

# 調光液晶複合膜の走査電子顕微鏡観察

## —ノーマルモードとリバースモード—

氏家 誠司 (大分大学 理工学部, seujiie@oita-u.ac.jp)

三宮 礼茄 (大分大学 大学院工学研究科, v20f1001@oita-u.ac.jp)

馬場 潤一 (九州ナノテック光学株式会社, junichi\_baba@kyunano.co.jp)

### SEM observation of light control liquid crystal composite films:

#### Normal mode and reverse mode

Seiji Ujiie (Faculty of Science and Technology, Oita University, Japan)

Ayaka Sannomiya (Graduate School of Engineering, Oita University, Japan)

Junichi Baba (Kyushu Nanotec Optics Co., Ltd., Japan)

#### 要約

高分子ネットワークとネマチック液晶物質から構成される調光液晶複合膜 (LCLCFs) の構造をLCLCFsの表面および断面の走査電子顕微鏡 (SEM) 観察によって調べた。LCLCFsとして、ネマチック液晶物質による光散乱現象によって白濁した初期状態をもつノーマルモード型LCLCFsとネマチック液晶物質が垂直配向を形成し、透明な初期状態をもつリバースモード型LCLCFsを用いた。ノーマルモード型LCLCFsでは、LCLCFs全体に液晶滴が偏らずに分布した構造を形成していた。一方、リバースモード型LCLCFsにおいては、ネマチック液晶物質がPET電極基材近傍に多く存在し、高分子ネットワーク-液晶層/高分子層/高分子ネットワーク-液晶層の三層構造を形成していた。リバースモード型LCLCFsでは、PET電極基材表面に垂直配向薄膜が塗布されており、この垂直配向薄膜は光ラジカル重合で生成する高分子との相溶性が低い。この性質によって、生成高分子がPET電極基材近傍を避けて成長するため、リバースモード型LCLCFsでは三層構造が形成される。また、ノーマルモード型とリバースモード型のLCLCFsの構造の違いは、ノーマルモード型LCLCFsがリバースモード型LCLCFsよりも高分子ネットワークのPET電極基材への接着量が多いことを示唆する。これは、リバースモード型LCLCFsがノーマルモード型LCLCFsよりPET電極基材から剥離しやすいことに一致する。

#### Abstract

The structures of polymer networks in light control liquid crystal composite films (LCLCFs) were examined by Scanning Electron Microscope (SEM) observation. Normal mode and reverse mode LCLCFs were used for this research. Samples of the contact surface of the LCLCFs with the electrode substrate and its cross section were prepared. SEM images of the surface and cross-section of the normal mode LCLCFs showed that the liquid crystal material is uniformly dispersed within the polymer network. On the other hand, the liquid crystalline material in the reverse mode LCLCFs with a perpendicular alignment was mostly located near the electrode film, and the layer of polymer network was located in the middle region of the LCLCF. In other words, the reverse mode LCLCFs had a structure in which a polymer network-liquid crystal layer, a polymer layer, and a polymer network-liquid crystal layer are laminated. This difference is caused by the interaction between the electrode substrate surface and the polymer network obtained by the photo radical polymerization. In the reverse mode LCLCFs, the amount of polymer network adhered to the electrode substrate is smaller than in the normal mode LCLCFs. Therefore, the adhesion between the reverse mode LCLCFs and the electrode substrate is weaker when compared to the normal mode LCLCFs.

#### キーワード

調光液晶, ノーマルモード, リバースモード, SEM観察, ネットワーク構造

#### 1. 緒言

高分子分散型液晶あるいは高分子ネットワーク型液晶とよばれる調光液晶複合膜 (LCLCFs) は、電場によって光の透過性を可逆的に制御できることから、調光機能ウインドウとして建材窓および車窓窓に利用されるほか、さまざまな応用が考えられている (Wu et al., 1989; Cong et al., 2016; Chen et al., 2017; 氏家他, 2021)。LCLCFsには、初期状態が白濁 (光散乱状態) で電場印加によって透明になるノーマルモード型

LCLCFsと初期状態が透明で電場印加によって白濁するリバースモード型LCLCFsの2種類がある。

LCLCFsの作製には、重合、熱、溶媒などを利用した相分離法が用いられる (Done et al., 1986; West, 1988)。ノーマルモード型LCLCFsの作製では、電極基材間に液晶物質とモノマー混合物からなる均一液体を挟み込み、光ラジカル重合によって高分子を生成させ、相分離によってLCLCFsを作製する重合相分離法が用いられる。リバースモード型LCLCFsの作製でも同様の方法が用いられるが、液晶物質の初期配向を垂直配向とするために垂直配向薄膜を表面に塗布した電極基材が必要となる。

重合相分離法で作製したノーマルモード型LCLCFsはPET電

極基材に強く接着し、PET電極基材から容易に剥離しなかったが、リバースモード型LCLCFsはわずかな応力でPET電極基材から剥離してしまうため、PET電極基材などのプラスチック電極基材を用いた場合の利点である湾曲状態での使用には適さなかった。この差異は、ノーマルモード型とリバースモード型のLCLCFsにおける高分子ネットワークの構造に関係していると考えられる。そこで、本研究ではノーマルモード型とリバースモード型のLCLCFsの構造を走査電子顕微鏡(SEM)観察によって調べ、これらの構造的違いを明らかにした。

## 2. 実験

ノーマルモード型LCLCFs (20 μm球状スペーサ) とリバースモード型LCLCFs (8 μm球状スペーサ) は、PET電極基材間に塗液(液晶物質とビニルモノマーの混合物)を挟み込み、光ラジカル重合による重合相分離法によって作製した。

SEM観察(日本電子: JCM-7000 NeoScope™SEM)のために、PET電極基材を剥離した試料(剥離試料)と断面カッター(日本電子: 汎用断面カッター CSC6)を用いてLCLCFsをカットした試料(断面試料)を作製した(図1)。

## 3. 結果および考察

### 3.1 ノーマルモード型LCLCFsのSEM観察

ノーマルモード型LCLCFsの剥離試料および断面試料のSEM観察では、それぞれ図2および図3に示す画像が得られた。円形のドメイン内に液晶滴が存在し、その周辺が高分子ネットワークである。剥離試料において、液晶滴はLCLCFs全体に広がって分布している。また、断面試料でも剥離試料と同様の液晶滴の分布状態が観察される。これらの2方向からのSEM観察から、ノーマルモード型LCLCFsでは、LCLCFs全体に液晶滴が偏らずにほぼ均等に分布していると判断される。断面試料の観察から、LCLCFの厚みは、セルギャップを整えるために用いた球状スペーサの径にほぼ一致した。

### 3.2 リバースモード型LCLCFsのSEM観察

リバースモード型LCLCFsについても剥離試料および断面試料のSEM観察を行い、図4および図5の画像を得た。リバースモード型LCLCFsの剥離試料では、ノーマルモード型LCLCFsの場合と同様に液晶滴が全体に分散していた。しかし、リバースモード型LCLCFsの断面試料では、液晶滴がほぼPET

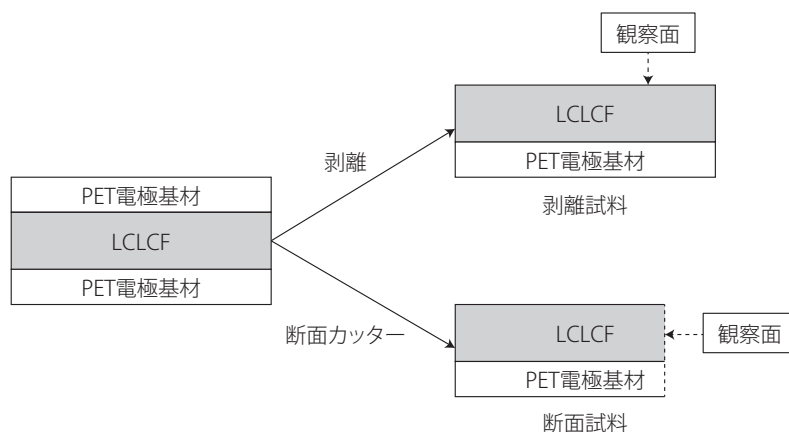


図1: 観察試料(剥離試料、断面試料)の準備

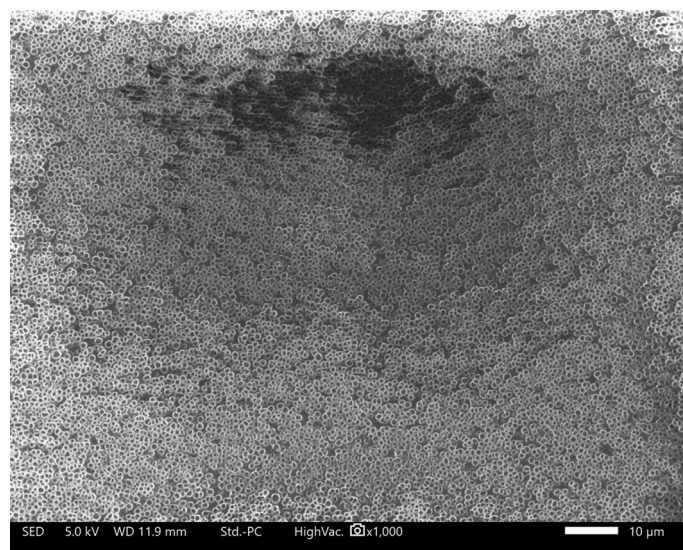


図2: ノーマルモード型LCLCFの剥離試料のSEM画像  
注: 液晶滴断面の径は約1 μmである。

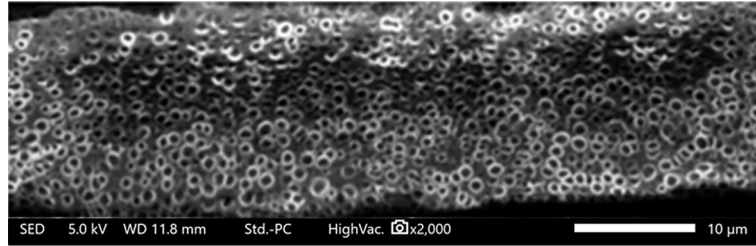


図3：ノーマルモード型LCLCFの断面試料のSEM画像  
注：高分子ネットワークの全体に液晶滴が分布している。

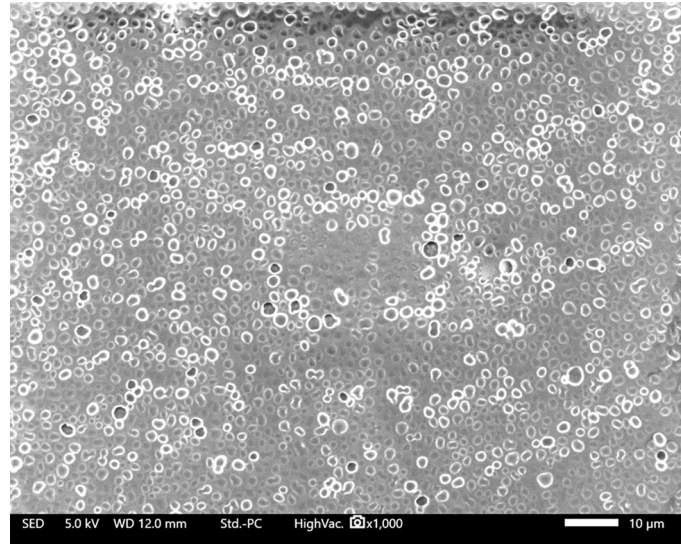


図4：リバースモード型LCLCFの剥離試料のSEM画像  
注：液晶滴断面の径は約2 μmである。

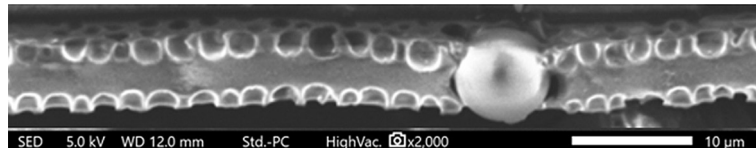


図5：リバースモード型LCLCFの断面試料のSEM画像

注：白い球体はセルギャップを保つためのスペーサ(8 μm)である。液晶滴はPET電極基材近傍に多くが存在し、光ラジカル重合で生成した高分子の多くはLCLCFの中央部に層状に位置する。高分子ネットワーク-液晶層/高分子層/高分子ネットワーク-液晶層の三層構造になっており、液晶層は高分子ネットワークで安定化している。

電極基材近傍にのみ存在し、中心部には高分子ネットワークが凝集してシート状構造を形成していた。すなわち、リバースモード型LCLCFsでは、高分子ネットワーク-液晶層/高分子層/高分子ネットワーク-液晶層の三層構造になっていることが明らかになった。

### 3.3 ノーマルモード型LCLCFsとリバースモード型LCLCFsの差異

リバースモード型LCLCFsでは、初期状態を透明にするために液晶分子を垂直に配向させる必要があり、PET電極基材表面に垂直配向薄膜を塗布してある。この垂直配向薄膜と光ラジカル重合によって形成される高分子との相溶性は低く、重合によって生成した高分子が垂直配向薄膜から離れて凝集するため、PET電極基材近傍には液晶滴が多くなり、複合膜の

中心部分に高分子の凝集層が形成され、三層構造になると考えられる。このため、リバースモード型LCLCFsでは、PET電極基材への高分子ネットワークの接着面積が小さく(図5)、PET電極基材から剥離しやすくなり、湾曲状態での利用に適さない。一方、ノーマルモード型LCLCFsの場合は、高分子ネットワークがLCLCFs全体に広がっており、PET電極基材への接着面積がリバースモード型LCLCFsよりも大きいため(図3)、剥離強度が大きく、湾曲状態での利用も容易となる。

このノーマルモード型LCLCFsと同程度の剥離強度をリバースモード型LCLCFsにおいても実現することは実用上必要である。垂直配向薄膜および高分子ネットワークの構成成分を調整し、ネマチック液晶物質との組み合わせも考慮した検討を行うことによって、リバースモード型LCLCFsの剥離強度向上が可能であると考えられる。

#### 4. まとめ

ノーマルモード型およびリバースモード型の調光液晶複合膜について、高分子ネットワークの構造をSEM観察によって調べた。ノーマルモード型調光液晶複合膜は、複合膜全体に液晶滴が分布している高分子ネットワーク構造を形成していた。一方、リバースモード型調光液晶複合膜は、液晶物質がPET電極基材近傍に多く存在し、調光液晶複合膜の厚み方向の中間部分にはほとんど存在せず、高分子ネットワークが凝集した層を形成していた。リバースモード型調光液晶複合膜では、液晶物質の初期配向を垂直配向とする必要があるためPET電極基材表面に垂直配向薄膜を塗布してある。この薄膜が光ラジカル重合で生成する高分子ネットワークとの相溶性が低い性質のため、高分子ネットワークが垂直配向薄膜との接触を避けるように凝集する。この結果、高分子ネットワークのPET電極基材への密着量がリバースモード型調光液晶複合膜では少なくなり、接着能が低下し、剥離強度が小さくなると考えられる。

#### 引用文献

- Cong, S., Cao, Y., Fang, X., Wang, Y., Liu, Q., Gui, H., Shen, C., Cao, X., Kim, E. S., and Zhou, C. (2016). Carbon nanotube macroelectronics for active matrix polymer-dispersed liquid crystal display. *ACS Nano*, Vol. 10, No. 11, 10068-10074.
- Done, J. W., Vaz, N. A., Wu, B.-G., and Zumer, S. (1986). Field controlled light scattering from nematic microdroplets. *Applied physics Letters*, Vol. 48, No. 4, 269-271.
- 氏家誠司・三宮礼茄・馬場潤一・那谷雅則 (2021). 車用調光液晶シートに用いられる高分子ネットワークの熱的性質. *科学・技術研究*, Vol. 10, No. 2, 197-200.
- 氏家誠司・馬場潤一・那谷雅則 (2021). 調光液晶の動向. *成形加工*, Vol. 33, No. 12, 420-424.
- Wang, K., Zheng, J., Liu, Y., Gao, H., and Ahuang, S. (2017). Electrically tunable two-dimensional holographic polymer-dispersed liquid crystal grating with variable period. *Optics Communications*, Vol. 392, No. 6, 128-134.
- West, J. L. (1988). Phase separation of liquid crystals in polymers. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Vol. 157, No. 1, 427-441.
- Wu, B.-G., Erdmann, J. H., and Done, J. W. (1989). Response times and voltages for PDLC light shutters. *Liquid Crystals*, Vol. 5, No. 5, 1453-1465.

(受稿：2022年5月20日 受理：2022年6月13日)