

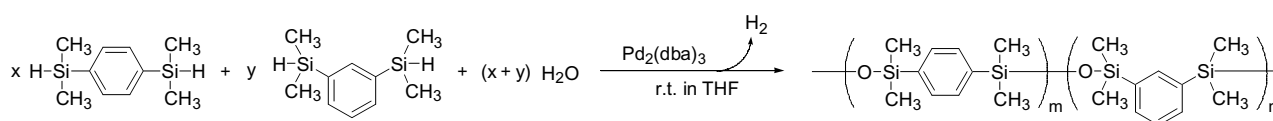
Title	脱水素カップリング反応におけるビス(ジメチルシリル)ベンゼン異性体の反応性
Author(s)	川喜田, 貴彦
Citation	
Issue Date	2001-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2785
Rights	
Description	Supervisor:川上 雄資, 材料科学研究科, 修士

脱水素カップリング反応におけるビス(ジメチルシリル)ベンゼン異性体の反応性

川喜田 貴彦 (川上研究室)

【緒言】半導体デバイスに用いられる層間絶縁膜材料は高集積化に伴う構造の多層化により、絶縁性だけでなく、熱安定性や力学的強度、加工特性などの諸性能が高いレベルで要求されるようになってきた。このような要求に対し、シロキサン結合と芳香環から構成されるシリアレーン-シロキサンポリマーは、シロキサン結合に由来する高い熱安定性、力学的特性を有していることから優れた層間絶縁膜材料として機能することが期待できる。最近、当研究室では、遷移金属触媒を用いた脱水素カップリング反応によって、温和な条件のもと一段階の反応によって合成できる新規経路の開発に成功した。¹⁾ 生成ポリマーは分解温度が 450 以上と高い耐熱性を有する点が特徴であるが、結晶性が高く加工特性などを改善する必要がある。本研究では、実用物性を考慮したポリマー設計を行なうため、ポリマーのもつ耐熱性を維持しながら結晶性を制御することを目的にモノマーであるシラン化合物の異性体反応性とポリマーの熱的物性を検討した。

【結果と考察】ポリマーの分子量は、すべての仕込み比において十分な値が得られたが、モノマーである 1,3-置換体の仕込み比が増加するにつれ減少し、収率も低下した。これは、1,3-置換体が環状の 2 量体を生成し易いことが原因であると考えられる。また、ポリマーは ¹H NMR よりモノマーの異性体比に応じたランダムな構造をもつことが示され、トライアドのタクチシチーを評価した結果、置換基位置の違いによるシランの反応性に変化は認められないと結論づけた。また、ガラス転移温度は 1,3-置換体の増加に応じて低下したが、結晶化温度は 1,4-置換体から構成されるポリマーのみ観測され、分解温度については組成比の違いによる変化は認められなかった。



[1,4-BSB / 1,3-BSB]		yield [%]	M_n^b	M_w/M_n^b	T_g []	T_c []	T_d^c []
feed	composition ^a						
100/0	100/0	89	34800	1.66	-23	15,95	505
70/30	74/26	76	30400	1.65	-33	—	505
50/50	57/43	72	26800	1.66	-38	—	506
30/70	38/62	62	24200	1.68	-44	—	505
0/100	0/100	50	16800	1.72	-49	—	505

Conditions : 3hr at room temperature. ^a Estimated by ¹H NMR. ^b Estimated by SEC with polystyrene standards. ^c Under N₂

1) Y. Li and Y. Kawakami, *Macromolecules*, **32**, 3540 (1999).

Keywords 脱水素カップリング反応、ヒドロシラン、異性体反応性