

研究简报

聚(苯乙烯砜)的热降解研究*

戴光松 刘鲁生 吴世康

(中国科学院感光化学研究所)

由苯乙烯与二氧化硫共聚合生成的聚(苯乙烯砜)是一种良好的耐干法刻蚀的正性电子束阻蚀剂。近年来,国内外对其聚合条件以及作为阻蚀剂的物化性能等有较多的研究^[1,2]。但关于其热性能的研究报道甚少。Bowden 等研究聚(苯乙烯砜)热降解时,发现其热分解温度在 290℃ 以上。而国际商用机械公司 (IBM) 的报告则认为在 135℃ 左右^[3]。在电子束阻蚀剂的加工、使用过程中,涂膜后的预烘工艺是重要的一环,而选择适当的预烘温度则是关键所在。一般说来,预烘温度应在电子束阻蚀材料的玻璃化转变温度与热分解温度之间,高于分解温度则会发生降解、析出气体从而影响涂膜质量,产生针孔。同时,会使分子量降低,分子量分布变宽,影响材料的灵敏度和分辨率。因此研究聚(苯乙烯砜)的热降解问题对改善其加工使用条件,具有重要意义。

本工作所用聚(苯乙烯砜)由本实验室电子束阻蚀剂研究组合成。经凝胶渗透色谱 (GPC) 测定其表观分子量 $\bar{M} = 8.13 \times 10^5$, 分子量分布 $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2.7$ 。元素分析与 ¹³C 核磁共振分析表明:聚(苯乙烯砜)是苯乙烯和二氧化硫克分子比为 2:1 的交替共聚物。产品经溶解重沉淀二次纯化,得白色固体,然后在真空烘箱中 100℃ 下烘烤 48 小时后,研磨成粉末状备用。

用 Perkin-Elmer 2C 型差示扫描量热计测定上述试样及经 150℃ 长期预烘试样的玻璃化转变温度,所得结果相同, $T_g^0 = 167^\circ\text{C}$ 。

热降解实验在 Perkin-Elmer TGS-2 型热重分析仪上进行,以高纯氮为惰性气体以防止样品热氧化,氮的流速为 40 毫升/分钟。实验中除采用等速升温热重分析外,还采用恒温下热失重法。在热重分析中,可同时测得 TGA-DTGA 曲线,试样用量为 2—8 毫克,等速升温速度为 10℃/分钟,对热重曲线计算所得活化能值恒定,表明在此条件下,可不考

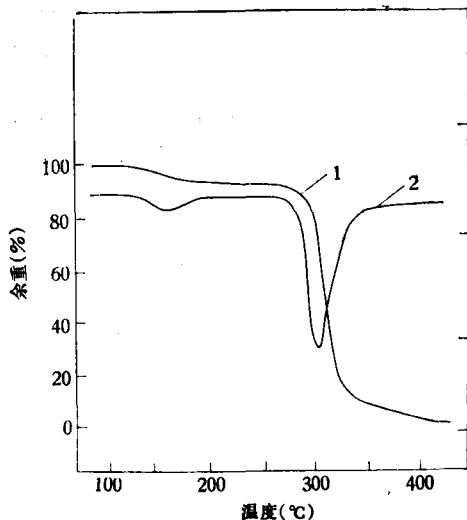


图1 聚(苯乙烯砜)的热重曲线
1 TGA; 2 DTGA

虑扩散因子影响。

在图 1 聚(苯乙烯砜)等速升温热重曲线中可以看出: 热分解点在 123℃ 左右。从一级微分热重曲线上还可观察到加热过程中在 167℃ 与 299℃ 处出现两个最大分解速度峰, 表明热降解以两种方式进行。按 Freeman 提出的方法计算, 在 120—200℃ 温度范围内热降解的表观活化能为 14 千卡/克分子, 而在 270—370℃ 范围内的表观活化能为 63 千卡/克分子, 直线的截距为 1, 表明聚(苯乙烯砜)在该温度范围内的热降解为一级反应(图 2)。

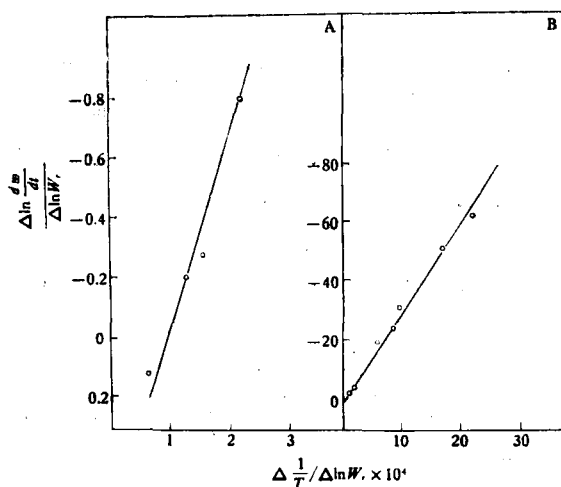


图 2 聚(苯乙烯砜)热重分析的 Freeman 处理结果

A 100—200℃, B 270—370℃, 等速升温均为 10℃/min.

图 3 为聚(苯乙烯砜)在不同温度下的等温失重曲线。表明降解在低温(<270℃)与高温范围(>270℃)间的差别。按 Bowden^[4] 的方法处理图 3, 高于 270℃ 以上的降解反应为一级反应(如图 4)。

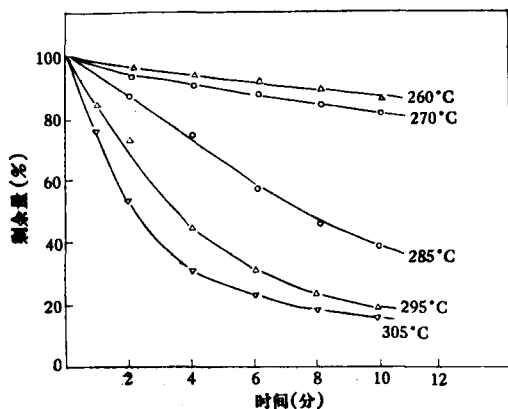


图 3 聚(苯乙烯砜)在不同温度下的等温失重曲线

从直线斜率算出在不同温度下的反应速度常数 k , 然后按 Arrhenius 公式, 以 $\ln k$ 对绝对温度的倒数作图得 1 直线(图 5), 从直线斜率计算出聚(苯乙烯砜)在高温范围(>270℃)的降解活化能为 62 千卡/克分子, 与按 Freeman 处理所得结果(~63 千卡/克分子)相一致。

聚(烯炔砜)的热降解机理十分复杂。关于高温部分引起热降解链式反应的一种看法是由 Naylor 和 Anderson^[5] 提出的。他们认为热降解速度与聚(烯炔砜)分子中

β 碳原子上氢原子数目有关, 这可能是由于聚(烯炔砜)链的 β 碳原子上的氢原子与硫原子上的氧原子间存在着分子内或分子间的氢键形成弱的“砜环”所致。Wellish^[6] 等也提出

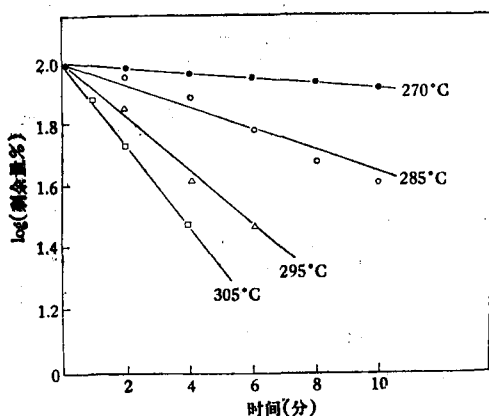


图4 根据图5, 按一级反应作图

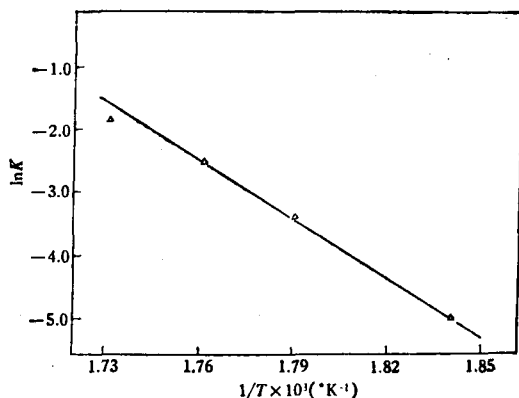
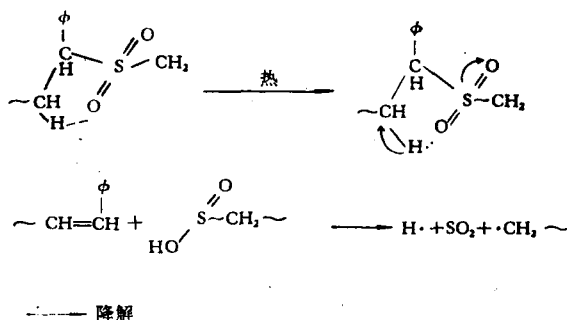


图5 聚(苯乙烯砜)热降解的 Arrhenius 图

了类似的机理。因此聚(苯乙烯砜)的降解方式也可能如下式所示:



即通过“砜环”的 β 断裂而形成自由基引起进一步解聚。另一种发生高分子降解的机理是通过C—S键的无规均裂生成自由基然后再引起链式解聚作用。这是对高温降解过程引发阶段的两种看法。但如何解释低温阶段所发生的少量失重现象和低的降解活化能是值得进一步研究的问题。从较低失重的实验事实出发可以认为在此阶段的降解不可能在主链上生成能引起链式反应的自由基,从低的活化能数据(14 千卡/克分子)可以估计在此阶段可能存在着弱键的断裂而引起少量气体的生成,并通过扩散过程从高聚物中释出。如这种设想正确,则可以预期,先通过低温($\sim 150^\circ\text{C}$)等温加热数小时,除去弱键以释去少量气体,则在进一步的TGA实验中应观察不到低温阶段的降解现象。

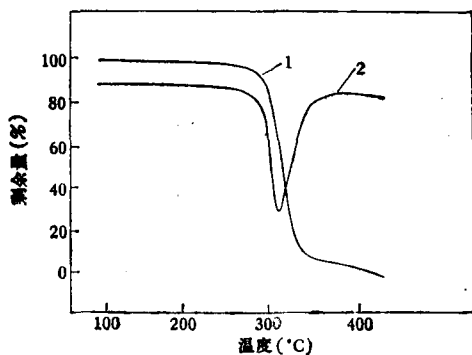


图6 聚(苯乙烯砜)的热重分析图

1. TGA, 2. DTGA

为证实这种降解机理,我们将聚(苯乙烯砜)在 150°C 条件下恒温加热2小时,再做热

重分析实验,结果如图 6。从图中看出,经过 150℃ 加热后的样品,其低温降解部分不复存在,而只剩下高温范围(>270℃)的热降解部分,热分解点在 270℃ 左右。从一级微分热重曲线上,可观察到其最大分解峰仍在 299℃ 左右。

综上所述,聚(苯乙烯砜)的热降解过程存在着两种不同的反应机理。第一种发生于 270℃ 以下,表观活化能为 14 千卡/克分子,它可能是由于聚(苯乙烯砜)分子链上存在着某种弱键发生断裂释出气体所致,第二种机理则发生在 270℃ 以上,其表观活化能为 62—63 千卡/克分子。将聚(苯乙烯砜)在 150℃ 下恒温加热 2 小时后,热重曲线仅剩 270℃ 以上的热降解部分。为适应聚(苯乙烯砜)的加工工艺,获得良好的光刻图象,聚(苯乙烯砜)应在使用前于 150℃ 条件下加热数小时,以充分除去分子中的低温降解部分。预烘温度可选择在热分解温度 270℃ 以下,及玻璃化转变温度 167℃ 以上。

致谢 电子束阻蚀剂研究组提供试样,在此致谢。

参 考 文 献

- [1] Bowden, M. J., Thompson, L. F., *J. Electrochem. Soc.*, 1974, 121, 1620.
- [2] 冯树京、杨永源、高志民,感光科学与光化学, 1983(2), 54.
- [3] Gipstein, Edward. Moreau, Wayne M. G., *Offen* 2, 355, 701, 16 May, 1974.
- [4] Bowden, M. J., et al., *Macromolecules*, 1982, 15, 1417.
- [5] Naylar, M. A., Anderson, A. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, 76, 3962.
- [6] Wellisch, E., Gipstein, E., Sweeting, O. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1964, 8, 1623.

THERMAL DEGRADATION OF POLY (STYRENE SULFONE)

Dai Guangsong, Liu Lusheng and Wu Shikang

(Institute of Photographic Chemistry, Academy Sinica)

ABSTRACT

In this work the thermal degradation of poly(styrene sulfone) has been studied by differential scanning calorimeter(DSC) and thermogravimetric analyzer(TGA). Poly(styrene sulfone) shows a two-step degradation mechanism, the initial degradation occurring in the temperature range 120—200℃ and major degradation taking place at higher temperature. Isothermal degradation of poly(styrene sulfone) has also been studied. Above 270℃ the kinetics of the thermal degradation are first order with an activation energy of 63—64 KCal/mol. Below 270℃ the kinetics are complex with an activation energy of 14 KCal/mol.