

平成 30 年度

長岡技術科学大学大学院 工学研究科

博士学位論文

塗布による分子配向薄膜形成過程における  
配向状態に関する研究

専攻： エネルギー・環境工学専攻

氏名： 若木 志郎

学籍番号： 12308981

指導教員： 高橋 勉 教授

# 目次

---

目次 .....	i
----------	---

## 第 1 章 序論

1.1. 塗布による薄膜形成 .....	1
1.2. 薄膜塗布における従来の研究 .....	3
1.3. 薄膜乾燥における従来の研究 .....	8
1.4. 液晶性色素 .....	12
1.5. 研究目的 .....	14
1.6. 本論文の構成 .....	15

## 第 2 章 液晶性色素の塗布による会合体配向膜形成における塗布器出口付近の流れ場が色素会合体の配向挙動に及ぼす影響

2.1. 緒言 .....	16
2.2. 測定原理および実験装置 .....	17
2.2.1. 光学異方性およびその過渡的測定手法 .....	17
2.2.2. 塗布膜形成装置および試料 .....	20
2.2.2.1. 塗布装置およびアプリケーション .....	20
2.2.2.2. 試料 .....	21
2.2.3. アプリケータ出口部の壁面観察および乾燥膜厚分布測定 .....	21
2.2.4. アプリケータ出口部の表面速度分布計測および光学測定 .....	23
2.3. 実験結果および考察 .....	24
2.3.1. アプリケータ出口壁面における這い上がり高さおよび乾燥膜厚分布 .....	24
2.3.2. 自由表面形成過程における流れ場と光学異方性の関係 .....	27
2.4. 第 2 章 結言 .....	32
第 2 章 使用記号一覧 .....	33

### 第 3 章 反射率異方性を用いた液膜表面の分子配向挙動の過渡的測定手法

3.1. 緒言 .....	34
3.2. 測定原理および実験装置 .....	35
3.2.1. 反射率とブリュースタ角 .....	35
3.2.2. 偏光変調器を用いた過渡的反射率異方性測定 .....	36
3.2.3. 固体薄膜に対する反射光強度の測定 .....	38
3.2.4. 液膜に対する反射率異方性の過渡的測定 .....	39
3.3. 実験結果および考察 .....	39
3.3.1. ガラス基板に対する反射光強度の入射角依存性測定 .....	39
3.3.2. HPC および BSS の固体薄膜に対する反射光強度の測定 .....	40
3.3.3. HPC 塗布直後の液膜表面の分子配向挙動の測定 .....	42
3.4. 第 3 章 結言 .....	45
第 3 章 使用記号一覧 .....	46

### 第 4 章 コロイド粒子分散系液膜の乾燥過程における体積分率分布の過渡的測定手法

4.1. 緒言 .....	47
4.2. 測定原理および実験装置 .....	48
4.2.1. 体積分率の測定コンセプト .....	48
4.2.2. 実験装置および試料 .....	50
4.3. 実験結果および考察 .....	51
4.3.1. 各体積分率の液膜における撮影画像の RGB 値の比較 .....	51
4.3.2. 乾燥過程における体積分率分布の過渡的変化 .....	52
4.3.3. ウルトラマクロレンズを用いた空間的体積分率分布の測定 .....	53
4.4. 第 4 章 結言 .....	55
第 4 章 使用記号一覧 .....	56

## 第 5 章 液晶性色素の塗布による会合体配向膜形成における光学異方性分布に及ぼす乾燥時間の影響

5.1. 緒言 .....	57
5.2. 実験装置および試料 .....	58
5.2.1. 塗布装置およびアプリケーション .....	58
5.2.2. 乾燥過程の過渡的光学異方性測定 .....	58
5.2.3. 乾燥時間と膜全域における光学異方性分布測定 .....	60
5.2.4. 試料 .....	62
5.3. 実験結果および考察 .....	62
5.3.1. 乾燥過程における消光の時間変動と <i>Drying-front</i> の移動 .....	62
5.3.2. SY36 塗布膜の光学異方性分布および透過光強度を用いた 二色性・膜厚の評価手法 .....	66
5.3.3. SY36 塗布膜における乾燥過程と二色性および膜厚の関係 .....	68
5.3.4. BSS6 塗布膜における乾燥過程と二色性および膜厚の関係 .....	69
5.4. 第 5 章 結言 .....	70
第 5 章 使用記号一覧 .....	72
第 6 章 結論 .....	73
参考文献 .....	76
謝辞 .....	81
研究業績 .....	82

# 第 1 章

---

## 序論

### 1.1. 塗布による薄膜形成

塗布および乾燥技術はあらゆる機能性膜の製造に用いられ、多種多様な機能性材料にそれぞれ対応した塗布・乾燥の方法が開発および研究されている。塗布技術は非常に古くから研究されており、紙への顔料塗工に関する最初の特許は 1764 年にイギリスの G. Gummings によって出されたものと言われている<sup>1)</sup>。また、一般的に乾燥終了後の膜厚が数十  $\mu\text{m}$ ～サブ  $\mu\text{m}$  程度のものを塗布薄膜と呼び<sup>2)pp111</sup>、薄膜における研究は 1852 年の Bunsen と Grove による化学反応およびグロー放電(スパッタ蒸着)により形成された固体薄膜を確認したことが最初とされている<sup>3)</sup>。そこから約 200 年弱経過した現在においても塗布技術の研究は続けられており、未だに薄膜製造現場では経験則に基づく定性的・感覚的な課題解決が大半を占めている。近年、塗布による機能性薄膜の形成技術は有機 EL や偏光板などの光学フィルム、液晶ディスプレイ、色素型の太陽光発電セル、リチウムイオン電池、半導体デバイス、さらには化粧品など様々な業界に応用され、様々な材料における塗布の研究が進められている。この塗布材料の多様化が塗布技術の理論が確立されない大きな要因であると考えられる。そんな中、分散・塗布・乾燥技術の高度化を目標として 2014 年に Yamaguchi ら<sup>2)</sup>によって塗布材料、塗布技術、乾燥技術、さらにそれらに伴う欠陥などについて『分散・塗布・乾燥の基礎と応用—プロセスの理解からものづくりの革新へ』に大きくまとめられた。Yamaguchi によると、これまでの塗布・乾燥技術では主に、大面積に高速で均一に薄く塗布し、高速で乾燥することが求められ、それを満たすような高度な塗布装置および生産技術が確立されてきた。これからの塗布技術に求められることは、ナノ構造から構成されたナノ材料デバイスの製造の

ような複雑な系における、材料特性(マテリアル・サイエンス)と塗布乾燥技術(プロセス・テクノロジー)の融合からくるプロダクト・イノベーションである<sup>2)</sup>。すなわち、それぞれの材料の特性を理解したうえで、製品の高性能化や品質を向上させる塗布工程が求められている。

Fig. 1.1 に塗布材料として用いられる粒子サイズの範囲を示す<sup>2)</sup>。塗布材料はサイズにおいても多様化しているが、製品に機能性を持たせるにはその形状も非常に重要となってくる。例えば細長比が大きい形状異方性(棒状)分子・粒子が分散した溶液は、光学フィルムや電池材料などによく用いられる。さらに塗布材料の分子・粒子の分散濃度によっては液晶相へ相変化するものもある。したがって、機能や目的に応じて塗布材料の粒子サイズ・形状・分散濃度を選択する必要がある。

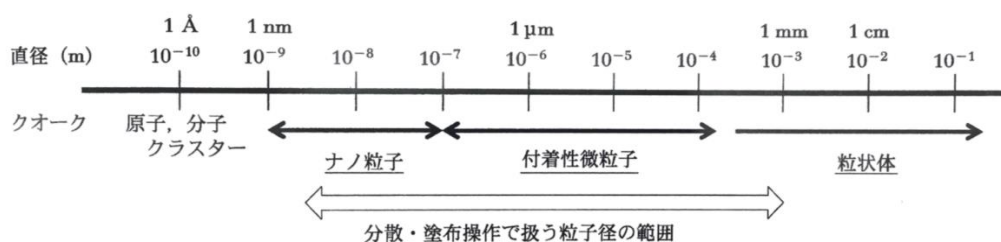


Fig. 1.1 Range of particle/molecule size for coating material<sup>2)</sup>.

Table 1.1 に塗布方法の選択指針を示す<sup>2, 4)</sup>。塗布方法は塗布液の粘度や膜厚、生産速度などの観点から選択することが多い。しかし、近年の塗布材料(塗布液)の多様化や機能性の付与に伴って、流体力学的観点から塗布条件の選択が必要となってきている。特に塗布液は流れ場によって粘度が変化する非ニュートン流体であることが多く、塗布工程の流れ場(せん断流動や伸張流動など)における塗布液のシアニング性、粘弾性特性、流動配向などを把握・理解したうえでの塗布条件の決定が、塗布膜の性能や欠陥に大きく影響を及ぼすと考えられる。

Table 1.1 Guideline for selection of coating method<sup>2, 4)</sup>.

塗布方式	塗布液粘度 $\mu$ (Pa·s)	濡れ塗布 付着厚み $t$ ( $\mu$ m)	塗布厚み 要求精度 (%)	最大ライン 速度 $U$ (m/min)	支持体厚み 変動 影響度
単層塗布					
ロッド塗布, ワイヤーパー塗布	0.02~1	5~50	10	250	大
リバースロール塗布	0.1~50	12~1200	5	300	微少
フォワードロール塗布	0.02~1	10~200	8	150	
エアナイフ塗布	0.005~0.5	2~40	5	500	大
ナイフオーバーロール塗布	0.1~50	25~750	10	150	大
ブレード塗布	0.5~40	1~30		1500	大
グラビア塗布	0.001~5	1~50	2	700	
スロット塗布	0.005~20	15~250	2	400	微少
エクストルージョン塗布	50~5000	15~750	5	700	
多層同時塗布					
スライド塗布	0.005~0.5	15~250	2	300	微少
カーテン塗布, 精密塗布	0.005~0.5	2~500	2	300	微少

## 1.2. 薄膜塗布における従来の研究

薄膜形成技術はスパッタリング法などの気相成長法と塗布のような液相成長法に大きく分類される<sup>5)</sup>。最も幅広く利用されている手法はスパッタリング法であるが、近年は製造コストの削減のために液相成長法への転換が行われており、塗布による薄膜形成が注目されている。様々な塗布方式の中でも、本研究ではスロットダイ方式やブレード塗布に類似した方法を用いる。Fig. 1.2に本研究で用いる塗布方法の概要を示す。ガラス基板と所定の隙間を有するアプリケータを基板上部に固定し、ガラス基板を平行移動させることで塗布を行う。ブレード塗布の場合、塗布工程は大きく4つの流れ場に分けられる。

- ① 液体が基板に付着する工程
- ② 狭い隙間に流れ込み、急縮小流れが生じる工程
- ③ アプリケータと基板の隙間の領域でせん断流れが生じる工程
- ④ アプリケータ出口から膜の自由表面が形成される工程

そして、⑤乾燥過程を経て塗布により形成された液膜が固体薄膜となる。試料の特性を把握したうえで、これら①から④の流れ場における分散粒子・分子の挙動を予測することが、塗布薄膜形成条件を決定する上で非常に重要となってくる。

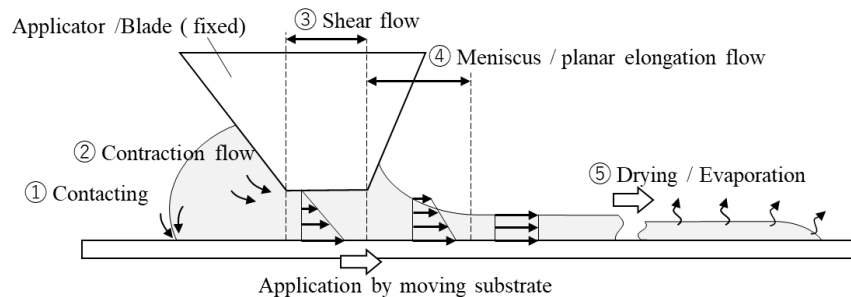


Fig.1.2 Pattern diagram of application process.

これに対し、本研究で用いる塗布方法の流れ場 (Fig. 1.2) に近い条件において、2010年に Dembicky<sup>6)</sup>は塗布膜の厚さに対する数値モデルを以下に示すように報告している。Fig. 1.3に示すようなブレード塗布の流れ場を考える<sup>6,7)</sup>。流体要素がある速度  $u = (u_x, u_y, u_z)$  で移動することによって生じる  $x$  方向に作用する力  $F_x$  を考える。 $F_x$  は流体要素の質量による力  $F_{xB}$  と張力による力  $F_{xS}$  の合力として次式で表される<sup>8)</sup>。

$$F_x = F_{xB} + F_{xS} \dots\dots\dots (1.1)$$

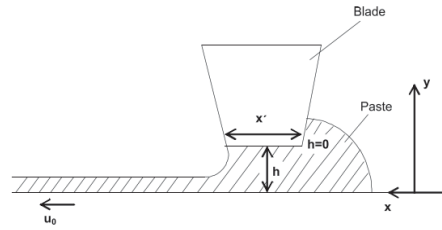


Fig. 1.3 Knife coating:  $h$  – knife substrate distance;  $x'$  – knife width;

knife:  $h = 0, u = 0$ ; substrate:  $y = h$ , and  $u = u_0$ .<sup>6, 7)</sup>

流体要素の体積を  $dxdydz$  とした場合, eq.(1.1)は eq.(1.2)で表すことができ, さらに eq.(1.3)に変形される.

$$\rho dxdydz \frac{du_x}{dt} = \rho g dxdydz \cos\beta + \left( \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{zx}}{\partial z} \right) dxdydz \quad \dots\dots\dots (1.2)$$

$$\rho \frac{du_x}{dt} = \rho g \cos\beta + \left( \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{zx}}{\partial z} \right) \dots\dots\dots (1.3)$$

ここで,  $\rho$  は流体の密度,  $g$  は重力加速度,  $\beta$  は流体要素の移動方向と  $x$  軸のなす角度,  $\sigma$  は流体要素に作用する応力テンソルの各要素を示し,  $\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}$  はそれぞれ  $x$  面,  $y$  面,  $z$  面に働く  $x$  方向の応力である.

$u_x$  は座標位置と時間によって変化するため,  $u_x(x, y, z, t)$  となり,  $du_x / dt$  は物質導関数  $Du_x / Dt$  に変形し, eq.(1.3)の左辺は以下のように示される.

$$\rho \frac{du_x}{dt} \rightarrow \rho \frac{Du_x}{Dt} = \rho \left( \frac{\partial u_x}{\partial t} + u_x \frac{\partial u_x}{\partial x} + u_y \frac{\partial u_x}{\partial y} + u_z \frac{\partial u_x}{\partial z} \right)$$

さらに eq.(1.3)の右辺  $\sigma$  を, 静圧  $p$  と偏差応力テンソル  $\tau$  を用いて変換することで( $\sigma_{xx} = \tau_{xx} - p$ ), eq.(1.3)は eq.(1.4)のように変化し, 塗布過程の数値計算に用いられる Navier-Stokes 方程式( $x$  成分)が得られる<sup>9)</sup>.

$$\rho \left( \frac{\partial u_x}{\partial t} + u_x \frac{\partial u_x}{\partial x} + u_y \frac{\partial u_x}{\partial y} + u_z \frac{\partial u_x}{\partial z} \right) = \rho g \cos\beta - \frac{\partial p}{\partial x} + \left( \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} \right) \quad \dots\dots\dots (1.4)$$

ここで, 体積粘性を考慮したニュートンの粘性法則より eq.(1.4)は, 以下のように変形される<sup>10)</sup>.

$$\begin{aligned} & \frac{\partial u_x}{\partial t} + u_x \frac{\partial u_x}{\partial x} + u_y \frac{\partial u_x}{\partial y} + u_z \frac{\partial u_x}{\partial z} \\ &= g \cos\beta - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\eta}{\rho} \left( \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} \right) + \frac{1}{3} \frac{\eta}{\rho} \left( \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{\partial u_z}{\partial z} \right) \quad \dots\dots\dots (1.4)' \end{aligned}$$

試料が塗布され,  $x$  方向にのみ移動することを想定しているため, eq.(1.4)'は以下のように変形される.



$$\frac{\partial p}{\partial x} = \eta \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \rho g \dots\dots\dots (1.5)$$

$$\because u_x = f(y), \frac{\partial u_x}{\partial t} = 0, \frac{\partial u_x}{\partial x} = 0, u_y = u_z = 0, \beta = 0, \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{\partial u_z}{\partial z} = 0$$

ここでは、流体要素はせん断領域内に存在するとするため、 $u_x$  は位置  $x$  に依存しない。また試料はニュートン流体であるとした場合、eq.(1.5)を速度  $u_x$  について  $y$  方向に 2 回積分すると、以下のようになる。

$$\frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} = \frac{1}{\eta} \left( \frac{\partial p}{\partial x} - \rho g \right)$$

$$\frac{\partial u_x}{\partial y} = \frac{1}{\eta} \int \left( \frac{\partial p}{\partial x} - \rho g \right) dy = \frac{1}{\eta} \left( \frac{\partial p}{\partial x} - \rho g \right) y + C_1$$

$$u_x = \int \left( \frac{1}{\eta} \left( \frac{\partial p}{\partial x} - \rho g \right) y + C_1 \right) dy = \frac{1}{2\eta} \left( \frac{\partial p}{\partial x} - \rho g \right) y^2 + C_1 y + C_2$$

ここで、 $C_1$ 、 $C_2$  は積分定数とする。Fig. 1.3 より、境界条件は以下に示すとおりであり、

I) ブレード面:  $y = 0, u_x = 0$

II) 基板:  $y = -h, u_x = u_0$  ( $u_0$  は基板の移動速度すなわち塗布速度を意味する)

条件 I)より、

$$C_2 = 0$$

条件 II)より、

$$C_1 = \frac{1}{2\eta} \left( \frac{\partial p}{\partial x} - \rho g \right) h - \frac{u_0}{h}$$

となり、積分定数が求まる。さらに、せん断領域幅  $x'$  が隙間  $h$  よりも非常に大きい ( $x' \gg h$ ) ため、 $p$  は  $x$  方向のみに依存すると考える。したがってせん断領域内の  $x$  方向の速度  $u_x$  の  $y$  方向における分布は次式で決定される。

$$u_x = \frac{u_0}{h} y + \frac{1}{2\eta} \left( \frac{dp}{dx} - \rho g \right) (y^2 - hy) \dots\dots\dots (1.6)$$

次に自由表面が形成された後の液膜の厚さを考える。まず、eq.(1.6)をブレードと基板の隙間方向 ( $y: 0 \rightarrow h$ ) において積分することで流量  $Q$  を算出する<sup>11)</sup>。

$$\begin{aligned} Q &= \int_0^h u_x dy = \frac{u_0}{h} \int_0^h y dy + \frac{1}{2\eta} \left( \frac{dp}{dx} - \rho g \right) \int_0^h (y^2 - hy) dy \\ &= \frac{1}{2} u_0 h - \frac{1}{12\eta} \left( \frac{dp}{dx} - \rho g \right) h^3 \dots\dots\dots (1.7) \end{aligned}$$

ここで, Fig. 1.4 に示すようにブレード出口後方では自由表面も基板と同一速度で移動し, 一様流が形成されることが理想となるため, 連続の式(流量が一定)より, 塗布による液膜の厚さ  $W$  は次式によって算出される.

$$W = \frac{Q}{u_0} = \frac{h}{2} - \frac{1}{12\eta u_0} \left( \frac{dp}{dx} - \rho g \right) h^3 \quad \dots\dots\dots (1.8)$$

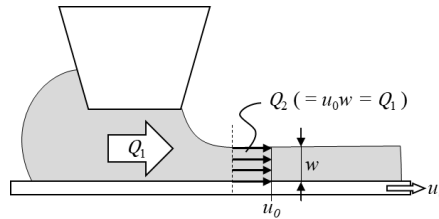


Fig. 1.4 Relationship between film thickness and flow rate.

ここで, ブレード出口のメニスカスに沿って作用する力のバランスを考えると eq.(1.9)のようになり, 圧力勾配  $dp/dx$  は試料の表面張力  $\sigma_{st}$  と隙間  $h$  の関数で表される.

$$\frac{dp}{dx} = -\frac{\sigma_{st}}{2h^2} \quad \dots\dots\dots (1.9)$$

したがって, eq.(1.8), eq.(1.9)より液膜厚は次式で求めることができる<sup>7,11)</sup>.

$$W = \frac{Q}{u_0} = \frac{h}{2} + \frac{1}{12\eta u_0} \left( \frac{\sigma_{st}}{2h^2} + \rho g \right) h^3 \quad \dots\dots\dots (1.10)$$

すなわち, 今回のようなブレード塗布において, 塗布厚さは主に以下の5つの変数に起因する.

- i) ブレード(アプリケーター)と基板の隙間,  $h$
- ii) 塗布速度,  $u_0$
- iii) 塗布試料の粘度,  $\eta$
- iv) 塗布試料の密度,  $\rho$
- v) 塗布試料の表面張力,  $\sigma_{st}$

Dembický<sup>6)</sup>は加熱しながら塗布を行う工程に対して eq.(1.10)を基にモデリングし, 実測および eq.(1.10)とモデルの比較を行った.

しかしながら, 塗布材料は主に粒子・分子を分散させた液体であり, その粘度は非ニュートン性を示し, 流動速度に依存する. さらに粒子分散系の表面張力の測定方法は未だ確立されていない. そのため, 塗布プロセス自体は非常に単純だが, 流れ場は複雑であり塗布試料の物性も過渡的に変化していくため, 膜厚や性能の空間的むらの発生など未解明な点が多く存在する. 加えて, 塗布材料における分散粒子・分子の形状は球状などの等方的形状のものだけでなく, 棒状や板状の

形状異方性を持つものも多くある。形状異方性粒子・分子は光や電磁気系の機能(物性)も異方性を持つことが多く、光学フィルムや色素型太陽光発電セル、電池材料としても頻繁に使用される。このような形状異方性粒子を粒子・分子を意図的に配向させることによって、製品に新たな機能を付与することが可能である。工程の単純な塗布によって分子・粒子配向を誘起させ、分子粒子の姿勢を制御できれば、あらゆる製品の製造プロセスに革命が生じることが予測される。しかし、塗布過程における粒子・分子の配向メカニズムには不明な点が多く存在する。

形状異方性を有する粒子・分子を分散させた液体は濃度を高くしていくことで、しばしば液晶化する。液晶状態では、粒子・分子はある程度の規則性を有しており、分子同士が互いに干渉し合っているため、配向膜を作成するには非常に適している。これまで、塗布のようなせん断流れ場におけるネマチック液晶の流動特性については多くの研究がなされている<sup>12-16</sup>。Leslie<sup>12)</sup>によって1968年にネマチック液晶の構成方程式が定式化された。この構成方程式は、同時期に研究を進めていたEricksen<sup>13)</sup>の名前とあわせてEricksen-Leslie equationsと呼ばれ、ネマチック液晶の数値解析によく用いられている<sup>14-16</sup>。

円板状の色素分子を水に溶かし、温度・湿度を調節し、ネマチック相へと液晶化させたものを液晶性色素(クロモニック液晶)と呼び<sup>17)</sup>、塗布型偏光板(二色性膜)の材料として研究されてきた。液晶性色素については1.4節で詳細を記すが、円板状の色素は水溶液中で会合し、細長比を有する棒状(カラム状)の色素会合体を形成する。会合体は誘電率異方性を有し、ある方向の光を吸収する特性を有し、配向することで、薄膜は強い二色性を発現する。ネマチック液晶はせん断流動により配向する性質を持っているため、液晶性色素においてもFig.1.2のようにせん断流動を有する塗布を行うことで色素会合体は配向し、簡単に分子配向膜が形成できる。そのため液晶性色素は二色性膜(偏光膜)の試料として注目され、研究が行われてきた。特に2000年ごろから、液晶性色素の研究が盛んとなり<sup>18-33)</sup>、Iversonら<sup>19)</sup>は2002年にクロモニック液晶における棒状の液晶分子がせん断方向へ配向することを観察し報告している。しかし研究の多くが試料の組成や相変化、添加剤を加えた際の色素分子の会合の様子の観察であり<sup>20-25)</sup>、塗布などのせん断流動を用いた二色性膜形成についての報告は少ない。また、乾燥後の固体薄膜の性能や欠陥についてはOswaldら(2006年)<sup>26)</sup>やKaznatcheevら(2007年)<sup>27)</sup>、Tam-Changら(2008年)<sup>28)</sup>、Changら(2015年)ら<sup>29)</sup>の報告が挙げられる。肝心の塗布過程における会合体の配向について、2015年にYoshitakeら<sup>32)</sup>はFig.1.2のようなブレード塗布におけるせん断流動が液晶性色素の色素会合体の配向に及ぼす影響を実験的に調べ、形成される薄膜の光学異方性はせん断速度によらずほぼ一定値を示すことを報告している。さらに、Fig.1.5に示すように、せん断流動時よりも、アプリケーション(ブレード)出口付近の自由表面が形成される流れ場の方が、高い光学異方性を示していることが

ら、会合体の配向には出口付近の流れ場が支配的なのではないかと考察している<sup>32)</sup>。また Cha<sup>33)</sup>は、非常に希薄な状態の試料へせん断流動を与えた際、せん断速度が遅いと流れ方向とは垂直に、せん断速度が速いと流れ方向に色素会合体が配向することを示している。これらからわかるように、試料の濃度や相状態による配向方向の速度依存性や、ブレード出口付近の流れ場における分子配向挙動など、塗布による分子配向メカニズムはまだ不明な点が多々ある。

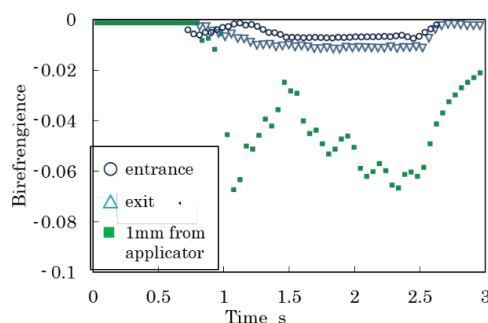


Fig.1.5 Birefringence behavior at 1 mm from applicator, entrance and exit of gap between applicator and glass substrate<sup>32)</sup>.

### 1.3. 薄膜乾燥における従来の研究

薄膜形成技術において、塗布とともに非常に重要な現象は乾燥による分散媒の蒸発である。乾燥工程は薄膜の品質を決定する最終工程であるため、膜の機能性や均一性、膜厚、クラックなどの欠陥に対して乾燥技術の良し悪しが直接影響を及ぼす。粒子分散系液膜の乾燥現象に関しては、1997年に Deegan<sup>34)</sup>の Coffee-ring effect に対する研究が有名である。彼らは液膜内部粒子の移動現象 (Fig.1.6) が Capillary flow に基づく現象であることを世界で初めて説明した。Coffee-ring が形成される際の水分の蒸発の様子は、液滴周りの蒸気濃度分布を拡散方程式より解くことで計算される<sup>2)pp350</sup>。Hu<sup>35)</sup>らは拡散方程式を解き、液滴表面の蒸発流速分布を算出し、Fig.1.7 に示

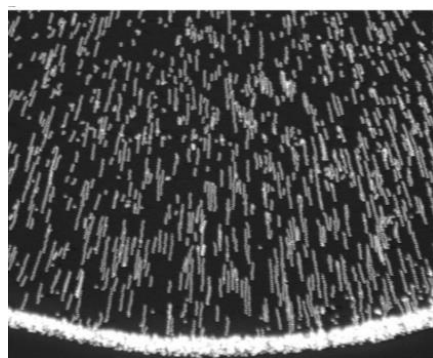
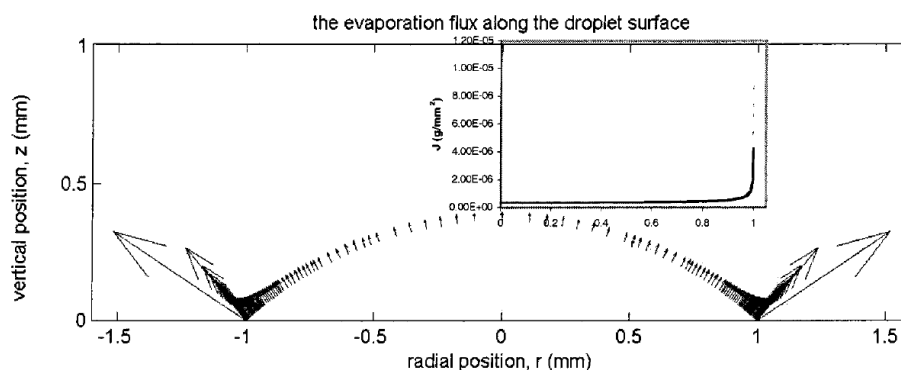
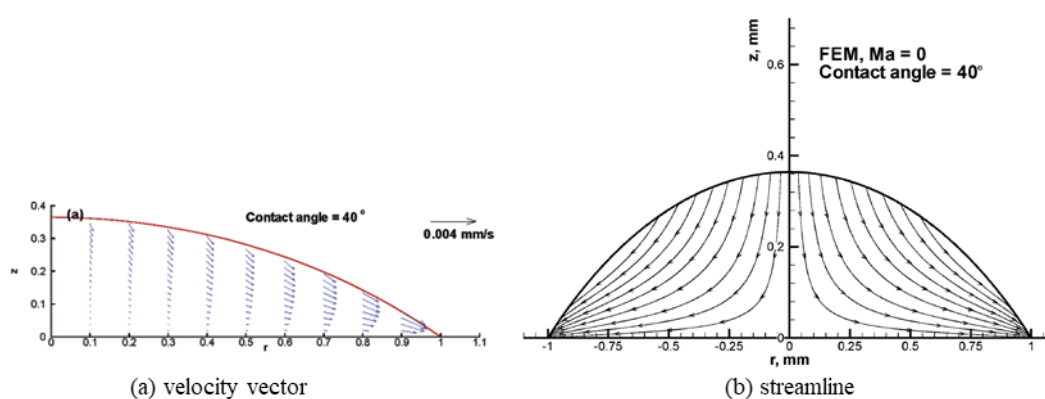


Fig1.6 Image of coffee-ring effect<sup>34)</sup>

Fig. 1.7 Evaporation flux along the droplet surface<sup>35)</sup>.Fig. 1.8 Distributions of (a) velocity vector and (b) streamline in the droplet during evaporation<sup>36)</sup>.

すように中央部より縁付近のほうが蒸発速度は速いことを報告している<sup>35)</sup>。さらに、それに伴う内部の速度分布と流線の分布を計算して Fig. 1.8 に示すように報告している<sup>36)</sup>。このように、液滴の端（接触線）が固定されている場合、いわゆる **Pinning** が発生している状態では外側へと進む流れによって内部粒子は縁付近に堆積し、**Coffee-ring** が形成される。しかし、条件によっては接触線が固定されずにピンが外れる **Depinning** が発生し、液滴が急激に縮まり、**Pinning** と **Depinning** が繰り返され、リング状の堆積物が多重に形成される場合もあり **Stick-slip** 現象と呼ばれている<sup>2)pp350</sup>。また液膜・液滴の乾燥現象を取り扱う上で注意しなければならない現象の一つとして、**Marangoni-effect** がある。この現象は **Coffee-ring effect** を抑制する効果を持ち、液滴内部に **Marangoni** 対流を生じさせる。液体が蒸発する際に蒸発潜熱によって液膜表面の温度が低くなる。液膜が厚く基板から距離のある中央部の温度が最も低くなる<sup>2)pp350</sup>。表面張力は一般的に液体の温度に依存し、低温であると表面張力が高くなる傾向にある。すなわち、液膜の中央部は縁付近に比べ、温度が低く、表面張力が大きくなる。したがって、表面張力の差によって液膜表面では中央へと向かう対流が生じ、これを **Marangoni** 対流と呼ぶ<sup>37)</sup>。**Coffee-ring effect** によって液膜縁付近へと送られた内部粒子は **Marangoni** 対流によって中央へと戻され、また縁付近へと送られ、Fig. 1.9 に示すように液膜内部を移動していくことで、接触線付近での粒子の堆積が抑制される<sup>38)</sup>。

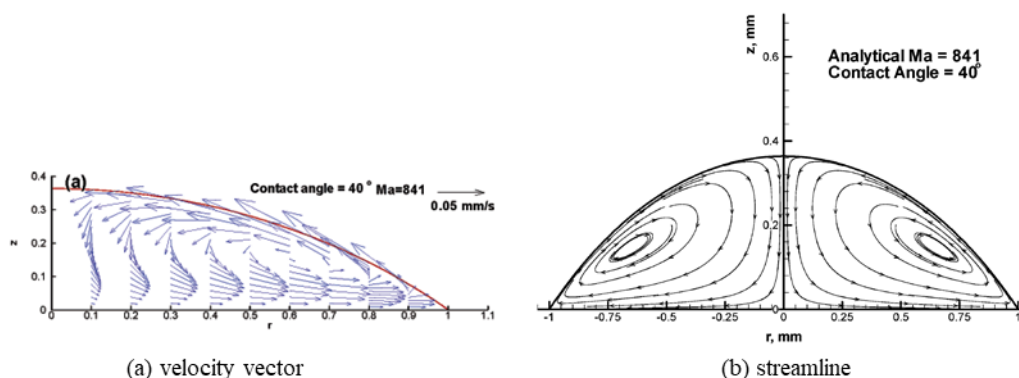


Fig.1.9 Distributions of (a) velocity vector and (b) streamline of the Marangoni flow in the droplet during evaporation<sup>38)</sup>.

上述した現象は、接触線が Pining された乾燥現象であり、液膜の乾燥ではしばしば Pining の生じない、すなわち接触線(気液固三相界面, Drying-front)が移動していき、縁付近から徐々に固体が析出した領域が広がっていく乾燥現象が見られる。この乾燥現象は Directional drying (または Horizontal drying, Lateral drying) 現象と呼ばれ、Routh らによって詳しく研究されている<sup>39-41)</sup>。1998 年に Routh と Russel によってコロイド分散系薄膜の乾燥現象における気液固三相界面 (Drying-front) の移動に関して R-R model が構築された<sup>39)</sup>。Fig.1.10 に示すように Drying-front に向かって内部粒子が移動し、Front 近傍に最密充填を構築することを示し<sup>40)</sup>、2013 年には Drying-front と内部粒子の移動についての総括した報告を行っている<sup>41)</sup>。Drying-front の発現と粒子凝集プロセスについては古くから研究がなされており、1965 年 Sheetz らによってポリマーコーティングの領域からポリマー粒子のラテックス膜の乾燥現象において既に報告されている<sup>42)</sup>。さらに、

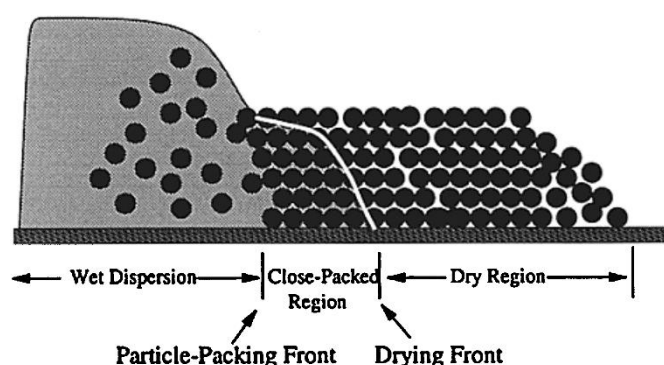


Fig. 1.10 Schematic image of cross-section of drying colloidal film around drying-front<sup>40)</sup>.

Routh らは、条件によっては乾燥時に発生する Front が複数あることを明らかにし、Fig.1.11 に示すように実験的に観察した<sup>43)</sup>。またそれらの Front はき裂欠陥 (crack) の発生と密に関係しており、き裂の大きさや間隔と蒸発速度の関係を 2017 年に報告している<sup>44)</sup>。

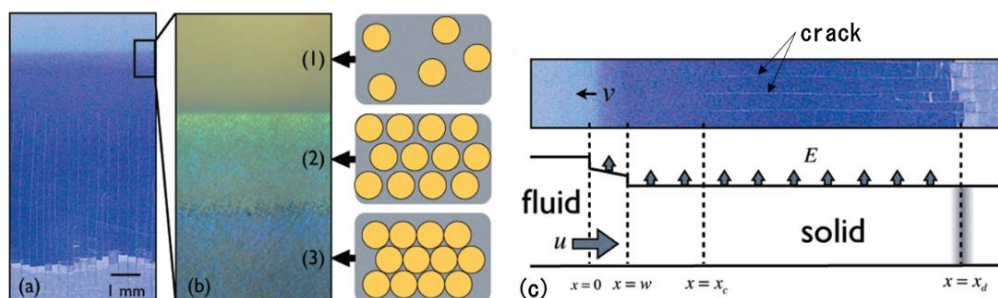
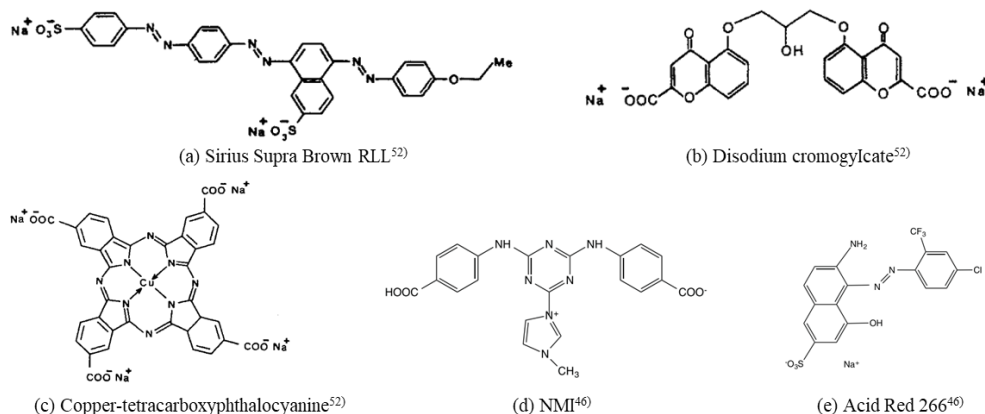


Fig. 1.11 Four distinct fronts can be visible in directionally dried dispersions: an ordering front at  $x = 0$ , an aggregation front at  $x = w$ , a fracture front at  $x = x_c$ , and a pore-emptying front at  $x = x_d$ <sup>43)</sup>.

本論文では、分子配向膜の形成において、乾燥過程に対してもアプローチする。塗布により誘起された分子配向状態を維持したまま、基板に固着させなければならない。すなわち、Coffee-ring effect や Directional drying 現象などといった、乾燥過程における内部粒子の移動は悪影響を及ぼす可能性がある。さらに、形状異方性を有する分散粒子・分子の場合における、各乾燥現象の研究が始まったのは比較的最近であるため、いまだ未解明な点が多い。液晶性色素の液膜の乾燥過程に対しては、液膜の初期濃度や乾燥速度が均一的な薄膜形成に対して重要なパラメータであることが 2017 年に Davidson らにより報告されている<sup>45)</sup>。さらに、同年には Suzuki らが微小角入射広角 X 線散乱 (GI-WAXS) 法を用いて乾燥過程中に色素会合体同士が合体し長軸方向が長くなることを報告している<sup>31)</sup>。また、乾燥後の膜に対して様々な欠陥が生じることがわかっており、その中でも、乾燥過程における濃度変化に伴う液晶相の変化によって、塗布方向 (配向方向) と垂直な方向に筋状の欠陥が形成される。これは配向方向が周期的にジグザグに変化することによるものであり、Oswald らによって詳しく調査されている<sup>26)</sup>。Oswald らによると、試料の厚さを  $d$  とした場合、筋の周期は  $d^{0.5}$  に比例する。さらにこの筋状欠陥の詳細な構造については、X 線顕微鏡等で Kaznatcheev らによって調査されている<sup>27)</sup>。このように、乾燥後の膜の評価や欠陥などについては研究がなされているが、分子配向状態の維持・向上といった観点で乾燥過程の評価や、乾燥中の液膜の状態を過渡的に評価している研究は報告されていない。その原因としては、乾燥過程のように過渡的に液膜内部の状態が変化する現象に対する評価手法が非常に少ないという点が挙げられる。配向状態は液膜の膜厚方向や水平方向に空間的分布を有する可能性があり、表面近傍の配向状態や空間的分布を過渡的に評価する手法は、乾燥現象を解明する上で非常に重要であり、必要となってくる。

## 1.4. 液晶性色素

板状の分子構造を有するある種の色素は、水に溶解した際に低濃度においても色素分子が積層し、カラム状の色素会合体を形成することが知られている。この色素水溶液をある温度・濃度に調節することによって液晶性を示し、この状態の液晶をクロモニック液晶 (Chromonic liquid crystal, 液晶性色素) と呼ぶ。クロモニック液晶の最初の報告は 1915 年の Sandquist による solutions of phenanthrene sulfonic acid (フェナントレンスルホン酸溶液) に関するもので、偏光顕微鏡によって溶液中にネマチック液晶相が存在していることを観察した報告である<sup>46, 47)</sup>。以降、アゾ系色素<sup>48)</sup>、キサントン誘導体<sup>49, 50)</sup>やシアニン系色素<sup>51)</sup>を含む様々なクロモニック液晶が発見、そして研究が進められ、1998 年に Lydon によってクロモニック液晶に対する広範な報告がなされている<sup>17, 52)</sup>。その後、色素分子の会合プロセスについて研究が進められ、2015 年に Collings<sup>46)</sup>によって近年の研究を総括した報告がなされている。しかし、クロモニック液晶の構造や分子構造、形成過程などは未だに不明な点が多く存在する。Fig. 1.12 にクロモニック液晶を示す色素分子の例を示す<sup>46, 52)</sup>。分子構造は主に芳香環からなっており、板状または短冊状の形状を示し、その周りにイオン性基などの親水性基が置換されている。

Fig. 1.12 Molecular structures of dyes<sup>46, 52)</sup>.

Onsager モデルなどで示される濃度変化によって等方相からネマチック相へと変化する液晶をリオトロピック液晶 (Lyotropic Liquid Crystal) といい<sup>53)</sup>、クロモニック液晶もその一種として扱われる。しかし、界面活性剤や脂質からなる従来のリオトロピック液晶とは分子形状や会合体などの特徴は全く異なってくる。クロモニック液晶を示す有機色素は主に  $\pi$  電子系有機化合物であり、その特徴的な性質として会合体形成が知られている<sup>54)</sup>。Fig.1.13 に示すように会合体の構造は主に H 会合体と J 会合体の二種類に分かれるが、クロモニック液晶を示す色素は主に H 会合体構造をなす。



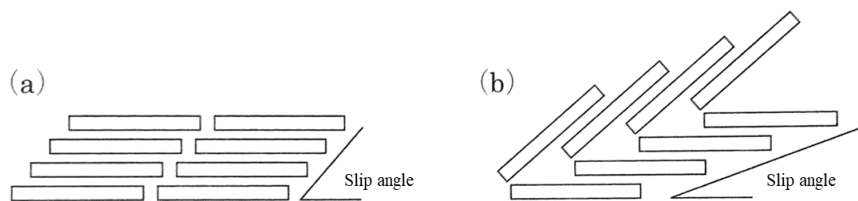


Fig. 1.13 Illustrations of (a) H aggregation and (b) J aggregation<sup>54)</sup>.

等方相 (I 相) である低濃度の溶液においても, 板状の色素分子が棒状 (カラム状) の H 会合体を形成し, 濃度を高くしていくことで, ネマチック相 (クロモニック N 相) へと液晶化し, さらに濃度を高くすることでヘキサゴナル相 (クロモニック M 相) へと相変化していく<sup>21)</sup>. クロモニック液晶の研究対象として, Sunset Yellow FCF 水溶液 (黄色 5 号) は, 非常に多くの研究者が取り上げている. 特に Horowitz らや Edward らによって詳細に調査されており, Fig.1.14 に Sunset Yellow FCF の相図と分子構造を示す<sup>21, 23)</sup>. Edward らは Sunset Yellow FCF の分子の会合の様子を NMR, X 線解析を用いて調査し Fig.1.15 に示すような二量体構造を提案している. そこでは, イオン性基であるスルホン酸基が重ならないように分子が, Head-tail 会合していると考えられており, クロモニック液晶を発現するには, このようなイオン性基の置換位置が重要であると報告している<sup>23)</sup>. 色素はある方向の光を吸収しやすい性質 (二色性) を有しており, その吸収軸の方向は一般的に板状色素の厚さ方向に対して  $90^\circ$  を示す. しかし, 上述したように色素分子がずれて積層 (会合) していくことが一般的であるため, 色素会合体の光の吸収軸方向は, 会合体の長手方向に対して必ずしも  $90^\circ$  になるとは限らない. Iverson らはクロモニック液晶である Perylenebisdicarboximide 溶液に対して, 可視光を吸収し, 激しい蛍光発生を示し, 二色性を持つことを報告している<sup>18,19)</sup>. この合成物はセンサのアプリケーションや電氣的発熱を伴わない光学ディスプレイなどに応用され, 他のクロモニック液晶との比較が行われている<sup>55)</sup>.

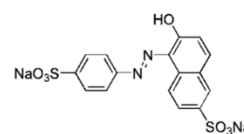
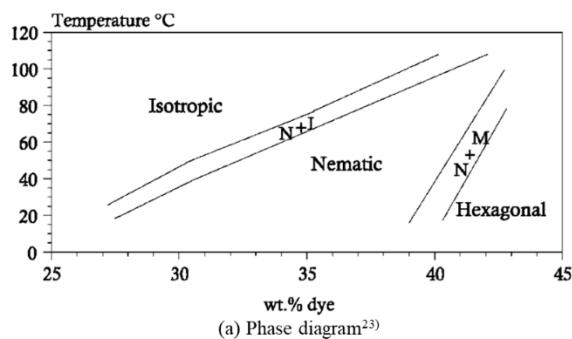


Fig. 1.14 Phase diagram and molecular structure of Sunset Yellow FCF<sup>21, 23)</sup>.

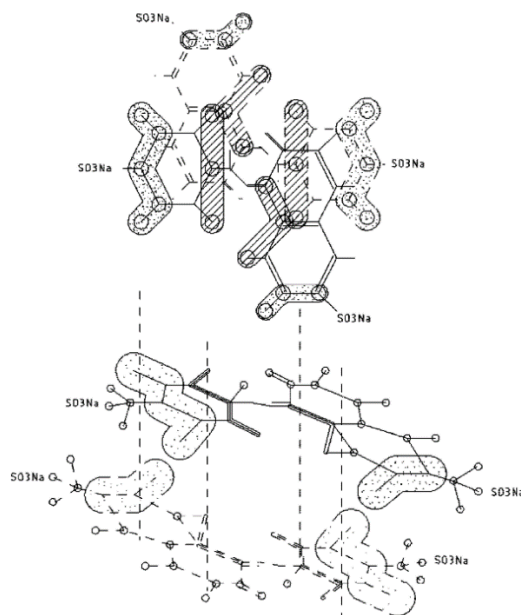


Fig. 1.15 Proposed dimer structure for Sunset Yellow FCF, showing both plan (top) and perspective (bottom) views. Highlighted are the high (45° hatched areas) and low (spotted) chemical shifts and also the sulfonate groups<sup>23)</sup>.

## 1.5. 研究目的

本研究では、液晶性色素など配向性を有する複雑流体を塗布することで分子配向薄膜を製造する技術に関して、塗布膜形成過程および乾燥過程における配向状態の過渡的な挙動を明らかにすることを目的とする。また、配向状態の二次元的分布や液膜表面近傍のみの配向状態、乾燥による水分量の変化の二次元的分布や乾燥線の移動などを測定評価する技術を開発し、これらにより、各形成プロセスが配向状態に及ぼす影響を解明する。

具体的に、棒状色素会合体を有しネマチック相にある液晶性色素の塗布過程において、塗布器(ブレード、アプリケーション)出口の自由表面形成時の平面伸張流れと会合体配向の関係性の解明を行う。また平面伸張流れは塗布膜表面近傍で強く作用することより、自由表面近傍の分子配向の過渡的挙動を、反射光を用いて反射率異方性より評価する新手法を開発する。さらに膜の品質を決定する最終工程である乾燥過程において、液膜内部の粒子・分子の挙動を過渡的に空間的に把握するために、液膜の体積分率分布を汎用的なデジタルカメラで撮影した画像より、簡易的に評価する新手法を開発する。これらより、乾燥過程が塗布薄膜の分子配向に及ぼす影響を予測し、乾燥過程における分子配向状態の過渡的挙動と、乾燥に要する時間が薄膜全域の配向分布に及ぼす影響を解明する。

塗布過程・乾燥過程における分子配向挙動を示すことは、光学フィルムや半導体デバイス、電池など各種産業分野において非常に重要である。さらに、従来測定することが困難であった乾燥過程における液膜内部の過渡的な分子・粒子の挙動を評価する手法を新たに呈示することで、今後の生産技術の発展やプロセス改革、薄膜形成技術の理論化に寄与することを目指す。

## 1.6. 本論文の構成

本論文は『塗布による分子配向薄膜形成過程における配向状態に関する研究』と題し、全 6 章で構成される。以下に各章の概略を記す。

第 1 章では、本研究の背景や目的を記す。第 2 章では、液晶性色素の塗布過程における塗布器出口近傍の流れ場と色素会合体の配向挙動の関係について実験的に明らかにする。第 3 章では、第 2 章の結果から、推察される膜厚方向に対する配向状態の分布の発現に対して、液膜表面近傍の配向状態の過渡的測定手法を提案する。ここでは反射光を用いて反射率の異方性を過渡的に評価することで液膜近傍の配向状態を予測し、高分子液晶に対して適用した結果を述べる。第 4 章では、乾燥中に生じる内部粒子の移動によって体積分率に空間的分布が生じる現象に対して、体積分率分布を空間的に過渡的に測定する新たな手法を確立する。ここでは、汎用的なデジタルカメラを用いて撮影した画像から体積分率を予測する画期的で簡便な手法について議論する。第 5 章では液晶性色素の塗布膜の乾燥過程における会合体配向状態の過渡的变化と乾燥に要する時間と乾燥終了後の配向状態の関係性について議論する。第 6 章では、本論文の各章で得られた知見をまとめ、結論を述べる。

## 第2章

# 液晶性色素の塗布による会合体配向膜 形成における塗布器出口付近の流れ場が 色素会合体の配向挙動に及ぼす影響

### 2.1. 緒言

本章では、液晶性色素を塗布した際における、塗布器（アプリケータ、ブレード）出口付近の流れ場が、色素会合体の配向挙動に及ぼす影響を明らかにする。

液晶の流動配向においてせん断流れは非常に重要であるが、Fig. 1.5 で示したように液晶性色素の塗布による色素会合体の配向膜形成プロセスにおいては、会合体の配向には出口付近の流れ場の方が支配的なのではないかと Yoshitake ら<sup>32)</sup>は考察している。塗布器出口において液膜の自由表面が形成されていく過程に着目すると、表面の速度は Fig. 2.1 に示すように徐々に加速していき、表面は湾曲する、すなわち、メニスカスを形成する。この加速流れは、一種の平面伸張流

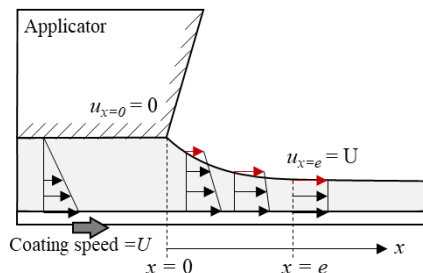


Fig. 2.1 Velocity profile on meniscus region. Surface velocity  $u$  is accelerated from 0 to coating speed  $U$ .

れとして考えられることができ、分子配向と非常に強い関係性があると推測される。さらに、Yamamotoら<sup>56)</sup>はディスク状粒子濃厚分散系のスロットコーティング流れによるフィルム形成過程の粒子配向挙動について Brownian Configuration Field (BCF) 法を適用し、平均場ポテンシャルを用いて粒子間相互作用を評価した。そして、スロットダイ出口付近に生じる伸張流によって粒子配向が誘起されるが、下流側において流れが一様になり、粒子配向が緩和されてランダム状態になるという計算結果を報告している。また、Fig. 2.1 のような後方に逃げ角の有するアプリケータでは、試料の表面張力や濡れ性によって Fig.2.2 のように塗布流動中に試料の這い上がりが生じる。Yu-Rong ら<sup>57)</sup>はアプリケータと基板の隙間(Gap)に対して3倍以上の高さまで這い上がることを確認しており、試料によってはそれ以上であることも考えられる。この這い上がり現象は形成される膜厚や膜の機能性に大きく影響を与えるため、アプリケータの形状や試料の濡れ性も塗布膜形成に重要なパラメータであると報告している<sup>57)</sup>。



Fig. 2.2 Photo showing the coating bead at the lip of coater. Coater gap is 200 $\mu\text{m}$ <sup>57)</sup>.

これらより、本章では、液晶性色素の塗布過程に対して、塗布器の形状・材質が塗布器後縁の這い上がりおよび塗布膜厚に及ぼす影響、さらに塗布器後流のメニスカス領域(伸張流れ)が分子配向に及ぼす影響を明らかにすることを目的とする。本研究で用いる液晶性色素は、会合体が配向すると強い光学異方性(直線二色性・直線複屈折)を示し、その強さは配向秩序度と相関がある。したがって、液晶性色素の配向挙動は光学異方性の挙動から予測する。

## 2.2. 測定原理および実験装置

### 2.2.1. 光学異方性およびその過渡的測定手法<sup>58)</sup>

物体の光学的性質を表す代表的な指標として屈折率  $n$  がある。屈折率とはある物質中の光の速度  $v$  と真空中の光の速度  $c$  の比として定義されており次式で示される<sup>59)</sup>。

$$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\frac{\epsilon\mu}{\epsilon_0\mu_0}} \dots\dots\dots (2.1)$$

ここで、 $\epsilon$  は物体の誘電率、 $\mu$  は透磁率を示し、添え字 0 は真空中を表す。物体を光が透過する際に光の吸収が生じると一般的に光の速度は遅くなり、見かけの屈折率は大きくなる。この光の吸収(減衰)を考慮する際に屈折率は複素表記され、次式で示される<sup>59)</sup>。

$$n = n' + in'' \dots\dots\dots (2.2)$$

ここで、 $n'$ は吸収を伴わない光の速度の変化を表す項で、 $n''$ は光の吸収による減衰を示す項で消衰係数と呼ばれている。また、eq.(2.2)で示される屈折率  $n$  は複素屈折率と呼ばれる。液晶などの分子配向膜や高分子溶液の流動配向状態、ある規則性を有する結晶などは、配向方向に依存した誘電率の異方性を持つことが知られている。すなわち、電磁波として扱われる光学的(屈折率)にも異方性を有することになる。このように三次元物体において屈折率はスカラー量ではなくテンソル量として3方向における屈折率が与えられ、複素屈折率テンソルとして次式で記述される<sup>60)</sup>。

$$\underline{\underline{n}} = \begin{bmatrix} n_x' & 0 & 0 \\ 0 & n_y' & 0 \\ 0 & 0 & n_z' \end{bmatrix} + i \begin{bmatrix} n_x'' & 0 & 0 \\ 0 & n_y'' & 0 \\ 0 & 0 & n_z'' \end{bmatrix} \dots\dots\dots (2.2)$$

分子配向や結晶構造などに規則性があり、光学異方性を有する物体に光が入射した際に、入射光は光学軸方向に平行な偏波と垂直な偏波に分裂する。そして、それぞれが平行方向における屈折率、垂直方向における屈折率に基づき、異なる速度、および減衰傾向を示しつつ物体中を通過する。

この光学異方性の強さを示す指標として、直線複屈折、直線二色性、円複屈折、円二色性が存在し、直線偏光の偏光方向に対する異方性と、円偏光の回転方向に対する異方性としてそれぞれ評価される。

$z$  平面( $xy$  平面)における直線複屈折 $\Delta n'$ (Birefringence)は

$$\Delta n' = n_x' - n_y' \dots\dots\dots (2.3)$$

で与えられ、複素屈折率の実部の差として示される<sup>58)</sup>。すなわち、物体中の光の進む速度の異方性を示す。

また、 $z$  平面( $xy$  平面)における直線二色性 $\Delta n''$ (Dichroism)は

$$\Delta n'' = n_x'' - n_y'' \dots\dots\dots (2.4)$$

で与えられ、複素屈折率の虚部(減衰項)の差として示される<sup>58)</sup>。すなわち、物体中の光の吸収(減衰)の度合い異方性を示す。

複屈折および二色性は光路長に依らない物体固有の特性値であるため、直接測定は難しい。そのため、実際に測定する際は任意の光路長に対する遅延と消光を測定し、それぞれ算出する。遅延 $\delta'$ (Retardation)および、消光 $\delta''$ (Extinction)は次式で定義される<sup>58, 61)</sup>。

$$\delta' = \frac{2\pi d}{\lambda} \Delta n' \dots\dots\dots (2.5)$$

$$\delta'' = \frac{2\pi d}{\lambda} \Delta n'' \dots\dots\dots (2.6)$$

それぞれ膜厚  $d$  と入射光の波長  $\lambda$  に依存した値となる。液晶や高分子などは配向すると強い光学異方性を示し、複屈折・二色性の大きさは分子配向の秩序度に依存し、均一であればあるほどその値は高くなる。そのため、本研究では、色素会合体の配向度合いを光学異方性の強さから予測する。

実験的に光学異方性を測定するには消光および遅延を測定し、二色性や複屈折を算出する。光学異方性の測定には、偏光面の異なる入射光が必要となり、さらに過渡的な測定を行う場合、偏光面を高速で変化させた光源が必要である。そこで、本研究では回転素子法による高速偏光解析を適用した。計測用の光学列は Fig.2.3<sup>62)</sup> に示すように、レーザ、偏光変調器 (Polarization State Generator: PSG)、測定対象、偏光解析器 (Polarization State Analyzer: PSA)、ディテクタで構成される。これは遅延(複屈折)を測定する場合であり、消光(二色性)を測定する場合は PSA を介さないで、測定対象を通過した光を直接ディテクタで受光する。偏光変調器は半波長板回転型の

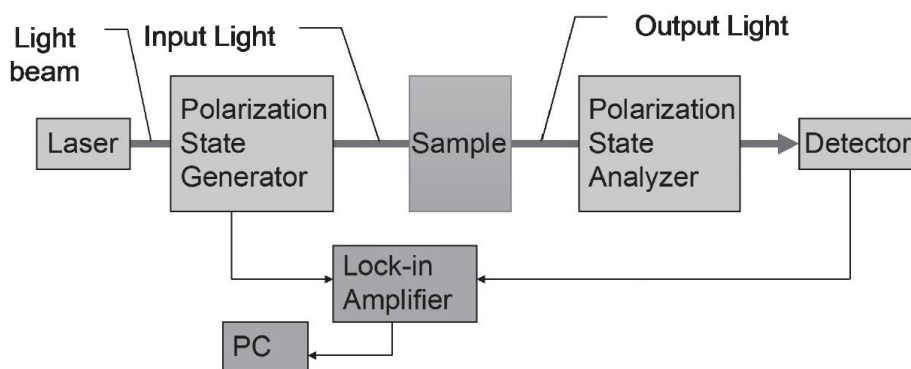


Fig. 2.3 Schematic diagram of optical anisotropy measurement system.<sup>62)</sup>

ものを使用し、入射した直線偏光の偏光面を高速度で回転させることができる。偏光面の回転速度は半波長板の回転速度に依存し、その4倍で与えられる。また遅延測定の場合は、PSAとして円偏光板、または、1/4波長板と直線偏光板を合わせたものを用いる。半波長板の回転角はエンコーダで取得され、ディテクタからの受信信号と共にロックインアンプを介して同期され、偏光面の角度情報とそれに対応する透過光の強度から、消光および遅延を計算する<sup>58, 61)</sup>。装置の測定時間分解能はPSGの半波長板の回転速度に依存するため、電気的なモータを用いる場合は50~60 data/s程度、エアタービン等を用いればさらなる高速測定が可能となる<sup>62)</sup>。本研究の試料である色素会合体は強い直線二色性を示すため、PSAは使用せず消光の測定を行い、消光および直線二色性の大きさとその配向角から、会合体の配向状態を評価する。

## 2.2.2. 塗布薄膜形成装置および試料

### 2.2.2.1. 塗布装置およびアプリケーション

本研究で用いた塗布装置の写真を Fig. 2.4 に示す. 本装置はアプリケーションをガラス基板の上に固定し, ステッピングモータで任意の速度でガラス基板が移動し, アプリケーションと基板の隙間に試料が流れ込むことで, 薄膜を形成する. 測定によっては光学顕微鏡に取り付けての観察や, 透過光による解析が必要なため, 既製の装置では実験が不可能であり, 本研究目的, 実験方法に合わせた塗布装置を設計製作した. ステッピングモータがカップリングを介してボールねじと接続され, ボールねじにはステージが取り付けられており, モータの回転によってステージは平行移動する. このときモータの回転数によってステージの移動速度(塗布速度)は制御される. 塗布速度は 1~30 mm/s の範囲で選択できる.

アプリケーションの形状は Fig. 2.5 に示す 2 種類を使用し, 基板とアプリケーションの隙間(以下, Gap)

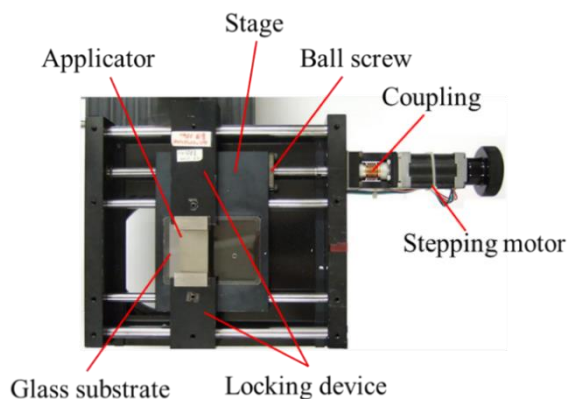


Fig.2.4 Top view of coating device.

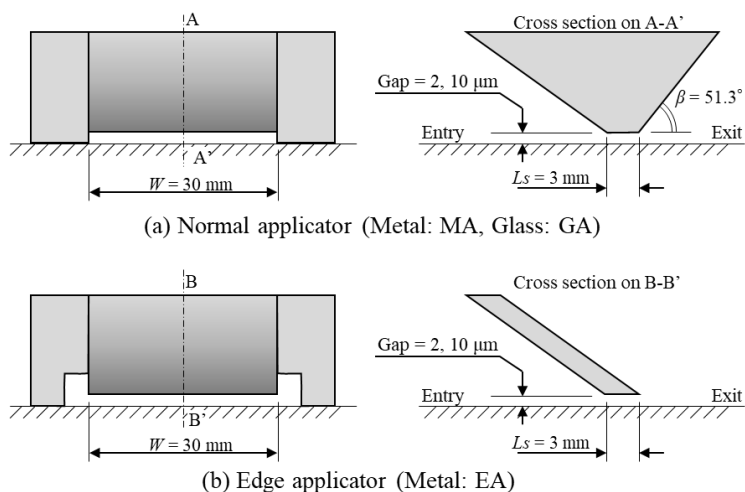


Fig. 2.5 Schematic diagram of applicators.



は 2, 10 $\mu\text{m}$  の 2 種類用意した. Fig.2.5(a)に示すアプリケータ出口に逃げ角のあるアプリケータは流れ場の可視化のために Glass 製 (Gap = 10  $\mu\text{m}$ ) を制作し, それ以外はステンレス製である. 試料にせん断変形が生じる領域の長さ  $L_s$  はすべて 3 mm とし, Gap によってせん断ひずみ量は異なる (Gap = 2  $\mu\text{m}$ :  $\gamma = 1500$ , Gap = 10  $\mu\text{m}$ :  $\gamma = 300$ ). 以降, 本論文では逃げ角のあるアプリケータを材質ごとに MA (ステンレス製), GA (ガラス製), ドクターブレードタイプのものを EA と称し, その後ろに Gap の大きさを記載することで, アプリケータの分類をする (例, EA2: Fig. 2.5(b) の Gap が 2 $\mu\text{m}$ ).

### 2.2.2.2. 試料

本研究では液晶性色素 (クロモニック液晶) として, Sunset Yellow FCF (東京化成工業株式会社製) 水溶液を使用する. 色素分子は円板状の形をしており, Fig. 1.14 のような分子構造と濃度による相変化を示す. 使用する試料は色素とイオン交換水を所定の分量で計量してからビンに入れ, 70 $^{\circ}\text{C}$  の湯で湯煎しながら 3 時間攪拌し, 後に 30 分室温で冷却しながら攪拌して作成する<sup>32)</sup>. 室温でネマチック液晶相である 36 wt.% 水溶液を使用する. 相図からもわかるように, 試料作成時には一度 70 $^{\circ}\text{C}$  に温めることで等方的な状態 (Isotropic 相) にしたのち, 冷却することで液晶相 (Nematic 相) へと変化させている.

### 2.2.3. アプリケータ出口部の壁面観察および乾燥膜厚分布測定

Fig. 2.6 にアプリケータ出口付近の顕微鏡観察装置の概略を示す. アプリケータは GA10 および MA10 を用い, 材質の違いによる出口部壁面への試料の這い上がり高さの変化を観察する. Fig. 2.6(a) に示す GA10 の場合, アプリケータ上部から顕微鏡 (BX51, OLYMPUS 社製) と高速度カメラ

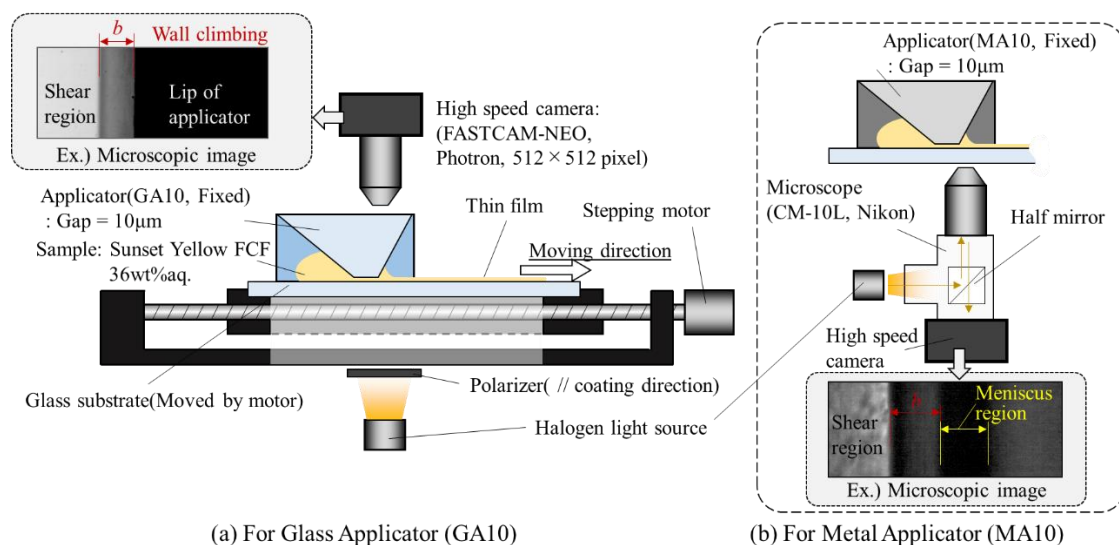


Fig. 2.6 Schematic diagram of observation apparatus on rear edge of applicator.

ラ (FASTCAM-NEO, フォトロン社製) を用いることで、塗布過程中における試料這い上がりの様子を過渡的に観察する。観察画像例に示すように、薄膜下部から照射されるハロゲン光は這い上がりが無い場合、アプリケータの壁面に約 50 度の入射角で入射するため、反射および屈折によって観察画像上では暗くなる。しかし、試料の這い上がりが生じることによって屈折率が変化し、這い上がりが生じている位置のみ光が観測でき、画像に現れる。一方 Fig. 2.6(b) に示す MA10 の場合、透過光での測定は不可能であるため、落射式の顕微鏡 (CM-10L, Nikon 社製) に高速度カメラを取り付け、アプリケータ下部から観察する。光源であるハロゲン光はハーフミラーで反射し、試料表面およびアプリケータによって反射し、再びハーフミラーを通過して高速度カメラに入射する。せん断領域であるアプリケータ面とガラス基板が平行な領域では 90° で入射されるため反射光ももっとも明るい。また、自由表面がガラス基板と平行な後流部になるとある程度光はまっすぐに反射してくるが、メニスカスのように湾曲した局面になると反射光はカメラへと戻ってこないため、暗くなる。這い上がり領域に関してはアプリケータと試料の界面において屈折率が変化し、微量ではあるが反射光は観察できることが観察画像例からわかる。そこで這い上がり領域の終端 (アプリケータと試料の接触線位置) は、GA10 の場合、流出後の白い領域と黒い領域の境界、MA10 の場合、流出後の若干明るくなる領域と、その直後の暗い領域の境界と定義し、それぞれアプリケータ終端部からの距離を  $b$  とした。アプリケータ後方の壁の逃げ角は Fig. 2.5(a) より 51.3 deg. であるため次式により這い上がり高さ  $H_c$  は求められる。

$$H_c = b \tan 51.3^\circ \dots\dots\dots (2.7)$$

高速度カメラで撮影した動画より、這い上がり領域幅  $b$  の情報を読み取り、這い上がり高さ  $H_c$  の上昇過程の過渡的測定を行う。

また試料の這い上がり現象が膜厚へ及ぼす影響を評価するために、塗布し乾燥した膜に対してダブルスキャン高精度レーザ膜厚計 (LT-9010M, KEYENCE 社製) を使用して膜厚測定を行う。本装置は約 1.1 mm の領域に対して膜厚分布を測定できるため、乾燥した薄膜の中心から半分をはがし、Fig. 2.7 のような状態にしたのち、ガラス基板と薄膜をまたぐようにして高さ情報を取得する。

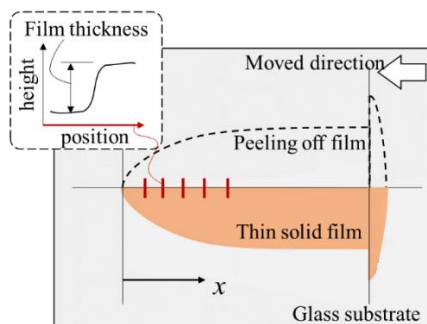


Fig. 2.7 Measurement of dried up film thickness.

その高さ分布をもとに、膜領域の高さからガラス領域の高さを引くことで乾燥膜厚を計算する。その測定を塗布方向に 1 mm 刻みで行い、膜厚分布を求める。塗布膜先端を原点とし、塗布方向に  $x$  軸をとり、 $x \leq 5$  mm の膜先端付近のみ 0.5 mm 刻みで測定する。

#### 2.2.4. アプリケータ出口部の表面速度分布計測および光学測定

Fig. 2.8 にアプリケータ出口付近の自由表面の観察装置の概略を示す。自由表面が形成されていく過程で、Fig. 2.1 に示すような加速現象が生じるはずである。試料の這い上がりの生じない EA10 は膜上部から、這い上がりの生じる GA10, MA10 は膜下部から偏光板を介して顕微鏡で観察する。偏光板は自由表面のテクスチャが明確になる角度で設置している。また、Fig. 2.8(b) に示す GA10, MA10 の場合、落射型の顕微鏡を用いるが、それでは光量が足りないため、アプリケータ後方から水平方向にハロゲン光源を照射し、光量を得ている。観察動画に対してそれぞれ PIV (Particle Image Velocimetry, Dipp-Flow, (株)ディテクト 社製) を用いて、自由表面の速度分布を算出する。表面の加速(伸張)および這い上がりに伴う滞留の様子と会合体の配向挙動を評価するために、アプリケータ出口付近における塗布流動中の光学異方性測定を行う。各種アプリケータに対する光学測定装置の概略を Fig. 2.9 に示す。光学列は、光源に半導体レーザー(波長  $\lambda = 635$  nm)を使用し、半波長板回転型偏光変調器(PSG)、試料、ディテクタの順の構成となっており、光の減衰量の異方性(二色性、消光)の測定を行う。GA10, MA10 の場合、レーザー光を膜に対して垂直に透過させることは不可能なため、Fig. 2.9(b)に示すように水平方向から 50°の傾けた状態で光学測定を行う。半導体レーザーにはコリメータレンズが取り付けられており、ビームを搾ることができる。ビーム径はナイフエッジ法により測定し、Fig. 2.9(a)の条件では 50  $\mu\text{m}$ , (b)では 96  $\mu\text{m}$  である。基板

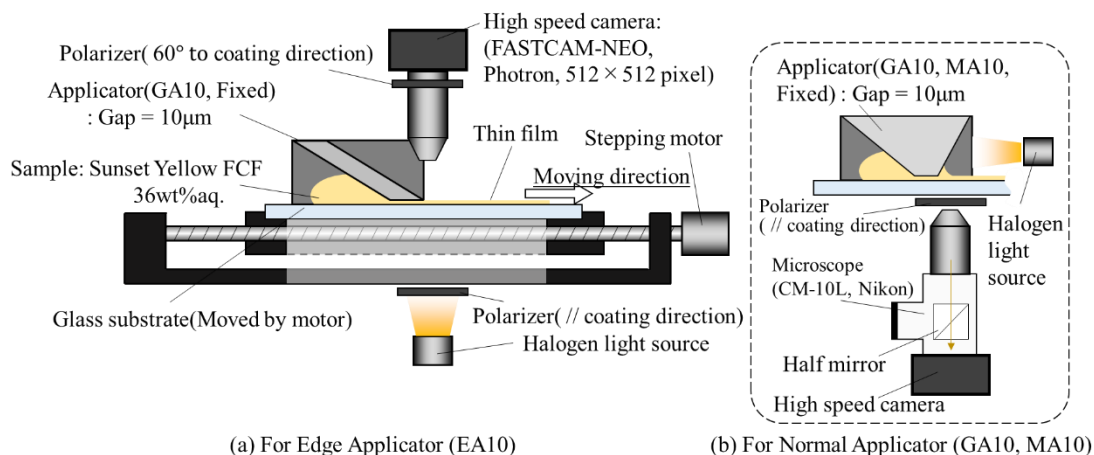


Fig. 2.8 Schematic diagram of experimental apparatus to observe on region of generation free surface.

に対して傾けて光を入射させているため、入射光の偏光面の方向によって、反射率および透過率も異なってくる。すなわち、等方性物体であるガラスにおいても、ある見かけ上の消光の値が測定される。したがって、試料到達前のガラス基板上での消光の値を、測定結果から引くことで、傾けた入射光による消光の成分を除いて評価する。アプリケーション後端部を原点とした各測定点までの水平距離を測定位置  $x_m$  とし、測定原点  $x_m = 0$  はレーザー光をアプリケーションに近づけていき、透過光強度が  $1/2$  となる点とした。

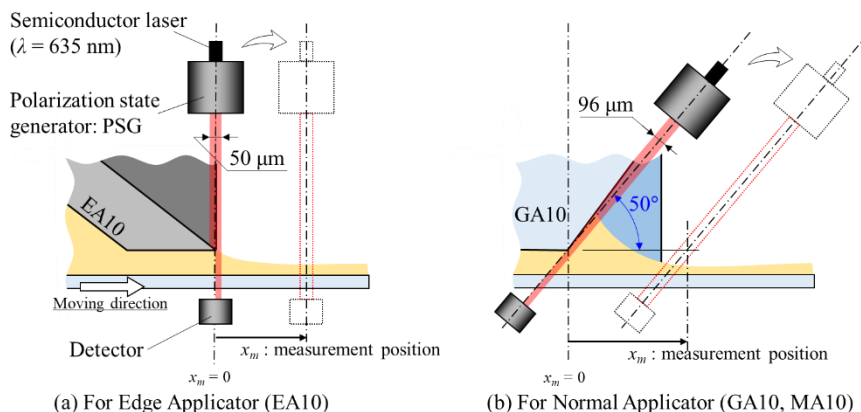


Fig. 2.9 Schematic diagram of experimental apparatus for measurement of optical anisotropy on region of generation free surface.

## 2.3. 実験結果および考察

### 2.3.1. アプリケーター出口壁面における這い上がり高さや乾燥膜厚分布

GA10, MA10 のアプリケーション出口壁面における試料の這い上がりの様子を Fig. 2.10 に示す。Fig. 2.10(a) に示す GA10 の場合、試料到着直後から徐々に這い上がりの幅(高さ)が上昇していき、約 0.5 s 経過後からはほぼ変化がないことがわかる。一方 Fig. 2.10(b) に示す MA10 の場合においても、同様に 0.5 s まで上昇していた這い上がり幅(高さ)が定常値に達している様子がわかる。ここで、2.2.3.節で定義した試料の這い上がり幅  $b$  を算出し、eq.(2.7)を用いて這い上がり高さ  $H_c$  を求めた結果を Fig. 2.11 に示す。横軸の距離  $x$  は、試料が出口に到達した時刻を 0 s、その時の位置を 0 mm として経過時間に速度をかけることで位置として表記したものである。GA10, MA10 ともにほぼ同様の傾向を示していることがわかる。約  $x = 5$  mm (試料到達後 0.5 s 経過時)まで、 $H_c$  が急激に上昇し、その後緩やかに上昇していく。最大高さはどちらも約  $150 \mu\text{m}$  まで上昇しており、Gap( $10 \mu\text{m}$ )の約 15 倍の高さまで這い上がっている。這い上がりが生じるということは、その箇所に試料が供給される必要があり、膜厚分布に影響を及ぼすはずである。Fig. 2.12(a) に乾燥膜厚分布と這い上がり高さの変化を重ねたものを示す。 $x$  が低い領域(塗布膜先端部)は膜厚は薄く、そし

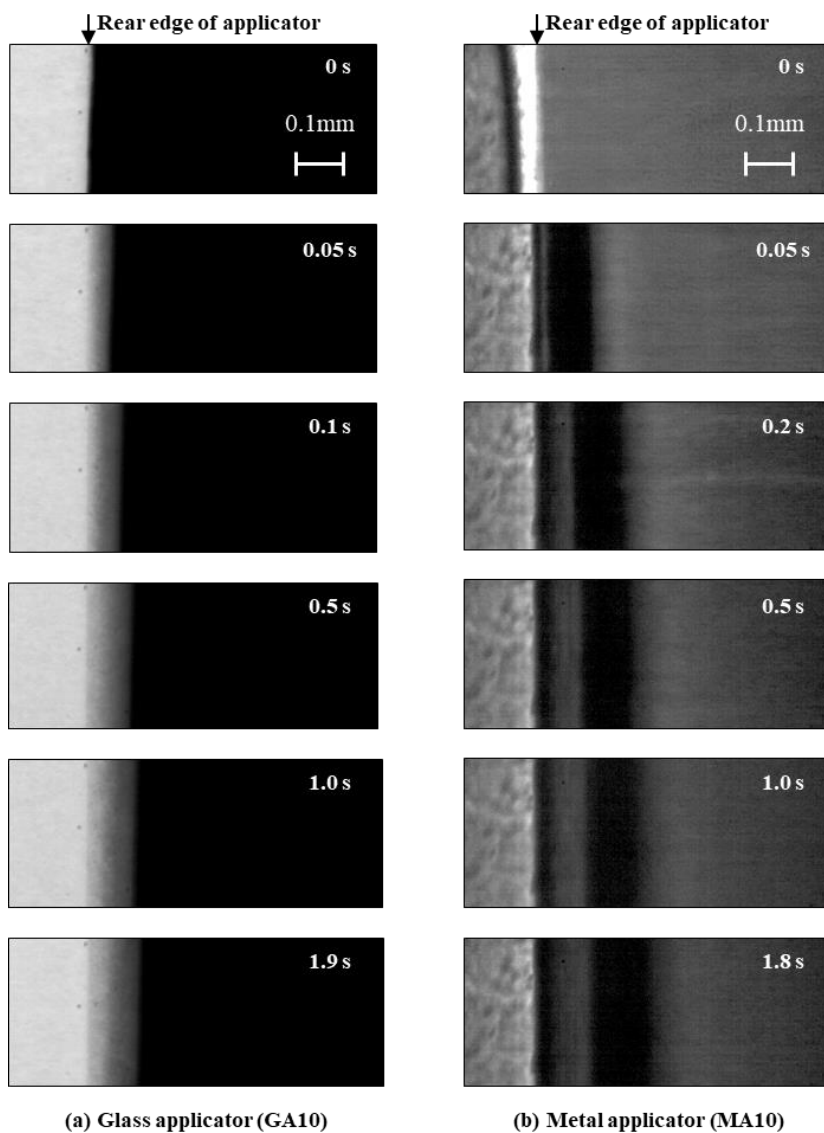


Fig. 2.10 Microscopic images of wall climbing sample. Coating speed is 10 mm/s.

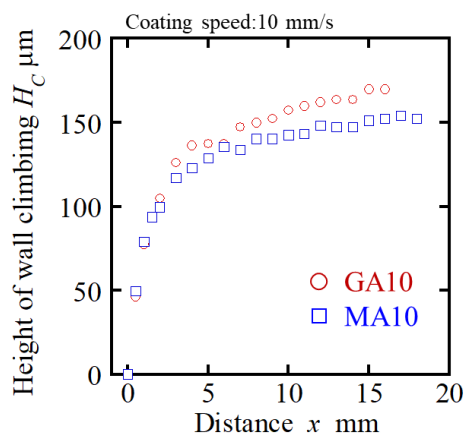
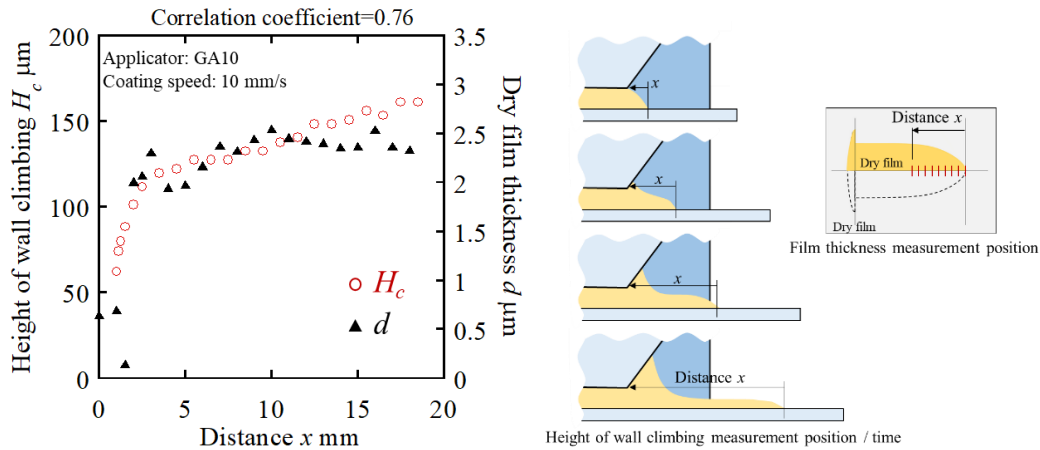


Fig. 2.11 Height of wall climbing  $H_C$  in cases of GA10 and MA10. Coating speed is 10 mm/s.



(a) Distribution of  $d$  and transient behavior of  $H_c$  (b) Meaning of distance  $x$

Fig. 2.12 Correlation between height of wall climbing  $H_c$  and dry film thickness  $d$ .

で這い上がり高さの上昇に伴って厚くなっていくことがわかる。横軸の距離  $x$  は Fig. 2.12(b)に示す意味を持っているため、Fig. 2.12(a)のグラフは、ある這い上がり高さ  $H_c$  を生じながら自由表面を形成する位置  $x$  について、その位置における乾燥後の膜厚を評価していることになる。この  $H_c$  の過渡的挙動と  $d$  分布が高い相関を持っており、相関係数は 0.76 を示す。すなわち、試料の這い上がりは膜厚に影響を与え、さらに塗布し始めのような這い上がり高さが急激に成長する場合、試料が這い上がりの方に供給され、設定した膜厚よりも薄い膜が形成されることがわかった。したがって、這い上がりの発生しない EA10 のようなアプリケータ出口部が鋭利でドクターブレード型のもので塗布すれば、塗布膜先端の低下が抑制され、均一な膜厚分布になると推察される。Fig. 2.13 にアプリケータの種類における膜厚分布を示す。GA10 は同条件で塗布した異なる 2 枚の結果と、EA10 (Gap = 10  $\mu\text{m}$ )、EA2 (Gap = 2  $\mu\text{m}$ ) の異なる Gap の膜についての結果を示す。EA10 および EA2 の膜厚は比較的安定して一定値を示しているのに対して、GA10 の膜厚はばらつきも多く、 $x$  が高

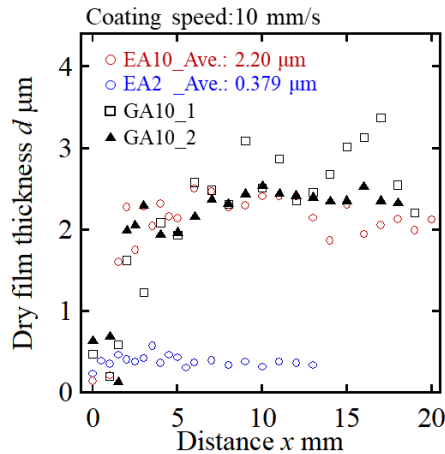


Fig. 2.13 Distribution of dry film thickness  $d$ .

い領域(塗布過程後半形成領域)において緩やかな上昇傾向を示し、さらに膜厚もわずかではあるが EA10 よりも高いことがわかる. EA2 の平均膜厚が  $0.379 \mu\text{m}$  に対して EA10 の平均膜厚は  $2.2 \mu\text{m}$  と、約 5.8 倍厚くなり、Gap の比率とほぼ同等である. したがって、試料の這い上がりが無い場合は Gap が  $2 \sim 10 \mu\text{m}$  の間での塗布における乾燥後の膜厚は Gap にほぼ比例して増加することがわかった.

この這い上がり高さは試料とアプリケーションの界面における表面張力と濡れ性と塗布による試料を引っ張る力および重力による下方向の力がバランスするまで上昇すると考えられる. したがって、塗布速度によってもこの這い上がり挙動は大きく変化するはずである. Fig. 2.14(a) に塗布速度が 1, 5, 10, 15 mm/s の場合における試料の這い上がり高さの挙動を、Fig. 2.14(b) にその最大這い上がり高さをまとめたものを示す. 最大這い上がり高さは、塗布速度が速くなると低くなる. アプリケータと試料の界面に発生する表面張力や濡れ性の影響力は塗布速度によらず一定であると考えられるため、塗布速度が速くなると、メニスカス領域の自由表面に生じる張力が強くなり、試料の這い上がりが抑制され、早く平衡状態へ移行することが推察される.

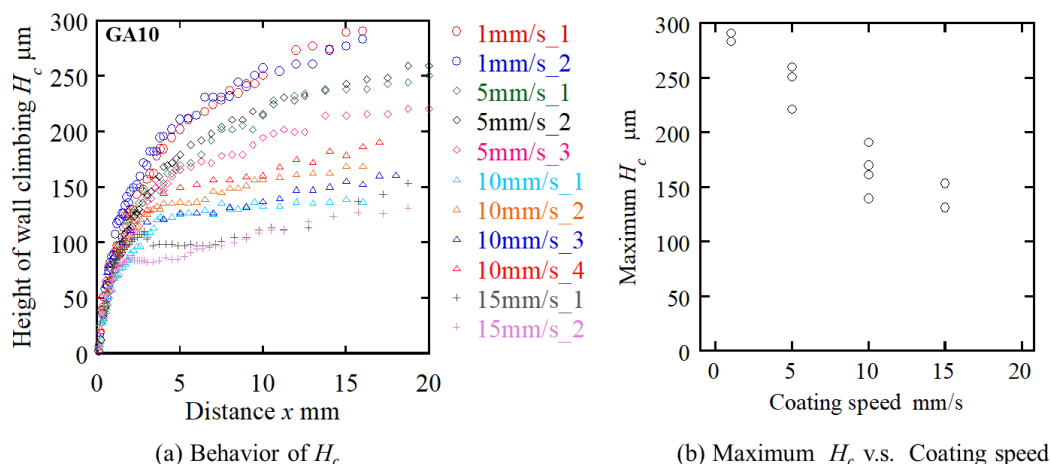


Fig. 2.14 Dependence of  $H_c$  on coating speed.

### 2.3.2. 自由表面形成過程における流れ場と光学異方性の関係

自由表面の形成時に生じる張力が塗布速度によって変化することが示唆された. これを実験的に明らかにするために、アプリケーション出口部における自由表面の速度分布を PIV を用いて測定した. Fig. 2.15(a) に塗布速度を変えた際の自由表面の速度分布を示す. アプリケータは EA2 (Gap =  $2 \mu\text{m}$ ) を使用し、横軸はアプリケーション後端からの距離である. 表面速度は塗布終了直前の 0.1 s 間(200 データ)における平均値の分布を示している. アプリケータ後端から自由表面の形成に伴って、表面の速度が各塗布速度まで上昇し、定常値に達していることがわかる. この表面の加速は、

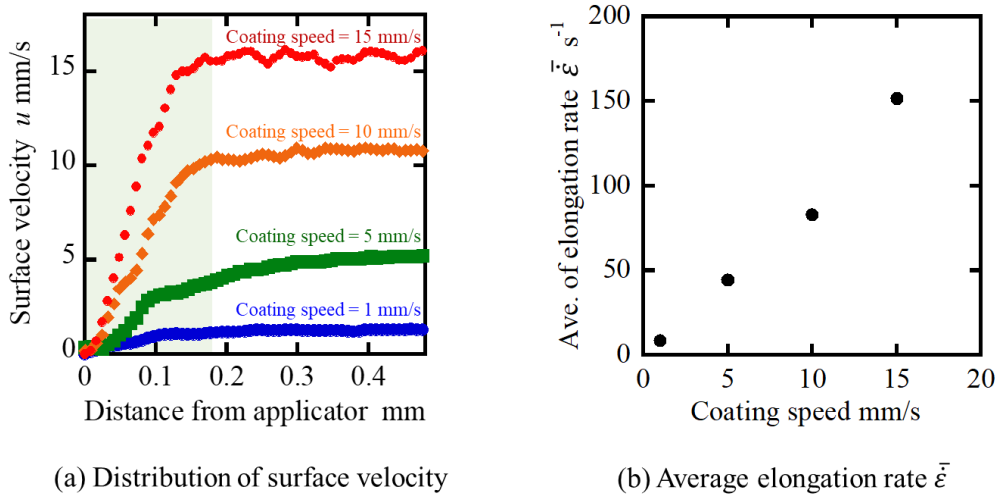


Fig. 2.15 Free surface velocity is accelerated from edge of applicator (EA2).

試料に対して平面伸張流れを与えていることを示している。塗布速度が変化しても、加速していく領域の幅はほぼ同等で、約 0.17 mm ほどである。すなわち、塗布速度が速い場合は、遅い場合に比べて加速度が大きく、これは伸張速度も高くなっていることを意味する。Fig. 2.15(b) に各塗布速度における平均伸張速度を示す。平均伸張速度は、速度の増加量をその増加に必要とした距離で割った値として計算され、塗布速度の増加に伴い線形的に上昇していくことがわかった。すなわち、塗布速度が高いと伸張速度も高くなり、伸張に伴う張力も大きくなる。これは前述した試料の這い上がり高さの考察とも一致し、妥当な結果だといえる。

次に Gap の影響を評価するため、EA2 と EA10 の自由表面速度の分布を Fig. 2.16 に示す。表面速度が定常値の 95% に達するまでの距離は EA2 を用いた場合 0.177 mm、EA10 の場合 0.186

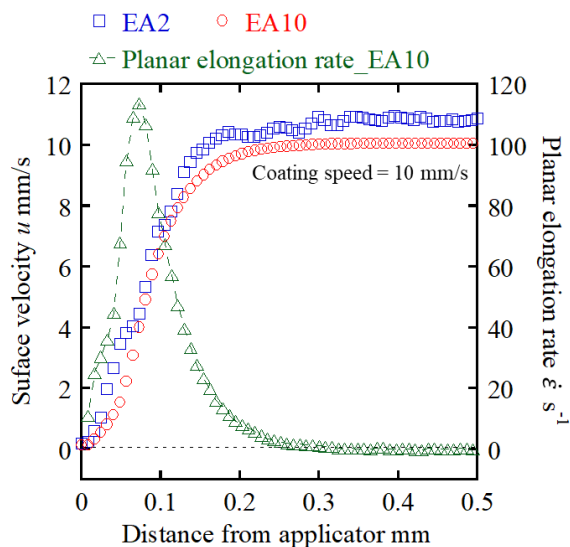


Fig. 2.16 Distribution of surface velocity and planar elongation rate. Applicator are EA2 and EA10.



mm とほぼ等しく、Gap に依存しないことがわかった。また、図中緑色のプロットは EA10 における平面伸張速度の分布を示す。平面伸張速度  $\dot{\epsilon}$  は次式で算出した。

$$\dot{\epsilon}_n = \frac{u_{n+1} - u_{n-1}}{x_{n+1} - x_{n-1}} \dots \dots \dots (2.8)$$

ここで、 $u$  は塗布速度、 $x$  はアプリケータ後端からの距離、 $n$  はデータ点の番号を示す。伸張速度は自由表面の形成に伴い上昇し、アプリケータ後端から 0.073 mm の位置において最大値を示し、その後減少していく。

次に試料の這い上がりが生じる GA10 における自由表面の速度分布を Fig. 2.17 に示す。Fig. 2.17(b)は(a)の青い四角で示した領域の拡大図であり、アプリケータ出口直後の表面速度を示している。アプリケータ後端から約 0.1 mm の領域では微弱ではあるが逆流が生じていることがわかる。その逆流領域の後流域では EA 同様に表面速度は上昇していき、塗布速度と同じ速度で定常値に達する。伸張速度も EA の場合と同様に加速域(伸張領域)の約半分で最大を示し、山なりの分布を示す。伸張流動が生じている領域の幅は約 0.2 mm であり、EA2, EA10 の結果とほぼ同等である。これらの結果から得られる試料の這い上がりが生じる流れ場の模式図を Fig. 2.18 に示す。このように液膜表面にはよどみ点が表れ、その上流部では試料は塗布方向と逆側へ、下流部では塗布方向へ平面伸張流れが発生していることが推察される。さらに、逆流によって這い上がりが必要

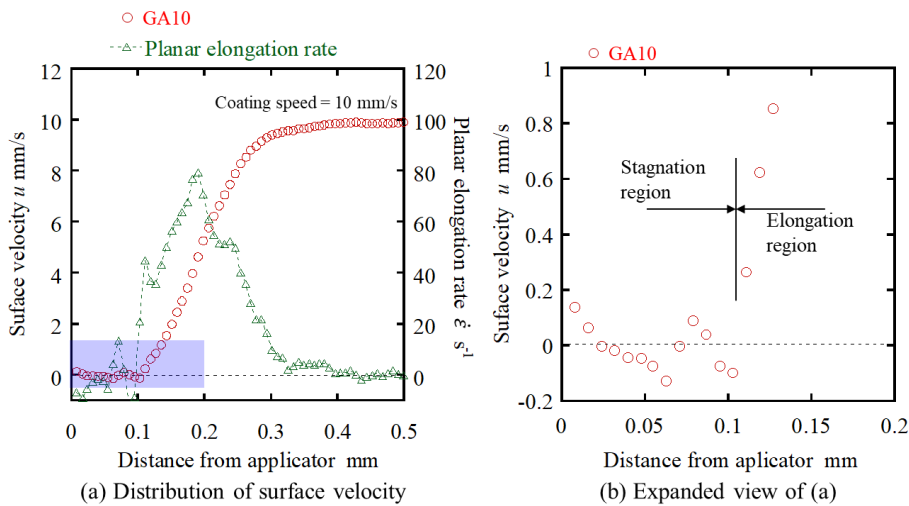


Fig. 2.17 Distribution of surface velocity and planar elongation rate. Applicator is GA10.

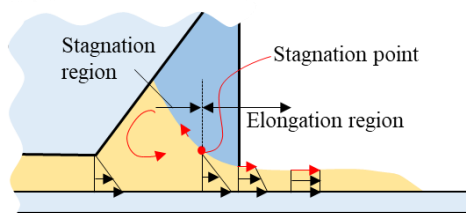


Fig. 2.18 Schematic image of flow field on exit of applicator.

な試料が供給され、大きな滞留が発生する。この滞留は這い上がり高さの測定結果からもわかるように Gap に対して非常に大きく、会合体の配向にも影響を与えていると考えられる。また、自由表面では流れの方向が逆になるため、よどみ点付近では強い張力が発生し、会合体の配向度の向上につながる可能性もある。

そこでアプリケーションタ出口における自由表面形成過程が会合体の配向に与える影響を調べるため、アプリケーションタ出口から各位置における光学異方性(消光)測定を行った。まず這い上がりがなく、アプリケーションタ出口直後から伸張流動が発生する EA10 における消光測定の結果を Fig. 2.19 に示す。Fig. 2.19(a) に示す消光の平均値  $\overline{\delta''}$  は、Fig. 2.19(b) に示すように各測定位置  $x_m$  における消光の時間変動から安定した領域の消光の平均をとったものである。伸張流動が発生しているアプリケーションタ後端から 0.2mm までの領域において  $\overline{\delta''}$  は高い値を示している。しかし、表面速度が塗布速度に達した領域の  $\overline{\delta''}$  は低いことがわかる。これらより、アプリケーションタ出口における平面伸張流れが会合体の配向を誘起していることが示唆されるが、一方で、伸張流れが終わると、誘起された配向が緩和してランダム状態へと近づいていくことが推察される。

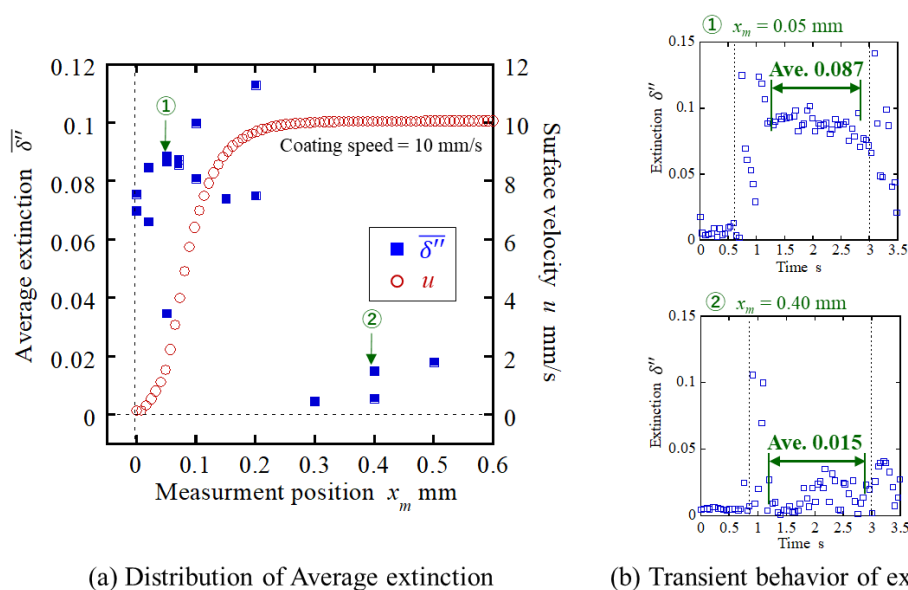


Fig. 2.19 Relationship between extinction and surface velocity. Film is applied by EA10.

次に、試料の這い上がりが発生する GA10 における消光測定の結果を Fig. 2.20 に示す。EA10 の場合と同様に、 $\overline{\delta''}$  は各測定点における流動中の消光挙動が安定した状態の平均値を示す。Fig. 2.9(b) に示すようにレーザを斜めに入射し測定しているため、ここで示す  $\overline{\delta''}$  は、測定値からガラス基板のみの値を引くことで、補正した値になっている。Fig. 2.20(a) より、 $\overline{\delta''}$  は滞留領域 ( $x_m < 0.1$  mm)、伸張領域 ( $0.1 \text{ mm} < x_m < 0.3 \text{ mm}$ ) ともに高い値を示している。一方で、表面速度が定常値に達した領域 ( $0.3 \text{ mm} < x_m$ ) の  $\overline{\delta''}$  は EA10 の結果と同様に低くなっていることがわかる。滞留領域の

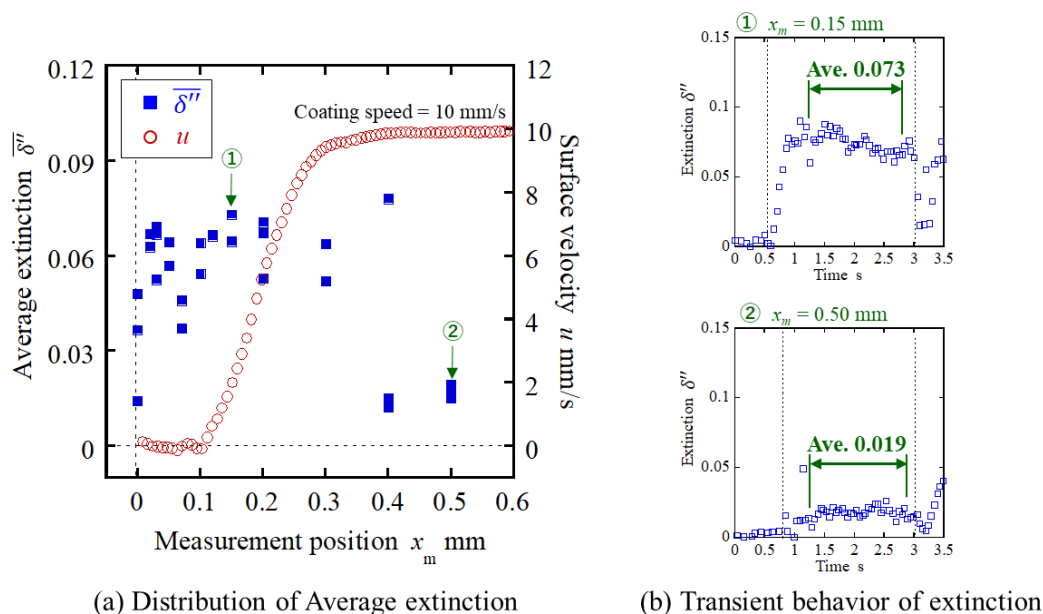


Fig. 2.20 Relationship between extinction and surface velocity. Film is applied by GA10. Extinction is corrected by to subtract extinction of only glass, because measured on obliquely light.

$\overline{\delta''}$ は、0.03~0.06 付近で大きくばらつく傾向にあるのに対して、伸張領域では比較的安定し高い値を示す。また、伸張領域の $\overline{\delta''}$ は約 0.06 付近を示し、這い上がりのない EA10 の場合の約 0.08 付近と比較すると、約 3/4 倍に小さくなっている。這い上がりが生じる GA10 では這い上がりがある分、測定時の光路長が EA10 よりも長くなる。消光の値は eq.(2.6)に示すように膜厚(光路長)に依存するはずである。すなわち、会合体の配向が膜厚方向に対して分布を持たず同じ配向度であるとした場合、GA10 の方が消光は高くなると予測されるが、本研究では GA10 と EA10 の消光はあまり変わらず、わずかに GA10 の方が低い。これは伸張流れによって配向が誘起されていることを示唆している。表面近傍では速度の加速が顕著であり、ガラス基板近傍では常に速度は一定であるため、伸張流れの影響は表面近傍の方が強いと考えられる。したがって、表面近傍の会合体はガラス基板付近と比べて良く配向しており、膜厚方向に配向度の分布が生じていると推察される。GA10 と EA10 では伸張領域の幅もほぼ同等で、試料に生じる伸張流動の強さも同等であるとする、伸張により誘起される会合体の配向もほぼ同等であるといえる。この伸張流れに誘起された配向は膜近傍だけであると考えた場合、消光として測定されている会合体の配向は近傍付近のもので、光路長によらず GA10 と EA10 の結果が同等になると考えられる。「表面近傍のみの配向」や「伸張流れ後の配向の緩和」は、Yamamoto らの数値計算結果<sup>56)</sup>の傾向とも非常によく似ており、妥当な結果が得られていると考える。

本結果から、膜厚方向に対する配向度の分布の発生が示唆されたが、流動過程のような過渡的

な配向の挙動を膜表面や基板近傍のみだけで評価する手法はまだ確立されていない。そこで、本研究では表面近傍の配向挙動を過渡的に測定する手法を開発し、次章で提案する。

## 2.4. 第2章 結言

本章では、液晶性色素の塗布による会合体配向膜形成に対して、塗布器出口付近の自由表面形成過程が会合体の配向に及ぼす影響を明らかにするため、異なる形状のアプリケータを使用し、試料の這い上がりの様子を観察した。さらに這い上がりの有無による自由表面形成時の表面速度分布の違いを評価した。またその領域における光学異方性の分布を測定し、会合体の配向と自由表面形成過程の関係性を検討した。以下に得られた結果をまとめる。

アプリケータ出口に逃げ角を有するアプリケータは、試料とアプリケータの界面における表面張力や濡れ性によって試料の這い上がりが生じる。この這い上がり高さは塗布速度に依存し、塗布速度が遅いほうが高くなる。また、塗布出口から流出する試料が膜ではなく這い上がり領域(滞留領域)へ供給されることで這い上がり高さは成長していくため、這い上がり領域の成長速度の速い塗布初期では、膜厚が薄くなり、膜厚分布と這い上がりの成長過程は相関係数が0.76で非常に高い相関を示す。

自由表面が形成される際、アプリケータ壁面の速度ゼロから塗布速度まで自由表面は加速し、その領域の表面近傍では平面伸張流れが生じている。その伸張領域の幅は這い上がりがないドクターブレード型のアプリケータと這い上がりのあるアプリケータではほとんど差がなくほぼ同等であった。しかし、這い上がりが生じるアプリケータの場合、自由表面によどみ点をもち、よどみ点上流部では試料の微弱な逆流が生じ、這い上がり領域へ試料が供給され滞留が発生する。

伸張領域、滞留領域において消光測定を行った結果、這い上がりの有無にかかわらず、伸張領域では高い消光を示し、伸張流動によって配向が誘起されていることが示唆された。しかし、伸張領域の後流側では消光は低くなり、伸張によって誘起された配向が緩和していく様子が観察された。伸張領域における消光の値は、這い上がりの有無による膜厚(測定光路長)に依存せずほぼ同等であったことから、伸張によって誘起される配向は表面近傍のみであり、膜厚方向に配向度の分布が発生していることが示唆された。

これらの結果を踏まえ、第3章では液膜表面近傍の配向挙動を過渡的に評価する手法の開発について述べる。

## 第 2 章 使用記号一覧

---

記号	: 概要 [単位]
$u$	: 液膜表面速度 [m/s]
$n$	: 屈折率 [-]
$v$	: 物質中を通過する光の速度 [m/s]
$c$	: 真空中を通過する光の速度 [m/s]
$\varepsilon$	: 物質の誘電率 [F/m]
$\mu$	: 物質の透磁率 [H/m]
$\varepsilon_0$	: 真空中の誘電率 [F/m]
$\mu_0$	: 真空中の透磁率 [H/m]
$n'$	: 複素屈折率の実数項 [-]
$n''$	: 複素屈折率の虚数項 (消衰係数) [-]
$\underline{n}$	: 複素屈折率テンソル [-]
$n_x'$	: 複素屈折率テンソルの実数項の $x$ 成分 [-]
$n_y'$	: 複素屈折率テンソルの実数項の $y$ 成分 [-]
$n_z'$	: 複素屈折率テンソルの実数項の $z$ 成分 [-]
$n_x''$	: 複素屈折率テンソルの虚数項の $x$ 成分 [-]
$n_y''$	: 複素屈折率テンソルの虚数項の $y$ 成分 [-]
$n_z''$	: 複素屈折率テンソルの虚数項の $z$ 成分 [-]
$\Delta n'$	: 複屈折率 [-]
$\Delta n''$	: 二色性 [-]
$\delta'$	: 遅延 [-]
$\delta''$	: 消光 [-]
$d$	: 膜厚 [m]
$\lambda$	: 光の波長 [m]
$Gap$	: アプリケータとガラス基板の隙間 [m]
$H_c$	: アプリケータ後壁への試料の這い上がり高さ [m]
$b$	: アプリケータ後端からアプリケータと試料の接触線までの水平距離 [m]
$x$	: $x$ 軸方向 (塗布) における塗布膜先端からの距離 [m]
$x_m$	: アプリケータ後端から測定点までの水平距離 [m]
$\dot{\varepsilon}$	: 液膜表面の平面伸張速度 [m/s]
$\bar{\varepsilon}$	: 液膜表面の平均平面伸張速度 [m/s]
$\overline{\delta''}$	: 消光の平均値 [-]

## 第 3 章

---

# 反射率異方性を用いた液膜表面の分子配向 挙動の過渡的測定手法<sup>63)</sup>

### 3.1. 緒言

本章では、分子配向膜の液膜表面の配向状態を反射率異方性より過渡的に測定する手法について述べる。

塗布における自由表面の形成過程や液膜の乾燥過程における液膜表面の配向状態の過渡的な変化を取得する手法が必要となってくる。分子・粒子配向状態の評価には薄膜の光学異方性を測定する方法がよく用いられており、透過光を利用したポラリメトリー (Polarimetry)、反射光を利用したエリプソメトリー (Ellipsometry) の 2 つに分類される<sup>64)</sup>。どちらも薄膜の屈折率異方性を測定することで配向状態を予測するが、反射光を用いることで膜厚方向における積分値ではなく、膜表面近傍の配向状態の評価が可能となる。さらにこれらの方法は、非破壊、非接触、高精度であるという点において非常に優れている。著者らが目指す塗布による分子・粒子配向膜形成では炭素繊維など光を透過しない粒子を含む懸濁液や光を透過しない塗布面への適用などの問題があるため、液膜の配向状態の評価に対して反射光によるエリプソメトリーの適用を試みる。

エリプソメトリーの開発の歴史については Vedam<sup>65)</sup>によって調査され、Fujiwara<sup>64)</sup>によって丁寧に示されている。その報告によると、エリプソメトリーは 1887 年に Drude<sup>66)</sup>によって開発され、実験と理論構築が行われた。開発当初は手動測定であったが 1975 年に Aspnes ら<sup>67)</sup>によって測定の自動化がなされ、Azzam ら<sup>68)</sup>によってエリプソメトリーについて大きくまとめられた。異方性物体に対するエリプソメトリーは Lekner<sup>69)</sup>によって議論されている。等方性膜に対するエリプソメトリーにおいてはリアルタイム計測もなされており、実時間において毎秒 100 点以上のデータ取得が可能となって

いる<sup>70)</sup>。エリプソメトリーによる屈折率異方性の三次元的測定を異方性物体に適用するには、測定対象に対して複数の方位からの測定が必要である。そのため、市販の測定装置では測定対象を回転させる装置が組み込まれている。Tanookaらは測定前に光学主軸を把握することで従来よりも1点あたり20倍以上高速に測定可能となることを2005年に報告している<sup>71)</sup>。

上述した測定手法は対象物の光学異方性が時間的に変化しないことを前提に開発されており、市販のエリプソメータもほとんどが固体膜・固体表面を対象としている。さらに、これらの市販の装置では、塗布膜形成装置と組み合わせ、塗布膜形成直後から乾燥までの過渡的状態の測定を行うことが難しい。そのため、本研究で目指す塗布された液膜の乾燥過程の過渡的挙動を評価するには大きな改造が必要となる。高価で、精密な光学列調整が必要な機器を改造することはリスクが高く、実施しがたい。そこで本研究では、①小型で光学軸調整が簡便であり、②安価に装置が製作でき、加えて③高速測定が可能なエリプソメトリー技術を開発する。回転素子法により直線偏光の偏光面が時間的に回転する偏光変調器<sup>58, 61)</sup>を用いた手法を応用し、液膜表面の分子配向状態の乾燥過程における過渡的変化の評価を試みる。本章では、回転素子法によるエリプソメトリーに関して、原理と作製した装置について説明し、等方性表面の反射率測定を経て、高分子液晶の塗布膜における乾燥過程の過渡的な変化の測定結果を示す。

## 3.2. 測定原理および実験装置

### 3.2.1. 反射率とブリュースタ角

物体表面における光の反射率は表面に対する法線と光軸のなす入射角、物体と空気の屈折率によって決定される<sup>64)</sup>。しかし、物体表面が分子配向している場合、その物体は屈折率に異方性を持つため、反射率も異方性を有することになる。本手法では、この反射率の異方性を測定することで物体表面の分子配向状態を評価する。

今回、入射光には直線偏光を用いる。偏光方向が光の入射面と平行な光を P 偏光、垂直な光を S 偏光と呼び、光の反射率の挙動は入射光の偏光方向によって大きく変化する。P 偏光および S 偏光の反射率  $R_p$ ,  $R_s$  は Fresnel 方程式として次式で示される<sup>64)</sup>。

$$R_p = \frac{I_{rp}}{I_{ip}} = \left| \frac{E_{rp}}{E_{ip}} \right|^2 = \left| \frac{n_t \cos \theta_i - n_i \cos \theta_t}{n_t \cos \theta_i + n_i \cos \theta_t} \right|^2 \dots\dots\dots (3.1-a)$$

$$R_s = \frac{I_{rs}}{I_{is}} = \left| \frac{E_{rs}}{E_{is}} \right|^2 = \left| \frac{n_i \cos \theta_i - n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t} \right|^2 \dots\dots\dots (3.1-b)$$

ここで、 $I_r$  は反射光強度、 $I_i$  は入射光強度、 $E_r$ ,  $E_i$  はそれぞれ反射光、入射光の電場を示し、添え字の  $p$ ,  $s$  はそれぞれ P 偏光、S 偏光を表す。また、 $n$  は複素複屈折率を示し、添え字の  $i$  は入射光物体、 $t$  は透過側の物体を表す。 $\theta_i$  は入射角 (= 反射角  $\theta_r$ )、 $\theta_t$  は屈折角を示す。Fig. 3.1 に空気-ガラス界面における空気側から光が照射される条件に対して上式を用いて計算した S 偏光、P

偏光それぞれの反射率を示す. S 偏光の反射率は入射角が大きくなるにつれて増加するが, P 偏光の反射率は入射角の増加に伴い減少し, ある角度  $\theta_B$  で  $R_p = 0$  となり  $\theta_B$  よりも大きい入射角では入射角の増加に伴い増加していく. この角度  $\theta_B$  はブリュースタ角 (Brewster's angle) と呼ばれ, 空気-ガラスの場合  $\theta_B$  は約 56.7 deg. である<sup>64)</sup>. さらに, 対象が光を吸収する場合, その点で  $R_p$  は最小となるが  $R_p \neq 0$  となる. ガラスのような等方性物体における  $R_s, R_p$  は, 入射面とサンプルの任意の軸となす方位角による依存性はなく, どの方向からも Fig. 3.1 は変化しない. しかし, 分子配向を有する物体は屈折率に異方性を持つため,  $R_s, R_p$  の挙動は方位角に依存し,  $\theta_B$  の値も変化する. すなわち, いくつかの方位角において  $\theta_B$  付近における S 偏光および P 偏光の反射光強度を測定し,  $\theta_B$  の方位角依存性を評価することで, 物体表面の分子配向状態がわかる. それぞれの偏光の反射光強度を同時に, かつ高速である程度の持続時間にわたり, 連続的に測定することができれば液膜表面の配向状態の過渡的変化の測定が可能となる.

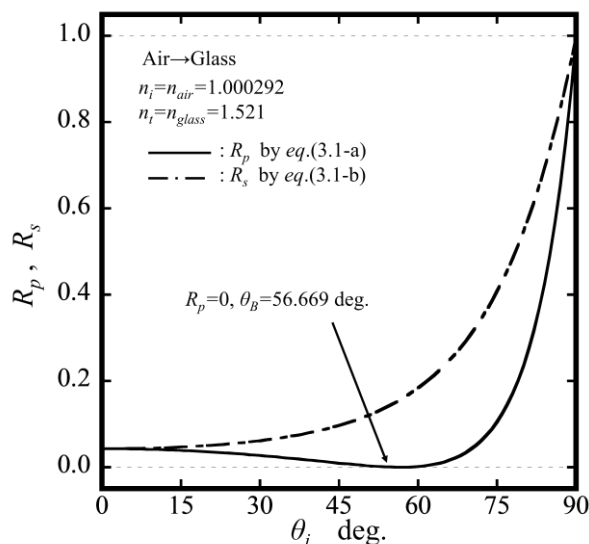


Fig. 3.1 Incidence angle  $\theta_i$ -dependent with reflection  $R_p, R_s$  in case of light incident from air to glass.  $R_p, R_s$  is calculated by Fresnel equation (3.1-a, b). Brewster's angel  $\theta_B$  is 56.669 deg. Index  $p$  and  $s$  show polarization axis of incidence light, are P-polar and S-polar respectively.

### 3.2.2. 偏光変調器を用いた過渡的反射率異方性測定

本研究の目的を達成するためには S 偏光, P 偏光の反射光強度を高速で測定する必要がある. そこで, 直線偏光の偏光方向が時間とともに高速回転する回転半波長板型の偏光変調器 (Polarization State Generator: PSG)<sup>58, 61)</sup>を光源として用いる. 本研究で用いる回転半波長板型 PSG では光源に直線偏光を用い, 半波長板をモーターにより機械的に回転させる. 半波長板の 1 回転に対して入射した直線偏光の偏光面は 2 回転し, その間に S 偏光状態, P 偏光状態が 4 回発



生ずる。すなわち、モーターの回転数に対して4倍の周波数で必要な偏光状態が得られる。本実験で使用した装置ではモーターが 53.3 Hz で回転するため、1秒間に 200 点以上の分解能で反射率異方性の測定が可能となる。入射光の偏光面は 53.3 Hz で回転しているが光強度は偏光面の方向によらず一定である。しかし、斜めに入射した光の反射光は入射角や表面の配向のために偏光面により反射光強度が変化する。S 偏光で反射光強度が最大となり、P 偏光となったときに最小となることがわかっているため、検出した反射光強度の時間変化において、1周期あたりの最大値と最小値を求めれば S 偏光、P 偏光に対する反射率を知ることができる。すなわち、評価に必要な S 偏光や P 偏光を発生させるための光軸調整などは不要となり、それぞれの評価も簡単な信号処理により実時間で実施可能となる。Fig. 3.2 に本研究で使用した実験装置の配置図を示す。光源として波長 635 nm の半導体レーザを使用し、PSG を通過後に入射角  $\theta_i$ 、方位角  $\varphi$ 、で測定対象に照射し、その反射光の強度を受光部で検出する。周囲光の外乱を防ぐため受光部にはカラーフィルタを取り付けている。

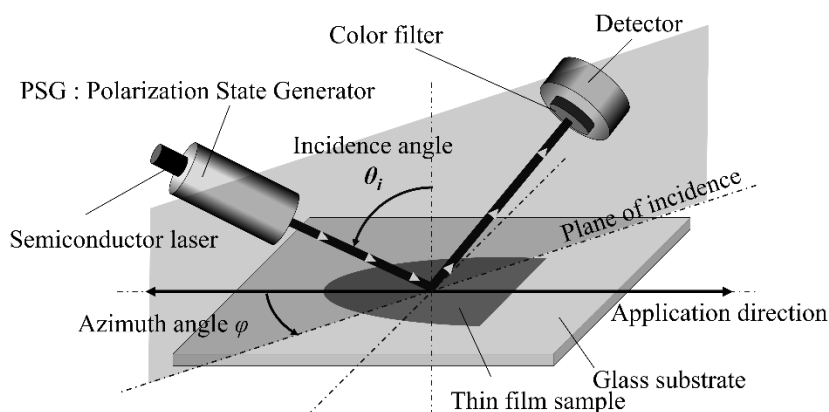


Fig. 3.2 Layout of reflection light measuring device which is consisted by a semiconductor laser ( $\lambda = 635$  nm), polarization state generator (PSG), color filter and photo detector. Azimuth angle  $\varphi$  is angle between plane of incidence laser and application direction of thin film.

Fig. 3.3 に受光部より検出される波形例を示し、Fig. 3.3(a)に入射角  $\theta_i$  が異なる場合における反射光強度の波形を示している。図中実線は  $\theta_i = \theta_B$  の場合における波形例で、S 偏光入射時に最大値をとり、P 偏光入射時に反射率はほぼ 0 となる。図中破線、一点鎖線は  $\theta_i < \theta_B$ ,  $\theta_i > \theta_B$  の場合を示しており、P 偏光の反射光強度は 0 まで下ならず、ある値をとる。Fig. 3.3(b), (c)に等方性膜と異方性膜に対して、入射角  $\theta_i \approx \theta_B$  で光を入射した場合における方位角  $\varphi$  依存性について示す。まず、Fig. 3.3(b)に示す等方性膜においては方位角  $\varphi$  に対する依存性がないため、すべての  $\varphi$  で同様の波形を示し、入射角  $\theta_i \approx \theta_B$  であるため、P 偏光の反射光強度はほぼ 0 となる。しかし、Fig. 3.3(c)に示す異方性膜の場合には  $\varphi$  によって  $\theta_B$  が変化するため、P 偏光の反射光強度が  $\varphi$  によ

て変化し、ある値を示すことが考えられる。したがって、受光部より検出した反射光強度波形より、S偏光およびP偏光の反射光強度を抽出することで液膜表面の分子配向の状態を過渡的に高速で測定することが可能となる。

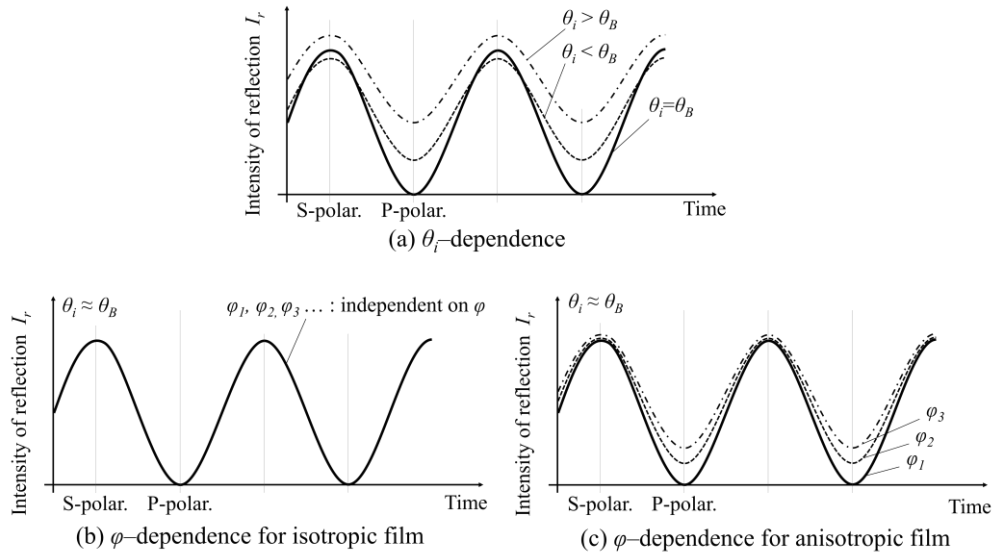


Fig. 3.3 Example of reflection waveform on some conditions. (a) shows that incidence angle  $\theta_i$ -dependence of reflection. (b) and (c) show that azimuth angle  $\phi$ -dependence of reflection for isotropic film and anisotropic film, respectively, when  $\theta_i \approx \theta_B$ .

### 3.2.3. 固体薄膜に対する反射光強度の測定

本測定手法を用いるのにあたって、測定対象に対するブリュースタ角  $\theta_B$  の把握が必要である。そのため、本手法で過渡的測定を行う前にガラス基板、等方性固体膜、異方性固体膜に対して、反射光強度の入射角依存性の測定を行った。塗布面となるガラス基板として石英ガラス(松波硝子工業株式会社製, S9111)を使用し、屈折率は  $n_{\text{glass}} = 1.521$  である。また、等方性固体薄膜にはガラス基板に高分子液晶(Hydroxypropylcellulose 50 wt% aq., (日本曹達株式会社):以下, HPC)を塗布して乾燥させたものを使用した。HPCは溶液作成から10ヶ月以上経過したものを使用した。また、HPCは静止時にコレステリック相を示し、塗布過程に生じるせん断流動によってネマチック相へと相変化し、その後乾燥過程によってコレステリック相へと状態が緩和することが知られている<sup>72)</sup>。さらに、コレステリック相ではマルチドメイン構造を示すため、測定している領域(レーザー径約 120  $\mu\text{m}$ )のような広域で見れば乾燥膜は等方的であるといえる。異方性固体薄膜は、ガラス基板に液晶性色素(Biebrich Scarlet Sodium Salt 6 wt% aq, Sigma-Aldrich 社製 Ponceau BS B6008:以下, BSS)を塗布・乾燥させたものを使用した<sup>32)</sup>。HPC および BSS の塗布膜は Fig. 3.4 に示す塗布器

を用いて作成した。アプリケーションはドクターブレード型のもの(EA10)を使用し、試料はアプリケーションとガラス基板の  $10\ \mu\text{m}$  の隙間で長さ  $3.0\ \text{mm}$  の塗布面においてせん断流動を受ける。アプリケーションを固定し下部に設置したガラス基板がステッピングモータによって平行移動することで塗布される。基板の移動速度は  $10\ \text{mm/s}$  (せん断速度  $\dot{\gamma} = 1000\ \text{s}^{-1}$ ) とした。測定における方位角  $\varphi$  は Fig. 3.2 に示すように塗布方向と入射角のなす角と定義し、等方性膜の HPC に対しては  $\varphi = 0, 45, 90\ \text{deg.}$  の3条件、異方性膜の BSS に対しては  $\varphi = 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90\ \text{deg.}$  の7条件で実験を行った。

### 3.2.4. 液膜に対する反射率異方性の過渡的測定

Fig. 3.4 に液膜に対する反射光強度の過渡的測定に用いた装置概略図を示す。アプリケーション後方  $10\ \text{mm}$  の位置を測定点とし、PSG を介したレーザ光である任意の入射角  $\theta_i$  で塗布直後の液膜に照射し、乾燥過程の反射光強度を受光部により検出した。本実験の試料は前節で用いた HPC を使用し、塗布条件も前節と同様である。入射角  $\theta_i$  は、3.3.2.節で示す入射角依存性測定より本固体膜のブリュースタ角だと考えられる  $\theta_i = 55\ \text{deg.}$  とした。方位角  $\varphi = 0, 45, 90\ \text{deg.}$  の3条件で測定を行い、それぞれの反射光強度の過渡的挙動を比較した。

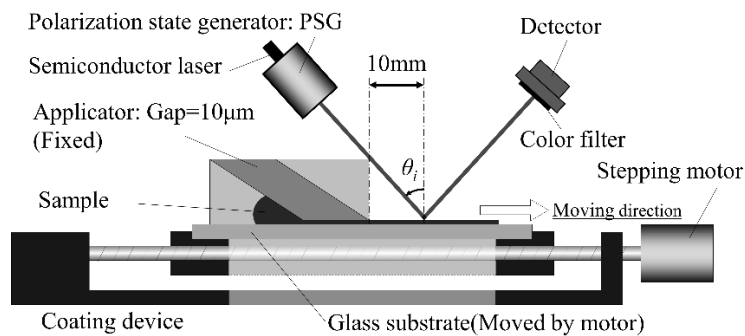


Fig. 3.4 Schematic diagram of experiment apparatus which is consisted by application device and optical device. Applicator is fixed and glass substrate moves to horizontal direction. Sample liquid is drawn at gap of applicator and applied on substrate. In measurement of transient reflection during drying, measurement point is  $10\ \text{mm}$  from edge of applicator and incidence angle is nearly equal Brewster's angle.

## 3.3. 実験結果および考察

### 3.3.1. ガラス基板に対する反射光強度の入射角依存性測定

Fig. 3.5 にガラス基板における反射光強度の入射角依存性を測定した結果を示す。横軸は入射角  $\theta_i$ 、縦軸は P, S 偏光の反射率  $R_p, R_s$  を示しており、実験値および Fresnel 方程式 eq. (3.1-a, b)

から算出される理論値をそれぞれ表示している. 実験より得られた S 偏光の反射率  $R_s$  は  $\theta_i$  の増加に伴って増加し, P 偏光の反射率  $R_p$  は  $\theta_i = 55 \text{ deg.}$  でほぼ 0 を示し,  $\theta_i > 55 \text{ deg.}$  では  $\theta_i$  の増加に伴って  $R_p$  が増加していくことが確認された. eq. (3.1-a, b) から算出されるブリュースタ角  $\theta_B$  は  $56.669 \text{ deg.}$  であり, 実験結果とよく一致している. また  $R_p, R_s$  の  $\theta_i$  に対する傾向も非常に高い相関が得られていることから実験装置の偏光測定性能は想定どおりであることが示された.

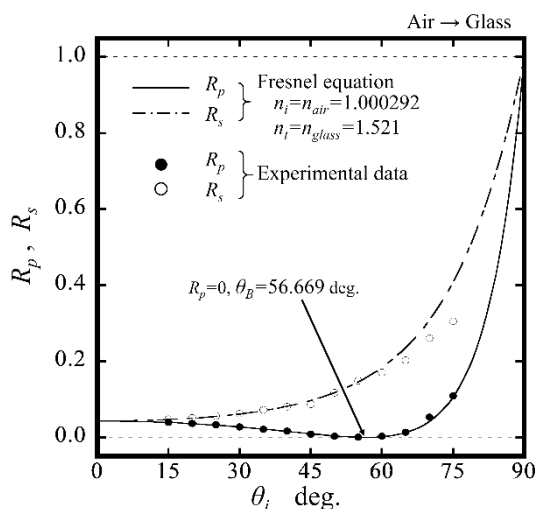


Fig. 3.5 Incidence angle  $\theta_i$ -dependent with reflection  $R_p, R_s$  in case of light incident from air to glass. Theoretical  $R_p, R_s$  by Fresnel equation is shown line, and experimental data are shown by some plots. Open and closed circles are shown reflection light intensity in case of incidence S-polar and P-polar, respectively.

### 3.3.2. HPC および BSS の固体薄膜に対する反射光強度の測定

Fig. 3.6 に HPC の乾燥薄膜に対する反射光強度の入射角依存性測定の結果を示す. 横軸は入射角, 縦軸は反射光強度を示している. 図中白抜きプロットは  $I_{rs}$ , 塗りつぶしプロットは  $I_{rp}$  を示し, 参考としてガラス基板のみの結果も表記している. HPC 乾燥膜の  $I_{rp}, I_{rs}$  はともにガラス基板の結果と同様の傾向を示しており, ブリュースター角  $\theta_B$  もガラス基板とほぼ同等の値 (約  $55 \text{ deg.}$ ) を示していることがわかった. 入射面と塗布方向のなす方位角  $\varphi$  を  $0, 45, 90 \text{ deg.}$  と 3 条件で測定を行ったがすべての  $\varphi$  で同様の結果が得られたことより, HPC の乾燥膜は等方的である. HPC は静止時にはコレステリック相を示し, 塗布過程におけるせん断流動でネマチック相が誘起される. しかし, 塗布器のせん断面から流出後はネマチック相からコレステリック相へと戻り, さらにマルチドメイン構造をとる. この溶液では乾燥までの時間が長かったためネマチック相の配向状態が崩れ, 広域でみた場合に平均化され等方的になったと考えられる.

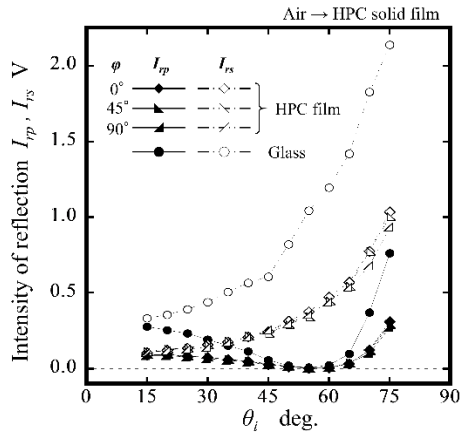


Fig. 3.6 Incidence angle  $\theta_i$ -dependent with reflection  $I_{pp}$ ,  $I_{rs}$  in case of light incident from air to dried HPC film that is optical isotropic film. Open and closed plots are shown reflection light intensity in case of incidence S-polar and P-polar, respectively. HPC film is made by applying HPC 50 wt% aqueous solution on glass substrate. Film thickness is almost  $5\ \mu\text{m}$  in liquid state and become to almost  $2.5\ \mu\text{m}$  in solid state by drying.

Fig. 3.7 に BSS の乾燥薄膜に対する反射光強度の入射角依存性測定の結果を示す. 横軸は入射角, 縦軸は反射光強度, 白抜きプロットは  $I_{rs}$ , 塗りつぶしプロットは  $I_{pp}$  を示している. BSS は棒状の色素会合体が塗布によって塗布方向へと配向し, 強い光学異方性が発生することが知られている<sup>32)</sup>. 形成された薄膜の光学主軸は塗布方向である. 薄膜は屈折率の異方性を有するため, ブリュースタ角  $\theta_B$  は方位角  $\phi$  に依存して変化することが予想される. 入射面と塗布方向のなす方

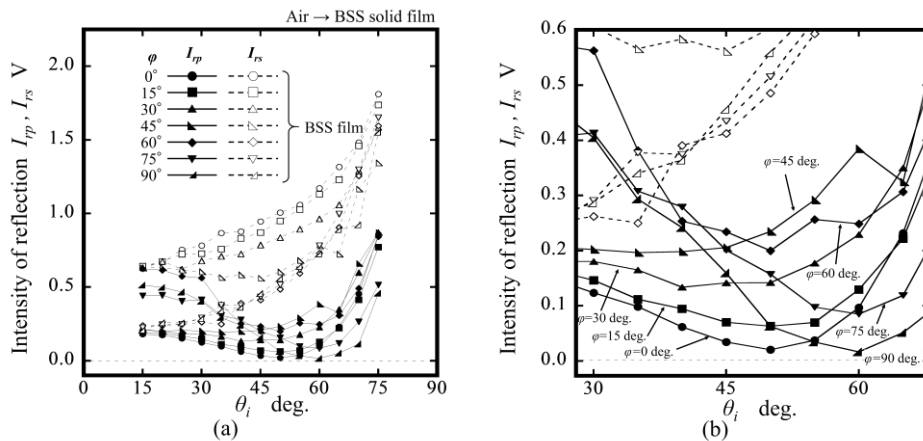


Fig. 3.7 Incidence angle  $\theta_i$ -dependent with reflection  $I_{pp}$ ,  $I_{rs}$  in case of light incident from air to dried BSS film that is optical anisotropic film. Open and closed plots is shown reflection light intensity in case of incidence S-polar and P-polar, respectively. (b) is expanded range of horizontal and vertical axis. BSS film is made by applying BSS 6 wt% aqueous solution on glass substrate. Film thickness is almost  $5\ \mu\text{m}$  in liquid state and become to almost  $0.3\ \mu\text{m}$  in solid state by drying.

位角  $\varphi$  を 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90 deg. の 7 条件で測定を行ったが、反射光強度の傾向は入射角  $\theta_i$  によって大きく 3 つに分けられる。まず  $\theta_i < 35$  deg. の領域では、方位角  $\varphi$  が 60, 75, 90 deg. において  $I_{rp}$  が  $I_{rs}$  よりも高くなっている現象が生じた。これは  $\varphi = 90$  deg. において S 偏光の偏光方向と塗布膜の光の吸収軸の方向が直交し、S 偏光入射時の透過光の割合が大きくなってしまい、反射光の割合が小さくなったためだと考えられる。逆に  $\varphi = 0$  deg. の場合は P 偏光の偏光方向が吸収軸と直交し、P 偏光入射時の透過光の割合が大きくなり、反射光成分が低下して  $\theta_i$  が小さいにもかかわらず  $I_{rp}$  と  $I_{rs}$  の間に大きな差が生じていると考えられる。次に  $\theta_i > 60$  deg. の領域ではすべての方位角で  $I_{rp}$ ,  $I_{rs}$  ともに  $\theta_i$  の増加に伴って上昇傾向にある。これはガラス基板や HPC 膜同様に入射角が大きくなるにつれて全反射に近づくためである。Fig. 3.7(b)に  $30 < \theta_i < 60$  deg. の領域を拡大したものを示す。これより  $\varphi = 0, 90$  deg. の場合に明確なブリュースタ角を示していることがわかる。さらに、 $\theta_B$  は  $\varphi = 0$  deg. では 50 deg. 付近、 $\varphi = 90$  deg. では 60 deg. 付近であり、 $\theta_B$  の異方性すなわち屈折率異方性を薄膜は有していることがわかる。このとき  $I_{rp} \neq 0$  ではなく微小な値を有しているが、これは 3.2.1 節で述べたように薄膜が光を吸収していることによるものである。また、 $\varphi = 15 \sim 75$  deg. において明確なブリュースタ角を確認できなかった原因として、光学主軸による光の分解が考えられる。BSS 塗布膜は塗布・乾燥によって BSS の色素会合体が塗布方向に配向し固着する。そのため、薄膜の光学主軸は塗布方向と平行であり、 $\varphi = 0, 90$  deg. の場合 P, S 偏光ともに偏光方向と光学主軸の方向が同一または直交方向となるため、入射光は分解されず、それぞれの偏光の特性を顕著に示すことができていると考えられる。この結果から、ブリュースタ角付近における P 偏光の反射率の方位角依存性を調べることで、薄膜表面の配向方向の測定が可能であることが示された。

### 3.3.3. HPC 塗布直後の液膜表面の分子配向挙動の測定

HPC の塗布により形成された液膜がネマチック相(異方性膜)からコレステリック相(等方性膜)に変化する過程について透過光により測定された光学異方性と反射光により測定された反射率異方性の比較を行う。Fig. 3.8 に透過光を用いた HPC の塗布膜における塗布直後の複屈折・二色性挙動の結果を示す。Fig. 3.8(a)に複屈折の絶対値  $|\Delta n'|$  およびその配向角  $\alpha'$ 、(b)に二色性  $\Delta n''$  およびその配向角  $\alpha''$  の測定結果を示す。横軸はどちらも塗布終了時を 0 s とした経過時間  $t$  であり、それぞれ HPC 液膜の乾燥過程の光学異方性の過渡的挙動を表している。HPC 塗布膜は塗布直後非常に高い複屈折を示し、約 40 s かけて減少する。その後一度上昇したのちまた減少し約 130 s ほどで一定値に達することがわかった。配向角  $\alpha'$  は常に 45 deg. を示していることから、塗布によって誘起されたネマチック相の光学主軸は塗布方向に対して 45 deg. の方向に存在することがわかった。

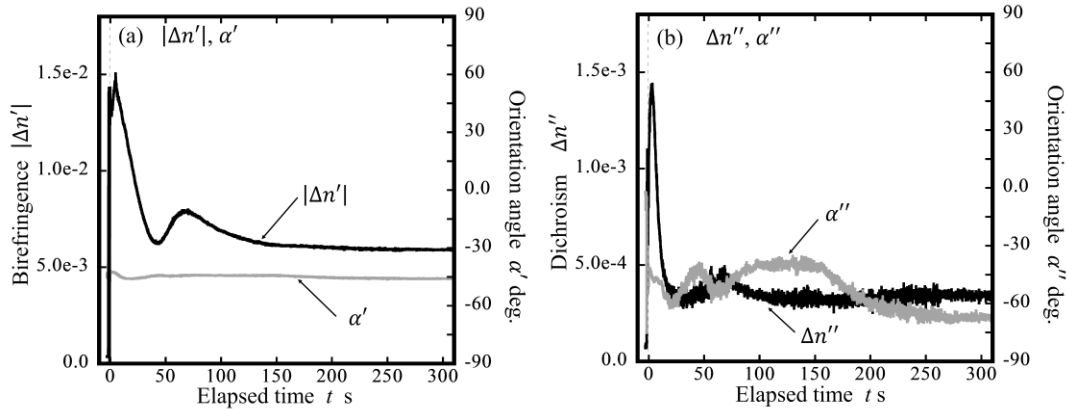


Fig. 3.8 Transient optical anisotropy on application film of HPC 50 wt% aqueous solution during drying measured by polarimetry technique consisted by a semiconductor laser and polarization state generator/analyzer and two photodetectors<sup>58, 61</sup>. (a) is shown absolute birefringence  $|\Delta n'|$  and orientation angle  $\alpha'$ . (b) is shown dichroism is  $\Delta n''$  and orientation angle  $\alpha''$ . Birefringence and dichroism were measured simultaneously. Horizontal axis shows elapsed time  $t$ , and  $t = 0$  s when coating device is stopped.

複屈折・二色性測定の結果から反射率異方性の測定の条件として、方位角  $\varphi$  は 0, 45, 90 deg., 入射角  $\theta_i$  は本来 HPC 液膜のブリュースタ角を用いるべきであるが未明であるため、ここでは前節で得られた HPC 固体膜のブリュースタ角  $\theta_B$  約 55 deg. を用いた。これらの角度から HPC 塗布液膜の反射率の異方性測定を行った結果を Fig. 3.9 に示す。横軸は塗布終了時を 0 s とした経過時間  $t$ , 縦軸は P, S 偏光の反射光強度  $I_{rp}, I_{rs}$  を乾燥完了時の最終的に定常値に達した ( $t = 600$  s) 反射光強度で正規化した  $I_{rp}^*, I_{rs}^*$  を表す。グラフ上部が S 偏光入射時, 下部が P 偏光入射時の結果である。 $\varphi = 0, 90$  deg. の  $I_{rp}^*$  は、ある値からなだらかに減少し、約 100 s で一定値に達する。しかし、 $\varphi = 45$  deg. の場合、塗布終了直後の段階で定常値と同等の値をとり、その後乾燥が進むにつれ一度上昇し  $\varphi = 0, 90$  deg. と同様の曲線を描き減少していくことがわかった。Fig. 3.7 に示した光学異方性薄膜の結果から、配向方向と入射光の方位角  $\varphi$  が一致した場合、ブリュースタ角が明確に発現し、反射光強度が低下することがわかっている。すなわち、HPC 塗布膜は  $\varphi = 45$  deg. で初期の  $I_{rp}^*$  が低い値をとっている理由として、せん断で誘起されたネマチック相が塗布方向に対して 45 deg. 付近に光学主軸を有していることが考えられる。また、透過光による複屈折測定の際の配向角も 45 deg. を示したことから、妥当な結果だと言える。約 40 s 以降は  $\varphi$  に依存せず  $I_{rp}^*, I_{rs}^*$  はそれぞれほぼ同等の値、傾向をとり、約 100 s 経過すると  $I_{rp}^*$  は最小をとり定常となる。このことから、約 100 s 以降は等方的であるといえる。しかし、Fig. 3.8 に示す透過光による複屈折の測定結果では 100 s 以降も複屈折値は変化し、定常になるまで約 130 s かかる。これは反射光強度が液膜表面の配向状態を評価していることからくる違いであると示唆される。複屈折測定には透過光を用いてい

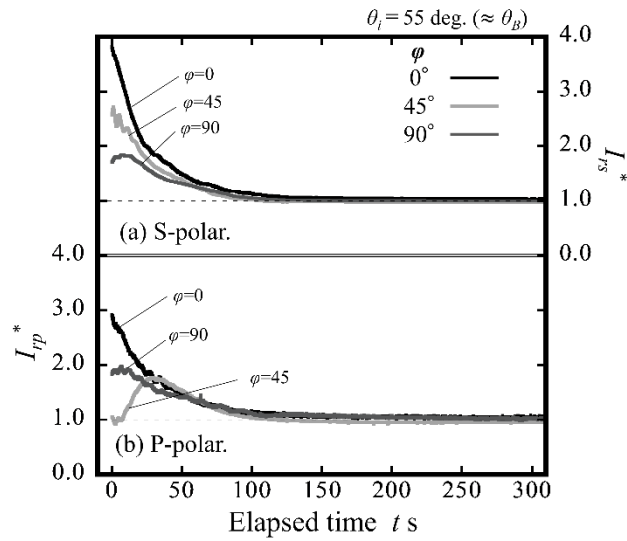


Fig. 3.9 Transient reflection of S-polar and P-polar on application film of HPC 50 wt% aqueous solution during drying. Intensity of reflection light  $I_{rs}$  and  $I_{rp}$  were normalized by one at  $t = 600$  s and there are shown as  $I_{rs}^*$  and  $I_{rp}^*$ .  $I_{rs}^*$  and  $I_{rp}^*$  of each azimuth angle  $\varphi$  are measured in different films and not simultaneously. Incidence angle  $\theta_i$  is 55 deg. as nearly Brewster's angle  $\theta_B$ . Horizontal axis shows elapsed time  $t$ , and  $t = 0$  s when coating device is stopped.

るため膜厚方向の積分値として値が算出されることから、膜厚方向全体でみると光学異方性は存在している。しかし液膜表面の配向状態を示す反射光強度の変化は約 100 s で等方性を示す。配向方向が一定で配向秩序のみが低下する現象であるなら  $\varphi = 45$  deg. の  $I_{rp}^*$  は常に低く変化しないと考えられるが、本データでは塗布直後に 40 s かけて一度上昇している。これは表面において配向方向に変化が見られたことによって生じたことを示すと推察できる。40 s 以降は  $\varphi = 0, 45, 90$  deg. のいずれにおいても  $I_{rp}^*$  が同一の傾向をとっていることから、塗布時に 45 deg. にあった表面の配向方向が 0 deg. と 45 deg. の中間である 22.5 deg. 付近へと変化していったと考える。塗布によって液膜表面には強い伸張変形が作用しており、塗布終了後、伸張による残留応力が緩和していく過程で表面近傍の配向が 45 deg. から塗布(伸張)方向へと変化し、その過程で  $\varphi = 45$  deg. における  $I_{rp}^*$  は定常ではなく一度上昇傾向を示したと考える。これらをまとめると、HPC は塗布によって塗布方向から 45 deg. 方向にダイレクタをもつネマチック相が誘起され、緩和および乾燥過程において液膜表面の配向は 22.5 deg. へと変化する。そのうち、表面近傍がマルチドメインのコレステリック相へと変化し、しだいに膜厚方向にかけて相変化が進行していくと推察される。

以上より、回転半波長板型 PSG により偏光面を時間的に高速回転する光源を用いて反射光強度を測定することで高分子液晶の塗布膜の表面における乾燥過程での相変化の様子が観察できた。回転半波長板型 PSG は波長板を機械的に回転させるだけの簡単な構造であり、フォトセンサ



で測定される反射光強度の変動の振動を解析するだけで反射率異方性を評価できた。複屈折・二色性の測定に必要な偏光解析器やロックインアンプなども不要であり、簡単な信号処理系で実時間評価も可能となる。液晶や繊維懸濁液の塗布膜における配向状態の過渡的特性に対して有効な測定手法であると期待する。

### 3.4. 第3章 結言

本章では棒状や円板状の方向性を持つ粒子が分散した懸濁液や液晶を塗布・乾燥することで粒子・分子配向薄膜を形成する技術について、液膜表面における反射率の異方性から液膜の配向状態の時間的变化に対する評価を試みた。小型軽量で、光学素子のアライメント調整や複雑な測定機器が不要な回転半波長板型偏光変調方式を用いて入射光の偏光面を高速に回転させ、反射光の光強度信号の周期的変動の最大、最小値からS偏光およびP偏光に対する反射率を求める装置を作製した。試作装置では1秒間に約200データの時間分解能で配向状態を評価できた。高速なモーターを使用すればさらなる高速化が見込める。この装置によりHPC塗布膜のせん断によって誘起されたネマチック相が乾燥過程においてコレステリック相へと変化する様子を測定し、透過光による複屈折・二色性同時測定の結果と比較した。これらの結果は非常に高い相関性があり、反射率異方性による配向状態の評価は妥当性を有していることが示された。本手法は、膜のブリュースタ角とおおよその配向方向の予測ができる場合においては、測定装置も簡易であり非常に有用な手段であり、透過光での評価が難しい塗布による液膜の解析において効果的な手法と期待される。

本手法のような液膜乾燥現象に対して過渡的な膜の状態を評価できる手法は非常に少ない。また、薄膜形成技術の分野においては、レーザ光のように局所的な測定ではなく空間的な分布評価が品質管理の上で重要視されている。そこで乾燥過程において液膜内部粒子の移動に対して空間的に評価する手法の開発について第4章で述べ、第5章において分子配向の分布と乾燥時間の関係性について示す。

### 第3章 使用記号一覧

---

記号 : 概要 [単位]

$R_p$  : P 偏光の反射率 [-]

$R_s$  : S 偏光の反射率 [-]

$I_{rp}, I_{rs}$  : P 偏光, S 偏光の反射光強度 [V]

$I_{ip}, I_{is}$  : P 偏光, S 偏光の入射光強度 [V]

$E_{rp}, E_{rs}$  : P 偏光, S 偏光の反射光の電場 [N/C]

$E_{ip}, E_{is}$  : P 偏光, S 偏光の入射光の電場 [N/C]

$n$  : 複素屈折率 [-]

$n_i$  : 入射側の物体の屈折率 [-]

$n_t$  : 透過側の物体の屈折率 [-]

$\theta_i$  : 入射角 [deg.]

$\theta_r$  : 反射角 [deg.]

$\theta_t$  : 屈折角 [deg.]

$\theta_B$  : ブリュースタ角 [deg.]

$\varphi$  : 塗布方向に対する入射面の角度, 方位角 [deg.]

$\dot{\gamma}$  : せん断速度 [ $s^{-1}$ ]

$|\Delta n'|$  : 複屈折の絶対値 [-]

$\alpha'$  : 複屈折を示す際の配向角 [deg.]

$\Delta n''$  : 二色性 [-]

$\alpha''$  : 二色性を示す際の配向角 [deg.]

$I_{rs}^*, I_{rp}^*$  : P 偏光, S 偏光の反射光強度を最終反射光度で正規化した指標 [-]

## 第4章

---

# コロイド粒子分散系液膜の乾燥過程における 体積分率分布の過渡的測定手法

### 4.1. 緒言

本章では、液膜乾燥過程における体積分率(濃度)の空間的分布を簡易に過渡的に測定する手法について述べる。

1.3.節で述べたように、粒子・分子分散系液膜の乾燥過程では、Coffee-ring effect, Marangoni-effect, Directional drying 現象などの液膜内部での分散媒の移流やそれに伴う粒子・分子の輸送・移動などが生じ<sup>34-41, 43-44)</sup>、液膜全体において一様な濃度や体積分率の分布を示さず、部分的に希薄や濃厚な領域が存在し、空間的に分布を有することが考えられる。こういった分散粒子・分子の体積分率のムラは、乾燥膜の最終品質に影響を与え、膜厚のばらつきやクラック(き裂)<sup>44)</sup>の発生要因の一つとして考えられており、薄膜形成技術において工業的に非常に重要な測定対象である。膜全体としての体積分率は静電的な変化や質量変化などを利用し比較的容易に測定・評価することができる。しかし、膜全域にわたる体積分率分布を一度に測定・評価するとなると、NMR<sup>40)</sup>など大規模で高価な装置を必要とし、一般的に利用できる手法ではない。

そこで、本研究では粒子・分子分散系液膜の乾燥過程における濃度・体積分率の分布を、デジタルカメラで撮影した画像より簡易的に測定する手法の開発を検討する。本手法は光の透過光強度から、体積分率を測定するため、色素液晶のような光を吸収してしまうものに対しては現象が少し複雑になる。そのため、コロイドシリカの球状粒子の分散液に対してまず検証を行う。

## 4.2. 測定原理および実験装置

### 4.2.1. 体積分率の測定コンセプト

液膜を透過する光の強度から体積分率分布を評価する手法を検討する。本章で使用するシリカの平均粒径は 12 nm であり<sup>44)</sup>、可視光の波長よりも小さく、分散液は無色透明である。そのため、体積濃度の変化は光強度の差としても検出されない。そこで、分散媒(水)に対して色素を添加し、光の吸収(減衰)を故意的に促す。Fig. 4.1 に体積分率測定手法のコンセプトを示す。分散粒子の体積分率の異なるサンプル A と B に対して光が通過するときの光路長について示している。試料に色素を添加した際、その色素は分散媒(水)にのみ溶解込む。すなわち、ある膜厚  $d$  の膜を光が透過する際、体積分率が異なる試料間では色素が添加されている分散媒を通過する光路長は、体積分率が低い試料の方が長くなる。したがって、分散媒に対する色素の濃度が等しいとすると、色素によって吸収(減衰)する光の量が体積分率に依存し変化する。

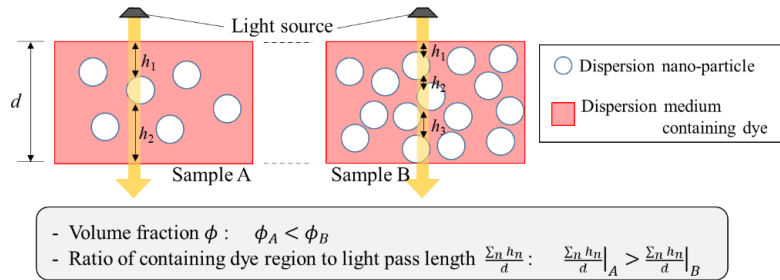


Fig. 4.1 Relationship between transmittance and volume fraction. Sample A and B are low and high volume fraction respectively. The ratio of containing dye region to light pass length is  $A > B$ , so that absorption of light on film of sample A is higher than sample B. Therefore, the intensity of transmitted light decreases a lot in sample A than in sample B.

しかし、乾燥過程は膜厚が常に変化していくため、その影響を考慮する必要がある。まず、膜を光が透過する際の光強度は Lambert-Beer の法則<sup>73)</sup>で与えられ、膜厚に対して指数関数的に減衰する。 $\tau = 4\pi n''/\lambda$ と置くと次式のように示される。

$$\frac{I_d}{I_0} = \exp\left(-\frac{4\pi n''}{\lambda} d\right) = \exp(-\tau d) \quad \dots \dots \dots (4.1)$$

$$\ln \frac{I_d}{I_0} = -\tau d \quad \dots \dots \dots (4.1)'$$

ここで、 $I_0$  は入射光強度、 $I_d$  は透過光強度、 $n''$  は消衰係数、 $\lambda$  は波長、 $d$  は膜厚を表す。 $n''$  は物性値のため、対象が分散液に色素添加したものである場合、体積分率 $\phi$ 、色素の濃度  $c$  の関数として与えられる。

$$n'' = f(\phi, c) = f(\phi) \quad \dots \dots \dots (4.2)$$

色素の濃度  $c$  は一定と仮定すると,  $n$  は  $\phi$  のみに依存する. したがって  $\tau$  は  $\phi$  と  $\lambda$  の関数となり. 光の波長が既知であるなら  $\tau$  は  $\phi$  のみの関数となり次式で示される.

$$\tau = f(\phi, \lambda), \quad \tau|_{\lambda} = f_{\lambda}(\phi) \dots\dots\dots (4.3)$$

eq.(4.1)'は eq.(4.3)より

$$\ln \frac{I_d|_{\lambda}}{I_o|_{\lambda}} = -\tau|_{\lambda}d = f_{\lambda}(\phi)d \dots\dots\dots (4.4)$$

このままでは膜厚によって透過光強度が変化してしまうため, 次に膜厚の影響を除去する方法について述べる.

まず, Fig. 4.2 に示すような, 異なる波長  $\lambda_1, \lambda_2$  の二種類の光が膜を通過する場合を考える. その時の透過光強度は eq.(4.4)よりそれぞれ次式で示される.

$$\ln \frac{I_d|_{\lambda_1}}{I_o|_{\lambda_1}} = -\tau|_{\lambda_1}d = f_{\lambda_1}(\phi)d \dots\dots\dots (4.5-a)$$

$$\ln \frac{I_d|_{\lambda_2}}{I_o|_{\lambda_2}} = -\tau|_{\lambda_2}d = f_{\lambda_2}(\phi)d \dots\dots\dots (4.5-b)$$

eq.(4.5-a)を eq.(4.5-b)で序すと次式のように,  $d$  に依存しない透過光強度の指標を得ることができる.

$$\frac{\ln \frac{I_d|_{\lambda_1}}{I_o|_{\lambda_1}}}{\ln \frac{I_d|_{\lambda_2}}{I_o|_{\lambda_2}}} = \frac{-\tau|_{\lambda_1}d}{-\tau|_{\lambda_2}d} = \frac{\tau|_{\lambda_1}}{\tau|_{\lambda_2}} = \frac{f_{\lambda_1}(\phi)}{f_{\lambda_2}(\phi)} = G(\phi) \dots\dots\dots (4.6)$$

この場合, 異なる波長の光を同時に照射し, 膜全体の分布として, それぞれの強度を受光しなければならず, 困難である. そこで本研究では, 光源に白色光源を使用し, デジタルカメラで撮影した画像より定量化される RGB 値を参照する. これにより, 二つの波長の光を同位置に同時に照射しそれぞれの透過光強度を測定することが簡便に実施可能となる.

Fig. 4.3 に分散媒に赤色色素を添加した際の RGB 値の変化について示す. 色素が赤色に見える

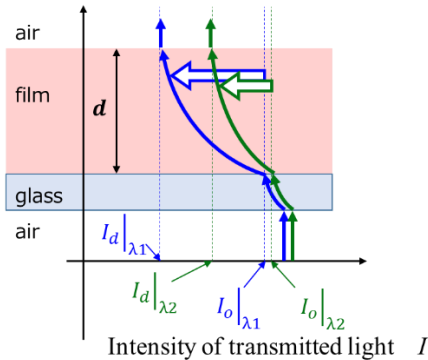


Fig. 4.2 Absorption of light in case through difference wavelength lights.

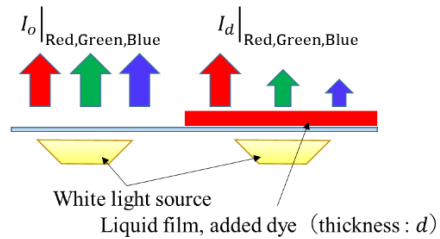


Fig. 4.3 Absorption of RGB value in case through white light.

るのは赤色以外の色(波長)の光の吸収量が多いためである. そのため, 画像の RGB 値で考えた場合も, Red 値の透過率は体積分率 $\phi$ によらずほぼ 100%であり, 対数をとると 0 となってしまう, 分数を用いる本指標には不向きである. したがって,  $I_d|_{\lambda_1}$ を Blue 値, そして,  $I_d|_{\lambda_2}$ を Green 値に置き換え, 次式のように eq.(4.6)を変換した.

$$\frac{\ln \frac{I_d|_{\text{Blue}}}{I_0|_{\text{Blue}}}}{\ln \frac{I_d|_{\text{Green}}}{I_0|_{\text{Green}}}} = \frac{-\tau|_{\text{Blue}}d}{-\tau|_{\text{Green}}d} = \frac{\tau|_{\text{Blue}}}{\tau|_{\text{Green}}} = \frac{f_{\text{Blue}}(\phi)}{f_{\text{Green}}(\phi)} = F(\phi) \quad \dots\dots\dots (4.7)$$

eq.(4.7)の関数 $F(\phi)$ が分かれば, Green 値, Blue 値の透過率の比は, 膜厚  $d$  に依存せず. 分散粒子の体積分率 $\phi$ のみの関数として評価可能となる.

#### 4.2.2. 実験装置および試料

Fig. 4.4 に実験装置の概略を示す. 白色光源を液膜の下方から照射し, 上部に設置したカメラ (EOS1000D, Canon 社製, 望遠レンズ:EF-S18-15mm F3.5-5.6)により膜全体を撮影した. 試料は粒径 12nm のシリカ粒子 (Ludox Silica HS-40, Sigma-Aldrich 社製)<sup>44)</sup>を水に所定の体積分率 $\phi$ で分散させたものを使用した. eq.(4.7)の関数 $F(\phi)$ を求めるために,  $\phi = 0, 1, 5, 10, 15, 20, 22, 25, 30, 32$  vol%の分散液を作製し, 各 $\phi$ に対して, B 値, G 値の透過率を計測する. シリカ粒子の粒径は可視光の波長のおよそ 40 分の 1 であるため, 光散乱は発生しないものとする. それぞれの分散液における分散媒(水)に対して 0.1 wt%の濃度で赤色素 (Allura Red AC, Sigma-Aldrich 社製)を添加した.

後述する 4.3.3.節の実験では, カメラは Sony- $\alpha$ 9 を使用し, ウルトラマクロレンズ (25mm F2.8 2.5-5  $\times$ ULTRAMACRO, LAOWA)を装着し高倍率での撮影を行っている. さらにマルチバンドパスフィルタ (TS 蛍光用マルチバンドパスフィルタ 3 波長 464/542/639NM 50MM, Edmond Optics)を液膜と光源の間に設置することで, 光の波長を 464, 542, 639 nm 近傍に絞って測定を行っている.

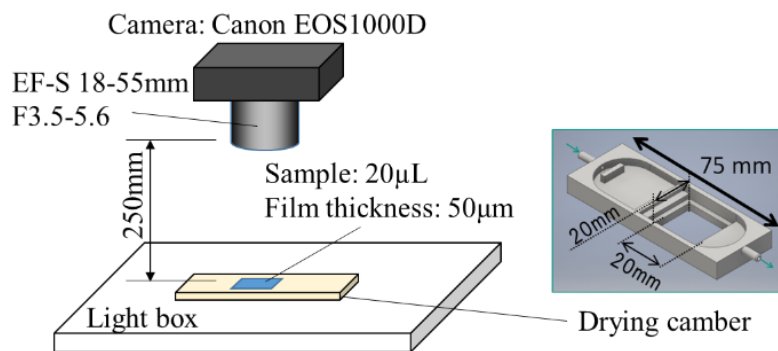


Fig. 4.4 Schematic diagram of experiment apparatus. The sample volume is 20 $\mu$ L, so that average of initial film thickness is 50 $\mu$ m. Drying chamber<sup>44)</sup> is printed by 3D printer.

### 4.3. 実験結果および考察

#### 4.3.1. 各体積分率の液膜における撮影画像の RGB 値の比較

各体積分率の分散液の撮影画像を Fig. 4.5 に示す. さらに, 画像解析ソフト ImageJ を用いて画像の RGB 値を定量化し, Blue 値と Green 値の透過率の比を Fig. 4.6 に示す. 図中のプロット一点は, 膜の中央部の 101×101 pixel の領域の値を平均化し, さらに同条件下の異なる膜5枚に対する結果の平均値を示しており, エラーバーはその時の最大, 最小値を示している. Fig. 4.5 の画像では, 目視における体積分率の違いはほぼ感じられなかったが, Fig. 4.6 で示すように, RGB 値で見た時, 明確に差が生じた. さらに, Blue 値と Green 値の透過率の比はほぼ体積分率 $\phi$ に対して直線的に上昇していることがわかる. 各プロットを線形近似し, 関数 $F(\phi)$ 求めた結果が次式である.

$$\phi = \left( \frac{\ln \frac{I_d|_{Blue}}{I_0|_{Blue}}}{\ln \frac{I_d|_{Green}}{I_0|_{Green}}} - 1.6021 \right) / 0.01847 \dots\dots\dots (4.8)$$

本式を用いることで Blue 値と Green 値の透過率の比から $\phi$ を算出することができる.

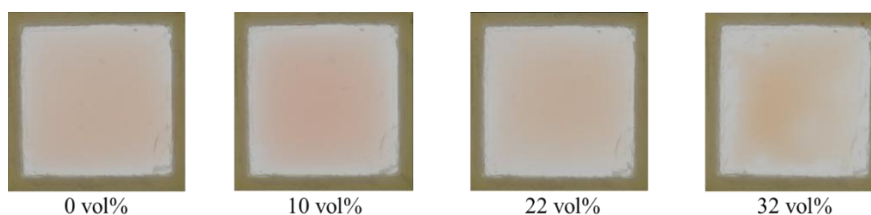


Fig. 4.5 Pictures of dispersion films each volume fraction, 0, 10, 22, 32 vol%.

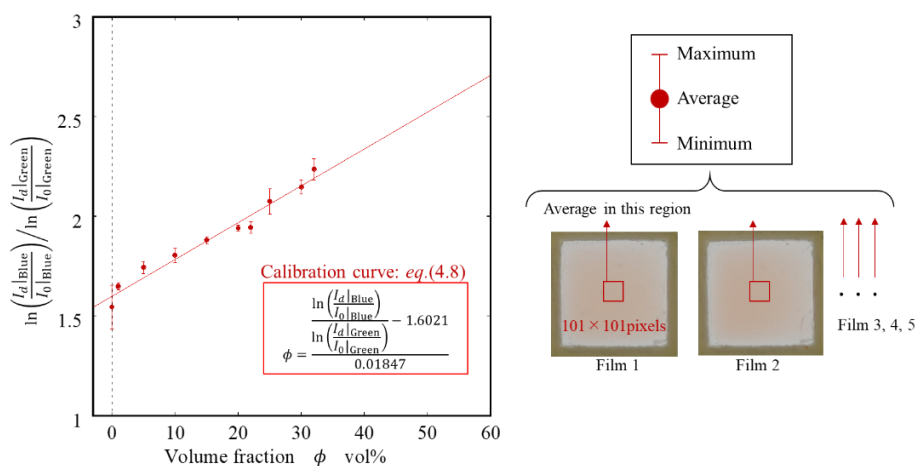


Fig. 4.6 Ratio between two transmittances of Blue and Green value as shown eq.(4.7) at each volume fraction. The eq.(4.8) was get by approximating these plots as calibration curve. Plot of one is average measured on five different film at same condition, and Error bars are shown maximum and minimum value.

### 4.3.2. 乾燥過程における体積分率分布の過渡的变化

前節で得られた関数 $F(\phi)$ を用いて、Directional drying 現象における体積分率分布を測定する。Fig. 4.7 に初期体積分率 10 vol%の液膜の乾燥過程の画像を示す。液膜表面に画像右方向から空気をチューブポンプによって流すことで、図中右側から乾燥が進行する。乾燥開始から 20 分経過時の画像に対して、画像 RGB 値と eq.(4.8)より体積分率分布を算出した結果を Fig. 4.8 に示す。Fig. 4.8(a)内の画像中の赤色の四角で囲った領域において、乾燥方向に直交する 101pixel の平均値をとり評価している。Fig. 4.8(a)中の破線は Drying-front の位置を示しており、そこに向かって

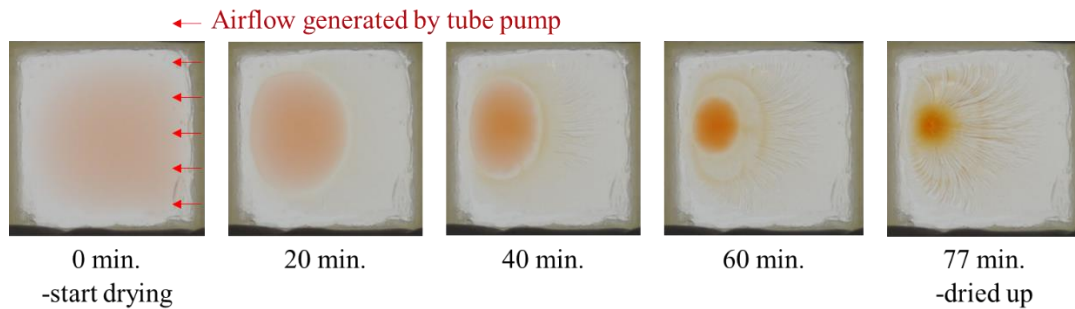


Fig. 4.7 Pictures in directional drying process of dispersion film. Directional drying process was achieved with a laminar airflow which was generated by tube pump, flowrate is 46 mL/s. Initial particle volume fraction is 10 vol%.

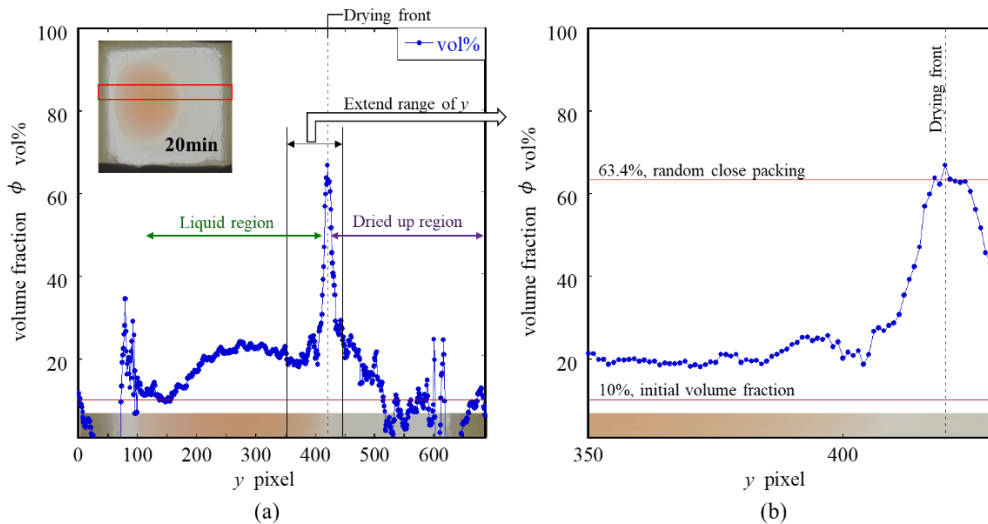


Fig. 4.8 Distribution of volume fraction during directional drying at 20 minutes after started drying is shown in (a) and (b), (b) is expanded range of horizontal axis in near the drying front. Initial volume fraction of dispersion is 10 vol%. Broken lines are shown drying front, so that right of this line is dried up region that have some cracks. Therefore, data in this region is not correct and is scattered caused by cracks.



体積分率 $\phi$ が上昇していることがわかる。しかし、乾燥した領域 (Drying-front の右側) で算出される $\phi$ は小さくなり乱れている。これは、クラックの発生に伴って、光が散乱したため、 $\phi$ の算出値が不当な値を示したと推察できる。Fig. 4.8(b) に Drying-front 付近の測定結果を拡大して示す。Drying-front の位置ではほぼ 63.4 vol%を示し、球状粒子は最密充填構造<sup>74)</sup>をとっている様子が確認された。これは Routh らによっても提言されており<sup>39-41)</sup>、妥当な結果である。したがって、本測定手法は十分な妥当性を有すると考える。Fig. 4.9 に乾燥開始後 0, 10, 20, 30 分経過時の体積分率分布を示す。Fig. 4.9 右図は、横軸の原点をそれぞれの時間における Drying-front の位置に設定したものである。すべてにおいて体積分率は Drying-front の位置で最大値をとっている。また、液膜の領域 (Drying-front 左側) では時間が経過するにつれ、体積分率が上昇していつている様子も確認できた。このように、本手法はデジタルカメラという一般的な装置を用いて簡易的に過渡的な体積分率の分布を測定することができる画期的な手法である。

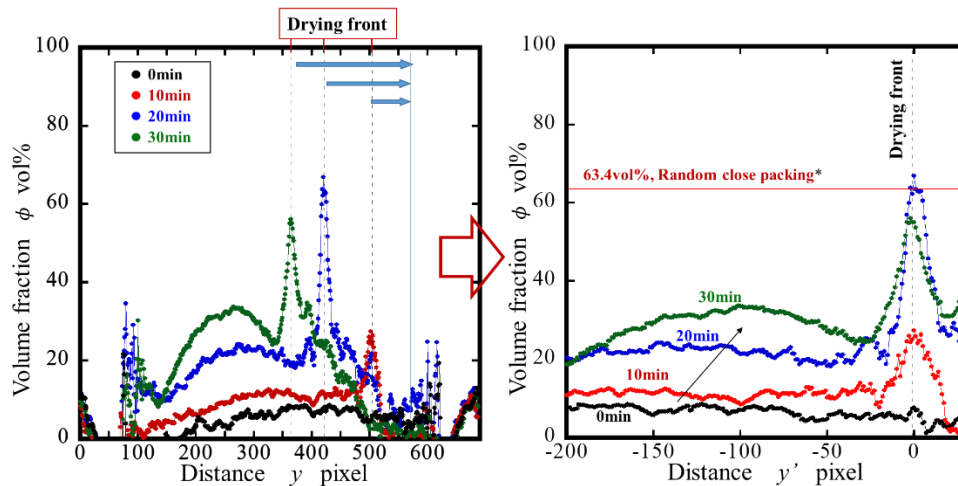


Fig. 4.9 Distributions of volume fraction during directional drying at 0, 10, 20, 30 minutes after started drying.

#### 4.3.3. ウルトラマクロレンズを用いた空間的体積分率分布の測定

本手法の良いところは高倍率の測定にも適用できる点である。デジタルカメラ( $\alpha 9$ , Sony 社製), にウルトラマクロレンズ(25mm F2.8 2.5-5 ×ULTRAMACRO, LAOWA 社製)を取り付け, Drying-front 付近の体積分率分布を測定した。4.3.1節と同様の方法を用いて Blue 値と Green 値の透過率の比と体積分率 $\phi$ の関数 $F(\phi)$ を算出し, 膜の乾燥過程の画像に対して,  $\phi$ の二次元分布を算出した結果を Fig. 4.10 に示す。Fig. 4.10(a)は乾燥開始から 0, 5, 10, 15 分経過時の撮影画像で, (b)は画像の 3 × 3 pixel の平均 RGB 値を用いて算出した体積分率分布である。Drying-front に向かって体積分率が上昇していく様子が観察できた。さらに液膜領域において, 体積分率に不均一な分布が生じている様子も確認できている。クラックの様子も同時に確認できているため, 体積分

率の空間的不均一性とクラックの間隔などを調査することでクラックの発生要因などを解明できる可能性を秘めている。本研究ではデジタルカメラを用いたが、顕微鏡観察等にも理論的には応用できるため、さらなる高倍率で観察することで、乾燥過程における内部粒子の移動現象をミクロ的に評価が可能となると考える。

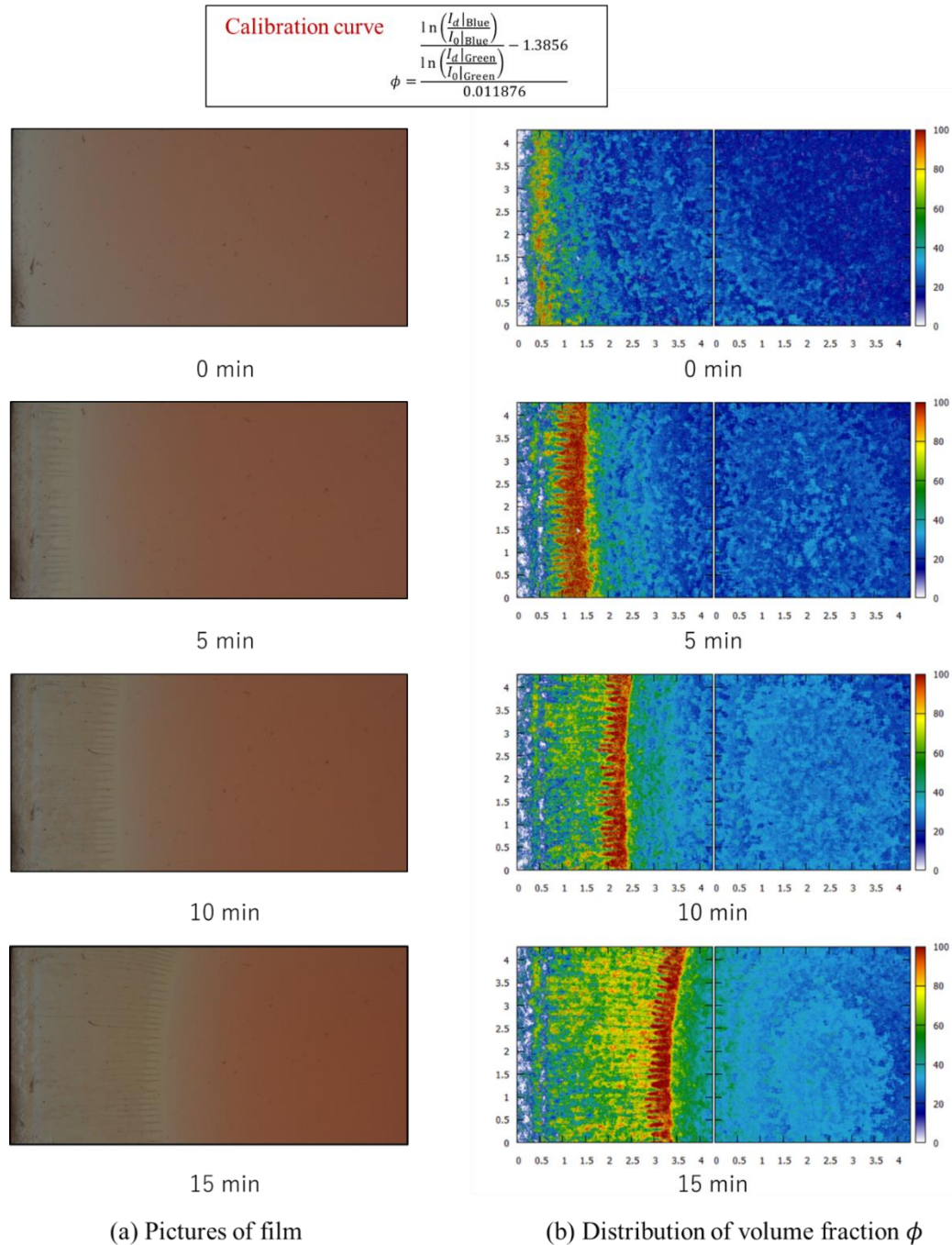


Fig. 4.10 (a) Photographs and (b) 2D-distributions of volume fraction of colloidal silica dispersion film during directional drying and at 0, 10, 20, 30 minutes after started drying.

#### 4.4. 第4章 結言

本章では、コロイド粒子(球状シリカ粒子)分散系液膜の乾燥過程における体積分率の空間的分布をデジタルカメラによる撮影画像より簡易的に測定する手法を提案および検討した。分散媒に対して色素を添加することで、コロイド(ナノ)粒子分散液に光の吸収性能を付与し、光の吸収量(透過量)から色素が溶けている分散媒の分量を予測し、体積分率を計算した。さらに2つの異なる波長の光を用いることで、膜厚が時間経過とともに変化する乾燥過程のような対象に対しても、膜厚による光の減衰量の違いを除去して測定できることを提案した。そして、画像のRGB値を用いることで、異なる波長の透過光強度を簡易的に評価できると考え、実際に実験を行い検討した。その結果、Directional drying 現象において発生するDrying-front に向かって体積分率が最密充填へと上昇している様子が確認できた。算出値も全体的にばらつきが小さく絶対値も妥当であり、本測定手法は十分な妥当性を有していることが示唆された。また、本手法はカメラに取り付けるレンズを変えることで高倍率で観測することも可能となる。実際にウルトラマクロレンズを用いてDrying-front 付近の体積分率の空間的分布を測定した結果、不均一な分布を有していることがわかった。実画像を基に算出しているため、クラック等の欠陥の発生と照らし合わせて考察が可能となる。また顕微鏡に理論的には適用することも可能であるため、欠陥の要因究明や乾燥過程における内部粒子の移動現象の解明につながる手法として期待できる。

このようにDrying-front が発生する液膜乾燥において、内部粒子の移動や乾燥膜厚などの各評価指標は空間的分布の評価が必要となる。そこで第5章では、Drying-front の移動と分子配向の関係性を乾燥時間と二色性分布の関係から評価し述べる。

## 第 4 章 使用記号一覧

---

記号 : 概要 [単位]

$\phi$  : 分散粒子の体積分率 [vol %]

$I_0$  : 入射光強度 [V]

$I_d$  : 膜厚  $d$  の物体を通過した際の透過光強度 [V]

$n''$  : 消衰係数 [-]

$d$  : 膜厚 [m]

$\lambda$  : 光の波長 [m]

$c$  : 分散媒に対する添加色素の濃度 [wt%]

$I_d|_{\text{Blue}}$  : 画像より検出される Blue 値 [-]

$I_d|_{\text{Green}}$  : 画像より検出される Green 値 [-]

## 第 5 章

---

# 液晶性色素の塗布による会合体配向膜 形成における光学異方性分布に及ぼす 乾燥時間の影響

### 5.1. 緒言

第 5 章では、液晶性色素の会合体配向膜の形成における最終工程である乾燥過程に着目する。

ガラス基板上に塗布された液晶性色素水溶液の液膜は乾燥し、色素会合体がガラス基板へと固着する。塗布により配向状態を誘起した場合、その状態を維持したまま固着できれば機能性の高い薄膜が得られる。液膜の乾燥は、膜表面からの一次元的な現象と液膜と基板の接触線付近からの三次元的な現象の 2 種類がある<sup>2)</sup>。本研究で扱う液晶性色素の塗布膜では後者の乾燥現象が律速であるため、時間経過とともに膜の周縁部から中央に向かって乾燥した固着領域が広くなり、液膜と固着領域の境界である気液固三相界面が中央に向かって進行する。1.3 節で述べたように、このように気液固三相界面の移動が伴う乾燥を *Directional drying* (または *Horizontal drying*, *Lateral drying*) 現象と呼び、Routh らによって詳しく研究されている<sup>39-41)</sup>。Routh らは気液固三相界面を *Drying-front* と呼び、乾燥過程において *Drying-front* に向かって内部粒子が移動してくことを実験および理論的に報告している<sup>40)</sup>。上述したように本研究で使用する液晶性色素水溶液の塗布膜においても *Drying-front* の移動が確認されており、この現象が乾燥後の会合体の配向性に大

きな影響を及ぼしていると考えられる。液膜表面からの一次元的な乾燥よりも **Drying-front** の移動が乾燥に対して支配的な因子となっているため、塗布膜形成から乾燥するまでの時間は塗布膜の位置の関数となり、場所によって異なる値となる。本研究では、液晶性色素の塗布膜の乾燥過程における **Drying-front** の移動を観察し、乾燥に要する時間の二次元的な分布を明らかにする。そして、乾燥時間分布と形成された薄膜の光学異方性分布の関係を評価し、光学異方性膜形成に及ぼす乾燥時間の影響を明らかにする。

## 5.2. 実験装置および試料

### 5.2.1. 塗布装置およびアプリケータ

本研究では第2章で用いた塗布装置(**Fig. 2.4**)と同様のものを用いる。またアプリケータは逃げ角のないドクターブレード型の EA2, EA10(**Fig. 2.5(b)**)を使用することで、這い上がりなどの塗布過程が膜厚に及ぼす影響を少なくする。塗布速度は 10 mm/s で一律とし、塗布条件はアプリケータと基板の Gap のみ 2  $\mu\text{m}$  と 10  $\mu\text{m}$  に変化させる。Gap を変えても伸張流動域の幅は変わらないことが3章で明らかになっているため、乾燥前の塗布膜に対して異なる点は、せん断流動域におけるせん断速度とひずみ量のみである。さらに、Yoshitake らによって会合体の配向はせん断速度に依存しないと報告されていることから<sup>32)</sup>、ひずみ量と膜厚以外は Gap を変えても乾燥前の塗布膜の状態はほとんど同等であるといえる。

塗布装置および塗布膜観察装置は調温調湿ブース内に設置した。精密調温調湿空調装置 Orion PAP01B-KJ(オリオン機械株式会社)により排出される所定の温度と湿度に設定した空気をブース内に連続的に供給することでブース内の条件を一定に保つ。本実験では塗布装置近傍で空気の状態をモニターし、温度を 25°C とし、湿度を 30% から 45% の間で設定した。測定中の温度と湿度の変動値はそれぞれ  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ,  $\pm 1.0\%$  以内である。

### 5.2.2. 乾燥過程の過渡的光学異方性測定

塗布薄膜の乾燥過程における光学異方性の時間変動を測定する装置の概略を **Fig. 5.1(a)** に示す。アプリケータ後方 10 mm の位置を測定点とし、消光(Extinction)の過渡的变化を測定・記録する。消光については第2章で *eq.(2.6)* によって表されることを示したが、ここでは物理的意味も含め詳細に述べる。複素屈折率  $n = n' + in''$  ( $i$  は虚数単位)を有する物体内を  $z$  方向に伝播する直線偏光(角速度  $\omega$ , 波長  $\lambda$ , 入射光の電場変動の振幅  $E_0$ )の光強度  $I$  は電場の振幅  $E$  に比例し、以下の式で与えられる<sup>58)</sup>。

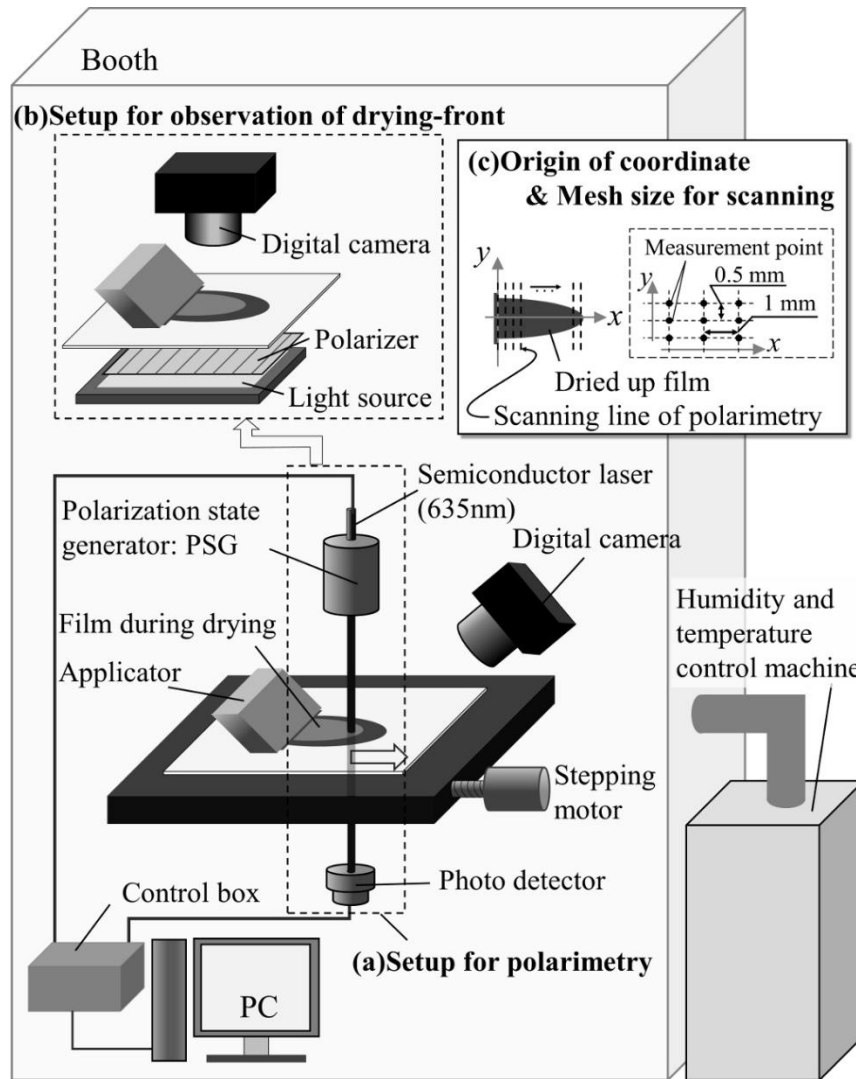


Fig. 5.1 Experimental apparatus for (a) measurement setup of transiently optical anisotropy during drying, (b) observation of moving drying-front. Origin of coordinate system and mesh size of scanning measurement on dried up film are shown in (c).

$$I \propto E = E_0 \exp\left(-\frac{2\pi}{\lambda} n'' z\right) \exp\left\{i\left(\omega t - \frac{2\pi}{\lambda} n' z\right)\right\} \dots\dots\dots (5.1)$$

すなわち光の強度は透過距離  $z$  および複素屈折率の虚部  $n''$  に関して指数関数的に減衰する. 直線偏光の光強度の減衰に関して偏光面により減衰率が異なる場合, すなわち  $n''$  が偏光面の方向により異なる場合, 光の減衰に関する異方性が生じており, この性質を直線二色性という<sup>62)</sup>. このとき  $n''$  はスカラー量ではなくテンソル量として表す必要があり, 直線二色性は屈折率テンソルの虚部における対角項の差  $\Delta n''$  で定義される. 直線二色性  $\Delta n''$  を有する膜厚  $d$  の物体を透過した波長  $\lambda$  の光の偏光方向による減衰量の差  $\delta''$  は  $\lambda$  と  $d$  を考慮して eq.(2.6) のように表される<sup>58)</sup>.

$$\delta'' = \frac{2\pi d}{\lambda} \Delta n'' \dots\dots\dots (2.6)$$

$\delta''$ は消光(Extinction)と定義される<sup>58, 62</sup>.  $\Delta n''$ は物体の物性値であるが, 消光は  $d$ と $\lambda$ に依存する量であり薄膜を透過する光に対して偏光解析を行うことで実測できる値である. eq.(2.6)に示すように消光の値は膜厚に比例して大きくなる. 本研究の場合, 入射光に直交する面内における分子の配向度によって直線二色性の大きさが変化し, この値から分子配向挙動を推測する. しかし乾燥過程のような膜厚が過渡的に変化する対象に対して, 直線二色性を直接測定することは困難であるため, 単純に減衰率の差として測定することができる消光を評価に用いる. 分子配向状態を定量化するためには膜厚の影響を排除して直線二色性として議論すべきであるがサブミクロン以下の薄い薄膜の二次元的な膜厚分布を消光測定と同時に評価することは容易ではない. 本研究では光の減衰量に注目し, 乾燥した薄膜の膜厚を消光測定と同時に簡易的に評価する方法を提案し, その結果をもとに直線二色性の分布を求める. 消光の測定には第2章と同様に回転素子法による高速偏光解析を適用した<sup>58, 61</sup>. 光学列は半導体レーザ, 半波長板回転式偏光変調器(PSG: Polarization State Generator), 試料, 受光器の順となっている. PSGは直線偏光の偏光面が高速で回転する光を形成することができるため, 乾燥過程のような過渡的に光学異方性および配向状態が変化する現象に対しても測定が可能となっている.

### 5.2.3. 乾燥時間と膜全域における光学異方性分布測定

薄膜の乾燥過程において Directional drying 現象が生じ, 膜の周縁部から中央に向かって Drying-front が移動する. そのため, 乾燥に要する時間は膜の各位置において異なり, 分布を持つ. そこで, 局所的な乾燥に要する時間が最終的な薄膜の光学異方性分布にどのような影響を及ぼすのかを評価する.

乾燥過程における Drying-front の移動の観察装置の概略を Fig. 5.1(b)に示す. 白色光源であるライトボックスに偏光フィルムを取りつけたものを光源として使用し, 塗布装置の下部に設置する. 偏光を使用することで液膜と乾燥膜の境界である Drying-front がより明確に可視化される. 塗布膜は垂直上方よりデジタルカメラで撮影され, Drying-front の二次元的な位置が動画として記録される. Fig. 5.1(c)に示す座標系において, 塗布膜中に流動方向(x方向)に対して1mm間隔, 幅方向(y方向)に対して0.5mm間隔で格子状に配置した観察点を設置し, 各観察点を Drying-front が通過する時間を動画から読み取り, 各観察点において塗布後から乾燥までに要する時間を算出した. ここで, 本研究で用いる乾燥時間について定義する. Fig. 5.2に膜の任意の点Pにおける乾燥時間の算出方法を示す. Fig. 5.2の経過時間  $t$  の時間軸より右側に塗布から乾燥完了までの全



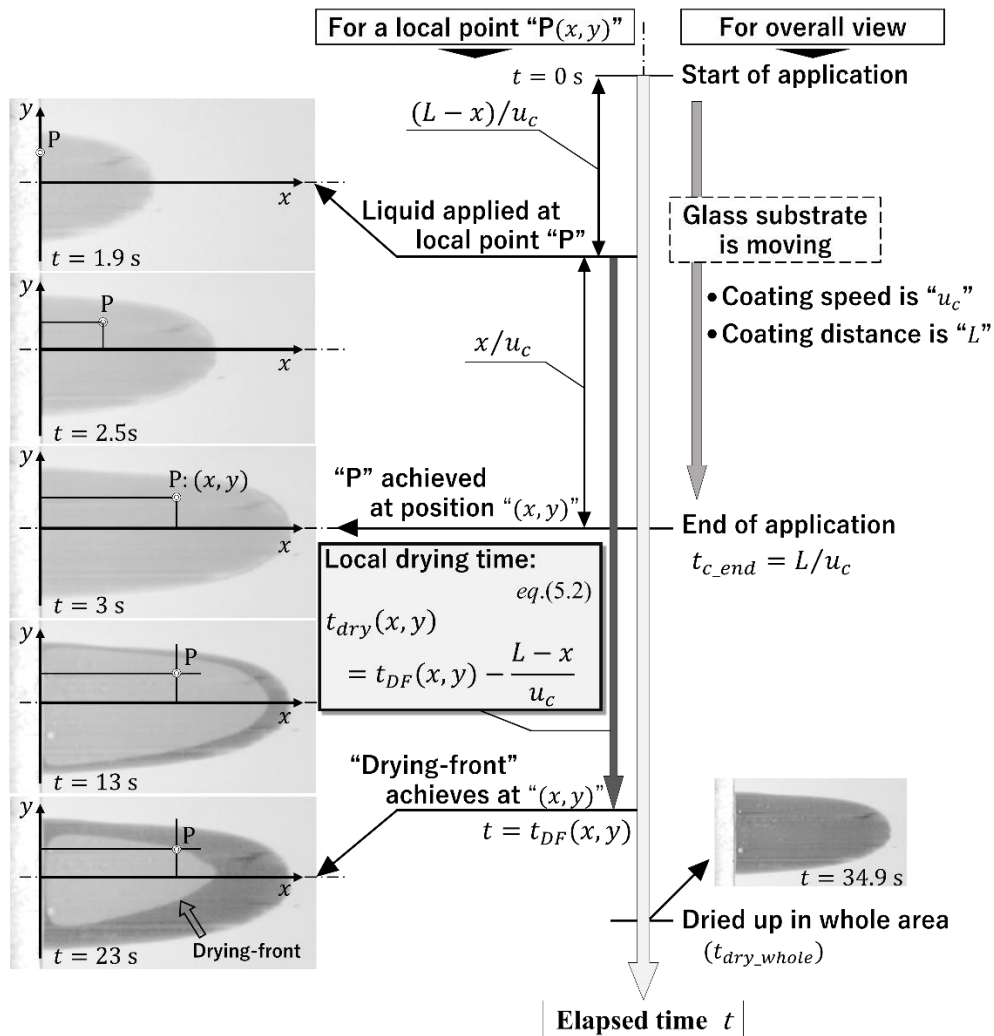


Fig. 5.2 Definition of local drying time  $t_{dry}$ .  $t$  shows elapsed time from start of application, and time of end of application is  $t = t_{c\_end} = L/u_c$ , when  $L$  and  $u_c$  show coating distance and speed, respectively. Drying-front is moved from edge to center of film with  $t$ , as shown in snapshot. Time when is achieved drying-front is function of position( $x, y$ ) of film and it is defined as  $t = t_{DF}(x, y)$ . Local drying time  $t_{dry}(x, y)$  is defined by time from application of thin film till time when drying-front passes at each local measurement point, as shown eq.(5.2).

体的な膜の様子について示し、左側に膜の任意の点における状態と経過時間の関係性を示している。まず塗布開始時を  $0 \text{ s}$  とした経過時間  $t$  を基本とし、塗布が終了した時刻を  $t_{c\_end}$  とする。塗布速度を  $u_c$ 、塗布時の基板の移動距離を  $L$  とした場合、 $t_{c\_end}$  は  $L/u_c$  となる。本研究では、任意の点における局所的な乾燥時間  $t_{dry}$  は、その点が塗布器から流出した時刻から Drying-front が通過するまでの時間として定義する。Drying-front が通過するまでの時間は位置( $x, y$ )の関数として  $t = t_{DF}(x, y)$  で示され、その任意の点が塗布器から流出した時刻は塗布方向の位置  $x$  の関数とし

て示される。したがって、乾燥時間 $t_{dry}$ は位置 $(x, y)$ の関数となり、次式を用いて算出できる。

$$t_{dr}(x, y) = t_{DF}(x, y) - (L - x)/u_c \dots\dots\dots (5.2)$$

また、乾燥が終了し固定された薄膜に対して、光学異方性の分布を測定した。今回使用した塗布装置はガラス基板を塗布のために塗布方向に移動させるだけではなく、その直交方向にもモーターにより精度よく移動できる。ガラス基板を二次元的に走査するように移動させ、中央に固定設置した光学異方性測定装置で乾燥時間の測定点と対応する位置 (Fig. 5.1(c)) における消光と配向角を測定した。光学異方性測定装置は Fig. 5.1(a) で示したものと同一ものを使用した。

#### 5.2.4. 試料

本研究では、液晶性色素として、Sunset yellow FCF (Sigma Aldrich 社製) の 36 wt.% 水溶液 (以下、SY36) と Biebrich scarlet sodium salt (Sigma Aldrich 社製) の 6 wt.% 水溶液 (以下、BSS6) の 2 種類の試料を用いた。いずれも所定の濃度と温度に調節することでネマチック液晶相を示し、塗布することで光学異方性を有する薄膜を形成する。Fig. 5.3 に BSS の化学構造を示す<sup>23)</sup>。この 2 種類の試料はネマチック液晶化する濃度が大きく異なり、同じサンプル量でも水分量が異なってくる。したがって、乾燥に要する時間がサンプル間で大きく違う。

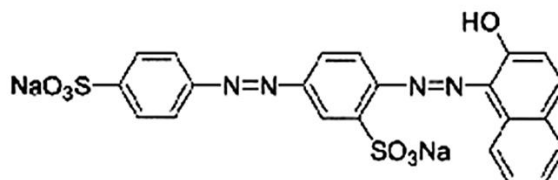


Fig. 5.3 Chemical structure of Biebrich Scarlet Sodium Salt<sup>23)</sup>.

### 5.3. 実験結果および考察

#### 5.3.1. 乾燥過程における消光の時間変動と Drying-front の移動

SY36 および BSS6 の塗布膜の乾燥過程における消光の時間変動の測定結果を Fig. 5.4 に示す。横軸は塗布開始時を 0 とした経過時間  $t$  を示し、縦軸は消光を示している。SY36, BSS6 どちらの膜もある時間を境に急激に消光の大きさが上昇し、その後緩やかな変化を示しながら定常値に達する。BSS6 の液膜乾燥の場合、塗布直後から消光が上昇する前までの領域において、大きな振幅を伴った正弦的な変動を示した。SY36 ではこの領域において、BSS6 のような周期的な変

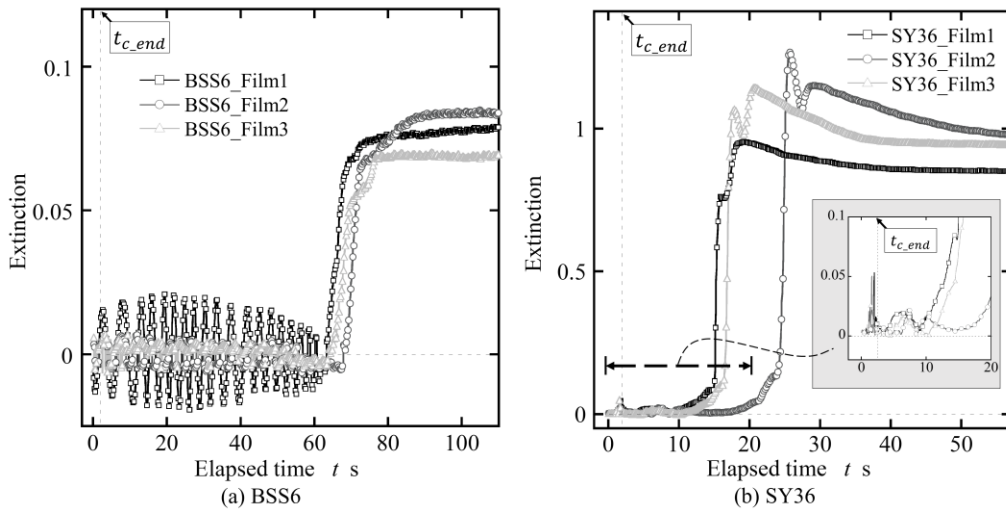


Fig. 5.4 Transient behavior of extinction on application films of (a) BSS6 and (b) SY36 during drying. Applicator gap is  $2\mu\text{m}$ .

動挙動は見られないが、塗布直後に消光は一度増加し、その後減少傾向を示したのち、周期性の有無の判断ができる前に、消光は急上昇を示す。この変動の振幅は BSS6 の場合とほぼ同等であった。また SY36 の場合、消光の急上昇領域において極大・極小を示すステップ的な変化が発生し、消光の値はいったんオーバーシュートしてから減少して定常値に達する。これらの現象をより詳細に検討するため、Fig. 5.4 に示した光学測定と同時に斜方からデジタルカメラで撮影を行った動画から消光の測定点（レーザー光通過点）を Drying-front が通り抜ける時間帯を求め、消光および透過光強度  $I$  の時間的変化と比較する。その結果を Fig. 5.5 に示す。Fig. 5.5 の灰色の時間帯に Drying-front が測定点を通っており、Drying-front の通過時に会合体の配向性が急激に向上したことがわかる。このように、Drying-front の挙動は液膜乾燥における消光の変動挙動と密接に関係している。また SY36 において消光の正弦的変動を示していない理由として、試料が高濃度であることから乾燥速度が速く、Drying-front の通過が BSS6 よりも早い段階で生じていることが考えられる。Fig. 5.5(a) に示すように BSS6 の塗布直後から乾燥前までに現れる消光の正弦的変動は透過光強度の変動と同期していることがわかる。透過光強度の変化は本実験においては(i)膜厚の変化、あるいは(ii)散乱の発生、に主に影響される。撮影された BSS6 膜の様子から散乱状態に影響を与えるようなテクスチャ形成や色合いの変化は観察されなかったため、液膜厚さが変動している可能性がある。液膜厚さが変化したと考えれば、消光測定用レーザー光の光路長が  $I$  とともに変化し、消光の計測値が  $I$  と同期して周期的に変動することは合理性がある。乾燥過程において液膜厚さに変動が生じる現象としてマランゴニ対流による膜厚方向の渦対流が挙げられる<sup>2)</sup>。この渦対流の発生条件は表面張力こう配と粘性力の比であるマランゴニ数によって定められ、ある臨界マランゴニ数を超えた場合に発生する。本研究における消光および透過光強度の正弦的変動挙動がこの

渦対流によるものと仮定した場合、マランゴニ数は色素濃度が低く粘度の低い BSS6 では臨界値を超えるほど高く、SY36 では臨界値を下回ったために正弦的変動が生じなかったと推察できる。ただし、本研究では Drying-front の挙動に注目し、これらの溶液における臨界マランゴニ数の詳細については議論しない。

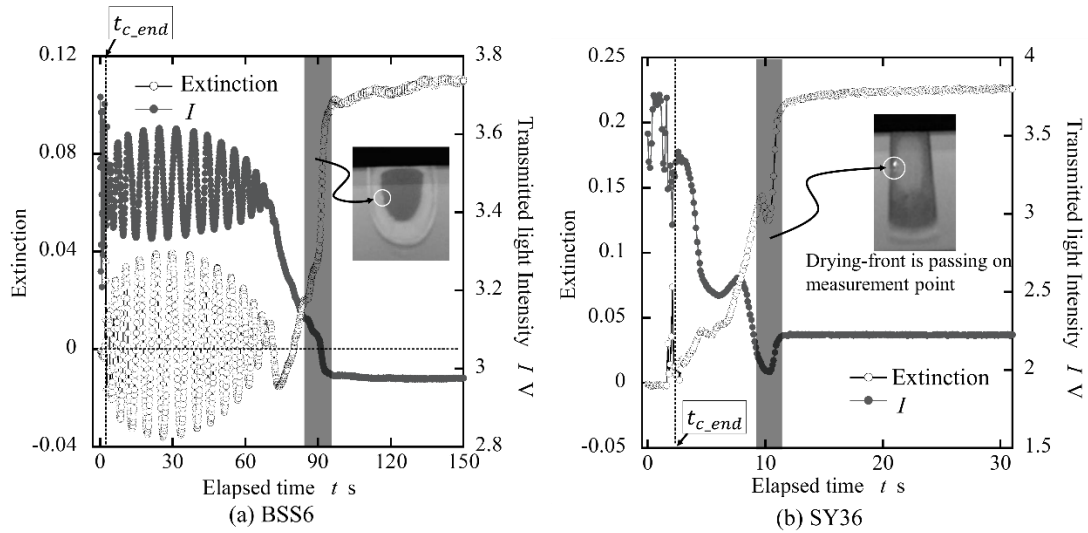


Fig. 5.5 Relationship between drying-front and extinction/transmitted light intensity behavior on application film in drying process. Time when drying-front passes on measurement point is shown as gray color region.

Fig. 5.1(b)の装置を用いて薄膜の乾燥過程を膜上方より撮影した画像を Fig. 5.6 に示す。Drying-front の通過により膜の消光が急上昇することより、光源に白色光の直線偏光を用いることで、Drying-front を色の違いから明確に区別できる。Fig. 5.6(b)に示す SY36 の乾燥過程では、可視化した Drying-front が BSS6 に比べ不鮮明であった。これは Fig. 5.5(b)に示した透過光強度  $I$  が Drying-front 通過時にいったん大きく低下することと関連する。そのとき、消光も同時にいったん極小値を示してから増加を続け定常に達する。これらは SY36 の Drying-front 近傍の領域が単一なステップの状態ではなく、ある程度の幅を持つ境界であり、複数の段階的な変化を含んでいることを示す。コロイド液膜の観察においても Drying-front の手前液膜領域において、水分量や粒子充填の度合いによって Drying-front とは異なる境界が同時に発生することが確認されており<sup>39-41)</sup>、その境界と Drying-front の間隔が粘度や膜厚、乾燥速度などに依存し、高粘度になると間隔が広がることが報告されている<sup>40)</sup>。SY36 の Drying-front が不鮮明になる原因として、上述した Drying-front とは異なる境界と Drying-front の間隔が広がったことが考えられる。また、SY36 においては、Drying-front の通過時に単純な水分量の変化に加えて会合体の配向状態に関わる変化が複合して発生していると考えられる。Horowitz ら<sup>21)</sup>の示した相図から Sunset Yellow FCF 水溶液は色素

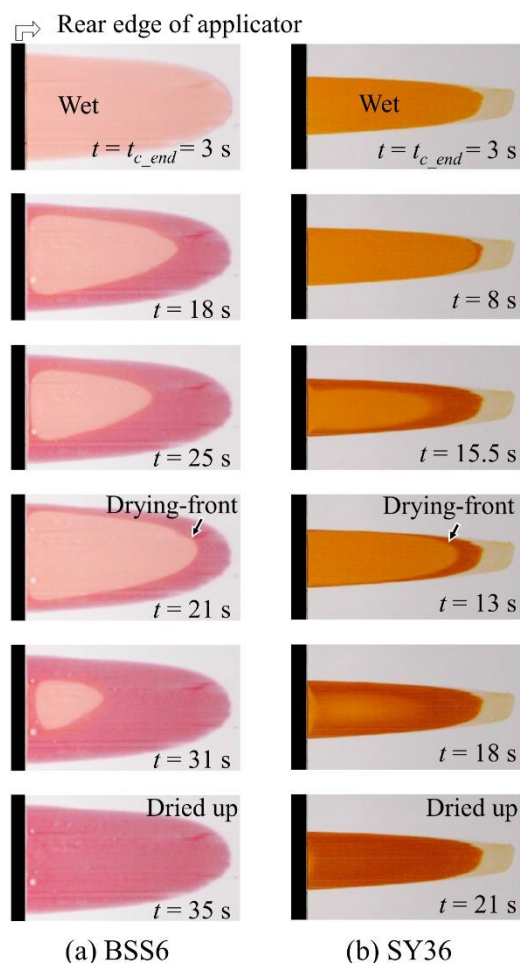


Fig. 5.6 Snapshots during drying of application thin film of (a) BSS6 and (b) SY36. It shows from stopped application process ( $t_{c\_end}$ ) to finished drying in film. These films were made by using applicator that applicator gap is  $2\ \mu\text{m}$ .

濃度が 41 wt.%を超えるとヘキサゴナル相に転移する。このため Drying-front 近傍での濃度上昇に伴いネマチック相からヘキサゴナル相への相転移が発生した可能性も考えられる。一方、BSS6 では Drying-front 通過中に消光と透過光強度が不連続に変化する位置は見られるが、極大・極小を伴うほどの大きな変化は発生しない。測定点を Drying-front が通過するのに要する時間は水分量が多いことから BSS6 のほうが SY36 より遥かに長く、Drying-front 通過に伴う会合体の運動がゆっくりと進行することや低粘度による会合体の運動性の高さなどが消光や透過光強度の急激で大きな変動を抑制したと考える。

このように、Drying-front の移動と消光の上昇に密接な関係が見いだされた。Drying-front の移動に関しては移動速度や移動方向など検討すべき要因が様々あるが、本研究では塗布膜の形成から Drying-front 通過までの時間、すなわち乾燥時間に注目する。なお、Drying-front 通過後の

膜中にも微量ではあるが水分が残っており, Fig. 5.5 に示すように, **Drying-front** 通過後は光学データがほぼ一定値で安定している. このため本研究で定義している乾燥時間は厳密な意味での乾燥を表さないが, **Drying-front** の移動と乾燥の関係を表す指標としては妥当な定義と考える.

### 5.3.2. SY36 塗布膜の光学異方性分布および透過光強度を用いた二色性・膜厚の評価手法

Fig. 5.6 に示したように本論文で対象としている液膜では膜の周縁部から中央に向かって乾燥が進行し, 液膜の各位置によって **Drying-front** の移動する方向, 速度, 通過するまでの時間がそれぞれ異なってくる. そこで乾燥時間が最終的な消光に及ぼす影響を明らかにするため, まず乾燥膜の消光の二次元分布を求める.

Fig. 5.7 に SY36 の乾燥後の薄膜における消光分布を示す. 乾燥膜全域にわたって Fig. 5.1(c) で示す格子状の観察点において測定された消光を, 図中のカラースケールを用いて表している. Fig. 5.7(a)および(b) はそれぞれ Gap = 2, 10  $\mu\text{m}$  のアプリケータで塗布した膜厚の異なる乾燥膜に対する測定結果である. いずれの膜も周縁近傍で消光が低く, それ以外の部分では中央に向けて消光の値がわずかに高い. また, Gap = 10  $\mu\text{m}$  のアプリケータを用いた膜の方が消光の値が大きくなっていることがわかる. 消光は膜の厚さと直線二色性の両者に依存して変化するため, 会合体の配向度が同一でも膜が厚いと消光は高くなる. 薄膜内の会合体の配向状態を議論するためには膜厚の影響を除去し, 直線二色性として比較する必要がある. 0.01~2  $\mu\text{m}$  程度の膜厚を塗布膜領域全体の分布として測定することは容易ではない. 一方, Fig. 5.5 および前節で示した考察より透過光強度  $I$  に対して膜厚は支配的因子である. そこで本研究では光学異方性測定装置で検出される透過光強度  $I$  を用いて膜厚分布を推定し, 簡易的に直線二色性を求める.

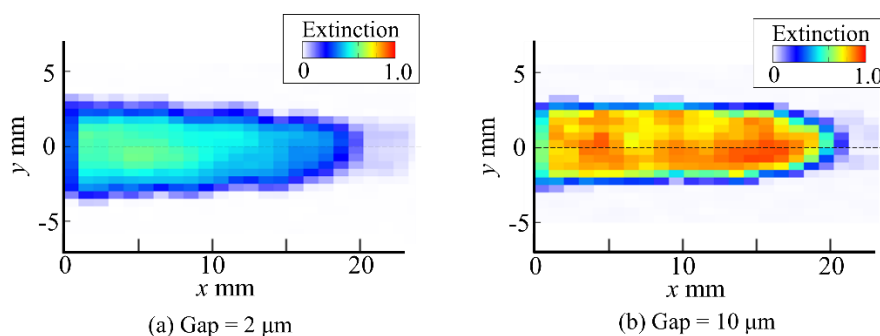


Fig. 5.7 Two-dimensional distribution of extinction on dry films of SY36. These films were made by using applicators that applicator gap are (a) 2  $\mu\text{m}$  and (b) 10  $\mu\text{m}$ , respectively.

4.2.1 節で示したように、均質な膜を光(波長  $\lambda$ )が透過する際の光強度は Lambert-Beer の法則<sup>73)</sup>で与えられ、膜厚  $d$  に対して指数関数的に減衰する(eq.(4.1)')。

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left(-\frac{4\pi n''}{\lambda} d\right) \dots\dots\dots (4.1)'$$

ここで、 $I$ は透過光強度、 $I_0$ は入射光強度、 $n''$ は消衰係数を示す。 $I_0$ は塗布前のガラス基板のみにおける透過光強度  $I_{\text{glass}}$  に置き換え、塗布膜の消衰係数が薄膜全域に対して一定( $n'' = \text{const.}$ )であると仮定した場合、eq.(4.1)'より膜厚は eq.(5.3)で表され、塗布膜の直線二色性が薄膜内の光路長(厚さ  $z$  方向)全域にわたって一定( $\Delta n'' = \text{const.} \neq f(z)$ )と仮定した場合、eq.(2.6), (4.1)'より、直線二色性は eq.(5.4)で簡易的に表すことができる。

$$d \propto -\ln \frac{I}{I_{\text{glass}}} \dots\dots\dots (5.3)$$

$$\Delta n'' \propto \frac{1}{c} = \frac{\delta''}{-\ln(I/I_{\text{glass}})} \dots\dots\dots (5.4)$$

ここで、 $c = 2 n'' / \Delta n''$ である。薄膜の実際の厚さが測定できれば eq.(4.1)'の関係から SY36 の塗布膜に関する  $d$  と  $I$  の関係式が得られる。この検定作業が今回は困難であったため、eq.(5.3)の右辺の式、すなわち  $-\ln(I/I_{\text{glass}})$  を膜厚に比例する物理量、膜厚係数 (film thickness factor) と定義し、膜厚を代表する値として考察に使用する。直線二色性に関しても eq.(5.4)に示すように膜厚係数を用いて光路長の影響を排除した値、すなわち  $1/c$  を二色性係数(dichroism factor)として定義する。乾燥膜から得られた消光および透過光強度の分布から新たに定義した二色性係数と膜厚係数を算出し、それらの分布を求めた。その結果を Fig. 5.8 に示す。Fig. 5.8(b)より Gap が大きいと膜厚が厚くなるという妥当な結果が得られた。また、Fig. 5.8(a)の Gap = 10  $\mu\text{m}$  における二色性係数  $1/c$  の

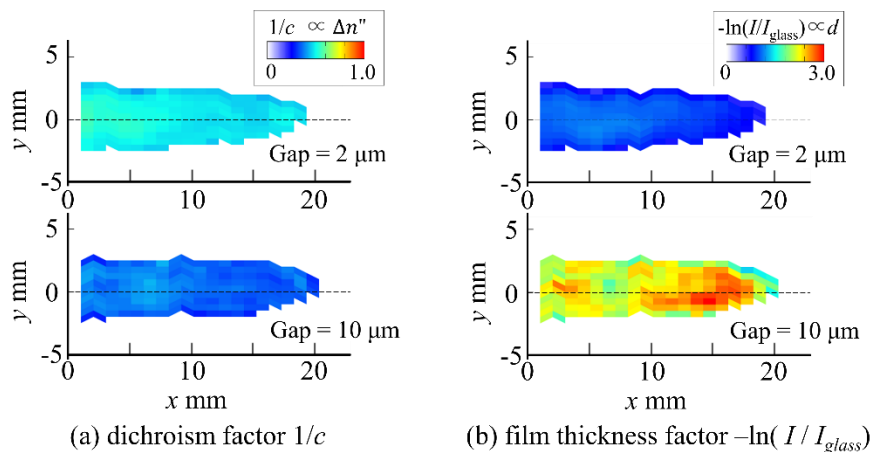


Fig. 5.8 Two-dimensional distribution of (a) dichroism factor and (b) film thickness factor on dry films of SY36. Film sample is same as film of figure 5.7.

分布は Fig. 5.7(b)で示した消光分布よりも均一性が高く、消光の空間的なばらつきは膜厚の影響が強かったことが分かる。さらに、Fig. 5.8(a)より二色性係数  $1/c$  は、Gap = 2  $\mu\text{m}$  のアプリケーションを用いた塗布膜の方が高い値を示す。Fig. 5.7の消光分布で Gap = 10  $\mu\text{m}$ の方が高い消光を示していたのは膜が厚いためであり、会合体の配向は Gap が狭いほうが良好となることが明らかとなった。

### 5.3.3. SY36 塗布膜における乾燥過程と二色性および膜厚の関係

Fig. 5.7, 5.8で示した膜を作成した際にFig. 5.1(b)の装置を用いて同時に撮影した動画をもとに、Fig. 5.7, 5.8の観察点と対応する位置において、塗布終了時から Drying-front が通過するまでの時間 $t_{DF}$ を算出し、eq.(5.2)を用いて各点における局所的な乾燥時間 $t_{dry}$ を算出した。Fig. 5.9に乾燥時間の分布をカラースケールを用いて示す。乾燥時間は膜の中央の方が高く、Gap = 10  $\mu\text{m}$ の膜の方が長いことがわかる。ここで、Fig. 5.8で示した二色性係数および膜厚係数の分布とFig. 5.9で示した局所的な乾燥時間の分布の関係性をFig. 5.10に示す。横軸は乾燥時間でFig. 5.10(a)の縦軸は二色性係数、Fig. 5.10(b)の縦軸は膜厚係数を示している。Gap = 2  $\mu\text{m}$ の場合、膜の二色性係数は乾燥時間に依存せず膜全体にわたりほぼ一定であり、乾燥時間の増加は膜厚の増加とよく対応する。一方 Gap = 10  $\mu\text{m}$ の場合、2  $\mu\text{m}$ に比べ二色性係数の平均値は低くなり、ばらつきも大きい。さらに膜厚係数は乾燥時間の増加に伴い上昇するが、2  $\mu\text{m}$ に対して 10  $\mu\text{m}$ の結果はばらつきが大きい。これらの原因として2つの可能性が考えられる。1つ目は塗布過程におけるアプリケーション Gap の違いに伴うせん断ひずみ量の差である。塗布過程にて試料にせん断流動が生じるとき、試料内の各ドメインが融合しモノドメイン状態へと近づき、会合体は配向する。この融合が不十分であると膜全域における配向度の分布は不均一になってしまうことが予測される。このドメインの融合は高せん断速度や高ひずみ量によって促進される現象であるが、Yoshitake ら<sup>32)</sup>の報告によると、本研究のせん断速度域ではせん断速度の違いは膜の光学異方性にほとんど影響を及ぼさないとされている。そのため、Gap = 2  $\mu\text{m}$ の場合、ひずみ量が大きくなり、せん断流動中のドメインの融合およびアライニングが促進され、会合体の配向度(直線二色性)は高く、より均一性が高くな

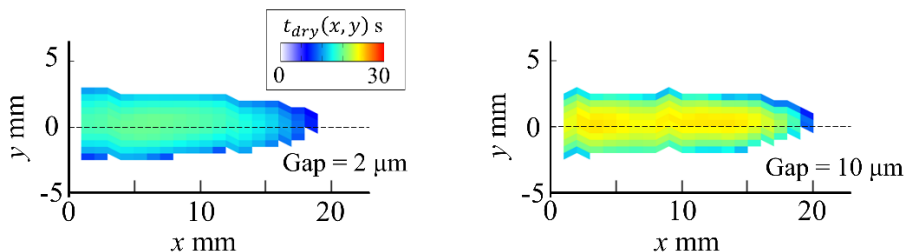


Fig. 5.9 Two-dimensional distribution of drying time  $t_{dry}$ . Film sample is same as film of figure 5.7 and 5.8.



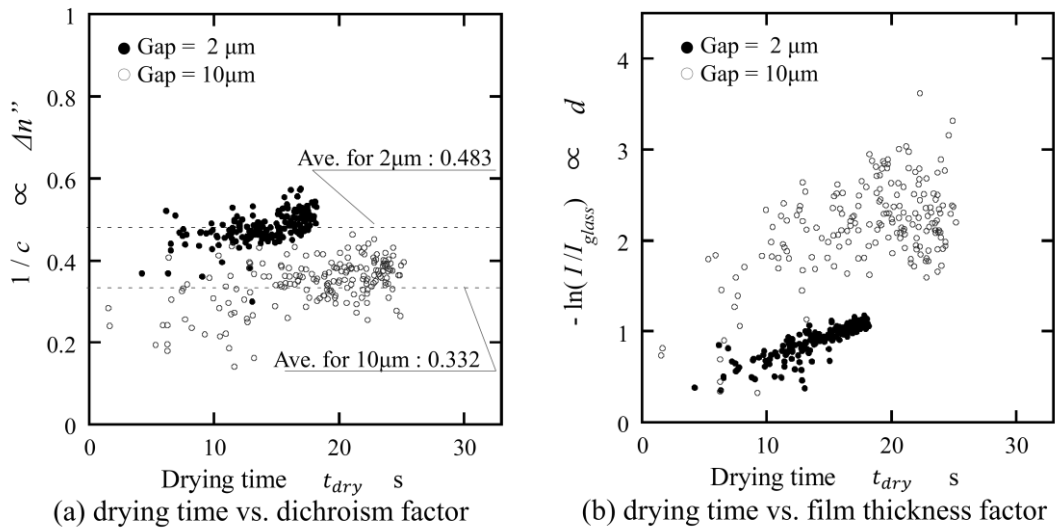


Fig. 5.10 Relationships between drying time and (a) dichroism factor and (b) film thickness factor on SY36 films.

ったと考えられる。2つ目は乾燥過程における膜内部の輸送、移流現象と膜厚の関係である。本研究のような **Drying-front** の移動が生じる乾燥現象では蒸発による熱こう配や毛管圧により膜内部で粒子や分散媒の流動が生じることが報告されている<sup>39)</sup>。薄い液膜内では固体基板の壁面の影響を強く受け液膜内部での液体の輸送現象は抑制されるが、**Gap = 10 μm** のように膜厚が厚くなると壁面の影響が弱まり乾燥過程における輸送・移流現象は強くなると考えられる。そのため、会合体の配向度は低下し、均一性も悪くなったと予測できる。**SY36** の結果だけでは2つの予想される原因のどちらが支配的であるか判断できないため、濃度が薄く乾燥時間の長い **BSS6** の結果と合わせて考察する。

#### 5.3.4. **BSS6** 塗布膜における乾燥過程と二色性および膜厚の関係

**Fig. 5.11(a)**に **BSS6** の乾燥後の薄膜の二色性係数分布を、**Fig. 5.11(b)**に二色性係数と乾燥時間の関係を示す。**Fig. 5.11(a)**に示す **BSS6** の二色性係数分布は **Fig. 5.8(a)** の **SY36** に比べて明らかに均一性が悪い。さらに、**Fig. 5.11(b)**より二色性係数と乾燥時間には相関性が見られず、**Gap** の影響も見られない。5.3.1節 **Fig. 5.4, 5.5** で示したように **SY36** では水分量の違いにより **Drying-front** の通過時間が短く、通過時の消光や透過光強度の挙動に極大・極小を示すことより、水分量の低下に伴う相変化や会合体の配置の変化が急速に発生することが示唆された。消光や透過光強度に明確な変化が現れるためには、相変化あるいは会合体の配向状態の変化が測定領域(レーザー径 0.12 mm, 光路長は膜厚)内においてはほぼ同時に揃って発生する必要がある。**BSS6** でも相

変化は発生するはずであるが、消光の大きな変化を起こさないのは、計測領域内での変化が同時ではないためと推察される。Drying-front 通過前の膜内部の流動や長時間にわたるゆっくりとした Drying-front の通過が配向状態の乱れを誘起していると考えられる。また、Yoshitake ら<sup>32)</sup>の報告にあるように BSS6 は SY36 に比べて粘度が約半分程度と低い。粘度の違いも Drying-front 通過前後の流動の大きさに関係すると思われる。これらより、乾燥後の二色性係数の不均一性の発生には塗布過程のひずみ量や擾乱などよりも乾燥過程の影響が大きく、乾燥時間を短くすることが均一な膜を形成するために重要な要因であることがわかった。Drying-front 通過時の二色性の極大・極小値の発生や通過前の周期的変動など新たに見いだされた現象についても乾燥膜の均一性に影響を与える因子として考えられるため、これらについては今後詳細な検討が必要と考える。

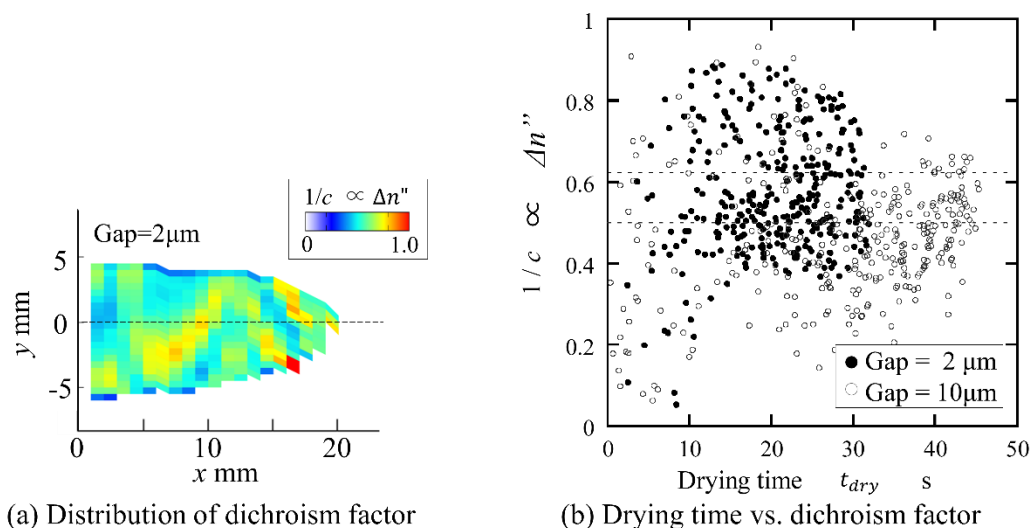


Fig. 5.11 Relationship between local drying time and distribution of dichroism factor on BSS6 films. (a) shows two-dimensional distribution of dichroism factor on dry film what is made by using applicator of gap = 2  $\mu\text{m}$ . (b) shows relationship between  $t_{dry}$  and  $1/c$  of application films which were made by using applicators of gap = 2, 10  $\mu\text{m}$ .

#### 5.4. 第 5 章 結言

本章では、液晶性色素の塗布による会合体配向を利用した光学異方性薄膜形成プロセスのうち、乾燥過程における配向状態の変化について実験的に検討を行った。乾燥膜の光学異方性分布と乾燥時間の分布から、乾燥時間が会合体配向に及ぼす影響を評価した。以下に得られた結果をまとめる。

塗布された液膜の乾燥過程において、Drying-front が通過する際の消光の過渡的な急上昇の様子を実測し、試料により消光が極大・極小値を伴って変化する様子が見いだされた。さらに、薄

膜における膜厚の効果を排除して直線二色性の分布を評価する新たな手法として、消光と同時測定される透過光強度により正規化した二色性係数および膜厚係数を定義した。これらを用いて薄膜全体にわたる二色性係数の分布を求めた。Drying-front の移動より乾燥時間の分布を求め、二色性係数との関係性を評価したところ、乾燥後の薄膜の二色性係数の分布は塗布における液膜の厚さが厚い場合、および試料濃度が薄く粘度が低い場合、乾燥過程で配向状態が悪化し、二次元的に不均一な状態となることが分かった。二次元的な均一性がよく、高い配向状態を持つ薄膜を形成するためには、濃度の薄い BSS6 で観察された消光の時間的変動現象や塗布直後から乾燥までの消光の二次元的な分布の変化などを詳細に検討し、会合体の配向を悪化させる要因を明確にする必要があると考えられる。また BSS6 のように濃度の薄い膜に対しては乾燥過程における膜内部の粒子・分子の移動が活発になるため、空間的に濃度の分布が発生し、不均一な膜厚分布を示すことも示唆された。

## 第 5 章 使用記号一覧

---

記号	: 概要 [単位]
$E$	: 電場の振幅 [N/C]
$E_0$	: 入射光の電場変動の振幅 [N/C]
$\omega$	: 透過光強度 (光学測定時に検出される光強度の平均値) [rad/s]
$I$	: 透過光強度 (光学測定時に検出される光強度の平均値) [V]
$I_0$	: 入射光強度 [V]
$n''$	: 消衰係数 [-]
$I_{\text{glass}}$	: ガラス基板のみの透過光強度 [V]
$d$	: 膜厚 [m]
$\lambda$	: 光の波長 [m]
$\Delta n''$	: 二色性 [-]
$\delta''$	: 消光 [-]
$u_c$	: 塗布速度 [m/s]
$L$	: 塗布距離 (ガラス基板の移動距離) [m]
$t$	: 塗布開始を 0s とした経過時間 [s]
$t_{c\_end}$	: 塗布が終了した時刻 [s]
$t_{DF}$	: 塗布膜のある任意の点 $(x, y)$ において Drying-front が通過する時間 [s]
$t_{dry}$	: 本論文における局所的な乾燥時間 [s], (ある点が塗布器から流出した時刻から Drying-front が通過するまでの時間)
$-\ln(I/I_{\text{glass}})$	: 膜厚係数 [-]
$1/c$	: 二色性係数 [-]

## 第 6 章

---

### 結論

本研究は、液晶性色素など配向性を有する複雑流体を塗布することで機能性薄膜を製造する技術に関して、塗布膜形成過程および乾燥過程における配向状態の過渡的な挙動、さらに乾燥過程が空間的均一性について及ぼす影響を実験的に明らかにすることが目的である。また、その中で、生産現場および研究現場で重要な因子である液膜状態の過渡的变化を、簡易で汎用性のある手法で測定する技術を開発し、これにより、各形成プロセスが配向状態に及ぼす影響を明らかにする。

棒状色素会合体のネマチック相にある液晶性色素の薄膜塗布において、塗布器出口から自由表面が形成される流れ場の会合体の配向性を光学異方性から評価し、自由表面の形成過程における湾曲した液面の平面伸張流れとの関係性を議論した。さらに、塗布器後壁においてアプリケーション Gap の数十倍にも試料が這い上がる現象が膜厚に及ぼす影響を明らかにした。この場合に生じる平面伸張流れは液膜表面近傍で強く作用することにより、分子配向は膜厚方向に分布を有することが予測されることから、液膜表面近傍の分子配向挙動を過渡的に評価する手法を開発した。ここでは、液膜の反射率異方性を測定するエリプソメトリー法に、回転素子型の偏光変調器を用いた手法を応用し、液膜表面の分子配向状態の乾燥過程における過渡的变化を評価した。また、膜の品質を決定する最終工程である乾燥過程において、液膜内部の粒子・分子の挙動を過渡的に空間的に把握するために、体積分率分布を一般的なデジタルカメラで撮影した画像の RGB 値より簡易的に評価する新手法を開発した。これらの測定手法により得られた結果から、分子配向薄膜の形成において、乾燥過程は膜の空間的均一性に大きく影響を及ぼすことが示唆されたため、液晶性色素の塗布膜乾燥における Drying-front の移動を観察し、乾燥に要する時間の二次元的な分布を明らかにした。そして、乾燥時間の分布と形成された薄膜の光学異方性分布の関係を評価し、乾燥時間が分子配向膜形成に及ぼす影響を評価した。

以下に各章で得られた結論についてまとめる。

第1章【序論】では、薄膜形成技術における塗布過程と乾燥過程に関する従来の研究について述べ、本研究で用いた液晶性色素に対して従来の研究内容をもとに解説した。そして、分子・粒子分散系の塗布・乾燥薄膜形成技術の確立のために、形状異方性分子の塗布過程・乾燥過程における配向挙動を明らかにすること、さらに薄膜の品質を決定づける乾燥過程中的薄膜の過渡的状态を評価する新たな手法の開発を目的とすることを示した。

第2章【液晶性色素の塗布による会合体配向膜形成における塗布器出口付近の流れ場が色素会合体の配向挙動に及ぼす影響】では、塗布器出口の形状が異なるアプリケーションを使用し、試料の這い上がりの有無に伴う自由表面形成時の表面速度分布の違いを評価した。這い上がりが生じない場合は、アプリケーション後端から表面速度は上昇し、平面伸張流動が発生していることが明らかとなった。これに対し、這い上がりが生じると、その領域に塗布方向とは逆方向に試料が移動する流れが観察され、滞留が生じていることがわかった。さらにその滞留領域の後方には表面速度が上昇する平面伸張流動が生じ、その伸張領域の幅は這い上がりがない場合とほぼ同等であることがわかった。伸張流動場における光学異方性測定の結果、伸張流動場では安定した高い光学異方性が検出されるが、伸張領域の後流域ではその光学異方性は減少し、伸張によって誘起された配向が緩和していく様子が確認された。また、這い上がり高さは塗布速度に依存し、塗布速度が遅いと這い上がり高さは高くなる。また這い上がり高さはアプリケーションと基板の隙間(Gap)の十数倍にも及ぶが這い上がりの有無は膜厚にはほぼ影響を与えない。しかし、塗布初期過程のように這い上がりによる滞留領域が急成長していく過程では、その領域に試料が供給され、その分膜厚は低くなる。そのため這い上がり高さの過渡的变化と膜厚分布には高い相関を示すことを明らかにした。

第3章【反射率異方性を用いた液膜表面の分子配向挙動の過渡的測定手法】では、液膜表面における反射率の異方性から液膜の配向状態の時間的变化に対する評価を試みた。小型軽量で、光学素子のアライメント調整や複雑な測定機器が不要な回転半波長板型偏光変調方式を用いて入射光の偏光面を高速に回転させ、反射光の光強度信号の周期的変動の最大、最小値からS偏光およびP偏光に対する反射率を求める装置を作製した。試作装置では1秒間に約200データの時間分解能で配向状態を評価できた。この装置によりHPC塗布膜のせん断によって誘起されたネマチック相が乾燥過程においてコレステリック相へと変化する様子を測定し、透過光による複屈折・二色性同時測定の結果と比較した結果、非常に高い相関性があり、反射光異方性による配向状態の評価は妥当性を有していることが示された。本手法は反射光を用いるため、炭素繊維などの黒色試料や光を透過しない基板上の薄膜など透過光での評価が難しい液膜に対しての応用が期待される。

第4章【コロイド粒子分散系液膜の乾燥過程における体積分率分布の過渡的測定手法】で

は、コロイド粒子(球状シリカ粒子)分散系液膜の乾燥過程における体積分率の空間的分布をデジタルカメラによる撮影画像より簡易的に測定する手法を提案および検討した。分散媒に対して色素を添加することで、コロイド(ナノ)粒子分散液に光の吸収性能を付与し、光の吸収量(透過量)から色素が溶けている分散媒の分量を予測し、体積分率を計算した。異なる波長の光を用いることで、膜厚が未知の対象に対しても膜厚による光の減衰量の違いを除去して測定ができることを提起し、画像の RGB 値を用いることで、異なる波長の透過光強度を簡易的に測定し、測定手法妥当性を評価した。Directional drying 現象において発生する Drying-front に向かって体積分率が最密充填へと上昇している様子が確認でき、算出値も全体的にばらつきが小さく絶対値も妥当であり、本測定手法は十分な妥当性を有していることが示された。さらに本手法の応用例として、ウルトラマクロレンズを用いた高倍率下においても空間的体積分率分布の測定ができ、乾燥過程では体積分率の不均一な分布が生じることがわかった。本手法は実画像を基に測定を行っているため、クラック等の発生位置や形状と体積分率分布を照らし合わせて評価することで、クラックなどの欠陥の原因究明などの解明に非常に有効な手法として期待される。

第5章【液晶性色素の塗布による会合体配向膜形成における光学異方性分布に及ぼす乾燥時間の影響】では、塗布された液膜の乾燥過程における光学異方性の過渡的挙動と、乾燥膜の光学異方性分布に乾燥時間が及ぼす影響を評価した。液晶性色素の塗布液膜において Drying-front が通過する際の消光の過渡的な急上昇の様子を実測し、試料により消光が極大・極小値を伴って変化する様子が見いだされた。さらに、薄膜における膜厚の効果を排除して直線二色性の分布を評価する新たな手法として、消光と同時測定される透過光強度により正規化した二色性係数および膜厚係数を定義した。その二つの係数の分布と乾燥時間の関係性を評価した結果、乾燥時間は会合体の配向に直接影響は与えないが、乾燥時間に深く関係する塗布膜の厚さや試料の濃度は乾燥後の薄膜の配向性の分布に特徴的な影響を及ぼした。乾燥後の薄膜の二色性係数の分布は塗布における液膜の厚さが厚い場合、および試料濃度が薄く粘度が低い場合、乾燥過程で配向状態が悪化し、二次元的に不均一な状態となることを明らかにした。また濃度の薄い膜に対しては乾燥過程における膜内部の粒子・分子の移動が活発になるため、空間的に濃度の分布が発生し、不均一な膜厚分布を示すことも示唆された。

第6章【結言】本論文の各章で得られた知見についてまとめた。

以上の結論から、形状異方性粒子・分子が塗布過程において配向する挙動、とくに塗布器出口の流れ場が薄膜に及ぼす影響について明らかにし、膜厚方向および薄膜表面方向の空間的な分子・粒子の移動や配向性の過渡的な分布変化に対して、簡易的に測定評価する技術を示し、さらに塗布によって誘起された配向状態に乾燥過程が及ぼす影響を明らかにした。

## 参考文献

---

- 1) Y. Harazaki, “コーティング光学”, (1971), 朝倉書店, Tokyo.
- 2) Y. Yamaguchi, *et al*, “分散・塗布・乾燥の基礎と応用—プロセスの理解からものづくりの革新へ”, (2014), テクノシステム, Tokyo.
- 3) K. Wasa and S. Hayakawa, “薄膜化技術, 第3版”, (2002), 共立出版, Tokyo.
- 4) E.D. Cohen and E.B. Gutoff, “Modern Coating and Drying Technology”, (1992), WILEY-VCH, New-York.
- 5) 特許庁総務部技術調査課技術動向班, “薄膜形成技術に関する技術動向調査”, (2001), 特許庁.
- 6) J. Dembický, Simulation of the Coating Process, *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, **18**, 79, (2010).
- 7) A.K. Sen, “Coated Textiles”, (2001), Technomic Publishing Company, Lancaster.
- 8) J.A. Brydson, “Flow Properties of Polymer Melts”, (1981), George Godwin Ltd, London.
- 9) A.P. Harris, R.A. Metcalfe and S.G. Patrick, PVC plastisol bonding agents: The influence of formulation variables on performance, *Journal of Coated Fabrics*, **23**, 260, (1994).
- 10) Y. Tomita, “流体力学序説, 第4版”, (1978), 養賢堂, Tokyo.
- 11) C.L. Wilkinson, A Review of Industrial Coated Fabric Substrates, *Journal of Coated Fabrics*, **26**, 45, (1996).
- 12) F. M. Leslie, Some constitutive equations for liquid crystals, *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, **28**, 265, (1968).
- 13) J. L. Ericksen, Conservation Laws for Liquid Crystals, *Transactions of the Society of Rheology*, **5**, 23, (1961).
- 14) J.Q. Carou, B.R. Duffy, N.J. Mottram and S.K. Wilson, Steady Flow of a Nematic Liquid Crystal in a Slowly Varying Channel, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **438**, 237, (2005).
- 15) J.Q. Carou, B.R. Duffy, N.J. Mottram and S.K. Wilson, Shear-driven and pressure-driven flow of a nematic liquid crystal in a slowly varying channel, *Physics of Fluids*, **18**, 027105, (2006).
- 16) J.Q. Carou, N.J. Mottram, S.K. Wilson and B.R. Duffy, A mathematical model for blade coating of a nematic liquid crystal, *Liquid Crystals*, **34**, 621, (2007).
- 17) J. Lydon, “Handbook of Liquid Crystals, vol.2B, pp.981”, (1998), Wiley-VCH, Weinheim



- 18) I.K. Iverson and S.W. Tam-Chang, Cascade of molecular order by sequential self-organization, induced orientation, and order transfer processes, *Journal of the American Chemical Society*, **121**, 5801, (1999).
- 19) I.K. Iverson, S.M. Casey, W. Seo and S.W. Tam-Chang, Controlling molecular orientation in solid films via self-organization in the liquid-crystalline phase, *Langmuir*, **18**, 3510, (2002).
- 20) T. Schneider, K. Artyushkova, J.E. Fulghum, L. Broadwater, A. Smith and O.D. Lavrentovich, Oriented monolayers prepared from lyotropic chromonic liquid crystal, *Langmuir*, **21**, 2300, (2005).
- 21) V. Horowitz, L.A. Janowitz, A.L. Modic, P.A. Heiney and P.J. Collings, Aggregation behavior and chromonic liquid crystal properties of an anionic monoazo dye, *Physical Review E*, **72**, 041710, (2005).
- 22) S.K. Prasad, G.G. Nair, G. Hegde and V. Jayalakshmi, Evidence of wormlike micellar behavior in chromonic liquid crystals: Rheological, X-ray, and dielectric studies, *Journal of Physical Chemistry B*, **111**, 9741, (2007).
- 23) D.J. Edwards, J.W. Jones, O. Lozman, A.P. Ormerod, M. Sinyureva and G.J.T. Tiddy, Chromonic Liquid Crystal Formation by Edicol Sunset Yellow, *Journal of Physical Chemistry B*, **112**, 14628, (2008).
- 24) H.S. Park, S.W. Kang, L. Tortora, Y. Nastishin, D. Finotello, S. Kumar and O.D. Lavrentovich, Self-Assembly of Lyotropic Chromonic Liquid Crystal Sunset Yellow and Effects of Ionic Additives, *Journal of Physical Chemistry B*, **112**, 16307, (2008).
- 25) H.S. Park, S.W. Kang, L. Tortora, S. Kumar and O.D. Lavrentovich, Condensation of self-assembled lyotropic chromonic liquid crystal sunset yellow in aqueous solutions crowded with polyethylene glycol and doped with salt, *Langmuir*, **27**, 4164, (2011).
- 26) P. Oswald and P. Pieranski, "Smectic and Columnar Liquid Crystals: concepts and physical properties illustrated by experiments", (2006), Taylor & Francis, Boca-Raton.
- 27) K.V. Kaznatcheev, P. Dudin, O.D. Lavrentovich and A.P. Hitchcock, X-ray microscopy study of chromonic liquid crystal dry film texture, *Physical Review E*, **72**, 061703, (2007).
- 28) S.W. Tam-Chang and L. Huang, Chromonic liquid crystals: properties and applications as functional materials, *Chemical Communications*, 1957, (2008).
- 29) F. Chami and M.R. Wilson, Molecular order in a chromonic liquid crystal: A molecular simulation study of the anionic azo dye sunset yellow, *Journal of the American Chemical Society*, **132**, 7794, (2010).

- 30) E. Chang, Y.C. Lee, J.K. Cho and S. Shin, Polarization efficiency enhancement of anisotropic films cast from yellow lyotropic chromonic liquid crystal using its coupled core structure, *Thin Solid films*, **589**, 798, (2015).
- 31) T. Suzuki and Y. Kojima, Structural evolution during drying process in lyotropic chromonic liquid crystal, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **648**, 29, (2017).
- 32) Y. Yoshitake and T. Takahashi, Effect of shear flow on optical anisotropic film of chromonic liquid crystal, *Transactions of the JSME*, **81**, 14-00616, (2015).
- 33) Y.J. Cha, M.J. Gim, H. Ahn, T.J. Shin, J. Jeong and D.K. Yoon, Orthogonal Liquid Crystal Alignment Layer: Templating Speed-Dependent Orientation of Chromonic Liquid Crystals, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 18355, (2017).
- 34) R.D. Deegan, O. Bakajin, T.F. Dupont, G. Huber, S.R. Nagel and T.A. Witten, Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops, *Nature*, **389**, 827, (1997).
- 35) H. Hu and R.G. Larson, Evaporation of a Sessile Droplet on a Substrate, *Journal of Physical Chemistry B*, **106**, 1334, (2002).
- 36) H. Hu and R.G. Larson, Analysis of the Microfluid Flow in an Evaporating Sessile Droplet, *Langmuir*, **21**, 3963, (2005).
- 37) H. Hu and R.G. Larson, Marangoni Effect Reverses Coffee-Ring Depositions, *Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 7090, (2006).
- 38) H. Hu and R.G. Larson, Analysis of the Effects of Marangoni Stresses on the Microflow in an Evaporating Sessile Droplet, *Langmuir*, **21**, 3972, (2005).
- 39) A.F. Routh and W.B. Russel, Horizontal drying fronts during solvent evaporation from latex films, *AIChE Journal*, **44**, 2088, (1998).
- 40) J.M. Salamanca, E. Ciampi, D.A. Faux, P.M. Glover, P.J. McDonald, A.F. Routh, A.C.I.A. Peters, R. Satguru and J.L. Keddie, Lateral Drying in Thick Films of Waterborne Colloidal Particles, *Langmuir*, **17**, 3202, (2001).
- 41) A.F. Routh, Drying of thin colloidal films, *Reports on Progress in Physics*, **76**, 046603, (2013).
- 42) P. Sheetz, Formation of films by drying of latex, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 3759, (1965).
- 43) L. Goehring, W.J. Clegg and A.F. Routh, Solidification and Ordering during Directional Drying of a Colloidal Dispersion, *Langmuir*, **26**, 9269, (2010).
- 44) N. Birk-Braun, K. Yunus, E.J. Rees, W. Schabel and A. F. Routh, Generation of strength in a drying film: How fracture toughness depends on dispersion properties, *Physical Review E*, **95**, 022610, (2017).

- 45) Z.S. Davidson, Y. Huang, A. Gross, A. Martinez, T. Still, C. Zhou, P.J. Collings, R.D. Kamien and A.G. Yodh, Deposition and drying dynamics of liquid crystal droplets, *Nature Communications*, **8**, 15642, (2017).
- 46) P.J. Collings, J.N. Goldstein, E.J. Hamilton, B.R. Mercado, K.J. Nieser and M.H. Regan, The nature of the assembly process in chromonic liquid crystals, *Liquid Crystals Reviews*, **3**, 1, (2015).
- 47) H. Sandquist, Anisotropic aqueous solution. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **48**, 2054, (1915).
- 48) F. Jones and D.R. Kent, Aggregation and lyotropic mesophase formation in anionic dye solutions, *Dyes and Pigments*, **1**, 39, (1980).
- 49) T.K. Attwood and J.E. Lydon, Lyotropic mesophase formation by anti-asthmatic drugs, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **108**, 349, (1984).
- 50) D. Perahia, E.J. Wachtel and Z. Luz, NMR and X-ray studies of the chromonic lyomesophases formed by some xanthone derivatives, *Liquid Crystals*, **9**, 479, (1991).
- 51) G.J.T. Tiddy, D.L. Mateer, A.P. Ormerod, W.J. Harrison and D.J. Edwards, Highly ordered aggregates in dilute dye-water systems, *Langmuir*, **11**, 390, (1995).
- 52) J. Lydon, Chromonic liquid crystal phase, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **3**, 458, (1998).
- 53) K. Okamoto, S. Kobayashi, “液晶－基礎編”, (1985), 培風館, Tokyo.
- 54) H. Nakazumi, “機能性色素の化学－色素の基本から合成・反応, 実際の応用まで－”, (2013), 化学同人, Kyoto.
- 55) K.Y. Law, Organic Photoconductive Materials: Recent Trends and Developments, *Chemical Review*, **93**, 449, (1993).
- 56) T. Yamamoto and T. Shimizu, Numerical analysis of coating flows of concentrated dispersion system of disk-like particles using stochastic simulation, *Transactions of the JSME*, **81**, 14-00539, (2015).
- 57) Y. Chang, H. Chang, C. Lin, T. Liu and P. Wu, Three minimum wet thickness region of slot coating, *Journal of Colloid and Interface Science*, **308**, 222, (2007).
- 58) G.G. Fuller, “Optical Rheometry of Complex Fluids”, (1995), Oxford University Press, New York.
- 59) G. Ohtsu, “現代光科学 I－光の物理基礎－”, (1994), 朝倉書店, Tokyo.
- 60) E. Hecht, “OPTICS, 5th edition”, (2017), Pearson Education, the United States of America.
- 61) G.G. Fuller and K.J. Mikkelsen, Note: Optical Rheometry Using a Rotary Polarization Modulator, *Journal of Rheology*, **33**, 761, (1989).

- 62) T. Takahashi, Rheo-Optics –Basic Theory, Apparatus, and Recent Trends–, *Oleo science*, **18**, 545, (2018).
- 63) S. Wakaki, T. Takahashi, Evaluation of Molecule Orientation on Liquid Surface in Transient State Using by Anisotropic Reflection, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **45**, 85, (2018).
- 64) H. Fujiwara, “分光エリプソメトリー”, (2003), 丸善株式会社, Tokyo.
- 65) K. Vedam, Spectroscopic ellipsometry: a historical overview, *Thin Solid Films*, **313-314**, 1, (1998).
- 66) P. Drude, Ueber die Gesetze der Reflexion und Brechung des Lichtes an der Grenze absorbirender Krystalle, *Annalen der Physik*, **268**, 584, (1887).
- 67) D.E. Aspnes and A.A. Studna, High Precision Scanning Ellipsometer, *Applied Optics*, **14**, 220, (1975).
- 68) R.M.A. Azzam and N.M. Bashara, “Ellipsometry and Polarized Light”, (1977), North-Holland Personal Library, Elsevier Science B.V., Amsterdam.
- 69) Lekner J, Ellipsometry of anisotropic media, *Journal of the Optical Society of America A*, **10**, 1579, (1993).
- 70) I. An, Y.M. Li, H.V. Nguyen and R.W. Collins, Simultaneous real-time spectroscopic ellipsometry and reflectance for monitoring thin-film preparation, *Review of Scientific Instruments*, **63**, 3842, (1992).
- 71) D. Tanooka, T. Miyashita, T. Uchida and I. Hirokawa, High-speed measurement method of a thin film with the refractive-index anisotropy, *Proceedings on Symposium of Japanese Liquid Crystal Society 2005*, 185, (2005).
- 72) T. Takahashi, Y. Tachii and M. Shirakashi, Structure Change of Liquid Crystalline Solution of Hydroxypropylcellulose in Transient Shear Observed by Rheo-Optic Techniques, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **35**, 99, (2007).
- 73) A. Beer, Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten, *Annalen der Physik und Chemie*, **162**, 78, (1852).
- 74) C. Song, P. Wang and H.A. Makse, A phase diagram for jammed matter, *Nature*, **453**, 629, (2008).

## 謝辞

---

本研究の遂行ならびに本論文執筆にあたり、懇切かつ非常に的確なご指導、および多くの国内外の学会や研究会における発表の機会を賜り、研究遂行を終始支えていただきました。長岡技術科学大学 高橋勉 教授に厚く御礼申し上げます。

また、研究を遂行する上で、表面物理学に関して貴重なご教示をくださいました。長岡技術科学大学 吉武裕美子 助教に厚く御礼を申し上げます。

化学工学の分野から貴重なご教示をください、面識のない著者に研究留学という場を提供していただき、生活面でもご支援いただいたケンブリッジ大学 Alex. F. Routh 教授に厚く御礼申し上げます。

学会や研究会においても、また研究以外の場でも非常に多くの助言を賜り、大変ご多忙の中、本論文の審査をご快諾してくださいました。名古屋工業大学 岩田修一 准教授に厚く御礼申し上げます。

本論文の審査並びに本論文作成に際し、数々の貴重なご教示を賜りました。長岡技術科学大学 山田昇 教授、同 田浦裕生 准教授、同 山崎涉 准教授に厚く感謝いたします。

研究者としてあるべき姿勢について、また薄膜乾燥に関する研究において多大なるご助言ご教示をくださいました。富士フィルム株式会社 梶谷忠志 様に深く感謝申し上げます。

研究遂行と仕事の両立のために業務面から多大なるご支援くださいました。三条市 高等教育機関設置推進室の皆様へ深く感謝申し上げます。

研究遂行にあたり、装置の提供、光学測定面で多大なるご支援をくださいました。株式会社フォトン 大沼隼志 様、同 伊藤雅利 様に深く感謝申し上げます。

研究において多くのご助言をいただき、長い大学生活を共に過ごした。長岡工業高等専門学校 杉原幸信 助教、仙台工業高等専門学校 本間一平 助教に厚く感謝申し上げます。

研究活動および大学生活の苦楽を共にした北島直之氏、植田和樹氏、佐藤靖徳氏並びに長岡技術科学大学 流体工学研究室の先輩、同輩、後輩の皆様へ感謝の意を表します。

最後となりましたが、博士後期課程への進学にご理解いただき、さらに多くのご支援をしていただきました両親、姉弟、そして友人の諸氏へ深く感謝申し上げます。

# 研究業績

---

## 1. 投稿論文

- 1) 若木志郎, 高橋勉, “液膜表面における過渡的な分子配向状態に対する反射率異方性を用いた評価方法”, 日本レオロジー学会誌, 46(2), 85-91, (2018).
- 2) 若木志郎, 高橋勉, “液晶性色素の塗布による会合体配向膜形成における光学異方性分布に及ぼす乾燥時間の影響”, 日本レオロジー学会誌, (2019.01.07:Accept, 47(2)公表予定).

## 2. 国際会議

- 1) Shiro Wakaki, Hiroyuki Yamazaki, Yumiko Yoshitake and Tsutomu Takahashi, “Effect of drying process for aggregation orientation in coating of chromonic liquid crystal dye.”, Proceedings of the 4<sup>th</sup> International GIGAKU Conference in Nagaoka, 204, Nagaoka, Japan (2015). (ポスター)
- 2) Shiro Wakaki, Hiroyuki Yamazaki, Yumiko Yoshitake and Tsutomu Takahashi, “Effect of drying to orientation process of chromonic liquid crystal.”, Proceedings of the 11th European Coating Symposium Eindhoven 2015, 128, Eindhoven, Netherland (2015). (口頭)
- 3) Shiro Wakaki, Yumiko Yoshitake and Tsutomu Takahashi, “Effect of drying process for aggregation orientation film by application.”, Proceedings of the XVIIth International Congress on Rheology, D4\_M4\_R3E, Kyoto, Japan, (2016). (口頭)
- 4) Shiro Wakaki and Tsutomu Takahashi, “Evaluation of molecule orientation on liquid surface in drying process using by anisotropic reflection”, Proceedings of The 7th Pacific Rim Conference on Rheology, 246, ORG9-05, Jeju, Korea (2018). (口頭)
- 5) Shiro Wakaki and Tsutomu Takahashi, “Rheo-optic properties of chromonic liquid crystal dye in transient shear”, Proceedings of Conference on Modelling Fluid Flow CMFF'18, CMFF18-102, Budapest, Hungary (2018). (口頭)

## 4. 国内の学会・研究会

- 1) 若木 志郎, 吉武 裕美子, 高橋 勉, “液晶性色素の塗布による偏光膜形成メカニズムの解明”, 第 12 回関東ソフトマター研究会, お茶の水女子大学, 東京, (2013). (ショートプレゼンおよびポスター)
- 2) 若木 志郎, 山崎 宏幸, 吉武 裕美子, 高橋 勉, “反射率の異方性による液膜表面配向状態の解明”, 第 92 期日本機械学会流体工学部門講演会, 102, 富山大学, 富山(2014). (口頭)

- 3) 若木 志郎, 山崎 宏幸, 吉武 裕美子, 高橋 勉, “液晶性色素の塗布膜形成における配向に及ぼす乾燥の影響”, 第 63 回レオロジー討論会, 3E02, 390, 神戸大学, 神戸(2015). (口頭)
- 4) 若木 志郎, 吉武 裕美子, 高橋 勉, “塗布による会合体配向膜形成に対する乾燥過程の影響”, 第 93 期 日本機械学会流体工学部門講演会, 0104, 東京理科大学, 東京(2015). (口頭)
- 5) 若木 志郎, 吉武 裕美子, 高橋 勉, “液晶性色素の塗布乾燥による光学異方性膜形成メカニズムの解明”, 第 20 回東日本支部・関東地区レオロジー研究会修士論文発表会, (株)アントンパールジャパン, 東京, (2016) (口頭)
- 6) 若木 志郎, 吉武 裕美子, 高橋 勉, “液晶性色素の塗布による会合体配向膜形成に対する乾燥過程の影響”, 日本機械学会 2016 年度年次大会, S0510302, 九州大学伊都キャンパス, 福岡, (2016). (口頭)
- 7) 若木志郎, 高橋勉, Alexander F. Routh. “コロイド薄膜の乾燥過程における体積分率分布の測定”, 第 65 回レオロジー討論会 講演要旨集, 354, 朱鷺メッセ. 新潟, (2017). (口頭).
- 8) 山田佳輝, 北島直之, 若木志郎, 高橋勉, “塗布における液晶性色素のレオロジー特性に関する研究”, 第 65 回レオロジー討論会 講演要旨集, 166, 朱鷺メッセ. 新潟, (2017). (ポスター)
- 9) 北島直之, 若木志郎, 山田佳輝, 高橋勉, “液晶性色素による塗布膜形成において乾燥時間が分子配向に及ぼす影響”, 第 65 回レオロジー討論会 講演要旨集, 164, 朱鷺メッセ. 新潟, (2017). (ポスター)
- 10) 若木志郎, 北島直之, 高橋勉, 伊藤雅利, 大沼隼志, “偏光高速度イメージング装置を用いた塗布流動場における分子配向挙動の空間的評価”, 第 66 回レオロジー討論会 講演要旨集, 162, リファレンス駅東ビル, 博多, 福岡, (2018). (ポスター, 優秀ポスター発表賞受賞)
- 11) 北島直之, 若木志郎, 高橋勉, 伊藤雅利, 大沼隼志, “液晶性色素の塗布薄膜に対して乾燥時間が分子配向におよぼす影響”, 第 66 回レオロジー討論会 講演要旨集, 10, リファレンス駅東ビル, 博多, 福岡, (2018). (口頭)