

## 方位角異方性に優れた配向膜の開発(2) Development of advanced alignment materials having excellent azimuthal anisotropy (2)

富永 哲雄, 泉 謙一, 高橋 良彰

Tetsuo Tominaga, Ken-ichi Izumi, Yoshiteru Takahashi

JSR 株式会社  
JSR Corporation

方位角異方性に優れた配向膜開発に向けた基礎データを得るためラビング処理したポリイミド膜について微小角入射 X 線回折測定を行った。製膜方法の異なる脂環式骨格を含むポリイミド薄膜において、ラビングによるポリイミド薄膜表面の構造変化に違いが現れることが分かった。分子鎖の屈曲性の違いにより、ラビングによるポリイミド薄膜表面における分子鎖の動きに違いが現れるためと考えられる。

キーワード： 液晶配向膜, ポリイミド, 微小角入射 X 線回折

### 背景と研究目的：

近年、薄型 TV や公共用表示装置として液晶表示素子の市場が拡大し、表示品位の向上においてもその性能を高める努力がデバイスメーカーで進められている。液晶表示素子の品位向上においては、素子設計を改善するほか、素子を構成する各種部材の性能向上によっても達成される。液晶表示素子に求められる特性は多種に及ぶが、特に昨今バックライト光の強度が強化された影響により従来視認されることのなかった微細な液晶配向不良による光漏れが課題として挙げられている。液晶の配向性は、配向膜と呼ばれる高分子薄膜により制御され、配向膜の配向性改善は、本課題の解決において必要不可欠な対策となる。

配向膜は一般に一軸構造のポリイミド(PI)樹脂から成り、方位角方向(基板面内方向)の配向性を付与するため、ラビングと呼ばれる表面処理が行われる。ラビング処理により配向膜表面の分子鎖が延伸されることでラビングの方向に沿った配向性(方位角配向性)が発現する。配向膜の液晶分子を並べる力(配向規制力)は配向膜を構成するモノマー構造や分子鎖の高次構造によって変化することから、それらの配向膜についてラビング後に形成される極表層の構造を調べることで、方位角異方性に優れた配向膜の開発に結びつく情報を得ることができると考えられる。

ラビング処理により延伸を受ける分子は表面から 10 nm 程度の極表層に限られ、膜中の大部分の分子はラビングの影響を受けないことが知られている。このような配向膜極表層の構造解析法として微小角入射 X 線回折法(GIXD)が挙げられる[1]。ラビング処理したポリイミド薄膜について実施した前回の GIXD 実験(2009A1968)では、全反射臨界角以上の入射角による膜全体の回折ではラビングによる異方性が検出されなかったのに対し、臨界角以下の入射角による極表面の回折ではラビングによる異方性が検出され、BL19B2 の GIXD 測定はラビングにより形成される極表層の構造解析に有効であることが分かった[2]。今回の実験では、ラビング処理によるポリイミド分子の配向に関する基礎データを得るため、製膜方法の異なる脂環式骨格を含むポリイミド薄膜(PI-A および PI-B)について GIXD 測定を行った。

### 実験：

PI-A は、ポリイミド前駆体について溶液中でイミド化したものを Si 基板上に塗布し、230 °C で熱処理することにより作製した。PI-B は、ポリイミド前駆体溶液を通常通りそのまま Si 基板上に塗布し、PI-A と同じ温度で熱処理することにより作製した。ラビング処理は、レーヨン製ラビング布を用い回転数 400 rpm, ステージ速度 30 min/sec, 押し込み長 0.4 mm で行った。

GIXD 測定は、BL19B2 の多軸回折装置を用いて行った。X 線のエネルギーを 10 keV とし、回折 X 線は発散角 0.2° のソーラスリットを通してシンチレーションカウンターで検出した。試料

は標準のサンプルホルダーに取り付け、バックグラウンド低減のためカプトン製のドーム状カバーで覆い He 雰囲気中で測定を行った。GIXD 測定における入射角を決めるため、事前に X 線反射率測定を行い試料の全反射臨界角を求めた。

**結果および考察：**

Fig.1 に PI-A の X 線反射率プロファイルを示す。矢印(a), 矢印(b)で示される PI-A 膜および Si 基板の全反射臨界角は、それぞれ、 $0.135^\circ$ 、 $0.180^\circ$  となった。同様の測定により PI-B の全反射臨界角も  $0.135^\circ$  となった。従って、入射角が PI-A の臨界角  $0.135^\circ$  より大きく Si 基板の臨界角  $0.180^\circ$  より小さい場合、回折 X 線は PI 膜全体の情報となり、 $0.135^\circ$  より小さい場合、X 線の侵入深さの数 nm 程度の極表面の情報となる。そこで、GIXD 測定における入射角は、PI 膜全体の測定について  $0.160^\circ$ 、表面敏感な測定について  $0.100^\circ$  に設定した。

Fig.2 に入射角  $0.160^\circ$  で測定した PI 膜全体からの GIXD プロファイルを示す。上段が PI-A、下段が PI-B に対応し、赤丸はラビング方向と散乱ベクトルが垂直な試料配置、青四角は同じく平行な試料配置、緑三角はラビング処理していない試料におけるデータである。PI-A、PI-B とも前回測定した芳香族 PI 膜のような結晶由来の鋭いピークは検出されずアモルファス特有のハローパターンであることから、いずれもアモルファス構造をとっていることが分かる。平行配置と垂直配置のプロファイルがほぼ一致することから、PI 膜全体ではラビングによる異方性は検出されないことが分かる。

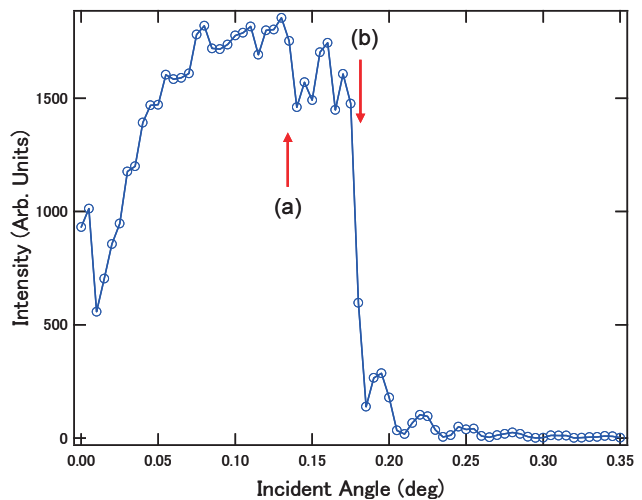


Fig.1 Reflectivity profile of PI-A film. Arrow marks (a) and (b) indicate critical angles for polyimide film and Si substrate.

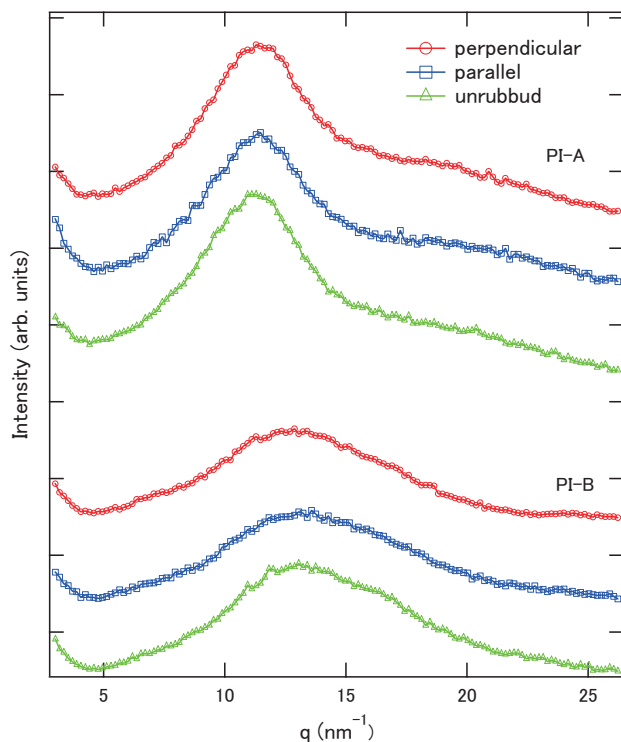


Fig.2 Bulk sensitive diffraction (GI angle:  $0.160^\circ$ ) from PI films.

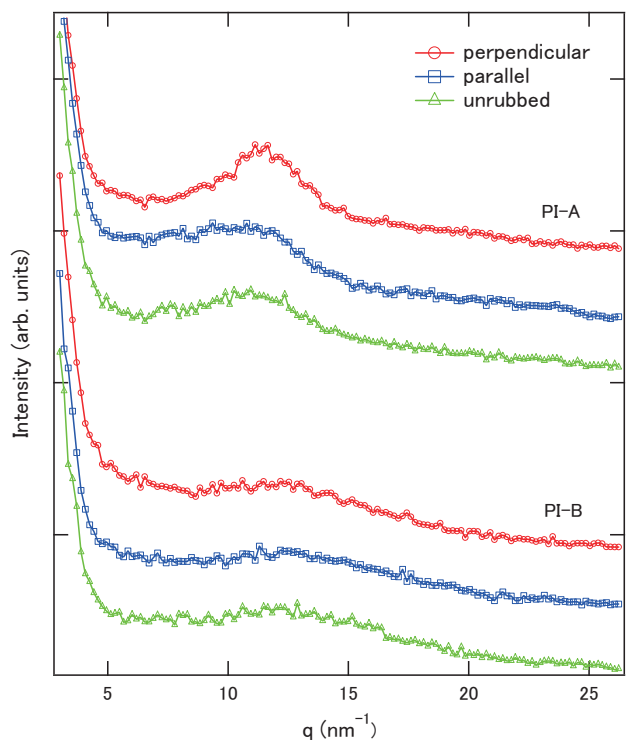


Fig.3 Surface sensitive diffraction (GI angle:  $0.100^\circ$ ) from PI films.

Fig.3 に入射角  $0.100^\circ$  で測定した PI 膜極表面からの GIXD プロファイルを示す。PI-A について  $q = 11.5 \text{ nm}^{-1}$  のブロードなピークが水平配置に比べ垂直配置で強いことが分かる。このような異方性は前回測定した結晶性の芳香族 PI 膜でも検出されており、ラビングにより配向した結晶における分子鎖間距離に対応する回折が垂直配置で強くなったと解釈される。PI-A においてもラビングにより延伸された分子鎖がラビング方向に整列することにより分子鎖間距離に対応する回折が垂直配置で強くなったと考えられる。Fig.4 に、 $q = 11.5 \text{ nm}^{-1}$  のピークに対応する回折角に検出器を固定して試料法線方向を回転軸に PI-A 膜試料を回転させたロックンギスキャンを示す。散乱ベクトルとラビング方向が垂直となる  $0^\circ$  方向の強度が大きいことから、分子鎖がラビング方向に整列するという描像を裏付けるデータとなっている。一方、PI-B では PI-A のようなラビングによる異方性は検出されなかった。製膜後の熱処理でイミド化した PI-B は溶液中でイミド化した PI-A に比べイミド化率が低く屈曲性が高いと考えられる。従って、PI-B は PI-A に比べ分子鎖が屈曲していることからラビングにより延伸された場合でも PI-A のように分子鎖が整列しないため GIXD プロファイルの異方性が検出されなかったものと考えられる。

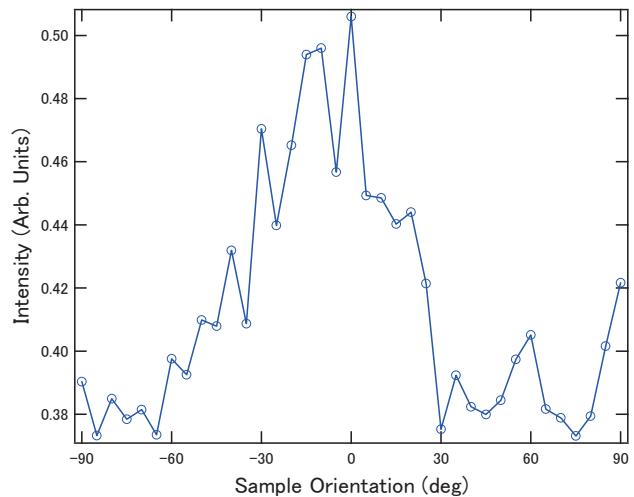


Fig.4 In-plane rocking scan profile of rubbed PI-A film.

#### 今後の課題：

今回の実験から、分子鎖の屈曲性の違いによりラビングによる PI 膜極表面の構造変化に違いが現れることを示唆するデータが得られた。今後、分子構造の異なる PI 膜について同様の実験を継続して進め、方位角異方性に優れた配向膜開発に向けた基礎データを得ていく。

#### 参考文献：

- [1] M. F. Toney, et al., Nature, **347**, 709, (1995).
- [2] 富永, 泉, 植阪, SPring-8 重点産業利用成果報告書, **2009A**, 233, (2009).