(1999年2月2日受付・1999年4月23日受理)

液晶/高分子複合膜のヒステリシスに及ぼす要因

大日本印刷㈱中央研究所 進藤忠文・前田博己・安藤雅之

A Factor Related to Hysteresis of Light Valve
Using Liquid Crystal/Polymer Composite Film

Tadafumi Shindo, Hiroki Maeda, and Masayuki Ando

Central Research Institute, Dai Nippon Printing Co., Ltd.,
250-1, Wakashiba, Kashiwa, Chiba, 277-0871 Japan

Abstract : Liquid crystal/polymer composite (LCPC) films were prepared by electron beam polymerization of nematic liquid crystal and two-functional monomer (EB-LCPC) and by emulsification of nematic liquid crystal using polyvinylalcohol (PVA-LCPC). A factor related to hysteresis of these film was investigated by analyzing the dependence of transmittance and capacitance on applied voltage. EB-LCPC was smaller in the hysteresis and the applied voltage dependence of hysteresis than PVA-LCPC. It was assumed that hysteresis occurs by structure change of LCPC film due to molecular motion of its polymer matrix.

(Received 2 February, 1999 ; Accepted 23 April, 1999)

1. 緒 言

高分子マトリックス中にネマチック液晶を分散安定化させた液晶/高分子複合(Liquid Crystal/Polymer Composite, LCPC)膜は、電圧の印加による液晶の屈折率変化が液晶と高分子マトリックスの屈折率差を変化させるため、光の散乱-透過モードに基づく新しい光バルブとして期待され、古くから数多くの基礎的および実用的研究が行われてきた[1-9].

このようなLCPC膜の作製方法は、(1)液晶含浸法、(2)液晶乳化法、(3)液晶相分離法に大別される[11]. 液晶含浸法は、多孔質体に液晶を充填する方法で[2], 液晶乳化法は、液晶をポリビニルアルコール(PVA)のような保護コロイドで乳化分散した後、塗布、乾燥する方法である[2]. 液晶相分離法は、液晶と高分子を重合[4,5], 溶媒蒸発[6], 冷却[6]などの様々な手段で相分離させてLCPC膜を

作製するものである。特に、液晶と紫外線(UV)硬化性樹脂の均一溶液から、UV重合によって相分離させる方法は、実用的な作製法として広く研究されている。

しかしながら、いずれの方法で作製されたLCPC膜も、電気光学(EO)特性や構造などに特徴が認められるものの、光バルブとして表示デバイスに用いる場合、様々な課題を内在している。すなわち、駆動電圧が高い、透過率の急峻性が低い、ヒステリシスを有するなどのEO特性の問題、あるいはEO特性の経時変化や温度変化などの信頼性の問題がある[11,12]. そのため、作製方法の改良や材料設計によるLCPC膜の構造制御、その構造がEO特性に及ぼす影響などに関する研究がUV重合法を中心に行われてきた[13-19].

特に、ヒステリシスは、光透過率-印加電圧特性において、昇圧時と降圧時で透過率が異なる現象で、光バルブが電圧印加の履歴をうけることを示しており、アクテ

3. 結果および考察

3.1 EB重合法および液晶乳化法LCPC膜のヒステリシス

図1および2には、EB重合法LCPC(EB-LCPC)膜の、図3および4には液晶乳化法LCPC(PVA-LCPC)膜の光透過率-印加電圧特性を昇圧時と降圧時でプロットし、それぞれ、認められるヒステリシスの最大印加電圧($V_{\max}$)依存性を示した。ヒステリシスは、昇圧時と降圧時における最大透過率差($\Delta T_{H\max}$)および最大電圧幅($\Delta V_{H\max}$)で評価し、その結果を表1にまとめた。実験装置上、 $\Delta V_{H\max}$ の測定精度は0.5Vが限界であるが、 $\Delta T_{H\max}$ は、同一印加電圧における透過率を精度よく測定でき、顕著な差を見い出せた。

図1, 2および表1から明らかなように、EB-LCPC膜のヒステリシスは、 $V_{\max}=20\text{V}$ および 50V において、それぞれ、 $\Delta T_{H\max}=2.2$ および 3.7% を示した。 $\Delta V_{H\max}$ は共に0.5Vを示し、両者の差は測定精度の限界を超えていた。Maschkeら[34]は、EB重合法で作製したLCPC膜の相対透過率50%におけるヒステリシス幅(V_{H50})を評価し、 V_{H50} が膜厚ならびに印加電圧の走査回数に依存することを報告した。その結果によれば、最小膜厚 $13\mu\text{m}$ 、最大印加電圧 75V で、 V_{H50} が少なくとも 2V に達しており、今回作製したサンプルの膜厚が $10\mu\text{m}$ とはいえ、大幅に改良されている。

一方、図3, 4および表1から明らかなように、PVA-LCPC膜のヒステリシスは、 $V_{\max}=30\text{V}$ および 50V において、それぞれ、 $\Delta T_{H\max}=7.3$ および 19.5% 、 $\Delta V_{H\max}=1.5\text{V}$ および 3.5V を示し、EB-LCPC膜よりも大きいことがわかる。また、同じ液晶を使っているにもかかわらず、EB-LCPC膜の駆動電圧よりもはるかに高い電圧を示した。これは、EB-LCPC膜が、液晶連続相に、架橋微粒子が凝集した高分子マトリックスを充填したような構造を形成しているのに対し[39]、PVA-LCPC膜は、PVAマトリックスに液晶滴が分散した構造を形成していることに起因しており[24]、これが、後述するように、液晶分子の配向速度に影響を及ぼすものと考えられる。

さらに、着目すべきことは、ヒステリシスが、EB-LCPC膜、PVA-LCPC膜共に、 $V_{\max}$ の増大にしたがって顕著になり、その変化率が、EB-LCPC膜の方が小さいこと、および、EB-LCPC膜において、印加電圧約 20V で飽和したようにみえる光透過率が、 50V まで徐々に変化していることである。

このように、EB-LCPC膜とPVA-LCPC膜は、上述したように、構造および高分子マトリックスの物性が全くことなるにもかかわらず、 $V_{\max}$ によってヒステリシスが大きくなるという類似性を示したことは、ヒステリシス

Fig. 1 Transmittance vs. applied voltage between 0 and 20 V for EB-LCPC film. Liquid crystal/monomer ratio, E-44/40EM=60/40 (w/w); irradiation dose, 10Mrad; thickness of cell, $10\mu\text{m}$. (Δ), increasing voltage; ($\circ$), decreasing voltage.

Fig. 2 Transmittance vs. applied voltage between 0 and 50 V for EB-LCPC film. Liquid crystal/monomer ratio, E-44/40EM=60/40 (w/w); irradiation dose, 10Mrad; thickness of cell, $10\mu\text{m}$. (Δ), increasing voltage; ($\circ$), decreasing voltage.

Table 1 Hysteresis of EB-LCPC and PVA-LCPC film

Sample	Max. Applied Voltage (V)	Hysteresis	
		$\Delta T_{H\max} (\%)$	$\Delta V_{H\max} (\text{V})$
EB-LCPC Film	20	2.2	0.5
	50	3.7	0.5
PVA-LCPC Film	30	7.3	1.5
	50	19.5	3.5

Fig. 3 Transmittance vs. applied voltage between 0 and 30 V for PVA-LCPC film. Liquid crystal/monomer ratio, E-44/PVA=60/40 (w/w); irradiation dose, 10Mrad; thickness of cell, 10 μ m. (Δ), increasing voltage; ($\circ$), decreasing voltage.

Fig. 4 Transmittance vs. applied voltage between 0 and 50 V for PVA-LCPC film. Liquid crystal/monomer ratio, E-44/PVA=60/40 (w/w); irradiation dose, 10Mrad; thickness of cell, 10 μ m. (Δ), increasing voltage; ($\circ$), decreasing voltage.

の要因に共通性があるものと予測される。ヒステリシスの測定に必要な印加電圧は、膜厚が小さいため、電界強度としては、10Vで10kV/cmにも達しており、これがLCPC膜の高分子マトリックスの構造に与える影響があるのではないかと考えた。

一般に、ここで用いているような二官能アクリレート

モノマーのEB重合によって得られた高分子の分子運動性は極めて低く、また、乾燥したPVAも約100(Cのガラス転移温度(T_g))を有している。

しかし、EB-LCPC膜は、重合率が100%に達することではなく、高分子マトリックス中に液晶が溶解していることが報告されている[5,6]。著者らは[39]、ここで扱っているEB-LCPC膜の重合率が60%で、その光透過率-印加電圧特性の経時変化を認め、高分子マトリックス中に残存するモノマーが液晶中に溶出されるためであると考えた。一方、PVA-LCPC膜にしても、液晶がPVA中に溶解しているものと考えられる。液晶とポリ塩化ビニル(PVC)の均一溶液から溶媒を蒸発させることによって作製されるLCPC膜では、PVCの T_g が約30(C低下し、PVC中に液晶が溶解していることが確認されている[41]。

このことは、液晶分子が、高分子マトリックス中で、可塑剤として働くばかりか、電圧印加に伴う液晶分子の配向が高分子マトリックスの変形を促す可能性があることを示唆している。つまり、このような高分子マトリックスの分子運動性が、印加電圧に伴うヒステリシス変化の類似性を明らかにするだけでなく、ヒステリシスの変化率がEB-LCPC膜とPVA-LCPC膜で異なることや、飽和したようにみえる光透過率が徐々に変化することと関連があるものと推測される。ただし、EB-LCPC膜の場合には、高分子マトリックスの分子運動によって、その残存モノマーの液晶中への溶出が引き起こされる可能性があり、液晶の物性変化も関与しているものと考えられる。

3.2 LCPC膜のヒステリシスの要因

前節において、LCPC膜のヒステリシスは、その高分子マトリックスの分子運動性と関連があることを示した。このことを明らかにするため、LCPC膜のキャパシタンス(C_p)-印加電圧特性の評価により検討した。一般に、一様に液晶が配向したセルに電圧を印加した場合の解析は確立されており、電圧を印加した場合の閾値を測定する際に、分子配向の変化は C_p によって検出することができる[42]。

図5には、EB-LCPC膜に所定の電圧まで昇圧→降圧を繰り返し、昇圧時の C_p 変化を1st Scanning($\square$)→2nd Scanning($\blacksquare$)→3rd Scanning($\circ$)→4th scanning($\bullet$)→5th scanning($\triangle$)の順に示した。図6には、PVA-LCPC膜に関する同様の測定結果を、1st Scanning($\square$)→2nd Scanning($\blacksquare$)→3rd Scanning($\circ$)→4th scanning($\bullet$)の順に示した。このような方法によって、LCPC膜に加えられた電圧の変化に伴う、液晶分子の配向状態に関する履歴を観察することができる。そこで、これらの配向状態を図2および4の光透過率-印加電圧特性と比較考察した。

Fig. 5 Capacitance vs. applied voltage for EB-LCPC film. Liquid crystal/monomer ratio, E-44/40EM=60/40 (w/w); irradiation dose, 10Mrad; thickness of cell, 10 μ m. Scanning order: ($\square$), 1st; ($\blacksquare$), 2nd; ($\circ$), 3rd; ($\bullet$), 4th; ($\triangle$), 5th.

Fig. 6 Capacitance vs. applied voltage for PVA-LCPC film. Liquid crystal/monomer ratio, E-44/PVA=60/40 (w/w); irradiation dose, 10Mrad; thickness of cell, 10 μ m. Scanning order: ($\square$), 1st; ($\blacksquare$), 2nd; ($\circ$), 3rd; ($\bullet$), 4th.

EB-LCPC膜の液晶分子は、低い印加電圧から急激に配向し、10Vではほぼ完了しているが、透過率は最終透過率の60%に満たない。20Vまで徐々に配向が進むことによって、透過率はほぼ飽和した。20Vまでは C_p の挙動に変化がみられず、液晶分子の配向状態に電圧印加の履歴は認められない。しかし、30Vの電圧印加以降、 C_p の挙動は変化し、履歴が発生している。さらに高い電圧を印加すると、 C_p

に極小値がみられ、液晶分子の配向状態が一旦乱れている様子がうかがえるが、透過率は徐々に増大している。このような現象は、EB-LCPC膜中で次のような分子のおよび構造的変化が生じているものと推測される。

10Vまでは、高分子マトリックスの束縛を受けない液晶分子が、急激に配向することによって透過率が変化し、10Vから20Vまでは高分子マトリックス近傍の液晶分子が配向することによって透過率が変化したものであろう。これは、後述するように、Drzaic[24]が本研究と同じ作製法のPVA-LCPC膜で報告した内容と対応しているが、EB-LCPC膜の場合、高分子マトリックスから束縛される液晶分子は少なく、PVA-LCPC膜よりも低い電圧で駆動したようである。このように、20VまではEB-LCPC膜の構造変化は生じておらず、ヒステリシスが小さいものと考えられる。しかし、30V以上の電圧を印加すると、前節で示したような高分子マトリックス中の液晶分子の配向が、高分子マトリックスの構造変化を引起し、ヒステリシスを増大させたものと考えられる。また、このような構造変化による高分子マトリックス中の残存モノマーの液晶中への溶出も関与している可能性がある。

40V以上の電圧を印加した場合においても、 C_p の挙動が、どのような構造変化に基づいているかは不明であるが、EB-LCPC膜のヒステリシスは、液晶が溶解した高分子マトリックスの分子運動性が高いことに基づいており、電圧印加によって生じる高分子マトリックスの構造変化およびそれに伴う残存モノマーの液晶への溶出に起因しているものと推測される。

一方、PVA-LCPC膜については、低い印加電圧から最終印加電圧まで、一定の速度で配向する液晶分子の様子がうかがえる。低い印加電圧でも、液晶分子は配向するが、極めて穏やかで、透過率変化には反映されていない。印加電圧が高くなるにしたがって、液晶分子の配向は徐々に進み、15Vあたりから透過率の変化が認められる。その後は、配向挙動に対応した透過率変化を示している。特に重要な相違点として、EB-LCPC膜と比較して低い電圧(20V)印加で、既に C_p の挙動に変化が見られ、液晶分子の配向挙動が電圧印加の履歴を受けていることが挙げられる。

このようなPVA-LCPC膜の一連の現象は、Drzaic[24]が報告しているように、液晶分子が、液晶粒子の中央から高分子マトリックス近傍へと順次配向が進むことを示しているが、高分子マトリックスに束縛されない液晶分子と束縛される液晶分子の境界を見出すことはできなかった。しかし、透過率変化から、高分子マトリックスに束縛される液晶分子が予想以上に多いことが分かる。また、PVA-LCPC膜の高分子マトリックスは、線状高分子

で、架橋していないため、そこに溶解した液晶分子はかなり低印加電圧から配向に寄与し、構造変化を生じているものと考えられる。この分子運動性の高さが、EB-LCPC膜よりもヒステリシスおよびその $V_{\max}$ 依存性が大きい原因であろう。

したがって、PVA-LCPC膜の場合にも、ヒステリシスの要因は、液晶を溶解した高分子マトリックスの高い分子運動性にあり、電圧印加によって生じる構造変化がヒステリシスをもたらしているものといえる。

このように、EB-LCPC膜には残存モノマーが存在するという違いはあるものの、LCPC膜のヒステリシスは、LCPC膜の作製法によらない類似性がある。それは、高分子マトリックスに溶解した液晶が、高分子マトリックスを可塑化し、高分子マトリックスの分子運動を高めるため、印加電圧に応答する液晶が構造変化を生起することである。この考え方に従えば、低い印加電圧の領域において、PVA-LCPC膜よりもEB-LCPC膜の方が、ヒステリシス幅およびその電圧依存性が小さい要因は、EB-LCPC膜の高分子マトリックスは架橋しており、分子運動性が低いことにある。一方、高い印加電圧の領域において、EB-LCPC膜の飽和したようにみえる透過率がさらに変化する要因は、分子運動による構造変化が支配的であると考えられるが、それに伴う高分子マトリックス中の残存モノマーの液晶への溶出も関与していると推測される。

4. 結 論

LCPC膜に特有のヒステリシスは、液晶を溶解した高分子マトリックスの分子運動性と密接に関わっており、従来のLCPC膜の作製方法では、相分離の完全性、重合の完結性など、解決困難な本質的問題を含んでいるものと考えられる。このため、ヒステリシスの解決には、作製方法ならびに材料を総合的に研究する必要がある。

文 献

1. C. Hilsum, U. K. Pat. 144236 (1973).
2. H. G. Craighead, J. Cheng, and S. Hackwood, *J. Appl. Phys. Lett.*, **48** (1), 22 (1982).
3. J. L. Fergason, *SID Int. Symp. Dig. Tech. Papers*, **16**, 68 (1985).
4. J. W. Doane, N. A. Vaz, B.-G. Wu, and S. Zumer, *Appl. Phys. Lett.*, **48** (4), 269 (1986).
5. N. A. Vaz, G. W. Smith, and G. P. Montgomery, Jr., *Liq. Cryst.*, **146**, 1 (1987).
6. J. L. West, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlin. Opt.*, **157**, 427 (1988).
7. T. Kajiyama, A. Miyamoto, H. Kikuchi, and Y. Morimura, *Chem. Lett.*, **1989**, 813.
8. 竹内清文, 高津晴義, 小川洋, 藤沢宜, 丸山和則, 第15回液晶討論会講演予稿集, 206 (1989).
9. M. Kunugida, Y. Hirai, Y. Ooi, S. Nishiyama, T. Asakawa, K. Masumo, H. Kumai, M. Yuki, and T. Gunjima, *SID Int. Symp. Dig. Tech. Papers*, **21**, 227 (1990).
10. 熊井裕, 機能材料, **12** (8), 13 (1992).
11. A. Tomita, *SID Int. Symp. Dig. Tech. Papers*, **24**, 865 (1993).
12. 高津晴義, 機能材料, **13** (2), 5 (1993).
13. Q. Wang, R. Sun, Y. Tian, X. Huang, and I. Tsunoda, *Proc. 3rd Int. Disp. Workshops*, **1**, 97 (1996).
14. F. P. Nicoletta, C. Caruso, G. De Filp, G. Chi Dichimo, H.-A. Hakemi, and M. Santangelo, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **3319**, 285 (1998).
15. G. W. Smith, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **241**, 37 (1994).
16. 小泉慈, 大坪泰文, 甘利武司, 高分子論文集, **51**, 303 (1994).
17. J.-H. Liu, M.-Z. Chen, and Y.-F. Wang, *Angew. Makromol. Chem.* **231**, 109 (1995).
18. J.-H. Liu, H.-C. Liu, Y.-C. Chong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1747 (1996).
19. S. H. Kim, O. C. P. He, B. K. Kim, and K. S. Park, *Polym. Int.*, **46** (2), 143 (1998).
20. S. Niiyama, Y. Hirai, H. Kumai, T. Wakabayashi, and T. Gunjima, *SID Int. Symp. Dig. Tech. Papers*, **23**, 575 (1992).
21. J. D. Margerum, A. M. Lackner, J. H. Erdmann, and E. Sherman, *Proc. SPIE*, **1455**, 27 (1991).
22. Y. Yamada, T. Hirai, N. Ohnishi, S. Kouzaki, F. Funada, and K. Awane, T. Uchida, *Proc. The 12th Int. Disp. Res. Conf. (Jpn. Disp. '92)*, 695 (1992).
23. J. De Baets, J. Capon, A. M. De Cubber, H. De Smet, A. Van Calster, J. Vanfleteren, T. Fujisawa, H. Ogawa, M. Aizawa, H. Takatsu, *The 13th Int. Disp. Res. Conf. Proc. (Euro Display '93)*, 117 (1993).
24. P. S. Drzaic, *Liq. Cryst.*, **3** (11), 1543 (1988).
25. Z. Lin, J. J. Sluss, T. E. Batchman, S. D. Heavin, and B. M. Fung, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **220**, 29 (1992).
26. E. Shimada and T. Uchida, *Proc. The 12th Int. Disp. Res. Conf. (Jpn. Disp. '92)*, 699 (1992).
27. M. Ando and T. Uryu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 1793 (1987).
28. M. Ando and T. Uryu, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **27**, 325 (1989).

29. T. Shindo and T. Uryu, *Polym. J.*, **22**, 336(1990).
30. 進藤忠文, 瓜生敏之, 高分子論文集, **47**, 675(1990).
31. T. Shindo and T. Uryu, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **30**, 363(1992).
32. N. A. Vaz, G. W. Smith, and G. P. Montgomery, Jr., *Proc. SPIE*, **1257**, 9(1990).
33. N. A. Vaz, G. W. Smith, and G. P. Montgomery, Jr., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **197**, 83(1991).
34. U. Maschke, X. Coqueret, and C. Loucheux, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 1547(1995).
35. U. Maschke, X. Coqueret, and C. Loucheux, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, **105**(1/4), 262(1995).
36. U. Maschke, J.-M. Gloaguen, J.-D. Turgis, and X. Coqueret, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **282**, 407(1996).
37. U. Maschke, N. Gogibus, A. Traisnel, and X. Coqueret, *Liq. Cryst.*, **23**(3), 457(1997).
38. U. Maschke, A. Traisnel, J.-D. Turgis, and X. Coqueret, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **299**, 371(1997).
39. T. Shindo, H. Maeda, M. Ando, and T. Uryu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 1675(1997).
40. Merck Liquid Crystals, Licrilite Brochure(1991).
41. 梶山千里, 電子情報通信学会技術研究報告(EID89-103), **89**(422), 15(1990).
42. 岡野光治・小林駿介編, 「液晶・基礎編」, 培風館, p.217(1985).