

称号及び氏名 博士（工学） 松川 大作

学位授与の日付 平成 23 年 3 月 31 日

論 文 名 「Studies on UV Curable Resins with Reworkable Property  
(リワーク型UV硬化樹脂に関する研究)」

論文審査委員 主査 白井 正充

副査 中澄 博行

副査 河野 健司

## 論文要旨

硬化樹脂の物性はモノマー、オリゴマー、および種々の開始剤を組み合わせることで、硬化条件を選択することで調節することができる。例えば、多官能アクリル酸エステルやメタクリル酸エステルは熱重合により硬化し、優れた力学的強度、耐溶剤性、および耐熱性を示す樹脂となる。最近では熱硬化樹脂に加え、UV 硬化樹脂も積極的に利用されている。UV 硬化樹脂を用いる利点は、硬化が速いこと、省エネルギーであること、画像形成を行うことができること、などが挙げられる。これらの特徴を活かして、熱硬化樹脂や UV 硬化樹脂はコーティングやインキ、接着剤、封止材、電子材料など多くの用途で使用されている。一方で、架橋・硬化した樹脂は使用後に除去することが非常に難しい。

現在、硬化樹脂の除去には強酸や強アルカリによる過酷な条件下での分解や有機溶剤による膨潤と機械的手段を併用する除去法が用いられている。しかし、硬化樹脂を封止剤として用いた場合、この方法では基材を傷つけずに硬化樹脂を完全に除去する

ことは極めて困難である。このような問題点を解決するため、リワーク型熱硬化樹脂が開発された。リワーク型熱硬化樹脂とは、使用後に加熱することで、架橋構造が崩壊し、種々の溶剤に溶解する樹脂である。リワーク型熱硬化樹脂を用いることで、使用後の硬化樹脂および基材が回収できる。更にこれらを再利用することができれば省資源や廃棄物処理過程での環境負荷の軽減につながる。これまでのリワーク型樹脂に関する研究は熱硬化樹脂に関するものが多く、UV 硬化樹脂に関する報告は少ない。

このような背景に基づいて、本研究は高効率なリワーク型 UV 硬化樹脂の開発およびそれらの特徴を利用した硬化機構の解析や新たな利用法の開発を目的として行い、その研究成果をここにまとめた。本論文は 6 章から構成されている。

第 1 章では、リワーク型樹脂の開発・応用に関する現状と展望および本研究の目的について述べた。

第 2 章では、分解部位として第 3 級エステル結合を有する新規 2 官能アクリラートおよびメタクリラートモノマーの合成と、硬化—分解系の構築について述べた。ラジカル硬化反応および第 3 級エステル結合の分解反応を利用して、新規リワークシステムである光硬化—熱分解系、熱硬化—熱分解系および熱硬化—光分解系を構築した。光硬化—熱分解系は、アクリラートあるいはメタクリラートモノマーに光ラジカル開始剤 2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン (DMPA) を添加したもので構成した。これらは 365 nm 光照射により硬化した。UV 硬化したメタクリル型樹脂は 180 - 190 °C の加熱でメタノールなどの溶剤に溶解した。FTIR スペクトルの変化から、硬化樹脂の溶解は加熱による第 3 級エステル結合の切断によるものと考えた。UV 硬化したアクリル型樹脂は完全には溶解しなかったが、これはメチン水素の引き抜き反応による主鎖の再架橋反応が原因であると考えた。熱硬化—熱分解系は 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を、熱硬化—光分解系は AIBN および光酸発生剤をモノマーに添加したもので構成した。これらは窒素下での加熱により硬化した。硬化樹脂の耐熱性を熱重量分析により検討し、酸の有無および酸の強度の違いによる熱分解温度への影響を明らかにした。熱硬化—熱分解系の場合、硬化したメタクリル型樹脂は 180 - 200 °C

の加熱により分解し、溶剤に溶解した。熱硬化—光分解系の場合、硬化したメタクリル型樹脂は、365 nm 光を照射した後、100 °C で加熱すると、溶剤に溶解した。熱硬化—光分解系では、系中に発生した酸が第3級エステル結合の分解反応を触媒し、より低温での加熱により樹脂が溶剤に溶解することがわかった。

第3章では、より効率よく硬化・分解するリワーク型 UV 硬化樹脂の開発を目的としたオリゴ（ヘミアセタールエステル）の合成と、その硬化—分解挙動について述べた。主鎖にベンゼン環を有し、そのオルト位で連結したオリゴ（ヘミアセタールエステル）およびメタ・パラ位で連結したオリゴ（ヘミアセタールエステル）の側鎖に第3級エステル結合を通してメタクリラート基を導入した。これらのオリゴ（ヘミアセタールエステル）は、対応するジカルボン酸とジビニルエーテルとの重付加反応とそれに続くカルボキシ基末端のメチルエステル化によって合成した。

光ラジカル開始剤 DMPA、光酸発生剤トリフェニルスルホニウムトリフラート（TPST）、および2-メチル-2-アダマンチルメタクリラートを添加したオリゴ（ヘミアセタールエステル）は、窒素下での365 nm 光照射により硬化した。オリゴマーの主鎖構造の違いによる硬化挙動への影響は認められなかった。主鎖がメタ位で連結したオリゴ（ヘミアセタールエステル）を UV 硬化した樹脂は254 nm 光照射によって室温で分解し、アセトンに完全に溶解した。一方、主鎖がオルト・パラ位で連結したオリゴ（ヘミアセタールエステル）を UV 硬化した樹脂は254 nm 光照射の後、120 °C で加熱を行うことでアセトンに溶解した。FTIR スペクトルの変化から、樹脂の溶解は254 nm 光照射による TPST からの酸の生成と、加熱によるヘミアセタールエステル結合および第3級エステル結合の分解によるものと考えた。オリゴマーの分解挙動は主鎖構造の違いに強く依存することを明らかにした。主鎖および側鎖の両方に分解部位を有する UV 硬化性オリゴマーを用いると、高効率な光硬化—光分解系を構築できることがわかった。

第4章では、分解部位としてヘミアセタールエステル結合を有するリワーク型 UV 硬化樹脂の合成と、UV インプリント法によるパターン形成および樹脂の硬化収縮挙動

の解析について述べた。中心骨格がアダマンチル型、シクロヘキシル型、およびビスフェノール A 型のリワーク型モノマーを合成した。光ラジカル開始剤 DMPA および光酸発生剤ジ (t-ブチルフェニル) ヨードニウムトリフラート (DITF) を添加したリワーク型モノマーは 365 nm 光照射によって硬化した。得られたリワーク型 UV 硬化樹脂は、254 nm 光照射とそれに続く加熱を行うことで完全にメタノールに溶解した。親水性のコア構造を有するリワーク型 UV 硬化樹脂は、疎水性のそれを有するものよりも溶解しやすく、コア構造の違いが樹脂の分解挙動に大きく影響することを明らかにした。

UV インプリント法を用いて、リワーク型 UV 硬化樹脂によるパターン形成を行った。リワーク型 UV 硬化樹脂を用いた UV インプリントにより、線幅 600 nm から 100  $\mu\text{m}$  の良好なラインパターンを得た。UV 硬化時の樹脂の収縮挙動を検討し、リワーク型モノマーのアクリル当量が大きくなるほど、樹脂が収縮しにくいことを明らかにした。リワーク型 UV 硬化樹脂の分解特性を利用し、硬化樹脂の分解生成物を解析した。その結果、重合率が同じ場合には樹脂の重合連鎖長が短いほど、硬化収縮しにくいことがわかった。また、連鎖移動剤の添加が樹脂の UV 硬化収縮を低減させたことから、重合連鎖長の低下による重合末端数の増大が硬化収縮の低減に重要であると考えた。

第 5 章では、リワーク型 UV 硬化樹脂の分解特性を利用した UV インプリント用モールドの複製について述べた。1 次樹脂モールドは、石英モールドを用いて光ラジカル開始剤 DMPA および光酸発生剤 DITF を添加したリワーク型 UV 硬化樹脂を UV インプリントすることで得た。1 次樹脂モールドに描かれたパターンの高さと石英モールドのそれを比較したところ、そのずれは約 1 % であり、高精度なパターン転写を行うことができた。モールドの複製のため、1 次樹脂モールドを用いて汎用多官能アクリラートの UV インプリントを行った。続いて 1 次樹脂モールド中に酸を発生・拡散させ、1 次樹脂モールドを分解し、メタノールで溶解除去して、汎用多官能アクリレートからなる樹脂製の複製モールド (線幅 1  $\mu\text{m}$  ~ 100  $\mu\text{m}$ ) を得た。石英モールドに対する複製モールドの高さ方向のずれは約 20 % であった。樹脂性の複製モールドを用いて UV

インプリントを行い、複数回のパターンニングを達成した。これらの結果から、リワーク型 UV 硬化樹脂の分解特性を利用することで樹脂性の複製モールドの作製が可能であることを明らかにした。

第 6 章では、本研究で得られた結果をまとめた。

## 審査結果の要旨

本論文は、リワーク型 UV 硬化樹脂の分子設計と合成および当該樹脂の UV インプリント材料への応用を研究したものであり、以下の成果を得ている。

- (1) 分解部位として分子内に第 3 級カルボン酸エステル結合を有する新規な 2 官能アクリラートおよびメタクリラートモノマーを合成し、それらのモノマーの熱および UV 硬化挙動と、硬化した樹脂の分解挙動を明らかにし、それらのモノマーがリワーク型 UV 硬化樹脂として利用できることを示した。さらに、合成したモノマーは UV 硬化-熱分解系としてのみならず、熱硬化-熱分解系および熱硬化-光分解系としても利用できる事を明らかにした。
- (2) より効率よく硬化・分解するリワーク型 UV 硬化樹脂として、オリゴ (ヘミアセタールエステル) を合成し、その UV 硬化と分解挙動を明らかにした。主鎖にベンゼン環を有し、そのオルト位で連結したオリゴ (ヘミアセタールエステル) およびメタ・パラ位で連結したオリゴ (ヘミアセタールエステル) の側鎖に第 3 級カルボン酸エステル結合を通してメタクリラート基を導入した分子を設計・合成した。オリゴマーの主鎖構造の違いは、UV 硬化挙動には影響しないが、硬化した樹脂の分解挙動は主鎖構造に強く依存することを見出した。

(3) リワーク型UV硬化樹脂は、高価な石英モールドの汚損をもたらさないUVインプリント用材料として有用である事を示した。さらに、種々のリワーク型UV硬化樹脂を合成し、モノマーのアクリル当量が大きくなるほど、UV硬化時の収縮率は低下することを明らかにした。また、硬化収縮は、硬化時の重合連鎖長の低下による高分子鎖末端数の増大により低減できることを明らかにした。

(4) リワーク型UV硬化樹脂の分解特性を利用したUVインプリント用樹脂モールドの作製法を開発した。

以上の諸成果は、再資源化や再利用が困難とされるUV硬化樹脂に対して、再資源化の可能性や新規な機能性材料としての活用を提案するものであり、本分野の学術的・産業的発展に貢献するところが大きい。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。