

可溶性ポリイミドの液晶配向膜への応用

日本合成ゴム株式会社
四日市研究所
松木 安生

1. はじめに

液晶表示素子 (LCD) は消費電力が小さいこと、小型化及びフラット化が可能であることなどの特性を有している。また、工業的生産が容易であること及び軽薄短小化の時代的要請に適応したディスプレイであることから、時計、TV、ワードプロセッサなどのディスプレイに採用され、広く市場に普及している。

LCDの中で特に、画素の駆動に薄膜トランジスター (TFT) を用いるアクティブマトリクス (A/M) TN型LCDは、ブラウン管 (CRT) 並の高画質が得られること及び大面積化が可能であることから、CRTに変わる最有力候補と考えられている。このLCDを構成する要素の中で、液晶配向膜は液晶分子と直接接すること、及び液晶分子の配向特性を支配することから、特に重要なキーマテリアルの一つと考えられている。

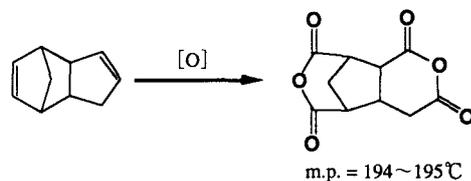
本報では、初めに液晶配向膜の要求特性¹⁻⁷⁾を述べ、さらに筆者らの研究室で得られた有機溶媒可溶性ポリイミドの液晶配向膜への応用研究について紹介したい。

2. 液晶配向膜への要求特性

液晶配向膜は、LCDの中で液晶と直接接する材料として早くから種々の研究が行われた⁸⁾。液晶配向膜への主要な要求特性を表1に示す。液晶配向膜への要求特性としては大きく、低温焼成性 (液晶配向性)、プレチルト角、電気特性などが挙げられ、LCDの表示方式によって各要求値は大きく異なる。以下、各要求項目毎に液晶配向膜の現状について述べる。

表1 液晶配向膜への要求特性

項目	要求値
低温焼成性	200℃以下 (カラーLCD)
プレチルト角	2~4° (TN) 4~7° (STN)
電気特性	高電圧保持率 (A/M TN) 低残像 (TN, STN)



式1 テトラカルボン酸二無水物の合成法

3. 液晶配向膜の低温焼成化

液晶配向膜として従来から用いられているポリイミドは一般に、前駆体であるポリアミック酸を250~350℃の高温で焼成することで得られる。しかしながら、LCDのカラー化に必要な不可欠なカラーフィルターの耐熱性は200℃程度とポリアミック酸を液晶配向膜に用いることには困難があった。これに対して筆者らは、式1の反応で得られる脂環式酸無水物を用

いた可溶性ポリイミド（図1）を液晶配向膜に応用することを検討した⁹⁾。

図2に、液晶配向膜の焼成温度とイミド化率の関係を、従来用いられたシクロブタンテトラカルボン酸二無水物（CBDA）及びベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（BTDA）系ポリアミック酸と比較して示した。ポリアミック酸の場合、焼成温度を高くすることでイミド化率は上昇するが、200℃以下の温度では50%程度しかイミド化反応は進行しない。これに対して今回合成した可溶性ポリイミド（PI-1）は焼成条件に依らず100%のイミド化率が保持された。

液晶配向膜自体の配向性を調べるため、180℃で焼成したラビング後の液晶配向膜自身の複屈折特性を検討した（図3）。図中の円は複屈折の大きさを示し、円中の棒は進相軸を示す。PI-1では進相軸の方向がラビングの垂直方向とよく一致し、大きさもほぼ均一であるが、他のポリアミック酸ではラビング方向と複屈折方向にズレを生じている。このことは、PI-1自身がラビングにより良好な配向を示すことを示唆している。

図4に上記液晶配向膜を180℃で焼成した場合の液晶配向膜のイミド化率と液晶の二色性比の関係を示す。ここで、液晶の二色性比は液晶の配向の度合いを示す尺度であり、高いほど良好な液晶の配向が得られる。イミド率と二色性比の間

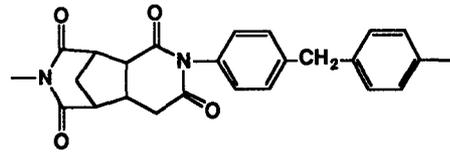


図1 代表的可溶性ポリイミドの構造

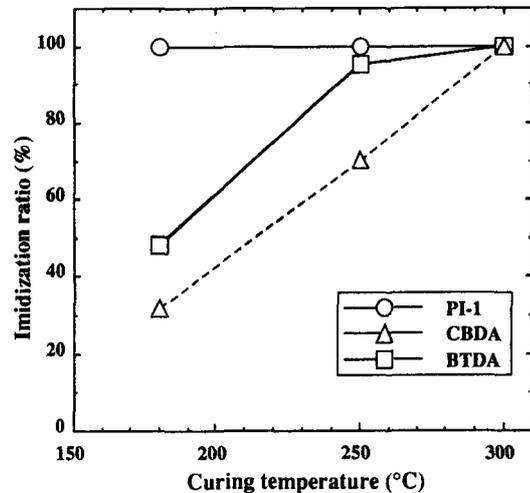


図2 配向膜の焼成温度とイミド化率の関係

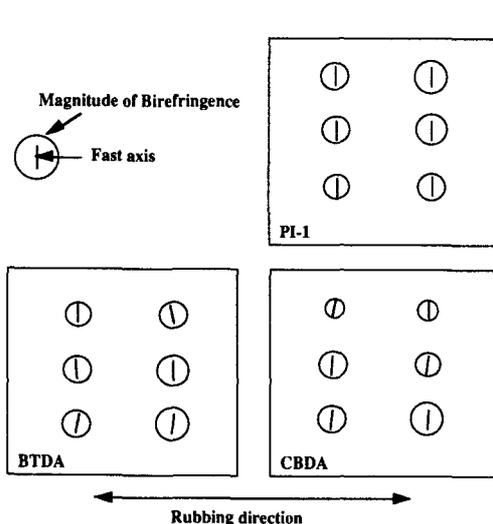


図3 ラビング時の配向膜の複屈折特性

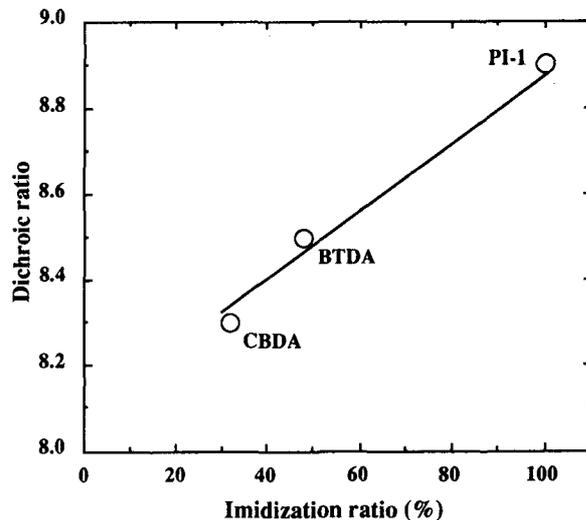


図4 配向膜のイミド化率と液晶の二色性比との関係

には直線関係があり、イミド化率が高いほど良好な配向性が得られることがわかった。

以上結果より、可溶性ポリイミドは低温焼成が必要不可欠なカラーLCD用の液晶配向膜として好ましい基本特性を示すことが明らかとなった。

4. プレチルト角の制御

LCDの表示方式により必要とされる液晶分子のプレチルト角は異なる。しかしながら、先に示した可溶性ポリイミド (PI-1) は1° 程度の低いプレチルト角しか示さず、表1の要求を満たさない。

これに対して筆者らは、可溶性ポリイミド骨格にフッ素原子を導入することにより、1~40° の間の任意のプレチルト角の発現を達成した¹⁰⁻¹³⁾。図5に検討した液晶配向膜の化学構造を示す。4種類の化学構造の異なるフッ素含有ジアミンを用い、フッ素含有ジアミンのポリイミド中への導入量を変え可溶性ポリイミドを合成した。図6にポリイミド中のフッ素含有ジアミンの組成と液晶のプレチルト角の関係を示す。プレチルト角の発現挙動は各ジアミン間で大きく異なり、用いるフッ素含有ジアミン及び組成の最適化で、1~40° の間の任意のプレチルト角を発現することが可能である。また、DA-1やDA-2のようなジアミンの主鎖にトリフルオロメチル基を有する液晶配向膜はフッ素含有ジアミンの導入量に対してプレチルト角の極大値が認められ、DA-3やDA-4のようなジアミンの側鎖にトリフルオロメチル基を有する液晶配向膜はフッ素含有ジアミンの導入量と共にプレチルト角は増加した。

図7に液晶配向膜自体の表面張力とプレチルト角の関係を示すが、液晶配向膜の表面張力とプレチルト角の間に相関は認められない。プレチルト角は表面張力

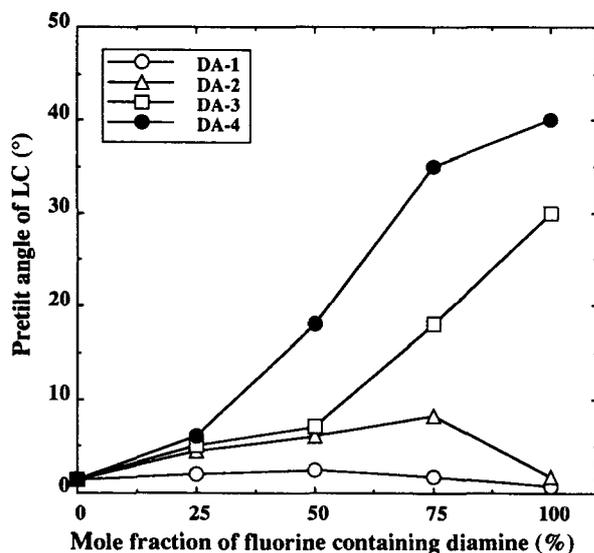


図6 フッ素含有ジアミンの組成とプレチルト角の関係

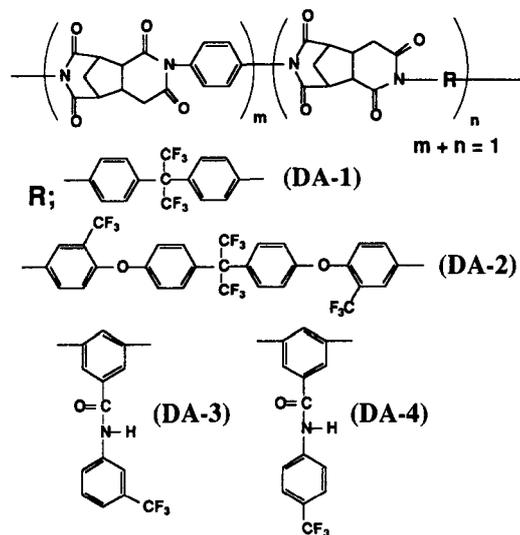


図5 フッ素含有配向膜の化学構造

のようなマクロな膜物性ではなく、分子レベルでのミクロな表面状態な影響を受けるものと考える(11, 14)。

5. 電気特性の向上

LCDの画質向上のためには、動作時のコントラスト低下を防止する必要があり、電気特性が大きく関与する。LCDのコントラスト維持能力の尺度として電圧保持率があり、高いほど高コントラストのLCDが得られる。電圧保持率は用いる液晶材料により大きく異なるが、液晶配向膜の構造も影響を及ぼすことが知られるようになった(15)。

筆者らは、可溶性ポリイミドの構造を変えた場合のLCDの電圧保持率を測定した(16)。図8に検討した液晶配向膜の化学構造を示す。各種液晶配向膜を用いた場合の電圧保持率を図9に示す。LCDの電圧保持率は使用するポリイミド材料により大きく異なることがわかる。特に、ジアミン中の連結部(X)として炭化水素基を用いた場合、他の酸素原子やフッ素原子を含有する場合よりも高い電圧保持率を示した。

電圧保持率の低下メカニズムを解明するため、ポリイミド中のジアミンの部分電荷を計算した。ポリイミドPI-1での計算例を図11に示す。このジアミン中の部分電荷総量を分子量で割ることでジアミン自体の分極パラメーターを算出した。図12にジアミンの分極パラメーターと電圧保持率の関

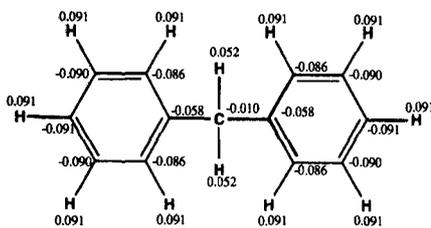


図11 ジアミンの分極パラメーター

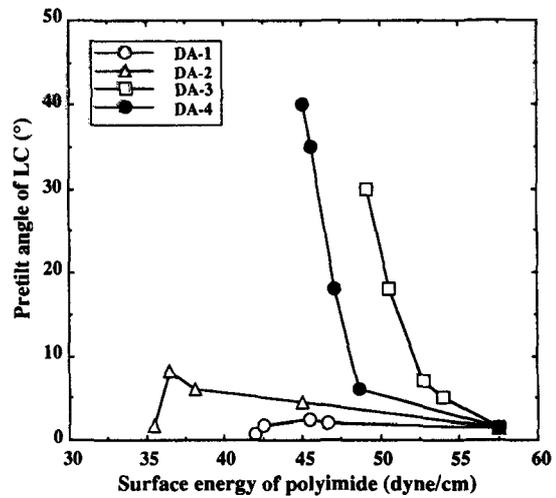


図7 配向膜の表面張力とプレチルト角の関係

X	Polyimide No.
-CH ₂ -	PI-1
-O-	PI-2
-O-C ₆ H ₄ -O-	PI-3
-C(=O)-NH-	PI-4
-C(=O)-CF ₂ -C(=O)-	PI-5

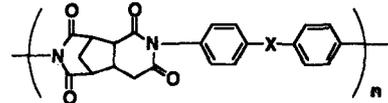


図8 配向膜の化学構造

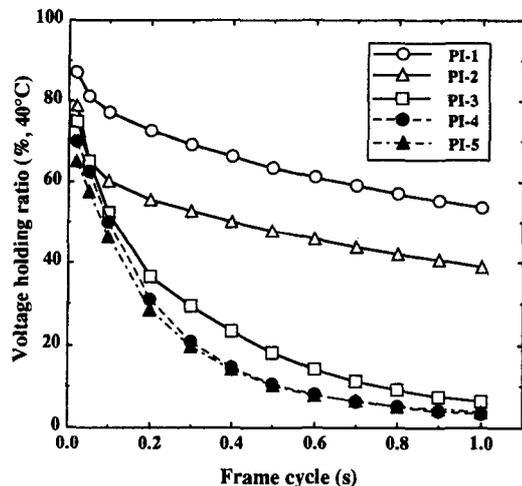


図9 各配向膜の電圧保持率の測定周期依存性

係を示すが、電圧保持率は分極パラメータの増加に伴い減少していることが明らかである。液晶配向膜の設計には、ジアミンの極性が重要なパラメーターと考える。

6. 今後の展開

液晶配向膜の今後の展開を考える際、LCD自体のトレンドを考えることが重要である。例えば今後の展開として、大面積化、高精細化、広視野角化が挙げられ、液晶配向膜の要求特性も当然これに沿ったものとなる。以下に今後重要となる液晶配向膜への要求特性を示す。

- (1) 安定した高プレチルト角の発現
- (2) 広視野角モードへの対応^{17, 18)}
- (3) ノンラビングプロセスへの対応¹⁹⁻²¹⁾

また、液晶配向膜そのもののLCDにおける機能発現は十分には理解されていない。TNモードに限っても、今日用いられている液晶配向膜は必ずしも満足できる材料とは言えない。これらを解決するための液晶配向膜の研究課題は、次のように総括されると思う。

- (1) 液晶配向膜と液晶との界面に生じる相互作用力の解明
- (2) ラビングによる液晶配向膜の表面変化の解明

以上、液晶配向膜の動向と今後の展開について述べてきたが、将来の高品位LCDに向けた液晶配向膜の研究は、単に液晶配向膜だけを分離して進めていくことは難しい。LCDメーカーと液晶配向膜や液晶のメーカーが、密接な情報交換と協力の下に研究を進めることによってはじめて、より早く確実にLCDの理想像に到達できるものと考えられる。

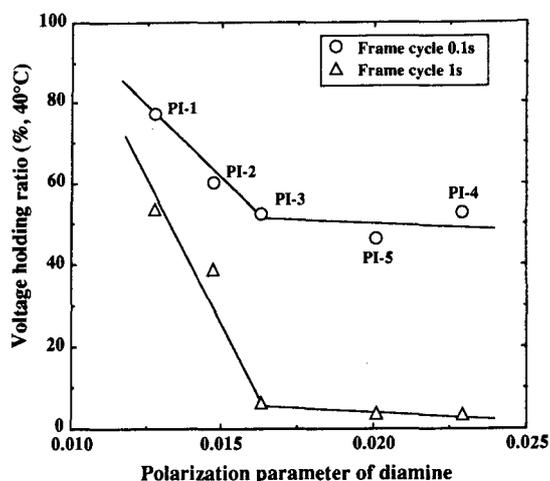


図12 ジアミンの分極パラメーターと電圧保持率の関係

7. 参考文献

- (1) M. Nishikawa, Y. Tsuda, and N. Bessho, *Display and Imaging*, 1, 217 (1993).
- (2) M. Nishikawa and Y. Takeuchi, *Display and Imaging*, 3, 353 (1995).
- (3) M. Nishikawa, Y. Matsuki, N. Bessho, Y. Iimura, and S. Kobayashi, *J. Photopolym. Sci. Tech.*, 8, 233 (1995).
- (4) 西川, 津田, 別所、信学技報, EID93-36, 13 (1993).
- (5) 西川, 宮本, 河村, 菅沼, 津田, 別所、信学技報, EID92-107, 1 (1993).
- (6) 西川, 宮本, 横山、信学技報, EID91-110, 13 (1992).
- (7) 横山, 西川、信学技報, EID89-42, 7 (1989).
- (8) J. Cognard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Suppl.*, 1, 1 (1982).
- (9) M. Nishikawa, Y. Yokoyama, N. Bessho, D. -S. Seo, Y. Iimura, and S. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33, L810 (1994).
- (10) M. Nishikawa, K. Sano, T. Miyamoto, Y. Yokoyama, N. Bessho, D. -S. Seo, Y. Iimura, and S. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33, 4152 (1994).
- (11) 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).
- (12) M. Nishikawa, K. Sano, T. Miyamoto, Y. Yokoyama, N. Bessho, D. -S. Seo, Y. Iimura, and S. Kobayashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 259, 47 (1995).
- (13) M. Nishikawa, T. Miyamoto, S. Kawamura, N. Bessho, Y. Iimura, and S. Kobayashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 259, 93 (1995).
- (14) M. Nishikawa, N. Bessho, T. Natsui, Y. Ohta, N. Yoshida, D. -S. Seo, Y. Iimura, and S. Kobayashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 275, 15 (1996).
- (15) 水嶋, 嶋崎, 峰崎, 矢野, 榊川、第14回液晶討論会予稿集, 2B111 (1988).
- (16) M. Nishikawa, T. Suganuma, Y. Tsuda, N. Bessho, Y. Iimura, and S. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33, L1113 (1994).
- (17) 西川, 松木, 別所、セミコン関西FPDセミナー予稿集, 57 (1994).
- (18) M. Nishikawa, T. Shimokawa, M. Endo, Y. Matsuki, and N. Bessho, *Asia Display '95 Digest*, 357 (1995).
- (19) T. Sasaki, H. Fujii, and M. Nishikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31, L632 (1992).
- (20) M. Kinura, A. Nakata, K. Ishibashi, M. Nishikawa, and T. Akahane, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 258, 143 (1995).
- (21) D. -S. Seo, S. Kobayashi, M. Nishikawa, J. -H. Kim, and Y. Yabe, *Appl. Phys. Lett.*, 66, 1334 (1995).