

トリアルユース課題実施報告書

- ・課題番号:2004A0326-NI-np-TU
- ・実験課題:微小角入射X線散乱による配向膜ポリイミド分子鎖の傾斜角に関する検討
- ・ビームライン:BL19B2
- ・実施責任者所属機関及び氏名:チッソ石油化学株式会社 五井研究所 横田 純一郎
- ・実験結果

1. はじめに

液晶ディスプレイの製造工程において重要かつ必要不可欠な基盤技術の1つは、液晶分子の配向を制御することである。液晶分子を配向させる働きをするのが液晶配向膜であり、通常ラビング処理したポリイミド膜が用いられている。一方、ラビング処理によるポリイミド分子鎖の配向や、配向の深さ分布がプレチルト角に代表される液晶の配向に影響を与えることが経験的に知られている。

液晶分子を安定に配向させるためには、ポリイミド膜の配向を精密に制御する必要があり、そのためにはポリイミドの材料特性を把握することが不可欠である。しかし、ポリイミド配向膜は、非常に薄く通常の測定方法では配向膜として必要な材料特性を解析することが出来ていない。そこで、薄膜の結晶状態を調べるのに最適である微小角入射X線散乱法を用いて組成の異なるポリイミド膜の結晶性の相違と結晶の配向を測定した。

2. 方法

シリコンウェハー(直径:6インチ、厚み:0.61mm)上にPI-E(芳香族系酸二無水物とエーテル系ジアミン)とPI-ET(芳香族系酸二無水物とアルキル系ジアミン)の2種類のポリイミドをそれぞれ塗布・焼成し、約80nmのポリイミド膜を作製した。これにラビング処理を実施した。

測定は、産業利用ビームラインBL19B2の第2ハッチに設置されている多軸回折計を用い、入射X線のエネルギーを11KeV、モノクロメータのSiの結晶面は(111)で行った。

最初に反射率測定を行って膜の全反射臨界角を決定した後、侵入深さを制御するための入射角を決定した。分子鎖配向の深さ分布測定は、試料表面へのX線の入射角を精密に制御することでX線の膜への侵入深さを制御する方法で行った。ラビング処理によりポリイミド分子鎖の面内成分はラビング方向に配向していると考えられるため、微小角入射X線回折では散乱ベクトルが面内になるような配置でラビング処理方向に平行及び垂直方位で測定した。

3. 結果

ラビング処理したPI-EのX線全反射率を図1に示す。図1からシリコン-ポリイミドの臨界角は 0.16° 、ポリイミド-空気の臨界角は 0.13° と読み取ることができる。表面層の場合、入射角が小さいほど浅い層の構造を反映したX線データが得られる。他の試料についても同様に臨界角を測定し、それを基に入射角を設定してバルクと表面層のIn-plane X線回折を行った。更に、極角成分の配向を調べるため出射角を大きくずらし、 $1\sim 8^\circ$ (take off 角)の範囲で測定を行った。

試料に歪がある場合、X線の表面層への侵入厚みが不均一になり、侵入厚みを定量的に測定できないため、試料の歪をできるだけ小さくする必要がある。しかし、今回の試料は、配置によって臨界角やX線強度が変わるなど放射光による微小角入射X線散乱回折に適さない場合があり、

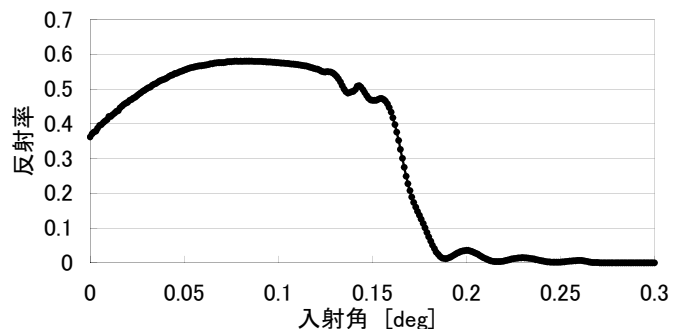


図1 ラビングPI-EのX線反射率測定

定量的なデータの取り扱いができなかった。試料の歪が基板に起因しているのか、焼成・ラビング処理または他の要因で生じたのかは不明である。

ラビング処理をしていないPI-EとPI-ETのバルク領域でのIn-plane X線回折結果を図2に示す。両ポリイミドとも7° ~17° に非晶に由来するブロードなピーク及び4° 付近に結晶構造を反映するピークが得られた。PI-ETではそれに加えて結晶のピークが7°、11°、14° および 21° に観察された。

ラビング処理をしたPI-ETバルクのIn-plane X線回折結果を図3に示す。ラビング方向と散乱ベクトルとが同じ向きの配置のときを平行、直角のときを直角として図に記した。非晶のブロードなピーク及び結晶のピークとも図2のラビング処理をしていない試料と同一の回折パターンが得られた。バルクの測定では、ラビング処理による結晶成分の変化を見出すことができなかった。また、平行と直角配置の比較では、若干平行が結晶のピーク強度が高い傾向を示すが、殆ど同一のX線回折結果となった。表層部分を選択的に測定した結果を図4に示す。表層では、平行配置に比べて垂直配置の結晶ピーク強度が大きく低下した。表層ではバルクと異なり結晶がラビング方向に平行に配向していることが推測される。ラビングによる結晶の配向は表層で主に生じている。take off 角を1~8° として測定した結果では、各サンプルともtake off 角を大きくすると結晶のピーク強度が低下した。今回のサンプルでは、ラビング処理を行っても結晶が基板面に対して傾かないことが分かった。

4. まとめ

ポリイミド配向膜の微小角入射X線散乱測定で組成が異なる薄膜の結晶性の相違を明確にすることが出来た。また、ラビングによる結晶の配向が表層で生じていることと結晶面の傾きについての知見を得ることができた。これらの結果は、市販のX線装置では観察することができず、感度・精度が高く、発散角が小さい SPring-8 の放射光設備を利用することによって初めて明らかにすることができる。しかし、表層の配向について定量的な測定を行うためには、基板を含めたサンプルの歪をできるだけ小さくすることが不可欠である。

参考文献 広沢一郎,佐藤真直,田ノ岡大輔,2003年 日本液晶学会討論会講演予稿集,PC01,405(2003)

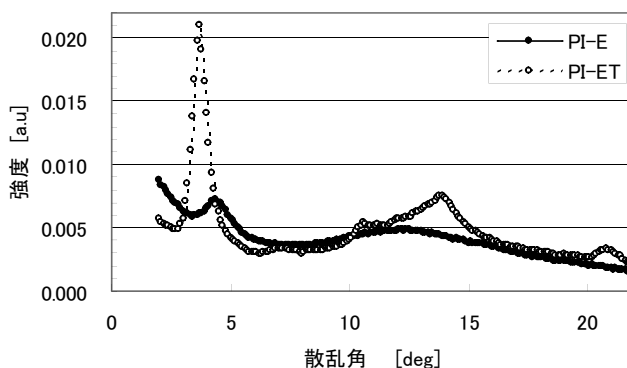


図2 未ラビングPI-EとPI-ETとのIn-plane X線回折バルク領域

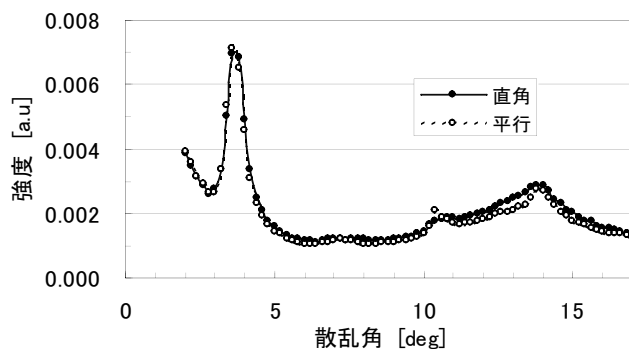


図3 ラビングPI-ETの平行と垂直配置のIn-plane X線回折バルク領域

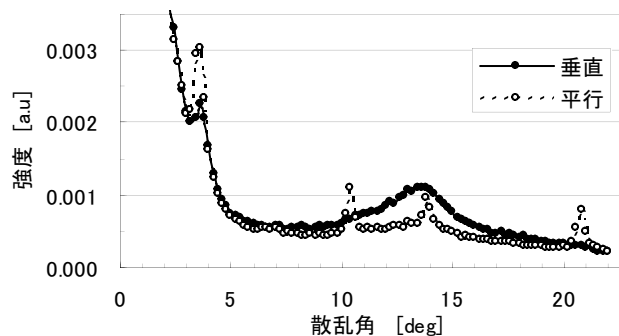


図4 ラビングPI-ETの平行と垂直配置のIn-plane X線回折表層領域