

## 液晶配向膜上に蒸着した液晶分子の分子配向と ラビング強度との相関の解明

### Study of correlation between molecular order of a liquid crystal on alignment films and rubbing strength

石井 秀則<sup>a</sup>, 長尾 将人<sup>a</sup>, 作本 直樹<sup>a</sup>, 中原 翔一郎<sup>a</sup>, 廣沢 一郎<sup>b</sup>  
Hidenori Ishii<sup>a</sup>, Masato Nagao<sup>a</sup>, Naoki Sakumoto<sup>a</sup>, Shoichiro Nakahara<sup>a</sup>, Ichiro Hirotsawa<sup>b</sup>

<sup>a</sup>日産化学工業(株), <sup>b</sup>(財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES. LTD., <sup>b</sup>JASRI

分子構造は同一で、ラビング強度のみが異なる3種類の液晶配向膜について、微小角入射 X 線回折による解析を行った。その結果、本配向膜の膜表面の結晶化度および面内異方性は、ラビング後に加熱処理を施すことで初めてラビング強度依存性を示すことが明らかとなった。更に、配向膜上に厚さ約 10nm の 5CB 層を形成し、解析を行った結果、5CB が本来ネマチック相を示す温度領域において、スメクチック相を形成していることを支持する結果が得られた。

キーワード：液晶配向膜、ラビング強度、微小角入射 X 線回折、5CB

#### 背景と研究目的：

近年、薄型テレビ市場を中心とした液晶ディスプレイ (LCD) の急速な普及に伴い、LCD の高品質化を目的とした技術開発が活発に行われている。LCD を構成する部材の中で、色彩や明暗を切り替える役割を担う液晶分子は、配向膜と呼ばれる高分子薄膜で制御されており、配向膜の液晶分子を均一に並べる力(液晶配向力)が大きいほど LCD の表示品質は向上する。液晶配向力は、配向膜の分子構造のみならず、LCD を組み立てる際の工程とも密接な関係がある。その工程の一つに配向膜を布で擦る(ラビング)処理があるが、ラビング処理工程は処理条件の精密な制御が困難であり、他の工程に比べて不具合が発生しやすい。具体的には、ラビング布自身の個体差や、ラビング布の劣化などがラビング強度の変化に繋がり、その結果、液晶配向力が安定せずに LCD の表示不良を引き起こす。したがって、ラビング強度が変化しても液晶配向力は変化しない配向膜の開発が望まれている。

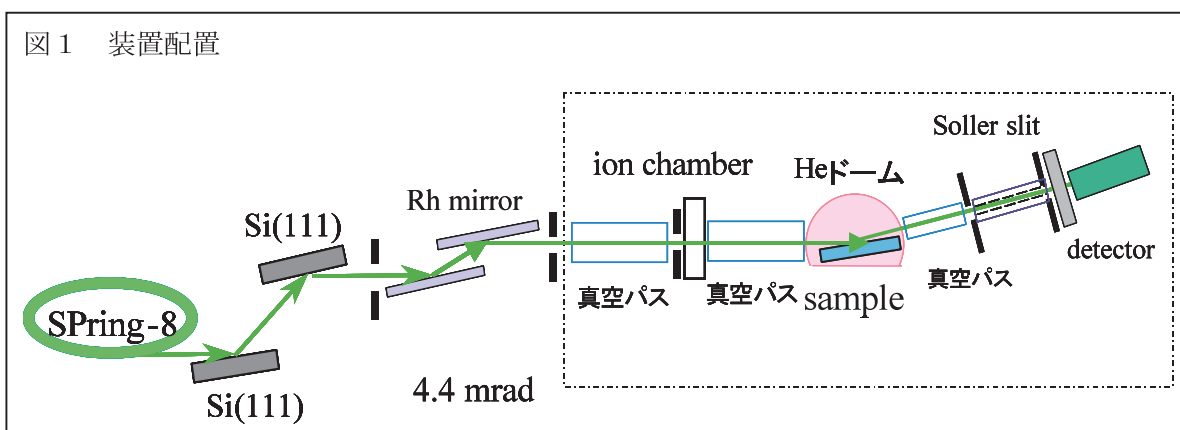
2007A 期までの重点産業利用課題における微小角入射 X 線回折(GIXD)による実験から、配向膜表面の結晶化度の向上が液晶配向力の向上に有効であるとの知見が得られている[1]。そこで、2007B 重点産業利用課題にて、配向膜表面の結晶化度および面内異方性(結晶方位の面内配向)のラビング強度依存性を4種類の配向膜を用いて評価した。その結果、いずれの配向膜においても、膜表面の結晶化度および面内異方性のラビング強度依存性は極めて小さいという結果が得られた。

他方、配向膜の液晶配向力は配向膜ごとに異なったラビング強度依存性を示すことがわかって

いるため、膜表面の結晶化度および面内異方性以外に液晶配向力に影響する因子があると考えられる。この因子は、液晶分子と配向膜との間に働く相互作用の強さに密接に結びついたものと考えられるが、それを評価する方法はこれまでに見出されていない。そこで今回の実験では、配向膜上に液晶化合物である 5CB (4-cyano-4'-n-pentylbiphenyl) を蒸着し、5CB の分子配向のラビング強度依存性を GIXD 測定から求め、液晶と配向膜との間に働く相互作用の強さの評価を行うことを目的とした。つまり、5CB の分子配向は配向膜の液晶配向力と直結すると推測されるため、5CB の分子配向のラビング強度依存性が確認できれば、配向膜の液晶配向力のラビング強度依存性を評価できると考えた。更にこの結果を配向膜の分子構造にフィードバックすることで、ラビング強度変化に依らず、安定した高い液晶配向力を発現する配向膜の開発へ展開することが可能である。

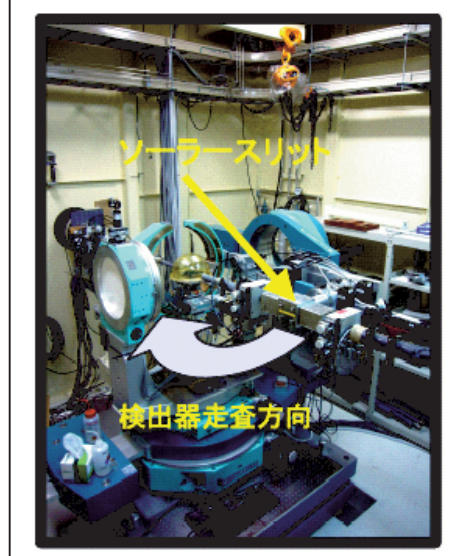
### 実験：

微小角入射 X 線回折は BL19B2 の第二ハッチに設置された多軸回折装置を用いて行った。図 1 に測定装置の配置図、図 2 に装置写真を示す。入射光のエネルギーは Si(111)二結晶分光器により



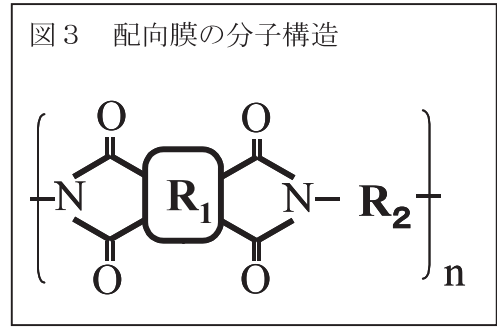
10 KeV (波長 0.124 nm) とし、分光器下流に設置された二基の Rh コートミラーを入射角 4.4 mrad にして高調波を低減するとともに、試料位置で縦方向に集光するようにミラーを湾曲させた。試料に入射する光は、試料直前の四象限スリットにより 0.2mm (縦) × 6.0mm (横) とした。試料は面法線が  $\phi$  軸に平行になるように設置し、散乱面がほぼ水平になるように  $\chi=90^\circ$  の配置にした。試料面内方向に回折 (散乱) された X 線は分解能 0.2° のソーラー スリット (図 2) の下流におかれたシンチレーションカウンタで検出した。バックグラウンド低減と X 線照射による試料劣化防止のため、試料は He 雰囲気のカプトン製の容器に収納した。なお、表面敏感な測定を行うために、

図 2 多軸回折装置



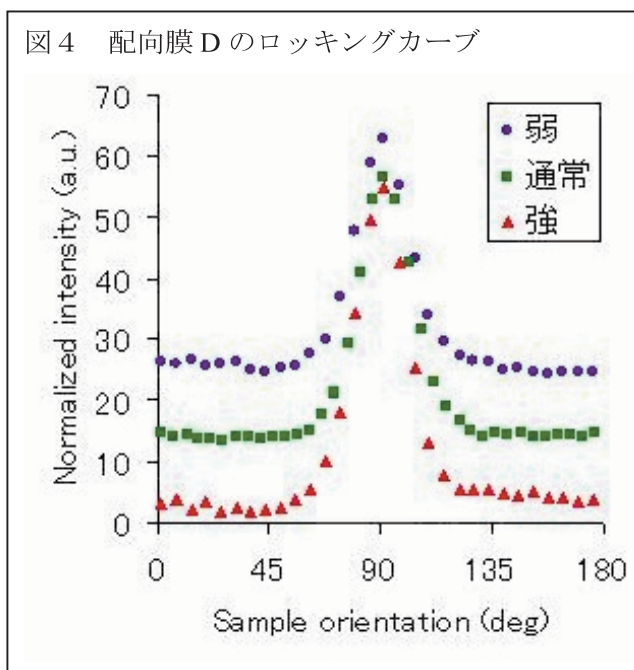
試料表面への X 線の入射角は  $0.11^\circ$  とした。この条件での X 線の配向膜への侵入深さは約 10nm である。

試料は、4 分割した 8 インチシリコン基板上に膜厚 100nm になるように成膜した配向膜を、各強度(弱・通常・強)でラビング処理し、更に  $150^\circ\text{C}$  で 2 時間加熱処理したものを用いた。なお、配向膜材料は 2007B 重点産業利用課題で使用した配向膜 D を用いた。配向膜の分子構造を図 3 に示す。また、5CB を入れて配向膜付き基板で蓋をした深型シャーレを、ホットプレート上で加熱しながら一定時間静置することで、配向膜に均一な 5CB 層を蒸着した。



**結果および考察：**

配向膜 D の弱ラビング、通常ラビング、強ラビング試料についてラビングと平行方向に配向した分子鎖からの回折が測定される条件(散乱ベクトルがラビングと平行)で  $\phi/2\theta z$  ( $2\theta z$  は検出器の水平面内での回転に相当する。図 2 参照)を走査を行った。その結果、いずれのラビング条件でも前回(2007B 重点産業利用課題)測定時と同様に散乱角  $3.0^\circ$  に鋭いピークが観測された。ただし、散乱強度に関しては前回測定時と異なり、ラビング強度の増加に伴って、散乱強度が増大するという結果が得られた。そこで、検出器角度( $2\theta z$ )を  $3.0^\circ$  に固定し、試料の方位角( $\phi$ )を走査するロッキングカーブ測定を行ったところ、やはり前回と異なり、ラビング強度の増加に伴い面内異方性が増大するという結果が得られた。結果を図 4 に示す。なお、規格化強度(Normalized intensity)は、シンチレーションカウンタで検出された散乱 X 線強度をイオンチャンバーで測定された入射



光強度で規格化したものである。今回の試料は、ラビング後に加熱処理を施していることが前回と異なる点である。よって、ラビング後の試料に加熱処理を施すことで面内異方性が増大する配向膜材料があるという既に報告した事実から、今回の新たな現象は次のように考察できる。すなわち、配向膜 D は、ラビング直後はラビング強度に依らず面内異方性はほとんど変わらないが、ラビング後に加熱処理を施すことで、ラビング強度の増加と共に面内異方性が増大するということが示唆される。

次に、配向膜上の 5CB の分子配向を調べ

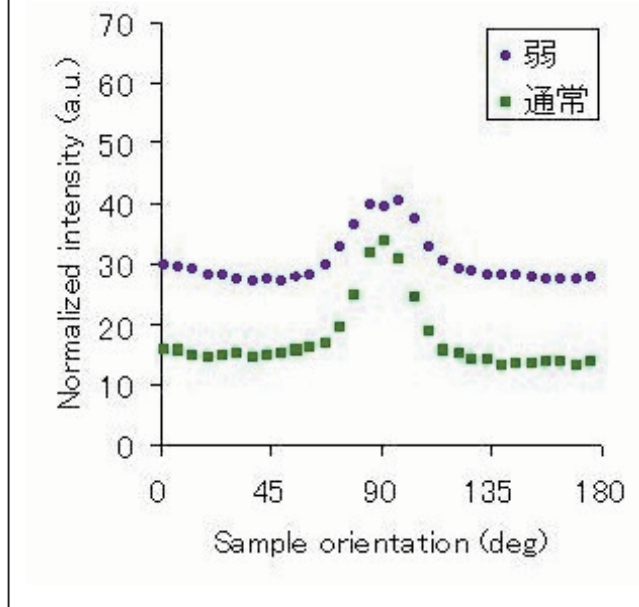
るため、配向膜 D の弱ラビング、通常ラビング試料に 5CB を蒸着し、GIXD 測定を行った。5CB 層の厚みは、反射率測定結果から算出したところ、弱ラビング:11.4nm、通常ラビング:9.8nm であった。それぞれの試料について、散乱ベクトルがラビング方向と平行になる条件で  $\phi/2\theta z$  走査を行った。

その結果、いずれも 5CB 蒸着前と同様、 $3.0^\circ$  にピークが観測された。そこで、検出器角度 ( $2\theta z$ ) を  $3.0^\circ$  に固定し、ロックンクカーブ測定を行った。結果を図 5 に示す。

5CB 蒸着前(図 4)と比較すると、5CB を蒸着したことによって、二色比(ピークトップとベースラインの散乱強度比)が単純に低下しただけとの解釈もできる。

そこで、各試料について X 線電場強度分布を計算した結果、5CB 蒸着後の X 線散乱光において、配向膜からの回折が占める比率は、弱ラビング : 18.8%、通常ラビング : 24.2% となった。一方、5CB 蒸着前の二色比に対する 5CB 蒸着後の二色比の比率は、弱ラビング : 31.9%、通常ラビング : 45.4% である。したがって、5CB 蒸着後の測定結果に関しては、弱ラビング・通常ラビング共に、5CB 層の下にある配向膜からの回折以外の情報も含まれていると判断することができる。つまり、配向膜 D 上の 5CB 層は散乱角  $3.0^\circ$  に相当する格子面間隔を有し、かつ面内異方性も有するということを支持する結果と言える。言い換えると、本測定温度領域においてネマチック相であるはずの 5CB が、配向膜 D 上ではスメクチック相となっていることを示唆する結果である。

図 5 5CB 蒸着後のロックンクカーブ



#### まとめと今後の課題 :

今回の実験により、ラビング処理された配向膜上における液晶の分子配向を評価できることを見出し、また、その分子配向がラビング強度に依存することを示唆する結果を得た。今後は 5CB の分子配向のラビング強度依存性をより明確にし、更には、5CB 層の厚みや配向膜・液晶の種類を変更した検討を行うことで、液晶配向力の新たな評価法として確立し、液晶配向力の起源の解明へつなげたい。

#### 参考文献 :

[1] 酒井 “機能材料” Vol.7 No.2 pp. 69-78 (2007).