

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 2 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410086

研究課題名(和文) 60°ベント角の屈曲分子によるバナナ液晶形成と強誘電応答ディスプレイの開発

研究課題名(英文) Formations of banana LC phase and developments of FLC display for acute-angle bent-core mesogens

研究代表者

姜 聲敏 (KANG, SUNGMIN)

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号：00523664

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：種々の新規バナナ型液晶分子をデザイン・合成し目的とする電場応答特性を有する液晶相を発見した。これらの応答性と約60°の屈曲角を持つ屈曲分子の配向制御との組み合わせで、面内で高速スイッチングが可能なディスプレイが期待できる。キュービック、カラムナー、バナナ液晶相を同時に有し、バナナ相のみならずカラムナー相においても強誘電応答が見られた。さらなる分子構造の最適化を行えば、キュービック相の電場応答も期待できる。強誘電相に加えて特異的ネマチック相を発見した。通常のネマチックと異なり、配向特性に加え長周期の位置の秩序を有する特性を見出した。ネマチック相のさらなる可能性を確認することができた。

研究成果の概要(英文)：Various kinds of bent-shape LC molecules were designed and prepared to investigate their physical and structural properties in detail. Finally, Cubic-hexagonal columnar-B2 or B7 phase transition behavior was confirmed that potentially could be applied for a FLC display material. Especially, the hexagonal columnar phase also showed a switchable behavior. It shows that the cubic phase might be switchable if a further modification in molecular structure will be made. Furthermore, a nematic phase that has a long-range periodic order was discovered by a design of novel LC mesogen. This nematic phase differs from the conventional nematic phase that can open the possibility of further applicable usage of nematic phase.

研究分野：液晶

キーワード：液晶 新規相構造 強誘電性

1. 研究開始当初の背景

バナナ型分子に小さなベント角を付与し、バナナ液晶性との相関を研究しようと試みているのは世界でも申請者のグループのみである。ベントさせることにより生まれる特徴は、間違いなくベント角をより小さくすることで増幅されることになり、具体的には、2軸性の向上、 Δn と P_s などの増大、そしてベント弾性定数の低減があげられる。本研究では、

小さなベント角(約 60°)、すなわちローベントバナナ分子の設計には、いかなる構造要因が必要か、

バナナ液晶挙動の特徴とその構造・物性を明らかにし、

高速バナナ・ディスプレイへの創製に向けた基礎的情報を収集する

ことを目的とする。棒という単純分子設計を基盤にした従来の液晶から、まさにバナナ以上に曲がった型破りな分子形状から生まれる型破りな液晶への転換を図る、これが本研究の特徴である。

2. 研究の目的

通常、液晶を形成する分子は棒状形態を持つ。一方、棒をバナナのごとく曲げたバナナ型分子も液晶を形成することが見いだされ、バナナゾーンと呼ばれる新たな液晶領域が、迅速かつ化学、物理の幅広い視点から、研究開発されてきた。その理由は、単に形の奇抜さだけでなく分子の対称性の低下に伴う 強誘電・反強誘電性、キラリティの発現、またベント弾性定数の低下による 数々の散逸層構造の発現など、一連の新規なバナナ・スメクチック相を形成するためである。本研究では、バナナ型分子の設計上重要な因子であるベント角に重点を置き、従来のベント角 120° から 60° に減少させた場合、バナナ液晶の形成が可能であるかどうか、また上述した極性、キラルそして散逸構造がどのように現れるのか、その解明を図る。さらには、小さなベント角により誘起される大きな Δn や自発分極値を利用した強誘電新規ディスプレイの創製も試みる。

3. 研究の方法

バナナ型分子は、大きく分けて3つの構造因子、セントラルベントコア、棒状サイドウィング、テイル、を持つ。もちろん本研究が対象とする主要な構造因子は であり、小さなベント角、すなわちローベント角分子の科学(構造-物性相関、新相の発見と同定)を世界にさきがけ切り開くことであるが、適切な温度域、液晶の構造物性の調製など、および の因子についても、随意情報・データのフィードバックを行いながら、分子設計を進める。研究項目をまとめれば、

1)フェニレン、ナフタレン、アントラセン基を基盤にしたローベント角分子の合成とバナナ液晶の創製を行う。

2)サイドウィング基と末端アルキル鎖は補助的な役割をするものであるが、より広くかつ

より低い温度域に液晶を出現させるべく、化学種の探索を行う。

3)ローベント角分子のバナナ液晶相の構造・物性の特徴を明らかにする。

具体的な研究実施内容を下記に記す。

1,7-置換のナフタレン基に加え、最近では、ピストラン基を基盤にした 60° ベントコアにおいてもバナナ相が発現することを見出している。ここでも、ベントコアの二つの置換位置の距離(d)が長いという特徴が見られ、ローベント分子のバナナ相発現の必要条件であるように思える。ここでは、これら分子系も含め、ターフェニル、アントラセンなどのグループをベースにしたローベント分子の設計も行い、バナナ相発現のための設計指針を固める。ローベント系はその形ゆえ、どうしても液晶温度域が狭くなる傾向がある。そのためサイドウィング棒状グループを長くする必要はあるが、その結果液晶温度域が高くなる。この傾向を打破するには、サイドウィングに置換グループを導入、あるいは長鎖アルキルや分岐アルキルテイルの導入、エーテル連結基をチオエーテル基に変えるなどの化学修飾が必要であり、随時対応を図る。例えば、サイドウィングの真ん中のベンゼン環にクロロ基を二つ導入すると液晶温度域が 100° ばかり低下し、その効果は棒状分子系と比べはるかに著しいことが認められており、化学的な視点に立って棒状分子系との効果の相違を明確にする。

主として対象となるバナナ相は、分極構造を有する2軸性 SmA 相であるが、その強誘電、反強誘電特性を、三角波印加電圧法による分極反転電流測定、SHG 法による極性構造の確認などから判別する。またこれら通常の層構造に加え、小さいベント弾性定数のため、ローベント分子系にのみ特徴的に出現する散逸構造がある。その代表的な例が、層が柱状に閉じたカラムが充填したカラムナ相、球状に閉じたスフェアが充填したキュービク相であるが、小角 X 線、SEM、AFM 手法等を用いてその同定を試みる。特にキュービク相はブルー相類似の光学等方相であり、それがローベントシステム系でのみ観測される理由を明確にする必要がある。

4. 研究成果

平成 26 年度は“分子設計と構造・物性の基礎研究”の1年目として計画通りの研究成果が得られた。分子設計の対象として、1)分子中心の屈曲コア部と2)サイドウィング部の二つの要素に着目し、新規化合物を合成しその構造・物性を評価した。結果、上記1)の設計案として、ピストランを基盤とした液晶化合物にジクロロ置換基を導入することで、先行研究において発見した強誘電スイッチング相である B7 相、B2 相の発現相転移温度を 200° 以下まで下げること成功し、今後の複合的分子設計によっては 100° 以下の相転移温度が目指せると思われる。また2)の設計案としてサイドウィングにクロロ

置換基を導入したナフタレン誘導体の合成から新規のネマチック相の発現を見出した。このネマチック相の詳細については今後調査を必要とするが、ネマチックダイレクターの垂直方向に分子の大きさを超えるサイズの長距離秩序の存在を示唆する X 線散乱パターンが確認された。ネマチック相においては、分子間の平均的距離および分子長相応の X 線散乱が見られることが一般的であり、このようなネマチック相についてはこれまで報告の例がない。

平成 27 年度の研究計画である " 分子設計と構造・物性の基礎研究 " の 2 年度目として 1 年度目に開発した新規液晶化合物の相構造・電気応答特性などの詳細を調べた。1,7-ナフタレンジオールコアを基本としサイドウィングに 1 個の塩素基を有する分子 (1Cl-N(1,7)-O6) 系において、新規のネマチック液晶性が見られ (N1 相、N2 相と命名) その詳細を調査した結果、最近最も注目を集めているツイストベンドネマチック (Ntb 相) 相と非常に類似していることが分かった。これまでの Ntb 相は、奇数系の二量体液晶やバナナ型液晶において報告があるが、本研究のような小さなベント角を有する分子では前例がない。N1 相・N2 相が現在注目の Ntb 相であるかについては今後さらなる調査を必要とするが、現在みられている N1 相・N2 相の特性だけでも学問的・応用的十分な面白みがあると思われる。新規ネマチック相の特徴が最もよく見られるのは X 線回折像からである。N2 相においては、分子ダイレクター垂直方向に分子長を超える大きさのテトラゴナル格子を自発的に形成しており、テトラゴナルカラム格子の形成は、ヘキサゴナルカラム格子の形成に比べ非常に珍しい発見である。すなわち、本分子系に見られた N1-N2 相転移は、カラムナーテトラゴナル秩序形成における disorder-order 相転移として考えられる。ヘキサゴナル格子に比べ空間充填の側面から不利と思われるテトラゴナル格子の自発的発現は非常に興味深い結果であり、今後はこれら相構造形成のメカニズム・駆動力の解明を進めていく必要がある。このようにして、本来目的としていた強誘電・反強誘電相の発現に加え、新規のネマチック相の発見は、今後の展開・解明によって新しい液晶ディスプレイ材料・技術としても非常に興味深い結果となった。

最終年度は強誘電ディスプレイ応用の新しいモードとして提案した 極性 SmA 相および カラムナー相・キュービック相の特性評価および相温度領域の低温化と設定し推進した。1,7-ナフタレンコアを使った分子系においては、強誘電スイッチングを示すカラムナー相-キュービック相の相構造を分光学的視点からも詳しく調べるため固体 NMR 測定を行い、それぞれの相構造の詳細を明らかにした。2 次元の周期構造を有するカラムナー相においては分子の両末端がカラムの内

外の両側に向いていることが示唆された。一方、3 次元周期構造を有するキュービック相においては、グローブール状の分子集合体を形成し、大きく分け、2 種類の分子収納の形式が存在することが示唆された。すなわち、カラムナー相同様、分子の両末端をグローブールの両側 (内・外) に向けた形式に加え、両末端をグローブールの外に向けた形式の分子収納も示唆された。これらの結果は、カラムナー相やキュービック相の相構造の詳細を与える情報としてスイッチング応用へ大いに役立つ知見である。

今回の分子設計が生み出したこのような興味深い結果から 60 度の分子屈曲形状とサイドウィング部の置換基導入の分子設計案の相関を詳しく調査することは今後の重要な研究対象であり、さらには、基礎科学や応用分野を問わず新しい液晶として注目されると思われる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 15 件)

1. Sungmin Kang*, Eun-Woo Lee, Tianqi Li, Xiaobin Liang, Masatoshi Tokita, Ken Nakajima, Junji Watanabe, Two-dimensional skyrmion lattice formation in a nematic liquid crystal consisting of highly-bent banana molecules, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 11552–11556 (2016) 査読有
2. Masatoshi Tokita*, Astuki Sugimoto, Chiharu Takahashi, Shusuke Yoshihara, Renee van de Watering, Sungmin Kang, Extended chain lamella formation characteristics of main-chain smectic liquid crystalline copolyesters comprising different length units, *Macromolecules* **49**, 2718–2723 (2016) 査読有
3. Hiromichi Kurosu*, Yumi Endo, Saori Kimura, Tomoko Hashimoto, Motoi Harada, Eun-Woo Lee, Masato Sone, Junji Watanabe, Sungmin Kang*, Solid-state ¹³C NMR study of banana liquid crystals-3: Alkyl-tail-group packing environments of an acute-angle bent-core molecule in the hexagonal columnar and cubic phases, *J. Mol. Struct.* **1105**, 34–40 (2016) 査読有
4. Yuki Arakawa, Sungmin Kang*, Hideto Tsuji, Junji Watanabe, Gen-ichi Konishi*, Development of novel bistolane-based liquid crystalline molecules with an alkylsulfanyl group for highly birefringent materials, *RSC Adv.* **6**, 16568–16574 (2016) 査読有
5. Hiroki Kuwahara, Koichi Sakajiri, Sungmin Kang, Junji Watanabe, Masatoshi Tokita*, Dimerization of nematic liquid crystals for enhancing birefringence, *Chem. Lett.* **45**, 1297–1299 (2016) 査読有
6. Yuki Arakawa, Sungmin Kang*, Hideto

- Tsuji, Junji Watanabe, Gen-ichi Konishi*, The design of liquid crystalline bistolane-based materials with extremely high birefringence, *RSC Adv.* **6**, 92845–92851 (2016) 査読有
7. Astuki Sugimoto, Yuzuka Yoshioka, Sungmin Kang, Masatoshi Tokita*, Thermal diffusivity of side-chain-polymer smectic liquid crystals, *Polymer* **106**, 35–42 (2016) 査読有
 8. Osamu Sato, Naoto Iwata, Takahiro Kasai, Yoshinobu Tsujii, Sungmin Kang, Junji Watanabe, Masatoshi Tokita*, Nematic liquid crystal anchoring strengths of high density polymer brush surfaces, *Liq. Cryst.* **42**, 181–188 (2015) 査読有
 9. Tomoya Yoshida, Atsuki Sugimoto, Aya Ikoma, Tatsuro Matsuoka, Sungmin Kang, Koichi Sakajiri, Junji Watanabe, Masatoshi Tokita*, Odd–even effect on viscoelastic properties of twin-dimer nematic liquid crystals, *Liq. Cryst.* **42**, 463–472 (2015) 査読有
 10. Yoshihiro Harada, Koichi Sakajiri, Hiroki Kuwahara, Sungmin Kang, Junji Watanabe, Masatoshi Tokita*, Cholesteric films exhibiting expanded or split reflection bands prepared by atmospheric photopolymerisation of diacrylic nematic monomer doped with a photoresponsive chiral dopant, *J. Mater Chem. C* **3**, 3790–3795 (2015) 査読有
 11. Yuki Arakawa, Sungmin Kang*, Junji Watanabe, Gen-ichi Konishi*, Assembly of thioether-containing rod-like liquid crystalline materials assisted by hydrogen-bonding terminal carboxyl groups, *RSC Adv.* **5**, 8056–8062 (2015) 査読有
 12. Yuki Arakawa, Hiroki Kuwahara, Koichi Sakajiri, Sungmin Kang, Masatoshi Tokita*, Gen-ichi Konishi*, Highly birefringent polymer films from the photo-crosslinking polymerisation of bistolane-based methacrylate monomers, *Liq. Cryst.* **42**, 1419–1427 (2015) 査読有
 13. Yuki Arakawa, Sungmin Kang*, Junji Watanabe, Gen-ichi Konishi*, Synthesis of novel fluorinated bis(biphenyl)diacetylene derivatives as highly birefringent nematic liquid crystalline materials, *Phase Transitions* **88**, 1181–1192 (2015) 査読有
 14. Eun-Woo Lee, Masaya Hattori, Fumito Uehara, Masatoshi Tokita, Susumu Kawauchi, Junji Watanabe, Sungmin Kang*, Smectic A–hexagonal columnar–B7 phase transition of acute-angle bent-core molecules, *J. Mater Chem. C* **3**, 2266–2273 (2015) 査読有
 15. Eun-Woo Lee, Koji Takimoto, Masatoshi Tokita, Junji Watanabe, Sungmin Kang*,

Bent molecules with a 60° central core angle that form B7 and B2 phases, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 8216–8220 (2014) 査読有

〔学会発表〕(計 6 件)

1. Sungmin Kang, Eun-Woo Lee, Tianqi Li, Xiaobin Liang, Masatoshi Tokita, Ken Nakajima, Junji Watanabe, Nematic phase of Acute-angle Banana-shaped LC Molecule, 8th Japanese-Italian Liquid Crystal Workshop, Kyoto, JAPAN, 2016/7/6
2. Kazuki Watanabe, Tasuku Tamura, Sungmin Kang, Masatoshi Tokita, Liquid crystalline phase behavior of cyclohexyl phenyl dimer, Japanese Liquid Crystal Conference 2016, Osaka, JAPAN, 2016/9/5
3. Kazuki Watanabe, Masatoshi Tokita, Sungmin Kang, Tasuku Tamura, Liquid crystalline phase behavior of cyclohexyl phenyl dimer, International Workshop on Photonics Polymer for Innovation, Tochigi, JAPAN, 2016/10/13
4. Kenta Yazawa, Osamu Sato, Yoshinobu Tsujii, Sungmin Kang, Junji Watanabe, Masatoshi Tokita, ポリマーブラシ上のネマチック液晶のアンカリング力の温度依存性, 第 46 回繊維学会夏季セミナー, Fukui, JAPAN, 2016/7/19
5. Keisuke Azuma, Koichi Sakajiri, Hidetoshi Matsumoto, Junji Watanabe, Sungmin Kang, Masatoshi Tokita, Facile Fabrication of Transparent Conductors Based on 2D Aluminum Nanowire Networks by Wet Etching with a Nanofiber Mask Template, International Workshop on Photonics Polymer for Innovation, Tochigi, JAPAN, 2016/10/11
6. Junji Watanabe, Eun-Woo Lee, Masatoshi Tokita, Sungmin Kang, Various frustrated structures formed from acute-angle bent-shaped molecules, Toyota Riken International workshop on bent-core liquid crystals, Tokyo, JAPAN, 2015/11/16

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 出願年月日：
 国内外の別：

○取得状況(計 件)

名称：
 発明者：

権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

姜 聲敏 (KANG, Sungmin)
東京工業大学・物質理工学院・助教
研究者番号：00523664

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

渡辺 順次 (WATANABE, Junji)
東京工業大学・物質理工学院・名誉教授・
JST 連携研究主席研究員
研究者番号：90111666

(4)研究協力者

()