

三苯基硫鎓盐衍生物激光闪光光解的研究*

戴光松 吴世康

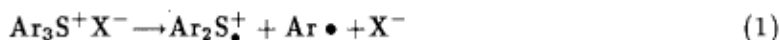
(中国科学院感光化学研究所, 北京 100101)

Schnabel W

(Hahn-Meitner Institut Berlin GmbH, D-14109 Berlin, Germany)

关键词: 瞬态光谱, 光引发剂, 硫鎓盐

碘鎓盐、硫鎓盐化合物由于光解后生成物有质子酸 (Bronsted), 因而广泛应用于酸催化的光致抗蚀剂中^[1,2]. 典型化合物的阴离子是络合金属卤化物, 如 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 等^[3]. 在过去的工作中曾指出, 它们受光激发后发生 Ar-S 键裂解产生二苯基硫正离子自由基和苯基自由基:

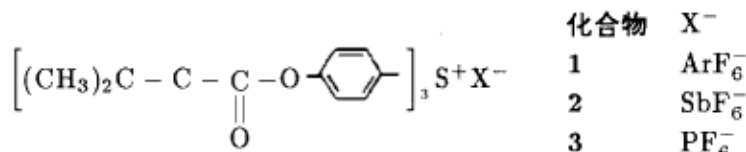


二苯基硫正离子自由基能够从溶剂 (如甲醇) 或高分子单体抓氢产生质子酸 (方程式 (2)), 从而引发单体阳离子聚合、高分子薄膜功能基的交联, 以及化学功能去保护等.



其后, Dektar 等人提出了另一种三苯基硫鎓盐光裂解机理, 其主要产物为苯硫基联苯 (phenylthio-biphenyles). 这是一类光重排产物, 经均裂、异裂, 碎片在溶剂笼内的光重排反应而成, 然而每一种裂解途径都产生了酸^[4].

为提高光刻质量, 德国 BASF 化学公司合成了一类新型三苯基硫鎓盐光引发剂. 这类光引发剂特别适合应用于亚微米级光致抗蚀剂中, 具有光引发剂和溶解抑制剂的双重功能, 其结构如下^[5].



本工作对三 (4-叔丁氧基羰基苯氧基) 硫鎓盐的瞬态光化学、光物理行为进行了研究, 包括激光瞬态吸收光谱、瞬态吸收光谱在溶剂或高分子溶液中的衰减动力学、生成酸的量子产率的测定等, 并对其光裂解机理进行了讨论.

1995-03-24 收到初稿, 1995-05-17 收到修改稿, 联系人: 吴世康. * 国家自然科学基金资助项目

1 实验

化合物 1、2、3 系德国 BASF 化学公司 Schwalm 博士合成, 经乙醇中重结晶二次后使用, 为无色针状结晶. 所有溶剂在使用前都蒸馏纯化, 激光闪光解所用的乙腈溶剂使用前在 P_2O_5 上回流过夜后再蒸馏. 对羟基聚苯乙烯为 BASF 化学公司产品, 使用前纯化, 二苯基硫醚为 Aldrich 产品, 使用前蒸馏 (b.p. $296^\circ C$).

测试瞬态光谱的样品浓度约 $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 在 266nm 的光密度值约 0.1-0.2, 测试前溶液在流动体系中通高纯氩气除氧 30-40 分钟. 激发光为 266nm 单脉冲, 谱线半高宽 5nm, 它发自 Nd-YAG 三次倍频激光器. 分析光源为 450W 氙灯. 吸收剂量用 $K_4Fe(CN)_6$ 光度计测定, 生成的水合电子浓度在脉冲尾部 600nm 测得, 摩尔消光系数 $\epsilon = 1.32 \times 10^4 \text{ L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, 量子产率 $\Phi_{(e-aq)} = 0.51$ (在 266nm). 吸收光谱用 Perkin-Elmer 550 UV-VIS 分光光度计记录.

酸量子产率用一种新方法测定, 即测定 4-硝基苯酚钠在不同 pH 值时吸收光谱的变化, 原理和操作见文献 [6]. 连续光照吸收剂量用草酸铁钾光度计测定, Fe^{2+} 络合物在 510nm 的为 $\epsilon = 1.11 \times 10^4 \text{ L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Phi_{(Fe^{2+})} = 1.2$, 光源为氙灯 (Oriol Corporation Model 6140 USA).

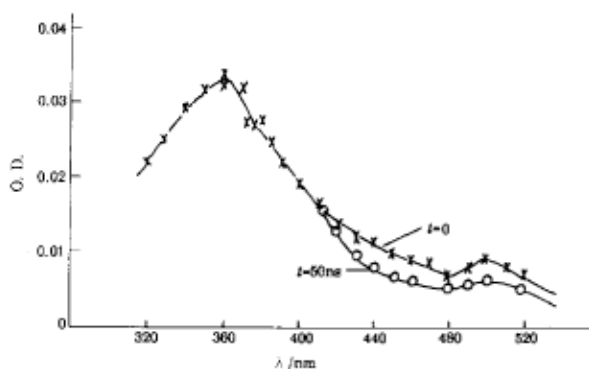


图 1 化合物 1 氩气饱和和乙腈溶液的瞬态吸收光谱

Fig.1 Transient absorption spectra of compound 1 in argon-saturated acetonitrile
[1]: $2 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,
 $\lambda_{inc} = 266 \text{ nm}$

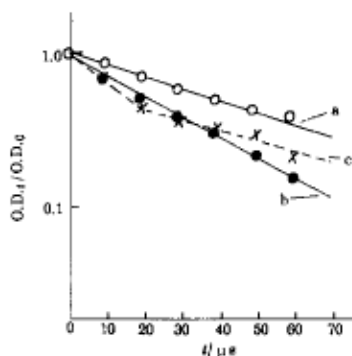


图 2 化合物 1 光解生成的 360nm 瞬态吸收峰在氩气饱和的不同溶剂中的衰减动力学

Fig.2 Decay kinetics of transient absorption at 360nm of compound 1 in different argon-saturated solvents
a) Dioxane, b) Methanol,
c) Acetonitrile
[1]: $2 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,
 $\lambda_{inc} = 266 \text{ nm}$,
 $D_{abs} = 1.41 \times 10^{-5} \text{ E}\cdot\text{L}^{-1}$

2 结果与讨论

化合物 1、2、3 甲醇溶液的最大吸收峰值分别为 245、250、245nm, 而在 266nm 的 ϵ 值分别为 1.6×10^4 、 1.9×10^4 、 $1.5 \times 10^4 \text{ L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. 可以看出, ϵ 值均大于 $15000 \text{ L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. 因此, 在测定瞬态光谱时, 它们的浓度不能太大, 以避免自吸收.

在氩气饱和的乙腈溶液中, 化合物 1、3 具有较高的量子产率, 1 为 0.54, 3 是 0.43. 这与未取代的三苯基硫鎓盐在溶液中光解生成酸量子产率相近 ($0.7 \pm 20\%$)^[7]. 同时由于氧气和水对激发态的猝灭作用^[8], 1 在存在氧和含水量达 4% 时的量子产率较在氩气中低, 分别为 0.29 和 0.26. 化合物 2 纯化数次, 其酸度仍然太高, 用此法测得的量子产率误差太大.

图 1 是化合物 1 乙腈溶液的 266nm 激光闪光光解的瞬态吸收光谱 ($t=0$). 从图中可以看出, 它们有很宽的吸收, 最大峰在 360nm 左右, 500nm 有一个弱吸收峰, 化合物 2、3 与 1 相同. 为弄清 360nm 峰归属于三苯基硫鎓盐衍生物光解生成物为何物种, 我们研究了它在不同介质中的衰减动力学. 图 2 是 360nm 瞬态吸收峰在不同溶剂中按准一级反应动力学作图的衰减曲线. 从图可以看出, 在甲醇和二氧六环中, 有很好的线性关系, 而在乙腈中不呈线性关系, 但如按二级反应动力学作图, 线性关系极佳 (图 3). Turro 指出^[9], $n-\pi^*$ 三重态酮和活泼自由基的抓氢能力与氢给体的电离势 (IP) 以及 C-H 的强弱有很大关系, 胺、硫化物等具很低的 IP (如三乙胺 IP=7.5eV), 能有效猝灭 $n-\pi^*$ 三重态酮, 而既具高 IP 值又有强 CH 键的乙腈等, 氢提取反应的效率是极低的. 三乙胺、乙醇、甲醇、乙腈猝灭 $n-\pi^*$ 三重态二苯酮的 k_q 分别为 2×10^9 、 4×10^5 、 3×10^5 、 $0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

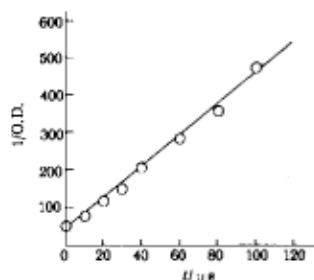


图 3 化合物 1 氩气饱和乙腈溶液光解生成的 360nm 峰按二级反应作图的衰减动力学

Fig.3 Decay kinetics of absorption at 360nm formed by photolysis of compound 1 in argon-saturated acetonitrile according to second order reaction

[1]: $2.9 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,
 $\lambda_{inc} = 266 \text{ nm}$,
 $D_{abs} = 2.3 \times 10^{-5} \text{ E}\cdot\text{L}^{-1}$

对于准一级反应, 速率方程为

$$\ln([R]/[R_0]) = -k[M]t$$

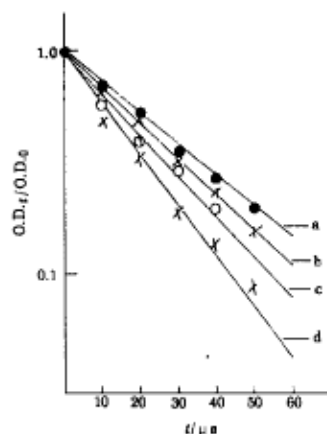


图 4 化合物的 360nm 瞬态吸收在氩气饱和的聚对羟基苯乙烯-甲醇溶液中的衰减动力学

Fig.4 Decay kinetics of transient absorption at 360nm of compound 1 in argon-saturated methanol in the presence of poly-*p*-hydroxystyrene

[1]: $2 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,
 [poly-*p*-hydroxystyrene]/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$:
 a) 0, b) 2.4×10^{-4} ,
 c) 4.0×10^{-4} , d) 7.73×10^{-4} ,
 $\lambda_{inc} = 266 \text{ nm}$,
 $D_{abs} = 1.41 \times 10^{-5} \text{ E}\cdot\text{L}^{-1}$

式中 R 代表活性物种, M 为另一种反应物, 由于 $[M] \gg [R]$, 以 $\ln([R]/[R_0])$ 对 t 作图所得直线斜率为 $k[M]$, $[M]$ 值已知, 可以求出 k 值. 这里的 k 是二级速率常数, 单位为 $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$. 化合物 1 闪光光解生成的 360nm 瞬态吸收峰在甲醇和二氧六环中的衰减速率常数分别为 1.3×10^3 , $1.4 \times 10^3 L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$.

图 4 是化合物 1 在对羟基聚苯乙烯甲醇溶液中闪光光解后 360nm 峰按准一级反应动力学的作图. 从图可以求出在不同高分子浓度时的斜率值. 化合物 2、3 在相同实验条件下与化合物 1 的结果相似. 以 $k[M]$ 对 $[M]$ 作图, 从直线斜率可以计算出 360nm 瞬态物种从高分子对羟基聚苯乙烯抓氢的表现二级动力学速率常数 ($10^7 L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$). 在甲醇中, 对于化合物 1、2、3, k 值分别为 3.46、1.83 和 3.40, 而在二氧六环中, 化合物 1 为 1.27. 用相同的方法可以求出化合物 1 光解后 360nm 瞬态物种在甲醇中从二苯基硫醚抓氢的表现二级反应动力学速率常数, 其值为 26.1.

从上述实验结果看出, 化合物 1、2、3 光解生成物的 360nm 瞬态吸收峰在甲醇、二氧六环等溶剂和对羟基聚苯乙烯等高分子溶液中的衰减符合准一级反应动力学, 说明 360nm 确系硫鎓盐化合物光解后生成的二苯基硫正离子自由基的瞬态吸收峰, 这一瞬态物种能有效地从这些溶剂和高分子抓氢, 在甲醇中的寿命约为 $40 \mu s$. 由于乙腈电离势高, 二苯基硫正离子自由基不能从它抓氢, 因此只能进行自由基重合反应, 这是典型的二级反应, 实验中表现出二级动力学行为 (图 3). 从上述实验结果还可以看出, 化合物 1、2、3 在对羟基聚苯乙烯、甲醇、二氧六环中表现二级反应动力学衰减速率常数相差不大, 而且光解后生成酸的量子产率也无多大差别, 因此可以认为这类三 (4-叔丁氧基羰基苯氧基) 硫鎓盐的络合金属卤化物负离子对它们的光化学、光物理行为影响不大.

值得注意的是, 这类光引发剂用 266nm 激光激发时, 生成的瞬态吸收峰除 360nm 外, 还有 500nm 的弱吸收峰. 它与 360nm 瞬态吸收峰的衰减是完全不一样的, 在氩气饱和的乙腈溶液中呈极佳的一级反应动力学衰减, 其速率常数为 $4.95 \times 10^7 s^{-1}$, 寿命约为 14ns, 这显然不是二苯基硫正离子吸收峰. 关于它的归属还需进一步研究.

3 结论

新型的具有复杂取代基三 (4-叔丁氧基羰基苯氧基) 硫鎓盐光引发剂在溶液中光解生成质子酸, 其量子产率约为 0.5. 用 266nm 激光闪光光解时, 最大瞬态吸收峰为 360nm, 在甲醇和二氧六环中, 360nm 峰按准一级反应动力学衰减, 在对羟基聚苯乙烯和二苯基硫醚甲醇溶液中, 表现二级反应动力学衰减速率常数为 10^7 和 $10^8 L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ 数量级. 360nm 瞬态吸收峰归属于该类化合物光解生成的二苯基硫正离子自由基的吸收. 象其它硫鎓盐一样, 这种自由基能从上述溶剂和高分子化合物抓氢生成二苯基硫醚和质子酸. 络合金属卤化物阴离子对它们的光化学和光物理行为影响很小.

参 考 文 献

- 1 Mckean D R, Schaedeli U, Macdonald S A. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 1989, 27:3927
- 2 Timpe H J, Ulrich S, Fouassier J P. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1993, 73:139
- 3 戴光松, 王 创, 吴世康. 感光科学与光化学, 1990(2):153
- 4 Dektar J L, Hacker N. P. *J. Org. Chem.*, 1988, 53:1833
- 5 Schwalm R, Bug R, Dai G S, et al. *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, 1991:1803
- 6 戴光松, 吴世康, Schnabel W. 感光科学与光化学, 1995, 13:358

- 7 Pappas S P, Pappas B C, Gatechair L R, Schnabel W. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1982**, **22**:67
- 8 Rabek J F. *Mechanisms of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers*. p.24,42, New York: John Wiley & Sons, 1987
- 9 Turro N J. *Modern Molecular Photochemistry*, p.374, Menlo Park, California: Benjamin/Cummin Publishing Company, Inc. 1978

Laser Flash Photolysis of Tri(4-tert-butoxycarbonyloxyphenyl) Sulphonium Salts

Dai Guangsong Wu Shikang

(Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100101, P. R. China)

Schnabel W

(Hahn-Meitner-Institut Berlin GmbH, D-14109, Berlin, Germany)

Abstract The photochemical and photophysical behaviors of tri(4-tert-butoxycarbonyloxyphenyl) sulphonium salts have been investigated. In argon-saturated acetonitrile, the quantum yields of Bronsted acid formed during photolysis of these compounds was about 0.5. In the transient absorption spectrum excited by 266nm in methanol and dioxane an evident absorption peak at 360 nm decayed in accordance with pseudo-first-order reaction was observed. In the presence of poly-*p*-hydroxystyrene or diphenyl sulphide, the apparent second-order reaction decay rate constants were 10^7 and 10^8 L·mol⁻¹·s⁻¹, respectively. Results indicated that the transient absorption peak at 360nm was attributed to the diphenyl sulphide radical cations formed in photolysis of sulphonium salts, which were proposed by abstraction of hydrogen from solvent or polymer to yield the protonic acid and diphenyl sulphide as listed in eqns. (1) and (2). The influence of non-nucleophilic anions of title compounds on their photochemical behavior was just less important.

Keywords: Transient absorption spectra, Photoinitiator, Sulphonium salt