

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 2 日現在

機関番号：11101

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22350078

研究課題名（和文）無秩序液晶相の構造解明と電界誘起無秩序-秩序転移を用いた表示媒体の開発

研究課題名（英文）Study on Structure of the Disordered Liquid Crystal Phase and Development of Display Materials Exhibiting Electric-field-induced Disorder-order Transition

研究代表者

吉澤 篤 (YOSHIZAWA ATSUSHI)

弘前大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：30322928

研究成果の概要（和文）：光学的等方性液晶相であるブルー相の発現と分子構造の関係を調べ、ブルー相の温度幅拡大には従来必須と考えられていたねじり力の強さではなく、分子二軸性の大きさが重要であることを明らかにした。さらに、ブルー相のなかでもアモルファス状態であるブルー相 III（BPIII）を用いた室温表示媒体を開発した。この材料を用いた表示素子は電界昇降時に透過率の差がなく、応答時間も 1ms 以下で、視野角が広く、良好なコントラストが得られた。

研究成果の概要（英文）：The blue phase stabilization is explained by the large molecular biaxiality. However, no correlation exists between the helical twisting power and the BP temperature range. We prepared a host liquid crystal of a practical nematic liquid crystal mixture and a small amount of a newly designed T-shaped compound. The host liquid crystal doped with a chiral compound produced room-temperature amorphous blue phase III (BPIII). An in-plane-switching cell containing the BPIII material exhibited high transmittance, submillisecond response, and hysteresis-free switching.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	3,900,000	1,170,000	5,070,000
2011 年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2012 年度	2,700,000	810,000	3,510,000
年度			
年度			
総計	9,100,000	2,730,000	11,830,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：(分科) 材料化学・(細目) 機能材料・デバイス

キーワード：液晶材料・素子・ディスプレイ・ブルー相・超分子化学・キラリティー

1. 研究開始当初の背景

ブルー相と呼ばれる液晶相をディスプレイへ応用する研究が最近活発に行われている。ブルー相 (BP) は短いらせんピッチ (7000Å 以下) を持つキラルネマチック液晶化合物において液体とキラルネマチック相の間のごく狭い温度範囲 (通常は 1K 以下) で発現し、分子レベルで二重にねじれた配列を持つが光学的には等方の液晶相である。その構造は3つに分類され、BPI と BPII はともに格子構造からなる三次元秩序を持ち、BPIII はアモルファス状態 (詳細は不明) である。BPI は菊池他や Coles 他により温度範囲の拡大が報告されている。

BPIII の安定化は我々がキラル T 型化合物 (温度幅 14K) において初めて実現した (*J. Mater. Chem.*, 2005, 15, 3285)。さらに BPIII において電界誘起相転移に基づく光スイッチングを世界で最初に報告した (*Adv. Mater.*, 2007, 19, 4145)。BPIII は分子レベルでは二重ねじれ配列を持つが、それらが無秩序にパッキングしていると考えられており、光学的に等方で、電界無印可時には良好な黒を示す。一方、電界印可によりネマチック相へ転移し明状態となる。BPI や BPII は二重ねじれの分子がシリンダーを形成し、それが3次的に配列した結晶類似のキュービック構造であることがわかっている。ところが、BPIII では我々の T 型化合物以外は発現温度範囲が 1K 以下で構造研究が難しく、微視的構造については霧中の状態である。BPIII は巨視的には液体と同じ対称性を持ち、流動性が高い。いわば、液体とキラルネマチック液晶の性質を併せ持っている。その構造解明は液晶基礎科学に大きなインパクトを与えることのみならず、新しい機能材料の創成を可能にする。

高分子安定化された BPI での高速応答が菊池らにより報告され (*Nature Mater.*, 2002, 1, 111)、さらに 2008 年 5 月にはサムソン電子から高分子安定化 BPI を用いた液晶テレビが試作・発表された (SID2008)。しかし、BPI には欠陥が周期的に存在することから良好な黒や均一の明を得ることが難しい。さらに我々の実験から BPI で課題とされる電界-透過率曲線におけるヒステリシスが BPIII では存在しないことがわかっている。一方、ブルー相を表示媒体として用いる場合の最大の問題は駆動電界が高いことである。BPIII における分子構造と物性の相関を明らかにすることで、BPIII の流動性を生かし、駆動電界を下げられると考えた。ネマチック液晶を用いた既存の LCD における駆動電界が 3V/μm 以下であるが、ブルー相では 8V/μm 以上である。ブルー相では強くねじれたらせん構造を解消し、分子を一方向に配向させる

ために高電界が必要なことによる。すなわちブルー相におけるねじれ力と電界強度に相関があり、ねじれ力を弱くすることで駆動電界を低下できる。我々は最近ねじれ力が弱いにもかかわらず、ブルー相を 30K の温度範囲で発現する化合物をみつけた (*J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 5759)。らせん構造のねじれを強くすることなく、BPIII が温度幅広く発現すれば、その液体類似の流動性を生かし、低電界駆動で高画質の表示媒体が開発できると考えるに至った。

2. 研究の目的

微視的にはキラルネマチック (N) 相を持つが、光学的には等方な液晶相であるブルー相 III (BPIII) は無秩序液晶であり、発現温度幅も狭く、その構造は明らかでない。本研究では BPIII を安定化する分子設計指針を確立し、BPIII の構造を分子レベルで明らかにする。BPIII は液体とキラルネマチック液晶の性質を併せ持つ状態であり、その構造解明は新しい機能材料の創成につながる。本研究では高画質表示媒体を開発する。BPIII は光学的等方相であることから、電界誘起無秩序 (BPIII)-秩序(N)転移により、ラビングなどの表面処理を必要とせずコントラストが良好な表示が可能となる。本研究期間内で室温を含む広い温度範囲 (0°C-50°C) と電界 3V/μm 以下で高速応答 (1ms at 20°C) を実現する BPIII 表示媒体を開発し、それを用いた表示素子を試作する。

3. 研究の方法

(1) ビナフチル誘導体におけるブルー相発現機構の解明

スペーサー長の異なるビナフチル誘導体を合成し、相転移挙動を偏光顕微鏡観察、示差走査熱量測定により調べる。らせん誘起力とブルー相発現との相関を明らかにする。

(2) ブルー相発現の分子設計指針の探索

新規なネマチック化合物を設計・合成し、キラル化合物との混合により、光学活性液晶組成物を作製し、相転移挙動を偏光顕微鏡観察、示差走査熱量測定により調べる。ブルー相を発現しやすいホストネマチック液晶の設計指針を得る。

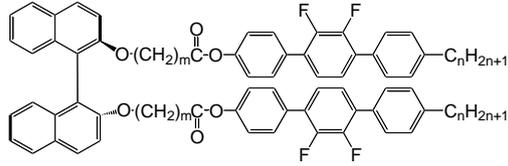
(3) 実用的ブルー相材料の開発と表示素子の作製

既存のネマチック液晶材料に少量添加することでブルー相を発現しやすくなるようなブルー相安定化分子を設計する。これを用い室温で高速応答するアモルファスブルー相材料を開発する。得られた材料を用いて表示素子を作製し、その電気光学効果を評価する。

4. 研究成果

(1) ビナフチル誘導体におけるブルー相発現メカニズムの解明[1]

ブルー相を 30K の温度幅で発現するビナフチル誘導体を報告した[2]。そこで、その誘導体を合成し、スペーサー長とブルー相発現の相関を調べた。分子構造と相転移挙動を図 1 に示す。



(R)-I-(m,n)

- (R)-I-(5,6): Iso 92.5 N* 12.4 glass
- (R)-I-(6,6): Iso 71.2 BP 40.3 SmX 7.7 glass
- (R)-I-(7,6): Iso 87.5 N* 47.5 SmX 13.6 glass
- (R)-I-(8,6): Iso 82.2 N* 67.5 SmX 7.0 glass
- (R)-I-(6,5): Iso 86.0 N* 47.0 SmX 11.3 glass

図 1. ビナフチル誘導体の分子構造と相転移温度 (°C)

(R)-I-(6,6) のみブルー相が発現した[1, 2]。図 2 にその偏光顕微鏡写真を示す。プレートレットテクスチャーが観察されたことから (R)-I-(6,6) のブルー相キュービックブルー相 (BPI または BPII) と推定される。

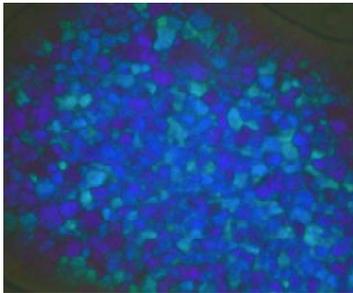


図 2. (R)-I-(6,6) のブルー相 (60°C) における偏光顕微鏡写真

一般にらせん誘起力が大きいほどブルー相が発現しやすいと考えられている。そこで上記のビナフチル誘導体がホストネマチック液晶に誘起するらせんの向きとピッチを測定した。

N*相でのらせんピッチは、4-hexyl-4'-cyanobiphenyl (6CB) をホストネマチック液晶としてキラル化合物 2wt% を添加し、くさびセル (KCRK-11) を用いて Cano-wedge 法により測定した。らせんの向きはコンタクト法により判定した。らせんの向きを判定するために

向きが既知の化合物として、(R)-3-methyladipic acid bis[4-(5-octyl-2-pyridimidinylphenyl)] ester と (S)-2-methylbutyl 4-(4-decyloxybenzylideneamino)cinnamate を用いた。

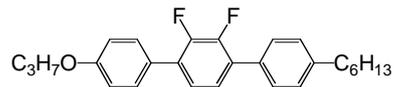
結果を表 1 に示す。ブルー相を発現した (R)-I-(6,6) はらせん誘起力は弱かった。

表 1 6CB に誘起した N*相の $T_{I-N^*}-5^\circ\text{C}$ におけるらせんピッチ (μm) とらせんの向き (right-hand or left-hand) 及びらせんねじり力 (HTP/ μm^{-1})

m, n	ピッチ	向き	HTP
5, 6	5.8	LH	39.0
6, 6	23.3	RH	9.9
7, 6	8.7	LH	27.2
8, 6	47.3	RH	2.1
6, 5	17.1	RH	10.5

^a(R)-I-(8,6) は 2wt% 添加条件ではらせんピッチが長過ぎて測定できなかったため、5wt% 添加条件で測定した。

次にホストネマチック液晶として図 3 に示すターフェニル環をコアに持つ化合物 A を使用し、(R)-I-(5,6), (R)-I-(6,6), (R)-I-(7,6) 並びに (R)-I-(8,6) と化合物 B との等重量混合物を作製し、らせんピッチの温度依存性を調べた。図 4 に (R)-I-(6,6) の系を示す。液体から N*相へと転移した後、温度低下で N*相のらせんピッチが長くなっていった。さらに冷却することでらせんの向きが反転し、温度低下でらせんピッチが短くなっていった。



A: Iso 144° C N

図 3 ホストネマチック液晶 A の分子構造と相転移温度

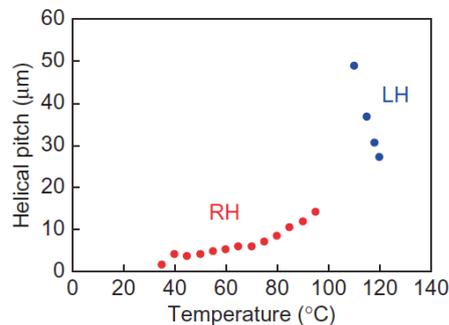


図 4 (R)-I-(6,6) と化合物 A の等重量混合物の N*に誘起されたらせんピッチの温度依存性

ビナフチル基とメソゲンの間のスペーサー

一のメチレン数が偶数の (*R*)-I-(8, 6) では (*R*)-I-(6, 6) と同様にらせんの反転が見られた。一方、メチレン数が奇数の (*R*)-I-(5, 6) と (*R*)-I-(7, 6) ではらせんの反転は見られず、誘起されたらせんピッチも偶数のものに比べ短かった。

ブルー相を広い温度範囲で発現した (*R*)-I-(6, 6) は HTP が小さく、さらに化合物 A との混合物ではらせんの向きが反転した。理論的研究から、ブルー相の発現に寄与するキラリティー効果として二軸性らせん[3]とらせん反転[4]が報告されている。(*R*)-I-(6, 6) で見られたらせんの反転はこれらの理論的予測を支持するものであるが、同様ならせん反転が見られた (*R*)-I-(8, 6) はブルー相を発現しなかった。これは (*R*)-I-(8, 6) のねじり力が弱すぎたためと考えられる。

ブルー相発現にはある程度のねじり力は必要であるが、その温度幅拡大にはねじり力の強さは必須ではなく、らせんの向きが重要であると考えられる。

ビナフチル誘導体については図 5 に示すように、ビナフチル基のねじれと 2 つの液晶形成基のねじれに基づく 2 種類のらせん軸 (biaxial helix) が誘起されると考えられる。

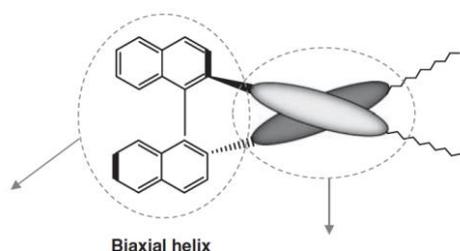


図 5. ビナフチル誘導体の 2 つのねじれの起原

(2) ブルー相発現の分子設計指針 [5, 6]

ブルー相 (BP) は光学的に等方な液晶相であり、キュービック構造をもつ BPI と BPII およびアモルファス構造の BPIII の 3 種類が知られている。通常の棒状液晶では温度幅が 1K 以下であり、基礎研究の対象にとどまっていた。2002 年に菊池らが高分子により BPI の温度幅を 60K 以上に拡大出来ることを報告した。ブルー相は配向処理が不要で、電界に対して高速に応答することから次世代ディスプレイとして盛んに研究されるようになった。しかし、分子設計指針は未だ明らかになっていない。

ブルー相は二重ねじれ構造を持つシリンダーの配列により形成される階層構造液晶であるが、通常の棒状ネマチック液晶分子では長軸周りの対称性が高く、二重ねじれが安定化しない。そこで、分子二軸性を持つ板状分子であれば長軸に垂直な二つの短軸が存

在し、キラル化合物の添加により二重ねじれが安定化すると仮説のもとに検討した (図 6)。ネマチック性の高い液晶形成基をスペーサーを介してカテコールあるいはビフェニルにつないだ U 型化合物 (図 7) を合成した。

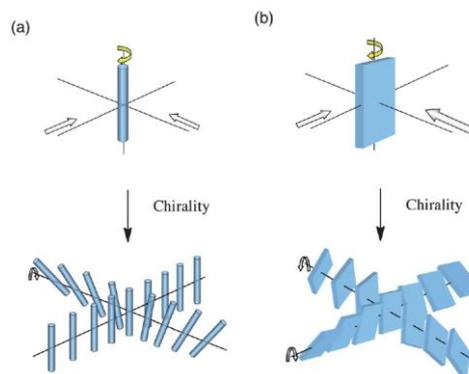


図 6. 棒状分子と板状分子のねじれモデル

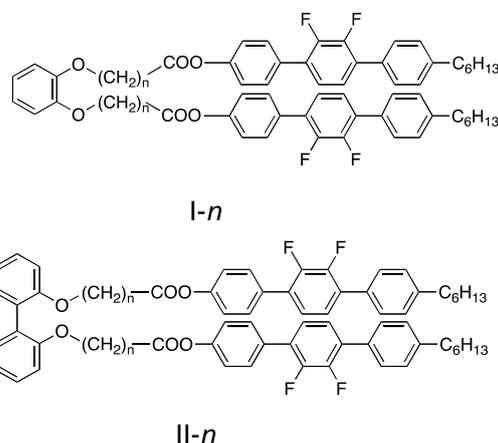


図 7. カテコール誘導体 (I-n) とビフェニル誘導体の分子構造 (II-n)

また、キラルドーパントとしてねじり力が強い ISO-(6OBA)₂ を用いた (図 8)。

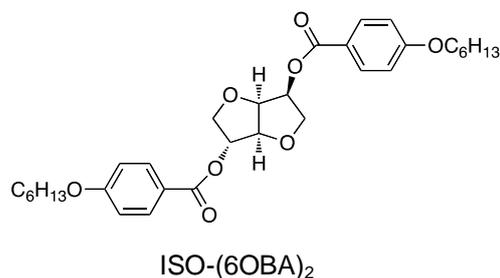


図 8. キラルドーパントの分子構造

U 型化合物 (90wt%) とキラルドーパント (10wt%) からなる液晶組成物を作製し、その相転移挙動を偏光顕微鏡により調べた。比較のため、棒状化合物 III (図 9) についても調べた。ブルー相の温度幅と各化合物におけるねじり力の関係を図 10 に示す。

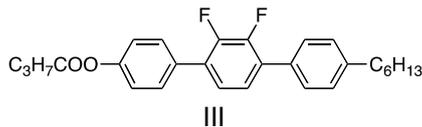


図9 棒状ネマチック液晶化合物

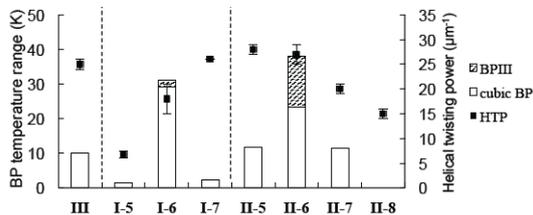
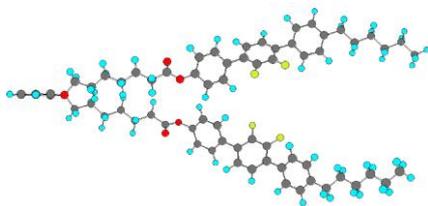


図10. ブルー相の発現温度幅とねじり力の相関

II-8 以外の化合物でブルー相が発現した。特にビフェニル誘導体 II-6 ではアモルファス BPIII が比較的広い温度幅で発現した。一方、らせん誘起力の強さと BP 発現温度幅には相関は見られなかった。

次に分子の板状の程度の指標として分子二軸性パラメータを導入した。板状分子は2つの異なる分子短軸を持ちうる。そのような分子には互いに直交する2つの分子面が存在し、それぞれの面で L/D 比を持つ。図 11 に I-6 を例として、L/D 比の2つの組を示す。図 11 (a) では分子短軸はカテコール面に平行であり、その L/D 比は 2.14 と見積もられる。図 11 (b) では分子短軸はカテコール面と垂直であり、その L/D 比は 4.01 と見積もられる。ここで、 $(L/D)_{\text{large}} / (L/D)_{\text{small}}$ を分子二軸性の程度を見積もるパラメータとして用いる。I-6 の場合は 1.87 となる。

(a)



(b)

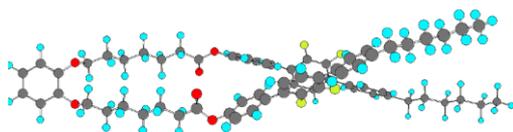


図 11. 分子短軸がカテコール面に平行 (a) と垂直 (b) の分子モデル

図 12 に各 U 型化合物におけるブルー相の温度幅と分子二軸性パラメータの関係を示す。

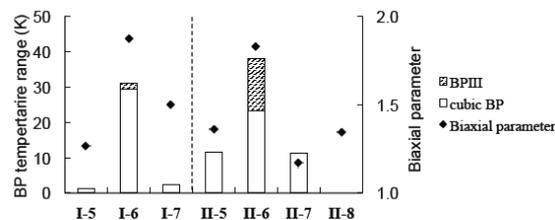


図 12 ブルー相発現温度幅と二軸性パラメータの相関

各シリーズで最大の二軸性パラメータを持つ化合物が最も BP の温度範囲を広げていることがわかる。この知見は「キラリティーと分子二軸性の組み合わせがブルー相の二重ねじれ配列を安定化する」という我々の仮説を支持している。

また、ビフェニル誘導体でアモルファス BPIII がより安定化したことから、板状分子にフレキシビリティを導入することで BPIII 発現材料を得られると考えられる。

(3) 実用的ブルー相材料の開発と表示素子の作製[7]

ブルー相 (BP) は光学的に等方な液晶相であるが、温度幅が非常に狭い液晶相である。弘前大学ではこれまでキラル T 型化合物を設計し、BP の中でも特に液体に近いアモルファスブルー相 III (BPIII) の温度幅拡大に成功し、さらに分子に極性基を導入し、BPIII が電界によって応答し、ディスプレイデバイスとして使用できることを実証した[8]。

しかし、BPIII を発現する化合物がわずかで、ディスプレイに使用するための物性調整が難しかった。本研究では実用的な BPIII 液晶材料の開発指針を得ることを目的とし、液晶組成物の混合について検討を行った。汎用のネマチック液晶材料に少量の BPIII 安定化材料を添加し、そこにキラル化合物を混合することで BPIII が発現することを期待した。シアノビフェニル系ネマチック液晶 (E7) 95mol% に T 型化合物 5mol% を添加してホストブルー相材料を作製した。E7 の構造と組成を図 13 に、T 型化合物の構造を図 14 に示す。

そのホスト材料 85wt% と先に用いたキラル化合物 ISO-(60BA)₂15wt% を混合した。この液晶組成物は 21°C から 29°C の範囲で BPIII を発現した。BPIII (26°C) における電界-透過率曲線を図 15 に示す。電界の昇降で透過率に差がなく (ヒステリシスフリー)、電界無印可で透過率 0% の暗状態となり、14V・μm⁻¹ で透過率が 90% と良好な明状態が得られた。また、電界 ON・OFF いずれの応答時間も 1ms

以下 (26° C) であった。さらに、1ヶ月保存しても良好な応答を示した。光学的に等方であることから、光学補償フィルを使用しなくても視野角が広く、良好なコントラストが得られた (図 16)。

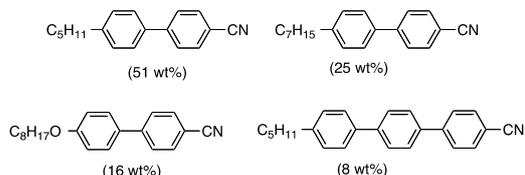


図 13. ネマチック液晶組成物 E7

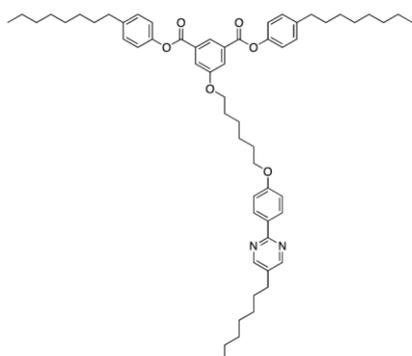


図 14. T 型化合物の分子構造

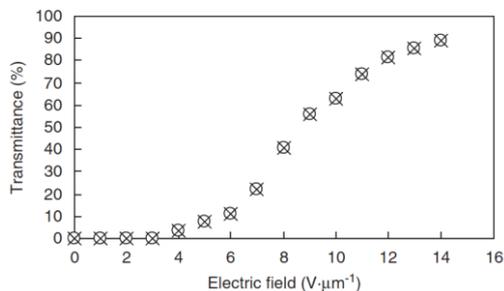


図 15. BPIII (26°C)における電界-透過率曲線

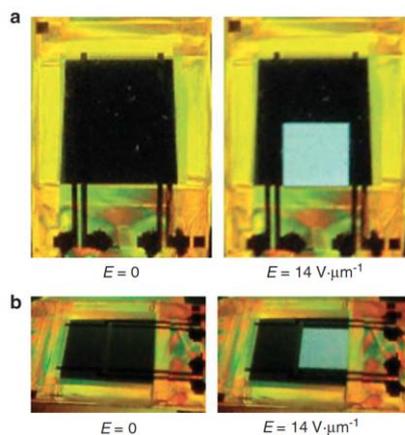


図 16. 26°Cにおける電界応答挙動

駆動電圧の低下を目指してねじり力の低下と誘電異方性 ($\Delta \epsilon$) の増加を検討した。その結果、E7 に 3-フルオロ-4-シアノフェニル 4-ペンチルオキシ安息香酸エステルを 25wt% 添加することで、 $\Delta \epsilon$ が 18.4 となり、そのホスト材料 85wt% とキラル化合物 ISO-(60BA)₂15wt% を混合してブルー相組成物を作成した。その 28°C における BPIII のしきい電界強度 (透過率が 10% の際の電界強度) は 2.1 V/μm であり、飽和電界強度は 3.3 V/μm であった。本実験で用いた IPS セルの電極間距離は 10μm であり、飽和電圧は 33V となる。ほぼ実用レベルの電圧まで駆動電圧を大幅に低下することが出来た。また、電界昇降時の透過率に差がなく、ヒステリシスフリーであった。しかし、4V/μm 印可時における電界 ON、OFF の応答時間がそれぞれ 370ms、8.8s となり、応答時間が長くなってしまった。今後、低駆動電圧と高速応答の両立をはかる。

現在のところ、低分子系のみではディスプレイ用材料に必要な温度範囲 (-30°C から 80°C) が得られていない。そこで、菊池らの方法に従い、高分子安定化を試みた。BPIII においても高分子による温度幅の拡大が得られたが、条件等の検討が必要である。

参考文献

- [1] Y. Kogawa, A. Yoshizawa, *Liq. Cryst.*, 2011, **38**, 303.
- [2] A. Yoshizawa, Y. Kogawa, K. Kobayashi, Y. Takanishi, J. Yamamoto, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 5759.
- [3] D. C. Wright, N. D. Mermin, *Rev. Mod. Phys.*, 1989, **61**, 385.
- [4] G. P. Alexander, J. M. Yeomans, *Phys. Rev. E.*, 2006, **74**, 061796.
- [5] Y. Kogawa, T. Hirose, A. Yoshizawa, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 19132
- [6] M. Tanaka, A. Yoshizawa, *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1**, 315.
- [7] A. Yoshizawa, M. Kamiyama, T. Hirose, *Appl. Phys. Express*, 2011, **4**, 101701.
- [8] M. Sato, A. Yoshizawa, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 4145.

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 5 件) (すべて査読有り)

- (1) U-shaped oligomers with a molecular biaxiality stabilizing blue phases, M. Tanaka, A. Yoshizawa, *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1**, 315-320, DOI:10.1039/C2TC00105E.
- (2) Liquid Crystal Supermolecules Stabilizing an Optically Isotropic Phase with Frustrated Molecular Organization (Invited Focus Review),

A. Yoshizawa, *Polymer Journal*, 2012, **44**, 490-502, 10.1038/pj.2012.55.

(3) Biphenyl derivative stabilizing blue phases, Y. Kogawa, T. Hirose, A. Yoshizawa, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 19132-19137, 10.1039/c1jm13299g.

(4) Amorphous Blue Phase III Exhibiting Submillisecond Response and Hysteresis-Free Switching at Room Temperature, A. Yoshizawa, M. Kamiyama, T. Hirose, *Appl. Phys. Express*, 2011, **4**, 101701/1-3, DOI: 1143/APEX.4.101701.

(5) Chiral effects of blue phase stabilization of a binaphthyl derivative, Y. Kogawa, A. Yoshizawa, *Liquid Crystals*, 2011, **38**, 303-307, DOI: 10.1080/02678292.2010.544416.

〔学会発表〕(計9件)

(1) 廣瀬 鉄, 「ブルー相表示材料のためのネマチック液晶の開発」, 2012 日本液晶学会討論会, 2012 年 09 月 05 日~2012 年 09 月 07 日, 千葉大学西千葉キャンパス (千葉市).

(2) Atsushi Yoshizawa, Molecular Design of Blue Phase Materials, The 1st Asian Conference on Liquid Crystals, 2012, 12 月 16 日~2012 年 12 月 18 日, 富士カルム(富士吉田市).

(3) 吉澤 篤, 分子構造からみたブルー相発現の要因, 日本液晶学会 ソフトマターフォーラム 2012, 2012 年 06 月 26 日, DIC (株) 本社 (東京都中央区).

(4) 田中雅展, キラルドーパントのらせん誘起力に及ぼすホストゲスト効果, 2011 年日本液晶学会討論会, 2011 年 9 月 11 日, 東京都市大学世田谷キャンパス (東京).

(5) 廣瀬 鉄, ブルーにおける電気光学効果, 2011 年日本液晶学会討論会, 2011 年 9 月 12 日, 東京都市大学世田谷キャンパス (東京).

(6) 田中雅展, 二成分液晶系のブルー相安定性におけるホストゲスト効果, 2011 年日本液晶学会討論会, 2011 年 9 月 13 日, 東京都市大学世田谷キャンパス (東京).

(7) 廣瀬 鉄, T 型液晶オリゴマーにより安定化されたブルー相 III における電気光学効果, 2010 年日本液晶学会討論会, 2010 年 9 月 6 日, 九州大学医学部百年講堂 (福岡市).

(8) Atsushi Yoshizawa, Molecular design for stabilizing blue phases, 23rd International Liquid Crystal Conference, 2010 年 7 月 12 日, Krakow, Poland.

(9) 吉澤 篤, 最近の液晶材料動向-ブルー相を中心として, 情報ディスプレイ技術研究委員会, 2010 年 6 月 4 日, 東京理科大学森戸記念館 (東京都新宿区)

〔図書〕(計1件)

(1) Isa Nishiyama, Atsushi Yoshizawa,

Design of Blue Phase Materials, in Handbook of Liquid Crystals Vol. 3 (2nd Edition), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013, in press.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.st.hirosaki-u.ac.jp/~lclab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉澤 篤 (YOSHIZAWA ATSUSHI)

弘前大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号 : 30322928