

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
学位授与の要件	学位規則 第4条 第1項
学位授与年月日	平成27年2月27日
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
論文審査委員	主査 高橋 泰樹 副査 坂本 哲夫 本田 徹 鷹野 一朗 飯村 靖文（東京農工大学）

論文要旨

目次

第1章 序論

- 1.1 本研究の背景
- 1.2 本研究の目的
- 1.3 本論文の構成

第2章 液晶

- 2.1 液晶研究の歴史
- 2.2 液晶とは
- 2.3 液晶の種類
- 2.4 液晶の性質
- 2.5 配向と評価

第3章 ESD法とES法

- 3.1 エレクトロスプレー
- 3.2 ESD法
- 3.3 ES法

第4章 ESD法によるプレチルト角制御

- 4.1 はじめに
- 4.2 基板ホルダの検討
- 4.3 単一材料散布によるプレチルト角制御
- 4.4 ESD法による複数材料の完全同時成膜
- 4.5 時分割ESD法による複数材料の同時成膜
- 4.6 STNセルの作製
- 4.7 プレチルト付与の論理モデル
- 4.8 透明電極パターン上に限定した配向材塗布
- 4.9 結論

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
- 5.2 方位角アンカリングエネルギーの定義

5.3 方位角アンカリング強度の測定法

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

5.5 結論

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
- 6.2 ファイバー層に対する光配向法
- 6.3 ファイバーで形成した格子構造による配向安定化
- 6.4 結論

第7章 結論

- 7.1 結論
- 7.2 課題と今後の展望

参考文献・関連図書

本研究に関する発表

謝辞

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。こういった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、 $30^{\circ} \sim 70^{\circ}$ 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SiO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。SiO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に、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、エレクトロスピンニング (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になる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する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氣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つのキャピラリー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る。そこで、 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2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。

論文審査要旨

本論文は、成膜手法の1つであるエレクトロスプレーデポジション(ESD)法あるいは、紡糸手法の1つであるエレクトロスピンニング(ES)法を液晶の配向膜や配向層の形成に応用し、従来手法では困難であった広範囲に渡るプレチルト角の制御や3次元的な配向層を用いた新規配向制御を目的とした研究である。これまで、

ESD 法を液晶の配向膜成膜に応用した例はなく、本研究による提案が初めてである。また ES 法により紡糸されたファイバーと液晶の関係に関しては多少の報告はあるものの、ほとんど研究されていないに等しい。これら研究にあたり実験装置は全て工藤氏の手作りによるものである。

液晶をディスプレイや光学デバイスとして応用するためには、一般にガラス板に液晶を挟んだ構造にするが、その際、液晶を1つの方向に揃えて並ばせるための配向処理が必要である。その液晶の配向制御のうち重要なものとして初期配向状態における液晶分子の基板からの立ち上がり角、すなわちプレチルト角の制御がある。これまで、高プレチルト角の制御に関しいくつか提案された手法があるが、量産性や安定性に問題がある。もし、高プレチルト角を安定的かつ生産性よく制御できれば、これまで難しかった表示モードの実現や、新しい表示モードを開発する足がかりとなることが考えられる。

論文は第1章から7章までで構成されている。第1章から第3章では背景と目的、および本研究に関連する基礎的な事柄を述べている。

第4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ている。水平配向膜を従来手法のスピンコート法で成膜した後、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。プレチルト角を $5^{\circ} \sim 70^{\circ}$ の広範囲で付与することが可能であることを示した。(論文として発表)しかし、散布量が多い場合、材料の凝集が生じてしまうことがあり、それを改良するために、近接させた2つのキャピラリから、水平配向材と垂直配向材のそれぞれの溶液を同時にスプレーする方式を提案し、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。

さらに、同時にスプレーを行った場合、2種類の材料の堆積比率をコントロールするための適当なパラメータがないため、2種類の材料を交互に散布し、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」という手法を提案した。その結果、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、 $5^{\circ} \sim 40^{\circ}$ のプレチルト角が付与可能なことを示した。(論文として発表)

また、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、基板上の微小領域の配向規制力の釣り合いにより、付与されるプレチルト角が決定さ

れるというモデルを作り、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が確認できたといえる。

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ている。一般に、方位角アンカリング強度の測定法として広く用いられている手法は、プレチルト角をゼロと仮定した理論を基に与えられている。今回、プレチルト角を考慮した理論式を導きだし、従来手法を拡張し評価を行い、配向膜として十分な方位角アンカリングを有していることを確認した。(論文として発表)

第6章では、ES 法を応用し3次元的な配向層の形成と、液晶セルの試作について述べている。まず、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2種類の配向規制力、つまり双安定な配向が発現することを実験により確認した。これを用い液晶配向にメモリー性を持たせることが可能となり、電子ペーパーなどに応用できることを示した。次に、セルロースのファイバーを液晶セル中の画素周りに格子状に配置することで、メモリー性を有する液晶配向が可能であることを実験により示した。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配向保持層を形成可能なことを示した。(論文として発表)

第7章では、本論文の結論と今後の展望について述べている。本研究により、初めて ESD 法を液晶の配向膜の成膜に応用できることが示された。本手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表示モードに応用できる可能性がある。時分割 ESD 法を用いることで、液晶配向膜に限らず様々な分野で、混合が難しい材料の混在膜の成膜に応用できると考えられる。ES 法を応用することで、3次元的な液晶配向層を形成することが可能であることを示している。

また、研究成果に関して国内外共に積極的に発表を行い外部評価も受けており、公聴会での発表や質疑応答に関しても問題はなく、外部審査委員の飯村靖文先生(東京農工大学)からも、独創的な研究で、産業的な価値があることについても高い評価を受けている。

以上のことから、本論文は博士(工学)の学位請求論文として十分価値があるものと認められる。