

平成 21 年 5 月 29 日現在

研究種目：基盤研究(C)  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19560166  
 研究課題名(和文) ガラス基板に塗布された液晶性色素液膜の乾燥に誘起される流動と構造変化の関係解明  
 研究課題名(英文) Study on the flow and texture change caused by application and drying process of chromatic liquid crystalline dye on glass substrate  
 研究代表者  
 高橋 勉 (TAKAHASHI TSUTOMU)  
 長岡技術科学大学・工学部・准教授  
 研究者番号：20216732

## 研究成果の概要：

本研究は液晶性色素を平面ガラス基板上に塗布するという簡便な方法により光学的・電氣的異方性を発現する機能性薄膜を形成する新技術のための基礎研究である。塗布途中の流動状態や塗布直後の様子を観察できる装置を作製し、流動状態や光学異方性の発現を動画により解析した。この結果、塗布過程のせん断変形により分子配向が形成される様子や塗布装置から排出した直後の光学異方性の特性の時間変化を明らかにした。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・流体工学

キーワード：(1)液晶性色素, (2)塗布, (3)複屈折, (4)配向, (5)二色性, (6)流動誘起構造変化

## 1. 研究開始当初の背景

ある種のディスク状の構造を持つ色素分子は皿を積み重ねるように会合し、剛直な棒状の分子集団(会合体)となる。この色素会合体を高濃度で液体に溶解すると液晶化する。このような色素を液晶性色素という。色素であることから可視光や電磁波などの特定の周波数成分を吸収する性質がある。そこで、色素会合体を同一方向に一樣に配向させた薄膜が製造できれば、偏光フィルター・位相板や太陽電池などの光学異方性膜、電磁波用

フィルターなどの機能性薄膜として利用できると期待されている。

液晶性色素の異方性特性を効果的に活用するためには色素会合体を配向させることと同時に膜厚や特性が面全体で一樣であることが重要である。液晶性色素の水溶液を塗布・乾燥させることにより光学機能性薄膜を形成する手法は簡便で大量に機能成膜を生産できることから注目されている。しかし、液晶の流動特性はきわめて難しく未だ不明な点が多い。たとえば単純なせん断流れにお

いても液晶分子の運動はせん断速度の大きさに回転したり（タンブリング）、振動したり（ワギング）、一方向に配向したり（アライニング）することが知られている。さらに、試料全体にわたり結晶方向が一樣で均質な状態（モノドメイン）以外に細かな領域に分かれてそれぞれの領域内で分子配向方向が異なる状態（マルチドメイン）も存在し、それぞれ流動特性が異なる。また、乾燥過程では流動の急停止に伴う応力緩和現象、マクロ構造の形成、乾燥による濃度上昇とこれに伴う相変化などの諸現象が同時に発生する。これらについてはいまだほとんど研究がなされておらず液晶性色素の塗布・乾燥による機能性薄膜製造技術の実用化には大きな困難がある。

## 2. 研究の目的

このような状況の中、本研究では液晶性色素の塗布過程における流動配向状態やマクロ構造の形成の様子を明らかにすることを目的とする。

本研究では数ミクロンの厚さでガラス基板上に塗布された液晶性色素の塗布過程および乾燥過程におけるミクロ構造変化や分子配向状態の変化を、偏光顕微鏡観察、流動複屈折・二色性測定などの手法により明らかにする。特に、塗布・乾燥過程は変化の速度が早い高速撮影可能なデジタル CCD カメラを用いて画像を解析する。また、高解像度 CCD カメラにより液膜から乾燥した膜となる境界近傍の微小な流れ場についてもトレーサー法などで可視化し、液膜厚さの変動との関係を明らかにする。これらの情報をもとに均一で高い配向度を持つ薄膜形成に影響を及ぼす因子を明らかにする。

## 3. 研究の方法

### (1) 実験装置

#### ①塗布装置

塗布には本実験用に作製した塗布装置を使用した。塗布はガラス基板上に試料液体をアプリケータにより塗り広げることにより行う。アプリケータ内あるいはアプリケータ排出直後の塗布過程の観察を行うために、アプリケータを固定しガラス基板を移動させるようにした。ガラス基板の移動はステップモータにより駆動する移動ステージを作製した。ステップモータの駆動プログラムを作成し、塗布速度を任意に調整できるようにした。また、ステージは光学顕微鏡、光学異方性（複屈折、二色性）測定装置に設置できるように小型化し、装置の上下方向に光が透過できるように設計した。

#### ②アプリケータ

塗布状態を観察するために二種類のアプリケータを製作した。一つは金属製でアプリケータの塗布面から排出した塗布直後の試料の様子を観察できるように設計したものである。もう一つは塗布過程におけるアプリケータ塗布面内部の流動状態を観察するために合成石英により作製したものである。いずれのアプリケータも光学顕微鏡に取り付けた場合に対物レンズが干渉しないように設計されている。金属製のアプリケータは塗布面におけるガラス基板とのギャップが  $2\mu\text{m}$ 、ガラス製のアプリケータでは  $10\mu\text{m}$  とした。

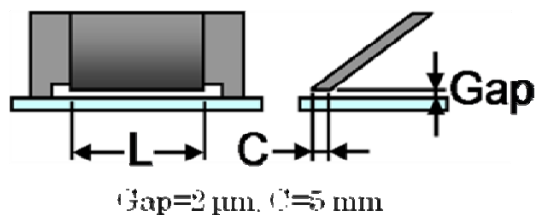


図1 塗布面観察用ステンレス製アプリケータ

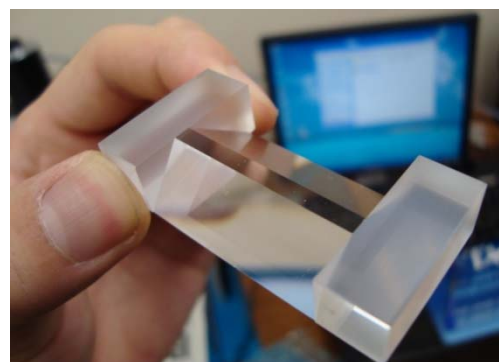


図2 塗布面観察用ガラス製アプリケータ

### ③観察・測定装置

試料の流動状態を観察するために光学顕微鏡と CCD カメラを組み合わせた観察システムを使用した。

シャッター速度を高くして高速流動状態をクリアに観察するために CCD カメラを使用し、流動現象を動画として観察するようにフレームレートの高い CMOS カメラを使用した。しかし、実際にはこれらのカメラでは対応しきれない部分があり、アナログ CCD カメラあるいは高速度カメラ（Photoron NEO）を併用した。

光学機器としては物体顕微鏡システム（Nikon C-10）を使用した。実験装置の外観を図3に示す。

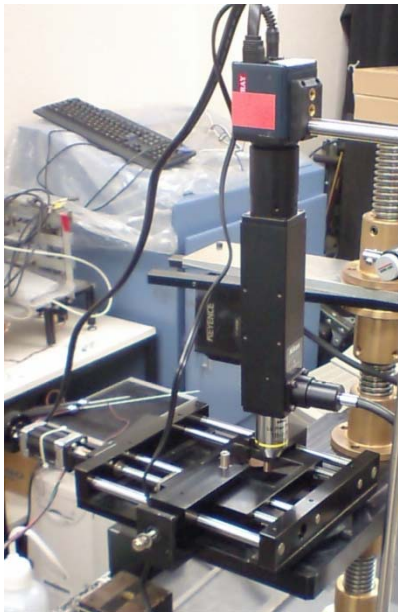


図3 塗布面顕微鏡観察システム外観

また、光学異方性の測定には自作の複屈折・二色性解析装置を使用した。

#### ④試料

実験に使用した試料は液晶性色素として紫の色素：Biebrich Scarlet Sodium Salt 7wt%水溶液(以下 BSS 水溶液とする)、オレンジ：Acid Orange8 5wt%水溶液を使用した。また、晶性色素ではないが塗布により複屈折膜を形成することができると期待する高分子液晶：HPC（ヒドロキシプロピルセルロース）50%水溶液もあわせて試験した。

### 4. 研究成果

#### ①アプリケーション内部での流動状態

図2に示した透明なガラスで作製したアプリケーションを使用し、塗布面における液晶性色素の状態を観察した。図4に塗布中のアプリケーション塗布面（ガラスとのすき間が最も狭い箇所）の出口端面に近い部分の顕微鏡像を示す。試料は BSS 水溶液である。これらは試料を挟むように2枚の偏光板をクロスニコル配置で設置した状態で撮影した。また、これらは高速カメラにより塗布開始からアプリケーションを停止させるまでの時間にわたり撮影された動画の一部を切り出したものである。顕微鏡の対物レンズは5倍ものを使用した。

図4より、塗布速度をあげるとテクスチャの状態に大きな違いは見られないが、全体的な明るさが変化する。特に(c) 5mm/s の場合、流動開始からある時間まで画面全体の輝度が周期的に変動する現象が観察された。クロスニコル配置の変更観察であることから、塗布過程で複屈折性の変化が生じたものであ

り、液晶分子の流動による回転運動あるいは相変化に関係すると考えられる。

また、(d) 10mm/s の場合は流動を停止すると図5に示すように塗布領域全体にわたり流動方向に垂直なテクスチャが発生する。低速で塗布した場合は明確なテクスチャ形成は観察されなかったため、流動配向に起因するものとする。

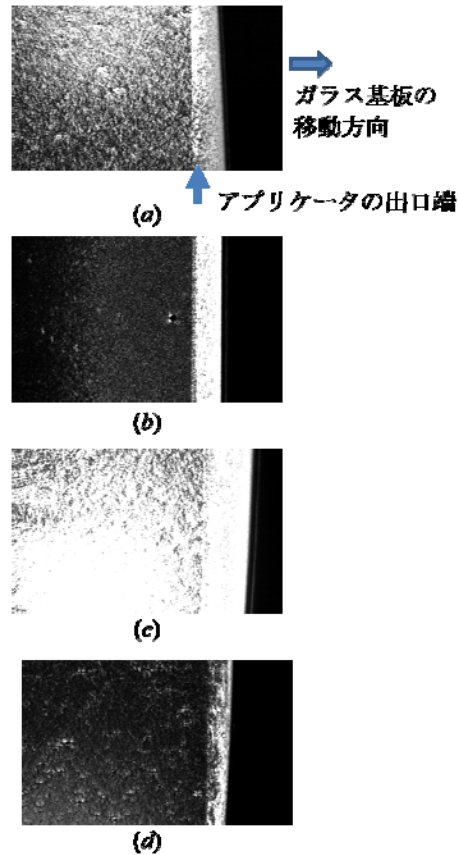


図4 アプリケータ塗布面における流動状態。  
塗布速度(ガラス基板移動速度)：(a) 1mm/s, (b) 3mm/s, (c) 5mm/s, (d) 10mm/s.

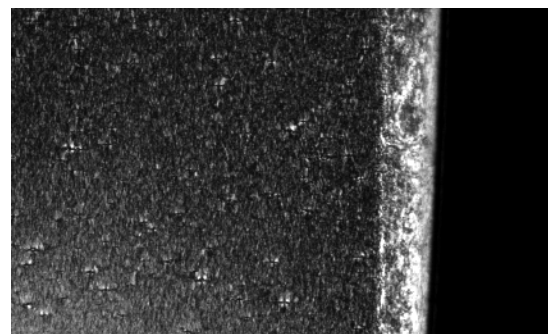


図5 塗布速度 10mm/s から急停止した直後に発生するテクスチャ。

#### ②アプリケーション出口直後の状態

図1に概略図を示したようなナイフエッジ状のアプリケーションを用いて、アプリケーションが

ら排出された直後の液晶の流動状態を観察した。使用したアプリケーション以外は上記の実験と同じである。アプリケーションから排出した直後に試料には自由表面が形成され、ガラス基板の移動に伴いこの表面は伸張される。また、せん断流動が急停止するとともに乾燥が開始する。今回の実験では乾燥速度に対してガラスの移動速度が十分に速い。したがって観察領域においては塗布過程（ガラス基板が移動している状態）では試料は液体状態である。

図6に流動中の観察結果の一例を示す。(a)に示す塗布速度 1mm/s の場合、塗布面に形成されるテクスチャは比較的同サイズであるが画面が全体的に暗い。すなわち複屈折性は発現していない。これに対し塗布速度が上がると画面が明るくなるが白い粒上の領域が頻繁に発生することが観察された。

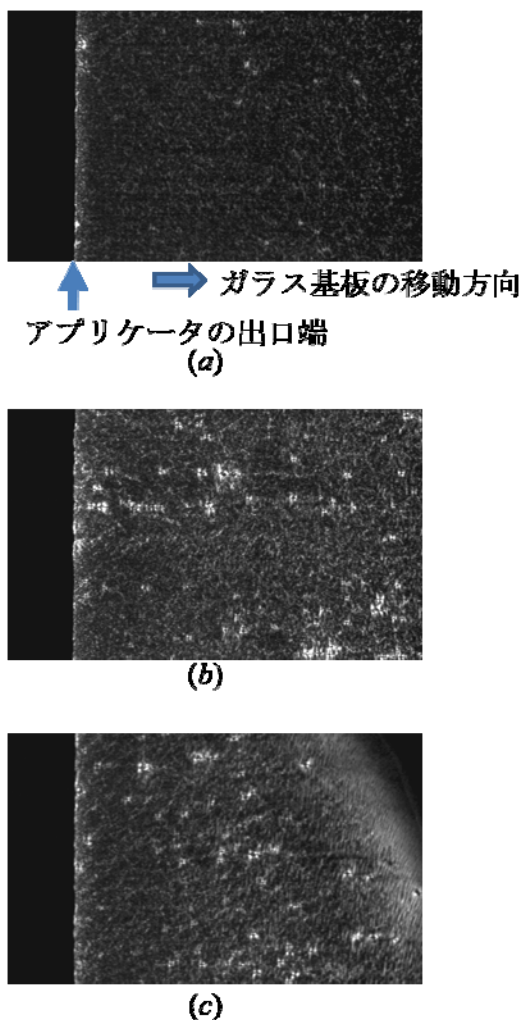


図6 アプリケータ流出直後における流動状態。  
 塗布速度(ガラス基板移動速度): (a) 1mm/s,  
 (b) 3mm/s, (c) 5mm/s.

### ③まとめ

これらの結果はアプリケーションにより液晶

性色素を塗布した際の分子配向状態や相状態の検討に重要な情報を与えるものである。さらに塗布条件を増やし、二色性の発現過程や乾燥による流動状態の観察も行うことにより液晶性色素の塗布による機能性薄膜製造技術の確立に貢献できるものと期待する。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0件)

[学会発表] (計 0件)

[図書] (計 0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

### 6. 研究組織

#### (1) 研究代表者

高橋 勉 (TAKAHASHI TSUTOMU)

長岡技術科学大学・工学部・准教授

研究者番号: 20216732

#### (2) 研究分担者

なし

#### (3) 連携研究者

なし