

ナノ素材を用いた機能性材料の創製

—UV 硬化技術を利用した透明ガラス基板の表面処理—

Invention for Functional Materials Using Nano Materials

-Surface Treatment of Transparent Glass Substrate by UV Curing Technology-

正木 孝二^{*1}, 有澤 隆文^{*1} 佐藤 誠一^{*1}, 山下 有平^{*1}, 松原 敏夫^{*2}, 住友 将洋^{*3}

Kohji Masaki, Takafumi Arisawa, Seiichi Sato,

Yuhei Yamashita, Toshio Matsubara and Masahiro Sumitomo

抄 録

UV 硬化性ウレタンアクリレート系ポリマーとナノシリカ変性アクリレート系ポリマー混合物をベースに用い、回転数を変化させて透明ガラス基板上に表面スピンコート処理を行い、UV 照射後膜厚測定やヘーズ測定から得られる膜の物性について基礎的な検討を行った。UV 照射後のガラス基板表面の FT-IR で解析した結果、透明性の高い膜の形成が確認された。スピンコート処理時間が一定の場合、スピンコーターの回転数を高くすると、得られる膜厚はより薄くなった。

1 はじめに

UV 硬化は、紫外線によって開始される化学反応を利用した技術で、省資源、省エネルギー及び環境保全の観点から注目され、塗料、印刷インキ、接着剤等の用途開発の拡大が期待されている^{1,2)}。

本研究では、UV 硬化技術を利用し、UV 硬化性ポリマーと光重合開始剤とを組み合わせ、透明ガラス基板に UV コート処理し透明性保持の確認を行った。また UV 硬化処理後得られた膜物性のデータ集積を目的として基礎的検討を行った。

2 実験方法

2・1 試薬類

UV 硬化性ポリマーには、ウレタンアクリレート系（荒川化学（株）製：以下ビームセット AQ-17 と略称）及びナノシリカ変性アクリレート系（扶桑化学工業（株）製：以下 PL-3-PGMEA と略称）混合物を用いた。光重合開始剤には、Irgacure 500（BASF ジャパン（株）製）を用いた。

2・2 コート処理及び物性評価装置

透明ガラス基板上（厚さ:1.2mm, 幅 25mm×長さ 25mm）にスピンコート処理を行った。その後 Deep UV 照射装置（ウシオ電機（株）製：PM25C-60）を

用いて、2 分間の UV 照射を行い、得られた硬化膜の物性を評価した。

UV 硬化処理後の透明ガラス基板の透明性は、HAZE METER NDH7000SP（日本電色工業（株）製）を用いて測定し、曇り度（ヘーズ値）で評価した。

また基板表面の構造解析には、フーリエ変換赤外分光光度計（Varian（株）製：FT-IR3100, 600UMA）を用い、基板材料表面を μ ATR 法（Ge プリズム）で測定した。

基板表面の膜厚測定には、（株）小坂研究所製 サーフコーダ ET3000 を用いた。

UV 硬化処理後の基板表面の硬さ試験は、JIS K 5600 5-4（鉛筆硬さ試験法）に準じて行い、凝集破壊が認められなかった最も硬い鉛筆の硬度を鉛筆硬度とした。また付着性については、JIS K 5600 5-6（クロスカット法）にて行った。単一切れ込み工具（カッター刃）を用いて、塗膜に 1mm のカット間隔で 5×5 マスの切れ込みを付け、透明粘着テープを貼り付け、塗膜のはがれ具合を観察した。

3 結果と考察

3・1 コーティング液の調整

コーティング液は、ビームセット AQ-17 と

*1 材料技術担当, *2 機械技術担当, *3 生活科学担当

PL-3-PGMEA を重量比(1:1)で混合し、光重合開始剤を AQ-17 に対して 5wt% 添加した。写真 1 に攪拌前後の状態を示す。攪拌前(混合直後)はビームセット AQ-17 と PL-3-PGMEA は相分離していたが、攪拌後は無色透明で均一な状態となった。

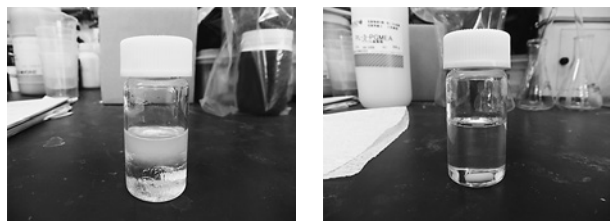


写真1 ビームセット AQ-17/PL-3-PGMEA /Irgacure 500 の混合物(左:攪拌前, 右:攪拌後)

3・2 ガラス基板の UV 硬化処理後

調整したコーティング液を、透明ガラス基板にスピコート条件を変えてコートした、UV 硬化後に得られた透明ガラス基板を写真 2 に示す。

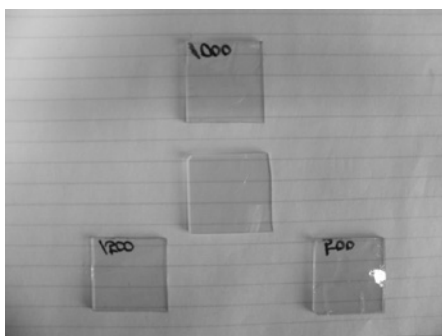


写真2 スピコート処理後 UV 硬化を行ったガラス基板(上: 1000rpm, 左下: 1500rpm, 右下: 500rpm, 中央: 未処理)

スピコート処理後 UV 硬化を行った試料は、未処理のガラス基板(写真中央)に比べ、若干の着色が認められた。

3・3 ガラス基板の表面分析

回転数を変化させてコーティング液をスピコートした後、UV 照射して得られた透明ガラス基板表面の FT-IR スペクトルを図 1 に示す。

UV 硬化後のスペクトルは、2930 及び 1735 cm^{-1} 付近に、それぞれ(-CH₂-), (-C=O)の吸収が確認された。また、1465 及び 1079 cm^{-1} 付近にも、未処理のガラス基板には見られない吸収が確認された。これは UV 照射によって、ガラス基板表面上でビームセット AQ-17/PL-3-PGMEA 混合物の硬化反応が起こり、ウレタンアクリレート膜が形成されたことを示している。しかし、スピコート条件の違いによる膜組成に係わる顕著な差異は認められなかった。

3・4 UV 処理後の膜の物性

透明ガラス基板上に UV コート処理を行った試料の物性値を表 1 に示す。未処理のガラス基板に比べ、UV コートした試料のヘーズ値は大きな値を示した。このことから、UV コートにともなうガラス基板上への成膜により、曇り度が増加し、透明性が低下した。また、スピコートの回転数が低い程ヘーズ値は大きな値を示し、回転数の違いにより透明性に有意差が認められた。

表1 スピコート条件と膜の物性値

スピコート条件 (rpm)	ヘーズ値 (%)	膜厚 (μm)	鉛筆硬さ	付着性分類
未処理	1.45	-	-	-
500	3.12	14	H	5
1000	2.73	6	HB	5
1500	2.46	4.4	HB	5

分類5: クロスカット部分が65%を超えるはがれ

図 2 に透明ガラス基板上での膜厚測定の一例を示す。500rpm, 10 秒間のスピコート及び UV 照射を

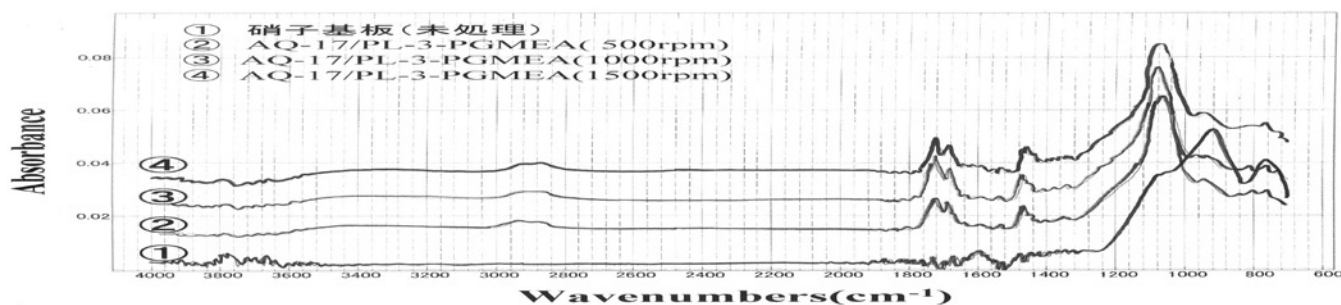


図1 ガラス基板表面の FT-IR スペクトル

2 分間で得られたサンプルの膜厚は約 14 μm であった。

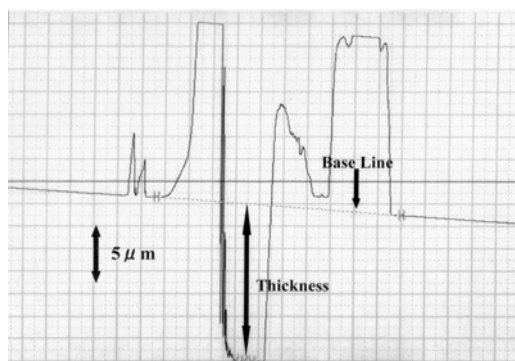


図 2 ガラス基板表面に成膜された膜厚測定結果

また、1000 及び 1500rpm でスピコート処理後に得られた試料は、それぞれ約 6 及び約 4.4 μm の膜厚であった、回転数を増加させると、遠心力によってコーティング液がより薄く拡散するため、膜厚が薄くなったと考えられる。

ヘーズ値と膜厚測定の関係から、スピコート処理の回転数が低い試料は厚く成膜され、回転数の高い試料に比べ、ヘーズ値が大きく透明性が低下したと推察される。このことから、高回転数で長時間のスピコート処理を行うことにより、透明性の高い薄膜を形成することが可能であると考えられる。

ガラス基板表面に得られた膜の鉛筆硬さ及び付着性を検討した結果についてもまた表 1 に示す。

500rpm のスピコート処理条件で成膜した試料は、1000 及び 1500rpm で成膜した試料に比べ、若干硬い膜質が得られた。また基板への付着性はスピコート処理条件には依存せず、すべてのサンプルではく離が観察された。これは、コート液中に含有されるナノシリカと、ガラス基板との相互作用が発現しないことに起因するものと考えられる。高い付着性の成膜を行うためには、ガラス基板表面の修飾を、シランカップリング剤等を用いた前処理で行った後、各種コーティング条件を検討する必要がある。

4 まとめ

本研究では、UV 硬化性ウレタンアクリレート系ポリマーに、ナノシリカ変性アクリレート系ポリマーを加えた材料を用い、透明ガラス基板にコート処理を行った。コーティング処理条件と UV 照射後に得られた膜の基本物性について検討を行い、以下のことが明らかとなった。

- 1) UV 硬化性ウレタンアクリレート系ポリマーにナノシリカ変性アクリレート系ポリマーを混合した後、光重合開始剤を添加攪拌し、透明ガラス基板にスピコート、UV 照射を行うことによって成膜可能であった。
- 2) スピコート処理時間を固定し、回転数を変化させることにより、UV 照射後の膜厚を任意に制御することが可能であった。
- 3) 回転数を高くすることにより、より薄膜の形成が可能であり、透明性の高い膜が得られた。
- 4) ガラス基板上で得られた、膜厚の最も厚いコート膜が、鉛筆硬度が高い傾向を示した。
- 5) ガラス基板では、コート条件を変化させても、付着性の高い膜質が得られなかった。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、スピコーター、Deep UV 照射装置、膜厚測定装置の使用及び、実験について助言を賜った（地独）大阪市立工業研究所 電子材料部長 松川 公洋 博士に深謝いたします。

- 1) 角岡正弘：第 20 回 UV/EB 表面加工入門講座（大阪）予稿集，ラドテック研究会編，PP1-12(2006)
- 2) 白井正光：第 39 回，UV/EB 表面加工入門講座（東京）予稿集，一般社団法人ラドテック研究会編 PP1-17(2015)