

**In situ 硬 X 線光電子分光法を用いた液晶/液晶配向膜界面
に取り込まれた不純物イオンの化学状態分析**
**Chemical Analysis of the Impurity Ions
Incorporated in Liquid Crystals / Liquid Crystal Alignment Film Interface
Using In-situ Hard X-ray Photoemission Spectroscopy**

木内 久雄^a, 原田 慈久^a, 仲山 健大^b, 丹下 聡^b, 桑田 博昭^b,
田路 智也^b, 泉 謙一^b, 池永 英司^c, 保井 晃^d

Hisao Kiuchi^a, Yoshihisa Harada^a, Takehiro Nakayama^b, Satoshi Tange^b, Hiroaki Kuwada^b,
Tomoya Taji^b, Ken-ichi Izumi^b, Eiji Ikenaga^c, Akira Yasui^d

^a 東京大学, ^b JSR 株式会社, ^c 名古屋大学, ^d (公財)高輝度光科学研究センター

^a The University of Tokyo, ^b JSR Corporation, ^c Nagoya University, ^d JASRI

In situ 硬 X 線光電子分光法 (Hard X-ray Photoemission Spectroscopy, HAXPES) は、雰囲気制御セルと HAXPES の併用により、膜中に埋もれた固液界面を調査可能であることから、液晶/液晶配向膜界面に取り込まれた不純物イオンの化学状態分析に有用な手法である。本研究では、モデル化合物として P 元素を特徴にもつイオン性不純物を採用し、液晶/液晶配向膜界面、及び液晶配向膜中にトラップされるイオン性不純物の化学状態を明らかにすることを目的に行った。結果、P 1s において、イオン性不純物が液晶配向膜にトラップされていることを示唆する結果が得られた。

キーワード： In situ HAXPES、液晶/液晶配向膜界面、イオン性不純物

背景と研究目的：

液晶配向膜は、液晶テレビやスマートフォン等の携帯端末に搭載されている液晶表示素子 (以下、LCD と略する) を構成する部材の中で、最も重要なものの一つである。近年、有機 EL 等の新規な表示素子が台頭してきているが、LCD が現在も広く市場に普及している。LCD が市場競争力を維持している要因の一つに、表示品質および耐久信頼性の向上に成功していることが挙げられ、LCD を構成する部材の弛まぬ開発・改良によるところが大きい。一般に、LCD の基本原理は、誘電率および屈折率異方性を有する液晶分子を 2 つの電極に挟み、電圧印可時の液晶が示すフレデリクス転移を利用して、光スイッチング機能を付与するというものである。この時、液晶初期配向の決定および電圧除去時の液晶の再配向のためには、液晶配向膜と呼ばれる厚さ数 10 nm の高分子薄膜を液晶層の上下に配置する必要がある。

液晶配向膜に要求される性能には、液晶配向性の他に、電圧保持率等の電気特性や長時間の使用に耐える信頼性等がある。特に、長期間駆動により、液晶分子が液晶配向膜に侵入するため、LCD の表示品質が低下すると推測されているが、その界面における配向の乱れや分子間の相互作用 (化学状態変化) の詳細は解明されていない。LCD の性能を向上させるためには、液晶内のイオン性不純物による電圧保持率の低下が大きな問題の 1 つとなっていることから、イオン性不純物が液晶でどのように振る舞い、液晶/液晶配向膜界面や液晶配向膜中にトラップされるかを解明することが重要であると考えられる。

本研究では、雰囲気制御セルを用いて、液晶/液晶配向膜界面、及び液晶配向膜中にトラップされるイオン性不純物の化学状態を明らかにすることを目的とする。

実験：

液晶/液晶配向膜界面を評価するため、大気圧溶液セルを用いた溶液存在下での HAXPES 測定を BL09XU の第 2 ハッチにて実施した [1]。実験配置は図 1 の通りで、光電子放出角 (Take-off Angle,

TOA)は90–45°まで測定を行った。入射光エネルギーは7.94 keVを用いた。10 nm厚の窒化シリコンメンブレンに、液晶配向膜を10 nm厚で塗布したものを真空隔離膜として用いた。シアノフェニル液晶 4-Cyano-4'-pentybiphenyl (5CB)を溶媒として tetraphenylphosphonium bromide (TPPB)を3.5 mM溶かした溶液を大気圧溶液セルに流し、液晶配向膜と接触させながら測定を行った。液晶配向膜は、本溶液を接触させた後、130 °Cで40分加熱したものと未加熱のものを準備した。測定試料は、絶縁性が高く測定が難しいことが予想されることから、窒化シリコンメンブレンの真空側に導電性カーボンの蒸着を行った。

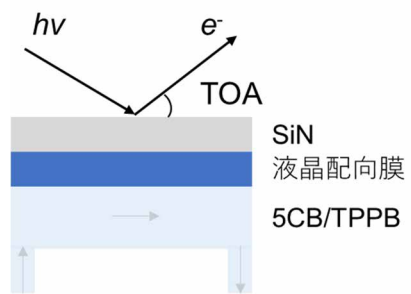


図1. 実験配置図

結果および考察：

まずは、イオン性不純物 TPPB の P 1s における角度積分スペクトルにおいて、加熱処理した液晶配向膜と未加熱の液晶配向膜の比較を行った。イオン性不純物として添加した TPPB の P 1s スペクトルにおいて、加熱処理した液晶配向膜では 2147.0 eV と 2148.5 eV の2つのピークが確認できたのに対して、未加熱の液晶配向膜では 2147.0 eV の単一のピークしか確認できなかった。このことから、加熱処理した液晶配向膜においてのみ、異なる化学状態が存在することが分かる。次に、各ピークの液晶配向膜中の深さについて調べるため、広角対物レンズを用いた HAXPES の角度分解スペクトルにおいて、イオン性不純物の深さ方向解析を行った (図2)。加熱処理した液晶配向膜において、TOA を大きくするにつれて、2147.0 eV のピーク強度は相対的に増大し、2148.5 eV のピーク強度は相対的に減少していることから、2147.0 eV の成分は液晶 5CB 中に含まれるイオン性不純物 TPPB であり、2148.5 eV の成分は液晶配向膜中にトラップされたイオン性不純物であると考えられる。一方で、未加熱の液晶配向膜においては、TOA を大きくするにつれて、2147.0 eV のピーク強度の増大のみがみられており、ピークシフトや新たなピークは観測されなかった。以上から、P 1s において、イオン性不純物が液晶配向膜にトラップされていることを示唆する結果が得られた。

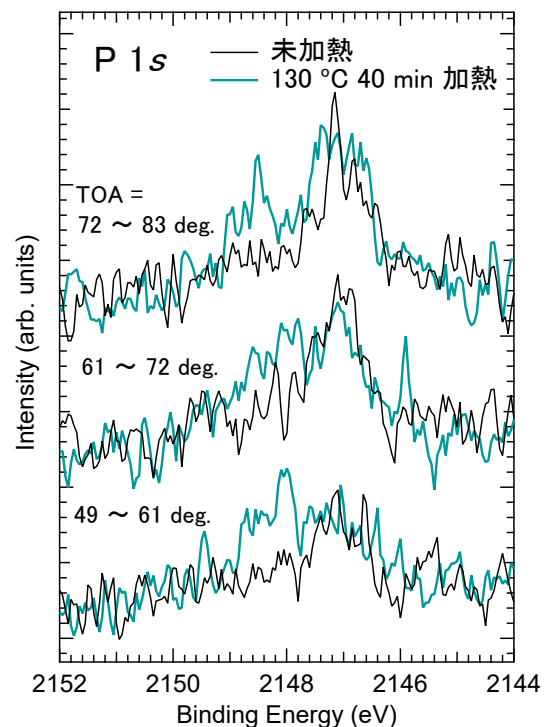


図2. 液晶配向膜中の TPPB における P 1s スペクトルの TOA 依存性

今後の課題：

今後、イオン性不純物の液晶配向膜界面でのトラップ機構の理解を進めるために、本結果の再現性に加えて、液晶濃度を変えた実験を行うことによりイオン性不純物量が変わるのかどうか、イオン性不純物の種類を変えた実験を行うことによりどのような不純物構造がトラップされるのかについて明らかにしていく。

参考文献：

[1] E. Ikenaga *et al.*, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **190** (2013) 180–187.