

# TREND



**2025**  
**JANUARY**

---

# 東亜合成グループ研究年報 TREND

## 2025年 第28号

---

### 目 次

#### ●巻頭言

「面白い！」を追求する

…東亜合成株式会社 川崎フロンティアエンスR&Dセンター  
後藤 彰宏 1

#### ●新技術紹介

アロンフィブロ®から得られる酸化CNFの化学修飾と光硬化性モノマーとの複合化

…………… 東亜合成株式会社 次世代材料研究所  
齋藤 涼 藤木 隆祐 2

リチウムイオン電池用負極バインダーの開発

…………… 東亜合成株式会社 モビリティ研究所  
長谷川 剛史 6

#### ●新製品紹介

ポリアクリル酸をベースとした新規止血材の開発

…………… 東亜合成株式会社 次世代材料研究所  
大内 彩歌 9

CMP用ポリマー添加剤の開発

…………… 東亜合成株式会社 製品研究所  
藤本 悠椰 13

暗部硬化性UV硬化接着剤

…………… 東亜合成株式会社 製品研究所  
大房 一樹 17

新規無機系陰イオンキャッチャー「IXE®-700H」

…………… 東亜合成株式会社 製品研究所  
有馬 弘、山田 喜直 21

介護業界のDX化を見据えたIoTポータブルトイレの開発  
発「FX-30 自動計測タイプ」

…アロン化成株式会社 ライフサポート事業部  
永野 拓也 25

#### ●技術文書発表一覧表

…………… 28

#### ●編集後記

「面白い！」を追求する

東亜合成株式会社 川崎フロンティア R&D センター

後藤 彰宏

当社の新しい研究所として川崎フロンティア R&D センターが 2024 年 8 月に開所しました。開所にあたっては大変多くの方々にご尽力頂きました。無事に開所し本格的に活動を開始できましたこと、この場をお借りして深くお礼申し上げます。この研究所の設立が当社にとって未来に向けた研究の推進力となるよう、力を尽くしたいと思います。

当社の研究アプローチは日々進化を遂げています。今や大学との共同研究はスタンダードとなり、研究テーマの質の向上や分野の拡大に加え、マテリアルインフォマティクスなど革新的な研究手法も定着しつつあります。また、文献検索や情報収集の手段も飛躍的に充実しています。ツールを積極的に利用し、開発をとにかく早く前に進めること、ゴールの鍵となるような重要課題を優先的に攻略することを意識して取り組んで欲しいと思います。

一方、新しいテーマや技術をどうやって創り出していくかが依然として重要な課題です。新しいものを生み出すには、能動的に新しい情報に触れることはもちろんですが、面白いと感じたらやってみる行動力が大切だと思います。あまり知られていませんが、NT-Z という化粧品用のアクリル微粒子製品があります。売れ始める前に私の手を離れてしまったものの、自分の興味が最終的に功を奏した製品としてとても印象に残っています。私は以前、逆相懸濁重合で製造するアクリル微粒子の開発を担当していましたが、合成したサンプルを顕微鏡で観察すると毎回必ず「目玉」のように見える微粒子が点在していることに気づきました。当時は知識がなく、そのような妙な微粒子ができる理由がわかりませんでした。当時の開発においては全く重要な問題ではなかったのですが、「目玉粒子」ができる理由を解明したいという気持ちが抑えられず、アングラで研究を進めた結果、ある工程で一部のモノマー滴の内部に連続相の有機溶媒が飛び込み、多層エマルジョンが発生しているとの仮説に至りました。後にこの仮説を実際に証明することができたときは、とても驚き興奮しました。

さて、この興味本位の実験で得られた知識が後に役に立つことになりました。開発中のアクリル微粒子に乱反射でシワを目立たなくする意外な機能があること、化粧品として採用を得るには、マイナー成分とはいえ内部に有害な有機溶媒を含む「目玉粒子」を無くす必要があることが化粧品メーカーからの情報でわかったのです。このとき「目玉粒子」の発生原因をすでに突き止めていたことが、NT-Z の開発をスピーディに進める大きな推進力となったのでした。最終的に、NT-Z はイノベーションを実現した化粧品原料としてアジア地域最大の化粧品展示会でゴールド賞を獲得し、国内外で注目される製品となりました。

研究部門で新製品の開発に興味を持っている人は多いと思いますが、新製品のアイデアは机上の調査だけではなかなか見つかるものではありません。ユーザーや有識者から直接情報を集め、面白いと感じたら実際に作ってみる行動力、そこから学びを得る探求心が重要です。やってみたい、やり抜きたいという衝動を原動力として、諦めずに粘り強く取り組むことがきっと結果を引き寄せると信じています。

●アロンフィブロ®から得られる酸化 CNF の化学修飾と  
光硬化性モノマーとの複合化

Chemical Modification of Oxidized-CNF from “AronFibro®”  
and  
Composite Materials of UV-Curable Monomer and the Modified CNF

齋藤 涼 藤木 隆祐  
Ryo Saito, Ryusuke Fujiki

Key Words: Cellulose nanofiber, Nano cellulose, Biomaterial, UV-curable material, Hard Coating, Foldable Device

1 はじめに

温室効果ガス削減のため、石油を原料とした材料の代替として、植物を原料とした高機能材料への期待が高まっている。Cellulose Nano Fiber(以下 CNF)は主に木材から得られるナノ繊維であり、高い強度や透明性などの特長から環境負荷の小さい高機能材料として期待されている<sup>1)</sup>。

CNF を製造する方法としては、2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ(TEMPO)ラジカルによるセルロース原料の酸化が一般的であるが、当社では CNF を低コストで生産する独自の方法を開発した<sup>2)3)</sup>。本プロセスでは高濃度次亜塩素酸ナトリウム水溶液を用いてセルロースを酸化し、一部の水酸基をカルボキシ基に変換している。この得られた酸化セルロースを CNF 前駆体としてアロンフィブロ®という名称で上市している。このアロンフィブロ®から得られる CNF は、従来の CNF としての特徴に加え、短繊維化することで粘度上昇が抑えられ高濃度化でき、また他の材料と混合しやすいという性質を持つ。これによって CNF が材料中で凝集せずに分散し、伸びを損わずに水系高分子材料を補強する

ことができる(図1)。一方で、プラスチックなどの疎水性材料に CNF を複合化する場合、親水性の CNF はそのままでは樹脂中で凝集してしまうことが分かっている<sup>4)</sup>。そのため CNF の疎水化がこれまで様々に検討されてきた<sup>5),6)</sup>。これらの知見を踏まえ我々は、CNF 表面の水酸基を修飾した疎水化 CNF を、当社光(主に紫外線)硬化性モノマー“アロニックス®”と複合化することを検討した(図2)。

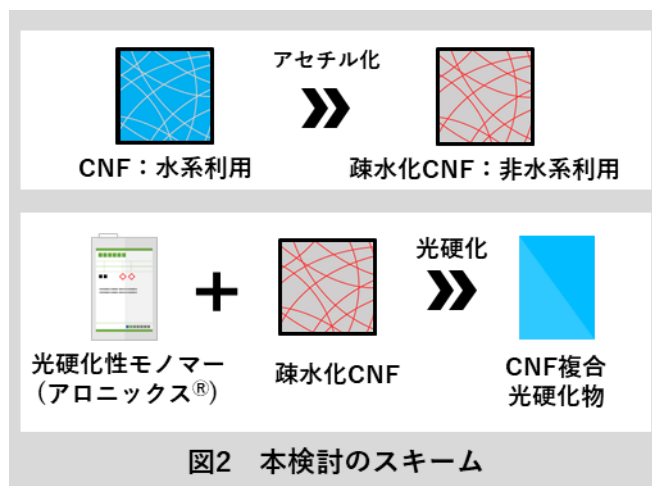


図2 本検討のスキーム

2 CNF の疎水化検討

「はじめに」でも述べたようにアロニックス®のようなモノマーなどの疎水系材料と CNF を複合化するためには、CNF を疎水化する必要がある。CNF は多くの水酸基を含み、通常は水に対して高い親和性を持つ。しかし高分子材やそのモノマーは一般的に疎水性であるため、親水性の CNF をそのまま混合すると、凝集が起きて CNF の複合効果が上手く発現しない。この問題を解決するために、我々は CNF の疎水化変性を検討した。

具体的には CNF を原料とし、無水酢酸を使用した水酸基

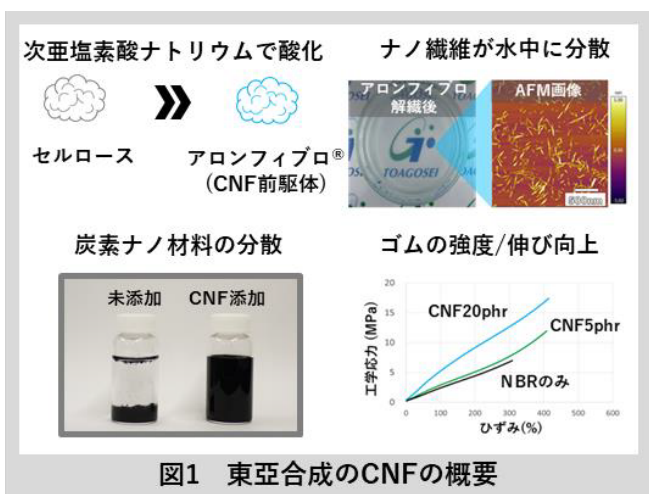
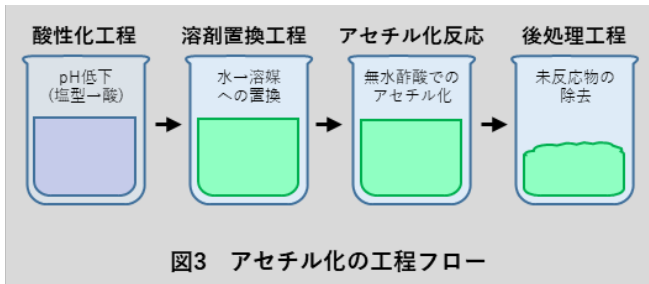


図1 東亜合成のCNFの概要

東亜合成株式会社 川崎フロンティア R&D センター 次世代材料研究所  
Next Generation Materials Laboratory Kawasaki Frontience R&D Center, TOAGOSEI CO., LTD.

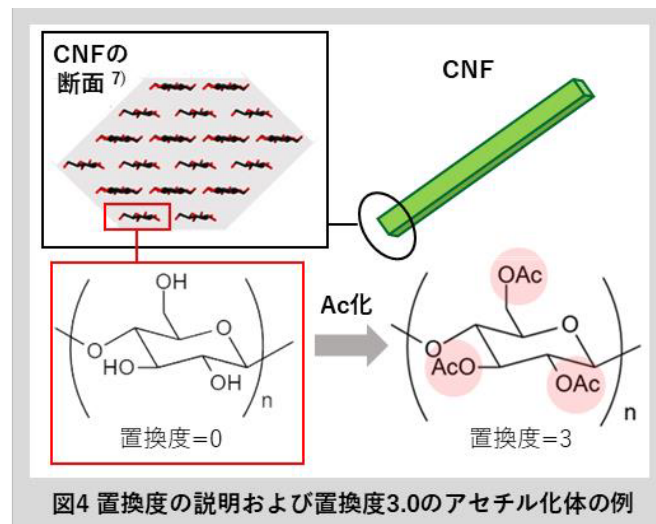


のアセチル化を行なった。反応工程は酸性化処理、溶媒置換、アセチル化反応、後処理工程の4段階に分けられる(図3)。

まず、酸性化処理工程では CNF 水分散液の pH を下げることで CNF 表面に導入されたカルボキシ基を塩型(-COONa)から酸型(-COOH)に変換し、疎水性変性剤や有機溶媒との相容性を高めた。

次に溶媒置換工程では、CNF の媒体である水を有機溶媒で置換した。水分散状態の CNF をそのまま反応に使用すると、反応剤である酸無水物が水と反応して消費されるため有機溶媒による置換は必須である。

アセチル化反応工程では、CNF 表面の水酸基と無水酢酸を酸触媒存在下で反応させた。CNF の反応割合は置換度という指標を用いており、CNF 表面に導入されたアセチル基の数を示す(図4)<sup>7)</sup>。CNF のアセチル化が不十分だと疎水性が十分に付与されず、逆に過剰だと結晶構造が崩壊し、溶解を引き起こすため、適切な置換度の設定が重要である。我々は、CNF 表面の水酸基を全てアセチル化することで、置換度は1を示し、十分な疎水性が得られることを確認している。置換度はアセチル化 CNF を水酸化ナトリウムで加水分解し、発生した酢酸ナトリウムを塩酸で滴定することで算出した<sup>8)</sup>。



最後に後処理工程にて未反応の無水酢酸、酸触媒を除去し、溶媒含浸状態のアセチル化 CNF を得た。

アセチル化 CNF の分散性を評価するため、可視光透過率と粒子径の測定を行ない、置換度との関係を調べた。まず、添加した酸無水物量に対する置換度を評価したところ(図5)、

置換度は酸無水物の増加と共に上昇し、0.7~2.9のアセチル化体が得られた。次に超音波分散装置を用いて調製したアセトン分散液の可視光透過率と粒子径を測定したところ、置換度の増加に伴い、分散液の可視光透過率が上昇し、凝集が改善されたことが確認された。また、観測された粒子径を置換度 0.76 と 0.98 で比較すると 0.98 のほうが小さくなっていた。これは凝集体が小さくなったことを示しており、可視光透過率と同じく CNF 分散性が向上していると考えられる(表1)。一方で、偏光板を用いたクロスニコルの観察により、置換度 0.98 の変性体では結晶性が維持されているのに対し、置換度 2.93 の変性体では維持されていないことが分かった。通常、CNF は結晶性の繊維状粒子であり、CNF 分散液に外部の力を加えた際に、CNF が特定の方向に配列し光を散乱させることで特徴的な明暗のパターンが観測される。置換度 2.93 の試料ではこのパターンが消失し、結晶性が失われていることが示された。これは、過剰なアセチル化により CNF が溶解したためと考えられる。

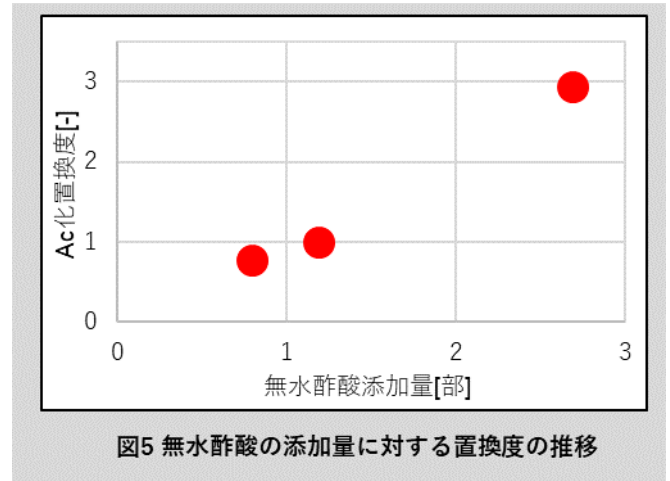


表1 アセトン分散液の光透過率、粒子径の分析結果

置換度	0	0.76	0.98	2.93
光透過率	凝集	29%	81%	90%
粒子径	凝集	365 nm	133 nm	—

以上の結果から、無水酢酸を用いたアセチル化により置換度を調整することで、繊維構造を維持しつつ優れた疎水性を有するアセチル化 CNF を得ることができた(図6)。

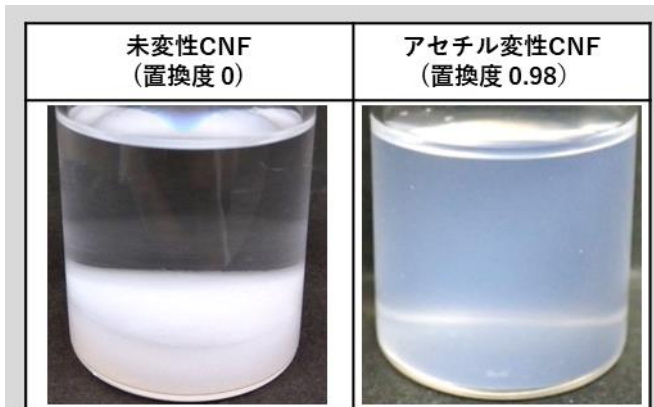


図6 未変性及びアセチル化CNFのアセトン分散性比較

### 3 光硬化性モノマーと疎水化 CNF の配合

#### 3.1 柔らかい光硬化物と疎水化 CNF との配合

光硬化性モノマー(当社アロニックス®)は、アクリロイル基を反応基に持ち、開始剤とともに UV を照射すると瞬時に硬化する。そのため熱可塑性プラスチックとの複合化とは異なり、光硬化物と疎水化 CNF の複合材料を調製する際は、光硬化性モノマーと疎水化 CNF とを事前に配合したのちに、UV を照射することで上記複合材料を調製する。本節では、まずアロニックス®の中から、比較的ガラス転移温度( $T_g$ )の低い M-113(ノニルフェノール EO 変性アクリレート、 $T_g$  - 30°C)を選択し疎水化 CNF と複合化した結果について述べる。モノマーの選択理由としては、柔軟な硬化物が得られるため、引張試験の SS カーブから補強効果の発現を判別しやすいためである。得られた光硬化物において、水系高分子同様に疎水化 CNF によって力学物性が補強されるのか引張試験を用いて評価した。

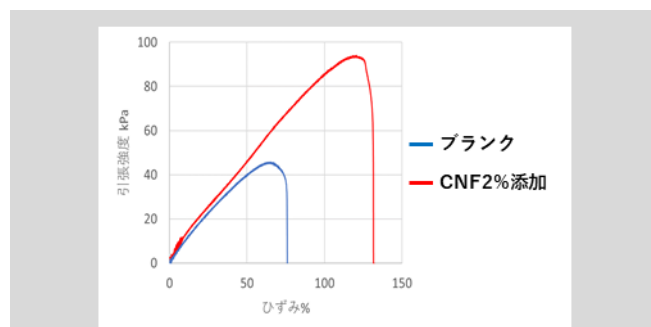


図7 M-113へ疎水化CNFを配合した硬化物のSSカーブ

図7はM-113に疎水化CNFを2%添加した光硬化サンプルの引張試験結果である。破断強度に加え伸びも大きく上昇する結果となった。このような伸びを損なわない母材の補強は、アロンフィブロ®解繊CNFとゴムやPVAとの複合物でも確認されている。このような物性を示したことから、疎水化CNFが光硬化物の中でもナノ分散し、母材からCNFへ

の効果的な応力伝達を行なうことで、母材の破壊を防いでいると考えられる。

#### 3.2 硬い光硬化性モノマーと疎水化 CNF との配合

光硬化性モノマーの中でも一分子中にアクリロイル基を3つ以上持つものを用いることで、架橋密度が高く非常に硬い硬化物を得られる。そうした特徴を生かし、アロニックス®はハードコート材としてディスプレイの保護層などに用いられている。近年フォルダブルデバイスの台頭により、保護層に対して硬さに加え屈曲性が求められている<sup>9)</sup>。本節では、複数の反応基を持つ多官能アロニックス®と疎水化 CNF を複合化して塗膜を作成し、硬度と屈曲性がどのように変化するかを評価した結果を述べる。光硬化性モノマーとしては、アロニックス®M-305(ペンタエリスリトールトリアクリレート)とアクリロイルモルフォリンとを配合したモノマーを用いた。また比較対象として $\Phi$ 100nmの疎水化シリカ粒子をCNFと同じ重量添加した塗膜を調製した。得られた疎水化 CNF 複合モノマーは有機溶媒で塗工性を調整し、それぞれ100  $\mu$ m厚のPETを基材に硬化後の塗膜厚が $15 \pm 3$   $\mu$ mになるように塗工し溶媒除去後にUVを照射した。塗膜物性の評価として、鉛筆硬度試験、屈曲性評価(マンドレル屈曲試験)、スチールウールによる耐擦傷性評価を行なった。

鉛筆硬度試験の結果は次のようにまとめられる(表2)。

表2 鉛筆硬度試験結果

フィラー (種類、添加率)	0%	2%	5%	10%
Ac-CNF		3H	4H	3H
シリカ粒子 ( $\Phi$ 100nm)	H	H	2H	4H

- ・ CNF 添加で硬度が大きく上昇、5%添加で最大となった。
- ・ 一方 CNF を 10% 添加すると硬度が低くなった。
- ・ シリカ粒子に比べ CNF は低添加率で硬度を上昇させた。

屈曲性に関しても CNF を添加することで性能が上昇する結果となった(表3)。マンドレル試験の結果は円筒の直径値

表3 マンドレル屈曲試験結果

フィラー (種類、添加率)	0%	2%	5%	10%
Ac-CNF		8	4	6
シリカ粒子 ( $\Phi$ 100nm)	12	8	8	10

で示され、値が小さいほど屈曲性が高いことを示す(図8)。CNFを添加した塗膜は、 blanks の塗膜に対して大きく屈曲性が改善した。またシリカ粒子を添加した場合は、 blanks より屈曲性は改善するものの CNF の効果には及ばなかった。これは CNF が繊維形態であるため、フィラー間で絡み合いが起こりネットワークを形成し、母材が破壊されるのを抑制していると考えられる。一方シリカのような球状粒子間では

絡み合いは起きず、外力が働いた際破壊されやすいと考えられる。

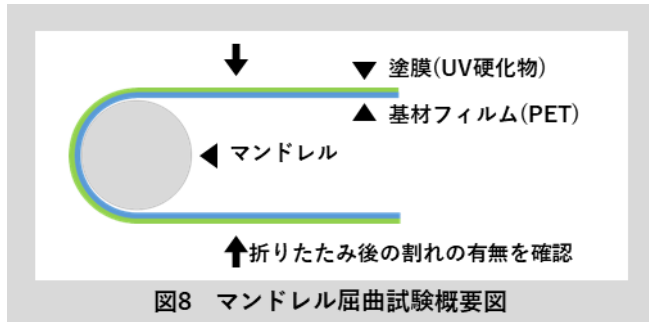


図8 マンドレル屈曲試験概要図

耐擦傷性に関しては、擦傷前後のフィルムのヘイズ(全光線透過率に対する拡散光線透過率の割合。曇価)を測定することで評価した(表 4)。スチールウールで擦傷される表面硬度に関しても、鉛筆硬度同様に CNF を添加塗膜の硬度が上昇し、目視でも明確に傷が付きづらいことが確認された(図 9)。シリカ粒子添加でも耐擦傷性は向上するが、CNF 添加品には及ばなかった。またシリカ粒子同士で凝集するため、擦傷前からブランクに比べてヘイズが上昇していた。

表4 耐擦傷試験結果

フィラー	ブランク	Ac-CNF				シリカ粒子 (Φ100nm)		
		0%	2%	5%	10%	2%	5%	10%
擦傷前HAZE	1.0	0.7	0.7	0.8	1.7	2.3	3.9	
擦傷後HAZE	32	2.3	1.0	1.4	7.9	4.2	4	



図9 擦傷前後の塗膜写真

#### 4 まとめ

優れた特徴を持つが親水性で用途が限られている CNF の疎水化方法を検討し、有機溶媒や光硬化性モノマーにナノ分散できる疎水化 CNF を調製した。また得られた疎水化 CNF と光硬化物を複合化することによって、硬化物の引張特性や塗膜物性を向上させることができた。これは、疎水化によって CNF がモノマー中でも良好に分散できたことによると考

えられる。より詳細な機構に関しては様々な観点から分析し解明していきたい。

今後も本検討を継続し、アロンフィブロ®の新しい用途を確立できるよう努力をしていく。

#### 5 謝辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の助成事業 (JPNP20009) の結果得られたものです。

#### 引用文献

- 1) 矢野浩之, 磯貝明, 北川和男, “セルロースナノファイバー研究と実用化の最前線”, 株式会社エヌ・ティー・エス (2021) .
- 2) Shiroshi Matsuki, Hidenari Kayano, Jun Takada, Hiroyuki Kono, Shuji Fujisawa, Tsuguyuki Saito and Akira Isogai ACS Sustainable Chem. Eng., 48, 8, 17800-17806(2020).
- 3) 高田じゅん, 東亜合成研究年報 TREND, 24, 13, 13-19 (2021). (<https://www.toagosei.co.jp/develop/theses/no24/index.html#2-2>)
- 4) Yusuke Okita, Shuji Fujisawa, Tsuguyuki Saito and Akira Isogai *Biomacromolecules*, 12, 2, 518-522(2011)
- 5) Shinsuke Ifuku, Masaya Nogi, Kentaro Abe, Keishin Handa, Fumiaki Nakatsubo and Hiroyuki Yano *Biomacromolecules*, 8, 6, 1973-1978(2007)
- 6) Hiroto Soeta, Shuji Fujisawa, Tsuguyuki Saito and Akira Isogai *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 20, 11041-11046(2015)
- 7) Kazuho Daicho, Tsuguyuki Saito, Shuji Fujisawa and Akira Isogai *ACS Appl. Nano Mater*, 1, 10, 5774-5785(2018)
- 8) 特許第 6655972 号
- 9) Park, J., Heo, S., Park, K. et al. NPJ FLEX ELECTRON 1, 9 (2017)

# ● リチウムイオン電池用負極バインダーの開発 Development of Negative Electrode Binder for Lithium Ion Batteries

長谷川 剛史  
Takashi Hasegawa

Key Word : Lithium Ion Batteries, negative electrode, binder

## 1 緒言

リチウムイオン二次電池(LIB)は、電気自動車(EV)用途を中心に需要が急増している。EVの課題として航続距離の延長が挙げられ、LIBの高容量化が求められている。近年、高容量化を目的に負極活物質としてシリコン(Si)系活物質を従来の黒鉛と併用する試みがなされている<sup>1),2)</sup>。Si系活物質は、リチウム(Li<sup>+</sup>)を大量に吸蔵できるが、充放電に伴う膨潤収縮が大きいことに起因して電極からはがれやすく、経時による容量低下が問題となっている(耐久性が悪い)。その対策として、活物質同士を強く結着し、充電時の電極膨張を抑え込める高結着性のバインダー<sup>3)</sup>が求められていた。従来、負極バインダーとしてスチレンブタジエンゴム(SBR)ラテックスおよび増粘剤のカルボキシメチルセルロースナトリウム(CMC)が併用されているが、Si系活物質使用時のバインダーとしては、不十分な点があった。そのような中、ポリイミドやポリアクリル酸(PAA)は、Si系活物質を強固に結着することが知られており、その利用が期待されていた。このような背景の中、当社で開発した粒径を制御したPAA粒子が汎用PAAより非常に優れたバインダー性能を示すことがわかった。本稿ではその検討内容について報告する。

## 2 PAA粒子の合成とその特徴

### 2.1 PAA粒子の特長

PAAは側鎖にカルボン酸を有し、その分子量、架橋度などをコントロールすることで、分散剤、キレート剤、増粘剤、ゲル化剤、吸水性樹脂など様々な用途に利用可能な非常にユニークな樹脂である。負極用のバインダーとして使用するためには、製造工程の水系スラリー化に対応するための水への易分散性および電極の耐久性向上のための活物質への結着性を両立する必要があるが、前者は一般的に低分子量化、後者は高分子量化にて性能が良化する傾向があり、両立が困難であった。しかし、PAAを粒子状にすることで、高結着性でありながら、易分散性を付与可能であった。その評価結果について、以下に紹介する。

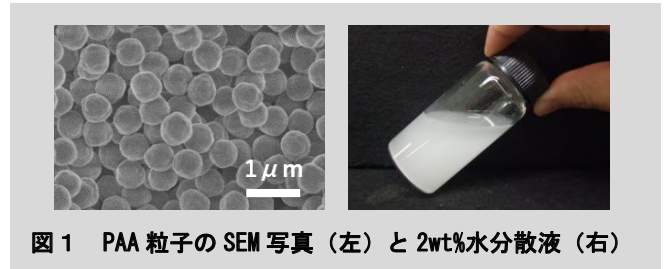


図1 PAA粒子のSEM写真(左)と2wt%水分散液(右)

### 2.2 PAA粒子の合成

不均一系重合を用いて粒径の揃ったPAA粒子を合成した。重合後、スラリーをろ過、洗浄、乾燥することで乾燥粉末を得た。得られた乾燥粉末のSEM観察を行うと、平均粒径0.5 μm程度の比較的粒径の揃ったPAA粒子が合成できていることが確認できた(図1左)。なお、PAAの粒子径は、合成条件により、ある程度任意にコントロール可能であることが別途わかっており、活物質の粒径や各種電極の設計変更に対応可能である。また、比較検討用として、直鎖状のPAAおよび微架橋PAAを準備した。直鎖状PAAは、水溶液中でのラジカル重合により合成(Mw=80万、Mw/Mn=1.8)し、水溶液のまま、以後の評価に使用した。さらに、微架橋PAAとして、当社製品であるレオジック270を使用した。

### 2.3 水への分散性評価

水中への易分散性評価は粉体である微架橋PAA、PAA粒子の2種類で比較した。サンプル瓶に重量でPAA/純水=2/98の比率で量りとり、自転公転ミキサーにて分散をさせた結果、図1右に示す通り、PAA粒子では均一な分散液が得られた。一方、微架橋PAAでは、同様の方法ではサンプル瓶下部に沈降してしまい均一な分散液を作製することはできず、攪拌しながら少量ずつPAAを添加するなどの工夫が必要であった。これは、PAAを粒子化することでポリマー鎖の過度な絡み合いを抑制できているためと推察している。

東亜合成株式会社 名古屋クリエイショR&Dセンター モビリティ研究所  
Mobility Products Research Laboratory, Nagoya Criatio R&D Center, TOAGOSEI CO., LTD.



## 2.4 結着性評価

直鎖PAA、微架橋PAA、PAA粒子を用いて、結着性の比較評価を実施した。重量にて、黒鉛/PAA=100/3.2の組成として、水媒体中で薄膜旋回型高速ミキサーを用いて混練を行い、負極スラリーを調製した。そのスラリーを銅箔に塗布、乾燥後、

	直鎖PAA	微架橋PAA	PAA粒子
剥離強度 (N/m)	4.4	6.0	12.8

表1 各PAAの剥離強度

ロールプレスを行い、負極を作製した。得られた負極の90°剥離試験（引張速度：50mm/min）を実施し、結着性評価を実施した。剥離強度は、PAA粒子>微架橋PAA>直鎖PAAの順であった（表1）。PAA粒子は他のPAAより2倍以上の高い値を示し、強く活物質同士を結着できることを確認した。得られた電極表面をSEMで観察したところ、直鎖PAAおよび微架橋PAAを用いた場合は、活物質同士をPAAが結着する様子がほとんど確認されなかった。一方、図2に示す通り、PAA粒子では、活物質上で粒子形状を保持しており、活物質同士を複数の粒子で結着している様子が確認された。直鎖PAAや微架橋PAAは、電極スラリー乾燥時に活物質表面に薄く被膜として存在し、活物質同士が近接しないと結着できないのに対し、PAA粒子は粒径サイズ程度であれば、活物質同士が離れていても両者を結着できるため、高い剥離強度を示したと考えている。

以上の結果より、PAA粒子が負極バインダーとして必要な水への易分散性と活物質の結着性を両立できていることが明らかになった。

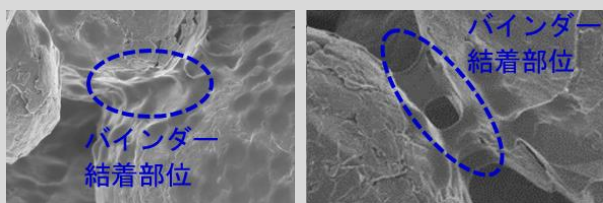


図2 PAA粒子バインダーの活物質への結着状態

## 3 PAA粒子のバインダー性能

### 3.1 評価用ラミセル電池の作製

各種PAAのバインダー性能を比較評価するためのラミセル電池を以下に示す手順で作製した。黒鉛/SiO/SBR/CMC=77.6/19.4/2/1の組成とし、さらにPAA（PAA粒子、直鎖PAA、架橋PAA）を1部添加および非添加(0部)の配合を実施し、PAA添加有無およびPAA構造による性能比較を行った。上記の組

成比にてプラネタリーミキサーを用いて、負極スラリーを調製し、そのスラリーを銅箔に塗布、乾燥後、ロールプレスを行い、負極を作製した。また、別途NMCを活物質に用いた正極、セパレーター、1.2M LiPF6のEC/DMC=3/7(v/v)+VC 1wt%+FEC 2wt%の電解液を用いて単層のラミネート電池を作製し、電池評価を実施した。

### 3.2 サイクル特性評価

LIBの耐久性の指標となる充放電繰り返し時の容量維持率（サイクル特性）について、PAA有無および直鎖PAAとPAA粒子の比較を行った。図3に45°C下、0.5Cにおける（Cは電池の容量に対する電流値の比を表し、1Cは1時間で充電/放電が完了する電流値）、各バインダーを用いた電池の容量維持率の推移を示す。SBR/CMCにどのPAAを併用した場合もサイクル特性の向上が見られるが、特にPAA粒子を用いた際に顕著なサイクル特性向上が確認された。この結果は、PAA粒子が活物質同士を強く結着した結果と推測している。

### 3.3 レート特性評価

充放電速度の比較を行うため、充放電速度を変化させた時

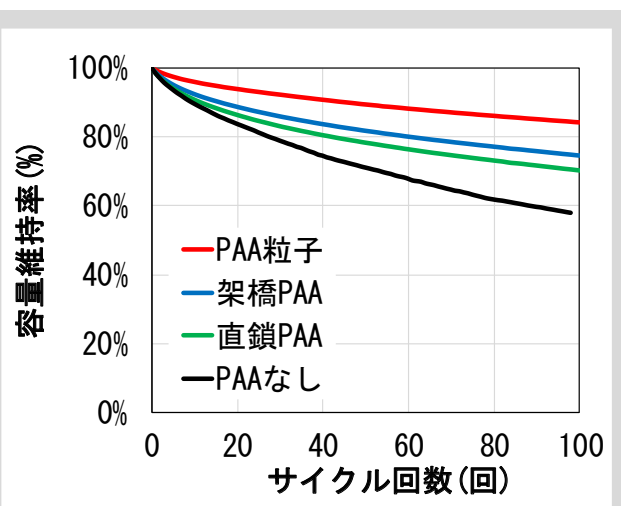


図3 サイクル特性評価

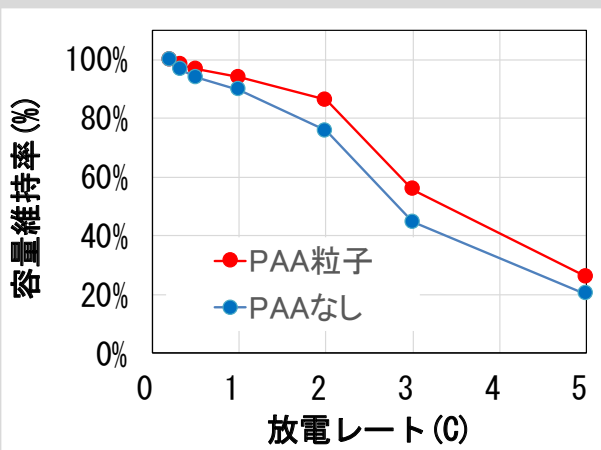


図4 レート特性評価

の容量維持率(レート特性)について、PAA有無の比較を行った。図4に示すようにSBR/CMCにPAA粒子を併用した場合は、同じ放電レートにおいて容量維持率が高く、優れたレート特性を示すことが明らかとなった。一般にバインダーはLiイオンの拡散を阻害するため、添加量増加に伴いレート特性は悪化する。今回、PAA粒子併用時にレート特性が向上した要因は、PAAがSBR/CMCと比較してLiイオン伝導率が高く、SBR/CMCにPAAを併用することで充放電時に活物質へのLiイオンの挿入/脱離を促進したためと考えられる。

### 3.4 電極の膨化率評価

前記の通り、Si系活物質の使用により、電池の高容量化が可能となるが、充電時に電池が大きく膨張するため、それを抑制するため、電池設計および缶体などにも対応が必要となる。その中でバインダーにも電極膨張抑制機能を付加することが強く求められており、PAA粒子バインダーによる電極の膨張抑制効果を評価した。PAA粒子添加/非添加系で、ラミセル電池にて10サイクルの充放電試験を実施し、放電後に電池を解体し、直接負極の膜厚を測定した。なお、電極は原理的に充電時に膨張が最大となるが、バインダーによる膨張後の復元力を評価する意図で放電後の電極膜厚を用いて評価した。また、本測定は評価のバラつきが大きいため、ラミセル電池を15個作製、各電池に16点、計240点の膜厚測定値を平均することで評価した。サイクル前後の膜厚の差をサイクル前の膜厚で除した値を電極膨化率と定義し、PAA粒子ありの膨化率を100として規格化した。その結果、PAA粒子を添加することで電池の膨張を抑制可能なことが確認できた(図5)。こ

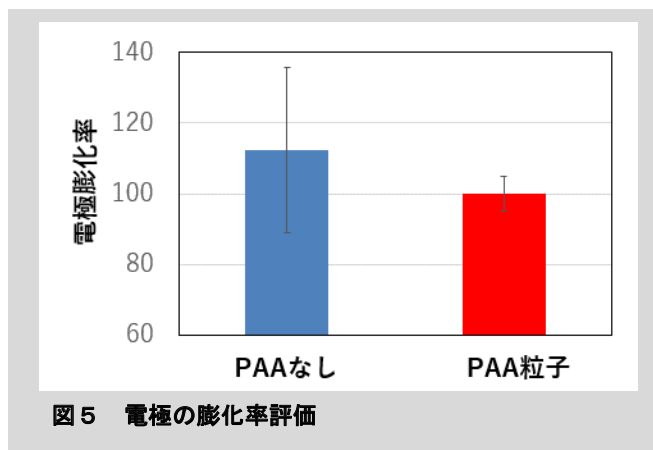


図5 電極の膨化率評価

の結果は、前記した結着性の向上に加え、塗工時に水で膨潤したPAA粒子が、電極乾燥時に収縮することで、電極内部に非局在化した空隙を形成、その空隙が膨張抑制のための緩衝領域として機能していると推察している。

## 4 まとめ

PAA粒子が、LIBの負極用バインダーとして、有用であり、特にシリコン系活物質使用時に、サイクル特性の向上および、

膨張を抑制する効果を示すことがわかった。PAA粒子は、粒径を最適化することで、様々な設計の負極にも対応可能と考えており、今後も続くLIBの高容量化(=EVの普及)のキーマテリアルとなることが期待される。

### 引用文献

- 1) 安田幸司, 次世代電池用電極材料の高エネルギー密度、高出力化, 技術情報協会 (2017) p.245
- 2) 木崎信吾, 次世代電池用電極材料の高エネルギー密度、高出力化, 技術情報協会 (2017) p.322
- 3) 立花和宏, ポリマーTECH、2023, 18, 9
- 4) Komaba, S.; Shimomura, K.; Yabuuchi, N; Ozeki, T.; Yui, H.; Konno, K.; *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115 13487
- 5) 下位法弘, マイクロエレクトロニクスシンポジウム、(2017) p.255

# ●ポリアクリル酸をベースとした新規止血材の開発

## Development of novel hemostatic materials based on polyacrylic acid

大内 彩歌  
Ayaka Oouchi

Key Word : Bioadhesive Polymers, Medical Device, Hemostatic Material

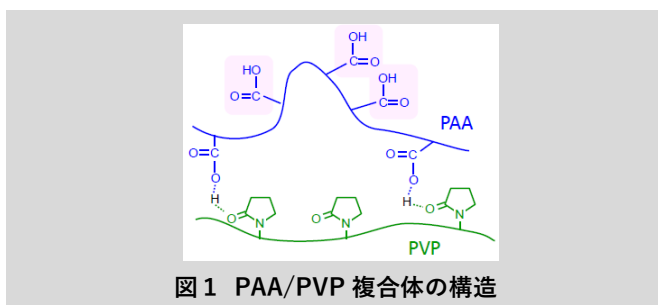
### 1 緒言

近年、高血圧や脂質異常症、糖尿病などの生活習慣病、喫煙、過度な飲酒、不整脈といった、さまざまな病理や習慣の変化にともない、抗凝血剤を服用する患者が増加している。

一方で、抗凝血剤は血液凝固を阻害するため、抗凝血剤を服用している患者の抜歯や注射、外科手術など、出血をともなう医療行為後の止血処置は非常に困難となる場合がある。そこで、優れた止血性能を持つ「止血材」が求められている。

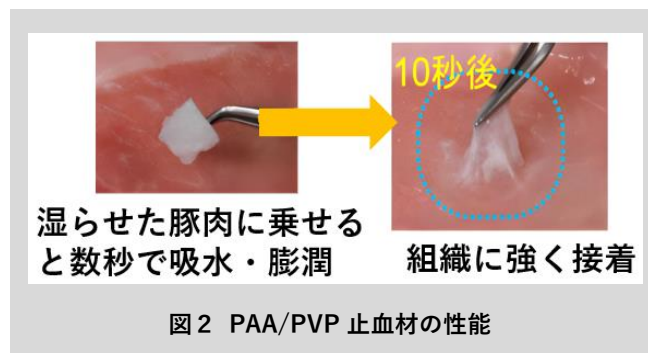
しかし、現行の止血材は、その性能やハンドリング性、材質などに依然として課題がある。例えば、従来の止血材には、その原料として、生体由来の高分子であるフィブリンやその周辺の血液凝固因子、コラーゲンなどが用いられているが、これらの生体由来材料には、感染のリスクや供給不安、品質安定性などの点で懸念がある。また、これらの素材には生体組織への接着性が全くないため、そのままでは止血性能を発揮しづらく、使用時に縫合するなど手間のかかる追加の処置が必要となることが多い。

このような背景の中、小山らは、安全性の高い合成高分子であるポリアクリル酸 (PAA) とポリビニルピロリドン (PVP) を特殊な条件下で接触させることで、新しい生体組織接着性材料を開発した<sup>1)</sup>。(図1)



この高分子複合体は、血液や水を吸水して即座に膨潤し、ハイドロゲルを形成するとともに、生体に強く接着するという

特徴を持っており、従来の止血材の課題を克服する画期的な素材となり得る。(図2)



当社では、本材料の新たな用途開発および本技術の新規用途への展開に向けた設計改良の検討を行っている。

本稿では、この新規止血材の基本特性、性能、および各種用途展開について紹介する。

### 2 実験

#### (1) PAA/PVP 複合体の作製

PAA と PVP、ヒアルロン酸ナトリウムを特殊な条件下で混合して得た複合体を常圧乾燥し、フィルム状の複合体を得た。また、凍結乾燥により、スポンジ状の複合体を得た。さらに、このスポンジを粉砕することにより、複合体の粉末を得た。

(図3)



## (2) 複合体の接着性評価

得られた複合体の生体組織への接着性を確認するために、疑似皮膚であるプロテインレザー(イデアテックス ジャパン社製、プロテインレザー-PBZ13001-BK)に対する各形状の複合体の面接着強度を測定した。

まず、50 mL 遠沈管の蓋に 30 mm 角のプロテインレザーを瞬間接着剤(東亜合成社製、アロンアルファ(登録商標))によって貼り付けたものを 2 本作製した。それぞれのプロテインレザーに綿棒で水を適量塗布し、各複合体サンプルを間に挟み込んだ後、300 g の錘を乗せて 1 分間放置し、プロテインレザーと複合体サンプルを接着させた。錘を取り除いてから 1 分後に、引張試験機(インストロンジャパン社製、インストロン)を用いて、25°C、120 mm/min の条件で引っ張りを行い、発生する最大応力を測定した。

## (3) スポンジの吸水性評価<sup>2)</sup>

得られた複合体の吸水性を確認するために、疑似体液としてリン酸緩衝液(0.1 mol/L、pH7.2、富士フィルム和光純薬社製)を用いた吸水性評価を実施した。

始めに得られた各形状の複合体を 150°C で 60 分間常圧乾燥させ、質量を測定した。次いで、乾燥後の複合体サンプルをリン酸緩衝液中に 1 時間浸漬し、濾過後のサンプルの質量を測定し、下記数式(1)により吸水率を算出した。

$$\text{吸水率} = W_2/W_1 \quad \dots (1)$$

$W_1$  = 150°C で 60 分間乾燥させた後の質量 (g)

$W_2$  = リン酸緩衝液により 1 時間膨潤させた後の質量 (g)

## (4) 徐放性評価<sup>3)</sup>

複合体のタンパク徐放性能を確認するため、複合体スポンジを用いて血清タンパクの徐放挙動を評価した。

マウスを麻酔下で開胸し、ヘパリンをコーティングしたシリンジで心臓から血液を採取した。これを 20  $\mu$ L 吸収させた複合体スポンジを、24 ウェルプレート上で固めた 2% アガロースゲル/PBS 100  $\mu$ L の上に乗せ放置した。所定時間経過ごとにスポンジサンプルを除去し、アガロースゲルを全量回収して粉碎し、PBS を加えて激しく攪拌した後冷蔵庫で 30 分以上静置してタンパクを溶出させた。その後、遠心分離(3000 g  $\times$  15 分)を行い、上清を回収した。

回収した上清 100  $\mu$ L に 0.025 % CBB 溶液を 500  $\mu$ L 加え、10 分間放置した後 595 nm の吸光度を測定し、ウシ血清アルブミンを用いて作成した検量線によってアガロースゲル中に徐放されたタンパク濃度を算出した。また、放出された上皮成長因子(EGF)を、EGF ELISA アッセイキットを用いて定量した。

## (5) マウスでの止血性評価<sup>4)</sup>

複合体の止血性能を、マウスにて評価した。

マウス(BALB/c、7 週齢、メス)の尾静脈より体重 20 g あたり 20  $\mu$ L の低分子ヘパリンを注射した。その後、麻酔下でマウスの脚部の表皮を切開して大腿部静脈を露出させ、シリンジ針で血管を傷つけて出血させた。脱脂綿で出血部位を軽く拭き、複合体スポンジ(10 mm 角、厚み 0.5 mm)、複合体粉末(20 mg)、または現行の透析用止血材で止血処置を行った。現行透析用止血材と複合体スポンジでの止血処置では、各サンプルを出血部位に当て、上から指で軽く 10 秒間圧迫した。また、複合体粉末での処置では、出血部位にサンプルを振りかけたのみで、圧迫は行わなかった。止血処置後 20 分間放置し、止血状態を観察した。

## 3 新規止血材の基本性能

### (1) 接着性および吸水性

複合体の形態ごとの接着性を表 1 に示す。

表 1 複合体の面接着強度

PAA/PVP 複合体形状	接着力 (N/cm <sup>2</sup> )
スポンジ	5.96
フィルム	4.87
粉末	2.37

複合体はいずれの形状でも疑似皮膚に対して強い接着力を示した。

続いて、複合体の形態ごとの吸水性を表 2 に示す。

表 2 複合体の吸水性

PAA/PVP 複合体形状	吸水率 (g/g)
スポンジ	8.7
フィルム	9.2
粉末	8.5

複合体はいずれの形状でも疑似体液に対して高い吸水性を示した。

本複合体は、特殊な製法により、PAA のカルボキシル基と PVP のピロリドン基が一部未反応のまま残されている。これにより、2 者間に適度な架橋構造が形成され、上記のような優れた吸水・膨潤性能を示すと考えられる。

また、PAA のカルボキシル基が一部 PVP と未反応のまま残っているため、これが生体組織と水素結合を形成し、高い接着力を生み出したと思われる。

## (2) 徐放性

複合体スポンジの徐放性試験結果を図4に示す。

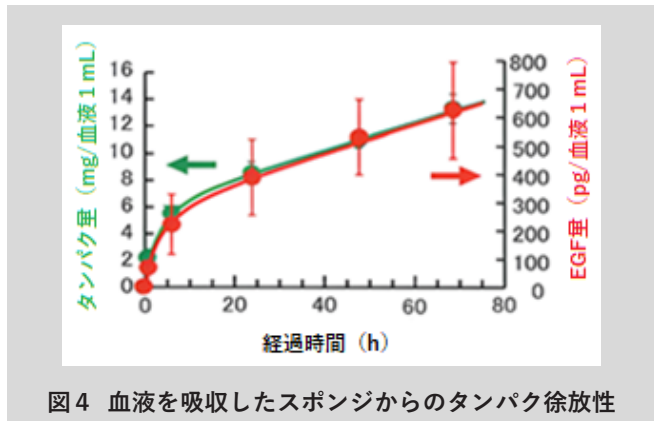


図4 血液を吸収したスポンジからのタンパク徐放性

血液を吸収したスポンジ複合体から、タンパクおよびEGFが72時間以上にわたって徐放されたことが確認された。

EGFには上皮細胞の増殖を促す効果があることが知られているため、このスポンジ複合体を実際の創部に適用すると、創部から血液を吸収し、EGFを徐放することで、創部の治癒が促進される効果が期待される。

## (3) マウスでの止血性評価

各サンプルでの止血性評価結果を図5に示す。



図5 マウスでの止血評価

現行の透析用止血材で処置したマウスは、10秒間の圧迫では止血が完了せず、出血多量により20分後に死亡した。一

方、複合体スポンジは10秒間の圧迫により、強く組織に接着し、速やかに止血が完了した。また、20分後も再出血は起こらなかった。20分経過後に、スポンジを注意深く剥がすと、傷口に血餅が形成されている様子が確認できた。また、複合体粉末は、圧迫なしで即座に血液を巻き込んでハイドロゲルを形成し、速やかに止血が完了した。こちらも、20分間再出血は起こらず、複合体の高い止血性能が示唆された。

これは、本複合体がその高い吸水性により、即座に血液を吸収し、また強い接着性によって創部に強く密着して血管の損傷部位を塞ぐことで得られた効果だと推測される。

## 4 歯科用止血材への応用

国内の抜歯件数は年間1460万本、そのうち80万本は抗凝血剤服用患者であり、抜歯後の止血材のニーズは非常に高い。そこで当社ではまず、抜歯後の歯科用止血材を開発した。(図6、図7)

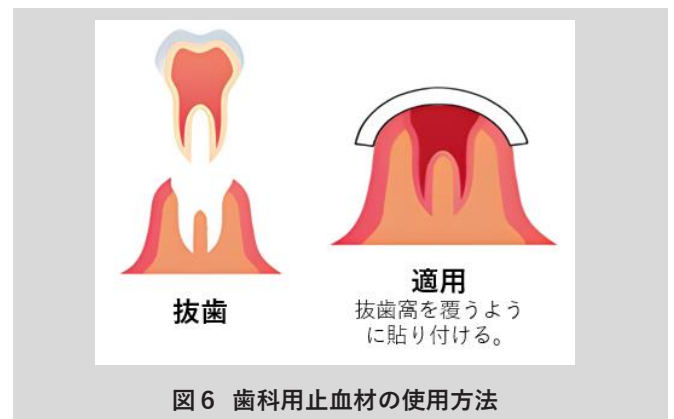


図6 歯科用止血材の使用方法



図7 歯科用止血材

本製品の薬事申請に先立って、本品のイヌの抜歯窩に対する止血能力の評価を行った。(図8)

## 5 結論

本研究では、PAA と PVP からなる新規止血材を開発し、その性能を評価した。この新規止血材は、強い組織接着性と吸水性を持ち、生体においても強い止血性を示すことが確認された。

本複合体材料は、歯科用止血材の他、透析用止血材や外傷の保護、癒着防止材や体内用組織接着材など、幅広い用途への応用が期待される。今後は、この優れた性能を利用し、さらなる用途展開を目指す。

## 6 謝辞

本研究は、小原病院研究所 小山義之博士、伊藤智子博士との共同研究として実施した。各評価にあたり、多大なるご協力、ご助言を頂いた同氏らに感謝の意を表す。

## 引用文献

- 1) 小山義之, 伊藤智子, 江里口正純, *BIO INDUSTRY*, **34**, 6, 42-53 (2017).
- 2) T. Ito, N. Otani, K. Fujii, K. Mori, M. Eriguchi, Y. Koyama, *J Biomed Materoc Res.*, 1-10 (2019).
- 3) 伊藤智子, 中村賢一, 大内彩歌, 片平泰弘, 長谷川英哲, 溝口出, 善本隆之, 小山義之, “ポリアクリル酸/ポリビニルピロリドンからなる自己調製型生体組織接着性タンパク徐放材の創傷被覆材への応用と治癒促進効果”, 第 39 回日本 DDS 学会学術集会予稿集, p.52 (2023).
- 4) T. Ito, M. Eriguchi, Y. Koyama, *MRS Communications*, **5**, 2, 291-295 (2015).

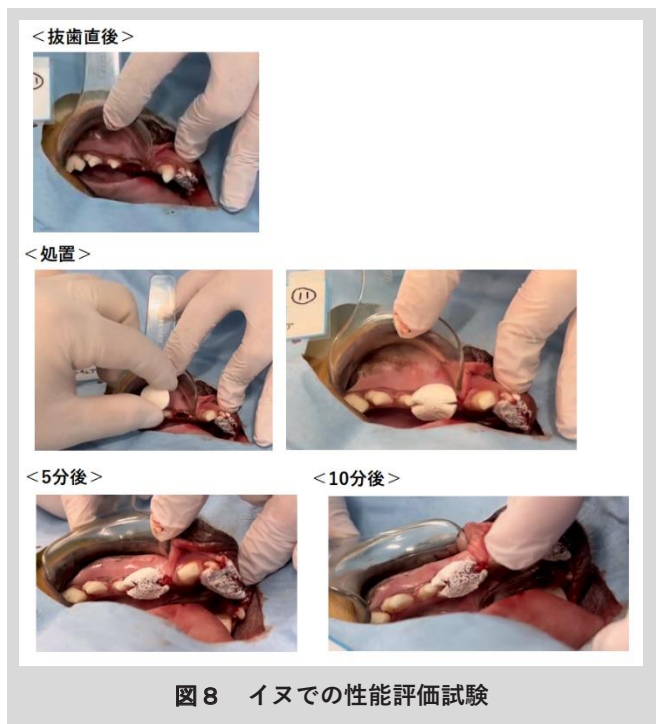


図8 イヌでの性能評価試験

本製品を乾いたピンセットで袋から取り出し、抜歯窩を覆うように適用し、周囲を軽く押さえると、本品が血液や唾液を吸収してハイドロゲルとなり、創部に粘着することで、速やかに止血が完了した。その後10分間観察を行ったが、血液の漏出は認められなかった。また、本品は適用後、唾液などで次第に溶解し、一定期間後創部から消失することを確認した。

本製品の主な特徴としては、以下の3点が期待される。

### ①短時間で止血が完了

本製品は速やかに創部に接着して止血が完了するため、処置時間が短縮でき、患者や歯科医師の負荷を低減する効果が期待できる。

### ②血餅（凝血塊）の保護

ハイドロゲル化した本品によって抜歯窩に蓋をした状態が作り出されるため、抜歯窩に血液がとどまり、血餅の形成がサポートされる（血餅形成は術後の治癒に効果的に働く）。

### ③安全に消失

ハイドロゲル化した本品は、止血後に唾液によって徐々に溶解し、数日（又は数時間）以内に創部から消失する。本品の原料はいずれも体内で分解吸収されない合成高分子であるため、消化管で吸収されることなく安全に体外に排出される。

本製品は、2024年4月に高度管理医療機器（クラスⅢ）として薬事承認を得た。今後も、本品の新たな特徴を見出し、販売促進に繋げていきたい。

# ●CMP用ポリマー添加剤の開発

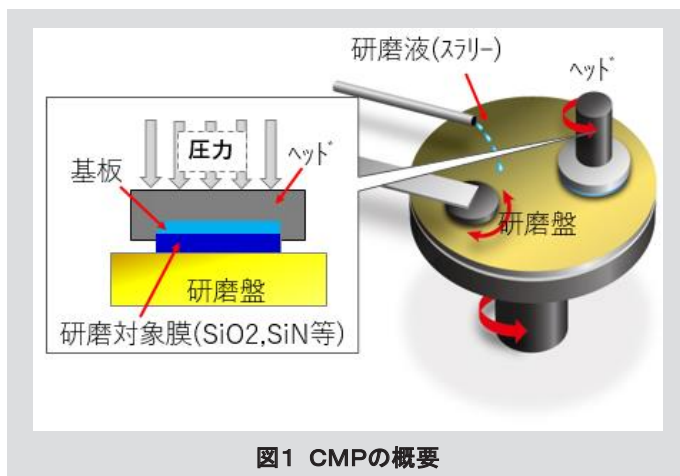
## Development of Polymer Additive for CMP

藤本 悠椰  
Yuuya Fujimoto

Keywords : Living Polymerization, Acyclic, CMP, Slurry, Cleaning

### 1 緒言

CMP (Chemical Mechanical Polishing, 化学的機械研磨) は、化学的な反応と機械的な研磨を組み合わせることで対象物の表面を高精度に平坦化する技術である (図1)。半導体製造の積層工程ごとに、このCMPによる平坦化 (表面の微細な凹凸の除去) を行うことで各層の均一性が確保され、半導体デバイスの高機能化・信頼性の向上が達成できる。このように、CMPは多層化・複雑化した半導体製造プロセスにおいて必要不可欠な技術となっている<sup>1)2)</sup>。

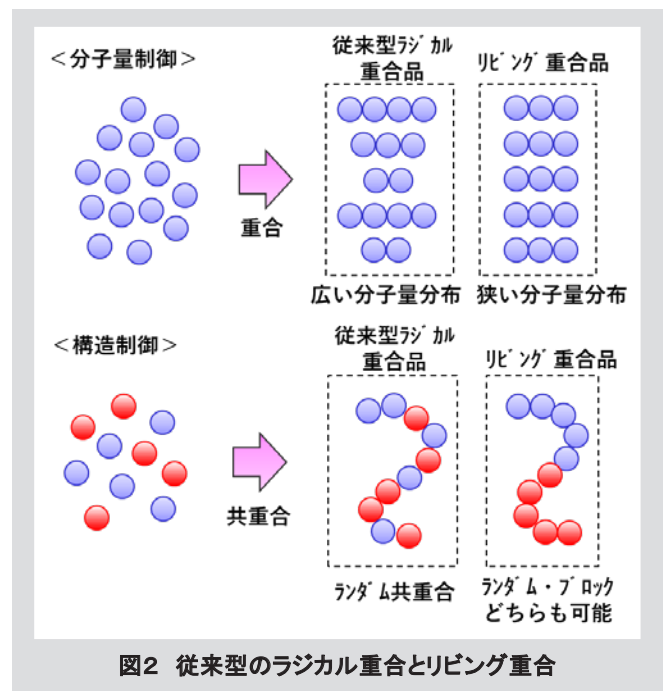


CMPにはスラリーと呼ばれる化学薬剤が使用される。スラリーの組成は研磨対象ごとに様々であるが、一般には研磨粒子 (アルミナ、シリカ、セリアなど)、pH調整剤、酸化剤、安定剤などが含まれる。さらに、各種研磨性能の調整のために界面活性剤やポリマー添加剤などが使われる。例えば、当社の水溶性ポリマー製品でもあるポリアクリル酸は、研磨速度の調整剤 (研磨速度を抑えることで平坦性を向上させる薬剤) として利用されることがある。

しかし、近年の半導体の高性能化と需要増加に伴い、スラリーには平坦性の向上と研磨速度の確保という、ある種相反する特性が同時に求められるようになってきている。これを達成するためには、研磨中の特定条件のみで研磨速度を抑えるような働きが必要になる。従来型のポリマー添加剤は分子量・組成に広い分布がある不均一なものであり高レベルの条件応

答性を付与するのは難しい。

そこで我々は、リビング重合技術を用いたCMP用ポリマー添加剤の開発を行うこととした。リビング重合技術は、特定構造の重合制御剤を用いることで分子量・組成分布が比較的均一なポリマーを得ることができる技術であり、さらに特定構造をポリマーの一部に集中させたブロック型ポリマーの設計も可能である<sup>3)</sup>。このリビング重合技術を用いたポリマー (以下「リビング重合品」と称する) には当社でも様々な応用例がある<sup>4)5)</sup>。



### 2 研磨評価

本稿では、シリカスラリー向けに開発したCMP用のアクリル系リビング重合品を紹介する。ポリマー添加剤としての研磨性能 (平坦性、研磨速度) は、社内で卓上研磨装置を用いて評価を行った。評価指標としては、主に「圧力応答性」および「研磨選択性」の2つを用いた。(図3)

「圧力応答性」は、研磨圧力に対して研磨速度がどう変化するかを表す指標である。一般的な経験則として、研磨量は

東亜合成株式会社 名古屋クリエイシオR&Dセンター 製品研究所  
New Products Research Laboratory, Nagoya Criatio R&D Center, Toagosei Co., Ltd.

(1) で与えられるように圧力に比例するというプレストンの式で表される<sup>6)</sup>。

$$RA = k \cdot p \cdot v \cdot t \quad \dots (1)$$

RA：研磨量、k：プレストン係数、p：研磨圧力、  
v：相対速度、t：研磨時間

これに対して、CMP後の膜平坦性を向上させるには、一般に研磨量に対して圧力が1乗より大きく影響する関係性（非プレストニアン性）を示す添加剤が有効とされる。すなわち、低圧部では膜に吸着保護することで研磨速度を低下させ、高圧部では膜から剥がされることで元の研磨速度を維持できる添加剤が望まれる。

「研磨選択性」は、特定の膜だけを削る、もしくは削らないCMPスラリーを選択する上で着目される指標である。CMP工程では、複数種類の膜が混在する面を同時に研磨するケースがしばしば発生する。その際、特定の膜に特異的に吸着して保護する添加剤であれば、研磨選択性を調整する薬剤として機能することが可能である。

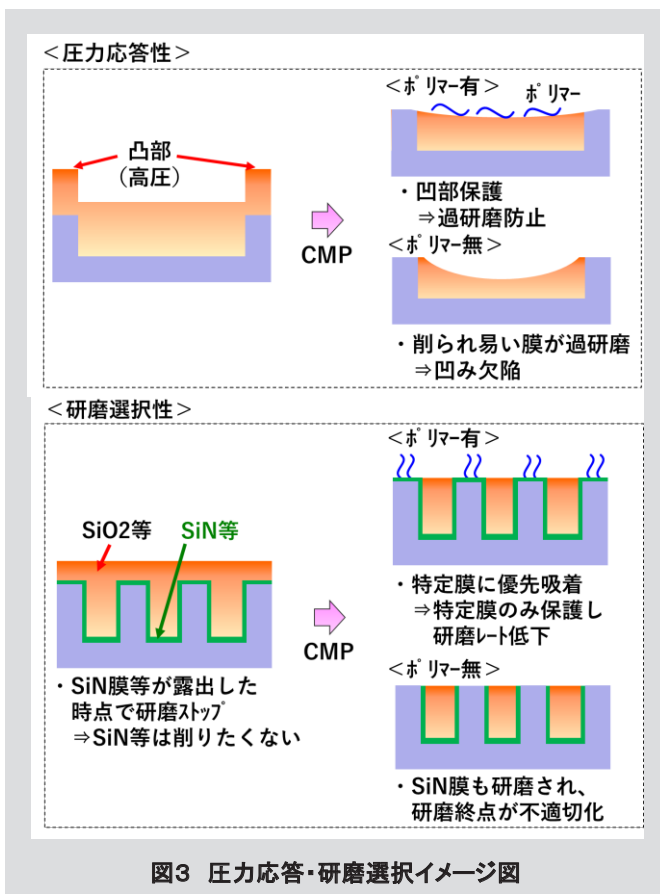


図3 圧力応答・研磨選択イメージ図

## 2.1 ポリマー添加剤

表1に今回評価を行ったポリマー添加剤の概要を示す。ポリマー構造と研磨特性の関係を確認するため、以下の因子を変えたポリマーを評価に用いた。

<確認因子>

- ①モノマー種：アクリル酸またはスルホン酸モノマー

②重合方法：従来型ラジカル重合またはリビング重合

③疎水ユニットの導入：有りまたは無し

表1 ポリマー添加剤概要

分類	名称	モノマー種	重合方法	分子量分布	疎水ユニットの導入	構造イメージ(分子量)
従来型重合品	従来型A	アクリル酸	従来型	広い	無し	(3,000)
	従来型B	スルホン酸	従来型	広い	無し	(12,000)
	従来型C	カボキシ酸	従来型	広い	有り (ブタジウム共重合)	(5,000)
リビング重合品	PP-30	アクリル酸	リビング	狭い	無し	(5,000)
	PP-30L	アクリル酸	リビング	狭い	無し	(30,000)
	PP-40H	スルホン酸	リビング	狭い	無し	(N.D.)
	PP-40HD	スルホン酸	リビング	狭い	有り (ブタジウム共重合)	(N.D.)

※PP-40H、PP-40HDは正確な実測分子量の測定は出来ないが、重合法・設計面から分子量分は狭いものと推定。

## 2.2 評価条件

CMP用ポリマーの性能評価で用いた装置および評価条件を以下に示す。

<研磨条件>

研磨装置：Engis製 EJ-380CH-Y

研磨盤回転数：60rpm

研磨時間：2min

研磨荷重：1kg、6kg

研磨パッド：IC1000™/SUBA™400

研磨対象：SiO<sub>2</sub>、SiN膜

ウェハサイズ：30mm×30mm

<スラリー配合>

シリカ：高純度コロイダルシリカ 一次粒径80nm

濃度：シリカ10wt%、ポリマー0.05wt%

pH：11 (KOHにより調整)

<膜厚測定>

膜厚計：大塚電子製 OPTM-A1

研磨量は研磨前後の膜厚変化から算出。

## 2.3 評価結果

CMP用ポリマーの研磨評価結果を表2に示した。なお、「blank」はポリマー無添加時の研磨結果である。高圧条件である6kg研磨と、低圧条件である1kg研磨における研磨速度の比6kgf/1kgfが「圧力応答性」を示し、SiO<sub>2</sub>膜とSiN膜の研磨速度の比SiO<sub>2</sub>/SiNが「研磨選択性」を示している。

アクリル酸系において、従来型ラジカル重合品とリビング重合品を比較すると、いずれもリビング重合品の方が低圧条件で研磨速度が低下しており、圧力応答性に優れる結果とな



った。スルホン酸系ホモポリマーにおいても、リビング重合品の方が圧力応答性に優れる傾向を示した。

また、疎水ユニットを導入したポリマーである従来型CとPP-40HDを比較すると、ブロックポリマーであるPP-40HDが非常に優れた圧力応答性を示した。研磨選択性に関しては、PP-40HDのみがSiNの研磨速度を低下させ、研磨選択性を大きく変化させた。

表2 シリカスラリーを用いた研磨評価

名称	組成	SiO <sub>2</sub> RR (nm/min)		SiN RR (nm/min)	圧力 応答性	研磨 選択性
		1kgf	6kgf	6kgf		
blank	-	14.7	64.5	11.0	4.4	5.9
従来型A	ポリアクリル酸	14.5	65.4	9.5	4.5	6.9
従来型B	ポリスルホン酸	21.0	61.9	11.1	2.9	5.6
従来型C	カルボキシル基疎水変性品 (ランダム共重合)	12.8	63.7	10.4	5.0	6.1
PP-30	ポリアクリル酸	6.5	53.5	9.2	8.2	5.8
PP-30L	ポリアクリル酸	5.7	52.7	8.4	9.2	6.3
PP-40H	ポリスルホン酸	11.9	56.8	10.5	4.8	5.4
PP-40HD	ポリスルホン酸疎水変性品 (ブロック共重合)	5.5	63.5	7.5	11.5	8.5

## 2.4 考察

研磨評価結果を基に、研磨中におけるポリマーの働きについて図4のようなモデルを推定した。

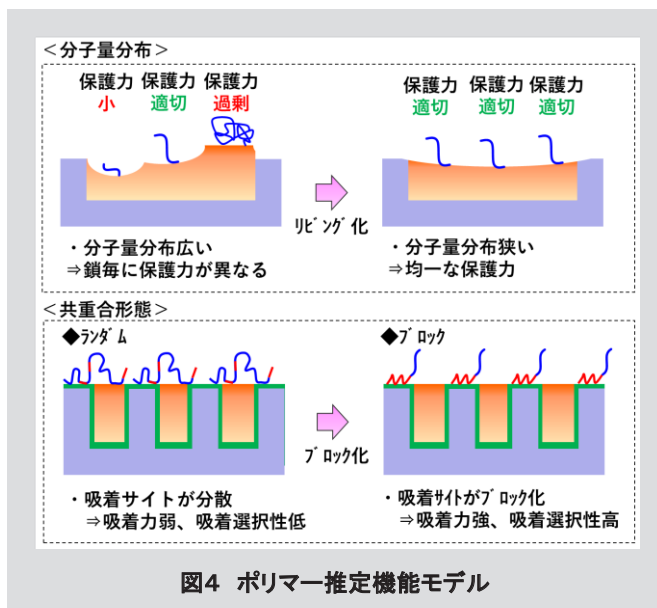


図4 ポリマー推定機能モデル

リビング重合品が優れた圧力応答性を示す傾向にあるのは、分子量分布の狭さが大きく影響していると考えられる。リビ

ング重合によって得られるポリマーは、大半が同程度の鎖長であり、膜や砥粒へ吸着した際の保護作用が均一となる。一方、従来型ラジカル重合品は分子量分布が広く、鎖長が短く吸着してもほとんど研磨に影響しないものや、鎖長が長く過剰に膜を保護してしまうなど、ネガティブな影響を及ぼす物が混在してしまう。これらの影響により、研磨結果に差が出たものとする。

また、ブロックポリマーがランダムポリマーよりも優れた研磨選択性を示したのは、ポリマー鎖中における疎水ユニット配置の差が影響していると推測される。ブロックポリマーにおいては、疎水ユニットはブロック状に存在しており、ランダムポリマーと比べて膜により強固に吸着すると考えられる。また、疎水性の膜に対しては、疎水ブロックと膜の間で相互作用が働くことで、より選択的な吸着が可能になると推測される。

## 3 吸着評価

研磨評価に加えて、各CMP用ポリマーが研磨対象膜（SiO<sub>2</sub>、SiN）に対してどのような吸着特性を示すかを評価した。

### 3.1 吸着評価の概要・条件

ポリマーの吸着特性を評価するにあたっては、QCM-D装置を用いた。QCM-Dは、「水晶振動子マイクロバランス法」を意味しており、水晶センサーの振動状態の変化からセンサーへの微量な吸着量を見積もる評価方法である（図5）。

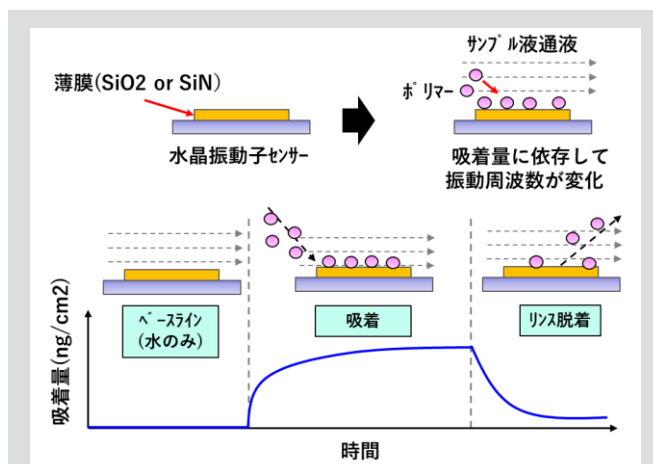


図5 QCM-D測定イメージ

用いた評価装置と測定条件は以下の通りである。

<QCM-D評価条件>

装置：Biolin製 Qsense Explorer

センサー膜：SiO<sub>2</sub>、SiN

サンプル濃度：0.05wt%（ポリマー水溶液）

サンプル流量：0.1mL/min

リンス流量：1.0 mL/min（純水）

### 3.2 評価結果

測定結果を表3に示した。

表3 QCM-D 評価結果

名称	組成	吸着量 (ng/cm <sup>2</sup> )		リンス後残留量 (ng/cm <sup>2</sup> )	
		SiO <sub>2</sub>	SiN	SiO <sub>2</sub>	SiN
従来型A	ポリアクリル酸	29.1	6.5	0.0	0.0
従来型B	ポリスルホン酸	0.0	3.6	0.0	0.0
従来型C	カルボン酸疎水変性品 (ランダム共重合)	35.6	65.1	11.4	41.4
PP-30	ポリアクリル酸	7.1	20.2	0.0	0.0
PP-30L	ポリアクリル酸	16.1	35.0	0.2	0.0
PP-40H	ポリスルホン酸	0.0	0.0	0.0	0.0
PP-40HD	ポリスルホン酸疎水変性品 (ブロック共重合)	134.5	127.4	77.6	61.3

アクリル酸・スルホン酸系のホモポリマーは、いずれも膜への吸着量は少なく、リンス後は膜上にほとんど残留しない結果となった。これは、ポリマー自体の親水性が非常に高く、溶媒である水中に存在する方が安定であるためと推測される。

一方、疎水ユニットの導入を行ったポリマーについて着目すると、ランダムポリマー（従来型C）は膜に対してある程度の吸着量と残留量を示すようになり、ブロックポリマー（PP-40HD）はさらに大きな吸着量・残留量を示した。このことから、ポリマーに導入された疎水ユニットが膜への吸着サイトとして有効に機能し、ブロックポリマーがランダムポリマーよりも強い膜への吸着性を示すことが確認できた。

### 3.3 考察

CMPが行われる際、研磨されている膜上は盤の回転や研磨圧力の影響により、高い剪断力を受ける環境となっている。そのため、高流量（高剪断力）でリンスをかけた後のポリマー残流量について着目することで、より研磨環境に近い条件で吸着特性を比較することが可能と考えられる。先に述べた通り、ブロックポリマーであるPP-40HDは膜に対して大きな吸着量を示すだけでなく、リンス後も膜に残留していることから、研磨中のような高剪断力下でも膜へ吸着し、保護効果を発揮することで圧力応答性・研磨選択性を向上させたと考えられる。

一方、ポリアクリル酸系のリビング重合品（PP-30、PP-30L）はリンス後に膜上に残留しない結果となったが、研磨評価では圧力応答性を向上させる傾向を示した。これは、「研磨スラリーのように、砥粒や他の添加剤が共存する場合に膜への吸着性が変化する」もしくは、「膜ではなく砥粒へ吸着し作用している」といった別要因の影響が関わっている

ものと推測される。

## 4 まとめ

今回、シリカスラリー向けに開発したCMP用リビングポリマーについて、社内評価結果を交えて紹介した。分子量分布を制御し、疎水ブロックを持たせる構造制御を行うことで、圧力応答性と研磨選択性に優れたポリマーを開発することができた。

今後、他の組成を持つポリマーについても研磨・吸着評価を進めていく。また、砥粒共存下でのポリマーの吸着特性や、ポリマーが砥粒へ与える影響を確認する検討を進め、研磨評価と吸着評価の相関性を明らかとし、ポリマー設計の幅を広げていく。

## 5 最近の取り組み

CMPスラリー向け添加剤として開発しているポリマーの一部は、CMP後洗浄剤用の添加剤としても展開可能性が期待される。特定の工程のみにフォーカスせず、幅広い工程への適用可能性も視野に入れつつ開発を進めていく。

しかし、後洗浄剤用途はCMPスラリー向けよりも金属含有量の厳しい制限要求がある。金属不純物の低減技術についても並行して確立を進めていく。

## 引用文献

- サイエンス&テクノロジー，“半導体デバイス製造を支えるCMP技術の開発動向”（2023）
- 産業タイムズ，“半導体ハンドブック 2023”（2023）
- 澤本光男“ラジカル重合ハンドブック新訂三版”（2010）
- 中村賢一，東亜合成グループ研究年報 TREND 第11号(2023)
- 竹谷伸幸，東亜合成グループ研究年報 TREND 第30号(2020)
- F.W. Preston J.Soc. Glass Tech., 11 214-256 (1927).

# ●暗部硬化性 UV 硬化接着剤

UV-curable adhesive that also cures in shadowed area

大房 一樹  
Kazuki Oofusa

Key Word : Shadow cure, UV-curable adhesive

## 1 緒言

UV 硬化接着剤は、無溶剤かつ室温で短時間硬化が可能であるため、他の接着剤と比較して環境への負荷が少なく、かつ高生産性といった特長を有している。

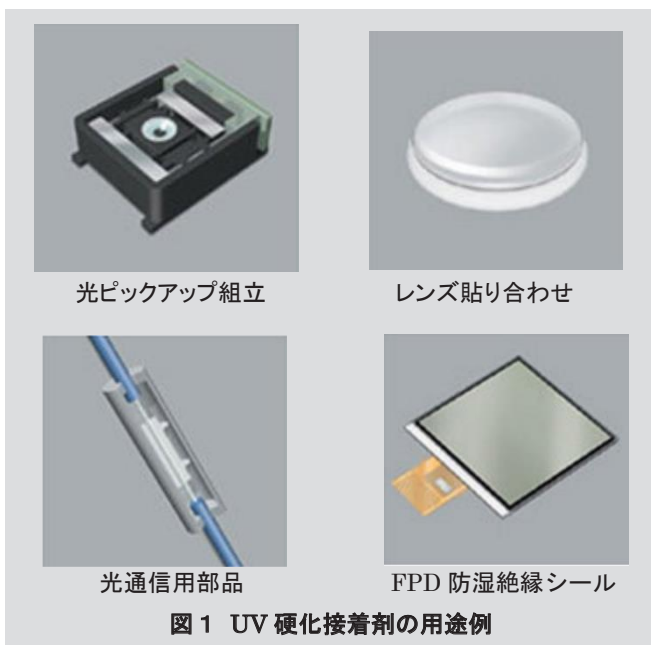
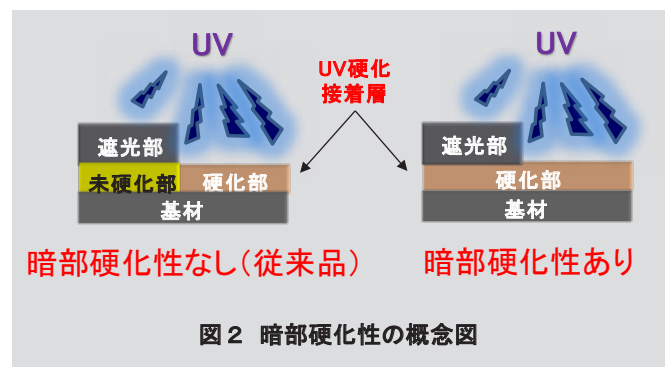
近年、環境に配慮した接着剤を求める市場ニーズが高まっており、UV 硬化接着剤の市場および応用分野は着実に広がっている。さらに近年、小型かつ省電力な UV-LED が普及したことから、DIY ショップ等でも UV 硬化接着剤が販売されており、一般消費者にも身近な存在になりつつある。

当社は、長年にわたって UV 硬化接着剤を開発・販売しており、紙、フィルム、プラスチック成型品などの産業資材や、医療用部材、電子材料、光学部品などの高付加価値品など、幅広い用途で使用されている（図 1）。

本稿では、当社の UV 硬化接着剤の新商品として、UV 照射時に直接光が当たらない暗部も硬化可能な「暗部硬化性」を有する UV 硬化接着剤を紹介する。

## 2 暗部硬化性

UV 硬化接着剤は、直接 UV が当たらない暗部は硬化が不十分になるため、接着不良や絶縁不良の原因となりやすく、用途開発の妨げになっている。そのため、暗部も硬化可能な暗部硬化性を有する UV 硬化型接着剤へのニーズは強い。図 2 に、暗部硬化性の概念図を掲載した。



UV 硬化接着剤へ暗部硬化性を付与する方法としては、光硬化と湿気硬化（イソシアネートやシラン化合物）の併用<sup>1),2)</sup>、過酸化物の熱分解による熱ラジカル重合と光ラジカル重合の併用<sup>3)</sup>、エポキシの光カチオン重合<sup>4)</sup>、過酸化物の酸化還元分解を用いる系<sup>5)</sup>などが実用化されており（表 1）、カメラ筐体の固定やスピーカーの接着、鋼板同士の接着など、さまざまな用途で用いられている。

しかし、どの方法も完全硬化までに長い時間が必要であり、UV 硬化接着剤の特徴である短時間硬化のメリットが損なわれているのが現状である。その他にも、作業性の悪さなどさまざまな問題があり、市場からは UV 照射のみで暗部硬化可能な技術が望まれている。

東亜合成株式会社 名古屋クリエイシオ R&D センター 製品研究所

New Products Research Laboratory, Nagoya Creatio R&D Center, Toagosei Co., Ltd.

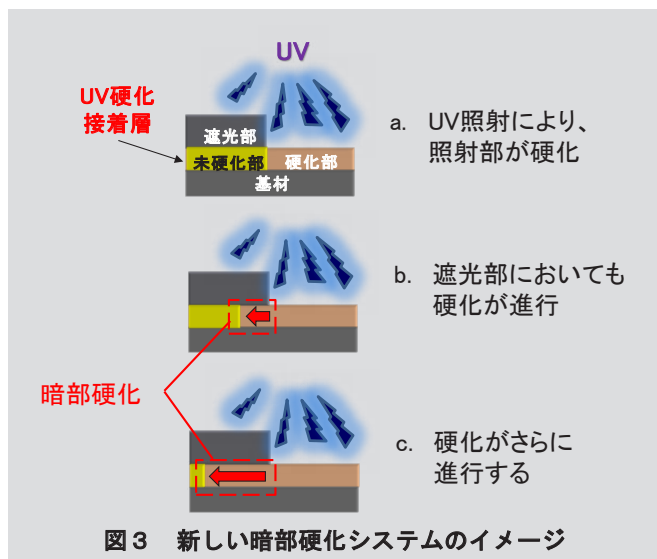
硬化源	暗部硬化に用いる化学反応	問題点
光 + 湿気	<ul style="list-style-type: none"> <li>・イソシアネート架橋</li> <li>・シラン架橋</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・硬化遅い (数時間～数日)</li> <li>・作業性悪化 (湿度の影響大)</li> </ul>
光 + 熱	<ul style="list-style-type: none"> <li>・過酸化物の熱分解によるラジカル重合</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・硬化遅い、加熱必要</li> <li>・低温硬化の場合、二液化が必要</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>・エポキシのカチオン重合</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・硬化遅い、加熱必要</li> <li>・強酸による金属腐食の可能性</li> </ul>
光 + 触媒	<ul style="list-style-type: none"> <li>・過酸化物の酸化還元分解</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・二液化が必要 (プライマー、A/B液)</li> <li>・作業性悪化 (二液化、装置内ゲル化など)</li> </ul>

表 1 暗部硬化の付与方法

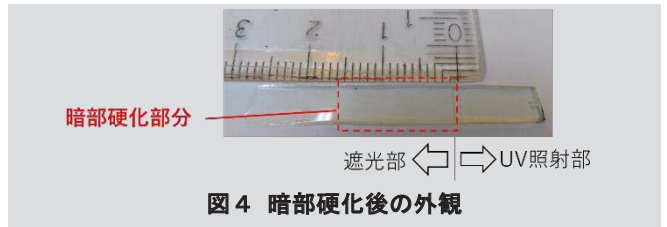
当社は上記課題の解決を目指して新しい UV 硬化システムの構築を検討した結果、熱や湿気硬化を併用せず、短時間の UV 照射のみで照射部周辺を暗部も含めて硬化可能な技術を開発した。この硬化システムのイメージを図 3 に示す。

本硬化システムは、主に特殊アクリレートのラジカル重合によるものであり、カチオン重合やアニオン重合は用いていない。そのため、これらで問題となる水分や酸・塩基性成分による硬化阻害は発生しない。

また、過酸化物やアゾ化合物などの熱ラジカル開始剤も配合していないので、プライマーや二液化も不要であり、金属分の混入による急速な増粘やゲル化も起こりにくい。



本硬化システムで発現する暗部硬化性は、被着体の種類、接着剤の膜厚と光照射量などによって変化するが、基材が黒色 PET、接着剤膜厚が 0.5mm、UV-LED 光源で 15 J/cm<sup>2</sup> (照度 0.5W/cm<sup>2</sup>) の場合、遮光部においても 5～20mm の暗部硬化が可能である。実際に暗部硬化させた硬化物の外観を図 4 に示す。



### 3 「アロニックス® UVX-8032、8037」

#### 3.1 主な物性

「アロニックス UVX-8032、8037」は、前述の当社独自技術により暗部硬化性を付与した UV 硬化接着剤の開発品である。主物性を表 2 に示す。

表 2 アロニックス UVX-8032、8037 主物性

評価項目	UVX-8032	UVX-8037
粘度 (25℃) mPa·s	660～1,500	3,800～8,400
暗部硬化性 (mm) *1	13	15
貯蔵弾性率 E' (MPa) *2	25℃	32
	85℃	18
ガラス転移点 (℃) *3	16	27
伸び率 (%) *4	53	60
ショア硬度	D54	D69
剪断強度 (MPa) *5	ガラス/ガラス	0.84
	PMMA/PMMA	0.62
	SUS/アルミ	0.70
硬化後屈折率 n <sub>D</sub> <sup>25</sup>	1.52	1.51
硬化収縮率 (%) *6	5.3	4.5
吸水率 (%) *7	1.4	1.2

- \*1: UV-LED、15J/cm<sup>2</sup> (0.5W/cm<sup>2</sup>)、膜厚 0.5mm、黒PET
- \*2: 動的粘弾性 (引張モード)、周波数 1Hz
- \*3: 動的粘弾性 (引張モード)、周波数 1Hz、tanδ 最大温度
- \*4: 引張速度 10mm/分
- \*5: 引張速度 10mm/分
- \*6: 硬化前後の比重から算出
- \*7: 25℃ × 24hr 浸漬

UVX-8032、8037 の大きな違いは粘度であり、塗布方法や基材の種類によって適切な粘度帯の銘柄を選択する必要がある。

るため、グレード分けを行っている。

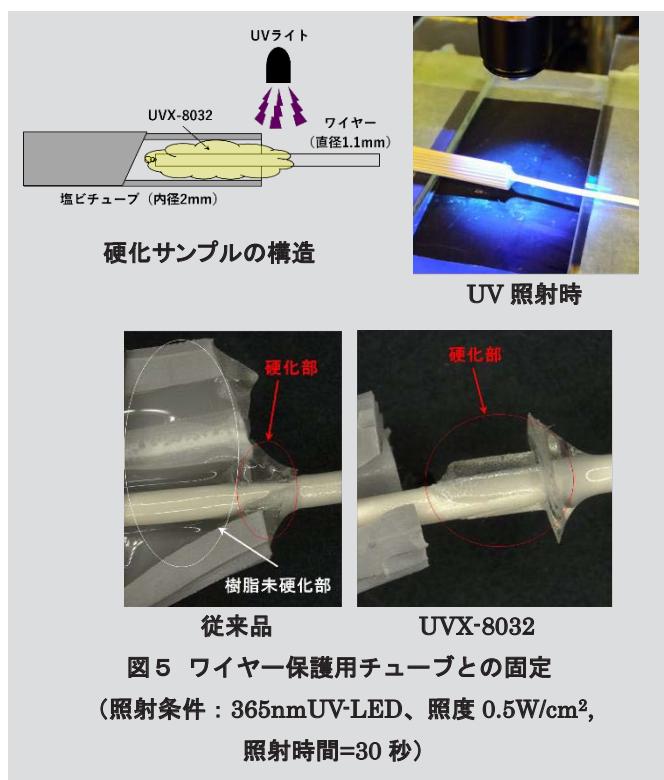
UVX-8032、8037は、ガラス転移温度の指標となる  $\tan \delta$  最大温度がそれぞれ 16°C、27°Cと室温付近にあり、25°Cにおける貯蔵弾性率はガラス領域を下回る 32MPa、133MPa とエラストマー的な硬さを示す。また、伸び率はそれぞれ 53%、60%であり、折り曲げ等の変形時に損傷しにくい柔軟性を有する。

UVX-8032、8037の暗部硬化性はそれぞれ 13mm、15mm (被着体：黒PET、接着剤膜厚：0.5mm、UV-LED光源：15 J/cm<sup>2</sup> (照度 0.5W/cm<sup>2</sup>) の場合) である。以下、この暗部硬化性を応用した接着例を紹介する。

### 3.2 応用例 ～ワイヤーと保護用チューブとの接着

電線やファイバーなどのワイヤーを保護する目的で、プラスチック製のチューブでカバーすることがあるが、チューブがUV不透過性の着色品の場合、通常のUV硬化接着剤では内部が硬化せず、接着不良になることがあった。

そこで、ワイヤーと着色チューブの接着をUVX-8032で行う検討を実施した(図5)。なお、比較品は当社従来品のUV硬化接着剤である。



UV硬化・接着したサンプルを解体して観察したところ、当社従来のUV硬化接着剤では、チューブの内部が全く硬化せず、液状のままであったのに対し、UVX-8032はチューブの内部まで硬化しており、ワイヤーは強固に固定されていた。従来、このような部材をUV硬化接着剤でチューブ内部ま

で硬化させようとする、表1に記載したようなUV硬化接着剤を使用する必要があったが、暗部硬化するまでに時間がかかったり、二液化が必要などの欠点があった。UVX-8032はUV硬化接着剤がもつ速硬化性を損なうことなく、かつ一液で作業が可能であり、本用途に最適と言える。

## 4 「アロニックス® UVX-8092、8093」

「アロニックス UVX-8032、8037」よりもさらに剪断強度を向上させたいという要望があり、新たに「アロニックス UVX-8092、8093」を開発した(表3)。

表3 アロニックス UVX-8092、8093 主物性

評価項目	UVX-8092	UVX-8093
粘度(25°C) mPa·s	8,000~12,000	8,000~12,000
暗部硬化性 (mm) *1	14	9
貯蔵弾性率E' (MPa) *2	25°C	1,125
	85°C	5
ガラス転移点(°C) *3	52	97
伸び率(%) *4	75	320
剪断強度 (MPa) *5	ガラス/ガラス	2.63
	PMMA/PMMA	0.93
	PC/PC	2.39
	SUS/アルミ	3.31

\*1: UV-LED、15J/cm<sup>2</sup> (0.5W/cm<sup>2</sup>)、膜厚0.5mm、黒PET  
 \*2: 動的粘弾性(引張モード)、周波数1Hz  
 \*3: 動的粘弾性(引張モード)、周波数1Hz、 $\tan \delta$ 最大温度  
 \*4: 引張速度10mm/分  
 \*5: 引張速度10mm/分

UVX-8092、8093は、極性基の増加や架橋点間分子量の調整などの組成見直しにより、各種基材への剪断強度を改善したグレードである。UVX-8032、8037と比較して、無機材であるガラスや金属、ポリカーボネート(PC)への剪断強度が大幅に改善されている。

金属はUVが全く透過しない材料のため、金属同士の接着にUV硬化接着剤が適用されることは稀であった。今後、そういった未開拓な分野にも用途展開を進めていく予定である。

---

## 5 結言

UV硬化接着剤は、環境負荷の低さや高生産性などのメリットによって、今後も用途と市場の拡大が続くと見込まれているが、暗部が硬化しないという大きな欠点がある。暗部硬化性を付与する従来技術は、硬化時間が長くなったり、二液化などの作業性悪化という問題があり、UV照射だけで暗部硬化性が発現する技術が望まれていた。

当社は、光ラジカル重合のみを用いた新規の暗部硬化システムを開発し、従来の問題点を解決することに成功した。そして、本硬化システムを応用したUV硬化接着剤として、「アロニックス UVX-8032、8037」および剪断強度改良品「アロニックス UVX-8092、8093」を開発した。

開発先の顧客からは、暗部硬化性を有するにもかかわらず、UV硬化接着剤が本来有する、オンデマンドで接着可能という大きなメリットを維持していることに高い評価を頂くことが多く、潜在的なニーズは高いと感じている。今後も用途開発を進め、従来のUV硬化接着剤では展開できなかった用途への開発を進めていく予定である。

## 引用文献

- 1) 『スリーボンド・テクニカルニュース』, vol.44,p4~5 (1995)
- 2) 例えば, 特許第 6510788 など.
- 3) 山口幸一, 日本接着学会誌, **Vol.42**, No.11, p18~27 (2006) .
- 4) <https://www.epotek.com/wp-content/uploads/2021/01/EPO-TEK%C2%AE-Specialty-UV-Curing-Adhesives.pdf>.
- 5) 『スリーボンド・テクニカルニュース』, vol.44, p9 (1995) .

# ●新規無機系陰イオンキャッチャー「IXE®-700H」 Novel inorganic ion catcher “IXE®-700H”

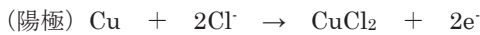
有馬 弘、山田 喜直  
Hiro Arima, Yoshinao Yamada

Keywords : Anion adsorbent, Chloride ion, Semiconductor, Cu-wire package, Electrochemical migration

## 1 はじめに

近年、半導体パッケージでは、配線材料として一般的に銅ワイヤーが使用されており、導電性が高く、熱伝導性に優れる等の優れた点が多い。一方で、従来使用されていた金と比較すると酸化されやすく、封止材と組み合わせた際に、銅マイグレーションを引き起こしやすいことが知られている。銅マイグレーションとは、電気的または化学的要因により銅イオン (Cu<sup>2+</sup>) が溶出し、そのイオンが電極間や配線間を移動して、他方の電極や配線上に金属銅として析出する現象のことである。この現象により、電気的な短絡 (ショート) や回路の故障が発生し、半導体の信頼性や寿命に悪影響を及ぼすため、対策が必要とされている。

銅マイグレーションを引き起こす原因には様々なものがあるが、封止材中に含まれるイオン性不純物、特に塩化物イオン (Cl<sup>-</sup>) の存在が大きな原因として挙げられる。Cl<sup>-</sup> は次に示すような酸化還元を繰り返す一連の化学反応に関わっており、銅マイグレーションを誘発する因子となっている<sup>1,2)</sup>。



銅マイグレーションの抑制の方法としては、主に二通りのアプローチがある。1つ目は、封止材に含まれる Cl<sup>-</sup>量を低減することである。封止材で使用されるエポキシ樹脂は、その製造工程で原料由来する塩素原子を有している。そのため、加水分解によって Cl<sup>-</sup>が放出されることが知られており、ハロゲンフリーな合成技術や高効率な製造技術の研究が進められている。しかし、封止材はエポキシ化合物だけでなく、硬化剤、フィラー、各種添加剤の複数の原料から構成されているため、イオン性不純物が混入しやすく、完全な対策が難しいとされている。

2つ目は、無機系イオン捕捉剤を添加することである。封止材中に混入しているイオン性不純物を捕捉することで、イオンが原因で発生する銅マイグレーションを抑制することができる。

## 2 無機系陰イオン捕捉剤

当社無機系陰イオン捕捉剤の代表的なグレードの捕捉性能を表1に示す。

表1 無機系陰イオン捕捉剤の性能

	無機系陰イオン捕捉剤	主成分	総イオン捕捉容量 (meq/g)	中性域イオン捕捉容量 (meq/g)
東亜品	IXE-550	Bi系	3.7	1.8
	IXE-700F	Mg, Al系	4.5	1.4
比較例	活性アルミナ	Al	0.6	<0.1
	含水酸化チタン	Ti	0.5	<0.1
	水酸化セリウム	Ce	0.6	<0.1

総イオン捕捉容量：0.1N-HClにおけるCl<sup>-</sup>イオン捕捉量  
中性域イオン捕捉容量：0.1N-NaClにおけるCl<sup>-</sup>イオン捕捉量

当社の無機系イオン捕捉剤「IXE® (イグゼ)」は高いイオン捕捉性能に加え、0.2 μm～数 μm 程度の微粒子であり、半導体パッケージをはじめとする電子材料の信頼性向上に使用されている<sup>3)</sup>。

一般的なイオン交換樹脂のイオン交換容量は 1meq/g 程度であり、無機系陰イオン捕捉剤においても、1meq/g がイオン捕捉剤としての実用的な性能の目安となる。表1に示すように、当社の無機系陰イオン捕捉剤は高い総イオン捕捉容量を示す。また、中性域においても、一般的な無機系陰イオン捕捉剤である活性アルミナや含水酸化チタンなどと比較して高いイオン捕捉性能を示す。

pH は半導体パッケージの信頼性維持に重要な因子であることから<sup>4)</sup>、一般的には封止材樹脂 (正確には樹脂抽出液) は中性域であることが望ましい。そのため、総イオン捕捉容量だけでなく、中性域でのイオン捕捉容量についても議論する必要がある。

東亜合成株式会社 R&D総合センター 製品研究所

New Products Research Laboratory, General Center of R&D, TOAGOSEI CO., LTD.

### 3 新規無機系陰イオン捕捉剤「IXE-700H」

近年の電子材料分野では、半導体素子の微細化による配線の狭ピッチ化や、パワー半導体用途として高耐久な材料開発が進められており、イオン捕捉剤への要求も年々厳しくなっている。そこで、次世代のニーズに応えるべく、より高性能なイオン捕捉剤である新規無機系陰イオン捕捉剤「IXE-700H」を開発したので紹介する。

IXE-700H は RoHS 規制物質に指定されていない無機成分から成り、耐熱性が高く、従来の IXE の中で最も中性域での陰イオン吸着性能が高いグレードである。

#### 3.1 物性値

IXE-700H の代表的な物性値を表 2 に記載する。

表 2 「IXE-700H」の物性値

項目	物性
外観	白色粉末
主成分	Mg, Al系
メジアン径	~1.0 μm
耐熱温度	~600 °C
緩めかさ比重	約0.26 g/ml

#### 3.2 水中でのイオン捕捉性能試験

イオン捕捉性能を簡易的、かつ素早く評価するため、水中でのイオン捕捉試験を実施した。以下に具体的な試験方法を記述する。pH 1, 3, 5, 8 に調整した Cl<sup>-</sup>濃度が 0.1 M の塩化物水溶液を各 50 mL 準備し、そこへ IXE を 1 g 添加して 20 h 振とう攪拌し、水溶液中のイオンと IXE を接触させる。その後、メンブレンフィルターで IXE をろ過除去し、ろ液を 1000 倍希釈して、イオンクロマトグラフィーにより Cl<sup>-</sup>濃度を測定した。

試験前後の Cl<sup>-</sup>濃度の変化量から式 1 によりイオン捕捉容量 (meq/g) を算出した。イオン捕捉容量とは、試料の単位重量あたりのイオン捕捉量を表し、通常試料 1 g 当たりのミリ当量 (meq/g) で表す。

(式 1)

$$\text{イオン捕捉容量 (meq/g)} = \frac{(A-B) \times E \times C}{D \times 1000 \times S} \times F$$

A: イオン捕捉性能試験前の Cl<sup>-</sup>濃度(μg/ml)

B: イオン捕捉性能試験後の Cl<sup>-</sup>濃度(μg/ml)

C: 試験液総容量 (ml)

D: 測定イオン種の原子量

E: 試験液の希釈倍率

F: 測定イオン種の価数

S: 試薬量 (g)

当社陰イオン捕捉剤の IXE-700F と IXE-700H の試験結果を図 1 に示す。IXE-700H は pH 3~8 の広い範囲でもイオン捕捉容量が 3 meq/g に近い値を示し幅広い pH 範囲で、IXE-700F の約 2 倍の高いイオン捕捉性能を示した。

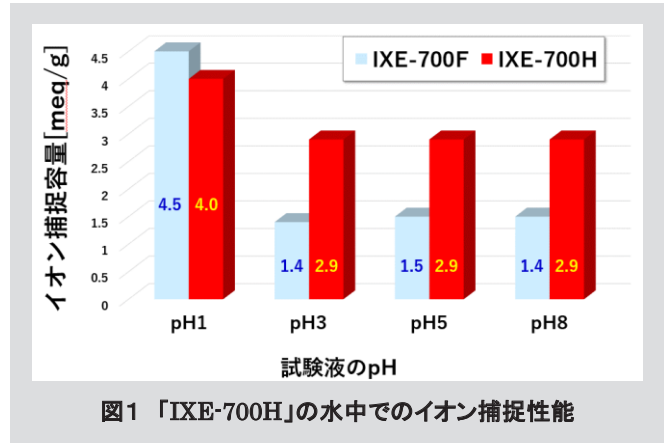


図 1 「IXE-700H」の水中でのイオン捕捉性能

#### 3.3 封止材樹脂を用いたイオン捕捉性能試験

半導体の封止材に用いられているエポキシ系材料は一般的に弱酸性から中性を示すため、中性に近い領域で効率的に不純物イオンを捕捉する必要がある。IXE-700H が封止樹脂系でもイオン捕捉性能を示すかを評価するため、「封止樹脂からの抽出液を用いたイオン捕捉性能試験」と「IXE を封止樹脂に練り込んだ熱水抽出試験」の 2 通りの実験を実施した。

##### 3.3.1 エポキシ硬化樹脂の作製

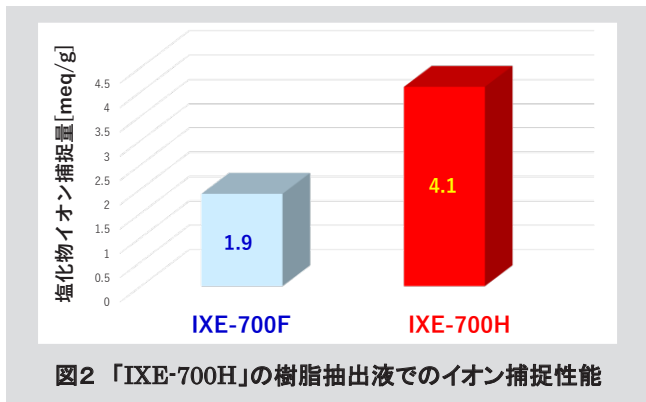
クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (13 部)、ノボラック型フェノール樹脂 (16 部)、熔融シリカ (70.9 部)、及びリン系硬化促進剤 (0.1 部) を混合し、ラボプラストミルで混練した。熱水抽出試験においては、さらにイオン捕捉剤 IXE (0.5 部) を上述の混合物に添加して混練した。次に、混練物を 150 °C で 2 h 及び、180 °C で 6 h 加熱して熱硬化させた。得られた硬化物を粉砕し、目開き 150 μm の篩で篩分してテストピースを作製した。また、引張試験の結果、本エポキシ硬化樹脂のガラス転移温度 (Tg) が 160 °C 以上であることを確認し、熱水抽出試験の温度条件を 125 °C に設定した。

##### 3.3.2 樹脂抽出液を用いたイオン捕捉性能試験

IXE を含まない篩分後のエポキシ硬化樹脂の粉砕物 1 g と超純水 30 mL をテフロン容器に入れて密栓し、125 °C、24 h 加熱してエポキシ硬化樹脂抽出液を 30 mL 作製した。抽出液の pH は 6.8 で、Cl<sup>-</sup>濃度は 78 ppm であった。そこへ、IXE-700F 及び IXE-700H をそれぞれ 5 mg 添加し、20 h 振



とう攪拌した後、IXE をろ過除去し、ろ液の Cl<sup>-</sup>濃度を測定した。式 1 によりイオン捕捉量を求めた結果、pH = 6.8 の中性域の試験液に対しても、IXE-700H は高いイオン捕捉性能を示した (図 2)。



### 3. 3. 3 熱水抽出試験

次に、IXE を 0.5 wt%練り込んだエポキシ硬化樹脂の粉砕物 1 g と超純水 30 mL をテフロン容器に入れて密栓し、125 °C、24 h の条件で熱水抽出処理を行った。未添加硬化樹脂の熱水抽出液の Cl<sup>-</sup>濃度と IXE 添加硬化樹脂の熱水抽出液の Cl<sup>-</sup>濃度を測定し、IXE 添加による Cl<sup>-</sup>濃度の低減率を求めた。IXE-700H は樹脂に練り込んで高い Cl<sup>-</sup>捕捉性能を示した (表 3)。

表3 熱水抽出液の Cl<sup>-</sup>濃度

サンプル名	Cl <sup>-</sup> 濃度の低減率
IXE-700F練りこみ硬化樹脂の抽出液	86%
IXE-700H練りこみ硬化樹脂の抽出液	94%

### 3. 4 高温高湿環境下での信頼性試験(HAST 試験)

L / S = 50 μm / 50 μm の FPC 用楕形銅配線上に、IXE-700H を 1 wt%練り込んだエポキシ硬化物を厚さ約 300 μm で塗工した。塗工した銅配線を用いて 130 °C、85 %RH、45 V、500 h の条件で HAST (High Accelerated Stress Test) 試験を実施し、抵抗値の推移を観察した。銅配線の短絡 (ショート) が起こると抵抗値が大きく低下する。この抵抗値が低下した状態を不良とし、エポキシ硬化物への IXE 添加の有無で不良発生までの時間を比較して銅配線の耐湿信頼性を評価した。

銅配線の抵抗値及び電圧の推移を図 3 に示す。また、40 時間後の銅配線の写真を図 4 に示す。IXE-700H を 0.5 wt%添加することで、銅配線の初回不良発生までの時間が、IXE 無添加の 34 h から 194 h と大幅に延長し、銅配線の短絡を抑制することができた。これは、IXE-700H の添加により、銅

配線の耐湿信頼性を大きく向上させたと言える。

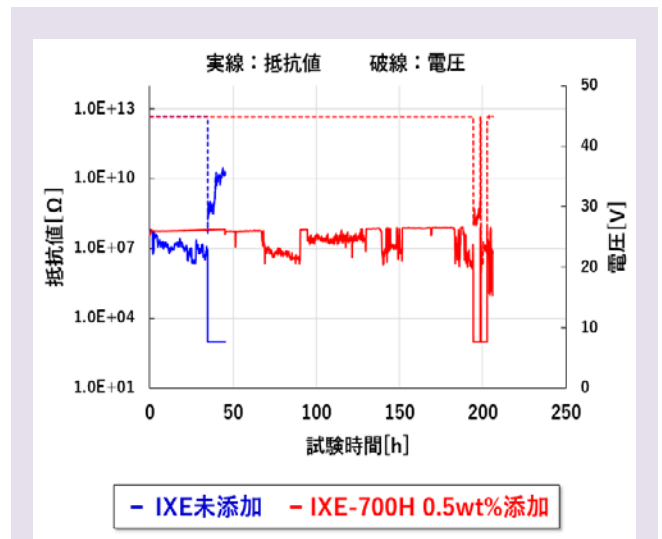


図4 40 時間後の銅配線の写真

---

## 4 おわりに

半導体分野の技術は著しい発展を遂げており、技術革新が急速に進んでいる。これに伴い、5G や電気自動車などの次世代半導体に用いられる材料開発が積極的に行われている。当社でも新たなニーズに対応すべく研究開発に注力し、今後も様々な需要に対応できるイオン捕捉剤の開発に取り組んでいく。

### 引用文献

- 1) 田中慎太郎, 浜野瑞樹, 鷺谷吉則, 自動車技術会論文集, “プリント基板のイオンマイグレーション解析”, vol.48, No.5 (2017) pp.1097~1100.
- 2) 阿部秀則, 日立化成テクニカルレポート, “銅ワイヤパッケージの信頼性と封止材”, vol.54 (2011) pp.32~33.
- 3) 大野康晴, 東亜合成研究年報, **19** (2016).
- 4) 大島利行, 回路実装学会誌, “プリント回路板の絶縁劣化要因としてのイオンマイグレーション”, vol.10, No.2 (1995) pp.80~86.

# ●介護業界のDX化を見据えたIoTポータブルトイレの開発 「FX-30 自動計測タイプ」

## Development of IoT portable toilet with an eye on DX in the nursing care industry

永野 拓也  
Nagano Takuya

Key Word : portable toilet, internet, sensor, application

### 1 はじめに

アロン化成（以下、当社）は、介護する人と介護を受ける人が快適な生活を過ごすため、「安寿」ブランドで『「やりたい」を「できる」に変えよう。』というブランドメッセージのもと、介護用品の開発に日々取り組んでいる。

介護用品における当社の主力は「入浴・排泄」分野であり、いずれも市場でトップシェアを誇っている。2022年にはポータブルトイレの発売50周年を記念し、様々な症状・使用環境へマルチに対応できる次世代のスタンダードポータブルトイレとして「FX-30」（図1）を発売するなど、市場へ「新しい価値」を提案し続けてきた。

一方、介護現場では労働人口が不足しており、テクノロジーを活用した生産性向上が求められ、介護用品においても従来のアナログ製品から電気・通信技術を活用したデジタル化が求められている。本稿では業界初のポータブルトイレのIoT（Internet of things）化を実現した「FX-30 自動計測タイプ（以下、本製品）」（図2）の開発について紹介する。

年～1974年）に生まれた世代が65才以上となる2040年には34.8%になると見込まれている[1]。一方で、介護現場の労働人口は2023年の段階で約22万人不足しており、2040年には約69万人不足すると推計（図3）され、国としても介護職員の処遇改善、生産性向上などで介護人材を確保するための対策に取り組んでいる[2]。

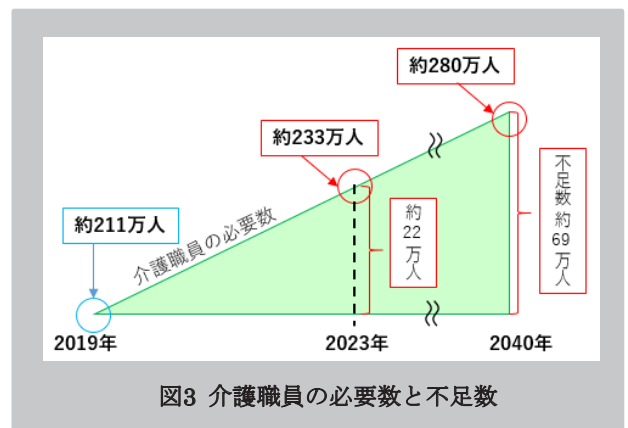


図3 介護職員の必要数と不足数



図1 FX-30

図2 FX-30 自動計測タイプ

### 2 開発背景

日本は2021年に総人口に占める65歳以上の高齢者の割合が21.5%となり超高齢社会となって以降、その割合は年々増加している。総務省統計局によると2023年は総人口1億2,435万人に対して、高齢者は3,623万人（29.1%）となり、この割合は今後も上昇し続け、第2次ベビーブーム期（1971

介護施設における生産性向上においては、介護ロボットやICT等のテクノロジーを活用し、業務改善や効率化を進めることにより、介護職員の業務負担を軽減することが推奨され、「介護テクノロジー導入支援事業」などの補助金が国から支給されている[3]。

また、2021年の介護報酬改定から「科学的介護情報システム（通称 LIFE）」が導入され[4]、介護施設・事業所で記録されている利用者の症状・ケアの計画とその内容といった情報を全国からデータベースに収集し、蓄積したデータに基づいてフィードバックを行うことで、ケアの質を高める仕組みが始まった。

将来、これらのテクノロジー（介護ロボット、ICT等）とデータベース（LIFE）による業務効率化とケアの質を高める仕組みが確立された場合、「LIFE」の適用範囲が施設から在宅に拡大することが想定されるため、トップシェアメーカーとしてポータブルトイレのデジタル化（IoT化）を先駆けて提案することとした。

アロン化成株式会社 ライフサポート事業部 開発グループ  
Life Support Products DEPT, R&D Group, ARONKASEI CO., LTD.

### 3 ニーズ調査とコンセプト設定

ポータブルトイレをIoT化するにあたり、「介護施設の困りごと」を把握するために市場調査を行った結果、**下表1**のようなニーズがあることが分かった。

表1 介護施設での困りごと/実現したいこと

困りごと	実現したいこと	
① 排尿量、排便量が分からず、適切なケアができない	① 利用者毎の排泄重量を把握しケアの質を高めたい	<b>技術課題</b> ・排泄重量計測 ・計測データの自動記録 ・遠隔地からの計測結果の閲覧
② 排尿量を計測する業務負担が大きい	② 計測の実務を無くしたい	
③ 計測した排尿量を記録するのが手間である	③ 計測結果を記録する実務を無くしたい	
④ トイレを使うタイミングが人によって異なるため、常に見守り必要がある	④ 転倒リスクを緩和するため介護職員の代わりに見守りしてほしい	<b>技術課題</b> ・着座検知 ・着座状況のお知らせと表示

これらの困りごとを解決することが施設職員の介護負担軽減、利用者への排泄ケア向上につながると考え、製品コンセプトを「排泄重量の見える化」、「見守り負担の軽減」ができるポータブルトイレ」に設定し、開発を行うこととした。

### 4 IoTポータブルトイレのシステム全体像

本製品のシステム構成(図4)は排泄重量を計測する“重量センサユニット”をバケツ下部に設置、着座状況を検知する“着座センサユニット”を背もたれ支柱に設置、これらのセンサ情報は“制御ボックス”に集約され、無線LANを通じてクラウドに発信し、専用のアプリに通知・表示される仕組みとすることで、施設からのニーズに対応することができる。

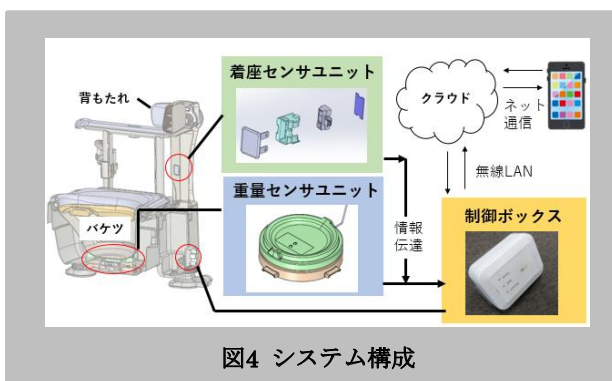


図4 システム構成

### 5 重量センサユニットの開発

介護施設では秤やユーリパン(便器に設置して10ml単位が目盛から重量を読み取る消耗品)を用いて、排泄重量を計測している。本製品では全ての施設が満足する測定精度として1g単位を目標とした。一方、ポータブルトイレではバケツを乱暴に置くなど、予期せぬ衝撃荷重が加わるリスクがあり、1g単位で計測しつつ、衝撃荷重でも壊れない堅牢性と両立が求められた。

開発当初は重量センサのスペックで対策を試みたが、精度要求と耐荷重は背反特性にあり、適合するセンサは選定できなかった。そこで、荷重を受ける筐体のすき間を狭くし、衝撃荷重のような過荷重が加わった時には筐体同士を接触させ、荷重を分散する部品構成とすることで、精度と堅牢性を両立させた。(図5)

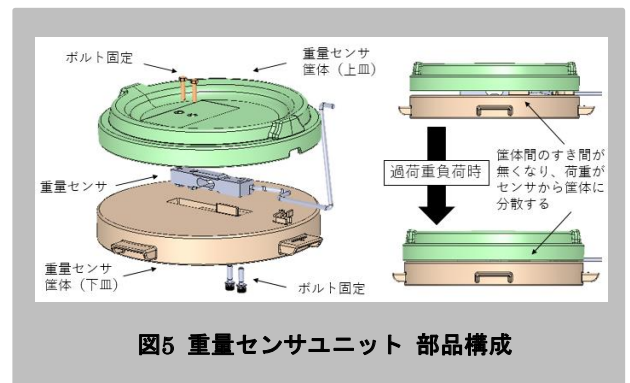


図5 重量センサユニット 部品構成

### 6 着座センサユニットの開発

ポータブルトイレの着座状況を網羅的に検知できるセンサのスペックを決定するにあたり、まずポータブルトイレの基本動作分析を行った。基本動作分析では、時期・設置環境→トイレへの移乗→着座→排泄→離座→ベッドへの移乗といったように利用者がポータブルトイレを使う上での動作を洗い出し、動作毎に着座センサに関わるスペックの条件(表2)を抽出し、これらに適合したセンサ選定を行うことで、環境・動作によらず検知可能な仕様とした。

表2 着座センサの選定条件

	選定条件①	選定条件②
使用環境によらず着座を検知可能	明所	暗所
利用者の服の色によらず着座を検知可能	白(明るい)	黒(暗い)
利用者の座り方によらず着座を検知可能	250mm以内 検知可能	
肘かけ昇降動作で着座と検知しない	500mm以上 検知不可能	

## 7 専用アプリの開発

本製品の専用アプリはiOS, Androidを対象OSとしており、スマートフォンやタブレットにインストールして使用する。

アプリ開発においては、アプリ試作とヒヤリングを繰り返して、介護施設で扱いやすいインターフェースを構築してきた。1次試作品の段階では「画面情報が多く分かりにくい」、「測定モードへの切り替えが面倒」、「トイレが1台しか登録できない」といった要望が挙がった。そこで、2次試作品の段階では「画面情報をシンプル化」、「測定モードの廃止」、「登録台数を30台に拡張」を行うことで顧客要望に対応しつつ、排泄重量・着座時間を時間帯ごとにグラフ化することで、トイレ利用時間が一目で分かる画面仕様に改良した。

(下図6)



図6 専用アプリ 1次試作、2次試作の画面

2次試作品も同様に介護施設でヒヤリングを行い、「着座状況をリアルタイムで知りたい」、「着座毎の詳細なデータを表示して欲しい」といった見守り負担軽減に関する要望と、排泄ケアを行う上でのデータ整理に関する要望を受け、量産品ではこれらの顧客要望に対応しつつ、安寿ブランドの排泄イメージカラーを反映させた仕様に改良した。(下図7)



図7 専用アプリ 最終仕様の画面

## 8 今後の展望

本製品を発売後に展示会や営業活動を通し、尿測の自動化による負担軽減、排泄日誌への記入作業の負担軽減、見守り負担の軽減などの高評価がある一方で、「介護支援システムとの連携」が大きな要望として挙がってきた。

介護支援システムとは施設職員が利用者のADLを把握するために、症状やケアの計画を一括管理しているシステムであり、本製品のようなIoT機器で取得したデータを自動的に転記することで更なる負担軽減が見込める。今後はこの要望の実現に向けたシステム開発・協業先との連携を進めていきたい。



図8 自動計測タイプ 今後の展望

## 9 おわりに

日本の介護市場は超高齢社会を背景に、各社から多岐にわたる製品が発売され、飽和状態にあると言える。したがって、従来までの構造・デザインといったアナログ技術による他社との差別化だけでなく、本製品のようなデジタル技術を活用することで市場にない新たな価値を創出し、お客様の「やりたい」を「できる」に変える製品を提案し続け、いつまでも愛されるブランドを目指していく。

## 参考文献

- [1] 総務省統計局「統計からみた我が国の高齢者」P.2~4 (2023-9-17) (参照 2024-9-13)
- [2] 厚生労働省「第8期介護保険事業計画に基づく介護職員の必要数について」(2021-7-9)  
[https://www.mhlw.go.jp/stf/houdou/0000207323\\_00005.html](https://www.mhlw.go.jp/stf/houdou/0000207323_00005.html) (参照 2024-9-13)
- [3] 厚生労働省「介護テクノロジー導入・定着支援事業」P.2  
<https://www.mhlw.go.jp/content/12300000/001258062.pdf> (参照 2024-9-13)
- [4] 厚生労働省「科学的介護情報システム(LIFE)スタートガイド」P.2  
<https://www.mhlw.go.jp/content/12301000/001255061.pdf> (参照 2024-9-13)

## 技術文書発表一覧表（2023年10月～2024年09月）

題 名	発 表 者	発表書誌、学会など
<b>雑誌・書籍発表</b>		
バイオマス変換によるアクリレートの開発技術	佐内 康之	“微生物を用いた有用物質生産技術の開発”、技術情報協会（2024）
光学用途向け光硬化型接着剤	築地 純一	WEB Journal, 29(10), 28-31 (2024)
タッキファイヤの表面偏析を利用した新規アクリル系粘着剤	橋本 祐介	コンバーテック, 615(52), 30-33 (2024)
異種材料接着の高速化と耐久性向上－瞬間接着剤による接合技術の進化	安藤 勝	自動車用材料の最新技術と市場（シーエムシー出版）
常温・速硬化可能な電磁鋼板用接着剤	荒井 美香子	JETI, 72(11), 93-96 (2024)
良触感技術を活用した製品開発	松本 悠	JETI, 72(12), 118-121 (2024)

題 名	発 表 者	発表書誌、学会など
<b>学会発表・講演会など</b>		
生体組織接着性ポリアクリル酸／ポリビニルピロリドン複合体の形成挙動とその臨床応用	伊藤 智子(小原病院研)、片平 泰弘(東医大)、長谷川 英哲(東医大)、溝口 出(東医大)、善本 隆之(東医大)、大内 彩歌、中村 賢一、小山 義之(小原病院研)	第45回日本バイオマテリアル学会大会
アロンフィブロから得られるCNFの特徴とゴムとの複合効果	岡部 玄	第38回 日本ゴム協会総合紹介講演会
抗菌剤・抗ウイルス加工剤の基礎と製品への加工方法・性能評価方法・用途例	山田 喜直	サイエンス&テクノロジー
抗菌剤・抗ウイルス加工剤の特徴と評価方法	山田 喜直	R&D支援センター
東亜合成でのセルロースナノファイバー開発	高田 じゅん	日本油化学会 東海支部主催 界面科学実践講座
タッキファイヤの表面偏析を利用した新規アクリル系粘着剤	橋本 祐介	第32回ポリマー材料フォーラム
光開始剤や硬化雰囲気の違いがUV硬化塗膜に及ぼす影響	佐内 康之	色材アドバンスセミナー2023
アロンアルファ 光 -瞬間を超える高速接着-	近藤 圭	第22回 産官学接着若手フォーラム
東亜合成株式会社企業紹介	菅 安珠美、角倉 咲穂	化学工学会福井大会2023
高分子の動的粘弾性と温度-時間換算則	高田 じゅん	技術情報協会主催のセミナー
異種材料接着の高速化と耐久性向上 - ハイブリッド弾性瞬間接着剤 -	安藤 勝	技術情報協会「自動車向け接着剤, 粘着テープおよび易解体性接着の選び方, 使い方, 実車採用の展望」
化学吸着型消臭剤の基礎と製品への加工方法・性能評価・応用例	山田 喜直	サイエンス&テクノロジー
動的粘弾性チャートの読み方とその活用法	高田 じゅん	技術情報協会主催のセミナー
車載用粘着剤の開発	山下 実都喜、近藤 貴弘、橋本 祐介	CREA10回全体会議
UV 硬化型接着・粘着剤のための材料設計	佐内 康之	技術情報協会「UV接着・粘着剤の材料設計、応用展開」
異種材料接着の高速化と耐久性向上 - ハイブリッド弾性瞬間接着剤 -	安藤 勝	AndTech「自動車のマルチマテリアルの接着技術および各種接着剤の開発動向」

題 名	発 表 者	発表書誌、学会など
車載用粘着剤の開発	山下 実都喜、近藤 貴弘、 橋本 祐介	CREA2回公開シンポジウム
Development of NASICON-type electrolytes using combination of experimental techniques and materials informatics	武田 はやみ（名工大）、中山 将伸（名工大）、大野 康晴、 名取 孝章	The Electrochemical Society PRiME 2024
絶縁用粉体塗料の特性と車載機器への適用	丹羽 真	S&T出版セミナー「EVモーター・電気・電子機器の絶縁材料技術」
反応誘起相分離を利用したハイブリッド弾性瞬間接着剤の開発	安藤 勝	第62回日本接着学会年次大会 技術賞受賞講演III
セルロースナノファイバー(CNF)製造過程での解繊条件検討に向けたレオ・オプティクス分析	山寺 真由、林 祥花、南雲 亮、岩田 修一（名工大 院工）、茅野 英成、定盛 幹人、 若山 敏之	化学工学会 第55回秋季大会
ポリカルボン酸をベースとした新規癒着防止材の開発	大内 彩歌、中村 賢一、伊藤 智子(小原病院研)、小山 義之(小原病院研)、片平 泰弘(東医大)、善本 隆之(東医大)	第73回高分子討論会
高剪断場を用いた解繊に向けたCNF懸濁液のレオ・オプティクス観察	山寺 真由、林 祥花、南雲 亮、岩田 修一（名工大 院工）、茅野 英成、定盛 幹人、 若山 敏之	日本レオロジー学会 第72回レオロジー討論会
粉体塗料を用いた車載バスバーの絶縁処理技術	丹羽 真	技術情報協会セミナー「車載バスバーの設計、実装と絶縁処理技術」
地球はつづく、化学で電池開発加速	長谷川 剛史	第14回 CSJ化学フェスタ2024
UV/EB硬化モノマーおよびオリゴマー	佐内 康之	第55回UV/EB技術入門講座基礎編
屋根用水系アクリルゴム系塗膜防水材の低温・高湿度環境下での成膜技術の開発	武田 晋治	2024年度日本建築学会学術講演会
UV硬化樹脂の基礎とトラブル対策	佐内 康之	R&D支援センター
ポリグルタミン酸を用いた新規癒着防止材の開発	大内 彩歌、中村 賢一、伊藤 智子(小原病院研)、小山 義之(小原病院研)、片平 泰弘(東医大)、善本 隆之(東医大)	日本バ <sup>イ</sup> オマテリアル学会シンポジウム2024
植物由来アクリレートの開発動向と今後の課題	佐内 康之	第33回ポリマー材料フォーラム



題 名	発 表 者	発表書誌、学会など
UV 硬化樹脂の硬化度・物性の測定、評価と表面・内部硬化における主要な硬化不良対策	佐内 康之	サイエンス&テクノロジー
サステナブル社会に貢献する弊社粉体塗料アロンパウダー®のご紹介	丹羽 真	粉体塗装研究会セミナー
異種材料接着の高速化と耐久性向上 - ハイブリッド弾性瞬間接着剤 -	安藤 勝	技術情報協会「自動車接着剤のマルチマテリアル化に向けた開発と動向」
Na <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 基電解質の高Naイオン伝導度と低温焼結性の両立と電極活物質複合化	Xun Bowei(九大)、林 克郎(九大)、Wang Jian(九大)、長谷川 丈二(名大)、赤松 寛文(熊大)、佐藤 幸生(熊大)、名取 孝章、仲野 朋子	第65回電池討論会
UV硬化における酸素阻害の影響について	佐内 康之	一般社団法人 色材協会 関東支部「印刷インキ技術講座」
CNFによるゴムの補強 ～少量添加による保形性の付与～	高田 じゅん	日本ゴム協会主催 第47回総合紹介講演会

# MEMO

A series of horizontal dotted lines for writing.

## 〈編集後記〉

東亜合成グループ研究年報(TREND)第28号をお届けいたします。本年も紙面とWEBで発行いたしました。

2024年は正月に発生した北陸での大地震の影響が今なお残っています。当社工場含め多くの方が被災されました。11月でも夏が続き記録的な猛暑になるなど、自然の力の凄まじさを実感しました。ウクライナ戦争やパレスチナ紛争は長期化しており、衆議院解散、選挙での与党の大敗、これに続く米国大統領選挙でのトランプ候補の勝利など、益々先行きが見通せない状況が続いています。明るいニュースもありました。スポーツの局面ではパリオリンピック・パラリンピックや米MLB、NBAでの日本人選手の大活躍も記憶に新しいところです。

そんな中、当社は新たに川崎に研究拠点を開所し、名古屋の研究拠点と共に新たな名称を持って活動の幅を広げつつあります。

私たちはどのような状況であっても、企業理念「素材と機能の可能性を追求し、化学の力で新しい幸せをあなたへ届けます。」に基づき、研究開発活動に励んで参ります。

東亜合成のホームページに掲載されております過去分の記事も含め、東亜合成グループ研究年報(TREND)の掲載記事に対するご意見、ご質問などございましたら、お気軽にご連絡くださいますようお願い申し上げます。

この東亜合成グループ研究年報“TREND”に関するお問い合わせ、ご感想は東亜合成株式会社名古屋クリエイシオR&Dセンター品質保証室あてにご連絡下さい。

### 東亜合成株式会社

名古屋クリエイシオR&Dセンター長	河合 道弘
基盤コア技術研究所 所長	
兼生産技術研究所 所長	若山 敏之
製品研究所 所長	桐戸 洋一
モビリティ研究所 所長	石原 稔久
川崎フロンティエンスR&Dセンター長	
兼次世代材用研究所 所長	後藤 彰宏
先端科学研究所 所長	吉田 徹彦

### アロン化成株式会社

生産技術本部長	本多 慈朗
---------	-------

編集委員長  
石原 稔久  
編集委員  
桐戸 洋一  
丹羽 幹夫  
後藤 彰宏  
望月 克信  
大野 康晴  
斎藤 直彦  
片山 隆  
事務局  
渡辺 誠

### 東亜合成グループ研究年報 TREND 第28号 (2025)

発行 2025年1月1日

発行者 東亜合成株式会社 <http://www.toagosei.co.jp/develop/index.html>  
名古屋クリエイシオR&Dセンター  
〒455-0026 名古屋市港区昭和町8番地  
TEL 052-611-9901 FAX 052-611-1693  
川崎フロンティエンスR&Dセンター  
〒210-0821 川崎市川崎区殿町3-25-40 RGBⅢ A棟3階  
TEL 044-379-0030  
先端科学研究所  
〒300-2611 つくば市大久保2番地  
TEL 029-865-2600 FAX 029-865-2610



発行：東亞合成株式会社