リワーク機能を有する光架橋・硬化樹脂

白井正充*

1. はじめに

光照射により架橋構造を形成し、溶剤に不溶になる高分子はこれまできわめて多く開発され、画像形成材料、光造形材料、光硬化型接着剤、光硬化型塗料などとして広範囲な分野で用いられている¹⁾。一般に、これらの感光性高分子の分子設計においては、架橋・硬化物の熱特性、耐溶剤性、耐アルカリ性、光硬化感度、感光波長域などに重点がおかれている。永久塗膜として利用する場合は別にして、使用した後、硬化樹脂を除去することが必要な場合や使用後除去できれば都合な場合も多い。しかし、機械的強度に優れた架橋・硬化樹脂ほど除去は困難である。硬化・架橋樹脂の除去法には、強アルカリや強酸による過酷な条件下での化学反応を用いる分解法、あるいは有機溶剤による膨潤を利用した機械的手段による除去法などが考えられる。しかし、基材を傷つけずにその上の架橋・硬化樹脂を除去するのは一般に困難である。光照射によって架橋・硬化するが、その後適当な温度で加熱することにより、再度溶剤に可溶になるような光架橋・硬化型樹脂はリワーク型樹脂と呼ばれる。このような架橋・硬化樹脂は新しい高機能性樹脂としての応用が考えられるだけでなく、使用後の樹脂の廃棄処理過程における環境負荷が少ない環境に優しい硬化樹脂材料である。本稿では、紫外光照射により架橋・硬化するが、その後、適当な温度で加熱することにより溶剤に可溶になる樹脂材料について最近の研究例を紹介する。

2. リワーク型光架橋・硬化樹脂

エポキシ樹脂中の架橋部位を熱分解で切断することができれば、樹脂中の架橋構造が崩壊して可溶になる。このような観点から種々の熱架橋・硬化型樹脂が研究されている²⁻⁴⁾。熱によって解裂が可能な官能基として、ケタール、アセタールおよびホルマール結合⁵⁾、2級および3級アルコールのカルボン酸エステル⁶⁾、カルバメート⁷⁾、炭酸エステル⁸⁾などを用いる系が検討されている。一方、光架橋・硬化型樹脂に熱分解機能を付与した系に関する研究例は少ない。われわれは、光照射により架橋・硬化するが、その後の加熱により溶剤に可溶になるリワー

ク型光架橋・硬化樹脂を開発した。ここでは代表的な三つのタイプを紹介する。分子設計の概念を図-1に示す。(a) ベースとなる高分子と架橋剤のブレンド型、(b) 側鎖に官能基を有する

図-1 リワーク型光架橋・硬化樹脂の概念

〔氏名〕 しらい まさみつ
 〔現職〕 大阪府立大学大学院工学研究科教授
 〔趣味〕 テニス
 〔経歴〕 1973年大阪府立大学大学院工学研究科応用化学専攻、修士課程修了。1973年大阪府立大学工学部助手。1978年工学博士。1978-1979年米国ニューヨーク州立大学博士研究員。講師、助教授を経て1997年より現職。専門：高分子化学（とくに光機能性高分子）

平成18.5.10 受理

Photocrosslinking Polymers with Reworkable Property
Masamitsu SHIRAI*大阪府立大学大学院 工学研究科 応用化学分野
大阪府堺市中区学園町1-1 (〒599-8531)

高分子型、および (c) 光硬化する多官能モノマー型である。(a) のタイプの場合は、可溶性の高分子をベースにし、ベースと架橋剤の混合物を光架橋型樹脂とする。架橋剤は両末端に架橋反応に関与する官能基をもち、両官能基をつなぐ部分に熱分解性の官能基を挿入したものを用いる。光照射により、架橋反応サイトが反応して架橋体を生成する。架橋体を加熱すれば熱分解サイトが解裂し、溶剤に可溶な線状高分子が生成される。(b) のタイプでは側鎖に架橋サイトを結合させた高分子を利用するが、高分子主鎖と架橋サイトの間に熱分解しやすい結合を挿入することが必要である。光酸発生剤の存在下での光照射で架橋構造が形成されるが、加熱により、熱分解サイトが解裂して溶剤に可溶な線状高分子が生成する。(c) のタイプでは、熱分解可能なユニットと光(熱)重合する官能基を1分子中に複数個有するモノマーを用いる。光重合で硬化した生成物は加熱により低分子化し、溶剤に可溶になる。

3. 高分子/架橋剤ブレンド型

3.1 3級カルボン酸エステルユニットを含むエポキシ架橋剤系⁹⁻¹²⁾

ポリビニルフェノール (PVP) をベースポリマーとして用い、架橋剤としてジエポキシ化合物 **1**, **2** (図-2) を用いた系はリワーク機能を有する光架橋系となる。**1**, **2** は両末端にエポキシ基をもち、エポキシ基は3級のカルボン酸エステルで結合している。**1**, **2** の分子中の3級エステルは、それぞれ、211℃および204℃で分解して相当するカルボン酸とオレフィンを生成する。これら架橋剤と光酸発生剤およびPVPから作製した薄膜に紫外光 (254 nm) を照射し、その後比較的低い温度 (～100℃)

図-2 熱分解型エポキシ架橋剤

図-3 光架橋・熱分解機構

で加熱すると溶剤に不溶になる。この系は光照射のみでは不溶化しない。いろいろな光酸発生剤が利用できるが、ここでは9-フルオレニリデンイミノー-*p*-トルエンスルホナート (FITS) を用いた。FITSは紫外光照射により、*p*-トルエンスルホン酸を生成する。光酸発生剤の種類を選択することにより、366 nm光や436 nm光照射で架橋する系の構築も可能である。架橋剤として**2**を用いたときの架橋・熱分解の機構を図-3に示す。光照射で発生した酸がPVPのOH基と架橋剤のエポキシ基との反応触媒となり、比較的低い温度 ($T_1 < 100^\circ\text{C}$) で高分子架橋体 (**A**) を生成する。得られた架橋体を少し高い温度 (120～160℃) で加熱すると、3級エステル部分が解裂して線状高分子 (**B**) が生成する。**B** はフェノールの3級エーテルの構造を有しているので、酸存在下での加熱でさらに分解し、PVPを生成する。PVPはアルカリやテトラヒドロフランなどの有機溶剤に溶解する。光酸発生剤の種類を変えて発生する酸強度を変えると、架橋に必要な温度や架橋体の分解温度を変えることができる。また、この系では、PVPの代わりにメタクリル酸/メタクリル酸エステル共重合体のように、カルボキシル基を含む高分子をベースポリマーとして用いても、リワーク型光架橋性樹脂となる。

PVP/2/FITSからなる系の光架橋と再溶解挙動の例を図-4に示す。この系の実験はまず、PVPに対して74 wt %の架橋剤**2**と、5 wt %のFITSとを添加して調製したシクロヘキサノン溶液をシリコンウエハー上にスピンキャストして、膜厚0.5 μmの

図-4 PVP/2/FITS系の光架橋と再溶解挙動
加熱温度：110 (○), 120 (△), 130℃ (▽)

サンプルを得た。次に低圧水銀灯を用いて、空気下、254 nm 光 (60 mJ/cm²) を照射した。この系は光照射のみでは架橋・硬化しないが、露光後、110～130℃で加熱すると初期に架橋反応が起こり溶剤に不溶になる。さらに加熱を続けると架橋サイトの解裂が起こり、膜は溶解する。架橋剤として、**1**を用いたときにも同様な傾向が見られたが、架橋効率は**2**を用いた場合のほうが高く、エポキシ官能基数の多い架橋剤が架橋には有利であることがわかった¹³⁾。

3.2 スルホン酸エステルユニットを含むエポキシ架橋剤系¹⁴⁾

エポキシ基を両末端にもつスルホン酸エステル化合物は光酸発生剤と組み合わせると、熱分解型の光架橋・硬化性樹脂の架橋剤としての利用が期待できる。図-5に示すような2官能性エポキシ架橋剤**3-5**を合成し、PVPとのブレンド系の光による架橋と架橋体の熱分解特性を検討した。興味深いことに、**3**と**4**は紫外光照射で分解し、その反応性は高くはないが、スルホン酸を生成する。ポリメタクリル酸メチルフィルム中での254 nm 光照射による分解の量子収率は、**3**では0.003であり**4**では0.012

図-5 スルホン酸エステル基含有エポキシ架橋剤

図-6 光架橋・熱分解機構

であった。**5**は光分解しなかった。

3/PVP (1 : 1, mol/mol) と **4/PVP** (1 : 1, mol/mol) ブレンドフィルムでは光酸発生剤を添加しなくても、光照射後の加熱で架橋反応を起こし、溶剤に不溶になった。一方、**5/PVP** ブレンドフィルムではこのような不溶化は見られなかった。架橋した**3/PVP**や**4/PVP**ブレンドフィルムを110～130℃で加熱すると、加熱初期には架橋反応が優先して起こるが、さらに加熱を続けるとスルホン酸エステル部位で解裂が起こり、架橋が壊れるので溶剤に可溶になった。この系の反応機構を図-6に示す。

4. 側鎖官能基型

4.1 スルホン酸エステルユニットを含むエポキシ樹脂^{15,16)}

架橋ユニットとしてのエポキシ基と熱分解ユニットとしてのスルホン酸エステル結合とからなる官能基を側鎖に有する高分子では、いったん架橋した後も熱分解により架橋エステル部分が分解し、高分子は溶剤に溶解するようになる。この例として、共重合体**6**がある¹⁷⁾(図-7)。**6**は相当するモノマーの共重合により得られる。光酸発生剤FITSを含む**6**の薄膜に紫外光照射し、ついで適当な温度で加熱すると、架橋反応が起こり、膜は溶剤に不溶になる。架橋した**6**を160～180℃以上で加熱すると水に溶解する。

オキセタンユニットは、エポキシユニットと同様に、カチオン開環反応するので光架橋基として利用できる。したがって、図-8に示すようなオキセタン基を架橋サイトとし、スルホン酸エステル結合を熱分解サイトとするEOMSSの共重合体はリワーク機能を有する光架橋性高分子となる^{18,19)}。

FITSを5 wt % 添加した oligo (EOMSS) ($M_n = 1800$,

図-7 スルホン酸エステル含有エポキシ基を側鎖に含む高分子

図-8 スルホン酸エステル含有オキセタン基を側鎖に有する高分子

Mw/Mn = 1.4), PEOMSS (Mn = 7300, Mw/Mn = 7.1), EOMSS-MOBH (Mn = 3100, Mw/Mn = 1.6) フィルムに 254 nm 光を照射した後, 120 °C で 10 分間加熱を行い, THF に 10 分間浸漬したとき, PEOMSS は 30 mJ/cm² の光照射で 88 % が不溶化し EOMSS-MOBH は 15 mJ/cm² の光照射で 76 % が不溶化したが, oligo (EOMSS) はまったく不溶化しなかった。不溶化効率は分子量の効果を強く受ける。比較的低分子量の低い EOMSS-MOBH が PEOMSS と同様の不溶化効率を示したのは, EOMSS-MOBH 中のオキセタンより反応性の高いエポキシ基のカチオン開環重合により架橋構造が形成されたためと考えられる。

光酸発生剤であるトリフェニルスルホニウムトリフレート (TPST) を 5 wt % 添加した oligo (EOMSS), PEOMSS, EOMSS-MOBH フィルムに 254 nm 光を 60 mJ/cm² 照射した後, 220 °C で加熱し, 次いで水に 10 分間浸漬したとき, oligo (EOMSS), EOMSS-MOBH フィルムは水に完全に溶解した。架橋したフィルムの IR スペクトルでは, 加熱によって, C-O-C 結合やスルホン酸エステルに起因するピークが減少するとともに, スルホン酸基に起因するピークが増加したことから, 図-9 のような分解反応が考えられる。PEOMSS フィルムは部分的にしか水に溶解しなかった。これは, PEOMSS の分子量は比較的大きく, また分子量分布が 7.1 と大きいことから, 高分子合成時 (ラジカル重合) に生長鎖末端のオキセタンユニット部分への連鎖移動などにより生成した異種構造が含まれることが原因と考えられる。

4.2 3級カルボン酸エステルユニットを含むエポキシ樹脂

oligo (MOBH) は光酸発生剤との組み合わせにより, リワーク型光架橋樹脂として用いられている。しかし, 光酸発生剤を用いる系では, 架橋反応をもたらず酸が架橋膜中に残り, 用途によっては不都合な場合もある。このような欠点を克服するために, 光アミン発生剤を用いたリワーク型光架橋樹脂が設計された²⁰⁾。光照射によりアミンを発生する化合物は光塩基発生剤 (PBG) と呼ばれ, いろいろなタイプのものが報告されている。ここでは PaAnO と PDAnO を用いた (図-10)。oligo (MOBH) と PBG とを組み合わせた系では, 254 nm 光を 2000 mJ/cm² 照射すると, 生成したアミンがエポキシ基と反応し, 架橋構造が形

成される。一方, oligo (MOBH) は3級のカルボン酸エステルを有しており, この部分が加熱 (~180 °C) により解裂するので溶剤に可溶になる。この解裂温度は, 光酸発生剤 TPST と oligo (MOBH) とからなるリワーク型光架橋樹脂に 300 mJ/cm²

図-10 光塩基発生剤と oligo (MOBH)

図-11 oligo (MOBH) 系の光架橋とメタノールへの再溶解挙動

感光剤: (○) PaAnO (□) PDAnO (△) TPST
[MOBH unit]:[PaAnO] = 100 : 10 (mol/mol).
[MOBH unit]:[PDAnO] = 100 : 5 (mol/mol).
[MOBH unit]:[TPST] = 100 : 3.6 (mol/mol).

図-9 光架橋・熱分解機構

図-15 熱硬化樹脂の照射と再溶解挙動
モノマー：(○) 7, (▽) 8, (△) 9, (◇) 10

図-16 光硬化・分解機構

よび直鎖高分子ポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)が生成する。一方、光を照射していない硬化樹脂は160℃の加熱ではまったく溶解しない。それぞれの硬化樹脂を溶解させるのに必要な照射光量を図-15に示す。ここでは光照射後に100℃で10分間加熱したときの結果を示す。8を除いて、25 mJ/cm²のきわめて少ない露光量でメタノールに溶解するようになる。反応機構は図-16のように考えられる。

7～10はジメトキシフェニルアセトフェノンのような光ラジカル重合開始剤とトリフェニルスルホニウムトリフラートを用いると、366 nm光照射によって硬化し、さらに硬化物に254 nm光照射し、次いで加熱すると溶解する。リワーク型のアクリル樹脂としていろいろな使い方が可能であり興味深い材料である。

リワーク機能を有する光(熱)架橋・硬化樹脂の最近の研究を紹介した。光架橋・硬化樹脂は、画像形成用材料、接着剤、塗料など、いろいろな用途が考えられる。これらの製品に光あるいは熱により架橋・硬化するが、一定の処理をすることで架橋構造が分解し、溶解除去・分離ができるリワーク機能を付与できれば、これまでの用途にさらなる高機能・高性能化が期待できる。また、架橋・硬化した樹脂は不溶・不融であり、一般に、使用後の除去が困難である。硬化樹脂を含む基材の廃棄処理は埋設や焼却により行われているが、硬化樹脂にリワーク性を付与することは環境に優しい樹脂を設計・開発することでもある。

謝 辞

本研究は21世紀COEプログラム「水を反応場とする有機資源循環科学・工学」の一環として、また、東京応化科学技術振興財団の援助を得て実施したものである。

文 献

- 市村國宏 他：「光硬化技術実用ガイド」, テクノネット社, (2002).
- 白井正充：高分子加工, **50**, 290 (2001).
- 岡村晴之：接着, **47**, 396 (2003).
- 白井正充：ネットワークポリマー, **27**, 46 (2006).
- S. L. Buchwalter, L. L. Kosbar : *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.*, **34**, 249 (1996).
- J.-S. Chen, C. K. Ober, M. D. Poliks : *Polymer*, **43**, 131 (2002).
- L. Wang, C.P. Wong : *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, **37**, 2991 (1999).
- L. Wang, H. Li, C.P. Wong : *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, **38**, 3771 (2000).
- 白井正充：高分子加工, **50**, 290 (2000).
- H. Okamura, S. Toda, M. Tsunooka, M. Shirai : *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.*, **40**, 3055 (2002).
- 白井正充：未来材料, **2**, 20 (2002).
- M. Shirai : *J. Jpn. Soc. Colour Mater*, **76**, 301 (2003).
- H. Okamura, K. Shin, M. Tsunooka, M. Shirai : *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.*, **42**, 3685 (2004).
- Y.-D. Shin, A. Kawaue, H. Okamura, M. Shirai : *Polym. Degrad. Stab.*, **86**, 153 (2004).
- M. Shirai, A. Kawaue, H. Okamura, M. Tsunooka : *Chem. Mater.*, **15**, 4075 (2003).
- 白井正充：接着, **48**, 313 (2004).
- M. Shirai, A. Kawaue, H. Okamura, M. Tsunooka : *Polymer*, **45**, 7519 (2004).
- H. Okamura, Y. Tajima, M. Shirai : *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **18**, 715 (2005).
- 岡村晴之, 田島良美, 白井正充：ネットワークポリマー, **27**, 1 (2006).
- T. Ohba, D. Nakai, K. Suyama, M. Shirai : *Chem. Lett.*, **34**, 818 (2005).
- T. Ohba, T. Shimizu, K. Suyama, M. Shirai : *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **18**, 221 (2005).
- M. Shirai, K. Mitsukura, H. Okamura, M. Miyasaka : *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **18**, 199 (2005).
- M. Shirai : *Proc. RadTech Europe 2005*, **2**, 251 (2005).