

## フラーレンを有する新規光反応性ポリマーの合成および その物性に関する研究

### Synthesis and properties of novel photoreactive polymers with fullerene

研究代表者 大阪府立大学大学院工学研究科 助手

岡村 晴之

Research Associate, Department of Applied Chemistry,

Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University

Haruyuki Okamura

A variety of photoreactive [60]fullerene ( $C_{60}$ ) polymer derivatives were synthesized. A  $C_{60}$  molecule has two well-defined arms of poly(vinyl phenol) derivatives synthesized by 'living' radical polymerization technique.  $C_{60}$ -bearing poly(vinyl phenol) derivatives were obtained by radical addition of  $C_{60}$  with nitroxide-terminated poly(4-*tert*-butoxystyrene), poly(4-acetoxystyrene) and poly(4-(*tert*-butoxycarbonyloxy)styrene). UV-vis spectroscopy of the  $C_{60}$ -bearing poly(vinyl phenol) derivatives indicated the formation of 1,4-disubstituted dihydrofullerene derivatives. Transformation of poly(vinyl phenol) derivatives into poly(vinyl phenol) was carried out by UV (254 nm) irradiation of the films of the  $C_{60}$ -bearing poly(vinyl phenol) derivatives in the presence of a photoacid generator and followed by post-exposure baking. IR measurements of these samples revealed the peaks corresponding to O-H stretching of hydroxyl group, which suggests the formation of poly(vinyl phenol) moieties. These samples became soluble in methanol after irradiation.

#### 1. 研究目的

フラーレンは超伝導性、強磁性、光伝導性、非線形光学特性などに代表される特異な光、電子機能物性を有しており、それらを用いた機能性材料への応用の可能性が示唆されている。フラーレンを機能性素材として用いるためにはポリマー誘導体化が有力な手段であり、これまでに種々の報告がなされている。しかしながら、これまでのポリマー誘導体に光反応性を付与した報告はなされていない。光反応性ポリマーは成型加工に有利であることから、 $C_{60}$ を有する光反応性ポリマーは  $C_{60}$  を機能素材として用いるための有力な候補となりうる。また、 $C_{60}$ の光機能性材料としての利用を考慮すると、薄膜での光反応におよぼす  $C_{60}$ の効果に対する知見が不可欠であるが、構造の明確な  $C_{60}$ 誘導体を用いることによってはじめて検討が可能となる。

そこで、本研究では、フラーレン  $C_{60}$ に光反応性ポリマーを導入した構造の明確な  $C_{60}$ ポリビニルフェノール誘導体を合成し、その光極性変換の可能性について検討した。極性変換の進行に及ぼす  $C_{60}$ の効果を検討することにより、薄膜での  $C_{60}$ の光反応特性に対しても若干の検討を加えた。

#### 2. 研究経過

##### 2. 1. 方法

##### $C_{60}$ 含有ポリビニルフェノール誘導体の合成

ニトロキシドを末端に有するポリビニルフェノール誘導体は、モノマーおよび開始剤からなる溶液を凍結脱気後、100℃あるいは125℃で加熱を行うことにより得た。得られたポリマーはメタノールで再沈精製した。

$C_{60}$ 含有ポリ(p-t-ブトキシスチレン) ( $C_{60}$ -PBOS)、 $C_{60}$ 含有ポリ(p-t-ブトキシカルボニルオキシスチレン) ( $C_{60}$ -PBCOS)、 $C_{60}$ 含有ポリ(p-アセトキシスチレン) ( $C_{60}$ -PAOS)は対応するニトロキシド末端を有するポリマーと  $C_{60}$ をo-ジクロロベンゼンに溶解し、125℃あるいは145℃で反応を行うことにより調製した。得られた  $C_{60}$ 含有ポリマーはテトラヒドロフラン/メタノール系で沈殿分別により精製した。

##### 光極性変換

$C_{60}$ 含有ポリビニルフェノール誘導体の光極性変換は以下のように行った。

ポリマーおよびポリマーに対して3または5 wt%の光酸発生剤トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート(TPST)をシクロヘキサノンあるいは2-ブタノンに溶解し、シリコン板にスピッコ

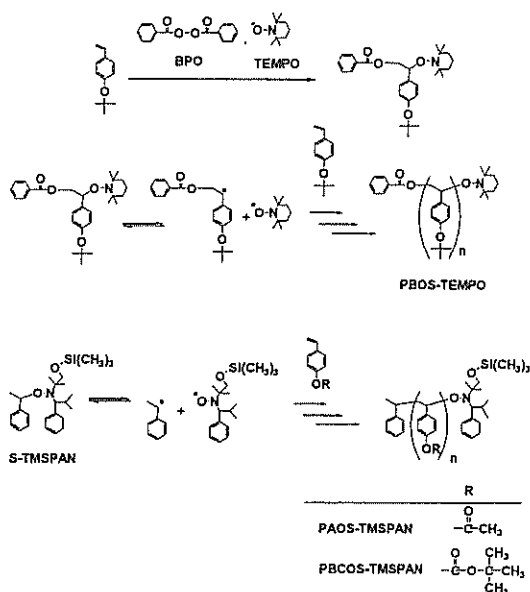
トすることによりサンプル薄膜（膜厚：0.5 ~ 0.7  $\mu\text{m}$ ）を調製した。この薄膜に低圧水銀灯を用いた 254 nm 光照射あるいは高圧水銀灯を用いた全波長光照射を行った後、120 $^{\circ}\text{C}$ 、1 分間の後加熱処理 (PEB) を行った。サンプルの残膜率はサンプルをメタノールに 10 分間浸漬し、浸漬前後の膜厚比から計算した。

## 2. 2. 結果および考察

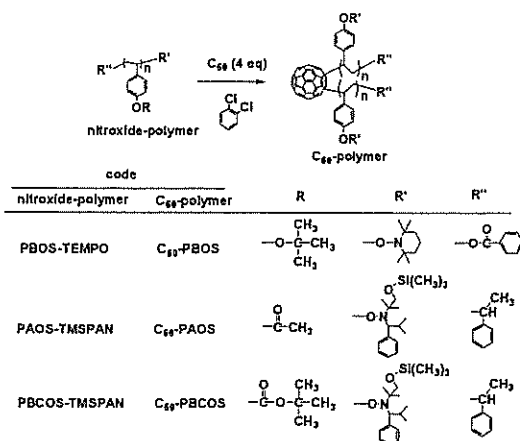
### $C_{60}$ 含有ポリビニルフェノール誘導体の合成

ニトロキシドを末端に有するポリビニルフェノールの合成は Scheme 1 に従って行った。PBOS-TEMPO は従来知られている BPO/TEMPO 開始剤系を用いて 125  $^{\circ}\text{C}$  で 9 時間重合することにより得た。数平均分子量 ( $M_n$ ) は 8900、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は 1.10 であった。また、PAOS において、BPO/TEMPO 開始剤系を用いた場合、125  $^{\circ}\text{C}$  で 3 時間重合を行うことにより  $M_n = 4000$ 、 $M_w/M_n = 1.19$  のポリマーを収率 20% で得た。また、TEMPO と比較して広範なモノマーに対して規制重合が可能である開始剤 S-TMSPAN を用いた重合を用いると 125  $^{\circ}\text{C}$  で 1 時間重合を行うことにより  $M_n = 6900$ 、 $M_w/M_n = 1.32$  のポリマーが収率 72% で得られた。PBOS、PAOS と比較して分解温度の低い PBCOS は BPO/TEMPO 開始剤系を用いたとき、ポリマーが生成しなかった。この理由として、モノマーの熱分解により生成するイソブテンおよびビニルフェノールによる重合阻害が考えられる。開始剤として S-TMSPAN を用いて重合温度を 100  $^{\circ}\text{C}$  に設定することにより  $M_n = 12500$ 、 $M_w/M_n = 1.23$  のポリマーが得られた。これらのポリマーは、核磁気共鳴分光法 (NMR) および赤外分光法 (IR) による測定の結果から、側鎖基の脱離を伴わず目的の構造を有していることを確認した。このように官能基を有するモノマーにたいしてリビングラジカル重合法を用いる場合、適切な開始剤および重合温度の選択が重要であることが明らかとなった。

得られたニトロキシド末端ポリマーと  $C_{60}$  とのラジカル付加反応を行った (Scheme 2)。反応条件を Table 1 に示す。この反応において PBOS-TEMPO との反応と比較して TMSPAN を有するポリマーとの反応における収率は低かった。ニトロキシド末端ポリマーは Scheme 1 に示すようなポリマーラジカル



Scheme 1



Scheme 2

Table 1. Reaction of nitroxide-terminated polymers with  $C_{60}$

nitroxide-terminated polymer					$C_{60}$ -polymer				
code	reaction time (h)	reaction temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	GPC		code	GPC		content of $C_{60}$ (wt%) <sup>b</sup>	yield (%)
			$M_n$	$M_w/M_n$		$M_n$	$M_w/M_n$		
PBOS-TEMPO	24	145	8900	1.10	$C_{60}$ -PBOS	12700	1.22	5.7	54
PAOS-TMSPAN	6	145	6800	1.33	$C_{60}$ -PAOS	11300	1.39	6.4	26
PBCOS-TMSPAN	6	100	12500	1.23	$C_{60}$ -PBCOS	16900	1.30	4.3	35

a) Calculated based on the molar absorption coefficient of a  $C_{60}$  moiety at 430 nm.

b) Calculated based on the value of  $M_n$  determined by GPC.

とニトロキッドに解離する解離平衡が存在し、そこで生じたポリマーラジカルが  $C_{60}$  に付加すると考えられる。反応系中のラジカル濃度は平衡時において  $10^{-8}$  mol/L のオーダーと見積もられることから、ニトロキッドとポリマーラジカルが完全に解離しているとは考えにくい。すなわち、ポリマーラジカルの近傍にニトロキッドが存在していることになる。TEMPO と比較して TMSPAN は嵩高いため、この立体障害により収率が低下したものと考えられる。

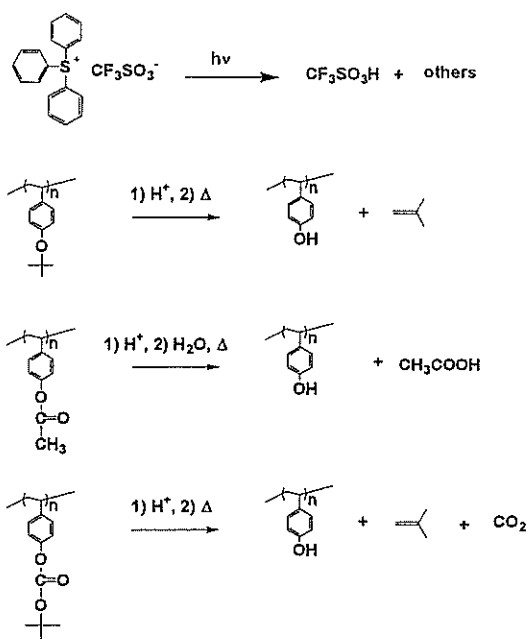
PAOS-TEMPO と  $C_{60}$  との反応においては、生成物がまったく得られなかったのに対して、PAOS-TMSPAN との反応では収率 26% で  $C_{60}$ -PAOS が得られた。PAOS-TEMPO においてはニトロキッド末端の失活が多いためであると考えられる。PBCOS-TMSPAN と  $C_{60}$  との反応では、 $100^{\circ}\text{C}$  においても反応が進行し、 $C_{60}$ -PBCOS を収率 35% であたえた。ニトロキッドに TEMPO を用いた場合、 $100^{\circ}\text{C}$  においてはスチレンポリマーと TEMPO との解離はほとんどおきないため、分子量分布の狭いポリマーは生成せず、 $C_{60}$  との反応も起らない。今回ニトロキッドとして用いた TMSPAN はリビングラジカル重合における広範なモノマー選択性を有しているだけでなく、 $C_{60}$  へのラジカル付加反応においても有用であることが判明した。

得られた  $C_{60}$  ポリビニルフェノール誘導体の分子量は GPC および  $C_{60}$  部位に基づく  $430\text{nm}$  の吸収強度より算出した。両者の値はほぼ一致し、前駆体であるニトロキッド末端ポリマーの分子量の約 2 倍となっていることから、 $C_{60}$  にポリマー鎖が 2 本付加した誘導体が主生成物であると考えられる。また、反応部位において、紫外可視吸収スペクトルより  $C_{60}$  中における 1 つの 6 員環の p 位に付加した 1,4 付加体であることも判明した。

#### 光極性変換

ポリビニルフェノール誘導体は Scheme 3 に従って光酸発生剤 TPST の存在下で光極性変換され、ポリビニルフェノールを生成する。ポリビニルフェノールはメタノールやアルカリ水溶液に可溶である一方、非極性溶媒には不溶であるためフォトレジスト材料として広く使用されている。ポリビニルフェノール誘導体のポリビニルフェノールへの変換時において、 $C_{60}$  の有無による反応性の差について考察した。光極性変換時における  $C_{60}$  含有ポリビニルフェノール誘導体の反応は IR 測定により検討した。また極性変換の進行はメタノールに対する溶解性を測定することにより確認できる。

Figure 1 に照射光量の異なる TPST を 5 wt% 含む  $C_{60}$ -PBOS サンプルフィルムの IR スペクトルを示した。t-ブチル基に起因する  $3000\text{cm}^{-1}$  付近の C-H 伸縮の減少



Scheme 3

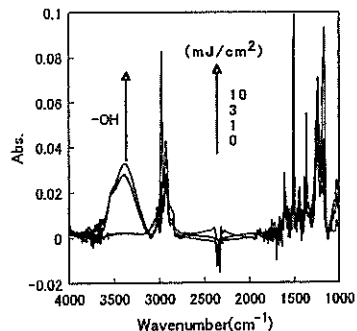


Figure 1. IR spectral changes of  $C_{60}$ -PBOS films containing 5 wt% of TPST irradiated at  $254\text{nm}$  under  $\text{N}_2$ , and followed by PEB treatment at  $120^{\circ}\text{C}$  for 1 min.

およびヒドロキシル基に起因する  $3400\text{cm}^{-1}$  付近の O-H 伸縮の増加が観測されることから照射により発生した酸 (Scheme 3) が触媒となり PBOS ユニットがポリビニルフェノールへと変換されていることがわかる。 $C_{60}$ -PBCOS から調製したサンプルにおいてもこれらのスペクトル変化に加え、t-ブトキシカルボニル基に起因する  $1750\text{cm}^{-1}$  付近の C=O 伸縮の消失が確認され、定量的な変換が確認された。一方、 $C_{60}$ -PAOS においては、アセトキシ基に起因する  $1750\text{cm}^{-1}$  付近の C=O 伸縮のピークは減少するものの、完全には消失せず、30% ほど残存した。これはアセトキシ基の光フリース転移等の副反応によるものと考えられる。

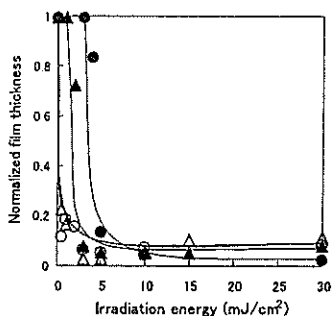


Figure 2. Dissolution properties of sample films containing 5 wt% of TPST, (○) PBOS-TMSPAN in air, (△) PBOS-TMSPAN under N<sub>2</sub>, (●) C<sub>60</sub>-PBOS in air, and (▲) C<sub>60</sub>-PBOS under N<sub>2</sub> on irradiation (254 nm). PEB: 120 °C for 1 min. Development: methanol for 10 min.

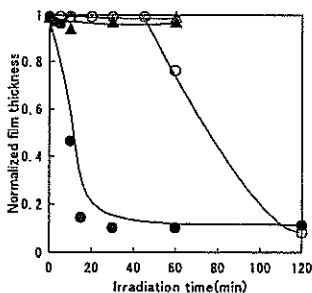


Figure 3. Dissolution properties of sample films containing 3 wt% of TPST, (○) PAOS-TMSPAN in air, (△) PAOS-TMSPAN under N<sub>2</sub>, (●) C<sub>60</sub>-PAOS in air, and (▲) C<sub>60</sub>-PAOS under N<sub>2</sub> on irradiation (366 nm: 5.7 mW/cm<sup>2</sup>, 254 nm: 3.4 mW/cm<sup>2</sup>). PEB: 120 °C for 1 min. Development: methanol for 10 min.

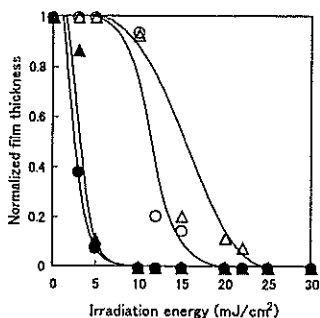


Figure 4. Dissolution properties of sample films containing 5 wt% of TPST, (○) PBCOS-TMSPAN in air, (△) PBCOS-TMSPAN under N<sub>2</sub>, (●) C<sub>60</sub>-PBCOS in air, and (▲) C<sub>60</sub>-PBCOS under N<sub>2</sub> on irradiation (254 nm). PEB: 120 °C for 1 min. Development: methanol for 10 min.

サンプルフィルムのメタノールに対する溶解特性について検討した。C<sub>60</sub>-PBOS (Figure 2)およびC<sub>60</sub>-PBCOS (Figure 4)においては、雰囲気の違い、およびC<sub>60</sub>の有無にかかわらずほぼ同程度の光量を照射することによりメタノールに可溶となり、光極性変換が達成された。一方、C<sub>60</sub>-PAOS (Figure 3)においては、空気中においてのみ反応が進行した。また、PAOS-TMSPANと比較して少ない光量で極性変換が進行した。この結果より、C<sub>60</sub>は空気中の酸素および光照射により光極性変換に影響を及ぼしていることが示唆された。また、C<sub>60</sub>-PAOSの系はC<sub>60</sub>-PBOSおよびC<sub>60</sub>-PBCOSの系と比較して極性変換に必要とする照射光量が多いため(照射時間18分は254 nm光3600mJ/cm<sup>2</sup>に相当する)、雰囲気およびC<sub>60</sub>の光反応性が結果に影響したと考えられる。逆に少ない光量で反応が進行するC<sub>60</sub>-PBOSおよびC<sub>60</sub>-PBCOSは光極性変換においてC<sub>60</sub>の影響をほとんど受けないことが判明した。

#### まとめ

種々の官能基を有するC<sub>60</sub>含有ポリビニルフェノール誘導体を合成し、その薄膜における光極性変換を行った。C<sub>60</sub>-PBOSおよびC<sub>60</sub>-PBCOSは光酸発生剤による光極性変換が可能であった。一方、C<sub>60</sub>-PAOSは光極性変換が完全には進行せず、光極性変換が光照射時における雰囲気の影響を受けることがわかった。

#### 3. 研究成果

フラーレンを有する構造の明確なポリビニルフェノールの合成を行い、その光極性変換はじめて成功した。光反応挙動について検討を行い、光極性変換時におけるC<sub>60</sub>の影響を明らかにした。

#### 4. 今後の課題と発展

本研究で得られたC<sub>60</sub>含有ポリビニルフェノール誘導体は、ベースポリマーであるポリビニルフェノールが光リソグラフィ用ポリマーとして広範囲に用いられていることから、新規光機能性材料としての応用が期待される。特にC<sub>60</sub>の有する光導電性、光リミッティング特性を生かした機能性材料への応用を目指したい。また、C<sub>60</sub>含有ポリマーの光変換における基礎的な知見を得ることによってC<sub>60</sub>の有する光機能特性を最大限に活用できる素材の開発へと発展させたい。

#### 5. 発表論文リスト

Synthesis and Properties of Novel C<sub>60</sub>-containing Photoreactive Polymers Based on Poly(vinyl phenol). Okamura H., Takemura T., Shirai M., Tsunooka M. (投稿準備中)