

論文内容の要旨

博士論文題目 Highly Photosensitive 6π -Electrocyclization and Self-Contained Photoacid Generators Based on Terarylene Backbone (ターアリーレン誘導体における高感度 6π -電子環状反応と自己完結型光酸発生剤の開発)

氏名 LI Ruiji

(論文内容の要旨)

フォトクロミック分子であるターアリーレンはジアリールエテンなどと同様のヘキサトリエン型光閉環・開環反応性を示す。ジアリールエテンの有する固体状態での反応性の高さや、熱的な逆反応の抑制可能性などの特徴を有している。特に溶液状態での光反応量子収率をほぼ 100%まで高めることが可能である点も重要な特徴とされている。ターアリーレン誘導体の有する光子定量反応性は、単にフォトクロミック分子の高感度化にとどまらず種々の光応答材料の高感度化につながる可能性がある。光子定量反応性のためには、開環体の基底状態における光反応活性コンフォメーションの相対安定性を高める分子内非共有結合相互作用が重要であるとされてきた。本論文は高感度ターアリーレン誘導体に関する分子構造と光反応性の相関を解明するとともに、新しい光酸発生剤に関する研究成果についてまとめられている。

第 1 章においては、ジアリールエテン誘導体を中心にこれまでのフォトクロミック分子に関して概観するとともにターアリーレンにおける光子定量反応性について詳述することで課題を明らかにし、本論文の目的を示している。第 2 章においては、左右に異なる芳香環を有する非対称型ターアリーレンについて、その合成と光化学特性に関する評価結果を示し、特に99%の光反応量子収率を示す光子定量反応型ターアリーレン誘導体について述べている。また基底状態における CH/π 型の分子内相互作用が高反応活性に寄与することを明らかにしている。第 3 章においては、上述の非対称型ターアリーレンの反応中心炭素原子上の置換基として水素原子およびメタンスルホン酸基を導入することで、紫外照射後の光閉環体から定量的にメタンスルホン酸を放出する光酸発生分子に関する研究成果について論じている。得られた光酸発生剤についてエポキシの光重合や実用されているノボラック型光増幅レジストへの適合性を明らかにすることで、その応用可能性を示した。この光酸発生剤の光反応量子収率は最大71%に達しており、世界最高水準の光感度を達成したと認められる。第 4 章においてはナフトピリジンユニットを芳香環として導入したターアリーレン誘導体において、トリフルオロメタンスルホン酸ユニットを導入した光酸発生剤を開発し、その光反応性を評価している。この分子は光反応によって超強酸であるトリフルオロメタンスルホン酸を光放出することが明らかになった。その光反応量子収率は 47%であり中性型光酸発生剤として世界最高の超強酸発生光感度を示した。また実用光硬化樹脂モノマーである SU-8 を用いた光パターン形成に成功した。第 5 章では本論文の研究成果と将来展望をまとめて、本論文の総括としている。

氏名	LI Ruiji
----	----------

(論文審査結果の要旨)

ジアリールエテンなどヘキサトリエン骨格を包含するフォトクロミック分子は可逆な光閉環および光開環反応を示す。特に固体状態での反応性の高さや、熱的な逆反応の抑制が可能であることなどの特徴を有している。ジアリールエテンを改良したターアリーレンは特に光反応量子収率を高めることが可能であるなどの特徴を有している。このターアリーレン誘導体の有する高光反応性は種々の光応答材料の高感度化につながる可能性がある。本論文は高感度ターアリーレン誘導体に関する分子構造と光反応性の相関を解明するとともに、新しい光酸発生剤に関する研究成果についてまとめられている。

ほぼ 100%の光反応量子収率を有する光子定量性のターアリーレン誘導体について、従来は左右に同じ芳香族ユニットを導入した分子に限定されてきた。本研究では初めて非対称なターアリーレンについて99%の光反応量子収率を示す光子定量反応型のターアリーレンに成功している。特に高光反応性の起源となる基底状態の構造制御に関してはCH/ π 型の分子内相互作用が寄与していることを明らかにしている。さらにこの発見に基づき、反応中心炭素原子上の置換基として水素原子およびメタンスルホン酸基を導入することで、紫外照射後の光閉環体から定量的にメタンスルホン酸を放出する光酸発生剤として機能することを明らかにした。最高71%の光反応量子収率を達成しており、これは世界最高水準の高感度光酸発生剤と認められる。本研究ではこの光酸発生剤により、実用レジスト材料であるノボラック型化学増幅レジストによる光パターン形成が可能であること、さらに光硬化樹脂などに利用されるエポキシの光化学重合についても対応可能性を明らかにしている。さらにカルボン酸についても光放出可能であることを明らかにしている。さらに広範な光反応系に適合可能な光酸発生剤に求められる超強酸であるトリフルオロメタンスルホン酸を光放出する光酸発生剤について検討を加えている。この場合、脱離性の高いトリフルオロメタンスルホン酸を安定に結合させておくことができる分子構造骨格を導入する必要がある。検討の結果、従来ターアリーレンにおける芳香族ユニットとして利用されてきたヘテロ五員環構造に変えて、より反応性の低いナフトピリジンユニットを導入することで、トリフルオロメタンスルホン酸ユニットを導入した安定な化合物を合成した。この分子は光反応によって超強酸であるトリフルオロメタンスルホン酸を光放出し、その超強酸発生反応の光反応量子収率は 47%と世界最高を示した。さらにこの超強酸を利用することで代表的な光硬化樹脂モノマーであるSU-8などのエポキシモノマーの光重合への適合性を確認した。

以上、本論文では高光反応活性なターアリーレンの開発とその光酸発生剤への展開を進め、中性型の光酸発生剤としては世界最高水準の高感度を達成するとともにその分子設計指針を明らかにしている。本研究で得られた知見は、光応答分子材料の学理を深化させるとともに、レジスト材料などの光機能材料開発に向けた重要な知見を与えるものであり、審査員一同は本論文が博士(工学)として価値あるものと認めた。