
NEXAFSによる垂直配向膜表面界面の構造解析

Analysis of Surface and Interface of Homeotropic Alignment Films by NEXAFS

富永哲雄
Tetsuo Tominaga

木村雅之
Masayuki Kimura

川上浩之
Hiroyuki Kawakami

滝沢 優
Masaru Takizawa

難波秀利
Hidetoshi Namba

Near Edge X-ray Absorption Fine Structure (NEXAFS) spectroscopy has been used to determine the average molecular orientation at surface of alignment films. Alkyl chains reveal to be isotropic at the surface of homeotropic alignment film. A surface exchange between the hydrophilic and hydrophobic polymer segments is observed when the equilibrating interface is changed between steam and nitrogen, respectively. This surface reorganization results in the change of alignment of liquid crystal molecules. The orientation of liquid crystal molecules on homeotropic alignment films has been investigated using NEXAFS in order to study the mechanism of liquid crystal alignment for homeotropic alignment films. It is found that liquid crystal monolayer on homeotropic alignment film does not show an orientation along particular direction. Alkyl chains at the surface are thought to prevent interactions between liquid crystal and polyimide, which are the origin of horizontal alignment, thus liquid crystal shows homeotropic alignment.

1 はじめに

液晶ディスプレイ(LCD)は、電卓や時計の表示部からスタートし、ノートパソコンやモニター用として発展し、現在では携帯電話・デジタルカメラのディスプレイ画面など小型のものから高性能で大型の液晶テレビまで様々な分野で使われている。LCDにおける液晶素子のオン・オフは基板による液晶の巨視的配向を利用している。その配向形態としては基板面に水平な水平配向と基板面に垂直な垂直配向が代表的であり、大抵のLCDはどちらかの配向を利用している。配向膜は液晶を配向させるために用いられる高分子薄膜で、ポリイミドが主流である。膜厚数十nmの非常に薄い膜であるがLCDの性能を左右する重要な役割を果たしている。初期から用いられている基本的な表示方式であるTN(Twisted Nematic)型では、配向膜表面を布でこする「ラビング」により液晶を水平配向させている。この方式によりノートパソコンやモニターが量産されているが、LCDの大型化にともない視野角が狭いことが問題となってきた。この欠点を解消するため様々な方式が提案され、現

在ではVA(Vertical Alignment)型¹⁾、IPS(In-Plane Switching)型^{2),3)}、および、OCB(Optically Compensated Bend)型⁴⁾が実用化され、液晶テレビ用途を中心に急速に利用が拡大している。

これらの新しい表示方式のうちVA型では、負の誘電率を持った液晶分子と垂直配向膜を組み合わせることで、電圧オフ時に液晶分子が基板に対して立つことにより黒表示となり、電圧オン時に水平な配置をとることにより白表示となる。TN型に比べコントラストが高く、応答速度も速い。視野角改善には一つの画素を分割して反転する液晶配向状態を作る「配向分割」が有効であるが、VA型はこの配向分割が容易であり視野角の広いLCDの作成に有利である。垂直配向膜の構造は、ポリイミドにアルキル基やフッ素含有基のような疎水基を導入するのが一般的である。これにより液晶は垂直配向するが、メカニズムについてはよく分かっていない。このメカニズム解明には、垂直配向膜表面および液晶との界面の構造解析が最初に行うべき重要なステップとなる。

配向膜表面界面の構造解析においては分子の配向構造が重要であることから、適用可能な分析手法は限られている。NEXAFS(X線吸収端微細構造)は、放射光を用いる分光法であり表面構造に敏感で分子配向解析が可能であることから、配向膜表面界面の構造解析に有効な手法である。ラビング処理したポリイミド膜表面の構造解析は多くの研究例があり、ポリイミド分子がラビング方向に配向することが報告されている⁵⁻¹⁰⁾。ラビング処理したポリイミド膜上の液晶分子の配向解析より、液晶分子がラビング方向に水平配向することが報告されており¹¹⁾、筆者も同様の実験結果を得ている¹²⁾。NEXAFSは化学反応による分子構造変化にも敏感であることから、弊社の光配向膜「PMI-15」¹³⁻¹⁵⁾にも応用し紫外線照射によるPMI-15の構造変化について解析した¹⁶⁾。

今回、垂直配向膜における垂直配向メカニズムについて調べるため、NEXAFSを用い下記のような実験を行った。まず、垂直配向膜表面の構造解析としてポリイミドにアルキル基を導入したモデルポリマーについてNEXAFS測定を行い、垂直配向膜表面でのアルキル基の配向を調べた。このモデルポリマーにおいてアルキル基は疎水的でありポリイミドは親水的である。このようなポリマー膜の表面構造は雰囲気により変化することが知られている¹⁷⁾。そこで、水蒸気処理および窒素処理した垂直配向膜基板についてNEXAFS測定を行い、雰囲気による表面構造変化を調べた。さらに、垂直配向膜と液晶の界面における液晶の配向について調べるため、垂直配向膜表面に液晶分子が吸着した試料のNEXAFS測定を行った。本報ではこれらの実験結果とそこから考えられる垂直配向メカニズムについて報告する。

2 実験

垂直配向膜のモデルポリマーとして、芳香族ポリイミド(Model A)、Model Aにアルキル基を導入したポリイミド(Model B)、アルキル基量を増やしたポリイミド(Model C)を合成した。それらの前駆体溶液をITO (Indium Tin Oxide) 蒸着ガラス基板上にスピコート法で塗布し、予備加熱(80°C/1分)により溶媒を除去した後、ホットプレートを用い焼成温度180°Cで20分間加熱することにより垂直配向膜基板を得た。

NEXAFS測定は、立命館大学SRセンター-BL-8のNEXAFS測定装置¹⁸⁾を用いて行った。立命館大学SRセンターは超伝導小型SR光源を採用しており、赤外線からX線までの連続波長をもつ放射光が利用可能となっている。

BL8は、5~700eVのエネルギーの放射光が利用可能であり、炭素、窒素、酸素のK殻吸収端をカバーしていることからポリマー等有機材料のNEXAFS測定に適している。スペクトル測定は、マルチチャンネルプレートを用い、部分電子収量法により行った。バイアス電圧は、炭素について150V、窒素について200Vとした。

垂直配向膜表面の雰囲気による表面構造の変化を調べるための水蒸気処理および窒素処理試料は、Model Bの垂直配向膜基板を150°Cのホットプレート上で飽和水蒸気雰囲気に2時間、その試料をさらに150°Cのホットプレート上で乾燥窒素雰囲気に2時間置くことにより作成した。また、対応する液晶配向変化を調べるためそれらの基板を用いて液晶として5CB(4-pentyl-4-biphenylcarbonitrile)を封入した液晶セルを作成しクロスニコルで観察した。

垂直配向膜表面に吸着した液晶分子の配向解析用試料として、Model Bの液晶セルを分解して得られた5CBが付着した基板を真空チャンバー中に放置して5CBを蒸発させたものを用いた。

3 結果および考察

3.1 垂直配向膜表面の構造解析

図1にモデルポリマーの炭素K殻吸収端スペクトルを示す。上段がModel A、中段がModel B、下段がModel Cに対応する。アルキル基の導入によりスペクトル形状が大きく変化していることが分かる。図2にModel BとModel A、図3にModel CとModel Aの差スペクトルを示す。差スペクトルにおいて増加している288eVのピークはC-HのC1s

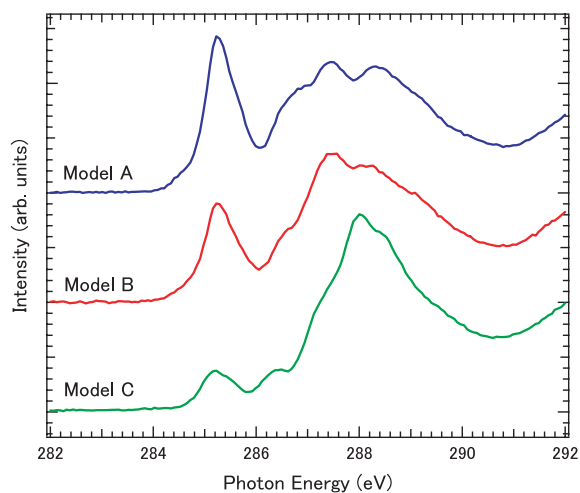


Figure 1 C K-edge NEXAFS spectra of model polymer A (top), B (middle) and C (bottom) for homeotropic alignment film at normal X-ray incident angle.

から σ^* への遷移に対応し、減少している285eVおよび287 eVのピークはベンゼン環のC1sから π^* への遷移に帰属される。芳香族ポリイミドにアルキル基を導入したことにより、アルキル基由来のC-Hピークが増加し、相対的にベンゼン環ピークが減少したことが分かる。Model BとModel Cを比較すると、C-Hピークの増加量、ベンゼン環ピークの減少量ともModel Cの方が大きい。アルキル基の導入量の多いModel Cの表面におけるアルキル基量が多いことに対応する結果である。

図4にModel Bの炭素K殻吸収端スペクトルの入射角依存性を示す。実線は垂直入射、破線は入射角35度、点線は入射角60度におけるスペクトルである。288eVのC-Hピークの入射角変化は顕著でなく、報告されている高配向ポリエチレンのC-Hピークにおける入射角依存性¹⁹⁾に比べはるかに小さいことが分かる。この結果から、垂直配向膜表面においてアルキル鎖は配向しておらず等方的(例えば糸鞠状構造)であることが分かる。垂直配向のメカニズムとして、液晶との界面で配向膜表面から垂直に立っている

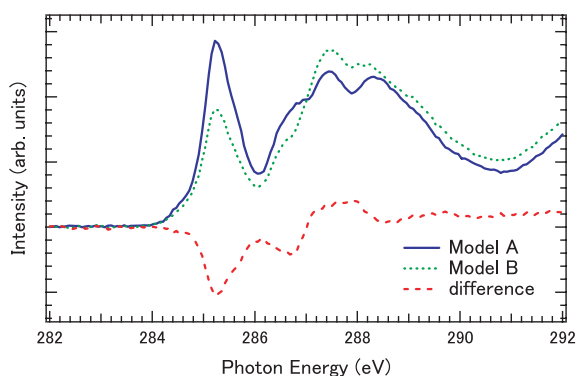


Figure 2 Difference spectrum obtained by subtracting the spectrum of model polymer A from that of model polymer B.

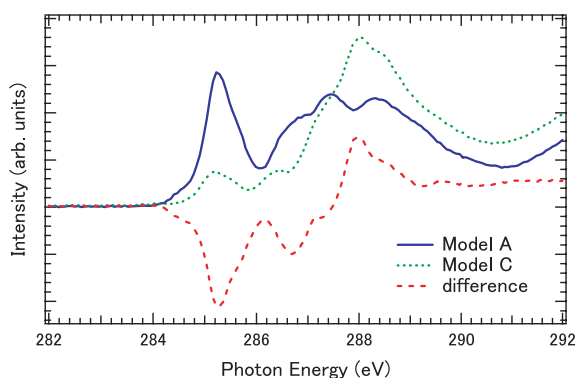


Figure 3 Difference spectrum obtained by subtracting the spectrum of model polymer A from that of model polymer C.

アルキル鎖が液晶と相互作用するために液晶が垂直配向する仮説が提案されている。今回の実験結果は垂直配向膜が真空と接する場合の表面構造であるが、液晶と接する場合の表面構造と異なる可能性があるため、この実験だけで仮説の是非を判断することはできない。この点については液晶分子が吸着した垂直配向膜のNEXAFS実験の節であらためて議論する。

図5に、Model Bについて水蒸気処理した試料(中段)および水蒸気処理後に窒素処理した試料(下段)の炭素K殻吸収端スペクトルを処理前(上段)と比較したグラフを示す。水蒸気処理、窒素処理によりスペクトル形状が大きく変化している。図6に水蒸気処理と処理前、図7に窒素処理と水蒸気処理の差スペクトルを示す。水蒸気処理により288eVのC-Hピークが減少し、窒素処理によりC-Hピークが再び増加しほぼもとに戻ることが分かる。このことから、水

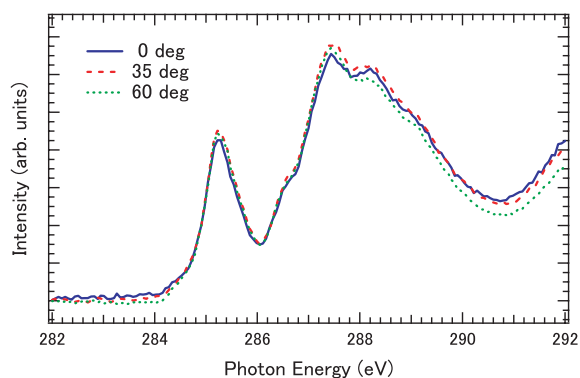


Figure 4 Incident angle dependence of C K-edge NEXAFS spectra of model polymer B.

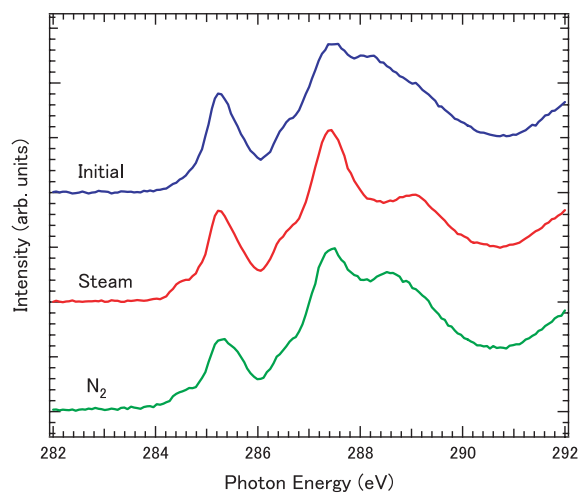


Figure 5 C K-edge NEXAFS spectra of initial (top), steam (middle) and N₂ equilibrated (bottom) homeotropic alignment films at normal X-ray incident angle.

蒸気処理によりアルキル基は表面から膜内部に侵入し、窒素処理により再び表面に出てきたと考えられる。

処理前、水蒸気処理および窒素処理した基板で液晶セルを作成しクロスニコルで観察すると、処理前および窒素処理が黒表示であるのに対し、水蒸気処理は図8上段中央のようなシュリーレン模様を示した。処理前および窒素処理は、液晶分子が垂直配向したために黒表示になったものである。一方、水蒸気処理は水平配向になったためセル全体が一様配向できなくなり配向ドメインに対応するパ

ターンが観察されたと考えられる。以上のことから、モデルポリマーにおける液晶の垂直配向には配向膜表面のアルキル基が重要な役割を果たしているといえる。

3.2 垂直配向膜上の液晶分子の配向解析

図9に液晶が吸着した垂直配向膜基板の窒素K殻吸収端スペクトルの入射角依存性を示す。実線は垂直入射、破線は入射角30度、点線は入射角60度のスペクトルである。398.7eVおよび399.6eVのピークは、5CBの窒素の1s軌道からシアノ基の直交する二つの π^* 軌道への遷移に対

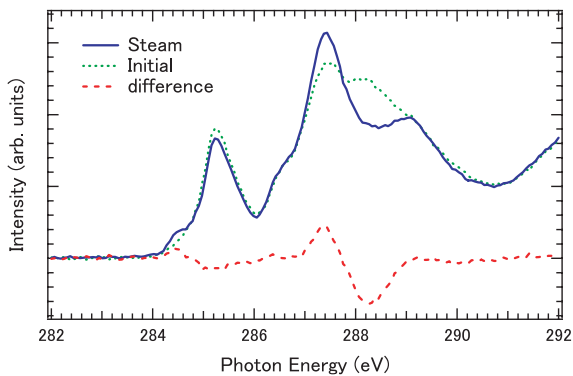


Figure 6 Difference spectrum obtained by subtracting the spectrum of steam equilibrated film from that of initial homeotropic alignment film.

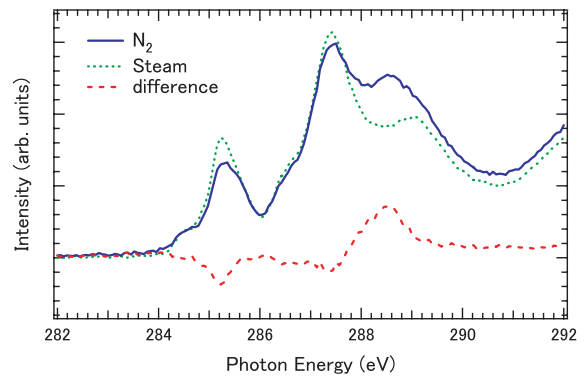


Figure 7 Difference spectrum obtained by subtracting the spectrum of N₂ equilibrated film from that of steam equilibrated homeotropic alignment film.

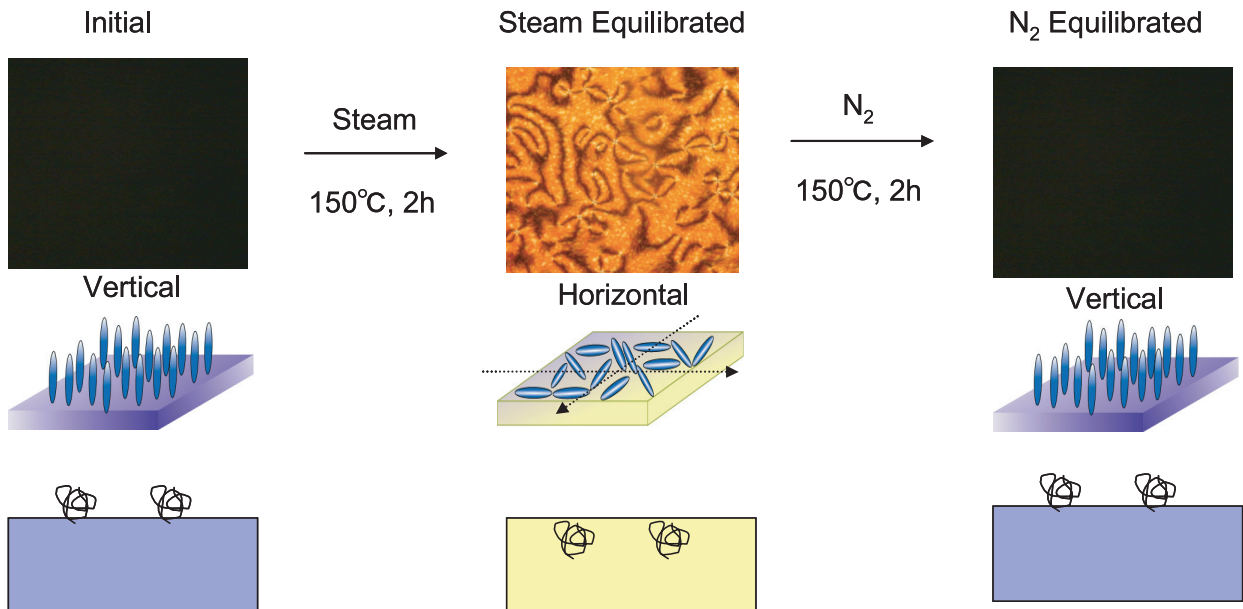


Figure 8 Texture of LC cell made by the homeotropic alignment film with optical microscope through crossed nicols, for initial, steam and N₂ equilibrated samples (top). Schematic illustrations of LC alignment near the surface of initial, steam and N₂ equilibrated homeotropic alignment films (middle). Schematic illustrations of conformation of alkyl chains at the surface of initial, steam and N₂ equilibrated homeotropic alignment films (bottom).

応し、401.0eVおよび403.5eVのピークは垂直配向膜の窒素の1s軌道から芳香族ポリイミドの π^* 軌道への遷移に対応する。5CBのピークと垂直配向膜のピークの強度比から、吸着している5CBは高々一分子層程度と推定される。5CBのピークが入射角依存性を示さないことから、吸着している液晶分子は特定の方向に配向していないことが分かる。液晶セルにおいて、配向膜近傍に配向秩序度の低い配向遷移層があると言われているが²⁰⁾(図10参照)、今回の実験で得られた垂直配向膜に吸着した液晶分子のスペクトルは配向遷移層の存在を示唆するデータと考えることができる。

図11に垂直配向膜基板(下段)および5CBが吸着した垂直配向膜基板(上段)の炭素K殻吸収端ベクトルを示す。後者のスペクトルは前者とほぼ一致することが分かる。吸着している液晶分子は高々一分子層であり後者のスペクトルはほとんど垂直配向膜からの寄与であることから、液晶が吸着した垂直配向膜表面の構造は垂直配向膜の

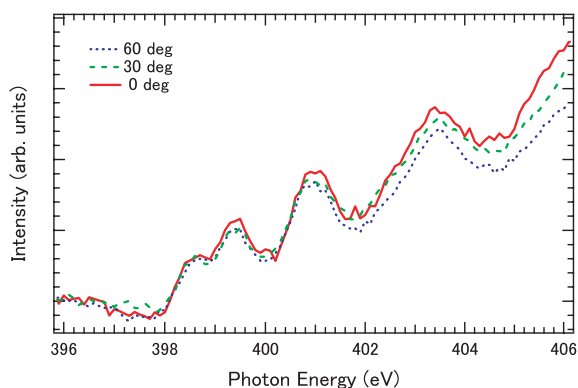


Figure 9 Incident angle dependence of N K-edge NEXAFS spectra of 5CB adsorbed on homeotropic alignment film.

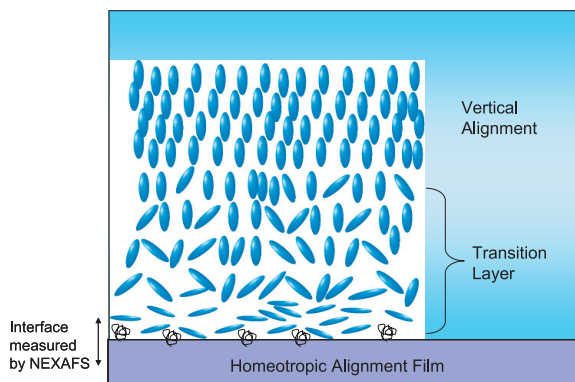


Figure 10 Schematic illustrations of alignment of LC cell near the surface of homeotropic alignment film.

みの場合から大きな変化がないことが分かる。垂直配向のメカニズムとして、配向膜表面に垂直に立っているアルキル鎖が液晶と相互作用するために液晶が垂直配向とする仮説が提案されている。先に述べたとおり垂直配向膜表面でアルキル鎖は垂直配向していないことが示された。この実験結果より液晶が吸着した垂直配向膜でもアルキル鎖は垂直配向していないことが分かった。以上より液晶の垂直配向を上記メカニズムで説明するのは難しいと考えられる。

以前行ったラビング処理した配向膜表面に吸着した液晶のNEXAFS測定より、液晶分子はラビング方向に水平配向する結果が得られている¹²⁾。この場合、液晶分子はラビング方向に配向したポリイミド分子と相互作用することによりラビング方向に水平配向する。そしてラビング処理した配向膜基板で作成した液晶セルでは、この相互作用がドライビングフォースとなり、液晶分子はセル全体でラビング方向に一樣に水平配向すると考えられる。垂直配向膜では先に示したように配向膜表面のアルキル基の存在が垂直配向に重要な役割を果たしている。配向膜表面のアルキル基が液晶分子とポリイミドの相互作用を妨げることにより水平配向させる力がなくなるため、液晶分子はセル全体で一樣に垂直配向するものと考えられる。

4 結論

垂直配向膜における垂直配向メカニズムについて調べるためNEXAFSを用いた実験を行った結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 芳香族ポリイミドにアルキル基を導入したモデルポリマーを用いた垂直配向膜表面において、アルキル基は配向しておらず等方的である。

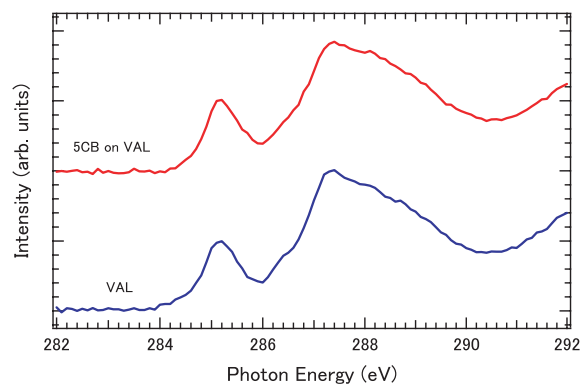


Figure 11 C K-edge NEXAFS spectra of homeotropic alignment film and 5CB adsorbed on homeotropic alignment film at normal X-ray incident angle.

- (2) 垂直配向膜表面のアシル基は、水蒸気雰囲気でも膜内部に侵入し、窒素雰囲気でも再び表面に出てくる。
- (3) 液晶の垂直配向には垂直配向膜表面にアシル基が存在することが必要である。
- (4) 垂直配向膜と液晶の界面において液晶は配向を示さない。この時アシル基も配向せず等方的である。

以上より、垂直配向膜表面のアシル基が液晶分子とポリイミドの相互作用を妨げるため液晶は垂直配向すると考えられる。

謝辞

本研究は、「文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクト」および「先端研究施設共用イノベーション・ナノテクノロジーネットワーク」の支援を受けて行われたものである。

発表先

平成20年度ナノテクノロジー・ネットワーク/重点ナノテクノロジー支援放射光利用研究成果報告会

引用文献

- 1) T. Hashimoto, T. Sugiyama, K. Katoh, T. Saitoh, H. Suzuki, Y. Iimura and S. Kobayashi: *SID '95 Dig.* (1995), p. 877.
- 2) Y. Kike, S. Kataoka, T. Sasaki, H. Chida, H. Tsuda, A. Takeda, K. Ohmuro, T. Sasabayashi and K. Okamoto: *IWD Dig.* (1997), p. 159.
- 3) M. Oh-e, M. Ohta, S. Aratani and K. Kondo: *Asia Display '95* (1995), p. 577.
- 4) Y. Yamaguchi, T. Miyashita and T. Uchida: *SID Symp. Dig.* (1993), p. 277.
- 5) Y. Ouchi, I. Mori, M. Sei, E. Ito, T. Araki, H. Ishii, K. Seki and K. Kondo: *Physica D*, **208/209**, 407 (1995).
- 6) I. Mori, T. Araki, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki and K. Kondo: *J. Elec. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **78**, 371 (1996).
- 7) M. Samant, J. Stöhr, H. Brown, T. Russell, J. Sands and S. Kumar: *Macromolecules*, **29**, 8334

- (1996).
- 8) K. Weiss, C. Wöll, E. Bohm, B. Fiebranz, G. Forstmann, B. Peng, V. Scheumann and D. Johannsmann: *Macromolecules*, **31**, 1930 (1998).
- 9) J. Stöhr, M. Samant, A. Cossy-Favre, J. Diaz, Y. Momoi, S. Odahara and T. Nagata: *Macromolecules*, **31**, 1942 (1998).
- 10) J. Stöhr and M. Samant: *J. Elec. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **98-99**, 189 (1999).
- 11) K. Weiss, C. Wöll and D. Johannsmann: *J. Chem. Phys.* **113**, 11297 (2000).
- 12) 富永哲雄, 木村慎一, 大本正幸, 中西康次, 浜田洋司, 陰地宏, 小川浩二, 難波秀利: ナノテクノロジー総合支援プロジェクト立命館大学SRセンター平成16年度研究成果報告書, (2004), p. 23.
- 13) Y. Makita, T. Natsui, S. Kimura, M. Kimura, K. Kuriyama, S. Nakata, Y. Matsuki, N. Bessyo and Y. Takeuchi: *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **11**, 187 (1998).
- 14) S. Nakata, K. Kuriyama, M. Kimura, Y. Makita, T. Natsui, Y. Matsuki, A. Kumano and Y. Takeuchi: *IDW 99 Proc. LCTI-3*, (1999), p. 512.
- 15) M. Kimura, S. Nakata, Y. Makita, Y. Matsuki, A. Kumano, Y. Takeuchi and H. Yokoyama: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, L352 (2001).
- 16) H. Oji, T. Tominaga, K. Nakanishi, M. Ohmoto, K. Ogawa, M. Kimura, S. Kimura, T. Okamoto and H. Namba: *J. Elec. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **152**, 121 (2006).
- 17) P. Theato, M. Brehmer, L. Conrad, C. W. Frank, L. Funk, D. Y. Yoon, and J. Lüning: *Macromolecules*, **39**, 2592 (2006).
- 18) H. Namba, M. Obara, D. Kawakami, T. Nishimura, Y. Yan, A. Yagishita and Y. Kido: *J. Synchrotron Rad.*, **5**, 557 (1998).
- 19) J. Stöhr: *NEXAFS Spectroscopy*, Springer, Berlin Heidelberg (1992), p. 192.
- 20) 木村宗弘: 液晶, **9**, 180 (2005).