

光／熱併用硬化材料の合成

ラジカル重合基としては(メタ)アクリル基、イオン重合基としてはエポキシ基の両方の官能基を一分子中に有するエポキシ部分(メタ)アクリレートで、異種重合が可能である。

異種重合とは、重合方法の異なる官能基を段階的に重合させ、緻密な三次元硬化物を得る手法であり、得られた硬化物は相互貫入ポリマー(Inter Penetrating Network Polymer)を形成しているとみられ、従来の単独重合体よりも高剛性かつ靱(じん)性を有することが特長である。(図2, 3参照)

エポキシ／ノボラック樹脂をバックボーンとした ENA(Epoxy Novolac Partial Acrylate), ENC(Epoxy Novolac Partial Acrylate with Carboxylic group)を異種重合の代表例としてあげる。ENA は、官能基としてエポキシ基／アクリル基／水酸基を有し、ENC はエポキシ基／アクリル基／水酸基／カルボキシル基をそれぞれ一分子中に含む異種重合化合物である。

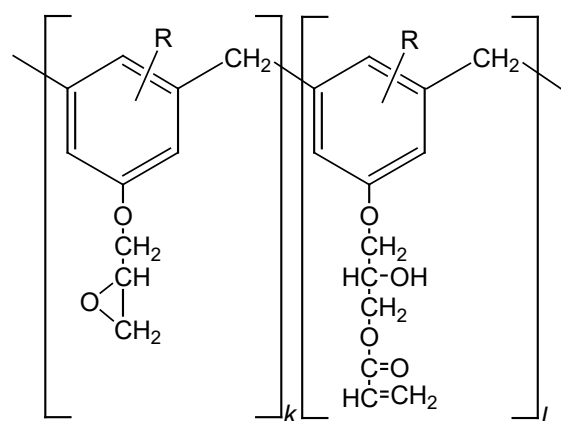
表1 アクリル型異種重合化合物の末端官能基

	エポキシ	アクリル／ヒドロキシ	カルボキシル
ENA	$\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CHCH}_2-$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOCH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{C}}\text{HCH}_2-$	
ENC	$\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CHCH}_2-$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOCH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{C}}\text{HCH}_2-$ * 1	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOCH}_2-\underset{\text{OOCR}_1-\text{COOH}}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$

* 1 : (1-アクリロイロキシ-2-ヒドロキシ)プロピル (AHP)

1. ENA

エポキシノボラック樹脂は、クレゾール(またはフェノール)にエポキシ基を側鎖とし、メチレン基を介しての繰り返し構造単位を有し、耐熱性、耐化学薬品性に優れるため、電子材料等の分野に広く用いられている。このような特長を持つエポキシノボラック樹脂に、(メタ)アクリル酸をエポキシ当量より少ない任意の値で反応させ、一分子中にエポキシ基および(メタ)アクリル基を共存させたものが ENA である。一般的に ENA は経時的に増粘しゲル化を起こしやすく、不安定であったが通常(メタ)アクリルオリゴマーと同程度に安定性を有する。



Epoxy Novolac Partial Acrylate
(R: H or CH₃, k + l = 1)

図1 ENA の化学構造式

ENA 硬化物表面をSEM(走査型電子顕微鏡)で観察した写真を図2に示す。また、対象物として通常のエポキシノボラック樹脂(エポキシ成分)とその完全アクリレート(アクリレート成

分)との混合物を硬化したものの SEM 写真を図3に示す。

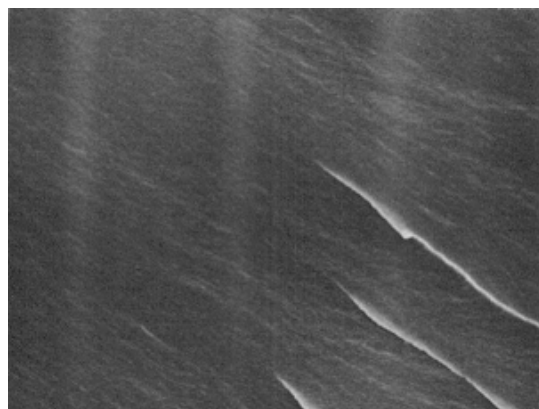


図2 ENA 硬化物の SEM 写真

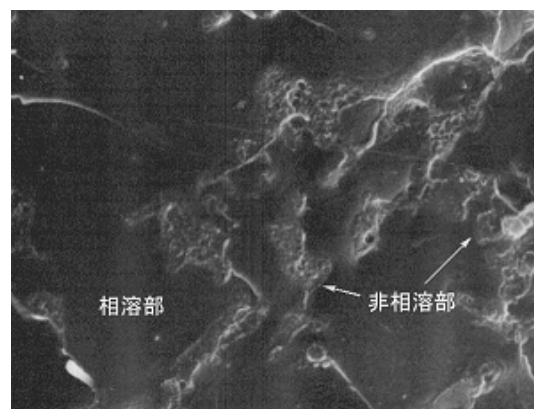


図3 対象物(混合硬化物)の SEM 写真

図2においてENA硬化物は均一分散であるが、対象物は不均一分散である。このことは、(メタ)アクリル基官能基成分はUV硬化時にエポキシ基成分を排除しないでネットワークを作り、次いで熱硬化によりエポキシ基成分がそのネットワークを貫入して相互貫入ポリマー(IPNポリマー)を形成していると考えられる。IPNポリマーとエポキシ基成分と(メタ)アクリル成分との単純混合体との熱力学的挙動も異なっており、IPNポリマーは耐熱性、剛性にすぐれている。

ENAの硬化方法には、UV硬化、次いで熱硬化が最適である。初期に、粗な(メタ)アクリル成分ネットワークを作り、凍結状態から加温によりエポキシ基の開環反応を行い、分子内および分子間での高分子化が進み、UV硬化によるネットワークに貫入し、異なったネットワーク間の相互貫入が形成される。応力緩和しながら硬化するので、硬化収縮が低い。

ENAは、多彩な分子設計ができることも特長の一つである。エポキシノボラック樹脂の分子量(繰り返し単位構造、すなわち官能基数)および、エポキシ基と(メタ)アクリル基のモル分率を適宜選択することで、ユーザーの要求性能に合致できる。

エポキシ基と(メタ)アクリル基のモル分率は任意であるが、とりわけ0.5/0.5の等しい比率の場合に、UV硬化性と耐熱、収縮、密着性などのバランスの良好なものが得られる。エポキシモル分率が及ぼす硬化物の傾向を表2に示す。

表2 エポキシモル分率(k)が及ぼす硬化物の傾向

エポキシモル分率	1 < k < 0		要因
UV 硬化性	遅	速	(メタ)アクリル基の含有率
耐熱性	高	低	エポキシ基の含有率
収縮性	低	高	エポキシ基の開環は収縮率を減少
密着性	高	低	エポキシ基の開環による水酸基の生成
耐化学薬品性	高	低	エポキシ基のエーテル結合

ENAは極めて高粘性液体のため、エーテルエステル系であるジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、(メタ)アクリルモノマー等を用いて希釈する必要があるが、好適にはイソボロニルアクリレート(IBXA)が望ましい。希釈率は40%である。

最近の開発状況

1) NEAT ENA

無溶剤・非希釈の ENA。極めて高粘性であるが、無溶剤の揮発分は少ない。
モル分率は0.5である。

2) エポキシモル分率=0.7~0.8

エポキシ含有量を高くし、熱硬化が主体である。
ノボラックの分子量を高くし、耐熱性を向上させた設計である。
耐熱性分野。

2.ビスフェノールAエポキシ樹脂、多官能エポキシ樹脂等の(メタ)アクリル変性

2官能以上のエポキシ樹脂の部分(メタ)アクリレートの合成が可能。

エポキシ樹脂構造、モル分率はユーザーの指定による。

3. ENC

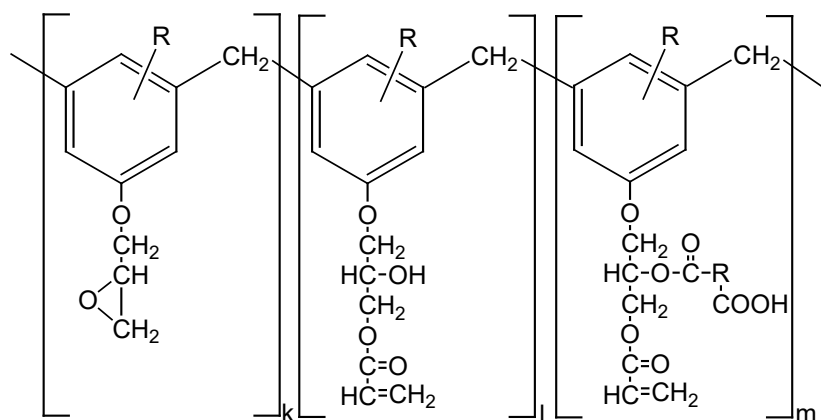
ENC は ENA の2-ヒドロキシプロピル基を酸無水物でハーフエステル化を行うことによりカルボキシル基をベンダントさせたものである。

これは開環反応を行うエポキシ基とカルボキシル基を一分子中に含み、潜在性硬化触媒を用いることにより、一液型の異種重合が可能となり、必要に応じて

未硬化部分をアルカリで除去(現像)できる特長を持つ。ENAと同様にUV硬化後に熱硬化を行うことが望ましい。

エポキシ基とアクリル基とのモル分率が特性に与える効果は、ENAと同様であるが、ENCの場合は、さらにエポキシ基とカルボキシル基とのモル分率が関与するので、実際には硬化物物性からモル分率を考える必要がある。

ユーザーの用途および要求性能を考慮し、弊社の知見を生かした分子設計の必要性が



Epoxy Novolac Partial Acrylate with Carboxy Group

(R: H or CH₃, k + l + m = 1)

図4 ENCの化学構造式

高い。但し、カルボン酸残基を利用したアルカリ現像を考慮するならば、現像に必要な酸価 (AV mgr/KOHeq.) から逆算し、カルボン酸のモル分率を求めると共に、経験からk値を決定している。

推奨する ENC ($k=0.40$) の代表的な数値を示す。

- ・ 外観： 黄色液体
- ・ 粘度： c.a 10,000 cps (25°C)
- ・ AV： 70
- ・ 樹脂成分： 60%
- ・ 溶剤： ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート(24.5%)、ソルベントナフサ(15.5%)

アルカリエッチングレジスト用に開発された ENC は高い現像性を持ち、硬化物性のバランスが良く、幅広い用途に適応できる。

IPN材料の代表例としてエポキシノボラック樹脂の部分アクリル化体 ENA とそのカルボキシレート化体 ENC について述べた。ENA, ENCに限定されることなく多官能エポキシ樹脂の(メタ)アクリル変性が可能である。反応性の高い(メタ)アクリル基及びエポキシ基からなる IPN材料は使いやすく、且つ“多様性”が特長であり、モル分率を変えることにより、耐熱性、硬化性(UV, 熱)、収縮率、耐化学薬品性を適宜選択できることはユーザーには非常に魅力的だと思われる。レジストに限らず、先端分野への応用が期待される。