

実験課題番号 : 2005B0804
実施課題名 : 視斜角入射 X 線回折による液晶配向膜としてのポリビニルアルコールの分子構造研究
実験責任者 : 富士写真フイルム(株) 高橋 洋平
ビームライン : BL19B2

1. はじめに

近年、フラットパネルディスプレイが市場に急速に普及しており、特に液晶ディスプレイ(LCD)、及びプラズマディスプレイ(PDP)においてはこれらの大型化が目ざましくなっている。LCD では、その大画面化に伴い広視野角化が必須となるが、広視野角化の手段の一つとして光学補償フィルムを用いることが有効である。この光学補償フィルムは、分子を所望の配向状態に制御して配列することで、液晶ディスプレイの複屈折に起因する光学的な欠点を補償するものであり、主として液晶塗布型と高分子延伸型のフィルムが知られている。

液晶塗布型光学補償フィルムは通常の液晶セル同様、ラビング(膜表面を布で擦ること)処理した高分子膜の層(配向膜)の上に液晶材料の層を形成し配向させるもので、延伸では困難な特異的な配向を実現可能なことが特徴である。配向膜材料として知られる高分子の一つにはポリビニルアルコール(PVA)がある。PVA は透明性が高く安価で、液晶塗布型光学補償フィルムの配向膜として利用されている。

これまでに LCD に用いられるポリイミド配向膜について、その分子の配向状態を放射光を用いた微小角入射 X 線回折測定により解析し、ラビングにより表面の分子が配向すること [1]や、分子の結晶化度と液晶の配向性が関与していることなどが明らかになりつつある。一方で PVA についてはより単純な分子骨格であるにも関わらず、その分子配向等の構造に関する知見は皆無に等しい。

そこで、PVA 配向膜のラビングによる分子配向と結晶化度を定量的に明らかにし、光学補償フィルム中の液晶材料の配向との関係について考察する目的で、SPring-8 での微小角入射 X 線回折測定を試みることにした。

今回は測定条件や試料形状などの最適化を行うことを目的とした。

2. 実験

直径 10cm のシリコンウエハー上に、市販されている PVA 粉の溶液をスピンコート・焼成し PVA 膜を形成した。得られた PVA 膜にラビング処理を施したものを試料とした。ラビング強度は布接触長により調整した。

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 線のエネルギーは 10keV とした。検出器にはシンチレーションカウンターを用いた。

最初に正反射強度を測定し、各試料ごとに膜の全反射臨界角を決定した。入射角を全反射臨界角より約 0.02 度小さい値とし、散乱ベクトルが面内になるように X 線回折測定を行った。また、検出する回折角度を一定にして試料面内角度を掃引し、回折強度の面内異方

性を測定した。

試料ステージはカプトンのドームで覆い、He ガスでパージして測定を行った。

3 . 結果と考察

< 全反射臨界角の決定 >

入射角を 0.04° ずつ掃引し、正反射光強度を測定した結果を図 1 に示す。

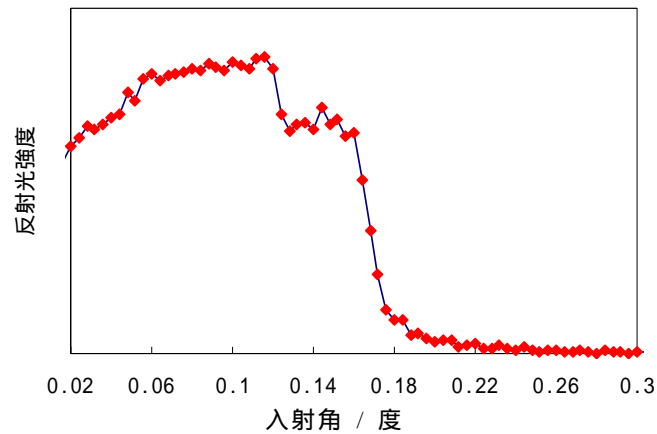


図 1 正反射強度の測定

0.12° 前後および 0.17° 前後に階段状の反射光強度の低下が見られ、それぞれ PVA 膜および基板の全反射臨界角に帰属した。これにより、入射角を 0.10° 程度にすることで PVA 膜最表面数 nm からの X 線回折が得られることが期待された。

< in-plane 回折測定 >

次にラビング処理した PVA 膜の in-plane 回折測定の結果を図 2 に示す。このとき、ラビング方向と散乱ベクトルが平行の場合を $\phi=0^\circ$ 、垂直の場合を $\phi=90^\circ$ とした

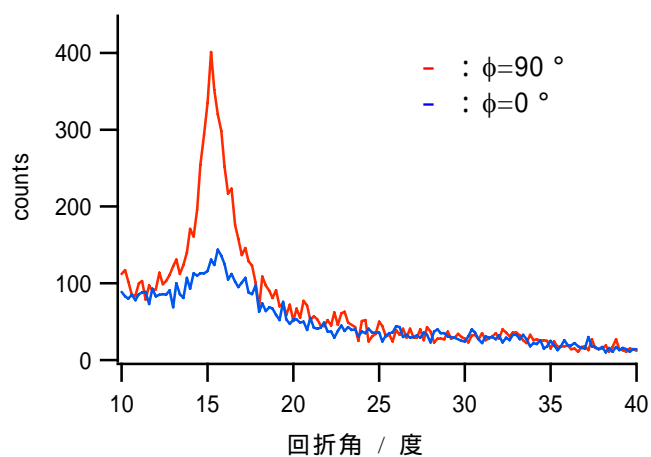


図 2 in-plane 回折測定結

図2において回折角 15.4° にやや幅広のピークが観測され、これは PVA 膜中の微結晶の $(101)/(10\bar{1})$ 面による回折に帰属された[2]。また、試料の面内角によってこのピークの回折強度は大きく変化しており、 ϕ =約 90° で最大となっていた。これは PVA 主鎖がラビング方向に垂直に向いている(微結晶)分子よりも平行に向いている分子の方が多く存在することを表しており、ラビングによって PVA 分子が強く配向していることが明らかになった。

また、入射角を深くして行ったバルク測定の結果との比較により、微小角入射での X 線回折が表面数 nm 程度から得られていること、およびラビングによる配向が表面でのみ起きていることを確かめることが出来た。

また、これらの結果は Shen らの赤外可視和周波発生(IV-SFG)分光測定により、ラビングによって PVA 主鎖がラビング方向に配向するという報告[3]と一致するものであり、2つの異なる測定手法で PVA の配向を確かめることが出来た。さらに今回検討した微小角入射 X 線回折法では、PVA の結晶化についても定量的な議論に十分耐えうる S/N が得られる見込みを得た。

4 . まとめ

条件検討の結果、SPring-8 放射光での微小角入射 X 線回折測定によって、ラビングした PVA 表面の分子配向や結晶化度を定量可能な S/N で測定できることが分かった。

今後はラビング強度や PVA の種類、ラビング布種の影響を定量的に評価し、液晶配向との相関から配向膜による液晶配向の機構解析に取り組んでいく。

5 . 参考文献

- [1] I. Hirosawa, *IDW'04 Proceedings*, 179 (2004)
- [2] C. W. Bunn, *Nature*, **161**, 929 (1948)
- [3] Y. R. Shen, et al., *Physical Review E*, 4, **62**, 5160-5172 (2000)