

フオトポリマー懇話会 ニュースレター

No.2 October 1997



RADIATION CURING TODAY AND TOMORROW

J. P. FOUASSIER

Laboratoire de Photochimie Générale, URA CNRS n°431  
Ecole Nationale Supérieure de Chimie

Real progress has been made over the last two decades in the Radiation Curing technologies where the most prominent applications were originally related to the curing of coatings. Nowadays, the imaging area represents also a large class of applications in the printing industry and microelectronics ; the development of powerful and versatile laser sources opens up new fascinating applications involving photopolymers.

The chemistry of the formulation governs the final properties of the cured coating. The objects of research are at present how to further increase the level of performance (e.g. cure speed, high percent conversion, hardness and flexibility) to go on and/or designing new properties such as : lower volatility and toxicity, good adhesion, low shrinkage, suitable rheology, low odour and moderately skin irritating monomers, new reactive diluents, replacement of acrylate monomers by divinyl ethers, development of water borne UV curable formulation, photocross-linkable dispersions, radiation-curable modified silicones, cationically polymerizable systems, hydrosilylation reactive systems. Another important problem in radical photopolymerization is encountered with oxygen and leads to

studies on UV absorbers, HALS, UVA/HALS combination photoantioxidants, oxygen barriers.

Remarkable progress in radical generating compounds have been made in recent years, e.g. : phosphine oxides, red shifted absorbing molecules, polymeric photoinitiators, copolymerizable photoinitiators, new combinations of compounds, UV deblockable photoinitiators, water-soluble photoinitiators, design of efficient molecules and various sensitizers, ketones, hydrocarbons, dyes for light initiated cationic ring opening polymerization (new trends were recently concerned with the design of novel iodonium salts soluble in modified silicones). The finding of efficient sensitive molecules in the visible part of the spectrum or the particular wavelengths delivered by the lasers presents a formidable challenge : many photosensitive compositions have already been proposed but new systems can still be designed. Examples of photobase generators and anionic photoinitiators have been proposed. Photoinitiator free systems are receiving a great attention.

A great deal of research-work aimed at the synthesis of new efficient molecule with the required properties, the investigation of excited state processes,



the establishment of structure-reactivity relationships, the determination of the mechanisms involved in the fast photopolymerization of multifunctional monomers in film matrix in air and intense illumination. Many other basic studies would lead to new end-uses and arouse an increasing interest, e. g. photopolymerization in direct and reverse micells and microemulsions, emulsions, vesicles, multilayers, crystals, in the solid state ; topochemical photopolymerization, uv curing of liquid crystalline monomers and oligomers, magnetic field effects on emulsion photopolymerization, photoinitiated charge transfer polymerization, concurrent cation radical photopolymerization, photochemical block- or graft-copolymerization, surface photopolymerization of absorbed or oriented molecules...

New applications are, nowadays, emerging in the graphic arts, in the printing plates, in the coating industry, in laminates, in adhesives, in release coatings, in the paint industry, in composites, in dental materials, in the three dimensional curing of objects, in the curing on sensitive substrates, in modelling... The development of high intensity excitation sources with well-adapted emission wavelengths and excimer UV lamps, as well as EB suitable devices can help for the development of curing technologies. Another promising area is concerned with the applications of laser-induced processes in the field of monomeric and polymeric materials for photoimaging, direct laser writing, laser patterning in microelectronics, 3D machining or photostereography, optics...

Two factors will necessarily help to shape the UV Curing business and perhaps even accelerate growth rates beyond the estimates. The first one is the excellent energy conservation offered by UV Curing compared to conventional drying technologies. The second factor concerns

the law on the elimination of industrial emissions that has provided tight restrictions on the types and quantities of volatile organic compounds. A rapid growth of the market is observed, e.g. 12% predicted for the US Radcure market in 1995 - 77 million pounds for 450 million dollars ; 80% for the UV Curing ; coatings represent 65%, inks 22%, adhesives 13%, (from RadCure Letter 1/96 and 1/97)-, 9 to 12% recently estimated for the UV/EB curable market of USA (K.Lawson in RadTech Europe Conference, Lyon, June 1997);8% for the European acrylates market - 32000 Tons in 1995, compared to 30000 for North America, 1000 for South America, 13000 for Far East, (from H.H.Bankowsky et al. in Lyon, June 1997)-;8 to 9% for the Japanese overall RadCure market (monomers : 11600 Tons, oligomers : 11500 Tons, others :4900 Tons, (J.P.Rajvist in Lyon, June 1997).

Trends for the future include for example (from papers of K.Lawson, J.P.Rajvist, H.H.Bankowsky et al. in Lyon 1997) : development of products (e.g. consistent quality, high purity products, monomer free oligomers, low viscosity systems for spray applications, low skin irritating monomers, non acrylate type monomers, improved photoinitiators, photoinitiator free systems, laser curable products, low VOC raw materials, enhancement of adhesion...) ; growing applications (e.g. thick pigmented coatings, antistatic coatings, coatings with good scratch resistance or weatherability, silicon coatings, water reducible coatings, UV cured powders, optical fibers, pressure sensitive adhesives, optically clear adhesives, flexographic inks for wide web uses, metal decorating, wood products, automotive uses, stereolithography...) ; curing equipment (e.g. low voltage EB processors, excimer lamps, tunable UV lamps, small portable lamps, higher intensity UV light sources...).

Radiation Curing represents a fantastic green technology for a safe environment !

A recent monograph on the subject has been realized :

J.P.Fouassier, "Photoinitiation, Photopolymerization, Photocuring", Hanser, Munich, 1995.



## 【コンファレンス・講習会の報告・雑感】

### 第14回フォトポリマーコンファレンス・併設国際シンポジウムの報告

フォトポリマーコンファレンス実行委員  
中村賢市郎

第14回フォトポリマーコンファレンスが外国から41名を加えて263名の参加者を迎えて、千葉大学けやき会館にて6月24日(火)~27日(金)に開催された。会場が例年使用してきた中央大学駿河台記念館から千葉大学へ変更となったため、参加者数減が心配されたが、例年とほぼ同数の参加者が得られた。

コンファレンスの講演は下記の如くであった。

- A ギガビットリソグラフィをめざす材料とプロセス1997の国際シンポジウム
- B1 シンポジウム「ポリイミド機能化と応用」
- B2 シンポジウム「プラズマ光化学と高分子光表面機能化」
- B3 シンポジウム「高分子のレーザープロセッシング」
- C 一般講演 の5部門で、講演数は
  - A 講演44件、基調講演3件
  - B1 講演13件、基調講演1件
  - B2 講演 9件、基調講演1件
  - B3 講演11件、基調講演1件
  - C 講演22件

パネル インダクトリー講演2件、ショートトーク6件

合計 (除くパネル) 講演99件、基調講演6件  
この講演数は過去最大であった。

国際シンポジウムは

1. 高機能レジストの溶解メカニズム
2. 化学増幅レジストの環境と物質依存性
3. ArFエキシマーレーザーリソグラフィの材料とプロセス
4. 0.1 $\mu$ mリソグラフィ
5. 未来型リソグラフィ

5部門に分かれて講演がなされた。1では化学増幅型やポジ型レジストの溶解メカニズムがかなり明確になった。2では化学増幅レジストの環境安定性に対する方向が明確になった。ギガビット時代にはArFが主流となる。3には15件も講演があり、各社ともArFに本格的に取り組んでいることがわかった。

コンファレンスでは例年ポリイミドのシンポジウムを催しているが、ポリイミドは近年特に液晶や非線形光学材料への応用分野が広がり、そのような応用展開に関する講演が多かった。

プラズマによる表面処理もその応用分野を広げてきており、特にプラスチックフィルムの表面改質への進展が著しい。レーザープロセッシングでは、アブレーションだけでなく、直線偏光を用いた微小領域の分子配向制御や、有機薄膜作成への展開がなされている。一般講演ではレジスト関係以外にも、種々光化学的研究発表なされ盛会であった。

第2日目の夕方、今回もパネル形式シンポジウムが開催された。本年は「ArFエキシマーレーザーレジスト/プロセス完成に向けての課題と今後の方向」のテーマで、東芝 中瀬 真氏とASET横浜研究センター 久原孝一氏の司会で行われた。2001年に0.15 $\mu$ mルールで300nmウエーハが普及期に入ると予想されている。その時ArFエキシマーレーザーが露光光源として使用される。そのためには1998年にはArFに使用できるレジストが商業化されていなければならない。レジストとしてはKrFまで適用されたフェノールタイプから、アクリル系に移行するものと思われる。感度、対エッチング性などから側鎖置換、あるいは主鎖置換が必要である。膜厚を従来如く1 $\mu$ m程度とするとアスペクト比はるか4を越える。アスペクト比が4を越えると、レジストの倒膜現象が生じる。1998年に実用化されるレジストは多分感度5~25mJ、アスペクト比3~4、露光安定性2時間(化学増幅レジスト対応)となろう。

ArFは当分KrFと競合する。KrFは既存のフェノールタイプレジストが使用できる。一方ではそのためKrFで0.15 $\mu$ mを達成する技術も進展する。0.3 $\mu$ m膜厚の薄層レジストとする0.3 $\mu$ mのパターンは達成できる。シリル化を行えば、耐エッチング性もクリアできる。KrFはほぼ既存技術が存続するので各社ともKrF技術は温存するものと思われる。KrFエキシマーレーザーで4Gまで達成可能であろうと議論された。

レジスト技術では最近ステロイド系化合物の添加が性能向上に効果的であるとか、ノルボルナジエン系化合物のレジストへの適用が目目されている。

このような有益な議論がパネルディスカッションで行われ、終了したのは8時近くであった。

本年より The photopolymer Science and



Technology賞が創設され、最初の授賞がなされた。受賞グループの業績は J. Photopolym. Sci. Technol. **10**(1), 3-12 (1997) に詳細が記載されているが、以下に簡単に紹介する。

1. 富士通 武智敏、高橋誠、小太刀明子、野崎耕司、矢野映、羽入勇

“Impact of 2-Methyl-2-Adamantyl Group used for 193nm Single-Layer Resist”, J. Photopolym. Sci. Technol., **9**(3), 475-487 (1996)

2-Methyl-2-Adamantyl esterが酸発生剤により分解し、poly(2MAdMA) (2-methyl-2-adamantyl methacrylate)が高感度な化学増幅レジストとして利用できることを明らかにした。2MAdMA-MLMA (mevalonic lactone methacrylate) を使用して、 $0.15\mu\text{m}$ のLSパターンを作成した。この結果を最初にJ. Photopolym. Sci. Technol., **7**(1), 31-40 (1994) に発表した。Acrylicポリマーにalicyclic基を導入する手法は大きなインパクトを与えた。現像レジストはエッチングの信頼性と193nmにおける透明性を有し、193nmレジストとしてきわめて適している事を示した。

2. 岐阜薬科大 葛谷昌之、杉戸雅美、近藤伸一

“Special Feature of Peroxy Radicals on Plasma-Irradiated Polymer”, J. Photopolym. Sci. Technol., **9**(2), 261-264 (1996)

合成、天然の粉末状ポリマーに広くプラズマ照射して生成するラジカルをESRやコンピュータシミュレーション解析した。その応用としてDDS (薬剤移動システム) に適用できる多層タブレットの作成、粉末ポリマーへのプラズマ照射による嫌気性下での薬剤微粉化、疎水性高分子表面を親水性にする有用な方式が確立された。

3. IBM Hiroshi Ito, Greg Breyta, Donald C.

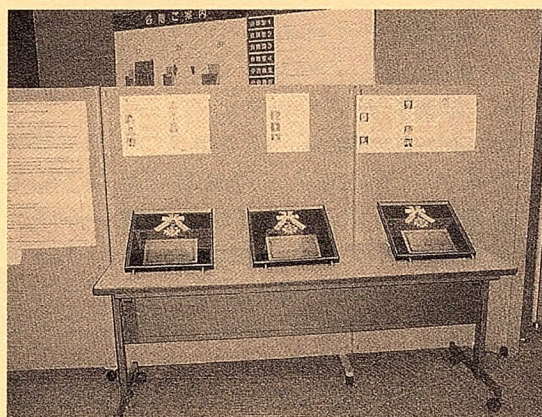
Hofer, Ratner Sooriyakumaran, Karen Petrillo, David Seeger, “Environmentally Stable Chemical Amplification Positive Resist : Principle, Chemistry, Contamination Resistance and Lithographic Feasibility”, J. Photopolym. Sci. Technol., **7**(3), 433-448 (1996)

i線より248nm遠紫外線リソグラフィへの移行は新しい画像形成材料として化学増幅レジストを完成させ、現在主流的レジストとして評価されている。この化学増幅レジストはH. Ito, C.G. Wilson, J.M.J. Frechet (“New UV Resist with Negative or Positive Tone”, Digest of

Technical Papers of 1982 Symposium on VLSI Technology, 86-87 (1982))により最初に見い出された。この化学増幅レジストを実際に適用すると環境安定性が問題となる。この環境安定性を ESCAP (Environmentally Stable Chemical Amplification Positive)により解決した。ESCAPは商品化され遠紫外線レジストの発展に寄与し、193nm、電子ビーム、さらにはX線レジストへの展開へも期待されている。

コンファレンス開催時 Journal of Photopolymer Science and Technology は参加者に配布された。審査もされた論文が掲載された雑誌を開催日当日に発行する事はこのコンファレンスの特徴であって、他の学会では実行不可能なことである。この方式が既に10年間続き本年雑誌10巻となった。この10巻を記念して1巻(1988)から10巻(1997)までの総目次と著者索引が10巻5号として同時に発行された。過去に掲載されたすべての論文名および著者名が掲載されているので便利である。

本年、千葉大学けやき会館1階-3階全館を借り切ってコンファレンスが開催された。会議室に余裕があったため、第3日目には4会場を使って講演がなされた。また第1日目夕方には1階レストランにて登録当日懇親会が開催され、多数の外国から参加者が参加した。2日目のパネルディスカッションではサンドイッチ等の軽食とドリンクサービスも行われ、ディスカッションを盛り上げた。3日目には The Photopolymer Science and Technology Award の授賞式が行われた。各受賞者には写真で示した楯、賞状、授賞を紹介した記事の別刷りが贈呈された。引き続き約100人の参加者で懇親会が行われた。これらの式典や懇親会は本コンファレンスを盛り上げた。



The Photopolymer Science & Technology Award 楯



【 会 告 】

**第115回例会・講習会 ポリマー薄膜バッテリー**  
協賛 日本化学会

**会期** 1997年10月15日(水) 13時～18時30分  
**会場** 理窓会館(東京理科大学)新宿区神楽坂  
1-31-1末よしビル内 TEL 03-3260-0725  
13:30-14:30 高エネルギー密度ポリマーリチウ  
ム二次電池の新展開(農工大) 小山 昇  
14:30-15:30 ポリアセン系バッテリー(鐘紡)  
矢田静邦  
15:45-16:45 難燃性ゲル電解質の開発(ソニー)  
明石寛之

**懇談会** 講演会終了後。会員・非会員共無料。  
**参加費** 会員一社2名まで無料(会員証を必ず  
ご呈示ください)、協賛会員3,000円(当日受付)、  
いずれもテキスト代を含む。

**参加申込方法** FAX(043-290-3462)にて事務局  
まで

**第116回例会・講演会 シリコン系ポリマーの新展開**

シリコン系ポリマーの新展開  
共催 有機エレクトロニクス材料研究会  
協賛 日本化学会

**会期** 1997年12月8日(月) 13時～18時30分  
**会場** 自動車会館 大会議室 TEL 03-3264-4719  
13:40-14:40 ポリシランの発光(東芝)

早瀬修二  
14:40-15:40 光伝導性ポリシラン(住電)  
柿本正成

16:00-17:00 耐熱性ケイ素系ポリマー  
(三井化学) 伊藤正義

17:10-18:30 自由討論・懇親会

**参加費、参加申込方法**は同上。

**第117回講演会 照射装置の進歩と画像関連材  
料開発**

協賛 日本化学会

**会期** 1998年2月4日(水) 13時～16時40分  
**会場** 大阪科学技術センター 大阪市西区鞠  
本町1-8-4 TEL 06-443-5321

13:00-13:50 UV照射装置(アイグラフィック  
ス) 講師未定

13:50-14:40 EB照射装置(日新ハイボルテー  
ジ株式会社) 柏木正之

15:00-15:50 マイクロリソグラフィ最近の  
動向:UV, EB, X線の利用(大阪大学 産業科学  
研究所) 田川精一

15:50-16:40 水現像化とフォトポリマー(東  
洋紡) 今橋 聡

**参加費、参加申込方法**は同上。

**第15回フォトポリマーコンファレンス・併設国  
際シンポジウム**

協賛 日本化学会、応用物理学会、高分子学会

**会期** 1998年6月23日(火)～26日(金)

**会場** 千葉大学けやき会館

**講演および参加申込資料**は

フォトポリマーコンファレンス事務局

千葉大学薬学部 津田 穰 宛

〒263 千葉市稲毛区弥生町1-33

FAX 043-290-2925 まで

【ピックアップスケジュール】

**The 11th International Conference on  
Photopolymers and The 6th International  
Conference on Polyimides and Other Low K  
Dielectrics**

**会期** 1997年10月6日～8日(Photopolymer)

10月8日～10日(Polyimides)

**会場** Seasons Resort and Conference Center  
at Great Gorge, McAfee, New Jersey(USA)

**問い合わせ先** Phone 914-894-5458

Fax 914-892-6256

**PLASTECH ASIA'97 Asian Plastics Technical  
Conference**

**会期** 1997年10月7日～8日

**会場** Taipei International Convention Center,  
Taiwan

**問い合わせ先** Phone 886-3-5732351

Fax 886-3-5732789

**RadTech Asia'97**

**会期** 1997年11月4日～7日

**会場** パシフィコ横浜

**問い合わせ先** Phone 03-3272-7981

**The Fifth COLOR IMAGING CONFERENCE**

**会期** 1997年11月17日～20日

**会場** The Radisson Resort, Scottsdale, Arizona  
(USA)

**問い合わせ先** Phone 703-642-9090

Fax 703-642-9094

**IDW'97-The Fourth International Display  
Workshops**

**会期** 1997年11月19日～21日

**会場** Nagoya Congress Center, 名古屋

**問い合わせ先** Phone 03-3423-4180



## 【研究室紹介】

**千葉大学工学部画像工学科 山岡研究室**  
(画像材料工学講座画像材料教育研究分野)

千葉大学の画像工学科は1914年に東京美術学校(東京芸大)内に設置された臨時写真科に端を発するそうですが、現在は4つの大講座と附属施設からなっています。

当研究室は材料系の一角を担っており、感光性高分子材料や情報記録材料、超微細加工用レジスト材料等の材料設計と基礎過程の研究をおこなっています。広く言えば高分子中など固相に近い状態での光が関与する物質の変化の基礎研究と機能材料への応用をめざしています。

研究室には、山岡亜夫教授をはじめ、高原茂助教授、宮川信一助手、事務を手伝っていただいている帰山喜代子さん、ときどき研究室にみ

えられるフォトポリマー懇話会の事務局の仕事をお願いしている中村久子さんと意匠工学の大学院生がいます。

また、現在、研究室の学生さんは、博士課程の大学院生が3名、修士課程の院生が8名、学部の学生さんが10名おります。可視や近赤外に感光する色素の設計や合成、光酸発生剤や光塩基発生剤の合成や反応の解析、フォトクロミック化合物やその薄膜などの研究やこれらに基づいたフォトポリマー材料、光熱記録材料などの研究テーマを日夜進めています。

## 【事務局から】

**第14回フォトポリマーコンファレンス・併設国際シンポジウム(フォトポリマー懇話会・千葉大学共催)** 期間:6月24日~27日

千葉大学けやき会館で開催されました。

発表件数105件、参加者263名(海外からの参加者41名を含む)

千葉大学当局のご協力に感謝致します。

コンファレンス報告は中村教授のレポート(本紙2ページ)をご覧ください。

次回は1998年6月23日~26日、同所で開催。講演応募、参加申込をお待ちしております。

**欧州UV・EB加工技術調査団(フォトポリマー懇話会主催)** 期間:6月8日~20日

Ciba Specialty Chemicals Inc.と Haute-Alsace大学 Lab. of General Photochemistryの訪問、INPRINTA'97,ACHEMA'97の見学、および RadTech Europe'97へ参加。訪問先では開発途上技術の公開と討論、研究設備の見学を許されました。

討議に参加していただいた研究者、技術者各位、見学を許可された企業、大学のトップの方々へ感謝致します。

## 【編集コーナーから】

J.P.Fouassier教授に光硬化技術への期待について寄稿をお願いしたところ長文の書き下ろし論文をいただきました。教授独特の語り口で書かれており、含蓄のある内容であると思います。

フォトポリマー懇話会の講演会のテーマ、行事、ニュースレターの内容について、ご意見をお知らせください。1998年度の事業計画に取り入れたいと思います。

第3号は1998年1月早々にお届けします。

編集・発行 フォトポリマー懇話会

1997年10月1日

事務局 〒263 千葉市稲毛区弥生町1-33  
千葉大学工学部画像工学科 山岡研究室内  
電話/FAX 043-290-3462