

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6656531号

(P6656531)

(45) 発行日 令和2年3月4日(2020.3.4)

(24) 登録日 令和2年2月7日(2020.2.7)

(51) Int. Cl.

F 1

C O 7 D 251/26 (2006.01)

C O 7 D 251/26 C S P

C O 7 D 251/38 (2006.01)

C O 7 D 251/38 C

C O 8 G 75/0236 (2016.01)

C O 8 G 75/0236

G O 2 B 1/04 (2006.01)

G O 2 B 1/04

請求項の数 3 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2016-89164 (P2016-89164)
 (22) 出願日 平成28年4月27日(2016.4.27)
 (65) 公開番号 特開2017-197466 (P2017-197466A)
 (43) 公開日 平成29年11月2日(2017.11.2)
 審査請求日 平成31年2月21日(2019.2.21)

(73) 特許権者 000004178
 J S R株式会社
 東京都港区東新橋一丁目9番2号
 (73) 特許権者 304036754
 国立大学法人山形大学
 山形県山形市小白川町1丁目4-12
 (73) 特許権者 304021417
 国立大学法人東京工業大学
 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号
 (74) 代理人 110001070
 特許業務法人 S S I N P A T
 (72) 発明者 東原 知哉
 山形県米沢市城南四丁目3-16 国立大
 学法人山形大学大学院有機材料システム研
 究科内

最終頁に続く

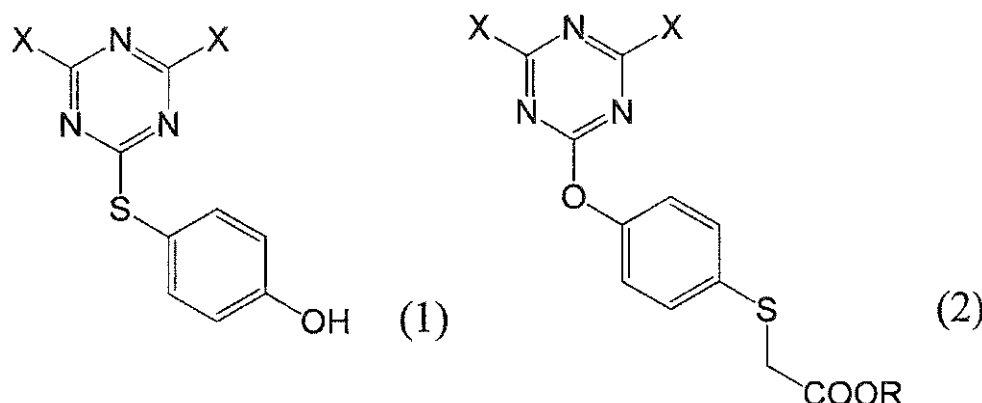
(54) 【発明の名称】 トリアジン化合物および重合体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)または(2)で表されるトリアジン化合物。

【化1】

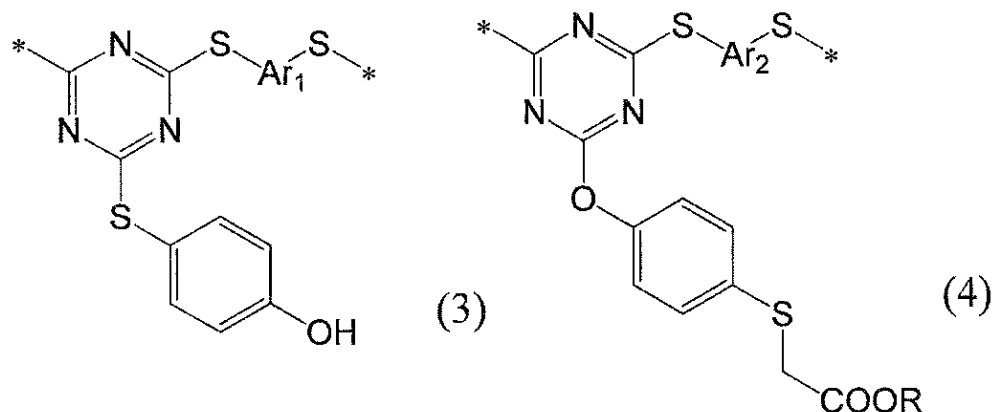


(式(1)および(2)中のXはハロゲン原子であり、式(2)中のRは、水素原子、*t*-ブチル基、テトラヒドロピラニル基または1-エトキシエチル基である。)

【請求項2】

請求項1に記載のトリアジン化合物を用いて得られる、下記式(3)または(4)で表される構造を有する重合体。

【化 2】

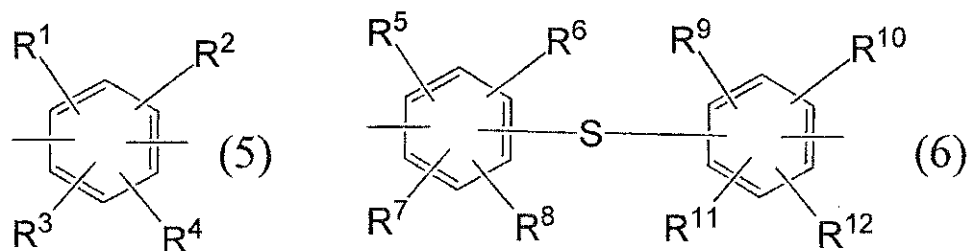


(式 (4) 中の R は、式 (2) と同義であり、Ar₁ および Ar₂ はそれぞれ独立して、芳香環を有する 2 価の基である。* は、結合部位を示す。)

【請求項 3】

Ar₁ および Ar₂ がそれぞれ独立して、下記式 (5) または式 (6) で表される基である、請求項 2 に記載の重合体。

【化 3】



(式 (5) および (6) 中の R¹ ~ R¹² はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、スルホ基、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基または炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基である。)

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、トリアジン化合物および重合体に関する。

【背景技術】

【0002】

光学材料分野、具体的には、表示装置用高機能基板、(層間)絶縁膜、保護膜、平坦化膜、光学接着剤、反射防止膜、封止材、CMOS や CCD イメージセンサー用マイクロレンズ部品等のオプトエレクトロニックデバイスには、高い光透過性を有する高屈折率ポリマーが求められている。

40

【0003】

このようなポリマーとして、一般に、高屈折率、低複屈折率、高熱安定性および高力学強度を示すことから、含硫黄ポリイミドが注目を集めており、例えば、CMOS イメージセンサーの内部レンズ材料に応用されている(非特許文献 1)。また、非特許文献 2 には、主鎖にトリアジン構造を有するポリマーが高い可視光透過性を示し、かつ、高屈折率を有することが開示されている。

【0004】

前記内部レンズには、小型化・高集積化が求められている。これらの要求を満たすための方法としては、ポリマー材料の感光機能化と光リソグラフィーによる微細加工プロセスが一般的であり、高屈折率材料への感光性付与は非常に重要な技術開発項目となっている

50

。【先行技術文献】

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】Y. Suzuki et al., Macromolecules, Volume 40, Number 22, 7902-790

9.

【非特許文献2】Y. Nakagawa et al., Macromolecules, 2011, 44(23), 9180-9186

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

前記文献に記載のポリマーは、優れた特性を示すものの、ポジ型感光性材料として利用する場合には、改良の余地があった。

具体的には、非特許文献1に記載のポリマーは、中間体であるポリアミク酸の、アルカリ現像液（例：2.38wt%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液）に対する溶解性が高すぎる等の問題があった。この問題の主な原因は、モノマーであるポリアミク酸が、比較的近い位置に2つのカルボキシ基を有し、かつ主鎖のアミド結合が水溶性を高めるためであると考えられる。

また、非特許文献2に記載のポリマーは、アルカリ現像液に対する溶解性が低すぎる等の点で改良の余地があった。

【0007】

本発明は、以上のことに鑑みてなされたものであり、高屈折率、低複屈折率および高い可視光透過性を有する硬化膜を得ることができ、かつ、従来の高屈ポリマーに比べアルカリ現像液に対する溶解性が向上した重合体を得ることができるトリアジン化合物および該重合体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

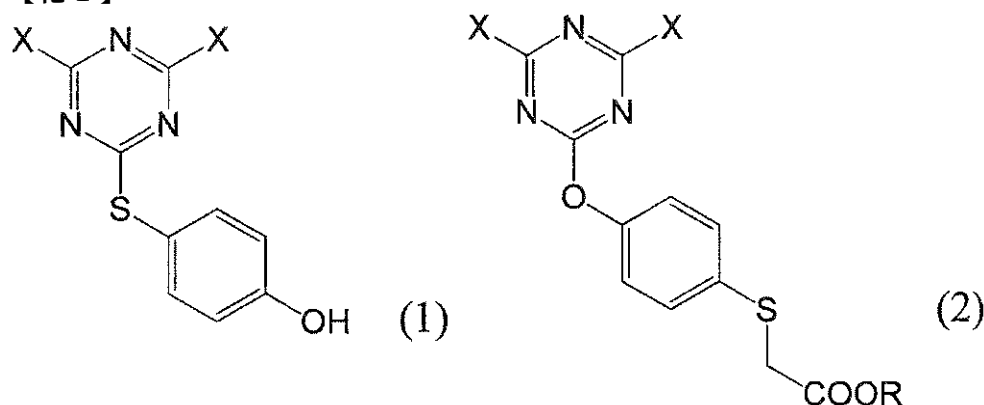
【0008】

本発明者らは、前記課題を解決すべく、鋭意研究した。その結果、特定の構造を有するトリアジン化合物および該化合物由来の構造を有する重合体によれば、前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。本発明の態様例は、以下のとおりである。

【0009】

〔1〕 下記式（1）または（2）で表されるトリアジン化合物。

【化1】



（式（1）および（2）中のXはハロゲン原子であり、式（2）中のRは、水素原子、t-ブチル基、テトラヒドロピラニル基または1-エトキシエチル基である。）

【0010】

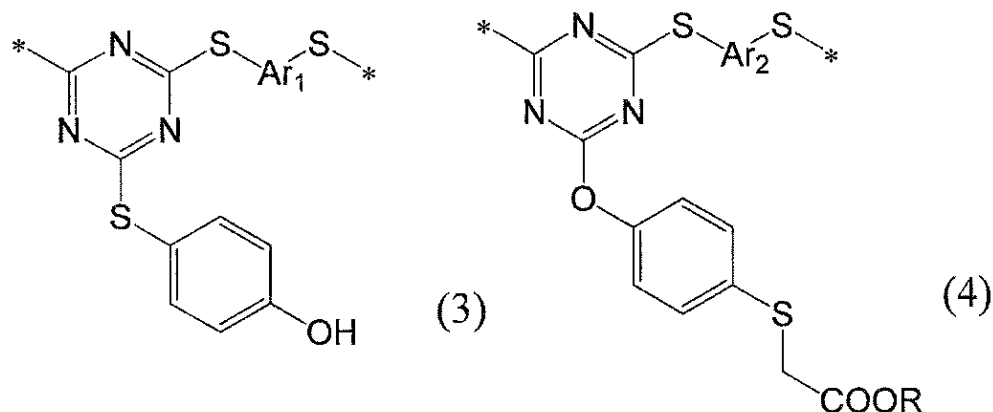
〔2〕 〔1〕に記載のトリアジン化合物を用いて得られる、下記式（3）または（4）で表される構造を有する重合体。

10

20

30

【化 2】

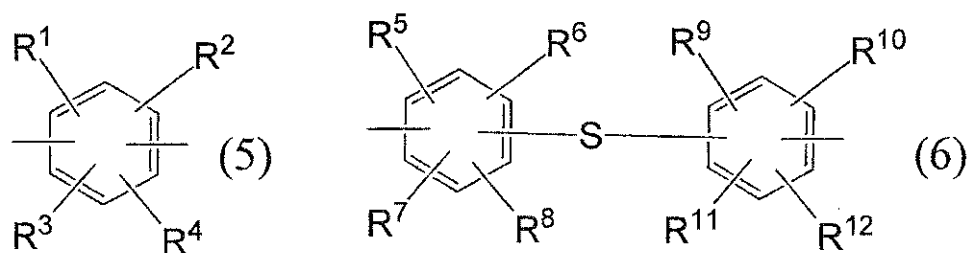


(式 (4) 中の R は、式 (2) と同義であり、Ar₁ および Ar₂ はそれぞれ独立して、芳香環を有する 2 価の基である。* は、結合部位を示す。)

【0011】

[3] Ar₁ および Ar₂ がそれぞれ独立して、下記式 (5) または式 (6) で表される基である、[2] に記載の重合体。

【化 3】



(式 (5) および (6) 中の R¹ ~ R¹² はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、スルホ基、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基または炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基である。)

30

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、高屈折率、低複屈折率および高い可視光透過性を有する硬化膜を容易に形成することができ、従来の高屈折ポリマーに比べアルカリ現像液に対する溶解性が向上した重合体を容易に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図 1】図 1 は、実施例 1 ~ 4 で得られた重合体 (PPT 1 ~ PPT 4) の紫外 - 可視 (UV-vis) 吸収スペクトルである。

【発明を実施するための形態】

40

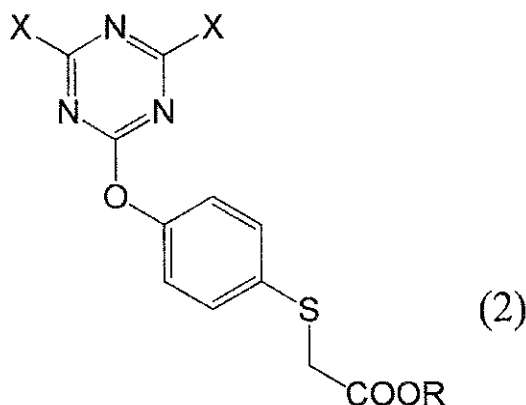
【0014】

《トリアジン化合物》

本発明に係るトリアジン化合物は、下記式 (1) または (2) で表される。

この化合物を原料として用いることで、前記効果を有する重合体および硬化膜を容易に得ることができる。

【0015】

Oc1ccc(cc1)S2=NC(=C(N=C(N=C2)X)X (1)

前記Xはハロゲン原子であり、好ましくは塩素原子または臭素原子であり、より好ましくは塩素原子である。一つの式中の複数あるXは、異なるハロゲン原子であってもよいが、通常は、同一のハロゲン原子である。

前記Rは、水素原子、*t*-ブチル基、テトラヒドロピラニル基または1-エトキシエチル基であり、トリアジン化合物の溶剤への溶解性、および、得られる重合体の溶剤への溶解性と脱保護工程後のアルカリ現像液（例：2.38wt%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液）に対する溶解性に優れる等の点から、*t*-ブチル基であることが好ましい。

前記トリアジン化合物としては、溶剤への溶解性に優れる重合体を得られる等の点から、式(2)で表される化合物が好ましい。

また、式（１）で表される化合物を用いて得られる重合体は、所望の目的に応じて、その変性体を容易に得ることができる、様々な変性体のベース樹脂となる。この点から、式（１）で表される化合物を用いることも好ましい。

＜トリアジン化合物の合成方法＞

前記式(1)で表されるトリアジン化合物は、原料化合物であるシアヌル酸クロリド等のハロゲン化トリアジンと、4-ヒドロキシベンゼンチオールとを、アミン等の触媒の存在下、溶媒中で反応させることにより合成することができる。

また、前記式(2)で表されるトリアジン化合物は、まず、4-ヒドロキシベンゼンチオールと XCH_2COOR (XおよびRは、式(2)のXおよびRと同様)とを、アルカリ金属塩等の触媒の存在下、溶媒中で反応させ、原料化合物として、得られた中間体とシアヌル酸クロリド等のハロゲン化トリアジンとを、アミン等の触媒の存在下、溶媒中で反応させることにより合成することができる。

これらの合成方法によれば、70%以上の高収率で目的の化合物を合成することができる。

前記アミン等の触媒としては、特に制限されないが、ジイソプロピルエチルアミン、トリエチルアミン、2, 4, 6-トリメチルピリジンなどが挙げられる。

前記溶媒としては、特に制限されないが、テトラヒドロフラン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテルなどのエーテル類、 CHCl_3 、テトラクロロエタン、ジクロロメタンなどのハロゲン化アルキル類、 N 、 N -ジメチルアセトアミド、 N -メチル-2-ピロリドンなどのアミド類、ジメチルスルホキ

シドなどのスルホキシド類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのアセテート類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類などが挙げられる。

【0023】

前記アルカリ金属塩等の触媒としては、リチウム、カリウムおよびナトリウム等のアルカリ金属；水素化リチウム、水素化カリウムおよび水素化ナトリウム等の水素化アルカリ金属；水酸化リチウム、水酸化カリウムおよび水酸化ナトリウム等の水酸化アルカリ金属；炭酸リチウム、炭酸カリウムおよび炭酸ナトリウム等のアルカリ金属炭酸塩；炭酸水素リチウム、炭酸水素カリウムおよび炭酸水素ナトリウム等のアルカリ金属炭酸水素塩などのアルカリ金属含有化合物が挙げられる。

【0024】

4-ヒドロキシベンゼンチオールは、パラ位に存在するヒドロキシ基の電子供与性効果により、チオール基の求核的性質が強く、また、前記中間体は、パラ位に存在するスルフィド結合の電子供与性効果により、フェノール基の求核的性質が強い。

このため、チオール基やフェノール基の反応性を低下させるために、原料化合物を滴下しながら反応を行ったり、反応液の濃度を薄めたり、低極性溶媒を用いたり、低温下で反応を行うなどにより、反応条件を最適化することが好ましい。

【0025】

前記式(1)および(2)で表される化合物を合成する際の、その原料化合物の使用量は特に制限されないが、通常等モル程度である。

【0026】

前記式(1)および(2)で表される化合物を合成する際の反応温度は、好ましくは-100～0℃であり、より好ましくは-80～-10℃であり、反応時間は、好ましくは3～48時間、より好ましくは6～24時間である。

【0027】

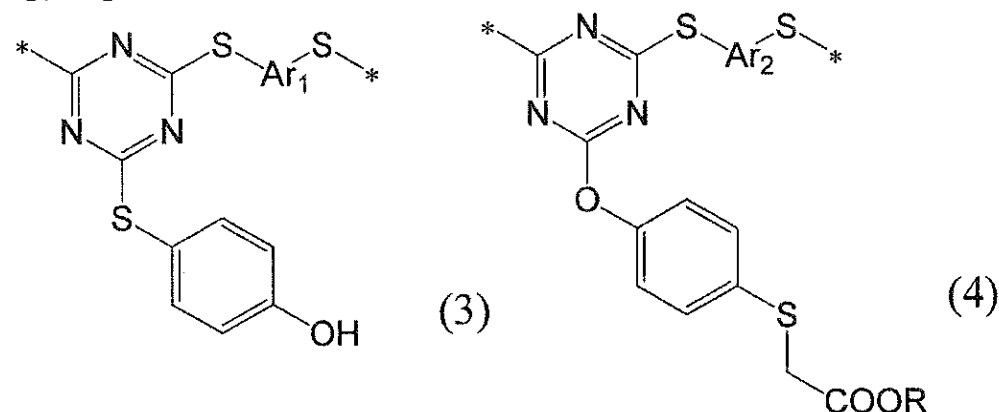
《重合体》

本発明に係る重合体は、下記式(3)または(4)で表される構造を有する重合体であり、前記トリアジン化合物を用いて得られる。

該重合体は、高屈折率、低複屈折率、高い可視光透過性および高耐熱性を有しながらも、アルカリ現像液や溶剤への溶解性に優れる重合体である。また、該重合体は、溶剤への溶解性に優れるため、該化合物を含む溶液を調製することができ、塗布法や浸漬法などの簡便な方法で、基板上に容易に硬化膜を形成することができる。

【0028】

【化5】



(式(4)中のRは、前記式(2)中のRと同義である。)

【0029】

前記ArおよびAr'はそれぞれ独立して、芳香環を有する2価の基であり、より高屈折率、低複屈折率、高い可視光透過性および高耐熱性を有する硬化膜を得ることができる等の点から、好ましくは下記式(5)または式(6)で表される基である。

また、より溶剤への溶解性、アルカリ溶液への溶解性に優れる重合体を得ることができ

10

20

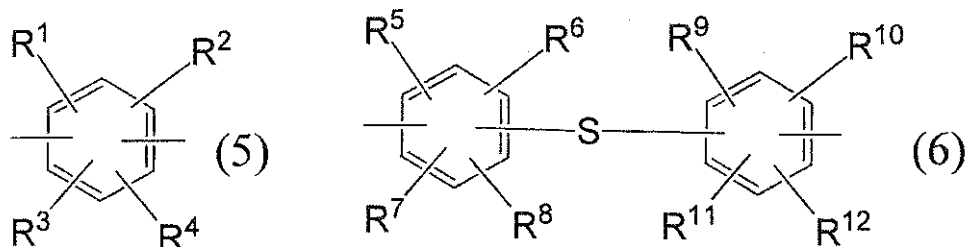
30

50

、より低複屈折率の硬化膜を得ることができる等の点からは、好ましくは下記式（５）で表される基であり、より高屈折率の硬化膜を得ることができる等の点からは、好ましくは下記式（６）で表される基である。

【００３０】

【化６】



【００３１】

前記 $R^1 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、スルホ基、炭素数 1～10 のアルキル基または炭素数 1～10 のアルコキシ基であり、好ましくは水素原子である。

【００３２】

<重合体の合成方法>

前記重合体は、前記式（１）または（２）で表される化合物と各種ジチオール化合物とを芳香族求核置換重縮合反応することにより合成することができる。

この合成方法では、原料化合物をそれぞれ 2 種以上用いてもよい。

【００３３】

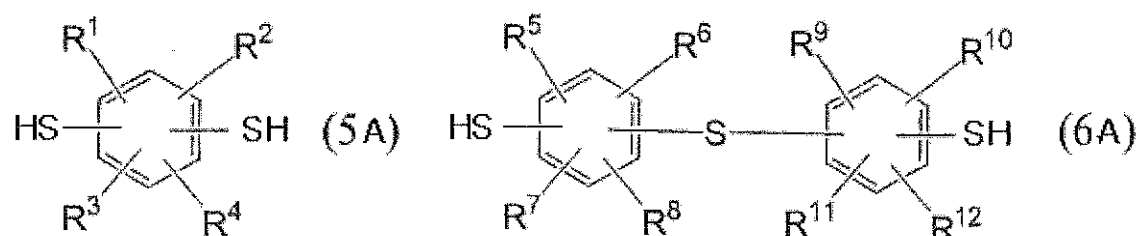
該合成方法として、具体的には、前記式（３）で表される構造を有する重合体は、前記式（１）で表される化合物と、下記式（５Ａ）または（６Ａ）で表される化合物とを、アミン等の触媒の存在下、溶媒中で反応させることにより合成することができる。なお、溶剤への溶解性およびアルカリ溶液への溶解性に優れる重合体を得る等の点から、このように合成して得られた重合体と XCH_2COOR （ X および R は、式（２）の X および R と同様）とを、アルカリ金属塩等の触媒の存在下、溶媒中で反応させてもよい。

また、前記式（４）で表される構造を有する重合体は、前記式（２）で表される化合物と、下記式（５Ａ）または（６Ａ）で表される化合物とを、アミン等の触媒の存在下、溶媒中で反応させることにより合成することができる。

これらの合成方法によれば、70% 以上の高収率で目的の重合体を合成することができる。

【００３４】

【化７】



【００３５】

前記アミン等の触媒、溶媒およびアルカリ金属塩等の触媒としては、トリアジン化合物の合成方法で用いたものと同様のものが挙げられる。

【００３６】

前記式（３）および（４）で表される構造を有する重合体を合成する際の、その原料化合物の使用量は特に制限されないが、前記式（１）または（２）で表される化合物：ジチオール化合物が、モル比で、好ましくは 1：1～1.4 程度であり、より好ましくは 1：

1～1.2程度である。

【0037】

前記式(3)および(4)で表される構造を有する重合体を合成する際の反応温度は、好ましくは $-10\sim 50^{\circ}\text{C}$ であり、より好ましくは $-5\sim 30^{\circ}\text{C}$ であり、反応時間は、好ましくは3～48時間、より好ましくは6～24時間である。

【0038】

＜重合体の物性等＞

前記重合体は、耐熱性および溶剤への溶解性に優れる重合体となるなどの点から、重量平均分子量(Mw)は、好ましくは2000～100000であり、より好ましくは5000～50000であり、分子量分布(Mw/Mn)は、好ましくは1.5～8であり、より好ましくは1.8～6である。

なお、前記分子量は、下記実施例に記載の方法で測定することができる。

【0039】

前記重合体は、耐熱性に優れる重合体となるなどの点から、熱重量分析法(TGA)で測定した熱分解温度(5%重量減少温度)が、好ましくは $300\sim 500^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $310\sim 500^{\circ}\text{C}$ である。

なお、前記熱分解温度は、下記実施例に記載の方法で測定することができる。

【0040】

前記重合体は、アルカリ現像液、具体的には、 25°C における、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対し可溶であることが好ましい。

可溶であるとは、 25°C における、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液100gに重合体を60秒浸漬した際に、該重合体が1g以上溶解することをいう。

なお、前記式(4)で表される構造を有する重合体の場合には、保護基である前記Rを脱保護した重合体がアルカリ現像液に対し可溶であればよい。脱保護する方法としては特に制限されず、従来公知の方法で行えばよい。

【0041】

＜重合体の用途＞

前記重合体は、前記効果を有するため、例えば、表示装置用高機能基板、(層間)絶縁膜、保護膜、平坦化膜、光学接着剤、反射防止膜、封止材、CMOSやCCDイメージセンサー用マイクロレンズ部品等のオプトエレクトロニックデバイスに好適に用いることができる。

また、前記重合体は、感光剤、好ましくはジアゾナフトキノン化合物などのポジ型感光剤と共に用いることで、レジスト、具体的にはポジ型レジスト材料として好適に用いられる。

【0042】

＜硬化膜＞

前記重合体は、好適には、該重合体を含む硬化膜として利用される。

前記重合体は、溶剤への溶解性に優れるため、該重合体を溶剤に溶解させた組成物を調製し、該組成物を用いて、塗布法や浸漬法等で、容易に硬化膜を形成することができる。

該組成物には、界面活性剤等の従来公知の添加剤を配合することができる。また、前記式(4)で表される構造を有する重合体を用いる場合には、保護基である前記Rを脱保護すること等のため、該組成物には、熱酸発生剤等を配合することが好ましい。

【0043】

前記硬化膜は、例えば、前記組成物を加熱することにより製造することができる。この加熱条件としては特に制限されず、用いる重合体等に応じて適宜設定すればよく、1段階の加熱であっても、2段階以上の加熱であってもよい。

【0044】

前記硬化膜の膜厚は、所望の用途に応じて適宜選択すればよく、特に制限されない。

【0045】

10

20

30

40

50

前記硬化膜は、高屈折率の硬化膜であることが好ましく、具体的には、波長 633 nm 光を用いた場合の膜厚 3.0 μm の硬化膜の平均屈折率 (n_{av}) が、好ましくは 1.60 ~ 1.80 であり、より好ましくは 1.63 ~ 1.80 である。また、前記硬化膜は、低複屈折率の硬化膜であることが好ましく、具体的には、膜厚 3.0 μm の硬化膜の複屈折率が、好ましくは 0.001 ~ 0.01 であり、より好ましくは 0.001 ~ 0.009 である。

なお、前記屈折率および複屈折率は、下記実施例に記載の方法で測定することができる。

【0046】

また、前記硬化膜は、高い可視光透過率を有することが好ましく、具体的には、波長 400 nm における膜厚 3.0 μm の硬化膜の透過率が、好ましくは 90 % 以上であり、より好ましくは 92 % 以上であり、さらに好ましくは 94 % 以上である。

なお、前記可視光透過率は、下記実施例に記載の方法で測定することができる。

【実施例】

【0047】

以下、実施例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

【0048】

下記合成例で得られた化合物および下記実施例で得られた重合体の分析条件は以下に示す通りである。

【0049】

<重量平均分子量 (Mw)、数平均分子量 (Mn) および分子量分布 (Mw/Mn)>
ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により、下記条件で Mw および Mn を測定した。また、分子量分布 (Mw/Mn) は得られた Mw および Mn より算出した。

装置：昭和電工 (株) の「GPC-101」

GPC カラム：(株) 島津ジーエルシー製の「GPC-KF-801」、「GPC-KF-802」、「GPC-KF-803」および「GPC-KF-804」を結合

移動相：テトラヒドロフラン (THF)

カラム温度：40 °C

流速：1.0 mL/分

試料濃度：1.0 質量%

試料注入量：100 μL

検出器：示差屈折計

標準物質：単分散ポリスチレン

【0050】

<NMR スペクトル>

下記合成例で得られた化合物および実施例で得られた重合体の NMR (Nuclear Magnetic Resonance) スペクトル、具体的には、 ^1H NMR スペクトルおよび ^{13}C NMR は、日本電子 (株) 製の JEM-EX400 FT NMR を用いて以下の条件で測定した。

溶媒は重水素化クロロホルム、重ジクロロメタン、重ジメチルスルホキシド、重テトラヒドロフランのいずれかを用い、基準物質としてテトラメチルシラン (0 ppm) を使用した。解析には日本電子 (株) 製の解析プログラム Delta version. 4.3.4 を用いた。ケミカルシフトは該プログラムで解析した値をそのまま用いた。

【0051】

<FT-IR スペクトル>

下記実施例で得られた重合体の FT-IR スペクトルは、BIO-RAD 社製 FTS 6000 を用いて、反射法で測定した。

【0052】

[合成例 1] 化合物 (a-1) の合成

10

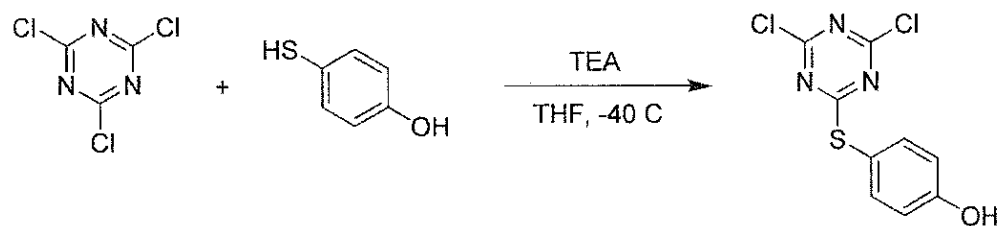
20

30

40

50

【化 8】



【0053】

窒素下、300 mLの二つ口フラスコに、シアヌル酸クロリド 5.53 質量部を加え、THF 100 質量部に溶解させ、-40℃に冷却した。次いで、冷却した溶液に、THF 25 質量部に 4-ヒドロキシベンゼンチオール 2.52 質量部およびトリエチルアミン (TEA) 2.04 質量部を溶解させた溶液を滴下し、反応を開始した。一晩攪拌した後、飽和塩化アンモニウム水溶液を用いて分液洗浄し、次いで、飽和塩化ナトリウム水溶液を用いて分液洗浄した。有機層を回収し、硫酸マグネシウムで乾燥させた後、エバポレーターを用いて濃縮し、フラッシュクロマトグラフィーで精製することで化合物 (a-1) を 4.44 質量部得た。

【0054】

得られた化合物 (a-1) の NMR 測定の結果は以下のとおりである。

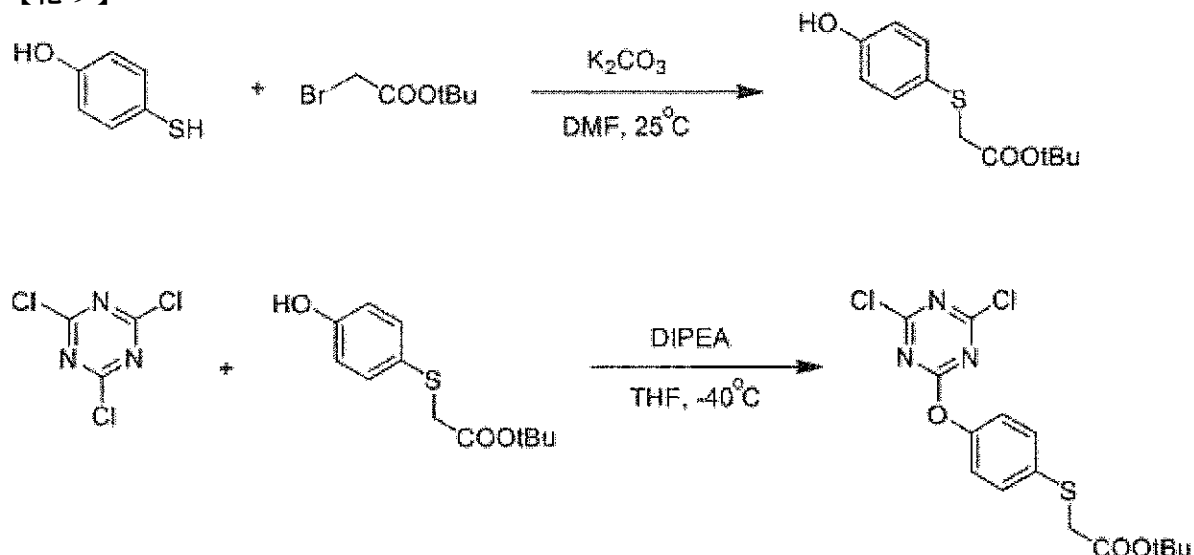
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz、 CDCl_3 -d₁、ppm) : 7.41 (d, $J = 8.4$ 0 Hz, 2 H; ArH), 6.91 (d, $J = 8.4$ 0 Hz, 2 H; ArH), 5.43 (s, 1 H; Ar-OH)。

$^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz、 CDCl_3 -d₁、ppm) : 187.33, 170.52, 157.94, 137.20, 116.98, 116.11。

【0055】

[合成例 2] 化合物 (a-2) の合成

【化 9】



【0056】

20 mL のフラスコに、4-ヒドロキシベンゼンチオール 0.505 質量部、プロモ酢酸 t-ブチル (tBu) 0.835 質量部、炭酸カリウム 0.354 質量部、および N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) 5 質量部を加えた。その後、室温 (25℃) で 24 時間反応し、抽出した酢酸エチル溶液を純水で洗浄した。硫酸マグネシウムで乾燥した後、エバポレーターを用いて濃縮し、フラッシュクロマトグラフィーで精製することで化合物 (a-2) の中間体を 0.86 質量部得た。

【0057】

得られた化合物 (a-2) の中間体のNMR測定の結果は以下のとおりである。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz、 $\text{CDCl}_3\text{-d}_1$ 、ppm) : 7.34 (d, $J=11.4\text{ Hz}$, 2H; ArH), 6.71 (d, $J=11.4\text{ Hz}$, 2H; ArH), 5.597 (s, 1H; Ar-OH), 3.41 (s, 2H; $\text{S-CH}_2\text{-COOtBu}$), 1.40 (s, 9H; $-\text{CH}_3$).

【0058】

窒素下、50mLの二つ口フラスコに、シアヌル酸クロリド0.65質量部を加え、THF10質量部に溶解させ、 -40°C に冷却した。次いで、冷却した溶液に、THF10質量部に前記で得られた化合物 (a-2) の中間体0.81質量部およびジイソプロピルエチルアミン (DIPEA) 0.66質量部を溶解させた溶液を滴下し、反応を開始した。一晩攪拌した後、飽和塩化アンモニウム水溶液を用いて分液洗浄し、次いで、飽和塩化ナトリウム水溶液を用いて分液洗浄した。有機層を回収し、硫酸マグネシウムで乾燥させた後、エバポレーターを用いて濃縮し、フラッシュクロマトグラフィーで精製することで化合物 (a-2) を0.92質量部得た。

【0059】

得られた化合物 (a-2) のNMR測定の結果は以下のとおりである。

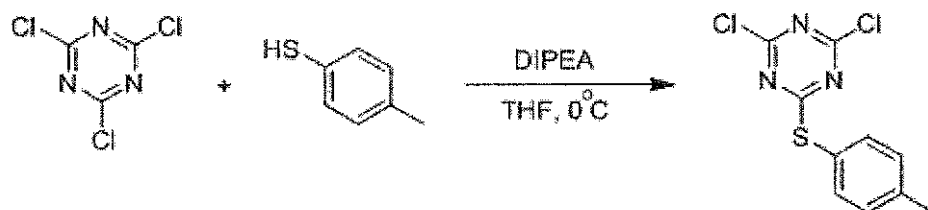
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz、 $\text{CDCl}_3\text{-d}_1$ 、ppm) : 7.49 (d, $J=8.7\text{ Hz}$, 2H; ArH), 7.10 (d, $J=8.90\text{ Hz}$, 2H; ArH), 3.57 (s, 2H; $\text{S-CH}_2\text{-COOtBu}$), 1.39 (s, 9H; $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (400MHz、 $\text{CDCl}_3\text{-d}_1$ 、ppm) : 173.22, 171.11, 168.62, 149.87, 134.26, 131.54, 121.68, 82.32, 37.89, 27.99.

【0060】

[合成例3] 化合物 (a-3) の合成

【化10】



【0061】

室温、窒素下で、300mLの二つ口フラスコに、シアヌル酸クロリド10.00質量部およびDIPEA7.01質量部を加え、THF100質量部に溶解させ、氷浴 (0°C) で20分攪拌した。その後、THF80質量部にp-トルエンチオール6.73質量部を溶解させた溶液を加えて、反応を開始した。3時間反応させた溶液をろ過し、エバポレーターを用いて濃縮し、再結晶することで化合物 (a-3) を得た。

【0062】

得られた化合物 (a-3) のNMR測定の結果は以下のとおりである。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz、 DMSO-d_6 、ppm) : 7.42 (d, $J=8.40\text{ Hz}$, 2H; ArH), 7.29 (d, $J=8.00\text{ Hz}$, 2H; ArH), 2.42 (s, 3H; $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (400MHz、 DMSO-d_6 、ppm) : 186.84, 170.38, 141.09, 134.97, 130.46, 121.85, 77.00.

【0063】

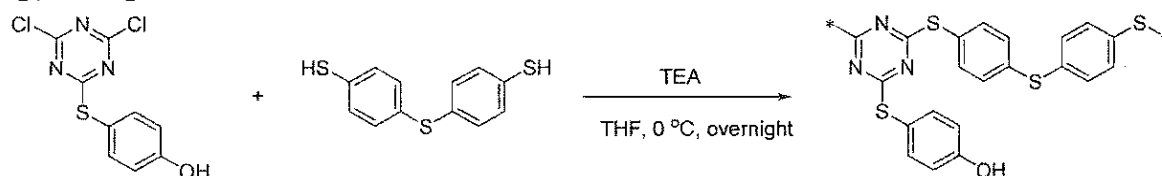
[実施例1] 重合体 (PPT1) の合成

10

20

40

【化 1 1】



【0064】

窒素下、10 mL の二口フラスコに、ビス（４－メルカプトフェニル）スルフィド 0.143 質量部を加え、THF 1.78 質量部に溶解させ、0 °C に冷却し、TEA 0.115 質量部を滴下し、30 分攪拌した。その後、化合物（a-1）0.156 質量部を加え、激しく攪拌した。室温で一晩反応させた後、メタノールで再沈殿し、得られた固体を 70 °C で真空乾燥することで、重合体（PPT1）0.468 質量部を得た。得られた重合体の Mw は 12400、Mw/Mn は 4.52 であった。

【0065】

得られた重合体（PPT1）の NMR 測定および FT-IR 測定の結果は以下のとおりである。

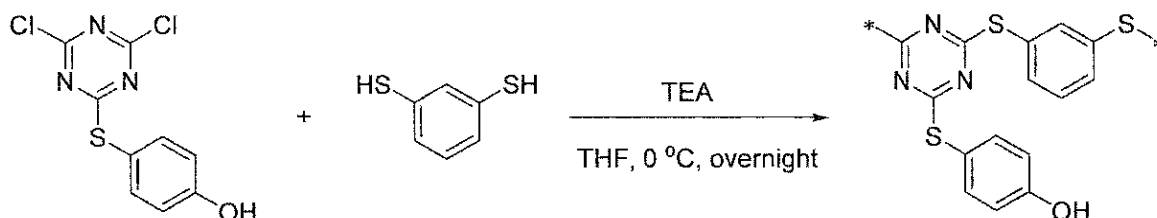
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz、THF- d_4 、ppm) : 8.81 (s, 1H; Ar-OH), 7.33 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H; ArH), 7.24 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H; ArH), 7.16 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H; ArH), 6.69 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H; ArH).

FT-IR (cm^{-1}) : IR (ATR), ν (cm^{-1}) : 3200 br (Ar-OH), 1581 and 1461 (triazine ring), 1227 (Ar-S-Ar).

【0066】

〔実施例 2〕 重合体（PPT2）の合成

【化 1 2】



【0067】

ビス（４－メルカプトフェニル）スルフィドの代わりに 1,3-ベンゼンジチオールを 0.0812 質量部用いた以外は、実施例 1 と同じ手法にて、重合体（PPT2）を得た。得られた重合体の Mw は 28800、分子量分布 Mw/Mn は 2.43 であった。

【0068】

得られた重合体（PPT2）の NMR 測定および FT-IR 測定の結果は以下のとおりである。

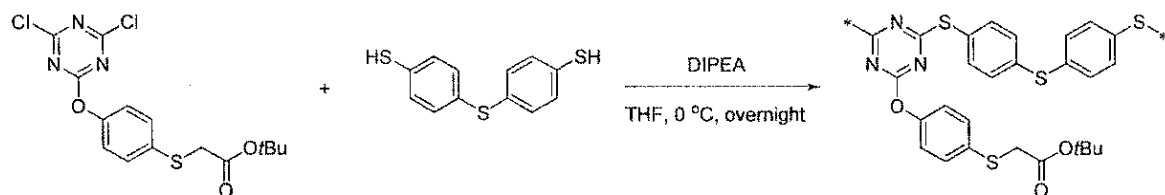
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz、DMSO- d_6 、ppm) : 10.04 (s, 1H; Ar-OH), 7.43 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H; ArH), 7.39 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H; ArH), 7.15 (s, 1H; ArH), 6.83 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H; ArH), 6.68 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H; ArH).

FT-IR (cm^{-1}) : IR (ATR), ν (cm^{-1}) : 3200 br (Ar-OH), 1585 and 1464 (triazine ring), 1231 (Ar-S-triazine ring), 845 (benzene ring).

【0069】

〔実施例 3〕 重合体（PPT3）の合成

【化 1 3】



【0070】

窒素下、10 mL の二つ口フラスコに、ビス（４－メルカプトフェニル）スルフィド 0.424 質量部を加え、THF 3.56 質量部に溶解させ、0 °C に冷却し、DIPEA 0.600 質量部を滴下し、30 分撹拌した。その後、化合物（a-2）0.731 質量部を加え、激しく撹拌した。室温で一晩反応させた後、メタノールで再沈殿し、得られた固体を 70 °C で真空乾燥することで、重合体（PPT 3）0.745 質量部を得た。得られた重合体の Mw は 9530、Mw/Mn は 2.86 であった。

【0071】

得られた重合体（PPT 3）の NMR 測定および FT-IR 測定の結果は以下のとおりである。

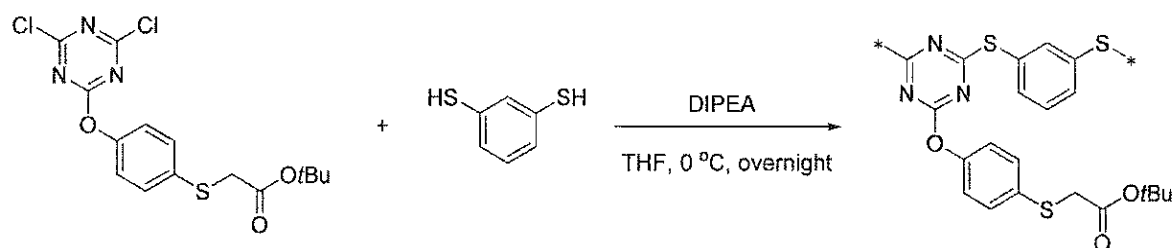
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz、 CD_2Cl_2 、ppm) : 7.36 (d, $J = 8.8 \text{ Hz}$, 2H; ArH), 7.31 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 2H; ArH), 7.26 (d, $J = 8.8 \text{ Hz}$, 2H; ArH), 6.92 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 2H; ArH), 3.53 (s, 2H; $\text{S-CH}_2\text{-COOtBu}$), 1.35 (s, 9H; $-\text{CH}_3$) .

FT-IR (cm^{-1}) : 2978 ($-\text{CH}_3$), 1726 (C=O), 1581 and 1461 (triazine ring), 1227 (Ar-S-Ar) .

【0072】

〔実施例 4〕 重合体（PPT 4）の合成

【化 1 4】



【0073】

ビス（４－メルカプトフェニル）スルフィドの代わりに 1,3-ベンゼンジチオールを 0.241 質量部用いた以外は、実施例 4 と同じ手法にて、重合体（PPT 4）を得た。得られた重合体の Mw は 14300、Mw/Mn は 1.88 であった。

【0074】

得られた重合体（PPT 4）の NMR 測定および FT-IR 測定の結果は以下のとおりである。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz、 $\text{DMSO}-d_6$ 、ppm) : 7.46 (d, $J = 8.8 \text{ Hz}$, 2H; ArH), 7.40 (d, $J = 8.8 \text{ Hz}$, 2H; ArH), 7.15 (s, 1H; ArH), 6.83 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 2H; ArH), 6.68 (m, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 1H; ArH), 3.54 (s, 2H; $\text{S-CH}_2\text{-COOtBu}$), 1.38 (s, 9H; $-\text{CH}_3$) .

FT-IR (ATR) (cm^{-1}) : 2978 ($-\text{CH}_3$), 1726 (C=O), 1585 and 1464 (triazine ring), 1231 (Ar-S-triazine ring), 845 (benzene ring) .

【0075】

〔実施例 5〕 重合体（PPT 5）の合成

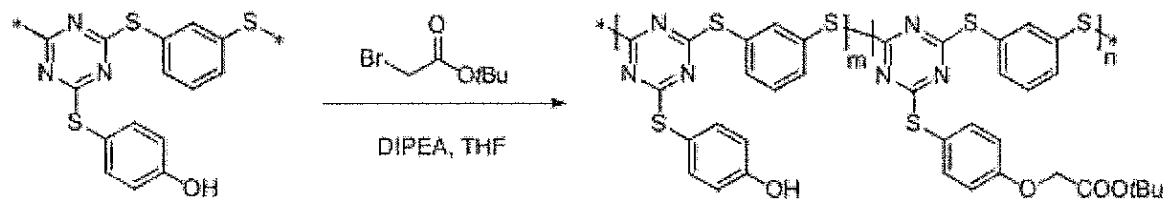
10

20

40

50

【化15】



【0076】

窒素下、10 mLの二つ口フラスコに、重合体（PPT 2）0.569質量部を加え、THF 2.82質量部に溶解させ、0℃に冷却し、DIPEA 0.256質量部を滴下し、30分攪拌した。その後、プロモ酢酸 *t*-ブチル 0.344質量部を加えた。60℃で一晩反応させた後、メタノールで再沈殿し、得られた固体を70℃で真空乾燥することで、重合体（PPT 5）0.472質量部を得た。¹H-NMRの結果から、反応率は25 mol %であった。

【0077】

得られた重合体（PPT 5）のNMR測定およびFT-IR測定の結果は以下のとおりである。

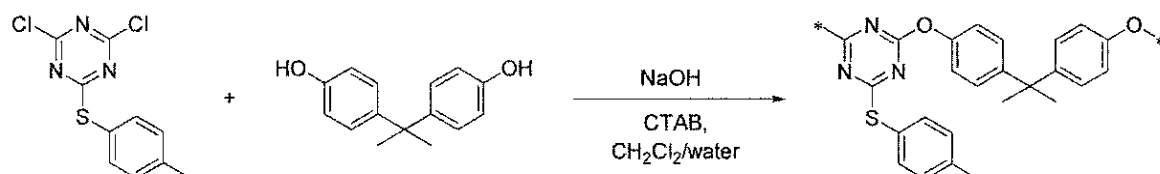
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, ppm) : 10.04 (s, 1H; Ar-OH), 7.43 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H; ArH), 7.39 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H; ArH), 7.15 (s, 1H; ArH), 6.83 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H; ArH), 6.68 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H; ArH), 4.71 (s, 0.5H; O-CH₂-COO*t*Bu), 1.38 (s, 2.25H; -CH₃).

FT-IR (ATR) (cm⁻¹) : 3200 br (Ar-OH), 2978 (-CH₃), 1726 (C=O), 1585 and 1464 (triazine ring), 1231 (Ar-S-Ar), 845 (benzene ring).

【0078】

〔比較例1〕重合体（c-1）の合成

【化16】



【0079】

室温、窒素下で、300 mLの二つ口フラスコに、ビスフェノール A 5.59質量部、セチルトリメチルアンモニウムブロミド（CTAB）4.02質量部および1 Mの水酸化ナトリウム水溶液 75.3質量部を加え、1時間反応させた。その後、化合物（a-3）10.00質量部のジクロロメタン溶液を加え、重合を開始した。4時間後、反応液の pH を酸性にし、メタノールで再沈殿した。乾燥した沈殿物を THF に溶解し、イオン交換樹脂を加え、1時間攪拌した。濾過した溶液を *n*-ヘキサンで再沈殿した。沈殿物を濾過し、50℃で8時間真空乾燥することで目的の重合体（c-1）を得た。得られた重合体の Mw は 8200、Mw/Mn は 3.2 であった。

【0080】

＜評価＞

以下に説明する手法により、実施例および比較例で得られた重合体を評価した。

【0081】

〔溶剤への溶解性〕

得られた重合体 PPT 1～PPT 4 の、THF、CHCl₃、テトラクロロエタン（T

10

20

40

50

CE)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)およびジエチレングリコールエチルメチルエーテル(EDM)それぞれに対する溶解性を評価した。

【0082】

室温にて前記重合体10mgを前記各溶媒1mL中に入れ、10分間攪拌後、該重合体が溶解した場合を(++)とし、室温10分間では溶解しなかったが、60℃に加熱すると溶解した場合を(+)とし、60℃による加熱で一部だけ溶解した場合を(-)とし、60℃による加熱では溶解しなかった場合を(---)とし、評価した。結果を表1に示す。

【0083】

【表1】

	THF	CHCl ₃	TCE	DMAc	DMSO	PGME	PGMEA	MMP	EDM
PPT1	++	- -	- -	++	+	-	-	-	-
PPT2	++	- -	- -	++	++	++	+	++	++
PPT3	++	++	++	++	++	++	++	++	++
PPT4	++	++	++	++	++	++	++	++	++

【0084】

〔耐熱性の評価〕

得られた重合体の耐熱性の評価として、熱重量分析(TGA)を行った。

TGAは、セイコーインスツル(株)製TGA/6200を使用し、アルミニウムパンを用いて窒素雰囲気下、昇温速度を10℃/minとして行い、5%重量減少温度を測定した。5%重量減少温度が300℃以上の場合を「A」、300℃以下の場合を「B」として評価した。

【0085】

〔塗布性の評価〕

重合体100質量部に対して、界面活性剤((株)ネオス製の「FTX-218」)0.5質量部を混合した。さらに固形分濃度が20質量%となるように溶媒としてEDMとシクロヘキサノンとの混合溶液を添加した後、孔径0.2μmのメンブランフィルタで濾過することにより、評価用溶液を調製した。

【0086】

シリコン基板上にスピンナーを用いて、評価用溶液を塗布した後、90℃にて2分間ホットプレート上でプレバークし、塗膜を形成した。得られた塗膜の表面状態を目視と光学顕微鏡で観察し、ハジキやムラがない場合は「A」、ハジキやムラがある場合を「B」として評価した。結果を表2に示す。

【0087】

〔透過率の評価〕

ガラス基板上にスピンナーを用いて、前記と同様の手法で調製した評価用溶液を塗布した後、90℃にて2分間ホットプレート上でプレバークして塗膜を形成した。次いで、このガラス基板をホットプレート上で230℃、30分間加熱した。得られた硬化膜(厚さ:60μm)の透過率を日本分光(株)製の「V-630」紫外可視分光光度計により測定した。結果を図1に示す。

また、硬化膜の厚さを3μm換算した場合における、波長400nmの透過率が94%以上の場合、透明性が優良「A」とであると判断した。結果を表2に示す。

【0088】

〔屈折率の評価〕

10

30

40

50

シリコン基板上にスピンナーを用いて、前記と同様の手法で調製した評価用溶液を塗布した後、90℃にて2分間ホットプレート上でプレバークし、次いで、230℃にて30分間クリーンオープン内でポストバークし、膜厚3.0μmの硬化膜を形成した。得られた硬化膜の屈折率をMetricon社製の「プリズムカプラ モデル2010」にて測定した。具体的には、633nmの波長にて、面内屈折率(n_{TE})および面外屈折率(n_{TM})を測定した。複屈折率(Δn)は $\Delta n = n_{TE} - n_{TM}$ として、平均屈折率(n_{AV})は $n_{AV} = [(2n_{TE}^2 + n_{TM}^2) / 3]^{1/2}$ として計算した。誘電率(ϵ)は、 $\epsilon = 1.0 n_{AV}^2$ として計算した。これら屈折率および複屈折率の値を表3に示す。

また、屈折率(n_{AV})が、1.630以上である場合を「A」、1.600以上、1.630未満の場合を「B」として評価した。結果を表2に示す。

10

【0089】

〔アルカリ溶解性の評価〕

重合体100質量部に対して、界面活性剤(FTX-218)0.5質量部を混合した。なお、重合体PPT3~PPT5を用いた場合には、この混合の際に、さらに熱酸発生剤10質量部を混合した。得られた混合物に、固形分濃度が20質量%となるように、溶媒としてEDMとシクロヘキサノンとの混合溶液を添加した後、孔径0.2μmのメンブランフィルタで濾過することにより、アルカリ溶解性評価用溶液を調製した。

【0090】

スピンナーを用い、60℃で60秒間ヘキサメチルジシラザン(HMDS)処理したシリコン基板上にアルカリ溶解性評価用溶液を塗布した後、重合体PPT1~PPT2を用いた場合には、90℃にて2分間ホットプレート上でプレバークして膜厚3.0μmの塗膜を形成し、重合体PPT3~PPT5を用いた場合には、150℃にて2分間ホットプレート上で焼成し、熱酸発生剤からの酸により脱保護基を脱保護させ、膜厚3.0μmの塗膜を形成した。次いで、現像液として2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、25℃で60秒間現像処理を行った。このとき、基板上で塗膜が完全に溶解した場合を「A」とし、基板から塗膜が剥がれた後、現像液中で溶解した場合を「B」とし、基板から塗膜が剥がれた後、現像液中で溶解しない場合を「C」とし、基板上で塗膜が溶解せず、かつ、基板から塗膜が剥がれない場合を「D」として評価した。結果を表2に示す。

20

【0091】

30

【表2】

	重合体	耐熱性	塗布性	透過率	屈折率	アルカリ溶解性
実施例1	PPT1	A	A	A	A	C
実施例2	PPT2	A	A	A	A	C
実施例3	PPT3	A	A	A	A	B
実施例4	PPT4	A	A	A	A	A
実施例5	PPT5	A	A	A	A	B
比較例1	c-1	B	A	A	B	D

【0092】

【表 3】

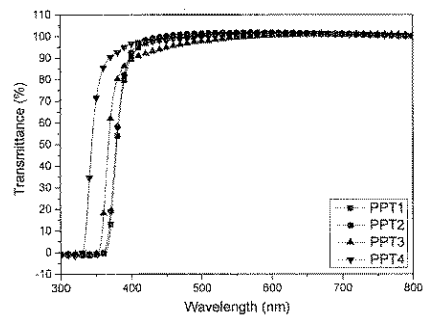
	S (wt%)	n_{TE}	n_{TM}	n_{AV}	Δn
PPT1	28.27	1.755	1.748	1.753	0.008
PPT2	27.84	1.743	1.739	1.742	0.004
PPT3	22.59	1.6784	1.6741	1.6769	0.0043
PPT4	20.93	1.6490	1.6476	1.6486	0.0014

【0093】

10

なお、表 3 中の「S」は、重合体中の硫黄原子の量 (wt%) を示す。この量は、重合体の単位構造式からの計算値である。

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 上田 充
山形県米沢市城南四丁目3-16 国立大学法人山形大学大学院理工学研究科内
- (72)発明者 フ マオチュン
山形県米沢市城南四丁目3-16 国立大学法人山形大学大学院有機材料システム研究科内
- (72)発明者 安藤 慎治
東京都目黒区大岡山2丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内
- (72)発明者 村上 嘉崇
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内

審査官 山本 吾一

- (56)参考文献 特開2011-219643 (JP, A)
特開2015-91919 (JP, A)
特開2005-154408 (JP, A)
韓国公開特許第10-2009-0056502 (KR, A)
Macromolecules, 2011年, 44, pp.9180-9186
Macromolecules, 2007年, 40, pp.7902-7909
CSJ Current Review 07 高分子と光が織りなす新機能・新物性—光機能性高分子材料の新展開,
株式会社化学同人, 2011年11月30日, 第1版, pp.51-60

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D

C08G

CAPLUS/REGISTRY (STN)

JSTPLUS/JST7580 (JDreamII)