

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

富永哲雄, 泉謙一, 植阪裕介  
Tetsuo Tominaga, Ken-ichi Izumi, Yuusuke Uesaka

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情報を得るためラビング処理したPI膜について微小角入射 X 線回折測定を行った。PI 膜全体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、表面敏感な測定において異方性が検出された。ラビングでPI分子が延伸されることにより、PI 膜極表層においてラビング方向に配向した分子鎖がラビング方向と直交する分子鎖より相対的に多くなったと考えられる。

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。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。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により、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。

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)が報告されている[1]。全反射臨界角より大きな角度で入射した X 線に対する回折を測定することにより配向膜全体の構造情報を、全反射臨界角より小さな角度で入射した場合配向膜表面数 nm の極表層の構造情報を得ることが可能となる。本研究では方位角異方性に優れた配向膜開発に向けた基礎情報を得るため、ラビング処理したPI膜について GIXD 測定を行い、ラビングにより形成されたPI膜極表層の構造について解析した。

### 実験：

試料は、代表的なPIであるPoly(phenylene-pyromellitimide)(PMDA-PDA)を用いた。PMDA-PDA前駆体溶液をSi基板上にスピコート法で塗布し、予備過熱により溶媒を除去した後焼成温度440℃で30分間加熱したPI膜について、ラビング処理したものを測定に用いた。

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線の測定はシンチレーションカウンターを用いた。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は, X線反射率測定より求めたPMDA-PDAの全反射臨界角が $0.14^\circ$ であったことから, PI膜全体の測定について $0.16^\circ$ , 表面敏感な測定について $0.1^\circ$ に設定した.

### 結果および考察:

Fig. 1に入射角 $0.16^\circ$ で測定したラビングされたPI膜全体からのGIXDプロファイルを示す. 赤丸はラビング方向と散乱ベクトルが平行な試料配置, 青三角は同じく垂直な試料配置におけるデータである. 平行配置においてはラビング方向に配向した分子鎖, 垂直配置ではラビング方向と直交した分子鎖からの回折が検出される. いずれのプロファイルにおいても $q=5.1\text{ nm}^{-1}$ ,  $10.2\text{ nm}^{-1}$ ,  $15.3\text{ nm}^{-1}$ ,  $20.4\text{ nm}^{-1}$ ,  $25.5\text{ nm}^{-1}$ に鋭いピークが検出されているが, これらの面間隔はPMDA-PDAのモノマー長に対応すると考えられる. また,  $q=13.5\text{ nm}^{-1}$ のブロードなピークは分子間のパッキングによるものと考えられる. 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. PI膜中に結晶性の領域が多数存在し, それらの領域は特定の方向に配向していないと考えられる.

Fig. 2に入射角 $0.1^\circ$ で測定したラビングされたPI膜極表層からのGIXDプロファイルを示す. SPring-8の高強度X線とBL19B2の高精度多軸回折装置により, PI膜全体に比べ強度は弱いPI膜極表層からのGIXDプロファイルを得ることができた. 平行配置と垂直配置を比べると平行配置における $q=10.2\text{ nm}^{-1}$ ,  $20.4\text{ nm}^{-1}$ のピーク強度が強いことが分かる. また,  $q=13.5\text{ nm}^{-1}$ のブロードなピークは逆に垂直配置で強いことが分かる. ラビングでPI分子が延伸されることにより, ラビング方向に配向した分子鎖がラビング方向と直交する分子鎖より相対的に多くなったためこのような異方性が現れたと考えられる.

### 今後の課題:

BL19B2のGIXD測定よりラビングで形成されたPI膜極表層の構造解析が可能であることが分かった. 各種PI膜について同様の実験を行う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期待される.

### 参考文献:

[1] M. F. Toney, et al., Nature, **347**, 709, (1995).

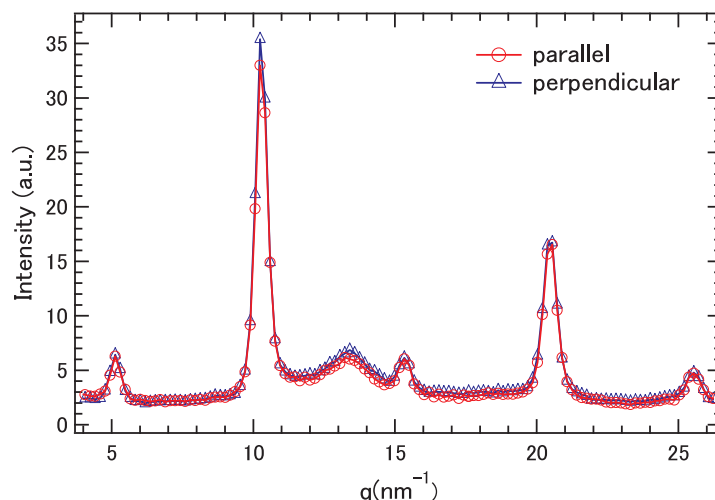


Fig. 1 Bulk sensitive diffraction (GI angle:  $0.16^\circ$ ) from PMDA-PDA film at parallel and perpendicular geometries.

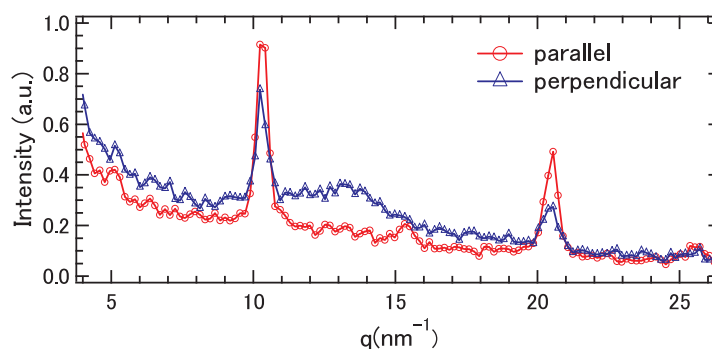


Fig. 2 Surface sensitive diffraction (GI angle:  $0.10^\circ$ ) from PMDA-PDA film at parallel and perpendicular geometries.