

# 正性远紫外抗蚀剂

## II. 聚苯乙烯砜的荧光光谱研究

杨永源 冯树京 高志民 吴世康

(中国科学院感光化学研究所)

### 摘 要

利用荧光光谱研究了聚苯乙烯砜正性远紫外抗蚀剂薄膜和溶液的光氧化反应。发现聚苯乙烯砜的荧光随光照时间的延长而逐步减少。这一现象和在未辐照的聚苯乙烯砜中加入微量的芳香氢过氧化物或羰基化合物时的情况相同。这表明:聚苯乙烯砜经光照后荧光的淬灭和体系光氧化过程中产生了氢过氧化物或羰基化合物有关。这一方法适宜于对高聚物光氧化初始阶段的研究。

荧光分析已被广泛应用于微量物质的分析中。但利用荧光的方法研究高分子的光氧化降解,则因商品高分子所含发色团的局限性而受到一定的限制。最近, Tovborg Jensen<sup>[1]</sup>提出:在高分子光氧化过程中,体系中生成的微量氧化产物有可能通过能量转移来淬灭体系原有的荧光。因此对这一现象的利用可能对高分子光氧化降解过程原初产物的研究有所帮助。本工作即是利用荧光淬灭和能量转移,结合其它方法对聚苯乙烯砜的光氧化降解进行了初步研究。

聚苯乙烯砜是目前微细加工技术中被广泛采用的光敏(或其他辐射能)降解正性抗蚀剂<sup>[2]</sup>。在作为光敏抗蚀剂应用时,不可避免地存在着光氧化降解过程。弄清其氧化机理,显然对于合理的应用聚苯乙烯砜,进行质量控制等有所裨益。同时这一方法的应用也可能对其他含有类似发色团的高聚物光氧化过程的研究有所帮助。

### 实 验 部 分

#### 聚苯乙烯砜的合成<sup>[3]</sup>

以苯乙烯和二氧化硫为原料,偶氮二异丁腈为引发剂进行聚合。详细操作过程见文献<sup>[3]</sup>。

合成产物的分子量由粘度(一点法)测得,  $\bar{M}_v = 2.7 \times 10^5$ , 所用粘度公式为<sup>[4]</sup>

$$[\eta] = 0.38 \times 10^{-4} \bar{M}_v^{0.78}$$

测定时温度为 30℃, 溶剂为四氢呋喃。

#### 聚苯乙烯砜的光氧化降解

粘度变化的测定: 用一特制的粘度计<sup>[5]</sup>测得聚苯乙烯砒溶液(浓度为 1% (重量))经不同时间光照后溶液粘度的变化。实验中所用光源为 Philips HPK 125W 汞灯。

荧光光谱的测定采用 Hitachi MPF-4 型荧光光谱仪。第一单色光器狭缝为 10 nm, 第二单色光器狭缝取 7nm。测定中, 用固体附件测定薄膜荧光。所有测定均在室温下进行。

实验中所用各种试剂如苯乙酮, 苯乙醛, 异丙苯过氧化氢以及各种溶剂均系化学纯级试剂未作进一步纯化。

## 结果和讨论

图 1 中列出聚苯乙烯砒在四氢呋喃溶液中经不同时间光照后溶液相对粘度的变化。与此同时测定了聚苯乙烯砒薄膜经不同时间光照后荧光光谱的变化(图 2)。从图 2 可见: 聚苯乙烯砒(PSS)薄膜经光照 60 秒后, 体系的荧光有十分显著的变化, 荧光强度的减少几乎达原初强度的三分之一。由于在光照下荧光强度的变化和体系粘度的下降同时发生, 因此可以设想荧光强度的减弱可能与光氧化过程中所形成的氧化产物的淬灭作用有关。为弄清氧化产物对 PSS 荧光的淬灭作用, 测定了 PSS 薄膜经不同光照时间后的红外光谱<sup>[3]</sup>, 发现光照后的 PSS 薄膜红外光谱中存在着羟基和氢过氧化物在 3640 和 3490  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收, 以及羰基在 1715、1685、1745  $\text{cm}^{-1}$  等处的吸收<sup>[6]</sup>。为证实光照过程中, 因这类氧化产物的生成而引起对 PSS 荧光的淬灭, 选用了几种可能生成的类似的模型化合物, 以不同比例加入到 PSS 薄膜中去, 观察它们荧光强度的变化。结果表明: 薄膜的荧光确是因模型化合物的加入而淬灭, 并且随模型化合物加入量的增多而不断减少。这里选用的模型化合物为苯乙酮、苯乙醛和异丙苯过氧化氢等, 系按照聚苯乙烯砒薄膜光照后所得红外光谱结果及一般对聚苯乙烯光氧化过程<sup>[7]</sup>机理的看法而选定的。

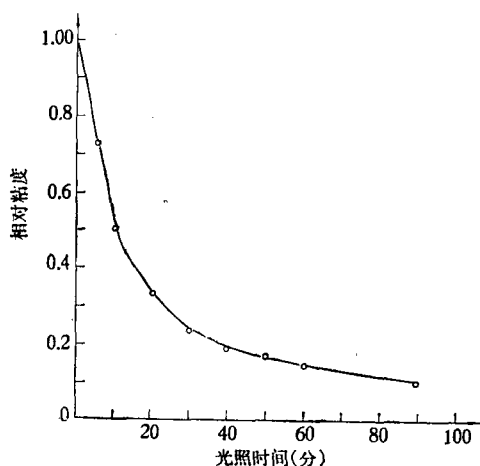


图 1 聚苯乙烯砒四氢呋喃溶液相对粘度随光照时间的变化。  
溶液浓度 (1W.%)

图 3 中列出了引入不同量异丙苯过氧化氢后 PSS 薄膜的荧光淬灭图(其他两种模型化合物的淬灭图类似, 图从略), 并在图 4 中列出了三种模型化合物对 PSS 薄膜荧光淬灭能

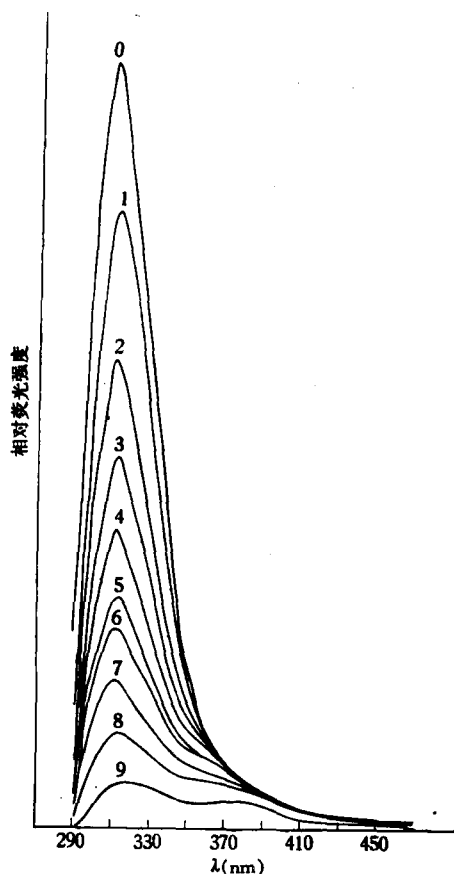


图2 PSS 薄膜经不同时间光照后薄膜  
荧光强度的变化。

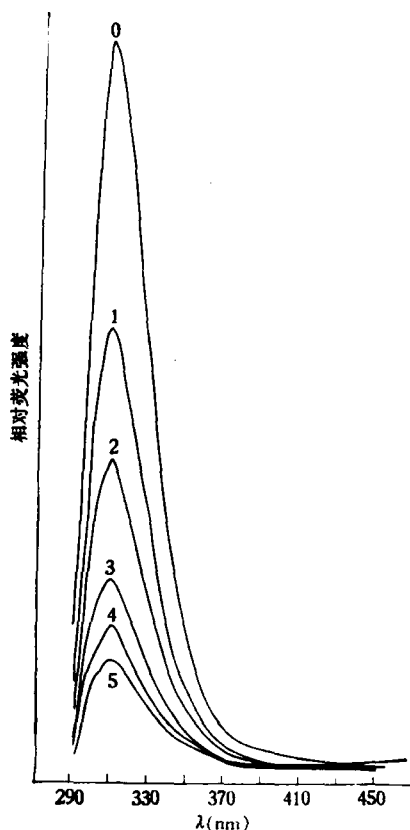


图3 含不同量异丙苯过氧化氢的 PSS  
薄膜的荧光淬灭图

力的比较,可以看到其中以苯乙酮的淬灭能力最强,而氢过氧化物的能力最弱。这就表明 PSS 薄膜经光照后荧光的淬灭确是因其中生成了上述的光氧化中间产物所致。由于在薄膜测定中可能会引入许多复杂因子所带来的误差,包括如制备薄膜时淬灭剂的挥发、不同薄膜间的均匀性等问题,因此分别测定了上述三种模型化合物对 PSS 二氯乙烷溶液的荧光淬灭,发现它们的淬灭结果都很好地符合 Stern-Volmer 作图的关系。图 5 为用异丙苯过氧化氢淬灭 PSS 溶液荧光的 Stern-Volmer 作图,并在下表 1 中分别列出了它们的  $K_q\tau$  值。

表 1 三种模型化合物的  $K_q\tau$  值

| 模型化合物   | $K_q\tau$          |
|---------|--------------------|
| 苯 乙 酮   | $10.6 \times 10^2$ |
| 苯 乙 醛   | $3.6 \times 10^2$  |
| 异丙苯过氧化氢 | $1.5 \times 10^2$  |

从表中可见,所得结果和薄膜测得的结果相同,其中以苯乙酮的淬灭能力最强,而以

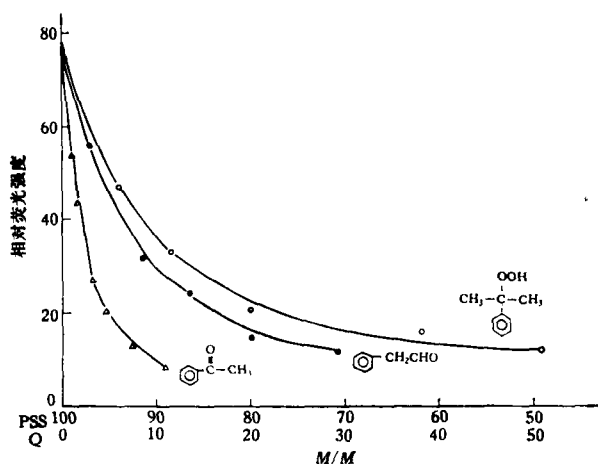


图4 不同淬灭剂对 PSS 薄膜荧光淬灭能力的比较

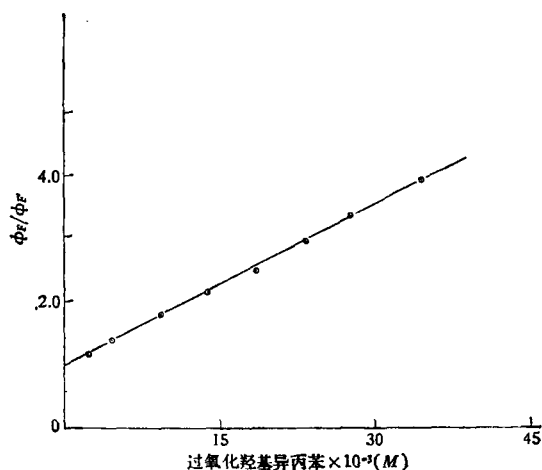


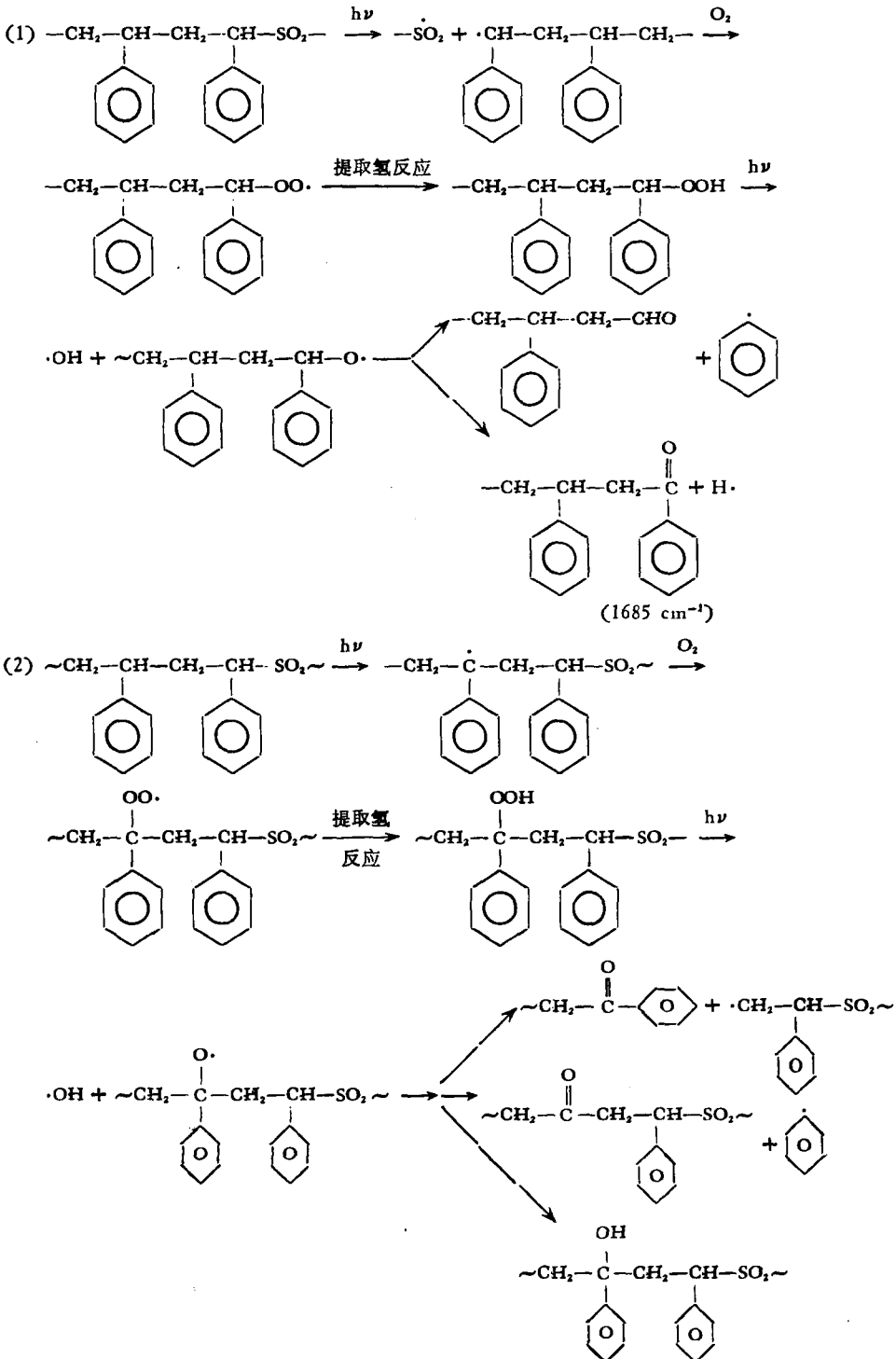
图5 PSS 溶液荧光被异丙苯过氧化氢淬灭的 Stern-Volmer 图.

异丙苯过氧化氢为最弱。

从上述结果还可看到: PSS 薄膜经光照 30 秒后,在荧光光谱中可清楚地观察到荧光淬灭的现象,而此时在红外光谱中则不能看到有任何的变化,表明荧光光谱确是一种较灵敏的方法,可用于检查光氧化反应中的微小变化。PSS 薄膜经光照十分钟后,几乎有 80% 的荧光被淬灭,表明此时体系中已有相当数量的氧化产物生成。如果全部氧化产物以苯乙酮计,则苯乙酮和 PSS 的摩尔比 (PSS 以重复链节为单位计算) 应为 7:93; 如以异丙苯过氧化氢计,则它们的摩尔比应为 40:60。说明 PSS 在紫外光照射下所发生的光氧化反应是相当剧烈的。此外,从图 4 中还可看到: PSS 薄膜的荧光在光照的初期阶段下降得特别迅速,随时间增长而逐步变缓。从一般的对高分子光氧化过程的解释,总是先生成氢过氧化物,然后进一步光照失去 -OH 基,然后再生成羰基化合物。按照这一模式 PSS 荧光强度随时间的变化应当是先慢后快,但实际情况则与此恰恰相反,表明所有这些反应都是在较短时间内完成的,否则将会因后生成的羰基化合物有较强的淬灭能力而出现先慢

后快的情况。

综合上述讨论以及已知 C—S 键的易于断裂, 可以列出 PSS 在光氧化降解中的大致历程:



即(1)通过 C—S 键的断裂产生自由基,发生进一步氧化,以及(2)通过  $\alpha$ -碳上氢原子的脱落生成自由基再发生进一步氧化。

致谢: 本工作承北京大学化学系冯新德教授热情关怀,作者等深致谢忱。

### 参 考 文 献

- [1] Tovborg Jensen, J. P., Kops, J., *J. Polym. Sci., Polym Chem. Ed.*, **1981**, 19, 2765.
- [2] Bowden, M. J., Thompson, L. F., *J. Electrochem. Soc.*, **1974**, 121, 1620
- [3] 高志民、冯树京、杨永源、吴世康, 高分子通讯, **1984**, (5).
- [4] Endo, R., Manago, T., Taketa, M., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **1966**, 39, 733
- [5] Rånby, B., Rabek, J. F., "Photodegradation, Photooxidation and Photostabilization of Polymers", Wiley, N. Y., 1975.
- [6] Lucki, J., Rånby, B., *Polym. Degrad. Stability*, **1979**, 1, 251.
- [7] Lucki, J., Rånby, B., *ibid.*, **1979**, 1, 1.

## A POSITIVE DEEP UV PHOTORESIST

### II. A Study of Fluorescence Spectra of Poly (Styrene-Sulfone)

Yang Yongyuan, Feng Shujing, Gao Zhimin and Wu Shikang  
(*Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica*)

#### ABSTRACT

The photo-oxidation reaction of poly (styrene-sulfone)—a novel positive deep UV photoresist including film and solution has been studied by fluorescence spectra.

The fluorescence intensity of poly(styrene-sulfone) decreased gradually with the duration of exposure. This phenomena was also observed when a trace amount of aromatic hydrogen peroxide or carbonyl compounds introduced to poly(styrene-sulfone) which was without irradiation. It indicated that the quenching of the fluorescence of poly(styrene-sulfone) after irradiation was related with the formation of hydrogen peroxide or carbonyl group during the process of photooxidation.

This method, evidently, can be used for studying the starting period of the photo-oxidation of polymers.

The mechanism of photooxidation of poly(styrene-sulfone) has been discussed on the basis of this results.