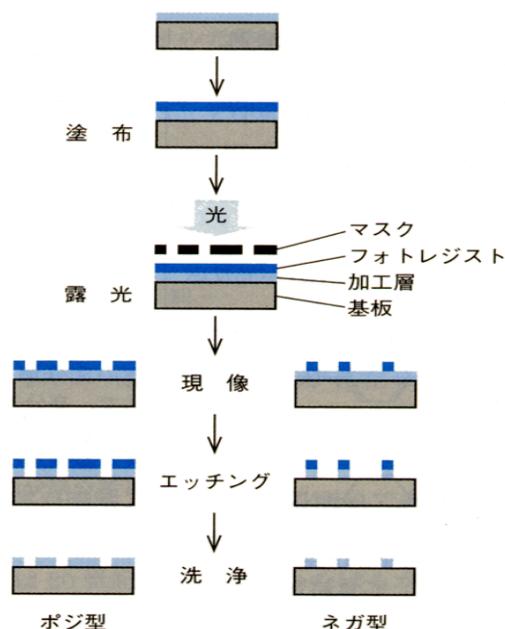


固体物性化学特論（石田）

フォトレジスト

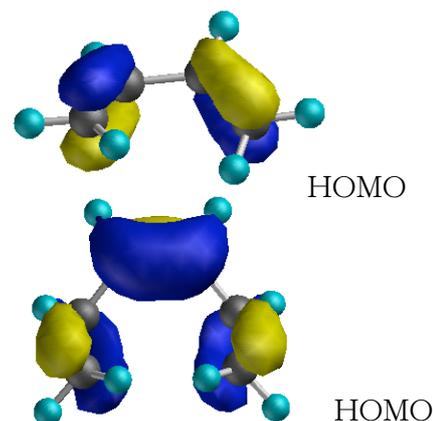
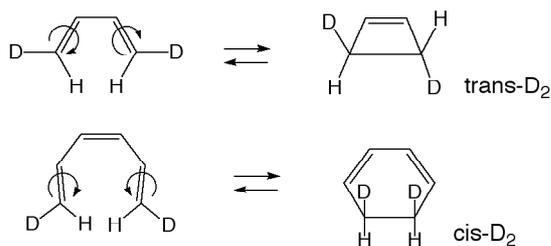
リソグラフィー(lithography)の技術を用いて半導体の微細加工などに使用される感光性有機薄膜である。露光でのパターン転写後のエッチング工程で耐腐食性保護膜としての役割を果たすことから photoresist という名称がある。



***** 「光機能物質」 で使った資料から *****

古典的にはまったく説明できなかつたものが、量子化学によって初めて解決された反応もある。その代表的な2例を下に示す。Woodward と Hoffmann は「対称許容」と「対称禁制」による解釈が種々の協奏反応に普遍的に成り立つことを明らかにした。反応に関与する π 電子の数が、 $4n$ か $4n+2$ であるかによって、反応の選択性が交互に入れ替わる。すなわち、単純な幾何学に支配されていることがわかる。規則的なローブの位相をビジュアルに理解するだけで、だいたいわかってしまう！

共役ポリエンの異性化（電子環状反応の1例）

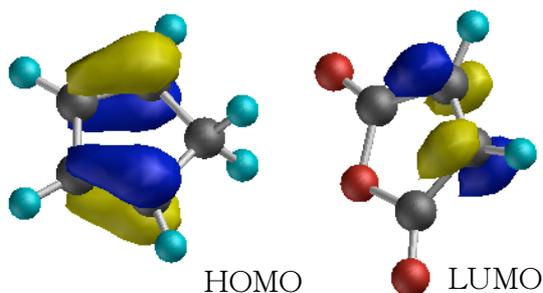
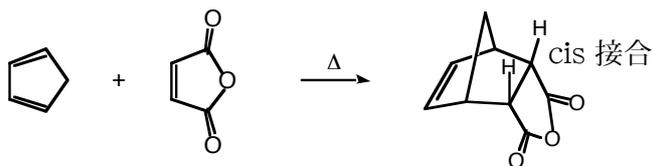


電子環状反応に対する選択性

π 電子数		
$4n$	熱反応同旋	光反応逆旋
$4n+2$	熱反応逆旋	光反応同旋

光励起種の反応を考える場合には、SOMO を考える必要がある。その場合、SOMO として最も重要な軌道は HOMO の一つ上だった軌道であり、すなわち基底状態の LUMO にあたる。ポリエンの分子軌道の位相の性質として、下から順に対称と反対称が交互に現れる。だから光反応の選択性は熱反応のときと完全に逆になる。

Diels-Alder 付加反応 ([4+2] 環化付加反応の1例)



[i+j] 環化付加反応に対する選択性

π 電子数 ($i+j$)

$4n$	熱反応禁制	光反応許容
$4n+2$	熱反応許容	光反応禁制

光反応では、励起種と励起種とが会うより、励起種と基底種とが会う確率の方が高いと考えられる。一方の物質だけを励起状態にすると、反応の選択性は熱反応とは逆になる。

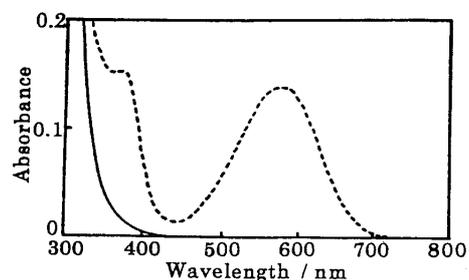
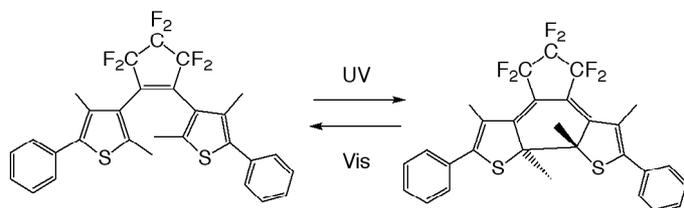
(厳密な表現では、結合が同一面側から形成されるスプラスupra型反応で、**cis 接合**を与える反応の場合の選択性。 $i+j$ が小さいときは立体的な制約から結合が同一面側から形成される。長い共役系を使うとき、生成する結合が π 電子系平面の上下を使うことがあり、スプラー-アンタラ型反応と呼ばれる。上記の選択性は逆になる。)

『微視的可逆性の原理』: 逆反応は同じ経路をたどる。すなわち、選択性は上の表と同一。例えば、シクロブテンの開環反応は4電子系の反応であると気付くことが大切。

フォトクロミック材料

ジアリールエテンのフォトクロミズム

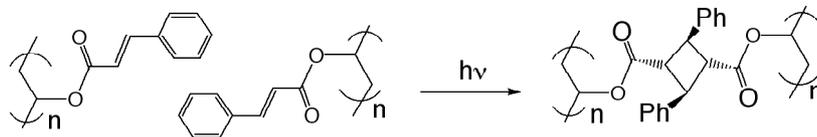
両形とも熱安定性を持ち、光記録ディスクとして試作された。



吸収スペクトル

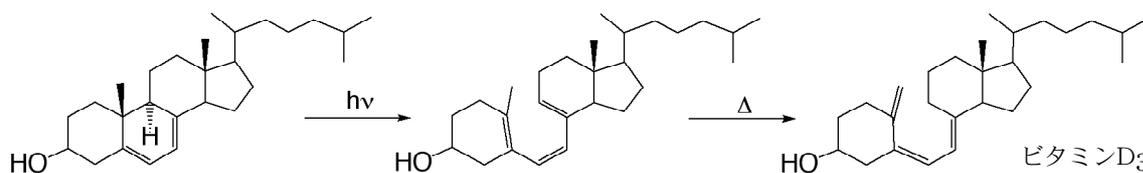
フォトレジスト材料

半導体デバイスの lithography (写真製版技術による回路作製) につかう。感光したところだけが溶剤で洗い落とせなくなる。ポリケイ皮酸ビニルの架橋が利用された (商品名: KPR、コダック)。



生体中の電子環状反応

「日光浴しないとクル病になる (ビタミンD不足になる)」というにはワケがある。



参考までに、後半の反応も、軌道の制御する反応のひとつである ([1,7]シグマトロピー転移)。