



残渣フリーの熱分解性 バインダー用ポリマー

大阪府立大学 大学院工学研究科
物質・化学系専攻
教授 松本 章一

Phone 072-254-9292, FAX 072-254-9292

メールアドレス: matsumoto@chem.osakafu-u.ac.jp

URL: <http://www.chem.osakafu-u.ac.jp/ohka/ohka7/>



新技術の概要

- ・ バインダーとしての特性を持ち、加熱により直ちに分解し、完全にガス化して残渣の発生が極めて少ない熱分解性ポリマーを新規に開発
- ・ 共重合に用いるモノマーおよびその組成を調整することで、ガラス転移温度を広範囲（ -80°C から 150°C ）で調整可能
- ・ BOC基を含むポリメタクリル酸エステルをバインダーポリマーとして用いることによって、高温焼結時の熱分解速度を促進し、残渣を生じないだけでなく、同時に分解前の取り扱い時の熱安定性を著しく向上（ 150°C まで安定）



従来技術・競合技術との比較

- ・ 熱分解時の残渣が極めて少なく、窒素雰囲気での熱分解条件下で分解物の重量残渣1%以下（最小0.1%以下）を実現
- ・ 熱分解開始温度が高く、150℃以下では安定なため、溶媒への加熱溶解、加熱による溶媒除去など、取り扱える条件が大幅に拡大
- ・ メタクリル酸エステルモノマー、その他の多くのモノマーと共重合が可能であり、ポリマーのガラス転移温度を-80℃から150℃の範囲で自在に調節することが可能、3元系共重合も可能で、溶解性や親和性など諸物性の微調整が容易



焼結ペースト用バインダー

可溶で適度な粘性や極性をもち、塗布乾燥工程で安定、加熱時にガス化して残渣を生じないポリマー材料

スラリー・ペースト

ポリマー熱分解・揮発

金属微粒子・粉末
バインダーポリマー
溶剤

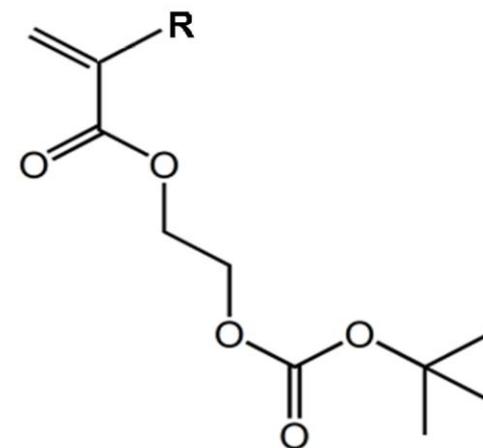
加熱・
乾燥

成膜・配線
パターンニ
ング

高温
加熱

IC基板・
積層コン
デンサ

BOC保護モノマー



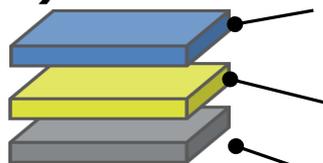
BHEMA (R=CH₃)

BHEA (R=H)

易解体性接着材料

使用時に高い接着強度を示し、外部刺激を加えることによって、剥がしたいときだけ剥がせる接着材料

外部刺激(熱・光など)



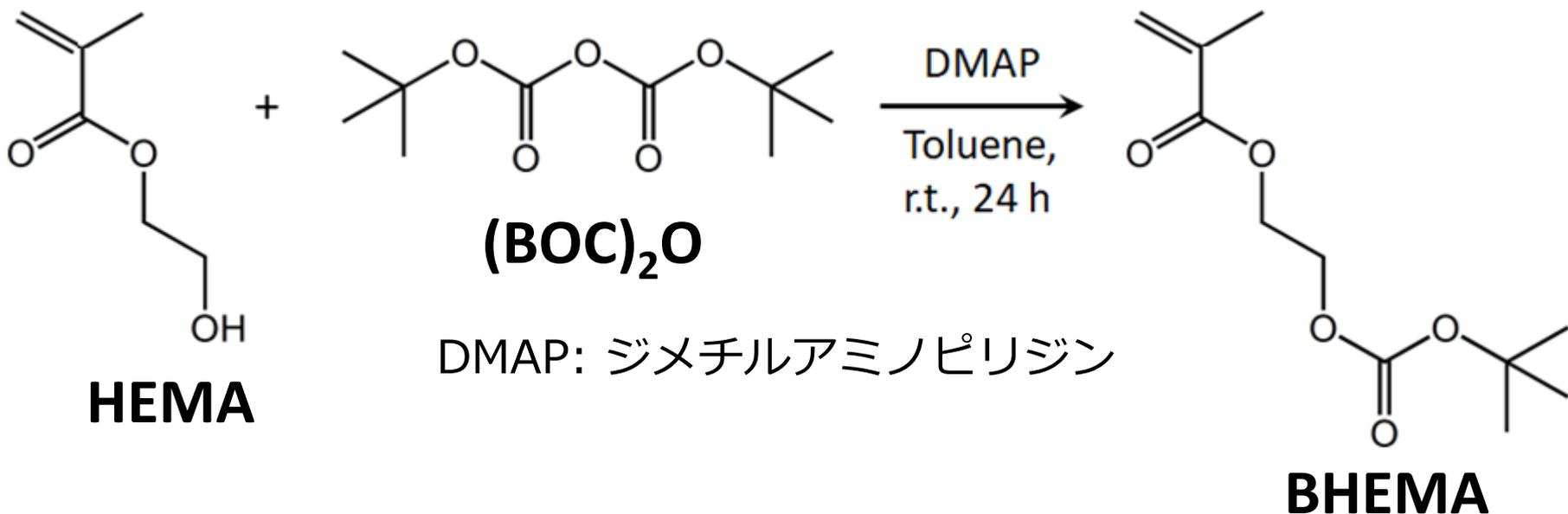
被着体
(支持体)
粘着層
被着体

使用時の安定性と優れた解体性

貯蔵/使用時の優れた**熱安定性**
と、外部刺激に対する素早い
熱応答性 (加熱による脱保護
反応による著しい物性変化)
をあわせもつ分子・材料設計



新規モノマー(BHEMA)の合成



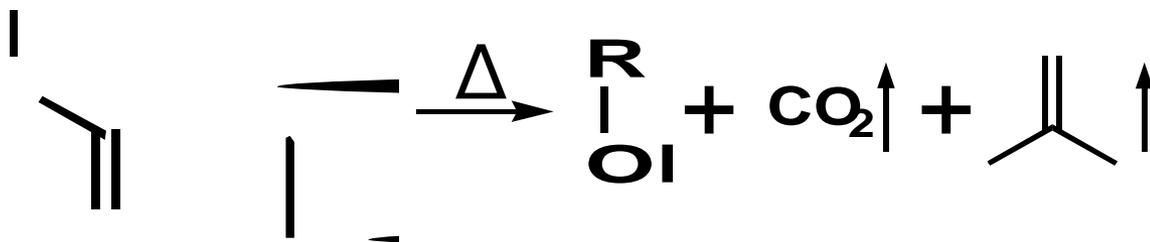
ラジカル重合・共重合

無色液体モノマー
合成収率 73%

BOC基を含む分解性メタクリレートポリマー

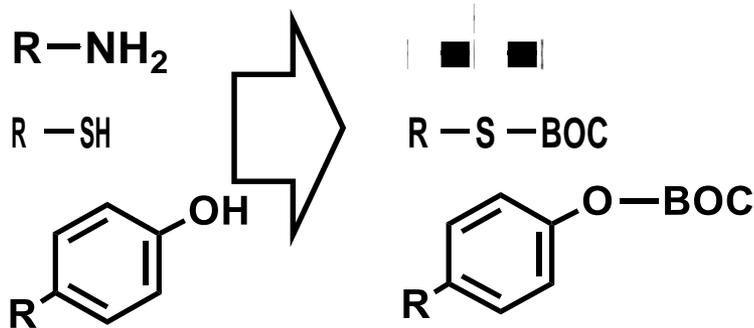


tert-ブトキシカルボニル (BOC) 基

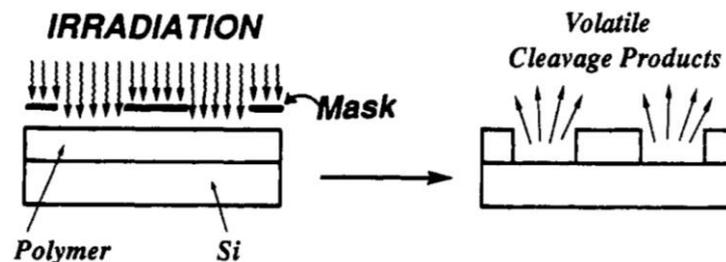


- ・ 極性の官能基を保護
- ・ 加熱により瞬時に分解
- ・ 生成物が揮発性(気体)

保護基 (有機合成)

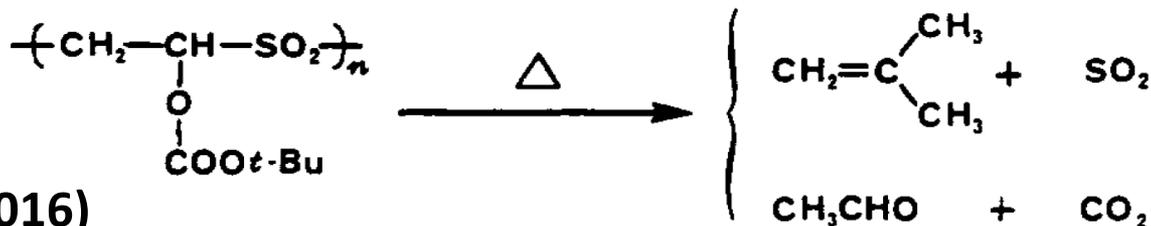


レジスト材料



J. M. J. Fréchet (1991)

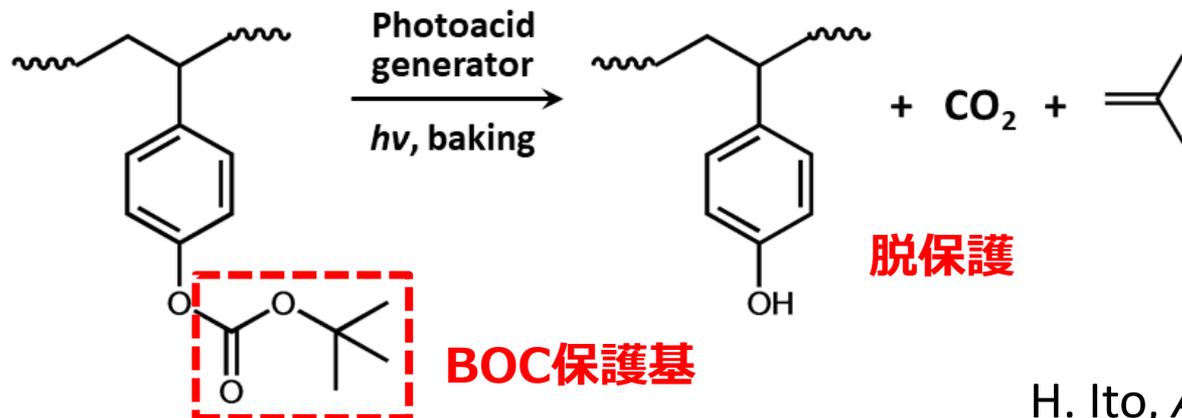
自己崩壊性材料



J. S. Moore (2016)



従来技術

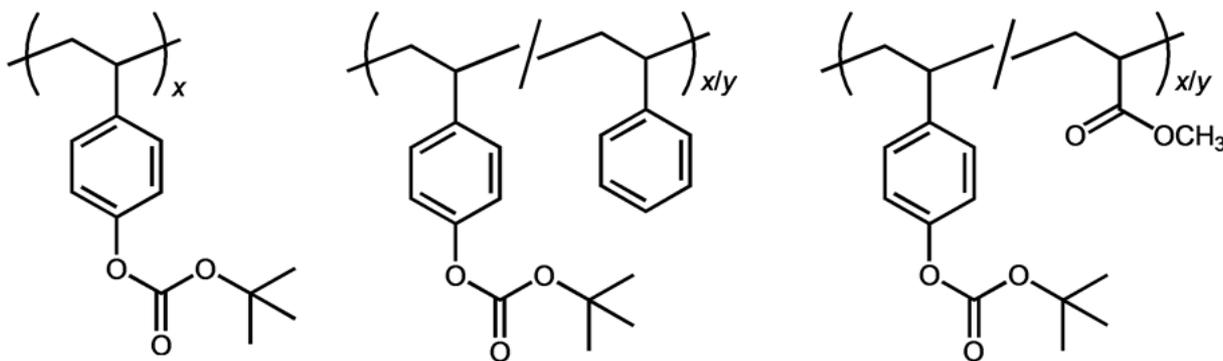


- ・ フォトレジスト材料
- ・ 化学増幅型レジスト
- ・ 側鎖分解 (高分子反応)

H. Ito, *Adv. Polym. Sci.*, **172**, 37 (2005)

J. M. J. Fréchet, E. Eichler, H. Ito, C. G. Willson, *Polymer*, **24**, 995 (1983)

脱保護反応を利用した発泡ポリマー材料への展開

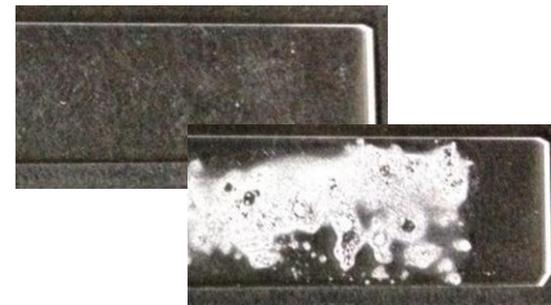


PBSt

PBS-X

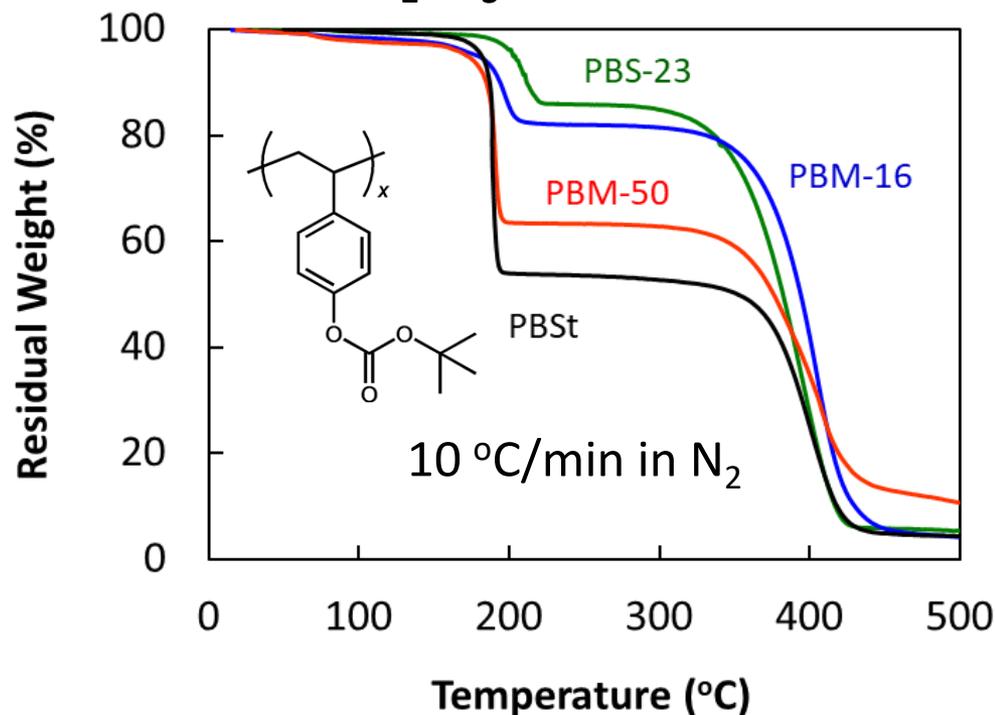
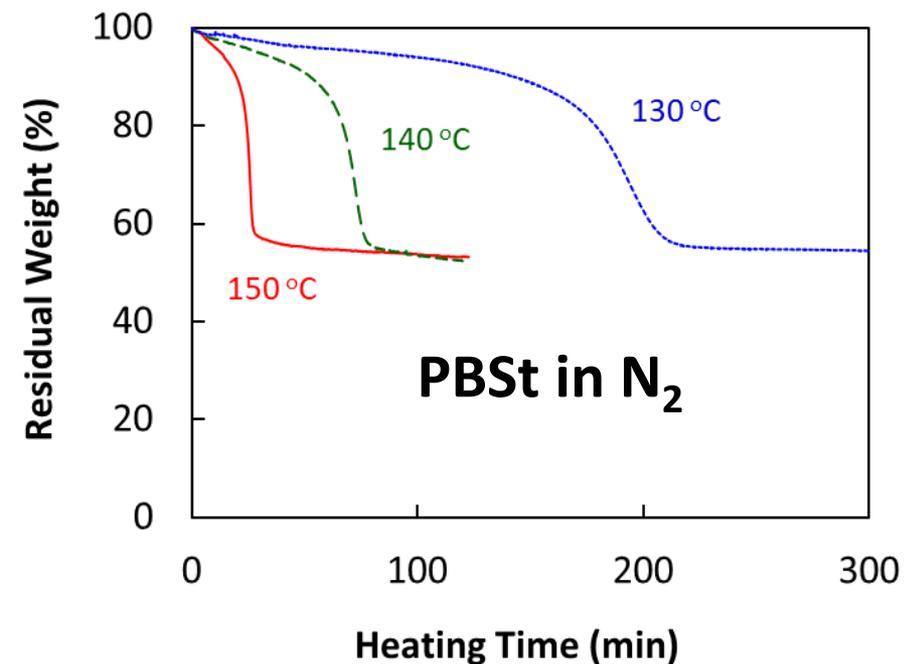
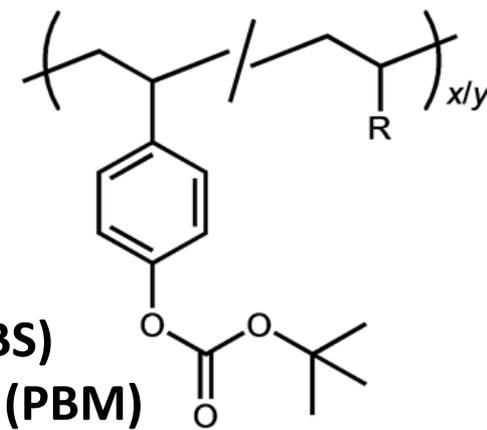
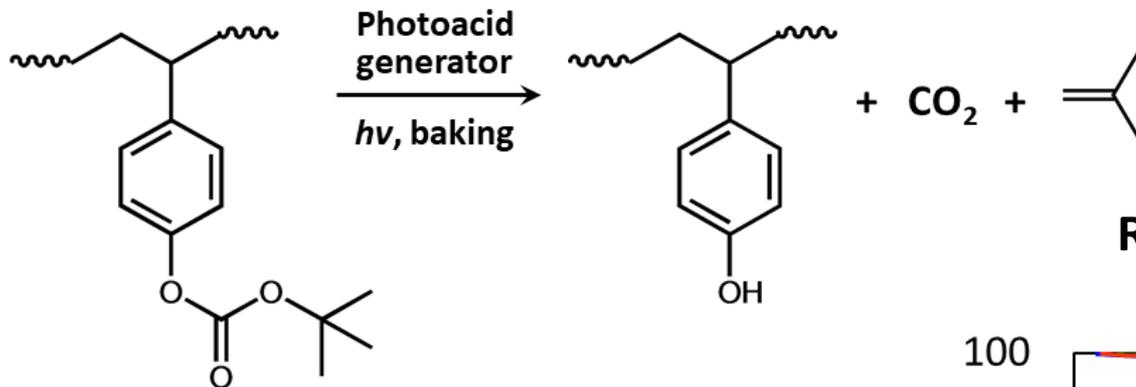
PBM-X

- ・ ガラス転移温度の制御
- ・ 発泡性ポリマー材料



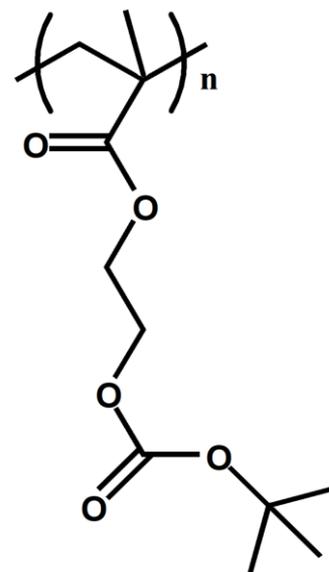
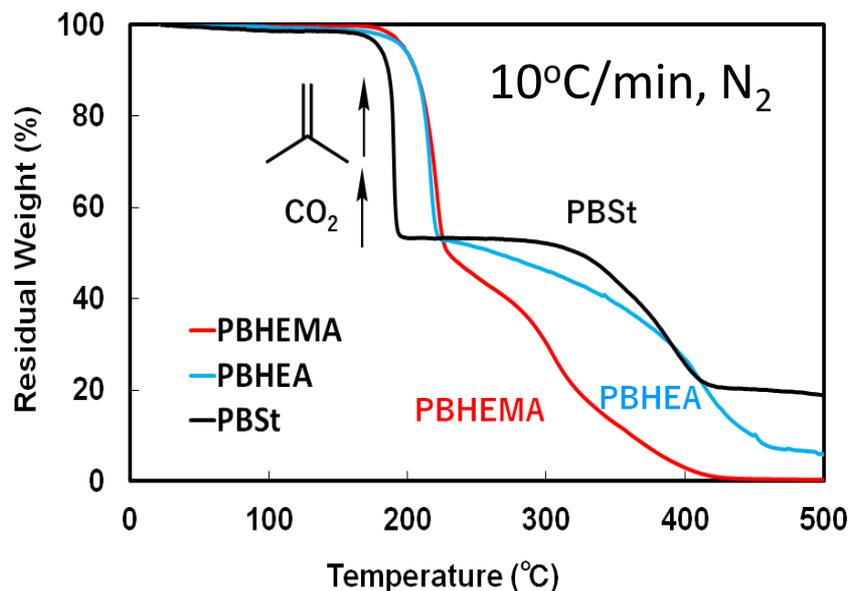


スチレン系BOC含有ポリマーの分解挙動

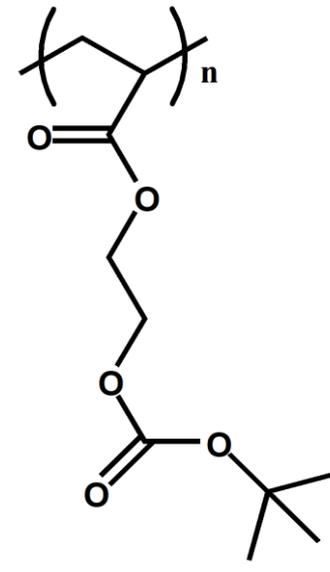




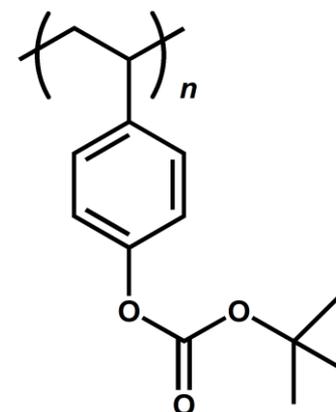
ポリマー繰り返し構造と熱分解挙動



PBHEMA



PBHEA



PBSt

Polymer	T_g (°C)	T_{d5} (°C)	T_{max} (°C)	Residue at 500 °C (%)
PBHEMA	49	199	221	0.33
PBHEA	20	197	210	5.9
PBSt	123	181	189	18.8



焼結ペースト用バインダー

様々な溶剤に可溶で、適度な粘性や極性をもち、塗布乾燥工程で安定にとり扱いが可能、加熱時に完全ガス化して残渣を全く生じないポリマー材料を新規に開発

スラリー・ペースト

金属微粒子・粉末
バインダーポリマー
溶剤

加熱・
乾燥

成膜・配線
パターン二
ング

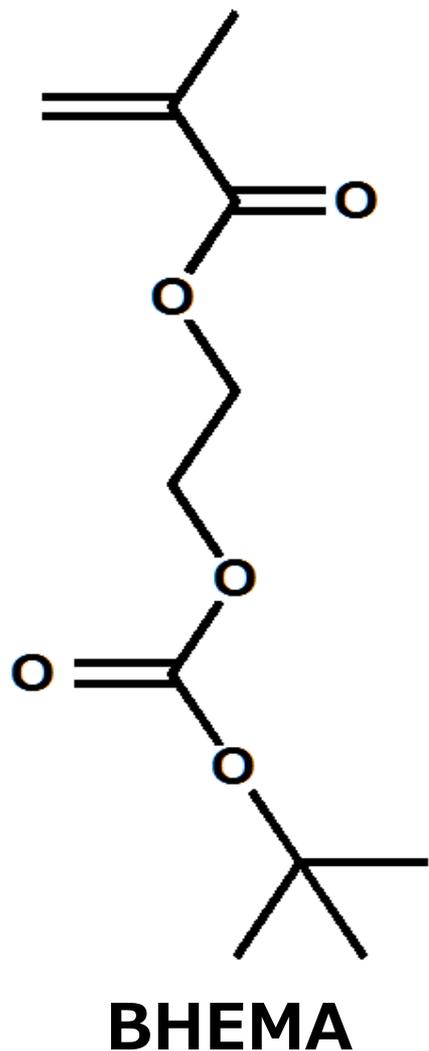
ポリマー熱分解・揮発

高温
加熱

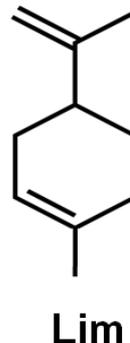
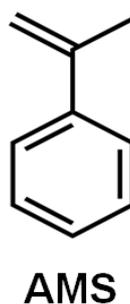
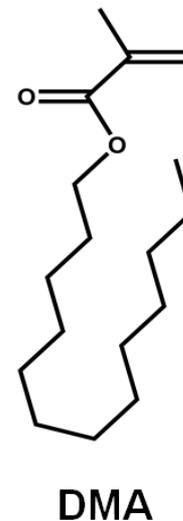
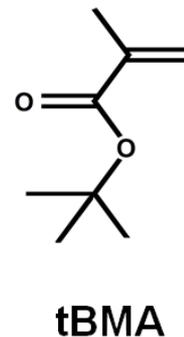
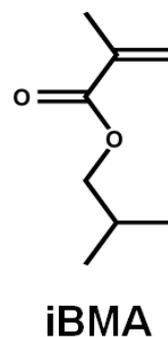
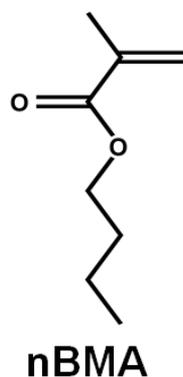
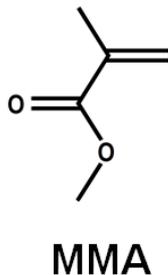
IC基板・
積層コン
デンサ



BHEMAの単独重合および共重合（ラジカル重合）



BHEMAとの共重合に用いる事が有効な
1,1-ジ置換エチレンモノマー

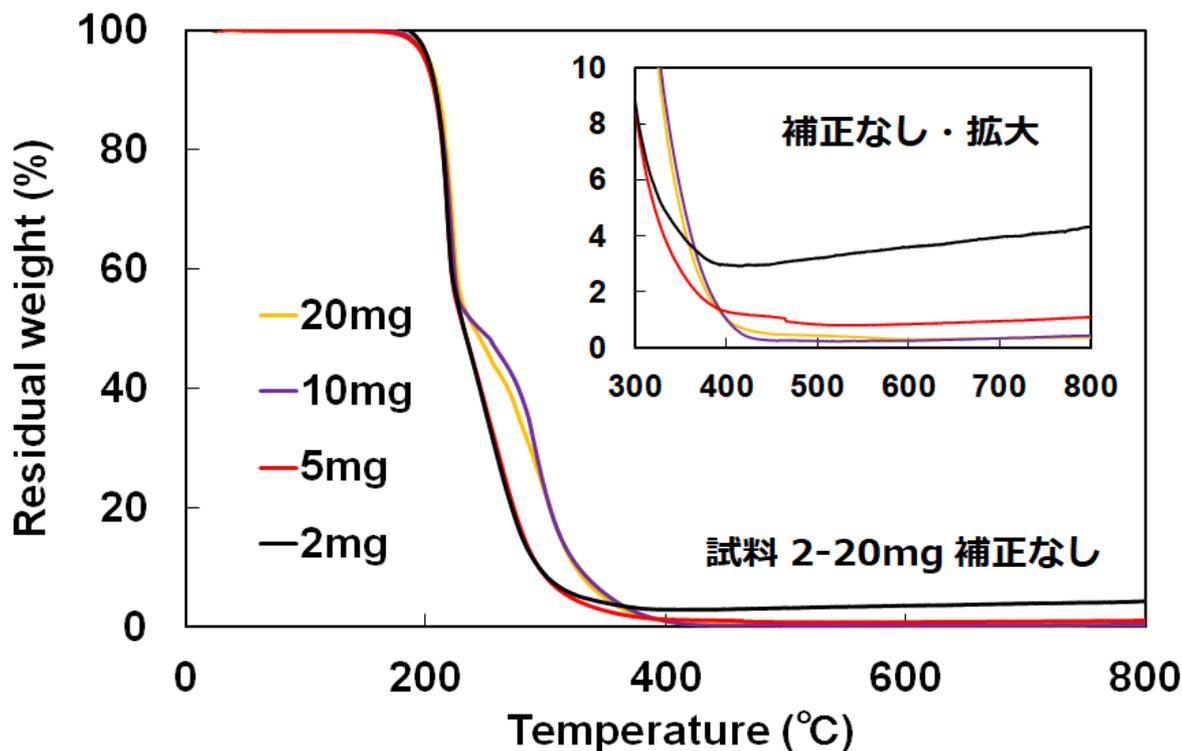


1,1-ジ置換エチレン構造が
熱分解を促進、残渣の低減
(解重合型の熱分解機構)



熱重量分析ドリフト補正（昇温時のみかけ重量増加の補正）

サンプル量依存性 (補正なし)



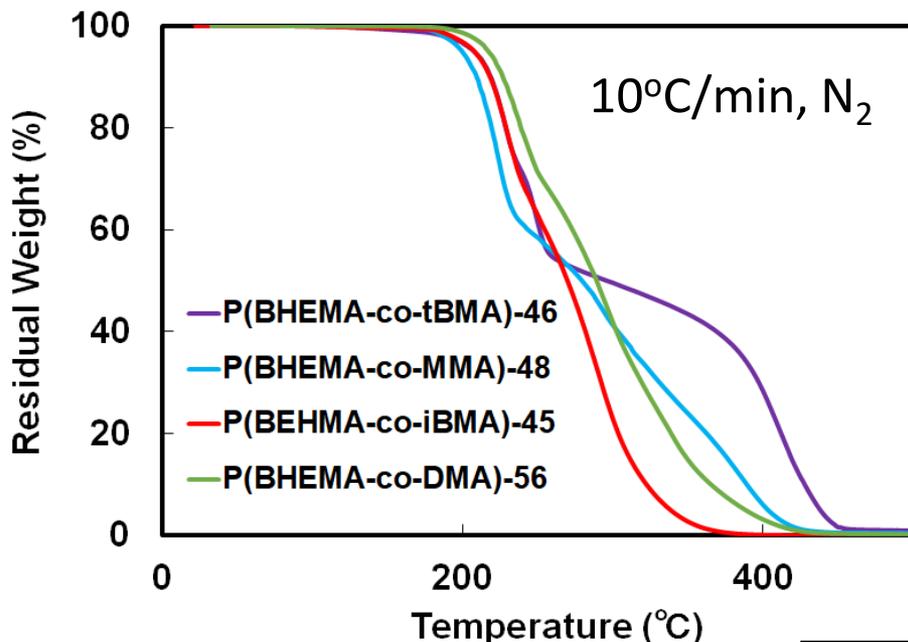
サンプル量が少ない場合に、ドリフトの影響重大

500°C以上の領域で、明らかに見かけ上の重量増加を確認



ドリフト補正後に残渣量を精密評価

- BOC基の脱保護温度はサンプル量に依存しない
- 脱保護後のポリマーの分解温度はサンプル量に依存

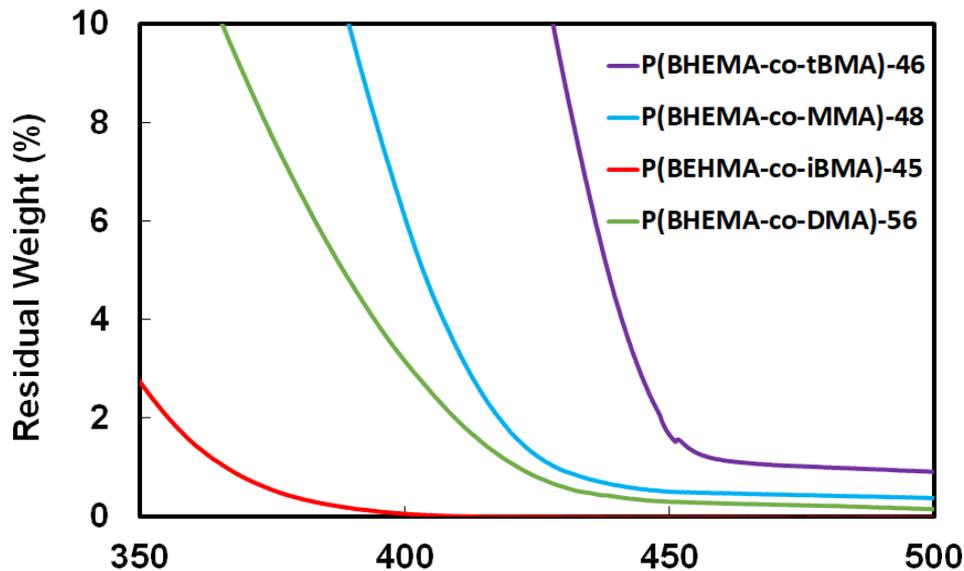


メタクリル酸エステル共重合体

- TG曲線のドリフト補正(精密評価)
- 500°Cでの残渣量は1%以下
- iBMA との共重合体で0.1%以下
- 脱保護温度はモノマーの種類や BHEMA含量に依らず一定

脱保護温度は、200-221°C
2段階目の分解(解重合)温度は、
iBMA > DMA > MMA > tBMA
(ホモポリマーも同様の順)

Comonomer	T_{d5} (°C)	Residual weight (%)		
		300 °C	400 °C	500 °C
tBMA	208	49.6	28.5	0.91
MMA	200	41.3	6.1	0.44
iBMA	208	23.1	0.12	0.02
DMA	221	48.7	3.8	0.29



メタクリル酸エステル共重合体

- TG曲線のドリフト補正(精密評価)
- 500℃での残渣量は1%以下
- iBMA との共重合体で0.1%以下
- 脱保護温度はモノマーの種類や BHEMA含量に依らず一定

高温領域拡大図 Temperature (°C)

脱保護温度は、200-221℃
 2段階目の分解(解重合)温度は、
 iBMA > DMA > MMA > tBMA
 (ホモポリマーも同様の順)

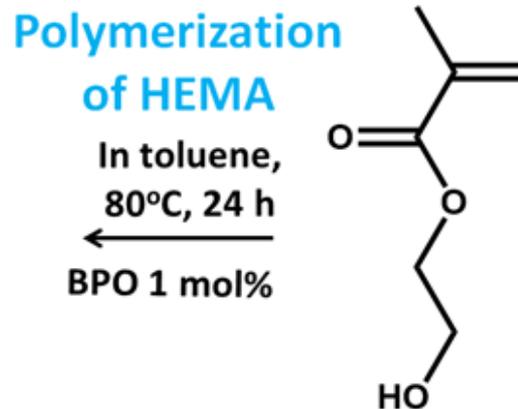
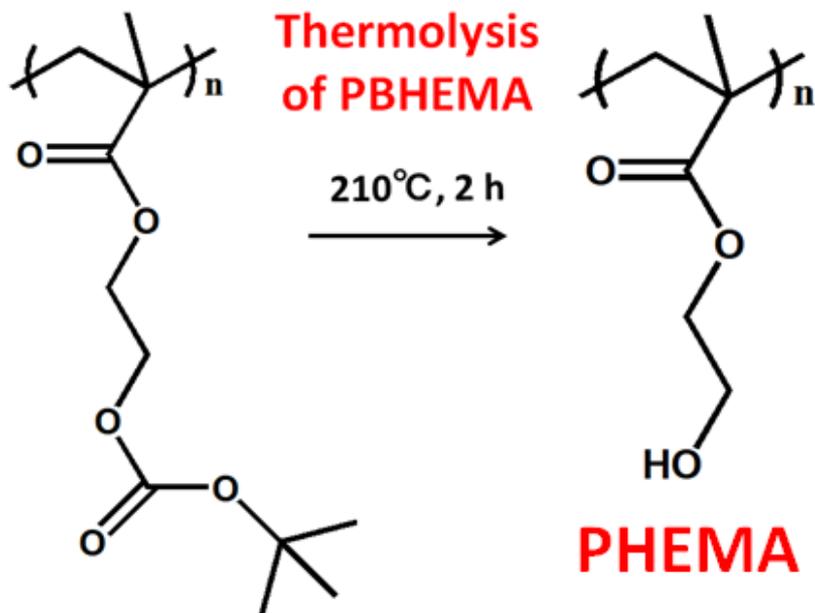
Comonomer	T_{d5} (°C)	Residual weight (%)		
		300 °C	400 °C	500 °C
tBMA	208	49.6	28.5	0.91
MMA	200	41.3	6.1	0.44
iBMA	208	23.1	0.12	0.02
DMA	221	48.7	3.8	0.29



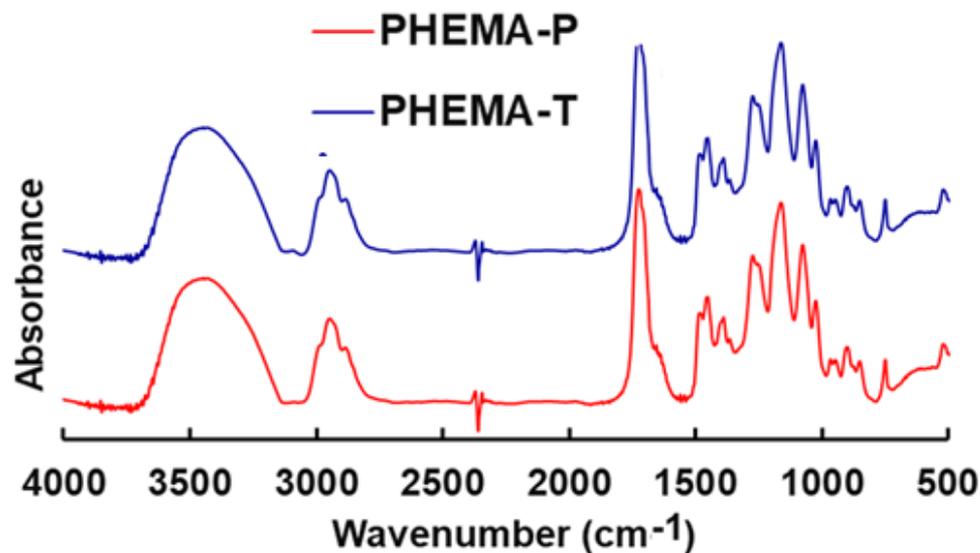
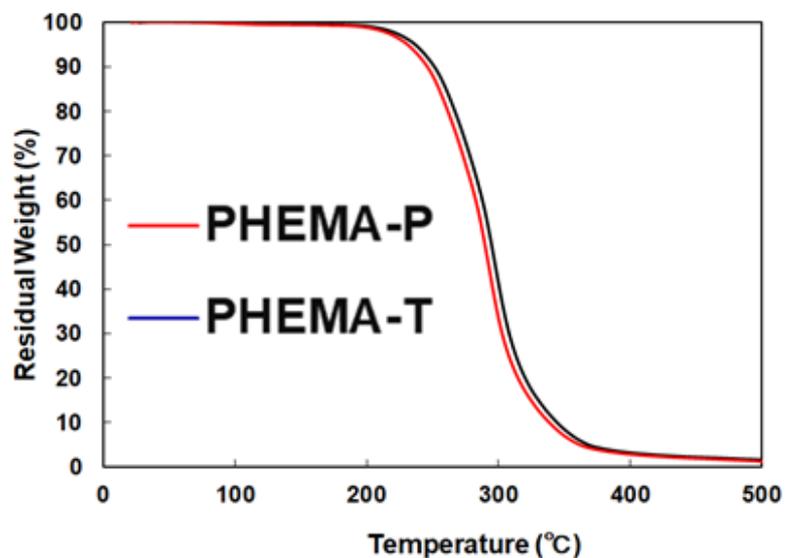
BHEMA共重合体の合成とガラス転移温度

Polymer	BHEMA (mol%) in feed	Time (h)	Yield (%)	BHEMA in polymer (mol%)	$M_n \times 10^{-4}$	M_w/M_n	T_g (°C)
PBHEMA	100.0	24	73	100.0	2.8	3.1	49
P(BHEMA-co-MMA)-88	90.0	10	79	88.2	3.1	2.6	52
P(BHEMA-co-MMA)-70	70.0	24	50	70.4	2.8	2.5	68
P(BHEMA-co-MMA)-48	50.0	10	75	48.4	2.6	2.3	73
P(BHEMA-co-MMA)-28	30.0	24	50	27.8	2.5	2.2	88
P(BHEMA-co-nBMA)	50.0	10	47	47.6	3.3	1.9	39
P(BHEMA-co-iBMA)	50.0	10	42	44.7	3.2	1.8	48
P(BHEMA-co-DMA)	50.0	24	51	55.6	4.1	1.4	7
P(BHEMA-co-tBMA)	50.0	24	26	46.7	3.2	1.7	76
P(BHEMA-co-AMS)	50.0	24	19	51.8	3.9	2.1	77
P(BHEMA-co-Lim)	60.0	24	18	58.1	2.8	1.3	37

重合条件：トルエン中、80 °C、モノマー濃度 1 mol/L、BPO 1 mol%



熱分解によるPHEMAの合成





新技術の特徴

- ◆ 熱分解時の重量残渣を極めて少なくすることが可能
- ◆ 高温での操作や取り扱いが可能
- ◆ ガラス転移温度を広範囲で調整可能

想定される用途

- ◆ 電子回路スクリーン印刷
- ◆ 焼結用ポリマーペースト
- ◆ 発泡性ポリマー材料



焼結ペースト用バインダー

可溶で適度な粘性や極性をもち、塗布乾燥工程で安定、加熱時にガス化して残渣を生じないポリマー材料

スラリー・ペースト

金属微粒子・粉末
バインダーポリマー
溶剤

加熱・
乾燥

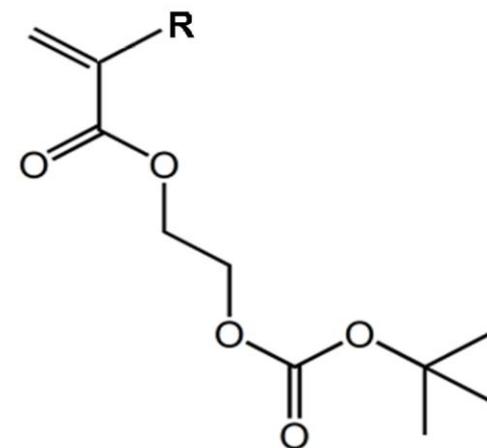
成膜・配線
パターンニ
ング

高温
加熱

IC基板・
積層コン
デンサ

ポリマー熱分解・揮発

BOC保護モノマー



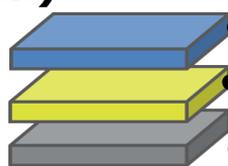
BHEMA (R=CH₃)

BHEA (R=H)

易解体性接着材料

使用時に高い接着強度を示し、外部刺激を加えることによって、剥がしたいときだけ剥がせる接着材料

外部刺激(熱・光など)



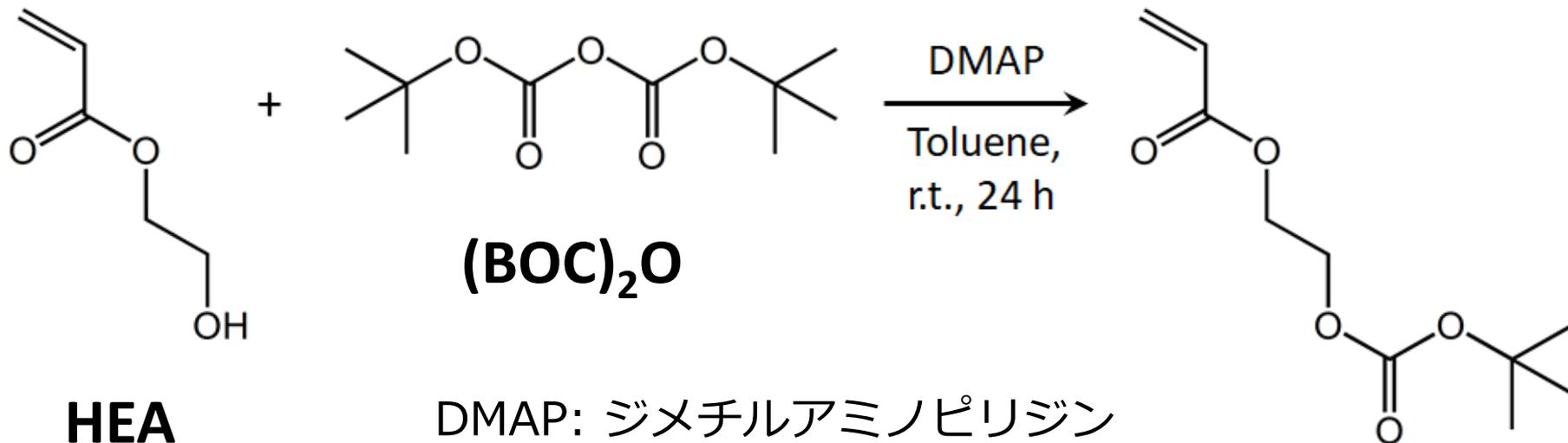
被着体
(支持体)
粘着層
被着体

使用時の安定性と優れた解体性

貯蔵/使用時の優れた熱安定性と、外部刺激に対する素早い熱応答性(加熱による脱保護反応による著しい物性変化)を合わせもつ分子・材料設計



新規モノマー-BHEAの合成



ラジカル重合・共重合

BOC含有アクリレートポリマー

BHEA
無色液体モノマー
合成収率 87%



開発のポイント：**高い耐熱性**をもち、かつ**“熱で剥がせる粘着剤”**を開発

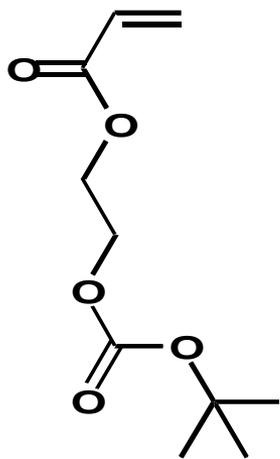
材料設計のコンセプト（満たすべき要件）

- ・ **高い耐熱性**を示し、使用時の安定性が高い
- ・ 使用時の**高い接着強度**と加熱後の**優れた解体性**
- ・ 糊残りのない**界面剥離**



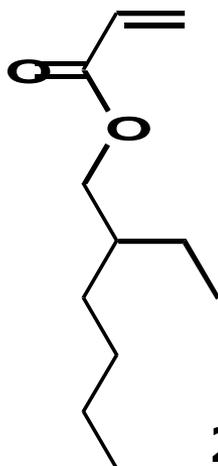
剥離後の糊残りの例

分解性モノマー-BHEAを新規合成

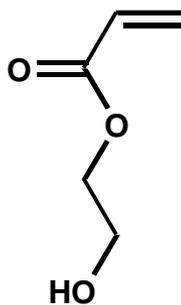


BHEA

- ・ 高い熱分解温度
- ・ 気体発生



2EHA



HEA

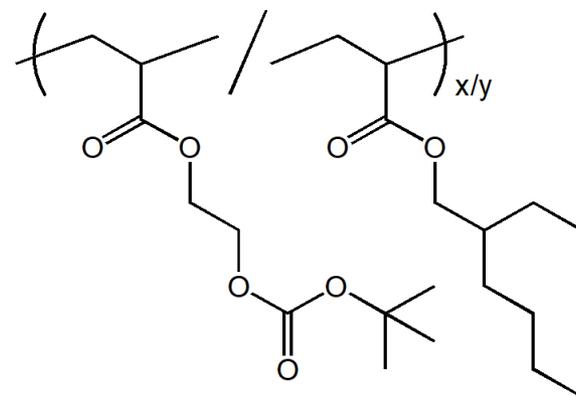
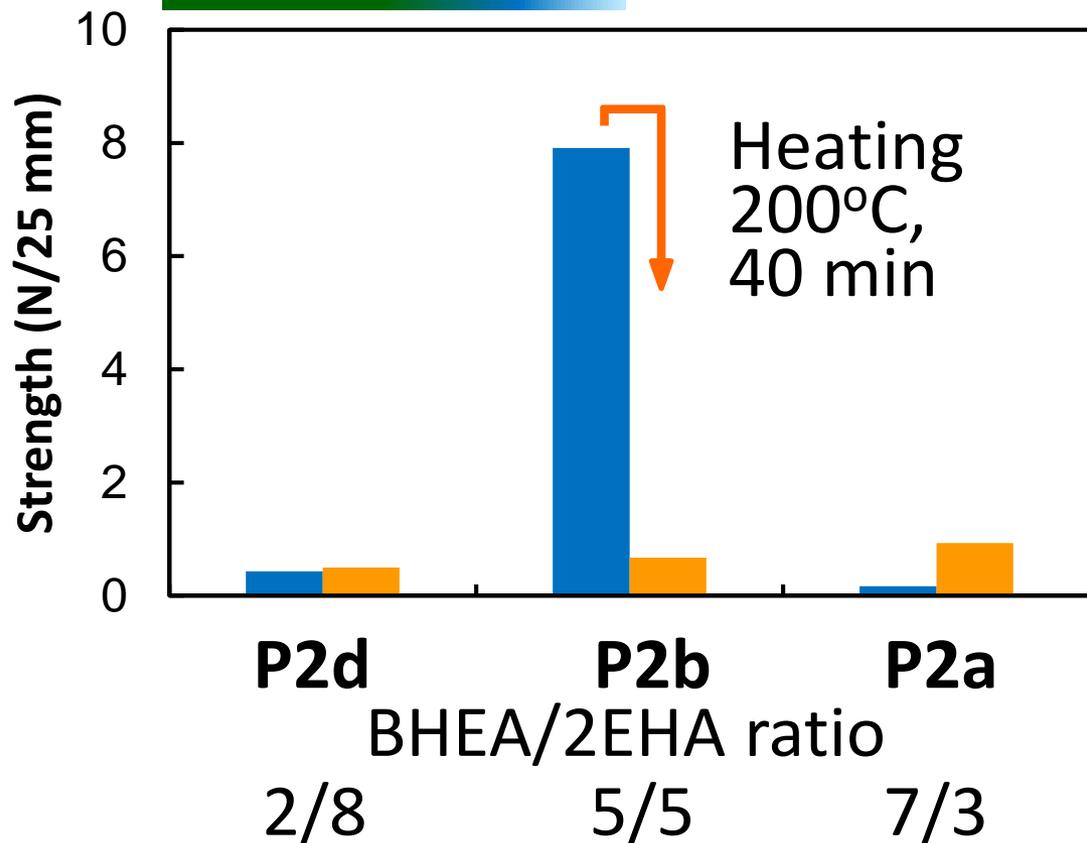
- ・ 低 T_g
- ・ 粘着性の付与
- ・ 高強度化
- ・ 架橋構造形成

既存の粘着材料にBOC基導入



- ・ **使用時の高い安定性**
- ・ **加熱で気体発生**
→ **接着強度の低下**

180°剥離試験



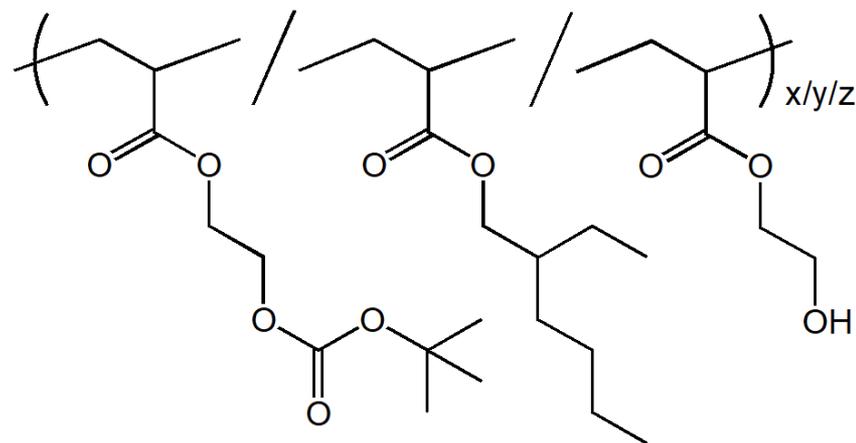
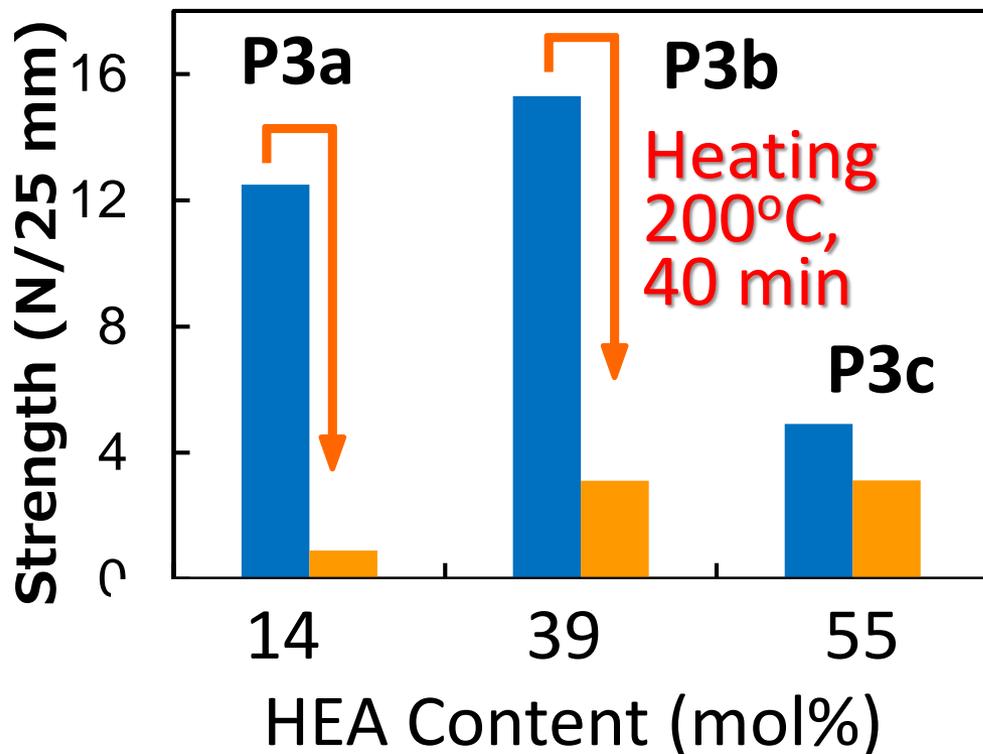
P(BHEA-co-2EHA) (P2)



加熱剥離後の糊残り (P2b)

- ・ P2bは適度な T_g と凝集力を持ち、加熱後に気泡形成、接着強度が急激低下
- ・ 使用時の高い接着強度と加熱後の優れた解体性の両立、ただし凝集破壊

OH(HEAユニット)基の導入

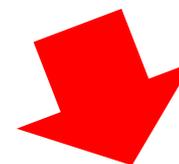
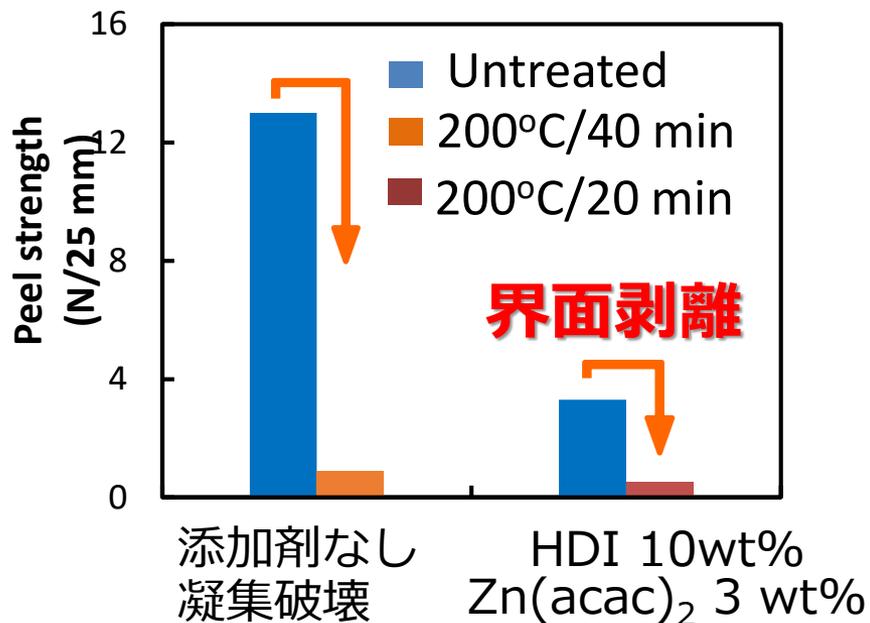


P(BHEA-co-2EHA-co-HEA) (P3)

- ・ ヒドロキシ基(HEA)の導入により、凝集力が強くなり、接着強度が向上
- ・ 加熱後に接着強度が低下、加熱時間は30分以上必要
- ・ 依然として、加熱後の剥離様式は凝集破壊

架橋剤HDIと酸触媒Zn(acac)₂の同時添加

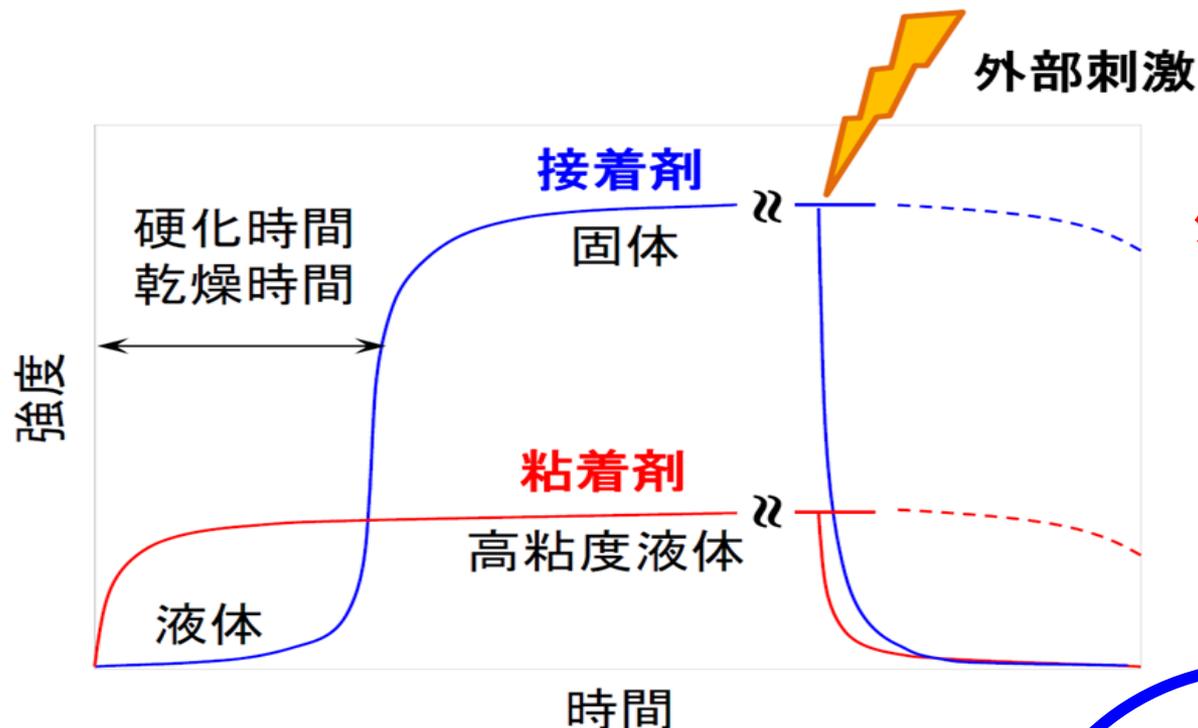
P3b



短時間の加熱で
SUS界面剥離



- BOC基分解反応の促進（OH基生成）、エステル交換促進（架橋密度増大）
- 架橋剤添加により界面剥離を達成、ルイス酸添加により、解体の短時間化
- 架橋剤、ルイス酸の同時添加により短時間解体と界面剥離を達成

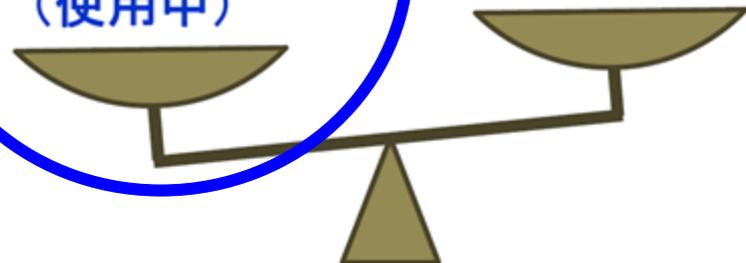


外部刺激によって物性
(接着特性)を制御

本技術で開発したBHEAやBHEMAを易解体性接着に利用すると、これまでの課題であった耐熱性と易解体性の両立が初可能になり、応用分野や用途の拡大が期待できる

十分な接着強度
と安定性
(使用中)

簡便かつ迅速
な解体
(オンデマンド)





「熱分解性バインダー用のメタクリル酸エステル系 ポリマー及び製品の製造方法」

発明者 松本章一

出願人 公立大学法人大阪

出願番号 特願2018-132746

出願日 平成30年7月12日

「易解体性アクリル系粘着剤及び一对の部材の 分離方法」

発明者 松本章一

出願人 公立大学法人大阪

出願番号 特願2018-108924

出願日 平成30年6月6日



大阪府立大学 研究推進本部 URAセンター

TLE : 072-254-9128

FAX : 072-254-7475

E-mail : URA-center@ao.osakafu-u.ac.jp

URL : <http://www.iao.osakafu-u.ac.jp/urahp/>

大阪府立大学 大学院工学研究科 物質・化学系専攻 応用化学分野 教授 松本章一

TEL/FAX : 072-254-9292

E-mail : matsumoto@chem.osakafu-u.ac.jp

URL : <http://www.chem.osakafu-u.ac.jp/ohka/ohka7/>