

平成 24 年度 修士論文

高分子分散型液晶の構造と光学特性に関する研究

指導教員 花泉 修 教授

群馬大学大学院工学研究科

電気電子工学専攻

早川 愛乃

目次

第 1 章 緒言	1
1-1 研究背景	1
1-2 研究目的	2
1-3 本論文の構成	4
第 2 章 高分子分散型液晶の原理	5
2-1 はじめに	5
2-2 液晶について	6
2-3 ネマティック液晶の電気光学効果	8
2-3-1 ネマティック液晶について	8
2-3-2 ネマティック液晶の異方性	11
2-3-3 ネマティック液晶の電界応答性	12
2-4 高分子分散型液晶について	15
2-4-1 高分子分散型液晶の原理	15
2-4-2 高分子分散型液晶の素子特性と構造／配向	17
2-4-3 高分子分散型液晶の散乱パターン	18
第 3 章 高分子分散型液晶の作製と光学特性の評価	19
3-1 はじめに	19
3-2 高分子分散型液晶の作製方法	20
3-2-1 使用した材料について	20
3-2-2 高分子分散型液晶の作製工程	23
3-3 高分子分散型液晶の構造	25
3-3-1 液晶 5CB を用いた試料の構造	26
3-3-2 液晶 PCH-5 を用いた試料の構造	28
3-3-3 ドロップレット型とネットワーク型	30
3-4 高分子分散型液晶の光学評価	32
3-4-1 測定系	32
3-4-2 散乱の観察	33
3-4-3 透過率特性の評価	34
3-4-4 応答速度測定	39

3-5 まとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 41

第4章 結言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 42

謝辞・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 44

参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 45

付録 ラビング法・・

第 1 章 緒言

1-1 研究背景

現在、液晶 (LC : Liquid Crystal) はディスプレイをはじめとする様々な分野に応用されている。液晶ディスプレイは消費電力が小さく、動作電圧も数十 V と十分小さい[1]。また、液晶はそれ自体発光しない受光形のディスプレイであることから、完全ポータブルの計算機の表示に適する。液晶の有用性は、小型の表示装置のみでなく、さらに複雑な絵図表示などにも用いられるようになり、それと並行して表示装置のコストダウンにも寄与するようになった。

液晶は、上述の応用を可能にしたきわめて特徴的な電界による液晶分子の配向変化により、ディスプレイだけでなく光機能性デバイスの素材として注目され、光通信技術において大きな役割を果たすと考えられる。

近年、ブロードバンド通信の普及によるインターネットの発展を受け、高性能な光デバイスへの需要が高まっている。光デバイスとは、光を利用して情報の記録や伝達を実現する装置の総称である。光は超高速に大量の情報を一度に扱うことができ、通信手段、記録手段など、情報処理の様々な分野において応用が進んでいる。光デバイスの低消費電力化や大容量化、小型化はさらなる通信の発展につながると期待されている。

そこで本論文では、液晶と高分子のハイブリッド材料である高分子分散型液晶を用いた光通信デバイスの実用化を目指した研究について述べる。

1-2 研究目的

本研究室では、液晶の性質に着目し、低電圧・小型化が見込める光通信デバイスの品質・機能性の向上を目的として研究を行っており、これまでに液晶を用いた波長可変フィルタや光導波路の研究を行ってきた。

液晶は応答速度が msec オーダーと言われており高速変調には適さない。しかし光回線の切り替え（光スイッチ）や可変光アッテネーター、波長可変フィルタといった用途に応用は可能であると言える。

これらの光通信デバイスについて説明する。光スイッチとは光信号のオン・オフや振り分けを行う素子である。これにより、光信号を電気信号に変換することなく、光のまま経路の切り替えなど処理することを可能にする。次に可変光アッテネーターとは可変光減衰器とも呼ばれ、その名の通り光信号を適切な信号レベルに減衰させる装置である。最後に波長可変フィルタは、大容量通信を可能にする通信技術の 1 つである高密度波長分割多重通信（DWDM : Dense Wavelength-Division Multiplexing）において必要となる装置である。その役割を図 1.1 に示す。DWDM とは光ファイバを用いた通信技術の 1 つで、波長の違う複数の光信号を同時に利用することで、光ファイバを多重利用する方式である。波長の異なる光ビームは互いに干渉しないという性質を利用している[2]。この技術により、光ファイバ上の情報伝送量を飛躍的に増大させることができる。DWDM に必要となる高い波長選択性をもつ波長可変型の光学フィルタの発展は、さらなる通信の飛躍につながると期待されている。

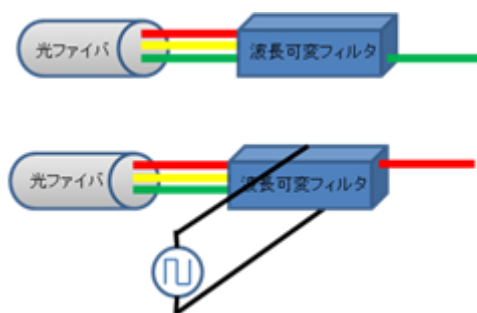


図 1.1 DWDM における波長可変フィルタの役割

本論文では、さらなる液晶を用いた光デバイスの作製として液晶と高分子の複合材料である高分子分散型液晶（PDLC : Polymer Dispersed Liquid Crystal）を用いた研究について述べる。PDLC は、偏光板フリー・ラビングフリー・大面積化が用意、光吸収による発熱がないため高出力光の変調が可能、など多くの特長を有する。この多様な特性を利用して、2 m を超える調光機能付の窓ガラス建材、調光用のスタジオ照明装置さらにはディスプレイまでと様々な分野に応用されている。

その膜構造に由来する散乱機構については、これまでサブ μm 以下の微小な液晶小滴からなるドロップレット (D) 型、およびそのリバースモルフォロジーであるポリマーボール型が報告されている。しかし、D 型における液晶小滴サイズの効果、および網目状高分子ネットワーク中に液晶が充填されたネットワーク (N) 型での散乱機構に関しては十分な報告がなされていない[3]。

そこで本研究では、構造と光学特性の関係を定量的に評価することで光デバイスへの応用の際の最適な条件の解明を目的とし、ドロップレット型 PDLC およびネットワーク型 PDLC の作製を試み、その光学特性の評価を行った。

1-3 本論文の構成

第1章は緒言である。

第2章は高分子分散型液晶の原理について述べる。

第3章は高分子分散型液晶の作製と光学特性の評価について述べる。

第4章は結言である。

第 2 章 高分子分散型液晶の原理

2-1 はじめに

液晶は低電圧駆動といった特長を有し、ディスプレイをはじめとする様々な分野で応用、研究されている。またその特長ゆえ、光通信デバイスに応用する際にも非常に魅力的な素子だといえる。液晶を用いた複合材料である PDLC は液晶の特長を有し、なおかつ液晶と比較して、液晶機能を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光スイッチングモードであるといえる。それ故、光の利用効率を飛躍的に向上させるのみならず、大面積化が可能であるなど、液晶のみでは実現できない機能の展開ができるハイブリッド形材料といえる。

本章では、液晶および PDLC の原理について述べる。

2-2 液晶について

一般に物質は常温、常圧のもとで結晶（固体）、液体、気体の三態（相）のいずれかの状態で存在しており、物質の状態は温度や圧力に依存して変化する（図 2.1）。一方、液晶状態とは示す物質は一般の物質とは異なり結晶から液体に直接移転せず、結晶と液体の両方の性質を示す中間の状態を経て液体となる。液晶は **liquid crystal (LC)** の訳であり、「結晶的液体」を意味している。われわれの接する液体の大部分は、分子が空間的・時間的にランダムに分布しているために等方性を示すが、細長い形の分子で構成されている液体の中には、方位配列に関して数 μm 以上の範囲にわたって「向き」のそろった状態をとるものが存在する。これが液晶である。つまり液晶は、液体と固体の中間の物質であり液体が持つ「流動性」と固体が持つ「異方性」の双方を有する物質である。

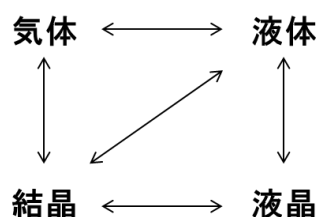


図 2.1 物質の状態

すべての物質には気体・液体・固体の 3 つの状態（相）が存在する。ところが、ある種の物質では、この 3 つ以外にも液体と固体の間隔的な状態（相）をとることがわかった。さらには、中間相にはいくつかのタイプが存在し、かつ同じ物質においても、温度などの条件を変えると、数種類もの中間相を示すこともみつかった。これらの中間相のあるグループが“液晶相”と呼ばれる状態である。“液晶”という言葉は、ある種の物質群を示すように用いられる場合もあるが、液晶とは物質の状態、すなわち“液晶相”を意味する言葉であり、“液晶相”を示す物質は、当然、条件（温度・濃度など）を変えれば、“液晶相”にも“固体相”にもなり得るのである。

液晶の発見は、1888 年に遡る。オーストリアの植物学者 **Reinitzer** が、彼の合成した安息香酸コレステロールの融解現象の異常に気づいたことに端を発している[4]。この物質は 145°C において融解するにも関わらず、濁ったドロドロの液体である。それが 179°C に達すると突然に、透明なサラサラした液体となる。逆に高温側から温度を下げてみると、 179°C で突然にドロドロの液体状態が現れる。 145°C を過ぎると過冷却に注意しさえすれば、固体の結晶になる。このサンプルを受け取ったドイツの物理学者 **Lehmann** は、偏光顕微鏡によって、これが「組織的な方位性をもつ液体」(crystalline

liquid) であることを確認した。

低温では固体であるが、加熱溶解によって液晶状態をとるものをサーモトロピック (thermotropic) 液晶 (温度転移型液晶) と呼ぶ。これに対して、例えば石鹼液のように適当な溶媒に溶かし込んだ時に、濃度条件によって液晶状態をとるものをリオトロピック (lyotropic) 液晶 (濃度転移型液晶) と呼ぶ。前者には電気-光学効果や、温度-光学効果の著しいものが含まれている。液晶パネルに使われているのはほとんどがサーモトロピック液晶である[4]。

2-3 ネマティック液晶の電気光学効果

2-3-1 ネマティック液晶について

サーモトロピック液晶相を形成する物質の中で、棒状で細長い形状を持つ液晶分子（棒状液晶分子）は、数多の研究報告があり、工業的にもきわめて重要である。棒状液晶の示す液晶状態は、分子が光学活性でない（不斉をもたない）場合には、ネマティック（nematic）液晶、スメクティック（smectic）液晶の2種類に大別される[5]。

スメクティック液晶が、層が積み重なった配向構造を形成し（図 2.2[a]）、ネマティック液晶と比べて粘性が高く、グリース状の流体であるのに対し、ネマティック液晶は糸状組織（繊維組織）を形成している（図 2.2[b]）。ネマティック液晶は液晶の中でもっとも粘性が低く流動性が高いため、水などの溶媒のように簡単に流すことができることや入れ物にあわせて形を帰ることができるといったことを容易に確認することができる。ネマティック液晶は、分子の重心位置について長距離的な秩序をまったくもたず、配向に関して長距離的秩序をもつ。液体は分子の重心位置も配向についても長距離的秩序をもたないことから、ネマティック液晶は巨視的にみて液晶と異なっている。現在、液晶ディスプレイなどに用いられている液晶物質のほとんどは、このネマティック液晶である。

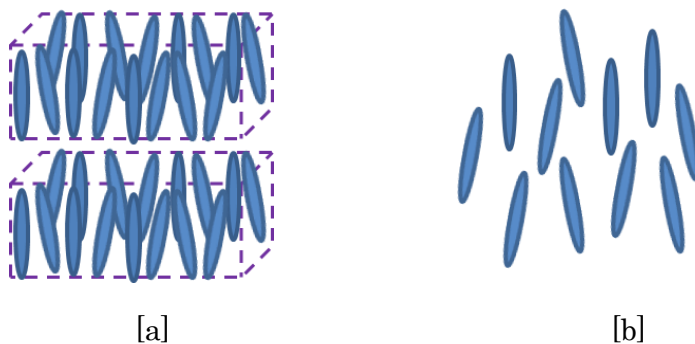


図 2.2 サーモトロピック液晶の配向構造

[a] スメクティック液晶 [b] ネマティック液晶

本研究でもネマティック液晶を用いた。上記した通り、ネマティック相では液晶分子の方向が揃っているとはいっても、これは平均的な意味においてであり、個々の分子の方向は場所的にも時間的にも揺らいでいる。図 2.3 にある瞬間の分子の配向状態を示す（図 2.2 では液晶分子を回転楕円体で表したが、ここではただの棒で表す）。

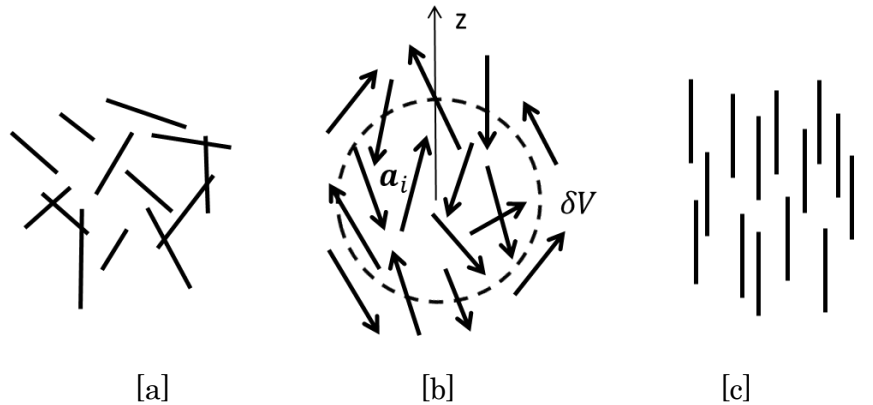


図 2.3 棒状分子の配向状態

[a] 等方相 [b] 通常のネマティック相 [c] 完全配向したネマティック相

図 2.3[a]は分子の方向が全くランダムである等方相を、図 2.3[b]は配向の秩序がある程度ある液晶相を、図 2.3[c]は完全配向の状態を示している。もちろん[b]だけでなく、[a]と[c]の間には、“配向の程度”の異なる液晶状態が連続的に存在する。この“配向の程度”を定量的に定義するために液晶中に微小ではあるがその内部に十分多くの液晶分子が含まれるような領域 δV を考える。この微小領域中の分子に番号を付け、 i 番目の分子の方向を向いた単位ベクトルを \mathbf{a}_i とする。現実の分子はまっすぐ伸びてはいないので \mathbf{a}_i のとり方に曖昧さは残りそうであるが、分子は長軸に関して回転しているので、軸対称性のある回転楕円体等と見なすことができ \mathbf{a}_i を定義できる。また、 \mathbf{a}_i の向きは分子に頭と尾の区別があれば尾から頭への向きとする。頭尾の区別がない分子に対しては向きをランダムに決めることにする。今、考えている微小領域内にある分子の“平均の配向方向”に z 軸をとる。図 2.3[b]を見れば、視覚的には“平均の配向方向”は明らかであるが、後述するような厳密な定義がある。

z 軸方向にどの程度分子が向いているかの程度は \mathbf{a}_i の z 成分 a_{iz} の微小領域内での平均、

$$\langle a_z \rangle = N^{-1} \sum_{i=1}^N a_{iz} \quad (2.1)$$

(N : 微小領域内の分子の総数) と仮に与える。しかし、頭尾の区別がある分子から成るネマティック液晶では、反対方向を向いた分子が同数ずつ存在するため平均はゼロになってしまう。もしこれがゼロでないならば、頭または尾が z 軸方向を向くことになり、さらに分子が長軸方向に電気双極子モーメントを持つならば、自発分極を発現し、強誘電体となる。しかし、 z 軸の正と負の方向は同等であり、このような秩序が現れることはない。

よって、 \mathbf{a}_i の z 成分 a_{iz} の二乗平均

$$\langle a_z^2 \rangle = N^{-1} \sum_{i=1}^N a_{iz}^2 \quad (2.2)$$

ととる。図 2.3[c]の完全配向に対しては、 $\langle a_z^2 \rangle = 1$ となることがわかる。図 2.3[a]の等方相に対しては、 $\langle a_x^2 \rangle = \langle a_y^2 \rangle = \langle a_z^2 \rangle$ および $\langle a_x^2 \rangle + \langle a_y^2 \rangle + \langle a_z^2 \rangle = 1$ より $\langle a_z^2 \rangle = 1/3$ となる。図 2.3[b]に対しては、これらの間の値をとるので、配向秩序を増やせば $\langle a_z^2 \rangle$ も大きくなり、 $\langle a_z^2 \rangle$ が配向秩序を表すのに適した量であることがわかる。しかし、通常このような秩序パラメーター (order parameter) は秩序のない相 (今の場合、等方相) ではゼロと定義するので、 $\langle a_z^2 \rangle$ から $1/3$ を引く。さらに、完全配向で 1 となるように $2/3$ 倍すると、配向の程度を表す秩序パラメーター S として

$$S = \frac{1}{2}(3\langle a_z^2 \rangle - 1) \quad (2.3)$$

が定義される[7]。

2-3-2 ネマティック液晶の異方性

ネマティック相は上記した通り、もっとも対称性の高い液晶相であり、分子長軸が一樣な方向を向いている、配向秩序のみをもつ液晶相である。配向秩序の存在のために、ネマティック相では固体と同様に様々な物性に強い異方性が現れる。異方性とは、物質の物理的性質が方向によって異なることである。これに対し、物質の物理的性質が方向によってことならないことを等方性という。

2-3-3 項で詳しく述べるが、液晶は誘電率異方性を有しており、誘電率は通常、周波数依存性があり、光の周波数域での誘電率の平方根が屈折率である。したがって誘電率には異方性があるため、屈折率にも異方性があると言える。

一軸性の物質では、光軸方向に偏光した光に対する屈折率は異常光屈折率と呼び n_e で表し、光軸と垂直方向に偏光した光に対する屈折率は常光屈折率と呼び n_o で表す。この2つの屈折率の差 $\Delta n = n_e - n_o$ が屈折率異方性（複屈折）である。

光軸に対してある角度 θ で進む光に対して、 n_o は変化しないが n_e は θ に依存し、

$$n_e(\theta) = \frac{n_o n_e}{(n_o^2 \sin^2 \theta + n_e^2 \cos^2 \theta)^{1/2}} \quad (2.4)$$

で与えられる[8]。

液晶分子の概略図を図2.4に描く。液晶が光学的異方性を持つため、分子よりは大きく、巨視的には十分小さい領域で配向した液晶に対して屈折率楕円が定義される。つまり、液晶分子は入射する方向によって異なる屈折率を示す。

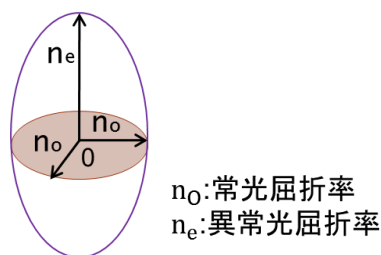


図 2.4 液晶分子の概略図

また、ネマティック相は液晶相の中では、もっとも高い流動性をもつニュートン流体であり、力学的にはほぼ液体同様の流動特性を示す。粘性率は温度にも依存するが、水の10~100倍くらいである。これにより、ネマティック液晶は外力の影響でその構造を簡単に制御することが可能である。

2-3-3 ネマティック液晶の電界応答性

ここで電気光学効果と呼ぶものは、液晶に電界を印加することによって、屈折率の変化する現象をさす（電界応答性）。先に述べた通り、液晶は異方性な流体である。系が異方性であるから、外場との相互作用も異方的である。液晶は外場との相互作用が異方性であるから、流動性のある液晶は配向ベクトルに変形が生じる。液晶ディスプレイはこのような相互作用を用いている。

まず、磁場との相互作用を考える。磁化率 χ は

$$\mathbf{M} = \frac{\chi \mathbf{B}}{\mu_0} \quad (2.5)$$

で定義される。ここで μ_0 は真空の透磁率、 \mathbf{M} は磁化、 \mathbf{B} は磁束密度である。磁化率 χ の異方性を考えるために、配向ベクトル \mathbf{n} と平行および垂直方向の磁化率を χ_{\parallel} 、 χ_{\perp} 、その異方性を $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ と定義する。 \mathbf{B} が \mathbf{n} と平行および垂直なとき、磁化はそれぞれ、

$$\mathbf{M} = \frac{\chi_{\parallel} \mathbf{B}}{\mu_0}, \quad \mathbf{M} = \frac{\chi_{\perp} \mathbf{B}}{\mu_0} \quad (2.6)$$

と与えられ、 \mathbf{B} が \mathbf{n} と任意の角をなすときには、全磁化は

$$\mathbf{M} = \frac{1}{\mu_0} \{ \chi_{\perp} \mathbf{B} + \Delta\chi (\mathbf{B} \cdot \mathbf{n}) \mathbf{n} \} \quad (2.7)$$

となる。そして、液晶分子と磁場との相互作用の自由エネルギー密度 F_{mag} は $-\mathbf{B} \cdot \mathbf{M}$ の単位体積当たりの積分で与えられるので、

$$F_{\text{mag}} = - \int \mathbf{B} \cdot d\mathbf{M} = - \frac{1}{2\mu_0} \{ \chi_{\perp} B^2 + \Delta\chi (\mathbf{B} \cdot \mathbf{n})^2 \} \quad (2.8)$$

となる。

一般に、液晶はほとんどの有機物と同様、反磁性を示し、磁化率 χ_{\parallel} 、 χ_{\perp} は負で、SI 単位で 10^{-5} 程度の値である。また、 $\Delta\chi$ の値は正であり、式(2.8)は $\mathbf{B} \parallel \mathbf{n}$ のとき最小値をとることから明らかなように、一般に棒状液晶分子は電場方向に配向する。

次に、電界との相互作用について考える。誘電物質に電界 \mathbf{E} を印加すると \mathbf{E} に比例した分極 \mathbf{P} が生じる。

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi^e \mathbf{E} \quad (2.9)$$

ここで、 ε_0 は真空の誘電率、 χ^e は電気感受率である。系が異方性であるので、 χ^e はテンソルで、磁界に対する取り扱いと同様に、一軸性のネマティック液晶のような場合には、 χ_{\parallel}^e 、 χ_{\perp}^e の成分が生じる。

液晶と電界との誘電的な相互作用について述べるために、誘電率 ε を用いる。ここで、

$$\varepsilon = \mathbf{I} + \chi^e \quad (2.10)$$

と定義する。ここで \mathbf{I} は単位テンソルである。液晶分子と電界との相互作用の自由エネルギー密度 F_{ele} は式(2.4)に対応して

$$F_{\text{ele}} = - \int \mathbf{D} \cdot d\mathbf{E} = -\frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_{\perp} E^2 - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \Delta\varepsilon (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E})^2 \quad (2.11)$$

で与えられる。ここで \mathbf{D} は電気変位である。

磁気異方性と異なり、誘電異方性 $\Delta\varepsilon$ は液晶によって正のものも負のものも存在する。 $\Delta\varepsilon$ が正の液晶は、電解印加によって配向ベクトルを電界方向に向け、負の液晶は配向ベクトルを電界と垂直方向に向ける[6]。

つまり、液晶に電界を印加したとき、配向分極が起こることによって液晶分子の双極子モーメントが電界方向に向く (図 2.5 参照)。電界を印加しないとき棒状分子の長軸はランダムな方向を向くが、電界を印加すると長軸は電界方向に揃う。この方向のことを配向主軸と呼び、配向主軸の方向を示す単位ベクトルを配向ベクトル \mathbf{n} という。液晶分子の配向に規則性があるということは誘電率や屈折率などに異方性があるということであり、電界の印加によって分子の配向方向を変化させることで光学特性が制御できる。

ネマティック液晶に光を入射した際、配向ベクトル \mathbf{n} と光の電界が垂直か平行かで屈折率は異なる。この性質を利用することで、電界制御型の光通信素子を作製することができる。

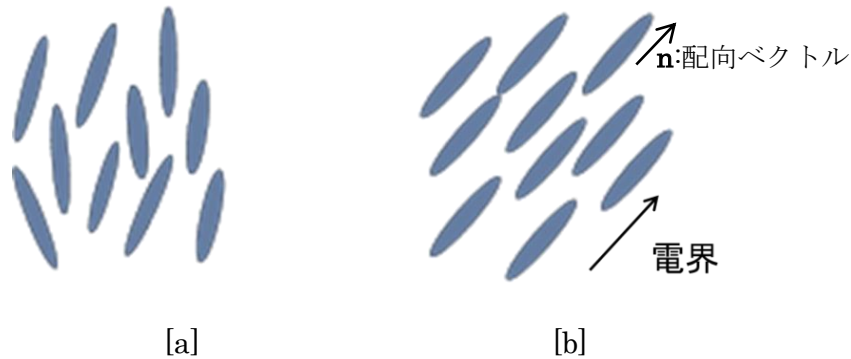


図 2.5 液晶分子の配列の概略図

[a] 電界なし [b] 電界あり

なお液晶に印加する電圧は交流である (本研究では 1kHz の矩形波)。直流印加でも動作できるが、電極側に正負電荷の偏りが生じて液晶の寿命が短くなってしまう。これを避けるために正と負の電圧を交互に掛ける交流を印加する。

また液晶の応答速度は式(2.12)で表される。

$$\tau_r \propto \frac{\gamma_1 \cdot d^2}{\varepsilon_0 |\Delta\varepsilon| (V^2 - V_{th}^2)}, \quad \tau_d \propto \frac{\gamma_1 \cdot d^2}{\pi^2 K_{eff}} \quad (2.12)$$

ここで、 τ_r は立ち上がり時間、 τ_d は立ち下がり時間を、 γ_1 は回転粘性係数、 d はセルギヤップ、 ϵ_0 は真空中の誘電率、 $\Delta\epsilon$ は液晶の誘電率異方性、 V は印加電圧、 V_{th} は閾値電圧、 K_{eff} は液晶の実行的な弾性定数を表す[8]。

2-4 高分子分散型液晶について

2-4-1 高分子分散型液晶の原理

本研究では、PDLC と呼ばれる液晶と高分子の複合材料を用いて行った。PDLC は、繰り返し単位長さ、数百 nm 程度から数 μm 程度の液晶層が、高分子層中に分散した複合体からなる電気光学素子である。その動作基本原理は 1970 年半ばにさかのぼり、Hilsum らが 2 つの媒体からなる分散体の一方を液晶とした光学素子を提案したことにはじまる。液晶がもつ異方性（屈折率、誘電率）を利用して、電場の有無により液晶の屈折率を制御し、液晶ともう一方の媒質の屈折率を一致させたり異ならせたりして、透過白色散乱の可逆的に制御するモードである。

本研究では、液晶分子の常光屈折率と高分子の屈折率がほぼ同様のものを用いた（詳細は 3-2 項）。無電界の状態では、液晶分子がランダムな方向を向いており、高分子領域と液晶領域の屈折率が異なるため空間的な屈折率の差異が生じ、入射した光は散乱する（図 2.6[a]）。電界を印加した場合には、液晶分子の配向が揃い、高分子領域と液晶領域の屈折率差が減少し、入射した光が散乱を受けずにそのまま透過する（図 2.6[b]）。

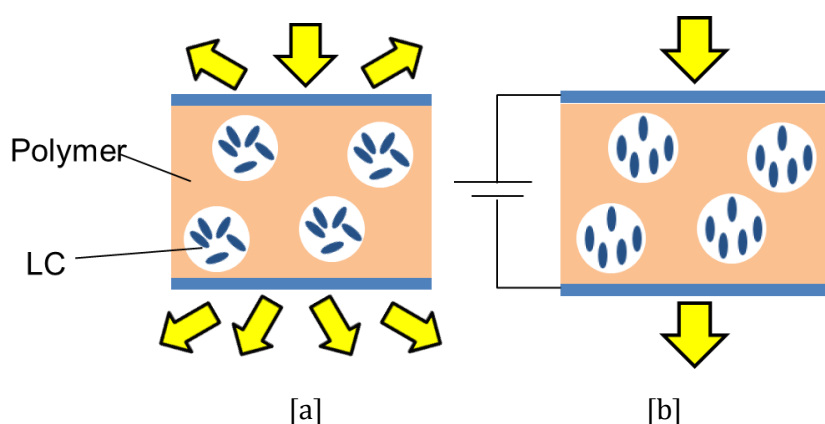


図 2.6 PDLC の構造

[a] 電界なし [b] 電界あり

液晶は、低電圧駆動ならびに低消費電力という特長からディスプレイをはじめとする様々な用途に使用されてきた。しかし、その偏光を利用する原理ゆえに光量損失を回避することは難しい。PDLC は液晶と比較して、液晶機能を柔軟なフィルム内に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光スイッチングモードであるといえる。それ故、光の利用効率を飛躍的に向上させるのみならず、大面積化が可能であるなど、液晶のみでは実現できない機能の展開ができるハイブリッド形材料といえる。

表 2.1 に PDLC の特徴を TN (Twisted Nematic) 型液晶と比較した形で示す[5]。TN 型液晶とは、液晶を 2 枚の透明電極付きのガラス基板間で 90 度ねじれるように挟み込み、液晶分子がねじれた状態 (90 度ツイスト配向) である液晶のことである[9]。ここで応答速度が TN 型液晶より速くなるのは式(2.12)からも、液晶の応答速度がセルギャップに比例するためだと考えられる。PDLC では高分子中に液晶が分散するためセルギャップが小さくすることと同等のことが実現できる。このため、液晶素子自体は前述した通り高速変調には適さないが PDLC として用いることで応答速度の高速化も多少可能だと考える。

表 2.1 PDLC の特徴

	PDLC	TN 型液晶
モード	透過－散乱	吸収率変化
偏光板	不要	必要
最大透過率	80%以上	45%以上
応答速度	数 ms～数十 ms	数十 ms
駆動電圧	数 V 以上	数 V 以下

2-4-2 高分子分散型液晶の素子特性と構造／配向

PDLC の電気光学特性が、構成する液晶組成物や高分子の材料物質（屈折率、誘電率、弾性率）に依存しているのは、TN モードのそれと同様である。しかし、複合体における素子パラメーターとして、液晶層のサイズ、その分布状態、密度、秩序性などにも強く依存している。したがってその製法については、所望の構造と配向秩序性を制御できることが重要である。

本研究で用いた光重合による相分離法での構造制御には、重合前の液晶／プレポリマー溶液の相図から好適な材料構成比が見積もられる。

2-4-3 高分子分散型液晶の散乱パターン

図 2.7 は多重散乱体である PDLC の散乱パターンであり、次式で表される。

$$I_0 = I_t + I_r + I_{fs} + I_{bs} \quad (2.13)$$

ここで、 I_0 、 I_t 、 I_r 、 I_{fs} および I_{bs} はそれぞれ入射光、直接透過光、反射光、前方散乱光および後方散乱光である。PDLC を各種の光変調素子として機能させる場合には、受光角 α 内の透過光成分 I_t と I_{fs} を利用して各種の光変調素子へ応用される。一様な媒質中での I_t は Lambert 則より

$$I_t = I_0 \exp(-\tau) = I_0 \exp(-\mu d) \quad (2.14)$$

の指数関数で表される。ここで、 τ および μ はそれぞれ光学的深さおよび消衰係数を表す。一般に PDLC の場合には、透明な高分子および液晶材料で形成されるため吸収係数は無視でき μ は散乱係数（濁度）となる。このとき PDLC の散乱能を示す光学的深さ τ は、透明率を T とすれば

$$\tau = \mu d = -\ln(T) \quad (2.15)$$

となる[3]。

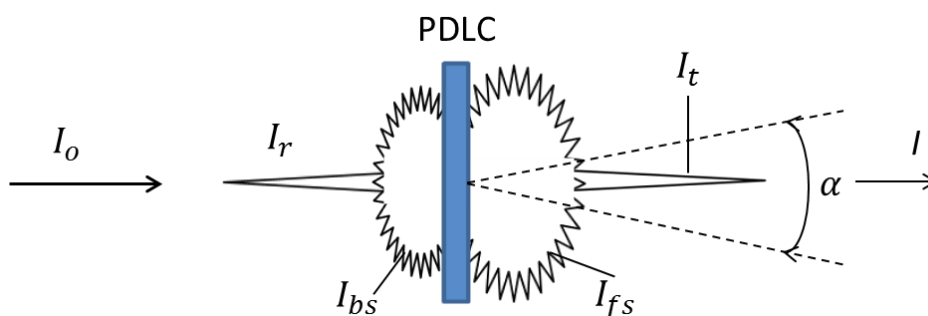


図 2.7 PDLC の散乱パターン

第3章 高分子分散型液晶の作製と光学特性の評価

3-1 はじめに

PDLCは偏光板やラビングを必要としない光散乱に基づく新しい光スイッチングモードである。それ故、液晶のみでは実現できない機能の展開ができるハイブリッド形材料であり、現在、調光ガラスやアクティブスクリーンといった分野にすでに応用されている。

PDLCに関する報告はすでに多くなされているが、ドロップレット型PDLCのドロップレットサイズがその性質に及ぼす影響およびネットワーク型PDLCに関する報告は未だ不十分だと言える。そこで本研究では、PDLCの構造と光学特性の関係を明らかにし、光通信デバイスに応用する際の最適な条件の解明を目的として様々な光学特性の評価を行った。

本章では、PDLCの作製方法及び光学特性の評価の結果を述べる。

3-2 高分子分散型液晶の作製方法

3-2-1 使用した材料について

PDLC は前述した通り、液晶と高分子の複合材料である。本研究に使用した液晶および高分子について述べる。

液晶は低分子ネマティック液晶である 5CB および PCH-5 (共に和光純薬工業株式会社) を用いた。

5CB の化学名は 4-シアノ-4'-ペンチルビフェニルであり、分子構造は図 3.1 である。

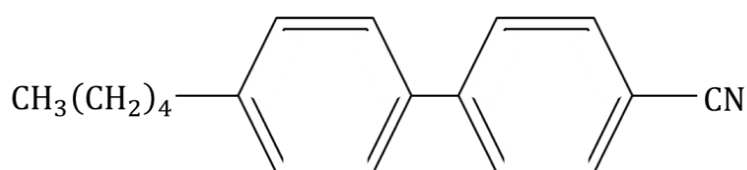


図 3.1 5CB の分子構造

同様に PCH-5 の化学名は *trans*-4-(4-ペンチルシクロヘキシン) ベンズニトリルであり、分子構造は図 3.2 である。

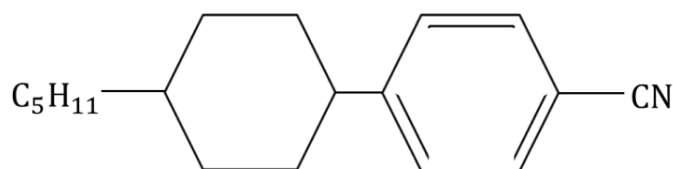


図 3.2 PCH-5 の分子構造

図 3.1 および図 3.2 から明らかなように 5CB および PCH-5 は共にシアノ基 ($-C\equiv N$) を有する。シアノ基はコア部を伸長し、中間相を安定化する剛直な構成単位である。シアノ基は強力な双極子モーメントをもち、この双極子モーメントが分子を逆平行に並ばせるため、規制の強いスメクティック相を不安定化し、ネマティック相を発現させるのが普通である。さらに、片方の末端基に長いアルキル鎖を導入すれば、スメクティック A 相が発現する。また、シアノ基の位置は性質に大きく影響する。長軸方向に存在すると、ネマティック相を安定化し、転移温度を上昇させる。側方方向にあると、スメクティック A 相を安定化するが、転移温度を下げる。シアノ基は液晶のフラグメントとして非常に興味深く、リエントラント相を発現する化合物にはほとんどシアノ基やニトロ基がある。さらに、混合系でスメクティック相を誘起するのもこれらの官能基である。また、シアノ化合物は異なる種類のスメクティック A 相とスメクティック C 相の相転

移を可能にする。

また、大きな永久双極子をもつシアノ基を末端基にすると、分子の長軸方向の誘電率が大きくなり、分子の単軸方向の誘電率との差が大きくなる。分子の誘電率の異方性は、置換基の双極子モーメントが大きいほど、またそのベクトルの方向が分子の長軸方向に近いほど大きな値を示す。末端基としてのシアノ基の導入は、この条件をまさに満たすものである。分子軸方向の陰性が大きくなると、液晶相の熱安定性も高まる。実際にフェニルシクロヘキサン骨格をもつ液晶を比較すると、メトキシ基をシアノ基にすることにより、N-1 転移温度はモノトロピックの 10°C であるのに対し 45°C となり、大幅に液晶相の熱安定性が向上するという報告がある[5]。同様の傾向は、ビスシクロヘキサン骨格でもみられ、メトキシ基がシアノ基に換わることにより N-1 転移温度が大幅に高くなる。

この 2 つの液晶の比較を表 3.1 に示す。ここで相転移温度について、5CB を例に説明する。この結晶 (Cryst.) は 24°C で融けて、ネマティック液晶相 (N) になる。この 24°C という値は単に結晶形に依存するだけであり、融解状態が液晶や中間相ならば、それほど重要ではない。ネマティック相は 35°C で等方性液体に変わる。さらに融点は容易に過冷却されるが、ネマティック相から等方性液体への過程は可逆であり、過冷却状態にならない。このネマティック相では分子が一方向だけ規制されており、35°C という値は等方性液体になる前の分子配列の安定性を示している。このように、ネマティック相は 24°C と 35°C の 2 種の境界温度をもち、低い方は結晶の性質に依存し、高い方はネマティック相特有の性質に依存する。相の種類と高い方の温度は注目すべき性質で、ここで議論する一つの特徴でもある。転移温度は中間相の安定性を示し、相の種類や転移温度自身は個々の分子構造のもつ一つの特徴である。PCH-5 も同様である。

表 3.1 使用した液晶

	5CB	PCH-5
化学名	4-シアノ-4'-ペンチルビフェニル	Trans-4-(4-ペンチルシクロヘキシン)ベンゾニトリル
分子式	C ₁₈ H ₁₉ N	C ₁₈ H ₂₅ N
相転移温度	Cryst. 24°C N 35°C Iso.	Cryst. 30°C N 55°C Iso.
常光屈折率 n _o	1.53	1.49
異常光屈折率 n _e	1.71	1.60
複屈折率 Δn	0.18	0.11

また、高分子としては紫外線硬化型樹脂である Norland Optical Adhesive (NOA) 65 (Norland Products Incorporated) を用いた。NOA65 の屈折率は n=1.52 であり、使用した 2 つの液晶の常光屈折率 n_o と近い値である。よって 2-4 項で述べた理論によ

り、これらの材料を用いることで電界を印加すると透過する PDLC の作製ができると考える。

3-2-2 高分子分散型液晶の作製工程

試料作製の詳細な工程を述べる。

① 液晶と高分子の混合物の作製

3-2-1 項で述べた液晶および高分子の混合物を **HOT PLATE STIRRER**（アズワン株式会社：RSH-1DR）を用いて均等に混ぜるように 3h～5h 回転させる。本研究ではまず 5CB、PCH-5 とともに LC : Polymer を混合比（重量比）3 : 7、5 : 5、7 : 3 で作製し、⑤で紫外光照射後試料に変化が起きた混合比付近で混合比を変えながら混合物を作製する。

② 基板カット・基板洗浄



基板は、透明導電膜として ITO（酸化インジウムスズ : Indium Tin Oxide）が成膜してあるガラス（Luminescence Technology Corp. : 15 Ω 、25×25×0.7 mm）を用いた。このガラスを半分にカットする。その後、基板洗浄を以下の手順で行う。

- ・洗剤を使い、手で擦って洗う。
- ・洗剤をよく流した後、きれいなスポンジでこする。これは洗剤を落とすために行う。
- ・再度よく水道水で流してビーカー中のアセトンにつけ、超音波洗浄を 20 分行う。この際、アセトンが蒸発しないよう、ビーカーにアルミをかぶせ、超音波洗浄を行う。超音波洗浄機には **ULTRASONIC CLEANER**（アズワン株式会社：AUC-06L）を用いた。
- ・アセトンを純粋で洗い流して、ドライオーブン（低温乾燥機、アズワン株式会社：ON-300S）で 100℃、1h 乾かす。

③ ギャップ作製



2 枚にカットされたガラス基板に、スペーサ（ガラスファイバ（住田光学ガラス :

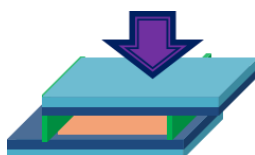
FT-5、Size : 15 μ m) 及び接着剤 (セメダイン株式会社 : CA-185) を用いて一定のギャップを作製する。作製後はクリップで固定し 3h 以上放置する。

④ 液晶と高分子の混合物注入



接着剤硬化後、①で作製した液晶と高分子の混合物をギャップ中に注入する。

⑤ 紫外光照射



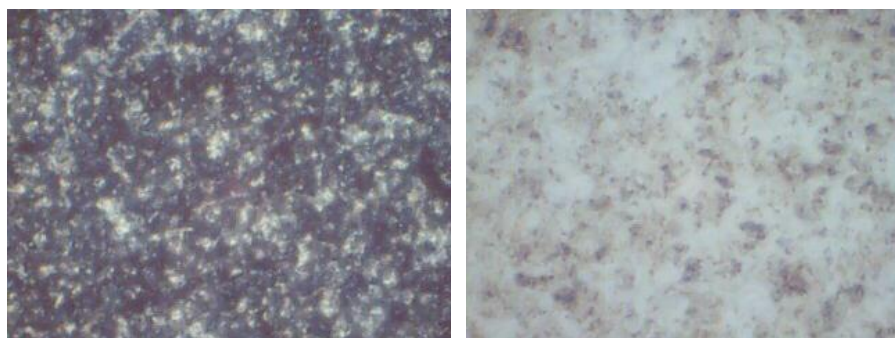
光重合相分離法と呼ばれる方法で PDLC を作製する。これは、低分子液晶と紫外線硬化型樹脂の混合物に紫外光を照射することで、相分離を誘起する方法である。紫外光の照射には ELC-500 (Electro Lite Corporation) を用いた。照射する紫外光は光強度 120 mW/cm² である。紫外光の照射時間およびエネルギー密度を表 3.1 に示す。

表 3.1 紫外光照射時間およびエネルギー密度

照射時間[min]	1	10
エネルギー密度[J/cm ²]	5.4	54

3-3 高分子分散型液晶の構造

上記方法で作製した PDLC の構造を偏光顕微鏡 (Nikon : ECLIPSE E200) を用いて観察した。偏光顕微鏡とは、試料に偏光を照射し、偏光および複屈折特性を観察するために用いられる装置である。観察方法には 2 通りの方法がある。1 つ目はクロスニコル下での観察である。クロスニコルとは光路に偏光子を加え、検光子を差し込んで観察する方法であり、等方性を示す物質は光が透過できず暗域となるが異方性を示す物質は光を透過し明域として観察される。2 つ目の方法はパラニコル下での観察である。パラニコルとはクロスニコルとは逆に偏光子のみで観察する方法であり、等方性を示す物質は光を透過し明域として、異方性を示す物質は光が透過できず暗域となる。図 3.3 は等方性および異方性を有する同じ物質をクロスニコルおよびパラニコルで観察した結果である。



[a]

[b]

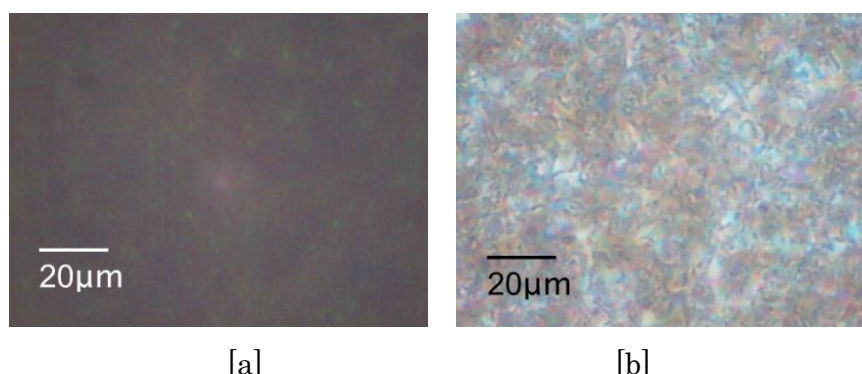
図 3.3 偏光顕微鏡での観察の様子

[a] クロスニコル [b] パラニコル

3-3-1 液晶 5CB を用いた試料の構造

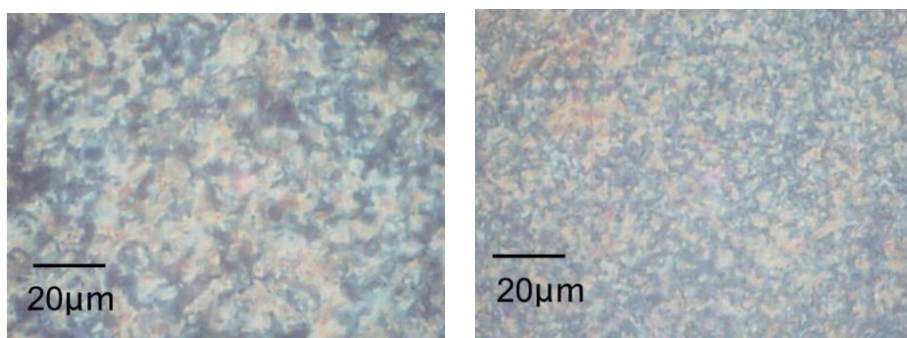
まず液晶 5CB を用いた試料の観察結果から述べる。図 3.4 は液晶 5CB を 80wt%用いて作製した試料の構造である。光路に偏光子に加え検光子を差し込むクロスニコル下で観察した。図 3.4[a]は紫外光を照射する前の構造であり、全体が等方性を示す暗い領域である。つまり、液晶と高分子は完全に混ざっていることがわかる。対して紫外光を 10 分間照射した図 3.4[b]では、異方性を示す明るい領域が形成された。この明るい領域は液晶領域であることが推察できる。このことから、液晶相と高分子相の分離が生じたことが推察され、PDLC の作製に成功したと言えると考えられる。

最初に作製した混合比では 5CB が 30wt%および 50wt%では構造に変化は見られず、70wt%の試料でのみ変化が見られた。この結果をもとにさらに 5CB が 60wt%および 80wt%の試料を作製した。その結果、60wt%の試料では構造の変化は見られず、80wt%の試料では図 3.1 の変化が見られた。よって、液晶 5CB と高分子 NOA65 を用い、本実験の条件で PDLC の作製を試みた場合、60wt%以下の試料では構造の変化は観測できず、70wt%以上で上記したような構造の変化を観測できたといえると。これにより、5CB が 70wt%以上では PDLC の作製に成功したと言えると考えられる。



[a] [b]
図 3.4 偏光顕微鏡による観察結果
[a] 紫外光照射前 [b] 紫外光 10 分照射

次に、混合比による構造の違いを観察した。図 3.5[a]は 5CB を 80wt%用いて作製した試料の構造である。対して、図 3.5[b]は 5CB を 70wt%用いて作製した試料である。図 3.5[a]と図 3.5[b]には暗域の広さなど構造の違いが見られる。これにより、混合比によって PDLC の構造が変化することも考えられる。



[a]

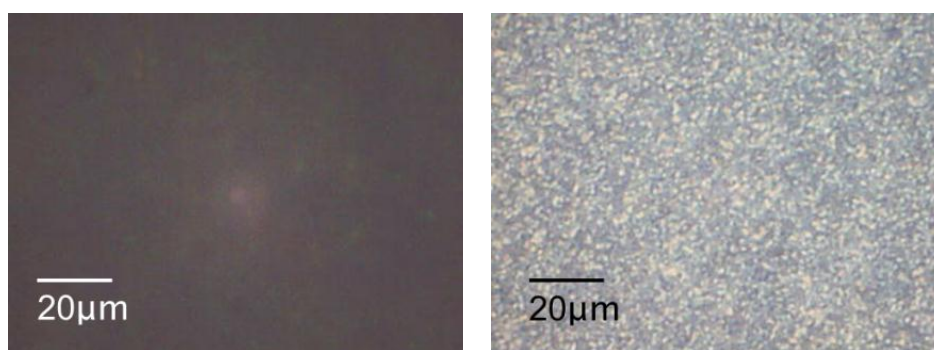
[b]

図 3.5 混合比による構造の変化

[a] 5CB が 80wt% [b] 5CB が 70wt%

3-3-2 液晶 PCH-5 を用いた試料の構造

続いて、液晶 PCH-5 を用いた試料の構造の観察を行った。図 3.6 は液晶 PCH-5 が 60wt% の試料の構造である。5CB を用いた試料の結果同様に図 3.6[a] では全体が等方性を示す暗い領域であったのに対し、図 3.6[b] では異方性を示す明るい領域が形成された。これにより、PCH-5 でも PDLC の作製に成功したと言える。最初に作製した条件では PCH-5 が 30wt% の試料では構造に変化が見られず、50wt% および 70wt% の試料で構造に変化が見られた。そこからさらに PCH-5 が 40wt%、60wt% の試料を作製したが、40wt% の試料では変化が見られず、60wt% の試料では変化が観測できた。これにより液晶として PCH-5、高分子として NOA65 を用い、本研究の条件 PDLC を作製した場合、PCH-5 が 50wt% 以上で PDLC の作製が可能であると考えられる。



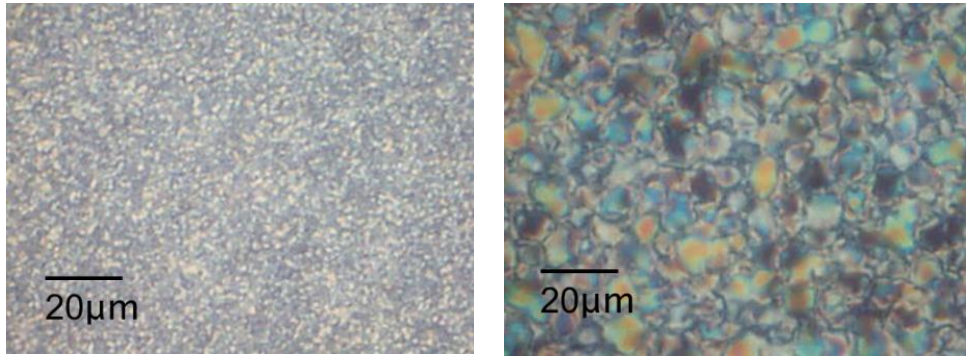
[a]

[b]

図 3.6 偏光顕微鏡による観察結果

[a] 紫外光照射前 [b] 紫外光 10 分照射

次に、混合比による構造の違いを観察した。図 3.7[a] は PCH-5 が 60wt% の試料の構造である。対して、図 3.7[b] は PCH-5 が 80wt% の試料の構造である。5CB を用いた試料同様に図 3.7[a] と図 3.7[b] には構造の違いが見られる。これにより、PCH-5 を用いた場合も混合比によって構造に変化が生じると考えられる。

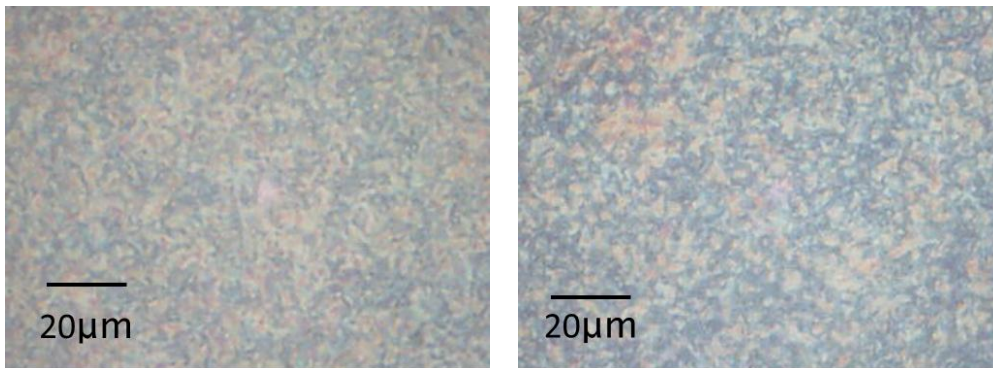


[a] [b]

図 3.7 混合比による構造の変化

[a] PCH-5 が 60wt% [b] PCH-5 が 80wt%

また、5CB および PCH-5 のそれぞれに混合比に対して照射時間 1 分と照射時間 10 分の試料を作製したが、構造に大きな変化は見られなかった。図 3.8 は 5CB が 70wt% の試料での照射時間の変化による構造の変化の様子である。



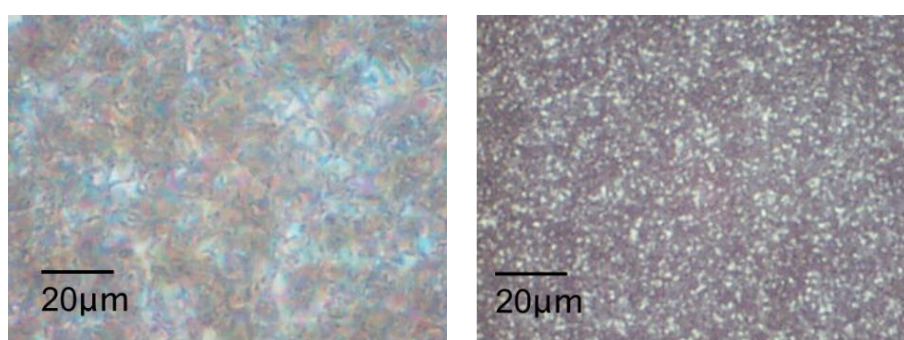
[a] [b]

図 3.8 照射時間による構造の変化

[a] 照射時間 1 分 [b] 照射時間 10 分

3-3-3 ドロップレット型とネットワーク型

図 3.9 は液晶 5CB を用いた試料と液晶 PCH-5 を用いた試料の構造の観察結果である。図 3.9[a] は 5CB を用いた PDLC の構造である。PDLC は網目構造の高分子中に液晶を充填された構造のネットワーク型のものである。図 3.9[b] の PDLC は液晶小滴が高分子中に分散された構造のドロップレット型である[10]。これにより、用いる液晶により PDLC の構造に変化が生じることがわかった。また、5CB を用いた場合はネットワーク型 PDLC が、PCH-5 を用いた場合はドロップレット型 PDLC が作製できることもわかった。



[a] [b]

図 3.9 PDLC の構造の観察結果

[a] 5CB を用いた PDLC [b] PCH-5 を用いた PDLC

混合比によって構造に変化が生じることにはすでに述べたが、ドロップレット型の PDLC の作製に成功した PCH-5 を用いた試料について、混合比によるドロップレットのサイズを測定した。ドロップレットのサイズは撮影した構造の中で最も大きいドロップレットの大きさを測定した (パラニコール下での結果を測定)。その結果を図 3.10 に示す。これから、PCH-5 の割合が増えるほどドロップレットサイズが大きくなることがわかった。また、照射時間 1 分と 10 分では 10 分の方がドロップレットサイズが大きくなる傾向も見られたが、これは誤差の範囲であると考えられる。

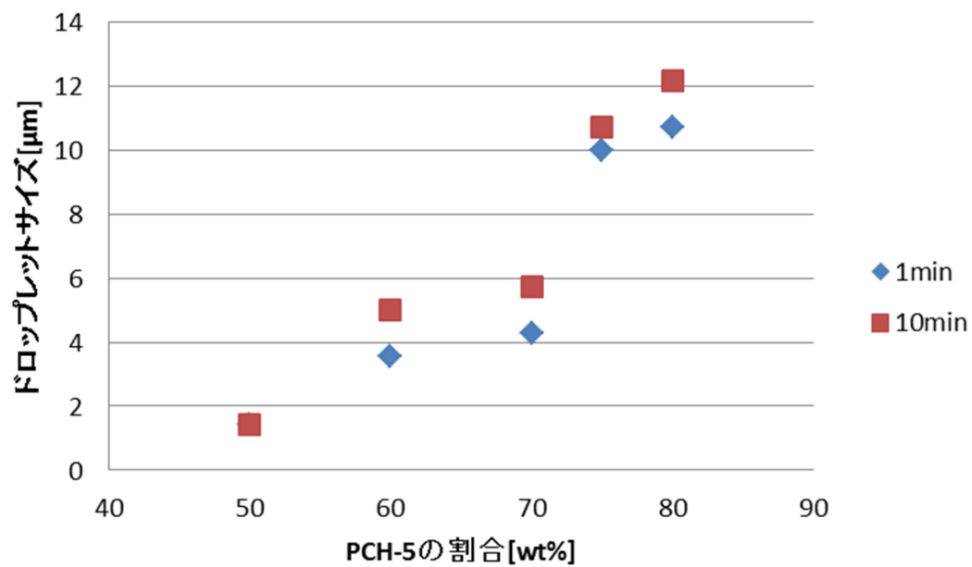


図 3.10 液晶の割合とドロップレットサイズの関係

以下実験に用いた PDLC の作製に成功した試料の作製条件を以下にまとめる。液晶として 5CB を用いたものでは 5CB の割合が 70wt% および 80wt%、液晶として PCH-5 を用いたものでは PCH-5 の割合が 50wt%、60wt%、70wt%、75wt%、80wt% で PDLC の作製に成功した。紫外光照射時間はすべての試料において 1 分および 10 分である。

3-4 高分子分散型液晶の光学評価

作製した試料についてそれぞれ光学特性の評価を行った。

3-4-1 測定系

光学特性の評価に用いた測定系を図 3.11 に示す。

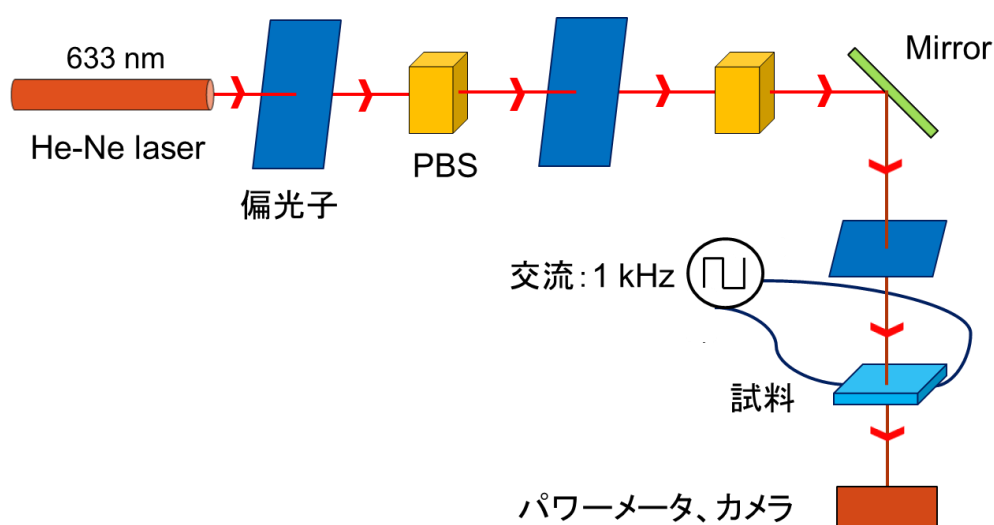
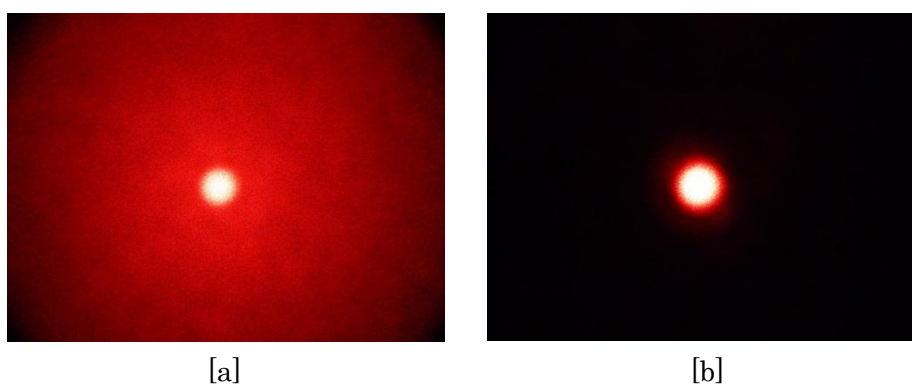


図 3.11 測定系

光源としては波長 633nm の He-Ne レーザーを用いた。光源からの光を偏光子などに通したのち、試料に入射する。ファンクション・ジェネレータ/任意波形発生器 (Agilent Technologies : Agilent 33210A) を高速高電圧アンプ (東陽テクニカ : SINGLE-CHANNEL HIGH-VOLTAGE WIDEBAND AMPLIFIER 9100A) と接続し電圧を増幅させる。これを試料に接続している。電界を印加する際は、波長 1kHz の矩形波とする。これは液晶分子が 1 kHz であれば交流の切り替えに反応できないためである。最後に試料を透過した光をパワーメータやカメラなどを用いて観測する。

3-4-2 散乱の観察

5CB を 70wt%用いた試料に波長 633nm のレーザー光を入射した際の透過光のプロファイルをカメラを用いて撮影した。それを図 3.12 に示す。図 3.12[a]の散乱が電圧を印加した図 3.12[b]ではほぼおさまっている。よって印加電圧により散乱の度合いに変化が生じることがわかった。これにより、電圧に依存して液晶の分子配向が変化していることが推察される。同様の結果が PDLC の作製に成功したすべての試料において観察できた。この結果により、PDLC を用いることで、電圧制御型の可変光アッテネーターが実現できると考えられる。



[a]

[b]

図 3.12 PDLC の散乱光の様子

[a] 電界なし [b] 20Vp-p の電圧印加

3-4-3 透過率特性の評価

次にパワーメータを用いて透過率の測定を行った。パワーメーターと試料の距離はできるだけ近づけ、1 cm 程度とした。図 3.13 および図 3.14 に液晶 5CB を用いた試料の透過率特性の結果を示す。

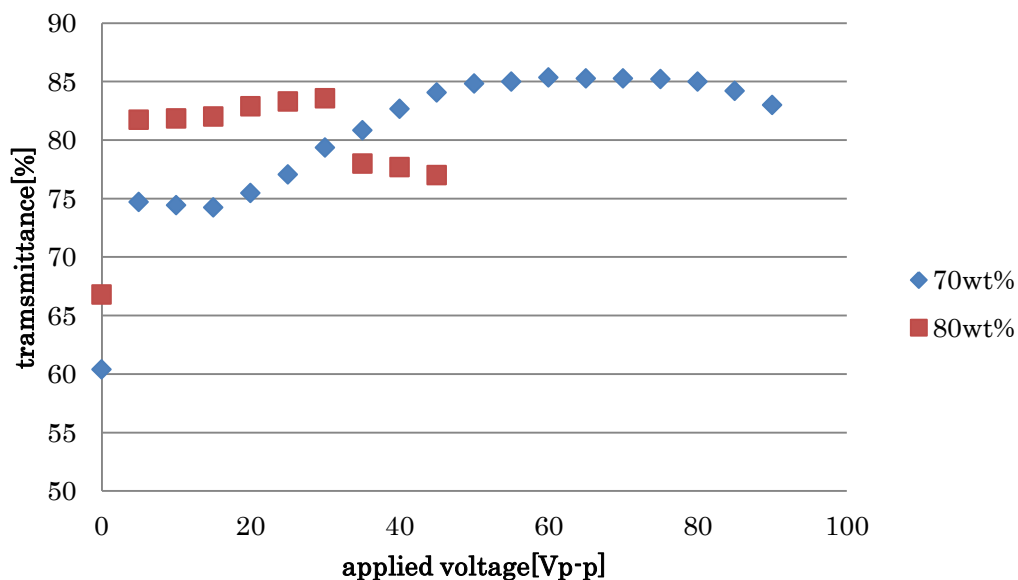


図 3.13 紫外光照射時間 1 分の試料の透過率特性

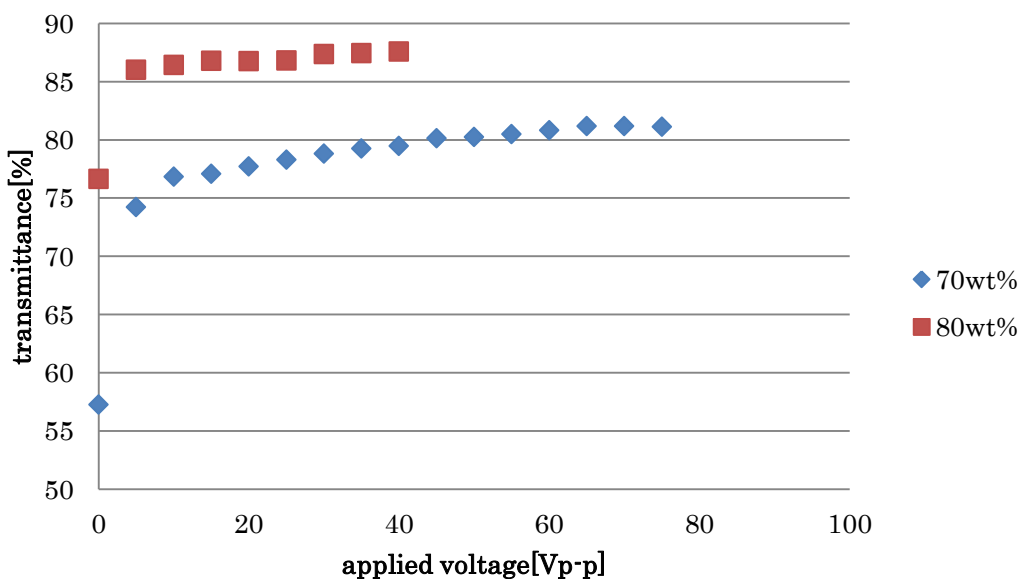


図 3.14 紫外光照射時間 10 分の試料の透過率特性

この2つのグラフから照射時間が1分、10分双方で液晶5CBが80wt%の試料の方が透過率が高くなると推察できた。図3.13の印加電圧35V以上では試料が高電圧により破損し正しい結果が得られなかったと考える。

次に、液晶PCH-5を用いた試料の透過率特性の結果を図3.15および図3.16に示す。

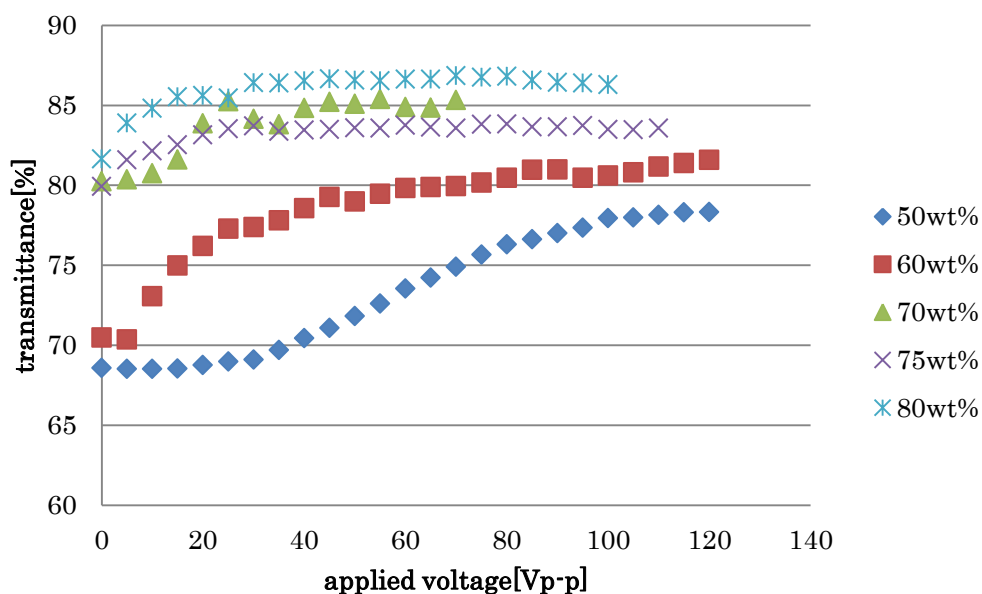


図 3.15 照射時間 1 分の試料の透過率特性

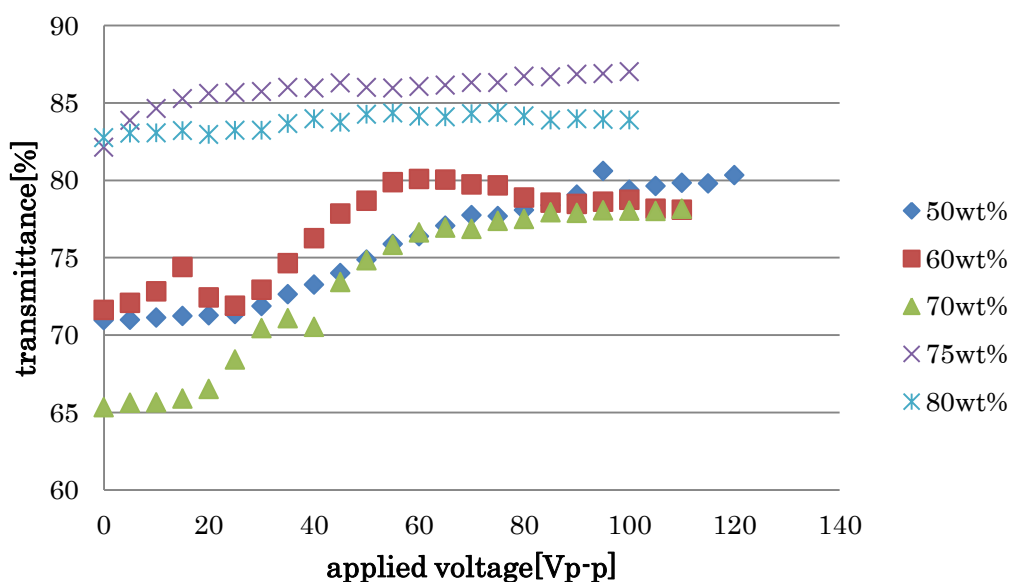


図 3.16 紫外光照射時間 10 分の試料の透過率特性

この2つのグラフから5CBと同様に液晶の割合が大きいほど透過率が高くなる傾向があると推察した。

図3.17に液晶が70wt%および80wt%、照射時間10分の試料における透過率特性のみのグラフを示す。

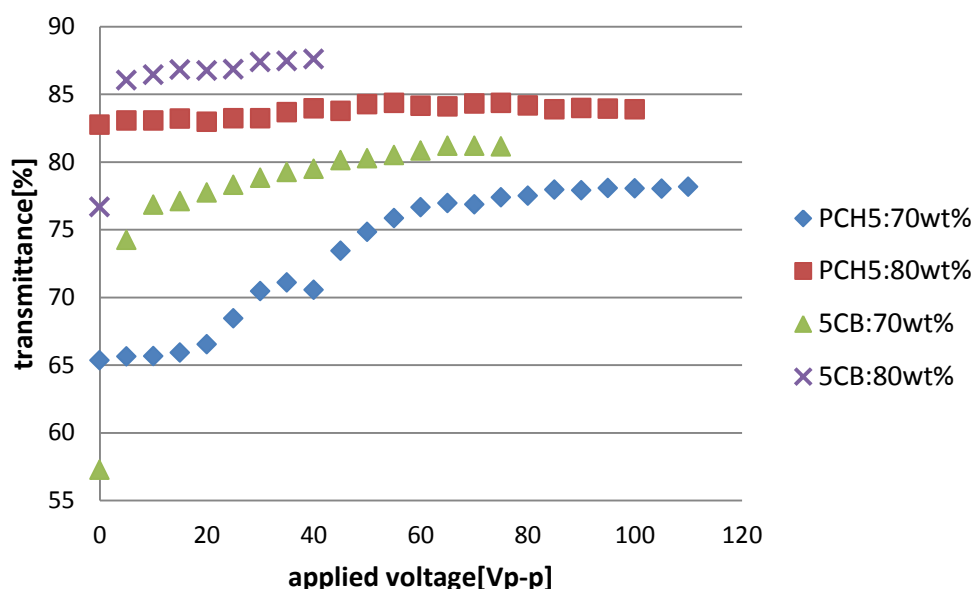


図 3.17 照射時間 10 分の透過率特性

これから5CBを用いた試料はPCH-5を用いた試料よりも駆動電圧が小さく、また電圧印加前後での透過率の差が大きいことがわかった。これはすなわち、5CBを用いた試料の方がPCH-5を用いた試料よりも消光比が大きいことを意味する。

消光比 (extinction ratio) とは、光の切り替え (スイッチ) にともなう、スイッチが on の状態と off の状態との光強度の比のことである。つまり、入力端子 I から光を入射させ、出力端子から光を出射させる光スイッチにおいて、光量 P_{01} の光を入射させ出力端子 O から光を出射させる状態の場合の出力端子 O からの出射光量を P_1 とし、光量 P_{02} の光を入射させ出力端子 O から出射させない状態にもかかわらず出力端子 O から出射してしまうを光量 P_2 とした場合の P_1/P_{01} と P_2/P_{02} の比である。消光比を dB で表す場合は

$$-10 \log \frac{(P_2/P_{02})}{(P_1/P_{01})} \quad [\text{dB}] \quad (3.1)$$

となる。光スイッチに用いる場合、消光比は大きいほど好ましい。

本研究で作製した試料では消光比は 5CB が 70wt% で紫外光照射時間 10 分の試料の結果が最も大きく、およそ 1.5dB であった。光スイッチに応用するには 15~20dB 以上は必要であるので大きな改善が必要であるといえる。この方法についての考察は下記する。また、紫外光照射時間による消光比の結果に規則性はなかった。

次に、液晶として 5CB を用いた試料が PCH-5 を用いた試料よりも消光比が大きくなったことについて考察する。3-2-1 項で説明した液晶および高分子の屈折率に注目する。5CB および PCH-5 の屈折率が $n_o < n_e$ であることから、無電界の状態では液晶領域の屈折率 n_{LC} は、 $n_o < n_{LC} < n_e$ であるといえる。PDLC の散乱は液晶領域と高分子領域の屈折率の差によって起こることは 2-4 項において説明したが、つまり液晶の屈折率と高分子の屈折率の差が大きいくほど散乱度合いは大きくなり、無電界の状態での透過率は小さくなると推察される。また、電界を印加することで液晶領域の液晶分子の配向を揃え、液晶領域と高分子領域の屈折率をほぼ等しくすることで入射光の透過を可能にしている。つまり、液晶の常光屈折率 n_o の値が高分子の屈折率 n に近いほど電界を印加した際の透過率は大きくなると推察される。よって、消光比の大きい PDLC を作製するには液晶の常光屈折率 n_o と高分子の屈折率 n の値ができる限り近く、複屈折率ができる限り大きいものを材料に選ぶ必要があると考えられる。以下で本研究で用いた材料についてこの考察が当てはまるか検討する。

まず液晶の常光屈折率と高分子の屈折率の比較を行う。

・ 5CB と NOA65

$$|n_o - n| = 0.01$$

・ PCH-5 と NOA65

$$|n_o - n| = 0.03$$

よって、5CB を用いた場合の方が電圧印加の状態での透過率は高くなるといえる。これは測定結果と同様の結果であるといえる。

次に液晶の複屈折率の比較を行うと 5CB の複屈折率 $\Delta n = 0.18$ であるのに対し、PCH-5 の複屈折率 $\Delta n = 0.11$ であり、複屈折率は 5CB の方が大きい。よって、5CB を用いた場合の方が無電界の状態では透過率が低くなるといえる。さらに 5CB と NOA65 の比較では $n < n_o < n_{LC} < n_e$ であるのに対し、PCH-5 と NOA65 の比較では $n_o < n, n_{LC} < n_e$ となる。つまり、 n と n_{LC} が近い値をとる。これにより本研究での PCH-5 を 80wt% 用いた試料のように消光比が非常に低くなってしまうと推察できる。以上の結果から、消光比を向上させるための液晶および高分子の条件を整理する。

まず電界印加時の透過率を向上させるために液晶の常光屈折率と高分子の屈折率は等しい物を選ぶ。本研究の結果から差は 0.01 以下が好ましいと考える。次に無電界の状態ではできる限り透過率を低くしたい。そのために、複屈折率の大きい液晶を材料として選ぶ必要があると考える。また、ラビングという手法を用いて、無電界状態で液晶領域と高分子領域の屈折率差を大きくする方法も有効であると考えられる。ラビング法につ

いては付録で詳しく述べるが、簡単に説明すると PVA（ポリビニルアルコール：
polyvinyl alcohol）膜のような配向膜を ITO 成膜ガラスの上に成膜し、その膜表面を布
などでこすることで液晶分子を配向させる手法である。一方向に膜表面を擦ることで細
かい溝が形成され、その溝に沿って液晶分子が配向するといわれているが、布で擦るこ
とによって生じる静電気の影響で配向するともいわれているおり、原因は定かではない。

3-4-4 応答速度測定

それぞれの試料において 20 Vp-p の交流電圧を印加した際の応答速度の測定を行った。液晶は高速変調には適さないが、光通信デバイスに応用する上では、少しでも速度が速い方が好ましいといえる。測定には上記の測定系の他にオシロスコープ（テクトロニクス：TDS1001B）を用いた。任意波形発生器とパワーメータをオシロスコープに接続し、その波形を同一画面に表示する。そして電界を印加した時間と光強度の変化が起きた時間の差により測定した。パワーメータの値は数値のぶれが大きかったので3点移動平均を計算した。3点移動平均は以下の式で定義される。

$$y(i) = \frac{1}{N} \sum_{j=i-(N-1)}^i x(j) \quad (3.2)$$

図 3.18 に PCH-5 を用いた試料の応答速度をドロップレットサイズの関係を示す。

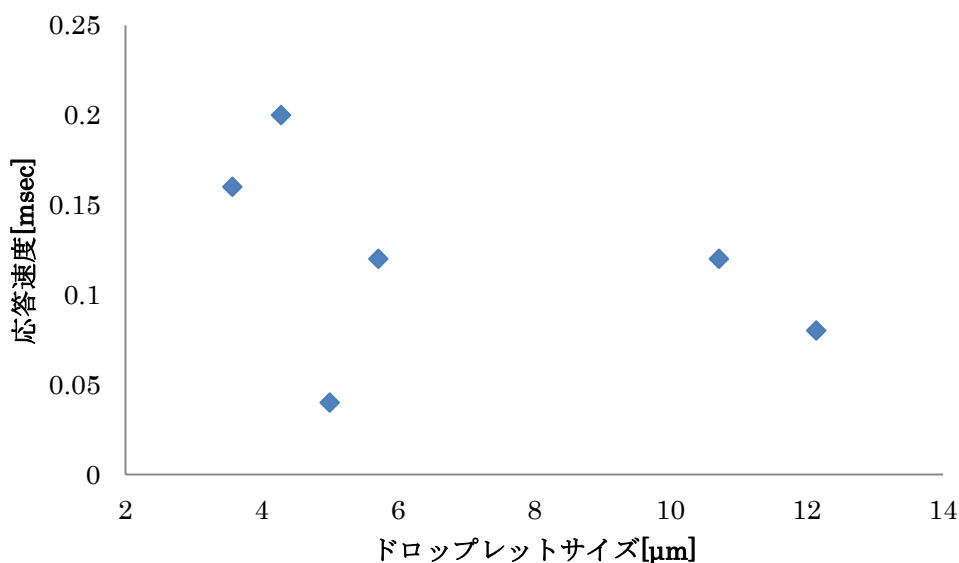


図 3.18 ドロップレットサイズと応答速度

このグラフからは応答速度とドロップレットサイズには相関関係はないといえる。しかし、2-3-3 項(2.12)式から応答速度は液晶領域の大きさによって決まる。このため、ドロップレットサイズと応答速度には相関関係が存在するはずであると考えられる。よって、本研究結果には誤りがあると考察した。

こういった結果になった原因として、測定の正確性が足りないためだと考える。まず測定にパワーメータを用いたが、パワーメータでは詳細な応答時間の測定が難しい。また、パワーメータの値のぶれにより測定値を3点移動平均したが、数 msec で値が大き

く変わる応答速度の測定には不向きであると考えた。今後、こういった点を改良した測定方法を探索する必要があると考える。

次に表 3.2 に測定した試料すべての応答速度を示す。上の実験から減った試料に関しては高電圧印加により破損してしまったため測定できなかった。

表 3.2 応答速度

液晶	液晶の割合 [wt%]	紫外光照射時間 [min]	応答速度 [msec]
PCH-5	60	1	0.16
		10	0.04
	70	1	0.2
		10	0.12
	75	10	0.12
	80	10	0.08
5CB	70	1	0.52
		10	0.2
	80	1	0.48
		10	0.28

この表より、応答速度は 5CB を用いた場合より PCH-5 を用いた場合の方が全体的に速くなったことがわかった。これは、ドロップレット型 PDLC である PCH-5 を用いた試料の方がネットワーク型 PDLC の 5CB を用いた試料よりも液晶領域が小さいためだと考える。またこの結果から、紫外光照射時間と応答速度には相関関係はないと推察できる。

また表 2.1 から PDLC の応答速度は数 msec～数十 msec である。今回の実験結果では作製したすべての PDLC でこの値を下回る速度を実現できたと考える。

3-5 まとめ

液晶と高分子の複合材料である高分子分散型液晶 (PDLC) の作製条件、構造、および光学特性の解明を目的として、実際に PDLC を作製し光学特性の評価を行った。

PDLC の作製には光重合相分離法を採用した。また、材料としては液晶にはネマティック液晶 5CB およびネマティック液晶 PCH-5、高分子には NOA65 を用いた。結果、5CB が 70wt%以上、PCH-5 が 50wt%以上で PDLC の作製に成功した。作製した PDLC は 5CB を用いたものはネットワーク型、PCH-5 を用いたものはドロップレット型の構造を示し、混合比でも構造の違いが起こった。

作製した試料は電界印加により散乱度合いを変化させることができた。これにより PDLC は可変光アッテネーターへの応用が可能であるといえる。また、透過率特性を評価し、PCH-5 を用いた PDLC よりも 5CB を用いた PDLC の方が透過率の面では光スイッチに適していることが推察できた。しかし消光比は光スイッチに応用するには低すぎる値となってしまった。今後の改善が必要であるといえる。次に応答速度の測定を行った。その結果、5CB および PCH-5 の作製したすべての PDLC で数 msec 以下の応答速度を実現できた。また、ネットワーク型の 5CB を用いた PDLC よりもドロップレット型である PCH-5 を用いた PDLC の方が応答速度が速くなる傾向が見られた。よって、応答速度の面では 5CB を用いた PDLC よりも PCH-5 を用いた PDLC の方が光スイッチに適していると推察した。

今後、ドロップレット型であり大きな複屈折率を実現できる材料の探索などを試みる。

第4章 結言

本研究室では、液晶の性質に注目し、低電力消費、低電圧駆動、小型化などを実現する光通信用デバイスへの応用を検討している。そのため過去、液晶を用いた光導波路や波長可変フィルタの作製を行ってきた。本研究では、液晶のみでは実現できない機能を有する高分子分散型液晶 (PDLC) の作製を試み、その構造と光学特性の関係を定量的に評価することによって、光スイッチ、可変光アッテネーターといった光通信用デバイスへ応用する際の最適な条件の解明を目的とした。

第1章では、本研究の背景と目的について述べた。

第2章では、液晶について、特に本研究で用いた低分子ネマティック液晶について述べた。また、高分子分散型液晶の原理について述べた。

第3章では、高分子分散型液晶の作製方法と光学特性の評価について述べた。PDLCの作製に用いる材料は、液晶としては5CB (4-シアノ-4'-ペンチルビフェニル) およびPCH-5 (trans-4-(4-ペンチルシクロヘキシン)ベンゾニトリル) を、高分子としては紫外線硬化型樹脂NOA65を用いた。これらの材料を特定の混合比で混ぜ、光重合相分離法を用いて液晶相と高分子相の相分離を誘起することによってPDLCの作製に成功した。混合比としては5CBは70wt%以上、PCH-5は50wt%以上でPDLCの作製が可能であることがわかった。

作製したPDLCに対して偏光顕微鏡を用いてその構造の観察を行った。5CBを用いたPDLCでは網目構造の高分子中に液晶が充填された構造のネットワーク型のPDLCの作製に成功した。PCH-5を用いたPDLCでは液晶小滴が高分子中に分散された構造のドロップレット型のPDLCの作製に成功した。また、混合比により構造の変化を双方の液晶を用いたPDLCで観察した。特にドロップレット型のPDLCでは液晶の割合を増やすとドロップレットサイズが大きくなることを確認した。

作製したPDLCに対して波長633 nmの光を入射し散乱の様子の観察、透過率特性の評価、応答速度の測定を行った。散乱の様子の観察では、無電界の状態では入射した光は散乱してしまったが、電界を印加すると散乱の度合いが変化し、ほぼ透過するようになった。これにより、PDLCを応用する電界制御型の可変光アッテネーターの作製が可能であるといえる。

透過率特性では、5CBを用いたPDLCの方がPCH-5を用いたPDLCよりも光スイッチに応用するには適した結果を示すことを確認した。これは液晶と高分子の屈折率差や、液晶の複屈折率によるものであると考えた。また、消光比は最大のもので1.5dB程度であり、光スイッチに応用するには大きく劣る結果となった。今後、消光比の改善のため、ラビングを行うことや材料の選択を考えなおす必要があると考える。また、測定位置による透過率特性の変化の観測の必要があるとも考える。

応答速度の測定では、PCH-5を用いたPDLCの方が5CBを用いたPDLCよりも速い速度が得られた。これは、液晶の応答速度がギャップに依存し、ギャップを狭くするほど速くなることによると考える。ドロップレット型のPDLCはネットワーク型のPDLCよりも液晶領域が小さくなるため、ギャップを狭めることと同様の結果が得られると考察した。また、これによりドロップレットサイズの大きさが小さいほど応答速度が速くなることが予想されたが、本研究では相関関係が得られなかった。これは測定系の影響であると考え、今後はより性格な測定方法を探索する必要があると考える。

謝辞

本研究を行うにあたり、的確で丁寧なご助言、ご指導をして頂き、充実した研究環境を与えてくださった花泉修教授に心から感謝いたします。また実験を通して様々な知識を身につけさせてくださり、発表に関してもご指導頂き大変感謝しております。

本研究を行うにあたり、基本的な知識を身につけて下さり、丁寧にご指導をして頂き、的確なご助言をして下さった三浦健太准教授に心から感謝いたします。

本論文の作成に当たり、お忙しい中審査をしてくださった、高橋佳孝准教授に感謝いたします。

本研究を行うにあたり、理論から実際のサンプル作製方法までご教授くださった長岡技術科学大学の佐々木友之助教に心より感謝いたします。多くの資料をご提供いただき、液晶について学びながら実験を進めることができました。

本研究を行うにあたり、実験装置部品の工作など様々な要望に応じてくださった野口克也技術専門職員研究に心から感謝しております。

日々の研究を行うにあたり、実験のサポートをして下さった修士2年のサラージャービンティアブドル カリム氏、修士1年のインタングジャズワ二氏、学部4年の矢内航司氏に心より感謝いたします。

本研究を行うあたり、共に研究に打ち込み、研究生活や学生生活を有意義なものにしてくださった、花泉研究室の緒先輩方、同期院生、後輩の皆さんに心より感謝いたします。

最後に学生生活が有意義になるよう陰で支えてくれた両親に心から感謝いたします。

本研究は多くの方のご助言・ご指導のもとなされたものであり、様々な面でお貸し頂いたすべての方に心から感謝いたします。

参考文献

- [1] 舛林成和編 「液晶材料」 講談社 pp.1-5
- [2] IT用語辞典 e-Words <http://e-words.jp>
- [3] 菊池宏、藤掛英夫、河北真宏、滝沢國治「高分子／液晶複合膜における膜構造と消衰係数の関係」
- [4] 中田一郎、堀文一著 「液晶の製法と応用」 幸書房 pp.2-15
- [5] 液晶便覧編集委員会編 「液晶便覧」 丸善株式会社
- [6] 折原宏著「材料学シリーズ 液晶の物理」 株式会社内田老鶴圃 pp.15-17
- [7] 竹添秀男、渡辺順次著 「物性科学入門シリーズ 液晶・高分子入門」 株式会社裳華房
- [8] 長谷川雅樹、IDW'07 速報[液晶関連]、国際会議速報 H19-No.18(2007)
- [9] 松川文雄編著 「ディスプレイデバイス」 森北出版会社 pp.45
- [10] H.Kikuchi, H.Fujikake, M.Kawakita, and K.Takizawa, "Light Extinction Characteristics of Polymer Dispersed Liquid Crystal Films," IEIC Technical Report, **99**, 663(2000).

付録 ラビング法

PDLCの消光比向上のために提案したラビング法について述べる。液晶の配向方法としてもっとも広く用いられているのがラビング法である。ラビング法では、液晶セル基板を直接、または基板上に設けた配向膜を、毛足の長い布などで一方向に擦る“ラビングする”ことにより液晶への配向能力を得ている。大面積基板の配向処理が短時間に行え、かつ全面に均一な面内配向（一軸配向）を得ることができる。また、配向膜材料とラビング条件により、配向膜表面に対する液晶分子の立ち上がり方向と角度（プレチルト角）を制御できるのも特徴の1つである。

(i) ラビング法の配向機構

ラビング法による液晶配向には、基板面内の配向方向（一軸方向）とプレチルトの2つの性質があり、おのこの以下のように配向機構が解析されている。

- (1) 一軸配向性：配向基板として、基板のみ、または無機物の薄膜を設けた基板を選択し、その上を布またはダイヤモンドペーストなどでラビングすることで一軸配向が得られることが知られている。この場合、①微細な溝形成により液晶分子が配向する。または、②基板表面の付着物がラビングにより一定方向に揃えられ、それに沿って液晶分子が配向すると考えられている。一般に配向強度は弱く、熱を与えることにより配向は簡単に崩れることもあり液晶デバイスには用いられない。

ポリビニルアルコール（PVA）、ポリアミド（PI）などの高分子膜を塗布した基板上を綿布、レーヨン布などでラビングした場合の液晶配向は均一性が高く、熱的にも安定である。工業的には、耐熱性、科学的安定性、液晶の配向性などからPIが一般に用いられている。ラビング処理した高分子膜上の液晶の配向機構としては、①微細な溝構造上に液晶分子をおいた場合の弾性ひずみ効果と、②高分子鎖の一軸延伸効果が考えられる（図4.1）。

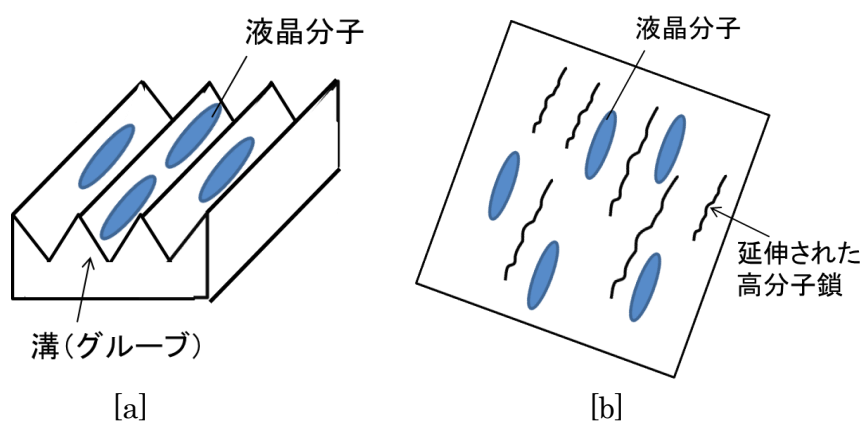


図 4.1 ラビング法による一軸配向機構

[a] 溝による配向 [b] 高分子の延伸による配向

この2つの効果のうち、液晶配向については一軸延伸効果が支配的とされている。これは、配向膜高分子材料によりラビング方向と配向方向が大きく変化する実験事実でも支持されている。たとえば、ポリスチレンを配向膜とした場合、ラビング方向とは直交する方向に液晶は配向する。また、ラビングによって配向膜高分子自体が延伸配向していることが、配向膜の複屈折測定の結果から確認されている。代表的なPI配向膜について、ラビングによって発生した複屈折の測定結果を図4.2に示す。図中の円は複屈折の大きさを示し、円中の棒は遅相軸を示す。ラビングにより複屈折が誘起されかつ遅相軸の方向もそろっており、ラビングにより配向膜が強く延伸されていることがわかる。

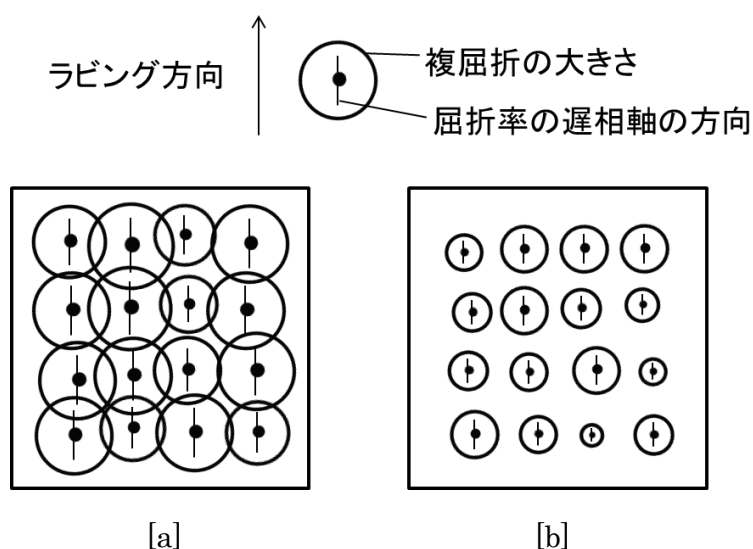


図 4.2 ラビング処理膜の複屈折特性

[a] 強いラビング処理膜 [b] 弱いラビング処理膜

以上のように、ラビングによる液晶配向は高分子配向膜の延伸による効果が大きいと考えることができるが、ラビングした配向膜表面のAFM観察などでは微細な水土構造も認められており、溝の果たす役割も否定し得ない。

(2) プレチルト角：ラビングしたPIなどの高分子膜上では、液晶分子は、高分子材料、液晶材料とラビング条件により、一定方向に一定角度で立ち上がった状態で配向する(図4.3)。電界、磁界を印加しない状態での配向膜と液晶分子の間の立ち上がり角度をプレチルト角という。プレチルト角は、液晶表示素子の表示不良を防止する手段として重要な意味をもつ。液晶分子の基板からの立ち上がり角度(傾き角)を電圧で制御する表示では、立ち上がり方向の異なる領域の境界に液晶配列の不連続部(チルトリバー)が発生し、表示不良となって視認されてしまう。液晶のね

じれ角（ツイスト角）を 180 度～360 度と大きくとったスーパーツイストネマティック（STN）モードにおいては、プレチルト角を十分に大きくした条件でないとねじれ状態を安定に保持することはできない。そこで、STN モードではプレチルト角の大きな配向膜材料が必要となる。

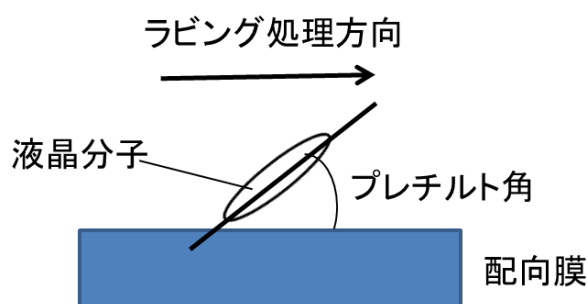


図 4.3 プレチルト角

また、プレチルト角は電気光学特性に対しても影響をもつ。プレチルト角が高い状態は液晶分子が立ち上がりやすい状態ととらえることもでき、液晶の駆動電圧（しきい値電圧）は低くなる。したがって、プレチルト角が異なる領域が存在した場合、とくに中間調表示状態で輝度むらが生じるなどの不良が視認されることがある。

配向膜上でのプレチルト角発現のメカニズムについては、表面形状の効果と膜の延伸の効果の両方、さらに膜の表面張力の影響が考えられている。液晶分子の配向膜に対する配向は、一般に式（4.1）のように区分されており、表面張力の大小 n より水平配向と垂直配向に配向がわかる。

$$\begin{aligned} \gamma_S > \gamma_L &: \text{水平配向} \\ \gamma_S < \gamma_L &: \text{垂直配向} \end{aligned} \quad (4.1)$$

ここで γ_S は配向膜の臨界表面張力、 γ_L は液晶の表面張力である。ただし、この関係は水平、垂直の 2 種類の配向のうちどちらが発現するかの大まかな傾向を表しているもので例外も少なくない。さらに立ち上がり方向の異方性についても説明できず、プレチルト角の発現はこの表面張力の関係だけでは理解することはできない。そこでプレチルト角発現に関しても、膜の形状と延伸の効果が重要と考えられる。膜の延伸については、ラビングにより現れる異方性についてさまざまな計測がなされ、プレチルト角が発現するように斜め方向に膜が延伸されるという結果も得られている（図 4.4）。

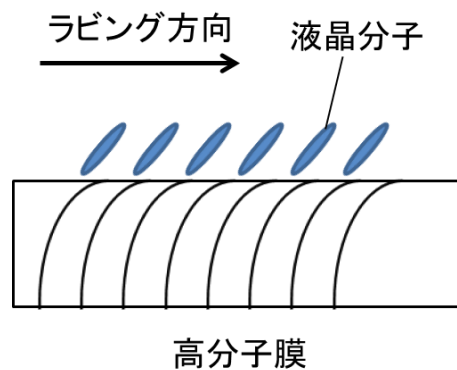


図 4.4 高分子膜の延伸によるプレチルト角発見モデル

さらに、ポリイミド配向膜ではイミド基をつなぐ炭素原子数により、プレチルト角が大きく変化する偶奇効果が見られ、ポリイミド鎖のコンホメーションとプレチルト角の相関も得られている。このように膜の延伸効果と高分子鎖のコンホメーションの効果で、プレチルト角の発現をある程度理解することができる。しかし、プレチルト角を定量的に説明できる理論は得られていないのが現状である。

(ii) ラビング処理の実際 ラビングは一般にスピコート法やオフセット印刷法により成膜した配向膜上を、毛足の長い布を巻いたローラーを高速で回転させながら、ローラーまたはステージを移動させて、擦ることにより行われる。この際に配向膜上にかかる力としては、ローラーの回転力、ステージの移動力、布の押し込み力があげられる。工業的にラビング処理を行う場合には、これらの力を種々調整することにより、所望の灰高性能を得ている。ラビングの定量化のためにラビング密度（距離） L が提案されている。

$$L = Nl(1 + 2\pi rn/60v)$$

ここで、 N はラビング回数、 l はラビングローラー接触長、 r はローラーの半径、 n はローラー回転数（RPM）、 v はステージ移動速度（秒速）である。

液晶製造工程では、大面積基板上でのラビング処理均一性が重要である。均一性の評価は多くの場合液晶セルを作製し、その配向均一性を目視検査することで行うことができる。ラビング法は比較的処理条件の調整が容易な方法であるが、ラビングのぬの不均一性と異物の付着、ラビングローラーの面精度の劣化やローラーの回転軸のぶれなどが原因で配向不均一（むら）が生じることがある。ラビング密度が高い条件では、均一な面内一軸配向性状態が得られやすい。配向膜材料にもよるが、一般にラビング密度が大きくなるほどプレチルト角は低下する。

ラビング起因の配向むらは、ラビング方向に平行あるいは直交した筋状のパターンで発生する。前者はローラー上のラビング布に付着したゴミ、布目のキズ、後者はラビングローラーの軸のぶれなどが原因である。筋状パターン上では一般に配向

力が弱く、正常部に比較して液晶分子の配向方向、またはプレチルト角が異なったりしている。

ラビング処理の問題点は、とくに TFT-LCD の製造工程における薄膜トランジスタ（TFT）など半導体素子の静電劣化とゴミの発生である。

(1) ラビング布：ラビング布は再生セルロース、レーヨン、ナイロン、ポリエチレンなどの材質が用いられてきた。毛足が長く腰があり、毛の密度が濃く均一であることが要求される。さらに、材料だけでなく、ローラーへの布巻きの均一性も要求され、ローラーに布を巻いた状態で毛足を整える方法もとられるようになってきた。

静電劣化対策として、ラビング布自体に導電性をもたせる対応がとられている。繊維内にカーボンブラックなどの導電性粒子を練りこみ、紡糸し練りこんである。この対策は布に異物が付着しにくくする効果も期待できる。そこで導電性処理が可能で、さらに異物が挿入しにくい、ナイロン、レーヨン、ポリエステルなど合成繊維がラビング布の主流となっている。

(2) ラビングマシン：ラビングマシンには、均一なラビング条件を得るための精度が要求される。とくにローラーに対する精度、ステージに対する精度が重要となっている。ただし、十分な精度が確保できた場合でも、ラビング布の状態の違いによる配向むらが生じる可能性がある。そこで、ラビング布不良部の影響を低減する方法として、ラビングローラーを 2 本使用する方法、またラビングの回転軸方向とステージの移動方向とを直交させずにラビングを行う方法などがあげることができる。これらの方法により、ラビング起因の配向むらが発生する確率を下げる、筋状の配向むら部を目立たなくする効果が期待できる。

TFT 基板などの静電劣化対策もラビングマシンにおいて重要な課題である。ラビング布が基板に接触している間、および基板をステージから剥離するとき数 kV の大きな電位が発生することがある。イオナイザーなどを用いた除電、ステージの材質と構造の選択、基板とステージの剥離条件の最適化が必要となる。