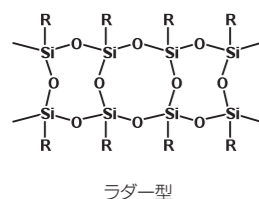
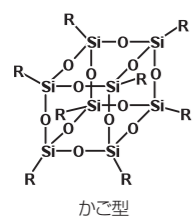
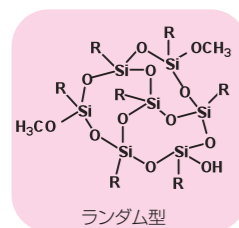


電子材料事業部 研究開発第二部 福田 猛



1 はじめに



有機・無機ハイブリッド材料は、有機材料(ポリマー)の軽い、壊れにくい、加工性がよいなどの特徴と、無機材料(セラミック)の硬い、熱に強いなどの特徴とを併せ持つ材料¹⁾である。当社はゾル-ゲル法を応用した有機・無機ハイブリッド材料²⁾として、T_gがないエポキシ樹脂(「コンポセランE」シリーズ)、無電解湿式めっき可能なポリイミド(「コンポセランH800」シリーズ、ポミラン)などを上市しており、ディスプレイ、スマートフォン等の透明コーティング剤や、各種電子材料等の分野で好評を得ている。しかしながら、ゾル-ゲル法によるハイブリッド材料は、厚膜化やUV硬化が困難という課題があった。本稿では、厚膜化やUV硬化が可能な、シルセスキオキサン類を用いた有機・無機ハイブリッド材料「コンポセランSQ」シリーズについて紹介する。

型も含んでいる(図-1)。当社ではランダム型を中心に展開しており、反応性の官能基としてRにチオール基を導入した「コンポセランSQ100」シリーズや、エポキシ基を導入した「コンポセランSQ500」シリーズを上市している(表-1)。いずれもシルセスキオキサンの有機溶剤溶液であり、反応性官能基の導入量、溶剤種等が異なるグレードを用意している。ユーザーで対応する硬化剤と混合、硬化させることで、耐熱透明コーティング剤等に用いられている。また、各種機能性コーティング剤の密着性向上のための添加剤としても用いられている。

当社のランダム型シルセスキオキサンによる有機・無機ハイブリッド材料は、他の有機・無機ハイブリッド技術に比べ透明性、密着性、厚膜硬化性、低硬化収縮性に優れる一方、バリア性に劣る課題がある。本稿では、「コンポセランSQ100」シリーズの反応性、硬化物の特性、用途例について報告する。

シルセスキオキサンとはRSiO_{3/2}で表される化合物の総称で³⁾、かご型の構造を持つものだけでなく、広い意味ではラダー型や、不完全な構造を持つランダム

図-1 シルセスキオキサンの構造

コンポセラン	当量(有姿) (g/eq)	当量(固形) (g/eq)	SiO ₂ (wt%)	溶剤	濃度 (%)	特徴
SQ107	205	150	44	DMG/Tol	72	基本タイプ
SQ109	600	150	44	PGMEA	25	高沸点溶剤品
SQ106	255	185	51	DMG/Tol	72	チオール低減品
SQ506	280	195	35	PGMEA	70	基本タイプ(冷凍保管)
SQ511	390	195	35	PGMEA/PGME	50	保管安定性改善品(冷蔵)
SQ502-8	275	200	35	IPA/Tol	72	高無機密着性(常温)
SQ508	720	505	61	PGMEA	70	エポキシ低減品(冷凍)
SQ510	465	235	36	PGMEA	50	相溶性変更品(冷凍)

表-1 コンポセランSQ100シリーズ(チオール系)、SQ500シリーズ(エポキシ系)の特性

DMG: エチレングリコールジメチルエーテル(沸点85℃)
PGME: プロピレングリコールモノメチルエーテル(沸点118℃)

PGMEA: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(沸点146℃)
IPA: イソプロピルアルコール(沸点82℃)、Tol: トルエン(沸点111℃)

2 チオール基を導入した「コンポセランSQ100」シリーズの反応性と厚膜化について

チオール基は反応性が高く、加熱、UV照射のいずれでも、短時間で、副反応を伴わず、ほぼ定量的に対応する官能基と反応させることが可能である⁴⁾。UV照射による方法では、オレフィン類とエン-チオール反応をさせることが出来る。エン-チオール反応はチオールとオレフィンとが1:1で付加する反応⁵⁾であり、酸素による反応阻害を受けないため1μm以下の薄膜の硬化物も、硬化収縮が少ないことから厚膜の硬化物も作製可能となる。エン-チオール反応による硬化例として、「コンポセランSQ100」シリーズとオレフィン類とからなる配合物をレンズ状に硬化させた例を図-2に示す。最厚部は約1mmであるが、問題なくUV硬化できている。また、「コンポセランSQ100」シリーズとオレフィン類とからなる配合物またはジペンタエリスリトールポリアクリレート(弊社「ビームセット700」)をPETフィルム上に10μmコーティングし、UV硬化さ

せたところ、ラジカル重合型の「ビームセット700」では硬化収縮により大きくカールしたが、エン-チオール型の「コンポセランSQ100」シリーズとオレフィン類とからなる配合物ではそれほどカールが見られず、硬化収縮が少ないことが示される(図-3)。

加熱による方法では、エポキシ、イソシアネートと1:1で反応させることが出来る。加熱、UV照射のいずれの硬化方法もチオールと硬化剤の反応性基とが1:1で反応するため、チオール1モル:オレフィン類1モル:イソシアネート0.5モルのように組み合わせることで、加熱とUV照射を併用して2段階で硬化させることもできる。

なお、チオール化合物には悪臭の問題があり、「コンポセランSQ100」シリーズも低減はされているものの臭いは残っている。但し、硬化物に臭いはない。



図-2 レンズ状に成型した硬化物

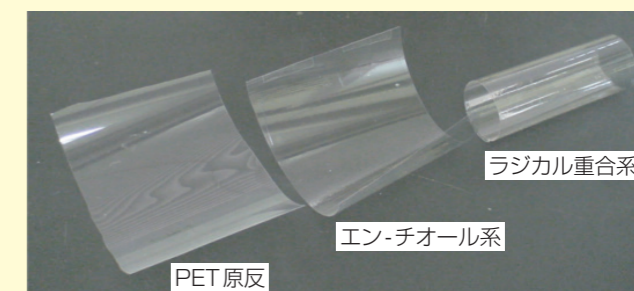


図-3 硬化収縮の評価

シルセスキオキサン型有機・無機ハイブリッド「コンポセランSQ」シリーズについて

電子材料事業部 研究開発第二部
福田 猛

3 チオール基を導入した「コンポセランSQ107」とオレフィン類との反応性について

オレフィン類にはラジカル重合性もあり、チオール化合物存在下ではエン-チオール反応との競争となる。オレフィン類のうち、アクリレート、メタクリレート類は、一部を除いてラジカル重合反応が優先されることが多く、アリル化合物、ビニル化合物はラジカル重合性が低いため、エン-チオール反応が優先されることが多い。

「コンポセランSQ107」と各種オレフィン類とを、チオール基とオレフィンとがモル比1:1となるよう混合し、UV硬化させた。UV照射前後のラマン分光分析より反応

率を求めたところ、アリル化合物、ビニル化合物とはエン-チオール反応が選択的に進行した(表-2)。一方、低分子量のアクリレートやメタクリレートではラジカル重合反応も並行して起こった。但し当社製ウレタンアクリレート「ビームセット550B」のように、エン-チオール反応が選択的に進行する例外も存在しており、エン-チオール反応とラジカル重合反応のどちらが優先されるかは実験によって確認する必要がある。

オレフィン種	エン-チオール反応の選択率 (%)	
アリル化合物	TAIC	100
	ジアリルフタレート	100
ビニル化合物	ジビニルベンゼン	100
アクリレート	トリメチロールプロパンリアクリレート	50
	ジペンタエリスリトールテトラアクリレート	50
	ビームセット550B	100
メタクリレート	トリメチロールプロパントリメタクリレート	70

TAIC: トリアリルイソシアネート

表-2 各種オレフィン類の反応選択性

4 屈折率の制御

先に得た膜厚30 μ mの「コンポセランSQ107」とTAICとの硬化物の光線透過率を測定したところ、可視光域で95%以上の透過率を示し、透明性に優れることが示された。また屈折率も、シリカ(屈折率1.46)と同じ構造を持つシルセスキオキサンの骨格部分を25wt%程度含む硬化物としてはかなり高い値となる。各硬化剤を用いた際の屈折率を表-3に示す。屈折率の調整には硬化剤を複数種

組み合わせればよく、熱硬化系の硬化剤とUV硬化系の硬化剤を組み合わせることも可能である。

また、「コンポセランSQ107」とTAICとからなるバインダーは、無機系のナノフィラーの分散に適している。ジルコニアナノフィラーを分散させた場合、最大65wt%を分散させることが可能であり、屈折率は1.709と高い値を示した。

硬化剤	屈折率	
オレフィン類	ビームセット550B	1.502
	TAIC	1.546
	TAIC + ZrO ₂	1.709
	ジアリルフタレート	1.552
エポキシ	水添Bis-A型エポキシ樹脂	1.518
	Bis-A型液状エポキシ樹脂	1.582
	ジグリシジルアニリン	1.655
イソシアネート	イソホロンジイソシアネート	1.524
	ポリイソシアネート	1.537

表-3 硬化物の屈折率

シリセスキオキサン型有機・無機ハイブリッド「コンポセランSQ」シリーズについて

電子材料事業部 研究開発第二部
福田 猛

5 機械的特性の改善

硬化剤の分子構造の影響を評価するため、TAIC、「ビームセット550B」、TAICと「ビームセット550B」とを混合したものをそれぞれ硬化剤とした硬化物を作製し、引張り試験を行った(図-4)。TAICのみを硬化剤とした場合には、弾性率は高いものの破断伸びが小さい結果となった。一方、「ビームセット550B」を硬化剤とした場合には柔軟なウレタン構造の影響を受け、弾性率は小さく、

破断伸びは大きくなった。一方TAICに対して「ビームセット550B」を少量併用した場合、割れやすさが改善され、弾性率を維持したまま破断強度が向上した。また、「ビームセット550B」に対してTAICを少量併用した場合、破断伸びを維持したまま弾性率が大きくなった。このように、硬化剤を組み合わせることで単独では不足する物性を補うことが出来る。

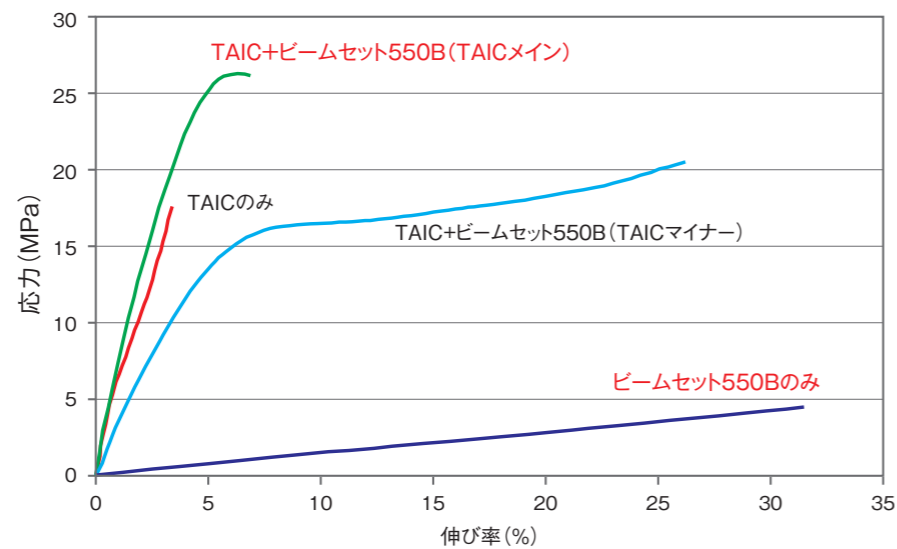


図-4 各種硬化剤による応力-歪み曲線

6 パターニング材料への適用

「コンポセランSQ107」はオレフィン類と組み合わせることで、ネガ型のパターニング材料として用いることができる。基材に塗布後溶剤乾燥させ、マスクを介してUV照射することで、一部分のみを硬化させた。続いて未硬化部を弱アルカリ水溶液で現像することで、透明パターンを得ることができた。図-5は、膜厚0.3μm、線幅10μmの薄膜パターン例である。逆に、線幅に対し膜厚が3倍以上となる高アスペクト比の透明パターンも作製可能との報告もある⁶⁾。



図-5 パターン作製例

同様に、「コンポセランSQ107」とオレフィン類とを組み合わせることで、ナノイン

プリント加工も可能である。基材に塗布後溶剤乾燥させ、モールドを押し当ててUV照射することで、透明パターンを得ることができた。本法ではサブミクロンサイズのパターンも作製可能との報告もある⁶⁾。

このように、「コンポセランSQ107」を用いることで、従来のネガ型レジスト材料では困難であった高アスペクト比のパターンや微細パターンが作製可能となる。また透明性、耐熱性にも優れることより、ディスプレイやタッチパネル向けの透明コーティング剤、透明レジスト材料や、耐熱プラスチックレンズとしての適用が期待される。

7 アクリル系コーティング剤への、添加剤としての適用

ここまでは「コンポセランSQ100」シリーズを主成分とした有機・無機ハイブリッド硬化物の特性について述べてきた。一方、「コンポセランSQ100」シリーズにはチオール基だけでなくアルコキシ基、シラノール基も含むため、シランカップリング剤のような添加剤として用いることもできる。アクリル系コーティング剤(当社製「ビームセット700」)に対して「コンポセランSQ107」を添加し、UV硬化させると、耐スチールウール性(耐SW性)、ガラスへの密着性が向上した(表-4)。耐SW性の向上は、

チオール基が連鎖移動剤として機能し、アクリル基の反応率を高めたため、またガラス密着性の向上は、アルコキシ基、シラノール基がガラス表面と反応したためと考えられる。但し、「コンポセランSQ107」の添加量を多くすると、未反応のチオール基が残存するため、硬度、耐スチールウール性が逆に低下する。未反応の「コンポセランSQ107」が多くなり、硬度を下げたと考えられる。また、「コンポセランSQ107」を添加することで保管安定性が低下するが、pHの調整(弱酸性に)や特定の重合禁止剤を添加することで改善することが出来る。

このように、「コンポセランSQ107」を添加することで、既存のアクリル系コーティング剤のハードコート性、密着性を高めることができる。そのため、より高いハードコート性が求められるディスプレイやタッチパネル向けのハードコート剤への適用が期待される。

添加量 (wt %)	鉛筆硬度	耐SW性	密着性
0	> 7H	80	0/100
0.5	> 7H	150	100/100
1	3H	0	100/100
2	< H	0	100/100

表-4 コンポセランSQ107添加量の検討

シルセスキオキサン型有機・無機ハイブリッド 「コンポセランSQ」シリーズについて

電子材料事業部 研究開発第二部
福田 猛

8 おわりに

チオール基を導入したシルセスキオキサンである「コンポセランSQ100」シリーズを主成分とすることで、透明性、耐熱性、硬化性に優れた有機・無機ハイブリッド材料を得ることができた。これらの特性を生かすことで、機能性透明材料として高屈折透明コーティング剤、透明レジスト等で実用化されつつある。また添加剤とするこ

とで、アクリル系コーティング剤の特性を向上することもでき、透明レジスト、ハードコート材等で実用化されている。他の従来の透明材料では満足できない物性を求められる分野においても、「コンポセランSQ100」シリーズによって問題解決が図れるのではないかと期待している。

参考文献

- 1) “ケイ素化合物の選定と最適利用技術 - 応用事例集 -” 下巻 技術情報協会 (2006) 137-148
- 2) 国際公開01/05862号
- 3) Baney, R.H. et al. *Chem. Rev.* **95**, 1409 (1995)
- 4) “UV硬化プロセスの最適化2”, サイエンス&テクノロジー (2010) 181-193
- 5) C. E. Hoyle et al. , *Journal of Polymer Science: Part A, Polymer Chemistry*, **42**, 5301 (2004).
- 6) “Feature of Photo-curable Organic-Inorganic Hybrids and Their Application for Optical Materials” T. Fukuda, K. Matsukawa, H. Goda, Proceedings of 12th International Conference on Radiation Curing in Asia (RadTech Asia 2011)