

第58回 UV/EB 研究会 聴講記

標記研究会は平成26年11月7日（金）午後1時半から5時半まで住友クラブにおいて、榎本 一郎氏（東京都立産業技術研究センター）、舘 秀樹氏（大阪府立産業技術総合研究所）、大山 俊幸氏（横浜国立大学）、木村 純氏、山下 雄一氏（伊藤 真城氏代理）（浜松ホトニクス）の5名の講師をお招きして開催した。座長は前半2件を、奥林 里子氏（京都工芸繊維大学）、後半2件を大島 明博氏（大阪大学）にお願いした。なお、講演会終了後、5名の講師の先生を囲んで技術交流会を行った。

1. 超高分子量ポリエチレン繊維の表面改質

（地独）東京都立産業技術研究センター 榎本 一郎

超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）とは、汎用のポリエチレンと同じエチレンの構造ではあるが、100万以上の平均高分子量を持つものである。分子量が大きすぎて成型加工が難しいため、圧縮成型後、削り出しによって加工される。滑りやすく、摩擦しにくい素材である。そのために用途としては、耐摩耗性・自己潤滑性・安全性を利用した関節部位の人工骨として、耐摩耗性を生かした歯車類として、自己潤滑性を用いたガイドレールや搬送ローラとして用いられている。図1は繊維としての利用を纏めたものである。素材として優れている反面、接着性や染色性に劣る。榎本講師は、そのために素材の表面改質を研究している。図2は講演中の講師である。

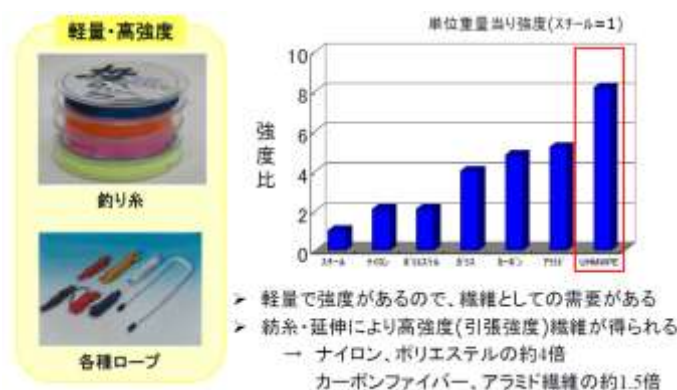


図1 UHMWPEの繊維としての利用と他の材料との比較



図2 講演中の榎本講師

表面改質の方法としては、表面を機械的に荒らす物理処理、処理効果が短いが大気中での処理が可能なコロナ処理、真空中での処理が必要ではあるが均一性が良いプラズマ処理、設備に限られるが表面処理の効果が長持ちする放射線グラフト重合処理、特別な設備は不要ではあるが廃液処理が必要な薬品処理等がある。表面処理によって、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-SO_3H$ などを付与し、接着や染色を容易にするものである。放射線を利用する利点として、①ポリマーに均一にラジカルが生成できる、②形状の複雑なポリマーにもグラフトできる、③ポリマー内部深くまでグラフトできる、④グラフト生成物に開始剤などの残滓がない等が挙げられた。

UHMWPEの室温での γ 線照射とその後の大気中保管の結果から、ヒドロパーオキシドがグラフト重合に重要な役割を果たしていること、従ってヒドロパーオキシドを積極的に利用することにより、作業性を向上させることができるという重要な結果を見出している。

図3はモノマーにアクリル酸 (AA grafted 230%) を用いた染料による着色の高倍率写真である。AAグラフト化繊維はカチオン染料と半均染性の酸性染料で染色が可能となった。

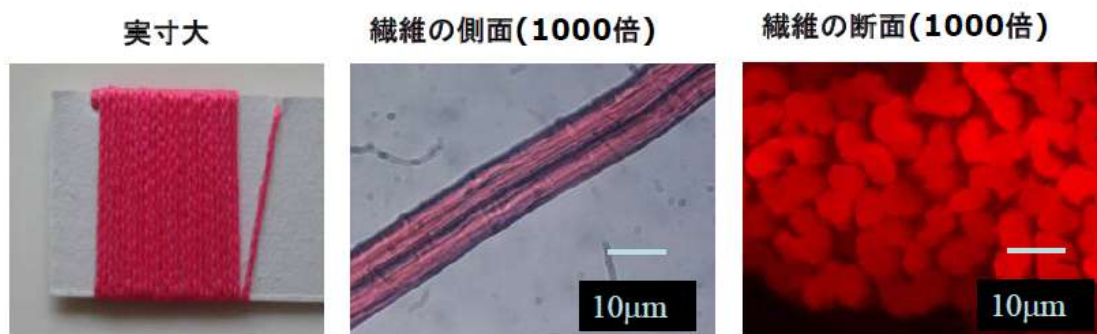


図 3 カチオン染料によるアクリル酸の着色

照射により素材の劣化が気になるが、大気中での γ 線照射、窒素雰囲気中での EB 照射後共に、室温空气中で保存すると、保存期間中に引張強度は一旦低下するが、両照射とも 10 日程度でほぼ一定になり、劣化は限定的であるという結果を得ている。

講演後、プラズマによる表面改質で CF_4 と酸素の混合ガスを用いているが、Ar などの不活性ガスの使用は考えられないか、着色深さをより精度よく測定するためには、どのような方法があるか等の活発な質疑応答がなされた。実験室レベルでは成功しているが、事業化には効率化の向上や廃液処理等の課題が残るようではあるものの、今後の発展が期待される方法である。

(義家敏正 記)

2. 新規な刺激応答性易剥離粘着剤の開発

(地独) 大阪府立産業技術総合研究所 繊維・高分子科 館 秀樹

館講師の講演は、解体材料がなぜ必要から始まり、3R (リサイクル、リユース、リデュース) 技術による材料の使い回しの重要性が述べられた。できるだけ手軽で低コスト、既存の設備の利用が可能で、材料自体は長寿命であることや、3Rの統一基準の必要性が指摘された。

主な解体技術は物理的手法と化学的手法があり、現在は解体や熔融などのマクロな物理的手法が主である。化学反応の利用としては、分解して解体するかUV/EBを用いて固くしてバラスぐらいしかなかった。最近では外部からの刺激により剥離する、電気を流して剥離する等の技術が発達してきた。しかし、応答時間や粘着力、糊残り等の問題点もあった。講演は、①解体性材料の考え方、②架橋型易剥離粘着剤、③分解型易剥離粘着剤、④光分解型架橋剤の4点について行われた。

解体性粘着剤には、固くすることで粘着力を低下させる側鎖架橋型、分解反応により材料をボロボロにする主鎖分解型の2種類がある。図1は架橋型易剥離粘着剤の設計上必要な項目を、図2は剥離のメカニズムを示したものである。

分解型易剥離粘着剤としては、ポリウレタン型粘着剤とポリアセタール型粘着剤について紹介があった。図3は熱酸発生剤による粘着剤の剥離強度変化を示したものであり、SI-60は60°Cで酸素が発生する材料である。新規に合成されたポリアセタール型易剥離粘着剤は、熱酸発生剤添加による易剥離が可能であるが、比較的緩やかな刺激応答-易剥離性をもち、バラツキの制御が必要とのことである。

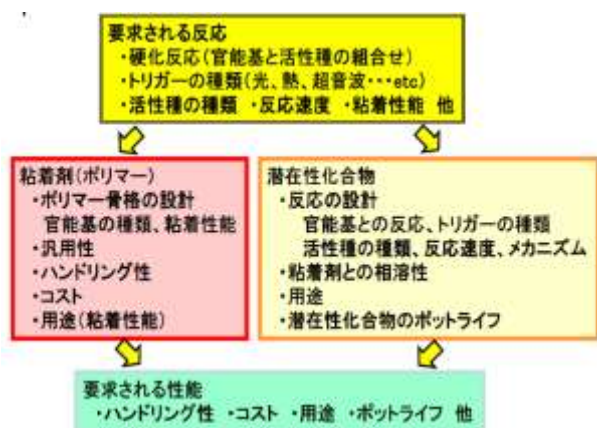


図1 硬化反応による易剥離粘着剤の設計

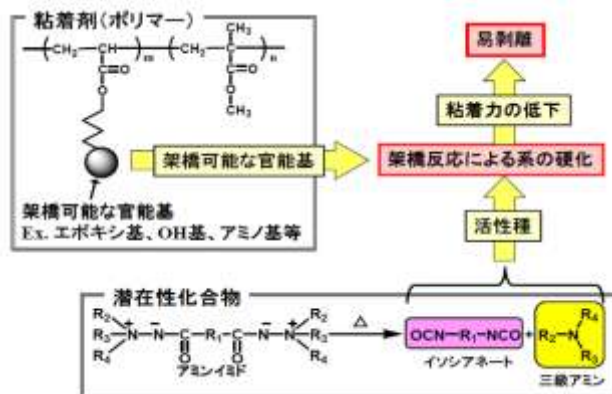


図2 剥離のメカニズム

光分解型架橋剤を組み込んだ粘着剤は、機能性材料や架橋高分子のリサイクルに有用であり、時間的・空間的な分解が容易で、熱によるダメージを考えなくても良いという利点をもつ。講演者が開発したDBzM (1,4-diacetylbenzene 1,4-bis (O-methacryloyl) dioxime)やTBzM (1,3,5-triacetylbenzene 1,3,5-tris (O-methacryloyl) trioxime)は解体性粘着剤の構成要素として有用であることが示された。

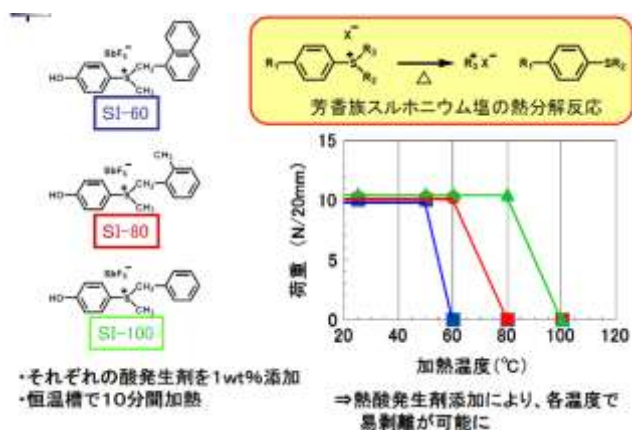


図3 熱酸発生剤による粘着剤の剥離強度変化



図4 質疑応答中の舘講師（左）と奥林座長

質疑応答では、川上の設計では使用期間中は壊れないものを作ることが使命であり、川下のリサイクルでは容易に解体できることが要求され、その間が開き過ぎていること、メーカー各社の製品企画が異なるために、統一企画ができない等の問題点の指摘があった。今後、世界的に素材の供給が制限されることは自明である。リサイクル率を高め、容易にするために必要な研究であることが聴講者に伝わる講演であった。図4は質疑応答中の舘講師と座長の奥林先生である。

(義家敏正 記)

3. 現像時の高分子反応を利用した微細パターン形成法：反応現像画像形成

横浜国立大学 工学研究院 機能発現工学専攻 大山 俊幸氏

「いつも講演では最後に時間がなくなり謝辞が疎かになるため、最初に謝辞を述べます」と聴講者の

笑いを誘うことから講演が始まった。図1は講演中の大山講師の写真である。



図1 講演中の大山講師

当日の講演は、①反応現像画像形成法 (RDP)、②ポジ型 RDP、③ネガ型 RDP、④側鎖型 RDP、⑤側鎖型 RDP を利用した選択的表面装飾の 5つの項目について行われた。

感光性ポリマーを用いた微細パターン形成には2つの流れがあり、1つはIC作製時等に用いて回路形成後除去する、解像度が数十nmと高い高解像度フォトレジストの開発、もう1つは解像度が数μmと多少悪くてもパターンを残存させる、高耐久微細パターンの開発である。

従来型感光性ポリイミドには、特殊な官能基の導入や前駆体の使用が求められ、有機現像や、後加熱 (~300°C) によるイミド化が必要であり、保存安定性が悪く官能基導入による

エンプラとしての特性低下等の問題点があった。講師からエンプラという言葉が最初に出てきたとき、迂闊にも彼らの業界用語の engineering plastic の略と気がつくのに多少時間が掛かった。講師の開発している RDP は、エンプラ主鎖中のカルボン酸類縁基と現像液中の求核剤との反応を用いるものであり、特殊な官能基の導入が不要、熱的閉環が不要、市販エンプラの利用可能、低コスト、高保存安定性等の利点をもつものである。

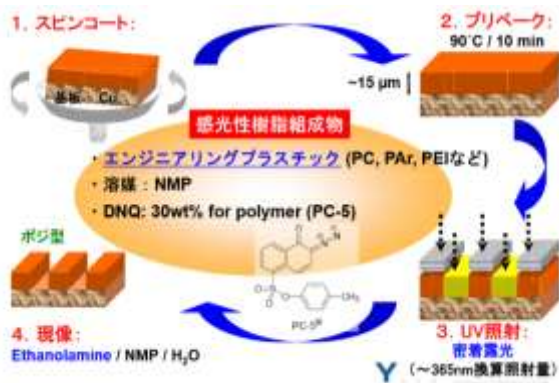


図2 ポジ型 RDP による微細パターン形成

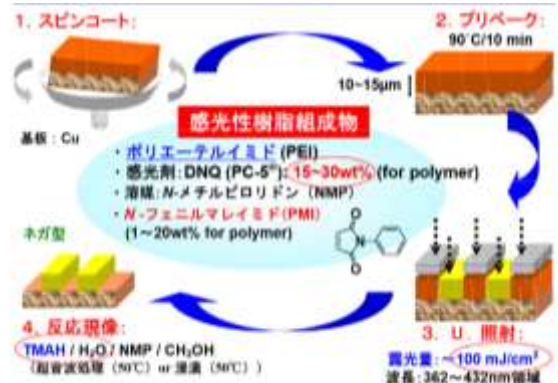


図3 ネガ型 RDP による微細パターン形成

ポジ型 RDP メカニズムの説明があり、(図2参照) その感光特性に影響する因子として、膜と現像液の親和性、エタノールアミンとカルボン酸類縁基との反応性が挙げられた。最近の展開として、ハイパーブランchedポリアミドを合成し、RDPを適応することにより、ポリアミドでのパターンニングの話があった。図3にネガ型 RDP の形成過程を示す。N-フェニルマレイミド (PMI) 添加量が現像液の溶解

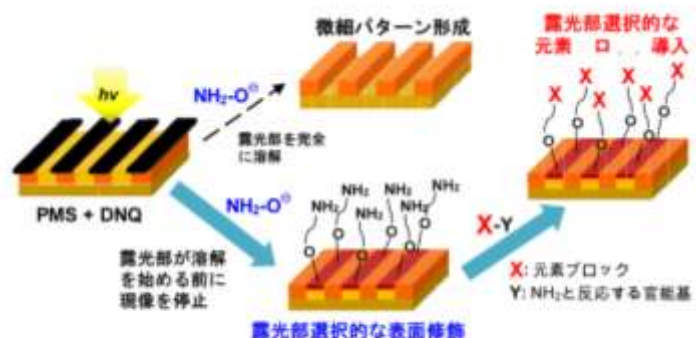


図4 側鎖型 RDP を応用した選択的表面装飾法

性に与える影響や、露光量が現像液の溶解性に与える影響について詳細に検討している。それだけでなく PMI 無添加でのネガ型 RDP や、アルカリ水溶液現像ネガ型 RDP が可能であることも示された。

最後に、イミド基を主鎖ではなく側鎖に付けても良いのではないかと発想から、講師らが開発した、エンプラに感光性を付与する新しい手法 (図 4 参照) についても紹介された。

講演者の最初の予想どおり時間が足らなくなり、最後の 2 つの話が端折られたことは残念であった。銅基板だけでなくシリコン基板への応用、膜厚を数十マイクロンにして電子ビーム窓への応用の可能性等について質疑応答がなされた。講演の中には横浜国立大学の地理的紹介も含まれ、聴衆を飽きさせない講演であった。

(義家敏正 記)

4. 300mm照射幅ライン照射型電子線源「EBエンジン®」及び各種紫外線光源の紹介

浜松ホトニクス (株) 電子管事業部 木村 純氏、山下 雄一氏 (伊藤 真城氏代理)

浜松ホトニクス社の 2 名の技術者による製品とその開発過程の講演である。最初に予定されていた伊藤氏が前日に海外出張が急に決まったため、山下氏の講演となった。木村氏から講演が開始した。講演内容は EB-ENGINE の開発推移、特長、応用例、最後に纏めであった。図 1 は質疑応答中の両氏である。



図 1 質疑応答中の木村氏 (左)、山下氏 (右)

浜松ホトニクス社の最初のスポット照射型 EB-ENGINE は 2006 年に発表された。これは主に電子線を利用している企業、大学等の研究者からの、自分の手持ちの装置が欲しいとの要望に応えるためである。その後、小型・軽量・遮蔽の簡単化・消耗品のユニット化による使い勝手の向上等が行われている。図 2 に EB-ENGINE の特長を示す。また、図 3 はその応用例である。



図 2 EB-ENGINE の特長

EB-ENGINEの特長(照射応用)



図 3 2 台の EB-ENGINE を用いたフィルムの表裏滅菌の例

更に浜松ホトニクス社の装置を使用した島根県産業技術センター・田島政弘氏の電子線アシスト型マイクロリアクター反応によるベンゼンの部分酸化、明倫短期大学・野村章子氏の射出成型型入れ歯用ポリメチルメタクリレート (PMMA) によるアレルギー対策のための表面架橋、大阪大学・大島明博氏のフッ素樹脂の表面機能化の紹介があった。浜松ホトニクス社の、低エネルギーの電子線ならではの応用分野をみつけ、産業化を目指す姿勢が良く理解できた。

照射中の放電を心配する質問があったが、問題にならないとのことである。また製品の詳細についての質問では、ラインの場合、出射窓からの距離がおおよそ 15mm あり、フィルム等の破断による破損が防げること、値段は照射源 2400 万円、システム全体で 3600 万円、フィラメントが 5000 時間持つこと等の回答がなされた。

山下氏の講演は各種紫外線光源の紹介から始まり、LED 光源、エキシマランプおよび深紫外光源の 3 つについて詳細に解説がなされた。

LED 光源は出力が 15W/cm² と高出力であり、フィールドバック機能があり 5%以内という高安定性、低消費電力、小型化という特長をもつ。各種 UV 接着や UV コーティング等に利用されている。

エキシマランプは Xe₂* の解離時に発する光を使用するものである。特長としては従来のランプにない短波長であること、準単一波長であること、低温処理が可能であること、瞬時の ON/OFF が可能であること、水銀レス等が挙げられる。浜松ホトニクス社製では高周波放電を採用しているためチラツキが少なく、平面長尺バルブも開発し大面積均一照射を可能にしている。図 4 は放電方式の比較である。

深紫外光源の特長は高出力、高安定、長寿命、小型、水銀レスである。特に相対出力が 50%になるまでに 5000 時間以上と非常に長寿命である。用途は環境分析、UV 硬化、材料耐性評価等である。

エキシマランプによる表面洗浄についての質問があり、有機汚れが 172nm の光の空气中照射により発生するオゾンと活性酸素により CO₂ になるとの回答があった。浜松ホトニクス社において、多様なニーズに対応する各種の光源が開発されていることが良く分かる講演であった。

(義家敏正 記)



図 4 誘電体バリア放電（既存技術）と RF 放電（浜松ホトニクス社）方式の比較