

#### (4) サブテーマ2：(高分子/液晶)複合膜の新規機能探索

研究機関：九州大学、  
財団法人 福岡県産業・科学技術振興財団  
福岡県工業技術センター  
チッソ石油化学

##### ① 研究概要

(高分子/液晶)複合膜の最も基本的な機能は、電圧無印加時に不透明、印加時に透明で、各状態が電圧のオン・オフで可逆的にスイッチする「ノーマルモード」光スイッチングである。しかし、用途によっては、ノーマルモードとは逆の応答、すなわち電圧無印加時に透明、電圧印加時に不透明の「リバースモード」光スイッチング、あるいは「熱」などの電気信号以外の外部刺激によるスイッチング、刺激除去後も不透明状態や透明状態が安定に保持される「メモリー」性、などの新規機能が付与された(高分子/液晶)複合膜のニーズが高い場合が予想される。本サブテーマでは、(高分子/液晶)複合膜の応用分野をさらに拡大させる目的で新規機能の探索を行った。構成は以下の通りである。

##### フェーズⅠ

- ・ (高分子/液晶)複合膜によるリバースモード機能の発現
- ・ 熱書き込み式リライタブルメモリー材料の開発

##### フェーズⅡ

- ・ リバースモード(高分子/液晶)複合膜の開発
- ・ 熱感応性赤外反射膜の開発

##### ② フェーズⅠの取り組み

###### ②-1 (高分子/液晶)複合膜によるリバースモード機能の発現

###### ②-1-1 緒言

光シャッター機能を示す通常の(高分子/液晶)複合膜は、電界の無印加時には光散乱状態であり、電界の印加時に光透過となる光スイッチングを示す(ノーマルモード)。しかし、その逆に電界の無印加時には光透過状態であり、電界の印加時に光散乱となるスイッチングを示すリバース方式が、複合膜を調光シャッターとして実用化する際、製品の省電力化や自動車の窓に用いた場合の非常時における安全性という点で要望される場合がある。本研究では、(高分子/液晶)複合膜によるリバースモード機能の発現について検討した。

## ②-1-2 研究方法及び結果

市販のアクリレート系モノマーPN393（メルク社製、屈折率  $n_p=1.473$ ）と液晶ZLI-4788-000（メルク社製、屈折率  $n_o=1.486$ ）と n-オクタデシルトリエトキシシラン（チッソ社製）を 7:93:1.14 の重量分率で混合した。これらの混合物が、一对の透明電極（ITO）付ガラスで構成されるサンドイッチ型セルに液晶状態で封入された。ITO 膜付硝子基板は、株式会社イー・エッチ・シーの液晶特性評価用標準セル（電極面積  $10 \times 10 \text{mm}$ 、ソーダライム硝子、研磨有、ITO の抵抗値  $10 \Omega$  以下、無配向処理）およびジオマティック（旧松崎真空被膜）社製 ITO ガラス（規格：抵抗  $10 \Omega / \square$ ）を用いた。封入後のセルの初期状態は、セル全体に渡り均一な透明状態となる。その後、紫外線（波長  $365 \text{nm}$ 、 $6 \text{mW/cm}^2$ 、照射時間  $10$  分）をセルに照射し、光重合を行った。矩形波交流電界（周波数  $1 \text{kHz}$ ）の印加により高分子安定化流動配向ベンドモードセルは白濁状態となる。

図 4-1 はセル透過光変化の印加電圧依存性を示している。実効値  $50 \text{V}_{\text{rms}}$  の交流電界（周波数  $1 \text{kHz}$ ）印加によりセルは白濁状態になる。初期溶液にシランカップリング剤を入れた場合は、入れない場合に比べ駆動電圧が低下し電圧無印加時の光透過率が増大した。偏光顕微鏡観察によると電圧無印加時の液晶配向状態は、ほぼ均一なホモジニアス配向でありその方向はセルに溶液を注入するときの流動方向と一致した。

図 4-2 および図 4-3 は、クロスニコル下における光透過率の視野角依存性である。図 4-2 は流動配向方向から見た場合の視野角依存性であり、図 4-3 は流動配向方向に垂直な場合である。図 4-2 の透過率は図 4-3 に比べ大きく、また図 4-2 は左右非対称だが、図 4-3 はほぼ対称となった。

図 4-4 は、シランカップリング剤を含む流動配向セルの電圧 ON, OFF における応答時間である。周波数  $1 \text{kHz}$  実効値  $50 \text{V}_{\text{rms}}$  の交流電界印加時の応答時間は、各々立ち上がり応答速度（透明-白濁）が  $28 \text{ms}$  立ち下がり応答時間（白濁-透明）は  $640 \text{ms}$  であった。図 4-5 に示すようにシランカップリング剤の添加量が増加するにつれ応答時間は増大した。

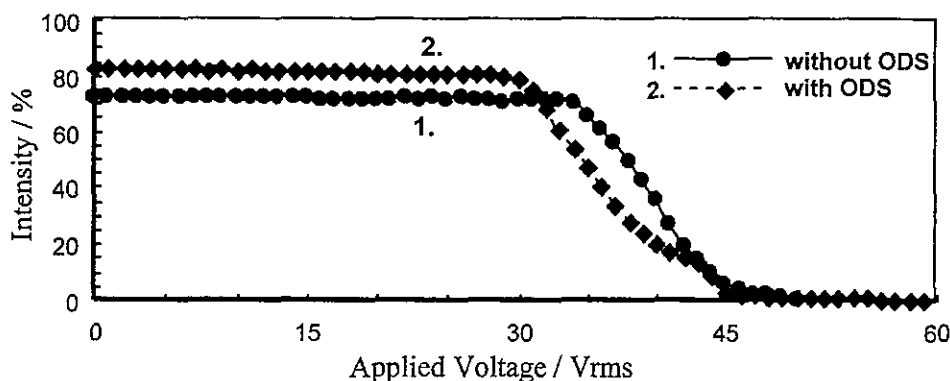


図 4-1 本研究で作製した液晶表示装置の印加電圧と透過光の強度の関係

1. シランカップリング剤を使用しない場合、2. シランカップリング剤を使用した場合。

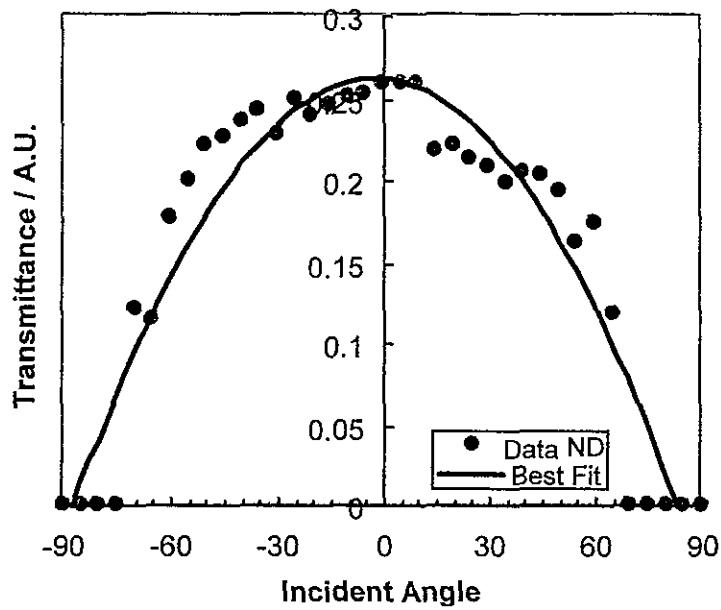


図 4-2 本研究で作製した液晶表示装置の流動配向方向から見た場合の視野角特性

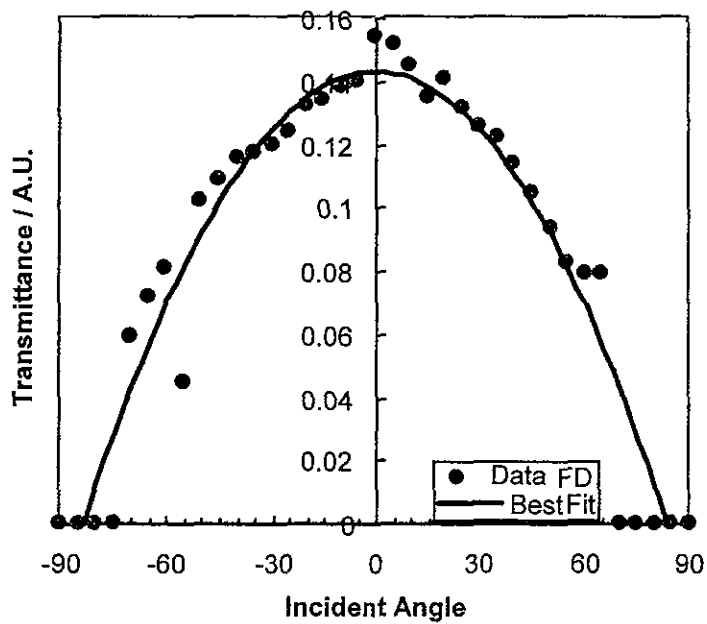


図 4-3 流動配向方向の垂直方向から見た場合の視野角特性

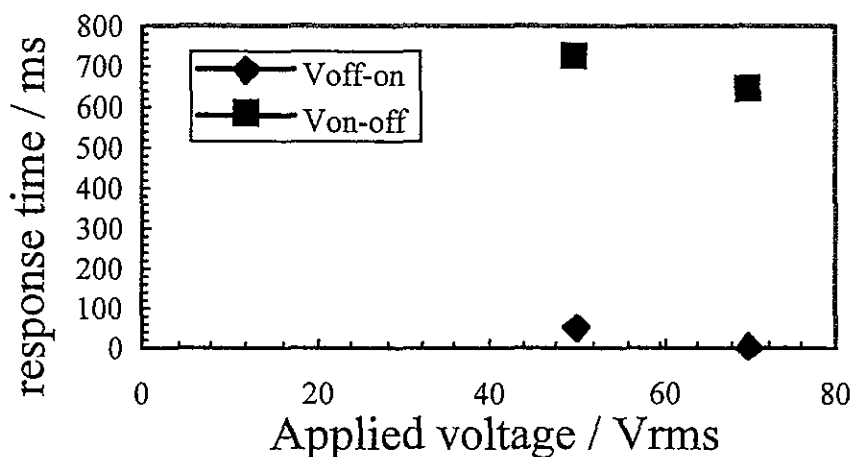


図 4-4 本研究で作製した液晶表示装置の印加電圧と応答速度の関係を示す図。

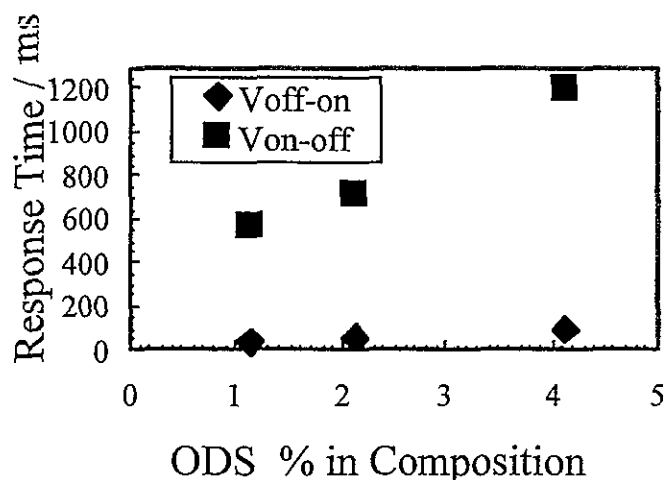


図 4-5 本発明で作製した液晶表示装置の作製時に加えたシランカップリング剤の量と応答速度の関係を示す図。

### ②-1-2 考察

(光重合性モノマー／負の誘電率異方性液晶／シランカップリング剤) 混合物を、ネマチック液晶状態でセルに流動配向法により注入することで均一な初期配向状態が得られ透明状態となる。本製造方法では、混合物中に含まれるシランカップリング剤がガラス基板や高分子基板表面で特定の配向状態で化学吸着することにより、液晶分子の初期配向（ベンド流動配向）を誘起するとともに安定化する。その後、光を照射し光重合性モノマーを重合させることにより液晶分子の初期配向（ベンド流動配向）を維持したまま図 4-6 に示すような（高分子／液晶）複合膜（高分子安定化流動配向ベンドモードセル）が調製されたと考えられる。電圧を印加すると図 4-7 のように液晶分子は電圧方向に対して垂直になろうとするが、高分子ネットワークの存在により不均一に配向変化し、光散乱を誘起し不

透明状態に変化することがリバースモードの発現機構と考えられる。従来法と比較して液晶物質注入前に行う基板表面の液晶分子の配向処理工程が不要であり、高コントラストで安定なリバースモード光スイッチングを示す高分子安定化流動配向ベンドモード（高分子／液晶）複合膜を作製できる。色素を導入することで、カラー化も可能である。

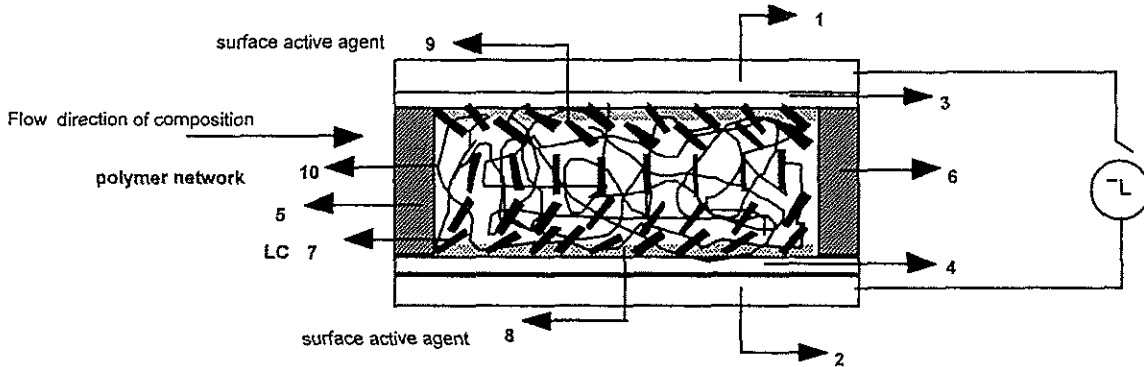


図 4-6 流動配向法を用いて作製した液晶表示装置（高分子安定化流動配向ベンドモードセル）の断面を示す図。電圧無印加の初期状態では、透明状態である。

符号の説明：1 上側基板、2 下側基板、3 透明電極（ITO）、4 透明電極（ITO）、5 スペース、6 スペース、7 液晶、8 シランカップリング剤、9 シランカップリング剤、10 高分子ネットワーク

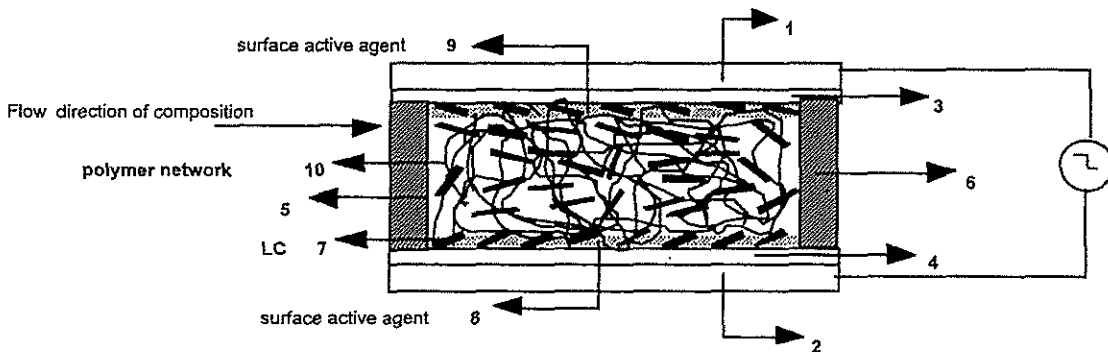


図 4-7 電圧印加状態での液晶表示装置（高分子安定化流動配向ベンドモードセル）の断面を示す図。電圧印加時に液晶分子の配列が不均一となり、セルは光散乱状態となる。

## ②-2 熱書き込み式リライタブルメモリー材料の開発

### ②-2-1 研究背景

近年、省資源、省エネルギー化が叫ばれ、メモリー能を持ち何度でも書き換え可能なリライタブルペーパーが開発されている。スメクチックA液晶や側鎖型高分子液晶は、メモリー性、コントラストが高いという特徴を有しているため、このようなリライタブルペーパーや次世代のオプトロニクスデバイスへの応用の可能性があり、表示素子だけでなく光記録材料として期待される。これまでの研究で、スメクチックA ( $S_A$ )相-カイラルネマチック ( $N^*$ )相の熱相転移を示す液晶は、その熱光学効果を利用したヒートモード型の光スイッチング (光透過-散乱) メモリー機能を発現することが分かっている。また、 $S_A$ 相- $N^*$ 相の相転移は、弱い二次転移であるため、少ない熱量で相転移可能であり、熱書き込みには有利な材料である。当研究室において、このような材料として (側鎖型液晶共重合体/低分子液晶/カイラルドーパント) 三元複合系の研究が進められており、この三元複合系を用いて、電界・熱・レーザー光を利用して文字や像の書き込み・消去が可能なリライタブルメモリー膜を構築し、メモリー機能を利用した記録素子や省エネルギー型の表示素子の開発をおこなった。

### ②-2-2 研究目的

$S_A$ 相- $N^*$ 相の相転移を示す材料として (側鎖型液晶共重合体/低分子液晶/カイラルドーパント) 三元複合系がある。熱書き込みに材料に求められる特性として、相転移速度が急峻であることが挙げられる。これは、相転移速度により書き込んだ境界の鮮明さが変わるためであり、相転移が急峻であれば境界はシャープになり視認性が良くなる。本研究では、(側鎖型液晶共重合体/低分子液晶/カイラルドーパント) 三元複合系の化学構造及び組成比の最適化をおこない、室温付近で高速応答、高コントラスト、メモリー能を有する液晶材料の構築をおこなった。また、レーザー光のエネルギーを熱に変換するため、三元複合系に赤色光吸収色素を加えた四元複合系を用いて、室温でのHe-Neレーザー光による熱書き込みを検討した。本研究では、熱書き込みに必要な特性値として表4-1に示す目標値を設定し、目標値を達成できるよう材料の構築をおこなった。

表 4-1 材料開発における特性の目標値

< 目標値 >	<ul style="list-style-type: none"><li>・ <math>S_A</math>-<math>N^*</math>相転移温度： 313 K以上</li><li>・ <math>S_A</math>-<math>N^*</math>相転移に要す温度幅： 1 K以内</li><li>・ <math>N^*</math>相安定温度域幅： 10 K以上</li><li>・ コントラスト： 100</li><li>・ 消去時間 (白濁→透明)： 100 msec以内</li><li>・ レーザー書き込み時間： 100 msec以内</li></ul>
---------	---

## ②-2-3 原理

$S_A$ 相- $N^*$ 相の熱相転移における、光透過-散乱状態のメモリー機能の発現メカニズムを図4-8に示す。縦軸は透過率、横軸が温度である。セルは、垂直配向処理を施した二枚のITOガラス基板に液晶複合材料を挟み込んだ状態である。初期は、スメクチックA相でセルに交番電界を印加すると液晶は垂直配向〔状態A〕となり透明である。これを加熱しカイラルネマチック相に相転移すると液晶はフォーカルコニック配向〔状態B〕となり光散乱状態となる。これからゆっくり冷やすと液晶は元の垂直配向〔状態A〕となり透明状態に戻るが、急冷するとフォーカルコニック配向〔状態C〕のままとなり、光散乱状態はそのままスメクチック相の力学的強度に基づき安定にメモリーされる。このメモリーされた光散乱状態は、高周波の交番電界(1kHz)を印加することで再び初期の透明状態〔状態A〕へと戻る。つまり、透明状態に光散乱状態を何度も書き込み消去可能である。

## ②-2-4 実験

### ②-2-4-1 実験方法

#### ②-2-4-1-1 測定セル

測定セルの構成を図4-9に示す。測定セルは、ITO付ガラス基板のITO面に垂直(ホメオトロピック)配向処理を施し、この基板間に試料をサンドイッチした構成である。

#### ②-2-4-1-2 電気光学特性の評価方法および測定装置

製作したセルの電気熱光学特性は、He-Neレーザーを光源として温度および印加交流電界に対する透過光強度の変化を測定することで評価した。電気光学特性の測定システムの概略を図4-10に示す。測定セルを加熱器の中に入れ、セルに垂直にHe-Neレーザー(2mW)を当てた状態で、温度および印加交流電界に対する透過光強度の測定をおこなった。

#### ②-2-4-1-3 レーザー光書き込み

レーザー光を用いて書き込みをおこなうため、 $S_A$ 相- $N^*$ 相の熱相転移を示す材料に赤色光吸収色素を添加した。光源にはHe-Neレーザーを用い、書き込み時間は $T_{SN}$ 相転移温度付近まで加熱したセルにレーザー光を照射し、セルの光透過率が90%から10%まで変化するのに要する時間で評価した。

### ②-2-4-2 (擬似側鎖型液晶共重合体/低分子液晶/カイラルドーパント)三元複合系

#### ②-2-4-2-1 材料

複合系素材の化学構造式を図4-11に示す。擬似側鎖型液晶共重合体として側鎖末端にメトキシ基を有するシロキサン系の擬似側鎖型液晶共重合体(重合度： $n=12, 25$ 、スペ

一サ長： $m = 3$ 、側鎖置換率：27.5, 52.5 mol%)をハイドロシリル化反応により合成し、ゲル透過クロマトグラフィー測定により純度と分子量を確認した。複合系試料は、共通良溶媒であるアセトン溶液から溶媒蒸発法により調製した。複合系試料の熱的挙動、相転移挙動及び凝集状態を示差走査熱量測定、偏光顕微鏡観察および広角X線回折測定より確認し、複合系の相図を作成した。[PS (3EM/DM) / E7 / CB-15] 三元複合系の相図を図 4-12 に示す。

## ②-2-4-2-2 実験結果および考察

### ②-2-4-2-2-1 液晶特性および電気熱光学効果

$S_A$ 相から $N^*$ 相への相転移温度及び相転移に要する温度幅、コントラスト、メモリー能の面から三元複合系の最適な分率を求めた。各擬似側鎖型液晶共重合体を用いたときの最適な分率を表 2 に示す。液晶形成側鎖置換率 27.5 mol% の擬似側鎖型液晶共重合体を用いた三元複合系で、擬似側鎖型液晶共重合体の分率を一定 (50 wt%) としたときの、カイラルドーパントの分率と複合系の液晶特性の関係を図 4-13 に示す。各複合系で $S_A-N^*$ 熱相転移が確認され、カイラルドーパントの分率が多くなるにつれ、各相転移温度が下がることが明らかとなった。[PS (3EM/DM), 27.5 / 72.5 mol% / E7 / CB-15, 50 / 40 / 10 wt%] 三元複合系セルの透過光変化の温度依存性を図 4-14 に示す。本複合系は、室温付近で交番電界印加 (周波数 1 KHz, 60 V rms) し液晶を基板面に垂直配向させ、その配向状態をメモリーさせた $S_A$ 相状態 (透明) から加熱すると 306 K 近傍で $N^*$ 相に相転移し、分子配列がフォーカルコニック配向状態 (光散乱) へと変化した。 $S_A$ 相から $N^*$ 相への相転移に要する温度幅は 2.9 K (昇温速度 5 K · min<sup>-1</sup>) であった。また、[PS (3EM/DM), 52.5 / 47.5 mol% / E7 / CB-15, 57 / 40 / 3 wt%] 三元複合系セルの透過光変化の温度依存性を図 4-15 に示す。同様に 310 K 近傍で $S_A$ 相から $N^*$ 相に相転移し、相転移に要する温度幅は 1.52 K であった。各複合系において、光散乱状態から徐冷すると初期の透明状態に戻るが、急冷すると光散乱 (白濁) 状態がそのままスメクチック相の力学的強度に基づき安定にメモリーされた。このメモリーされた光散乱状態は、高周波の交番電界 (1 KHz) を印加することで再び透明状態へと消去できた。本三元複合系において、重合度の低い側鎖置換率 52.5 mol% の擬似側鎖型液晶共重合体を用いた複合系の方が、 $S_A$ 相から $N^*$ 相への相転移に要する温度幅が狭く熱応答性が良いことが分かった。また、高コントラストで、安定なメモリー能を示すことが確認された。



表 4-2 各擬似側鎖型液晶共重合体を用いたときの最適な分率

複合材料	分率 (wt%)
[PS(3EM/DM), 27.5/72.5mol%/E7/CB-15]	50/40/10
[PS(3EM/DM), 52.5/47.5mol%/E7/CB-15]	57/40/3

#### ②-2-4-2-2 四元複合系へのHe-Neレーザーによる熱書き込み

三元複合系に赤色光吸収色素SI-497（三井東圧染料）を添加した四元複合系を調整した。擬似側鎖型液晶共重合体の側鎖置換率52.5mol%を用いた四元複合系では、色素が結晶化したため、側鎖置換率27.5mol%を用いた系で低出力He-Neレーザー光書き込みの検討をおこなった。[PS(3EM/DM)/E7/CB-15/SI-497, 49/39/10/2wt%] 四元複合系において、透明状態である $S_A$ 相-N\*相の熱相転移温度( $T_{SA-N^*}$ )より1K下の温度( $T = T_{SA-N^*} - 1$ )に保持し、He-Neレーザー光のダイレクトビーム(2mW, 632nm,  $\phi = 0.61$ mm)を照射すると、照射した部分のみ白濁状態に変化し、レーザーによる熱書き込みが確認された。レーザー書き込み後の顕微鏡写真を図4-16に示す。書き込み時間は30秒で、コントラストは100であった。また、少なくとも一ヶ月間セルの光透過率の変化が認められない安定なメモリー能が確認された。

#### ②-2-4-3 (側鎖型液晶共重合体/低分子液晶/カイラルドーパント)三元複合系

##### ②-2-4-3-1 材料

複合系の構成素材の化学構造式を図4-17に示す。側鎖末端にシアノ基を有するシロキサン系の側鎖型液晶共重合体(重合度： $n = 12$ 、スペーサ長： $m = 5$ 、側鎖置換率：52.5mol%)をヒドロシリル化反応により合成し、ゲル透過クロマトグラフィー測定により純度と分子量を確認した。複合系試料は共通良溶媒であるアセトン溶液から溶媒蒸発法により調製した。複合系試料の熱的挙動、相転移挙動及び凝集状態を示差走査熱量測定、偏光顕微鏡観察及び広角X線回折測定より確認し、複合系の相図を作成した。[PS(5EC/DM)/E7/CB-15] 三元複合系の相図を図4-18に示す。また、[PS(5EC/DM)/E7/ZLI-4572] 三元複合系の相図を図4-19に示す。

##### ②-2-4-3-2 結果および考察

###### ②-2-4-3-2-1 液晶特性および電気熱光学効果

$S_A$ 相からN\*相への相転移温度及び相転移に要する温度幅、コントラスト、メモリー能の面から三元複合系の最適な分率を求めた。各カイラルドーパントを用いたときの最適な分率における電気光学特性を表4-3に示す。

カイラルドーパントCB-15を用いたときの三元複合系[PS(5EC/DM)/E

7/CB-15]の分率を[90-X/X/10wt%]とした。分率が[30/60/10wt%]のとき、室温付近の305kで $S_A-N^*$ 相転移が確認された。[PS(5EC/DM)/E7/CB-15, 30/60/10wt%]三元複合系セルの透過光変化の温度依存性を図4-20に示す。本複合系は、300k付近で交番電界印加(周波数1kHz, 60Vrms)によりホメオトロピック配向させ、その配向状態をメモリーさせた $S_A$ 相状態から加熱すると305k近傍で $N^*$ 相に相転移し、分子配列のホメオトロピックからフォーカルコニック配向状態への変化に伴い、透明状態から強い光散乱状態へと急激に変化した。 $S_A$ 相から $N^*$ 相への相転移に要する温度幅は0.48k(昇温速度1k $\cdot$ min $^{-1}$ )であった。また、書き込み後のコントラストは22で、消去にかかる時間は36msecであった。

カイラルドーパントZLI-4572を用いたときの三元複合系[PS(5EC/DM)/E7/ZLI-4572]の分率を[98-X/X/2wt%]とした。分率が[30/68/2wt%]のとき、室温付近の318kで $S_A-N^*$ 相転移が確認された。[PS(5EC/DM)/E7/ZLI-4572, 30/68/2wt%]三元複合系セルの透過光変化の温度依存性を図4-21に示す。本複合系は、300k付近で交番電界印加(周波数1kHz, 60Vrms)によりホメオトロピック配向させ、その配向状態をメモリーさせた $S_A$ 相状態から加熱すると318k近傍で $N^*$ 相に相転移し、分子配列のホメオトロピックからフォーカルコニック配向状態への変化に伴い、透明状態から強い光散乱状態へと急激に変化した。 $S_A$ 相から $N^*$ 相への相転移に要する温度幅は0.5k(昇温速度1k $\cdot$ min $^{-1}$ )であった。また、書き込み後のコントラストは60で、消去にかかる時間は50msecであった。

各複合系においてこの光散乱状態から徐冷すると初期の透明状態に戻るが、急冷すると光散乱(白濁)状態がそのままスメクチック相の力学的強度に基づき安定にメモリーされた。このメモリーされた光散乱状態は、高周波の交番電界(1kHz, 6.25Vrms $\cdot$  $\mu$ m $^{-1}$ )を印加することで再び透明状態へと消去できた。

本三元複合系において、電気光学特性の評価結果より、 $S_A-N^*$ 相転移温度が室温より高く、またコントラストが高いという面からカイラルドーパントにZLI-4572を用いた三元複合系が実際の使用には適していると考えられる。

表 4-3. 各三元複合系の最適分率での電気光学特性

	PS(5EC/DM)/E7/CB-15 30/60/10 wt%	PS(5EC/DM)/E7/ZLI-4572 30/68/2 wt%
$S_A-N^*$ 相転移温度	305 K	318 K
$S_A-N^*$ 相転移に要す 温度幅	0.48 K	0.50 K
消去時間 (白濁→透明) 6.25Vrms $\cdot\mu\text{m}^{-1}$ , 301K	36 msec	50 msec
コントラスト (書き込み後)	22	60

#### ②-2-4-3-2-2 四元複合系へのHe-Neレーザーによる熱書き込み

三元複合系の電気光学特性の評価結果より、カイラルドーパントにZLI-4572を用いた三元複合系に赤色光吸収色素M-137を含む[PS(5EC/DM)/E7/ZLI-4572/M-137, 38/60/2/2wt%]四元複合系を調整し、室温(298K)でのHe-Neレーザーによる熱書き込みを試みた。透明状態にある四元複合系にHe-Neレーザー光のダイレクトビーム(出力5.5mW, 波長633nm, ビーム径 $\phi 25\mu\text{m}$ )を照射すると150msで照射した部分のみ白濁状態( $N^*$ 相)に変化した。その直後、レーザー光を切ると室温(298K)での放冷で白濁した状態が保持され、熱書き込みが確認された。書き込み後のコントラストは150であった。レーザー書き込み後の顕微鏡写真を図4-22に示す。少なくとも一ヶ月間、セルの光透過率の変化が認められず、安定なメモリー能が確認された。

#### ②-2-5 まとめ

本研究において、(側鎖型液晶共重合体/低分子液晶/カイラルドーパント)三元複合系を用いて、従来の系よりも $S_A-N^*$ 相転移温度が高く、高速熱応答、高コントラストな材料を構築した。また、[三元複合系+光感応性色素]四元複合系を用いることにより、室温でのHe-Neレーザー光による熱書き込みが可能な材料を構築できた。

本研究で構築した材料は、熱・レーザー光・電界で書き込み消去可能なリライタブルメモリー材料である。光書き込みの場合、室温において非接触で書き込み可能である。文字や絵の書き込みは、光の照射時間制御だけで温度制御は不要であり、画素サイズはビーム径で調節できる。そのため、書き込み装置は簡単な構成でよい。また、光書き込み用の複合膜シートは、複合膜を基板で挟むだけの単純な構造でよい。そのため、広い範囲での応用が期待され、特にリライタブルディスプレイや記憶素子として利用可能である

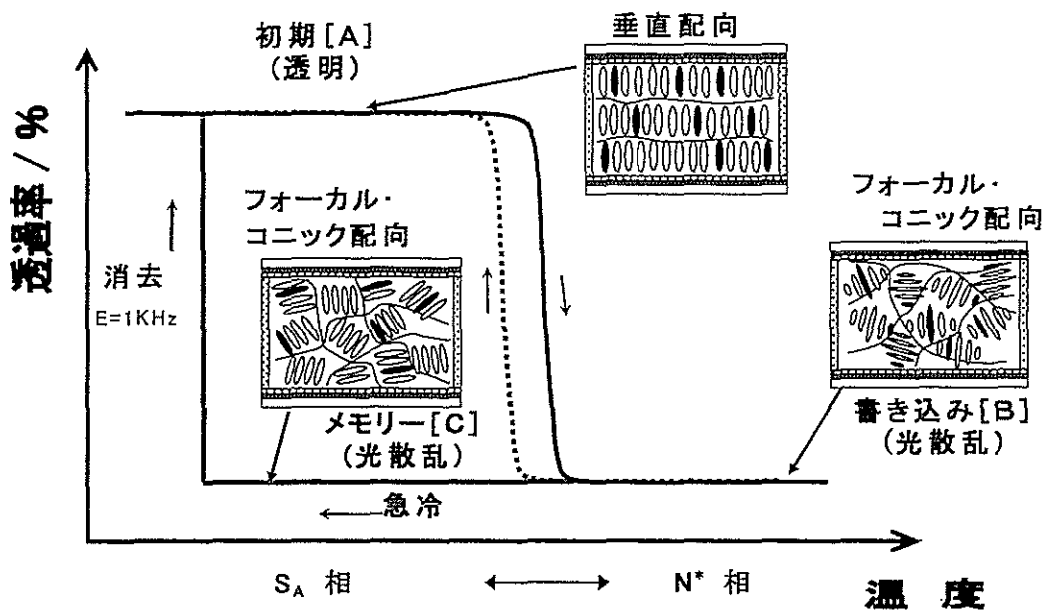


図 4-8  $S_A-N^*$ の熱相転移に基づく電気熱光学効果と分子の配向状態

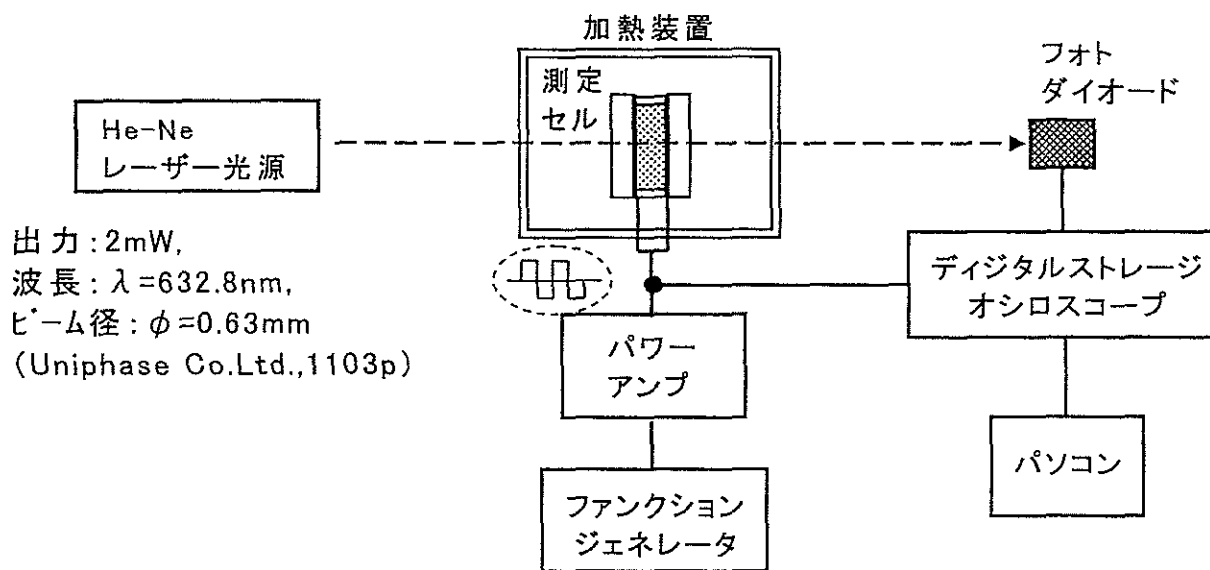


図 4-9 電気熱光学特性測定システムの概略図

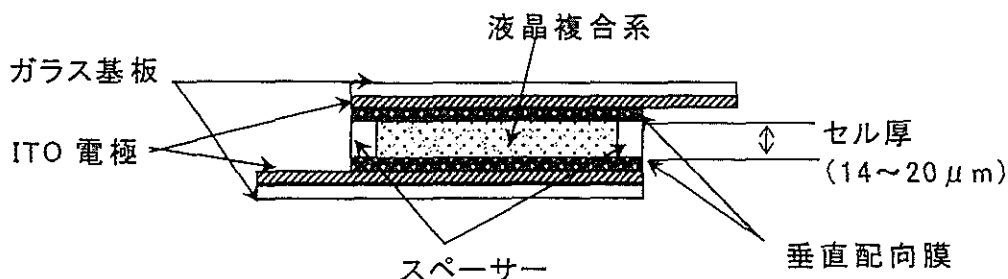
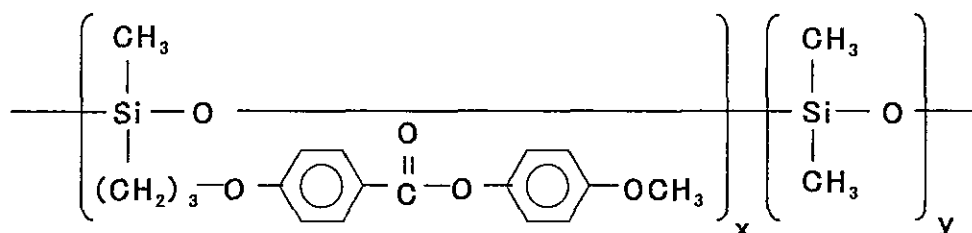


図 4-10 測定セルの概略図

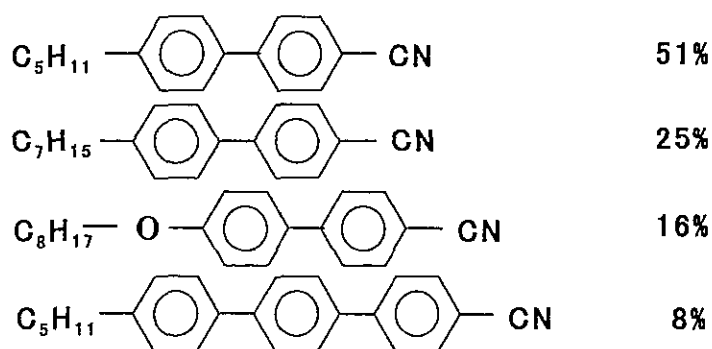
### 1. 擬似側鎖型液晶共重合体

- 1) PS[3EM/DM, 52.5/47.5mol%] ( $n=12$ )  $\underline{n=x+y=12}$ ,  $x/y=52.5/47.5$   
 ( $T_g=262K$ )  $M_n=7,800$ ,  $M_w=8,800$ ,  $M_w/M_n=1.13$
- 2) PS[3EM/DM, 27.5/72.5mol%] ( $n=25$ )  $\underline{n=x+y=25}$ ,  $x/y=27.5/72.5$   
 ( $T_{g2}=174K$ ,  $T_g=243K$ )  $M_n=6,400$ ,  $M_w=12,100$ ,  $M_w/M_n=1.90$



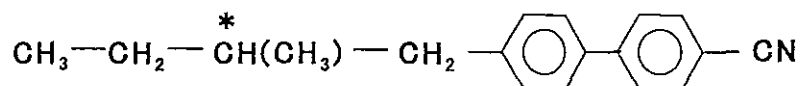
### 2. 低分子液晶

E7 (Mixture of liquid crystals with positive dielectric anisotropy)  
 K-263-N-333-I



### 3. カイラルドーパント

CB-15 right-handed helix (MERCK Co. Ltd.)  
 K-277-Ch(247)-I

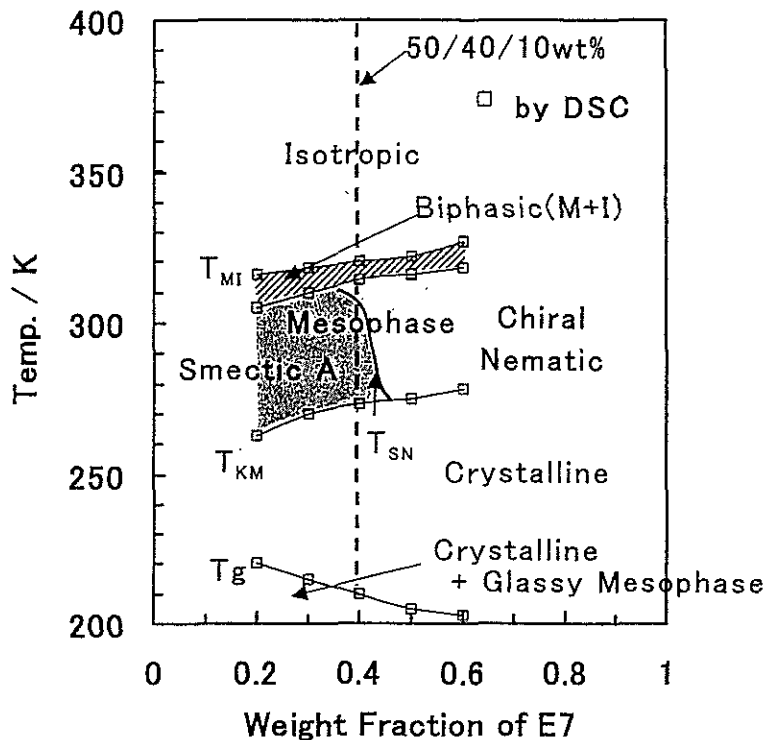


### 4. 色素

SI-497 (最大吸収波長: 658nm) (MITSUITOATSU DYES Co. Ltd.)

図 4-11 サンプルの化学構造

[PS(3EM/DM, 27.5/72.5mol%)/E7/CB-15, 100-(X+10)/X/10wt%]



[PS(3EM/DM, 52.5/47.5mol%)/E7/CB-15, 100-(X+10)/X/10wt%]

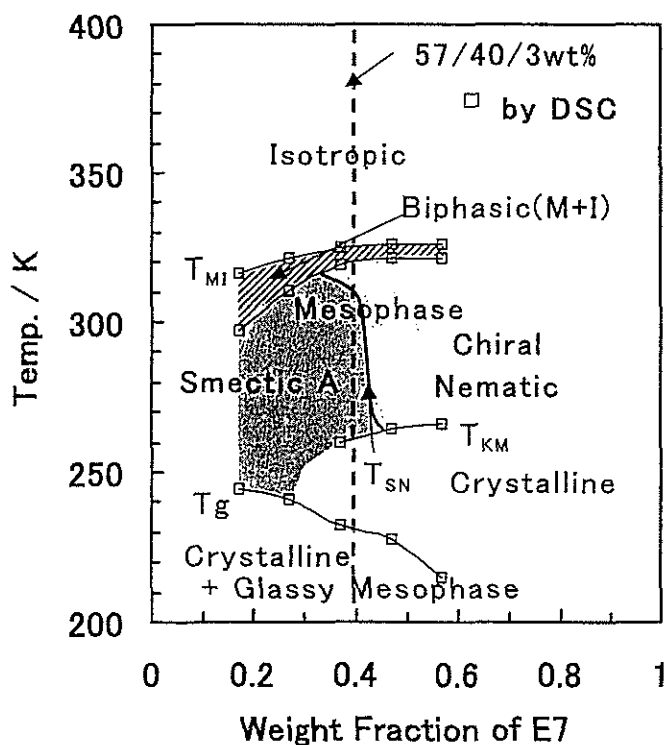


図4-12 (擬似側鎖型液晶共重合体/低分子液晶/カイラルドーパント) 三元複合系の相図

[ PS(3EM/DM, 27.5/72.5mol%)/E7/CB-15 ]

(50/100-(X+50)/ Xwt%)

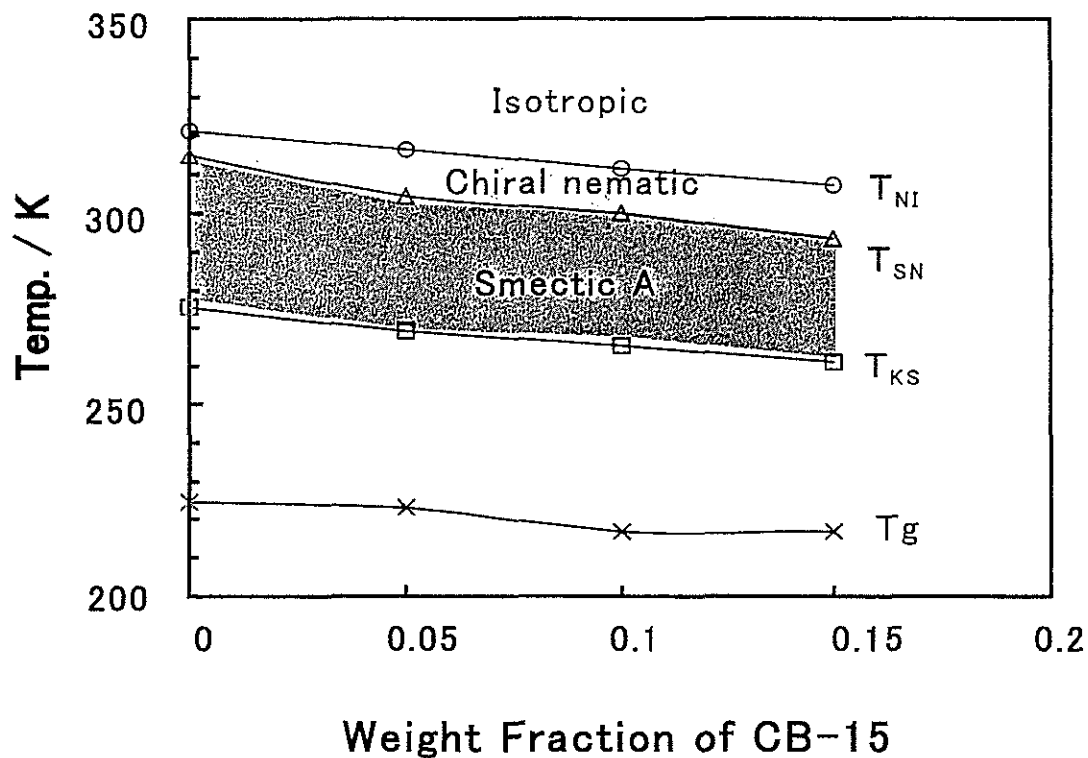


図4-13 (擬似側鎖型液晶共重合体/低分子液晶/カイラルドーパント)  
三元複合系のカイラルドーパントの混合率と相転移温度

[ PS(3EM/DM,27.5/72.5mol%)/E7/CB-15, 50/40/10wt% ]

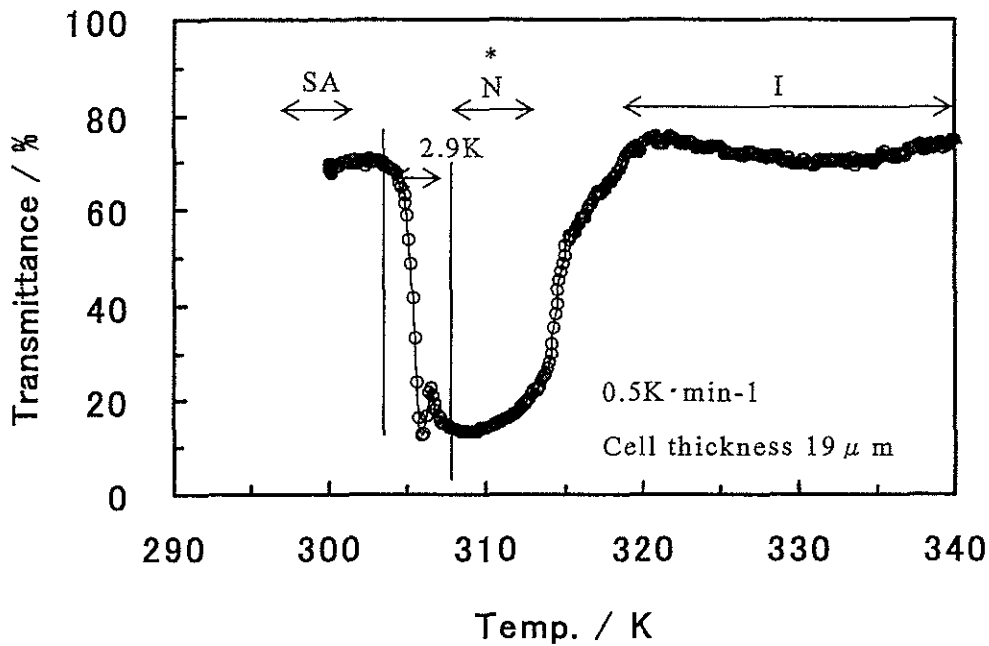


図4-14 液晶形成側鎖置換率27.5mol%の擬似側鎖型液晶共重合体を用いた

[ PS(3EM/DM,52.5/47.5mol%)/E7/CB-15, 57/40/3wt% ]

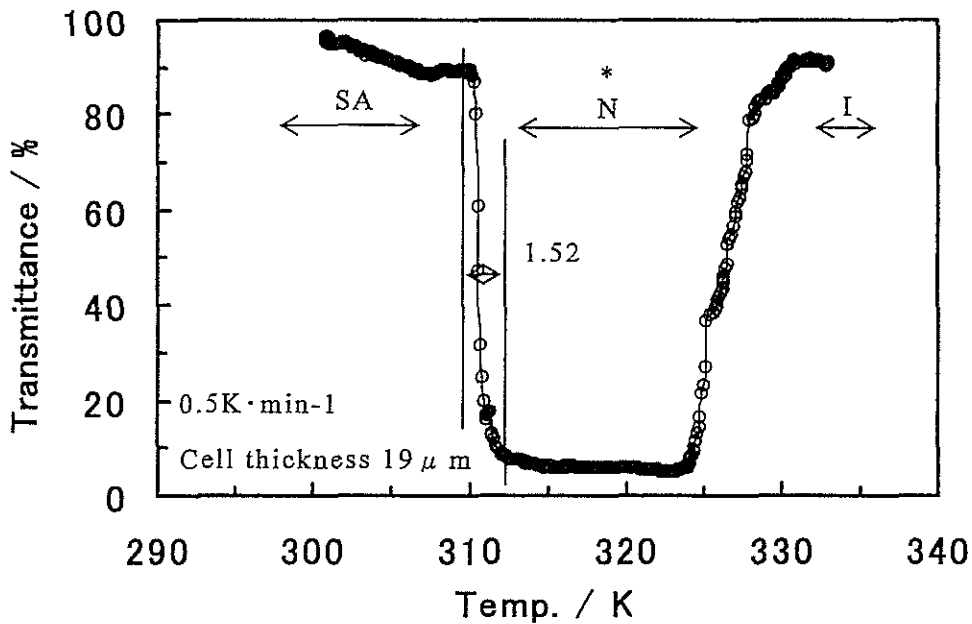


図4-15 液晶形成側鎖置換率52.5mol%の擬似側鎖型液晶共重合体を用いた



[ PS(3EM/DM, 27.5/72.5mol%)/E7/CB-15/SI-497 ]  
(50/40/10/2wt%)

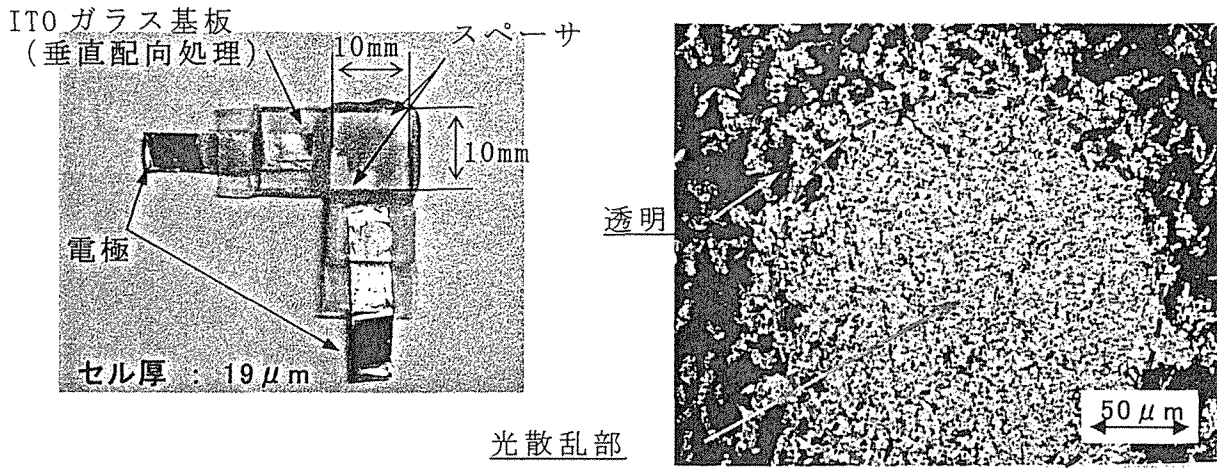
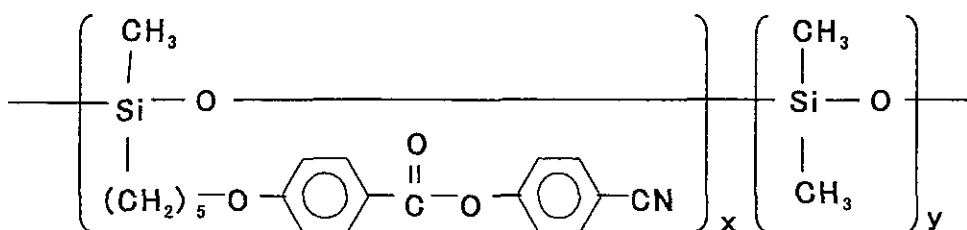


図4-16 使用セルおよびレーザー熱書き込み後の偏光顕微鏡写真

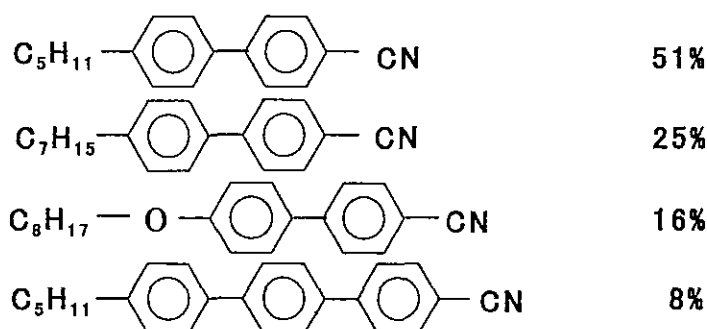
### 1. 側鎖型液晶共重合体

PS[5EM/DM, 52.5/47.5mol%] (n=12) n=x+y=12, x/y=52.5/47.5  
 S-369-I (T<sub>g</sub>=265K) Mn=8,450, Mw=11,080, Mw/Mn=1.31



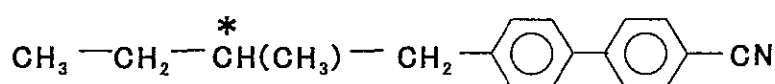
### 2. 低分子液晶

E7 (Mixture of liquid crystals with positive dielectric anisotropy)  
 K-263-N-333-I

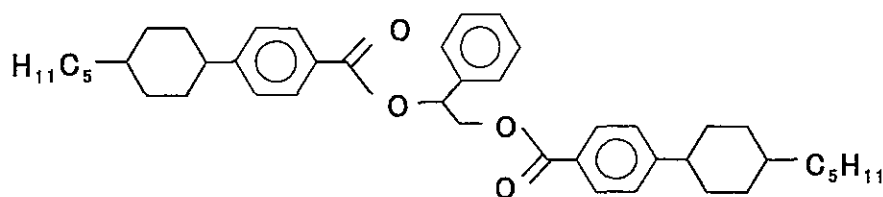


### 3. カイラルドーパント

CB-15 right-handed helix (MERCK Co. Ltd.)  
 K-277-Ch(247)-I



ZLI-4572 right-handed (MERCK Co. Ltd.)  
 K-406.0-I



### 4. 色素

M-137 最大吸収波長: 623nm (MITSUITOATSU DYES Co. Ltd.)

図 4-17 サンプルの化学構造

[ PS(5EC/DM)/E7/CB-15 ]

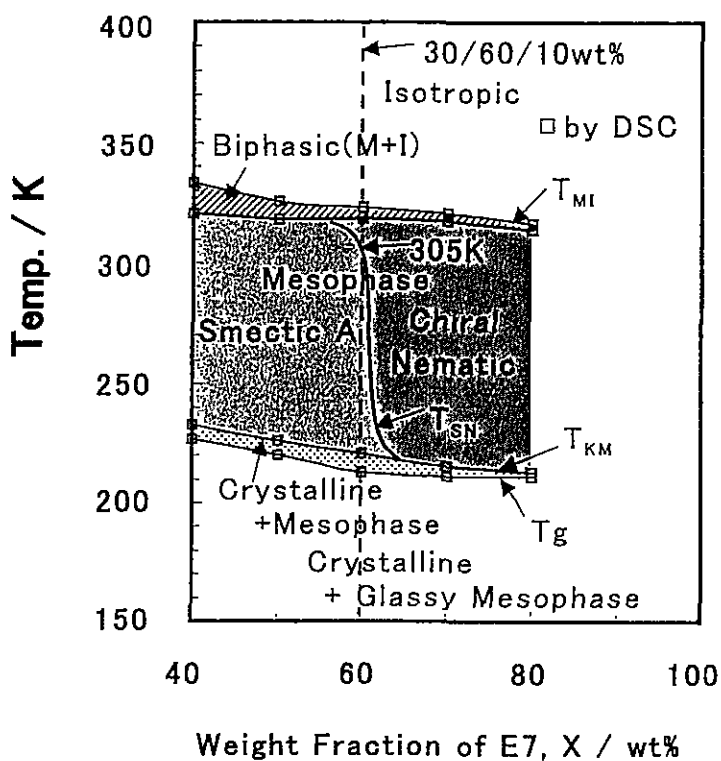


図4-18 [PS(5EC/DM)/E7/CB-15, 90-X/X/10wt%]三元複合系の熱光学特性

[ PS(5EC/DM)/E7/ZLI-4572 ]

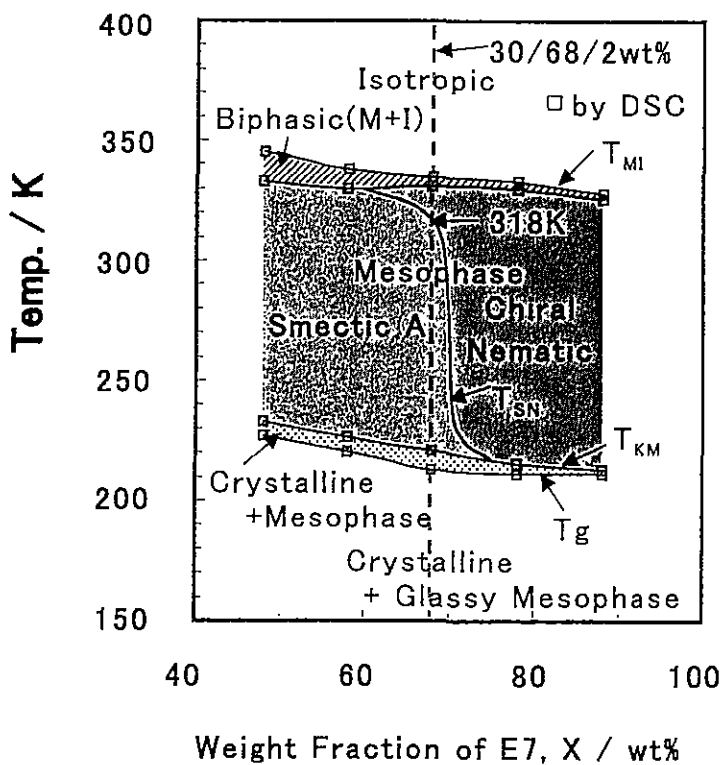


図4-19 [PS(5EC/DM)/E7/ZLI-4572, 90-X/X/2wt%]三元複合系の熱光学特性

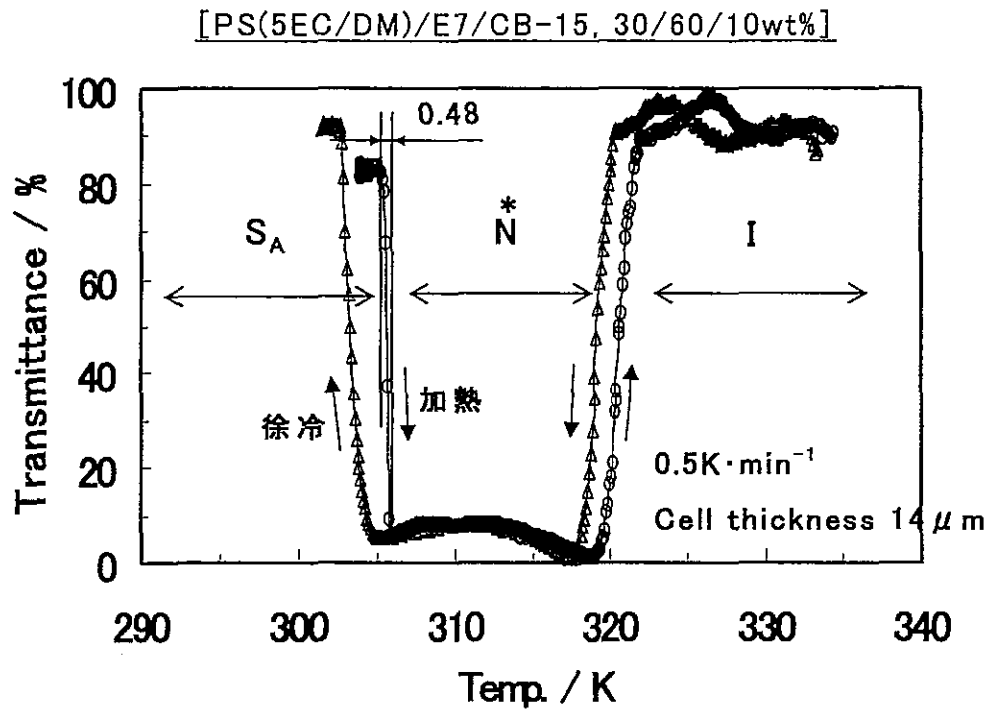


図4-20 [PS(5EC/DM)/E7/CB-15, 30/60/10wt%]三元複合系の熱光学特性

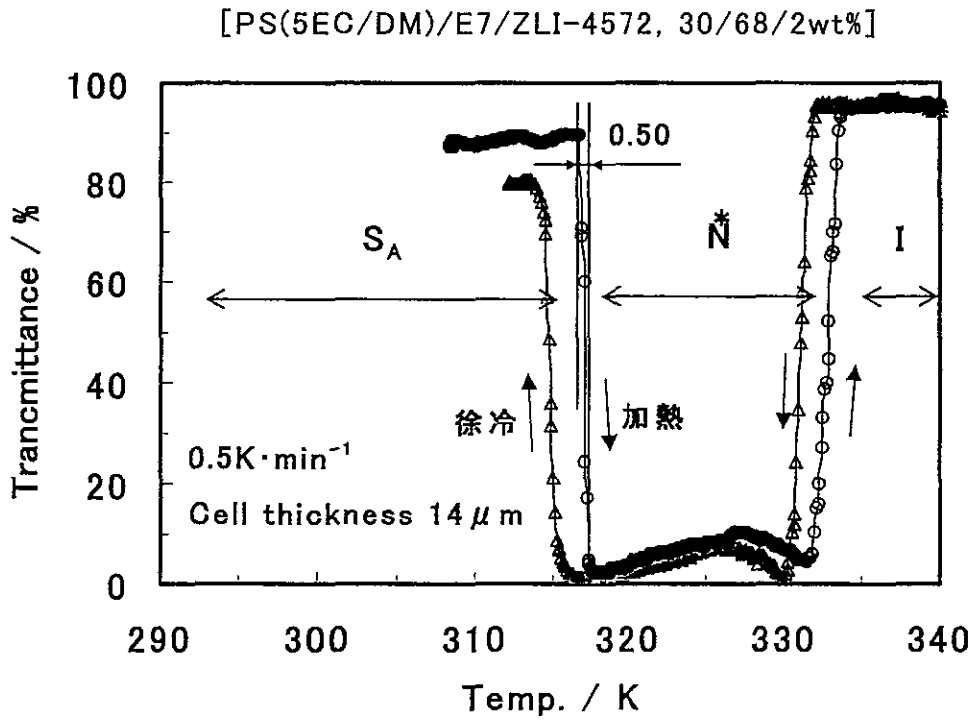


図4-21 [PS(5EC/DM)/E7/ZLI-4572, 30/68/2wt%]三元複合系の熱光学特性

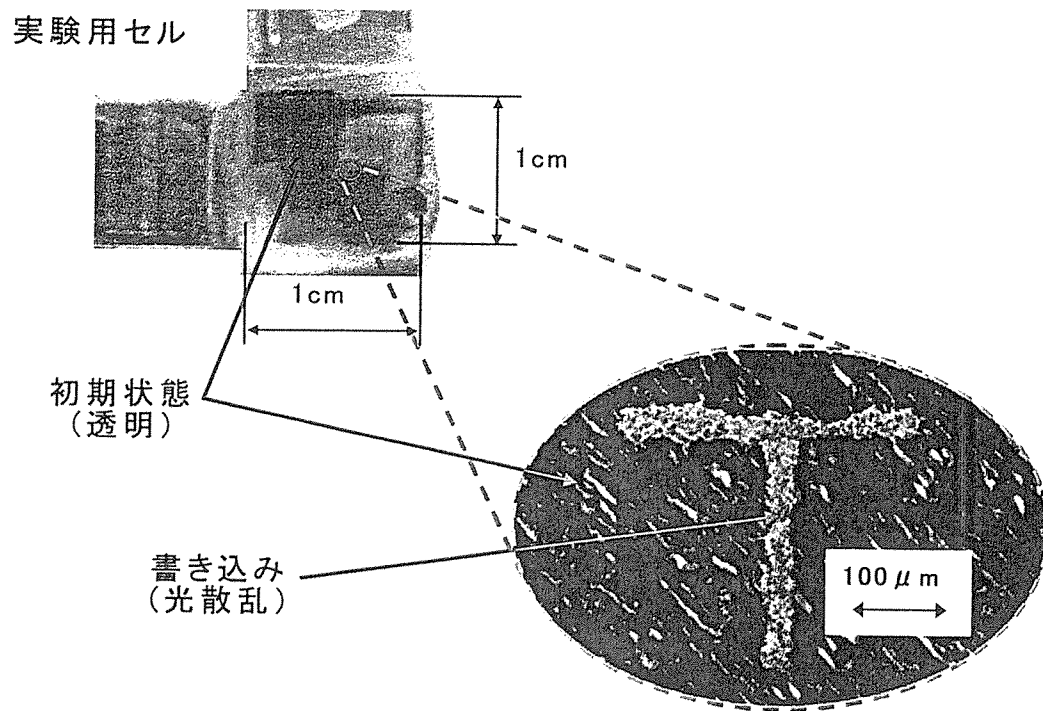


図 4-22 He-Neレーザー光による書き込み後の偏光顕微鏡写真 (文字「T」)

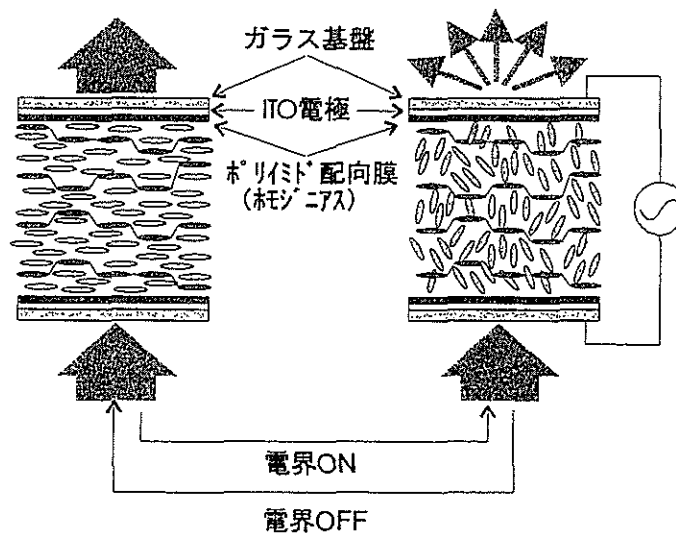
### ③ フェーズIIの取り組み

#### ③-1 リバースモード（高分子／液晶）複合膜の開発

##### ③-1-1 はじめに

（高分子／液晶）複合膜はノーマルモード型とリバースモード型の2つに大別される。ノーマルモード型複合膜は、電界無印加時に光散乱状態、電界印加すると光散乱状態から透過状態に変化する。これに対しリバースモード型は電界無印加時に光透過状態で、電界印加により光散乱（白濁）状態に変化する特性を有している。リバースモード型複合膜は、液晶／モノマーの混合物をラビングにより配向処理を施されたITO透明電極間で重合反応を行うことにより作製出来る。複合膜材料としては光重合性モノマーと正の誘電率異方性を持つ液晶を用いてホモジニアス（水平）配向状態で重合する系と負の誘電異方性を持つ液晶を用いてホメオトロピック（垂直）配向状態で重合する系<sup>2)</sup>が報告されている。しかし、これらの複合膜は高駆動電圧、低コントラスト等の問題があり、実用化のためには前述の電気光学特性の更なる向上が期待されている。

本研究は、ホモジニアス配向型のリバースモード複合膜の電気光学特性（コントラスト、駆動電圧）の向上を目的とし、ポリマーネットワークを形成するモノマーに液晶性モノマーを選択し、最適モノマー構造の探索、及び複合膜作製条件の最適化を行った。ホモジニアス配向型リバースモード複合膜の駆動原理を図4-23に示す。



\* 電界無印加時は液晶と高分子液晶の配向を揃っているため光透過  
電界を印加すると高分子／液晶間の屈折率のミスマッチングにより光散乱

図 4-23 ホモジニアス配向型リバースモード複合膜の駆動原理

③-1-2 実験

③-1-2-1 光重合型液晶性モノマーの合成

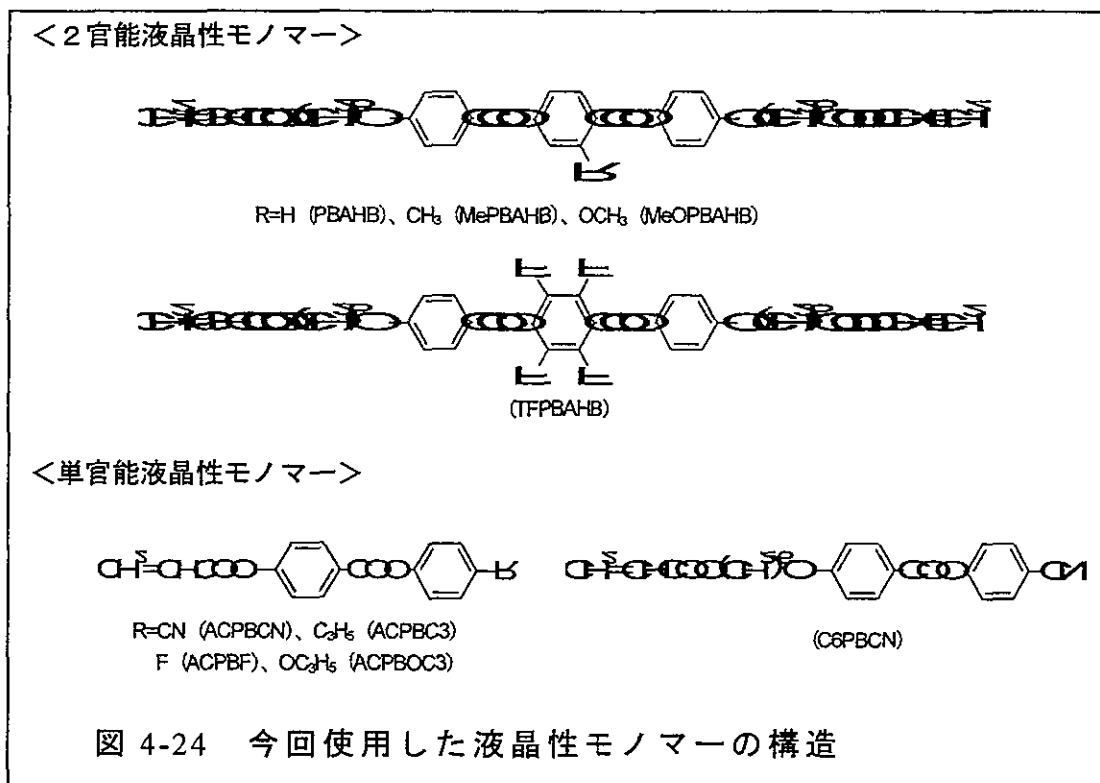
本研究でリバースモード型（高分子／液晶）複合膜のモノマー材料として、以下の2官能及び単官能液晶性モノマーを合成した。その構造式を図 4-24、合成ルートを図 4-25 に示す。また、今回使用した液晶、及びカイラル化合物の構造を図 4-26 に示す。

< 2 官能液晶性モノマー >

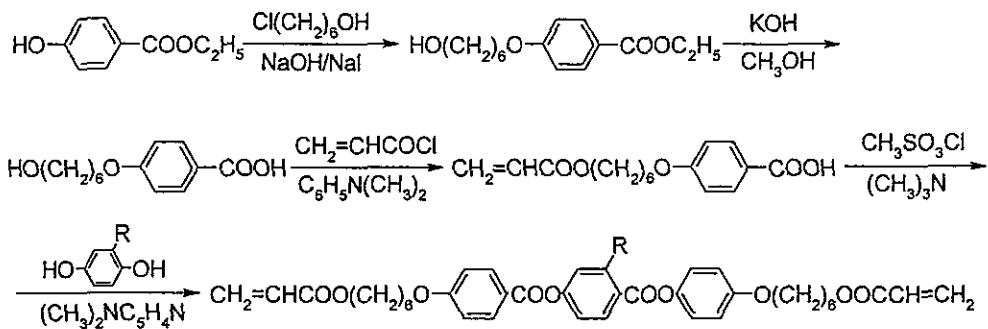
1、4-phenylene bis{4-[6-(acryloyloxy) hexyloxy]benzoate} (以下 PBAHB)、2-methyl 1、4-phenylene bis {4-[6-(acryloyloxy) hexyl oxy]benzoate} (以下 MePBAHB)、2-methoxy 1、4-phenylene bis{4-[6-(acryloyl oxy) hexyloxy]benzoate} (以下 MeOPBAHB)、2、3、5、6-tetraflouro 1、4-phenylene bis{4-[6-(acryloyloxy) hexyloxy] benzoate} (以下 TFPBAHB)

< 単官能液晶性モノマー >

4-cyanophenyl (4-[6-(acryloyloxy) hexyloxy]benzoate) benzoate (以下 C6PBCN)、4-cyanophenyl (4- acryloyloxy) benzoate (以下 ACPBCN)、4-methylphenyl (4-acryloyloxy) benzoate (以下 ACPBC3)、4- methoxyphenyl (4-acryloyloxy) benzoate (以下 ACPBOC3)、4-fluorophenyl (4-acryloyloxy) benzoate (以下 ACPBF)



<2官能液晶性モノマー>



<単官能液晶性モノマー>

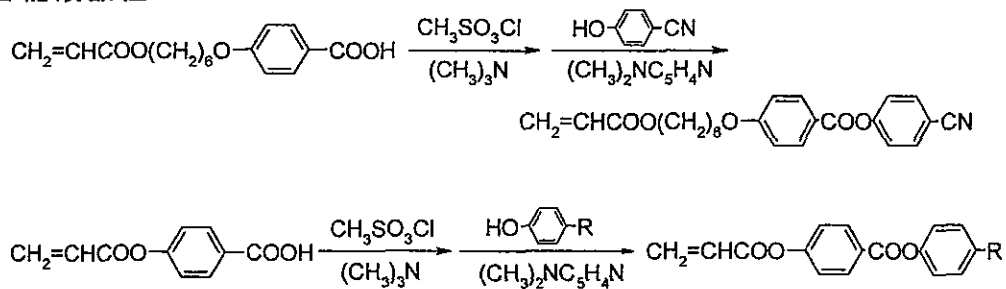
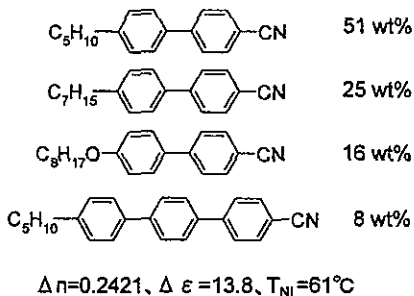


図 4-25 液晶性モノマーの合成スキーム

E7 (Nomadic Mixture)



E8 (Nematic Mixture)

E7 と同構成材料で混合比を変更した液晶  
(混合比は不明)

$\Delta n=0.2460, \Delta \epsilon=15.6, T_{NI}=71^\circ\text{C}$

ZLI4572 (Chiral compound)

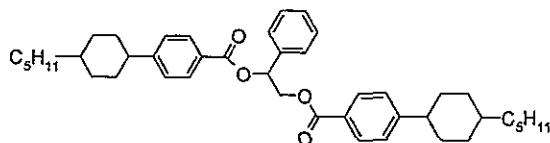


図 4-26 今回使用した液晶、及びカイラル化合物の構造

③-1-2-2 複合膜セルの作製

液晶性モノマー、シアノビフェニル系液晶 E7 (MERCK) を所定の重量比で混合し、これに重合開始剤 2,2-Dimethoxy 2-phenyl acetophenone(以下 DMAP)を混合物に対して 1wt% 添加した物を複合膜材料とした。複合膜の作製は、複合膜材料の透明点 (以下  $T_c$  点) 以上の温度でキャピラリー法により ITO 電極付き標準セル (アンチパラレル配向処理、 $10 \mu\text{m}$ ) 中に導入し、室温まで冷却したセルをホットプレート上、所定温度で所定時間 UV 照射する事により行った。



### ③-1-2-3 電気光学特性評価法

作製した複合膜の電気光学特性の測定は、光源に He-Ne Laser (633nm-2mW)、光電変換素子にフォトマルチプライヤー、発信器 (ファンクションジェネレーター 1956 : NF 回路設計ブロック社製) および増幅器 (4010 : NF 回路設計ブロック社製)、デジタルオシロスコープ (9314AM : Lecroy 社製) 及びパソコンからなる評価システムを用いて行った (図 4-27)。ヒステリシス曲線は 1kHz の方形波を変調させた AM 波を印加し、試料の配向方向と平行な光を入射することにより測定を行った。ここでは、電界無印加時の光透過率を T100、電界印加時飽和透過率を T0、透過率 10% 時の印加電圧を V10 (駆動電圧)、T50 (複合膜の最大、及び最小透過率をそれぞれ 100%、及び 0% とした時の半値透過率) における加電圧時と減電圧時の電圧差をヒステリシス、T100 を T0 で除した値をコントラストと定義する。

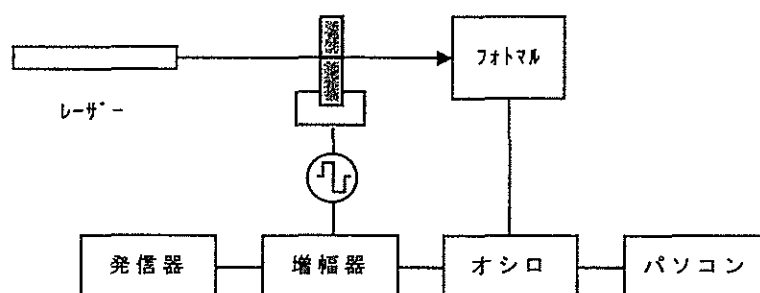


図 4-27 電気光学特性評価システムの概略図

### ③-1-3 結果と考察

#### ③-1-3-1 2官能液晶性モノマーを用いた複合膜特性

2官能液晶性モノマー/液晶(E7)の重量比を 7/93、重合条件 50°C-15分/10mWcm<sup>-2</sup>の複合膜作製条件でモノマー種の影響を調べた。この時の測定条件は、100V/sec (MAX: 50V) の AM 変調波を印加する事により測定した。それらの複合膜の電気光学特性を表 4-4 に示す。駆動電圧について比較すると PBAHB、MePBAHB、MeOPBAHB では 30Vrms 以上と高く、分子構造中にフッ素基を有する TFPBAHB の 28Vrms とやや減少している。駆動電圧は液晶-ポリマー間の相互作用に大きく影響すると考えられており、TFPBAHB はフッ素基の導入により液晶と高分子間の相互作用が低減され、駆動電圧が低下したと推察される。

しかし、2官能液晶性モノマーを用いた複合膜の駆動電圧はいずれも 25Vrms 以上と高かった。これは、用いたモノマーが 2官能系化合物であるため高分子ネットワークが密に形成され、高分子による液晶の界面規制力が大きくなったためと推察される。駆動電圧低下のためにはモノマー添加量、及び単官能液晶性モノマー添加による架橋密度のコントロールが重要であると考えられる。

表4-4 2官能モノマー系複合膜におけるモノマー添加量の影響

2官能モノマー	PBAHB	MePBAHB	MeOPBAHB	TFPBAHB
T100(%)	96.6	90.2	94.2	96.0
T0(%)	7.6	8.6	9.7	5.6
V10(V)	36.4	36.3	33.7	28.0
コントラスト	12.7	10.5	9.7	17.1
ヒステリシス	3.2	5.3	7.1	7.0

作製条件: E7/モノマー=93/7、DMAP 1wt% based on LC mixture、50°C-15min/10mWcm<sup>-2</sup>

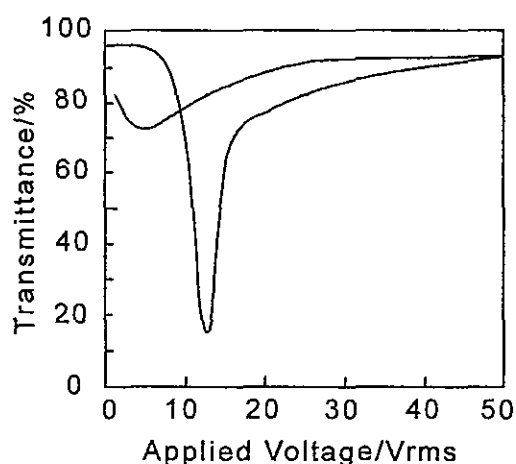
### ③-1-3 単官能液晶性モノマーを用いた複合膜特性

高分子ネットワークの架橋密度低減のためモノマーとして単官能液晶性モノマーを用いて複合膜の作製を行った。液晶コア部とアクリレート基の間にメチレンスペーサー、及び末端にシアノ基を有する単官能液晶性モノマー (C6PBCN) を用いて作製した複合膜は、電界印加により一瞬白濁状態になるがすぐに透明状態に戻り、リバースモード特性を示さない事が明らかとなった (図 4-28)。

この現象は、モノマー量 20mass%まで増加しても同様であった。これは、高分子主鎖と液晶コア部にフレキシブルなメチレンスペーサーが存在するため液晶コア部が電界印加により低分子液晶と同様に電界方向に配向する事に起因すると考えられる。

上記の現象を改善するためには、電界による影響を受けない、もしくは受けにくいポリマーを形成する液晶性モノマーの設計が必要であると考えられる。

そこで、高分子主鎖と液晶コア部にフレキシブルなメチレンスペーサーを持たない単官能液晶性モノマー (ACPBCN) を合成し、検討を行った。複合膜材料の組成を ACPBCN10wt%、E 7 90wt% に固定し、重合条件の最適化を行った。この時の測定の条件は、100V/sec (MAX: 50V) の AM 変調波を印加する事により測定した。最初に UV 照射条件を 5.0mWcm<sup>-2</sup>-15 分に固定した時の重合温度の影響を調べた (表 4-5 参照)。重合温度の上昇に伴い、駆動電圧は上昇、初期透過率 T100 (電界無印加時の透過率) は低下する事が分かった。これは、重合前の複合膜材料の配向 (ホモジニアス配向) が温度上昇により乱れることに起因すると考えられる。しかし、20、及び 30°C で作製した複合膜には多少のムラ



< Preparation Conditions >  
E7/C6PBCN=80/20  
50°C-30min/2.5mWcm<sup>-2</sup>

図 4-28 C6PBCN を用いたリバースモード複合膜のヒステリシス曲線

が確認された。これは、低温の条件下では用いたモノマーが凝集、もしくは析出し始めるためと推測され、重合温度は 40℃ 付近が適していると考えられる。

表4-5 単官能モノマー系複合膜における複合膜作製温度の影響

作製温度(°C)	T100(%)	T0(%)	V10(V)	コントラスト	ヒステリシス
20	100.0	10.7	20.7	9.3	5.6
30	99.1	8.3	22.3	11.9	5.5
40	87.4	10.8	27.6	8.1	3.5

作製条件: E7/ACPBCN=90/10 (DMAP 1wt% based on LC mixture)、5.0mWcm<sup>-2</sup>-30min

表4-6 単官能モノマー系複合膜におけるUV照射強度の影響

UV 強度(mWcm <sup>-2</sup> )	T100(%)	T0(%)	V10(V)	コントラスト	ヒステリシス
2.5	97.1	10.0	21.9	9.7	6.1
5.0	87.4	10.8	27.6	8.1	3.5
10.0	100.0	18.1	40.5	5.5	3.2

作製条件: E7/ACPBCN=90/10 (DMAP 1wt% based on LC mixture)、温度 40℃

次に、重合温度を 40℃ に固定し、UV 照射条件の最適化を行った (表 4-6)。照射強度を 2.5、5.0、10m Wcm<sup>-2</sup> と変化させたところ、照射強度の低下に伴いヒステリシスは大きくなるが、駆動電圧は減少、コントラストは向上することが明らかとなった。上記の結果より、リバースモード型複合膜の性能向上のためには、低重合温度、低 UV 強度が適していると考えられる。

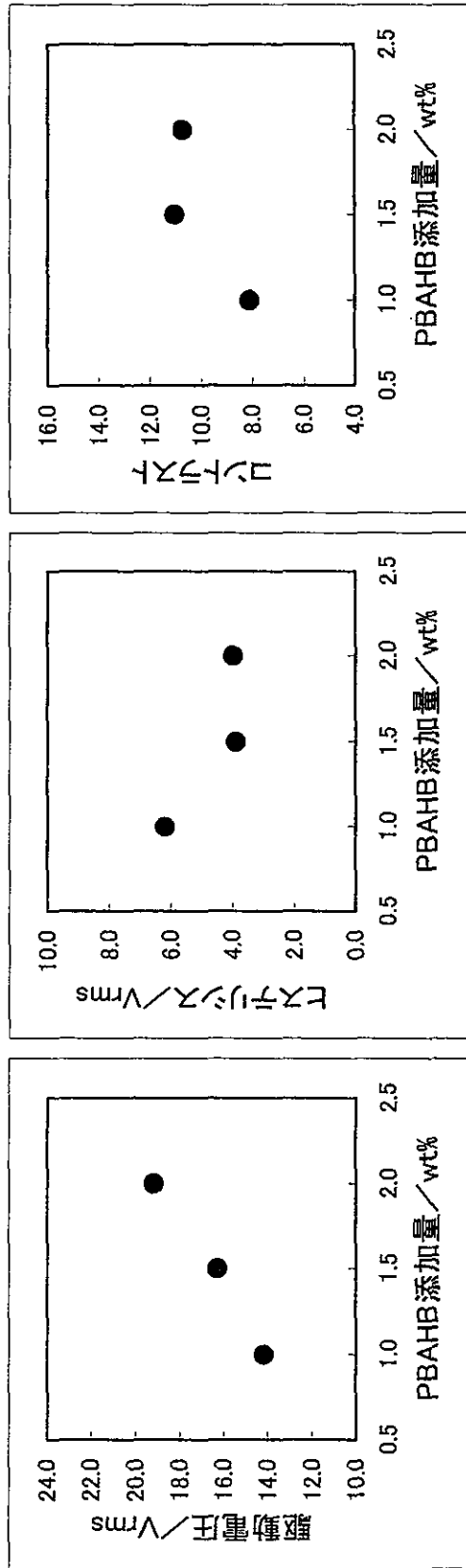
次に、最適作製条件での ACPBCN モノマー添加量の影響を調べた (表 4-7)。添加量の減少に伴い、駆動電圧は 15.1V まで改善されたが、コントラスト及びヒステリシス特性が低下し、しかもモノマー添加量 7.0wt% で作製した複合膜は電界除去後も初期透過率に戻りきらないと言う不具合が生じた。モノマー量 8.0wt% では上記のような現象が生じないことから、モノマー量の不足により液晶の配向が安定に固定化できない事に起因すると考えられる。

表4-7 単官能モノマー系複合膜におけるモノマー添加量の影響

モノマー添加量 (wt%)	T100(%)	T0(%)	V10(V)	コントラスト	ヒステリシス
7.0	82.3	9.8	15.1	8.4	8.5
8.0	95.8	11.9	18.5	8.1	6.8
10.0	97.1	10.0	21.9	9.7	6.1

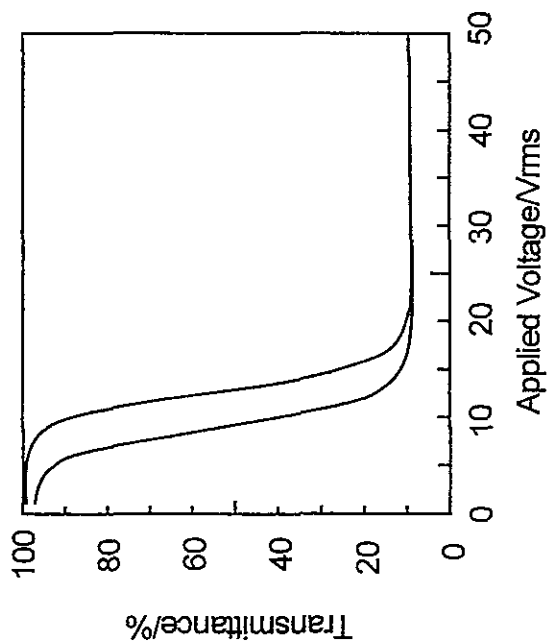
作製条件: E7/ACPBCN=(100-x)/x (x=7-10wt%)

DMAP 1wt% based on LC mixture、40℃-30min/2.5mWcm<sup>-2</sup>



作製条件: E7/ACPBCN/PBAHB=(93-x)/7.0/x (x=1.0,1.5,2.0wt%)  
 DMAP 1wt% based on LC mixture, 40°C-30min/2.5mWcm<sup>-2</sup>

図 4-28 2 官能液晶性モノマー-PBAHB 添加の影響



複合膜の電気光学特性

T100 (%)	99.6
T0 (%)	9.0
V10 (V)	16.3
コントラスト	11.1
ヒステリシス	3.9

<Preparation Conditions>

E7/ACPBCN/PBAHB=91.5/7.0/1.5

40°C-30min/2.5mWcm<sup>2</sup>

図 4-29 ACPBCN/PBAHB/E7 系複合膜のヒステリシス曲線

### ③-1-3-3 官能液晶性モノマー添加の影響

駆動電圧、ヒステリシスの増加はそれぞれ液晶／高分子間の相互作用の強さ、及び相溶性に起因すると考えられている。単官能モノマー系への2官能モノマーの添加は2官能モノマーが架橋剤として働くため液晶との相溶性を低下することが可能であると推測される。そこで、駆動電圧の増加なしに上記の不具合の解消、諸特性の向上を目的とし、2官能液晶性モノマー（PBAHB）の添加の影響を調べた。

PBAHB 添加量の増加に伴い駆動電圧は上昇するが、ヒステリシス、コントラスト共に向上し、PBAHB 添加量 1.5wt%で駆動電圧 16.3Vrms、ヒステリシス 3.9Vrms、コントラスト 11 を達成した（図 4-29）。このヒステリシスの減少は、少量添加した2官能液晶性モノマーにより高分子の架橋密度が増し、生成した高分子と液晶との相溶性が低下したためと推察される。また、この条件で作製した複合膜のヒステリシス曲線、及び電気光学特性を図 4-30 に示す。

### ③-1-3-3 液晶性モノマーの末端官能基の影響

上記までの電気光学特性の測定は光源にレーザーを用いていたが、より自然光に近い条件での測定を行うため光源をメタルハライドランプに変更した。また、光学系に集光角 6° の高集光角光学系を用い、作製した試料の前に配向方向と平衡になるように偏光板を設置し、1kHz の方形波を 2Vms/sec. で変調させた AM 波を最大 30V まで印可することにより行った。

メチレンスペーサーを有さない単官能液晶性モノマーと液晶（E7）の組成を重量比で 10wt%、90wt% に固定し、重合条件 40°C-30 分/2.5mWcm<sup>-2</sup> の複合膜作製条件でモノマー種の影響を調べた（表 4-8）。駆動電圧を比較すると ACPBC3 を用いたときに最も低く 7.3Vrms を示した。駆動電圧は液晶-ポリマー間の相互作用に大きく影響すると考えられており、末端シアノ基を有する液晶 E7 を用いた今回の系では最も極性が低いと考えられる ACPBC3 を用いたときポリマー-液晶間の相互作用が小さく駆動電圧が低減されたと考えられる。しかし ACPBC3/E7 複合膜は初期透過率、散乱時の透過率が低いためコントラストが低かった。これは、ACPBC3/E7 混合物の T<sub>c</sub> 点は他のモノマーを用いたときより低いために重合前の配向状態が乱れ、その状態が固定化されたためと考えられる。コントラスト改善のためには重合前の ACPBC3/E7 混合物の T<sub>c</sub> 点より十分に低い温度で重合反応を行う必要があると考えられる。また、2官能モノマーでは分子構造中へのフッ素基の導入は駆動電圧低減に効果があったが、単官能モノマー系ではその効果は見られなかった。

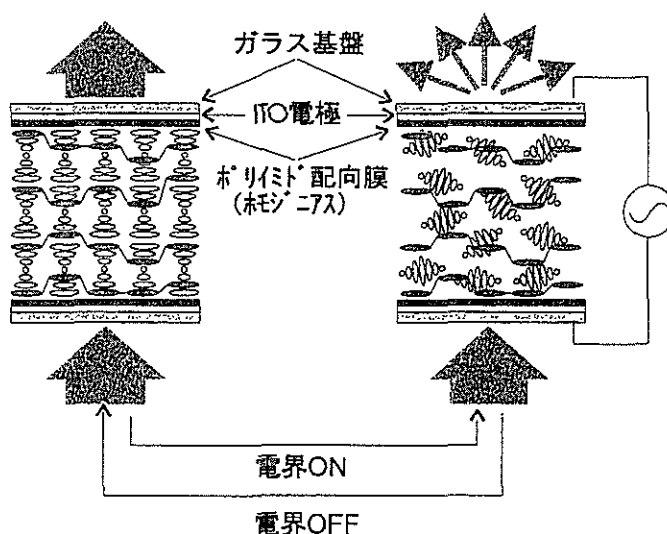
表4-8 単官能モノマー種の影響

2官能モノマー	ACPBCN	ACPF	ACPBOC3	ACPBC3
T100(%)	80.4	75.2	74.0	72.7
T0(%)	2.8	3.0	4.5	6.9
V10(V)	15.5	18.5	20.1	7.3
コントラスト	26.7	25.1	16.4	10.5
ヒステリシス	2.1	1.6	5.0	1.5

作製条件: E7/モノマー=90/10、DMAP 1wt% based on LC mixture、40°C-30min/2.5mWcm<sup>-2</sup>

### ③-1-3-5 カイラル剤添加の影響

これまでは検討してきた液晶性モノマー/液晶からなるリバースモード複合膜は、ホモジニアス配向型であるため偏光依存性を有しているため電界印加時の光散乱度が低い。光散乱強度、およびコントラスト向上、偏光依存性解消の方策として、以下の二つの方策が考えられる。①ホメオトロピック（垂直）配向型への変更、②ホモジニアス配向型でキラル化合物を添加する。方策①は使用する液晶を従来の正の誘電異方性を有する物から負の誘電異方性を有する液晶へと変更する必要がある。しかし、複合膜の駆動電圧に大きく影響する液晶の誘電異方性  $\Delta\epsilon$  の絶対値が小さいため、駆動電圧の増加を余儀なくされる。一方、方策②は従来の液晶が使用でき、偏光依存性の解消が可能となる（駆動原理を図 4-31 に示す）。



\* カイラル化合物の添加により液晶が基盤間で螺旋状に配向、固定される  
電界印加により屈折率の異なる液晶ドメインが形成され光散乱

図 4-31 カイラル添加系リバースモード複合膜の駆動原理

また、これまで検討してきたリバースモード複合膜が高分子液晶の常光屈折率と液晶の

異常光屈折率間の純粋なミスマッチングによってのみ光散乱強度が決定されている。これに対しキラル化合物添加系では、上記ミスマッチに加え複合膜内に種々の屈折率を有する液晶ドメインが形成する事による光散乱が期待できる。上記の理由より、今回キラル化合物添加によるリバースモード型（高分子／液晶）複合膜のコントラスト（光散乱強度）向上を検討した。

複合膜特性の評価は、前述の高集光角光学系で試料前に設置していた偏光版を用いない状態で、1kHz の方形波を 2Vms/sec.で変調させた AM波（max.30V）を印加することにより行った。

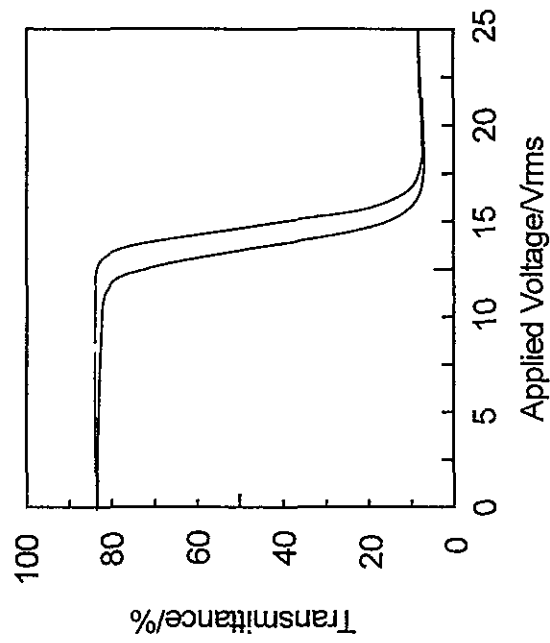
モノマー材料に単官能モノマー ACPBCN と 2 官能モノマー PBAHB、液晶に E 8（MERCK：E 7 代替品）を用いた時のカイラル化合物添加量の影響を調べた（表 4-9）。その結果、カイラル化合物の添加量増加に伴い、駆動電圧、及びヒステリシスは上昇するが、光散乱時（電界 ON）の透過率は低下し、コントラストは向上するが、カイラル化合物の添加量が 2.0wt%以上になると、減電圧時のヒステリシス曲線のプロファイルが階段状になることが分かった。駆動電圧 20V で高コントラスト達成するにはカイラル化合物の添加量を 1.0～2.0wt%の間に設定することが望ましいと考えられる。また、この結果からは添加量を 1.0wt%に設定すると良好な特性が得られることが確認されたが、この条件で作製した複合膜には多少のムラが確認された。これは、Tc 点が E 7 は 60℃に対し E 8 は 71℃と高いためモノマー成分の溶解性等に差違が生じたと考えられ、E 8 系ではより高い温度での重合が必要であると考えられる。

表4-9 カイラル剤 (ZLI4572) 添加量の影響

カイラル剤 (wt%)	0.5	1.0	2.0	4.0	6.0
液晶	E8	E8	E8	E8	E8
(wt%)	(93.5)	(93.0)	(92.0)	(90.0)	(89.0)
単官能液晶性モノマー	ACPBCN	ACPBCN	ACPBCN	ACPBCN	ACPBCN
(wt%)	(4.94)	(4.94)	(4.94)	(4.94)	(4.94)
2官能液晶性モノマー	PBAHB	PBAHB	PBAHB	PBAHB	PBAHB
(wt%)	(1.06)	(1.06)	(1.06)	(1.06)	(1.06)
重合開始剤	DMAP	DMAP	DMAP	DMAP	DMAP
(wt%)	(5)	(5)	(5)	(5)	(5)
T100(%)	79.3	81.1	88.3		
T0(%)	8.8	7.0	6.0		
V10(V)	14.7	16.1	20.0	測定不能	測定不能
コントラスト	9.0	11.6	14.7		
ヒステリシス	2.4	2.4	4.6		
備考	濁度低	ムラ有り	ヒステリシス 戻りが異常	ヒステリシス 戻りが異常	赤色反射

作製条件: 40℃-30min / 2.5mWcm<sup>-2</sup>





複合膜の電気光学特性

T100(%)	83.5
T0(%)	7.3
V10(V)	16.1
コントラスト	11.4
ヒステリシス	1.1

<Preparation Conditions>

E7/ACPBCN/PBAHB/ZLI4572=92.5/4.94/1.06/1.5

50°C-30min/2.5mWcm<sup>2</sup>

図 4-32 カイラル化合物添加系リバースモード複合膜のヒステリシス曲線

そこで、カイラル化合物添加量を 1.5wt%、重合温度を 50℃に上げて複合膜作製を行った。この条件で作製した複合膜は、40℃で作製したときのようなムラも解消され、駆動電圧 16.1V、コントラスト 11.5、ヒステリシス 1.1 と良好な複合膜性能を達成した（図 4-32 参照）。

#### ③-1-4 まとめ

今回、リバースモード型複合膜の性能向上を目的として、液晶性モノマー種、複合膜作製条件の最適化、及びカイラル化合物の添加等の検討を行った。その結果、駆動電圧 16.1V、コントラスト 11.5、ヒステリシス 1.1 の性能を持つリバースモード型複合膜を作製する事ができた。

#### ③-1-5 成果の達成度

リバースモード型スイッチング機能を有する（高分子／液晶）複合膜を開発し、デモ用サンプルを作製するまでに至った。目標は達成できた。

#### ③-1-6 今後の課題

調光材料としては、電圧印加時の光散乱強度が不十分であり、今後材料設計から検討する必要がある。

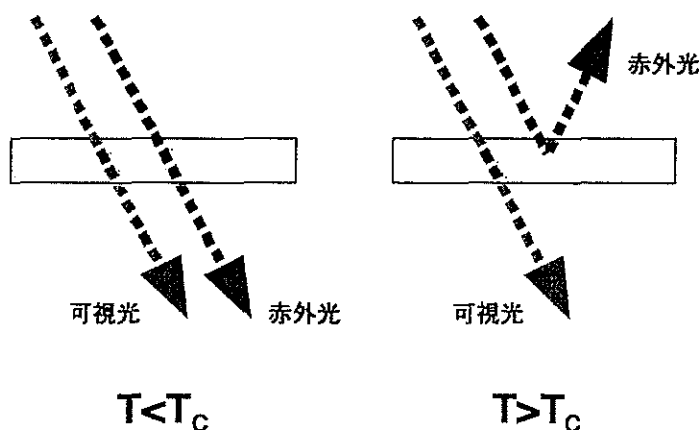
#### ③-1-7 フェーズⅢへの取り組み

他の競合技術や市場動向を注視しながら、さらなる性能の向上を目指し材料の基礎研究を続けて行く予定である。

### ③-2 熱感応性赤外線反射膜の開発

#### ③-2-1 緒言

現在、屋内や車内の冷暖房のために人類が消費するエネルギーは膨大な量にのぼっている。窓を通して屋内や車内に射し込む太陽光を効率よく制御できれば、冷暖房のためのエネルギーを節約することができる。たとえば、図 4-33 に示すように可視光に対しては常に透明であるが、冬季には赤外光を良く通し、夏季には赤外光を遮断する調光ガラスがあれば、大きな省エネルギー効果が期待できる。本研究では、波長 400 nm～800 nm の可視光全領域では広い温度範囲で透明で、低温で 800 nm～2000 nm の太陽光に多く含まれる赤外光を反射する熱感応性赤外反射膜の開発を行った。



#### ③-2-2 原理

図 4-34 は、コレステリック（キラルネマチック）液晶による選択反射の原理図である。コレステリック液晶中で液晶分子は互いに少しずつねじれ、らせん構造を形成している。らせんの左右のねじれの向きは構成分子の化学構造に依存する。ねじれが一周する距離をらせんピッチ長  $P$  と称し、通常可視光の波長程度の長さである。らせん軸に平行に光が入射したとき、

$$\lambda = nP \quad (4-1)$$

（ここで  $n$  は液晶の屈折率）を満足する光だけが反射する。反射される光の偏光は、液晶分子配列のねじれの向きと一致する左右どちらかに回転する円偏光であり、反対の向きの円偏光はそのまま透過する。反射される光の波長幅  $\Delta\lambda$  は、液晶の複屈折  $\Delta n$  を用いて

$$\Delta\lambda = \Delta n P \quad (4-2)$$

で表される。一般に液晶の  $\Delta n$  は 0.2 程度であるため  $\Delta\lambda$  は 100 nm 程しか広がらない。

また、目標とする分子配列は図 4-35 のように低温でらせんが解かれ、高温でらせん構造をとり、温度の昇降によりそれが可逆的に変化することである。この変化は、低温でホモジニアス配向したスメクチック相、高温でプレナー配向したコレステリック相が発現すれば可能となる。通常の低分子液晶では図 4-36 に示すように、低温から高温への変化は起こったとしても再び低温に戻したときに配列が崩壊してしまう。

通常の低分子液晶を用いたときに生ずる上記 2 つの問題点、すなわち反射波長範囲の狭さと温度変化に対する不可逆性を克服するため、本研究では（高分子ネットワーク／コレステリック液晶）複合系を用いる。

高分子ネットワーク構造の存在により、ピッチ長が単一ではなく分布を持つようになり、 $\Delta\lambda$ が拡大される可能性がある。また、ホモジニアス配向を安定化させるように高分子ネットワークを形成させれば、温度の昇降により可逆的にホモジニアス-プレナー配向の変化を誘起させることができると期待される。

### ③-2-3 実験

図 4-37 は試料の化学構造である。[光重合性液晶モノマー (MPBAHB) / 低分子液晶 (S6+E48) / カイラルドーパント (ZLI-4572)] の混合液晶をラビング処理を施した平行配向セルに注入し、ホモジニアス配列の  $S_A$  相を得た。このセルに高圧水銀ランプからの紫外線 (主に 365nm) を 20 分間照射し、MPBAHB を光重合させることにより (高分子ネットワーク / 低分子液晶 / カイラルドーパント) 複合系を調製した。複合系の熱的挙動、相転移挙動、および分子凝集状態を、それぞれ、示差走査熱量 (DSC) 測定、偏光顕微鏡 (POM) 観察、および広角 X 線回折 (WAXD) 測定より評価した。複合系中に形成された高分子ネットワークの形態は、液晶抽出後、走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察した。複合系の熱・光学および電気・光学特性は、He-Ne レーザーを光源とし、温度および電界に対する透過光強度の変化をフォトダイオードで測定することで評価した。複合系の透過率および反射率の波長依存性は分光光度計により測定した。

表 4-1 試料の組成と相転移温度

Sample	Polymer network/LCs(S6 +E48)/ZLI-4572 / wt%	Phase transition temperature / K
A	0.0/91.5 (59.5+32.0)/8.5	K275.8S <sub>A</sub> 297.2N*340.8I
B	5.0/86.5 (56.2+30.3)/8.5	K272.7S <sub>A</sub> 295.7N*342.1I
C	0.0/98.0 (62.9+33.9)/3.2	K272.4S <sub>A</sub> 300.1N*337.0I
D	5.0/93.0 (59.7+32.1)/3.2	K270.9S <sub>A</sub> 298.0N*338.9I
E	0.0/98.0 (63.7+34.3)/2.0	K272.0S <sub>A</sub> 300.7N*336.4I
F	5.0/93.0 (60.5+32.5)/2.0	K270.2S <sub>A</sub> 298.4N*337.6I

### ③-2-4 結果および考察

表 4-1 は 4 種の複合系の組成と相転移温度である。いずれの試料においても、 $S_A$  相と  $N^*$  相の存在が観測された。図 4-38 は試料 B の液晶セルの光透過率の温度依存性である。測定に用いた液晶セルは、 $S_A$  相でホモジニアス配向しているため高い光透過性を示す。しかしながら、液晶セルを加熱し、 $N^*$  相に転移させると図 4-38 に示すように  $S_A-N^*$  相転移点で不連続的に光透過率が減少した。試料 B が  $N^*$  相に転移すると青色に呈色すること、および、光散乱は生じてないことから、 $S_A-N^*$  相転移点における光透過率の不連続的な低

下はN\*において分子配列にらせん構造が発生し選択反射が生じたためである。選択反射はセル基板面に垂直方向で最大となることから、らせん軸はセル基板面に垂直となっていると考えられる。らせん構造の形成は、くさび形セルのPOM観察や光回折測定などからも確認された。セルをN\*相から冷却しS<sub>A</sub>相に転移させると、わずかな過冷却を示したものの、透明なホモジニアス配向状態に可逆的に戻った。この配向の可逆性は、高分子ネットワークのない試料A、C、Eでは困難であることから、高分子ネットワークがS<sub>A</sub>相のホモジニアス配向を安定化していることが示唆された。図4-39、4-40は、試料Bのセルから液晶を抽出した後の高分子ネットワークのSEM観察写真である。また、図4-41に示す共焦点レーザー顕微鏡においても同様の形態が観察された。高分子のフィブリルがラビング方向に平行に配向しており、このようなフィブリル構造がS<sub>A</sub>相のホモジニアス配向を安定化させていると考えられる。フィブリルがリボン状の形態をとっているのは興味深い。

図4-42は試料CのN\*相における反射及び透過スペクトルである。N\*相のらせん構造に起因する選択反射が1600nm付近に観測され、同じ波長域で透過率の低下が確認された。一方、図4-43に示すように、S<sub>A</sub>相では観測波長範囲内の可視・赤外域でほぼ透明だった。

図4-44-4-46は各試料の液晶セルのN\*相である303.2Kにおける光透過率および反射率の波長依存性である。カイラルドーパントの含有率2.0~3.5wt%の試料C-Fは、含有率8.5wt%の試料A、Bに比べ、選択反射を示す波長域が長波長側にシフトし、赤外領域に達した。また、高分子ネットワークを含む試料B、D、Fは、含まないA、C、Eに比べ選択反射のバンド幅が拡大された。バンド幅の拡大は、高分子ネットワークの存在によりらせん構造のピッチ長の分布が広がったためと考えられる。図4-47は、高分子ネットワークにより反射波長幅が拡大するメカニズムの模式図である。高分子ネットワークがない場合、セルの上面と下面の液晶分子の配向はラビング処理のため規制されているためおり、セル厚はピッチ長の1/2の整数倍を満足しなければならない。その境界条件とねじれ歪みによる弾性から生ずる液晶の力学的自由エネルギーの両者を満足する最安定のらせん構造を形成する。したがって、均一な厚みのセル内においてらせんピッチ長はほぼ均一である。一方、高分子ネットワークが存在する場合、セル内の様々な深さに高分子フィブリルが液晶分子の配向を規制する「境界」として分布している。したがって、様々なピッチ長のらせん構造が混在して形成されることとなり、全体としてらせんピッチ長に幅広い分布を持つことになる。これが、選択反射の温度幅の拡大のメカニズムと考えられる。さらに、反射波長幅を拡大させるためには、フィブリルの分散状態の分布をもっと広げればよい。そこで、図4-48にしめす実験系を用いて、試料Dのセルの上下で温度勾配をつけ光重合を試みた。その結果、図4-45の太線Dのように、大幅に反射波長範囲を拡大することに成功した。

以上のように、カイラルドーパントの含有率と高分子ネットワーク構造を制御することにより、可視光に対しては常に透明だが、赤外線に対して透過-反射の可逆的スイッチングを示す、熱感応性の赤外遮光材料が新規に開発された。

# コレステリック液晶の選択反射

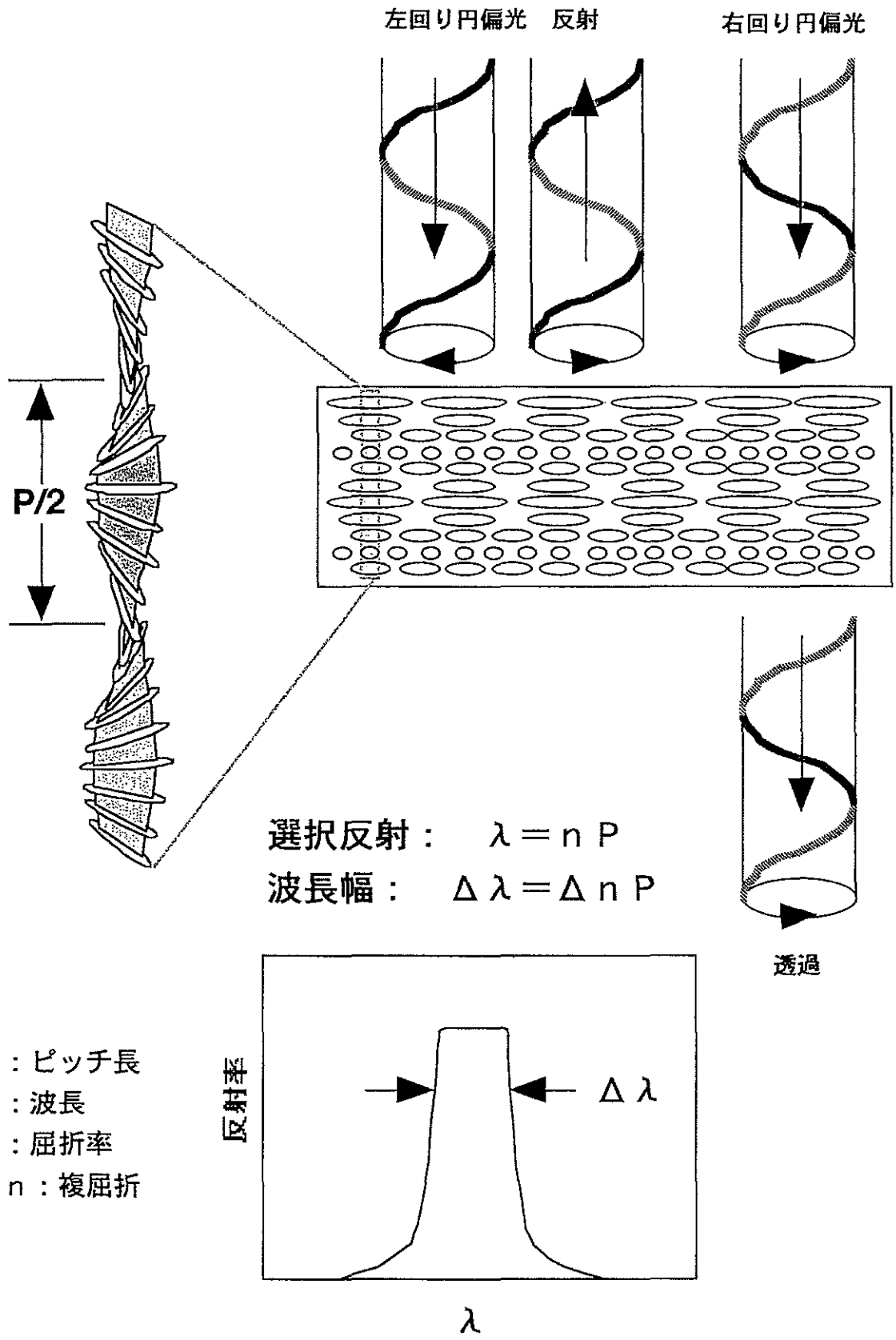


図 4-34 コレステリック (N\*) 相における選択反射の発現機構



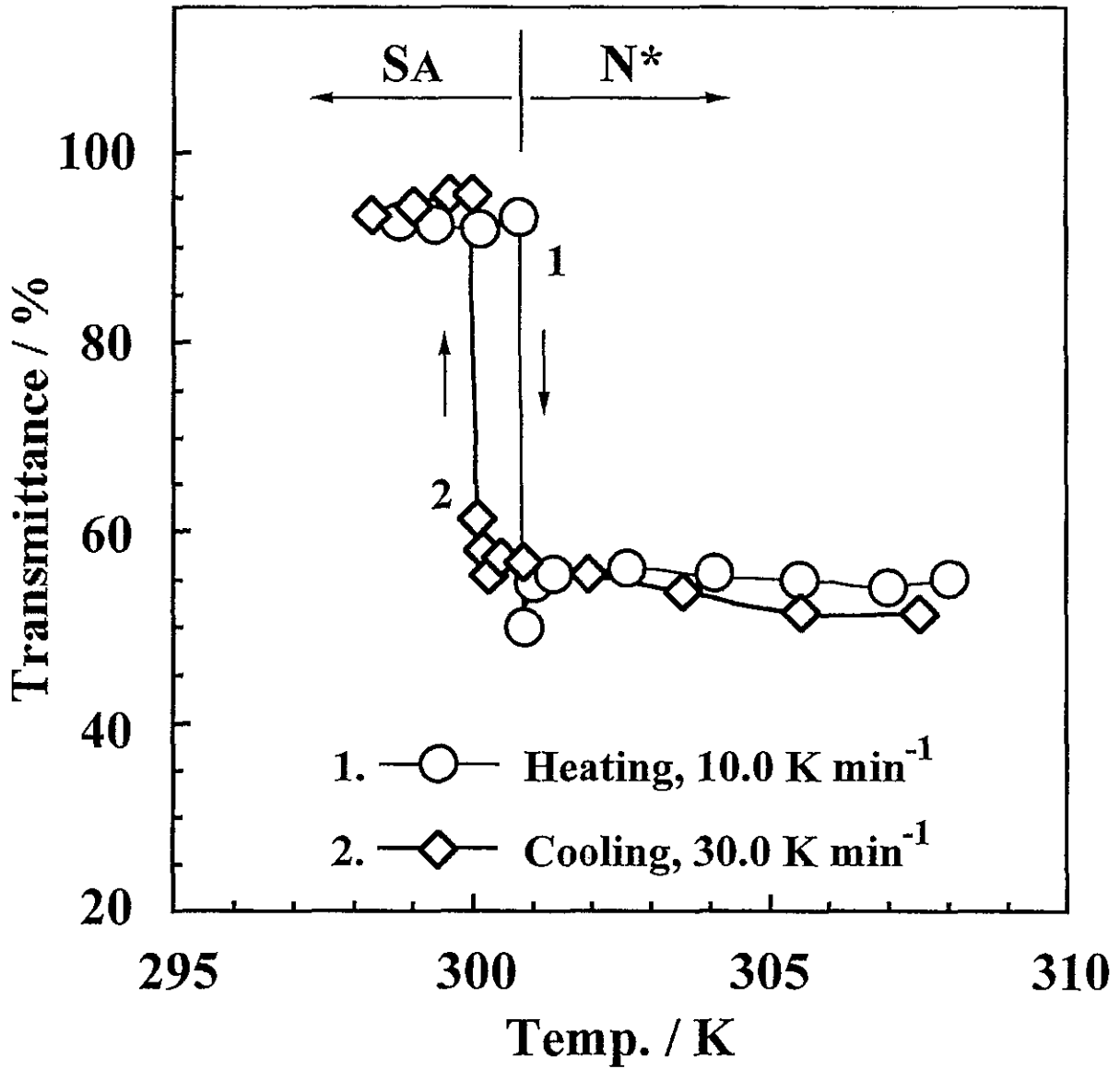


図 4-38 調製した熱感応性赤外反射膜（試料B）の赤外光の透過率の温度依存



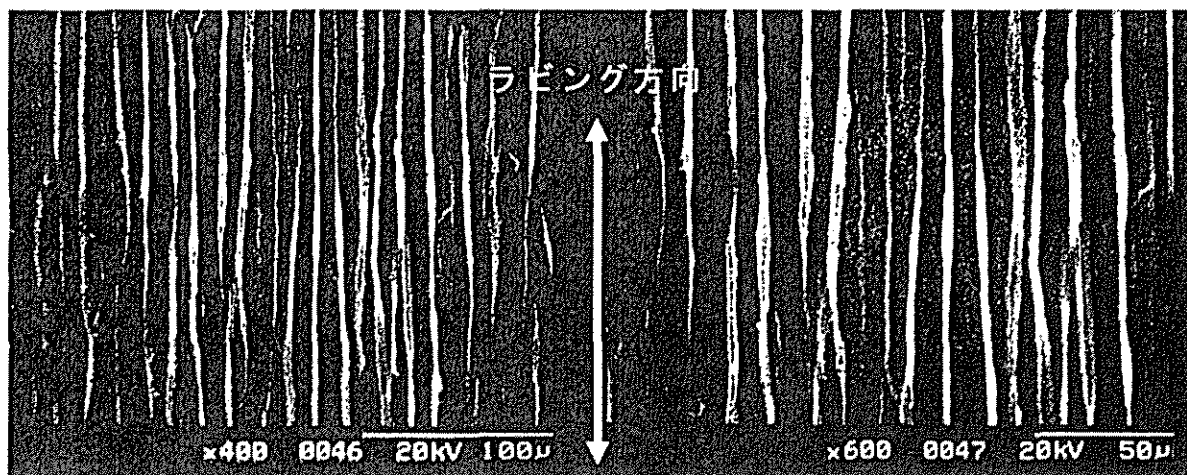


図 4-39 試料 B のセルから液晶を抽出した後の高分子ネットワークの SEM 観察写真

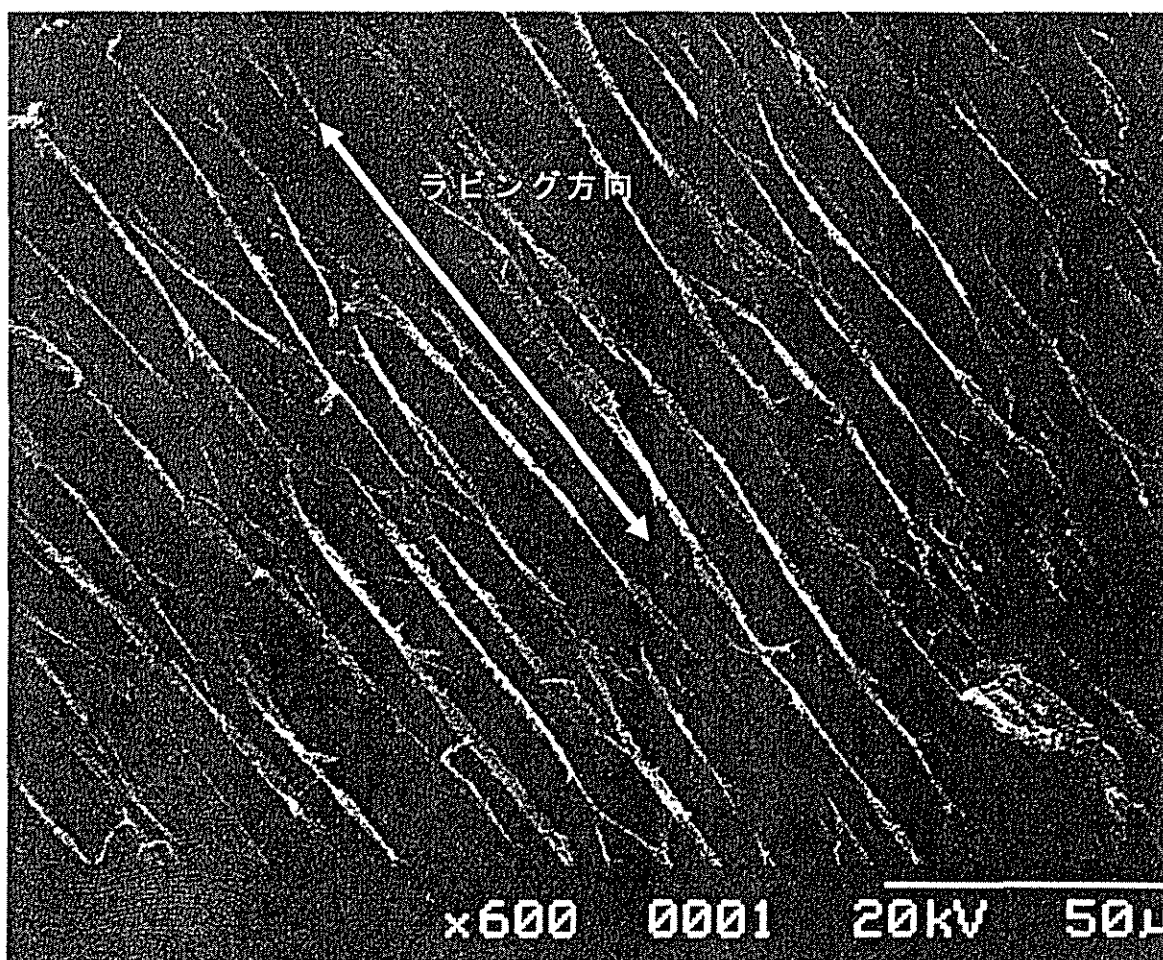


図 4-40 試料 B のセルから液晶を抽出した後の高分子ネットワークの SEM 観察写真

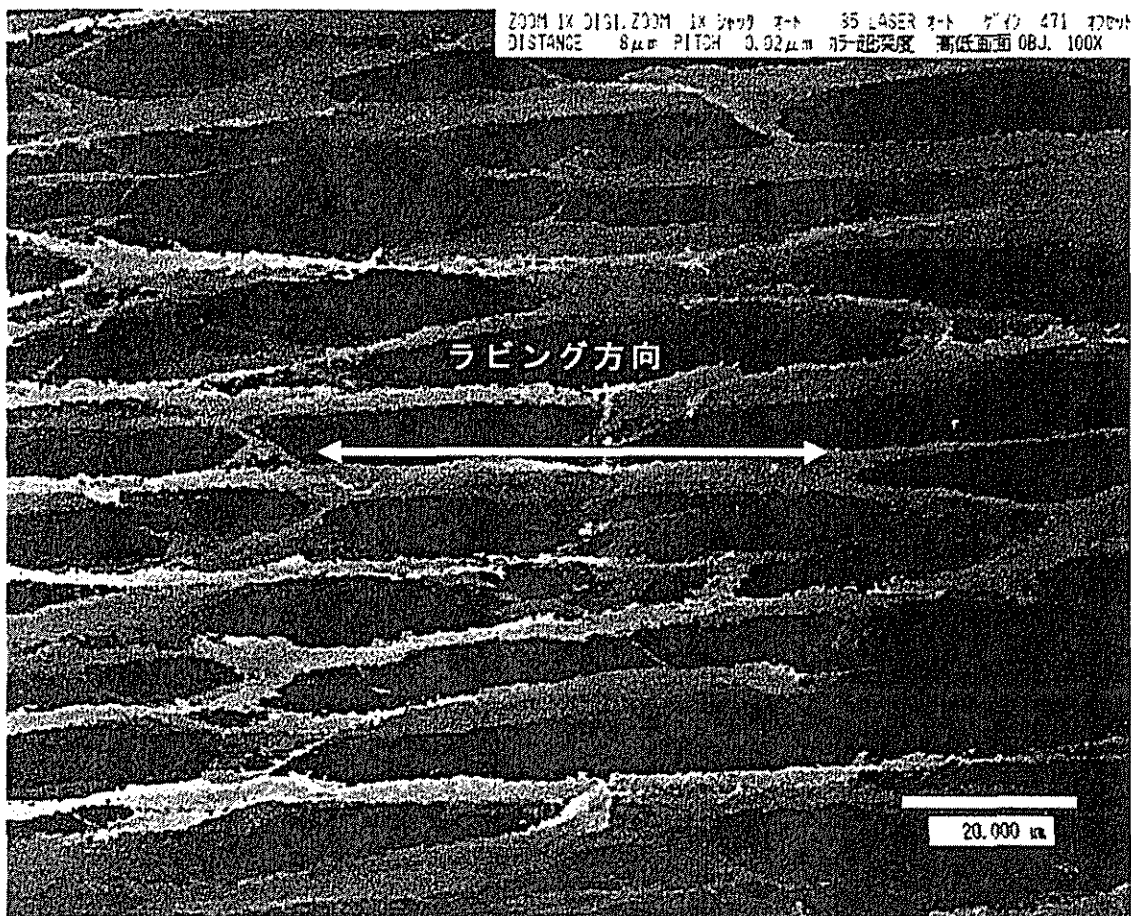


図 4-41 試料 B のセルから液晶を抽出した後の  
高分子ネットワークの共焦点レーザー顕微鏡写真

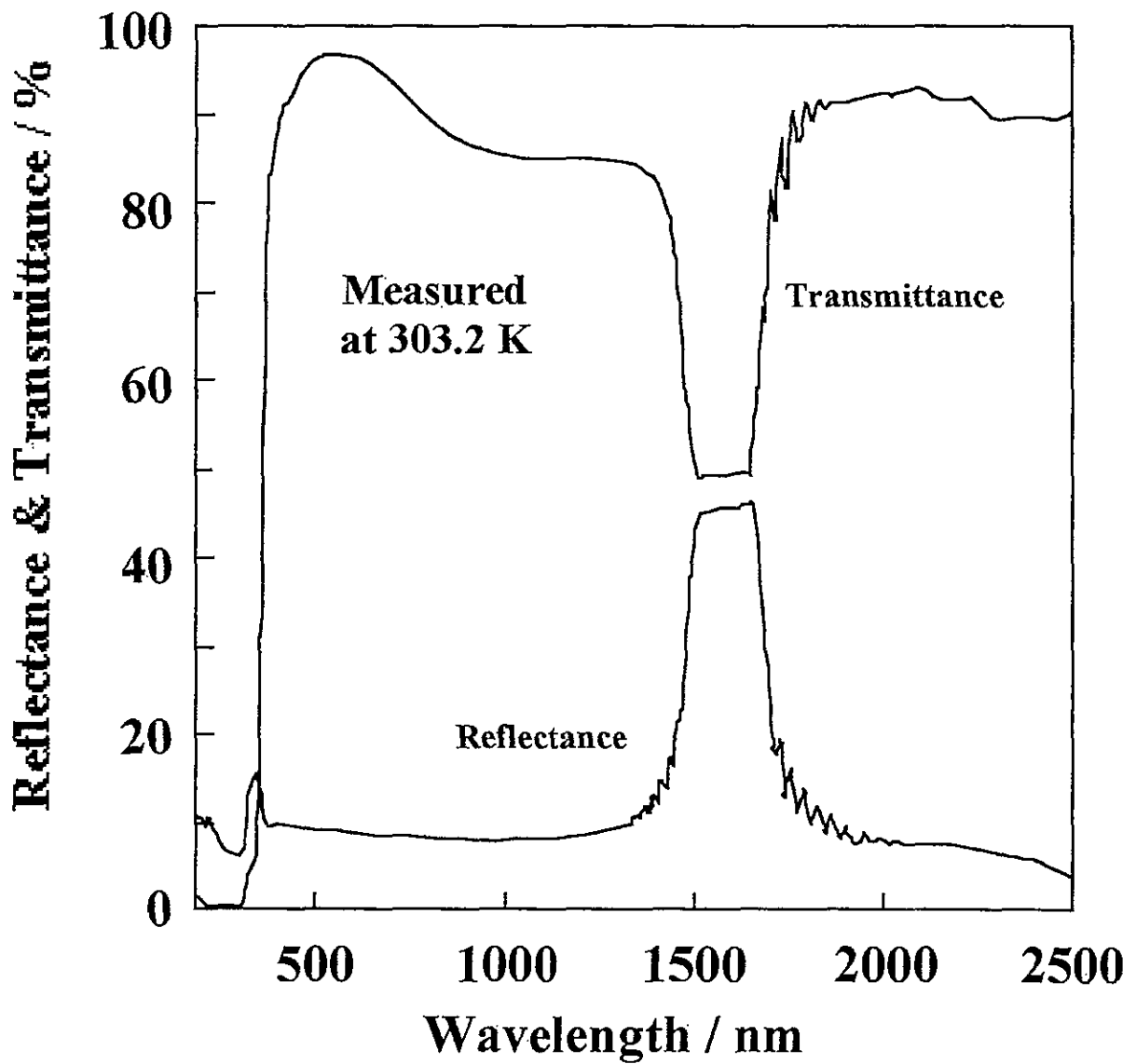


図 4-42 試料 C (高分子ネットワーク無し) の  
N\*相における反射及び透過スペクトル

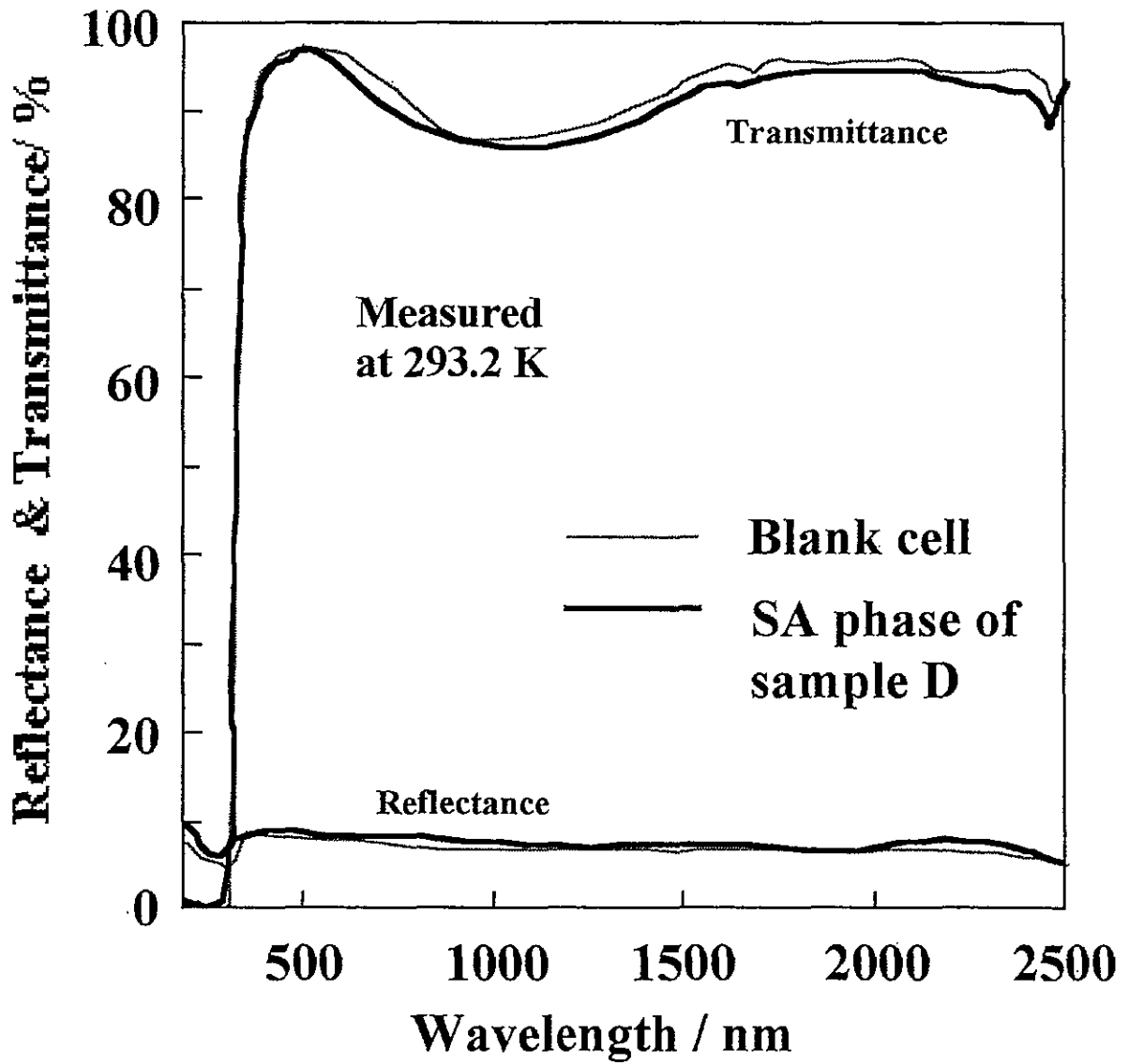


図 4-43 試料DのS<sub>A</sub>相における透過および反射スペクトル

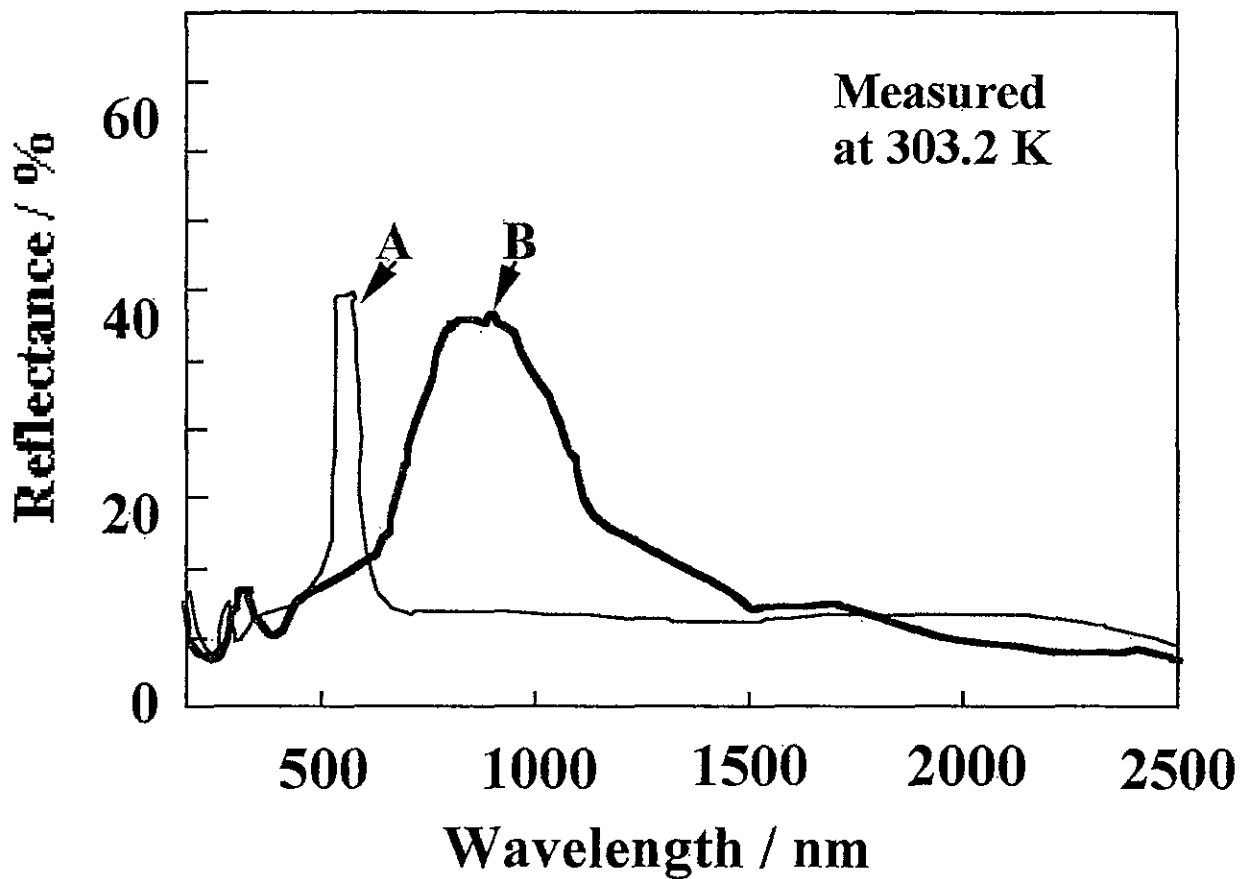


図 4-44 試料 A (高分子ネットワーク無し) および B (高分子ネットワークあり) の  $N^*$  相における反射スペクトル

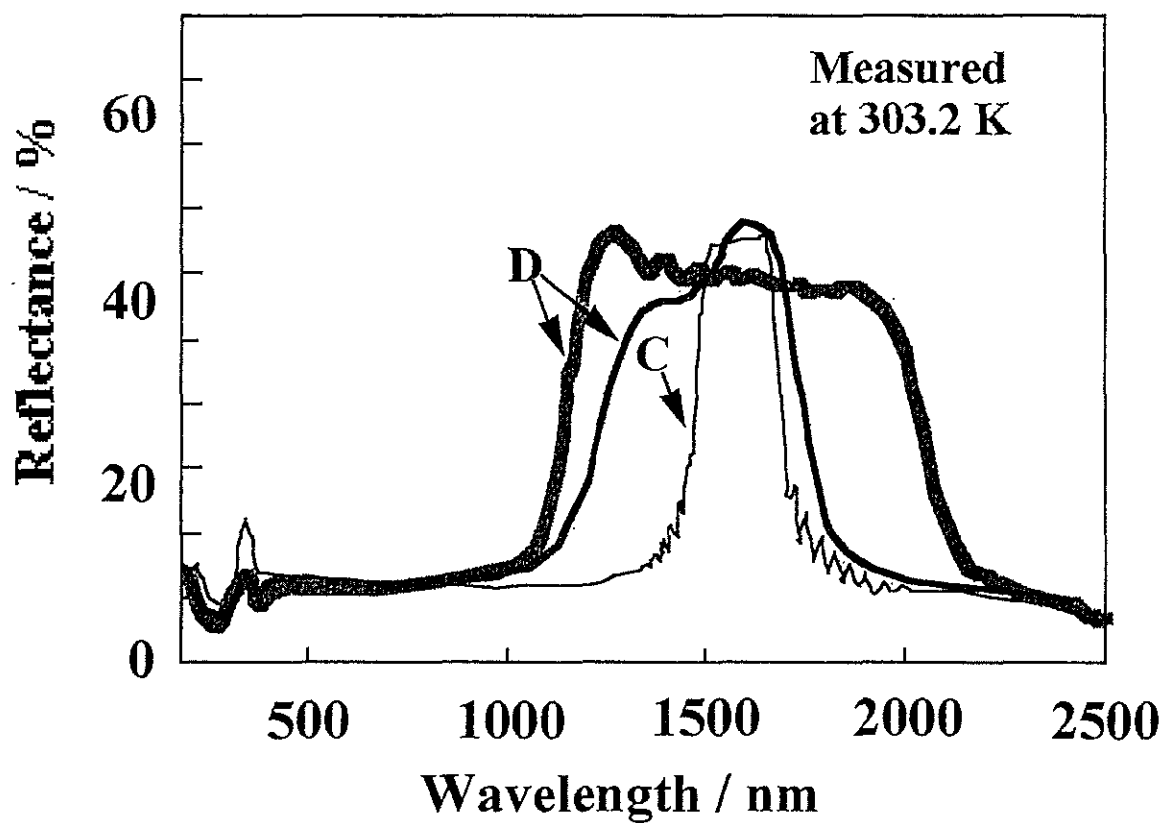


図 4-45 試料 C (高分子ネットワーク無し) および D (高分子ネットワークあり) の  $N^*$  相における反射スペクトル

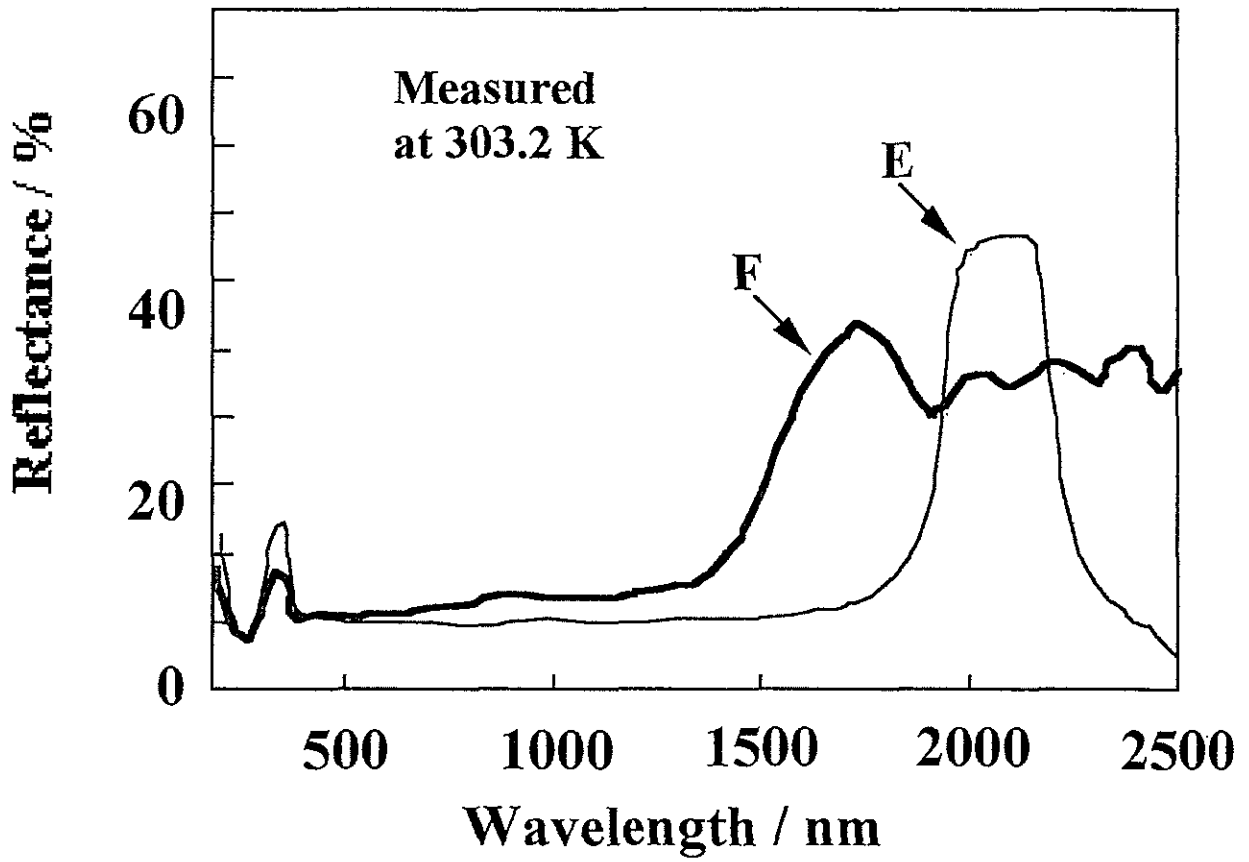


図 4-46 試料 E (高分子ネットワーク無し) および F (高分子ネットワークあり) の N\*相における反射スペクトル

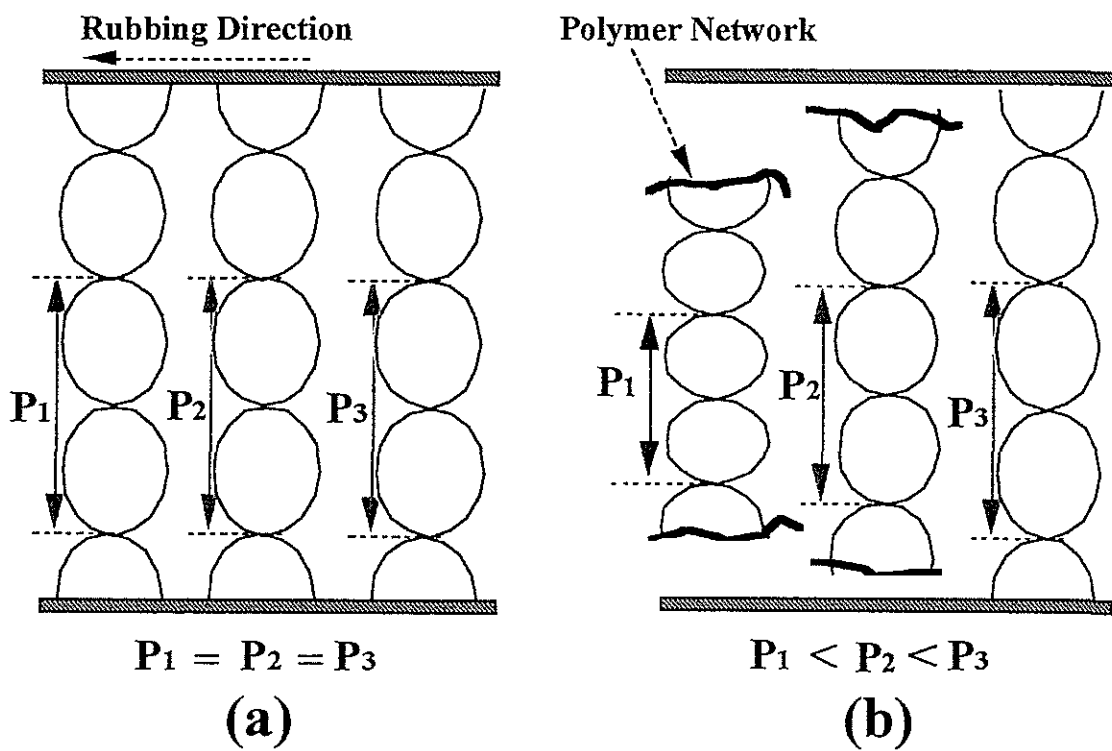


図 4-47 高分子ネットワークにより

反射波長幅が拡大するメカニズムの模式図



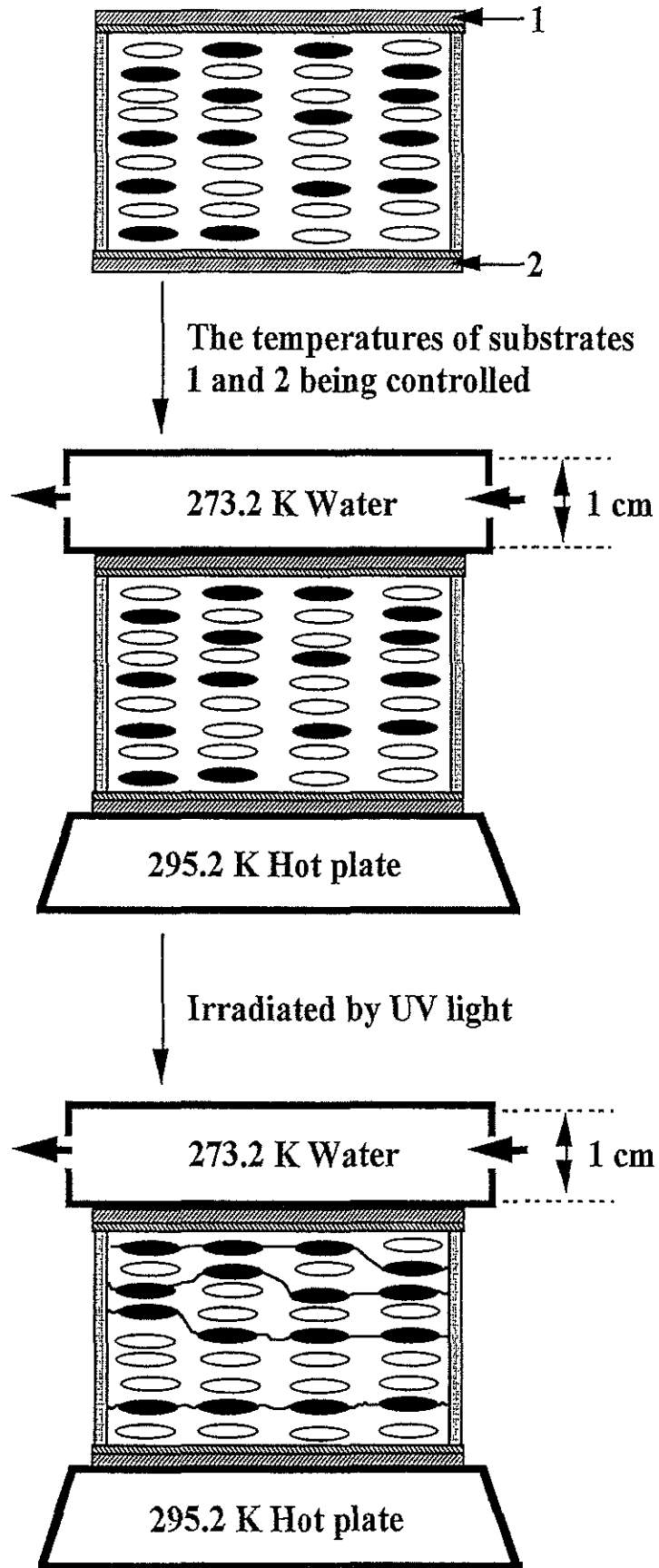


図 4-48 試料上下方向に温度勾配をつける装置