

氏名	わ だ よし お 和 田 善 男
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	論工博第3340号
学位授与の日付	平成10年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文題目	芳香族アミン系感光性高分子の光化学過程

論文調査委員 (主査) 教授 山本雅英 教授 宮本武明 教授 西本清一

### 論 文 内 容 の 要 旨

芳香族発色団を含む高分子固体系の光反応あるいは光物理過程を明らかにすることは光機能性高分子材料を設計・開発する上で重要である。本論文は、芳香族アミン発色団とハロメタンとの光反応による発色機構を明らかにするとともに、そこで見出した発色団の光架橋を用いてネガ型レジストを開発し、さらに高分子系の三重項エキシマー形成機構を明らかにした研究成果をまとめたもので、3編9章からなっている。

第1章では本研究の目的とその背景、そして本論文の概要をまとめている。

第1編では芳香族アミン—ハロメタン系の光反応による色素生成とその光反応機構について述べている。第2章では、ジフェニルアミン(DPA)の四臭化炭素(CTB)溶液、およびこれらをポリマーフィルム中に分散させた系を検討した。この系の光反応による着色生成物として、トリフェニルメタン型青色色素のほかにアクリジン型赤色色素がほぼ等しく生成することを見出した。

第3章では、ジフェニルアミンの四塩化炭素(CTC)溶液系について、光化学反応の生成物分析から反応機構を検討した。その結果、DPAの*p*-位だけでなく、*o*-や*N*-位もCTCと反応してカチオン中間体を生じること、この中間体は反応活性でありDPAと結合して二量体生成物を生じること、さらに二量体カチオン中間体の一つはDPAと反応して三世代生成物トリフェニルメタン型青色色素を生成することを明らかにした。

第4章では、*N*-メチルジフェニルアミンと四臭化炭素溶液系およびドープフィルム系の光反応を分光的に、あるいは生成物分析から検討して、三世代生成物トリフェニルメタン型青色色素にいたる反応機構を解明した。

第2編では芳香族ビニルポリマー—ハロメタン系の光反応とフォトレジスト材料への応用を述べている。第5章では、DPA基を側鎖にもつポリマーと四臭化炭素の系について、光反応を吸収スペクトルによって検討している。低分子モデル系では三世代生成物を生じるが、ポリマー系では二世代生成物である二量体までしか生成しなかった。この系での光反応は架橋と発色を同時に起こすので発色性ネガ型フォトポリマーとして利用可能であることが示された。

第6章では、カルバゾール基を側鎖にもつポリマーと四臭化炭素の系の光反応による発色機構と架橋反応を検討した。また、モデル系として*N*-エチルカルバゾール(EtCz)と四臭化炭素をポリメタクリル酸メチルフィルム中に分散させた系について検討した。紫外光照射によりモデル系ではEtCz三量体色素の生成まで進行する。これに対して、ポリマー系ではCz基二量体まで反応が進む。従って分子間の二量化により主鎖同士が架橋するため、本系がレジスト材料として利用できることが示された。

第3編ではジプロモカルバゾール基をもつ高分子系の三重項エキシマー形成について述べている。第7章では、ジプロモカルバゾール基を側鎖にもつポリマー、およびそれとメタクリル酸メチルとの共重合体の77 Kでの燐光スペクトルを測定し、三重項状態における発色団間相互作用を検討した。その結果、置換基の臭素原子は相互作用距離を長くするとともに、エキシマーの安定化エネルギーを弱くすることを明らかにした。

第8章では、ジプロモカルバゾール基をもつ高分子フィルム系における時間分解燐光スペクトルおよび過渡吸収スペクトル

ルの測定を行ない、励起三重項状態の挙動を検討した。その結果、2種類のエキシマー種が存在することを明らかにした。

第9章では、ジプロモカルバゾール基をもつ高分子系で生成する三重項エキシマーの構造を二量体モデル化合物およびオリゴマーを用いて燐光スペクトルを測定して検討した。三重項エキシマーは、二量体モデル化合物では形成せず、重合度  $n=3,4$  のオリゴマーではモノマー的発光であるが、 $n=6,7-8$  ではエキシマー的発光になることを明らかにした。この実験結果と、回転異性体モデルによる発色団間距離の見積りから、三重項エキシマーは非隣接の最近接発色団が相互作用して形成するという新しい構造モデルを提案した。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、芳香族アミンを含むビニルポリマーとハロメタンとの光反応による発色機構を明らかにして、発色性ネガ型フォトポリマーを開発するとともに、高分子系の光物理過程において未だ解明されていない三重項エキシマー形成の機構を明らかにしたものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

1. ジフェニルアミン—四塩化炭素系の光反応生成物の分析を行った結果、ジフェニルアミンのパラ位と四塩化炭素との反応だけでなく、そのオルト位や *N*位における反応生成物を見出すとともに、三世代反応生成物、トリフェニルメタン型色素の生成に至る反応機構を明らかにした。
2. ジフェニルアミノ基またはカルバゾリル基を有するメタクリル酸エチルポリマー中に四臭化炭素を分散させたフィルム系の光反応を、分光法および低分子モデル化合物の生成物分析により検討した結果、光照射によりジフェニルアミノ基が二量化して色素を生じるとともに、主鎖同士が架橋することを明らかにした。また、これを用いて発色性ネガ型フォトレジスト材料を開発した。
3. ポリ(3,6-ジプロモ-9-ビニルカルバゾール)の三重項エキシマーの構造を解明するために、そのオリゴマーおよび低分子モデル化合物の燐光スペクトルを解析した結果、三重項エキシマーは、非隣接発色団間の相互作用により生成するという新たな構造モデルを提案した。

以上、要するに本論文は芳香族アミンとハロメタンとの光反応による発色性ネガ型フォトポリマーを開発するとともに、三重項エキシマー形成の機構を明らかにしたものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また平成10年2月21日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。