

論文内容の要旨

氏名 若木 志郎

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二次元的分布の時間変動、さらに工業的に重要な対象である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実験的に明らかにしたものである。

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、塗布器出口の自由表面が形成される流れ場(平面伸張流れ場)の会合体の配向性を光学異方性から評価し、自由表面速度分布との関係性を議論した。さらに、塗布器後壁に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。液膜表面近傍で強い伸張が生じるため、分子配向は膜厚方向に分布を有することが予測される。そこで、光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、乾燥過程における液膜表面の分子配向状態の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、乾燥時間の二次元的な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明らかにした。本論文は全 6 章で構成されており、各章において得られた結果を以下にまとめる。

第 1 章では、薄膜形成技術における塗布過程と乾燥過程に関して、さらに液晶性色素に対する従来の研究内容について解説・議論し、本研究の目的を述べた。

第 2 章では、塗布器出口付近の自由表面形成過程を観察し、表面速度分布を測定し表面近傍で平面伸張流動が生じていることを実験により明らかにした。試料の這い上がりが生じる場合は、伸張領域よりも上流において試料が塗布方向とは逆方向へと移動する滞留状態を伴うことがわかった。さらに伸張流動場では安定した高い光学異方性が検出され、本領域が分子配向に強い影響を与えることが明らかとなったが、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器と基板の隙間の数十倍にも及ぶが、そ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、その分膜厚は薄くなる。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、測定段取りが容易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試作し、1 秒間に約 200 データの時間分解能で配向状態を評価することができた。この装置により高分子液晶の塗布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。

第 4 章では、コロイド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、本手法は十分な妥当性を有することを示した。さらに本手法の応用として、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。

第 5 章では、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 章では、本論文の各章で得られた知見についてまとめた。

以上から、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、さらに配向膜形成技術において空間的分布の過渡的評価の重要性を示した。