

液晶光配向膜としての芳香族ポリアミドの光反応性

望月 政孝*¹・長瀬 裕*²・秋山 映一*³

Photoreactivity of aromatic polyamide as a liquid crystal photoalignment film

by

Masataka MOCHIZUKI*¹, Yu NAGASE*² and Eiichi AKIYAMA*³

(Received on March 31, 2004 & accepted on May 26, 2004)

Abstract

We have found that the uniform and stable alignment of liquid crystal (LC) molecules was achieved on aromatic polyamide films exposed to linearly polarized ultraviolet (UV) light, although these polyamides had no common photoreactive group such as cinnamoyl, coumarin or azo chromophore. In this study, in order to clarify the mechanism of the photoreaction on the surface of aromatic polyamide thin films, the measurements of fluorescence spectra and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were carried out for the polyamide films before and after UV light irradiation. The results showed that the luminescence intensity was decreased by UV light irradiation, and the oxygen content increased in the XPS analysis of the polyamide surface after UV light irradiation. Therefore, it was concluded that the photo-oxidation reaction would occur on the amide group of aromatic polyamide via proton transfer according to UV light irradiation.

Keywords: Photo-induced alignment, Aromatic polyamide, Photoreaction, Liquid crystal display device.

1. 緒言

液晶ディスプレイにおいて液晶分子を一方向に配向させるために、液晶セルを形成するITO基板上に液晶配向膜と呼ばれる高分子膜を塗布する技術が広く利用されている。その高分子膜としては液晶化合物への安定性や耐熱性の点でポリアミドが主に用いられ、ITO基板上に薄膜化させたポリアミド膜表面を大型のドラムにナイロンなどの柔らかい布を巻きつけて直接こすり付けることで表面に異方性を発現させ、液晶分子が配向するような界面を形成させる。このような液晶配向膜はラビング配向膜といわれる。しかしながら、ラビング配向膜は表面に異方性を発現させるために物理的接触を伴い塵や静電気の発生を避けることができないので、高精細の液晶ディスプレイを製造する際に歩留まりの低下などの問題を生じている。

そこで、最近、高分子膜表面への光照射により液晶分子を配向させることができる光配向膜が研究されている¹⁻³⁾。光配向膜は、ラビング膜とは異なり非接触で膜表面に異方性を誘起できるため、塵や静電気などの発生が抑えられる、光照射工程をクリーンルームでの作業に統一できる、大面積への一斉光照射が可能となるなどの利点がある。さらに、視野角の改善など、新しい効果も期待されている。液晶光配向膜は基板上に塗布したポリマー膜に、直線偏光紫外光を照射して膜表面上に異方性

を誘起し、その方向に液晶分子を配向させる膜材料である。光配向技術は1991年、Gibbonsらのアゾベンゼンを含む高分子に直線偏光を照射することで異方的な光異性化反応が起こりネマティック液晶が配向したという報告⁴⁾により注目されるようになった。さらに、1992年にSchadtらはケイ皮酸ビニルの光二量化反応を利用した光配向技術について報告している²⁾。その他、偏光照射によるポリアミドの異方的な光酸化分解により液晶分子が配向する³⁾という結果も報告されている。しかしながら、これら従来の光配向膜は、均一な液晶配向は得られるものの、液晶配向の熱安定性が低い、長時間の偏光照射を必要とする(感度が低い)などの欠点があり実用化には至っていない。

そこで、我々は特に液晶配向の安定性の改善を狙って、Fig. 1に示すPA-2やPA-3のように芳香族ポリアミドにケイ皮酸残基を導入したポリマーを合成し、ケイ皮酸残基を持たない芳香族ポリアミドPA-1を比較サンプルとして液晶光配向性の評価を行った。その結果、PA-2やPA-3は異方的に光二量化が誘起され、液晶を配向させることができたが均一なものではなかった。しかし、PA-1の薄膜に偏光紫外光を照射したところケイ皮酸残基のような光反応部位を持たないにもかかわらず、わずかな照射エネルギーで極めて高い液晶配向性を示すことを見出した^{4),5)}。また、液晶光配向膜として極めて高感度で液晶配向の熱安定性にも優れていることを明らかにした。このような光配向膜としての性質は、構造の異なる多くの芳香族ポリアミドに見られ、アミド結合の隣の芳香環にメチル基を導入することで液晶配向の感度が向上する、最適波長がシフトするなどの違いがみられた。また、脂肪族ポリアミドやポリアイミドでは同様な実験

*1 工学研究科工業化学専攻博士前期課程
*2 工学部応用化学科教授
*3 (株)荏原総合研究所化学研究室

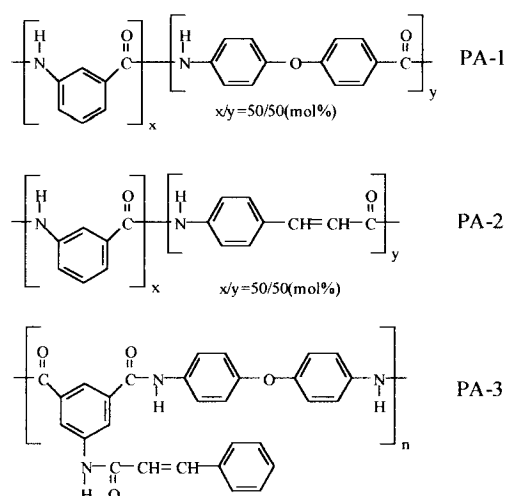


Fig. 1 Structures of aromatic polyamides.

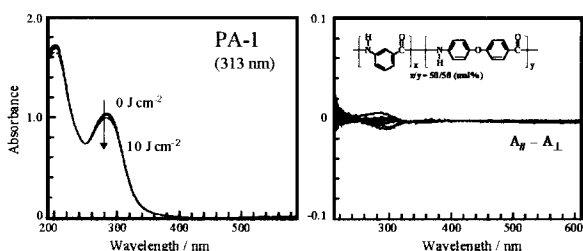


Fig. 2 Changes of the UV-Vis absorption spectra and the subtraction spectra of PA-1 film with the increase of the irradiation energy of linearly polarized UV light of 313 nm.

で液晶配向を誘起させることはできなかった。さらに、偏光紫外光照射前後での UV 吸収スペクトルの変化を測定したところ、PA-2 および PA-3 は偏光紫外光の照射量が増加するに従ってケイ皮酸残基が光反応を起こし、吸光度が大きく減少したのに対し、PA-1 は Fig. 2 のように偏光紫外光の照射量が増加してもほとんど変化が見られなかった。これは、PA-2 や PA-3 における光二量化的ような大きな構造変化が起きていないと考えられる。つまり PA-1 については光フリー転移のような構造変化とは異なる反応が PA-1 薄膜のごく表層近傍で起きていることが推察される。また、大気中、減圧下、および窒素雰囲気下という異なる条件で PA-1 薄膜に偏光紫外光照射を行い、液晶セルを作成し液晶配向の均一性を評価したところ、減圧中、窒素雰囲気下で偏光紫外光照射を行った配向膜からなる液晶セルは、ほぼ全体に液晶配向欠陥が見られた。しかし、大気中で偏光紫外光を照射した配向膜からなる液晶セルは、配向欠陥のない均一な液晶配向が誘起された。つまり、PA-1 膜表面に液晶配向させるための異方性を誘起する光反応には酸素が必要不可欠であると考えられる。

以上述べたように、PA-1 のような芳香族ポリアミドの薄膜に直線偏光を照射することで、膜の表面近傍で異方的な光反応が起こり高性能の光配向膜として機能することを明らかにした。しかしながら、光照射によって誘発される反応やそのメカニズムは、膜のスペクトル変化がほとんど見られないことやごく薄い表層のみの反応と考えられることから現象をとらえにくく未

だ明らかになっていない。そこで、本研究では芳香族ポリアミドの光照射時の光反応性について検討することを目的としており、液晶配向性の感度に関与すると考えられる芳香環へ導入したメチル基の数の違い、液晶配向性に優れていることなどを考慮して PA-4、PA-5 および、PA-6 について蛍光スペクトル測定や走査型 X 線光電子分光分析 (XPS) などの結果から推測される膜表面上での光反応について議論する。

2. 実験

2.1 ポリアミドの合成

Table 1 に示す構造の PA-4、PA-5 および PA-6 をそれぞれのモノマーから通常のリネアール重合により合成した。以下に、それらの合成方法および $^1\text{H-NMR}$ スペクトル結果を示す。

アルゴン雰囲気下、1.68g の 4,4'-ジアミノジフェニルメタン (8.48mmol) と 2.19g の 4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル (8.48mmol) を 34ml の *N*-メチル-2-ピロリジノン (NMP) に溶解させ、1.37ml のピリジンと 4.44ml の亜リン酸トリフェニルを加えた後、100°C で約 90 分間攪拌した。この反応液を過剰量のメタノールに滴下し、得られた高分子を再び NMP に溶解させメタノールで再沈殿精製し、2.44g の PA-4 を得た。

$^1\text{H-NMR}$, δ (400MHz, DMSO- d_6 , ppm): 2.08 (12H, s), 3.77 (2H, s), 6.93 (4H, s), 7.14 (4H, d, $J=8.54\text{Hz}$), 7.99 (4H, d, $J=8.54\text{Hz}$), 9.63 (2H, s).

アルゴン雰囲気下、2.00g の 4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタン (8.84mmol) と 2.28g の 4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル (8.84mmol) を 20ml の NMP に溶解させ、1.43ml のピリジンと 4.63ml の亜リン酸トリフェニルを加えた後、100°C で約 15 時間攪拌した。この反応液を過剰量のメタノールに滴下し、得られた高分子を再び NMP に溶解させメタノールで再沈殿精製し、2.98g の PA-5 を得た。

$^1\text{H-NMR}$, δ (400MHz, DMSO- d_6 , ppm): 2.13 (6H, s), 3.83 (2H, s), 7.00-7.19 (10H, m), 7.97 (2H, m), 9.76 (2H, s).

数平均分子量: 2.16×10^4 、重量平均分子量: 8.64×10^4

アルゴン雰囲気下、2.16g の 4,4'-ジアミノ-3,3',5,5'-テトラメチルジフェニルメタン (8.48mmol) と 2.19g の 4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル (8.48mmol) を 13ml の NMP に溶解させ、1.37ml のピリジンと 4.44ml の亜リン酸トリフェニルを加えた後、100°C で約 15 時間攪拌した。この反応液を過剰量のメタノールに滴下し、得られた高分子を再び NMP に溶解させメタノールで再沈殿精製し、1.94g の PA-6 を得た。

$^1\text{H-NMR}$, δ (400MHz, DMSO- d_6 , ppm): 3.83 (2H, s), 7.11 (8H, m), 7.69 (4H, m), 10.12 (2H, s).

数平均分子量: 1.06×10^4 、重量平均分子量: 2.77×10^4

2.2 ポリマーのキャラクタリゼーション

$^1\text{H-NMR}$ スペクトルは、JEOL 製 NM-TH5SK 400MHz FT-NMR を用い、標準物質としてテトラメチルシランを加えて測定した。ポリマーの分子量は、東ソー (株) 製ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) システム (ポンプ: CCPD、カラム: TSK gels Multipore HXL-M x 3 本、カラムオープン: CO-8010、示差屈折率検出器: RI-8010) を用い、*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) を溶媒として 40°C にて測定した。な

お、分子量の基準物質としては標準ポリスチレンを用いた。

2.3 液晶配向性の評価

得られた PA-4, PA-5 および PA-6 を NMP/ブチルセルソルブ (4/1 by wt.) 混合溶媒に 5 wt.% 濃度になるように溶解し、これらの溶液を ITO 基板上にスピコーティングして 180°C で約 1 時間熱処理を行った。その後、700W の超高压水銀灯を光源とし 254nm および 365nm の直線偏光 UV 光を照射した。これらの基板を 2 枚ずつ用意し照射した偏光方向が平行になるように向かい合わせ、ネマティック液晶 (ZLI2293, Merk 社製) を封入して、セルギャップ: 6 μm、縦×横: 30mm×30mm の液晶セルを作成した。これらの液晶セルを偏光顕微鏡により観察し、液晶配向性の評価を行った。

2.4 蛍光スペクトルおよび XPS 分析

PA-4, PA-5 および PA-6 を NMP に 10wt.% 濃度になるように溶解し、マイクロフィルターにより濾過した。この溶液をガラス基板上に滴下し、スピコーターを用いて約 10 秒間、2000 回転/分で回転させ薄膜を形成し、120°C で約 30 分間乾燥させた。得られた薄膜サンプルについて、日立製作所製 850 蛍光スペクトルメーターを用い、励起波長をそれぞれ 254nm および 365nm とし、蛍光スペクトルの測定を繰り返し行った。さらに、この蛍光スペクトル測定前後の薄膜サンプルについて、ULVAC-PHI 2000 走査型 X 線光電子分光分析装置を用いて、薄膜表面の XPS 分析を行った。

3. 結果および考察

3.1 ポリマーの性質と薄膜の作製

今回合成したポリアミドの中で PA-4 は、高分子量体になると溶解性が悪かったために重合時間を短くして重合を行った。その結果、NMP には溶解するポリマーが得られたのでスピコーティングにより薄膜を作製することができたが、DMF に不溶であったため GPC 測定を行うことはできなかった。また、PA-4 はスピコーティングを行い乾燥させると白濁したフィルムが形成された。溶液の濃度を変える、ブチルセルソルブを加えるなどして薄膜の透明化を試みたが、PA-4 からは透明な薄

膜を作製することができなかった。一方、PA-5 および PA-6 は溶解性が良好でいずれも透明な薄膜を形成することができた。

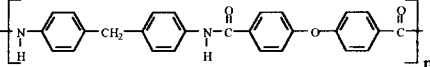
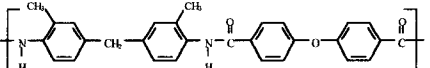
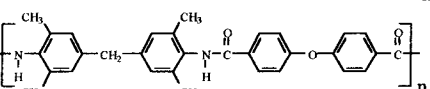
3.2 液晶配向の均一性と発光現象の相関

これまでの検討結果から、均一な液晶光配向性を示すには直線的な構造の芳香族ポリアミドが適していることを見出しており、ここで用いた PA-4~PA-6 は比較的良好な配向特性を示すことが判っている⁵⁾。特に、PA-5 は 0.2~0.4 J/cm² という非常に弱い照射エネルギーで均一な液晶配向を示した。Table 1 に、PA-4~PA-6 の液晶光配向特性と UV 吸収スペクトルにおける最大吸収波長および発光波長を示す。主鎖芳香環へのメチル基の導入によって、UV 吸収波長が短波長側へシフトすることに伴い、液晶の配向を誘起する最適波長も短波長側へシフトしている。また、これらのポリアミド薄膜に UV 光を照射すると発光現象が観測され、発光波長もメチル基を導入することによって短波長側へシフトし、液晶配向性と発光強度に関してある程度の相関があることが判った。メチル基の導入量に関しては、多ければ多いほど配向性が向上するわけではなく、PA-5 のように二箇所導入したものが最も優れた液晶配向性を示した。発光現象に関しては、波長 313nm の偏光紫外光を照射したときに強い発光現象を観測した。芳香族ポリアミドの発光現象には蛍光、リン光、電荷移動 (CT) 発光、水素移動 (PT) 発光などが考えられるが実際にはどの要因で発光しているのかつかめていない。そこで、PA-4 および PA-5 から得られる薄膜について蛍光スペクトルの測定を試みた。

3.3 蛍光スペクトルの測定

均一な液晶配向と発光現象との相関から、液晶配向を誘起した 313nm 光、および 254nm 光を高分子膜に照射して蛍光スペクトルの測定を行った。その結果、Fig. 2 に示すように、PA-4 および PA-5 共にそれぞれ 460nm 付近に最大発光強度を示す発光スペクトルが観測された。カルボニル基が励起されている場合、周辺のアミド結合から水素引き抜きが起きる可能性があり、発光現象の主要因を突き止める手がかりになると考えられる。さらに、興味深いことに測定の回数を重ねるごとに発光強度が低下する傾向がみられた。発光の強度が低下するという事は、光によって励起された結合が基底状態に戻るときに変化を起し、発光に由来する何かが減少していると考えられる。すなわ

Table 1 Effect of the structure of aromatic polyamide on the sensitivity of photo-induced LC alignment, and the spectra data of UV-Vis absorption and photo luminescence.

structure	Irradiation energy: 1.0J・cm ⁻²		UV-Vis abs.	Luminescence
	254 nm	313 nm	λ _{max}	λ _{max} (Ex 313 nm)/Intensity
PA-4 	B*	A*	199,285 nm	443 nm/Strong
PA-5 	A*	A*	199,270 nm	442 nm/Strong
PA-6 	A*	—*	197,262 nm	440 nm/Weak

*A: uniform and unidirection LC alignment without defect, B: uniform and unidirection LC alignment with a few defect, —: no LC alignment.

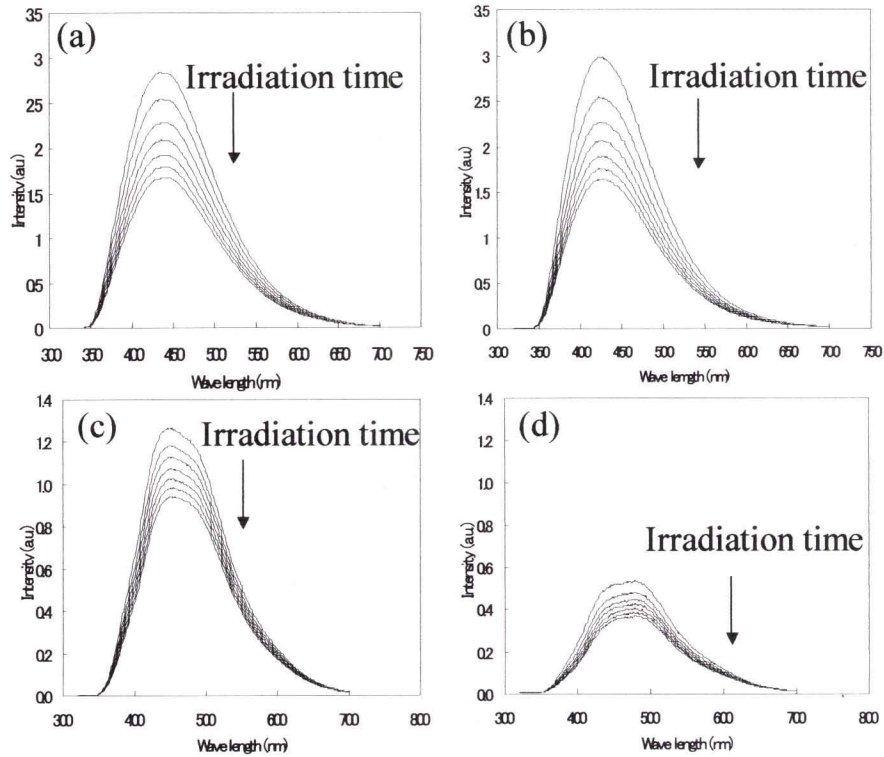


Fig. 3 The change of fluorescence spectra with irradiation time on polyamide films. a) PA-4 by the irradiation of 313nm light, b) PA-4 by the irradiation of 254nm light, c) PA-5 by the irradiation of 313nm light, d) PA-5 by the irradiation of 254nm light.

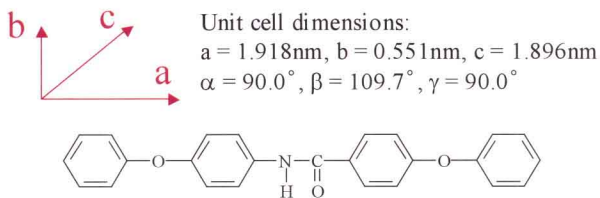
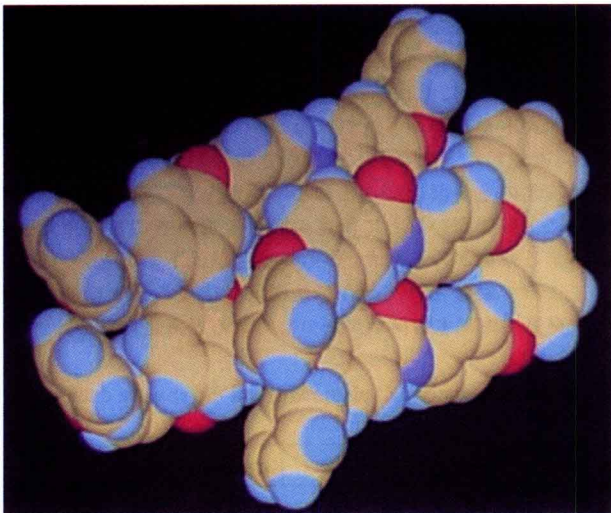


Fig. 4 Crystal structure of model compound of aromatic polyamide, determined by X-ray diffraction.

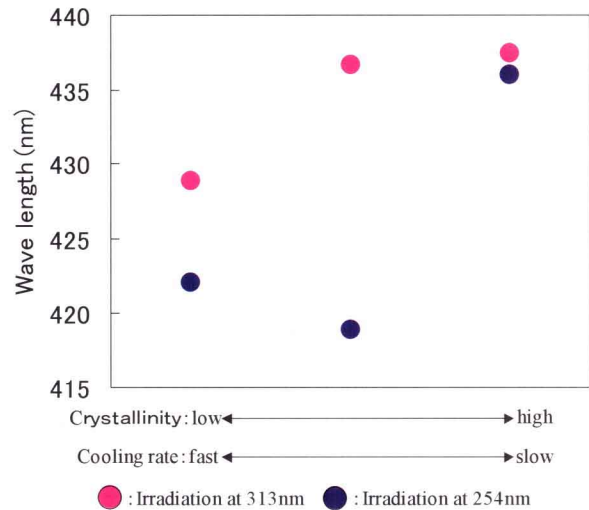


Fig. 5 Relation between the crystallinity and the wave length of luminescence of the model compound.

ち、この場合は芳香族ポリアミドのアミド基が光照射により減少していることが予想される。また、一般的に結晶化度が低いと発光強度が増大すると言われているが、白濁膜である PA-4の方が透明な PA-5に比べ発光強度が大きいという結果を得た。しかし、膜厚や光散乱強度を制御できないので、PA-4と PA-5の発光強度の違いについては論議できないと考えている。また、

PA-5 における 313nm 光で励起した場合と 254nm 光で励起した場合の発光強度の違いについてもやはりポリマーの凝集構造や光反応におけるエネルギー移動や緩和を詳しく調べなければ論議できない。

一方、Fig. 4 に示す構造のアミド基を有するモデル化合物を合成し X 線回折測定を行って凝集構造を解析したところ、芳香環同士の重なりは少なく、むしろ水素結合による相互作用が強いことが示唆された。したがって、アミド基由来の発光現象であるとすると、CT 発光が起きている可能性は低く、主に PT 発

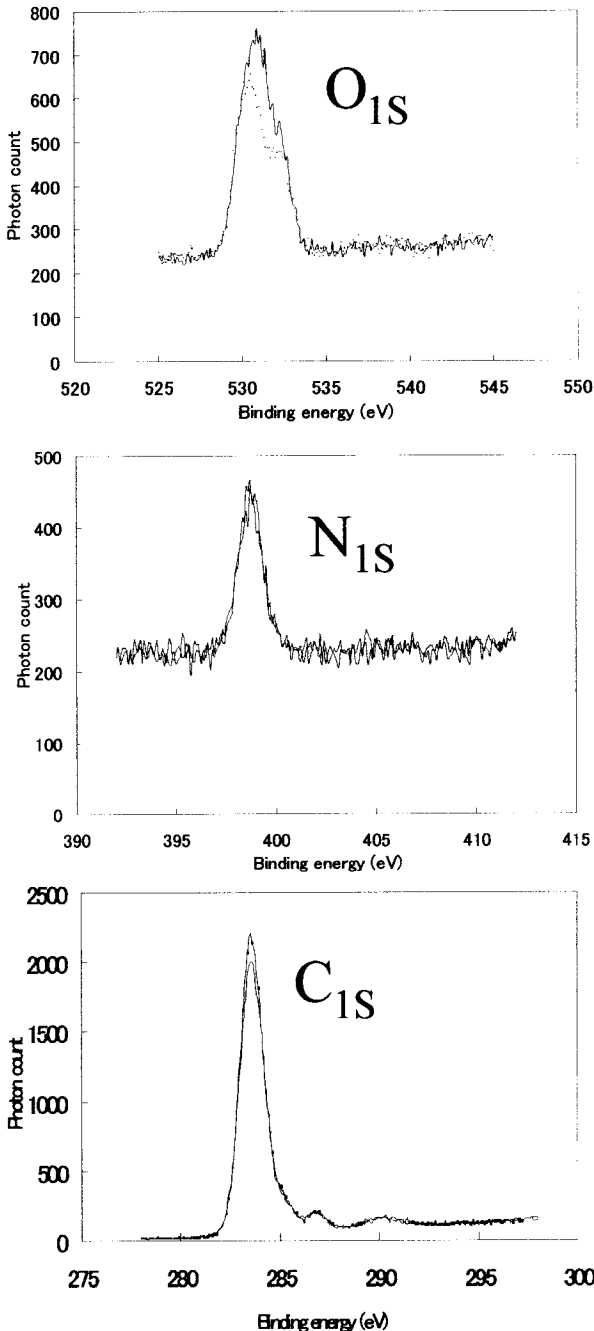


Fig. 6 XPS spectra of each element of PA-5 film before and after UV light irradiation. Dotted line: before irradiation, Real line: after irradiation.

光が主要因ではないかと考えられる。また、モデル化合物の結晶化過程において等方相からの冷却速度を変化させて結晶化度が異なる 3 種の薄膜サンプルを作製し、それらの蛍光スペクトルを測定した。その結果、Fig. 5 に示すように、結晶化度の高い状態における発光波長が、ポリアミド PA-4 および PA-5 膜の発光波長とほぼ等しいことが明らかになった。よって、ポリアミド膜に関しても同様に分子間のアミド基同士の水素結合が発光に関与していると考えられる。

3.4 XPS 測定の結果

上述の蛍光スペクトルを測定した前後の PA-5 膜について紫外光照射後の膜表面の構造変化を推定するために、XPS 測定により、炭素、窒素および酸素の 3 原子に着目してそれぞれの結合エネルギーにおける X 線光電子スペクトルの強度変化を調べた。その結果を Fig. 6 に示す。この図から明らかなように、炭素、窒素のスペクトル強度は紫外光を照射した前後でほとんど変化がみられなかったのに対して、酸素のスペクトル強度は照射後に増加する傾向を示した。したがって、紫外光の照射に伴い膜表面の酸素原子が増加していることから、膜表面において光酸化反応が起きていると推察できる。この推察は、緒言で述べたように、ポリアミド膜の光配向を誘起するためには酸素の存在が不可欠であるという類推と一致する。

3.5 光反応のメカニズムに関する考察

芳香族ポリアミドの光反応として、光フリース転移および水素移動反応による光酸化分解が知られている⁶⁻⁸⁾。Fig. 7 にそれらの反応過程に基づくアミド基の反応スキームを示す。光フリース転移の場合は Fig. 7 の右側に示したように大きな構造変化を伴うので、この反応が起きているれば光照射前後で UV 吸収スペクトルに大きな変化がみられるはずだが、これらの芳香族ポリアミドは照射前後において変化はみられていない。そして、これらのポリアミドが高感度で液晶配向を誘起することや膜表面のみで反応が起きていると予想されることから、光フリース転移を反応メカニズムの主要因とは考えにくい。一方、XPS 分析により光照射後に酸素の相対量が増加していることや大気中でなければ光照射によって液晶配向を誘起できないことなどから、推測できる構造変化としては分子間におけるアミド結合同

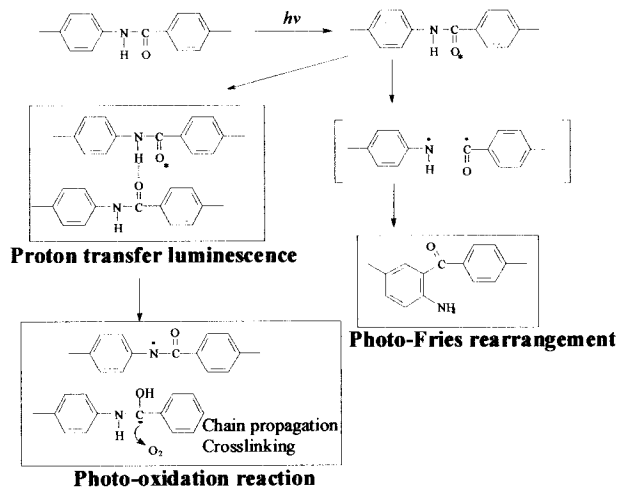


Fig. 7 Speculated mechanism of photoreaction of polyamide film.

士の水素結合が励起されて水素移動反応と発光現象をとめない、続いて連鎖的な2次反応として光酸化反応が起きている可能性が高いと考えている。

4 結 論

以上の結果をまとめると、光反応性基を導入していない芳香族ポリアミドは、大気中における直線偏光紫外光の照射のみで液晶配向を発現することや、偏光照射前後におけるUV吸収スペクトルに変化がないことから、偏光紫外光を照射することで膜表面付近のみで大気中の酸素を引き込んで反応していることがわかった。また、液晶配向は非常に少ない照射エネルギーで誘起することができ、直線偏光紫外光を照射した際に、分子間のアミド結合同士の水素結合が発光現象を伴いながら光酸化反応を連鎖的に引き起こしているということがいえる。しかしながら、本稿で述べたように直線偏光紫外光照射時の反応までは捉えられたものの、構造変化のメカニズムまでは明らかにすることはできておらず、さらなる構造解析が必要である。今後、さらに構造の類似したモデル化合物を合成し、光反応による生成物の分析を行ったうえで光反応後の高分子の構造を明らかにしていく予定である。

参考文献

- 1) W. M. Gibbons, P. J. Shannon, S. T. Sun, and B. J. Swetlin, Surface-mediated alignment of nematic liquid crystals with polarized laser light, *Nature*, **351**, 49-50 (1991).
- 2) M. Schadt, H. Seiberle, and A. Shuster, Optical patterning of multidomain liquid-crystal displays with wide viewing angles, *Nature*, **381**, 212-215 (1996).
- 3) M. Nishikawa, B. Taheri, and J. L. West, Mechanism of unidirectional liquid-crystal alignment on polyamides with linearly polarized ultraviolet light exposure, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2403-2405 (1998).
- 4) E. Akiyama, Y. Miyama, Y. Nagase, N. Nemoto, H. Endo, T. Nihira, H. Fukuro, and N. Kohtoh, Novel photoinduced alignment phenomenon of liquid crystals on aromatic polyamide films, *J. Soc. Information Display*, **8**, 259-267 (2000).
- 5) Y. Nagase, and E. Akiyama, Novel photoinduced alignment material consisting of aromatic polyamide for liquid crystal display device, *Proc. Sch. Eng., Tokai Univ., Series E*, Vol. **27**, 33-38 (2002).
- 6) D. J. Carlsson, L. H. Gan, and D. M. Wiles, Photolyses of fully aromatic amides, *Can. J. Chem.*, **53**, 2337-2344 (1975).
- 7) D. J. Carlsson, L. H. Gan, and D. M. Wiles, Photodegradation of aramids. I. Irradiation in the absence of oxygen, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 2353-2363 (1978).
- 8) D. J. Carlsson, L. H. Gan, and D. M. Wiles, Photodegradation of aramids. II. Irradiation in air, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 2365-2376 (1978).