

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23350108

研究課題名(和文) デンドリマーの界面構造制御による配向膜を用いない新しい液晶表示素子の開発

研究課題名(英文) Development on novel liquid crystal displays without using any alignment layers by surface structural arrangement of dendrimers

研究代表者

米竹 孝一郎 (Yonetake, Koichiro)

山形大学・理工学研究科・教授

研究者番号：30143085

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円、(間接経費) 3,870,000円

研究成果の概要(和文)：液晶ディスプレイにおいて液晶分子の配向を規制するポリイミド配向膜は、成膜工程で大量の溶剤を消費し、200℃以上の高温熱処理を必要とする。また配向処理(ラビング)工程では発塵や静電気による不良素子発生という多くの問題を抱えている。本研究は、基板上で液晶の垂直配向を誘起する「液晶性デンドリマー」を液晶に添加することにより、ポリイミド配向膜を必要としない液晶ディスプレイを開発した。更にこの方式は高温工程がなくなるためガラス基板の代わりにプラスチックを用いることが出来ることを実証した。

研究成果の概要(英文)：Liquid crystalline displays (LCDs) generally use polyimide alignment layers to determine the director orientation of liquid crystal molecules on voltage-off state. The preparation of the alignment layer usually requires large quantities of solvent, high temperature operation, and rubbing process, which has harmful influence on integrated circuits of LCDs and cleanliness of clean rooms. We have developed LCDs without any polyimide layers simply by dissolving liquid crystalline dendrimers into nematic liquid crystal. The liquid crystalline dendrimers induced vertical alignment of liquid crystal molecules on the bare glass and ITO glass. And we have successfully developed LCDs with plastic substrates instead of glasses, because the novel preparation process of LCDs needs no high-temperature process.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学、高分子・繊維材料

キーワード：デンドリマー 液晶 ディスプレイ 配向膜 垂直配向 ホメオトロピック配向 ネマチック液晶 プラスチック基板

1. 研究開始当初の背景

(1) 液晶分野における未解決な学術的課題として、基板界面と液晶分子間の相互作用、配向処理(ラビング)による配向制御のメカニズムなど、界面特性と構造に関わる問題が山積しており、多くの研究者がその解明に挑んでいる。例えば、液晶ディスプレイではどの駆動モード(垂直配向(VA)モード、面内スイッチング(IPS)モード、ツイストネマチック(TN)モード)においても、電界を切った状態で液晶分子を一方向に配向しておく必要があり、そのために液晶配向膜と呼ばれるポリイミド(PI)薄膜が塗布されている。その塗布工程では溶剤、焼成時の加熱、洗浄用純水と、大量の資源と熱エネルギーを消費している。更に、IPSとTNモードではラビングといわれる配向処理が不可欠で、この工程で発塵や静電気が発生し悪影響をもたらしている。この問題を解決する方法の一つに光配向膜法があり、これは偏光を用いて非接触で配向膜界面を形成させる方法である。一方、PI配向膜を使用せず微粒子を用いて液晶の初期配向を規制しようとする方法も提案されている。以上のように液晶のPI配向膜を用いずに液晶の初期配向を実現しようとする研究が盛んに行われており、この実現が液晶デバイスの新たな発展を導く技術のひとつであり、学術的にも重要な課題である。

(2) 我々は液晶性 dendrimer という、規則的に分岐した分子末端に液晶分子部位が付加した、特異的な立体構造を持つ液晶材料の研究を行ってきた。Dendrimer 自身はその多分岐構造から非晶性材料と一般に考えられているが、液晶基を末端に付加することにより、それらの分子間相互作用でシリンダー状になり、液晶相を発現する。これまでの研究において、液晶性 dendrimer が液晶相で基板に対して自発的に垂直配向することを見出すと共に、ネマチック液晶分子とブレンドすると垂直配向(ホメオトロピック)構造を誘起することを見出し、新しい液晶配向剤としての可能性を検討してきた。

2. 研究の目的

本研究は液晶性 dendrimer の液晶分子への垂直配向を誘起する性質を応用することにより PI 配向膜が不要の液晶ディスプレイの開発を目指し、以下の目的をあげて研究を推進した。

(1) 様々なメソゲンを末端に有する dendrimer を合成し、その液晶性と自発的垂直配向性およびネマチック液晶への垂直配向誘起効果について系統的に検討した。

(2) ネマチック液晶に対する垂直配向誘起効果の優れた液晶性 dendrimer を、上記の検討結果から選択して、液晶セルを作製し、そのセル特性(可視光透過率、応答性、応答

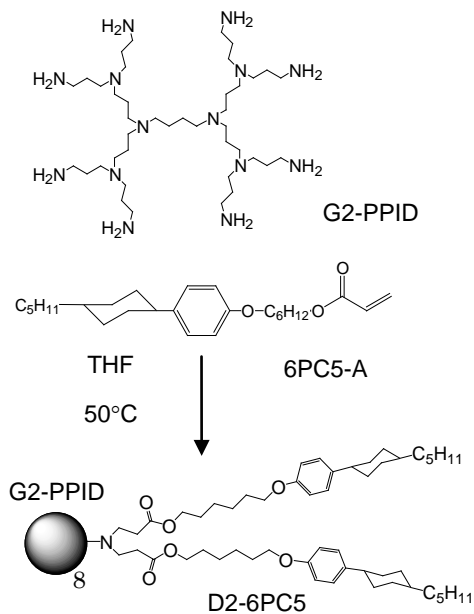
速度、温度依存性等)について検討した。

(3) 本方式を採用すれば低温プロセスで液晶セルが作製できることから、プラスチック基板化を目指し、様々な透明プラスチック上での垂直配向性を検討し、プラスチック液晶ディスプレイ化に関する知見を得た。

3. 研究の方法

(1) 種々のメソゲンを末端に持つ dendrimer の合成

本研究では dendrimer 末端のメソゲン基の分子構造が異なる 7 種の液晶性 dendrimer を合成した。合成例として、液晶素子に用いたペンチルシクロヘキシルフェニル基をメソゲンとした液晶性 dendrimer の合成法を以下に記す。Dendrimer に付加するペンチルシクロヘキシルフェニル基の合成は p-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)フェノールを出発物質として、6-ブロモ-1-ヘキサノールとのウィリアムソンエーテル合成反応から 6-[4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)フェノキシ]ヘキサノール(6PC5)を得た。この 6PC5 末端のアルコール部分をアクリル酸クロライドと反応させ、目的物である 6-[4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)フェノキシ]ヘキシルアクリレート(6PC5-A)を収率 92% で得た。次に、スキーム 1 の通りにマイケル付加反応により 6PC5-A を第二世代ポリ(プロピレンイミン)dendrimer (G2-PPID) 末端に付加させた。G2-PPID と液晶基 6PC5-A (3 倍当量)を溶媒 THF に溶解させ、窒素雰囲気下、50°C で 12 日間攪拌した。付加反応終了後、反応混合物を再沈殿により精製し目的物 D2-6PC5 を得た。これらの化合物の構造確認は IR 法、¹H-NMR 法により行った。



スキーム 1 液晶性 dendrimer の合成

(2) dendrimer の液晶性と液晶構造解析

①液晶組織観察法

偏光顕微鏡 BX50P(オリンパス)と顕微鏡冷却加熱装置(LTS-350)を用いて、昇降温過程における相転移挙動の観察を行った。昇降温速度 1°C/min, 10°C/min とし-30°C~120°C の温度範囲で観察した。コノスコープ観察により垂直配向を評価した。

②液晶相転移の熱解析法

示差走査熱量計 DSC Q100 (TA-Instruments 社)を用い昇降温速度 10°C /min、温度範囲 -50°C~120°C で測定し、相転移温度、相転移に伴うエンタルピー変化を測定した。

③液晶構造解析法

X線回折装置はMicroMax007, R-Axis TV⁺⁺(理学電気)を用いた。出力 40kV-20mA、ターゲット金属 Cu、コンホーカルミラーにて単色化し (CuK α 線 波長 1.542Å)、ピンホールコリメーター径は 0.2mm^φとした。自作の X 線用ヒータに試料をセットし、所定の温度で X 線回折像を撮影し、各相の液晶構造を解析した。

(3) 液晶セル作製

偏光顕微鏡観察用セルは 2 枚のガラス基板に短冊状のポリエステルフィルム(厚さ 3~7mm)をスペーサーとして挟みその間に液晶および液晶と液晶性 dendrimer の混合物をマイクロシリンジにより注入した。

電界応答性を検討する液晶セルは、クロムあるいは ITO 電極の櫛歯電極基板(イーエッチシー)を一方の基板に用い、他方はガラス基板を用い、上記のフィルムスペーサーでセルギャップを保持した図 1 に示す IPS モードタイプの液晶セルを作製した。電極の太さと電極間距離は 10 mm の櫛歯電極を用いた。

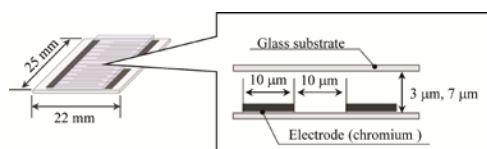


図 1 櫛歯電極液晶セル

(4) 可視光スペクトルと透過率測定

液晶セルを透過する可視光のスペクトルとその透過光強度は、上述の偏光顕微鏡にマルチチャンネルアナライザー(浜松フォトニクス)を設置して測定した。所定温度におけるセルの可視光透過光強度測定には上記の顕微鏡用加熱装置を用いた。液晶セルに電界を印加する際は交流装置 WF1943B(エヌエフ回路設計ブロック)を使用した。

(5) 液晶応答時間の測定

液晶セルの電界オン・オフ時の応答時間は自作の装置を用いて測定した。直交偏光下で電極のスリットが偏光子の吸収軸に対して 45° になるようにセルを設置し、レーザー(670nm)を照射して、電圧無印加時、および印加時の透過光強度を測定した。暗状態から明状態への変化に要する時間(Ton)と、明状

態から暗状態への変化に要する時間(Toff)をそれぞれ求めた。Ton は 10V を印加して透過率が全体の 90%に上昇するまでに要する時間、Toff は電圧を 0V にした時に、透過率が 10%に低下するまでに要する時間と定義した。

4. 研究成果

(1) メソゲンを末端に有する dendrimer の液晶性と液晶構造

本研究で合成したメソゲン基を末端に有する dendrimer はスメクチック液晶性を示した。スキーム 1 の液晶性 dendrimer D2-6PC5 は図 2-a に示すようなフォーカルコンニクファン状組織を示し、等方相転移温度(73°C)以上から 1°C/min で徐冷すると直交偏光下では図 2-b のように暗視野となった。コノスコープ観察で十字のアイソジャイヤ像が現れたことから自発的に垂直配向構造を形成したと判断される。

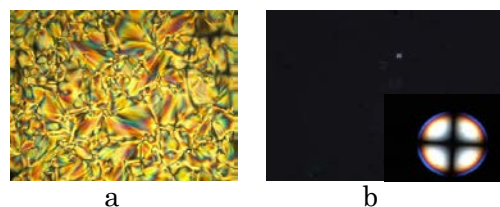


図 2 液晶性 dendrimer D2-6PC5 の光学組織

(2) 液晶性 dendrimer のネマチック液晶に対する垂直配向誘起効果

液晶性 dendrimer D2-6PC5 をディスプレイ用ネマチック液晶 ZLI4792(メルク)(等方相転移温度 95°C)に 1wt%溶解した混合液晶をガラスセルあるいは ITO セルに注入し、115°C から徐冷した。そのセルを直交偏光下で観察すると、図 3 の RT(室温)に示すように全体が暗視野になり、十字のアイソジャイヤのコノスコープ像が観察された。この結果よりネマチック液晶を均一に垂直配向(ホメオトロピック配向)させたと判断できる。

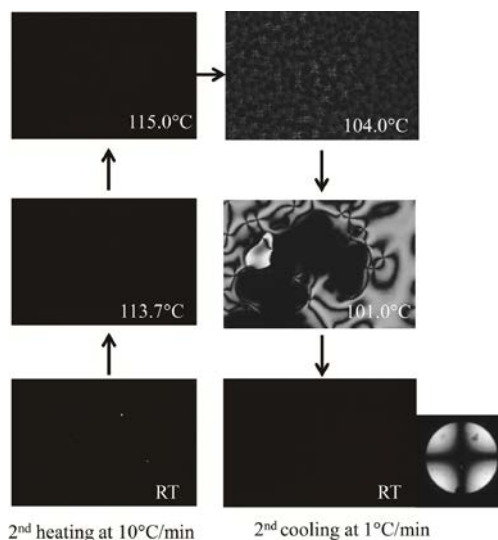


図 3 液晶性 dendrimer D2-6PC5 とネマチック液晶の液晶セルの昇降温過程の光学組織

このホメオトロピック配向による暗視野は図3に示すように、液晶の融点付近まで保持され、冷却過程の100°C付近で典型的なシェラー組織が現れるものの、すぐに暗視野となりホメオトロピック配向が形成された。

以上の様に液晶性 dendrimer はネマチック液晶の垂直配向を誘起し、しかもネマチック液晶の融点近傍までそれを保持できた。

(3) 櫛歯電極液晶セルの電界応答特性
液晶性 dendrimer の垂直配向誘起効果を利用して、配向膜フリーの Liquid Crystalline Dendrimer Alignment (LCDA) 液晶素子の作製を試みた。この素子の駆動原理を図4に示す。この場合は、液晶性 dendrimer によりネマチック液晶をホメオトロピック配向させて暗表示とし、電界 on 時に液晶を倒して明表示にするために p 型液晶と櫛歯電極を用いている。

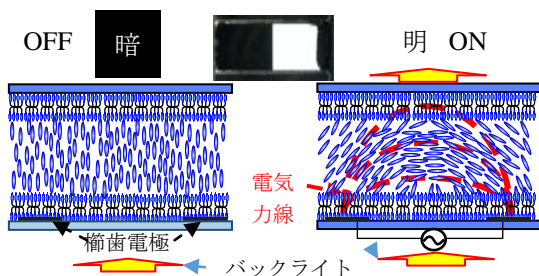


図4 液晶性 dendrimer の垂直配向誘起効果を利用した液晶表示素子の駆動原理

液晶性 dendrimer-LCD2-6PC5 と p 型液晶 ZLI-4792 の素子においては、図5に示すように dendrimer の添加量が 0.1wt% でクロスニコル下での透過率は 0.4% となり、十分なホメオトロピック配向を示した。垂直配向性は dendrimer と液晶の組み合わせに依存するが 1wt% 以下の添加量でホメオトロピック配向を誘起できる。

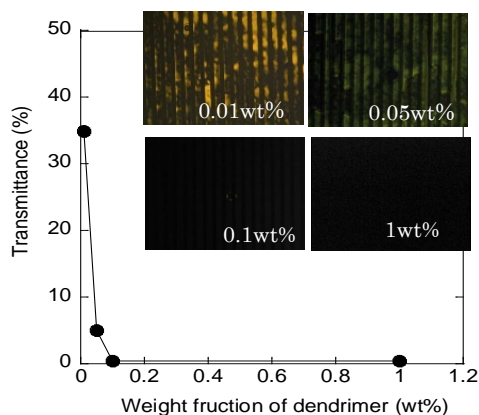


図5 dendrimer の添加量と櫛歯電極セルの可視光透過率の関係

図6は dendrimer 1wt% を添加したセルに 10V の電界を印加した時の明暗表示であり、明瞭な繰り返し応答を実現できていることが

明らかとなった。電界 on-off 時の透過率の時間変化の図から、電界 off 時のいわゆる立ち下がり時間 T_{off} が on 時の立ち上がり時間 T_{on} より短いことが分かる。

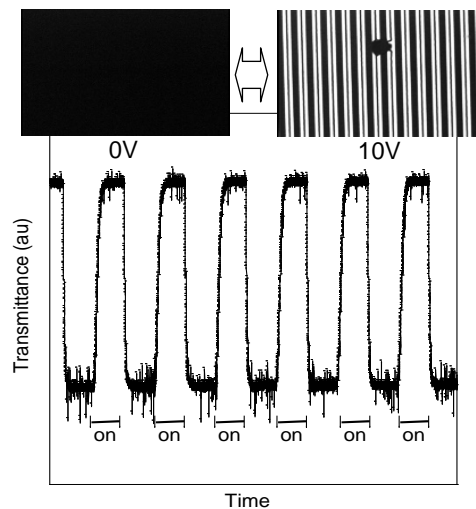


図6 LCDA 液晶素子の明暗表示と応答性

そこで、このようなスイッチング挙動に及ぼす dendrimer 濃度の影響について検討したところ、dendrimer 濃度の増加に伴い T_{on} も T_{off} も増加する傾向を示し、いずれの dendrimer 濃度でも T_{off} が短くなった。以上の結果より dendrimer のアンカリング効果が極めて高いことが示唆された。

更に、dendrimer 濃度に伴う液晶セルの透過率について検討した結果、図7に示すように電界無印加および印加 (10V) のいずれにおいてもその透過率は dendrimer 濃度と共にやや減少するが、5wt% 以上ではほぼ一定となり、300% 以上のコントラストを示した。dendrimer が増えるほど垂直配向性が向上し、アンカリング効果も高くなると推定される。従って、素子化においては dendrimer 濃度の調製により応答性や透過率を調節可能である。

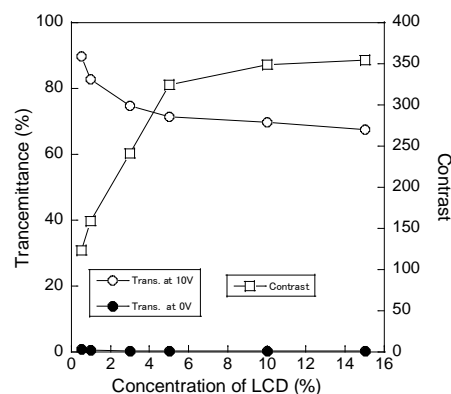


図7 dendrimer 濃度と可視光透過率、コントラストの関係

作製した LCDA セルを昇温しながら応答性を検討したところ、90°C 以上の液晶の融点近傍まで明瞭な高速応答が確認され、実用性の極めて高い液晶素子を開発することが出来た。

(4) LCDA 素子のプラスチック基板化

本研究で提案している LCDA 液晶表示素子はポリイミド配向膜が不要であることから、ポリイミド工程における 200℃以上の高温工程がなくなる。従って、ガラス基板の代わりに透明プラスチック基板を使用することが可能となり、軽量化、フレキシブル化、ロールツーロール製造も期待できる。そこで、LCDA 液晶素子のプラスチック基板化を検討した。

ポリカーボネートに ITO を塗布したフィルムにおいてはホメオトロピック配向が形成され、図 8 のように VA モード液晶セルで電圧印加により明暗表示を実現できた。

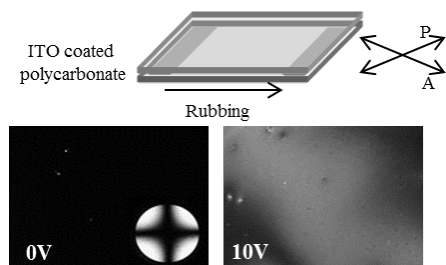


図 8 ITO 塗布ポリカーボネートフィルムを用いた VA セルの電界応答性

ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、トリアセテート、ポリスチレンなどの透明高分子フィルムそのものでは垂直配向誘起効果は発現しないが、側鎖にアミノ基を有するポリアクリルアミドでは垂直配向誘起効果が認められた。これはデンドリマーとアミノ基の相互作用により基板界面にデンドリマーが吸着したためと推定される。更に、トリアセテートでもその表面をアルカリ処理することにより垂直配向誘起効果を発現するようになり、図 9 のようにアルカリ処理したトリアセテートフィルムを用いた LCDA セルで明瞭な電界応答性を実現することが出来た。

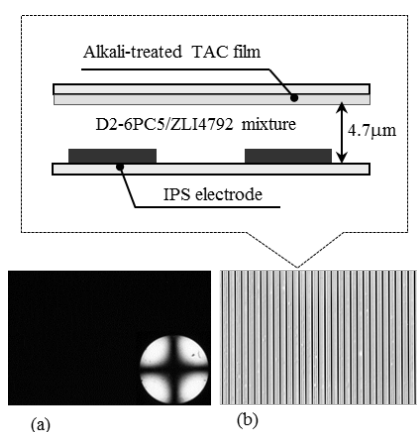


図 9 アルカリ処理したトリアセテートフィルムを用いた LCDA セルの応答性

以上のように、「LCDA 素子」作製は低温プロセスのため、ガラス転移が低い高分子でも液晶セルを比較的容易に作製でき、液晶ディスプレイのプラスチック基板化が可能であることを実証した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 10 件)

- ① O. Haba, D. Hiratsuka, T. Shiraiwa, N. Funakoshi, H. Awano, T. Koda, T. Takahashi, K. Yonetake, M. Kwak, Y. Momoi, N. Kim, S. Hong, D. Kang, and Y. Choi, Homeotropic Orientation of Nematic Liquid Crystals Induced by Dissolving Polypropyleneimine Dendrimer Having Peripheral Mesogens, *Optical Materials Express*, 査読有, **4** (5), 2014, pp.934-943 DOI:10.1364/OME.4.000934
- ② O. Haba, D. Hiratsuka, T. Shiraiwa, T. Koda, K. Yonetake, Y. Momoi, and K. Furuta, Synthesis and Characterization of Polypropyleneimine Dendrimers Having Peripheral Mesogenic Groups: Homeotropic Orientation and Mesogen Structure, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 査読有, **574**, 2013, pp.84-95 DOI: 10.1080/15421406.2012.762501
- ③ 羽場 修、米竹孝一郎、デンドリマーの液晶ディスプレイへの応用、色材、査読無、**86**(12)、2013、pp.433-438 <http://www.shikizai.org/Journal/backnumber/vol86/index.html>
- ④ G. Lee, F. Araoka, K. Ishikawa, Y. Momoi, O. Haba, K. Yonetake, H. Takezoe, Photoinduced Ordering Transition in Microdroplets of Liquid Crystals with Azo-Dendrimer, *Particle & Particle Systems Characterization*, 査読有, **2013**, 2013, pp.1-6 DOI: 10.1002/ppsc.201300110
- ⑤ T. Ikeda, S. Aya, F. Araoka, K. Ishikawa, O. Haba, K. Yonetake, Y. Momoi, H. Takezoe, Novel Bistable Device Using Anchoring Transition and Command Surface, *Applied Physics Express* 査読有, **2013** (6), 2013, pp.061701-1-3 DOI:10.7567/APEX.6.061701
- ⑥ T. Sato, H. Awano, H. Katagiri, Y.-J. Pu, T. Takahashi, K. Yonetake, Orientation and Polarized Optical Emission Properties of Platinum(II) Complexes in Smectic Liquid Crystals, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 査読有, **2013**, 2013, pp.2212-2219 DOI: 10.1002/ejic.201201388
- ⑦ W. Li, T. Dohi, M. Hara, S. Nagano, O. Haba, K. Yonetake, T. Seki, Phototriggered Mass Migration Consorted with Surface Dewetting in Thin Films of a Liquid Crystalline Azobenzene-containing Dendrimer, *Macromolecules*, 査読有, **45**, 2012, pp.6618-6627 DOI: 10.1021/ma301170x.
- ⑧ T. Sato, H. Awano, O. Haba, H. Katagiri, Y.-J. Pu, T. Takahashi, and K. Yonetake, Synthesis, Characterization, and Polarized

Luminescence Property of Platinum (II) Complexes Having a Rod-like Ligand, *Dalton Trans.* 査読有, **41**, 2012, pp.8379-83
DOI: 10.1039/c2dt30071k

- ⑨ T. Sato, H. Awano, O. Haba, H. Katagiri, Y.-J. Pu, T. Takahashi, and K. Yonetake, Synthesis, characterization, and polarized luminescence property of platinum (II) complexes having a rod-like ligand, *Dalton Trans.* 査読有, **41**, 2012, pp.8379-8389
DOI: 10.1039/c2dt30071k
- ⑩ H. Awano, Y. Kanno, T. Takahashi, K. Yonetake, S. Ishida, Y. Kawasumi, A. Hirai, Flow behaviours of liquid crystals on vertical alignment layers of polyimides, *Liquid Crystals*, 査読有, **38**, 2011, pp.1137-1146
DOI: 10.1080/02678292.2011.598954

[学会発表] (計 16 件)

- ① O. Haba, Development of Polyimide-Free Liquid Crystal Displays by Using Polypropyleneimine Dendrimers Having Peripheral Mesogenic Units, Japan-France Joint Seminar on Functional Block Copolymer 2014, 2014 年 5 月 21 日, Hokkaido University (札幌)
- ② M. Uchida, Monte Carlo Simulation for Molecular Orientation in Mixture of LC and Dendrimers Using Hard Repulsive Model Molecules, IDW'13, 2013 年 12 月 5 日, Sapporo Convention Center (札幌)
- ③ Y. Takahashi, Alignment and Electro-Optical Properties of Nematic LCs by Using Dendrimers, IDW'13, 2013 年 12 月 5 日, Sapporo Convention Center (札幌)
- ④ 内田 真、液晶/デンドリマー混合系の配向性シミュレーション、第 62 回高分子討論会、2013 年 9 月 11 日、金沢大学 (金沢)
- ⑤ 高橋泰啓、ネマチック液晶/デンドリマー系のホメオトロピック配向性と界面の効果、2013 年日本液晶学会討論会、2013 年 9 月 8 日、大阪大学 (大阪)
- ⑥ T.Sakuma, Polyimide-Less Alignment by Dendrimers Dissolved in Liquid Crystal, The 19th International Display Workshops in conjunction with Asia Display 2012, 2012 年 12 月 7 日, Kyoto International Conference Center (京都)
- ⑦ 米竹 孝一郎、自発的ホメオトロピック配向と表示特性に及ぼす液晶性デンドリマーの効果、第 61 回高分子討論会、2012 年 9 月 21 日、名古屋工大 (名古屋)
- ⑧ 佐久間智行、自発的ホメオトロピック配向と応答性に及ぼす液晶性デンドリマーの効果、2012 年日本液晶学会討論会、2012 年 9 月 5 日、千葉大学 (千葉)
- ⑨ 内田 真、剛体斥力モデルによる液晶/デンドリマー混合系の分子シミュレーション、2012 年日本液晶学会討論会、2012 年 9 月 5 日、千葉大学 (千葉)
- ⑩ T. Koda, Interface between Nematic Hard Spherocylinders and Hard Spheres, 24th International Liquid Crystal Conference, 2012 年 8 月 21 日, Convention Center Rheingoldhalle (Mainz, Germany)
- ⑪ M. Uchida, Monte Carlo Simulation of the Mixture of Liquid Crystal and Dendrimers using Hard Repulsive Models, 24th International Liquid Crystal Conference, 2012 年 8 月 21 日, Convention Center Rheingoldhalle (Mainz, Germany)
- ⑫ N. Funakoshi, Effects of dendrimers on liquid crystal alignment in liquid crystal display, 24th International Liquid Crystal Conference, 2012 年 8 月 20 日, Convention Center Rheingoldhalle (Mainz, Germany)
- ⑬ 米竹孝一郎、デンドリマーの液晶ディスプレイへの応用、(独)日本学術振興会情報科学用有機材料第 142 委員会 A 部会(液晶材料)、2012 年 2 月 28 日、東京理科大学森戸記念会館 (東京)
- ⑭ Y. Momoi, Surface Analysis of Polyimide-Less LC Alignment by Dissolving Dendrimer, IDW '11, 2011 年 11 月 9 日, 名古屋国際会議場 (名古屋)
- ⑮ 白岩赴訓、液晶表示素子におけるデンドリマーの配向誘起効果、2011 年日本液晶学会討論会、2011 年 9 月 11 日、東京電機大学 (東京)
- ⑯ 舟越 菜巳、液晶性デンドリマーの高分子基板上における垂直配向性、第 60 回高分子学会年次大会、2011 年 5 月 26 日、大阪国際会議場 (大阪)

[その他]

ホームページ等
米竹・高橋・栗野研究室ホームページ
<http://yone.yz.yamagata-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

米竹 孝一郎 (YONETAKE Koichiro)
山形大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：30143085

(2) 研究分担者

香田 智則 (KODA Tomonori)
山形大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号：60261715
羽場 修 (HABA Osamu)
山形大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号：70261328

(3) 連携研究者

高橋 辰宏 (TAKAHASHI Tatsuhiko)
山形大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：60344818