

# 化学実験教材としての感光性高分子の合成および光化学反応の調査

瀬瀬 雄哉\* 望月 瑞希\*\* 長 昌史\*\*\*

\* 名古屋市立城山中学校 (愛知教育大学 2019 年度卒業生)

\*\* 島田市立六合小学校 (愛知教育大学 2019 年度卒業生)

\*\*\* 理科教育講座 (化学)

## Synthesis of a Photosensitive Polymer as a Chemistry Educational Material and an Investigation of its Photochemical Reaction

Yuya KOHKETSU\*, Mizuki MOCHIZUKI\*\* and Masashi OSA\*\*\*

\*Nagoya City Shiroyama Junior High School, Nagoya 464-0825, Japan  
(FY 2019 Graduate, Aichi University of Education)

\*\*Shimada City Rokugou Elementary School, Shimada 427-0019, Japan  
(FY 2019 Graduate, Aichi University of Education)

\*\*\*Department of Science Education, Aichi University of Education, Kariya 448-8542, Japan

Keywords : 感光性高分子, フォトレジスト, 光化学反応, ポリケイ皮酸ビニル, ポリビニルアルコール

### I 研究の背景と目的

高校化学の合成高分子化合物の単位では, 合成繊維・プラスチック・合成ゴムが, おもに石油から得られる比較的簡単な構造の低分子化合物 (モノマー) が多数共有結合してできた高分子によって構成されていることが説明され, そのような物質によって私たちの衣食住の多くが支えられていることが述べられている。それに続く単位では, 感光性や導電性, 吸水性などの特殊な働きを持った機能性高分子化合物が紹介され, それらが先端産業を支えていることが紹介されている。

機能性高分子化合物の中で, 光を照射することによって物性が変化する感光性高分子は, 現在, フォトレジストとして用いられ, 半導体の微細加工に欠かせない存在になっている<sup>1, 2)</sup>。フォトレジストを用いた半導体の微細加工の工程の模式図を図1に示す<sup>2)</sup>。半導体の素材であるシリコンウェハ上に塗布された感光性高分子の薄膜をフォトレジストと呼ぶ(①)。フォトレジストの光照射された部分では光化学反応が起こる(②)。光照射された部分が光化学反応によって溶媒 (現像液) に不溶化するタイプのフォトレジストを「ネガ型フォトレジスト」と呼び, 光照射された部分が現像液に可溶化するタイプのフォトレジストを「ポジ型フォトレジスト」と呼ぶ(③)。現像液で処理することによってフォトレジストの一部が溶かし出される。溶け出なかったフォトレジストの層はシリコン

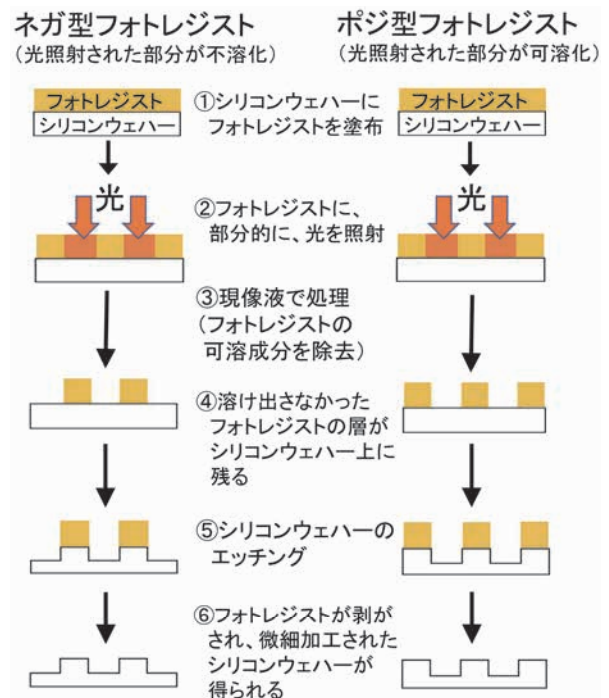


図1 フォトレジストを用いた半導体の微細加工の工程の模式図

ウェハ上に残る(④)。残ったフォトレジストの層をマスキング材として, シリコンウェハのエッチングが行われる(⑤)。最後に, 残ったフォトレジストの層が剥がされ, 微細加工されたシリコンウェハが

得られる(⑥)。この工程を繰り返すことによって、複雑な半導体回路が作成される。

高校化学の機能性高分子化合物の単元では、感光性高分子の具体例として、ポリケイ皮酸ビニルがよく採り上げられる<sup>3,4)</sup>。ポリケイ皮酸ビニルは、1950年代にコダック社の研究者らによって開発され<sup>5-7)</sup>、1960年代にその光化学反応の反応機構が盛んに研究された感光性高分子であり<sup>8-10)</sup>、図2の化学構造を持つ鎖状の高分子である。ポリケイ皮酸ビニルは、光(紫外線)が照射されると、図3のように側鎖のシナモイル基間に二量化反応が起こり、各所で高分子間に架橋が形成されることで三次元網目構造となり、溶媒に不溶化する。したがって、ポリケイ皮酸ビニルは、光照射された部分が不溶化するネガ型フォトレジストである。

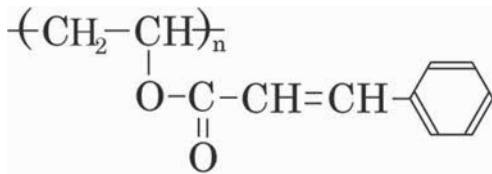


図2 ポリケイ皮酸ビニルの化学構造

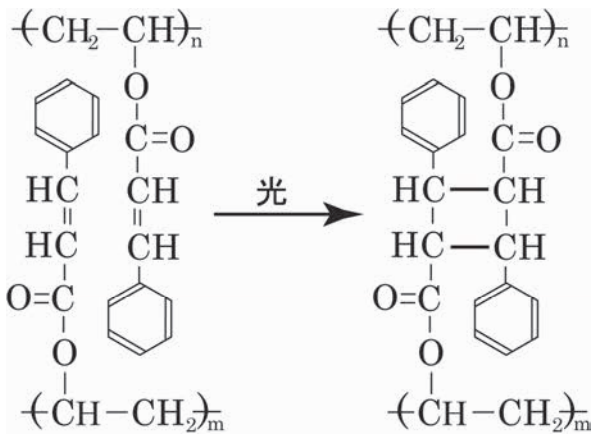


図3 ポリケイ皮酸ビニルの光照射による架橋の形成

高校化学においては、ポリケイ皮酸ビニルの化学構造と上述の化学反応(光架橋反応)が簡単に紹介されるにとどまっておき、高校生がポリケイ皮酸ビニルを実際に目にする機会はほとんどないと思われる。本稿の第一の目的は、高校生または高校教諭を主な対象として、ポリケイ皮酸ビニルの合成と感光性(光硬化性)についての詳細を紹介することである。

ポリケイ皮酸ビニルは、ポリビニルアルコール(PVA)のヒドロキシ基をケイ皮酸塩化物(塩化シナモイル)によってエステル化する高分子反応によって合成される(図4)。ポリケイ皮酸ビニルの前駆体であるPVAは、ビニルアルコールが重合した化学構造を持っているが、ビニルアルコールは不安定な物質であり重合することができないため、PVAの合成は、

まずポリ酢酸ビニル(PVAc)を合成し、それをアルカリ加水分解(けん化)することによって行われる(図5)。このため、けん化反応を完全に進行させた場合には、すべての側鎖がヒドロキシ基となったPVAが得られるが、けん化反応を完全に進行させなかった場合には、酢酸ビニル残基が残ったPVA(部分けん化PVA)が得られる(図6)。部分けん化PVAで、すべての繰り返し単位数に占めるビニルアルコール残基数の割合のことをけん化度という。けん化反応が完全に進行して得られたPVAは、けん化度100%のPVAである。以前に我々が行った研究において、PVAの物性はけん化度に大きく依存することが明らかになっている<sup>11)</sup>。

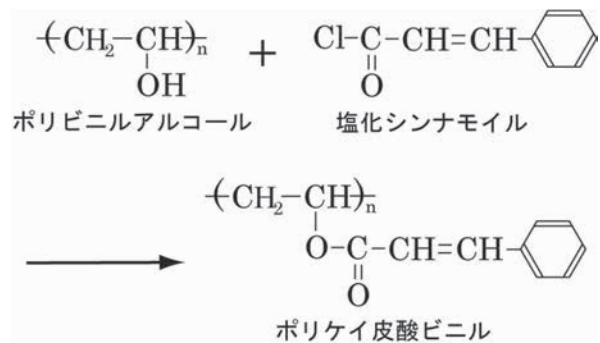


図4 ポリケイ皮酸ビニルの合成

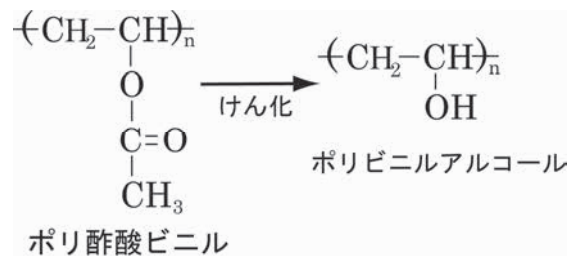


図5 ポリビニルアルコールの合成

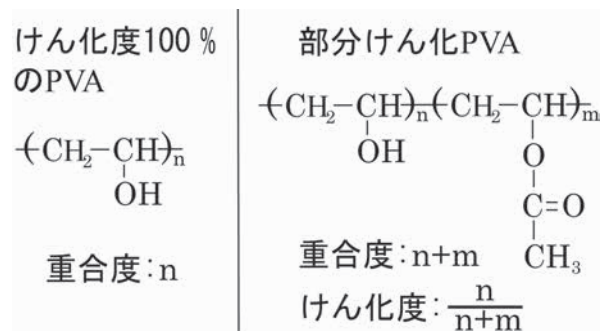


図6 けん化度が異なるポリビニルアルコール

ポリケイ皮酸ビニルの合成に用いるPVAとして、けん化度が80%から100%の範囲のPVAの市販試料が入手可能である。また、PVAの重合度については、400から3800の範囲の市販試料が入手可能である。材料として用いるPVAのけん化度および重合度が、合

成されるポリケイ皮酸ビニルの感光性にどのような影響を与えるか調査することが、本研究の第二の目的である。

## II 実験

### 1 用いた試薬

ポリケイ皮酸ビニルの前駆体であるPVAとして、けん化度と重合度が異なる次の8種類の市販試薬を用いた。

- ・PVA40a (Aldrich製, けん化度98%, 重合度約4000)
- ・PVA40b (Aldrich製, けん化度88%, 重合度約4000)
- ・PVA24a (Denka製, けん化度98%, 重合度約2400)
- ・PVA24b (Denka製, けん化度88%, 重合度約2400)
- ・PVA9a (Aldrich製, けん化度98%, 重合度約900)
- ・PVA9b (Aldrich製, けん化度88%, 重合度約900)
- ・PVA4a (Aldrich製, けん化度98%, 重合度約400)
- ・PVA4b (Aldrich製, けん化度88%, 重合度約400)

PVAのヒドロキシ基をエステル化するための試薬として、塩化シンナモイル(東京化成)を用いた。エステル化の反応溶媒として、2-ブタノン(ナカライテスク), トルエン(ナカライテスク), および水酸化ナトリウムNaOH水溶液を用いた。ポリケイ皮酸ビニルの光架橋反応の増感剤として、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン(東京化成)を用いた。ポリケイ皮酸ビニルへの照射後の現像液としては、酢酸2-メトキシエチル(東京化成), トルエン(ナカライテスク), およびキシレン(ナカライテスク)を等体積ずつ混合した液を用いた。

### 2 ポリケイ皮酸ビニルの合成

ポリケイ皮酸ビニルの合成は、大筋で実験書<sup>12)</sup>に記載されている方法に従い、原料として8種類のPVA試料それぞれを1回ずつ用いて計8回行った。ここで採用した合成方法は「アルカリ水溶液法」<sup>8, 12, 13)</sup>と呼ばれる、図4のエステル化反応を、PVAを含む水層と塩化シンナモイルを含む有機層との界面において行わせる方法である<sup>注1)</sup>。その1回分の手順を以下に述べる。

PVA試料2.2 gに蒸留水50 mLを加え、ホットスターラーを用いて、約95 °Cで2～3日間攪拌し(ただし夜間はヒーターを切って)、PVA水溶液を調製した<sup>注2)</sup>。同時に、NaOH 8.0 gに蒸留水50 mLを加え、室温で数時間攪拌し、NaOH水溶液を調製した。調製したPVA水溶液を室温で攪拌しながら、その中へ、調製したNaOH水溶液の全量をピペットで一滴ずつ滴下した。さらにそこへ、2-ブタノン50 mLを加えた。このように調製した溶液を「溶液A」と呼ぶ。

室温では固体である塩化シンナモイルをドライヤーで温めて液体にし、その20 g<sup>注3)</sup>を量り取り、2-ブタノン58 mLとトルエン12 mLを加え、よく攪拌した。

このように調製した塩化シンナモイル溶液を「溶液B」と呼ぶ。(溶液Bの調製は、次に述べるポリケイ皮酸ビニルの合成反応を始める直前に行った。)

続いて、暗室<sup>注4)</sup>に移動し、溶液Aと溶液Bのそれぞれが入った三角フラスコを、栓をしたうえで、-5 °Cの寒剤[-5 °Cに設定された低温恒温水槽中に入れた不凍液(エチレングリコール水溶液)]の中に約2分間浸し、溶液Aと溶液Bを冷やした。1 Lのトルビーカーに冷やした溶液Aを入れ、つぎに溶液Bを一度に加えて、そのトルビーカーを先ほどと同じ-5 °Cの寒剤の中に浸してクランプで固定した。そして、トルビーカー内の反応溶液を、オーバーヘッドスターラーを用いて攪拌した(図7)。攪拌する際に、トルビーカー内の溶液が飛び散らないようにオーバーヘッドスターラーの回転速度を調整し、できる限り高速(300 rpm)で反応溶液を攪拌した。反応溶液を-5 °Cに保って、90分間攪拌を続け、図4に示したエステル化反応を進行させた。



図7 ポリケイ皮酸ビニルの合成に用いた装置  
(反応溶液の冷却装置と攪拌装置)

その後、トルビーカー内の反応溶液をスキューブ形分液漏斗に移し、一晚放置したところ、有機層(2-ブタノンを主成分とする)と水層の2相に相分離した。生成したポリケイ皮酸ビニルは疎水性であるため上方の有機層に含まれているので、下方の水層は廃棄し、有機層を褐色瓶に回収した。この褐色瓶はアルミホイルで包んで遮光し、暗室内で保存した。このポリケイ皮酸ビニルが含まれた2-ブタノンを主成分とする有機層を、以下では「感光液の原液」と呼ぶことにする。

以上と同様の操作を、8種類のPVA試料に対して行った。

### 3 ポリケイ皮酸ビニルの回収と乾燥

暗室内において、前節で調製された「感光液の原液」の半分を、ビーカーに入れた1 Lのメタノール中

にピペットを使ってゆっくり滴下した。すると、白い沈殿物が析出した。この沈殿物がポリケイ皮酸ビニルである。沈殿物がピーカーの底に完全に沈むまで1晩放置し、上澄み液を捨てた後、沈殿物を回収した。その沈殿物を、遮光した状態で、真空ポンプにより、1日間真空乾燥させた。その後、乾燥させた沈殿物を褐色瓶に移し、アルミホイルに包んで遮光し、暗室内で保管した。このように回収・乾燥したポリケイ皮酸ビニル試料を、後述の<sup>1</sup>H NMR測定に用いた。

同様の操作を、8種類のPVA試料から調製された感光液の原液のすべてに対して行った。

#### 4 ポリケイ皮酸ビニルの光硬化性

本章2節で得られた感光液の原液を用いて、光架橋反応による光硬化性の実験を行った。その手順を以下に述べる。

暗室内で、空の褐色瓶に2-ブタノン<sup>1</sup>を30 mL入れ、そこへ感光液の原液5 mL加えてよく振り混ぜた。このように調製した感光液を、以下では「未増感感光液」と呼ぶ。また同様に暗室内で、空の褐色瓶にポリケイ皮酸ビニルの光架橋反応の増感剤である4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン(図8)を0.04 g入れ、そこへ2-ブタノン30 mLと感光液の原液5 mLを加えてよく振り混ぜた。このように調製した感光液を、以下では「増感感光液」と呼ぶ。

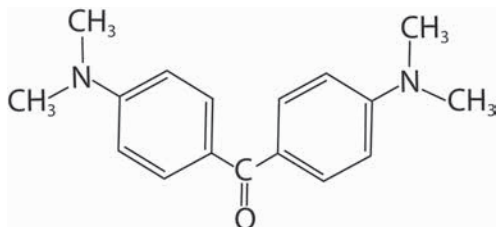


図8 用いた増感剤の化学構造

暗室内で、調製した未増感感光液および増感感光液をそれぞれ別々のガラス板(10 cm × 10 cm, 厚さ1.8 mm)の上に数滴たらし、その液をL字型に折り曲げたガラス棒(図9)を使ってガラス面上に均一に塗布し、溶媒が蒸発するまで約30分間放置した。乾燥してガラス面上に透明の膜が得られれば、黒色画用紙で作った切り絵(図10)をそのガラス面上に乗せて、その上に、もう1枚の別のガラス板を被せた。そのガラス板の上方3 cmの高さから、紫外線ランプ(アズワン製ハンディーUVランプSLUV-4, 波長365 nm/254 nm切替式, ランプの消費電力は4 W)を用いて紫外線を照射した(図11)。照射した紫外線の波長は365 nmとし、紫外線照射時間は1分または5分または30分とした。

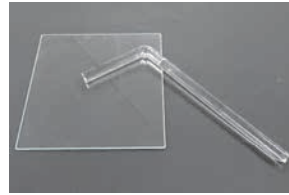


図9 ガラス板とL字型ガラス棒



図10 使用した切り絵

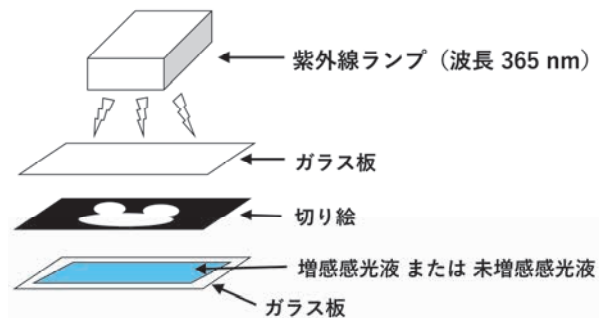


図11 ポリケイ皮酸ビニルの光架橋反応実験の装置の模式図

照射後、暗室内において、直径16 cmのガラス製シャーレに現像液(酢酸2-メトキシエチル, トルエン, キシレンを50 mLずつ混合したもの)を入れ、その中に、感光液が塗られた方のガラス板を浸し、現像液中でそのガラス板を1分間ゆすって動かした。この時、紫外線が照射されず光架橋反応を起こさなかったポリケイ皮酸ビニルは現像液中に溶け出してしまうが、紫外線が照射され光架橋反応を起こしたポリケイ皮酸ビニルは現像液中に溶け出さず、ガラス板上に残る。この結果、ガラス板上に、切り絵が転写された像が現れる。その後、ガラス板を現像液から出し、洗面器に張った水でガラス板を軽く洗い、紙製のウエス(キムワイブ)で水滴を拭き取った。

本研究では、8種類のPVAから合成されたポリケイ皮酸ビニルをそれぞれ含んだ未増感感光液および増感感光液のすべてについて、上記の光硬化性の実験を試行した。そして、異なる感光液を用いた際に、ガラス板上に現れる像がどのように異なるか比較した。

#### 5 ポリケイ皮酸ビニルの<sup>1</sup>H NMR測定

本章3節で回収・乾燥したポリケイ皮酸ビニルのうち6種類の試料(PVA40a, PVA40b, PVA9a, PVA9b, PVA4a, PVA4bより調製された試料)について<sup>1</sup>H NMR測定を行った。各試料に対する実験手順を以下に述べる。

暗室内において、ポリケイ皮酸ビニル試料約0.01 gに約1 mLの重水素化クロロホルムを加え、遮光した状態で1晩攪拌した。その溶液を5 mm φのNMR管に移し、NMR管をアルミホイルに包み遮光して保管した。溶液が光にさらされる時間をできるだけ短くすべく、NMR管をすばやくNMR装置(JEOL JNM

AL400) にセットし、ポリケイ皮酸ビニルの<sup>1</sup>H NMR スペクトルを測定した。スペクトルの基準物質には、溶媒中に含まれるテトラメチルシランを用いた。

### 6 感光液の紫外可視吸収スペクトル測定

PVA24bより調製された増感感光液と未増感感光液、および2-ブタノン純溶媒について、暗室内で、紫外可視吸収スペクトルを測定した。紫外可視分光光度計にはShimadzu UV-1600を用い、測定波長範囲は300～600 nmとした。増感および未増感感光液については、2-ブタノンにより約20倍に希釈したうえで測定した。

## III 結果と考察

### 1 ポリケイ皮酸ビニルの合成の結果

8種類のPVA試料を原料に用いて合成し、II章3節に記した方法で回収・乾燥したポリケイ皮酸ビニル試料の質量を表1に示す。また、乾燥後のポリケイ皮酸ビニル試料の写真を図12に示す。

表1 乾燥後のポリケイ皮酸ビニル試料の質量

用いた PVA 試料	ポリケイ皮酸ビニル試料の質量
PVA40a	2.37 g
PVA40b	2.01 g
PVA24a	2.78 g
PVA24b	2.29 g
PVA9a	0.72 g*
PVA9b	2.71 g
PVA4a	2.18 g
PVA4b	1.78 g

\* PVA9aから得られたポリケイ皮酸ビニルは、メタノール中へ再沈殿した際に、ビーカーの底に密着し取れなかったため、他の試料に比べ回収できた量が少なかった。



図12 乾燥後のポリケイ皮酸ビニル試料  
(PVA40aから得た試料)

表1で示した試料の質量は、調製された「感光液の原液」の半分の量から回収された試料の質量であるため、各合成においては、表1に示した値の2倍の質量(約

4～6 g)のポリケイ皮酸ビニル試料が得られていることになる。仮に、けん化度100%のPVAのすべての側鎖ヒドロキシ基が塩化シナモイルによってエステル化されれば、2.2 gのPVAからは8.7 g(=2.2 g×174/44、ここで174と44はそれぞれポリケイ皮酸ビニルとPVAの繰り返し単位の分子量)のポリケイ皮酸ビニルが得られるはずであるが、実際の収量はそれより少ない。このことから、PVAのヒドロキシ基のエステル化が100%は進行せず、生成したポリケイ皮酸ビニル試料の中にかなりの数の未反応のビニルアルコール残基が残っていると考えられる。

図13に、PVA40aおよびPVA40bから合成されたポリケイ皮酸ビニルの<sup>1</sup>H NMRスペクトルを示す。材料であるPVAに関して、けん化度が100%に近いPVA40aには酢酸ビニル残基がほとんど存在しないが、けん化度88%のPVA40bには酢酸ビニル残基が12%存在する。しかし、これら2種類のPVAから合成されたポリケイ皮酸ビニルの<sup>1</sup>H NMRスペクトル(図13)にほとんど違いが見られない。このことから、材料に用いたPVAのけん化度が異なっても、ほぼ同じ構造のポリケイ皮酸ビニルが生成することがわかる。反応前のPVAに存在していた酢酸ビニル残基のアセトキシ基は、そのほほすべてがアルカリ水溶液法で用いた水酸化ナトリウムによってけん化されてヒドロキシ基に変わるため、PVAのけん化度が異なっても生成するポリケイ皮酸ビニルの構造は同じになると考えられる。上述したように、ヒドロキシ基の塩化シナモイルによるエステル化は100%は進行せず、得られたポリケイ皮酸ビニルにはヒドロキシ基(およびビニルアルコール残基)が残る。したがって、今回のアルカリ水溶液法で合成されたポリケイ皮酸ビニルは、実際には、ケイ皮酸ビニルとビニルアルコールの二元共重合体であると考えることができる。生成した高分子がケイ皮酸ビニルとビニルアルコールの共重合体であるとみなして、図13中に示したように、各<sup>1</sup>H NMRシグナルを各プロトンへ帰属した。

図13に示したポリケイ皮酸ビニル試料の<sup>1</sup>H NMRスペクトルにおけるシグナルの積分強度比より、これらの試料のエステル化度(=全てのモノマー単位数に占めるケイ皮酸ビニル残基数の割合)を求めたところ、PVA40aとPVA40bから得られたポリケイ皮酸ビニル試料のいずれについてもエステル化度は70%程度である。他の4種類のPVA(PVA9a, PVA9b, PVA4a, PVA4b)から合成されたポリケイ皮酸ビニル試料についても<sup>1</sup>H NMR測定を行い、各試料のエステル化度を求めたところ、いずれも70%程度である。この結果より、今回採用したアルカリ水溶液法で得られたポリケイ皮酸ビニルのエステル化度は、材料として用いたPVA試料のけん化度や重合度にほとんど依存せず、約70%であった。

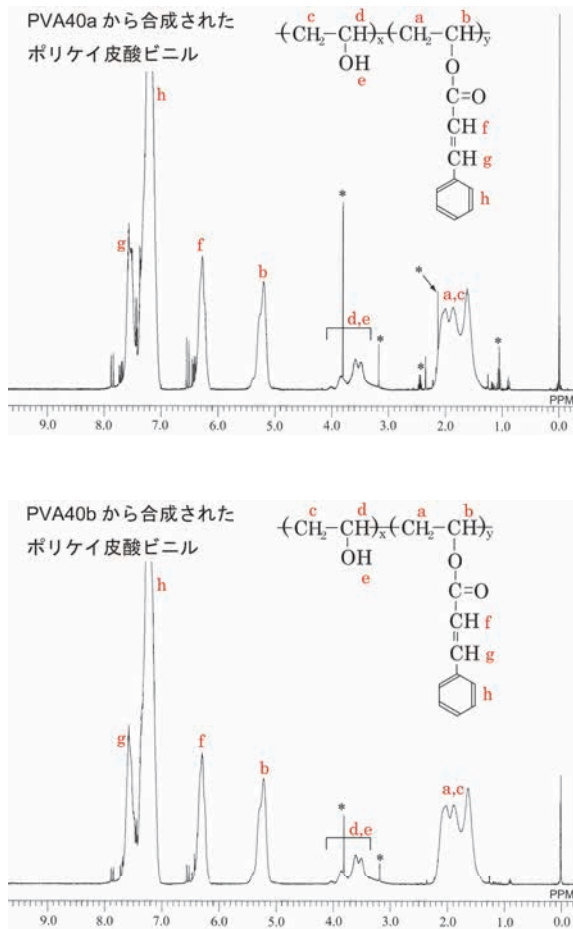


図 13 PVA40a および PVA40b から合成されたポリケイ皮酸ビニルの  $^1\text{H}$  NMR スペクトル (\*は不純物によるシグナル)

## 2 ポリケイ皮酸ビニルの感光性 (光硬化性)

ここでは、II 章 4 節で調製した増感感光液および未増感感光液を用いて行ったポリケイ皮酸ビニルの光架橋反応による光硬化性の実験の結果について説明する。

### 2.1 増感剤の影響

図 14 に、PVA24b から合成されたポリケイ皮酸ビニルを含む増感感光液と未増感感光液をそれぞれ塗布したガラス板上に、波長 365 nm の紫外線を 5 分間照射した際に現れた像の写真を示す。

増感剤が含まれている増感感光液の方が、ガラス板上に像がはっきりと現れており、増感剤はポリケイ皮酸ビニルの光架橋反応を促進することがわかる。PVA24b 以外の PVA から調製された感光液についても、増感感光液を用いた方が、よりはっきりとした像が現れた。

PVA24b から調製された増感感光液と未増感感光液、および純溶媒 2-ブタノンについて得られた紫外可視吸収スペクトルを図 15 に示す。感光液の溶媒の主成分である 2-ブタノン (純溶媒) の吸光度は 340 nm 以下の波長で急激に上昇するが、照射した 365 nm の

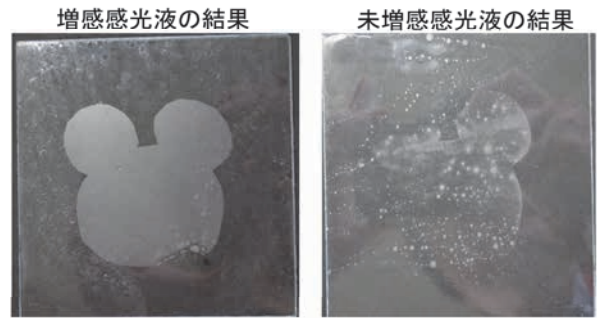


図 14 PVA24b から調製された増感感光液および未増感感光液より得られた像の写真 (照射時間 5 分)

波長における吸光度はほぼ 0 である。2-ブタノンを主成分とする溶媒中にポリケイ皮酸ビニルが溶けている未増感感光液では、波長 365 nm における吸光度が純溶媒より増加している。このことは、溶質であるポリケイ皮酸ビニルが波長 365 nm の紫外線を吸収することによって、光架橋反応が起こることを示している。増感剤を含んだ増感感光液では、波長 365 nm における吸光度が未増感感光液の場合より著しく増大し、その結果、よりはっきりとした像が現れている。増感剤の効果については、文献<sup>9)</sup>によると、増感剤分子が吸収した光エネルギーがポリケイ皮酸ビニル分子に移動することで、ポリケイ皮酸ビニルの光架橋反応が促進されると考えられている。

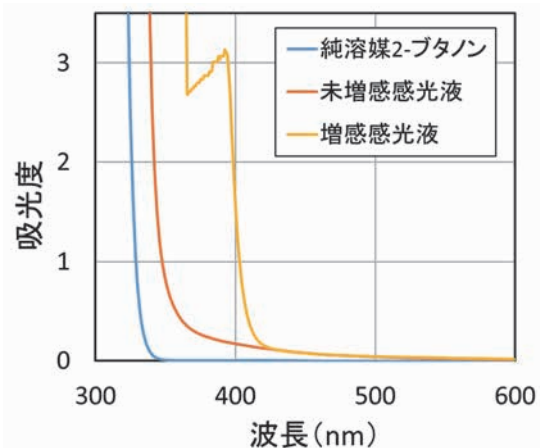


図 15 PVA24b から調製された増感感光液、未増感感光液、および純溶媒 2-ブタノンの紫外可視吸収スペクトル

### 2.2 紫外線の照射時間の影響

図 16 に、PVA24b から合成されたポリケイ皮酸ビニルを含む増感感光液を塗布したガラス板上に、波長 365 nm の紫外線を 5 分間または 1 分間照射した際に現れた像の写真を示す。

紫外線を 5 分間照射した場合は像がはっきりと現れているが、1 分間のみ照射した場合は像が現れていない。1 分間の照射ではポリケイ皮酸ビニルの光架橋反応が十分には起こらず、ポリケイ皮酸ビニルが現像液

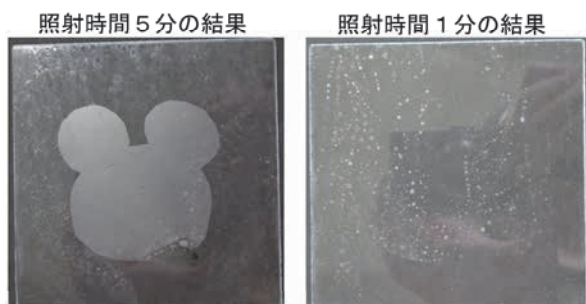


図 16 PVA24b から調製された増感感光液より得られた像の写真（左：照射時間 5 分，右：照射時間 1 分）

中に溶け出てしまったと考えられる。ポリケイ皮酸ビニルが現像液に不溶化し、明確な像となって現れるためには、今回使用した紫外線ランプの出力では、5分間程度の照射が必要であることがわかる。

### 2.3 原料として用いたPVAのけん化度および重合度の影響

図17に、8種類のPVAから合成されたポリケイ皮酸ビニルを含む増感感光液をそれぞれ塗布したガラス板上に、波長365 nmの紫外線を5分間照射した際に現れた像の写真を示す。

重合度が同じでけん化度が異なるPVAから調製された増感感光液によって得られた像同士を比較したとき（すなわち、図17における横同士の写真を比較したとき）、像の明確さに大きな違いは見られない。Ⅲ章1節で述べたように、ポリケイ皮酸ビニルのエステル化度は、材料に用いたPVAのけん化度に依存せず、約70%である。そのため、けん化度が異なるPVAからはエステル化度がほぼ同じポリケイ皮酸ビニルが合成されており、そのようなポリケイ皮酸ビニルの光架橋反応によって得られる像の明確さにはほとんど違いがないといえる。

一方、異なる重合度のPVAから調製された増感感光液によって得られた像同士を比較したとき（すなわち、図17における縦同士の写真を比較したとき）、用いたPVAの重合度が4000または2400の場合は明確な像が現れているが、PVAの重合度が900になると像がやや不鮮明になり、PVAの重合度が400のときには像が現れていない。この結果より、光架橋反応によって明確な像が現れるためには、重合度が大きいPVAを材料に用いてポリケイ皮酸ビニルを合成する必要があることがわかる。これは、重合度の高いPVAから合成される高重合度のポリケイ皮酸ビニルが紫外線照射によって架橋されると、現像液への不溶化度が高い堅固な三次元網目構造が形成されるが、重合度の低いPVAより合成される低重合度のポリケイ皮酸ビニルからは、不溶化度の高い堅固な三次元網目構造は形成され難いと考えられるためである。

図17において5分間の紫外線照射では明確な像が現れなかったPVA4bから調製された増感感光液に対し

て、同じ波長の紫外線を30分間照射した場合の結果の写真を図18に示す。比較のために、照射時間を5分とした場合の結果も並べて示す。

紫外線を5分間照射した場合は像がほとんど現れていない。紫外線を30分間照射した場合は、像がかすかに現れるが、明確には現れていない。これらのことから、重合度が低いPVAから合成された低重合度のポリケイ皮酸ビニルでは、紫外線を長時間照射しても現像液に不溶化するほどの堅固な三次元網目構造は形成されず、ポリケイ皮酸ビニルが現像液中に溶け出してしまい、現像後に明確な像が現れなかったと考えられる。

以上の結果から、紫外線照射によって不溶化し明確

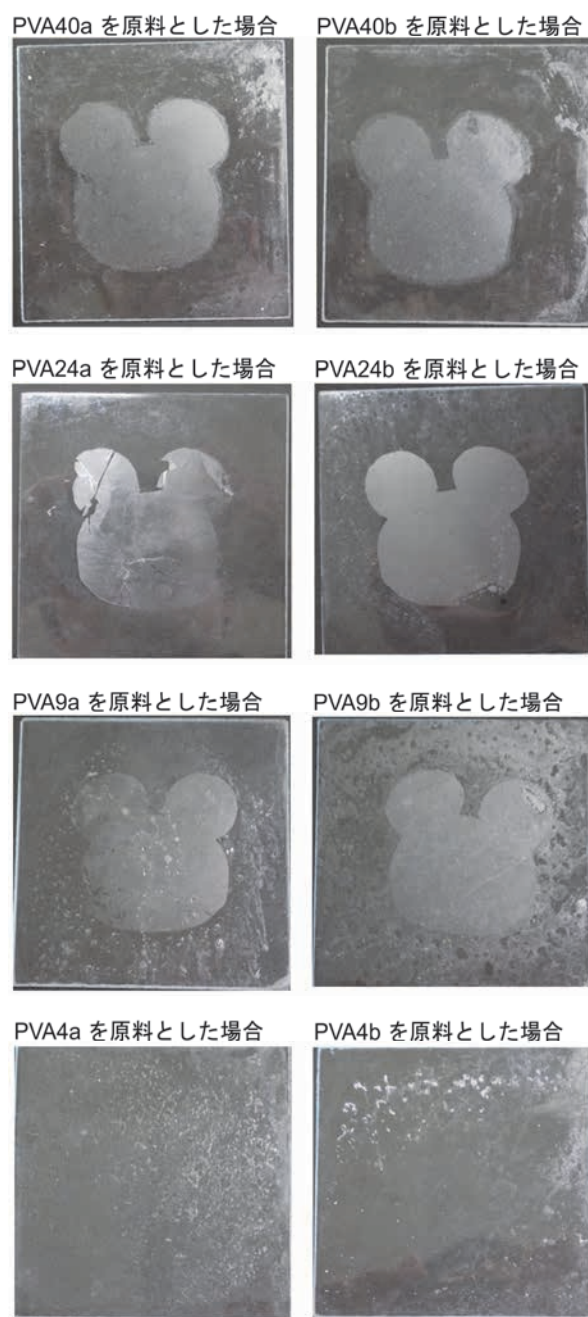


図 17 8 種類の PVA から調製された増感感光液より得られた像の写真（照射時間 5 分）

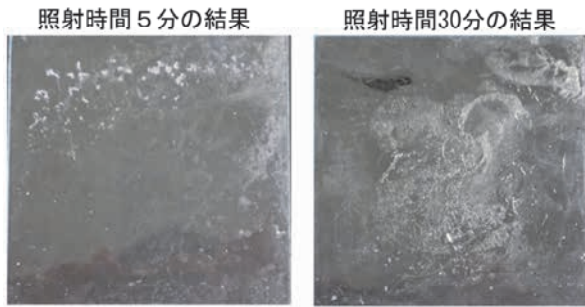


図 18 PVA4b から調製された増感感光液より得られた像の写真(左:照射時間 5 分, 右:照射時間 30 分)

な像となって現れるポリケイ皮酸ビニルを合成するためには、材料として重合度が2000以上のPVA試料を用いる必要があることがわかる<sup>注5</sup>。PVA試料のけん化度は、88%と98%のいずれを使用しても、同程度の明確さの像が得られる。比較的短時間(5分間程度)の紫外線照射によって明確な像を得るためには、感光液への増感剤の添加が必須である。

#### IV おわりに

高校化学では、光や紫外線を照射すると化学変化を起こす感光性高分子が紹介されている。本研究では、高校化学において感光性高分子の具体例としてよく取り上げられるポリケイ皮酸ビニルについて実験を行い、その高分子の合成と感光性(光硬化性)に関する実験結果を紹介した。

まず、重合度とけん化度が異なる8種類のPVAを材料に用いてアルカリ水溶液法によりポリケイ皮酸ビニルを合成した。次いで、ポリケイ皮酸ビニルが溶解した感光液をガラス板上に塗布し、紫外線照射によるポリケイ皮酸ビニルの光硬化性を調査した。その結果、以下のことが明らかになった。

1. 合成されたポリケイ皮酸ビニルは、ケイ皮酸ビニルとビニルアルコールから成る二元共重合体としての化学構造を持つ。
2. 合成されたポリケイ皮酸ビニルの側鎖のエステル化度は、材料として用いたPVAの重合度およびけん化度によらず、約70%であった。
3. 比較的短時間の紫外線照射によってガラス板上に塗布したポリケイ皮酸ビニルが硬化し、像としてはっきりと現れるためには、ポリケイ皮酸ビニルが溶けた感光液に増感剤を加えておく必要がある。
4. けん化度が98%と88%のPVAから合成されたポリケイ皮酸ビニルをそれぞれ含んだ感光液に紫外線を照射した際にガラス板上に現れた像を比較し

たところ、像の明瞭さにはほとんど違いがなかった。

5. 重合度が4000, 2400, 900, 400のPVAから合成されたポリケイ皮酸ビニルをそれぞれ含んだ感光液に紫外線を照射した際にガラス板上に現れた像を比較したところ、高重合度(4000と2400)のPVAからは明確な像が得られたが、重合度900のPVAから得られた像はやや不鮮明になり、重合度400のPVAからは像が現れなかった。

以上の結果から、材料として重合度が2000~4000のPVAを材料に用いてポリケイ皮酸ビニルを合成し、その高分子が溶解した感光液に増感剤を添加したうえで使用することによって、紫外線照射によるポリケイ皮酸ビニルの光硬化性を明確に確認することができる、と結論できた。

高校教育現場において、ポリケイ皮酸ビニルの合成および光硬化反応の実験を実際に行うことは容易ではないと思われませんが、高校化学においてしばしば取り上げられる感光性高分子ポリケイ皮酸ビニルが具体的にどのような高分子であるのか理解するために、本稿が役立つ情報となれば幸いです。

#### 謝辞

本研究はJSPS 科研費 17K00966 の助成を受けて行ったものです。

#### 注

1. ポリケイ皮酸ビニルの合成方法として、今回行ったアルカリ水溶液法のほかに、ピリジン中50℃でPVAと塩化シナモイルを反応させる方法(ピリジン法)<sup>5-7)</sup>が知られている。実験操作として、今回採用したアルカリ水溶液法の方が簡便であるように思われる。
2. けん化度がほぼ100%のPVAは、室温ではほとんど水に溶けず、水に溶解させるためには、水温を100℃近くに上げて攪拌し続ける必要がある<sup>14)</sup>。一旦溶解すれば、温度が室温まで下がってもPVAが析出することはない。PVAのけん化度が低下すると、より低温の水に溶解させることができるようになる<sup>14)</sup>。この場合も、一旦溶解すれば、溶液を室温で放置しても、PVAが析出することはない。
3. 実験書<sup>12)</sup>では、アルカリ水溶液法によってポリケイ皮酸ビニルを合成するにあたり、PVAのOH基1molに対して1.2molの塩化シナモイルを反応溶液に加えたが、本研究では、生成するポリケイ皮酸ビニルのケイ皮酸エステル化度を上げるために、PVAのOH基1molに対し、実験書で示され



た分量の2倍となる2.4 molの塩化シンナモイルを反応溶液に加え、合成反応を行った。

4. 窓にダークカーテンを掛けて外部からの光を遮った実験室を暗室として使用した。室内の照明には、暗室用セーフライトや、赤色セロファンを被せた懐中電灯を用いた。
5. 重合度が非常に高い(5000以上) PVAは、容易には水に溶けず、溶けてもその水溶液が高粘度になり、取り扱いが困難であるので、今回使用した重合度2000～4000の範囲のPVAがポリケイ皮酸ビニル合成のための材料として最適と思われる。

#### 参考文献

- 1) 山岡 亜夫, 森田 浩, 感光性樹脂, 共立出版, 1988.
- 2) 伊藤 洋, レジスト材料, 共立出版, 2005.
- 3) サイエンスビュー 化学総合資料 四訂版, 実教出版, 2018, p.277.
- 4) 卜部 吉庸, 理系大学受験 化学の新研究 改訂版, 三省堂, 2019, p.812.
- 5) Kodak Co., U. S. Pat., 2690966, 1954.
- 6) L. M. Minsk, J. G. Smith, W. P. van Deusen, J. F. Wright, *Journal of Applied Polymer Science*, 1959, 2, 302.
- 7) E. M. Robertson, W. P. van Deusen, L. M. Minsk, *Journal of Applied Polymer Science*, 1959, 2, 308.
- 8) 永松 元太郎, 乾 英夫, 感光性高分子, 講談社, 1977.
- 9) 津田 穰, 有機合成化学協会誌, 1972, 30, 589.
- 10) 津田 穰, 日本写真学会誌, 1965, 28, 7.
- 11) 山本 早紀, 西村 侑里子, 松下 光輝, 長 昌史, 化学と教育, 2019, 67, 374.
- 12) 高分子学会編, 高分子科学実験法, 東京化学同人, 1981, p.83.
- 13) 津田 穰, 特公昭, 40-20188.
- 14) 梶川 達也, 西野 哲史, 井田 大地, 長 昌史, 吉崎 武尚, *Polymer Preprints, Japan*, 2017, 66, 3F06.

(2020年8月6日受理)