

# 可視および赤外分光エリプソメトリーによる 液晶配向膜の異方性測定

廣 沢 一 郎

## Characterization of Rubbed Polyimide Film by Visible and Spectroscopic-Infrared Ellipsometry

Ichiro HIROSAWA

Rubbed polyimide films are widely used to uniformly align liquid crystal molecules in liquid crystal displays. Characterization of polyimide molecular orientation of rubbed film has been widely interested, however, characterizing method has not been established. I applied ellipsometry with He-Ne laser and infrared spectroscopic ellipsometry to characterize polyimide molecular orientation. With using the estimated thickness of the upper molecular oriented layer and the lower random layer of rubbed polyimide film by ellipsometry of He-Ne laser, orientation of each function group of polyimide can be determined by infrared spectroscopic ellipsometry.

**Key words:** ellipsometry, infrared spectroscopic ellipsometry, molecular orientation, polyimide film, liquid crystal display

多くの液晶ディスプレイでは、液晶分子に印加する電場と液晶配向膜（配向膜）とよばれる有機薄膜（通常はポリイミド薄膜）により、液晶配向を制御して画像を表示する。twisted nematic (TN) モード、super twisted nematic (STN) モード、in-plane switching (IPS) モードなどのディスプレイでは、ポリイミド膜の分子を配向させるために膜表面を布で擦るラビングが行われる。配向膜は、膜のポリイミド分子と液晶分子との分子間相互作用により液晶配向を制御するため、配向膜の状態は液晶ディスプレイの品質に大きな影響を与える。したがって、ポリイミド膜の分子配向評価は膜厚や平坦性と並んで重要な評価項目である。従来から配向膜の分子配向評価は多くの関心を集め、複屈折位相差測定<sup>1)</sup>、赤外吸収の二色性<sup>2)</sup>、微小角入射 X 線散乱<sup>3,4)</sup>、sum frequency generation (SFG: 波数和) や second harmonic generation (SHG: 第二高調波) などの非線形光学効果<sup>5)</sup> による報告がある。特に簡便に測定できる複屈折位相差測定や赤外吸収による評価が数多く試みられているが<sup>1,2)</sup>、液晶パネルのガラス基板は赤外線が透過し

ないうえ、ガラス自身がわずかな複屈折性を有するため、どちらの方法も配向膜評価への適用は困難である。一方、反射光の偏光状態はガラス基板自身の複屈折性による影響が少ないうえに膜の屈折率変化にも敏感であることから、反射光偏光状態に現れる異方性を測定で配向膜の分子配向状態評価が可能と考えられる<sup>6,7)</sup>。本稿では、可視および赤外域<sup>8)</sup>での反射光の偏光測定による配向膜評価の検討結果について報告する。

### 1. 反射光の偏光状態に現れる異方性

通常、配向したポリイミド分子は広い波長域で異方的な誘電率を有する。このため、試料の誘電率が敏感に反映される反射光の偏光状態の異方性を測定することにより、配向膜の分子配向に関する知見が得られることが期待される。図 1 (a), (b) は、ガラス基板（複屈折がごく小さいコーニング 7059, 屈折率 1.527）に直接製膜された配向膜に入射角 50° で He-Ne レーザーを入射して測定した反射光の偏光状態である。試料方位は、入射光の試料面内成分と

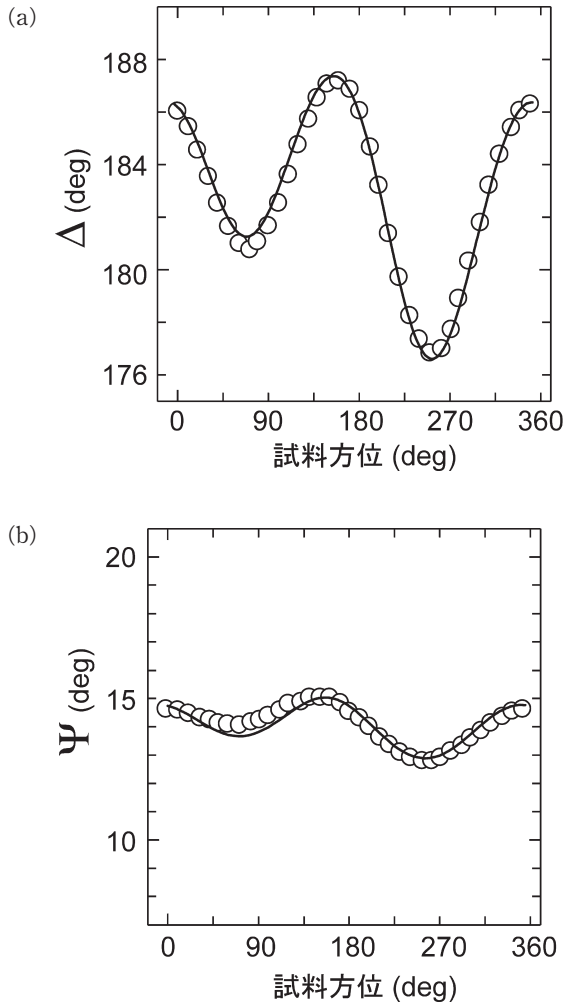


図1 He-Ne レーザーを光源としたエリプソメーターにより測定したガラス基板上の配向膜からの反射光の偏光状態 ((a) が  $\Delta$ , (b) が  $\psi$ )。図中の○は測定値, 曲線は計算値を示す。

ラビング処理の向きが一致した方位を  $0^\circ$  とし, 入射光側から見て試料が反時計回りに回転する方向をプラス方向と定義している。これらの図が示すように,  $\Delta$  (複素振幅反射率比の位相成分) と  $\psi$  (振幅反射率比の正接の逆関数値) のどちらにも反転非対称な試料方位依存性が明瞭に観測されている。図1 (a) にみられるように反射光では  $\Delta$  の最大値と最小値の差が約  $9^\circ$  である一方, 試料表面に垂直に He-Ne レーザーを入射して測定した複屈折位相差は  $0.9^\circ$  にすぎず, 反射光の偏光状態に現れる異方性の測定は複屈折位相差測定より高感度な方法である。反射光の  $\Delta$  および  $\psi$  の異方性は, 複屈折位相差と同様に, 誘電率の異方性が大きいほど, もしくは異方性を有する膜が厚いほど大きくなると考えられる。また, 図1 (a), (b) にみられる反転非対称性は, 配向膜の誘電率テンソルの主軸が膜表面に対して傾いていることを示している。このような特徴をもつ測定データを, Berreman の  $4 \times 4$  行列法にもとづいたモデル計

算により再現することを試みた<sup>9)</sup>。

ポリイミド膜をラビングした場合, 表面近傍の数 nm から 10 nm 程度部分がほぼ均一に配向していると報告されていることから<sup>2)</sup>, ポリイミド分子が配向した領域を単軸異方性媒質, 基板側の無配向部分を等方性媒質と近似する。この近似では, 配向膜の状態は配向領域の膜厚 ( $d_u$ ), 異常光と常光に対応する主誘電率 ( $\epsilon_e, \epsilon_o$ ), 誘電率テンソル主軸の表面に対する傾き角 ( $\theta$ ), 面内方位角 ( $\alpha$ ), 無配向部の等方的な誘電率 ( $\epsilon_i$ ), 膜厚 ( $d_i$ ) の合計 7 つのパラメーターで記述される。ここで, 無配向領域の誘電率と配向領域の誘電率との間には  $3\epsilon_i^2 = 2\epsilon_e^2 + \epsilon_o^2$  が成立すると考えられるため, 配向膜の状態を表す独立なパラメーターは 6 種であり, 誘電率が複素数の場合は独立なパラメーターは 8 個である。

Berreman の  $4 \times 4$  行列法においては, 入射光, 反射光, 透過光の一般化電場ベクトル  $\psi_i, \psi_r, \psi_t$  を, それぞれの電場ベクトルの s, p 成分 ( $E_{is}, E_{ip}$ ), ( $E_{rs}, E_{rp}$ ), ( $E_{ts}, E_{tp}$ ) をもちいて  $\psi_i = {}^t[E_{ip} \cos \eta \ E_{ip} \ E_{is} \ E_{is} \cos \eta]$ ,  $\psi_r = {}^t[-E_{rp} \cos \eta \ E_{rp} \ E_{rs} \ E_{rs} \cos \eta]$ ,  $\psi_t = {}^t[E_{tp} \cos \xi \ E_{tp} \ E_{ts} \ N_s E_{ts} \cos \xi]$  と定義する (括弧左肩の t は転置行列であることを示す)。ここで,  $\eta$  は入射角,  $\xi$  は基板内を進行する光の屈折角であり, スネルの法則に従い基板の屈折率  $N_s$  と  $\sin \eta / \sin \xi = N_s$  の関係を有する。光の角周波数が  $\omega$  であるとき, 入射光, 反射光, 透過光の一般化電場ベクトル  $\psi_i, \psi_r, \psi_t$  は, 配向膜表面近傍の異方的な領域と基板側の等方的な領域の誘電率テンソルに依存した 4 行 4 列の行列  $\Delta_u, \Delta_i$  をもちいて

$$L_u = \exp(-i\omega d_u \Delta_u) \quad (1)$$

$$L_i = \exp(-i\omega d_i \Delta_i) \quad (2)$$

と表される 4 行 4 列の行列  $L_u, L_i$  により

$$\psi_t = L_i L_u (\psi_i + \psi_r) \quad (3)$$

なる関係で結ばれている<sup>9)</sup>。なお, 配向膜の異方性領域に対応する行列  $\Delta_u$  の各行列要素  $\Delta_{ij}$  は試料方位  $\phi$  において,

$$\Delta_{11} = \Delta_{22} = -(\epsilon_e - \epsilon_o) \sin \eta \sin \theta \cos \theta \cos(\phi - \alpha) / (\epsilon_e \sin^2 \theta + \epsilon_o \cos^2 \theta) \quad (4.1)$$

$$\Delta_{12} = 1 - \sin^2 \eta / (\epsilon_e \sin^2 \theta + \epsilon_o \cos^2 \theta) \quad (4.2)$$

$$\Delta_{13} = \Delta_{42} = -(\epsilon_e - \epsilon_o) \sin \eta \sin \theta \cos \theta \sin(\phi - \alpha) / (\epsilon_e \sin^2 \theta + \epsilon_o \cos^2 \theta) \quad (4.3)$$

$$\Delta_{14} = \Delta_{24} = \Delta_{31} = \Delta_{32} = \Delta_{33} = \Delta_{44} = 0 \quad (4.4)$$

$$\Delta_{21} = \epsilon_o [\epsilon_o - (\epsilon_e - \epsilon_o) \cos^2 \theta \cos^2(\phi - \alpha)] / (\epsilon_e \sin^2 \theta + \epsilon_o \cos^2 \theta) \quad (4.5)$$

$$\Delta_{23} = \Delta_{41} = -\epsilon_o (\epsilon_e - \epsilon_o) \cos^2 \theta \cos(\phi - \alpha) \sin(\phi - \alpha) / (\epsilon_e \sin^2 \theta + \epsilon_o \cos^2 \theta) \quad (4.6)$$

$$\Delta_{34}=1 \quad (4.7)$$

$$\Delta_{43} = \epsilon_0 [\epsilon_e - (\epsilon_e - \epsilon_0) \cos^2 \theta \cos^2(\phi - \alpha)] / (\epsilon_e \sin^2 \theta + \epsilon_0 \cos^2 \theta) - \sin^2 \eta \quad (4.8)$$

となる。等方領域の行列  $\Delta_1$  の要素は、上の式の  $\epsilon_e, \epsilon_0$  に  $\epsilon_1$  を代入して得られる。反射光の偏光状態 ( $E_{rs}, E_{rp}$ ) は、入射光 ( $E_{is}, E_{ip}$ ) と透過光 ( $E_{ts}, E_{tp}$ ) の間に成立するスネルの法則と一般化電場ベクトルの関係式 (3) より、入射光 ( $E_{is}, E_{ip}$ ) と入射角  $\eta$ 、および  $\epsilon_e, \epsilon_0, \phi, \alpha, \theta$  の関数で表すことができる<sup>9)</sup>。

### 1.1 可視域での反射光の偏光状態

He-Ne レーザーのように可視域の光源では、配向膜による光の吸収がごく小さく、 $\epsilon_e, \epsilon_0$  および  $\epsilon_1$  を実数として扱うことが可能であるため、配向膜の状態を記述する独立なパラメーターは6個である。可視域では、偏光状態から等方性膜の屈折率や膜厚を決定するのと同じようにして、偏光状態  $\Delta, \psi$  の平均値から  $\epsilon_1$  と膜全体の厚さ ( $d_u + d_l$ ) の近似値を決定できる。さらに、異方性領域が厚くなるほど、もしくは  $\epsilon_e$  と  $\epsilon_0$  の差が大きくなるほど、 $\Delta$  や  $\psi$  の最大値と最小値の差に代表される偏光状態の異方性は大きくなる。しかし、膜厚の変化は、膜内の光路長の変化を通じて偏光状態に影響を与える一方、誘電率の変化は光路長ばかりでなく表面および界面での反射率に変化をもたらすため、膜厚変化と誘電率変化では偏光状態に与える影響が異なる<sup>10)</sup>。また、誘電率テンソル主軸の傾き角  $\theta$  は偏光状態の反転対称性の破れとして反映される。傾き角が  $0^\circ$  (膜面に平行) であれば、偏光状態は  $180^\circ$  の回転対称性を有し、傾き角が  $90^\circ$  (膜面に垂直) では偏光状態は入射方位によらず一定となる。傾き角が  $0^\circ$  より大きく  $90^\circ$  未満の場合に、反転非対称な方位依存性を示す<sup>10)</sup>。

以上のように、配向膜の状態を表す6つのパラメーターが偏光状態に与える影響はそれぞれ異なっているため、行列  $\Delta_0$  が互いに独立になる3方位 (例えば  $\phi = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$ ) での6個の測定値 (3組の  $\Delta$  と  $\psi$ ) から配向膜の状態を記述するパラメーターを決定できると期待される (ただし、周期解が存在する)<sup>10)</sup>。しかしながら、配向膜の状態を表すパラメーターと反射光の偏光状態の関係は非線形性が強く、解析解を得ることは容易ではない。そこで、非線形最小二乗法をもちいて計算値が測定値を再現するようにパラメーターを最適化することで解の推定を行う。図1(a), (b)の曲線は、測定値より推定されたパラメーター (配向領域の異常光誘電率  $\epsilon_e$  2.72, 常光誘電率  $\epsilon_0$  2.57, 厚さ  $d_u$  42.1 nm, 誘電率テンソルの傾き角  $\theta$   $30^\circ$ , 無配向領域膜厚  $d_l$  53.1 nm, 誘電率  $\epsilon_1$  2.62) より計算した結果である。図1(a), (b)に示すように、計算値は測定値の特徴を

よく再現し、単軸異方性媒質と等方性媒質の2層構造が配向膜のよい近似であることを示している。さらに、これらのパラメーターから計算される透過光の複屈折位相差は測定値の  $0.90^\circ$  にほぼ等しい  $0.93^\circ$  となることも、2層構造による近似や得られたパラメーターが妥当であることを示している。

なお、実際の液晶ディスプレイでは、配向膜とガラス基板の間に透明電極膜などの下地構造が存在する。たとえば、基板、透明電極膜、配向膜からなる試料の場合、透明電極膜に対応する行列を  $L_{ITO}$  で表すと、式(3)は

$$\psi_t = L_{ITO} L_1 L_u (\psi_i + \psi_r) \quad (5)$$

となる。配向膜以外の層の厚さと誘電率が既知であれば、式(5)をもちいて、実際の液晶ディスプレイパネルにおいても測定された偏光状態から、配向膜の構造を決定することが可能である<sup>11)</sup>。

### 1.2 赤外域での反射光の偏光状態

赤外線領域では光と分子振動との相互作用が強く、官能基固有の共鳴吸収を生じるため、赤外線吸収分光は定性分析などに広く利用されている。このため、反射赤外線の偏光状態にも、官能基の共鳴吸収に対応した特徴的な構造が現れることが期待される。図2(a), 2(b)は、図1(a), 1(b)と同じ試料を Joban-Ybon 製のフーリエ変換型赤外分光エリプソメーターで測定して得られた反射赤外線の偏光状態  $\Delta, \psi$  の波数依存性である。このポリイミドは、1つの窒素原子 (N) と4つの炭素原子 (C) により構成される5員環 (イミド環) 2組と6個の炭素原子からなるベンゼン環4組が酸素原子をはさんで直線的に結合した構造をもち、分子鎖の向きに並んだエーテル (C-O-C) やベンゼン、分子鎖と直交したイミド環のカルボニル (-C=O) など、赤外線の共鳴吸収を担う官能基を有する。図2(a), (b)に示す通り、期待通りにエーテル ( $1248 \text{ cm}^{-1}$  付近)、ベンゼン ( $1504 \text{ cm}^{-1}$  付近)、カルボニル ( $1712 \text{ cm}^{-1}$  付近) などの共鳴吸収に対応する波数近傍で  $\psi$  が極小になるなど、反射赤外線の偏光状態にも特徴的な構造が観測されている。図3(a), (b)は、ベンゼンの共鳴吸収波数付近で  $\psi$  が極小になる波数  $1504 \text{ cm}^{-1}$  での偏光状態  $\Delta, \psi$  の入射方位依存性である。図3(a), (b)が示すように、赤外線の偏光状態においても異方性が観測され、ベンゼンが配向していることがわかる。このように赤外分光エリプソメーターの測定によって、官能基ごとの配向に関する知見が得られる。ポリイミド分子鎖を構成するそれぞれの官能基の配向が明らかになることによって、ポリイミド分子鎖の配向の推定が可能となる。液晶分子は、液晶配向膜表面近傍のポリイミド

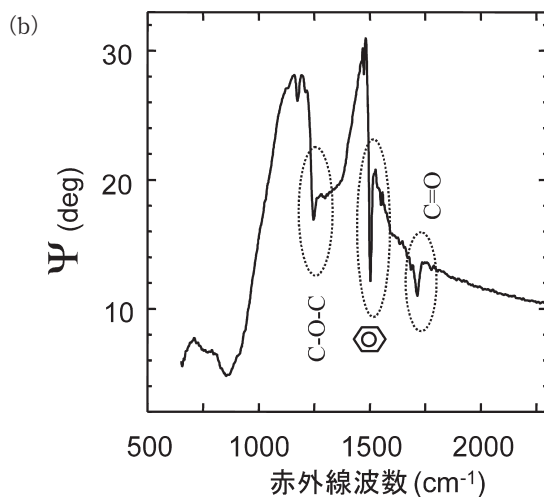
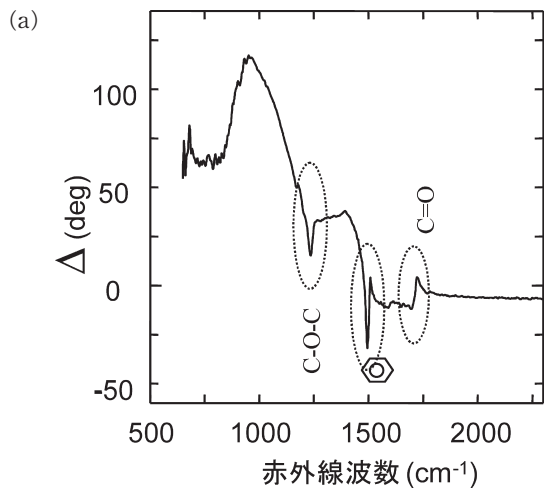


図2 試料方位  $0^\circ$  で測定した反射赤外線のパラメータ ((a) が  $\Delta$ , (b) が  $\psi$ ) の波長依存.

分子鎖との分子間相互作用により配向すると考えられるため、ポリイミド分子鎖配向に関する直接的な知見が得られる赤外分光エリプソメトリーは、液晶配向膜の評価方法として有力な手法と考えられる。

### 1.3 官能基の配向

配向膜による吸収が顕在化する赤外領域では、誘電率を複素数として扱うことが必要となる。この場合、未知のパラメータは、誘電率  $\epsilon_e$ ,  $\epsilon_o$  の実部と虚部の4個と配向領域と無配向領域の厚さ、および配向領域の誘電率テンソル主軸の傾きと面内方位の8個となる。誘電率が複素数になる赤外域においても、入射方位に対する  $\Delta$  と  $\psi$  の平均値は、膜の誘電率の平均値と膜全体の厚さから計算される値に近似的に一致する。誘電率が実数である可視光の場合は、 $\Delta$  と  $\psi$  の平均値と膜の誘電率の平均値と膜全体の厚さは周期解を除外すれば1対1に対応するが、誘電率が複素数となる赤外域では未知のパラメータが3個になるため、膜の誘電率の平均値と膜全体の厚さを決定できない。

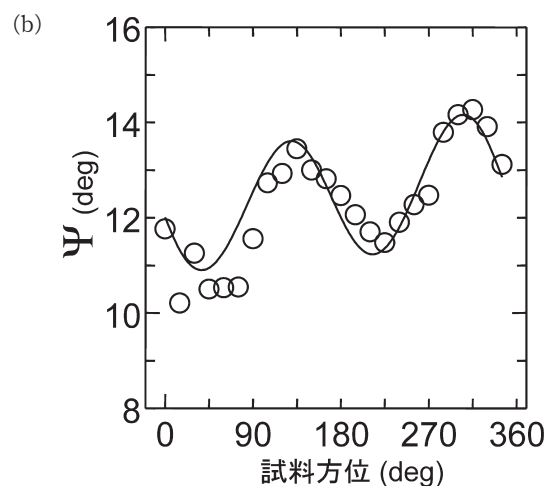
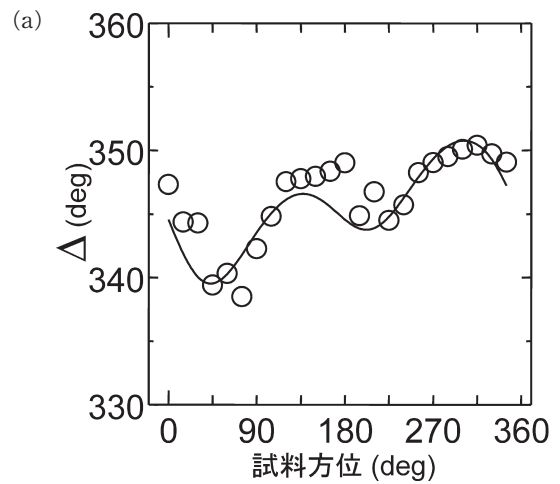


図3 波数  $1504\text{ cm}^{-1}$  での配向膜の反射赤外線のパラメータ ((a) が  $\Delta$ , (b) が  $\psi$ )。図中の○は測定値、曲線は計算値を示す。

赤外域のパラメータ8個を推定する方法として、偏光状態の入射方位依存性の入射角分散もしくは波数分散測定が考えられる。しかし、式(4.1)~(4.8)に示すように、入射角  $\eta$  に対する依存性を有する行列要素は16個中の6個に限られるうえ、この6個中の4個の要素が微量  $\epsilon_e - \epsilon_o$  を係数とするため、誘電率や膜厚の差が偏光状態の入射角依存性に与える変化が小さく、入射角分散測定では感度が期待できない。他方、波数分散測定は配向部分および無配向部分の厚さが偏光状態に直接的な影響を与える一方、誘電率の波長分散も同時に推定する必要がある。このため、多数の官能基による共鳴吸収が存在する赤外域では、パラメータ推定が煩雑になる。

一方、膜厚が既知な等方性膜の場合は、偏光状態から誘電率の実部と虚部を決定できるのと同様に、複素誘電率が異方性をもつ場合も偏光状態の入射方位依存性より複素誘電率テンソルを決定できると期待される。そこで、配向膜の吸収を無視できる可視光領域で決定された配向領域およ



び無配向領域の膜厚 ( $d_u, d_l$ ) をもちいて、赤外域でのパラメーター推定を行う。

さらに、誘電率の分散関係の特徴を利用して、未知パラメーターの数を減らすことが可能である。共鳴吸収波数  $\omega_0$  近傍での複素誘電率の波数分散は

$$\varepsilon \propto \omega / (\omega^2 - \omega_0^2 + i\Gamma\omega) \quad (6)$$

と表され<sup>12)</sup>、 $\omega = \omega_0$  では誘電率が純虚数となるため、誘電率の実部は配向領域、無配向領域ともに同じ値になって未知パラメーターが1つ減る。

共鳴吸収波数  $\omega_0$  は、測定された偏光状態の波数依存性から、以下のようにして決定される。液晶配向膜の厚さは通常 100 nm 程度以下であるため、薄膜近似<sup>13)</sup> (膜厚が赤外線波長と比較して十分に小さいとき、基板からの薄膜からの反射赤外線の偏光状態  $\Delta$ ,  $\psi$  と基板からの反射赤外線の偏光状態  $\Delta_s$ ,  $\psi_s$  それぞれの差  $\Delta - \Delta_s$ ,  $\psi - \psi_s$  が、膜の誘電率の実数部および虚数部に近似的に比例) が成立し、膜の誘電率の虚数成分は主として  $\psi$  に反映される。このため、 $\psi$  が極小となる波数が共鳴吸収波数  $\omega_0$  となる。したがって、 $\psi$  が極小となる波数 1504  $\text{cm}^{-1}$  では、決定すべき未知のパラメーターは  $\varepsilon_e$  と  $\varepsilon_o$  の実部、および主誘電率テンソル主軸の極角と方位角の5つであり、測定された偏光状態の方位依存性からパラメーターを推定できる。

図3 (a), (b) に、 $\psi$  が極小となるベンゼンの共鳴吸収波数 1504  $\text{cm}^{-1}$  での偏光状態の測定値と、上記の方法で推定したパラメーターから得られた計算値を示す。この例では、誘電率の実数部は 2.63、虚数部は  $-2.83i$  と  $-1.44i$ 、誘電率テンソル主軸の傾き角は  $35^\circ$  と推定された。ベンゼン環は可視域での屈折率を担う  $\pi$  電子を高い密度で有するため、このポリイミドの場合は、波数 1504  $\text{cm}^{-1}$  の主誘電率座標軸の傾き角  $35^\circ$  と He-Ne レーザーを光源とした可視域の測定より求めた傾き角  $30^\circ$  とが互いに近い値となっている。測定したポリイミドは複数のベンゼン環が主鎖中に並んでいるため、ベンゼンの共鳴吸収波数 1504  $\text{cm}^{-1}$  での誘電率テンソル主軸の傾き角は、ポリイミド分子主鎖の平均的な傾き角に相当すると考えられる。

## 2. ま と め

ここでは、液晶配向膜の無配向部分を等方性媒質として扱ったが、X線散乱の測定などにより分子鎖は基板面に対してほぼ平行に配向することが明らかにされているため<sup>14)</sup>、基板界面近傍は誘電率テンソル主軸が基板面法線と平行な単軸異方性媒質、表面近傍の配向部分を2軸異方性媒質とするほうがより妥当な近似である。この場合、液晶

配向膜の状態を表すパラメーターはさらに多くなるが、偏光状態の入射方位依存性を入射角分散測定によりパラメーターを推定できる可能性がある。

以上のように、可視光のエリプソメトリーと赤外分光エリプソメトリーの組み合わせにより、液晶配向膜の配向部分と無配向部分の厚さおよび官能基ごとに配向の極角、方位角成分を推定することが可能である。特に赤外分光エリプソメトリーは、通常の赤外吸収分光測定で必要な窒素パージなどの必要がなく簡便に測定できるため、有望な液晶配向膜の評価手法になりうると考える。

## 文 献

- 1) N. A. J. M. van Aerle, M. Barmantlo and R. W. J. Hollering: "Effect of rubbing on the molecular orientation within polyimide orienting layers of liquid-crystal displays," *J. Appl. Phys.*, **74** (1993) 3111-3120.
- 2) K. Sawa, K. Sumiyoshi, Y. Hirai, K. Tateishi and T. Kamejima: "Molecular orientation of polyimide films for liquid crystal alignment studied by infrared dichroism," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33** (1995) 6273-6276.
- 3) M. F. Tony, T. P. Russell, J. A. Logan, H. Kikuchi, J. M. Sands and S. K. Kumar: "Near-surface alignment of polymers in rubbed film," *Nature*, **374** (1995) 709-711.
- 4) I. Hirose, N. Sasaki and H. Kimura: "Molecular orientation of rubbed polyimide film determined by grazing incidence X-ray diffraction," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** (1999) L583-L585.
- 5) X. Wei, X. Zhuang, S.-C. Hong, T. Goto and Y. R. Shen: "Sum-frequency vibrational spectroscopic study of a rubbed polymer surface," *Phys. Rev. Lett.*, **82** (1999) 4256-4259.
- 6) I. Hirose: "Method of characterizing rubbed polyimide film for liquid crystal display devices using reflection ellipsometry," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35** (1996) 5873-5875.
- 7) I. Hirose: "Relation between molecular orientation and rubbing strength observed by reflection ellipsometry," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (1997) 5192-5196.
- 8) I. Hirose: "Application of infrared ellipsometry to characterize molecular orientation of rubbed polyimide films," *Int. Display Workshop (IDW) '03 Proc.* (2003) pp. 185-188.
- 9) D. W. Berreman: "Optics in stratified and anisotropic media: 4×4-matrix formulation," *J. Opt. Soc. Am.*, **62** (1972) 502-510.
- 10) 廣沢一郎: "液晶配向膜の表面異方性", *液晶*, **7** (2003) 159-169.
- 11) S. Itoh and I. Hirose: "Observation of an optical anisotropy of rubbed polyimide film on actual display panel," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **367** (2001) 745-750.
- 12) R. Ossikovski, H. Shirai and B. Drevillon: "In-situ investigation of amorphous silicon-silicon dioxide interface by infrared ellipsometry," *Appl. Phys. Lett.*, **64** (1994) 1815-1817.
- 13) R. Benferhat, B. Drevillon and P. Robin: "IR Ellipsometry study of oriented molecular monolayers," *Thin Solid Films*, **156** (1988) 295-305.
- 14) I. Hirose: "Characterization of polyimide molecular orientation of LC alignment film by grazing incidence X-ray diffraction," *Int. Display Workshop (IDW) '04* (2004) pp. 179-182.

(2004年12月9日受理)