

パルスレーザー照射によって誘起される 偏光と平行方向の液晶配向

Pulsed Laser-Induced Liquid Crystal Alignment Parallel to the Exposure Polarization

汪 映寒
Yinghan Wang

夏井 亨
Toru Natsui

楨田 穰
Yutaka Makita

熊野厚司
Atsushi Kumano

竹内安正
Yasumasa Takeuchi

The alignment of a nematic liquid crystal (LC) parallel to the polarization direction of the laser could be induced by three types of polyimide (PI) films, a PI based on aromatic dianhydride and two PIs on alicyclic dianhydride, exposed to polarized pulsed laser at 266 nm at high fluence in air. The UV-visible absorption spectra of the PI films showed that a remarkable chemical change occurred after exposure at the high fluence in air. In contrast, in argon atmosphere the PI based on aromatic dianhydride was radiation-resistant and the exposed PI film could induce alignment of the LC molecules parallel to laser polarization. We estimate that the mechanism of the parallel alignment observed in argon is not the photodegradation but the orientation of the PI molecules.

1 はじめに

液晶ディスプレイ (LCD) では液晶分子配向を制御するためにポリイミド系配向膜が広く用いられている。配向処理法としては、布で配向膜表面を強くこするラビング法が最も一般的である。しかしながら、ラビング法では塵の混入、静電気の発生が生じやすく、液晶ディスプレイの表示品質上、大きな問題となっている。これらを解決するためには非接触の配向処理法が必要であり、偏光紫外線を用いた光反応を利用するいわゆる「光配向」が多大な関心を集めている。偏光紫外線を照射したポリイミド膜は、光分解により偏光と直交方向に均一な液晶配向 (直交配向) を発現することが報告されている¹⁾。しかしながら、直交配向の場合には配向膜に必須とされるプレチルト角を付与することが困難であり、図1に示すような2段階照射が必要となる。2段階照射では配向処理プロセスが複雑になる上、配向規制力が弱くなるため実用的な配向膜とはなり得ない。偏光と平行方向に液晶配向 (平行配向) する場合には容易に1回照射でプレチルト角が発現するため、このよう

な平行配向材料が望まれる。

二量化反応を利用する光配向技術により平行配向を実現した報告²⁻⁴⁾がJSRの研究を含め幾つか見られているが、配向膜として実績のあるポリイミドを用いた例はほとんど見あたらない。最近、西川らは⁵⁾、ポリイミドの光分解による平行配向が可能であることを報告しているが、光分解では液晶配向の安定性や副生成物によるLCD性能の低下が懸念される。従って、光反応によらず平行配向を実現する新たな配向処理法の出現が期待される。

我々は、ポリマー膜への偏光パルスレーザーの照射によ

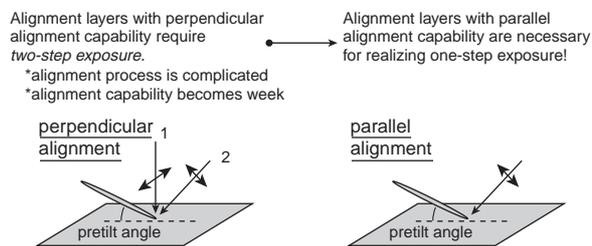


Fig. 1 Why is the parallel alignment capability necessary?

り分子配向が生じるという報告⁶⁾に着目し、従来の光配向とは異なり光化学反応ではなく分子配向による液晶配向制御に取り組んできた。既に、ポリイミド膜へのパルスレーザー照射により分子配向が生じ、それとともに偏光と直交方向の液晶配向性が発現することを見出している⁷⁾。今回、ポリイミド分子構造、パルスレーザー照射条件を種々検討した結果、平行配向の実現に成功したので報告する。

2 実験

2.1 試料

実験に用いた3種のポリイミドの化学構造を図2に示す。3種のポリイミドは全てフルオレン骨格を有するジアミン成分(FDA)を含んでいる。これらの前駆体であるポリアミック酸を酸無水物/ジアミンの縮合反応により合成し、N-methyl-2-pyrrolidoneの2.5wt%溶液として調整した。

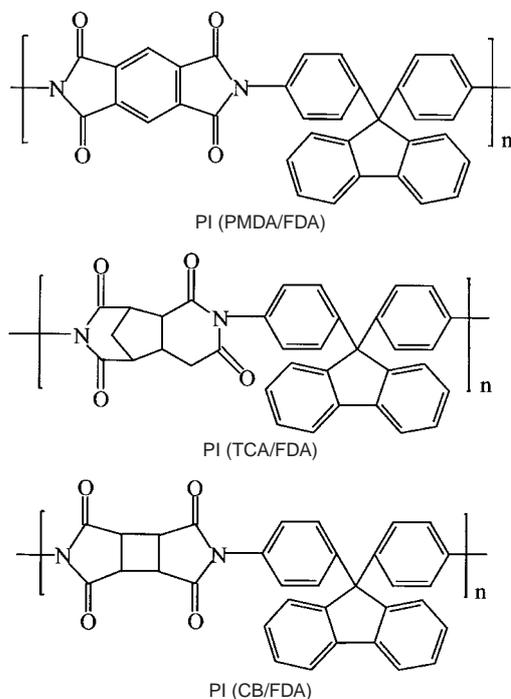


Fig. 2 Chemical structures and symbols of the PIs.

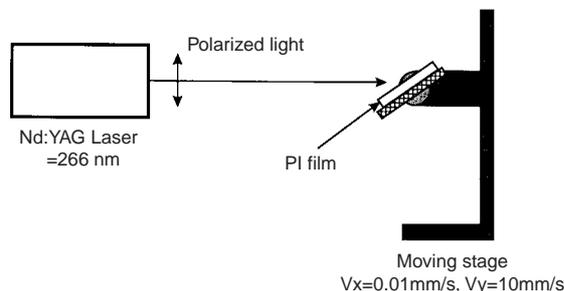


Fig. 3 Experimental setup for laser irradiation.

Indium tin oxide (ITO)を蒸着したガラス基板を蒸留水で洗浄した後イソプロピルアルコール中で超音波処理し、100 で乾燥した。ITO基板上にポリアミック酸溶液をスピコートし250 で1時間熱処理を行いポリイミド膜を作成した。フィルム膜厚は約100nmになるように調整した。

2.2 照射方法

パルスレーザー照射の概念図を図3に示す。照射光源にはNd:YAGレーザー(Quanta-Ray, PRO-250-10; Spectra-Physics)のパルス幅4ns、周波数10Hz、波長266nmの条件を用いた。ビーム径は約9mmであり、水平面に対し垂直に直線偏光している。ポリイミド膜をコートした基板を、コンピュータ制御したステージ上に入射角が70度になるように固定した。照射面積を広げ照射強度を均一にするため、水平方向に0.01mm/sec、垂直方向に10mm/secの速度でステージを移動させながら、40分間の照射を行った。

2.3 評価法

液晶配向性は次のような方法で評価した。パルスレーザー照射した基板一組みを用い照射時の偏光方向が互いに平行になるように組み合わせ、5.5μmのギャップの液晶セルを作成した。535nmに異方性吸収を有する二色性染料(M618、三井化学製)を0.5wt%ドープしたネマチック液晶4'-pentyl-4-cyanobiphenyl(5CB)を室温でセルに注入し、流動配向の影響を少なくするため100 で10分間の熱処理を行った。二色性染料は液晶配向の容易軸方向に配向するため、染料の光吸収の二色比(DR)を液晶配向の指標とした。DRは次式で定義される。

$$DR = (A_{\parallel} - A_{\perp}) / (A_{\parallel} + A_{\perp})$$

ここで、 A_{\parallel} 、 A_{\perp} はそれぞれ535nmのプローブ光の吸光度であり、照射時の偏光方向とプローブ光の偏光方向が平行、及び、直交に対応する。定義より、 $DR > 0$ は液晶配向が照射時の偏光方向と平行(平行配向と呼ぶ)であることを意味し、 $DR < 0$ は直交(直交配向と呼ぶ)していることを意味する。

UVスペクトルは、上述の方法により石英基板状に成膜した試料膜を用い評価した。また、膜の表面構造は原子間力顕微鏡(AFM:Nanoscope 3a; Digital Instruments)のタッピングモードを用い解析した。

3 結果と考察

3.1 大気下での照射実験

図4に1パルス当たりの照射強度を増加した場合のDRの

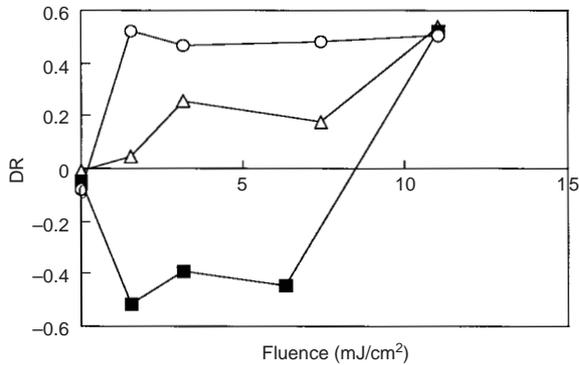


Fig. 4 Effect of fluence in air on alignment behavior of LC on various PI alignment films: (○) PI (PMDA/FDA); (△) PI (CB/FDA); (■) PI (TCA/FDA).

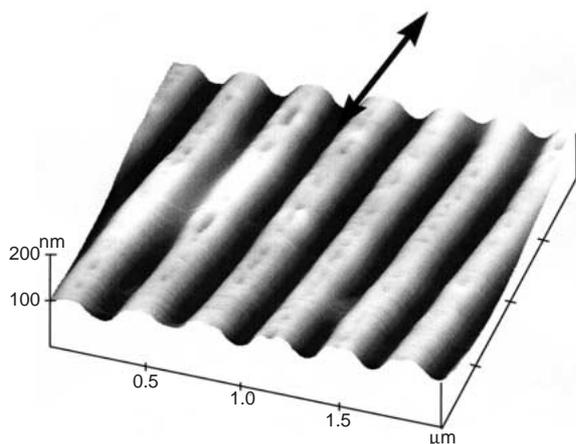


Fig. 5 AFM image of PI (PMDA/FDA) film exposed to laser at 11 mJ/cm² in air. The black arrows indicate the direction of the laser polarization.

変化を示す。照射は大気下で行った。10mJ/cm²未満の照射強度では、PMDA/FDAとCB/FDAは平行配向を示し、TCA/FDAは直交配向を示した。そのメカニズムについては後に考察を加える。11mJ/cm²の照射強度では全ての試料において均一な平行配向が観測された。

AFMによりパルスレーザー照射による表面構造の変化を観察したところ、低強度領域では照射による変化はなく平滑な表面であるのに対し、11mJ/cm²の照射強度ではいずれの試料でも照射時の偏光方向に沿って周期的な縞状の構造が観測された。図5にその一例を示す。これはポリマー膜へのパルスレーザー照射で普遍的に観測される表面構造であり、LIPSS (Laser-induced periodic surface structure) と呼ばれている。LIPSSは入射レーザーと反射表面波の干渉効果により生じる⁸⁾と考えられており、局所的 (波長オーダー) かつ瞬間的 (パルス幅オーダー) な加熱冷却サイクルの繰り返しがその物理的要因となってい

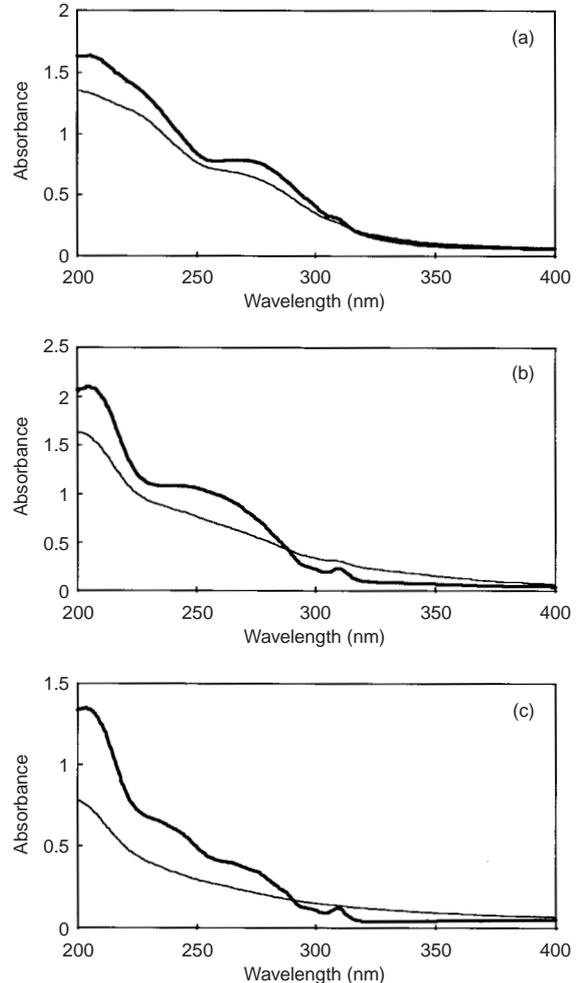


Fig. 6 UV-visible absorption spectra of (a) PI (PMDA/FDA); (b) PI (CB/FDA); (c) PI (TCA/FDA). Each part includes spectra of PI unexposed (thick line) and exposed to laser at 11 mJ/cm² in air (thin line).

る。我々は既にPMDA/ODA、TCA/DDMなど一般的なポリイミド膜で、今回の実験と同様にLIPSS生成とそれに伴う平行配向発現を観測している⁷⁾。LIPSSが生じた場合には例外なく平行配向が生じており、LIPSSの形状が直接液晶配向の原因となっていると思われる。

しかしながら、図6のUVスペクトルに示すように11mJ/cm²の照射強度では多かれ少なかれポリイミドに化学変化が生じており、熱分解、酸化の影響が無視出来ない。

3.2 不活性ガス下での照射実験

パルスレーザー照射によるポリイミド膜の化学変化を抑制するために、気体をパージした状態で照射できる熔融石英の透明窓を持つ容器を作成し、アルゴン雰囲気での照射実験を行った。

図7に示すように、いずれのポリイミド膜においても良

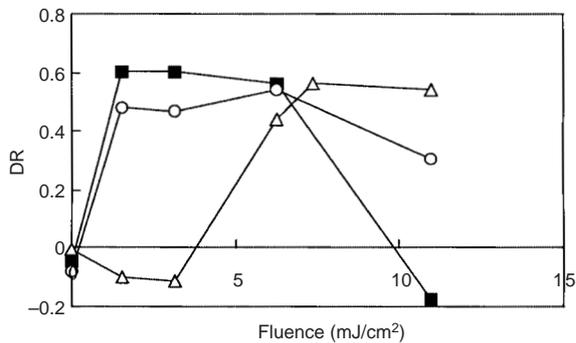


Fig. 7 Effect of fluence in argon atmosphere on alignment behavior of LC on various PI alignment films: (○) PI (PMDA/FDA); (□) PI (CB/FDA); (△) PI (TCA/FDA).

好な平行配向が観測された。大気下照射の場合と異なり、高強度照射では、PMDA/FDAが良好な平行配向を生じるのに対し、CB/FDAとTCA/FDAは液晶配向性が減少、消失する傾向が見られた。興味深いことに、LIPSSは全く観測されなかった。図8のUVスペクトルに示すように、アルゴン中照射ではポリイミド膜の化学変化は大気下に比べて小さく、酸化の抑制による改良効果が大いことがわかる。LIPSS生成は表面酸化層の生成と密接な関係があると推定される。

CB/FDAとTCA/FDAでは大気下照射ほど顕著ではないが化学変化が認められ、表面での分解反応が液晶配向性の減少、消失の原因と考えられる。それに対しPMDA/FDAは化学変化はほとんど認められず、不活性ガス中での照射ではパルスレーザー照射に対し化学的に非常に安定であることがわかる。また、XPS (X-ray Photon Spectroscopy) でパルスレーザー照射前後の表面状態を観察した結果でも、化学変化はほとんど認められなかった。さらにアルゴン中照射したPMDA/FDA膜を用いた液晶セルの耐熱性試験を行ったところ、180℃、10分間の熱処理でも均一な液晶配向性を保持した。

3.3 考察

大気下の照射実験で観測されたLIPSS生成に伴う平行配向はおそらく形状効果による液晶配向であろう。しかしながら、前述したように配向膜の化学変化を完全に抑制することはできず、配向処理法としては望ましくない。アルゴン中照射のPMDA/FDAで観測された化学変化を伴わない平行配向は、非接触の配向処理法としては前例がなく新規の配向処理法として有望である。それでは、そのメカニズムはどうなっているのだろうか。

平岡らは⁶⁾、ポリマー膜へのパルスレーザー照射により、

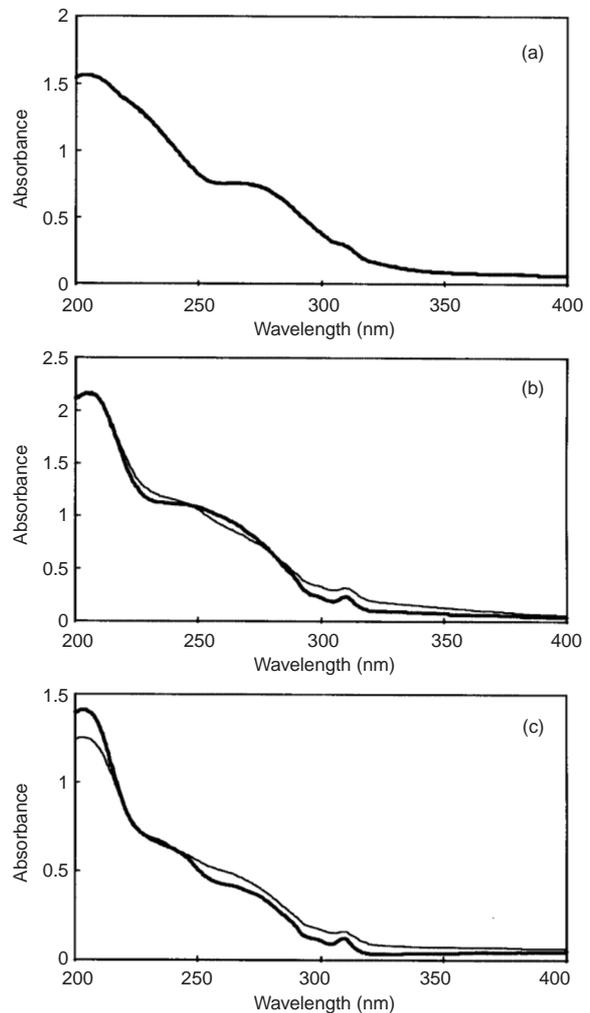


Fig. 8 UV-visible absorption spectra of (a) PI (PMDA/FDA), (b) PI (CB/FDA), (c) PI (TCA/FDA). Each part includes spectra of PI unexposed (thick line) and exposed to laser at 11 mJ/cm² in argon atmosphere (thin line).

LIPSS生成とともにポリマーの官能基の配向が生じることを報告している。彼らの推察によれば、レーザー偏光に伴う異方性振動電場がポリマーの極性官能基の双極子モーメント(ポリイミドの場合にはカルボニル基の双極子モーメント)と相互作用し分子配向を誘起する、と考えられる。フルオレン骨格を持たないポリイミドPMDA/ODAへのパルスレーザー照射では、LIPSSが生じない(低強度照射においてもレーザー偏光と直交方向に主鎖の分子配向が生じ、同時に液晶配向性が発現することを確認している⁷⁾。直接的な証拠はないもののPMDA/FDAによるLIPSSを伴わない平行配向性の発現も分子配向に起因するものと推定される。

PMDA/ODAの場合には低強度照射条件において直交配向を生じるが、この現象は、レーザー偏光と直交方向に

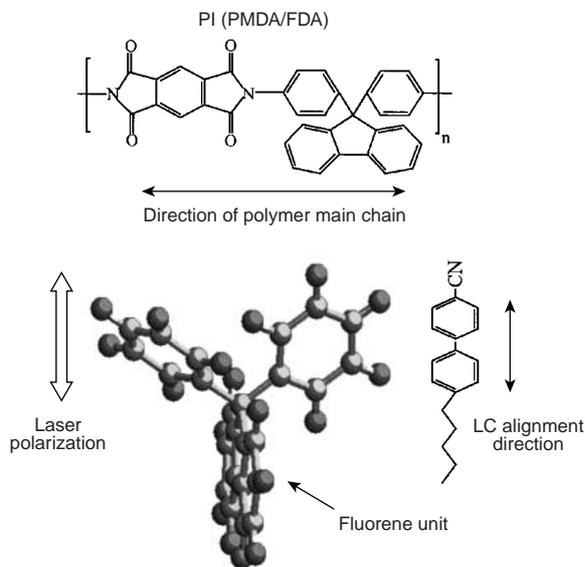


Fig. 9 Proposed mechanism of parallel alignment by PI(PMDA/FDA) film.

主鎖が配向し液晶分子が主鎖に沿って配向すると考えると理解できる。従って、PMDA/FDAに見られる平行配向はFDAユニットと液晶分子との特異的な相互作用によるものと推察される。すなわち、図9の概念図に示すように、フルオレン骨格の同一平面をなす2個のベンゼン環に沿って液晶分子が並び易いため、通常のポリイミドとは逆に主鎖と直交方向に液晶配向が生じると考えられる。この特異的な相互作用の存在を確認するため、ラビング法による液晶配向性を2種のポリイミド膜で比較した。ラビング法ではラビング方向に沿って主鎖が配向することが知られており⁹⁾、主鎖の配向方向と液晶分子の配向方向の関係を直接知ることができる。その結果、PMDA/ODAではラビング方向すなわち主鎖の配向方向と平行に液晶配向が生じるのに対し、PMDA/FDAでは予想通り主鎖と直交方向に液晶配向が観測された。

以上の考察からPMDA/FDAで観測された平行配向発現の機構は次のようにまとめられる。(図9参照)

パルスレーザー照射するとレーザー偏光とカルボニル基との相互作用により、主鎖が偏光と直交方向に配向する。液晶分子はフルオレン骨格との相互作用により、主鎖と直交方向に配向する。

その結果、レーザー偏光と平行方向に液晶分子が配向する。

以上、PMDA/FDAを例にとり平行配向発現の提案機構を説明したが、CB/FDAとTCA/FDAのアルゴン中低強度照射で観測された平行配向も同様の機構によるものと

考えられる。また、大気下での低強度照射で観測された平行配向については同様な分子配向効果とともに分解の影響もあるものと思われる。

4 結論

266nmのパルスレーザーを照射したフルオレン骨格を有するポリイミド膜を配向膜として用い、液晶分子の平行配向発現を実現した。特に、アルゴン中照射したPMDA/FDAでは、良好な平行配向を生じる照射強度で膜の化学変化、表面形状の変化は認められなかった。平行配向発現の機構は化学反応によるものではなく、主鎖の分子配向及び液晶分子/フルオレンの特異的な相互作用によるものと結論した。

なお、今回の報告以降の研究の進捗により、課題であった安定なプレチルト角を発現する分子構造、成膜条件を見出したこと¹⁰⁾を最後に付記しておく。

謝辞

本研究は経済産業省プロジェクト「超先端電子技術開発促進事業」の一環として技術研究組合超先端電子技術開発機構(ASET)が新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)から委託されてJSR株式会社が実施した。

引用文献

- 1) M. Hasegawa and Y. Taira, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **8**, 241 (1995)
- 2) M. Schadt, H. Seiberle, and A. Schuster, *Nature*, **381**, 212 (1996)
- 3) N. Kawatsuki, H. Takatsuka, T. Yamamoto, and H. Ono, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 6464 (1997)
- 4) S. Nakata, T. Natsui, M. Kimura, Y. Makita, Y. Matsuki, S. Kimura, N. Bessho, and Y. Takeuchi, *IDW'98*, 331 (1998)
- 5) M. Nishikawa, B. Taheri, and J. L. West, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2403 (1998)
- 6) W. Y. Y. Wong, T. M. Wong, and H. Hiraoka, *Appl. Phys. A*, **65**, 519 (1997)
- 7) T. Natsui, Y.H. Wang, Y. Makita, S. Kimura, S. Nakata, M. Kimura, Y. Matsuki, N. Bessho, A. Kumano, Y. Takeuchi, and H. Hiraoka, *EuroDisplay'99 Late-news papers*, 57 (1999)
- 8) J. E. Sipe, J. F. Young, J. S. Preston, and H. M. van Driel, *Phys. Rev. B*, **27**, 1141 (1983)

-
- 9) K.Sakamoto, R.Arafune, N.Ito, S.Ushioda,
Y.Suzuki, and S.Morikawa, *J. Appl. Phys.*, **80**, 431
(1996)
- 10) Y.H. Wang, T. Natsui, Y. Makita, A. Kumano,
and Y. Takeuchi, *IDW'00*, 57 (2000)

発表誌
IEICE Transaction on Electronics, "Special Issue on
Electronic Displays", E83C, 1553 (2000)



汪 映寒
Yinghan Wang
1998年入社
ディスプレイ材料開発室



夏井 亨
Toru Natsui
1991年入社
物性分析室



槇田 穰
Yutaka Makita
1985年入社
物性分析室



熊野厚司
Atsushi Kumano
1984年入社
ディスプレイ材料開発室



竹内安正
Yasumasa Takeuchi
1963年入社
光・電子材料事業担当役員付