

# GIXSでみる 液晶ディスプレイ用配向膜

日産化学工業株式会社・電子材料研究所

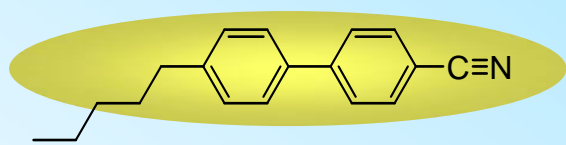
○酒井隆宏・石津谷正英・石井秀則・遠藤秀幸

(財)高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門 I

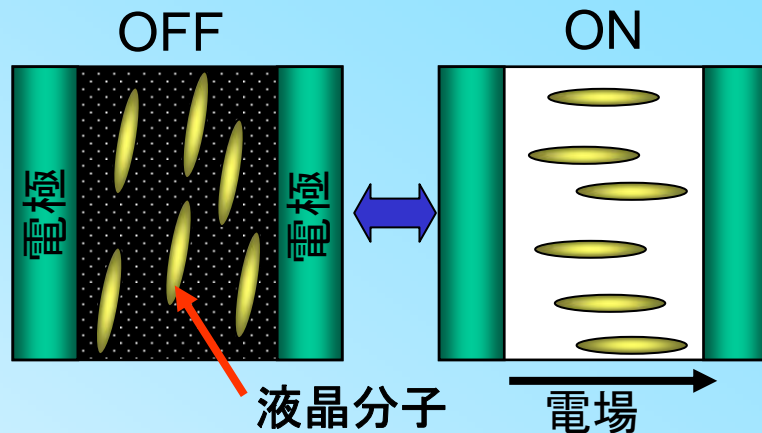
小金澤智之・広沢一郎

## ■ 液晶ディスプレイ (LCD)

- 一方向に揃った(配向した)液晶分子を  
電圧により動かすことで表示

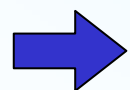
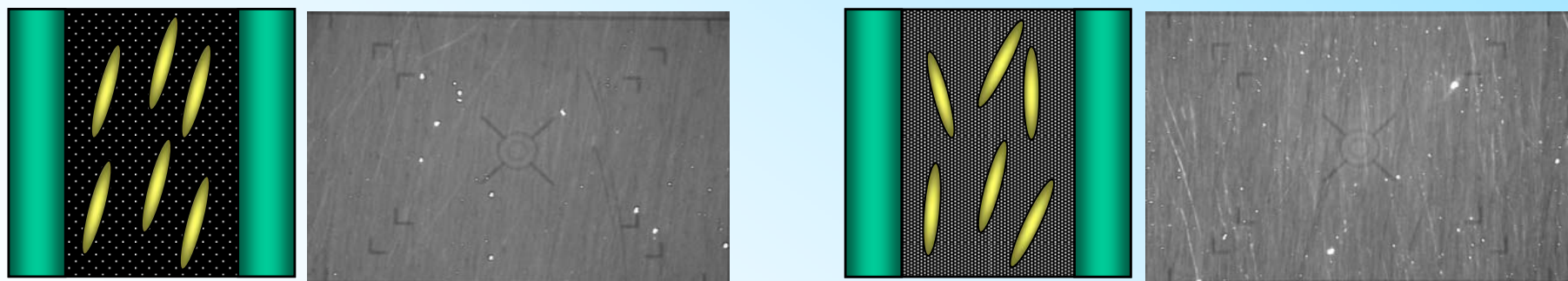


液晶分子



## ■ 液晶配向と表示品質

- 液晶分子の配向が乱れる则表示品質が悪化。



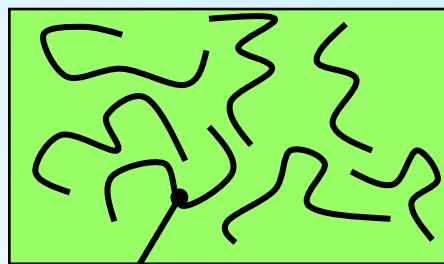
液晶配向と表示品質とが強く相関

液晶配向の制御は非常に重要

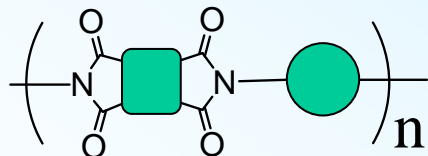
## ■ 液晶の配向制御

- 液晶配向膜 (高分子) を布で一方向に擦る (ラビング処理する) ことで実現

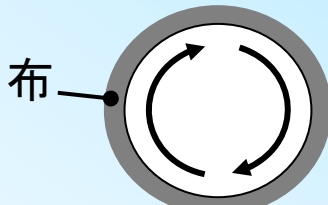
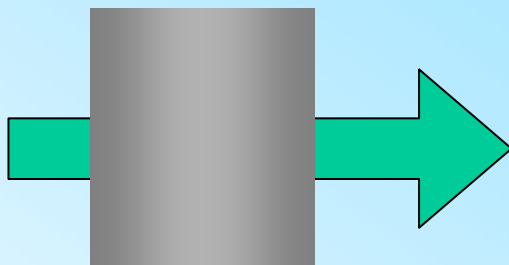
① 配向膜を塗布



高分子 (ポライミド)



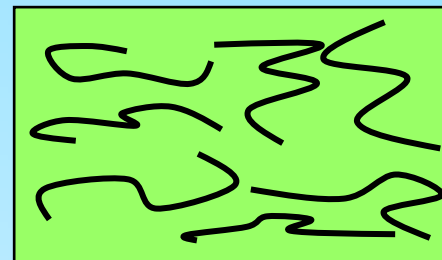
② 回転する布で擦る



基板



③ 表面の分子が配向

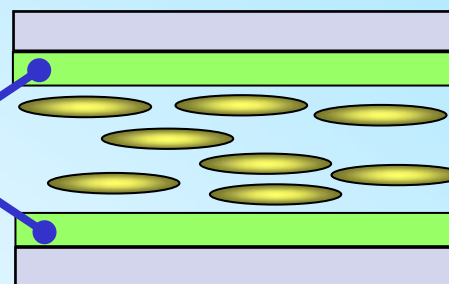


ラビング方向

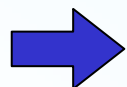


液晶を挟む

④ 液晶が配向する



配向膜

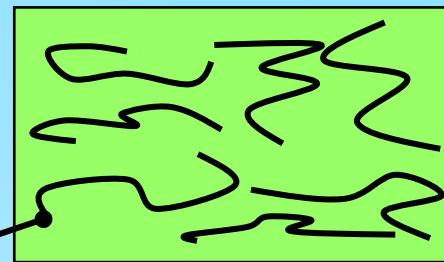


液晶配向と配向膜表面とが相関

## ■ 従来の研究

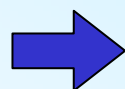
- 反射型エリプソメトリー
- 非線形光学効果 (SHG, SFG)
- 偏光FT-IR
- 軟X線吸収測定 (NEXAFS)

分子が配向する



高分子(ポリイミド)

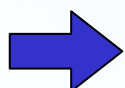
ラビング方向



従来の研究は配向膜の分子配向に注目

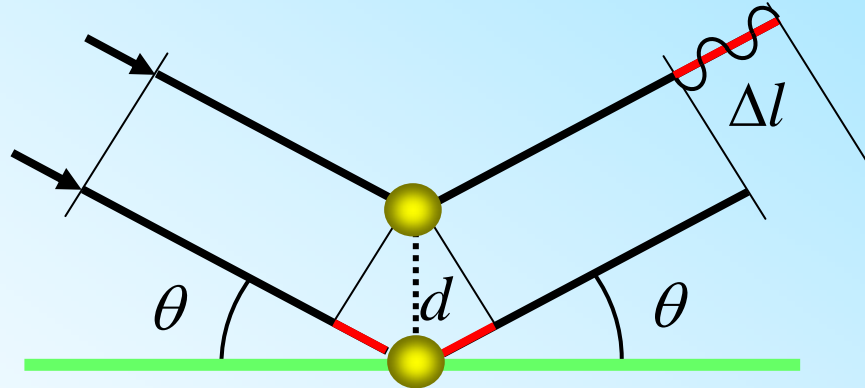
## ■ 材料開発の中で

配向膜	構造	構造から予測される結晶性	液晶配向性
SP-PI1		○	○
SP-PI4		×	×



配向膜の結晶性と液晶配向とに相関関係？

## ■ X線の散乱・回折現象



$$\Delta l = 2d \sin \theta = n\lambda$$

この条件の時に光が強め合う

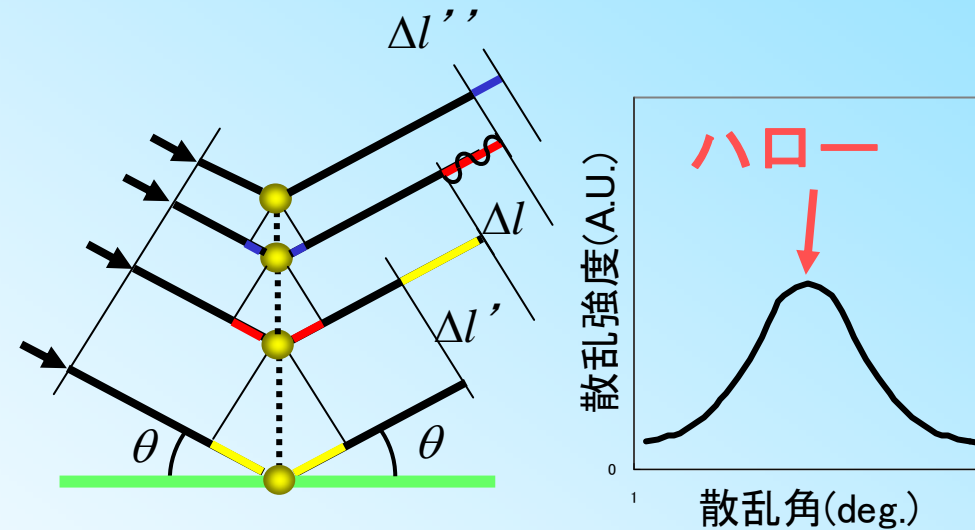
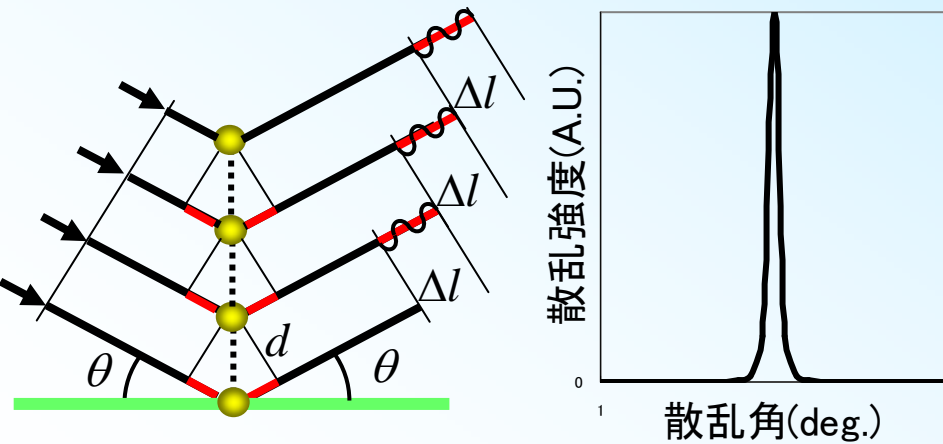


$\theta$ を変化させて光強度を測定



$d$ に対応するピークが出る

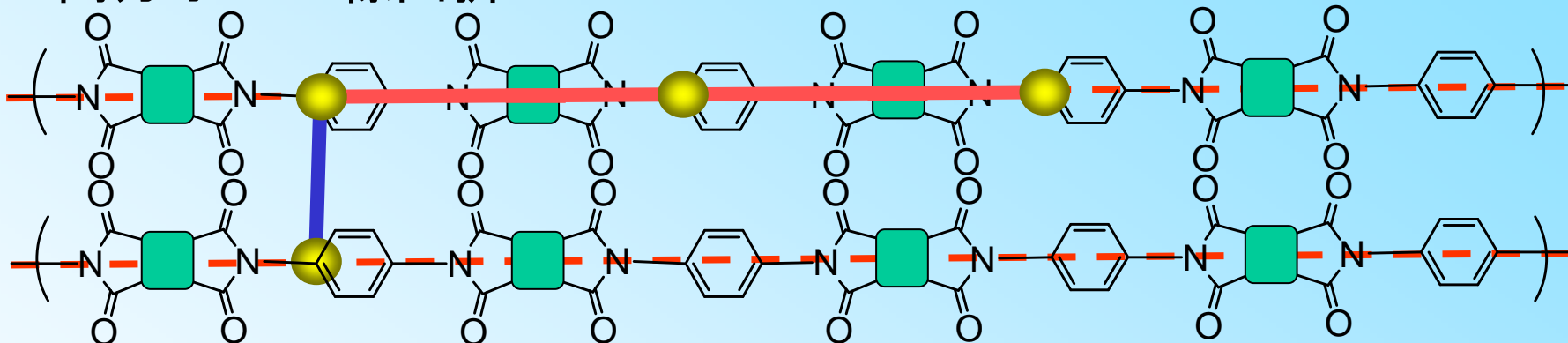
## ■ 結晶性と散乱強度



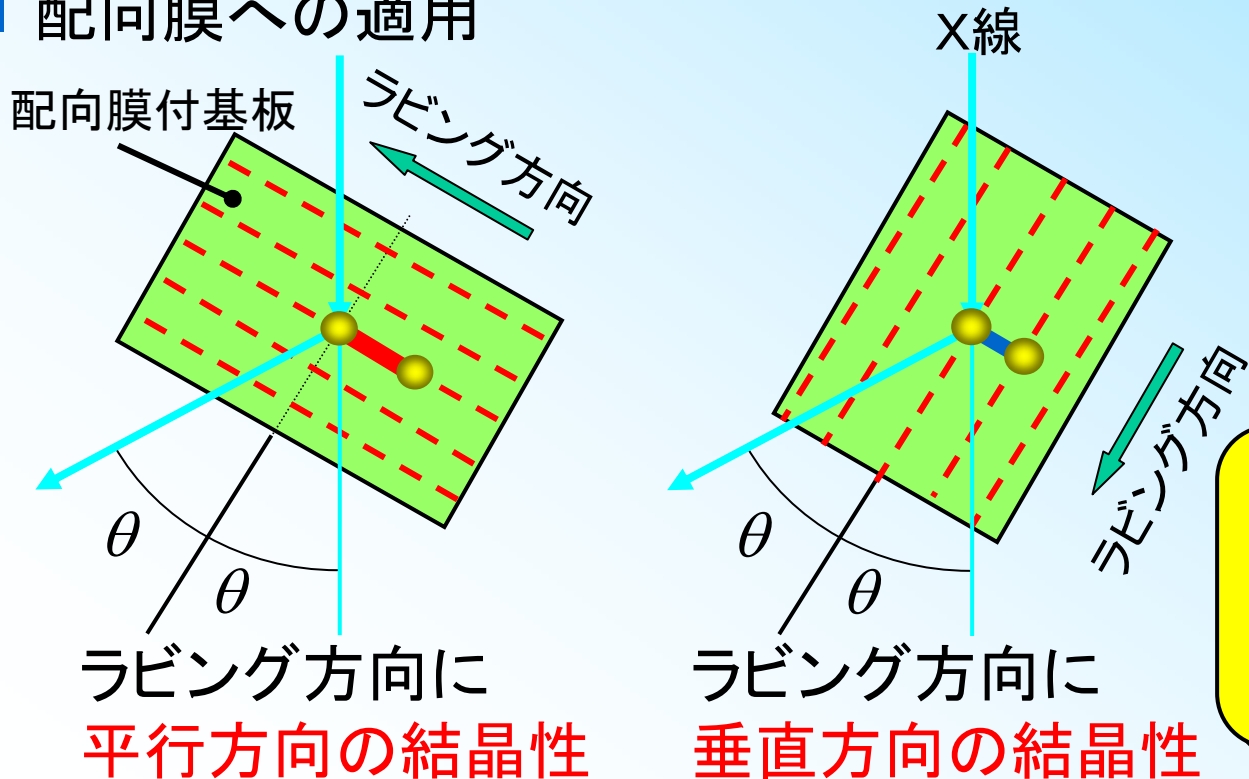
結晶性高い = 鋭いピーク

結晶性低い = 鈍いピーク

## ■ 高分子のX線回折



## ■ 配向膜への適用

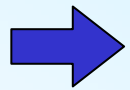
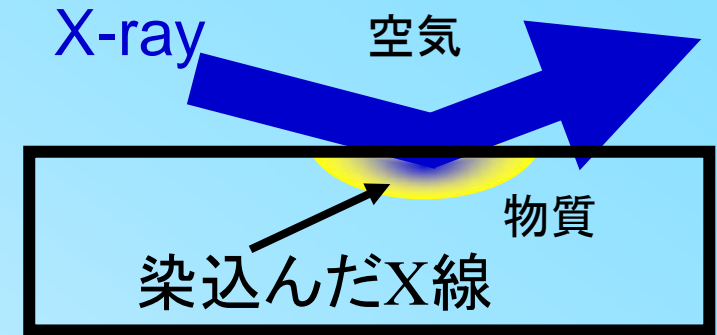


----- 高分子

ラビング方向に対して  
平行・垂直方向の結晶性  
を調べることができる

## ■ 全反射における染み込み

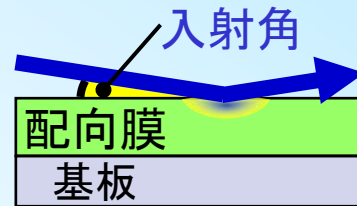
- X線は物質側に染み込んでいる
- 反射X線はこの染み込んだ分の情報を持っている



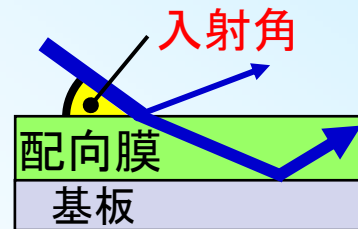
X線全反射により物質表面近傍のみを測定可能

## ■ 表面と全体との区別法

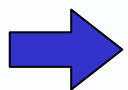
- 入射角 < 全反射臨界角
- 入射角 > 全反射臨界角



⇒ 配向膜表面の情報



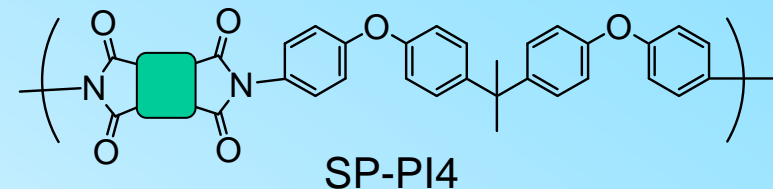
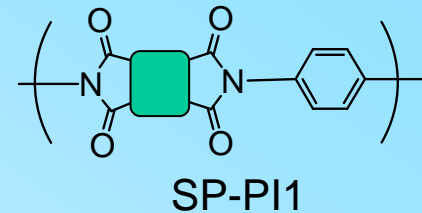
⇒ 配向膜全体の情報



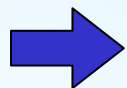
入射角で膜表面と膜全体の情報を区別できる

## ■ 試料

	液晶配向性	予測される結晶性
SP-PI1	○	○
SP-PI2	△	△
SP-PI3	◎	○
SP-PI4	×	×



- 膜厚 : 100nm
- 基板 : Siウエハー



配向性の良いものは結晶性が高いと予測

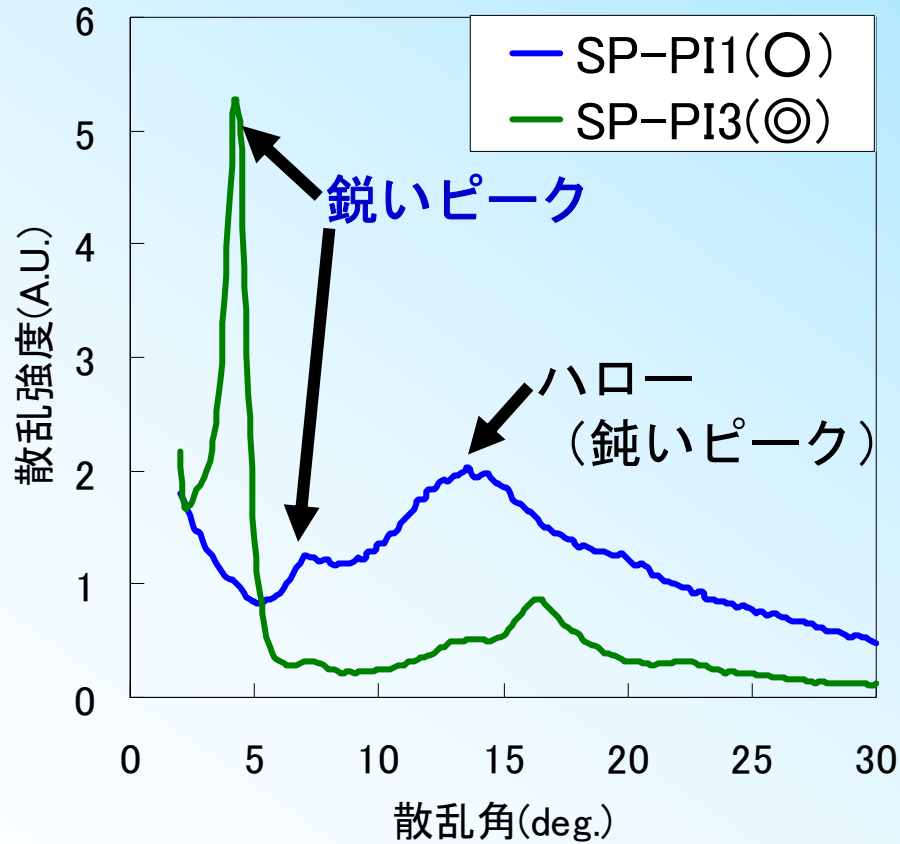
## ■ 測定

- ビームライン : **SPring8** BL19B2
- X線エネルギー : 10keV
- 入射角 : 0.12° (表面のみ)  
0.16° (膜全体)

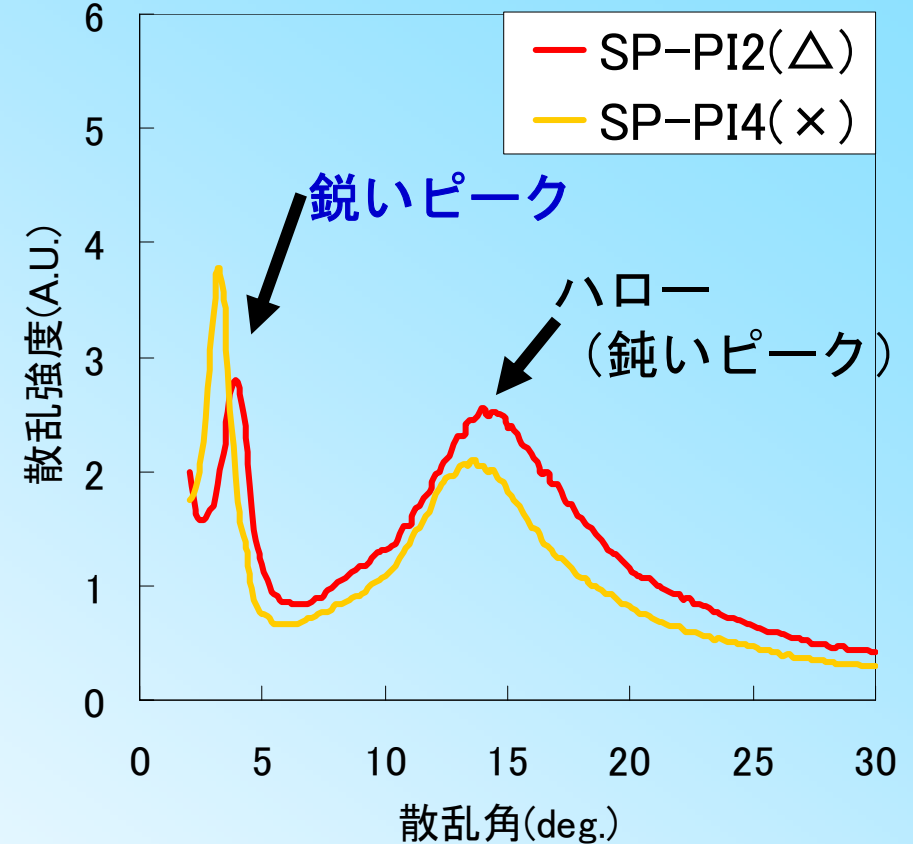




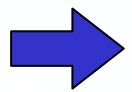
## ■ 配向性良い



## ■ 配向性悪い

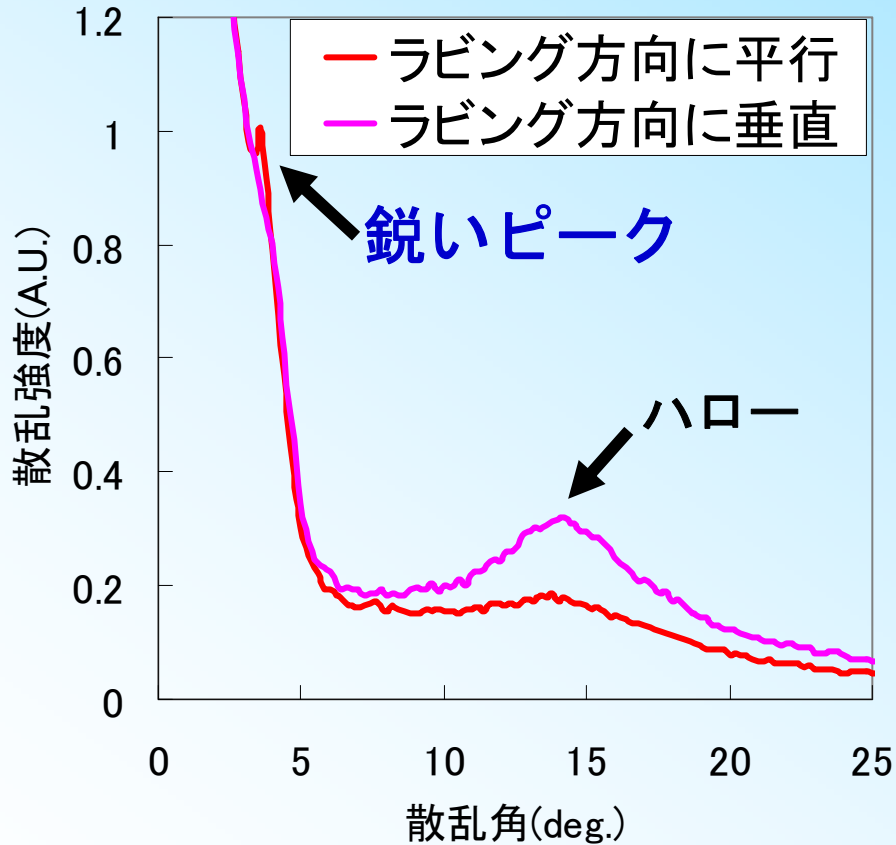


● 全ての配向膜が同じ様な結晶性を持つ

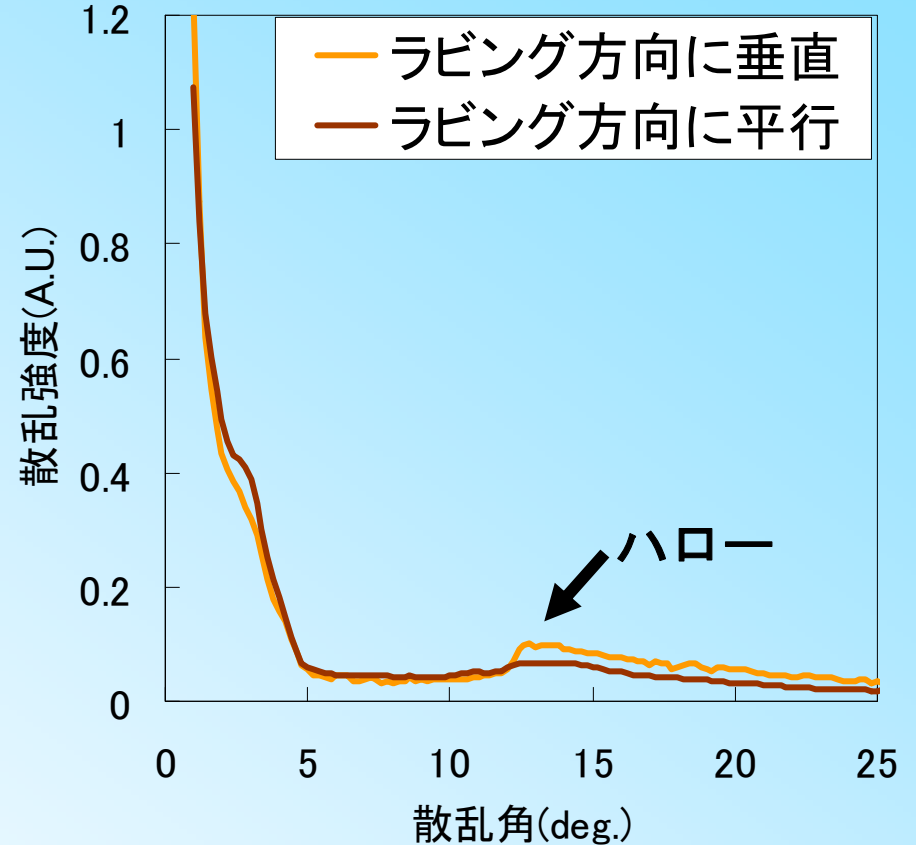


配向膜全体で見た結晶性と液晶配向性には相関無し

■ SP-PI2 (配向性  $\Delta$ )

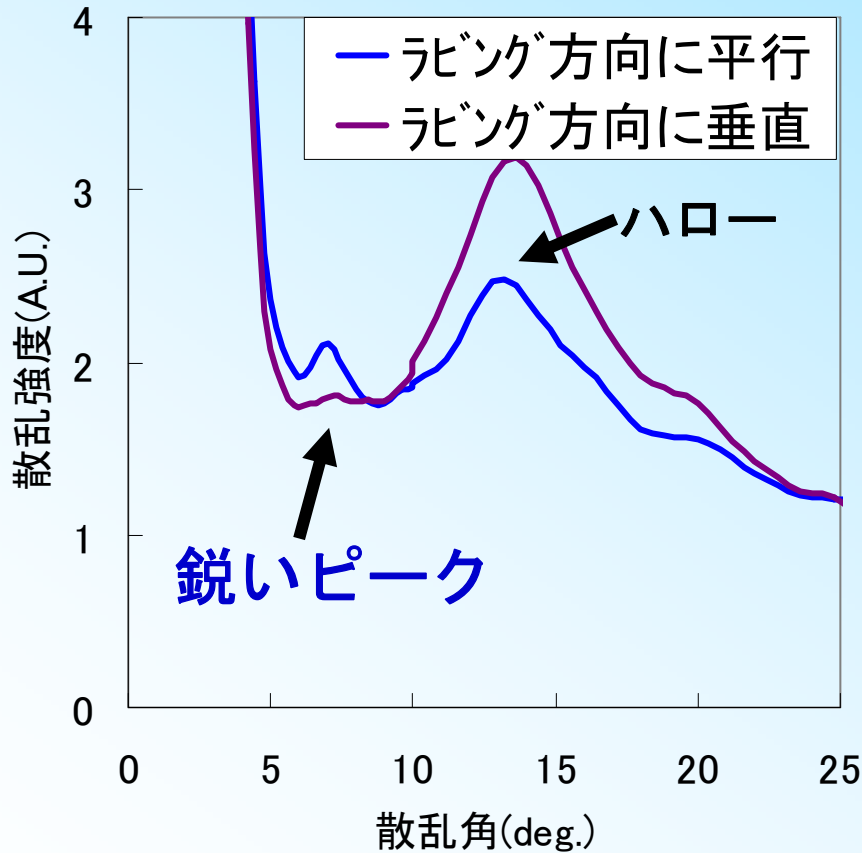


■ SP-PI4 (配向性  $\times$ )

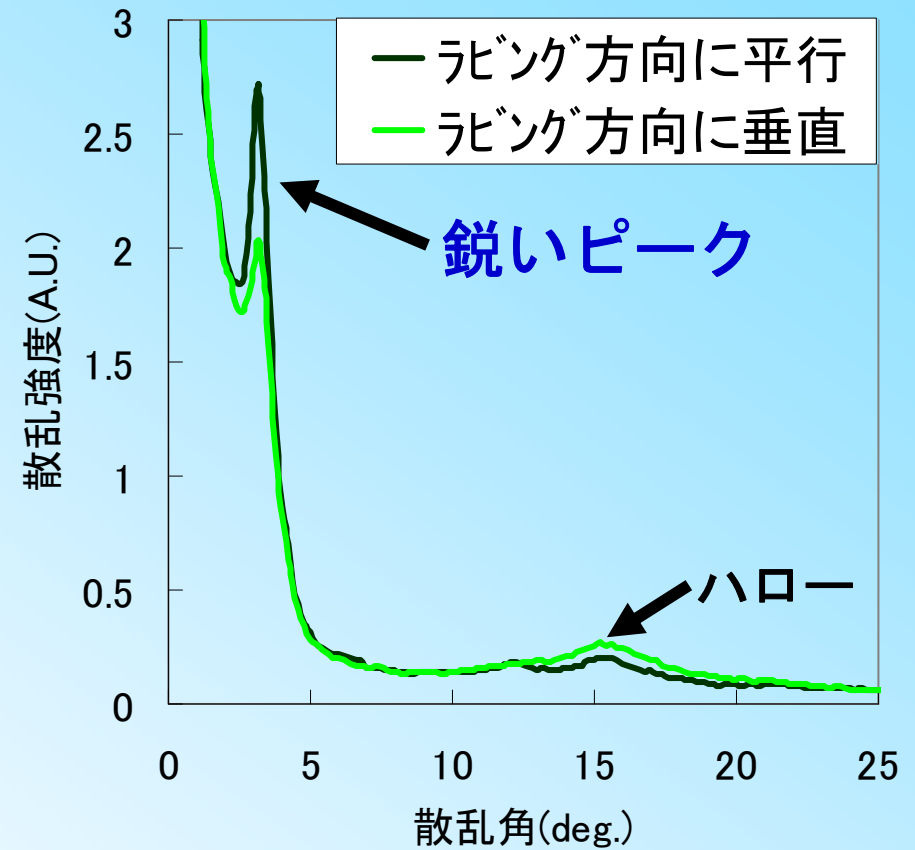


- ・配向性の最も悪いSP-PI4は表面に結晶性を持たない
- ・配向性の少し悪いSP-PI2は平行方向にのみ結晶性がある

■ SP-PI1 (配向性○)



■ SP-PI3 (配向性◎)

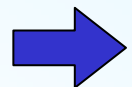


配向性の良い配向膜はラビングと垂直方向にも結晶性を持つ

# まとめ I ~ 結晶性と液晶配向性 ~

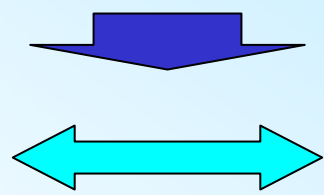
NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.

	膜全体の結晶性	表面の結晶性		液晶配向性
		平行方向	垂直方向	
SP-PI1	○	○	○	○
SP-PI2	○	○	×	△
SP-PI3	◎	◎	○	◎
SP-PI4	○	×	×	×

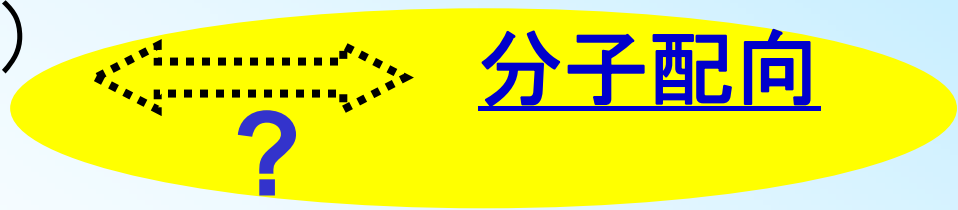


配向膜の表面結晶性と液晶配向性との相関が明らかとなった

液晶の配向  
(LCDの品質)



結晶性

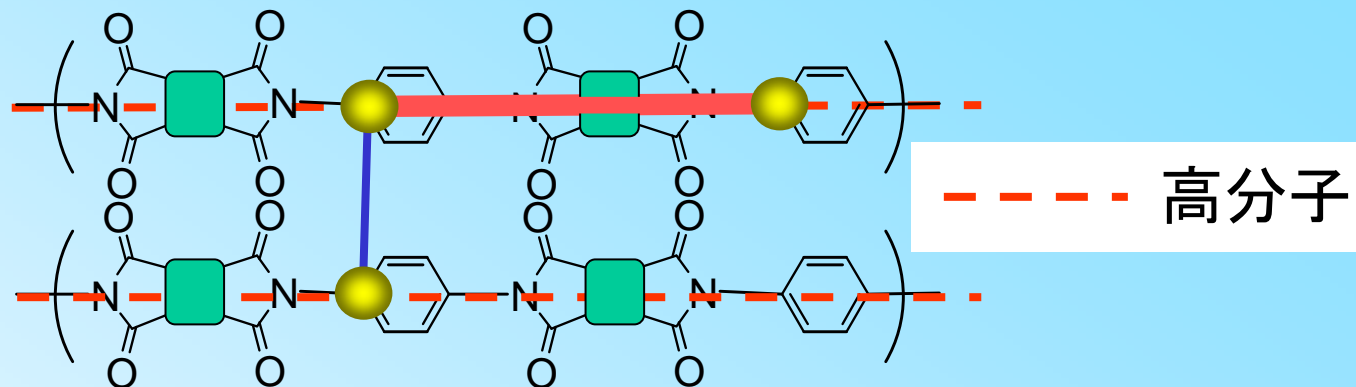


分子配向

# 分子配向 I ~ 散乱強度と配向 ~

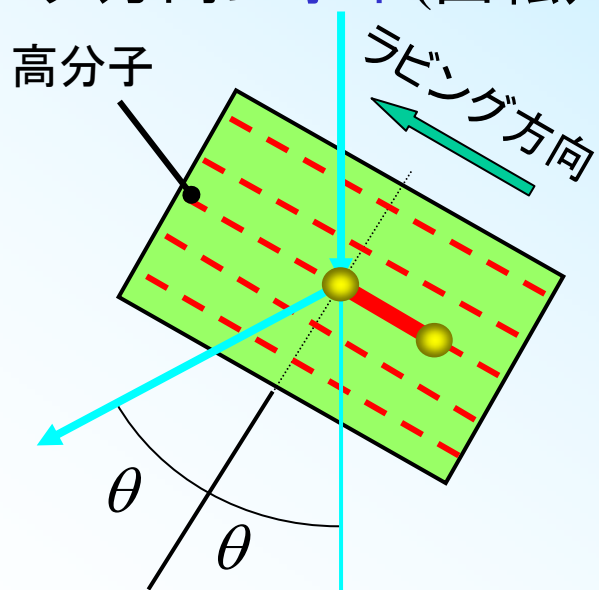
NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.

## ■ 高分子のX線回折



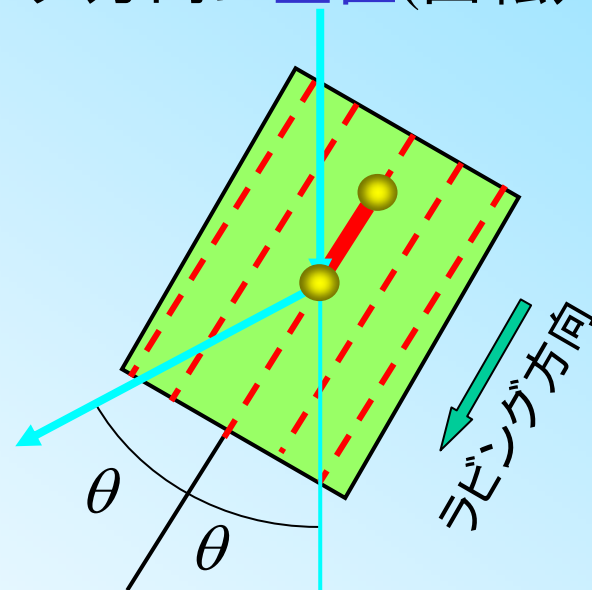
## ■ 回転角と散乱強度

ラビング方向に**水平**(回転角 $0^\circ$ )



散乱強度**大**

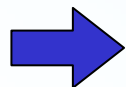
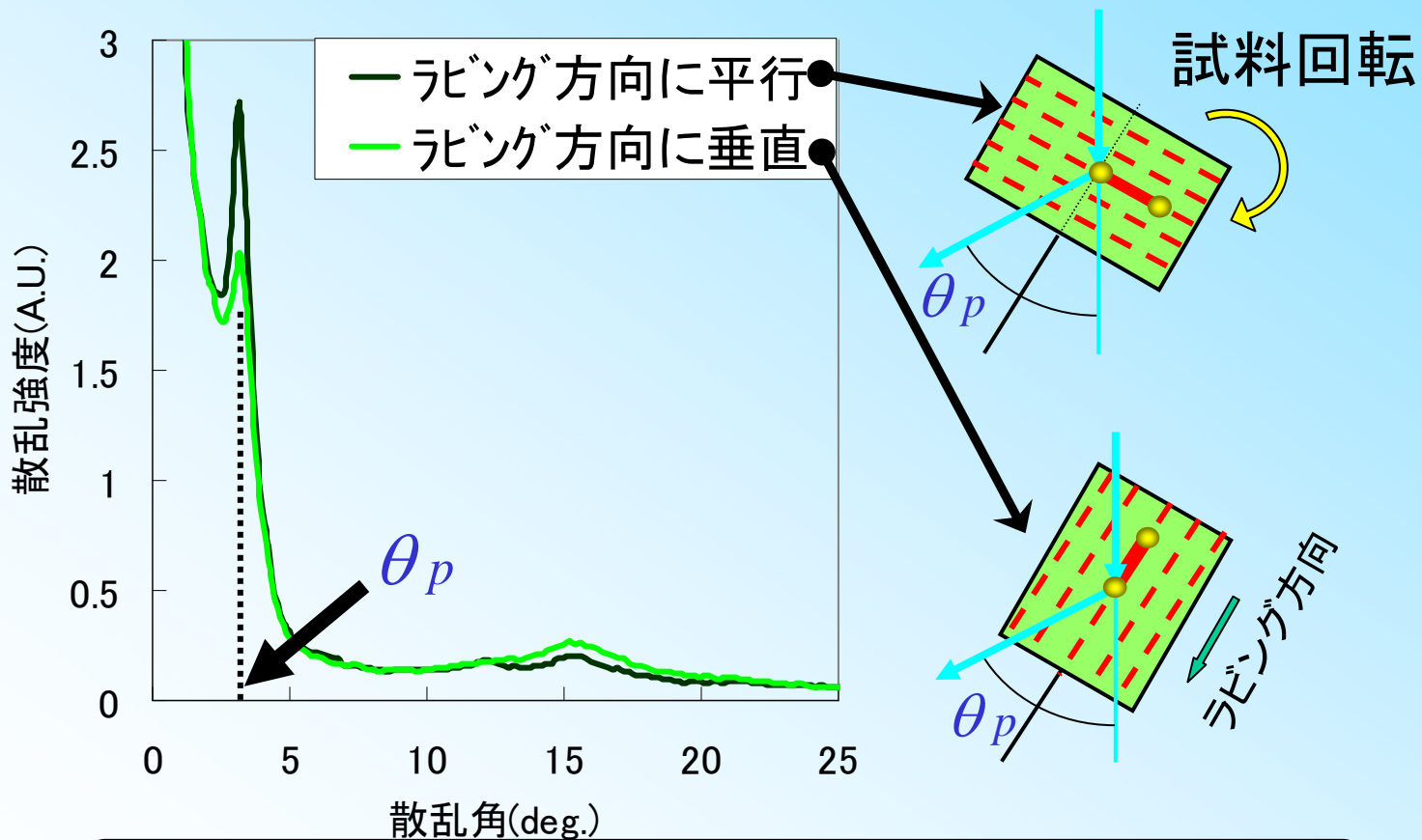
ラビング方向に**垂直**(回転角 $90^\circ$ )



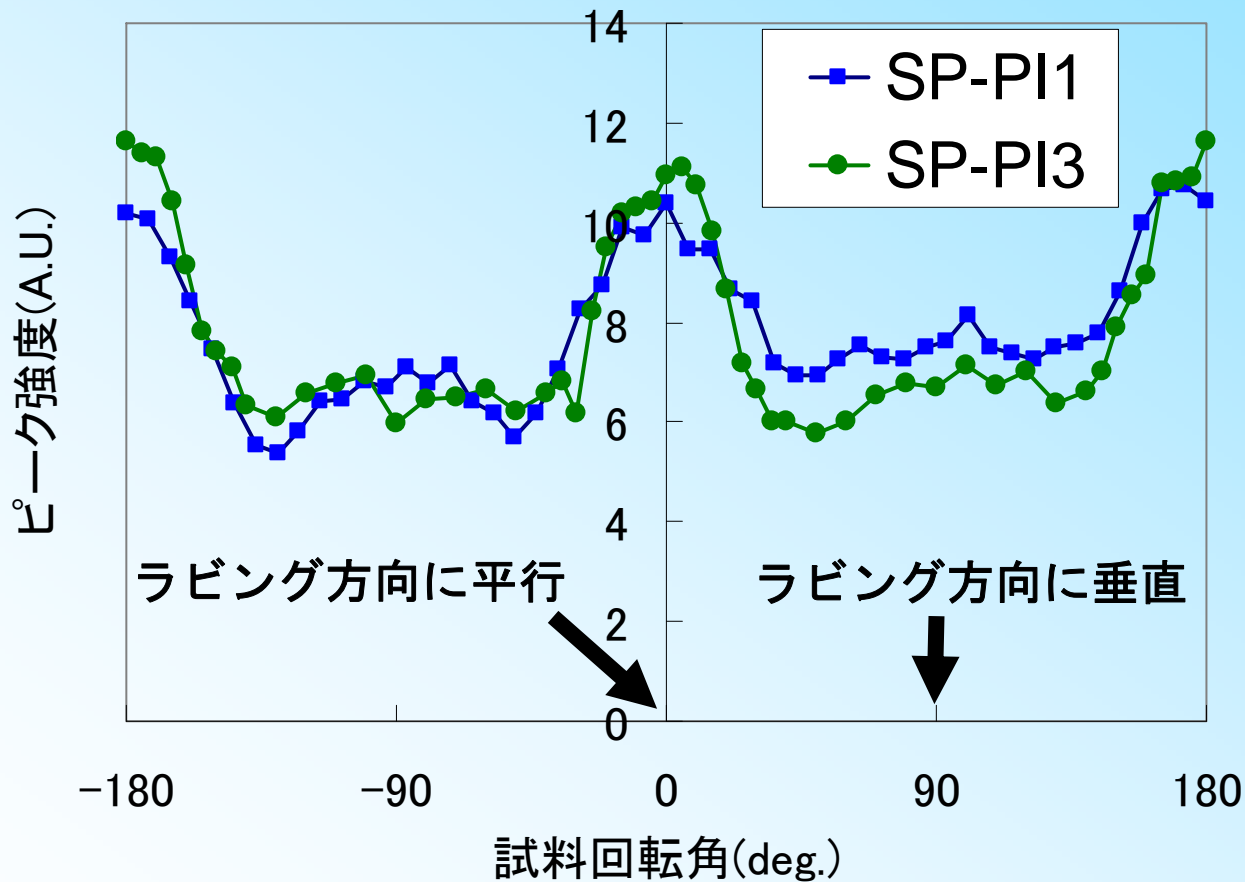
散乱強度**小**

## ■ 配向度(分子配向)測定

- 結晶性を示す鋭いピークに着目 (散乱角 $\theta_p$ を固定)
- 試料を基板面内で回転させ、ピーク強度の試料回転角依存を測定

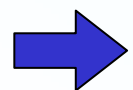


高分子の面内異方性(分子配向)が測定可能



	配向度 (二色比)
SP-PI1(配向性○)	<b>0.21</b>
SP-PI3(配向性◎)	<b>0.26</b>

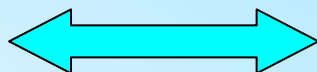
●SP-PI1(配向性○)とSP-PI3(配向性◎)とで配向度に大きな差無し



分子配向(配向度)と液晶配向性との単純な相関なし

## Stage I

液晶の配向  
(LCDの品質)



表面の結晶性



微小角入射X線散乱法

## Stage II

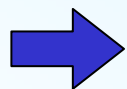
液晶の配向  
(LCDの品質)



表面の分子配向 (配向度)



試料面内回転

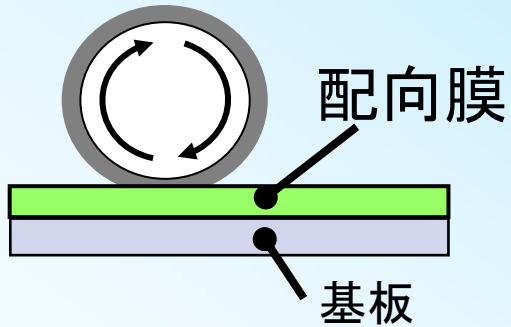


分子配向は本当に関連しないのか？

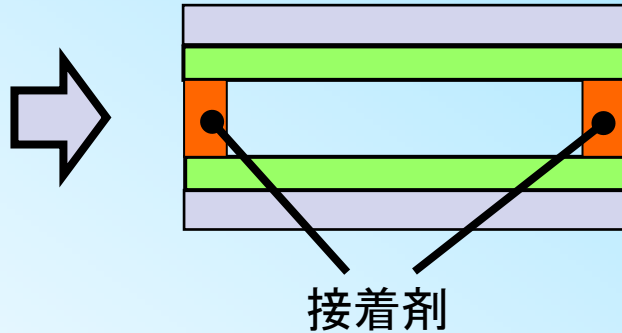


## ■ 液晶ディスプレイの製造プロセス

①ラビング



②接着剤で貼り合わせる

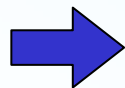
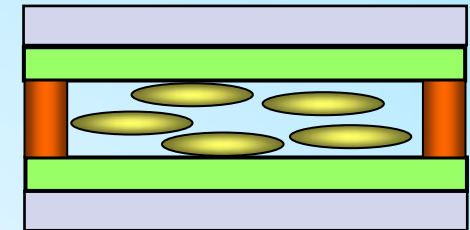


③熱処理により硬化



120~150°C

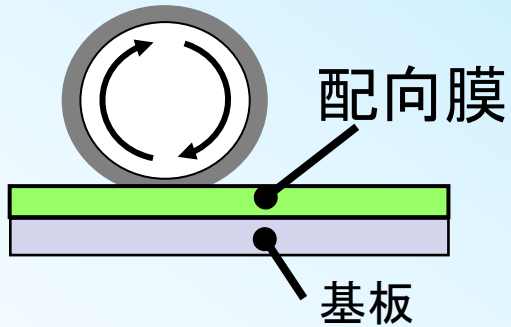
④液晶を注入



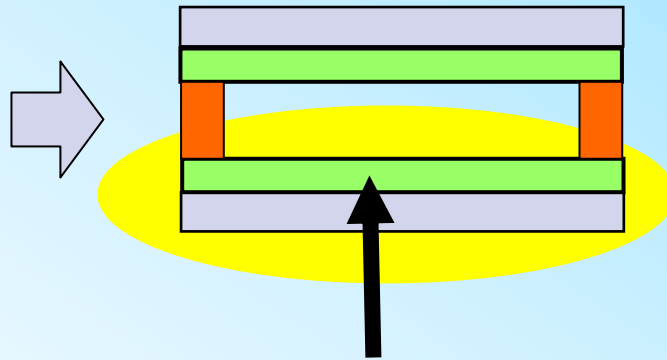
配向膜はラビング後に熱処理される

## ■ 測定のタイミング

①ラビング

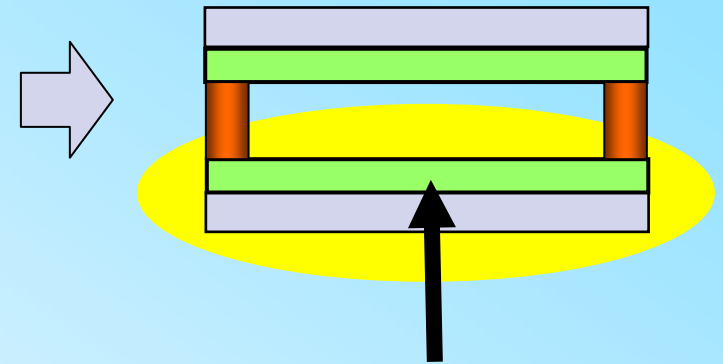


②接着剤で貼り合わせる

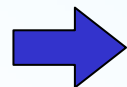


従来はこの時点での  
配向膜を測定

③熱処理により硬化

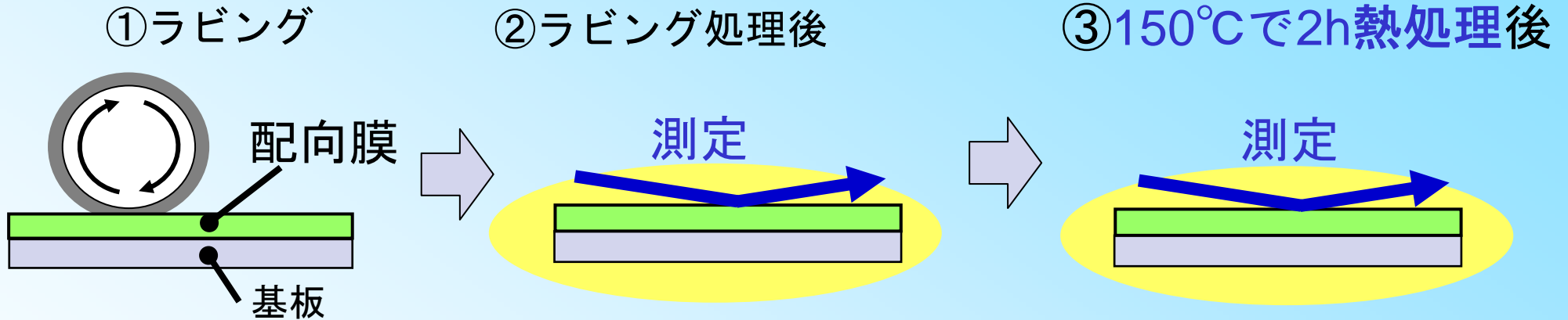


熱処理後の状態が重要



熱処理後を測定する必要あり

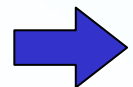
## ■ 今回の測定手順



## ■ ガラス転移温度 (Tg)

- 一般的なポリイミドのガラス転移温度は170°C以上

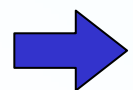
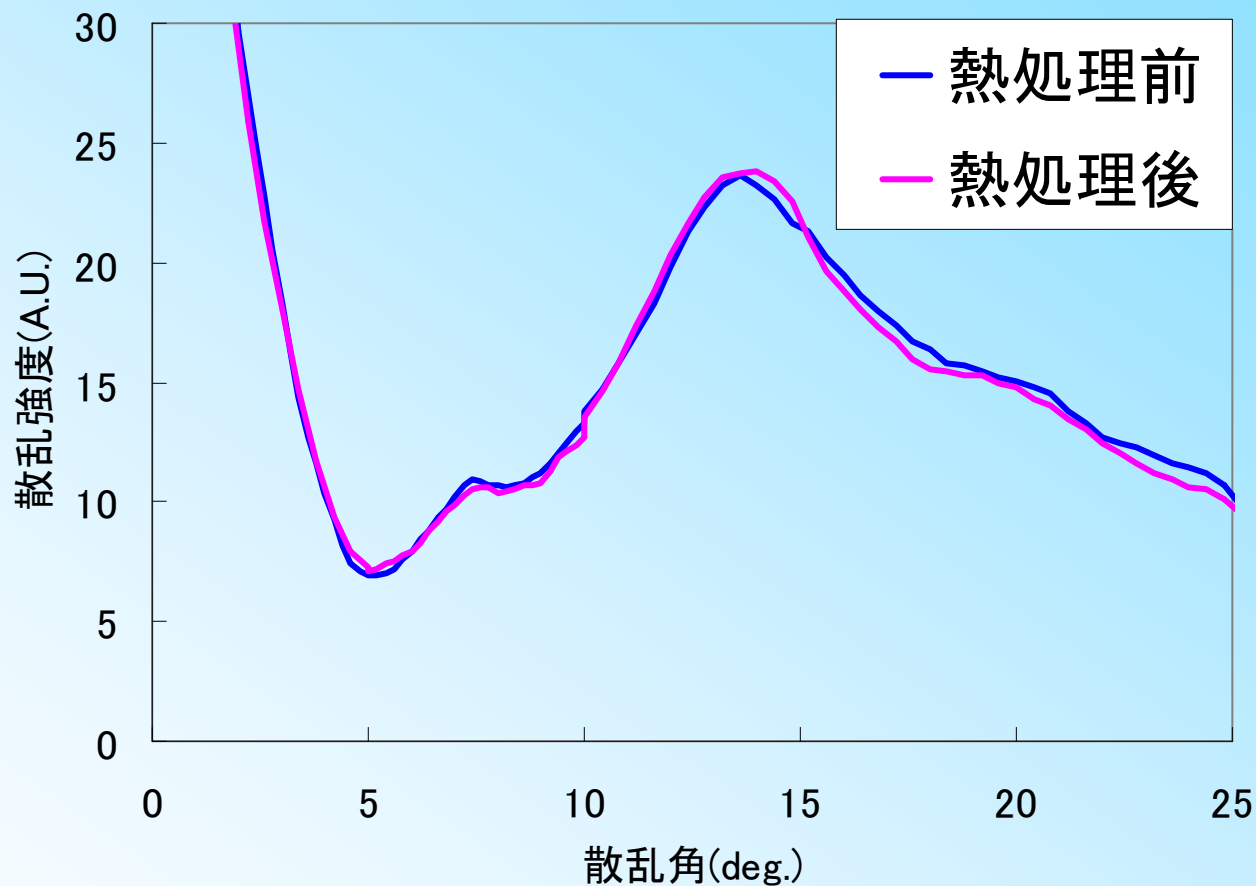
	ガラス転移温度(°C)
SP-PI1(配向性○)	>170
SP-PI3(配向性◎)	>170



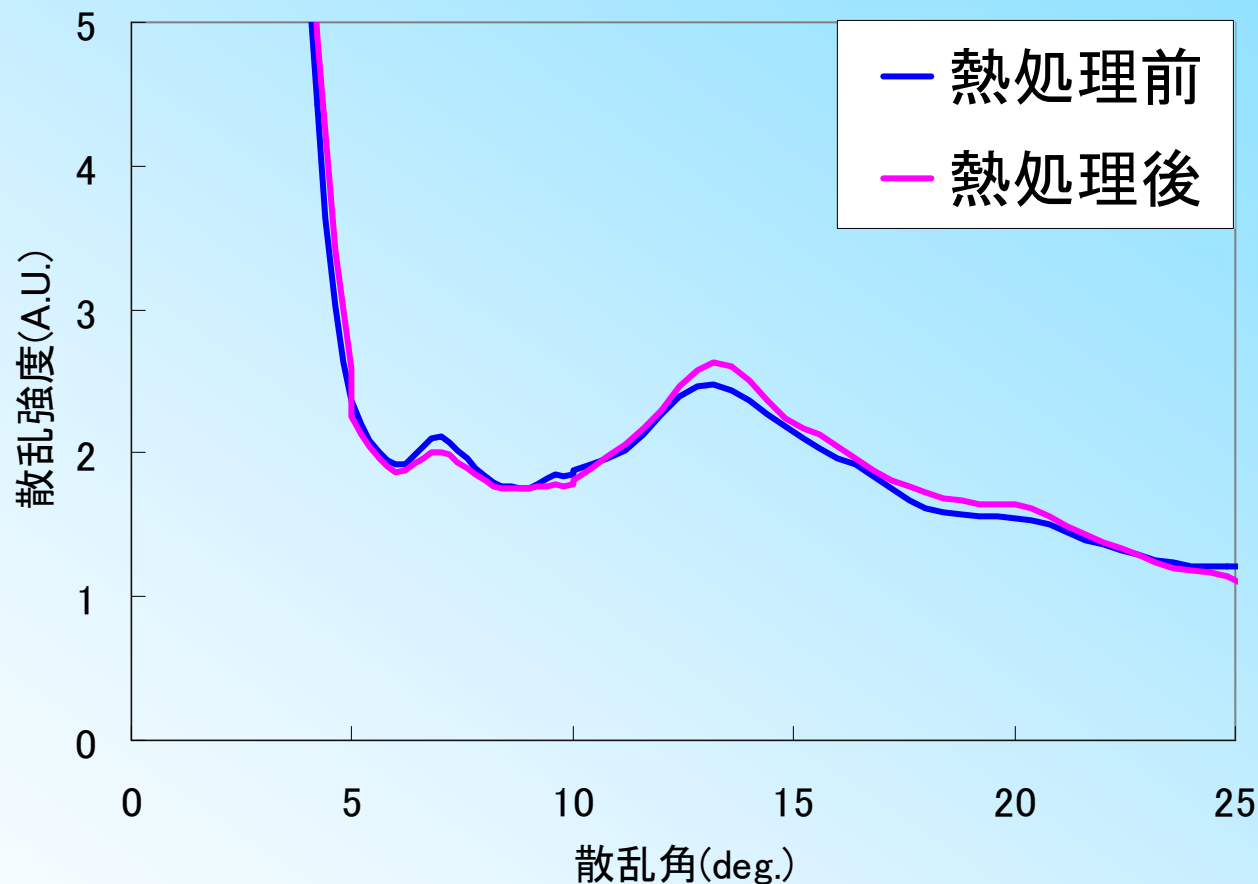
ガラス転移温度以下(150°C)の熱で変化するのか？

# 熱変化 I ~ SP-PI1(O)膜全体 ~

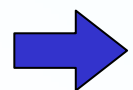
NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.



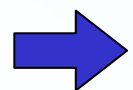
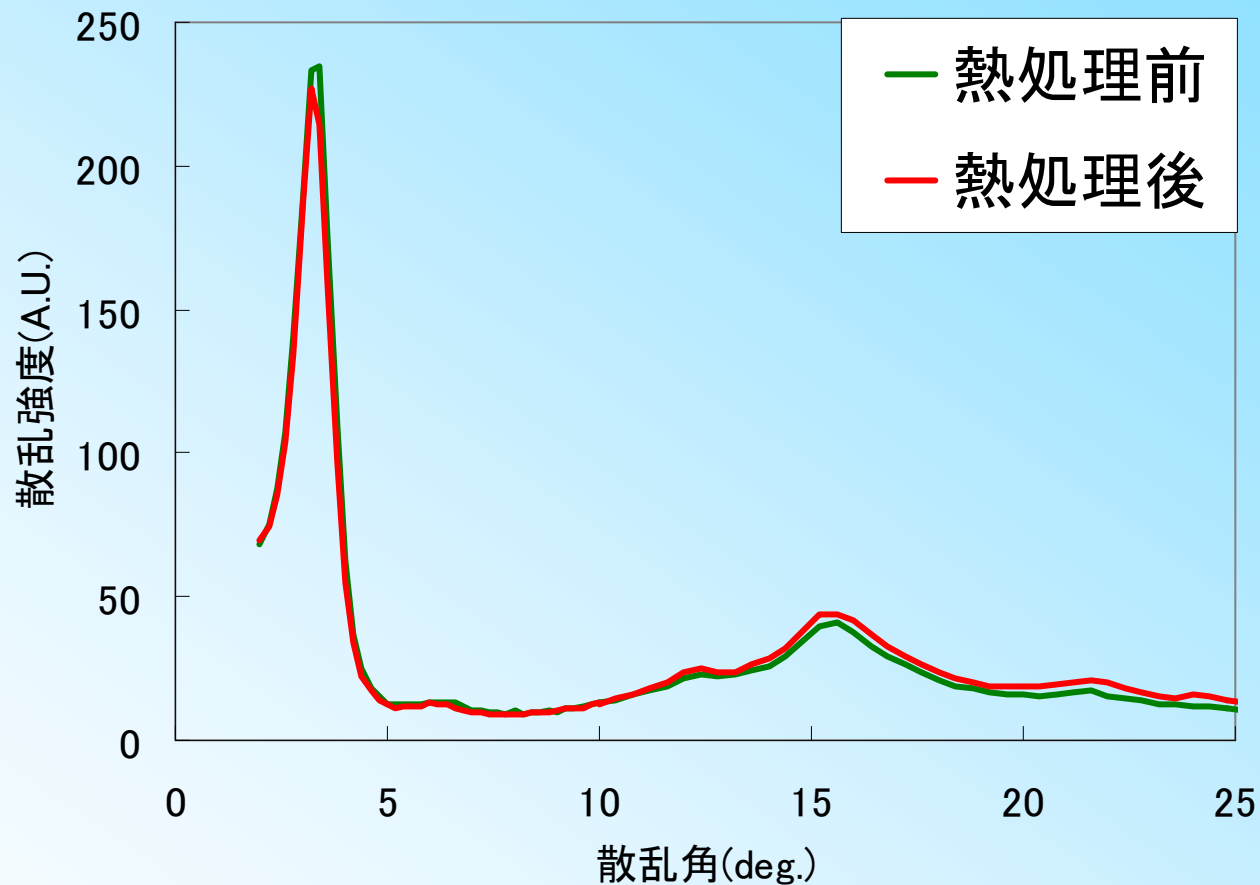
150°Cの熱処理で、膜全体の結晶性は変化せず



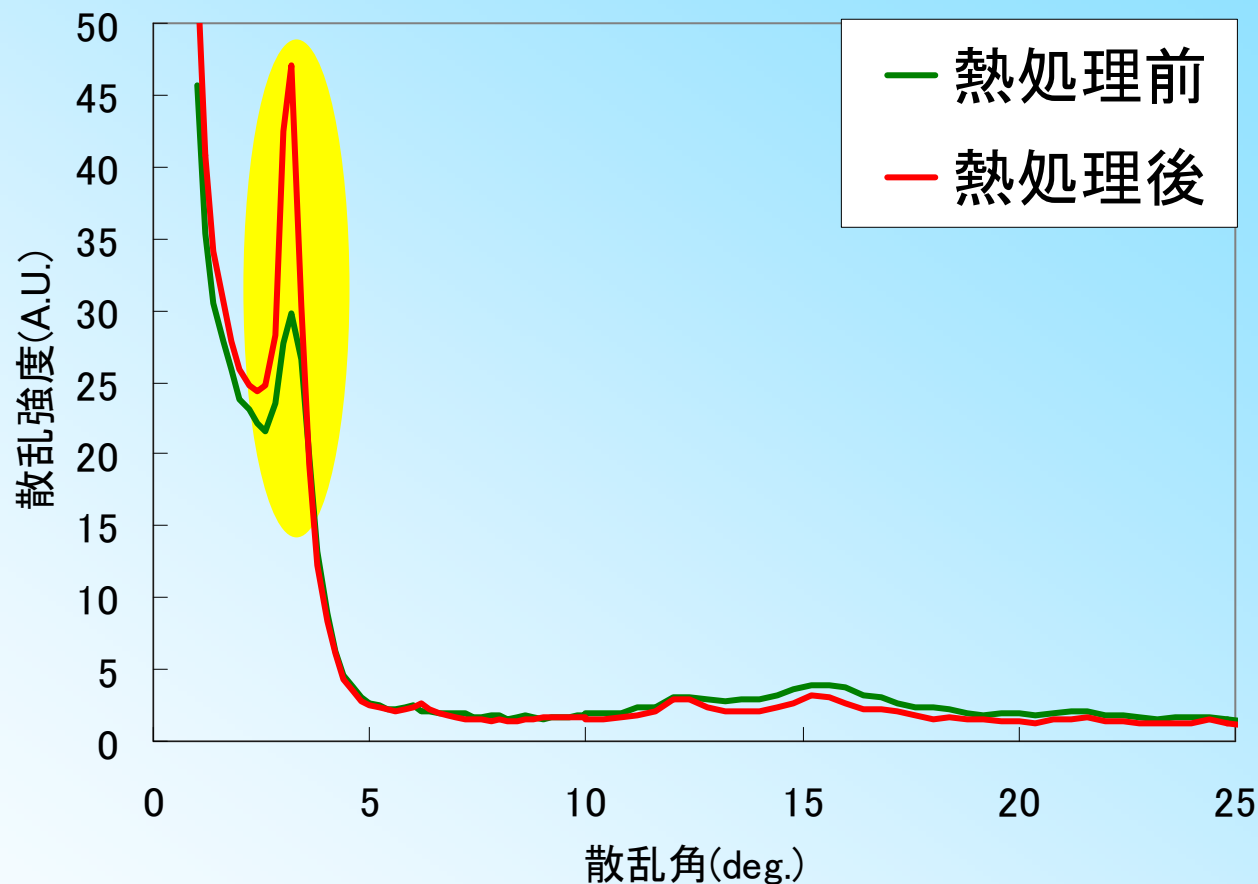
●膜全体と同様、表面も熱処理の影響はほとんど無い



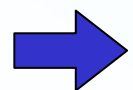
SP-PI1(O)の結晶性は150°C熱処理の影響無し



膜全体で測定するとSP-PI3(◎)も熱処理の影響無い



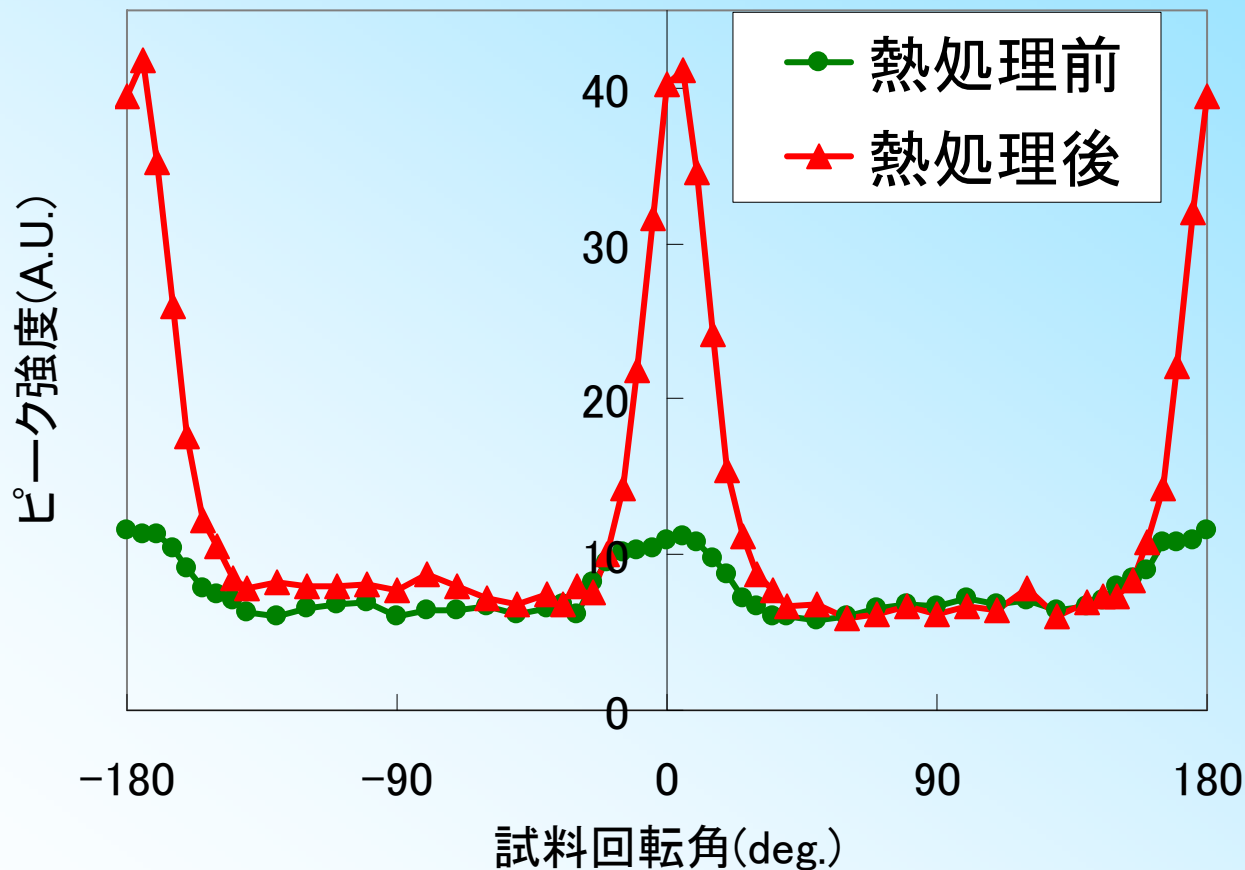
- ガラス転移温度以下の熱処理によって膜表面が大きく変化している



SP-PI3(◎)は膜表面のみが熱処理により変化する

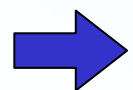
# 熱変化 V ~ SP-PI3 (◎)分子配向~

NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.



	配向度 (二色比)
熱処理前	<b>0.26</b>
熱処理後	<b>0.67</b>

● ガラス転移温度以下でも表面の分子配向(配向度)が大きく変化



熱処理により緩和ではなく、秩序向上が起きている



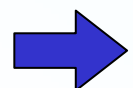
## ■ 150°C熱処理による変化

		熱処理による変化
SP-PI1	膜全体	無
	表面	無
SP-PI3	膜全体	無
	表面	有

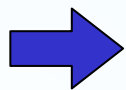
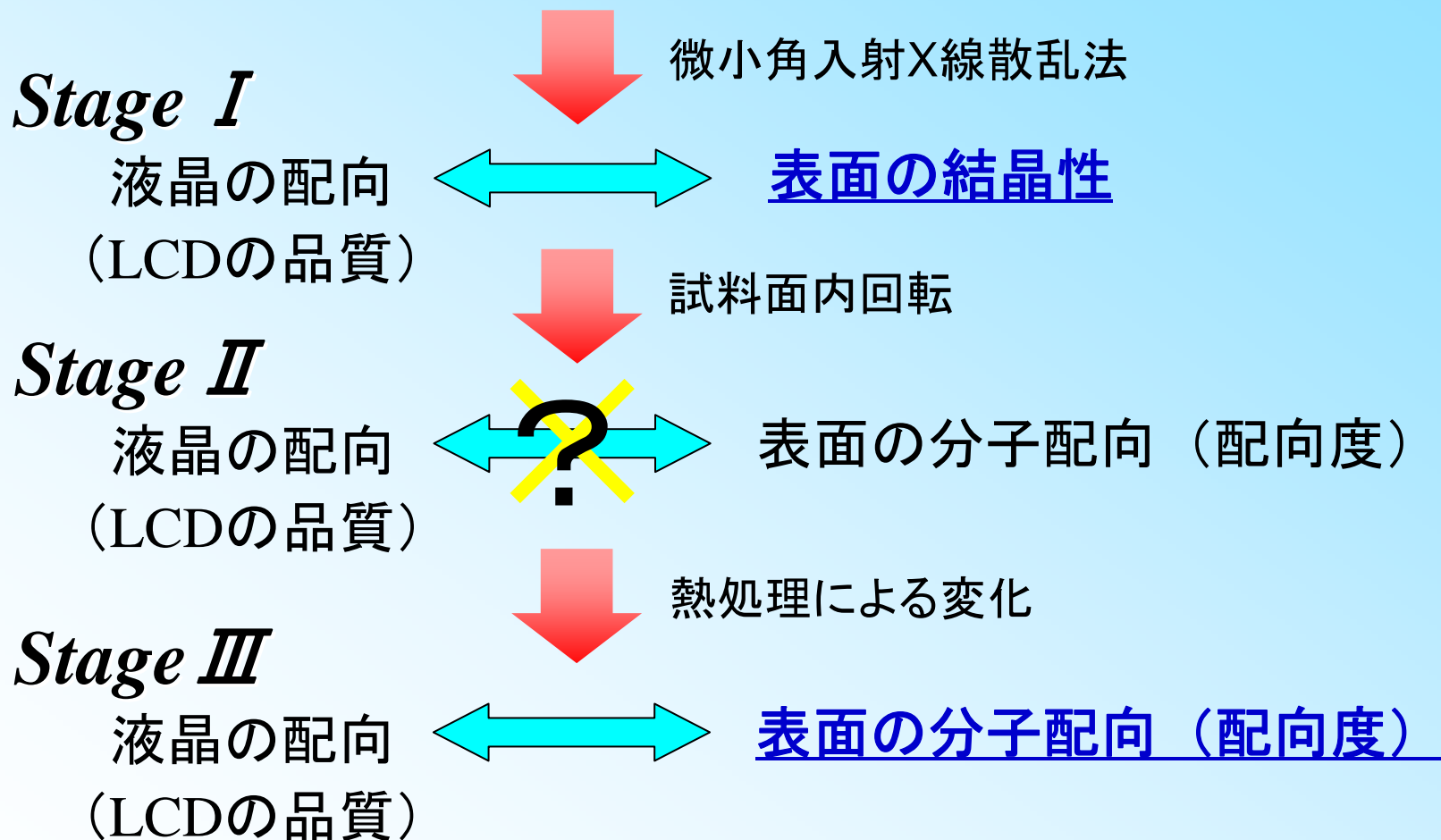
●ガラス転移温度以下でも表面の分子は動くことができる

## ■ 分子配向（配向度）と液晶配向

	配向度(二色比)		液晶配向性
	熱処理前	熱処理後	
SP-PI1	0.21	<b>0.20</b>	○
SP-PI3	0.26	<b>0.67</b>	◎



液晶配向性と熱処理後の配向度に相関あり



配向膜表面の結晶性及び分子配向と  
液晶配向との相関が明らかとなった