

光第二高調波発生を用いた液晶配向膜における 表面配向特性の解析

Characterization of Surface Orientation of Liquid Crystal Alignment Layer by Optical Second Harmonic Generation

村上 嘉崇*¹ 岡田 敬*²
Yoshitaka Murakami Takashi Okada

Second harmonic generation (SHG) of rubbed side-chain polyimide (PI) alignment films with various pretilt angles has been observed to study the surface anisotropy characteristics. SHG interference patterns with four configurations P_{in}/P_{out} , P_{in}/S_{out} , S_{in}/S_{out} and S_{in}/P_{out} of PI films with different steroid chains were observed. In case of the lower pretilt angle PI films, anisotropy which was not observed before rubbing appeared. In order to estimate the second order nonlinear susceptibility $\chi^{(2)}_{ijk}$ elements, the SHG data were fitted with theoretical SHG intensity as a function of the sample rotational angle around its surface normal. The average polar tilt angle of the rubbed low pretilt angle PI chains was determined to be around 16 degrees. The results suggest that pretilt angles of liquid crystal are affected by orientational structure of an alignment layer polyimide surface.

1 はじめに

液晶ディスプレイ (LCD) は現在、大型テレビやスマートフォンなどに広く用いられている表示デバイスであり、我々の生活に不可欠な存在である。LCDにおける表示画素のオン・オフは、2枚の直交した偏光板の間を通る光の直線偏光方向を、誘電率異方性を有した液晶分子の配向を電圧により変化させ、制御している。液晶分子の駆動方式としては、基板面に平行なIPS (In-Plane Switching) やFFS (Fringe Field Switching) と、基板面に垂直なVA (Vertical Alignment) 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。LCDの駆動モードに適した液晶分子の配向方位を規定するために重要な役割を果たしているのが、その上下界面に存在している液晶配向膜である。液晶配向膜は、数十nm程度のポリイミド薄膜であり、液晶配向制御以外に、電圧保持率などの電気特性や長期使用に耐える信頼性等が要求されるため、精密

な分子設計が求められる材料である¹⁾。液晶配向制御は、配向膜最表面の分子設計が必要であり、樹脂・薄膜のバルク物性の寄与が大きい電気特性や信頼性とは異なり、薄膜表面の配向メカニズムを理解した材料設計が求められる。

液晶配向膜の界面に存在する液晶分子の配向を制御するメカニズムとして、液晶分子が溝に沿って配向する排除体積効果、表面自由エネルギーや最表面の高分子構造と液晶分子とのvan der Waals力を主とした分子間相互作用が提案されている^{2), 3)}。一方で、近年、LCDの高精細化や高輝度化の需要に対応するため、安定した液晶のプレチルト角の発現がより求められている。液晶プレチルト角とは、液晶配向軸に沿った液晶分子の長軸と配向面とのなす角度であり、LCDの表示特性に大きく影響する。垂直配向膜の場合、ポリイミドに剛直な環状構造、長鎖アルキル基やフッ素含有基などを含む疎水性側鎖を導入し、ラビング処理により表面側鎖に異方性配向を付与することでプレチルト角が発現される^{4), 5)}。しかしながら、液晶プレチルト角の発現メカニズムは、最表面を構成する分子

*1 2009年入社 ディスプレイソリューション研究所

*2 1998年入社 ディスプレイソリューション研究所

レベルではよく分かっていない。このメカニズムの解明には、垂直配向膜表面の異方性評価手法が必要である。

薄膜表面の異方性を評価する手法として、SHG (第二高調波発生)・SFG (和周波発生) 分光, NEXAFS (X線吸収端微細構造), IR-RAS (高感度反射型赤外分光), SARS (表面増強ラマン散乱), AFM (原子間力顕微鏡) などが提案されている^{6)~9)}。これらの中で、垂直配向膜では最表面選択性と測定感度が重要であるため、SHG・SFG分光法が適している。

本研究では、プレチルト角が異なる垂直配向膜のSHGを用いた表面配向特性の解析を実施した。これまでに著者らは、安定性と電気特性の面からステロイド骨格導入ポリイミドを開発し、側鎖構造と導入量、ラビング条件により液晶プレチルト角度を3°から90°の範囲で制御できることを見出した¹⁰⁾。側鎖と液晶分子の相互作用に由来した現象であると推測されるが、そのメカニズムは理解できていない。今回、構造の異なるステロイド骨格を導入した、高プレチルト角と低プレチルト角の2種類のポリイミドをモデル樹脂に用いて、配向膜表面の配向性と液晶プレチルト角の関係を明らかにすることを目的として、SHGにより表面異方性を解析した。

2 SHGについて

2.1 薄膜表面の配向性評価法

分子の配向性を評価する手法としては、一般的に偏光を用いた分光分析法が用いられている。代表的な配向性評価法を図1に示す。液晶配向膜の配向性評価において、表示性能を支配している薄膜表面の配向性を選択的に評価することが重要である。従来一般的な分析手法では、薄膜表面とバルクの分子構造の違いを区別することは困難であったが、近年になりNEXAFSや非線形光学効果(NLO)を利用したSHG・SFGを用いた配向膜/液晶の表面/界面における分子配向性解析が報告されている^{9), 11)}。

NEXAFSとSHG・SFGを比較した場合、薄膜最表面の界面選択制において、NLOの方が優れている。NEXAFS

	X-ray	UV-Vis	IR
Monolayer - 5 nm	NEXAFS	SHG	SFG
10 - 100 nm	XRR	ellipsometry	IR-RAS
bulk		UV-Vis	p-MAIRS

Figure 1 Anisotropic analysis methods of thin film surface.

は、X線の染み込みの影響が出るため、試料表面近傍の数nmから飛び出す光電子を検出している。これに対して、NLOは、対称性が壊れる表面や界面でのみ発生し、最表面の異方性評価を選択的に評価することが可能であり、表面選択性と測定感度に優れている。

2.2 SHG法

2次の非線形光学効果であるSHGは、わずかな対称性の崩れにも敏感であるため、界面や単分子膜の分子配向解析に広く用いられている。線形光学現象において、電場 E の印加にตอบสนองして、誘電体に分極 P が誘起される。ここで、 χ は電氣的感受率、 ϵ_0 は真空の誘電率である。光の周波数 ω にตอบสนองした分極が誘起されることを示す。

$$P = \epsilon_0 \chi^{(1)} E$$

これに対して、レーザーなどの強い光が入射した場合、分極は電場に比例しなくなり、電場の2次、3次に比例する非線形光学応答が起こることが知られている。次式の右辺第一項は線形分極、第二項以降は非線形分極を表している。

$$P = P_L + P_{NL}^{(2)} + P_{NL}^{(3)} + \dots = \epsilon_0 \chi^{(1)} E + \epsilon_0 \chi^{(2)} : EE + \epsilon_0 \chi^{(3)} : EEE + \dots$$

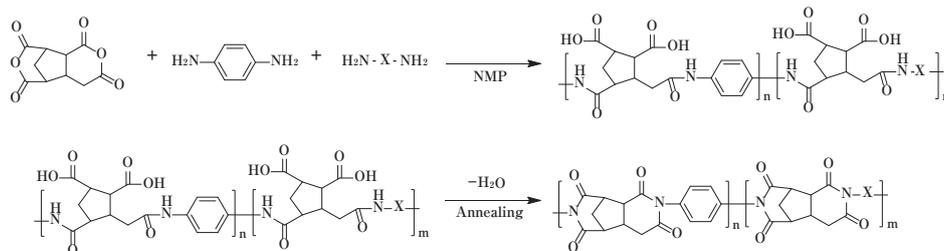
$\chi^{(n)}$ は n 次の非線形感受率であり、 $n+1$ 階のテンソルである。 E^n に比例する現象を n 次の非線形光学効果と呼ぶ。対称性を持つ系では偶数項が現れず、反転対称性のない系では第二項に由来する非線形光学効果が観察される。そのため、2次のNLOであるSHGは表面/界面選択性が高い¹²⁾。

SHGは、周波数 ω の光を媒質に入射した時、2倍の周波数の光が発生する現象である¹³⁾。この現象は、状態間遷移ではなく、瞬時の仮想的な準位を介した過程であると解釈される。瞬間的に2個の光子を取り入れ、エネルギーを結合した1個の光子を放出する¹⁴⁾。反転対称性がなく、異方性を有した液晶配向膜表面はSHG活性である。さらに、入射光及び出射光の偏光をP及びSの2パターンずつ計4パターン測定とSHG強度の方位角依存性を組み合わせることで、3次元の配向ベクトルを評価することができる。

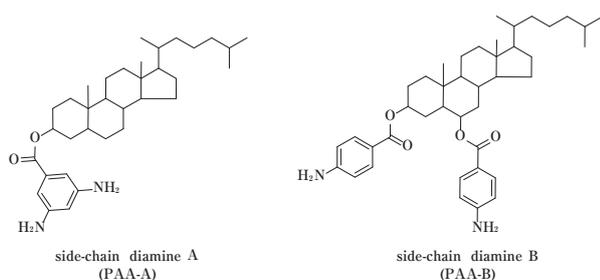
3 実験

3.1 ポリイミド前駆体溶液の作製

窒素下、500 ml二口フラスコに、1, 4-Phenylenediamine (10.30 g, 95.2 mmol) と side-chain diamine (40.8 mmol) を N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) 240 g に溶解した後、2, 3, 5-tricarboxycyclopentyl acetic dianhydride (23.36 g, 126.5 mmol) を 60 °C で 3 時間反応した。NMP と



Scheme 1 Synthesis of PAA and PI.



Scheme 2 Side-chain diamines ($H_2N-X-NH_2$).

ethylene glycol monobutyl etherを加えて3.5 wt%溶液を調製した後、0.20 μm テフロンフィルターでろ過することで、ポリイミド前駆体(PAA)溶液を作製した。本研究に用いたポリイミド前駆体の化学構造をスキーム2に示す。side-chain diamineとして、上記構造式のジアミンAとBを使用して、PAA-AとPAA-Bを合成した。

3.2 ポリイミド薄膜の作製とラビング処理

ポリイミド前駆体溶液2種をそれぞれITOガラス基板の上にスピコートし、ホットプレートを用いて80 $^{\circ}C$ で乾燥した。その後、230 $^{\circ}C$ 30分の熱処理をクリーンオープンで行いポリイミド薄膜を作製した。薄膜の膜厚は、熱処理後80 nmになるように調整した。ラビング処理は、ナイロンの布を用いて、布の押し付け圧0.4 mm、ステージ速度30 mm/sec、ローラー回転速度400 rpmの条件で一回実施した。ジアミンAとBを用いたラビング前後のポリイミド薄膜をそれぞれPI-A、PI-A-rubとPI-B、PI-B-rubとする。

3.3 ポリイミド薄膜の評価と液晶プレチルト角の測定

液晶配向膜の表面状態は、AFM(Bruker社製Dimension Fast Scan)を用いて、タッピングモードで測定した。液晶プレチルト角は、液晶セルを作製して、偏光解析装置(シンテック社製OPTIPRO)を用いて測定した。PI-A-rubとPI-B-rubのセル組したテストピース(以下、液晶セルと表記)の液晶プレチルト角は、90 $^{\circ}$ と10 $^{\circ}$ であった¹⁰⁾。

3.4 SHG測定

図2に示すように、Nd:YAGレーザシステムを用い光子

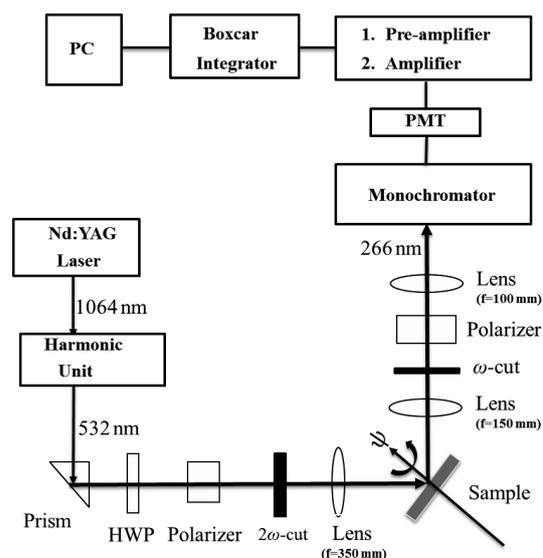


Figure 2 Experimental optical schematic diagram for SHG measurement. PMT and HWP represent photomultiplier and half wave plate, respectively.

エネルギー 2.33 eVの光パルス(波長532 nm, パルス幅30 ps)を液晶配向膜のみのサンプルに偏光板を用いて P_{in}/P_{out} , P_{in}/S_{out} , S_{in}/P_{out} , S_{in}/S_{out} の4パターンで偏光照射し、表面から発生する4.66 eVのSHG(266 nm)を測定した。サンプルは回転台にラビング方向と励起光ビームの方向が一致するときを0 $^{\circ}$ として固定し、そこから10 $^{\circ}$ 刻みに1500パルスずつ照射しながら360 $^{\circ}$ 回転させSHGを測定した。各方位角SHG強度パターンから2次の非線形感受率 $\chi^{(2)}_{ijk}$ を求め、SHGの起源を考察した。

4 結果と考察

4.1 ラビング処理前後の表面構造

高・低プレチルト角配向膜(PI-A, PI-B)のラビング処理前後の表面形状をAFMで測定した結果を図3に示す。両者のサンプルに明確な差異は、見られなかった。配向膜表面の膜構造に有意差が見られなかったことから、液晶セルの液晶プレチルト角は、ポリイミド側鎖の密度と配向方位の影響を受けていると考えられる。

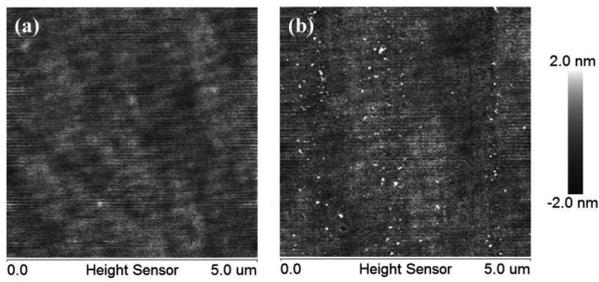


Figure 3 Tapping mode AFM morphologies of the surface of (a) PI-A-rub and (b) PI-B-rub.

4.2 ラビング処理前後の異方性変化

図4に、PI-AとPI-Bのラビング前後の P_{in}/P_{out} のSHG異方性強度の方位角依存性を示す。高プレチルト角のPI-Aは、ラビング前後において、SHG強度の回転依存性が見られないことから、液晶配向膜表面の分子構造の配向は面内で対称であることがわかる。これに対して、低プレチルト角のPI-B-rubは、ラビング後にSHG強度の異方性が観察された。この結果は、PI-Bがラビングにより、液晶配向膜に異方性が付与されたことを示唆している。SHGは対称が崩れた界面から現れるが、ラビング前の状態では異方性が現れていないことから、基板界面ではなく、液晶配向膜のPI表面でのSHG活性であることがわかる。さらに、ラビング処理の影響は、表面10 nm程度であることが知られている¹⁵⁾。ラビング後のPI-A-rubは

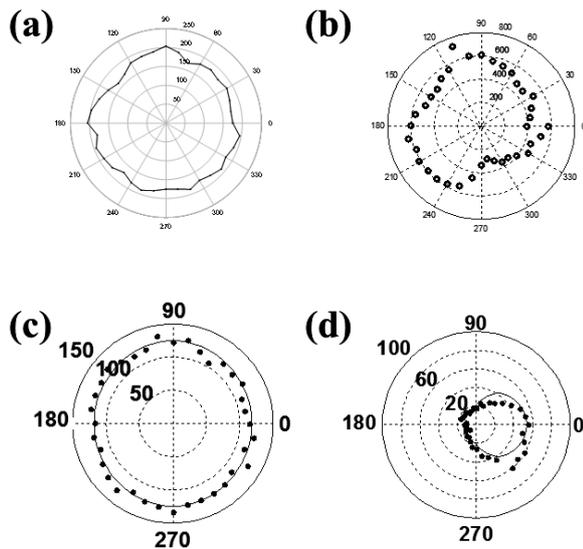


Figure 4 Optical SHG results from the unrubbed and rubbed polyimide thin layer surface as a function of the sample rotational angle around its surface normal. The input-output polarization combination is P_{in}/P_{out} . (a) PI-A; (b) PI-A-rub; (c) PI-B; (d) PI-B-rub.

SHG活性がなかったことから、ポリイミド主鎖ではなく、側鎖構造の違いが寄与していると考えられる。

4.3 液晶配向膜表面の配向解析

液晶配向膜表面の配向解析を実施するため、プレチルト角が発現したPI-Bのラビング前後の P_{in}/P_{out} 、 P_{in}/S_{out} 、 S_{in}/P_{out} 、 S_{in}/S_{out} の4パターンで偏光条件のSHG強度の方位角依存性を測定した(図5)。ラビング前のPI-Bの P_{in}/P_{out} と S_{in}/P_{out} の測定では方位角依存性はみられず、 P_{in}/S_{out} 、 S_{in}/S_{out} では信号強度が非常に小さくラビングしていない試料の測定結果では異方性は見られなかった。この結果は、分子配向が全体として面外方向に向いているが、面内ではランダム方向に向いていることを意味している。ラビング後のPI-B-rubでは、前述の通り異方性が見られた。ラビングの方向は、 180° から 0° に向けてである。このラビング方向に対して対称、それと直交する方向では非対称なパターンが得られた。つまり、ラビング方向に沿った入射電場に対してSHG強度が強くなり、異方性が発現していることが明らかになった。

PI-Bの側鎖を含んだポリマー鎖は、ジグザグ構造をとっていると考えられる。ラビング処理前のポリマー鎖はランダム配向し、その中の側鎖は疎水性が強いので液晶配向膜の表面に集積しやすい。ラビング処理によって側鎖が倒れ、その結果、図6に示すように膜面に垂直な方向とから平均的に側鎖部分がラビング方向に傾いていると推測される。PI-Bのジグザグ構造はPI-Aよりも柔軟であるため、ラビング処理による構造変化を可能にしたと考えられる。

SHG強度の方位角依存性の実験結果から、PI-B-rubの分子配向がラビング方向に傾いていると仮定して、2次の非線形感受率の $\chi^{(2)}$ 成分を解析し、分子配向角度を算出した。この $\chi^{(2)}$ 成分から、液晶配向膜表面の側鎖を含んだジグザグ構造のラビング方向傾きである極角を定量的に見積もった。その結果、ラビング方向におよそ $\theta = 16^\circ$ から 18° だけ傾いていることが示された。側鎖含有ジアミン構造の違いにより、液晶配向膜の配向性に差異が現れ、それが液晶プレチルト角に影響していることが明らかになった。数値解析の詳細については、著者らの論文を参照されたい¹⁶⁾。

他方、SHGから得られた単膜の極角($\theta = 16^\circ$ から 18° 、プレチルト角では 74° から 72°)と液晶セルの液晶プレチルト角(10°)には、差異があった。PI-B-rubから発生したSHGは、側鎖ジアミン根本の主鎖構造に近い芳香環の影響を含んでいるのに対して、液晶セルでは側鎖との相互作用を含む液晶の傾きを評価している。そのため、SHG

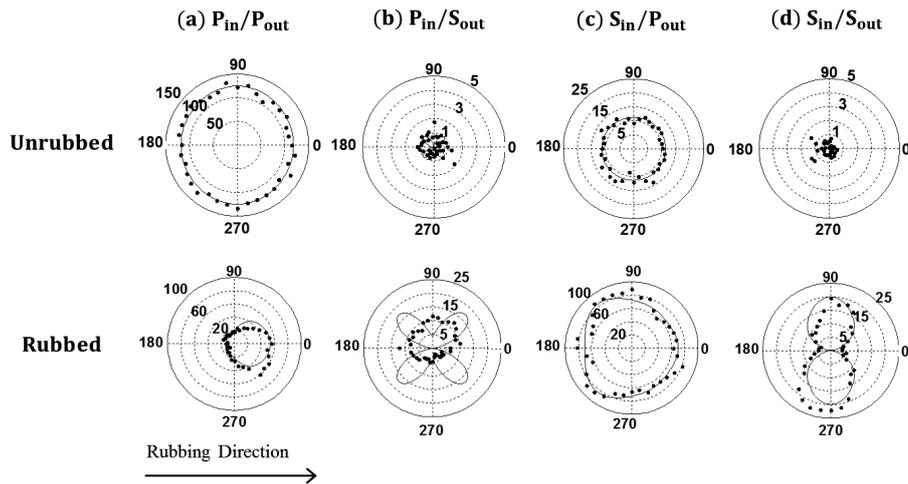


Figure 5 Optical SHG results from the unrubbed and rubbed polyimide thin layer surface of PI-B as a function of the sample rotational angle Ψ around its surface normal. The input-output polarization combination are (a) P_{in}/P_{out} , (b) P_{in}/S_{out} , (c) S_{in}/P_{out} , and (d) S_{in}/S_{out} . The solid thin curves are the theoretical fits, and the black dots are experimental results. The angle Ψ is defined to be zero when the direction of the wave vector component of the incident light wave parallel to the substrate is in the rubbing direction.

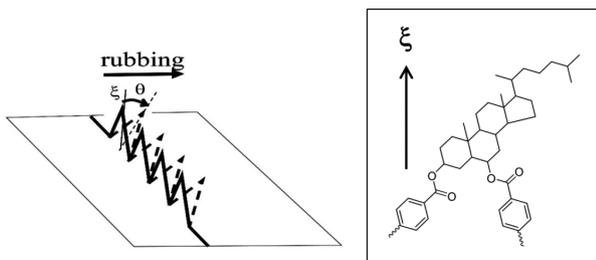


Figure 6 Schematic model of the rubbing effect of the polyimide with steroid side chain.

による配向性評価では、液晶と相互作用するステロイド側鎖の配向角を厳密には評価できていない。今後の課題は、液晶配向膜最表面に存在する側鎖の配向性を解明し、表面異方性と液晶プレチルト角発現メカニズムを解明することであると考えている。

5 まとめ

SHGによる液晶配向膜表面の配向性評価と解析結果を報告した。SHGの特徴である、異方性評価の表面選択性と感度を活かし、液晶配向膜表面の配向性解析に有用な情報が得られることを示した。ポリイミドの側鎖含有ジアミン構造の違いにより、液晶配向膜の配向性に差異が現れ、それが液晶プレチルト角に影響していることが明らかになった。今後は、側鎖構造や側鎖量を変更したサンプルを用いて、液晶プレチルト角と表面配向性の関係性の理解を深めることにより、液晶配向膜の分子設計にフィードバックできることが期待される。

謝辞

北陸先端科学技術大学の水谷五郎教授から、測定と解析から結果の解釈に関し、多くのご協力とご助言を頂き、深く感謝致します。

発表先

“第27回 光物性研究会” 2016年

e-Journal of Surface Science and Nanotechnology **15**, 7-12 (2017)

“11th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '17” 2017年

“第72回 日本物理学会年次大会” 2017年

“日本物理学会秋季大会” 2017年

引用文献

- 1) N. Koide: “The Liquid Crystal Display Story, 50 Years of Liquid Crystal R&D that lead The Way to the Future”, Springer, Tokyo, (2014).
- 2) J. Stohr and M. G. Samant: *J. Elec. Spect. Reltd. Phenm.*, **189**, 98-99 (1999).
- 3) J. Y. Huang, J. S. Li, Y. S. Juang and S. H. Chen: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 3163 (1995).
- 4) M. Nishikawa, T. Miyamoto, S. Kawamura, Y. Tsuda, N. Bessho, D-S. Seo, Y. Iimura, and S. Kobayashi: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **258**, 285 (1995).
- 5) Y. J. Lee, J. G. Choi, I-K Song, J. M. Oh, M. H. Yi: *Polymer*, **47** 1555 (2006).

-
- 6) H. Sano, J. Saito, J. Ikeda, G. Mizutani: *J. Appl. Phys.*, **100**, 043710 (2006).
 - 7) A. B. El Basaty, Y. Miyauchi, G. Mizutani, T. Matsushima, H. Murata: *Appl. Phys., Lett.* **97**, 193302 (2010).
 - 8) J. J. Ge, C. Y. Li, I. K. Mann, D. Zhang, S.-Y. Wang, F. W. Harris, S. Z. D. Cheng, S.-C. Hong, X. Zhuang, Y. R. Shen: *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 5768 (2001).
 - 9) C.-Y. Chen, W.-T. Liu, P. Pagliusi, Y. R. Shen: *Macromolecules*, **42**, 2122 (2009).
 - 10) M. Nishikawa: *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **24**, 317 (2011).
 - 11) 富永哲雄, 木村雅之, 川上浩之, 滝沢優難, 難波秀利: JSRテクニカルレビュー, **117**, 9 (2010).
 - 12) O. Masahito: *Ekisho*, **15**, 245 (2011).
 - 13) P.-F. Brevet: "Surface Second Harmonic Generation" Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, (1997).
 - 14) F. Araoka: *Ekisho*, **20**, 49 (2016).
 - 15) 富永哲雄: 日本接着学会誌, **49**, 409 (2013).
 - 16) M. S. Ullah, S. Asai, Y. Inomata, K. T. T. Hien, G. Mizutani, Y. Murakami, T. Okada: *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, **15**, 7 (2017).