

液晶配向用ラングミュア・プロジェクト（LB）膜の作製

尾山 実, 柴田 幹, 女川 博義, 宮下 和雄

1. はじめに

Langmuir-Blodgett 膜（LB 膜）を液晶の分子配列制御に応用する試みが近年注目を集めている。LB 膜を配向膜とする液晶セルを作製すると、ラビング処理なしで液晶分子を配列させることができると報告されている。我々は、ポリアミド酸 LB 膜を作製し、混合溶液による重合処理と、熱重合の両方でポリイミド膜とする方法を試みそれを配向膜として液晶セルを作製した。

2. 実 験

LB 膜とは LB 法によって水面上に形成された単分子膜を基板上に移し取り、1 分子層が固定された単分子膜あるいは水面からの移し取りを繰り返し、単分子膜を重ねた累積膜のことである。

疎水、親水の両親媒性を持つ膜物質を揮発性の溶媒に溶かし水面上に滴下すると図 1 に示すように水面上に広がり、薄い膜となる。我々は垂直浸漬法を用いて LB 膜を作製し、これを配向膜として液晶セルを作製し、電気的、光学的特性及び偏光による観察から調べた。

2.1 LB 膜作製装置

本研究で使用した LB 膜作製装置の概略を図 2 に示す。本体部分はムービングウォール方式のものを自作した。固定バリアと移動バリアの駆動にはマイクロステップドライバを用いることで、ステッピングモーターの共振現象を抑え、水面の振動を少なくすることに成功した。LB 膜の累積には図 1 の手法を用いて累積した。

2.2 ポリイミド LB 膜の作製及び液晶セルの作製

ポリイミド LB 膜の作製は柿本ら¹⁾の方法を用いた。すなわち図 3 に示すように、テトラカルボン酸二無水物(ア)とジアミン(イ)から合成されるポリアミド酸(ウ)と N,N-ジメチルヘキサデシルアミン(エ)をそれぞれ N,N-ジメチルアセトアミド：ベンゼン（1：1）の混合溶液で 0.001 mol/l になるように希釈し純水上に展開する直前に(ウ)と(エ)の溶液を分子数比 1：2 の割合で混合しポリアミド酸との反応でポリアミド酸のアルキルアミン塩(オ)とする。それを純水上に展開し〔展開溶液(オ)0.001 mol/l を 0.010 ml〕表面圧を加え単分子膜とし ITO 基板上に累積した。累積時の引き上げ速度は 2 mm/min とした。

イミド化：その累積膜のイミド化処理として基板ごと無水酢酸：ピリジン：ベンゼン（1：1：3）の混合溶液に 12 時間浸す溶液処理。または累積した基板を 80°C から 200°C の種々の熱処理 1 時間行っ

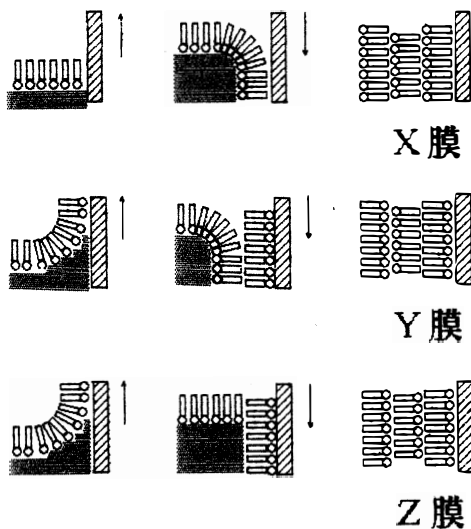
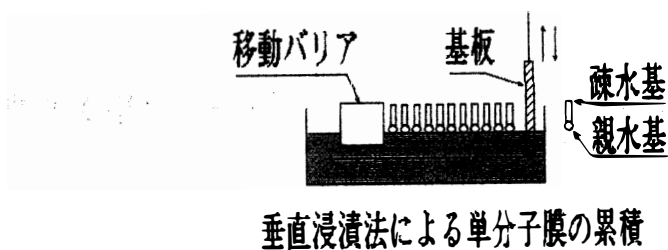


図1 垂直浸漬法及び膜の分類²⁾

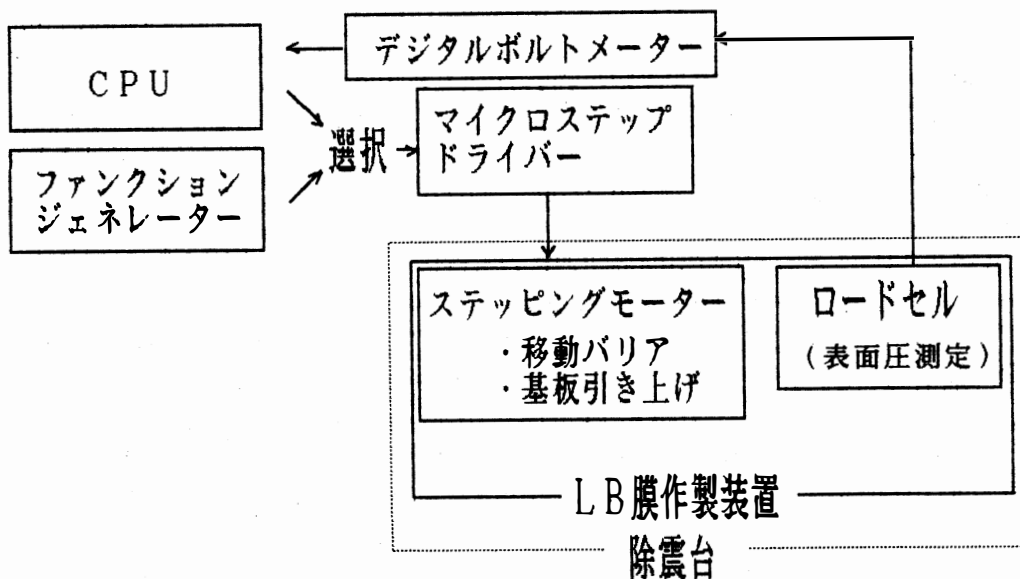


図2 LB膜作製装置のブロックダイアグラム

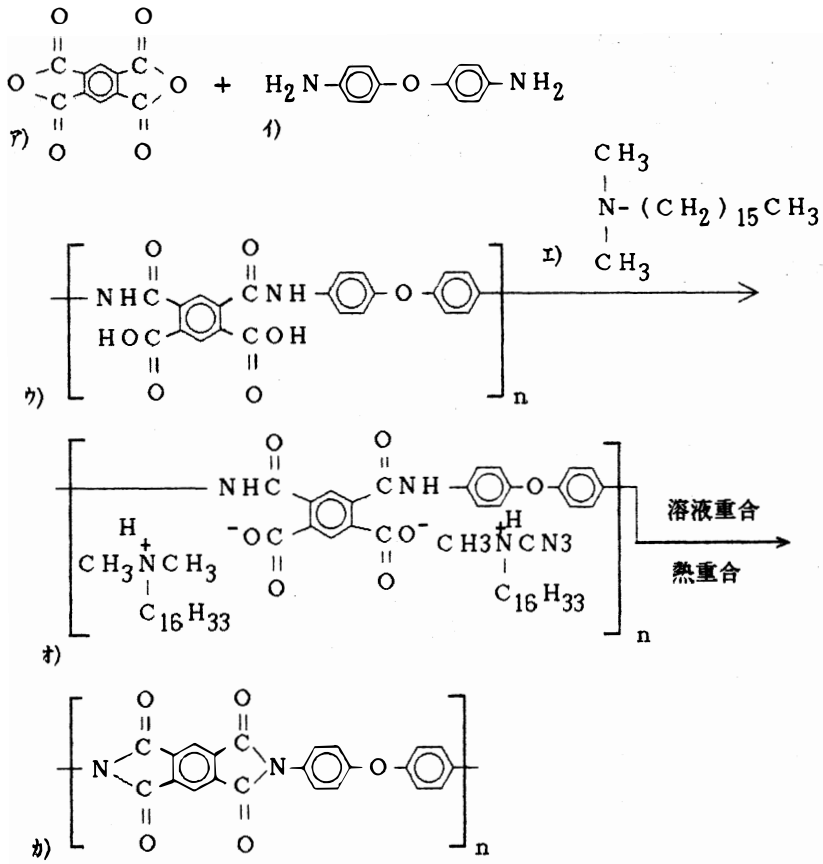
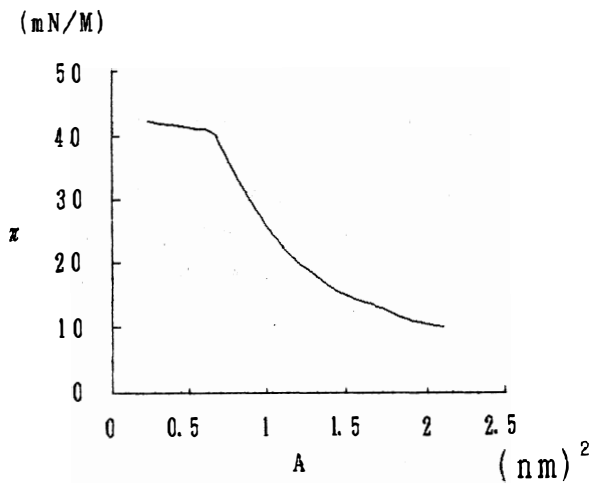


図3 ポリイミドLB膜の作製手順¹⁾



π : 表面張力

A : 1分子あたりの占有面積

図4 ポリアミド酸 π -A特性

た。このようにしてポリイミド LB 膜(カ)を得た。

このようにして得た LB 膜を液晶配向膜とし、2 枚の基板を引き上げ方向で反平行となるように組み合わせ液晶セルを作製した。使用液晶は LIXON5013XX (チッソ石油化学) で誘電異方性が正のネマチック液晶(Np)である。このセルについて顕微鏡観察を行い、電気光学的特性について調べてみた。

3. 結果, 考察

3.1 LB 膜

図 4 にポリアミド酸のアルキルアミン塩の π -A 特性を示す。単分子膜が均一に水面上に展開している状態で累積する条件として π -A 特性から、表面張力 $\pi=20\sim 30$ mN/M の条件で累積を行った。累積比 (累積比=単分子膜の減少面積/累積基板に単分子膜が移し取られた面積) や基板を上昇するときだけに累積することから Z 膜であった。

3.2 液晶の分子配列

ポリイミド LB 膜を ITO 付きガラス上に成膜して液晶セルを作製すると、ラビング処理を施さずに液晶分子(Np)が水平に配向していることを顕微鏡観察で確認できた。またコンスコープ像観察から引き上げ方向に液晶分子の長軸が揃っていることを確認した。

図 5, 6 に電圧-容量 (C-V) 特性, 電圧-光透過強度 (Tr-V) 特性の結果を示す。C-V, Tr-V 特性の結果から、高温もしくは溶液処理の方がヒステリシスのほとんど無い良い結果が得られた。またそれぞれの液晶セルの顕微鏡観察を行ったときに、液晶セルの配向状態は溶液処理の場合に特に優れた結果を示したことから、今回作製した LB 膜のイミド化処理として溶液処理が適していることが分かった。

謝 辞

本研究を進めるにあたり実験に御協力頂いた院生の佐伯明久、4 年生の片岡昭郎両君に感謝します。

参考文献

- 1) 柿本雅明, 西片康成, 森川敦司, 滝口康之, 金本明彦, 鈴木正明, 今井淑夫: 日本化学会誌(1987) 11月, p. 2174~2179.
- 2) 石井淑夫: よい LB 膜をつくる実践的技術, (1989) 共立出版
- 3) 池野英徳, 前田広博己, 吉田正明, 小林駿介: 応用物理 (1989) 58, 7, p. 1084~1089
- 4) 尾山実, 片岡昭郎, 佐伯明久, 柴田幹, 女川博義, 宮下和雄: 電気関係学会北陸支部連合大会講演論文集, (1991) 10月, D-28

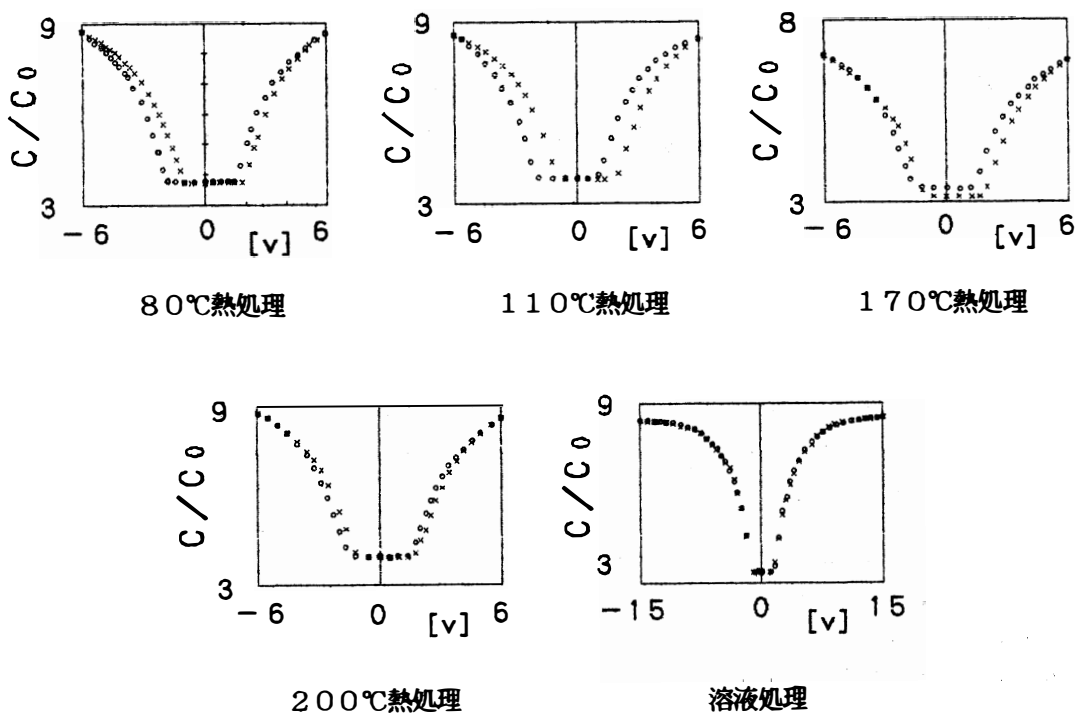


図5 液晶セルの電圧—容量特性

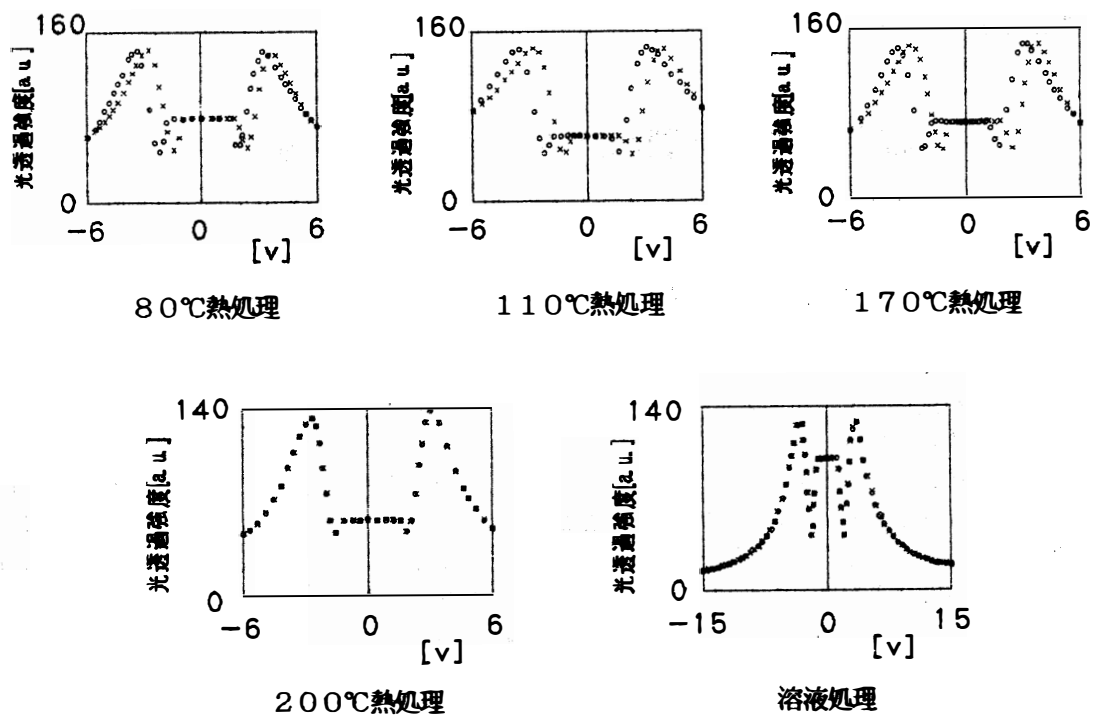


図6 液晶セルの電圧—光透過強度特性

Preparation of Polyimide Langmuir Blodgett Films for Use in Aligning Liquid Crystal Molecules.

Minoru Oyama, Miki Shibata, Hiroyoshi Onnagawa
and Kazuo Miyashita

Experimental conditions to prepare good Langmuir-Blodgett (LB) films for aligning liquid crystal molecules have been investigated. One kind of amphiphilic polyamide has been synthesized and spread on the pure water. The surface pressure was kept constant at values between 20 and 30 mN/m at 25°C and multilayers were transferred onto ITO coated glass substrates by the vertical dipping method using our own-made moving wall type LB trough. Two kinds of imidization methods were tried, i.e. (1) heat-treatment & (2) polymerization in a solution of anhydrous acetic acid, pyrimidine and benzene in the ratio of 1:1:3 (volume). Capacitance versus voltage and optical transmittance versus applied voltage characteristics of nematic liquid crystal cells showed hysteretic behavior, i.e. memory effect, for the cases of low temperature heat treated polyimide LB layers. On the other hand, no hysteretic behavior was observed for the cases of high temperature heat-treated or the solution-treated LB layers. Especially, for the cells with the solution treated LB aligning layers, uniform and defect-free alignment was obtained.

英文和訳

液晶分子配向制御用ポリイミドLB膜の作製

尾山 実, 柴田 幹, 女川 博義, 宮下 和雄

液晶分子配列用の高品質ラングミュア-ブロジェット(LB)膜作製法について研究した。1種のポリアミド酸を合成し純水上に展開した。自作のムービングウォール型LB膜作製トラフを用い、25°Cにおいて表面張力を20~30 mN/mの間で一定に保って、ITO基板を垂直に上げ下げして多重層を堆積させた。イミド化法として(1)熱処理と(2)無水酢酸：ピリジン：ベンゼン体積比1：1：3の混合溶液処理法の2つの方法を試した。低温熱処理法によるLB膜による液晶セルの場合には静電容量-電圧特性、光透過度-電圧特性にヒステリシス、すなわち、メモリー特性が現れた。一方、高温熱処理または溶液処理したLB膜の場合にはヒステリシスは現れなかった。特に、溶液処理したLB膜を用いた液晶セルでは液晶分子が一様配向した配向欠陥の無いものが得られた。