

博士學位論文

氏名（本籍）	工藤幸寛（静岡県）
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博甲第135号
学位授与年月日	平成27年3月31日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項
学位論文題目	エレクトロスプレーデポジション法および エレクトロスピニング法を用いた 新規ネマティック液晶配向制御の研究

論文審査委員	主査	教授	高橋泰樹
	副査	教授	鷹野一朗
	〃	教授	本田徹
	〃	教授	坂本哲夫
	〃	東京農工大学 准教授	飯村靖文

2014年度

工学院大学 博士学位論文

エレクトロスプレーデポジション法および
エレクトロスピンニング法を用いた
新規ネマティック液晶配向制御の研究

工学研究科 電気・電子工学専攻

工藤 幸寛

論文要旨

第1章では、本研究の背景と目的および本論文の構成について述べる。フラットパネルディスプレイ (FPD: Flat Panel Display) の一つとして液晶ディスプレイ (LCD: Liquid Crystal Display) が登場し今や、薄型、軽量、低消費電力、安価といった特徴からブラウン管に取って代わり、PC用モニターやテレビ、携帯電話を始めとする様々な機器の表示デバイスとして広く用いられ、表示装置として一般化している。近年では、液晶ディスプレイの高性能化が進んでいるが、同時に、情報技術 (IT: Information Technology) や通信技術の進歩に伴い、日常的にやりとり可能な情報力が大幅に増加した結果、コンテンツの高品質化も進んでいる。こうした中で、これらの情報や映像などのメディアをより高品質に表示するため、表示デバイスにもこれまで以上の高速応答、高コントラスト、広視野角などの性能が要求されている。さらに、近年ではスマートフォンやタブレット型デバイスが普及したことに加え、電子書籍リーダーや電子値札など新しいタイプのデバイスも徐々に普及しつつある。このようなデバイスは、バッテリーにより駆動するため、より一層の低消費電力化が求められている。このような要求に答えるために、液晶ディスプレイにおいては新規表示モードや駆動方式の研究開発が行われている。液晶をディスプレイや光学デバイスに応用するには、ほとんどの場合、液晶分子をある一定の方向に配向させる必要があり、一般にポリイミド膜を配向膜とし、その表面を回転ローラーで擦るラビング法と呼ばれる手法で配向膜表面に異方性を与えることで液晶を配向させている。また、近年は紫外線を用いる光配向法も実用化しつつある。しかし、従来の手法では、付与できる配向特性に限りがある。配向制御における課題として、まず、高プレチルト角の付与があげられる。液晶分子の基板からの立ち上がり角であるプレチルト角は、液晶配向において非常に重要なパラメータである。しかし、 30° ~ 70° の高プレチルト角を安定的に付与することは一般に困難とされてい

る。表示モードによって必要とされるプレチルト角は異なっており、安定的かつ生産性よくプレチルト角を制御できれば、これまで難しかった表示モードの実現や新しい表示モードの開発をするための足がかりになる。高プレチルト角の制御手法として従来までに SiO₂ の斜方蒸着や、水平・垂直配向材の混合溶液をスピニングなど従来通りの手法で配向膜を成膜する手法が報告されている。SiO₂ の斜方蒸着は、有用な手段であるが、プレチルト角の範囲が限られている上に、真空蒸着にて基板表面に構造を形成するため大面積化が困難なことや真空プロセスが必要で生産性が低いという欠点がある。また、水平配向材と垂直配向材の混合液を用いて配向膜を成膜する手法が報告されている。この手法は、極めて簡素な方法で広範囲のプレチルト角が得られるため、実験室レベルでは広く用いられる手法であるものの、それぞれの配向材の比重の違いによって溶液が分離するために、付与されるプレチルト角の安定性にかけるという課題がある。また、一般的な配向制御は、基板表面に形成した膜に対し異方性を与えることで行う 2 次元平面による配向制御である。バルク中に及ぶ 3 次元的な配向層として、紫外線硬化型の材料である紫外線硬化型液晶性モノマーを液晶に添加したものをセルに注入した後、紫外線で硬化させる高分子安定化法が注目されている。この高分子安定化法では、紫外線照射によりポリマーネットワークがバルク中にまで形成させることで 3 次元的な配向制御を行うことができる。配向制御を 3 次元化することで、従来の基板界面からの配向制御では配向が不安定になる液晶配向を安定化させることが可能なことが報告されており、期待されているものの、液晶に液晶性モノマーが残留し劣化の原因となることが指摘されている。

本論文は、エレクトロスプレーデポジション (ESD: Electro-spray Deposition) 法あるいは、エレクトロスピニング (ES: Electrospinning) 法を液晶の配向膜や配向層の形成に応用し、従来の手法では困難であったプレチルト角の制御や 3 次元的な配向層の形成を目的としている。ESD 法は、N. V. Morozov らにより提案された成膜手法であり、液滴に高電界を印加することで液滴を帯電させ、クーロン力によりキャピラリから吐出させることで成膜を行う。空間に放出された液滴は空間中でクーロン力による分裂を繰り返して微細な液滴となり基板面に材料が最終的に堆積する。ESD 法は、適用可能な材料

が多く、有機膜の成膜も行える上、常温常圧下で成膜が行える。さらに装置は簡素であり、真空プロセスも不要なことから成膜コストも安い。これまでに、ESD法を液晶配向膜成に応用した例はなく、本研究が初めてである。本研究では、ESD法を応用し水平・垂直配向材の二種類の配向膜の微少なドメインをガラス基板上に形成し表面に占める配向材の割合でプレチルト角を制御手法を提案し実験的な検討とその配向膜の評価を行った。また、ES法は、ESD法と同等の装置で、材料に高濃度のポリマー溶液を用い、電荷による反発で微細ファイバーを紡糸する手法である。微細ファイバーを基板表面上で特定の方向に積層させることで、液晶セルのバルク中に配向層を成膜する手法を提案し、実験により検討した。

第2章では、液晶の基本的な事柄について述べ、液晶の歴史や基本的な物性に加えて本研究で扱う測定法の概要について簡単に述べた。

第3章では、ESD法および、ES法の基本的な事柄について述べ、これらの手法の基礎となるエレクトロスプレー現象について述べた。

第4章では、ESD法を配向膜の成膜プロセスに応用し、本研究で提案するプレチルト角を制御する手法について述べた。この章では、まず、より均一な配向膜をESD法により成膜することを目的として基板ホルダの形状および素材について検討した。検討の結果、絶縁体の基板ホルダを用いると配向材がガラス基板上の透明電極上のみ堆積することが確認されたが、プレートを円形に加工した基板ホルダを用い基板上の電極を電気的に浮いた状態にすることで、透明電極の有無による影響を低減可能なことが見出された。次に、水平配向膜を従来手法で成膜した後に、ESD法で垂直配向材溶液をスプレーすることで、水平配向材と垂直配向材が混在した配向膜を成膜し、プレチルト角を付与する手法を提案し実験を行った結果について述べた。この手法では、プレチルト角を 5° ～ 70° の範囲で付与することが可能であり、一般に付与が困難であるとされる範囲のプレチルト角を付与、制御できる可能性を示した。しかし、散布量が多い場合は、配向膜上で凝集が生じるためか製作した液晶セルにおいて $100\ \mu\text{m}$ ほどの直径を有する垂直配向領域が見られた。この結果を踏まえ、水平配向材溶液と垂直配向材溶液の双方をESD法により同時成膜する手法について検討した。まず、近接させた2つのキャピ

ラリからそれぞれの材料をスプレーする方式を提案した。同時に ESD 法で複数の材料を散布し混合膜を成膜することで、複数の材料が基板上に堆積し凝集等が生じてスプレーした材料の比率は保たれより微細なドメインが形成されることを確認したが、完全に同時成膜を行った場合では、2種類の材料の堆積比率をコントロールするのに適当なパラメータがなかった。これを改善するために、2種類の材料を ESD 法で交互に散布し、散布する時間比率によって材料の堆積比率をコントロールする時分割 ESD 法を独自に開発し、製作した装置を用いて実験を行った。その結果、時分割 ESD 法を用いることでドメインサイズの成長を抑制しながら水平配向材と垂直配向材の堆積比率を制御でき、 5° ~ 40° 度のプレチルト角が付与可能なことを示した。しかしながら、偏光顕微鏡による観察では依然垂直配向領域が見られることから、プレチルト角測定に誤差が生じている可能性が考えられ、 20° 程度の高プレチルト角が付与されていない場合、配向欠陥が生じる 270° STN(Super Twisted Nematic) 配向セルを製作し、高プレチルト角が付与されているか確認した。プレチルト角が 30° の条件で製作した試料セルの中央部では、この配向欠陥が見られず、セルの電圧対透過率特性においても STN 配向特有の急峻なしきい値特性が得られたことから実際に高プレチルト角が付与されている可能性が高いことが確認された。また、この章では、時分割 ESD 法によってプレチルト角が付与される理論モデルについても提案を行った。このモデルでは、微小な水平配向領域と垂直配向領域による配向規制力(極角アンカリング)の釣り合いを考えることで付与されるプレチルト角を求める理論式を得た。このモデルは、実験値とよく一致しており、妥当性を確認できた。

第5章では、ESD 法により成膜した配向膜界面の方位角アンカリング強度の評価について述べた。方位角アンカリング強度の測定法として、トルクバランス法がよく知られているが、一般にアンカリングエネルギーの定義にプレチルト角は含まれておらず、プレチルト角は零として与えられる。ここでは、第4章で提案した時分割 ESD 法で成膜した高プレチルト角が付与可能な配向膜の評価を行うため、高橋らにより提案されているプレチルト角を考慮した拡張方位角アンカリングエネルギーの定義を用いてトルクバランス法を改良しプレチルト角を考慮した測定手法を提案した。また、この手法を用

いて、時分割 ESD 法で成膜した配向膜を評価したところ、 10^{-4} J/m² オーダーの配向膜として十分な方位角アンカリング強度が得られることを示した。

第 6 章では、ES 法を応用し 3 次元的な配向層の形成について述べた。この章では、ポリビニルシナメートのファイバー層に偏光紫外光を照射することで、ファイバーの構造と光配向による配向規制力の二種類の配向規制力を発現させる手法について述べた。この構造によって双安定界面が発現することを確認し、電子ペーパーなどに応用できる可能性を示した。加えて、セルロースファイバーを基板上に格子状に配置することで、これまで提案されている紫外線硬化型液晶性モノマーを添加する手法と比較し、残留モノマーの問題が生じないクリーンな配向保持層を形成可能なことを示した。

第 7 章では、本論文の結論と今後の展望について述べた。本研究では、初めて ESD 法を液晶配向膜の成膜に応用した。本研究で提案した ESD 法を応用することで高プレチルト角が必要な様々な液晶素子に応用できる可能性がある上、配向膜に限らず様々な分野で時分割 ESD 法を用いることで混合が難しい材料の混在膜の成膜が可能であると考えられる。さらに、ES 法を応用することで、3 次元的な配向層を形成することが可能であった。この手法は液晶を用いた電子ペーパーや光学素子に応用可能であると考えられる。

目次

第1章 序論	10
1.1 本研究の背景	10
1.2 本研究の目的	12
1.3 本論文の構成	12
第2章 液晶	15
2.1 液晶研究の歴史	15
2.2 液晶とは	19
2.3 液晶の種類	19
2.3.1 ネマティック液晶	20
2.3.2 スメクティック液晶	21
2.3.3 コレステリック液晶	22
2.4 液晶の性質	23
2.4.1 誘電率異方性	23
2.4.2 屈折率異方性	24
2.4.3 磁化率異方性	25
2.5 配向と評価	25
2.5.1 ラビング法	25
2.5.2 斜方蒸着法	26
2.5.3 光配向法	27
2.5.4 代表的な配向	30
2.5.5 プレチルト角	31

2.5.6	プレチルト角測定法：磁場零位法	33
2.5.7	界面アンカリングエネルギー	34
第3章	ESD法とES法	37
3.1	エレクトロスプレー	37
3.1.1	エレクトロスプレーの歴史	38
3.1.2	エレクトロスプレーの原理	39
3.2	ESD法	43
3.3	ES法	45
第4章	ESD法によるプレチルト角制御	48
4.1	はじめに	48
4.2	基板ホルダの検討	49
4.2.1	目的	49
4.2.2	基板ホルダ	49
4.2.3	実験方法	51
4.2.4	結果と考察	53
4.3	単一材料散布によるプレチルト角制御	57
4.3.1	目的	57
4.3.2	実験方法	58
4.3.3	結果と考察	61
4.4	ESD法による複数材料の完全同時成膜	64
4.4.1	目的	64
4.4.2	実験方法	66
4.4.3	結果と考察	67
4.5	時分割ESD法による複数材料の同時成膜	70
4.5.1	目的	70
4.5.2	時分割散布法	70

4.5.3	実験方法	73
4.5.4	結果と考察	75
4.6	STN セルの製作	78
4.6.1	目的	78
4.6.2	実験方法	79
4.6.3	結果と考察	81
4.7	プレチルト付与の論理モデル	86
4.7.1	目的	86
4.7.2	基本モデル	86
4.7.3	垂直配向材溶液散布時間比率との換算	88
4.7.4	理論モデルの検証	89
4.8	透明電極パターン上に限定した配向材塗布	93
4.8.1	目的	93
4.8.2	実験方法	94
4.8.3	結果と考察	100
4.9	結論	105
第5章	高プレチルト角を有する配向膜界面の方位角アンカリング強度	107
5.1	はじめに	107
5.2	方位角アンカリングエネルギーの定義	107
5.3	方位角アンカリング強度の測定法	110
5.4	ESD 法で成膜した配向膜界面の方位角アンカリング強度	114
5.4.1	目的	114
5.4.2	実験方法	114
5.4.3	結果と考察	117
5.5	結論	119

第 6 章	ES 法により紡糸したファイバーによる 3 次元配向層	120
6.1	はじめに	120
6.2	ファイバー層に対する光配向法	122
6.2.1	目的	122
6.2.2	実験方法	123
6.2.3	結果と考察	126
6.3	ファイバーで形成した格子構造による配向安定化	128
6.3.1	目的	128
6.3.2	実験方法	128
6.3.3	結果と考察	129
6.4	結論	133
第 7 章	結論	134
7.1	結論	134
7.2	課題と今後の展望	135
	参考文献・関連図書	136
	本研究に関する発表	143
	謝辞	149

第1章 序論

1.1 本研究の背景

ブラウン管 (CRT: Cathode Ray Tube) は 19 世紀末に発明されて以来, 電子的な情報表示媒体として, テレビ放送やコンピュータの情報表示装置として広く用いられてきた。その後, フラットパネルディスプレイ (FPD: Flat Panel Display) の一つとして液晶ディスプレイ (LCD: Liquid Crystal Display) が登場し今や, 薄型, 軽量, 低消費電力, 安価といった特徴からブラウン管に取って代わり, PC 用モニターやテレビ, 携帯電話を始めとする様々な機器の表示デバイスとして広く用いられ, 表示装置として一般化している。

近年では, 液晶ディスプレイの高性能化が進んでいるが, 同時に, 情報技術 (IT: Information Technology) や通信技術の進歩に伴い, 日常的にやりとり可能な情報力が大幅に増加した結果, コンテンツの高品質化も進んでいる。こうした中で, これらの情報や映像などのメディアをより高品質に表示するため, 表示デバイスにもこれまで以上の高速応答, 高コントラスト, 広視野角, 高コントラストなどの性能が要求されている。さらに, 近年ではスマートフォンやタブレット型デバイスが普及したことに加え, 電子書籍リーダーや電子値札など新しいタイプのデバイスも徐々に普及しつつある。このようなモバイル型のデバイスは, バッテリーにより駆動するため, より一層の低消費電力化が求められている。

このような要求に答えるために, 液晶ディスプレイにおいては新規表示モードや駆動方式の研究開発が行われている。液晶をディスプレイを始めとした光学デバイスに応用するには, 液晶分子をある一定の方向に配向させる必要があり, 一般にポリイミド膜を

回転ローラーで擦るラビング法と呼ばれる手法で配向膜表面に異方性を与えることで液晶を配向させている。しかし、従来の手法では、付与できる配向特性に限りがある。

配向制御における課題として、まず、高プレチルト角の付与があげられる。液晶分子の基板からの立ち上がり角であるプレチルト角は、液晶配向において非常に重要なパラメータである。しかし、 $30^{\circ}\sim 60^{\circ}$ の高プレチルト角を安定的に付与することは困難とされている。^[12] 表示モードによって必要とされるプレチルト角は異なっており、安定的かつ生産性よくプレチルト角を制御できればこれまで難しかった表示モードの実現や新しい表示モードの開発をするための足がかりになる。プレチルト角の制御手法として従来までに SiO の斜方蒸着^[13] や、水平・垂直配向材の混合溶液をスピンドコーティングなど従来通りの手法で配向膜を成膜する手法^[12] が報告されている。SiO₂ の斜方蒸着は、高プレチルト角を得るのに有用な手段であるが、プレチルト角の範囲が限られている上に、真空蒸着にて基板表面に構造を形成するため大面積化が困難なことや真空プロセスが必要で生産性が低いという欠点がある。また、水平配向材と垂直配向材の混合液を用いて配向膜を成膜する手法が報告されている。この手法は、極めて簡素な方法で広範囲のプレチルト角が得られるため、実験室レベルでは広く用いられる手法であるものの、それぞれの配向材の比重の違いによって溶液が分離するために付与されるプレチルト角の安定性にかけるという課題がある。

また、一般的な配向制御は、基板表面に形成した膜に対し異方性を与えることで行う 2次元平面による配向制御である。バルク中に及ぶ 3次元的な配向層として、紫外線硬化型の材料を使用し紫外線硬化型液晶性モノマーを液晶に添加したものをセルに注入し紫外線で硬させる高分子安定化法^[14-16] が注目されている。高分子安定化法では、紫外線照射によりポリマーネットワークがバルク中にまで形成させることで 3次元的な配向制御を行うことができる。配向制御層を 3次元化することで、従来の基板界面からの配向制御では配向が不安定になる表示モードを安定化可能なことが報告されており期待されているものの、液晶に液晶性モノマーが残留し劣化の原因となることが指摘されて

いる。

1.2 本研究の目的

前節で述べた通り、液晶の配向制御は液晶光学デバイスの研究における重要な要素である。本研究では、エレクトロスプレーデポジション (ESD: Electro Spray Deposition) 法あるいは、エレクトロスピンニング (ES: Electro Spinning) を液晶の配向膜や配向層の形成に応用し、前節に示した通り従来の手法では困難であったプレチルト角の制御や 3 次元的な配向層の形成を目的としている。

ところで、ESD 法は、N. V. Morozov らにより提案された成膜手法であり^[17,18]、キャピラリと基板間に高電圧を印加することで、液滴を帯電させ、クーロン力による液滴の分裂を繰り返し生じさせ微細な液滴を形成し材料を堆積させる手法である。ESD 法は、適用可能な材料が多く、有機膜の成膜も行える上、常温常圧下で成膜が行える。さらに装置は簡素であり、真空プロセスも不要なことから成膜コストも安い。^[19-23] これまでに、ESD 法を液晶配向膜成膜に応用した例はなく、本研究では、ESD 法を応用し垂直配向材の二種類の配向膜の微少なドメインを形成し表面に占める配向材の割合でプレチルト角を制御手法を提案し実験的な検討とその配向膜の評価を行った。

また、ES 法は、ESD 法と同等の装置で材料に高濃度のポリマー溶液を用い、電界による反発でファイバーが紡糸される手法であり^[24-49]、ファイバーを特定の方向に配向させることで、バルク中に及ぶ配向層を成膜する手法を提案し実験により検討した。

1.3 本論文の構成

本論文の構成は次のとおりである。

第 1 章 序論

本論文の研究背景と目的について述べ、本論文の構成を示した。

第 2 章 液晶

液晶研究の歴史に始まり，液晶の基本的な物性や配向処理など液晶に関する基本的な事柄を記した。

第 3 章 ESD 法と ES 法

ESD 法および，ES 法の基本的な事柄について述べ，これらの手法の基礎となるエレクトロスプレー現象について述べた。

第 4 章 ESD 法を応用したプレチルト角制御

ESD 法を配向膜の成膜プロセスに応用し，本研究で提案するプレチルト角を制御する手法について述べた。この章では，まず，より均一な配向膜を ESD 法により成膜することを目的として基板ホルダの形状および素材について検討について述べた。次に，水平配向膜を従来手法で成膜した後に，ESD 法で垂直配向材溶液をスプレーすることで，水平配向材と垂直配向材が混在した配向膜を成膜し，プレチルト角を付与する手法を提案し実験を行った結果について述べた。また，水平配向材溶液と垂直配向材溶液の双方を ESD 法により同時成膜する手法について検討した。完全に同時成膜を行った場合では，2 種類の材料の基板上での堆積比率をコントロールするのに適当なパラメータがなかった。これを改善するために，2 種類の材料を ESD 法で交互に散布し，散布する時間比率によって材料の堆積比率をコントロールする時分割 ESD 法を独自に開発し，製作した装置を用いて実験を行った。さらに， 20° 程度の高プレチルト角が付与されていない場合，配向欠陥が生じる 270° STN(Super Twisted Nematic) 配向セルを製作し，本手法による高プレチルト角付与がデバイスに応用できることを確認した。また，この章では，時分割 ESD 法によってプレチルト角が付与される理論モデルについても提案を行った。このモデルでは，微小な水平配向領域と垂直配向領域による配向規制力(極角アンカリング)の釣り合いを考えることで付与されるプレチルト角を求める理論式を得た。

第 5 章 高プレチルト角を有する配向膜界面の方位角アンカリング強度

ESD 法により成膜した配向膜界面の方位角アンカリング強度の評価について述べた。方位角アンカリング強度の測定法として、トルクバランス法がよく知られているが、一般にアンカリングエネルギーの定義にプレチルト角は含まれておらず、プレチルト角は零として与えられる。ここでは、第 4 章で提案した時分割 ESD 法で成膜した高プレチルト角が付与可能な配向膜の評価を行うため、高橋らにより提案されているプレチルト角を考慮した拡張方位角アンカリングエネルギーの定義を用いてトルクバランス法を改良しプレチルト角を考慮した測定手法を提案し ESD 法で成膜した配向膜の界面方位角アンカリング強度を測定した。

第 6 章 ES 法により紡糸したファイバーによる 3 次元配向層

ES 法を応用し 3 次元的な配向層の形成について述べた。この章では、ポリビニルシロキサンのファイバー層に偏光紫外光を照射することで、ファイバーの構造と光配向による配向規制力の二種類の配向規制力を発現させる手法について述べた。この構造によって双安定界面が発現することを確認し、電子ペーパーなどに応用できる可能性を示した。加えて、セルロースファイバーを基板上に格子状に配置することで、バルク双安定型の表示モードを安定化する手法を提案した。

第 7 章 結論

本研究で得られた結論および展望についてまとめた。

第2章 液晶

本章では本論文で取り扱う液晶の概要について述べる。加えて、ディスプレイ応用に関して基本的な配向処理やその評価法について記した。

2.1 液晶研究の歴史^[1,2]

液晶の発見は、1888年に遡る。プラハにあるドイツ工科大学に所属していた植物学者 Friedrich Reinitzer は、コレステロール安息香酸のエステル化合物を加熱すると融解が2度生じることを発見した。^[50] ドイツの物理学者 Otto Lehmann は、この液体を偏光顕微鏡で観察し、結晶でしか起こらないとされていた複屈折を発見した。その後、液体であるにも関わらず結晶独特の複屈折という性質を持つことから液体と結晶の間から液晶 (Liquid Crystal) という名を1898年に彼が名付けた。^[51] 当時では、液晶の存在に懐疑的な研究者も多く激しい論争が繰り広げられていたが、液晶のもつ新しい性質から世界中で研究が盛んに行われ、多くの知識が蓄積されていった。一方で、工業的な応用が当時は見つからず1930年代から液晶の研究は大きく衰退した。

液晶の研究が再び日の目をみるのは1960年代である。商業ベースのFMラジオ開発やカラーテレビの開発で知られる Radio Corporation of America (RCA) 社の David Sarnoff 研究所に所属していた Richard Williams はネマティック液晶に電圧を印加することで液晶分子を制御し光の透過率変化させる液晶ディスプレイの特許を1962年に出願する。^[52] また、Williams は、その翌年、ストライプドメインやウィリアムズドメインとして知られる縞状のパターンがネマティック液晶に電圧を印加すると生じることを報告している。^[53]

1964年には、同じく RCA 社の George Harry Heilmeyer がゲストホストモード (GH

mode: Guest-Host Mode) として知られる多色性の色素を液晶に混ぜ電圧を印加することで表示を行う原理を発見する。^[54] さらに彼は、このモードの研究中に、ネマティック液晶に電圧を印加することで液晶に白濁が生じる Dynamic Scattering Mode (DSM) も発明している。^[55] しかし、これらの研究は秘密裏に行われ 1968 に世界初の液晶ディスプレイとして発表されるまで公表されることはなかった。^[1] 米国オハイオ州にあるケント州立大学に Glenn H. Brown Liquid Crystal Institute (LCI) が設立されたのはこの RCA 社による発見が行われた頃である、LCI は 1965 年に Glenn H. Brown より設立され、^[56] 液晶に関する国際会議を始める。LCI は、現代においても液晶研究の中心的役割を果たしている。

1970 年代になるとカラーテレビの開発で知られていた RCA 社による DSM モードの発表も相まって、液晶のディスプレイ応用は急速に進む。現代でも広く用いられている Twisted Nematic(TN) 方式^[57] が開発される。LCI の副所長であった James Ferguson は TN 方式を 1969 年に発明し米国特許を出願する。^[58] この特許は 1971 年に受理され 1973 年に特許が成立した。一方で、スイスの Martin Schadt と Wolfgang Helfrich も 1970 年に TN 方式をこれとは別に発明し特許を出願したため、^[59] TN 方式の発明をめぐる両者の間で特許紛争が生じている。

この頃の液晶素子は直流電圧を印加して駆動していたため電気化学反応の影響で劣化し、最大でも 2 ヶ月程度の寿命しかなかったが、シャープの船田らは DSM 方式に用いる液晶に四塩基アンモニウムを添加し交流駆動することで寿命が格段に伸びることを見出した。^[60] その結果が、1973 年にシャープから発売された世界初の液晶表示電卓である EL-805 につながる。これを皮切りにデジタル表示のセグメント表示素子としてデジタル時計の製品化など様々な製品に用いられてきた。

その後、より多くの情報を表示するために、セグメント表示から、マトリックス表示方式へ開発の主戦場が移ってくる。縦・横それぞれに表示画素数に対応した配線を行い上から順に各画素に対し電圧を印加する単純マトリックスの線順次駆動法が 1973 年に発表された。^[61] しかし、隣の画素に対する駆動信号の漏れによりクロストークが生じるため TN 方式の場合、しきい値特性が急峻でないので 50~100 本程度の走査線数が限

界であった。^[1] この限界があったため大型ディスプレイへの応用が困難であり、後述する STN 方式やアクティブマトリックス方式などの方法が開発されることとなる。1984 年、スイスの T. J. Schefer らは、TN のねじれ角を 90° から 270° に上げた Supertwisted Birefringent Effect (SBE) 方式を発表し^[62]、その翌年に 500×240 ドットのパネルを発表したことで注目を浴びた。^[63] しかしながら、 270° ねじれを有する SBE 方式は、高プレチルト角が必要とされ、そのため特殊な配向法を用いる必要があり量産性に課題があった。^[64] これを改良した結果、 240° 付近までねじれを緩和させることで、ポリイミド配向膜により付与したプレチルト角で動作可能な Super Twisted Nematic(STN) 方式^[65]が開発された。^[2] SBE 方式と STN 方式は急峻なしきい値特性を有しているためよりクロストークの影響を軽減しコントラスト比の高い表示が可能となり 1986 年には STN 方式の液晶ディスプレイを搭載したワープロがシャープから発売された。その後もカラー化されるなどし、ワープロやコピー機などの OA 機器の操作パネル用の表示素子として STN 方式は広く普及した。一方で、より大きなディスプレイへ応用可能なアクティブマトリックス方式が 1971 年に RCA 社の Bernard J. Lechner らにより提案された。^[66] この方式は、電界効果トランジスタ (FET: Field Effect Transistor) を各画素毎に形成し特定の画素にのみ確実に電圧を印加するものである。

STN 方式やアクティブマトリックス方式の登場により 1980 年代よりワープロやパソコンのモニタに LCD が普及してくる。当時の LCD のライバルであった CRT に比較して、LCD の視野角は狭く大きな問題であった。視野角特性を改善する方式としてフランスの原子力エネルギー庁の J. F. Clere らは、電圧を印加していない状態で基板と液晶分子が水平に配向する従来の方式と異なり、初期状態で垂直をとる Super Homeotropic(SH) 方式を^[67]1984 年に考案した。この方式は、画素電極部中央にスリットを設け、電界印加時に斜め電界の効果により液晶分子の倒れる方向を制御し擬似的なマルチドメイン配向による広視野角を得ることができた。また、ドイツの Fraunhofer 研究機構に所属していた R. Kiefer らは、液晶を挟む基板間に電圧を印加する従来の方式と異なり一方の基板上に形成した電極同士で電圧を印加し液晶を駆動する In Plane Switching(IPS) 方式を 1992 年に発表した。^[68] Vertical Alignment (VA) 方式や IPS 方式の発明により、液

晶の視野角問題は大きく前進した。LCDの他の課題として応答速度が遅いことがあり、Optically Compensated Bend (OCB)方式が1993年に考案されている。^[69]OCB方式は、ネマティック液晶群を弓なりの状態に配向(ベンド配向)させることで、5 ms程度的高速応答を得ることができることに加え、液晶配向が上下で対照の構造を取るため液晶層の屈折率変化を自己補償し表示の視野角依存性が小さいという利点がある。ただし、プレチルト角が低い場合には初期状態でベンド配向を取らず、スプレイ配向と呼ばれる別の配向状態を取る。そのため、ベンド配向を得るために電源投入時に電界を印加しスプレイ配向からベンド配向への遷移を待たなければならない欠点があり普及には至らなかった。その後、欠点を解消するためにスプレイ配向からベンド配向へ高速で遷移させる手法が2004年に報告されている。^[70]

1980年代以降、コンピュータや情報技術は急速な発展を遂げ、情報技術や通信技術の発達に合わせてディスプレイの高精細化、大型化が進み、今日では、CRTにとって代わりLCDがコンピュータやテレビなど様々な電子機器の一般的な表示デバイスの中心的な位置づけとなっている。現代においても、これらの進歩は留まることなく、2011年に地上テレビ放送がデジタル化したことは記憶に新しいが、すでに、4K、8Kといった4倍、8倍の解像度を有する超高精細テレビ放送が2016年から予定されるなどコンテンツの高品質化が進行している。コンテンツの高品質化以外にも、スマートフォンやタブレットに代表されるモバイル機器の登場によって使用するディスプレイが使用される環境も広がった。こうしたデバイスでは、日光下での視認性や低消費電力化が強く求められている。

また、液晶の電子ペーパー応用も重要な課題である。電子ペーパーは紙の利点である携帯性や視認性の他に表示保持に電力を消費しないメモリ性を有することが特徴である。最初の電子ペーパーは、1970年代にアメリカのXerox社 Palo Alto Research Center (Parc) に所属していた Nick Sheridan により開発された白と黒に塗り分けられた球を電界により回転させる表示を行うツイストボール方式を用いた Gyricon とされている。^[71]液晶においては、メモリ性を有する表示モードとして、強誘電性液晶^[72]を用いたものや、Bistable nematic(Bi-nem)^[73]、Zenithal Bistable Devices(ZBD)^[74]、コレステリッ

ク液晶を用いた方式^[75]が提案されている。

2.2 液晶とは

一般に物質はその温度変化にあわせて個体 (Solid), 液体 (Liquid), 気体 (Gas) の 3 状態をとる。それぞれの特徴を次に示す。

固体 分子が規則的に配列し自由に動けない状態。

液体 分子配列が不規則で、お互いに接して流動性がある状態。

気体 分子が自由に空間を移動している状態。

一部の物質ではこの物質の 3 状態の他に、固体 (結晶) と液体の中間の性質をもつ液晶相を示す物質があり、これを液晶と呼ぶ。液晶は流動性を持ちながら結晶 (固体) のようにある程度の正しい規則性をもった分子配列を併せ持っている。

固体、液体、液晶、気体の状態変化は温度によって決まるが、液晶の状態を取るのはい一部の物質のみである。液晶は電氣的、光学的に方向規則性を持つ。そのため、電界により分子配列方向を制御し光学的変化を起こすことで光のシャッターとして利用しディスプレイへと応用できる。

2.3 液晶の種類^[3]

液晶の性質を示す材料は多岐にわたり、最初に発見された液晶は溶媒に溶かすことで液晶層を液晶性を示すリオトロピック (Lyotropic) 液晶であるが、現在、液晶素子に應用されているものは特定の温度範囲で液晶性となるサーモトロピック (Thermotropic) 液晶である。液晶は先にも述べたとおり、固体 (固相: K) と液体 (液相: I) の中間の温度で見られるが、液晶相の中でも秩序構造が変化する。この秩序構造の違いによってネマティック (N) 液晶やスメクティック (Sm) 液晶やコレステリック (Ch) 液晶に分類され、さらにスメクティック液晶はスメクティック C (SmC) 相とスメクティック A (SmA)

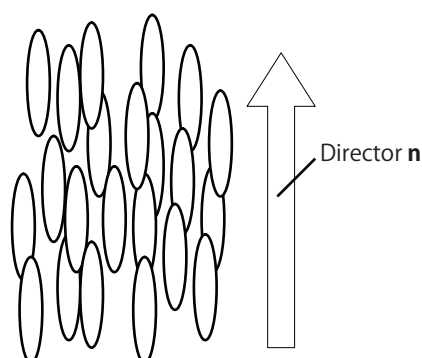


図 2.1: ネマティック液晶

相に分類される。特定の液晶においてこれらの相が必ず生じるとは限らないが温度範囲としては、低温から高温にかけて、結晶相 (固相: K), SmC 相, SmA 相, N 相, 等方相 (液相: I) の順で発現する。

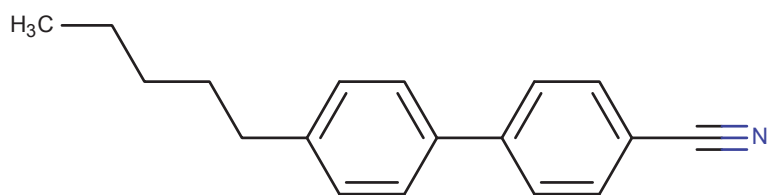
2.3.1 ネマティック液晶

ネマティック液晶 (Nematic Liquid Crystal) は、最も単純な配列規則性を持った液晶である。

図 2.1 に示すように棒状の分子が縦に並んでおり、分子は長軸方向にのみ配向規則性を持ち、粘性が低い。

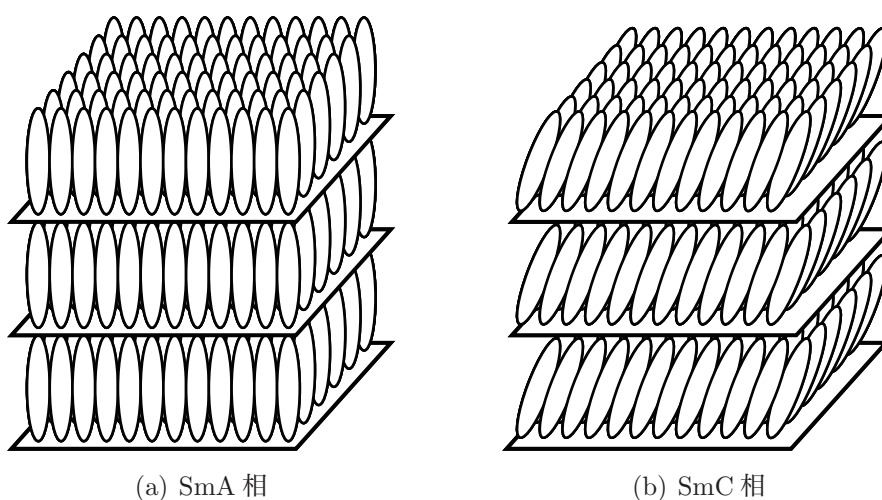
液晶分子の平均的な配向方向は配向子 (Director) と呼ばれる単位ベクトル n によって表される。分子は n を軸に自由回転をしている。

本研究では主としてこのネマティック液晶を使用した。本研究で主として使用したネマティック液晶である 4-Cyano-4'-pentylbiphenyl(5CB) の構造式を図 2.2 に示す。5CB は 1972 年に George William Gray らにより初めて合成された。^[76] 結晶相から液晶層への相転移温度は 18 °C であり、35 °C で等方相となる。^[77] 分子長は、約 2 nm である。



4-Cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB)

図 2.2: 5CB の構造



(a) SmA 相

(b) SmC 相

図 2.3: スメクティック液晶

2.3.2 スメクティック液晶

スメクティック液晶 (Smectic Liquid Crystal) は, 図 2.3 に示すように液晶分子が層状をなして配列しており, 1つの層の中では分子が規則的に配列されているが, 他の層の間とは配列の規則性を持たない. スメクティック液晶は, スメクティック A 相 (SmA 相) とスメクティック C 相 (SmC 相) に大きく分類され, SmA 相では, 液晶分子が層の法線方向に平行に分布した構造をとり, SmC 相では, 層の法線に対してある特定の角度 θ だけ傾いている. また, SmC 相のうち, らせん構造を有するものをカイラルスメクティック C 相 (SmC*相) という. SmC*相は, 強誘電性液晶とも呼ばれる.

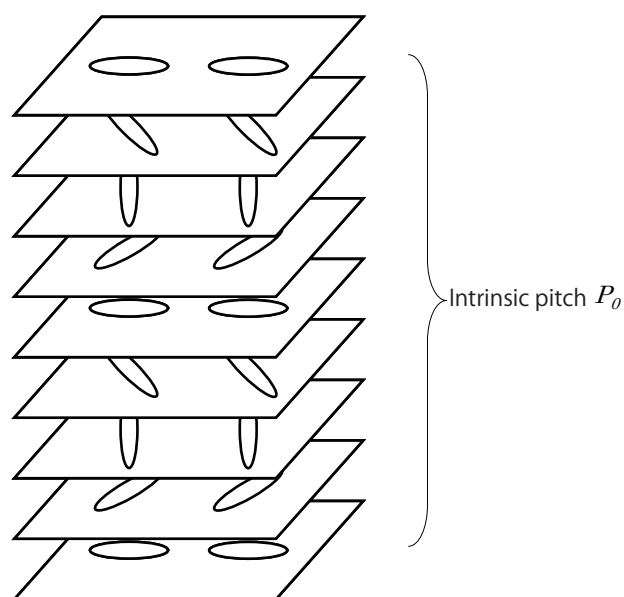


図 2.4: コレスティック液晶

2.3.3 コレスティック液晶

コレスティック液晶 (Cholesteric Liquid Crystal) は、図 2.4 に示すように一つの平面内では細長い分子が長軸の方向をそろえて配列しているが、隣接する方向がずれており、面に垂直な方向に進むにつれ分子の配列する向きが螺旋状に旋回するような構造をとる。分子構造がコレステロールと似ていることからこの名が付けられた。螺旋の周期は濃度や温度によって変化する。特に微小な温度差に対し鮮明な変化をするため温度センサーなどに利用される。螺旋の周期をピッチ P_0 とし、反射光の波長 λ 、屈折率 n と次のような関係がある。

$$\lambda = nP_0 \quad (2.1)$$

また、コレスティック液晶は光を透過するか、反射するかの 2 つの状態を、電力を加えずに維持することができる双安定と呼ばれる性質を持っており、電子ペーパーなどへ応用されている。

2.4 液晶の性質^[4]

2.4.1 誘電率異方性

液晶分子群がまったく動かない状態では、3次元的に異方である。よって図2.5に示すように直交座標系において $\varepsilon_X, \varepsilon_Y, \varepsilon_Z$ の3方向に異方的な誘電率を考えることができる。

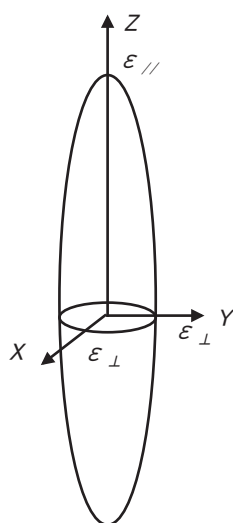


図 2.5: 誘電率異方性

ネマティック液晶は分子長軸方向に回転運動をしているため、分子短軸方向の誘電率は一様となる。図2.5に示すように長軸方向の誘電率を $\varepsilon_{//}$ 、短軸方向の誘電率を ε_{\perp} とすると誘電率異方性は次式で表すことができる。

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{//} - \varepsilon_{\perp} \quad (2.2)$$

また誘電テンソル $\tilde{\varepsilon}$ は、

$$\tilde{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{//} \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

と表される。

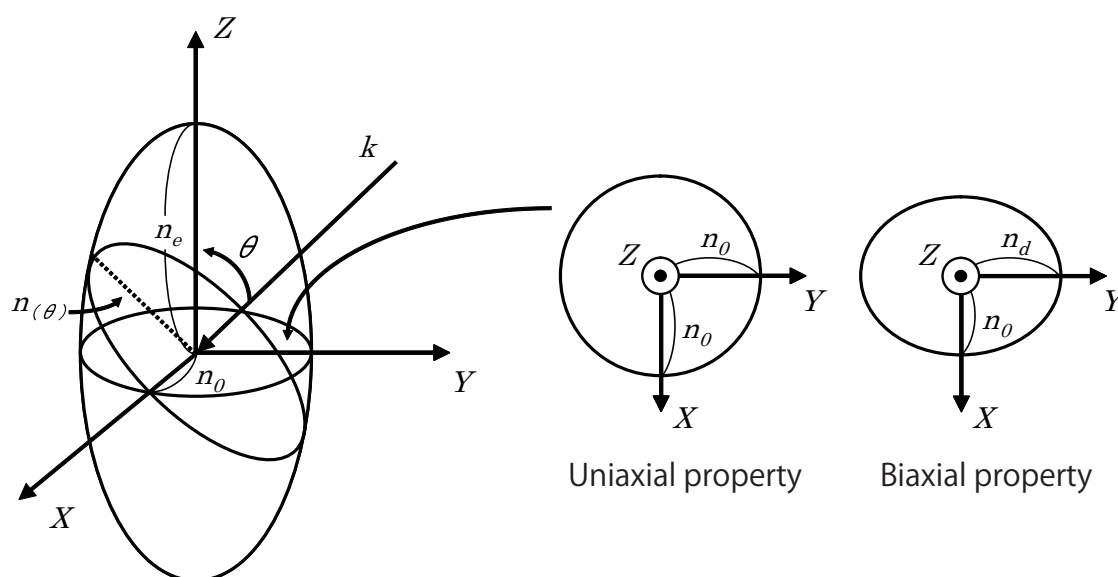


図 2.6: 屈折率異方性 [78]

$\Delta\varepsilon = 0$ のときは誘電率異方性がなく誘電的に等方性である。 $\Delta\varepsilon > 0$ のときは長軸方向が電界にそって配列し、 $\Delta\varepsilon < 0$ のときは分子短軸方向が電界にそって配列する。

2.4.2 屈折率異方性

高周波の場合の電子分極に起因した誘電率 ε_∞ と屈折率 n には次のような関係が成立する。

$$\varepsilon_\infty = n^2 \quad (2.4)$$

つまり、誘電率が異方性であれば屈折率も異方性となる。図 2.6 に示すように分子長軸方向を Z とした場合、短軸を含む XY 平面で切った断面が円 ($\varepsilon_X = \varepsilon_Y$) であれば、一軸性の屈折率楕円体である。異なる場合は二軸性の屈折率楕円体となる。

また、3方向の屈折率が全て等しい場合、屈折率楕円体が球状になるため等方相である。

二軸性の場合、一軸性とは異なり図 2.6 に示したように XY 平面の断面は円にならない。そこで、 k 方向から断面を切り出したとき断面が円となり屈折率が一樣となるとき k 方向を光軸方向と言う。よって、一軸性の屈折率楕円体においては Z 軸方向

が光軸方向となる。

2.4.3 磁化率異方性

液晶は、電界に対して応答するのと同様に、磁界に対しても応答する。液晶分子の長軸方向の磁化率 χ_{\parallel} が単軸方向の磁化率 χ_{\perp} に対して大きいとき、これを正の磁化率異方性 ($\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp} > 0$) と呼び、小さいときは負の磁化率異方性 ($\Delta\chi < 0$) という。

2.5 配向と評価^[5]

液晶をディスプレイに応用する際には、一般に液晶分子を特定の方向に並べ、特定の配向を得る必要がある。ここでは、配向を得るための基本的な方法とその評価法について述べる。

2.5.1 ラビング法

ラビング法は、液晶分子を一定の方向に配列させるための配向処理の1つであり、その生産性や安定性から工業的に広く用いられている。

ラビング法では、ポリイミドなどの高分子膜をコートした基板表面を柔らかい布などで一方向に擦る (rub) ことで様々な特性を配向膜に付加する。ラビングをすることにより液晶分子はラビング方向へ配向し、プレチルト角と呼ばれる分子の立ち上がり角を持つ。

一方で、ラビング処理は一般に布を回転ドラムに巻きつけて回転させて基板表面を擦るため静電気によって TFT (Thin Film Transistor) が破壊されたり、基板 (ガラス) エッジで切れた布の屑やほこりによってセルギャップのムラや不純物が混入することなどが問題となっている。

ラビングには様々なパラメータがあり、これらを評価するためにラビング強度^[79] と呼ばれる値が提案されている。ラビング強度の定義はいくつかあるが、一般的には、ラ

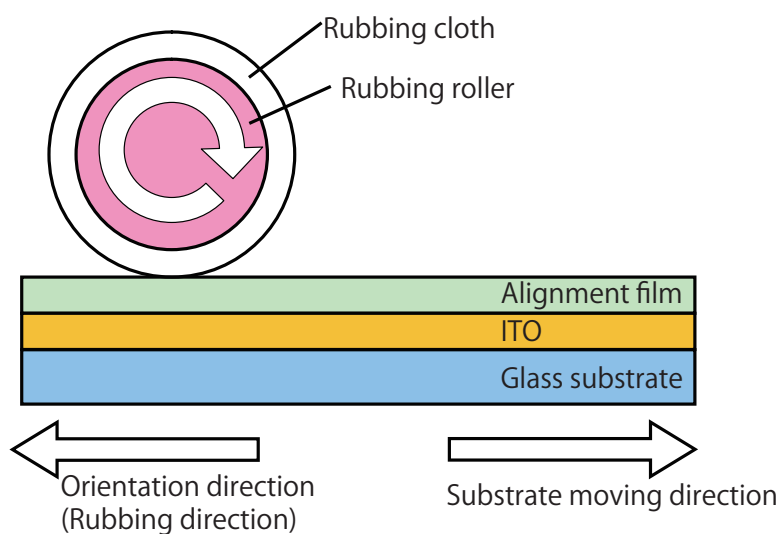


図 2.7: ラビング法

ビング強度 L [mm] は押し込み量 l [mm], ラビングローラー半径 r [mm], ローラー回転数 n [rpm], ステージ移動速度 v [mm/s] のとき次式で表される。^[79]

$$L = Nl \left(1 + \frac{2\pi rn}{60v} \right) \quad [\text{mm}] \quad (2.5)$$

上式では、ラビング布が擦る距離をラビング強度として定義しているが、擦る布の毛の長さや硬さは考慮されていない。

2.5.2 斜方蒸着法

斜方蒸着法は、一般に SiO などの材料を図 2.8 に示すように基板を傾け蒸着することで、基板に成膜する核の成長に異方性を与え基板に対し角度を持つ柱構造を形成する。^[13] 液晶分子は、蒸着角度に依存した柱構造に沿って配向するために低プレチルトから高プレチルト角まで得られるのが特徴である。また、真空蒸着法を使用することから、ラビング法と異なりクリーンな配向膜を得ることができる。さらに、無機材料を配向膜として利用するため耐久性にも優れる。一方で、真空プロセスが必要なことや、基板が大きくなると作製困難になることから生産性やコスト面での問題がある。

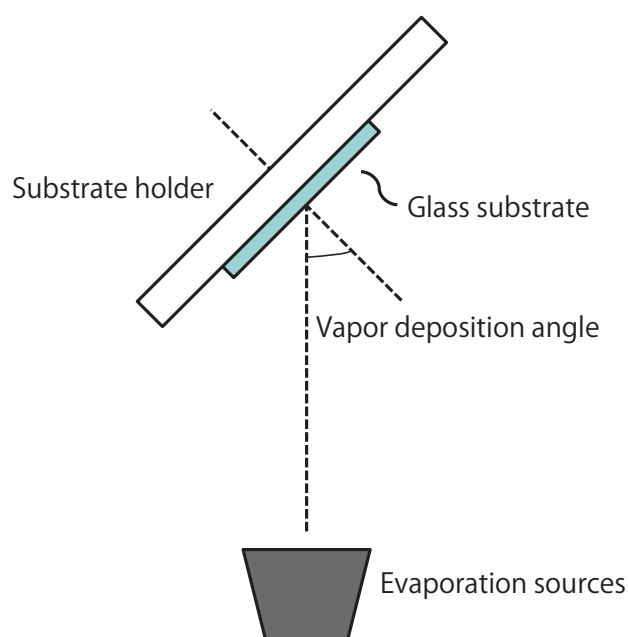


図 2.8: 斜方蒸着法

2.5.3 光配向法^[6]

光配向法は、感光性材料あるいは非感光性の配向膜を基板の上に成膜し、紫外光を照射することで配向膜に異方性を付与する。ラビング法に比べて、非接触に配向処理が行えるため、塵や静電気の発生する問題がなくクリーンに配向処理を行うことができる。さらに、真空プロセスが不要で簡易な装置で配向処理が行えるため生産性が高い。また、光強度を常にモニターすることでラビング法に比べ生産管理がし易い利点がある。一方で、配向規制力が弱いことが欠点として指摘されている。

光配向法は反応の種類によって分類され、大きく分けると光異性化型^[80,81]と光反応型に分類される。この中でも光反応型は、さらに、光二量化型^[82]、分解型^[83]などに分類される。

光異性化型

光異性化を用いた配向法は、アドベンゼンなどに対してある波長の光を照射することで行う。アドベンゼンには、シス、トランスの異性体が存在するが、図 2.9 に示すよう

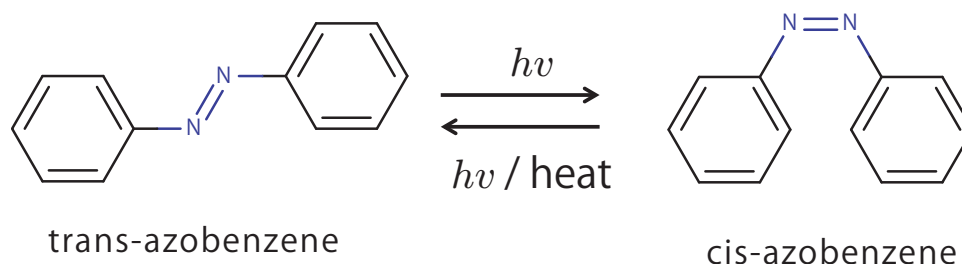


図 2.9: アゾベンゼンの異性化反応

に特定波長の光を照射することで、これらの異性体の比率をコントロールすることができる。偏光方向などで水平・垂直方向の配向方向を可逆的に変化させることができる。

光二量化型

二量化とは、同種の分子2つが物理的あるいは化学的な力によってまとまる現象である。二量化を用いた光配向法としてポリビニルシンナメート (PVCi) を用いたものがよく知られている。PVCiでは、光二量化反応と異性化反応の双方が生じるため、配向機構は完全に解明されてはいないが、次のように考えられている。図2.10に示すように、PVCiに対して偏光紫外光を照射すると、偏光方向と平行方向に存在する側鎖の二重結合が解消され、近隣の側鎖と再結合が生じる。すると、偏光方向に平行な側鎖は減少する一方で、偏光方向に直交する側鎖が残存する。液晶分子は側鎖の方向に配向するため、照射した紫外光の偏光方向と直交した方向に液晶は配向が得られる。

光分解型

光分解による光配向法は、特に感光性材料ではないポリイミドなどに強い紫外光を照射すると分子鎖(主としてアルキル鎖)の分解が生じることを利用する。何も処理をしない成膜直後のポリイミド膜において、分子鎖はランダムな方向を向いている。ここに、偏光紫外光を照射すると、偏光方向つまり紫外光の電界方向と一致している分子鎖は分解され、直交する方向の分子鎖のみが分解されずに残る。この結果、異方性が生まれ、液晶は残っている分子鎖に沿って配向する。

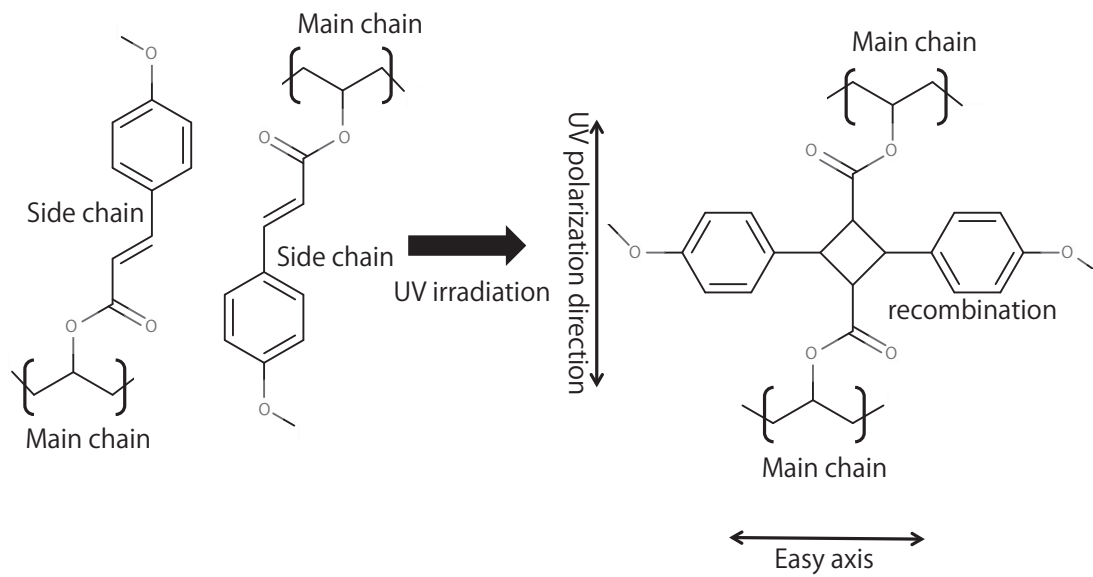


図 2.10: PVCi の二量化

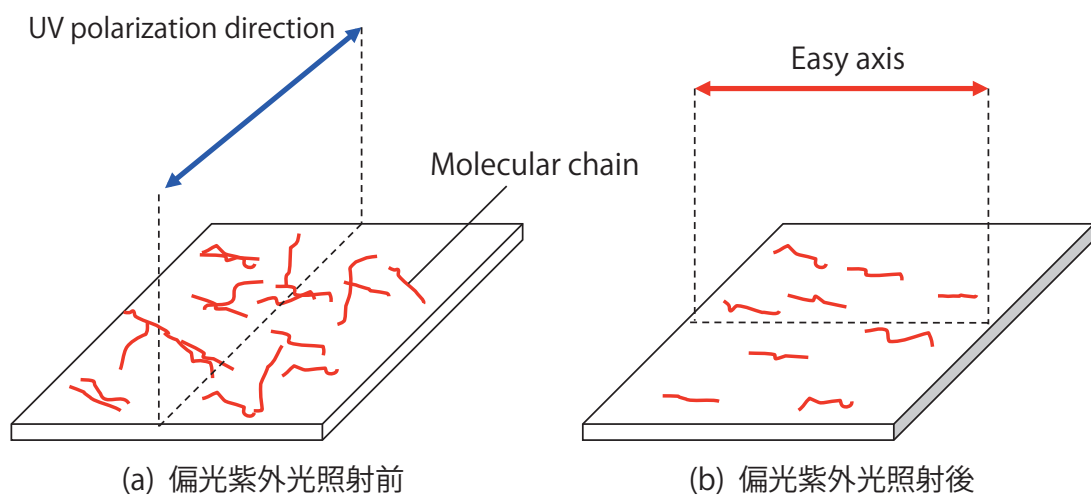


図 2.11: 光分解反応によるポリイミド膜への異方性の付与

2.5.4 代表的な配向

液晶素子は、一般に液晶を 2 組の透明電極付きガラス基板で挟み込むサンドイッチ状の構造をとる。液晶と接する基板表面は、前節で示したような配向膜が形成され配向処理が施されている。配向の状態は数多く存在し、液晶の種類や配向の方向などによって様々な配向をとる。ここでは、基本的な配向状態について説明する。

ホモジニアス配向 (水平配向)

図 2.12(a) に示すように、2 枚の基板間に挟まれた液晶分子群の長軸方向が基板面と平行になっている配向状態をホモジニアス配向 (水平配向) という。液晶素子として用いる場合、電圧を印加した際の液晶分子の立上り方向を規制するため上下基板で逆方向に配向処理を行う。

ホメオトロピック配向 (垂直配向)

図 2.12(b) に示すように、2 枚の基板間に挟まれた液晶分子群の長軸方向が基板面に垂直となっている配向状態をホメオトロピック配向 (垂直配向) あるいは VA (Vertical Alignment) 配向という。ホメオトロピック配向では、液晶分子をはじく性質の配向膜を基板上に形成することで垂直配向が得られる。素子として応用するには、電圧を印加した際に液晶分子が倒れるよう誘電率異方性が負の液晶を用い、構造物や電極パターンで倒れる方向を規制する必要がある。

ハイブリッド配向

図 2.12(c) に示すように、2 枚の基板間に挟まれた液晶分子の長軸方向が、一方の基板側では基板面に垂直であり、もう一方が平行になっている配向状態をハイブリッド配向という。

ベンド配向

図 2.12(d) に示すように、2枚の基板間に挟まれた液晶分子群の長軸方向が液晶層中心部では基板面に垂直となっているが、基板に近づくにつれ平行になっていく配向状態をベンド配向という。ベンド配向が発現するには基板界面での液晶分子の立上り角であるプレチルト角がある程度高くなければならない。低プレチルトの場合は、後述するスプレイ配向をとり、電圧を印加するなどして、セル中央の液晶分子が垂直に遷移するとベンド配向が発現する。

スプレイ配向

図 2.12(e) に示すように、2枚の基板間に挟まれた液晶分子群の長軸方向が液晶層中心部では基板面に平行となっているが、基板に近づくにつれ垂直になっていく配向状態をスプレイ配向という。

ツイスト配向

図 2.12(f) に示すように、2枚の基板間に挟まれた液晶分子群の長軸方向が基板面に平行で、上下の基板間でねじれている配向状態をツイスト配向という。ツイスト配向では、上下基板上での配向方向がなす角度やカイラル材の添加によってねじれ角が決定する。

2.5.5 プレチルト角

配向処理により液晶分子は一定方向に一定の角度で配向する。電界および磁界を印加しない状態での液晶分子のダイレクタとガラス基板平面とのなす角度をプレチルト角という。(図 2.13) 一般にラビング法により付与されるプレチルト角は 10deg 以下と小さい。

プレチルト角を測定するには、一般に磁場零位法やクリスタルローテーション法などの手法が用いられる。^[84] 磁場零位法については 2.5.6 節で説明する。

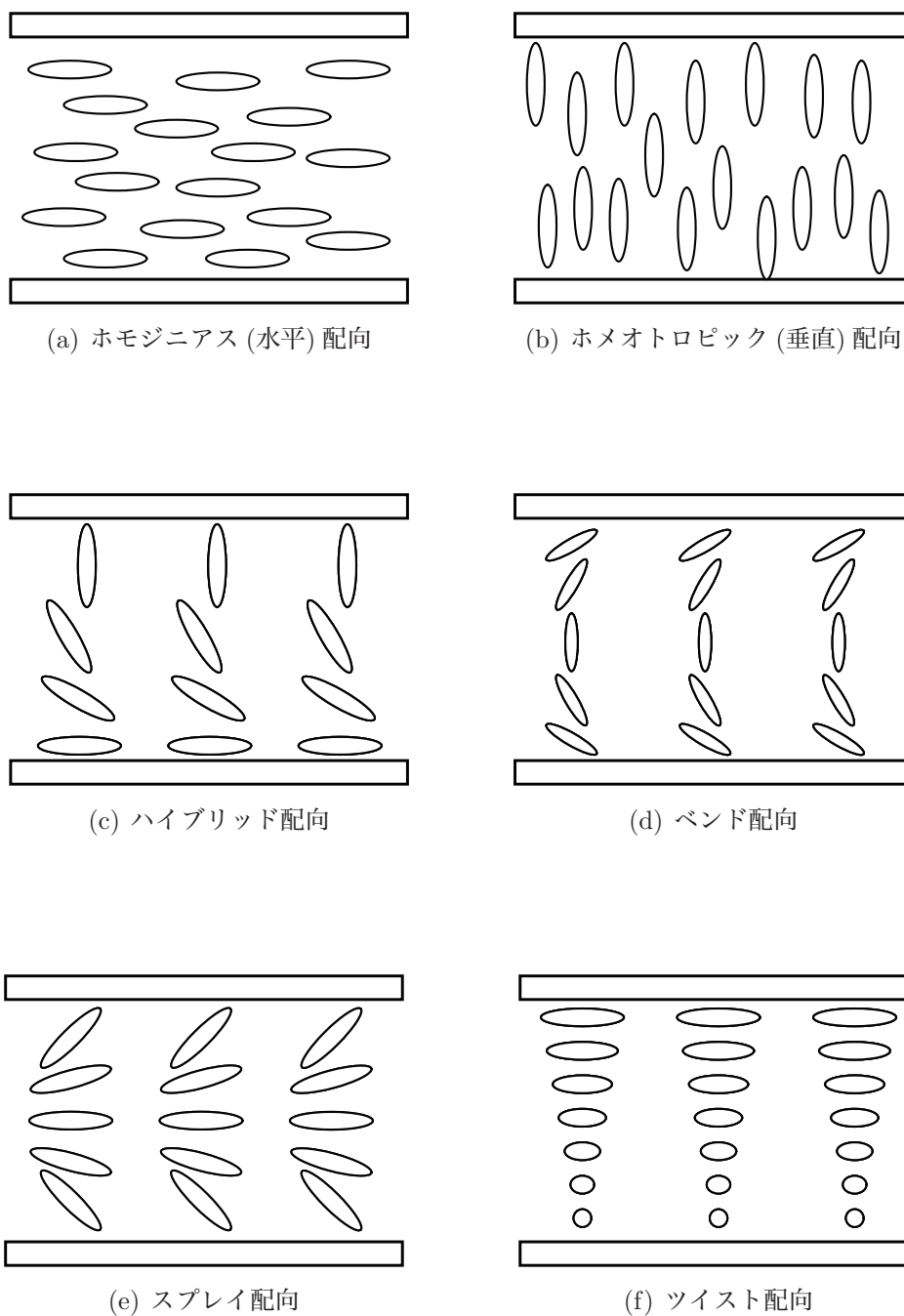


図 2.12: 代表的な液晶配向

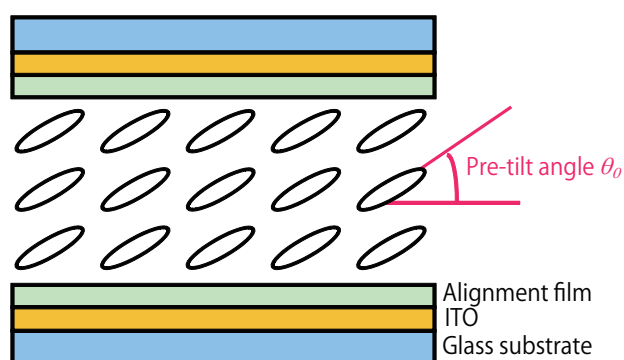


図 2.13: プレチルト角

2.5.6 プレチルト角測定法：磁場零位法

プレチルト角測定法の一つとして磁場零位法^[84]がある。磁場零位法では、液晶が持つ静電容量異方性を用いてプレチルト角測定を行う。この手法でプレチルト角を測定するには、サンプルをセル厚が十分に厚いホモジニアスセルにする必要がある。

磁場零位法の測定原理は次のようなものである。まず、電界や磁界を印加しない状態でセルの容量を測定する。次に、このセルに強磁界を印加することでバルク中の液晶分子群を磁界の方向にそろえる。すると、液晶の持つ誘電率異方性により容量が変化する。この状態でセルを回転していくと図 2.14 に示すように、外場を印加していないときの容量とが一致する角度がある。すなわち、このとき外場の有無によらず配向状態は同じであり、このときのセルの回転角がプレチルト角と等しくなる。この測定法はプレチルト角が低いと誤差が生じやすいため主としてプレチルト角が高いときに用いられる。

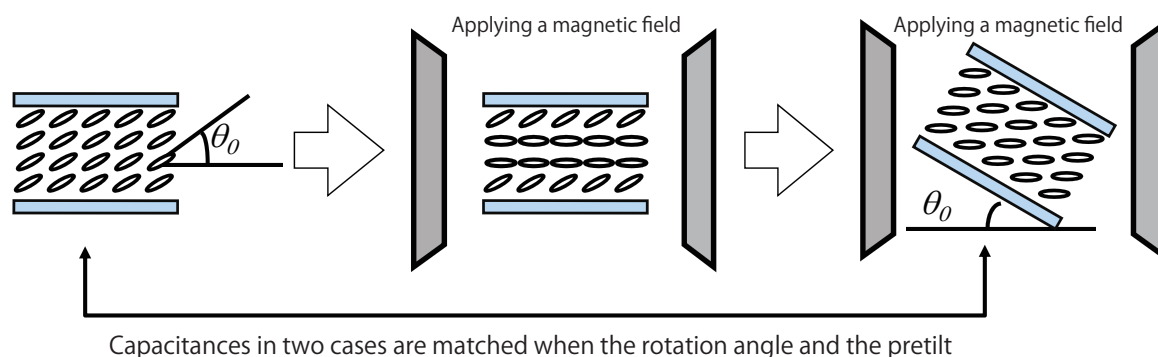


図 2.14: 磁場零位法の原理

2.5.7 界面アンカリングエネルギー

先にも述べたとおり，液晶をデバイスとして応用する場合，液晶分子の配向を一定の方向に規制する必要がある．この配向規制力は，配向膜表面と液晶分子の相互作用により生じるが，この束縛力は条件により異なる．この配向膜表面の束縛力を示す量が界面アンカリングエネルギーである．^[85] 配向膜と液晶の界面における界面アンカリングエネルギーが十分に高い場合，界面での束縛力が高くバルク中での配向歪の影響を受けず界面での配向状態は変化しない．このような状態を強アンカリングエネルギー (Strong Anchoring Energy) と言う．

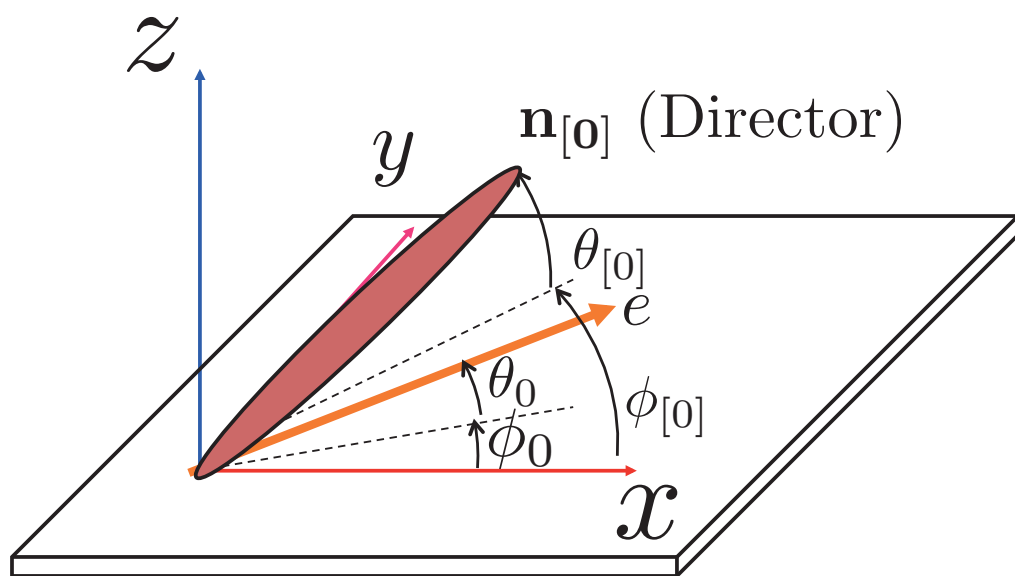
一般にアンカリングエネルギーは配向膜界面の液晶分子配向の立ち上がりを束縛するエネルギーである界面極角アンカリングエネルギー (Polar Anchoring Energy) f_θ と液晶分子は以降のねじれ方向を束縛している界面方位角アンカリングエネルギー (Azimuthal Anchoring Energy) f_ϕ に分けて考えられる．これらのアンカリングエネルギーは実際のダイレクタ方向 n と配向容易軸 e の角度差とアンカリング係数によって表される．配向容易軸とは，配向歪がない状態で基板表面のダイレクタが安定する方向である．ここで，図2.15に示すように，配向容易軸 e の立ち上がり角を θ_0 ，方位角を ϕ_0 ，同様に実際のダイレクタの立ち上がり角 $\theta_{[0]}$ ，方位角を $\phi_{[0]}$ とすると，単位面積当たりの界面極角アンカリングエネルギー f_θ と界面方位角アンカリングエネルギー f_ϕ はそれぞれ次のように表すことができる．^[85]

$$f_\theta = \frac{1}{2} A_\theta \sin^2(\theta_{[0]} - \theta_0) \quad (2.6)$$

$$f_\phi = \frac{1}{2} A_\phi \sin^2(\phi_{[0]} - \phi_0) \quad (2.7)$$

ここで， A_θ と A_ϕ はそれぞれ，極角アンカリング係数 (Polar Anchoring Coefficient) と方位角アンカリング係数 (Azimuthal Anchoring Coefficient) である．これらの係数を習慣的に極角アンカリング強度 (Polar Anchoring Strength) あるいは方位角アンカリング強度 (Azimuthal Anchoring Strength) と呼ぶことが多い．配向膜の評価はこの係数を用

いて行われる。また，本来，上式には高次の項が存在するが，一般に小規模変形においては，高次の項は無視される。

図 2.15: 配向容易軸 e および実際のダイレクタ方向 $n_{[0]}$ の座標系

第3章 ESD法とES法

本章では、本研究で用いた成膜手法であるエレクトロスプレーデポジション (ESD: Electro-spray Deposition) 法と紡糸手法であるエレクトロスピンニング (ES: Electrospinning) 法の基礎的な事柄について述べる。

ESD法・ES法は双方とも、エレクトロスプレー (Electro-spray) と呼ばれる現象を応用している。この現象は、対向電極と溶液を吐出させる細管 (キャピラリ) の間に高電圧を印加しすることで生じ、溶液の帯電によって微細なスプレーやファイバーが形成される。ESD法とES法は、基本的に同じ装置を用いて実現でき、成膜が行われるか、紡糸が行われるかは材料や電圧、溶剤など種々の条件の影響によって変化する。基本的には、粘性の低い溶液を用いるとスプレーとなり、粘性の高いポリマー溶液を用いるとファイバーが紡糸される。

3.1 エレクトロスプレー [7-11]

液滴を帯電させるとクーロン力により液滴が分裂を繰り返し微小なパーティクルとなる現象は、エレクトロスプレー (Electro-spray) と呼ばれ古くから知られている。応用例として、質量分析装置のイオナイザーに使用するエレクトロスプレーイオン化法 (Electrospray ionization) がよく知られている。^[86] 本研究では、このエレクトロスプレーにより生じた微細なパーティクルを基板上に収集し成膜を行う ESD法と微細ファイバーが形成される ES法を液晶配向制御に応用した。この節では、ESD法やES法の基礎となるエレクトロスプレー現象について概要を述べる。

3.1.1 エレクトロスプレーの歴史

エレクトロスプレーの歴史は、16 世紀後半まで遡る。当時、英国で電気磁気学の研究者をしていた William Gilbert^[87] が、帯電した琥珀に付着した水滴がコーン状になることを発見したことが発端である。その後、G. M. Bose は、1745 年に電界によってガラスキャピラリから液体が噴霧されることを報告した。^[88,89] また、1882 年に英国の物理学者 John Strutt, 3rd Baron Rayleigh が、液滴が保持可能な電荷の最大量を理論的に推定し、この最大量に液滴が達すると微細なジェットを放出する (Rayleigh limit) を予測している。^[90] しかし、これが実験により証明されたのは、100 年以上経ってからである。^[91] 20 世紀に入ると、エレクトロスプレーに関する理論的骨格が形成されていく。1914 年 米国の物理学者 John Zeleny がキャピラリ先端から噴霧される液滴の研究を行い、スプレーモードが変化することを実験的に示した。^[92,93] エレクトロスピンニング現象が発見されたのはこの頃であり、Anton Formhals により、エレクトロスピンニングを用いて繊維を製造する特許が 1934 年から 1944 年に米国で取得されている。^[94,95] 1964 年から 1969 年の間に英国の物理学者 Sir Geoffrey Ingram Taylor は、電界によって形成される円錐の形状をモデル化し現在の基礎となる理論を導き出した。^[96-98] この円錐はテイラーコーンとして知られる。1984 年に山下雅道と John Bennett Fenn はエレクトロスプレーイオン化法を開発しエレクトロスプレーにより生じた気相イオンの質量分析を行った。^[86] この技術は、生体物質の質量分析において必須技術となり 2002 年に Fenn がノーベル化学賞を受賞することになる。ESD 法が提案されるのはこの研究の後であり、1999 年に V. N. Morozov らは、エレクトロスプレーの原理を応用し、エレクトロスプレーにより生じたパーティクルを再度クーロン力により収集 (図 3.1) する手法を提案し、^[17,18] エレクトロスプレーデポジション法と名付けた。^[99] 彼らが発表した論文では、たんぱく質や DNA の堆積をその生物活性を保持したまま形成可能であることを示している。

このようにエレクトロスプレーの歴史は何世紀にも渡る長い歴史があり数多くの研究がなされてきた。その一方で原理は完全に解明されておらず未だに未知の現象が多く、工業的に応用され始めたのは 20 世紀に入ってからであり、多くの可能性が残されてい

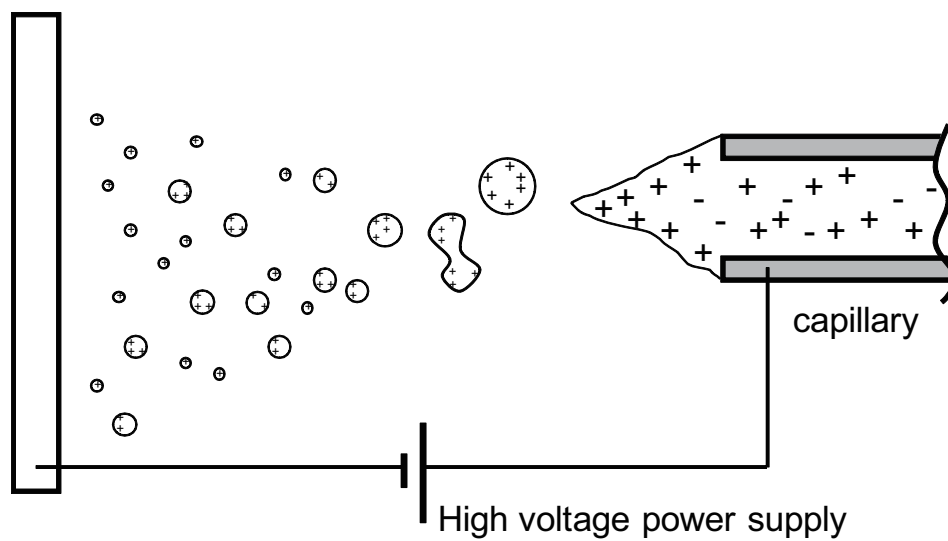


図 3.1: エレクトロスプレーとテイラーコーン [100]

る。本研究ではエレクトロスプレー現象を応用し液晶の配向制御を試みるものであるが、ESD 法を液晶配向膜の成膜に用いるのは本研究が初である。また、ES 法により紡糸したファイバーを用いた液晶配向制御の研究は初期段階にある。

3.1.2 エレクトロスプレーの原理

エレクトロスプレーは非常に複雑な物理現象であるため完全に原理が解明されていないが、強電界によるキャピラリ先端でのテイラーコーンの形成と、テイラーコーンからのジェット放出、そして、帯電した液滴の分裂の 3つのプロセスからなる。

テイラーコーンの形成

まず、サンプルは粘性を下げるため適した溶媒により希釈され一般に直径 1 mm 以下の細いキャピラリ内に充填される。この状態でキャピラリに kV オーダーの高電圧が印すると、キャピラリ先端では電界集中が生じる。キャピラリ半径 r_c 、平板電極-キャピラリ先端距離 d 、印加電圧 V_c のときキャピラリ先端近傍の電界 E_c は溶液の存在を考慮

しない場合,

$$E_c = \frac{2V_c}{r_c \ln\left(\frac{4d}{r_c}\right)} \quad (3.1)$$

となり, MV/m オーダーの極めて強力な電界が形成される。^[101,102]すると, キャピラリが正極の場合, 陽イオンはキャピラリ先端の溶液表面にドリフトし陰イオンは電界から離れ溶液中を漂う。この結果キャピラリ先端には正の電荷が蓄積するが溶液の表面張力に保持される。これによりテイラーコーン (Taylor Cone) と呼ばれる液体表面に印加した電圧と同符号の電荷を持つコーン形状がキャピラリ先端で図 3.1 に示すように形成される。

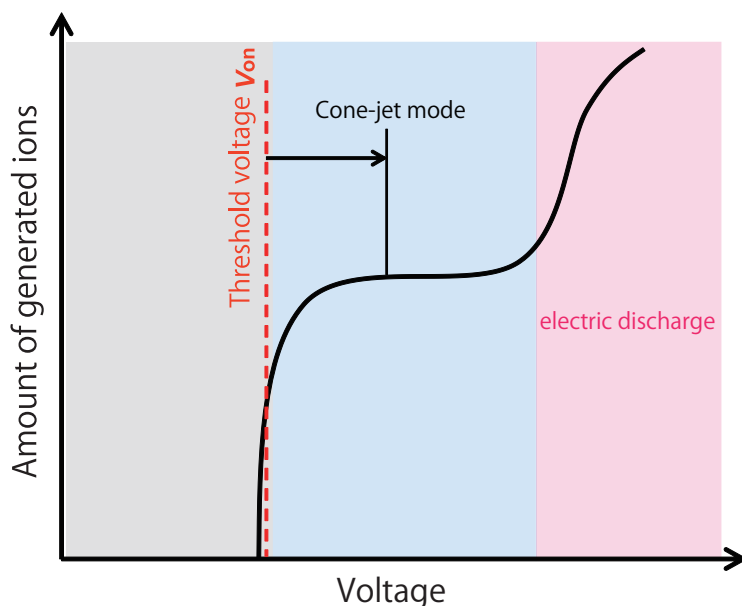
ジェットの放出

電界強度が十分に高い場合液滴の表面張力を打ち破りテイラーコーンから溶液が空間中に放出される。この時のしきい値電圧 V_{on} は安定的なテイラーコーンが形成される内径に応じた流速などの条件が満たされている場合, 溶液の表面張力 γ [N/m], キャピラリ外径 r_c , 電極間距離 d により次式で求められる。^[103]

$$V_{on} = 1.4 \times 10^5 \sqrt{\gamma r_c} \ln\left(\frac{2d}{r_c}\right) \quad (3.2)$$

エレクトロスプレーにより生じるイオン量と電圧の関係を図 3.2 示す。エレクトロスプレーが生じる範囲はしきい値電圧から放電が生じるまでの範囲であるが, 電圧によってスプレーの状態が大きく変化する。このスプレーの状態は, テイラーコーンの形状や生成される液滴によってマイクロドロッピングモードやコーンジェットモード, マルチジェットモードなどに分類される。^[7]

しきい値電圧付近の低い電圧で生じるエレクトロスプレーは図 3.3(a) に示すような緩やかなテイラーコーンから比較液大きな液滴が断続的に空間中に放出される状態であり, これを, マイクロドロッピングモードと呼ぶ。これは, 電界強度が充分でないため

図 3.2: 電圧とイオン生成量^[7]

完全なスプレーが生じない不安定な状態である。

さらに電圧を上昇させると、液滴の表面張力と電荷による斥力が釣り合う点がある。すると、図 3.3(b) に示すようにテイラーコーンから均一なサイズの液滴が連続的に放出される。この状態をコーンジェットモードと呼ぶ。このとき、テイラーコーン先端では強く帯電した数 μm の糸状の溶液が放出されている。この糸状の溶液は先端で不安定になり液滴に分裂が生じる。この糸状の溶液は電界が強くなると長さが長くなり、また、高濃度のポリマー溶液の場合糸のまま放出され紡糸が可能となる。コーンジェットモードは液滴サイズが揃っているために質量分析装置のイオナイザーでは一般的に用いられるモードであり ESD 法にも適していると考えられる。また、コーンジェットモードとなる電圧は安定電圧と呼ばれる。

この安定電圧より更に電圧を上昇させていくと図 3.3(c) に示すように、単一のテイラーコーンでは安定とならず、キャピラリの縁周辺に複数の頂点をもつ王冠状の構造を構成する。この状態では、大小様々な液滴が空間中に散布される。これをマルチジェットモードと呼ぶ。

さらに、電圧を上昇させると絶縁破壊を起こし放電が生じる。

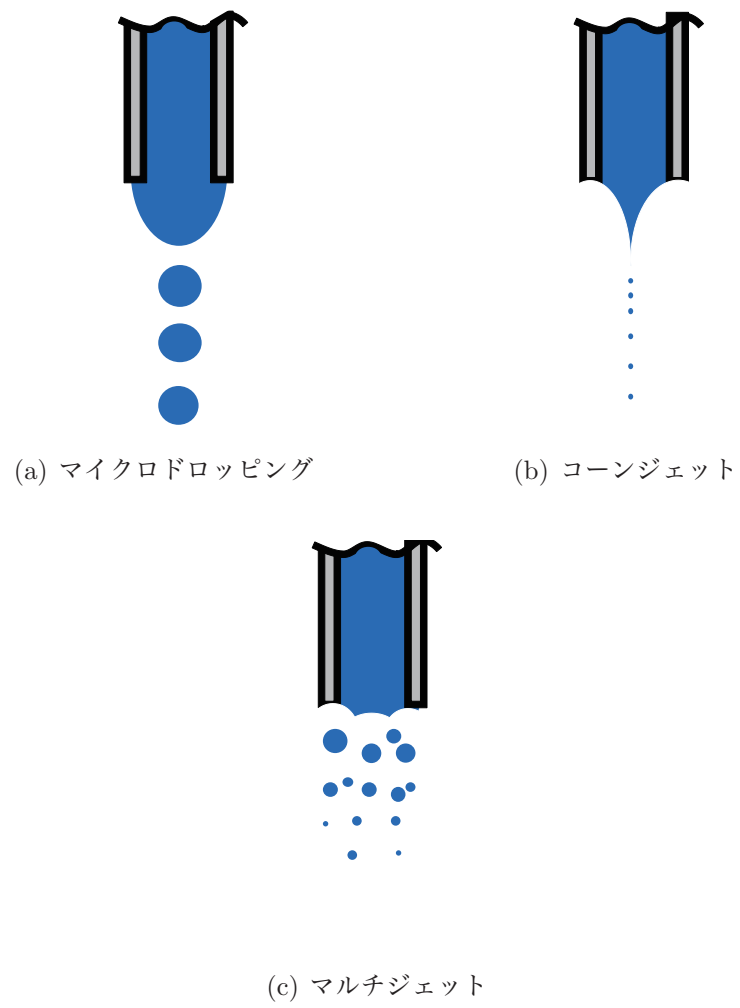


図 3.3: 散布モード [104]

液滴の分裂

ジェットによって形成された帯電液滴は、対となる陰イオンが存在せず陽イオンで表面が満たされている。この液滴が空間を飛行する際に溶媒は蒸発し、液滴の直径は減少する。すると、電荷の濃縮が生じる。この表面電荷密度が一定まで上昇すると液滴の分裂が生じる。この分裂が起きる点を、レイリー限界 (Rayleigh limit) という。エレクトロスプレーにより生じた半径 R の液滴において、液滴が保持する電荷 Q による斥力と表面張力 γ が等しくなる境界条件は Rayleigh 方程式により与えられる。^[90,100]

$$Q_R^2 = 64\pi^2\epsilon_0\gamma R_R^3 \quad (3.3)$$

ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率である。この分裂が連続的に生じるクーロン爆発 (Coulomb fission) と呼ばれる現象によって微細な液滴が形成されると考えられている。

この先に示したモデルでは、スプレーにより生じる液滴の形状を完全な球状と仮定している。しかし、実際には液滴の飛行によって細く伸びた液滴の末端から液滴が連続的に放出されることがわかっている。この現象は、液滴の形状が変化することで表面電荷密度が均一とならず、電荷の集中が生じやすい尖った末端部で表面電荷密度が大きくなり微細液滴が放出されると考えられている。このプロセスは、テイラーコーンからジェットが放出されるプロセスに類似しており、液滴ジェット分裂 (droplet jet fission) と呼ばれる。^[105] この現象は、レイリー限界の 80% に達する前に生じる。ここで、二次的に放出される液滴は元の液滴の 2% ほどの質量と 15% の電荷を有する。^[100]

3.2 ESD 法

エレクトロスプレーデポジション法 (ESD 法) は、エレクトロスプレーで生じた微細な液滴を基板上に再び静電気力で集め薄膜の成膜を行う手法である。基本的な原理は前節で述べたとおりである。ESD 法には様々な利点があり、様々な分野への応用が期待され研究がなされている。^[19-23] 主な特徴は次のような物がある。

- 条件を最適化することで数ナノオーダーの微細な液滴の散布が可能
- 材料の無駄が非常に少ない
- 適用可能な材料が選択が広い
- 分子に損傷を与えず、たんぱく質などの一般に成膜が難しい材料も成膜可能
- ドライ・ウェットプロセスの選択が可能
- 噴霧された溶液は噴霧対象に到達する前に揮発し直接固体薄膜が成膜可能
- シャドウマスクや静電レンズを用いてスポット状のパターンに成膜可能
- 装置は比較的単純であり安価
- 大気中で動作する

ESD法の問題点としては、生産性が低いことが挙げられるが複数のキャピラリを用いたり音波等を利用して、液滴表面に波面を作りテイラーコーンを形成するなどして成膜効率を向上させたり成膜面積を拡大する研究がなされている。

本研究においては、ESD法の有機物をドライに成膜できるという特徴を活かして、混合が難しい複数のポリイミド材料が島状に混在した膜を成膜しプレチルト角制御を試みた。前節で示した通り、溶液の表面張力や誘電率がエレクトロスプレー現象におけるパラメータとなるため、より微細な液滴を得るには、高誘電率、低表面張力の溶剤を用いたほうが良い。しかし、ポリイミド系の配向材は、ポリアミック酸または可用性のポリイミドを溶解させたものであるため、可溶性溶媒は限られている。本研究では、比較的多くの配向材を溶かすことができたジクロロメタン (DCM) やテトラヒドロフラン (THF) を中心に用い、スプレーの広がりを改善する目的で、誘電率の高いγ-ブチロラクトン (GBL) やアセトニトリル (ACN) を添加するなどした。

ところで、ESD法に似た技術として静電塗装 (Electrostatic Coating) がある。この手法は、塗料粒子を帯電させることで塗装を行う。工業的には広く用いられており、車のボディーの塗装に用いられていることが知られている。静電塗装はESD法に比較する

と液滴に付与する電荷が小さく、液滴の微小化より塗装対象にムダなく塗料を付着させることや静電吸着によって通常のスプレーの届きにくい場所を塗装することに重点を置いている。原理的な違いとしては、静電スプレー法では一般的なスプレーと同様に圧縮空気や高圧ガスによって圧力を液体に加えノズルから高速で噴出させることでスプレーを得ており、高電圧による帯電はあくまで塗装対象への収率を向上させるために補助的に用いてる。一方で、ESD法により生じるスプレーは圧力によるものではない。使用されるポンプ等も、あくまで、キャピラリ先端への溶液供給用であり、理想的な条件下におけるエレクトロスプレーはすべてキャピラリ先端での溶液に対する電界集中の効果によって生じる。

3.3 ES法

これまでに述べたように、キャピラリ先端の液体に高電界を印加すると、帯電した溶液がテイラーコーンを形成しその先端からジェットとなって空間中に放出される。

ESD法は、粘性が低い溶液を用いることでジェットから液滴が放出され、クーロン爆発によって微細な液滴を作り出し成膜に用いる。一方で、溶液の粘性が高いポリマー溶液などを用いるとこのジェットが空間中で表面電荷によって引き伸ばされファイバーが形成できるエレクトロスピニング法 (ES法)^[24-49,86]となる。ここで、ジェットは図3.4に示すように、途中からトグル状の構造に変化し表面電荷による延伸と溶媒の揮発が生じ溶液がファイバーへと変化する。この延伸効果によってナノあるいはマイクロメートル径の微細なファイバーが比較的簡単に得られる。

ところで、細いファイバーが得られる手法としてメルトブロー法がある。^[106]この手法は、熱によって溶かしたポリマー材料を圧縮空気などによってスプレーする方法であり、数から数十 μm 径のファイバーが得られる。ES法では、メルトブロー法に比べ極めて細いファイバーができる上に、熱プロセスを必ずしも必要としない利点がある。

加えて、条件や材料を変えることで様々な種類ファイバーが得られることもES法の特徴である。代表的なES法で得られるファイバー構造の例を図3.5に示す。最も基本

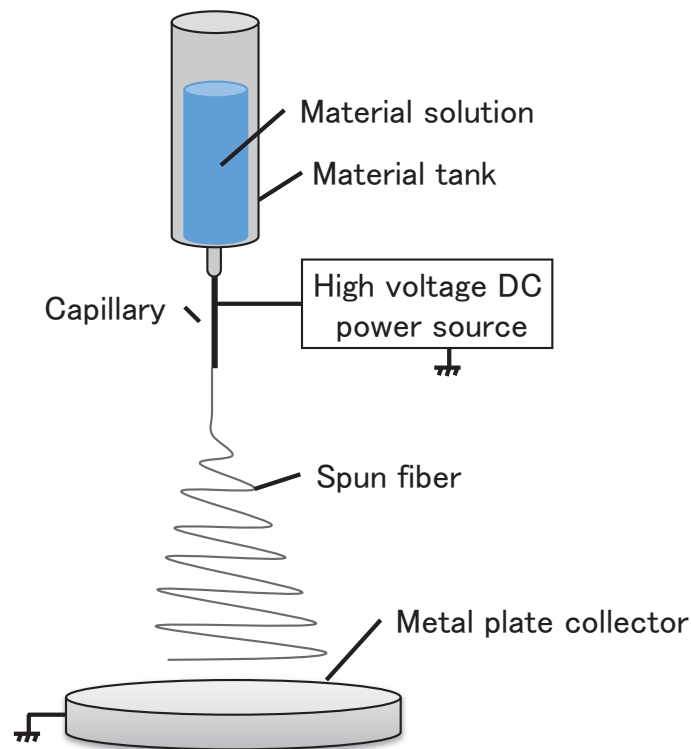


図 3.4: ES法によるファイバーの紡糸

的なのは、凹凸が無くなだらかな表面をした表面平滑ファイバーである。本研究では、この表面平滑ファイバーを用いている。表面平滑ファイバーには安定したテイラーコーンの形成が必要である。ポリマー溶液の濃度が低く、ジェットが不安定になるとファイバーに”こぶ”が生じビーズ状ファイバー^[107]が形成される。さらにポリマー濃度を下げるとジェットの連続性が無くなりエレクトロスプレーとなる。また、ポリマー材料の他、溶媒や紡糸条件を変化させることで、表面にポーラス構造を有するファイバーを多孔表面ファイバーを紡糸できることが知られている。^[108] この、多孔表面ファイバーは、剛直性の高いポリマー材料と揮発性の高い溶媒の組み合わせで生じる。これらのファイバーの他に、キャピラリを多層構造化することで、内と外で異なる材料の同心円状ファイバーや中空ファイバーを紡糸することができる。^[109,110] このような様々な構造のファイバーを紡糸できることからES法は、機能性繊維の形成法として注目されている。また、ファイバーは高速回転するコレクタで紡糸と同時に巻き取ることで特定の方向に配向した単軸性のファイバー層を得ることができる。^[24,111-114]

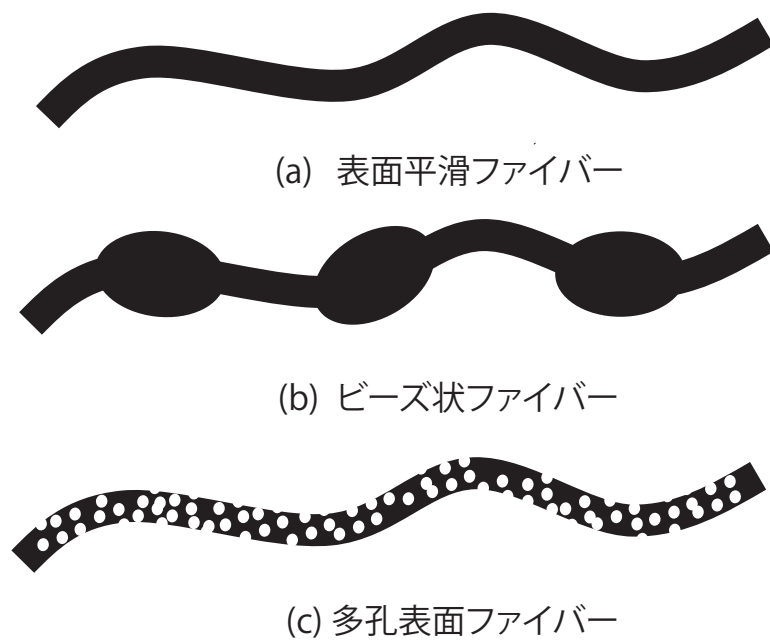


図 3.5: ES 法で紡糸されるファイバー構造の例

第4章 ESD法によるプレチルト角制御

液晶配向制御において、プレチルト角は重要なパラメータであるが、制御手法の提案は多くない。特に高プレチルト角の付与は難しく、安定的にプレチルト角を広範囲に制御できれば、液晶素子の可能性が大きく広がる。本章では、ESD法を液晶配向制御に応用し、水平配向材と垂直配向材が混在した配向膜を成膜することで、プレチルト角を制御する手法を提案する。

4.1 はじめに

本章では、ESD法を液晶配向に応用しプレチルト角を制御する手法を提案する。これまで、液晶セルのプレチルト角の制御方法として、垂直配向材と水平配向材を任意の比率で混合した溶液をスピコートしプレチルト角を制御する手法^[12]やSiO₂を斜方蒸着し微細構造を形成することでプレチルト角を制御する手法^[13]が他の研究グループにより提案されている。混合溶液を従来手法で成膜する手法では、複数のポリイミド溶液の混合が難しく付与されるプレチルト角の安定性が低い。そこで、本研究では、ESD法を用いて配向材をスプレーすることでドライな状態で成膜を行い複数の材料が混在した膜を成膜する手法を提案する。本研究手法では、混合が難しい配向材同士による安定したプレチルト角制御が可能な可能性がある。さらに、ESD法は真空プロセスが不要であり最低限の材料消費で済むことから安価でありプロセス的にも優位性がある。

4.2 基板ホルダの検討

4.2.1 目的

ESD 法によって成膜を行う際により均一な膜を得るには均一な電界分布を得る必要があると考えられる。本節では、導体長方体型、絶縁体型、導体円形プレート型の3種類の基板ホルダを製作し、塗布状態を観察することで配向膜塗布に適した基板ホルダを検討した。

4.2.2 基板ホルダ

導体長方体型

導体長方体型ホルダを図 4.1 に示す。基板ホルダは金属で構成された直方体をしておりホルダ全体が GND に接続されている。基板はこのホルダの面に真空吸着により取り付け、基板の ITO をクリップで GND に接続する。

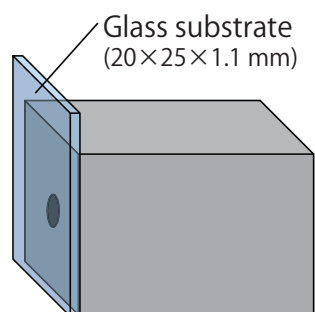


図 4.1: 導体長方体型基板ホルダ

絶縁体型

製作した絶縁体型基板ホルダを図 4.2 のように構成し、ガラス基板上の ITO のみを GND に接続することで基板に液滴を付着させる。基板ホルダが与える電界分布への影響は絶縁体のためほとんど考える必要がないが、ITO にパターンが形成されていると

ITO のある場所とない場所で大きく付着する配向材の量が変化することが考えられる。

このホルダの材料として、絶縁体であり溶剤に溶けないことが最低限の条件であることから耐油、耐薬品性が強く安価なベークライトを使用した。ジクロロメタン (DCM) への耐性を調べるため DCM にベークライト片を数日間浸したが、特に変化はみられなかった。

形状は、基板ホルダを固定する金属製ポールからガラス基板を極力遠ざけるようホルダ固定部から基板取付部までに 7 cm の長さを確保した。

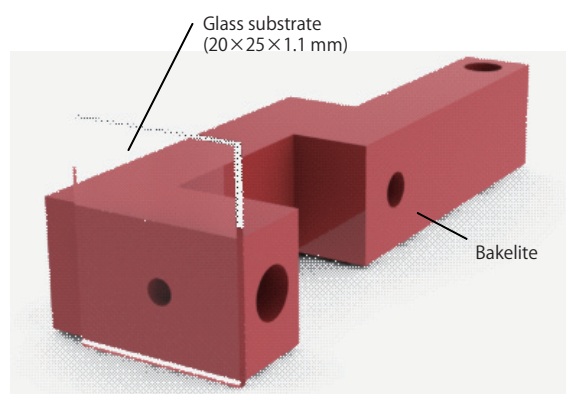


図 4.2: 絶縁体型基板ホルダ

導体円形プレート型

絶縁性のホルダでは、ITO のみを電極として用いるため、ITO パターンによって ESD 法で散布した配向材が ITO 部に多く付着する可能性がある。ITO のない部分にも均一に配向材を付着させるには基板ホルダの基板取付面は、電極であることが望ましい。しかし、裏側のみを電極にすることは、これまでの基板ホルダと同じように基板ホルダのエッジや電極面の露出によって電界分布に乱れを起こすことが考えられる。さらにガラス基板の僅かな傾きで基板上の ITO のエッジに配向材が集中することも考えられる。そこで、図 4.3 に示すように大きな金属プレートにガラス基板を埋め込み、基板表

面ITO面と金属表面の高さを等しくしITOとホルダを導電性テープで接続することで少なくともガラス基板端のITOのエッジの影響をなくし、大きな面に散布しその中心部を切り取ることでより均一に配向材を付着させることが可能だと考えた。

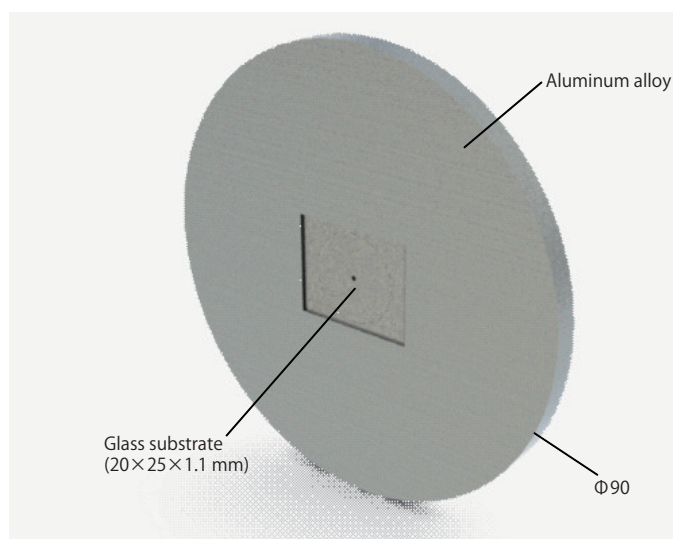


図 4.3: 導体円形プレート型基板ホルダ

4.2.3 実験方法

まず、ITO付きガラス基板にITOエッジの影響を観察するためエッチング処理を施し図4.4に示すような電極パターンを形成した。その後、水平配向膜をスピンドコーティングを用いて塗布した後に焼成し、ラビング処理を施した。次に、ESD法により垂直配向材と溶剤の混合溶液を先程の基板に散布し焼成した。このとき、ESD法で導体長方体型、絶縁性型、導体円形プレート型を用いてそれぞれ基板を製作した。導体円形プレート型についてはITOを図4.5に示すように導電性テープでホルダに接続した場合と接続しない場合の2パターンで実験を行った。この基板を別に垂直配向膜を形成した基板を対向基板として貼り合わせハイブリッドセルにし、液晶を等方相注入した。そのセルを目視と偏光顕微鏡で観察した。使用材料を表4.1に示す。また、ESD法の条件を表4.2に示す。

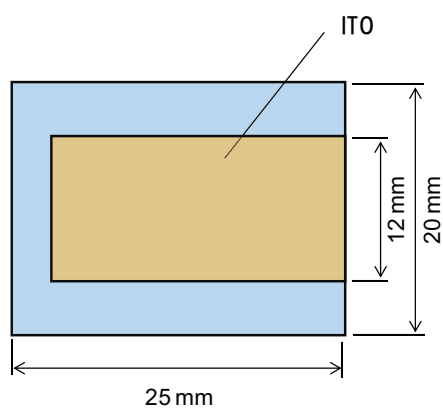


図 4.4: 基板のエッチングパターン

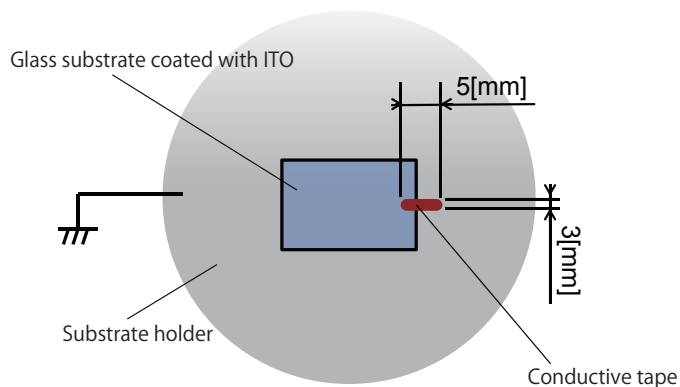


図 4.5: 導体円形プレート型ホルダと ITO の接続

表 4.1: 使用材料

ITO 付きガラス基板	25.0 × 20.0 × 1.1 mm	
水平配向材	PI-A 4wt%	日産化学工業株式会社
垂直配向材	SE-1211 4wt%	日産化学工業株式会社
垂直配向材希釈溶剤	ジクロロメタン (DCM)	
接着剤	2液性エポキシ系化学反応接着剤	コニシ株式会社
スパーサー材	ハイプレシカ 6 μ m	
液晶	5CB	Merck 社

表 4.2: ESD 条件

電極間電圧	7 kV
電極間距離	6 cm
配向材：溶剤重量比	1：9
配向材・溶剤混合溶液散布量	4 μ l
キャピラリー内径	50 μ m
キャピラリー先端形状	中空円筒
基板ホルダ	導体直方型，絶縁体型，導体円形プレート型

4.2.4 結果と考察

図 4.6 に使用した基板ホルダごとの試料セルの写真を示す。また、図 4.7 に基板ホルダを替え製作した試料セルの偏光顕微鏡写真を示す。導体長方体型のホルダでは、垂直配向膜分布の均一性が著しく悪い結果となった。この基板ホルダは導体で構成されているが故、図 4.8 に示すように角や辺などのホルダのエッジ部、もしくは側面に電界が集中することで、スプレーされた配向材が偏ってしまい塗布ムラが生じると予想される。絶縁体型基板ホルダを用いた場合は、ITO 上のみに垂直配向が確認でき、ITO に集中して配向材が ESD 法によって堆積したことが見て取れる。スプレーが ITO のみに集中することから、材料の利用効率が高い。同様に、導体円形プレート型を使用し ITO をホルダに接続した試料セルでは絶縁体型同様 ITO に集中して垂直配向材が付着していることが確認できたが絶縁体型に比べると付着量が少なく完全な垂直配向とはなっていなかった。同様のホルダで ITO をホルダに接続せず電氣的に浮いた状態にした試料セルでは ITO のエッジが微かに認識できるものの ITO に影響がほとんどなく基板に薄く垂直配向材が散布されていることが確認できた。

絶縁体型ホルダを使用した試料セルの ITO エッジ近傍の偏光顕微鏡写真を図 4.9 に示す。先にも述べた通り、導体長方体型ホルダや絶縁体型ホルダに比べ導体円形プレート型ホルダを用いると垂直配向領域が少なく堆積量が減少していることが見て取れる。これは、キャピラリーに面する基板ホルダの面積が多いためスプレーが集中する領域が広がるため堆積量が減少した影響である。また、導体円形プレート型基板ホルダを用い

基板表面のITOをGNDに接続し製作した試料セルではITOエッジ近傍と中心部で垂直配向材が付着したドメインの大きさに違いがあった。これは、ITOエッジへの電界集中によってエッジ部に配向材が多く堆積したためであると考えられる。

導体長方体型ホルダに比べ、絶縁体型、導体円形プレート型いずれもITO上では均一な散布が可能なのことが確認できた。また、絶縁体型ホルダではITO上のみ著しく垂直配向材が付着していることから、パターンニングなどへの応用も期待出来る。導体円形プレート型基板ホルダはITOがない部位でも配向材が堆積する。一般的な液晶パネルではITOに影響されない散布が要求されるためITOの影響をほとんど受けない導体円形プレート型ホルダがもっともESD法をプレチルト角制御に応用するには適していると考えられる。さらに、導体円形プレート型ホルダは円形の金属プレートが安定した電界分布を形成し均一な配向材散布に寄与していると推察される。

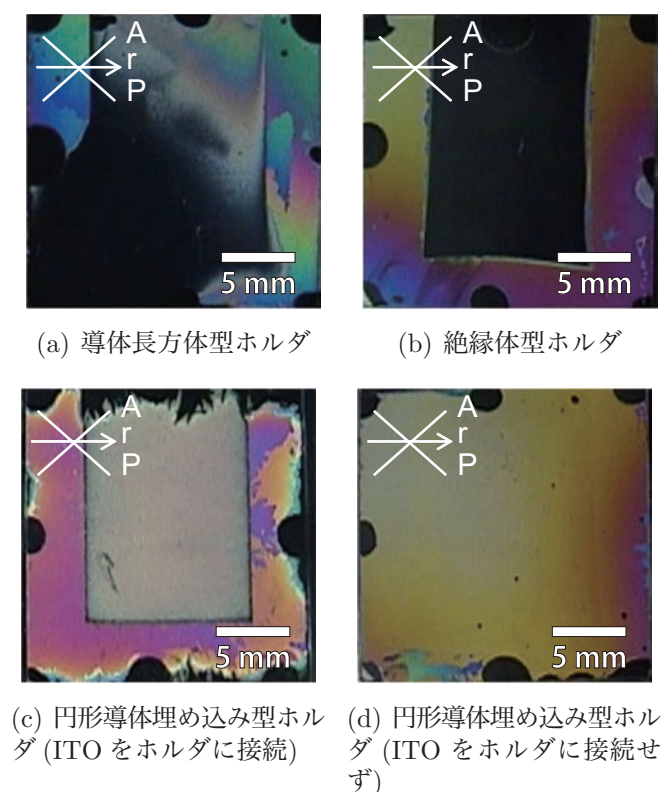


図 4.6: 基板ホルダによる塗布状態の変化

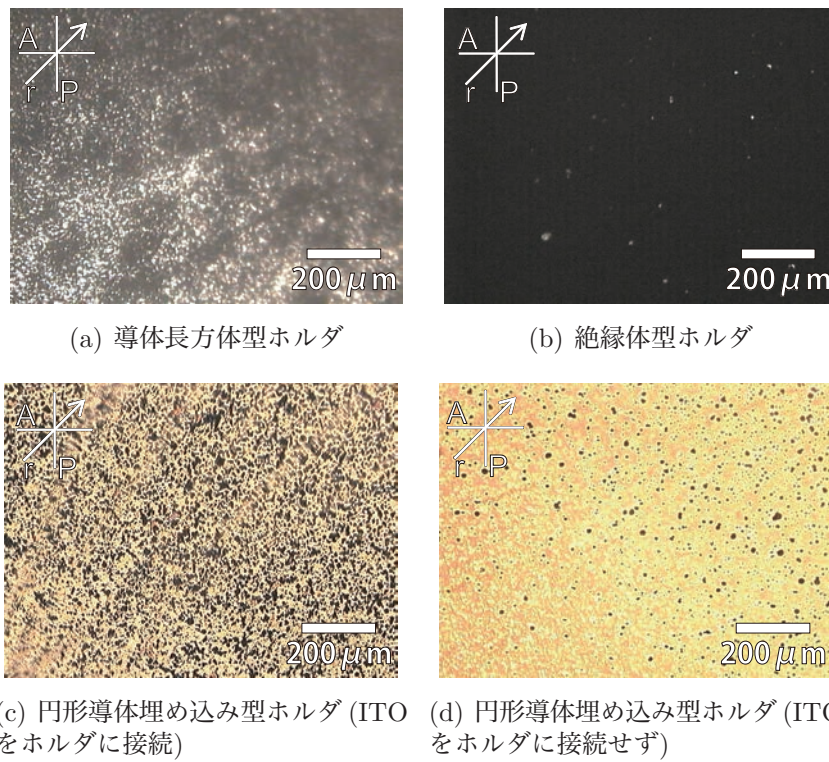


図 4.7: 基板ホルダによる塗布状態の変化 (偏光顕微鏡写真)

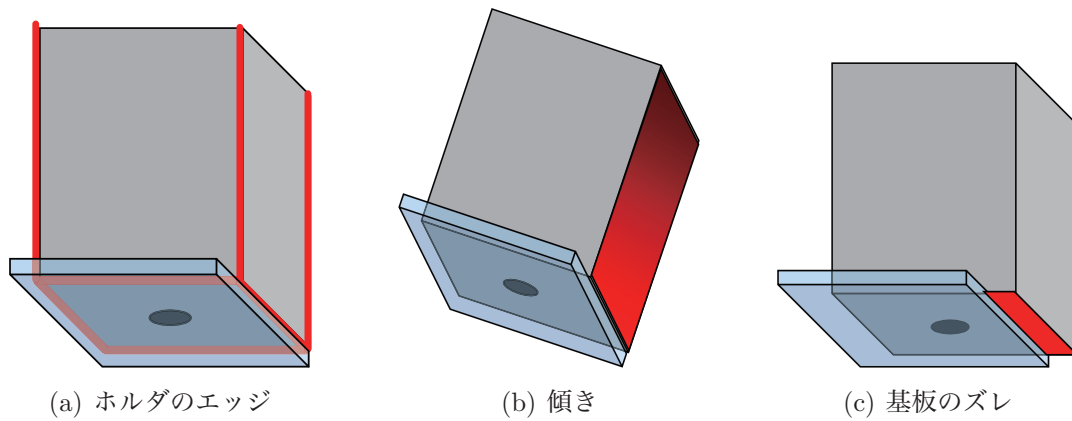


図 4.8: 電界分布が乱れる要因

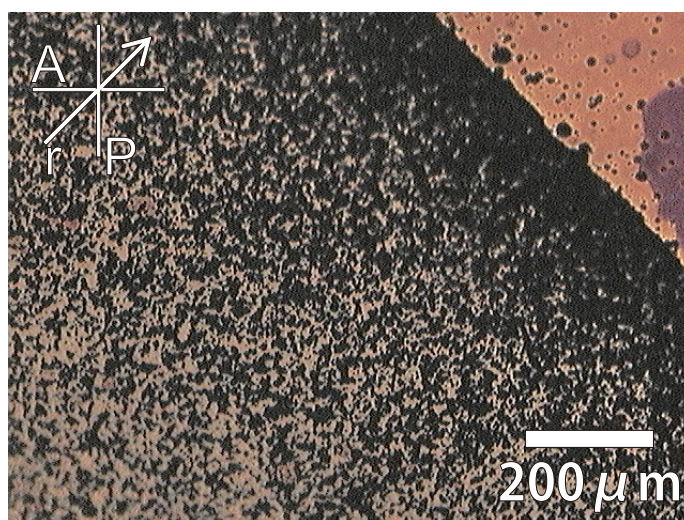


図 4.9: 円形埋め込み型ホルダ (ITO をホルダに接続) を用いたセルの ITO エッジ近傍

4.3 単一材料散布によるプレチルト角制御

4.3.1 目的

ESD法によりプレチルト角を付与するモデルを図4.10に示す。まず、ITO付きのガラス基板に水平配向材を一般的なスピコーティングにより塗布し焼成して水平配向膜を成膜する。その後ラビング処理を施すことで 5° 程度のプレチルト角を付与する。次に、この基板にESD法により有機系の溶剤により希釈した垂直配向材を散布し焼成して垂直配向膜の微細なドメインを形成する。これにより水平配向膜と垂直配向膜の2種類の微小なドメインが形成され、マクロな視点で見れば液晶分子は垂直・水平配向膜の束縛力が合成された方向に液晶分子群は配向する。この垂直・水平配向材の支配力のバランスを調整することで任意のプレチルト角が付与できると予測した。

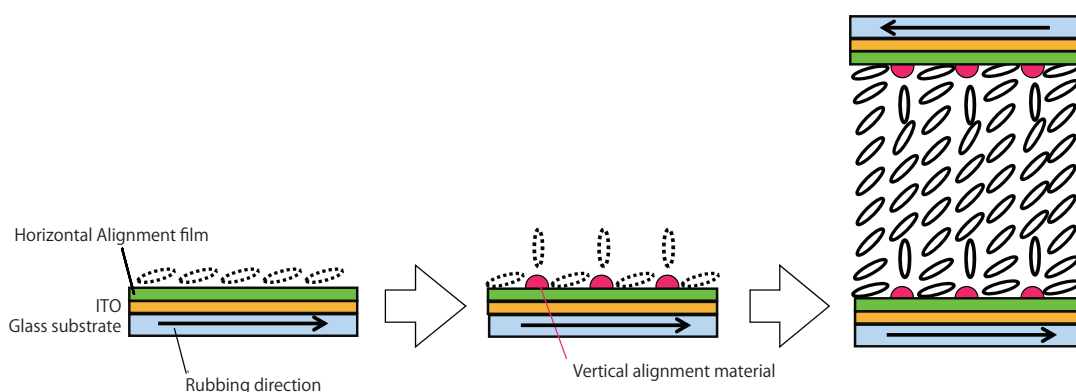


図 4.10: ESD 法によるプレチルト角制御の原理

この節では、上記に示すように、スピコーティング法と ESD 法それぞれの成膜手法で単一の材料を成膜・スプレーすることで複数の材料が混在した配向膜を成膜することを目的に実験を行った。

4.3.2 実験方法

まず、ITO 付きガラス基板上に水平配向膜をスピコーティングを用いて塗布した後に焼成し、ラビング処理を施した。次に、ESD 法により垂直配向材と溶剤の混合溶液を先程の基板に散布し焼成した。このとき、ESD 法による垂直配向材と溶剤の混合溶液の散布量を 0, 5, 10, 15, 20 μl と変えそれぞれ基板を製作した。光学観測用のセルではこの基板と別に垂直配向膜を形成した基板を対向基板として貼り合わせハイブリッドセルにし、目視と偏光顕微鏡で観察した。また、プレチルト角測定用のセルは ESD 法を施した基板をアンチパラレルで貼り合わせ磁場零位法によりプレチルト角を測定した。磁場零位法の測定系を図 4.11 に示す。

詳細な試料セルの製作手順は次の通りである。

プレチルト角測定用の試料セルでは、セルの接着部の影響を小さくするためセル中央部のみの容量を測定する。そのために、ITO 電極のエッチングを行い図 4.12 に示すような基板を製作した。なお、光学観察用の試料は、エッチングを行っていない ITO 付きガラス基板を用いて製作した。

試料セルはプレチルト角の測定用にホモジニアスセルを製作した。一方で、光学観測用の試料セルは散布状況が確認しやすいようにハイブリッドセルを用意した。使用材料を表 4.3 に示す。まず、基板に洗浄を施し、乾燥させた後スピコート法によって水平配向膜を成膜した。その後、ラビング処理を施した。この基板に対し ESD 法により垂直配向材を溶剤で希釈した溶液をスプレーした。この時の ESD 法の条件を表 4.4 に示す。プレチルト角測定用の試料セルは、同じ条件で製作した 2 枚の基板をラビング方向が反平行となるアンチパラレルで貼り合わせホモジニアスセルを製作した。また、垂直配向材 (SE-1211) をスピコート法で成膜し焼成を行った基板と先に示したスピコート法で成膜した水平配向膜上に ESD 法で垂直配向材をスプレーした基板を貼り合わせハイブリッドセルを製作した。

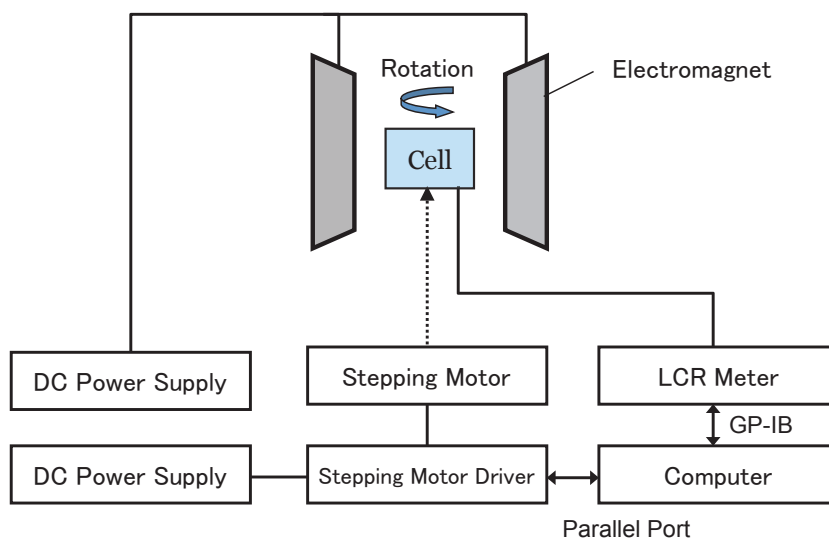


図 4.11: 磁場零位法の測定系

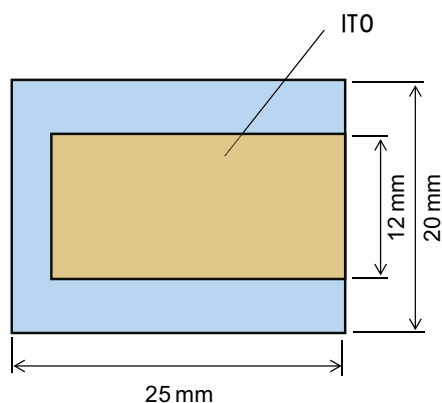


図 4.12: プレチルト角測定用セルに用いた基板のエッチングパターン

表 4.3: 使用材料

ITO 付きガラス基板	25.0 × 20.0 × 1.1 mm	
水平配向材	PI-A 4 wt%	日産化学工業株式会社
垂直配向材	SE-1211 4 wt%	日産化学工業株式会社
垂直配向材希釈溶剤	DCM	
接着剤	2液性エポキシ系化学反応接着剤	コニシ株式会社
スペーサー材	ハイプレシカ 6 μm (光学観測用)	
	マイラー紙 20 μm (プレチルト角測定用)	
液晶	5CB	Merck 社

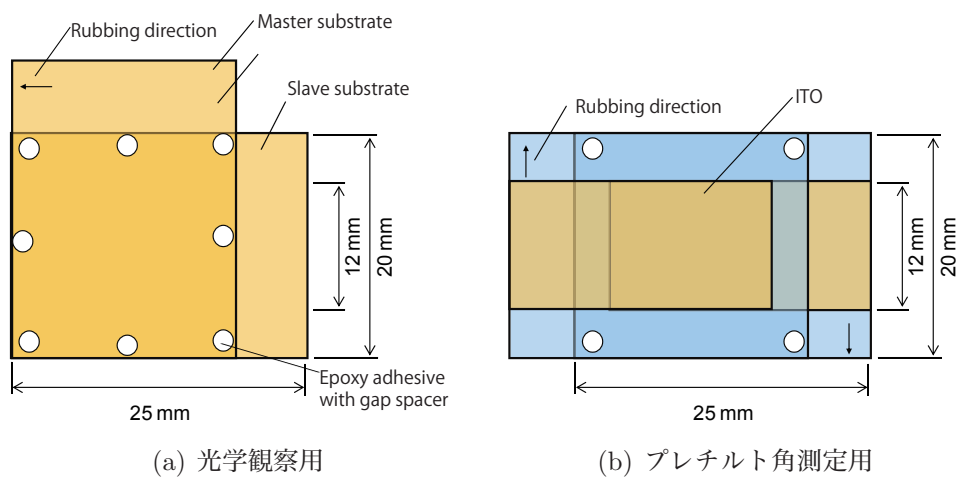


図 4.13: 試料セルの構造

表 4.4: ESD 条件

電極間電圧	7 kV
電極間距離	6 cm
配向材・溶剤混合溶液散布量	0, 5, 10, 15, 20 μ l
キャピラリ外径	75 μ m
キャピラリ形状	中空円筒
基板ホルダ	円形導体埋め込み型 (ITO は接続せず)

4.3.3 結果と考察

目視による観察結果では、図4.14に示すように、散布量が $20\mu\text{l}$ の試料セルにおいてセル中央部に垂直配向材が多く付着したドメインが見られた。この要因としてはセル中央がキャピラリ先端から最も近く、より配向材が積層しやすいためだと考えられる。

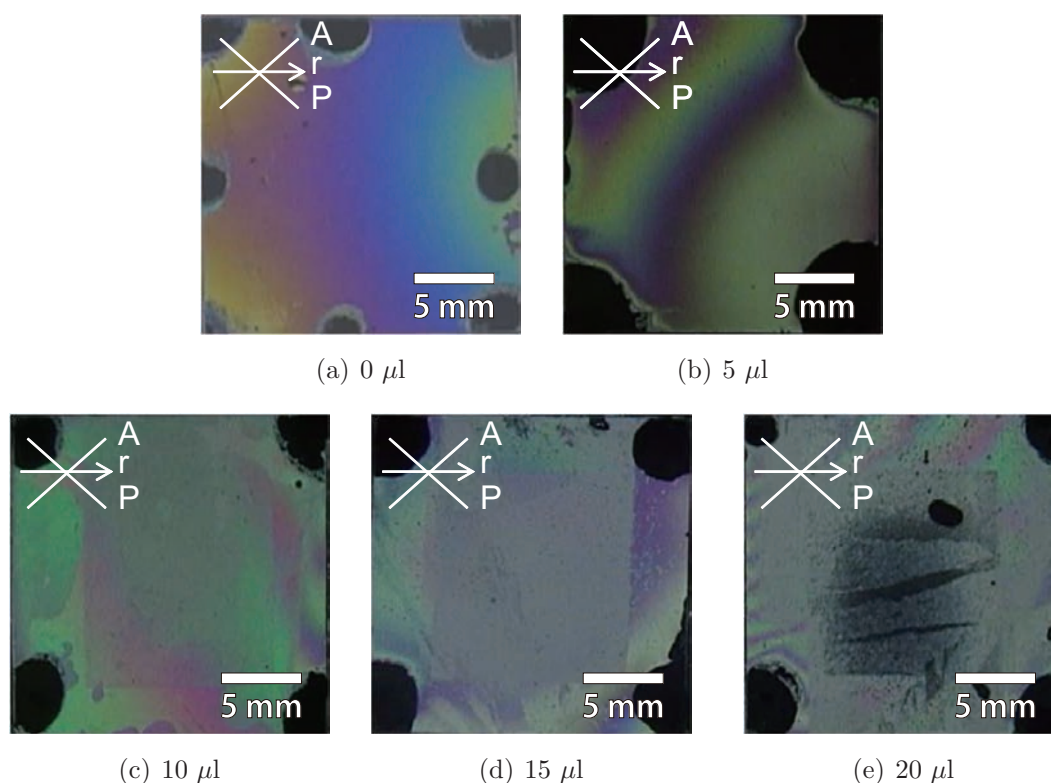


図 4.14: 垂直配向材溶液散布量ごとの試料セルの写真

また、試料セルの偏光顕微鏡写真を図4.15に示す。散布量の増加とともに垂直配向膜のドメインの大きさが大きくなっていることが見て取れる。散布量が $10\mu\text{l}$ の試料セルでは確認されなかった直径が $20\mu\text{m}$ 程度の大きな配向材のドメインが散布量が $15\mu\text{l}$ の試料で見られた。さらに、散布量が $20\mu\text{l}$ の試料セルでは、 $100\mu\text{m}$ ほどの垂直配向ドメインも観察できる。散布量が $10\mu\text{l}$ の試料セルではこのようなドメインは確認されていないため、基板に到達する液滴が大きいというわけではなく、散布量が増加することで凝集が生じた可能性がある他、スプレーの分布に偏りがあり、配向材が堆積しやすい場所と堆積しにくい領域が生じたと考えられる。

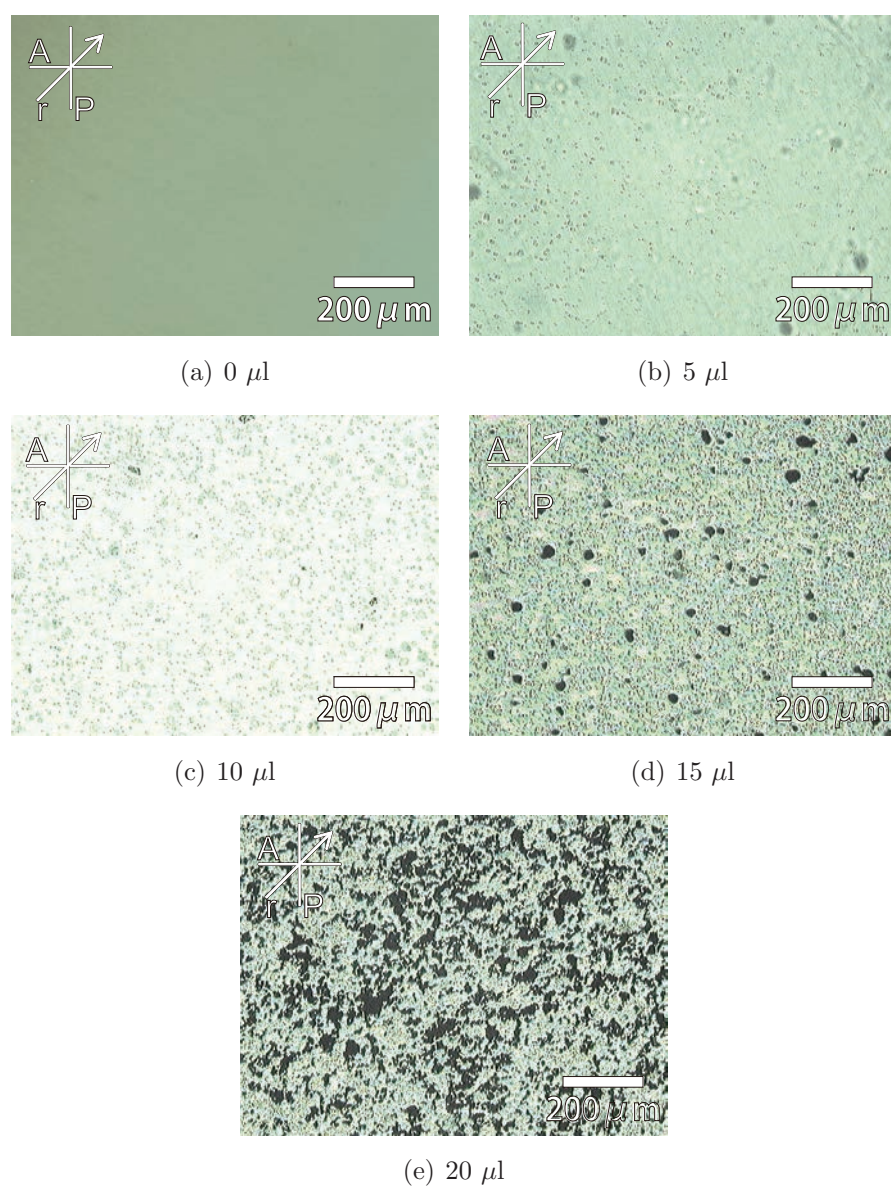


図 4.15: 垂直配向材溶液散布量ごとの試料セルの偏光顕微鏡写真

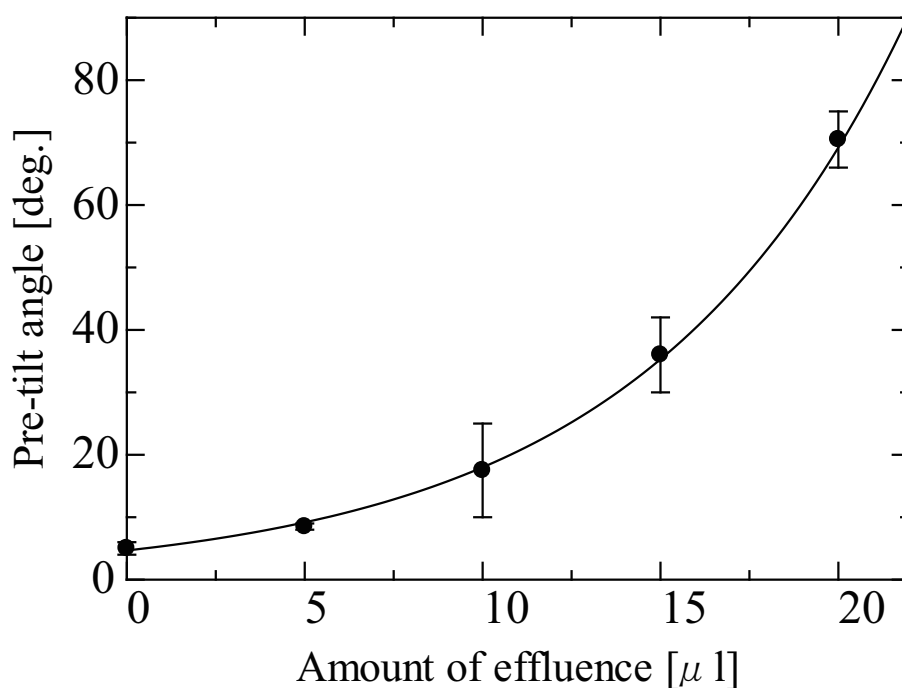


図 4.16: プレチルト角測定結果

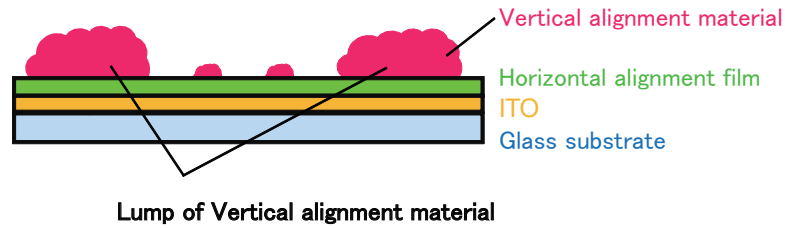
プレチルト角の測定結果を図4.16に示す。プレチルト角の測定結果は、 5° から 70° 程度と非常に広範囲なプレチルト角制御が可能であることを示唆している。誤差は概ね $\pm 5^{\circ}$ 程度であるが、散布量が $5 \mu\text{l}$ の試料セルでは誤差が非常に小さい。この要因としてマイクロシリンジの容量 $25 \mu\text{l}$ のうち実際に散布に使用可能な容量は $20 \mu\text{l}$ である上、ピストンが金属製であるため、すべてシリンジ内に入るとピストン-キャピラリ間でスパークが生じるため最後の数 μl は使用できない。従って、塗布量が多い試料は連続的に作ることができず溶液の充填時の気泡混入などで誤差が生じていると考えられる。これは、シリンジに配向材と溶剤の溶液を充填する際に微小な気泡が混入するとキャピラリが細いため内圧に大きな影響を及ぼしており、気泡の混入量により同じだけピストンを押ししても吐出量に変化していると考えられる。また、偏光顕微鏡による観察では、垂直配向している微小な領域が観察でき、このような領域によりプレチルト角測定時に誤差が生じている可能性がある。

4.4 ESD法による複数材料の完全同時成膜

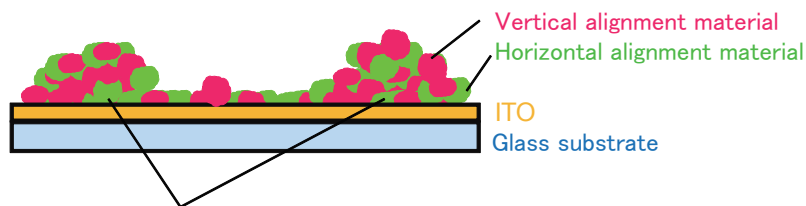
4.4.1 目的

4.3節では、水平配向膜をスピコーティングを用いて成膜した基板に対してESD法で垂直配向材を散布し微小な垂直配向膜のドメインを形成することで水平配向材と垂直配向材が混在した配向膜を成膜しプレチルト角制御を行う手法を提案し実験を行った。本節では、プロセス数の低下及び配向材が積層する影響を低減させるため、ITO付きガラス基板上に直接ESD法で水平配向材と垂直配向材とを散布を試みる。完全同時にESD法で複数の材料をスプレーするためキャピラリへの印加電圧や塗布量を変化させることはできないことから、この節では配向材と溶剤の混合液中に含まれる配向材濃度に差を設けることで水平配向材と垂直配向材の体積比率を制御することを試みた。

4.3節で示したように水平配向膜をスピコーティングを用いて成膜した後にESD法で垂直配向材を散布すると散布量が多くなるに連れ図4.17(a)に示すようにESD法により散布された垂直配向材が積層し一部のドメインが大きくなる。すると、積層が進行した領域とそうでない領域とで配向膜表面で露出する垂直配向膜と水平配向膜の面積比率が異なることが予想される。そこで、ESD法で水平・垂直配向材を同時に散布することで水平配向材と垂直配向材のパーティクルを混在させ、図4.17(b)に示すように積層が生じても水平配向膜と垂直配向膜の面積比が保たれ、この問題が解決できないか実験を行った。また、配向材が重なり合うことでそれぞれの配向膜の分布のランダム性が向上する他、膜厚の変化に依存せず水平配向膜と垂直配向膜の表面積比率が保たれる利点もあると考えられる。



(a) スピンコーティングと ESD 法の併用



Lump of mingling materials
Both (A&B) materials are simultaneously sprayed.
Mingle proportion of two types of particles is constant.

(b) ESD 法により垂直・水平配向材を同時散布

図 4.17: 配向材の積層

本実験で使用した ESD 装置を図 4.18 に示す。この装置では 2 つの別々のマイクロシリンジと別々のキャピラリを用いて水平配向材と垂直配向材をキャピラリ先端へと供給する。2 つのシリンジそれぞれに接続されたキャピラリは、中央部で平行となり接触している。

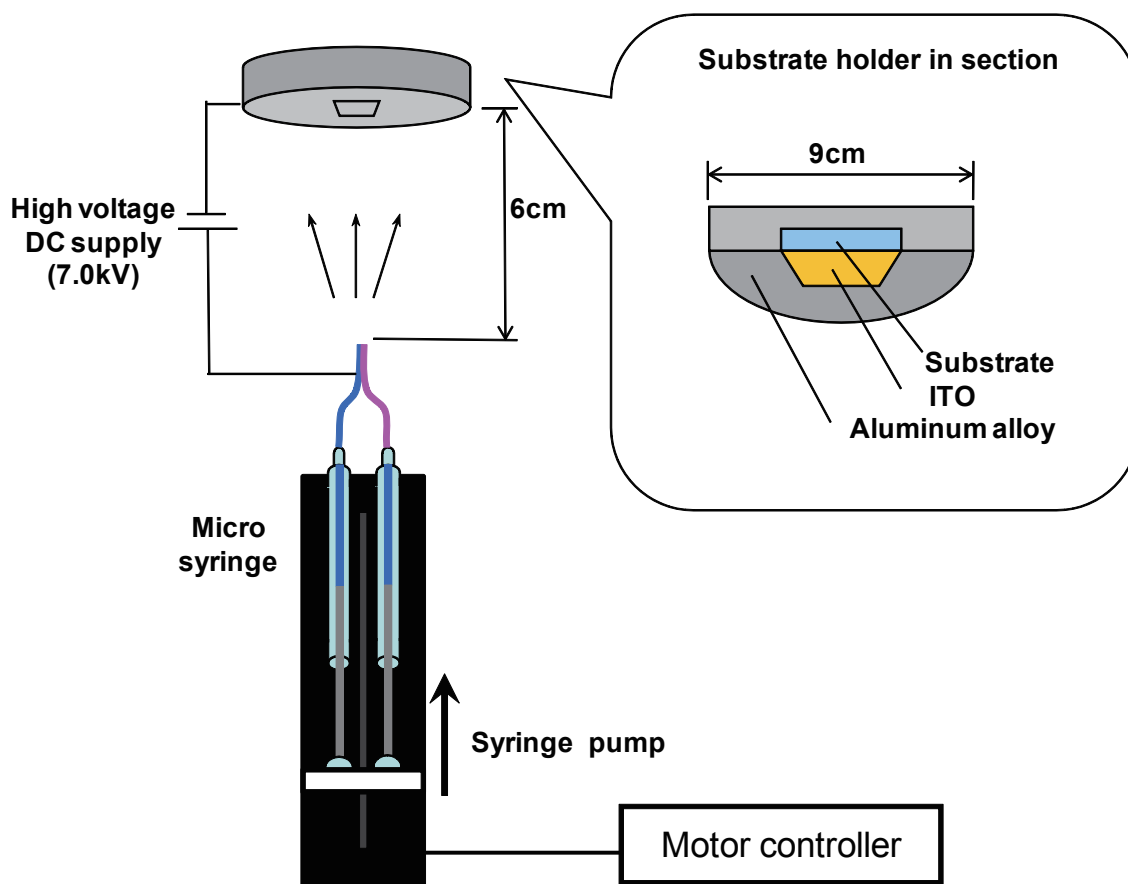


図 4.18: 本実験で使用した ESD 装置

4.4.2 実験方法

洗浄後に、乾燥させた ITO 付きガラス基板の上に図 4.18 に示す ESD 法を用いて水平配向材と溶剤の混合溶液及び垂直配向材と溶剤の混合溶液をそれぞれ別々のマイクロシリンジと別々のキャピラリを使用して散布した。このとき、水平配向材対溶剤重量比を 20:80 で固定し、垂直配向材対溶剤の重量比を 20:80, 1:99 と変えそれぞれ試料を製作した。この ESD 法で配向膜を成膜した基板を焼成した後にラビング処理を施した。光学観察用の試料セルはこの基板と別に垂直配向膜を形成した基板を対向基板として貼り合わせハイブリッドセルにし、目視と偏光顕微鏡で観察した。また、プレチルト角測定用のセルは ESD 法を施した基板をアンチパラレルで貼り合わせ磁場零位法によりプレチルト角を測定した。使用材料を表 4.5 に示す。また、ESD 法の条件を表 4.6 に示す。

表 4.5: 使用材料

ITO 付きガラス基板	25.0 × 20.0 × 1.1 mm	
水平配向材	PI-A 4 wt%	日産化学工業株式会社
垂直配向材	SE-1211 4 wt%	日産化学工業株式会社
垂直配向材希釈溶剤	DCM	
接着剤	2液性エポキシ系化学反応接着剤	コニシ株式会社
スペーサー材	ハイプレシカ 6 μm (光学観測用)	
スペーサー材	マイラー紙 20 μm (プレチルト角測定用)	
液晶	5CB	Merck 社

表 4.6: ESD 条件

電極間電圧	7 kV
電極間距離	6 cm
水平配向材：溶剤重量比	1:99, 20:80
配向材・溶剤混合溶液散布量	垂直配向材溶液:10 μl 水平配向材溶液:10 μl
キャピラリ外径	75 μm
キャピラリ形状	中空円筒
基板ホルダ	円形導体埋め込み型 (ITO は接続せず)

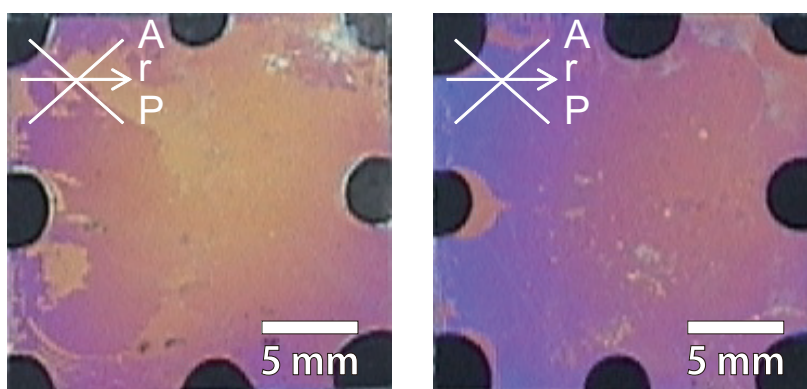
4.4.3 結果と考察

製作した試料セルの写真を図 4.19 に示す。また、偏光顕微鏡写真を図 4.20 に示す。目視による観察では垂直配向のドメインが確認されず比較的均一で良好な配向が得られた。また偏光顕微鏡によりこの試料を観察した所、スピコート法と ESD 法を併用する手法で見られていた大きな垂直配向材が付着したドメインは見られなかった。このことから、図 4.17(b) に示すように積層が生じても配向膜上における水平配向材と垂直配向材の比率が保たれたと考えられる。

プレチルト角の測定結果を図 4.21 に示す。プレチルト角の測定結果では散布した溶液中に含まれる垂直配向材が多いセルの方がプレチルト角が低くなるという結果となった。この原因としては2つのキャピラリを一箇所に束ねる際に、先端位置がわずかにズ

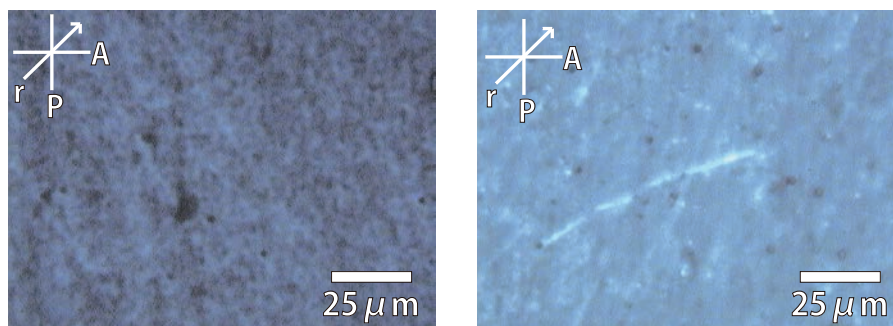
れてしまい一方のキャピラリに電界が集中し、空間中に散布される配向材溶液の量に違いが生じたことが考えられる。また、配向材濃度が高くなると溶液の粘性も高くなり、エレクトロスプレーで生じる液滴径が大きくなる。本研究で製作したESD装置は、上方向に向かってスプレーを行うため大きな液滴は基板に到達しにくい。その結果、垂直配向材濃度が高い場合でも基板に到達する配向材の量が減少しプレチルト角が低下した可能性がある。

この実験の結果、良好な配向と微小な水平配向膜と垂直配向膜のドメインが形成できることが確認された。さらに、プレチルト角は予測に反し水平配向材の比率を上げると低くなる結果となったが水平配向膜、垂直配向膜単体では付与できないプレチルト角が得られた。



(a) 垂直配向材 対 溶剤重量比 20:80 (b) 垂直配向材 対 溶剤重量比 1:99

図 4.19: 製作した試料セルの写真 (水平配向材対溶剤重量比 20:80)



(a) 垂直配向材 対 溶剤重量比 20:80 (b) 垂直配向材 対 溶剤重量比 1:99

図 4.20: 試料セルの偏光顕微鏡写真

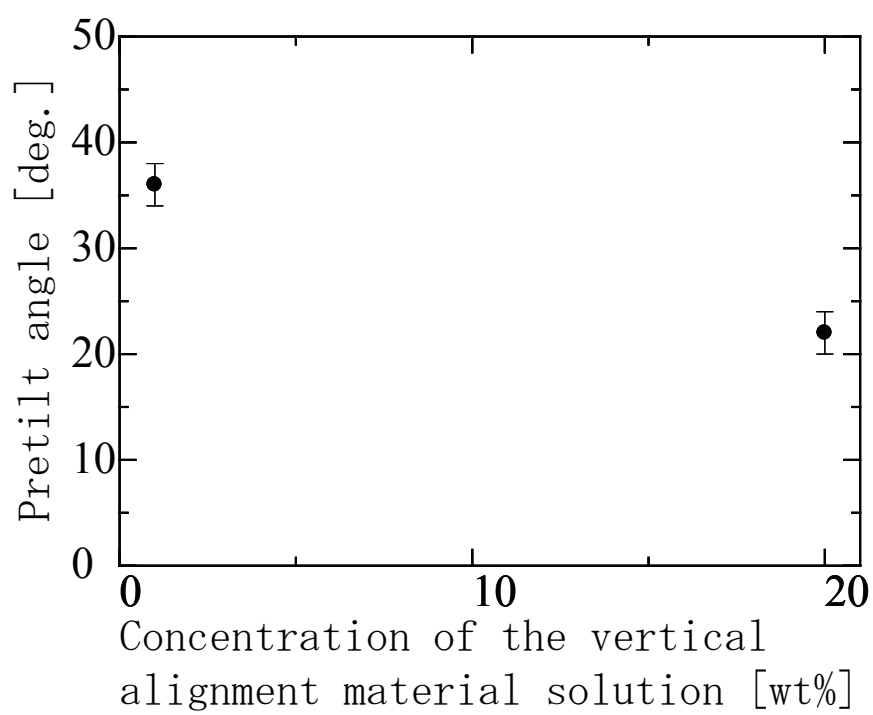


図 4.21: プレチルト角測定結果

4.5 時分割ESD法による複数材料の同時成膜

4.5.1 目的

4.4節では、二種類の配向材をESD法によって同時に散布する手法を提案した。この同時散布法では、水平配向材と垂直配向材の配向材の体積比率を制御するパラメータに問題があった。例えば、溶液の供給速度やキャピラリへの印加電圧は基本的にテイラーコーンの安定条件によって決定される。そのため、4.4節では、溶剤濃度をパラメータとして用いたが、粘性の変化やキャピラリ位置の誤差の影響によって堆積する水平配向材と垂直配向材の比率をコントロールすることが困難であった。

そこで、本節では、二種類の配向材を交互に散布し、散布時間の時間比率を制御することで、それぞれの配向材の堆積比率を広範囲に制御すること目的とした時分割ESD法を提案し実験を行った。

4.5.2 時分割散布法

図4.22に本研究で用いたESD装置を示す。本節で提案する時分割散布法では、2つのキャピラリを用いそれぞれに別々の溶液を供給する。この2つのキャピラリから交互に散布を行うために、高電圧に対応したリードリレーを用いてそれぞれのキャピラリへの電圧印加/無印加を制御することで、2つの配向材の体積比率を電氣的にコントロールできる。さらに、体積比率は散布時間比率によって決まるために、気温や湿度などの変化に強いと考えられる。また、膜厚の変化にも強いと言える。

キャピラリ間の絶縁を保つためにキャピラリは1 cm 離して設置した。キャピラリ間距離が近い場合、放電などが生じなくても一方のキャピラリによって形成された強電界によってもう一方のキャピラリから散布が行われてしまうことを確認している。キャピラリへの溶液の供給は溶液の自重と毛細管現象によって行った。これによって微小流量の溶液供給が可能となり、比較的安定したコーンジェットモードでの散布が可能である。これまでは、上向きにスプレーを行い、大きな液滴が基板へ到達しないようにして

いたが、シリンジポンプでは微小流量の安定した送液が難しく流量が大きくなり 7 kV の電圧印加が必要であったが自然供給では 4 kV 程度の比較的低い電圧で安定したスプレーが可能であった。キャピラリ内径が 50 μm と非常に細いことから電圧を印加していない状態でも液ダレは生じにくく、送液に関する制御は行わなくても、電圧印加/無印加を切り替えるのみでスプレーの ON/OFF が可能であった。

キャピラリに印加される電圧の制御は図 4.23 に示す回路によって行われ図 4.24(a) に示すようにキャピラリに高電圧が交互に印加される。電圧の印加-無印加切替時に抵抗を介して接地することで、電圧を OFF にした際に高圧ケーブルなどに溜まったチャージによってスプレーが持続するのを防ぎ、瞬時にスプレーを切り替え可能にした。このリレーの詳細な動作は図 4.24(b) に示す通りであり、リレーの動作に 30 ms 程度必要なためマージンを加えた 50 ms の待ち時間を設定することで短絡が生じることを防いでいる。また、スプレー中のキャピラリが形成する電界に影響を与えないため、一方のキャピラリからスプレーを行なっている間は、もう一方のキャピラリは電気的に浮いた状態とした。

図 4.25 に製作した高電圧切り替え装置の外観および装置内部の写真を示す。ボリュームによって散布時間比率、散布サイクル、散布時間を設定しマイコンによりリードリレーを制御している。

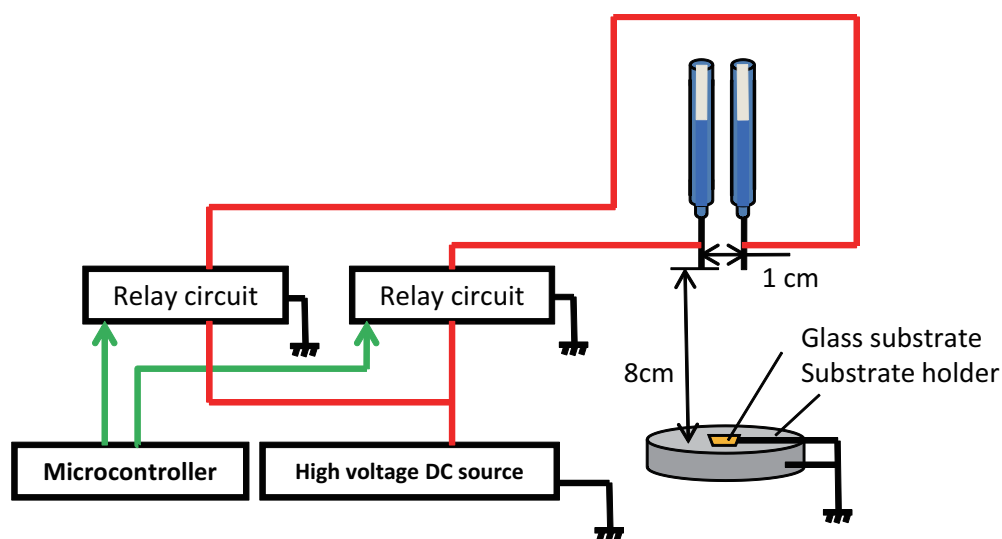


図 4.22: 本実験で使した ESD 装置

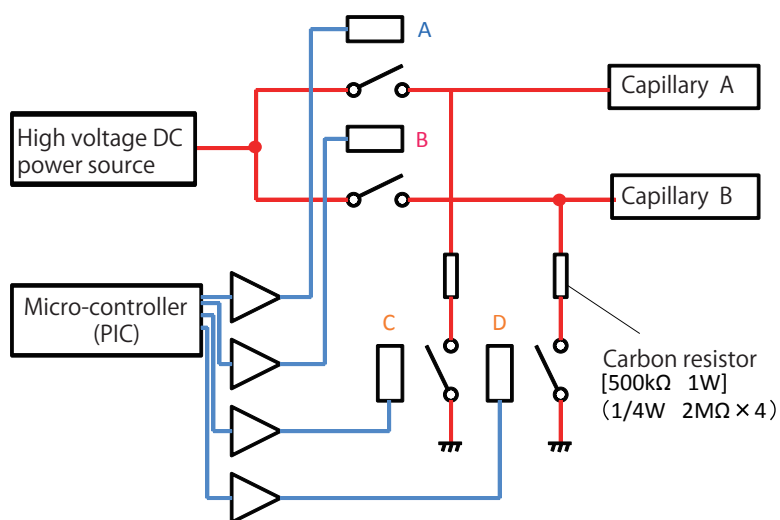
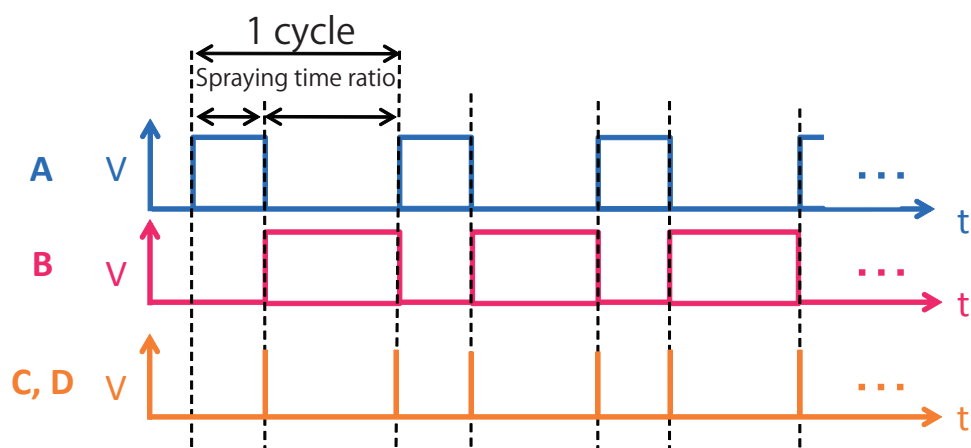
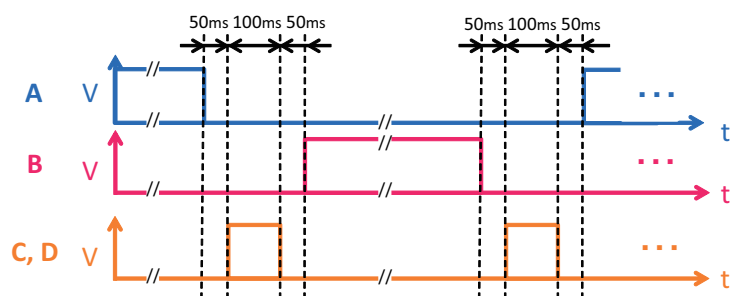


図 4.23: 高電圧のスイッチング回路



(a) 時分割におけるリレー制御の概略



(b) チャージ除去の詳細な動作

図 4.24: 高電圧をスイッチングするリレー制御のタイミングチャート

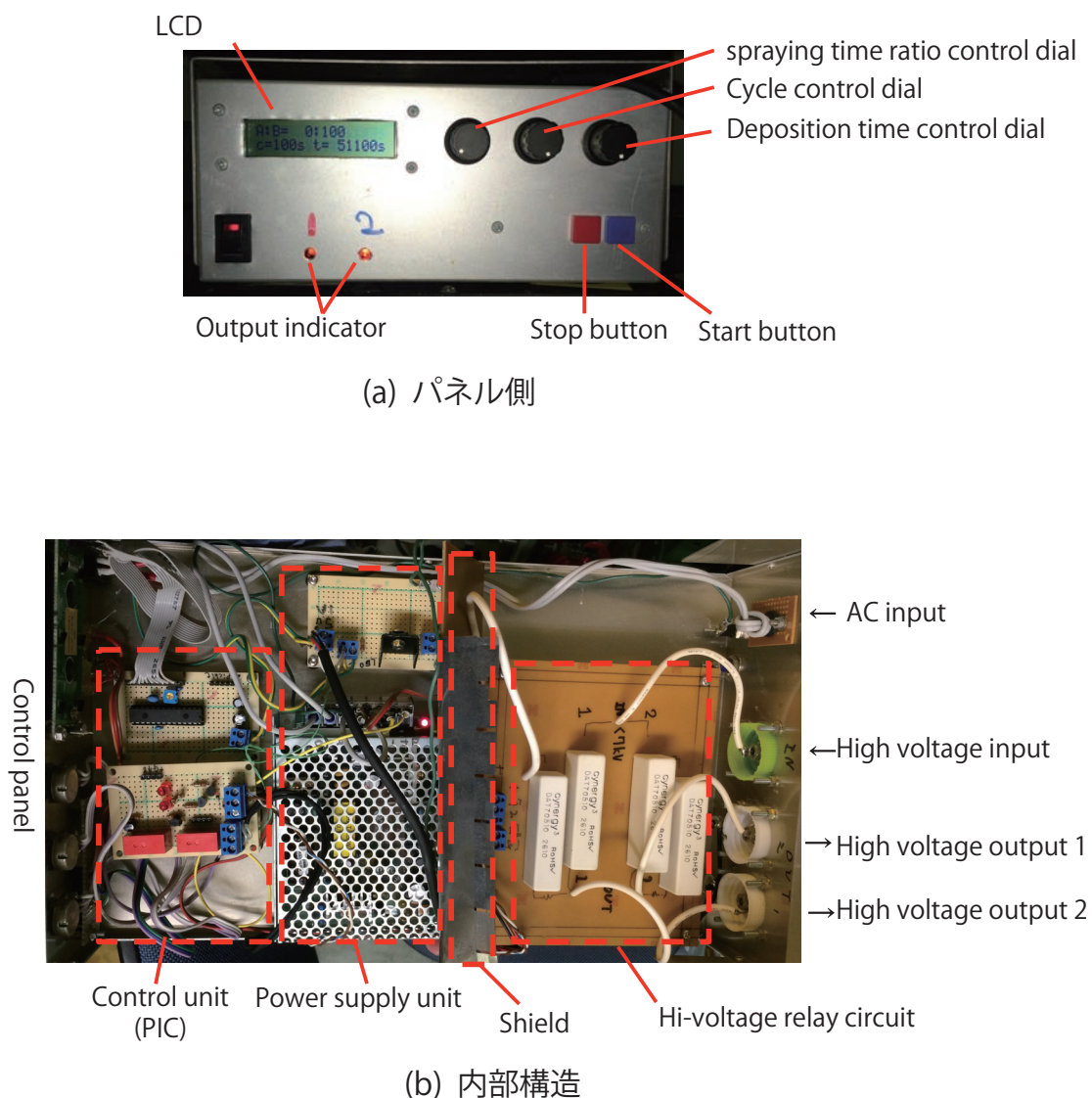


図 4.25: 製作した時分割 ESD 法用高電圧スイッチング装置

4.5.3 実験方法

ITO 付きガラス基板上に図 4.22 に示す ESD 装置を用いて水平配向材溶液と垂直配向材溶液をそれぞれ溶剤と 10:90 の割合で混合した溶液を散布した。ESD 法の電極間電圧は 4.2 kV とし、電極間距離は 8 cm とした。配向材溶液の散布は 1 サイクル 10s で 15 分間行った。ここで、1 サイクル中の水平配向材と垂直配向材の散布時間比率を 20 ~80 % と変化させた。この基板を焼成後、ラビング処理を施した。光学観測用の試料

セルは、この基板と別に垂直配向膜を形成した基板を対向基板として貼りあわせハイブリッドセルにし、目視と偏光顕微鏡で観察した。また、プレチルト角測定用のセルはESD法を施した基板をアンチパラレルで貼り合わせ磁場零位法によりプレチルト角を測定した。

使用材料を表5.1に示す。また、ESD法の条件を表5.2に示す。

製作したセルの評価は目視及び、偏光顕微鏡にて行った。また、磁場零位法によりプレチルト角を測定した。

表 4.7: 使用材料

ITO 付きガラス基板	25.0 × 20.0 × 1.1 mm	
水平配向材	PI-A 4 wt%	日産化学工業株式会社
垂直配向材	SE-1211 4 wt%	日産化学工業株式会社
溶剤	ジクロロメタン (DCM) γ-ブチロラクトン (GBL) (重量比 50:50 混合)	
接着剤	2液性エポキシ系化学反応接着剤	コニシ株式会社
スペーサー材	ハイプレシカ 6 μm (光学観測用) マイラー紙 20 μm (プレチルト角測定用)	
液晶	5CB	Merck 社

表 4.8: ESD 条件

電極間電圧	4.2 kV
電極間距離	8 cm
配向材：溶剤重量比	10：90
キャピラリ内径	50 μm
キャピラリ外形	75 μm
キャピラリ先端形状	直角カット
散布方向	下
時分割法サイクル単位時間	10 s
時分割法合計サイクル数	90

4.5.4 結果と考察

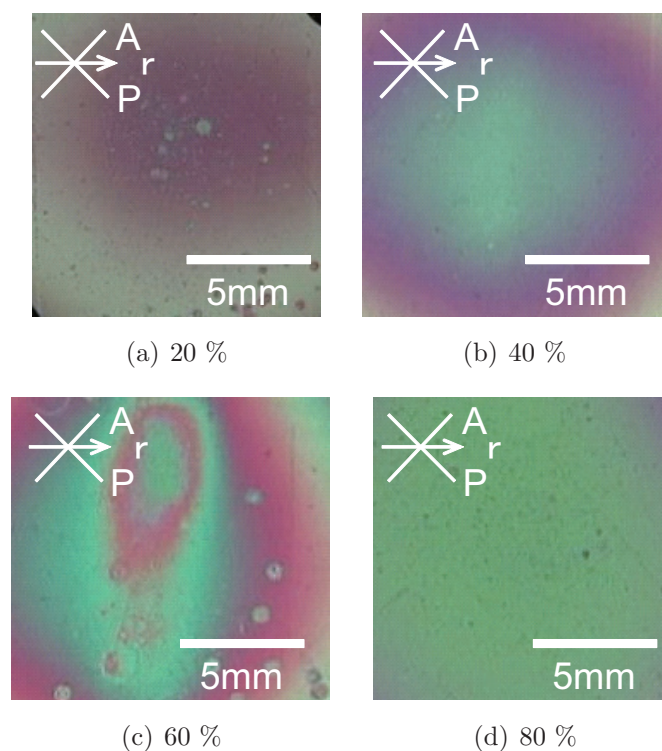


図 4.26: 垂直配向材散布時間率を変化させ製作した試料セルの写真

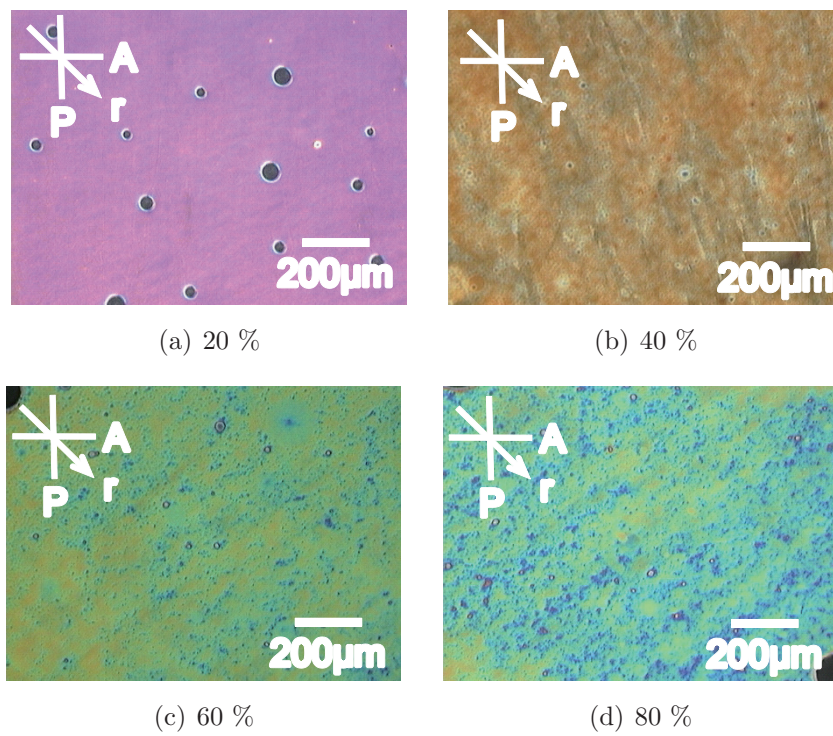


図 4.27: 垂直配向材散布時間率を変化させ製作した試料セルの偏光顕微鏡写真

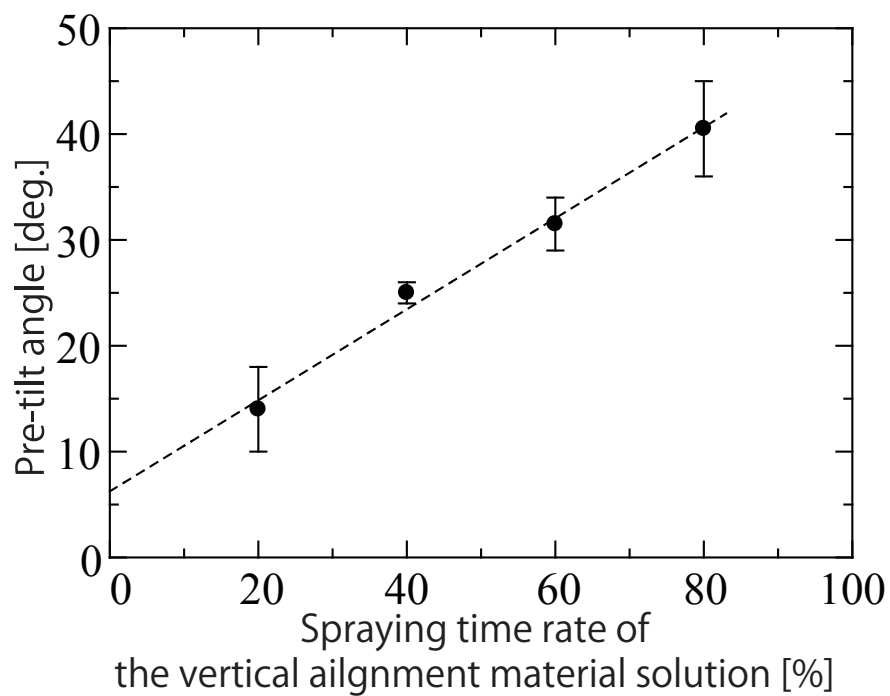


図 4.28: プレチルト角の測定結果

図4.26に垂直配向材散布時間率を変化させ製作した試料セルの写真を示す。試料セルを目視で見た場合、直径500 μm 程度の円形の配向が異なる領域が数カ所が点在していることがわかる。これは、電圧無印加時にキャピラリ先端に溶液がたまり、電圧が印加されるとテイラーコーンが安定する前に溜まった溶液が空間に放出されるために生じているものと考えられる。

図4.27に垂直配向材散布時間率を変化させ製作した試料セルの偏光顕微鏡写真を示す。偏光顕微鏡による観察では、直径数 μm の垂直配向材領域が点在していることが観察され、先に提案した同時散布法と同様の効果で配向材ドメインの成長を抑制できたと言える。

図4.28にプレチルト角の測定結果を示す。プレチルト角は、 5° から 40° 程度であり、広範囲な制御が可能であった。この結果は、本説で提案した時分割ESD法により水平配向材溶液と垂直配向材溶液の散布時間比率を制御できていることを示し、完全同時散布に比較して複数材料の堆積比率を制御し易いことから、複数材料の混在膜を成膜するのに適していると考えられる。

4.6 STNセルの製作

4.6.1 目的

これまでに、ESD法を用いたプレチルト角の制御手法を提案してきた。しかしながら、偏光顕微鏡で観察すると垂直配向領域の一部が確認できるため実際に高プレチルト角が発現しているかどうか疑問が残る。

ところで、液晶配向に対しねじれを与えるカイラル材を添加することで、 90° 以上のツイスト配向を有する Super-twisted nematic(STN) あるいは Super birefringence effect(SBE) モード^[62] と呼ばれるモードにおいて、低プレチルト角下で中間調を表示した際にストライプドメインやフィンガープリントと呼ばれる図4.29に示すような線状の配向欠陥が生じることが知られている。

そこで、本節では、 240° と 270° の STN 配向セルの製作に時分割 ESD 法を応用しすることで実際に高プレチルト角が付与されているかどうか確認し実際のデバイスに應用できるか検討することを目的とした。

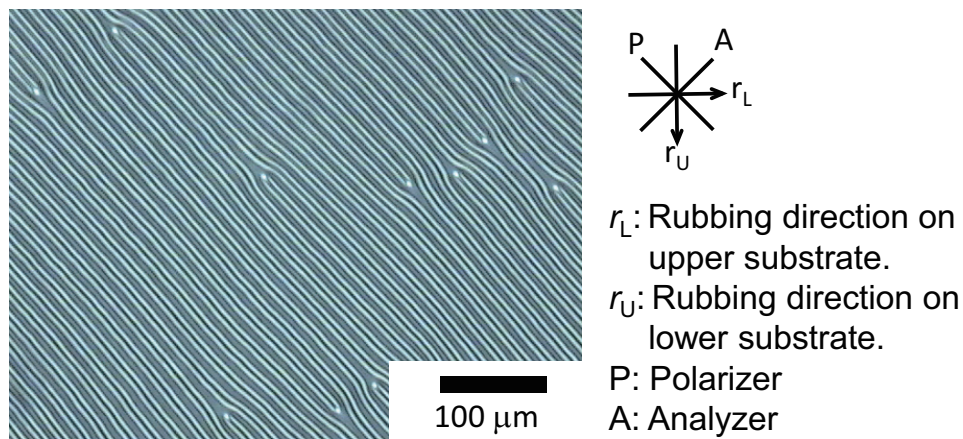


図 4.29: 低プレチルトの 270° STN 配向セルで見られる配向欠陥例

4.6.2 実験方法

まず、ITO 付きガラス基板の上に図 4.30 に示す ESD 装置を用いて、水平・垂直配向材溶液をそれぞれ異なるキャピラリから交互に ITO 基板の上に散布サイクル 3 秒間トータル 15 分の条件で散布した。この時、プレチルト角を 30° 程度付与するために垂直配向材散布時間比率を 80 % とした。溶剤にはテトラヒドロフランとアセトニトリルを 60 : 40 の重量比で混合したものをを用いた。これらの基板を焼成した後、ラビング処理を行った。その後、セル厚が $6\ \mu\text{m}$ の図 4.31 に示すセルの構造で貼り合わせ、 240° 、 270° STN セルとなるようにした。このセルに液晶材料 ZLI-2293(Merck) にカイラル材 CB15(Merck) を固有ピッチが $8\ \mu\text{m}$ となるように添加したものを等方相注入した。

使用材料を表 4.9 に示す。また、ESD 法の条件を表 4.10 に示す。

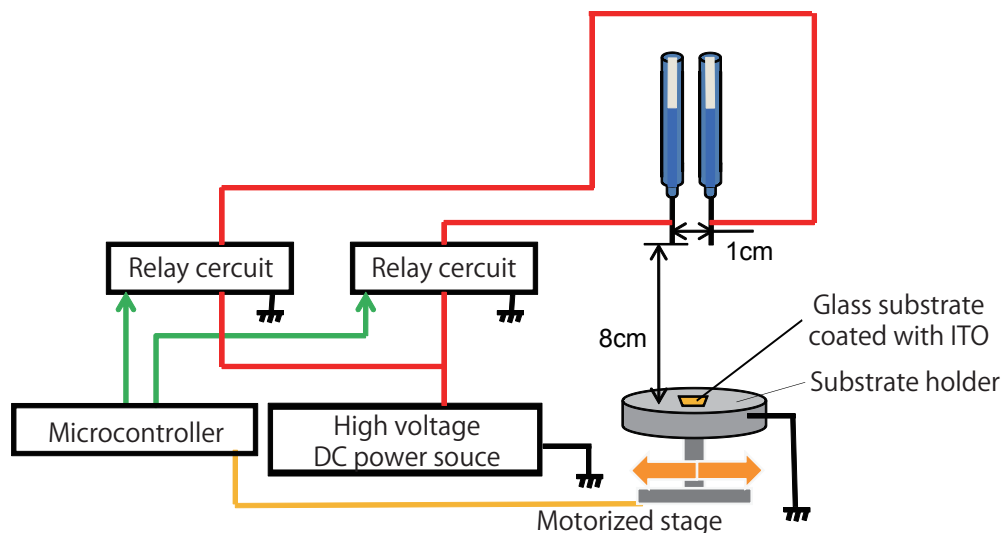


図 4.30: ESD 装置

表 4.9: 使用材料

ITO 付きガラス基板	25.0 × 20.0 × 1.1 mm	
水平配向材	PI-A 4 wt%	日産化学工業株式会社
垂直配向材	SE-1211 4wt%	日産化学工業株式会社
溶剤	テトラヒドロフラン, アセトニトリル (ACN) (重量比 60:40 混合)	
接着剤	2液性エポキシ系化学反応接着剤	コニシ株式会社
スペーサー材 (光学観測用)	ハイプレシカ 6 μ m	
液晶	ZLI-2293	Merck 社
カイラル剤	CB15	
固有ピッチ	240° STN 配向 : 9.0 μ m, 270° STN 配向 : 8.0 μ m	

表 4.10: ESD 条件

電極間電圧	5 kV
電極間距離	8 cm
配向材 : 溶剤重量比	10 : 90
キャピラリ内径	50 μ m
キャピラリ外形	75 μ m
キャピラリー先端形状	直角カット
散布方向	下
時分割法サイクル単位時間	3 s
時分割法合計サイクル数	300

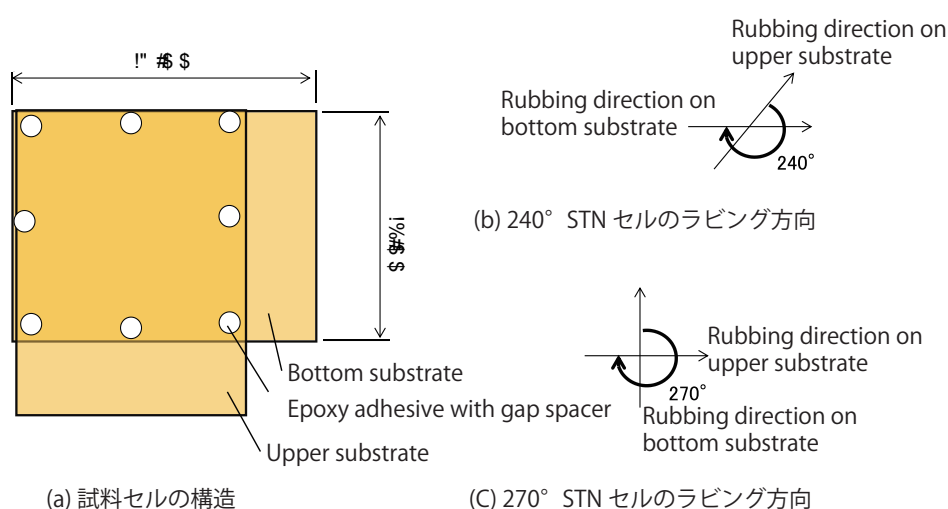


図 4.31: STN 配向セルの貼りあわせ

4.6.3 結果と考察

図 4.32 に製作した 240° STN 配向セルの写真を示す。また、図 4.33 に製作した 270° STN 配向セルの写真を示す。初期状態では、黄色みがかかった明状態が観察された。これは、いわゆるイエローモードであり、STN モードの特徴でもある。この状態で $1\sim 2$ V の方形波 (1 kHz) を印加すると 240° および 270° STN 配向セル双方においてセル中央部で液晶分子が透過率が低下することが確認できた。この領域は概ね直径 1 cm 程度であり、この領域の外では、配向欠陥であるフィンガープリントが生じていた。フィンガープリントが解消できている領域が中央に限定されるのは、スプレーの広がりによるものだと考えられ、配向材の堆積量が少なくガラス基板が露出することでプレチルト角がほとんど付与されていない可能性が高い。

次に、 240° および、 270° STN 配向セルの偏光顕微鏡写真をそれぞれ、図 4.34、図 4.35 に示す。偏光顕微鏡による観察では、中間調を表示した際に、フィンガープリントは解消されたものの、明るさの異なる細かい糸くずのような欠陥が見られた。特にこの欠陥は、 270° STN 配向セルでは顕著にみられた。これが生じる原因としては水平配向材と垂直配向材の密度のムラによってプレチルト角が異なる領域が形成されるためである

と考えられる。これを改善するにはESD法によって堆積させる配向材のサイズをより微小化する必要があると考えられる。

240° および、270° STN 配向セルの電圧対透過率特性を図 4.36 および図 4.37 に示す。電圧対透過率特性の測定結果は、240° および 270° STN 配向セル双方とも STN 配向の特徴である急峻なしきい値特性が得られていることがわかる。しかしながら、一般的な STN 配向セルでは、電圧対透過率特性にヒステリシスが生じるが、製作した試料ではヒステリシスは見られなかった。この原因として、中間調表示におけるプレチルト角のムラや、セルの散乱が考えられる。同様に透過率が 80 % 以上になったあとの透過率特性のゆらぎもこれに起因すると考えられる。

これらの結果から、ESD法でスプレーされる配向材液滴の一部が大きいことに起因するプレチルト角のムラによって配向欠陥が生じてしまうものの、STNの特徴である黄色みがかかった表示や、フィンガープリントが生じず急峻なしきい値特性が見られたことから、実際にプレチルト角が付与されている可能性が高いと言える。

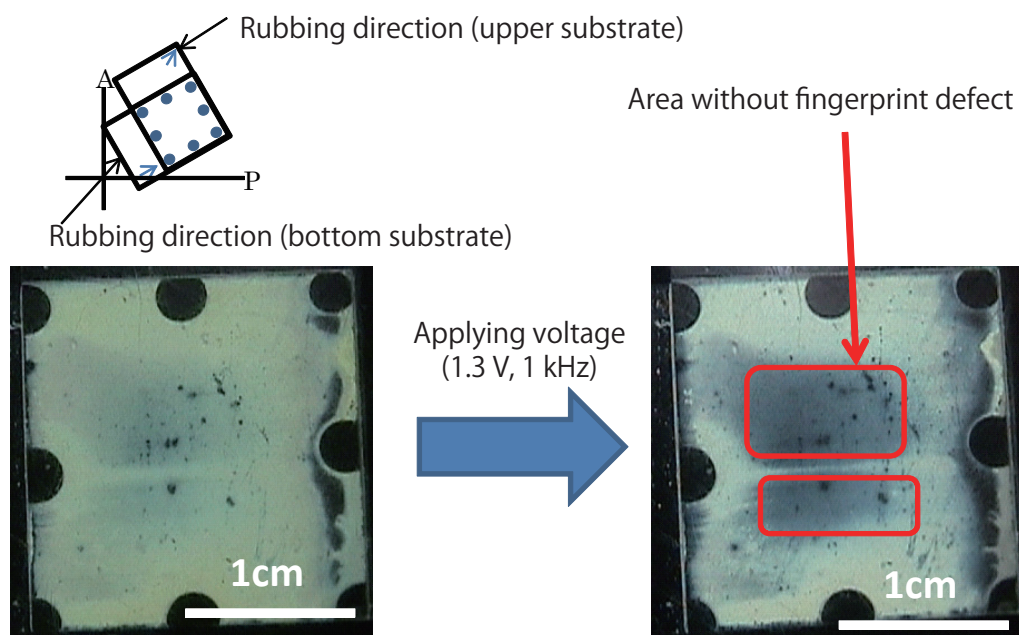


図 4.32: 240° STN 配向セル

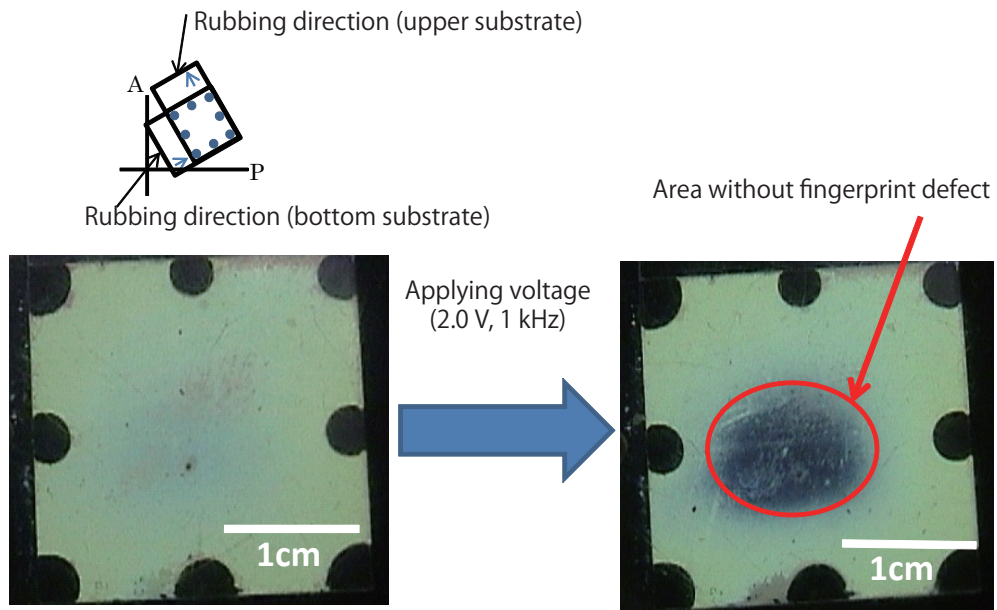


図 4.33: 270° STN 配向セル

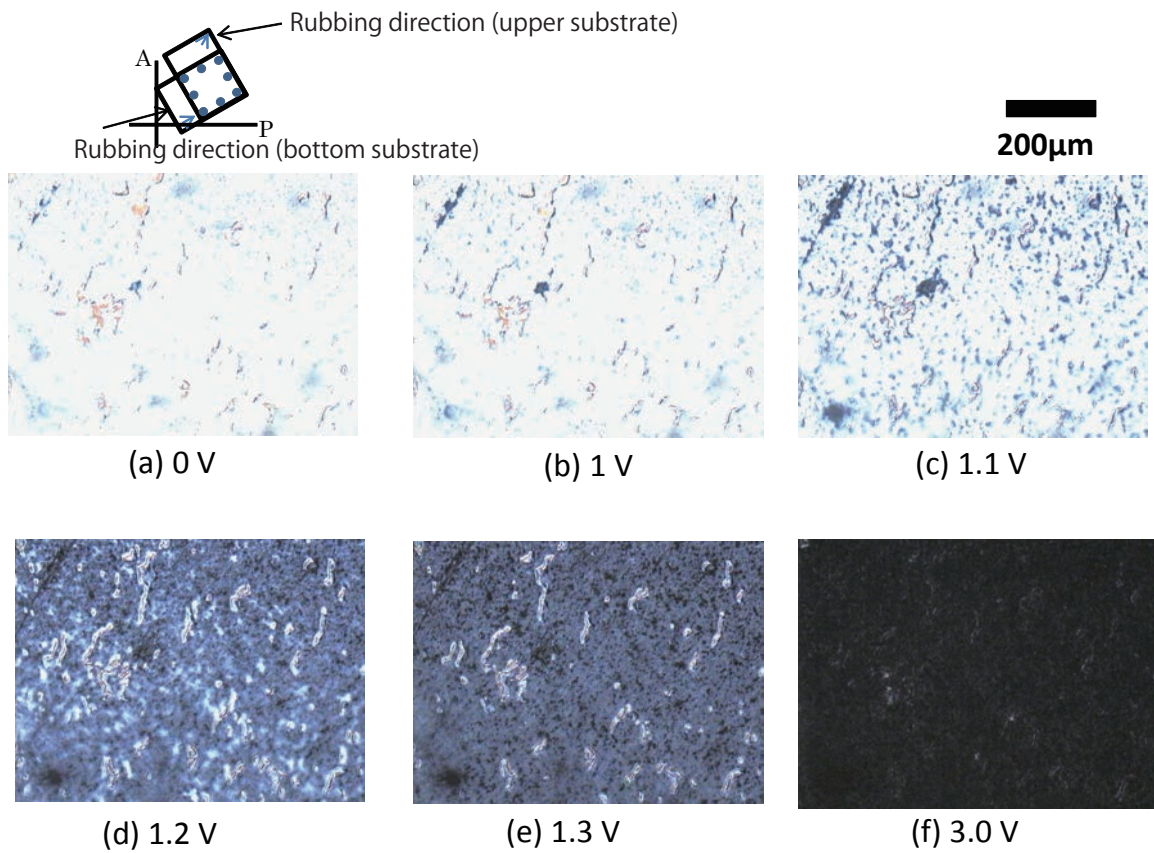


図 4.34: 電圧を印加しながら撮影した 240° STN 配向セルの偏光顕微鏡写真

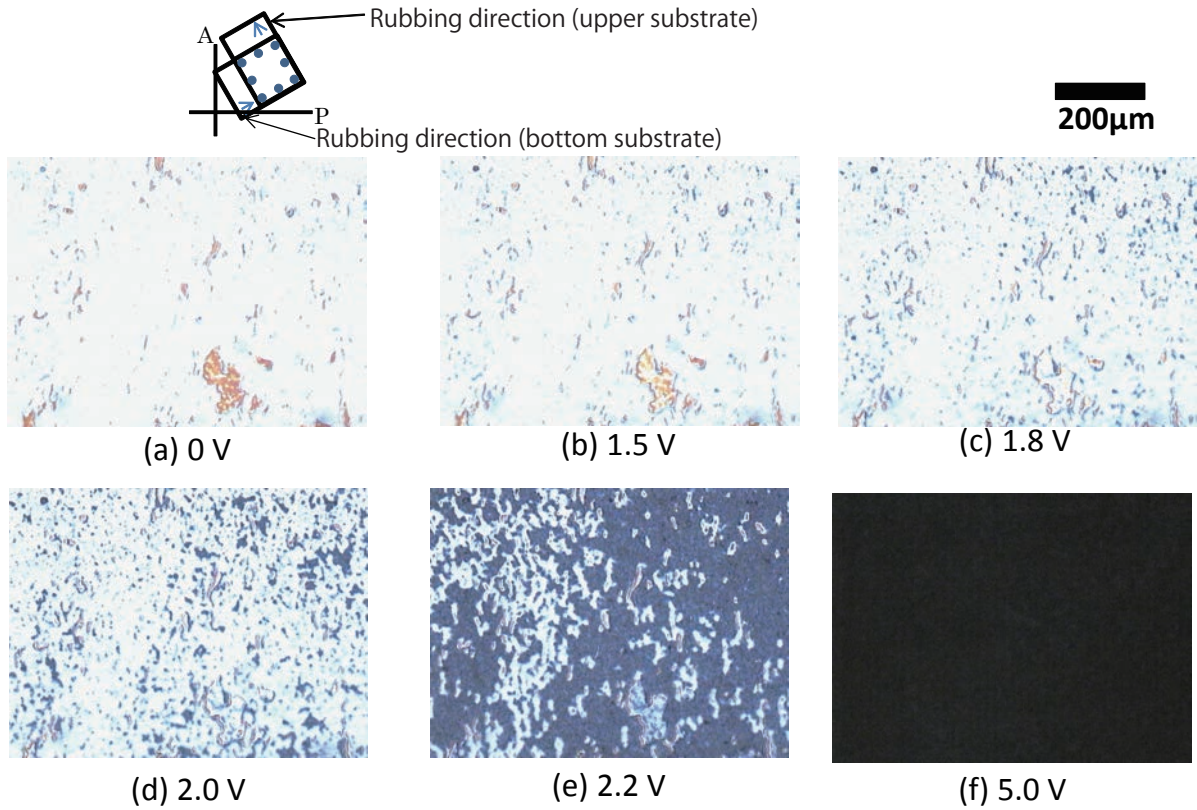


図 4.35: 電圧を印加しながら撮影した 270° STN 配向セルの偏光顕微鏡写真

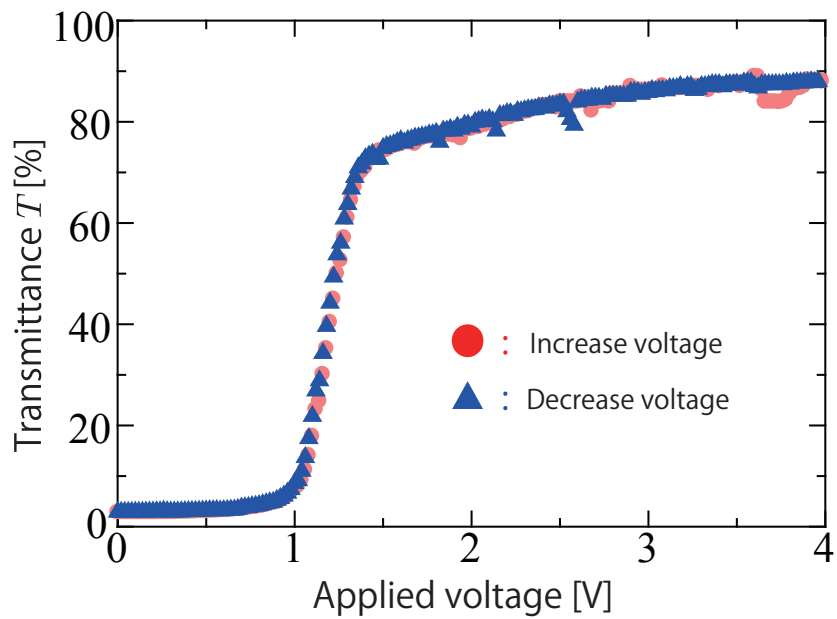


図 4.36: 240° STN 配向セルの電圧対透過率特性

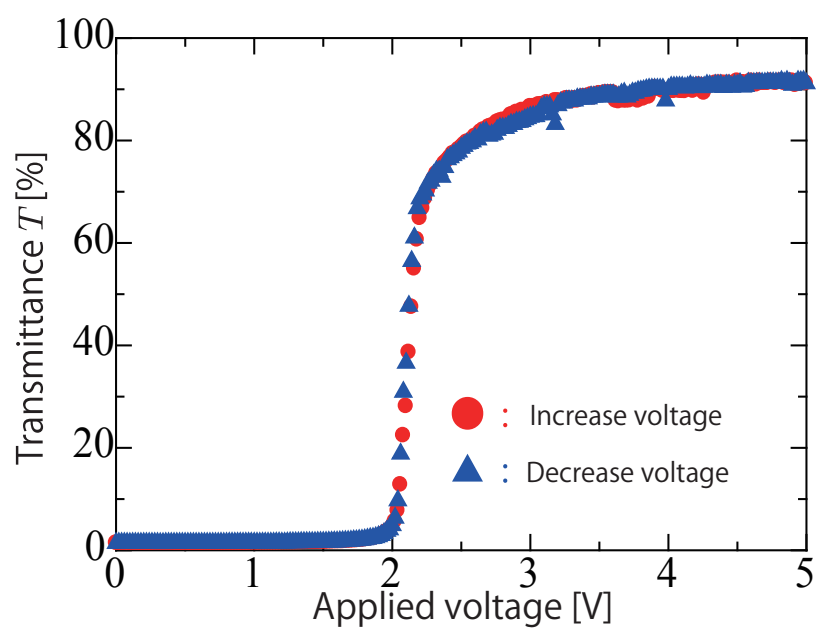


図 4.37: 270° STN 配向セルの電圧対透過率特性

4.7 プレチルト付与の論理モデル

4.7.1 目的

4.5 節では、水平配向材と垂直配向材溶液を交互に ESD 法でスプレーする時分割法を提案した。この手法では、それぞれの配向材溶液の散布時間の比率をコントロールすることで水平・垂直配向材の堆積比率を制御しプレチルト角を制御可能なことを示した。この節では、水平配向材と垂直配向材が混在した配向膜によりプレチルト角が制御できる理論モデルを提案する。本節で提案する理論モデルは、微小な水平配向膜と垂直配向膜から与えられる配向規制力の釣り合いを考えるものである。また、シミュレーションおよび実験値とのフィッティングによって妥当性を検証した。

4.7.2 基本モデル

まず、図 4.38 に示すような微小な水平配向膜と垂直配向膜が占有面積比 $S_H:S_V$ で混在する膜を考える。ここで、単一の水平配向膜上で得られるプレチルト角を θ_{0H} (図 4.39(a))、水平配向膜界面の極角アンカリング強度を A_{0H} とする。同様に、垂直配向膜上で得られるプレチルト角を θ_{0V} (図 4.39(b))、水平配向膜界面の極角アンカリング強度を A_{0V} とする。界面アンカリングの式としては、一般に液晶の理論解析に用いられる Rapini-Papoular の理論^[85]を用いる。大規模変形時には高次の項を無視しないことが望ましいが、ここでは、近似として高次の項は無視する。

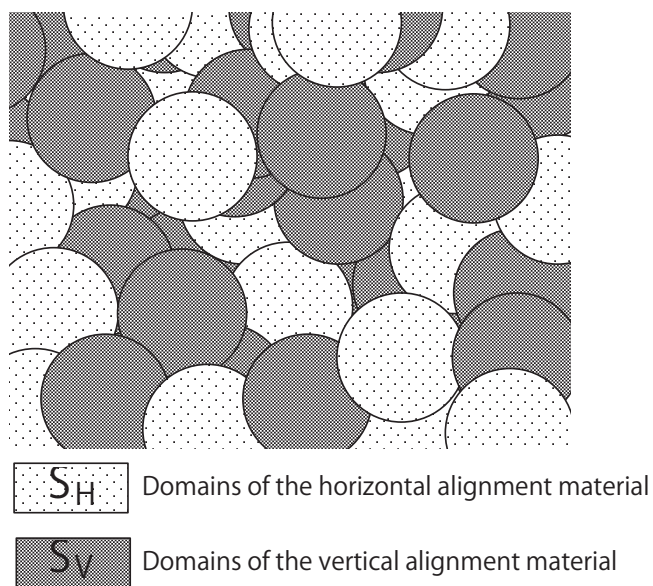


図 4.38: 混合配向膜の表面モデルと S_H , S_V の定義

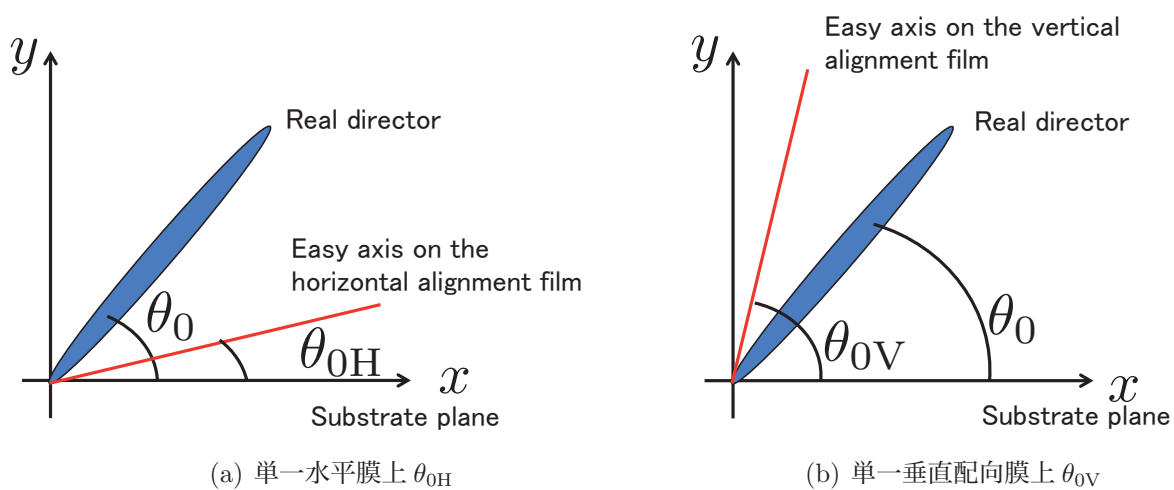


図 4.39: θ_0 および θ_{0H} , θ_{0V} の定義

このとき、それぞれの配向膜から与えられる配向規制力の釣り合いを考えると、次のようになる。

$$S_H A_{0H} \frac{1}{2} \sin^2 (\theta_0 - \theta_{0H}) = S_V A_{0V} \frac{1}{2} \sin^2 (\theta_0 - \theta_{0V}) \quad (4.1)$$

ここで、 θ_0 は混合配向膜より与えられるプレチルト角である。微小な水平配向膜と垂直配向膜の占有面積比 $S_H:S_V$ からプレチルト角 θ_0 を得るために θ_0 について 4.1 式を解くと

$$\theta_0 = \begin{cases} \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{A_{0H} S_H} \sin \theta_{0H} + \sqrt{A_{0V} S_V} \sin \theta_{0V}}{\sqrt{A_{0H} S_H} \cos \theta_{0H} + \sqrt{A_{0V} S_V} \cos \theta_{0V}} \right) & (4.2a) \\ \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{A_{0H} S_H} \sin \theta_{0H} - \sqrt{A_{0V} S_V} \sin \theta_{0V}}{\sqrt{A_{0H} S_H} \cos \theta_{0H} - \sqrt{A_{0V} S_V} \cos \theta_{0V}} \right) & (4.2b) \end{cases}$$

となる。付与されるプレチルト角 θ_0 の範囲は、

$$\theta_{0H} \leq \theta_0 \leq \theta_{0V} \quad (4.3)$$

の範囲であり、これを満たすのは、4.2a 式である。したがって、

$$\theta_0 = \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{A_{0H} S_H} \sin \theta_{0H} + \sqrt{A_{0V} S_V} \sin \theta_{0V}}{\sqrt{A_{0H} S_H} \cos \theta_{0H} + \sqrt{A_{0V} S_V} \cos \theta_{0V}} \right) \quad (4.4)$$

となる。

4.7.3 垂直配向材溶液散布時間比率との換算

4.4 式は、微小な水平配向膜と垂直配向膜の占有面積比 $S_H:S_V$ から得られるプレチルト角を求めたが、ここでは、時分割 ESD 法にて水平配向材溶液と垂直配向材溶液を散布した場合を仮定して散布量との換算について考える。

まず、4.4 式において、水平配向膜の占有率 S_H および垂直配向膜の占有率 S_V を 100 分率で表したとき、

$$S_H = 100 - S_V \quad [\%] \quad (4.5)$$

となる。次に、スプレーした溶液の体積と面積の関係を考える。エレクトロスプレーにより、生じる液滴の体積がすべて V_{drop} で等しいと仮定すると、溶液を体積 V だけスプレーしたときに最終的に生成される液滴の数 n は、

$$n = \frac{\alpha V}{V_{\text{drop}}} \quad (4.6)$$

となる。ここで α は溶液中に含まれる材料の体積比である。この液滴によって、形成される配向膜の微小面積の和が、液滴数に比例すると考えると

$$S_V \propto n V_{\text{drop}}^{\frac{2}{3}} \quad (4.7)$$

$$\propto \frac{\alpha V}{V_{\text{drop}}^{\frac{1}{3}}} \quad (4.8)$$

となる。 α および V_{drop} は定数であるので、形成される面積比率は散布した溶液の体積 V に比例すると考えることができる。したがって、散布される垂直配向材溶液量の比率を V_V [%] とすると、4.4 式と 4.5 式から

$$\theta_0 = \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{A_{0H}(100 - V_V)} \sin \theta_{0H} + \sqrt{A_{0V} V_V} \sin \theta_{0V}}{\sqrt{A_{0H}(100 - V_V)} \cos \theta_{0H} + \sqrt{A_{0V} V_V} \cos \theta_{0V}} \right) \quad (4.9)$$

が得られる。時分割 ESD 法では、散布時間の比率が堆積する配向材の比率と等しいと仮定すると、散布時間比率からプレチルト角が得られると考えられる。

4.7.4 理論モデルの検証

まず、単一垂直配向膜上でのプレチルト角 θ_{0V} を 90° 、極角アンカリング強度を $A_{0H} = A_{0V}$ と仮定した上で、水平配向膜上で得られるプレチルト角 θ_{0H} を変化させた時の計算結果を図 4.40 に示す。なお、計算は Gnuplot 5.1 により行った。付与されるプレチルト角 θ_0 は、単一の水平配向材が散布される条件である垂直配向材溶液散布時間比率が 0 % のとき、単一の水平配向膜上でのプレチルト角へ収束した。同様に、単一水平配向膜

上でのプレチルト角 θ_{0H} を 0.01° 、極角アンカリング強度を $A_{0H} = A_{0V}$ と仮定した上で、垂直配向膜上で得られるプレチルト角 θ_{0V} を変化させた時の計算結果を図4.41に示す。この結果も、垂直配向材単体が散布される条件である垂直配向材溶液散布時間比率が100%のとき、単一の垂直配向膜によるプレチルト角に収束することが確認できた。

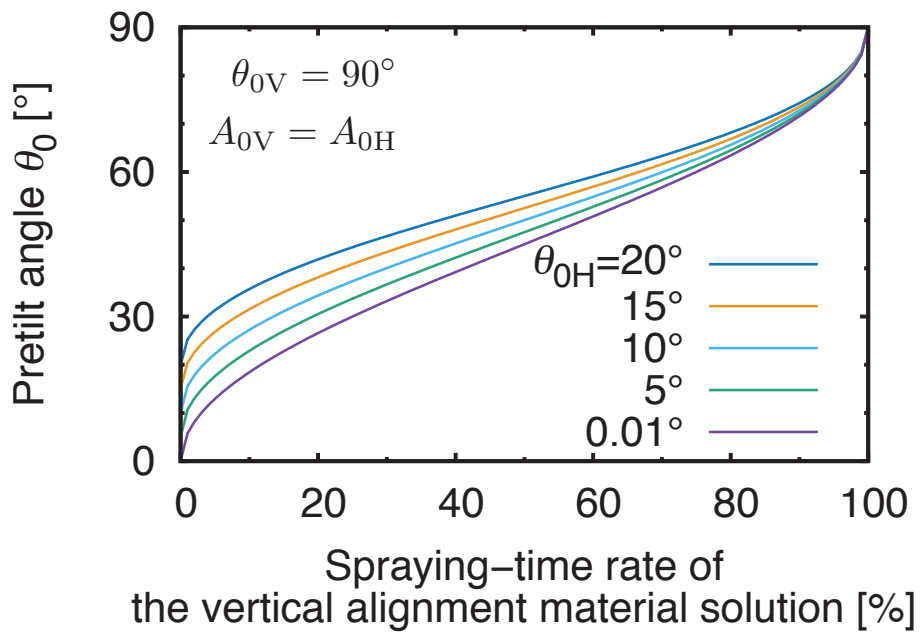
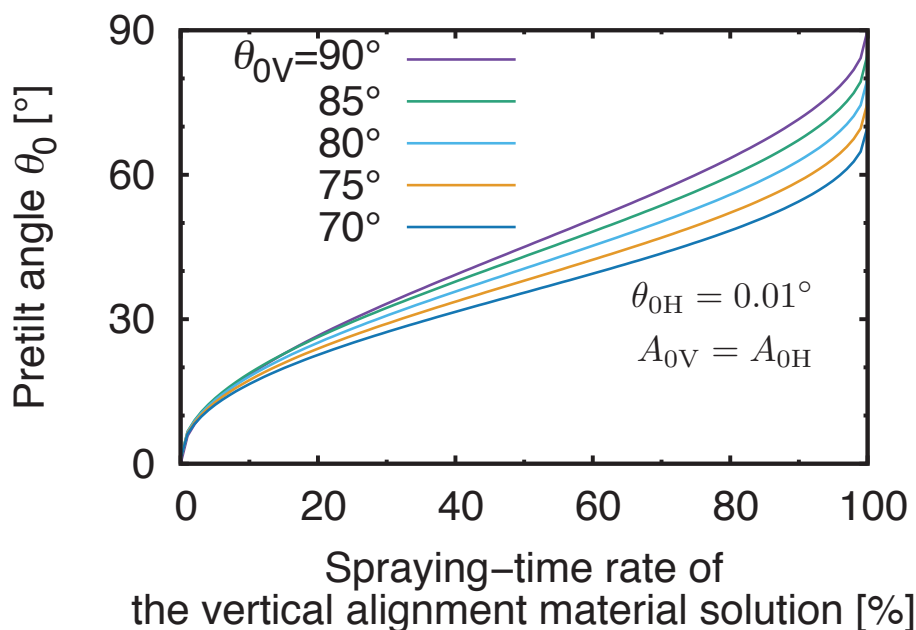


図 4.40: θ_{0H} による特性曲線の変化

図 4.41: θ_{0V} による特性曲線の変化

次に、単一垂直配向膜上でのプレチルト角 θ_{0V} を 90° 、単一水平配向膜上でのプレチルト角 θ_{0H} を 0.01° と仮定した上で、極角アンカリング係数の比を $A_{0H} = \frac{1}{10}A_{0V}$ から $A_{0H} = 10A_{0V}$ まで変化させた時の計算結果を図 4.42 に示す。水平配向膜のアンカリング係数が垂直配向膜のアンカリング係数に比べて小さいとき、特性曲線は、上に凸となり、逆に水平配向膜のアンカリング係数が垂直配向膜のアンカリング係数に比べて大きいときは、下に凸となる。この傾向はアンカリングの特性をよく示している。

図 4.43 に 4.5 節で行った実験結果と理論値とのフィッティングを行った結果を示す。ここでは、理論値を水平配向膜のプレチルト角 θ_{0H} を 5° 、垂直配向膜のプレチルト角 θ_{0V} を 87° とし、それぞれの極角アンカリング係数を $A_{0H} = 1 \times 10^{-3} \text{J/m}^2$ 、 $A_{0V} = 2 \times 10^{-4} \text{J/m}^2$ として求めた。理論値は実験結果とよく一致しており、この結果からも今回提案した理論モデルは妥当であると推察できる。

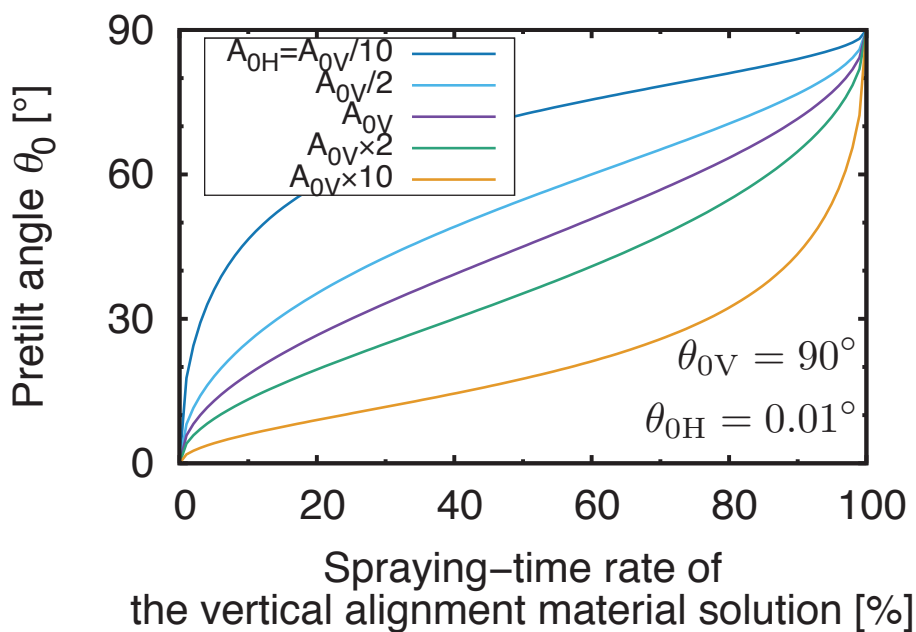


図 4.42: A_{0H} と A_{0V} の比による特性曲線の変化

$$\begin{aligned} \theta_{0V} &= 87^\circ & A_{0V} &= 2 \times 10^{-4} [\text{J}/\text{m}^2] \\ \theta_{0H} &= 5^\circ & A_{0H} &= 1 \times 10^{-3} [\text{J}/\text{m}^2] \end{aligned}$$

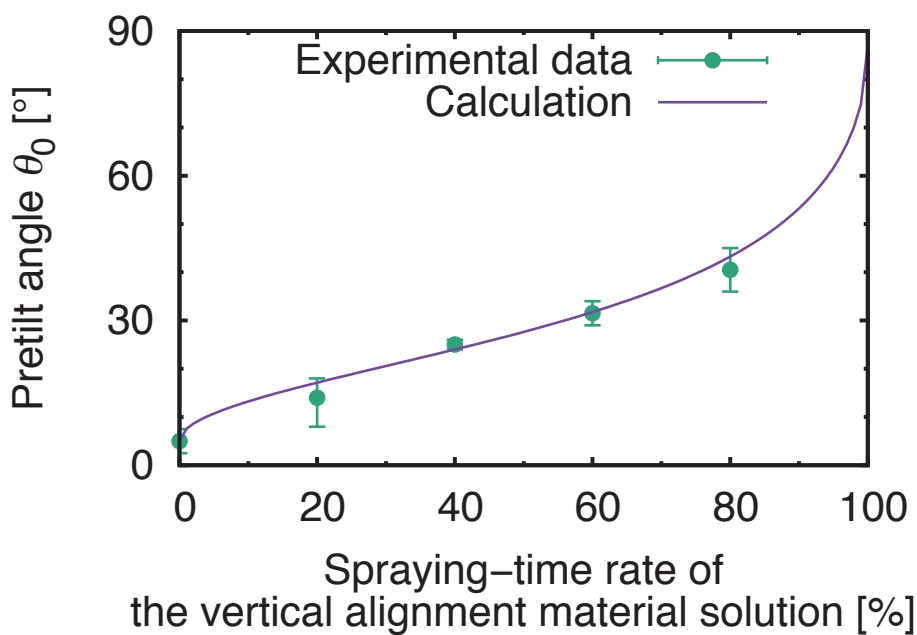


図 4.43: 実験結果とのフィッティング

4.8 透明電極パターン上に限定した配向材塗布

4.8.1 目的

これまでの節では、基本的に一様な配向膜の成膜を行ってきたが、ESD法を応用して配向膜パターンニングが実現すれば、応用の幅が広がる。ESD法によりパターンニングを行う手法として、成膜したいパターンがくり抜かれたマスクを成膜対象の基板の上に設置し成膜を行う手法^[23]が知られている。また、基板上の電極パターンを用いたマスクレスパターンニング法^[115]が報告されている。電極パターンを用いたマスクレスパターンニングは、マスクを必要とせず、位置合わせ等も不要なため低コストに実現できると考えられる。ESD法は、帯電した液滴を電界により基板あるいは基板ホルダに引き寄せ成膜を行う、このとき、材料は対向電極に向かって飛行するため、特定のパターン電極を対向電極としたとき、基本的にはその電極上に材料の堆積が生じることを利用してパターンニングが可能となる。4.2節では、基板ホルダの形状や基板上の電極を電氣的に浮いた状態にすることで基板上の電極パターンの影響を小さくしたが、この節では、このパターンニング法を応用して特定の配向膜を電極上に限定塗布することを目的とする。

電極上に限定した配向膜塗布を実現することで、基板上に電極のある表示領域と画素間の非表示領域で異なる配向を得ることができ、これを、バルク双安定型のメモリ性を有する表示モードに応用すれば、非表示領域の配向を遷移後の配向に近づけることで安定化が行えたり、表示外を垂直配向にすることで、擬似的なブラックマトリックス(BM)を実現するなど様々な応用が考えられる。ところで、BMとは、表示領域以外からのもれ光を抑制し、表示特性を向上する役割を果たす。一般的なBMはフォトリソグラフィ等で形成される。^[116]

4.8.2 実験方法

擬似ブラックマトリックスの形成

ここでは、7セグメント表示を行う液晶素子の表示部を TN 配向、表示部以外を垂直配向にすることで、垂直配向による擬似的なブラックマトリックスの形成を試みた。

まず、ITO 付きガラス基板に対して7セグメントの電極をフォトリソグラフィーによって形成した。このとき、使用したマスクパターンは、図 4.45(a), (b) に示すコモン電極と画素電極の2パターンでありそれぞれのパターンの電極を別々の基板上に形成した。次に、これらの基板に対して一様な垂直配向膜をスピコート法により成膜し焼成を行った。その後、ESD 法によって水平配向材に溶剤を 90 wt% 添加した溶液を散布した。このとき用いた ESD 装置を図 4.45 に示す。この ESD 装置は、基板に大きな配向材が堆積することを防ぐために直径 3 cm の球状の補助電極をキャピラリの対向位置に設置し、基板はキャピラリ先端を中心とした半径 8cm の同心円状に設置した。この補助電極は、スプレーを分散させる。基板の角度は、この同心円の接線と平行になるように設置し、この時の角度が、 15° 、 25° 、 35° となる位置においてそれぞれ試料セルを製作した。また、キャピラリへの印加電圧は 5 kV とし、キャピラリは内径 $50 \mu\text{m}$ のものを用いた。ESD 法で配向材をスプレーした後、基板への配向材の密着力を向上させる目的で、 γ -ブチロラクトンを $10 \mu\text{l}$ 散布した。その後、基板を焼成し、ラビング処理を施した。これらの工程は、コモン電極パターンと画素電極パターンでそれぞれ行い、コモン電極パターンを有する基板と画素電極パターンを有する基板を図 4.45(c) に示すように貼り合わせた。貼り合わせには $6 \mu\text{m}$ のギャップ材を用いた。こうして製作したセルにネマティック液晶を等方相注入し除冷した。使用材料を表 4.11 に、ESD 法の条件を表 4.12 に示す。

複数電位を用いた塗り分けの高精度化

ここでは、基板ホルダの電位を擬似的に高くすることで電極部以外の領域のポテンシャルを上げ、より高精度な塗り分けを行うことが可能か実験を行った、

表 4.11: 使用材料

ITO 付きガラス基板	25.0 × 20.0 × 1.1 mm	
水平配向材	PI-C 4wt%	日産化学工業株式会社
垂直配向材	SE-1211 4wt%	日産化学工業株式会社
配向材希釈溶剤	テトラヒドロフラン (THF) アセトニトリル (ACN) (重量比 6:4 混合)	
接着剤	2液性エポキシ系化学反応接着剤	コニシ株式会社
スペーサー材	SW-D1 6 μm	
液晶	5CB	Merck 社

表 4.12: ESD 条件

電極間電圧	5 kV
電極間距離	8 cm
配向材：溶剤重量比	10：90
キャピラリ内径	50 μm
キャピラリ外形	150 μm
キャピラリ先端形状	直角カット
散布方向	上
配向材溶液散布量	30 μl
配向材溶液流速	1 μl/min

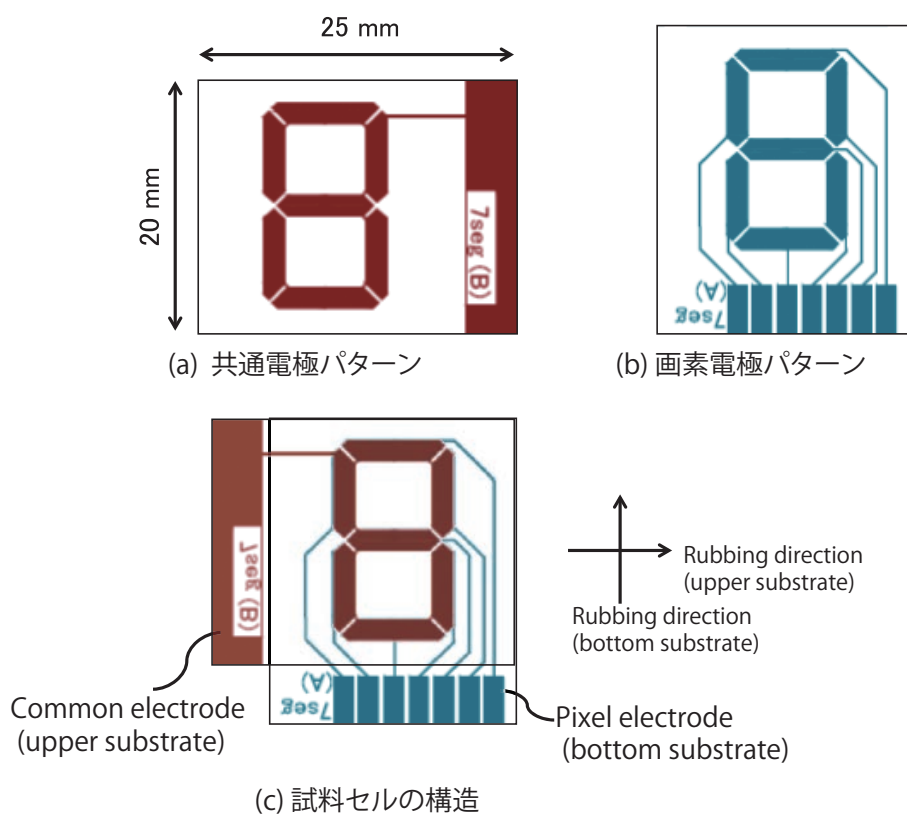


図 4.44: 7セグメントパターンと試料セルの構造

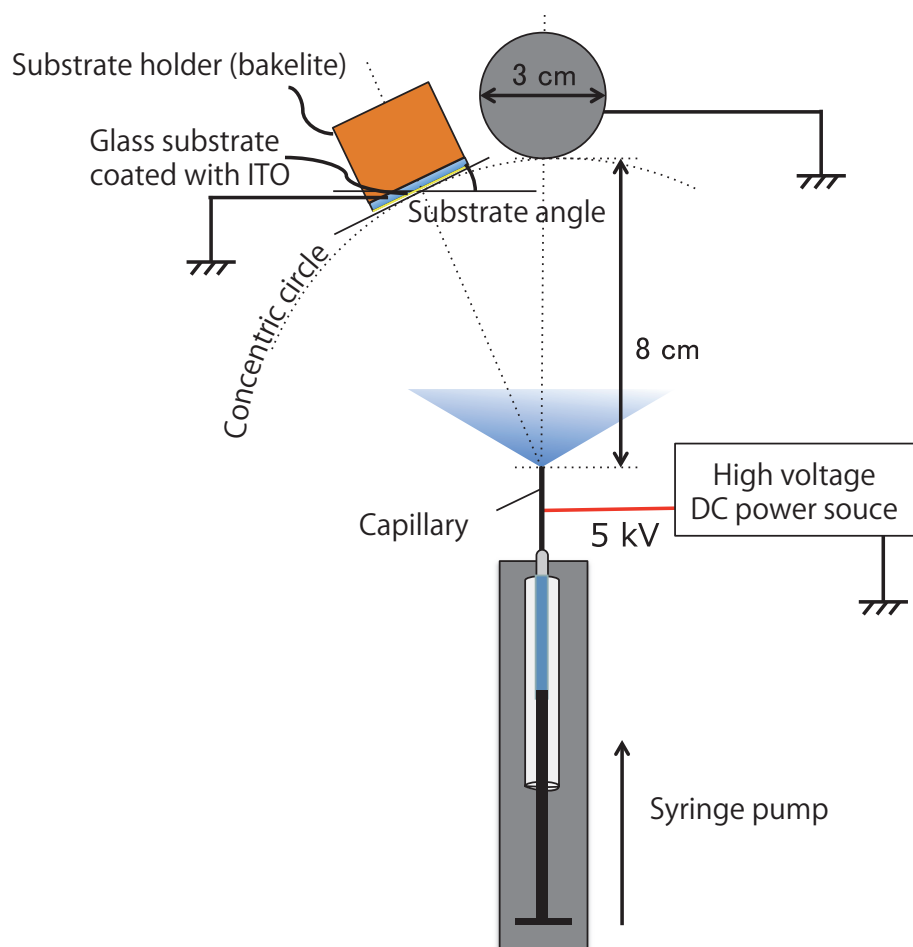


図 4.45: 補助電極を用いたパターンニング用 ESD 装置

まず、ガラス基板に対してライン幅 $205\ \mu\text{m}$ スペース幅 $400\ \mu\text{m}$ の櫛歯電極をフォトリソグラフィによって形成した。次に、この基板に対して一様な水平配向膜をスピコート法により成膜し焼成を行った。その後、ラビング処理を施してから ESD 法によって垂直配向材に溶剤を 90 wt% 添加した溶液を散布した。このとき用いた ESD 装置を図 4.46 に示す。この ESD 装置では、キャピラリ電圧 $V_{\text{CH}} = 3.5\ \text{kV}$ と ITO 電圧 V_{SH} および基板ホルダ (GND に接続) の 3 種類の電位を用いる。試料セルは、 $V_{\text{SH}} = 0.5, 1.5, 2.5\ \text{kV}$ でそれぞれ製作した。また電位は $V_{\text{CH}} > \text{基板ホルダ} > V_{\text{SH}}$ となる。この基板を焼成後、垂直配向膜をスピコート法で形成した対向基板とありあわせハイブリッドセルを製作した。セルには、ネマティック液晶を等方相注入し除冷した。

使用材料を表 4.13 に、ESD 法の条件を表 4.14 に示す。

表 4.13: 使用材料

ITO 付きガラス基板	25.0 × 20.0 × 1.1 mm	
水平配向材	PI-A 4wt%	日産化学工業株式会社
垂直配向材	SE-1211 4wt%	日産化学工業株式会社
配向材希釈溶剤	テトラヒドロフラン (THF) アセトニトリル (ACN) (重量比 6:4 混合)	
接着剤	2液性エポキシ系化学反応接着剤	コニシ株式会社
スパーサー材	SW-D1 $6\ \mu\text{m}$	
液晶	5CB	Merck 社

表 4.14: ESD 条件

キャピラリ-基板ホルダ間電圧 V_{CH}	3.5 kV
ITO 電極-基板ホルダ間電圧 V_{SH}	0.5, 1.5, 2.5 kV
電極間距離	8 cm
配向材：溶剤重量比	10 : 90
キャピラリ内径	$50\ \mu\text{m}$
キャピラリ外形	$150\ \mu\text{m}$
キャピラリ先端形状	直角カット
散布方向	上
配向材溶液散布量	$20\ \mu\text{l}$
配向材溶液流速	$1\ \mu\text{l}/\text{min}$

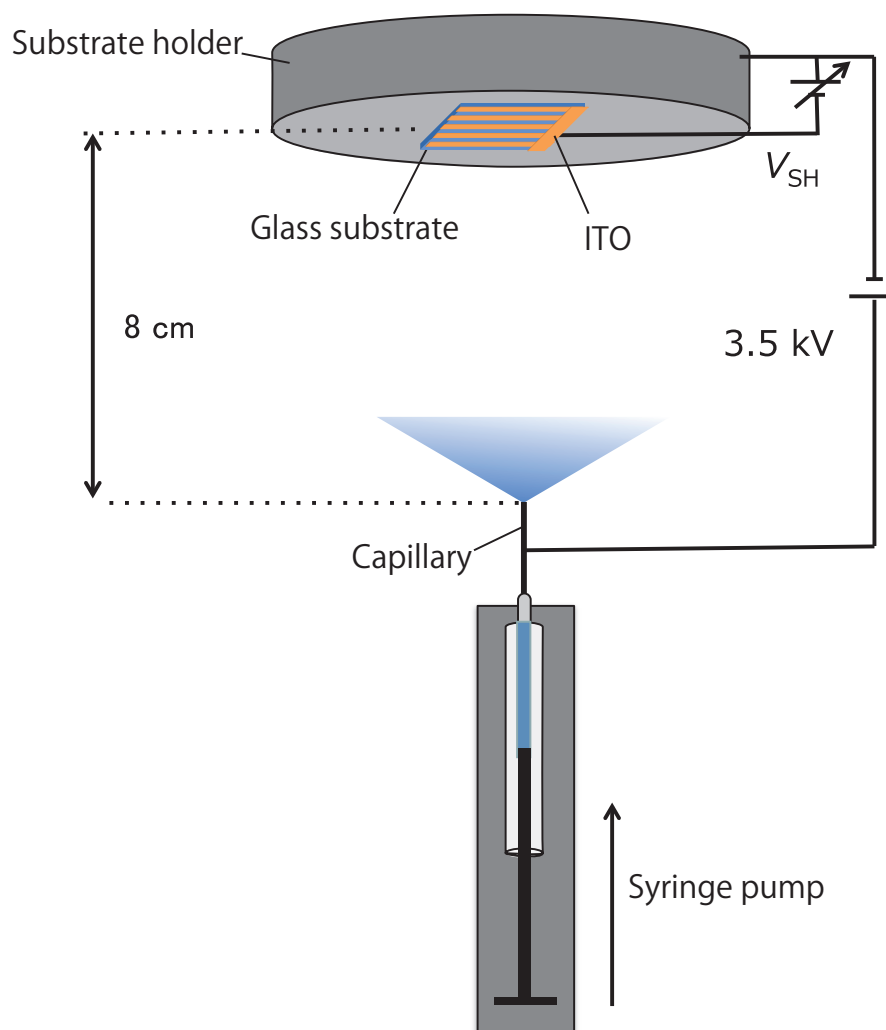


図 4.46: 複数電位を用いたパターンニング用 ESD 装置

4.8.3 結果と考察

擬似ブラックマトリックスの形成

擬似ブラックマトリックスを形成した7セグメント液晶素子の各領域での理想的な配向状態を図4.47に示す。画素部はTN配向(ノーマリーホワイト)引出線を除く画素外の領域は、垂直配向である。また、引き出し線はハイブリッド配向を取るが、消光位であるため画素外と同じように不透過となる。

製作した試料セルの写真を図4.48に示す。均一ではないものの、セグメントの画素領域ではTNの旋光性による明状態となり、画素領域以外では、垂直配向による暗状態が見られ擬似的なブラックマトリックスを形成することができた。

ESD法による水平配向材溶液散布時の基板角度に対する依存性はそれほど大きくないものの、 15° の条件では、電極外に水平配向材が堆積し点状の光抜けが生じている。キャピラリー先端を中心とした同心円の接線と平行に基板が位置するように調整しているため、基板角度が低い場合は、補助電極との距離が近くなり電極外に水平配向材が堆積しやすくなったと考えられる。一方で、基板角度が高い、 35° で製作した試料セルでは、画素外が完全な暗状態となっておらず、光が透過していた。これは、ラビング筋のようなものが見られることから微小な水平配向材が基板上に堆積していると考えられる。ラビング筋のようなものがセルに見られる要因としては、堆積した配向材の一部をラビングローラーが削るため筋が生じたことが推察される。この微細な配向材が電極外に堆積する傾向については、ESD条件の変化により溶剤を含む密着力の高い微細な液滴が形成されたためこのような結果となったと考えられる。

各電極からの引出線は、ハイブリッド配向となる。(図4.47)この領域は原理上、偏光板の偏光軸と一致している方向に配向するため消光位となり暗状態となるが、今回製作した試料では、一部の引き出し線上で光の透過が観察された。この要因として、画素外の透過が多い基板角度が 35° の条件で製作した試料でこの傾向が大きいことから、電極外に堆積した水平配向材によってねじれ配向引出線部分においても一部がTN配向となり、旋光性によって光が透過していると推察される。

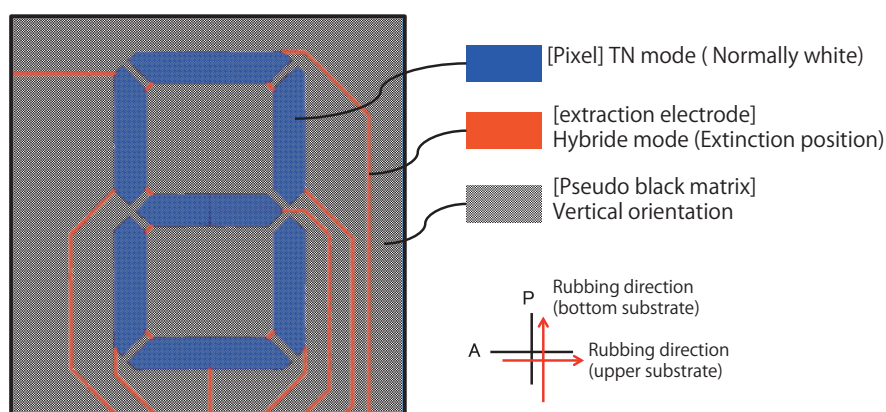


図 4.47: 擬似ブラックマトリックスを形成した7セグメント素子の理想的な液晶配向

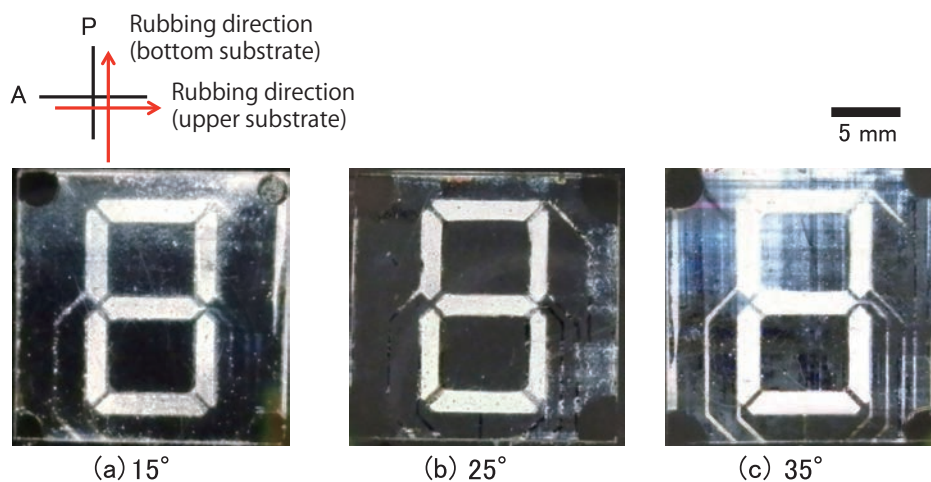


図 4.48: 垂直配向による擬似ブラックマトリックスを形成した7セグメント素子

複数電位を用いた塗り分けの高精度化

製作した試料セルの偏光顕微鏡写真を図 4.49 に示す。試料セルに対して電圧を印加せず観察した場合、($V_{\text{cell}} = 0$) 塗布領域の線幅が ESD 時の ITO-基板ホルダ電圧 V_{SH} が高い試料セルほど細くなっていく様子が観察された。試料セルに電圧を印加 ($V_{\text{cell}} = 10$ [V]) すると、縦電界によって暗状態になる線幅に比較し補足なることから V_{SH} が高くなると電極の内側の領域に堆積領域が狭くなることがわかる。この線幅と V_{SH} の関係をグラフにしたものを図 4.50 に示す。 $V_{\text{SH}} = 0.5$ kV のときに、電極幅と垂直配向材の堆積

幅が一致するが、電極外の領域にも点状に垂直配向材が堆積していることから、塗り分けの精度は高くなかった。一方で、 $V_{SH} = 2.5 \text{ kV}$ の試料セルでは、垂直配向材の堆積幅は実際の電極幅の 60 %程度まで減少した。これは、 V_{SH} によって櫛歯電極間のポテンシャルが高くなるため電極の内側に配向材が堆積したと考えられる。また、この試料セルでは、塗り分けのエッジがはっきりと出ており分解能の高いパターンニングが可能であると思われる。電極内で複数の配向となることから、先に示した擬似ブラックマトリックスの形成への応用は困難であると考えられ、塗り分けの高精度化には至らなかった。しかし、この性質は、分割配向処理などに有用であると考えられる。

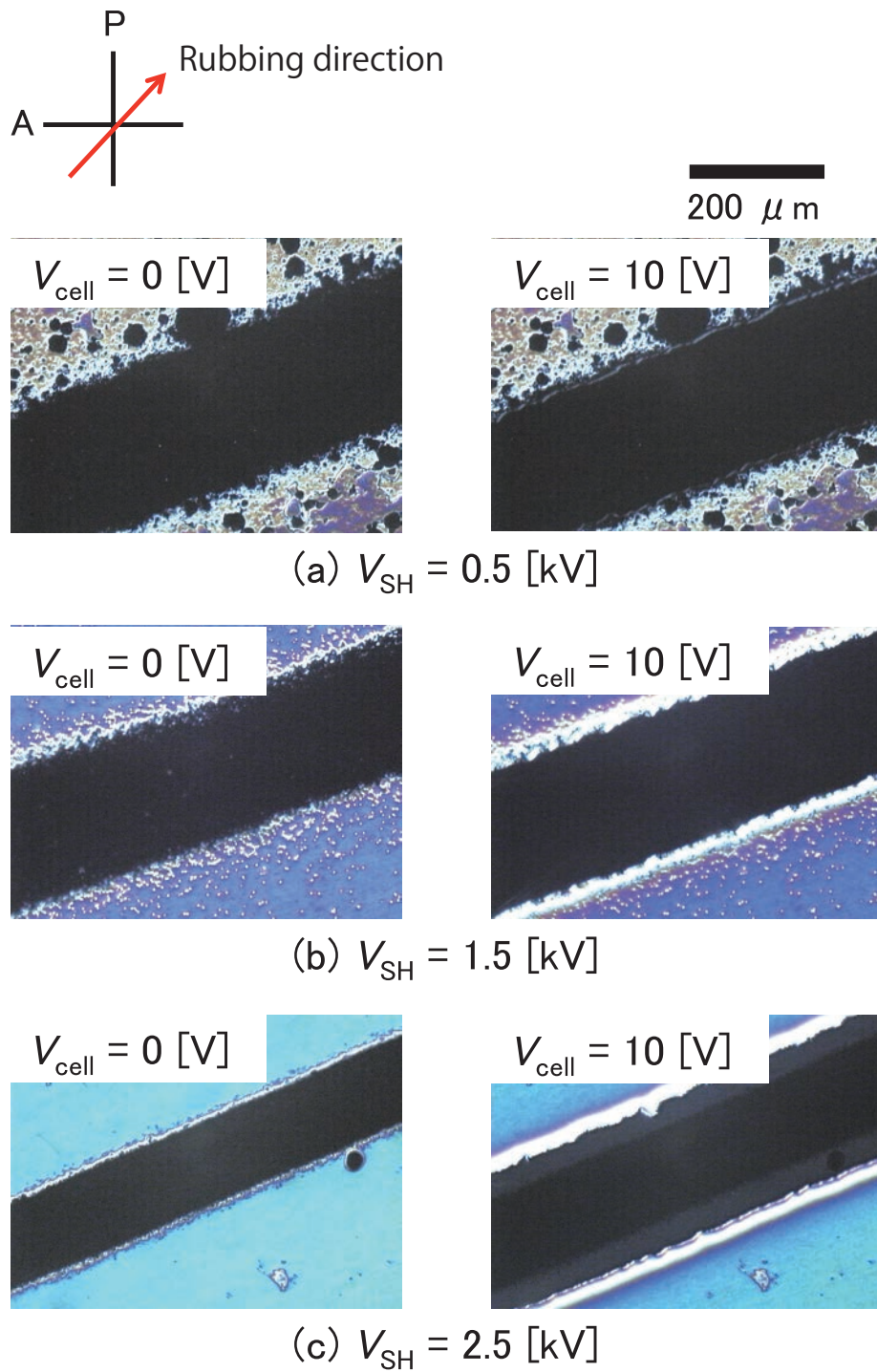


図 4.49: 複数電位を用いてパターンニングを行った試料セルの偏光顕微鏡写真 (V_{cell} :セルへの印加電圧, V_{SH} : ESD 時の ITO-基板ホルダ間電圧)

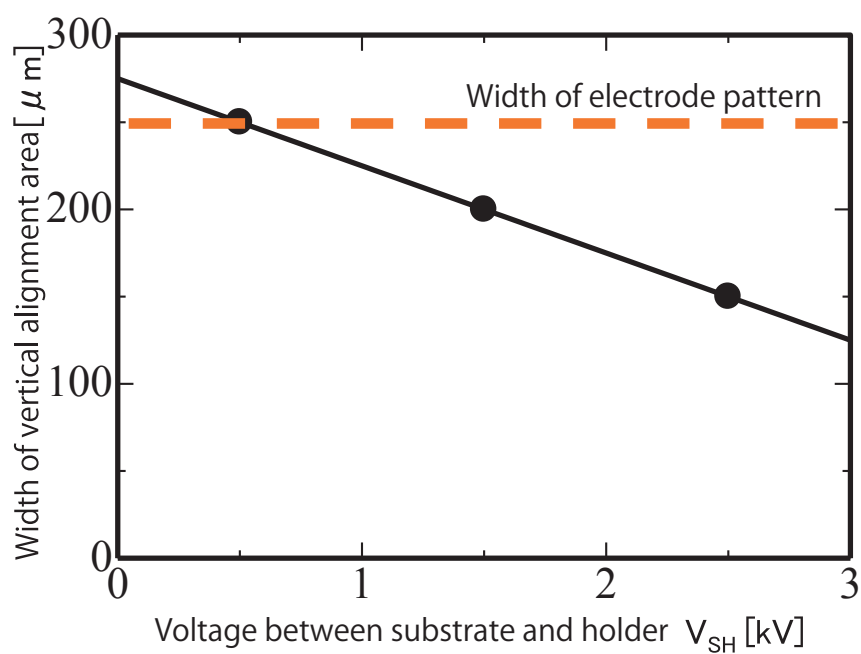


図 4.50: ITO-基板ホルダ間電圧と塗布領域幅

4.9 結論

この章では、ESD 法を配向膜の成膜プロセスに応用し、プレチルト角を制御する手法について述べた。

まず、より均一な配向膜を ESD 法により成膜することを目的として基板ホルダの形状および素材について検討について述べた。検討の結果、絶縁体の基板ホルダを用いると配向材が基板上の透明電極上にものみ堆積することが確認されたが、プレートを円形に加工した基板ホルダを用い基板上の電極を電氣的に浮いた状態にすることで、透明電極の有無の影響を低減可能なことが見出された。

次に、水平配向膜を従来手法で成膜した後に、ESD 法で垂直配向材溶液をスプレーすることで、水平配向材と垂直配向材が混在した配向膜を成膜しプレチルト角を付与する手法を提案し実験を行った結果について述べた。この手法では、プレチルト角を 5° ~ 70° の範囲で付与することが可能であり、一般に付与が困難であるとされるプレチルト角を付与可能な可能性を示した。

しかし、散布量が多い場合は、配向膜上で凝集が生じるためか $100 \mu\text{m}$ ほどの直径を有する垂直配向領域が見られた。この結果を踏まえ、水平配向材溶液と垂直配向材溶液の双方を ESD 法により同時成膜する手法について検討した。まず、近接させた 2 つのキャピラリからそれぞれの材料をスプレーする方式を提案した。同時に ESD 法で複数の材料を散布し混合膜を成膜することで、複数の材料が基板の上に堆積し凝集等が生じていてもスプレーした材料の比率は保たれより微細なドメインが形成されることを確認したが、完全に同時成膜を行った場合では、2 種類の材料の堆積比率をコントロールするのに適当なパラメータがなかった。これを改善するために、2 種類の材料を ESD 法で交互に散布し、散布する時間比率によって材料の堆積比率をコントロールする時分割 ESD 法を独自に開発し、製作した装置を用いて実験を行った。その結果、時分割 ESD 法を用いることでドメインサイズの成長を抑制しながら水平配向材と垂直配向材の堆積比率を制御でき、 5° ~ 40° 度のプレチルト角が付与可能なことを示した。

しかしながら、偏光顕微鏡による観察では依然垂直配向領域が見られることから、プ

レチルト角測定に誤差が生じている可能性が考えられ、 20° 程度の高プレチルト角が付与されていない場合、配向欠陥が生じる STN(Super Twisted Nematic) 配向セルを製作し、プレチルト角が付与されているか確認したところ、試料セルの中央部では、この配向欠陥が見られず、セルの電圧対透過率特性においても STN 配向特有の急峻なしきい値特性が得られたことから高プレチルト角が付与されている可能性が高いことが確認された。

また、この章では、時分割 ESD 法によってプレチルト角が付与される理論モデルについても提案を行った。このモデルでは、微小な水平配向膜と垂直配向膜による配向規制力の釣り合いを考えることで付与されるプレチルト角を求める理論式を得た。このモデルは、実験値とよく一致しており、妥当性を確認できた。

加えて、ESD 法を応用しガラス基板上の ITO 電極パターンを用いた配向膜パターンニングを行った。応用例として、垂直配向を用いた擬似的なブラックマトリクス形成する手法を提案した。これは、画素電極上を水平配向膜、電極外を垂直配向膜として画素を TN 配向、画素外を垂直配向とする方式である。電極外にも水平配向材が一部堆積することで、光抜け等が見られたが、簡易なブラックマトリクスの形成手法が形成できる可能性が見出された。また、複数の電位を用いることで、櫛歯上の電極電極内に電極幅より細い配向材を同じパターンで形成可能であることを示した。これは、分割配向処理などに応用できると考えられる。

第5章 高プレチルト角を有する配向膜 界面の方位角アンカリング強度

5.1 はじめに

この章では、ESD法によって成膜した高プレチルト角が付与可能な配向膜による方位角アンカリング強度の評価について述べる。配向膜界面におけるアンカリング強度^[85]は、液晶素子において重要なパラメータである。しかしながら、従来のアンカリング強度は一般にプレチルト角が零の場合を仮定しており、高プレチルト角を有する配向膜の方位角アンカリング強度を評価法について検討し、実際に評価を行った。

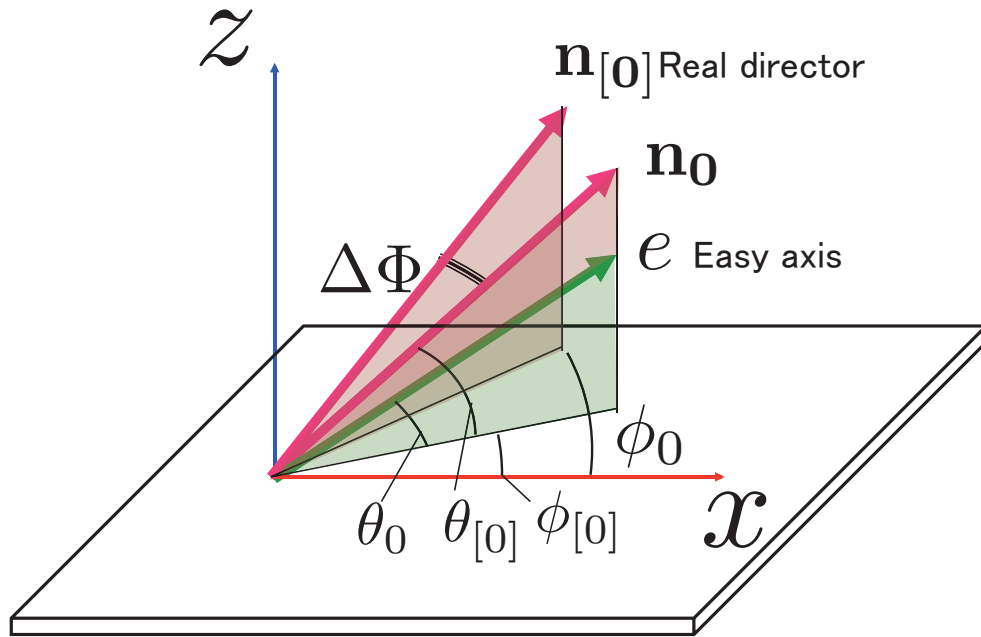
5.2 方位角アンカリングエネルギーの定義

単位面積当たりの方位角アンカリングエネルギー W_ϕ は、配向容易軸 e を界面に射影した時の方位角 ϕ_0 、同様に、実際のダイレクタを界面に射影した時の方位角 $\phi_{[0]}$ によって次のように与えられる。^[85]

$$W_\phi = \frac{1}{2} A_\phi \sin^2(\Delta\phi_0) \quad (5.1)$$

$$\text{ただし,} \quad \Delta\phi_0 = \phi_{[0]} - \phi_0 \quad (5.2)$$

この方位角アンカリングの定義は、一般に用いられるものであるが、プレチルト角を持つと都合が悪い。上式において、 W_ϕ は、 $\Delta\phi_0$ が $\frac{\pi}{2}$ のときに最大値を取る。プレチルト角が零である場合は、ダイレクタ両端が界面に対して等価であるので、 $\Delta\phi_0 = \frac{\pi}{2}$ で最大となるのは問題がない。しかし、プレチルト角が大きくなると、このダイレクタ両端


 図 5.1: $\Delta\Phi_0$ の定義

の界面に対する等価性が崩れてしまうため問題が生じると考えられている。そのため、以下に述べるプレチルト角を考慮した方位角アンカリングの定義が提案されシミュレーションに応用されている。^[117] この拡張定義は次のように得られる。

まず、配向容易軸 \mathbf{e} を

$$\mathbf{e} = (\cos \theta \cos \phi, \cos \theta \sin \phi, \sin \theta) \quad (5.3)$$

とし、界面における実際のダイレクタ方向 \mathbf{n}_0 を

$$\mathbf{n}_{[0]} = (\cos \theta_{[0]} \cos \phi_{[0]}, \cos \theta_{[0]} \sin \phi_{[0]}, \sin \theta_{[0]}) \quad (5.4)$$

とする。また、方位角が配向容易軸 \mathbf{e} と等しく、 \mathbf{n}_0 と等しい極角を有する単位ベクトルを \mathbf{n}_0 とする。ここで、角度 $\Delta\Phi_0$ を \mathbf{n}_0 と $\mathbf{n}_{[0]}$ が空間でなす角度が方位角アンカリングエネルギーに依存すると考える。アンカリング強度を A'_ϕ とすれば、プレチルト角を

考慮した方位角アンカリングエネルギー W_ϕ は次式で与えられる。

$$W'_\phi = \frac{1}{2} A'_\Phi \sin^2(\Delta\Phi_0) \quad (5.5)$$

ここで、

$$\begin{aligned} \cos(\Delta\Phi_0) &= \mathbf{n}_{[0]} \cdot \mathbf{n}_0 \\ &= \cos^2 \theta_{[0]} \cos \phi_{[0]} \cos \phi_0 + \cos^2 \theta_{[0]} \sin \phi_{[0]} \sin \phi_0 \\ &\quad + \sin^2 \theta_{[0]} \\ &= \cos^2 \theta_{[0]} \cos(\phi_{[0]} - \phi_0) + 1 - \cos^2 \phi_{[0]} \end{aligned} \quad (5.6)$$

$\Delta\phi = \phi_{[0]} - \phi_0$ とおくと 5.6 式より

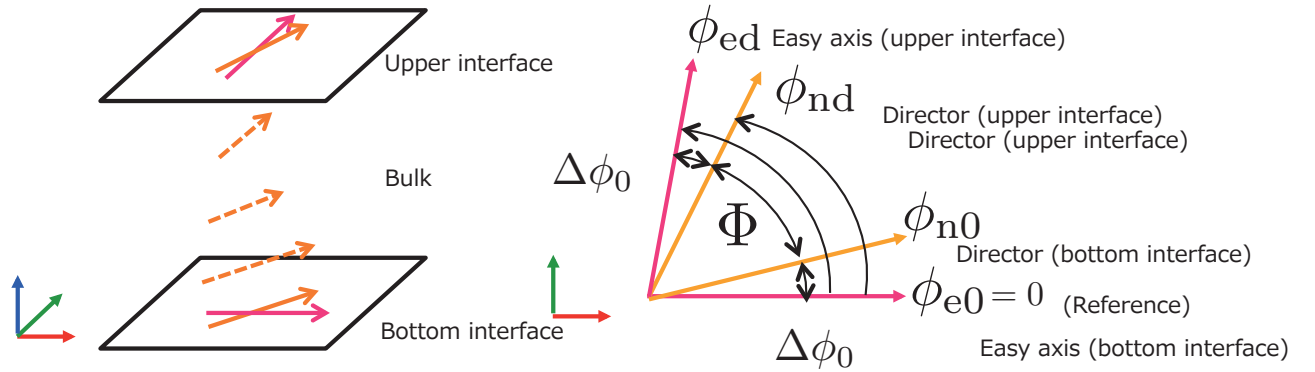
$$\begin{aligned} \sin^2(\Delta\Phi_0) &= 1 - \cos^2(\Delta\Phi_0) \\ &= 4 \cos^2 \theta_{[0]} \sin^2 \left(\frac{\Delta\phi}{2} \right) \left\{ 1 - \cos^2 \theta_{[0]} \sin^2 \left(\frac{\Delta\phi}{2} \right) \right\} \end{aligned} \quad (5.7)$$

したがって、5.5 式は、射影された方位角によって次のように表される。^[117]

$$\begin{aligned} W'_\phi &= \frac{1}{2} A'_\Phi \sin^2(\Delta\Phi_0) \\ &= 2A'_\phi \left\{ 1 - \cos^2 \theta_{[0]} \sin^2 \left(\frac{\Delta\phi_0}{2} \right) \right\} \cos^2 \theta_{[0]} \sin^2 \left(\frac{\Delta\phi_0}{2} \right) \end{aligned} \quad (5.8)$$

この式において、プレチルト角が零 ($\theta_{[0]} = 0$) とすると 5.2 式と等しくなる。

本研究では、このプレチルト角を考慮したアンカリングエネルギーの拡張定義を用いることで、プレチルト角を考慮した方位角アンカリング強度を測定を行った。


 図 5.2: Φ , $\Delta\phi_0$, ϕ_{n0} および ϕ_{nd} の定義

5.3 方位角アンカリング強度の測定法

方位角アンカリング強度の測定法としてトルクバランス法と呼ばれる手法がある。トルクバランス法^[118–121]では、液晶の弾性によるトルクと方位角アンカリングによる配向規制力のバランスによって液晶配向のねじれ角が変わることにより方位角アンカリング強度を求める。

図 5.2 に示すようなねじれセルを考える。液晶セル中における単位面積当たりの全自由エネルギー F は、バルク中の弾性自由エネルギー密度 F_{elas} および上下界面それぞれの方位角アンカリングエネルギー $W_{\phi d}$, $W_{\phi 0}$ の和であるので、

$$F = \int_0^d f_{\text{elas}} dz + W_{\phi d} + W_{\phi 0} \quad (5.9)$$

ここで、上下界面のアンカリングエネルギーが W_{ϕ} で等しいと考えると

$$F = \int_0^d f_{\text{elas}} dz + 2W_{\phi} \quad (5.10)$$

ここで、

$$f_{\text{elas}} = \frac{1}{2} \left\{ f(\theta) \left(\frac{\partial \theta}{\partial z} \right)^2 + g(\theta) \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right)^2 + e(\theta) \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right) + K_{22} \left(\frac{2\pi}{p_0} \right)^2 \right\} \quad (5.11)$$

ただし,

$$f(\theta) = K_{11} \cos^2 \theta + K_{33} \sin^2 \theta, \quad (5.12)$$

$$g(\theta) = (K_{22} \cos^2 \theta + K_{33} \sin^2 \theta) \cos \theta, \quad (5.13)$$

$$e(\theta) = -2K_{22} \left(\frac{2\pi}{p_0} \right) \cos^2 \theta. \quad (5.14)$$

ここで, K_{11} , K_{22} , K_{33} はそれぞれ, 液晶のスプレイ, ツイストおよびバンド弾性定数である.

従来のアンカリング測定

ここで, $\theta = 0$, セル厚 d , カイラルピッチ $p_0 = \infty$, 均一分布 ($\frac{\partial \theta}{\partial z} = 0$, $\frac{\partial \phi}{\partial z} = \frac{\Phi}{d}$) を仮定すると,

$$f_{\text{elas}} = \frac{1}{2} K_{22} \left(\frac{\Phi}{d} \right)^2 \quad (5.15)$$

$$= \frac{K_{22}}{2d} \Phi^2 \quad (5.16)$$

$$= \frac{K_{22}}{2d} (\phi_{\text{nd}} - \phi_{\text{n0}})^2 \quad (5.17)$$

したがって,

$$F = \int_0^d f_{\text{elas}} dz + 2W_\phi \quad (5.18)$$

$$= \frac{K_{22}}{2d} (\phi_{\text{nd}} - \phi_{\text{n0}})^2 + A_\phi \sin^2 \phi_0 \quad (5.19)$$

F が最小になる条件を求める。 $\frac{\partial F}{\partial \phi_{n0}} = 0$ より,

$$A_\phi = \frac{K_{22}(\phi_{nd} - \phi_{n0})}{d \sin 2\phi_{n0}} \quad (5.20)$$

$$= \frac{K_{22}(\phi_{nd} - \phi_{n0})}{d \sin 2\Delta\phi_0} \quad (5.21)$$

となり, ダイレクタ交差角の測定からアンカリング強度が求められる。しかし, この手法で用いているアンカリングエネルギーの定義は, 先にも述べた通り, プレチルト角が高い場合は不都合が生じる。

拡張アンカリング測定

そこで, プレチルト角を考慮した拡張定義^[117]を用いた拡張アンカリング測定法を提案する。ここでは, 方位角アンカリングエネルギーのプレチルト依存性を考慮しプレチルト角を θ_0 とおく。加えて, カイラルピッチ $p_0 = \infty$, 均一分布 ($\frac{\partial \theta}{\partial z} = 0$, $\frac{\partial \phi}{\partial z} = \frac{\Phi}{d}$) を仮定すると,

$$W_{\phi 0} + W_{\phi d} = 2W'_\phi \quad (5.22)$$

$$= 2A'_\phi \left\{ 1 - \cos^2 \theta_0 \sin^2 \left(\frac{\Delta\phi_0}{2} \right) \right\} \cos^2 \theta_0 \sin^2 \left(\frac{\Delta\phi_0}{2} \right) \quad (5.23)$$

$$f_{\text{elas}} = \frac{1}{2} (K_{22} \cos^2 \theta_0 + K_{33} \sin^2 \theta_0) \cos \theta_0 \left(\frac{\Phi}{d} \right)^2 \quad (5.24)$$

$$F_{\text{elas}} = \int_0^d f_{\text{elas}} dz \quad (5.25)$$

$$= \frac{d}{2} (K_{22} \cos^2 \theta_0 + K_{33} \sin^2 \theta_0) \cos \theta_0 \left(\frac{\Phi}{d} \right)^2 \quad (5.26)$$

ここで, $\Delta\phi_0 = (\phi_{nd} - \phi_{n0})$ と置換え, 弾性自由エネルギーが F_{elas} で, 上下界面それ

ぞれの方位角アンカリングエネルギーが双方とも W'_ϕ の時、全自由エネルギーは、

$$\begin{aligned}
 F &= F_{\text{elas}} + 2W'_\phi \\
 &= \frac{(\phi_{\text{nd}} - \phi_{\text{n0}})^2}{2d} (K_{22} \cos^2 \theta_0 + K_{33} \sin^2 \theta_0) \cos \theta_0 \\
 &\quad + 4A'_\phi \left\{ 1 - \cos^2 \theta_0 \sin^2 \left(\frac{\Delta\phi_0}{2} \right) \right\} \cos^2 \theta_0 \sin^2 \left(\frac{\Delta\phi_0}{2} \right) \quad (5.27)
 \end{aligned}$$

F が ϕ_{n0} について最小になる条件は、

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial F}{\partial \phi_0} &= -\frac{(\phi_d - \phi_0)}{d} (K_{22} \cos^2 \theta_0 + K_{33} \sin^2 \theta_0) \cos \theta_0 \\
 &\quad + 2A'_\phi \left\{ 1 - 2 \cos^2 \theta_0 \sin \left(\frac{\Delta\phi_{\text{n0}}}{2} \right) \right\} \cos^2 \theta_0 \sin \phi_{\text{n0}} \\
 &= 0 \quad (5.28)
 \end{aligned}$$

を解くと、プレチルト角を考慮したアンカリング強度 A'_ϕ は、

$$A'_\phi = \frac{(K_{22} \cos^2 \theta_0 + K_{33} \sin^2 \theta_0)(\phi_{\text{nd}} - \phi_{\text{n0}})}{(1 - 2 \cos^2 \theta_0 \sin^2 \frac{\phi_{\text{n0}}}{2}) 2d \cos \theta_0 \sin \theta_0} \quad (5.29)$$

となり、ダイレクタ交差角の測定によってプレチルト角を考慮したアンカリング強度 A'_ϕ を求めることができる。この式は、プレチルト角 θ が 0 のとき従来の式 (5.21 式) と等価になる。

5.4 ESD 法で成膜した配向膜界面の 方位角アンカリング強度

5.4.1 目的

5.2 節では、プレチルト角を考慮した方位角アンカリング強度のトルクバランス法による測定法を提案した。この節では、ESD 法で形成した配向膜をこの拡張法を用いて方位角アンカリング強度を測定し、配向膜として十分なアンカリング強度が得られるか確認することを目的として実験を行った。

5.4.2 実験方法

まず、洗浄を施したガラス基板に対して時分割 ESD 法で、水平配向材溶液と垂直配向材溶液を時分割 ESD 法によって散布し、水平配向材と垂直配向材の混合膜を成膜した。その後、焼成を行った後、ラビング処理を施した。アンカリング強度測定用に、90°TN セルを製作し、プレチルト角測定用にホモジニアスセルを作製した。これらのセルに液晶を等方相注入し除冷した。使用材料を表 5.1 に示す。また、ESD 法の条件を表 5.2 に示す。

アンカリング強度の測定は、図 5.4 に示す測定計でダイレクタ交差角 $\Phi = \phi_{nd} - \phi_{n0}$ を測定し 90° とダイレクタ交差角の差分から $\Delta\phi_0 = \frac{90^\circ - \Phi}{2}$ を求めた。これらの値と、磁場零位法により測定したプレチルト角 θ_0 を 5.29 式に代入することで、プレチルト角を考慮したアンカリング強度 A'_ϕ を得た。

表 5.1: 使用材料

ITO 付きガラス基板	25.0 × 20.0 × 1.1 mm	
水平配向材	PI-A 4 wt%	日産化学工業株式会社
垂直配向材	SE-1211 4 wt%	日産化学工業株式会社
溶剤	テトラヒドロフラン (THF) アセトニトリル (ACN) (重量比 60:40 混合)	
接着剤	2液性エポキシ系化学反応接着剤	コニシ株式会社
スペーサ材	マイラー紙 20 μm	
液晶	5CB	Merck 社

表 5.2: ESD 条件

電極間電圧	4.2 kV
電極間距離	8 cm
配向材：溶剤重量比	10：90
配向材・溶剤混合溶液散布量	2 μl
キャピラリ内径	50 μm
キャピラリ外形	75 μm
キャピラリ先端形状	直角カット
散布方向	下
時分割法サイクル単位時間	10 s
時分割法合計サイクル数	90

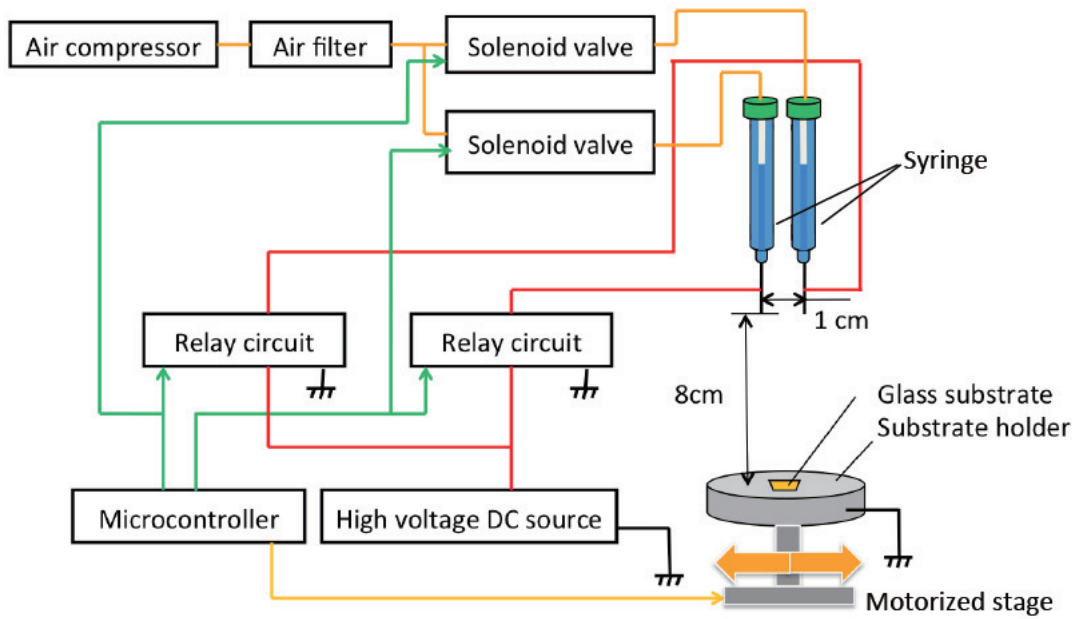


図 5.3: 本実験で使用した ESD 装置

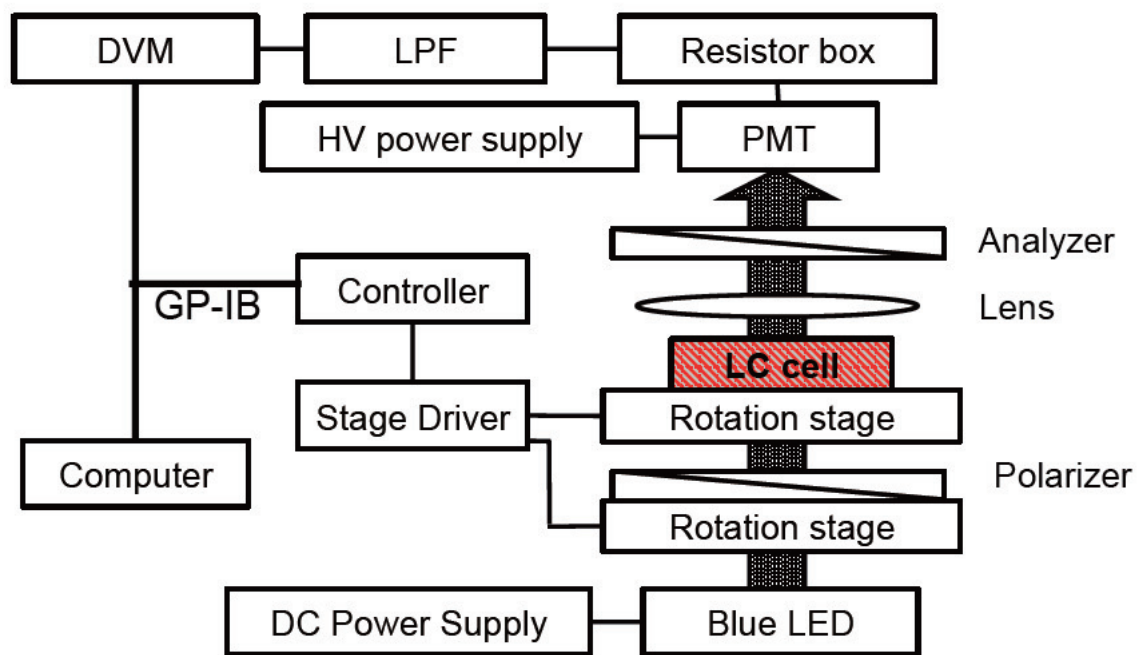


図 5.4: ダイレクタ交叉角の測定系

5.4.3 結果と考察

まず、ダイレクタ交差角 Φ とプレチルト角を考慮した方位角アンカリング強度 A'_ϕ の計算値を図5.5, 図5.6に示す。これらのグラフにおいて、プレチルト角 θ_0 が零のときは、従来のアンカリング強度と等価である。 Φ の値が 90° に近くなると、当然ながら、アンカリング強度が強くなる。プレチルト角によるアンカリング強度の変化は、プレチルト角が高くなるにつれて Φ の値が同じ場合でも強アンカリングとなることが見て取れる。この差異は、プレチルト角が高くなるほど大きくなり、プレチルト角 θ_0 が 80° になると従来の定義と比較し1桁程度高い値となる。したがって、プレチルト角を考慮したアンカリング強度の評価は、高プレチルト角を有する試料の評価に有用であると考えられる。

次に、アンカリング強度の測定結果を図5.7に示す。得られたアンカリング強度は $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ J/m}^2$ のオーダーであった。通常のポリイミド系配向膜では、 $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ J/m}^2$ の方位角アンカリング強度が得られることが知られている。アンカリング強度が弱くなった原因としては、複数の配向材ドメインにより散乱が生じ、測定誤差として現れたことや、膜厚が薄い場合側鎖の影響が十分に生じないことに加えピンホールなどが生じやすいことでアンカリング強度が低下したと考えられる。また、アンカリング強度は、プレチルト角が高くなると低くなる傾向を示している。プレチルト角を考慮したアンカリング強度では、アンカリング強度の低下傾向は緩やかになるものの依然存在している。この要因としては、方位角アンカリング強度に寄与が小さい垂直配向領域がプレチルト角が高くなると生じるためであると考えられる。

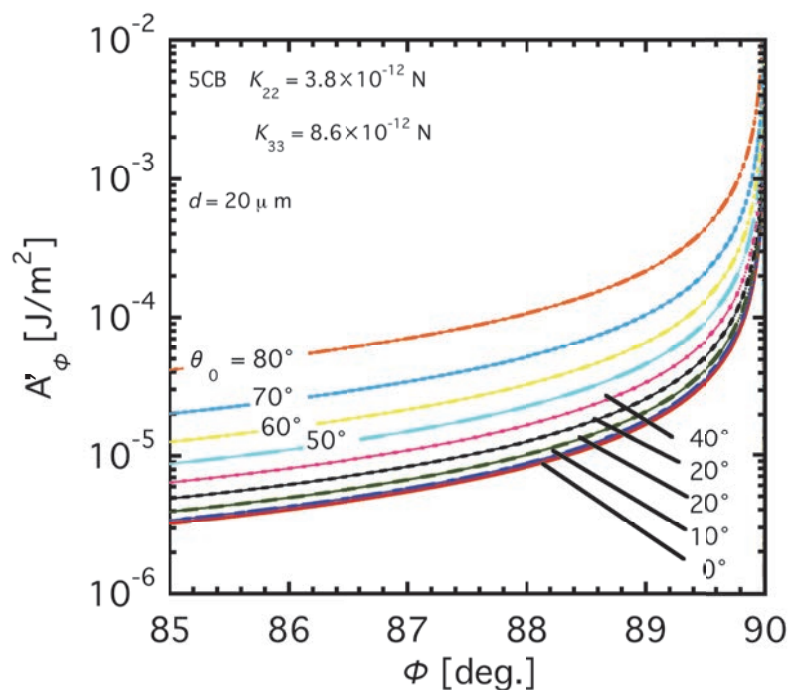


図 5.5: ダイレクタ交叉角とアンカリング強度の関係 (85° – 90°)

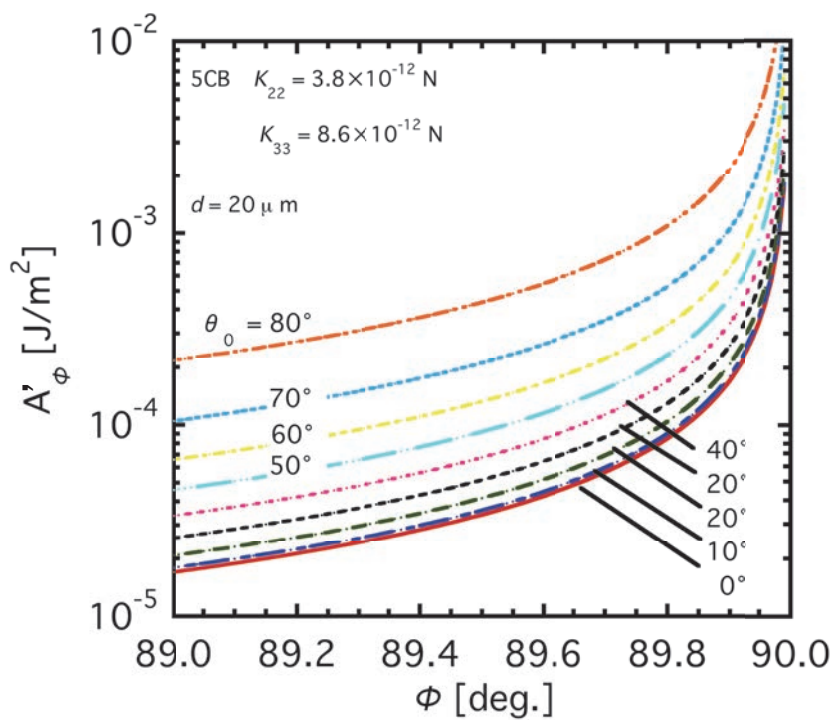


図 5.6: ダイレクタ交叉角とアンカリング強度の関係 (89° – 90°)

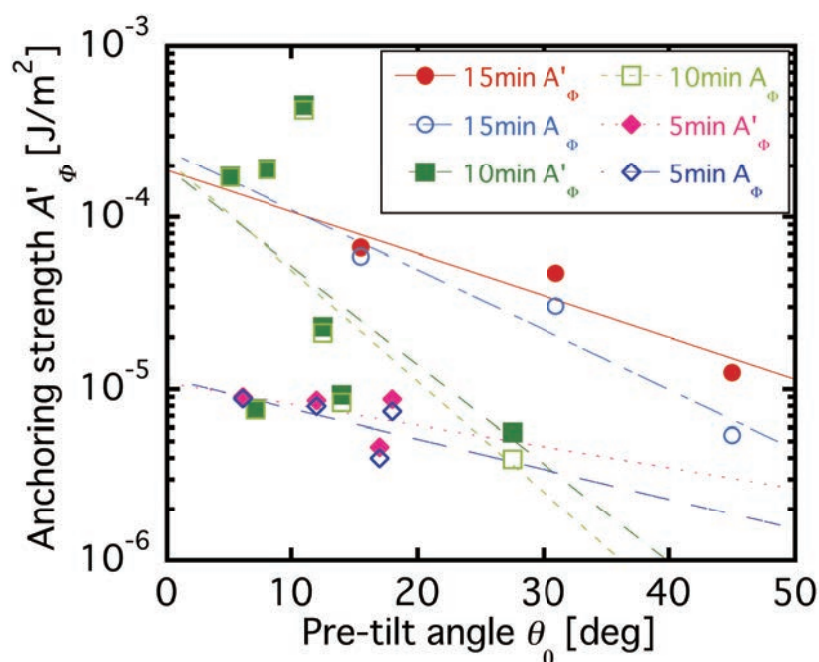


図 5.7: プレチルト角とアンカリング強度の測定結果

5.5 結論

この章では、まず、プレチルト角を考慮した方位角アンカリングエネルギーの定義を用いて、トルクバランス法によりプレチルト角を考慮した方位角アンカリング強度の測定法を提案した。この手法では、測定されるアンカリング強度はダイレクタ交差角が等しい場合に従来の手法と比較して高プレチルト下では、1桁程度の差異が生じることから高プレチルト角を有する試料の評価に有用であると考えられる。次に、時分割 ESD 法で製作した試料のアンカリング強度をこの手法で測定したところ、 $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ J/m}^2$ オーダーのアンカリング強度が得られた。この値は、一般的な配向膜に比較して1桁程度小さいものの配向膜としては十分な方位角アンカリング強度であろう。プレチルト角と方位角アンカリング強度の関係はプレチルト角が高くなるとアンカリング強度が低くなる傾向が確認され、この要因としては、垂直配向領域の増加が影響していると考えられる。

第6章 ES法により紡糸したファイバー による3次元配向層

6.1 はじめに

一般的な配向制御は、基板表面に形成した膜に対し異方性を与えることで行う2次元平面による配向制御である。バルク中に及ぶ3次元的な配向層として、紫外線硬化型の材料を使用し紫外線硬化型液晶性モノマーを液晶に添加したものをセルに注入し紫外線で硬化させる高分子安定化法^[14-16]が知られている。高分子安定化法は、紫外線照射によりポリマーネットワークをバルク中にまで形成することで3次元的な配向制御を行くことができ、界面からのみの配向規制力では得ることが困難な配向状態を電圧無印加で安定化させることができる。一方で、液晶に液晶性モノマーが残留し素子の劣化に繋がる懸念される。また、液晶セル中にファイバーを配置し、3次元的な配向制御を行う手法がいくつか提案されている。村重らは、アクリルモノマーを添加した液晶を注入したセルに対し紫外光を照射することでポリマー繊維をセル内に形成し、強誘電性液晶を安定化しメモリ効果が発現することを報告している。^[122] また、不織布から取り出した繊維をセル中に数本配置し、ネマティック液晶の配向の様子が観察されファイバーに沿った配向が得られることが報告されている。^[123-125] また、ES法を液晶素子の製作に応用した例としては、ランダムな方向に分布するファイバー層を用いた分散型液晶素子^[30] や単軸ポリビニルアルコールファイバー層を配向膜として用いる方法^[47,126] が報告されている。ES法によりファイバーを紡糸することで、残留モノマーの影響がなくクリーンなファイバー構造をセル内に形成できると考えられるが、ファイバーを用いた3次元的な配向層に関する研究は基礎段階にある。

この章では、ES法により紡糸したマイクロファイバーによる新規配向制御法として、

ファイバー層に対し光配向法を適用することで双安定界面を形成する手法と、格子状のファイバー構造によってバルク層安定型のモードを安定化する 2 つの新規配向制御法を提案し検討を行った。

6.2 ファイバー層に対する光配向法

6.2.1 目的

この節では、単軸のファイバー層に対して光配向法を応用することで双安定界面を形成する手法を提案する。ファイバー層は、ポリビニルシナメート (PVCi) の短軸ファイバー層をガラス基板の上に回転コレクタを用いた ES 法により形成する。図 6.1 に示すように、まず、このファイバー層によって、ファイバーの延伸方向への配向規制力が生じる。次に、この単軸ファイバー層に対して、偏光紫外光を照射することで、ファイバー層と直交する方向に配向規制力を生じさせる。すると、ファイバーの構造と光配向処理による2種類の配向規制力が生じ、二通りの配向容易軸が形成されることが考えられる。

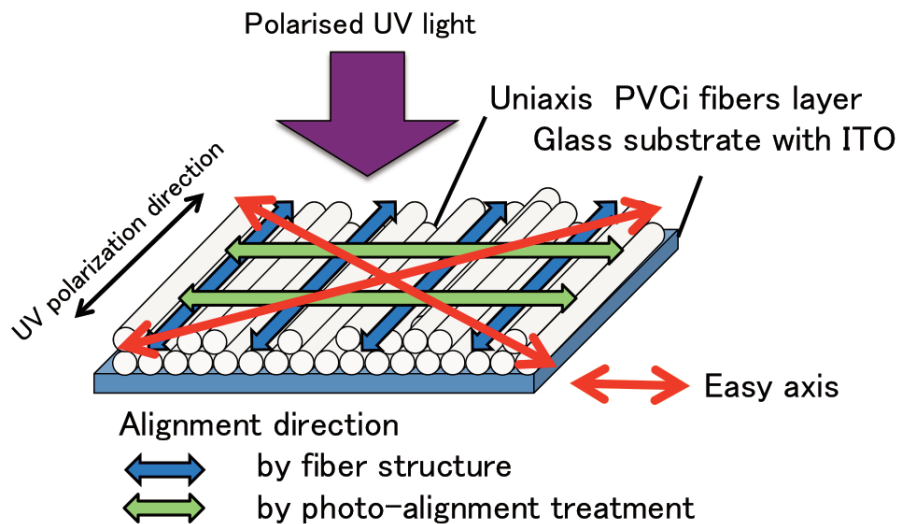


図 6.1: PVCi ファイバー層に対する光配向法

6.2.2 実験方法

まず、ガラス基板上に図 6.2, 図 6.3 に示す ES 装置を用いて、10 wt% の PVCi 溶液を用いて ES 法によりファイバー層を形成した。溶剤には、テトラヒドロフラン (THF) を用いた。ES 法は、キャピラリ先端—電極間距離、8 cm、キャピラリ先端への印加電圧は、10 kV とした。また、溶液を供給するため、シリンジにはコンプレッサーにより、 0.6 kgf/cm^2 の空気圧を印加した。エア圧力は、図 6.4 に示すエアレギュレーター (図 6.2 Valve 部) で調整した。単軸ファイバー層を形成するため、GND に接続した直径 7 cm の金属コレクタを 4920 rpm で回転させ 90 秒間紡糸を行った。その後、溶剤を揮発させるため、 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ で焼成を行った。焼成後、偏光紫外光を 1 J/cm^2 照射した。このとき、紫外光偏光方向は、コレクタの回転方向すなわちファイバーの紡糸方向と一致させた。こうして製作した基板と垂直配向膜 SE-1211 (日産化学工業) を成膜した基板と貼りあわせハイブリッドセルを製作し、液晶 5CB (Merck) を等方相注入後、除冷した。また、試料は、光配向処理を行ったものを行わなかったものをそれぞれ製作した。

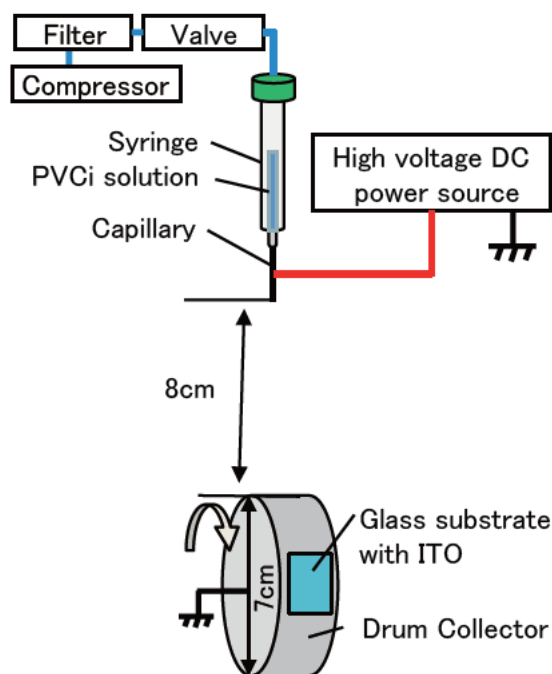


図 6.2: 本実験で用いた ES 装置

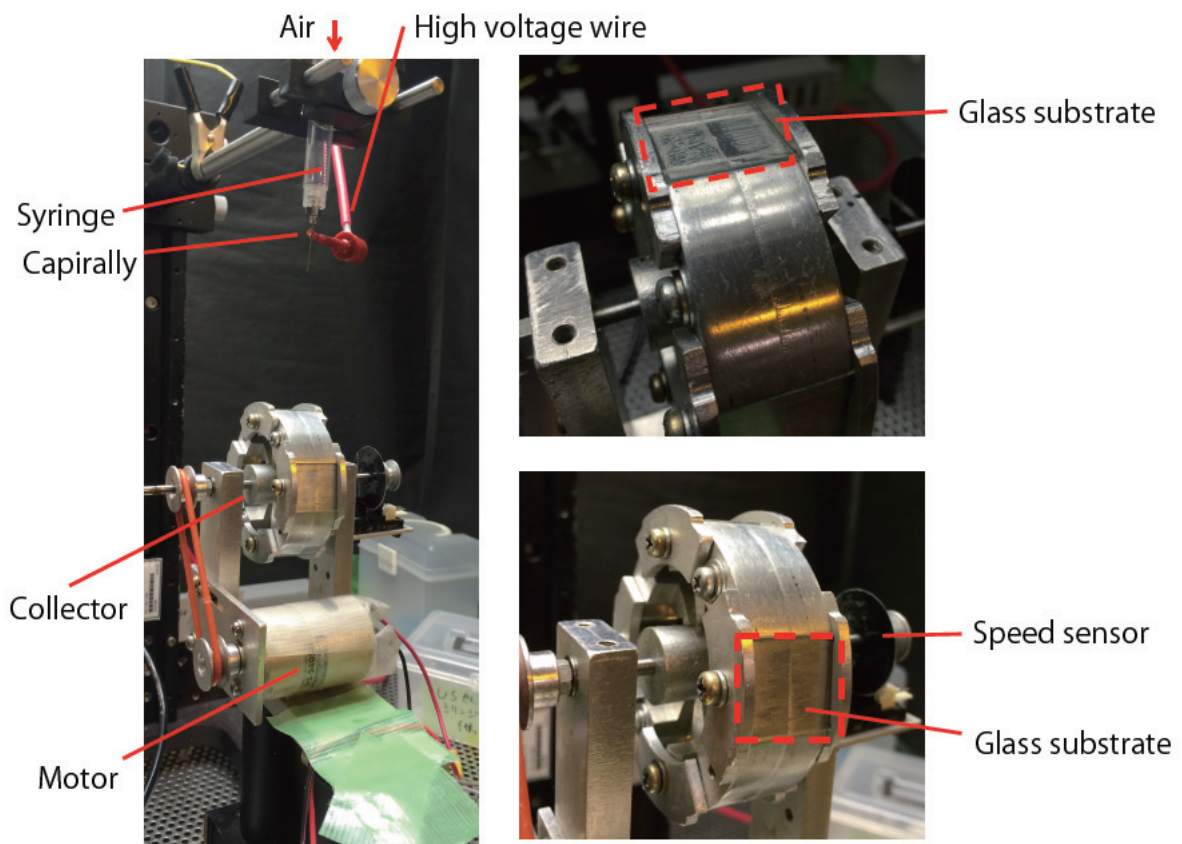


図 6.3: 製作した ES 装置と回転コレクタの写真

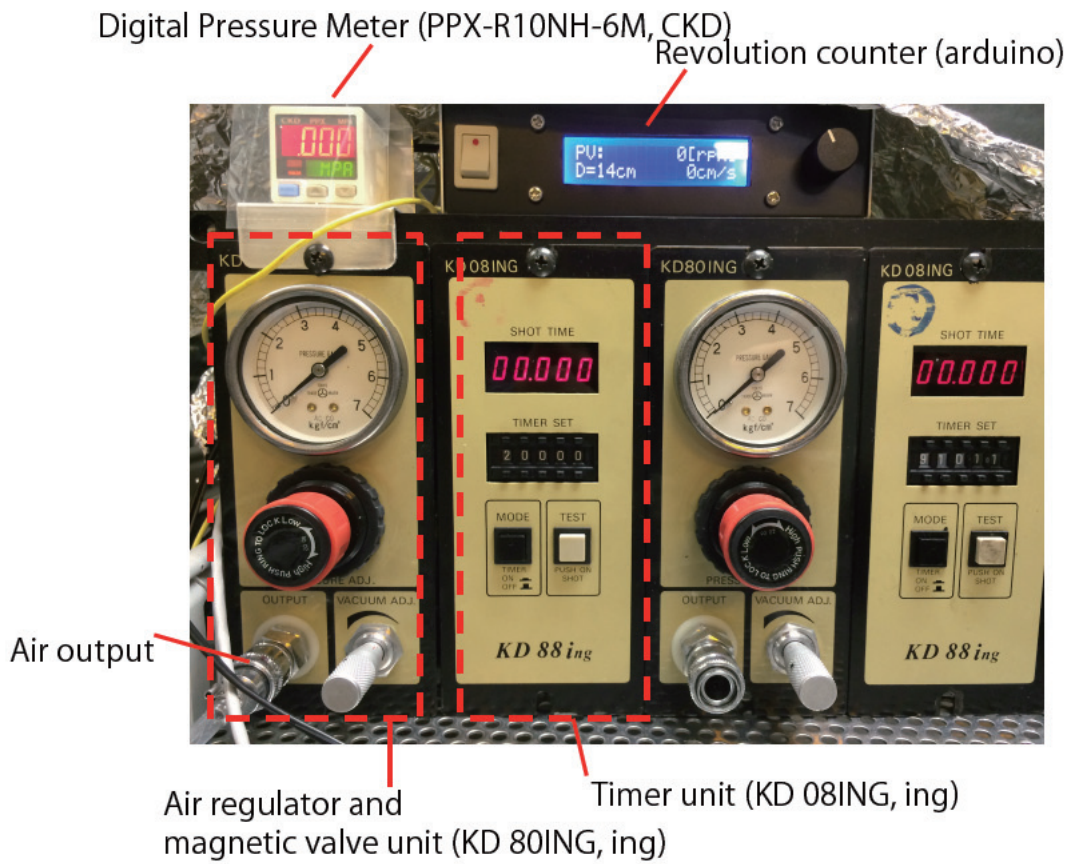


図 6.4: Valve 部詳細, 回転数計

6.2.3 結果と考察

まず、光配向処理を行わなかった試料の偏光顕微鏡写真を図 6.5 に示す。ファイバーの配向方向の均一性に由来すると考えられる配向方向の異なる領域が部分的にあるもののファイバーの紡糸方向とアナライザーの透過軸方向が一致したとき大部分が暗状態となり、この状態から 40° セルを回転させると明状態となることが確認できた。このことから、液晶は PVCi のマイクロファイバーに沿って配向することが確認できた。

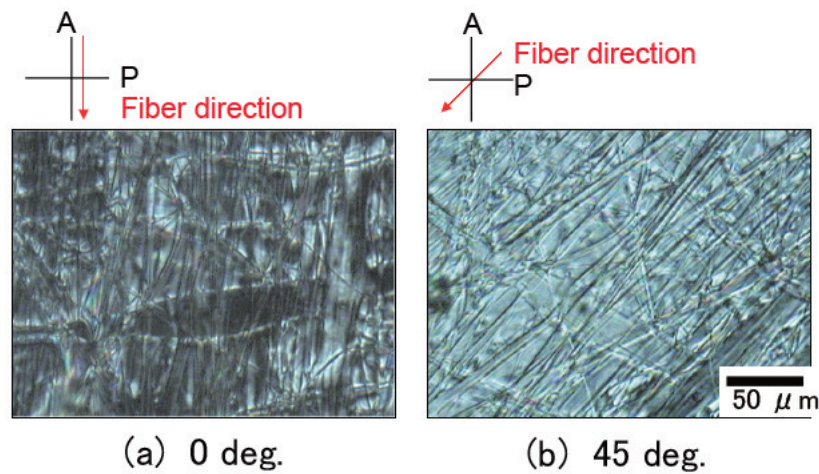


図 6.5: 光配向処理を行わなかった試料の偏光顕微鏡写真

次に、光配向処理を行った試料セルの偏光顕微鏡写真を図 6.6 に示す。試料セル全域ではなく部分的であるものの、ファイバーの紡糸方向を基準に $\pm 12^\circ$ で暗状態と明状態が反転する領域が見られ双安定界面の形成が確認された。このことから、マイクロ径を有する PVCi ファイバーに対しても光配向法が有効であると考えられ、従来のファイバーに沿った配向以外が得られることが示された。

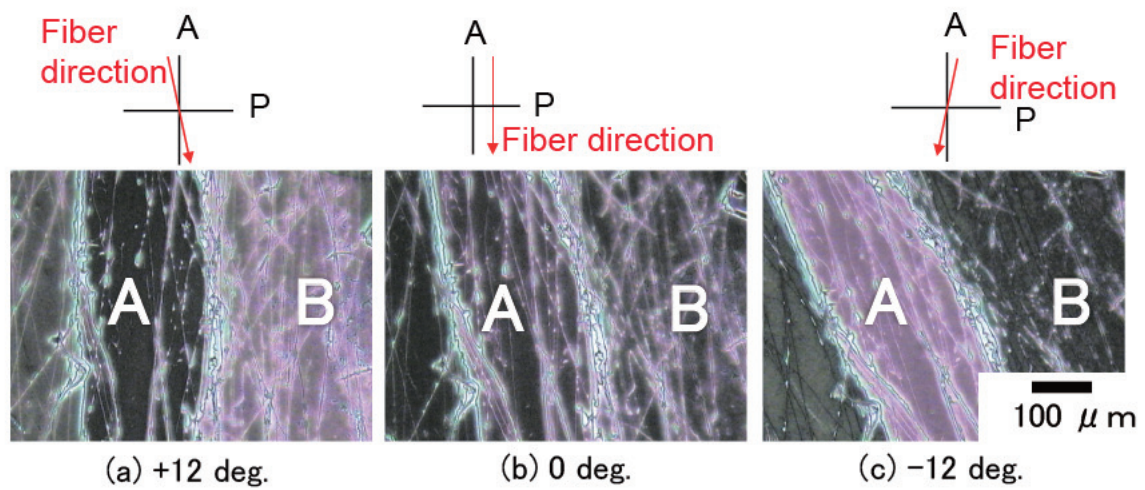


図 6.6: 光配向処理を行った試料の偏光顕微鏡写真

6.3 ファイバーで形成した格子構造による配向安定化

6.3.1 目的

この節では、ES 法で紡糸したセルロースファイバーをセル内に格子状に配置することで、バルク中での配向制御を行い、ポリマー壁のような 3 次元的な配向支持制御層を形成することを目的とする。

ここでは、バルク双安定型の方式として、セル界面法線方向からわずかに傾いたプレチルト核を有するセルと負の誘電率異方性を有するカイラルネマティック液晶 (N_n^* -LC) を用いた方式で効果を検証した。この方式は、ほぼ垂直配向でスプレイ歪を持たないシンメトリック 90° ねじれ配向 ($S90^\circ$) とセル中央部ダイレクタがほぼ水平でスプレイ歪を有するアンチシンメトリック 270° ねじれ配向 ($AS270^\circ$) を切り替えるモードであり、セル内で垂直方向の電圧を印加すると $S90^\circ$ から $AS270^\circ$ に遷移が生じる。ポリマー壁などの配向支持層がない場合の遷移保持時間は数分であり、^[127] ポリマー壁を形成することで、18 日以上長期メモリ性が発現することが報告されている。また、セル面内方向に電圧 (横電界) を印加すると $AS270^\circ$ から $S90^\circ$ への遷移が出来ると考えられる。今回は、 $AS270^\circ$ 状態のメモリ特性に注目するため、横電界印加用の電極は設けていない。

この、 N_n^* -LC を用いた方式にファイバーの格子構造を構成すると、図 6.7 に示すように、ファイバーによるファイバーと平行方向の配向規制力によって $AS270^\circ$ が安定化できると考えられる。

6.3.2 実験方法

洗浄した ITO 付きガラス基板の上に配向膜 (RN-1338 4 wt%) をスピンコート法により成膜した。基板を焼成後、ラビング処理を施して、図 6.8, 図 6.9 に示す ES 法によってヒドロキシプロピルセルロース (HPC)[WAKO] の単軸ファイバーを紡糸した。この時の ES 条件は、キャピラリ電圧 10 kV, キャピラリ内径 110 μm , エアー圧力 0.05

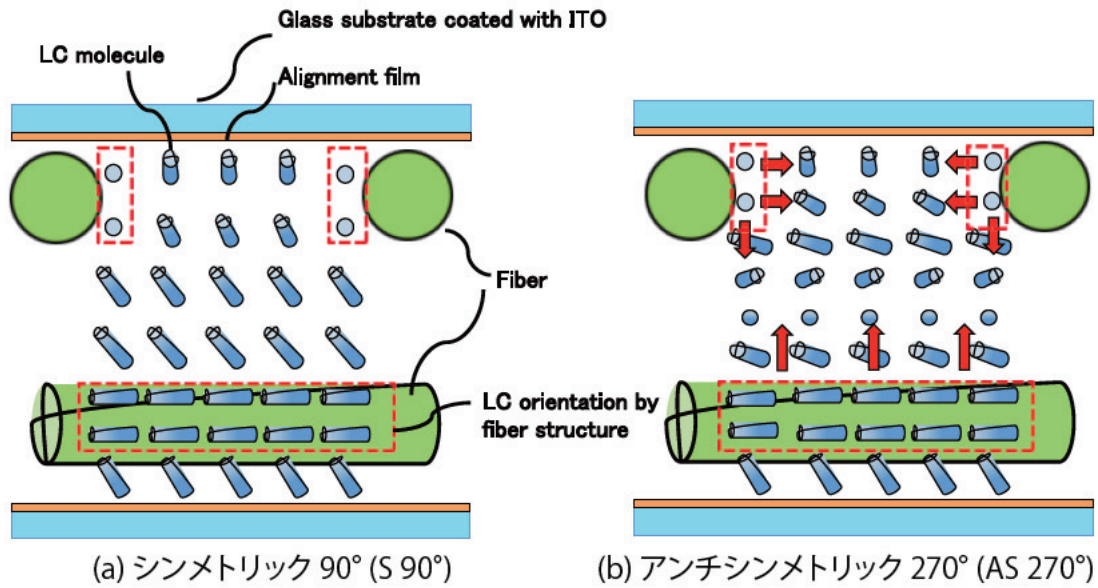


図 6.7: ファイバーによる配向安定化

MPa, 周速度 2000 cm/s, コレクタ直径 14 cm とした, HPC は粘性 3.0~5.9 mPa・s のものを用い, ジクロロメタン (DCM) で希釈し, HPC 濃度を 8 wt% とした., ファイバーを紡糸後, セルを図 6.10 に示すように貼り合わせた. (セル厚 5.4 μm) その後, 液晶 MLC-2039(Merck) に CB-15(Merck) をピッチ $p = 8\mu\text{m}$ ($d/p = 0.68$) となるように混合したものを等方相注入し除冷した.

6.3.3 結果と考察

製作した試料セルの偏光顕微鏡写真を図 6.11 に示す. 電圧印加前では, 垂直配向による暗状態である S90° が大部分を占める. その一方で, 一部の領域では, 初期から明状態の領域が見られた. これは, ファイバーによる配向規制力によって初期からバルクの液晶が基板と平行になっており, AS270° となっていると考えられる. このような領域のファイバーの格子サイズは, 一辺が数 10 μm と小さく, ファイバーの配向規制力の影響が強いと考えられる. この状態で電圧を印加すると, ほとんどの領域が領域が明状態 (AS270°) に遷移し, 電圧を遮断しても長期的な保持が確認できた. 電圧を遮断して 3 日経過しても大部分が AS270° を保っており, ファイバー格子による安定化の有用

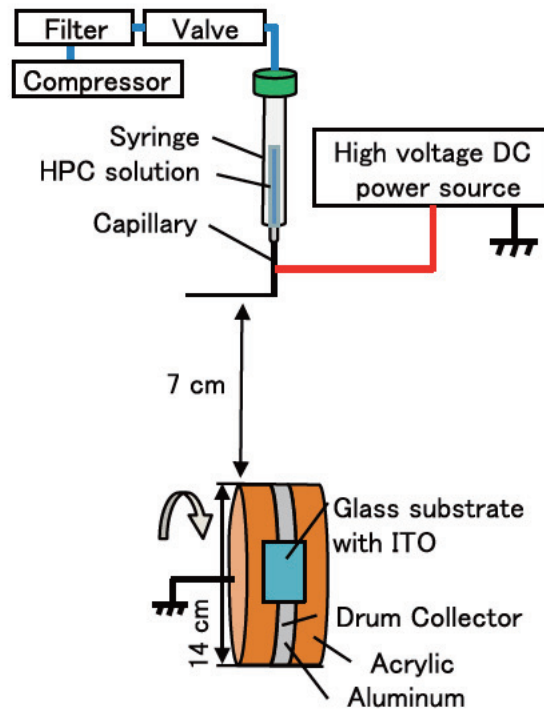


図 6.8: 本実験で用いた ES 装置

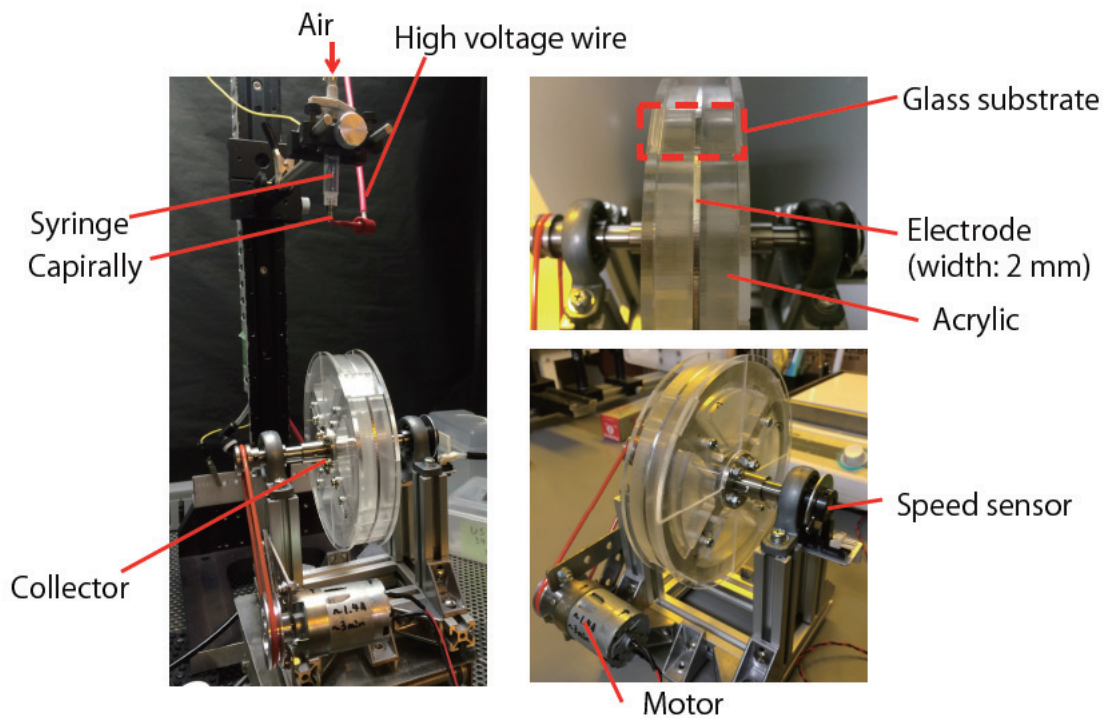


図 6.9: 製作した ES 装置と回転コレクタの写真

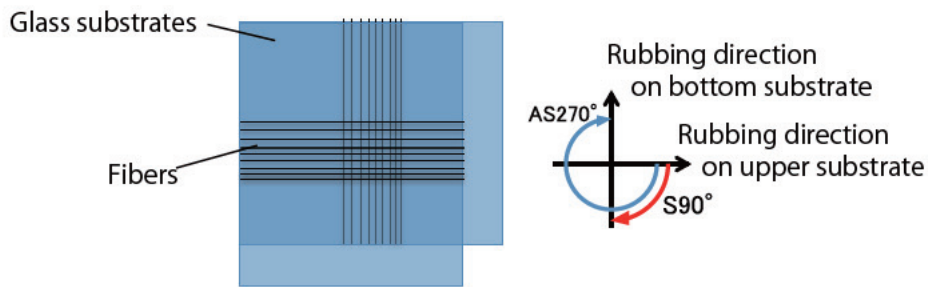


図 6.10: セル構造

性が示された。また、保持が可能な領域は大きいほど安定化が難しくなると考えられるが、一般的なディスプレイの画素サイズである一辺が $100 \mu\text{m}$ 程度の領域でも保持が確認できた、このような長期保持が可能な要因としてファイバーによる配向規制力が生じ AS270° で安定化したことの他に、配向処理のムラやチリによって、S90° に戻るような核が存在しても、ファイバー S90° への自然緩和の伝搬を阻害するため長期保持が可能になったことも考えられる。時間経過によって、初期状態である S90° に戻ってしまった領域は、ファイバーによる格子構造が四角形ではなかったり、切れたファイバーのようなものが含まれているため、配向の安定性が低くなったと考えられる。

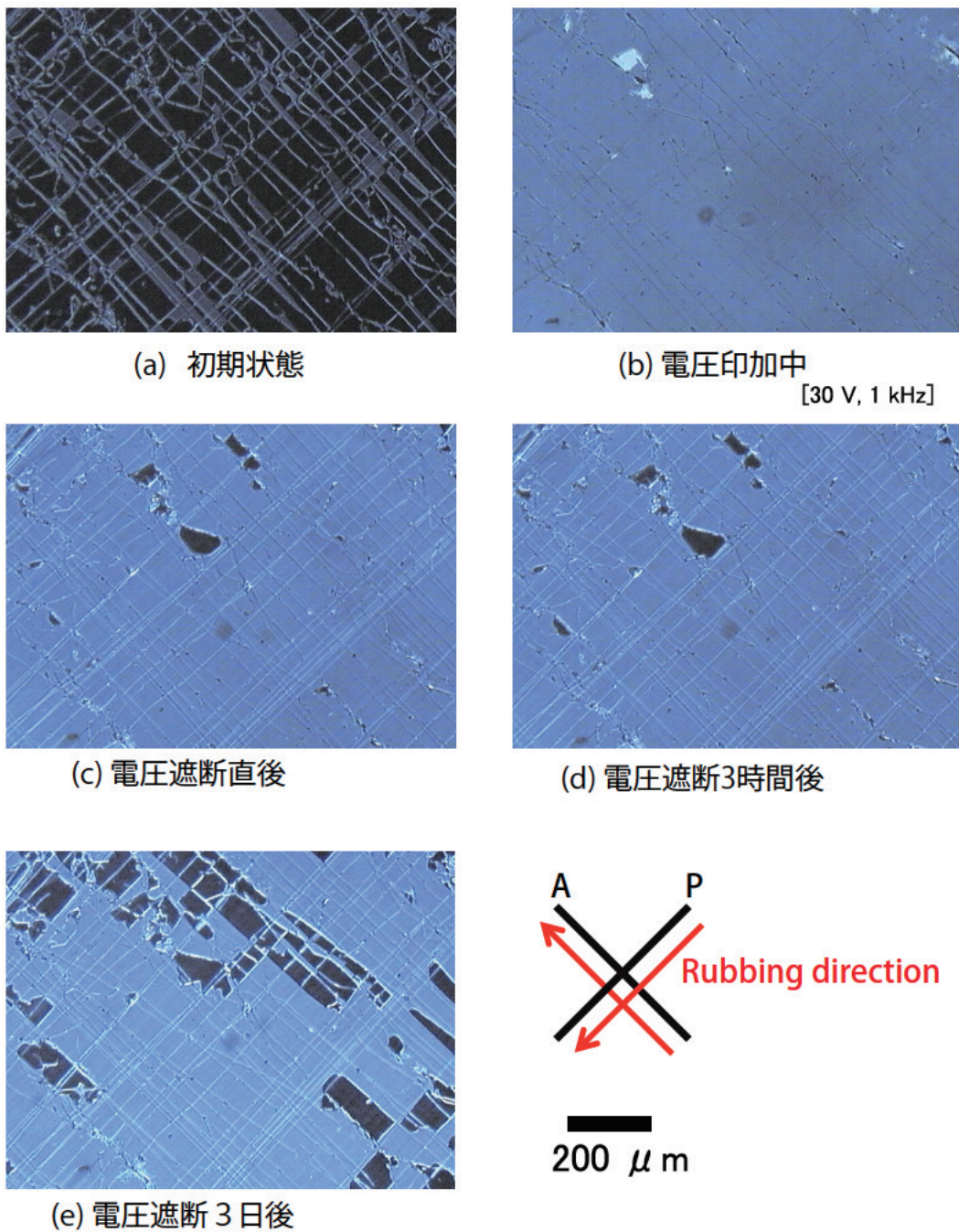


図 6.11: ファイバー格子構造による配向保持

6.4 結論

この章では、ES 法により紡糸したマイクロファイバーをセル内に配置することで新たな配向制御が可能か検討を行った。まず、PVCi 単軸ファイバー層を形成し光配向法によって双安定界面を形成する手法を提案した。その結果ファイバーの紡糸方向を基準に $\pm 12^\circ$ で暗状態と明状態が反転する領域が見られ双安定界面の形成が確認された。また、マイクロ径を有する PVCi ファイバーに対しても光配向法が有効であると考えられ、従来のファイバーに沿った配向以外が得られることが示された。つぎに、セルロスファイバーをセル内に格子状に配置することで、ポリマーウォールのような配向保持層を形成する手法を提案した。この手法は、残留モノマー等の影響がなく、クリーンなファイバーを直接紡糸できる利点がある。バルク双安定型の方式として、負の誘電率異方性を有するカイラルネマティック液晶 (Nn^* -LC) を用いたモードでこの効果を検証したところ、3 日以上長期配向保持が確認された。これらのことから、ファイバーを用いた 3 次元構造による新規配向層はメモリ性を有する液晶表示方式に応用可能であると考えられる。

第7章 結論

7.1 結論

本論文は、エレクトロスプレーデポジション (ESD) 法あるいは、エレクトロスピンニング (ES) を液晶の配向膜や配向層の形成に応用し、従来の手法では困難であったプレチルト角の制御や3次元的な配向層の形成を検討した。本論文で得られた結論を以下にまとめる。

- 初めて ESD 法を液晶配向制御に応用し、水平配向材と垂直配向材が混在した膜を成膜することでプレチルト角を制御の制御を実現した。(第4章)
- 水平配向材溶液と垂直配向材溶液を交互に散布する時分割 ESD 法を提案し、散布時間比率を変化させることで、これらの材料の堆積比率を制御し膜厚や凝集の影響を受けないプレチルト角の制御を実現した。(第4章)
- 微小な水平配向材と垂直配向材が混在する膜上においてプレチルト角が発現する理論モデルを提案し、実験値をよく説明できることを示した。(第4章)
- 30° 程度の高プレチルト角を有する STN 方式の試料セルを ESD 法により製作し、低プレチルト角で生じる配向欠陥であるフィンガープリントの生じない領域が形成されることを示し、実際のプレチルト角制御への応用の可能性を示した。(第4章)
- プレチルト角を考慮した方位角アンカリングエネルギーの定義を用いてトルクバランス法を拡張し、プレチルト角を考慮した方位角アンカリング強度の測定法を提案した。また、高プレチルト下では、従来の手法と1桁程度の差異が生じるこ

とを示し、高プレチルト角を有する試料の評価に有用であることを示した。(第5章)

- ESD法で成膜した配向膜の界面方位角アンカリング強度を測定したところ、一般的なポリイミド系配向膜に比べややアンカリング強度が低いものの配向膜として十分な 10^{-4}J/m^2 オーダーのアンカリング強度が得られることを示した。(第5章)
- ES法で紡糸した3次元的な構造を有するPVCiのマイクロファイバーに対し偏光紫外光を照射することで、ファイバーの構造による配向規制力と光配向による配向規制力が得られることを明らかにした。(第6章)
- ES法で紡糸したセルロースのマイクロファイバーをセル中に格子状に配置することで配向保持能が生じることを示した。(第6章)

7.2 課題と今後の展望

本研究では、まず、初めてESD法を液晶配向制御に応用しプレチルト角が制御可能なことを示した。基板に堆積する配向材に μm オーダーの大きなものを含むことから、セル内で光の散乱などが生じる課題があるものの、溶液供給の安定化とESD法を応用することで、安価に高プレチルト角が付与可能なことから、高プレチルト角が必要な高速応答可能な表示モードやバルク双安定の表示モードの光学素子や液晶ディスプレイあるいは電子ペーパーの発展に寄与できると考えられる。加えて、配向材に限らず、通常、溶液の混合が困難な2種類（あるいはそれ以上）の材料を本研究で提案した時分割ESD法で成膜することで混合膜が形成できると考えられ、様々な分野で有用であると思われる。さらに、ES法により紡糸したファイバー構造をセル内に形成する手法は、クリーンなファイバー層を基板上に直接形成でき、残留モノマー等の問題の生じない新たな配向制御層としてメモリ性を有する表示方式の発展に寄与できると考えられる。

参考文献・関連図書

- [1] 野中克彦. パテント, Vol. 59, No. 11, pp. 82–95, 2006.
- [2] 堀浩雄. 応用物理, Vol. 68, No. 4, pp. 435–441, 1999.
- [3] 小林駿介. 液晶 その性質と応用. 日刊工業新聞社, 1970.
- [4] 植村省平. はじめての液晶ディスプレイ技術. 工業調査会, 2004.
- [5] 液晶便覧編集委員会 編. 液晶便覧. 丸善株式会社, 2000.
- [6] 市村國宏. 液晶の光配向. 米田出版, 2007.
- [7] 平林集. OHO テキスト III 「種々のビーム源」 分子のイオン化法, 2007.
- [8] 伊藤嘉浩. マイクロアレイ・バイオチップの最新技術. シーエムシー出版, 2007.
- [9] 大森裕. 有機薄膜形成とデバイス応用展開. シーエムシー出版, 2008.
- [10] 平岡賢三. *BUNSEKI KAGAKU*, Vol. 59, No. 2, pp. 95–105, 2010.
- [11] J. Gross. マススペクトロメトリー. 丸善出版, 2007.
- [12] F. S.-Y. Yeung, F.-C. Xie, J. T.-K. Wan, F. K. Lee, O. K. C. Tsui, P. Sheng, and H.-S. Kwok. *J. Appl. Phys.*, Vol. 99, No. 12, pp. 124506–4, 2006.
- [13] J. L. Janning. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 21, No. 4, pp. 173–174, 1972.
- [14] R. A. M. Hikmet. *J. Appl. Phys.*, Vol. 68, No. 9, pp. 4406–4412, 1990.
- [15] E. Shimada and T. Uchida. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 3L, pp. L352–L354, 1992.
- [16] 岩本宜久, 飯村靖文, 小林駿介. 信学技報, Vol. EID95-121, ED95-195, SDM95 – 235, pp. 131 – 136, 1996.
- [17] V. N. Morozov and T. Y. Morozova. *Anal Chem*, Vol. 71, No. 15, pp. 3110–3117, 1999.
- [18] V. N. Morozov and T. Morozova. *Anal Chem*, Vol. 71, No. 7, pp. 1415–20, 1999.
- [19] 諸田賢治, 谷岡明彦, 山形豊, 井上浩三. 高分子論文集, Vol. 59, No. 11, pp. 710–712, 2002.

-
- [20] 諸田賢治, 谷岡明彦, 山形豊, 井上浩三. 高分子論文集, Vol. 59, No. 11, pp. 706–709, 2002.
- [21] B. Lee, J. Kim, K. Ishimoto, Y. Yamagata, A. Tanioka, and T. Nagamune. *J. Chem. Eng. Jpn.*, Vol. 36, No. 11, pp. 1370–1375, 2003.
- [22] L. Ajdelsztajn, J. Schoenung, B. Jodoin, and G. Kim. *Metallurgical Mater. Trans. A*, Vol. 36, No. 3, pp. 657–666, 2005.
- [23] 山形豊. 成形加工, Vol. 17, No. 6, pp. 364–367, 2005.
- [24] W. E. Teo and S. Ramakrishna. *Nanotechnology*, Vol. 17, No. 14, p. R89, 2006.
- [25] J. Kameoka, D. Czaplewski, and H. Craighead. *J. Photopolymer Sci. Tech.*, Vol. 16, No. 3, pp. 423–425, 2003.
- [26] J. Cooley. *U.S. Patent*, No. 692631, 1902.
- [27] A. L. Yarin, S. Koombhongse, and D. H. Reneker. *J. Appl. Phys.*, Vol. 89, No. 5, pp. 3018–3026, 2001.
- [28] T. Jarusuwannapoom, W. Hongrojjanawiwat, S. Jitjaicham, L. Wannatong, M. Nithitanakul, C. Pattamaprom, P. Koombhongse, R. Rangkupan, and P. Supaphol. *Euro. Poly. J.*, Vol. 41, No. 3, pp. 409–421, 2005.
- [29] Y. Geng, P. Almeida, J. Figueirinhas, E. Terentjev, and M. Godinho. *Proc. of 24th International Liquid Crystal Conference*, 2012.
- [30] P. L. Almeida, S. Kundu, J. P. Borges, M. H. Godinho, and J. L. Figueirinhas. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 95, No. 4, p. 043501, 2009.
- [31] B. Sundaray, V. Subramanian, T. S. Natarajan, R.-Z. Xiang, C.-C. Chang, and W.-S. Fann. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 84, No. 7, pp. 1222–1224, 2004.
- [32] D. Li, Y. Wang, and Y. Xia. *Nano Lett.*, Vol. 3, No. 8, pp. 1167–1171, 2003.
- [33] M. M. Demir, I. Yilgor, E. Yilgor, and B. Erman. *Polymer*, Vol. 43, No. 11, pp. 3303–3309, 2002.
- [34] J. Doshi and D. H. Reneker. *J. Electrostatics*, Vol. 35, No. 2–3, pp. 151–160, 1995.
- [35] X. Wang, C. Drew, S.-H. Lee, K. J. Senecal, J. Kumar, and L. A. Samuelson. *Nano Lett.*, Vol. 2, No. 11, pp. 1273–1275, 2002.
- [36] D. Li and Y. Xia. *Nano Lett.*, Vol. 3, No. 4, pp. 555–560, 2003.
- [37] S. Koombhongse, W. Liu, and D. Reneker. *J. Poly. Sci. Part B: Poly. Phys.*, Vol. 39, No. 21, pp. 2598–2606, 2001.
-

-
- [38] F. Anton. Method and apparatus for spinning, 1944.
- [39] W. Morton. *U.S. Patent*, No. 705691, 1902.
- [40] M. Bognitzki, W. Czado, T. Frese, A. Schaper, M. Hellwig, M. Steinhart, A. Greiner, and J. Wendorff. *Advanced Materials*, Vol. 13, No. 1, pp. 70–72, 2001.
- [41] H. Matsumoto, T. Mizukoshi, K. Nitta, M. Minagawa, A. Tanioka, and Y. Yamagata. *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 286, No. 1, pp. 414–416, 2005.
- [42] K. Morota, H. Matsumoto, T. Mizukoshi, Y. Konosu, M. Minagawa, A. Tanioka, Y. Yamagata, and K. Inoue. *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 279, No. 2, pp. 484–492, 2004.
- [43] W. S. Lyoo, J. H. Youk, S. W. Lee, and W. H. Park. *Materials Lett.*, Vol. 59, No. 28, pp. 3558–3562, 2005.
- [44] C. J. Buchko, L. C. Chen, Y. Shen, and D. C. Martin. *Polymer*, Vol. 40, No. 26, pp. 7397–7407, 1999.
- [45] S. H. Tan, R. Inai, M. Kotaki, and S. Ramakrishna. *Polymer*, Vol. 46, No. 16, pp. 6128–6134, 2005.
- [46] D. K. Kim, M. Hwang, and J. P. F. Lagerwall. *proc. of 24th Int. Liq. Cryst. Conf.*, No. PII-145, 2012.
- [47] Q. T. Duong, 尾崎良太郎, 森武洋. 第 60 回 応用物理学会春季学術講演会, No. 28a-PB3-9, 2013.
- [48] 金野克美, 可児浩, 大市貴志, 吉田昌充, 吉川毅, 三田村智行. 北海道立工業試験場技術情報, Vol. 32, p. 5, 2009.
- [49] 小滝雅也. 繊維学会誌, Vol. 66, No. 12, p. 398, 2010.
- [50] F. Reinitzer. *Monatshefte für Chemie*, Vol. 9, pp. 421–41, 1888.
- [51] O. Lehmann. *Zeitschrift phys. Chem.*, Vol. 4, p. 462, 1889.
- [52] R. Williams. *U.S. Patent*, No. 3332485, 1962.
- [53] R. Williams. *J. Chem. Phys.*, Vol. 39, p. 384, 1963.
- [54] G. H. Heilmeyer and L. A. Zanoni. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 13, No. 3, 1968.
- [55] G. Heilmeyer, L. Zanoni, and L. Barton. *Proc. IEEE*, Vol. 56, pp. 1162–1171, 1968.
-

-
- [56] Liquid Crystal Institute. *Liquid Crystal Institute Website* <http://www.lci.kent.edu/>, last checked: 2015/01/16.
- [57] M. Schadt and W. Helfrich. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 18, pp. 127–128, 1971.
- [58] J. Ferguson. *U.S. Patent*, No. 3731986, 1973.
- [59] W. Helfrich and M. Schadt. *Swiss patent*, No. 532261, 1970.
- [60] 荒井義, 木下正一, 木村和男, 和田富夫, 山本久, 船田文明. 日本国特許, 特開昭 49-044989, 1972.
- [61] P. M. Alt and P. Pleshko. *IEEE Trans. Electron Devices*, Vol. ED-21, pp. 146–155, 1974.
- [62] T. J. Scheffer and J. Nehring. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 45, No. 10, pp. 1021–1023, 1984.
- [63] T. J. Scheffer, J. Nehring, M. Kaufmann, H. Amstutz, D. Heimgartner, and P. Eglin. *SID Digest of Tech. Paper*, pp. 120–123, 1985.
- [64] 石井祐. *SEMI News*, No. 1, pp. 16–17, 2011.
- [65] T. Scheffer and J. Nehring. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 45, No. 10, 1984.
- [66] B. J. Lechner, F. J. Marlowe, E. O. Nester, and J. Tufts. *Proc. IEEE*, Vol. 59, p. 1566, 1971.
- [67] J. Robert and F. Clerc. *SID Digest of Tech. Paper*, 1980.
- [68] R. Kiefer, B. Webber, F. Windscheid, and G. Baur. *Proc. Japan Displays '92*, pp. 47–550, 1992.
- [69] 瀧本昭雄, 分元博文, 中尾健次. *東芝レビュー*, Vol. 60, No. 7, pp. 42–45, 2005.
- [70] K. Nakano, D. Suzuki, T. Kojima, M. Tsukane, and H. Wakemoto. *SID Digest of Tech. Paper*, No. 55.2, pp. 1416–1419, 2004.
- [71] 小清水実. *光学*, Vol. 36, No. 4, pp. 221–222, 2007.
- [72] R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, and P. Keller. *J. Phys. Paris Lett.*, Vol. 36, No. 69, 1975.
- [73] I. Dozov, M. Nobili, and G. Durand. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 70, No. 9, pp. 1179–1181, 2009.
- [74] G. P. Bryan-Brown, C. V. Brown, J. C. Jones, E. L. Wood, I. C. Sage, P. Brett, and J. Rudin. *SID Digest of Tech. Paper*, p. 37, 1997.
-

-
- [75] D. K. Yang, J. L. West, L.-C. Chien, and J. W. Doane. *J. Appl. Phys.*, Vol. 76, No. 2, pp. 1331–1333, 1994.
- [76] K. H. Gray and J. Nash. *Electronic lett.*, Vol. 9, No. 6, pp. 130–131, 1973.
- [77] D. Porter, J. R. Savage, and I. Cohen. *Phys. Rev.*, Vol. 85, p. 041701, 2012.
- [78] Furue Laboratory. 誘電率・屈折率の異方性 <http://www.rs.noda.tus.ac.jp/furu-elab/introduction/aniso.html>, 2006.
- [79] T. Uchida, M. Hirano, and H. Sakai. *Liq Cryst.*, Vol. 5, pp. 1127–1137, 1989.
- [80] Y. Kawanishi, T. Tamaki, T. Seki, M. Sakuragi, and K. Ichimura. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 218, p. 153, 1992.
- [81] K. Ichimura, Y. Suzuki, T. Seki, A. Hosoki, and K. Aoki. *Langmuir*, Vol. 4, pp. 1214–1216, 1998.
- [82] M. Schadt, K. Schmitt, V. Kozinkov, and V. Chigrinov. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 21, pp. 2155–2164, 1992.
- [83] M. Hasegawa and Y. Taira. *J. Photopolymer Sci. Tech.*, Vol. 8, No. 2, pp. 241–248, 1995.
- [84] T. J. Scheffer and J. Nehring. *J. Appl. Phys.*, Vol. 48, No. 5, pp. 1783–1792, 1977.
- [85] A. Rapini and M. Papoular. *J. Phys. Colloques*, Vol. 30, No. C4, p. 54, 1969.
- [86] M. Yamashita and J. B. Fenn. *J. Phys. Chem.*, Vol. 88, No. 20, pp. 4451–4459, 1984.
- [87] W. Gilbert. *London, Peter Short.*, 1628.
- [88] J. Hogan and G. Hendricks. *AIAA J.*, Vol. 3, p. 296, 1965.
- [89] V. Drozin. *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 10, p. 158, 1955.
- [90] L. Rayleigh. *Philosophical Magazine*, Vol. 14, pp. 184–186, 1882.
- [91] A. Gomez and K. Tang. *Physics of Fluids*, Vol. 6, No. 1, pp. 404–414, 1994.
- [92] J. Zeleny. *Physical Review*, Vol. 3, No. 2, p. 69, 1914.
- [93] J. Zeleny. *Physical Review*, Vol. 10, No. 1, pp. 1–6, 1917.
- [94] F. Anton and R. S. Gastell. *U.S. Patent*, No. 1975504, 1934.
- [95] F. Anton. *U.S. Patent*, No. 2349950, 1944.
-

-
- [96] G. Taylor. *Proc. Roy. Soc. A*, Vol. 280, No. 1382, p. 283, 1964.
- [97] G. Taylor. *Proc. Roy. Soc. A*, Vol. 291, pp. 145–158, 1965.
- [98] J. R. Melcher and G. Taylor. *Annual Rev. Fluid Mechanics*, Vol. 1, pp. 111–146, 1969.
- [99] 松本秀俊, 皆川美江, 谷岡明彦, 山形豊. 砥粒加工学会誌, Vol. 49, No. 1, pp. 36–39, 2005.
- [100] P. Kebarle and L. Tang. *Anal. Chem.*, Vol. 65, No. 22, p. 13, 1993.
- [101] Pfeifer J. *AIAA J.*, Vol. 6, p. 496, 1968.
- [102] F. Loeb, B. kip, G. hudson, and H. Bennett. *Phys. Rev.*, Vol. 60, p. 714, 1941.
- [103] D. P. H. Smith. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, Vol. 1A-22, p. 527, 1986.
- [104] B. G. Prajapati and M. Patel. *Int. J. Pharmaceutical Sci. Rev. Res.*, Vol. 1, No. 1, pp. 12–13, 2010.
- [105] S. Banerjee and S. Mazumdar. *Int. J. Anal. Chem.*, Vol. 2012, No. 282574, pp. 1–40, 2012.
- [106] 小西武四. 繊維と工業, Vol. 49, No. 2, pp. 56–60, 1993.
- [107] 荻崇, 小野瞳, 包理, 新沼仁, 奥山喜久夫. 化学工学論文集, Vol. 40, No. 2, pp. 84–89, 2014.
- [108] K. H. K. Chan and M. Kotaki. *J. Appl. Poly. Sci.*, Vol. 111, p. 408, 2009.
- [109] Y. Dror, W. Salalha, R. Avrahami, E. Zussman, A. L. Yarin, R. Dersch, A. Greiner, and J. H. Wendorff. *Small*, Vol. 3, No. 6, p. 1064, 2007.
- [110] T. Song, Y. Zhang, T. Zhou, C. T. Lim, S. Ramkrishna, and B. Liu. *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 415, p. 317, 2005.
- [111] J. A. Matthews, G. E. Wnek, D. G. Simpson, and G. L. Bowlin. *Biomacromolecules*, Vol. 3, p. 232, 2002.
- [112] B. M. Min, Y. You, J. M. Kim, S. J. Lee, and W. H. Park. *Carbohydr. Polym.*, Vol. 57, p. 285, 2004.
- [113] S. Y. Chew, J. Wen, E. K. F. Yim, and K. W. Leong. *Biomacromolecules*, Vol. 6, p. 2017, 2005.
- [114] L. Wannatong, A. Sirivat, and P. Supaphol. *Polym. Int.*, Vol. 53, p. 1851, 2004.
-

-
- [115] 新田和也. コンバーテック, Vol. 436, pp. 57–59, 2009.
- [116] 液晶若手研究会編. 液晶ディスプレイの最先端. シグマ出版, 1996.
- [117] T. Takahashi, S. Saito, and T. Akahane. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 36, No. Part 1, No. 6A, p. 3531, 1997.
- [118] I. Yasufumi, K. Norihiko, and K. Shunsuke. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 33, No. 3B, p. L434, 1994.
- [119] S. Hasegawa and S. Matsuyama. *Proc. of Japanese Liquid Crystal Conference*, p. 251, 2010.
- [120] J. Min, W. Zongkai, S. Ruipeng, M. Kai, M. Renxiang, and H. Ximin. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 33, No. 9A, p. L1242, 1994.
- [121] T. Uchida, M. Hirano, and H. Sakai. *Liquid Crystals*, Vol. 5, No. 4, pp. 1127–1137, 1989.
- [122] 村重毅, 藤掛英夫, 池畑誠一郎, 佐藤史郎. 電子情報通信学会論文誌 C, Vol. J85-C, No. 6, pp. 477–482, 2002.
- [123] 久保木昌史, 藤掛英夫, 村重毅, 佐藤弘人, 菊池宏, 栗田泰市郎, 佐藤史郎. 電子情報通信学会論文誌 C, Vol. J87-C, No. 8, pp. 668–671, 2004.
- [124] 田口政夫, 藤掛英夫, 古江宏和, 佐藤弘人, 菊池宏, 栗田泰市郎. 電子情報通信学会論文誌 C, Vol. J93-C, No. 1, pp. 36–37, 2010.
- [125] 村重毅, 藤掛英夫, 佐藤弘人, 菊池宏, 栗田泰市郎. 信学技法, Vol. EID2004-22, pp. 33–36, 2004.
- [126] D. Q. Toan, R. Ozaki, and H. Moritake. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 53, No. 01AE03, pp. 1–4, 2014.
- [127] 寺沢貴志, 高橋泰樹. 日本液晶学会討論会予稿集, No. PB12, 2013.

本研究に関する発表

A. 査読付き投稿論文

1. Yukihiro Kudoh, Yuta Uchida, Taiju Takahashi, "Control of the Pretilt Angle for Liquid Crystal Alignment Using Novel Electrospray Deposition Methods with Two Capillaries", *Journal of the Society for Information Display*, 22, pp. 357-363, Feb. 2015.
2. Yukihiro Kudoh, Yuta Uchida, Taiju Takahashi, "Control of Pre-tilt Angle and Evaluation of Azimuthal Anchoring Strength Considering the Pre-tilt Angle on the Alignment Film Formed by the ESD Method", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. (In press)
3. Yukihiro Kudoh, Yuta Uchida, Taiju Takahashi, "A Novel Alignment Layer for Bistable Surface by Using Electrospun PVCi Microfibers", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 608, pp. 264-272, Feb. 2015.
4. Yukihiro Kudoh, Susumu Saito, Taiju Takahashi, "Application of an Electro Spray Deposition (ESD) Method to Control the Pre-Tilt Angle in a Nematic LC Cell", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 546, pp.156-162, Jun. 2011.

B. その他論文

1. 内田裕大, 工藤幸寛, 高橋泰樹, "高プレチルト角制御を目的とした ESD 法による 2 種類配向材の分散塗布", *工学院大学研究報告*, 114, pp.31-34, 2013 年 4 月.

2. 中野太郎, 工藤幸寛, 高橋泰樹, ”ESD 法を用いた二種類配向材塗布による双安定界面の形成”, 工学院大学研究報告, 113, pp.75-79, 2012 年 10 月.
3. 工藤幸寛, 内田裕大, 中野太郎, 高橋泰樹, ”時分割 ESD 法によるネマティック液晶のプレチルト角制御”, 工学院大学研究報告, 113, pp.71-74, 2012 年 10 月.

C. 国際学会発表

1. Satoshi Dohi, Takashi Terasawa, Yukihiro Kudoh, Taiju Takahashi, ”Memory Characteristics of LC Orientation Assisted by Polymer Filaments Spun by Electrospinning Method – Application for Quasi-VA Bistable LCDs with Nn-LC –”, 21st International Display Workshops, Niigata, Japan, 2014, pp.125-126. Dec. 2014
2. Yuta Uchida, Yukihiro Kudoh, Taiju Takahashi, ”Separation Coating Method for Alignment Materials by Using the ESD Technique on the Glass Substrate with Patterned ITO Electrodes”, 14th international Meeting on Information Display, Daegu, Korea, p.489, Aug. 2014.
3. Yukihiro Kudoh, Yuta Uchida, Taiju Takahashi, ”Surface Morphology of the LC Alignment Film Fabricated by Using the Electro-Spray Deposition Method”, 14th international meeting on information display, Daegu, Korea, p.488, Aug. 2014.
4. Yukihiro Kudoh, Yuta Uchida, Taiju Takahashi, ”Azimuthal Anchoring Energy of NLC on the Alignment Film Formed by Time Division Electro- Spray Deposition Method”, 20th International Display Workshops, Sapporo, Japan, pp.132-135, Dec. 2013.
5. Yukihiro Kudoh, Taro Nakano, Yuta Uchida, Taiju Takahashi, ”Formation of Alignment Films for N-LC with Controlled Pre-tilt Angle by Using Novel Electro-

- spray Deposition Method”, 19th International Display Workshops, Kyoto, Japan, pp.51-54, Dec. 2012.
6. Taro Nakano, Yukihiro Kudoh, Taiju Takahashi, ”Fabrication of the Bistable Surface for Nematic LC with Two Kinds of LC Alignment Materials by Using Improved Time-division ESD Method”, 11th International Symposium on Advanced Technology, Tokyo, Japan, pp.455-456, Oct. 2012.
 7. Yukihiro Kudoh, Yuta Uchida, Taro Nakano, Taiju Takahashi, ”LC Alignment Layer Characterizing Continuously Varying Pre-tilt Angle Formed by the Hybrid Technique of ESD and Spin-coating methods”, 11th International Symposium on Advanced Technology, Tokyo, Japan, pp.453-454, Oct. 2012.
 8. Yukihiro Kudoh, Taro Nakano, Taiju Takahashi, ”Control of Pretilt Angle on the Alignment Film Blended in Two Types of Alignment Materials by Using Novel ESD Method with Time Division Technique”, 24th International Liquid Crystal Conference, Mainz, Germany, USB Memory, Aug. 2012.
 9. Yukihiro Kudoh, Taro Nakano, Taiju Takahashi, ”Novel Liquid Crystal Alignment Technique for LCDs by Using Electro-spray Deposition Method”, 10th International Symposium on Advanced Technology, Beijing, China, p.41, Nov. 2011.
 10. Yukihiro Kudoh, Taro Nakano, Yuya Nakanishi, Susumu Saito, Taiju Takahashi, ”Control of Pre-tilt Angle and Formation of Bistable Surface by Depositing Alignment Materials by Utilizing an Electro-spray deposition Method”, 17th International Display Workshops, Fukuoka, Japan, pp.101-104, Dec. 2010.
 11. Naoki Endo, Yukihiro Kudoh, Susumu Saito, Taiju Takahashi, ”Fabrication of Bistable Surface and Control of Pre-tilt Angle by Alignment Material Coating Using An Electro-spray Method”, 16th International Display Workshops, World Convention Center Summit, Miyazaki, Japan, pp.193-196, Dec. 2009.

D. 国内学会発表

1. 渡戸優介, 工藤幸寛, 高橋泰樹, "エレクトロスピンニング法を応用した液晶性マイクロロッドの作製", 第75回応用物理学会秋季学術講演会, 18p-PB12-3, 北海道大学札幌キャンパス, 2014年9月.
2. 内田裕大, 工藤幸寛, 高橋泰樹, "2つの電位を用いたESD法による液晶配向材の選択的塗り分け精度の向上", 第75回応用物理学会秋季学術講演会, 18p-PB12-2, 北海道大学札幌キャンパス, 2014年9月.
3. 工藤幸寛, 内田裕大, 高橋泰樹, "ESD法で形成した配向膜の表面形状", 日本液晶学会討論会, PA34, 松江くにびきメッセ, 2014年9月.
4. 土肥賢史, 寺澤貴志, 工藤幸寛, 高橋泰樹, "エレクトロスピンニング法により紡糸したポリマーフィラメント格子による液晶配向保持特性", 日本液晶学会討論会, PB32, 松江くにびきメッセ, 2014年9月.
5. 工藤幸寛, 内田裕大, 高橋泰樹, "ESD法により成膜した液晶配向膜のプレチルト角を考慮した方位角アンカリング強度の評価", 第61回応用物理学会春季学術講演会, 19p-E5-1, 青山学院大学相模原キャンパス, 2014年3月.
6. 工藤幸寛, 寺澤貴志, 渡戸優介, 高橋泰樹, "液晶配向制御のためのエレクトロスピンニング法によるPVCiファイバー作製条件の検討", 第74回応用物理学会秋季学術講演会, 19p-P7-3, 同志社大学京田辺キャンパス, 2013年9月.
7. 内田裕太, 工藤幸寛, 平山翔太, 高橋泰樹, "ESD法を用いた櫛歯状電極による配向材塗り分け時における電極間ギャップの検討", 第74回応用物理学会秋季学術講演会, 19p-P7-2, 同志社大学京田辺キャンパス, 2013年9月.
8. 工藤幸寛, 中村柊介, 高橋泰樹, "偏光UV斜方照射により誘起される界面双安定を用いた双安定ネマティック液晶セルのフレクソ分極による極性スイッチングの検討", 日本液晶学会討論会, 2a01, 大阪大学豊中キャンパス, 2013年9月.

9. 内田裕大, 工藤幸寛, 平山翔太, 高橋泰樹, "ESD 法を用いた基板上の電極有無における配向材の選択的塗り分け", 日本液晶学会討論会, PB13, 大阪大学豊中キャンパス, 2013 年 9 月.
10. 工藤幸寛, 内田裕大, 高橋泰樹, "時分割 ESD 法により形成した液晶配向膜の方位角アンカリングエネルギー", 春季第 60 回応用物理学関係連合講演会, 28a-PB3-8, 神奈川工科大学, 2013 年 3 月.
11. 内田裕大, 工藤幸寛, 高橋泰樹, "ESD 法を用いた 2 種類配向材の同時塗布によるネマティック液晶の高プレチルト角制御", 発光型/非発光型ディスプレイ合同研究会, IDY2013-9, 静岡大学, 2013 年 1 月.
12. 工藤幸寛, 中野太郎, 高橋泰樹, "ESD 法により高プレチルト角を付与したバンド配向セルの作製", 秋季第 73 回応用物理学会学術講演会, 12p-PB5-5, 松山大学・愛媛大学, 2012 年 9 月.
13. 内田裕大, 工藤幸寛, 高橋泰樹, "ESD 法により付与する高プレチルト角を用いた STN セルの試作", 秋季第 73 回応用物理学会学術講演会, 13P-PB5-4, 松山大学・愛媛大学, 2012 年 9 月.
14. 工藤幸寛, 内田裕大, 中野太郎, 高橋泰樹, "ESD 法により形成した配向膜の表面アンカリングエネルギー", 日本液晶学会・討論会, PA-30, 千葉大学西千葉キャンパス, 2012 年 9 月.
15. 中野太郎, 工藤幸寛, 斎藤僚太, 高橋泰樹, "ESD 法により形成した PVCi 膜による液晶の配向", 日本液晶学会・討論会, PA-31, 千葉大学 西千葉キャンパス, 2012 年 9 月.
16. 工藤幸寛, 中野太郎, 内田裕大, 高橋泰樹, "Electro-spray Deposition 法を用いた水平・垂直配向材の時分割散布による配向膜の形成", 春季第 59 回応用物理学関係連合講演会, 17p-GP9-8, 早稲田大学, 2012 年 3 月.

17. 工藤幸寛, 中野太郎, 内田裕大, 高橋泰樹, ”時分割 ESD 法 を用いた 2 種類配向材同時散布による プレチルト角制御”, 日本液晶学会・討論会, PB-15, 東京都市大学, 2011 年 9 月.

E. 特許

1. 液晶用の配向膜製造方法、液晶素子の製造方法、液晶素子 (特開 2014-115314)
2. 液晶用の配向膜製造方法、液晶素子の製造方法、液晶の配向膜製造装置、液晶素子 (特開 2012-113049)

F. 受賞

1. 2014 年 3 月 20 日 工学院大学優秀論文賞 受賞

謝辞

本研究を遂行するにあたり，工学院大学工学部の教授 高橋泰樹 先生には指導教員として本研究の遂行に関して終始，ご指導を戴きました厚くお礼申し上げます。

また，本論文の副査を引き受けて頂いた，工学院大学工学部の 教授 鷹野一朗 先生，教授 本田徹 先生，教授 坂本哲夫 先生には，大変有益なご助言を多数賜りました。厚くお礼申し上げます。東京農工大学工学部の 准教授 飯村靖文 先生には，専門的な観点からのご助言を多数賜りました。厚くお礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり，多数のご協力頂きました，内田裕大 氏 (2014 年度 本学修士課程修了)，中野太郎 氏 (2013 年度 本学修士課程修了)，寺沢貴志 氏 (2013 年度 本学修士課程修了)，渡戸裕介 氏 (2015 年度 本学修士課程修了予定)，大橋 氏 (2013 年度 本学卒業) 白須章哲 氏 (2013 年度 本学卒業)，小出和幸 氏 (2012 年度本学卒業)，平山翔太 氏 (2013 年度 本学卒業) 斎藤僚太 氏 (2012 年度 本学卒業) 中西祐也氏 (2010 年度 本学卒業) に心から感謝致します。

本研究で用いた液晶材料を提供していただいたメルク ジャパン株式会社様，ならびにポリイミド材料を提供していただいた日産化学工業株式会社様にお礼申し上げます。

高橋研究室の皆様には，日頃から共に支えあい有意義な研究生活を送らせて頂きました。心より感謝しております。

工藤 幸寛