

Title	Photochemistry of α -Aminoalkylphenones, Oxime Esters and Onium Salts and Their Applications to Photopolymerization Systems
Author(s)	倉, 久稔
Citation	大阪大学, 2006, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/46800
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	倉久稔
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 20393 号
学位授与年月日	平成 18 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 基礎工学研究科物質創成専攻
学位論文名	Photochemistry of α -Aminoalkylphenones, Oxime Esters and Onium Salts and Their Applications to Photopolymerization Systems (α -アミノアルキルフェノン、オキシムエステルおよびオニウム塩の光化学と光重合系への応用)
論文審査委員	(主査) 教授 松村 道雄 (副査) 教授 北山 辰樹 教授 宮坂 博

論文内容の要旨

光硬化は産業的に有用な技術であり、広く用いられている。最近の技術革新に伴い、光硬化に用いられる光化学反応によって活性種を生成する光重合開始剤の高性能化が望まれている。このような要求に従い、新たな光重合開始剤を設計するための指針を得ること、また、それらをもとに新規光重合開始剤系を開発するために、 α -アミノアルキルフェノン、オキシムエステルおよびオニウム塩を対象とする化合物とし、一連の研究を行った。

α -アミノアルキルフェノンはラジカル型光重合開始剤として知られているが、その分子内にチオール基を導入することで、フォトレジスト中でのアクリレートとの重合速度が著しく向上することを見出し、導入されたチオール基の連鎖移動機能によって効率的に重合が進行するためと結論した。

オキシムエステルを利用した光重合系の構築を目指し、オキシムのスルホン酸エステルとクマリン系増感剤を用いた新しい2成分ラジカル型光開始系の構築とカルボン酸エステル構造を有する新しいオキシムの設計を試みた。スルホン酸エステルからは高効率の光誘起電子移動過程を初期過程とした、新たな光重合開始系の可能性が示唆された。また、カルボン酸エステルにおいては、分子構造の変更により、光特性の向上と反応性の高い開始ラジカルの生成が可能になり、優れた重合特性を示すものを得ることができた。

また、上記の α -アミノアルキルフェノン類が光アミン発生剤として働くことが示され、その潜在性は立体構造計算から、嵩高い置換基による立体的な遮蔽効果で説明された。

ジフェニルヨードニウム塩を用いた光酸発生系では、アントラセンによる増感反応の反応初期過程を光硬化で使用するエポキシ樹脂中で調べた。生成物の解析や過渡種の検出から、電子移動を初期過程とする反応機構を提案した。また、この研究を通して、樹脂中で光生成する酸の検出や他の生成物を分析する手法を開発した。

以上述べたように、幾つかの新しい光重合開始系の構築を行い、光反応過程や硬化過程の解析から、それぞれの反応系における特性を明らかにした。また、光重合における高効率化の新たな指針を示すとともに、活性種発生の新しい機構も提案した。

論文審査の結果の要旨

フォトレジストには微細加工性ととも高感度化が求められており、そのためには光重合開始剤の高性能化が必要となっている。倉氏は、新たな光重合開始剤を設計するための指針を得ること、また、それらをもとに新規光重合開始剤系を開発するために、 α -アミノアルキルフェノン、オキシムエステルおよびオニウム塩を対象として、以下の一連の研究を行った。

α -アミノアルキルフェノンはラジカル型光重合開始剤として知られているが、その分子内にチオール基を導入することで、フォトレジスト中でのアクリレートの重合速度が著しく向上することを見出すとともに、効率向上はチオール基の連鎖移動機能によるものであることを明らかにした。また、 α -アミノアルキルフェノン類が光アミン発生剤として働くことが示され、立体構造計算その他の結果より、光化学反応によってアミノ基周辺の分子構造に大きな変化が生じることを明らかにした。

ジフェニルヨードニウム塩を用いた光酸発生系では、アントラセンによる増感反応の反応初期過程をエポキシ樹脂中で調べ、生成物の解析や過渡種の検出から、電子移動を初期過程とする反応機構を提案した。また、樹脂中で光生成する酸の検出や他の生成物を分析する手法を開発した。

さらに、オキシムのスルホン酸エステルとクマリン系増感剤を用いた新しい2成分ラジカル型光開始系の構築とカルボン酸エステル構造を有する新しいオキシムの設計を試みた。その結果、スルホン酸エステルからは、高効率の光誘起電子移動過程を初期過程とする新たな光重合開始系の可能性が示唆された。また、カルボン酸エステルにおいては、分子構造の変更により、光特性の向上と高い反応開始ラジカルの生成が可能になり、優れた重合特性を得ることに成功した。

以上のように、幾つかの新しい光重合開始系の構築を行い、それらの光反応過程やレジストの硬化過程の解析から、それぞれの反応系における特性を明らかにした。また、光重合における高効率化の新たな指針を示すとともに、活性種発生新しい機構も提案した。これらの研究成果は学術的に優れているとともに、応用的な意義も高いことから、博士(工学)の学位に値するものと判断した。