

S21003

## NEXAFS によるポリイミド薄膜の構造解析

## Surface structure of polyimide films studied by NEXAFS

木村 礼子<sup>a</sup>, 熊谷 勉<sup>a</sup>, 泉 謙一<sup>a</sup>, 富永 哲雄<sup>a</sup>  
Reiko Kimura<sup>a</sup>, Tsutomu Kumagai<sup>a</sup>, Ken-ichi Izumi<sup>a</sup>, Tetsuo Tominaga<sup>a</sup>

<sup>a</sup>JSR 株式会社<sup>a</sup>JSR Corporation

e-mail: reiko\_kimura@jsr.co.jp

液晶配向膜に使用されるポリイミド膜について、液晶と接する膜極表面での化学状態を観測することを目的に NEXAFS 測定を行った。脂肪族ポリイミドに VA 配向成分を導入した材料系で、イミド化率と VA 配向分量を変えて、測定を実施した。検出深さが異なる分析モードの NEXAFS 同時測定により、VA 配向成分がポリイミド膜の極表面に偏在していることがわかった。また、膜極表面にあるポリイミド構成成分および VA 配向成分は、ランダムな配置をとることが示唆された。

To evaluate the type of chemical structures and their orientation on the surface of vertical alignment films for liquid crystal display devices, polyimide films were measured by near-edge X-ray fine structure (NEXAFS). Aliphatic polyimide with special component which liquid crystals aligning vertically to substrate (VA aligning component) was used in this study. In VA aligning component rich polyimide,  $\sigma^*(\text{C-H})$  shoulder was observed strongly by recoding partial-electron-yield detection mode, which indicates that VA aligning components are concentrated on surface of films. Also, spatial anisotropy of functional group in polyimide main chain and VA aligning component were not found.

Keywords: Vertical Alignment, Polyimide, near Edge X-ray Absorption Fine Structure (NEXAFS)

### 背景と研究目的

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の電気光学応答性は液晶の配向を利用して、この配向を制御する役割を担うのが液晶と接するガラス基板に塗られた液晶配向膜で、材料としてポリイミドがよく用いられる。LCDの代表的な表示方式であるVA (Vertical Alignment) 型は、電圧無印加時に基板に対して垂直方向に液晶が立った状態から、電圧印加に従って徐々に倒れていくモードである。LCDのVA型に用いられるVA配向膜の構造は、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VA配向するが、VA配向成分のポリイミド膜表面における化学状態については詳細に検討した事例は少ない。ポリイミド膜表面の化学状態を解明するためには、NEXAFS (X線吸収端微細構造) 測定が有用である。NEXAFSは、分子配向解析が可能であり、ポリイミドの配向に関して多くの研究例が報告されている<sup>1-6)</sup>。

当社はこれまでに、立命館大学SRセンターにおいてVA配向膜のNEXAFS測定による構造解析の検討を行っている (採択番号 :S立大H18-033、立S20-13)。

本研究では、貴センターBL-8で得られる部分電子収量法 (PEY) (検出深さ2 nm程度)、全電子収量法 (TEY) (検出深さ数nm~10 nm程度) のNEXAFSスペクトルにより、VA配向膜に使用するポリイミドにVA配向成分を導入した系のバルクに近い表面近傍と極表面の化学状態を比較・検討することを提案した。また、同配向膜の分子配向解析についても併せて行う。PEY法はTEY法と比較して検出深さが浅く、極表面からの構造情報に限られるのに対して、TEY法はより深い領域からの構造情報も観測されると考えられるので、PEY/TEY法の同時測定を実施し、膜の深さ方向における化学状態を比較した。

具体的には、ポリイミドにVA配向成分として疎水基を導入した時のPEY法、TEY法で得られるC元

素のK吸収端NEXAFSスペクトルを評価した。更に、配向膜面に対する入射ビーム角度を変えNEXAFS測定を実施、285~289 eV付近の特定官能基の配向状態を評価した。

## 実験

測定試料は、脂肪族骨格を含むポリイミドにVA配向成分を導入した材料系で、イミド化率とVA配向分量を変えたものを準備した。具体的には、イミド化をしていない場合(PA系)と、イミド化を施した場合(PI系)のイミド化率違いで2種類とし、それぞれのイミド化率に対してVA配向成分を導入していないVA(w/o)と、導入したVA(w/)とした合計4種のポリマーを準備した。これらを含む溶液をそれぞれITO(Indium Tin Oxide)蒸着ガラス基板の上に塗布した後、所定条件でベークを行い製膜し、測定した。

測定は立命館大学SRセンター BL-8にて、C元素のK吸収端NEXAFS測定を行った。偏光性の評価は、入射ビーム角度を5水準(-60deg、-30deg、0deg、30deg、60deg)とした。測定モードは試料電流による全電子収量(TEY)法、阻止グリッド付き電子検出器を用いた部分電子収量(PEY)法で行った。バイアス電圧は150Vとした。

**結果、および、考察：** Fig. 1, 2 にイミド化したPI系のC K吸収端NEXAFS測定の結果を示す。Fig.1 はイミド化率が同程度でVA配向成分を含まないVA(w/o)と、VA配向成分を導入したVA(w/)のTEY法及びPEY法で測定した結果である。ポリイミド主鎖骨格にあるベンゼン環由来の $\pi^*(C=C)$ ピーク強度は、VA配向成分が存在する場合に減少した。この現象は極表面に敏感なPEY法でより顕著にみられた。一方、VA配向成分を導入したVA(w/)からVA配向成分に由来する $\sigma^*(C-H)$ ピークが観測された。VA(w/)の $\sigma^*(C-H)$ はTEY法と比較してPEY法の場合に強度の増加が明確にみられた。これらのことからVA配向成分が膜の極表面に偏在していることが示唆された。

イミド化していないPA系についても同様に、VA配向成分の有無を変えてTEY法及びPEY法での測定を行った。VA(w/o)、VA(w/)のどちらも、イミド化したPI系と比較して $\pi(C=O/imide)$ ピーク強度に減少がみられており、イミド化の影響が反映された結果を示した。PA系についても上述したPI系と同様に、VA配向成分が膜の極表面に偏在していることが示唆された。イミド化の違いがあるにも関わらず、VA配向成分の極表面での偏在性に大きな差異はみられなかった。

Fig.2 にVA配向成分を含まないVA(w/o)とVA配向成分を導入したVA(w/)について、入射ビーム角度を変えてPEY法での測定を行った結果を示す。VA(w/o)、VA(w/)のどちらも、ポリイミド主鎖骨格に由来する $\pi^*(C=C)$ 、 $\pi^*(C=O/imide)$ に明確な入射角度依存性はみられなかった。この結果から、VA配向成分の有無に関わらず膜極表面でのポリイミド主鎖はランダムであると考えられた。また、VA配向成分に由来する $\sigma^*(C-H)$ にも明確な角度依存性はみられなかった。この結果から、VA配向成分に関しても膜極表面でランダムであることが示唆された。

今後、ポリイミド組成、製膜条件等を変えた試料を作製し、それぞれについて同様の測定を行うことでVA配向成分のポリイミド膜極表面での化学状態を詳細に調べることができると考えられる。それら知見により、接触する液晶分子の配向メカニズムを解明するヒントにすることが期待される。

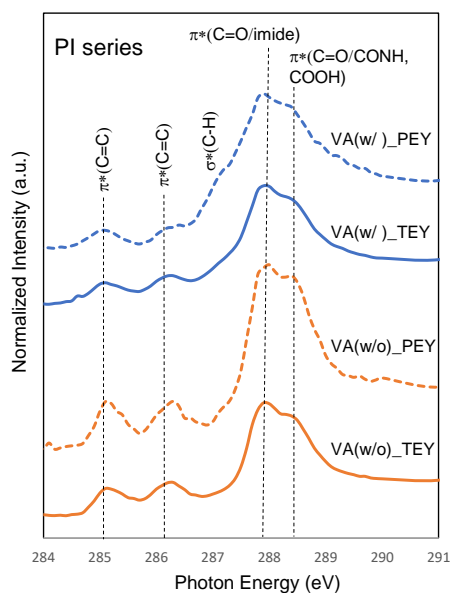


Fig. 1. Observed C K-edge NEXAFS spectra.

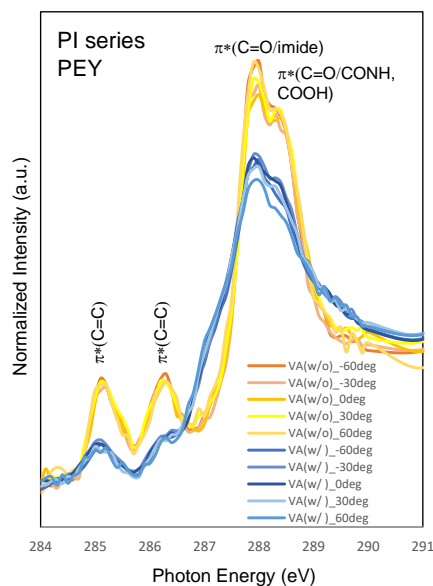


Fig. 2. Observed C K-edge polarized NEXAFS spectra

### 参考文献

- 1) Y.Ouchi, I. Mori, M. Sei, E. Ito, T. Araki, H. Ishii, K. Seki and K. Kondo: Physica D, 208/209, 407 (1995)
- 2) I. Mori, T. Araki, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki and K. Kondo: J. Elec. Spectrosc. Relat. Phenom., 78, 371 (1996)
- 3) M. Samant, J. Stöhr, H. Brown, T. Russell, J. Sandas and S. Kumar: Macromolecules, 29, 8334 (1996)
- 4) K. Weiss, C. Wöll, E. Bohm, B. Fiebranz., G. Forstmann, B. Peng, V. Scheumann and D. Johannsmann: Macromolecules, 31, 1930 (1998)
- 5) J. Stöhr, M. Samant, A. Cossy-Favre, J. Diaz, Y. Momoi, S. Odahara and T. Nagata: Macromolecules, 31, 1942 (1998)
- 6) 富永哲雄, 木村雅之, 川上浩之, 滝沢優難, 難波秀利: JSR TECHNICAL REVIEW, 117, 9 (2010).

### 研究成果公開方法／産業への応用・展開について

・本研究成果は今後、ポリイミド組成、製膜条件等を変えた試料を作製し、それぞれについて同様の測定を行うことで VA 配向成分のポリイミド膜極表面での化学状態を詳細に調べることができると考えられる。接触する液晶分子の配向メカニズムを解明するヒントにすることができることが期待される。