

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 22 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560023

研究課題名（和文） ナノドメイン・パターン光液晶配向膜

研究課題名（英文） Nano-domain patterned photo-alignment layers for liquid crystal molecules

研究代表者

坂本 謙二（SAKAMOTO KENJI）

独立行政法人物質・材料研究機構・高分子材料ユニット・主幹研究員

研究者番号：00222000

研究成果の概要（和文）：新規駆動モードによる液晶デバイスの実現に向け、液晶分子のプレチルト角を 0° ～ 90° の全範囲、特に 10° ～ 85° の範囲で安定して発現できる液晶光配向膜の作製プロセスの開発を行った。水平配向領域と垂直配向領域（直径 $1.5\mu\text{m}$ の円）が共存する光配向膜を形成し、両領域の面積比によってプレチルト角が制御可能であることを実験的に示し、ナノドメイン光配向膜の有効性を確認した。また、ポリイミド光配向膜にアミン処理を施すことによって、従来のプレチルト角の制御範囲を大幅に拡張することに成功した。

研究成果の概要（英文）：To realize a novel mode liquid crystal (LC) devices, we have performed the development of fabrication processes of the photo-alignment layers that can generate a desired pretilt angle of LC molecules between 0° and 90° . By fabricating photo-alignment layers consisting of micrometer-size homogeneous and homeotropic alignment domains, we confirmed that the pretilt angle can be controlled by the domain area ratio. This result suggests the usefulness of the nano-domain patterned photo-alignment layers for controlling the pretilt angle. We proposed another fabrication method using amine vapor treatment, and succeeded in significantly extending the controllable range of the pretilt angle.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：液晶

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、応用物性・結晶工学

キーワード：液晶配向膜、光配向法、プレチルト角、ポリイミド、アゾベンゼン、マイクロコンタクトプリンティング、ナノドメイン・パターン

1. 研究開始当初の背景

液晶デバイスにおいて、外部電場（磁場）が印加されていない時の液晶分子の配向は基板上に形成された配向膜によって規定される。配向膜には液晶分子を一方向に配向さ

せるだけでなく、プレチルト角を発現させる機能が求められる。現在のところ、配向膜によって安定に発現できるプレチルト角の範囲は 0° ～ 10° （水平配向）、 85° ～ 90° （垂直配向）に限られており、実用化されている

液晶デバイスはこの範囲のプレチルト角で作製できる駆動方式のものに限定されている。水平配向と垂直配向の中間領域 ($30^\circ \sim 60^\circ$) のプレチルト角を安定して発現できる配向膜が開発されると、新規駆動モードによる高速応答ディスプレイ、低消費電力双安定ディスプレイ等の実現につながるため、この領域のプレチルト角を安定して発現できる配向膜の開発が期待されている。

ポリイミド膜 (熱的・化学的安定性、機械的強度の観点から液晶ディスプレイに使われている配向膜材料はポリイミドである) 上の液晶分子のプレチルト角は、(i)配向処理によって傾斜配向したポリイミド骨格構造と液晶分子の相互作用、(ii)ポリイミドに導入した側鎖構造と液晶分子の相互作用によって決定される。側鎖構造がないポリイミドの場合、プレチルト角は相互作用(i)のみで決定される。膜表面近傍領域 (液晶分子と相互作用する領域) において、高分子であるポリイミドの骨格構造を大きく傾斜させることは困難であるから、このとき誘起される液晶分子のプレチルト角は高々 3° 程度である。より大きなプレチルト角を誘起するためには、ポリイミドに側鎖構造を導入して相互作用(ii)の効果を使うことが有効であるが、側鎖構造をランダム共重合体として導入する従来の方法では、ある側鎖含有率を境として相互作用(ii)が支配的となり、急激にプレチルト角が増加してほぼ 90° となってしまう。その結果、水平配向と垂直配向の中間領域 ($30^\circ \sim 60^\circ$) のプレチルト角を安定して発現することは極めて困難であり、その再現性は乏しい。

本研究では、水平配向領域と垂直配向領域を作り分けたナノドメイン・パターン光配向膜に注目した。配向膜表面直上の液晶分子は各ナノドメインの配向容易軸 (数度のプレチルト角を示す水平配向或いは、垂直配向) に沿って配向するが、配向膜表面からナノドメイン配向パターンの周期程度離れたところでは液晶分子は両ナノドメインの平均的な配向容易軸方向を向くようになり、その配向方向と基板表面とのなす角度がプレチルト角となる。水平配向ナノドメインと垂直配向ナノドメインの面積比を変えることによって、上記の相互作用(i)と(ii)の効果の割合をスムーズに変化させることができるので、この手法を用いれば $0^\circ \sim 90^\circ$ の全範囲のプレチルト角を安定して発現することが可能であると期待される。

2. 研究の目的

新規駆動モードによる液晶デバイスの実現に向け、液晶分子のプレチルト角を $0^\circ \sim 90^\circ$ の全範囲、特に $10^\circ \sim 85^\circ$ の範囲で安定して発現できる液晶光配向膜の作製プロセ

スの開発を行う。本研究では、マイクロコンタクト・プリンティング (μ CP) 法と光異性化に基づく光配向処理を組み合わせた液晶配向膜作製プロセスを提案し、その有効性を実証する。また、その研究過程で得られた知見を基に新規な液晶配向膜作製プロセスの開発も行う。

3. 研究の方法

アゾベンゼンを骨格構造に含むポリイミド (Azo-PI) では、アゾベンゼンの *trans-cis* 光異性化に付随して起こる分子回転を利用してポリイミド骨格構造の配向を制御することができる。液晶分子の水平配向を誘起する材料として主鎖型 Azo-PI (h-Azo-PI)、垂直配向を誘起する材料として側鎖付 Azo-PI (v-Azo-PI) を用い、図 1 に示した工程に従って μ CP と光配向処理を行うことによりナノドメイン・パターン光配向膜を作製する。この光配向膜作製工程において、もっとも困難と予想される工程は、 μ CP プロセスにおける PDMS スタンプへのポリアミク酸 (ポリイミドの前駆体) のインク付けとその転写

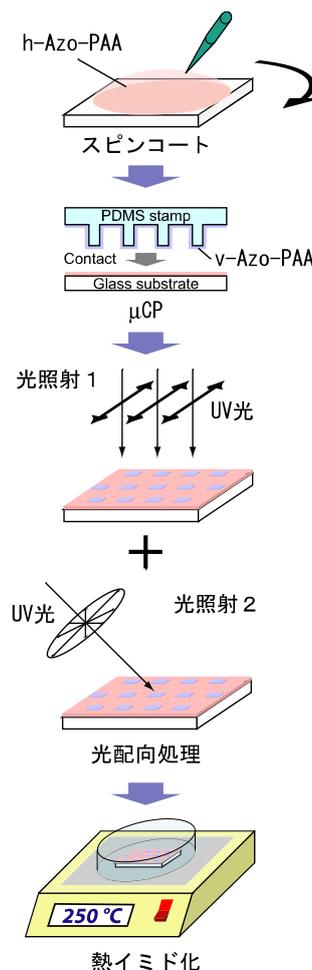


図 1 μ CP 法を用いたナノドメイン・パターン光配向膜作製プロセス

である。そこで、この工程を確立することから研究を始める。また、並行して水平配向領域と垂直配向領域の面積比を変えることにより、液晶分子のプレチルト角を制御できることを実証する実験を行う。この実験では、必要であれば水平配向領域と垂直配向領域が共存する光配向膜を作製するのに μ CP法以外の方法を用いる。また、これらの研究開発を遂行する過程で得られた新たな知見に基づいて、新規な液晶配向膜作製プロセスも開発する。

4. 研究成果

本研究で得られた知見・成果について、各項目に分けて述べる。

(1) μ CP法によるナノドメイン・パターン光配向膜の作製

フォトリソグラフィ技術を用いて、 μ CPプロセスで用いるPDMSスタンプを作製した。ピラニア洗浄したSi基板の上に、レジスト[ポジ型OFPR-800LB (2 μ m厚)、あるいはポジ型AZ P4620 (18 μ m厚)]を塗布し、20~125 μ mサイズの市松模様をマスク露光、現像することによってPDMSスタンプの金型を作製した。この金型にシリコーンゴム(Dow Coring シルガード184)を流し込み、熱硬化することによってPDMSスタンプを作製した。

このPDMSスタンプにポリアミック酸溶液(溶媒:N-メチル-2-ピロリドン)をスピコートしてインク付けすることを試みた。はじめに、凹凸パターンのないフラットなPDMS上にポリアミック酸溶液をスピコートした。無処理のPDMS上には塗布できなかったが、PDMSを酸素プラズマ処理(40W, 10秒~100W, 60秒)することによってスピコート可能となった。しかし、18 μ m深さの市松模様の凹凸パターンを形成したPDMSスタンプ(酸素プラズマ処理済)の場合、乾燥工程で溶液が凹部に移動していき、凸部にポリアミック酸膜が形成されなかった。そこで、溶液が溜まる凹部を40 nmと浅くしたPDMSスタンプ(酸素プラズマ処理済)を作製し、同様の実験を行った。この場合、スピコートされた溶液はPDMSスタンプ上で凝集し、溶液がなく凹凸パターンが露出した領域と、溶液に覆われて凹凸パターンが見えない領域にわかれた。PDMSスタンプに市松模様の凹凸パターンを形成すると撥液性が増加するように見えた。これらの結果から、凹凸パターンを形成したPDMSスタンプ上にポリアミック酸をスピコートすることは極めて困難であると結論した。

別のインク付けの方法として、ポリアミック酸溶液をスピコートした基板をスタンプ台として用いてPDMSスタンプ凸部にインク付けする方法を試みた。平滑なスタンプ台



(a) インク付け後のPDMSスタンプ



(b) 転写されたポリアミック酸膜

図2 市松模様SiO₂スパッタ膜(40 nm厚)をスタンプ台として用いてインク付けしたPDMSスタンプの顕微鏡像(a)、ガラス基板上に転写されたポリアミック酸膜の微分干渉顕微鏡像(b)。

としてスライドガラス、ランダム粗さを有するスタンプ台としてフロストガラスと500 nm厚のSiO₂スパッタ膜、人工的な凹凸面を持つスタンプ台として10 μ mサイズの市松模様SiO₂スパッタ膜(厚さ:10, 20, 40, 80 nm)を用いた。これらのスタンプ台の中で、厚さ40 nmの市松模様SiO₂スパッタ膜と500 nm厚のSiO₂スパッタ膜をスタンプ台として用いたとき、PDMSスタンプの凸部にポリアミック酸膜をインク付けすることができた。一例として、図2に、市松模様SiO₂スパッタ膜をスタンプ台として用いてインク付けした後のPDMSスタンプ(125 μ mサイズの市松模様、18 μ m深さ、プラズマ処理済)の光学顕微鏡像(a)とそのスタンプを用いてガラス基板上に転写されたポリアミック酸膜の微分干渉顕微鏡像(b)を示す。スタンプ領域全面にわたって転写できたが、インク付けの均一性や転写の再現性が不十分であるため、まだ確立したプロセスとはなっていない。そのため、 μ CP法によるナノドメイン・パターン光配向膜の作製には至っていないのが現状である。

(2) ナノドメイン・パターン光配向膜の有効性の実証

μ CP法によるナノドメイン・パターン光配向膜作製プロセスの開発と並行して、プレチ

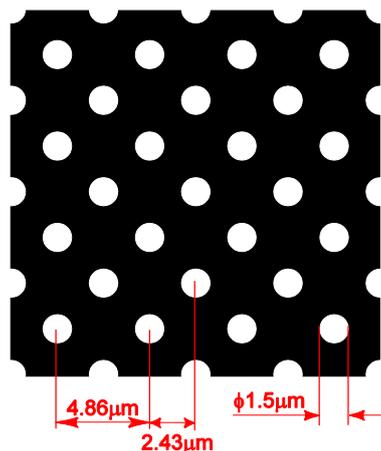


図3 使用したフォトマスクのパターン

ルト角制御におけるナノドメイン・パターン光配向膜の有効性の実証実験を行った。ここでは、フォトリソグラフィーで低プレチルト角領域と高プレチルト角領域（直径 1.5 μm の円）が共存する光配向膜を形成した。使用したフォトマスクのパターンを図3に示す。黒い部分がクロム蒸着領域である。このフォトマスクを用いて、2種類のドメイン・パターン光配向膜を作製した。1つ目のドメイン・パターン光配向膜（配向膜1）は、石英基板上に形成した厚さ 12 nm の h-Azo-PI 光配向膜上にポジ型フォトリソレジスト (OFPR-800LB) を塗布し、図3に示したフォトマスクを用いて露光、現像してレジスト・パターンを形成し、その試料にオクタデシルトリクロロシラン処理（窒素雰囲気中）を行った後、レジストを剥離することにより作製した。上記 h-Azo-PI 光配向膜は、h-Azo-PAA 膜に対して図1の光照射1（146 J/cm², 垂直入射）、光照射2（228 J/cm², 45°入射）を行った後、熱イミド化して形成した。このドメイン・パターン光配向膜を2枚用意して液晶セルを作製し、プレチルト角の測定を行った。

2つ目のドメイン・パターン光配向膜（配向膜2）は、石英基板上に厚さ 1.6 nm の h-Azo-PI 光配向膜を作製したのち、フォトリソグラフィーによりレジスト・パターンを形成した。ここで、光配向処理条件、フォトリソグラフィー条件は配向膜1と同じである。次に、この試料に対して酸素プラズマ処理（100W, 6分）を行い、露出している領域（図3の円形部）の h-Azo-PI を除去したのち、

表1 ドメイン・パターン光配向膜によって誘起されたプレチルト角（5CB）

配向膜	パターン部のプレチルト角	ソラン処理部のプレチルト角	配向欠陥
1	8°	45°	有
2	25°	90°	有

オクタデシルトリクロロシラン処理を行った。その後で、レジストを剥離することによりドメイン・パターン光配向膜を形成した。この光配向膜を2枚作製して液晶セルを組んでプレチルト角の測定を行った。

測定結果を表1にまとめて示す。図3のパターンの開口率は15%である。パターン領域のプレチルト角が、各々の領域のプレチルト角の面積平均で与えられるとすると、開口比から期待される配向膜1のプレチルト角は： 2° （低プレチルト角領域） $\times 0.85 + 45^\circ \times 0.15 \approx 8.5^\circ$ 、配向膜2のプレチルト角は： 2° （低プレチルト角領域） $\times 0.85 + 90^\circ \times 0.15 \approx 15.2^\circ$ である。配向膜1に関しては期待値と実験値が一致した。配向膜2に関しては期待値以上のプレチルト角が発現した。期待値と実験値の比例関係は得られなかったものの、正の相関があることから、この結果は水平/垂直ナノドメイン・パターン光配向膜のプレチルト角が水平配向領域と垂直配向領域の面積比で制御可能であることを示唆している。但し、本実験で作製した液晶セルでは、ドメイン・パターンが 1.5 μm で小さいとは言えず、液晶の配向欠陥が生じた。配向欠陥を防ぐには、1.0 μm 以下のドメインを有するナノドメイン・パターン光配向膜である必要がある。

(3) アミン処理によるポリイミド光配向膜のプレチルト角制御性の向上

研究計画立案時に、垂直配向領域を作製するプロセスとして、v-Azo-PAA の代わりに長鎖アルキルアミンを用いる方法を提案した。予備実験として、h-Azo-PAA 膜に長鎖アルキルアミンをスタンプした領域が垂直配向膜として機能するかどうかを調べた。長鎖アルキルアミンをフラットな PDMS スタンプ上に蒸気処理により堆積し、それを h-Azo-PAA 膜にスタンプした。その膜に対して図1の光照射1（146 J/cm², 垂直入射）と光照射2（232 J/cm², 45°入射）を行い、熱イミド化することにより光配向膜を得た。その膜上の液晶分子（5CB）のプレチルト角を測定したところ、垂直配向は誘起できなかつたが、約 24° のプレチルト角（基板面からの角度）を得た。h-Azo-PI 光配向膜上の液晶分子のプレチルト角が約 2° であることから、長鎖アルキルアミン・スタンプ処理により、大きなプレチルト角を誘起できることがわかった。この結果は、ナノドメイン・パターンを作らなくてもプレチルト角の制御性を向上させることができることを示唆しており、新たな発見であった。より均一な光配向膜を作製するために、機械的接触のない方法として、h-Azo-PAA 膜を直接、長鎖アルキルアミンで蒸気処理することを試みた。蒸気処理により作製した光配向膜上の液晶分子のプレチルト角は、約 26°

でスタンプ処理とほぼ同じであった。また、液晶の配向欠陥も全く観測されなかった。現在のところ、高いプレチルト角の発現機構は不明であるが、光照射2における照射量を変えることにより、少なくともプレチルト角を45°までは制御できることがわかった。本研究成果は、双安定バンド-スプレイ方式の液晶表示素子やOCB駆動の液晶ディスプレイの配向技術として有効である。本研究成果に関する特許出願（特願2012-070028）を行った。

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3件）

- ① K. Usami and K. Sakamoto, “Photo-aligned blend films of azobenzene-containing polyimides with and without side-chains for inducing inclined alignment of liquid crystal molecules”, J. Appl. Phys., 査読有, **110**, No. 4, 043522 (2011). (6 pages)
- ② K. Sakamoto, T. Yasuda, K. Miki, M. Chikamatsu, and R. Azumi, “Anisotropic field-effect hole mobility of liquid crystalline conjugated polymer layers formed on photo-aligned polyimide films”, J. Appl. Phys., 査読有, **109**, No. 1, 013702 (2011). (7 pages)
- ③ K. Sakamoto, K. Miki, M. Misaki, K. Sakaguchi, Y. Hijikata, M. Chikamatsu, and R. Azumi, “Highly polarized polymer-based light-emitting diodes fabricated by using very thin photo-aligned polyimide layers”, J. Appl. Phys., 査読有, **107**, No. 11, 113108 (2010). (9 pages)

〔学会発表〕（計6件）

- ① 坂本謙二, “ポリイミド光配向膜のパターン化による液晶分子のプレチルト角制御”, 2011年秋季第72回応用物理学会学術講演会（山形大学, 山形市）, 2011年8月31日.
- ② 坂本謙二, 三木一司, “極薄ポリイミド光配向膜を用いて作製した偏光高分子EL素子—高配向発光層が発光特性に及ぼす影響—”, 2010年秋季第71回応用物理学会学術講演会（長崎大学, 長崎市）, 2010年9月16日.
- ③ 宇佐美清章, 坂本謙二, 田村典央, “骨格構造にアゾベンゼンを含むポリイミドのブレンド光配向膜によるプレチルト角制御”, 2010年日本液晶学会討論会（九州大学, 福岡市）, 2010年9月6日.
- ④ K. Sakamoto, K. Miki, M. Misaki, K. Sakaguchi, Y. Hijikata, M. Chikamatsu, and Reiko Azumi, “Polarized polymer-based

light emitting diodes fabricated by using polyimide photo-alignment layers: optimization of device structure”, 23rd International Liquid Crystal Conference (Auditorium Maximum of the Jagiellonian University, Krakow, Poland), July 13, 2010.

- ⑤ K. Usami, K. Sakamoto, and N. Tamura, “Pretilt angle induced by photo-aligned blend films of azobenzene-containing polyimides with and without side-chains”, 23rd International Liquid Crystal Conference (Auditorium Maximum of the Jagiellonian University, Krakow, Poland), July 12, 2010.
- ⑥ 坂本謙二, 安田剛, 三木一司, 近松真之, 阿澄玲子, “ポリイミド光配向膜上に作製した高配向F8T2-電界効果トランジスタ”, 2011年春季第58回応用物理学関係連合講演会（神奈川工科大学, 厚木市）, 2010年3月27日.

〔産業財産権〕

○出願状況（計1件）

名称：高配向、高プレチルト角を与える光配向膜、およびこれを用いた液晶表示素子

発明者：坂本謙二, 宇佐美清章, 田村典央
権利者：物質・材料研究機構、JNC(株)、大阪産業大学

種類：特許

番号：特願2012-070028

出願年月日：2012年3月27日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

http://www.nims.go.jp/group/g_electronic-functional/index.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坂本謙二 (SAKAMOTO KENJI)

物質・材料研究機構・高分子材料ユニット・主幹研究員

研究者番号：00222000

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし