

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 梶谷 忠志

基板状に滴下された高分子溶液から溶媒が蒸発し薄膜を作る現象は、多くの印刷技術、とくにインクジェットプリンティング技術と関連して重要である。有機 EL ディスプレーや太陽電池等のデバイス作成では、均一な厚さのパターンを広い面積に作るものが求められているが、多くの困難がある。乾燥の結果できる膜に凹凸ができたり、膜の変形やはがれが起こっている。これらの困難を解決するためには、高分子溶液の溶媒蒸発と成膜の過程を詳しく調べる必要があるが、この現象についての研究はほとんど行なわれてこなかった。本研究は、乾燥によってできる薄膜の形状を精密に制御することを目的とし、基板上に滴下された高分子溶液が乾燥して薄膜を形成する過程の物理を詳細に調べたものである。本論文は、論文提出者梶谷忠志君の3つの研究をまとめたものである。

(1) 溶媒蒸発によって起こる液滴内部の流れと高分子輸送に関する研究

(2) 溶媒蒸発によって起こる接触線の後退ダイナミクスに関する研究

(3) 薄膜形状制御のための提案とその実験的検証

以下それぞれについて述べる。

(1) 溶媒蒸発によって起こる液滴内部の流れと高分子輸送に関する研究

梶谷君は、蛍光測定と液滴形状測定を組み合わせる液滴内部の高分子濃度を求める方法を考案し、乾燥過程における高分子の濃度分布の時間変化をはじめて計測した。微量な蛍光分子を共重合させた高分子(ポリスチレン) 溶液の蛍光強度を蛍光顕微鏡を用いて基板の下部から測定すると同時に、基板に平行な方向から液滴形状の時間変化を CCD カメラにより測定した。蛍光強度より、基板に垂直な方向に存在する高分子量を計測し、これを液膜の厚みで割って、高分子濃度の空間分布がどのように時間変化するかを調べた。得られた濃度分布の時間変化のデータを理論と比較し、乾燥に伴う外向きの流れの効果と拡散による効果を評価し、前者の寄与が主要であることを示した。これまで、溶媒蒸発に伴う溶質濃度場の時間変化が測定された例は報告されておらず、本研究は高分子の輸送の様子を明らかにした初めての研究であると国外の研究者からも高く評価されている。

(2) 溶媒蒸発によって起こる接触線の後退ダイナミクスに関する研究

梶谷君は、ポリジメチルアクリルアミド(PDMA)の溶液が乾燥してできる薄膜の特徴が、溶媒が水である場合と有機溶媒(ブタノール)の場合とで大きく異なっていることに注目し、詳細な実験を行って水を溶媒として用いた場合におきる特異な乾燥過程の様子を明らかにし、それに対する物理的な説明を与えた。通常有機溶媒を用いた乾燥では、乾燥のある段階で接触線のピンギングが起こり、乾燥後にできる膜は、ピンギングされた位置付近に鋭いピークを持っている。これに対し、水溶媒の乾燥では、接触線は乾燥の最後まで後退し続ける。しかし、後退する接触線の外側には薄い高分子膜ができており、最終的にできる膜は、外周と中心の中ほどにピークを持っている。基板の表面処理や、高分子濃度などの条件を変えた実験を行なった結果、梶谷君は、この特異なふるまいの原因は、水の表面張力の高分子濃度依存性にあると主張した。有機溶媒の表面張力は、高分子濃度によらずほとんど一定であるが、水の表面張力は大きく、かつ高分子濃度の増加とともに減少するので、水を溶媒として用いた場合には、周辺部の高分子濃度が高くなるにつれ、溶液の表面はマランゴニ効果によって強く内向きに引かれる。これが薄

膜を残しながら、接触線が後退してゆく機構であるとの主張には説得力がある。この研究は、興味深い現象を提示しその解釈を与えたという学術的な意義だけでなく、マランゴニ効果を用いて接触線の運動や薄膜の形状をコントロールできるという応用上の可能性を示した点でも意義は大きい。

(3) 薄膜形状制御のための提案とその実験的検証

上の研究にヒントを得て、梶谷君は高分子溶液に界面活性剤を添加することで、薄膜形状を制御できるのではないかと考えた。有機溶媒の表面張力はほぼ一定であるが、界面活性剤を加えることで、界面張力を変化させ、マランゴニ力による内向きの流れを作ることができるはずである。この予想に基づいて、梶谷君は、高分子溶液(ポリスチレン/ジプロピレングリコールメチルエチルアセテート溶液)に微量の界面活性剤を添加した実験を行なった。接触線の運動に基づく複雑さを避けるため、液滴の周囲にバンクを設けて接触線の運動を拘束した。得られた膜の形状は、溶液の濃度、滴下する液量、溶媒の種類によって変化するが、いずれの場合でも、少量の界面活性剤添加により、膜の平滑化が達成できることを確かめた。また、この効果をもたらすのに必要な界面活性剤の量を理論的に見積もり、実験値と合っていることを確かめた。

以上のように本研究は、「乾燥による高分子薄膜の形成」という重要であるが基礎研究の少ない分野において、独自のアイデアと工夫に基づいて研究を進め、一般性のある基礎的事実を明らかにするとともに、新規な提案を行なっている。よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。