

平成 21 年 6 月 1 日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19550175

研究課題名 (和文) 微視的ネマチック秩序を持つ光学的等方相の構築とそれを用いた表示材料の研究

研究課題名 (英文) Formation of an optically isotropic phase with a microscopic nematic order and its application to display devices

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：極性基を持つキラル T 型化合物を設計・合成し、特殊な液晶相であるブルー相 III(BPIII)の温度幅拡大に成功し、電界でスイッチングすることを世界で初めて実証した。さらに混合系において BPIII が誘起されることを見つけ、その BPIII では電界印可・除去時の応答時間が温度に依存しなかった。実用化をはかる上で有用な情報が得られた。また、新規イオン性液晶化合物を合成し、既存のネマチック液晶と混合することで光学的等方相であるキュービック相が誘起された。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：液晶、ブルー相、ネマチック相、キュービック相、キラリティー、電気光学効果

## 1. 研究開始当初の背景

液晶ディスプレイ (LCD) は大画面で高精細なフラットパネルディスプレイとして広く使用されている。しかし、スポーツ中継等の速い動きを伴う場合は幾分画像が不鮮明となる。これはネマチック液晶分子の電界に対する応答が遅いことに起因している。そこでネマチック相以外の液晶相を用いた LCD の開発が進められている。古くはキラルスメクチック C 相を用いた強誘電性液晶ディスプレイがある。自発分極と電界の相互作用による 10 $\mu$ s 程度の高速応答を特長とするが、配向制

御が難しく、テレビなどの大画面表示には不向きである。一方、菊池らは表示媒体として高分子安定化ブルー相を用い、カー効果による 100 $\mu$ s 以下の高速応答を実証した。これは複屈折 ( $\Delta n$ ) が次式に示すように電界の二次に比例することを利用したもので、従来の方式に比べ格段の高速化が得られる。

$$\Delta n = K \lambda E^2$$

(K: Kerr 係数、 $\lambda$ : 波長、E: 電界強度)

電圧無印可時には光学的に等方で、電圧印可によって複屈折が生じる。偏光版を挟んだ状態では電圧無印可時に暗、印可で明となる。

暗を光学的等方状態を表示することより、配向処理が不要で、さらに光漏れがなく、きれいな黒が出る。カー効果の表示媒体として、3次元秩序を持つが光学的には等方のブルー相やキュービック相が想定されている。これらの液晶相を媒体として用いた特許が公開された(特開 2005-202390)。

通常の液晶ディスプレイで用いられている液晶はネマチック液晶と呼ばれるもので、位置の秩序は完全に失われているが、配向の秩序を持っている。ブルー相(BP)はキラルネマチック液晶と等方相の間のごく狭い温度範囲(通常は 1K 以下)に出現し、高温側から出現する順序に対応して BPIII、BPII、BPI と分類されている。ブルー相は光学的に等方性であり、BPI は体心立法、BPII は単純立法の対称性を持つことが知られているが、BPIII は両者と異なり、アモルファスでその構造はまだよくわかっていない。ブルー相に電場を印可した場合に起こる現象として、局所的な分子再配向、格子歪み、相転移の3つが知られている(菊池、液晶, 2005, 9, 82)。先の菊池らの手法は BPI の欠陥を高分子で埋めることを特長としているが、均一で明るい状態を作ることが難しい。

一方、キュービック相はリオトロピック液晶ではよく見られ、両親媒性サーモトロピック液晶においても発現例が報告されている。サーモトロピックキュービック相の構造を大別すると双連結型とミセル型に分類される。キュービック相においても Kerr 効果が期待されるが、既存の化合物では複屈折の変化は非常に小さい。

## 2. 研究の目的

(1) 室温を含む広い温度範囲(10-40°C)で、nm レベルでネマチック秩序を持ち、 $\mu\text{m}$  レベルで等方な状態を発現させる液晶材料を開発する。(2) カー効果による大きな  $\Delta n$  (目標:  $\Delta n \geq 0.1$ ) を誘起させる。

## 3. 研究の方法

(1) 材料: ブルー相ならびにキュービック相の発現温度幅を拡大することを目指し、新規化合物を合成した。

(2) 相転移並びに相構造の測定: 液晶相転移は偏光顕微鏡ならびに示差走査熱量計(DSC)で調べ、相の構造については X 線回折測定により観察した。

(3) 電気光学特性の評価: セルギャップが 10~12 $\mu\text{m}$  で電極間距離が 10 $\mu\text{m}$  の楕形電極セルに液晶材料を注入し、電圧印可時のテクスチャー変化を観察した。電圧印可・除去時の透過光量をフォトマルによって検出し、オ

シロスコープで応答波形を調べた。

## 4. 研究成果

(1) ブルー相 III の温度幅拡大のための設計指針並びに電気光学応答

### ① T 型化合物を用いたブルー相の安定化

極性基を持つキラル T 型化合物のブルー相 BPIII が電界でスイッチングすることを我々が初めて実証した(Adv. Mater., 2007, 19, 4145)。そのキラル T 型化合物の構造を図 1 に示す。

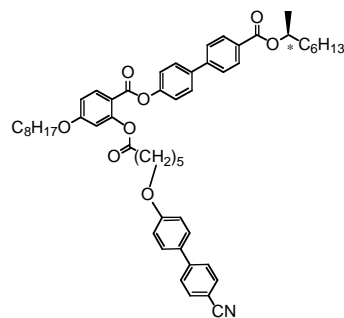


図 1 キラル T 型化合物

本化合物は冷却時液体から 49°C でブルー相 III (BPIII) を発現し、41°C でキラルネマチック (N\*) を示し、-10°C でガラス転移した。融点は 61°C であった。この化合物を電極間距離 10 $\mu\text{m}$ 、セルギャップ 10 $\mu\text{m}$  の楕形電極をもつセルに注入し、電圧印可時の光透過率を調べた。図 3 にセル構成と電圧透過率曲線を示す。透過率は電圧無印可時で 0.85%、8.2V/ $\mu\text{m}$  印可時で 55% であった。良好なコントラストが得られることがわかった。

次に、10Hz、 $\pm 8.2\text{V}/\mu\text{m}$  の交流電界を印可した場合の応答時間を調べた。電界を印可した場合 ( $\tau\text{ON}$ )、電界を取り去った場合 ( $\tau\text{OFF}$ ) の応答時間はいずれも 8ms であった。また、 $\tau\text{ON}$  は温度に依存しなかったが、 $\tau\text{OFF}$  は温度低下とともに長くなった。これは粘性の増加によるものと考えられる。

図 2 にスイッチングモデルを示す。BPIII では微視的には分子は二重ねじれ構造をとっているが、光学的には等方性であり、そのためクロスニコル下では光を通さず、非常に良好な黒レベルが得られる。通常の液晶ディスプレイではラビングなどの配向処理が必要であるのに対し、ブルー相を表示媒体として用いた場合は処理が不要となる。また、電界印可で N 相へ転移し、均一で明るい状態が実現する。階層構造を持つ BPIII を新規液晶オリゴマーにより安定化させた。その BPIII に電圧を印可することで nm スケールの二重ねじれ秩序が  $\mu\text{m}$  スケールの一軸配向に変化し、複屈折に大きな違いをもたらした。

(ここまでの成果の多くは平成18年度 JST シーズ発掘試験並びに弘前大学学長指定重点研究によって得られたものである。)

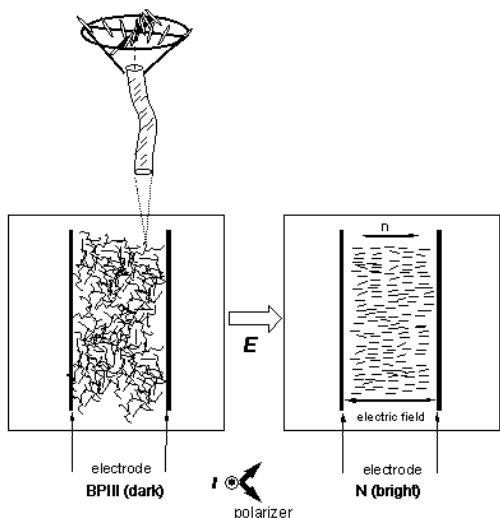


図2 電界誘起BPIII-Nスイッチングモデル

次に混合系におけるブルー相の温度幅拡大を検討した。含フッ素ターフェニル基とシアノビフェニル基を組み込んだ液晶オリゴマー (1) を合成し、その物性を調べた。この化合物は単体で広い温度範囲でネマチック相を発現し、市販キラル化合物 (S811) と混合することでBPIIIを誘起した (*Liq. Cryst.*, 2007, 34, 1039)。図3にその液晶オリゴマー (1) とキラル化合物 (S811) の構造を示す。

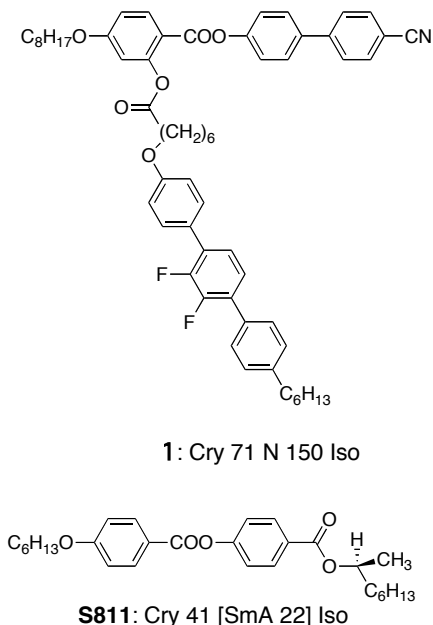


図3 液晶オリゴマーとキラル化合物の構造と相転移温度 (°C)

図4に両者の相図を示す。S811が多い場合にはBPIIIが、S811の比率が少なくなるとBPIIが誘起された。

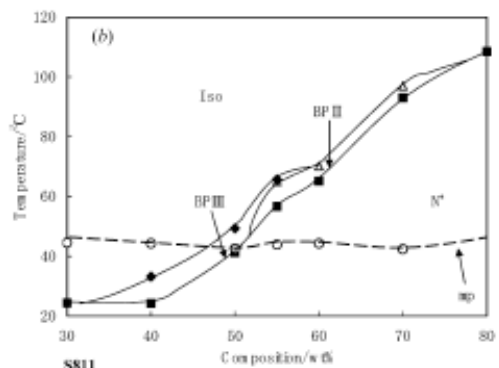


図4 S811と化合物1の相図

次に化合物1 (40wt%) とS811 (60wt%) の液晶組成物で誘起されたBPIIIの電気光学応答を調べた (*Appl. Phys. Express*, 2008, 1, 111801)。電界  $13\text{V}/\mu\text{m}$ 、周波数  $10\text{Hz}$  の条件下、 $29\text{-}35^\circ\text{C}$  で  $\tau_{\text{ON}}$  が  $2\text{ms}$ 、 $\tau_{\text{OFF}}$  が  $4\text{ms}$  となった。単体のキラルT型化合物においてBPIIIの電界除去時の応答時間は温度低下とともに急激に長くなったが、混合系では温度に依存しなかった。実用化を検討する上で極めて有用な知見が得られた。

## ②ビナフチル系におけるブルー相の安定化

ビナフチル基に2つの液晶形成基をつけた化合物を合成し、これが二種類のらせん構造を誘起することを明らかにした (*Liq. Cryst.*, 2007, 34, 1445)。理論的に二軸性ヘリックスがブルー相を安定化することが知られており、ブルー相安定化のための新しい手法になると考えている。

次にビナフチル基と2つの2,3-difluoro-1,4-diphenylbenzeneを一分子中に組み込んだ新規ビナフチル誘導体を合成し、その相転移挙動を調べた (*J. Mater. Chem.*, DOI: 10.1039/b902898f)。図5にその分子構造を示す。

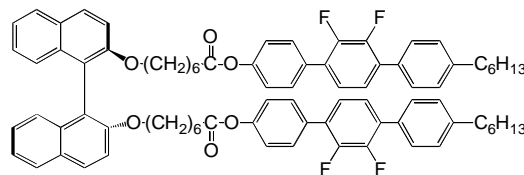


図5 ビナフチル誘導体の分子構造

本化合物は冷却時  $71.6^\circ\text{C}$  から  $40.3^\circ\text{C}$  の間でキュービックブルー相を発現した。単体が表示ブルー相としては報告されている化合物

の中で最も広い温度範囲を発現した。

(2) 微視的ネマチック秩序を有するキュービック相の発現

シアノビフェニル基を液晶形成基とする二量体化合物にスルホン酸基を導入した新規イオン性液晶化合物を設計・合成した。この化合物と既存のネマチック液晶との混合物がネマチック相の高温側に光学的等方相を発現した。また、ネマチック-光学的等方相の相転移エンタルピーは検出されなかった。現時点ではこの光学的等方相がミセル構造をもつキュービック相で、ネマチック相類似の短距離秩序を持つと考えられる (*Jpn. J. Appl. Phys.*, 2007, **46**, 5911)。イオン性液晶化合物と混合した既存のネマチック液晶 (HostA) を図6に示す。

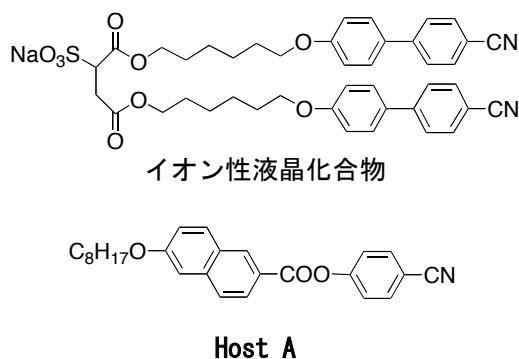


図6 キュービック相を発現した混合系

#### 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 20 件)

##### (1) 原著論文 (査読付き)

1. A binaphthyl derivative with wide temperatures of a blue phase, A. Yoshizawa, Y. Kogawa, K. Kobayashi, Y. Takanishi, and J. Yamamoto, *J. Mater. Chem.*, DOI: 10.1039/b902898f.
2. Molecular Organization of Preorganized S-Shaped Oligomers in the Liquid Crystalline Phases, Y. Nagashima, F. Ogasawara, J. Yamamoto, Y. Takanishi, and A. Yoshizawa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, in press
3. Structure-Property Relationships in Non-Chiral Liquid Crystal Oligomers Stabilizing Blue Phases, H. Iwamochi and A. Yoshizawa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, in press.
4. Synthesis and Phase Transition Behavior

of Novel Liquid Crystal Tetramers, T. Narumi, A. Yoshizawa, J. Yamamoto, and Y. Takanishi, accepted for publication in *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, in press.

5. Twisting Power of a Novel Binaphthyl Derivative Possessing Laterally Attached Mesogenic Units, K. Kobayashi and A. Yoshizawa, accepted for publication in *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, in press.

6. Electro-optical switching in blue phases induced by a binary system of a T-shaped nematic liquid crystal and a chiral compound, H. Iwamochi and A. Yoshizawa, *Appl. Phys. Express*, 2008, **1**, 11, 111801-1~111801-3.

7. Electrooptical properties of a liquid crystal oligomer possessing both lateral and terminal polar groups, S. Chiba and A. Yoshizawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2008, **47**, 6386-6389.

8. Synthesis and physical properties of novel dimesogenic compounds possessing both lateral and terminal polar groups, S. Chiba and A. Yoshizawa, *Ferroelectrics*, 2008, **365**, 58-64.

9. Helical structure induced by a binaphthyl derivative possessing two biphenyl moieties, K. Kobayashi, Y. Kogawa and A. Yoshizawa, *Ferroelectrics*, 2008, **364**, 121-128.

10. Synthesis and physical properties of novel T-shaped chiral liquid crystal oligomers possessing terminal cyano groups, M. Sato and A. Yoshizawa, *Ferroelectrics*, 2008, **364**, 1-6.

11. Two origins for twisting power of a binaphthyl derivative in a host nematic liquid crystal, K. Kobayashi and A. Yoshizawa, *Liquid Crystals*, 2007, **34**, 1445-1462.

12. Lamellar to lamellar phase transition driven by conformation change of an amphiphilic liquid crystal oligomer, A. Yamaguchi, N. Uehara, J. Yamamoto and A. Yoshizawa, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 6445-6550.

13. The role of a liquid crystal oligomer in stabilizing blue phases, A. Yoshizawa, H. Iwamochi, S. Segawa and M. Sato, *Liquid Crystals*, 2007, **34**, 1039-1044.

14. Synthesis and physical properties of a novel ionic liquid crystal oligomer, T. Kawaguchi, R. Terasawa, M. Sagisaka and A.

Yoshizawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2007, **46**, 5911-5916.

15. Electro-optical switching in a blue phase III exhibited by a novel chiral liquid crystal oligomer, M. Sato and A. Yoshizawa, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 4145-4148.

(2) 総説・解説等 (20のみ査読なし、他は査読付き)

16. 液晶オリゴマーが形成する新しい秩序, 山口章久, 吉澤 篤, 液晶(日本液晶学会誌), 2008, 12, 128-137.

17. 階層構造を形成する新規な液晶材料, 吉澤 篤, 未来材料, 2008, 8, 38-47.

18. Molecular design for stabilizing a blue phase III and electro-optical switching in the blue phase, A. Yoshizawa, *Journal of the Society for Information Display*, 2008, **16**, 1189-1194.

19. Unconventional liquid crystal oligomers with a hierarchical structure, A. Yoshizawa, *J. Mater. Chem. (Feature Article)*, 2008, **18**, 2877-2889.

20. Electro-optical switching in a blue phase III stabilized by a LC oligomer, A. Yoshizawa, *Proceedings of the 14th International Display Workshops*, 2007, 379-382.

[学会発表] (計 28 件)

(1) 招待講演他 (吉澤 篤)

1. 液晶オリゴマーが創り出す秩序と機能, 同志社大学ナノサイエンス研究センター, 第1回シンポジウム, 2009年, 3月7日, 同志社大学京田辺キャンパス(京都府京田辺市).

2. 協奏と競合が創り出す周期構造, 日本液晶学会 物理・物性, 化学・材料, ソフトマター, 3フォーラム合同講演会“周期構造と機能”, 2008年, 11月22日, マホロバ・マインズ三浦(神奈川県三浦市).

3. 低分子液晶によるブルー相の安定化, 九州大学先端物質化学研究所講演会, 2008年, 11月6日, 九州大学先端物質化学研究所.

4. 分子の秩序と液晶相の階層性, 日本学術振興会 情報科学用有機材料第142委員会, 2008年, 7月17日, 東京理科大学森戸記念館.

5. Liquid crystal oligomers exhibiting a blue phase, The 4<sup>th</sup> Japanese-Italian Workshop on Liquid Crystals, Nara-ken New Public Hall, Nara, 9 July 2008.

6. 分子内に秩序を持つ液晶, 日本液晶学会 ソフトマターフォーラム講演会, 2008年, 6月13日, 九州大学西新プラザ.

7. 液晶オリゴマーが形成する階層構造, 第12回液晶化学研究会シンポジウム, 2008年, 6月6日, 東京大学山上会館.

8. Electro-optical switching in a blue phase III stabilized by a LC oligomer, The 14<sup>th</sup> International Display Workshops, Sapporo, 6 December, 2007.

9. アイデアが組み込まれた分子が創り出す秩序と揺らぎ, 2007年日本液晶学会講演会, 2007年, 9月11日.

(2) 学会発表 (一般)

国際会議

10. A. Yamaguchi, N. Uehara, J. Yamamoto, A. Yoshizawa, Lamellar to lamellar phase transition driven by conformational change of an amphiphilic liquid crystal oligomer, 22<sup>nd</sup> International Liquid Crystal Conference, Jeju, Korea, 1, July, 2008.

11. K. Kobayashi, A. Yoshizawa, Twisting power of novel U-shaped chiral mesogenic oligomers, 22<sup>nd</sup> International Liquid Crystal Conference, Jeju, Korea, 1, July, 2008.

12. A. Yoshizawa, T. Kawaguchi, R. Terasawa, S. Kubota, M. Sagisaka, Synthesis and physical properties of a novel ionic liquid crystal oligomer, 22<sup>nd</sup> International Liquid Crystal Conference, Jeju, Korea, 1, July, 2008.

13. H. Iwamochi, M. Sato, A. Yoshizawa, The role of a liquid crystal oligomer in stabilizing an amorphous blue phase III, 21<sup>st</sup> International Liquid Crystal Conference, Jeju, Korea, 1, July, 2008.

14. A. Yoshizawa, M. Sato, H. Iwamochi, Electro-optical switching in a blue phase III stabilized by a chiral liquid crystal oligomer, 22<sup>nd</sup> International Liquid Crystal Conference, Jeju, Korea, 30, June, 2008.

15. S. Chiba and A. Yoshizawa, Synthesis and physical properties of novel dimesogenic compounds possessing both lateral and terminal polar groups, 11<sup>th</sup> International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals, Sapporo, 5 September 2007.

16. A. Yoshizawa, H. Iwamochi, S. Segawa and M. Sato, Host-guest effect on stabilizing a blue phase, 11<sup>th</sup>

International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals, Sapporo, 4 September 2007.

17. K Kobayashi, M. Sato and A. Yoshizawa, Chirality transfer from a binaphthyl derivative to a host nematic liquid crystal via molecular recognition, 11<sup>th</sup> International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals, Sapporo, 4 September 2007.

18. K. Kobayashi and A. Yoshizawa, The helical structure induced by a binaphthyl derivative, 11<sup>th</sup> International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals, Sapporo, 4 September 2007.

19. M. Sato, H. Iwamochi, A. Yoshizawa, Electro-optical switching in a blue phase III stabilized by a novel T-shaped chiral liquid crystal, 11<sup>th</sup> International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals, Sapporo, 3 September 2007.

20. A. Yoshizawa, Chirality transfer from an optically active mesogenic oligomer to macroscopic order in the liquid crystalline phase, Materials Conference 8 (MC8): Advanced Materials by Chemical Design, London, 5 July 2007.

#### 国内学会

21. 古川裕太郎, 小林景子, 吉澤 篤, ブルー相を示す新規ピナフチル誘導体の合成とその電気光学特性, 2008年日本液晶学会討論会, キャンパスプラザ京都 (京都市), 2008年9月19日.

22. 長嶋祥大, 松岡夏幹, 吉澤 篤, 新規 S 型オリゴマーがホスト液晶に誘起するらせん構造, 2008年日本液晶学会討論会, キャンパスプラザ京都 (京都市), 2008年9月19日.

23. 岩持広賢, 吉澤 篤, キラルT型液晶オリゴマーのブルー相発現に及ぼすスペーサーの影響, 2008年日本液晶学会討論会, キャンパスプラザ京都 (京都市), 2008年9月19日.

24. 古川裕太郎, 小林景子, 吉澤 篤, 新規ピナフチル誘導体の合成とキラリティー由来の物性, 第12回液晶化学研究会シンポジウム, 東京大学本郷キャンパス, 山上会館, 2008年6月6日.

25. 千葉正太, 吉澤 篤, 新規極性二量体液晶の合成と電気光学特性, 2007年日本液晶学会討論会, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2007年9月13日.

26. 岩持広賢, 瀬川真平, 佐藤賢忠, 吉澤 篤, 液晶オリゴマーによるブルー相安定化, 2007年日本液晶学会討論会, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2007年9月13日.

27. 小林景子, 吉澤 篤, 新規二軸性キラル化合物の合成と物性, 2007年日本液晶学会討論会, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2007年9月12日.

28. 小林景子, 吉澤 篤, ピ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構造, 2007年日本液晶学会討論会, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2007年9月12日.

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0件)

○取得状況(計 0件)

〔その他〕なし

#### 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

##### 研究協力者

小林 景子 (KOBAYASHI KEIKO)

弘前大学大学院理工学研究科博士前期課程

岩持 広賢 (IWAMUCHI HIROTOSHI)

弘前大学大学院理工学研究科博士前期課程

古川 裕太郎 (KOGAWA YUTARO)

弘前大学大学院理工学研究科博士前期課程

鷺坂 将伸 (SAGISAKA MASANOBU)

弘前大学・大学院理工学研究科・助教

小笠原 史高 (OGASAWARA FUMITAKA)

東北薬品株式会社

山本 潤 (YAMAMOTO JUN)

京都大学・大学院理学研究科・教授

高西 陽一 (TAKANISHI YOICHI)

京都大学・大学院理学研究科・准教授

長谷場 康宏 (HASEBA YASUHIRO)

チッソ石油化学株式会社

##### (2) 研究分担者

なし

##### (3) 連携研究者

なし

以上