

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 1 日現在

機関番号：82704

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2009～2011

課題番号：21654043

研究課題名（和文）

光触媒の強い酸化力と超親水性を使用した新印刷法の開発

研究課題名（英文）

Development of new printing method using photocatalysis

研究代表者

藤嶋 昭 (Akira Fujishima)

財団法人神奈川科学技術アカデミー・重点研究室・室長

研究者番号：30078307

研究成果の概要（和文）：

本研究では、酸化チタン光触媒が紫外光照射下で示す強い酸化分解力と超親水性に着目し、「チタン板を用いた環境にやさしい印刷法の開発」を行う。具体的に下記の成果を挙げた。
 (1)印刷基板を目指した TiO₂-PDMS 複合薄膜の合成、(2) (1)で作製した薄膜のぬれパターンの作製、(3)オフセット印刷の大型化、印刷の実施、(4) TiO₂-PDMS 複合膜を用いた再生可能なぬれパターンの作製、(5)大型オフセット印刷版を用いた印刷試験と再生の確認

研究成果の概要（英文）：

This study is focused on fabrications of offset printing plate using TiO₂ photocatalysis. We achieved that (1) fabrication of TiO₂-PDMS composite film for printing plate, (2) fabrication of wettability patterns on the TiO₂-PDMS composite films, (3) preparation of large sized of printing plate and test using the plate, (4) fabrication of rewritable printing plate based on TiO₂-PDMS composite film, (5) printing test using large sized printing plate.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
H21 年度	1,200,000	0	1,200,000
H22 年度	1,000,000	0	1,000,000
H23 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	270,000	3,370,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：表面・界面・光触媒・印刷

1. 研究開始当初の背景

新聞等の印刷に用いられている現状の印刷版は、陽極酸化アルミニウム板が基板として用いられ、基板上にコートされた感光性ポリマーが、赤外(IR)レーザーによって露光されることで疎水/親水パターンが形成されている。この印刷法の課題は三つあり、(1)製版工程で現像液（強アルカリ溶液）を排出す

ること、(2)アルミニウム基板は摩耗しやすいため、大量印刷ができないこと、(3)印刷後に印刷版を再利用することができず、廃棄しなければいけないことである。

2. 研究の目的

本研究では、酸化チタン光触媒が紫外光照射下で示す強い酸化分解力と超親水性に着

目し、「チタン板を用いた環境にやさしい印刷法の開発」を行う。すなわち、溶剤を使用することなく画像パターンを形成することができ、印刷後の版を再利用（再生）できる印刷法を開発することを目的としている。本研究では、酸化チタン光触媒を担持したチタン基板にコートした超撥水性自己組織化単分子膜(SAM)を、LED 紫外線(UV)レーザーにより分解・除去し、さらに照射部を超親水化させることによって超撥水/超親水パターンを形成し、得られた超撥水/超親水パターンを印刷へ応用する。印刷後は、残った超撥水性 SAM を紫外線 (UV ランプ) により分解・除去し、版を初期の状態に再生することで版の再利用を実現する。

3. 研究の方法

(1)チタン印刷版の作製

- ・チタン板を基板として使用する。
- ・チタン板を粗面化するために、エッチングに使用する酸（種類、濃度、温度、時間）を検討する。
- ・チタン板を熱処理することで、表面に酸化チタン層を形成させる（500℃～1000℃で熱処理を行い、適切な酸化チタン層を形成する条件を検討する）。
- ・CVD 法あるいは浸漬法により、オクタデシルトリメトキシシランやオクタデシルホスホン酸等を試料にコーティングし、超撥水性 SAM の形成を行う。
- ・試料への紫外光照射前後の水接触角測定から、試料表面の濡れ性及び試料の光触媒活性を評価する。
- ・試料の XRD 測定、SEM 観察、表面粗さ測定、鉛筆引っかき試験、磨耗試験を行う。
- ・上記、試料作製条件が、試料の濡れ性、光触媒活性、多孔質酸化チタン層強度に与える影響を総括する。

(2)超撥水/超親水パターンの形成

- ・LED UV レーザーを用いて超撥水/超親水パターンをチタン基板に形成する。LED UV レーザーに対する超撥水性 SAM の分解速度を調べ、必要に応じて超撥水 SAM の種類を変更する。
- ・超撥水/超親水パターン形成時の LED UV レーザーの露光量及びレーザー強度を最適化し、限界パターン精度を明らかにする。
- ・超撥水/超親水パターン化処理が施された試料での印刷予備実験を行う。

(3)印刷版の再利用（再生）特性の検討

- ・印刷予備実験後の試料に付着しているインキを市販のプレートクリーナーでふき取った後に、紫外光照射を行い、超撥水部の SAM を分解除去する。その後、再度、超撥水性 SAM をコーティングし、LED UV レーザーにより初回とは異なる超撥水/超親水パターン形成さ

せ、印刷予備実験を行う。初回とは異なる油性インクパターンが精度よく形成されているかどうかで再利用（再生）特性を評価する。

(4)オフセット印刷版作製条件の決定

- ・(1)～(3)で得られた知見に基づき、印刷特性、再利用（再生）特性に優れた印刷版の作製を行う。

(5)オフセット印刷版の大型化（担当：中田）

- ・(1)～(4)で得られた知見に基づき、輪転機を用いた印刷試験用サイズ（67cm×56 cm）のサンプル作製を行う（大型サンプルの熱処理など、必要に応じて外部に処理を委託する）。

(6)輪転機を用いた印刷の実施（担当：中田）

- ・神奈川県内の輪転機メーカーの工場の輪転機で印刷試験を行う。印刷解像度の確認、耐刷性を明らかにする。
- ・サンプルへ(3)と同様の手順で再生処理を施し、再び輪転機での印刷試験を行う。これを繰り返し、サンプルの寿命を明らかにする。

(7)研究の総括（担当：藤嶋）

- ・以上の研究申請期間で得られた成果を総括し、特許の申請を行う。また、成果発表（学会、論文）を通して今後の展望を明示する。

4. 研究成果

具体的に下記の成果が得られた。

- (1)印刷基板を目指した TiO₂-PDMS 複合薄膜の合成、
- (2)(1)で作製した薄膜のぬれパターンの作製、
- (3)オフセット印刷の大型化、印刷の実施、
- (4)TiO₂-PDMS 複合膜を用いた再生可能なぬれパターンの作製、
- (5)大型オフセット印刷版を用いた印刷試験と再生の確認

(1)については、感光性 TiO₂ ゲルとポリジメチルシロキサン (PDMS) を複合した薄膜の作製について検討した。ゲルと PDMS を複合後、薄膜を硬化させるために紫外光照射を行った。次に、薄膜に TiO₂ に由来する光誘起超親水性をもたせるために、100 °C の熱湯水の中で 30 分浸漬させた。その後、紫外線照射を行った結果、30 分で超親水性になることがわかった。これは複合膜中の TiO₂ が結晶化していると考えられる。そこで、XRD によって複合薄膜を分析した結果、アナターゼに由来する結晶相が確認された。なお、複合薄膜はオクタデシルトリメトキシシラン蒸着後の紫外線照射により超親水化を示したことから、酸化分解力があることが示唆される。

(2)については、フォトマスクを介した紫外

線照射後、ペルチェ素子を用いて複合膜を冷却した結果、紫外線照射部は水滴が薄く広がり（超親水性）、それ以外の部分では水滴がそのまま付着していた（撥水性）。その後、複合膜に紫外線を全面照射し、オープン中で一晩放置したのち、再び、異なるパターンをもつフォトマスクを介して紫外線照射した結果、そのパターン形状を反映した撥水-超親水パターンを形成することを確認した。

(3)については、チタン板を 1000℃で焼成することで表面凹凸構造を有する酸化チタン表面が簡易に得られることを発見した。これを元に、はっ水性自己組織化単分子膜との組み合わせにより、超親水-超撥水パターンを作製することに成功した。さらに上記の基板は繰り返し使用することが可能であり、全面に紫外光照射を行い酸化チタンの酸化分解力によってはっ水性自己組織化単分子膜を分解した後に表面を初期化し、再びはっ水性自己組織化単分子膜をコーティングした後にフォトマスクを用いて紫外光照射することで任意の超親水-超撥水パターンを作製することができた。(4)については、TiO₂-PDMS 複合膜をガラス基板上に作製し、湯浴を用いた低温焼成によって酸化チタンを結晶化した。その後、フォトマスクを介した紫外光照射を行うことで、超親水-撥水パターンを得ることができた。このぬれパターンは熱によって初期の状態に戻すことが可能であり、さらに紫外光と熱との組み合わせによってくり返し書き換えのできるぬれパターンであることが実証された。

(5)についてはオフセット印刷版を大型化した。具体的には A1 サイズのチタン基板上に超親水-超撥水パターンを作製し、湿し水の塗布後に油性インクが超撥水部分に塗布されるかについて検討した。その結果、選択的な油性インクの塗布が見られ、基板上に油性インクパターンが生成することが明らかになった。簡易的な印刷機を用いて印刷試験を行った。印刷解像度の確認、耐刷性を明らかにした。上記基板の再生処理を施し、再び印刷機を用いて印刷試験を行った。初版の印刷パターンが残像として残らないことを確認し、印刷版が再生可能であることを明らかにした。またこれを 10 回繰り返したが、再生は可能であった。上記の他にも光触媒である酸化チタンと撥水性を示すポリジメチルシロキサンを複合したファイバーを作製し、それがプラズマ照射によってすみやかに超親水化することを見出した。また、大気中で放置することで疎水性へと濡れ性が変化した。また超親水性-疎水性の切り替えができることを明らかにした。印刷へと応用できるか検討中である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

1) K. Nakata, K. Udagawa, T. Ochiai, T. Murakami, A. Fujishima, "Rapid erasing of wettability patterns based on TiO₂-PDMS composite films" *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *126*(3), 484-487.

2) K. Nakata, H. Kimura, M. Sakai, T. Ochiai, H. Sakai, T. Murakami, M. Abe, A. Fujishima, "UV/Thermally-Driven Rewritable Wettability Patterns on TiO₂-PDMS Composite Films" *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*(9), 2485-2488.

3) K. Nakata, S. Nishimoto, Y. Yuda, T. Ochiai, T. Murakami, A. Fujishima, "Rewritable Superhydrophilic-Superhydrophobic Patterns on a Sintered Titanium Dioxide Substrate" *Langmuir* **2010**, *26*(14), 11628-11630.

[学会発表] (計 4 件)

1) 中田一弥, 光エネルギー変換に資する光機能性材料の創成と応用. In 電気化学会第 79 回大会, アクトシティ浜松 (浜松), 2012 年 3 月 29 日.

2) 中田一弥, 酸化チタン光触媒による微細パターンニング技術の開発. In 第 8 回日本写真学会 アンビエント技術研究会, 東京ミッドタウン (東京), 2012 年 3 月 23 日

3) 中田一弥, 光触媒の現状と将来の課題. In 油化学セミナー2011, 名古屋市工業研究所 (Nagoya, Japan), 2011 年 6 月 17 日.

4) 中田一弥, 光触媒を用いた微細パターンニング技術の開発と応用. In JOEM 部会セミナー, 機械振興会館, 2009 年 10 月 20 日.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤嶋 昭 (FUJISHIMA AKIRA)

財団法人神奈川科学技術アカデミー・重点研究室・室長

研究者番号: 30078307

(2) 研究分担者

中田 一弥 (NAKATA KAZUYA)

財団法人神奈川科学技術アカデミー・重点研究室光触媒グループ・研究員

研究者番号: 70514115

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

