

赤外レーザー照射によるポリマー分子配列制御技術の開発

独立行政法人産業技術総合研究所 ユビキタスエネルギー研究部門

主任研究員 物部浩達

(平成21年度一般研究開発助成AF-2009204)

キーワード: 赤外レーザー, ポリマー, 分子配列制御

1. 研究の目的と背景

最近の有機エレクトロニクスの進展は目覚ましいものがある。特にプリンタブルエレクトロニクスと呼ばれるポリマー基板上に印刷技術によって回路を作るデバイス作製技術により、大面積でフレキシブルな軽量の電子素子が実現されている。しかもこれは耐衝撃性に優れた低コスト素子で、汎用的に半ば使い捨て的使用される新たなカテゴリーの電子機器の実現が期待されている。しかし、まだ実用素子として十分な性能はなく、材料や製造プロセスも含めて基本的な研究開発の段階にある。この分野では、素子としての動作性に優れた生産性に優れた有機エレクトロニクス素子の実現がキーポイントになる。このような種々のデバイスの高機能化と軽量化を実現するものとして期待される、ポリマー（高分子）フィルム一体型素子を構築するためには、分子配列を精緻に制御する技術が不可欠である。これまで様々な新しい有機材料や、有機薄膜中の粒界制御、配向制御技術が開発されており、今も実用化素子の開発への道を探っている。

ソフトマテリアルの一種である液晶材料は、分子の配向秩序が長距離的であり、これにより光学・電気特性などの様々な性質が異方性を有する。また同時に、自己組織化能により分子配向が容易に制御しやすく、大面積の均一配向形成が可能となる特徴があり、この点に液晶の（デバイス対応）機能性材料としてのアドバンテージがあると考えられる。一方、1990年代半ば、フラットパネルディスプレイを実現した液晶で、アモルファスシリコン並みの高速電荷移動度を示す化合物が見出された。それ以来、液晶性半導体という名とともに、液晶性化合物における電子伝導の機構などの基礎的研究から高効率の有機デバイスへの応用をめざす高移動度化や異方性を考慮した分子配向の制御に関する研究が進んできた。わが国においても近年、ディスコチック液晶やカラミチック液晶において $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度の電荷移動度を持つ新しい材料が報告されており、それらを用いて有機デバイスの研究が始まっている。

一方、自由電子レーザーの開発により赤外光領域において自由に波長を選択できる光源が出現した。我々は、赤外レーザー照射で対象物の化学結合を選択的に

振動励起することによる局所的な液晶分子凝集系の配向制御について検討してきた。¹⁻⁶⁾この現象は光学・電子材料として用いられるポリマー膜の分子配列を制御することで材料を高度化する為の新しいレーザープロセッシング技術としての利用価値が大変高いと考えられる。今回、①赤外レーザー照射による液晶・高分子膜の分子配列を精緻に制御する方法を確立し、液晶のみならずポリマーや結晶などの材料に対する新しい分子配列制御技術を開発すること。②この現象のメカニズムを詳細に解明することで、赤外レーザー照射によるポリマー分子配列制御をより最適な条件で行えるようにする。③波長可変炭酸ガスレーザーを用い、ポリマー膜中に異方的配向領域を描画し、光学素子を構築することを目的として研究を行った。

2. 赤外レーザー照射による液晶分子配列制御機構

これまでに我々は、トリフェニレンを核にもつディスコチック液晶のカラムナ相において、赤外レーザーパルス照射で分子内の化学結合を選択的に振動励起することにより起こる局所的な液晶分子凝集系の配向変化挙動について検討してきた。¹⁻⁴⁾これらにより、直線偏光および円偏光赤外レーザー照射によってディスコチック液晶のカラムナ相でのカラム軸方向を、面内・面外方向に任意に制御することによる配向のスイッチングや、一様配向ドメイン描画が可能であることを見出している（図1）。

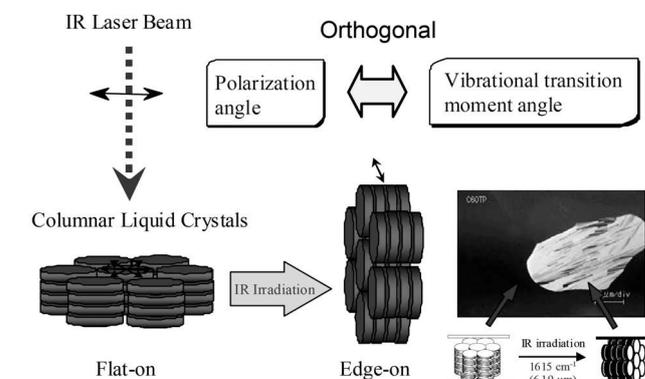


図1 ディスコチック液晶のカラムナ相における赤外レーザー照射による再配向模式図

この赤外レーザー照射による液晶分子の再配列メカニズムについて以下の5つの観点から検討を行ったので紹介する。

①赤外レーザー照射光と再配向カラム軸方向の関係

まず、赤外レーザー照射によるディスコチック液晶のカラムナ相におけるカラム軸の再配向方向については図1に示すように、赤外レーザー照射によって赤外光を吸収し赤外励起される分子内での振動遷移モーメントの向きと、照射光の入射軸あるいは偏光面方向の2者が直交した赤外光を吸収しない方向へと液晶分子が配向することによって、カラム軸の向きが決まることがこれまでの検討によりわかっている。ディスコチック液晶分子が積層したカラムナ構造を考えた場合、円盤状分子の平面内方向に振動遷移モーメントのある波長の赤外レーザーを試料直上より照射した場合、ディスコチック液晶分子は直線偏光赤外光照射の場合、偏光面に対して垂直方向に液晶分子が立ち上がる方向へ再配列し一軸プレーナ配向となり、円偏光赤外光照射の場合は入射軸方向に直交する面内に液晶分子の円盤面が寝る方向に再配列してホメオトロピック配向を呈する。このことを利用して、直線偏光と円偏光赤外レーザー照射によりカラム軸方向を面内・面外方向へ任意に制御することが可能となった。

カラムナ相において赤外レーザー照射により再配向した領域は、液晶温度範囲内においては安定的に存在したが、これは基板界面など外部からの液晶分子に対する配向規制力に対して、再配向したドメインの状態が準安定状態にあるためと考えられる。例えば、カラムナ相より比較的粘性の低いディスコチックネマチック相においては、赤外レーザー照射中はテクスチャに変化（乱れ）が見られるものの、光照射停止後は安定的に配向状態が保たれず、界面の配向規制による配向状態へと変化する（初期状態へ戻る）ことが観察されている。

②再配向挙動の温度依存性および赤外レーザー照射密度と吸光度の関係

一定強度の赤外レーザーを照射しながら試料温度を昇温させた場合、初期の低温時にはテクスチャ変化が見られないものの、試料温度が上昇するとともに配向変化する領域が大きくなり、遂には照射領域の中心部において定常的にカラムナ相から等方相へと相転移した領域が相転移点直下の98.4℃で観察された。これは、赤外レーザーの照射強度が同心円状にガウス分布であると仮定すると、中心付近ほど強度が強くなり液晶分子によって吸収されるエネルギーが大きくなることから、液晶高次構造への熱注入の大きさと基板上下方向および液晶フィルム面内方向への熱拡散とのバランスを考えた場合に、照射領域の中心部において定常的に温度上昇が起こることで等方相への熱相転移を起こしたと考えられる。

また、波長の異なる赤外レーザーを照射した場合、吸光しない赤外光では配向変化が見られない。一方、液晶分子内の異なった振動励起遷移に対応する波長の赤外レーザーを照射した場合、吸光度の大きい波長ほど基板温度が低い状態で一樣再配向することが観察されている。これは、吸光度が大きいほど赤外光照射により液晶分子に投入される熱エネルギーが大きくなることから、周囲の温度が低くても分子の運動性が大きくなり再配列しやすくなっているのではないかと考えられる。このように、赤外レーザー照射によるディスコチック液晶の再配向挙動に対して大きく熱の影響があることがわかっており、基板温度、基板の熱伝導率、赤外レーザーの照射面積および照射密度、および液晶分子の吸光スペクトルに大きく依存している。

③赤外レーザー照射による液晶分子運動の時系列変化

赤外レーザー照射時のテクスチャ変化を市販ビデオレコーダーで録画し観察を行った。Free Electron Laser (FEL)による赤外レーザー照射では、10Hz毎のマクロパルス内に300~400個の5ps幅以内のマクロパルスが約45ns毎に並ぶ複雑な時系列構造をもったパルス光の照射となるが、ビデオレートでは最小33ms毎の録画となるため10Hz毎のマクロパルスによる変化のみが観察可能である。実際、100ミリ秒毎のマクロパルス照射に同期してテクスチャが変化し、その後変化したドメインが成長することが観察された。これは、赤外レーザーパルスを照射した際に照射部分の液晶配向が変化し、非照射時にドメインが成長していることを示唆している。

④赤外レーザーのパルス照射と連続波照射

これまでに赤外レーザー照射に用いたレーザーは、自由電子レーザー (FEL)、差周波 (DFG) レーザーおよび波長可変炭酸ガス (CO₂) レーザーであるが、前2者はパルスレーザーであった。CO₂レーザーについては、チョップパにより照射光をパルス化することで、ディスコチック液晶のカラムナ相における一軸プレーナ配向制御を達成している。CO₂レーザー照射においてチョップパによるパルス化を止め、擬似連続波を照射した場合について図5に示す。この場合赤外レーザー照射時にテクスチャの乱れが観察されるものの、照射を続けると照射領域全体が温度上昇してしまい照射部分が等方相へと相転移したことが観察された。赤外光照射停止後には降温して照射領域はカラムナ相に戻った。また、赤外レーザーの光強度を下げた場合は、カラムナ相において再配向変化させるにはエネルギー投入量が足りない状況となり、照射領域でのテクスチャ変化は見られなかった。このように、配向変化が起こる赤外レーザー照射強度には閾値があり、赤外レーザーの時間当たりの照射光強度（密度）が、液晶分子の再配列にとって重要な因子となっていることが示唆される。

⑤赤外レーザー照射による液晶高次秩序構造の分子配列メカニズム

上記より、分子内の化学結合の振動エネルギー準位を赤外レーザーの赤外光を用いて特異的に励起することで液晶分子が加熱され、局所的に熱的非平衡状態を起こした後、照射方向に依存して（照射光の偏光方向と振動励起される分子遷移モーメントとが直交して赤外吸収の少なくなる方向へ）選択的に再配向して安定化していることが示唆される。

我々は、赤外レーザー照射による液晶高次秩序構造の時系列変化という観点から配向メカニズムを考えた場合、図2に示すような模式図で表わされるメカニズムを提示している。

- ・①IR照射→②異方的吸収→③液晶分子振動励起→④熱運動→⑤液晶高次構造の崩壊→⑥再配向（IR吸収方向成分の減少）→⑦再配向領域の成長・放熱→①へ繰り返し

ディスコチック液晶に対して①赤外レーザーをパルス照射すると、②照射波長に対応する分子内振動励起遷移モーメントの向きに沿った成分の赤外光が液晶分子により吸収される。③液晶分子が赤外励起された後、振動緩和過程に入り、④分子内振動再分配あるいは分子間で伝導する熱エネルギーに変化する。この時、ある程度以上の大きなエネルギー注入が行われた場合、⑤カラムナ構造が緩くなり協同的に軸方向の変化やカラム構造の崩壊が起きる。但し、赤外レーザー照射によって液晶分子高次構造の配向変化がどの秩序レベルで変化しているか、液晶分子がある程度まとまった構造として集団的に変化するのか、いわゆる等方相的な状態になっているのかなどは不明である。パルスとパルス間

の赤外光照射がされない時間における周囲や基板への伝熱等による放熱と、⑥照射によって崩れたカラム構造が再構成され、新たな方向へ向いたカラム構造ができる。赤外レーザー照射に伴って①から⑦が繰り返されることより、照射赤外光の偏波面と励起される液晶分子内の振動遷移モーメントの向きとが平行方向の液晶分子が減ることで、最終的に直交方向に向いた液晶分子が安定的に存在すると思われる。この時、③の過程において赤外励起されずにそのまま残ったカラム構造部分からカラムナ組織が成長することで、より直交方向に向いた成分が増えることが加速されると考えられる。また、赤外光照射による配向変化で液晶分子の向きが照射赤外光を吸収しない向きへ向けば、②から④の赤外光吸収による液晶分子への熱エネルギー注入が減少する為に、⑤の液晶分子の形成する秩序構造が崩れることはなくなる。言い換えると、異方的に液晶分子を加熱することで赤外光を吸収する方向に存在する液晶分子を（高次秩序構造を崩壊させて）再配向させ、直交方向へ向いた液晶分子（が形成する高次秩序構造）が増え、それらが界面からのアンカリングカの影響を受けずに（準）安定的に存在するという配向メカニズムになり、異方的熱アニリングによる配向制御とも言うことができると考えている。

また、初期の準安定配向状態から一定方向に向いた（準）安定配向状態への、ローカルミニマム（準安定）間の配向変化を赤外レーザー照射によって誘起したとも考えられ、この赤外レーザー照射による配向制御技術は、ディスコチック液晶のカラムナ構造だけでなく、広くソフトマテリアルの形成する高次構造の分子

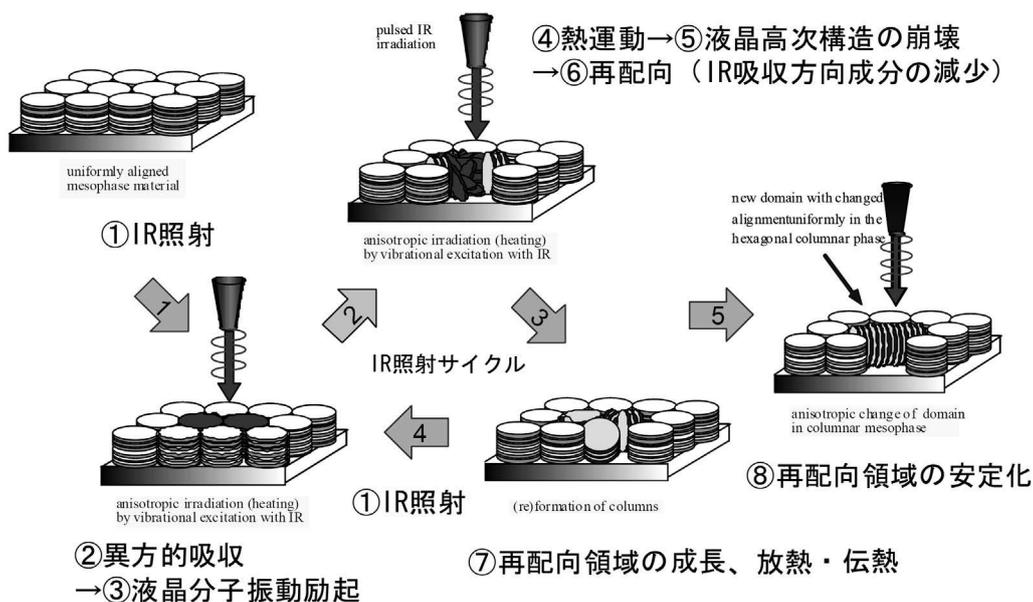


図2 赤外レーザー照射によるディスコチック液晶のカラム再配列メカニズム模式図

配列制御技術としても適用できるのではないかと考え、引き続き検討を行っている。

3. 赤外レーザー照射によるポリマー分子配列制御

3.1 重合性ディスコチック液晶のカラムナ相における分子配向制御

液晶相での配向制御後に重合により高分子化し、温度安定性を上げるため、試料として図3に示す重合性官能基を有するトリフェニレン系ディスコチック液晶A1 (Cryst. 102 °C Col_h 181 °C Iso) に、重合光開始剤 (Irgacure-651) を1wt%混合したものを使用した。

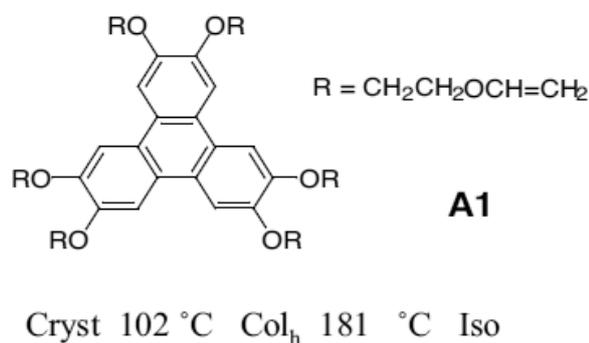


図3 重合性トリフェニレン系円盤状液晶 A1

試料をIso相からCol_h相へ徐冷し一様なホメオトロピック配向を自発的に形成させ、自由電子レーザーを用いて偏光赤外レーザー照射を行った。重合は、水銀灯によるUV照射により行った。また試料のテクスチャ観察を偏光顕微鏡で行った。さらに局所的な分子の配向状態を調べるため、顕微偏光FT-IRで面内配向について評価した。トリフェニレン系液晶化合物A1のCol_h相(140 °C)においてトリフェニレン環のC-C伸縮振動に帰属される6.62 μm (1510 cm⁻¹)の偏光赤外レーザー光を一様なホメオトロピック配向のドメインに照射すると、照射領域のテクスチャに変化が見られ、この液晶においても赤外光による分子配列制御が可能であることが確認できた。さらに赤外レーザー照射時にサンプルを移動させることにより、十字状の配向ドメインのパターンを形成することができた。次に、このようにして配向ドメインのパターンを形成させた試料に、液晶相においてUV光を照射し光重合を行った。偏光顕微鏡観察によるとUV照射後のドメインのパターンは照射前と同じであり、室温から200°Cの温度範囲でもパターンを保持したままであった(図4)。図5は重合後の試料の、赤外レーザー照射領域についての偏光FT-IRの測定結果である。1618 cm⁻¹及び1510 cm⁻¹はA1のトリフェニレンコアのC-C伸縮振動に、835 cm⁻¹はC-H面外振動にそれぞれ帰属される。照射に用いた偏光赤外レーザーの偏光

方向と同一方向の吸収は835 cm⁻¹では極大になったのに対し、1618 cm⁻¹と1510 cm⁻¹は極小となった。これは赤外レーザー照射により、赤外光の偏光方向に対し直行するように分子が配列したものが、重合後もその配向を保持していることを表している。重合後もその配向を安定に保持していることがわかった。このように、重合性円盤状液晶分子を用い液晶相で分子配列を制御した後に光重合しポリマー化することにより、配列制御したドメインを室温も含めた広い温度範囲で安定化させることが出来た。

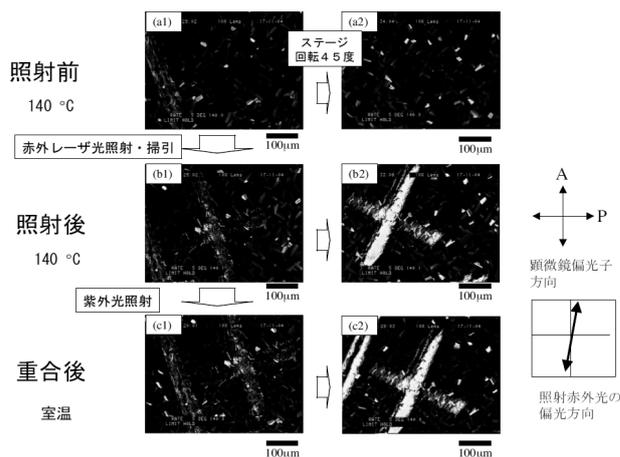


図4 重合性ディスコチック液晶A1の赤外レーザー照射によるドメイン変化及び光重合後のテクスチャ

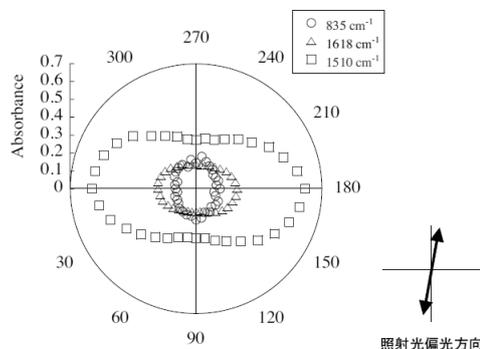


図5 直線偏光赤外レーザー照射(6.62 μm)により配向変化した領域での重合後のA1の芳香族C-H面外振動に帰属される835 cm⁻¹(○)およびC6OTPの芳香族C-C結合に帰属される1618 cm⁻¹(△), 1510 cm⁻¹(□)

3.2 配向性ポリエステル(PET)膜への赤外レーザー照射による光学位相差制御

図6に示すポリエチレンテレフタレートモノマーユニットとする延伸による配向性高分子フィルム(膜厚25 μm, 東レ, ルミラー)が室温あるいは融点温度以下で、エステル結合のカルボニル部位のC=O結合が吸収する波長(1726 cm⁻¹, 5.79 μm)又は高分子フィルムに吸収のある波長(1019 cm⁻¹, 9.82 μm)あるいは波長(1409 cm⁻¹, 7.10 μm)に相当する

赤外レーザー光をガルバノミラーユニットにより走査し、放物面鏡により集光して試料面の法線方向から照射を行った。その結果、延伸により一様に配向していた高分子膜が照射部分では分子配向が赤外照射により変化することにより光学位相差が変化して固定化することが偏光顕微鏡観察により示唆された(図7)。

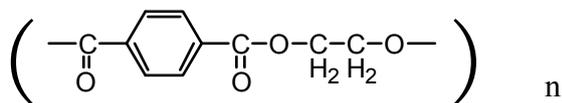


図6 Poly(ethylene terephthalate) (PET)構造式

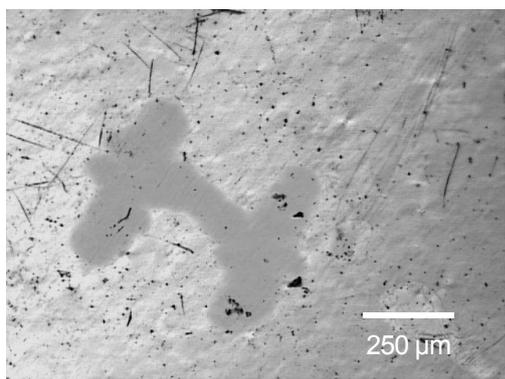


図7 “H”字型に赤外レーザー照射後のポリマーフィルムの偏光顕微鏡写真

このように1軸配向性ポリマー膜に対して赤外レーザー照射することにより、ポリマー面内に任意に光学位相差の変化した部分を作製することが可能なが見出された。

3.3 種々の赤外レーザー照射による分子配列制御

赤外レーザー照射による分子配向制御技術の利点としては先にも述べたが、①分子骨格の振動モードを利用する為幅広い種類の分子に適用が可能、②電子励起を伴わないために分子を分解する可能性が少ない、③熱アニール効果により円盤状液晶のような流動性の低いソフトマテリアルに対しても有効、④照射波長を選択することにより励起する振動モードの方向を選択できることより精緻に分子配列が制御可能、などが挙げられる。

近年のコンパクトなDFGレーザーの開発により、赤外線光源として巨大な装置が必要となるFEL以外の光源による中赤外光 (Mid-IR) 照射が可能となったので、これを用いたディスコチック液晶の分子配列制御可能性についても検討を行った。

図8に示したトリフェニレンを分子骨格に側鎖に6本のアルコキシ鎖を持ちヘキサゴナルカラムナ(Col_h)相を示すディスコチック液晶(C6OTP, n=6)

を、赤外光を透過する2枚のBaF₂板と2 μmスペーサーで挟んだ試料セルを作製し、トリフェニレン環のC-C伸縮振動に帰属される波長6.18 μm (1618 cm⁻¹)のDFGレーザーによる赤外光を照射することにより、ディスコチック液晶の再配向挙動が観察された(図9)。自由電子レーザーの複雑なパルス列構造によらず、コンパクトな差周波中赤外レーザー光源を用いる単純なパルス光照射 (130 μJ / pulse, 10 Hz) によっても、ディスコチック液晶のカラムナ相における配向を制御できる可能性が見出された。また、波長可変炭酸ガス(CO₂)レーザーを用い、赤外光照射した際のディスコチック液晶の配向変化についても検討を行った。トリフェニレン環に直結している側鎖アルコキシ置換基のC-O-C伸縮振動に帰属される波長9.65 μm (1036 cm⁻¹)のCO₂レーザーをチョップパルス状にし、試料に対して直上から照射することで照射領域のC6OTPのカラム軸方向が基板面に対して垂直なホメオトロピック配向から水平なプレーナ配向へと変化することが同様に観察され、照射領域の顕微偏光FT-IR解析により、照射赤外光の偏光方向に対して円盤状液晶分子の円盤面が直交方向へ向いていることがわかった。

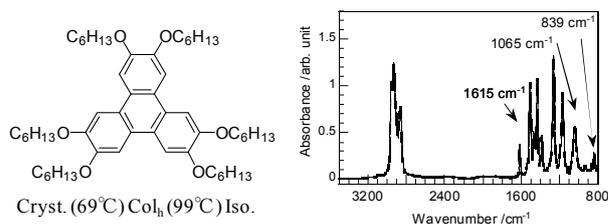


図8 C6OTPの化学構造式および赤外吸収スペクトル

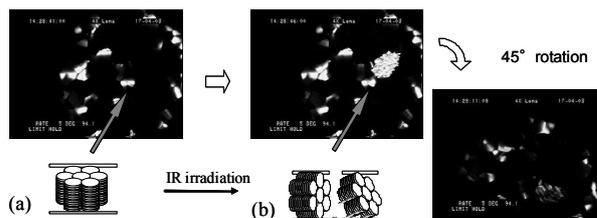


図9 テーブルトップDFGレーザー照射によるC6OTPフィルムのCol_h相における再配向挙動の偏光顕微鏡写真 (a)照射前, (b)照射後, および配向変化模式図

近年、この他にも中赤外領域におけるレーザー光源として、量子カスケードレーザーが市販されるようになっており、巨大装置であるFEL以外の比較的コンパクトな赤外レーザー光源による赤外光照射によってもディスコチック液晶のカラムナ相における分子配向制御が可能なることより、より容易に高次秩序構造を持った液晶材料の配向制御手法として、偏光赤外レーザー照射による光配向制御を試みることが出来るようになることが期待される。

4. まとめ

偏光赤外レーザー光照射による円盤状カラムナ液晶分子の配向挙動の詳細について、照射光の偏光方向および入射方向とカラムナ液晶分子の再配向方向との関係を調べることにより解析を行った結果、照射赤外光の偏光方向に対し、液晶分子内の照射光の波長を吸収する赤外振動遷移モーメントの向きが直交する（吸収しない方向へ向く）ことがわかった。このことから、液晶フィルム内での分子配向を精緻に制御した分子配向制御技術としてのこの手法の可能性が示唆された。また、 $\lambda/4$ 位相板を通して円偏光赤外光照射することにより、吸収する赤外振動遷移モーメントの向きが光の進行方向に一致するような向きへと分子配列が変化することが、ディスコチック液晶の面外方向へ振動遷移モーメントを持つ赤外光を照射することでホメオトロピック配向へと再配向する現象より示唆された。これにより、フィルム内にホモジニアス配向、ホメオトロピック配向部分を赤外光照射により任意に形成することが可能となった。さらにディスコチック液晶に重合性官能基を導入することで、カラムナ相において赤外光照射により配向制御されたドメインが、重合後もその配向を安定に保持していることから、高粘性液晶を配向制御したドメインのパターンを持つポリマーフィルムの作製が可能であることが示唆された。また、ポリマー膜の分子配列制御として1軸配向PETフィルム内に光学位相差の変化した部分を作製することが可能なことを示した。

これらの赤外レーザー照射によるソフトマテリアルの分子配列制御の知見は、液晶分子、高分子膜、有機薄膜の分子配向を制御することによる光記録材料として、また電子写真感光体、電界発光素子用電荷輸送材料、液晶用など各種配向膜などの電子材料、光電子材料の高性能・高機能化技術のみならず、高分子を利用する素子に対する新しい微細構造構築技術としても用途が見込まれる。また、今後カラムナ液晶のような高秩序液晶材料を用いた有機エレクトロニクス素子の構造構築する際に、重要な分子配列制御技術となることが期待される。

謝 辞

本研究開発を行うにあたりご助成いただいた、公益財団法人天田財団に深く感謝申し上げます。

参考文献

- [1] H. Monobe, K. Awazu, and Y. Shimizu, *Adv. Mater.*, **12**, 1495 (2000)
- [2] H. Monobe, K. Kiyohara, N. Terasawa, M. Heya, K. Awazu, and Y. Shimizu, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 919 (2003).
- [3] H. Monobe, K. Awazu, and Y. Shimizu, *Adv. Mater.*, **18**, 607 (2006).
- [4] 物部浩達, 清水 洋: 液晶, **10**(4), 369 (2006).
- [5] H. Monobe, K. Awazu, and Y. Shimizu, *Thin Solid Films*, **516**, 2677 (2008).
- [6] H. Monobe and Y. Shimizu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **542**, 151 (2011).