

◆◆◆ Topics

... p.2

新年のご挨拶

一般社団法人ラドテック研究会 会長 松川公洋

◆◆◆ New Technology

... p.3

光誘起レドックス開始ラジカル重合を用いた室温条件下での影部 UV 硬化

東京理科大学 理工学研究科 先端化学専攻
大門 能, 青木 大亮, 有光 晃二

ラジカル UV 硬化では、光が深部まで届かない影部の硬化が困難である。これまで厚膜や物理的に遮蔽された影部の UV 硬化が多数検討されているが、そのほとんどは重合熱や外部からの加熱を利用している。これらの手法は熱に弱い基材上では適用できない。そこで本研究では、光誘起レドックス開始ラジカル重合に着目し、光塩基発生剤から発生する塩基と過酸化物との酸化還元反応を利用し、室温での影部 UV 硬化を実現したので報告する。

◆◆◆ Planned Activities

... p.7

第 178 回ラドテック研究会講演会

期 日：2023 年 1 月 27 日 (金) 13:00 ~ 16:40
会 場：東京理科大学神楽坂キャンパス 1 号館 17 階
記念講堂

2023 年度「ラドテック研究会勉強会」開催のお知らせ

◆◆◆ News from RadTech

... p.8

第 177 回講演会 (オンライン開催) 報告

第 52 回 UV/EB 表面加工入門講座基礎編
(オンライン開催) 報告

編集後記

入会案内

ラドテック研究会は、UV/EB 表面処理・加工に関連した技術の開発と確立を促進することを目的とし、国際的連携と会員間の情報交換相互理解を深め、関連した分野における調査・研究活動を行っています。UV/EB 表面処理加工に関する情報収集や、国内外への発信、相互理解を望んでいる多くの分野の方々への積極的な入会をお勧めしております。

研究会活動内容

- ①講演会、入門講座、勉強会および見学会の開催
- ②国際会議の開催
- ③ニュースレターの発行 (年 4 回)
- ④年報の作成

会 費

法人会員 入会金 3 万円 年会費 9 万円
個人会員 入会金無し 年会費 1 万円
※但し個人会員は学・官界関係者とする

問い合わせ先

一般社団法人ラドテック研究会
Tel: 03-6261-2750 Fax: 03-6261-2751
E-mail: office@radtechjapan.org

編集・発行

一般社団法人ラドテック研究会

〒 102-0082 東京都千代田区一番町 23-2
番町ロイヤルコート 207

Tel: 03-6261-2750 Fax: 03-6261-2751

E-mail: office@radtechjapan.org

URL: http://www.radtechjapan.org/

Edited and published by RadTech Japan

#207 Bancho Royal Court, 23-2 Ichiban-cho,
Chiyoda-ku Tokyo, 102-0082 Japan

Tel: 03-6261-2750 Fax: 03-6261-2751

N L 編集委員会

猿渡欣幸 (委員長)、小川照彦、清原欣子、
酒井勝壽、菅原輝明、山本洋揮、鷲尾方一、↓ HPはこちらから↓
事務局

編集協力業者

(株) テクノポー



※許可なく転載を禁止します。

 **Topics****2023 年新年のご挨拶**

一般社団法人ラドテック研究会 会長 松川 公洋

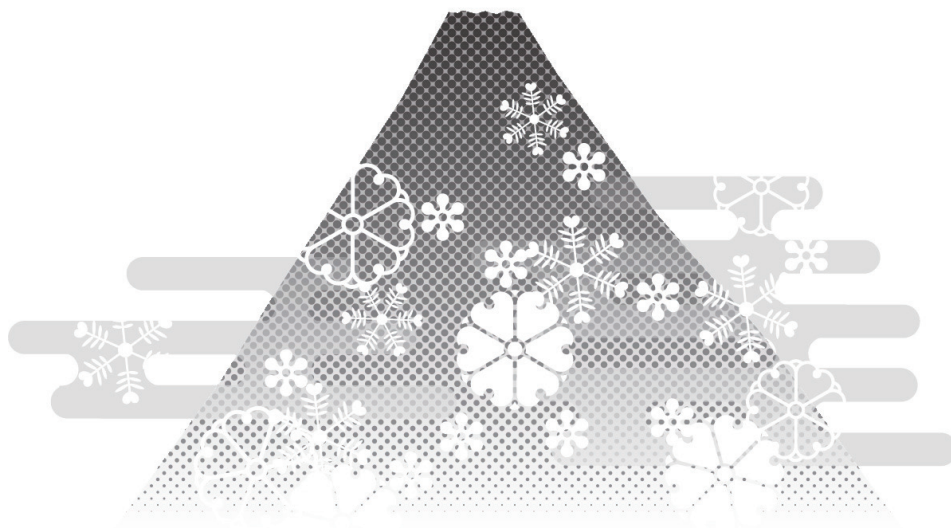
明けましておめでとうございます。会員の皆様におかれましては、コロナ禍での3回目の新年になりますが、制限が緩和された健やかな新春を迎えられたこととお慶び申し上げます。

昨年も本研究会の活動にご理解とご協力を賜り、心より感謝申し上げます。特に、8月につくば国際会議場で開催いたしました、第16回紫外線・電子線硬化技術国際会議 RadTech Asia 2022 を盛会に終えることができましたのは、コロナ禍であったにも関わらず、皆様の絶大なご協力に依るところと了知するとともに深謝の念で一杯です。海外からの参加者にも、ラドテック研究会のアクティビティの高さを示すことができたものと感じています。これを機会に、海外の RadTech Organization との交流を推進していきたいとも考えています。

ウクライナ情勢や極端な円安などから生じる経済的不安定要素は、昨今の産業界に重くのしかかっていますが、それらを跳ね返す技術力を国内外に示すことで、この難局を乗り越えていければと考えます。この発信源の任を本研究会が務められるよう、情報提供と交換の場を更に設けていきたいと思えます。その方策として、本年は他学協会とのコラボレーションを推進していきます。他業種や他分野へのラドテック技術の紹介と情報交換は、研究会の裾野を広げるだけでなく、新技術の開拓に繋がる可能性を秘めており、皆様の役に立てるものと確信しています。情報発信としては、ASTECC 2023 (第18回 先端表面技術展・会議) に3年ぶりに出展いたします。ラドテック研究会の活動を社会に示す最適の場であり、新しい展開を目指していきたいと思えます。

従来からの活動である講演会、講座、勉強会は、充実した内容での開催を企画していく所存です。リモート開催から、徐々にハイブリッドやオンサイト開催できるようになってきて、本研究会が最も重要視している会員間の人的ネットワーク作りが再開できることを嬉しく思っています。講演会場で会員が相互に会っていただける日も近いですので、昨年以上のご参加をお願いいたします。

最後に、本年の皆様のご健勝をお祈り申し上げます。



New Technology

光誘起レドックス開始ラジカル重合を用いた 室温条件下での影部 UV 硬化

東京理科大学 理工学研究科 先端化学専攻
大門 能, 青木 大亮, 有光 晃二



1. はじめに

ラジカル UV 硬化とは、紫外光を照射することで発生するラジカルにより重合反応が進行し、液状の樹脂を硬化させる技術である (図 1)。産業界では、基材表面のコーティング、光接着剤、電子機器のレジスト材料などの多岐の分野において使用される。しかし、ラジカル UV 硬化は空気中の酸素の影響を受けやすく、かつ重合停止反応が生長反応よりも極端に起こりやすいことから、光照射をやめると直ちに重合が停止してしまう¹⁾。その結果、光が深部まで届きにくい厚膜の硬化や、光を散乱または吸収するフィラーや顔料を含む樹脂の硬化、光が物理的に遮られる影部の硬化に利用することが難しく、用途が制限されてしまう (図 2)²⁾。厚膜や影部を硬化させるためには、従来は熱硬化を使用することや、光酸発生剤と熱酸発生剤を使用した熱フロントル重合³⁾などが用いられてきた。しかし、電子機器や熱に弱い基板においては重合熱を使用することは難しい。

そこで本研究では、光誘起レドックス開始ラジカル重合 (後述) に着目し、光塩基発生剤から発生した塩基と過酸化物の酸化還元反応を利用し、室温条件下での影部のラジカル UV 硬化を検討したので報告する。

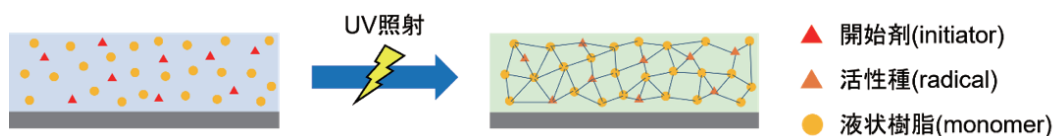


図 1 ラジカル UV 硬化プロセス (イメージ図)

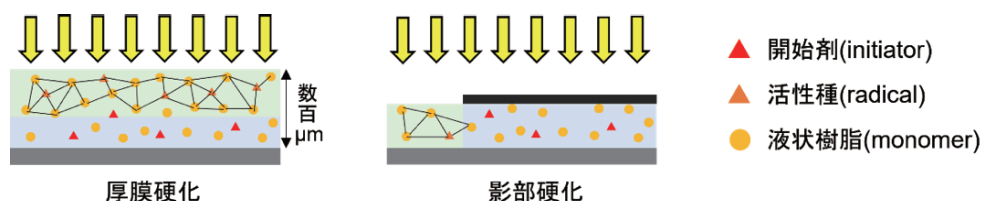


図 2 厚膜・影部による硬化不良 (イメージ図)

2. 光誘起レドックス開始ラジカル重合

アミンを還元剤として、過酸化物を酸化剤として用いることで、低温下でラジカルが発生するレドックス開始剤は 1950 年頃から知られている。しかし、そのラジカル発生機構はよく知られていなかった。レドックス開始剤のラジカル発生機構は 2019 年に C. B. Musgrave らによって量子化学、計算科学を用い提唱された (図 3)⁴⁾。

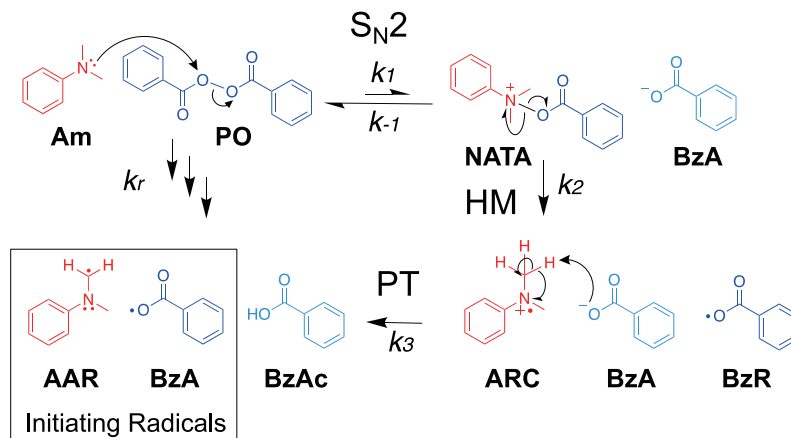


図 3 アミン / 過酸化物レドックス開始剤のラジカル発生機構

そこで、本研究では、照射後に炭酸ガスを発生させずに強塩基を発生させることが可能なクマル酸型光塩基発生剤 (Cou-TMG) を用いた光誘起レドックス開始ラジカル重合 (図 4) により、室温条件下での影部 UV 硬化について検討した。この際、発生した塩基が露光部から未露光部 (影部) へと拡散する過程で、周囲の過酸化剤と反応し、影部硬化が可能になると推定される。

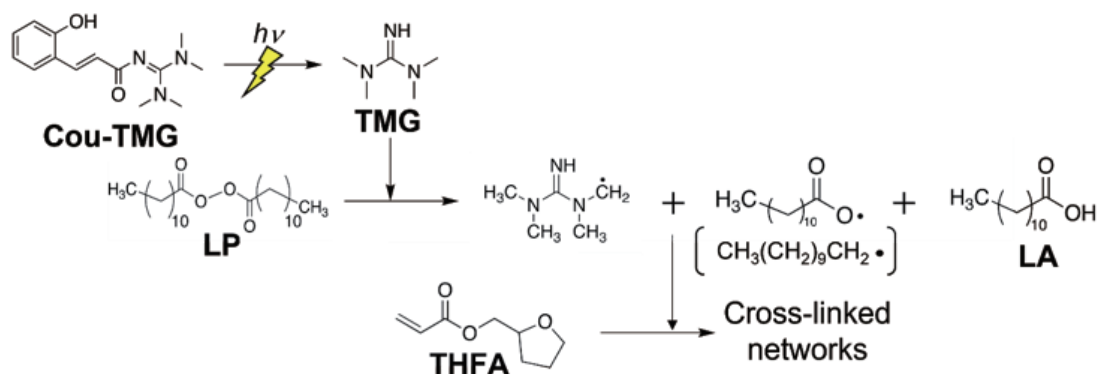


図 4 Cou-TMG と LP を開始剤とした光誘起レドックス開始ラジカル重合

3. 塩基と過酸化剤の組み合わせの最適化

最初に、レドックス開始剤としての機能を果たす塩基と過酸化剤の組み合わせについて複数検討した。検討した塩基は、Mor (morpholine), N-MA (N-methylaniline), Pip (piperidine), 2M2I (2-methyl-2-imidazoline), 2MI (2-methylimidazole), TBD (1, 5, 7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene), TMG (1, 1, 3, 3-tetramethylguanidine) の計 7 種類である。過酸化剤は、LP (lauroyl peroxide), BPO (benzoyl peroxide) の計 2 種類である。

これらを開始剤として用い、単官能モノマーである THFA (tetrahydrofurfuryl acrylate) を試験管中で重合させたところ、硬化が確認された組み合わせは TMG と LP, TMG と BPO, TBD と BPO の組み合わせのみであった。また、TMG と LP を開始剤とした際に得られた硬化物のゲル分率が 99% 以上であることから、これらが最適な塩基と過酸化剤の組み合わせであると判断した (表 1)。また、単官能モノマーにも関わらず、ゲル化が進行したことから、発生したラジカルが側鎖の水素を引き抜く連鎖移動反応により架橋構造が形成されたことが考えられる (図 5, 6)。

表 1 塩基と過酸化剤の組み合わせの最適化結果

Base	Peroxide	Monomer	Cured length[cm]	Degree of swelling[%]	Gel content[%]
TMG	LP	THFA	8.9	615	>99
TMG	BPO		5.2	—	7
TBD	BPO		6.8	—	4

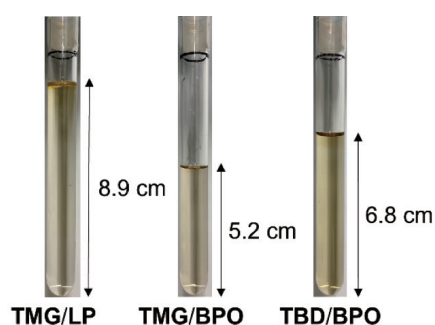


図 5 各組み合わせにおける硬化物の画像

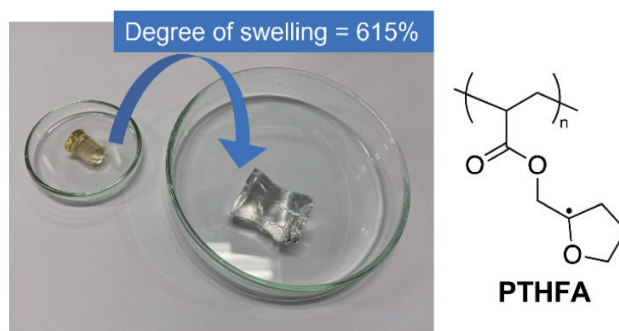


図 6 膨潤した硬化物の画像 (TMG/LP)
左: アセトン浸漬前 右: アセトン浸漬後 (24 時間浸漬後)

4. 光塩基発生剤 (PBG: Photobase Generator) の合成及び光分解挙動の確認

光塩基発生剤とは、照射により遊離の塩基を発生させることができる化合物のことである。1990 年に Cameron と Fréchet により初めて開発された⁹⁾。当初は、脂肪酸 1 級、2 級アミンを発生させる PBG が主流であったが、近年の研究により、アミジン、グアニジンといった有機強塩基を発生させる PBG の開発の報告例も存在する^{6),7),8)}。

PBG には、様々な種類があるが、本研究においてはイオン型 PBG と比べて、溶解性、保存安定性に優れ、また照射後に炭酸ガスを発生させずに塩基を発生させることができるクマル酸型 PBG を選定した⁹⁾。

まずTMGを発生させることが可能なクマル酸型PBG (Cou-TMG) を性状：淡黄色固体、収率70%で合成した。続いて、Cou-TMGが光照射により光分解するかをUV-Visスペクトル測定により確認した。まず、各濃度における365 nm光の吸光度が比例関係であることを確認し(図7)、このときの直線の傾きから波長365 nm光に対するモル吸光係数(3.5 × 10² L/(mol・cm))を算出した。次に濃度2 × 10⁻⁵ mol/Lで調製した溶液に波長365 nmのLED光(10 mW/cm², 0~1000 mJ/cm²)を照射したときのUV-Visスペクトル変化を測定した。その結果、219 nmの等吸収点を持つことから副反応なく光分解することを確認した(図8)。

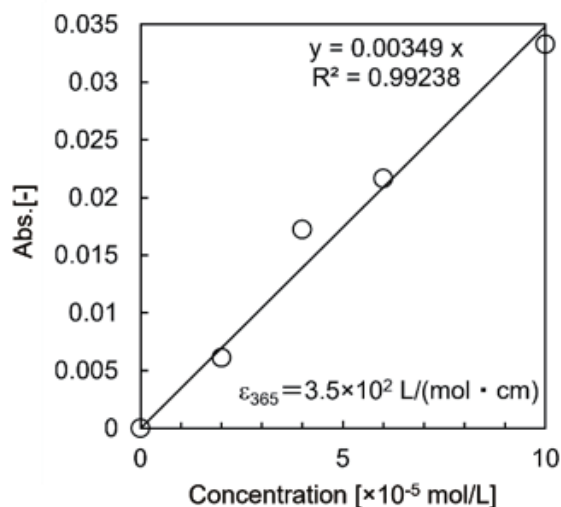


図7 アセトニトリル溶液中のCou-TMGの365 nmの吸収に対する検量線

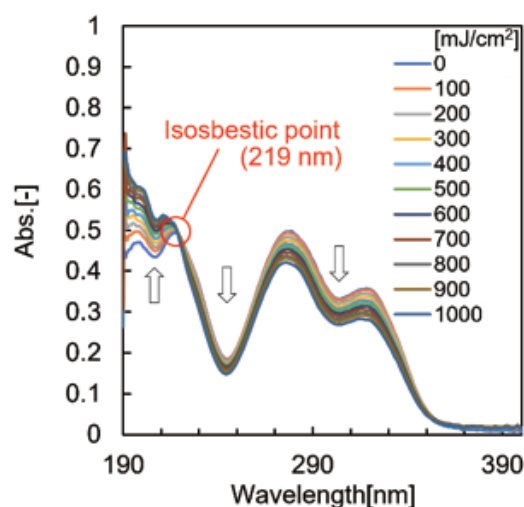


図8 365 nm 光照射時のCou-TMGのUV-Visスペクトル変化

5. 光誘起レドックス開始ラジカル重合を用いた影部UV硬化の評価

Cou-TMGとLPを開始剤とする光誘起レドックス開始ラジカル重合とOmnirad 819 (IGM社の光開始剤)を開始剤とする光ラジカル重合において、どの程度影部が硬化するかを検証した。実験方法は、調製液を内径0.4 cmのNMRチューブに高さ15 cmになるように充填し、アルミホイルで上部を遮光した後、波長365 nmのLED光(10 mW/cm², 12000 mJ/cm²)を照射した。その後、サーモグラフィーで温度変化を観察しながら、室温下(25℃)で1日静置し、未露光部(影部)の硬化部の長さを測定した(図9)。

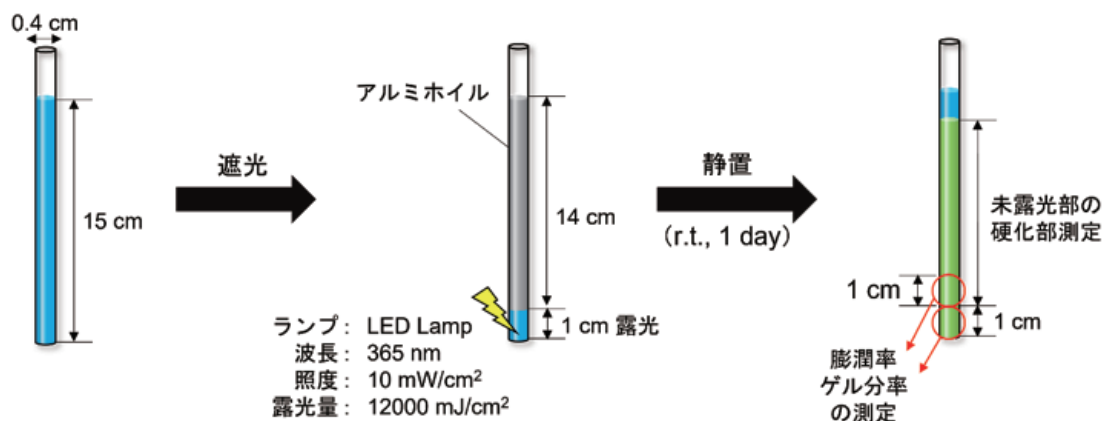


図9 影部UV硬化の実験方法

結果として、Omnirad 819を開始剤とする光ラジカル重合においては、下部1 cmの露光に対して1.1 cmの影部硬化が確認された(表2, 図10)。一方、Cou-TMGとLPを開始剤とする光誘起レドックス開始ラジカル重合においては、下部1 cmの露光に対して7.8 cmの影部硬化が確認された(表3, 図10)。また、サーモグラフィーを用いて温度変化を観察した結果、発熱は観測されなかった(図10)。

表2 Omnirad 819を開始剤とする光ラジカル重合による影部UV硬化の結果

Initiator	Cured length[cm]	Area	Degree of swelling[%]	Gel content[%]
Omnirad819	1.1	Unexposed	2200	34
		Exposed	1337	56

表3 Cou-TMG と LP を開始剤とする光誘起レドックス開始ラジカル重合による影部 UV 硬化の結果

Initiator	Cured length[cm]	Area	Degree of swelling[%]	Gel content[%]
Cou-TMG/LP	7.8	Unexposed	2065	32
		Exposed	1940	90

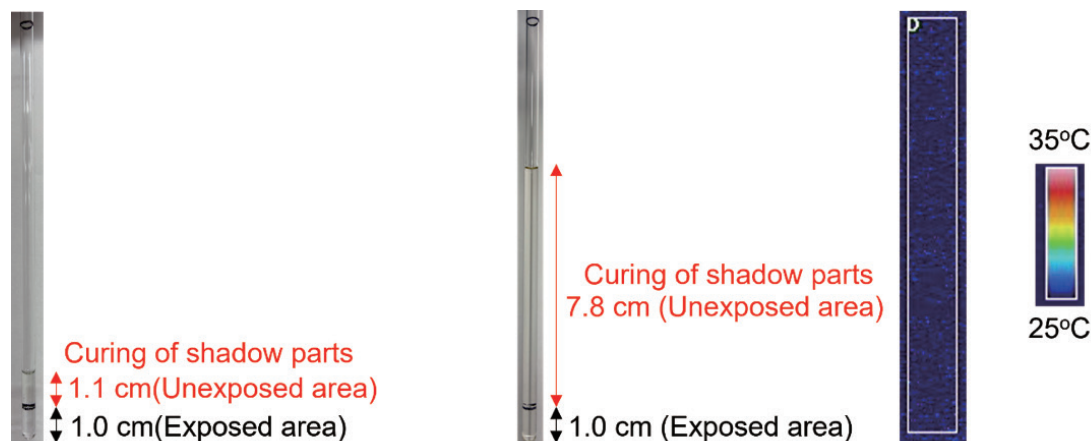


図10 影部 UV 硬化により得られた硬化物の画像及びサーモグラフィー画像
 (左図：Omnirad 819 を開始剤とする光ラジカル重合)
 (右図：Cou-TMG と LP を開始剤とする光誘起レドックス開始ラジカル重合)

両者の硬化挙動の違いに関して、通常の光ラジカル重合では、照射により開始剤から活性ラジカルが生じる。ラジカル重合では、重合停止反応が生長反応よりも極端に起こりやすいため、活性ラジカルは露光部から未露光部（影部）へと拡散することが困難であり、影部硬化が達成されなかったと考えられる。一方、光誘起レドックス開始ラジカル重合の場合、照射により開始剤から塩基が生じる。発生した塩基は、活性ラジカルとは異なり失活しづらく、塩基が露光部から未露光部（影部）へと拡散する過程で、周囲の過酸化剤と反応することによって活性ラジカルが生じ、影部硬化が達成されたと考えられる（図11）。

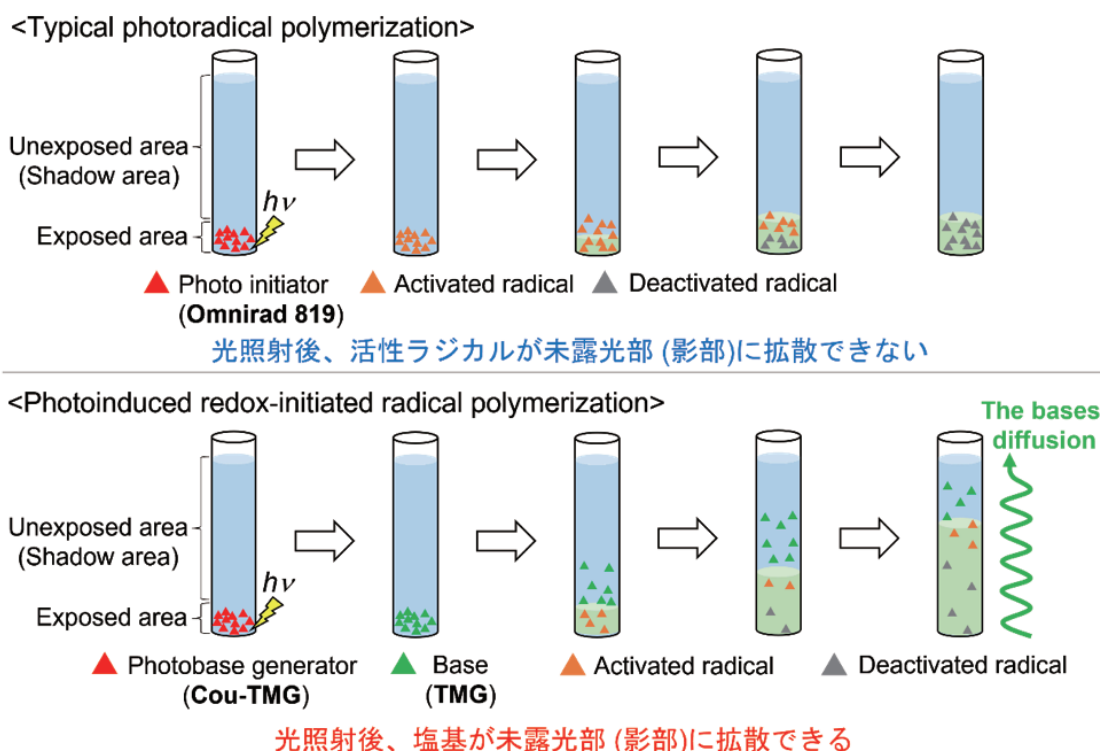


図11 光誘起レドックス開始ラジカル重合の推定メカニズム

6. まとめ

本稿では、従来のラジカル UV 硬化の難点であった光の当たらない影部を発熱することなく硬化させることが可能な「光誘起レドックス開始ラジカル重合」について紹介した。この技術を用いることで、電子機器の影部の接着技術や耐熱性の低い部材の影部硬化、光を散乱または吸収するフィラーや顔料を含む樹脂の硬化への応用が期待される。

(参考文献)

- 1) 有光晃二監修, “UV・EB 硬化技術の最新応用展開”, シーエムシー出版, 2014, 7-8, 50.
- 2) P. Garra, J. Laleveé, C. Dietlin, F. Morlet-Savary, J. P. Fouassier, F. Dumur, D. Gignes, *Polym. Chem.*, 2017, 8, 7088 – 7101.
- 3) K. Arimitsu, *RADTECH REPORT*, 2014, 25-29
- 4) K. Kim, N. R. Singstock, K. K. Childress, J. Sinha, A. M. Salazar, S. N. Whitfield, A. M. Holder, J. W. Stansbury, C. B. Musgrave, *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(15), 6279-6291.
- 5) J. F. Cameron, J. M. J. Frýchet, *J. Org. Chem.* 1990, 55, 5919-5922.
- 6) X. Sun, J. P. Gao, Z. Y. Wang, *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(26), 8130-8131.
- 7) K. Arimitsu, A. Kushima, R. Endo, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 2009, 22(5), 663-666.
- 8) K. Arimitsu, R. Endo, *Chem.Mater.*, 2013, 25, 4461-4463.
- 9) K. Arimitsu, Y. Takemori, A. Nakajima, A. Oguri, M. Furutani, T. Gunji, Y. Abe, *J. Polym. Sci. Part A*, 2015, 53, 1174-1177.

◆◆◆ Planned Activities

第 178 回ラドテック研究会講演会

期 日：2023 年 1 月 27 日（金）13：00～16：40
 会 場：東京理科大学神楽坂キャンパス 1 号館 17 階
 記念講堂
 主 催：一般社団法人ラドテック研究会

<講師・プログラム>（敬称略）

① 13：00～13：50（質疑応答含む）

「機能設計に向けた界面高分子の構造・物性の理解」 九州大学 川口 大輔

高分子をベースにしたさまざまな複合材料・デバイスの機能特性はバルクのみならず異種固体界面で発現する。本講演では、様々な界面選択的分光法に基づき評価した界面における高分子の構造・物性が材料の機能発現に及ぼす効果について紹介する。

② 13：50～14：40（質疑応答含む）

「光と酸の協働刺激による光安定材料の光加工法の開発」 東京大学 寺尾 潤

光分解性材料は、自然光の下で長時間利用できない問題点がある。そこで、光に対する安定性と分解性を両立させた新材料開発に取り組んだ結果、光に安定でありながらも酸存在下で光分解するゲル材料の開発に成功した。

— 14：40～15：00 コーヒーブレイク —

③ 15：00～15：50（質疑応答含む）

「光ファイバ用UV硬化型コーティング材料の開発」 日本特殊コーティング株式会社 篠原 宣康

商用サービスがスタートし身近に浸透しつつあるモバイル通信規格“5G”、社会に変革をもたらすIoTやビッグデータ活用は、光ファイバの高速デジタル通信により実現されている。光ファイバ用途で活躍する日本特殊コーティングのUV硬化型コーティング材料“デソライト®”の開発について報告する。

④ 15：50～16：40（質疑応答含む）

「2022 年 日本の UV / EB 硬化樹脂市場概説」 東亜合成株式会社 大房 一樹

日本における UV / EB 硬化樹脂の各種用途（インキ、塗料、電子材料、ディスプレイ関連材料）における市場動向、トレンドを説明する。また、後半ではラドテック研究会で発表された新技術も紹介する。

2023 年度「ラドテック研究会勉強会」開催のお知らせ

UV/EB の技術について、より多くの人に理解を深めていただくために（特に若い世代の会員の皆さまに）、勉強会を開催しています。募集・詳細につきましては 2023 年 3 月頃、メール・HP にてご案内の予定です。

○開催月【予定】

2023 年 6・7・9・12 月、2024 年 1・3 月（計 6 回）

※対面開催にて実施を予定しております。

◆◆◆ News from RadTech

第 177 回講演会（オンライン開催）報告

2022 年 10 月 27 日（木）にオンラインで開催され、以下の題目で講演いただきました。

- (1) 「紫外線を用いた光硬化性バイオベースポリマーの創出」（東京農工大学 兼橋 真二先生）
- (2) 「コロナ社会に期待される深紫外 LED の進展と展望」（理化学研究所 平山 秀樹先生）
- (3) 「エポキシ系 UV 遅延硬化接着剤の反応解析と応用」（積水化学工業株式会社 七里 徳重氏）
- (4) 「UV 硬化型エマルジョンの形質変換を利用した自発的パターンニング法」（凸版印刷株式会社 稲葉 喜己氏）

103 名と多くの方々にご参加頂き、盛況な講演会となりました。各講演後の質問・交流コーナーでは、講演者と参加者の間で活発な議論も行われました。環境問題や新たな技術への取り組み、接着剤の反応解析など、多岐に渡る講演は、多くの皆様に有意義に感じて頂けた様でした。先生方にも感謝申し上げたいと思います。今後も皆様のご期待に応えられる様に企画をさせていただきます。どうぞよろしくお願い致します。

第 52 回 UV/EB 表面加工入門講座基礎編（オンライン開催）報告

2022 年 11 月 29 日（火）にオンラインで開催されました。今回は入門講座の実践編として 3 つの講義を配信し、60 名を超える聴講者がありました。

①量子科学技術研究開発機構の大山智子先生からは紫外線以外の「量子ビーム」を材料開発に利用する方法、それぞれのビームの特徴、また開発の例など、②東京工業大学の早川晃鏡先生からは次世代の半導体微細加工技術として D S A（Directed Self-Assembly）に関して、③早稲田大学の斎藤恭一先生からは放射線グラフト重合を利用した高機能吸着剤についてそれぞれご講義いただきました。

どの講義もそれぞれの分野の基礎的な部分から、実際の開発、実例、研究事例までを系統的に扱い、参加者アンケートでも「有意義だった」とレスポンスをいただきました。初めて学ぶ分野についても、再度の学習の機会としても大変役に立ったと感じました。アンケートには今後取り上げてほしい内容を具体的に記載された方もあり、今後「実践編」が基礎的な知識を整理し、会員の皆様のニーズに沿った講座として継続していくことを期待しています。

編集後記



皆様、あけましておめでとうございます。2023 年新年号をお届けします。昨年 8 月の RadTech Asia 2022 はオンライン開催となり、あちこちから「やはり顔を合わせて議論するのはいいよね」「実際に会って話せて深いコミュニケーションが取れた」など対面開催を歓迎する声が多く上がりました。ラドテック研究会も今年是对面の機会を多く作って、会員の皆様の活発なコミュニケーションに貢献したいと考えています。今年の日本接着学会年次大会の日本接着学会との共催も決定しました。より広い情報交換の場として大いに活用していただければと思います。本年もよろしく申し上げます。

（酒井勝壽）