

令和 3 年 6 月 20 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04823

研究課題名(和文) 環境調和型UV硬化プロセスによるナノリンクル形成メカニズムの解明

研究課題名(英文) A study of nanowrinkle formation mechanism by environmental-friendly UV curable process

研究代表者

瀧 健太郎 (TAKI, KENTARO)

金沢大学・機械工学系・教授

研究者番号：70402964

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではナノリンクル製造プロセスの最適化について研究し次の事柄が明らかになった。1. ナノリンクルの形成において雰囲気酸素濃度を高くするとリンクルを微細化できること、2. 波長が365 nmの短波長の紫外線を使用すると微細なナノリンクルが得られること、3. 紫外線照度分布を平坦化するためにコリメーションレンズを使用した光学系を使用し、紫外線照度分布が大きく異なる領域で微細なリンクルが形成されやすいこと。これらの知見は今後ナノリンクルをより広範囲で安定して製造するための重要な知見である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、水面上に展開された紫外線硬化樹脂からナノリンクルフィルムを製造するための技術的な課題について研究し、工業的な製造プロセスを開発する上で有益な知見を得ることができた。ナノリンクルフィルムについては研究代表者が特許を取得しており、反射防止効果など様々な応用が期待できる高機能なフィルムである。ナノリンクルフィルムのしわ構造のさらなる微細化及び大面積化、局面場への施工が可能になれば、産業応用が加速し社会的意義が高まると思われる。また、ナノリンクルフィルムの形成メカニズムはまだ完全には解明されておらず、さらなる研究により学術的意義が深まると考えている。

研究成果の概要(英文)：In this study, we studied the optimization of the nanowrinkle manufacturing process and clarified the following. 1. The wrinkles can be made finer by increasing the oxygen concentration in the atmosphere, 2. Fine nano wrinkles can be obtained by using monochromatic ultraviolet ray with a wavelength of 365 nm, and 3. The ultraviolet illuminance distribution is flattened. An optical system that uses a collimation lens is used for stabilization, and fine wrinkles are likely to be formed in regions where the ultraviolet illuminance distribution is significantly different. These findings are important findings for the stable production of nanowrinkles in a wider range in the future.

研究分野：高分子化学工学

キーワード：皺 リンクル 紫外線硬化樹脂 UV硬化樹脂

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

ナノリンクルフィルムは両面にサブミクロンスケールのしわを有するフィルムである。このフィルムをフィルムの両面に作製する技術を当研究室は開発しており、フィルムの作製プロセスから応用に至るまで一貫した研究を行っている。特にナノリンクルフィルムの光学特性については、優れた反射防止機能があることを発見している[1]。しかしながら、ナノリンクルフィルムの製作は必ずしも安定したものではなく、工業的に生産する上では、再現性の向上が必要である。

両面ナノリンクルフィルムの作製は、空気雰囲気下で重合禁止剤を添加した水面上に紫外線硬化樹脂を展開し、これに紫外線を照射することで、液膜内部は硬化し、液膜の表面は酸素あるいは重合禁止剤で硬化が遅れることで、両面にリンクルが生じると考えている。ナノリンクル作製プロセスの再現性向上のためには、これまで手作業で実施してきた水面上への UV 硬化樹脂の展開やその後の硬化についてより再現性の高い方法を検討する必要がある。加えて、紫外線光源として使用している高圧水銀ランプは、波長分散型の光源であるため、どの波長がナノリンクルの生成に貢献しているのかを検討することが難しい。

### 2. 研究の目的

本研究では、再現性の高いナノリンクルの製造を目指して、作製プロセスの自動化及び紫外線光源の見直し、硬化雰囲気の見直しについて検討したので報告する。

### 3. 研究の方法

#### 試料の調製

紫外線硬化樹脂は、1,6-ビスアクリロイルヘキサンにジペンタヘキサエリスリトールアクリレート (DPHA) を 10 wt.%, 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (1-HEK) を 2 wt.%, エタノールを 3 wt.%となるように加えて調製した。水溶性重合禁止剤の Cupferron の 1 wt.%水溶液をイオン交換水にて調製した。

#### ナノリンクルの作製方法

図 1 に示す装置でシャーレに 11 g の水溶性重合禁止剤水溶液を取り、そこに紫外線硬化樹脂を 16 滴展開した。紫外線は、高圧水銀ランプから液体ライトガイドを使用して導光し、平凸レンズで平行光として、液面に照射した。

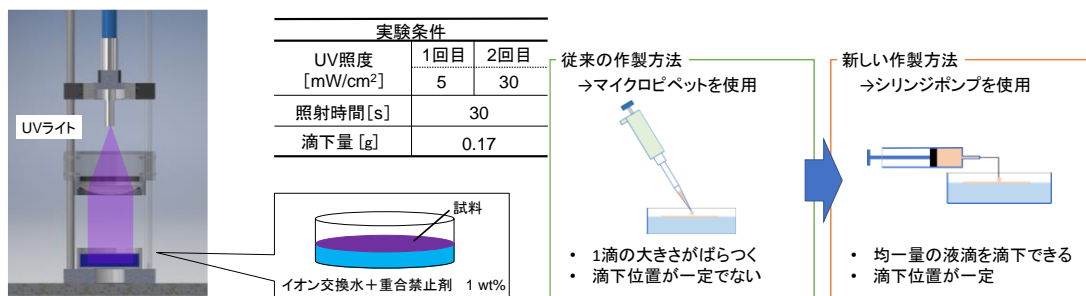


図 1 ナノリンクル製造プロセス 図 2 シリンジポンプによる紫外線硬化樹脂の供給方法の見直し

#### 3. 1 紫外線硬化樹脂の滴下方法の見直し

これまでマイクロピペットを使用して水面上に紫外線硬化樹脂を展開してきたが、水面上の決まった位置に決まった量を決まった高さから展開することが難しかった。そこで、図 2 のよ

うにシリンジポンプを利用した定量供給方法を考案した。シリンジの先端を 90 度にまげて、針の先端と水面の位置が毎回同じになるように、水面の高さをシャーレに入れる水の量で調節した。シリンジポンプからは毎回同じ液滴数を滴下することで、水面上に展開される紫外線硬化樹脂の滴下量と水面上の樹脂の表面積を一定とした。

また、水の界面張力が大きすぎるため、水溶液/UV 硬化樹脂/空気のなす接触角が大きくなりすぎて、樹脂の表面積が安定しないことが予想された。水溶液にエタノールを添加することで、表面張力を低減し、膜厚の安定化を図った。

### 3. 2 硬化雰囲気の見直し

酸素は、ラジカル重合の阻害剤であるため、酸素存在下では、ラジカル重合速度は著しく低下する。この性質を利用して、ナノリンクル作製プロセスでは、紫外線照射で酸素濃度が低下する液膜の中心部分を早く硬化させ、酸素阻害を受ける表層部を遅く硬化させることで、ナノリンクルを形成させている。この表層部の重合速度と中心部の重合速度の差を制御することで、リンクル作成を安定化できないかと考えた。従来の方法では、シャーレに水を所定量満たして硬化していたが、これでは空気中の酸素濃度を制御できないため、新たな流通型の容器を考案した。あらかじめ酸素濃度を調節した窒素と酸素の混合ガスを流通型容器に通じて酸素濃度を調節した雰囲気下でナノリンクルの作製を試みた。

### 3. 3 紫外線光源の見直し

紫外線に限らず光はその波長により液体を透過する際の減衰量が変化する。波長が短い光は減衰が大きく、波長が長い光は減衰が少ないので、より深くまで届く。従来の高圧水銀ランプでは、主に 405, 365, 312, 302 nm などの輝線が混在しており、どの波長がどの程度ナノリンクルの形成に寄与しているのか明確ではなかった。そこで、単一の輝線を発することができる紫外 LED を使用して、365, 340, 310 nm を使用してナノリンクルの作成を試みた。図 3 に示す 310, 340, 365 nm の LED をそれぞれ 4, 4, 1 灯取り付け付けたハイブリッド UVLED 照射装置を新たに開発し、露光した。更に、ハイブリッド UVLED では照度が足りない場合は、高圧水銀ランプの液体ライトガイドの先にバンドパスフィルターを設置し、特定の波長の紫外線が照射できるようにした。



図 3 ハイブリッド UVLED 照射装置[2] (左)

図 4 コリメーションレンズを使用した光学系 (右)

### 3. 4 紫外線の照射光学系の見直し

ナノリンクルは垂直方向の硬化速度の違いによる水平方向の収縮により形成されると考えられている。その際に、水平方向の硬化速度を等しくしておく必要があるが、実際の紫外線光源は中心が最も照度が高く、中心から離れるにつれて照度が減少する光学系となっていた。これでは、水平方向の収縮がナノリンクルの形成に関与しているのか、垂直方向の硬化収縮が原因であるのか明確ではない。そこで水平方向の照度分布が少なくなる光学系として、図 4 に示すコリメーションレンズを使用した光学系を構築した。このレンズを液体ライトガイドと平凸レンズの

間に入れることで、光線の広がりを抑えた照度分布の少ない紫外線光源とした。

#### 4. 研究成果

##### 4. 1 液滴の定量供給

紫外線硬化樹脂の液滴を水面に展開する際に、手動によるマイクロピペットで16滴滴下した場合と、シリンジポンプで16滴滴下した場合の滴下量のばらつきを測定した。ただし、マイクロピペットとシリンジポンプでは、1滴当たりの質量は異なるので、絶対値の比較には意味はない。図5に比較結果を示す。マイクロピペットの変動係数（標準偏差/平均値）は2.98%であるのに対して、シリンジポンプでは0.602%まで、変動係数が減少した。滴下量のばらつきを抑えることに成功した。また、シリンジポンプの先端のシリンジの針は固定されているので、滴下場所を毎回同一にすることが可能となり、展開された樹脂の液膜の大きさのばらつきも低く抑えることができた。

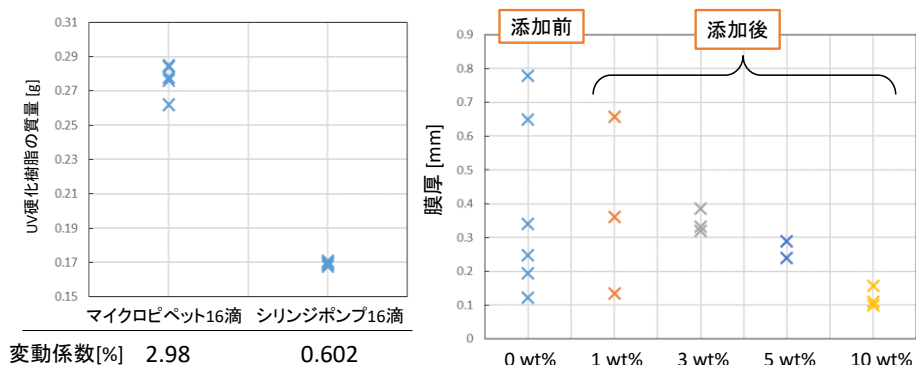


図5 液滴の定量供給のためのシリンジポンプの設置 (左)

図6 エタノールの添加量と膜厚のばらつきの関係 (右)

##### 4. 2 硬化雰囲気の見直し

図7に酸素濃度が90%のフィルムでは、皺のサイズがサブミクロンのナノリンクルが観察された。一方で、酸素濃度が10%のサンプルでは、リンクルは大きくなり、ナノリンクルと呼べるほど小さなリンクルは観察されなかった。

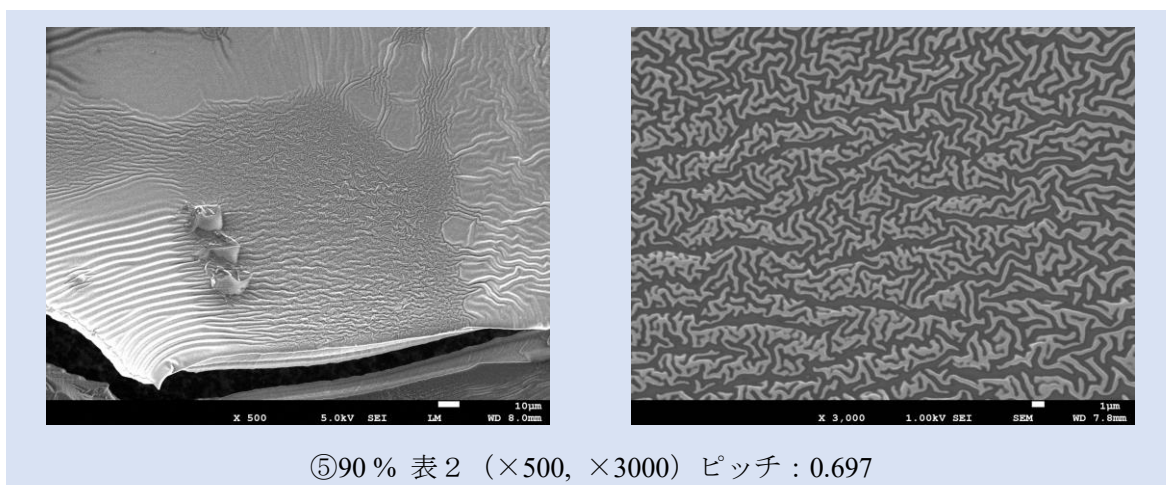


図7 酸素濃度がナノリンクルの作製に及ぼす影響

#### 4. 3 紫外線光源の見直し

紫外線光源として 365 nm の UVLED を使用して作製したナノリンクルフィルムを図 8 に示す。リンクルのサイズはサブミクロンスケールとなり、ナノリンクルが形成されていた。

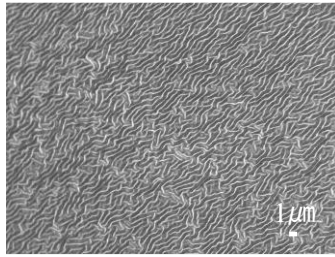


図 8 ハイブリッド UVLED で作製したナノリンクル (3,000 倍)

#### 4. 4 紫外線の照射光学系の見直し

図 9 にコリメーションレンズを使用した光学系で紫外線の照度が大きく異なる領域で形成されたナノリンクルの写真を示す。リンクルはサブミクロンサイズとなりナノリンクルが形成されたと言える。

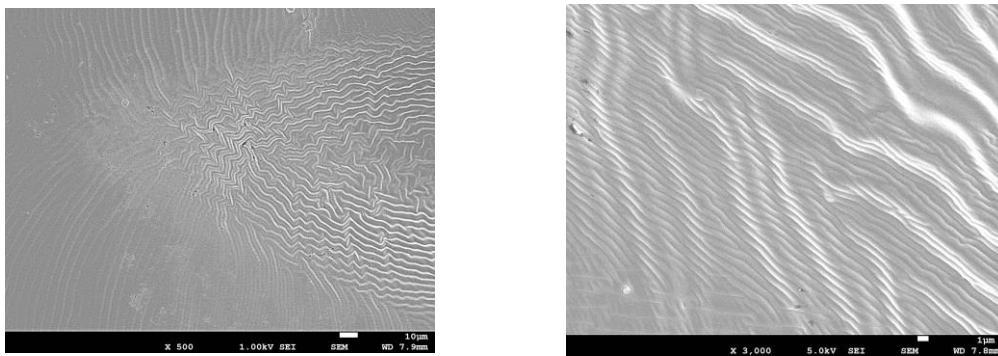


図 9 紫外線の照度が大きく異なる領域で形成されたナノリンクル

従来はフィルムの厚さ方向の重合速度差に起因するリンクルの形成メカニズムを提唱していたが、詳しく調べていくと、水平方向の照度分布の勾配を大きくすることで、照度の高い領域が先に硬化し、周辺部分を半硬化の状態で中心に引き寄せる際にリンクルが形成されることがわかってきた。

#### 5. まとめと今後の展望

本研究では、4つの方法についてナノリンクルの作製プロセスの見直しを行った。ナノリンクルができやすい条件は、酸素濃度が比較的高く、365 nm の紫外線を使用している場合であることが分かった。また、紫外線の照度分布が局所的に大きく変化するとナノリンクルが生成しやすいことから、従来考えられていたメカニズムとは異なるナノリンクル形成メカニズムが示唆された。今後は、ナノリンクル作製プロセスの改善を紫外線照度分布の最適化に絞りより広範囲に安定してナノリンクルが形成できる条件とプロセスを開発していく。

#### 参考文献

1. Kentaro Taki, Ikumi Tsuda, Yuya Yonemura, *Double-Sided Nanowrinkle Structure for Anti-Glare Film Prepared by Controlling Inhibition Reactions of Radical Photopolymerization*. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 2020. **33**(3): p. 355-360.
2. Taki Kentaro, Keigo Sawa, *Hybrid UV LED Device for Simulating Spectrum of High-Pressure Mercury Lamp: Evaluation in UV Curing Process*. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 2018. **31**(6): p. 753-757.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Kentaro Taki, Ikumi Tsuda, and Yuya Yonemura	4. 巻 33
2. 論文標題 Double-Sided Nanowrinkle Structure for Anti-Glare Film Prepared by Controlling Inhibition Reactions of Radical Photopolymerization. Journal of Photopolymer Science and Technology	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Photopolymer Science and Technology	6. 最初と最後の頁 355-360
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Kentaro Taki	4. 巻 12
2. 論文標題 A Simplified 2D Numerical Simulation of Photopolymerization Kinetics and Oxygen Diffusion Reaction for the Continuous Liquid Interface Production (CLIP) System	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 875
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/polym12040875	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Kentaro Taki, Keigo Sawa	4. 巻 31
2. 論文標題 Hybrid UV LED Device for Simulating Spectrum of High-Pressure Mercury Lamp: Evaluation in UV Curing Process	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Photopolymer Science and Technology	6. 最初と最後の頁 753-757
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 2件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Ayumi Nishimura, Ken Tanaka, Hiroshi Yamamoto, Kentaro Taki
2. 発表標題 evlopment of evaluation method of heat resistance of ternary UV curable resin for stereolithography by photo rheometer
3. 学会等名 35th Annual Meeting of Polymer Processing Society（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kentaro Taki
2. 発表標題 A scaling relationship between UV intensity and Gelation Time for an Insight of Cross-linked Network Structure of Photopolymerized Multifunctional Monomers
3. 学会等名 2019 International Seminar on Polymer Photochemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	田村 和弘 (Tamura Kazuhiro)  (20143878)	金沢大学・機械工学系・教授  (13301)	
研究分担者	多田 薫 (Tada Kaoru)  (20190811)	金沢大学・機械工学系・助教  (13301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------