光カチオン重合によるエポキシ樹脂の硬化

早瀬 修二

Shuji Hayase, (株)東芝 総合研究所

1. はじめに

電気・電子部品には多種類の硬化樹脂が使用されているが、大部分が熱硬化性であり硬化反応に比較的時間を必要とする¹⁾。

一方、紫外線硬化樹脂は熱硬化性樹脂に比較し、硬化時の消費エネルギーが大幅に少なく高速硬化が可能である。光硬化樹脂には、各種アクリル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリチオール・ポリエン型樹脂、シリコン樹脂などがあり、一部は回路基板の各種レジスト、絶縁処理、電子部品の封止などの分野で実用化されている²⁾。しかし近年急速に電子・電気部品の性能が向上し、使用される有機材料に耐熱性、電気絶縁性、耐湿性などに対する高度の信頼性が要求されてきた。上記樹脂の改良も行なわれているが、従来の光硬化樹脂だけでは十分な特性を得るには至っていない。

エポキシ樹脂は熱硬化後の耐熱性、電気絶縁性、耐湿性が優れ、電子部品材料として十分な特性を有しており、光硬化するエポキシ樹脂の出現に大きな期待がよせられていた。エポキシ基は紫外線 (UV 光) を照射しても重合しないため、重合触媒に UV 光を照射すると活性になる工夫が必要である。

エポキシ樹脂の光硬化触媒として、最初に芳香族ジアゾニウム塩が開発された³⁾が、触媒が不安定で暗所でも反応が進行するという欠点があった。Crivello らは暗所で反応が進行しないヨードニウム塩、スルホニウム塩を開発、ジアゾニウム塩の欠点を改良した⁴⁾。これらの触媒は UV 照射で分解し、強酸性成分を生じ、エポキシ基をカチオン的に重合させるため、「強酸系の光硬化触媒」とよばれる。強酸系の光硬化触媒を使用すれば、エポキシ樹脂を速硬化でき、広い分野への応用が期待できる。しかし、強酸系光硬化触媒は、光分解しイオン性不純物を放出しやすく、これが硬化樹脂

内に残存し電気絶縁性、耐湿性を低下させ、金属を腐食させる。したがって電気・電子部品に使用するときには十分な注意が必要であった。そこで筆者らは、硬化樹脂中に残存しても電気絶縁性を低下させない「非強酸系触媒」を研究し、アルミニウム錯体と光分解性ケイ素化合物からなる複合触媒 (Photo AS 触媒と略) を見いだした⁵⁾。

2. Photo AS 触媒の概要

筆者らは、以前アルミニウム錯体とアリールシラノールから成る触媒系 (以下 AS 触媒と略) が、エポキシ化合物を室温でも容易にかつ速やかに重合させることを見いだした⁶⁾。しかも本触媒系で硬化したエポキシ樹脂の電気絶縁性、耐湿性は、触媒中にイオン性不純物となる成分が少ないため非常に優れていた⁶⁾。したがって、UV 光で AS 触媒を発生させる複合触媒系を使用すれば、きわめてイオン性不純物の少ない光硬化エポキシ樹脂ができるはずである。各種ケイ素化合物の光分解、分解生成物を調べた結果 *o*-ニトロベンジルシリルエーテル (Si-E) や *tert*-ブチルヒドロペルオキシド類 (Si-P) は、速くしかも高収率で光分解し、AS 触媒の成分であるシラノールを発生することがわかった⁵⁾。

Photo AS 触媒には、ケイ素の種類によりアルミニウム錯体/*o*-ニトロベンジルシリルエーテル触媒

早瀬修二 (株)東芝 総合研究所化学材料研究所 (210 川崎市幸区小向東芝町 1) 理博
昭和 53 年阪大理学部高分子学科修士課程修了。53 年東芝入社、現在に至る。専門は高分子合成、触媒、電気・電子材料、
<趣味>一人旅、エレクトーン

図 1 光重合機構

(Photo AS-E 触媒と略)とアルミニウム錯体/シリルペルオキシド触媒 (Photo AS-P 触媒と略) がある。アルミニウム錯体として、トリス (アセチルアセトナト) アルミニウム (Al (acac)₃), トリス (エチルアセトアセタト) アルミニウム (Al (etaa)₃) やトリス (サリチルアルデヒダト) アルミニウム (Al (sa)₃) などの錯体が使用される。

光重合機構を図 1 に示した⁵⁾。光重合は、光分解性ケイ素化合物が分解しシラノールを生成する第一段階と、生成した AS 触媒がエポキシ化合物の開環重合を開始する第二段階に分けられる。

3. 光分解ケイ素化合物の光分解

Si-E の光分解過程を図 1 に示す。o-ニトロベンジルエーテルは、ペプチド合成時の水酸基、カルボン酸基、アミノ基の保護基として使用され、光分解し、収率よく上記の官能基を再生する⁷⁾。筆者らは Si-OH を保護する目的で上記反応を応用し 254 nm, 313 nm, 365 nm の紫外線で、シラノールが光生成することを見いだした。光分解はニトロ基によるメチレン基の分子内酸化反応である。UV 照射で o-ニトロベンジル基は励起され、CH₂ から NO₂ への電子移動が起こりラジカルイオンペアが生じる⁸⁾。プロトンがニトロ基に

表 1 光分解性ケイ素化合物の量子収率

	略号	R ₁	R ₂	R ₃	量子収率
Photo AS-N (1)式	H-H	H	H		0.20
	H-5Me	H	5Me		0.26
	H-4Cl	H	4Cl		0.22
	H-4,5MeO	H	4,5MeO		0.04
	4CF ₃ -H	4CF ₃	H		0.14
	3CF ₃ -H	3CF ₃	H		0.12
	4Cl-H	4Cl	H		0.13
	3Cl-H	3Cl	H		0.13
Photo AS-P (2)式	2Cl-H	2Cl	H		0.15
	3Ph-Bu	Ph	Ph	Ph	0.71
	3ClPh-Bu	P-ClPh	P-ClPh	P-ClPh	0.58
	ANa2Ph-Bu	Ph	Ph	1-Naphthyl	0.72
	3BNa-Bu	2-Naphthyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl	0.83

移動した後、N(O)OHのOHが-CH-に移動、ヘミアセタール構造を至てシラノールを生成すると考えている^{5a)}

表1に種々のSi-Eが光分解するときの量子収率を示した。量子収率の大小は励起状態での-CH₂-からNO₂への電子移動の容易さで説明できるとされるが⁸⁾、Siに直結したベンゼン環に電子吸引性基を導入すると-CH₂-の電子密度が減少し量子収率が低下する。o-ニトロベンジル基に置換基を導入した場合、置換基の種類と位置が異なると置換基はNO₂と-CH₂-の両者にそれぞれ異なった電子的影響を与えると考えられ、説明が容易でない。しかし-OCH₃基を導入した場合にはNO₂と-CH₂-の電子密度の差が無置換のシリルエーテルに比較し小さくなることが¹³C-NMRのケミカルシフト値から推定でき、量子収率は大幅に減少した。

Si-Pの光分解過程を図1に示す。tert-ブチルシリルペルオキシドは過酸化物であるが爆発性がなく160℃まで熱分解しない。シリルペルオキシドはUV照射するとO-O結合が切断して、ラジカルを生成しH・を引きぬきシラノールとなる⁴⁾。H・が容易に引きぬかれる溶媒中では、シリルペルオキシドからシラノールへの光生成はほぼ定量的に起こるが、ベンゼン中ではシリルオキシラジカルがベンゼン環に付加しシラノールの生成収率は約50%に低下する。Siに結合したベンゼン環に塩素を導入すると、塩素置換基に関する光反応がシラノールの生成収率を悪くする。トリフェニル(tert-ブチル)シリルペルオキシドのUV吸収は254nm付近にあるが、ナフチル基を導入すると50~60nm長波長側にシフトする。

4. 重 合 開 始

Photo AS触媒が光分解し、AS触媒が生成する。AS触媒の一成分としてAl(etaa)₃を使用した場合、図2に示すようにAl(etaa)₃の一部とシラノールの一部が反応し、Al-O-Si結合を有する化合物が生成す

る。残存しているシラノールの酸素原子がAl-O-SiのAlに配位して、シラノールのHが分極し、カチオンのエポキシ基を開環させるものと考えている^{5b,6)}。

重合開始速度は一般にシラノールの酸性度が高いほど活性であり、Siに直結したベンゼン環に電子吸引性基(Cl, CF₃など)を置換すれば増大する。さらに、SiOHのまわりの立体障害が活性に大きく影響する。トリアリールシラノールのアリール基に変えてメチル基、ビニル基など立体障害の小さな基を導入すれば、重合中、対アニオンとして存在するシラノレートアニオンが、重合末端のエポキシ基に付加して失活しやすくなる^{5b)}。1-ナフチル基を導入すると反対に8位の水素原子による立体障害が大きくなりすぎ、開始速度が減少する。2-ナフチル基を導入した場合、SiOHのまわりの立体的空間はトリフェニルシラノールと同じであるが、フェニル基よりも2-ナフチル基の方が電子吸引性が強く、トリフェニルシラノールよりも活性な触媒となる。

5. 光 重 合 速 度

光重合触媒活性はケイ素の光分解速度が大きく、生成したAS触媒による開始反応速度が大きいほど高い。単色光を照射し各種構造の触媒の活性を比較すると、前者より後者の影響が非常に大きい。一方、高圧水銀ランプなど幅広い波長の光を一度に照射する場合、触媒がより長波長の光を効率よく吸収し分解することが重要である。例えば、Photo AS-EがPhoto AS-Pよりも活性なのは、Photo AS-Eがニトロ基に起因するより長波長の光を吸収し触媒の分解が速いためである。Si-Eのo-ニトロベンジル基に置換基を導入して、光重合活性を比較すると光分解の速い塩素またはメチル基を導入したシリルエーテルの触媒活性が高い。これはいずれのSi-Eもトリフェニルシラノールを生成し、光重合速度は光分解速度だけに依存するためである。Photo AS-E触媒の場合、ケイ素に直結したフェニル基に電子吸引性基を導入し、生成するAS

図2 AS触媒によるエポキシ化合物の重合

触媒の活性を増大する方が光分解速度を大きくするよりも活性をより大きくできる。

Photo AS-P 触媒の場合、ケイ素に直結した基が感光性および開環開始反応に対する活性を決定するが、トリ (2-ナフチル) シリル *tert*-ブチルペルオキシドは、300 nm 付近まで UV を吸収、シラノールの酸性度も高く、高活性である。

6. エポキシ樹脂の硬化

エポキシ樹脂を Photo AS-E 触媒で光硬化すると、照射時間とともにニトロ基の吸収が消失するため、深部まで光硬化する。照射条件にもよるが、3 分間照射で 1 cm 厚さの脂環式エポキシ樹脂を硬化することができる。Photo AS-E 触媒でエポキシ樹脂を硬化すると若干着色する。強酸性触媒で硬化すると着色が起りやすいが、Photo AS-P 触媒を使用すると透明性に優れた硬化物が得られ、たとえ硬化後高熱が加えられたとしても劣化変色しない。さらに Photo AS-P 触媒が分解して生じたラジカルはアクリル化合物などの不飽和化合物も重合させるため、エポキシ樹脂およびアクリル化合物混合系でも有効である。

Photo AS 触媒で光硬化した脂環式エポキシ樹脂の体積低抗率は 100°C で約 $10^{15} \sim 10^{16} \Omega \text{ cm}$ で、強酸性触媒で硬化した場合に比較し、 10^2 倍高い。耐水性もよく、1 日放置した後の Photo AS 触媒で硬化したエポキシ樹脂の体積低抗率の低下は、 10^{16} から $5 \times 10^{-15} \Omega \text{ cm}$ であるが、強酸系触媒で硬化すると 10^{15} から $10^{11} \Omega \text{ cm}$ まで低下する。さらにクロースタット法⁹⁾ で求めた金属に対する腐食性は、強酸系に比較し非常に優れていた^{5b)}。

7. 応 用

現在、電気・電子部品に使用されているエポキシ樹脂は数時間から十数時間の加熱硬化を必要とする。電気・電子部品は自動ラインで組み立てられているが熱硬化時はラインをはずれ多数の製品が大きな加熱炉に貯蔵される。光硬化エポキシ樹脂を使用するとエポキシ樹脂自体が有している優れた諸特性を維持しながら硬化時間を大幅に短縮でき、硬化過程もライン内に入ることができる。したがって製品貯蔵のための場所が不必要になるばかりか、ライン化されるために、注文を受けた日に製品を出荷することが可能になる。

以上のように光硬化エポキシ樹脂は、熱硬化エポキシ樹脂に比較し生産性の大幅な向上が図れるだけでな

く、生産ラインの自動化、省エネルギーに寄与、製品コストの大幅ダウンができる。応用用途として、LED (発光ダイオード) の封止、液晶ディスプレイの接着、磁気テープのバックコーティング材、小型モータの絶縁材料、ソルダーレジストなどがある。

8. お わ り に

電気・電子用に使用されるエポキシ樹脂中のイオン性不純物は製造時に最小限に抑えられる。それゆえエポキシ樹脂中に存在する最大のイオン性不純物は硬化触媒である。エポキシ樹脂の電気的な特性は触媒の種類で大きく変化し、触媒構造と電気的特性の相関づけは触媒開発時の重要課題である。光硬化エポキシ樹脂に使用される強酸性触媒は高活性化に主眼をおいて研究されたが、筆者らは電気的特性を重視し触媒構造を検討してきた。本文では強酸性触媒にはふれなかったが、反応機構、触媒の構造と活性の相関などが研究され、高活性触媒が見いだされている。強酸性、非強酸性を問わず光硬化エポキシ樹脂に対する要望は強く、近い将来に、広範囲の製品に実用化されるであろう。

参 考 文 献

- 1) 垣内 弘: エポキシ樹脂, 昭晃堂 (1977)
- 2) C.G. Roffey: Photopolymerization of Surface coating, John Wiley & Sons.
- 3) S.I. Schlesinger: *Photo. Sci. and Eng.*, 387 (1974)
- 4) a. J.V. Crivello, J.H.M. Lam: *Macromolecules*, **10**, 1307 (1977)
b. J.V. Crivello, J.H.W. Lam, J.E. Moore and S.H. Schroster: *Radiation Curing*, **5**, 2 (1978)
c. W.R. Watt, et al.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 1789 (1984)
- 5) a. S. Hayase, Y. Onishi, S. Suzuki, M. Wada: *Macromolecules*, **18**, 1799 (1985); S. Hayase, Y. Onishi, S. Suzuki, M. Wada: accepted in *Macromolecules*
b. 早瀬修二, 他: 日化誌, 328 (1985)
- 6) a. S. Hayase, T. Ito, S. Suzuki, M. Wada: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 2185 (1981)
b. *ibid.*, **19**, 2977 (1981)
c. *ibid.*, **20**, 3155 (1982)
d. 早瀬修二, 他: 高分子論文集, **41**, 581 (1984)
- 7) P.M. Collins, V.R.N. Munasinghe: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 362 (1981)
- 8) a. A. Patchornik, B. Amit: *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6333 (1970)
b. G.G. Wubbels, J.W. Jordan, N.S. Mills: *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 1281 (1973)
c. J.A. Bartrop, N.J. Bunce: *J. Chem. Soc.*, (c), 1467 (1968)
- 9) 長谷部裕之, 他: 防食技術, **30**, 565 (1981)