

第 68 回 UV/EB 研究会聴講記

標記研究会は平成 30 年 6 月 15 日（金）午後 1 時半から 5 時半まで住友クラブにおいて、小宮全氏（JSR 株式会社）、神子直之氏（立命館大学）、大松繁氏（大阪工業大学）及び岡村晴之氏（大阪府立大学）の 4 名の講師をお招きして開催した。座長は前半 2 件を、寺澤隆裕氏（NHV コーポレーション）が、後半 2 件を田中実氏（（株）コーガアイソトープ）が務めた。なお、講演会終了後、講師の先生を囲んで技術交流会が行われた。

1. 日本の UVEB 技術と市場の概観

JSR 株式会社 四日市研究センター長 小宮全

世界の UV/EB 動向に関する議論を行うラドテック国際会議が 2016 年 10 月に東京で開催された。本講演は、この国際会議で発表された日本の UV/EB 技術と市場の概観に関するものである。ラドテック研究会を構成する企業メンバーに対するアンケート調査とアカデミアメンバーによる UVEB 技術ロードマップを対比し、UVEB 技術と市場の現在・将来をあぶりだすという試みの結果を報告いただいた。

まず、市場の全体的な傾向として、日本や世界の GDP に関する説明があった。日本の GDP は東日本大震災のために 2011-12 年に底を打ったが、その後、回復に転じている。また、国際的にみた景気動向は、近年、全体的にゆっくりとした回復を示すが、ロシアとブラジルでは低下傾向が顕著である。次に、自動車や半導体は定常的な成長、インク製造市場は減少傾向だが、UV インク市場は成長傾向を示すなど、個々の市場における動向について示された。

以上の前置きに続いて、ラドテック研究会を構成する UV/EB 企業メンバーに対する興味あるアンケート結果が示された。まず、アンケート回答者の業種だが、素材産業が 24%、UV/EB 硬化材料業界が 38% であり、全体の半数以上がこれら 2 つの業界で占められている（図 2）。また、UV/EB 市場に期待するか

どうかの回答に対しては、幸いなことに、80%の回答者が yes と答えている。さらに、大多数の回答者が、新しい技術やそれに伴う市場に期待している。UV/EB 市場の拡大の原動力となりえるものは何か？という質問に対しては、新しい素材と回答したものが 41%、新しい（硬化）反応と回答したものが 31%、さらに具体的に、UV-LED と回答したものが 22% となり、ここでも、新素材への期待が大きいことがわかる。そして、UV/EB 産業をより増強させる牽引力は何か、という質問には、生産性、低価格化、新技術の出現、環境、3D プリンターなど、多彩な回答が得られたが、やはりここでも、UV-LED に対する期待が大きいことがわかる（図 2）。自身の会社における事業成長をどこに期待するか、という質問では、既存の市場における新製品、既存の市場の拡張などの回答が 36%なのに対して、新たな市場における期待も 44%と、既存市場、新市場の両者に対してバランスのよい期待度が見て取れる。既



図 1 講演中の小宮講師。写真 1 「関西の原子力・放射線研究施設」の展示パネル。

存の市場における期待度では、3つの主要な市場（コーティング、プリンティング、フォトレジスト）が目立つが、中でも3Dプリンティングには17%と大きな期待が寄せられている。

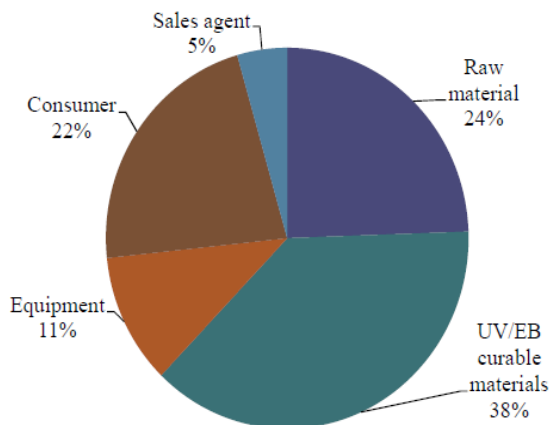


図2 アンケート回答の業種別割合。

最後に、海外における市場への期待度を質問したが、それに対しては、89%がyesと答え、さらに、ターゲットとしてアジア地域を挙げたものが85%と、アジア市場に対する期待は非常に大きいことがわかった（図3）。

以上のような、ラドテック研究会の企業メンバーに対するアンケート結果と、同じくラドテック研究会アカデミアメンバーによって作成されたUV/EB技術ロードマップを比較すると、興味ある結果が得られた。企業メンバーが期待する新技術、新材料とロードマップに紹介された技術を比較すると、表1のようになる。両項目は、良い対応を示しており、両者の融合によって、新たなUV/EB技術と市場が切り開かれることが期待される。

講演では、貴重なアンケート結果に基づいたわかりやすい解説をいただき、今

後の国内でのUV/EBビジネスの方向性が示された。今回の講演会では、関連企業からの参加者が多く見受けられたが、本講演が大いに参考になったものと思われる。

企業の期待	UV/EB 技術ロードマップの項目
新規の反応	イミド化の低温化、耐熱性高分子の低温硬化
	影部のUV硬化、遅延硬化
	光リビングラジカ重合
	光塩基発生剤、光 ROMP 開始剤、LED 用開始剤、レドックス計開始系
新規の原材料	3D プリンター用生体適合材料
	導電性接着剤、易解体性接着剤、光接着、構造材料接着材
	高熱伝導性塗料・インク、遮熱塗料
	自己修復材料、防曇コーティング、飛散防止コーティング
	フレキシブルハードコート、有機無機ハイブリッドコーティング
	ガスバリアコーティング、セルフクリーニングコーティング、親水性コーティング
UV-LED などの新光源	UV+IR ハイブリッド、パルスドキセン、UV-LED、エキシマランプ
	EUV 線源、超低エネルギー電子線装置

表1 ラドテック研究会企業メンバーの期待とUV/EB技術ロードマップの対比。

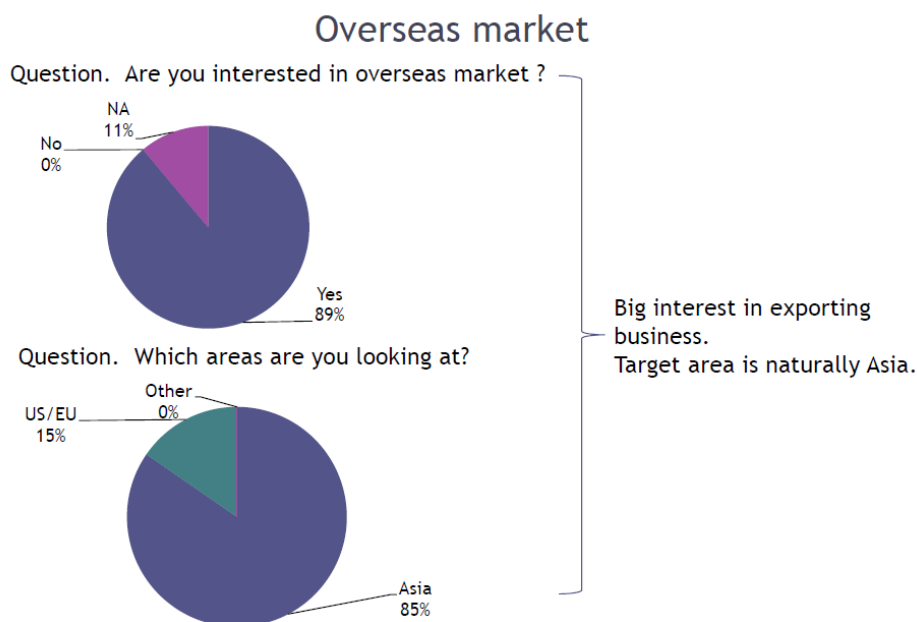


図3 UV/EB 業界における地域別海外市場期待度。

(岩瀬彰宏 記)

2. 紫外線を用いた水処理技術の現況と今後の展望

立命館大学 理工学部 環境システム工学科 教授 神子直之

水処理（浄水処理、下排水処理）は、現代社会において無くてはならない重要な社会インフラの1つである。水処理では紫外線照射が有効であるが、最近では、従来、主に用いられてきた低圧水銀ランプは、UV-LED やエキシマランプといった新規光源にとって代われようとしている。本講演では、水処理における紫外線照射の現状と今後の展望について解説いただいた。

まず初めに、水質汚濁の原因になるものとして、0-157 のようなヒトに感染して健康障害をもたらす微生物、PAH(多環芳香族炭化水素)のようなヒトや生態系に悪影響を及ぼす有害物、溶存酸素を消費し水質を悪化させる有機物、プランクトン増殖の原因となる栄養源が挙げられた。これら进行处理して用途に合わせた水質の水を得ることは、上下水道、産業排水、などで必要であり、原理的には紫外線照射が効果的である。そこで、次に水処理における紫外線照射の役割について説明があった。紫外線の役割には2つあり、まず1つは、微生物の不活化である。デオキシリボ核酸（DNA）は、光の波長が 260nm 付近に吸収ピークを持つため、この波長の紫外線により、例えば、核酸塩基のうちの2つのピリミジンが結合して遺伝情報としての鋳型活性のない二量体となり、DNA 複製が阻害されることで微生物は不活性化し、水の消毒が達成されるのである（図2）。もう1つは紫外線による微量有害物の分解で、過酸化水素水を添加した水に紫外線を当てて、光分解産物の OH ラジカルを利用したり、プール水の結合塩素の分解に紫外線が用いられる。紫外線照射で今までよく使われるのは波長 254nm の紫外線を発する低圧水銀ランプである。この波長の紫外線では、大腸菌の 99.9%不活化に要する紫外線量は $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ なので、低圧水銀ランプで数秒の照射で達成できる。

細菌類では $20\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、ウイルス類では $80\text{--}150\text{mJ}/\text{cm}^2$ 程度で 99.9%不活化が活性できる。

さて、紫外線照射を実際の水処理場で行うには、効率よく連続的に水に照射する必要がある。そこで、SUS 製の大きな円筒中に石英ガラス製のスリーブに紫外線ランプを挿入したものを設置し、SUS とスリーブの間を流れる液体に紫外線を照射する二重円筒型装置が一般的である（図3）。この装置では、紫外線量の分布が生じてしまったり、ランプ出力やスリーブ透過率の減少、水の吸光度の変動など、様々な要因が紫外線による水処理効果に影響するため、関連分野での議論がなされている。



図1 講演中の神子講師。

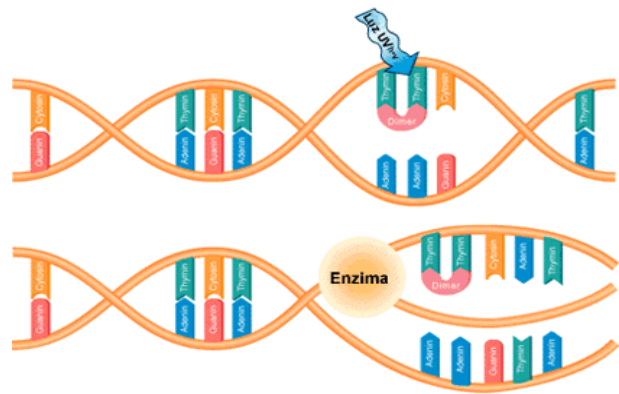


図2 微生物不活化のメカニズム。DNA のチミン二量体ができ（上図）、複製を阻害する。

紫外線による水処理の現況としては、水道における耐塩素性病原原虫クリプトスポリジウム等対策指針が公表されて11年が経過した。地表水以外を原水とする浄水場への紫外線導入が進んでいる。また国内の下水処理、小規模用水の消毒、飲料工場での消毒にも用いられていると聞いているが、その程度の広がりがあるかは不明ということである。

今後の紫外線照射は、新規光源である UV-LED, エキシマランプの利用が魅力的である

(図4)。これらの光源は、水銀ランプと比べて、水銀を使用しないこと、長寿命化、高効率化が図れることなど、多くの利点を有する。

今後、UV-LED, エキシマランプならではのアプリケーション開発（波長選択性の増大、コンパクト化、点灯立ち上げの速さなど）が重要となる。

Figure 2.10. Example of UV Disinfection Equipment

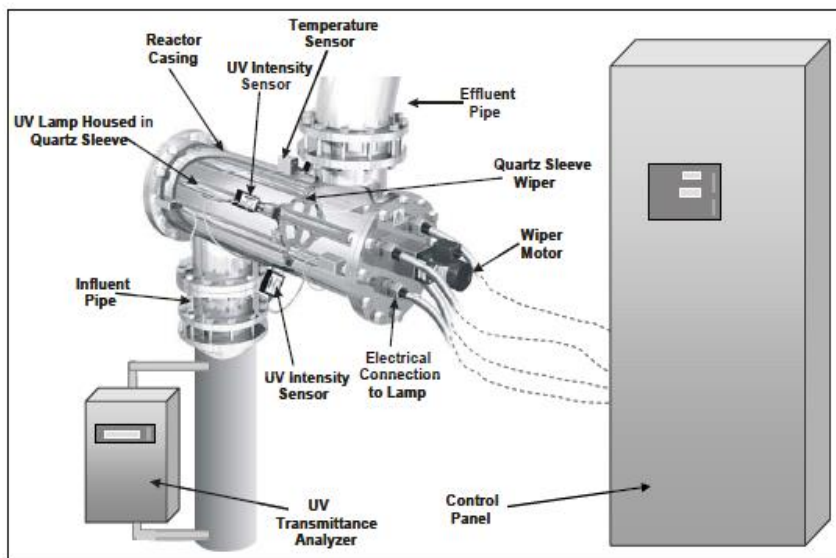


図3 水道用紫外線照射装置

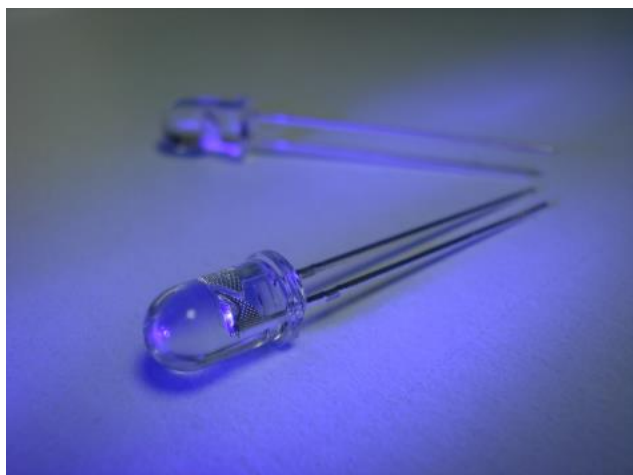


図4 紫外線照射の新規光源として期待される UV-LED(左図)とエキシマランプ (右図)。

最後に、今までマイナーだった水への紫外線照射が現在脚光を浴びており、今後、UV-LED など新規光源の進化で、さらに紫外線照射が社会に役立つものになるよう努力していきたいと、講演をしめくられた。

(岩瀬彰宏 記)

3. 周波数スペクトルバンド画像を用いた紙幣真偽識別

大阪工業大学 ロボティクス&デザイン工学部 客員教授 大松 繁

通貨は、国家によって価値が保証された、決済のための価値交換媒体である。そのため国の信用によって安定したり不安定になる。従って偽造通貨はその国の信用を揺るがし、最悪の場合、国家の転覆をも生じかねない性質を持つため、どの国においても金額の多少に関わらず重罰が適用されている。日本の紙幣に用いられている偽造防止技術には超細密線画、特殊発光インキ、パールインキ、深凹版印刷、マイクロ文字、潜像模様、潜像パール模様、すき入れバーパターン、近赤外光反応などがある。これらの技術を組み合わせて偽造が困難な紙幣を実現している。

紙幣の真偽識別は、従来は絵柄や色合いの差異など人の目により判断されてきた。機械を用いた検出ではインクの磁気特性などが用いられているに過ぎない。機械を用いた自動化では、自動的に偽造部分を抽出することが必要である。講師はこの目的のために装置を自作し、非常の高い精度での判別を可能にした。

原理は可視光、赤外線光、紫外線光を用いて紙幣の紙や印刷に用いられているインクの吸収特性を調べることである。真札では写っている場所が偽札では写っていないことを利用する。例えば野口英世博士の千円札では千円の文字は可視光では見えるが 780nm バンドでは消える。図 3 はシンガポールの 10 ドル紙幣の例である。330nm 付近で数字のみを見ることができる。

実際の札には汚れやしわ等があるので、自動測定時にはその補正が重要である。そのために処理手順としては、位置合わせ、コントラスト補正、光の偏り補正、基準画像と対象画像の差分の絶対値の計算、画像の 2 値化、2 値化画像からエッジの除去ノイズ除去、ノイズ除去、偽造の判定、である。

講演者が開発したサブバンド画像計測装置の概要を図 2 に示す。特定波長の入射光生成部とカメラに取り付けられた特定波長を通すバンドパスフィルタとカメラからなっている。入射光源は LED で構成され、媒体テーブ



図 1 講演中の大松講師。

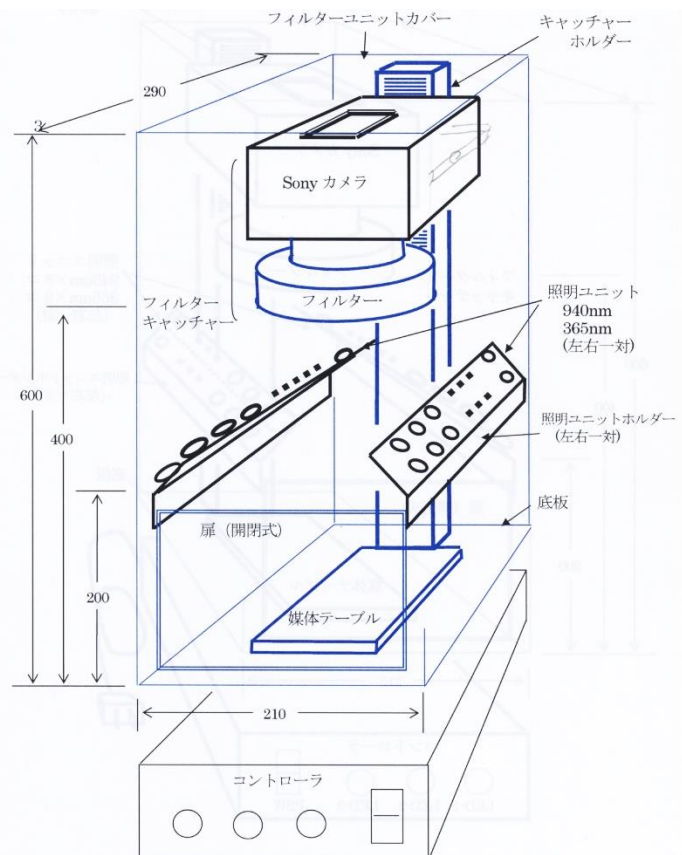


図 2 測定装

ルに略均一の光を入射できるようになっている。この測定装置は、紫外域、可視域、近赤外域に分けて入射光を生成できる。

位置合わせでは、真券画像に対して検査媒体の写っている部分を使用して、画像の位置をテンプレートマッチングにより計算する。同時に画像の傾きがあれば修正を行う。コントラスト調整では、真券と検査媒体の画像の輝度の最大と最小を一致させる。明るさの偏り補正では、光の当たり方などが画像によって異なる場合を考慮している。画像の2値化処理では縦、横それぞれ4等分した場所ごとに閾値を設定する。分割方法は試行錯誤により決定している。図4に示すように異常箇所は白く表示される。しかし白の箇所がノイズである可能性があるので、その領域が小さければノイズと判定して除去している。

ブロック毎に白の割合を調べ、5割以上白ければ偽造部分として白く塗りつぶす、そうでなければ正常部分として黒く塗りつぶす。処理後、白が残れば偽券と判定する。現在、人が判断した場合に近い精度で偽造部分抽出を達成している。

紙幣の真偽識別を高精度で行う技術は社会の安全・安心のために重要である。通常は絵柄や色合いの差異やインクの磁気特性などで偽造札の検出を行っている。米ドルは金属片を札に入れているそうである。しかしこれら方法を潜り抜ける偽造札が現れている。ATMでは10～20枚/秒で札が数えられているため、検出速度も重要である。本研究は、紫外領域～熱赤外領域に渡るスペクトルバンド画像を計測し、真券が有するスペクトルバンド画像と比較することで紙幣の真偽識別を行う手法であり、実用化が期待される。

講師は測定装置を会場に持参し、講演中に実演をする予定であったが、うまく働かず、研究会終了後に測定を実演した。参加者は光の波長による像の変化を実際に見ることができ、日ごろ慣れ親しんでいる札の光特性を実感できた。

(義家敏正 記)



可視光



330nm 近傍のサブバンド図

図3 シンガポール \$10。



図4 千円札の2値化の例

4. 深紫外 LED を用いたアクリルおよびエポキシ光硬化樹脂の作製

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 准教授 岡村晴之

光硬化とは光エネルギーの作用で液状から固体に変化させることで、硬化させることである。その合成有機材料は光硬化性樹脂と呼ばれ、ベース樹脂と光重合開始剤が含まれる。反応は図2に示すように、まず光重合開始剤が紫外線を吸収する、次にこの紫外線を吸収した光重合開始剤が活性化する、更に活性化した光重合開始剤は分解等を経て樹脂成分に反応し、連鎖的に反応が進行する、そして最終的には3次元的に架橋化反応が進行して分子量が増大し、硬化する。硬化作用の光としては紫外線が一般的に広く用いられている。

反応が開始すると基質が成長活性種(ラジカル、カチオン、またはアニオン)となり、反応が連鎖的に続く連鎖重合となる。ラジカル重合反応系では、光により重合開始剤が分解しラジカルを発生させ、これがモノマーと反応して新たなラジカル活性種を生み出す。一般的には硬化速度が速く、熱による促進が少ない。カチオン重合反応系では、光により重合開始剤が分解して酸を生成させ、これがモノマーと反応してカチオン活性種を生み出す。硬化収縮の低減による密着性の向上や薄膜硬化可能(酸素阻害フリー)などの特性を持つ。

本講演では多量に用いられているアクリル樹脂(ラジカル重合反応系)とエポキシ樹脂(カチオン重合反応系)の波長、光開始剤、膜厚、雰囲気による影響が紹介された。

光源としては、日機装製深紫外LED光源(SMD シリーズ: 265、285、300 nm)が用いられた。2行12列のLEDアレイが3 cm×10 cmの長方形上に配置され、光強度は265、285、300 nmでそれぞれ0.28、0.74、0.70 mW/cm²であった。厚膜の評価は光示差走査熱量計(島津製作所Photo-DSCシステム)により行った。光示差走査熱量計を用いると反応速度や最終反応率などの情報が得られる。発熱量は反応速度に相当し、その積分が反応率となる。サンプル(1~10 mg)を直径5 mmのアルミニウムパンにセットした。光源としては、キセノンランプ(朝日分光製MAX-301(300 W))(254, 285, 300, または365 nmフィルタ使用)あるいは高圧水銀灯(浜松ホトニクス製Lightningcure LC8)をフィルター無しで使用した。

アクリル光硬化樹脂のベース樹脂としては、6官能アクリレートであるペンタエリスリトールヘキサアクリレート(A-DPH)が使用された。光ラジカル開始剤として2, 4, 6-トリメチルフェニル-ジフェニルホスフィンオキシド(TPO), 2, 2-ジメトキシフェニルアセト9 フェノン(DMPA), 1-ヒドロキシシク



図1 講演中の岡村講師。

$h\nu(265, 285, 300 \text{ nm})$



図2 講演中の岡村講師。

ロヘキシルフェニルケトン (HCPK), 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン (HMPP), ビアセチルモノオキシム-0-ベンゾエート (BAOBE) [6], ビアセチルモノオキシム-0-アセテート (BAOAE) が用いられた (図3参照)。

光開始剤BAOBE が265 nm光用LEDに対する優れた光開始剤であることを明らかにした。光開始剤BAOBE とHCPK は285 nm 用LEDに対して効果的であった。光開始剤HCPK、DMPA あるいはTPO は300 nm 光用LEDに対する優れた光開始剤であることが判明した。また285 nm深紫外LEDを用いたアクリル光硬化樹脂の反応率に及ぼす雰囲気および膜厚の影響について考察した結果、本波長光源は3 μ m以下の薄膜において雰囲気の影響が観測されない有用な光源であることが分かった。

エポキシ光硬化剤樹脂のベース樹脂としては、2官能エポキシである3, 4-エポキシシクロヘキシル

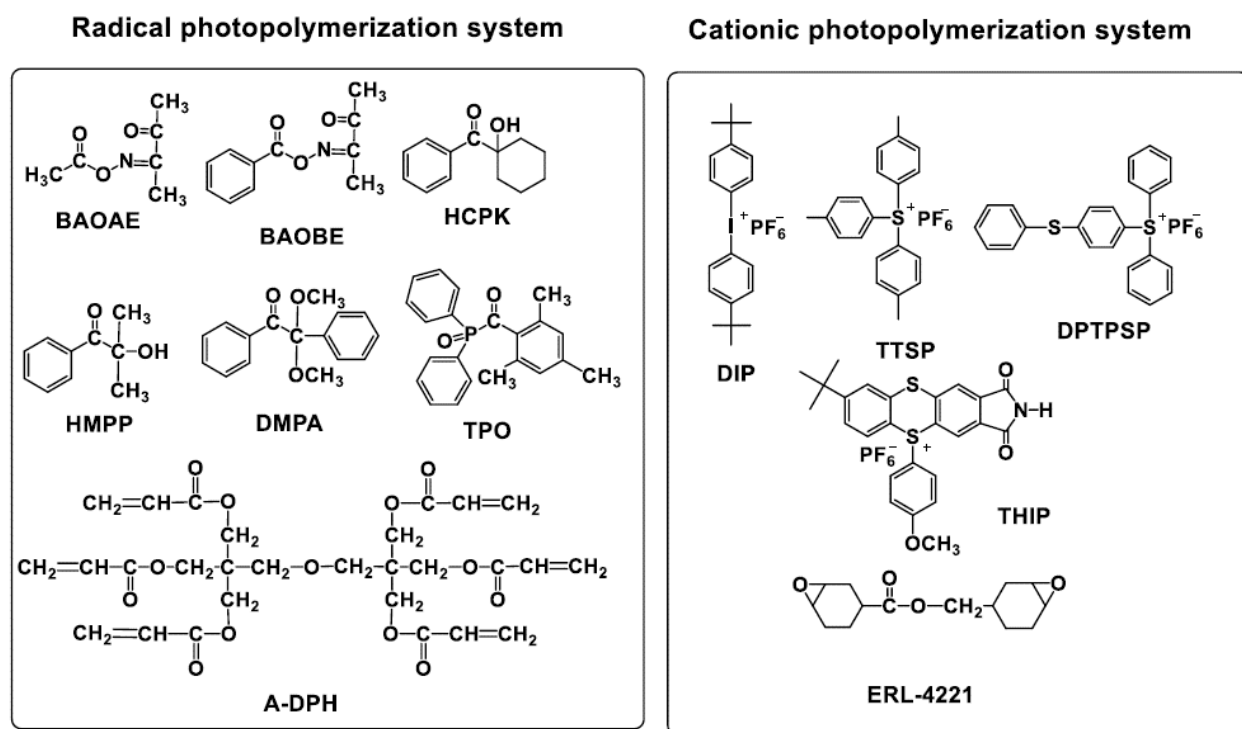


図3 使用した試薬の構造式。

メチル3', 4'-エポキシシクロヘキサノカルボキシレート (ERL-4221、商品名、ユニオンカーバイト社製) が使用された。光酸発生剤としてジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート (DIP), トリス (4-メチルフェニル) スルホニウムヘキサフルオロホスフェート (TTSP), ジフェニル-4- (フェニルチオ) フェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート (DPTPSP), 8-(tert-ブチル-5-(4-メトキシフェニル)-1, 3-ジオキソ-1H-[1, 4]ベンゾジチノ [2, 3-f]-イソインドリウムヘキサフルオロホスフェート (THIP) [8] が用いられた。

深紫外LEDを用いたエポキシ光硬化樹脂の作製において、光酸発生剤DPTPSPと深紫外LEDの組み合わせで高感度光硬化系の構築が可能であった。薄膜では光酸発生剤はDPTPSP > THIP > TTSP > DIP、厚膜ではDPTPSP > TTSP > THIP > DIPの順に効果的であった。さらに、光透過率の計算より、本光硬化系は100 μ m以下での使用が望ましいことが分かった。

質問では膜厚と開始剤の関連や酸素阻害についてのかかなり高度な質問が続いた。酸素阻害についてはこの問題は永遠のテーマの1つであるとの会場からのコメントで締めくくられた。

(義家敏正 記)