

# Studies on the Synthesis of Acetylene Polymers Containing Sulfur Groups(硫黄基を有するアセチ レン系高分子の合成に関する研究)

著者	金 成 柱
号	1078
発行年	1986
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/9814">http://hdl.handle.net/10097/9814</a>

氏名	Kim 金	Seong 成	Ju 柱
授与学位	工学博士		
学位授与年月日	昭和62年3月25日		
学位授与の根拠法規	学位規則第5条第1項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用化学専攻		
学位論文題目	Studies on the Synthesis of Acetylene Polymers Containing Sulfur Groups (硫黄基を有するアセチレン系高分子の合成に関する 研究)		
指導教官	東北大学教授	松田 実	
論文審査委員	東北大学教授	松田 実	東北大学教授 天野 杲
	東北大学教授	内田 勇	東北大学教授 飯野 雅

## 論文内容要旨

### 第1章 緒言

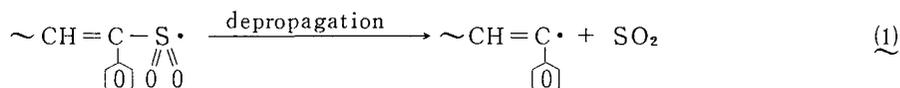
硫黄化合物は地球上に多量に存在する化合物の一つである。元素硫黄( $S_8$ )は八員環の環状構造をとっており、その同族体としては、スルホキンド(SO), 二酸化硫黄( $SO_2$ )等の様な酸化物がある。特に二酸化硫黄はオレフィンとラジカル共重合により、1:1交互共重合体を与える。この場合、その天井温度( $T_c$ )の殆どが $100^\circ\text{C}$ 以下であり、ポリスルホンの生成とモノマー構造との関係に関する詳しい研究がある。一方、二酸化硫黄とビニルモノマーとのラジカル共重合の場合は、重合条件により多様な組成を持つ共重合体を与える。応用面において、これらポリスルホンは高感度電子線ポジ型レジスト材料として注目的になっている。しかしながら、ポリ(オレフィン スルホン)の場合、耐ドライエッチング性が充分でない欠点がある。

本論文では、二酸化硫黄とアセチレン誘導体とのラジカル共重合反応を行い、その成長機構及び天井温度等に関して検討する。更に、得られた共重合体に対する熱分解及び放射線分解挙動を検討し、これらの結果と関連して電子線ポジ型レジスト材料としての応用を試みた。またアセチレン誘導体のコモノマーとして二酸化硫黄の代りに元素硫黄を用い、その共重合性及び得られた共重合体に対する電気伝導性を検討した。

## 第 2 章 二酸化硫黄とフェニルアセチレンとのラジカル共重合反応

二酸化硫黄はフェニルアセチレン (PA) と容易にラジカル共重合し、多様な組成を持つポリ (PA スルホン) を与える ( $PA/SO_2 \geq 1$ )。したがって、本章では、その共重合体の組成と重合条件との関係より、ポリスルホンの成長機構を検討した。更に得られた共重合体に対する IR スペクトル、熱分解挙動などに関して検討した。

本共重合反応において、共重合体中の PA 単位の含量は、(1) 全モノマー濃度 ( $[PA] + [SO_2]$ ) を高くすることにより、(2) 重合温度が高くなるにつれて、(3) この共重合系にピリジンを添加することによって、増加する。この結果は、本共重合系の成長過程中に (1) の様な成長スルホニルラジカル末端の解成長過程が存在することを明らかにする。



組成を異にするポリ (PA スルホン) に対して赤外線吸収スペクトルを測定した結果、スルホニル基の非対称伸縮振動 ( $\nu_{as}$ ) に起因する吸収は、その共重合体中の PA の含量が多くなるほど低波長側にシフトすることが分った。この結果は、共重合体中の PA の含量が増加するほど、主鎖上に連続する二重結合の数が増加し、非局在化した  $\pi$ -電子が来て S-O 結合の一重結合性を高くするためと考えられる。

ポリ (PA スルホン) の熱分解は、弱い C-S 結合からランダム的に切断され、生成したスルホニルラジカルは直ちに  $SO_2$  分子に変換することと考えられる。

## 第 3 章 二酸化硫黄とアルキンとのラジカル共重合反応

本章では、二酸化硫黄と側鎖の長さを異にするアルキンとのラジカル共重合反応を行い、その天井温度 ( $T_c$ ) を検討し、得られた共重合体に対して、放射線分解、電子線ポジ型レジスト材料としての応用可能性などに関して検討した。

この共重合系は、PA- $SO_2$  共重合系と異なり、重合条件と関係なく 1:1 交互共重合体のみを与える。重合温度を上げて行くときある温度の以上では重合物を与えない温度、即ち、天井温度を実験的に観測することが出来た。二酸化硫黄のコモノマーとして 1-ヘキシシン (HY) と 1-オクチン (OY) を用いた場合、仕込み濃度積が、 $[HY][SO_2] = [OY][SO_2] = 0.25 \text{ mol}^2/\text{l}^2$  の時、天井温度が各々  $90.5^\circ\text{C}$  と  $84.5^\circ\text{C}$  であった。またモノマー濃度積が高くなるにつれてその天井温度も高くなる結果を得た。この結果は、この共重合系の成長過程に成長ラジカル末端からの解成長過程が存在することを明らかにする。 $SO_2$ -アルキンの共重合系における成長過程と解成長過程の活性化エネルギー、 $E_p$  と  $E_d$  を求めるため、 $SO_2$ -OY の共重合系を用いて検討した。その結果、 $E_p = 12.2 \text{ kcal/mol}$ 、 $E_d = 26.7 \text{ kcal/mol}$  の値を得た。この  $E_d$  は、オレフィンである 1-ブデンと二酸化硫黄の共重合系の  $E_d (= 20.3 \text{ kcal/mol})$  に比べて高い。この差は成長ポリマールラジカル末端の C-S 結合の結合エネルギーの差に起因するものと考えられる。即ち、OY- $SO_2$  の共重合系の場合、主鎖中に二重結合が存在するため、この二重結合と電子吸引基であるスルホニル基との

相互作用により、成長ポリマーラジカル末端のC-S結合の二重結合性が高くなるためと考えられる。OY-SO<sub>2</sub>の共重合系におけるエンタルピー(ΔH<sub>p</sub>)とエントロピー(ΔS<sub>p</sub><sup>o</sup>)の変化は各々-14.3 kcal/molと-37.7 kcal/molであった。

側鎖の長さを異にするポリ(アルキン スルホン)を合成し、これら共重合体に対する放射線分解挙動を、線源として<sup>60</sup>Co-γ線を用いて検討した。ポリ(オレフィン スルホン)と比較するため、ポリ(ブテン-1 スルホン)に対しても検討した。これらポリスルホンは放射線の照射により、主鎖切断が優先する。しかしながら、少しの架橋も伴う。したがって、100 eVのエネルギーを吸収した時の切断効率(G<sub>s</sub>)と架橋効率(G<sub>x</sub>)に対して検討した。ポリ(アルキン スルホン)としては、アルキンの側鎖の長さにより、ポリ(ヘキシン-1 スルホン)からポリ(ノニン-1 スルホン)までのものを用いた。これら共重合体のG値は、側鎖の影響を受けずに、G<sub>s</sub>値が約1.2で、G<sub>x</sub>値が約0.3であった。一方、ポリ(ブテン-1 スルホン)の場合はG<sub>s</sub>値が6.2で、ポリ(アルキン スルホン)より遥に高い切断効率を見せた。この結果は共重合体の主鎖に存在するC-S結合の結合エネルギーと関係があり、天井温度と同じ様に説明することができる。即ち、ポリ(アルキン スルホン)とポリ(オレフィン スルホン)とのG<sub>s</sub>値の差は、天井温度の高低と深く関係する。

ポリ(アルキン スルホン)の有機溶媒に対する溶解性は、アルキンのアルキル基の鎖長の長さ依存する。即ち、プロピン、1-ブテン、1-ペンテンからなるポリスルホンは不溶であるが、1-ヘキシンとそれより長い側鎖を持つアルキンから成るポリスルホンは一般に可溶である。したがって、ポリ(ヘキシン-1 スルホン)からポリ(ノニン-1 スルホン)までの共重合体を用い、電子線レジスト材料として評価を行った。ポリ(ヘキシン-1 スルホン)の感度が6.4×10<sup>-7</sup> C/cm<sup>2</sup>(加速電圧: 20 kV)と一番高く、アルキンの側鎖の長さとともに感度が低下して行き、ポリ(ノニン-1 スルホン)の場合、1.1×10<sup>-4</sup> C/cm<sup>2</sup>という低い感度を示した。側鎖が長くなるにつれて、感度が低下することは、リゾグラフィープロセス中に側鎖の結晶化が起き溶解しにくくなるためと考えられる。一般にG<sub>s</sub>値と感度とは比例関係にある。しかしながら、ポリ(ヘキシン-1 スルホン)の場合、G<sub>s</sub>値がポリ(ブテン-1 スルホン)に比べて約4倍低い、対等な感度を示す。この結果は、感度は分子量の変化のみならず溶解度特性に対する依存度も大きいことを意味する。しかも、耐プラズマエッチング性を検討した結果、ポリ(ヘキシン-1 スルホン)の方がポリ(ブテン-1 スルホン)に比べて良い性能を示す結果を得た。

## 第4章 二酸化硫黄、アセチレン誘導体、及び1-ブテンとのラジカル三元共重合反応

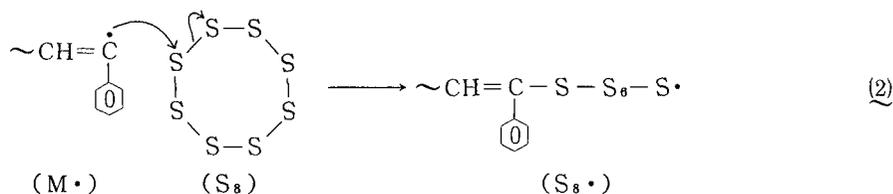
本章では、天井温度効果を避けるため-20℃で、ラジカル三元共重合反応を行い、その組成を調べることにより、スルホニルラジカル(〜 $\dot{S}O_2$ )に対する相対反応性を検討した。用いたアセチレン誘導体は、1-ヘキシンより1-デシンまでのものを用いた。スルホニルラジカルに対するアルキンの付加速度は、1-ブテンに比べて5~7倍ぐらいおそい。この結果は、C≡C三重結合のπ電子がC=C二重結合に比べて強く結合されていることに起因することと考えられる。一方、フェ

ニルアセチレンはアルキンに比べて8~10倍速い。この差は、アルキンから出来たラジカルよりフェニルアセチレンから出来たラジカルの方がより安定なラジカルであるためと考えられる。しかし、ポリ(ブテン-1 スルホン)の形成に対する天井温度(60℃)の近くまで重合温度を高めると三元共重合物中の1-アルキンの含量が高くなることが分った。

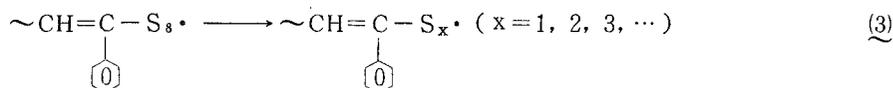
## 第5章 元素硫黄とアセチレン誘導体との共重合反応

本章では、アセチレン誘導体のコモノマーとして元素硫黄(S<sub>8</sub>)を用い、共重合性を検討した。更に、得られた共重合体に対する電気伝導度の測定も行った。

アセチレン、1-ペンチン、及び1-ヘキシンの様なアルキンは元素硫黄と共重合物を与えず、フェニルアセチレン(PA)は50~80℃の重合温度で容易に共重合物を与える。本研究の実験条件では、共重合体のPAの含量が大凡20~50mol%の範囲の組成を示した。元素硫黄の逆天井温度(159℃)よりはるかに低い温度で共重合物を与える結果より、元素硫黄の開環は、(2)のようにPAラジカルの攻撃を受けて起るものと考えられる。



(2)の直線状のS<sub>8</sub>・ラジカルのS-S結合が切断され、(3)のようなラジカルを生成し、xの値により共重合物の組成が決まると考えられる。



共重合体  $-\text{[CH}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{]}_{0.29}\text{-(S)}_{0.71}$  を用い電気伝導度を測定した結果、 $2.2 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$  の値を示した。しかし、I<sub>2</sub>とSO<sub>3</sub>のドーピングにより $1.1 \times 10^{-3} \sim 5.5 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$  までの伝導度の向上を見せた。

## 第6章 総括

本章では、本研究で得られた結果を総括した。

## 審査結果の要旨

機能性高分子をデザインするとき、硫黄基を主鎖に有する高分子には結合エネルギーが比較的小さい炭素-硫黄結合が存在するので、炭素結合のみからなる高分子には認められない特異な挙動が期待できる。著者はこのような観点から二酸化硫黄(SO<sub>2</sub>)もしくは硫黄とアセチレン系モノマーの共重合物を合成し、生成機構、分解挙動、及び若干の電子材料への応用について研究した。本論文はその成果をまとめたもので、全編6章よりなる。

第1章は緒論である。

第2章は、SO<sub>2</sub>とフェニルアセチレン(PA)のフリーラジカル共重合の反応機構及びこの共重合物の熱分解機構について述べたもので、逆成長反応が存在すること、共重合物組成はこの反応の起り易さに依存すること、熱分解はSO<sub>2</sub>含量の多い共重合物ほど容易に起こることなどを見出している。これは貴重な知見である。

第3章では、SO<sub>2</sub>とアルキル置換アセチレン(AY)の共重合を研究している。まず、成長反応速度と逆成長反応速度が等しくなる温度をAYと濃度を変えて決定し、成長スルホニルラジカルの性質と反応性について論じている。次いで、SO<sub>2</sub>とAYの共重合物のγ線による分解を行い、照射線量と照射前後の分子量変化の関係から結合の切断と橋かけ反応の効率を決定してこれらの共重合物がポジ型電子線レジストとして十分な感度を有することを予測している。実際、電子線(20 kV)の照射により $6.4 \times 10^{-7} \text{ C/cm}^2$ の感度を得ている。これはレジスト材料への応用の可能性を示唆した重要な知見である。

第4章は、オレフィンとして1-ブテン(BT)を用いSO<sub>2</sub>とAYの三元系の共重合物の組成に及ぼす温度効果について述べたもので、成長スルホニルラジカルへのBTとATの相対反応性を決定している。

第5章では、硫黄とPAの共重合反応を行い、硫黄原子を介しての共役二重結合を主鎖に有する新しい型の高分子を得て導電性高分子への応用について検討したことについて述べている。I<sub>2</sub>もしくはSO<sub>3</sub>でこの高分子をドーブすることにより $1.1 \times 10^{-3}$ ないし $5.5 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ の電導度を得られているが、これは貴重な知見である。

第6章は総括である。

以上要するに本論文は、SO<sub>2</sub>もしくは硫黄とアセチレン系モノマーの共重合物を合成し、生成機構を検討し、若干の電子材料への応用も併せ検討したもので、高分子化学工業の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。