

## 계산화학적 방법을 이용한 Triphenylsulfonium 양이온의 해리 반응 기작 연구

황인승, 김종범, 김재욱, 홍광우, 김우연 \*

대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원, 34141  
한국과학기술원 화학과

Received Date; Accepted Date (to be inserted by the publisher after your manuscript is accepted)

초록 Triphenylsulfonium 양이온(TPS)은 잘 알려진 광산 생성자(photoacid generator, PAG)중 하나로 양이온성 중합반응(cationic polymerization)의 개시제로 널리 사용됐으며, 유기발광다이오드의 활성층, 폴리머 발광다이오드의 전자주입층을 구성하는 재료로도 사용되고 있다. TPS는 200nm 주변의 빛을 흡수하면 탄소-황 결합이 끊어져 페닐 라디칼과 diphenylsulfonium 양이온 라디칼로 분해되는 것이 알려져 있다. 본 연구에서는 밀도범함수이론과 시간의존 밀도범함수이론을 이용 triphenylsulfonium 이온의 광학적 특성을 조사하였다. 가장 안정한 구조를 기준으로 자외선 흡광 스펙트럼을 계산하였고, 실험값에 잘 맞는 것을 확인하였다. TPS의 빛에 의한 해리 과정을 알아보기 위해 페닐-황 결합 길이를 변화시키며 TPS의 흡광 스펙트럼을 계산, 여기상태 포텐셜 에너지 곡선을 구할 수 있었다. 결합의 분해에 이용되는 상태들은 주로 점유 분자 오비탈에서 최저준위 비점유 분자 오비탈(LUMO)로 들뜨는 성분을 가지고 있었는데, 이는 LUMO가 반결합성 오비탈이기 때문이다.

핵심어: Triphenylsulfonium, 광해리반응, DFT, TDDFT, 자외선 흡광 스펙트럼

## 서론

Triphenylsulfonium (TPS) 염은 triphenylsulfonium 양이온에 trifluoromethanesulfonate (triflate), perfluoro-1-butananesulfonate (nonaflate), perfluoro-1-octanesulfonate (PFOS) 등의 음이온이 결합된 화합물이다. TPS 염은 TPS 양이온의 광화학적 특성에 의해 광산 생성자(Photoacid generator)로 널리 이용되며, 이는 폴리아닐린 필름의 전도도를 바꾸거나<sup>1</sup> 방사선 센서의 유기 필름의 유전 성질을 바꾸는<sup>2</sup> 등 물질의 성질을 변화시키는 역할로 이용된다. 또한, 설포늄염은 발광 다이오드의 발광을 강화시키는 특성이 있어, 유기 발광 다이오드(Organic light emitting diode)에서 활성층으로 이용되고,<sup>3</sup> 폴리머 발광 다이오드(polymer LED)에서 전자 주입층의 재료로 이용된다.<sup>4</sup>

TPS 염에선 TPS 양이온에 의해 양자 수득률(quantum yield)이나 흡광 계수와 같은 광화학적

특성이 결정된다. 이는 TPS 양이온이 가진 성질 때문인데, TPS 양이온은 자외선을 조사하면 페닐기와 중심 황 원자 사이의 결합이 끊어지게 된다. 이때 TPS 양이온은 다이페닐설파이드(diphenylsulfide) 라디칼 양이온과 페닐 라디칼로 분해되게 되고, 다시 다이페닐설파이드 라디칼 양이온의 페닐기와 페닐 라디칼이 반응하여 반응성이 강한 양성자가 생성되어 산으로 작용한다.<sup>5</sup> 이러한 특성 덕분에 193nm 광리소그래피 과정에서 광산 생성자로 사용된다. 한편 음이온들은 염의 광학적 특성에는 별로 관여하지 않고 photoinitiator로 작용할 때 음이온의 크기에 따라 반응성이 달라진다.<sup>6</sup>

TPS 염에 대한 계산화학적 연구들은 많이 진행되지 않았으나, 계산화학적 방법을 이용하여 TPS 염의 자외선 흡광 스펙트럼을 계산하고자 하는 시도가 있었다.<sup>7</sup> 그러나 기존 연구에서는 바닥 상태의 흡광 스펙트럼에만 집중한단 점에서 한계점이 있다. 본 연구에서는 TPS 양이온의 광화학적 특성을

# EDISON 계산화학 경진대회

계산화학적 방법을 이용한 Triphenylsulfonium 양이온의 해리 반응 기작 연구

살펴보고자, 실제 TPS 염의 UV-vis 스펙트럼 측정 결과를 바탕으로 흡광 스펙트럼을 계산해 보고, 같은 방법을 이용하여 TPS 양이온이 광해리 될 때 포텐셜 에너지 곡면을 그려, 광화학적 특성을 자세히 조사하였다.

## 이론 및 계산방법

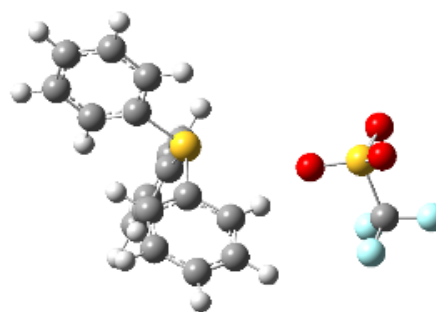
본 연구는 크게 두 단계로 이루어 졌다. 첫 번째 단계에서는, TPS-triflate 염의 UV-vis 스펙트럼을 계산하기 위해 밀도범함수이론 (DFT)과 시간의존 밀도범함수이론 (TDDFT)을 이용하였다. 먼저 6-31G++(d) 기저함수와, B3LYP<sup>8</sup>, CAM-B3LYP<sup>9</sup>, M06-2X<sup>10</sup> 범함수를 이용하여 TPS-triflate 염의 구조 최적화를 수행하였다. 최적화된 구조에서 같은 기저함수와 범함수를 이용 TDDFT 계산을 통해 UV-vis 스펙트럼을 계산하였다. 이 결과들을 실험을 통해 얻은 UV-vis 스펙트럼과 비교하였다.<sup>11</sup> 이 결과를 바탕으로 향후 TPS 양이온의 여기상태 포텐셜 에너지 표면에 사용할 범함수를 정하였다.

두 번째 단계에서는 TPS 양이온만을 이용 계산을 수행하였다. M06-2X 범함수를 이용 TPS 양이온의 최적화된 구조를 얻은 뒤 TD-DFT 계산을 수행하였다. 최적화된 구조를 바탕으로, TPS 양이온의 세 페닐기 중 한 페닐기를 잡아 페닐-황 사이의 거리를 0.005nm 씩 증가시켜가며, 탄소-황 결합길이를 고정시키고 구조 최적화를 수행, TPS 양이온이 해리되는 과정을 바닥상태 구조를 바탕으로 모사하였다. TPS 양이온의 경우 190nm 부근의 진동자 세기(oscillator strength)가 큰 state 들을 기준으로 여기상태 구조 최적화를 하였을 때, TPS 양이온중 한 페닐기가 해리되는 과정을 관찰하였고, 이를 모사하고자 한 것이다. 각각의 최적화된 구조들에서 TDDFT 계산을 수행, 여기 상태 에너지를 계산하고, 이 결과를 바탕으로 포텐셜 에너지 곡면을 그려 분석하였다.

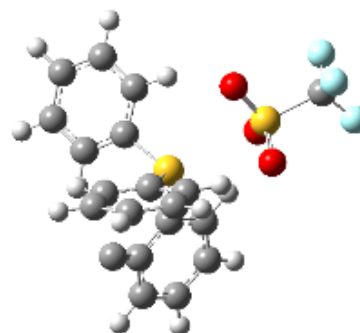
밀도범함수이론 계산은 Gaussian09 와 EDISON-Chem 에 탑재된 GAMESS 를 사용하여 수행하였다.

## 결과 및 토의

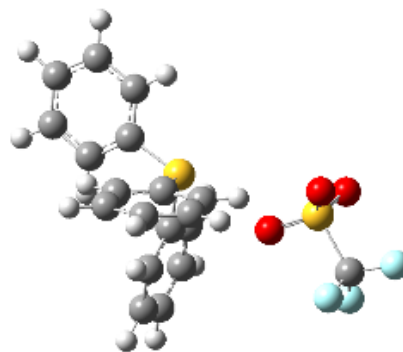
### 1. Triphenylsulfonium triflate UV-Vis 스펙트럼



(a)



(b)



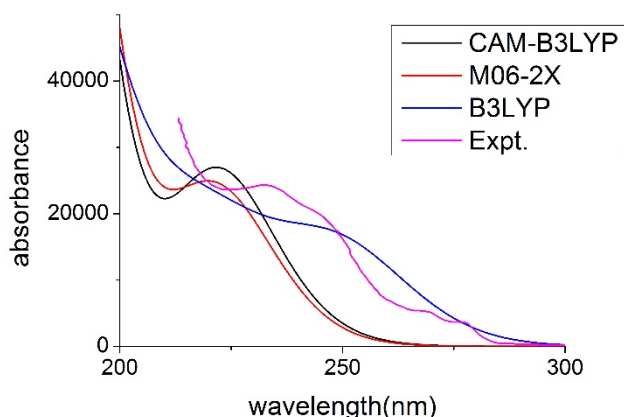
(c)

Figure 1. (a) B3LYP (b) CAM-B3LYP (c) M06-2X 를 이용해 계산한 Triphenylsulfonium triflate 의 최적화된 구조

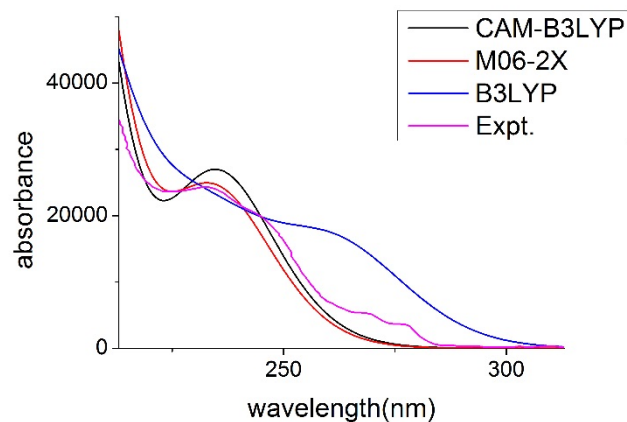
Triphenylsulfonium triflate 를 구조 최적화한 결과 Figure 1 과 같은 형태를 볼 수 있었다. 양이온과 음이온 간의 거리는 B3LYP 에서 가장 멀고 CAM-B3LYP 에서 가장 가까웠다. 그러나 각각의 결합들의 길이나 결합 사이의 각도는 Table 1 에서 보이는 바와 같이 functional 이 달라져도 크게 변하지 않았다.

**Table 1. Triphenylsulfonium 양이온의 중심 황 원자와 주변 탄소(1, 2, 3 으로 표기)간 결합각과 결합 길이**

결합각(°)	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X
1-S-2	105.927	106.307	105.240
2-S-3	106.075	106.324	103.268
3-S-1	105.733	106.270	103.028
결합길이(Å)	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X
1-S	1.80690	1.78960	1.79527
2-S	1.80816	1.78963	1.79789
3-S	1.80741	1.78963	1.79789



**Figure 2. 세 가지 다른 범함수를 이용해 계산한 triphenylsulfonium triflate UV-Vis 스펙트럼 값과 실험 값의 비교**



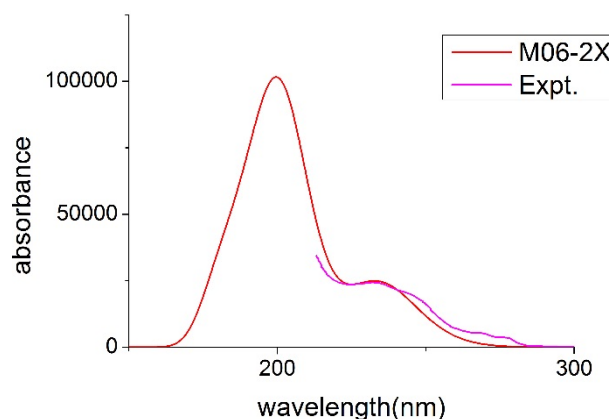
**Figure 3. Figure 2 의 계산된 UV-vis 스펙트럼을 13nm 만큼 red-shift 하여 만든 스펙트럼 값과 실험 값의 비교**

최적화된 구조를 이용 같은 범함수로 TDDFT 계산을 하여 얻은 UV-Vis 스펙트럼 결과와 Ref. 11 의 실험 결과를 한 그래프에 나타냈을 때 Figure 2 를

황인승 et al

얻을 수 있었다. B3LYP 계산의 결과는 전체적으로 실험값보다 완만한 곡선을 그리고 있으며 232nm 부근의 peak 에 해당되는 부분이 실험값보다 낮다. CAM-B3LYP 와 M06-2X 로 얻은 스펙트럼은 실험값과 비슷한 경향성을 가지고 있으나, CAM-B3LYP 는 실험값보다 232nm 부근의 peak 을 더 가파른 것으로 예측한다. 세 범함수 모두 혼성 범함수로 하트리-폭(HF) 교환 에너지를 포함하고 있지만, B3LYP 에 비해 CAM-B3LYP 와 M06-2X 는 먼 거리에서 하트리-폭 교환 에너지의 비율이 2 배 이상 크다. (CAM-B3LYP 는 먼 거리에서 HF 교환 에너지가 100%, M06-2X 는 모든 영역에서 56%) HF 에서 주는 교환 포텐셜은 일반적인 밀도범함수이론에서 주는 교환 포텐셜에 비해 먼 거리의 상호작용을 정확히 기술하기 때문에, 상대적으로 멀리 떨어져 있는 페닐기 사이의 상호작용이 잘 기술되어, TDDFT 결과가 실험값과 더 유사하게 나온 것으로 생각된다.

시간의존 밀도범함수이론을 이용해 계산한 UV-vis 스펙트럼을 실험값과 맞추기 위해 13nm 만큼 평행이동 시키면 Figure 3 와 같은 그래프를 얻을 수 있다. 이 그래프를 보면 M06-2X 의 계산 값이 실험값과 가장 가까운 것을 알 수 있다. 이를 이용해 실험 데이터에 없는 213nm 보다 짧은 파장에서의 흡수 스펙트럼을 예상해 볼 수 있으며, 그 결과는 Figure 4 와 같다. 실험 범위보다 짧은 파장인 200nm 근처에서 232nm peak 보다 더 큰 peak 이 계산된다. 이는 이미 선행연구에서 보고된 대로 TPS 염이 193nm 부근의 자외선을 잘 흡수한다는 것과 일관된 결과이다.<sup>12</sup>



**Figure 4. Triphenylsulfonium triflate 의 UV-vis 스펙트럼, 실험값(Ref. 11)과 M06-2X 를 이용한 TDDFT 계산결과를 비교한 결과이다. (13nm red-shift)**

2. Triphenylsulfonium 양이온의 포텐셜 에너지 곡선

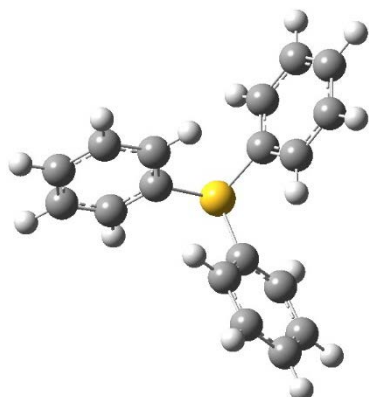


Figure 5. M06-2X 범함수를 이용하여 최적화한 triphenylsulfonium 양이온의 구조

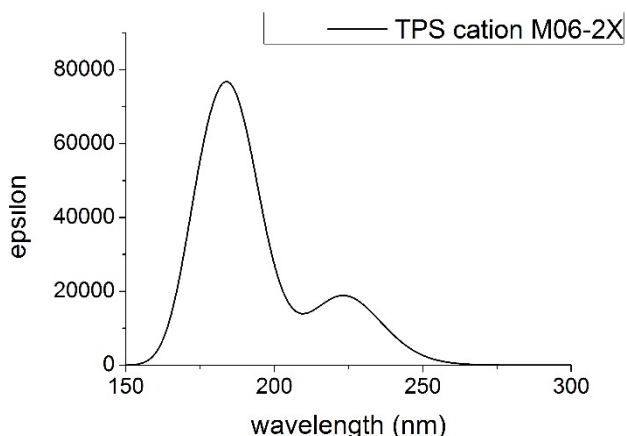


Figure 6. TDDFT 로 계산된 triphenylsulfonium 양이온의 UV-Vis 흡광 스펙트럼 (M06-2X)

앞서 얻은 결과를 이용, M06-2X 범함수를 이용 Triphenylsulfonium 양이온을 구조 최적화하여 Figure 5 와 같은 분자 구조를 얻을 수 있었다. 얻어진 최적화된 구조에서 TDDFT 계산을 수행하였고, UV-Vis 스펙트럼을 Figure 6 과 같이 얻을 수 있었다. Figure 4 의 triphenylsulfonium triflate 계산 결과와 같은 경향성을 주며, 흡광도의 세기만 전체적으로 줄어들었다. 계산 결과는 Figure 6 에서 보듯 184nm 에서 가장 큰 peak 이 만들어지고 223nm 에서 작은 peak 이 만들어진다. triphenylsulfonium triflate 계산과 같이 13nm 만큼 평행이동 시켜보면 196nm 과 245nm 에서 peak 이 생기는 것으로 생각할 수 있어, 양이온만을 이용한 계산이 이 분자의 200nm 부근에서의 흡수 스펙트럼을 제대로 설명해주는 것을 알 수 있었다.

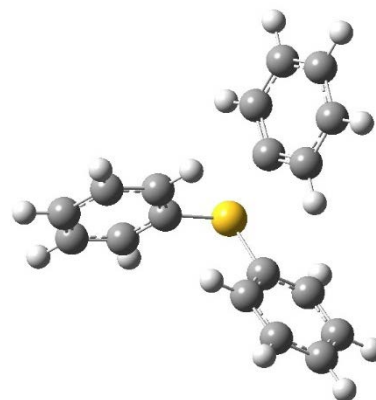
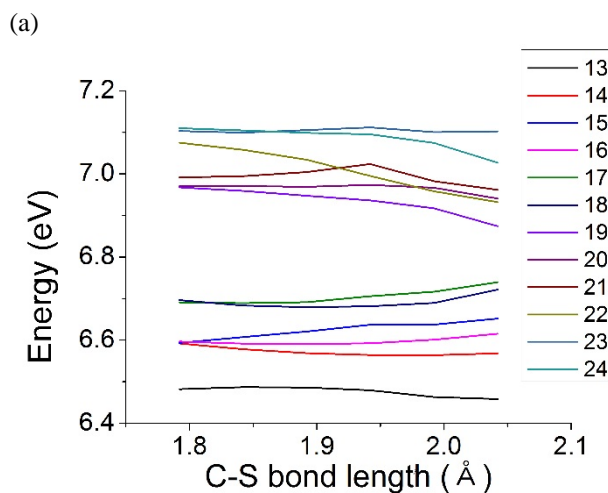
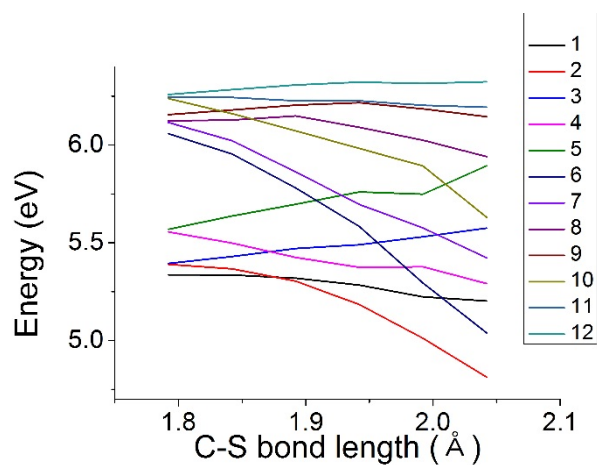


Figure 7. C-S 결합 1 개의 길이를 0.25nm 만큼 늘린 후 최적화한 triphenylsulfonium 양이온의 구조



(a)



(b)

Figure 8. 여기 상태의 포텐셜 에너지 곡선 (a) excited state 13 – 24 (b) excited state 1 – 12

Triphenylsulfonium 양이온의 TDDFT 계산 결과로 얻은 여기상태들 중에서 진동자 세기가 2 번째로 큰 14 번 여기상태에서 구조 최적화 시켰을 때 1.79215nm 의 C-S 결합이 끊어지는 것을 확인 할 수 있었고, 향후 계산에서는 이 결합이 분해되는 과정을 살펴보았다. 페닐기와 황 원자 사이의 결합 길이를 원래 길이에서 0.05nm 씩 늘린 후 길이를 고정하여 구조 최적화를 수행하였고, 그 결과 결합 길이가 다른 최적화된 구조를 5 개 얻을 수 있었다. 탄소-황 결합이 가장 긴 2.04215nm 일때의 구조는 Figure 7 과 같다.

각각의 구조에서 TDDFT 계산을 통해 얻은 결과를 바탕으로 참여하는 오비탈 성분이 비슷한 상태를 연결하여 Figure 8 같은 포텐셜 에너지 곡선을 얻을 수 있었다. Figure 8(a)에 있는, 에너지가 상대적으로 높은 13 - 24 번 여기상태들은 길이에 따른 에너지 변화가 크지 않음을 알 수 있다. 따라서 결합의 분해에는 상대적으로 에너지가 여기상태들인 1 - 12 번 여기 상태가 영향을 준다 생각할 수 있다. 이중 2, 4, 6, 7, 10 번 state 가 거리가 멀어질수록 에너지가 눈에 띄게 낮아졌다. (0.025nm 멀어지는데 0.5eV 정도 낮아짐)

Table 2 에서 어떤 오비탈들이 각각의 여기상태들에 기여하고 있는지 확인해보면 2 번과 4 번은 최고준위 점유 분자오비탈(HOMO, H)에서 최저준위 비점유 분자 오비탈(LUMO, L)로 들뜨는 상태가 가장 큰 영향을 주었다. 6 번은 H-1→L 가, 7 번은 H-2→L 가 큰 영향을 주고 있으며 10 번은 H-5→L 가 큰 영향을 주고 있다. 이 결과들을 종합해 보면 HOMO 에서 LUMO 로 들뜨는 과정이 이 결합의 분해에 큰 영향을 미치고 있으며, 특히 LUMO 가 반응에 큰 역할을 하는 것으로 보인다.

더 자세한 분석을 위해 Triphenylsulfonium 양이온의 분자 오비탈의 모양과 에너지 준위를 살펴보았다. 탄소-황 결합길이를 0.025nm 늘리기 전과 후의 오비탈의 형태와 에너지는 Figure 9 과 같다. LUMO 의 에너지는 약 0.5eV 낮아지는데 비해 LUMO 근처의 다른 오비탈들은 상대적으로 에너지가 비슷하거나 올라가는 것을 확인할 수 있다. 또한 LUMO 의 모양을 살펴보면, 특히 페닐-황 사이의 거리가 멀어졌을 때 반결합의 형태를 띄고 있는 것을 알 수 있다. 즉, LUMO 가 반결합 오비탈이기 때문에 페닐-황 결합 길이가 증가함에 따라 다른 오비탈들에 비해 큰 폭 에너지가 내려가는 것으로

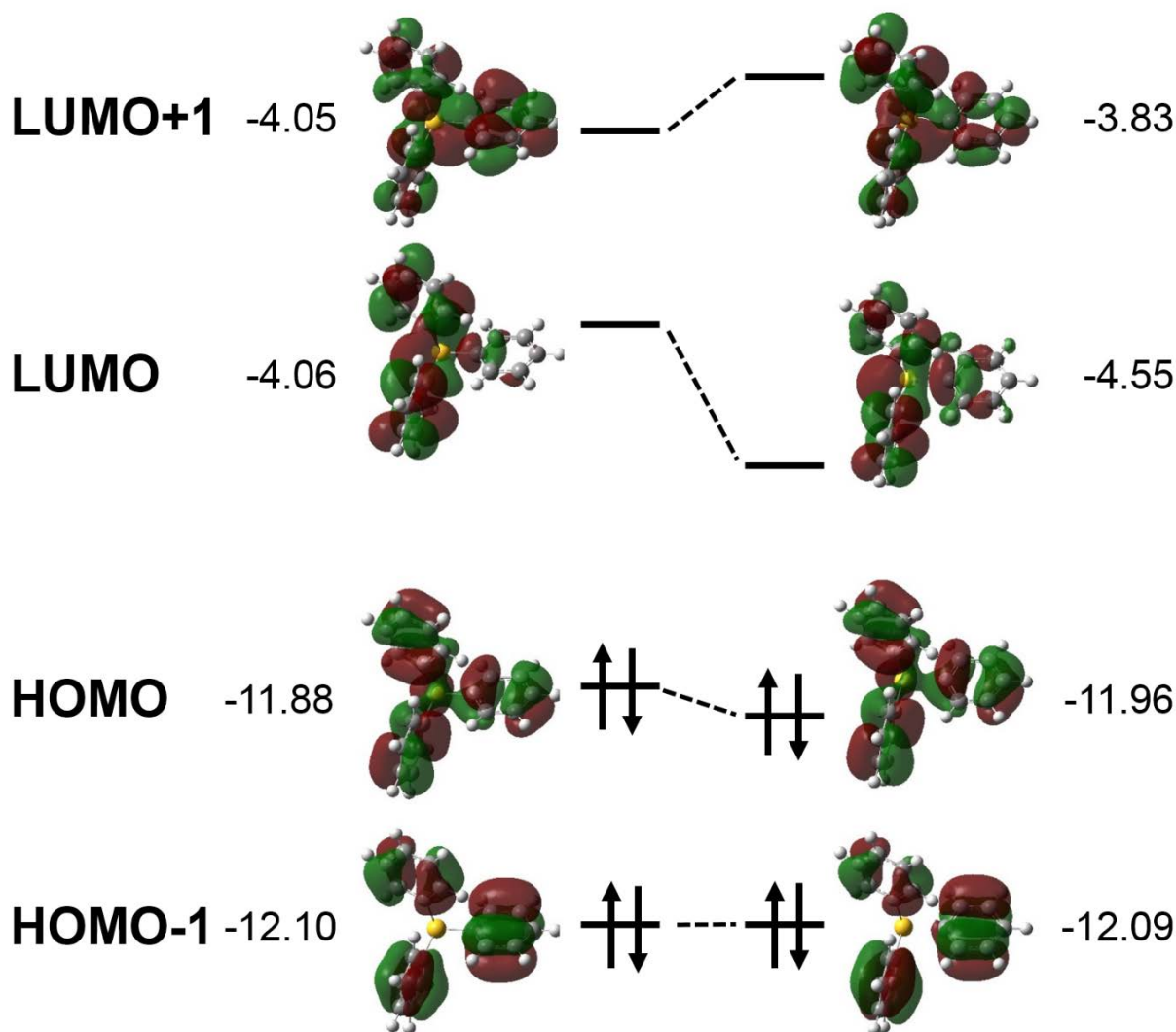
황인승 et al

생각할 수 있다. 다른 오비탈들의 모양을 살펴보면 LUMO+1 은 결합성, HOMO 와 HOMO-1 은 비결합성 오비탈인 것으로 볼 수 있고, 그 때문에 에너지가 올라가거나 비슷한 값을 가지는 것으로 보인다. 따라서 triphenylsulfonium 양이온의 해리과정에서는 점유 오비탈에서 LUMO 로 들뜨는 과정이 크게 기여하는 것을 알 수 있다.

Table 2. triphenylsulfonium 양이온의 M06-2X 범함수를 이용한 TDDFT 계산 결과

에너지 준위	Main excitation	흡수 파장(nm)	진동자 세기
1	H-2→L, H-1→L+1, H→L+2	232.36	0.0119
2	H→L, H-2→L, H-4→L	230.05	0.0373
3	H→L+1, H-1→L+1, H-3→L+1	229.85	0.0325
4	H→L	223.18	0.1864
5	H→L+1	222.64	0.1982
6	H-1→L, H-2→L+1	204.67	0.0009
7	H-2→L	202.76	0.0318
8	H-2→L+1, H-4→L	202.47	0.0387
9	H-5→L+1, H-1→L+1, H-4→L+5, H→L+2	201.43	0.0164
10	H-5→L, H-4→L, H-3→L	198.78	0.0030
11	H-4→L+1, H-3→L+1	198.56	0.0032
12	H-5→L+1, H-4→L+1	198.12	0.0006
13	H→L+2, H-4→L+1	191.28	0.1271
14	H-1→L+2	188.08	0.4837
15	H→L+3	188.04	0.1468
16	H-2→L+2	187.95	0.5136
17	H-3→L+1, H→L+5, H-1→L+3	185.31	0.0406
18	H-3→L, H→L+4	185.15	0.0456
19	H-2→L+3, H-1→L+3	177.94	0.3833
20	H-1→L+3, H-2→L+3	177.87	0.3765
21	H-3→L+3	177.33	0.1143
22	H-3→L+2	175.25	0.1069
23	H-4→L+3, H→L+5	174.55	0.0140
24	H-5→L+3, H→L+4	174.38	0.0202

H : 최고준위 점유 분자오비탈 (HOMO), L : 최저준위의 비점유 분자오비탈(LUMO) Main excitation: TDDFT 계산 결과에서 계수의 절댓값이 높은 excitation 들이다. H 와 L 뒤의 숫자는 HOMO 나 LUMO 보다 해당 숫자만큼 위, 아래에 있는 오비탈들을 의미한다.



**Figure 9.** Triphenylsulfonium 양이온의 프론티어 오비탈의 모양과 에너지, 왼쪽은 페닐-황 사이의 결합 길이를 늘이기 전 최적화된 구조에서의 분자오비탈이고, 오른쪽은 결합 길이를 0.025nm 늘인 후의 분자 오비탈이다. 옆의 숫자는 오비탈 에너지로 단위는 eV.

### 결론

Triphenylsulfonium 양이온의 광학적 특성과 분해 반응의 메커니즘을 알아보기 위해 DFT 와 TDDFT 계산을 수행하였다. Triphenylsulfonium 염의 성질을 잘 표현하는 범함수를 찾기 위해 triphenylsulfonium triflate 의 자외선 흡광스펙트럼 실험 결과를 B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2X 을 이용한 TDDFT 계산 결과와 대조하였고, 그 결과 M06-2X 가 triphenylsulfonium 화합물의 계산에 가장 적합하였다. Triphenylsulfonium 양이온의 분해 반응 기작을 알아보기 위해 탄소-황 결합 길이를 변화시키며 TDDFT 계산을 수행하여 포텐셜 에너지 곡선을 얻었다. 그 결과 triphenylsulfonium 양이온이 해리되는 과정에서 LUMO 로 들뜨는 성분이 포함된 여기상태들이 주로

참여하는 것으로 밝혀졌다. 이는 LUMO 가 반결합 오비탈이기 때문에, LUMO 에너지가 탄소-황 결합길이가 길어질수록 낮아지기 때문이다

**감사의 말.** 이 연구는 EDISON 과제를 통해 지원받아 수행되었습니다.

### 참고문헌

1. Angelopoulos, M.; Shaw, J. M.; Huang, W.-S.; Kaplan, R. D. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlinear Opt.* **1990**, *189*, 221–225.
2. Kapetanakis, E.; Douvas, A. M.; Argitis, P.; Normand, P. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 5667–5674.
3. Georgiadou, D. G.; Palilis, L. C.; Vasilopoulou, M.; Pistolis, G.;

## EDISON 계산화학 경진대회

- Dimotikali, D.; Argitis, P. *Synth. Met.* **2013**, *181*, 37–44.
4. Georgiadou, D. G.; Vasilopoulou, M.; Palilis, L. C.; Petsalakis, I. D.; Theodorakopoulos, G.; Constantoudis, V.; Kennou, S.; Karantonis, A.; Dimotikali, D.; Argitis, P. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 12346–12354.
5. Dektar, J. L.; Hacker, N. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6004–6015.
6. Crivello, J. V.; Lam, J. H. W. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1979**, *17*, 1047–1057.
7. Petsalakis, I. D.; Theodorakopoulos, G.; Lathiotakis, N. N.; Georgiadou, D. G.; Vasilopoulou, M.; Argitis, P. *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *601*, 63–68.
8. Kim, K.; Jordan, K. D. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 10089–10094.
9. Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51–57.
10. Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241.
11. Koo, H. Y.; Lee, H.-J.; Kim, J. K.; Choi, W. S. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3932–3937.
12. Ishii, H.; Usui, S.; Douki, K.; Kajita, T.; Chawanya, H.; Shimokawa, T. In *Proc. SPIE 3999, Advances in Resist Technology and Processing XVII, 1120*; Houlihan, F. M., Ed.; 2000; pp. 1120–1127.

황인승 et al