

### Thiol-Ene Photopolymerization: Click to the Future

University of Southern Mississippi,  
School of Polymers and High Performance Materials,  
Department of Polymer Science

Prof. Dr. Charles Hoyl

For three decades, the use of light to cure coatings and fabricate plastic parts (3D design) has centered primarily on the use of multifunctional (meth)acrylates which proceed by free-radical polymerization processes. Photopolymerizable epoxy and vinyl ether cationic chain processes, as well as styrene/unsaturated ester and acrylate/unsaturated free-radical chain reactions, have also found limited commercial application. (Meth)acrylate photopolymerizations are inhomogeneous and subject to oxygen inhibition, limiting their use in some applications. Although thiol-enes represented one of the first really wide scale uses of photocuring, its popularity has decreased since the late 1970s due to perceived problems with color formation and other non-related issues. Recent extensive efforts in thiol-ene chemistry by our group and Chris Bowman's group has pointed out many exceptional properties that cannot be achieved using other photocurable chemistries.

Due to the high conversions attained in the presence of air and water, the lack of side product formation, reactivity under mild conditions, and the availability of an endless supply of reactive enes and thiols, thiol-ene chemistry is an outstanding example of highly efficient *click chemistry*, which is an important emerging field of modern chemistry. The relatively weak sulfur-hydrogen bond of thiols results in reactions with near quantitative yields via the photoinduced

free-radical addition of thiols across electron rich/electron poor carbon-carbon double bonds. Recent literature on thiol-ene free-radical reaction processes is summarized in a detailed review article that highlights work by Bowman, Hoyle and others (Hoyle, Charles E.; Lee, Tai Yeon; Roper, Todd, J. *Polym. Sci. Part A: Chem.*, 2004, 42, 5301-5338). Basically, thiol-ene mixtures react by a light induced step-growth free-radical chain mechanism (**Scheme 1**) involving two sequential reactions: hydrogen abstraction of a thiol hydrogen by a carbon centered radical to give a thiyl radical (Step 1), and subsequent addition of the thiyl radical to the carbon of another ene functional group (Step 2). Termination occurs through radical coupling. Depending upon the ene used, the two-step process results in addition of a thiol group across the ene double bond in essentially quantitative yield. It is possible to initiate the free-radical chain process by using either an external photoinitiator to generate radicals that can abstract hydrogens from the thiol, or by direct excitation of reactive thiols that cleave to generate hydrogen and thiyl radicals. Thiol-ene networks are literally benchmark polymer materials exhibiting near perfect glasses, elastomers, ultrahigh energy absorbing materials, adhesives, and optical components. Bowman has examined in great detail the reaction kinetics for a wide variety of electron rich (allyl ethers, vinyl ethers, norbornene) and electron poor

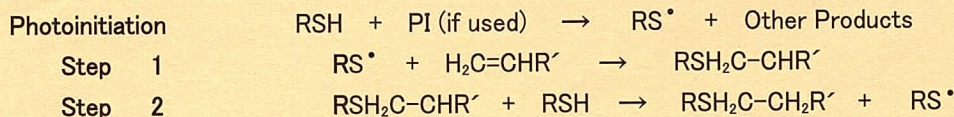


(acrylates, vinyl siloxanes) terminal enes, as well as recently ternary thiol-ene/acrylate systems (Bowman, Christopher N.; Reddy, Sirish K.; Cramer, Neil B. *Macromolecules*, 2006, 39 (10), 3681–3687).

In all thiol-ene systems, shrinkage occurs in the liquid prior to gelation, and hence the final networks exhibit astounding reductions in film stress of the highly crosslinked networks. Additionally, the glass transition regions, as identified by both calorimetric and dynamic mechanical analysis (see Figure 1), are much narrower than any other highly crosslinked systems.

Since thiols undergo photopolymerization with virtually any ene or combination of enes, it is possible to create networks with virtually any combination of physical and optical properties desired. Figure 2 shows a 4 mm thick

plate created by photopolymerization of a ternary trithiol/triallyl ether/triacrylate mixture: although it is optically clear it has a nanophase separated structure. There is no question that the processing advantage afforded by thiol-ene curing and the unprecedented physical/mechanical properties of photocured thiol-enes opens up the potential for expansion into the areas of high impact mouthguard materials, biodegradable materials, impact resistant automotive plates, electrically switchable optical screens and many other applications. Finally, there are numerous recent examples of incorporation of high performance inorganic silicate nanocomposites, clays, and functionalized hyperbranched monomers into thiol-ene networks via covalent processes that ensures control of aggregation. The future is literally a *click* away.



Scheme 1. Initiation and propagation steps in thiol-ene photopolymerization.

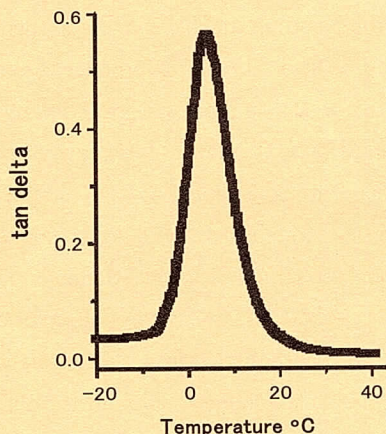


Figure 1. Tan  $\delta$  vs. Temperature DMA plot for cured Trithiol-Triallyl Ether network.

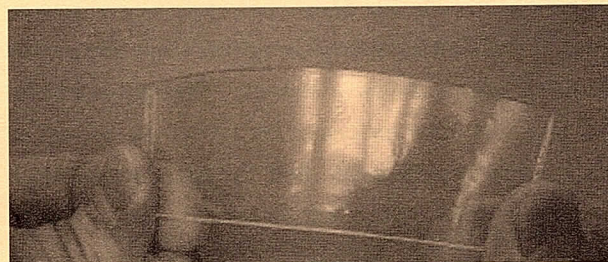


Figure 2. Photocured ternary thiol-ene/acrylate network 4 mm thick plate.

## 【第23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組織委員

松下電器産業(株)半導体社 生産本部 プロセス開発センター 遠藤 政孝

第23回フォトポリマーコンファレンスは、千葉大学けやき会館にて6月27日(火)～30日(金)に開催された。参加者は350名以上と昨年を1割程度上回り過去最多であった。国際シンポジウムの講演数は昨年を上回る58件であった。ロー

ドマップに適合するように、リソグラフィのエポックはArF液浸であるが、EUVも講演件数が増えてきた。ArF液浸の基調講演はTSMC、EUVはInt.SEMATECHよりまとまったレビューを聞いた。パネルディスカッションはナノインプリントリソグラ



フィが行われた。

コンファレンスの講演は以下の7部門であった。

- A 国際シンポジウム2006「マイクロリソグラフィとナノテクノロジー 材料とプロセスの最前線」
- 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表面機能化」
- B3 シンポジウム「光・レーザー・電子線を活用する合成・重合システムと加工プロセス」
- B4 シンポジウム「光機能性デバイス材料」  
Panel Symposium「Nanoimprint Lithography」
- C 一般講演

講演数は以下の通りであった。全体で127件となり過去最多であった。

- A 講演55件、基調講演3件
- B1 講演12件、基調講演1件
- B2 講演12件、基調講演1件
- B3 講演14件、基調講演1件
- B4 講演16件、基調講演1件
- C 講演11件

合計 講演120件、基調講演7件

国際シンポジウムは、

1. ArFリソグラフィ
2. 次世代リソグラフィと新技術
3. ナノインプリントリソグラフィ
4. マイクロマシニングとナノテクノロジー
5. EUVリソグラフィ
6. 液浸リソグラフィ

の各セッションに分かれて講演が行われた。

以下講演のいくつかを紹介する。

ArF Lithographyでは、IBMのIto氏が“Bilayer Resists for 193 nm Lithography”の講演を行った。3次元構造のシロキサン(POSS)にノルボルネンヘキサフルオロアルコール、酸脱離基としてのノルボルネンエチルシクロペンチルカルボン酸エステル、ラク톤を付加させたポリマーを用いて、2層用Siレジストとした。単層レジストに比べて>4:1のエッチング選択性、>2の焦点深度(孤立スペース)が得られた。

“Improved Lithographic Performance with Ultra-thin 193 nm Resist”の講演で、Samsung ElectronicsのChoi氏は極薄膜(100nm厚)レジストの開発について述べた。標準のレジストで100nm以下の膜厚ではパターン形状劣化、LER劣化が起こる。酸発生剤を多くするとLERは減少するが、パターンの側壁角が悪くなる。光吸収性レジストによりLER、側壁角ともよくなる。50nm厚でも110nm厚と同じLERと焦点深度が得られ、75nm L/Sを形成できた。反射低減効果による。

Lee氏(Hynix)は“Material Issues in Real Device Application of Multi-function Hard Mask Process”の講演を行い、マルチファンクションのハードマスクを用いたプロセスについて述べた。マルチファンクションとしては、反射防止とパターン転写である。下層は高炭素密度のSOCを用いる。SOCもパターン形状に影響を与える。ハードマスクのSi含有量は、35wt%以上でテーパ形状となった。酸性物質の添加、ハードマスクのベーク温度は形状向上に役立たなかった。フッティングについてはハードマスクのSi-OHまたはSi-ORとレジストの-OH、-COOHが反応したと考えられる。フッティングはインターレイヤーの使用で回避された。

Next Generation Lithographyでは、Kojima氏(Hitachi)が“Negative-Tone Polyphenol Resist Using Intramolecular Esterification Reaction for Sub-50 nm Lithography”の講演を行った。ポリフェノールの分子内反応(分子内ラクトン(エステル)化反応)を利用したネガレジストに低分子レジストとしての特徴を盛り込んだ。溶解速度は未露光部~1000nm/s→露光部~0nm/sとなる。EUV露光で30nmを解像した(45mJ/cm<sup>2</sup>)。EB露光での100nmパターンのLERは4.5nm(L=620nm)、6.4nm(L=1800nm)であった。

昨年から英語で行われているPanel Symposium: Nano-imprint Lithographyでは、ナノインプリントリソグラフィの現状と課題について、材料、モールド、装置、アプリケーション(ナノオブティックス、ナノバイオニクス、半導体など)から議論が行われた。材料についてはコスト、また半導体の課題として欠陥についても挙げられた。

光・レーザー・電子線を活用する合成・重合システムと加工プロセスでは、Prof. Tsunooka (Osaka Pref. Univ.)の業績賞受賞講演が行われた(“新規なフォトポリマー設計のキーマテリアルとしての光酸および光塩基発生剤の開発”)。光酸発生剤、光塩基発生剤について、最新の研究動向を含めたレビューが行われた。光酸発生剤の中ではイミノスルフォネートがイミド構造で耐熱性が上がるという特徴がある。新プロセスとしては、酸発生剤からのH+でエポキシ架橋をさせて、加熱でエステル分解してポジ型にすることを挙げた。光塩基発生剤としては、アシルオキシイミノ基、カルバモイルオキシイミノ基などを挙げた。カルバモイルオキシイミノ基はアミンとイソシアナートに分解し、加熱によりウレタン構造で架橋する。

Micromachining & Nanotechnologyでは、“Lithographic Deposition of Ruthenium Films in Air”の講演でSimon Fraser Univ.のLi氏がPhotochemical Metal Organic Deposition (PMOD)について述べた。Ru(ルテニウム)のプレカーサーを光照射でアモルファスのRuをデポさせる。その後O<sub>2</sub>アニールで結晶化させRuO<sub>2</sub>とする。プレカーサー膜をコンタクト



マスク露光行い、ヘキサソル現像にて4 $\mu$ m Ruパターンを形成した。

EUV Lithographyでは、IMECのGoethals氏が“Progress in EUV Resist Performance”の講演を行った。EUVレジストのスペックとして、感度<10mJ/cm<sup>2</sup>、LER<1nmとした。PSIでの2光束干渉露光(NA0.3)でのレジストスクリーニングとしては、32.5nmL/S、7.5mJ/cm<sup>2</sup>、LER5.7nm、30nmL/S、12.4mJ/cm<sup>2</sup>、LER6.1nmであった。ASMLの $\alpha$ 機(NA0.25)での結果は、40nm L/Sの焦点深度 200nm、55nmC/Hが40mJ/cm<sup>2</sup>だった(レジストはMET-2D(ローム&ハース))。

ASETのOizumi氏は“Evaluation of Resists Capability for EUV Lithography”の講演でHiNA-3(NA0.3)でのレジスト評価の結果を述べた。 $\sigma=0$ で露光を行った。通常の化学増幅型レジストでは28nmL/S、10mJ/cm<sup>2</sup>(71nm厚)、コール酸分子レジストでは50nmL/S(倒れ)、14mJ/cm<sup>2</sup>(60nm厚)、ポリフェノール分子レジストでは30nmL/S(トップ、倒れ)、10mJ/cm<sup>2</sup>(40nm厚)であった。課題はパターン倒れとした。

Prof.Ober(Cornell Univ.)は“New PFOS Free Photoresist systems for EUV Lithography”の講演で、EUV用の低分子レジストとしてメチルカリクサレンレジストに対して、非PFOSアニオンの光酸発生剤の開発について述べた。性能は7.5mJ/cm<sup>2</sup>、LER5nmであった。LERはトリフェニルスルフォニウムノナフルオロブタン sulfonium酸と同様であった。

“CA Resist with Side Chain PAG Group for EUV Resist”の講演でWatanabe氏(Univ. Hyogo)は光酸発生剤(トリフェニルスルフォニウムノナフルオロブタン sulfonium酸)をポリマーの側鎖に付与した系の化学増幅型レジストの開発を行った。酸発生剤の分布を均質にしてLERを低減させることが目的である。EUV露光で0.9mJ/cm<sup>2</sup>、アウトガス小、EB露光でLER小(2nm)という結果が得られた(100nm厚)。

Rohm and HaasのThakeray氏は“Evaluation of High and Low Activation Resists for EUV Lithography”で酸脱離基の活性化エネルギーの高低によるEUVレジストの性能について述べた。低活性化エネルギー型は14.15mJ/cm<sup>2</sup>、LER5.8nmであるのに対して、高活性化エネルギー型は9.55mJ/cm<sup>2</sup>、LER5.6nmと向上した。高活性化エネルギー型は解像性、アウトガスも低活性化エネルギー型と同様でOKであり、35nmL/Sを形成した。

“Reduction of the Outgassing Segment in Acetal Based Chemically Amplified Resist for EUV Lithography”の講演でFuji Photo FilmのMasuda氏はアセタール酸脱離基を用いたEUVレジストの性能を示した。アセタール基のバルキーネス、保護率変化で解像性、LERが変わる。開発したアセタールレジストを用いて、EUV2光束露光で32.5nmL/S、MET露光(小フィールド露光)で35nmL/S、7.4mJ/cm<sup>2</sup>、LER4.86nmで

あった。

Immersion Lithographyでは、Tokyo OhkaのIrie氏が“Surface Property Control for 193 nm Immersion Photoresist”の講演で液浸レジストの表面状態のコントロールについて論じた。転落角のスペックは、スキャン速度、リーチングの点から65 $^{\circ}$ とした。レジスト用ポリマーとして、ポリ((ノルボルネンヘキサフルオロアルコールアクリレート)-(メチルアダマンチルメタクリレート)-( $\gamma$ -ブチラクトンメタクリレート)-(ヒドロキシアダマンチルアクリレート))を用い、フッ素ポリマーをブレンドすることにより、転落角の増加を図った。ポリマーにフッ素を付与する場合と、フッ素ポリマーのブレンドをフッ素の比率に対して比較すると、ブレンドポリマーの方が転落角が大きくなった。また高分子量のフッ素ホモポリマーが転落角が大きくなった。フッ素ポリマー(Mw8200)を10%ブレンドすることにより、パターン形状が同じで転落角67 $^{\circ}$ を得た。また71 $^{\circ}$ で65nmL/Sを形成した。エッチング特性は10%のブレンドなので変わりなかった。ポリマーのブレンドは時にはフェイズセパレーションが起こるので注意する必要がある。

“Materials and Process Parameters on ArF Immersion Defectivity Study”の講演で、Kanna氏(Fuji Photo Film)は、液浸露光時の水滴が及ぼす欠陥の原因について以下の様に整理した。

1. ポリマー上の水滴がPEB前に乾燥:サーキュラーイメージ欠陥(乾燥前の収縮したあと)=水滴蒸発時の残渣
2. ポリマー上の水滴がPEB時に存在:ポリマーフィルムに浸透し、マイクロエリング $\rightarrow$ フィルム速度低下
3. レジスト上の水滴がPEB時に存在:室温に比べてリーチングが100倍 $\rightarrow$ 脱保護反応が阻害

これらの知見を基に欠陥の少ない液浸レジストの開発を行った。疎水性レジストも親水性レジストもスキャンスピードとともに欠陥が増えるが、疎水性レジストでは親水性レジストの1/10以下であった。転落角70 $^{\circ}$ の疎水性のレジストFAIRS-9101A04を開発した。1700i(NA1.2)で42nm L/Sを形成した(100nm厚)。500mm/sのスキャンで欠陥は17個、うちウォーターマーク欠陥は0個であった。

Sewell氏(ASML)は“Advancing Immersion Lithography”の講演で、高NA液浸に用いる材料の必要屈折率を以下の様に述べた。なおレンズはconcaveであると液体が超透明を要求されるため不可となる。

1. 水 $\rightarrow$ NA1.35
2. 液体 $n>1.65$ 、レンズ $n>1.85\rightarrow$ NA1.55
3. 液体 $n>1.8$ 、レンズ $n>1.85$ 、レジスト $>1.8\rightarrow$ NA1.8

現在高屈折率液体によるパターンテストを行っている(2光束干渉露光)。デュポンのIF169を用いて29nmL/Sを形成し



た(50nm厚)。課題は温度依存性、レンズクリーニングである。

IBMのHinsberg氏は“Numeric Analysis of the Roles of Gas Phase and Liquid Phase UV Photochemistry in Conventional and Immersion Lithography”の講演で液浸露光、大気中露光での媒体の光分解挙動について調べ、液浸露光での水の光分解はレジストには影響は与えない。

“High Refractive Index Fluid for Next Generation ArF Immersion Lithography”の講演でJSRのFurukawa氏は開発した液浸用高屈折率液体HILの特性を述べた。屈折率は1.64~1.65、ArF照射耐性は照射で吸収は増大するが屈折率の変化はない(10000mJ/cm<sup>2</sup>)。ガスクロでも変化なく光分解はない。欠陥密度<0.25、ウエハー内欠陥32個と、水に比べて良好となった(水では欠陥密度10、ウエハー内欠陥1163個)。クリスタルレンズ(n=1.674)を用いて2光束干

渉露光で30nmL/S (NA1.61相当)を形成した。

3日目にはThe Photopolymer Science and Technology Awardの授賞式が行われた。本年度の受賞は2件で以下の通りであった。

業績賞 Tsunooka氏(Osaka Pref. Univ.)

論文賞 Maenhoudt氏、Vandenberghe氏、Ercken氏、Cheng氏、Leunissen氏、Ronse氏(IMEC)

コンファレンス期間中、1日目夕方のGet Acquainted Together Party、3日目夜のBanquetはコンファレンス参加者間の交流を広げ、情報交換の場として非常に有意義であった。

全体の感想として、今年度のコンファレンスも多くの参加者が集まり、また議論も活発で非常に盛況であった。来年度以降も一層充実した学会となるように組織委員の一員として努力していきたい所存である。

## 【ピックアップスケジュール】

29号までは学会等の開催スケジュールをピックアップして記事にしましたが、Internetで広く検索できるようになったため、30号からは関連ある学会、研究会などのホームページアドレスを紹介して従来のピックアップスケジュールに代えることにいたしました。

The American Chemical Society  
<http://acswebcontent.acs.org/home.html>

Fourteenth International Conference on  
Composition/Nano Engineering (ICCE-14)  
[http://www.acad.polyu.edu.hk/~mmktlau/ICCE/ICCE\\_Main.htm](http://www.acad.polyu.edu.hk/~mmktlau/ICCE/ICCE_Main.htm)

The international Society for Optical Engineering  
<http://www.spie.org/>

Calendar of International Meetings  
<http://www.spsj.or.jp/c9/c9cal.htm>

Society Imaging Science and technology  
<http://www.imaging.org/>

The Royal Chemical Society  
<http://www.rsc.org/>

The Society of Information Display  
<http://www.sid.org/>

応用物理学会  
<http://www.jsap.or.jp/index.html>

(社)日本化学会  
<http://www.csj.jp/>

(社)高分子学会  
<http://www.spsj.or.jp/>

映像情報メディア学会  
<http://www.ite.or.jp/>

日本放射線化学会  
[http://www.soc.nii.ac.jp/jsoc/meet\\_o.html](http://www.soc.nii.ac.jp/jsoc/meet_o.html)

有機エレクトロニクス材料研究会  
<http://pec.shinshu-u.ac.jp/joem/guide.htm>

## 【IDW'06開催のお知らせ】

当懇話会は、IDW'06に協賛しております。

主催：(社)映像情報メディア学会(ITE)  
Society for Information Display(SID)

会期：2006年12月6日(水)～8日(金)

場所：大津プリンスホテル国際会議場

参加費：事前登録(11月1日まで)：主催及び協賛学会  
会員30,000円；一般35,000円；学生、終身会員8,000円  
(Proceedings, CD-ROM 1部を含む)

詳細はIDW'06事務局へお問い合わせ下さい。



〒153-8571 東京都目黒区上目黒4-30-12 アベイズ  
ム(株) IDW' 06事務局、TEL:03-5720-7022、  
FAX:03-6203-8238、URL <http://idw.ee.uec.ac.jp/>

## 【会告】

### 第160回講演会

協賛 日本化学会

会期 10月17日(火)13時~17時

会場 森戸記念館(東京理科大学)新宿区神楽坂

テーマ 『フォトポリマーバイオアプリケーションズ』

プログラム

- 1) フォトファンクシヨンド・バイオインターフェイス  
東大・石原一彦
  - 2) ゲージド細胞培養基板の開発  
理研・宝田徹
  - 3) 光反応を用いたバイオ認識界面の創製  
東京理科大・大塚英典
  - 4) 光リビングラジカル重合を用いた医療材料設計  
国立循環器病センター研究所・中山泰秀
- 参加費 会員:1社2名まで無料(要、会員証呈示)  
協賛会員・協賛学生会員:無料(要、事前登録  
及び会員証呈示)、非会員:3,000円

## 【研究室紹介】

当社は『バイオから宇宙まで』のキャッチフレーズのもと、総合化学メーカーとして各種化学製品を製造、販売いたしております。当Gがある尼崎工場は、硬化油や石鹼の製造を目的として1910年(明治43年)に英国 Rever Brothers社によって設立されました。その後、様々な変遷の後、現在は脂肪酸とその誘導体及び界面活性剤、樹脂改質剤を製造する工場に変貌を遂げております。この工場内に油化学研究所が設置されており、その一部署として当Gが属しております。当社の樹脂改質剤の開発は、エピクロルヒドリンを原料とする合成グリセリンの製法検討に端を発したグリシジルメタクリレート(プレナーG™)の開発からスタートいたしました。現在では、エチレンオキシドなどの環状エーテル化合物を開環重合し、得られたポリアルキレングリコールを原料とする各種(メタ)アクリル酸エステルモノマーを上市いたしております。当Gは、この事業における開発部隊であり、

申込方法 FAXにて事務局(043-290-3460)まで  
定員 95名(定員になり次第締め切ります)

### 第161回フォトポリマー懇話会・第159回有機エレクトロニクス研 同講演会

協賛 日本化学会

会期 12月5日(火)13時30分~17時

会場 大日本インキ化学工業(株)本社ビル  
17階大会議室

テーマ 『成功にまつわる光と陰』

プログラム

- 1) CD=R、新規商品・事業の開発  
太陽誘電・浜田恵美子
  - 2) 感光性ポリイミド(研究開発、そして実用化)  
日東電工・表利彦
  - 3) 企業における光機能性高分子の開発  
テクノポリマー・鴨志田洋一
- 参加費 会員:1社2名まで無料(要、会員証呈示)  
協賛会員・協賛学生会員:無料(要、事前登録  
及び会員証呈示)、非会員:3,000円
- 申込方法 FAXにて事務局(043-290-3460)まで  
定員 95名(定員になり次第締め切ります)

日本油脂株式会社 油化学研究所  
機能材研究G GL 落合 健一郎



感光性の(メタ)アクリル酸エステルモノマーやそのポリマーといった素材開発を中心に行っております。(メタ)アクリル酸エステルモノマーを原料とするアクリル系感光性樹脂は、



電気・電子材料、表示材料、情報記録材料など様々な用途に利用されております。これら最終用途の旺盛な需要増や、用途の拡大に伴い、アクリル系感光性樹脂もまた年々需要が増加しております。さらにVOC規制をはじめとした環境問題に対応するため、溶剤をほとんど含まず、低エネルギーで短時間の硬化が可能な光硬化が注目されており、アクリル系感光性樹脂は今後ますます用途の拡大が期待されます。

アクリル系感光性樹脂において、当社の(メタ)アクリル酸エステルモノマーは反応性希釈剤や架橋剤、親水性付与などの改質剤として用いられております。そこで当Gでは、お客様のご利用方法や用途、要求される性能に応じて、様々な構造を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーを開発いたしております。また近年、アクリル系感光性樹脂の用途拡大に伴い、光硬化特性といった従来より重視されてきた性能に加えて、異なる性能、例えば非常に長期間の貯蔵安定性の確保などを求められるケースが増えてきております。これらの要求に応えるため、モノマー製法の再検討や各種添加剤の最適化検討を行う事例も増加傾向にあります。以上

の開発研究の成果として、顧客ニーズに即した製品のラインアップ強化に努めております。

一方、応用研究の一例としては、一般的なUVラジカル硬化の他に、エンチオール硬化に着目し、(メタ)アクリル酸エステルモノマーとチオールの硬化挙動の解析や得られる硬化物の物性評価を実施いたしております。

我々が注目するエンチオール硬化は、空気による硬化阻害を受けにくいといった長所がある一方で、原料由来による臭気問題が従来から指摘されており、これまで利用が進んでおりませんでした。しかし、近年開発された低臭気の子オール化合物を用いることにより、この問題はかなり改善され、今後応用検討が進むものと予想しており、当社でも精力的に研究を進めております。なお、当社の研究結果は本年11月に開催されます『第15回ポリマー材料フォーラム』((社)高分子学会主催)において発表を予定いたしておりますので、詳しくはこちらをご覧ください。

今後、当Gではこれらの素材開発と応用研究から新たに生み出される製品で皆様のお役に立ちたいと考えております。

## 【新製品紹介】

### PIMEL™ 製品ラインアップ

旭化成エレクトロニクス(株) 電子材料事業部 花畑博之

PIMEL™は旭化成エレクトロニクス(株)で開発された感光性のポリイミドコーティング樹脂で、感光性バッファコート材料として、溶剤現像ネガ型とTMAH水溶液現像ポジ型の2つのタイプがあります。

次ページの表は弊社の製品ラインアップおよび開発グレード一覧です。以下にそれぞれのグレードの特徴についてご説明いたします。

まず溶剤現像ネガ型についてのご紹介です。I-8100sは高耐熱/高耐薬品グレードで、特に半導体バンププロセス向けに開発されました。下図にその優れた現像性とパターン断面形状を載せてあります。このグレードはすでに国内外の大手メーカーで採用されています。

I-9000sは厚膜でかつ低応力に対応したグレードです。しかも高いガラス転移点温度は維持するというユニークなグレードです。

次にTMAH水溶液現像ポジ型についてですが、標準グレードのI-700s(下図はパターン形状の典型例)を皮切りに、最近では技術トレンド、市場ニーズにマッチすべく低

温キュアグレードのI-800sグレードを上梓し、さらにポジ型バンプグレードとして、I-900sを開発いたしました。

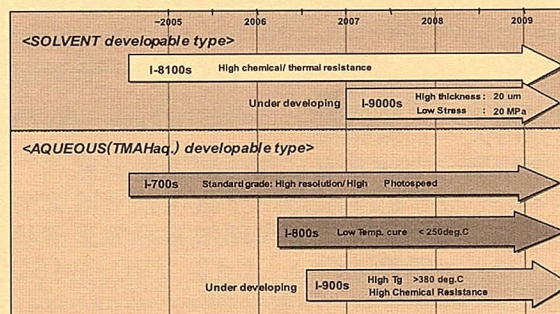
連絡先 旭化成エレクトロニクス(株) 電子材料事業部  
半導体材料技術開発部 花畑 博之

〒416-8501 静岡県富士市鮫島2-1

Tel: 0545-62-2711(fax 2680)

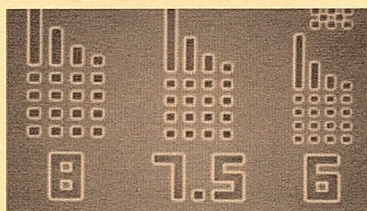
e-mail : [hanahata.hb@om.asahi-kasei.co.jp](mailto:hanahata.hb@om.asahi-kasei.co.jp)

PIMEL™ grade line up (for 200mm or 300mm wafer)  
Buffer coating & advanced package application compatible

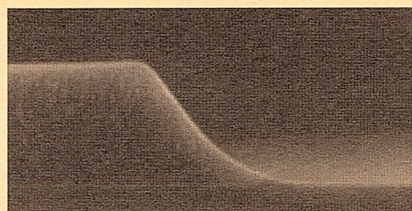




**PIMEL™ pattern image (negative tone/solvent developable type)**

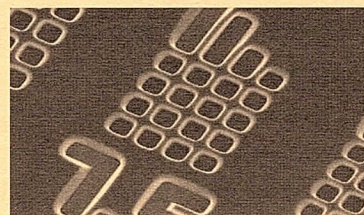
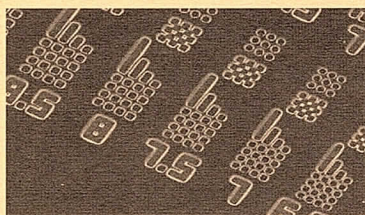


Pattern image after development  
(Series: I-8100s, Thickness: 10um)



Cross section image after cure  
(Series: I-8100s, Thickness: 5um)

**PIMEL™ pattern image (positive tone/ aqueous developable type)**



Pattern image after cure (Series: I -700s, thickness: 7um)

**【新製品紹介の原稿募集】**

○会員各位から新製品あるいは新技術で広く会員にPRしたいと考えられる方は、ニュースレターの新製品紹介のカラムに投稿しませんか。長さは50字、43行から60行程度(図表、写真を含む)掲載の原稿料として一件、5000円を差し上げます。

**【事務局から】**

○諸事情により2006年6月より事務局の電話番号が変わりました。新しい電話番号は、043-290-3460 です。FAXも同じ番号で受信可能です。

編集者	坪井當昌	2006年10月1日発行
発行人	加藤政雄	
発行所	フォトポリマー懇話会事務局 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町1-33 千葉大学工学部情報画像工学科 微細画像プロセス工学研究室内 電話/FAX 043-290-3460	