

第 57 回 UV/EB 研究会 聴講記

標記研究会は平成 26 年 9 月 12 日 (金) 午後 1 時半から 5 時半までサンエイビル 3F 講義室において、河本浩光氏 (日本合成化学工業 (株))、宮崎孝司氏 (福井大学)、竹井敏氏 (富山県立大学)、瀧健太郎氏 (山形大学) の 4 名の講師をお招きして開催した。座長は前半 2 件を、大嶋隆一郎 (大阪ニュークリアサイエンス協会)、後半 2 件を大島明博氏 (大阪大学) が担当した。なお、講演会終了後、身内のご不孝のため、止むを得ず欠席となった瀧氏以外の 3 名の講師の先生を囲んで技術交流会を行った。

1. ウレタンアクリレートと UV 硬化型機能性材料

日本合成化学工業 (株) 研究開発本部中央研究所 河本 浩光氏

日本合成化学工業のホームページから引用すると当社は、一般工業用材料、食品包装材料、情報電子材料、光学材料、医薬・農薬中間体など幅広い分野における合成樹脂製品を主力とした企業である。

今回は紫外線硬化型樹脂である「紫光™」を中心に講演をお願いした。講演では 1. UV 硬化型樹脂、2. ウレタンアクリレート、3. 紫光 (一般グレード)、4. 紫光 (機能性) について紹介した。

UV 硬化型樹脂の特徴は基材に光開始剤を添加することにより UV 光照射後極めて短時間に重合反応を終了させることが出来ることにある。熱硬化型では 100℃ 以上に温度を高めることによる重合反応であり、UV 硬化型に比べて硬化までに数時間のオーダーを要するだけでなく基材の耐熱性も考慮する必要がある。UV では電子線照射ではエネルギーが高く開始剤を用いることなく硬化反応を起こさせることが可能である。ただ、UV では光を使う関係から対象物が着色材の場合には少々難点がある。

光重合性オリゴマーには本講演の主題であるウレタンアクリレートの他にポリエステルアクリレート、エポキシアクリレートがあり、後者の二つは安価であるのに対して、ウレタンアクリレートは比較的高価で高粘度ではあるが、発現する物性のバリエーションが多く、柔軟で強靱な塗膜、良好な耐摩耗性に加えて硬化性が速いという優れた性質を有する。

ウレタンアクリレートはアクリロイル基を有するヒドロキシアクリレート、ヒドロキシル基を有するポリオール、イソシアネート基を有するポリイソシアネートの組合せにより生成する 1 分子中にウレタン結合とアクリロイル基を有する化合物である。その際、アクリロイル基を増すと硬度があがり、ポリオールの分子量が高いと軟化し、低分子量では硬化する性質がある (図 1)。従って、UV 硬化型ウレタンアクリレートでは原料の選択により硬度を硬いものから柔らかいものまで広範囲に制御可能である。然しながら、UV 光が照射されない部位は硬化反応を起こさないの、複雑な形状のものに対しては制

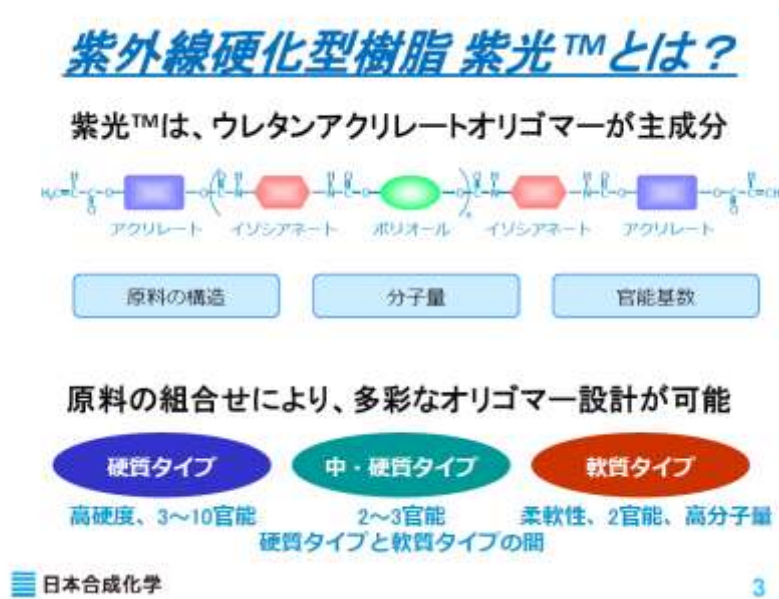
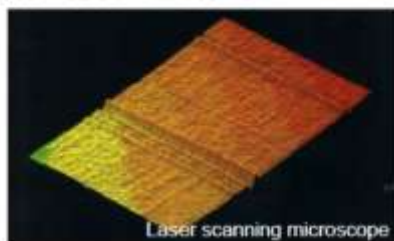


図 1 紫光™ の説明図

### 【3】UV硬化塗膜の復元性

＜傷付け直後の塗膜状態＞



数分後

＜数分後復元状態＞

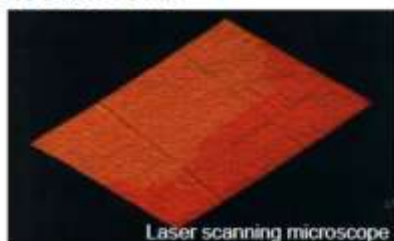


図2 自己復元性の例

約がある。しかしこの課題も製造ラインにおいて適切な光源の配置などを講じることによって解決が可能である。

同社ではウレタンアクリレートオリゴマーを主成分とする多様な製品「紫光™」を市場に出している。

講演では硬質系から軟質系までの製品に関して詳細に紹介があった。注意すべきは塗膜とした場合には硬化に伴う収縮の問題がある。硬度の大きい膜では硬化に伴う収縮が大きいと基材との間で歪を生ずることとなるので、適当なモノマーの添加により収縮率の改善を図っている。

講演の最後には開発中の高機能フィルムとして、防汚機能ハードコート、高屈曲ハードコート、自己復元性コート剤、ガラス密着コートの紹介があった。スマートフォンの普及に伴いパネルの指紋付着が問題となっている。同社が開発したコート剤では指紋がついてもキムワイプで簡単にふき取れるそうである。高屈曲ハードコートは180度程度まで屈曲可能である。印象的であったのは自己復元性コート剤である。これは1液型のUV硬化型ウレタンアクリレートでプラスチック基材への密着性に優れ、硬化後は塗膜表面の傷が瞬時に復元するようで、ノートPCの筐体や傷のつきやすいキッチンなどに使用されてい

る。図2はそのデモの写真である。傷をつけた塗膜が数分で復元している。ガラス密着性やUV硬化性に優れたUT-5181は、例えばスマートフォンのコートに使用されているそうである。従来の手法でガラス表面にフィルムをコートする際には化学処理やプラズマ処理などガラス表面を活性化する必要があった。同社の製品ではガラス基材上にUV硬化型ガラス密着樹脂液を塗布、乾燥後にUV照射することによりUV硬化層をガラス基材に直接密着させることが可能である。

このように紫光というネーミングもさることながら、ウレタンアクリレートの紫外線硬化の特性を様々な分野に存分に応用している同社のすぐれた技術陣に敬意を表したい。

(大嶋隆一郎 記)

## 2. ポリエステル繊維への電子線グラフト重合について

福井大学大学院工学研究科繊維先端工学専攻 宮崎 孝司氏

福井大学は学内に独自の電子線照射装置(250keV)を有し、グラフト反応を利用して様々な繊維材料に機能性を付与する研究を行い、多大な成果を得ている。前回の廣垣氏に続いて今回は宮崎氏にポリエステル繊維についての講演をお願いした。

ポリエステルは我々になじみのある高分子材料であり、化繊の代表というイメージがある。世界で生産される化学繊維のなかで、ポリエステル繊維は全体の70%以上を占めるそうである。ポリエステル繊維は機械的性質、熱的性質、耐薬品性等に優れているので、衣料だけでなく、産業用材料としても広く使われているとのことである。そのため、ポリエステル繊維に対する改質、機能性付与に対するニーズは高いが、原料であるポリエチレンテレフタレートのような、構造中に芳香環の多いポリマーは耐放射線性が高く放射線照射によるラジカル生成率が低いという難題があり、放射線グラフトの適用にはこれを解決しなければならない。

### 加速電圧の制御による傾斜機能付与

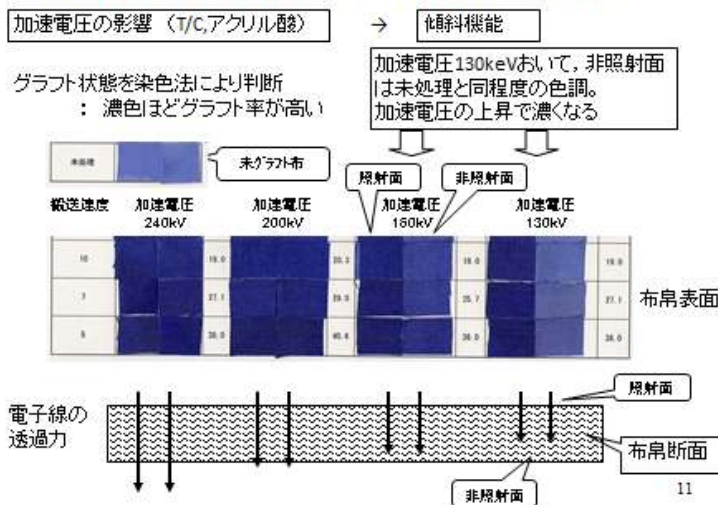


図1 布帛の表裏の染色の加速電圧依存

に対する透過力に関係するので、目標とする改質領域の制御に関係し、電流は放射線線量と関係するので、生成ラジカル量と関係する。一例にアクリル酸の布帛の加速電圧の変化に伴う染色の変化を示した(図1)。加速電圧を240kVとした場合には電子線は布帛を透過するので、表面も裏面も同様に染色されるが、加速電圧を130kVまで低下させると電子線は布帛を透過出来ず、照射側表面は染色されるが、裏面は未処理の布帛と同程度にしか染色されない。また、照射線量を上げると基質の高分子が損傷をうけるため、物性への影響が生ずる。高強度PE繊維とポリエステル繊維の引っ張り強度の照射量に対する依存性を測定するとPE繊維の劣化の程度は小さいが、ポリエステル繊維では80kGyではもとの強度の90%以下まで劣化する。

次の話題は製紙に用いられる径の大きなポリエステル繊維ワイヤーからなる製紙用メッシュの防汚加工であった。通常の繊維は10μmのオーダーであるが、ここで用いられるのは200μmと太い繊維

である。製紙工場では古紙の再生処理工程の際に、古紙に残存している粘着剤などがメッシュに付着して耐久性の低下など悪影響を及ぼす。そのため、ポリエステル繊維表面を親水化して付着防止を図った。実験ではアクリル酸(AA)、アクリルアミド(AAm)、グリシジルメタクリレート(GMA)との電子線照射重合とその後の化学処理を行い親水化を検討した。結果としてGMAグラフト処理後にジオール化した際には著しい親水性の向上が認められ、メッシュの防汚効果が確認出来た。

図2に結果のまとめを示す。

講演ではまず一般的な高分子材料に対する放射線グラフト重合の説明後、宮崎氏らが行っている研究について紹介した。照射法には予め材料に電子線照射を行ってからモノマー液に含浸して重合反応を進める前照射法と、材料をモノマー液に浸漬し照射を行う同時照射法がある。照射時に大気中の酸素は重合反応を阻害するため、宮崎氏らは基材をフィルムでサンドイッチして電子線照射することを試みた。フィルムで挿むことによってグラフト率は大幅に改善することが明らかとなった。電子線照射の制御因子には加速電圧と電流値がある。加速電圧は被照射材

### ポリエステル繊維のグラフト率を高めるために

- 1) 線量は高い方がグラフト率向上
- 2) 空気中の酸素との接触を極力避ける
- 3) モノマー濃度は高い方がグラフト率向上
- 4) モノマーの溶媒は、均一溶解しない系がグラフト率向上
- 5) 後重合はPETのT<sub>g</sub>以上の温度でグラフト率向上
- 6) 繊維の小さい繊維の方が比表面積増大でグラフト率向上

前照射法において、GMAの希釈溶媒と後重合条件を最適化することで20%GMA濃度において、210kGyで40%以上、120kGyで20%以上のグラフト率が得られた。

図2 まとめ

(大嶋隆一郎 記)

3. 高植物由来率のナノ微細加工用フィルム材料

富山県立大学工学部機械システム工学科エコマテリアル工学講座電子材料研究室 竹井 敏氏

まず講師の自己紹介があり、企業から大学へ異動した研究者として、教育と研究のバランスを如何に取るかが課題であるとの話から始まった。

植物の高度利用と微細加工の融合分野、高機能複合材料を作ることが目的で、講演は2つのテーマ、ナノインプリントの加工と電子線リソグラフィについてなされた。植物資源を使う原則として、廃棄物を出さない、毒性の少ない物質から作る、環境への負担を考えて省エネ、使用後分解、再生可能材料の使用等を挙げた。30%以上の植物由来の材料を利用することでバイオマスプラマーク等の認定により、他の製品と差別化できる利点があるとの指摘があった。古代から現代までの微細加工の歴史にも言及し、1500年前には既にプレスにより文字や絵を転写する技術があったこと、15世紀には重ね合わせ印刷技術により多色刷りが可能になったこと、20世紀に入り一気に図2に示すように進歩したこと、例えばφ2nmの繊維をプレスして検査することにも成功していることが紹介された。

講師は植物性天然原料グルコースの尿酸基末端に、極端紫外光に反応するアクリレート基を付与した糖鎖化合物を合成した。これを主成分とした材料の、多くの応用が考えられている。

図3は透明であるが熱線を遮断する特性を利用した自動車用のガラスである。糖鎖なので、蟻に食われることを心配する方もいるかもしれないが、他の有機材料を含むためその心配はないとのこと。また短時間ではあるが、160℃までの耐熱性もある。

有機溶媒とアルカリ現像液を不要とする水溶性極端紫外光レジスト材料を用いたグリーン微細加工技術を開発した。100nmの精度の微細加工が図4に示すように可能である。

質疑応答では、食品を材料として使うことの是非についての質問があり、できるだけ工業用デンプン、肥料用、古古米などで食品にならないものを使うとの回答がなされた。また、山口県萩市では竹を用いてパルプが作られていたとのコメントがあり、現在では処理してセルロースを取り出して使うとの回答があり、その利点として、ヒマワリ、麻と同様に成長性が高いことが挙げられた。

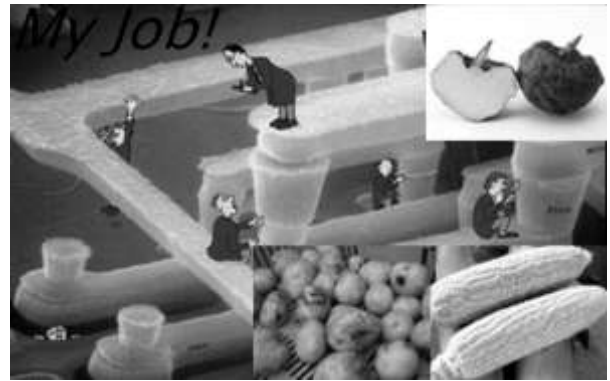


図1 研究のコンセプト

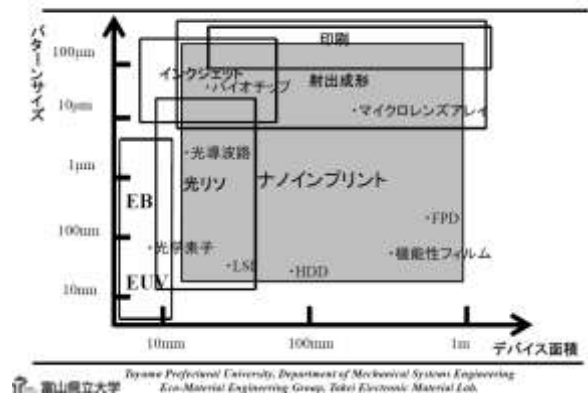


図2 微細加工のサイズと用途

窓ガラスやディスプレイ用  
グリーン防眩フィルムの初期開発に成功

1. 直径230nm・高さ200nmの円柱の高精度ナノ加工性
2. 波長350-800nmで99%以上の高い透明性
3. 5%程度の小さい体積収縮率
4. 160℃の耐熱性
5. 架橋後の有機溶媒耐性
6. 最大6×6cm<sup>2</sup>角の微細加工が可能

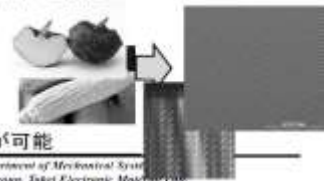


図3 植物の高度利用。水溶性極端紫外レジスト材料を用いたグリーン微細加工の例

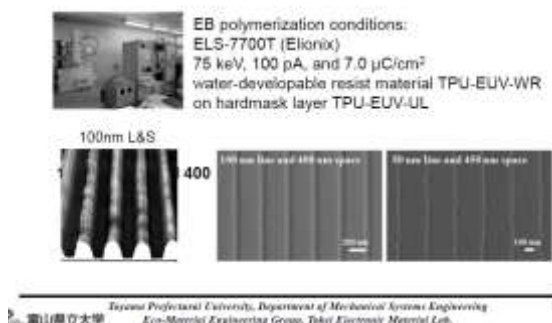


図 4 水溶性極端紫外レジスト材料を用いたグリーン微細加工の例

高植物由来の材料を用いるグリーンナノファブリケーションによって、次世代バイオ・電子デバイスの高度化を可能とし、かつ化石資源の使用量削減に貢献できるものと期待される発表内容であった。

(義家敏正 記)

4. UV 硬化プロセスの解析と応用：3D プリンタ・ナノインプリント・多孔型超低誘電率膜

山形大学大学院理工学研究科機械システム工学専攻 瀧 健太郎氏

UV硬化を用いて、モノマーから現場重合しポリマー化させて成形加工することの必要性とその例（図1参照）についての説明から講演が始まり、多孔型超低誘電率膜の作製、UV硬化過程の解析、3D UVインクジェットプリンター、ロールツールナノインプリントプロセスの4テーマについて講演された。

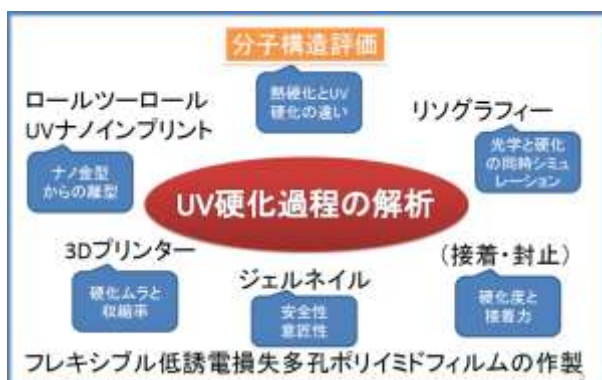


図 1 現場重合と成形加工としての UV 硬化

携帯電話の通信速度は20年間で100万倍になった。最近ではiPhoneの登場により、大容量のデータのやり取りが当たり前になってきている。伝送速度を増加させるためには、電気信号の周波数を増加させる必要がある。しかし高周波化は信号の減衰をもたらす。減衰を防ぐには比誘電率を下げるか、誘電正接 ( $\tan \delta_f$ ) を下げなくてはならない。講演者は電気信号の減衰を抑えるために、フィルムに孔を導入して誘電率の低い空気を入れ、フィルムのみかけの比誘電率を低下させることを行った。

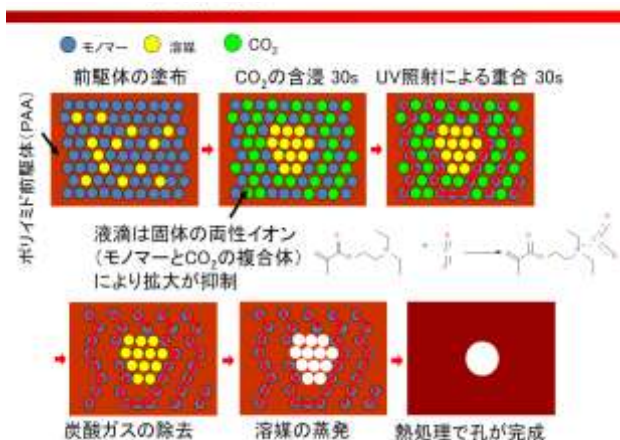


図 2 多孔構造形成メカニズム

図2に多孔構造の形成メカニズムの模式図を示す。まず、前駆体試料を塗布後乾燥させることで、溶媒の量を相分離時にマイナー成分になるように調整する。その後、炭酸ガスを試料に溶解させて、両性イオンを形成させ相分離を誘起し、溶媒の液滴を形成させる。そして、相分離構造を固定化するために紫外線を照射し、モノマーを重合させる。次に、装置から炭酸ガスを排出し、試料を常圧に戻す。液滴中の溶媒が蒸発することで空隙（孔）が形成され、熱処理により図3に示すような多孔ポリイミドができる。

更に、当初の試料サイズ2cm×2cmをスケールアップして、電気回路も作れるように150mm×170mmが可能な製造装置を製作したことが紹介された。大型化したメリットとして製作プロセスが安定化したとのことである。作製した多孔ポリイミド膜に電気回路を描画したところ、十分な密着性と均一性のある回路が形成できることが確認されている。UVナノインプリントの課題の1つとして高価である金型の製作の困難性がある。そのためには図4に示すように、UV硬化シミュレーションにより解決できることが望ましい。その手始めとしてreal time FT-IRの作製に成功し、実時間で反応率等を測定できるようになった。開始反応、成長反応、停止反応、阻害反応をモデル化したシミュレーション結果と実験結果は図5の例のように一致しており、本研究で開発したパラメータ決定法と反応工学モデルが現象を模擬できることを示した。

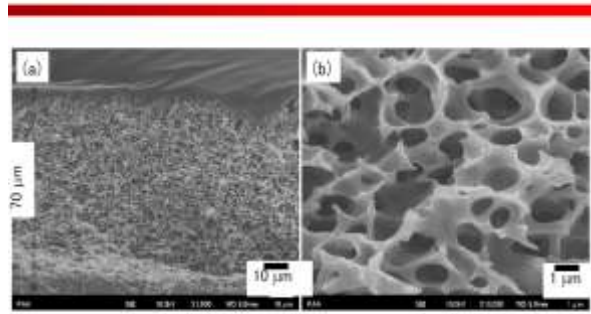


図3 多孔ポリイミド膜断面の走査電子顕微鏡写真

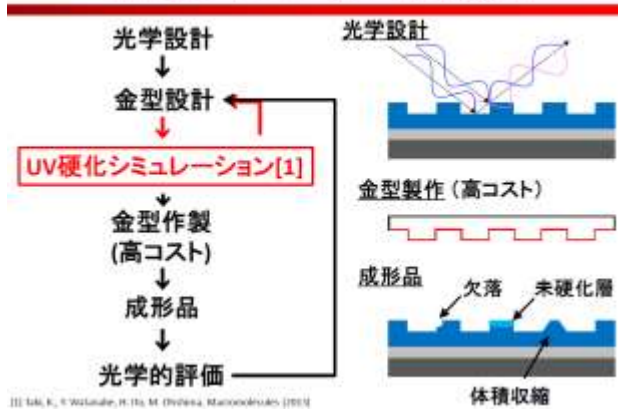


図4 UV ナノプリントの課題

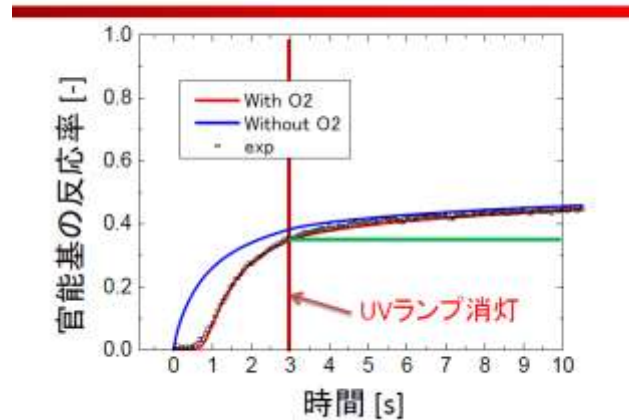


図5 暗反応のシミュレーションと実験との比較

現在は第3次から4次の3Dプリンターブームである。インクジェットプリンタで積層と硬化を繰り返すことにより造形する。空気中の酸素がモノマーの反応に与える影響を調べた。スピンドーター中に置かれたSiウェハの上にインクの滴下+UV照射+インク+UVと最終的に6層を作り、各層の深さ方向の反応率を長焦点ラマン顕微鏡により測定し、層の境の少し下に収縮率の変化が現れることが判明した。

ロールツーロールUVナノインプリントプロセスはプラスチックフィルムに微細構造を転写できるため、多くの応用が提案されている。講演者はその基礎研究として、UV照射強度がUV硬化樹脂フィルムの表面弾性率に与える影響を調べている。その結果、スリットを使った照射を行うと、高い弾性率が得られることを見出している。

以上 UV 硬化樹脂の反応速度論的な観点からの解析と、プロセス条件との関係についての最新の研究成果の紹介であった。

(義家敏正 記)