合体の感光性樹脂が開発されたが²⁷⁾、興味をもたれることである。すなわち、ビスフェノール A、1-メチル-2,4-ベンゼンジスルホニクロリドおよびジバニラルアセトン (27) の三者をカセイソーダおよび $\text{Et}_3\text{NPhCH}_2\text{Cl}$ の存在下で界面重縮合させるもの、あるいは、ビスフェノール A、*m*-ベンゼンジスルホニクロリドおよびジバニラルシクロペンタノンを上記同様に界面重縮合させて、ポリマー (28) を

得るものなどがある。

縮合または付加重合による合成の例はこのぐらいにして、 α, β -不飽和ケトンに側鎖に有する型の感光性樹脂の合成について述べる。まず、開環重合を利用するものであるが、前記(3)の合成と重合の場合と同様に、(29)、(30)、(31)などのエポキシ誘導体をつくり、これらとアルキレンオキシドとを $\text{Et}_3\text{Al}-\text{H}_2\text{O}$ を触媒に用いて開環

R_1 : 低級アルキル基, アルコキシ基, ハロゲン
 R_2 : 低級アルキル基

共重合し、これら誘導体を 0.1~10 モル% 含有する共重合物を得ている¹²⁾。

筆者らは、前記(8)、(14)などの合成とほぼ同じ方法で、4-オキシカルコンまたは 4'-オキシカルコンのナトリウム塩と 2-クロルエチルビニルエーテルとから(32)、(33)のようなビニルモノマーを合成し、カチオン重合触媒を用いて単独重合および共重合を行ない、前記同様、

感光基を完全に保存したポリマーを合成し得た^{4,5)}。ポリマーの光感度はきわめて優れていた。これらの重合の結果の二、三を表3に示す。一方、オキシカルコンにアクリル酸クロリドあるいはメタアクリル酸クロリドを作用

表3 オキシカルコンのビニル誘導体に関するカチオン単独重合および共重合

No.	モノマー	触媒	温度 (°C)	収率 (%)	η_{red}
1	(32)	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	-25	95	0.10
2	(32)/ <i>i</i> -BVE=1/26 (モル比)	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3-\text{H}_2\text{SO}_4$ complex	15	72	0.55
3	(33)	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	-35	100	0.10
4	(33)/ <i>i</i> -BVE=1/26 (モル比)	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3-\text{H}_2\text{SO}_4$ complex	21	72	0.59

させて(34)、(35)を合成し、これらのラジカル単独重合およびメチルメタアクリレート(MMA)などの共重合によって感光性のポリマーを得ている^{28,29)}。しかし、これらの単独重合の場合は特にそうであるが、低重合率

のときは可溶性のポリマーを与えるであろうが、高重合率になると、さきの(6)のラジカル重合の結果からも予想されるように、得られるポリマーは、架橋、不溶化するか、不溶部分をかなり含むものと考えられる。

iv. クマリン残基を有する樹脂 上記のように、 α -位にカルボニル基を結合する C=C 結合を有する化合物は、一般に、光二量化し得るわけである。この原理は、当然クマリンにも当てはまるはずである。クマリン(36)の光二量化も古くから知られている³⁰⁾。しかし、クマリ

ン残基を感光基とする樹脂の合成例は非常に少ない。高分子反応によるものでは、6-クロルスルホンクマリンとポリビニルブチラールとの反応によるものなどがある³¹⁾。

モノマーからの合成は、7-(アクリルオキシ)-クマリン(37)を合成し、アクリル酸エチルとのラジカル共重合によって行なわれている³¹⁾。この場合も、(37)の仕

込率が高く、かつ高重合率に重合を行なうときは架橋が起り、不溶部分がかなり生成するものと思われる。

v. アントラセン残基を有する樹脂 アントラセンの光二量化は古くから知られている³²⁾。二量体は、加熱によって分解してもとのアントラセンにもどる。この残基

を有するポリマーは、当然、感光性樹脂となり得るわけであるが、いまのところ使用例があまりなく、まだ実用的な面では問題が残っているようである。アントラセンの二量体が熱で解重合する性質は、印画されたレジストの剝離の際に、加熱後、容易に溶媒で溶かし去ることができるという利点に結びつくであろう。また、アントラセンのような多縮合芳香環を側鎖に有するポリマーは、一般に光電導性を示す³³⁾ので、光電導性樹脂の立場からも興味のもたれるものである。

高分子反応で合成されているものでは、PVA と 9-ホルミルアントラセンとの酸性触媒下での縮合反応³⁴⁾によるものなどがある。モノマーから合成する方法としては、9,10-アントリレンジプロピオン酸 (38) と 1,4-ブタンジオールあるいは 1,6-ヘキサングリオールとを *p*-トルエンスルホン酸クロリドを触媒として加熱、縮合し

て、四塩化炭素、塩化メチレンなどに可溶なポリマーを得る方法がある³⁵⁾。また、これは、感光性を目的とするものでなく、光電導性を目的とした樹脂の合成例であるが、1-または 2-(アクリロキシ)-アントラセン (39)、9-(アクリロキシ)-アントラセン (40) および 9-(アクリロキシメチル)-アントラセン (41) などを、ラジ

カル重合させてジオキサン可溶のポリマーを得るもの²⁸⁾もある。

vi. ベンゾフェノン残基を有する樹脂 ベンゾフェノン (42) は、適当な水素供与体の存在下で光照射すると、二量化してピナコールを形成することが知られてい

る³⁶⁾。したがって、この残基をもつポリマーを合成すれば、このものは、光照射の過程で、励起されたカルボニル基がポリマーから水素引き抜きを行ない、結果として架橋することになる。実際には複雑なラジカル反応となるであろう。いまのところ、実用に関しては問題が残されているようである。

高分子反応による合成はたとえば、ポリスチレンと塩化ベンゾイルとのフリーデルクラフツ反応で得られる。モノマーからの合成は、ビニルポリマーの形式のものでは、*p*-アミノベンゾフェノンとアクリル酸クロリドとの反応生成物 (43) をラジカル重合してポリマー化する

ものが知られている³⁷⁾が、*p*-アミノベンゾフェノンのかわりに *p*-オキシベンゾフェノンを用いて合成したモノマーからも、同様にポリマーが得られるはずである。重縮合の形式は出ていないようであるが、たとえば、(44) のようなポリエステルなどはどうであろうか。

これらのポリマーは、感光性樹脂として使用されるほかに、高分子増感剤³⁸⁾として利用し得るものである。

vii. スチルベン残基を有する樹脂 スチルベンは光二量化することはするが、あまり容易ではない³⁹⁾。したがって、感光基として利用することはごく最近までほと

4,4'-スチルベンジカルボン酸のメチルエステルとヘキサメチレンジアミンまたはカプロラクタムなどの縮重合によって、スチルベンを主鎖に有するポリアミド (45) が合成されたが、これらを不溶化させるには長時

間の露光が必要となる³⁹⁾。最近、スチルベンに電子供与性の置換基を導入すると、二量化が著しく促進されることが見出され、無水マレイン酸-メチルビニルエーテル

共重合物と 2,5-ジメトキシ-4'-アミノスチルベン (46) の高分子反

ル基とアリルあるいは置換アリル基を共有する多数のモノマーを合成し、カチオン重合によって前者を重合させ、ポリマー側鎖に残存するアリル基を熱あるいは重合触媒を用いて重合、不溶化させる、いわゆる二段重合 (two-stage polymerizations) の研究を行なったが、これがこの分野の草分けの仕事となった。

アリルアクリレートおよびアリルメタアクリレート中のビニル基あるいはイソプロペニル基は、 α -位のカルボニル基の影響でアニオン触媒に重合活性を示すが、アリル基の方は不活性である。したがって、アニオン重合によって次式のようにアリル基を定量的に側鎖に残存した線状ポリマーが得られる。触媒としては、BuLi^{50,52)},

PhMgBr⁵¹⁾, CH₃(CH₂)₄C(Ph)₂Li⁵¹⁾ あるいは Na-ナフタリン⁵²⁾などが用いられる。また、単独重合同様に、MMA, スチレンなどとのランダムおよびブロック共重合物が容易に得られる⁵²⁾。

電子吸引性の芳香環に結合するビニル基およびイソプロペニル基は、一般に、アニオン重合が可能である。この点に着目して、D'Alelio ら⁵³⁾は、表 4 のモノマーを

表 4 CH₂=C-C₆H₄-R' モノマー

R	R'
H	<i>p</i> -CH=CH ₂ (57)
CH ₃	<i>p</i> -C≡CH ₂ (58)
	CH ₃
H	<i>p</i> -CH ₂ CH=CH ₂ (59)
"	<i>p</i> -CH ₂ C≡CCH ₃ (60)
"	<i>p</i> -COOCH=CH ₂ (61)
"	<i>p</i> -COOCH ₂ CH=CH ₂ (62)
"	<i>p</i> -COOCH ₂ C≡CCH ₃ (63)
"	<i>p</i> -CH ₂ OCH ₂ CH=CH ₂ (64)
"	<i>p</i> -CH ₂ OCH ₂ C≡CCH ₃ (65)
"	<i>p</i> -OCH=CH ₂ (66)
"	<i>p</i> -OCH ₂ CH=CH ₂ (67)

合成し、BuLi および Na-ナフタリンを触媒として重合を行なった。その結果、予想通り (57), (58) は架橋不溶化したが、それ以外はすべて R' を定量的にペンダントした線状ポリマーが得られた。ここで、(60), (63), (65) から得られるポリマーは、置換アセチレンを側鎖に有するものであるが、このような三重結合をもつポリマーが光架橋性を有するか否かは、興味のもたれる問題である。最近、表 5 のような一連のアセチレン誘導体を合成し、

表 5 アセチレン誘導体とそのポリマーの光架橋

モノマー	ポリマーの不溶化時間 (sec)*
$\text{HC}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ (68)	120
$\text{HC}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{OCH}_2\cdot\text{C}\equiv\text{CH}$ (69)	"
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\cdot\text{C}\equiv\text{CH}$ (70)	35
$\text{HC}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\cdot\text{C}\equiv\text{CH}$ (71)	40

* 100W 中圧水銀灯照射, 距離 10 cm

これらの酸化重合によって、分子量約 19,000 程度のクロロホルム、トルエンなどに可溶で成膜性の良いポリマーが得られた。フィルムに光照射すると不溶化する⁵⁴⁾。分子内に、ベンゾフェノン、アセトフェノンなどの構造が導入されると、増感されて不溶化が促進される。反応機構はいまだ不明であるので、これらを光重合型に分類してよいかどうかは疑問である。筆者らも (72) のようなプロパギル基を側鎖とするポリマーを合成し、これに紫外線照射すると不溶化し、さらに増感剤としてベンゾインイソプロピルエーテルを混入しておくと、それが著しく促進されることを見出した⁵⁵⁾。いずれにしても、プロパギルあるいは置換プロパギル基が感光基として使用できることは、有用な知見であろう。

なお、前記の筆者らの (4), (5) などの一連のモノマーの重合も、原理的には (II) の方法からヒントを得たものである。

III. 光分解型感光性樹脂

この系統の樹脂には、アジドのように分解→架橋化するもの、キノンジアジドのように分解→可溶化するものなど、複雑な反応機構を経過するものが多い。これらの

図3 ポリ桂皮酸ビニルのシナモイル基置換度と相対光感度の関係

図4 アジド基を内蔵するコポリエステルのアジド基置換度と相対感度の関係

樹脂も光架橋型の場合と同様に、一般に、実用化するには増感剤を必要とするが、これについては文献⁶⁾に詳細に記されているので省略する。なお、光付加型樹脂、特に光二量化型は、たとえばポリケイ皮酸ビニルの場合に知られているように、感光基の置換度と光感度の関係は図3のごとくであり⁶⁾、置換度が感度に著しい影響を与えている。一方、光分解型樹脂、特に分解→架橋型は、たとえば後述の縮合重合で得られるアジド系ポリエステルについて調べられているように、アジド残基の置換度と光感度の関係は図4のごとくであり⁵⁶⁾、50モル%の置換度以上はほとんど変わらないようである。したがって、感度の点のみで判断すれば、一見、高置換度のアジド樹脂をつくる必要がないように見えるが、樹脂に多様な物性をもたせ得る点、ポリマー中にアジドのほかにも不飽和結合を導入させることにより、後述のアジドの分解→反応の機構から考えられるように、さらに架橋効率が增大する点などを考慮すると、モノマーの重合による方法は、この場合においても依然として有意義であると思われる。

1. ジアゾニウム塩残基を有する樹脂 ジアゾニウム塩類は、光で分解するが、光分解生成物はその時の反応条件によって変ってくる。乾燥状態では、光分解によってハロゲン化合物が生成する⁵⁷⁾。したがって、未露光

部は水溶性だが、露光部が不溶性になることが利用できるわけである。この原理を用いて、ジアゾニウム化合物は古くから複写用の陽画感光紙の感光材料として利用されている。感光性樹脂としては、ポリマー化しにくい、保存性が悪いなどの理由で、ジアゾニウム塩と増感剤とをポリマーに混入して用いる方法が圧倒的に多い。

低分子量ポリマーとしては、高分子反応によるものでは、ノボラック（線状のフェノール-ホルムアルデヒド

樹脂)をニトロソ化→アミノ化→ジアゾ化するもの⁵⁸⁾などがある。モノマーから出発する方法にはあまりすっきりしたものがないが、一例をあげると、ジフェニルアミンのジアゾニウム塩と、ホルムアルデヒドの縮合反応による合成がある⁵⁹⁾。しかし、生成物の構造は、(73)とも(74)とも言われており、はたしてポリマーか否かは不明である。

2. キノンジアジド残基を有する樹脂 *o*-キノンジアジド類は、環状のジアゾケトンとして光により分解

して、Arndt Eistert 型転位を行ない、水の存在で五員環のカルボン酸を与える⁶¹⁾。したがって、生成物はアル

カリ水溶性になる。この分解反応はきわめてスムーズに行なわれるので、ポリマーの側鎖として組み入れられても、不溶化することはない。光が当たった部分が可溶性になるのであるから、光付加型の場合などとはまったく逆で、ポジ板からオフセット印刷用のポジ画像を得ることができる。

この系統の樹脂も合成がむずかしいために種類が少ない。合成は、高分子反応によるものが主で、たとえば、1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホン酸クロリド

(75) とノボラックの反応⁶¹⁾、ポリアミノスチレンとの反応⁶²⁾などによって合成されている。このような状況なので、モノマーから合成する方法はまことに少ない。一例として、まず 5-アミノイソフタル酸ジアリルエステルを合成し、これと

(75) との縮合反応によってモノマーである (76) を得、これをベンゼン中で過酸化ベンゾイルを触媒としてラジカル重合する方法がある⁶³⁾。可溶性のポリマーが得られているようであるが、アリル化合物の重合であるから、せいぜいオリゴマー程度のものであろう。

なお、*p*-キノンジアジドの場合であるが、光に対する挙動は *o*-キノンジアジドの場合とはまったく異なり、ジアゾ基が光分解して生じたカルベンができ、つぎのようにポリフェニレンの構造となって不溶化すると考えられている⁶⁴⁾。しかし、この型のものを感光基とする樹脂はまだないようである。

3. アジド残基を有する樹脂

アジド基は、窒素三原子からなり、光によって分解して窒素ガスを発生する点、ジアゾ基に似ているが、光分解後の反応はジアゾ基の場合と異なっている。アジド化合物が光分解して生成する不安定な中間体のナイトレンは、水素引き抜き、二重結合への挿入、カップリングなどの反応を行なう⁶⁵⁾。

○水素引き抜き反応

○二重結合への挿入反応

○カップリング反応

したがって、側鎖にジアゾ基をもつポリマーは、照射によって、上記のいずれかの機構で架橋不溶化する。

この系統の樹脂は、光二量型の樹脂とならんで有用性が高いので、多数の樹脂がつくられているが、やはり高分子反応によって合成する方法が圧倒的に多い。また、上記の反応機構を利用して、たとえば、(77)、(78)などの化合物を不飽和結合を有するポリマー中に増感剤とともに混入して使用する場合も多い。

高分子反応による樹脂の合成の草分けとなった方法

は、たとえば、*p*-アジドベンゾイルクロリドと部分ケン化し

た酢酸ビニルポリマーとの反応によるもの (79) などであった⁶⁶⁾。モノマーの重合による方法も最近徐々に

われてきている。まず、縮合重合の系統のものとしては、Gevaert Agfa のグループ⁶⁵⁾によって、表 6 に示す一連のポリエステル、ポリスルホネートおよびポリアミドが界面重縮合法によって合成された。これらには、ア

ジドポリマーとしてまったく理想的な構造をもつものなど多種多様あり、まことに興味深いものである。これらポリマーは、ミヒラケトンで増感される。

アジド残基を有するビニルモノマーをラジカル重合してポリマーを得る方法も試みられている。4-メタクロイルアミノフェニルスルホンアジド (80) と MMA あ

表 6 感光性のアリールアジド重縮合物

構 造	R	R'	X	X'
(ポリエステル) $\text{---}[\text{O---R---O---CO---X---CO}]_n\text{---}$		—		—
(コポリエステル) $\left\{ \begin{array}{l} \text{---}[\text{O---R---O---CO---X---CO}]_n\text{---} \\ \text{---}[\text{O---R'---O---CO---X'---CO}]_m\text{---} \end{array} \right.$		$\text{C}_{15}\text{H}_{31}$ $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{---}$
(ポリスルホネート) $\text{---}[\text{O---R---O---SO}_2\text{---X---SO}_2]_n\text{---}$		—		—
(コポリエステルスルホネート) $\left\{ \begin{array}{l} \text{---}[\text{O---R---O---SO}_2\text{---X---SO}_2]_n\text{---} \\ \text{---}[\text{O---R'---O---CO---X'---CO}]_m\text{---} \end{array} \right.$		—
(ポリアミド) $\text{---}[\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{---CO---C}_6\text{H}_4\text{---CO}]_n\text{---}$		—	—	—

るいはアクリロニトリル、塩化ビニリデンなどのラジカル共重合によってポリマーを合成した例⁶⁷⁾、2-オキシプロピルメタアクリレートと *p*-アジドベンゾイルクロリドとの反応でモノマー (81) を合成し、同様に、ラジカル単独重合あるいは MMA との共重合によるポリマーの合成を検討した例⁶⁸⁾などがある。しかし、後者の結果では、特に単独重合では触媒存在下で加熱するとかな

りの不溶化ポリマーが得られるようである。おそらく、ビニル重合 (82) のほかに、ビニル基に対するアジド基の付加反応 (83) も同時に起こっているに違いない。

なお、アジド化合物でも、カルボン酸アジドの場合は光により Curtius 転位して、イソシアネートを与える。

したがって、この基をもつポリマーも感光性樹脂として使用できそうである。実際、高分子反応による合成がいくらか行なわれている。

4. その他の光分解型感光性樹脂 ジチオカルバメ

ートやザンテート構造は、光照射によってラジカル開裂する。このことを利用して、大河原らは、これらの構造を側鎖に有する各種のポリマーを高分子反応によって合成し、新しい感光性樹脂を得ている⁶⁹⁾。また、S-ビニル-N,N-ジアルキルジチオカルバメート類 (84) を対応するビス (N,N-ジアルキルジチオカルバメート) の熱分解で合成し、ラジカル触媒による単独重合およびスチ

レンとの共重合でポリマーを合成することも試みている

が、単独重合の場合、 $\eta_{\text{inh}}=0.03\sim0.13$ で高分子量ポリマーは得られていないようである⁷⁰⁾。

ベンゾインはビニルモノマーの重合の光増感剤として知られている。これに、アクリル酸クロリドを反応させてベンゾインアクリレート (85) をつくり、ラジカル触媒による単独重合およびスチレン、MMA などとの共重合によってポリマーを合成した

がこれを紫外線照射すると容易に不溶化することがわかった⁷¹⁾。これも、新しい型の感光性樹脂となるわけであるが、その架橋機構はかなり複雑なようで、おおむねつぎのようなものと推論されている。

イソプロピリデングリセリンとアクリル酸クロリドとから合成した (2,2-ジメチル-1,3-ジオキソラン-4-イル) メタアクリレート (86) のラジカル重合で得たポリマーは、紫外線照射によって不溶化する。これは、側鎖の 1,3-ジオキソラン構造の開裂によるラジカルの生成によるものと考えられているが⁷²⁾、新しい知見の一つといえよう。

このほかに、(87), (88), (89) のようなチアゾール類を感光基とするポリマーなどが、一部高分子反応で合成されているようであるが¹⁾、これら新しい感光基を有するモノマーの合成と、その重合方法などを工夫してポリマーをつくることもおもしろい問題となろう。

IV. その他の感光性樹脂

宇宙時代の要請に答えてか、最近、高温に耐える感光性樹脂が報告された⁷³⁾。これは、耐熱性ポリマーとして知られるポリイミノ型のラダーポリマーを利用するものである。すなわち、ピロメリチックジアンヒドリドと4,4'-ジアミノジフェニルエーテルの縮合重合によってプレポリマー (90) を合成する。(90)は HMPA-DMSO 混液中に可溶であるので、この溶液に重クロム酸塩類を加えてフィルムをつくる。ネガを当てて 380 mμ の光で照

射後、前記混液で現像し、画像レジストをつくり、続いて 250°C に加熱してラダーポリマーとする方法である。光による不溶化の機構は明らかでないが、非常に奇抜なアイディアである。(昭和 46 年 7 月 7 日受理)

文 献

- 1) 大河原, 化学と工業 **16** 550 (1963); 有合化 **23** 966 (1965); 高分子 **19** 94 (1970); 化学 **25** 1164 (1970)
- 2) M. Kato, *J. Polymer Sci. B* **7** 605 (1969)
- 3) M. Kato, T. Ichijo, M. Hasegawa, *J. Polymer Sci. B* **8** 263 (1970)
- 4) 加藤, 繊維と工業 **4** 141 (1971); 工業材料 **19** No. 3 91 (1971); 画像技術 **2** No. 3 12 (1971)
- 5) M. Kato, T. Ichijo, K. Isshi, M. Hasegawa, *J. Polymer Sci. A-1* 印刷中
- 6) たとえば「感光性樹脂データ集」総合化学研究所, 東京 (1968) に集録してある。
- 7) H. Stobbe, *Ber.* **52** B 666 (1919)
- 8) L. Minsk et al. *USP* 2,610,120 (1952); *C.A.* **47** 992 (1953)

- 9) G. Van Passchen, R. Janssen, R. Hart, *Makromol. Chem.* **37** 46 (1960)
- 10) J. Roovers, G. Smets, *Makromol. Chem.* **60** 89 (1963)
- 11) 河合, 市橋, 工化 **73** 2356 (1970)
- 12) Farbwerke Hoechst, *USP* 3,409,593 (1968)
- 13) C.N. Ruber, *Ber.* **35** 2908 (1902)
- 14) M. Tsuda, *J. Polymer Sci. A-1* **7** 259 (1969)
- 15) Kodak-Pathe, *FP* 1,137,056 (1957); *C.A.* **54** 24058 (1960)
- 16) Kodak-Pathe, *FP* 1,351,542 (1964); *C.A.* **61** 7138 (1964)
- 17) H. Stobbe, *Ber.* **55** 2225 (1922); *ibid* **59** 2254 (1926)
- 18) C.C. Unruh, *USP* 2,708,665 (1955); *C.A.* **49** 13000 (1955)
- 19) C.C. Unruh, *J. Appl. Polymer Sci.* **2** 358 (1959)
- 20) Kodak, Soc. Anon., *Belg. P* 593,169 (1960); *C.A.* **55** 11154 (1961)
- 21) Kodak, *USP* 3,453,237 (1969)
- 22) Farbenfabriken Bayer Akt-Ges., *Ger. P* 1,099,732 (1961); *C.A.* **55** 24109 (1961)
- 23) Farbenfabriken Bayer Akt-Ges., *Ger. P* 1,086,045 (1960); *C.A.* **55** 18194 (1961)
- 24) 田伏, 谷村, 小田, 工化 **66** 1717 (1963)
- 25) D.G. Borden et al, *BP* 996,297 (1964); *C.A.* **61** 12161 (1964)
- 26) Farbenfabriken Bayer Akt-Ges., *Ger. P* 1,075,831 (1960); *C.A.* **55** 14977 (1961)
- 27) J.A. Arcesi, F.J. Rauner, J.L.R. Williams (Eastman Kodak Co.), Regional Technical Conference of the Society of Plastic Engineers Inc, Mid-Hudson Section (1970) における予稿集 p. 19
- 28) Kalle A.-G., *BP* 940,878 (1963); *C.A.* **60** 9441 (1964)
- 29) 市橋, 河合, 高分子 **27** 307 (1970)
- 30) G. Ciamician, P. Silver, *Ber.* **35** 4128 (1902)
- 31) G.A. Delzenne, U.L. Laridon, *Ind.Chim. Belge.* **1967** 373; *C.A.* **70** 48104 (1969)
- 32) H. Fritzsche, *J. Prakt. Chem.* **101** 333 (1867)
- 33) 三川, 舩林, 森本, 有合化 **24** 1010 (1966)
- 34) Feldmühle Papier und Zellstoffwerke Akt.-Ges., *Ger. P* 942,779 (1956); *C.A.* **54** 5307 (1960)
- 35) Kodak-Pathe, *FP* 1,229,883 (1960); *C.A.* **57** 327 (1962)
- 36) 手塚, 有合化 **27** 309 (1969)
- 37) Farbwerke Hoechst, *FP* 1,551,600 (1969)
- 38) たとえば, P.A. Leermaker, F.C. James, *J. Org. Chem.* **32** 2899 (1967)
- 39) Times, Inc., *USP* 2,997,391 (1957); *C.A.* **56** 2106 (1962)

- 40) F.A. Stuber, H. Ulrich, D.V. Rao, A.A.R. Sayigh, *J. Appl. Polymer Sci.* **13** 2247 (1969)
- 41) Upjohn Co., *BP* 1,192,660 (1970)
- 42) J.L.R. Williams, G.D. Borden, *Makromol. Chem.* **73** 203 (1964)
- 43) M. Tsuda, *J. Polymer Sci. A-1* **7** 259 (1969)
- 44) A. Mustafa, *Chem. Rev.* **51** 1 (1952)
- 45) du Pont, *USP* 3,469,982 (1969)
- 46) E.E. Gruber, D.A. Meyer, G.H. Swart, K.V. Weinstock, *I & EC, Prod. Res. & Develop.* **3** 195 (1964)
- 47) G. Allen, H.G. Crossley, *Polymer* **5** 553 (1964)
- 48) T. Otsu, K.Goto, S. Aoki, M. Imoto, *Makromol. Chem.* **71** 150 (1964); 高化 **21** 703 (1964)
- 49) G.B. Butler et al, *J. Am. Chem. Soc.* **73** 1512, 2538 (1951); *ibid.* **77** 482 (1955)
- 50) M. Donati, M. Farina, *Makromol. Chem.* **60** 233 (1963)
- 51) D.M. Wiles, S. Brownstein, *J. Polymer Sci. B* **3** 955 (1965)
- 52) G.F. D'Alelio, T.R. Hoffend, *J. Polymer Sci. A-1* **5** 323 (1967)
- 53) G.F. D'Alelio, T.R. Hoffend, *J. Polymer Sci. A-1* **5** 1245 (1967)
- 54) A.S. Hay, D.A. Bolon, K.R. Leimer, R.F. Clark, *J. Polymer Sci. B* **8** 97 (1970)
- 55) 加藤, 米重, 未発表
- 56) G.A. Delzenne, U. Laridon, *J. Polymer Sci. C* **22** 1149 (1969)
- 57) 角田, 染料と薬品 **14** 273 (1969)
- 58) Z. Bukač, et al, *Czech. P* 94,515 (1960); *C.A.* **55** 21926 (1961)
- 59) Kalle A.-G., *Ger. P* 596,731 (1934)
- 60) O. Süs, *Ann.* **556** 65,84 (1944); *ibid.* **557** 237 (1947)
- 61) M.P. Schmidt et al., *Ger. P* 865,860 (1953)
- 62) Kodak, *Ger. Offen. P* 1,807,644 (1969)
- 63) Z. Bukač, et al, *Czech. P* 94,090 (1960); *C.A.* **55** 21937 (1961)
- 64) O. Süs, K. Möller, H. Heiss, *Ann.* **598** 123 (1956)
- 65) J.H. Boyes, F.C. Canter, *Chem. Rev.* **54** 1 (1954)
- 66) S. Herrill, C.C. Unruh, *J. Polymer Sci.* **7** 273 (1963)
- 67) C. Suling, et al., *BP* 1,138,929 (1969)
- 68) 高橋, 染谷, 広橋, 浅野, 松永, 永松, 日化23年会予稿集IV 2005 (1970)
- 69) 大河原ら, 高分子 **18** 2 (1969); 工化 **69** 761,766 (1966)
- 70) T. Nakai, K. Shioya, M. Okawara, *Makromol. Chem.* **108** 95 (1967)
- 71) 栗栖, 西山, 大河原, 工化 **70** 593 (1967)
- 72) G.F. D'Alelio, R.J. Caiola, *J. Polymer Sci. A-1* **5** 287 (1967)
- 73) R.E. Kerwin, M.R. Goldrik (Bell Telephone Labs) Regional Technical Conference of the Society of Plastic Engineers, Inc, Mid-Hudson Section (1970) における予稿集 p. 44