光反応性樹脂および表面改質剤による表面自由エネルギー制御を利用した表面改質

長澤 敦^{*1,2}・北野高広^{*1}・渡辺達文^{*1}・藤澤克也^{*1}

^{*1}株式会社クラレつくば研究所

^{*2}次世代モバイル用表示材料技術研究組合

Control of Surface Free Energy for Surface Modification by using Photo-curable Resin and Surface Modifier

Atsushi Nagasawa^{*1,2}, Takahiro Kitano^{*1}, and Tatsufumi Watanabe^{*1}, Katsuya Fujisawa^{*1}

^{*1}Tsukuba Laboratories, KURARAY Co., Ltd., 41, Miyukigaoka, Tsukuba, Ibaraki 305-0841, Japan

^{*2}Technology Research Association for Advanced Display Materials, 2-24-16, Nakacho, Koganei-shi, Tokyo 184-0012, Japan

Abstract: We studied on the surface modification technology using photosensitive material for control of surface free energy. This photosensitive material is composed of both photo-curable resin and surface modifier. The surface modification phenomena can be controlled by the medium having different surface free energy. In the medium of the high surface free energy, such as water, photosensitive material is modified to be high surface free energy after curing. Whereas, in the medium of the low surface free energy, such as air, photosensitive material is modified to be low free surface energy. We calculated surface free energy and analyzed chemical composition of surface by ESCA. As a result, we explained that these surface modification phenomena were caused by the migration of surface modifier into photo reactive resin. Finally, we applied these surface modification phenomena to precision printing technology and micro processing technology in order to fabricate optical devices.

(Received 10 December, 2003; Accepted 10 March, 2004)

1. 緒 言

繊維やプラスチック、木材、金属等の材料表面を改質する手法として、各種エネルギー線照射などによる物理的表面改質や、薬品処理、蒸気処理、グラフト化、表面改質剤の添加などによる化学的表面改質が挙げられる[1-2]。これらの手法を利用することで、材料への撥水撥油性、接着性、防汚性、帯電防止性、すべり性などといった新たな表面特性を付与することができる。特に、表面改質剤の添加による撥水撥油性については、アンテナ、電線等への着雪防止、船舶航行時の抵抗低減、自動車のウィンドウガラスへの水滴付着や曇りの防止などに適用されている。

材料が撥水性や撥油性を示すことは、材料の表面自由エネルギーが低くなっていることに由来する。シリコン系化合物やフッ素系化合物などは低表面自由エネルギーを示す代表的な物質であり[3]、表面改質剤として広く使用されている。また、表面改質剤は少量の添加で非常に大き

な効果を得られることから、工業的に簡便な手法として認められている。しかし、撥水性や撥油性に表面改質された材料は粘着剤との密着性、塗料の濡れ性なども低下させるため、他の被着体との接着強度が十分に得られない場合や、印刷が困難であるなどの問題を生じることがある。しかし、撥水性や撥油性に表面改質した材料表面において、所望の部分のみの表面自由エネルギーを選択的に高くすることができれば、材料表面は部分的に親水性や親油性を示すことになり、必要な部分のみの接着性や印刷性を向上することが可能となる。

本稿では、新たに見出した表面改質現象のメカニズムと、これを実現するための表面自由エネルギー制御型光反応性材料について説明する。また、この表面改質現象を精密印刷技術や微細三次元構造作製技術に応用した例について報告する。

2. 表面改質現象のメカニズム

本稿の表面自由エネルギー制御型光反応性材料（以下、単に光反応性材料と呼ぶ）は、光硬化性樹脂に低表面自由エネルギーを有する表面改質剤を添加した成分からなる。この表面改質現象を模式的に表した図を Fig. 1 に示す。空気などに代表される低表面自由エネルギー媒体中では、表面改質剤が光硬化性樹脂と媒体との界面に存在する。このようにして表面自由エネルギーの差は小さくなり、エネルギー的に安定状態となる (Fig. 1(a))。これに対して、水などに代表される高表面自由エネルギー媒体中では、表面改質剤が光硬化性樹脂と媒体との界面に存在することはエネルギー的に非常に不安定となる。したがって、表面改質剤は光硬化性樹脂中に拡散しエネルギー的な安定状態となる (Fig. 1(b))。このエネルギー的な安定状態は可逆的に変化するため、媒体に応じて低表面自由エネルギーにも高表面自由エネルギーにもなりうる。このため紫外線などのエネルギー線が照射された光反応性材料は、エネルギー線を照射された時点でのエネルギー的な安定状態を固定化されるのに対して、未硬化の光反応性材料の表面自由エネルギーは可変である。つまり、空气中で光反応性材料を硬化する際に、フォトマスクを介したエネルギー線照射や、レーザーによるパターン描画などにより、選択的に低表面自由エネルギーに表面改質することができる。次に、水中で未硬化の光反応性材料を硬化することにより、残りの部分を高表面自由エネルギーとして表面改質することができる。

Fig. 1 The mechanism of surface modification of this study. (a) Surface modification in the medium of low surface free energy. (b) Surface modification in the medium of high surface free energy.

3. 表面自由エネルギー制御型光反応性材料

3.1 光硬化性樹脂の高表面自由エネルギー化

表面自由エネルギー制御型光反応性材料を用いた表面改質現象において、光反応性材料に求められる性能としては、高表面自由エネルギーと低表面自由エネルギーの差を大きくすることであり、これらをいかに両立させるかがポイントである。つまり、高表面自由エネルギー化するためには光硬化性樹脂を、低表面自由エネルギー化するためには表面改質剤を最適化する必要がある。ここでは、光硬化性樹脂の高表面自由エネルギー化の検討について述べる。

一般的な光硬化性樹脂は、光重合可能なモノマー、オリゴマー、光重合開始剤、希釈溶剤などからなる。系を単純化するために、アクリレートモノマーおよび光重合開始剤のみを配合し、必要に応じて粘度調整用希釈溶剤を用いた。

高表面自由エネルギー化するためのひとつの方法として、光硬化性樹脂の極性を高めることが考えられる。極性を表す指標として良く知られている溶解度パラメータは [4]、その値が大きいほど極性が高くなるという傾向を示す。硬化時に膜強度が高くなる 2 官能以上のアクリレートモノマーのうちで、溶解度パラメータの高い数種類を Table 1 に抽出した。なお、光重合開始剤としてアシルホスフィンオキシサイド系開始剤 (BASF 社製ルシリン TPO) を用い、光硬化性樹脂を調製した。

光硬化性樹脂を材料表面に塗布し、高表面自由エネルギー媒体である水中で紫外線硬化した。得られた硬化膜について静的接触角計で水との接触角を測定した。この結果、ペンタエリスリトールトリアクリレート (東亞合成製アロニックス M305) が水との接触角が最も小さく、光反応性材料を高表面自由エネルギー化できることが判った。

Table 1 Acrylate monomers having the high solubility parameter.

Acrylate monomers	Solubility parameter
Isocyanurate EO ^{a)} modified diacrylate	13.9
Triglycerol diacrylate	13.8
ECH ^{b)} modified glycerol triacrylate	13.0
Isocyanurate EO modified triacrylate	12.7
ECH modified hexahydrophthalate diacrylate	12.5
Pentaerythritol triacrylate	12.2
ECH modified propyleneglycol diacrylate	12.2
ECH modified 1,6-hexanediol diacrylate	12.0

a) EO:ethylene oxide

b) ECH:epichlorohydrin

3.2 表面改質剤の低表面自由エネルギー化

次に、表面自由エネルギーの低い表面改質剤の選定を行った。前述のようにシリコン系化合物やフッ素系化合物は表面自由エネルギーが低く、表面改質剤として良く利用されている材料である。3.1 で選定したペンタエリスリトールトリアクリレートとアシルホスフィンオキシサイド系開始剤を配合した光硬化性樹脂に、市販されている各種の

表面改質剤を少量添加し表面自由エネルギー制御型光反応性材料を調整した。光反応性材料を材料表面に塗布し、低表面自由エネルギー媒体である空气中で紫外線硬化し、水との接触角を測定した。この結果、シリコン系化合物よりもフッ素系化合物の方が水との接触角が大きく、光反応性材料を低表面自由エネルギー化できることが判った。特に、フッ素系化合物の中でも最も表面自由エネルギーが低く、かつペンタエリスリトールトリアクリレートとも比較的相容しやすいフッ素系共重合体（ダイキン工業製ユニダイン TG656）を表面改質剤として用いることとした。

3.3 表面自由エネルギー制御型光反応性材料組成

前項までの検討結果を踏まえて、光反応性材料の組成を Table 2 のように決定した。ただし、塗布性を考慮して、ヘキサンとイソプロピルアルコールの混合溶媒で適宜希釈した。

Table 2 The composition of the photosensitive material for control of surface free energy.

Contents (wt%)	
Pentaerythritol triacrylate (acrylate monomer)	82
Fluoride copolymer (surface modifier)	7
Acylphosphineoxide (photo initiator)	11

4. 解析

4.1 表面自由エネルギーの評価

Table 2 の組成の表面自由エネルギー制御型光反応性材料を 2 枚のポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム上にコーティングし、一方を水中、他方を空气中で紫外線硬化した。この処理を行うことにより、表面自由エネルギーの高い PET フィルムと表面自由エネルギーの低い PET フィルムが作製される。まず、表面自由エネルギーの算出を行った [5]。液体の表面自由エネルギーを γ_L 、固体の表面自由エネルギーを γ_S 、液体-固体間の界面自由エネルギーを γ_{SL} 、液体と固体表面のなす接触角を θ とすると、Young-Dupre の式(1)が成り立つ。

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad (1)$$

γ_L および θ は、ウィルヘルミー法による液体の表面自由エネルギーの測定や接触角測定などから得ることができるパラメータであるが、 γ_S および γ_{SL} は測定不可能である。そこで北崎らは、(2)式のような近似式を用い、表面自由エネルギーを見積もっている [6]。

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2(\gamma_S^d \gamma_L^d)^{1/2} - 2(\gamma_S^p \gamma_L^p)^{1/2} - 2(\gamma_S^h \gamma_L^h)^{1/2} \quad (2)$$

ただし、 $\gamma = \gamma^d + \gamma^p + \gamma^h$ であり、 γ^d 、 γ^p 、 γ^h はそれぞれ、表面自由エネルギーの分散力成分、表面自由エネルギーの極性力成分、表面自由エネルギーの水素結合成分を表す。したがって、表面自由エネルギーが既知の数種類の液体に対する接触角を測定し、(1)式および(2)式を用いることにより固体の表面自由エネルギーを算出することができる。ここでは、水、エチレングリコール、ジプロピレングリコールを用いた。Table 3 に各液体の表面自由エネルギー、およびその分散力成分、極性成分、水素結合成分をそれぞれ示す。

Table 3 The surface free energy for the liquid which was using this study. (dyne/cm, at 20 °C)

	γ_L^d	γ_L^p	γ_L^h	γ
Water	29.1	1.3	42.4	72.8
Ethylene glycol	30.1	0	17.6	47.7
Dipropylene glycol	29.4	0	4.5	33.9

Table 4 に表面改質を行った PET フィルムの各液体に対する接触角、およびそれらを用いて算出した表面自由エネルギーの値を示す。表面自由エネルギーの高い PET フィルムと表面自由エネルギーの低い PET フィルムでは、その差が非常に大きくなっていることが判る。この結果から、光反応性材料を水中および空气中硬化した表面の状態は明らかに異なることが示唆される。

Table 4 Measured contact angles for the liquid which was using this study and calculated surface free energy on each states.

	High surface free energy	Low surface free energy
Measured contact angles (degree)		
Water	44	118
Ethylene glycol	21	104
Dipropylene glycol	8	89
Calculated surface free energies (dyne/cm)		
γ^d	15.5	9.4
γ^p	10.7	0.5
γ^h	34.2	0.1
γ	60.4	10.0

4.2 表面分析

前項では接触角や表面自由エネルギーといった物理学

的手法で表面改質現象を解析し、水中硬化および空气中硬化した光反応性材料は、それぞれの表面状態が異なるという結論を得た。そこで、ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)を用いた化学的手法による表面分析を行った。硬化した光反応性材料の表面におけるフッ素元素および酸素元素の存在比を Table 5 に示す。空气中硬化した表面自由エネルギーの低いPET フィルムは、水中硬化した表面自由エネルギーの高いPET フィルムよりもフッ素元素の存在比が高くなっており、逆に酸素元素の存在割合は低くなっている。これは、表面自由エネルギーの低い PET フィルムではフッ素系共重合体からなる表面改質剤が表面近傍に偏析しており、表面自由エネルギーの高い PET フィルムではペンタエリスリトールトリアクリレート由来のヒドロキシル基が表面近傍に存在するためと推測される。以上の物理学的手法および化学的手法による表面状態の解析は、2 で説明した表面改質現象のメカニズムを支持する結果となっている。

Table 5 Existence ratio of fluoride element and oxygen element on each states.

	High surface free energy	Low surface free energy
Fluoride element	10 mol%	26 mol%
Oxygen element	22 mol%	10 mol%

5. 応用例

5.1 精密印刷技術

従来から良く知られている印刷法に平版印刷がある。平版印刷版はアルミニウム板などの親水性表面の上に疎水性の感光性樹脂を塗設した構成からなり、感光性樹脂を露光・現像することで表面自由エネルギーを制御する。アルミニウム板が露出した領域は高表面自由エネルギーを有し、一方感光性樹脂が残存した領域は低表面自由エネルギーを有する。イソプロピルアルコールなどを添加した水は「湿し水」とよばれ、疎水性の塗料とは反発する。この湿し水を親水性領域にあらかじめ付着させ、ついで塗料を平版印刷版に塗布することにより疎水性領域のみに塗料を付着させることが可能となる。また、疎水性表面にシリコンなどの表面自由エネルギーの低い材料を用いることにより、湿し水をも必要としない水無し平版印刷という方式も実用化されている。

これらの印刷方法に対して、表面自由エネルギー制御型光反応性材料を用いた表面改質現象は、現像処理を行うことなく印刷版に应用することができる。そこで、0.5 mm 幅のラインアンドスペースが形成されているフォトマスクを用いて印刷を試みた。まず、PET フィルムに光反応性材料をコーティングし印刷版を作製した。この印刷版に対

しフォトマスクを介して空气中で平行紫外線を照射した。次に、印刷版を水中に浸漬したまま紫外線を照射し未硬化の光反応性材料を硬化した。このような処理を施して得られた印刷版にインキをコーティングしたところ、水中硬化した高表面自由エネルギー部分のみにインキが付着し、低表面自由エネルギー部分は付着しなかった。最後に印刷版から紙にインキを転写した結果、0.5 mm 幅のラインを形成することができた。

更なる高精細化を目指し、ライン幅の狭いフォトマスクを用いたものの、印刷することはできなかった。印刷版の解像度が不足していることなどが原因として考えられたため、印刷方法を改良した。Fig. 2 にこの印刷方法を示す。低表面自由エネルギー (Fig. 2(a)) と高表面自由エネルギー (Fig. 2(b)) とに表面改質した印刷版に、紫外線硬化型インキをコーティングした剥離用フィルムをラミネートした。次に、低表面自由エネルギーへの表面改質と同様に、フォトマスクと印刷版を精密に位置合わせし平行紫外線を照射した (Fig. 2(c))。つまり、低表面自由エネルギー部分のみのインキを選択的に硬化することで剥離用フィルムとインキは強固に接着し、低表面自由エネルギー部分とインキとは接着しない。したがって、最後に剥離用フィルムを剥離すると、高表面自由エネルギー部分のみにインキを残すことができる (Fig. 2(d))。ここで、ライン幅 0.08 mm、スペース幅 0.03 mm のフォトマスクを用いたときの表面を SEM 観察した結果を Fig. 3 に示す。この方法は撥水撥油性ではなく、低表面自由エネルギーであることによる非接着性を利用している。このように、表面自由エネルギー制御型光反応性材料による表面改質技術は様々な応用が考えられる。

(d) Releasing the film

Fig. 2 The printing method of this study. (a) UV-curing in air, (b) UV-curing in water, (c) UV-curable ink lamination and UV-curing, (d) Releasing the film.

Fig. 3 The SEM image of the lines and spaces pattern which was printed on PET films for surface modification technology.

5.2 微細三次元構造作製技術

表面自由エネルギー制御型光反応性材料を用いた表面改質現象を微細三次元構造作製技術に応用することを試みた。本稿では、微細三次元構造の中でも特にマイクロレンズアレイの作製を行った。これまでに数多くのマイクロレンズアレイの作製方法が提案されてきたが[7]、マイクロレンズアレイを精密に作製することは非常に難しい。

PET フィルム上に光反応性材料をコーティングし、フォトマスクを介して空気中で平行紫外線を照射する。フォトマスクの描画パターンは所望のマイクロレンズを垂直投影したパターンを遮光部とすれば良い。次に、得られたPET フィルムを水中に浸漬したまま紫外線を照射する。この手順により、マイクロレンズの垂直投影パターンを高表面自由エネルギー、それ以外の部分を低表面自由エネルギーに表面改質することができる。マイクロレンズ形成用樹脂を光反応性材料上に塗布することで、高表面自由エネルギー部分のみにマイクロレンズ形成用樹脂を付着させることができる。また、マイクロレンズ形成用樹脂の表面張力を

制御することにより様々な曲面形状を有するマイクロレンズを形成できる。

マイクロレンズアレイは、液晶ディスプレイやプロジェクションテレビ、光ファイバの嵌合などといった様々なオプティカルデバイスに利用されている。特に液晶ディスプレイには光源としてバックライトが必要であり、いろいろな方法で付加価値を生み出している。マイクロレンズアレイを光学シートとして用いることで、バックライトからのランダムな出射光に指向性を付与できるため、光利用効率を高めるといったことも可能である。このように、本稿で紹介した表面改質技術を応用することで、様々なオプティカルデバイスを作製することも可能と考えられる。

6. 結 言

本稿では、表面自由エネルギーの異なる媒体中で光硬化することにより表面自由エネルギーを制御することができる表面改質技術について報告した。この方法によれば、繊維やプラスチック、木材、金属等の材料の表面を選択的に表面改質することができる。また、この表面改質技術はさまざまな分野に応用できることを見出した。現像処理を必要としない新規な精密印刷技術や、マイクロレンズのような微細三次元構造作製技術としての応用がその例である。今後、低表面自由エネルギーと高表面自由エネルギーの差を一層大きくすることなどにより、この表面改質技術を磨き上げることで、応用分野の更なる広がりを目指したい。

文 献

1. F. Ide, *Hyoumen*, **20**, 102 (1982).
2. T. Tsunoda et al., "Surface Treatments of Polymers and Plastics", CMC Publishing Co.,Ltd. (2001).
3. E. Hare, E. Shafrn, W. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **58**, 236 (1954).
4. F. kurihara, "Koubunshi Zairyou Daihyakka", The Nikkan Kogyo Shimbun ,Ltd. (1999).
5. K. Sugita, *Bulletin of the Japanese Society of Printing Science and Technology*, **35(4)**, 202 (1998).
6. Y. Kitazaki, T. Hata, *Nippon Setchaku Kyoukaishi*, **8**, 131 (1972).
7. K. Iga et al., "Micro Lens Array no Tyouseimitsukakou to Ryousankagijutsu" Technical Information Institute Co.,Ltd. (2003).