

令和 5 年 5 月 28 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02507

研究課題名(和文)非平衡場における光製膜：光駆動拡散機構の解明とその体系化

研究課題名(英文)Light-driven coating of thin film in a non-equilibrium field

研究代表者

山村 方人(yamamura, masato)

九州工業大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：90284588

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、紫外線照射によるラジカル重合反応、重合体と溶媒との間の自発的な相分離、及び、反応と乾燥の双方によって駆動される多成分拡散とが同時に進行する非平衡場を利用して、同一組成の溶液から異なる内部構造を有する高分子薄膜を作り分ける光製膜分野の開拓を目指した。その結果(1)硬化中に光照射方向への溶媒移動が生じること、(2)この溶媒移動量は光照射までの溶媒乾燥履歴に依存すること、(3)特定の条件で光照射方向へ伸びた柱状多孔質構造が形成することなどの新しい知見を得た他、光駆動による溶媒濃度変化の最大値を推算可能な理論式を導出した。ガラス転移温度の高い反応系で、理論による予測値は実測値に一致した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

液晶ディスプレイに欠かせない光学フィルムは、高速走行する基材上に液体を塗布したのち、紫外線照射によって液体内でラジカル重合反応を起こすことで、塗布膜を光硬化させて製造される。この工程では1s以内で重合反応を完結させる必要があり、硬化過程の正確な理解や制御が求められる。本研究では、光反応、溶媒乾燥、相構造形成が同時に進行する非平衡場を利用して、同一組成の溶液から異なる内部構造を有する薄膜を作り分ける光製膜分野の開拓を目指した。その結果、硬化中に光照射方向への溶媒移動が生じること、特定の条件で光照射方向へ伸びた柱状多孔質構造が形成することを明らかにした他、溶媒移動量を推算可能な理論式を導出した。

研究成果の概要(英文)：This study aimed at developing a non-equilibrium photo-curing coating technology, in which radical polymerization reactions via UV irradiation, spontaneous phase separation between solvent and polymerized products, and multicomponent diffusion driven by the reaction and the solvent evaporation can proceed and couple each other. The results showed some new findings: (1) the reaction promotes solvent diffusion along the direction of light, (2) the photo-driven diffusion flux depends on the drying history until photo irradiation, and (3) columnar porous polymer films can be fabricated under particular range of solvent concentrations and intensities of photo irradiation. Furthermore, a new theory was developed to predict the maximum concentration variations in photo-driven solvent transport. The theory showed a good agreement with measured values in reaction systems with high glass transition temperatures.

研究分野：塗布膜乾燥

キーワード：drying thin liquid film coating photo polymerization diffusion phase separation

## 1. 研究開始当初の背景

反応性モノマーと光重合開始剤の混合溶液に紫外線を照射すると、ラジカル重合が進行し、重合物は硬化する。この光硬化技術は、高速および局所的な硬化が可能であることから、ディスプレイ用大面積光学フィルムの製造をはじめとする精密塗布の分野や、ナノインプリント・3次元印刷などの精密加工の分野において、高い注目を集めている。精密塗布における光硬化では、100 m/min を超える速度で走行するフィルム上に塗布された厚み数 ~ 数 10  $\mu\text{m}$  の液体薄膜が、紫外線ランプ直下を約 1 s 以内の短時間で通過する間に重合反応を完結させることから、正確な硬化過程の理解と制御が求められる。特に、非反応成分を含む光成膜における成分分布の決定は、学術的にも実用的にも重要な課題である。

代表的な非反応成分として揮発性を持ち、重合物に対しては非相溶性で、且つ、原料モノマーおよび光重合開始剤に対して相溶性な溶媒を含む場合を考えれば、紫外線照射時に考慮すべき物理現象は、図 1 のように整理できる。溶液上方から紫外線を照射すると、その一部は溶液内で吸収され、紫外線強度は照射方向に減衰する。光重合反応は光強度の高い表面から順に進行するので、反応が進行している領域と、未反応な領域の 2 層が形成され、両層の界面(反応面)の位置は、反応が進行するにつれて底

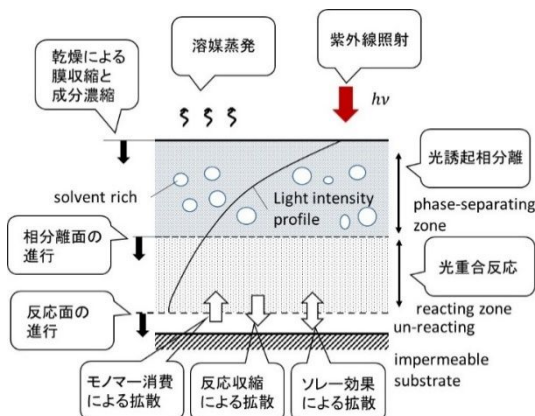


図 1 非反応性・揮発性溶媒を含む光成膜過程で考慮すべき現象

面へ向かって移動する。やがて反応生成物である重合物の濃度が臨界値を超えると、重合物と溶媒との間の非相溶性に起因する相分離現象が生じ、溶媒リッチ相と重合物リッチ相からなる相構造が液中に形成される。また揮発性である溶媒の乾燥に伴って、溶液は厚み方向に収縮し、その気液界面位置は時間と共に底面へ向かって下降する。このとき、乾燥による溶液の収縮がモノマー成分の拡散に比べて速ければ、モノマー成分は表面近傍に濃縮される。また反応領域内でモノマー成分は消費されるので、未反応領域から反応領域へのモノマー成分の拡散が駆動される。一方で重合反応による収縮とそれに伴う応力発達が反応領域内で生じると、反応領域から未反応領域へと非反応成分が移動する。本研究における溶媒は非反応成分であるので、この機構に従えば、反応が進行するにつれて溶媒成分が蒸発とは逆方向に拡散することが予想される。すなわち本系における厚み方向のモノマー分布は(i)乾燥による濃縮、(ii)重合反応によるモノマー消費、(iii)表面方向へ向かうモノマー拡散、(iv)底面方向へ向かう溶媒拡散のバランスによって決定され、未反応領域、反応(非相分離)領域、相分離領域からなる 3 層構造の時間発展に伴って、動的に変化するものと予想される。しかし光成膜過程の動力学に関する過去の多くの研究は、熱力学的に安定な溶液系に限られており、非平衡状態で生じる上述の反応・拡散カップリングを定量的に扱った例は見当たらない。

## 2. 研究の目的

そこで本研究では、揮発性溶媒を含む非平衡・光成膜過程に着目し、液内における相構造および濃度分布の形成過程を明らかにすると共に、その知見を活用して多孔質膜の新規形成技術を体系化することを目的とする。

### 3. 研究の方法

モノマーとしてポリエステルアクリレート(M9050,東亜合成,  $M_w=1000 \sim 1500$ )、フェノールエトキシレートアクリレート(M102,東亜合成)、トリプロピレングリコールジアクリレート(TPGDA, TCI) または2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート(HPhPA, アルドリッチ)を用いた。これらのモノマーから得られる光重合物は、互いに異なるガラス転移温度を示す。光開始剤としてビスフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フォスフィンオキサイド(Irg819, BASF)、非反応性と揮発性とを有する溶媒としてメチルエチルケトン(MEK, 和光純薬)をそれぞれ用いた。モノマーと開始剤の質量比を 9:1 に固定し、異なる溶媒濃度で調製した溶液を、200~1000  $\mu\text{m}$  の間の一定の初期膜厚で塗布した。光照射には波長  $365 \pm 5 \text{ nm}$ 、強度  $5.0 \sim 40.0 \pm 0.5 \text{ mW/cm}^2$  の LED 紫外光源を持ち、照射時間は 1 s 間とした。測定は以下に述べる密閉系と開放系についてそれぞれ実施した。

密閉系における分光測定は以下の手順で行った。まず全反射フーリエ変換赤外分光光度計(ATR-FTIR、島津製作所、IRAffinity-1)の ZnSe プリズム上に、1 辺が 1 cm の正方形になるよう厚み 2000  $\mu\text{m}$  シリコンシート枠を設置し、所定膜厚で枠内にサンプル溶液を塗布したのち、ガラス板を上からかぶせ密閉した。鉛直下方への紫外線照射と同時に積算回数 1 回で 20 回連続分光測定を行い、塗布膜 - プリズム界面の深さ数ミクロンの範囲における紫外線照射前後の赤外吸収スペクトルの推移を記録した。濃度が既知のモノマー溶液の吸光度を別途測定して得られた検量線を用いて、吸光度の測定値からサンプル溶液底面近傍における溶媒濃度を算出した。

開放系における乾燥実験は以下の手順で行った。表面温度が  $35.0 \pm 0.3$  になるように加熱したガラス基板に、マイクロピペットを用いて調製したモノマー溶液を面積 11.1  $\text{cm}^2$ 、初期膜厚 800  $\mu\text{m}$  で塗布した。溶媒乾燥中の溶液の重量変化を電子天秤で、溶液の表面温度変化を放射温度計で、それぞれ 0.4 秒おきに測定した。なお溶液表面の放射率は濃度によらず 0.90 で一定と近似した。前乾燥として、溶液中に含まれる固形分の質量に対する溶媒の質量で定義される含溶媒率が、予め定めた値となるまで溶媒を蒸発させた。この前乾燥は、工業製膜プロセスにおいて走行基板上に塗布された液体フィルムが乾燥炉内を進み、紫外線ランプの設置位置に到達するまでの過程に対応している。紫外線を液体底面から鉛直上方へ 1 秒間照射したのち、さらに溶媒蒸発を進めて乾燥薄膜を得た。この紫外線照射方向は密閉系とは逆であるが、これは密閉系と同様の鉛直下方への光照射を乾燥中に行うと、硬化膜の急激な収縮により膜表面が大きく変形したためである。

紫外線照射後のフィルム表面に直交するよう波長 532 nm のレーザ光を照射し、散乱像の中心を通る直線上における散乱強度ラインプロファイルを得た。ある散乱角において散乱強度が極値を持つ場合はスピノーダル分解に起因する共連結構造が、散乱強度が極値を持たず広い散乱角の範囲でブロードな分布を示す場合は核形成 & 成長に起因する海島構造がそれぞれ生じたものと考えて、散乱パターンのタイプによって相構造を区別分類した。

乾燥終了後のサンプルは、エタノールを滴下することで基板から剥離したのち、表面に金蒸着し、走査型電子顕微鏡 (SEM, 日本電子, JCM-7000, High Vacuum, 15kv) にて表面と断面の形状を観察した。

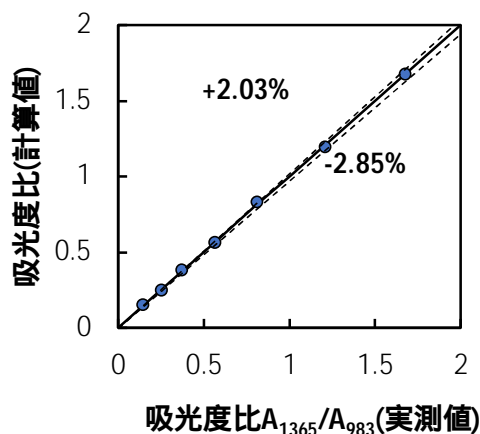


図 2 検量線から得られた吸光度比と実測値との比較

#### 4. 研究成果

密閉系における赤外吸収分光測定より、 $1363\text{ cm}^{-1}$ 付近 MEK 分子内の  $\text{CH}_3$  対称変角に、 $808\text{ cm}^{-1}$  付近にモノマー (M9050) 分子内の  $\text{C}=\text{C}$  面外変角に、 $981\text{ cm}^{-1}$  付近にモノマー (M9050) 分子内のエーテルの  $\text{C}-\text{O}$  伸縮にそれぞれ帰属できる吸収ピークが観測された。そこで濃度が既知の溶液に対して各ピーク波数における吸光度を測定し、吸光度比と濃度との関係を 3 次多項式で近似することで検量線を作成したところ、検量線から算出される吸光度比は実濃度における値と  $\pm 2.9\%$  以内でよく一致した (図 2)。そこでこの検量線を用いて、照射前後の赤外吸収スペクトル測定より塗布膜底面における溶媒濃度の時間変化を追跡したところ、照射による溶媒濃度増加すなわち光駆動拡散現象が観測された。測定結果の一例を図 3 に示す。スピノーダル分解による共連結型の相分離構造が発現する組成 (図 3 左) では、照射により溶媒濃度は増加し極大値を示したのち、緩やかに減少して照射前の水準まで低下した。これに対して核生成による海島型の相分離構造が発現する組成 (図 3 右) では、溶媒濃度は照射と共に急激に増加しその後は減衰することなく一定値を保つことが明らかとなった。図には示さないが、この照射前後の溶媒濃度差をモノマー反応率に対して整理したところ、両者の関係は、スピノーダル分解と核生成の 2 つの相構造が発現する場合について、それぞれ一本の曲線で表されることがわかった。照射方向への溶媒拡散現象の存在を定量的に示し、その時間発展が液膜内部に形成される相構造によって異なることを明らかにしたのは、本研究が初めてである。

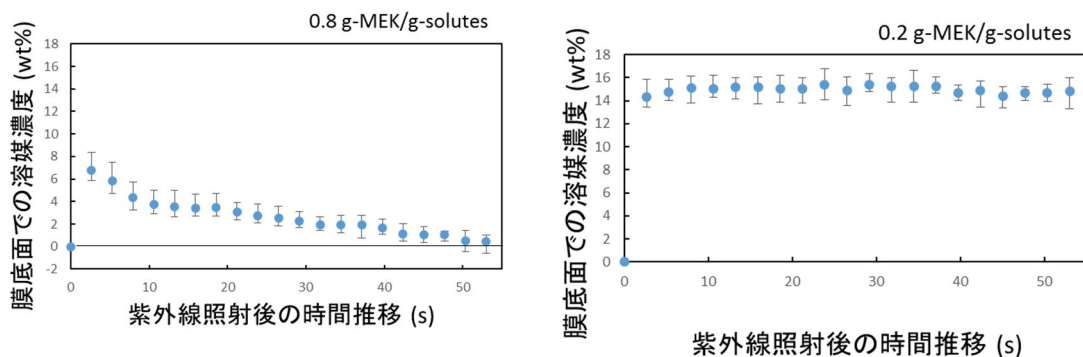


図 3 照射による溶媒濃度の時間発展の測定例 (左: スピノーダル分解による共連結構造が発現する場合、右: 核生成による離散的な海島構造が発現する場合)

この光駆動拡散を定量的に説明するため、(1) 反応領域内で重合物は弾性体として振舞う、(2) 反応収縮歪みによる応力を駆動力とする非 Fick 型拡散によって、反応領域に存在する全ての溶媒成分が薄膜底面へ移動する、(3) 溶媒以外の成分の濃度は反応前後で変化しない、(4) 反応停止後における溶媒濃度変化は無視小である等の仮定に基づいて、薄膜底面における溶媒濃度を算出可能な理論式を導出した。モノマーに M9050 を用いた測定結果から、理論による推算値と実測値は海島構造 (図 3 右) が発現する組成において良好に一致すること、共連結構造 (図 3 左) が発現する組成では推算値は実測値に比べて最大 50%ほど濃度を過剰に評価することなどが明らかとなった。この理論式は、本研究の光成膜技術の産業応用において溶媒濃度変化の最大値を予め見積もることを可能としている点で、実用的に有用である。

さらにガラス転移温度の異なる重合物が生じる複数の材料系へ測定対象を拡張し、液体薄膜の反応硬化過程における拡散現象について詳細に検討した。その結果、照射による溶媒の非 Fick 型拡散は、測定温度がガラス転移温度より高い場合、すなわち液体がゴム状態の場合でも生じ得ることがわかった。また光反応性モノマー TPGDA を用いて光成膜を行う場合、紫外光強度が低い条件において溶媒が照射方向とは逆方向に移動すること、照射強度がある臨界値を超

えると溶媒の移動方向が反転して光照射方向に一致することが、新たに明らかとなった。これらの事実は、光駆動溶媒拡散はガラス状態のみ生じるとした研究開始時の予想とは異なる。拡散方向が光強度により反転する詳しいメカニズムは未だ明らかではないが、低強度条件下では厚み方向に不均一な反応硬化が生じることで、一部の溶媒が硬化層を膨潤させるためと推察される。

光成膜により形成される相分離構造を詳しく調べるため、基板から剥離した硬化膜の断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察したところ、表面 (蒸発面) 側には基板 膜界面に対し垂直方向に延び且つ横方向に配列した柱

状の多孔質構造が、底面 (基板) 側には相構造を持たないポリマー層が、それぞれ生じることを見出した (図 4)。図には示さないが、溶液薄膜を水平に保ったまま光照射方向を傾斜させると、柱状構造の配向方向が膜 基材界面に対し垂直な方向から、ある一定の角度を持つ方向へと変化することから、この柱状構造は蒸発方向ではなく光照射方向すなわち反応領域 未反応領域界面の進行方向に形成されることがわかった。この柱状多孔質構造は、凝固界面の Mullins-Sekerka 不安定によって生じる柱状氷相の形態に類似しているが、光硬化における報告は殆どなく、その詳しい形成メカニズムは現在のところ不明である。さらに異なる光照射条件で同様の測定を行ったところ、光照射時に溶媒濃度が増加するほど、すなわち照射までの前乾燥時間が短いほど、柱状構造の断面が膜表面に露出したカーペット状模様から、表面に沿って柱状構造が倒れた格子模様へと遷移した。また画像解析から硬化膜の膜厚とポリマー層の厚みとそれぞれ測定したところ、膜厚は照射時間の対数  $\log t$  にほぼ比例して増加しており、モノマー・開始剤 2 成分系に対して過去に導かれた理論解と定性的に一致することがわかった。

以上の実験事実を総合すると、本研究により以下の新たな知見を得た。

1. 膜表面への光照射による底面溶媒濃度の増加、すなわち、照射方向への光駆動拡散現象が存在する。
2. この拡散による溶媒濃度時間発展は液膜内部に形成される相構造によって異なり、核生成による海島型の相分離構造が発現する条件では溶媒濃度は光照射停止後も一定値を保持するのに対して、スピノーダル分解による共連結型の相分離構造が発現する条件では光照射停止後の濃度低下すなわち膜内での濃度分布の緩和が生じる。
3. 反応収縮歪みによる非 Fick 型拡散を考慮した理論式を導出したところ、薄膜底面における溶媒濃度の理論による推算値と実測値は海島構造が発現する条件下でよく一致する。
4. 本研究の光成膜技術により、表面 (蒸発面) 側には基板 膜界面に対し垂直方向に延び且つ横方向に配列した柱状の多孔質構造が、底面 (基板) 側には相構造を持たないポリマー層が、それぞれ発達した積層構造を形成できる。

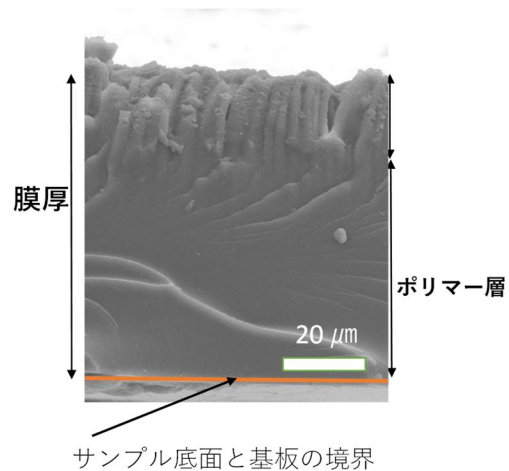


図 4 硬化膜断面のSEM像の一例。  
表面に柱状に伸び画像横方向に配列した多孔質構造が見られる

## 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 1件）

1. 著者名 Masato Yamamura	4. 巻 20
2. 論文標題 Reaction-driven solvent transport in UV-curable phase-separating coating	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Coatings Technology and Research	6. 最初と最後の頁 15-26
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s11998-022-00661-7	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 Masato Yamamura	4. 巻 19
2. 論文標題 Drying paths of phase-separating solution coatings exposed to humidity	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Coatings Technology and Research	6. 最初と最後の頁 15-23
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s11998-021-00483-z	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 -

1. 著者名 Yamamura Masato	4. 巻 67
2. 論文標題 Adsorption mediated nonlinearity of critical cracking thickness in drying nanoparticle?polymer suspensions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 AIChE Journal	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/aic.17229	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14件（うち招待講演 3件/うち国際学会 11件）

1. 発表者名 Masato Yamamura
2. 発表標題 Drying of multicomponent soft matters
3. 学会等名 12th Asian Coating Workshop（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Keisuke Matsuo, Yoshihide Mawatari, Yasuhiro Saito, Masato Yamamura
2. 発表標題 Drying characteristics of surfactant solutions with transitions between isotropic and liquid crystalline phases
3. 学会等名 12th Asian Coating Workshop (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ko Sato, Yoshihide Mawatari, Yasuhiro Saito, Masato Yamamura
2. 発表標題 Formation Mechanism of Columnar Structures by Photo-Induced Phase Separation (PIPS) in Polymer Solutions
3. 学会等名 12th Asian Coating Workshop (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kota Suga, Yoshihide Mawatari, Yasuhiro Saito, Masato Yamamura
2. 発表標題 Critical cracking thickness and liquid crystal formation in drying particle dispersion films
3. 学会等名 12th Asian Coating Workshop (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Eriko Goto, Yasuhiro Saito, Yoshihide Mawatari, Masato Yamamura
2. 発表標題 Drying-induced surface segregation of small particles dispersed in a slurry coating with mixed solvents
3. 学会等名 12th Asian Coating Workshop (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Masato Yamamura
2. 発表標題 Creating crack-free particulate films with the aid of self-assembled surfactants
3. 学会等名 21th International Society of Coating Science and Technology Symposium (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Masato Yamamura
2. 発表標題 Cracking in Suspension Coatings: Tuning Critical Thickness by Additives
3. 学会等名 World Polymer Congress Macro2020+ (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 磯邊純之介, 山村方人, 馬渡佳秀, 齋藤泰洋
2. 発表標題 光誘起相分離を用いた多孔質高分子フィルムの作製とその乾燥特性解析
3. 学会等名 プラスチック成形加工学会第 29 回秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山村方人, 馬渡佳秀, 齋藤泰洋
2. 発表標題 UV 硬化塗布膜内の溶媒拡散と相分離
3. 学会等名 化学工学会第 52 回秋季大会
4. 発表年 2021年



1. 発表者名 Tomoki Ogata, Yasuhiro Saito, Masato Yamamura
2. 発表標題 Diffusion-reaction coupling in phase separating photo-curable coatings
3. 学会等名 14th European Coating Symposium
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Masato Yamamura
2. 発表標題 Origin of light-driven composition asymmetry in reactive solution coatings
3. 学会等名 KIChE Fall Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Masato Yamamura
2. 発表標題 Drying Paths of Phase-Separating Monomer Solution Coatings
3. 学会等名 International Coating Science and Technology Symposium (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Masato Yamamura
2. 発表標題 Cracking in suspension coatings: tuning critical thickness by additives
3. 学会等名 48th World polymer congress IUPAC-MACRO2020+ (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tomoki Ogata, Yasuhiro Saito, Masato Yamamura
2. 発表標題 Diffusion-reaction coupling in phase separating photo-curable coatings
3. 学会等名 14th European Coating Symposium (国際学会)
4. 発表年 2021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

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