

芳香族ダイマーラジカルカチオンの放射線化学

北海道大学大学院工学研究科量子理工学専攻 岡本 一将

大阪大学産業科学研究所 田川 精一

π - π Interactions of aromatic molecules are paid attention much in many fields, especially biology, chemistry, and applied physics, represented as protein, DNA, electron donor-accepter complexes, charge transfers, and self assembly molecules. Aromatic molecules including benzene rings are the simplest case to study the π - π interactions. To interpret the charge resonance (CR) structure in the dimer radical cations, spectroscopic and ESR methods have been carried out. The spectroscopic study on the dimer radical ion of molecules with two chromophores would be profitable to identify the electronic and configurational properties.

In this article, dynamics of the dimer radical cation of benzenes, polystyrenes, and resist polymers is described on the basis of direct observation of CR band by the nanosecond pulse radiolysis and low temperature γ -radiolysis methods.

Key words: dimer radical cation, pulse radiolysis, electron beam, benzene, polystyrene

1. 緒言

中性の芳香族分子とそのラジカルカチオンが π - π 相互作用に基づく電荷共鳴 (charge resonance (CR)) によって安定化し、ダイマーラジカルカチオンが形成されることが知られている¹⁻⁴⁾。その結合エネルギーは、気相中ベンゼンで15-20 kcal/mol程度と報告され⁵⁻¹¹⁾、分子間力としては水素結合より大きいため、分子構造の決定に大きく寄与する。通常は同一の分子もしくはは

Radiation Chemistry of Aromatic Dimer Radical Cations
Kazumasa OKAMOTO* (Division of Quantum Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University) and Seichi TAGAWA (The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University)

*〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目

TEL: 011-706-6672, FAX: 011-706-6675

E-mail: kazu@eng.hokudai.ac.jp

ユニットが、一つのプラス電荷を共有した状態のことを指すが、近いイオン化ポテンシャルを有する異なる分子同士で形成されるヘテロダイマーラジカルカチオンも含まれる¹²⁾。またダイマーラジカルカチオンは、近赤外波長領域に特徴的なバンドを示すことが知られている。ここでCRバンドは、以下の波動関数で表される状態間の遷移を表す¹³⁻¹⁵⁾。

$$\psi_{\pm} = (2 \pm 2S)^{-1/2} (\psi_1^+ \psi_2 \pm \psi_1 \psi_2^+) \quad (1)$$

ここで、 $S = \langle \psi_1^+ \psi_2 | \psi_1^+ \psi_2^+ \rangle$ である。

$$\Delta E = 2(SH_{11} - H_{12}) / (1 - S^2) \quad (2)$$

$$E_0 = (SH_{11} - H_{12}) / (1 + S) \quad (3)$$

ここで、 $H_{11} = \langle \psi_1^+ \psi_2 | H | \psi_1^+ \psi_2 \rangle$
 $H_{12} = \langle \psi_1^+ \psi_2 | H | \psi_1 \psi_2^+ \rangle$ である。

式(2)、(3)の関係から

$$E_0 = (1 - S)\Delta E / 2 \quad (4)$$

と表すことができる。ベンゼンのダイマーラジカルカ

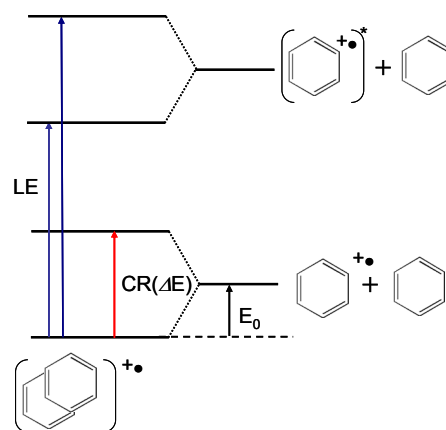
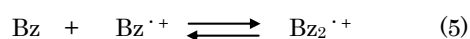


図1 ベンゼンのダイマーラジカルカチオンのエネルギーダイアグラム。

チオンのエネルギーダイアグラムを図1に示す。ベンゼン環が完全にオーバーラップし、正電荷が対称に非局在化するとき、 S が0になり、CRバンドの遷移エネルギー(ΔE)は、結合エネルギー(E_0)の1/2と概算することができる。結合距離とCRバンドのエネルギーの関係の詳細については、前号で藤塚、真嶋によって報告されている¹⁶⁾。 $\psi_+ \rightarrow \psi_-$ の遷移は、大きな双極子モーメントを持つため、許容な遷移となり、ダイマーの中のモノマーユニットの遷移を表す紫外・可視域に見られる local excitation (LE)バンド吸収に比べ、大きな振動子強度を示す。LEバンドの観測によってダイマラーラジカルカチオンの kinetics を明らかにしている例もあるが、CRバンドの方が、赤外波長領域においては他の吸収バンドのオーバーラップが少ないため、解析を行いやすい。

芳香族ダイマラーラジカルカチオンは、1960年代の同時期にそれぞれ化学的酸化および放射線化学的にカチオンを生成させた、それぞれ ESR 法と低温マトリクス分光法によって初めて存在が明らかとなった。ESR法では、モノマラーラジカルカチオンに対し、プロトンの平均の超微細結合定数が約1/2になり、ESR遷移が約2倍になることからサンドイッチ型のダイマラーラジカルカチオンが観測されている^{3,17,18)}。一方低温マトリクス中では、Hamillらが最初に芳香族分子の近赤外波長領域での吸収を報告したが、観察された吸収をモノマラーラジカルカチオンと見なした^{19,20)}。1967年以降、BadgerとBrockelehurstが、ナフタレン、ベンゼン等のダイマラーラジカルカチオンについて発表を行ったのが分光および放射線化学の手法を用いた研究では最初となる^{1,2,21)}。例としてベンゼン(Bz)については、以下の平衡が成り立つ。



同定は石谷と長倉による、パラシクロファンのアニオンラジカルでのCRバンドの報告¹³⁾に基づき行われた。それ以降70年代では、理研グループなどが、パルスラジオリシスと低温マトリクス法によってナフタレン、ピレン等の多環芳香族分子のダイマラーラジカルカチオンに関する平衡反応などの反応機構の詳細について明らかにした^{4,22,23)}。室温下のダイマー生成の平衡定数は、立体的に大きな多環芳香族分子の方がベンゼン誘導体よりも小さく、また溶媒和の影響により極性が小さい溶媒の方が大きい傾向があり、平衡定数は $10^2 \sim 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ の範囲で報告されている^{1,4)}。80年代よりはさらに、レーザーを用いた光イオン化によるダイマラーラジカルカチオン生成の報告も新たに行われるようになる²⁴⁻²⁶⁾。

ベンゼンのダイマラーラジカルカチオンは、最も基本的な π - π 芳香族ダイマーを形成する系であり、生物学、

化学や応用物理など様々な分野においても重要である。ベンゼンのダイマラーラジカルカチオンの構造は、ESRやCRバンドの測定よりサンドイッチ構造が示唆されているが、ab-initioとdensity functional theory (DFT)による量子化学計算により、これまで多く報告されている^{9-11,18,27-33)}。大きく分けると、サンドイッチ構造とT字型構造での評価が行われているが、その多くはサンドイッチ型構造を最安定構造と求めている。最近では、Bradforthらのグループがequation-of-motion coupled cluster with single and double substitutions for ionization potential (EOM-IP-CCSD)法を用いてT型とサンドイッチ型のエネルギーと振動子強度について報告している³³⁾。中でも興味深いのは、T型の構造においても、2000 nm付近の赤外波長領域にサンドイッチ型の1/2程度の振動子強度でCRバンドを示すことを予測していることである。

本稿では特に、ベンゼン系芳香族ダイマラーラジカルカチオンに関する高分子を含む研究の現状、特に我々が行ってきたパルスラジオリシスを中心とした分光的手法を用いた研究について紹介したい。

2. 凝縮相中におけるベンゼンのダイマラーラジカルカチオン

2.1 液体ベンゼンのダイマラーラジカルカチオン-ジェミネートイオン再結合^{34,35)}

液体ベンゼン中では、ダイマラーラジカルカチオン($\text{Bz}_2^{\cdot+}$)の生成時間は、20 ps程度のエキシマー(Bz_2^*)とは異なり^{26,36)}、1 ps以内で起こるため^{37,38)}、これまで生成過程は報告されていない。生成したダイマラーラジカルカチオンは、ピコ秒時間領域以内で電子とのジェミネートイオン再結合反応でその殆どが消失する。ベンゼンは、二次電子の平均熱化距離がアルカンなどと比べ短く^{39,40)}、ピコ秒パルスラジオリシスでの高速反応の観察は困難であった。また、フェムト秒レーザーを用いたフラッシュフォトリスの光イオン化の報告があるものの、電子線と比べて短い平均熱化距離により、再結合反応が放射線によるイオン化に比べ速くなることや励起状態の吸収へのオーバーラップの問題があるため、減衰挙動の直接観察は困難であった。しかし、阪大産研においてサブピコ秒パルスラジオリシスが開発され⁴¹⁾、筆者らは従来測定できなかった液体ベンゼン中のジェミネートイオン再結合反応の測定に成功した。

図2はベンゼンのサブピコ秒パルスラジオリシスで得た790 nmにおける時間挙動を示す。パルス照射後50 ps以内に見られる速い減衰は、 $\text{Bz}_2^{\cdot+}$ と e^- とのジェミネートイオン再結合によるものと考えられる。ジェミネートイオン再結合をクローン場下での拡散(ランダム運動)と考え、下式のSmoluchowski方程式(式6)⁴³⁾に基づく解析を試みた。

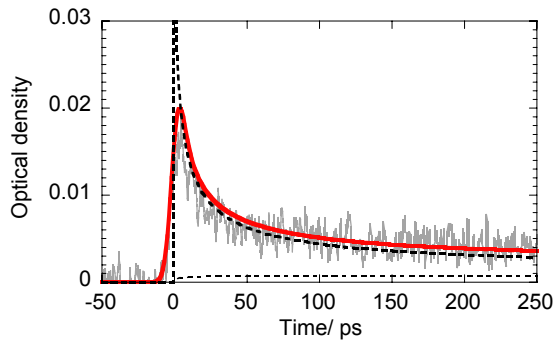


図2 サブピコ秒パルスラジオリシスで得られた液体ベンゼン中の波長790 nmでの時間挙動(グレー)とexponential型の初期分布によるフィッティング曲線(赤). 破線はそれぞれ、ダイマーラジカルカチオン(太線)とエキシマー成分を表す⁴²⁾.

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D \nabla \left(\nabla w + w \frac{1}{kT} \nabla V \right) \quad (6)$$

ここで w , D , k , V , T はそれぞれジェミネートイオン対の確率密度関数, イオン種の拡散係数の和, ボルツマン定数, クーロンポテンシャル, 絶対温度を示す. また, イオン化後に生成する熱化電子の初期分布は, 代表的な exponential (exp) 型および Freeman 等が用いている modified-Gaussian (*m*-Gau) 型³²⁾ によりシミュレーションを行った. それぞれの平均熱化距離は, 報告値のフリーイオン収量 ($G_{\text{free}}/G_{\text{total}} = 0.012$)⁴⁴⁾ から求めた ($G_{\text{total}} =$ 総イオン収量 / 100 eV, $G_{\text{free}} =$ フリーイオン収量 / 100 eV). ジェミネート再結合の寿命は Characteristic Lifetime (τ_g) として記述され, 約 43% のジェミネート対が生きている時間を示す. 上記シミュレーションにより, ベンゼン中の τ_g は exp で 1.8 ps *m*-Gau で 4.4 ps とそれぞれ求められた. フィッティングは, 新たに改良されたピコ秒パルスラジオリシス⁴⁵⁾ を用いることによって, 改善されたスペクトル分離の結果に基づいて $Bz_2^{\cdot+}$ と Bz_2^* の二成分の和による解析を行った. 結果として, exp 型の方が電子線照射後 30 ps 以内の速い時間領域を良く再現できた. 従って, ベンゼン中の熱化電子の初期分布は, *m*-ドデカンなどと同様に exp 型が *m*-Gau 型より妥当であると考えられる. 先に述べたように, $Bz_2^{\cdot+}$ の生成は 1 ps 以内で起こるので, $Bz_2^{\cdot+}$ の生成時間を無視し, 式(7)に示すように $Bz_2^{\cdot+}$ と e^- との再結合による Bz_2^* の生成を仮定した.



また, 速い時間でのフィッティングのずれは, エキシマー生成の緩和挙動もしくは, 異なったジェミネート

イオン対間のクロスイオン再結合を表わしていると考えられる.

さらに, ベンゼンの誘導体であるトルエンおよびキシレン異性体についてベンゼンと同様の測定を行った. いずれの誘導体においても exp 型が *m*-Gau 型より良く再現できた. 特に *o*-キシレンでは他の誘導体に比べ, 極性を有するために電子の移動度が小さくなるため, ジェミネートイオン再結合は遅くなった.

2.2 溶相中のベンゼンダイマーラジカルカチオン

理研グループ^{4,22)}および Rodgers⁴⁶⁾ が 70 年代にパルスラジオリシスにより, ナフタレンやピレンなどの多環芳香族分子のベンゾニトリル, アセトンでのダイマーラジカルカチオン生成についての研究を報告した. また筆者らによってシクロヘキサン中でレーザーフォトリシスにより $Bz_2^{\cdot+}$ の CR バンドが報告され²⁵⁾, その後, 液体ベンゼンでは分子研グループによって同じくレーザーフォトリシスによって $Bz_2^{\cdot+}$ の CR バンドのピーク (900 nm) が観察された³¹⁾. いずれの場合においても, 対称なバンド構造とは異なり, 赤外側に広がる非対称なバンド構造が見られた. また, 我々のパルスラジオリシスの結果から, シクロヘキサンでは, ベンゼン濃度の減少と共に, ピーク波長に対して長波長側のバンドの吸収の相対強度が弱くなり, ベンゼン濃度 100 mM 以下ではバンド構造は, それ以上殆ど変化しない. また溶媒の極性を大きくしていくと, 長波長側のバンド幅が小さくなる. これは, 体積の小さい分子がより安定化されることから, 極性が増加することによるイオンコアの縮小を示唆している. 分子研グループにより 90 年代に気相中でのベンゼンクラスターカチオンに基づく, CR バンドの質量選別光分解スペクトルの研究が行われ, ベンゼンクラスター数を変えた純粋な CR バンドの測定が行われた^{15,47)}. そしてベンゼンの会合がダイマー以上に増えた際の CR バンドのシフトの小ささから, ダイマーに電荷の分布が偏る "ダイマーイオンコアモデル" が提唱された. "ダイマーイオンコアモデル" と照らし合わせると, 液体ベンゼン中では周囲のベンゼン分子との溶媒和によってダイマー以上にイオンコアの広がっている状態を形成していることがわかる.

2.3 低温マトリクス中でのダイマーおよびトリマーラジカルカチオンの生成^{27,28)}

低温マトリクス中のベンゼンのダイマーラジカルカチオンの CR バンドは, 3-メチルペンタン^{19,48,49)}, メチルシクロヘキササン⁴⁹⁾, 四塩化炭素 (CCl₄)²⁰⁾, *m*-塩化ブチルと 2-メチルブタンの 1:1 混合溶媒^{1,2)}, Ar²⁴⁾ や Freon-mixture⁵⁰⁾ 中で報告されている. 我々は室温液相での実験を基に, CR バンドの状態緩和を詳細に調べるため, ベンゼンおよびメチル置換誘導体の液体窒素温度より昇温させた, 低温マトリクス中で吸収スペクトルの精密な温度変化を測定した. 図3に O₂ 飽和させたベンゼンの 2-メチルペンタン (2-MP) 溶液の昇

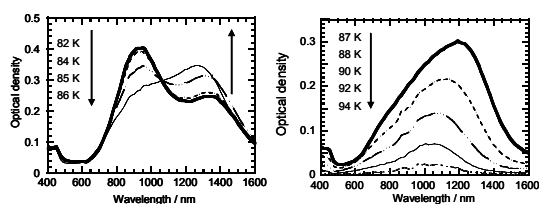
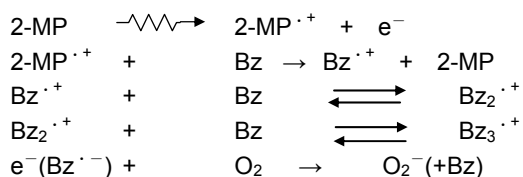


図3 γ 線照射を行った 2.0×10^{-1} mol dm $^{-3}$ ベンゼン/2-MP (O_2 飽和) の吸収スペクトル. 2-MP 中スペクトルは 82 から 94 K まで変化させたものである.

温スペクトルを示す. 2-MP の軟化点付近である 82 K から 86 K にかけての昇温 に従い, 880 nm および 1380 nm に吸収バンドが観測されると共に, 1060 nm 付近に等吸収点が現れた. この吸収は更なる温度上昇に伴い, 短波長シフトしつつ減少した. 波長 880 nm の吸収バンドは $Bz_2^{\cdot+}$ の CR バンドと同定される. また, 新たに観察された 1380 nm の吸収バンドは, ベンゼンの濃度の上昇に伴い, $Bz_2^{\cdot+}$ に対する比が増加することより, トリマーラジカルカチオン ($Bz_3^{\cdot+}$) の吸収と考えられる. 以下に関連する反応式を示す.

Scheme 1



O_2 は電子を捕捉した結果, Superoxide anion ($O_2^{\cdot-}$) を生成し, $Bz^{\cdot-}$ の生成を抑制する. ベンゼンと O_2 との CT 錯体の生成も考えられるが, その吸収は紫外域に存在すると報告されているため⁵¹⁾, 近赤外波長領域ではその影響は少ない. 87 K より高温での CR バンドの減少は, カチオン種と $O_2^{\cdot-}$ 間の再結合を示し, CR バンドのブルーシフトはトリマー構造の変化もしくは, 短波長側に吸収を持つ活性種への変化を示唆する.

一方, 電子捕捉剤として O_2 の代わりに塩化 *sec*-ブチル (*s*-BuCl) を用いて実験を行った場合, $Bz_3^{\cdot+}$ の生成が抑えられ, 600 nm 付近の可視波長領域に新たに吸収バンドが現われた. この吸収バンドはベンゼン濃度の増加に伴い OD が増加したが, さらに過剰のベンゼンが存在すると逆に減少し, かつ *s*-BuCl の濃度に伴い増加した. これは, ベンゼンのモノマーラジカルカチオンと *s*-BuCl の錯体の形成を示唆しており, 平衡がモノマー側に移動することによって, トリマー形成を阻害すると考えられる. このような錯体は, 他の芳香族分子でも生成が示唆されている²³⁾. ベンゼンとの間に安定なコンプレックスもしくは, イオン対を形成する場合は, トリマーは形成されにくくなるため,

O_2 のような弱い電荷移動相互作用を示すコンプレックス形成を行う捕捉剤 (電子受容体) を用いる必要がある.

3. 分子内ダイマーラジカルカチオン

3.1 ポリスチレンのパルスラジオリシス-塩素系溶媒

分子間での π - π 相互作用だけでなく, 分子内で π - π スタッキングが形成されるコンフォメーション/コンフィギュレーションを有する, 高分子やオリゴマーの側鎖間, もしくは低分子内でのダイマーラジカルカチオンの研究が行われてきた^{16,54,55)}. 分子内でダイマーラジカルカチオンを生成できる立体構造は, エキシマーと非常に類似している. すなわち側鎖が三つの炭素を隔てた C3 則 (平山則)⁵³⁾ に従った構造において特に, 様々な分子内芳香族分子ダイマーラジカルカチオンが観察されている.

ポリスチレンは, 放射線やレーザーを照射した際に分子内でベンゼン環に基づく光学吸収や発光を示し, ベンゼン環と塩素原子間の電荷移動錯体 (CT 錯体)⁵⁶⁾, シングレットエキシマー⁵⁷⁾, トリプレット⁵⁸⁾ やダイマーラジカルカチオン⁵⁴⁾ などベンゼンと類似した吸収を示すことが分かっている. シンジオタクチックやアイソタクチックな結晶性のポリスチレンは, 溶媒への溶解性が非常に低いので, 溶液で用いるポリスチレンは, 通常ランダム構造であるアタクチックである. 塩素系溶媒中のポリスチレンは, 溶媒 ($RCln$) のイオン化後に生成するラジカルカチオン ($RCln^{\cdot+}$) がポリスチレンにホール移動を起こし, 生成したラジカルカチオン ($Ph^{\cdot+}$) は, 解離性電子付着反応によって生成した Cl^- との再結合により, 近紫外および可視波長領域に過渡吸収が観測される CT 錯体 ($Ph^{\delta+} Cl^{\delta-}$) を形成する⁵⁶⁾.

我々は, ポリスチレン溶液のパルスラジオリシスを用いてダイマーラジカルカチオン ($Ph_2^{\cdot+}$) に関する溶媒効果について検討を行った. 図4にナノ秒パルスラジオリシスで得られたポリスチレン (200 mM (base unit)) - 塩化メチレン (CH_2Cl_2) (A), クロロホルム ($CHCl_3$) (B), CCl_4 (C) 溶液の過渡吸収スペクトルを示す. 近紫外, 可視, 近赤外の 3 つの波長領域に吸収バンドが現れた. 近紫外及び可視の吸収バンドは, 主に ($Ph^{\delta+} Cl^{\delta-}$) 起因の吸収バンドと同定される. 近赤外の吸収バンドは, ベンゼン溶液に類似した吸収であることから, $Ph_2^{\cdot+}$ に起因する CR バンドと考えられる. またこれらのバンドは, 極性が増加するに従って増加する傾向が得られた. 一般的に熱化電子の初期分布が同じならば, 極性が増加すればフリーイオン収量が増加するので, 得られたダイマーラジカルカチオンはフリーイオンに由来することを示している. このことは, ダイマーラジカルカチオンは Cl^- などのアニオンとの再結合後に速やかに脱プロトン反応などにより, 中性

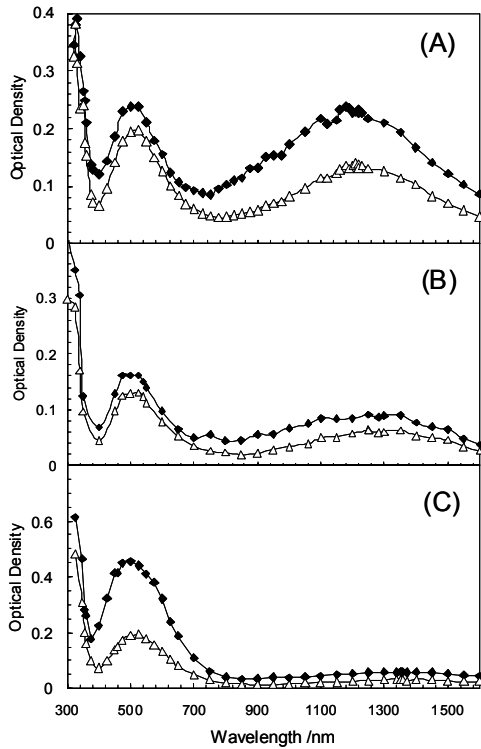


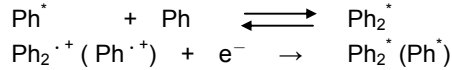
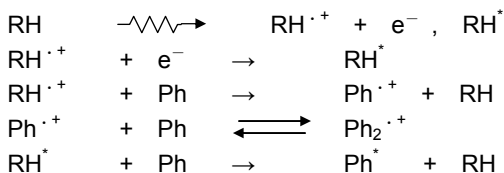
図4 ナノ秒パルスラジオリシスにより得られたポリスチレン (200 mM (base unit))溶液の過渡吸収スペクトル CH₂Cl₂ (A), CHCl₃ (B) および CCl₄ (C) 中、電子線照射直後(◆)と100 ns後(△)。

化することを示している。また溶媒の極性増加によるピークは、CH₂Cl₂ (1200 nm), CHCl₃ (1250 nm), CCl₄ (1350 nm)とブルーシフトも同時に観測された。このような挙動は、ベンゼンのような分子間ダイマーラジカルカチオンでは、観測されない。このことは、高分子において、大きく主鎖を含めたコンフォメーションが溶媒和の影響を受けやすいことを示唆している。

3.2 ポリスチレンのパルスラジオリシス—シクロヘキサン⁵⁹⁾

シクロヘキサンなどのアルカンは放射線化学的に、溶質のカチオンとアニオンの両方を生成する溶媒である。ポリスチレンを溶質に用いた場合においては、溶媒 (RH) のラジカルカチオン (RH^{•+}) や励起状態 (RH^{*}) の生成を経て、ポリスチレンの励起状態 (Ph^{*})、エキシマー (Ph₂^{*}) や塩素系溶媒同様ダイマーラジカルカチオン (Ph₂^{•+}) が以下のように生成する。

Scheme 2



ラジカルカチオンを選択的に生成する場合には通常電子捕捉剤を加える。しかし、少量の電子捕捉剤を加えることにより、励起状態経由でもダイマーラジカルカチオンが生成し、溶媒のフリーイオンよりも大きなダイマーラジカルカチオンの収量が得られることが本研究により、明らかとなった。ポリスチレンのダイマーラジカルカチオン生成の立ち上がりは、エキシマーのクエンチングへの CCl₄ 濃度依存性と一致し、同様の遅い生成は別の種類の O₂ や CH₂Cl₂ などの電子捕捉剤を添加した系においても観察されたことから、以下 Scheme 3 で示される電荷移動クエンチング反応によるダイマーラジカルカチオン生成が示唆された。

Scheme 3

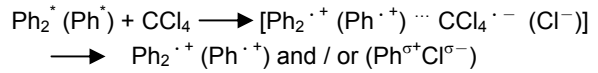
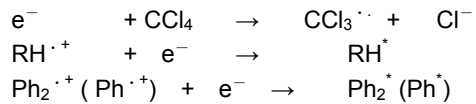


図5に、Ph₂^{•+}収量のパルス照射直後(○)と500 ns後(●)の吸収変化による CCl₄ 濃度依存性を示す。Scheme4 に示すように、CCl₄ 濃度の増加に伴い、解離性電子付着反応によって、電子とラジカルカチオン種の再結合を経た励起状態の生成が抑制される。

Scheme 4



パルス照射直後では、CCl₄ 濃度の増加と共に Ph₂^{•+}の収量が増加後飽和する曲線を示した。これはジェミニレートイオン再結合が遅れることによる Ph₂^{•+}の収量増加を示唆する。一方、パルス照射後 500 ns では CCl₄

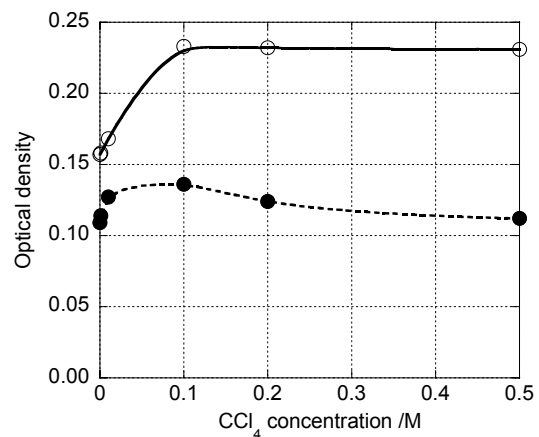


図5 ポリスチレン(200 mM (base unit))/シクロヘキサン溶液のナノ秒パルスラジオリシスで得られた電子線照射直後(上曲線)および照射 500 ns 後(下曲線)の吸収強度に対する CCl₄ 濃度依存性。

濃度 100 mM で最大値を示した。パルス照射後 500 ns の Ph_2^+ 収量は、ジェミニートイオン再結合が殆ど終わっている時間なので、フリーイオン収量を表し、その変化は電荷移動クエンチングの収量変化を示す。結果として、100 mM の CCl_4 を添加により、最大約 20% のイオン収量 (0.03 / 100 eV) が増加したことになる。 Ph_2^* の収量は (0.32 / 100 eV) と見積もられるため、電荷分離の効率は 9% と見積もられた。同様の反応はベンゼンを溶質とした系では観測されず、ポリスチレン高分子鎖に沿った電荷分離が示唆された。

4. 微細加工材料高分子とダイマーラジカルカチオン

4.1 PHS の分子内ダイマーラジカルカチオン⁶⁰⁾

ポリ (4-ヒドロキシスチレン) (PHS) は現在、KrF(248 nm) フォトリソグラフィにおける化学増幅型レジスト用高分子材料として知られているが⁶¹⁾、次世代の EUV (Extreme Ultraviolet) や電子線を露光源にするプロセスにおいても適応が有望視されている。一方化学増幅レジスト中の EUV や電子線での電離放射線誘起の反応機構は光とは異なり、レジストの主成分である高分子のラジカルカチオンが化学増幅による連鎖反応で触媒として働く酸を生成するプロトン源である⁶²⁾。そのため、分子レベルの加工精度実現のためには、ラジカルカチオンのダイナミクスを含めた反応機構の解明が重要である。PHS のモデル化合物であるフェノール系分子のラジカルカチオンの生成についてはパルスラジオリシス等を用いて研究されているが⁶³⁾、ベンゼン等で見られるダイマーラジカルカチオン生成における芳香環同士の π - π 電荷共鳴相互作用についてはヒドロキシル基間の水素結合の影響で殆ど見られないことが報告されている⁶⁴⁾。またフェノールの分子間ダイマーラジカルカチオンでは OH-基が水素結合を示し、ベンゼン環がスタックしない最安定構造が理論計算により求められている⁶⁵⁾。

図 6 に電子捕捉剤として CH_2Cl_2 を添加した PHS の

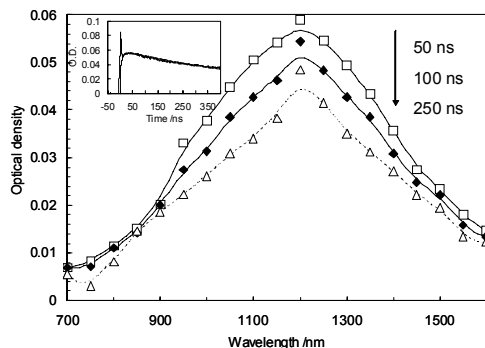


図 6 ナノ秒パルスラジオリシスにより得られた PHS (100 mM (base unit))/1,4-ジオキサン溶液の過渡吸収スペクトル。挿入図: 波長 1150 nm における時間挙動およびフィッティング曲線。

1,4-ジオキサン溶液の、ナノ秒パルスラジオリシスで得られた過渡吸収スペクトルを示す。測定波長領域である近赤外域には 1,4-ジオキサンの溶媒和電子 ($\lambda_{\text{MAX}} = 1300 \text{ nm}$) の強い吸収が存在するが、パルス照射時間 (8 ns) 内で消失し、1200 nm を吸収極大波長に持つ新たな吸収バンドが観察された。この吸収はカチオン捕捉剤であるトリエチルアミンを添加すると減衰した。またプロトン捕捉剤としてエタノールの添加を行なった場合でも減衰を示した。しかし、モノマーのモデルとして *p*-クレゾールを溶質にした場合には、明確な近赤外のバンドは観測されなかったため、この吸収を PHS の分子内ダイマーラジカルカチオンに帰属した。また、DFT 計算によって得られた最適化構造では、面中心間距離: 0.36 nm と求められた。しかし PHS ではメチレン鎖で結合された立体因子によって、フェノールのようなダイマー構造を持っていないため、ベンゼン環がスタックした構造を持ち π - π の電荷共鳴を示すと考えられる。Time-dependent DFT (TD-DFT) 計算によりアイソタクチック構造では電荷共鳴バンドは 1045 nm に吸収極大を持ち、実験結果と良い一致を示した。一方、シンジオタクチック構造 (面中心間距離: 0.56 nm) はその長い面間隔のため、極大波長は 2920 nm であり近赤外領域の吸収には寄与しないと考えられる。

4.2 PS/PHS 共重合体のラジカルカチオンのダイナミクス⁶⁶⁾

実際の化学増幅型レジストの代表的な組成は、ヒドロキシル基などのアルカリ現像液に可溶なユニットを *t*-butoxy carbonyl 基などで部分的に保護した共重合体である。そこで、PHS 系共重合体のラジカルカチオンのダイナミクスを明らかにするために、ポリ (スチ

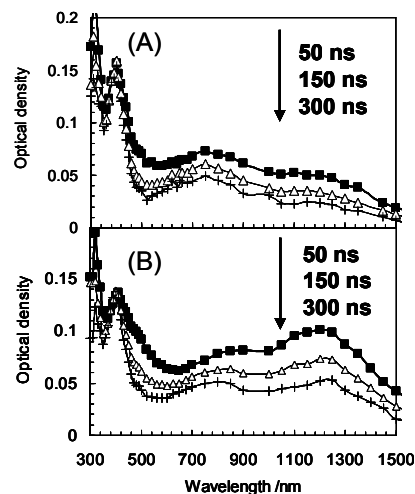


図 7 ナノ秒パルスラジオリシスにより得られた P(S-HS) (100 mM (base unit))/1,2-ジクロロエタン溶液の過渡吸収スペクトル。(A) PHS モル比率 10.5%, (B) 5.26%。

レン-*ran*-4-ヒドロキシスチレン) (P(S-HS))をモデル化合物として用いて、ナノ秒パルスラジオリシスおよび酸発生量の評価を行った。図 7 にパルスラジオリシスで得られた P(S-HS)の 1,2-ジクロロエタン中で得られたパルス照射直後の過渡吸収スペクトルを示す。波長 400 nm および 1200 nm 付近に得られた吸収は、それぞれフェノキシラジカルおよびポリスチレンのダイマーラジカルカチオンの CR バンドに帰属される。PHS ユニットの全体のユニットに対する割合が 5.26%から 10.5%に増加することによりダイマーラジカルカチオンの吸収が減少し、フェノキシラジカルの吸収が増加した。ポリスチレンユニットの方が PHS ユニットよりもイオン化ポテンシャルが高いにも関わらず、ポリスチレンのダイマーラジカルカチオンが分子内ホール移動のトラップサイトと働いていることが分かる。また、薄膜中で 75 keV 電子線露光後の酸収量測定を行った。ポリスチレン薄膜中の酸発生量は、PHS の 1/10 以下である⁶⁷⁾。PHS ユニット増加に伴う酸収量の増加は、PHS ユニットの直接イオン化の割合よりも大きく、明らかなホール移動の証拠が得られたが、一部は PHS ユニットにホールが捕捉されず減衰する。以上の結果により、ホール移動の距離の閾値は~2.5 unit (~1.0 nm) と見積もられた。これらの結果は、保護されたユニットがダイマーラジカルカチオンを生成することによりトラップサイトとして働き、酸発生量を低下させる要因となることを示唆している。

まとめ

本稿では、放射線誘起反応によって生成するベンゼン系のダイマーラジカルカチオンについての研究について述べた。それらの研究においては、近赤外領域で観測される CR バンドの時間およびスペクトルの挙動に着目し、放射線化学初期過程およびカチオン種のダイナミクスについての検討を行った。ダイマーラジカルカチオンは、分子構造の制御もしくは、電荷の非局在性かつ局在性を示す。このような特色を用いて、生体分子やレジストのみならず機能性分子⁶⁸⁾などへの研究へと広げていくことが期待できる。また、そのためには、放射線化学などを利用した基本的な知見を積み重ねることが今後においても重要である。

謝辞

研究の遂行は、大阪大学産業科学研究所にて行われたものであり、共同研究者、ご助言を頂いた皆様方、ならびに実験のサポートをして頂いた皆様方に深く感謝いたします。本研究の一部は、文部科学研究補助金、および CREST/JST の補助により行われました。

参考文献

1) B. Badger, B. Brockelehurst, *Nature (London)* **1968**, 219, 263.

2) B. Badger, B. Brockelehurst, *Trans. Faraday Soc.* **1969**, 65, 2582; B. Badger, B. Brockelehurst, *ibid* **1969**, 65, 2588.

3) I. C. Lewis, L. S. Singer, *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 2712; O. Edlund, P-O. Kinell, A. Lund, S. Shimizu, *ibid* **1967**, 46, 3679.

4) 今村昌, 吉良爽, 荒井重義, ナノピコ秒の化学, 化学総説, 学会出版センター, **1979**, 24, 198.

5) F. H. Field, P. Hamlet, W. F. Libby, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 2839.

6) M. Meot-Ner (Mautner), P. Hamlet, E. P. Hunter, F. H. Field, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 5466.

7) J. R. Grover, E. A. Walters, E. T. Hui, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 3233.

8) H. Krause, B. Ernstberger, H. J. Neusser, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 184, 411.

9) K. Hiraoka, S. Fujimaki, K. Aruga, S. Yamabe, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 8413.

10) M. Rusyniak, Y. Ibrahim, E. Alsharaeh, M. Meot-Ner (Mautner), M. S. El-Shall, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 7656.

11) Y. Ibrahim, E. Alsharaeh, M. Rusyniak, S. Watson, M. Meot-Ner (Mautner), M. S. El-Shall, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 380, 21.

12) M. Matsumoto, Y. Inokuchi, K. Ohashi, N. Nishi, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 4874; K. Ohashi, Y. Nakane, Y. Inokuchi, Y. Nakai, N. Nishi, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 239, 429; K. Ohashi, Y. Inokuchi, H. Izutsu, K. Hino, N. Yamamoto, N. Nishi, H. Sekiya, *ibid* **2000**, 323, 43; H. Ohkita, T. Fushimi, K. Atsumi, Y. Fujita, S. Ito, M. Yamamoto, *ibid* **2003**, 374, 137.

13) A. Ishitani, S. Nagakura, *Mol. Phys.* **1967**, 12, 1.

14) B. Badger, B. Brockelehurst, *Trans. Faraday Soc.* **1970**, 66, 2939.

15) K. Ohashi, Y. Nakai, T. Shibata, N. Nishi, *Laser Chem.* **1994**, 14, 3.

16) 藤塚守, 真嶋哲郎, *放射線化学* **2009**, 87, 14.

17) R. M. Kadam, R. Erickson, K. Komaguchi, M. Shiotani, A. Lund, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 290, 371.

18) Y. Itagaki, N. P. Benetis, R. M. Kadam, A. Lund, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 2683.

19) J. P. Guarino, W. H. Hamill, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 777.

20) T. Shida, W. H. Hamill, *J. Chem. Phys.* **1966**, 44, 4372.

21) B. Badger, B. Brockelehurst, R. D. Russell, *Chem. Phys. Lett.* **1967**, 1, 122.

22) A. Kira, S. Arai, M. Imamura, *J. Chem. Phys.* **1971**, 54, 4890; A. Kira, S. Arai, M. Imamura, *J. Phys. Chem.* **1972**, 76, 1119.

- 23) A. Kira, M. Imamura, T. Shida, *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 1445; A. Kira, T. Nakamura, M. Imamura, *ibid* **1977**, *81*, 511; A. Kira, M. Imamura, *ibid* **1979**, *83*, 2267.
- 24) J. H. Miller, L. Andrews, P. A. Lund, P. N. Schatz, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 4932.
- 25) S. Tagawa, G. Beck, W. Schnabel, *Z. Naturforsch* **1982**, *37a*, 982.
- 26) H. Miyasaka, H. Masuhara, N. Mataga, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 1631.
- 27) M. Todo, K. Okamoto, S. Seki, S. Tagawa, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *399*, 378.
- 28) K. Okamoto, S. Seki, S. Tagawa, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 8073.
- 29) S. A. Milosevich, K. Saichek, L. Hinchey, W. B. England, P. Kovacic, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1088.
- 30) E. Miyoshi, T. Ichikawa, T. Sumi, Y. Sakai, N. Shida, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *275*, 404; E. Miyoshi, T. K. Ghosh, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *323*, 434; E. Miyoshi, N. Yamamoto, M. Sekiya, K. Tanaka, *Mol. Phys.* **2003**, *101*, 227.
- 31) K. Schroeter, D. Schroder, H. Schwarz, G. D. Reddy, O. Wiest, C. Carra, T. Bally, *Chem. A, Eur. J.* **2000**, *6*, 4422.
- 32) K. Komaguchi, K. Nomura, M. Shiotani, A. Lund, M. Jansson, S. Lunell, *Spectrochim. Acta A* **2006**, *63A*, 76.
- 33) P. A. Pieniazek, A. I. Krylov, S. E. Bradforth, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 044317/1; P. A. Pieniazek, A. I. Krylov, S. E. Bradforth, *ibid* **2008**, *129*, 074104/1.
- 34) K. Okamoto, A. Saeki, T. Kozawa, Y. Yoshida, S. Tagawa, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 834.
- 35) K. Okamoto, T. Kozawa, A. Saeki, Y. Yoshida, S. Tagawa, *Radiat. Phys. Chem.* **2007**, *76*, 818.
- 36) G. Beck, J. K. Thomas, *J. Phys. Chem.* **1972**, *25*, 3856.
- 37) R. E. Schlieff, W. Jarzeba, K. A. M. Thakur, J. C. Alfano, A. E. Johnson, P. F. Barbara, *J. Mol. Liq.* **1994**, *60*, 201; W. Jarzeba, R. E. Schlieff, P. F. Barbara, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 9102.
- 38) Y. Inokuchi, Y. Naitoh, K. Ohashi, K. Saitow, K. Yoshihara, N. Nishi, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *269*, 298.
- 39) G. R. Freeman, *Kinetics of Nonhomogeneous Processes*, Wiley, New York, **1987**, 19.
- 40) J. P. Jay-Gerin, T. Goulet, I. Billard, *Can. J. Chem.* **1993**, *71*, 287.
- 41) T. Kozawa, Y. Mizutani, M. Miki, T. Yamamoto, S. Suemine, Y. Yoshida, S. Tagawa, *Nucl. Instr. and Meth. A* **2000**, *440*, 251
- 42) unpublished data, 実験値は ref. 34) 参照.
- 43) K. M. Hong, J. Noolandi, *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 5163; K. M. Hong, J. Noolandi, *ibid* **1978**, *69*, 5026
- 44) N. Gee, G. R. Freeman, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 1618.
- 45) A. Saeki, T. Kozawa, S. Kashiwagi, K. Okamoto, G. Isoyama, Y. Yoshida, S. Tagawa, *Nucl. Instr. and Meth. A* **2005**, *546*, 627; A. Saeki, T. Kozawa, S. Tagawa, *ibid* **2006**, *556*, 391.
- 46) M. A. J. Rodgers, *Chem. Phys. Lett.* **1971**, *9*, 107; M. A. J. Rodgers, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1972**, *68*, 1278.
- 47) K. Ohashi, N. Nishi, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 2931; T. Shibata, K. Ohashi, Y. Nakai, N. Nishi, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *229*, 577; Y. Nakai, K. Ohashi, N. Nishi, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 472; K. Ohashi, N. Nishi, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 3971; 井口佳哉, 大橋和彦, *分光研究* **2003**, *52*, 333.
- 48) A. Ekstrom, *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 1705
- 49) R. E. Bühler, W. Funk, *J. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 2098.
- 50) T. Shida, *Electronic absorption spectra of radical ions*, Elsevier, Amsterdam, **1988**, 12.
- 51) H. Tsubomura, R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *71*, 5866; R. D. Scurlock, P. R. Ogliby, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 5493; Y. Kuriyama, P. R. Ogliby, K. V. Mikkelsen, *ibid* **1989**, *98*, 11918.
- 52) K. Okamoto, T. Kozawa, Y. Yoshida, S. Tagawa, *Radiat. Phys. Chem.* **2001**, *60*, 417.
- 53) F. Hirayama, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 3163.
- 54) S. Tagawa, *Int. J. Radiat. Appl. Instrum., Part C Radiat. Phys. Chem.* **1986**, *27*, 455.
- 55) S. Irie, H. Horii, M. Irie, *Macromolecules* **1980**, *13*, 1355; H. Masuhara, K. Yamamoto, N. Tamai, K. Inoue, N. Mataga, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 3971; S. Takamuku, S. Komitsu, S. Toki, *Int. J. Radiat. Appl. Instrum., Part C, Radiat. Phys. Chem.* **1989**, *34*, 553; A. Tsuchida, Y. Tsujii, S. Ito, M. Yamamoto, Y. Wada, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5797.
- 56) S. Tagawa, W. Schnabel, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1980**, *1*, 345; S. Tagawa, W. Schnabel, M. Washio, Y. Tabata, *Radiat. Phys. Chem.* **1981**, *18*, 1087; M. Washio, S. Tagawa, Y. Tabata, *Radiat. Phys. Chem.* **1983**, *21*, 239.
- 57) S. Tagawa, W. Schnabel, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *75*, 120.
- 58) S. Tagawa, N. Nakashima, K. Yoshihara, *Macromolecules* **1984**, *17*, 1167.
- 59) K. Okamoto, T. Kozawa, M. Miki, Y. Yoshida, S. Tagawa, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *426*, 306.

- 60) K. Okamoto, T. Kozawa, K. Natsuda, S. Seki, S. Tagawa, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 9275.
- 61) H. Ito, *Chemical Amplification Resists for Microlithography, Advances in Polymer Science* Springer, Heidelberg, **2005**, *172*, 37.
- 62) T. Kozawa, S. Nagahara, Y. Yoshida, S. Tagawa, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1997**, *15*, 2582; 古澤孝弘, *放射線化学*, **2009**, *87*, 2.
- 63) O. Brede, H. Orthner, V. E. Zubarev, R. Hermann, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7097; H. Mohan, R. Hermann, S. Naumov, J. P. Mittal, O. Brede, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5754; R. Hermann, G. R. Dey, S. Naumoy, O. Brede, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 4947; R. Joshi, S. Naumoy, S. Kapoor, T. Mukherjee, R. Hermann, O. Brede, *J. Phys. Org. Chem.* **2004**, *17*, 665; O. Brede, S. Naumoy, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 11906; O. Brede, S. Naumoy, *Radiat. Phys. Chem.* **2007**, *76*, 1229.
- 64) K. Ohashi, Y. Inokuchi, N. Nishi, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *257*, 137; A. Fujii, A. Iwasaki, K. Yoshida, T. Ebata, N. Mikami, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 1798.
- 65) T. K. Ghosh, E. Miyoshi, *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *105*, 31.
- 66) K. Okamoto, M. Tanaka, T. Kozawa, S. Tagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2009**, *48*, 06FC06/1.
- 67) H. Yamamoto, T. Kozawa, A. Nakano, K. Okamoto, Y. Yamamoto, T. Ando, M. Sato, H. Komano, S. Tagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, *44*, 5836.
- 68) V. J. Chebny, R. S. V. Lindeman, R. Rathore, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1139.

< 著者の略歴 >

岡本一将：平成 15 年大阪大学大学院博士後期課程退学，同年より大阪大学産業科学研究所・産学官連携研究員，特任研究員，特任助教を経て，平成 21 年より現職（北海道大学大学院工学研究科・助教），博士（工学）。専門：放射線化学，微細加工。趣味：スタジアム観戦

田川精一：昭和 48 年東京大学工学系研究科博士課程中退，同年東京大学工学部助手，昭和 56 年東京大学原子力総合センター助教授，平成 5 年大阪大学産業科学研究所教授，平成 21 年同退職，同年より現職（大阪大学産業科学研究所特任教授，早稲田大学客員上級研究員・研究院客員教授）専門：微細加工技術，量子ビーム科学，放射線化学。大阪大学名誉教授，工学博士。趣味：スキー