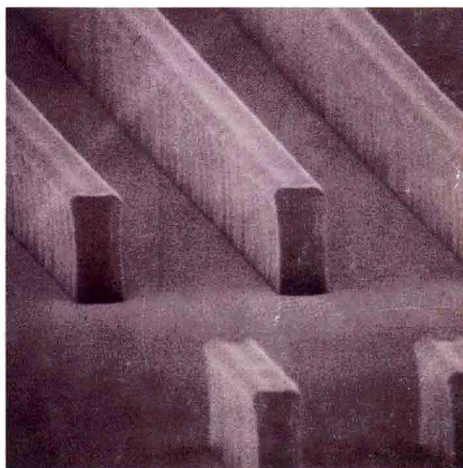


新しい有機ケイ素ポリマー

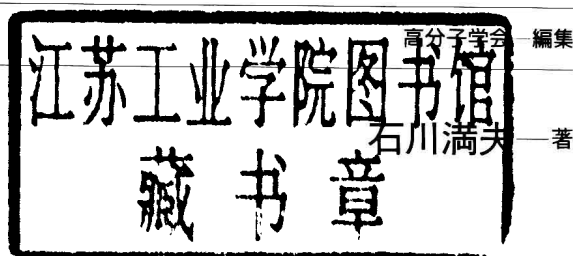
高分子学会—編集

石川満夫—著



共立出版

新しい有機ケイ素ポリマー



「高分子新素材」第2期編集委員 (50音順)

編集委員長	松田 実	東北大学反応化学研究所
編集委員	筏 義人	京都大学医用高分子研究センター
	岡本正義	(株)東芝化学材料研究所
	蒲池幹治	大阪大学理学部
	川口春馬	慶応義塾大学理工学部
	小出直之	東京理科大学理学部
	中西 收	積水化学工業(株)総合研究所
	中浜精一	東京工業大学工学部
	西 敏夫	東京大学工学部
	槇 宏	三井石油化学工業(株) 新技術研究開発センター

本書の全部あるいは一部を断わりなく転載または
複写（コピー）することは、著作権・出版権の侵
害となる場合がありますのでご注意ください。

著者紹介

石川満夫 (いしかわみつお)

1957年 大阪市立大学理工学部卒業

1962年 同大学院理学研究科博士課程修了
理学博士

1986年 広島大学工学部教授，現在に至る

高分子新素材 One Point ②
新しい有機ケイ素ポリマー

検 印 廃 止

© 1991

1991年11月15日 初版1刷発行

著 者 石 川 満 夫

発 行 者 南 條 正 男
東京都文京区小日向4丁目6番19号

印 刷 者 竹 内 一
東京都荒川区東口暮里6丁目20番9号

発行所 東京都文京区小日向4丁目6番19号
電 話 東 京 (3947) 2511 (代表)
郵便番号 112 振替東京 1-57035番

共立出版株式会社

印刷・杜光舎印刷

製本・協栄製本

NDC 578

Printed in Japan

ISBN4-320-04267-0 C3343

社団法人
自然科学書協会
会 員



まえがき

ケイ素は元素の周期表でみると、炭素と同じ族で、しかも炭素のすぐ下に位置している。したがってケイ素化合物は、炭素化合物と類似点が多い。ケイ素は、炭素が炭素-炭素結合をつくる傾向があるのと同じように、ケイ素-ケイ素結合を骨格とする化合物を容易につくることができる。飽和炭化水素の炭素原子すべてをケイ素に置き換えたヒドロポリシラン類、さらにヒドロポリシランの水素原子を有機基で置き換えたいろいろの形式のオルガノポリシラン類が合成されている。

ヒドロポリシラン類は酸素などに対して非常に敏感で、不安定であるが、ケイ素上の水素原子を有機基で置き換えたオルガノポリシランは安定である。ポリシラン骨格を構成しているケイ素-ケイ素結合はもちろん σ -結合から成り立っているが、この σ -電子は、骨格が共役二重結合から成り立っているポリアセチレンの π -電子のように動きまわる（非局在化）ことができる。このようなケイ素-ケイ素結合の特異な性質をうまく利用すると機能材料への展開が期待される。

最近の多岐にわたる科学技術の進歩に伴って、今まで以上の機能を持つ材料が必要となっており、これらの創作に多くの努力が払われている。

ケイ素-ケイ素結合を含むポリマーは、炭素を基本骨格とする従

来の有機ポリマーでは達成し得ないような機能を秘めていると信じられている。ここ 10 年間ほどで、主鎖がケイ素-ケイ素結合のみから成る、いわゆるポリシラン、ならびにケイ素-ケイ素結合と π -電子系とを規則正しく交互に含むポリマーの化学は飛躍的に発展している。本書では、これら両方のポリマーに焦点をあわせ、これまでの発展の経緯とともに、どのような方法でつくるのか、あるいはまたどのような機能を秘めているのかを解説する。1990 年代のケイ素化学がどの方向に発展するかを見さだめるには、ケイ素-ケイ素結合をベースとするポリマーを避けて通ることはできないし、またワンポイントとしてとり上げるには最適のターゲットであると思われる。

1991 年 8 月

著 者

索引

ア行

アモルファスシリコンカーバイド	69
イオン化ポテンシャル	66
一級シラン	12
²⁹ Si-NMR スペクトル	9

カ行

開環重合	29
解重合	29
カーボシラン	68
環化重合	33
感光性	43, 45
固体フィルムの光反応	50
骨格変換反応	35
コポリマー	3

サ行

再分配反応	29
サーモクロミズム	39, 40, 41
酸素プラズマ耐性	56
ジシラニレンエチニレンポリマー	24, 28, 34, 65
ジシラニレンエチニレンポリマー	23
ジシラニレンジエチニレンポリマー	25
ジシラニレンチエニレンポリマー	22
ジシラニレンナフチレンポリマー	21
ジシラニレンフェニレンポリマー	20, 27, 47, 48, 53

ジシラニレンプトエンインポリマー	31
ジシラニレンフリレンポリマー	22
7,8-ジシラビシクロ [2,2,2] オクタ-2,5 ジエン	15
ジシラン留分	16, 70
ジシレン	15
ジフェニルポリシラン	1
ジ-n-ヘキシルポリシラン	4, 41
ジ-n-ペンチルポリシラン	40
1,2-ジメチルジフェニルジシラニレンフ ェニレンポリマー	19
ジメチルポリシラン	1, 2
ジメチルシリレン	44, 45
β -シリコンカーバイド	69, 70
——繊維	69
シリレン	43, 46
——錯体	13
——鉄錯体	14
シレン	48
シロキセン	59
σ - π 相互作用	36, 38
水素-金属交換	24
相間移動触媒	4

タ行

耐酸素プラズマ性	53
多層レジスト法	52
脱塩素縮合	18
脱水素縮合	12, 13

脱ハロゲン重合	12
ダブルシリル化	23
導電性ポリマー	58
頭-尾結合	30
ドデカメチルシクロヘキサシラン	43
ドーパント	62
ドライエッチング	53
——法	52
トランス-コンホメーション	38

ナ行

二重シリル化	34
ネットワーク構造	8

ハ行

バンドギャップ	58, 66
微細加工	52
非線形光学材料	57
ヒドロシリル化	13, 22
フォトレジスト	56
フタロシアナートポリシラン	60
フロタシアナートポリシロキサン	60
ブロックコポリマー	16
不均化触媒	16
ヘキシルメチルポリシラン	3
ポジ型レジスト	55
ホモポリマー	3
ポリ(アルキルシリル)	9, 10
——の紫外吸収スペクトル	11
ポリカーボシラン	68

ポリ(ジシラニレンエチニレン)	64
ポリジフェニルシリレン	1
ポリ[(1,2-ジメチルジフェニルジシラニレン) エンイン-1,4-ジイル]	64
ポリ(1,2-ジメチルジフェニルジシラニレンフェニレン)	34
ポリシランの紫外吸収極大	37
ポリシランオリゴマー	17, 36, 43, 46
ポリ[(テトラエチルジシラニレン) エチニレン]	34, 64
ポリ[(テトラメチルジシラニレン) ジイ]	25
ポリ(ブチルシリル)	10
ポリ(ヘキシルシリル)	10, 11
分散度	5, 15

マ行

マスクドジシレン	15
メタル化	24
メチルシクロヘキシルポリシラン	38
メチルフェニルポリシラン	5, 38
メチルブチルポリシラン	37
メチルプロピルポリシラン	37, 40

ヤ・ラ・ワ行

有機光導電体材料	56
リソグラフィ	54
レジスト	52
Wurtz 型反応	2, 21, 26

化学大辞典 全10巻……………同編集委員会編 B6・平均1000頁
 学生化学用語辞典増補版 大学教育化学研究会編 四八・298頁
 共立化学公式……………妹尾 学編 B6・424頁
 実験化学便覧 新版……………同編集委員会編 B6・628頁
 新しい化学の挑戦……………吉田邦太編 B6・258頁
 英文化学文献探索の手引増補版 中村亮爾編 B6・144頁
 教養の化学……………伊澤康司他編 A5・240頁
 注解付化学英語教本……………川井清泰編 B6・112頁
 工業化学英語 第2版……………中村真一郎他著 A5・150頁
 化学英語演習……………中村亮爾編 B6・122頁
 先生と生徒のための化学実験「科学の実験」編集部編 B5・234頁
 実験化学シミュレーション……………吉村忠志他著 B5・238頁
 化学ドライラボ入門……………吉村忠志他著 B5・174頁
 BASICによる化学……………菊池 修著 B5・222頁
 化学へのアプローチ……………水野護吉著 B5・220頁
 パソコンによる化学計算入門……………佐藤信孝他著 B5・106頁
 大学化学の基礎……………内山毅康著 A5・222頁
 化学の基礎……………西野 忠著 A5・150頁
 基礎化学の基礎……………柴田茂雄他著 B5・292頁
 図説化学……………山村 等他著 A5・206頁
 理科系一般化学……………相川嘉正他著 A5・208頁
 大学一般教養化学教科書……………松浦多聞他編 A5・216頁
 大学教養基礎化学 第2版……………同研究会編 A5・286頁
 大学一般教養化学……………佐田栄三他監修 A5・272頁
 化学概論……………松浦多聞他編 A5・238頁
 わかりやすい物理化学……………関崎正夫著 A5・158頁
 概説物理化学 第2版……………阪上信次他著 A5・318頁
 基礎物理化学……………妹尾 学編 A5・238頁
 理工系基礎物理化学……………柴田茂雄他著 B5・270頁
 物理化学概説 増補版……………小野宗三郎他著 A5・216頁
 物理化学 I 第2版……………小野宗三郎他著 B6・256頁
 演習物理化学……………阪上信次他著 A5・226頁
 詳解物理化学演習……………小野宗三郎他編 A5・336頁
 物理化学演習 改訂版……………小野宗三郎他著 B6・288頁
 物理化学実験法 改訂版……………後藤肇平編 B6・208頁
 化学結合論 改訂版……………小泉正夫訳 A5・608頁
 ラマン分光学……………伊藤純一訳 A5・292頁
 赤外線吸収とラマン効果……………水島三 郎他著 B6・284頁
 化学結晶学入門……………青藤真彦著 B6・204頁
 量子化学の基礎……………平野康一著 A5・204頁
 分子軌道法計算入門……………時田遼男他著 B5・208頁
 電気化学通論 第3版……………田島 栄著 A5・434頁

コリタ電気化学……………藤平正道他訳 A5・248頁
 電気化学 I 改訂版……………吉沢四郎他著 B6・198頁
 電気化学 II 改訂版……………吉沢四郎他著 B6・218頁
 電気化学 III……………吉沢四郎編 B6・278頁
 金属電気化学……………沖 猛雄著 A5・264頁
 界面電気現象……………北原文雄他編 A5・392頁
 表面および界面……………渡辺信淳他著 A5・222頁
 薄膜化技術……………早川 茂他著 A5・232頁
 吸着……………廣伊富長著 B6・224頁
 基礎無機化学……………堀坂邦彦他著 A5・192頁
 構造無機化学 II 第3版……………桐山良一他著 B6・304頁
 錯体化学入門 第3版……………柴田村治他著 B6・182頁
 有機電子論 I 増補版……………井本 隆著 B6・336頁
 有機電子論 II……………井本 隆著 B6・336頁
 分析化学辞典……………同編集委員会編 A5・2242頁
 表面分析辞典……………日本表面科学会編 B6・386頁
 光の応用オージェ電子分光法……………志水隆一他編 A5・250頁
 シャルロー一般分析化学演習 II……………宗森 信訳 B6・300頁
 実験分析化学 訂正増補版……………石橋雅義著 A5・184頁
 定性分析化学 I 改訂版……………曾根興三他訳 B6・288頁
 無機定性分析 改訂版……………木村健二郎他著 A5・340頁
 定量分析の実験と計算1 改訂版……………高木誠司著 A5・544頁
 定量分析の実験と計算2 改訂版……………高木誠司著 A5・624頁
 定量分析の実験と計算3……………高木誠司著 A5・586頁
 核磁気共鳴の基礎と原理……………北丸竜三著 A5・270頁
 パソコンによる機器分析演習……………吉村忠志他著 B5・132頁
 ペーパークロマトグラフ法の実験……………柴田村治他著 A5・186頁
 物質科学のための熱分析の基礎……………斎藤安彦著 A5・416頁
 パソコンによる有機化学……………鶴木 肇著 B5・226頁
 現代有機化学概説……………荒谷孝昭編 A5・182頁
 概説有機化学……………戸田英三他著 A5・342頁
 基礎有機化学……………高木行雄他著 A5・278頁
 有機合成化学……………佐藤 匡著 A5・260頁
 入門高分子測定法……………高分子学会編 A5・188頁
 高分子の科学……………高橋 彰他訳 A5・220頁
 高分子化学 第3版……………村橋俊介他編著 A5・368頁
 高分子電気物性……………金丸 競著 A5・172頁
 入門高分子物性……………高分子学会編 A5・188頁
 入門高分子材料設計……………高分子学会編 A5・220頁
 入門高分子材料……………高分子学会編 A5・188頁
 入門高分子特性解析……………高分子学会編 A5・290頁
 高分子破断の化学……………金丸 競著 A5・142頁

目 次

1. ポリシランの合成	1
A. ポリシランの誕生	1
B. 鎖状ポリシラン	2
C. はしご状および網目状ポリシラン	8
D. ポリシランへの新しいルート	12
2. ジシラニレン- π -電子系ポリマー	19
A. Wurtz 反応による合成	19
B. メタル化を用いる合成	24
C. ジシラニレン- π -電子系ポリマーへの新しいルート	26
3. 紫外吸収スペクトル	36
A. ポリシランオリゴマーの紫外吸収スペクトル	36
B. 高分子量ポリシランの紫外吸収スペクトル	36
C. ポリシランのサーモクロミズム	39
4. 光化学的性質	43
A. ポリシランオリゴマーの光反応	43
B. ポリシランの光反応	45
C. ジシラニレン- π -電子系ポリマーの光反応	47

5. レジストへの応用	52
6. 導電性材料への応用	58
A. 導電性ポリシラン	61
B. 導電性ジシラニレン- π -電子系ポリマー	62
7. 無機材料への応用	67
文 献	73
索 引	79

ポリシランの合成

A. ポリシランの誕生

最初のポリシランであるジフェニルポリシラン（ポリジフェニルシリレン）がジクロロジフェニルシランの金属ナトリウムによる縮合で、Kipping によって合成されたのは 1924 年である¹⁾。これよりさらに 25 年後に、ジメチルポリシランが、ジクロロジメチルシランのナトリウムによる縮合で Burkhard によりつくられている²⁾。しかし、これらのポリマーの構造は明確に決定された



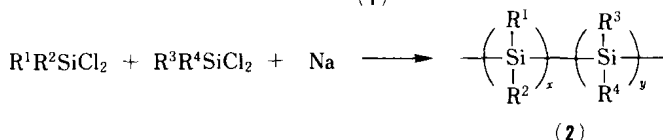
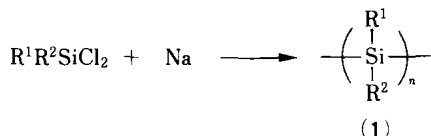
ジメチルポリシラン

わけではない。また得られたポリマーはどのような有機溶媒にも溶けず、加熱しても溶解することなしに分解する。したがって成形することはもちろんのこと、繊維状にも、フィルム状にもできないので、学術的にはいうにおよばず、工業的にもほとんど興味は示されなかった。しかし、1975 年、Yajima ら³⁾⁻⁵⁾がジメチルポリシランから β -シリコンカーバイド繊維への変換を明らかにして以来、さらに有機溶媒に溶け、成形したり、フィルム状あるいは繊維状にしようるポリシランが合成されるにいたって、この分野はにわかに脚光をあびるようになった。

B. 鎖状ポリシラン

ジメチルポリシランが有機溶媒に溶けないのは、結晶性が非常によいためといわれている。もう一つの不溶性の原因は、工業的につくられるジクロロジメチルシランには、ごく少量のトリクロロメチルシランが不純物として含まれているためといわれている。注意深く精製したジクロロジメチルシランを用いてナトリウムによる縮合で得られるメチルポリシランは、低温では有機溶媒に溶けないが、200°C以上では種々の有機溶媒に可溶となる⁶⁾。

ジクロロジメチルシランのメチル基を、1つあるいは2つとも他のグループで置き換えたジクロロシランを出発原料として、ナトリウムで縮合させると、結晶性が低下し、有機溶媒に可溶の高分子量のポリシラン(1)が得られる^{6)~10)}。



n-ヘキシル基のような長鎖アルキル基を持つポリシラン類も、まったく同じように沸騰トルエン中、相当するジクロロシラン類をナトリウム分散により縮合させることにより得られる。このようなジクロロシランの Wurtz 型反応で得られるポリシランは、収率が低く、常に少量の有機溶媒に不溶のポリマーが生成し、時には可溶性ポリマーとの分離が難かしくなる場合がある。2種類のジクロロシランをナトリウムにより共縮合させると、収率よく

コポリマー(2)を得ることができる。コポリマーの合成ではホモポリマー(1)の合成でみられるような不溶物は生成しない。

得られたポリシランの性質はケイ素上の置換基の種類に依存するが、一般には熱可塑性で、トルエン、エーテルあるいはクロロホルムなどのハロゲン化炭化水素に可溶であり、アルコールには不溶である。また、GPC(gel permeation chromatography)でポリマーの分子量分布を調べると、ほとんどの場合、図1.1のヘキシルメチルポリシランで示されるように2つの幅広いフラクションからなる、いわゆる“bimodal”な分子量分布を示す^{10),11)}。

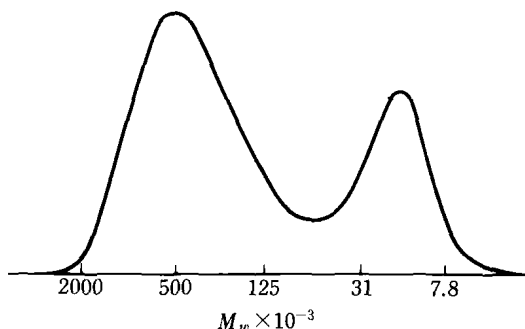
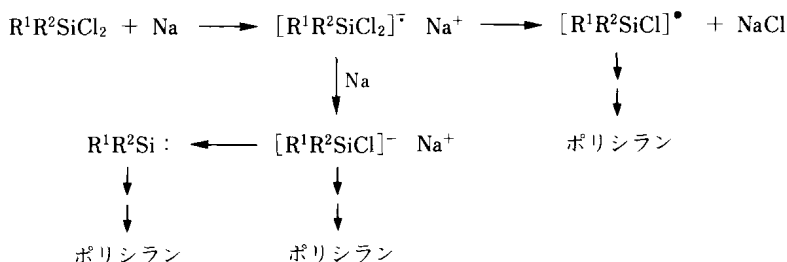


図1.1 $[\text{CH}_3(n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{Si})]_n$ のGPC¹⁰⁾

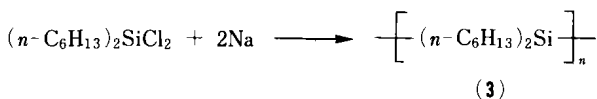
“bimodal”な分子量分布を示す原因としては、少なくとも2つ以上の異なった反応がポリシランの生成に含まれるためと考えられている。ポリシランの生成機構は複雑で不明な点が多いが、おそらく反応の第一段階は、金属ナトリウムからジクロロシランへの電子移動によりジクロロシランのアニオンラジカルが生成し、ついでシリルラジカルあるいはシリルアニオンなどの中間体が生じ、これらの中間体が反応することによって主鎖が成長するもの

4 1. ポリシランの合成

と考えられる^{10),12)~14)}。



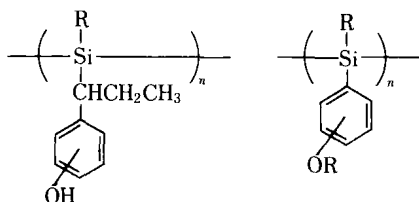
上に述べたように、ジクロロシラン類の沸騰トルエン中、ナトリウムとの反応による合成法は、ポリシランの収率の低いのが欠点である。このような欠点を改良する目的で、種々の試みがなされている。ジメトキシエタンのようなカチオンに対して配位能力の強い溶媒を少量加えると、ある程度ポリマーの収率を上げることができる。たとえば、ジクロロジ(*n*-ヘキシル)シランを沸騰トルエン中、ナトリウム金属で縮合するとジ-*n*-ヘキシルポリシラン(3)が6%の収率でしか得られないが、この系に10%のジメトキシエタンを加えると収率は36%に向上する¹⁵⁾。



クラウンエーテルあるいはクリプタントのような相間移動触媒を用いると、生成するポリマーの分子量分布に大きな影響を与えることが最近明らかにされている。ナトリウムイオンに対して有効に作用する15-クラウン-15の0.25モル%の存在で、ジクロロシランとナトリウムとの反応を行うと、クラウンエーテル不在下

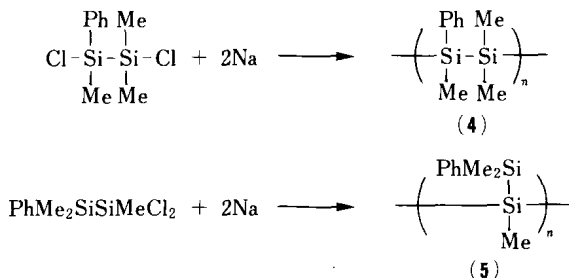
では“bimodal”な分子量分布を示すポリマーが、一つのフラクションからなる“monomodal”な分布を示すようになる¹⁶⁾。また、トルエン中ジクロロシランの縮合を、超音波を照射しながら低温で行うと、“monomodal”で、かつ分散度の低い高分子量のポリマーが得られる。たとえば、ジクロロメチルフェニルシランを少量過剰のナトリウム分散を用い、超音波を照射しながら、40°Cで反応させると分子量が 1.3×10^5 ($\bar{M}_w/\bar{M}_n=1.20$)のメチルフェニルポリシラン (1, $R^1=Me$, $R^2=Ph$) が得られる。反応は短時間で終了するが、反応時間を長くするとポリマーの分子量が低下し、分散度も変化する¹⁷⁾。

ケイ素上にアルコキシフェニル、あるいはヒドロキシフェニルなどの炭素官能性グループをペンダントとして含むポリシラン類も、これらの置換基を持つジクロロシランの金属ナトリウムによる縮合で合成することができる^{18),19)}。もちろんヒドロキシル基を含むポリシランの合成は、あらかじめヒドロキシル基をシリル基などで保護し、縮合が終ったのち保護基を除去するという手段を用いなければならない。



ジクロロジシラン類もポリシラン合成の原料として用いることができる。トルエン中で、1,2-ジクロロ-1-フェニルトリメチルジシランを金属ナトリウムで縮合させると、メチルフェニルシリ

レンとジメチルシリレンとを交互に含むポリシラン(4)が得られる。また、1,1-ジクロロ-2-フェニルトリメチルジシランを同様にナトリウムにより縮合させるとポリシラン(5)を与える^{20a)}。



特にポリシラン(4)の紫外吸収スペクトルは、ジクロロメチルフェニルシランとジクロロジメチルシランの共縮合から得られるポリマー(6)のスペクトルとは吸収波長などが大きく異なる(図1.2)。おそらく共縮合で生成するポリマーではジメチルシリルユニットとメチルフェニルシリルユニットの分子内での配列が規則

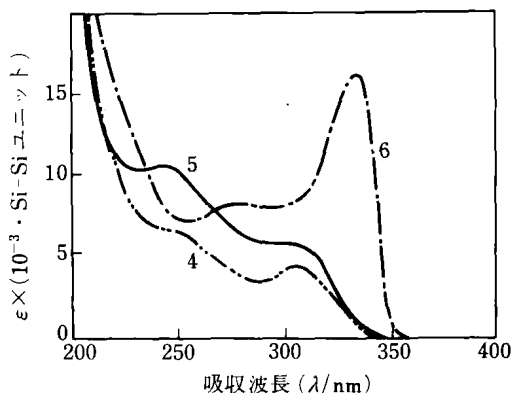


図1.2 ポリシラン $[\text{MePhSi-SiMe}_2]_n$ (4), $[(\text{PhMe}_2\text{Si})\text{MeSi}]_n$ (5) および $[(\text{MePhSi})_x(\text{Me}_2\text{Si})_y]_n$ (6)の紫外吸収スペクトル^{20a)}