

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 9 日現在

機関番号：13102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390053

研究課題名(和文) スリットコート法による分子配向界面自己形成機構の徹底解明：完全制御を目指して

研究課題名(英文) Thorough elucidation and artificial control of the self-formation mechanism of the surface molecular alignment fabricated by means of slit-coater

研究代表者

木村 宗弘 (Kimura, Munehiro)

長岡技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：20242456

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：スリットコーターを用いた新奇な液晶分子配向技術について研究を行った。UV反応性メソゲンが一定量添加されたネマティック液晶をスリットコーターで塗工後にUV照射することにより、水平配向が垂直配向に転移する現象を解明した。液中原子間力顕微鏡観測及び高分子膜の表面エネルギー観測の結果から、プレティルト角は表面エネルギーに依存性があると思われる。ストライプ状マスクを介してのUV照射によって水平配向領域と垂直配向領域をストライプ状に分割形成することにも成功した。方位角アンカリングエネルギーは 10^{-6} ～ 10^{-5} J/m²オーダーで安定していた。更に、短い螺旋ピッチのコレステリック液晶表示素子の作製を試みた。

研究成果の概要(英文)：A novel method that utilizes a slit coater as a liquid crystal (LC) molecular alignment technique was studied. It was confirmed that the alignment transition from a planar alignment to a vertical alignment was caused by UV irradiation after LC coating when a certain UV-curable mesogen was doped with the nematic LC. From experimental results by means of atomic force microscope and surface energy measurement under the several conditions, it seems that the pretilt angle depends on the UV irradiation condition. UV-irradiation through a stripe-patterned photo-mask can make stripe-domain with vertical and planar alignment regions. It was also found that the azimuthal surface anchoring energy does not prevent degradation and is of the order of 10^{-6} ～ 10^{-5} J/m². We applied this method to fabricate liquid crystal display devices. Cholesteric liquid crystal with short helical pitch can be aligned uniformly and exhibits an electric field-induced tilt of optical axis with fast response speed.

研究分野：有機分子配向

キーワード：ネマティック液晶 液晶配向 フレキシブルディスプレイ 液中原子間力顕微鏡 UV重合 プレティルト角 配向印刷 アンカリングエネルギー

1. 研究開始当初の背景

棒状液晶分子は、せん断流を引き起こすと、流れに沿うように配向してしまう。そこで、適切な速度で基板を移動させながら液晶を塗工するとせん断流が生じ、その結果、一様に分子が配向出来るというアイデアが生まれた。一方、アクリル酸エステル系モノマー (UV 重合性モノマー) は UV 照射によって重合する。そこで、液晶に予め UV 重合性モノマーを添加しておき、先の工程で液晶を配向させるのと同時に UV 光を照射すれば、重合によってポリマーネットワークが界面に偏析し、塗工後の液晶層の配向をポリマーネットワークが保持してくれる、という着想に至った。配向膜が無いにもかかわらず、基板に対して分子を水平に (条件によって垂直にも) アンカリングさせることが出来る点が注目を集めている。更に、自己組織化単分子膜を予め形成しておく必要が無いことも魅力的である。工程時間が短く、かつ塗工速度自体が分子配向を制御するパラメータとなるとところが既存の手法と比較しても斬新であり、有機デバイスの全く独創的な作製手法である。本手法を液晶性有機半導体に適用する場合、液晶相で有機半導体を基板に直接塗工してしまうため、溶媒に溶く必要がなくなることもメリットである。

2. 研究の目的

これまでに進められてきた研究では、膜厚が $2\mu\text{m}$ 程度と厚く、一様な一軸配向は得られるものの、配向制御パラメータは突き止められていない。そこで、精密スリットコーターヘッドによって最適な界面ポリマー層とは何か (必要なポリマーネットワーク層厚、層厚実現に必要なモノマー濃度・液晶との相溶性・偏析のための UV 照射条件・etc) を実験とシミュレーションから徹底的に解明することを目的とした。また、本研究の発展展開として、フレキシブルディスプレイをスリットコーター法によって作製する。一般的なサンドイッチ型ディスプレイは、2枚のガラス基板の間に液晶や半導体を封入する構造をとる。特に液晶ディスプレイでは分子を配向させる必要があるため、基板上に予め配向膜を形成することは必須だったため、プラスチック基板を用いてディスプレイを作製することを困難にしていた。我々が提案する方法では、配向膜が不要であるためプラスチック基板上に液晶配向層を直接形成できる特徴がある。そこで、特に配向させることが難しいショートピッチコレステリック液晶をスリットコーター法で配向させた液晶ディスプレイを作製し、フレキシブル性と高速応答性を両立したデバイスを実現する。

3. 研究の方法

液晶膜を均一塗工出来る塗工装置を組上げる。液晶塗工と同時に UV 照射により重合された界面近傍層が、液晶層と綺麗に相分

離する条件を追及する。ポイントは、(i) 液晶とモノマーの相溶性 (ii) UV 波長、照射強度及び照射時間、更に照射方法などである。水平/垂直配向の縞状パターン化だけでなく、UV 照射条件によって、プレティルト角が制御できることを確認するとともに、プレティルト角発現メカニズムを解明する。

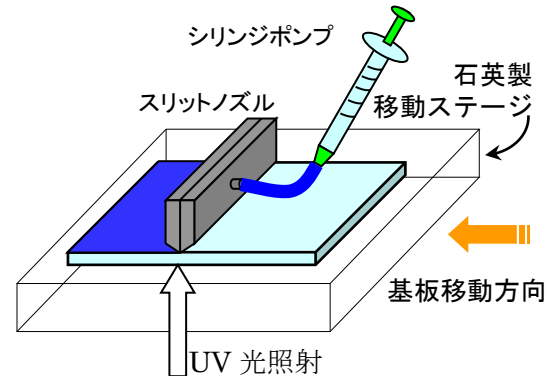


図1 本研究で構築した液晶塗工装置略図

4. 研究成果

スリットコート法による液晶分子配向界面の自己形成メカニズムを解明するために、これまで明らかになってきた「せん断流」による一軸配向性の追加検証に加え、液晶に添加したアクリレート系モノマーの UV 照射によるラジカル重合反応で誘起されるプレティルト発現について実験を行った。照射エネルギーを高くすることを目的に 365nm の LED 光源を用いて重合を行った場合は、均一な水平配向が得られるもののプレティルト角は発現しなかった。これに対し、多数の輝線を含む高圧水銀ランプを用いた実験では、高いプレティルト角を発現させることに成功した。フィルターを挿入した実験により、特に 365nm よりも短波長の UV 照射が高プレティルト角発現に有効であることが確認された。更に UV 照射エネルギーによりプレティルト角を制御出来ることを見出した。方位角アンカリングエネルギーは $10^{-6}\sim 10^{-5} \text{ J/m}^2$ オーダーであり、試料作成後 3 か月経ってからの再測定においても値の変化は無かったことから、安定した配向界面形成がなされていると考えられる。UV 照射強度を強くすると方位角アンカリングエネルギーは大きくなる傾向が確認できた。1wt% 程度のモノマー添加では、塗工する液晶の弾性定数や誘電率への影響がないことも確認した。ストライプ状マスクを介しての UV 照射によって、水平配向領域と垂直配向領域をストライプ状に分割形成することについては計画通り成功した。

液晶を基板に塗工した後に UV 照射することにより、初期形成されていた水平配向が垂直配向に配向変化する原因を探る実験を行った。最初の仮説として、UV 照射によるラジカル重合反応によって形成された高分子層が凹凸構造を形成したことによって垂直配向が形成するのではないかと考えた。この仮説を検証するために、高分子層と液晶層の境

界について、原子間力顕微鏡 (AFM) によって観測した。液晶層を除去せずにトポロジー解析を行う液中 AFM 法を用い、UV 照射前後の境界面トポロジーを比較した。初めに、液中 AFM 法を用いれば液晶を除去せずとも高分子像が撮れることを確認した。1 μm 角測定スキャナを用いた像観測では、せん断流れによる分子配向異方性は撮像出来なかった。また、UV 照射前後での液中 AFM 像にも有意な差は見られなかった。UV 照射によるポリマーの表面エネルギーは減少することが確認出来ており、また UV 照射によりプレティルト角が増加することも確認できたことから、ポリマー表面のトポロジーの変化が原因でプレティルト角が上昇するという仮説は正しくないと考えられる。液晶に添加した反応性メソゲンの種類を変えても顕著な違いは見られなかった。さらに、UV 照射によって偏析し形成された高分子膜のみの表面エネルギーを測定したところ、表面エネルギーは UV 照射によって下がる傾向を示した。これらの結果から、スリットコート法で形成した液晶配向層に対して UV 照射強度を高くすると液晶が水平配向から垂直配向に配向転移する原因は、UV 重合によって偏析し形成されたメソゲン高分子膜の表面エネルギーが低くなったからであると考えられる。

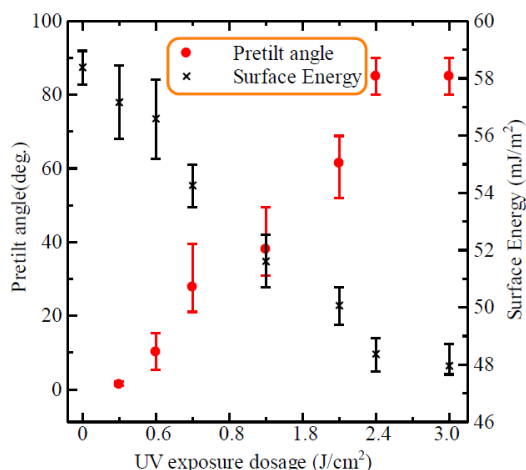


図2 プレティルト角の UV 照射強度依存性

本手法の発展展開として、スリットコーターでの液晶塗工時に発生する異方的せん断流を利用し、棒状ナノ粒子を整列する手法の基礎的実験を行った。実験に用いたナノ粒子の分散性が悪かったことが原因で、ナノ粒子の異方的配列は今のところ確認できていない。また、塗工する液晶の性状が変化することで液晶配向に影響を受けることから、ナノ粒子を添加することによって粘度を高めることで剪断応力を高め、液晶の配向オーダーが向上するかどうか実験を行った。その結果、シリカ系ナノ粒子を液晶に添加することで液晶の配向性はむしろ悪化してしまった。そこで、粘度計により測定を行ったところ、粘度自体は7倍に増加しているものの、シアニング現象が確認できた。一般的な棒状分子か

ら構成されるネマティック液晶粘稠体では稀な現象である。

更に電気光学応答について、従来法であるラビング法で作製した液晶表示素子と比較し、遜色がないことも確認した。本手法によって100mm角のプラスチックフィルム基板上に液晶を塗工し、液晶表示素子を作製するデモンストレーションも行った。基板上に配向膜を塗布する必要がないことは特筆すべき特徴である。屈曲半径10mm程度の連続的な曲げ伸ばしを繰り返しても配向が壊れることは無い。TNモード及びECBモードのサンプルに加え、高分子安定化ブルー相液晶のフィルム型液晶表示素子の作製も行った。更に本手法の具体的応用展開として、ショートピッチコレステリック液晶の螺旋軸を一方向に揃えたUniform Lying Helix (ULH) モード液晶デバイスの作製を試みた。PET フィルムの上にコレステリック液晶を塗工したものを2枚作製し、それらを貼合わせることでデバイスとした。曲げ伸ばし可能でかつ100 μs オーダーの電気光学応答が得られた。しかし、コントラスト比は10:1程度であり不十分である。この原因は液晶塗工時に僅かに生じる乱流によって配向欠陥が生じることではないかと考えられるため、先端平坦性の高いノズルを用いることで解決可能である。

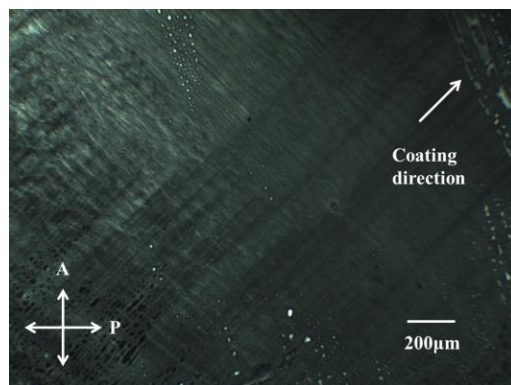


図3 プラスチック基板上に形成したULH配向。基板を折り曲げた後も図のように一様配向を維持している。

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 12 件)

- ① Yukihiro Nagataki, Thet Naing Oo, Takuya Yamamoto, Katsuyoshi Miyashita, Hajime Hirata, Munehiro Kimura and Tadashi Akahane, "Study of electro-optical properties of liquid crystal/reactive mesogen-coated liquid crystal display fabricated by slit coater," Liquid Crystals, **41**, (2014) pp.667-672. 査読有り. DOI:10.1080/02678292.2015.1055602

- ② Keisuke Ohtsuka, Yukihiro Nagataki, Kazuya Goda, Thet Naing Oo, Katsuyoshi Miyashita, Hajime Hirata, Munehiro Kimura, and Tadashi Akahane “Study of Liquid Crystal Display Fabricated Using Slit Coater under Two Ultraviolet Irradiation Conditions,” Japanese Journal of Applied Physics, **52**(5), (2013) 05DB04
DOI:10.7567/JJAP.52.05DB04
- ③ Munehiro Kimura, Norihiro Nagumo, Thet Naing Oo, Naoto Endo, Hirotsugu Kikuchi, and Tadashi Akahane, “Single-substrate polymer-stabilized blue phase liquid crystal display,” Optical Materials Express, **3**(12), (2013) pp.2086-2095. 査読有り.
DOI: 10.1364/OME.3.002086
- ④ 木村 宗弘, 大塚 啓佑, テ ナインウー, 赤羽 正志, 平田 肇, 宮下勝好 “スリットコーターによる液晶表示素子作製技術,” 映像情報メディア学会誌, **67**(10), (2013) J359-J364. 査読有り.
DOI:10.3169/itej.67.J359
- ⑤ Md. Asiqur Rahman, Suhana Mohd Said, Itaru Yamana, Thet Naing Oo, and Munehiro Kimura, “Effects of host liquid crystal composition on the stability of liquid crystalline blue phases,” Molecular Crystals and Liquid Crystals, **608** (2015) pp.82-90. 査読有り.
DOI:10.1080/15421406.2014.949600
- ⑥ Kazuya Goda, Mami Nagasawa, Munehiro Kimura, and Tadashi Akahane “Evaluation technique of cell thickness, pretilt angle, and twist angle for guest-host liquid crystal displays,” J. Opt. Soc. Am. A. **30** (2013) pp.717-725. 査読有り. DOI: 10.1364/JOSAA.30.000717
- ⑦ Suguru Saito, Kazuya Goda, Munehiro Kimura, and Tadashi Akahane “Relationship between rubbing-induced anisotropy and surface azimuthal anchoring energy of nematic liquid crystals,” Society for Information Display. **21**(2), (2013) pp.83-88. 査読有り. DOI: 10.1002/jsid.149
- ⑧ Munehiro Kimura, Yukihiro Nagataki, Keisuke Ueda, and Takuya Yamamoto, “Study on the functions of UV curable reactive mesogen in LCD Fabricated by Coating method,” J. Photopolym. Sci. Technol., **27**(3) (2014) pp.291-296. 査読有り.
DOI:10.2494/photopolymer.27.291
- ⑨ Md. Asiqur Rahman, Suhana Mohd Said, Itaru Yamana, Thet Naing Oo, and Munehiro Kimura, “Effects of host liquid crystal composition on the stability of liquid crystalline blue phases,” Molecular Crystals and Liquid Crystals, **608** (2015) pp.82-90. 査読有り.
DOI:10.1080/15421406.2014.949600
- ⑩ 山名達, テナインウー, 菊池裕嗣, 木村宗弘, 赤羽正志, “界面配向がブルー相液晶の安定性および電気光学特性に与える影響,” 映像情報メディア学会誌, **68**(10) (2014) pp.J432-J436. 査読有り.
www.jstage.jst.go.jp/article/itej/68/10/68_J432/_pdf
- ⑪ Naoto Endo, Takahiro Matsumoto, Hirotsugu Kikuchi and Munehiro Kimura, “Study of polymer-stabilised blue phase liquid crystal on a single substrate,” Liquid Crystals, **43** (2016) . IF=2.486, pp.66-76. 査読有り.
DOI:10.1080/02678292.2015.1055602
- ⑫ Munehiro Kimura, Taiki Watanabe, Hiroki Matsumoto, Taiju Takahashi, and Tadashi Akahane, “Measurement Method for Flexoelectric Coefficients of Nematic Liquid Crystals by means of Symmetrically Oblique Incidence Transmission Ellipsometry,” Molecular Crystals and Liquid Crystals, **610**(1), (2015) pp.129-134. 査読有り.
DOI:10.1080/15421406.2015.1025612

[学会発表] (計 25 件)

- ① Munehiro Kimura, Norihiro Nagumo, Thet Naing Oo, Hirotsugu Kikuchi and Tadashi Akahane, "Bendable Display Device using Polymer-stabilized Blue Phase Liquid Crystal," 20th International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays -TFT Technologies and FPD Materials, (2013) SP-3. 招待講演
- ② 山名 達, Thet Naing Oo, 菊池 裕嗣, 木村 宗弘, 赤羽 正志: 高分子安定化ブルー相の電気光学特性における基板界面配向が及ぼす影響; 2013 年日本液晶学会討論会, [PA14] (2013)
- ③ 長瀧 征弥, Thet Naing Oo, 宮下 勝好, 平田 肇, 木村 宗弘, 赤羽 正志: スリットコータで作製したLCDの電気光学特性におけるUV照射条件の影響; 2013 年日本液晶学会討論会, [PA17] (2013).
- ④ 上田 圭祐, 木村 宗弘, 赤羽 正志: 異なる配向膜上における方位角アンカリングエネルギーのラビング強度依存性; 2013 年日本液晶学会討論会, [PA19] (2013).
- ⑤ 山本 卓也, 長瀧 征弥, Thet Naing Oo, 木村 宗弘, 赤羽 正志: スリットコータで作製したLCDの配向パラメータの評価; 2013 年日本液晶学会討論会, [PA20] (2013).
- ⑥ 松本 崇裕, 山名 達, Thet Naing Oo, 菊池 裕嗣, 木村 宗弘, 赤羽 正志: 高分子安定化ブルー相液晶における極角アンカリングエネルギーについての一考察; 2013 年日本液晶学会討論会, [PA23] (2013).
- ⑦ Itaru Yamana, Thet Naing Oo, Hirotsugu Kikuchi, Munehiro Kimura, Tadashi Akahane: Effect of Surface Alignment on the Stability and Electro-Optical Properties of Blue Phase LC; 20th International Display Workshop, Sapporo, Japan, [LCTp5-1] (2013).
- ⑧ Yukihiro Nagataki, Thet Naing Oo, Katsuyoshi Miyashita, Hajime Hirata, Munehiro Kimura, Tadashi Akahane: Study of Electro-Optical Properties of LC/Reactive Mesogen Coated LCD Fabricated by Slit Coater; 20th International Display Workshop, Sapporo, Japan, [LCTp1-11] (2013).
- ⑨ 渡辺 大樹, 高橋 泰樹, 木村 宗弘, 赤羽 正志: SOITE 法を用いたフレクソエレクトリック係数の評価; 発光型/非発光型ディスプレイ合同研究会, [32] (2014).
- ⑩ M. Kimura, K. Goda, and T. Akahane, "Evaluation of device parameters of Liquid Crystal Display by means of renormalized spectroscopic ellipsometry," The 6th International Conference on Spectroscopic Ellipsometry, (2013) p.123.
- ⑪ Hiroki Matsumoto, Filzah Binti Zainal Arif, Munehiro Kimura: Study on Flexoelectric Coefficients of Nematic Liquid Crystals by Means of Symmetrically Oblique Incidence Transmission Ellipsometry; The 14th International Meeting on Information Display, [19-1] (2014).
- ⑫ Naoto Endo, Takahiro Matsumoto, Hirotsugu Kikuchi, Munehiro Kimura: Study of Polymer Stabilized Blue Phase LC on Flexible Substrate; The 21st International Display Workshops, Niigata, Japan, [FLXp1-8] (2014).
- ⑬ Keisuke Ueda, Takuya Yamamoto, Munehiro Kimura: Direct morphology observation of liquid crystal-polymer boundary imaged by atomic force microscope; The 21st International Display Workshops, Niigata, Japan, [FMCp1-7] (2014).
- ⑭ Takuya Yamamoto, Munehiro Kimura: Pretilt angle and surface anchoring energy of Liquid Crystal Display Fabricated by Slit Coater; The 21st International Display Workshops, Niigata, Japan,

- [FLXp1-10] (2014).
- ⑮ Ikuya Onodera, Munehiro Kimura: Electro-Optic Response of a Chiral Nematic LC with Low Dielectric Anisotropy; The 21st International Display Workshops, Niigata, Japan, [LCTp1-1] (2014).
- ⑯ Filzah Binti Zainal Arif, Hiroki Matsumoto, Munehiro Kimura, Tadashi Akahane: Proposal of Measuring the Difference in Flexoelectric Coefficient of a TN-LC Cell by Transmission Ellipsometry; The 21st International Display Workshops, Niigata, Japan, [LCTp5-2] (2014).
- ⑰ 松本 崇裕, 木村 宗弘: 高分子安定化ブルー相液晶セルの電気光学応答に与える高分子の影響に関する研究;第 62 回応用物理学会春季学術講演会, [13p-P15-4] (2015)
- ⑱ 小野寺郁也, 木村宗弘: Uniform Standing Helix モード液晶素子の基礎研究;第 62 回応用物理学会春季学術講演会, [13p-P15-11] (2015).
- ⑲ Filzah Binti Zainal Arif、松本紘希、木村宗弘、赤羽正志:横電界駆動 TNLC によるフレクソエレクトリック係数評価;第 62 回応用物理学会春季学術講演会 [13p-P15-6] (2015).
- ⑳ Naoto Endo and Munehiro Kimura: Uniform Lying Helix of Cholesteric Liquid Crystal Aligned by Means of Coating Method with Electric Treatment; The 22nd International Display Workshops, Shiga, Japan, [FLX2/LCT5-2] (2015).
- 21 Munehiro Kimura, “Measurement and LCD application of Flexoelectricity of Nematic Liquid Crystal: Symmetrically Oblique Incidence Transmission Ellipsometry,” 15th International Meeting on Information Display, (2015) 21-2.招待講演
- 22 河野孝明, 木村宗弘: USH の電気光学応答測定;2015 年日本液晶学会討論会, [PA34], (2015)
- 23 高橋成也, 木村宗弘,小林勇樹:原子間力顕微鏡を用いた高分子界面の in-situ 評価に関する研究;2015 年日本液晶学会討論会, [PA35], (2015)
- 24 高木達哉, 木村宗弘,小林駿介: SOITE 法によるナノ粒子添加液晶の物性定数の測定及び評価;2015 年日本液晶学会討論会, [PB37], (2015)
- 25 小林勇樹, 高橋成也, 木村宗弘, 原子間力顕微鏡を用いた偏析界面の液晶中観察, 発光型非発光型ディスプレイ合同研究会 - 照明学会, [P-3] (2015)
- [図書] (計 2 件)
- ① 木村宗弘, “スリットコーターを用いた液晶分子配向技術の特徴と応用” 薄膜塗布技術と乾燥トラブル対策, 技術情報協会 (2013) 第 7 章 11 節 pp.385-391. 分担執筆 ISBN 9784861044908
- ② Munehiro Kimura, ”Printed Anisotropic Molecular Alignments,” (Ed.)Li, Quan, 'Anisotropic Nanomaterials: Preparation, Properties, and Applications,' Chap.13, Springer (2015) pp.469-494. DOI:10.1007/978-3-319-18293-3
- [産業財産権]
- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)
- [その他]
- ホームページ等
http://alcllan.nagaokaut.ac.jp
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
木村 宗弘 (KIMURA MUNEHIRO)
長岡技術科学大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号 : 20242456
- (2) なし
- (3) なし