

招待講演

3B10 高分子/液晶界面に形成した弾性層の電場印加による高次構造変化

(静岡大) ○久保野 敦史

1. 緒言

液晶表示素子の応答特性に大きく影響を与える因子としては、液晶が示す異方的な粘弾性に加えて、配向膜である高分子と液晶との界面における配向や粘弾性的な挙動が重要となってくる。まず、液晶-高分子間の相互作用によって液晶-高分子界面で液晶が配向し、それが液晶バルク中の配向に影響を及ぼすことで液晶の配向状態が決定すると考えられている。また、液晶の粘弾性についても液晶バルクだけでなく、高分子膜との界面における粘弾性に依存していると考えられるが、これまでに界面における弾性についてはアンカリング強度として理論と実験の両面から報告されているのに対し、界面の粘性に関する報告は限られている¹⁾。この原因として界面に関する測定自体が困難であることや、理論的な界面の粘性と実験で解析可能な粘性が直接対応していないことが挙げられる。しかし、液晶バルクの応答における粘性の影響や、バルクに対する界面の重要性を考慮すると、液晶表示素子のさらなる高性能化のためには高分子/液晶界面において粘性的な挙動の解明が必須となってくることは疑いない。

これまでに我々は、水晶振動子マイクロバランス (QCM) 法を用いることで高分子/液晶界面近傍において弾性的にふるまう層 (界面弾性層) が形成することを明らかにしてきた^{2,3)}。しかし、詳細なQCMによる検討の結果、この界面弾性層が純粋な弾性体ではなくエネルギー損失を伴う粘弾性体であることが、明らかになってきた。

本講演では、液晶/高分子界面近傍における異方的な粘弾性が液晶表示素子に与える影響の解明を目的として、電場の印加除去に伴う液晶/高分子界面層の粘弾性挙動についてQCM法を用いて解析し、一般に液晶セルに対して行われる透過光強度の測定を同時に行うことで、液晶バルクの挙動と比較検討した結果を紹介する。また界面の粘性を考慮したシミュレーション計算の結果についても言及する。

2. 水晶振動子マイクロバランス

膜厚の測定法として広く用いられている水晶振動子⁴⁾は、簡便かつ安価であるため、実験室レベルの研究のみならず工業的な成膜にも幅広く用いられている。水晶振動子を用いた膜厚計測は、その原理から質量膜厚と呼ばれる基板への付着物の質量と密度から求めた平均膜厚を計測していることになる。高感度で非破壊であるという特性を利用して、一般的には分子線エピタキシー (MBE) や真空蒸着のような真空中でのドライプロセスに用いられている。また、湿式系においては、30年ほど前から酵素などのバイオセンサーとして溶液中でも利用されるようになってきた。特に後者の場合は、膜厚よりも付着量計測に主眼が置かれていることもあり、水晶振動子マイクロバランス (Quartz Crystal Microbalance: QCM) と呼ばれることが多い^{5,6)}。

以下に、膜厚測定の原理を概説する。両表面に電極をつけた水晶板に交流電圧を印加すると、水晶のもつ圧電性によって振動 (通常は厚みすべり振動) が誘起され、水晶板の厚みや弾性率で決まる特定の周波数で共振するが、この水晶板表面 (実際には電極表面) に物質が付着すると共振周波数に変化が生じる。この共振周波数の変化量は、付着物の密度や厚さのみならず、実際には粘弾性にも依存する²⁾のであるが、膜厚が薄い場合には弾性率に依らず単に密度と厚さの積すなわち単位面積あたりの吸着質量に比例すると近似できる⁴⁾。

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{AZ_Q} m \quad (1)$$

ここで、 f_0 は水晶単独での共振周波数、 Δf は付着によって生じる共振周波数からのシフト量、 m は吸着物の質量、 A は振動部分の面積 (=電極面積)、 Z_Q は水晶の音響インピーダンス (=密度×伝播速度) である。この式に従えば、共振周波数5 MHzの水晶振動子を用いた場合1 Hzの変化がおよそ0.18 mg/m²の吸着量 (面密度) に相当し、膜厚の分解能としては (比重1の物体が付着した場合) 0.18 nm (=原子の大きさ程度) となることから、本手法が非常に高感度であることがわかる。

普通、水晶振動子上への付着に伴う共振周波数のシフト量を計測するためには、水晶振動子を共振器

として発振回路の帰還部に用い、その出力信号の周波数を周波数カウンターで計測するのが一般的である。安価な周波数カウンターでも6桁の精度（サンプリング周期1秒の場合）で測定できるので、5 MHzの水晶振動子で1 Hzの変化、すなわち単原子層程度の膜厚変化を測定することが可能である。

膜厚測定以外では、酵素吸着などを計測するバイオセンサーに水晶振動子が用いられており、溶液中でも安定な発振をするように工夫されたり⁶⁾、インピーダンスアナライザやネットワークアナライザなどを用いて共振周波数や共振抵抗などが求められたり⁷⁾している。

また、付着物の粘弾性が共振周波数や共振抵抗に与える影響を解析することにより、高分子や液晶などのソフトマターの相転移⁷⁾や界面において興味深い現象^{2,3)}が生じていることが報告されており、例えば液晶が高分子表面で固体的にふるまう³⁾ことも明らかになっている（後述）。さらにチクソトロピー性を有する高分子ゲルの挙動⁸⁾などについても検討され、水晶の振動によるゾル化などの興味深い成果が得られ始めている。

3. 固体表面上の液晶が示す特異な粘弾性

固体表面での液晶の粘弾性挙動を調べるために、水晶振動子の表面に液晶を滴下し、その挙動を調べると、特徴的な共振周波数と共振抵抗の変化が観察された⁷⁾。

ここで、液体の粘性の寄与は以下の式で表される。

$$\Delta f = -\frac{f_0^{3/2}}{\sqrt{\pi Z_Q}} \sqrt{\rho \eta} \quad (2)$$

$$R = \frac{A}{K^2} \sqrt{2\pi f_0 \rho \eta} \quad (3)$$

ここで、 f_0 は水晶単独での共振周波数、 Δf は液体の粘性によって生じる共振周波数からのシフト量、 R は液体の粘性によって生じる共振抵抗、 ρ は液体の密度、 η は液体の粘性係数、 A は振動部分の面積（＝電極面積）、 Z_Q は水晶の音響インピーダンス（＝密度×伝播速度）、 K は電気機械結合定数である。

ここで得られた値を用いると、液晶と固体である水晶振動子表面（金電極）の界面には、図4のように液体ではなく固体として振る舞う界面層が形成されていることが明らかになり、液晶は固体基板表面で強く束縛されて、流動性を失った弾性体として振動していることが明らかになった。また、通常の液晶素子では高分子配向膜上の液晶を利用していることから、高分子表面においても固体的に振る舞う界面層が形成しており、金表面の場合よりも厚いことが確認された。さらに、一部の高分子では液晶との相互拡散が生じることによって界面層が時間とともにゆっくりと形成していくことも確認された。

4. 電場印加に界面の粘弾性変化⁹⁾

ポリイミド (PI, Kapton® Type)、ヒドロキシプロピルセルロース (HPC) を、水晶振動子 (9 MHz, ITO電極: ϕ 5 mm) およびITOガラス表面に成膜した後、表面にラビング処理を施し、両基板を組み合わせTNセル（セル厚5 μ m）を作製した。液晶はペンチルシアノビフェニル (5CB, Merck) を用いた。試料セルをノーマリーホワイトとなるように配置し（図3）、矩形波1 kHz、5 Vの電圧を印加・除去した時の透過光強度の時間変化を測定した。同時に共振周波数・共振抵抗の時間変化をクォーツクリスタルアナライザ（QCA922, Seiko EG&G）を用いて測定した。

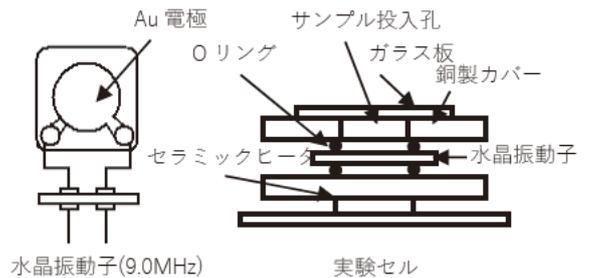


Fig. 1. QCM 測定用セルの構造。

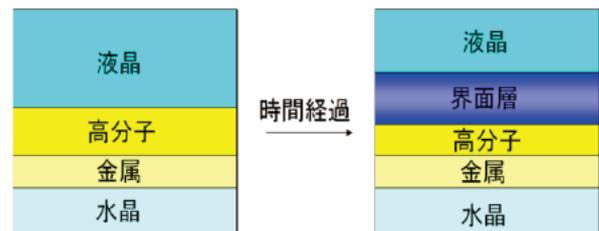


Fig. 2. 高分子表面における液晶が時間とともに界面層を形成する現象の模式図。

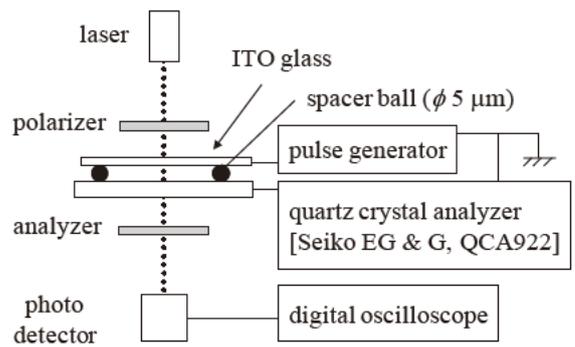


Fig. 3. QCM/透過光強度同時測定系概略図。

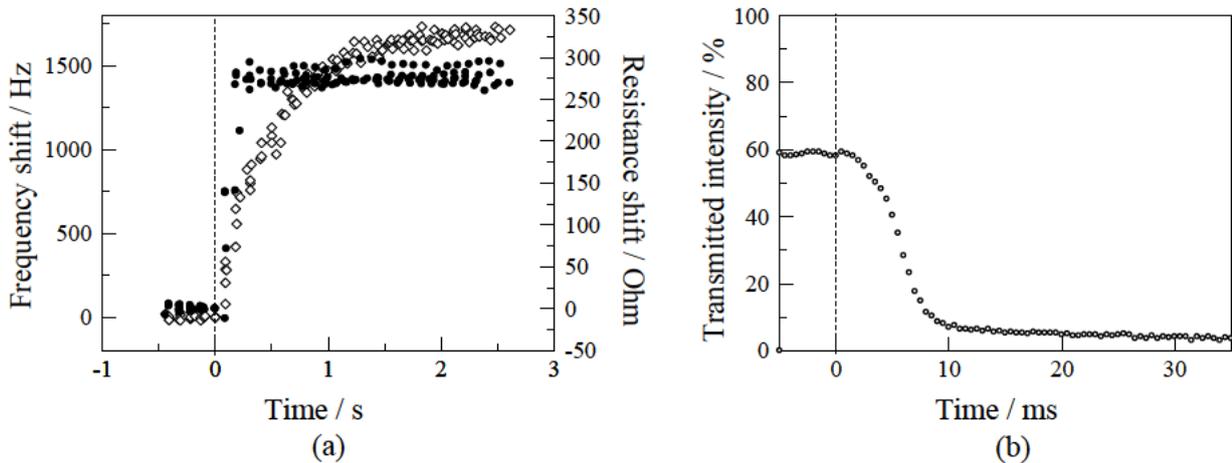


Fig. 4. PI膜を用いた試料セルの電場印加に伴う過渡応答.
 a) 共振周波数(◇:左軸)および共振抵抗(●:右軸) b) 透過光強度

図4にPI膜を用いた試料セルの電場印加に伴う変化を示す。(a)がQCM法による共振周波数変化(左軸, ◇)と共振抵抗変化(右軸, ●)である。横軸は変化開始からの時間, 縦軸は電場のない場合を基準とした変化量を表している。ここで2~4回繰り返し同じ試料で測定した結果を重ねて示した。また, (b)の透過光強度変化において, 時間ゼロは(a)と同様に変化開始時を表している。変化に要する時間が(a)と(b)で大きく異なったため, 横軸のスケールを変えて示した (a: 秒, b: ミリ秒)。

一般に共振周波数は被測定物の弾性的な寄与と粘性的な寄与の両方が関係しているのに対し, 共振抵抗は粘性的な寄与のみが関係することを考慮し, まず単純に粘性的な寄与のみを反映する共振抵抗と透過光強度の変化について比較を行った。液晶の粘性はその配向方向に依存することから, 共振抵抗の変化は主に液晶の配向変化に起因すると考えられる。共振抵抗と透過光強度の電場による応答時間を表1に示す。共振抵抗の応答が印加・除去ともに200ミリ秒と透過光強度の変化に比べ遅いことがわかる。ここで, 透過光強度変化が液晶バルクの変化を反映するのに対し, QCMによって得られた結果が液晶/高分子界面近傍の影響を強く受けることを考慮すると, 液晶バルクに比べ界面近傍の応答が遅いことが示唆される。このことより界面近傍の液晶分子が電場による再配向過程で何らかの粘性的な抵抗力を受けているものと考えられる。

次に共振周波数変化について検討する。共振抵抗の急峻な変化に比べ共振周波数は2秒程度の緩慢な過程を経て平衡値に達することがわかる。この過程は電場除去時にも逆の応答として確認され, HPC膜を用いた場合でも同様に確認された。これらの遅い変化が共振抵抗では確認できないことから, 電場印加に伴い試料中においてゆっくりと弾性的な寄与が増加・減少しており, 粘弾性としての挙動ならびに, 界面弾性層の形成・崩壊などについても考慮する必要性が示された。実際, 界面弾性層厚の解析から図5に示すように形成・崩壊が生じていると考えることができる (a: 無電場における定常状態, b: 電場印加に伴う崩壊, c: 電場印加時の再構築, d: 電場印加時の定常状態)。

Table 1 共振抵抗と透過光強度の電場応答時間 (単位: ミリ秒)

	印加時		除去時	
	PI膜	HPC膜	PI膜	HPC膜
共振抵抗	200	200	200	190~260
透過光強度	15	30	80	100

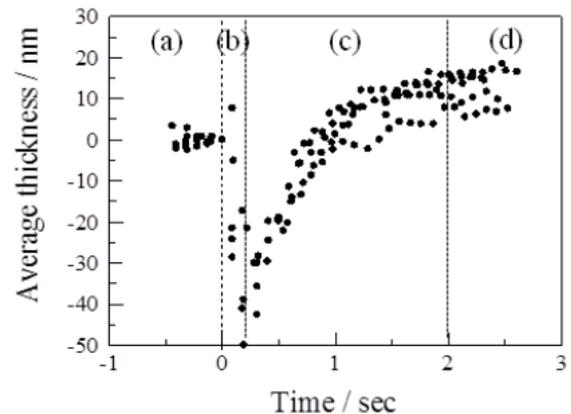


Fig. 5. 界面層厚の電場印加に伴う変化。

4. 界面の配向粘性を考慮した液晶ダイレクタの電場応答¹⁰⁾

一般の等方性液体に弾性は存在せず、変形(流動)と力の関係は粘性のみによって特徴付けられるが、異方性をもつ液体であるネマチック液晶には配向弾性と呼ばれる特異な弾性が存在し、配向ひずみに対する復元力が存在する。この配向弾性を用いることで、液晶表示特性としての静的な配向状態(たとえば電場を加えてから十分な時間が経過して配向が一定になった状態)を求めることはできるが、動的な挙動(時間応答)を検討する際には、弾性のみではなく速度すなわち時間の因子が入った粘性による効果を考えなければならない。そこで異方性の粘性であるレスリー粘性を取り入れた流体力学方程式群が定式化されており、エリクセン-レスリー方程式と呼ばれている。

しかし、この方程式では、あくまでバルクとして液晶が示す粘弾性についての議論に限られており、実際の液晶表示素子を扱う際に必要となる界面の問題には適用できない。そこで本研究においては、界面の粘弾性が及ぼす効果について検討した。

界面の弾性は、いわゆるアンカリングという現象に対応し、配向ひずみが存在しない場合のダイレクタ方向(容易軸)に対して、バルクの配向変化が生じることによって界面ダイレクタの方向が弾性的に変化することに対応している。したがって、界面におけるダイレクタの方向によって界面の自由エネルギーが変化することになり、これまでに様々な界面自由エネルギーの表式が提案されている。一方、界面の粘性に関しては、わずかな報告があるのみである。熱力学的には、界面でエネルギーの散逸が起こるということになり、現象としては界面のダイレクタ(容易軸)が時間とともに変動し、その変動の速度に関係した抵抗力(粘性トルク)が生じると考えればよい。実際の液晶セルを考えても、上述のように界面は液晶とポリマー配向膜が強く相互作用した状態であるから、粘性項が生じることは容易に想像できる。このような界面粘性を考慮して、エリクセン-レスリー方程式から数値計算により配向変化を求め、その結果から電気光学応答を計算した。

結果を図6に示す。アンカリングが強く容易軸がバルクの配向に依存せずに保持される場合(点線)に比べ、弱いアンカリング、すなわち界面の弾性的な復元力が小さい場合には、界面の粘性が小さい場合(破線)でも、応答が遅くなる結果が得られた。また、粘性が大きい場合(実線)には、応答が非常に遅くなる結果が得られた。実際の液晶セルにおいても、このような遅い挙動が観られることがあり、その現象に対する界面粘性や界面弾性層の形成崩壊の関与が示唆された。

上述のダイレクタ回転に関する界面の粘性以外にも、並進運動における界面の粘性を考える必要もある。これは、界面での「すべり」に伴う抵抗力によってエネルギーが散逸していく過程と考えることもできるが、報告例は限られており、今後さらなる検討が期待される。

5. まとめ

液晶表示素子に電場を印加した際に高分子/液晶界面の弾性層が形成・崩壊する挙動について、QCMによる測定結果を粘弾性的に解析することにより詳細に検討した。また、通常界面弾性に加えて界面粘性を考慮した定式化を行い、液晶表示素子の時間応答について数値計算を用いて解いたところ、得られた結果は実際の応答を説明できていることが示された。

参考文献

- 1) A. D. Rey, *Phys. Rev. E* **61**, 1540 (2000).
- 2) A. Kubono and R. Akiyama, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **445**, 213 (2006).
- 3) M. Morimoto, A. Kusakabe, K. Sakamoto, J. Gonda and A. Kubono, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 070220 (2009).
- 4) G. Sauerbrey, *Z. Phys.* **155**, 206 (1959).
- 5) D. Johannsmann, *Macromol. Chem. Phys.* **200**, 501 (1999).
- 6) Y. Okahata, K. Kimura and K. Ariga, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 9190 (1989).
- 7) H. Muramatsu, A. Egawa and T. Ataka, *J. Electroanal. Chem.* **388**, 89 (1995).
- 8) K. Shimizu, K. Inaishi, R. Matsubara and A. Kubono, *The 11th Int. Polym. Conf.*, 14P-G2-142b (2016).
- 9) M. Morimoto, Y. Makino, J. Gonda, M. Misaki, K. Ishida, Y. Ueda and A. Kubono, *Thin Solid Films* **558**, 227 (2014).
- 10) 久保野敦史, 液晶科学実験講座-基礎と計測-(分担), 第16章, 国際文献社, 2017.

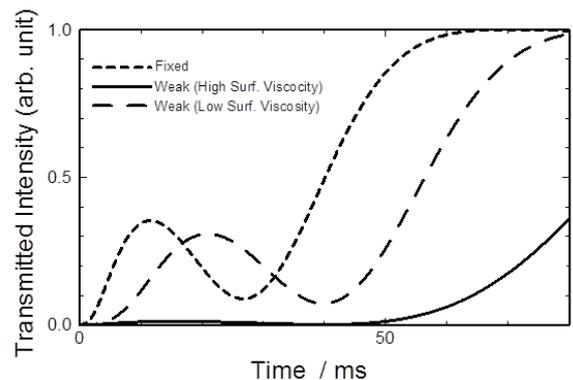


Fig. 6. TNセルにおける界面粘性を考慮した液晶ダイレクタ分布のシミュレーション結果に基づく電場除去時の電気光学応答。(5CB, セル厚 5 μm , 5 V \rightarrow 0 V)