

Title	ステロイド側鎖を含むラビングしたポリイミド膜の光第二高調波発生
Author(s)	Ullah, Muhammad Samir
Citation	
Issue Date	2017-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/14254">http://hdl.handle.net/10119/14254</a>
Rights	
Description	Supervisor:水谷 五郎, マテリアルサイエンス研究科, 博士

氏名	Muhammad Samir Ullah		
学位の種類	博士(マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第 417 号		
学位授与年月日	平成 29 年 3 月 24 日		
論文題目	Optical Second Harmonic Generation from Rubbed Polyimide Containing Steroidal Structure Side Chains		
論文審査委員	主査	水谷五郎	北陸先端科学技術大学院大学 教授
		下田達也	同 教授
		小矢野幹夫	同 教授
		筒井秀和	同 准教授
		岡田 敬	JSR 株式会社四日市研究センター 主任研究員

### 論文の内容の要旨

I have studied the optical second harmonic generation (SHG) of a rubbed novel polyimide (PI) film having steroidal structure side chains prepared by spin coating on an indium tin oxide (ITO)-coated glass substrate. In this measurement, for the excitation light of SHG, I used the second harmonic light of Nd: YAG laser with wavelength of 532 nm, a pulse duration of 30 ps and a repetition rate of 10 Hz. The SHG intensity as a function of the rotational angle  $\psi$  of the rubbed and unrubbed PI thin films with steroidal structure side chains diamine A with input/output polarization combinations are observed.  $\psi$  is defined as zero degree when the wave vector component of the incident beam parallel to the film face is in the same to the rubbing direction. The signal of SHG from the unrubbed PI films is isotropic in the rotational angle. There was no anisotropy in the SHG patterns from the unrubbed polymer film. The characteristic anisotropic patterns are observed due to the rubbing for all the polarization combinations. By the rubbing treatment, the side chains are thought to be pulled on the surface by the nylon cloth and the main zigzag chains lying perpendicular to the rubbing direction are pulled in the rubbing direction. The second order nonlinear susceptibility

$\chi_{ijk}^{(2)}$  elements were obtained from the fitting of the SHG intensity patterns. The symmetry of the polymer chains is  $C_s$  symmetry with the rubbing direction parallel to the mirror plane. The average polar (tilt) angle of the rubbed PI chains was determined to be around  $16^\circ$  by using the measured  $\chi_{ijk}^{(2)}$  elements in the complex plane.

**Keywords:** Second harmonic generation, Liquid crystal displays, Polyimide, Rubbing treatment, Steroidal structure.

### 論文審査の結果の要旨

本論文では、電気機器に多く用いられている液晶パネルの製造技術の分野において、液晶分子を配向させる基板の有機薄膜最表層の構造の情報を選択的に観測するために、光第二高調波発生(SHG)による分光の方法を発展させ、発生する SHG 光の強度より複素非線形感受率を決定する手法を開発した。そして、新規のステロイド構造を側鎖としてもつポリイミド膜 SHG 光の強度を測定し、ポリマーの主鎖の平均配向角度を決定した。

ポリイミド膜層試料については JSR 株式会社との産学共同研究で作成した。試料の構造はガラス基板/ITO/ポリイミド膜であり、厚さ 100nm のポリイミド膜をスピンドコーティングで形成した。また試料のラビングはナイロンのローラを用いて行った。

SHG 強度計測は、パルス時間幅 30ps、繰り返し周波数 10Hz の Nd:YAG レーザーの二倍波(光子エネルギー2.33eV)を光源として用い、反射方向に発生する SHG 光を分光器を通して光電子増倍管で計測した。その際試料法線周りの回転角度  $\phi$  および入射および出射偏光を変化させた。試料としては、ステロイド側鎖をもつジアミン系ポリイミド膜のラビングをほどこしたものとほどこしていないものを計測した。ステロイド側鎖を持つポリイミドの SHG 計測による解析は先行例がない。

計測結果として、ラビング処理したポリイミド膜においては、SHG 光パターンが  $C_s$  対称性を持つ異方的な形を、ラビング処理をしていない膜においては、等方的な  $C_\infty$  対称性をもつ形を示した。この対称性の変化は、ラビング処理による試料の形態変化の対称性と合致している。この SHG 光パターンより、ポリイミド膜の表面複素非線形感受率テンソルを最小自乗法を用いて決定した。ポリイミド膜の表面非線形感受率を複素数領域で求めた研究は先行例がない。

以上の実験結果よりラビング処理したポリイミド膜のモデルを構築した。まず、ポリマーの構造の考察により、ラビングによる分子鎖の配向は最表面のポリマー分子鎖に限られると判断した。次に、ポリマーに軸方向の微視的な非線形感受率を仮定し、それと巨視的な非線形感受率との変換関係を求めた。この関係を用いることにより、実験で求めた巨視的な非線形感受率よりポ

リマーの軸の傾きを求め、ラビングしたポリイミド膜については法線からおよそ16度という値を得た。この値は微視的な分子配向の分布についての平均値であり、分子配向はこの値の周りに分布していると考えられる。この値と、この膜に塗布した液晶分子で観察されるプレチルト角度を照らし合わせ、それらの関係性を推察することができた。

以上、本論文におけるこれらの成果は、液晶パネル材料の新たな非線形光学的解析法の開拓例として、学術的にもまたデバイス技術などへの将来の応用にも貢献するところが大きい。よって博士(マテリアルサイエンス)の学位論文として十分価値あるものと認めた。