

## 剛直なポリベンゾオキサゾールのフィルム特性 (15)

### 高弾性率および高透明性を有するポジ型感光性ポリベンゾオキサゾールシステム

東邦大理 ○宇井章人、長谷川匡俊

#### 【緒言】

本研究では、溶液キャスト製膜可能な高弾性率ポリ(アミド-ベンゾオキサゾール)(PABO)の開発を試みた。更にこれをポジ型感光システムに適用するために PBO 前駆体であるポリヒドロキシアミド(PHA)の段階での高透明化の検討も行った。高弾性率化を目論み、PBO 骨格を剛直で直線性の高い構造にすると PHA の溶解性が極端に低下し、製膜プロセス自体が困難になり更に PHA の透明性の低下もしばしば引き起こされる。そこで主鎖中にパラアミド結合を介して脂環構造を導入した、剛直な PBO に着目し、高弾性率・高透明性 PBO バッファークート膜としての可能性を模索した。

#### 【実験】 1. ポリ(アミド-ベンゾオキサゾール)前駆体の重合

PBO フィルムは図 1 に示すスキームに従って重合・製膜・熱環化して作製した。本研究では PHA 重合時に、第三のモノマーとして TFMB(図 2)を用いて PABO 前駆体を重合した。具体的にはまず乾燥したビス(*o*-アミノフェノール)を NMP に溶解し、脱酸剤の存在下、4 倍モルのシリル化剤トリメチルシリル化クロリドを加えてアミノ基とヒドロキシル基の両方をシリル化した。そこに TFMB を粉末状で加えて溶解し、更に LiCl(1wt%)を加えて溶解した。その後等モルの脂環式ジカルボン酸ジクロリド *trans*-1,4-シクロヘキサンジカルボン酸(CHDCA)のジクロリド(CHDCC)を粉末のまま徐々に加え、NMP で適当に希釈して粘稠な PABO 前駆体溶液を得た。得られた PABO 前駆体溶液を水中に滴下して沈殿させ、大量の水で洗浄を繰り返し行い、乾燥した後に、LiCl を含まない NMP に再溶解し、製膜・熱環化を行い物性を評価した。

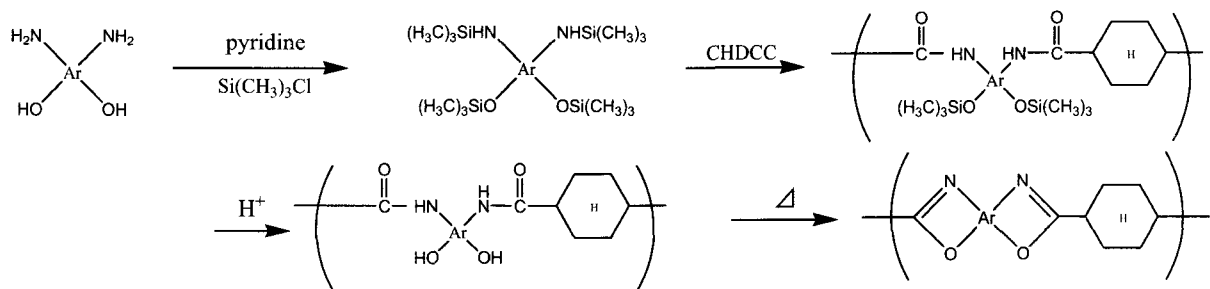


Fig.1 Synthetic route of poly(amide benzoxazole)s.

#### 2. ポジ型光パターン形成

PABO 前駆体膜の透過率が優れていた系を用いて、ポジ型パターン形成を試みた。PABO 前駆体粉末を NMP に溶解し、DNQ 系感光剤を添加・溶解した。この PABO/DNQ 溶液を 80°C/1h + 100°C/10min で製膜し(DNQ:30wt%)、フォトマスクを介し紫外線照射を行った。その後 2.38wt%の TMAH 水溶液で現像、水でリンス後熱閉環して PABO のポジ型パターンを形成し、SEM で観察してパターン形成能を評価した。

#### 3. 物性の評価

乾燥した PABO 前駆体粉末を NMP に溶解後、粘稠な PABO 前駆体溶液を得た。固有粘度は 0.5wt%、30°C でオストワルド粘度計を用い求めた。PABO 前駆体溶液(5wt%)をガラス基板上に

流延、乾燥した後、一部のPABO前駆体膜を基板から剥離し、i線(365nm)およびg線(435nm)における光透過率を測定した。また物性評価用試料としてPABO前駆体膜を基板上にて所定の温度で熱閉環し、さらに基板からはがして所定の温度で熱処理を加えた。得られたPABO膜についてガラス転移温度( $T_g$ )、線熱膨張係数(CTE)、5%熱重量減少温度( $T_d^5$ )、機械的特性、吸水率等を測定した。

### 【結果・考察】

#### 1. PHAの重合

膜物性を調査したPABOのうち、一例としてm-HAB系およびp-HAB系の結果を表1および表2にそれぞれ示す。PABO前駆体段階で高い溶媒溶解性およびi線透過率、且つPABO段階で高弾性率を全て満足することを期待して、TFMBを共重合成分として用い、更にジカルボン酸成分として剛直な構造を有し、高透明化にも有利な脂環式モノマーであるtrans-1,4-CHDCAを用いて共重合した。本研究で検討したPABOおよびその前駆体の構造を図2に示す。

Table 1 Properties of poly(amide benzoxazole)s derived from CHDCA, p-HAB, and TFMB.

p-HAB	$\eta$ (dl/g)	CTE	$T_g$	$T_d^5$ (°C) (N <sub>2</sub> )	$\Delta n$	最大伸 び(%)	弾性率 (GPa)	吸水率 (%)	T% (365nm)
50%	4.02	21.47	302	460.2	0.054	9.09	5.98	1.29	26.6
60%	PHAをNMPに再溶解できず。								

Table 2 Properties of poly(amide benzoxazole)s derived from CHDCA, m-HAB, and TFMB.

m-HAB	$\eta$ (dl/g)	CTE	$T_g$	$T_d^5$ (°C) (N <sub>2</sub> )	$\Delta n$	最大伸 び(%)	弾性率 (GPa)	吸水率 (%)	T% (365nm)
50%	1.05	33.66	292	433.7	0.080	7.93	4.18	1.11	70.2
60%	1.73	19.80	294	418.8	0.074	12.5	4.90	1.03	73.3

以前我々はm-HAB/CHDCAおよびp-HAB/CHDCA系について検討を行なった。しかしながらこれらのPHAは重合・再沈殿後はLiClを含まないNMPに再溶解不可能であった。一方、本研究においてこれらの系に対し第3のモノマーとしてTFMBを共重合したところ、得られたPABO前駆体はNMPに再溶解可能となった。

表1に示すようにCHDCA/p-HAB50;TFMB50系では、高重合度のPABO前駆体が得られ( $[\eta]=4.02$  dL/g)、350°Cで熱環化して得られるPBO膜の $T_g$ は302°Cであった。また、引張弾性率は5.98GPaと、目的とする5GPa以上を達成したが、そのPHA膜(膜厚10 $\mu$ m)のi線の透過率は25%に留まった。またp-HAB成分を50%から60%へ増やしたところ、そのPABO前駆体はNMPに再溶解不能となった。

表2にCHDCA/m-HAB50;TFMB50系の結果を示す。この系においても高分子量のPABO前駆体が得られ( $[\eta]=1.05$  dL/g)、i線の透過率は70%にまで大幅に改善された。このPABO膜の $T_g$ は292°Cと、高 $T_g$ を維持していたが、弾性率はp-HAB系よりも若干低下し、4.18GPaであった。更にm-HABを50%から60%に増加した系においては、

弾性率が 4.90GPa、i 線透過率が 73.3%と、高弾性率と高透明性を共に示した。これらの結果は PABO 前駆体の段階でより直線的な構造をとるパラアミド構造、即ち p-HAB 系 PABO の高弾性率化に有利に働くことを示していて、p-HAB 系 PABO 前駆体膜の透過率が m-HAB 系に比べ低いのは、恐らく p-HAB の方がモノマー由来の着色が激しいためであると考えられる。また、m-HAB 系 PABO の前駆体の方がより溶解性が高いのは、図 2 に示すように、m-HAB の方が、PABO 前駆体主鎖構造が折れ曲がっているためだと考えられる。

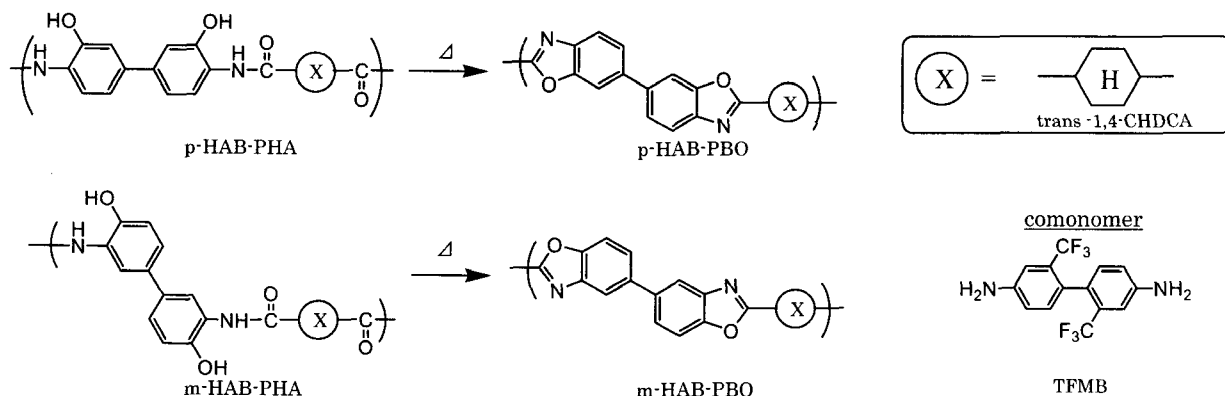


Fig.2 Structure of PABOs and their precursors

PABO前駆体膜の透過率曲線を図 3 に示す。本研究で見出したPABO前駆体の透明性が非常に高い理由として、主鎖中に脂環構造および側鎖にトリフルオロメチル基を導入したことが挙げられる。脂環構造の導入により電荷移動相互作用が劇的に妨害され、更にTFMB中のCF<sub>3</sub>置換基が分子間相互作用を抑制したためであると考えられる。

また、これらの PABO 膜は予想以上に高弾性率を示したが、これは trans-1,4-シクロヘキサン構造単位が p-フェニレン基のように剛直に振舞った結果であると解釈できる。

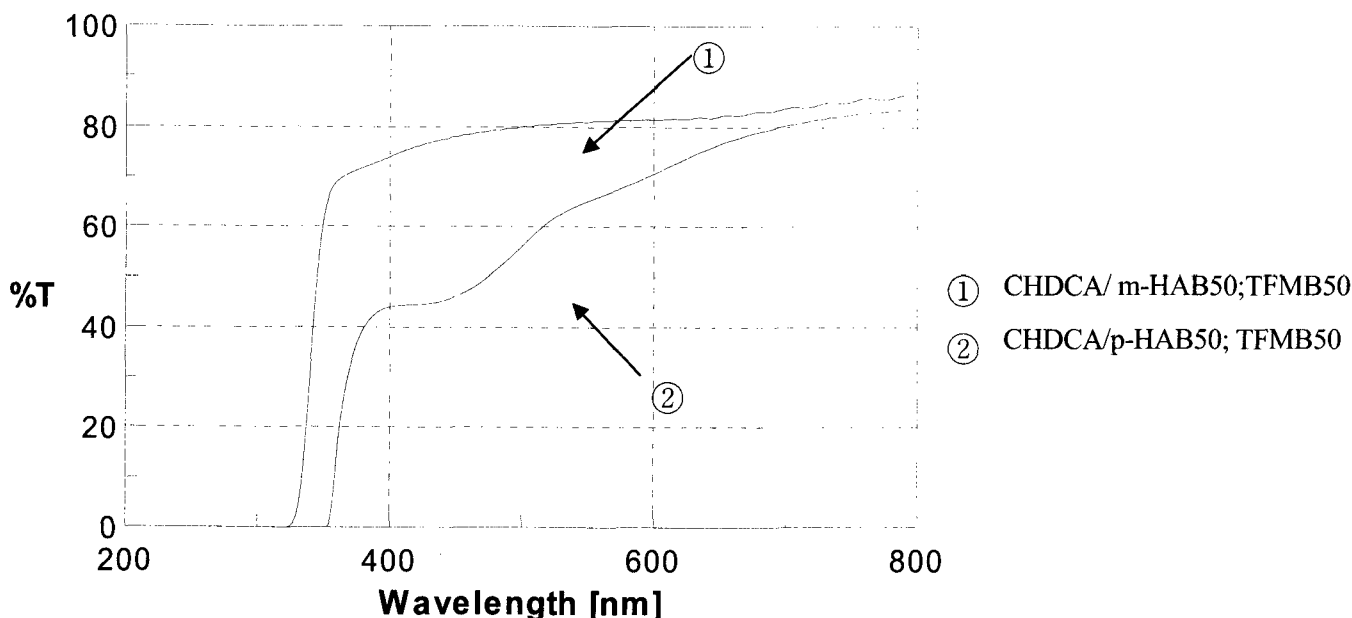


Fig.3 Transparency of PABO precursors

更に高弾性率化を目指し図4に示す4元共重合体について検討した。表3に膜物性を示す。

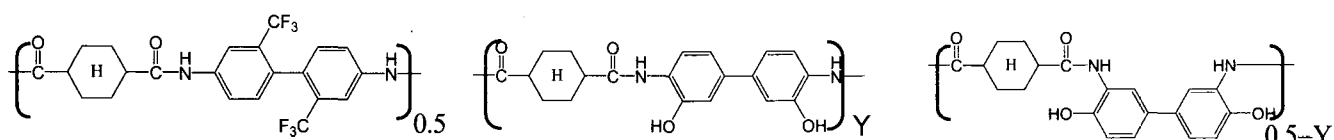


Fig.4 Structures of PABO precursors derived from CHDCC, m-HAB, p-HAB, and TFMB.

Table 3 Properties of poly(amide benzoxazole)s derived from CHDCA, m-HAB, p-HAB, and TFMB

Y	$\eta_{red}$ (dL/g)	CTE (ppm/K)	Tg (°C)	T <sub>d</sub> <sup>5</sup> (°C)(N <sub>2</sub> )	$\Delta n$	最大伸び (%)	弾性率 (GPa)	吸水率 (%)	T% 365nm
0.3	2.61	37.29	293	431.4	0.063	15.27	4.56	1.20	45.8
0.25	2.95	30.48	265	423.6	0.086	10.31	6.55	1.09	50.5

この系でも PABO 前駆体は NMP に再溶解可能で透明性は高く、熱環化して得られた PABO 膜は比較的高い弾性率(4.56GPa)を示した。Y=0.25 の系では E=6.55GPa と高弾性率を発現した。また、Y=0.30 の系は当初 p-HAB 成分が多いために、より高弾性率となると予想されたが、Y=0.25 の系の方が逆に高弾性率となった。その理由については不明である。

## 2. パターンの形成

CHDCA/m-HAB;TFMB(50;50)系PABO前駆体とDNQからなる感光性フィルムは、露光部でさえも、2.38%TMAH水溶液にあまり溶解しなかった。これはPABO前駆体中のCF<sub>3</sub>基が疎水的であるためにアルカリ水溶液が浸透しにくく、更に通常のPBO前駆体と異なり一部にジアミンを用いているため、フェノール性OH基の含有率が少ないことが原因であると考えられる。そこで、アルカリ溶解性を改善するためにCF<sub>3</sub>基含有率を若干低減し、封止剤を用いて重合度の制御を行い、ポジ型パターン形成性能を検討した。その結果、CHDCA/m-HAB;TFMB(60;40)系では図5に示すように、L&S 20 $\mu$ mのポジ型パターンを形成することが可能であった。

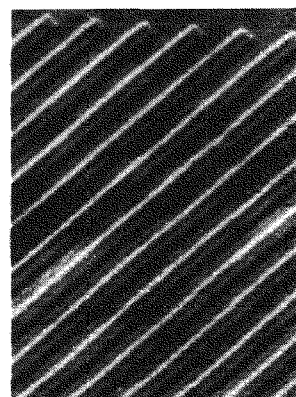


Fig.5 SEM photograph of positive-tone pattern for CHDCA/m-HAB60;TFMB40 PABO system (L&S=20 $\mu$ m, $\times$ 100)