

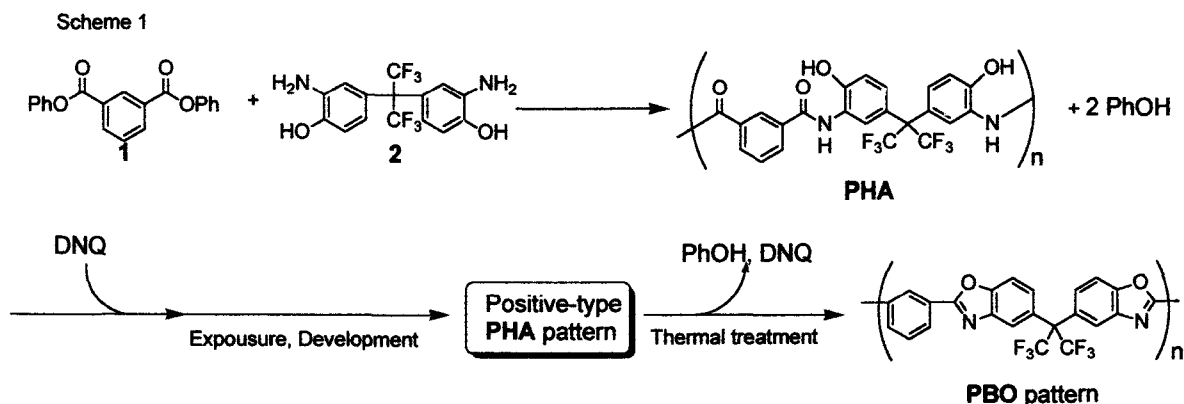
簡便な感光性ポリベンゾオキサゾール(PBO)の合成 III

イソフタル酸ジフェニルを用いた PHA の合成

東工大院理工 ○江原 和也・芝崎 祐二・上田 充

[緒言]

ポリベンゾオキサゾール(PBO)は、高い機械特性、熱、化学的安定性と低誘電性を有しており、前駆体のポリヒドロキシアミド(PHA)はアルカリ現像溶液に可溶であるため、ジアゾナフトキノン(DNQ)を添加することで感光性耐熱材料として用いられている。しかし、現在 PHA は、芳香族ジカルボン酸活性エステルとビスアミノフェノールから合成されており、その際に生成する脱離基を除去するための単離精製工程が必要とされている。これまで当研究室では、カルボン酸誘導体に *N,N*-イソフタルロイル-ビス(ベンゾオキサゾリン-2-チオン)を用いた単離精製行程が不要な新規 PBO 合成を報告している¹⁾。本研究では更なる感光性 PBO の製造工程の簡略化を目指し、カルボン酸誘導体として安価に購入可能なイソフタル酸ジフェニル **1** と 2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン **2** を用いて PHA を合成し、この重合溶液に直接 DNQ を添加することでアルカリ現像可能なポジ型感光性 PBO の開発を検討した(Scheme 1)。



[実験および結果と考察]

(モデル反応)

モノマー**1,2** からの PBO 合成は報告されているが²⁾、中間体の PHA の単離は行なわれていない。そこでまず初めに、安息香酸フェニルと *o*-アミノフェノールからヒドロキシアミド**3** の合

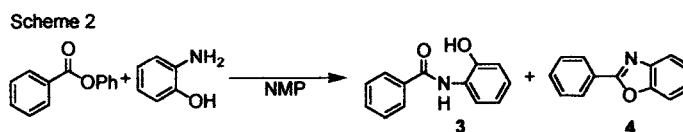


Table 1. Model Reaction of Phenylbenzoate and *o*-Aminophenol^{a)}

Entry	Temp (°C)	time (h)	Yield (%) ^{b)}	
			3	4
1	165	6	75	0
2	185	2	73	0
3	185	4	89	0
4	185	6	97	0
5	185	24	64	35

a) Conditions: phenyl benzoate 1 mmol, *o*-aminophenol 1 mmol and NMP 2 ml

b) Determined by ¹H-NMR

成を行い、アミド化とベンゾオキサゾール化の条件を検討した。(Scheme 2)。その結果、

3 が 185°C、6 時間で定量的に得られた(Table 1)。また、24 時間の反応では 3 の閉環反応も進行し、4 が生成した。

(ポリマー合成)

次にモデル反応の知見を基に 1 と 2 の高温溶液重合を行った (Scheme 3)。結果を Table2 に示す。モデル反応の最適条件(Entry 4, Table 1)を用いることで、数平均分子量 4500, 分子量分布 1.4 の PHA を定量的に得た(Entry 6)。一方、この条件より長時間、あるいは高温の重合では PBO ユニットを含む PHA が生成した(Entry 7,8)。すべてのポリマーの構造は、IR, ¹H-NMR スペクトルで同定した (Fig.1)。

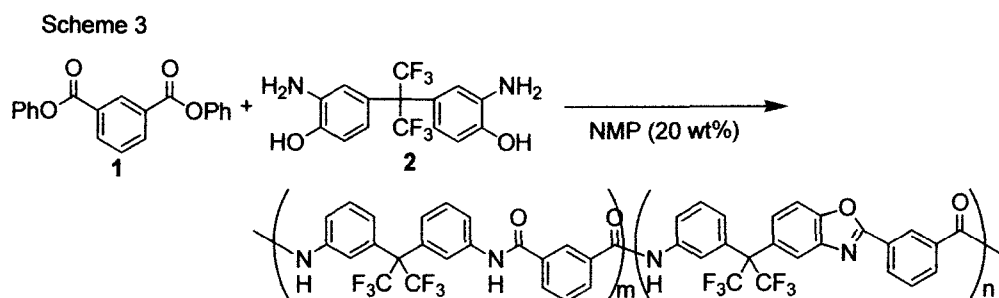


Table2. Polymerization of 1 and 2

Entry	Temp. (°C)	time (h)	Yield (%) ^{a)}	$M_n^b)$	$M_w / M_n^b)$	Polymer composition ^{c)}
						m : n
6	185	6	99	4500	1.4	100 : 0
7	185	24	99	7600	1.5	82 : 18
8	205	12	99	8000	1.5	78 : 22

a) MeOH:aq (MeOH : H₂O = 9 : 1) insoluble part. b) Estimated by GPC based on PSt in DMF.

c) Determined by ¹H-NMR

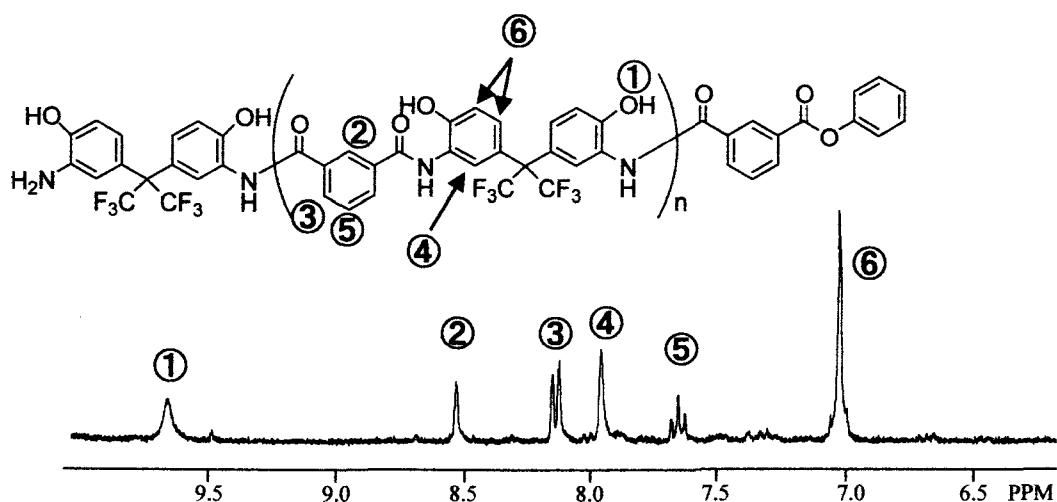


Fig.1 H-NMR Spectrum of PHA (Entry 6)

(感光性評価)

Scheme 3 で得られた重合溶液に、それぞれポリマーに対し 30 wt%の 1-{1,1-ビス[4-(2-ジアゾ-1(2H)ナフトキノ-5-スルホニロキシ)フェニル]-エチル}-4-{1-[4-(2-ジアゾ-1(2H)ナフトキノ-5-スルホニロキシ)フェニル]メチルエチル}ベンゼン(DNQ)を加え、スピコート法によって厚さ 1.3 μm のフィルムを作成した。次に 200 mJ cm^{-2} の 436 nm 光を照射

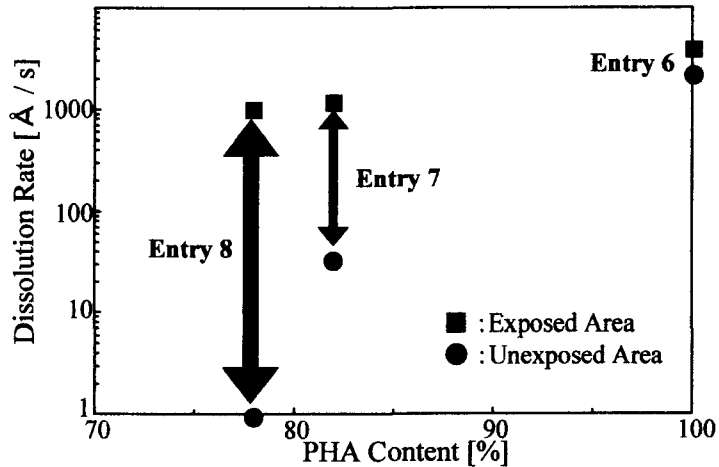


Fig. 2. Dissolution rate of PHA with 30 wt% DNQ using 2.38 wt% aqueous TMAH solution as a developer. Exposure dose: 200 mJ cm^{-2} .

して 2.38 wt% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液で現像して未露光部と露光部の溶解速度差を検討した(Fig.2)。その結果、PHA ユニットの減少に伴い未露光部の溶解速度が減少し、Entry 8 を用いたときに未露光部はほぼ不溶化し、露光部との間に高い溶解速度差が得られた。

そこで、Entry 8 の反応溶液を用いて感度測定を行った(Fig.3)。得られた感度(D_0)、およびコントラスト(γ)はそれぞれ 110 mJ cm^{-2} 、5.0 でありいずれも良好な値を示した。また 2.6 μm のフィルムからポジ型パターンを作成した結果、8 μm 幅のパターンが得られた(Fig.4)。

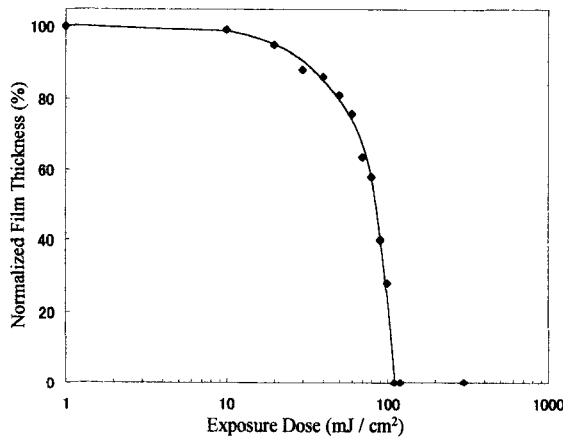


Fig.3 Exposure Characteristic Curve of The System Based on PHA and 30 wt% DNQ.

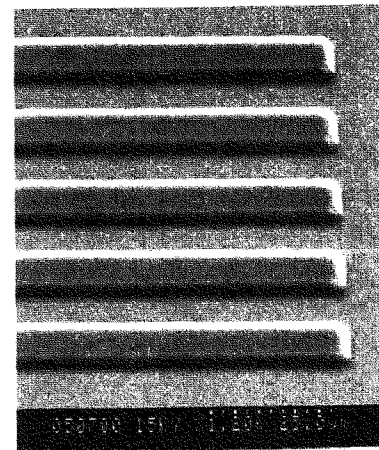


Fig. 4 SEM of Positive Image

次に得られたフィルムと、精製工程を行った PHA をそれぞれ 300 $^{\circ}\text{C}$ 、1 時間加熱して PBO フィルムを作成し (Scheme 4)、熱重量減少分析(TG)を行った(Fig.5)。TG 曲線を

比較した結果、得られた曲線は一致した。更に、それぞれのフィルムの屈折率を測定し、誘電率を算出した結果、得られた誘電率は、ほぼ一致することが分かった。

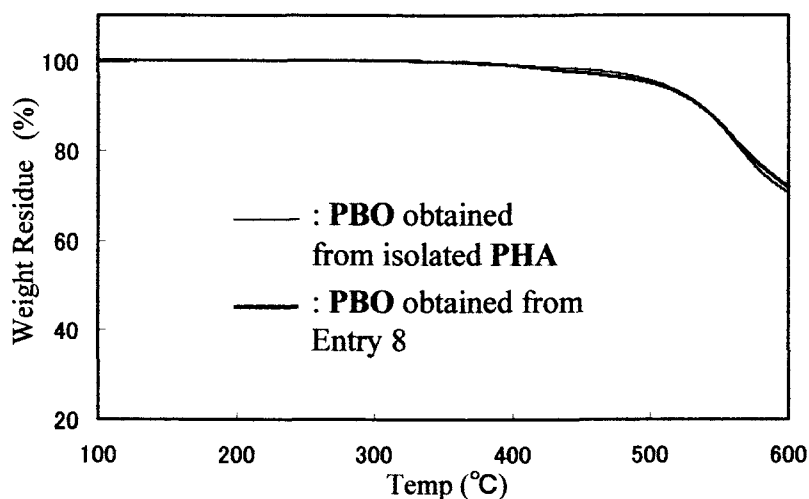
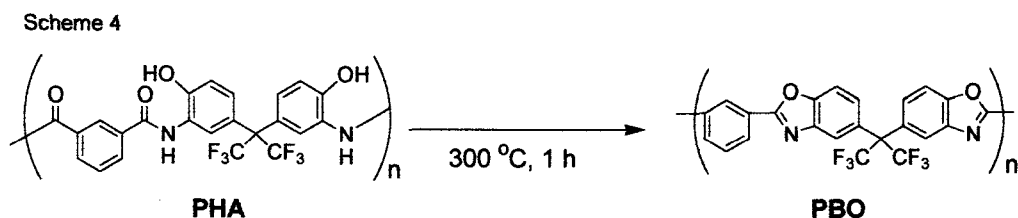


Fig.5 TG Curves of PBO

Table 3. Dielectric Constant of PBOs

PBO from	$d(\mu\text{m})^a$	n_{TE}^b	n_{TM}^c	n_{AV}^d	Δn^e	ϵ^f
Isolated PHA	2.5	1.565	1.561	1.564	0.005	2.69
Entry 3	3.3	1.576	1.569	1.573	0.006	2.72

^aFilm thickness. ^bIn-plane refractive index. ^cOut-of plane refractive index.

^dAverage refractive index; $n_{\text{AV}} = (2n_{\text{TE}} + n_{\text{TM}}) / 3$. ^eBirefringence; $\Delta n = n_{\text{TE}} - n_{\text{TM}}$.

^fOptically estimated dielectric constant; $\epsilon = 1.10n_{\text{AV}}^2$.

[結論]

以上、本研究ではモノマー1と2を用いて PHA を合成し、この重合溶液に直接 DNQ を加えることで簡便な新規感光性 PBO の合成法を開発した。今回開発した感光性 PBO レジストは、多段階を必要とする従来法に比べて one-pot で調整できるので工業的に非常に有用である。

[参考文献]

- 1) K.Ebara, Y.Shibasaki, and M.Ueda, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **14**, 55(2001).
- 2) W.W.Moyer,jr., C.Cole, and T.Anyos, *J. Polym.Sci.:Part A: Polym. Chem.*, **3**, 2107 (1965)