

## 光で剥がせる「ライトメルト型接着材料」の高性能化に関する研究

齊藤 尚平

京都大学大学院理学研究科化学専攻 准教授

### (概要)

熱で剥がせるホットメルト接着材料は産業的に広く用いられているが、高温では接着力を失ってしまうため使用に制約がある。今回、独自に設計した光応答性の分子骨格 FLAP を凝集力の高いカラムナー液晶として材料化することで、光で剥がせる機能と高温でも接着を維持する機能を両立する「ライトメルト接着材料」を開発した。

キーワード：ライトメルト接着材料，カラムナー液晶， $\pi$  共役骨格

### 1 背景

光照射による相転移現象は、光を当てると形を変えるアゾベンゼン分子などを含む材料において、光学特性の制御や機械的運動の誘起を可能にすることから注目を浴びてきた<sup>1~5)</sup>。また、光照射で流動体が固まる光硬化樹脂は、接着・コーティング・封止などの用途で産業的に幅広く応用されている。この中には、光硬化によって剥離を誘起するダイシングテープ（半導体用のシリコンウェハーを切削加工する際に仮固定するためのテープ）も含まれる<sup>6)</sup>。一方で、「かたい物質が光で流動化する」という現象の報告は比較的新しく<sup>7, 8)</sup>、光で剥がせる機能性接着材料としての用途が期待されている<sup>9, 10)</sup>。また近年、光照射で高分子鎖や超分子鎖が切断されることにより接着力の低下を引き起こす機能材料が報告されるようになり<sup>11~13)</sup>、活発に研究が進んでいる。ここでは、光融解現象を示すカラムナー液晶を光剥離接着材料へと応用した我々の研究成果について紹介する。<sup>14~18)</sup>

## 2 光で剥がせる接着材料に求められる機能

はじめに、複数の企業研究者と相談して「光で剥がせる接着材料」の機能要件を整理した。それが以下の3点である。

- ① 高温環境下でも 1 MPa 以上の接着力を保つ
- ② 光照射によって大幅に接着力が低下する
- ③ 数秒以内に光剥離を起こす

特に、1つめに挙げた耐熱接着性を備えることができれば、既に産業的に普及しているホットメルト接着材料（加熱すると融解する高分子材料）が使用できない高温環境でも使えるため、用途によっては実用上の優位性が生まれる。

我々は、剛直な $\pi$ 共役骨格と柔軟な $\pi$ 共役骨格をハイブリッドさせて両者の長所を活用するという分子設計指針に基づいて、独自の光機能性分子を合成し、一連の分子群をまとめて FLAP (FLexible and Aromatic Photoactive systems) と呼んでいる<sup>16~18)</sup>

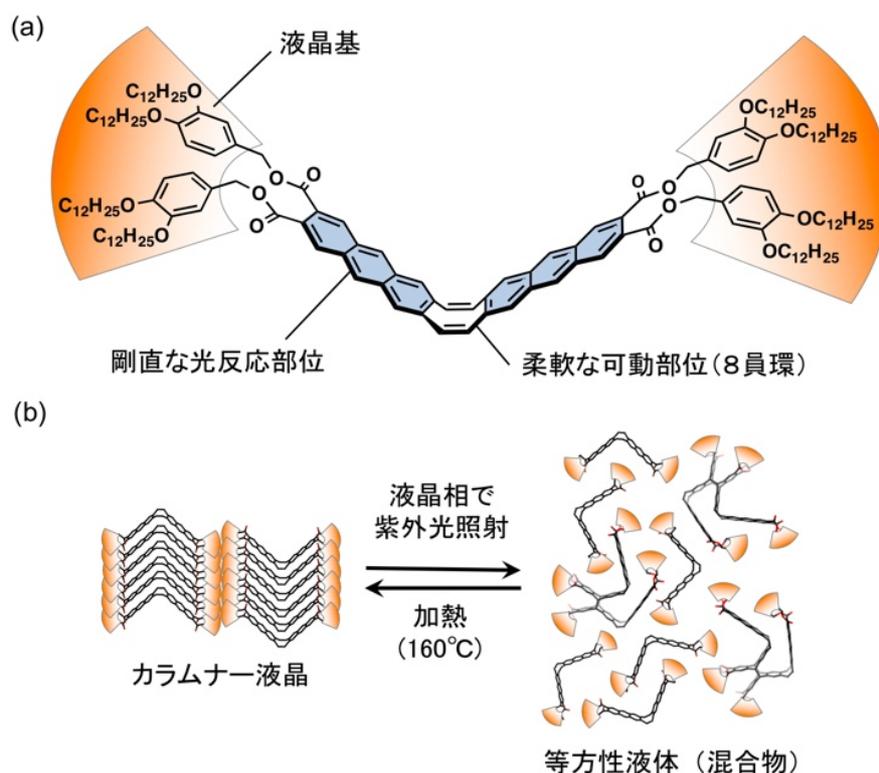


図1. ライトメルト接着材料の分子構造と光照射による構造変化  
(a), 扇形構造は化合物の液晶状態を引き出す部位, アントラセン骨格は光反応を起こす部位, 中央の屈曲箇所は光を当てたときの分子の動きを可能にする部位で, V字型の分子構造が液晶材料の高い自己凝集力を引き出す； (b), 光照射によるカラムナー液晶相の崩壊

今回、この FLAP 骨格を基盤としてカラムナー液晶という自己凝集力の高い材料へと発展させることで、上記の困難な諸要件 ① 高温環境での接着力の維持 ② 光照射による接着力の大幅低下 ③ 迅速な剥離 をすべて満たす新しい機能材料を開発し、「ライトメルト接着材料」と名付けた (図 1)<sup>14, 15)</sup>。ここでこのライトメルト接着材料におけるカラムナー液晶について補足する。液晶は分子のパッキング構造の様式によって分類がなされている。従来の液晶分子の構造は、メソゲンと呼ばれる剛直な骨格と、長いアルキル鎖などの柔軟な骨格の組み合わせで構成されており、剛直なメソゲン部位がカラム状に積み重なったものを特にカラムナー液晶と呼ぶ。ライトメルト液晶接着材料のメソゲンに対応するのは V 字型の FLAP 骨格であるが、中央の 8 員環が可動であるため、従来型の剛直なメソゲンをもつ液晶とは特徴が異なる。

開発したライトメルト接着材料を 2 枚のガラス板に挟んで接着性能を評価したところ、① 室温では 1.6 MPa (メガパスカル: 1 MPa は 1 cm<sup>2</sup> の面積あたり約 10 kg の重りをつり下げる接着力)、100°C の高温でも 1.2 MPa という高い接着力を示す一方で、② 紫外光を当てると液化に伴って接着力は 85% 低下し、③ 一般的な LED 光源で紫外光を照射すると、わずか数秒間 (320 mJ/cm<sup>2</sup> という少ない光量) で剥がすことができた (図 2)。さらに、④ 160°C で加熱処理することにより再び接着力を取り戻すリワーク性に優れ (接着作業のやり直しが可能)、⑤ 接着状態と非接着状態を蛍光色の違いで見分けることのできる発光機能を備えている。これらの優れた材料機能はすべて、分子の骨格構造に由来して発現している。以下では、特に①~③の材料機能につながった分子構造の特徴について紹介する。

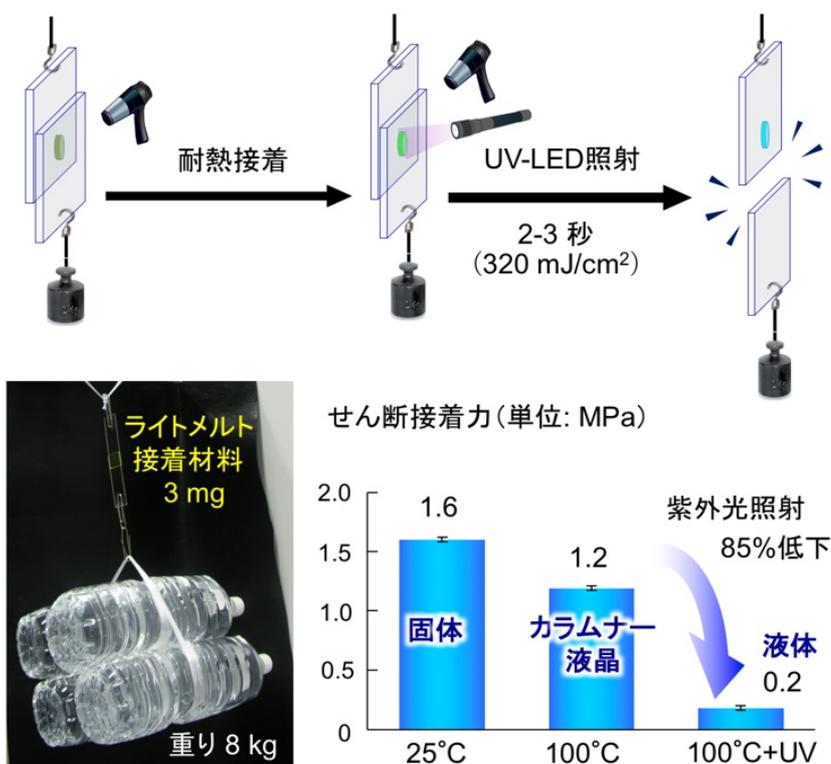


図 2. ライトメルト接着材料の接着性能.

## 2.1. 強く接着する機能

一般に高い接着力を実現するには、接着したい部材と接着材料の界面における相互作用 (Adhesion force) と、接着材料そのものの自己凝集力 (Cohesive force) の両方を強くする必要がある (図 3a)。界面の相互作用が弱ければ試験片は界面から剥がれ、接着材料の凝集力が弱ければ接着材料の内部で破壊が起こってしまう (凝集破壊)。ガラス板と接着材料を用いた今回の接着試験片では、ガラス表面の加工状態 (親水加工または疎水加工) によらず、同じせん断接着力を示した (図 3b)。このことから、試験片の接着力を決定しているのは、ガラスと接着材料の界面における相互作用ではなく、接着材料そのものの凝集力であることがわかった。すなわち、高い自己凝集力をもつ材料を開発したことが、仮固定に十分な接着力の実現につながった。

この「高い自己凝集力」を引き出したのが、集積しやすいV字型の分子構造である。このV字型の分子骨格は、両腕の剛直な $\pi$ 共役部位 (アントラセン) が両方とも $\pi$ スタッキングに関与するため非常に強く分子間相互作用してカラム状に集積する (図 3c)。実際、ライトメルト接着材料の熱分析を行ったところ、カラムナー液晶相 (70–135 °C) とより高温の等方性液体の相の間のエンタルピー変化  $\Delta H = 34 \text{ kJ/mol}$  は、これまで報告された多くの液晶化合物と比較しても大きい値であり、特に水素結合を伴わないものではトップレベルである<sup>19)</sup>。このことは本液晶材料の自己凝集力の高さを物語っている (図 3d)。一般に液晶というと、ディスプレイに使われているような流動性の高い材料が想像されるが、開発したカラムナー液晶材料は強い分子間相互作用のため流動性が低く、2枚のガラス板を強く固定できる。また、分子設計により液晶状態を示す温度を高温領域に調整することで、耐熱接着を実現している。

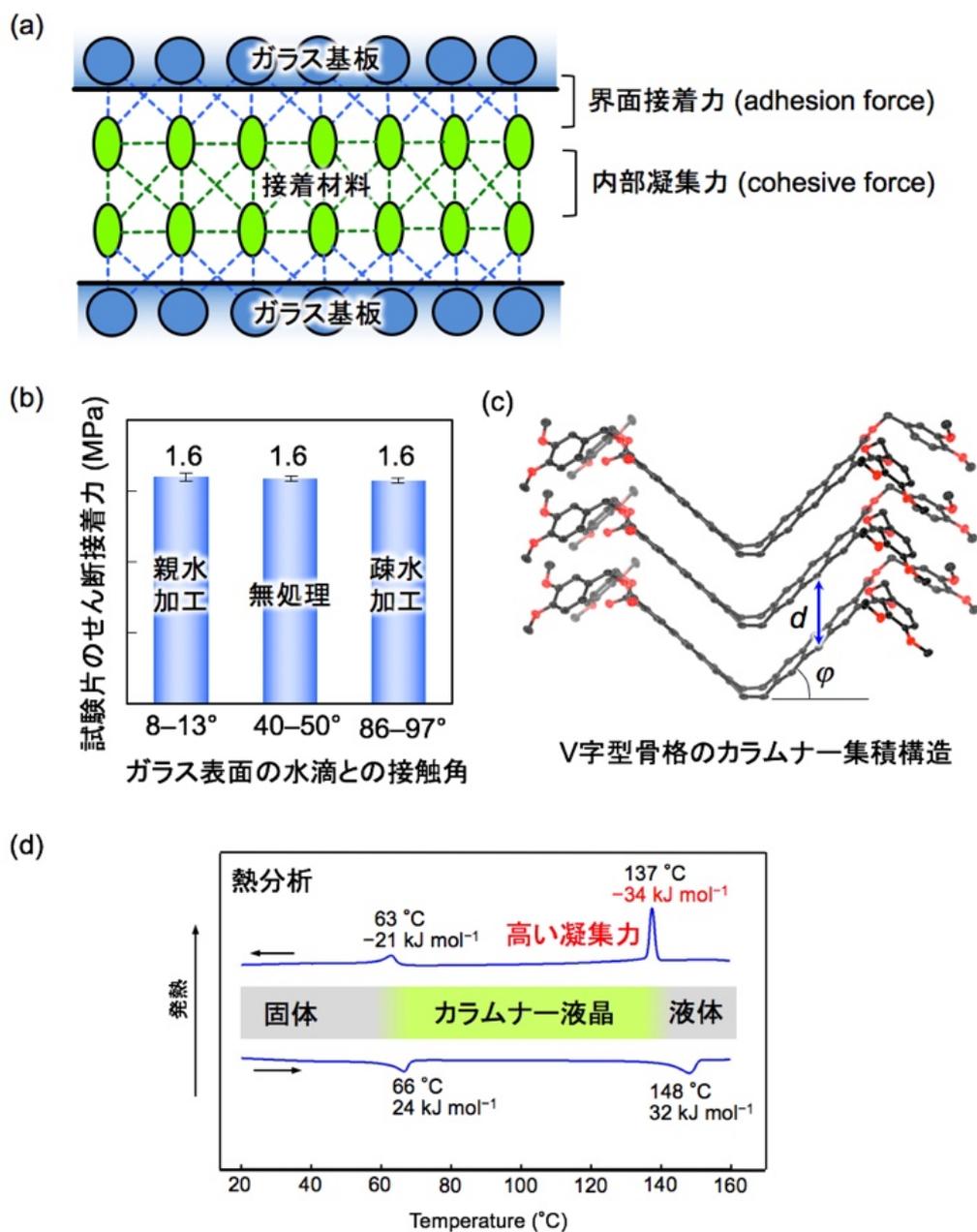


図 3. ライトメルト接着材料の接着性能

(a), 界面接着力と内部凝集力； (b), ガラス基板表面の親水性を変えても，ライトメルト接着材料試験片のせん断接着力は変わらなかった； (c), V字型FLAP分子骨格の単結晶 X 線構造解析；液晶基を取り除いた化合物を新たに合成することで得られた。(d)ライトメルト接着材料の示差走査熱分析；コラムナー液晶と等方性液体との間で観測された大きな相転移エンタルピー変化。

## 2.2. 光で融ける機能

高分子材料では、光を当てるとさまざまなメカニズムで接着が弱くなるものが報告されている。この中には、紫外光を当てると分子が網目のように重合し、材料が硬化することで剥離を誘起するダイシングテープも含まれる。これに対し、同じ形の小さい分子を集めて並べた液晶材料では、形の異なる不純物を少し混ぜるだけで、秩序だった分子の集積構造が自発的に崩れ、ばらばらになって液化する現象が知られている<sup>1)</sup>。特に、光を当てると形を変えるアゾベンゼン分子などを液晶化することで、光照射によって形の異なる分子（不純物）を液晶内部で生み出し、光で液化する材料を作ることができる。このような機能性液晶は、これまで光で情報を記録するメモリー材料などへの展開が注目されてきたが、一方で、液晶本来の柔らかい性質のため、接着材料としての展開は最近まで注目されていなかった。

開発したライトメルト接着材料は、液晶でありながら、高い自己凝集力を保持している。このコラムナー液晶が紫外光で融解するメカニズムを、以下のよう<sup>16</sup>に推定した。まず、液晶状態を示す温度範囲で紫外光を当てるとV字型の分子が光励起状態 ( $S_1$ ) でコンフォメーション変化して平面型になる (図 4a)<sup>16</sup>~<sup>18)</sup>。ここで、光二量化する相手となる分子がすぐ近くにいない場合は単独で緑色の蛍光を発してそのまま基底状態 ( $S_0$ ) へと戻るが、隣の分子が反応できる位置にいる場合にはこれと結合することで、二量体を形成する (図 4b)。こうして生成する一部の二量体は、秩序だった集積には不向きな形をしているため不純物として働き、V字型分子の集積構造を壊す (図 5a)。これにより、接着力の強いコラムナー液晶が崩れ、液体となった混合物は大幅に接着力が下がる (図 5b)。また、二量体は 160°C程度に加熱すると徐々に元の単量体に戻るため接着機能が復元する (図 5c)。

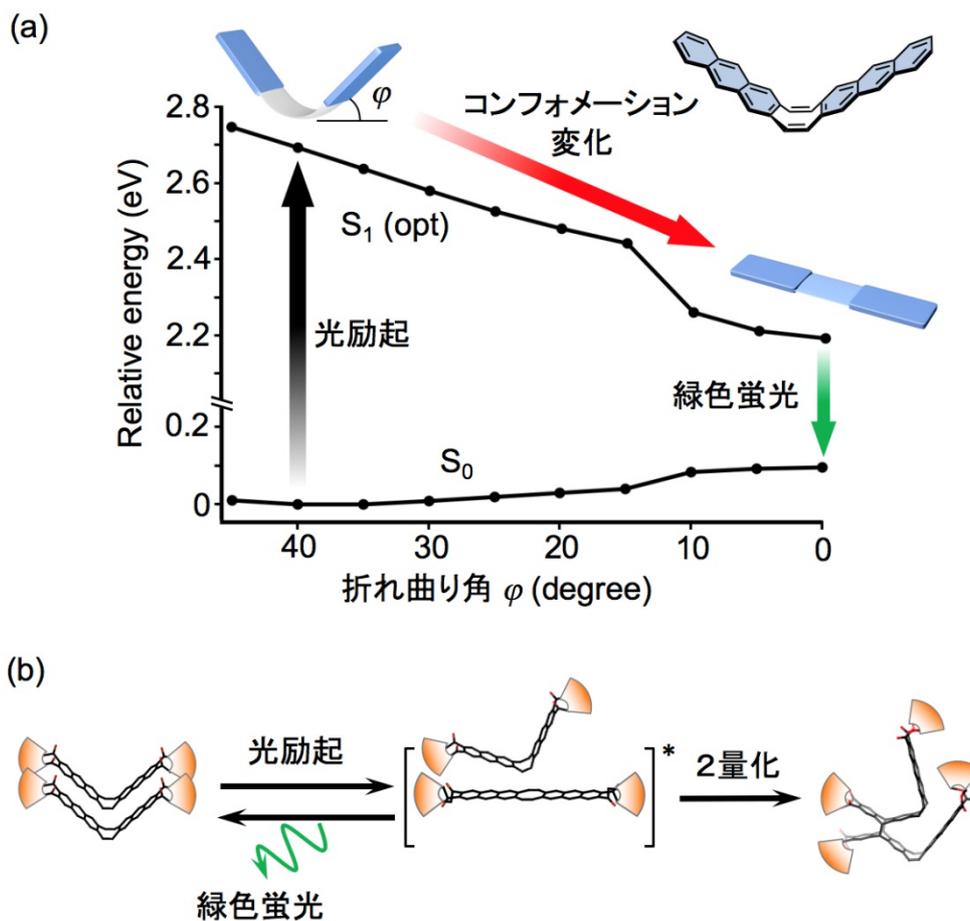


図 4. 紫外光照射による FLAP 骨格の構造変化

(a), 最低一重項励起状態( $S_1$ )における FLAP 骨格のエネルギーダイアグラム； $S_1$ で V 字型から平面型へとコンフォメーション変化を起こす。(b)FLAP 骨格の光二量化メカニズム；コンフォメーション変化によって結合を形成する反応点間の距離  $d$  が縮まると光二量化が進行する。

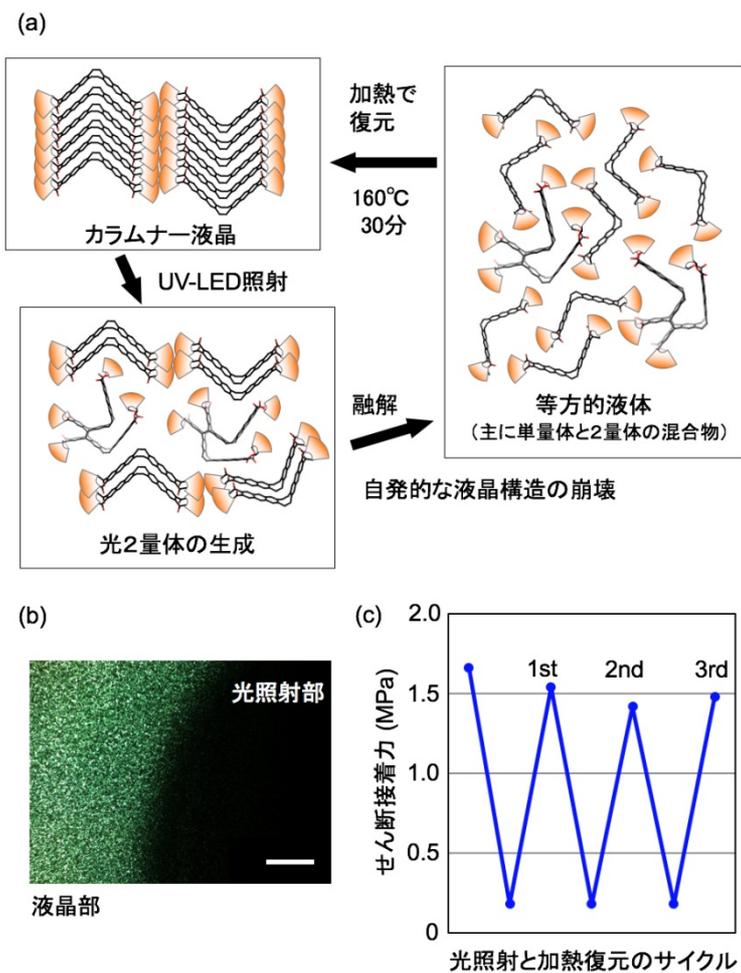


図 5. ライトメルト接着材料の光融解と加熱再生の機構

(a), V字型の骨格がカラムナー集積している液晶の内部で二量体が生成すると、二量体分子の形が集積に適さないので液晶相が崩壊し、強い凝集力が失われて混合物として液化が進行する；(b), 偏光顕微鏡で観察したカラムナー液晶相；紫外光を照射した部分が等方性液体(混合物)へと変化する。(c), 光照射による接着力の低下と、加熱(160°C)による接着力の復元

前述のメカニズムは、以下の実験事実より推定した。

- 1) 光二量化反応では、結合をつくる炭素-炭素間距離（図 3c の距離  $d$  が  $4.2 \text{ \AA}$  以下でなければ起こらないことが知られているが<sup>20)</sup>、FLAP 骨格の V 字型集積構造ではその距離が  $4.7 \text{ \AA}$  と長く、実際に結晶相では光融解は見られなかった（液晶相でなければ光応答しなかった）。
- 2) 液晶温度における接着フィルムの蛍光スペクトル測定で、光励起状態( $S_1$ )におけるコンフォメーション変化が起こっていることを示す、平面型由来の緑色発光帯が観測された。
- 3) 照射後の液体混合物をサイズ排除カラムクロマトグラフィーにかけると、未反応の単量体が多く残っていた。具体的には、膜厚  $1 \mu\text{m}$  の条件で光剥離した直後の液体混合物を分析したところ、単量体のうち約半分が反応して二量体となり、残りの半分は未反応のまま残っていた。
- 4) 液体混合物から単離した二量体の  $^1\text{H}$  および  $^{13}\text{C}$  NMR の解析から、対称性の低い構造が支持された。
- 5) 液晶薄膜の時間分解電子線回折測定、時間分解 IR 測定および分子動力学計算によって、同様の光応答カラムナー液晶における直接的な構造解析を行ったところ、液晶中でコンフォメーション変化する光励起分子周辺のピコ秒ダイナミクスを追跡することができた<sup>21)</sup>。

これらの実験結果から、バルク材料としては流動性が低く凝集力の高いカラムナー液晶の内部でも FLAP 分子のコンフォメーション変化が許容されており、この動きが光二量化反応の進行の鍵となっていることがわかる。また、光二量化で分子量が倍になるにもかかわらず固体アモルファスへの相転移が起こらず液体へと融解するのは、二量体の構造が秩序集積に適さないことが効いていると考えられる。

### 2.3. 迅速に剥がれる機能

「光で融ける材料」を仮固定用の接着材料として製造工程の流れの中で使うには、一般的な光照射装置を用いてすぐに剥がせる必要がある。そのためには、少ない光量で剥離が起こることが望まれる。開発したライトメルト接着材料を 2 枚のガラス板に挟んで接着し、ドライヤーで温めた状態で紫外光の LED で光照射すると、わずか数秒間（光量にして  $320 \text{ mJ/cm}^2$ ）で剥がすことができた。この光量は、一般的な光硬化樹脂を硬化させるのに必要な光量よりも少なく、比較的応答性が良い。この迅速剥離の実現には、以下のメカニズムが作用して

いる。

- 1) 素反応である光二量化反応がきわめて速い (4–200 ns) <sup>22)</sup>
- 2) すべての分子が反応しなくても、不純物である二量体の生成により自発的に液晶構造が壊れて液化が進行する
- 3) ガラスと接しているほんのわずかな材料の界面さえ融けてしまえば、剥離が起こる

実際に、紫外光がライトメルト接着材料の膜の内部に到達する深さはガラスとの界面からわずか数マイクロメートルの範囲のみであり、膜の厚みによらず約 320 mJ/cm<sup>2</sup> の光量で剥がせることが確認できた。また、これらの実験から、ライトメルト接着材料はごく少量の使用でも膜厚を気にせず光剥離が実現でき、光を当てた透明部材には剥離後に接着材料がわずかしか残らないことが示された (図 6)。

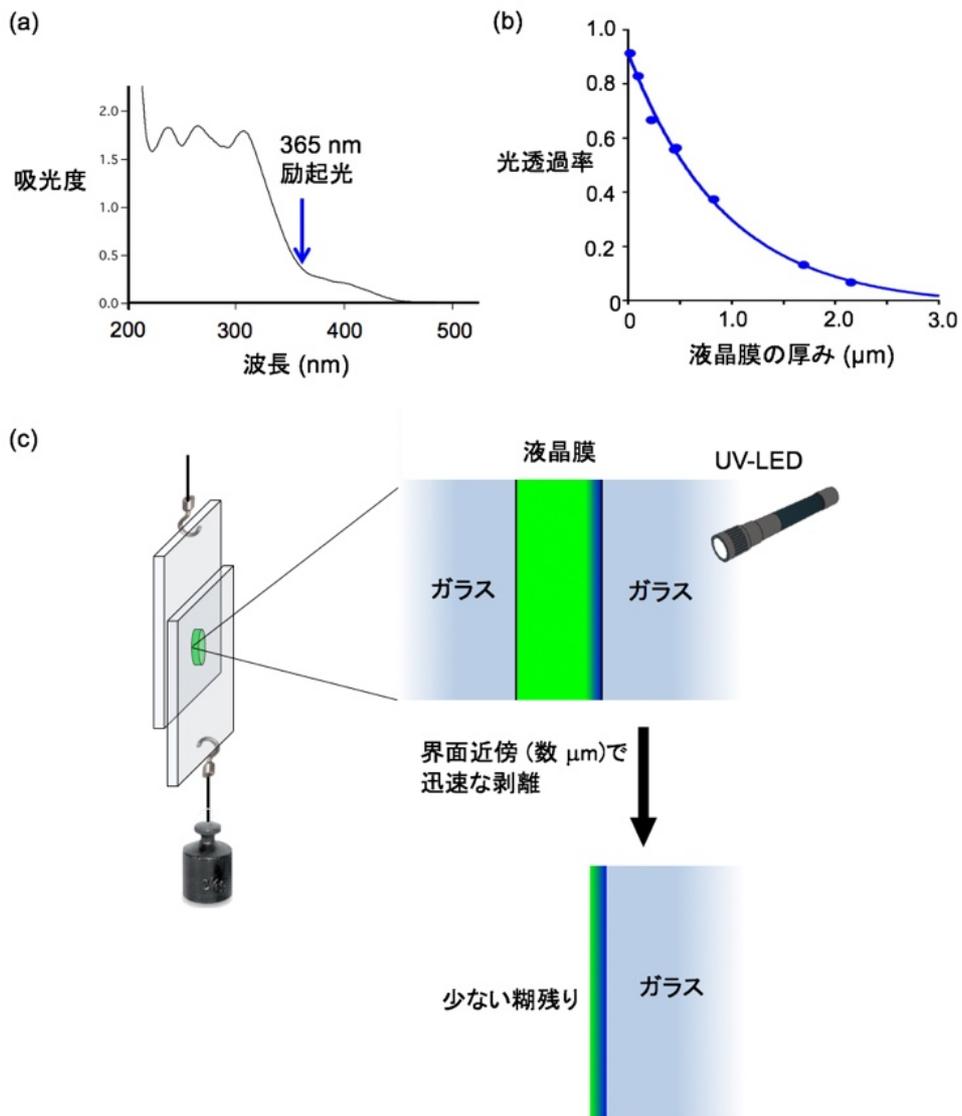


図 6. ライトメルト接着材料の光融解，剥離過程

(a), ライトメルト接着材料からなる薄膜の光吸収スペクトル；(b), 365 nm の励起光を薄膜にあてた際の透過率と膜厚の関係；励起光は界面から 3 μm の深さまでにほぼ全て吸収されている。(c), 界面近傍における光融解と剥離；剥離後の糊残りは数 μm の厚みとなり,汎用有機溶媒で容易に洗い流せる。

### 3 結語

ライトメルト接着材料の開発は、近年になって注目され始めた「光液化材料を用いた仮固定接着」という科学技術を大きく前進させるものである。特に、耐熱接着と迅速な光剥離という2つの機能を両立させるための、鍵となる分子論的な設計指針やカラムナー液晶の新しい活用法を示したことは、学術的にも産業的にも意義のある成果といえる。今後、透明なものの接着用途としてライトメルト接着材料が広く利用されることを期待し、現在研究を続けている。

### 謝辞

本研究は、現・大阪大学大学院基礎工学研究科 信末俊平特任助教，名古屋大学大学院理学研究科 津坂英里さん，袁春雪博士（現・同済大学 助教），森千草さん，山口茂弘教授，Cristopher Camacho 博士（現・コスタリカ大学 講師），Stephane Irle 教授および名古屋大学大学院工学研究科 原光生助教，関隆広教授と共同で行ったものです。この場を借りて御礼申し上げます。

### 文献

- 1) H. Yu, T. Ikeda, *Adv. Mater.* **23**, 2149 (2011).
- 2) M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake, *Chem. Rev.*, **114**, 12174 (2014).
- 3) W. R. Browne, B. L. Feringa, *Nature Nanotech.*, **1**, 25 (2006).
- 4) T. Seki, *Polymer Journal*, **46**, 751 (2014).
- 5) A. Priimagi, C. J. Barrett, A. Shishido, *J. Mater. Chem. C*, **2**, 7155 (2014).
- 6) K. Ebe, H. Seno, K. Horigome, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 436 (2003).
- 7) K. Uchida, N. Izumi, S. Sukata, Y. Kojima, S. Nakamura, M. Irie, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 6470 (2006).
- 8) Y. Norikane, Y. Hirai, M. Yoshida, *Chem. Commun.*, **47**, 1770 (2011).
- 9) H. Akiyama, M. Yoshida, *Adv. Mater.*, **24**, 2353 (2012).
- 10) H. Akiyama, S. Kanazawa, Y. Okuyama, M. Yoshida, H. Kihara, H. Nagai, Y. Norikane, R. Azumi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 7933 (2014).
- 11) E. Sato, K. Taniguchi, T. Inui, K. Yamanishi, H. Horibe, A. Matsumoto, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **27**, 531 (2014).
- 12) C. Heinzmann, S. Coulibaly, A. Roulin, G. L. Fiore, C. Weder, *ACS Appl.*

- Mater. Interfaces*, **6**, 4713 (2014).
- 13) A. M. Asadirad, S. Boutault, Z. Erno, N. R. Branda, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 3024 (2014).
  - 14) S. Saito, S. Nobusue, E. Tsuzaka, C. Yuan, C. Mori, M. Hara, T. Seki, C. Camacho, S. Irle, S. Yamaguchi, *Nature Commun.*, **7**, 12094 (2016).
  - 15) 齊藤尚平, 山口茂弘, 渡辺淳, 小谷真央, 特許 第6284184号.
  - 16) C. Yuan, S. Saito, C. Camacho, S. Irle, I. Hisaki, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 8842 (2013).
  - 17) C. Yuan, S. Saito, C. Camacho, T. Kowalczyk, S. Irle, S. Yamaguchi, *Chem. Eur. J.*, **20**, 2193 (2014).
  - 18) R. Kotani, H. Sotome, H. Okajima, S. Yokoyama, Y. Nakaike, A. Kashiwagi, C. Mori, Y. Nakada, S. Yamaguchi, A. Osuka, A. Sakamoto, H. Miyasaka, S. Saito, *J. Mater. Chem. C*, **5**, 5248 (2017).
  - 19) W. E. Acree, Jr., J. S. Chickos, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **35**, 1051, (2006).
  - 20) R. Bhola, P. Payamyar, D. J. Murray, B. Kumar, A. J. Teator, M. U. Schmidt, S. M. Hammer, A. Saha, J. Sakamoto, A. D. Schlüter, B. T. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 14134 (2013).
  - 21) M. Hada, S. Saito, S. Tanaka, R. Sato, M. Yoshimura, K. Mouri, K. Matsuo, S. Yamaguchi, M. Hara, Y. Hayashi, F. Röhricht, R. Herges, Y. Shigeta, K. Onda, R. J. D. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 15792 (2017).
  - 22) M. Okuda, K. Katayama, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 4545 (2008).