

УДК 541.64 : 542.954

**ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
АРОМАТИЧЕСКИХ АЗИДОВ С ПОЛИВИНИЛОВЫМ СПИРТОМ
В ТВЕРДЫХ ПЛЕНКАХ**

A. B. Олейник, B. M. Треушников, H. B. Фролова

Изучены фотохимические реакции взаимодействия 4-азидобензолсульфокислоты и 4,4'-диазидостильбен-2,2'-дисульфокислоты с ПВС в твердых пленках. Образование пространственно-спицового полимера наблюдалось только в случае диазида. Спектрометрическими и кинетическими методами изучения фотохимических реакций показано, что спивка ПВС проходит по радикальному механизму за счет рекомбинации образующихся макрорадикалов. При фотораспаде азидов образуются нитрены, которые в случаеmonoазида реагируют с молекулами ПВС как в синглетном, так и в триплетном состояниях, а в случае диазида только в триплетном состоянии. Уменьшение времени жизни синглетного состояния нитрена в случае диазида объясняется более низкой симметрией кольца, непосредственно связанного с азидной группой.

За последние годы в литературе появились описания фоторезистивных составов на основе водорастворимых полимеров, например ПВС, поливинилпирролидона, эфиров целлюлозы и т. д., содержащих органические азиды [1–5]. Такие фоточувствительные материалы используются в радиоэлектронной промышленности при получении полупроводниковых приборов и печатных схем.

Изучению взаимодействия диазидов с полимерами посвящено немало работ [6–10], однако в основном в них рассмотрены реакции взаимодействия диазидов с полимерами типа каучука. Взаимодействие азидов с другими полимерами может иметь свои особенности, выяснение которых представляет определенный интерес.

В данной работе изучены некоторые особенности фотохимического взаимодействия 4-азидобензолсульфокислоты и 4,4'-диазидостильбен-2,2'-дисульфокислоты с ПВС в твердых пленках.

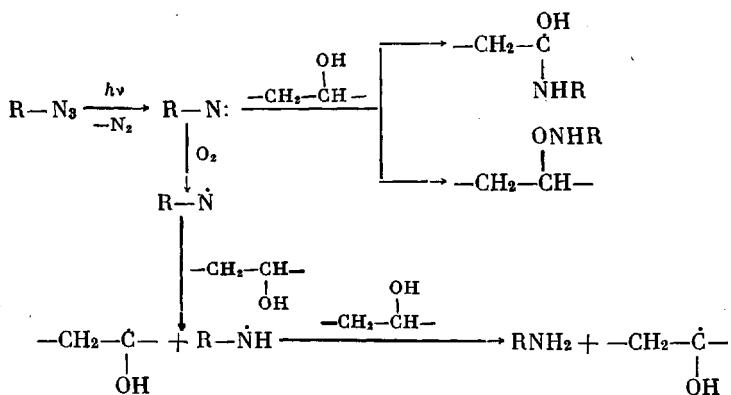
При изучении механизма образования защитного слоя использовали методы ЭПР, УФ-спектроскопии, кинетический метод исследования фотохимических реакций. Спектры ЭПР снимали на спектрометре ЭПА-2М; УФ-спектры поглощения – на спектрофотометре СФ-16. Согласно [11], кинетический метод исследования фотохимических реакций в твердых пленках сводился к изучению зависимости светочувствительности пленок, которую определяли как величину, обратную экспозиции, необходимой для получения спицового слоя толщиной 0,27 мкм, от интенсивности света. В качестве водорастворимой полимерной основы был выбран промышленный ПВС. Очуствителями служили 4-азидобензолсульфокислота (моноазид) и 4,4'-диазидостильбен-2,2'-дисульфокислота (диазид). Водный раствор ПВС с очувствителем (1,5 г ПВС и 0,05 г очувствителя в 15 мл дистиллированной воды) наносили на стеклянные подложки центрифугированием. Образовавшиеся пленки сушили в вакууме при 50° в течение 1 часа. Толщина сформированных пленок составляла 1,7–1,8 мкм. Пленки облучали ртутно-кварцевой лампой СВД-120А со стороны подложки в специальной кювете, содержание кислорода в которой изменяли вакуумированием. Кислород из пленок удаляли продуванием аргона через кювету. Значения интенсивностей света приведены в условных единицах, которые определяли как $1/R^2$, где R – расстояние между лампой и пленкой. Толщину пленок, остающихся после 5 мин. проявления в теплой воде (36°), измеряли на микропротерометре МИИ-11. Для снятия спектров

ЭПР облученные пленки соскабливали с подложек и помещали в специальные ампулы, при этом объем и плотность заполнения ампул были постоянными. Сама процедура соскабливания к возникновению сигнала ЭПР не приводила.

При облучении пленок ПВС с моноазидом при нормальных условиях методом ЭПР было зарегистрировано образование радикалов, которые дают симметричный синглет. При понижении остаточного давления в кювете величина сигнала уменьшается, и при остаточном давлении, равном $\sim 10^{-2}$ tor, сигнал ЭПР не наблюдается.

Известно [12], что образующиеся при фотолизе азидов нитрены могут находиться в двух электронных состояниях: возбужденном синглетном и триплетном, последнее из которых для нитрена является основным. В триплетном состоянии нитрен, последовательно реагируя с двумя C—H-связями, образует два углеводородных радикала и переходит в первичный амин. Рекомбинация аминорадикала с первым углеводородным радикалом запрещена, так как спины в них параллельны. В синглетном состоянии нитрен внедряется в C—H или O—H-связи. Кроме того, возможен переход из синглетного состояния в триплетное, вероятность которого увеличивается при введении парамагнитных частиц, например, кислорода.

В соответствии с этим наблюдаемые изменения величины сигнала ЭПР предполагают следующую схему фотохимических превращений моноазида:



При фотолизе моноазида нитрен первоначально образуется в синглетном состоянии, время жизни которого в отсутствие кислорода достаточно для внедрения в C—H или O—H-связи полимера. При введении кислорода в пленку скорость синглет-триплетного перехода становится больше скорости внедрения, и нитрен реагирует с молекулами ПВС в триплетном состоянии с образованием полимерных радикалов, которые и являются ответственными за наблюдаемый сигнал ЭПР. Тот факт, что данная схема предполагает взаимодействие нитрена с C—H-связями у третичных атомов углерода, отражает избирательность нитренов по отношению к C—H-связям [13]. Гибель образующихся макрорадикалов происходит медленно. Так, при комнатных температурах величина сигнала ЭПР оставалась без существенных изменений в течение нескольких суток. Ни длительное облучение пленок, ни термообработка их при температурах $\sim 100^\circ$ не приводили к потере растворимости полимера, т. е. сшивки молекул полимера не происходило. Это может быть как следствием того, что в условиях высокой жесткости полимера (где отсутствует трансляционное движение) оба углеводородных радикала образуются на одной молекуле полимера, так и наличием диффузионных ограничений в твердых пленках.

Аналогичным образом исследовали систему ПВС с диазидом. В этом случае не были зарегистрированы сигналы ЭПР пленок, облученных как в вакууме, так и при нормальных условиях, но в обоих случаях полимер терял способность к растворению. Поскольку сшивка молекул полимера

имеет место, то отсутствие сигнала ЭПР может быть не только следствием внедрения нитрена в С—Н-связь полимера, но и следствием рекомбинации образующихся макрорадикалов.

Для выяснения механизма спивки ПВС диазидом были изучены изменения в УФ-спектрах поглощения пленок в процессе облучения (рис. 1). Полоса поглощения при 345 нм, принадлежащая диазиду, исчезает и появляются две новых полосы поглощения при 425 и 455 нм. Причем при облучении как в вакууме, так и при нормальных условиях образуется один и тот же окрашенный продукт. При длительном облучении (или нагревании после облучения) эти полосы поглощения исчезают и появляется флуоресценция, которая растет с увеличением времени облучения. Спектр поглощения пленки становится идентичен спектру поглощения пленок ПВС с 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислотой. Спектры флуоресценции с максимальной интенсивностью в области 430–445 нм также указывают на идентичность диамина и образующегося продукта (рис. 2).

Образование из диазида диамина и вымывание окрашенного продукта

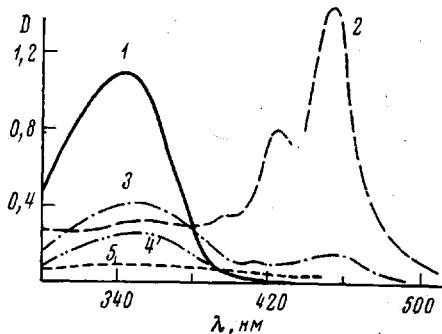


Рис. 1

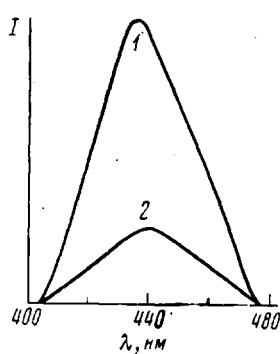


Рис. 2

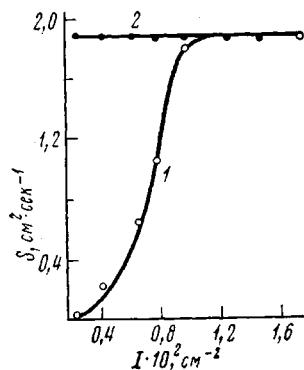


Рис. 3

Рис. 1. УФ-спектры поглощения пленок ПВС с диазидом:

1 — необлученная пленка; 2—4 — облучение при вакууме 10^{-2} тор в течение 3 (2), 15 мин. (3) и после облучения в течение 15 мин. и проявления в теплой воде (36°) в течение 5 мин. (4); 5 — спектр поглощения пленки ПВС с диамином

Рис. 2. Спектры флуоресценции пленки ПВС, очищенной диазидом после 15 мин. облучения при вакууме 10^{-2} тор (1), и пленки ПВС с диамином (2)

Рис. 3. Кривая зависимости светочувствительности пленки S от интенсивности актического излучения при нормальных условиях (1) и в вакууме 10^{-2} тор (2)

из пространственно-спирального полимера (рис. 1) указывает на то, что спивка молекул полимера как в присутствии кислорода, так и в его отсутствие проходит по радикальному механизму за счет рекомбинации макрорадикалов. При этом образующийся при фотораспаде диазида динитрен реагирует с молекулой полимера только в триплетном состоянии. Возможно, что уменьшение времени жизни синглетного состояния динитрена является следствием низкой симметрии кольца, непосредственно связанный с азидной группой. Следует отметить, что диазид переходит в диамин через промежуточное состояние, спектр поглощения которого напоминает спектр систем с открытыми оболочками, т. е. вполне возможно, что промежуточным продуктом является катион диамина.

Некоторые особенности рекомбинации макрорадикалов можно понять при изучении зависимости светочувствительности пленок от интенсивного актического излучения при нормальных условиях и в вакууме (рис. 3). Характерно, что при нормальных условиях с уменьшением интенсивности актического излучения светочувствительность резко уменьшается, хотя количество распавшегося диазида определяется только дозой и не зависит от интенсивности излучения (ИК-спектроскопия). Тогда при некоторой малой интенсивности можно разложить весь диазид в пленке, не вызвав ее спшивки, т. е. рекомбинации макрорадикалов. Казалось бы, что именно при этих условиях возможно обнаружить сигнал ЭПР. Однако сигнала зарегистрировать не удалось. Это может быть вызвано тем, что образующийся азидонитрен (а затем и аминонитрен) отрывает два атома водорода от одной молекулы полимера всего лишь на расстоянии двух длин связей. При этом полимерный бирадикал захватывает молекулу кислорода с образованием структуры типа

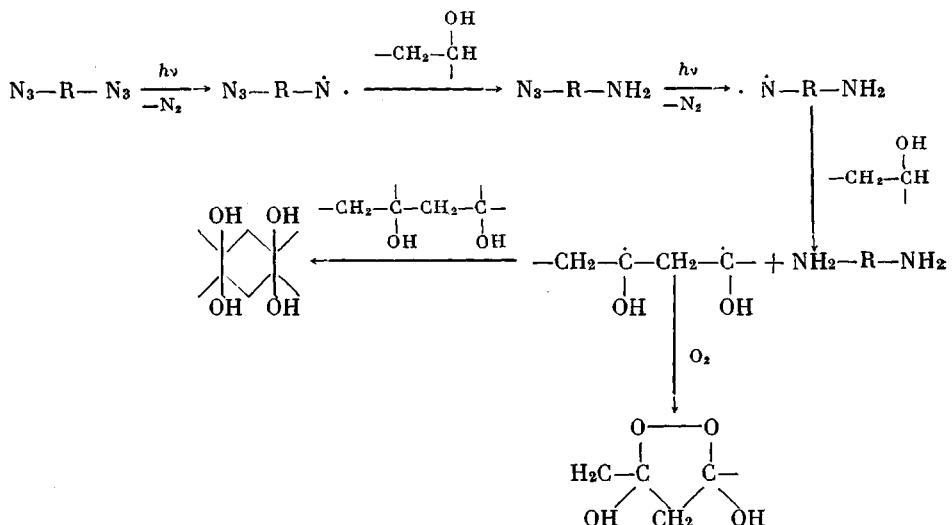


что приводит к гибели свободных макрорадикалов. Возможно, что такой гибели в случае моноазида не происходит вследствие большей подвижности последнего (оба радикальных центра образуются на расстоянии, большем, чем две длины связи). В отсутствие кислорода происходит рекомбинация макрорадикалов с образованием структуры



что также приводит к гибели радикалов и, вместе с тем, к спшивке молекул полимера.

Таким образом, взаимодействие диазида с молекулой полимера и последующие реакции можно представить следующей схемой:



Из последней схемы становится понятна зависимость светочувствительности пленок от интенсивности света. Данная схема предполагает два конкурирующих процесса: а) взаимодействие первоначально образующегося бирадикала с молекулой кислорода; б) образование второго биради-

кала с последующей рекомбинацией макрорадикалов. В отсутствие кислорода в пленках, а также при больших интенсивностях, средняя скорость образования второго бирадикального центра больше скорости взаимодействия бирадикалов с кислородом, поэтому имеет место рекомбинация макрорадикалов, которая и приводит к образованию полимерной сетки. При малых интенсивностях света и в присутствии кислорода, когда частота поступления квантов меньше скорости взаимодействия бирадикалов с молекулой кислорода, рекомбинация макрорадикалов блокируется, и сшивки молекул полимера не происходит.

Полученные нами результаты позволяют сейчас отметить три характерных признака, которые отличают систему ПВС — 4,4'-диазидостильбен-2,2'-дисульфокислота от системы циклоацетат — 2,6-бис-(4'-азидобензаль)циклогексанон (последняя система представляет собой основу таких хорошо известных фоторезисторов, как КТФР, КМЕР, ФН-11 и т. п.): 1) отсутствует возможность сшивания молекул полимера (ПВС) по нерадикальному механизму, т. е. через динитреновые мостики; 2) облучение этой системы как в отсутствие кислорода, так и в его присутствии не приводит к появлению сигнала ЭПР; 3) удаление кислорода из пленок не приводит к увеличению светочувствительности при облучении большими интенсивностями света. Последнее, по-видимому, обусловлено тем, что газопроницаемость ПВС значительно ниже, чем у циклоацетата и, следовательно, взаимодействие нитрена с полимером оказывается более вероятным процессом, чем взаимодействие нитрена с кислородом. Что касается двух остальных признаков, то первый из них, по всей видимости, обусловлен физическими и химическими особенностями данного диазида, тогда как второй — как особенностями самого диазида, так и матрицы (определяет низкую подвижность диазида).

Горьковский государственный
университет им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
18 VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 3118765, 1960.
2. Пат. США 3230087, 1960.
3. Англ. пат. 1025244, 1963.
4. Пат. США 3348948, 1963.
5. Англ. пат. 1971569, 1964.
6. Пат. США 3287428, 1963.
7. А. Г. Вавилов, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 13, 411, 1968.
8. Л. С. Эфрос, Т. А. Юрре, К. С. Ляликов, К. А. Ковалева, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 14, 428, 1969.
9. Л. С. Эфрос, Т. А. Юрре, Высокомолек. соед., A12, 2211, 1970.
10. E. Fröschle, R. Bachnys, Solid-State Electronics, 14, 95, 1971.
11. А. В. Олейник, В. М. Треушников, Н. В. Фролова, Ж. физ. химии, 48, 492, 1974.
12. A. Reiser, R. Marley, Trans. Faraday Soc., 64, 3265, 1968.
13. T. Shingaki, M. Inagaki, M. Takebayashi, W. Lwowski, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 3567, 1972.