

ポリ(*o*-ヒドロキシアミド)の低温環化触媒の開発

豊川 郁宏, 福川 健一, 芝崎 祐二, 上田 充*

東京工業大学理工学研究科有機・高分子物質専攻,

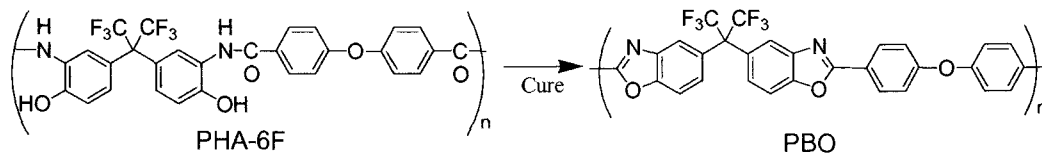
〒152-8552 東京都目黒区大岡山2-1-2-1-H120 152-8552

Abstract

Up to now the photosensitive-poly(benzoxazole) (PBO) based on the poly(*o*-hydroxyamide) (PHA) derived from 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)bis(*o*-aminophenol) (6FAP) and 4,4'-oxybis(benzoic acid) derivatives with a photosensitive compound is widely used, in which the image of the PSPBO is finally converted into that of PBO by thermal treatment at 350 °C. This high-temperature process is hardly applicable to the conventional electronic applications. In this report, an efficient acid catalyst for the low-temperature solid-phase cyclization of PHA has been found. Thermal cyclization of PHA into PBO proceeded quantitatively at 250 °C in 10 min in the presence of 10wt% of a photoactive compound, (5-propylsulfonyloxyimino-5*H*-thiophen-2-ylidene)-2-(methylphenyl)-acetonitrile (PTMA).

緒言

PBO はその高い熱安定性、機械的強度から、コンピュータに使用される LSI やマルチチップのような半導体デバイスの保護膜や絶縁層として使用されてきた。PBO に感光性を持たせることで、デバイスを作成上でのプロセスを大幅に簡略化させることができる。PBO の前駆体として知られる PHA は構造中にフェノール製の水酸基があるためにアルカリ現像溶液に対して適度な溶解性を持つ。このことから感光性 PBO として PHA に感光剤を添加したものをを用いることが多い。加工した感光性 PBO は PHA と感光剤との混合物の状態では期待される熱安定性や機械的強度が得られないために、加熱することで水脱離型の環化反応を進行させて PBO へと転換させる必要がある。しかし、この過程で 350°C という高温が必要とされるために作成するデバイスに使用できる材料が限られてしまうことが問題となる。よってパターン化されたフィルム中における PHA から PBO への環化反応を促進させる触媒が求められている。



Scheme 1

PHA から PBO への熱環化反応

近年 T-K. Kim らはスルホン酸存在下で PHA が 290℃で環化することを報告している¹⁾。しかしながら、低温環化用触媒に関する詳細な研究は行っていない。そこで、研究では、低温環化型の感光性 PBO を開発するために、まず、現像後に酸を発生させる熱酸発生剤を使用することで、アルカリ現像に対応する低温環化型ポリマーを開発することを目的とした。

結果と考察

環化触媒の検討

マトリックスポリマーとして、感光性 PBO の主成分として工業的に広く使用されている PHA-6F を用いた。PHA-6F は 4,4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンビスアミノフェノールと 4,4'-オキシビス安息香酸ジクロライドを LiCl 存在下、NMP 溶液による低温溶液重縮合法により合成した、PHA-6F(Mn = 25000, Mw = 40000 IR: 1654 cm⁻¹ (amide) 1251 cm⁻¹ (-O-))

PHA-6F の 20%DMAc 溶液に各種の酸や塩基を添加してスピンキャストして得られたフィルムの熱重量変化を測定することで、添加物の環化に対する触媒効果を検討した。触媒として用いたのは 4-ヒドロキシ安息香酸 (HBA)、イミダゾール (IZ)、ジアザピシクロ

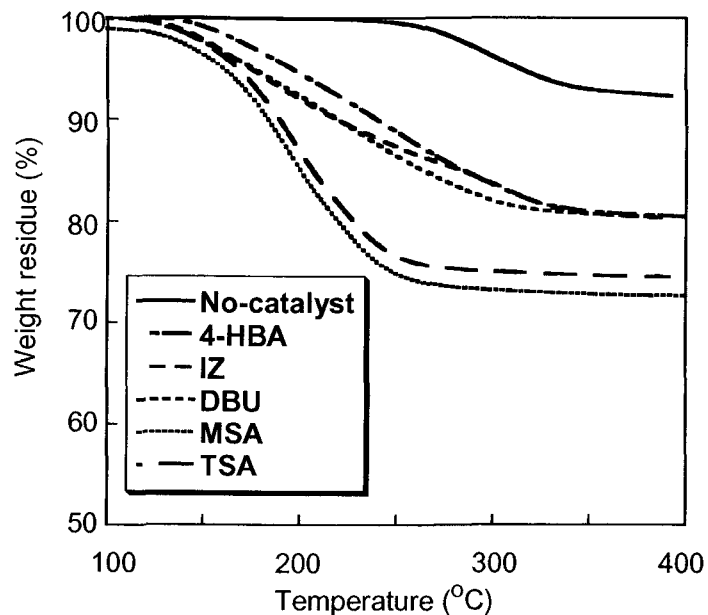


Figure 4-1. TGA profiles of PHA films without and with 5 wt% additives

[5.4.0]ウンデ-7-ケン(DBU),パラトルエンスルホン酸 (TSA), そしてメタンスルホン酸 (MSA)である。Figure 2 にそれらの TG (10 °C/min N₂ 雰囲気下)曲線を示す(Figure 2)。添加物を加えない場合、脱水環化による重量減少は 250℃から始まり、350℃で終了する。スルホン酸を加えた場合は環化終了温度が 250℃と 100 度もの低下が見られた。他の触

媒ではここまでの効果は見受けられなかった。よって、スルホン酸のような強酸には PHA の低温における PBO への転換を促進させる効果があるといえる。

熱酸発生剤を触媒とした環化の促進

光酸発生剤として知られる PTMA や S-DNQ は熱や光により分解して酸を出す。そこで、添加物として PTMA、S-DNQ 及び比較として TSA を PHA-6F に対して 10wt% 加えたフィルムを 250℃ に保持し、その環化の挙動を IR スペクトルから観察した (Figure 2)。

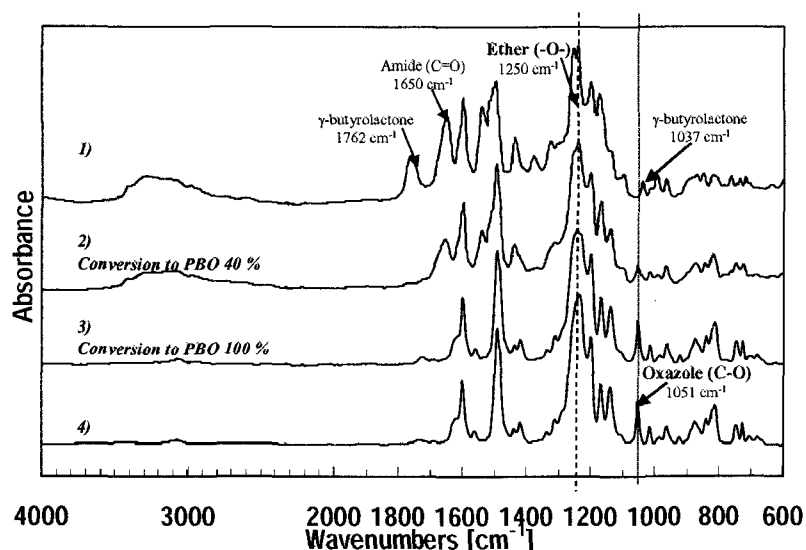
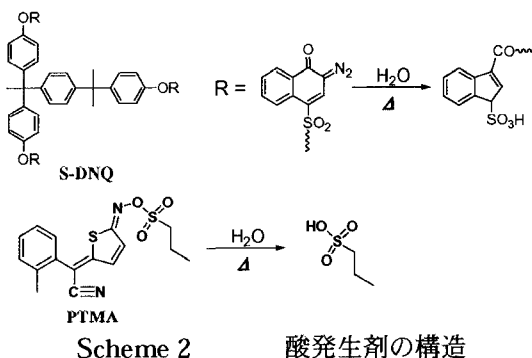


Figure 2. IR spectra of 1) PHA film after spin-cast. 2) PHA film containing 10 wt% PTMA baked at 200 °C for 10 min. 3) PHA film containing 10 wt% PTMA baked at 250 °C. 4) reference PBO film.

Figure 3 に加熱時間を x 軸、環化率を y 軸にとりプロットした。環化率は IR スペクトル測定から環化により出現する PBO のオキサゾール環に由来するピーク (1051 cm⁻¹) と環化により変化しないエーテルに由来するピーク (1250 cm⁻¹) の比により算出した。環化率の算出式を Eq. 1 に示す。

$$\text{Cyc.} = \frac{A_{1051}/A_{1250}(\text{sample}) - A_{1051}/A_{1250}(\text{PHA})}{A_{1051}/A_{1250}(\text{PBO}) - A_{1051}/A_{1250}(\text{PHA})} \times 100$$

Cyc.;環化率 $A_{1051}; 1051\text{cm}^{-1}$ のアブソーバンス $A_{1250}; 1250\text{cm}^{-1}$ のアブソーバンス

Eq. 1 環化率の算出式

これらの結果、TSA、PTMA を添加物として加えた系では数分で環化率が 100%に達した。S-DNQ を用いた系では 30 分後に環化率は 50%に達したが 2 時間加熱しても環化率は 60%にとどまった。添加物を全く加えない系では 2 時間加熱しても、数%の環化が見られるのみであった。

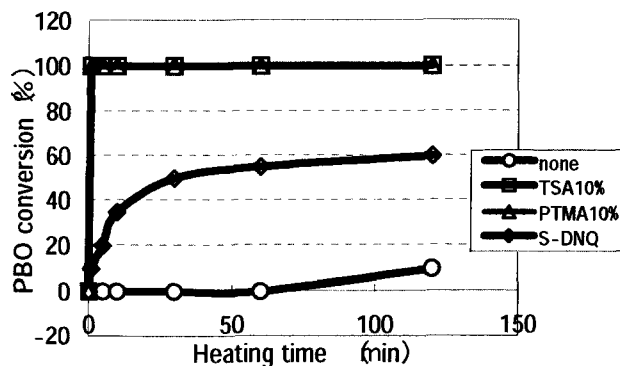


Figure 3 酸発生剤を触媒として加えた時の環化挙動

ここで、確認のために、PTMA の熱酸発生剤としての効果を確認した。PTMA をサンプル管中、180℃で 5 分熱し、冷却したものに内標として当モルのトリフェニルメタンを加えて重クロロホルム中に溶解させ、 $^1\text{H NMR}$ を測定したところ、85 mol%のプロピルスルホン酸が発生していた。このことから PTMA は熱酸発生剤としても有用であるといえる。

結論

スルホン酸のような強酸は 250℃で PHA の低温環化より PBO への転換を促進させることを見出した。熱酸発生剤としても機能する光酸発生剤の環化の促進効果を検討したところ、PTMA を PHA に 10wt%くわえたフィルムを 250℃で保持することで、10 分以内に PHA が PBO に完全に転換するという低温環化の促進が見られた。PTMA は優れた感光剤として機能するために、感光性 PBO への展開が期待される。

参考文献

- 1 T-K. Kim, K-Y. Choi, K-S. Lee, D-W. Park, and M-Y. Jin, *Polym. Bull.*, **44**, 55 (2000).