Osaka University Knowledge Archive

Title	Photochemistry of oxime ester derivatives and their applications to photopolymerization processes
Author(s)	鮫島, かおり
Citation	大阪大学, 2023, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/92201
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　　名　　（ 鮫島　かおり ）	
論文題名	Photochemistry of oxime ester derivatives and their applications to photopolymerization processes （オキシムエステル誘導体の光化学反応の解明と光重合過程への応用）

論文内容の要旨

紫外光照射によりラジカルを発生するオキシムエステル誘導体は、光重合開始剤として液晶ディスプレイのマスク作製を始め、微細加工を必要とする製造過程において重要な役割を果たしている。特に近年の高微細加工の要求に伴い、より少ない光量で高い重合度を達成可能な高感度光重合開始剤の開発が求められてきた。本研究では、これらの背景をもとに、産業応用を可能とする新規重合開始剤の合理的設計指針の獲得を目的としオキシムエステル誘導体を対象とし、その光化学反応機構の解明と光重合過程に関する研究を行った。

第１章では光重合開始剤の開発と反応機構の研究、産業応用などに関する歴史を概観するとともに、新規の光重合開始剤に要求される条件、これらをふまえた本論文の目的を述べた。

第２章ではジフェニルスルフィド骨格を有するα－オキソオキシム誘導体を対象に、過渡吸収および時間分解EPR法により光化学反応ダイナミクスを測定した。その結果、光照射により励起１重項状態（S_1）から迅速な項間交差と競争してN-O結合開裂によるラジカル対が生成すること、また励起３重項状態（T_1）からも１ナノ秒以内にN-O結合開裂が進行することを見出した。これらの結果を詳細に解析した結果、S_1状態から生成したラジカル対ではラジカル間の交換相互作用によりラジカル解離過程が抑制されるが、一方、T_1状態から生成したラジカル対からはラジカル解離が効率的に進行し、重合を開始させるラジカルが高収率に生成されることを明らかにした。

第３章では、開始剤と競合して紫外光を強く吸収する色材含有系レジスト中で、深部硬化を可能とする光重合開始剤に必要な特性の解明を目的とした。２章の結果をふまえて開発した重合開始剤を中心に、モル吸光係数、分解量子収率および活性種の異なる３種類の開始剤を用い、露光量強度に対する立体構造体の膜厚変化を測定した。その結果、色材含有系レジストでは、特に照射波長における高い吸光係数が高感度化の重要な条件であり、深部硬化に有効であることを示した。

第４章では、特にディスプレーマスク作製に必要な重合硬化膜の可視領域の無色化を可能とする光重合開始剤に関する研究結果を述べた。２章、３章の結果に基づき、高感度化と無色化を可能とするために開発したベンゾフラニル基を導入したジスルフィド骨格を有する開始剤の光および熱反応過程を測定した。その結果、光反応後の熱処理により生成する酸化生成物が開始剤よりも短波長に吸収を持つことにより、可視部の吸収を抑制可能であることを明らかにした。

第５章では、以上の結果に基づき、光重合開始剤の高感度化に必要な高収率ラジカル生成収率を得るための光化学反応スキーム、これを可能とする導入置換基、吸光係数の増大に有効な発色団、また成膜後の無色透明化を可能とする分子反応などの観点から合理的な分子設計指針を示した。

様式７

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　　名　　（　鮫島　かおり　）		
論文審査担当者	（職）	氏　　名
	主 査　　教 授	宮 坂　　博
	副 査　　教 授	芦 田　昌 明
	副 査　　教 授	中 西　周 次

論文審査の結果の要旨

光重合開始剤は、光照射の空間選択性を利用した局所重合硬化を可能とする化合物であり、産業的微細加工過程においても重要な役割を果たしている。近年の高微細化の要求に伴い光重合開始剤には更なる微小空間領域の重合を可能とする高感度化が要求されるとともに、特にディスプレーマスク製造では照射波長（主に365 nm）において吸収を持つ色材含有レジスト中の深部硬化とともに、色調保持のために重合硬化膜の可視光領域の無色化を可能とする高度開始剤の開発が求められている。本学位論文では、これらの背景をもとにオキシムエステル誘導体を対象とした光化学反応の直接的時間分解測定から、重合開始を担うラジカル生成収率の向上に重要な因子を解明するとともに、この知見に基づきディスプレーマスク製造を対象とした上記条件を満たす光重合開始剤の開発と評価を行い、これらの研究を総括した新規重合開始剤分子の設計指針を示したものである。

第１章では、光重合開始剤の光反応機構、応用、産業応用に関する歴史および新規の光重合開始剤に要求される条件に基づき、本学位論文の研究目的を明瞭にまとめている。

第２章では、代表的なα－オキソオキシム誘導体を対象に、過渡吸収および時間分解EPR法によりフェムト秒からサブミリ秒におよぶ光化学反応ダイナミクスの測定とその解析結果に基づき、重合開始を担う活性ラジカル種を高収率生成するためには、光励起状態から進行する結合開裂で生成するラジカル対からの解離を増大させること、そのためにはラジカル対内の交換相互作用の減少が有効であることを示し、励起三重項からの結合解離を促進させることの重要性を明らかにした。

第３章では、紫外光を強く吸収する色材含有系レジスト中でも重合を可能とし、十分な深部硬化を与える光重合開始剤として、２章の結果から得られた指針に加えて高い吸光係数が高感度化の重要な条件であることを提案し、分子吸光係数の大きな発色団を導入した光重合開始剤を用い生成した重合膜の評価から、深部硬化に有効であることを実証した。

第４章では、重合硬化膜の無色化を可能とするために、２章、３章で得られた条件に加え、光反応後の熱処理により生成する酸化生成物が開始剤よりも短波長に吸収を持つ発色団を持つ分子を開発し、実際に成膜に応用・評価を行いその有効性を示した。

第５章では、以上の結果に基づき、光重合開始剤の高感度化に必要な高収率ラジカル生成収率を得るための光化学反応スキーム、これを可能とする置換基、吸収係数の増大に有効な発色団、また成膜後の無色透明化を可能とする分子構造などの観点から分子設計指針を示した。

これらの研究結果は、今後の更なる高解像微細加工に必要な光重合開始剤開発に必要な具体的指針を、基礎的な反応機構解明と、これに基づき開発された分子の性能実証に基づき示したものであり、産業的応用の観点のみならず学術的にも意義を持つものである。

以上より、博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認められた。