<総説>

(受理: 平成 22 年 8 月 4 日)

エポキシ樹脂の高性能・高機能化:

—UV・EB 硬化材料への展開を中心に—

Development of High Performance and Functional Epoxy Resin:

—For the Application to UV・EB Curing—

西久保 忠臣*・新名 伸光*

Tadatomi NISHIKUBO and Nobumitsu NIINA

1. はじめに

エポキシ樹脂の最も基本的な特徴は優れた接着性にある。そのため、エポキシ樹脂は、これまでも様々な応用分野で高性能接着剤として広く利用されてきた。しかし一方、各種熱硬化性樹脂の中でエポキシ樹脂は最も汎用性のある樹脂として、プリント回路基板（銅張り積層板）、塗料、印刷インキ、封止剤、および UV・EB 硬化材料の合成原料などに広く利用されている。また、エポキシ基（オキシラン環；三員環）の反応性を利用する材料の観点からは、側鎖にエポキシ基を有するポリ（グリシジルメタクリレート）共重合体なども、広義にはエポキシ樹脂の範疇である。

エポキシ樹脂のこれまでの高性能化・高機能化の発展と応用を振り返ると、研究ジャンルは大きく以下の四項目に分類することができる。Ⅰ) 新しい樹脂骨格の構築による接着性、耐熱性、機械力学特性、電気特性などの性能の向上に関する研究、Ⅱ) エポキシ基の化学反応を巧みに利用した機能性材料の開発と応用、Ⅲ) エポキシ基の新しい化学反応の開発とこの反応を利用したエポキシ樹脂の高性能化・高機能化とその応用展開、およびⅣ) 高性能架橋を用いたエポキシ樹脂の硬化反応の開発と高性能材料への展開である。筆者らはこれまで、項目Ⅱ)、Ⅲ) およびⅣ)を中心に、エポキシ樹脂の高性能化・機能化について研究を行ってきた。項目Ⅱ)は、エポキシ樹脂の反応を利用した光 (UV) および電子線 (EB) 硬化性エポキシアクリ

西久保 忠 臣

神奈川大学理事，同工学部物質生命化学科・教授，ラドテック研究会会長，RadTech Asia 2011 国際会議組織委員長

経歴：1967年神奈川大学工学部応用化学科卒，1967-78年NOK(株)，1976年東京工業大学工学博士，1978年神奈川大学工学部応用化学科専任講師，1980年同助教授，1986年同教授，1981-82年マサチューセッツ大学化学工学科 Visiting Faculty，2000-06年神奈川大学工学部長，2006-07年副学長，2008年より現職。

専門：高分子合成，高分子反応，光機能性高分子，有機合成。

趣味：読書，散歩。

連絡先：

e-mail:nishikubot@kanagawa-u.ac.jp

新 名 伸 光

神奈川大学大学院工学研究科学術フロンティア・ポスドク

経歴：2005年 岡山理科大学大学院理学研究科材料理学専攻博士課程修了，博士（理学），2006-07年（独）産業技術総合研究所バイオニクス研究センター特別研究員，2007年より現職。

専門：分析化学，光機能性材料，有機合成。

趣味：読書，ツーリング。

連絡先：

e-mail:pd198035jr@kanagawa-u.ac.jp

* 神奈川大学工学部物質生命化学科

横浜市神奈川区六角橋 3-27-1 〒221-8686

Department of Material and Life Chemistry, Faculty of Engineering Kanagawa University

3-27-1 Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama, 221-8686, Japan

レート²⁻⁶⁾やオキセタンアクリレート^{7,8)}の合成とその応用、光反応を利用した塩基⁹⁾や、チオール^{10,11)}、イミダゾール¹²⁾の発生と、この反応を用いたエポキシ樹脂の硬化反応などである。項目Ⅲ)はエポキシ基の新しい有機反応の開発¹³⁾と、この反応を用いた高分子の合成と高性能高分子材料の開発である。オキセタンの新しい有機反応の開発¹⁴⁾と、この反応を用いた高分子の合成や、オキセタン樹脂の開発はその延長線上にある。

本稿では、項目Ⅱ)を中心にしたエポキシ樹脂およびオキセタン樹脂のUV・EB硬化材料への展開を中心に紹介する。

2. 反応性や硬化物の性能に及ぼすエポキシ樹脂の骨格と官能基について

UV・EB硬化性エポキシ樹脂においても光反応性や硬化物の物性は樹脂の骨格や官能基の種類により異なるので、最初に、樹脂の反応性や硬化物の性能に及ぼすエポキシ樹脂の骨格と官能基について簡単に述べる。

これまで膨大な種類のエポキシ樹脂が研究・報告されているが、この中で最も基本的なエポキシ樹脂として知られ、工業的にも多く利用されているものとしてビスフェノールA型エポキシ樹脂(ビスフェノールA-ジグリシジルエーテル)がある。このタイプのエポキシ樹脂は接着性、機械力学特性など、様々な物性のバランスが優れており、多くのエポキシ樹脂の基本とされている。ちなみに、光ラジカル重合性硬化材料として広く利用されているエポキシアクリレート類の基本樹脂もビスフェノールA型エポキシ樹脂を合成原料としている。

樹脂骨格に関しては他に、1) ノボラック骨格、2) クレ

ゾールノボラック骨格、3) グリシジルアミン骨格、4) ナフタレン骨格、5) トリフェニルメタン骨格、6) ポリ(メチレン)骨格、7) ポリ(エチレンオキシド)骨格、8) ポリ(プロピレンオキシド)骨格などを有するエポキシ樹脂がある(図1)。ビスフェノールA型エポキシ樹脂と比較すると、一般的な傾向として、1)~5)のエポキシ樹脂は粘度が高く、その硬化物は耐熱性に優れている。中でも、ノボラック型エポキシ樹脂やクレゾールノボラック型エポキシ樹脂を原料として合成したエポキシアクリレート類は耐熱性に優れていることから、光硬化性のソルダーレジストの主要成分として利用されている。一方、6)~8)のエポキシ樹脂は粘度が低く、ビスフェノールA型エポキシ樹脂などの希釈剤として利用されている。一般的に、この系列の樹脂の単独硬化物は T_g が低く、力学特性も十分でない。

次に、グリシジルエーテル型のエポキシ基を基準にして、エポキシ基の反応性を比較すると、グリシジルエステル型のエポキシ基の反応性はグリシジルエーテル型のエポキシ基と同程度か若干優れている。しかし、グリシジルエステル型のエポキシ基は、そのエステル結合に起因して、エステル交換反応や加水分解反応などの副反応が起こることも懸念される。一方、グリシジルエーテル型のエポキシ基と比較すると、脂環式エポキシ環(シクロヘキセン環)構造を有するエポキシ樹脂は求核種との反応性が高く、光カチオン重合触媒(PAG)を用いたエポキシ樹脂のUV・EB硬化反応に適している。同様に、オキセタン(四員環)を有するオキセタン樹脂やオキセタン化合物も求核種との反応性が高く、優れたカチオン重合性を有しており、高性能の光カチオン重合型UV・EB硬化材料として注目されて

図1 エポキシ樹脂の構造

いる。

3. エポキシアクリレート、オキセタンアクリレートの UV・EB 硬化材料への応用とその発展

筆者の知る限りにおいて、エポキシアクリレート樹脂が実用的な観点から UV 硬化材料や EB 硬化材料として最初に利用されたエポキシ樹脂であると思われる。基本的なエポキシアクリレートは第三アミン類、トリフェニルホスフィン、第四オニウム塩類などを触媒としてビスフェノール A 型エポキシ樹脂とアクリル酸（あるいはメタクリル酸）との付加反応により容易に合成されるが、ラジカル重合性が高いアクリロイル基に起因して、その単離・精製は容易でない。さらに、無溶媒下（バルク）でのエポキシ樹脂とアクリル酸類との付加反応は速く進行し、高い反応熱のために、その合成は容易でない。しかし、反応溶媒²⁾として、光硬化反応の際に希釈剤として使用するアクリル酸エステル類を用いると、反応のコントロールが容易になり、工業的な規模でのエポキシアクリレートの生産が容易になる。ビスフェノール A 型エポキシアクリレートは、当初は感光性印刷用インキの主材料として期待されたが、分子内の水酸基による親水性のため、オフセット用印刷インキの材料としては利用されなかった。しかし、このタイプの UV 硬化樹脂は硬化速度が速く、その硬化物は優れた接着性や機械力学特性を有することから、高性能の UV・

EB 硬化樹脂として電子材料分野をはじめ、様々な分野で広く利用されている。一方、メタクリル酸との付加反応により合成されるエポキシメタクリレートは光（可視光）硬化型樹脂として歯科医療材料分野で利用されている。また、耐熱性に優れたノボラック型エポキシ樹脂より合成されたエポキシアクリレートは半田耐熱性が要求される UV 硬化型ソルダーレジストの主要材料などに適している。さらに、この樹脂の合成過程で生成した水酸基に無水テトラヒドロフタル酸などの二塩基性カルボン酸無水物を反応させると分子内にカルボキシル基が導入され、アルカリ水溶液に可溶となる。そのため、分子内に光重合性のアクリロイル基とアルカリ現像性のカルボキシル基を有するノボラック型エポキシアクリレートはアルカリ現像性の UV 硬化性ソルダーレジストの主要材料になっている。

現在、UV 硬化材料は様々な産業分野で利用されているが、新たな応用分野を開拓するためには、新規な機能の発現や、さらなる高性能化・高機能化が求められている。そのような観点から、最近、著者らはビスフェニール A 型エポキシ樹脂、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸 (TMA) および (メタ) アクリル酸との重付加反応 ($A_2 + B_3 + B_1 \rightarrow \text{F}$ 反応) を用いてハイパーブランチ（多分岐）型の UV 硬化性のエポキシアクリレート^{5,6)}を合成した（スキーム 1）。さらに、ここで合成したハイパーブランチ型エポキシアクリレートをテトラヒドロ無水フタル酸 (THPA) などの

(a) Linear Type Epoxy Acrylate

(b) Hyperbranch Type Epoxy Acrylate

スキーム 1 直鎖状およびハイパーブランチ型エポキシアクリレートの合成

スキーム2 カルボキシル基を有する直鎖状およびハイパーブランチ型エポキシアクリレートの合成

表1 ハイパーブランチ型エポキシアクリレート (HBPEMA) と直鎖状エポキシアクリレート (LPEMA) の硬化フィルムの物性

サンプル a)	$T_g^{b)}$ (°C)	硬化密度 ^{b)} (mol/m ³)	引っ張り強度 (MPa)	破断伸び (%)	Δn ($\times 10^{-4}$)
HBPEMA の硬化フィルム	83	1156	32.6	3.02	2.9
LPEMA の硬化フィルム	94	213	16.2	2.89	4.9

a) 4 分間の露光後, 100°Cで1時間加熱

b) 動的粘弾性測定により決定 (窒素雰囲気下, 毎分4°Cの昇温速度)

二塩基性カルボン酸無水物と反応させると, 末端に多くの(メタ)アクリロイル基と側鎖に多くのカルボキシル基を有するアルカリ現像可能なハイパーブランチ型のUV硬化性オリゴマーが得られる(スキーム2)。

ハイパーブランチ型エポキシアクリレート類は, 類似の直鎖状のエポキシアクリレートと比べると同程度の分子量では相対的に粘度が低く, フォトレジストとして使用した場合, 優れた成膜性と解像度を有する。また, ハイパーブランチ型エポキシアクリレートのUV硬化物は, 直鎖状のエポキシアクリレートのUV硬化物に比べて屈折率, 複屈折率ともに低くなる特徴を有する。さらに, ハイパーブランチ型エポキシアクリレートのUV硬化物は, 硬化物の弾性率や伸び率から判断すると, 直鎖状のエポキシアクリレートのUV硬化物と比較して, 優れた力学特性を発現することも明らかになっている(表1)。よって今後, $A_2+B_3+B_1-\text{F}$ の反応におけるモノマー類の組成比や, モノマー類の構造などをコントロールすることにより, それぞれの応用目的に合致した高性能のUV・EB硬化材料

が得られると思われる。

二官能性オキセタン化合物(オキセタン樹脂), 1,3,5-ベンゼントリカルボン酸(TMA)および(メタ)アクリル酸を原料として上記の反応を行うことで, UV硬化性のハイパーブランチ型オキセタンアクリレートが得られ, さらに二塩基性カルボン酸無水物との反応により末端に多くの(メタ)アクリロイル基と側鎖にカルボキシル基を有するアルカリ現像型のUV硬化性樹脂^{7,8)}が得られる(スキーム3)。オキセタンアクリレートは側鎖に一級水酸基を有するので類似の構造を有するエポキシアクリレートと比較すると基盤との接着性が大幅に向上する。そのため, オキセタンアクリレートの硬化物の加湿試験後の電気絶縁特性は非常に優れている。さらに, オキセタンアクリレートをアルカリ現像型のソルダーレジストとして使用した場合, 市販のアルカリ現像型のエポキシアクリレートと比較してその耐熱性(熱安定性)は飛躍的に向上する。その理由は側鎖のエステル結合の状態が異なるためである。

スキーム 3 直鎖状およびハイパーブランチ型オキシタンアクリレートの合成

4. 光カチオン重合を用いたエポキシ樹脂およびオキシタン樹脂の硬化反応

BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- などの対アニオンを有する芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩などを光カチオン重合開始剤 (PAG) として使用するとエポキシ化合物の光重合は容易に進行して、対応するポリエーテル類が得られる。そのため、この反応系を多官能性エポキシ化合物に応用すると、カチオン重合を用いた UV 硬化樹脂となる。

以下にエポキシ化合物のカチオン開環重合反応を示す (スキーム 4)。はじめに、紫外線や可視光の照射により PAG が分解して、酸触媒となるルイス酸やブレンステッド酸が発生する。次に、生成した酸触媒によりエポキシ基の開環重合が進行する。光カチオン重合に用いられる PAG

として最初に実用化されたものが芳香族ジアゾニウム塩で、Schlesinger ら¹⁵⁾ によって報告された。この PAG は芳香環へ置換基を導入することで吸収波長を可視光領域まで広げることが可能で、優れた光重合特性を示すが、熱安定性や保存安定性に乏しく、さらに、光反応の際に多量の窒素ガスが生じるという短所がある。

その後、Crivello ら^{16, 17)} はブレンステッド酸を発生させるタイプの光重合開始剤として芳香族ヨードニウム塩や、芳香族スルホニウム塩を開発した。芳香族ヨードニウム塩は上記の芳香族ジアゾニウム塩よりも優れた熱安定性を有し、加水分解しにくいという特徴を有している。また、250 nm 付近に極大吸収を持ち、芳香族ジアゾニウム塩とは異なり、置換基の導入によってその極大吸収が大きく変化することは無い。ちなみに、芳香族プロモニウム塩や芳香族クロモニウム塩もあるが合成が困難なことや、熱安定

スキーム 4 エポキシ化合物のカチオン開環重合

性が低いなどの理由により、使用されていない。一方、芳香族スルホニウム塩はエポキシ樹脂の光酸発生剤として幅広く工業化されている。この開始剤の吸収波長は 250 nm 付近だけでなく、300 nm 以上の領域にも吸収特性があり、光感度や熱安定性が優れており、脱ガス成分も無いため実用性が高い PAG である。

一方、オリゴマー側からの UV 硬化樹脂の研究では、主鎖にオキセタニル基と末端に(メタ)アクリロイル基およびカルボキシル基を有するデュアルキュア型ポリマーの合成、主鎖および側鎖にオキセタニル基と末端に(メタ)アクリロイル基およびカルボキシル基を有するハイブリット型ハイパーブランチポリマーの合成および、それらの光硬化反応および熱硬化反応が報告^{4,5)}されており、今後の応用展開が期待されている。

エポキシアクリレートなどの光ラジカル重合を用いた UV 硬化反応では、空気中の酸素の重合阻害作用に起因して、UV 硬化樹脂の表面の硬化度の不十分さが問題となる場合がある。一方、多官能性エポキシ化合物などの光カチオン重合を用いた UV 硬化反応系ではその様な問題は容易に解決できる。一方、カチオン重合反応はアミンなどの塩基や、その他の活性水素を有する化合物(アルコール類、カルボン酸類、水)による阻害や、エステル残基によるカチオン重合速度の低下が生じるので、光カチオン重合性組成物を調合する際には添加物の配分に留意することが必要である。

エポキシ樹脂を光カチオン重合系の主剤として用いた

UV 硬化樹脂は、光ラジカル重合系のエポキシアクリレートやウレタンアクリレートを主剤として用いた UV 硬化樹脂より硬化後の体積収縮が少ないことも特徴の一つである。したがって、エポキシ樹脂を主剤とした UV 硬化樹脂は三次元造形などの応用分野でも優れた性能を発現する。また、四員環状エーテル化合物であるオキセタン樹脂もエポキシ樹脂と同様に光カチオン重合型の UV 硬化樹脂として有用である。オキセタンのカチオン重合は容易に進行し、その塩基性の高さから高重合体が得られるため、オキセタン樹脂を主剤とした UV 硬化樹脂は、エポキシ樹脂を主剤とした UV 硬化樹脂よりも、機械力学特性の優れた硬化物になる。さらに、両者の環構造の相異に起因して、オキセタン系 UV 硬化樹脂は、エポキシ系 UV 硬化性樹脂よりも体積収縮率が低くなる。また、同じオキセタン系 UV 硬化樹脂であってもオキセタニル基の結合様式によってその反応性は異なることが示唆されている。例えば、EGMO と無水フタル酸(PAn)との選択的開環交互重合により合成される EGMO-PAn¹⁸⁾(スキーム 5-1)の側鎖オキセタニル基の光カチオン重合では光照射 15 分後のオキセタニル基の転化率は 38mol%であったが、EOMT とカリックスレゾルシンアレーンから合成されたカリックスアレーン誘導体¹⁹⁾(CRA-EOMT, スキーム 5-2)のオキセタニル基の転化率は光照射 6 分後で 81mol%と高い反応率を示した。EGMO-PAn は主鎖に対してオキセタニル基がエステル結合で繋がっているのに対して、CRA-EOMT はコア構造に対してエーテル結合で繋がっ

スキーム 5 オキセタニル基を有するポリエステルとカリックスアレーン誘導体の合成

スキーム 6 ネガ型分子レジスト用のオキセタニル基を有する Noria 誘導体の合成

図 2 オキセタニル基を有する Noria 誘導体のレジスト性能の評価 (A) Noria-Ox₅₀ の EB 露光により得られるパターン、(B) Noria-GOx₆₀ の EUV 露光により得られるパターン。

ている。この結合様式の違いが同じオキシセタン基であるにもかかわらず反応性に違いが生じた原因であると推測される。

さらに、エポキシ樹脂やオキシセタン樹脂を用いた光カチオン重合反応では、PAGより発生した酸(H⁺)が光照射後も残存するので、光照射後でも熱処理などにより反応を再度進行させることが可能である。これは用途によっては、優れた特長にもなるし、欠点・問題点となる場合もある。

オキシセタン化合物の光カチオン開環重合の最近の応用例としてオキシセタン基を有するネガ型の分子レジストを紹介する。著者ら²⁰⁾は、分子レジストのコア化合物としてレゾルシノールと1,5-ペンタンジアルの縮合反応により24個の水酸基を有する水車様構造のラダー型環状化合物(Noria; ラテン語で水車を意味する)を高収率で合成することに成功し、分子レジストのコア骨格として優れた性能を有することを報告²¹⁾してきた。3-クロロメチル-3-エチルオキシセタン(CMEO)や3-エチル-3-グリシジルオキシメチルオキシセタン(EGMO)とNoriaを反応させ、化学増幅型のネガ型分子レジストとして利用可能なNoria-OxとNoria-GOx²²⁾をそれぞれ合成した(スキーム6)。これらのレジストは、極端紫外線(EUV; Extreme Ultraviolet, 13.5 nm)や電子線(EB; Electron Beam)照射によって光酸発生剤から発生する酸触媒を用いてカチオン開環重合反応が進行し、露光部はアルカリ水溶液に不溶となり、パターンの形成が可能になる。その結果、導入率50%のNoria-Ox₅₀を用いたEB露光では70 nm-hp, 導入率60%のNoria-GOx₆₀のEUV露光では45 nm-hpという良好なパターンが得られている(図2)。

5. 光アニオン重合を用いたエポキシ樹脂の硬化反応

光アニオン重合の報告例は光カチオン重合に比べて少ない。光アニオン重合開始剤としてコバルトアンミン錯体²³⁾が挙げられる。この光塩基発生剤はコバルト錯体の光還元反応を基盤としている。はじめに光照射によりⅢ価のコバルト錯体がⅡ価に還元され、配位子置換活性が高くなる。その結果、配位子(ここではアンモニアやアミンなどの塩基性触媒として作用するもの)が遊離し、エポキシ化合物の開環重合が進行する(スキーム7)。その他に、O-アシルオキシムやO-カルバモイルオキシム²⁴⁾も知られているが、最終的に生成するシッフ塩基の塩基性が弱いため、エポキシ樹脂の光硬化システムへの応用はあまり見られない。

角岡、白井²⁵⁾らは光照射によって三級アミンを放出する四級アンモニウム塩型光塩基発生剤を報告している(スキーム8)。これらのタイプの光塩基発生剤は三級アミンを四級化するものが多く、容易に合成することができる。しかし、目的物の精製や有機溶媒に対する溶解性などの課題がある。

スキーム7 コバルト錯体の光還元反応によるアミンの生成

スキーム8 四級アンモニウム塩型光塩基発生剤

また、筆者ら¹²⁾は光照射によってイミダゾールが生成する誘導体(ブロックイミダゾール)の合成を行い、エポキシ樹脂の光反応と熱硬化反応を併用することで効果的に架橋したゲル化合物が得られることを報告している(スキーム9)。

6. 光発生多官能性アミンやチオール類を用いたエポキシ樹脂の硬化反応

エポキシ基とアミン類との反応は室温でも容易に進行することから、エポキシ樹脂の硬化剤として様々なアミン類が使用されている。したがって、アミノ基を強い求電子性基で保護(ブロック)した化合物は室温ではエポキシ基と反応しないが、これを光で脱保護するとアミノ基の塩基性が発現し、有用なエポキシ樹脂の硬化剤となる。そのため、様々なブロックアミン類の合成と、この光反応を用いたエポキシ樹脂の硬化反応が研究されている。

例えば、著者ら⁹⁾は光塩基発生剤としてブロック型二官能性アミンを合成し、光反応と熱反応を併用することで効果的に硬化反応が進行することを報告している(スキーム10)。

最近、有光ら²⁶⁾は塩基増殖能を有する光塩基発生剤を報告している。この塩基発生剤は光照射によって生じた塩基が触媒的に作用し、新たに塩基を生じさせる自己触媒反応を基盤としており、光塩基発生剤の高効率化を達成している(スキーム11)。

さらに、あまり知られていない様であるが、エポキシ基

スキーム 9 光照射によって発生するイミダゾールを用いるエポキシ樹脂の硬化反応

スキーム 10 多官能性の光塩基発生剤によるエポキシ樹脂の硬化反応

スキーム 11 アミンの自己触媒反応による塩基増殖

スキーム 12 光発生多官能性チオール類によるエポキシ樹脂の硬化反応

とチオール基との反応は容易に進行することから、多官能性チオール類はエポキシ樹脂の有用な架橋剤である。著者ら^{10,11)}は新しい光硬化システムの構築を目的として、光照射によって多官能性チオール類が発生する誘導体を合成し、エポキシ樹脂の硬化反応に利用した(スキーム 12)。この反応は光硬化反応と熱硬化反応を併用して用いているハイブリット型の硬化反応である。紫外線照射、4 時間て 60% 程度の反応率が確認され、その後加熱することで 100% 近い反応率が達成できる。

7. 光硬化反応を利用した環境調和型エポキシ樹脂

白井ら²⁷⁾は光照射によって架橋・硬化し、その後の加

熱により架橋構造が解裂して溶剤に可溶となる性質を有するエポキシ樹脂を報告している。このタイプの樹脂は使用後に除去できるため剥離型接着剤やフォトレジストなどの分野への応用が期待される。また、可溶化した樹脂を回収し、再利用することができれば、環境負荷を低減することができる。このようなリワーク型樹脂は環境規制が厳しくなる現代において非常に重要な材料である。

例えば、光酸発生剤を用いるリワーク型光硬化性樹脂として脂環式エポキシ基とオキセタニル基を主鎖中に有するポリマーが報告されている(スキーム 13)。この樹脂は光照射と 100~160℃ の加熱で速やかに架橋・硬化反応が進み不溶化するが、得られた硬化物は 200~280℃ で加熱に

スキーム 13 オキセタニル基を有するリワーク型光硬化性樹脂

スキーム 14 脂環式エポキシ基を有するリワーク型光硬化性樹脂

よって再び可溶化する。また、光塩基発生剤を用いたリワーク型エポキシ樹脂として脂環式エポキシ部位とエステル部位を持つポリマー²⁸⁾が報告されている(スキーム 14)。この樹脂は上記のものに比べて低い加熱温度(180℃)で架橋構造が解裂し、可溶化する。

8. おわりに

本稿ではエポキシ樹脂の光機能材料、特に、エポキシ樹脂とオキセタン樹脂の UV・EB 硬化材料への応用展開について、歴史的な経緯から最近の状況までを紹介した。さらに、分子材料とエポキシ化合物およびオキセタン化合物(あるいは新規エポキシ樹脂およびオキセタン樹脂)との組み合わせによる分子レジスト材料への展開と、エポキシ樹脂の反応を巧みに利用した環境適応型のリサイカブル材料への応用について紹介したが、これは、エポキシ樹脂やオキセタン樹脂の発展の一部にすぎない。

わが国の大学や研究機関で、エポキシ化合物の反応性やエポキシ樹脂に関する深い造詣を持っている研究者はまだ多数おり、さらに、その数倍以上の企業に席を置く技術者・研究者がエポキシ樹脂の研究・開発に従事していると思われる。この方々は、これまでの長い研究開発の経験からエポキシ樹脂の特徴や性能限界の関する基礎データや知見、さらに、新たな応用分野の可能性についての情報を有していると思われる。したがって、今後、わが国の大学や研究機関の研究者と企業の技術者・研究者が協力して知恵を出しあえば、エポキシ樹脂やオキセタン樹脂の一層の高性能化・高機能化が可能となり、それに伴って、エポキシ樹脂やオキセタン樹脂の新たな産業展開が可能になると思われる。そのため、大学・研究機関と企業との一層の協力関係の構築を期待したい。

参 考 文 献

- 1) a) S. Xu, H. Kudo, T. Nishikubo, S. Nakamura, and S. Numata, *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **48**, 1931 (2010). b) S. Xu, H. Kudo, T. Nishikubo, S. Nakamura, and S. Numata, *Polym. J.*, **42**, 456 (2010).
- 2) T. Nishikubo, M. Imaura, T. Mizuko, and T. Takaoka, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 3445 (1974).
- 3) 西久保忠臣, 高分子論文集, **35**, 673 (1978).
- 4) K. Maruyama, H. Kudo, T. Ikehara, N. Ito, and T. Nishikubo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 4642 (2005).
- 5) 能坂麻美, 工藤宏人, 西久保忠臣, ネットワークポリマー, **28**, 19 (2007).
- 6) T. Nishikubo, H. Kudo, and K. Maruyama, *Polym. Adv. Technol.*, **20**, 529 (2009).
- 7) 能坂麻美, 工藤宏人, 西久保忠臣, ネットワークポリマー, **29**, 73 (2008).
- 8) T. Nishikubo, H. Kudo, K. Maruyama, T. Nakagami, and H. Miyabe, *Polym. J.*, **38**, 447 (2006).
- 9) T. Nishikubo, E. Takehara, and A. Kameyama, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**, 3013 (1993).
- 10) T. Nishikubo, A. Kameyama, and K. Kashiwagi, *Polym. J.*, **26**, 864 (1994).
- 11) T. Nishikubo, A. Kameyama, K. Kashiwagi, and N. Oyama, *Polym. J.*, **28**, 795 (1996).
- 12) T. Nishikubo, A. Kameyama, and Y. Toya, *Polym. J.*, **29**, 450 (1997).
- 13) 例えば; a) 西久保忠臣, 有機合成化学協会誌, **49**, 218 (1991). b) T. Nishikubo and A. Kameyama, *Prog. Polym. Sci.*, **18**, 963 (1993). c) 西久保忠臣, 熱硬化性樹脂, **15**, 29 (1994). d) A. Kameyama and T. Nishikubo, *Polym. J.*, **41**, 1 (2009).
- 14) 例えば; a) 西久保忠臣, 亀山敦, 工藤宏人, 有機合成化学協会誌, **64**, 934 (2006). b) 西久保忠臣, 工藤宏人, ネットワークポリマー, **27**, 38 (2006). c) H. Kudo and T. Nishikubo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **45**, 709 (2007).
- 15) S. I. Schlesinger, *Photograph. Sci. Eng.*, **18**, 387 (1974).
- 16) J. V. Crivello, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **13**, 173 (1983).
- 17) J. V. Crivello and J. H. Lam, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 2697 (1980).
- 18) H. Kudo, K. Ueda, N. Sano, and T. Nishikubo, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **41**, 1952 (2003).

- 19) T. Nishikubo, A. Kameyama, and K. Tsutui, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **39**, 1169 (2001).
- 20) H. Kudo, R. Hayashi, K. Mitani, T. Yokozawa, N. C. Kasuga, and T. Nishikubo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 7948 (2006).
- 21) 例えば ; a) H. Kudo, D. Watanabe, T. Nishikubo, K. Maruyama, D. Shimizu, T. Kai, T. Shimokawa, and C. K. Ober, *J. Mater. Chem.*, **18**, 3588 (2008). b) T. Nishikubo, H. Kudo, Y. Suyama, H. Oizumi, and T. Itani, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **22**, 73 (2009).
- 22) H. Seki, Y. Kato, H. Kudo, H. Oizumi, T. Itani, and T. Nishikubo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49**, 06GF06 (2010).
- 23) K. Kutal, *Coord. Chem. Rev.*, **211**, 353 (2001).
- 24) 例えば ; a) J. Lalevee, X. Allonas, J. P. Fouassier, H. Tachi, A. Izumitani, M. Shirai, and M. Tsunooka, *J. Photochem. Photobiol.*, **A**, **151**, 27 (2002). b) K. Suyama, T. Inoue, and M. Shirai, *Chem. Lett.*, **39**, 362 (2010). c) K. Suyama, S. Ogata, T. Inoue, and M. Shirai, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **23**, 439 (2010).
- 25) M. Tsunooka, K. Suyama, H. Okamura, and M. Shirai, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **19**, 65 (2006).
- 26) 例えば ; a) K. Arimitsu, M. Miyamoto, and K. Ichimura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 3425 (2000). b) K. Arimitsu, Y. Ito, T. Gunji, Y. Abe, and K. Ichimura, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **18**, 227 (2005). c) K. Arimitsu and R. Endo, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **23**, 135 (2010).
- 27) H. Okamura, Y. Tajima, and M. Shirai, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **18**, 715 (2005).
- 28) T. Ohba, D. Nakai, K. Suyama, and M. Shirai, *Chem. Lett.*, **34**, 818 (2005).