

論文

ポリ(4-ヒドロキシスチレン スルホン)の気相シリル化による

篠田 勉* 古澤寛子**

Desulfonylation of poly(4-hydroxystyrene sulfone) by vapor phase silylation

Tsutomu SHINODA and Hiroko FURUSAWA

Abstract Vapor phase silylation of poly(4-hydroxystyrene sulfone) (**PHOSS**) film was carried out with (trimethylsilyl)dimethylamine (**TMSDMA**) as a silylation reagent. Infrared spectroscopy was used to follow the silylation. Phenolic hydroxyl groups were trimethylsilylated, but desulfonylation of **PHOSS** was greatly enhanced simultaneously. The reaction rates were investigated at reaction temperatures of 50, 60, and 70 . The rate of silylation increased with increasing reaction temperature. However, the rate of desulfonylation was very high in the presence of **TMSDMA** and was virtually invariant with reaction temperature. It was confirmed that trimethylsilylation in the polymer side chain of **PHOSS** enhanced desulfonylation in the main chain. Trimethylsilylation might be expected to lower the ceiling temperature of the polymer.

Keywords Desulfonylation, Vapor phase silylation, IR spectroscopy, Poly(4-hydroxystyrene sulfone), (Trimethylsilyl)dimethylamine

1. はじめに

ポリ(スチレン スルホン)は紫外線や電子線照射により分解して、ポジ型レジストになることが知られている¹⁾。一方、ケイ素を含むレジストは酸素プラズマに対する耐性に優れるため、2層レジストプロセスの上層レジストとして使用される²⁾。我々は、フェノール性水酸基が気相シリル化する事実に注目して³⁾、新規ポリスルホンであるポリ(4-ヒドロキシスチレン スルホン) (**PHOSS**)を合成し、気相シリル化反応について検討した。その結果、**PHOSS**の脱スルホン化が著しく加速される、新しい高分子反応を見出したので以下に報告する。

2. 実験方法

2.1 PHOSSの合成

モノマーの4-トリメチルシリルオキシスチレン (**TMSOSt**)は以前報告した方法で合成した⁴⁾。ポンペから液化し五酸化二リンで良く乾燥した2倍モル量の二酸化硫黄に **TMSOSt** を溶解し、重合開始剤として **TMSOSt** の50分の1モル量の *tert*-ブチルヒドロペルオキシドを用い、-80 に68時間放置して重合した。反応混合物を-196 に冷却して重合を停止した後、過剰の二酸化硫黄を排気により除くと白色の樹脂が得られた。この樹脂は空気に触れると鮮やかな紫色に着色した。ジメチルスルホキシド (DMSO) を溶媒、1,4-ジオキサンを

沈殿剤として樹脂を再沈殿精製し、目的とする **PHOSS** を収率77%で得た。

2.2 気相シリル化反応

シリル化剤としてトリメチルシリルジメチルアミン (**TMSDMA**)を用い、反応容器として光路長10 cmのIR用気体セルを使用した。**PHOSS**のDMSO溶液をKBr板上に塗布し、室温で減圧乾燥後気体セルにセットした。セルを排気後図1の装置により **TMSDMA**の室温の飽和蒸気(約80 Torr)を導入し、コックを閉じて一定温度のオープンに所定時間放置した。オープンから取り出したセルを排気後Arガスを導入してIRを測定した。カーブフィッティングはDeltaGraph4.0J(Polaroid社)を使用して行った。

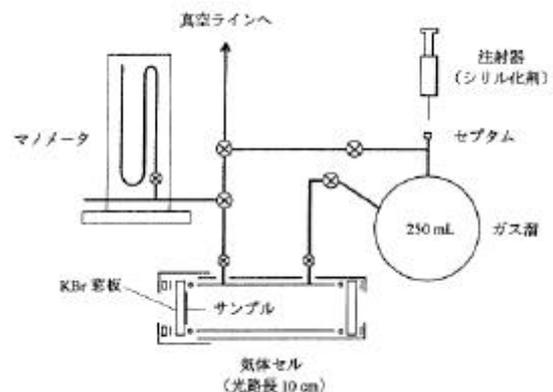


図1 気相シリル化反応装置の概略図

*電子技術グループ **技術評価室

3. 結果及び考察

3.1 PHOSSの合成

TMSOSt と二酸化硫黄とのラジカル共重合反応により **PHOSS** を合成した。4-ヒドロキシスチレン (**HOSt**) はフェノール性水酸基 (OH 基) を有するため重合禁止剤として働くと考え、トリメチルシリル基 (TMS 基) により保護した **TMSOSt** をモノマーに用いた。再沈殿精製して得られた樹脂の化学構造は、IR, ¹H NMR, 及び¹³C NMR により決定した。特に、加水分解により TMS 基が消失し、代わって OH 基が存在している (DMSO-d₆ 中濃度 0.40 mol L⁻¹ で 9.7 ppm, D₂O の添加により減少) ことは¹H-NMR により確認した。得られた **PHOSS** の分子量はポリスチレン換算で Mw=76800, Mw/Mn=2.84 だった。

3.2 気相シリル化反応

図2 a は **PHOSS** フィルムの IR スペクトルである。**PHOSS** は室温で70分間 **TMSDMA** の蒸気に接触させても変化しなかった。100 °C で60分間接触させると **PHOSS** は消失した。そこで、70 °C で30分間シリル化したところ、1254, 914, 及び845 cm⁻¹ の吸収が増大したことから、トリメチルシリル化が進行したと判断した。1254及び845 cm⁻¹ の吸収は Si-CH₃ に、914 cm⁻¹ の吸収は Si-O-C に基づくと考えられる。図2 b に **PHOSS** フィルムを70 °C で13時間シリル化した後の IR スペクトルを示す。

ところで、図2 b は、a と比較するとスルホン基に帰属される1311及び1125 cm⁻¹ の吸収が減少しており、別途合成したポリ(4-((トリメチルシリル)オキシ)スチレン) (**PTMSOSt**) のスペクトル(図2 c) に類似

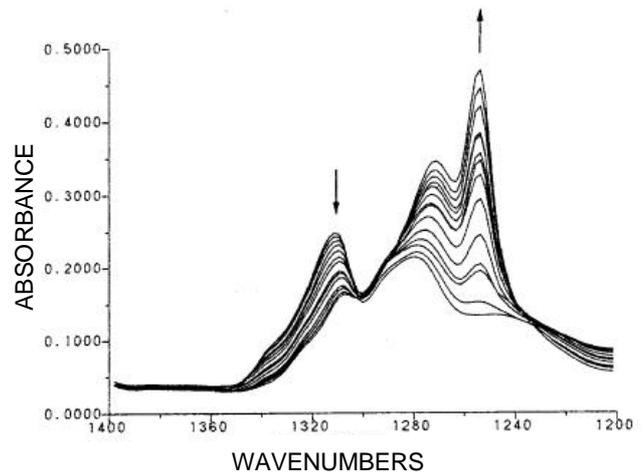


図3 シリル化によって観測される IR スペクトルの等吸収点 (1400 - 1200 cm⁻¹, 反応温度 50 °C)。シリル化の反応時間: 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 h (1254 cm⁻¹ で下から)。

した⁴⁾。さらに、シリル化を1時間毎に追跡した IR スペクトル変化では、図3に示すように等吸収点が観測された。これらのことから **PHOSS** ポリマーは、側鎖のフェノール性水酸基をトリメチルシリル化すると、主鎖のスルホン基を脱離することが明らかとなった(図4)。このような側鎖の化学反応が主鎖の反応を引き起こす高分子反応は、従来知られていない新しい高分子反応である。

3.3 脱スルホン化反応速度

シリル化剤が存在しない時、**PHOSS** の1311cm⁻¹ の吸光度 $A_{1311}(t)$ の初期値に対する変化を、加熱時間 t

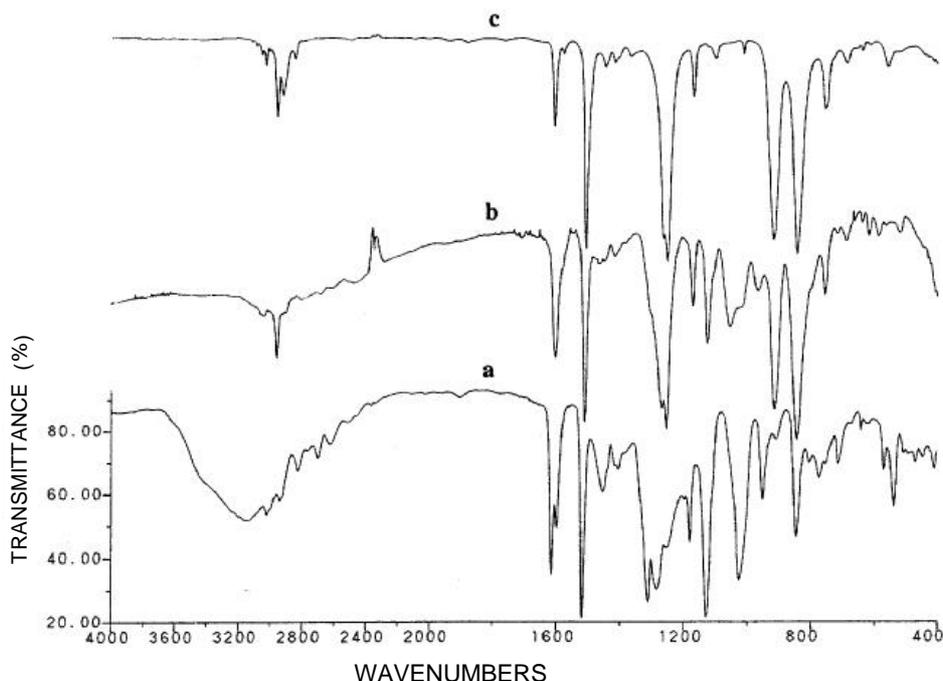


図2 シリル化による FTIR スペクトルの変化 (a)原料の **PHOSS** フィルム, (b)70 °C で13時間シリル化後の **PHOSS** フィルム, (c)**PTMSOSt** フィルム。

表1 脱スルホン化反応の速度.

Reaction Temp (°C)	Reaction Rate, k_d (h^{-1})	
	(Silylation Reagent)	
	TMSDMA	None
50	2.0 ^a	3.2×10^{-3}
60	1.3 ^a	3.8×10^{-3}
70	2.9 ^b	8.3×10^{-3}

^a Equation 4 was employed with three parameters (k_s [TMSDMA], k_d , and α) for the least-squares curve-fitting in Figure 5.

^b The value of k_s [TMSDMA] determined in Figure 4 was substituted into eq. 4, and the remaining two parameters (k_d and α) of the equation were fixed by the least-squares curve-fitting method in Figure 5.

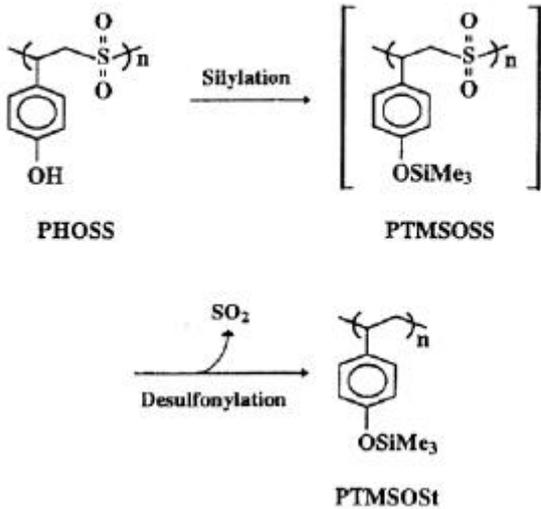


図4 気相シリル化による脱スルホン化のスキーム.

に対してプロットしたのが図5である。この脱スルホン化反応はスルホン基濃度の一次式となり、反応時間 t のスルホン基の濃度は $A_{1311}(t)/l_{1311}$ で表される。ここで l は PHOSS の膜厚、 $_{1311}$ は 1311 cm^{-1} のモノマー単位の分子吸光係数である。従って、脱スルホン化の速度定数 k_d は式1で表される。

$$A_{1311}(t)/A_{1311}(0) = \exp(-k_d t) \quad (1)$$

この式を図5のプロットに当てはめて最小二乗法により求めた k_d の値を反応温度60 の値も含めて表1に示した。いずれの反応温度においても k_d の値は $1 \times 10^{-2} h^{-1}$ より小さく、無視できる値である。

シリル化剤の TMSDMA が存在する時、式2に従って脱スルホン化が起こるとする。



ここで、 k_s はシリル化の速度定数、 $[\text{TMSDMA}]$ は TMSDMA の濃度である。シリル化反応の時間に対して、 $[A_{914}(t)/_{914}]/[A_{1311}(0)/_{1311}]$ 及び $A_{1311}(t)/$

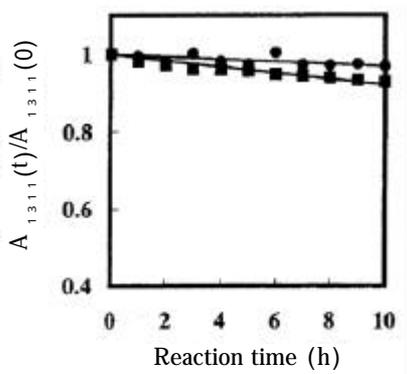


図5 TMSDMA が存在しない時の脱スルホン化反応。反応温度：50 (○), 70 (□)。実線は式1で表される回帰曲線を示す。

$A_{1311}(0)$ をプロットした図をそれぞれ図6, 7に示した。 $_{914}$ は PTMSSO の分子吸光係数が求まらないので、PTMSO の 918 cm^{-1} の分子吸光係数 $262\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ を代用した。 $_{1311}$ は PHOSS の分子吸光係数で $126\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ とした。式2の第1段階のシリル化反応の速度は、 $[\text{TMSDMA}]$ と PHOSS のフェノール性水酸基の濃度との積に比例する。ここで、PHOSS の量に比較して大過剰の TMSDMA 蒸気をプロットの度毎に新たにガスセルに導入したことから、 $[\text{TMSDMA}]$ はシリル化反応中一定と仮定した。一方、フリーなフェノール性水酸基とトリメチルシリル化されたフェノール性水酸基との和はシリル化が進行しても常に一定であり、その和は $A_{1311}(0)/l_{1311}$ で与えられる。トリメチルシリル化されたフェノール性水酸基の反応時間 t の濃度は $A_{914}(t)/_{914}$ で表されるから、フリーなフェノール性水酸基の濃度は $[A_{1311}(0)/l_{1311} - A_{914}(t)/_{914}]$ となる。更に、図6, 7より、反応温度に関係なくシリル化及び脱スルホン化はある一定の割合で停止することから、PHOSS の反応に関与するモノマー単位の割合を α とし、式3, 4を導出した。

$$\begin{aligned} & [A_{914}(t)/_{914}]/[A_{1311}(0)/_{1311}] \\ &= \{1 - \exp(-k_s [\text{TMSDMA}]t)\} \quad (3) \\ & A_{1311}(t)/A_{1311}(0) \\ &= (1 - \alpha) + \{k_d/(k_d - k_s [\text{TMSDMA}])\} \\ & \times \exp(-k_s [\text{TMSDMA}]t) + \{k_s [\text{TMSDMA}] \\ & / (k_s [\text{TMSDMA}] - k_d)\} \exp(-k_d t) \quad (4) \end{aligned}$$

図6に式3を当てはめて求めた $k_s [\text{TMSDMA}]$ の値を表2に示した。この表2の $k_s [\text{TMSDMA}]$ の値を式4に代入して図7のプロットから求めた k_d の値を表1に示した。表1より、脱スルホン化の反応速度はシリル化剤の TMSDMA が存在すると340~630倍加速されることが分かった。

PTMSSO の脱スルホン化の速度は反応温度に依存しないことから、反応の活性化エネルギーは小さいと予想される。オレフィンと二酸化硫黄との共重合体では、オレフィンの炭素数が増加するに従ってポリマーの天井温度が下がることが知られている。また、オレフィンが

表2 シリル化反応の速度.

Reaction Temp (°C)	Reaction Rate, $k_s[\text{TMSDMA}]^a$ (h ⁻¹)	
	PHOSS	PHOSt
50	6.0×10^{-2}	
60	2.8×10^{-1}	
70	1.10	7.9×10^{-2}

^a The saturated vapor pressure of TMSDMA at room temperature, ca. 80 Torr, corresponds to 4.3 mmol L⁻¹ in concentration.

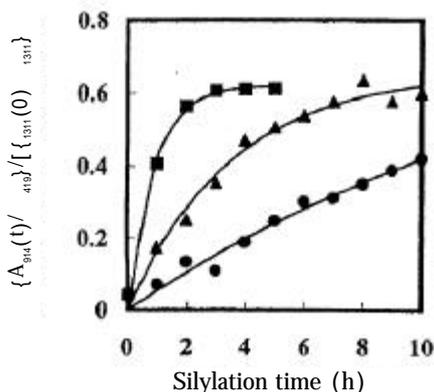


図6 TMSDMAによる気相シリル化反応.
反応温度: 50 (○), 60 (□), 70 (△). 実線は式3で表される回帰曲線を示す.

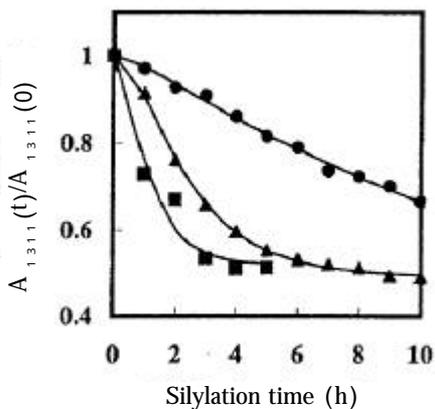


図7 TMSDMA存在下の脱スルホン化反応.
反応温度: 50 (○), 60 (□), 70 (△). 実線は式4で表される回帰曲線を示す.

側鎖に置換基を有すると共重合が起こりにくくなる⁶⁾. シリル化によって PHOSS の脱スルホン化が加速された本実験の結果も、同様の理由によると思われる。すなわち、PTMSOSS の天井温度は PHOSS より低いと推定される。

反応温度50 °C の PHOSS のフェノール性水酸基の最大シリル化率は49%であり、最大脱スルホン化率の44%とかなり良い一致を示した。このことから、約50%のフェノール性水酸基が反応に関与すると考えられる。

我々は、ポリ(4-ヒドロキシシチレン) (PHOSt) のシリル化反応速度も測定した。反応温度70 °C で式5を使って $k_s[\text{TMSDMA}]$ を評価した。

$$[A_{918}(t)/A_{918}(0)]/[A_{1230}(0)/A_{1230}(t)] = 1 - \exp(-k_s[\text{TMSDMA}]t) \quad (5)$$

ここで A_{1230} は $83 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ とした。表2の結果より、PHOSt のシリル化反応速度は PHOSS の約14分の1である。これはフェノール性水酸基の酸性度の違いを反映していると考えられる⁷⁾。PHOSt フィルムは70 °C で83時間 TMSDMA 蒸気を接触させると、フェノール性水酸基は完全にシリル化した。

4.まとめ

新規ポリスルホン (PHOSS) の潜在的な光崩壊能を利用したレジストへの応用を検討した結果、以下のことが明らかとなった。

PHOSS は側鎖のフェノール性水酸基を利用して、気相シリル化によりケイ素の導入が可能である。

側鎖のトリメチルシリル化によって、PHOSS の主鎖のスルホンが速やかに脱離する。

すなわち、PHOSS の側鎖のフェノール性水酸基に置換基を導入すると主鎖の炭素-硫黄結合が不安定化することが明らかとなった。これは導入する置換基の種類を代えることによって、PHOSS を高感度化できる可能性を示唆しており、ポジ型レジスト材料設計の指針が得られた。

参考文献及び注

- 1) 永松元太郎, 乾英夫: 感光性高分子, p.273, 講談社 (1977) .
- 2) フォトポリマー懇話会編: フォトポリマーハンドブック, p.264, 工業調査会 (1989) .
- 3) S.A. MacDonald, H. Schlosser, H. Ito, N.J. Clecak, C. G. Willson: *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 4, 487 (1991) .
- 4) 篠田 勉, 吉川光英: 東京都立工業技術センター研究報告, 第21号, 43, (1992) .
- 5) 圧力80 Torr の TMSDMA は濃度 4.3 mmol L^{-1} に相当する。IR ガスセル中に存在する TMSDMA の量は 0.31 mmol であり、PHOSS 1 mg のモル数の57倍に相当する。
- 6) Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 2nd ed.; H.F. Mark, N.M. Bilales, C.G. Overberger, G. Menges, Eds.; John Wiley & Sons: New York, 1985-1990; p 412.
- 7) T. Shinoda, M. Yoshikawa, T. Nishiwaki: *Polym. J.*, 28, 282 (1996) .

(原稿受付 平成11年8月9日)