การสังเคราะห์เนกาทีฟรีซิสต์ไวต่อแสงที่มีส่วนประกอบของพาราอีพอกซีสไตรีน

นายประมวล ทองนิตย์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2534
ISBN 974-578-696-9

SYNTHESIS OF PHOTOSENSITIVE NEGATIVE RESIST CONTAINING PARA-EPOXYSTYRENE

Mister Pramuel Thongnit

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
Program of Petrochemistry
Graduate School
Chulalongkorn University
1991

ISBN 974-578-696-9

Thesis Title Synthesis of Photosensitive Negative Resist Containing Para-epoxystyrene

By Mr. Pramuel Thongnit

Department Petro - Polymer Interprogram

Thesis Advisor Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for a Master's Degree.

.....Thavorn Vajrabhaya..... Dean of Graduate School

(Professor Thavorn Vajrabhaya, Ph.D.)

Thesis Committee

.....Pattarapan Prasassarakich..... Chairman

(Associate Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

.....Supawan Tantayanon..... Thesis Advisor

(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

.....Suchata Jinachitra..... Member

(Associate Professor Suchata Jinachitra)

.....Dawan Wiwattanadate..... Member

(Dawan Wiwattanadate, Ph.D.)

.....P. Chamsuksai..... Member

(Prapaipit Chamsuksai, Ph.D.)

ประมวล ทองนิตย์ : การสังเคราะห์เนกาทิฟรีซิสต์ไวต่อแสงที่มีส่วนประกอบของพาราอีพอก-ซีสไตรีน (SYNTHESIS OF PHOTOSENSITIVE NEGATIVE RESIST CONTAINING PARA - EPOXYSTYRENE) อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร.ศุภวรรณ ตันตยานนท์, 140 หน้า. ISBN 974-578-696-9

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์เนกาทิฟรีซิสต์ไวต่อแสงที่มีส่วนประกอบของพาราอีพอกซีสไตรีนในโซ่โมเลกุล โดยทำการสังเคราะห์พอลิพาราอีพอกซีสไตรีน และพอลิพาราอีพอกซีสไตรีนโคสไตรีน สำหรับโคพอลิเมอร์สังเคราะห์ขึ้นมา 5 ตัว ซึ่งขั้นตอนในการสังเคราะห์นั้นยังไม่เคยมีผู้ใดใช้สังเคราะห์มาก่อน ประกอบด้วย 5 ขั้นตอนหลัก ๆ ดังต่อไปนี้ เริ่มต้นจากการทำคลอโรเมทิเลชันของ 2-ฟินิลเอทิล-โบร์ไมด์ ปฏิกิริยานี้ทำให้ได้ พารา 2-โบรโมเอทิลเบนซิลคลอไรด์ เมื่อนำมาทำดีไฮโดรโบรมิเนชัน ได้พาราคลอโรเมทิลสไตรีน ซึ่งเป็นโมโนเมอร์สำหรับการสังเคราะห์พอลิเมอร์ คือพอลิพาราคลอโรเมทิล-สไตรีน และพอลิพาราคลอโรเมทิลสไตรีนโคสไตรีน หลังจากนั้นหมู่เมทิลคลอไรด์ ได้ถูกเปลี่ยนเป็นหมู่คาร์บอกซิลดีไฮด์ และหมู่อีพอกซีตามลำดับ การพิสูจน์สูตรโครงสร้างของสารที่สังเคราะห์ได้ในแต่ละขั้นตอนทำได้โดยใช้เทคนิคทางสเปกโทรสโกปี เช่น อินฟราเรด โปรตอน และคาร์บอน-13 นิวเคลียร์-แมกเนติกเรโซแนนซ์ และ แมสสเปกโทรสโกปี เป็นต้น

ภาควิชา สหสาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา ปิโตรเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2533 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

PRAMUEL THONGNIT : SYNTHESIS OF PHOTOSENSITIVE NEGATIVE RESIST CONTAINING PARA-EPOXYSTYRENE. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. SUPAWAN TANTAYANON, PH.D., 140 PP. ISBN 974-578-696-9

The photosensitive negative resists containing p-epoxystyrene were synthesized. They were poly(p-epoxystyrene) and poly(p-epoxystyrene-co-styrene). In case of copolymers, 5 composition ratios of the two monomers were attempted. The route used for synthesizing these compounds is novel. There were five successive reactions. Firstly, chloromethylation of 2-phenylethyl bromide to give p-(2-bromoethyl)benzyl chloride was carried out. Subsequently, it was dehydrobromination to p-chloromethylstyrene which was the monomer used for preparing poly(p-chloromethylstyrene) and poly(p-chloromethylstyrene-co-styrene). Then conversion of the chloromethyl group to the carboxaldehyde group was performed and, finally, the carboxaldehyde group underwent epoxidation to form the epoxide group. All the synthesized compounds were characterized by the spectroscopic techniques : IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR and Mass spectroscopy; etc.

ภาควิชา สหสาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา ปิโตรเคมี

ปีการศึกษา 2533 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

Acknowledgements

Firstly, I'd like to express my sincere appreciation to Assoc. Prof. Dr. Supawan Tantayanon, my thesis advisor who gave me valuable advice, various techniques concerning my thesis, various expense during working the research, and proof of my thesis. Also to Prof. F. Schue for his kindness to characterize and comment.

I'm very grateful to Assoc. Prof. Dr.Suda Kiatkamjornwong for some papers, Dr. Dawan Wiwattanadate for translating Japanese language into Thai language and Dr.Prapaipit Chamsuksai for her suggestion I wish to thanks for their kindness. The special thanks are also extended to the thesis committee for their valuable comments.

Finally, Thanks are due to Miss Anuporn Worakarn and Mr. Patipol Tadakorn for their suggestion, Miss Somchai Sakchinbut and Miss Nithira Sittitanggoon for typing this research work, and to everyone who has contributed some suggestions and some supports for my successful thesis.

CONTENTS

CONTENTS (continued)

CONTENTS (continued)

CONTENTS (continued)

CONTENTS (continued)

LIST OF TABLES

LIST OF TABLES (continued)

LIST OF FIGURES

LIST OF FIGURES (continued)

ABBREVIATIONS

EA	ethylacrylate
GMA	glycidylmethacrylate
GA	glycidylacrylate
PDOP	poly(diallylorthophthalate)
CMPS	chloromethylated polystyrene
PCMS	poly(chloromethylstyrene)
PVK	poly(vinyl - carbazole)
PMMA	poly(methyl methacrylate)
PVA	polyvinyl alcohol
UV	ultraviolet
D	incident dose
I	beam current
S	exposed area
DMSO	dimethylsulfoxide
AIBN	Azobis(isobutyronitrile)
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
IR	Infrared
GC	Gas chromatography
GPC	Gel permeation chromatography
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
C	Coulombs
J	Joule
γ	contrast
cm^2	square centimeter
μm	micrometer
$^{\circ}A$	Angstorm
Fig	Figure
KeV	Kiloelectron volt
q	charge on electron

ABBREVIATIONS (continued)

ρ	density of the polymer
ppm	part per million
δ	Chemical shift
λ	wavelength absorption
z	thickness of the film
E	energy absorbed in the resist layer
Mw	weight average molecular weight of the polymer
G(x)	number of crosslinks produced per 100 eV of absorbed
N	Avogadro's number
ϕ	The quantum yield
T_{irrad}	incident irradiation time
μ/ρ	mass absoption coefficient at a given wavelength
M^+	molecular peak
t	triplet
s	singlet
d	doublet
d.d	doublet of doublets
rpm	round per minute
sec.	second
min.	minute
T_g	glass transition temperature
p	polymer
psi	pound per square inch
R_t	Retention time
R_v	Retention volume