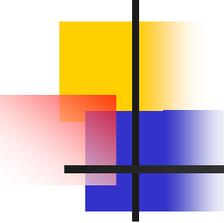


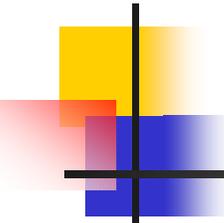
液晶の配向技術

山口東京理科大学
高頭 孝毅



液晶の配向技術

- 液晶配向とはなにか・原理の概観
- 各配向処理方法の原理と実際
- 配向状態の評価方法
- 配向膜の評価方法

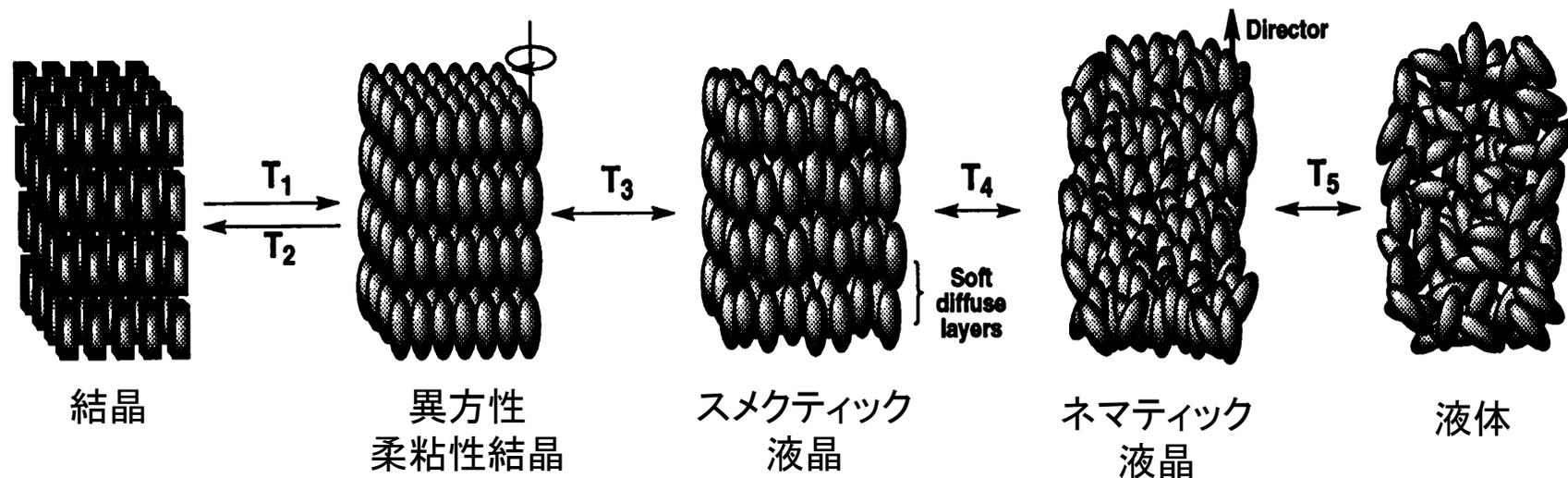


液晶配向とはなにか・原理の概観

- 液晶材料の概観
 - ネマティック液晶
 - スメクティック液晶
- 延伸説とグルブ説
 - グルブ説
 - 延伸説
- 配向の要素
 - 配向方向
 - プレチルト角
 - プレチルト角の立ち上がり方向
- (配向していない液晶の形成する組織・欠陥)

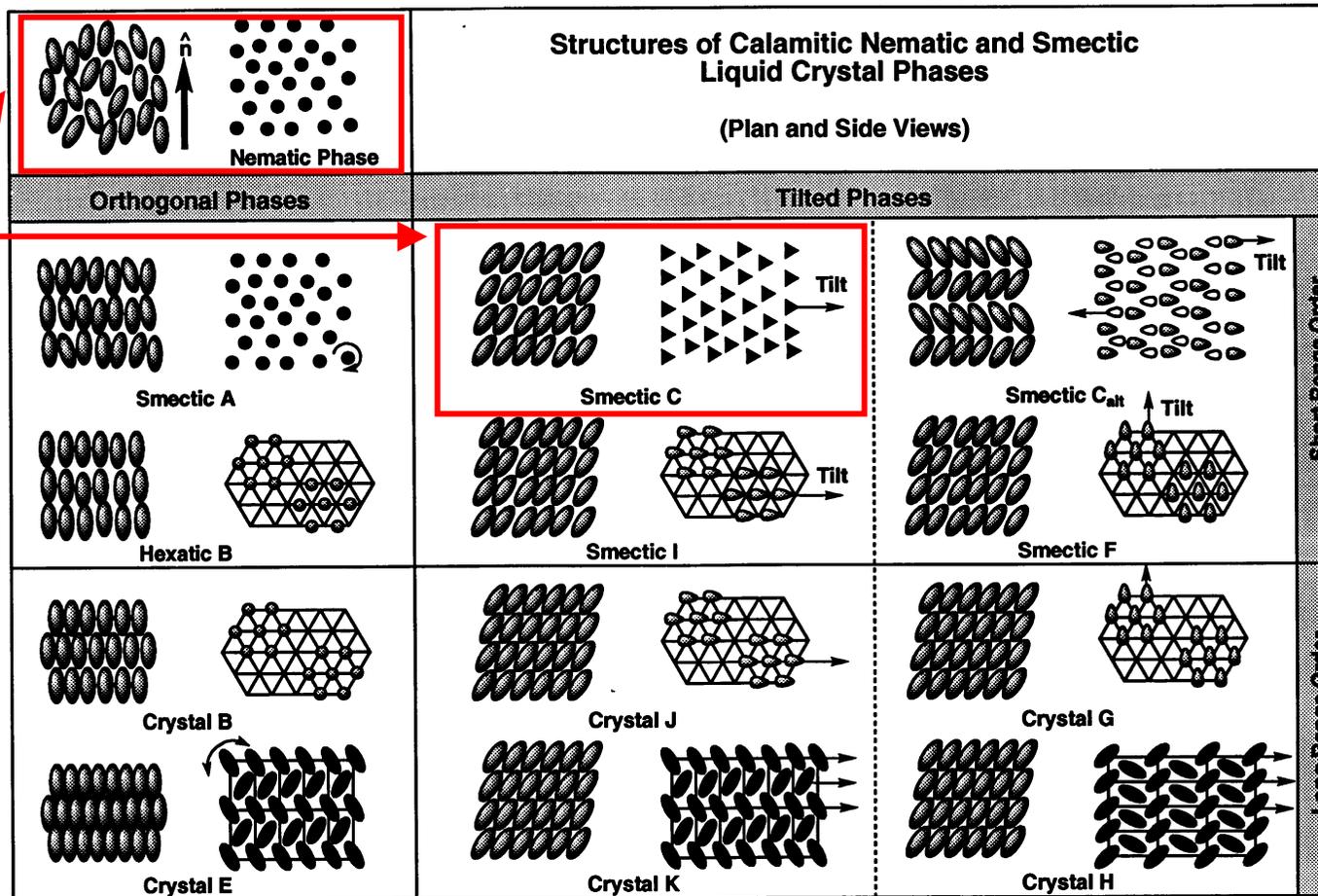
液晶材料の概観

- ネマティック液晶
- スメクティック液晶

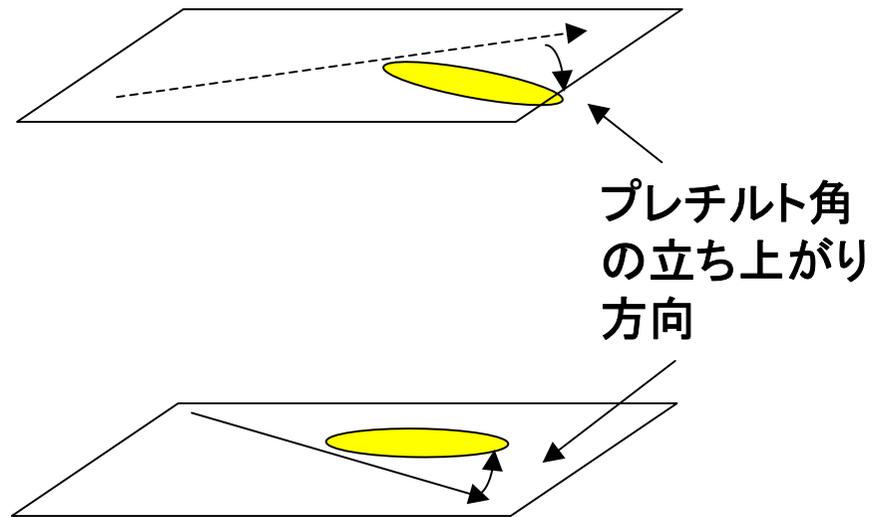


スメクティック液晶のバリエーション

LCDに
応用
されている
液晶

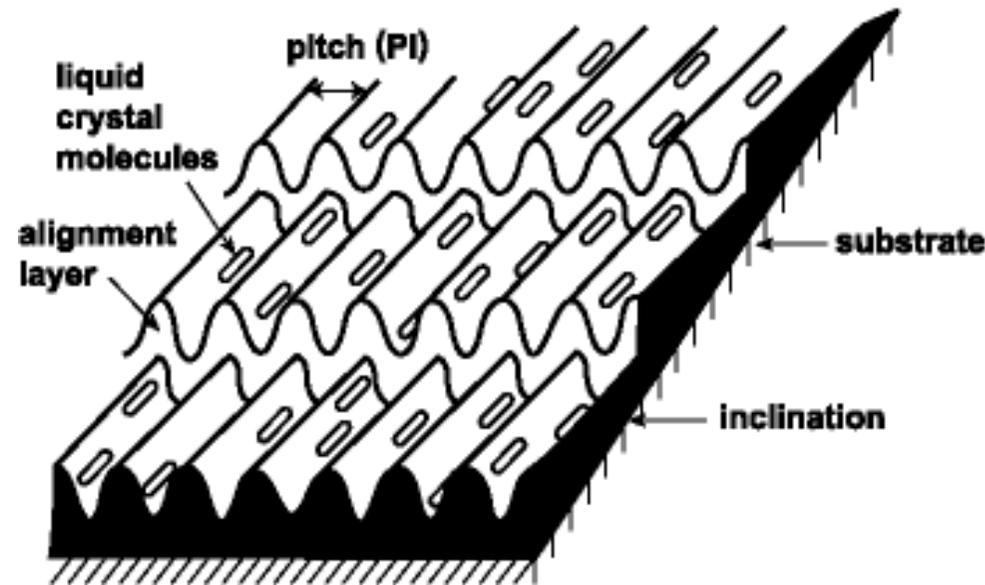


ラビング処理の効果



ラビング配向のメカニズム (1)

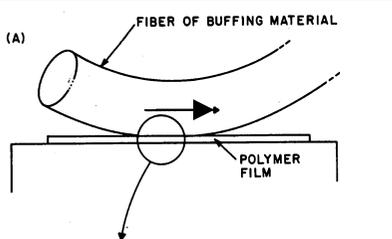
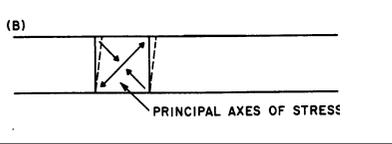
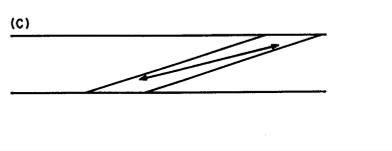
- 延伸説とグルブ説
 - グルブ形成による配向説



ラビング配向のメカニズム (2)

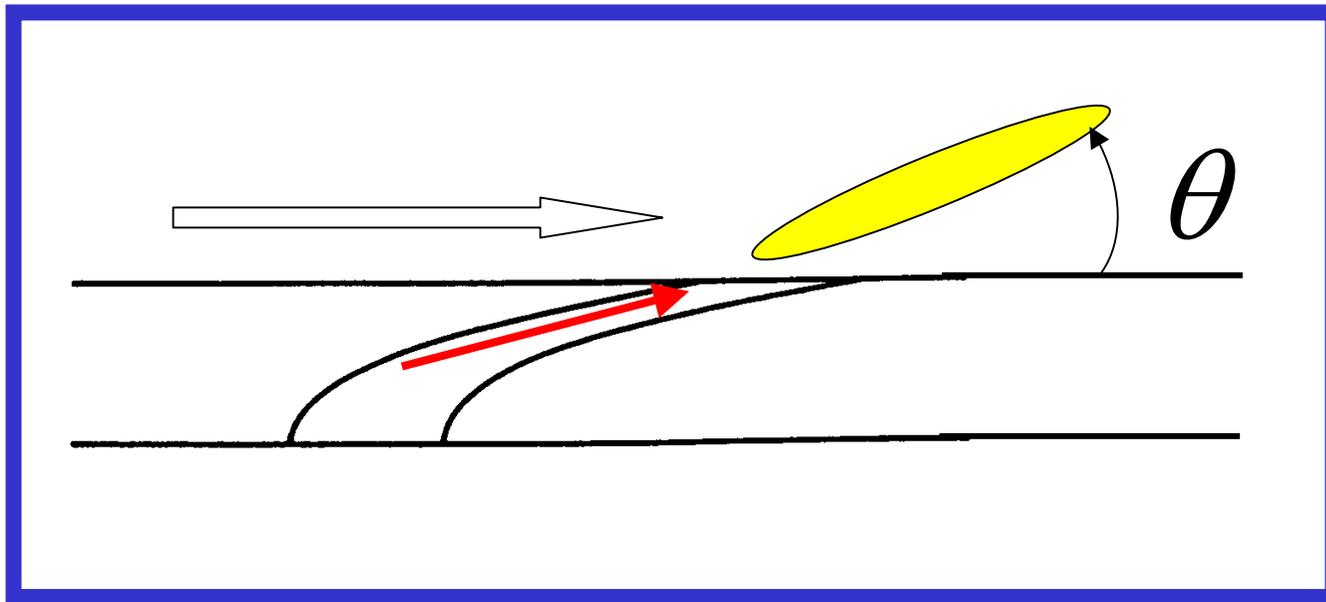
■ 延伸説とグルブ説

■ PI表面の遠心による配向

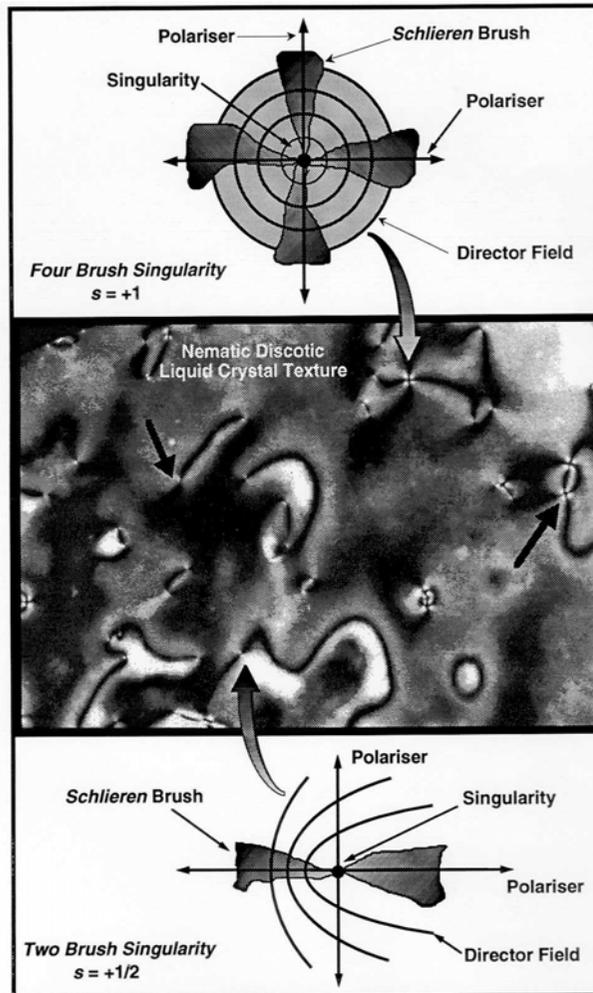
| | | |
|----------|--|---------------------------|
| ラビ布の繊維 ▲ | (A)  | ラビング時の配向膜にラビ布の繊維が当たっている状態 |
| 配向膜 → | (B)  | 配向膜層にかかる応力 |
| 配向膜 → | (C)  | 配向膜層の単純に予想される変形 |
| 配向膜 → | (D)  | 基板の影響を考慮して配向膜層の予想される変形 |

配向パラメーター発生メカニズム

- 配向方向
- プレチルト角
- プレチルト角の立ち上がり方向



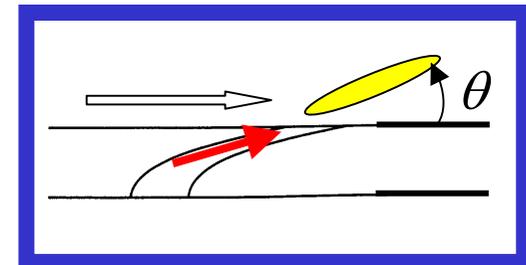
配向していない液晶の形成する組織 欠陥

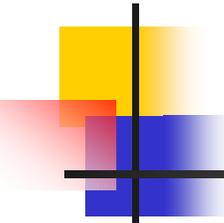


ネマティック液晶の場合
2種類のシュリーレン組
織が発生する。

まとめ

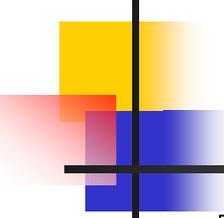
- 液晶材料の概観
 - ネマティック液晶とスメクティック液晶
- 延伸説とグルブ説
 - グルブ説と延伸説
 - 延伸説の方が、現象を合理的に説明できる。
- 配向の要素
 - 配向方向
 - プレチルト角
 - プレチルト角の立ち上がり方向
- 配向していない液晶の形成する組織・欠陥
 - 2種類のシュリーレン組織





各配向処理方法の原理と実際

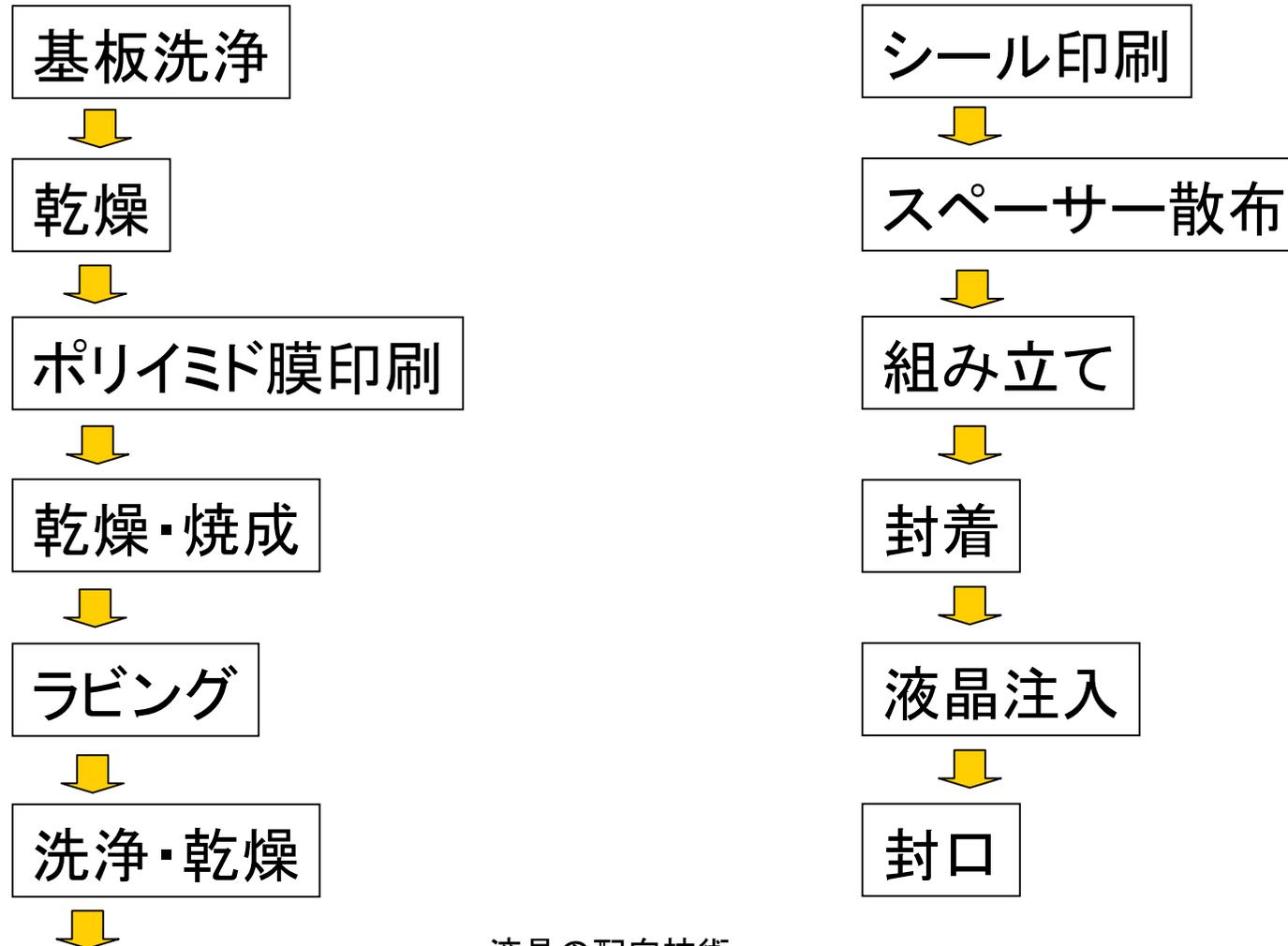
- ラビング法
- ラビング法以外の配向方法



ラビング法

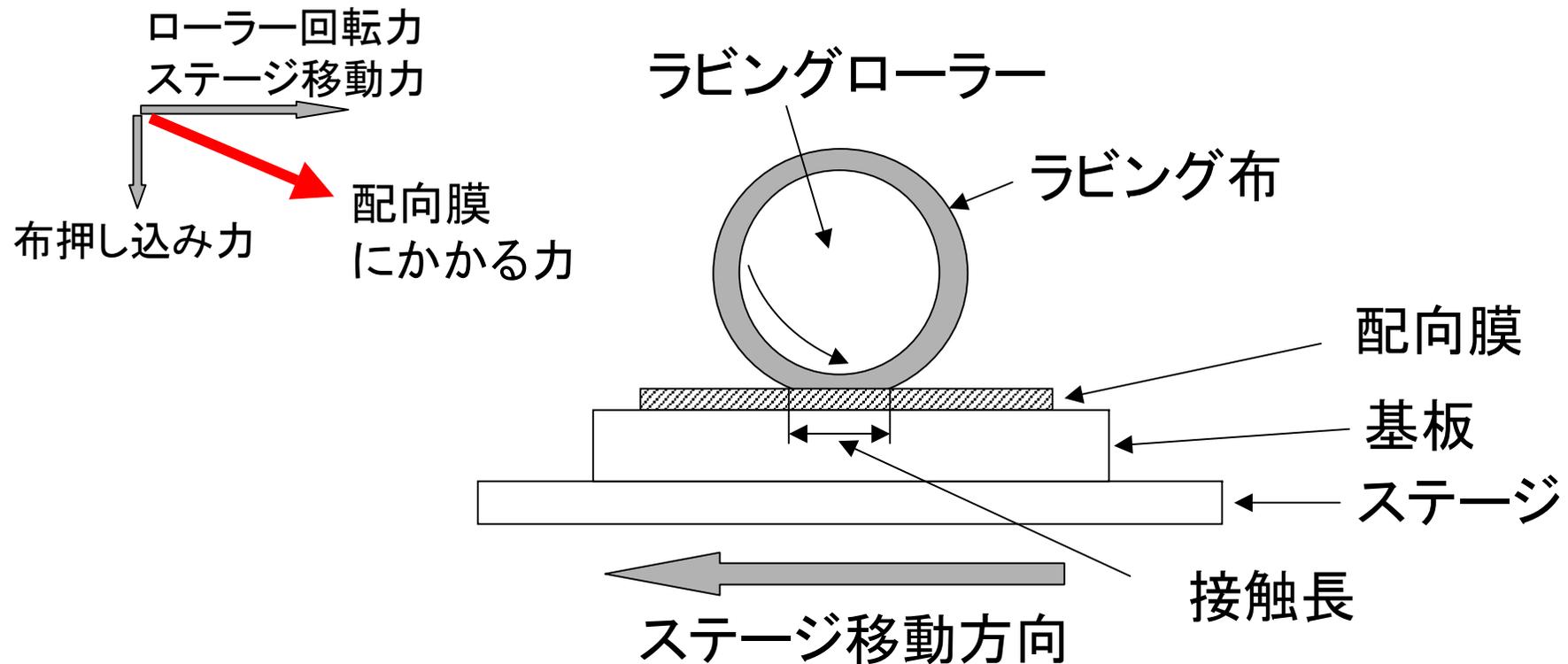
- 実際のプロセス
- ラビングの強さ
- ポリイミド材料

液晶パネルの製造プロセス



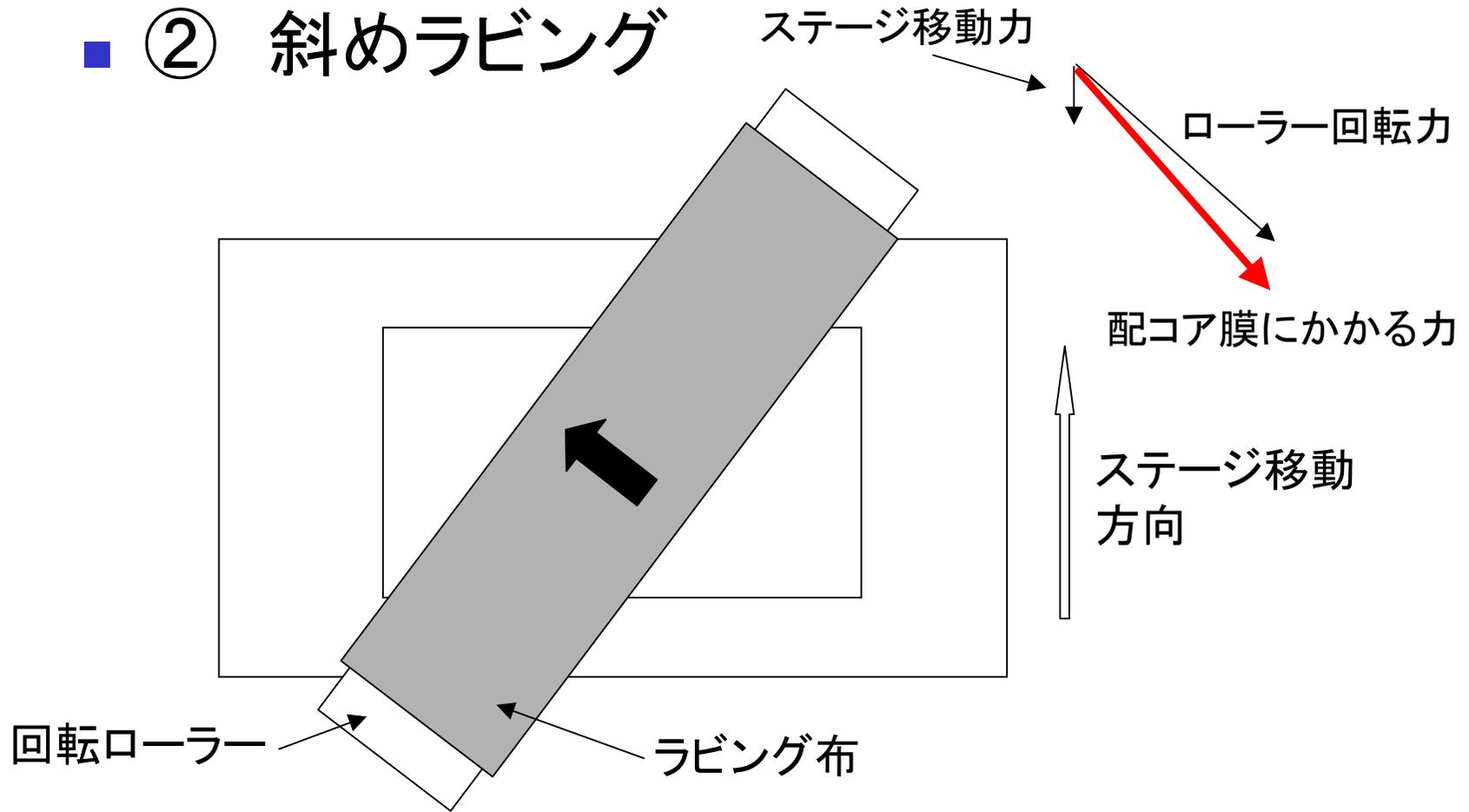
実際のプロセス (1)

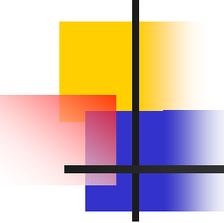
① 概略図



実際のプロセス (2)

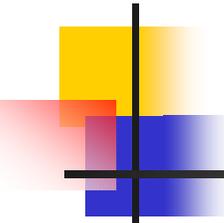
■ ② 斜めラビング





実際のプロセス (3)

- ラビングの布
 - 再生セルロース・レーヨン・ナイロン・ポリエチレンが主流
 - 毛足が長い・腰がある・毛の密度が濃く均一
 - 導電処理（導電性微粒子の練り込み）
 - ナイロン・レーヨン・ポリエステル



ラビングの強さ

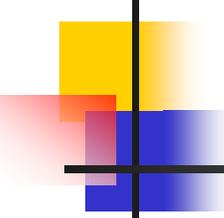
- ラビング強度 R_s

$$R_s = \gamma L$$

ラビング圧力・繊維密度・摩擦係数に関する係数 γ
ラビング密度(ラビング距離) L

$$L = Nl(1 + 2\pi rn / 60v)$$

- | | |
|-----|---------------|
| N | ラビング回数 |
| l | ラビング布接触長 |
| r | ローラー半径 |
| n | ローラー回転数 (RPM) |
| v | ステージ移動速度(秒速) |



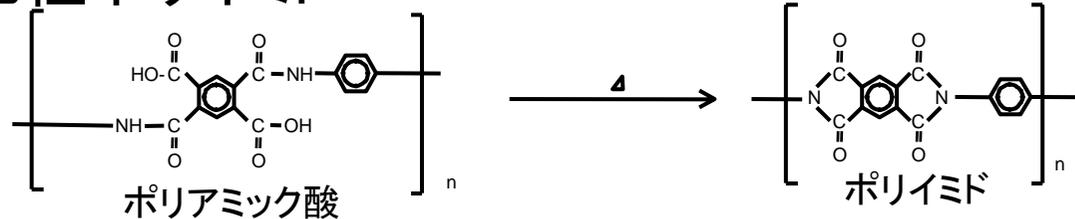
ポリイミド材料

- ① ポリイミド材料の化学式
- ② 分子構造と配向性の関係
- ③ 配向膜への要求特性
- ④ 高プレチルト角の要請
- ⑤ プレチルト角の分子構造からの制御方法

① ポリイミド材料の化学式

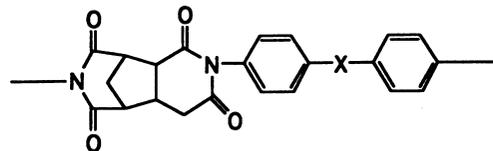
■ ① ポリイミド材料の化学式

熱硬化性ポリイミド



ポリアミック酸の溶液を基板に印刷(オフセット印刷)し、加熱により溶媒の除去及び硬化反応(脱水縮合)させる。一般に高温(250度以上を要する。)

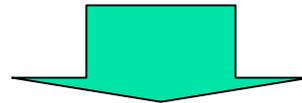
可溶性ポリイミド



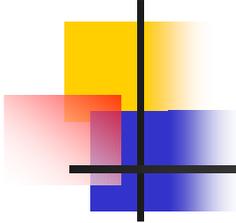
ポリイミドの溶液を基板に印刷し、溶媒を乾燥するだけなので低温での処理が可能。

② 分子構造と配向性の関係

- ② 分子構造と配向性の関係
 - 配向膜用ポリイミド材料
 - 架橋構造の少ないものほど良好な配向となる。
 - イミド化率の高いものほど良好な配向となる。
 - LB膜での検証
 - 剛直で直線性の高い分子構造ほど良好な配向。



直線性・対称性の高い分子構造の
ポリイミドが良好な配向性を達成。

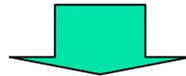


③ 配向膜としての要求特性

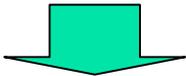
| 要求特性 | 要求値 |
|--------|-----------------------------|
| 塗膜の透明性 | 95%以上(波長 400nm) |
| 膜厚 | 湿式塗布で0.1 μm |
| 焼成温度 | 250°C以下 |
| 耐熱性 | 250°C以下 |
| 液晶配向性 | ラビング処理で液晶配向可能なこと |
| 物理的強度 | ラビング処理で剥離なし |
| 化学的安定性 | IPA・液晶材料耐性 |
| プレチルト角 | 1-5° (TN) 4-7° (STN) |
| 電圧保持率 | 98%以上 (60°C) |

④ 高プレチルト角の要請

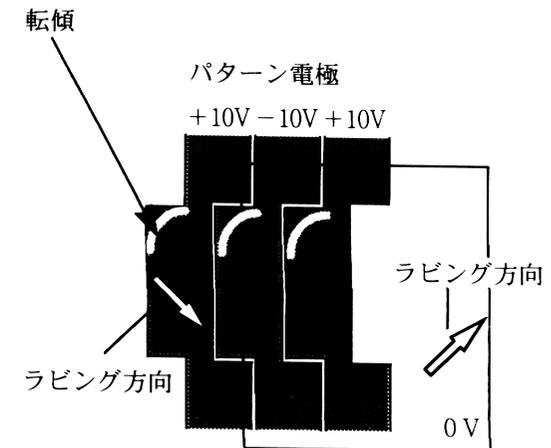
通常のTN液晶に必要なプレチルト角は1-2度



高精細化により、横電場の影響を受けやすくなり、チルトリバーサが発生しやすくなる ▶ 6-1-2



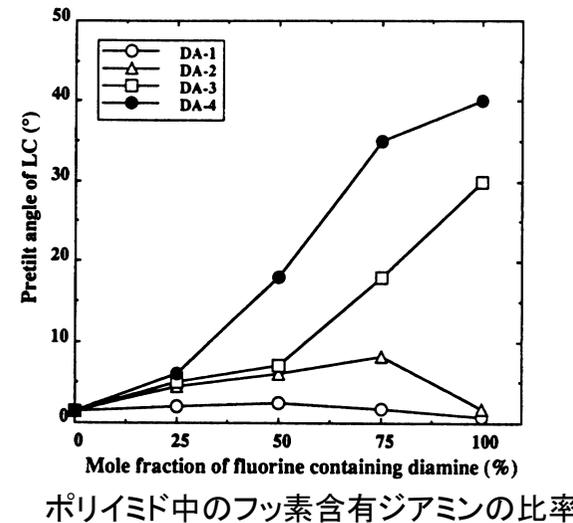
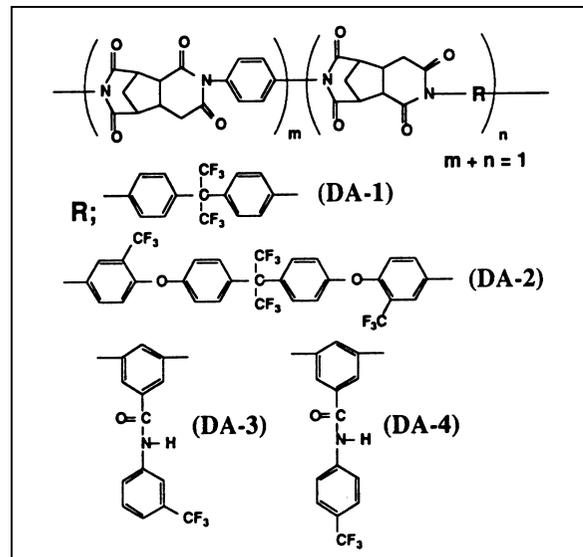
| | |
|--------|-------|
| OA用 | 2-4° |
| 高精細LCD | 5° 以上 |
| が要求される | |



プレチルト角の制御方法

⑤ プレチルト角の制御方法

- ポリイミド分子への疎水性基である、
長鎖アルキル基・トリフルオロメチル基(-CF₃)導入が有効



西川、松木、別所 信学技報 EID94-133, ED94-161, SDM94-190 (1995-02)

ラビング法以外の配向方法



- ノンラビング配向が望まれた理由
- 化学処理による配向
- 斜方蒸着
- グルブ配向
- 偏光の照射による配向
- LB膜による配向



ノンラビング配向が望まれた理由

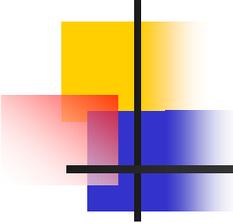
- ①ラビング法の欠点
 - 発塵
 - 物理的キズの発生
 - 静電気の発生
- ②配向分割への応用



化学処理による配向

基板表面の化学処理による垂直配向

- FCK則
- 界面活性剤の構造と垂直配向になり易さ



FCK則

FCK則 (Friedel-Creagh-Kmetz則)

| | |
|--------------------------|------|
| $\gamma_c < \gamma_{lc}$ | 垂直配向 |
| $\gamma_c > \gamma_{lc}$ | 水平配向 |

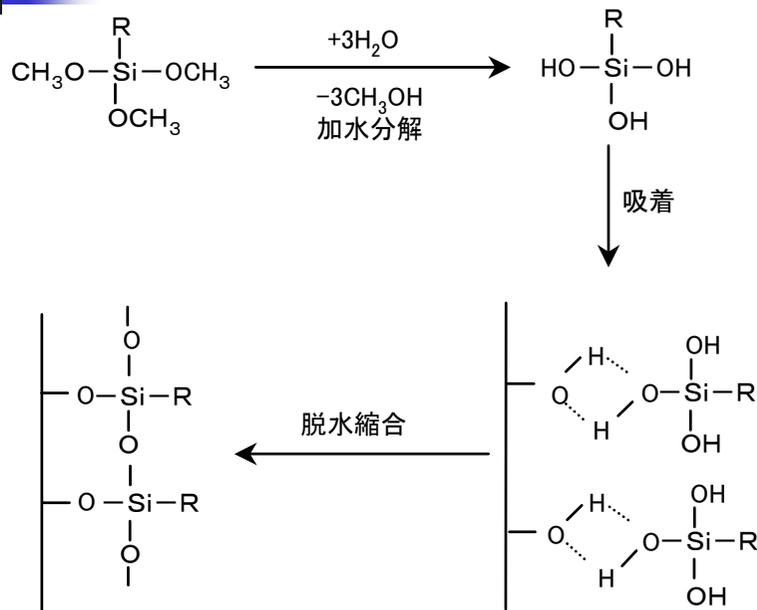
γ_c 臨界面張力

(固体のぬれやすさの目安)

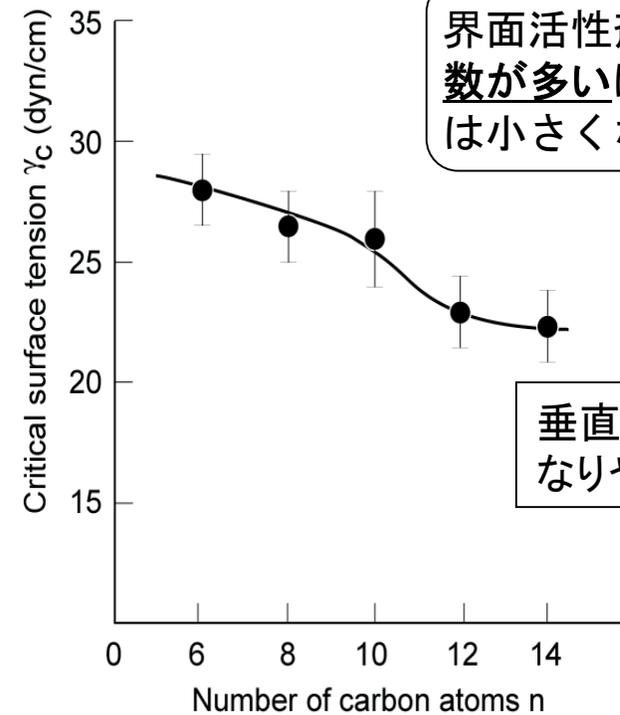
γ_{lc} 液晶物質の表面張力

γ_c は、 $\cos \theta = 1 - b(\gamma - \gamma_c)$ (b は定数で通常0.03から0.04)
において、 $\cos \theta = 1$ となる γ の値 (接触角が0となる液体の表面張力)
で定義される。

界面活性剤の構造と垂直配向になり易さ



表面処理の化学式



界面活性剤の炭素数が多いほど γ_c は小さくなる。

垂直配向になりやすい

界面活性剤の炭素数と γ_c

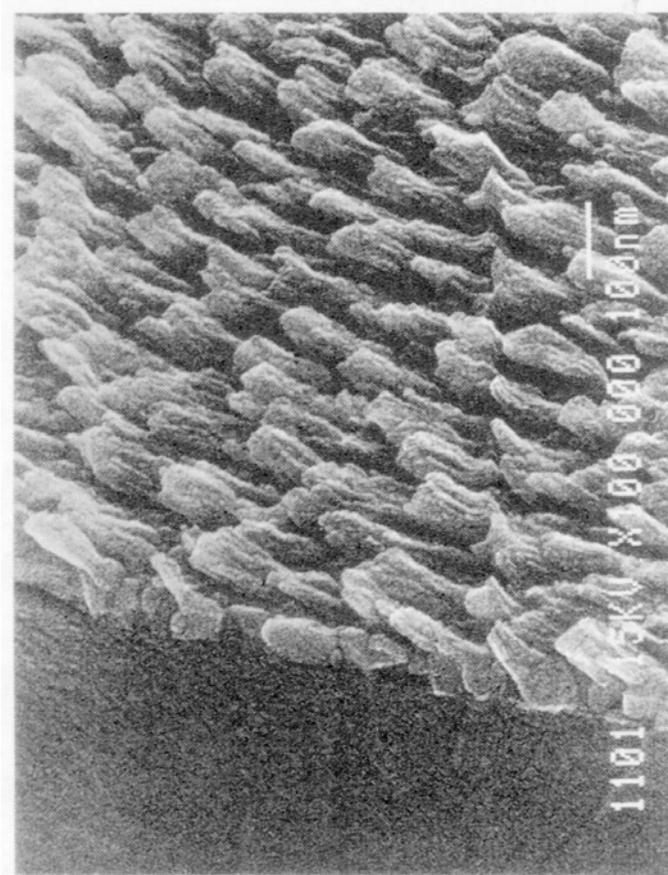
表面処理の界面活性材の直鎖が長いほど垂直配向になり易い



斜方蒸着

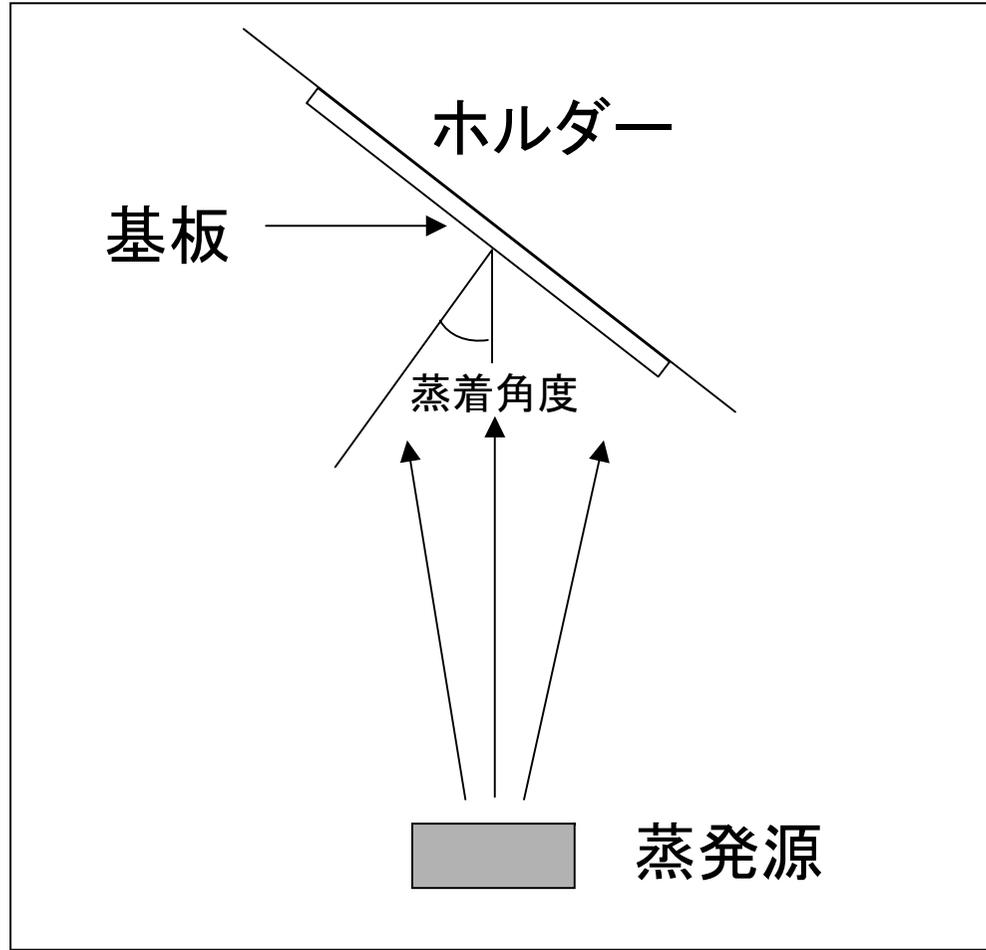
- ① SiO斜蒸着膜のSEM写真
- ② SiO斜方蒸着のモデル
- ③ 斜方蒸着のプロセス

① SiO斜蒸着膜のSEM写真



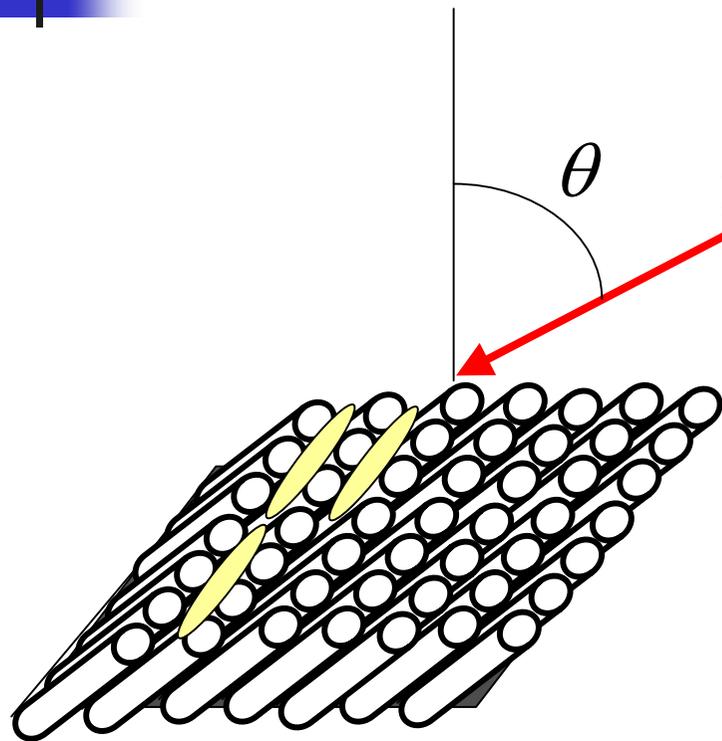
坂本・春原 液晶便覧 p 230 丸善 (2000)
液晶の配向技術

③ 斜方蒸着のプロセス

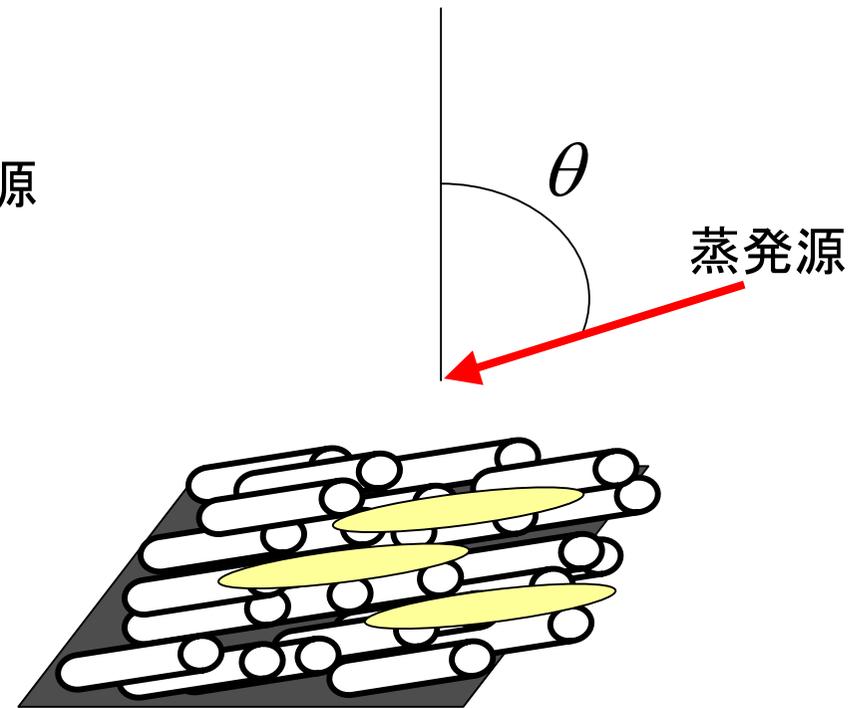


真空チャンバー

② SiO斜方蒸着のモデル



θ が 50° 前後の場合
ビームと垂直方向に溝
構造を形成



θ が 80° 以上の場合
ビームと平行方向に柱
構造を形成



5-2-4 グルブ配向

- ① 開発の趣旨・メカニズム
- ② グルブの周期と配向の秩序度
- ③ チルトリバーサスの発生
- ④ 非対称の配向

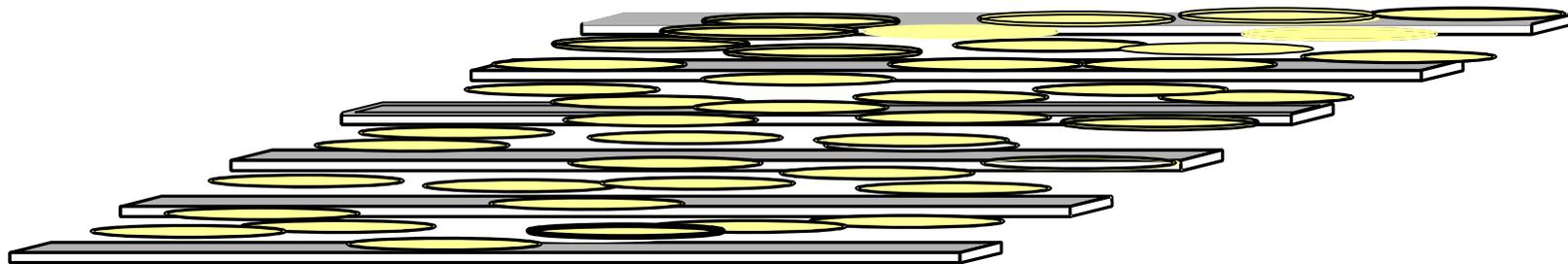
① 趣旨・メカニズム

趣旨

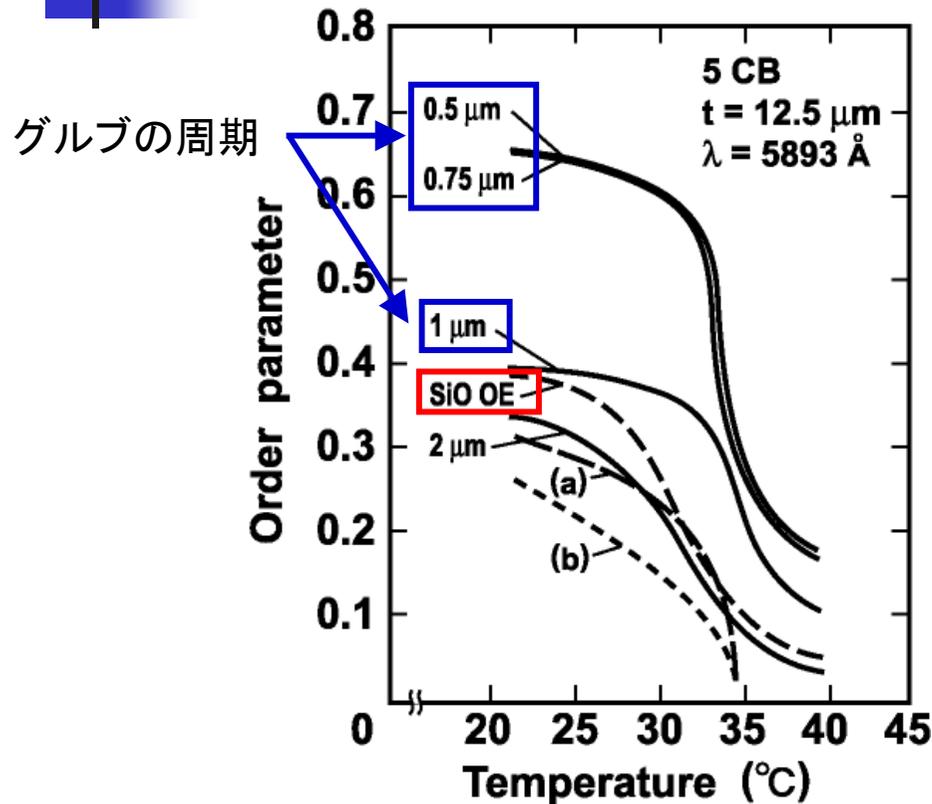
TFTの製造ラインのPEP工程を使用し、配向膜を作成する。

メカニズム

排除体積効果により、周期の短いグルブを使用した場合程液晶のオーダーパラメーターが高くなる。
グルブのエッジを中心に配向。



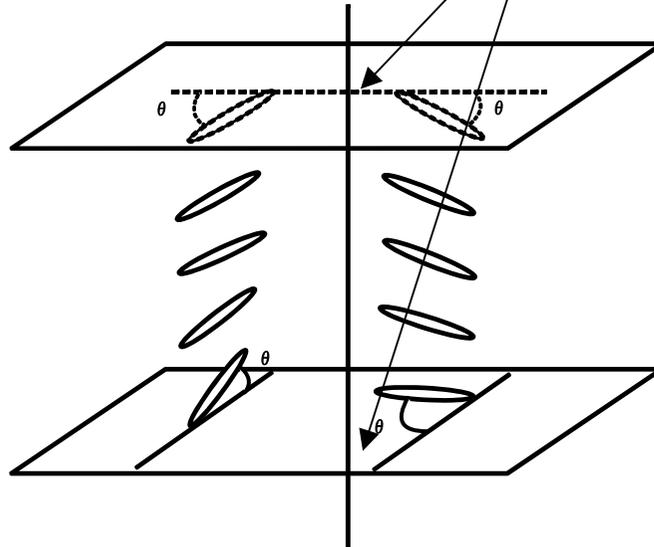
② グルブの周期と配向の秩序度



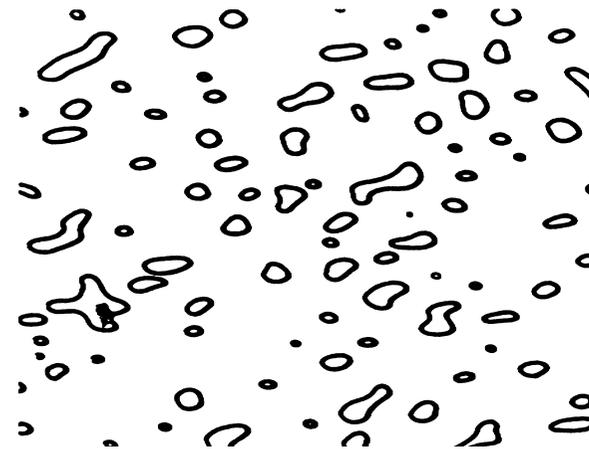
グルブの周期が 1μ 以下になると、斜方蒸着以上のオーダーパラメーターが得られる。

③ チルトリバーサスの発生

チルトリバーサスの発生

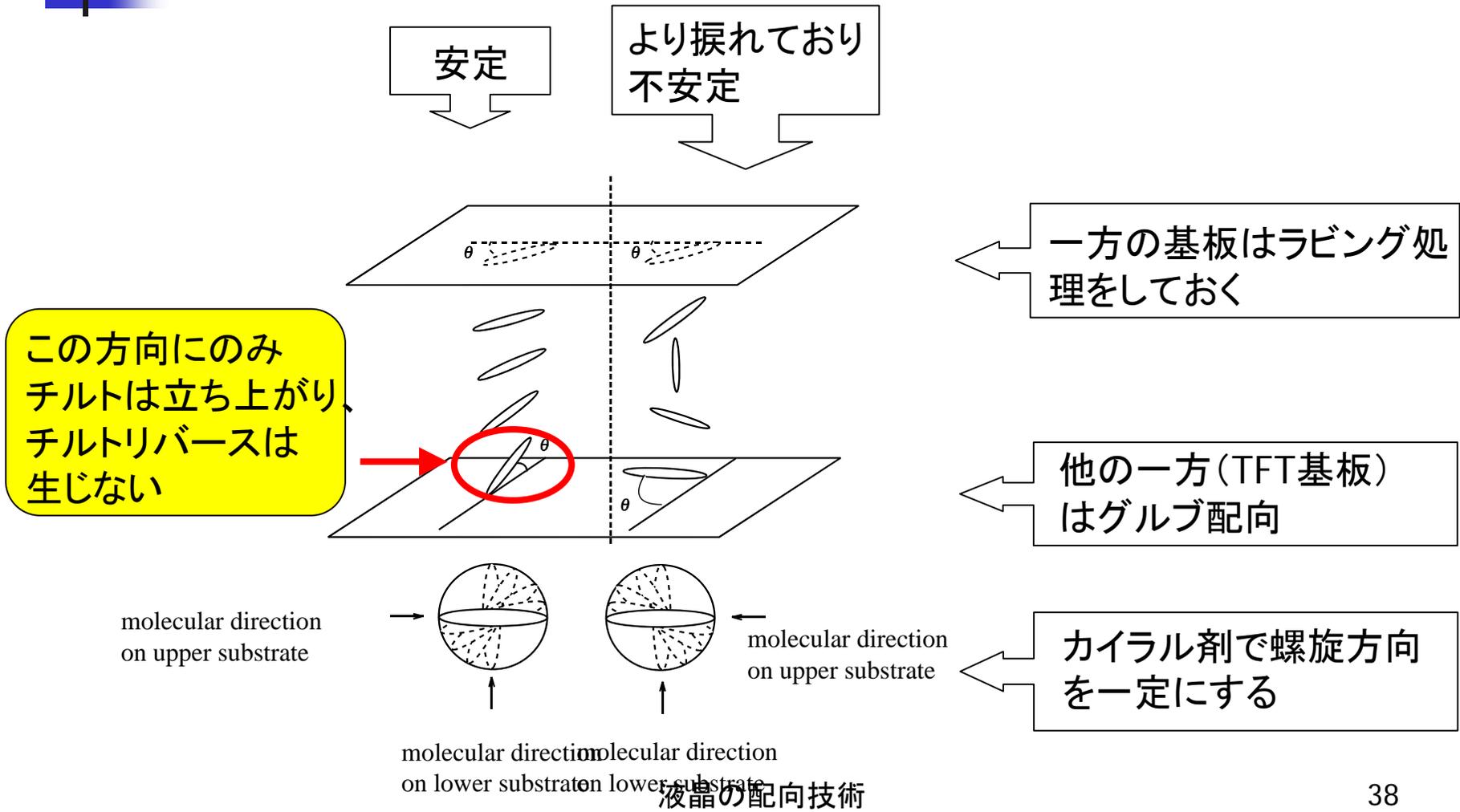


6-1-2参照



チルトリバーサスの偏光顕微鏡写真

⑤ 非対称の配向





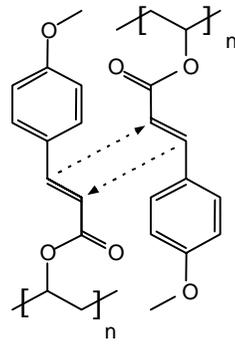
偏光の照射による配向

- ① メカニズム
- ② 2回の偏光紫外線照射でプレチルト角を決定する方法
- ③ 1回の偏光紫外線照射でプレチルト角を決定する方法
- ④ 配向分割への応用

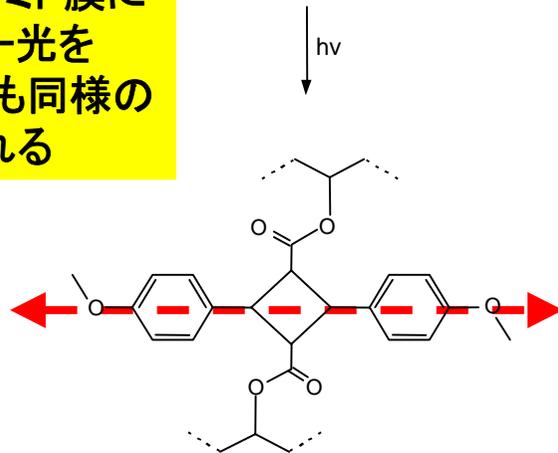
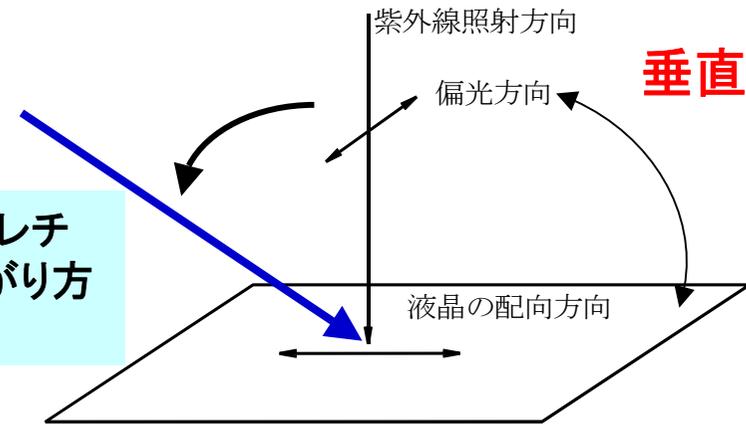
① メカニズム

偏光照射による
液晶配向膜の
形成

通常のポリイミド膜に
偏光レーザー光を
当てることでも同様の
効果が得られる

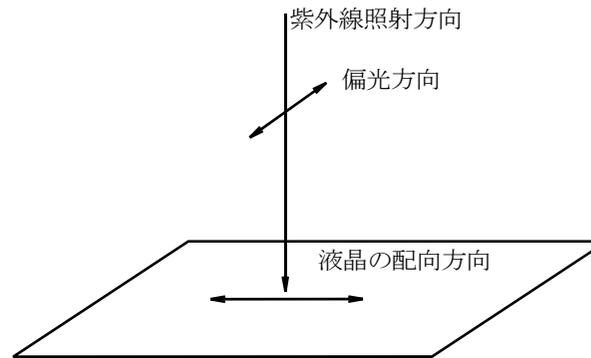


斜めにしても、プレチルト角の立ち上がり方向は決まらない

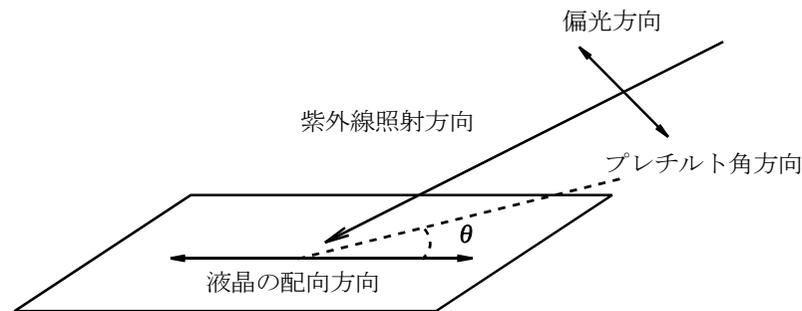
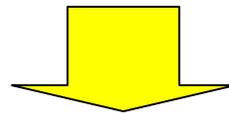


この方式の場合、グルブ配向と同じでプレチルト角の立ち上がり方向は決まらない

② 2回の偏光紫外線照射でプレチルト角を決定する方法

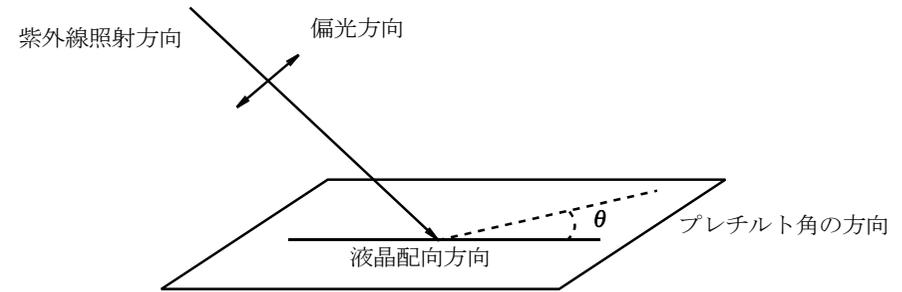
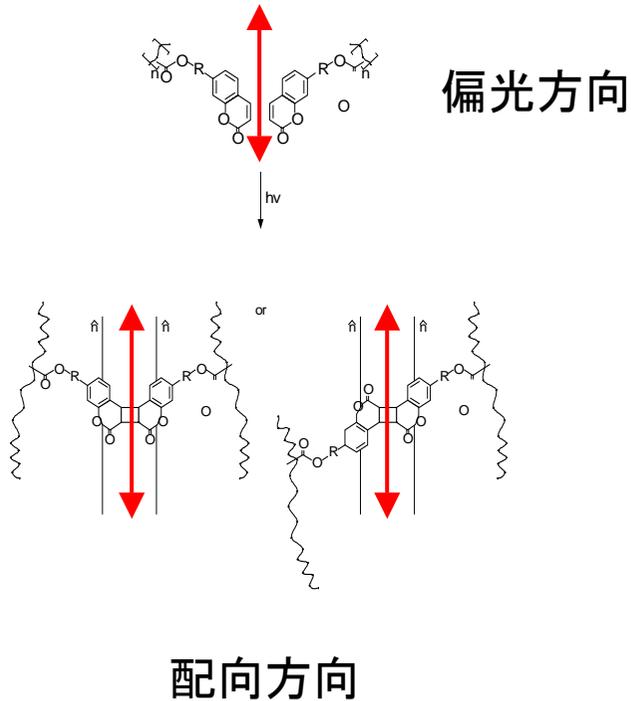


1回目の照射で、配向方向を決める

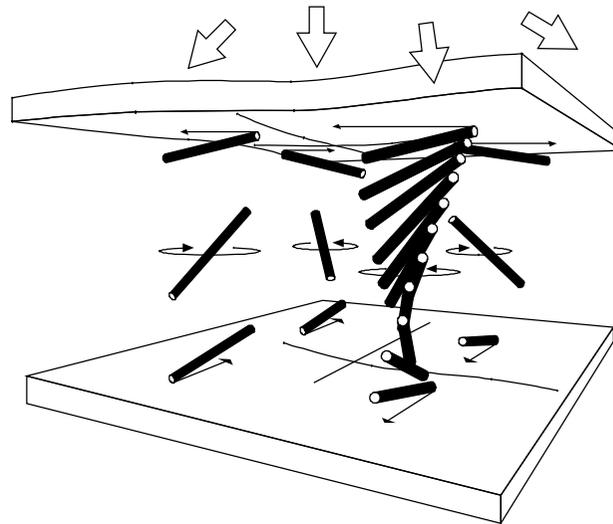


2回目の照射で、チルト角の立ち上がり方向をきめる。

③ 1回の偏光紫外線照射でプレチルト角を決定する方法



④ 配向分割への応用



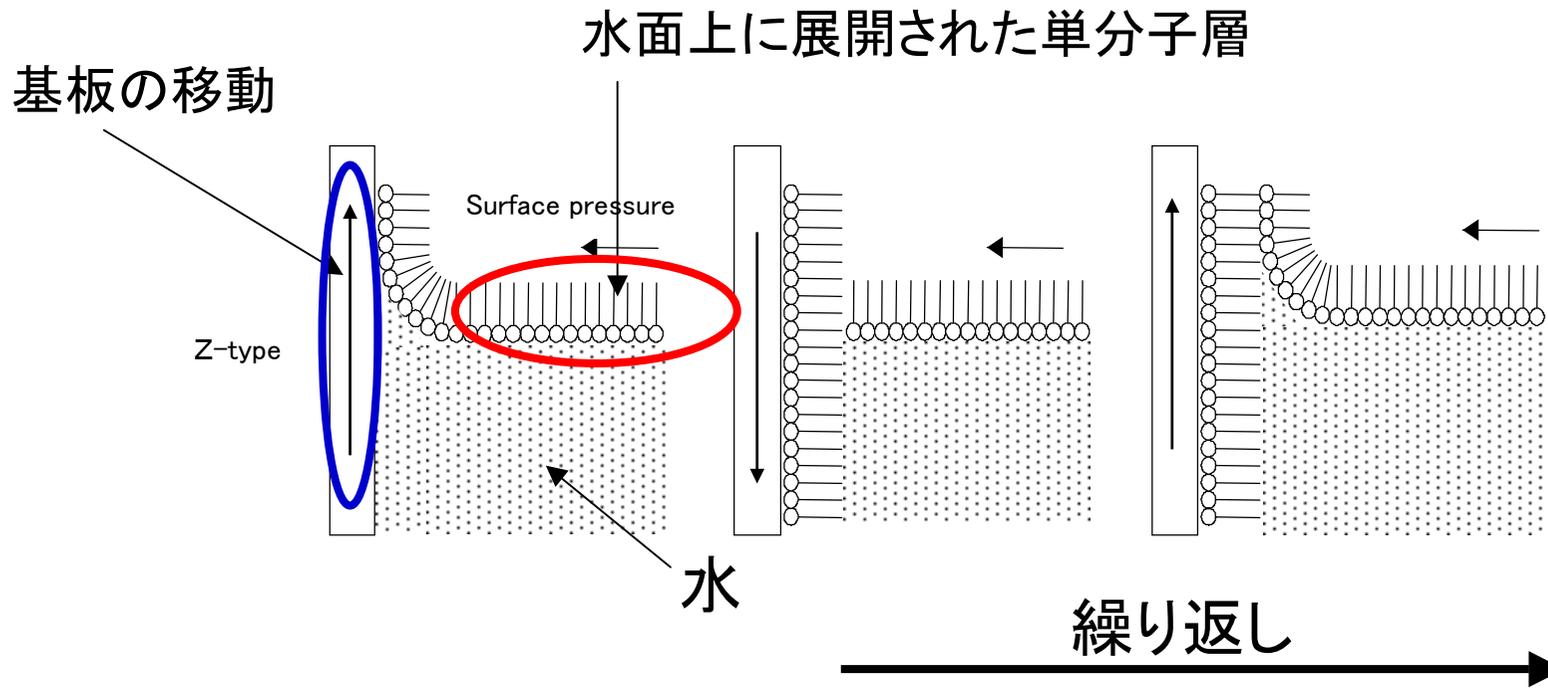
光配向を利用して、
4つの配向方向を作りこんだ例



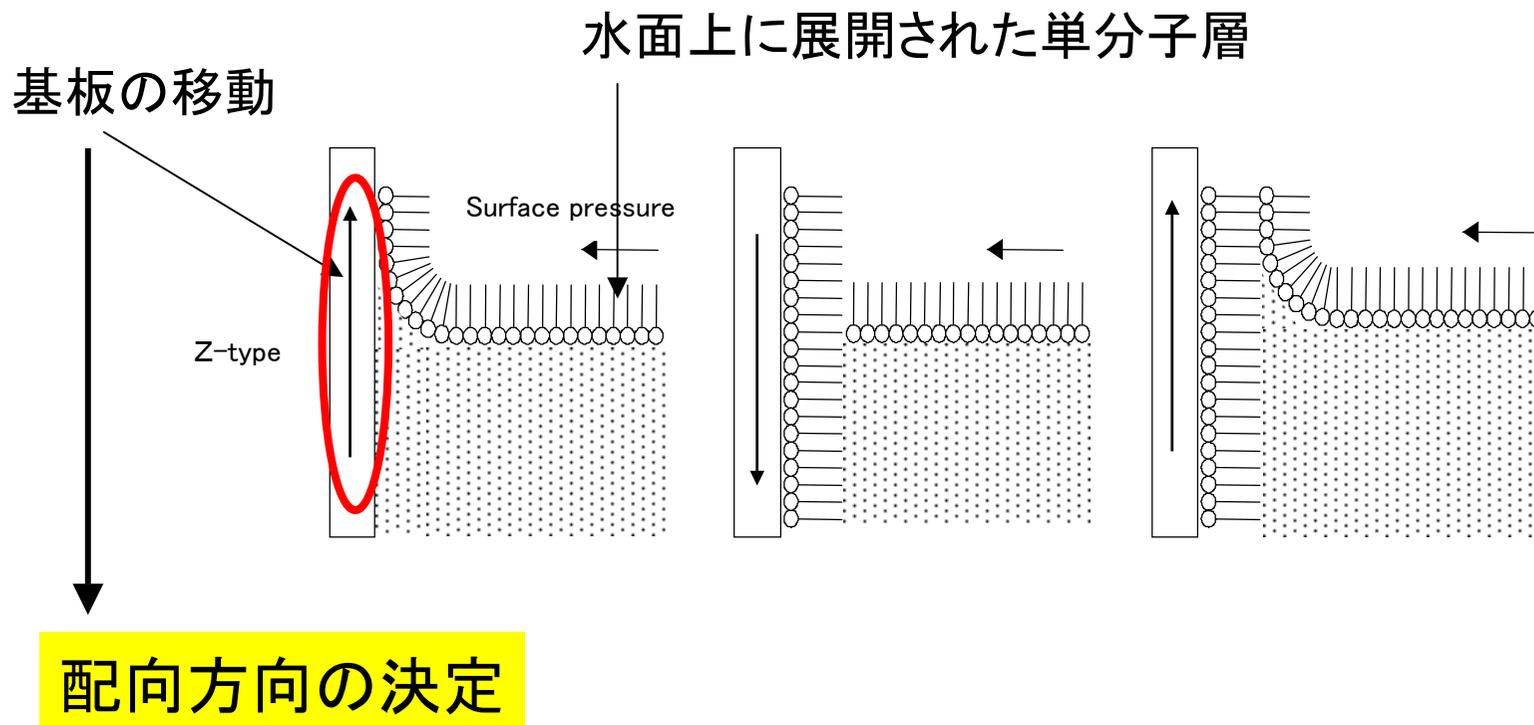
LB膜による配向

- ①LB膜の形成方法
- ②LB膜で液晶の配向方向が決まるメカニズム
- ③LB膜でプレチルト角の立ち上がり方向が決まるメカニズム
- ④ポリイミド膜でLB膜を形成する方法
- ⑥分子構造と配向性の関係
- ⑦LB膜の配向膜の利点
- ⑧FLCの焼きつき現象の解消・応答特性の改善

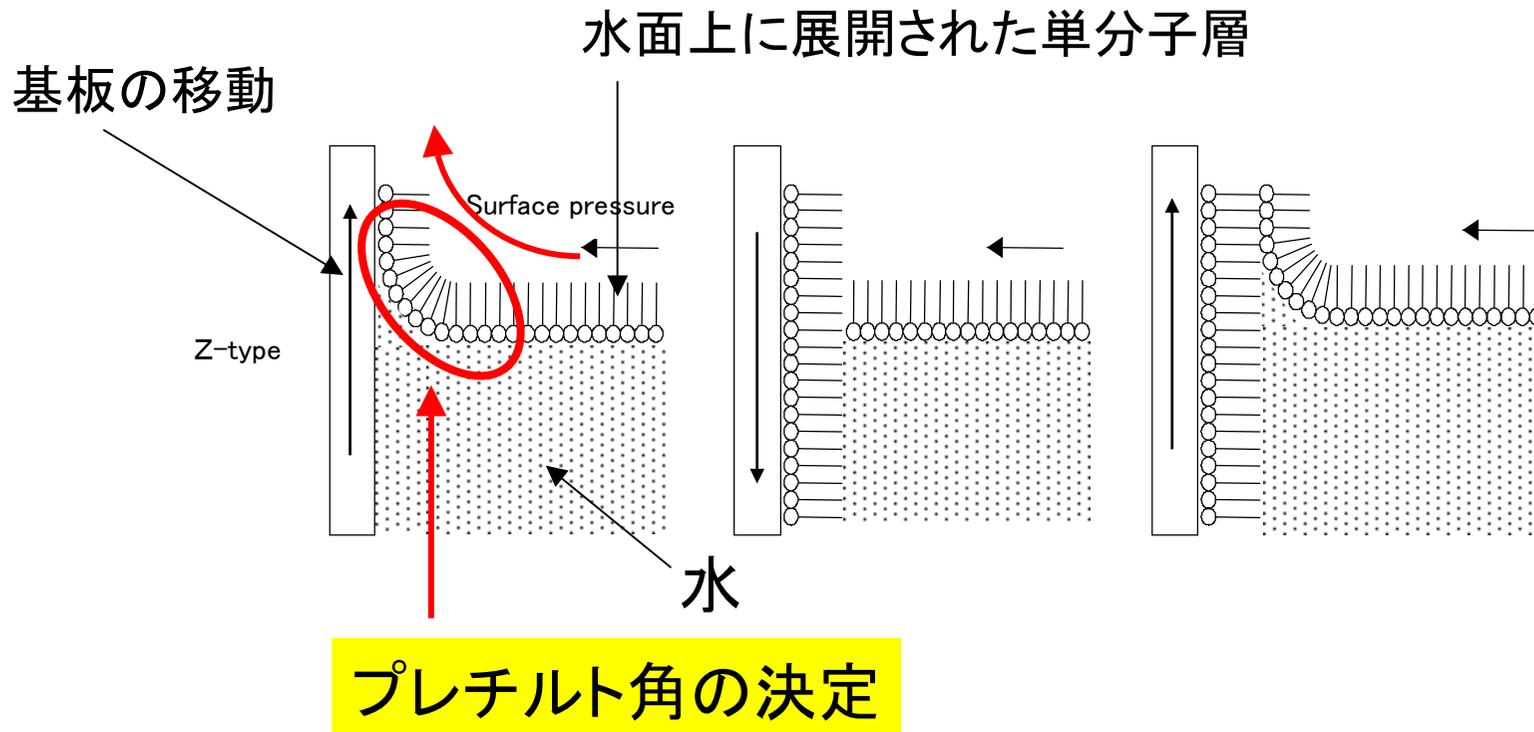
①LB膜の形成方法



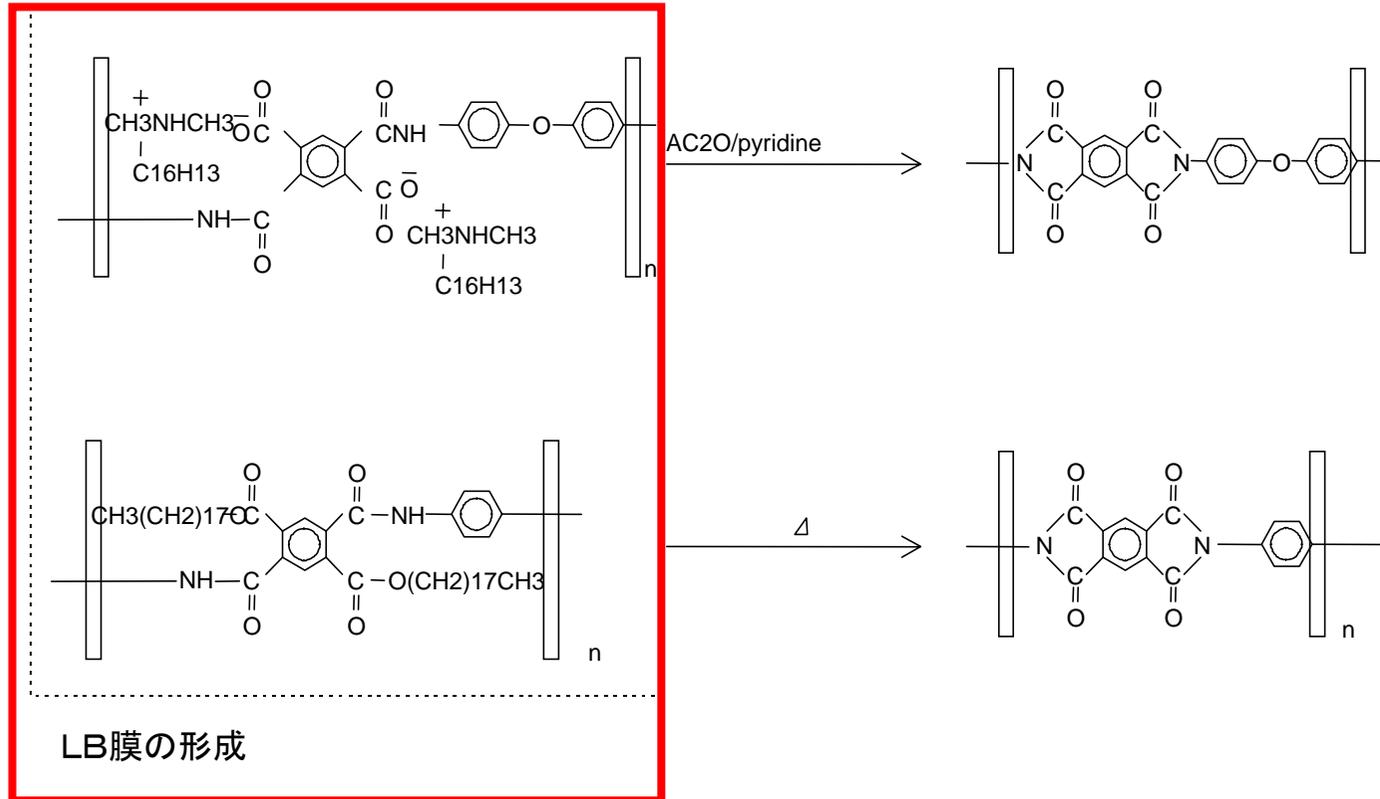
②LB膜で液晶の配向方向が決まるメカニズム



③LB膜でプレチルト角の立ち上がり方向が決まるメカニズム



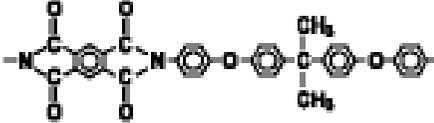
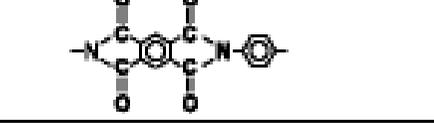
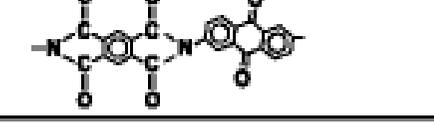
④ポリイミド膜でLB膜を形成する方法



溶液に溶けるこの状態でLB膜を形成する。

LB膜の状態で縮環反応によりポリイミドLB膜を形成する。

⑥分子構造と配向性の関係

| Molecular structures of PI LB films | UV dichroic ratio | IR dichroic ratio | TN liquid crystal cell | |
|--|-------------------|-------------------|--|---------------------|
| | | | Observation by a polarizing microscope | Degree of alignment |
| PI-1  | 1.00 | 0.97 | randomly aligned | 0.5 |
| PI-2  | 1.08 | 1.04 | randomly aligned | 0.6 |
| PI-3  | 1.11 | 0.93 | randomly aligned | 0.8 |
| PI-4  | 1.45 | 0.68 | well aligned | 60 |
| PI-5  | 2.36 | 0.41 | well aligned | 20 |

直線性が高く、剛直な分子構造ほど良好な配向が実現する。

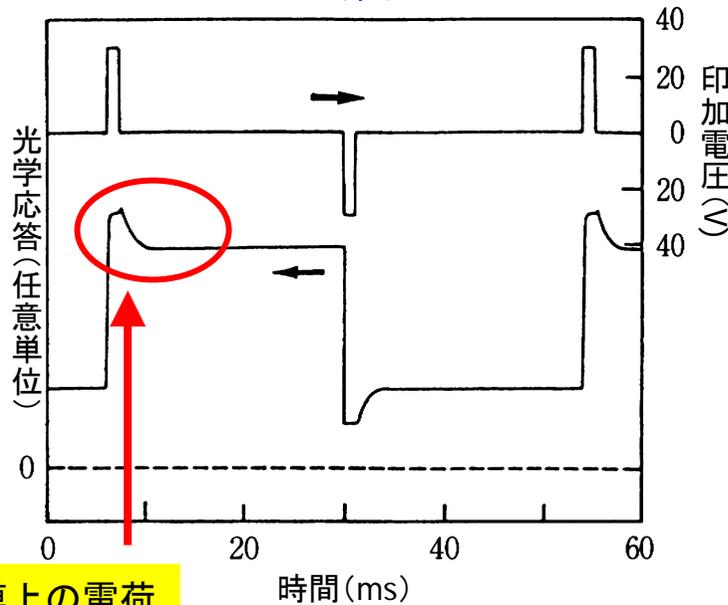
⑦LB膜の配向膜の利点

- 配向性能はポリイミド／ラビング配向膜と同等。
- 単分子層からの、超薄膜の配向膜が得られる。
 - 通常のポリイミド配向膜は数十nm。

イオンの影響が現れる事を抑え、
焼きつき等の現象を防止する。

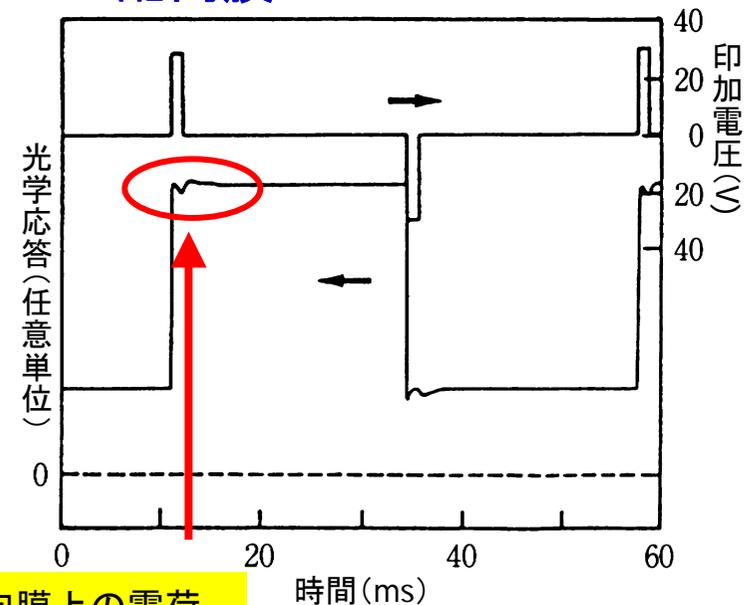
⑧ FLCの焼きつき現象の解消・応答特性の改善

ポリイミド配向膜



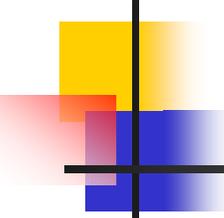
配向膜上の電荷（イオン）の影響により輝度が減少する。

LB配向膜



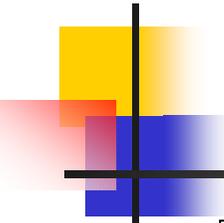
配向膜上の電荷の影響が見られない。

H.Ikeno, A. Ohosaki, M. Nitta, N. Ozaki, Y.Yokoyama, K.Nakaya, S. Kobayashi, Jpn.J.Appl.Phys.,**27**(4), L475 (1988)



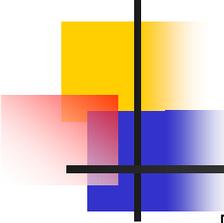
まとめ

- ラビング法
 - 実際のプロセス
 - ラビングの強さの定義
 - ポリイミド^o材料
- ラビング以外の配向方法
 - 表面の化学処理・斜方蒸着
 - グルブ配向・偏光照射・LB膜



配向状態の評価方法

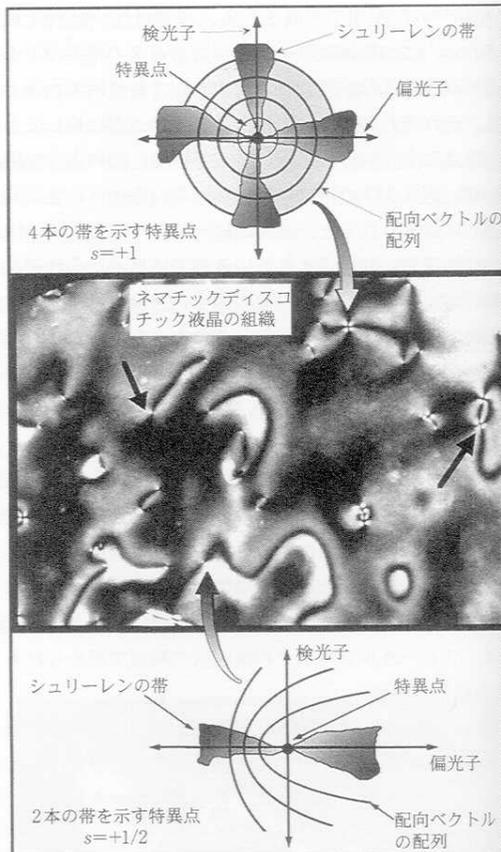
- 配向欠陥の観察
- コントラストでの評価
- 配向秩序度の評価



配向欠陥の観察

- 液晶の代表的欠陥
 - 配向処理をしていない場合
- ディスプレイで観察される欠陥
 - ① ツイストリバーズ
 - ② チルトリバーズ
 - 電極付近で観察されるチルトリバーズ

液晶の代表的欠陥(1)

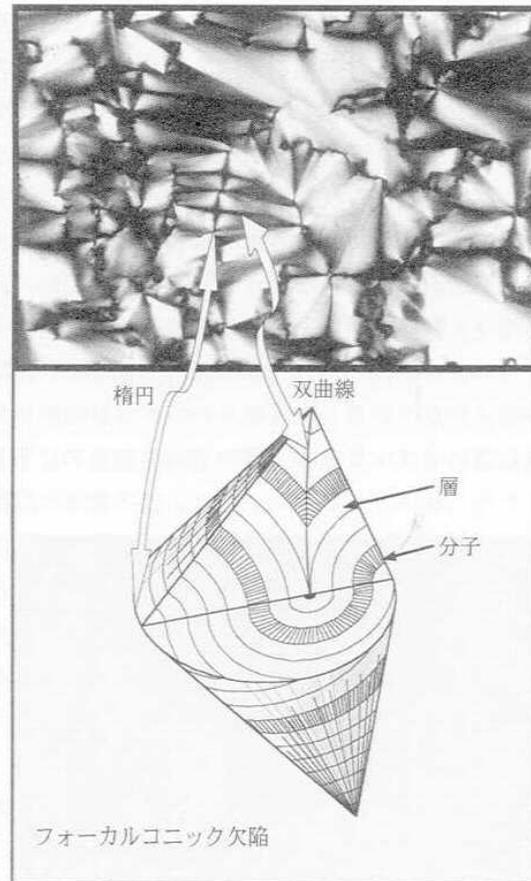


シュリーレン組織

- TN液晶等のネマティック液晶で観察される
- 配向処理をしていない液晶で観察される
- 液晶パネルでも程度のひどい配向状態で観察される場合がある。

W.J.Goodby, A.J.Slaney, 高頭 液晶便覧(丸善), p117 (2000)

液晶の代表的欠陥(2)



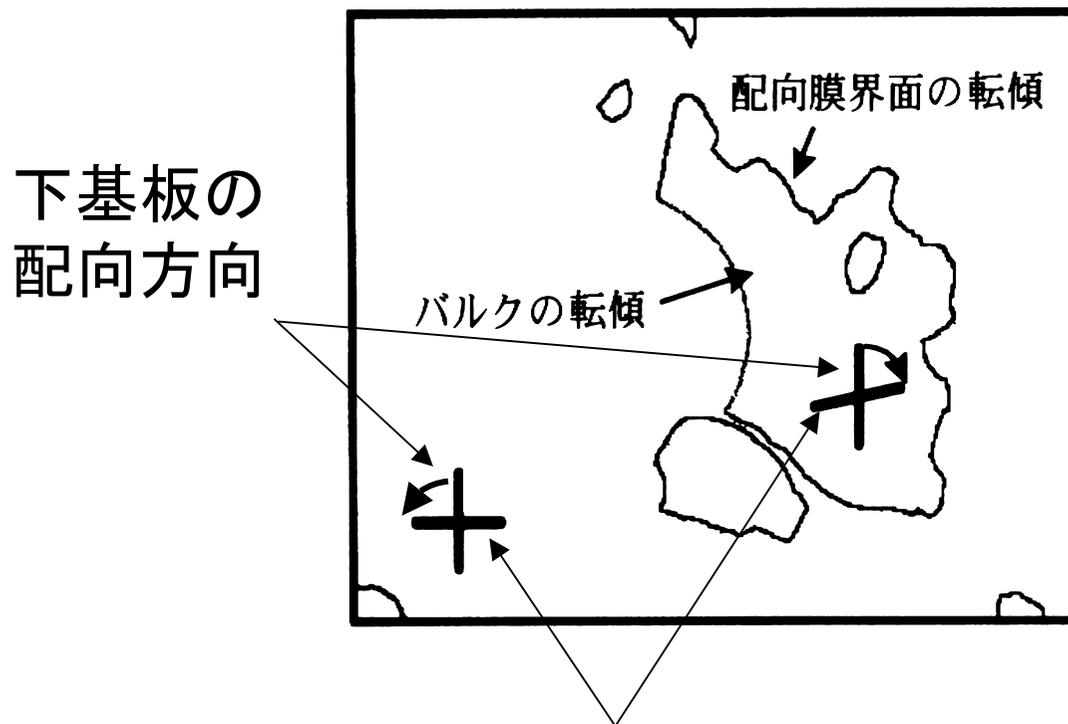
フォーカルコニック欠陥

- 層構造を持つ液晶(スメクティック液晶・コレステリック液晶)で発現。
- 強誘電性液晶の配向がくずれた時観察される。
- コレステリック液晶の螺旋構造は層構造として振舞う。

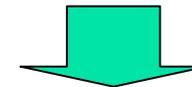
W.J.Goodby, A.J.Slaney, 高頭 液晶便覧(丸善), p117 (2000)
液晶の配向技術

LCDで観察される欠陥 (1)

① ツイストリバーース



液晶材料の捩れる向きが逆になる



防止策

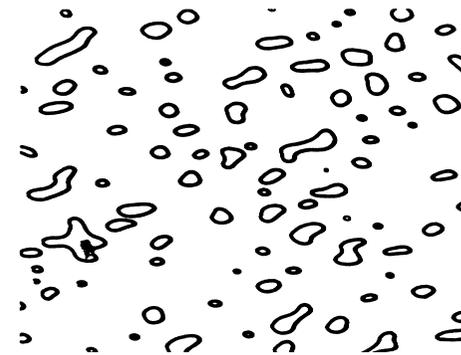
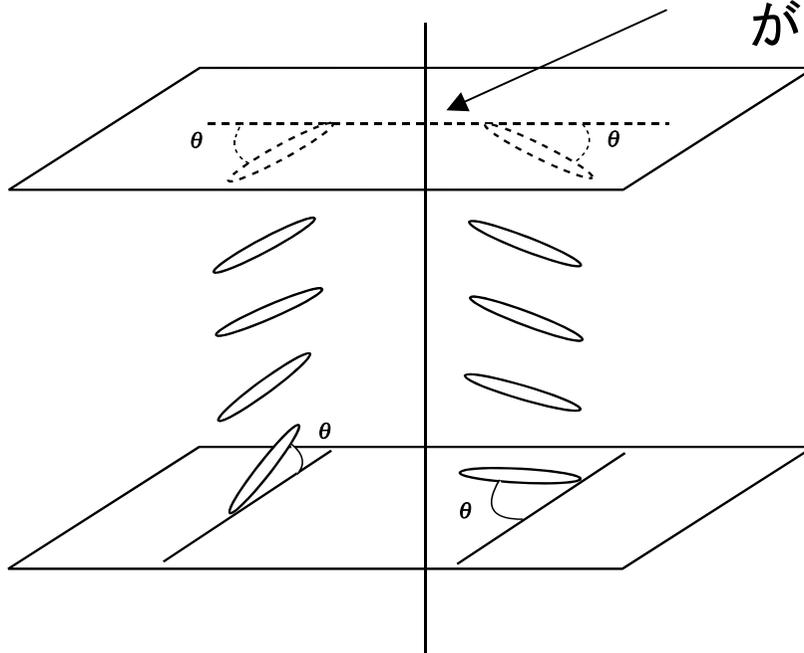
- ①カイラル剤の添加
- ②大きめのプレチルト角の適応

上基板の配向方向

LCDで観察される欠陥 (2)

■ ② チルトリバーズ

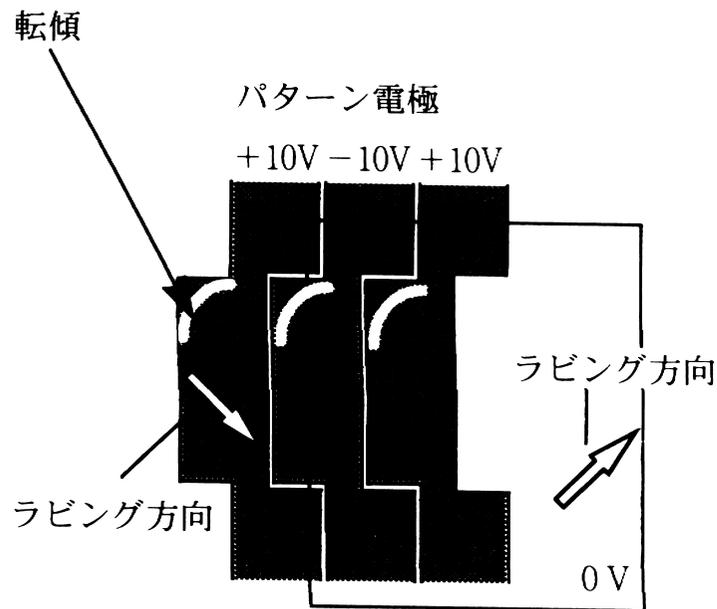
プレチルト角の立ち上がり方向が逆になる。



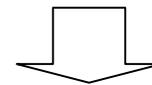
通常発生するチルトリバーズの偏光顕微鏡観察

LCDで観察される欠陥 (3)

■ 電極付近で観察されるチルトリバーサス



電極近傍で電気力線の向きが横を向くことで発生する

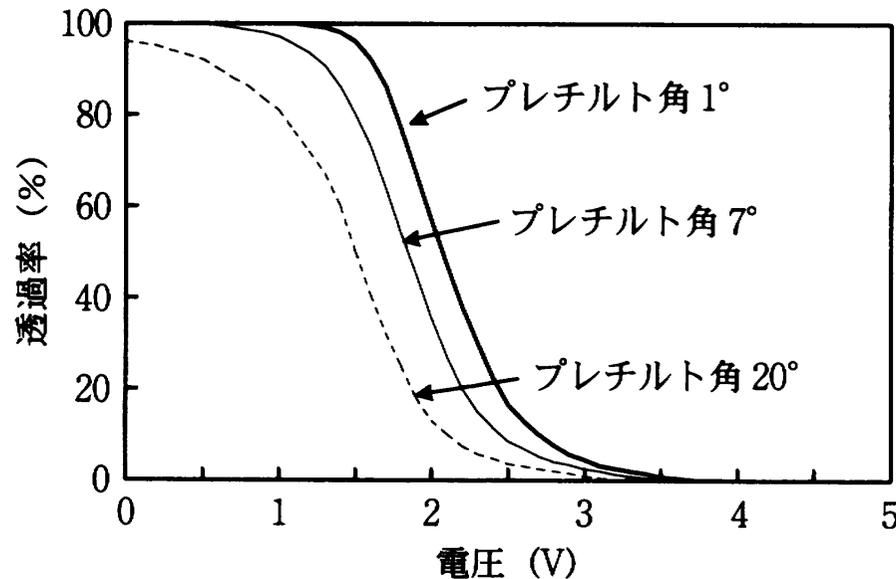


プレチルト角を大きく
することで防止
See 8-1-2

電極近傍で観察される
チルトリバーサス

コントラスト

V-Tカーブ・コントラスト



坂本・春原 液晶便覧(丸善) p227 (2000)

開発の現場で、最も一般的な配向状態の定量化方法。

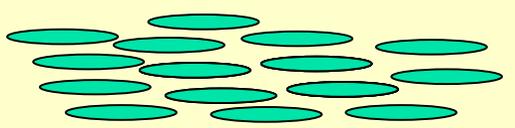
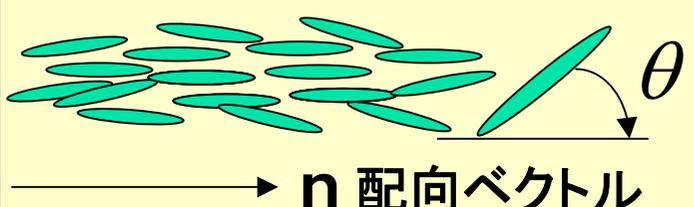
- 配向膜の汚染でプレチルト角が不均一になる。
- プレチルト角が変わることにより、VTカーブが変化する。
- この現象は見た目はイオン性不純物の混入によるVTカーブの変化と区別しにくい。

欠点 →

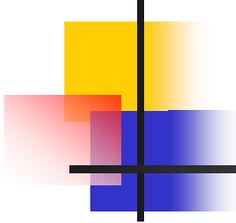
配向秩序度の定義

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$$

<>は単位体積当たりの分子全体についての平均値をあらわす。

| | |
|---|-----------|
|  | S=1 |
|  | S=0.4-0.6 |
|  | S=0 |

- 液晶材料の配向の秩序は配向秩序度Sで表現できる。
- 完全に1方向に揃った場合S=1であり、ランダムな場合S=0である。
- ネマティック液晶では、0.4から0.6の値をとる。



二色性比からの計算 (1)

$$S = \frac{D - 1}{D + 2}$$

D は液晶セルの二色性比で、

$$D = \frac{\ln T_{//}}{\ln T_{\perp}}$$

から求められる。

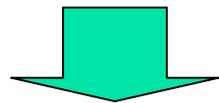
$T_{//}, T_{\perp}$ は偏光に対して、配向方向を水平・垂直にした場合の透過率を表す。

- 液晶セルの二色性比を利用することで、配向秩序度を算出することができる。
- 二色性比は偏光方向に対して、配向方向を平行・垂直にした場合の偏光の透過率の測定から求めることができる。

二色性比からの計算 (2)

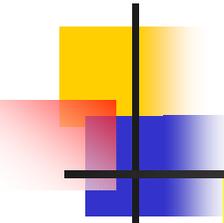
二色性色素の応用

$$2 \text{ 色性比}(R) = \frac{\text{色素吸収} //}{\text{色素吸収} \perp}$$



$$S = \frac{R - 1}{R + 2}$$

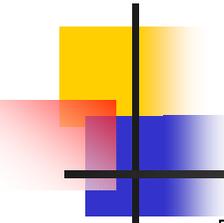
- 二色性色素を液晶に溶かしたゲストホスト液晶を使用して算出した、2色性比(R)を用いて、配向秩序度を求めることが多い。
- Rそのもので、配向性を比較する場合がある。



まとめ

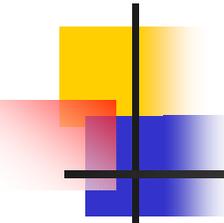
配向状態の評価方法

- 欠陥の観察
 - 配向していない液晶の欠陥
シュリーレン組織・フォーカルコニック欠陥
 - 配向した状態の欠陥
ツイストリバーサス・チルトリバーサス
- コントラスト
- 配向秩序度
 - 2色性比でも代用可能



配向膜の評価方法

- 配向膜の電気特性の評価
- AFMによる表面形状の観察
- 表面エネルギーの測定
- 光学リタレーションの測定
- プレチルト角の測定



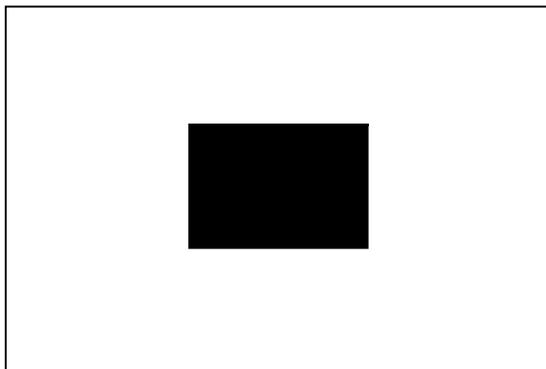
配向膜の電気特性の測定

- 焼きつき
- 電圧保持率
- 残留DC

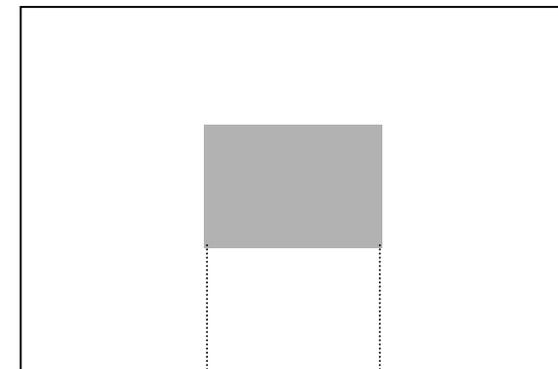
全てセルの状態での測定。
その為、液晶材料等の
条件に十分注意を払う
必要がある。

焼きつき

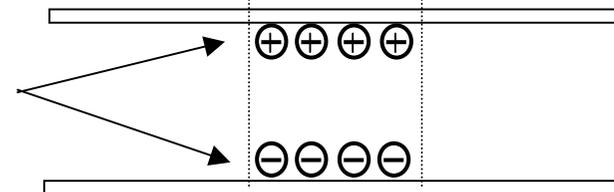
最も重要な信頼性試験



NWで一部黒表示
通常実パネル
ダミーセルの場合
もある



イオン性不純物による
電氣的二重層の形成



目視・輝度測定で評価

電圧保持率(1)

イオン性不純物を溶け出さないことの保証

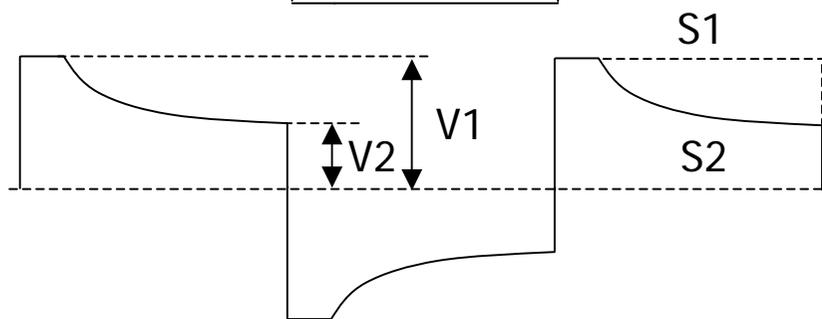
通常は99.XX%



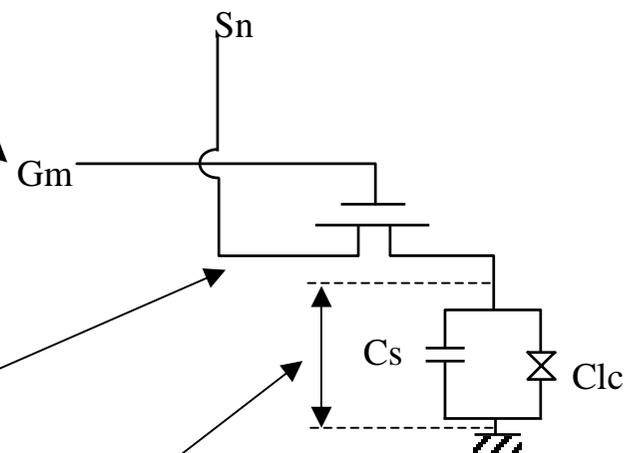
ゲート線



信号線



液晶

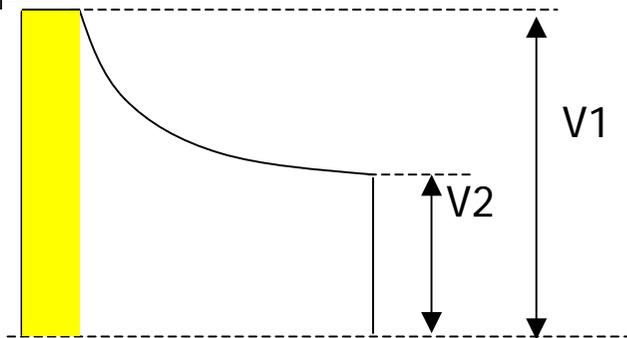


TFT-LCDの等価回路

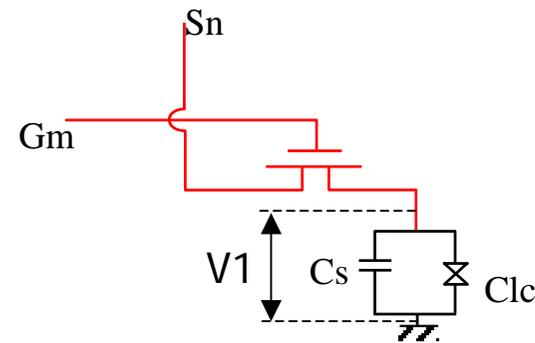
$$\text{電圧保持率} = \frac{V2}{V1} \quad \text{or} \quad \frac{S2}{S1}$$

液晶の

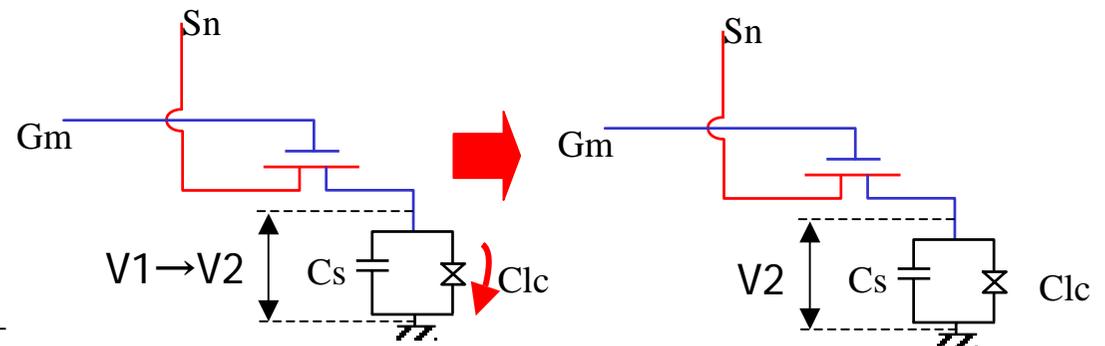
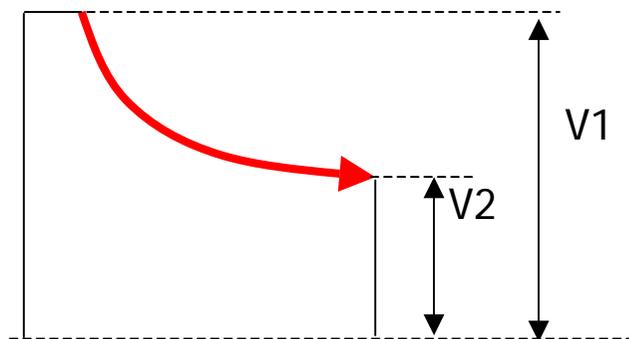
電圧保持率(2)



ゲートが開き
信号電圧がそのままかかる

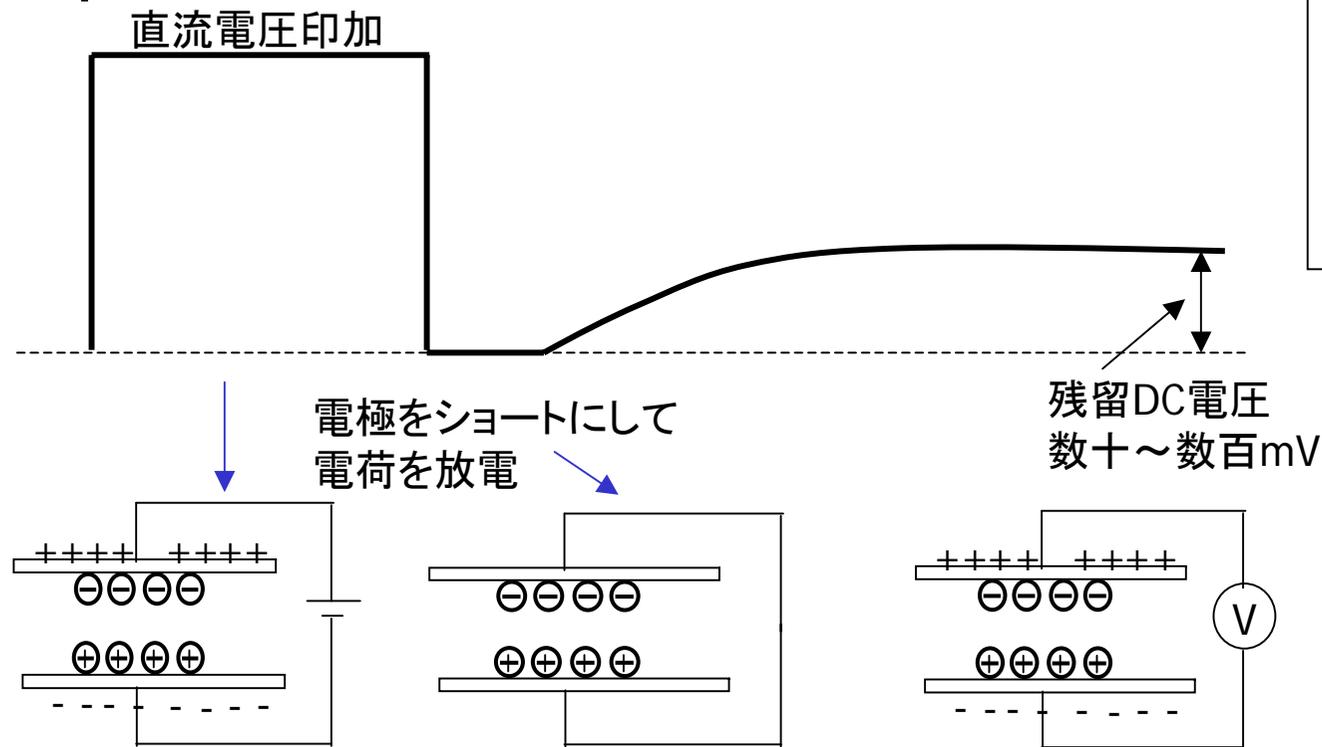


配向膜の評価
の場合は他の
構成要素は全て
等しくして比較
する。

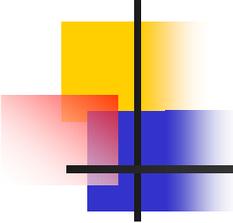


液晶内のイオン性
不純物によるリーク

残留DC



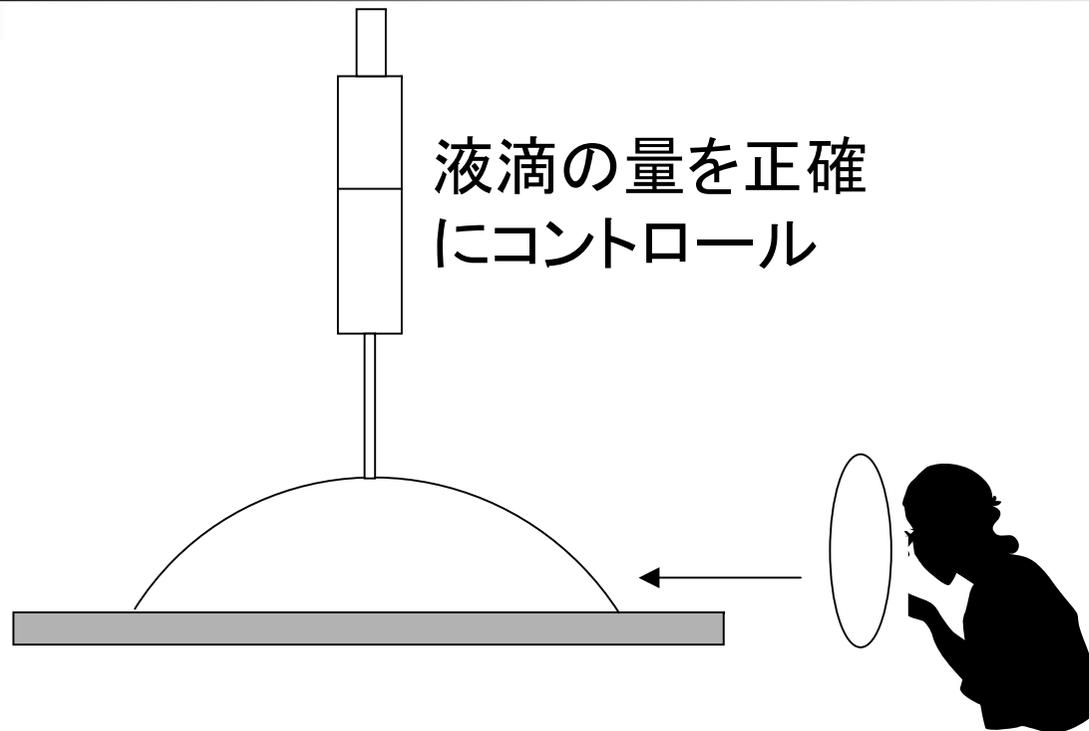
- 焼きつきの引き起こしやすさの目安として使用。



表面エネルギー

- 接触角の測定
- 臨界表面張力を求める
- FCK則
- 水滴付着法

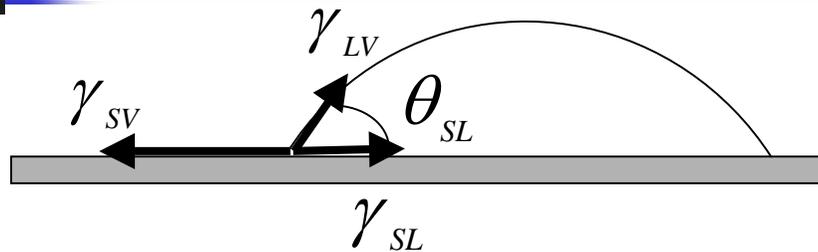
接触角の測定



液滴の形状を観察。市販の装置では自動的に接触角を計算してくれる。

液晶の配向技術

臨界表面張力を求める



$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta_{SL}$$

表面張力

γ_{SV} 固-気間 (直接の測定不可)

γ_{SL} 固-液間 (液体に依存する)

γ_{LV} 液-気間 (利用可能)

γ_{LV} の分かった液体数点での θ_{SL} を測定し、 $\cos \theta_{SL} = 1$ に外挿する。

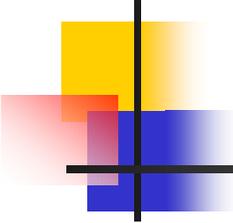
その際の、

$$\gamma_c = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$$

を、臨界表面張力と呼ぶ。

接触角が0になる液体の表面張力に相当する。

表面張力に関しては、
J.Congnard, Mol. Cryst. Liq. Cryst.
Ser., (1) 1 (1982)
に詳細な表がある。



FCK則

F C K 則 (Friedel-Creagh-Kmetz 則)

| | |
|--------------------------|------|
| $\gamma_c < \gamma_{lc}$ | 垂直配向 |
| $\gamma_c > \gamma_{lc}$ | 水平配向 |

γ_c 臨界面張力

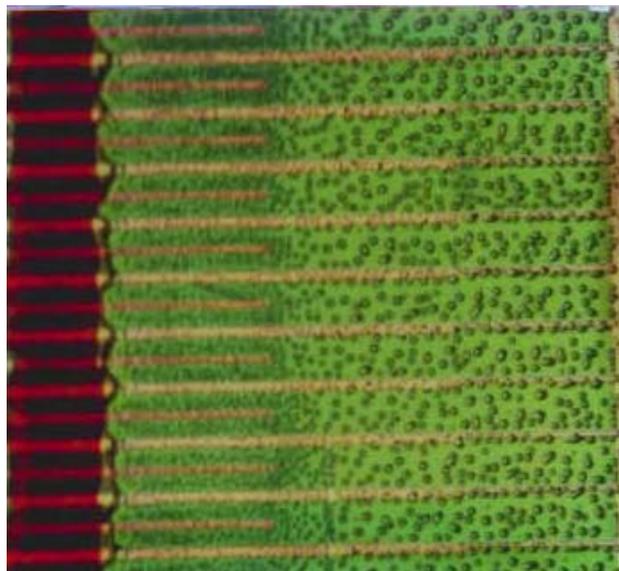
(固体のぬれやすさの目安)

γ_{lc} 液晶物質の表面張力

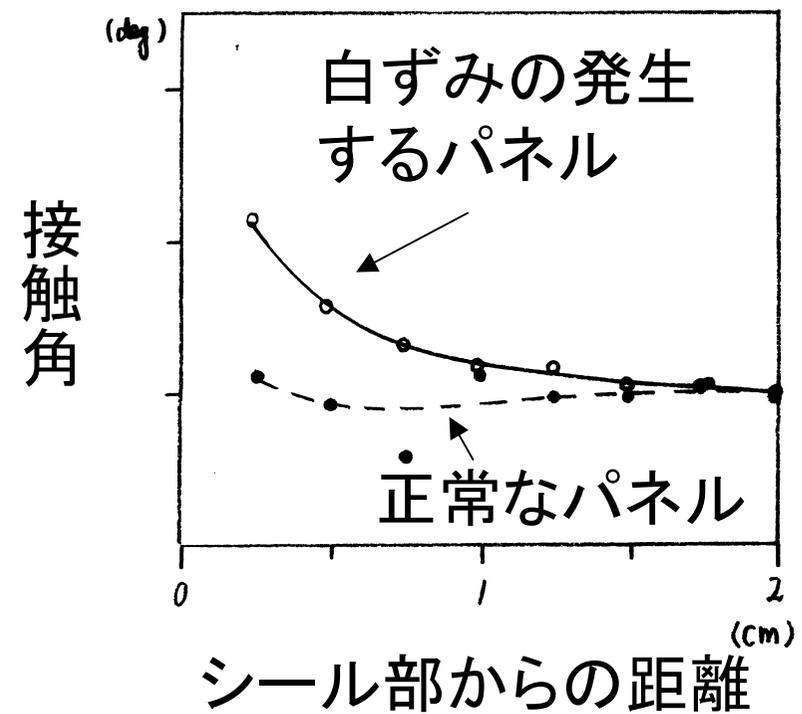
γ_c は、 $\cos \theta = 1 - b(\gamma - \gamma_c)$ (b は定数で通常 0.03 から 0.04)
において、 $\cos \theta = 1$ となる γ の値 (接触角が 0 となる液体の表面張力)
で定義される。

接触角の応用例

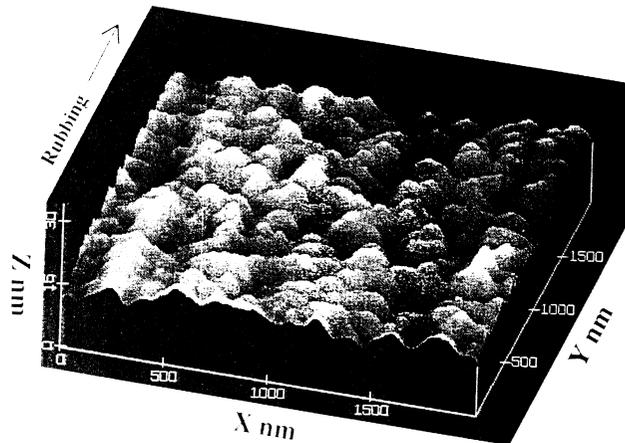
■ 配向膜の汚染の分析方法



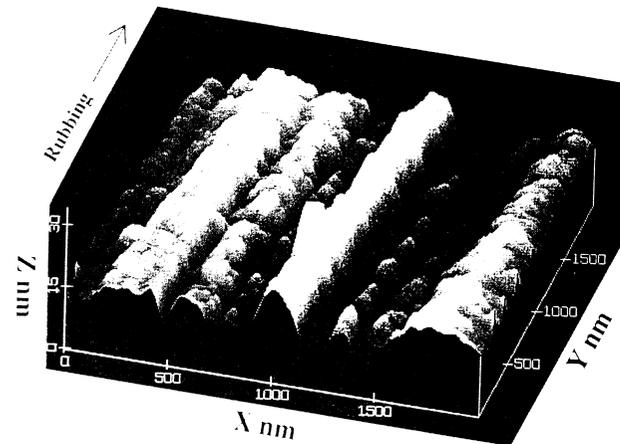
周辺部の水滴の形成
の仕方の観察



AFMによる表面形状の観察



アルキル側鎖のないPIの
ラビング後のAFM像



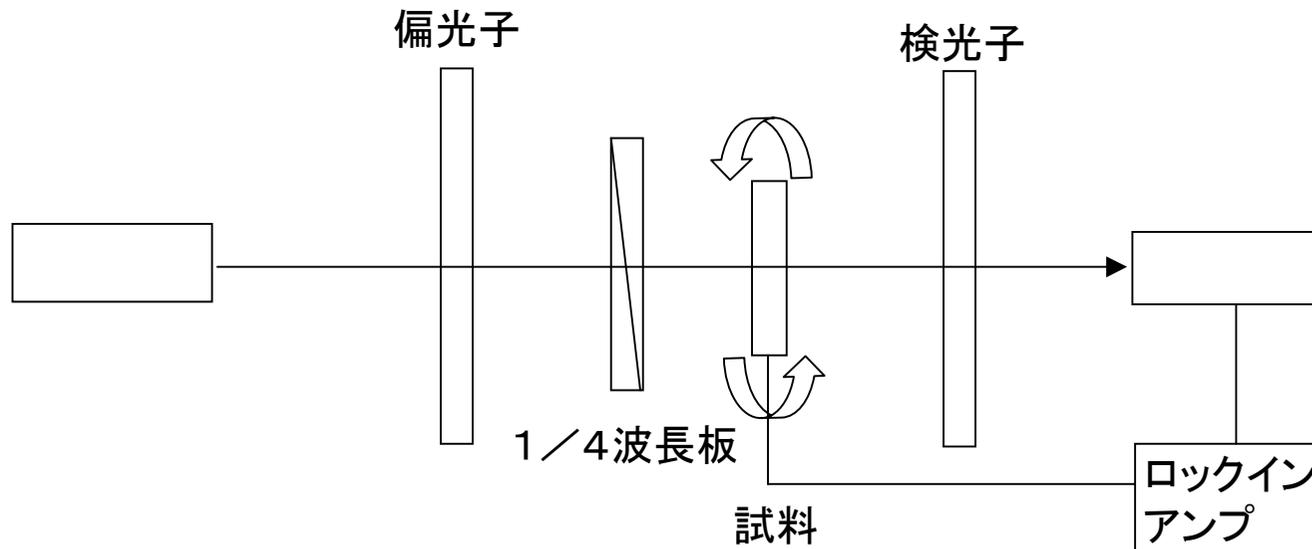
アルキル側鎖のあるPIの
ラビング後のAFM像

D.-S. Seo et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 231, 95 (1993)

- ポリイミドの種類によっては、ラビングによる形状の変化を観察することができる。

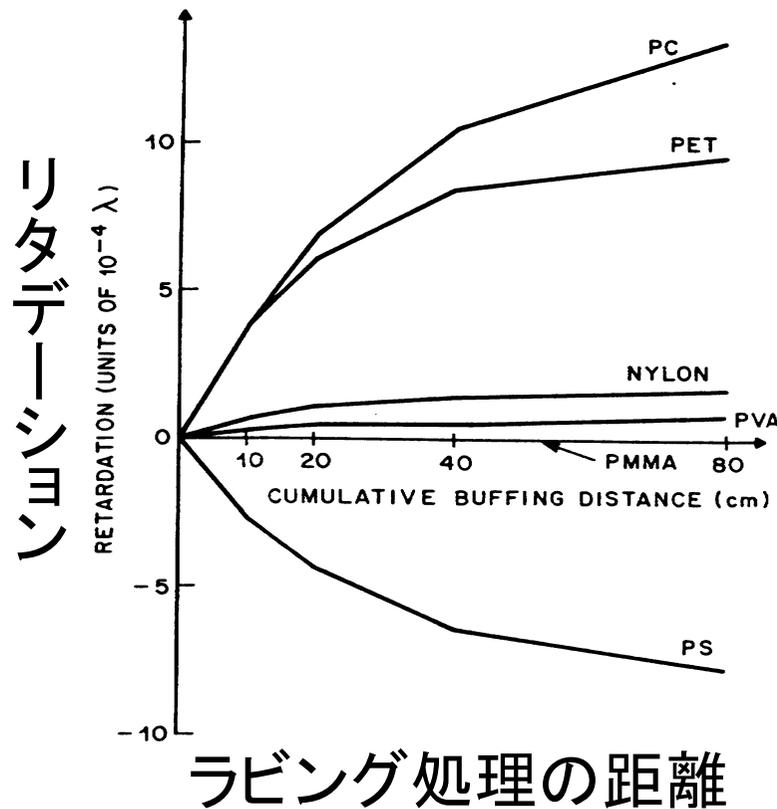
光学リタレーションの測定

配向膜のリタレーションの測定



J.M.Geary, J.W.Goodby, A.R. Kmetz, J.S.Patel J.Appl. Phys. 62(10)4100(1987)
の記述を簡略化した。

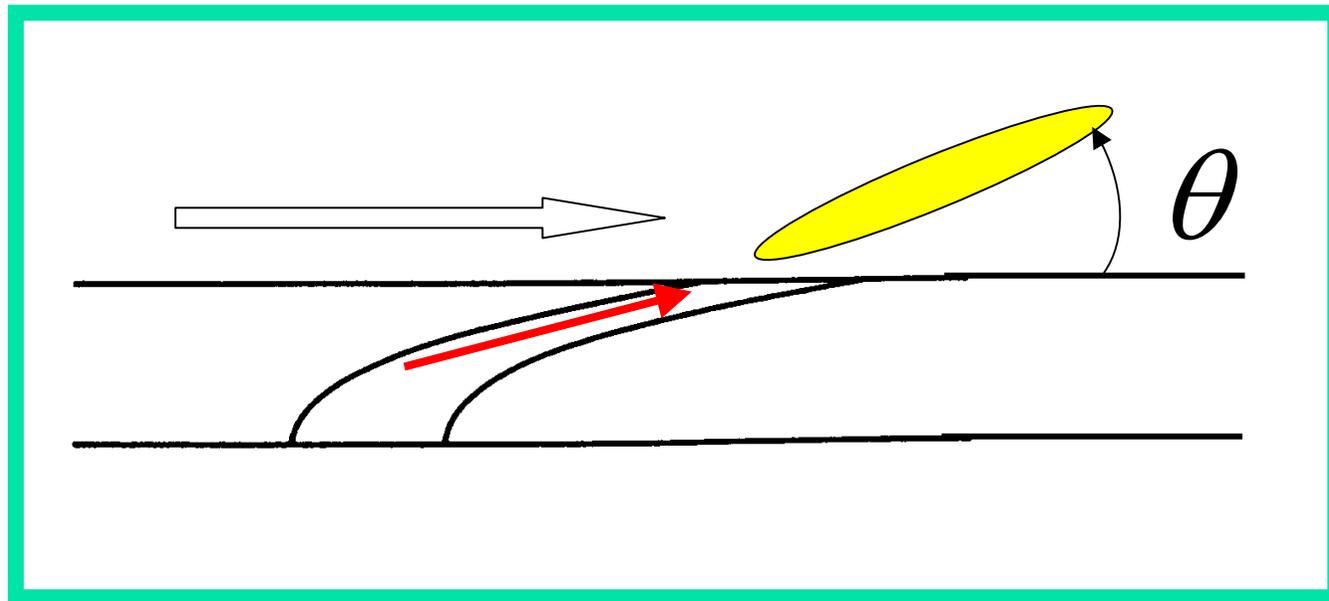
光学リタデーシヨンの測定結果



- リタデーシヨンはラビング強度（ラビング処理の距離）とともに上昇し、飽和する。
- $PC > PET > NYLON > PVA > PMMA$
- PS(ポリスチレン)は、ラビング処理と直交する方向にリタデーシヨンを生じる。

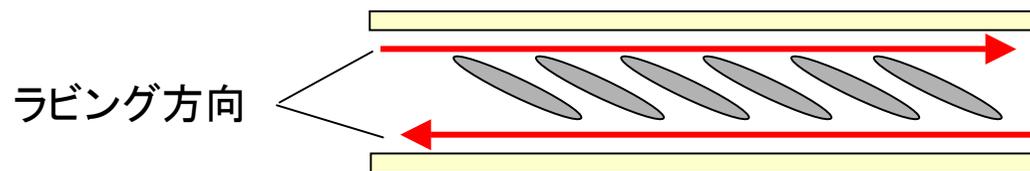
プレチルト角の測定

- 復習

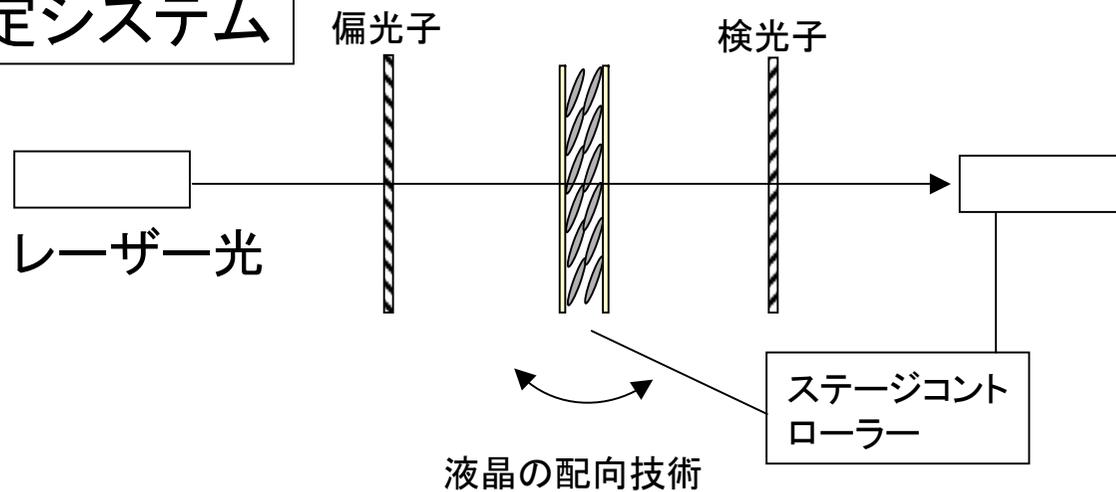


クリスタルローテーション法

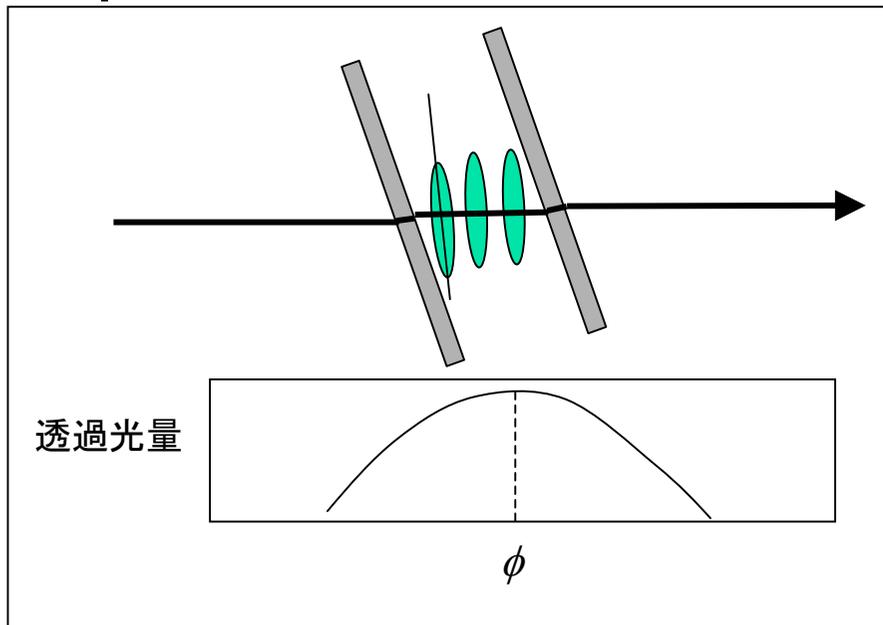
測定のための試料



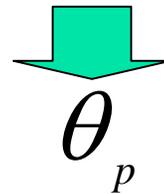
測定システム



クリスタルローテーション法



光が配向軸に垂直に進むとき極大となる



$$I = \frac{1}{2} \sin^2 \frac{\Gamma}{2}$$

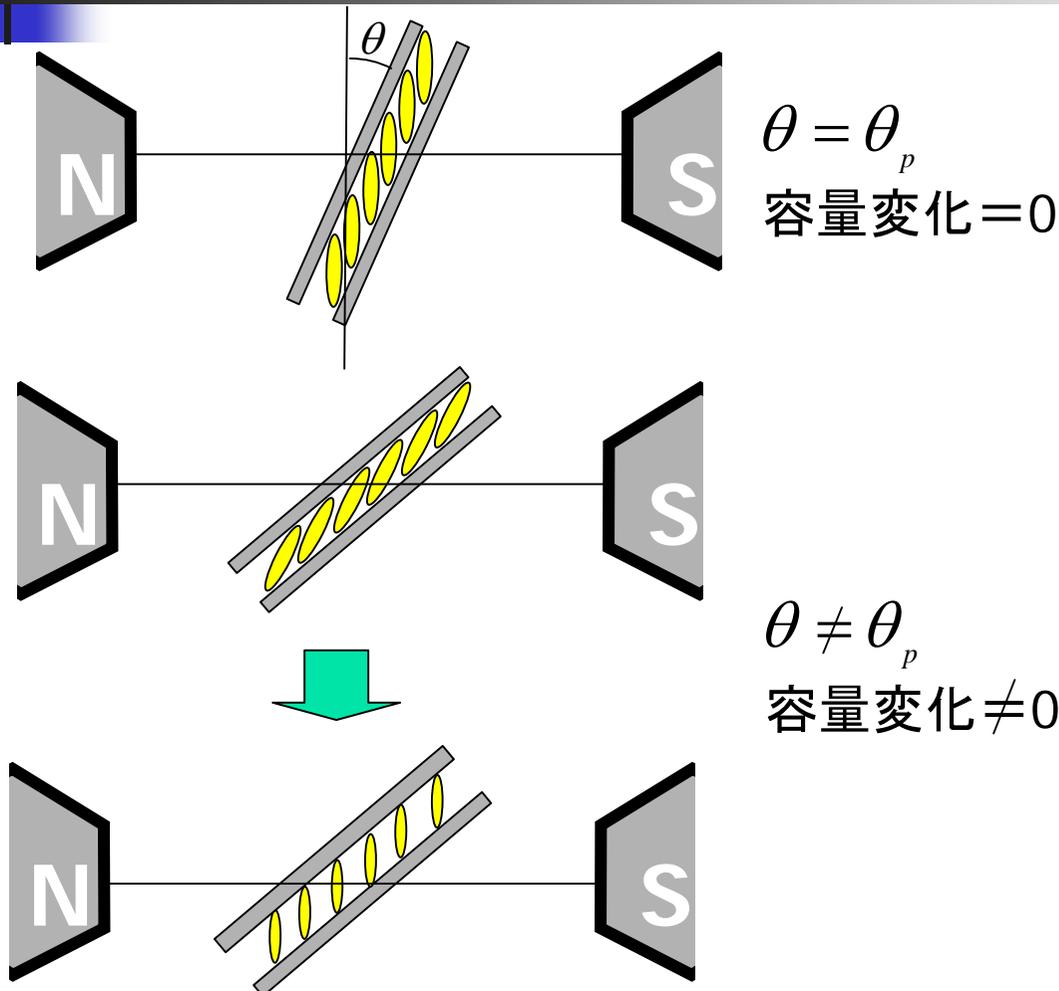
$$\Gamma = \frac{2\pi}{\lambda} d \frac{1}{c^2} (a^2 - b^2) \sin \theta_p \cos \theta_p \sin \phi$$

$$+ \frac{1}{c} \sqrt{1 - \frac{a^2 b^2}{c^2} \sin^2 \phi} - \frac{1}{b} \sqrt{1 - b^2 \sin^2 \phi}$$

$$a = \frac{1}{n_e} \quad b = \frac{1}{n_o} \quad c^2 = a^2 \cos^2 \theta_p + b^2 \sin^2 \theta_p$$

現在は自動で簡便に算出するシステムが市販されている。

磁場中での容量測定

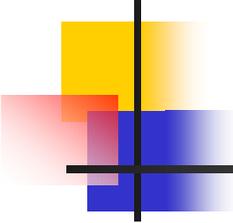


■ 長所

- 補正を必要とせず直接値を読み取れる。
- 液晶の光学パラメーターが不要。

■ 短所

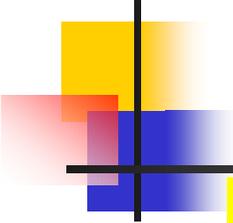
- 装置が大掛かり



その他の評価手法

- 赤外線吸収スペクトル
 - R.Arafune et al. Phys. Rev. E. **58**, 5914 (1998) 等
- SHG
 - Y. Kinoshita et al. Jpn.J.Appl.Phys.**37**,4124(1998) 等
- X線散乱
 - M.S.Toney et al. Nature 374, 709 (1995) 等
- NEXAFS
 - Y. Ouchi et al. Physica B 308/209, 407 (1995) 等

長谷川雅樹 液晶配向の基礎、応用、プロセス48-57(2002)



まとめ

配向膜の評価方法

- 配向膜の電気特性の評価
 - 焼きつき・電圧保持率・残留DC
- 表面エネルギーの測定
 - 臨界表面張力・FCK則・汚染の検出方法
- AFMによる表面形状の観察
- 光学リタレーションの測定
- プレチルト角の測定
 - クリスタルローテーション法・磁場法