

感光性耐熱材料の最近の進歩

東レ株式会社 電子情報材料研究所

富川真佐夫

1. はじめに

ポリイミドの歴史は、Bergt らによるアミノフタル酸の一連の反応検討で、縮合物の合成が報告された時から最初と思われる¹⁾。しかし、これは不溶・不融の固体で実用性は無かった。その後、Edward らにより、ピロメリット酸と脂肪族ジアミンを用いた縮合体がでてきた²⁾。さらに、Sroog らが2ステップ法という合成法を發明し、ポリマー状態で不溶・不融の芳香族からなるポリイミドをその前駆体の状態で加工し、加工したものをさらに熱硬化することで、材料固有の優れた耐熱性、電気絶縁性、機械特性を様々な形で発現できるようになった³⁾。これによりポリイミドの前駆体溶液を銅線に塗布し、その後加熱することで、耐熱エナメル線の絶縁塗料として産業的に利用されるようになった。その後、耐熱絶縁ワニス、耐熱接着剤、感光性ポリイミド、成型樹脂などに展開され、電気、電子、航空宇宙分野など多くの分野に展開されていった。ここでは感光性ポリイミドを主とした耐熱性高分子の開発状況について紹介する。

2. 電子材料への展開

ポリイミドは、熱分解温度が400°Cを超える、弾性率が無機材料より小さく加熱・冷却で発生する熱応力が小さくなることに加え、酸無水物とジアミンをN-メチルピロリドンのような極性溶媒中に混合することと反応が進みポリイミド前駆体を得られるために、出発物の原料と溶媒の純度を高めることで、純度の高いポリマーが得られる。これらのことから、日立製作所の佐藤らはポリイミドを半導体の層間絶縁膜に使うことを検討し、汎用的に使われていた酸化ケイ素膜より高い信頼性を示すことを示した⁴⁾。この結果をもとに、ポリイミドがアナログICの層間絶縁膜に使われるようになり、半導体内部に初めて使われた有機樹脂となった。ポリイミドパターンを得るため、ポリイミドを250°Cから350°C程度の温度でキュアを行い、ヒドラジン系の薬液でエッチングすることで、比較的微細なパターンを形成することができた⁵⁾。しかし、ヒドラジンの有する毒性のため、この方式が廃止され、120-140°Cでポリアミド酸溶液をベークし、より弱いアルカリであるポジ型フォトレジストの現像液であるテトラメチルアンモニウム水溶液(TMAH)で、フォトレジストの現像と同時にエッチングする手法が使われるようになった⁶⁾。

また、IntelのMayらはDRAMの記憶素子が、当時のDRAMで使用していたセラミックパッケージの不純物として含まれていた放射性原子から出てくる α 線で誤動作し、この対策として高純度の樹脂を半導体チップ上に塗布することが効果的であるということを示した⁷⁾。この結果、DRAMの α 線遮蔽膜として、30 μm 以上の厚さで塗布したポリイミド膜を用いるようになった。

半導体素子用でのポリイミドコーティング剤の最大の用途はバッファークコートである。バッファークコートは、半導体素子を基板に実装するときに、モールド樹脂と半導体チップの熱膨張率の差により生じる熱応力により半導体素子内のパッシベーション膜が割れる、配線のずれが起こる、モールド樹脂が割れるなどの問題が起こり、これに対して柔軟で、耐熱性があり、モールド樹脂と接着に優れる樹脂を塗布することで形成される⁸⁾。

現在、ポリイミドを塗布した半導体は、前述の DRAM などのメモリーデバイスに加え、CPU などの大型のロジックチップ、高圧用のパワーデバイスなどに用いられている。また、後述するが、ファンアウト型パッケージなどの再配線用途への展開が進められている。

バッファークコート用途では、まずは非感光性ポリイミドコーティング剤を塗布して、フォトレジストをマスクにウェットエッチングする手法がとられたが、加工寸法の高精度化、工程の短縮ということから、ポリイミド（前駆体）に感光性を付与した感光性ポリイミドコーティング剤を適用するという検討が材料メーカー、半導体メーカー各社で進められた。

感光性ポリイミドは、ポリイミドやその前駆体に感光性を有する基を導入したり、感光する成分を加えたりすることで調整することができる。この最初の報告は、Kerwin らによる重クロム酸化合物をポリアミド酸に加えたものである⁹⁾。重クロム酸化合物を感光成分に用いるものとしては、カゼインやポリビニルアルコールに混合し、これをブラウン管マスクやリードフレームのエッチング用レジストとして用いられていた¹⁰⁾。しかし、この手法では毒性の高いクロム化合物を用いること、溶液の保存安定性が悪いことがあり、実用化されることは無かった。

実用的なものとして、Siemens の Rubuner らが、ポリイミドの原料である酸無水物に感光性のあるアルコールを反応させジカルボン酸ジエステルを作り、次に残ったカルボン酸とジアミンを縮合させて、感光性のアルコールがエステル結合でポリアミド酸側鎖についた、ポリアミド酸エステルを得たものが知られている¹¹⁾。この手法はジカルボン酸とジアミンの縮合反応のために酸を酸クロリドや活性エステルなどに活性化することや、カルボジイミドなどの縮合剤を用いる必要があり、合成工程が煩雑になること、不純物の除去が必要であること、熱硬化時に感光成分が除きにくいなどの欠点があるが、材料メーカーに技術移転され、ポリイミドと感光成分、及び添加剤に関する精力的な研究の結果、極めて容易にパターンを得ることができるようになり、半導体のバッファークコートに幅広く展開されるようになった¹²⁾。

エステル型に対抗する技術として、東レの Hiramoto らはポリアミド酸に感光性のある 3 級アミンを加えることで感光成分をポリアミド酸のカルボキシル基にイオニックに導入する手法を開発した¹³⁾。この手法は極めて容易に感光性ポリイミドが得られること、熱硬化時に感光成分が容易に揮発するだけでなく、イミド化の触媒となり、より低温で硬化が完了するなどの特徴があり、最初にスーパーコンピュータの実装基板の層間絶縁膜として実用化された感光性ポリイミドとなった¹⁴⁾。また、この感光機構については、光反応性のアクリル基の反応が見られないことから不明であったが、ポリアミド酸が紫外線で光電荷分離を

起こし、反応が進むことが分かった¹⁵⁾。

他の感光性ポリイミドとしては、Pfifer らが開発したオルト位にアルキル基を有したジアミンとベンゾフェノンテトラカルボン酸を用いた可溶性ポリイミドが挙げられる¹⁶⁾。このポリイミドの感光機構は、Horie らにより検討され、紫外線でベンゾフェノンが励起され、アルキル基から水素引き抜きを起こして、架橋不溶化する機構が示された¹⁷⁾。他に Omote らは、ポリアミド酸にニフェジピン化合物を加えることで、ニフェジピンの光反応でアミンが生成し、その後、ベークすることでイミド化が進み、ネガ型の画像を得る感光性ポリイミドを発表した¹⁸⁾。

フォトレジストは、最初は紫外線が照射された部分が不溶化するネガ型と露光部が可溶化するポジ型に分類される。一般にネガ型はアクリル基などの紫外線反応基が紫外線で光重合を起こし、架橋構造を作ることによって現像液に不溶化する。しかしながら、ネガ型は架橋構造に現像液が浸透すると膨潤を引き起こすため、微細なパターンを得ることは難しい。一方、ポジ型はアルカリ水溶液に可溶性フェノール性水酸基を有したポリマー、例えばノボラック樹脂にジアゾナフトキノン化合物を添加し、未露光部はジアゾナフトキノン化合物がアルカリ水溶液に不溶であることから溶解せず、露光部はジアゾナフトキノン化合物がインデンカルボン酸に変化することでアルカリ水溶液に可溶になるため、画像を得ることが出来る¹⁹⁾。この技術をポリイミドに展開することも早くから検討され、GAF 社の Loprest らがポリアミド酸にジアゾナフトキノン化合物を配合したポジ型感光性ポリイミド前駆体の特許化した²⁰⁾。しかしながら、ポリアミド酸はアルカリ水溶液に対する溶解性が非常に大きいため、良好な画像を得ることができず、このまま実用化されることは無かった。その後、アルカリ水溶液への溶解性を調整したフェノール性水酸基を有するポリイミド、ポリアミド酸エステルにジアゾナフトキノン化合物を添加するものが発表された²¹⁾⁻²³⁾。また、Tomikawa らは、ジメチルホルムアミドジアルキルアセタールの添加量に応じてポリアミド酸のエステル化率を変化させ、アルカリ水溶液に対する溶解性を制御できることを見出し、この部分的にエステル化したポリアミド酸を用いたポジ型感光性ポリイミドを開発した²⁴⁾。

ポジ型感光性ポリイミドに対して、Siemens の Rubner らは、ポリイミドと同程度の耐熱性を有する複素環ポリマーとして、ポリベンゾオキサゾール (PBO) を使ったポジ型耐熱性材料を発明した²⁵⁾。PBO の前駆体はポリヒドロキシアミドであり、フェノール性水酸基を有したポリアミドであるため、適度なアルカリ可溶性を有する。この PBO 前駆体にジアゾナフトキノンジアジド化合物を加えることで、画像形成可能なポジ型耐熱材料となった。この技術は住友ベークライトなど各社が開発し、幅広く使われている²⁶⁾。

また、別の感光性機構を有するポジ型感光性ポリイミドの開発も検討され、三菱電機の Kubota らは、ポリアミド酸の *o*-ニトロベンジルエステルを用いたものを発表した²⁷⁾。これは *o*-ニトロベンジル基が紫外線で脱離するため、露光した部分はポリアミド酸になりアルカリ可溶性のポジ型感光性ポリイミドとなる。また、先に取り上げた千葉大の Omote らが開発したポリアミド酸にニフェジピン化合物を添加するネガ型感光性ポリイミドは、露光

後のベーク条件により水素結合性が変化し、ポジ型の画像を得ることも可能である²⁸⁾。

東レの Tamura らは、イオン結合型感光性ポリイミドを露光後に 130–150°C でベークするとポジ型の画像を得られることを見出した²⁹⁾。この機構は、Yoshida らにより解明され、露光部と未露光部でガラス転移温度 (Tg) が異なることを利用している。露光部の Tg が少し高く、Tg 付近でベークを行うと、Tg の高い露光部のイミド化は進行せず、Tg の低い未露光部のイミド化が進行することで Tg の高い露光部がアルカリ現像液に可溶化し、ポジ型の画像を得られるということを見出した³⁰⁾。

フォトレジストの中には化学増幅と言われる紫外線で発生した酸を触媒としアルカリ可溶基を保護している置換基を脱離するタイプが開発された。この技術についてもポリイミドへ応用され、フェノール性水酸基をターシャールブトキシカルボニル基 (t-BOC 基) などの酸で脱離可能な保護基で保護した溶媒可溶性ポリイミドと光酸発生剤を添加したもの^{31), 32)}、ポリアミド酸オリゴマーとメチロール化合物をプリベーク時に架橋させ、架橋構造を光酸発生剤で開裂させポジ型画像を得るもの³³⁾などが開発されている。

さらに、より大きな露光部と未露光部の溶解コントラストを付け、ポリイミドや PBO の前駆体をそのまま使える化学増幅型感光性耐熱樹脂として、Ueda らは、ポリイミドや PBO 前駆体、光酸発生剤に、フルオレン構造を有したフェノール化合物を保護した溶解抑止剤を加えた三元系を提案している³⁴⁾。この手法によると、ポリマー自体を保護する必要はなく、酸で脱離する保護基を有する溶解抑止剤を加えることで、露光部と未露光部の溶解速度比が 2000 を超える高コントラストの感光性耐熱樹脂も得ることができる。

また、Oyama らはポリイミドとして汎用なポリエーテルイミド (Ultem) とジアゾナフトキノン化合物を用いて、NMP などの極性溶媒とモノエタノールアミンなどの求核性の塩基を加えた現像液でポジ型画像を得ており、この手法ではポリカーボネートなどのエンジニアリングプラスチックも使用可能であることを示した³⁵⁾。この画像形成機構は、現像中に露光部はジアゾナフトキノン化合物からできた酸とアルカリ現像液により構成された塩が、親水性露光部への現像液の浸透を早め、露光部において求核反応が進行し、ポリマー主鎖の切断が起こる。一方、未露光部は現像液による塩形成が無く、主鎖の反応は遅いため未露光部が残るといった画像形成と報告されている。また、この技術はネガ型画像も得ることも可能であり、ポリマーに加えてフェニルマレイミドとジアゾナフトキノン化合物を加え、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 水溶液にアルコールを加えた現像液で現像することで得られる³⁶⁾。さらに、半導体加工で一般的に採用されている TMAH 水溶液のみの現像も可能であると報告されている³⁷⁾。このような感光化技術は、今後、より物性の優れたポリマーを感光材料として適用可能であることを示しており、興味深い技術である。また、ポリイミドの異性体であるポリイソイミドにジアゾナフトキノン化合物を加えても、同様に露光部はアルカリ可溶となり、画像を得ることが報告されている³⁸⁾。

半導体用の材料として、前記したように半導体チップ表面を保護するためのバッファークコートとして適用されたが、従来用いられていたワイヤーボンド法という半導体チップ上

の電極（パッド）から導線を用いてリードフレームに接合し基板に電気信号を伝える手法から、さらに半導体を小さく実装するために半導体チップに基板と接合するためのバンプと言われる突起電極を形成し、直接基板と接合するチップスケールパッケージ（CSP）という手法が開発された³⁹⁾。この手法は半導体パッケージの小型化とともに高速の信号伝送が可能になるが、感光性ポリイミドなどでチップのパッドから再配線という手法でパッドをチップ全面に形成することが必要になる。

この再配線の形成に感光性ポリイミドが適用され、各社で材料開発が進められた^{40),41)}。

近年、ファンアウト型ウェハーレベルパッケージ（FO-WLP）に注目が集められている。この技術は Infineon で開発され⁴²⁾、前記で述べた CSP はチップ面積の範囲内で再配線と形成するパッケージであるのに対して、FO-WLP はより多数のバンプに対応するため、チップの外側にも再配線層を形成している。FO-WLP を用いて、携帯電話のアプリケーションプロセッサのパッケージを作ることによって、これまでの構造に比べて薄くできるなどのことから、高機能のスマートフォンでの採用が進んでいる。ワイヤーボンド（QFP）、CSP、FO-WLP の構造を図 1 にまとめた。

FO-WLP では半導体チップをモールドに入れ、感光性ポリイミドなどで形成した再配線層をつけた後、モールド上に再配線を形成し、半導体チップを搭載している。薄型基板を用いず、再配線層形成に用いられる樹脂層が基板の代わりとなるため、パッケージの高密度化や接続点間隔の狭小化が実現できる。この樹脂層に絶縁材料として、感光性ポリイミドが用いられる。この FO-WLP の製造プロセスにおいて、モールド樹脂はエポキシ樹脂とシリカフィラーで構成されているが、このモールド樹脂の耐熱温度以下でのプロセスが求められている。

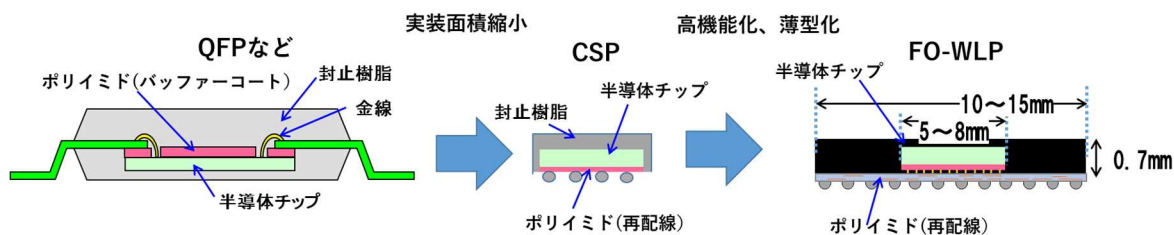


図 1 半導体パッケージの変遷

したがって、再配線用絶縁膜として用いる感光性絶縁材料は、モールド樹脂の耐熱温度以下の低温硬化性が求められており、200℃以下で焼成可能な絶縁材料の要求がある。また、パネルレベルなど大面積パッケージングプロセスにおいても、パッケージ素材の熱膨張率の差から生じる反りを低減するため、低温硬化性は有効である。一方 FO-WLP では、半導体チップやモールド樹脂と樹脂層である感光性ポリイミドや PBO が直接接着するため、先に述べた熱膨張率の差による熱衝撃で感光性ポリイミドや PBO、半田バンプが破壊しない

ことも必要である。この観点からは、破断伸度などの機械特性も重要視され、機械特性向上に向けた製品開発も行われている。さらに、FO-WLPの微細化・高密度化も開発が進んでおり、2 μ mのライン&スペースで配線形成も進められている⁴³⁾。

低温硬化に向けた各種の研究が盛んに行われている。イミド閉環を低温で行うために熱塩基発生剤を加えるもの⁴⁴⁾、既に閉環したポリイミドを使うもの^{45), 46)}などが開発されている。また、ポリイミドの主鎖構造に着目し、ジアミン成分の酸性度を高くすると、低温でイミド化するという発表がされた⁴⁷⁾。

さらに、PBOの低温環化に向けた検討がされており、一例を挙げるとPBOを構成する主鎖構造を柔軟にすると低温硬化が可能なる⁴⁸⁾。また、熱でスルホン酸を発生する熱酸発生剤を加えると低温でオキサゾール環化することが報告されている⁴⁹⁾。

以上のような技術を用いて低温硬化可能な感光性ポリイミド、PBOが数多く開発されており、これらについて最近の特許から一例を示していく。日立化成デュポンでは、低温硬化のためにPBO前駆体の酸成分に柔軟なアルキル基を有するポリマーを用いた感光性樹脂組成物を開発した^{50), 51)}。さらに、光酸発生剤としてジヨードニウム塩、イミドスルホニウム塩を用い、酸の存在下にカルボキシル基を生成する化合物を加え、10 μ m以上の厚膜においても良好なパターンが形成できるポジ型の感光性PBO⁵²⁾、同様にアルキル基を有するジカルボン酸を用いたPBO前駆体と光酸発生剤、酸で架橋する化合物の成分で構成されるネガ型の感光性PBO⁵³⁾などの出願がある。最近では、剛直なポリイミドを使った、高強度でi線透過率に優れた感光性ポリイミドの出願がされている⁵⁴⁾。

住友ベークライトでは、末端にイミド構造を有するPBO前駆体、シリコン化合物、感光剤よりなり、保存安定性に優れ高感度で現像時の剥がれが無いポジ型感光性材料⁵⁵⁾、エーテル結合とアミド結合を有する溶媒を含み現像密着性向上と再配線工程でのクラック抑制できるポジ型感光性材料⁵⁶⁾、ジアミノフェノールのアミノ基の隣に置換基を有したPBO前駆体を用いることで低温硬化性ととも露光波長領域で透明性に優れた感光性樹脂組成物⁵⁷⁾、電子吸引基で挟まれた2級アミノ基を有する化合物を加えると低温環化性に加え、高感度化可能なポジ型感光性PBO前駆体樹脂組成物⁵⁸⁾、ジエン構造を有したポリイミド前駆体とPBO前駆体を用いることで200 $^{\circ}$ Cの硬化温度でも十分な機械特性を示す感光性樹脂組成物⁵⁹⁾、ポリノルボルネンを用いた室温保存安定性に優れた感光性樹脂組成物⁶⁰⁾、PBO前駆体を構成するビス(アミノフェノール)の2つの芳香環を回転させた時の最安定構造の生成熱と最不安定構造の生成熱の差を規定したもの⁶¹⁾、ガラス転移に高い熱エネルギーを要させる高Tgのアルカリ可溶性樹脂⁶²⁾、などが出願されている。

旭化成では、低温硬化性感光性樹脂組成物として、特定のフェノール樹脂と光酸発生剤より構成される高感度、高耐薬品性、高機械強度有する感光性樹脂組成物⁶³⁾⁻⁶⁷⁾、さらに、耐熱透明性、耐熱クラック性、熱衝撃試験耐性有するアルカリ可溶性シリコーン樹脂を用いた樹脂組成物⁶⁸⁾、ポリアミド酸と光塩基発生剤と光重合開始剤よりなる低温硬化性に優れた感光性ポリイミド樹脂組成物⁶⁹⁾、感光性ポリイミド前駆体と特定の構造を有する光重合開

始剤より構成された銅配線との界面でのボイドが発生しにくいネガ型感光性樹脂組成物⁷⁰⁾、ポリイミド前駆体と光開始剤よりなり、粘度が特定範囲になることで200℃以下の低温硬化硬化性に優れる感光性樹脂組成物⁷¹⁾、分子量を特定範囲にしたもの⁷²⁾などの出願がされている。

富士フィルムからは、酸でエステル基が脱離するポリアミド酸エステルと光酸発生剤よりなり低温での反りが小さくなる感光性樹脂組成物⁷³⁾、ポリアリーレンエーテルにベンゾオキサジンを加えた低温硬化性樹脂組成物⁷⁴⁾、アルカリ可溶基を保護したPBO前駆体にスルホン酸を加えることで半導体フォトレジスト並みのリソグラフィ性能を有する低温硬化性感光性樹脂組成物⁷⁵⁾、ディスプレイ用途向けにアクリル系ポリマー、重合性モノマー、3級アミノ基と芳香族含窒素複素環を有する化合物より構成される低温硬化性樹脂組成物⁷⁶⁾などが出願されている。また、最近ではポリマーの分子量分布の規定⁷⁶⁾、重合禁止剤の添加⁷⁸⁾、低分子量成分を含んだもの⁷⁹⁾という出願があり、いずれも露光ラチチュードを拡大させることに主眼をおいている。

東レでは、PBOと可溶性ポリイミドの共重合体を用いて低ストレス性、低アウトガス性を有する感光性樹脂組成物⁸⁰⁾、アルカリ可溶性ポリイミドに2官能以上のエポキシ化合物を添加した低そりかつ高解像度の硬化膜が得られるポジ型感光性樹脂組成物⁸¹⁾、アルカリ可溶性ポリイミドとS-S結合を有する化合物とを含む金属との密着性に優れた硬化膜が得られるポジ型感光性樹脂組成物⁸²⁾、アルカリ可溶性ポリイミドやPBOに熱架橋基を有するフェノール樹脂を添加することで、低温硬化時も耐薬品性に優れた硬化膜を得ることができるポジ型感光性樹脂組成物⁸³⁾、有機微粒子を添加した低ストレス感光性ポリイミド⁸⁴⁾、低熱膨張で現像残渣の少ないものとして微細な無機粒子を含んだもの⁸⁵⁾などの出願が行われている。上記したように近年、特に低温硬化性に重点をおいた数多くの特許が出願されている。低温硬化、低ストレス、機械特性、微細加工性、絶縁信頼性の全てを満たすことが必要となること、さらに、今後、日韓関係の悪化、米中貿易摩擦の影響などから、海外企業での材料開発がますます活発になると予想され、今後、さらなるブレークスルーに向けた研究・開発が必要になる。

6. 最後に

ポリイミドが実用化されて50年近く経つが、いまだに新しい用途に向けての開発が進められている。これはポリイミドという材料が高い純度のものが簡単に合成でき、優れた耐熱性を維持しつつ他の物性を多様に変化させることができる設計自由度の高さによるものである。今後も設計自由度と、耐熱性、絶縁性などの優れた特性を活かした新しい展開が進められるものと思われる。

7. 参考文献

- 1) M.T. Bogert, and R. R. Renshaw; *J. Am. Chem. Soc.*, **30**, 1135 (1908)

- 2) Dupont 社 US Patent 2710853 (1955)
- 3) C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramo, C. E. Berr, W. M. Edward, and K. L. Oliver; *J. Polym. Sci., Part A*, **3**, 1373 (1965)
- 4) K. Sato, S. Harada, A. Saiki, T. Kimura, T. Okubo and K. Mukai; *IEEE Trans. on PHP*, **PHP-3**, 3 (1973)
- 5) J. I. Jones; *J. Polym., Sci. Polym. Symp.*, **22**, 773 (1969)
- 6) G. C. Davis, and C. L. Fasoldt; *Proc. 2nd Ellenville Conf. on Polyimides*, 381 (1987)
- 7) T. C. May, and W. H. Woods; *Annu. Proc. Reliab. Phys. Symp.*, **16**, 33 (1978)
- 8) 佐々木, 芹沢, 金田; 電子情報通信学会論文誌 C, **J71-C**, 834 (1988)
- 9) R. E. Kerwin, and M. R. Goldrick; *Polym. Eng. & Sci.*, **11**, 426 (1971)
- 10) 上田, 防食技術, **38**, 231 (1989)
- 11) R. Rubner, B. Bartel, and G. Bald; *Siemens Forsch Entwickl. Ber.*, **5**, 235 (1976)
- 12) 例えば富士通 特開平 05-41499 号公報
- 13) N. Yoda, and H. Hiramoto; *J. Makromol. Sci. Chem.*, **A21**, 1641 (1984)
- 14) T. Ohsaki, T. Yasuda, S. Yamaguchi, and T. Kon; *Preprint, Electronic Manufacturing Technol. Symp.*, 178 (1987)
- 15) M. Tomikawa, M. Asano, G. Ohbayashi, H. Hiramoto, Y. Morishima, and M. Kamachi; *J. Photo Polym. Sci. & Technol.*, **5**, 343 (1992)
- 16) J. Pfifer, and O. Rohde, *2nd International Conference on Polyimides*, 130 (1985)
- 17) H. Higuchi, T. Yamashita, K. Horie, and I. Mita; *Chem. Mater.* **3**, 188 (1991)
- 18) T. Omote, and T. Yamaoka; *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 1634 (1992)
- 19) O. Sus, *Ann.*, **556**, 65-85 (1944)
- 20) GAF 社 US Patent 4093461 (1978)
- 21) Hoechst 社 US Patent 4927736 (1990)
- 22) D. N. Khanna, and W. H. Mueller; *Polym Eng Sci.*, **29**, 954 (1989)
- 23) S. L. C. Hsu, Po-I. Lee, J-S King, and J-L Jeng; *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 2293 (2003)
- 24) M. Tomikawa, S. Yoshida, and N. Okamoto; *Polym. J.*, **41**, 604 (2009)
- 25) R. Rubner; *Adv. Mater.*, **2**, 452 (1990)
- 26) H. Makabe, T. Banba, and T. Hirano; *J. Photopolym. Sci. & Technol.*, **10**, 307 (1997)
- 27) S. Kubota, Y. Tanaka, T. Moriwaki, and S. Eto; *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1080 (1991)
- 28) T. Yamaoka, S. Yokoyama, T. Omote, K. Naito, and K. Yoshida; *J. Photopolym. Sci. & Technol.*, **9**, 293 (1996)
- 29) 東レ 特開平 6-273932 号公報
- 30) S. Yoshida, M. Eguchi, K. Tamura, and M. Tomikawa; *J. Photopolym. Sci. & Technol.*, **20**, 145 (2007)
- 31) T. Omote, K. Koseki, and T. Yamamoka; *Macromol.*, **23**, 4788 (1990)

- 32) R. Hayase, N. Kihara, N. Oyasato, S. Matake, and M. Oba; *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1971 (1994)
- 33) T. Nakano, H. Iwasawa, N. Miyazawa, S. Takahara, and T. Yamamoka; *J. Photopolym. Sci. & Technol.*, **13**, 715 (2000)
- 34) T. Ogura, T. Higashihara, and M. Ueda; *J. Photopolym. Sci. & Technol.*, **22**, 429 (2009)
- 35) T. Fukushima, Y. Kawakami, T. Oyama, and M. Tomoi; *J. Photopolym. Sci. & Technol.*, **15**, 191 (2002)
- 36) 大山, 友井; *高分子*, **55**, 887 (2006)
- 37) 大山; *高分子論文集*, **67**, 477 (2010)
- 38) T. Oyama, S. Sugawara, Y. Shimizu, X. Cheng, M. Tomoi, and A. Takahashi; *J. Photopolym. Sci. & Technol.*, **22**, 597 (2009)
- 39) 浅田, 天野, 日笠, 菅原, 大島, 小野; *古河電工時報*, **119**, 13 (2007)
- 40) T. Yuba, M. Suwa, Y. Fujita, M. Tomikawa, and G. Ohbayashi; *J. Photopolym. Sci. & Technol.*, **15**, 201 (2002)
- 41) K. Yamamoto, and T. Hirano; *J. Photopolym. Sci. & Technol.*, **15**, 173 (2002)
- 42) M. Brunbauer, E. Fergut, G. Beer, T. Meyeer, H. Hedler, J. Belonio, E. Nomura, K. Kikuchi, and K. Kobayashi; *Electronic Comp. & Technol. Conf.*, ECTC 2006, 56th, 5 (2006)
- 43) W. K. Choi, D. J. Na, K. O. Aung, A. Yong, J. Lee, U. Ray, R. Radojcic, B. Adams, and S. W. Yoon; *IMAPS 2015*, Orland (2015)
- 44) K. Fukukawa, T. Ogura, Y. Shibasaki, and M. Ueda; *Chem. Lett.*, **34**, 1372 (2005)
- 45) H. Onishi, S. Kamemoto, T. Yuba, and M. Tomikawa; *J. Photopolym. Sci. & Technol.*, **25**, 341 (2012)
- 46) Y. Shoji, Y. Koyama, Y. Masuda, K. Hashimoto, K. Isobe, and R. Okuda; *J. Photopolym. Sci. & Technol.*, **29**, 277 (2016)
- 47) T. Sasaki, *J. Photopolym. Sci. & Technol.*, **29**, 379 (2016)
- 48) K. Iwashita, T. Hattori, S. Ando, F. Toyokawa, and M. Ueda; *J. Photopolym. Sci. & Technol.*, **19**, 281 (2006)
- 49) F. Toyokawa, Y. Shibasaki, and M. Ueda; *Polym. J.*, **37**, 517 (2005)
- 50) 日立化成デュボン 特開 2011-2852 号公報
- 51) 日立化成デュボン 特開 2013-167742 号公報
- 52) 日立化成デュボン 特開 2016-130831 号公報
- 53) 日立化成デュボン 特開 2012-203359 号公報
- 54) 日立化成デュボン 特開 2016-200643 号公報
- 55) 住友ベークライト 特開 2017-152250 号公報
- 56) 住友ベークライト 再公表 2017/18290 号公報
- 57) 住友ベークライト 特開 2013-256506 号公報
- 58) 住友ベークライト 特開 2012-78542 号公報

- 59) 住友ベークライト 特開 2012-68413 号公報
- 60) 住友ベークライト 特開 2016-177012 号公報
- 61) 住友ベークライト 特開 2009-155481 号公報
- 62) 住友ベークライト 特開 2006-10781 号公報
- 63) 旭化成 特開 2016-18043 号公報
- 64) 旭化成 特開 2015-64484 号公報
- 65) 旭化成 特開 2015-55862 号公報
- 66) 旭化成 特開 2014-186124 号公報
- 67) 旭化成 特開 2013-15642 号公報
- 68) 旭化成 特開 2014-222367 号公報
- 69) 旭化成 特開 2010-250059 号公報
- 70) 旭化成 再公表 2017/33833 号公報
- 71) 旭化成 特開 2018-200470 号公報
- 72) 旭化成 特開 2018-169627 号公報
- 73) 富士フィルム 特開 2013-50699 号公報
- 74) 富士フィルム 特開 2011-75987 号公報
- 75) 富士フィルム 特開 2009-36863 号公報
- 76) 富士フィルム 特開 2016-71379 号公報
- 77) 富士フィルム 再公表 2017/2858 号公報
- 78) 富士フィルム 再公表 2017/2859 号公報
- 79) 富士フィルム 再公表 2017/110982 号公報
- 80) 東レ 特開 2016-204506 号公報
- 81) 東レ 特開 2012-208360 号公報
- 82) 東レ 特開 2013-72935 号公報
- 83) 東レ 特開 2012-63498 号公報
- 84) 東レ 特開 2018-54937 号公報
- 85) 東レ 特開 2018-36329 号公報