

# 配向ナノファイバー／液晶複合素子の 電気的・光学的特性評価とその応用に関する研究

防衛大学校理工学研究科後期課程

電子情報工学系専攻 エレクトロニクス工学教育研究分野

ドン クオック トアン

平成29年3月

# 目次

第1章	序論	
1.1	まえがき	1
1.2	液晶デバイス開発の背景	1
1.3	液晶概論	2
1.4	液晶の研究の現状と課題	6
1.5	ナノファイバーの概論と作製	7
1.5.1	ナノファイバーの概論	7
1.5.2	ナノファイバーの作製方法	8
1.5.3	エレクトロスピンニング法の概要	12
1.6	研究目的	15
1.7	論文の構成	15
第2章	配向ナノファイバーの作製とそれを配向膜として 用いたネマティック液晶セル	
2.1	まえがき	17
2.2	配向ナノファイバーの作製	17
2.2.1	高分子材料	17
2.2.2	ナノファイバーの作製	17
2.2.3	配向ナノファイバーの作製	21
2.2.4	ナノファイバーの配向度向上	24
2.3	ナノファイバー配向膜を用いた TN 液晶セル	26
2.3.1	TN 液晶セルの作製	26
2.3.2	TN 液晶セルの閾値電圧特性	28
2.4	まとめ	31
第3章	PVA ナノファイバー／液晶複合素子の電気的光学的特性	
3.1	まえがき	33
3.2	PVA 配向ナノファイバーの改善	33

3.3	素子の作製	36
3.4	複合素子における液晶の配向	37
3.5	複合素子の電気的特性	39
3.5.1	複素比誘電率過渡応答測定系	39
3.5.2	液晶素子の閾値電圧特性	40
3.5.3	液晶素子の応答特性	42
3.6	まとめ	47
第4章	配向ナノファイバー／液晶複合素子の電気的特性 に与えるナノファイバーの影響	
4.1	まえがき	48
4.2	ナノファイバー体積比の影響	48
4.2.1	ナノファイバーの作製	48
4.2.2	ナノファイバー／液晶複合素子の作製	50
4.2.3	ナノファイバー／液晶複合素子の電気的特性	53
4.3	ナノファイバー材料と直径の影響	59
4.3.1	ナノファイバーの作製	59
4.3.2	ナノファイバー／液晶複合素子の作製	61
4.3.3	ナノファイバー／液晶複合素子の電気的特性	61
4.4	ナノファイバー／液晶複合素子と高分子安定化液晶との比較	66
4.4.1	高分子安定化液晶の作製	66
4.4.2	ナノファイバー／液晶複合素子と高分子安定化液晶との比較	67
4.5	まとめ	70
第5章	透過型液晶装荷テラヘルツ波位相変調器の応答時間改善	
5.1	まえがき	72
5.2	透過型液晶装荷テラヘルツ波位相変調器の概要	72
5.3	ナノファイバー／液晶複合素子による応答時間改善	75
5.4	まとめ	77

第 6 章 結論	78
謝 辭	80
参考文献	81
研究業績	87

## 第1章

### 序論

#### 1.1 まえがき

本章では、まず液晶デバイス研究の背景と液晶の概論について述べ、研究の現状と課題を明らかにする。次にナノファイバーの作製方法について説明するとともに、本論文で用いたエレクトロスピンニング法の概論について説明する。最後に、本研究の目的、研究の内容及び本論文の構成について述べる。

#### 1.2 液晶デバイス開発の背景

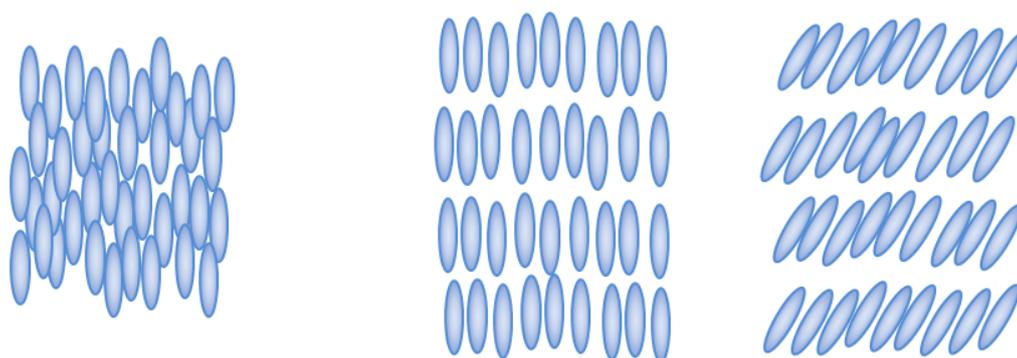
液晶は、大きな屈折率異方性及び電氣的に制御可能な性質を持つ物質である。それらの特性を使用し、これまで液晶はディスプレイや光シャッターなどのような光学デバイスに広く応用されている [1~6]。液晶をこのような光学デバイスに応用する際、使用される液晶層の厚さは数  $\mu\text{m}$  程度であり、デバイスを駆動する電圧を印加した時の応答時間はもちろんのこと、電圧を除去した時の応答時間も短く、応用上大きな問題はない。また、デバイスを動作させるため印加電圧が数 V 程度しか必要がなく電流も液晶の配向が変化する時にしか流れないため、消費エネルギーの点でも非常に優れた材料である。ディスプレイ分野での液晶の応用は、これまで大型化や高精細化、広視野角化、高速応答化など幅広い分野で研究開発が行われており、現在成熟期に至っているといえる。

一方、液晶はディスプレイ分野以外への応用も期待され、近年それらの分野の研究が活発に行われており、例を挙げるとレーザー、センサー、フォトニクス、電界効果トランジスタ、スマートガラス、高周波変調素子などがある。この中で、マイクロ波やミリ波、テラヘルツ波といった領域の高周波変調素子では、液晶は電界により伝送特性を変化させることが出来る媒体の一つとして注目される [7-16]。液晶装荷高周波デバイスの研究においては、配向が比較的容易であり電界で配向方向を変化させることが可能であることからネマティック液晶が注目されている。

### 1.3 液晶概論

液晶とは、短距離における方向性秩序が存在する分子の集合であり、液体と固体の両方の性質を併せ持つ。すなわち、個々の分子が液体のように完全にランダムな方向を向いているわけではなく、固体のように広範囲にわたり秩序を持つわけでもない状態である。液晶分子は、一般的には棒状または板状分子からなっており、棒状分子からなる液晶はその分子配向により、ネマティック液晶とスメクティック液晶とに大きく分類される。ギリシャ語でネマティックは「糸状の」、スメクティックは「グリース状の、石鹸のような」という意味を持つ。

図 1.1(a)にネマティック液晶の模式図を示す。この図に示すようにネマティック液晶では、分子の長軸方向は揃っているが、重心については秩序を持たない。ネマティック液晶は分子長軸方向のみが揃うため、動きの自由度が高く粘性が低いため、電界や磁界、液晶層界面による配向制御などにより、容易に液晶分子の配向を制御できるという特徴がある。このためネマティック液晶はディスプレイをはじめとして、さまざまな分野に応用される。分子の方向が揃っているとは言えるものの、全てが平行になっているわけではなく、局所領域においてほぼ同一の方向を向いていると言ったほうが正確である。



(a) ネマティック液晶

(b) スメクティック液晶

図 1.1 代表的な棒状分子液晶の模式図

図 1.1(b)にスメクティック液晶の模式図を示す。スメクティック液晶はこの図に示したような層構造を有しており、液晶分子が層に対して傾いているか否か等によりさらに細分化される。スメクティック液晶は、位置の秩序の一次元性に起因する強い異方性を有し、層に垂直な方向には固体的、層に水平な方向には液体的な物性という、液体と固体結晶の性質を同時に示す。これらのことから、ネマティック液晶と比較して液晶分子の配列制御が難しいため応用範囲もある程度限られている。

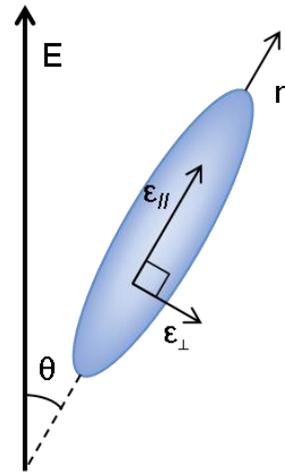


図 1.2 液晶分子の電界との相互作用

### 液晶分子と電界の相互作用

液晶は前述したように、その多くが棒状分子からなっており、大きな誘電異方性を持つ。図 1.2 に示すように、液晶分子の配向方向を示すダイレクタ方向と平行方向の誘電率を  $\epsilon_{\parallel}$ 、垂直方向の誘電率を  $\epsilon_{\perp}$  として、この液晶分子が電界  $E$  に置かれた場合のエネルギーを考える。このうち、ダイレクタ方向  $n$  に依存するエネルギー  $f_d$  は、

$$f_d = -\frac{1}{2}\epsilon_0\Delta\epsilon(n \cdot E)^2 \quad (1.1)$$

となり、この  $f_d$  が最小になるように液晶分子は配列する [17, 18]。ここで、 $\Delta\epsilon$  は誘電異方性であり、 $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$  で表される。式(1.1)から分かるように、 $\Delta\epsilon > 0$  の場合は  $n$  と  $E$  が平行のときに、 $\Delta\epsilon < 0$  の場合は  $n$  と  $E$  が垂直のときにエネルギーが最小となる。すなわち液晶分子は、誘電異方性  $\Delta\epsilon$  が正の材料では電界  $E$  と平行に、負の材料では垂直に配列することになる。

誘電率は電界に対する分極の大きさを意味するものであり、その分極は電子分極、原子分極、イオン分極及び配向分極がある。これらのうち、液晶の誘電率に大きく寄与するのは電子分極による誘電率と永久双極子モーメントの動きである配向分極による誘電率である。したがって、液晶の誘電異方性  $\Delta\epsilon$  は、電子分極の誘電異方性  $\Delta\epsilon_e$  と配向分極の誘電異方性  $\Delta\epsilon_d$  から、

$$\Delta\epsilon = \Delta\epsilon_e + \Delta\epsilon_d \quad (1.2)$$

で表すことができる。このとき、電子分極の誘電異方性  $\Delta\epsilon_e$  は液晶分子の棒状形

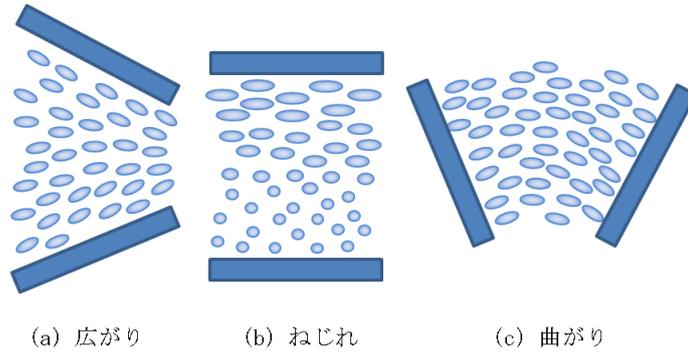


図 1.3 配向場のひずみ

状により必ず正になるが、配向分極の誘電異方性 $\Delta\epsilon_d$ は液晶分子内の永久双極子モーメントの向きに依存するため、 $\Delta\epsilon_d$ の符号は液晶材料や周波数、温度に依存する。 $\Delta\epsilon_d$ は $\Delta\epsilon_e$ と比べ大きな値を有するものも多く、このため $\Delta\epsilon$ の符号は材料に依存することになる。

次に、フランクの自由エネルギーと呼ばれる式を示す[19~21]。

$$f = \frac{1}{2}K_{11}(\nabla \cdot n)^2 + \frac{1}{2}K_{22}\{n \cdot (\nabla \times n) + q_0\}^2 + \frac{1}{2}K_{33}\{n \times (\nabla \times n)\}^2 \quad (1.3)$$

式(1.3)の $K_{11}, K_{22}, K_{33}$ はそれぞれ図(1.3)に示す広がり、ねじれ、曲がり変形に対応する弾性定数であり、フランクの弾性定数という。まず、もっとも簡単な図1.3(b)のねじれ変形について考えると、式(1.3)は

$$f = \frac{1}{2}K_{22}\{n \times (\nabla \times n)\}^2 - \frac{1}{2}\epsilon_0\Delta\epsilon(E \cdot n)^2 \quad (1.4)$$

と表すことができる。さらに式(1.4)を解くと、バイアス印加直後の閾値電界は

$$E_c = \frac{\pi}{d} \sqrt{\frac{K_{22}}{\epsilon_0\Delta\epsilon}} \quad (1.5)$$

となる。同様に、図1.3(a)及び(c)の場合について考えると、式(1.3)は

$$f = \frac{1}{2}K_{11}(\nabla \cdot n)^2 + \frac{1}{2}K_{33}\{n \times (\nabla \times n)\}^2 - \frac{1}{2}\epsilon_0\Delta\epsilon(E \cdot n)^2 \quad (1.6)$$

と表せる。さらにこの式を解くと、バイアス電圧印加直後の閾値電界については

$$E_c = \frac{\pi}{d} \sqrt{\frac{K_{11}}{\epsilon_0\Delta\epsilon}} \quad \text{及び} \quad E_c = \frac{\pi}{d} \sqrt{\frac{K_{33}}{\epsilon_0\Delta\epsilon}} \quad (1.7)$$

と表すことができる。式(1.5)及び式(1.7)より、液晶層厚 $d$ 以外はすべて液晶材料によって決定するため、閾値電界は層厚にのみ依存することが分かる。これ

は十分に厚いセルの中央付近では、界面のアンカーリングの影響を殆ど受けなくなり、容易に配向を変えることができるからである。界面の近くにある分子ほど、界面によるアンカーリングの影響が大きくなるため、液晶層の厚さが薄い場合では、厚い場合と比べ高い閾値電界が必要になる。

液晶セルに電圧を印加、除去した際の応答時間について、一様に配向した液晶セルの場合を考える。この場合、基板界面の配向処理により、液晶がセル内に一様に配向制御され、界面付近の液晶分子はアンカーリングの影響で固定される。電圧を印加または除去した際、立ち上がり応答時間及び立ち下がり応答時間は式(1.8)及び式(1.9)のように近似的に求められる。

$$\tau_{rise} = \frac{\eta d^2}{\epsilon_0 \Delta \epsilon (V - V_c)^2} \quad (1.8)$$

$$\tau_{decay} = \frac{\eta d^2}{K_{22} \pi^2} \quad (1.9)$$

ここで $\eta$ は液晶の粘度である。また、 $V$ は印加したバイアス電圧であり、 $V_c$ は閾値電圧である。式(1.8)に示す立ち上がり応答時間は、印加電圧を増加することによって短縮させることができる。その過程を図 1.4(a)に示すが、セル中央付近の動き易い液晶分子から界面付近の分子まで徐々に配向を変えていく。一方、電圧を除去した際、液晶の動きは立ち上がりの時と反対方向に動く。界面付近の液晶分子からセル中央の分子まで再配向し、図 1.4(b)にその過程を示す。式(1.9)に表すように、立ち下がり応答時間は液晶セルの厚さの 2 乗に比例することが分かる。

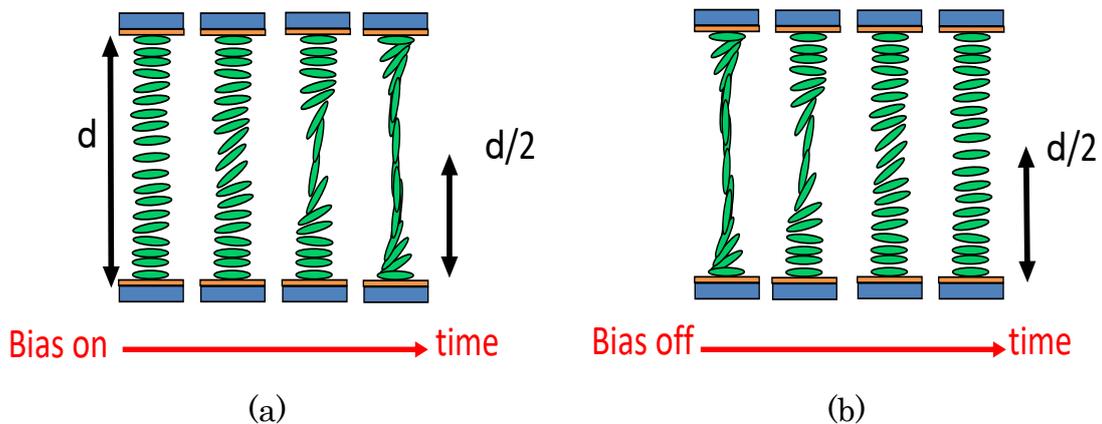


図 1.4 液晶の(a)立ち上がり及び(b)立ち下がり

## 1.4 液晶の研究の現状と課題

ディスプレイ応用の分野において、液晶層の必要な厚さは数  $\mu\text{m}$  程度であるため、液晶デバイスの応答時間は数 ms 程度と非常に短く、応用上の問題はない。しかし、液晶をマイクロ波、ミリ波、テラヘルツ波といった高周波分野に応用する際には十分な変調効果をもたらすため、デバイスに必要な液晶層の厚さは数  $10\ \mu\text{m}$  ~ 数  $100\ \mu\text{m}$  となり、電圧を除去した際の液晶の立ち下がり応答時間が数 10 秒 ~ 100 秒以上と応用上大きな課題がある[22~28]。

この問題を解決するため、高分子分散型液晶(Polymer Dispersed Liquid Crystal: PDLC)[29~32]と高分子安定化液晶 (Polymer Stabilized Liquid Crystal: PSLC)[33, 34] の利用などの研究が行われている。前者では図 1.5(a)に示す液晶のドロップレット(液滴)を高分子が包み込んだような構造をしている。液晶を高分子の中で分離させることで、実効的な液晶層の厚さが液滴ドロップレットの直径となるため、立ち下がり時間の改善が見られる。しかし、PDLCではポリマーの濃度が高いため、液晶が占めている割合が少なくなり、電界に対して応答しない高分子の割合が増加することより誘電異方性が大きく低下してしまう欠点がある。また、厚い素子を作製した際には、基板間に多くのドロップレットが存在することにより、そのドロップレット毎に閾値電圧が必要となることから、閾値電圧が大幅に増加してしまう。一方、後者の PSLC は、図 1.5(b)に示すようにネマティック液晶に高分子材料として重合性モノマー及び重合開始剤を添加し液晶相で高分子化することにより液晶の配向を安定化させるもので高分子ネットワークが形成されている。この場合、ポリマー濃度が低いため、PDLC より大きい誘電異方性を持つ。また、液晶分子はデバイスの基板以外にも、層内に形成された高分子ネットワーク界面からの配向規制を受け

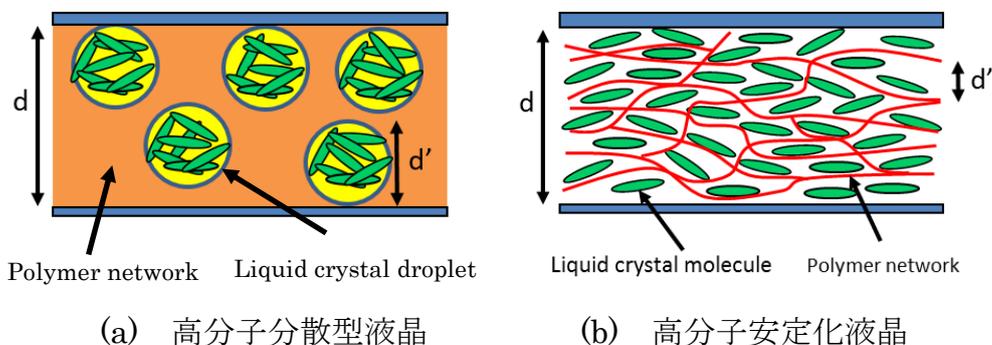


図 1.5 高分子液晶の概要図

ることになる。通常の液晶の立ち下がり応答時間は、式(1.9)に示すように液晶層厚の 2 乗に比例するが、PSLC では実際の液晶層厚ではなく、高分子ネットワーク間の距離が実効上の層厚となるため、擬似的に層厚を薄くしたものと同様の効果が得られ、立ち下がり応答時間を短くする結果が得られる。しかしながら、液晶とポリマーネットワークとの相互作用が強いため、デバイスの閾値電圧が数 10 V 以上に増加するというデメリットがある[31, 33]。

一方、ナノファイバーは生物医学分野から[35~37]エネルギー関連のデバイス[38~40]まで幅広く応用され、電子デバイスの分野でも注目を浴びている。ナノファイバーは微視的及び巨視的に配向するため、液晶分子との相互作用が期待できると考えられる。また、近年エレクトロスピンニング法によるナノファイバーの作製が注目されており、この方法で作製したナノファイバーと液晶との混合物に関する研究が報告されている[41~45]。

### 1.5 ナノファイバーの概論と作製

#### 1.5.1 ナノファイバーの概論

ナノファイバーとは直径が 1~1000 nm、長さが直径の 100 倍以上のファイバー状物質と定義されている[46]。ナノファイバーの特徴は、第一に市販の極細繊維に比べ太さが 10 分の 1 から 100 分の 1 になるため、ナノサイズ効果があることである。第二の特徴は同じ重さの毛髪に比べると 100 から 1 万倍の表面面積が得られることから、超表面積効果があることである。最後に内部の高分子鎖がまっすぐに並ぶ超分子配列効果があることが特徴に挙げられる。特にナノサイズ効果によって、光学的には乱反射が低減される。これは光の波長よりナノファイバーの直径が小さいことから、光はファイバーと空気の平均の屈折率を感じるようになるため、ナノファイバーと空気界面で反射が発生しないためである。またこの特性により、液晶を利用した電子ペーパーの透明性を高めることが可能となる。また繊維自体の表面積が大きくなるので、そこで起こる化学反応や電気反応も高まるため燃料電池の効率の上昇にも期待が集まっている。

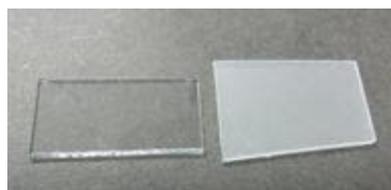


図 1.6 普通のガラス (左) とナノファイバーを塗布したガラス (右)

ナノファイバーを堆積したガラスを図 1.6 に示す。この図よりナノファイバーを堆積したものは白濁していることが分かる。これは、堆積したナノファイバーの平均直径サイズが 700 nm であり、光が強く散乱しているからである。このように、ナノファイバーの直径が可視光と同程度以上となった場合は光が散乱される。

### 1.5.2 ナノファイバーの作製方法

ナノファイバーはさまざまな方法で作製することが可能である。代表的な方法としては引き伸ばし法(Drawing)、鋳型合成法(Template Synthesis)、相分離法(Phase Separation)、自己組織化法(Self-Assembly)及び電界紡糸法(Electrospinning)が挙げられる。それぞれの方法の特徴について簡単に紹介する。

#### ● 引き伸ばし法(Drawing)

微細調整装置を用い直径が数  $\mu\text{m}$  のピペットでポリマー小滴と界面のコンタ

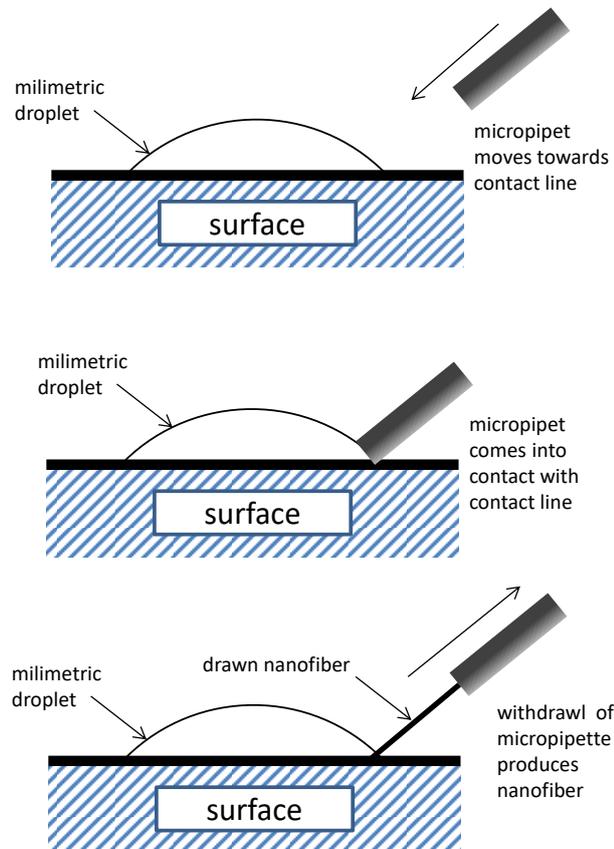


図 1.7 引き伸ばし法の概要

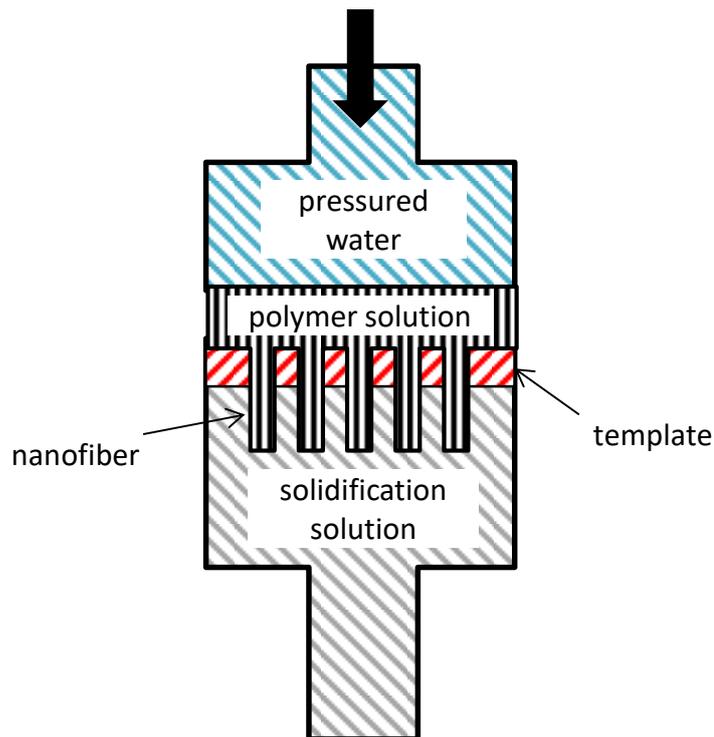


図 1.8 鋳型合成法の概要

クトラインからナノファイバーを引き伸ばす方法である[47]。ナノファイバーの引き出す速度はおよそ  $1 \times 10^{-4} \text{ m/s}^{-1}$  である。大量のナノファイバーを作製するため、数多く液滴から何回も引き出す過程を振り返す必要がある。引き伸ばし法の原理を図 1.7 に示す。この方法は単一のナノファイバー作製には向いているが大量生産には向いておらず、ナノファイバー直径のコントロールが困難である。しかし、ナノファイバーの配向を制御するのに優れた方法である。

### ● 鋳型合成法(Template Synthesis)

図 1.8 に示すようにテンプレートを用い、ある特定の特性（直径や外形など）を持つナノファイバーを作製する方法である。この場合、テンプレートの穴の直径や穴の形状を変化させることで、同じ形状を持つナノファイバーを作製することが可能である[48]。この方法はナノファイバーの直径のコントロールができるが、長いナノファイバーや配向ナノファイバーを作ることは困難である。

### ● 相分離法(Phase Separation)

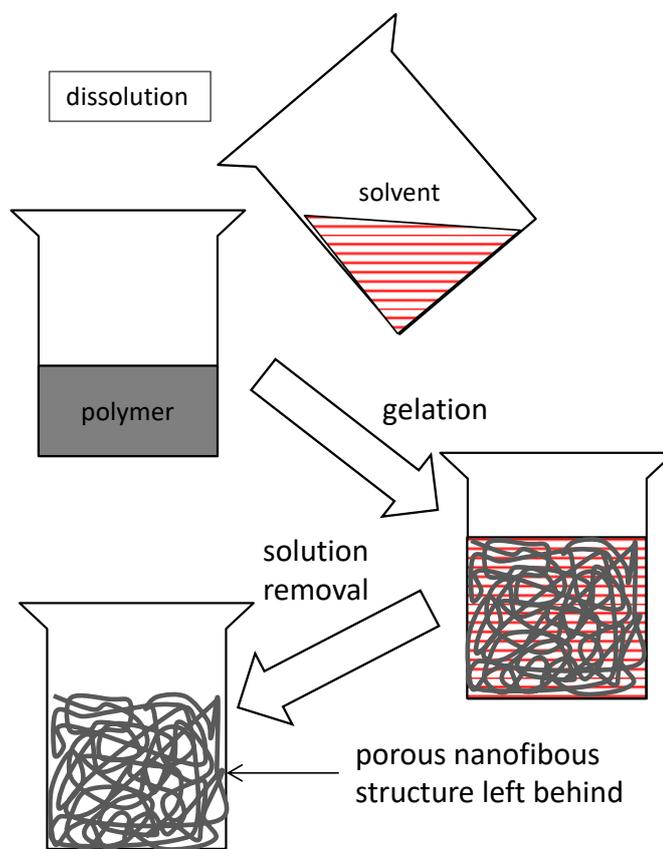


図 1.9 相分離法の概要

この方法はまずポリマーを溶媒に溶かし、ポリマー溶液を作製する。ポリマーと溶媒の組み合わせにより、ポリマーが繊維状に分離する場合がある。次に溶媒を抜き取ることによりポリマーナノファイバーが得られる。一つのポリマーからのナノファイバーを作製するには溶媒及び作製過程が異なり、その過程が複雑かつ長時間が必要である。代表的な例を挙げると、Ma と Zhang の研究グループではポリ乳酸ナノファイバーを作製するのに、5つの主要な過程が必要である[49]。具体的には(i)ポリマー溶出、(ii)ゲル化、(iii)溶媒抽出、(iv)フリージング、(v)フリーズドライである。特に(iii)と(v)の過程に要する時間はそれぞれ二日間と一週間である。図 1.9 に相分離作製手順の概要を示す。相分離法はナノファイバーの直径のコントロールやファイバーの配向の制御はできないが、3次元ナノファイバーを作製することができる。複雑な実験系は必要ないが、この方法でナノファイバーを作製できるポリマー材料は少ない。

### ● 自己組織化法(Self-Assembly)

この方法は分子単位のものからナノファイバーをビルド・アップしていく方

法である[50]。図 1.10 は自己組織化法の簡単な概要を示す。この方法のメカニズムは分子間力を使用して分子を自己組織化させる。図のように分子の組織が一方向に拡張すると、ナノファイバーが得られる。この方法で創生されたナノファイバーの形状はそれを構成する分子の特徴によって決まる。数 nm レベルのナノファイバーの作製が可能だが、長いナノファイバーを作製するには向いていない。

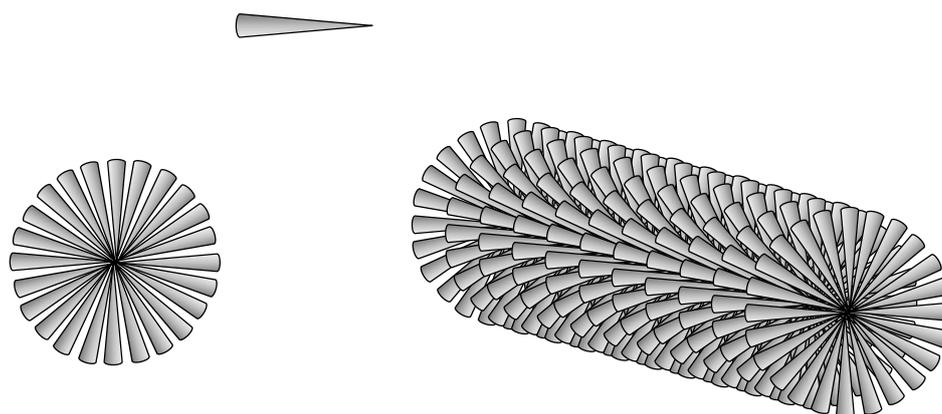


図 1.10 自己組織化法の概要

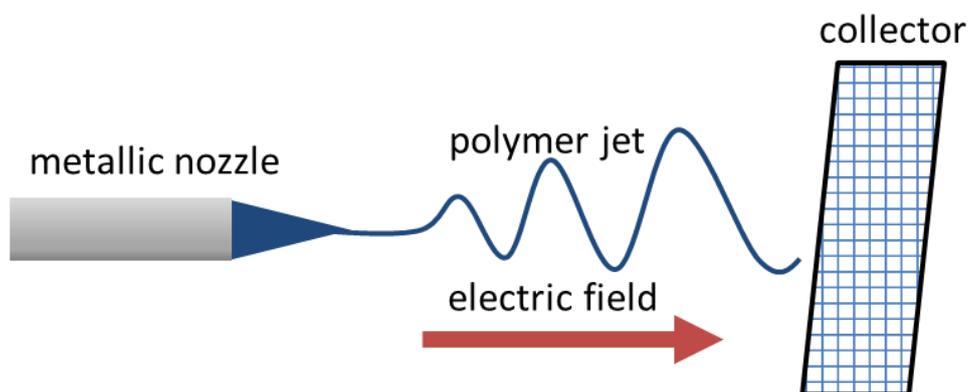


図 1.11 エレクトロスピンニング法の概要図

## ● エレクトロスピンニング法

エレクトロスピンニング法を図 1.11 に示す。ノズルから押し出されたポリマー液滴は高電界により延ばされ、ナノファイバーになる。この方法は様々なポリマーからナノファイバーを図に示すような実験系で作製できる。エレクトロス

ピニング法で作製されたナノファイバーは直径、長さ、配向などがある程度制御可能であり、大量生産に適した方法である。しかし、高電界を印加する必要があり、長時間での作製が不安定であるというデメリットがある。エレクトロスピンニング法の詳細は次節で述べる。

表 1.1 はそれぞれのナノファイバー作製方法のメリット及びデメリットをまとめたものである。高周波デバイスに応用するには、一様配向されたネマティック液晶を使用するのが一般的である。ナノファイバーで液晶と混合させ、高周波デバイスへの応用する際には液晶の一様配向を維持する必要があるため、ナノファイバーの配向制御が必要になる。表 1.1 から、**Drawing** 法及びエレクトロスピンニング法が実現可能であるが、後者の方がファイバーの作製パラメーターの制御が容易で大量生産に向いているため、本研究ではエレクトロスピンニング法を用い、ナノファイバーの作製を行った。

表 1.1 様々なナノファイバー作製方法のメリット及びデメリット

方法名	メリット	デメリット
<b>Drawing</b>	必要な機材が少ない ナノファイバー配向が容易	連続的作製不可能 大量作製に不向き
<b>Template Synthesis</b>	ナノファイバー直径の制御が容易	長いと配向ナノファイバーの作製が困難
<b>Phase Separation</b>	必要な機材が少ない 3次元ナノファイバーの作製可能	使用できるポリマー材料の範囲が狭い 配向制御不可 作製過程時間が長い
<b>Self-Assembly</b>	微細ナノファイバー作製可能	複雑な手法が必要
<b>Electrospinning</b>	ナノファイバーのパラメーター（配向、直径、長さ）制御可能	長時間作製の不安定

### 1.5.3 エレクトロスピンニング法の概要

帯電した琥珀を水滴の近くに寄せると、水滴が琥珀に向け、円錐形状を形成し、円錐形状の先端から小さな水滴がイジェクトする現象を観察したのが 16 世

紀のイギリスの医師、物理学者、自然哲学者であるウィリアム・ギルバートであり、エレクトロスピニング現象の初めての観察であるとされている。一方、1887年、電界の影響でファイバーが溶液から紡糸することが出来ることを示したのはイギリスの物理学者であるチャールズ・バーノン・ボーイズだった[51]。エレクトロスピニングプロセスでは、素材であるポリマーと電界との相互作用が基本原理であるため、ポリマーの液滴の研究が発展している。1914年ノズル先端の液滴の特性について研究を発表したのは John Zeleny であり[52]、1934年 Anton と Formhals は電界を用い、ファイバーを紡糸した実験装置の仕組みについて発表した[53~55]。

1969年、Geoffrey Ingram Taylor がエレクトロスピニングの理論的な基礎について発表した。彼の主な研究はノズル先端にある液滴の電界の影響を受けた形状を数学的にモデリングしたものであった。Taylor の研究によると、電界による力とポリマーの表面張力がほぼ等しい時、水滴が 49.3 度の角度をし、水滴の形状が円錐形になる[56]。この水滴形状特徴を Taylor 円錐として現在一般的に知られている。1971年、Baumgarten[57]は 500 から 1000 nm のファイバーを紡糸した成果を発表し、ファイバーの直径が溶液の質量濃度と比例することが明らかとなった。1990年代初め、Reneker と Rutledge は様々な有機ポリマーからナノサイズの繊維を紡糸できることを証明し、エレクトロスピニングを世に広めた[58]。その後、Yarin[59], Hohman[60, 61], Warner[62], Feng[63]が様々な実験を行い、エレクトロスピニング法の詳細を明らかにした。

エレクトロスピニング装置の概念図を図 1.12 に示す。同装置は、高電圧源、ポリマー溶液、シリンジ、ノズルとアースされたコレクターから構成される。金属製ノズルに高電圧(1kV から 30 kV)を印加し、ポリマー溶液をシリンジから一定の速度で押し出すことにより、電荷をポリマー溶液中に誘起させる。これより、ノズル先端にある液滴が表面張力の影響を受け、球形から Taylor 円錐形へ変化する。印加電圧を増加し、ある一定の閾印加電圧に達すると、液滴中の電荷量が臨界点を超え、電気引力がポリマー溶液の表面張力を上回り、ノズル先にある液滴から流体ジェットがアースされたコレクターに向け噴射される。その際、流体ジェット中の溶媒は徐々に揮発し、コレクターに到達する時には、ジェットサイズがナノサイズまで減少し、ナノサイズのファイバーが得られる[64]。

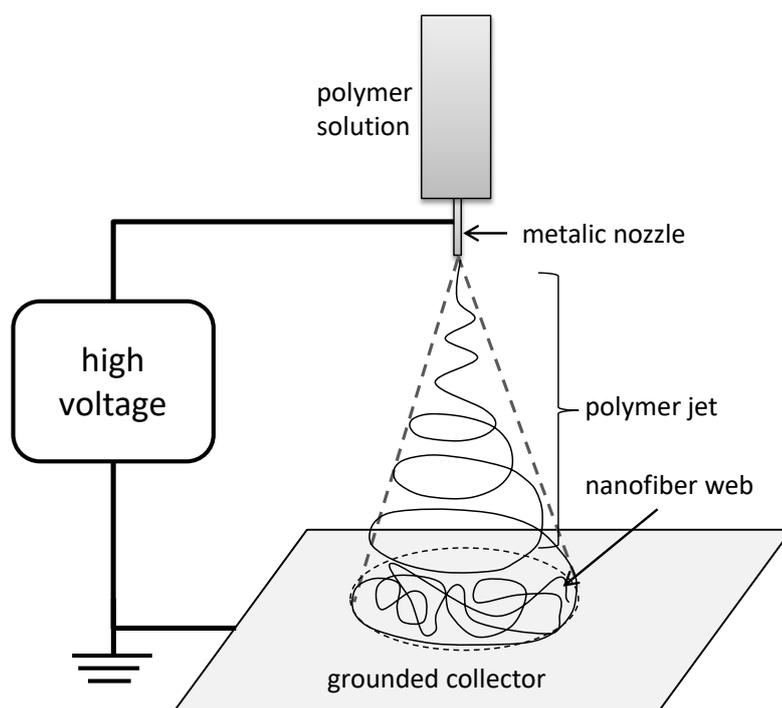


図 1.12 エレクトロスピンニング装置の概要

エレクトロスピンニング法によるナノファイバー作製の重要な特徴は以下のようになる。

- ナノファイバーを形成するポリマーを溶かす溶媒が必要である。
- ファイバーがコレクターに到着までにファイバーの形状を保つ。また、ナノサイズになる前にファイバーが形成されないよう、適切な溶媒の蒸発速度が必要である。
- ポリマージェットが電界の影響で溶媒から引き伸ばせられるように、適切な溶媒の粘度と表面張力が必要である。また、溶媒の粘度と表面張力を上回り、ポリマージェットをノズルの先端から引き出せるように、十分に高い印加電圧が必要である。
- ノズル・コレクター間が短すぎると放電が起きる。また、コレクターに到着するまで溶媒が揮発するように適切な距離を保たなければならない。

## 1.6 研究目的

前節で述べたように、液晶層が厚いデバイスでは、立ち下がり応答時間が非常に長くなる問題があり、それを解決するため、PSLC や PDLC などの方法が検討されている。PSLC と PDLC を使用した場合、応答時間の改善が見られるものの、液晶とポリマー壁やポリマーネットワークとの強い相互作用で素子の閾値電圧が高くなってしまふ。一方、ナノファイバーは高分子安定化液晶で形成される高分子鏡と比べると直径が太く、またナノファイバーを形成する高分子材料を選択し、ナノファイバーの直径などを変化させることにより、液晶との相互作用の強さを制御することも期待できる。そこで本研究では、ナノファイバーと液晶の相互作用を利用した新しいデバイスの実現を目的とし、エレクトロスピンニング法による配向ナノファイバーの作製方法を確立するとともに、それを厚い液晶層に導入した時の素子の電气的特性について検討を行っている。

その目標を達成するため、次のように段階的に研究を行う。

- 配向ナノファイバーの作製条件を確立し、ナノファイバーによる液晶の配向効果を確認する。
- ナノファイバーを厚い液晶層に導入した時の応答時間改善効果を明らかにする。
- ナノファイバーを液晶層に導入する際、応答時間改善効果を得ながら、閾値電圧の大きな上昇を抑えるため、ナノファイバー直径と素材を変化させ、ナノファイバー／液晶複合素子の電气的特性を検討する。また、従来の PSLC にも比較を行い、ナノファイバー／液晶複合素子の利点を明らかにする。
- 最後に応用例として、透過型液晶装荷テラヘルツ波位相変調器にナノファイバーを導入し、応答時間改善を実現する。

## 1.7 論文の構成

本論文の構成は次のようになる。

第1章では、液晶装荷デバイス開発の背景について述べ、液晶の概論を説明した。次に液晶装荷デバイスの問題点について説明し、その今まで使用する改善方法を述べた。最後に本研究で提案するナノファイバーについて説明し、研究の目的と内容や論文の構成について示した。

第2章では、配向 PVA ナノファイバーの作製条件を確立し、それを配向膜としてツイストネマティック液晶セルに導入した時の液晶の配向を確認し、ナノファイバーによる液晶の配向効果を確認する。

第3章では、第2章で作製したナノファイバーの配向度を改善し、それを液晶層に導入してナノファイバー／液晶複合素子を作製する。次に複合素子の電气的光学的特性について検討を行い、複合素子の電圧を除去した時の、ナノファイバーによる立ち下がり応答時間の短縮効果を確認する。

第4章では、複合素子内のナノファイバーの材料、体積比、直径を変化させた時に、複合素子の応答時間及び閾値電圧にどのような影響をもたらすかを検討する。また、複合素子の利点を明らかにするため、PSLC の素子を作製し、比較を行う。

第5章では、ナノファイバーを透過型液晶装荷テラヘルツ位相変調器に導入し、応答時間の改善を実現する。

第6章では、本論文のまとめを述べる。

## 第2章

# 配向ナノファイバーの作製とそれを配向膜として用いたネマティック液晶セル

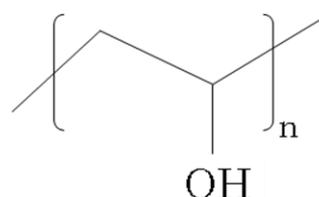
### 2.1 まえがき

本章では、ナノファイバーの作製条件とそれを配向する条件を検討し、配向ナノファイバーを作製した結果について述べる。ナノファイバーの配向具合は目視による評価は困難であるため、画像の Fast Fourier Transform (FFT)解析を行い、その周期性の評価から間接的にナノファイバーの配向度の評価を行った。また、配向度が向上したナノファイバーを配向膜として用いたねじれネマティック(TN)液晶セルを作製し、液晶の配向効果を検討した。

### 2.2 配向ナノファイバーの作製

#### 2.2.1 高分子素材

本章の研究ではファイバー材料にポリビニルアルコール(polyvinyl alcohol: PVA)を使用している。PVAは合成樹脂の一種であり、図 2.1 に示す構造式を有している。親水性が強く、温水に可溶という特徴を持っている。この温水に可溶である特徴は合成樹脂では例外的なものであるが、これは分子中に多くのヒドロキシ基が存在するためである[65, 66]。近年では偏光フィルムの主材料として液晶ディスプレイ用の需要が高くなっている。



n : 重合度

図 2.1 ポリビニルアルコールの構造

#### 2.2.2 ナノファイバーの作製

重合度が 500 と 2000 の PVA を用い、PVA ナノファイバーの作製条件を確立する。重合度 500 の PVA に対しては、5、10、15、20、25 wt%の濃度の PVA 水溶液を用い、重合度 2000 の PVA に対して 5、10 wt%の濃度の PVA 水溶液を用いた。ここで、重合度 2000 の濃度が 10 wt%以下となっているのは、15 wt%以上では PVA が完全には溶解しなかったためである。

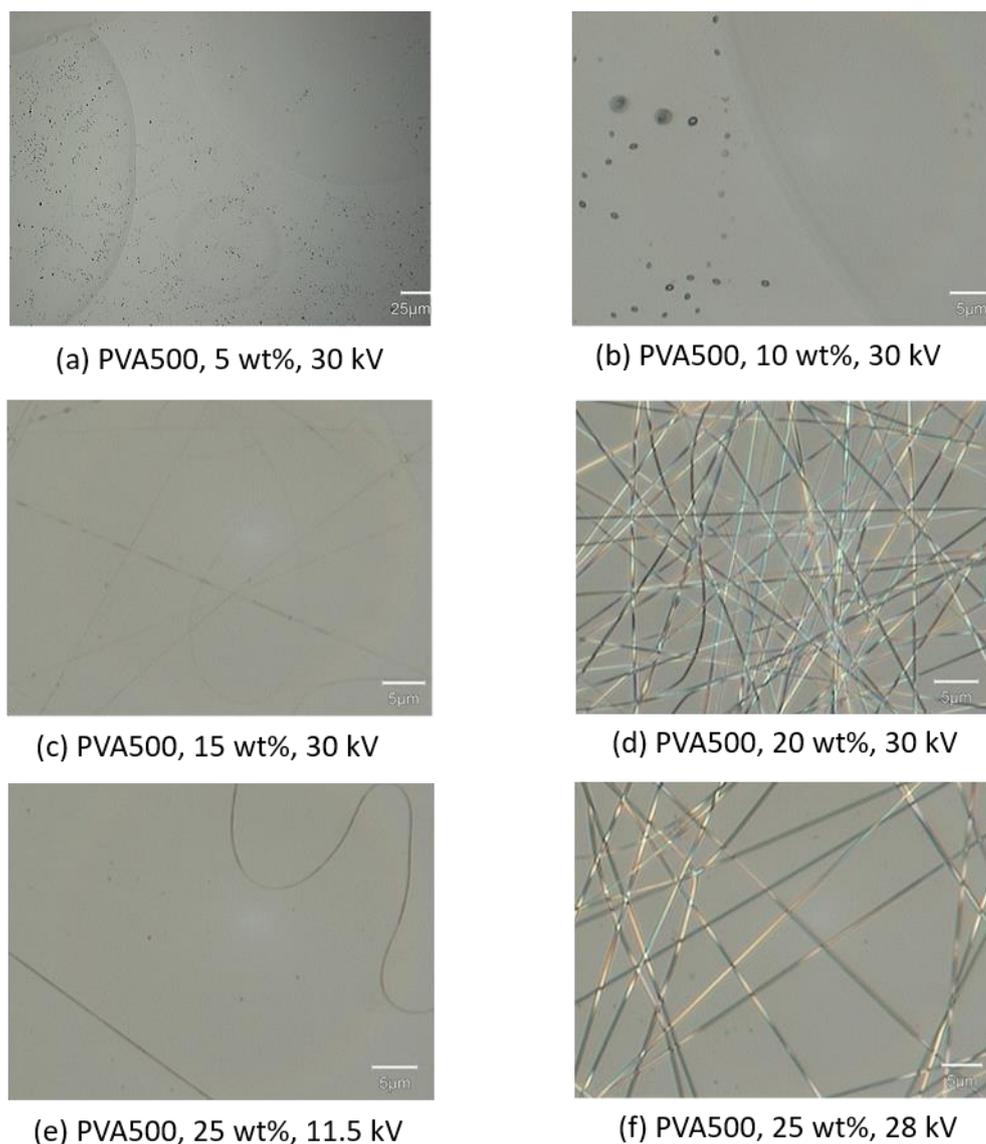


図 2.2 重合度 500 の PVA ナノファイバーの作製結果

ナノファイバーがどのような条件で形成されるかを調べるため、PVA 水溶液の条件や印加電圧を変化させてファイバーの作製条件を検討した。まず、重合度が異なる PVA について質量濃度と印加電圧を変化させながらナノファイバーを作製した。図 2.2 と図 2.3 に作製したナノファイバーの顕微鏡写真を示す。最初に重合度 500 の PVA について、質量濃度およびエレクトロスピンニングのノズル-コレクター間の印加電圧を変化させながらナノファイバーを作製した。図 2.2(a)より、濃度が 5 wt% のものは印加電圧を本研究で用いたエレクトロスピンニング装置の最大の 30 kV まで印加してもナノファイバーが作製されず、PVA 水溶液が金属ノズルからコレクター上に設置したガラス上に落下しただけであ

った。これは、PVA 水溶液の粘度が不足していたからであると考えられる。同様に、図 2.2(b)に示した濃度が 10 wt%でも粘度不足のためファイバーが形成されなかった。図 2.2(c)に示すように、濃度が 15 wt%、印加電圧 30 kV で初めてファイバーを作製することができた。このことから重合度 500 においてファイバーが形成できる最低の濃度は 15 wt%であることがわかった。次に濃度を 20 wt%まで上げ、同じ条件で印加電圧を 30 kV とすると、図 2.2(d)のように、これまでの結果と比較して非常に多くのファイバーが形成された。また、図 2.2(e)に示したように、濃度が 25 wt%の場合、印加電圧を 11.5 kV まで下げてもナノファイバーの形成が不可能であった。また、同じ 25 wt%の質量濃度で印加電圧を 30 kV まで増加させると、ナノファイバーが作製できる。しかし、30 kV でのファイバーの量が少なく、28 kV に印加電圧を下げるとナノファイバーの量が多く形成された。その結果を図 2.2(f)に示す。

これまでの結果より、質量濃度が増加するとファイバーを形成できる最低の印加電圧については低くなる傾向があり、また、印加電圧を上昇させると、作製できるナノファイバーの量が増加することがわかった。これは、質量濃度が増加することによって PVA 水溶液の粘度が高くなり、ファイバーが形成されやすくなったものであると考えられる。

一方、重合度 1500 の PVA 水溶液では濃度が 5 wt% の場合において印加電圧が 14 kV でファイバーが形成された。このときの様子を図 2.3(a)に示す。このときのファイバーは均一ではなく、粒状を含むファイバーが作製されていることがわかる。濃度が 5 wt%で印加電圧を 30 kV にした時の結果を図 2.3(b)に示すが、14 kV の結果と同様に均一なファイバーは作製できなかった。次に濃度 10 wt%の PVA 水溶液を用いてファイバーを作製したところ、図 2.3(c)に示すように、印加電圧の最低値が 11.5 kV でナノファイバーが形成された。この時、5 wt%の時のように粒状にはならず均一なファイバーとなっていないことが分かる。図 2.3(d)は印加電圧を 14 kV にした時の結果であるが、多くの安定な形状のナノファイバーが形成されており、印加電圧を更に増加し 19 kV を印加したときは、電圧が高すぎるため、図 2.3(e)に示したようにナノファイバーは均一にはならなかった。これは一度に大量の PVA が高電界影響により噴射されたためであると考えられる。

以上の結果より、同じ印加電圧でも、質量濃度や重合度が違ってくるとファイ

バーの作製条件が大きく変わってくるのが分かった。ファイバーが作製できる印加電圧は、同じ重合度では濃度が高いもの、同じ質量濃度では重合度が高いものの方が低電圧であることがわかった。最後に、実験を行った各重合度、各水溶液濃度において、ナノファイバーが形成された電圧の範囲をまとめたものを表 2.1 に示す。

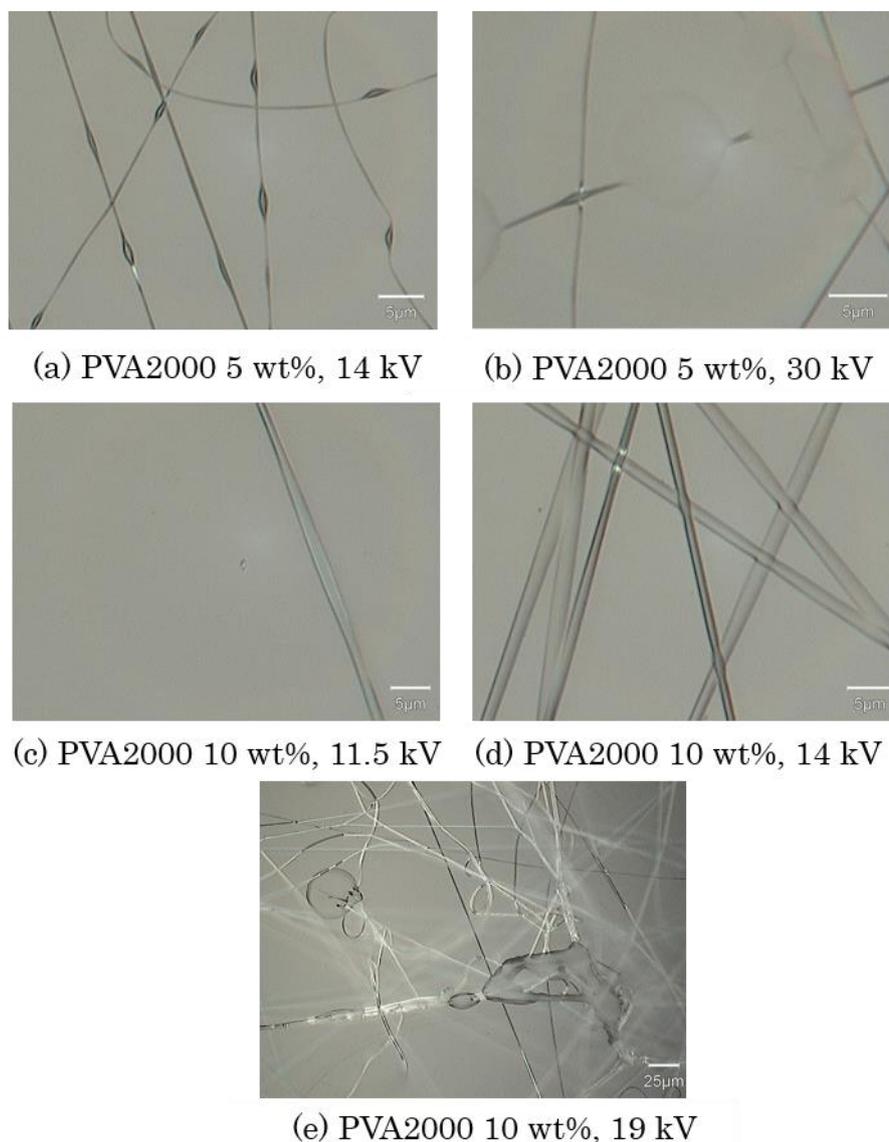


図 2.3 重合度 2000 の PVA ナノファイバー作製結果

表 2.1 PVA ナノファイバーの作製条件

重合度	濃度(wt%)	最小電圧(kV)	最大電圧(kV)
500	5	ナノファイバー作製不可	
	10		
	15	30.0	30.0
	20	15.0	30.0
	25	11.5	30.0
2000	5	14.0	30.0
	10	11.5	19.0

### 2.2.3 配向ナノファイバーの作製

ナノファイバーの配向をコントロールするため、図 2.4 に示したエレクトロスピニング装置を用いた。この装置では、コレクターを平板から回転可能なドラムに変更しており、ドラムを回転させながらエレクトロスピニングを行うことにより、ドラムの回転方向に配向したナノファイバーの実現を試みた。

通常、ノズルと静止コレクター間に高電圧を印加すると、得られたナノファイバーはランダムに配向するが、コレクターを高速回転させることにより、コレクターの回転方向に沿ってナノファイバーを配向させることが出来る。ナノファイバーを配向させる時のパラメーターとしては、通常のナノファイバー作製のパラメーターに加えて、コレクターの回転速度が重要なパラメーターとなっている。本実験では、回転速度以外、一定の条件でナノファイバーを作製し、その配向を顕微鏡観察により確認した。また、作製した PVA ナノファイバーの配向度を評価するため、顕微鏡画像を FFT を使い、画像の空間周波数成分を分析した。得られた画像のパワースペクトルの角度分布を定量的に解析することで、ナノファイバー顕微鏡画像の配向を評価した。その手順は次の通りである。顕微鏡画像をグレースケールに変換し、画像の一つのピクセルを図 2.5(a) に示すように、関数  $g(x, y)$  で表す。 $F(n, m)$  は  $g(x, y)$  の 2 次元離散フーリエ変換であり、(2.1)の式で求めることができる。

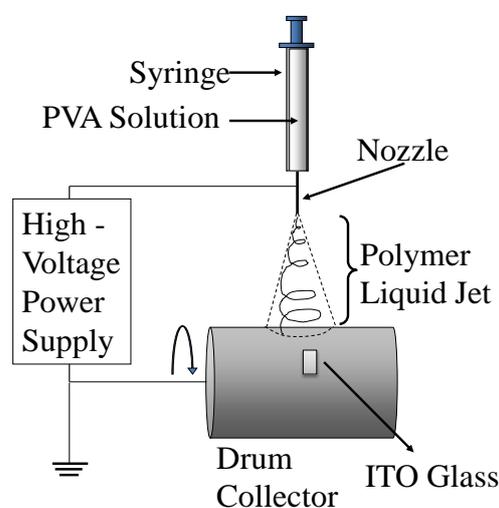


図 2.4 ドラムコレクターを用いたエレクトロスピニング装置

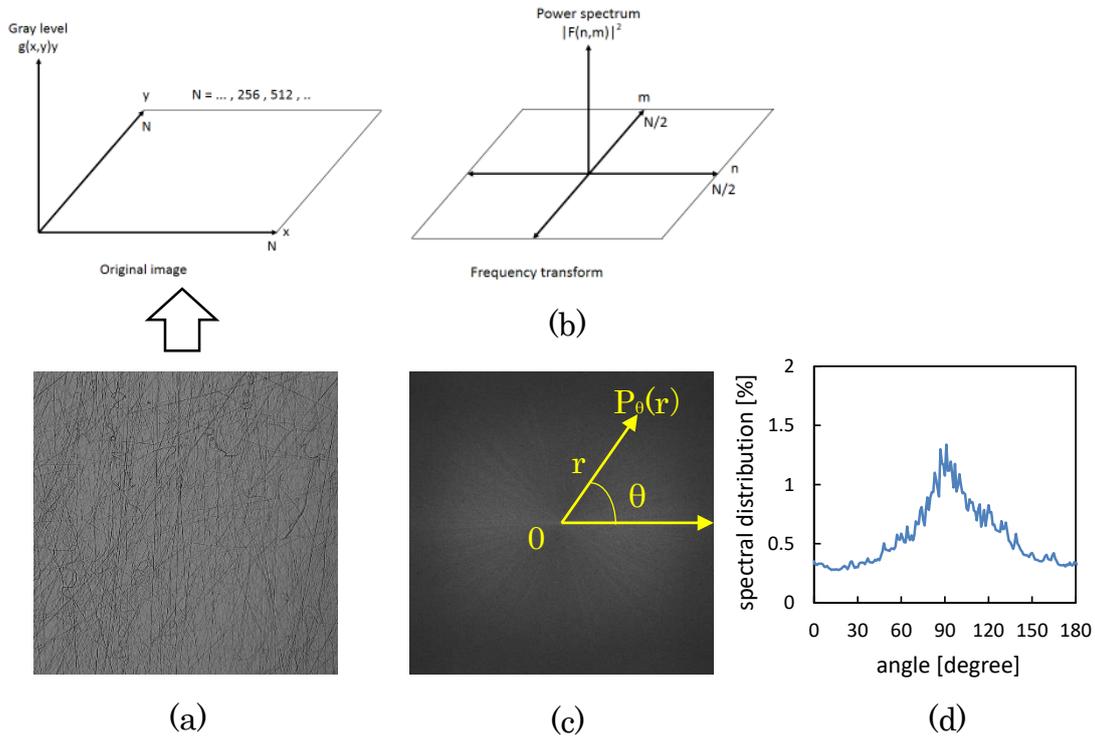


図 2.5 (a)顕微鏡画像とその座標系、(b)高速フーリエ変換後の座標系、(c)FFT 結果と角度  $\theta$  にあるパワースペクトルの求める方法と(d)スペクトル周波数分析結果

$$F(n, m) = \frac{1}{N^2} \sum_{x=0}^{N-1} \sum_{y=0}^{N-1} g(x, y) e^{-\frac{2\pi i(xn+ym)}{N}} \quad (2.1)$$

ここで、 $n, m$  はそれぞれ元画像の  $x$  軸、 $y$  軸の空間周波数であり、 $N$  は画像の一次元のサイズである。元画像の空間周波数成分は図 2.5(b) で示すように、 $|F(n, m)|^2$  のピークで表す。SEM 画像の配向成分を定量的に評価するため、図 2.5(c) のように角度  $\theta$  の上にあるパワースペクトルの和を求め、その角度にどれぐらいパワースペクトルが配向するかを計算する。角度分布計算を簡単にするため、パワースペクトル画像を極座標に変換する。ここで角度  $\theta$  にある総合パワースペクトルは式 (2.2) で求めることができる。

$$F(\theta) = \sum_{r=0}^{\frac{N}{2}} p_{\theta}(r) \quad (2.2)$$

$$f(\theta) = \frac{F(\theta)}{\sum_{\theta=1}^{180} F(\theta)} \times 100\% \quad (2.3)$$

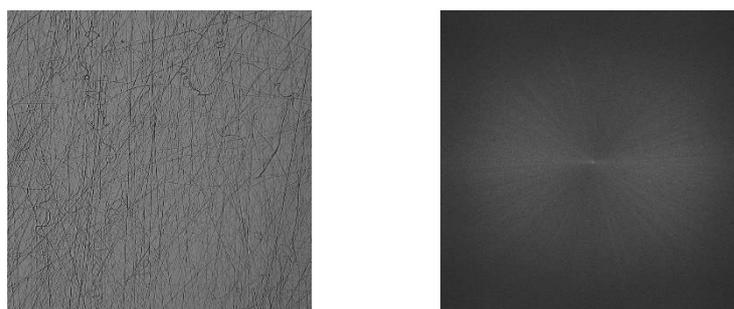
$F(\theta)$  は角度  $\theta$  に分布するパワーであり、 $p_{\theta}(r)$  は極座標原点から角度  $\theta$ 、距離  $r$  の点のパワーを示す。式 (2.3) を用い、角度  $\theta$  に分布するスペクトルの割合

$f(\theta)$ が分かり、元 SEM 画像の配向度が間接的に評価できる。最後にパワースペクトルの角度分布結果を図 2.5(d)に示す。FFT 画像結果では 0 度に向く成分が多く存在するが、スペクトル分布では、角度を 90 度回転し、表示させたものである。

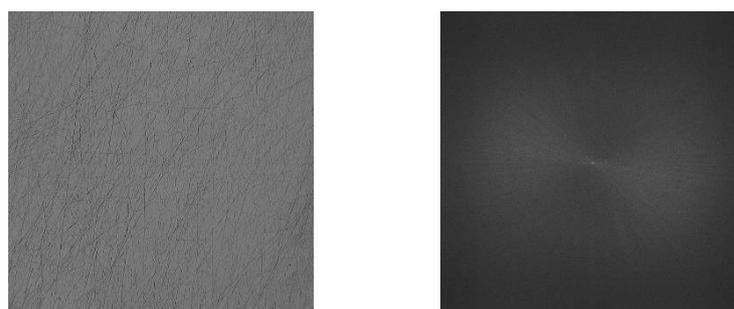
PVA 水溶液の濃度が 20 wt%の時、ナノファイバーを配向させることが困難であり、また濃度が 25 wt%の時、作製されたナノファイバーの量が少なかったため、本実験では濃度が 22.5 wt%の PVA 水溶液を使用した。また、エレクトロスピンニングの作製条件を表 2.2 に示す。図 2.6 はそれぞれコレクターの回転数が 2000 rpm と 2500 rpm、紡糸時間 3 分で得たナノファイバーとその FFT 周波数解析結果である。図 2.6(a)に示した 2000 rpm のナノファイバーについては、ある程度回転方向に配向していることが確認できる。また、図 2.6(a)(b)に示した FFT 画像では、回転方向と平行なナノファイバー成分が画像の中心付近に水平方向の線となって現れている。しかし、水平方向以外の線も多数存在しており、配向度が良好ではないことがわかる。スペクトル角度分布結果では、90 度でピークが観察された。これは FFT 画像中に 0 度付近に向くスペクトル成分が多く含まれていることを示す。しかし、90 度のピークから 0 度までのスペクトル成分の分布は徐々に変化することから、様々な方向に向いているスペクトルが存在することが分かる。それは、回転方向に配向しないナノファイバーが多く存在するからである。その一つの原因は、回転速度が速すぎるため、ファイバーが切られ、短いナノファイバーとなり、配向が乱れると考えられる。この結果から、ナノファイバーの配向の改善が必要であると考えられる。

表 2.2 ナノファイバー作製条件

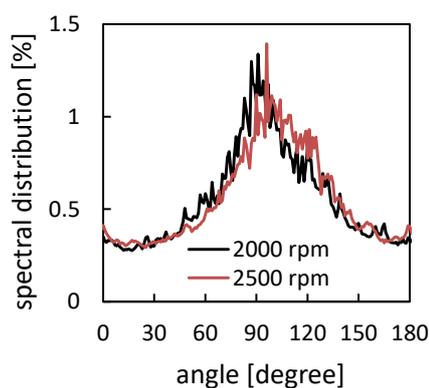
Electrospinning parameters	
Polymer material	PVA
Solution	Water
Polymer concentration (wt%)	22.5
Applied voltage (kV)	25
Nozzle – collector distance (mm)	130
Feed rate (mL/h)	0.2



(a) 2000 rpm



(b) 2500 rpm



(c)

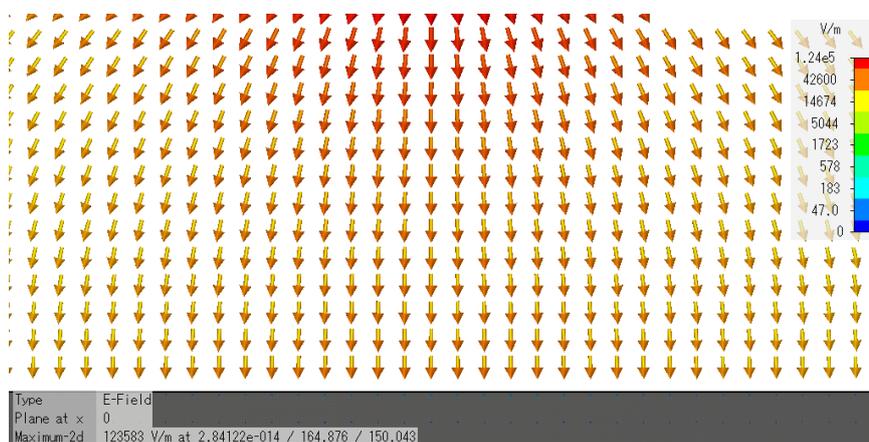
図 2.6 (a)2000 rpm と(b)2500 rpm の回転数で作製したナノファイバーの顕微鏡画像、FFT 結果と(c)スペクトル周波数分析結果

#### 2.2.4 ナノファイバーの配向度向上

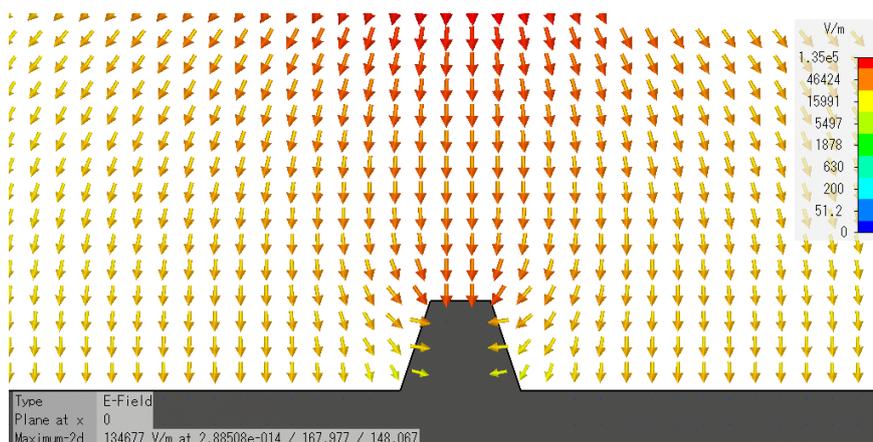
前節で述べたように、ドラムコレクターの回転だけでは配向度高いナノファイバーは実現できなかった。この理由を明らかにするため、ノズル・コレクター間の電界分布の計算を行った。計算には電磁界シミュレーター(CST, MICROWAVE STUDIO)を用いた。まず、通常のドラムコレクターの表面付近の電界分布の計算結果を図 2.7(a)に示す。この図より、ノズルから放射状に広がった電界は弧を描きながらコレクターへ向かい、その後垂直にコレクターの表

面に向かっていることがわかる。この時、ノズル直下から少し離れてもコレクター表面での電界強度はほぼ一定であることがわかる。このため、ノズルから斜めに放出されたナノファイバーは、電界が一様であるため、その向きを変えずにそのままコレクターに向かったと考えられ、広範囲にナノファイバーが形成されることから、ナノファイバー形成時のノズル直下からのずれが大きく、ナノファイバーの振動速度も大きい。このため高回転速度であってもドラムの回転速度よりもナノファイバーの振動速度の方が大きく、回転方向に配向することが困難であったと考えられる。

一方、エレクトロスピンニングではポリマーJetは電荷がチャージされた状態で噴射されるため、電界による影響を受けやすく、電界を操ることでポリマ



(a) 通常ドラムコレクター



(b) 突起構造を設けたドラムコレクター

図 2.7 ドラムコレクター表面付近の電場分布計算結果

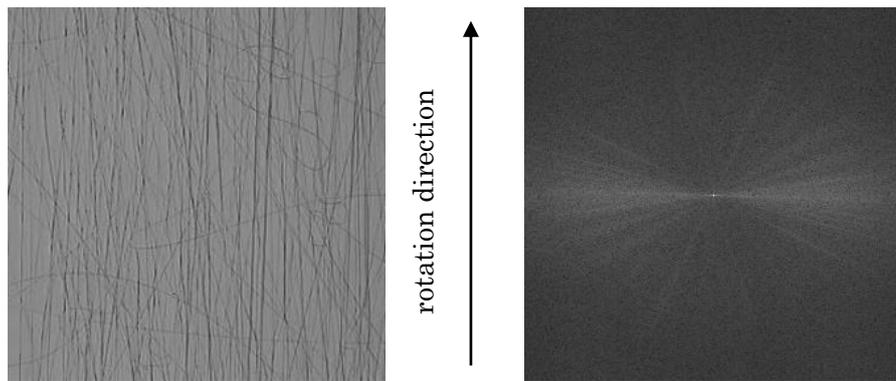
ージェットの軌道をコントロールすることが考えられる。そこで、電界をノズル直下に集中させることによりナノファイバーの形成範囲を狭い領域に集中し、配向度を向上させることを考えた。そのため、ドラムコレクター上に上底幅 15 mm、下底幅 25 mm、高さ 20 mm の突起構造をドラムコレクター中央部全周にわたって設置した。作製した突起構造を銅板で覆い、ドラム表面と電氣的に接続し、更にも上からガムテープで銅版を覆った。ドラムコレクターの形状変更後の突起構造付近の電界分布を計算した結果を図 2.7(b)に示す。この図により、突起構造上部の電界強度 (4.64 kV/cm) がドラムコレクター表面の電場強度(15.99 kV/cm)と比べ、約 3 倍高いことがわかる。

突起構造を設けたドラムコレクターを用い、表 2.2 のパラメーターでドラム回転数を 1000 rpm にし、作製したナノファイバーの顕微鏡写真を図 2.8(a)に表すとともに、その画像の FFT 周波数解析結果を図 2.8(b)に示す。また、図 2.8(c)は図 2.8(b)の FFT 画像のスペクトル分析結果を示す。図 2.8(c)では、突起構造を施した前のスペクトル分析結果を導入し、比較を行う。図 2.8(a)の結果から、改善したドラムコレクターで作製したナノファイバーでは、ランダムに配向するナノファイバーの成分が減少し、多くのナノファイバーがドラムの回転方向に並んでいることが確認できる。また図 2.8(c)の 1000 rpm の結果では 90 度にピークが観測できる。図 2.8(c)中の改善前の 2000 rpm と 2500 rpm のスペクトル分析結果では 90 度とその付近の角度にスペクトルを多く分布しているが、改善後結果より、配向度が低いことが分かる。この結果より、改善したドラムコレクターにより作製したナノファイバーの配向度を改善でき、ドラムコレクター上への金属突起構造の形式が有効であることが確認できた。

## 2.3 ナノファイバー配向膜を用いた TN 液晶セル

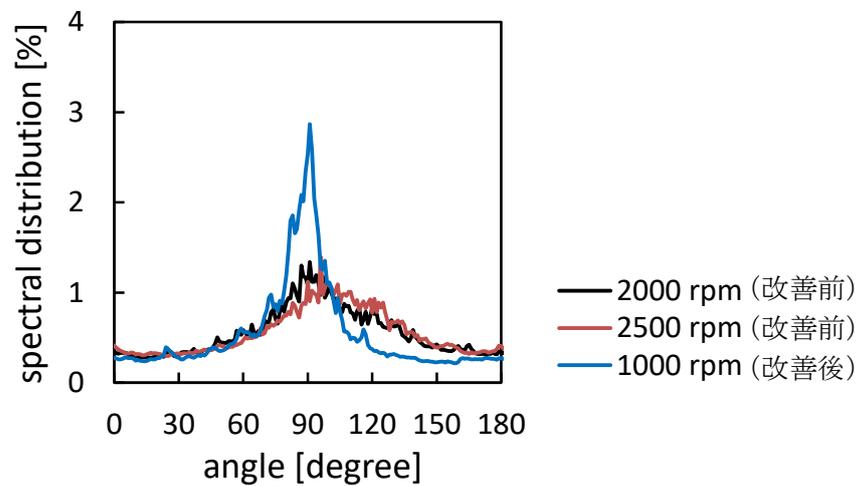
### 2.3.1 TN 液晶セルの作製

ナノファイバーを用いたネマティック液晶セルの特性を評価するため、まずは通常のネマティック液晶セルを作製した。作製したセルの構造を図 2.9(a)に示す。ITO ガラスを適当なサイズに切断し、塩酸を用いて約 6 mm 幅の電極を残してエッチングした後、アセトンとエタノールによりガラスを超音波洗浄した。ITO ガラス表面には配向膜としてポリイミド(JSR, AL1254)を 30 秒間 2500 rpm でスピンコート法(共和理研, K-359S1)により塗布し、恒温槽 (ヤマト科学,



(a) ナノファイバー顕微鏡画像

(b) 顕微鏡画像の FFT 結果

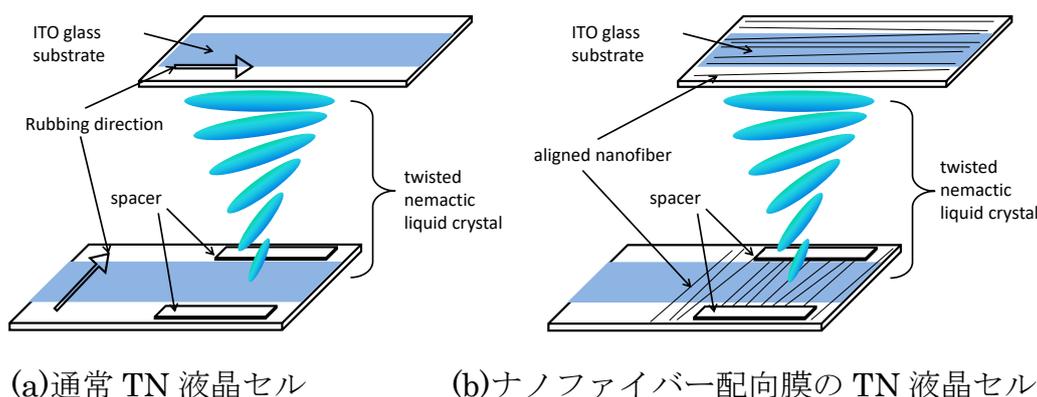


(c) スペクトル分析結果

図 2.8 突起構造を施したコレクターの配向ナノファイバー作製及び分析結果

DN4101)により 60 分間 150°Cで乾燥した。その後、ラビング装置(EHC, RM-50)を用いてラビング処理を施した。この様にして作製した基板をスペーサーとして 6  $\mu\text{m}$  と 25  $\mu\text{m}$  の PET フィルムを挟み込みラビング方向が直交するように接着した。最後にネマティック液晶 4-cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB) (Merck) を注入しセルを完成させた。

次に、ナノファイバー配向膜を用いた液晶セルを作製した。ナノファイバー配向膜を用いたセルの構造を図 2.9(b)に示す。通常の液晶セルと同様にエッチングし洗浄した ITO ガラス基板を前節に示した改良ドラムコレクターの突起構造上部にテープで固定する。ドラムコレクターを回転させながらエレクトロスピンニング法でナノファイバーを形成することにより、突起構造上部に回転方向に



(a)通常 TN 液晶セル (b)ナノファイバー配向膜の TN 液晶セル

図 2.9 各種 TN 液晶セルの構造

沿った配向ナノファイバーを得た。この時、重合度 500 の濃度 22.5 wt% の PVA 水溶液を用い、電圧 25 kV で 3 分間エレクトロスピンニングを行った。配向ナノファイバー膜を形成した 2 枚の ITO ガラスを 6  $\mu\text{m}$  と 25  $\mu\text{m}$  のスペーサーを介してお互いにラビング方向が直交するように、接着し、最後に 5CB ネマチック液晶を注入しセルを完成させた。

### 2.3.2 TN 液晶セルの閾値電圧特性

本実験で作製した PVA500 のナノファイバーは直径が約 0.2  $\mu\text{m}$  であるため、液晶分子を配向させる効果があると期待される。ナノファイバーを用いたセルの液晶の配向を確認するための実験系を図 2.10 に示す。作製した液晶セルを互いに平行となるように配置した 2 枚の偏光子の間に配置し、一方のガラス基板のラビング方向またはナノファイバーの配向方向が偏光子と平行するように調整した。ファンクションジェネレーター(Tektronix, AFG3022)で発生させた周波数 1 kHz の方形波を液晶セルに印加した。印加電圧が 0 V と 10 V の液晶セルの偏光顕微鏡写真を図 2.11 に示す。セルに電圧を印加しない時、セルを形成した 2 枚の ITO ガラスのラビング方向またはナノファイバーの配向方向が直交しているため、セル内の液晶分子のねじれ角度が 90 度になる。一枚目の偏光子を透過した直線偏光の光が液晶層に侵入すると液晶の配向のねじれに従って偏光を回転するため、液晶層を透過した時、偏光は入射時から 90 度回転するため、もう一枚の偏光子を透過できなくなる。そのため、液晶セルに電圧を印加せずに偏光顕微鏡で観察すると、暗状態が確認できる。ラビングポリイミドを用いた液晶セルに関しては、完全に暗状態となることが確認できたが、配向ナノファイバー膜を用いた液晶セルは完全に暗状態に至ることなく、少しい明るい状態が観察された。前章の配向ナノファイバーの作製結果によると、全体的としてはナ

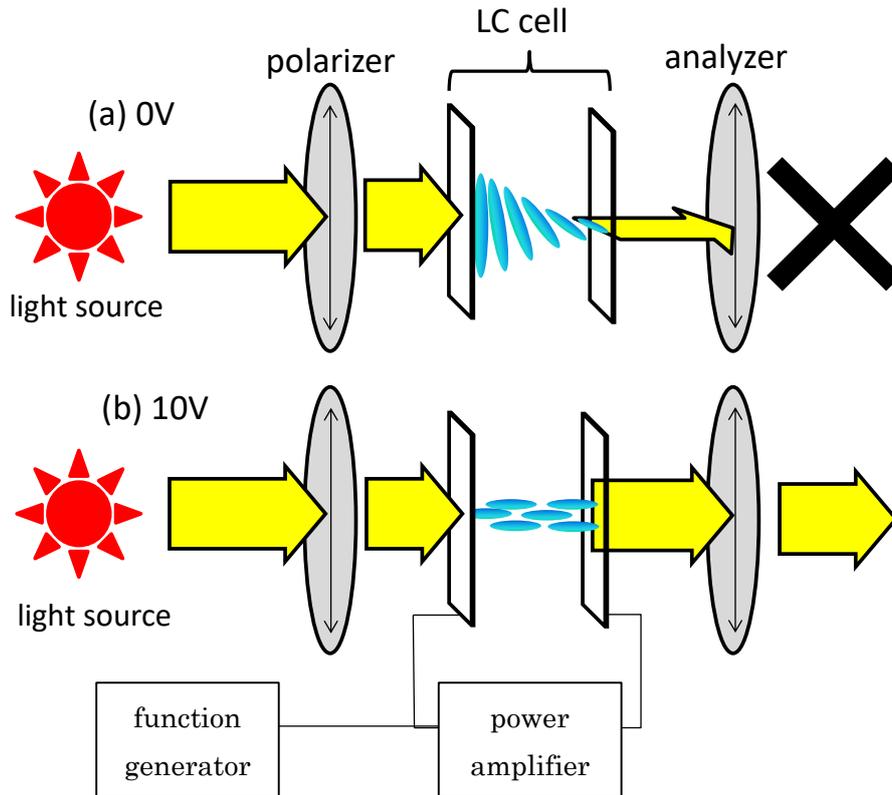


図 2.10 液晶分子の配向を確認する実験系

ノファイバーの配向方向が回転方向に沿うが、一部ランダムに配向するナノファイバーが確認できることから、一部の液晶分子がランダムに配向したナノファイバーに沿って配向したため、ナノファイバーを用いたセルは完全な暗状態とならなかったと考えられる。印加電圧が 10 V の時、液晶分子が電界に従い電界と平行に再配向する。その時、一枚目の偏光子を透過した直線偏光は液晶セルをそのままの偏光状態で通過するため、2 枚目の偏光子も透過し偏光顕微鏡で観察した際に液晶セルが明るく見える。この結果から、ラビングポリイミド配向膜を用いた TN 液晶セルと同様に、ナノファイバー配向膜を用いた TN 液晶セルにおいても、液晶分子がナノファイバーに沿って並び、セル内には液晶分子のねじれ角度が 90 度である TN 配向が実現できることが明らかになった。

以上の結果より、ラビングポリイミドと同じように、ナノファイバー配向膜は液晶分子を配向させる効果を有していることがわかった。次に本実験では、作製した TN ナノファイバー液晶セルの閾電圧特性を調べ、ナノファイバー配向膜がどのような影響を液晶分子の電気特性に影響を与えるのかを確認した。実験装置の配置を図 2.12 に示す。作製した TN 液晶セルをポライザーとアナライザ

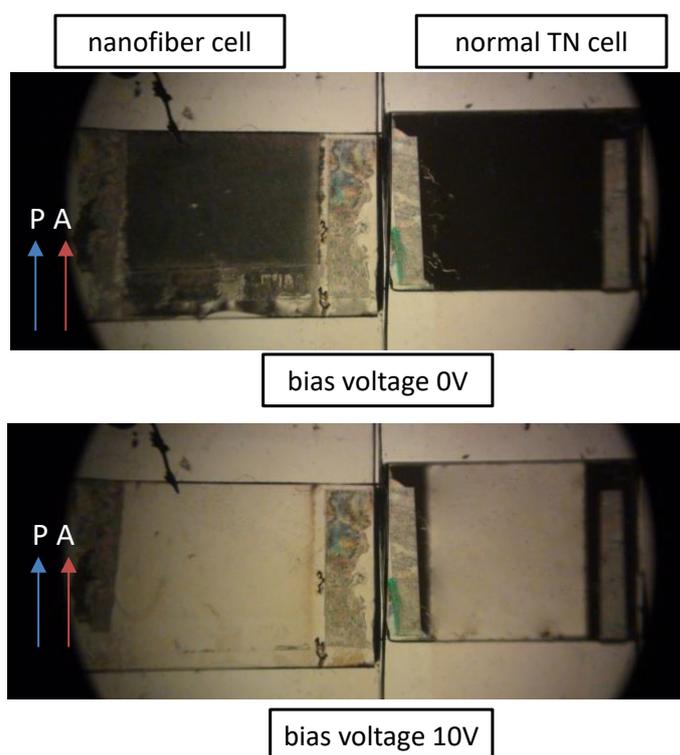


図 2.11 偏光顕微鏡による観察結果

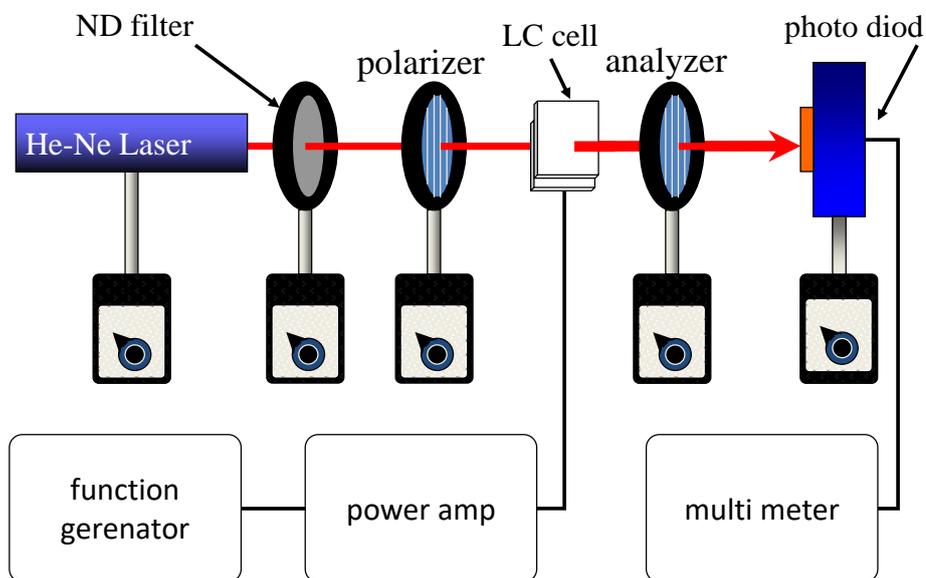


図 2.12 透過光強度測定系

一の中に配置し、一方の ITO ガラスのラビング方向またはナノファイバーの配向方向が偏光子の偏光方向と平行となるように配置した。本実験で使用した光源は He-Ne レーザー（波長 633 nm）であり、ND フィルターで光量を調整した。電圧を印加しない時、セルを透過した光は出射側の偏光子を透過することが

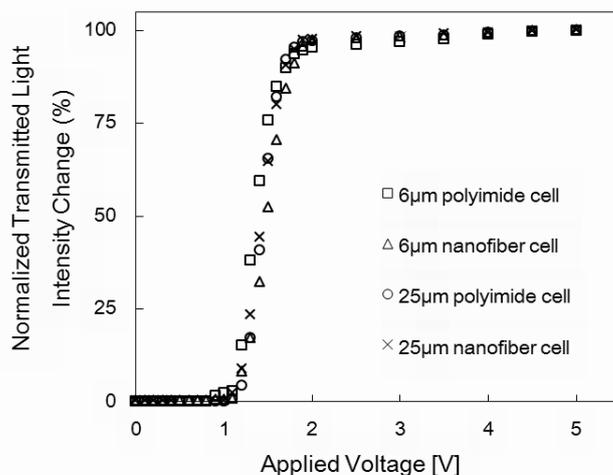


図 2.13 透過光強度の印加電圧依存性

できず、フォトダイオードに入る光量が極めて少なくいため、マルチメーター (HP 3478A) で表示された値が小さくなる。この測定系を用いて周波数発振器 (Tektronix AFG3022) とパワーアンプ (NF 4010) により発生した周波数 1 kHz の方形波を TN 液晶セルに印加する。印加電圧を増加させるにつれて、液晶分子が電界によって再配向し、フォトダイオードに入射する光量が多くなる。印加電圧がある値に達すると、液晶セル内の液晶分子が完全に電界方向に再配向し、フォトダイオードに入る光量が最大値に至り、その後は一定となる。本実験では印加電圧が 0 V から 2 V までで、0.1 V 等間隔で光量を測定し、2 V 以降の印加電圧が 0.5 V ずつで測定した。測定した透過光強度の印加電圧依存性を図 2.13 に表す。この測定結果から、いずれの TN 液晶セルにおいても閾値電圧がほぼ同じであることが確認できた。このことから、ナノファイバー配向膜を用いた液晶セルは従来の液晶セルと同じ電圧で動作可能ということが確認できた。

## 2.4 まとめ

本章では、エレクトロスピンニング法を用い、PVA ナノファイバーを紡糸出来る条件を明らかにするとともに、ドラムコレクターを使用し、ナノファイバーの配向を試みた。ドラムコレクターの回転だけでは配向するものの配向度は十分ではなく、ナノファイバーを配向させるためには、電界をノズル直下の狭い領域に集中させることが有効であることを明らかにした。また、配向度を確認するた

め、FFT 解析法を用いた。ドラムコレクター回転数が 1000 rpm で得た重合度 500 の PVA の配向度が最も高いことを明らかにした。次に、ナノファイバーの配向を制御することによって、これまでポリイミド配向膜のラビング配向による液晶分子の配向制御をナノファイバー配向膜で実現できるかを評価した。ナノファイバーTN 液晶セルを作製し、液晶がナノファイバーの影響で並ぶかどうかを偏光顕微鏡で確認した結果、TN 構造がナノファイバーTN 液晶セル内で形成されていることがわかり、ナノファイバーが液晶を配向させる効果が確認できた。また、ナノファイバーTN 液晶セルの閾値電圧を測定し、通常セルと同じ閾値電圧を持っていることがわかった。それらの結果から、ナノファイバー配向膜がポリイミド配向膜の代わりとなりうることがわかる。しかし、現時点では液晶セルの顕微鏡写真からナノファイバー配向膜はポリイミド配向膜と比較して液晶の配向度がやや低いことがわかった。

## 第3章

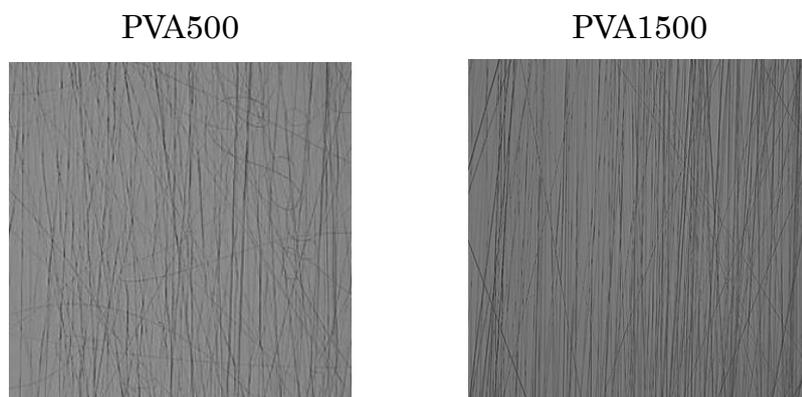
# PVA ナノファイバー／液晶複合素子の 電気的光学的特性

### 3.1 まえがき

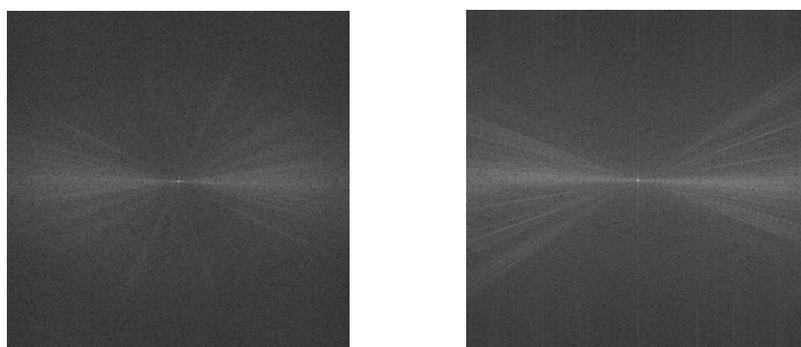
本章では、ナノファイバーの量を増加し、一様方向に配向する液晶素子に導入し、配向ナノファイバー／液晶複合素子を作製した。また、作製した複合素子の電気的光学的特性について調べた。ナノファイバーの量を増加させると、ナノファイバーの配向が乱れる成分がそれに従い増加し、液晶素子の一様配向に影響を与え、素子の電気的光学的特性を低下させてしまうことが考えられる。そのため、前章よりポリマーの重合度が高いものを使用し、ナノファイバーの配向の改善をさらに検討した。このようにして作製したナノファイバー／液晶複合素子の特性評価を複素誘電測定系を用いて行い、本複合素子の応答短縮効果について明らかにする。

### 3.2 PVA 配向ナノファイバーの改善

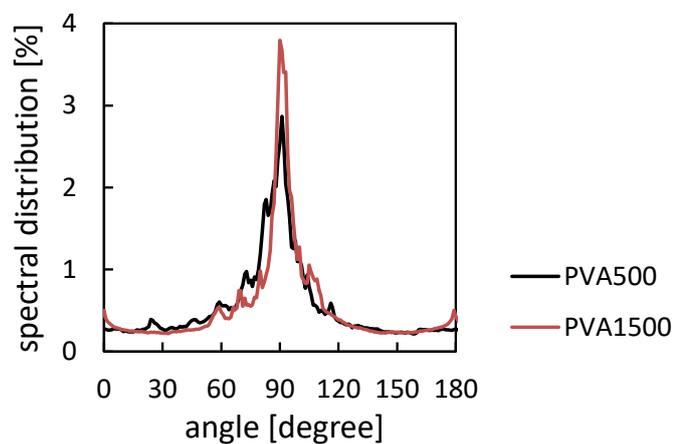
ナノファイバーを液晶層に導入する際、複合素子の配向特性を低下させないように、前節で使用したナノファイバーの配向度をさらに改善する必要がある。そこで PVA の重合度を 500 から 1500 に変え、表 3.1 のパラメーターでナノファイバーの作製を行った。作製した重合度 1500 の PVA ナノファイバーと前節で使用した重合度 500 の PVA ナノファイバーの顕微鏡画像、FFT 解析の結果とスペクトル解析の結果を図 3.1 に示す。図 3.1(a)では、重合度 1500 の PVA ナノファイバーはランダムに配向するファイバーがほとんど見当たらず、重合度 500 の PVA ナノファイバーと比べ、配向が改善したことが分かる。図 3.1(b)の FFT 解析結果では、重合度が 1500 の PVA ナノファイバーの方が横方向の線が明瞭であり、顕微鏡画像の縦方向に配向している成分が重合度が 500 の PVA ナノファイバーより多いことが分かる。さらに、スペクトル周波数解析結果では、重合度



(a) ナノファイバーの顕微鏡画像



(b) 顕微鏡画像の FFT 分析結果



(c) FFT 画像のスペクトル周波数解析結果

図 3.1 重合度 500 及び 1500 の PVA ナノファイバーの作製結果と FFT 解析結果

が 1500 の PVA ナノファイバーの方が 90 度に向いている明確なピークが確認され、配向度が改善されたことが明らかになった。

表 3.1 ナノファイバー作製パラメーター

Electrospinning parameters	
Polymer material	PVA
Solution	Water
Polymer concentration (wt%)	12
Applied voltage (kV)	22.5
Nozzle – collector surface distance (mm)	110
Feed rate (mL/h)	0.2
Taken up speed (m/s)	35

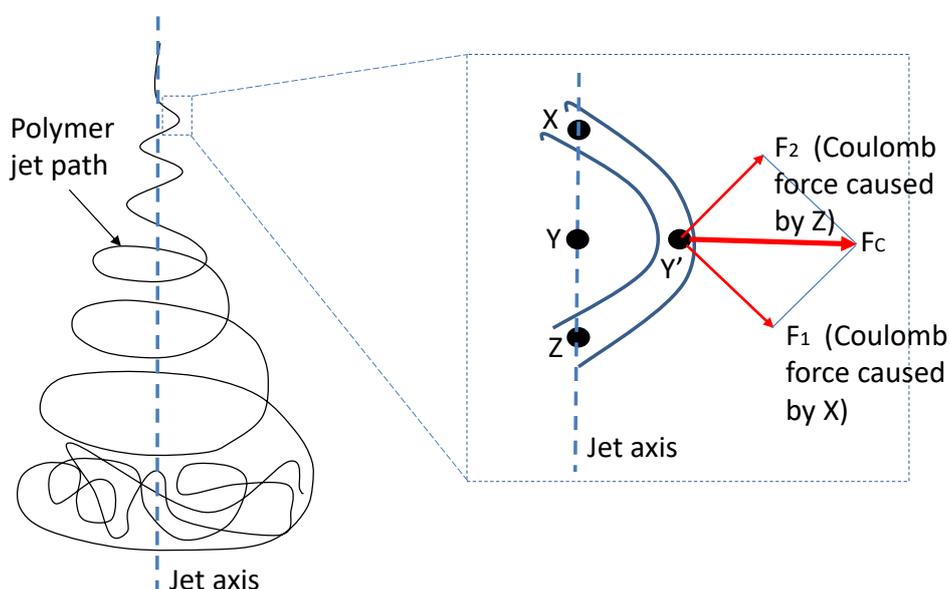
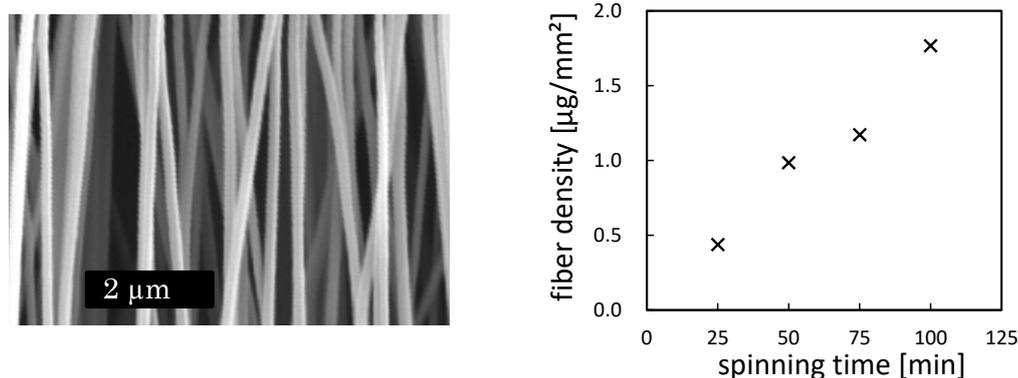


図 3.2 ポリマージェットの变形

同じポリマーを使用する場合、ポリマー濃度を上げることでナノファイバーの配向度を改善されるメカニズムは次のように説明できる。ポリマー溶液が金属性のノズルから引き出された時、ポリマージェットは常にチャージされた状態になっている。ノズルから離れるほど、電界引力によりポリマージェットが細くなりながらコレクターの方向へ向かって飛んでいく。ポリマージェットがある程度の直径になると、摂動によりジェットの変形が起き始める。ジェットの変形した部分を図 3.2 に示す。ここで、ポリマージェットを X, Y, Z のように 3 つの部分に分けて考える。摂動の影響で Y から Y' に移動させた時に Y' は X 及び Z からのクーロン力を受け、元の XYZ 軸から更に外側へ押し出される。そのため、ジェットがコレクターに近づくほど、ジェットが長く延ばされ、広がりが増える。ポリマーの濃度または重合度が低い場合、溶液のポリマーチェーンの絡まり



(a) SEM 画像 (b) ナノファイバー密度の紡糸時間依存性

図 3.3 ナノファイバー作製結果

が少なく、ポリマー溶液の粘性が低いため、摂動による影響を受けやすくジェット  
の軌道が大きく広がることになり、ナノファイバーの直径も細くなる。重合度  
の高いポリマーでポリマー溶液を作製すると、ポリマーの絡まりが増加し、溶液  
の粘性が上昇する[67]。そのため、ジェットの伸びが減少し、ジェットの広がり  
を抑えることに繋がり、最終的にはナノファイバーの堆積領域が減少するため、  
配向度が改善すると考えられる。

配向度が改善された PVA ナノファイバーに金の薄膜(10 nm 程度)を蒸着し、  
走査型電子顕微鏡(SEM)で観察を行った結果を図 3.3 (a)に示す。この図から、  
ナノファイバーがドラムコレクターの回転方向に概ね配向していることが確認  
出来た。観察された SEM 像の 150 本のナノファイバーの直径を測定し平均の  
直径を計算したところ、PVA ナノファイバーの直径は 330 nm であることが分  
かった。また、紡糸したナノファイバーの面積及び重量を測定することより、ナ  
ノファイバーの面積当たり重量が分かる。その計算結果と紡糸時間依存性を図  
3.3 (b)に示すが、作製したナノファイバーの量は紡糸時間に比例することが確認  
された。

### 3.3 素子の作製

ナノファイバー／液晶複合素子の特性を評価するため、まず単体ネマティック  
液晶素子を作製する。作製した単体液晶素子の断面構造を図 3.4(a)に示す。  
ITO ガラスを適当なサイズに切断し、塩酸を用いて約 6 mm 幅の電極を残して  
エッチングした後、アセトンとエタノールによりガラスを超音波洗浄した。ITO

ガラス表面の配向処理は、配向膜としてポリイミド(JSR, AL1254)をスピンコート法により塗布し、恒温槽を用い 150℃、1 時間乾燥した。その後、ラビング装置(EHC, RM-50)を用い、ラビング処理を施した。このようにして作製した基板にスペーサーとして 25  $\mu\text{m}$  の PET フィルムを挟み込みラビング方向が平行するように接着した。最後にネマティック液晶 BL006 (Merck)を注入し、単体液晶素子を完成させた。一方、ナノファイバー／液晶複合素子の概念図を図 3.4(b)に示す。エッチングした ITO ガラス基板をエレクトロスピンニングのドラムコレクターの中央にテープで固定した。ドラムコレクターを回転させながらナノファイバーを紡糸することにより、ITO ガラス表面上に配向ナノファイバーを形成した。配向ナノファイバーを形成した 2 枚の ITO ガラスを素子のギャップが 25  $\mu\text{m}$  になるように、厚さが 25  $\mu\text{m}$  のスペーサーを介してお互いにナノファイバーの方向が平行するように接着した。最後に BL006 ネマティック液晶を注入し、ナノファイバー／液晶複合素子を完成させた。また、液晶複合素子特性のナノファイバー量依存性を調べるため、紡糸時間を 25 分~100 分の間で変化させて、4 つの複合素子を作製した。

### 3.4 複合素子における液晶の配向

それぞれの液晶素子における液晶分子の配向状態を確認するため、図 3.5 のように直交した 2 枚の偏光子の間に、液晶分子の配向方向が入射側の偏光子の偏光方向と平行になるように液晶素子を配置した。この場合、入射側の偏光子を透過した光が液晶層をそのまま透過するが、出射側の偏光子を透過することが出

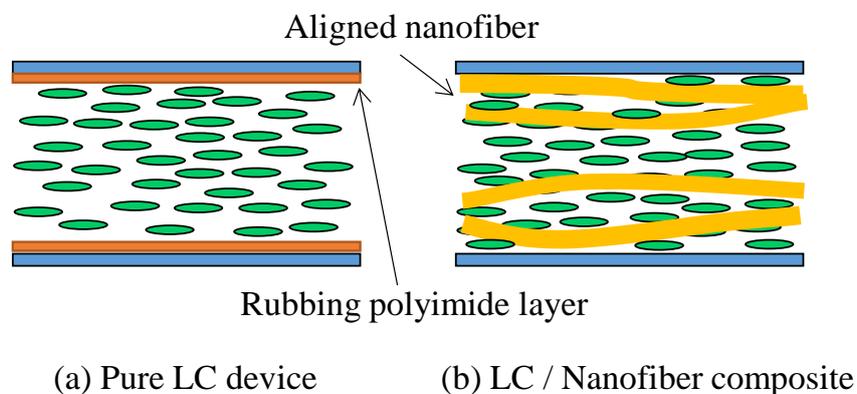


図 3.4 各種液晶素子の構造

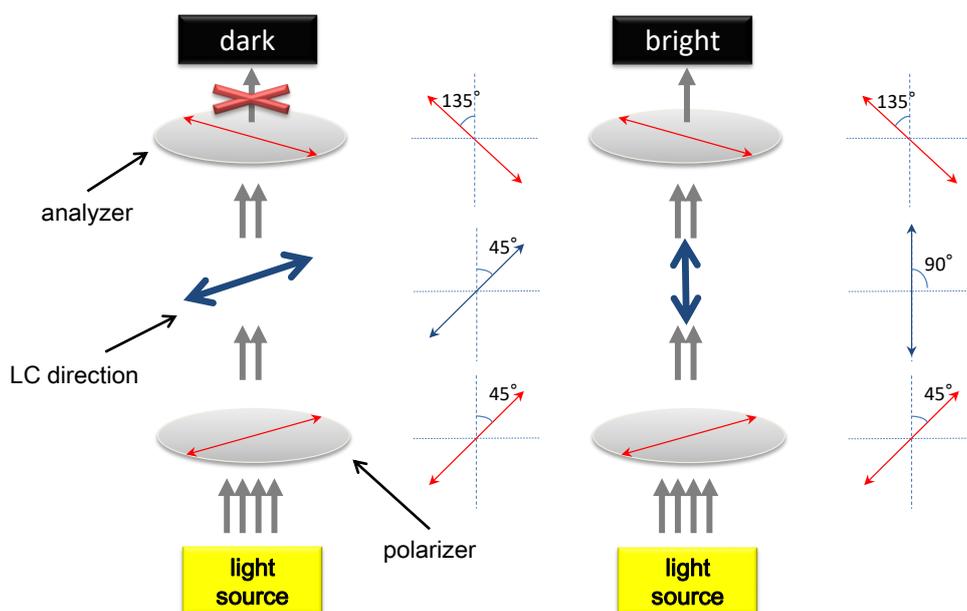


図 3.5 液晶の配向を確認する実験系

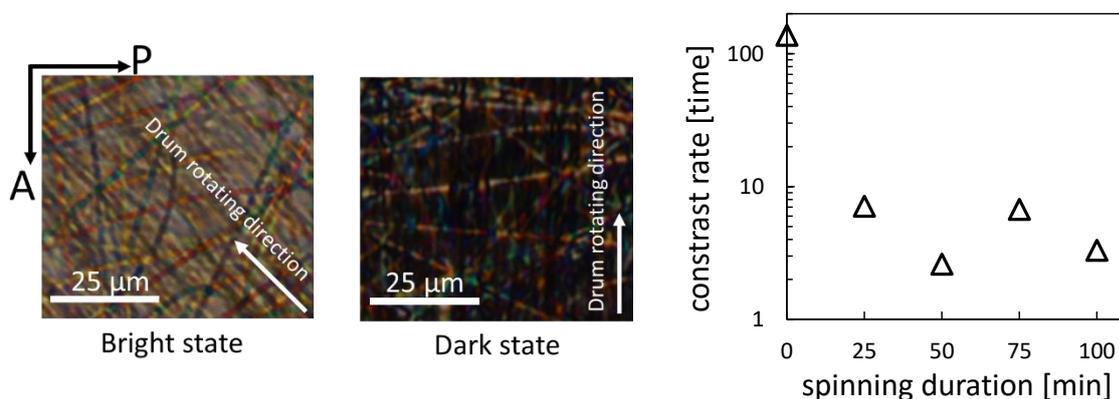


図 3.6 液晶の配向確認実験結果

図 3.7 各液晶素子のコントラスト比

来ないため、暗状態となる。一方、液晶の配向方向を 45 度回転させる場合、入射光の一部が液晶層及び検光子を透過することができるようになり、液晶素子が明状態となる。偏光顕微鏡で観察した複合素子の暗状態と明状態を図 3.6 に示す。配向方向が乱れたナノファイバーに沿って配向する液晶分子の領域が存在するため、偏光顕微鏡像では概ね暗状態が実現されているが、一部の光が漏れ完全な暗状態とはならない。同様の実験系で光源を He-Ne に置き換え、検光子側にフォトダイオードを設置し、液晶素子を回転させた時の透過した光量を測定する。各液晶素子のコントラスト比を測定した結果を図 3.7 に示している。この図から単体液晶素子では、コントラスト比が 137 であるのに対し、ナノファイ

バー／液晶複合素子のコントラスト比が5程度と約27分の1に低下することが確認された。液晶がランダムに配向する素子の場合、コントラスト比は1であるが、ナノファイバー／液晶複合素子はコントラスト比が5であることから液晶分子がナノファイバーに沿って配向することがわかる。しかし、配向が乱れたナノファイバーに沿って配向する液晶分子が存在するため、複合素子をクロスニコル下で観察した際、暗状態の一部が明るく見えてしまうため、単体液晶と比べ素子のコントラスト比が低下したものであると考えられる。

### 3.5 液晶素子の電気的特性

#### 3.5.1 複素比誘電率過渡応答測定系

液晶はこれまでディスプレイ、光シャッターなどの光デバイスに幅広く応用されており、その場合の液晶デバイスの特性を評価するためには光学測定系を用いるのが一般的である。しかし、液晶をナノファイバーと複合させた場合、前節の結果でも示したように、光学測定系での特性特定が困難であるため、本研究は複素比誘電率測定系を使用し、素子の比誘電率変化の静的及び動的な特性測定を行った。

図 3.8 に各液晶素子にバイアス電圧印加・除去した際の複素誘電率の過渡応答特性測定に用いた測定系を示す。発振器 1 から出力された周波数 100 kHz の信号を誘電測定用の信号とする。一方、発振器 2 から出力された周波数 1 kHz の電圧は液晶駆動用の電圧である。図 3.8 に示すように、高周波ロックインアンプ(SRS, SR844)を用いて液晶セルと直列に接続した抵抗部分の電圧  $V_m$  を測定し、液晶セルに流れる電流  $V_m/R$  を導出する。また、この電流と印加電圧の位相  $\theta$  も併せて測定する。ここで、印加電圧を  $V_0$ 、その周波数を  $f$ 、抵抗を  $R$  としてテストセルのアドミタンス  $Y_{LC}$  を表すと、

$$Y_{LC} = G + jB = \frac{V_m}{RV_0} \cos\theta + j \frac{V_m}{RV_0} \sin\theta \quad (3.1)$$

と表すことができる。ここで  $G, B$  はそれぞれコンダクタンスとサセプタンスである。式(3.1)の実部と虚部をそれぞれ分けて考えると、

$$G = \frac{V_m}{RV_0} \cos\theta \quad (3.2)$$

$$B = \omega C = \frac{V_m}{RV_0} \sin\theta \quad (3.3)$$

$$C = \frac{V_m}{2\pi f R V_0} \sin\theta \quad (3.4)$$

となる。ここで、 $\omega$  は角周波数であり、 $C$  はキャパシタンスである。複素誘電率の実部を  $\epsilon'$ 、虚部を  $\epsilon''$  とおくと、

$$\epsilon' = \frac{C}{C_0} \quad (3.5)$$

$$\epsilon'' = \frac{G}{2\pi f C_0} \quad (3.6)$$

で表すことができる。なお、 $C_0$  は液晶等を封入する前のテストセルのキャパシタンスである。さらに式(3.2), (3.3)及び(3.4)より

$$\epsilon' = \frac{V_m}{2\pi f R C_0 V_0} \sin\theta \quad (3.7)$$

$$\epsilon'' = \frac{V_m}{2\pi f R C_0 V_0} \cos\theta \quad (3.8)$$

となり、式(3.7), (3.8)から複素数比誘電率を得ることができる。この様な原理により、液晶セルにバイアス電圧をステップ状に印加・除去した時の素子の複素数比誘電率の過渡応答特性を測定した。

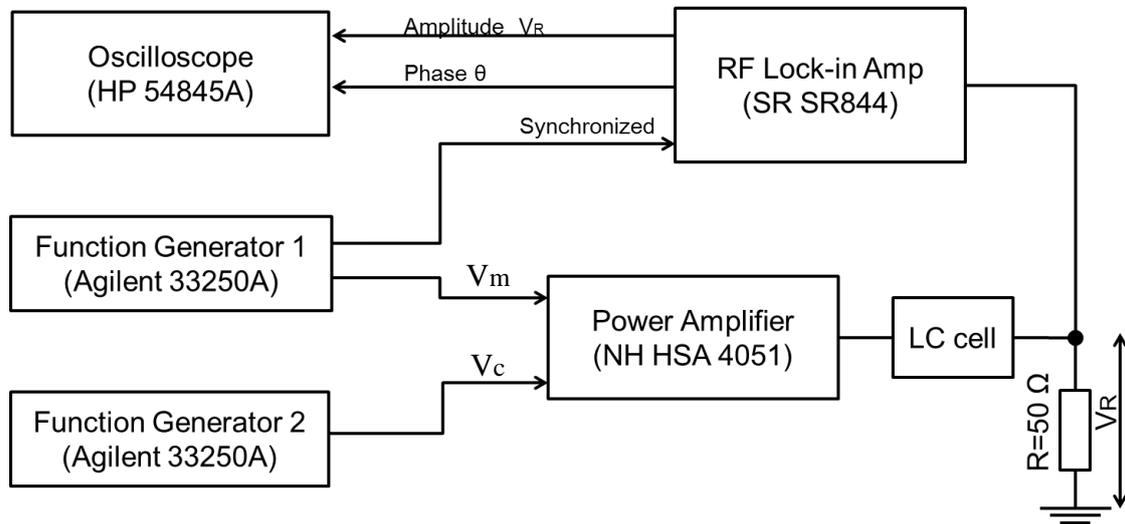


図 3.8 複素誘電率過渡応答特性測定系

### 3.5.2 液晶素子の閾値電圧特性

液晶素子の静的な特性を調べるため、駆動用電圧を 0 から 50 V まで、0.025 V/s のレートで変化させながら印加した。各液晶素子の比誘電率測定結果を図

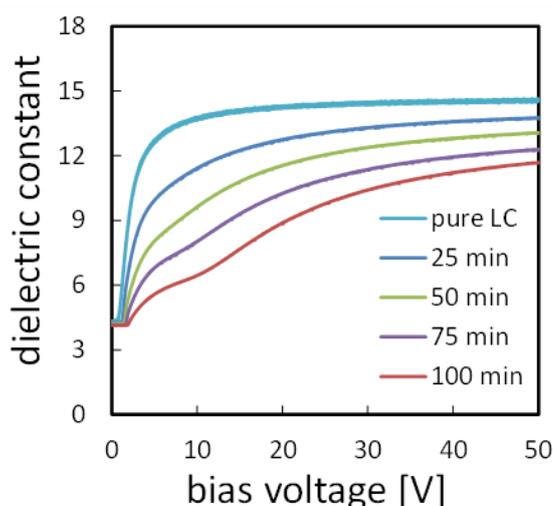


図 3.9 比誘電率の印加電圧依存性

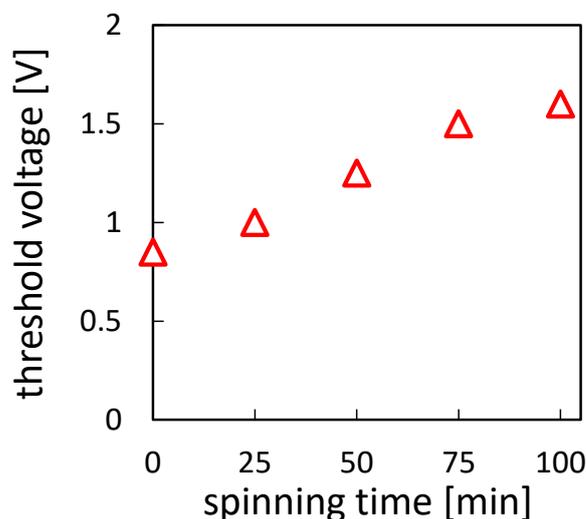


図 3.10 閾値電圧の紡糸時間依存性

3.9 に示す。また、図 3.9 の結果より各液晶素子の閾値電圧と紡糸時間の関係を図 3.10 に表す。

単体液晶素子の液晶分子を動かすために、液晶が持つ閾値電圧 $V_c$ 以上の駆動電圧を印加する必要がある。駆動電圧を $V_c$ 以下に印加した際、素子内に生じた電界がポリイミドやナノファイバーなどの配向規制力より小さいため、液晶分子が動かず、素子の誘電率は変化しない。その際、液晶分子が初期配向を保ち、測定信号は液晶の短軸方向の誘電率( $\epsilon_{\perp}$ )を感じる。液晶層に $V_c$ 以上の駆動電圧を印加した時、液晶分子が電界方向に再配向し、素子内の誘電率が変化し始める。液晶分子が電界方向に完全に再配向した際、液晶分子の長軸方向( $\epsilon_{\parallel}$ )の誘電率を感じる。液晶素子の誘電率が印加電圧とともに増加し、単体液晶では 20 V の印加電

圧で誘電率が飽和する。ナノファイバー／液晶複合素子では、100 kHz における PVA の誘電率が 2.7 であることから[68]、電圧を印加しない時、複合素子は単体液晶より誘電率が低下する。また電圧を印加すると、誘電異方性を持つ液晶の量が減少しているため、複合素子は単体液晶より誘電率が低下する。複合素子内では、液晶層内のナノファイバーが液晶分子と相互作用するため、単体液晶と比べ、複合素子の閾値電圧が高くなると考えられる。その結果を図 3.10(b)に示すが、ナノファイバーの量が多くなるほど閾値電圧が上昇していることが分かる。しかし、100 分スピニングした素子においても閾値電圧は液晶単体の約 2 倍であり、強アンカリングと考えられている PSLC と比べて閾値電圧の増加が非常に小さいことが確認できた。

### 3.5.3 液晶素子の応答特性

液晶層に電界を印加した時、液晶分子が電界に沿って再配向し、電圧を除去した際、液晶分子は元の配向状態に戻る。液晶分子の配向が変化すると、液晶層の誘電率がそれに伴い変動するため、比誘電率測定系を用い、液晶素子の誘電率変化から液晶の応答時間を測定した。なお、本研究で用いる立ち上がり応答時間及び立ち下がり応答時間は、駆動電圧を印加又は除去した時から誘電率変化の 90 %に達するまでの時間とする。

各種液晶素子の立ち上がり及び立ち下がり応答時間測定の結果をそれぞれ図 3.11 と図 3.12 に示す。図 3.11 の立ち上がり時間の結果より、液晶素子内のナノファイバーの量が多くなるほど、応答時間が長くなることが分かる。これは閾

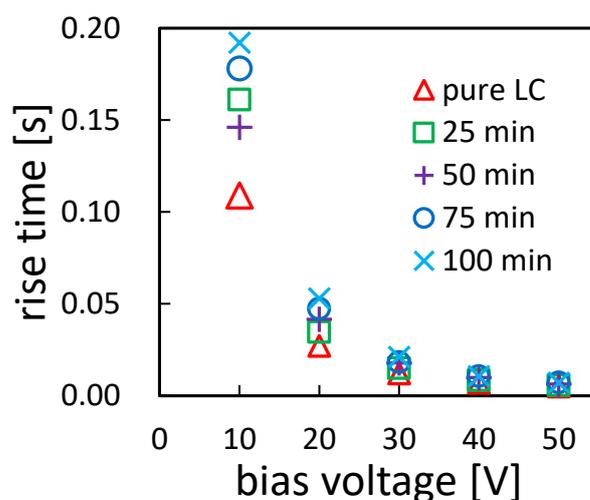


図 3.11 立ち上がり応答時間の印加電圧依存性

値電圧が上昇する原因と同様に、液晶層内のナノファイバーと相互作用する液晶分子の数が増加したため、単体液晶と同じ電圧を印加しても、その相互作用の影響により液晶分子の動きが抑制され、立ち上がり応答時間が長くなると考えられる。その傾向が 10 V と 20 V の印加電圧でよく観察できるが、印加電圧を増加させると、立ち上がり応答時間の差が少なくなり、30 V 以上の印加電圧でその差が数 ms になる。

一方、図 3.12 の立ち下がり応答時間の結果より、単体液晶素子の立ち下がり応答時間は印加電圧に依存せず、ほぼ一定の値を保つことが確認出来た。液晶複合素子内では、ナノファイバーの量を増加させると、立ち下がり応答時間が減少する。単体液晶素子の立ち下がり応答時間が平均 3 s に対し、100 分スピニングを行った複合素子の立ち下がり応答時間平均が 0.5 s であり、約 6 分の 1 に立ち下がり応答時間を短縮できることが確認された。

ナノファイバー／液晶複合素子の立ち下がり応答時間短縮メカニズムを調べるため、素子の断面構造を SEM を用い、観察を行った。25 分の紡糸時間で作製したナノファイバー積層の断面を図 3.13 に示すが、約 1  $\mu\text{m}$  のナノファイ

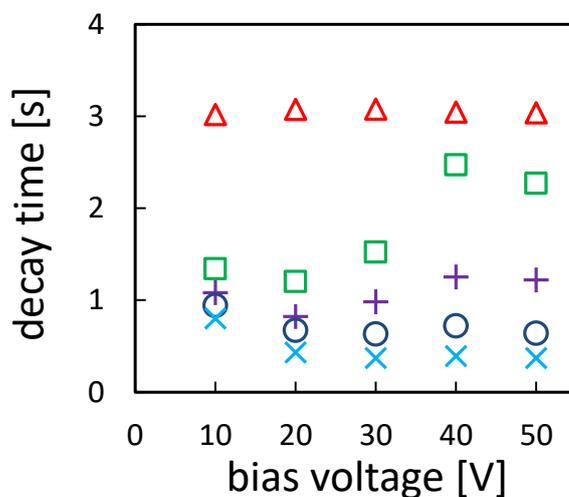


図 3.12 立ち下がり応答時間の印加電圧依存性

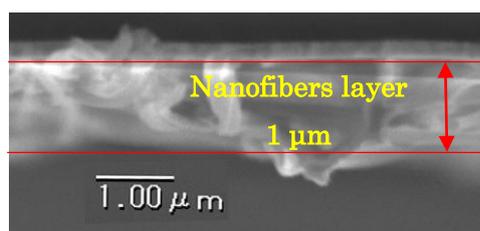


図 3.13 25 分紡糸時間ナノファイバーの断面

バーが積層されていることがわかった。この結果から、複合素子の構造を図 3.14 のようになると考えられ、100 分の紡糸時間のナノファイバー層でも厚さが 4  $\mu\text{m}$  ほどしかなく、素子の液晶層の厚さが 25  $\mu\text{m}$  であるため、複合素子の中央部分に液晶のバルクが存在すると考えられる。複合部分では、ナノファイバーが液晶の界面の役割を果たすため、液晶が狭い空間に分離し、印加電圧を除去した際、元の状態に戻る時間が減少する。一方、複合素子の中央部分の液晶のバルク部分では界面の距離が 10 数  $\mu\text{m}$  であるため、電圧を除去した際、液晶がゆっくりと元の配向方向に戻る。この結果より、液晶複合素子内では、立ち下がり応答時間が短いナノファイバー／液晶複合部分とそれより立ち下がり応答時間が長い液晶バルク部分が含まれる。図 3.15(a)では、複合素子の誘電率立ち下がり応答波形モデルを示し、各液晶複合素子に同じ印加電圧を除去した際の誘電率立ち下がり応答波形を図 3.15(b)に示す。図 3.15(a)では素子の応答波形が前述したよう

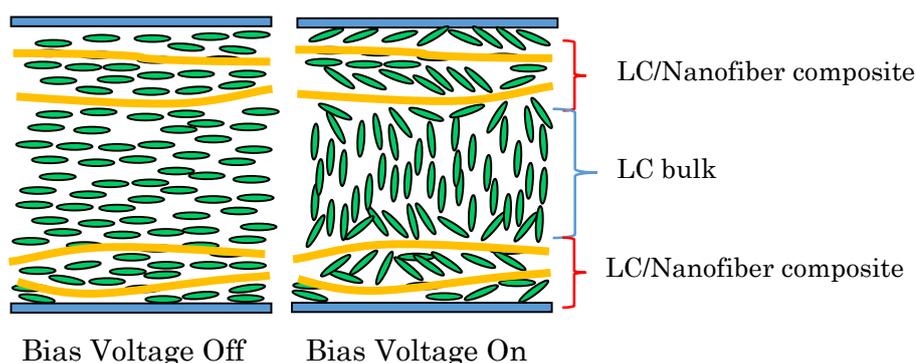
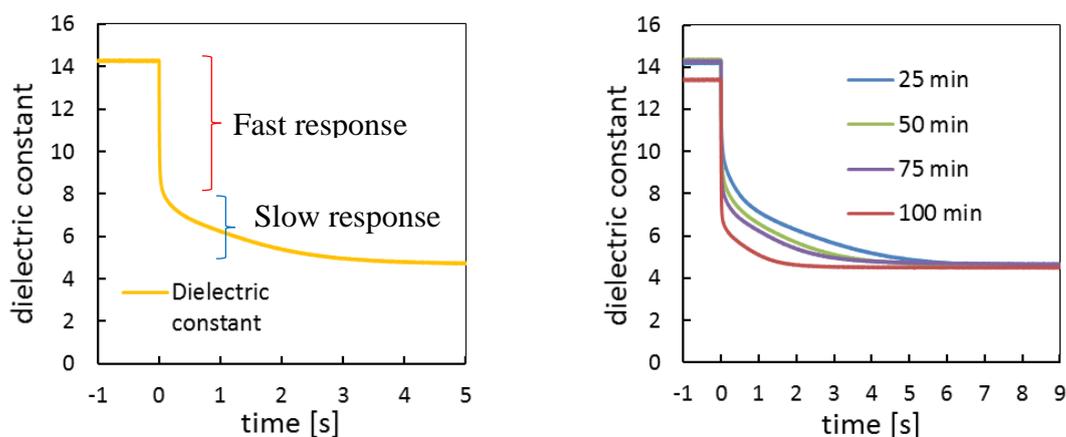


図 3.14 複合素子の断面構造



(a) 誘電率の立ち下がり応答波形 (b) 各複合素子の立ち下がり応答波形

図 3.15 液晶複合素子の比誘電率立ち下がり応答波形

に複合素子の応答が急に変化する部分と徐々に変化する部分が含まれる。図 3.15(b)の結果より、ナノファイバー層が厚くなるほど、素子の応答波形の曲線が急に変化し、立ち下がり応答時間が短くなることが分かる。また、立ち下がり波形では電圧を除去した直後、誘電率が急速に低下し、その後徐々に飽和値まで変化し続ける傾向がある。前述したように、複合部分の液晶が短い時間で元の配向方向に戻るため、電圧を除去した直後に素子全体の誘電率が急に低下することが分かる。また、その後の液晶バルク部分の立ち下がり応答時間が長いため、誘電率が飽和値まで徐々に減少することが応答波形により確認出来る。ナノファイバー層が厚くなるほど、バルク部分が狭くなるため、紡糸時間が 100 分の素子では最もバルクの応答が短く、25 分の素子では最もバルク応答部分が長いことが分かる。以上の結果より、液晶複合素子の誘電率応答波形では、2 成分が含まれることが確認出来た。

次に複合液晶素子に電圧を除去した際の誘電率の時間応答波形を式(3.5)に示した 2 成分の次指数関数減衰でフィッティングを行い、それぞれの応答成分を調べた。

$$\alpha = \alpha_0 + A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} \quad (3.9)$$

ここで電圧を印加しないときの液晶複合素子の誘電率を $\alpha_0$ と置き $A_1$ ,  $\tau_1$ は応答波形中の速く減衰した成分が占める誘電率量とその時定数、 $A_2$ ,  $\tau_2$ は減衰速度が遅い成分が占める誘電率量とその時定数である。各液晶／ナノファイバー複合素子に電圧を除去した際の応答波形を式(3.9)でフィッティングを行い、得られた $A_1$ ,  $A_2$ ,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ の印加電圧依存性結果を図 3.16(a)~(d)に示す。なお、紡糸時間 25 分の複合素子では、応答波形にバックフローの効果が大きく影響したため、フィッティングが不可能であり、50 分以上の紡糸時間を持つ複合素子でフィッティングを行った。図 3.16(a)の $A_1$ の結果では、印加電圧が高くなるほど $A_1$ は増加し、80 V 以上では一定の値を示す。これはナノファイバーが増加した界面により液晶の動きを抑制し、十分に高い電圧を印加しないと液晶が完全に立ち上がらないためである。また、紡糸時間が長くなると、ナノファイバー層の厚さが厚くなるため、 $A_1$ が占める領域が多くなる。図 3.16(b)は遅い応答が占める誘電率を示す。この部分の液晶が電界に再配向しやすいため、フィッティング結果では $A_2$ が電圧に対する変動が少ないことが分かる。ナノファイバー／液晶複合の厚さが増加すると、応答が遅いバルク部分 $A_2$ が減少していることが分かる。 $\tau_1$ と $\tau_2$ はそ

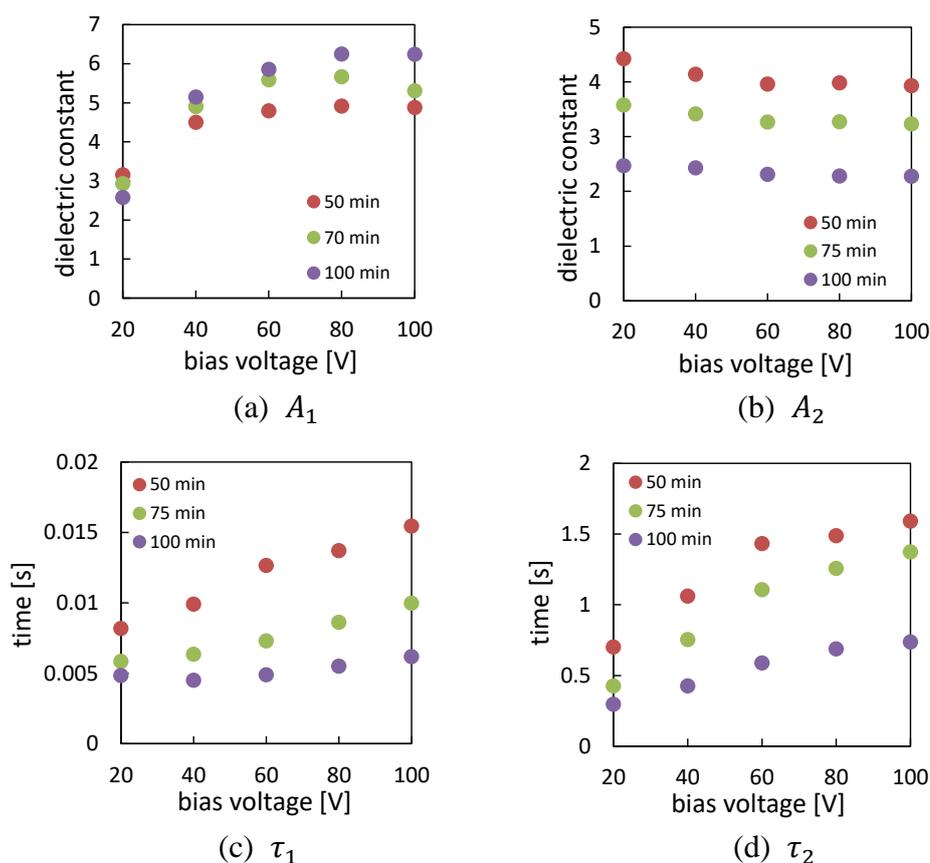


図 3.16 各応答成分の印加電圧依存性

それぞれナノファイバー／液晶複合の時定数及び液晶バルクの時定数を表し、図 3.16(c)(d)の結果から分かるように、ナノファイバーと複合する液晶分子の方が立ち下がり応答時間が短いことが確認出来た。 $\tau_2$ は複合素子内の液晶バルクの時定数を示し、紡糸時間 100 分の液晶バルクの厚さが一番薄いため、その $\tau_2$ が一番短く、50 分の $\tau_2$ が一番長いことが分かる。ナノファイバーを続けて作製を行うと、出来たナノファイバーとナノファイバーの間に、ファイバーが入る可能性が高くなり、ITO ガラス界面付近のナノファイバー密度が高くなる結果となる。それによって長い紡糸時間で作製したナノファイバー積層の方が液晶の空間が狭くなり、応答の時定数は 100 分のものが一番短く、50 分のものが一番長くなる原因だと考えられる。以上の結果により、複合素子の応答短縮の要素が二つ含まれ、ナノファイバー／液晶複合素子の応答及び設計厚さより薄くなった液晶バルクの応答である。ナノファイバーを素子全体に導入することで更に立ち下がり応答時間を短縮できると考えられる。

#### 3.6 まとめ

本章では、エレクトロスピンニング法により重合度が 1500 の PVA 水溶液を用いて配向ナノファイバーを作製し、それを厚さ 25  $\mu\text{m}$  液晶層に導入し、複合素子の作製及び素子の電気的光学的特性について検討を行った。光学的特性では、液晶分子がナノファイバーの方向に揃い、配向することが確認出来た。単体液晶素子と比べ、複合素子が不透明であり、またコントラスト比が単体液晶素子より約 27 分の 1 に低下した。一方、電気的特性では、ナノファイバーの量を増加させるほど複合素子全体の誘電率が低下し、素子の閾値電圧が僅かに上昇する傾向があった。各液晶素子の立ち上がり応答時間の差が 30 V 以上の印加電圧では小さく、立ち下がり応答時間は印加電圧に依存せず、ナノファイバーを導入した複合素子の方が立ち下がり応答時間が短くなる結果を得られた。複合素子の構造及び応答波形を考察することで、ナノファイバー／液晶複合素子の立ち下がり応答がナノファイバー／液晶複合部分の成分と液晶バルク部分の成分の二成分含まれることが分かった。ナノファイバーを素子全体に導入することで、バルク応答部分を無くし、複合部分の速い応答のみとすることにより、更なる応答時間の短縮に繋がると考えられる。

## 第4章

# 配向ナノファイバー／液晶複合素子の電気的特性 に与えるナノファイバーの影響

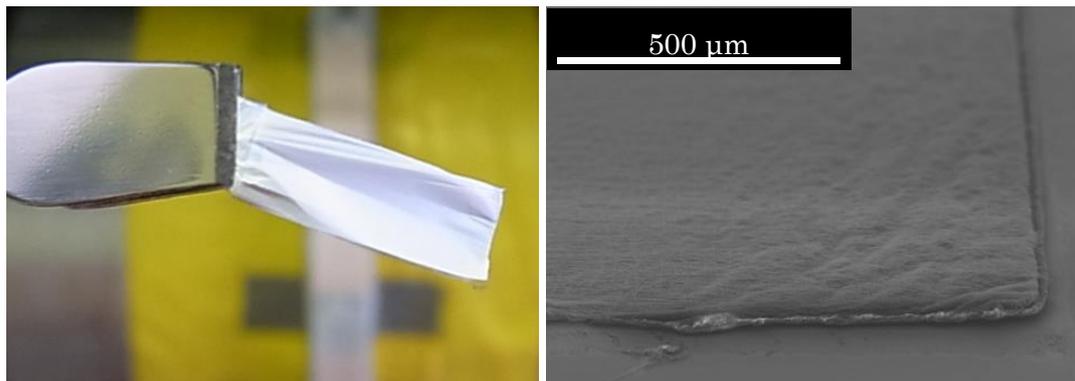
### 4.1 まえがき

本章では、エレクトロスピンニングのパラメーターを検討し、ナノファイバーの特性を変化させ、紡糸時間当たりのナノファイバーの積層量を増加させ、それを液晶層に導入することによりセル全体域にわたりナノファイバーが存在するナノファイバー／液晶複合素子を作製し、その閾値電圧特性と応答時間特性について検討を行った。また、従来の PSLC の高分子ネットワークと比較し、ナノファイバー／液晶複合素子の利点を明らかにする。

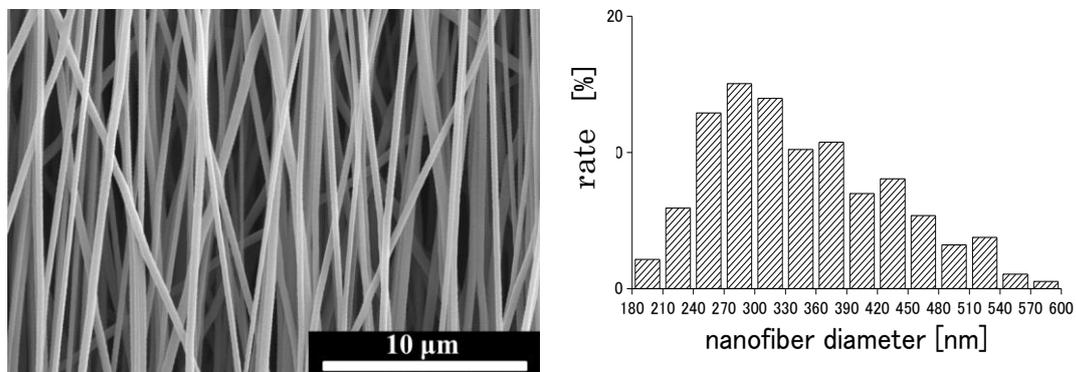
### 4.2 ナノファイバー体積比の影響

#### 4.2.1 ナノファイバーの作製

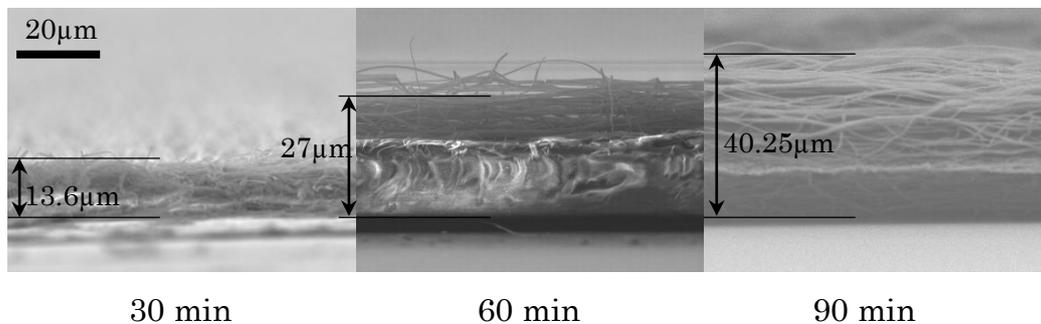
液晶素子に大きな応答短縮効果をもたらすためには、ナノファイバーの積層厚さをデバイスの厚さ以上にし、素子全体にわたってナノファイバーを形成する必要がある。そのため、本章ではエレクトロスピンニングのパラメーターのうちフィードレート及び紡糸時間を増やし、配向 PVA ナノファイバーを作製した。ナノファイバーの量が増加したため、本ではナノファイバーを ITO ガラス表面に形成することなく、直接ドラムコレクターの中央部分から採集することが可能になった。表 4.1 のパラメーターで 60 分積層したナノファイバーの写真とその表面及び断面の走査型電子顕微鏡観察結果、また直径の分布を図 4.1(a)~(d)に示す。図 4.1(b)ではナノファイバーが概ねコレクターの回転方向(画像の縦方向)に配向していることが確認できる。また、SEM 像から 150 本以上のナノファイバーの直径を測定し平均を計算したときのナノファイバーの直径分布を図 4.1(c)に示す。本実験では PVA ナノファイバーの平均直径が 330 nm であることが計算により分かった。図 4.1(d)はそれぞれ 30, 60, 90 分で積層したナノファ



(a) コレクターから採集したファイバーシート（左）とその SEM 画像（右）



(b) ナノファイバーシートの表面 (c) ナノファイバーの直径分布



(d) 異なる紡糸時間で積層したナノファイバーの断面

図 4.1 ナノファイバーの作製結果

バーの断面を示しており、ナノファイバー積層の厚さがそれぞれ 13.6, 27.0, 40.3  $\mu\text{m}$  であることが分かった。

一方、積層ナノファイバーの重さを電子天秤(Metter Toledo, AG245)で測定し、その面積をデジタル顕微鏡(Hirox, KH1300)で測定することによって積層ナノファイバーの面積当たりの重さを計算することができる。

表 4.1 ナノファイバー作製パラメーター

Electrospinning parameters	
Polymer material	PVA
Solution	Water
Polymer concentration (wt%)	12
Applied voltage (kV)	22.5
Nozzle – collector surface distance (mm)	110
Feed rate (mL/h)	2.0
Taken up speed (m/s)	35

異なる紡糸時間で積層したナノファイバーの厚さの面積当たり重さの依存性を図 4.2 に示す。この図に示すように、ナノファイバー積層厚さが面積当たりの重量に比例し増加することが分かった。この結果を用いてナノファイバーの積層量が  $25 \mu\text{m}$  以上のものを用いて厚さ  $25 \mu\text{m}$  の複合素子を作製することで、液晶層全体にナノファイバーを導入することができる。

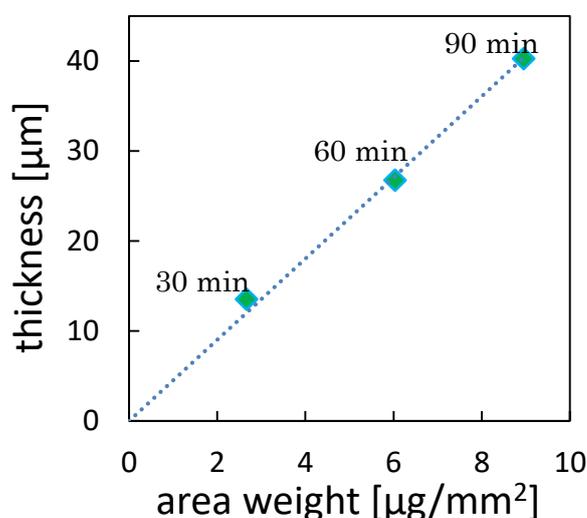


図 4.2 ナノファイバー積層厚さの面積当たり重さ依存性

#### 4.2.2 ナノファイバー／液晶複合素子の作製

本章では、ナノファイバーがシート状になるため、複合素子の作製方法は前章と異なる。その概念図を図 4.3 に示す。まず単体ネマティック液晶素子を作製する。作製した単体液晶素子の構造を図 4.3(a)に示す。ITO ガラスを適当なサイズに切断し、塩酸を用いて約  $5 \text{ mm}$  幅の電極を残してエッチングした後、アセト

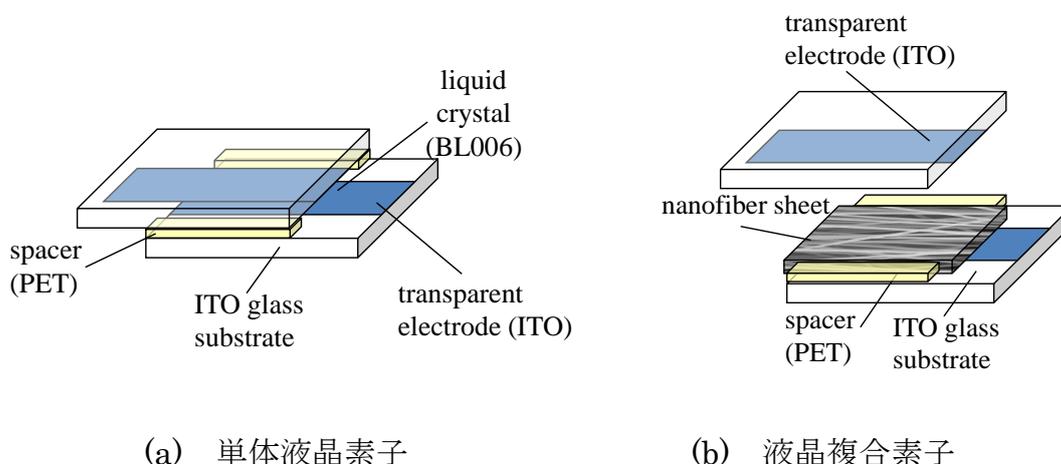


図 4.3 各液晶素子の構造

ンとエタノールによりガラスを超音波洗浄する。ITO ガラス表面の配向処理では、配向膜としてポリイミド(JSR, AL1254)でスピンコート法により塗布し、恒温槽を用い 150°C、1 時間乾燥した。その後、ラビング装置(EHC, RM-50)を用い、ラビング処理を施した。このようにして作製した基板にスペーサーとして 25  $\mu\text{m}$  の PET フィルムを挟み込みラビング方向が平行するように接着した。最後にネマティック液晶 BL006 (Merck)を注入し、単体液晶素子を完成させた。

次に、ナノファイバー／液晶複合素子の概要を図 4.3(b)に示す。複合素子ではラビング配向膜の代わりにナノファイバーシートを導入し、液晶を配向させる。前節で示した採集したファイバーシートを適切なサイズに切り、PET フィルムとともに 2 枚の ITO ガラス基板に挟み、紫外線接着剤で素子を固定した。最後に液晶を注入して複合素子を完成させた。液晶をナノファイバーシートに注入する際、液晶をすべてナノファイバーシートの空き空間を埋めることなく、気泡ができてしまうことがあった。そのため、複合素子を真空中に 2 時間放置し、複合素子内の気泡を素子外側へ追い出した。作製した複合素子のサンプルを図 4.4(a)に示す。また、図 4.4(b)は素子を横からデジタル顕微鏡で観察した時の画像を表す。この観察結果によりデバイスの厚さを特定することができる。また、面積当たり重さ $S_w$ と測定したデバイスの厚さ $d$ から、液晶複合素子内のナノファイバ一体積比 $V_f$ を特定することが可能である。形成されたポリマー材料の量を隙間なく、図 4.5 のように複合素子内に圧縮した時を考える。その際、厚さ $h'$ は(4.1)式で求めることができる。また、式 4.2 を用いることにより $V_f$ をナノファイバーの積層厚さに関係なく計算できる。

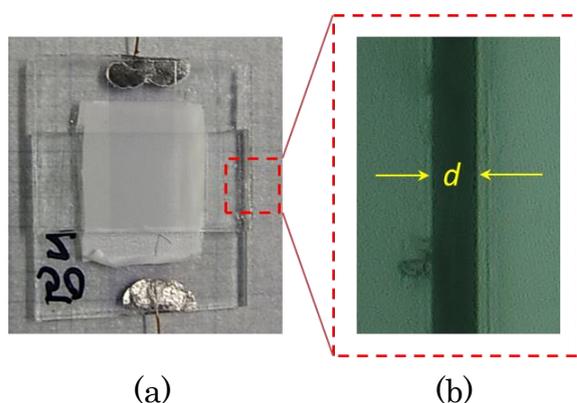


図 4.4 (a)複合素子及び(b)デジタル顕微鏡で横から見た時のデバイス厚さ

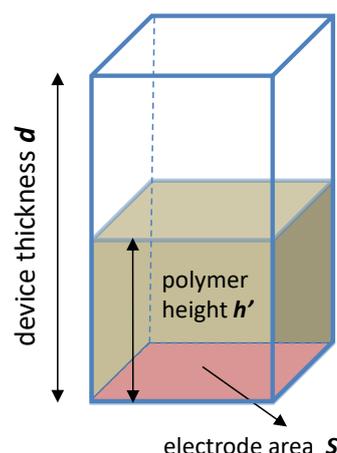


図 4.5 複合素子内に圧縮したポリマー領域

$$h' = \frac{V_{polymer}}{S} = \frac{\frac{m}{S}}{\frac{m}{V_{polymer}}} = \frac{S_w}{D_{polymer}} \quad (4.1)$$

$$V_r = \frac{h'}{d} = \frac{S_w}{dD_{polymer}} \quad (4.2)$$

ここで $V_{polymer}$ と $m$ はポリマーを隙間なく堆積したときの体積とその重さで、 $S$ は電極の面積であり、 $D_{polymer}$ はポリマーの比重である。以上により、複合素子内のナノファイバー体積比を計算できる。

本章ではまず液晶複合素子の厚さが $25 \mu\text{m}$ のものを作製し、ナノファイバー体積比による影響について検討を行う。積層厚さが $27 \mu\text{m}$ と $40.25 \mu\text{m}$ のナノファイバーシートを使用し、2つの複合素子を構築した。素子の厚さを考慮したところ、ナノファイバー体積比はそれぞれ $18.76\%$ と $30.42\%$ であることが分かった。また、ナノファイバーの直径 $d_{fiber}$ 及び体積比 $V_r$ が特定できるため、液晶素子の断面内のナノファイバー数を概算できる。まず液晶複合素子内の立方空間 $V_{Cube}$ を考え、その立方の一辺の長さが $a$ と置くと、その空間内にあるナノファイバー直径 $d_{fiber}$ の長さ $L$ を式4.3により求めることができる。

$$L = 4 \frac{V_{Cube} R_V}{\pi d_{fiber}^2} \quad (4.3)$$

$V_{Cube}$ 空間内のナノファイバー全てが一つの面だけに直交すると仮定し、式4.4によりナノファイバーの数を概算することができる。

$$nanofiber \ number = \frac{L}{a} \quad (4.3)$$

一例を挙げると、ナノファイバー体積比が 18.76% の複合素子では、 $V_{Cube}$  が  $6.25 \mu\text{m}^3$  ( $a = 2.5 \mu\text{m}$ ) の時、約 14 本のナノファイバーがその空間内に存在することとなる。図 4.6 はその 14 本のナノファイバーを持つ断面の概要を示す。このようにして、素子内のナノファイバー分布位置のパターンが分かり、面内の一つ液晶分子からナノファイバーの表面までの最短距離  $\ell$  を概算することが可能になる。すべての液晶分子の  $\ell$  を平均すると、任意液晶分子からナノファイバーまでの平均最短距離  $\bar{\ell}$  を求めることができる。プログラムによる計算手順は次の通りである。まず断面内のナノファイバー位置の 1000 パターンを発生する。一つのパターンにおいて、 $10 \text{ nm}^2$  のメッシュ単位で計算を行う。次に全てのメッシュからナノファイバーまでの最短距離を求め、最後にそのパターンの  $\bar{\ell}$  を  $\ell$  の平均計算により求める。さらに 1000 パターンの  $\bar{\ell}$  を平均することにより、任意の液晶分子から最短距離にあるナノファイバーまでの平均最短距離を求めた。

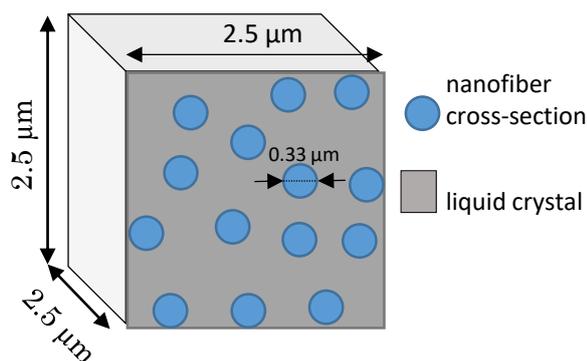


図 4.6 ナノファイバー体積比が 18.76% の時のナノファイバー分布

#### 4.2.3 ナノファイバー／液晶複合素子の電気的特性

ナノファイバー／液晶複合素子は前章で述べたように、光学測定系による測定が困難であったため、本章は前章で用いた複素比誘電率測定系を使用し、液晶複合素子の電気的特性を測定した。

最初に液晶複合素子の静的電気特性について調べた。液晶分子が印加電界により再配向できる十分な時間を与えるため、印加電圧を 0 から 50 V まで、 $0.025 \text{ V/s}$  のレートで変化させ電圧を印加した。図 4.7 は電圧を印加した時の比誘電率変化量を示す。図中の 0% は単体液晶の測定結果であり、18.76% と 30.42% はそ

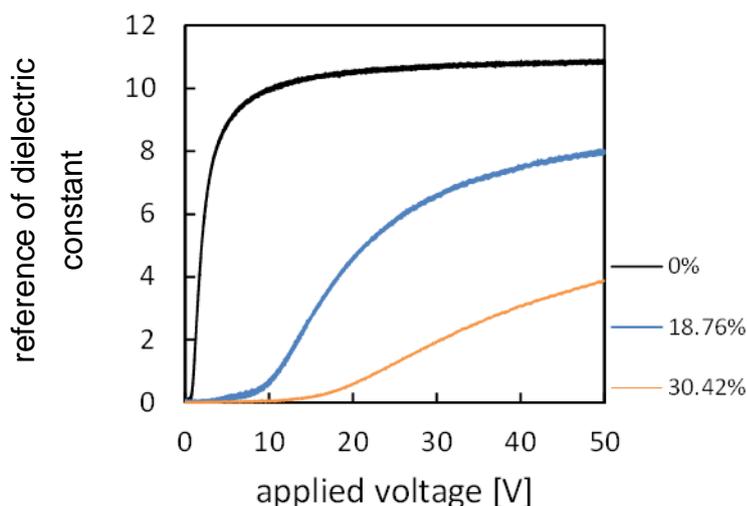


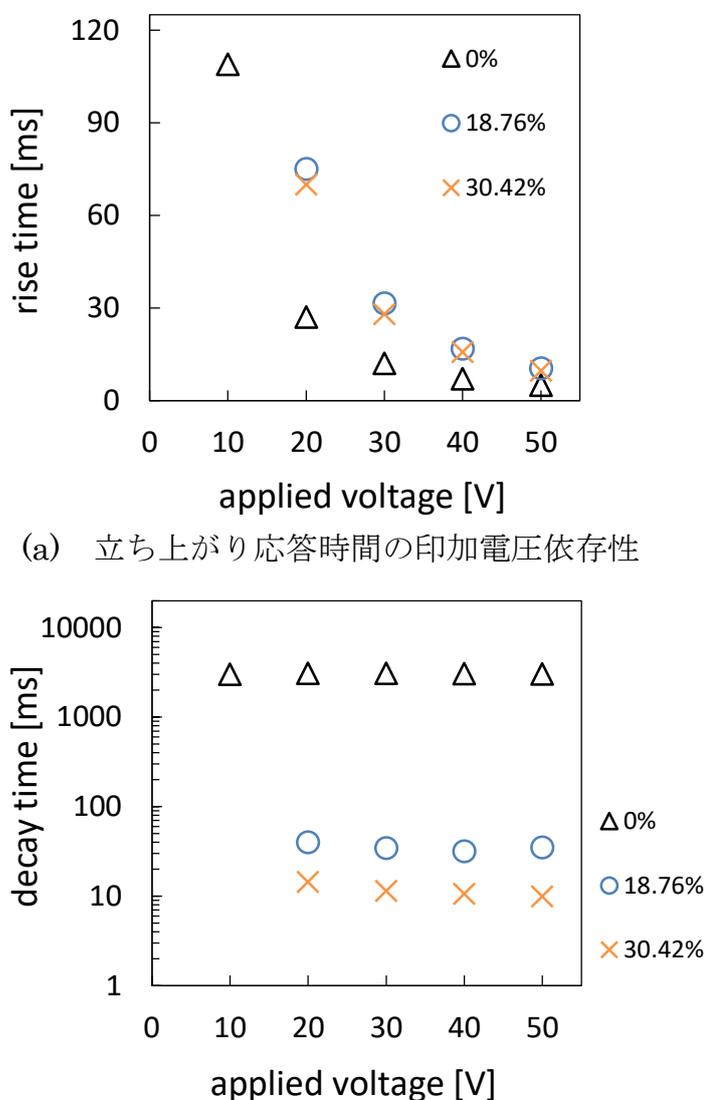
図 4.7 比誘電率変化量の印加電圧依存性

れぞれ複合素子のナノファイバー体積比の測定結果である。単体液晶は、0.8 V の印加電圧でデバイス中央から液晶分子が立ち上がり、比誘電率が変化し始めた。また、印加電圧が 20 V 以上では単体液晶素子内の液晶分子が電界方向に沿って再配向し、比誘電率変化量が飽和したことが確認できる。

一方、ナノファイバー／液晶複合素子では、単体液晶素子と比べ、閾値電圧が増加していることが分かる。これは図 4.6 にも示すように、液晶層にナノファイバーが導入されたためである。ナノファイバーを液晶層に導入することで、素子内のナノファイバーによる配向規制力を受ける液晶の割合が増加する。ナノファイバーによる配向規制力は電界印加による液晶の再配向に対しては抵抗として働き、電界無印加時にはもとの配向状態への復元力として働く。そのため、液晶複合素子の閾値電界は単体液晶素子より高くなり、それを発生するための印加電圧が高くなる。また、ナノファイバーの量を増加させると、配向規制力を受ける液晶分子の割合が更に増加していくため、ナノファイバー体積比とともに閾値電圧が増加する。図 4.7 の複合素子の比誘電率変化量では、明瞭な閾値電圧を示していなかったことが確認できる。18.76%複合素子では、ナノファイバーシートと素子の厚さはほぼ同程度であり、ナノファイバーシートは殆ど圧縮されなかったことが分かる。この時、ナノファイバー間隔が一定ではなく、分布をもって配置すると考えられる。10 V 以下の印加電圧では若干の比誘電率変化量が観察され、10 V 以上ではその変化が顕著になった。これは 10 V 以下の印加電圧でも液晶分子が再配向できる領域が存在するためであると考えられる。一方、30.42%の素子ではナノファイバーシートが圧縮され、ナノファイバー間隔は更

に狭めるため、低印加電圧（15 V 以下）では比誘電率変化量の変化が殆ど見られなかった。

次に液晶素子の動的電気特性を調べるため、印加電圧を変化させ、立ち上がり及び立ち下がり応答時間を調べた。その立ち上がりと立ち下がり応答時間の印加電圧依存性をそれぞれ図 4.8(a)と(b)に示す。立ち上がり応答時間は、電圧を高くするほど短くなる傾向が見られる。また、単体液晶の立ち上がり応答時間は複合素子のより短いことも確認できる。電圧が 30 V 以下では、単体液晶と複合素子の応答時間の差（数 10 ms）が明瞭であるが、40 V 以上の印加電圧ではそ



(a) 立ち上がり応答時間の印加電圧依存性

(b) 立ち下がり応答時間の印加電圧依存性

図 4.8 応答時間の印加電圧依存性

の差が数 ms に減少した。高い電圧を印加すると、電界方向に再配向する力がナノファイバーや配向界面などによるアンカーリングより遥か高いため立ち上がり応答時間の差を縮めることができる。一方、図 4.8(b)は立ち下がり応答時間の印加電圧依存性を示す。全ての液晶素子において、立ち下がり応答時間は印加電圧に依存せず、一定値を保つことが確認できる。また、複合素子は単体液晶より短い応答時間を示し、ナノファイバー体積比が増加すると、立ち下がり応答時間が更に短縮する。具体的には、25  $\mu\text{m}$  単体液晶の立ち下がり応答時間が 3057 ms であったが、30.42%複合素子では立ち下がり応答時間がその 260 分の 1 の 11.6 ms に短縮した。

ナノファイバーを液晶層に導入することにより、前述したように閾値電圧を上昇させてしまう結果になる反面、立ち下がり応答時間を短縮する効果をもたらす。電圧を除去する時、単体液晶素子では界面付近の分子が基板界面の配向膜のアンカーリングにより、元の状態に再配向する。その再配向の復元力が素子の中央にある液晶分子まで伝わり、界面の分子から中央の分子まで徐々に元の配向状態に戻る。単体液晶の厚さが 25  $\mu\text{m}$  であるため、液晶が完全に再配向するまでに要する時間が長い。一方、液晶複合素子ではナノファイバーが液晶分子と相互作用し、液晶層内の界面として働く。電圧除去時には、液晶分子が最短距離にあるナノファイバー表面から戻ることになり、素子内の液晶全体の立ち下がり応答時間が短くなる結果になる。4.2.2 節に記述した計算方法で素子内の液晶分子から界面までの最短平均距離を求めたところ、単体液晶素子では、 $\bar{\ell}$  は素子の厚さの 4 分の 1 になり、25  $\mu\text{m}$  の厚さの素子では、 $\bar{\ell}$  が 6.25  $\mu\text{m}$  になることが分かる。複合素子のナノファイバー体積比が 18.76%及び 30.42%では、上記の計算を行うと  $\bar{\ell}$  がそれぞれ 191 nm と 130 nm になる。この結果より、複合素子の立ち下がり応答時間が短くなることは明らかである。

ナノファイバーの体積比を維持し、更なる厚い液晶素子にも同じ効果をもたらすかどうかを確認するため、ナノファイバー体積比が 20%及び 30%になるように厚さ 50  $\mu\text{m}$  の複合素子を作製した。この実験では、20%の素子を作製するため、27  $\mu\text{m}$  のナノファイバー積層を 2 枚使用し、30%の素子では厚さ 40.25  $\mu\text{m}$  のナノファイバー積層 2 枚を使用した。素子厚さを考慮して再計算した結果、ナノファイバー体積比は 21.94%と 29.41%であった。また、液晶からナノファイバーまでの最短平均距離が 178 nm 及び 135 nm であった。

作製した素子の比誘電率変化量及び応答時間の印加電圧依存性を図 4.9 に示す。厚さが 50  $\mu\text{m}$  の複合素子の測定結果では、25  $\mu\text{m}$  複合素子と比べ閾値電圧が上昇することが確認できる。複合素子の厚さを 50  $\mu\text{m}$  に増加した場合、ナノファイバー体積比を維持するため、素子内のナノファイバー表面と相互作用する液晶分子の割合が 25  $\mu\text{m}$  の複合素子とほぼ変化しないことになる。そのため 50  $\mu\text{m}$  素子内の液晶を再配向する必要な閾値電界が 25  $\mu\text{m}$  の複合素子と同じであると考えられるが、50  $\mu\text{m}$  複合素子に必要な閾値電圧が 2 倍に上昇することが明らかである。つまり、同じナノファイバー体積比であっても、複合素子の厚さが閾値電圧に比例することが分かる。図 4.10 は厚さが異なる複合素子の閾値電圧とナノファイバー体積比との関係を示している。この図の結果から閾値電

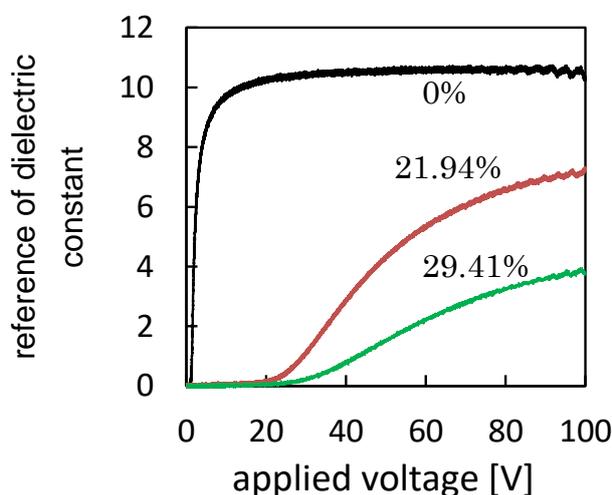


図 4.9 比誘電率変化の印加電圧依存性

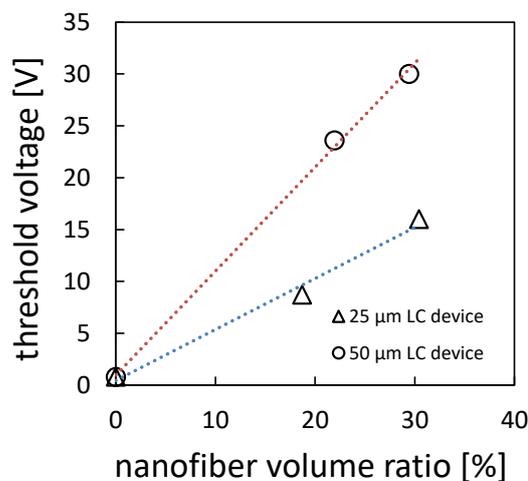
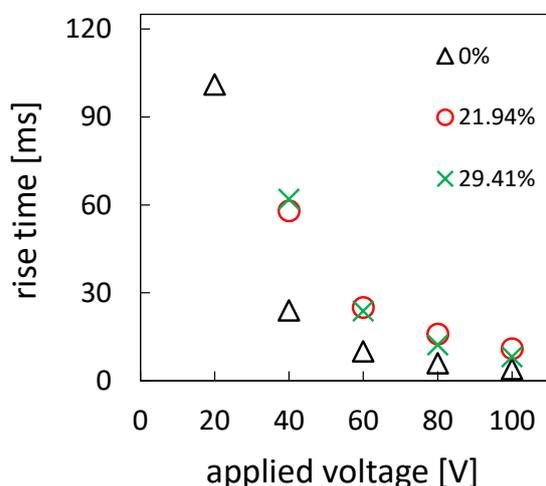


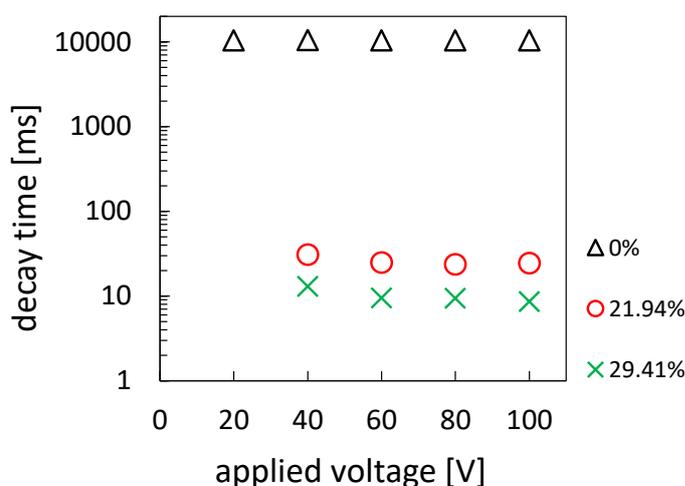
図 4.10 閾値電圧のナノファイバー体積比依存性

圧がナノファイバー体積比に比例することが分かる。また、最小二乗法で図中の近似直線の傾き係数を求めたところ、25  $\mu\text{m}$  複合素子では 0.492 に対し、50  $\mu\text{m}$  素子のが約 2 倍の 1.003 であった。この結果は議論した結果と良い一致をしているといえる。

図 4.11(a)は立ち上がり応答時間の印加電圧依存性を示し、電圧を増加することで立ち上がり応答時間を短縮できる結果が見られる。図 4.11(b)は立ち下がり応答時間の電圧依存性の結果であり、10420 ms であった単体液晶の応答時間が 21.94%の素子では 26 ms、29.21%の素子では 12 ms に短縮した。同じナノファイバー体積比を持つ液晶複合素子では、液晶分子からナノファイバー表面までの最短平均距離が等しいため、同程度の立ち下がり応答時間が実現すると考えら



(a) 立ち上がり応答時間の印加電圧依存性



(b) 立ち下がり応答時間の印加電圧依存性

図 4.11 応答時間の印加電圧依存性測定結果

れる。実際の実験結果では、厚さ 50  $\mu\text{m}$  29.41%複合素子( $\bar{\ell}=135\text{ nm}$ )と厚さ 25  $\mu\text{m}$  30.42%複合素子( $\bar{\ell}=130\text{ nm}$ )を比べ、それぞれの立ち下がり応答時間が 12 ms と 11.6 ms であり、理論と一致する結果を示す。

以上はナノファイバー／液晶複合素子の電気的特性に与えるナノファイバー体積比の影響について調べた結果であり、まとめると以下のとおりとなる。

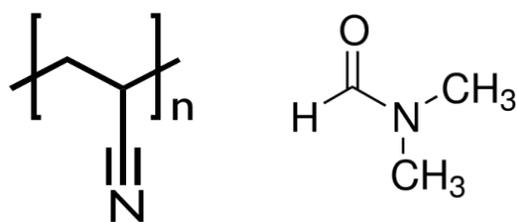
- ナノファイバー体積比を増加させると複合素子の立ち下がり応答時間を短縮する効果が大きくなるが、比誘電率変化量が減少して閾値電圧が上昇する結果になる。
- ナノファイバー体積比を維持すると、厚い液晶デバイスでも一定の立ち下がり応答時間を保つことが可能である反面、閾値電圧がデバイス厚さに比例し増加する。

### 4.3 ナノファイバー材料と直径の影響

4.2 節の結果では、厚い液晶デバイスにナノファイバーを導入することによって立ち下がり応答時間を短縮する結果を確認した。しかしながら、複合素子の閾値電圧が増加してしまう。液晶複合素子の閾値電圧の上昇を抑えるため、液晶とナノファイバーの相互作用の割合を減少させるため、ナノファイバーの直径を大きくすることが考えた。前節で使用した PVA ナノファイバーで直径が 330 nm 以上の太いものを作る方法として、印加電圧を下げる、ポリマー濃度を上げるという 2 つの方法が考えられるが、いずれのやり方であってもナノファイバーが紡糸できなくなるため、PVA を用いた直径増大は現段階では不可能であった。一方、ポリアクリルニトリル(PAN)のナノファイバーは配向及び直径制御が容易だと報告されている[70~76]。そこで、本節では PAN ナノファイバーを用い、ナノファイバー／液晶複合素子の電気的特性に与えるナノファイバー直径の影響について検討を行う。

#### 4.3.1 ナノファイバーの作製

本節で用いる PAN ポリマー(SIGMA - Aldrich)の重合度は約 1800 であり、溶媒としてジメチルホルムアミド(DMF) (SIGMA- Aldrich)を使用した。PAN と DMF の化学構造を図 4.12 に示す。PAN ポリマーの濃度が 8 wt%と 12 wt%になるように調整し、PAN-DMF 溶液を 60°C で約 6 時間攪拌した。PVA ナノファイバー直径が 330 nm を用いる複合素子と比較するため、PAN ナノファイバー



PAN (n=1800)

DMF

図 4.12 PAN と DMF の化学構造

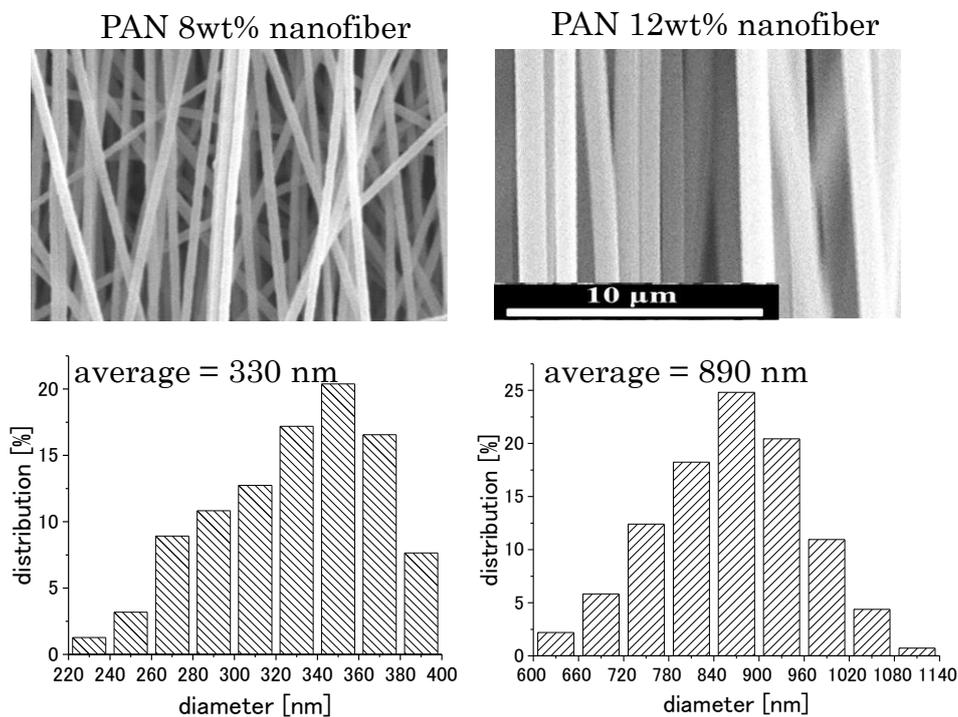


図 4.13 PAN ナノファイバー作製結果

の直径が 330 nm になるように 8 wt%の溶液を用いてナノファイバーの紡糸を行った。また、12 wt%の溶液を用い、330 nm より太いナノファイバーを作製した。それぞれの作製条件を表 4.2 に示す。作製した PAN ナノファイバーの SEM 像とそれぞれの直径分布を図 4.13 に示す。このとき、PAN 12 wt%溶液で作製したナノファイバーの直径が 890 nm であった。

表 4.2 PAN ナノファイバーの作製パラメーター

Electrospinning parameters			
Polymer material	PAN	PAN	PAN
Solution	DMF	DMF	DMF
Polymer concentration (wt%)	12	8	8
Applied voltage (kV)	20	27.5	27.5
Nozzle – collector surface distance (mm)	110	110	110
Feed rate (mL/h)	1.0	1.0	1.0
Taken up speed (m/s)	35	35	35

#### 4.3.2 ナノファイバー／液晶複合素子の作製

直径が 330 nm と 890 nm の PAN ナノファイバーを用い、4.2.2 節と同様の手順で複合素子を作製した。素子の厚さが 50  $\mu\text{m}$  になるように同じ厚さの PET フィルムを使用した。それぞれ完成したものの厚さを測定した後体積比を計算したところ、直径が 330 nm の PAN 複合素子のナノファイバー体積比はそれぞれ 12.46%, 16.22%, 18.33%であり、直径が 890 nm の PAN 複合素子のナノファイバー体積比はそれぞれ 13.9%, 25.1%と 33.4%であった。

#### 4.3.3 ナノファイバー／液晶複合素子の電気的特性

比誘電率測定系を使用して PAN ナノファイバー／液晶複合素子の電気的特性を測定した。その結果を図 4.14 に示す。PAN ナノファイバー／液晶複合素子の測定結果は PVA ナノファイバーを用いた複合素子と同様な傾向を示す。図 14.4(a)は比誘電率の印加電圧依存性の結果であり、複合素子の閾値電圧が上昇することが確認できる。また、ナノファイバーの直径が 330 nm の複合素子の方が 890 nm のものより閾値電圧が上昇していることが分かる。図 14.4(b)は立ち上がり応答時間の印加電圧依存性で、応答時間は印加電圧に依存することも確認できた。一方、図 14.4(c)の立ち下がり応答時間は印加電圧に依存せず、単体液晶と比べ、短縮したことが分かる。また、ナノファイバーの直径が 330 nm のものの方が 890 nm のものと比べ短くなっており、応答短縮効果が 890 nm より大きいことがわかった。

第 4 章で作製した各液晶素子の最短平均距離及び立ち下がり応答時間、閾値電圧を表 4.3 に表し、作製した PVA と PAN ナノファイバー複合素子の閾値電圧のナノファイバー体積比依存性及び立ち下がり応答時間の平均最短距離依存性を図 4.15 にまとめる。

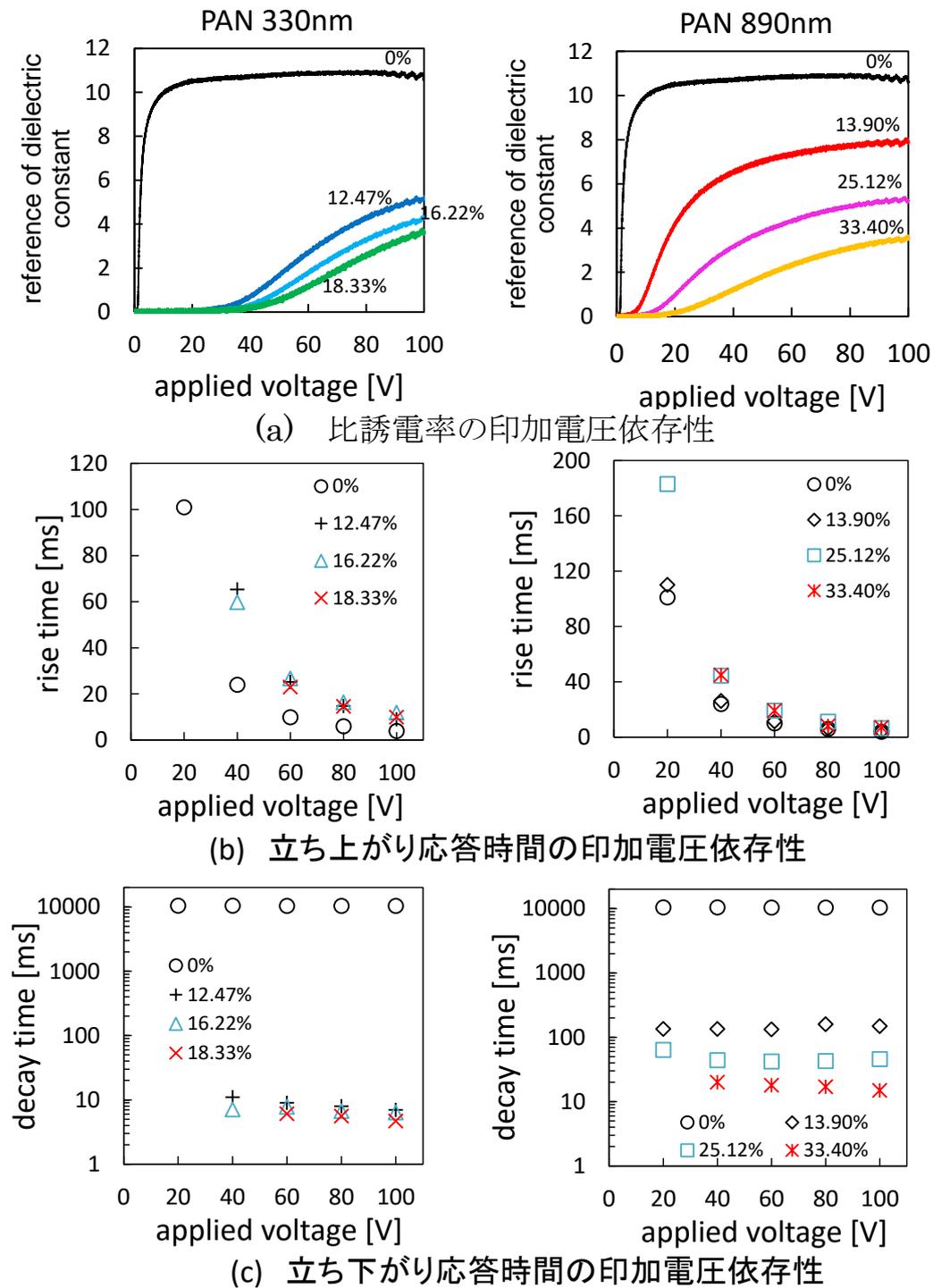
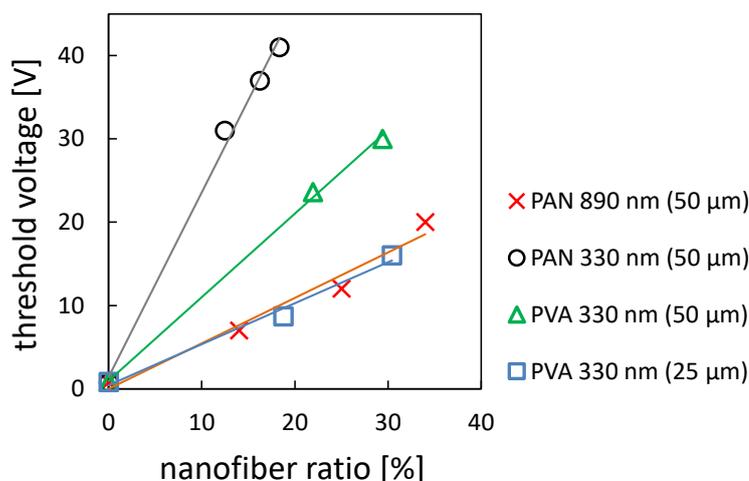


図 14.4 PAN ナノファイバー複合素子の測定結果

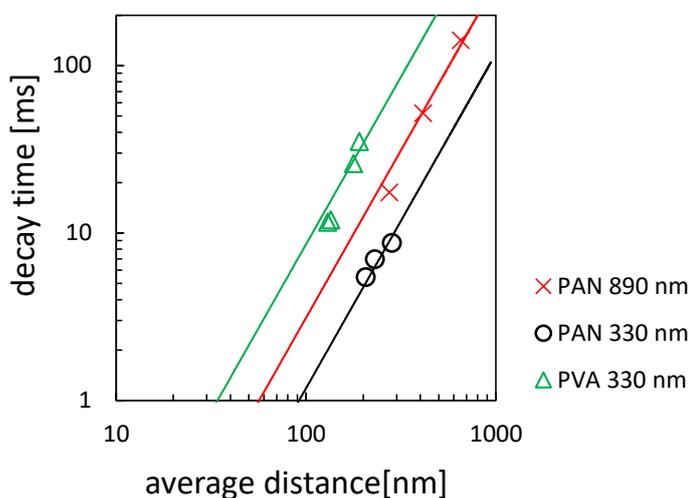
表 4.3 各液晶素子の測定結果

NF/LC Sample	Device thickness [ $\mu\text{m}$ ]	NF diameter [nm]	$\bar{\ell}$ [nm]	Decay time [ms]	Threshold voltage [V]
0% (25 $\mu\text{m}$ )	25	0	6250	3057	0.8
0% (50 $\mu\text{m}$ )	50	0	12500	10425	0.8
PVA 18.76%	25	330	191	35.3	8.7
PVA 30.41%	25	330	130	11.6	16
PVA 21.94%	50	330	178	26.1	23.6
PVA 29.41%	50	330	135	12	30
PAN 12.47%	50	330	283	8.8	31
PAN 16.22%	50	330	230	7	37
PAN 18.33%	50	330	206	5.5	41
PAN 13.90%	50	890	654	142	7
PAN 25.12%	50	890	414	52	12
PAN 33.40%	50	890	275	17	20

図 4.15(a)の結果から、全ての複合素子において、閾値電圧がナノファイバー体積比に比例することがわかる。また図 4.15(b)の近似直線は傾き 2 であり、立ち下がり応答時間が平均最短距離の 2 乗に比例することがわかる。図 4.15 より PAN ナノファイバーを用いる複合素子では、ナノファイバーの直径が細いものを用いる素子の方が閾値電圧が高くなる反面、立ち下がり応答時間短縮効果が大きくなることがわかる。これは、同じナノファイバー体積比を考える時、直径が細いものの方が表面積が大きくなるため、ナノファイバーと相互作用液晶分子の割合が増加し、閾値電圧が上昇するためである。しかし、図 4.16 に示すように、直径が細くなることにつれて、液晶分子からナノファイバー表面までの平均最短距離が、同じナノファイバー体積比であっても、330 nm のものの方が短くなり、応答時間短縮効果が大きくなることになる。同じ平均最短距離で考える場合、図 4.15(b)に示すように、PAN ナノファイバー直径が 330 nm の方が応答時間が短くなる結果が見られる。これはナノファイバー内部のポリマー主鎖の配向による影響だと考えられる。濃度が異なるポリマー溶液でエレクトロスピンニングを行う場合、ポリマー濃度が高い方が溶液内のポリマーの絡まりが多く存在し、ポリマージェットが飛んでいる間のストレッチングを妨害しようと



(a) 閾値電圧のナノファイバー体積比依存性



(b) 立ち下がり応答時間の平均最短距離依存性

図 4.15 ナノファイバー／液晶複合素子の結果まとめ

する抵抗が大きくなる。その結果、出来たナノファイバーは太く、また内部のポリマー主鎖がナノファイバーに沿って配向する割合が低い。一方、ポリマー濃度が低い場合、内部のポリマーの絡まりが減少し、ポリマーJetのストレッチングへの抵抗が弱くなり、結果的に細いナノファイバーが作製され、また内部のポリマー主鎖が太いナノファイバーより配向度が高くなる[77]。これによって PAN の直径が 330 nm の内部ポリマー主鎖が直径が 890 nm のものより配向度が高いと考えられ、液晶との相互作用が 890 nm のものと比べ大きくなり、同じ平均最短距離であっても立ち下がり応答時間が異なる原因であると考えられる。

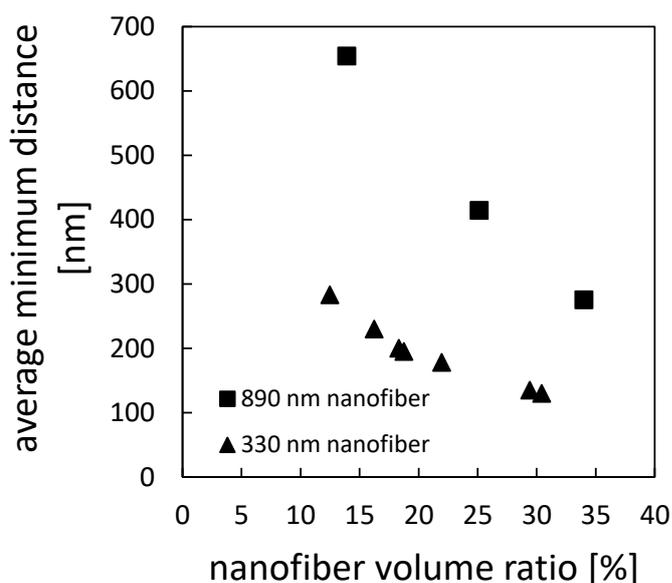


図 4.16 平均最短距離のナノファイバー体積比依存性

通常、液晶とポリイミド配向膜との相互作用は強アンカーリングであり、配向膜近傍の液晶分子は固定され、電界による再配向が可能な液晶分子は配向膜から離れた分子のみである。一方、弱アンカーリングである場合、配向膜付近にある液晶分子も電界による再配向が可能である。この場合、液晶分子から界面までの距離が強アンカーリングの場合と同じであっても応答時間が長くなることが知られている。液晶とナノファイバーとの相互作用は強アンカーリングであったとすると、液晶からナノファイバー界面までの距離が同じであれば立ち下がり応答時間が同じになるはずであるが、図 4.15(b)の測定結果では同じ距離であってもナノファイバーの材料や直径などが変化すると応答時間が変化しており、液晶とナノファイバーの相互作用が弱アンカーリングであると考えられる。

同じナノファイバーの直径が 330 nm の PAN と PVA ナノファイバーの複合素子では、PAN ナノファイバー複合素子の方が閾値電圧が高くなるが立ち下がり応答時間が短くなる。こちらの場合もポリマーと液晶との相互作用の差の違いが起因だと推測されるが、現段階では液晶とナノファイバーとの相互作用の強さを特定することが困難である。しかし、これらの結果から、ポリマー材料を選択することで液晶との相互作用を制御することが可能であることが明らかになった。

以上はナノファイバー／液晶複合素子の電気的特性に与えるナノファイバー直径の影響について調べた結果であり、まとめると以下のとおりとなる。

- ナノファイバーの直径を増加させると複合素子の立ち下がり応答時間を短縮する効果が低下したが、複合素子は低閾値電圧で動作させることが可能になる。
- ナノファイバーを作製するエレクトロスピンニングのパラメーターを調整することで、ナノファイバー内部のポリマー主鎖の配向をある程度コントロールすることが可能であり、それを左右することで液晶との相互作用が操作でき、ナノファイバー／液晶複合素子の閾値電圧と応答時間を制御することが可能になる。

#### 4.4 ナノファイバー／液晶複合素子と高分子安定化液晶との比較

ナノファイバー／液晶複合素子がこれまで使われた PSLC 方法との違いを明確にするため、PSLC の一つを取り上げ、ナノファイバー／液晶複合素子との電気的特性について比較を行う。

##### 4.4.1 高分子安定化液晶の作製

PSLC の作製について、液晶に高分子ネットワークを形成させるための重合性モノマーとして、一官能性の Dodecyl Acrylate (DA) 及び二官能性の RM257(Merck)を用いた。また光重合開始剤としては 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (DMPAP)を使用した[78, 79]。これらの材料の分子構造を図 4.17 に示す。

PSLC の作製手順は、まず液晶材料 BL006 (Merck)と重合性モノマーの DA (Sigma-Aldrich)及び RM257 (Merck)をそれぞれ所定の分量サンプル瓶に投入

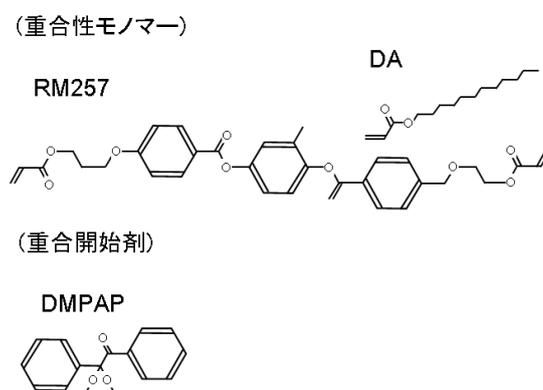


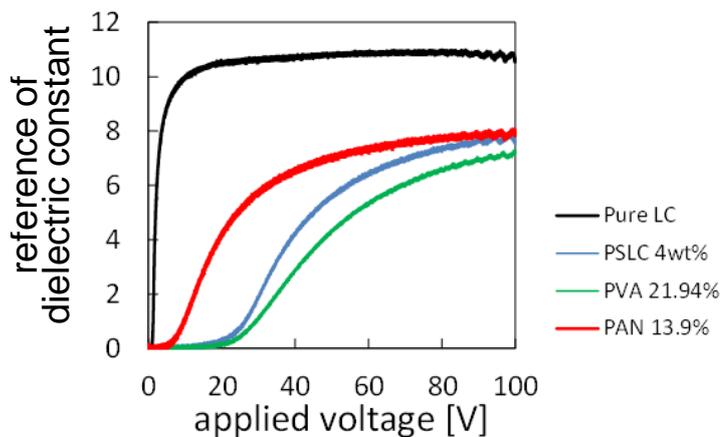
図 4.17 PSLC を作製するための材料の分子構造

し、加熱装置付マグネティックスターラー(ASONE, RSH-4DN)で約 70°Cに保持し攪拌する。これは室温では固体である二官能性モノマーRM257 を溶解するための処置である。室温に冷却後、サンプル瓶に遮光措置を施し、重合開始剤DMPAPを必要量投入する。その後 40°Cに保持し、攪拌した。その後液晶セル(セル厚 50  $\mu\text{m}$ )に封入し、光重合により PSLC を作製した。このとき紫外光(Hamamatsu LED Controller, model C11924-101)を 3 分間、光強度 12  $\text{mW}/\text{cm}^2$  でセルに照射することにより高分子化した。本実験では PSLC の質量濃度が 4 wt%のものを使用した(DA: 2 wt%, RM257: 2 wt%, BL006: 96 wt%, DMPAP: 0.015 wt%)。

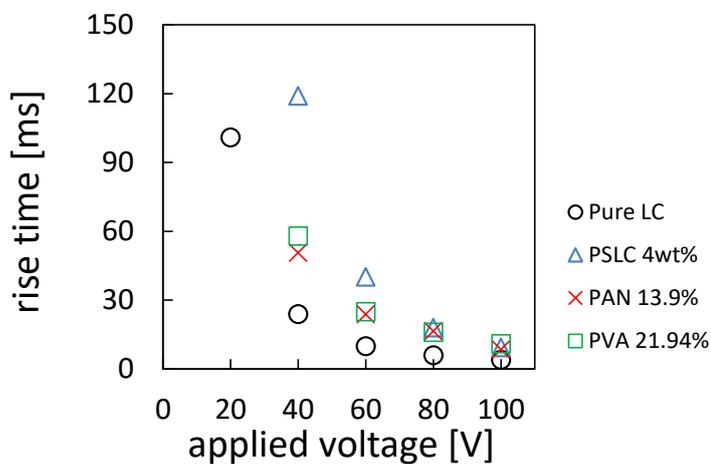
#### 4.4.2 ナノファイバー／液晶複合素子と高分子安定化液晶との比較

ナノファイバー／液晶複合素子と比較するため、PSLC 素子の立ち下がり応答特性及び閾値特性を比誘電率測定系を用いた結果を図 4.18 に示す。測定結果により、PSLC の 4 wt%の閾値電圧が約 22 V であり、立ち下がり応答時間は 153 ms であることが分かる。比較のため、図中にはナノファイバー／液晶複合素子のデータ(PAN 13.9%及び PVA 21.94%)も示した。

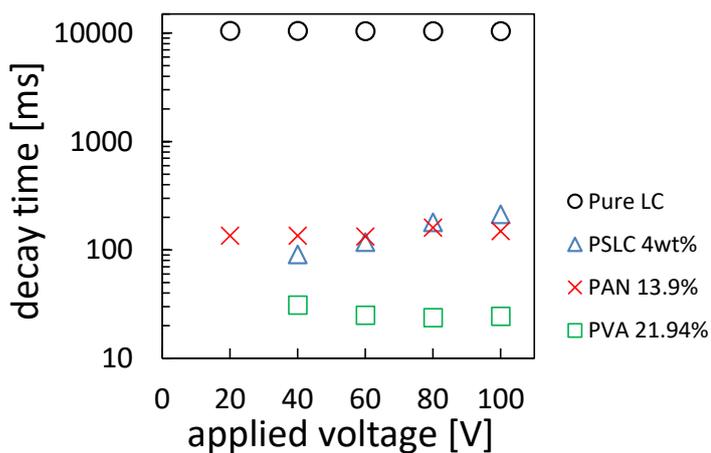
図 4.18(a)では比誘電率変化量の印加電圧に依存結果を示している。PSLC 素子と複合素子は単体液晶より高い閾値電圧を示し、ポリマーネットワークとナノファイバーにより比誘電率変化量が減少し、閾値電圧が増加する傾向が見られる。同程度の比誘電率変化量を実現する各液晶素子では、PSLC の 4 wt%の閾値電圧が約 22 V で PVA と PAN 素子はそれぞれ 23.6 V と 7 V であった。図 4.18(b)では立ち上がり応答時間の印加電圧依存性を示している。印加電圧が 80 V 以上では、各液晶素子の応答時間の差がほとんど見られないが、60 V 以下ではその差が顕著に見える。特に 40 V の印加電圧では PVA と PAN 複合素子の応答時間の差が小さいが PSLC 素子では 60 ms ほどの差がある。この結果からは液晶とポリマーネットワークとの相互作用がナノファイバーとの相互作用より大きいことが考えられる。図 4.18(c)は立ち下がり応答時間の印加電圧依存性を示し、立ち下がり応答時間は印加電圧に依存しないことが確認できる。PSLC, PAN, PVA 液晶素子の立ち下がり応答時間はそれぞれ 153 ms, 142 ms, 26.1 ms であり、PSLC 素子と PAN ナノファイバー／液晶複合素子は同程度の応答時間を実現することが分かる。



(a) 比誘電率変化量の印加電圧に依存



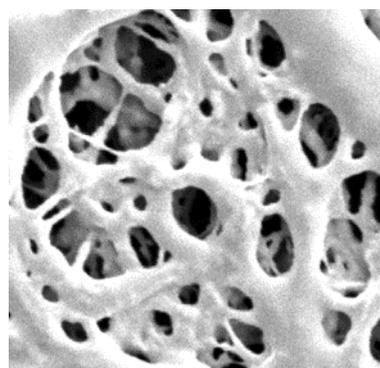
(b) 立ち上がり応答時間の印加電圧に依存



(c) 立ち下がり応答時間の印加電圧に依存

図 4.18 PSLC の測定結果とナノファイバー／液晶複合素子との比較

それらの測定結果から、PSLC 素子は PVA 複合素子と比べた時、同程度の閾値電圧を持っているが PVA 複合素子の方が応答時間が約 5.8 倍短くなる。また PAN 複合素子と比べた時、同程度の応答時間を実現できるが PAN 複合素子の方が閾値電圧が約 3 倍低くなる結果が明らかとなった。いずれのナノファイバー／液晶複合素子であっても PSLC 素子より優れることが分かる。その原因を調べるため、PSLC



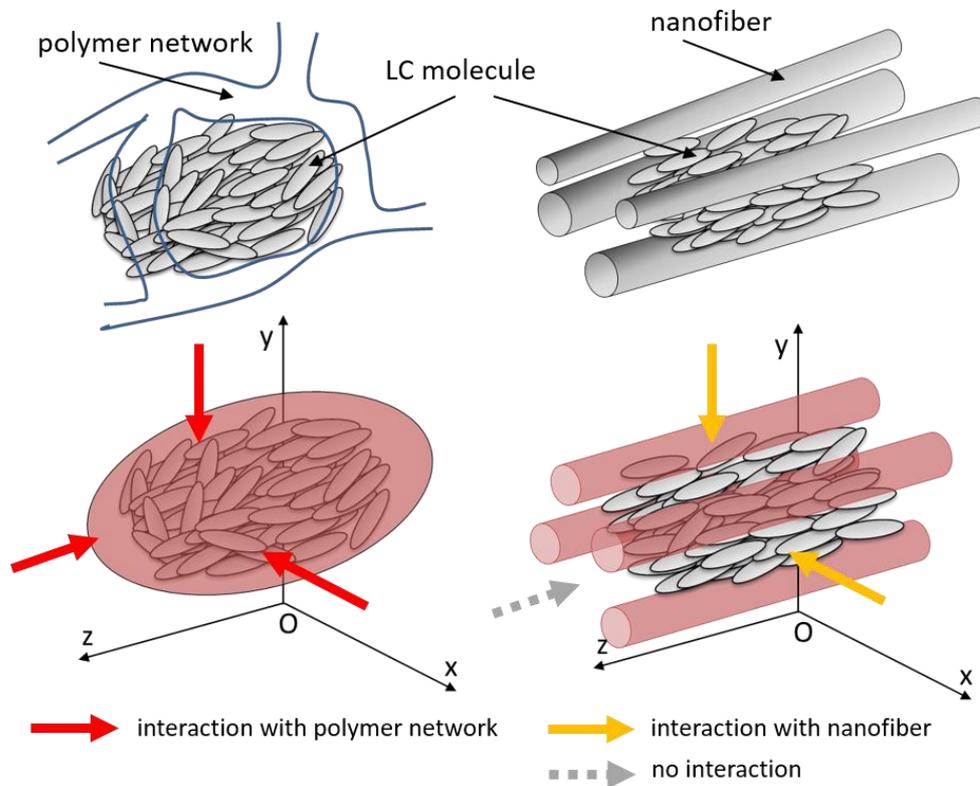
2  $\mu\text{m}$

図 4.19 PSLC の SEM 画像

素子の走査電子顕微鏡を用い、ポリマーネットワークの構造を観察した。ポリマーネットワークを観察するため、まず PSLC 素子を割った。次にサンプルをエタノール中に 12 時間放置して、液晶を洗い流した。その後サンプルをエタノールから取り出し、12 時間自然乾燥させた。乾燥したサンプル表面に薄金膜 (10 nm 程度) を蒸着させ、走査型電子顕微鏡で観察を行った。その観察結果を図 4.19 に示す。この図の結果より、PSLC の構造は多孔質であることが明らかである。エタノールに流された後、液晶の空間が空き空間になると考えられる。この場合の液晶はポリマーネットワークと 3 次元的に相互作用をし、その概念図を図 4.20(a)に示す。一つの液晶領域はポリマーネットワークの多孔質構造の中に閉じ込むような状態になり、そして全て  $x, y, z$  方向にポリマーと相互作用をすることになり、PSLC 素子の閾値電圧が高くなる起因だと考えられる。一方、ナノファイバー／液晶複合素子では、配向ナノファイバーの間に液晶分子が入り込むような図 4.20(b)に示したような状態となる。液晶の上下左右方向、つまり  $x, y$  方向にナノファイバーが存在し、それと相互作用するが、 $z$  方向にはナノファイバーが存在しない。そのため液晶分子は  $x, y$  方向のみナノファイバーと相互作用することになる。このためナノファイバー／液晶複合素子の閾値電圧が PSLC 素子と比べ低くなる。また、立ち上がり応答時間の結果にも示すように、ポリマーネットワークがナノファイバーより液晶との相互作用が強いため、PSLC の閾値電圧の上昇原因にもなると考えられる。

以上の結果より、応答時間特性と閾値電圧特性を中心にナノファイバー／液晶複合素子と PSLC 素子を比較した。複合素子はナノファイバー直径、体積比、

材料の調整で液晶との相互作用をコントロール可能であり、また構造の特性から、応答時間を短縮しつつ閾値電圧を PSLC より低く制御することができることが明らかとなった。



(a) 高分子安定化液晶 (b) ナノファイバー／液晶複合素子

図 4.20 ナノファイバー／液晶複合素子と高分子安定化による相互作用

#### 4.5 まとめ

本章では体積比、直径、材料などナノファイバーの特性を変化させた時にナノファイバー／液晶複合素子の電気的特性にどのような影響をもたらすかについて調べた。また、従来の PSLC 素子と比べ、新規複合素子の利点を明らかにした。その結果、ナノファイバーの体積比を増加し、液晶分子からナノファイバー表面までの平均最短距離を短くすると立ち下がり応答時間の短縮効果が増加した。また、複合素子はナノファイバー体積比に依存し、素子の厚さに依存しないことがわかった。ナノファイバーをさらに積層すると、厚い液晶層を持つデバイス応答時間を改善できることが明らかにした。一方、閾値電圧がナノファイバー

体積比に比例し増加した。ナノファイバーの材料や直径の調整で応答時間を改善しつつ低閾値電圧を実現することが可能と考えられる。次にナノファイバー材料を PVA から PAN に変え、PAN ナノファイバーの直径を調整することで 7 V の閾値電圧で応答時間が約 73 分の 1 に改善され、10425 ms から 142 ms に短縮された。それらの結果から、ナノファイバーの特性を調整して複合素子の応答時間と閾値電圧が制御可能であることを明らかにした。

最後に PAN 複合素子を PSLC 素子と比べた時、同程度の応答短縮効果を得つつ、約 3 倍低い閾値電圧で液晶素子を動作させることが可能であることを確認した。また、同程度の閾値電圧を持っても、PVA 複合素子の応答時間改善効果が PSLC 素子より約 6 倍大きくなった。走査型電子顕微鏡を用い PSLC 素子を調べた結果、構造の違いが PSLC 素子と複合素子の違いであることが示唆された。また、立ち上がり応答時間結果からも、液晶との相互作用強さの違いで上記の結果につながることも考えられる。これらの結果より、ナノファイバー／液晶複合素子は従来 PSLC 素子の代わりに使用することで同程度の応答時間短縮効果を得ながら、駆動電圧を減少させることが可能であることを示した。

## 第5章

# 透過型液晶装荷テラヘルツ波位相変調器の 応答時間改善

### 5.1 まえがき

液晶を高周波デバイスに応用する際、液晶層の厚さが数10から数100  $\mu\text{m}$  となり、電圧除去時の立ち下がり応答時間が数10秒以上と非常に長く、応用上の大きな課題となる。本章では前章で作製したナノファイバーを用い、液晶層の厚さが188  $\mu\text{m}$  の透過型テラヘルツ波位相変調器に導入して応答時間の改善を検討する。

### 5.2 透過型液晶装荷テラヘルツ波位相変調器の概要

テラヘルツ波は、図5.1に示すように周波数が100 GHz ~ 10 THz (波長30  $\mu\text{m}$  ~ 3 mm) で、光波と電波の間であり、光のように直進性を持ち、また電波のように物質を透過する透過性を持つ。テラヘルツ波の透過性は可視光より高く、また物質を破壊せずに透過できる特性があるので、様々な応用分野から期待される。またテラヘルツ波の振動周波数は特有の細胞、有機分子、水、高分子、結晶などに選択的に吸収されることから、テラヘルツ波を用い、物質の成分を分析することが可能である。それらの特性を有するテラヘルツ波の応用研究は

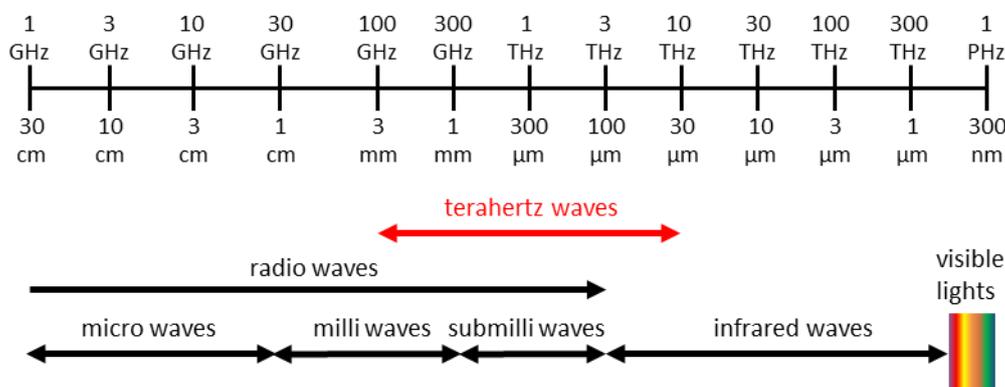


図 5.1 テラヘルツ波の領域

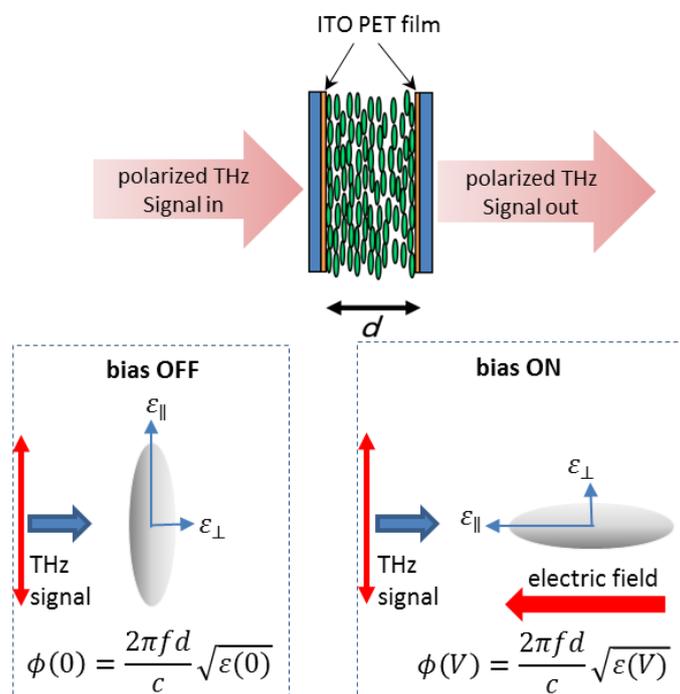


図 5.2 液晶装荷テラヘルツ波位相変調器の概要

近年活発に行われている。具体的には宇宙観測、医療、高速通信、非破壊検査、イメージングなどが挙げられる。それらの分野に応用するため、テラヘルツ波のコンポーネントデバイスの需要が必要になっている。

一方、液晶は第 1 章で示したように、電気的光学的異方性を併せて持つ物質であり、電界による制御が容易であるためテラヘルツ波の応用においても注目を浴びている。実際、液晶をベース材料として研究されていたテラヘルツ波チューナブル位相変調器[34, 80, 81]、フィルター[82]などが報告されている。また、テラヘルツ波の波長は可視光の波長より長いため、光学素子と比べ液晶層の厚さが非常に厚くなり、長い応答時間と大きい損失が問題になる。そこで本研究ではこれまでの研究で作製したナノファイバー／液晶素子を透過型テラヘルツ波位相変調器に導入し、応答時間の改善を実現する。

本章で検討する液晶装荷型透過型テラヘルツ波位相変調器の概要を図 5.2 に示す。図 5.2 中の液晶素子は平行平板ラビング素子であり、作製方法は第 4 章の単体液晶素子と同じであるが、テラヘルツ波帯においてガラスによる損失が非常に大きいため、ITO ガラスの代わりに ITO 付き PET フィルムを電極基板として使用した。またデバイスの厚さを定めるため、厚さ 188  $\mu\text{m}$  の PET フィ

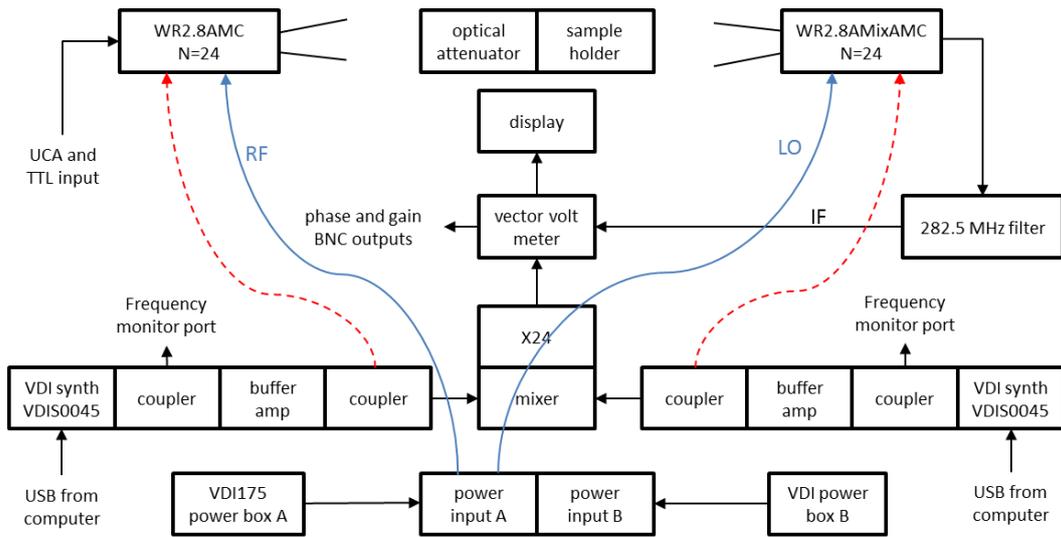


図 5.3 テラヘルツ波測定装置の概要

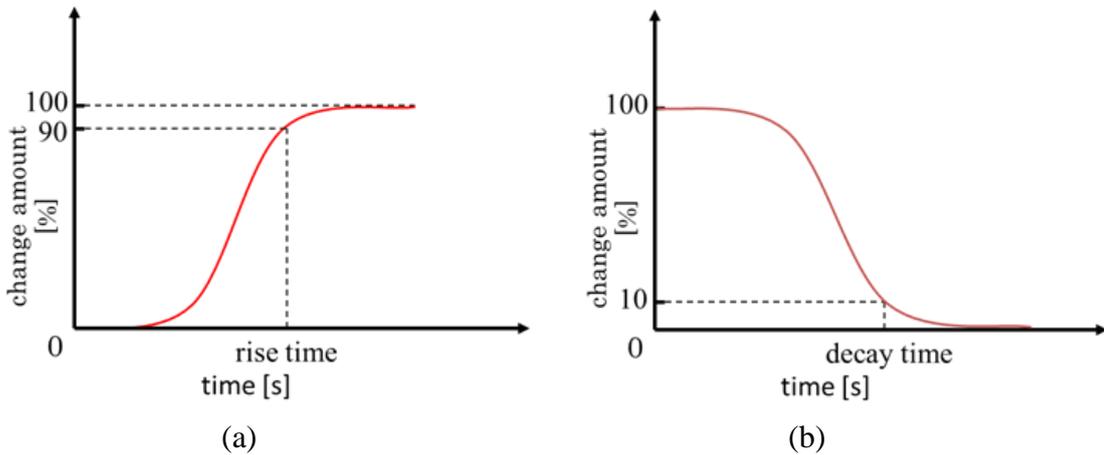


図 5.4 位相変化量の時間応答波形と応答時間の定義

ルムを使用した。ナノファイバー／液晶複合素子を用いる位相変調器に関しては、同じ厚さ 188  $\mu\text{m}$  の PET フィルムでデバイスの厚さを設計した。また、ナノファイバー積層厚さ 53.4  $\mu\text{m}$  を 3 枚重ねて、ナノファイバー体積比が 13.6% の複合位相変調器を作製した。

電圧を印加しない時、液晶層を透過する直線偏波テラヘルツ波は液晶分子の長軸方向の誘電率を感じる。また、電圧を印加し、液晶分子が電界に沿って再配向した時、テラヘルツ波は液晶の短軸方向の誘電率を感じる。位相変調器における位相変化量  $\Delta\Phi(V)$  は式(5.1)で得られる。

$$\Delta\Phi(V) = \phi(V) - \phi(0) = \frac{2\pi f d}{c} \left[ \sqrt{\varepsilon(V)} - \sqrt{\varepsilon(0)} \right] \quad (5.1)$$

ここで、 $f$  はテラヘルツ波の周波数であり、 $c$  は真空中の光高速、 $d$  は液晶層の厚さである。本章でテラヘルツ波の発生及び測定を行うため、テラヘルツ波測定装置(VDI, WR2.8(x2) TX/RX system)を用いる。図 5.3 に装置の概要を示す。実験で得られた位相変化の時間応答波形の概念図を図 5.4 に示す。電圧を印加してから位相変化量が飽和値の 90%に達するまでに要する時間を立ち上がり応答時間とし、電圧を除去してから位相変化量が初期値の 10%までに要する時間を立ち下がり応答時間とする。

### 5.3 ナノファイバー／液晶複合素子による応答時間改善

本節では、各種位相変調器の位相変化量、損失及び応答時間特性について調べた。位相変調器の閾値電圧、移相変化量及び損失を調べるため、単体液晶位相変調器については 0 から 50 V、複合位相変調器については 0 から 150 V まで電圧を印加し、測定を行った。図 5.5(a), (b)はそれぞれ移相変化量  $\Delta\Phi$  及び損失の印加電圧依存性を示す。単体液晶の位相変調器では閾値電圧が約 5 V で 20 V で位相変化量が 24 度になり飽和する。一方、ナノファイバーを導入した位相変調器では、閾値電圧が 30 V で 150 V 印加した時の位相変化量が 11 度である。前章で述べたように、ナノファイバーの導入で液晶の割合が減少し、また素子全体のアンカーリングが増加するため、ナノファイバー／液晶複合を用いた位相変調器の位相変化量が減少し閾値電圧が上昇する結果となる。図 5.5(b)では、それぞれの位相変調器の損失について示すが、いずれの変調器も同程度の損失を示している。この結果より、400 GHz 周波数においてナノファイバーによる損失が少ないことがわかる。

位相変調器の応答時間を調べるため、50, 100, 150 V の電圧を印加し、応答時間を位相変化波形を用い測定を行った。図 5.6 は応答時間の印加電圧依存性について示している。図 5.6(a)の結果から電圧を増加することで立ち上がり応答時間を短くなっていることがわかる。また、この図から単体液晶位相変調器とナノファイバー／液晶複合位相変調器の立ち上がり応答時間の差が小さいことも確認できる。図 5.6(b)の結果からは、立ち下がり応答時間が印加電圧に依存しないことが明らかである。単体液晶を用いる位相変調器では、立ち下がり応答時間平均が 171 s に対し、ナノファイバー／液晶複合を用いた位相変調器は 290 ms の立ち下がり応答時間を実現し、単体液晶の応答時間の約 590 分の 1 に短縮し

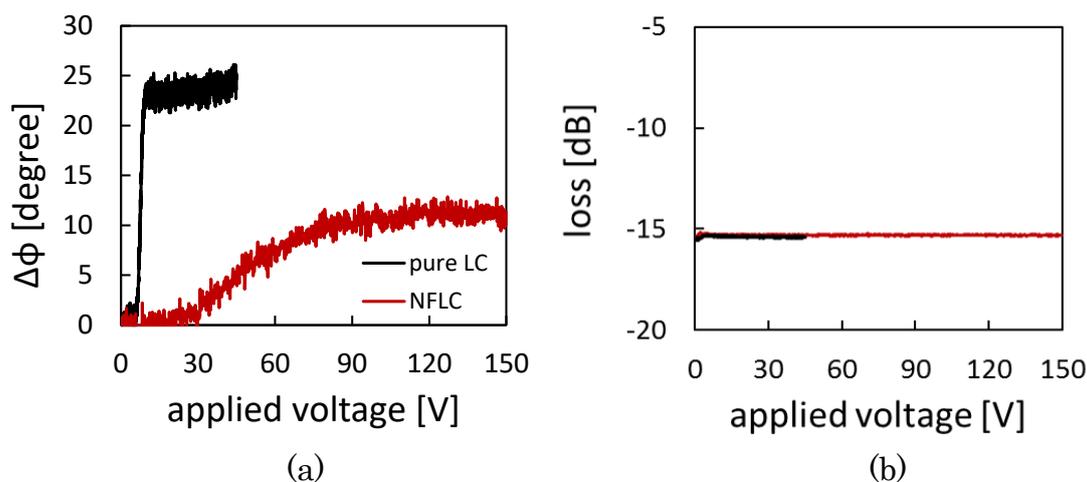


図 5.5 位相変化量(a)及び損失(b)の印加電圧依存性

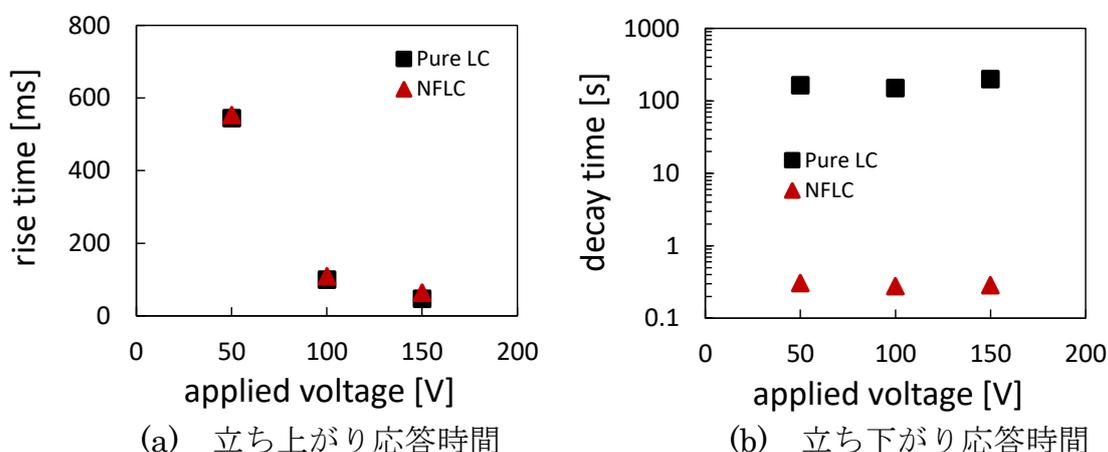


図 5.6 応答時間の印加電圧依存性

た。複合位相変調器のナノファイバー体積比は 13.6% であり、第 4 章では立ち下がり応答時間の約 150 ms を実現したが、この実験ではその応答時間を再現できなかった。その原因は複合変調器の作製方法にあったと考えられる。第 4 章の複合素子も厚さ 50  $\mu\text{m}$  では 1 枚のナノファイバー積層厚さ 53.4  $\mu\text{m}$  からできるのに対し、188  $\mu\text{m}$  厚さの複合変調器を作製するため、3 枚のナノファイバーを重ねる必要があった。ナノファイバーを重ねるとき、ナノファイバーシートの間隙ができてしまうことが起こりえる。その空間に数  $\mu\text{m}$  の液晶バルクが存在する可能性は十分に高いと考えられる。そのため、バルク領域の立ち下がり応答時間が遅くなるため、複合位相変調器全体の立ち下がり応答時間を延長させることになる予想し、第 4 章の 150 ms 台の応答時間が実現できなかった原因だと考えられる。ナノファイバー積層枚数を減らすことでバルクの部分をなくすことが可能である。そのため、ナノファイバーを形成する紡糸時間を長くする

などの方法でナノファイバーの積層厚さを増やし、バルク液晶をなくす改善対策が考えられる。

#### 5.4 まとめ

本章では液晶透過型テラヘルツ波位相変調器の概要について説明し、またナノファイバー／液晶複合素子を導入し、位相変調器の応答時間改善を検討した。複合素子位相変調器は単体液晶位相変調器と比べ、閾値電圧が 30 V に上昇し、移相変化量が 12 度に減少したが、立ち下がり応答時間が 171 s から 290 ms に減少した。液晶装荷位相変調器の位相変化量は液晶層の厚さを増加させることで改善できる。同じナノファイバー体積比を維持し、ナノファイバー／液晶複合を厚く作製することで大きな位相変化量かつ速い応答時間を持つ位相変調器を実現可能である。

## 第6章

### 結論

本研究は配向ナノファイバーの作製条件を確立し、それを厚い液晶層に導入することによる応答時間改善を検討した。また、作製したナノファイバー／液晶複合素子を液晶装荷型テラヘルツ波位相変調器に導入し、応答時間改善を実現した。それらの成果をまとめると以下のとおりである。

第2章では、エレクトロスピンニング法を用い、電界集中法で配向 PVA ナノファイバーを作製した。作製した配向ナノファイバーを配向膜とした TN 液晶セルを作製し、偏光顕微鏡観察を行ったところ、ナノファイバーが液晶を配向させる効果を有することが明らかにした。また、ナノファイバー配向膜が通常の配向膜と同様の効果を有することを示した。

第3章では重合度の異なる PVA 水溶液を用いてナノファイバーの配向度を改善し、それを液晶素子に導入し、この複合素子の電気的・光学的特性について検討を行った。ナノファイバーを液晶層全体に導入することによって複合素子の立ち下がり応答時間が大幅に短縮できることを明らかにした。

第4章では、体積比、直径、材料などのナノファイバーの特性を変化させた時のナノファイバー／液晶複合素子の電気的特性について調べた。ナノファイバーの特性を調整することにより、複合素子の応答時間と閾値電圧が制御可能であることを明らかにし、液晶との相互作用の制御が困難である PSLC 素子と比べ、ナノファイバー複合素子の方が応答時間の改善に有効であることを明らかにした。

第5章では、応用例として透過型液晶装荷テラヘルツ波位相変調器にナノファイバー／液晶複合素子を導入し、位相変調器の応答時間改善を検討した。厚さが 190  $\mu\text{m}$  の複合素子を用いた位相変調器は単体液晶を用いる位相変調器と比べ、閾値電圧が 30 V に上昇したが、立ち下がり応答時間を 170 s から 290 ms に大幅に減少させることに成功した。

ナノファイバー／液晶複合素子を用いたテラヘルツ波位相変調器は、現段階では応答時間が約 300 ms であり、位相を切り替える素子への応用には十分に可能性があると考えられる。また、位相変化量は約 11 度であり、移相器としての

位相変化量は十分ではないが、液晶層の厚さを増加させる、誘電異方性の大きな液晶材料を使用するなどにより、位相変化量を増加させることが可能である。また、NRDガイド(Non-Radiative Dielectric Waveguide)などテラヘルツ波の伝送が可能な線路の誘電体部分にナノファイバー／液晶複合素子を用いることにより、液晶層の厚さをこれ以上厚くすることなく位相変化量を増加させることも可能であると考えられる。

以上の結果より、ナノファイバーを厚い液晶層に導入したナノファイバー／液晶複合素子は、液晶層の厚さが 100  $\mu\text{m}$  以上の液晶素子の応答時間を改善する有効な方法であることが明らかとなった。配向ナノファイバー／液晶複合素子は厚い液晶層を必要とするテラヘルツ波位相変調器などの実現に寄与しており、工学的に有意義であるといえる。

## 謝 辞

本論文は、防衛大学校 森武洋教授のご指導の下、取り組んだものであります。理工学研究科学生として 5 年間ご指導していただきましたが、この間大変貴重な経験をさせていただき、研究においては液晶だけでなく、幅広い分野にわたって多くの有益なご指導、ご助言をいただきましたこと、衷心より感謝申し上げます。また、研究者としての思考や人生観などの精神的な面においてもよい研鑽ができたと感じております。

本論文をまとめる際に、ご指導とご助言を賜りました防衛大学校 内田貴司教授、中野俊樹教授、大阪大学尾崎雅則教授に心から感謝申し上げます。また、防衛大学校 内田貴司教授、立木隆准教授には、本研究を遂行するにあたり走査型電子顕微鏡の測定装置を快く使用させていただきましたこと、深く感謝申し上げます。

本研究の遂行にあたって、貴重なアドバイスを賜りました同研究室の井上曜助教に厚く御礼申し上げます。同研究室の研究科前期課程学生小林寛昌二等陸尉、ブイ・ヴァン・バオ陸軍中尉をはじめ、多くの方々から多大なご支援をいただけたことにより本研究を進めることができたものと、心から深く御礼申し上げます。

最後に、私事ではありますが、本研究活動を支えてくれた妻のファン・ツイ・リエンとホストファミリーの小室良子氏、小室健一氏と全ての友人に感謝の意を表します。

平成 29 年 3 月  
ドン クォック トアン

## 参考文献

- [1] C. Hilsum and R. van de Poel, "Simplified electrode arrangement for TFT-matrix liquid crystal displays", *Displays* **7** [1] p.37 (1986).
- [2] Y. Koike, A. Mochizuki, and K. Yoshikawa, "Phase transition-type liquid-crystal projection display", *Displays* **10** [2] p.93 (1989).
- [3] F. Leenhouts, S. M. Kelly, and A. Villiger, "Novel ferroelectric smectic C liquid crystal mixtures for display applications", *Displays* **11** [1] p.41 (1990).
- [4] M. Schadt, "Field-effect liquid-crystal displays and liquid-crystal materials: key technologies of the 1990s", *Displays* **13** [1] p.11 (1992).
- [5] S. Kubota, "Ergonomic requirements for reflective liquid-crystal displays", *Displays* **19** [3] p.121 (1998).
- [6] H. Fujikake, H. Sato, and T. Murashige, "Polymer-stabilized ferroelectric liquid crystal for flexible displays", *Displays* **25** [1] p.3 (2004).
- [7] K. C. Lim, J. D. Margerum, and A. M. Lackner, "Liquid crystal millimetre wave electronic phase shifter", *Elec. Lett.* **29** p.1065 (1992).
- [8] D. Dolfi, M. Labeyrie, P. Joffre, and J. P. Huignard, "Liquid Crystal microwave phase shifter", *Electron. Lett.* **29** p.926 (1993).
- [9] 森武洋、「強誘電性液晶を用いたマイクロ波・ミリ波可変移相器」、*液晶* **12** p.48 (2008).
- [10] F. Goelden, A. Gaebler, M. Goebel, A. Manabe, S. Mueller, and R. Jakoby, "Tunable liquid crystal phase shifter for microwave frequencies", *Electron. Lett.* **45** [13] p.686 (2009).
- [11] N. Martin, P. Laurent, G. Prigent, P. Gelin, and F. Huret, "Technological evolution and performances improvements of a tunable phase shifter using liquid crystal", *Microw. Opt. Technol. Lett.* **43** [4] p.338 (2004).
- [12] B. Splingart, N. Tentillier, F. Huret, and C. Legrand, "Liquid crystals applications to R.F. and microwave tunable components", *Mol. Cryst. Liquid Cryst. Sci. Technol.* **368** [1] p.183 (2001).
- [13] C.Y. Chen, C.F. Hsieh, Y.F. Lin, R.P. Pan, and C.L. Pan, "Magnetically tunable room-temperature 2 pi liquid crystal terahertz phase shifter", *Opt. Express* **12** [12] p.2630 (2004).
- [14] N. Vieweg, M.K. Shakfa, B. Scherger, M. Mikulics, and M. Koch, "THz properties of nematic liquid crystals", *J. Infrared Milli. Terahz. Waves* **31** p.1312 (2010).

- 
- [15] R. Wilk, N. Vieweg, O. Kopschinski, and M. Koch, "Liquid crystal based electrically switchable Bragg structure for THz waves", *Opt. Express* **17** [9] p.7377 (2009).
- [16] C.J. Lin, Y.T. Li, C.F. Hsieh, R.P. Pan, and C.L. Pan, "Manipulating terahertz wave by a magnetically tunable liquid crystal phase grating", *Opt. Express* **16** [5] p.2995 (2008).
- [17] 吉野勝美、尾崎雅則、「液晶とディスプレイ応用の基礎」、pp.41-43、コロナ社、東京、1994.
- [18] 中田一郎、堀文一、向尾昭夫、「液晶入門」、pp.249-254、幸書房、1992.
- [19] S. Chandrasekhar、木村初男、山下護共訳、「液晶の物理学」、pp.112-121、吉岡書店、1995.
- [20] 岡野光治、小林駿介、「液晶・基礎編」、pp.21-27、培風館、東京、1985.
- [21] 吉野勝美、尾崎雅則、「液晶とディスプレイ応用の基礎」、pp.65-70、コロナ社、東京、1994.
- [22] 内海要三、亀井利久、内藤亮、斎藤勝彦、「マイクロストリップライン構造液晶デバイスの応答時間特性」、*信学論(C)*、**J87-C**、12 (2004).
- [23] T. Kuki, H. Fujikake, and T. Nomoto, "Microwave variable delay line using dual-frequency switching-mode liquid crystal", *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, **50** [11] p.2604 (2002).
- [24] 内海要三、亀井利久、内藤亮、「マイクロストリップライン構造可変機能液晶デバイスの誘電特性」、*信学論 (C)*、**J87-C**、39 (2007).
- [25] S. Morita, R. Ozaki, H. Moritake, T. Kamei, and Y. Utsumi, "Microwave variable phase shifter of microstrip and coplanar waveguide structures using ferroelectric liquid crystal", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **476** [1] p.351 (2007).
- [26] 亀井利久、内海要三、森武洋、戸田耕司、鈴木洋介、「10kHz～40GHzにおけるネマティック液晶の誘電測定と可変遅延線への応用」、*信学論 (C)*、**J85-C**、1149 (2002).
- [27] 内海要三、「マイクロ波液晶デバイスの誘電特性と応答時間特」、*信学論 (C)*、**J90-C**、197 (2007).
- [28] H. Moritake, S. Morita, R. Ozaki, T. Kamei, and Y. Utsumi, "Microwave variable phase shifter of coplanar waveguide using ferroelectric liquid crystal", *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** [2] p.1367 (2008).
- [29] Y. Utsumi, T. Kamei, K. Saito, and H. Moritake, "Increasing the speed of microstripline-type polymer dispersed liquid crystal loaded variable phase shifter", *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* **53** p.3345 (2005).

- 
- [30] Q. Wang and S. Kumar, "Submillisecond switching of nematic liquid crystal in cells fabricated by anisotropic phase-separation of liquid crystal and polymer mixture", *Appl. Phys. Lett.* **86** [7] 071119 (2005).
- [31] H. Fujikake, T. Kuki, T. Nomoto, Y. Tsuchiya, and Y. Utsumi, "Thick polymer-stabilized liquid crystal films for microwave phase control", *J. Appl. Phys.* **89** [10] p.5295 (2001).
- [32] Y. Haseba, N. Otsuka, H. Abe, H. Kikuchi, and T. Kajiyama, "Electro-optical Properties of Liquid Crystal Molecules in the Induced Isotropic state by Polymer Network", *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.* **29** p.815 (2004).
- [33] T. Nguyen, S. Umeno, H. Higuchi, H. Kikuchi, and H. Moritake, "Improvement of Decay Time in Nematic-liquid-crystal-loaded Coplanar-waveguide-type Microwave Phase Shifter by Polymer Stabilizing Method", *Jpn. J. Appl. Phys.* **53** 01AE08 (2014).
- [34] K. Altmann, M. Reuter, K. Garbat, M. Koch, R. Dabrowski, and I. Dierking, "Polymer stabilized liquid crystal phase shifter for terahertz waves", *Optics Express* **21** [10] 12395 (2013).
- [35] T. J. Sill and H. A. von Recum, "Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering", *Biomaterials* **29** [13] p.1989 (2008).
- [36] Eugene D. Boland, Branch D. Coleman, Catherine P. Barnes, David G. Simpson, Gary E. Wnek, and Gary L. Bowlin, "Electrospinning polydioxanone for biomedical applications", *Acta Biomater.* **1** [1] p.115 (2005).
- [37] S. Agarwal, J. H. Wendorff, and A. Greiner, "Use of electrospinning technique for biomedical applications", *Polymer* **49** [26] p.5603 (2008).
- [38] Z. Dong, S. J. Kennedy, and Y. Wu, "Electrospinning materials for energy-related applications and devices", *J. Power Sources* **196** [11] p.4886 (2011).
- [39] H. K. Raut, A. S. Nair, S. S. Dinachali, V. A. Ganesh, T. M. Walsh, and S. Ramakrishna, "Porous SiO<sub>2</sub> anti-reflective coatings on large-area substrates by electrospinning and their application to solar modules", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **111** p.9 (2013).
- [40] L. Wang, C. X. Ding, L. C. Zhang, H. W. Xu, D. W. Zhang, T. Cheng, and C. H. Chen, "A novel carbon-silicon composite nanofiber prepared via electrospinning as anode material for high energy-density lithium ion batteries", *J. Power Sources* **195** [15] p.5052 (2010).
- [41] E. Enz, U. Baumeister, and J. Lagerwall, "Coaxial electrospinning of liquid crystal-containing poly(vinylpyrrolidone) microfibers", *Beilstein J. Org. Chem.* **5** p.5420 (2009).

- 
- [42] E. A. Buyuktanir, J. L. West, and M. W. Frey, "Liquid crystal microfibers lead to responsive optoelectronic textiles", SPIE Newsroom (2012).
- [43] C. Rosu, D. M. Maximean, S. Kundu, P. L. Almeida, and O. Danila, "Perspectives on the electrically induced properties of electrospun cellulose/liquid crystal devices", *J. Electrostatics* **69** [6] p.623 (2011).
- [44] K. Nakashima, K. Tsuboi, H. Matsumoto, R. Ishige, M. Tokita, J. Watanabe, and A. Tanioka, "Control over Internal Structure of Liquid Crystal Polymer Nanofibers by Electrospinning", *Macromol. Rapid Commun.* **31** [18] p.1641 (2010).
- [45] Y. Yao, Z. Z. Gu, J. Zhang, C. Pan, Y. Zhang, and H. Wei, "Fiber-Oriented Liquid Crystal Polarizers Based on Anisotropic Electrospinning", *Adv. Mater.* **19** [21] p.3707 (2007).
- [46] F. L. Zhou and R. H. Gong, "Manufacturing technologies of polymeric nanofibres and nanofibre yarns", *Polymer International* **57** [6] p.837 (2008).
- [47] T. Ondarçuhu and C. Joachim, "Drawing a single nanofibre over hundreds of microns", *Europhys. Lett.*, **42** [2] p.215 (1998).
- [48] S.L. Tao, and T.A. Desai, "Aligned arrays of biodegradable poly(epsilon-caprolactone) nanowires and nanofibers by template synthesis", *Nano Lett.* **7** [6] p.1463 (2007).
- [49] R. Zhang, and P.X. Ma, "Poly(alpha-hydroxyl acids)/hydroxyapatite porous composites for bone-tissue engineering. I. Preparation and morphology", *J. Biomed. Mater. Res.* **44** [4] p.446 (1999).
- [50] J. D. Hartgerink, E. Beniash, and S. I. Stupp, "Self-assembly and mineralization of peptide-amphiphile nanofibers", *Science* **294** [5547] p.1684 (2001).
- [51] C.V. Boys, "On the Production, Properties, and some suggested Uses of the Finest Threads", *Proc. Phys. Soc. London* **9** [1] p.8 (1887).
- [52] J. Zeleny, "The Electrical Discharge from Liquid Points, and a Hydrostatic Method of Measuring the Electric Intensity at Their Surfaces", *Physical Review* **3** [2] p.69 (1914).
- [53] F. Anton, U.S. Patent No. 2158415 "Method of producing artificial fibers" (May 16, 1939).
- [54] F. Anton, U.S. Patent No. 2349950 "Method and apparatus for spinning" (May 30, 1944).
- [55] F. Anton, U.S. Patent No. 1975504 "Process and apparatus for preparing artificial threads" (October 2, 1934).
- [56] G. Taylor, "Electrically Driven Jets", *Proceedings of the Royal Society A* **313** [1515] p.453 (1969).

- 
- [57] P. K. Baumgarten, "Electrostatic spinning of acrylic microfibers", *J. Colloid Interface Sci.* **36** 71 (1971).
- [58] J. Doshi, and D. H. Reneker, "Electrospinning process and applications of electrospun fibers", *Journal of Electrostatics* **35** [2-3] p.151 (1995).
- [59] A. L. Yarin, S. Koombhongse and D. H. Reneker, "Bending instability in electrospinning of nanofibers", *J. Appl. Phys.* **89** [5] p.3018 (2001).
- [60] M. M. Hohman, M. Shin, G. Rutledge and M. P. Brenner, "Electrospinning and electrically forced jets I. Stability theory", *Physics of Fluids* **13** [8] p.2201 (2001).
- [61] M. M Hohman, M. Shin, G. Rutledge and M. P. Brenner, "Electrospinning and electrically forced jets. II. Applications", *Physics of Fluids* **13** [8] 2221 (2001).
- [62] S. B. Warner, A. Buer, M. Grimler, S. C. Ugbohue, G. C. Rutledge, and M. Y. Shin, "A Fundamental Investigation of the Formation and Properties of Electrospun Fibers", National Textile Center Annual Report M98-D01 (1999).
- [63] J. J. Feng, "The stretching of an electrified non-Newtonian jet: a model for electrospinning", *Phys. Fluids* **14** [11] p.3912 (2002).
- [64] S. Ramakrishna, K. Fujihara, W. E. Teo, T. C. Lim, and Z. Ma: "An Introduction to Electrospinning and Nanofibers", p.15 (World Scientific, Singapore, 2005).
- [65] M. Krumova, D. Lopez, R. Benavete, C. Mijiangos, and J. M. Perena, "Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly(vinyl alcohol)", *Polymer* **41** [26] p.9265 (2000).
- [66] R. M. Hodge, G. H. Edward, and G. P. Simon, "Water absorption and states of water in semicrystalline poly(vinyl alcohol) films", *Polymer* **37** [8] p.1371 (1996).
- [67] S. Ramakrishna, K. Fujihara, W. E. Teo, T. C. Lim, and Z. Ma: "An Introduction to Electrospinning and Nanofibers", p.91 (World Scientific, Singapore, 2005).
- [68] O. G. Abdullah, S. A. Hussen, and A. Alani, "Electrical characterization of polyvinyl alcohol films doped with sodium iodide", *Asian Trans. Science & Tech.* **1** [04] p.1 (2011).
- [69] D. H. Reneker, A. L. Yarin, H. Fong, and S. Koombhongse, "Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning", *J. Appl. Phys.* **89** [9] p.4531 (2000).
- [70] R. Jalihi, M. Morshed, and S. A. H. Ravandi, "Fundamental parameters affecting electrospinning of PAN nanofibers as uniaxially aligned fibers", *J. Appl. Polymer Science* **10** [6] p.4350 (2006).
- [71] H. Y. Liu, L. Xu, X. P. Tang, and N. Si, "Fabrication of aligned PAN nanofiber by electrospinning with parallel electrode", *Advanced Materials Research* **905**, p.19 (2014).

- 
- [72] S. F. Fennessey and R. J. Farris, "Fabrication of aligned and molecularly oriented electrospun polyacrylonitrile nanofibers and the mechanical behavior of their twisted yarns", *Polymer* **45** [12] p.4217 (2004).
- [73] S. H. Wu and X. H. Qin, "Uniaxially aligned polyacrylonitrile nanofiber yarns prepared by a novel modified electrospinning method", *Mater. Lett.* **106** p.204 (2013).
- [74] V. Mottaghitlab and A. K. Haghi, "A study on electrospinning of polyacrylonitrile nanofibers", *Kor. J. Chem. Engineering* **28** [1] p.114 (2011).
- [75] J. H. He, Y. Q. Wan, and J. Y. Yu, "Effect of concentration on electrospun polyacrylonitrile (PAN) nanofibers", *Fiber Polym.* **9** [2] p.140 (2008).
- [76] K. Nasouri, A. M. Shoushtari, and A. Kafrou, "Investigation of polyacrylonitrile electrospun nanofibres morphology as a function of polymer concentration, viscosity and Berry number", *Micro & Nano Letters* **7** [5] p.423 (2012).
- [77] S. Ramakrishna, K. Fujihara, W. E. Teo, T. C. Lim, and Z. Ma: "An Introduction to Electrospinning and Nanofibers", p.223 (World Scientific, Singapore, 2005).
- [78] 菊池裕嗣、「高分子とキラル効果が広げる液晶の新しい世界—等方性液晶の以上 Kerr 効果」、*液晶* **9** p.82 (2005).
- [79] 菊池裕嗣、「戦略的創造研究推進事業発展研究(SORST)研究終了報告書」、科学技術振興機構 (2007).
- [80] C. S. Yang, T. T. Tang, R. P. Pan, P. Yu, and Q. L. Pan, "Liquid crystal terahertz phase shifters with functional indium-tin-oxide nanostructures for biasing and alignment", *Appl. Phys. Lett.* **104** [14] 141106 (2014).
- [81] T. Sasaki, K. Noda, N. Kawatsuki, and H. Ono, "Universal polarization terahertz phase controllers using randomly aligned liquid crystal cells with graphene electrodes", *Optics Lett.* **40** [7] p.1544 (2015).
- [82] C. Y. Chen, C. L. Pan, C. H. Hsieh, Y. F. Lin, and R. P. Pan, "Liquid crystal based terahertz tunable lyot filter", *Appl. Phys. Lett.* **88** [10] 101107 (2006).

## 研究業績

### 学術論文

- (1) Duong Quoc Toan, Ryotaro Ozaki, and Hiroshi Moritake, “Director orientation of nematic liquid crystal using orientated nanofibers obtained by electrospinning”, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.53, 01AE03 (2014).
- (2) ドン クオック トアン、尾崎 良太郎、井上 曜、森武 洋、「ネマティック液晶／ナノファイバー複合素子の電氣的光学的特性」、電気学会論文誌 A (基礎・材料・共通部門)、Vol.136、No.11、pp.704-709 (2016).
- (3) Duong Quoc Toan, Hiroaki Kobayashi, Yo Inoue, and Hiroshi Moritake, “Improved response time of thick liquid crystal device by using electrospun nanofiber”, accepted for publication in Japanese Journal of Applied Physics.

### 国際会議

- (1) Duong Quoc Toan, Ryotaro Ozaki, and Hiroshi Moritake, “Liquid crystal cell using aligned polyvinyl alcohol nanofibers from electrospinning as orientation coat”, 1st Asian Conference on Liquid Crystals (ACLIC2012), PP-20, Yamanashi, Japan, December 2012.
- (2) Duong Quoc Toan, Ryotaro Ozaki, and Hiroshi Moritake, “Direct orientation of nematic liquid crystal using aligned nanofibers from electrospinning”, 7th International Conference on Molecular Electronics and Bio Electronics (M&BE7), C-P15, Fukuoka, Japan, March 2013.
- (3) Duong Quoc Toan, Ryotaro Ozaki, and Hiroshi Moritake, “Electro optic characteristics of novel liquid crystal / nanofibers composite”, 25th International Liquid Crystal Conference (ILCC2014), P3-038, Dublin, Ireland, July 2014.
- (4) Quoc Toan Duong, Ryotaro Ozaki, Yo Inoue, and Hiroshi Moritake, “Response time improvement of aligned nanofiber / liquid crystal composite”, 2nd Asian Conference on Liquid Crystals (ACLIC2015), A37, Pusan, Korea, January 2015.
- (5) Duong Quoc Toan, Ryotaro Ozaki, Yo Inoue, and Hiroshi Moritake, “Response time improvement of aligned nanofibers / nematic liquid crystal composite device by adjusting nanofiber concentration”, 8th International Conference on Molecular Electronics and Bio Electronics (M&BE8), C-P06, Tokyo, June 2015.

- (6) Duong Quoc Toan, Ryotaro Ozaki, Yo Inoue, and Hiroshi Moritake, “Response characteristics of nanofibers / thick nematic liquid crystal composite device”, 26th International Liquid Crystal Conference (ILCC2016), 608, Kent State university, Kent, Ohio, United States, August 2016.

### 学会発表

- (1) ドン・クオック・トアン、尾崎 良太郎、森武 洋、「エレクトロスピンング法により作製した PVA ナノファイバーを配向膜とした液晶セルの配向特性」、第 60 回応用物理学会春季学術講演会、28a-PB3-9、神奈川、2013 年 3 月。
- (2) ドン・クオック・トアン、尾崎 良太郎、森武 洋、「配向ナノファイバー／ネマチック液晶複合セルの電気光学特性」、2013 年日本液晶学会討論会、PB55、大阪、2013 年 9 月。
- (3) ドン・クオック・トアン、尾崎 良太郎、森武 洋、「エレクトロスピンング法により作製した配向 PVA ナノファイバー／液晶複合素子の応答特性」、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、19p-PA8-20、神奈川、2014 年 3 月。
- (4) ドン・クオック・トアン、尾崎 良太郎、森武 洋、「配向ナノファイバー／液晶複合素子におけるナノファイバー層厚と応答時間の関係」、2014 年日本液晶学会討論会、E-14-68、島根、2014 年 9 月。
- (5) ドン・クオック・トアン、尾崎 良太郎、森武 洋、「ナノファイバー／液晶複合素子の電気光学特性」、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、札幌、2014 年 9 月。
- (6) ドン・クオック・トアン、尾崎 良太郎、井上 曜、森武 洋、「ナノファイバー／液晶複合素子の立ち下がり時間のファイバー密度依存性」、第 62 回応用物理学会春季学術講演会、13p-P15-3、神奈川、2015 年 3 月。
- (7) ドン・クオック・トアン、尾崎 良太郎、井上 曜、森武 洋、「ナノファイバー／液晶複合素子のファイバー密度と応答時間の関係」、2015 年日本液晶学会討論会、PB68、神奈川、2015 年 9 月。
- (8) ドン・クオック・トアン、尾崎 良太郎、井上 曜、森武 洋、「ナノファイバー／液晶複合素子のナノファイバー密度制御による応答時間短縮」、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、15a-PB2-19、名古屋、2015 年 9 月。
- (9) ドン・クオック・トアン、尾崎 良太郎、井上 曜、森武 洋、「配向ナノファイバー／液晶複合素子の電氣的光学的特性」、平成 27 年電気学会基礎・

材料・共通部門大会、18-F-a1-3、金沢、2015年9月。

- (10) ドン・クオック・トアン、尾崎 良太郎、井上 曜、森武 洋、「ナノファイバー／液晶新規複合素子の高速応答」、第25回日本MRS年次大会、E4-O9-002、横浜、2015年12月。
- (11) ドン・クオック・トアン、井上 曜、森武 洋、「配向ナノファイバーによる厚い液晶デバイスの応答時間改善」、第63回応用物理学会春季学術講演会、20a-W242-13、東京、2016年3月。
- (12) ドン・クオック・トアン、井上 曜、森武 洋、「積層ナノファイバーを用いた液晶複合素子の作製とその応答特性」、2016年日本液晶学会討論会、2A07、大阪、2016年9月。
- (13) ドン・クオック・トアン、尾崎 良太郎、井上 曜、森武 洋、「厚い液晶素子の応答特性に与えるナノファイバーの影響」、第77回応用物理学会秋季学術講演会、15a-B5-5、新潟、2016年9月。
- (14) ドン・クオック・トアン、井上 曜、森武 洋、「様々なナノファイバー／液晶複合素子の特性」、第26回日本MRS年次大会、D2-O20-002、横浜、2016年12月。

## 受賞

Outstanding Student Poster Award, Seventh International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE7), Mar. 19<sup>th</sup> 2013.