



Title: Photolysis mechanism of Di(*tert*-butylphenyl)iodonium salt using 2-isopropylthioxanthone as a sensitizer (2-イソプロピルチオキサントンを増感剤としたジ (*tert*-ブチルフェニル) ヨードニウム塩の光分解機構)

Authors: Mayu Masuda, Atsushi Shiraiishi, Ayumi Kobayashi, Kohei Iritani, Takashi Yamashita

(舩田真優(東京工科大 大学院生、現芝浦メカトロクス)、白石篤志(サンアプロ)、

小林亜由美(東京工科大 研究員)、入谷康平(東京工科大 講師)、山下俊(東京工科大 教授))

Journal: Applied Research 2024;3:e202300096.

掲載年月: 2024 年 8 月

研究概要: 超高速過渡分光法を用いてジアリールヨードニウム塩の光分解に伴う活性種の構造およびそのダイナミクスを調べました。その結果、増感剤として用いた 2-イソプロピルチオキサントンの三重項励起状態からジアリールヨードニウム塩への電子移動が速度定数 $4.2 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ で起こることを解明し、また、光分解の量子収率は 0.48 であることを見出しました。この知見にもとづいて従来知られていなかったジアリールヨードニウム塩の増感光分解の反応機構を解明しました(図1)。

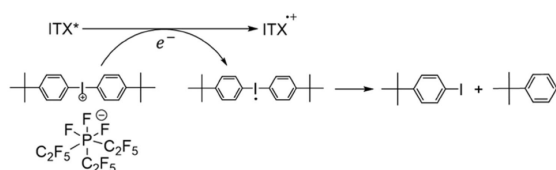


図1 2-イソプロピルチオキサントンとヨードニウム塩の反応機構

研究背景: 現在日常生活に欠かせないスマホやパソコンの電子回路やメモリーなどの半導体素子は、化学増幅レジストという感光性樹脂を用いてナノサイズの微細構造を加工して製造されています。化学増幅レジストは光酸発生剤とマトリックス樹脂から構成されており、光酸発生剤に強い光を照射して反応させることにより回路などのパターンが形成されます。ジアリールヨードニウム塩などのオニウム塩は代表的な光酸発生剤であり、短波長領域に光吸収を有します。しかしこれらの分子の吸収のない長波長領域の光を用いて反応を誘起させることができれば、オニウム塩を他の様々な用途に活用することができ、産業的に大きな価値があります。

研究成果: ジアリールヨードニウム塩に長波長の光を照射しても全く反応が起こりませんが、これに 2-イソプロピルチオキサントンを添加して光照射を行うと、2-イソプロピルチオキサントンの光励起状態が生成し、増感反応によりジアリールヨードニウム塩の反応が起こりました。ナノ秒過渡分光測定を行ったところ種々の活性種が観測されました。光励起によりチオキサントンの三重項励起状態が生成したのち 2-イソプロピルチオキサントンのラジカルカチオンが生成していることから三重項励起状態 2-イソプロピルチオキサントンからジアリールヨードニウム塩への電子移動がその増感の機構であることを見出しました(図2)。電子移動速度定数は $4.2 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ 、また光分解の量子収率は 0.48 であることを見出しました。

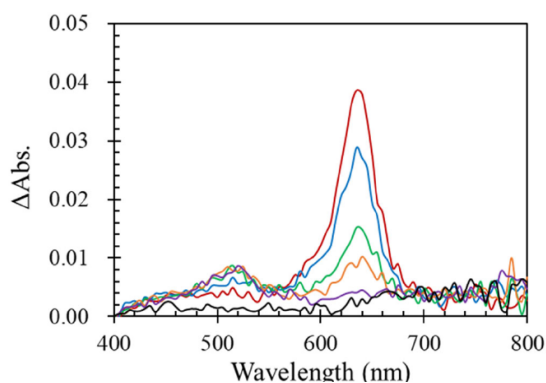


図2 2-イソプロピルチオキサントンのアセトニトリル中の過渡吸収スペクトル。520nmの励起三重項状態が減衰した後に、640nmに電子移動の結果生成したラジカルカチオンが観測された。

社会的・学術的なポイント: ジアリールヨードニウム塩の光分解により生成する活性種の構造によって光造形を行うマトリックス樹脂の構造を設計しなければならないが、本研究において活性種を解明したことにより、今後より優れた特性をもつ感光性樹脂の設計が可能になった。また本研究における材料設計により従来の短波長以外の様々な波長の光源を用いることができるようになったため、半導体製造プロセス以外にも樹脂の硬化、塗膜形成、生体材料への応用などが可能になり省エネルギー・低環境負荷材料としての応用が期待できる。

用語解説：

化学増幅レジスト：光酸発生剤と保護基を有する樹脂からなる感光性樹脂組成物。IBM の G.Wilson、H.Ito らによって発明され、現在の半導体素子の微細加工用材料として用いられている技術。

光酸発生剤：通常は中性の物質であるが、光反応することにより強酸性物質を生成する材料。

過渡分光法：ナノ秒以下の極短パルス光を用いて試料を励起し、励起された後の吸収や発光を時間分解測定する分光法。定常光を用いた分光法では対象とする材料の基底状態における光学物性を測定することしかできないのに対し、過渡分光測定では励起状態やそれを經由して生成する様々な活性種の同定とその動的過程の測定ができる。

増感反応：光吸収を持たない材料に別の吸収を有する材料を複合化することにより、光を吸収し励起状態となった材料から光吸収を持たない材料に励起エネルギーが移動し、その結果光吸収を持たない材料が光反応するようになること。