

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 19 日現在

機関番号：32657

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26870611

研究課題名(和文) 分子間電荷移動遷移を起こす高分子材料の光配向制御に関する研究

研究課題名(英文) Novel photo-alignment polyimide films forming intermolecular charge transfer complexes

研究代表者

佐藤 修一 (SATO, Shuichi)

東京電機大学・工学部・助教

研究者番号：70553014

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、これまで分子間の電荷移動錯体を利用することで液晶分子の分子配向を制御できる新しいタイプの高分子配向膜を開発し、これらを用いて作製した液晶デバイスを開発していくことを目的としている。加えて、作製した液晶デバイスの駆動特性評価用の電子回路を設計し、材料設計からデバイス設計まで一連の研究を行った。

研究成果の概要(英文)：We have designed several new type photo-alignment polyimide films forming intermolecular charge transfer complexes, and developed the liquid crystal devices. Additionally, we designed an electronic circuit for evaluating the driving characteristics of the fabricated liquid crystal device in several driving modes. We systematically investigated liquid crystal device from material to driving electronic circuit.

研究分野：高分子・繊維材料，プラズマエレクトロニクス

キーワード：液晶 光配向 高分子 電荷移動錯体 電子回路 デバイス 2色性色素

1. 研究開始当初の背景

現在、光の波動性に基づく光の偏向を光化学反応に用いて新たな光機能を発現させた材料開発が活発に行われている。高分子の薄膜に直線偏光を照射した際の複屈折性を利用し、光学異方性に基づくホログラム画像も、この偏向光化学反応を利用したものである。これにより、古典的なフォトレジストに新たな光機能が付与されることになった。この技術は分子の配向状態を制御した加工技術である。

近年、この偏向光化学反応を用いた分子の配向を制御する技術は液晶ディスプレイにおいて特に注目されている。液晶ディスプレイにおいて、その核となる液晶分子を一方向に配向させるために、液晶セルを形成するITO基板上に液晶配向膜と呼ばれる高分子膜を塗布してから配列させる手法が利用されている。中でも、この液晶配向膜に直線偏光紫外線を照射することで起こる光反応によって膜表面に異方性をもたせ、その影響力を利用して液晶分子を配向させるという光配向法の研究が注目を集めている。この光配向法による液晶光配向膜は従来の膜表面に物理的接触の伴うラビング法のものと比較してホコリ、静電気などによる配向欠陥などを発生させることなく液晶分子を配向させる技術として優れている。大画面の液晶テレビ製造プロセスにおける歩留りの低下に大きく貢献できる技術である。

この光配向技術は、まずアゾベンゼンを含む高分子に直線偏光紫外線を照射することで異方的な光異性化反応が起こり、ネマチック液晶が配向したという報告により注目されるようになった。次に、ケイ皮酸ビニルについても報告された。その他にも、芳香族ポリイミドや脂環式ポリイミドなどの汎用性ポリイミドを用いて光配向法による液晶分子の配向性を示すことが実証されてきた。しかしながら、これらの高分子膜では熱安定性、透明性が低いなどの問題がある。そのような背景の中で申請者は図1に示すような剛直な主鎖構造に起因する優れた耐熱性(ガラス転移温度 427 )、透明性、そして溶媒可溶型の含フッ素ポリイミド 6FDA-TeMPD におい

て液晶配向性を示すことを明らかにした(文献 )

2. 研究の目的

この6FDA-TeMPDのみが配向性を示した原因として図1に示すような、分子鎖間での電荷移動遷移に起因する偏向光化学反応が寄与したのではないかと推察している。しかしながら、電荷移動遷移を起こしやすい他の高分子において、実験結果として実証したものはないため詳細は明らかになっていない。準備実験において偏光紫外線を照射した膜を製膜溶媒に含浸させても溶解しないことから図1に示す分子鎖間での架橋反応が部分的に進行したのではないかと考えられる。このメカニズムは今後の偏向光化学分野において新しい材料設計法の可能性を示すものであり、今後の他分野への応用が期待できる。

本申請において、これまでの研究で明らかにした、この分子間電荷移動遷移を起こす高分子材料の光配向制御に関する研究を系統的に実施し、その配向メカニズムの詳細を明らかにすることを目的とする。あわせてこのような材料を使用し、新しい液晶デバイスを作成し、他の応用分野へ展開させていくことを目的としている。

3. 研究の方法

(1) 他の電荷移動錯体を形成する高分子材料の設計

本研究で用いた、ポリイミドの化学式を図2に示す。製膜には、N-methylpyrrolidone と Ethyleneglycol monobutyl ether を 80 : 20 の割合で混合したものを溶媒として用いた。ポリイミド酸の試料に対して 3 wt% になるように溶液を調製し、スピコートで DSDA-TeMPD は 1500 rpm、6FDA-TeMPD は 1200 rpm、CBDA-TeMPD は 2000 rpm で膜厚が 100 nm になるように製膜を行った。その後、250 でそれぞれ 40 分間ベーキングにより熱イミド化を行い、3種類のポリイミド膜を製膜した。基板上的ポリイミド膜に 254 nm の偏光紫外線を照射し、照射エネルギーを 0 J/cm<sup>2</sup> から 10 J/cm<sup>2</sup> まで変化させた試料を作製した。偏

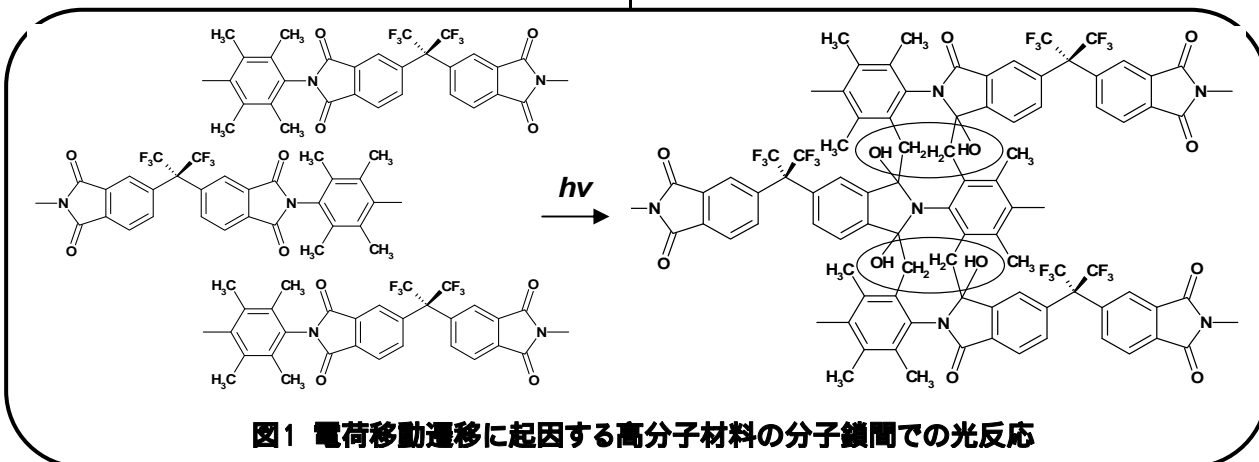
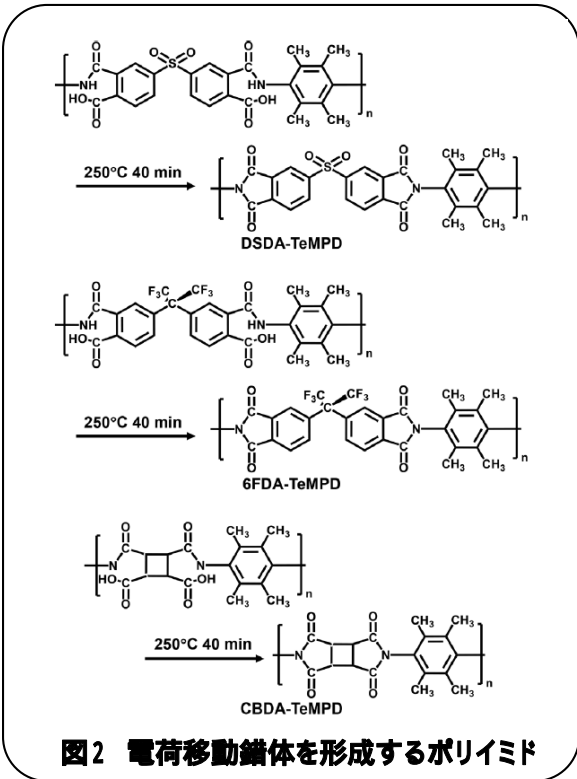


図1 電荷移動遷移に起因する高分子材料の分子鎖間での光反応



光紫外線照射装置は Hg-Xe 光源と石英のプリュースター角を利用したもので偏光度は 99% である。

可視紫外吸収スペクトル (UV-vis スペクトル) の測定は UV-3100 を用いて室温で測定し、蛍光スペクトルの測定は石英基板にスピコート法を用い同様の方法で製膜させたもので FP-6500 を用いて測定を行った。励起波長を 325 nm とし、室温で 300–700 nm の領域を測定した。

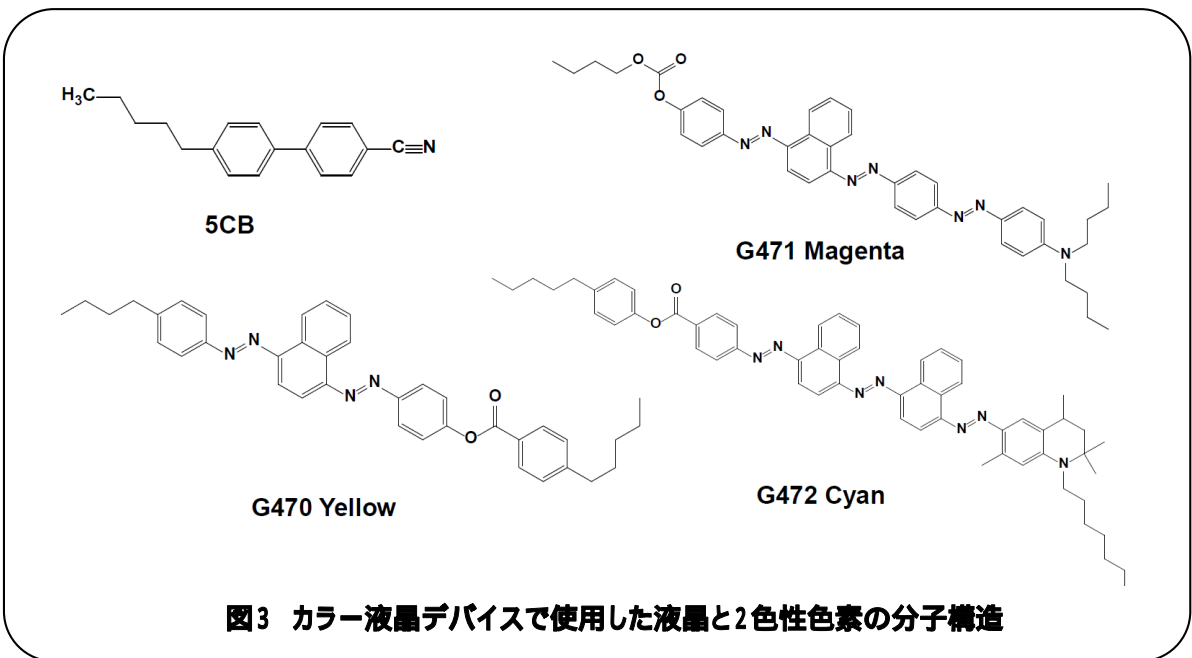
液晶セルの作製は、ITO 基板の上にスピコート法を用い製膜させたもので、0 - 10 J/cm<sup>2</sup> の範囲内で 254 nm の直線偏光紫外線を照射させ、それを 10 μm のギャップを持つ状態で

貼り合わせ、ギャップ内に液晶と二色性色素を 100 : 1 の割合で混合した溶液を、ホットプレートで温めながら流し込むことで作製した。偏光顕微鏡 BX-51 を用いて液晶配向能の観察を行った

(2) カラー液晶デバイスの作製とその駆動特性評価用電子回路設計

使用した液晶と 2 色性色素の化学式を図 3 に示す。液晶として 5CB を用いた。2 色性色素の Yellow は G470、Magenta は G471、Cyan は G472 を用いた。まず、各 2 色性色素を液晶に対して 1 wt% になるように混合した溶液を液晶セルに流し込むことで Yellow、Magenta、Cyan の色を有する液晶セルを作製した。一方、Green の色を有する液晶セルは Yellow と Cyan を 1 : 1 に混合し、色素全体で 1 wt% になるように調製して作製した。最後に Gray のセルは Yellow、Magenta、Cyan を 8 : 3 : 9 に混合し、色素全体で 1 wt% になるように調製した。

今回、セル構造が異なる各動作モードの液晶セルは以下の 4 種である。ラビング法により水平配向処理を上下基板間で左 90 度にねじれるように加えた TN mode 用のセル、電極間隔 10 μm の櫛形電極を用いラビング法により水平配向処理を上下基板間で 180 度になるように加えた IPS mode 用のセル、ラビング法により垂直配向処理を加えた VA mode 用のセル、配向処理を加えていないセルの 4 種類を用いた。各セルのセルギャップは 10 μm、透明電極 Indium Tin Oxide (ITO) の抵抗値は 100 Ω、電極サイズは 10 × 10 mm のものを使用した。These liquid crystal cells were purchased from E.H.C. Co., Tokyo Japan. 以上各動作モードにおけるカラー液晶セルを各色で作製した。これらの液晶セル構造を図 4 に示す。



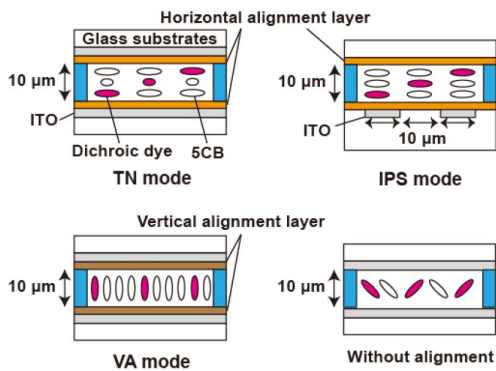


図4 作製したカラー液晶デバイスの構造

駆動特性はファンクションジェネレータ AFG3021B を用いて行い、その応答性の測定は、セルにパースト波形を入力し ON/OFF を切り替えた際に起こる光の透過率の差をフォトダイオードの電圧値で測定することで判定した。電圧はオシロスコープ TDS2022B で測定した。

#### 4. 研究成果

(1) 他の電荷移動錯体を形成する高分子材料の設計

光反応を議論する際に必要となる光吸収スペクトルの解析を行った。図5に本研究で使用した DSDA-TeMPD、6FDA-TeMPD、CBDA-TeMPD の熱処理前、熱処理後、 $10 \text{ J/cm}^2$  の偏光紫外線照射後の  $2.5\text{-}6.5 \text{ eV}$  のエネルギー領域での紫外吸収スペクトルを示す。DSDA-TeMPD、6FDA-TeMPD に関しては、熱処理後に  $6.2 \text{ eV}$  のピークが  $5.5 \text{ eV}$  の低エネルギー側へシフトする傾向が観察された。そして、偏光紫外線照射後に  $5.5 \text{ eV}$  のエネルギー領域で検出されたピーク強度が減少する傾向が観察された。一方、CBDA-TeMPD に関しては、熱処理後には  $4.5 \text{ eV}$  付近のピーク強度の増加と  $6.0 \text{ eV}$  付近のピーク強度の減少が

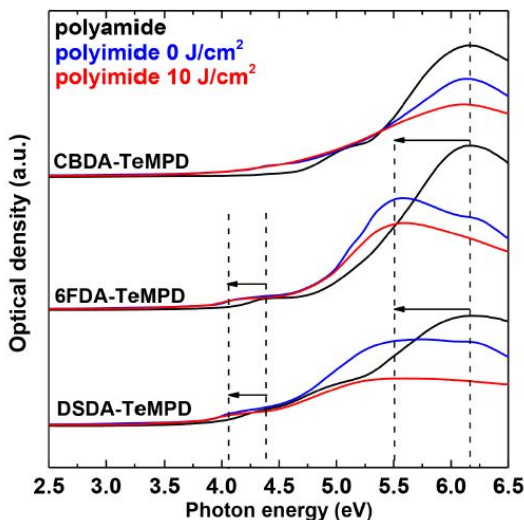


図5 作製した光配向膜の光吸収特性

観察されたが、ピークシフトは観察されなかった。

一般的にポリイミドはその高分子鎖間で電子の供受による電荷移動錯体を形成することが知られている。前報で使用した 6FDA-TeMPD においてもその化学構造中に N-フェニルフタルイミド構造部位を有しており、この構造において、まず分子内で非局在化が起こり、電荷の偏りが生じる。これによりポリマー鎖同士が引き付けあい、ある程度近づくことによって電荷の移動がポリマー鎖間で行われ、電荷移動錯体が形成される。この電荷移動錯体は蛍光分光測定によって明らかにすることができる。図6に本研究で使用した高分子の熱処理前、熱処理後、 $10 \text{ J/cm}^2$  の偏光紫外線照射後の  $300\text{-}700 \text{ nm}$  の波長領域における蛍光スペクトルを示す。全ての製膜条件における蛍光スペクトルで、 $325 \text{ nm}$  励起の  $470 \text{ nm}$  付近に検出された発光は N-フェニルフタルイミド部分特有のスペクトルであり、この  $470 \text{ nm}$  ピーク強度を比較することにより、ポリイミドの分子内、もしくは分子間の電荷移動錯体形成量、および凝集状態の違いを解析することが可能である。

本研究で使用した全ての高分子膜において偏光紫外線照射後に  $470 \text{ nm}$  ピーク強度の増加が観察された。本研究で使用した全ての高分子において、ポリイミドは偏光紫外線照射後に図1のような架橋型の電荷移動錯体形成に由来する光反応が生じると推察される。しかしながら、その度合いは CBDA-TeMPD が他の高分子と比較して低い傾向を示した。これは CBDA-TeMPD が他のポリイミドと比較して最高被占軌道 (HOMO) と最低空軌道 (LOMO) 間のエネルギー差が高く、電荷移動の遷移が起こりにくいことに起因すると推察される。HOMO と LOMO 間のエネルギー差をさらに低くすることによってさらなる高感度の光配向膜の開発が可能になる。

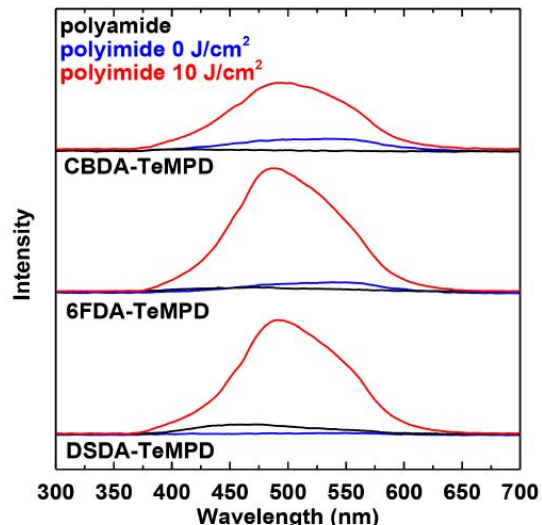


図6 作製した光配向膜の蛍光特性

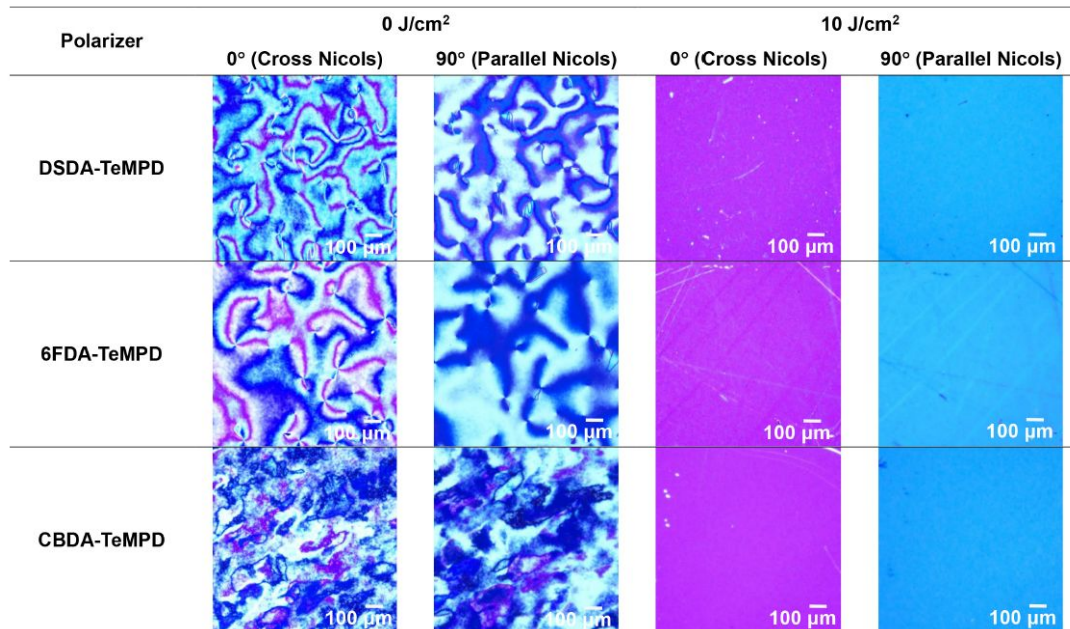


図7 作製した光配向膜の液晶配向特性

本研究で使用した高分子膜の配向能の目安として POM の画像を図7に示す。偏光紫外線を照射しない液晶セルについては全ての高分子膜について配向能は観察されなかった。しかし、偏光紫外線照射後の高分子膜については全ての高分子において配向能が観察された。加えて、直交ニコル、並行ニコルで同様の配向状態を示したことからすべての高分子膜において液晶分子が同じ向きに配列することが明らかとなった。CBDA-TeMPD においても他のポリイミドと同様の配向能が観察されたことから、イミド化率や光反応率は配向能自体には影響を与えないことが本研究で明らかとなった。これは、膜の最表面で液晶配向能は議論されるため、見かけ上、光反応のしやすさは配向能には影響を与えなかったと推察される。

(2) カラー液晶デバイスの作製とその駆動特性評価用電子回路設計

本研究で作製した TN mode、IPS mode、VA mode、配向膜なしのカラー液晶セルの駆動特性および電気的特性について研究を行った。まず、各動作モードの液晶セルにおける電圧印加時の様子を図8に示す。TN mode のセルの写真からわかるように、電圧を徐々に印加していくと中央部の ITO 電極が蒸着された部分で表示が周囲と異なることが観察された。表示が電圧印加前の VA mode のように薄くなっているため、水平に設置された液晶、色素分子が電圧印加により垂直になり VA mode のような表示になったと推察される。TN mode の全てのカラー液晶セルにおいて 1.4 V 程度で稼働した。しかしながら、IPS mode のセルに関しては 4.5 V になるまで表示の変化が観察されなかった。これは、セル構造に起因するものである。IPS mode のセルの場合、

TN mode のセルとは異なり ITO 電極が片側のみに蒸着されている。このため、電極間隔が大きく、液晶内の電界が弱くなり、変化のために必要な電界を得るために、ある程度の高電圧が必要であったと推察される。一方、予め液晶分子が垂直に配列している VA mode や配向処理を加えていないセルの場合は電圧を印加しても、その表示に変化は観察されなかった。本研究で使用したポジ型の液晶 5CB の場合、電圧印加方向に分子の長軸側が沿って配列ようになる。そのため、予め電圧印加方向に沿って分子が垂直に配列している液晶では分子の配向方向が変化しないため、今回変化が観察されなかったと推察

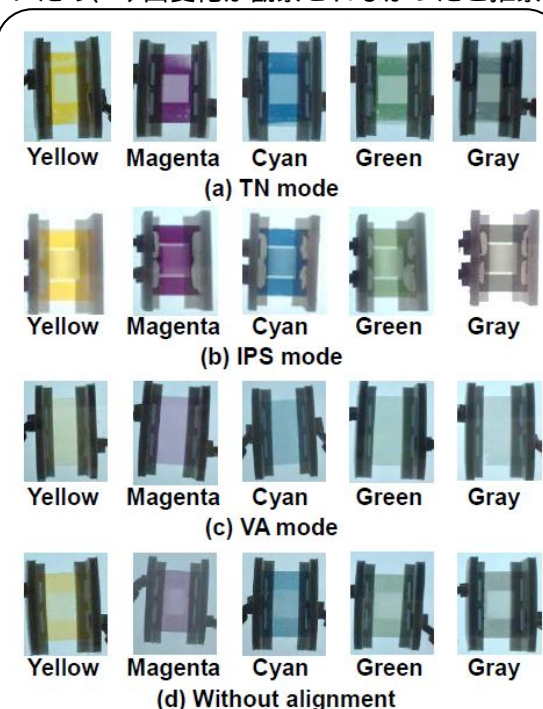


図8 カラー液晶デバイスの駆動時の様子

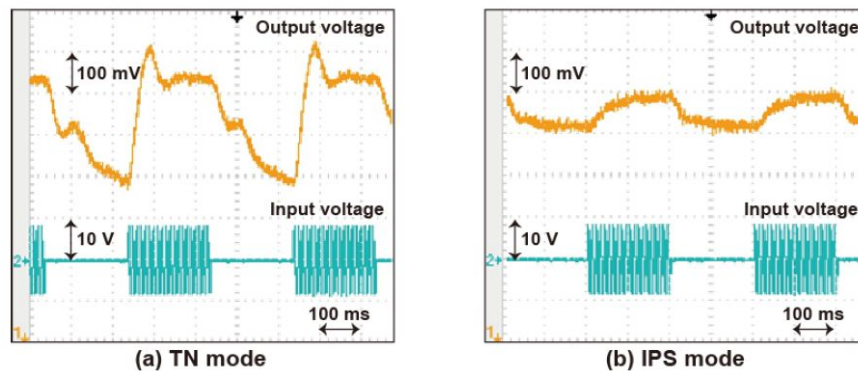


図9 カラー液晶デバイスの駆動特性

される。度を示した。以上の結果より、液晶、色素の配向状態に依存して、その色味や光学特性が顕著に変化することが本研究で明らかとなった。

最後に、駆動した TN mode、IPS mode のカラー液晶セルの駆動特性について研究を行った。各液晶セルに 100Hz の間隔 400ms のバースト波形を入力し、その際の光の透過光の変化をフォトダイオードの電圧値で読み取った。入力電圧は TN mode と IPS mode が共に駆動する 5.0 V より高電圧である 8.0 V に設定して検知がしやすくなるようにした。図 9 に TN mode と IPS mode の入力バースト波形に対するフォトダイオード出力波形を示す。今回、各動作 mode のセルで混合色含めて色による電気特性の差が観察されなかったため、白色光の遮光性に優れたグレーのみ示している。液晶自体は無色であるためフォトダイオードで検知することは不可能である。つまり、本実験の結果は色素の駆動特性を示すことになる。TN mode の場合、電圧入力と共に 50 ms で顕著に光の透過性が増加し、50 ms かけて一旦減少して 200 ms 安定状態であった。OFF になると 2 段階で徐々に透過率は減少する傾向を示していた。2 段階に変化する原因としては水平と垂直に切り替えるスタート時の液晶と色素の引っかかりによるものと推察される。一方、IPS mode になると電圧入力と共に 50 ms で急激に透過率が増加して、以降は緩やかに増加し定常状態に達した。そして、OFF になると 50 ms で急激に減少し、以降は緩やかに一定値に収束した。IPS mode は駆動しにくく、さらに液晶が水平を保って動くため安定した駆動となり TN mode と比較して変化が緩やかであったと推察される。動作モードもその応答性に大きく影響を与えることが本研究により明らかとなった。

< 引用文献 >

S. Sato, H. Ito, T. Mizunuma, K. Nagai, H. Matsumoto, and S. Matsumoto, Substitute effect of fluorine-containing polyimides with hexafluoroisopropylidene group on photo alignment of liquid crystal molecule, J. Photopolym. Sci. Tech., 24, 617-623 (2011).

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 2 件)

S. Sato, M. Ichikawa, E. Suzuki, H. Matsumoto, and K. Nagai, Photoelectric properties of ABA-type triblock copolymers designed using fluorine-containing polyimide macroinitiators with polyhedral oligomeric silsesquioxane, Polym. Eng. Sci., DOI: 10.1002/pen.24498 (2017). 査読有

S. Sato, R. Ido, T. Ose, Y. Takahashi, S. Kanehashi, T. Ishimura, T. Honda, T. Miyakoshi, and K. Nagai, Transformation of a Kurome natural lacquer film from glassy to rubbery polymer by the presence of moisture, Prog. Org. Coat., 104, 43-49 (2017). 査読有

[学会発表](計 2 件)

S. Sato, Liquid crystal photo-alignment characteristics of polyimide with charge transfer complexes, Pacificchem2015, Hawaii, USA. 2015年12月17日

佐藤修一, 分子間電荷移動遷移を起こすポリイミド膜の液晶配向特性, 第22回日本ポリイミド・芳香族系高分子会議, 東京工業大学(東京都目黒区). 2014年12月1日

6. 研究組織

(1)研究代表者

佐藤 修一 (SATO Shuichi)  
東京電機大学・工学部・助教  
研究者番号: 70553014

(2)研究分担者

無し

(3)連携研究者

無し