レーザー解説

真空紫外光による有機合成・有機材料プロセッシング

矢 部 明*

(1991年10月21日 受理)

Organic Synthesis and Material Processing with Vacuum Ultraviolet Light

Akira YABE*

(Received October 21, 1991)

Preparative organic reactions and material processings with vacuum ultra-violet light were reviewed. As examples of organic syntheses, the highly selective dimerization of bicycloalkanes by the ArF excimer laser photolysis of cycloalkanes, and the reactions of hydrocarbons with reactive species formed by VUV-light photolysis were discussed. As examples of material processings, polymer ablation of saturated hydrocarbon polymers, direct reactions on polymer surfaces with reactive species, and modification of polymer surfaces and preparation of polymer thin films by ablation were discussed.

Key Words: Vacuum ultraviolet light, Excimer laser, Photochemistry, Organic synthesis, Material processing.

1. はじめに

真空紫外光による化学反応の研究は、光化学の出発点でもあり、その歴史は古い。すなわち、少数原子から成る無機分子 H_2O , CO_2 , O_2 , O_3 , NH_3 , NO , N_2O など、あるいは有機化合物の最もシンプルな分子である CH_4 や C_2H_6 などの飽和炭化水素などの基本的分子の電子吸収スペクトルは真空紫外部であるために、真空紫外光による光励起・化学反応は光化学の基礎となる。それらの研究の多くは、気相系で行なわれた物理化学的研究であるが、凝縮系を含む溶液系での有機化学分野からの真空紫外光反応も精力的な研究が行なわれている。それらの研究における

光源としては、種々の原子・分子の共鳴線を利用する定常光ランプ、主として水銀灯による184.9nm光が使用されてきた。そして、1970年代末以降、エキシマレーザーの開発による真空紫外光の光化学が新たな進展を歩み始めている。

基本的分子の真空紫外光化学や水銀灯184.9nm光での有機光化学の研究については、多くの専門書・総説が著わされているので、それらを参照していただきたい¹⁻³⁾。本稿では、主としてエキシマレーザーのような高強度真空紫外光源による有機合成や有機材料プロセッシングに関わる研究を紹介したい。しかし、エキシマレーザーが1980年代以降多くの分野で使用さ

*工業技術院化学技術研究所(〒305 茨城県つくば市東1-1)

*National Chemical Laboratory for Industry (Higashi 1-1, Tsukuba, Ibaraki 305)

れはじめたものの、有機合成分野での普及は決して多くはなく、これからの長期的な課題である。ただし、エキシマレーザー有機光化学から誕生したポリマーアブレーションの研究は、現在、真空紫外光においても重要な課題となっている。

2. 真空紫外光による有機合成

200nm以上には強い吸収帯を持たない炭化水素化合物の光分解反応は、前述のように水銀灯による184.9nm光を用いて、これまでにKropp, Srinivasan, 井上・高椋・桜井らにより多重結合や環状化合物を含む多くの炭化水素化合物について、精力的に研究されている⁴⁻⁹⁾。しかし、水銀灯と比較して、 10^7 から 10^9 倍もの高強度が得られるエキシマレーザー、特にArFの193nmやF₂の157nmを用いての高密度励起や多光子吸収により、さらに新規反応が期待できる。

一方、無機化合物の基本的分子は、真空紫外光により高効率で分解され、ラジカルや高エネルギー状態の原子を生成する。それらの活性種は有機化合物に対しても高い反応性を示す。したがって、それらの活性種をエキシマレーザーにより高濃度に生成させることを利用して、有機合成に活用する手法が期待できる。

ここでは、前者の反応基質の直接励起によるものと、後者の活性種を利用するものとの二つの面からの真空紫外光による有機合成を紹介する。

2.1 凝縮系でのArFエキシマレーザー光分解による高選択的反応

環状飽和炭化水素化合物(シクロアルカン)の液相でのArFエキシマレーザー光分解反応により、原料の2量化したビスシクロアルカンが極め

[反応式 1]

Fig.1 Formation of bicycloalkyls as a function of reaction time;

■ bicyclopentyl, ● bicyclohexyl,
○ bicycloheptyl, □ bicyclo-octyl.

て高選択的に合成できることが見いだされた¹⁰⁾。

5, 6, 7, 8員環の4種のシクロアルカンについて、窒素ガスでパージした液体試料を、ArFレーザーのフルエンス $110\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、繰り返し10Hzで室温で照射すると、生成物としてビスシクロアルカンのみが得られる。照射時間に対する生成量はFig.1で示されるが、200分以上の長時間照射後からは、僅かに着色したポリマー状物質が生成しはじめる程度であり、非常に選択性の高い反応である。

反応機構の考察のために、低圧水銀灯での184.9nm照射での実験も行なった。反応生成物として、同様にビスシクロアルカンも得られるが、反応は極めて遅い。したがって、レーザーの高強度性による2光子過程機構ではなく、1光子過程であるが、はじめに生成する中間体のカップリング反応において、レーザーで高濃度に生成できることがビスシクロアルカンの高収率化となったものと考察される。

従来の定常光Xe(147nm)やKr(123.6nm)共鳴ラインでのシクロヘキサンの液相光分解反応の場合には、主たる反応経路は、Fig.2で示す(1)、(2)、および(3)があるが、ArFエキシマレーザー光分解では経路(3)は見られず、単一の生成物を与える高選択反応となった。さらに、興味あ

Fig.2 Mechanism for photolysis of cyclohexane.

ることには、6員環の場合、他の3種のシクロアルカンに比べ、著しく高収率である。詳細は検討中であるが、吸収帯の違い、励起過程で生成する中間体の寿命、2量化反応性などにおいて、6員環構造が最も有利に作用するのであろう。

2.2 真空紫外光分解で生成する活性種を利用する有機合成

大規模化学工業で実用化された光プロセッシングとして高い評価を受けたナイロン原料のカプロラクタム製造におけるシクロヘキサンの光ニトロソ化は、塩化ニトロシル(NOCl)の紫外領域での光分解で生成する NO の飽和炭化水素シクロヘキサンへの付加反応であった。

NOCl やハロゲン(塩素、臭素、沃素)は紫外可視領域に吸収帯をもつが、200nmから100nm領域の真空紫外領域にまで展開できれば、さらに活性種の種類は多くなる。例えば、

などの真空紫外光分解反応で生成する活性種 O 、 NH 、 OH などと有機分子との反応が期待できる。まだ、研究例は乏しいが、先駆的な二、

三の研究が報告されている。

メタンの直接酸化は工業的に重要な課題であるが、メタンの吸収は約144nmにはじまり、ArFでも1光子では分解しない。

亜酸化窒素(N_2O)のArFレーザー照射による一重項酸素($\text{O}(^1D)$)をソースとして、飽和炭化水素の部分酸化が連鎖反応により効率的に起こる。メタン/ N_2O = 14 : 1の300Torrおよび600Torrのガス系において、200℃から350℃の条件でArFレーザー照射した結果、メタノールが200℃で6~9%程度の選択率で得られる^{11,12)}。他にエタンが54~57%、プロパン、エタノール、アセトアルデヒドなども生成する。反応機構としては、下記のような $\text{O}(^1D)$ とメタンから生成するホットなメタノール分子が、開裂してできるラジカルによる連鎖反応系が推定されている。

同様にエタンの酸化によるエタノールの生成¹³⁾や、シクロヘキサンの酸化によるシクロヘキサノールやシクロヘキサンの生成反応¹⁴⁾が報告されている。

メタンと酸素とを100:200(Torr)の分圧比で満たした容器に、 F_2 エキシマレーザーの集光したビームを照射して、メチルアルコールとホルムアルデヒドが得られた¹⁵⁾。詳細な反応機構は解明されていないが、酸素分子の開裂に伴う酸化反応である。

微量のアセトンの添加によるメタンの連鎖反応による酸化も報告されている¹⁶⁾。

エチルベンゼンを原料として、1気圧下での水蒸気をArFエキシマレーザーで光分解させて生成する OH ラジカルを開始剤とする脱水素反応によりスチレンが得られる¹⁷⁾。系には生成

[反応式 2]

するスチレンの重合を抑えるために、酸素が加えられるが、量子収率は500℃で 10^5 、300℃においては 10^3 であり、高い連鎖反応となる。

3. 真空紫外光による有機材料プロセッシング

Srinivasan は, "Organic Photochemistry with 6.7 eV Photons" と題して水銀灯の184.9nmを使用して液相での有機光化学反応の研究を精力的に進めてきたが、その展開として、1980年代早々にエキシマレーザーを高分子化合物に照射して、爆発的に光分解が起こるポリマーアブレーションを見だし、基礎的と応用的にも興味ある研究へと発展させた¹⁸⁾。なお、ポリマーアブレーションの現象は、河村らによるフォトレジストの実験過程からも発見されていた¹⁹⁾。いずれにせよ、現在、ポリマーアブレーションは、エキシマレーザーによる工業的な精密加工技術として実用化され、あるいは医療への応用を目指した研究が注目されている。しかし、紫外からさらに真空紫外レーザーによる進展が興味もたれている。

さらに、前述の有機合成でも紹介した活性種と有機分子とのダイレクト反応は、高分子材料の分野からも興味ある課題である。

3.1 飽和結合系ポリマーのアブレーション

ポリマーアブレーションにおいて、熱過程でなく光過程による寄与を高くするためには、電子吸収スペクトルに対応する領域での光励起が第一の条件となる。ポリイミド(PI)、ポリエチレンテレフタレート(PET)などの芳香族やポリメチレンメタクリレート(PMMA)などのカルボニル基などのクロモフォアを含むポリマーに対しては、紫外領域のXeClやKrFエキシマレー

ザー照射で適切であった。しかし、飽和炭素結合系のポリマー、例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリオキシエチレン(POE)、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリビニルクロライド(PVC)などは、紫外領域には十分な吸収強度はなく、200nm以下の真空紫外光での照射でないと、光化学的なポリマーアブレーションは起こらない。特に、PTFEは吸収極大が161nmにあり、F₂エキシマレーザーの157nmが好適であり、フルエンス $1.2\text{J}/\text{cm}^2$ できれいなエッチングができることが報告されている²⁰⁾。F₂レーザーは波長幅も 0.1cm^{-1} であり、他の紫外領域エキシマレーザーよりも狭く、短波長であることから、一般のポリマーに対しても高解像度・高精度のエッチングという面からは一段と有利である。

エキシマレーザー以外の真空紫外光源としては、シンクロトロン放射(SOR)装置が分析化学、物理化学研究用に広く使用されているが、産業用にははるかに規模が小さいが、ポリマーアブレーションには十分な波長と強度の真空紫外光が発振されるプラズマ放電方式の光源が適しているだろう。例えば、アルゴンガスの放電励起(gas-puff z-pinch plasma)により、100~200nm領域で高強度の連続光が発振され(基本的には紫外から10nm以下の軟X線領域までの電磁波が

Fig.3 Photomicrograph of poly (tetrafluoroethylene) film after ablation with VUV light of 50 shots.

発振されている), PTFEをはじめ前述の飽和結合系ポリマーに対して, 非常に良好なエッチングが可能であることが実証された (Fig.3)²¹⁾。

3.2 ポリマーアブレーションによる表面改質

ポリマーアブレーションの閾値以下のポリマー内部においては, 光吸収された結果, 比較的低密度での結合開裂や開裂に至らないで発光や熱的緩和によってエネルギーが散逸していく。注入されたエネルギー量の多い上層部では, 熱的にポリマーが熔融された流動層が形成され, 続いてポリマー固有の凝固過程が見られる。ポリマーの結晶性や延伸による歪, あるいは光強度の差などにより, 凝固した表面に形態的微細構造が現われることが多数見いだされている²²⁾。例えば, ポリエチレン2,6-ナフタレート (PEN) の場合には, 2軸延伸したフィルム表面には非常に規則性のある微細な突起が形成された^{23,24)}。これらの突起の大きさは, XeF, XeCl, ArF, KrFレーザー照射により, この順序で小さくなっている波長依存性が見られ, それぞれの発振ラインに対応するポリマーの吸収強度に関連づけられる。次に, 前述のArFプラズマ放電光源を用いて照射したところ, 紫外エキシマレーザーでの突起状の微細構造とは異なり, 内層部に編目状の空間を持つ表面が形成された。詳細な機構は検討中であるが, 単なるフォtonsの浸透深さだけではなく, 結合開裂と高エネルギーフォトンによる大きな寄与が推定される²⁵⁾。

真空紫外光によるポリマーアブレーションが, 単に飽和結合系ポリマーに対しての光化学的なエッチングだけでなく, 一般のポリマーあるいは無機・金属素材を含めた表面改質技術として, 新たな可能性を示しているものと期待できる。

3.3 ポリマーアブレーションによる薄膜作製

薄膜作製の手法として, スパッタリングあるいはアブレーションによる手法が, 近年セラ

ミックスのhigh- T_c 超伝導体に活用されているが, 有機材料に関する研究は, 一例見られるだけである。ここでは, 波長依存性が顕著に現われており, 真空紫外光による優位性が見られた。PTFE, PE, PMMA, ナイロン6, 6, ポリカーボネイト, PET, PIを素材として, アブレーションのためのレーザーとして, YAGレーザーによる1064nm, 355nm, そしてエキシマレーザーによる248nmと193nmが使用された²⁶⁾。ポリマーの吸収係数との比較から明らかのように, 少なくとも 10^3 cm^{-1} 以上の吸収係数があるラインでの光励起が良質の膜を作製するのに必須条件である (Table I)。したがって, PMMAではArFでなければならず, またPTFEではArFでも製膜できない。さらに短波長の真空紫外光源, 例えば, F₂レーザーなどによる研究が興味あろう。

3.4 活性種のポリマー表面化学反応による機能化

ポリマーアブレーションは, 大気中, 真空中あるいは特定のガス雰囲気下, 溶液中などで, 高精度で高品位のエッチングや表面改質を行なうものであるが, さらに, ポリマー表面の特定の部位に特定の反応を起こさせる試みがある。一つには, あるガス雰囲気下で, 表面吸着している分子とポリマー表面でのレーザー照射による表面化学反応である。さらに, ポリマーと反応させる基質として, 分子ビームを用いる手法も期待できる。後者の例が, すでに報告されている。

超音速分子線のソースとして, アジ化水素を使用して, ArFあるいはKrFエキシマレーザー照射して, 活性種HNをポリマーに打ち込む手法である²⁷⁾。

対向するポリマーとしては, PE, ポリスチレン, ポリアセチレン, ポリビニリデンジフロライド (PVF₂)などが検討されたが, HNとの直接反応が確認されたのは, ポリアセチレンの場合だけ

Table I Compilation of the absorption coefficient, observed morphology, and measured deposition pulse energy threshold (10 ns pulses focused to $\sim 0.1 \text{ cm}^2$) for the indicated polymers at several wavelength. (cited partly from Ref. 26.)

Polymer	Evaporation wavelength			
	193 nm	248 nm	355 nm	1064 nm
Poly (tetrafluoroethylene)	$1 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$ no deposit > 7 mJ	a no deposit > 29 mJ	a	a no deposit > 100 mJ
Polyethylene	$5 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$ no deposit > 5 mJ	a b	a	a
Poly (methylmethacrylate)	$1.4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ smooth film < 5 mJ	$1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ particles c	a	a particles 150 mJ
Nylon6, 6	$4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ smooth film 1.51, < 5 mJ	$\leq 7 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ smooth film 1.52 d	a	a no deposit > 80 mJ
Polycarbonate	$5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ smooth film 1.79, < 5 mJ	$\geq 6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ smooth film 1.63, < 5 mJ	a part./film 15-30 mJ	a part./film 30 mJ
Poly (ethylene-terephthalate)	$2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ smooth film 1.71, < 3 mJ	$1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ smooth film 1.61, < 7 mJ	a	a part./film 25-50 mJ
Polyimide	$4 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ smooth film 2.01, < 3 mJ	$2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ smooth film 1.89, < 3 mJ	$2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ film < 9 mJ	a particles < 30 mJ

a. Absorption coefficient assumed to be negligible ($< 102 \text{ cm}^{-1}$).

b. At 266 nm threshold > 13 mJ, no deposit.

c. Very slow deposition at 5 mJ, transition to rapid growth near 40 mJ.

d. Threshold is 10-30 mJ, highly dependent on target translation rate.

であった。

この手法は、前述(2.2項)のように、さらに短波長の真空紫外光源を使用することにより、活性種の種類は拡大できるので、期待できる課題となろう。

4. おわりに

有機化合物における光化学反応の研究は、1960年代以降、化学反応用の水銀灯の普及によ

り活発に行なわれ、合成化学や材料技術における多大の成果を挙げてきた。しかし、有機光化学とその利用技術をさらに拡大させるためには、水銀灯だけの光源では決して満足できるものではなかった。特に、短波長領域での高強度で大出力光源が待望されていた。このような背景において登場してきたエキシマレーザーには多くの可能性が期待できる。しかし、現状では高価なために決して十分に普及していないの

で、さほど研究は活発化していないのは残念である。今や、F₂エキシマレーザーまで市販品がでており、その普及が待たれる。真空紫外光は、水銀灯による紫外光化学での限界を打破し、有機合成や材料技術での高い可能性が期待できるものであり、産業上での実用化へと進展させたいものである。

参 考 文 献

- 1) J. R. McNesby and H. Okabe: *Advan. Photochem.* **3** (1964) 157.
- 2) P. J. Ausloos and S. G. Lias: *Ann. Rev. Phys. Chem.* **22** (1971) 85.
- 3) M. B. Robin: *Higher Excited States of Polyatomic Molecules*, Vol. I, II, III (Academic Press, 1974, 1975, 1985).
- 4) P. J. Kropp: *Mol. Photochem.* **9** (1978-79) 39.
- 5) 井上佳久, 白子忠男: *科学と工業*, **56** (1982) 78, 116, 165.
- 6) Yu. I. Dorofeev and V. E. Skurat: *Russian Chem. Rev.* **51** (1982) 527.
- 7) W. Adam and T. Oppenlander: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 661.
- 8) W. J. Leigh and R. Srinivasan: *Acc. Chem. Res.* **20** (1987) 107.
- 9) M. Steinmetz: *Organic Photochemistry*, **8**, 67 (Marcel Dekker, 1987).
- 10) A. Ouchi, A. Yabe, Y. Inoue, Y. Daino, and T. Hakushi: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1989) 1669.
- 11) Y. Oshima, M. Saito, S. Koda, and H. Tomi-naga: *Chem. Lett.* (1988) 203.
- 12) 大島義人, 齊藤正章, 幸田清一郎, 富永博夫: *石油学会誌*, **32** (1989) 59.
- 13) 大島義人, 齊藤正章, 幸田清一郎, 富永博夫: *日本化学会誌*, (1989) 888.
- 14) 大島義人, 伊藤達也, 齊藤正章, 幸田清一郎, 富永博夫: *石油学会誌*, **32** (1989) 216.
- 15) 村原正隆, 豊田浩一: *Oplus E*, **8** (1983) 102.
- 16) S. L. Baughcum, R. C. Oldenborg, W. C. Danen, G. E. Streit, and C. K. Rofer: *Proc. SPIE*, **669** (1986) 81.
- 17) A. Kaldor, NATO Adv. Study Inst. (San Miniato, Italy 1982); K. Kleinermanns and J. Wolfrum: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **26** (1987) 38.
- 18) R. Srinivasan and B. Braren: *Chem. Rev.* **89** (1989) 1303.
- 19) Y. Kawamura, K. Toyoda, and S. Namba: *Appl. Phys. Lett.* **40** (1982) 374.
- 20) *Lambda Highlights*, No. 25 (Oct. 1990).
- 21) H. Niino and A. Yabe: to be published.
- 22) 新納弘之, 矢部 明: *機能材料*, No. 11 (1989) 12.
- 23) H. Niino, A. Yabe, S. Nagano, and T. Miki: *Appl. Phys. Lett.* **54** (1989) 2159.
- 24) H. Niino, M. Nakano, S. Nagano, A. Yabe, H. Moriya, and T. Miki: *J. Photopolym. Sci. Tech.* **2** (1989) 133.
- 25) H. Niino and A. Yabe: to be published.
- 26) S. G. Hansen and T. E. Robitaille: *Appl. Phys. Lett.* **52** (1988) 81.
- 27) D. Weber, A. P. Baronavski, T. P. Heavner, and C. L. Gordon, III: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1987) 912.