

フジシール財団 研究助成事業
成果報告書

公益財団法人フジシール財団
理事長 岡崎 裕夫 殿

報告日 2025年 5月 23日

研究課題	機能を有する光硬化性パッケージの開発	助成金額
		300万円
助成名	特別長期研究助成・研究助成・若手研究助成	
ふりがな	なかにし ひでゆき	研究助成申請年度
研究者氏名	中西 英行	2024年度
所属機関	京都工芸繊維大学 材料化学系	研究期間
		2024年4月1日～2025年3月31日
役職	教授	

下記の通り、研究成果を報告いたします。

記

1. 研究成果の概要

近年、合成技術の発達により、様々な機能を有する金属や無機のナノ結晶が開発されるようになった。その中でも、無機ペロブスカイト量子ドット (PQDs) は、高い色純度 (狭い発光線幅) を示し、可視光全域にわたって発光波長も容易に制御可能であることなどから、光電子工学分野で大きな注目を集めている。これらのナノ結晶の有効利用にはパターンニングが欠かせないが、PQDs は極性溶媒と接触すると容易に劣化する性質があるため、フォトリソグラフィなどの従来のパターンニング方法を用いることが難しい。本研究では、応募者が独自に見出した拡散現象を利用して、ポリマーフィルムに PQDs のパターンを描く新しい技術の開発を行った。特に、拡散のメカニズムの理解によって、明瞭なパターンが得られる条件を明らかにすることを本研究の目的とした。

光硬化する溶液 (光開始剤を溶解させたモノマーの溶液) に PQDs を所定の濃度で均一に分散させ、反応溶液を調製した。図 1a のパターン光を反応溶液に照射すると、溶液中の PQDs が拡散・集合し、最終的に図 1b のパターンがフィルムに形成された。具体的に、図 1a を図 1b と対比させると、光の強度が弱い方向に PQDs が拡散することが分かり (図 1c)、その拡散方向は、過去に銀ナノワイヤーなどの異なるナノ結晶で観察された方向と一致した。反応途中において、光の強度が高い部分 (明部) と低い部分 (暗部) では、過渡的に溶液の組成 (ポリマーの濃度) に違いが生じる結果、PQDs の化学ポテンシャルに不均衡が生じ、それを解消しようとする結果、局所に PQDs が (濃度が濃くなるように) 拡散しパターンが形成されると考えた。類似の拡散現象 (up-hill diffusion) は、重合反応によって誘起される高分子混合溶液の相分離現象 (スピノーダル分解) でもみられ、本研究で観察された PQDs の拡散現象も相分離の一種ではないかと考察した。また、パターンのコントラスト (PQDs の発光強度 (濃度) が高い部分と低い部分のその差) は、照射する光の強度に強く依存した。具体的に、光の強度が全体的に高く、明部と暗部の光の強度差も大きくなるにつれて、コントラストは大きくなるが、ある

ところを超えると、減少傾向に転じた

(図2)。その上、コントラストの時間変化(時定数)も短くなり、光強度と光強度差の上昇によって、PQDsの拡散時間が短くなることがわかった。反応初期ではモノマーは緩やかに重合するが、重合率が一定の値を超えると、急激に重合が進行すること(Trommsdorff-Norrish効果)が観察されており(図3)、その効果が明部で先に生じたとき、ポリマーの大きな濃度差が生まれ、それを駆動力としてPQDsが拡散・集合すると考えられた。しかし、光強度が大きくなりすぎると、モノマーからポリマー(液体から固体)への変化が速く、速度論的にPQDsの拡散が抑制される結果、コントラストと時定数が低下すると考えた。また、Trommsdorff-Norrish効果の発現により、高分子生長末端同士の衝突の頻度が急激に低下する結果、ラジカル重合の停止反応の速度が著しく低下し、それによって、分子量が大幅に増大することが過去に報告されている(例えば、メチルメタクリレート)の光ラジカル重合においては、Trommsdorff-Norrish効果が発現すると、分子量が2倍程度に上昇することがわかっている)。このことを考慮すると、ポリマーの生成だけでなく、分子量の増大も、PQDsの拡散を速度論的に抑制する因子となりうると思われる。そのことを検証するため、反応の途中で、一旦パターン光照射を止め、暗所でPQDsの拡散を促し、再度照射することで、PQDsの移動量(パターンのコントラスト)が増加しないか実験を行った。その結果、光照射を止めるタイミングと暗所に置く時間を適切に調整すると、連続的に照射した場合と比べて、コントラストは最大で20%程度上昇し、仮説の妥当性が裏付けられた。しかし、断続的な光の照射の仕方によっては、逆にコントラストは低下することも確認され、この結果については、PQDs以外の反応系を構成する物質(モノマーやポリマー、光開始剤など)も拡散することによって、再照射後に効果的にポリマーの濃度差が形成されないことに起因すると考察した。

以上をまとめると、PQDsの拡散は、過渡的なポリマーの濃度差を駆動力にして生じるが、ポリマーの生成(系の液体から固体への変化)は、PQDsの拡散を速度論的に抑制する作用があり、重合反応は、拡散の促進

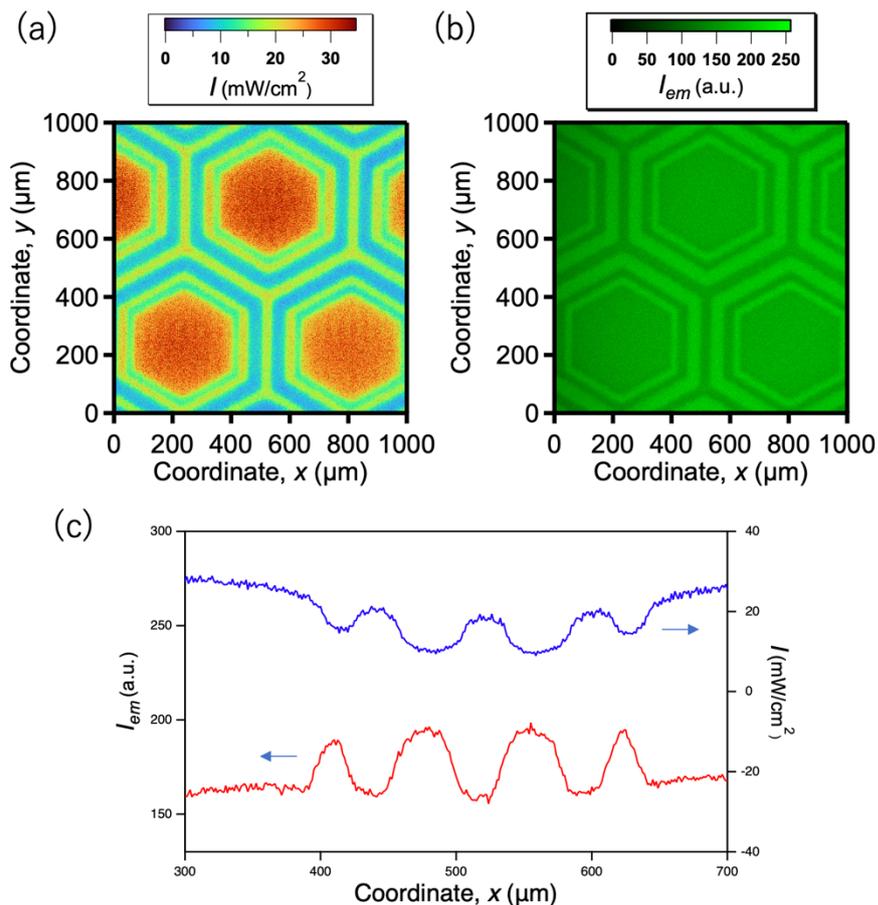
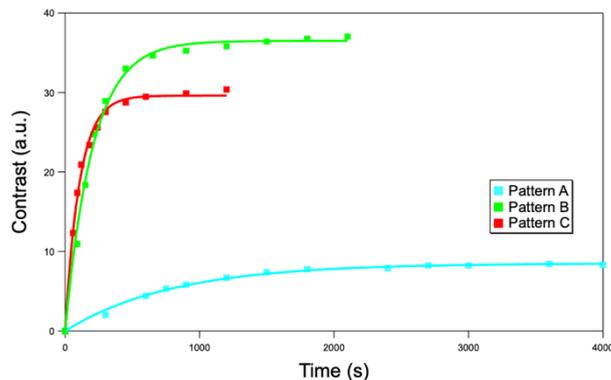


図1 a)光強度 b)発光強度 c) 1次元平均強度(y=225μm付近)



Light pattern	明部の光強度 (mW/cm ²)	暗部の光強度 (mW/cm ²)	時定数 τ (s)	コントラスト
A	0.83	0.23	800	8.5
B	6.8	1.8	204	36.5
C	28.5	9.7	107	29.6

図2 光強度と発現したPQDsのコントラスト

と抑制といった、アクセルとブレーキのような相反する二つの作用を PQDs にもたらすことが分かった。この拡散のメカニズムに基づくと、パターンのコントラストを上昇させるためには、PQDs の拡散の速度論的な制約をなるべく避けるように、断続的に光を照射するなど、光照射の条件を整えることが有効であると結論付けられた。

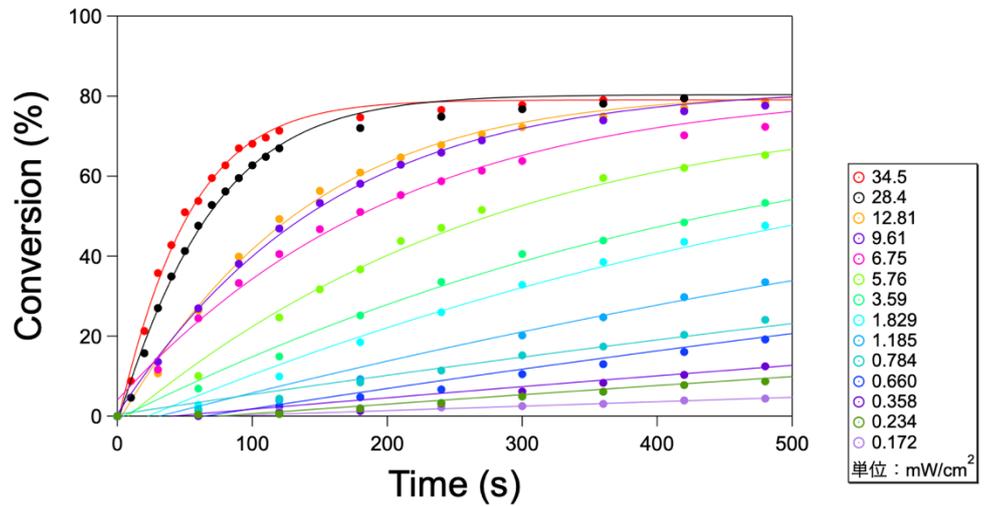


図3 モノマーの重合率と光強度の関係

2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性

パッケージのデザインや情報の印刷には UV 硬化樹脂（光硬化樹脂）が使用されることがあると察するが、そのような UV 硬化樹脂に金属や無機のナノ結晶をパターンニングすることができれば、パッケージに金属や無機材料に固有の機能を与えることができるかと期待する。本研究で用いたペロブスカイト量子ドットは、発光という機能を持つため、表示機能（偽造防止印刷など）を与えることができるかもしれない。また、本研究に得られた知見に基づけば、条件を整えば、様々なナノ結晶のパターンを描く事ができるため、パッケージに導電性（配線や帯電防止）や熱伝導性といった様々な機能も与えることができるかもしれない。提案するパターンニング方法はシンプルで、反応溶液を塗ってパターン光を照射するだけであり、経済的な利点もある。利用するナノ結晶に応じて、多彩な機能を樹脂被膜に与えることができれば、製品の包装や保護といった従来の概念を超えて、新しい機能性材料として、パッケージのより広い分野への波及を期待する。

3. 学会発表、学会誌等への論文掲載、産業財産権出願などの実績（現時点で未発表・未掲載・未出願のため、上記「1. 研究成果の概要」、「2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性」の当財団ホームページ上の公開の延期を希望される場合、その旨 記載してください。）

「金属が組み込まれた高分子材料の開発」中西英行、第9回元素ブロック研究会、2024年7月31日

「発光機能を示す光硬化樹脂の開拓」内田和斗・中西英行、第73回高分子討論会、2024年9月25日

「無機物質の機能を有する光硬化樹脂の開発」内田和斗・岩城卓利・森永守・船曳貴夫・田中敬人・中西英行、第73回高分子討論会、2024年9月25日

「無機物質を利用した発光する光硬化樹脂の開拓」内田和斗・中西英行、第33回ポリマー材料フォーラム、2024年11月14日

「金属・無機物質の機能を有する高分子材料の開発」中西英行、第8回NEXT高分子(関西)交流会、2025年1月31日