

令和元年6月6日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K17597

研究課題名(和文) 液晶配向を利用した有機色素結晶の秩序化と偏光機能の検討

研究課題名(英文) Investigation of polarization function in highly-ordered dichroic dye by utilization of liquid crystal alignment technique

研究代表者

柴田 陽生 (SHIBATA, Yosei)

東北大学・工学研究科・助教

研究者番号：70771880

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：塗布印刷技術で薄型かつ柔軟な電子ディスプレイを構築するプリントドエレクトロニクスを実現するためには、構成部材の一つである偏光子を溶液プロセスで実現することが必要である。本研究では、分子の配向揺らぎが液晶よりも優れた結晶性に着目し、液晶配向技術を利用した二色性染料の結晶化による塗布型偏光子の創出を行った。ネマチック液晶を溶媒として過飽和状態で染料結晶形成を行った結果、光吸収軸を液晶の配向方位によって制御できることを示した。また、ブレードコート法と形状性配向基板を併用することによって、塗布型偏光子の薄型化と二色比の改善に関する指針を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究課題は、電子デバイスの革新的な製造プロセスとして注目を集めるプリンタブルエレクトロニクスへの貢献を目指したものであり、溶液を塗るだけで偏光子を形成する極めて簡便な偏光子製造方法の開発として位置づけられる。本研究では、ネマチック液晶中においてゲストホスト効果が作用する二色性染料の結晶成長という新しい学問分野を切り拓き、これまで塗布型偏光子の課題とされていた低い二色比を改善する指針を見出したものである。

研究成果の概要(英文)：To realize the thinner and flexible electronic displays, development of high-performance coatable polarizer has been one of important challenges. In this study, we focused on the crystallinity of azo-system dichroic dye crystals for application of coatable polarizer due to its greater molecular order. We have succeeded in fabricating the single-crystalline dichroic dye, and showed directional control of light absorption axis in dichroic dye crystals by liquid crystal alignment direction. Furthermore, we found the factors for improvement of dichroic ratio in dichroic dye crystals using nano-sized periodic trench structure.

研究分野：有機半導体

キーワード：二色性染料 液晶 偏光 溶液結晶成長

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

日常生活に深く根付いている液晶ディスプレイは、視覚的情報を人間に提供する電子デバイスであることから、人間と情報をつなぐヒューマンインターフェースとして現代の情報化社会を支えている。そのような液晶ディスプレイに更なる薄型化・軽量化、そして柔軟性という性質が加わることで、大画面のディスプレイが巻き取って簡単に運搬可能になるほか、湾曲面に対するディスプレイ設置が容易になり、携帯の利便性や設置の自由度が飛躍的に向上する。さらには、柔軟なディスプレイは衣服や鞆など多様な設置が可能となるために、ウェアラブル端末としての応用も考えられている。従って、未来のエレクトロニクスを開拓するために、高性能かつ柔軟性に優れたデバイス開発が求められている。

柔軟な液晶ディスプレイの実現に向けて、検討すべき光学部材の1つに偏光板が挙げられる。偏光板は液晶層を介した変調光を透過もしくは遮断する役目を担い、表示機能に欠かせない。一般的に用いられる従来型の偏光板は、ヨウ素系化合物を基にした染料で染色した高分子フィルムを、一軸延伸することで作製されている。延伸によって製造された偏光素膜の耐候性や機械的強度を担保するため、TAC(トリアセチルセルロース)と呼ばれる保護フィルムで偏光素膜を貼り合わせる。このため、偏光板の総膜厚が数十マイクロン程度まで厚膜にならざるを得ない。厚みが増すことで、自由な曲げ変形が可能となる液晶ディスプレイの実現は困難になる懸念がある。また、溶液塗布法を駆使して大面積なデバイスを連続的かつ低コストで製造可能なRoll-to-Roll 製造技術が注目されている。偏光板も溶液を塗布して簡便に作成することができれば、将来的に枚葉式で製造される大型ディスプレイの製造コストを大幅に下げられる可能性も秘めている。従来の高分子染色型偏光板に代わる偏光機能素子の開発無くしては、フレキシブルディスプレイ技術の発展は見込まれない。

以上の技術的背景より、塗布型偏光板の開発が国内外で進められている。その例として、ネマチック液晶の配向に応じて2色性染料分子(分子長軸に平行な偏光成分を吸収する分子)の配列が揃うゲスト-ホスト効果と紫外線硬化型高分子を併用した偏光板の開発が進められている。しかし、単に液晶性を利用して配向させた染料分子では偏光性能が乏しい。この理由として液晶分子の微視的な方位ベクトル(ダイレクタ)の熱揺らぎが、色素分子の配向揺らぎに影響し、優れた偏光機能の実現を困難にしていると考えられている。

2. 研究の目的

上記1.で述べたように、液晶方式による高画質・低コストなフレキシブルディスプレイの実現に向けて、偏光特性に優れた偏光板を溶液プロセスで実現することが課題となっている。本研究では、色素分子の配向揺らぎを抑制した偏光子の創出を目指す。長年の液晶ディスプレイに関する研究過程で培われてきた液晶分子の配向制御技術を駆使しながら、高度に秩序化した二色性染料による結晶性薄膜の形成技術を構築し、塗布型偏光板として試作することで結晶性が示す有効性について検証することを目的とした。従来までに検討されている液晶性を利用した偏光板に対して、本研究は分子配向の微視的な揺らぎを抑制可能な結晶性を利用する先駆的研究となって、有機薄膜の応用分野を新たに開拓するものである。

3. 研究の方法

本研究は柔軟な液晶ディスプレイおよび溶液プロセスに適合する新たな偏光板製造法に関する基盤技術の開拓に該当する。このため、研究期間内においては、以下の点について重点的に取り組む。

- (1) 液晶の配向を利用し、結晶方位を制御した二色性色素単結晶膜の成長条件を明確化する
- (2) 単結晶薄膜における二色性色素分子の構造解析を行い、二色比(吸収軸と透過軸との吸光比)と偏光板としてのコントラスト比との関係について明らかにする
- (3) 大面積化技術の検討により、実用性の高い塗布型偏光板の基盤技術を確立する

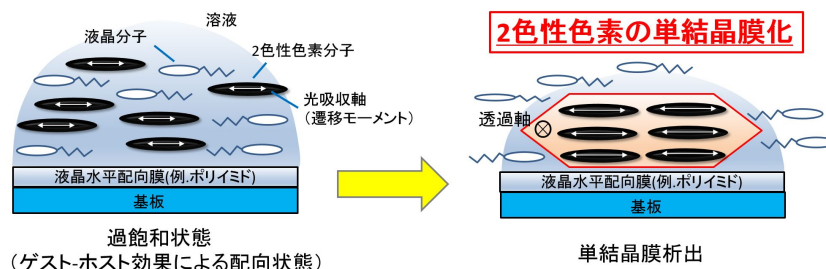


図1: ネマチック液晶を溶媒とした二色性染料単結晶成長の提案

具体的には図1に示すように、ゲストホスト効果が生じる結晶成長場で、過飽和状態を利用し

た二色性染料の結晶成長を行う。均一な液晶配向場における結晶成長を試みる目的で、ラビング処理を施した二枚のガラス基板間に、溶液を挟み込んだ液晶セル構造を作製し、温度制御によって結晶成長を促進する。本研究で用いる二色性染料については、偏光特性を左右する二色比に優れたアゾ系染料に焦点を当てる。一般に二色性染料は液晶に溶解しやすく設計されているが、液晶種に対する溶解度特性を明らかにした上、結晶析出可能な材料の組み合わせを選定する。

偏光特性を評価するには、基板面内方向に色素分子の長軸(光吸収軸)が向いている必要があるため、液晶の長軸を基板面内に配向させた水平配向セルが有望と考えた。図3に示すようなセルを用い、析出した二色性色素の結晶の粒界や分子配向状態を偏光顕微鏡による測定で評価し、単結晶膜が成長する条件を核形成頻度・結晶成長速度の観点から明らかにする。

4. 研究成果

(1) 二色性色素材料の選定と結晶構造評価

本研究では、比較的二色比の高いジアゾ系二色性染料に着目した。しかしながら、結晶化が確認されたジアゾ系染料材料に関する報告はこれまでに例がほとんど無いことから、結晶化が十分に可能な染料材料を探索した。図2に示すような複数のジアゾ系材料を、非液晶性である有機溶媒(トルエン)に20wt%の濃度で溶解させ、ゆっくりと溶媒を揮発させることで結晶化を試みた。その結果、Sudan Black Bでは結晶化が確認できなかった一方で、G-207 および G-241(林原社)の2つにおいて、多数の微結晶の形成が認められた。

従って、ジアゾ系の二色性染料材料において、分子構造の違いによって結晶化が進行しやすい材料が存在することを明らかにした。

そこで本研究では、G-241(二色比 10.3)に焦点を当てて、ネマチック液晶溶媒(5CB: 4-Cyano-4'-pentylbiphenyl)に濃度 20wt%で溶解した溶液を、80℃に制御した平行配向液晶セルに封入し、室温下における結晶成長を検討した。図3は、実際に液晶セル中で析出した二色性染料の結晶片を偏光顕微鏡で観察した像である。ここで、液晶溶媒はエタノールを用いて置換することで除去を行った。偏光板1枚を回転させると、90度ごとに結晶片の着色状態が変化する様子が観察できる。図3(a)は、偏光板の透過軸と液晶の配向方位が垂直関係であるときを示しており、染料結晶の着色が見られた。一方で、図3(b)においては、液晶配向方位と偏光板の透過軸が平行関係である様子を示しており、光が遮断され黒色化した像が得られている。これらの結果は、液晶の配向方位に対して染料分子の光吸収軸が平行に配向していることを意味する。従って、液晶セルのような均一な液晶配向場において、ネマチック液晶溶媒と染料分子間に作用するゲストホスト効果が、結晶成長過程に関与したものと考えられる。さらにこれらの結晶構造を評価するため、放射光施設(SPring-8, BL46XU)において取得した結晶の2次元X線散乱像を図3(c)に示す。主に3つのスポット状のパターンが観察されたが、Braggの式から見積もった1次ピークの結晶面間隔はおよそ17.3Åだった。この値はG-241の分子長の約半分程度の長さ

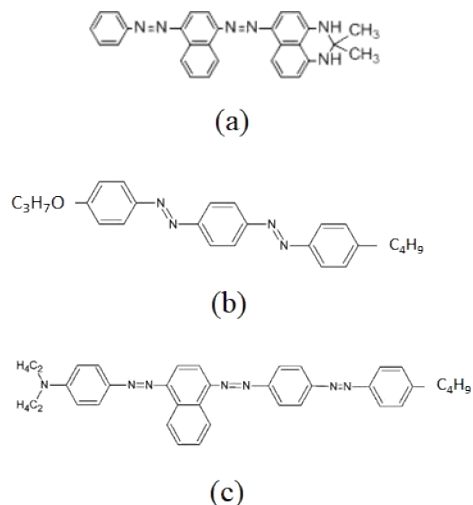


図2: 本研究で検討したジアゾ系二色性色素の例: (a) Sudan Black B (b) G-207 (c) G-241

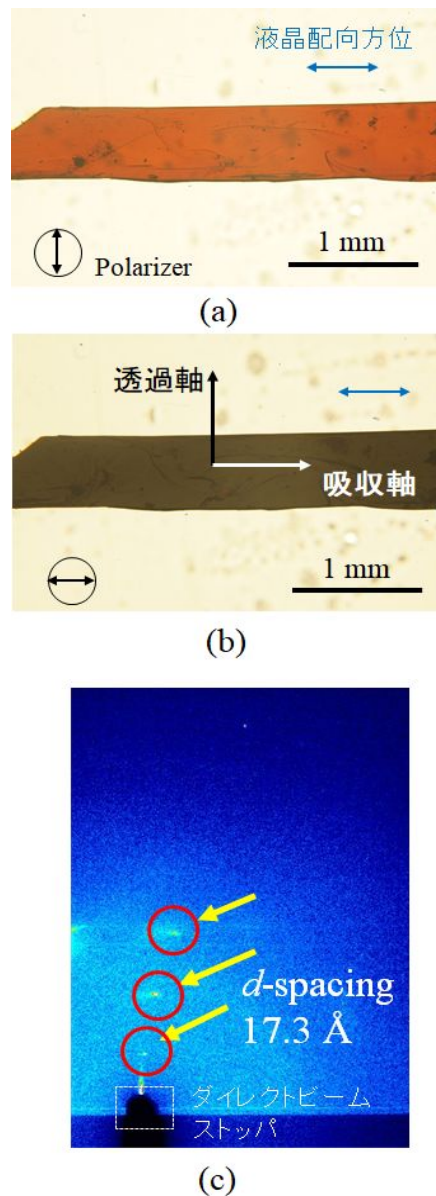


図3: 偏光顕微鏡を用いた液晶溶媒を除去したジアゾ系二色性染料結晶片の光吸収軸評価: (a) 明状態 (b) 暗状態 (c) 放射光X線散乱像

相当するものであり、基板面に対して染料分子の光吸収軸が角度を有しながら結晶化していることを明らかにした。

続いて、これらの染料単結晶片の偏光機能を確認するため、ガラス基板に貼り付けた結晶片を重ねた際の顕微鏡観察像を図4に示す。図4より、結晶片を回転させることで、90度の周期で明状態と暗状態の様子が観察されることから、二色性染料の結晶による偏光機能の創出に成功した。これらの二色比を測定したところ、最大で二色比は8程度であった。これは従来のヨウ素系偏光子の二色比50以上と比べると極めて低い値であると判断される。高二色比が得られない要因として、1つは厚膜化による配向オーダーの乱れが考えられる。今回得られた結晶片の厚みは1個あたり約40 μm と非常に厚く、厚み方向に対する分子配向の揺らぎが大きいと考えられる。また、X線散乱像の評価結果より、染料分子の光吸収軸が、基板表面に対して完全に平行となっていない可能性も考えられる。

(2) 二色性染料結晶薄膜の大面积化に関する検討

二色比の更なる改善と大面积化に対応する溶液塗布技術の実現に向け、ブレードで一方に溶液を掃引しながら成膜する手法を検討した。溶液掃引によって分子の流動効果が生じ、結晶構造に変化が生じることが報告されているため、基板面に対する光吸収軸の傾きを変えることを期待した。また、配向方位を制御するため、基板表面に液晶が形状性配向を示すようなナノ周期凹凸構造(100nmピッチ)を設け、その凹凸に沿って溶液を掃引した。ここで、液晶溶媒は揮発性に乏しく除去が困難であるため、非液晶性の溶媒としてトルエンを用いた。図5は実際にブレードで溶液を20 $\mu\text{m}/\text{sec}$ の速度で定速掃引した薄膜の外観図と偏光顕微鏡像である。偏光板が90度回転する毎に、3.5cm \times 3cmの基板面全体にわたって均一に、染料の光吸収特性由来の着色および透明状態が観察された。これは比較的大きな面積でも染料分子が一軸方向に配向していることを意味しており、大面积化を可能とする技術として有望である。しかし、このような分子配向挙動は、単に平坦なガラス基板上で溶液掃引するだけでは得られなかった。また、ナノ周期凹凸構造上に溶液掃引を行わずに結晶成長を行った場合も、結晶の成長方位はランダムであることを確認している。従って、このような染料分子の配向挙動ナノ周期凹凸基板と溶液掃引の双方の効果が寄与していることを明らかにした。

これらの薄膜について、同様に放射光X線散乱像を取得することで薄膜構造評価を行った。その結果を図6に示すが、面間隔13.4 \AA の面外1次ピークを観測した。この値は、液晶溶媒中で成長した単結晶片の値よりも短距離化するという興味深い結果が得られた。染料

分子の分子長をおよそ36 \AA と仮定すると、染料分子の傾きが基板面に対して約21.8度と、より平行となったものと考えられる。

最後に、ナノ周期凹凸基板上にブレード掃引によって成膜した二色性染料による一軸配向性の多結晶薄膜について、膜厚と二色比の関係について調べた(図7参照)。ここでの染料結晶膜の膜厚は、溶液濃度によって制御した。厚膜化した条件では、図5に示すような均一な配向性薄膜が得られず、二色比は大きく低下する結果となったが、およそ400nm近傍の膜厚で二色比が11まで改善する結果となった。さらに薄くすると二色比が低下し始めているが、これは厚みが薄いことで光吸収量が稼げないことが主な要因である。

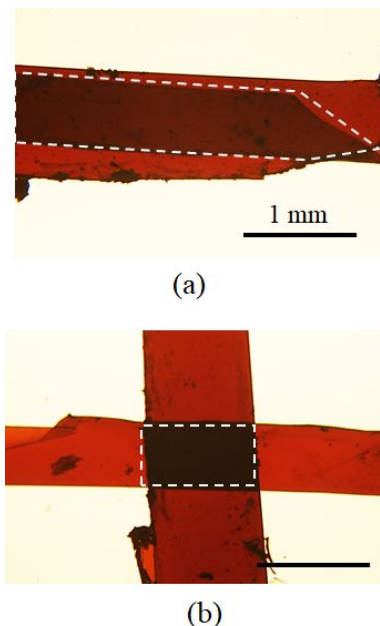


図4: 2枚のアゾ系二色性染料結晶片の顕微鏡観察像 (a) 透過軸平行 (b) 透過軸直交

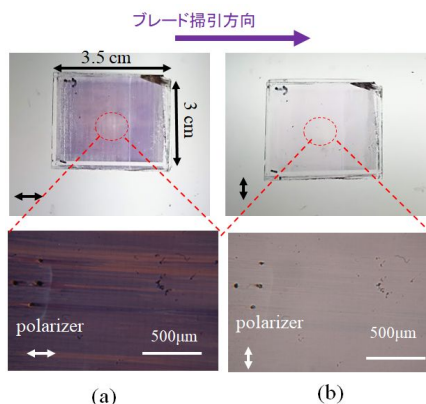


図5: 凹凸ナノ周期構造上に溶液掃引した染料結晶膜 (a) 着色状態 (b) 透明状態

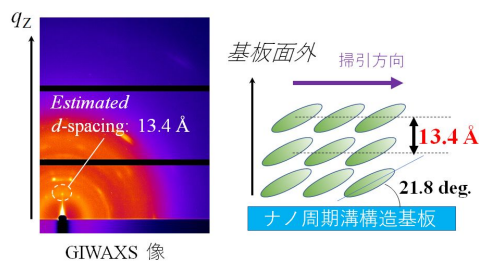


図6: 凹凸ナノ周期構造上に溶液掃引した染料結晶膜のX線散乱像と推定される膜構造の模式図

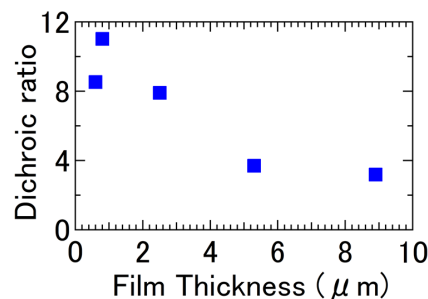


図7: 二色比に対する凹凸ナノ周期構造上に溶液掃引した染料結晶膜の膜厚依存性

以上より、本研究では二色比を改善する指針として、配向制御した二色性染料分子を face-on 配向に制御することが必要不可欠であることが示唆された。

5 . 主な発表論文等

[学会発表](計3件)

柴田 陽生, 石鍋 隆宏, 藤掛 英夫, ナノ周期溝構造上の溶液掃引で形成された二色性染料結晶の塗布型偏光子, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 11a-PA-2, 2019.

Yosei Shibata, Takahiro Ishinabe, Hideo Fujikake, "Formation of Single Crystalline Dichroic Dye in Liquid Crystal Solvent for Solution-processed Polarizer" 27th International Liquid Crystal Conference, P2-C1-38, 2019.

柴田 陽生, 石鍋 隆宏, 藤掛 英夫, 塗布型偏光板の実現に向けた液晶溶媒により形成した二色性染料の単結晶, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 18a-P2-2, 2018.

[その他]

ホームページ等

東北大学・藤掛/石鍋研究室 <http://www.ecei.tohoku.ac.jp/fujikake/index.htm>

6 . 研究組織

(1) 研究分担者 なし

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：藤掛 英夫

ローマ字氏名：(FUJIKAKE, hideo)

研究協力者氏名：石鍋 隆宏

ローマ字氏名：(ISHINABE, takahiro)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。