

(3) サブテーマ1：ノーマルモード型（高分子／液晶）複合膜による大面積・フレキシブル表示素子の開発

① ノーマルモード型（高分子／液晶）複合膜材料の開発

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
日本油脂
チッソ石油化学

①-1 研究概要

（高分子／液晶）複合膜は、液晶機能を大面積で柔軟なフィルム内で発揮させることができ、偏光板を必要としない光散乱に基づく新しい液晶表示法である¹⁻⁷⁾。それ故、従来の液晶表示機能を飛躍的に向上させるのみならず、液晶のみでは実現できない機能の展開ができる新規ハイブリッド型表示材料として注目されている。（高分子／液晶）複合膜の最も基本的な機能は、電圧無印加-印加により可逆的な光散乱-光透過のノーマルモード型光スイッチングである。本テーマでは、ノーマルモード型（高分子／液晶）複合膜を用いた単純マトリックス駆動による大面積・フレキシブル表示膜の実現のために不可欠な高急峻応答、高コントラスト、低電圧駆動を示す高性能材料の開発を行った。

ノーマルモード型（高分子／液晶）複合膜の電気光学特性は、高分子と液晶の相分離の形態に強く依存する。本研究では、高分子の化学構造や相分離条件を種々変化させることで、優れた電気光学特性を示すノーマルモード型（高分子／液晶）複合膜材料の探索を行った。

その結果、高分子ネットワークを形成させるモノマーとして単官能性と二官能性の2種以上の混合体を用い、その共重合の反応速度比を変化させることで、高性能の複合膜が得られることを見出した。特に、モノアクリレートモノマーとジビニルエーテルモノマーからなる混合モノマーを用いることにより、極めて優れた電気光学特性が発現した。

①-2 フェーズIの取り組み

①-2-1 目的及び目標

（高分子／液晶）複合膜の作製法及び機能物性は、梶山らによって初めて報告された。

本研究では、この知見に基づいて、液晶と光重合性アクリレートモノマーの複合系を紫外線重合による重合相分離ノーマルモード型（高分子／液晶）複合膜を構成し、低電圧駆動、高コントラスト、高急峻の電気光学特性を得るための材料組成構築を目的として光シ

ャッター素子を作製した。

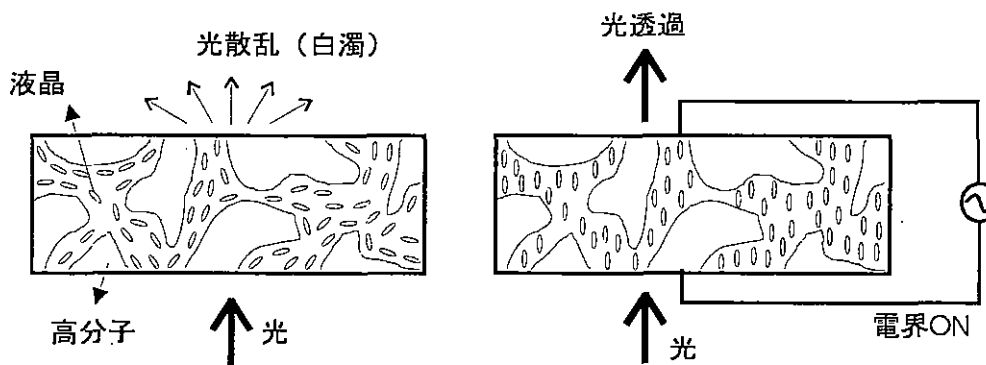


図 3-1-1 重合相分離ノーマルモード型複合膜の動作原理

(高分子/液晶) 複合膜は駆動特性上、ノーマルモード型(電界無印加:光散乱, 電界印加:光透過), リバースモード型(電界無印加:光透過, 電界印加:光散乱)に大別される。ノーマルモード型(高分子/液晶)複合膜は図3-1-1に示すように, 高分子の三次元網目構造内に液晶が安定に保持された凝集した相分離構造を取っている。初期状態において, 液晶は高分子による規制により, 基板面に対して液晶の常光屈折率 n_o から異常光屈折率 n_e までの様々な屈折率を持つ液晶連続相が形成され, 光散乱状態を示す。電界印加状態では液晶は電界方向に配向し, このとき高分子の屈折率 n_p を液晶の n_o と同程度に設計する事により, 白濁状態から透明状態へと変化する。

フェーズ I では, 重合性が比較的良好なことで知られているアクリレート系のモノマーを用いて光重合による製膜法について検討し, 優れた電気光学効果を示すモノマー種, 組成比, 重合条件等を探索することを目的とする。

①-2-2 研究方法

①-2-2-1 複合膜作成方法

アクリルモノマー(単官能モノマー, 2官能モノマー複合系), フッ素系液晶 TL205 (メルク社製: $\Delta\epsilon=5$, $\epsilon_{//}=9.1$, $\Delta n=0.217$, $n_o=1.527$), TL213 ($\Delta\epsilon=5.7$, $\epsilon_{//}=10.0$, $\Delta n=0.239$, $n_o=1.527$), 及び光重合開始剤 2,2-Dimethoxy 2-phenyl acetophenone (DMAP) (Aldrich社製)仕込み良く混合した。単官能モノマーは18wt%, 2官能モノマーは2wt%, 光重合触媒は総量に対して1wt%とし, T_c 点以上の40°CでITO電極付き標準ガラスセル(EHC社製。)13 μ mに毛管現象で導入した。

セルの構成を図 3-1-2 に示す。

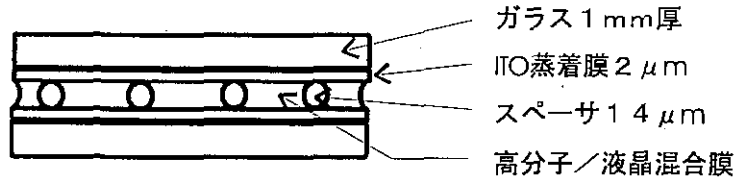


図 3-1-2 セルの構成

①-2-2-2 電気光学特性評価

ゴニオフォトメータ (オプテック社製), 発信器 (ファンクションジェネレータ 1956: NF 回路設計ブロック社製), 増幅器 (4010: 同社製), デジタルオシロスコープ (9314AM: Lecroy 社製) 及びパソコンでシステムを構築した。光源には, メタルハライドランプを使用し, フィルターは使用せず, センサーはフォトダイオードとした。測定的光学系を図3-1-3に示す。

これにより, 図3-1-4に示す 1KHZ 方形波を 1 HZ で変調した AM 変調電圧を印加し, 印加電圧によるセルの透過率変化, ヒステリシス曲線を描画した。

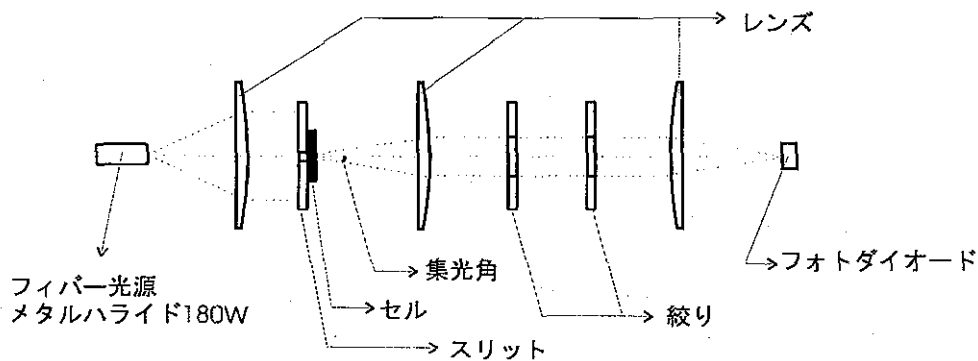


図3-1-3 電気光学特性評価システム

T_{OFF} (電界OFF時の白濁時透過率), T_{ON} (電界ON時透明時最大透過率), 駆動電圧 V_{T90} (電界ON時 $T_{90\%}$ に達した時の印加電圧) を求めた。ヒステリシス値 $\Delta V_{1/2\Delta T}$ は $T_{50\%}$ (セルの最大透過率を 100% 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である。

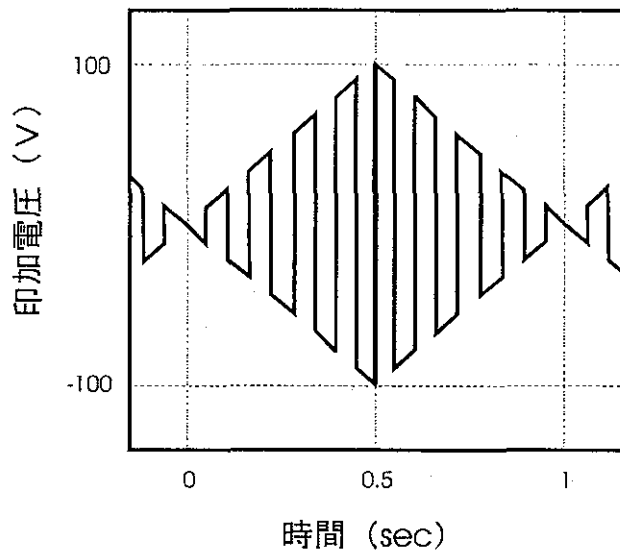


図3-1-4 印加電圧波形

①-2-3 結果および考察

液晶にフッ素系液晶TLシリーズ，TL205，TL213を用いて単官能，2官能アクリレート複合系モノマーの探索を行った。大面積化に使用するロールプロセス装置は，35°C以下の低温域での厳密な温度制御が難しいため重合温度は35°C以上で，重合温度変動に対して電気光学特性の変化が少ないことが望ましい。

①-2-3-1 単官能モノマー種の影響

液晶をTL205，2官能アクリルモノマーを1,4-Butanediol diacrylate(BDDA)に固定し，種々の単官能アクリルモノマー（アルキル系：11種，エーテル系：6種，ヒドロキシ系：3種，フッ素系：3種）を検討した。種々の単官能モノマーを用いて作製した複合膜で，代表的な電気光学特性を表3-1-1に示す。

今回検討したアルキル系モノマーにおいて，2-EthylhexylAcrylate (EHA)，3,5,5-Trimethylhexylacrylate (TMHA)，Isooctylacrylate (IOA)は駆動電圧，急峻性共に良好な複合膜特性を示した。しかし， T_c 点は何れも10°C以下であった。長鎖構造を有する分子量の大きいアルキル系モノマーLaurylacrylate (LA)，Stearylacrylate (SA)を用いると， T_c 点は20°C以上となるが，駆動電圧，急峻性 γ ，白濁度（電界印加時透過率）等の複合膜特性が不十分となることが明らかとなった。

エーテル系，ヒドロキシ系モノマー等の極性の高いモノマーを用いると T_c 点は大幅に高くなるが，複合膜特性，特に駆動電圧が高くなる事が明らかとなった。しかし，エーテル系モノマーで末端にアルキル鎖（ $n=9$ ）構造を有するモノマー（NPGA）は分子量が大きい

にも係わらず、アルキル鎖を持たないモノマーと比較して駆動電圧が低減した。

フッ素系モノマーでは、何れもヘイズが大きく今回の系には適さないと考えられる。

これらの結果より、駆動電圧の低減にはモノマー末端構造がアルキル系、特に6~10程度
のアルキル鎖長で分岐構造を有するモノマーが適していると推察される。

また、 T_c 点の上昇に関しては液晶に対する添加するモノマーの溶解度（液晶/モノマ
ー間の相溶性）が大きく関与していると考えられ、分子量、あるいは極性が高いモノマ
ーを用いると、液晶との相溶性が低くなり、 T_c 点が高くなると考えられる。

①-2-3-2 多官能モノマー種の影響

液晶にTL205, 単官能アクリルモノマーに良好な電気光学特性を示したTMHAを用い、2官
能モノマーの影響を調べた。表3-1-2にその電気光学特性を示す。

2官能モノマーに1,6-Hexanedioldiacrylate (HDDA) を用いると、BDDAと比較して駆動
電圧が更に低減された。また、主鎖がBDDAより短く、メチル置換基を2つ有する2官能モ
ノマーNPGDAでは、BDDAよりも駆動電圧が増加した。エーテル系2官能モノマーを用いた複
合膜では、何れもBDDA系よりも駆動電圧が低い。PEGDA4とPEGDA9を比較すると、より短
い分子長を持つPEGDA4の方が良好な複合膜特性を示すことが明らかとなった。上記の結果
より、2官能モノマーに関しても、分子長と末端基含有量の最適値が存在しモノマーの反
応性も関係していると推察される。また、 T_c 点に関しては、2官能モノマーの添加量が
2wt%と少ないため、大きく変化することはなかった。

TL205より、 Δn が大きいTL213を用いて単官能モノマーをTMHAとした時BDDAの量に
よる影響を調べた。その電気光学特性を表3-1-3に示す。BDDA量が2wt%の時に最も低い駆
動電圧を示し、それより少ないと濁度が低下して急峻性が悪化した。また、BDDA量が多
くなると著しく駆動電圧が高くなった。2官能モノマー量によってポリマー相の架橋密度が
変化すると考えられ末端含有量の最適値が存在すると推察される。

表 3-1-3 2官能モノマー量の影響

TMHA量(wt%)	BDDA量(wt%)	透明時透過率(%)	白濁時透過率(%)	駆動電圧(V)	ヒステリシス(V)	急峻性(γ)
18.5	1.5	81.0	1.20	7.37	0.41	2.35
18.0	2.0	85.0	0.25	6.20	0.69	1.67
17.5	2.5	82.6	0.04	11.40	0.54	1.57

重合条件：40°C, 30mW/cm²×30sec

表 3-1-4 重合温度の影響

重合温度(°C)	透明時透過率(%)	白濁時透過率(%)	駆動電圧(V)	ヒステリシス(V)	急峻性(γ)	T _c (°C)
10	79.3	0.77	11.4	0.62	1.62	9.5
15	82.0	0.76	11.3	0.6	1.62	↑
25	78.4	0.75	11.7	0.59	1.64	↑
35	83.1	0.71	9.0	0.56	1.60	↑
45	82.8	0.24	8.8	0.52	1.73	↑

重合条件：25mW/cm²×30sec

①-2-3-3 重合温度の影響

液晶 TL213 を用いて、単官能モノマーを TMHA、2官能モノマーを BDDA としたときの重合温度の影響を調べた。その電気光学特性を表 3-1-4 に示す。

この系は、重合温度による影響を大きく受けないことが明らかとなった。他の系では、多くの場合重合温度は T_c 点近傍が良い電気光学特性を示し、重合温度が高くなると大きくその特性に影響したが、液晶 TL213 と TMHA の組み合わせは重合温度によってその UV 重合性に大きな影響を受けず均質な相分離構造を取ると推察される。

①-2-4 まとめ

(高分子/液晶) 複合膜の性能向上を目的として、種々のアクリレート系モノマーを用い液晶と相性の良い種を探索し、その添加量、作製条件等の検討を行った。その結果、液晶 TL213 とアクリレートモノマー TMHA 及び 2 官能アクリレートモノマー BDDA の組み合わせが、電気特性的にも実用化プロセス的にも好適であることが明らかとなった。

文献

1. Kajiyama, T., Nagata, Y., Maemura, E. and Takayanagi, M., Molecular motion-permeability relationships in polycarbonate / liquid crystal (EBBA) composite membrane. *Chem. Lett.*, **1979**, 679-682(1979).
2. Kajiyama, T., Nagata, Washizu, S., and Takayanagi, M., Characterization and gas permeation of polycarbonate / liquid crystal composite membrane. *J. Membrane Sci.*, **11**, 39-52(1982).
3. Kajiyama, T., Miyamoto, A., Kikuchi, H. and Morimura, Y., Aggregation states and electro-optical properties based on light scattering of polymer / (liquid crystal) composite films. *Chem. Lett.*, **1989**, 813-816(1989).

4. Miyamoto, A., Kikuchi, H., Kobayashi, S., Morimura, Y. and Kajiyama, T., Dielectric property–electrooptical effect relationships of polymer / liquid-crystal composite films. *Macromolecules*, **24**, 3915-3920(1991).
5. Kikuchi, H., Nishiwaki, J. and Kajiyama, T., Mechanism of electro-optical switching hysteresis for (polymer / liquid crystal) composite films. *Polymer J.*, **27**, 1246-1256(1995).

①-3 フェーズⅡの取り組み

①-3-1 目的及び目標

(高分子/液晶)複合膜は新しい液晶素子として、広く開発が進められている。これは図3-1-5に示すように、通常(電界オフ)時には光を散乱し、電界が印加されると透明になる。そのため、通常のTN液晶表示素子と比べて、偏光板を必要としないので、電界オン時に高い透過率が達成できる、応答速度も比較的早いなどの有利な点がある。さらに、液晶を配向させる必要がないため製造工程が簡略化されるなどのメリットがある。また、(高分子/液晶)複合膜には液晶が高分子マトリックス中におたがいに連続相として分散されているため、見かけ上、(高分子/液晶)複合膜は半固体状態であって、粘度の低い通常の液晶そのものよりも取り扱いが容易であり、(高分子/液晶)複合膜を透明導電膜付きフィルムに挟みさらに、2枚のガラス板の間に挟んで磨りガラス状態と透明状態を制御する大型窓に応用されている。

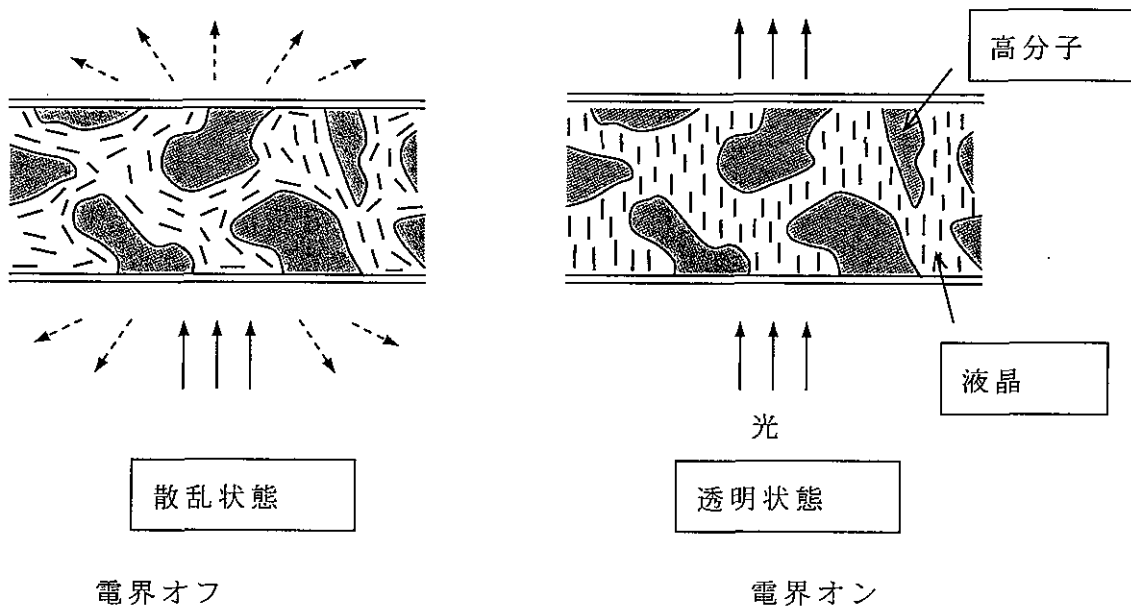


図 3-1-5 高分子液晶複合膜素子の動作機構

表示装置としての応用は偏光板を使用しないため、光の利用効率が高いので、投射ディスプレイの光学エンジンへの応用が試みられた。この光学エンジンは薄膜トランジスター(TFT)で駆動される。大面積表示装置としても、成形性の容易さなどから、(高分子/液晶)複合膜はおおきな可能性を有しているけれども、大面積表示装置としての研究があまり行われてこなかった理由は3点ある。TFTが高価なこと、フィルム基板上のTFTがガラス板上のそれよりも著しく性能が低いこと、さらには、電気光学応答において(高分子/液晶)複合膜のシャープネスが優れてないために、TFT駆動より簡単で安価な単純マトリクス駆動法による高密度表示ができないことである。

本研究は主としてノーマルモード表示(高分子/液晶)複合膜のシャープネスを改善す

ることを目的に行われた。

この単純マトリックス法は広く、ツイステッドネマチック、あるいは、スーパーツイステッドネマチック液晶表示素子の駆動に使用されている。また、原理的には（高分子／液晶）複合膜の駆動にも適している。単純マトリックス法電圧平均化法は、例えば、佐々木昭夫編「液晶エレクトロニクスの基礎と応用」（オーム社書店、昭和54年4月25日第1版第1刷発行92ページ）に詳しく述べられている。この駆動法では、走査線数をN、フレーム周期をTとしたとき、選択期間にはT/N、非選択期間には(N-1)T/Nの時間が割り当てられる。すなわち、1フレーム内に、N本中に1本の選択パルスが存在し、ほかは、ON電圧選択パルスの1/bの波高値をもつバイアス波で構成される印加波形で成り立っている。この方法は液晶が電圧実効値に応答することが前提である。選択画素にV_{on}の電圧が印加され、非選択画素にV_{off}の電圧が印加され、走査線数がN本の場合、

$$V_{on}/V_{off} = \sqrt{\frac{[\sqrt{N+1}]}{[\sqrt{N-1}]}}$$

となり、走査線数Nが大きいほどV_{on}/V_{off}は小さくならざるをえないので、印加電圧の変化に対していかに鋭く透過率が増減するかを示すシャープネスが良くなければならない。すなわち、単純マトリックス駆動においてはシャープネスが悪ければ走査線数を大きくすることができず、従って、高精細な表示ができない。

シャープネスの測定は下記の条件下によって行った。集光角6度の光学系を使用し、作製した液晶表示素子に1000Hzの矩形波を0vから20vまで2v/秒の速度で昇圧しながら印加し、続いて、20vから0vまで降圧する。昇圧時、印加電圧が0vの透過率をT₀とし、透過率が飽和した時の透過率をT₁₀₀と定義する。

V₅は透過率がT₅ = {(T₁₀₀ - T₀) × 0.05 + T₀}の時の印加電圧であり、V₈₀は透過率がT₈₀ = {(T₁₀₀ - T₀) × 0.8 + T₀}の時の印加電圧である。V₈₀/V₅を、電圧-透過率曲線の急峻性を示す指標であるシャープネスとす

る。この値が小さいほどシャープネスが良好である。図3-1-6に電圧-透過率曲線における

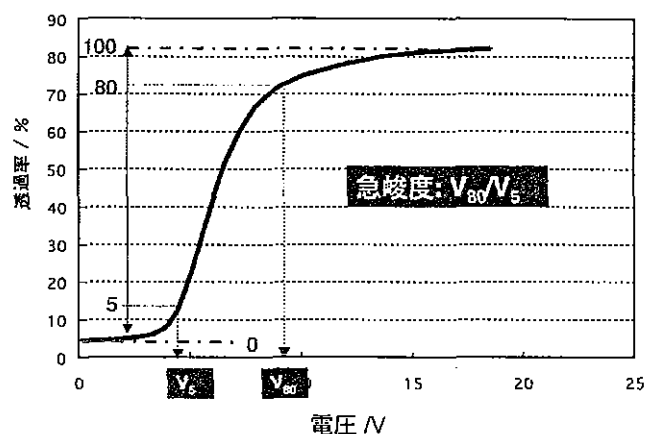


図 3-1-6 (高分子／液晶) 複合膜の電圧-透過率曲線におけるシャープネス

シャープネス（急峻度）の定義を示した。

本研究では走査線数 N が 8 の場合の V_{on}/V_{off} の値 1.447 から、 V_{on} を V_{80} としたときの V_{off} を計算して求め、この V_{off} に対する T_{off} を電圧-透過率曲線より求めて、 T_{80}/T_{off} を透過率から求めた $1/8$ デューティコントラストとして、直感的に分かりやすい指標として用いた。

本研究において、表示素子の性能目標を 25°C において駆動電圧 (V_{80}) は 6V 以下、シャープネス V_{80}/V_5 は 1.45 以下および $1/8$ デューティコントラスト 10 以上とした。

（高分子/液晶）複合膜の製造法は数多く知られており、液晶と高分子の溶液から溶媒を蒸発させる溶媒蒸発法、液晶をポリビニルアルコールのような水溶性ポリマーのエマルジョンから水を蒸発させるエマルジョン法、液晶とモノマーの等方性液体を重合させて相分離構造を形成する重合相分離法等が知られており、その中でも、液晶とモノマーの等方性液体を光重合させて相分離構造を形成する光重合相分離法が溶媒の蒸発除去や加熱が必要でないので、大量生産に適している。この方法において、エポキシやアクリレートとジアクリレートの組み合わせがもっぱら研究されてきた。

本研究においては、①-3-3-1 において、ビニルエーテルとフマレートの交互共重合系についての研究結果を述べ、①-3-3-2 においてビニルエーテル系について述べる。さらに、シャープネスの向上したビニルエーテルアクリレート系について①-3-3-3 で記述する。第①-3-3-4 にビニルエーテルオリゴマーによる曲げ強度の向上について、また、おもにビニルエーテル系について、①-3-3-5 にその性能発現の機構を考察した。

①-3-2 研究方法

ビニルエーテルアクリレート以外の試薬は市販品をそのまま用いた。

ビニルエーテルアクリレートの合成法の一例を記す。

1,4-cyclohexanedimethanol vinyl ether acrylate (ACCHMVE) の合成は以下の手順で行った。1,4-cyclohexanedimethanol vinyl ether 17.0g (0.1mol)、Triethylamine 15.2g (0.15mol) の Diethylether 溶液 300ml を氷浴中で 0°C 付近まで冷却した後、窒素雰囲気下で Acryloylchloride 10.9g (0.12mol) の Diethylether 溶液 50ml を約 1 時間かけて滴下した。滴下後 3 時間攪拌を行い、反応溶液を希塩酸、蒸留水で数回洗ったのち乾燥 (MgSO_4)、溶媒を除去後シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した。

1,6-hexanediol vinyl ether acrylate (ACHDVE)、及び Di(ethleneglycol) vinyl ether acrylate (ACDEGVE) の合成は、原料に 1,4-cyclohexanedimethanol vinyl ether、及び Di(ethleneglycol) vinyl ether を用いて上記と同様の手順で行った。

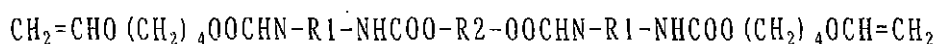
ジビニルエーテルオリゴマーの合成方法

合成の具体的例として、ジイソシアネート/ジオール(分子量 700)=2/1(mol/mol)の系を記述する。

攪拌装置、温度計、コンデンサーを備えた反応容器 300ml に 1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン(IMCH) 0.18 モル(35.7g)、触媒となるジブチルスズラウレート(IMCH)に対して 260 ppm、重合禁止剤となる 2,4,6-トリ-tert-ブチルフェノール(IMCH)に対して 630 ppm 加え、これに、ポリプロピレングリコール(旭硝子ウレタン株式会社製 EL-720 数平均分子量 700)を 0.09 モル(64.3g) (IMCH/ポリプロピレングリコール=2.0/1.0(mol/mol)) 滴下した。滴下した後、反応器を約 80℃まで昇温、約 3 時間攪拌した。反応の終点は、ゲルパーミネーションクロマトグラフィーによるポリプロピレングリコールに起因するピークの消失により確認した。(Step. 1)

その後、本反応器にテトラメチレングリコールモノビニルエーテル 0.18 モル(21.3g) (IMCH/テトラメチレングリコールモノビニルエーテル=2.0/2.0(mol/mol))を滴下し、約 1 時間 60℃に保ち続けながら攪拌した。反応の終点は、赤外吸収スペクトルでイソシアネート基の吸収スペクトル(2280 cm⁻¹)が消失したことにより確認した。(Step. 2)

最終生成物の化学構造式



アクリレートビニルエーテルオリゴマーの合成方法

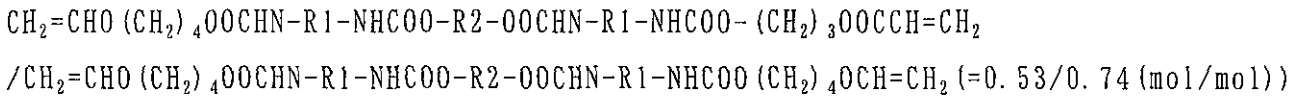
合成の具体的例として、アクリレート末端数/全末端数=0.25の系を記述する。

攪拌装置、温度計、コンデンサーを備えた反応容器 300ml に 1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン(IMCH) 0.18 モル(35.7g)、触媒となるジブチルスズラウレート(IMCH)に対して 260 ppm、重合禁止剤となる 2,4,6-トリ-tert-ブチルフェノール(IMCH)に対して 630 ppm 加え、60℃に達するまで加熱した。これに、ヒドロキシプロピルアクリレート 0.054 モル(7.03g IMCH に対して 0.53/2.0(mol/mol))を滴下し、約 3 時間 60℃に保ち続けながら攪拌した。反応の終点は、ガスクロマトグラフィーによるヒドロキシプロピルアクリレート成分由来のピークの消失と、ゲルパーミネーションクロマトグラフィーによるヒドロキシプロピルアクリレートの結合した IMCH 成分由来のピークの出現により確認した。(Step. 1)

その後、本反応器にポリプロピレングリコール(旭硝子ウレタン株式会社製 EL-720 数平均分子量 700) 0.092 モル(64.3g IMCH に対して 2.0/1.0(mol/mol))を滴下し、約 3 時間 60℃に保ち続けながら攪拌した。(Step. 2)

さらにその後、本反応器にテトラメチレングリコールモノビニルエーテル 0.13 モル(15.6g IMCH に対して 1.47/2.0(mol/mol))を滴下し、約 1 時間 60℃に保ち続けながら攪拌した。反応の終点は、赤外吸収スペクトルでイソシアネート基の吸収スペクトル(2280 cm⁻¹)が消失したことにより確認した。(Step. 3) 仕込み組成比から計算される生成物の数平均分子量は 1340 である。

最終生成物の化学構造式



複合膜素子は次のようにして作製した。液晶組成物とモノマー、および、紫外線重合開始剤の組成物の液体を作製した。この液体を所定のギャップ（間隙）の2枚の透明電極付きガラス基板の間に40℃で自然注入し、恒温プレート上で所定温度、所定のUV照射強度の紫外線光を所定時間ITOガラス板全体に均一に照射しモノマーの重合を行った。紫外光の光源は高圧水銀灯トスキュア251（東芝ライティング社製）を使用した。

複合膜素子の電気光学測定は下記の条件下によって行った。集光角6度の光学系を使用し、作製した液晶表示素子に1000Hzの矩形波を0vから20vまで2v/秒の速度で昇圧しながら印加し、続いて、20vから0vまで降圧する。昇圧時、印加電圧が0vの透過率を T_0 とし、透過率が飽和した時の透過率を T_{100} と定義する。

V_5 は透過率が $T_5 = \{(T_{100} - T_0) \times 0.05 + T_0\}$ の時の印加電圧であり、

V_{50} は透過率が $T_{50} = \{(T_{100} - T_0) \times 0.5 + T_0\}$ の時の印加電圧であり、

V_{80} は透過率が $T_{80} = \{(T_{100} - T_0) \times 0.8 + T_0\}$ の時の印加電圧である。

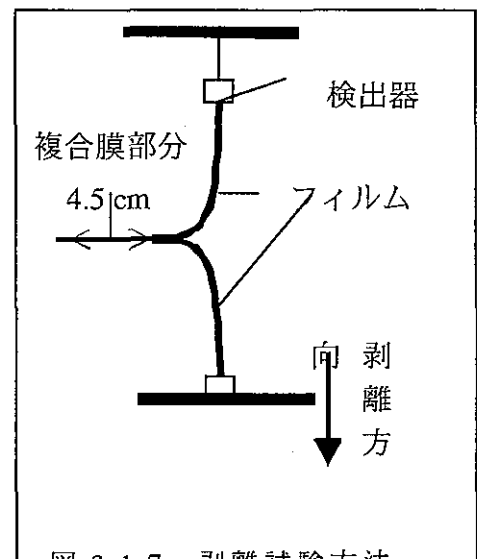
V_{80}/V_5 を、電圧-透過率曲線の急峻性を示す指標であるシャープネスとする。この値が小さいほどシャープネスが良好である。

降圧時、透過率が $\{(T_{100} - T_0) \times 0.5 + T_0\}$ である時の電圧を V'_{50} とする。ヒステリシス(v)は $V_{50} - V'_{50}$ と定義する。この値が大きいほどヒステリシス現象が顕著である。

残存ビニルエーテル由来の2重結合含量を評価するために、(高分子/液晶)複合膜を取り出し、それをヘキサンで抽出して液晶などを除き、残存高分子を乾燥後、赤外分光測定を行った。810 cm^{-1} 付近に残存ビニルエーテル由来の2重結合の縦揺れ振動に基づく赤外吸収が見られた。

剥離試験方法

ピーリング試験の要領で行った。試験の概略図を図3-1-7に示している。測定は、複合膜を挟んだフィルムを、図に示されるように2枚のフィルムが引き裂かれる方向に引っ張り、この時に必要とされた力を検出器で測定し、剥離強度としている。試験は剥離速度10mm/minで行った。



曲げ試験方法

より実地的なフィルムの曲げに対する力を測定するために種々の径を有する円柱を用意し、これにフィルムを巻きつけて、フィルムに変化が見られるかどうかにより判断した。評価値の右肩の ` (ダッシュ) は、その円柱に巻きつけた時フィルムのわずかな一部に変化が見られた場合に付けたものである。

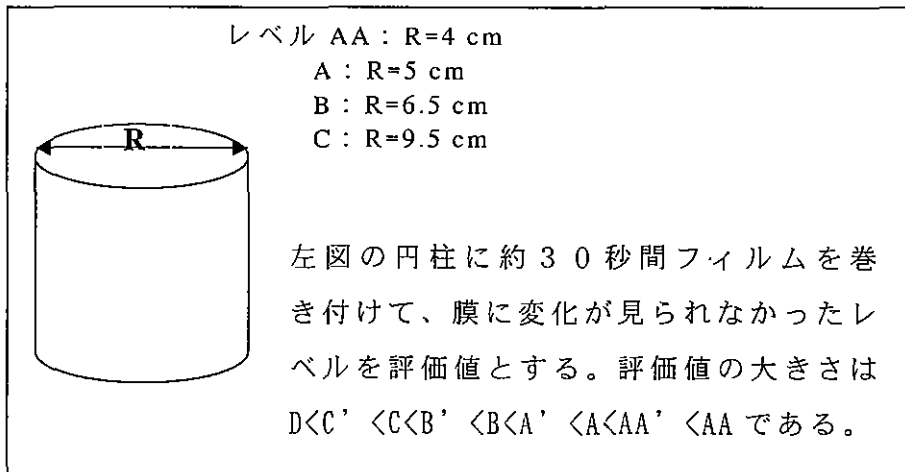


図 3-1-8 曲げ試験法

①-3-3 結果及び考察

①-3-3-1 ビニルエーテルとフマレートの交互共重合系

①-3-3-1-1 はじめに

ポリ（ジイソプロピルフマレート）と液晶物質を含む混合溶液から溶媒蒸発法により（高分子/液晶）複合膜を作製すると、優れた表示素子材料となる¹⁻²⁾。図 3-1-9 はポリ（ジイソプロピルフマレート）の化学構造式である。

しかしながら、UV 照射により（高分子/液晶）複合膜を作製する場合、フマレートはラジカル重合速度が遅い問題点を有しており、フマレート単独で複合膜とすることは困難である。そこで、電気デバイス材料としての優れた特性を UV 照射によるフマレート系複合膜に発現させるために、フマレートに他種モノマーを重合相手として選定し、交互共重合体を形成させることを考えた。

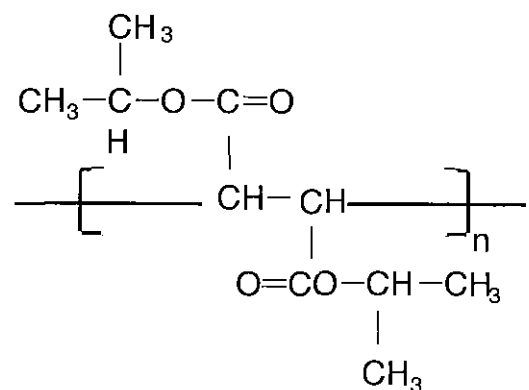
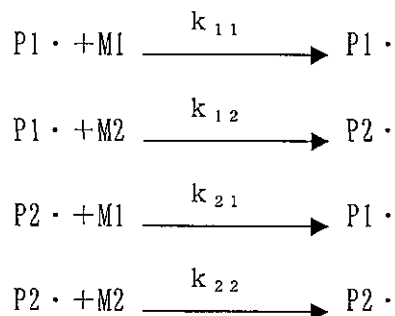


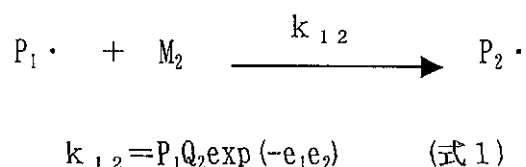
図 3-1-9 ポリ（ジイソプロピルフマレート）の化学構造式

いま、M1 及び M2 モノマーをラジカル共重合する場合を考える。モノマーは成長反応で消失するので、生成するコポリマーの組成は、以下 4 つの成長素反応の競争で決められる。



ラジカル共重合の素反応

Alfrey と Price の理論では、次の成長反応の速度定数 k_{12} が式 1 で表されると仮定する。



ここで、 P_1 は $P_1 \cdot$ の一般反応性、 Q_2 は M_2 の共鳴安定性を、 e_1 及び e_2 はそれぞれ $P_1 \cdot$ 及び M_2 の極性効果を示す。これより、反応性比 $r_1 = k_{11}/k_{12}$ 及び $r_2 = k_{22}/k_{21}$ は式 2、式 3 で表される。

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{Q_1}{Q_2} \exp\{-e_1(e_1 - e_2)\} \quad (\text{式 2})$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{Q_2}{Q_1} \exp\{-e_2(e_2 - e_1)\} \quad (\text{式 3})$$

従って、 $r_1 \times r_2$ の値は式 4 のようになる。

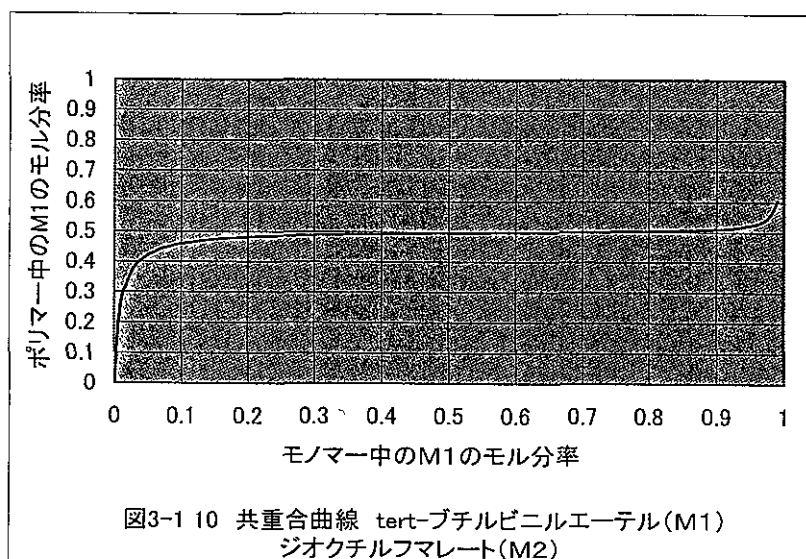
$$r_1 \times r_2 = \exp\{-(e_1 - e_2)^2\} \quad (\text{式 4})$$

モノマー M1 及び M2 をラジカル共重合する場合、反応性比の積、 $r_1 \times r_2$ から共重合の性格が推察される。すはなち、 $r_1 \times r_2 = k_{11}/k_{12}$ が 0 に近づくほど交互共重合性が大きいといえる。表 1 は、代表例として、ビニルエーテル(M1)に tert-ブチルビニルエーテル、フマレート(M2)にジオクチルフマレートとジエチルフマレートを挙げ、それぞれの e 値、 Q 値及び、この値から計算される r_1 、 r_2 及び $r_1 \times r_2$ を示したものである。

表 3-1-5 ビニルエーテル(M1)及びフマレート(M2)の Q、e 値³⁾

化合物名称	E 値	Q 値	r1	r2	r1×r2
tert-ブチルビニルエーテル	-1.58	0.15	0.005209	—	—
ジオクチルフマレート	1.45	0.24	—	0.019772	0.000103
ジエチルフマレート	1.26	0.61	—	0.113543	0.000314

表 3-1-5 より、tert-ブチルビニルエーテルとジオクチルフマレートまたはジエチルフマレートにおいて $r_1 \times r_2 \ll 1$ が示されており、ビニルエーテルとフマレートは交互共重合体となる。図 3-1-10 には、tert-ブチルビニルエーテル(M1)とジオクチルフマレート(M2)を共重合させた場合の共重合曲線を示した。図 3-1-10 より、幅広い範囲でビニルエーテルとフマレートとは交互共重合する。



さらに、アクリレート(M1)とフマレート(M2)の共重合性を検討した。表 3-1-6 は n-オクチルアクリレート (M1)とジエチルフマレート (M2)の Q、e 値およびこれらから計算された r1、r2、r1×r2 を示したものである。r1×r2 は 1 に近づいており、n-オクチルアクリレートとジエチルフマレートとの交互共重合性は小さい。図 3-1-11 に n-オクチルアクリレートとジエチルフマレートの共重合曲線を示している。

表 3-1-6 アクリレート (M1)及びフマレート (M2)の Q、e 値³⁾

化合物名称	e 値	Q 値	r1	r2	r1×r2
n-オクチルアクリレート	1.07	0.35	0.136941	—	—
ジエチルフマレート	1.26	0.61	—	0.113543	0.865541

リメチルヘキシルアクリレート (TMHA)と架橋ビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル(HDDVE)の化学構造式を示している。

電圧無印加状態での濁度(T0(%T))や、シャープネス、1/8duty コントラストの点で DcHF が他と比較して優れており、フマレートに DcHFを採用することが望ましい。

表 3-1-7 複合膜電気光学効果のフマレート種依存性

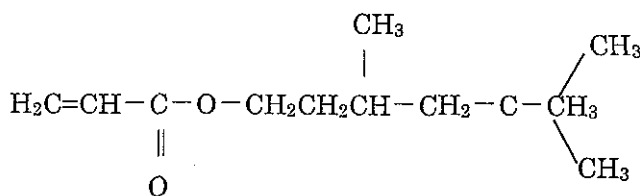
フマレート化合物	DcHF	Sec-BF
Sample.No.	Y1a72	Y2a72
T0(%T)	0.53	0.97
V80(V)	35.4	35.5
V80/V5 (シャープネス)	1.34	1.57
1/8duty コントラスト	19.8	8.07

(注) 重合条件

液晶：TL205 (80wt%)

Monomer：(20wt%：フマレート/HDDVE/TMHA=1.0/0.6/0.3 (mol/mol/mol))

照射強度：15 mW/cm² セル厚：16 μm 重合温度：Tc 点 + 0.5℃



3,5,5-トリメチルヘキシルアクリレート (TMHA)

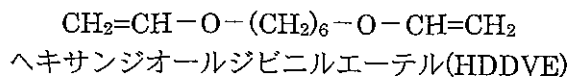


図 3-1-13 アクリレートとジビニルエーテルの化学構造式

①-3-3-1-3 UV 照射温度 (重合温度) の決定

①-3-3-1-2 節での UV 照射温度 (重合温度) の設定は、一般的なアクリレートの製造条件を参考に、重合前の溶液 Tc 点 (NI 点) +0.5℃に固定してきたが、ビニルエーテル/フマレート交互共重合体系に最適な重合温度を設定することが必要である。

表 3-1-8 は重合温度に対する複合膜の電気光学特性値を示したものである。重合温度 40℃での特性が、特にシャープネス値において、最も優れた結果が得られた。これは、ジビニ

ルエーテル、フマレートの重合速度がアクリレートのそれより遅いため、アクリレート系で最適となる $T_c + 0.5^\circ\text{C}$ では十分に重合が進行しなかったためと考えられる。

表 3-1-8 複合膜電気光学効果の重合温度依存性

重合温度/ $^\circ\text{C}$	T_c 点+0.5	40	50	60
Sample.No.	Y20717	Ya72540	Y1b723	Ya72560
T0(%T)	0.97	0.19	0.05	0.8
V80(V)	18.7	12.1	12.1	11.3
V80/V5 (シャープネス)	2.01	1.51	1.61	1.55
1/8duty コントラスト	2.05	8.67	4.35	7.11

(注) 重合条件

液晶：TL213 (80wt%)

Monomer：(20wt%：DcHF/HDDVE/TMHA=5/6/14(g/g/g))

照射強度：15 mW/cm² セル厚：16 μm

①-3-3-1-4 アクリレート、ジビニルエーテル、フマレートの仕込み組成比の検討

①-3-3-1-2 節～①-3-3-1-3 節で検討、採用した条件を基に、アクリレート、ジビニルエーテル、フマレートの仕込み組成比を検討した。図 3-1-14 に、検討した系の組成を三角図に示した。図中、赤丸で示した点はジビニルエーテルとフマレート、アクリレートとの 3 成分系交互共重合系である。

まず、アクリレートとジビニルエーテルの分率を一定にしてフマレート量を増加させることで、フマレートが系に与える影響を評価した。この結果を表 3-1-9 に示した。ここで注目される組成点は、A、B、C、D 点である。A 点はフマレート含まないアクリレート/ジビニルエーテル系である。表より、フマレート量が増加する(A 点→D 点)に従い、複合膜の駆動電圧 (V80(V)) が高くなり、シャープネスを大きくし、またコントラストを低くしている。このことから、フマレートを添加することが電気光学的性質を低下させるといえる。検討した系の (フマレート+アクリレート) 量と架橋剤であるジビニルエーテル量の割合は、 $(\text{DcHF} + \text{TMHA})/\text{HDDVE} = 2/1(\text{mol/mol})$ であり化学量論をほぼ満たしている。(フマレート+アクリレート) 中にフマレートが占める割合、 $\text{DcHF}/(\text{DcHF} + \text{TMHA})(\text{mol/mol})$ を組成点 B から D について計算すると、約 $0.26 \rightarrow 0.33(\text{B 点} \rightarrow \text{D 点})$ となり、架橋剤を除いたモノマー中で DcHF の占める割合は高くなる。複合膜において、重合反応が理想的に進行したと仮定すると、DcHF は剛直性であるためにポリマーネットワークの剛直性が高くなり、このために電気光学的性質に影響を与えたと考えられる。

表 3-1-9 複合膜の電気光学効果のフマレート量依存性

組成点	A	B	C	D
DcHF/(HDDVE + TMHA)(mol/mol)	0	0.16	0.24	0.32
Sample.No.	13-50	Ya72540	Y7271b4 0	8.2.③
T0(%T)	0.06	0.19	2.01	5.09
V80(V)	6.75	12.1	12.3	15.4
V80/V5 (シャープネス)	1.36	1.51	1.65	1.92
1/8duty コントラスト	38.9	8.67	3.74	1.93

(注) 重合条件

液晶 : TL213 (80wt%) Monomer : (20wt%)

HDDVE/TMHA=0.58(mol/mol)

照射強度 : 15 mW/cm² セル厚 : 16 μm 重合温度 : 40℃

さらに、フマレート量を固定し、ジビニルエーテルとアクリレートとの分率を変えた。検討した組成点は、図 3-1-14 中、B、E、F 点である。表 3-1-10 に具体的な電気光学効果の特性値を示している。F 点が最も優れた特性値を示した。B 点から F 点へ、すなはち (DcHF + TMHA)/HDDVE = 2/1(mol/mol) から (DcHF + TMHA)/HDDVE = 1/1(mol/mol) 組成に近づく程に複合膜の電気光学的性質に向上が見られた。(DcHF + TMHA)/HDDVE = 1/1(mol/mol) の組成で理想的に交互共重合が進行したと考えた場合、HDDVE は反応活性点の半分は未反応の状態にあるといえる。従って、複合膜において理想的に反応が進行したと仮定すると、HDDVE は一方のビニル基のみが重合に関与して重合鎖にぶら下がったペンダント構造にあると推察される。従って、複合膜の架橋構造が緻密に形成されず、このため、液晶が高分子から受ける束縛が緩やかなものとなり、結果、複合膜の電気光学的性質が向上したと推察される。

表 3-1-10 複合膜の電気光学効果の各種モノマーのモル分率依存性

組成点	B	E	F
HDDVE/TMHA(mol/mol)	0.59	0.93	1.42
Sample.No.	Ya72540	Y96c2	Yb080740
T0(%T)	0.19	0.45	0.72
V80(V)	12.1	11.5	9.41
V80/V5 (シャープネス)	1.51	1.47	1.38
1/8duty コントラスト	8.67	11.8	22.0

注) 重合条件

液晶 : TL213 (80wt%) Monomer (20wt%)

DcHF/(HDDVE + TMHA) = 0.15(mol/mol)

照射強度 : 15 mW/cm² セル厚 : 16 μm 重合温度 : 40℃

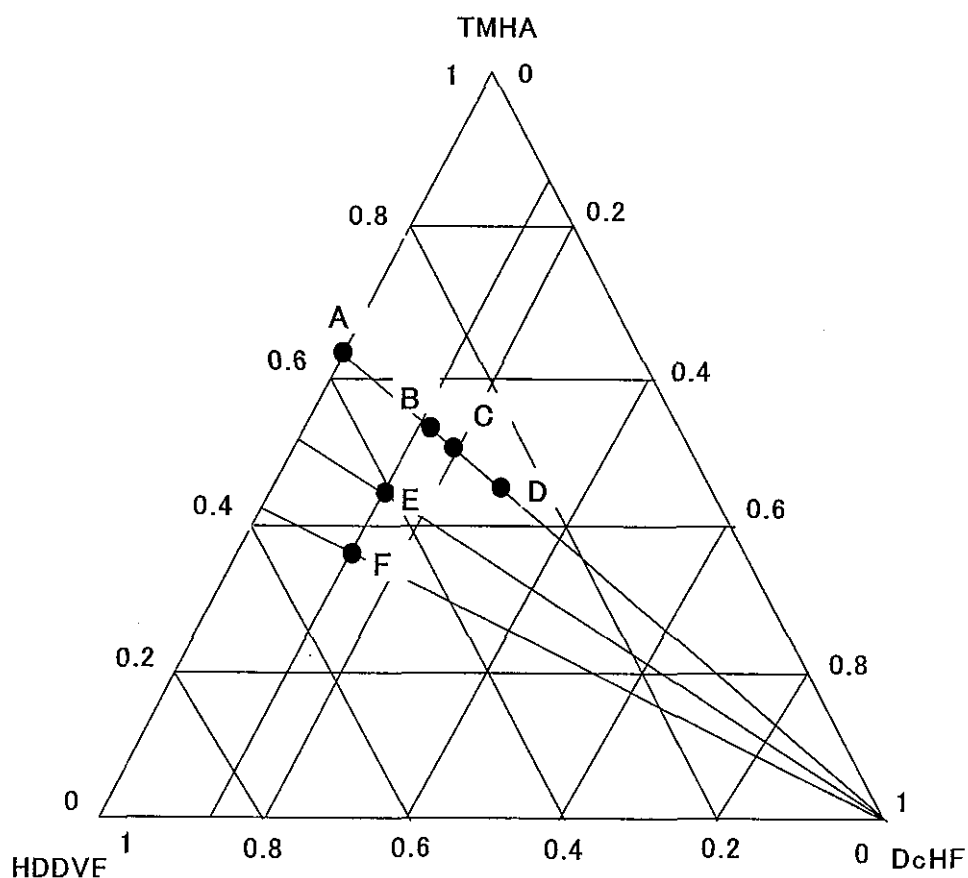


図 3-1-14 アクリレート/ジビニルエーテル/フマレート
の三角組成図

①-3-3-1-5 UV 照射強度の検討

UV 照射強度に関して最適な重合条件を得るために、組成点 E について、さらに強い照射強度での重合を行った結果を表 3-1-11 に示した。照射強度 $30\text{mW}/\text{cm}^2$ で、よりすぐれた特性値を示した。照射強度を強くすることは、ラジカル活性点の密度を高め、高分子ネットワークの架橋点間距離を小さくする。複合膜の高分子ネットワークの形成は、スピノーダル分解とゲル化とのタイミングに依存する。従って、適度な UV 照射強度によりスピノーダル分解とゲル化とのタイミングがマッチングしたと考えられる。

表 3-1-11 組成 E 点の重合最適条件の検討

照射強度 (mW/cm^2)	$15\text{mW}/\text{cm}^2$	$30\text{mW}/\text{cm}^2$
Sample.No.	Y96c2	Y96c6
T0(%T)	0.45	0.72
V80(V)	11.5	8.1
V80/V5 (シャープネス)	1.47	1.32
1/8duty コントラスト	11.8	53

注) 重合条件

液晶: TL213 (80wt%) Monomer (20wt%)

照射強度: $15\text{mW}/\text{cm}^2$ セル厚: $16\ \mu\text{m}$ 重合温度: 40°C

照射量: $900\text{mJ}/\text{cm}^2$

①-3-3-1-6 まとめ

フマレートの選定

DcHF を用いて作製した複合膜の電気光学的性質は他と比較して優れており、フマレートに DcHF を採用することが望ましい。

UV 照射温度 (重合温度) の決定

重合温度は高温、 40°C に設定した場合に最も優れた電気光学的性質を示した。これは、ジビニルエーテル、フマレートの重合速度がアクリレートと比較して遅いため、アクリレート系で最適となる $T_c + 0.5^\circ\text{C}$ では十分に重合が進行しなかったためと考えられる。

アクリレート、ジビニルエーテル、フマレートの仕込み組成比の決定

剛直性化合物であるフマレート (DcHF) は、電気光学的性質を劣化させる傾向が見られた。また、(フマレート + アクリレート) 量と架橋剤であるジビニルエーテル量の割合、(DcHF + TMHA)/HDDVE $\approx 1/1$ (mol/mol) により電気光学的性質に向上がみられた。このことから、HDDVE は高分子種鎖にぶら下がったペンダント構造にあることが推察され、このことが高分子ネットワークの緻密性を低下させ、電気光学的性質が向上したと考えられる。

UV 照射強度の検討

照射強度を強くする(15mW/cm²→30mW/cm²)ことで電気光学的性質はさらに向上した。これは、照射強度を強くすることで、重合時のスピノーダル分解とゲル化のタイミングがマッチングしたためと考えられる。

各節で検討して得られた、最も優れた電気光学的性質を示したジビニルエーテルとフマレートの共重合体系の製造条件とその電気光学的性質の特性値を表 3-1-12 に示した。

表 3-1-12 ビニルエーテルとフマレートの交互共重合系の
製造条件と電気光学的性質

Sample.No.	Y96c6
Liquid crystal	80wt%
M1+M2+M3	20wt%
M1/M2/M3(mol/mol/mol)	0.13/0.42/0.45
Photoinitiator:DMAP	5wt% Monomer に対して
UV(mW/cm ²)	30
Exp.Temp(°C)	40
Exp.Time(sec)	30
Cell thick(μ m)	16

M1=DcHF M2=HDDVE M3=TMHA

Sample.No.	Y96c6
T0(%T)	0.72
V80(V)	8.1
V80/V5 (シャープネス)	1.32
1/8duty コントラスト	53

この製造条件で作製した複合膜でも、後に①-3-3-2 で述べるビニルエーテル系と比較して駆動電圧が高い。これは、フマレートが含まれることで交互共重合体の剛直性が高くなったためと考えられる。

参考文献

- 1) H. K. Joeng, H. Kikuchi and T. Kajiyama, Polym. J., 29, 165 (1996).
- 2) H. Kikuchi, F. Usui and T. Kajiyama, Polym. J., 28, 35 (1996).
- 3) J. Brandrup and E. H. Immergut : Polymer Handbook (John Wiley & Sons, 1966).

①-3-3-2 ビニルエーテル系

①-3-3-2-1 はじめに

①-3-3-1 章でビニルエーテルとフマレートの交互共重合系を複合膜の高分子成分に応用させることを検討したが、シャープネスは優れているものの、駆動電圧が高い欠点があった。これは、フマレートの剛直性が影響しているものと考えられる。従って、フマレートを除いたアクリレート/ジビニルエーテル系を複合膜へ応用させることを検討した。

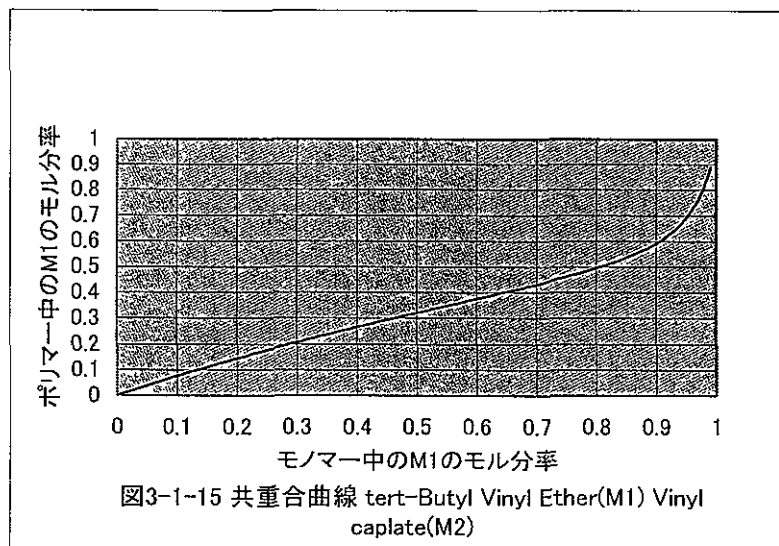
はじめに、①-3-3-1 章で述べた Alfrey と Price の理論に基づき、ビニルエステルやメタクリレートとの比較によりアクリレートとビニルエーテルの共重合性を検討した。

(i) tert-ブチルビニルエーテル (M1) とビニルカプレート (M2) の共重合性

表 3-1-18 は、tert-ブチルビニルエーテル (M1) とビニルカプレート (M2) の Q、e 値及びこれらから計算された r_1 、 r_2 、 $r_1 \times r_2$ を示している。 $r_1 \times r_2 = 0.1119$ となり、tert-ブチルビニルエーテルとビニルカプレートとは交互共重合性に乏しいといえる。図 3-1-15 には共重合曲線を示している。

表 3-1-18 ビニルエーテル (M1) とビニルカプレート (M2) の Q、e 値 ¹⁾

化合物名称	e 値	Q 値	r_1	r_2	$r_1 \times r_2$
tert-ブチルビニルエーテル	-1.58	0.15	0.724	—	0.1119
ビニルカプレート	-0.1	0.02	—	0.155	—

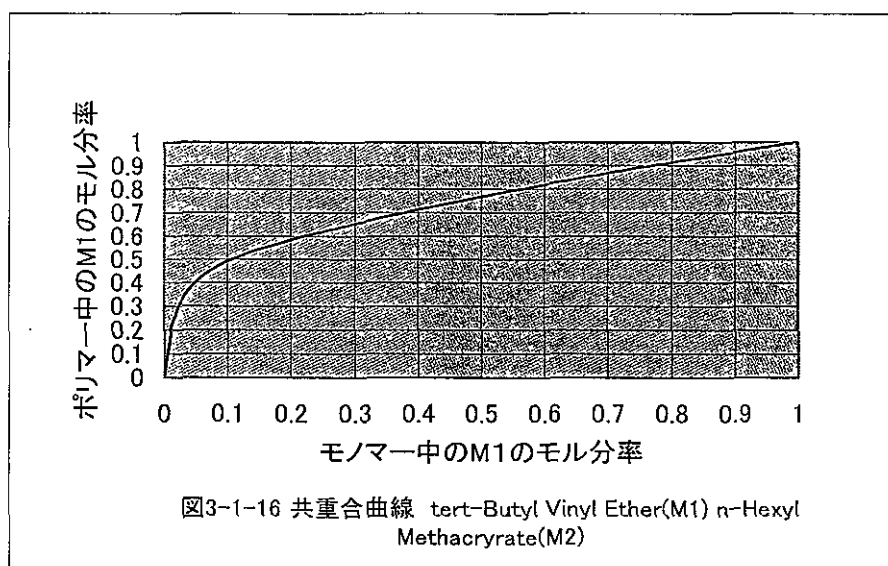


(ii) ビニルエーテル(M1)とメタクリレート(M2)の共重合性

表 3-1-19 は tert-ブチルビニルエーテル(M1)と n-ヘキシルメタクリレート (M2)の Q、e 値及びこれらから計算された r_1 、 r_2 、 $r_1 \times r_2$ の値である。図 2 には共重合曲線を示している。 $r_1 \times r_2 = 0.1$ となり、ビニルエーテルとメタクリレートは交互共重合性に乏しいといえる。

表 3-1-19 ビニルエーテル(M1)とメタクリレート(M2)の Q、e 値¹⁾

化合物名称	e 値	Q 値	r1	r2	r1×r2
tert-ブチルビニルエーテル	-1.58	0.15	0.021338	—	0.118647
n-ヘキシルメタクリレート	-0.12	0.7	—	5.560261	—

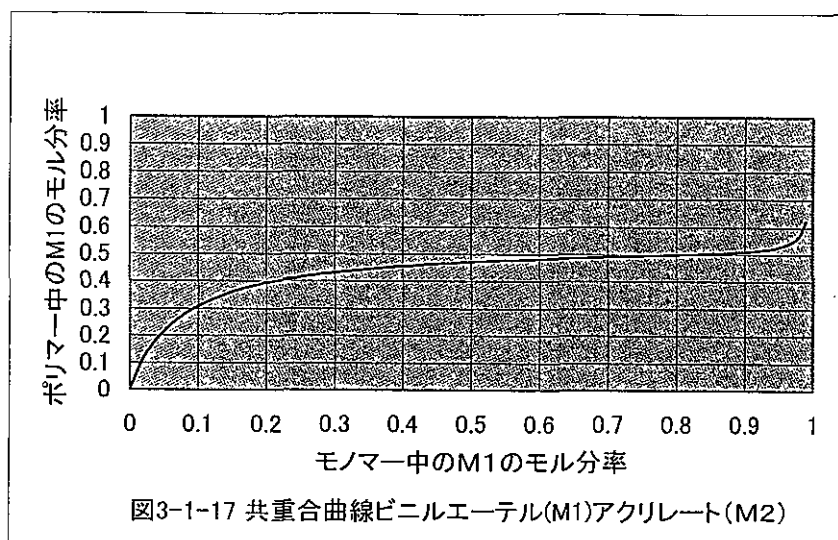


(iii) ビニルエーテル(M1)とアクリレート(M2)の共重合性

表 3-1-20 は tert-ブチルビニルエーテル(M1)と n-オクチルアクリレート(M2)の Q、e 値、及びこれから計算された r1、r2、r1×r2 を示している。r1×r2<<1 となることから、ビニルエーテルとアクリレートとの間にも大きな交互共重合性が成立している。図 3-1-17 には、ビニルエーテルとアクリレートの共重合曲線を示している。ビニルエーテルとアクリレートの共重合では、ビニルエーテルとフマレートほど交互共重合性は大きくないが、交互共重合性がみられる。

表 3-1-20 ビニルエーテル(M1)及びアクリレート (M2)の Q、e 値¹⁾

化合物名称	e 値	Q 値	r1	r2	r1×r2
tert-ブチルビニルエーテル	-1.58	0.15	0.005209	—	—
n-オクチルアクリレート	1.07	0.35	—	0.136941	0.000892



以上、種々のモノマーでの共重合性を比較すると、アクリレート/ビニルエーテル系共重合体が最も交互共重合性を有している。

本章では、電気光学的性質を向上させることを目的に、ジビニルエーテルとアクリレートとの交互共重合体の複合膜高分子成分への応用を試みた。ジビニルエーテル系複合膜の最適条件は、種々の条件で重合を行っていき、優れた電気光学特性を示した条件を段階的に採用していくことで検討した。

①-3-3-2-2 ジビニルエーテルの選定

検討したジビニルエーテルは、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル(CHDVVE)、ヘキサンジオールジビニルエーテル(HDDVE)、トリエチレングリコールジビニルエーテル(DVE-3)の3種である。これらの化学構造式を図 3-1-18 に示した。



シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル(CHDVVE)

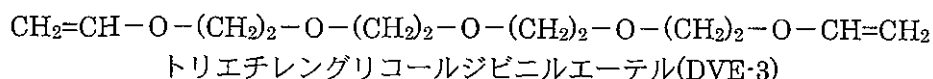
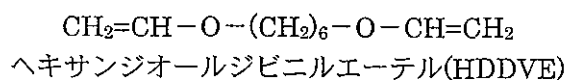


図 3-1-18 ジビニルエーテルの化学構造式

表 3-1-21 は、これらのジビニルエーテルを同じ条件にて複合膜とした場合の電気光学効果の一部をまとめたものである。ここで、アクリレートには 3,5,5-トリメチルヘキシルアクリレート (TMHA)を採用している。電圧無印加状態での濁度や、シャープネス、1/8duty

ここでは、TMHA と EHA からアクリレートの選択を行った。

表 3-1-22 に結果を示している。TMHA は EHA より駆動電圧も低く、またシャープネス、1/8duty コントラストの点でも優れているといえ、アクリレートには TMHA を採用することが望ましい。TMHA は、末端が分岐しているために EHA より剛直であり、このために生成ポリマーはより液晶に膨潤されにくい。従って、有効に働きやすい液晶が多く存在しており、駆動電圧が低く、コントラストが高くなったと考えられる。

表 3-1-22 複合膜電気光学効果のアクリレート種依存性

アクリレート化合物	EHA	TMHA
Sample.No.	R-EH213	13-50
T0(%T)	0.64	0.06
V80(V)	9.46	6.75
V80/V5 (シャープネス)	1.4	1.36
1/8duty コントラスト	20.4	38.9

注) 重合条件

液晶 : TL213 (80wt%)

Monomer : (20wt% : HDDVE/アクリレート =14/6 (g/g))

照射強度 : 15 mW/cm² セル厚 : 16 μm

①-3-3-2-4 液晶の選定

複合膜の調製を考える上で、液晶と高分子との相溶性は非常に重要な要因である。そこで、液晶種により複合膜の電気光学的特性が受ける影響について、検討した。表 3-1-23 は、検討した液晶の諸物性値である。表 3-1-23 はその評価結果である。TL213 は、T0(%T)が小さい。これは、これらの液晶のなかで TL213 の Δn が最も大きいためと考えられる。しかしながら、複合膜の電気光学的性質は様々な要因に支配されており、液晶の諸物性値と複合膜の電気光学的性質には、相関を見出すことは難しいと考えられる。

電圧無印加時での散乱度 (T0(%T)) や 1/8duty コントラストの点からみて、TL213 より作製した複合膜が最も優れた電気光学的性質を示しており、液晶には TL213 を採用することは望ましい。

表 3-1-23 液晶の諸物性値

液晶	TL213	TL215	TL216
Δn	0.239	0.204	0.211
Δε	+5.7	+8.5	+5.5
Tc 点(°C)	87.0	82.0	80.0

表 3-1-24 複合膜電気光学効果の液晶種依存性

液晶種	TL213	TL215	TL216
Sample.No.	13-50	R-C6b	R-C6a
T0(%T)	0.06	0.37	0.06
V80(V)	6.75	12.8	12.8
V80/V5 (シャープネス)	1.36	1.64	1.63
1/8duty コントラスト	38.9	4.55	4.96

注) 重合条件

液晶 : TL213 (80wt%)

Monomer : (20wt% : HDDVE/TMHA=14/6(g/g))

照射強度 : 15 mW/cm² セル厚 : 16 μm 重合温度 : 40 °C

①-3-3-2-5 TMHA-HDDVE 分率の決定

①-3-3-2-2 節～①-3-3-2-4 節にかけての検討は、アクリレート/ビニルエーテルの仕込み組成比を、理想的に重合が進行した場合の理論値、TMHA : HDDVE=2 : 1 (mol/mol)に近い組成比に固定して行っている。ここでは、アクリレート/ビニルエーテルの仕込み組成比が電気光学的性質に与える影響について検討した。その結果を表 3-1-25 に示している。組成点 A において優れた電気光学的性質を有する複合膜が作製された。従って、アクリレート/ビニルエーテルの仕込み組成比は組成点 A が最も優れていると結論した。組成点 A は、ほぼ化学量論を満足させる組成にあるが、組成点 A の組成を厳密にみると、若干量 HDDVE が化学量論値よりも多く、TMHA 量は少ない。複合膜に理想的な重合反応を適応できると仮定すると、計算では、HDDVE は活性点の約 10%程度が未反応であり、高分子鎖にぶら下がったペンダント構造を有している。そこで、残存ビニルエーテル由来の 2 重結合含量を評価するために、(高分子/液晶)複合膜を取り出し、それをヘキサンで抽出して液晶などを除き、残存高分子を乾燥後、赤外分光測定を行った。810 cm⁻¹付近に残存ビニルエーテル由来の 2 重結合の縦揺れ振動に基づく赤外吸収が見られたことから、HDDVE はペンダント構造を形成していると考えられる。図 3-1-20 は TMHA : HDDVE=2 : 1 (mol/mol)の場合と TMHA : HDDVE=1 : 1 (mol/mol)の場合でのアクリレート/ジビニルエーテル共重合体のモデル構造である。組成点 A は、これらが混ぜ合わされた構造にあると考えられる。このぶら下がり構造が、複合膜の高分子ネットワーク構造の緻密性を弱め、重合後期における架橋構造の過度の発達を抑えているため、均一な等価液晶粒径構造が生成したものと考えられる。このことが、コントラストが高く、駆動電圧が低いという効果をもたらしたものと考えられる。

表 3-1-25 複合膜の電気光学効果のアクリレート/ジビニルエーテルの
モル分率依存性

組成点	I	H	A	G
TMHA/HDDVE(mol/mol)	0.72	1.08	1.7	2.15
Sample.No.	Ya080740	87 ②	13-50	R-C5a
T0(%T)	0.11	1.03	0.06	1.26
V80(V)	7.57	4.93	6.75	5.03
V80/V5 (シャープネス)	1.55	1.44	1.36	1.37
1/8duty コントラスト	5.97	12.3	38.9	20.3

注) 重合条件

液晶 : TL213 (80wt%)

Monomer : (20wt%)

照射強度 : 15 mW/cm² セル厚 : 16 μm 重合温度 : 40 °C

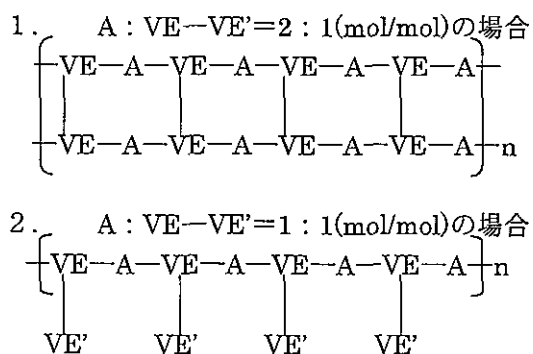


図 3-1-20 アクリレート(A)/ジビニルエーテル(VE-VE')共重合体のモデル図

①-3-3-2-6 重合条件の決定

①-3-3-2-2 節から①-3-3-2-5 節までの検討により、最適化された重合組成 (組成点 A) に関して、さらに重合条件の最適化を行った。検討項目は、UV 照射強度、重合温度、ガラスセル厚である。

組成点 A の組成

Liquid crystal	80wt%
M1+M2	20wt%
M1/M2 (g/g)	14/6
Photoinitiator:DMAP	5wt% Monomer に対して.

M1=TMHA M2=HDDVE

UV 照射強度の検討

Sample.No.	13-70	13-74	13-78	6
UV(mW/cm ²)	15	20	25	30
Exp.Temp(°C)	40	←	←	←
Exp.Time(sec)	60	45	36	30
Cell thick(μ m)	16	←	←	←

T0(%T)	0.38	0.31	0.46	1.24
V80(V)	7.55	6.01	5.47	5.18
V80/V5 (シャープネス)	1.42	1.33	1.29	1.36
1/8duty コントラスト	21.4	45.7	53.0	18.9

UV 照射強度は 25mW/cm² で最適となった。これは、スピノーダル分解とゲル化のタイミングがマッチングしたために、液晶ドメイン相の大きさ等、高分子相と液晶相の分散が電気光学的性質を向上させる最適な領域に近づいたためと考えられる。

重合温度の検討

Sample.No.	4	9	1	10	14
UV(mW/cm ²)	25	←	←	←	←
Exp.Temp(°C)	35	37.5	40	42.5	45.0
Exp.Time(sec)	35	←	←	←	←
Cell thick(μ m)	16	←	←	←	←

T0(%T)	0.68	0.38	0.6	0.41	0.41
V80(V)	5.24	5.28	5.56	5.52	5.71
V80/V5 (シャープネス)	1.28	1.28	1.28	1.28	1.28
1/8duty コントラスト	36.6	54.1	51.2	56.8	54.7

重合温度変化に対しては、駆動電圧、シャープネス、コントラストはほとんど影響を受けていない。重合温度を 40 °C 付近に設定すれば、広い温度範囲において、ほぼ一定の性能を有する複合膜を作製することが可能である。

セル厚の検討

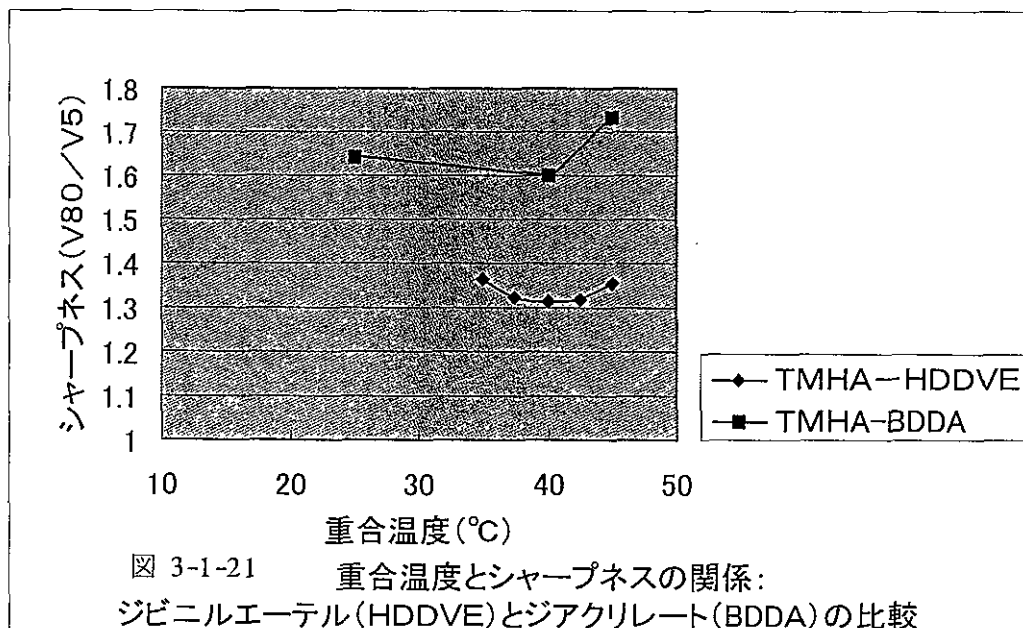
Sample.No.	10-1	11-1	1	20-1
UV(mW/cm ²)	25	←	←	←
Exp.Temp(°C)	40	←	←	←
Exp.Time(sec)	36	←	←	←
Cell thick(μm)	11	13	16	20

T0(%T)	0.3	1.02	0.6	0.77
V80(V)	4.1	5.15	5.56	8.52
V80/V5 (シャープネス)	1.26	1.28	1.28	1.33
1/8duty コントラスト	67.6	45.8	51.2	44.4

セル厚が大きくなるのに伴い駆動電圧が高くなるのは、実際に複合膜にかかる電圧強度が小さくなるためである。また、セル厚が大きくなると、コントラストが低くなり、シャープネスが大きくなった。セル厚は、11μmが最適であるといえる。

以上から、ビニルエーテルとフマレートの交互共重合系複合膜の最適な製造条件はSample.No.10-1である。

図 3-1-21 に示したように、アクリレート/ビニルエーテル系では、最適な重合温度は 40°C である。また、シャープネスの温度依存性も小さく、この複合膜は大面積製造プロセスに適している。



①-3-3-2-7 フィルム基板の適応

大面積製造プロセスで用いるフィルム基板を使用して、これまでに検討したアクリレート/ジビニルエーテル系複合膜を作製したが、数日後にフィルム基板と複合膜の間で剥離に起因する $100\mu\text{m}$ オーダ程度の透明剥離点が生じた。図 3-1-22 に剥離後の(a)クロスニコル下、(b)平行ニコル下での偏光顕微鏡写真を示した。クロスニコル下では剥離点は暗く観測され、平行ニコル下では明るく観察された。この透明剥離点は、空気、または真と複合膜の剥離により生じたと考えられる。

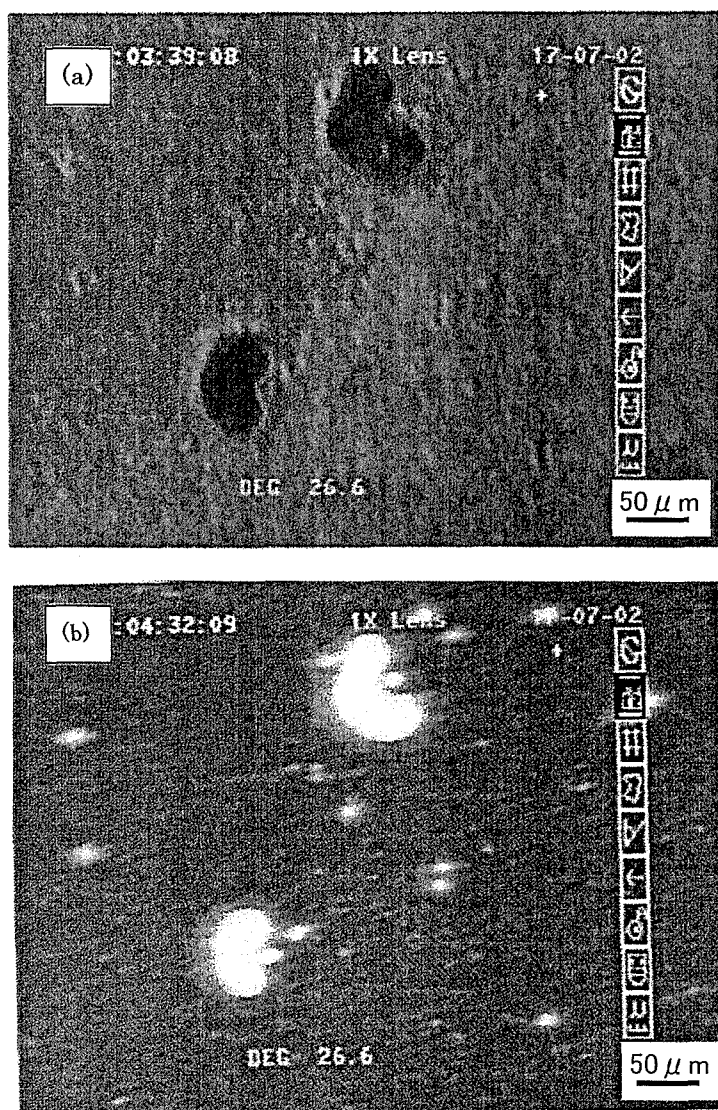


図 3-1-22 偏光顕微鏡写真 (a)クロスニコル下 (b)平行ニコル下

①-3-3-2-8 まとめ

ジビニルエーテルの選定

ジビニルエーテルには HDDVE を採用することが望ましい。これは、ジビニルエーテルの化学構造から HDDVE は剛直性が低いために、駆動電圧が低く、シャープネスは小さく、またコントラストも高くなり、電気光学的性質が向上したと考えられる。

アクリレートの選定

アクリレートには TMHA を採用することが望ましい。TMHA は、末端が分岐しているために、より剛直であり、このために生成ポリマーは液晶に膨潤されにくい。従って、有効に働きやすい液晶が多く存在しており、駆動電圧が低く、コントラストが高くなったと考えられる。

液晶の選定

液晶には TL213 を採用することは望ましい。

アクリレート (TMHA) /ジビニルエーテル (HDDVE) 分率の決定

TMHA/HDDVE=1.7(mol/mol)の組成で、最もシャープネスが小さくなり、コントラストが高く観測された。この組成は、若干量 HDDVE が化学量論値よりも多く、TMHA 量は少ない。残存ビニルエーテル由来の 2 重結合含量を評価するために、(高分子/液晶)複合膜を取り出し、赤外分光測定を行ったところ、 810 cm^{-1} 付近に残存ビニルエーテル由来の 2 重結合の縦揺れ振動に基づく赤外吸収が見られた。このことから、HDDVE はペンダント構造を形成していると考えられる。ペンダント構造により、重合後期における架橋構造の過度の発達が抑えられ、均一な等価液晶粒径構造を生成したものと考えられる。このことが、コントラストが高く、駆動電圧が低いという効果をもたらしたものと考えられる。

重合条件の決定

ジビニルエーテル系での最も優れた電気光学的性質を示した複合膜の製造条件とその電気光学的性質の特性値を表 9 に示した。また、図 3-1-21 に示したように、アクリレート/ビニルエーテル系では、最適な重合温度は 40°C である。また、シャープネスの温度依存性も小さく、この複合膜は大面積製造プロセスに適している。

表 3-1-26 ビニルエーテル系複合膜の製造条件と電気光学的性質

Sample No.	10-1
Liquid crystal	80wt%
M1+M2	20wt%
M1/M2 (g/g)	14/6
Photoinitiator:DMAP	5wt% Monomer に対して
UV(mW/cm ²)	25
Exp.Temp(°C)	40
Exp.Time(sec)	36
Cell thick(μm)	11

M1=TMHA M2=HDDVE

Sample No.	10-1
T0(%T)	0.3
V80(V)	4.1
V80/V5 (シャープネス)	1.26
1/8duty コントラスト	67.6

大面積製造プロセスで用いるフィルム基板を使用して、これまでに検討したアクリレート/ジビニルエーテル系複合膜を作製したが、数日後にフィルム基板と複合膜の間で剥離に起因する 100μm オーダ程度の透明剥離点が生じた。(a)クロスニコル下、(b)平行ニコル下での偏光顕微鏡下の観察により、これは基板フィルムと複合膜の剥離により生じた空気、または真空領域と推察される。

架橋剤成分として HDDVE を用いることにより、従来のアクリレート系モノマーに比べ飛躍的に複合膜性能を向上させることが可能である事を見いだした。この複合膜は世界でもトップレベルのシャープネスを達成している。この高性能材料を用いてフレキシブル大面積複合膜を作製すると、100ミクロンサイズの透明剥離等により均一な複合膜の作製が出来なかったため、剥離強度の向上が課題である。

参考文献

- 1) J. Brandrup and E. H. Immergut : Polymer Handbook (John Wiley & Sons. 1966).

表. 3-1-1 単官能モノマー種の影響

単官能モノマー種	構造式	透明時透過率(%)	白濁時透過率(%)	駆動電圧(V)	ヒステリシス(V)	急峻性(γ)	T _c (°C)	備考
7ルキル系								
Lauryl Acrylate(LA)	CH ₂ =CHCOOC ₁₂ H ₂₅	74.10	18.70	24.50	1.73	7.02	24.8	高T _c 点 濁度低
Stearyl Acrylate(SA)	CH ₂ =CHCOOC ₁₈ H ₃₇	52.2	12.5	23.2	0.14	6.46	35.1	高T _c 点 濁度低
2-Ethylhexyl Acrylate(EHA)	CH ₂ =CHCOOCH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	83.10	0.06	8.32	0.54	1.47	5.1	高コントラスト 低T _c 点
Isooctyl Acrylate(IOA)	CH ₂ =CHCOOC ₈ H ₁₇ CH(CH ₃) ₂	81.30	0.83	5.67	1.24	1.62	7.2	低駆動電圧 低T _c 点
3,5-Trimethylhexyl Acrylate(TMHA)	CH ₂ =CHCOOC ₂ H ₄ CH(CH ₃)CH ₂ C(CH ₃) ₂	81.70	0.29	7.17	0.75	1.57	8.3	特性良 低T _c 点
1-ブチル系								
Methoxy Polyethylene glycol Acrylate(MPGA)	CH ₂ =CHCOO(CH ₂ CH ₂ O) ₃ CH ₃	23.8	0.42	33.6	3.14	1.97	44	高T _c 点 駆動電圧30V以上
Phenoxy polyethylene glycol Acrylate(PPGA)	CH ₂ =CHCOO(CH ₂ CH ₂ O) ₂ Ph	-	-	-	-	-	25.5	高T _c 点 駆動電圧70V ¹⁾
Nonylphenoxy polyethylene glycol Acrylate(NPGA)	CH ₂ =CHCOO(CH ₂ CH ₂ O) ₄ PhC ₉ H ₁₉	72.10	0.07	23.00	1.75	1.96	31.7	高T _c 点
ヒドロキシ系								
2-Hydroxypropyl Acrylate(HPA)	CH ₂ =CHCOOCH ₂ CH(OH)CH ₃	-	-	-	-	-	41.5	駆動電圧70V ¹⁾
フッ素系								
3,5-Difluorobenzyl Acrylate(DFBA)	CH ₂ =CHCOOCH ₂ PhF ₂	-	-	-	-	-	18.3	ヘイズ有り ¹⁾

1) 今回測定条件では測定不能

表. 3-1-2 多官能モノマー種の影響

多官能モノマー種	構造式	透明時透過率(%)	白濁時透過率(%)	駆動電圧(V)	ヒステリシス(V)	急峻性(γ)	T _c (°C)
1,6-hexanediol diacrylate(HDDA)	CH ₂ =CHCOOC ₆ H ₁₂ OOCCH=CH ₂	80.1	0.54	4.52	1.56	1.55	8.3
Neopentylglycol Diacrylate(NPGDA)	CH ₂ =CHCOOCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ OOCCH=CH ₂	79.1	0.61	7.86	0.92	1.78	8.3
Polyethyleneglycol Diacrylate n=4 (PEGDA4)	CH ₂ =CHCOO(CH ₂ CH ₂ O) ₄ OOCCH=CH ₂	79.7	0.67	6.17	0.92	1.69	8.3
Polyethyleneglycol Diacrylate n=9 (PEGDA9)	CH ₂ =CHCOO(CH ₂ CH ₂ O) ₉ OOCCH=CH ₂	93.4	0.89	6.81	0.96	1.82	10.3

①-3-3-3 ビニルエーテルアクリレートモノマーを用いた複合膜特性向上

①-3-3-3-1 はじめに

本研究では、これまでに2官能モノマーに1,6-hexanediol divinylether (以下 HDDVE) を用いることにより、従来のアクリレート系モノマーに比べ飛躍的に複合膜性能を向上させることが可能である事を見いだしており、この複合膜は世界でもトップレベルのシャープネスを達成している。この高性能材料を用いてフレキシブル大面積複合膜を作製すると、100 μm サイズの透明剥離等により均一な複合膜の作製が出来なかった。ジビニルエーテル系複合膜材料では、ビニルエーテル基はアクリレート基と交互重合反応により高分子化が進行するため、アクリレートのみから構成されるモノマーに比べ反応性が低いと考えられる。このため、生成する高分子の分子量、及び強度の低下が考えられ、上記不具合の一因となっていると推測される。フレキシブル大面積複合膜作製の実現には高性能を維持し且つ問題点を解消できる新規モノマーの開発が必要である。本研究では、一方の末端官能基にビニルエーテル、もう一方に反応性の高いアクリレート基を有する2官能モノマーを用いる事による複合膜の電気光学性能の向上とフレキシブル化の実現を目的としている。

①-3-3-3-2 ビニルエーテルアクリレートモノマーの合成

2官能モノマーであるビニルエーテルアクリレートモノマーの合成は対応するヒドロキシアルキルビニルエーテルの水酸基をアクロイルクロライドと反応させることによって行った。図 3-1-23 には今回使用したビニルエーテルアクリレートモノマーの構造を示す。

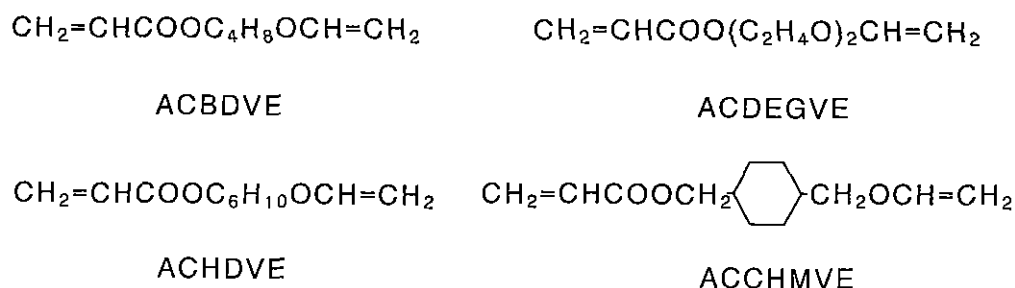


図 3-1-23 今回使用した2官能モノマーの構造

①-3-3-3-3 ビニルエーテルアクリレート系モノマーを用いた複合膜の作製条件最適化

液晶 (TL213) を 80wt%、モノマー全体量を 20wt%、DMAP をモノマーに対して 5wt%に固定した時の TMHA/ACBDVE 混合比の影響を調べた (表 3-1-27 参照)。ACBDVE を 2.0wt%添加した複合膜は駆動電圧 (V80) が最も低く 4.88V を示した。ACBDVE 添加量を 2.5wt%に増やすと、2.0wt%添加時に比べ駆動電圧は高くなるがシャープネスが 1.45、コントラストが 13.3 を複合膜性能が大幅に向上することが明らかとなった。ACBDVE 添加量を更に増やすと駆動電圧、シャープネス共に悪化することより、ACBDVE 添加量の最適値は 2.5wt%付近に存在すると考えられる。

表3-1-27 ACBDVEモノマー添加量の影響

ACBDVE(wt%)	T100	T0	V5	V80	V80/V5	1/8D(80)	Hystresis
1.5	72.8	6.63	3.31	9.59	2.90	1.40	0.19
2.0	85.7	0.82	3.04	4.88	1.61	6.82	0.64
2.5	84.5	0.40	5.38	7.83	1.45	13.3	0.38
3.0	80.2	-0.50	9.73	14.70	1.51	10.7	0.20

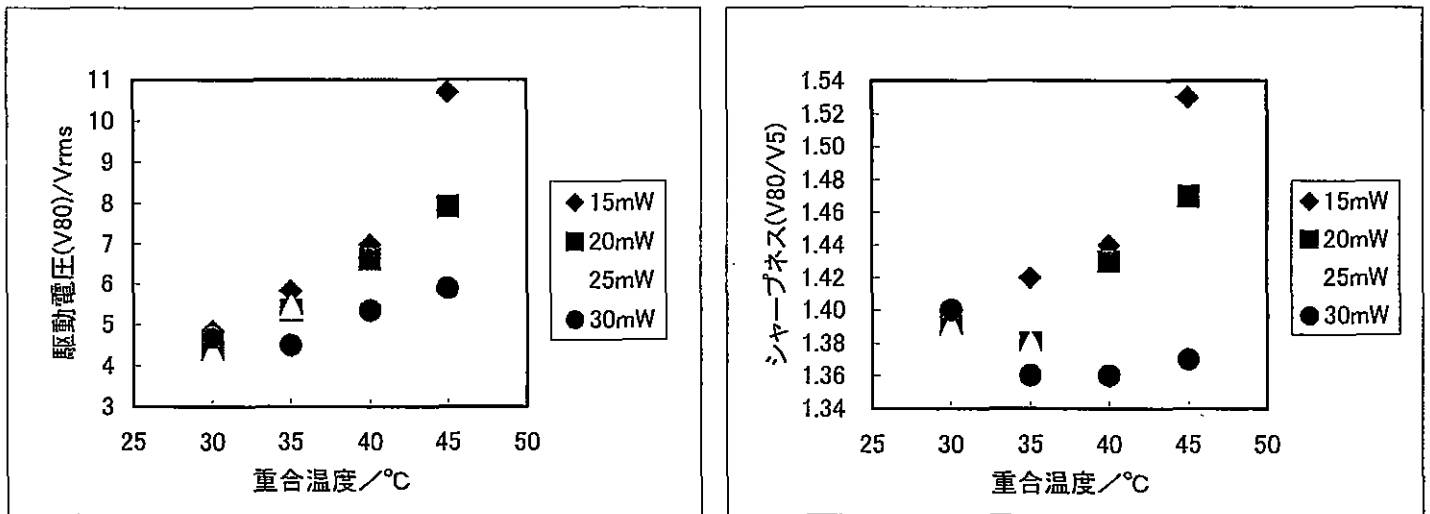
作製条件:40°C-60sec/15mWcm⁻²

今回新たに合成した 3 種のビニルエーテルアクリレート系モノマーについても上記と同様に添加量の影響を調べたところ、モノマー種によらず添加量 2.5wt%の時に最も良いシャープネスを示すことが明らかとなった。2 官能モノマー添加量 2.5wt%での複合膜性能を比較すると (表 3-1-28 参照)、ACBDVE を用いたとき駆動電圧、シャープネス等最も良い複合膜特性を示し、4 種モノマー中最も極性が高いと推測される ACDEGVE を用いたときシャープネス、コントラスト (1/8D) が悪くなることが明らかとなった。

表3-1-28 モノマー添加量2.5wt%におけるモノマー種の影響

	T100	T0	V5	V80	V80/V5	1/8D(80)	Hystresis
ACBDVE	84.5	0.40	5.38	7.83	1.45	13.3	0.38
ACGHMVE	83.0	0.45	5.66	9.26	1.47	11.10	0.35
ACDEGVE	81.8	0.70	4.96	8.16	1.65	5.6	0.31
ACHDVE	79.5	0.45	5.72	8.39	1.47	11.5	0.37

作製条件:40°C-60sec/15mWcm⁻²



TL213/ACBDVE/TMHA=80/2.5/17.5, Photoinitiator: DMAP(5wt% based on monomer)

図 3-1-24 ACBDVE を 2 官能モノマーとして用いた時の複合膜作製条件の影響

つぎに、ビニルエーテルアクリレート系モノマーの添加量を 2.5wt% に固定 (TL213/TMHA/新規モノマー=80/17.5/2.5) したときの重合温度、UV 照射強度などの複合膜作製条件の最適化を行った。2 官能モノマーに ACBDVE を用いた時の作製条件の影響を図 3-1-24 に示す。駆動電圧は、重合温度の上昇に伴い増加、照射強度の増加に伴い低減する傾向が見られる。しかし、シャープネスは、重合温度に対して最適値を有しており 40°C の時の最も低いシャープネス 1.36 を示した。

他の 3 種のモノマーに関しても複合膜作製条件の最適化を行ったところ、ACBDVE と同様の傾向が見られた。上記の結果と駆動電圧、シャープネス、コントラスト等の複合膜性能のバランスを考慮すると、作製条件：40°C - 30 秒 / 30mW/cm² が最適条件で有ると考えられる。この作製条件でのビニルエーテルアクリレートモノマー種の影響を表 3-1-29 に示す。

表 3-1-29 最適条件で作製した複合膜におけるモノマー種の影響

	T100	T0	V5	V80	V80/V5	1/8D(80)	Hystresis
ACBDVE	81.8	0.30	3.92	5.34	1.36	27.0	0.84
ACCHMVE	83.5	0.48	3.77	5.05	1.34	42.1	0.98
ACHDVE	84.2	0.12	3.94	5.40	1.37	29.8	0.75
ACDEGVE	83.2	1.20	4.25	6.48	1.52	8.36	0.46

作製条件: 40°C-30sec / 30mWcm⁻²

ACCHMVE を用いて最適条件で作製した複合膜は、4種のモノマー中で最も良い特性を示し、駆動電圧 5.05V、シャープネス (V80/V5) 1.34、コントラスト 42.1 の高性能を達成した。

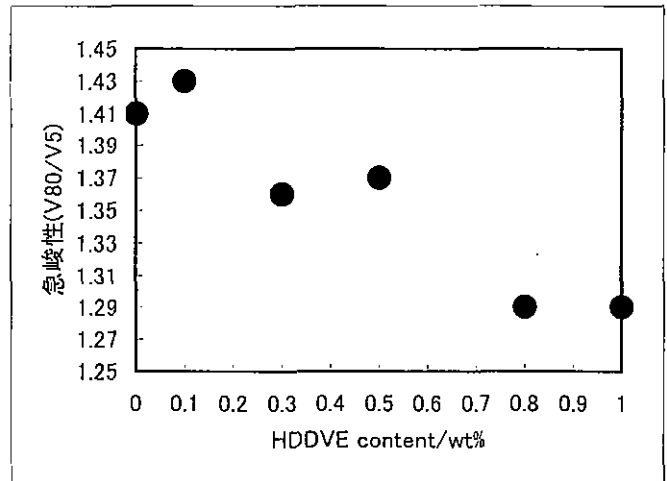
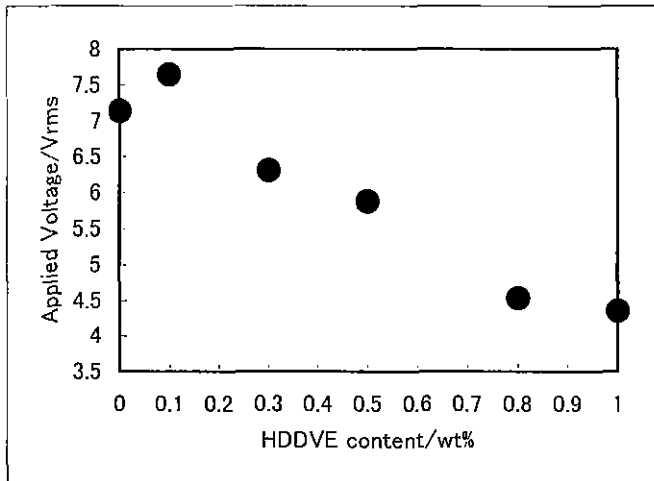
①-3-3-3-4 第3モノマー成分の添加の影響

(高分子/液晶) 複合膜特性の更なる向上を目的とし、TMHA/ACCHMVE②(再合成)混合モノマーへの第3モノマー成分の添加の影響を調べた。第3モノマー成分としては、これまでの研究において良好な複合膜性能を発現することが確認されている2官能モノマー 1,6-Hexanediol Divinylether (以下 HDDVE) を用いた。液晶 (TL213) を 80wt%、単官能モノマー (TMHA) を 17.5wt%、2官能モノマーを 2.5wt%に固定し、2官能モノマーの組成を変化させ、最適条件下で複合膜作製を行った(複合膜材料組成: TL213/TMHA/HDDVE/ACCHMVE=80/17.5/x/(2.5-x); x=0~1.0wt%)。その結果、複合膜性能は HDDVE 添加量の増加に伴い向上し(図 3-1-25 参照)、HDDVE 添加量が 1.0wt%の時、駆動電圧 4.35V、シャープネス 1.29、コントラスト (1/8D) 77 の高性能を達成した。このことは2官能性モノマーのアクロイル基とビニルエーテル基の比率を精密に制御する事により、重合速度とゲル化のタイミングをコントロールして均一な等価液晶粒径構造を実現した物と考えられる。

ACBDVE についても同様に HDDVE 添加の影響を調べたところ(図 3-1-26 参照)、駆動電圧については ACCHMVE 系と同じく添加量増加に伴い低減する傾向が見られるが(1.0wt%添加で 3.95V)、シャープネスに関しては添加量 0.5wt%付近に最適値を有すると考えられる。HDDVE を 0.5wt%添加した時の複合膜性能は、駆動電圧 4.54V、シャープネス 1.31、コントラスト (1/8D) 41.5 であり、ACCHMVE 系に比べやや劣るが HDDVE の添加により複合膜性が改善されることが明らかとなった。

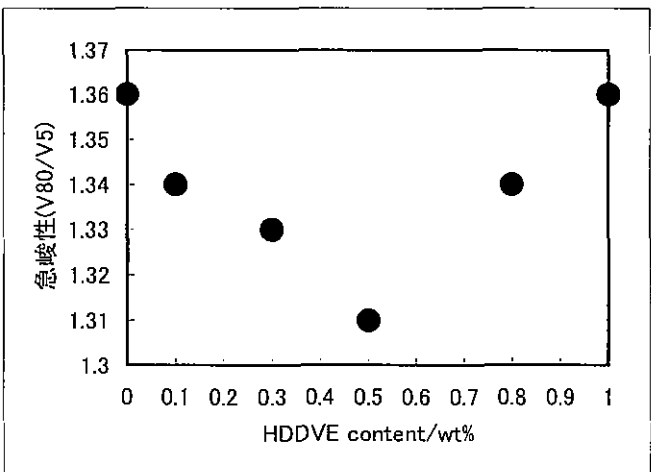
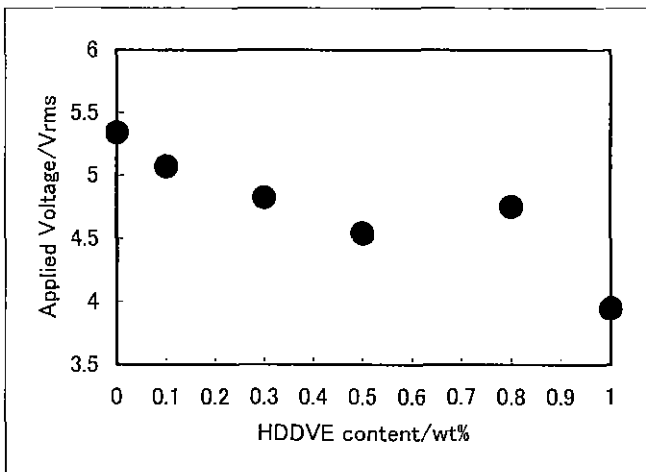
①-3-3-3-5 モノマー材料の接着せん断強度測定

今回合成したモノマー材料 (ACBDVE) を用いて、ITO 電極付き PET フィルムとの接着せん断強さを測定した。測定試料は 2cm 幅短冊状の ITO/PET フィルム 2枚の先端部にモノマー材料を導入し、UV 重合する事により接着(接着面積 2×2cm)する事により作製した。その結果、ACBDVE 量の増加に伴いせん断強さは低下し、全量 ACBDVE のでは 370KPa を示した。これは、反応性の高いアクリレート官能基量が減少し、反応性の低いビニルエーテル基量が増加したためと推察される。今回の最適作製条件に近い組成で調製したモノマー (ACBDVE10wt%) を用いた時のせん断強さは 540MPa と、HDDVE 系最適条件組成のせん断強さの約 2 倍の接着性を示すことが確認された。これは、反応性の高いアクリレート基をモノマー構造に導入することによって高分子の分子量、強度などが向上したためと推察され、HDDVE 系を用いたフレキシブル複合膜で問題であった透明剥離等不具合の解消が期待される。



TL213/TMHA/ACCHMVE/HDDVE=80/17.5/(2.5-x)/x; x=0~1.0wt%
 Photoinitiator:DMAP(5w% based on monomer)

図 3-1-25 第 3 モノマー成分 (HDDVE) 添加の影響 (ACCHMVE 系)



TL213/TMHA/ACBDVE/HDDVE=80/17.5/(2.5-x)/x; x=0~1.0wt%
 Photoinitiator:DMAP(5w% based on monomer)

図 3-1-26 第 3 モノマー成分 (HDDVE) 添加の影響 (ACBDVE 系)

①-3-3-3-6 フレキシブル (高分子/液晶) 複合膜素子の試作

ビニルエーテルアクリレートモノマーACBDVEを用いてロール装置による幅30cmのフレキシブル(高分子/液晶)複合膜の試作を行った。フィルム基板にはITO透明電極付きPETフィルムを用いた。作製したフィルムの電気光学特性を表3-1-30に示す。これまでのガラス素子と比較するとシャープネス、及びコントラスト等の性能は多少落ちるが、駆動電圧も低くガラス素子で発現した高性能を維持している。また、ACBDVEを用いて作製したフレキシブル複合膜素子は、HDDVE系複合膜で見られたような透明剥離が発生せず、均一な複

合膜の作製が可能であることが明らかとなった。しかし、このフィルム素子は曲げ強度が小さい。

表3-1-30 フレキシブル(高分子/液晶)複合膜素子の特性

	フィルム素子 ^{*1}	ガラス素子 ^{*2}
T100(%)	73.1	81.8
T0(%)	0.04	0.30
V5(V)	3.41	3.92
V80(V)	4.81	5.34
V80/V5	1.41	1.36
1/8D(80)	18.7	27.0
Hystresis(V)	0.86	0.84

複合膜作製条件: *1 40°C-30sec/35mWcm⁻², *2 40°C-30sec/30mW
 複合膜材料: TL213/TMHA/ACBDVE=80/17.5/2.5

①-3-3-3-7 まとめ

(高分子/液晶)複合膜の性能向上を目的として、新規な2官能モノマーとしてビニルエーテルアクリレート系モノマーを用い、その添加量、作製条件等の検討を行った。その結果、ジビニルエーテル系複合膜と同程度の急峻性 1.34、駆動電圧 5.05V を達成できた。

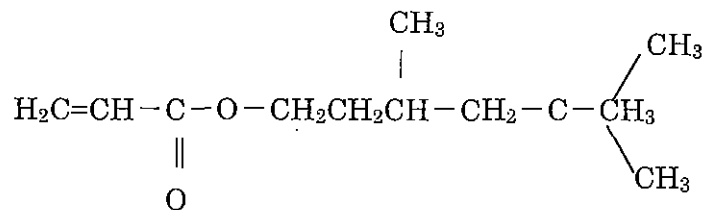
さらに、第3モノマー成分として HDDVE を添加する事により複合膜性能を向上する事が明らかとなり、TL213/TMHA/ACCHMVE/HDDVE=80/17.5/1.5/1.0 の組成比で調製した複合膜材料は、駆動電圧 4.35V、シャープネス 1.29、コントラスト 77 の高性能を示した。

また、TL213/TMHA/ACBDVE=80/17.5/2.5 の組成比で調製した複合膜材料を用いて作製した大面積フレキシブル複合膜は、駆動電圧 4.81V、シャープネス 1.41、コントラスト 18.7 の高性能を示した。また、片末端に重合反応性の高いアクリレート基を有する ACBDVE モノマーの使用により複合膜とフィルム基盤間の接着性が改善される事が明らかとなった。これにより、HDDVE 系フレキシブル複合膜で発生した透明剥離等の不具合が解消され、均一で高性能を示すフレキシブル複合膜の作製が可能となった。しかし、このフィルム素子は曲げ強度が小さいという欠点がある。

①-3-3-4 ビニルエーテルオリゴマーによる曲げ強度の向上

①-3-3-4-1 はじめに

①-3-3-2 で述べたジビニルエーテル系において、非常にシャープネスの高い複合膜を作製することに成功した。また、①-3-3-3 で開発したアクリレートビニルエーテル系によりフィルム基板と複合膜とが剥離する問題も解決した。しかしながら、この系についても、これをフィルム基板に支持した場合、複合膜は曲げに対して非常に弱い欠点が見られた。本章では、複合膜にオリゴマーを加えることで曲げ強度の解決を試みた。まず、ジビニルエーテル系複合膜にアクリレート系ウレタンオリゴマー、M-1200 を添加して複合膜を作製した。表 3-1-31 に、全モノマー量に対して M-1200 を種々に添加したものについてフィルムの剥離強度と曲げ強度、ガラスセルでの電気光学的性質についての結果を示している。また、図 3-1-27 は、複合膜作製の際に材料に用いた化合物の化学構造式を示している。



3,5-トリメチルヘキシルアクリレート (TMHA)

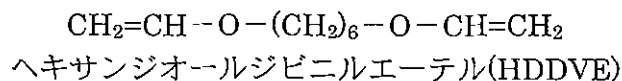


図 3-1-27 アクリレートとジビニルエーテルの化学構造式

M-1200 を添加することで、フィルムの曲げ強度は向上した。しかしながら、シャープネスが悪くなり、駆動電圧は増加した。HDDVE は、①-3-3-2 で開発した高性能材料にみられるように、複合膜の電気光学的性質を高める方向に影響を与えることから、電気光学効果の観点から複合膜材料には HDDVE と共存することが求められる。しかしながら、表 3-1-31 に示されるように、M-1200 は HDDVE と共存させた時に駆動電圧やシャープネスが悪くなり、またコントラストが低下するなど電気光学的効果が低下する。従って、アクリレート系オリゴマー M-1200 の適応は難しいと結論づけた。

表 3-1-31 アクリレート系ウレタンオリゴマーの特性

M-1200 / HDDVE(g/g)	0 / 3	1.5 / 1.5
Sample.No.	K2-26	2 22 ②
V80(V)	5.69	12.4
V80/V5(シャープネス)	1.39	1.59
1/8duty コントラスト	20.2	7.17
曲げ強度	D	C
剥離試験(g/cm)	0.3	4.18

重合条件

液晶：E-2200-100(70wt%) Monomer(30wt%)

(M-1200 and/or HDDVE) / TMHA = 3/27 (g/g)

照射強度：15mW/cm²×60sec

照射温度：40℃

セル厚：13 μm

そこで、曲げ強度の改善を目的として、ビニルエーテル系ウレタンオリゴマーの採用を試みた。

オリゴマーは、本質的にゴム弾性の性質を有しており、複合膜のフィルム基板に対する曲げ強度の改善に対して有効な材料となると考えられる。一方、複合膜に高い電気光学的効果を発現させるためには、ビニルエーテル基を含ませることが有用であることを①-3-3-2及び①-3-3-3で明らかにしている。

これらのことから、曲げ強度と電気光学的な性質とを両立させるためには、ビニルエーテル系ウレタンオリゴマーが適していると考えられる。本章ではビニルエーテル系ウレタンオリゴマーを合成し、複合膜への適応を試みた。

また、高強度と高い電気光学効果の両立を目的に、①-3-3-3で述べたアクリルビニルエーテル系との2ポトルブレンドを行った。より高強度かつ高い電気光学効果を実現するために、フィルム曲げ強度に優れたオリゴマー系複合膜材料と、高い電気光学効果を示したアクリレートビニルエーテル系複合膜材料とを2ポトルブレンドにより混合させ、高強度かつ高い電気光学効果の両立を実現させることを試みた。

①-3-3-4-2 ビニルエーテル系ウレタンオリゴマーの合成

ジビニルエーテルウレタンオリゴマーの合成スキームを図 3-1-28 に示した。

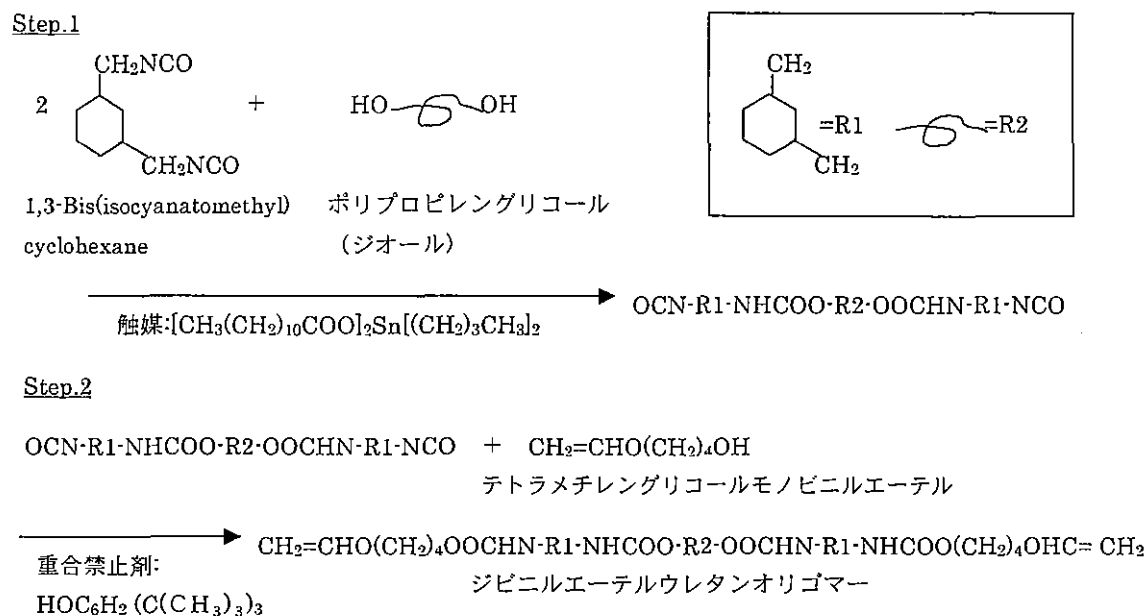
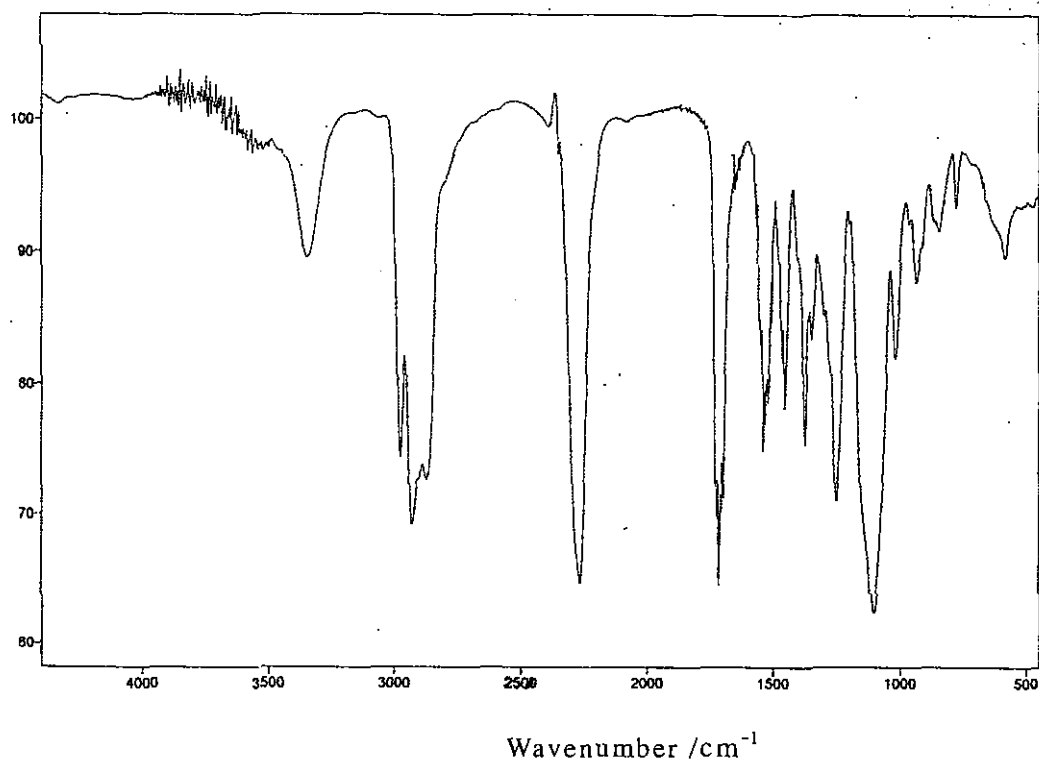


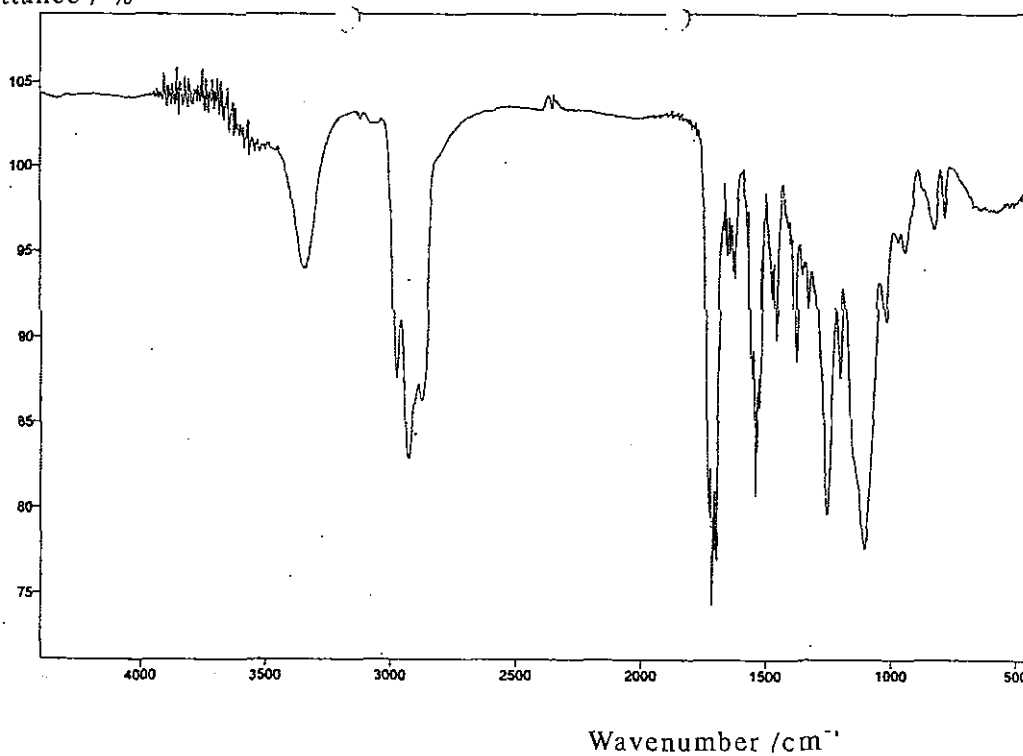
図 3-1-28 ジビニルエーテルウレタンオリゴマーの合成スキーム

Step. 1 でジイソシアネートとジオールとを反応させ、ジオールの両末端に反応活性なイソシアネート基を導入させた。Step. 2 で、これに末端にビニルエーテル基とヒドロキシル基とを持つテトラメチレングリコールモノビニルエーテルとを反応させ、目的物であるビニルエーテル系ウレタンオリゴマーを得た。各段階における合成の進行状況の確認は、Step. 1 ではジオールの消失をゲルパーミネ-ションクロマトグラフィーにより、Step. 2 ではイソシアネート基の消失を赤外分光測定により確認することで行った。図 3-1-29 は代表例として、ジイソシアネート/ジオール=2/1(mol/mol)、ジオールの分子量 700 における反応の Step. 2 前(a)後(b)での IR 及び、ジビニルエーテルウレタンオリゴマーの GPC チャートである。IR チャートから Step. 2 前ではみられたイソシアネート基の吸収が、Step. 2 終了後には消失している。また GPC チャートから、未反応のジイソシアネートがテトラメチレングリコールモノビニルエーテルと反応し、低分子量成分を生成していることが明らかである。

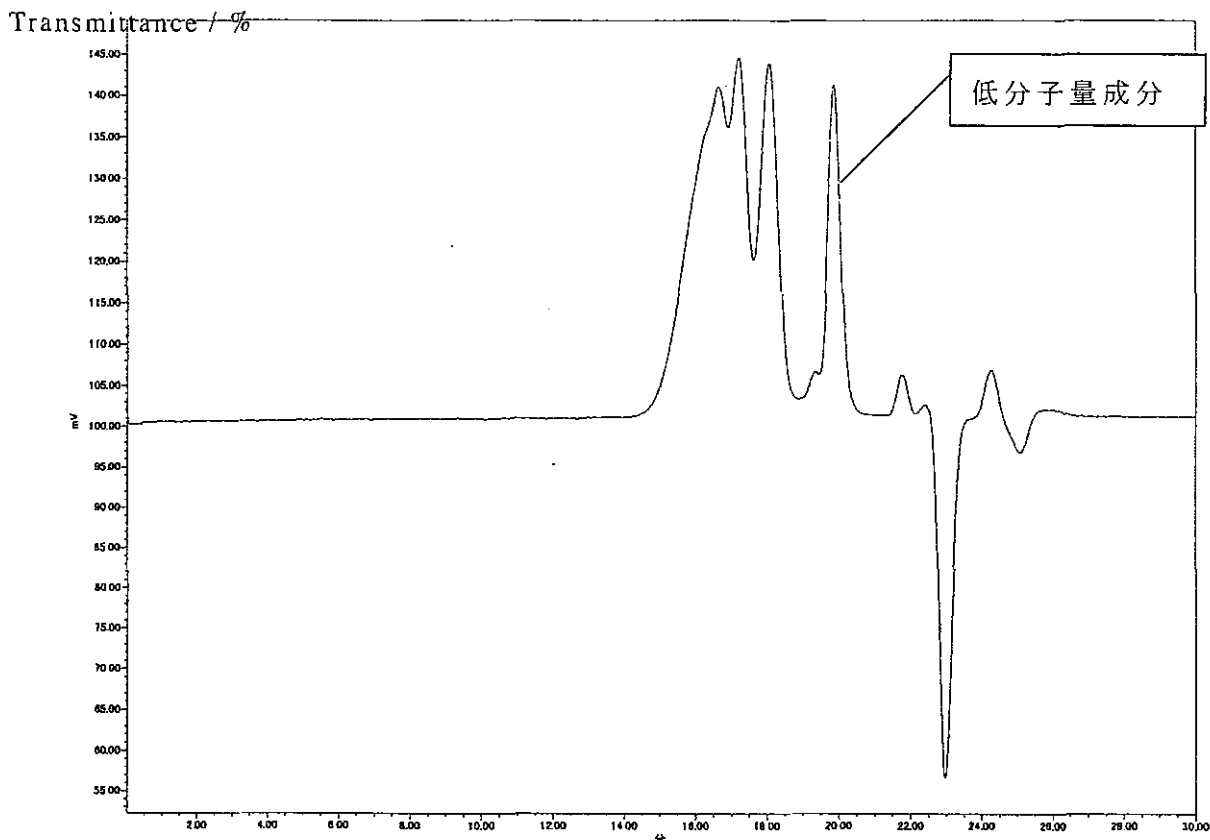


(a) Step.2 前の IR 測定

Transmittance / %



(b) Step.2 後の IR 測定



ジビニルエーテルウレタンオリゴマーの GPC 測定

図 3-1-29 IR 及び GPC 測

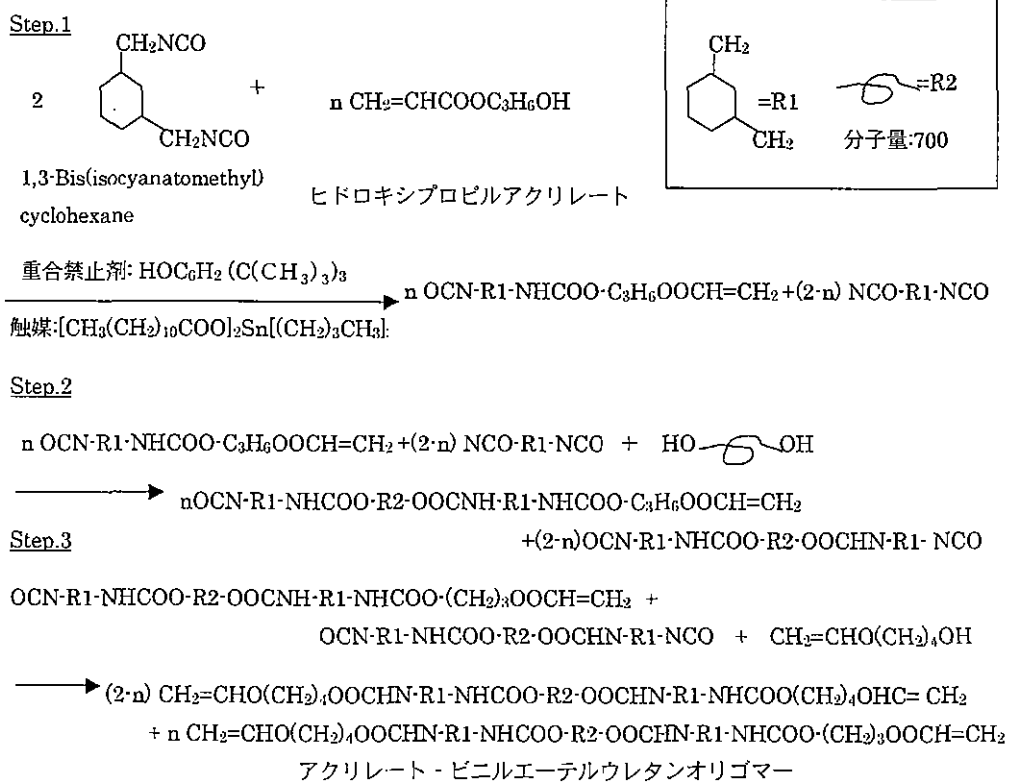


図 3-1-30 アクリレート - ビニルエーテルウレタンオリゴマーの合成スキーム

アクリレート・ビニルエーテルウレタンオリゴマーの合成スキームは図 3-1-30 に示した方法によって合成出来る。

①-3-3-4-3 エーテルオリゴマーの分子量の制御

①-3-3-4-3-1 原料仕込み比による分子量の制御

表 3-1-32 はジオールとジイソシアネート比を種々に変えた場合でのフィルム剥離強度と電気光学効果の一部を示したものである。ジイソシアネート/ジオール(mol/mol)の比は、生成したビニルエーテル系ウレタンオリゴマーの数平均分子量に影響する。仕込み組成比から計算されるオリゴマーの数平均分子量は、ジイソシアネート/ジオール(mol/mol)=2.5/1 では 1340、ジイソシアネート/ジオール(mol/mol)=2/1 では 1533 となる。オリゴマーの数平均分子量は GPC 測定からも求めたが、考察は仕込み組成比から計算した値を用いた。数平均分子量 1340 及び 1533 のオリゴマーによる複合膜は、剥離強度が優れている。

しかしながら、オリゴマーの分子量を増加させた場合に、数平均分子量 1533 のオリゴマーにみられるように散乱度の低下が見られた。これは、ビニルエーテルオリゴマーの架橋密度が低いことによると考えられる。ジオールを含まない低分子量ビニルエーテルオリゴマーでは、ジオールを添加して合成したオリゴマーと比較して駆動電圧が高く、またコントラストも低下する。さらに、低分子量ビニルエーテルオリゴマーは剥離強度も弱いことから、剥離強度及び電気光学的性質を向上させるためには低分子量ビニルエーテルオリゴマーを含まないことが望まれる。

表 3-1-32 オリゴマーの分子量依存性

Sample.No.	M6.6②	6.14②	M6.25②
組成比から計算した数平均分子量	426	1340	1533
ジイソシアネート/ジオール (mol/mol)	2/0	2.5/1	2/1
GPC 測定からの数平均分子量	671	3023	3589
T0(%T)	0.84	19.7	29.4
V80(V)	13.6	6.72	4.96
V80/V5 (シャープネス)	1.78	2.11	2.02
1/8duty コントラスト	3.71	1.59	1.48
剥離強度 (g/cm)	2.44	1.67	2.32

重合条件

液晶：E-2200-100(70wt%) Monomer(30wt%)

ジビニルエーテルウレタンオリゴマー/ TMHA = 30/70 (g/g)

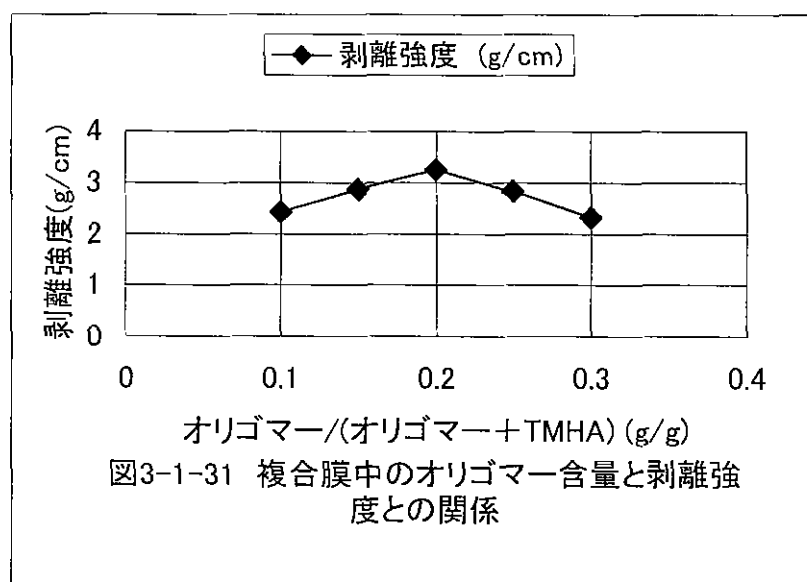
但し 低分子量ビニルエーテル(数平均分子量 426)/TMHA = 25/75(g/g)

照射強度：30mW/cm²×30sec

照射温度：30℃

セル厚：13 μm

また、複合膜中のオリゴマー量を種々に変化させたときの剥離強度との相関関係について検討した。図 3-1-31 は、仕込み比ジイソシアネート/ジオール=2/1 (mol/mol)で合成したジビニルエーテルウレタンオリゴマーの場合で、オリゴマー/(オリゴマー+TMHA)(g/g)の値とその組成で作製した複合膜の剥離強度との関係を表したものである。剥離強度は、複合膜形成材料中にオリゴマーが占める割合に対して最適値が確認された。両末端に重合活性点を有するオリゴマーは架橋剤としての役割を果たしており、オリゴマー/(オリゴマー+TMHA)(g/g)は複合膜の網目高分子構造の架橋点密度に比例すると考えられることから、剥離強度は架橋点密度に対して最適値が存在するといえる。ここで、ゴムの弾性的性質は、架橋点密度がある最適な値をとった時に最も顕著に発現する。これらのことから、剥離強度がオリゴマー/(オリゴマー+TMHA)に対して最適値を有していることは、複合膜にゴム弾性的性質が付与されたためと考えられる。



①-3-3-4-3-2 ジオールの分子量による分子量制御

Step.1 でのジオール分子量を 200、400、700(分子量 200 のジオール:ポリエチレングリコール、分子量 400、700:ポリプロピレングリコール)とした場合での電気光学効果及びフィ

ルムの剥離強度に関して評価した。その結果を表 3-1-33 に示している。ジオールの分子量が大きくなると、駆動電圧の低下や、シャープネスが良くなるなど電気光学的には若干の向上がみられ、オリゴマーに期待される剥離強度が大きくなる傾向がみられた。これは、ジオールの分子量が大きくなることで、オリゴマーのゴム弾性的性質が増加し、剥離強度の向上を招いたと考える。

表 3-1-33 ジオールの分子量依存性

Sample.No.	M7.25②	M7.24②	M6.25②
ジオールの分子量	200	400	700
GPC 測定からの数平均分子量	1250	1863	3589
T0(%T)	52.5	39.5	52.3
V80(V)	3.51	3.48	—
V80/V5 (シャープネス)	2.13	1.67	—
1/8duty コントラスト	1.4	1.52	—
剥離強度 (g/cm)	1.3	2.73	2.86

重合条件

液晶：E-2200-100(70wt%) Monomer(30wt%)

ビニルエーテル系ウレタンオリゴマー/ TMHA = 15/85 (g/g)

照射強度：30mW/cm²×30sec

照射温度：30℃

セル厚：13μm

①-3-3-4-4 ビニルエーテルオリゴマーのアクリレート分率の制御

①-3-3-4-3 節では両末端にビニルエーテル基を有したジビニルエーテルウレタンオリゴマーに関して検討してきた。しかしながら、ジビニルエーテルオリゴマーは、分子量が大きいことやビニルエーテル基の影響で重合速度が遅くなり、このため複合膜の濁度が低下したり、シャープネスが悪くなるなどの欠点がみられた。この欠点を改善する目的で、オリゴマーの一部末端に重合速度が速いと考えられるアクリレート基を導入することを試みた。図 3-1-30 に示した反応によりビニルエーテルオリゴマーにアクリレート基が導入された、アクリレート-ビニルエーテルウレタンオリゴマーを合成した。

表 3-1-34 は、アクリレート末端数/全末端数=0、0.25、0.5 として作製した複合膜の電気光学的性質、剥離強度に関して評価した結果を示している。アクリレート分率を増加させることで、複合膜の濁度の向上や駆動電圧の低下などの電気光学的効果に改善が見られた。

また、剥離強度に関してもアクリレート分率を高くすることで向上した。これは、重合速度の速いアクリレート量が増えることで、重合速度と電気光学効果的に最適な相分離のタイミングがうまく一致したためと考えられる。しかしながら、アクリレート分率を 0.5 にした複合膜でもシャープネスや剥離強度などまだ不十分であり、さらに改良する必要がある。

表 3-1-34 アクリレート分率の依存性

Sample.No.	M7.1②	7.9②	M8.16②
アクリレート末端数/全末端数	0	0.25	0.5
GPC 測定からの数平均分量	3667	3753	3619
T0(%T)	55.1	43.0	3.57
V80(V)	3.54	2.67	2.62
V80/V5 (シャープネス)	2.29	1.38	1.61
1/8duty コントラスト	1.33	1.75	5.96
剥離強度 (g/cm)	2.34	3.16	3.3

重合条件

液晶：E-2200-100(70wt%) Monomer(30wt%)

ビニルエーテル系ウレタンオリゴマー/ TMHA = 15/85 (g/g)

照射強度：30mW/cm²×30sec

照射温度：30℃

セル厚：13 μm

①-3-3-4-5 ヒドロキシアクリレートの効果

ヒドロキシブチルアクリレート(HBA)は極性の高いヒドロキシル基を有しているために、分子間に相互作用が大きいと考えられることから、さらにフィルム曲げ強度を高めるものと考えられる。図 3-1-32 は HBA の化学構造式を示している。

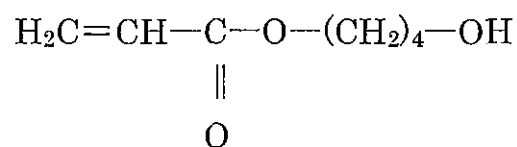


図 3-1-32 HBA の化学構造式

ここで、HBA が複合膜に与える影響をモデル的に評価を行った。この際に、モデル液晶として適度な駆動電圧値および散乱度を示した BL-024 を用いた。

表 3-1-35 は、モノマー量に対して種々の割合で(0、10、20wt%)で HBA を添加した複合膜の電気光学特性値を示したものである。HBA をモノマーに対して 10wt%添加した系が、散乱度及びシャープネス、コントラストが最も良い結果を示した。図 3-1-33 は(a)HBA を添加していない系(b)HBA をモノマーに対して 10wt%添加した系(c) HBA をモノマーに対して 20wt%添加した系での複合膜の偏光顕微鏡像(クロスニコル下で観測)である。像より、HBA を添加することで液晶相のサイズが小さくなることが観測された。今回のモデル実験では HBA を 10wt%添加したときに最も可視光をよく散乱させる大きさに相分離が進行している。これらのことから、HBA を添加することで、添加量に最適値はあるものの、複合膜の相分離が促進され、電気光学特性値を改善することができる可能性が示唆された。

表 3-1-35 モデル実験における HBA の影響評価

HBA/(全 Monomer 量)(wt%)	0	10	20
T0(%T)	4.53	0.62	測定不能
V80(V)	7.2	10.1	
V80/V5 (シャープネス)	2.91	2.4	
1/8duty コントラスト	1.36	1.8	

重合条件

液晶：E-2200-100(70wt%) Monomer(30wt%)

HDDVE/(全 Monomer 量) = 3wt%

照射強度：25 mW/cm² × 36sec

照射温度：40℃

セル厚：13 μm

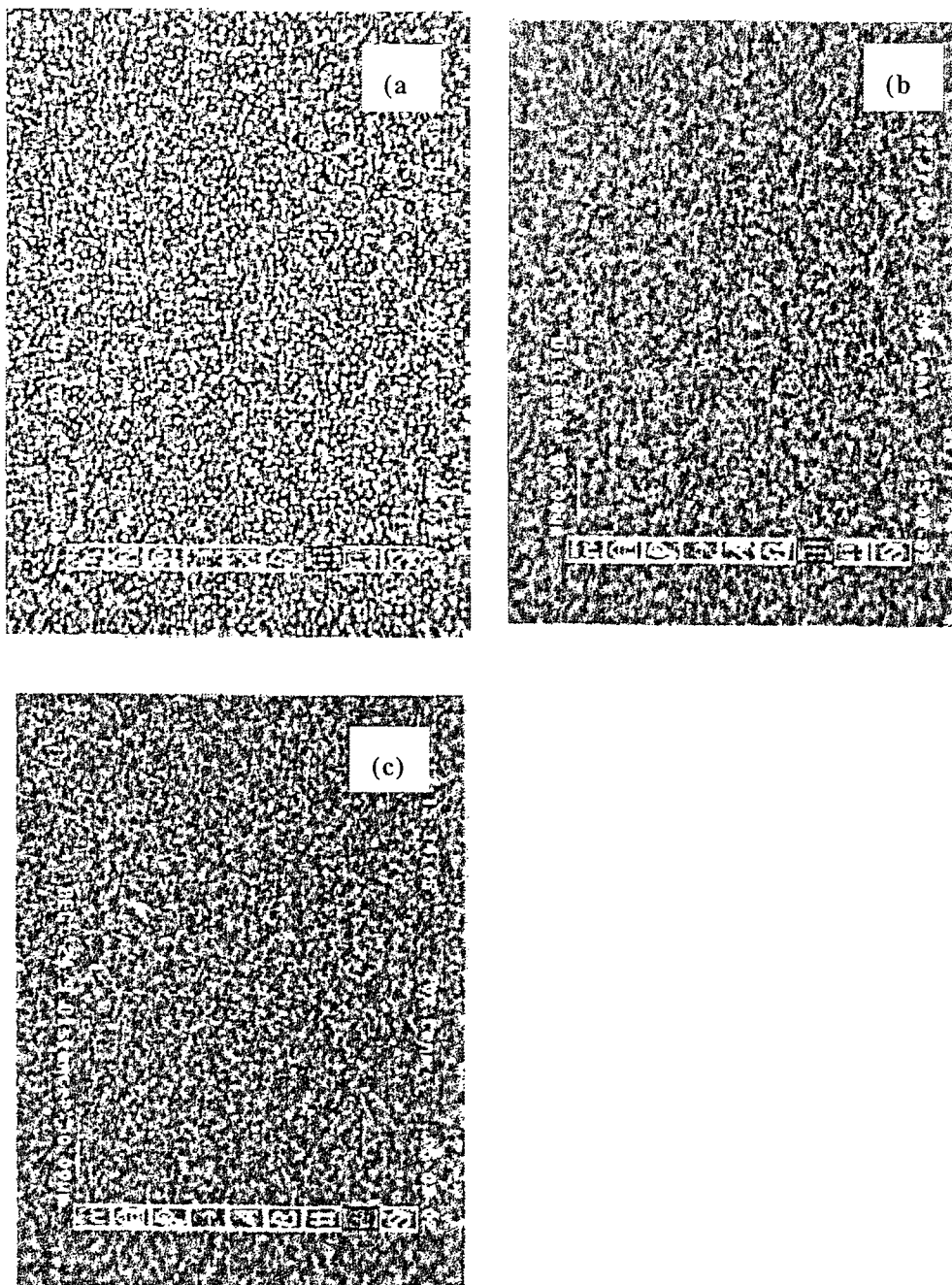


図 3-1-33 HBA が複合膜の相分離構造に及ぼす影響評

①-3-3-4-4 節での検討から、アクリレート分率 0.25 及び 0.5 の系では、剥離強度は向上したが散乱度及び駆動電圧が高い結果となった。これら系の欠点を解決する目的で HBA を添加して複合膜を作製し、その電気光学的性質や剥離強度を測定した。表 3-1-36 及び表 3-1-37 にその結果を示している。アクリレート分率 0.25 の場合、複合膜の散乱度が HBA を加えることで非常に高くなっており、モデル実験での観測と同様に相分離が促進される効果が得られた。また、HBA を 10wt% 添加した時に顕著な剥離強度の向上が見られており、HBA の極性基が分子間の強い相互作用を誘起している可能性が考えられる。一方、アクリレート分率 0.5 の場合では、散乱度や剥離強度の値から HBA 添加量の最適値が 5 または 1

0 wt%添加時にあるとみられるが、アクリレート分率 0.25 と比較してその剥離強度は弱い結果となった。

また、アクリレート分率 0.25 については、より実際的なフィルムの曲げ強度を観測するために、曲げ試験も併せて行った。ここでは、曲げ試験結果は剥離試験結果と対応したものとなり、剥離強度が最も高い複合膜が、曲げ強度に関しても最も強い結果となった。

表 3-1-36 HBA の影響評価(アクリレート分率 0.25 の場合)

Sample.No	7.9②			
HBA/(HBA+TMHA) (wt%)	0	5	10	20
T0(%T)	43.0	7.27	1.8	4.1
V80(V)	2.67	4.2	5.76	7.57
V80/V5 (シャープネス)	1.38	1.93	1.73	3.17
1/8duty コントラスト	1.75	2.31	3.67	1.36
剥離強度 (g/cm)	3.16	7.01	11.8	2.66
曲げ試験評価	C	B	A	C

表 3-1-37 HBA の影響評価(アクリレート分率 0.5 の場合)

Sample.No	M8.16 ②			
HBA/(HBA+TMHA) (wt%)	0	5	10	15
T0(%T)	3.57	1.04	0.37	3.36
V80(V)	2.62	4.7	6.84	7.09
V80/V5 (シャープネス)	1.61	1.61	1.7	2.75
1/8duty コントラスト	5.96	6.38	5.22	1.58
剥離強度 (g/cm)	3.3	6.02	6.45	2.64

重合条件

液晶：E-2200-100(70wt%) Monomer(30wt%)

ビニルエーテル系ウレタンオリゴマー/(全 Monomer 量) =15wt%

照射強度：30 mW/cm²×30sec

照射温度：30℃

セル厚：13 μm

①-3-3-4-6 2 ボトルシステム

高強度かつ高い電気光学効果を実現するために、フィルム曲げ強度に優れたオリゴマー系複合膜材料として①-3-3-4-5 節で検討した HBA10wt%添加した系を採用し、高い電気光学効果を示したアクリレートビニルエーテル系複合膜材料とを2 ボトルブレンドにより混合させ、高強度かつ高い電気光学効果の両立を実現させることを試みた。ここで、①-3-3-4-5 で検討した HBA10wt%添加した系の名称を Oligomer1 とする。表 3-1-38 は、Oligomer1 とアクリレートビニルエーテル系複合膜材料(名称：AcVE1 とする)とを種々の混合比で混ぜ合わせて作製した複合膜の電気光学的効果と曲げ強度とを示している。Oligomer1 量が増加するに従い、複合膜の曲げ強度は高くなり、AcVE1 量が減少するに従ってシャープネスが良くなる傾向が見られた。これら組成の中でも、Oligomer1/(Oligomer1+AcVE1)=60wt% のときに曲げ強度や電気光学的性質がある程度両立していると考えられる。

表 3-1-38 Oligomer1 系と AcVE1 系との 2 ボトルシステムの評価

Oligomer1/(Oligomer1+AcVE1) (wt%)	0	20	40	60	80	100
T0(%T)	0.13	0.1	0.52	0.06	0.22	1.57
V80(V)	4.32	6.12	6.32	5.98	6.14	5.66
V80/V5 (シャープネス)	1.48	1.52	1.57	1.6	1.62	1.77
1/8duty コントラスト	14.4	9.52	7.28	8.01	5.96	3.45
曲げ試験評価	C	B'	B'	B	A	A

重合条件

AcVE1 の組成：液晶 TL213 (80wt%) Monomer(20wt%) TMHA/ACVDVE=87.5/12.5(g/g)

Oligomer1 の組成：液晶 E-2200-100(70wt%) Monomer(30wt%)

TMHA/オリゴマー/HBA=76.5/15/8.5(g/g/g)

照射強度：30 mW/cm²×30sec

照射温度：30℃

セル厚：13 μm

さらに、Oligomer1/(Oligomer1+AcVE1)=60wt%組成の材料を用いて、重合条件の影響を評価した。表 3-1-39 にその結果を示した。これらの中でも、UV 照射強度 30mW×30sec、重合温度 35℃が最も優れた結果を示した。

表 3-1-39 Oligomer1/(Oligomer+AcVE1)=60wt%組成の重合条件依存性

UV 照射強度(mW/cm ²)	30	25	30	25	30	25
重合温度(℃)	30	←	35	←	40	←
T0(%T)	0.06	0.04	0.14	0.54	0.08	0.07
V80(V)	5.98	6.31	6.68	6.9	6.92	7.22
V80/V5 (シャープネス)	1.6	1.54	1.49	1.50	1.48	1.49
1/8duty コントラスト	8.01	8.80	10.4	10.3	11.3	12.0

さらに電気光学的性質に優れているアクリレートビニルエーテル系複合膜材料、AcVE2 についても同様に Oligomer1 との 2 ボトルシステムによる効果を評価した。表 3-1-40 にその結果を示している。

表 3-1-40 Oligomer1 系と AcVE2 系との 2 ボトルシステムの評価

Oligomer1/(Oligomer1+AcVE2) (wt%)	0	20	40	60	80	100
T0(%T)	1.28	0.03	0.14	0.21	0.37	1.18
V80(V)	3.32	5.08	4.90	6.04	5.93	5.71
V80/V5 (シャープネス)	1.46	1.40	1.46	1.59	1.58	1.72
1/8duty コントラスト	10.8	24.5	13.9	7.18	6.87	4.25
曲げ試験評価	C	B'	B'	B'	A'	A

重合条件

AcVE2 の組成：液晶 TL213 (80wt%) Monomer(20wt%)

TMHA/ACVDVE/HDDVE=87.5/10/2.5 (g/g/g)

Oligomer1 の組成：液晶 E-2200-100(70wt%) Monomer(30wt%)

TMHA/オリゴマー/HBA=76.5/15/8.5(g/g/g)

照射強度：30 mW/cm²×30sec

照射温度：30℃

セル厚：13 μm

Oligomer1/(Oligomer1+AcVE2)=20wt%組成の材料を用いて、重合条件の影響を評価した。表 3-1-41 にその結果を示した。これらの中でも、UV 照射強度 30mW×30sec、重合温度 35℃ が最も優れた結果を示した。

表 3-1-41 Oligomer1/(Oligomer1+AcVE2)=20wt%組成の重合条件依存性

UV 照射強度 (mW/cm ²)	30	25	30	25	30	25
重合温度 (°C)	30	←	35	←	40	←
T0(%T)	0.03	0.07	0.01	0.66	0.50	0.52
V80(V)	5.08	5.92	6.02	6.31	6.83	6.34
V80/V5 (シャープネス)	1.4	1.42	1.35	1.43	1.41	1.37
1/8duty コントラスト	24.5	22.9	36.0	15.4	18.1	25.4

Oligomer1/(Oligomer1+AcVE2)=20wt%組成の複合膜を、フィルム基板素子に応用した。作製した複合膜の電気光学的性質を評価し、表 3-1-42 にその結果を示した。駆動電圧はやや高いが、シャープネスが 1.41 であり電気光学的にはバランスのとれていると考える。

表 3-1-42 フィルム基板に保持した大面積複合膜の特性

T0(%T)	0.44
V80(V)	6.9
V80/V5 (シャープネス)	1.41
1/8duty コントラスト	19.1

重合条件

照射強度：35 mW/cm²×26sec

照射温度：30°C

スペーサの大きさ：12 μm

①-3-3-4-7 まとめ

エーテルオリゴマーの分子量が複合膜の特性に与える影響について評価した。原料仕込み比からオリゴマーの分子量を制御したところ、オリゴマーの分子量を増加させると散乱度の低下が見られた。これは、ビニルエーテルオリゴマーの架橋密度が低いことに起因すると考えられる。また、ジオールを含まない低分子量ビニルエーテルオリゴマーでは、ジオールを添加して合成したオリゴマーと比較して駆動電圧が高く、またコントラストも低下する。さらに、低分子量ビニルエーテルオリゴマーは剥離強度も弱いことから、剥離強度及び電気光学的性質を向上させるためには低分子量ビニルエーテルオリゴマーを含まないことが望まれる。

ジオールの分子量から分子量制御したオリゴマーにより複合膜を作製し、その特性を評

価、検討した。ジオールの分子量が小さくなると、駆動電圧の低下や、シャープネスが良くなるなど電気光学的には若干の向上がみられたが、オリゴマーに期待される剥離強度が小さくなる傾向がみられた。これは、ジオールの分子量が小さくなることで、高分子のゴム弾性的性質が低下し、剥離強度の低下を招いたと考える。

ビニルエーテルオリゴマーのアクリレート分率が複合膜の特性に与える影響に関して評価した。アクリレート分率を増加させることで、複合膜の濁度の向上や駆動電圧の低下などの電気光学的効果に改善が見られた。また、剥離強度に関してもアクリレート分率を高くすることで向上した。これは、重合速度の速いアクリレート量が増えることで、重合速度と電気光学効果的に最適な相分離のタイミングがうまく一致したためと考えられる。しかしながら、アクリレート分率を 0.5 にした複合膜でもシャープネスや剥離強度などまだ不十分であり、さらに改良する必要がある。

ヒドロキシアクリレートを添加することで、電気光学的性質と曲げ強度との向上を試みた。モデル実験により、HBA を添加することで複合膜の相分離が促進され、電気光学特性値を改善することができる可能性が示唆された。この結果をもとに、複合膜の相分離促進を目的にビニルエーテル系ウレタンオリゴマーへの HBA の適応を試みた。アクリレート分率 0.25 の場合、複合膜の散乱度が HBA を加えることで非常に高くなっており、モデル実験での観測と同様に相分離が促進される効果が得られた。また、HBA を 10wt% 添加した時に顕著な剥離強度の向上が見られており、HBA の極性基が分子間の強い相互作用を誘起している可能性が考えられた。

電気光学的効果とフィルム曲げ強度との共存目的に 2 ボトルシステムを試みた。Oligomer1/(Oligomer1+AcVE1)=60wt% 組成系では、UV 照射強度 30mW×30sec、重合温度 35℃ が最も優れた結果を示した。駆動電圧 6.68V、シャープネス 1.49、コントラスト 10.4 である。また、Oligomer1/(Oligomer1+AcVE2)=20wt% 組成系では、UV 照射強度 30mW×30sec、重合温度 35℃ が最も優れた結果を示した。駆動電圧 6.02V、シャープネス 1.35、コントラスト 36.0 である。Oligomer1/(Oligomer1+AcVE2)=20wt% 組成の複合膜を大面積化し、その電気光学的特性を評価したところ、駆動電圧 6.9、シャープネス 1.41、コントラスト 19.1 となり、駆動電圧は高めなもののバランスのとれた特性を有していると考えられる。

①-3-3-5 メカニズム

一般に、液晶分子は異種媒質との接触面においてある特定方位に配向するよう束縛を受ける。この束縛効果はアンカリング効果と呼ばれる。アンカリング効果の大きさや束縛される方位は、接する媒体の化学的性質のみならず、対象となる液晶分子の界面からの距離や界面の幾何形状などにも依存する。従って、液晶分子が複雑な形状の高分子の三次元ネットワークに囲まれている複合系では、液晶分子が受ける高分子からのアンカリング効果の大きさは極めて広い分布を持つことになる。このような複合系に、電場を印加し液晶の

配向状態を一方向に揃えようとしても、当然各液晶分子の応答の仕方はその液晶分子が置かれている位置に依存して広い分布をもち、複合系の電圧-透過率曲線はブロードな変化しか示さないと考えるのが自然である。しかしながら、本事業で達成されたノーマルモード型（高分子/液晶）複合膜の電圧-透過率曲線は極めて急峻な応答曲線を示し、急峻度 $V_{90}/V_{10}=1.29$, $V_{90}/V_{50}=1.15$ という高急峻特性が観測されている。TNモードが $V_{90}/V_{50}=1.2-1.4$ であることを考えると、複合系の示す急峻度は液晶の電圧に対する単純な配向変化では説明がつかない。本研究では、誘電測定と光散乱測定の結果に基づき、複合系の高急峻応答のメカニズムについて検討した。

サンプル No. R-C5a のセルの電気容量の印加電圧依存性をインピーダンスアナライザ（HP4192A）を用いて周波数 100~1M Hz の周波数範囲で測定した。また、同セルの光散乱プロファイルを固体光散乱測定装置（大塚電子 Dyna3000）を用いて解析した。

図 3-1-34 は（高分子/液晶）複合膜（R-C5a）の誘電応答の印加電圧依存性である。電気容量の絶対値は温度依存性があるため 0 V での値を 0 と飽和値での値を 1 と規格化し、誘電応答の任意値として示した。誘電応答の大きさは、液晶ダイレクターの配向変化の割合に相当すると考えて良い。図 3-1-34 の結果では印加電圧 2V ぐらいから緩やかに上昇し始め、10V 以上になって飽和値に達した。この試料は、電圧-光透過率測定において $V_5=4.39V$, $V_{10}=4.59V$, $V_{50}=5.40V$, $V_{80}=6.16V$, $V_{90}=6.72V$, $V_{80}/V_{90}=1.40$ を示した。図 3-1-35 は、電圧-誘電応答測定の結果と電圧-光透過率測定の結果を同じ電圧軸で重ね合わせたものである。この図より誘電応答は光透過率変化よりもかなり緩慢な変化を示し、特に低電圧側では、誘電応答が十分上昇しているにもかかわらず光透過率は変化していない。

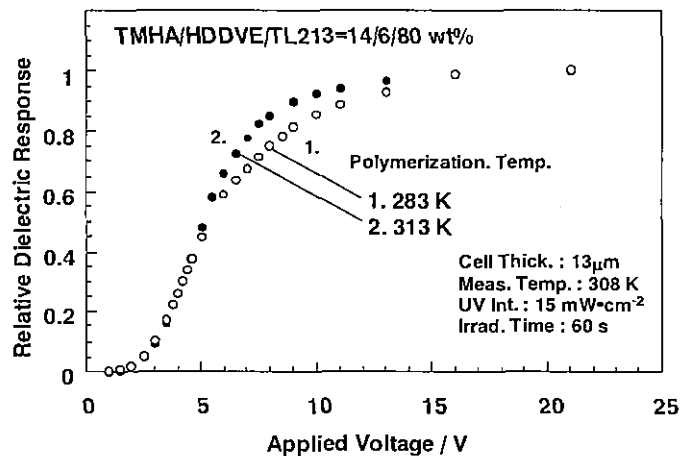


図 3-1-34 （高分子/液晶）複合膜（R-C5a）の誘電応答の印加電圧依存性

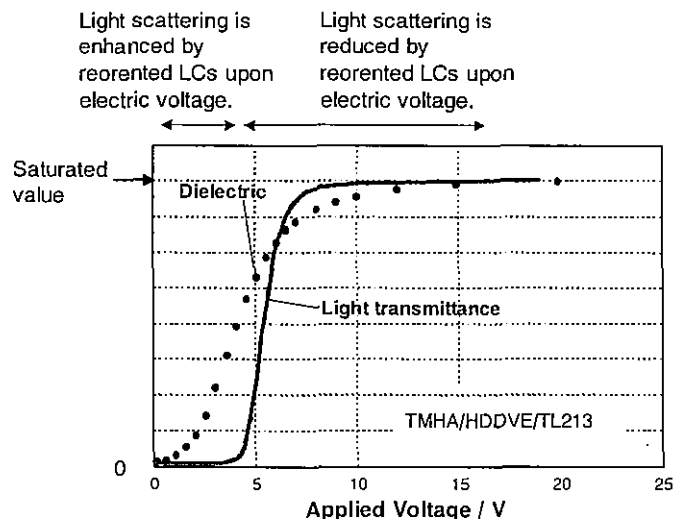


図 3-1-35 電圧-誘電応答測定の結果と電圧-光透過率測定の結果を同じ電圧軸で重ね合わせたもの

一方、図 3-1-36 および図 3-1-37 は（高分子／液晶）複合膜（R-C5a）光散乱強度プロファイルである。印加電圧 0V に対して 3V で散乱強度は若干増大し、10V で大きく減少した。したがって、電圧無印加状態に対し 3V 程度の小さな電圧印加による液晶分子の配向はむしろ光散乱強度を増大させ、誘電応答の飽和値に近い 10V 程度の高電圧で透明状態へ達することが明らかとなった。すなわち、液晶分子の配向挙動は電圧に対して緩慢であるが、低電圧による小さな配向変化は、膜の光散乱を促進させるように働くため光透過率の上昇は観測されない。さらに電圧を印加すると液晶分子の配向は電場方向に十分均一に揃うため散乱は大きく減少し光透過率は急激に上昇する。このように液晶分子の一連の配向変化が電圧増加の途中より光散乱から透明へと寄与の仕方が逆転

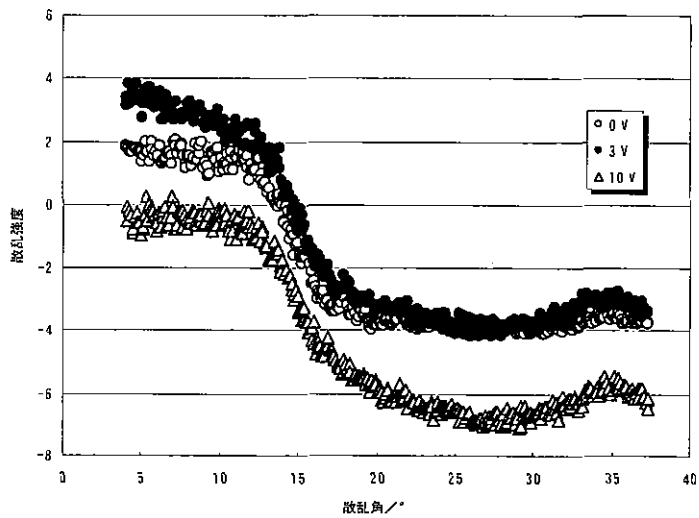


図 3-1-36 （高分子／液晶）複合膜（R-C5a）光散乱強度プロファイル

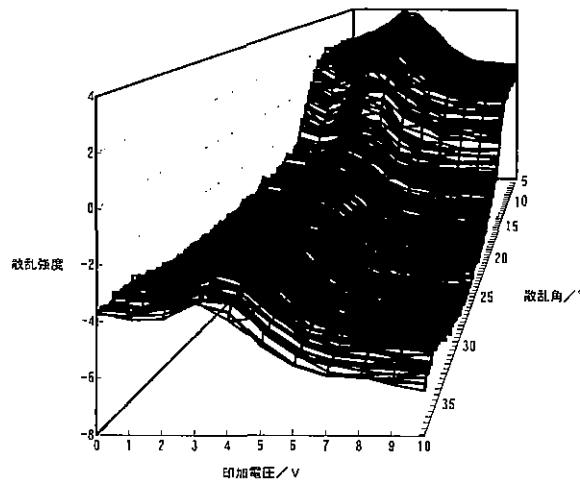


図 3-1-37 （高分子／液晶）複合膜（R-C5a）光散乱強度プロファイル（電圧、散乱角、散乱強度の 3D プロット）

することが、急峻な電圧-光透過率変化を与える原因と言える。

この結果を説明するモデルとしては次の 2 つが考えられる。

1. 初期状態では、液晶ダイレクターの方位は主に膜面内に平行で 2 次元のランダム状態にある（図 3-1-38(a)）。この状態で小さな電圧を膜法線方向に印加すると、液晶ダイレクターは膜面外方向に傾き始めるが、その傾き方向は任意であるため三次元的に配向の乱れが増大する（図 3-1-38(b)）。さらに電圧を増加させると液晶ダイ

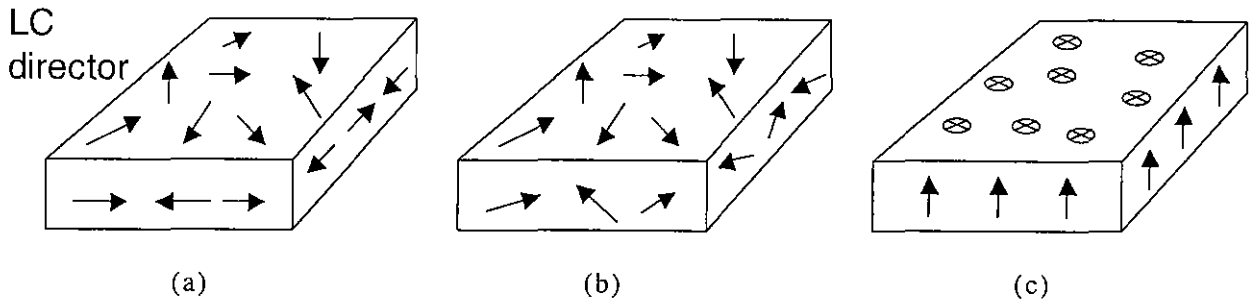


図 3-1-38 モデル 1 で予想される液晶ダイレクターの配向変化

レクターはほぼ電圧方向に均一に配向するため光散乱が減少し透過率が増加する。

2. 高分子ネットワーク構造に数マイクロメートル程度の大きな骨格の網目の中にさらに微細な高分子鎖が分散した二重構造が存在する。大きな網目骨格は液晶のダイレクターの連続性を分断し網目間で配向をランダムにするが、微細な高分子鎖は網目骨格内の液晶分子の初期状態の配向に沿って並んでおり、液晶の初期配向を緩く安定化している。この状態で電圧を印加すると大きな網目骨格の内部の液晶は、微細な高分子鎖の存在のため、協同的な配向変化が妨げられ、微細化されたドメインを基本運動単位として個々の微細ドメインが独立して配向変化し始める。この現象は、リバースモードの液晶の配向変化と同様である。そのため、小さな電圧印加では、液晶ダイレクターの配向分布は返って増大し、光散乱を増加させる。さらに電圧を上昇させると液晶ダイレクターは高分子鎖の影響から脱して均一に配向するため透明状態へと変化する。

以上のモデルを検証しメカニズムを解明することによりさらに高性能の（高分子／液晶）複合膜の開発に結びつくと期待される。

このような（高分子／液晶）複合膜の構造は、製膜プロセスに形成される。どのプロセスが支配因子かを明らかにすることは、さらに性能を向上させるため極めて重要である。複合膜が形成されるプロセスは以下のように整理できる。

1. モノマー、液晶、光開始剤の均一溶液
2. 光照射により光開始剤が分裂しラジカルが発生する。このラジカルはモノマーをラジカル化し、モノマー間のラジカル重合が連鎖的に進行する。
3. モノマーとして 2 官能性モノマーも含まれているため分岐構造をもつ高分子クラスターが無数生成する。重合の進行とともにクラスターのサイズは大きくなる。
4. 各クラスターが成長するとクラスター間で結合が生じ、分子量が転移現象的に増大し無限大に発散する。このプロセスはゲル化と呼ばれる。ゲル化後も互いの多点結合が進み高分子の架橋度が増大する。

5. 高分子の分子量の増大とともに高分子+残存モノマーと液晶との相溶性が低下し、あるところで高分子リッチ相と液晶リッチ相の相分離が起こる。このプロセスは、両者の相溶性の違いに依存しゲル化点の前でも後でも起こりうる。液晶リッチ相は最初は光学的等方相であることが普通である。
6. この相分離は、一般にはスピノーダル分解と言われている。
7. 重合の進行に伴い、液晶リッチ相は光学的異方相へと転移する。すなわち、液晶相の析出が起こる。高分子と液晶の相溶性は液晶の分子配列の秩序度にも依存する。したがって、液晶相の析出に伴い、液晶相中の高分子の排斥が不連続的に起こり、さらに液晶相の秩序度の増大とともに相分離は加速する。
8. 相分離した各ドメインは互いに合体し相分離構造の粗大化が起こる。
9. 重合が十分に進行し高分子の変形が起こらなくなると相分離プロセスが完結する。

以上のプロセスで高分子のネットワーク構造が形成されるのは、5～8のプロセスである。このときの相分離様式と相分離時の高分子のレオロジー特性が最終的なモルフォロジーに決定的な影響を与えると考えられる。まず、相分離の様式は従来よりスピノーダル分解であると言われさまざまな実験により検証されてきた。スピノーダル分解とは、混合の自由エネルギー、 G_{mix} に対し、

$$\frac{\partial^2 G_{mix}}{\partial \phi^2} < 0 \quad (1-1)$$

が成立する領域での相分離である。ここで ϕ は一成分の分率を表す。この領域では ϕ のゆらぎに対して G_{mix} が上に凸の変化を示すためゆらぎに対する復元力が働かず、むしろゆらぎの振幅を成長させる傾向を示す。したがって、スピノーダル分解は一気に相分離を進行させる。スピノーダル分解は決して特殊な相分離様式ではなく、高分子同士の相分離で比較的短時間で観測される相分離はほとんどスピノーダル分解によるとされている。他の様式、たとえば核生成・成長による相分離は、高分子のように拡散が遅い成分が含まれていると進行は極めて遅く、本来熱力学的には相分離の領域でも相分離が進行しないこともある。本複合系の場合も、確証はないが、少なくとも相分離初期にはスピノーダル分解が支配的と考えるべきである。スピノーダル分解による相分離は、ゆらぎの周期的な変調構造を形成するので比較的相分離ドメインサイズのそろった構造ができやすい。このことは、急峻な応答を示す複合膜の製造には有利に働く。しかしながら、スピノーダル分解初期の相分離構造がそのまま最終段階まで維持されることは困難で、何らかの影響で粗大化が起こり、サイズは不均一化する。この相分離後期過程を制御することが最終的なモルフォロジーの制御にとってより重要であると考えられる。田中らは、高分子と液晶のようにレオロジー特性が顕著にことなる組み合わせの相分離において、粘弾性相分離が誘起されることを指摘した¹⁾。粘弾性相分離は、高分子と液晶の相分離が進むにつれてそれまで液晶の

存在により膨潤していた高分子から液晶が排斥され、高分子が収縮しようとする。高分子内部の収縮応力が、高分子の破壊強度を上回ると、高分子が自ら空孔を形成することによりその内部応力を緩和する。その空孔が大きく成長し顕著な網目構造となる。一般に、スピノーダル分解後の単純な粗大化過程では、より弾性の高い相がマイノリティ相のとき、その相は球状になりやすく網目になりにくい。しかし、粘弾性相分離では、この相は必ず網目構造を経由する。本複合系で観察された高分子の構造は図 3-1-39 に示すように顕著な網目構造である。以上のことより、本複合系の相分離様式で、最終モルフォロジーを決定しているのは粘弾性相分離である可能性が高い。そうなると、最終的な高分子の網目構造のメッシュサイズは、粘弾性相分離が起こるときの高分子のレオロジー的特性、力学的強度に強く依存することとなる。すなわち、それは相分離、ゲル化、架橋の進行度合いのタイミングが最終モルフォロジーを決めると言い換えることができる（元々の高分子鎖の力学特性が同じ場合）。モノマーとして単官能性、2官能性ともに反応性の高いアクリレート系を用いた場合、重合の初期から架橋も同時に進む。したがって、早い時期に、高分子の粘弾性や力学強度が増大するはずである。一方、単官能性モノマーとしてアクリレート系、2官能性モノマーとしてジビニルエーテルを用いた場合、アクリレートモノマーはそれ自身でも重合し高分子鎖のリニアな部分を延ばす役割を果たすが、ジビニルエーテルはそれ自身で重合することができずまた相対的に反応性に乏しいため架橋の進行が遅れる。したがって、上記①-3-3-1 や①-3-3-2 で述べたような、ジビニルエーテルを2官能性モノマーとする場合は、フェーズ I で検討したアクリレート系だけをモノマーとして用いた場合に比べ、全体的な重合が遅くかつ架橋が後半になるにつれ進行するような重合特性を示すと予想される。そのため、ジビニルエーテル系では粘弾性相分離の発生のとき網目サイズが大きくなりやすく、複合系の駆動電圧が低くなる原因となっていると考えられる。

本系のように薄いギャップの中に封入された試料中で粘弾性相分離が起こり、ギャップ

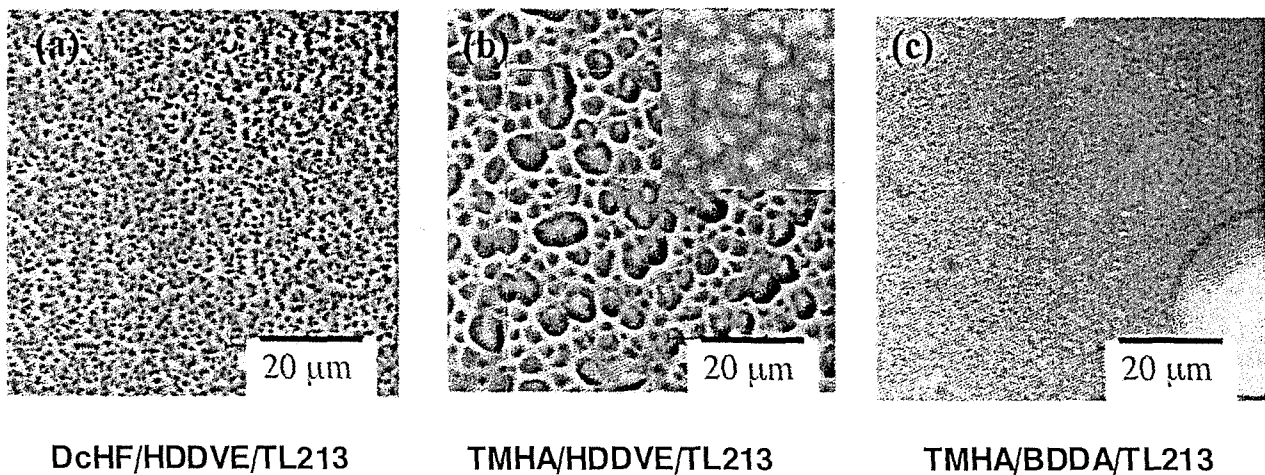


図 3-1-39 (高分子/液晶) 複合膜の共焦点レーザー顕微鏡写真

の厚みに対し無視できない大きさの高分子の空孔が形成される場合、空孔は等方的に拡張できず、面内に優先的に成長した扁平な空孔になると思われる。この場合、空孔内部の液晶相は同様に面内に拡張する変形を受ける。液晶分子は流れに沿って配向する性質があるので、この異方的な変形により液晶分子の面内に優先的な配向が生じ、それが最終段階まで安定化すると仮定すると、上記モデル1の初期配向の形成原因が説明できる。

また、相分離が発生し、液晶相が出現した後、残存するわずかなモノマーが液晶の分子配列の中で重合したとすると上記モデル2のような構造が形成されると考えられる。すなわち、液晶に対してモノマー濃度が極端に低い場合、モノマーは液晶の分子配列構造を壊すことなく重合し、液晶の配向に順応した高分子鎖ネットワークが形成される。この状態は、高分子の網目により分割された各液晶ドメインについて液晶の配向方向は互いに無関係で巨視的にランダムであり、通常の(高分子/液晶)複合膜と巨視的には変わらないが、各ドメインの内部はさらに微細な高分子鎖のネットワークが形成されており、その微細ネットワークは電場が印加され液晶の配向が初期状態から変化するときのみ、その配向変化を不均一にする、ちょうど後述するリバーモードのように、作用する。その結果、液晶分子が配向変化し始めてもすぐには透明にならず、光散乱状態が維持され、微細ネットワークの影響を脱するところで急激に透明状態へ変化する。そして、高急峻応答が達成されると考えられる。

以上、反応性の大きく異なる単官能性モノマーと2官能性モノマーの導入により、高急峻応答が得られたメカニズムの考察を行った。

1) H. Tanaka, *J. Phys.:Condens. Matter*, **12**, R207-R264(2000).

①-3-3-6 総括

ノーマルモード(高分子/液晶)複合膜の主にシャープネスの改善を目的に高性能ノーマルモード表示膜を開発して、下記の結論を得た。

①-3-3-1で述べたビニルエーテルとフマレートの交互共重合系では、

1 架橋モノマーはヘキサンジオールジビニルエーテル、フマレートはジシクロヘキシルフマレートを採用することにより、25℃において駆動電圧(V80)は8.1V、シャープネスV80/V5は1.32、1/8デューティコントラスト53を達成した。この系は①-3-3-2で述べるビニルエーテル系よりも駆動電圧が高い。この理由は交互共重合体の剛性が高いためであろう。

①-3-3-2で述べたビニルエーテル系では、

1 架橋モノマーとしてヘキサンジオールジビニルエーテルを採用し、25℃において駆動電圧(V80)は4.1V、シャープネスV80/V5は1.26、1/8デューティコントラスト68を達成した。

- 2 製造時の好適温度は30 - 40℃であり、しかも、アクリル系よりも電気光学性能の温度依存性は鈍感であるので、この材料は大面積製造プロセスに適している。
- 3 ただし、この系はフィルム基板を使用した場合には基板とフィルムの間の剥離に起因する100マイクロμmオーダーの透明剥離が生じやすい。

①-3-3-3 で述べたビニルエーテルアクリレート系では、

- 1 架橋モノマーとして、ジオールの片末端にビニルエーテル基をもう一方の末端にアクリル基を有するビニルエーテルアクリレートを架橋剤とした。ビニルエーテルアクリレートとしてジシクロヘキサビニルエーテルアクリレートとヘキサンジオールジビニルエーテルを併用することによって、25℃において駆動電圧(V80)は4.53v、シャープネスV80/V5は1.29、1/8デューティコントラスト77と最高のコントラストを達成した。
- 2 製造時の好適温度は制御しやすい35 - 45℃であり、しかも、アクリル系よりも電気光学性能の温度依存性は鈍感であるので、この材料は大面積製造プロセスに適している。
- 3 さらに、①-3-3-2 で述べたビニルエーテル系において、フィルム基板を使用した場合に発生した100μmオーダーの透明剥離がこの系では生じないので、この点もこの材料は大面積製造プロセスに適している。
- 4 この材料をフィルム基板を用いた大型製膜に応用することによって、25℃において駆動電圧(V80)は4.81v、シャープネスV80/V5は1.41、1/8デューティコントラスト19と高コントラストを達成した。
- 5 しかし、このフィルム素子の曲げ強度は小さい。

①-3-3-4 で述べたビニルエーテルオリゴマー系では、

- 1 剥離強度とオリゴマーの分子量及びオリゴマーの使用量には最適地があり、このことはゴム弾性の理論によって説明できる。
- 2 末端の重合性基を1/4だけアクリル基としたビニルエーテルオリゴマーと極性の水酸基(OH)を有するヒドロキシブチルアクリレートを併用した系において、高い曲げ強度を示す素子が得られた。
- 3 電気光学的効果とフィルム曲げ強度との両立を目的に2ボトルシステムを試みた。4章で述べた高性能組成物と本章で開発した高い曲げ強度組成物を混合し、フィルム素子を作製した。駆動電圧6.9、シャープネス1.41、コントラスト19.1であり、駆動電圧はやや高めなもののバランスのとれた特性を有したフィルム素子が得られた。

①-3-3-5 で述べた性能発現の機構の解明では、

(高分子／液晶)複合膜が、不均一構造を有するにもかかわらず、低分子液晶の均一相と同程度の急峻性を示すメカニズムについて考察を行った。

①-3-4 成果の達成度

材料特性としては、目標を上回る成果を得ることができた。

①-3-5 今後の課題

開発された材料はガラス基板に支持された状態では優れた電気光学特性を示すが、フレキシブル基板を用いた場合は特性の劣化が認められた。また、接着強度や曲げ強度を向上させると電気光学特性が低下するジレンマが生じた。

①-3-6 フェーズⅢへの取り組み

フェーズⅢでは①-3-5を材料研究と製膜プロセス開発の相互連携により解決し、ノーマルモード型(高分子／液晶)複合膜による大面積・フレキシブル表示素子の実用化を目指す。また、ノーマルモード型(高分子／液晶)複合膜の単純マトリクス表示以外の応用についても探索を行う。