

次世代ディスプレイに向けた
アモルファスブルー相液晶の材料設計

(Material design of amorphous blue phase liquid crystals for
next-generation displays)

弘前大学大学院理工学研究科

博士後期課程

博士論文

2017年3月

廣瀬 鉄

目次

| | |
|--|----|
| 序章 | 1 |
| §1. 液晶とは | 1 |
| §2. 液晶相の分類 | 2 |
| §3. 液晶相におけるキラリティー | 5 |
| §4. フラストレート相 | 9 |
| §5. ブルー相 | 11 |
| §6. 液晶ディスプレイ | 14 |
| §7. ブルー相を用いた液晶ディスプレイ | 16 |
| 7.1. 材料設計 | 17 |
| 7.2. デバイス開発 | 20 |
| §8. 本研究の目的 | 23 |
| §9 参考文献 | 24 |
| | |
| 第一章 | 28 |
| アキラルT型化合物により安定化されたアモルファスブルー相の室温における高速電 界応答 | 28 |
| | |
| §1.1. 緒言 | 28 |
| §1.2. 実験 | 33 |
| 1.2.1. 材料 | 33 |
| 1.2.1.1. 精製及び純度測定 | 33 |
| 1.2.1.2. 機器分析 | 33 |
| 1.2.2. 合成 | 34 |
| 1.2.2.1. 2-[4-(6-Bromohexyloxyphenyl)]-5-heptylpyrimidine の合成 | 35 |
| 1.2.2.2. Dimethyl 5-{6-[4-(5-heptylpyrimidin-2-yl)phenoxy]hexyloxy}benzene-1,3-dicarboxylate の 合成 | 35 |
| 1.2.2.3. 5-{6-[4-(5-Heptylpyrimidin-2-yl)phenoxy]hexyloxy}benzene-2,3-dicarboxylate の合成 ... | 35 |
| 1.2.2.4. 1,3-Bis(4-octylphenoxy)carbonyl-5-{6-[4-(5-heptylpyrimidin-2-yl)phenoxy]hexy loxy}benzene(T-I)の合成 | 36 |
| 1.2.2.5. 4-Cyano-4'-(6-Bromohexyloxy)biphenyl の合成 | 38 |
| 1.2.2.6. Dimethyl 5-{6-[4-(4-cyanophenyl)phenoxy]hexyloxy}benzene-1,3-dicarboxylate の合成 .. | 38 |
| 1.2.2.7. 5-{6-[4-(4-cyanophenyl)phenoxy]hexyloxy}benzene-1,3-dicarboxylate の | |

| | |
|---|----------|
| 合成 | 38 |
| 1.2.2.8. | |
| 1,3-Bis(4-octylphenyloxycarbonyl)-5-{6-[4-(4-cyanophenyl)phenoxy]hexyloxy}benzene(T-II)の合成 | 39 |
| 1.2.2.9. 4-Fluoro-4'-(6-bromohexyloxy)biphenyl の合成 | 41 |
| 1.2.2.10. | Dimethyl |
| 5-{6-[4-(4-fluorophenyl)phenoxy]hexyloxy}benzene-1,3-dicarboxylate の合成 .. | 41 |
| 1.2.2.11. 5-{6-[4-(4-Fluorophenyl)phenoxy]hexyloxy}benzene-1,3-dicarboxylate の合成 | 41 |
| 1.2.2.12. | |
| 1,3-Bis(4-octylphenyloxycarbonyl)-5-{6-[4-(4-fluorophenyl)phenoxy]hexyloxy}benzene(T-III)の合成 | 42 |
| 1.2.3. 物性測定 | 43 |
| 1.2.3.1. 相転移挙動の測定 | 43 |
| 1.2.3.2. ブルー相の電気光学効果の測定 | 43 |
| §1.3. 結果と考察 | 46 |
| 1.3.1. 物性 | 46 |
| 1.3.1.1. 単体の相転移挙動 | 46 |
| 1.3.2. T型化合物添加による相転移挙動への影響 | 48 |
| 1.3.3. BPIIIの電気光学特性の測定 | 54 |
| 1.3.3.1. 透過率の電界強度依存性 | 54 |
| 1.3.3.2. T型化合物が応答時間に及ぼす影響 | 56 |
| 1.3.3.3. 応答時間の電界強度依存性 | 57 |
| 1.1.3.4. 視野角特性の評価 | 60 |
| §1.4 結言 | 63 |
| §1.5 参考文献 | 64 |
| | |
| 第二章 | 66 |
| 高分子安定化によるアモルファスブルー相の温度幅拡大と電気光学特性の評価 | 66 |
| | |
| §2.1. 緒言 | 66 |
| §2.2. 実験 | 70 |
| 2.2.1. 材料 | 70 |
| 2.2.2. 光重合による高分子安定化ブルー相の作製 | 71 |
| 2.2.3. 物性測定 | 72 |

| | |
|---|-----|
| 2.2.3.1. 相転移挙動の観察 | 72 |
| 2.2.3.2. ブルー相の電気光学効果の測定 | 72 |
| 2.2.3.2.1 透過率及び応答時間..... | 72 |
| 2.2.3.2.2. 残留複屈折及びヒステリシス..... | 73 |
| §2.3. 結果と考察 | 74 |
| 2.3.1 高分子安定化 BPIII におけるモノマー組成物の添加量の影響..... | 74 |
| 2.3.1.1. 光重合前の BP 混合物の相転移挙動の観察..... | 74 |
| 2.3.1.2. 光重合後の BP 混合物の相転移挙動の観察 | 76 |
| 2.3.1.3. 高分子安定化 BPIII の電気光学特性に及ぼすモノマー添加量の効果.. | 78 |
| 2.3.2. 高分子安定化 BPIII におけるモノマー組成物の組成比の影響..... | 79 |
| 2.3.2.1. 光重合前の BP 混合物の相転移挙動の観察 | 79 |
| 2.3.2.2. 光重合後の BP 混合物の相転移挙動の観察 | 80 |
| 2.3.2.3. 高分子安定化 BPIII の電気光学特性に及ぼすモノマー組成比の影響.. | 81 |
| §2.4. 結言 | 87 |
| §2.5. 参考文献 | 88 |
| | |
| 第三章 | 90 |
| 高分子安定化キュービックブルー相と高分子安定化アモルファスブルー相の電気光学特性の比較 | 90 |
| | |
| §3.1. 緒言 | 90 |
| §3.2. 実験 | 94 |
| 3.2.1. 材料 | 94 |
| 3.2.2. 光重合による高分子安定化ブルー相の作製..... | 95 |
| 3.2.3. 物性測定 | 95 |
| 3.2.3.1. 相転移挙動の観察 | 95 |
| 3.2.3.2. ブルー相の電気光学効果の測定 | 96 |
| 3.2.3.2.1 透過率及び応答時間..... | 96 |
| 3.2.3.2.2. 残留複屈折及びヒステリシス..... | 96 |
| §3.3 結果と考察 | 97 |
| 3.3.1. cubic BP と BPIII における高分子安定化による温度幅拡大..... | 97 |
| 3.3.1.1. BP 混合物の相転移挙動の観察..... | 97 |
| 3.3.1.2. 高分子安定化による BP 混合物の温度幅拡大 | 98 |
| 3.3.2.1. 高分子安定化 BP 混合物の電気光学特性 | 99 |
| 3.3.3. 高分子安定化前後の BP 混合物の電気光学特性の比較 | 101 |
| 3.3.3.1. cubic BP における高分子安定化前後の電気光学特性の比較 | 101 |

| | |
|--|-----|
| 3.3.3.2. BPIII における高分子安定化前後の電気光学特性の比較 | 103 |
| 3.3.4. 高分子安定化 BP の電気光学特性の向上..... | 106 |
| §3.4. 結言 | 108 |
| §3.5. 参考文献 | 109 |
| | |
| 第四章 | 111 |
| 非対称二量体液晶化合物がブルー相材料の相系列に及ぼす効果 | 111 |
| | |
| §4.1. 緒言 | 111 |
| §4.2. 実験 | 113 |
| 4.2.1. 材料 | 113 |
| 4.2.2. 光重合による高分子安定化ブルー相の作製..... | 115 |
| 4.2.3. 物性測定 | 115 |
| 4.2.3.1. 相転移挙動の観察 | 115 |
| 4.2.3.2. ブルー相の電気光学効果の測定 | 115 |
| 4.2.3.2.1 透過率及び応答時間..... | 115 |
| 4.2.3.2.2. 残留複屈折及びヒステリシス..... | 116 |
| §4.3. 結果と考察 | 117 |
| 4.3.1 偶数の非対称二量体がキラル混合物の相系列に及ぼす影響..... | 117 |
| 4.3.1.1. 偶数二量体 I-8 を含むキラル混合物の相転移挙動の観察..... | 117 |
| 4.3.1.2. 偶数二量体 I-8 を含むキラル混合物の電界応答挙動..... | 119 |
| 4.3.1.3. 偶数二量体が cubic BP 及び BPIII の安定性に及ぼす効果 | 127 |
| 4.3.2. BPIII の安定化における非対称二量体の奇偶効果..... | 129 |
| 4.3.2.1. BP 混合物の相転移挙動における非対称二量体の奇偶効果 | 129 |
| 4.3.3. 非対称二量体を含むキラル混合物の高分子安定化..... | 131 |
| §4.4. 結言 | 134 |
| §4.5. 参考文献 | 135 |
| | |
| 結言 | 136 |
| | |
| Publications | 140 |
| | |
| 謝辞 | 141 |

序章

§1. 液晶とは^[1,2]

自然界に存在する全ての物質は固体（結晶）、液体、気体の三つの状態に分類され、温度や圧力に依存して変化する。これらを分子の並ぶ向き（配向）と分子の並び方（配列）からみると、気体と液体では分子の配向と配列がどの方向から見ても等価（等方的）であり、対称性が極めて高い。固体では分子の配列が三次元的な秩序をもち、対称性が低下し等方的ではなくなる。これは異方性結晶と呼ばれる。

ところが、自然界には結晶から、結晶と液体の中間の状態を経て液体へと転移する物質が存在する。この中間状態が液晶であり、中間相とも呼ばれる。液晶とは、分子の配向の秩序はある程度揃っているが、位置の秩序が一部または完全に失われている状態のことを表している。液晶は液体のような流動性と、結晶に見られるような光学的異方性を兼ね備えた、特殊な状態であるといえる。そのため、液晶は固体（結晶）と液体のいずれにも属さない、物質の「第4の状態」と考えられている。結晶、液体及び液晶時の分子の配列状態を図1に示す。

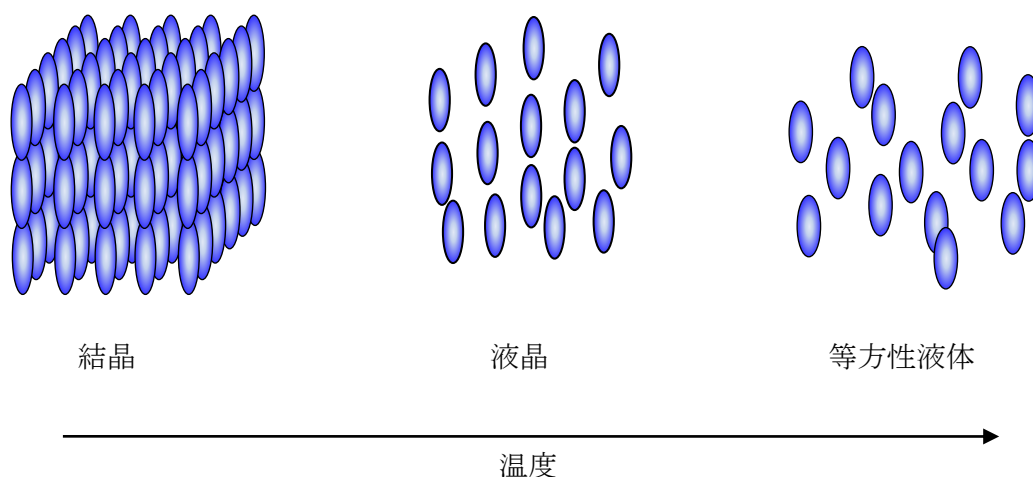


図1 結晶、液体および液晶時の分子の配列状態

液晶は、オーストリアの植物学者 **Reinitzer** によって発見された。**Reinitzer** はコレステリルベンゾエート(図2)の結晶を加熱していくと、145.5°Cで一度融解し白

濁した液体になり、さらに加熱すると 178.5°Cで完全に透明な液体となることを発見した^[3]。Reinitzer はドイツの物理学者 Lehmann にその試料を送って調査を依頼した。Lehmann は、この試料を用いて偏光顕微鏡下での精密な観察を行った結果、液体の流動性と結晶の光学的異方性を併せ持つことを明らかにし、「液晶相」と名づけた^[4]。

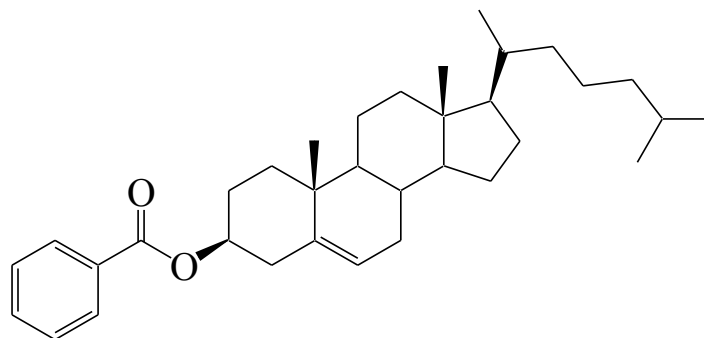


図2 コレステリルベンゾエートの構造式

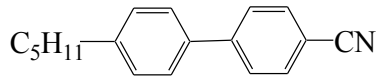
1960年代になると液晶の特異な振る舞いが注目を浴び、積極的な応用研究が始まった。液晶に電界を印加すると液晶分子の配向の状態が容易に変化するため、電気光学効果を利用した液晶ディスプレイへの応用例が圧倒的に多い。しかし、液晶はディスプレイ用途だけにとどまらず、Du pont 社の高強度・高弾性率の繊維、全芳香族ポリアラミド・ケブラー(Kevlar®)のようなスーパーエンジニアリングプラスチックにも応用されており、今後も新たな応用の可能性を秘めた機能性材料である。

§2. 液晶相の分類^[5-7]

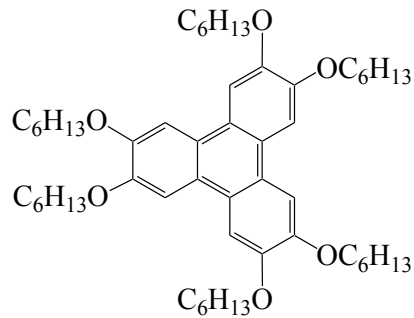
液晶相形成の条件は温度または溶媒である。ある温度領域で加熱または冷却時に液晶になるものをサーモトロピック液晶、温度変化に依存せず溶媒と溶質の濃度条件によって分子配列が変化し液晶相を形成するものをリオトロピック液晶と呼ぶ。サーモトロピック液晶には、棒状や円盤状の低分子液晶、または主鎖型及び側鎖型高分子液晶などがある。リオトロピック液晶にはリン脂質や界面活性剤などがある。代表的な化合物の構造を図3に示す。

(a) サーモトロピック液晶

低分子量液晶

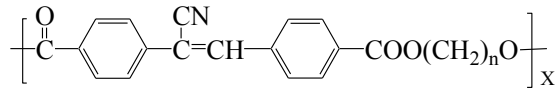


棒状分子

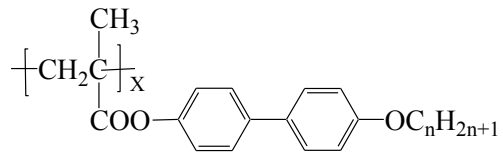


円盤状分子

高分子液晶

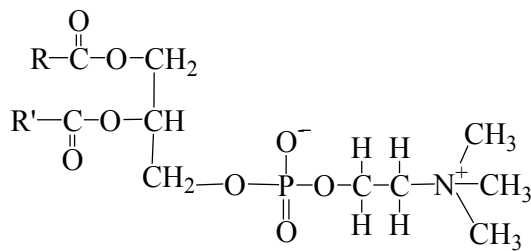
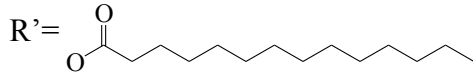
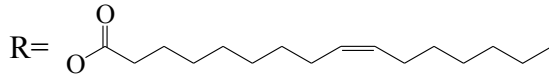


主鎖型液晶



側鎖型液晶

(b) リオトロピック液晶



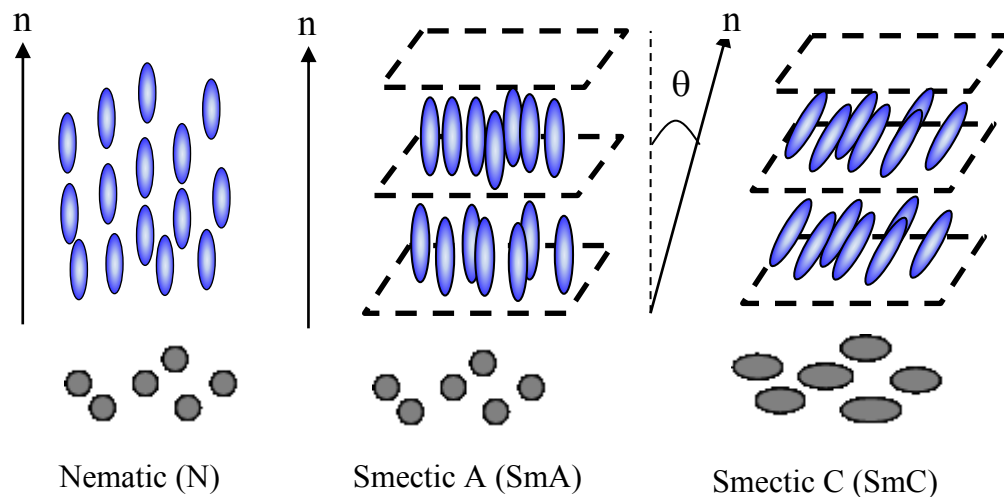
界面活性剤

リン脂質

図3 液晶相を示す分子構造

液晶相を形成する分子に共通な最も重要な性質は、棒状、円盤状と言ったように、分子の形が異方的であることである。サーモトロピック液晶において、棒状分子から形成されるカラミチック液晶（ネマチック相、スメクチック相）と円盤状分子からなるディスコチック液晶（柱状相(Col相、N_{col}相))に大別される。図4にサーモトロピック液晶相の分類を示す。

カラミチック液晶



ディスコチック液晶

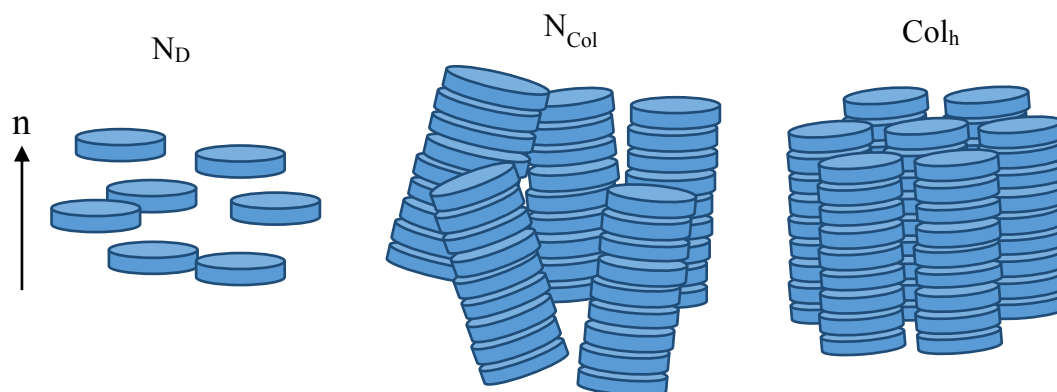


図 4 サーマトロピック液晶相の分類

ネマチック(N)相は分子の重心の位置に秩序がなく液体と同様であるが、分子長軸が配向ベクトル(\mathbf{n})の方向にある程度揃っている。一方、スメクチック(Sm)相は図 4 に示したように層構造を形成し、最も典型的なスメクチック相として分子長軸が層法線に垂直なスメクチック A(SmA)相や、分子長軸に対して傾いているスメクチック C(SmC)相がある。ディスコチック相には、ディスコチックネマチック(N_D)相や円盤状分子が積み重なって柱状組織を形成するカラムナー(N_{col} 、 Col_h)相などがある。液晶相の熱力学的な安定性に対応して、過冷却時のみ液晶相を発現する場合をモノトロピック、加熱・冷却時ともに液晶相を発現する場合をエナンチオトロピックといい、エナンチオトロピック挙動を示す液

晶は熱力学的に安定であり、モノトロピック挙動を示す液晶は熱力学的に準安定である。

リオトロピック液晶はある濃度範囲で液晶状態を示すため、濃度転移型液晶とも呼ばれる。リオトロピック液晶はリン脂質や界面活性剤のような、分子内に親水基と疎水基をもつ両親媒性分子と水によって形成される。このとき溶媒の濃度によってラメラ相、キュービック相、カラムナー相などが発現する(図 5)。

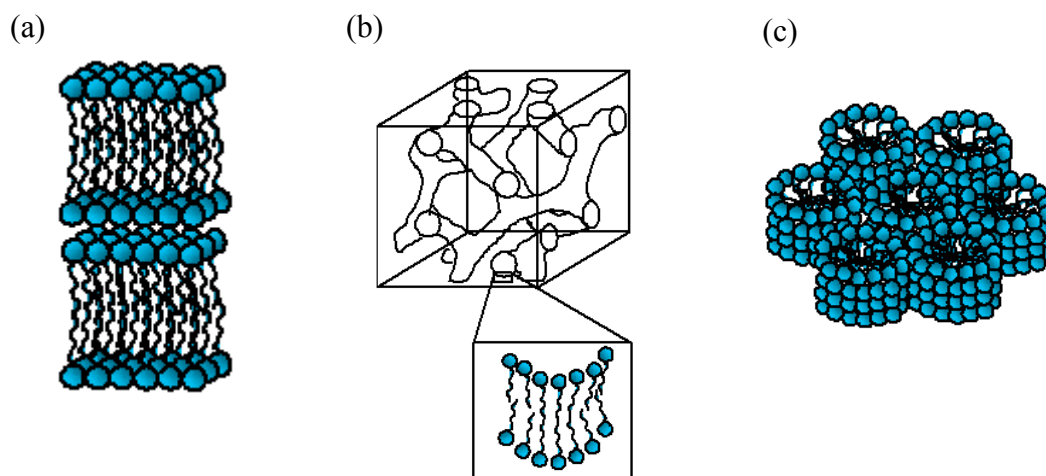


図 5 リオトロピック液晶の分類: (a) ラメラ相、(b) 双連続キュービック相、(c) ヘキサゴナルカラムナー相

§3. 液晶相におけるキラリティー^{18,9)}

物体に関して、その実像と鏡像が重ね合わせることができないような状態をキラルという。このキラリティーが液晶相に導入されると、液晶相にらせん構造が誘起される。これはキラル化合物のみならず、アキラルな液晶化合物に光学活性化合物を添加することによっても生じる。液晶研究においてはこれまで多種多様なキラル液晶化合物が合成されており、その挙動が報告されている。最も一般的なものは不斉炭素を導入した化合物であるが、そのほかにもアレンやアトロプ異性のビフェニル、ビナフチル基のような軸不斉やフェロセンのような面不斉を導入した化合物も報告されている^[10-13]。

ネマチック(N)相にキラリティーが導入されると図 6 に示すようにキラルネマチック(N*)相あるいはコレステリック (Ch) 相と呼ばれるらせん構造を伴う相になる。N*相において図 6 のような層を考えると、各層内の分子配列はN相と同じだが、隣接層の分子長軸方向からあるねじれ角をもち、全体としてらせん構造となる。この場合らせん軸は分子長軸に垂直な方向となる。

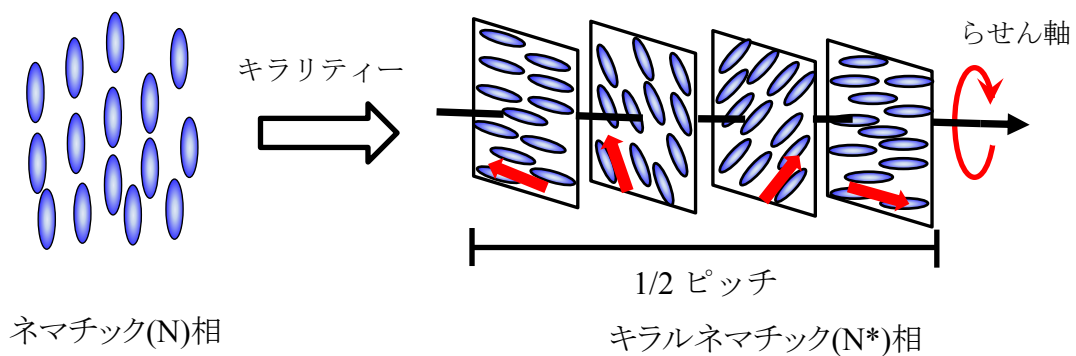


図5 N*相のらせん構造のモデル

N*相におけるらせんの周期（ピッチ）は可視光の波長程度であり、円偏光を入射するとその波長の光が強く反射される。これを選択反射といい、らせん構造の回転方向に依存した光の施光性を示す。ピッチが変化するとその反射光の色も変わる。N*相のらせんピッチが温度に依存することを利用し、温度を色で表すサーモラベルなどに用いられている。

一方、スメクチック相にキラリティーを導入すると、分子長軸が層法線から傾いたスメクチック相においてらせん構造が形成される。この場合、らせん軸は層法線と平行になる。代表的なものとして、図7に示すようなスメクチックC(SmC)相へのキラリティー導入によるキラルスメクチックC(SmC*)相がある。

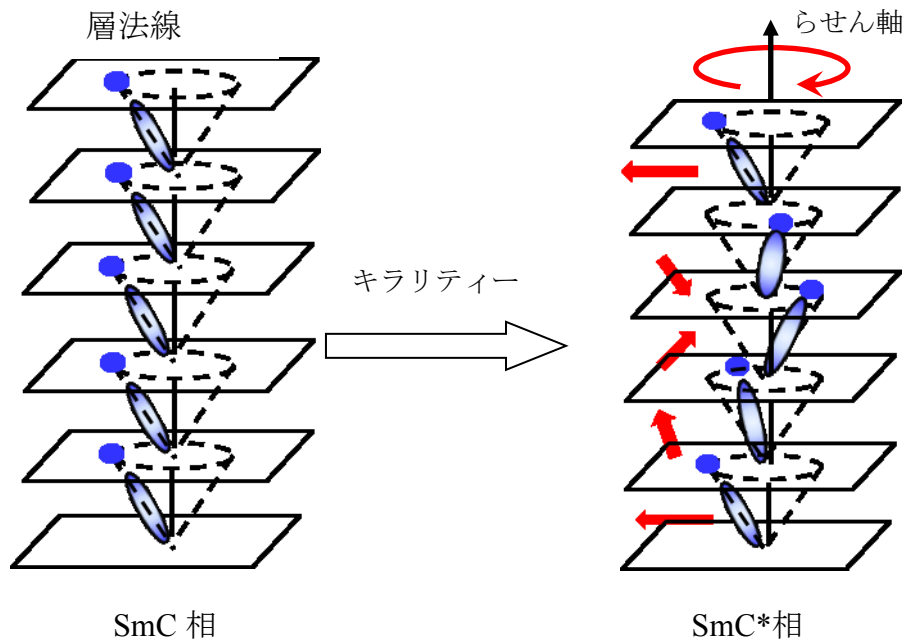
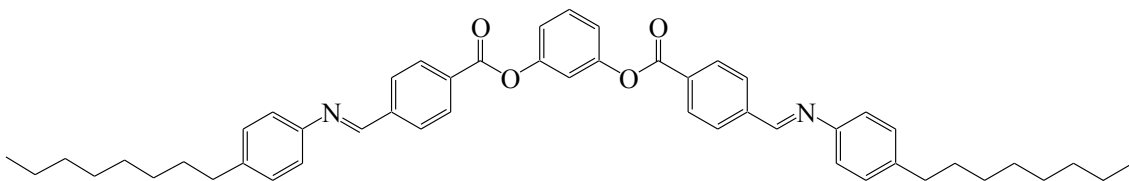


図7 SmC相のらせん構造のモデル

SmC*相は自発分極を発現し、外部から電界を加えると自発分極の向きが反転する強誘電性を示す。

一方、分子そのものはアキラルでありながらも、液晶相においてキラリティーを発現する珍しい例としてバナナ型液晶がある^[14-19]。図8に示すようなバナナ型分子はアキラルであるのにも関わらずらせん構造の誘起や強誘電性が発現する。これは図9に示すように、アキラルなバナナ型分子が傾くことで、キラリティーを発現すると考えられている^[16]。



P8PIMB : Cr 72 °C B3 140 °C B2 158 °C Iso

図8 バナナ型液晶 **P8PIMB** の分子構造^[14]

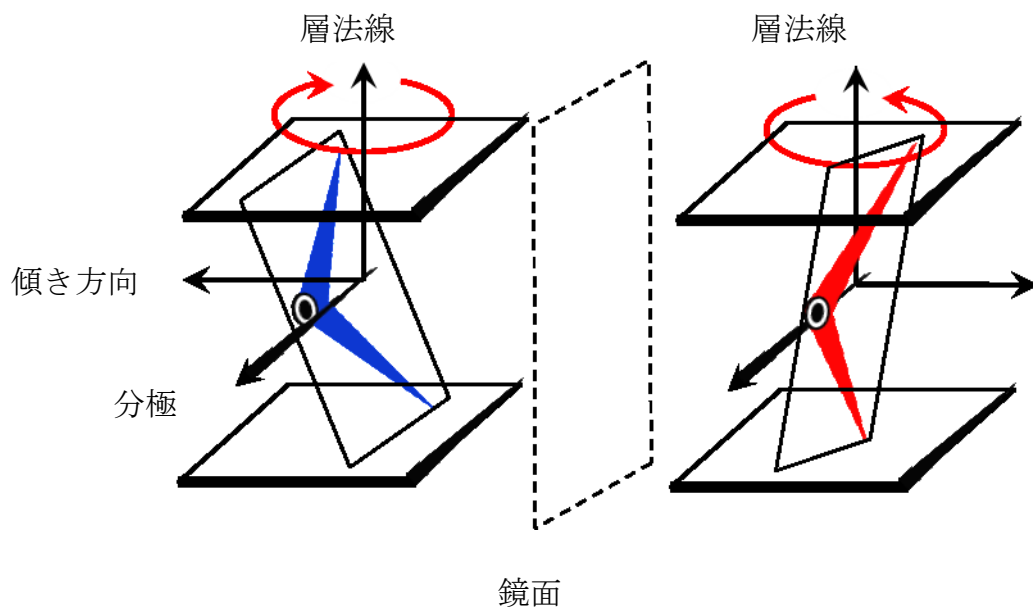


図9 バナナ型分子におけるキラリティーの形成機構

また、屈曲した分子形状と層が分極を持つことなどから、バナナ型液晶は複雑な層構造を発現し、バナナ型液晶特有の相としては B1 から B8 相が知られている。これまでに様々なバナナ型液晶が合成され、その特異な性質が報告されている。強誘電性の発現以外にも、バナナ型液晶による新規な液晶相を用いた高速応答ディスプレイモード^[19]など興味深い現象が数多く報告されている^[16]。さらに近年では、光学活性を示し光学的に等方な液晶相である Dark Conglomerate(DC)相^[20-27]や Helical Nano Filament(HNF)^[28-34]相が報告され大きな注目を集めている。

§4. フラストレート相

液晶相における様々な相互作用や秩序などの複数の欲求を競合させることで発現するフラストレート相が存在する。フラストレート相にはブルー相(BP)、Twist Grain Boundary (TGB) 相、フェリ誘電性(Ferri)相、Incommensurate 相や Modulated 相などがある。

キラリティー由来のフラストレート相にはブルー相、TGB 相がある。これらのフラストレート相は、分子のねじれたいという欲求が、空間を密に埋めたい又は層構造を形成したいという欲求と競合することで発現する^[35]。

ブルー相はねじれたい欲求と空間を密に埋めたいという欲求のフラストレートによって発現する液晶相であり、通常は等方性液体と N*相の間に 1 K 程度の非常に狭い温度幅で発現する。ブルー相は 1880 年代にはすでに発見されていたが、その狭い発現温度幅のせいで発見当初はあまり注目されていなかった。

N*相から層周期を持つ SmA*に相転移する際に、層構造を形成するためにらせん構造が崩壊する。しかし、キラリティーが強い系では、ねじれたい欲求と相構造を形成したい欲求が競合することで TGBA 相が発現する。図 10 に TGBA 相のモデルを示す。TGBA 相は SmA 相が小さなブロックを形成しながら層法線に対して垂直な方向のらせん軸に沿ってねじれ、この隣接するブロック間に欠陥が生じる^[36]。また、SmC 相がブロックを形成しながら発現する TGBC や、反強誘電性相(SmC*_{anti} 相)が微小なブロックを形成しながら発現する SmQ 相などブロック内の秩序によって様々な TGB 相が発現する。

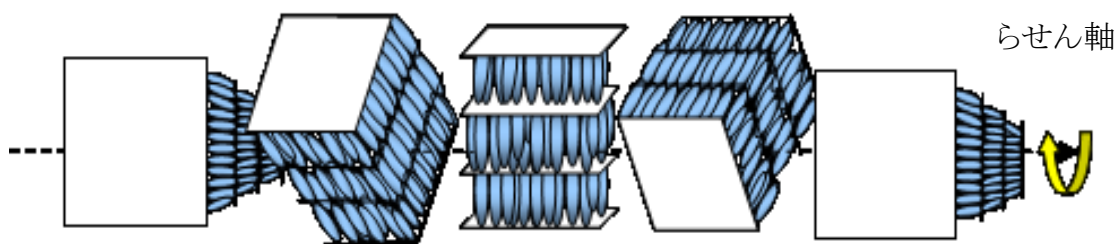


図 10 TGBA 相の構造のモデル

また、Da Cruz らによってスメクチックブルー相(BP_{Sm})と呼ばれる新たなフラストレート相が報告されている。スメクチックブルー相は TGB 相が持つ層構造をもった単純ねじれ構造とブルー相の二重ねじれ円柱構造の二種類のフラストレート相が組み合わさったものだと考えられ、長距離秩序の層構造を組み込み

ながら二重ねじれ構造を形成していると考えられており^[37]、Da Cruz ら以外にも SmBP を発現させた例が存在する^[38, 39]。さらに、山本らは強誘電性液晶の二量体化合物と単量体化合物との混合系で、温度変化によって色変化を示す等方的なスメクチックブルー相(SmBP_{iso})が発現したことを報告している^[40]。

フェリ誘電性 (Ferri) 相は、隣接する層間において配向ベクトルが層法線に対して同じ方向に傾いた強誘電性相 (SmC*相) と互い違いに傾いて配列している反強誘電性相 (SmC*_A 相) の間に発現することが知られている。強誘電性と反強誘電性の自由エネルギー差は外部印加電界で逆転できる程度のものであり、隣接層で同じ方向に傾こうとする強誘電性と互い違いに傾こうとする反強誘電性が競合することによって Ferri 相が発現する。

また、フラストレート相はキラリティーのみではなく層の不整合によっても発現する。一般的に液晶分子は頭尾の区別がないため、Sm 相の層間隔(l)が分子長(d)に相当する Monolayer 構造を形成する。しかし、強い極性を有する液晶分子では頭尾の対称性が破れ、それぞれの分子のダイポールを打ち消すために反平行配列をとる傾向がある。このため、層間隔が分子長の約二倍となる Bilayer 構造や、層間隔が分子長の約 1.5 倍となる Interdigitated 構造など様々な層構造が形成される^[41]。また二量体液晶分子においては、これらの層構造に加え、隣接層で分子が入りこみ、層間隔が分子長の約半分となる Intercalated 構造を形成する^[42]。これらの層構造を複数取り得る Sm 相では、異なる層構造を形成したい欲求が競合し Incommensurate SmA(SmAinc)相や Modulated 相などのフラストレート相が発現する^[43](図 11)。SmAinc 相は不整合な複数の異なる長さの層構造が空間に同時に存在する相である。一方、Modulated 相は異なる層構造を同時に発現する際に生じる不整合を避けるために発現する液晶相である。Modulated 相は層面内で相構造が周期的に変調していることが特徴である。

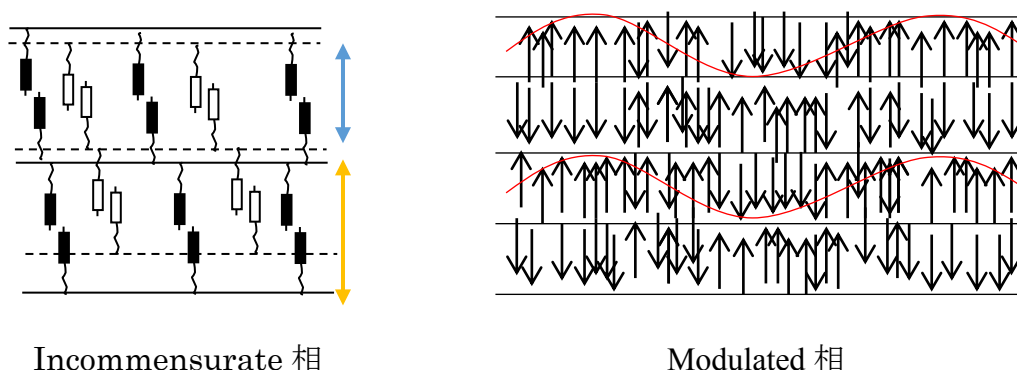


図 11 Incommensurate 相及び Modulated 相のモデル

§5. ブルー相

ブルー相(BP)の発見の歴史は古く、1888年にはすでに Reinitzer がブルー相らしき状態を観察していたとされている^[3]。しかし、発現温度幅が狭く、また、準安定な相だと誤認されていたため長い間あまり着目されることはなかった。しかし、1970年代に、Gray らによってブルー相として判定されて以降^[44]、多くの注目を集めるようになった。そして、ブルー相が熱力学的に安定な液晶相だと広く認知されるようになった。その後、理論的解析と精密な実験により急速にブルー相の理解が進み、1980年代にはブルー相の特徴的な特性が解明された。さらに、2002年に菊池らが高分子安定化 BP(PS-BP)を報告したことで^[45]、ディスプレイ材料への応用に向けた研究が盛んに行われた。

ここで、 x 、 y 平面内における棒状分子のねじれを考える(図 12)。例えば、N相では x 、 y いずれの軸においてもねじれていない。N*相では x 軸方向のみねじれている単純ねじれ構造となる。さらに、 y 軸方向にもねじれた二重ねじれ構造を考えると、こちらの方が単純ねじれ構造よりも微視的には安定である。

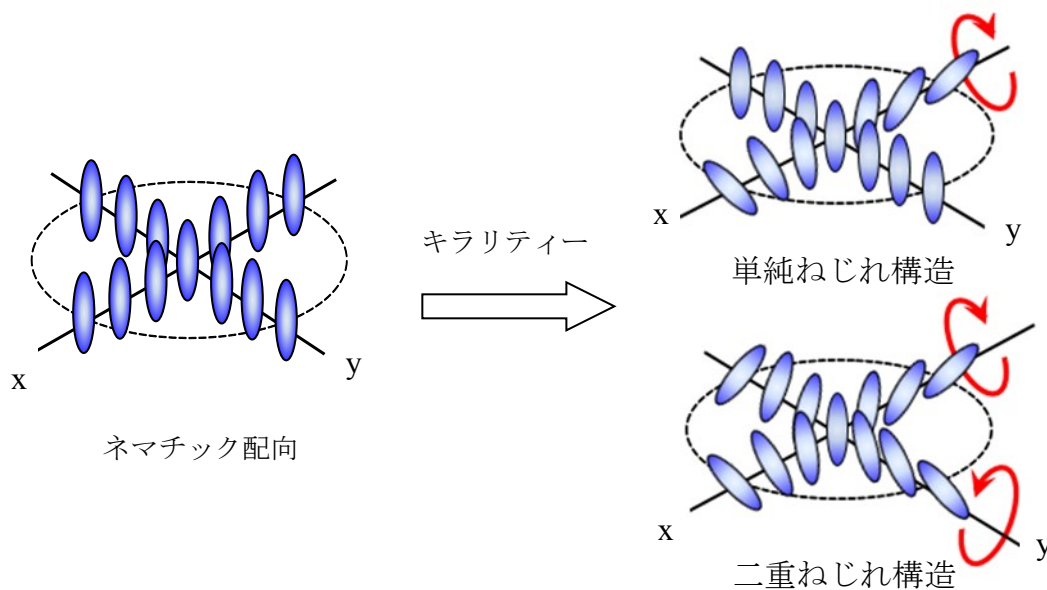


図 12 単純ねじれ構造と二重ねじれ構造の分子配向モデル

しかし、二重ねじれ構造を三次元空間に形成しようとするときある点で分子の向きが不連続になるところが存在し欠陥が生じる。このように二重ねじれ構造は欠陥の発生により系が不安定化してしまうため通常では存在しえないと考えられるが、ねじれ力が強い系では欠陥の発生による自由エネルギーの損失をねじれたいという欲求が上回り二重ねじれ構造を形成するときがある。この時に発

現する液晶相がブルー相である。

BP は図 13 に示すように二重ねじれシリンダー構造の三次元的なパッキング構造の違いによってブルー相 I(BPI)、ブルー相 II(BPII)及びブルー相 III(BPIII)の三種類に区別することが出来る^[46]。BPI 及び BPII は二重ねじれシリンダー構造が非常に秩序立った格子構造を有しており、それぞれ BPI は体心立方格子、BPII は単純立方格子を形成している^[47, 48]。一方、BPIII の構造は未だに明確にはなっていない。BPIII は理論的には無作為な二重ねじれシリンダー構造を含んでいると考えられ^[49, 50]、近年、欠陥線がアモルファスネットワーク構造を形成していると提案された^[51]。

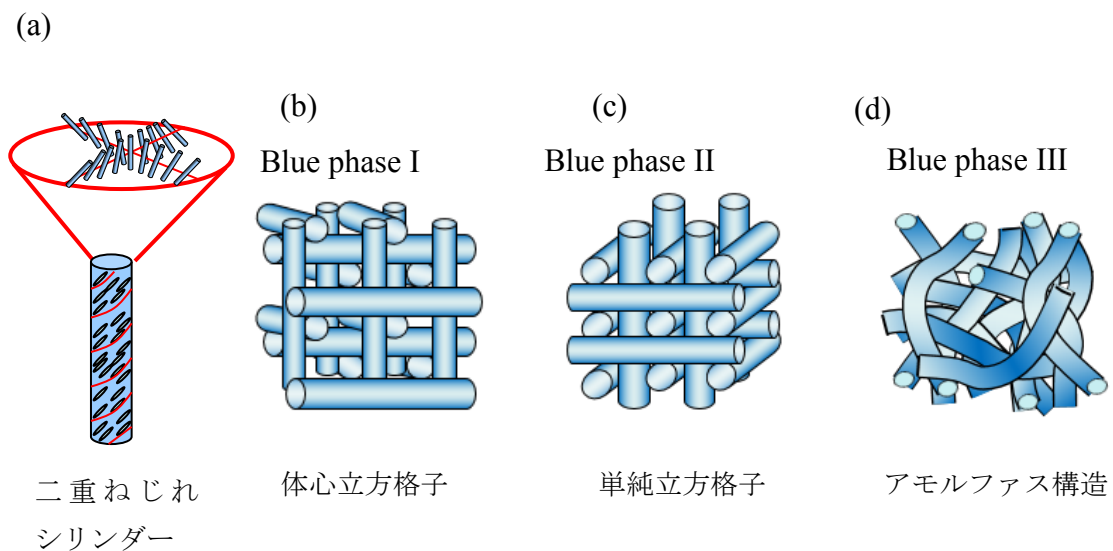


図 13 ブルー相の二重ねじれシリンダー構造の分子配列の模式図(a)及びシリンダー構造のパッキング構造 BPI(b)、BPII(c)及び BPIII(d)

ブルー相は一般に等方性液体とキラルネマチック相との間で高温側から BPIII、BPII、BPI の順に発現することが知られている。また、図 14 に示すようにキラリティーが強くなるにつれて BPI、BPII、BPIII の順に発現することが知られている^[52]。

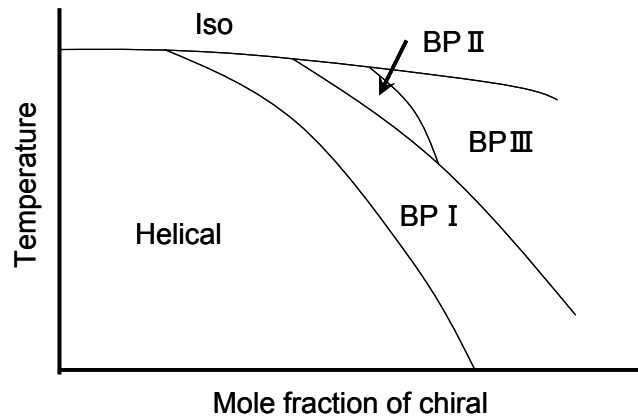


図 14 種々のブルー相発現に要求されるキラリティーの強さと相転移温度の関係

ブルー相の偏光顕微鏡写真を図 15 に示す。光学的には等方な液晶相ではあるが、偏光顕微鏡下でブルー相を観察すると青く見える場合が多い。しかし、この色は通常の液晶で見られる複屈折によるものではなく、円偏光のブラッグ回折によるものである。そのため、ブルー相の格子定数に対応した波長の色が観察される。BPI、BPII においては秩序立った構造を形成しているため Platelet テクスチャーが観察される。一方、BPIII は格子構造の三次元的秩序を持っていないため青い Fog 組織が観察される。

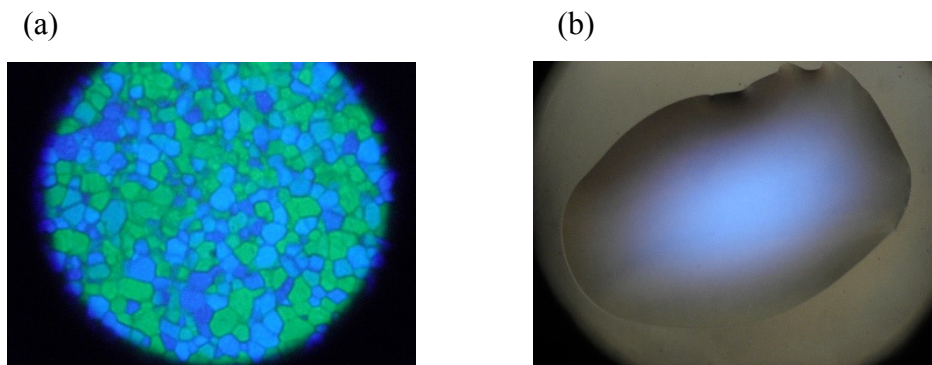


図 15 ブルー相の偏光顕微鏡写真 (a) cubic BP、(b) BPIII

BP は全方位から見ても構造が同一に見える光学的に等方な液晶相であるため、ディスプレイを作製する際の液晶分子を均一に配向させるラビング処理が不要

となる。そのため、ディスプレイ材料としての実用化が期待されているが、狭い発現温度幅が大きな課題となっていた。Kikuchi らはブルー相の格子欠陥を高分子で充填することでブルー相の発現温度幅が拡大される高分子安定化ブルー相(PS-BP)を報告した^[45]。この高分子安定化ブルー相は 60 K の温度幅で BPI を発現し、さらに 10^{-4} s オーダーの高速電界応答を示した。また、Iwamochi らは分子二軸性を持つアキラル T 型化合物とキラル化合物の混合物が室温を含む温度で BPIII を発現し、その BPIII において 1 ms オーダーの電界応答が観察されたことを報告した^[53]。既存の N 相を用いた液晶ディスプレイの応答時間は 5 ms 程度である。そのため、ブルー相をディスプレイ材料として用いることでより高精細な液晶ディスプレイを作製することが出来る。

§6. 液晶ディスプレイ

液晶分子を表示素子として用いる試みは 1960 年頃から始まった。1964 年のコレステリック液晶の選択反射現象を応用したサーモセンサーや熱線の可視光変換映像装置の特許出願や、動的散乱効果^[54]を用いた Dynamic Scattering (DS) モードを用いた液晶表示装置の開発を期に、企業・大学などの研究機関が一斉に液晶の工業的応用研究を開始した。1973 年に液晶を用いた電卓が発売されて以来、今日に至るまで液晶ディスプレイ (LCD) はめざましい発展を遂げてきた。液晶電卓が発売された当初は DS モードが用いられていた。しかし、DS モードは駆動電圧が高く、電圧に対する透過率や反射率の急峻性があまりよくなかったため、すぐに低消費電力の Twisted Nematic (TN)モード^[55]に置き換わった。その後、1986 年には Super Twisted Nematic (STN)モード^[56]が開発され、ワープロやノートパソコンに使用された。STN モードは Passive Matrix 方式を用いており、視野角や応答特性に課題があった。1990 年代後半に Thin Film Transistor (TFT)を用いた Active Matrix (AM)方式が出始めてから LCD の市場はパソコンモニターへ拡大し、さらには広視野角を可能にした In-Plane Switching (IPS)モード^[57-59] 及び Vertical Aligned (VA)モード^[60-63]の開発により LCD を用いたテレビへと展開して行った。図 16 に TN モードの概念図を示す。

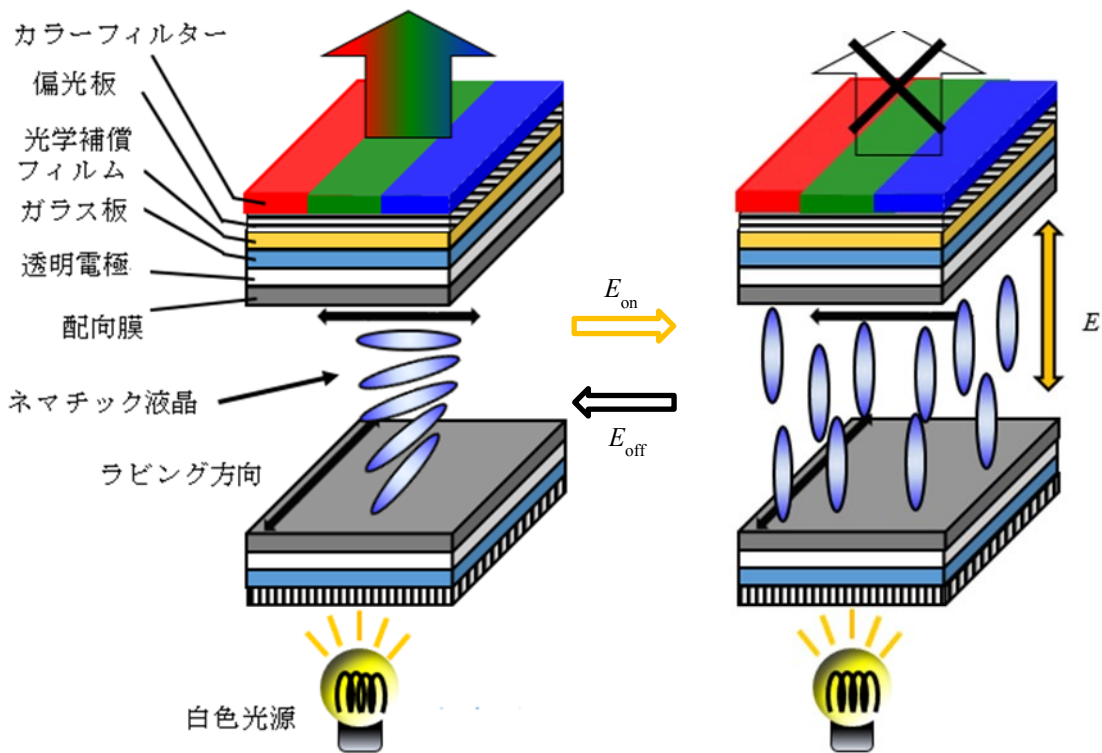


図 16 ツイストネマチック(TN)モードの概念図

TNモードは二枚のガラス基板の間で液晶分子が表面配向処理によって 90° ねじれており、電界印加により分子の配向状態を変化させて明暗を表示する。TNモードは、電界が無印加の状態では基盤に対して垂直に入射した光が液晶層を通過するとき 90° の旋光を受けて、偏光方向が 90° 回転し二枚目の偏光子を光が透過することが出来るため明状態を示す。このとき、誘電率異方性が正の液晶材料がセルに充填され液晶層間に電界が印加されると、液晶材料はらせんを解消し、電界方向に分子長軸をそろえたホメオトロピック配向状態となり、入射した光が旋光せずに暗状態を示す。この場合、電界印加により明状態から暗状態にスイッチングするため、ノーマリーホワイトモードの駆動方式である。

N相は光学的に異方な液晶相であるため、透過光の視野角依存性が発生する。視野角特性を向上させるために、IPSモードやVAモードが開発されたが、IPSモードでは透過光量が低下する、VAモードでは中間調の応答時間が他のモードより長い等、駆動モードによって新たな問題点が発生する。また、光学補償フィルター^[64]など用いて視野角特性を向上させることが出来るが、デバイスの構造が複雑になるとディスプレイの製造工程が煩雑になってしまう。

液晶ディスプレイにおいて液晶材料の応答時間は重要であり、応答時間を短

縮することで動画を映し出した際に残像が映らない鮮明な表示をすることが出来る。初期の液晶ディスプレイは 60 Hz 駆動を用いていたため、ディスプレイの画像が切り替わる 1 フレームタイムは 16.7 ms であり、それよりも応答時間が短い液晶化合物はディスプレイ材料になり得た。しかし、現在の液晶ディスプレイでは 240 Hz 駆動が用いられており、液晶化合物は 4.2 ms 以下の応答時間が求められており、既存の N 液晶では限界に近い性能が求められている。

また、既存の液晶ディスプレイではカラーフィルターを用いて色調を表現している。しかし、一つの画素を三色で分割しているため光の利用効率が悪い。そのため、時間分割によって色を表現する Field-Sequential color (FSC)方式の研究が行われている^[65-67]。FSC方式は開口率が高く低消費電力化することが出来る。しかし、色を時間分割するため、60 Hz 駆動の場合でも少なくとも一色あたり 5.6 ms 以下の応答時間が必要となる。そのため、N 相に成り代わる新たなディスプレイ材料が求められている。

§7. ブルー相を用いた液晶ディスプレイ

既存の LCD に用いられている液晶材料はネマチック液晶である。ネマチック液晶は光学的異方性を持つため、ディスプレイ材料として用いるためにはラビング処理を欠かすことが出来ない。しかし、液晶分子を均一に配向させる工程は大型のディスプレイを製造する時ほど困難となる。

そこで提案されたのは、電界無印加時に光学的等方性を示す液晶相に電界を印加することで光学的異方性を発現させ、明暗のスイッチングを達成させるという表示方式である。この表示方式は液晶の光学的等方性を利用した表示方式のため、ラビング処理を行わずに均一な暗状態を得ることが出来る。2002 年に Kikuhci らは電圧印加前に光学的等方性を示す高分子安定化ブルー相を用いて配向処理をせずとも 1 ms 以下の明暗の高速スイッチングを達成出来たことを報告した^[45]。図 19 にブルー相を用いた表示方式の概念図を示す。§3 でも述べたように、ブルー相は光学的等方性を示す液晶相であり、電界に応答する液晶分子がブルー相を発現すれば電界印加時に電界に応答して光学的異方性を示すことにより配向処理をせずとも明暗のスイッチングが達成できる。さらに、ブルー相は 1 ms 以下の高速電界応答を示すため、FSC 方式を用いることが出来、カラーフィルターが不要となる。そのため、BP を液晶ディスプレイ材料として用いることで現在の液晶ディスプレイ製造の課題となっている配向処理過程の煩雑さを解決でき、さらに低消費電力な駆動方式を用いることが出来るため大きな利点をもつと考えられる。

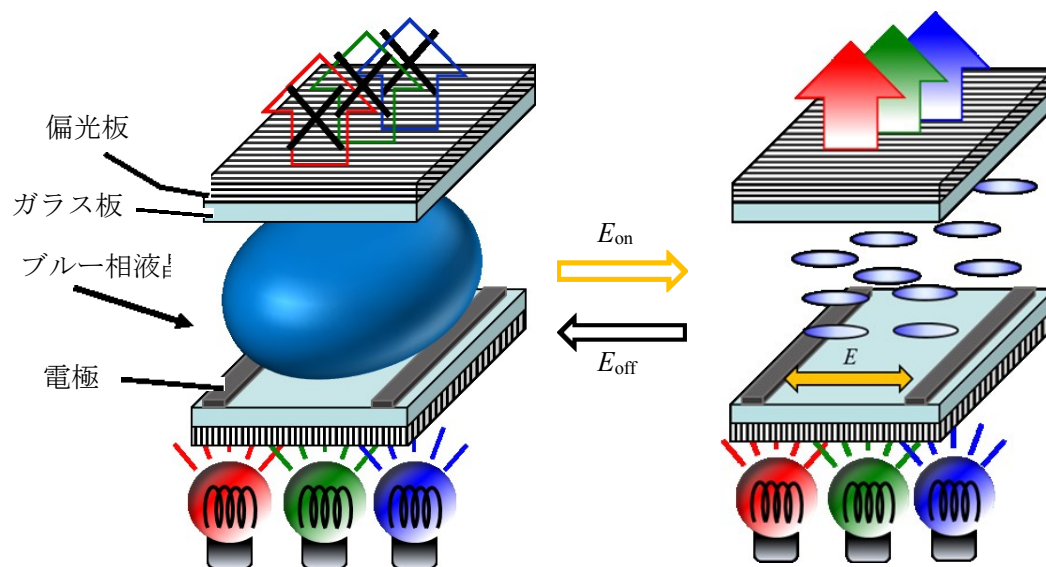


図 19 ブルー相を用いた表示方式のモデル

しかし、ブルー相の発現温度幅は通常 1 K 程度と非常に狭い。液晶ディスプレイとして応用するためには移送や保管の際に求められる保存温度は 95 °C から -30 °C であり、実際に使用する際に求められる動作温度は 80 °C から -20 °C である。そのため、ブルー相の極めて狭い発現温度幅が実用化における大きな課題となっていた。ブルー相を実用化することによる利点はあるものの実際に実用化するにはまずブルー相の発現温度範囲を広げることが必要不可欠である。そこで近年ブルー相の発現温度範囲を広げる試みが精力的に行われてきた。

7.1. 材料設計

ブルー相の温度幅拡大の方法は大きく分けて二つある。一つは格子欠陥の安定化による温度幅の拡大であり、もう一つは二重ねじれシリンダー構造の安定化による温度幅拡大である。欠陥の安定化による温度幅の拡大では、液晶材料へ高分子材料や金属ナノ粒子が添加される^[45,68,69]。最も成功した例は高分子安定化 BP(PS-BP)である。図 20 に高分子安定化ブルー相の概念図を示す。

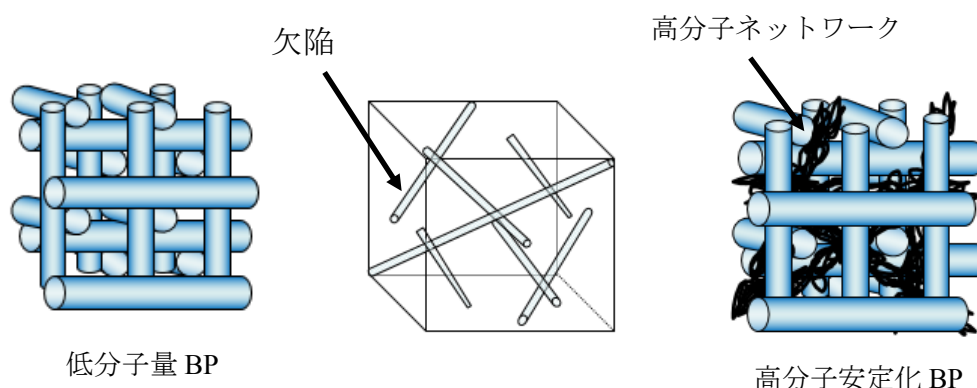


図 20 高分子安定化 BP の概念図

高分子安定化ブルー相は、BP の格子欠陥を高分子ネットワークで充填し、欠陥の自由エネルギーを低くすることで BP 構造を安定化する。高分子安定化により狭い温度幅が解決されたことで実用化への研究開発が急速に進んだ。しかし、PS-BP は高い駆動電圧、ヒステリシス及び残留複屈折等の重大な課題が残った。高分子安定化ブルー相におけるそれらの課題を解決するために液晶材料および官能性モノマー材料のみならず、駆動方式や電極構造などのデバイスの研究も精力的に行われたが、未だに液晶ディスプレイとしての実用化には至っていない。

もうひとつのブルー相の温度幅拡大の方法である二重ねじれシリンダーの安定化は、低分子材料の開発によって研究されている。温度幅拡大の指針として、物性からみるとキラリティーの増加^[70-73]、弾性定数の調整^[75-76]及びフレクソエレクトリック効果の増加^[77]が挙げられる。しかし、近年ではキラリティーにおいては、キラリティーの増加が必ずしも BP の温度幅を拡大しないということが報告された^[78-80]。一方、分子形状からみると、ベント型、T 型、U 型化合物などの二軸性分子による BP の安定化が報告されている。Takezoe らは、ホスト液晶にベントコアネマチック化合物にキラル化合物を添加することで BPIII を 20 K 以上の温度幅で発現することを報告した^[75] (図 21)。

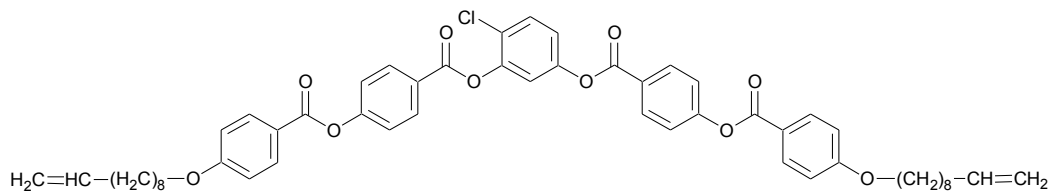
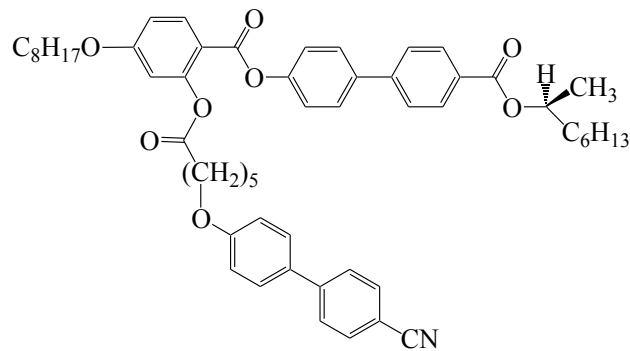


図 21 BP 安定化に寄与したベント型化合物の分子構造^[75]

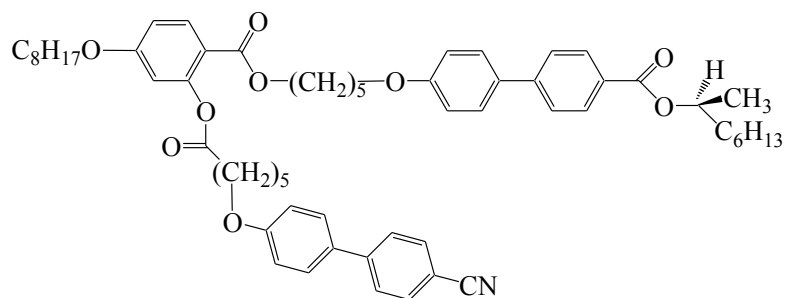
Sato らは図 22 に示すような極性基を持つキラル T 型化合物において 8 K の温度幅で BPIII が発現し、ミリ秒オーダーのスイッチングを示したことを報告した^[81]。



Iso 49 °C BPIII 41 °C N* -10 °C glass

図 22 T 型キラル化合物の構造及び相転移挙動

さらに、Iwamochi らは図 23 に示すようなキラル T 型化合物にフレキシブルなスペーサーを導入し、分子二軸性を高めることで室温を含む約 30 K の広い温度幅で BPIII が発現したことを報告した^[82]。



Iso 24.7 °C BPIII -8.2 °C glass

図 23 フレキシブル T 型キラル化合物の構造及び相転移挙動

しかし、ブルー相を安定化する分子二軸性を持つ化合物は分子量が大きく、粘性が高くなるため長い応答時間を示す。

ブルー相は配向処理をせずに高速な電界応答挙動を示すが、100 V 以上の非常に高い駆動電圧が実用化への課題となっている。そのため、駆動電圧低下に向けた液晶材料の開発やブルー相材料への金属ナノ粒子の添加が研究されている。Wu らは非常に高い誘電率異方性($\Delta\epsilon=470$)を持つブルー相液晶材料を用いて、大よそ 8.4 V の非常に小さな駆動電圧を実証した^[83]。また、Yang らはブルー相材料に強誘電性ナノ粒子を添加することで、42.0 V の小さな駆動電圧で 1ms 未満の高速電界応答を報告している^[84]。

7.2. デバイス開発

ブルー相の液晶ディスプレイへの応用に向けて、液晶材料のみならずセルの電極構造や駆動モードなどのデバイスによる研究も行われている。通常、ブルー相の駆動モードは IPS モードが用いられるが、IPS セルの電極構造ではセル内に不均一な電界が発生する。電極のエッジ部分では大きな電界が発生するが、電極から離れるにつれて電界が小さくなる^[85]。セル内での電極の不均一性を改善するために、Fringe Field Switching(FFS)セルが提案された^[86]。図 24 に FFS セルの構造のモデルを示す。

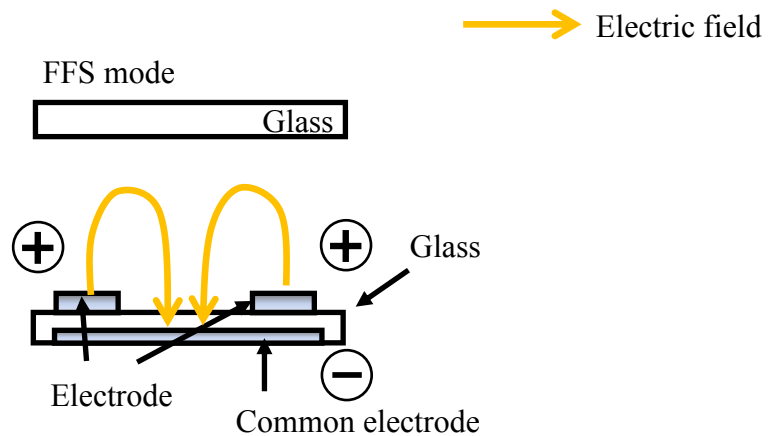


図 24 FFS セルの構造のモデル

FFS 方式はセルの下部に共通電極を設置することで、電極上にも大きな電界が発生するため、セル内の電界強度が均一になる。これにより、セル上部に充填されたブルー相材料にも大きな電界を印加することが出来るため、セル内の全体のブルー相材料をスイッチングさせるための駆動電圧が低下する。また、Wuらは Vartical Field Switching(VFS)方式^[85]を提案し(図 25)、ブルー相材料の駆動電圧の低下を報告した。

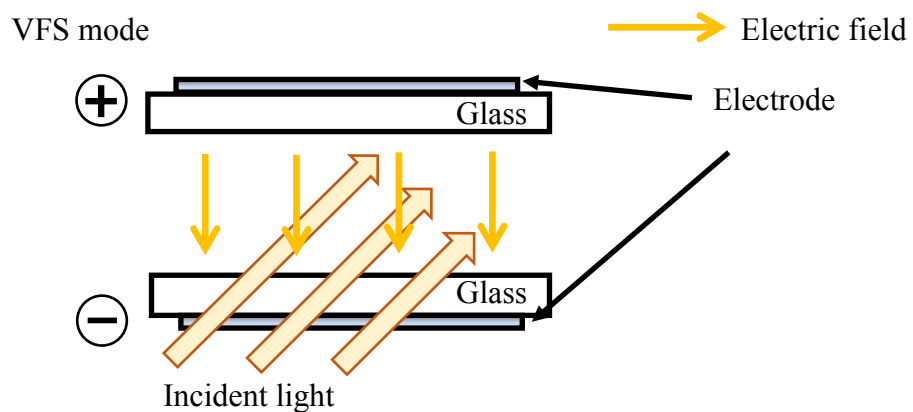


図 25 VFS セルの構造

VFS 方式は IPS 方式及び FFS 方式と異なり、電界がガラス基板に対して垂直方向に発生しセル内の電界が均一になる。また、電界強度はセル厚に依存するため、IPS 方式の様に、開口率を低下させることなく電界強度を大きくすることが出来る。電界印加時に液晶分子は基盤に対して垂直になるが、セルに対して斜めに光を入射することで暗状態から明状態へのスイッチングが観察される。

WuらはこのVFSセルにブルー相液晶を充填し、約16Vの駆動電圧でブルー相材料がスイッチングすることを報告した^[87]。しかし、VFSセルは光を斜めに入射するため得られる複屈折が小さく、透過率が低いという課題がある。

§8. 本研究の目的

BP は新規液晶ディスプレイ材料として注目されてきたが、高分子安定化によって狭い温度幅を克服したにも関わらず、高分子安定化ブルー相は高い駆動電圧、ヒステリシス及び残留複屈折等の重大な課題が残り、未だに液晶ディスプレイ材料として実用化されていない。これらの課題を克服するために液晶材料やデバイス構造など広範囲にわたって研究されている。しかし、その研究の大部分は cubic BP 相において行われてきた。BPIII は低分子材料、高分子安定化材料のいずれにおいても温度幅が拡大された例が少なく、ディスプレイ材料への応用に向けた研究は十分にされていない。cubic BP は格子構造が三次元的な周期構造を形成しているため、非常に秩序立った BP である。一方、BPIII は格子構造の三次元周期構造を持たないため、cubic BP よりも等方性液体に近い柔軟な液晶相である。そのため、電界除去後の BP 構造形成の自己修復能力が cubic BP よりも高く、液晶ディスプレイへの応用において cubic BP が直面しているヒステリシスや残留複屈折等の課題を克服できるのではないかと考えた。BPIII は本質的に cubic BP よりもディスプレイ材料に適した液晶相だと考えられるが、二重ねじれシリンダーのパッキング構造や電気光学特性は不明確である。

本研究では、実用的な BPIII 材料の開発を目的として、BPIII の発現温度幅の拡大と電気光学特性を向上させる材料設計指針の確立を目指した。また、これを達成するために BPIII の二重ねじれ構造の解明を目指した。

第一章では、BPIII がディスプレイ材料として適した特性を有していることを確認するために、室温で BPIII を発現する低分子量材料を設計し電気光学特性を評価した。

第二章では、実用的な温度幅での BPIII の発現を目指し、BPIII の高分子安定化を行った。高分子安定化 BPIII 材料において、官能性モノマー組成物の添加量及び組成比が BPIII の温度幅拡大と電気光学特性に及ぼす影響を調べた。

第三章では、高分子安定化が cubic BP と BPIII の二重ねじれシリンダー構造の違いに与える影響を比較した。類似した組成物からなる cubic BP 材料及び BPIII 材料を作製し、それぞれの BP における温度幅拡大効果と電気光学特性を調べた。

第四章では、さらに実用的な BPIII 材料を開発するために、BPIII の発現温度の上限の上昇を目指し、BP を発現する混合物における構成分子が BPIII の二重ねじれ構造に及ぼす影響を調べた。柔軟なアルキルスパーサーを持つ非対称二量体を BP 材料に添加し、BP 材料の相系列及び電気光学特性における非対称二量体の奇偶効果を調べた。

§9 参考文献

- [1] 山本潤, 液晶便覧, 液晶便覧編集委員会編, 丸善株式会社, 2000, 9-22.
- [2] 森章, 久保勘二, 材料有機化学, 伊与田正彦編, 朝倉書店, 2002, 71-80.
- [3] F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.*, 1888, **9**, 421-435.
- [4] O. Lehmann, *Z. physik. Chem.*, 1889. **4**. 462-472.
- [5] 吉澤篤, 表面, 2005, **43**, 15.
- [6] 山本潤, 液晶便覧, 液晶便覧編集委員会編, 丸善株式会社, 2000, 9.
- [7] 森章, 久保勘二, 材料有機化学, 伊予田正彦編, 朝倉書店, 2002, 75.
- [8] 吉澤篤, 液晶便覧, 液晶便覧編集委員会編, 丸善株式会社, 2000, 280.
- [9] 森章, 久保勘二, 材料有機化学, 伊予田正彦編, 朝倉書店, 2002, 79.
- [10] R. Lunkwitz, C. Tschierske, A. langhoff, F. Giebelmann, P. Zugenmaier, *J. Mater. Chem.*, 1997, **7**, 1713-1721.
- [11] K. Kanazawa, I. Higuchi, K. Akagi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2001, **364**, 825-834.
- [12] K. Yang and R. F. Lemieux, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1995, **260**, 247-253.
- [13] R. Deschenaux and J. Santiago, *Tetrahedron Lett.*, 1994, **35**, 2169-2172.
- [14] T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa and H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*, 1996, **6**, 1231-1233.
- [15] E. Grecka, D. Pocięcha, F. Araoka, D. R. Link, M. Nakata, J. Thisayukta, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Watanabe and H. Takezoe. *Phys. Rev. E*, 2000, **62**, R4524-R4527.
- [16] D. R. Link, G. Natale, R. Shao, J. E. Maclennan, N. A. Clark, E. Karblova and D. M. Walba, *Science*, 1997, **278**, 1924-1927.
- [17] G. Pelzl, S. Diele and W. Weissflog. *Adv. Mater.*, 1999, **11**, 707-724.
- [18] H. Takezoe and Y. Takanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2006, **45**, 597-625.
- [19] Y. Shimbo, Y. Takanishi, K. Ishikawa, E. Gorecka, D. Pocięcha, J. Mieczkowski, K. Gomola and H. Takezoe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2006, **45**, L282-L284.
- [20] G. D. Heppke, D. Parghi, H. Sawade, *Liq. Cryst.*, 2000, **27**, 313-320.
- [21] J. Thisayukta, Y. Nakayama, S. Kawachi, H. Takezoe, J. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 7441-7448.
- [22] H. N. S. Murthy, B. K. Sadashiva, *Liq. Cryst.*, 2000, **29**, 1223-1234.
- [23] G. Dantlgraber, A. Eremin, S. Diele, A. Hauser, H. Kresse, G. Pelzl, C. Tschierske, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, **41**, 2408-2412.
- [24] A. Eremin, S. Diele, G. Pelzl, W. Weissflog, *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.*, 2003, **67**, 020702.
- [25] R. A. Reddy, B. K. Sadashiva, *Liq. Cryst.*, 2003, **30**, 1031-1050.

- [26] J. Etxebarria, C. L. Folcia, J. Ortega, M. B. Ros, *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.*, 2003, **67**, 042702.
- [27] L. E. Hough, M. Spannuth, M. Nakata, D. A. Coleman, C. D. Jones, G. Dantlgraber, C. Tschierske, J. Watanabe, E. Körblova, D. M. Walba, J. E. Maclennan, M. A. Glaser, N. Clark, *Science*, 2009, **325**, 452-456.
- [28] T. Sekine, T. Niori, J. Watanabe, H. Takezoe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, **36**, 6455-6463.
- [29] R. A. Reddy, C. Tschierske, *Mater. Chem.*, 2006, **16**, 907-961.
- [30] H. Niwano, M. Nakata, J. Thisayukta, C. R. Link, H. Takezoe, J. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 14889-14896.
- [31] Takezoe, H. *Top. Curr. Chem.*, 2012, **318**, 303-330.
- [32] E. Hough, H. T. Jung, D. Kruerke, M. S. Heberling, M. Nakata, C. D. Jones, D. Chen, D. R. Link, J. Zasadzinski, G. Heppke, J. P. Rabe, W. Stocker, E. Körblova, D. M. Walba, M. A. Glaser, N. A. Clark, *Science*, 2009, **325**, 456-460.
- [33] J. Thisayukta, H. Takezoe, J. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, **40**, 3277.
- [34] E. Tsai, J. M. Richardson, E. Körblova, M. Nakata, D. Chen, Y. Shen, R. Shao, N. A. Clark, D. M. Walba, *Ang. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 5254-5257.
- [35] J. W. Goodby, *Handbook of Liquid Crystals Vol 1*. D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H. -W. Spiess and V. Vill(Eds.), Wiley-VCH: Weinheim, 1998. Chapter V, 115.
- [36] 高頭孝毅, 液晶便覧, 液晶便覧編集委員会編, 丸善株式会社, 2000, 310.
- [37] J. W. Goodby, *Current Opinion in COLLPOD and INTERFACE SCIENCE.*, 2002, **7**, 326.
- [38] B. Pausu, E. Grelet, M. H. Li and H. T. Nguyen, *Phys. Rev. E.*, 2000, **62**, 658-65.
- [39] Y. Takanshi, T. Ogasawara, A. Yoshizawa, J. Umezawa, T. Kusumoto, T. Hiyama, K. Ishikawa and H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 1325-1330.
- [40] J. Yamamoto, I. Nishiyama, M. Inoue and H. Yokoyama, *Nature*, 2005, **437**, 525-528.
- [41] P. Barois, *Handbook of Liquid Crystals Vol 1*. D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H. -W. Spiess and V. Vill(Eds.), Wiley-VCH: Weinheim, 1998, Chapter VII, 652.
- [42] Corrie T. Imrie and Geoffrey R. Luckhurst, *Handbook of Liquid Crystals Vol 2B*. D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H. -W. Spiess and V. Vill(Eds.), Wiley-VCH: Weinheim, 1998, Chapter X, 804.
- [43] 山本潤, 液晶便覧, 液晶便覧編集委員会編, 丸善株式会社, 2000, 17.
- [44] D. Coate and G. W. Gray, *Phys. Lett.*, 1973, **45A**, 115-116.
- [45] H. Kikuchi, M. Yokota, Y. Hisakado, H. Yang and T. Kajiyama, *Nat. Mater.*, 2002,

- 1, 64-68.
- [46] P. P. Crooker, in *Chirality in Liquid Crystals*, ed. H. S. Kitzerow and C. Bahr, Springer, New York, 2001, ch. 7, 186-222.
- [47] H. Stagemeyer, T. Blumel, K. Hiltrop, H. Onusseit and F. Porsch, *Liq. Cryst.*, 1986, **1**, 3-28.
- [48] E. Dubois-Violette and B. Pansu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1988, **165**, 151-182.
- [49] H. S. Kitzerow, P. P. Crooker and G. Heppke, *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **67**, 2151-2154.
- [50] R. M. Hornreich, *Phys Rev Lett.*, 1991, **67**, 2155-2158.
- [51] O. Henrich, K. Stratford, M. E. Cates, et al., *Phys. Rev. Lett.*, 2011, **106**, 107801-1-107801-4.
- [52] D. K. Yang, P. P. Crooker, *Phys. Rev. A.*, 1987, **35**, 4419-4423.
- [53] H. Iwamochi and A. Yoshizawa, *Appl. Phys. Express*, 2008, **1**, 111801-1-111801-3.
- [54] 折原宏, 液晶便覧, 液晶便覧編集委員会編, 丸善株式会社, 2000, 54.
- [55] M. Schadt and W. Helfrich, *Appl. Phys. Lett.*, 1971, **18**, 127-128.
- [56] T. J. Scheffer and J. Nehring, *Appl. Phys. Lett.*, 1984, **45**, 1021-1023.
- [57] R. Kiefer, B. Weber, F. Winscheid and G. Baur, *Japan Display*, 1992, 547-550.
- [58] M. Oh-e, M. Ohta, S. Aratani and K. Kondo, *Asia Display*, 1995, 577-580.
- [59] M. Oh-e and K. Kondo, *Liq. Cryst.*, 1997, **22**, 379-390.
- [60] K. Ohmuro, S. Kataoka, T. Sasaki and Y. Koike, *SID Dig. Tech. Pap.*, 1997, 845-848.
- [61] A. Takeda, S. Kataoka, T. Sasaki, H. Chiba, H. Tsuda, K. Ohmuro, Y. Koike, T. Sasabayashi and K. Okamoto, *SID Dig. Tech. Pap.*, 1998, 1070-1073.
- [62] K. H. Kim, K. Lee, S. B. Park, J. K. Song, S. Kim and J. H. Souk, *Asia Display*, 1998, 1077-1080.
- [63] Y. Ishii, S. Misushima and M. Hijikigawa, *SID Dig. Tech. Pap.*, 2001, 1090-1093.
- [64] Y. Yamguchi, T. Miyashita and T. Uchida, *Proc. of SID*, 1993, 277.
- [65] I. A. Shank, *Electron. Lett.* 1974, 91
- [66] P. Bos, T. Buzak and R. Vatne, *Proc. Eurodisplay*, 1984, 7.
- [67] H. Hasebe and S. Kobayashi, *Proc. of SID*, 1985, **XVI**, 81.
- [68] H. Yoshida, Y. Tanaka, K. Kawamoto, H. Kubo, T. Tsuda, A. Fujii, S. Kuwabata, H. Kikuchi and M. Ozaki, *Appl. Phys. Express*, 2009, **2**, 121501.
- [69] E. Karatairi, B. Rozic, Z. Kutnjak, V. Tzitzios, G. Nounesis, G. Cordoyiannis, J. Thoen, C Glorieux and S. Kraji, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2010, **81**, 041703.
- [70] H. Grebel, M. R. Hornreich and S. Shtrikman, *Phys. Rev. A.*, 1983, **28**, 1114.

- [71] H. Grebel, M. R. Hornreich and S. Shtrikman, *Phys. Rev. A.*, 1984, **30**, 3264-3278.
- [72] M. Marcus and J. W. Goodby, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, 1982, **72**, 297-305.
- [73] K. D. Yang and P. P. Crooker, *Phys. Rev. A*, 1987, **35**, 4419-4423.
- [74] M. Nakata, Y. Takanishi, J. Watanabe and H. Takezoe, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2003, **68**, 041710-1-041710-6.
- [75] S. Taushanoff, K.V. Le, J. Williams, R. J. Twieg, B. K. Sadashiva, H. Takezoe and A. Jakli, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 5893-5898.
- [76] S.-T. Hur, M.-G. Gim, H.-J. Yoo, S.-W. Choi and H. Takezoe, *Soft Matter*, 2011, **7**, 8800-8803.
- [77] H. J. Coles, M. N. Pivnenko, *Nature*, 2005, **436**, 997-1000.
- [78] H.-C. Jeong, S. Aya, S. Kang, F. Araoka, K. Ishikawa and H. Takezoe, *Liq. Cryst.*, 2013, **40**, 951-958.
- [79] A. E. Blatch, I. D. Fletcher and G. R. Luckhurst, *J. Mater. Chem.*, 1997, **7**, 9-17.
- [80] A. Yoshizawa, Y. Kogawa, K. Kobayashi, Y. Takanishi and J. Yamamoto, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 5759-5764.
- [81] M. Sato, A. Yoshizawa, *Adv Mater.*, 2007, **19**, 4145-4148.
- [82] H. Iwamochi, T. Hirose, Y. Kogawa and A. Yoshizawa, *Chem. Lett.*, 2010, **39**, 170-171.
- [83] K.-M. Chen, S. Gauza, H. Xianyu and S.-T. Wu, *J. Disp. Thechol.*, 2010, **6**, 318-322.
- [84] L. Wang, W. He, X. Xiao, M. Wang, M. Wang, P. Yang, Z. Zhou, H. Yang, H. Yu and Y. Lu, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 19629-19633.
- [85] H.-C. Cheng, J. Yan, T. Ishinabe and S.-T. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **98**, 261102.
- [86] S. H. Lee, S. S. Bhattacharyya, H. S. Jin and K.-U. Jeong, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 11893-11903.
- [87] L. Rao, J. Yan and S.-T. Wu, *J. Soc. Inf. Disp.*, 2010, **18**, 954-959.

第一章

アキラルT型化合物により安定化されたアモルファスブルー相の室温における高速電界応答

§1.1. 緒言

ブルー相液晶(BPLC)は光学的に等方性であるため、分子を均一に配向させるラビング処理をせずに暗状態を示す。さらに、ミリ秒未満の高速電界応答、光学的等方性による広い視野角及び、それらの特性がセル厚に依存されにくいことから次世代液晶ディスプレイ材料としての応用が期待されている。しかしながら、BPは発現温度が極めて狭いという特徴があり、温度幅拡大に向けた研究が盛んに行われてきた。

BPの温度幅について、格子欠陥の安定化と二重ねじれシリンダー構造の安定化による拡大が取り組まれている。欠陥の安定化では液晶材料へ高分子材料や金属ナノ粒子が添加される^[1-3]。最も成功した例は高分子安定化BP(PS-BP)であり、高分子ネットワークによりBPIの温度幅が60 K以上に拡大されたことが報告されており、さらにPS-BPIにおいて 10^{-4} sオーダーの高速電界応答が実証されている^[1]。一方、二重ねじれシリンダー構造の安定化では、液晶材料の開発が行われている。温度幅拡大の指針として、理論的にキラリティーを増加させればよいことが知られており^[4,5]、これは実験的にも実証されている^[6,7]。しかし、キラリティーは重要な物性ではあるが、近年では高いキラリティーが必ずしもBPの温度幅を拡大しないということも報告された^[8-10]。温度幅拡大に向けた材料開発において、ベント型化合物がBPの発現温度を拡大することが見出され^[11,12]、キラル混合物にベンド型化合物を添加し、弾性定数比 K_{33}/K_{11} を1より十分に小さくすることでBPIの温度幅が拡大されたことも報告されている^[13]。また、分子二軸性が二重ねじれシリンダー構造を安定化すると考えられており、U型及びT型化合物によりBPの温度幅が拡大された^[14-16]。

デバイス材料として求められる特性の中で、高いコントラスト比、速い応答速度及び低い駆動電圧等が求められる。コントラスト比を高くするためには、大きな複屈折に起因した高い明状態及び際立った暗状態が求められる。小さな電界がBPLCに印加された時、誘電率異方性が正の場合では、液晶分子は電界

方向に対して分子長軸が平行になるように再配向する。その再配向により誘起された複屈折は Kerr 効果によるものであり、(1)式のように表すことができる。

$$\Delta n_{\text{ind}} = \lambda K E^2 \quad (1)$$

ここで、 λ は波長であり、 E は電界であり、 K は Kerr 定数である^[17]。したがって、大きな Kerr 定数が高い複屈折をもたらす、高いコントラスト比を得ることが出来る。Kerr 定数は(2)式のように表すことができる^[18]。

$$K \sim \frac{\Delta n_{\text{ind}}}{\lambda E^2} \approx \Delta n \Delta \epsilon \frac{\epsilon_0 P^2}{k \lambda (2\pi)^2} \quad (2)$$

Δn は複屈折、 $\Delta \epsilon$ は誘電率異方性及び k は弾性定数であり、 P は BPLC のピッチ長である。BP は光学的に等方であるが、ピッチ長が可視域の場合プレートレットテクスチャーをもたらす。そのため、ピッチ長は紫外域の 400 nm 以下まで短くする必要がある。大きな Kerr 定数を得るためには Δn 及び $\Delta \epsilon$ が大きな材料が求められる。近年、非常に大きな $\Delta n = 0.17$ 及び $\Delta \epsilon = 470$ を持つ BPLC 材料が大きな Kerr 定数を示し、駆動電圧の低下及びコントラストが向上したことを報告している^[19]。

Gleeson と Coles によれば BPLC の応答時間 T_{rise} 及び T_{decay} はそれぞれ(3)、(4)式のように表される^[20]。

$$T_{\text{rise}} = T_{\text{decay}} / \{(V/V_c)^2 - 1\} \quad (3)$$

$$T_{\text{decay}} = \gamma_1 / (E_c^2 \epsilon_0 \Delta \epsilon) \quad (4)$$

V_c はキラルネマチックピッチをほどく臨界電圧、 γ_1 は回転粘性、 E_c は臨界電界、 $\Delta \epsilon$ は誘電率異方性である。(4)式をピッチ長について考慮した式に直すと(5)式となる。

$$T_{\text{decay}} = \gamma_1 P^2 / (k \pi^2) \quad (5)$$

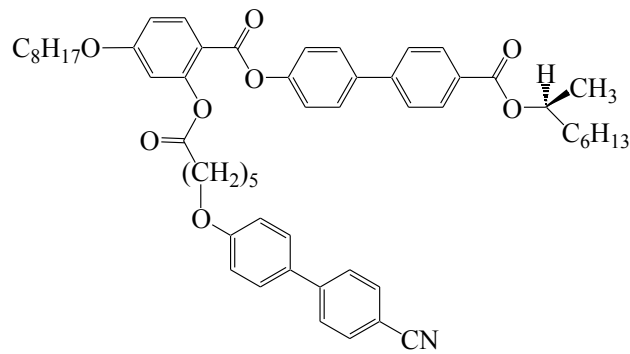
k は BPLC のねじれ弾性定数である。したがって、BP の応答時間を短くするには V_c 及び γ_1 を小さくし、ピッチ長を短くする必要がある。しかし、短いピッチ長は V_c を増加させるため T_{rise} と T_{decay} ではトレードオフが生じる。

ディスプレイの消費電力を低下させるために低い動作電圧(V_{on})は重要な要因である。動作電圧はデバイス構造及び材料の両方に影響される^[21]。

$$V_{on} = A/(K)^{1/2} \quad (6)$$

A はデバイス定数であり、 K は BPLC の Kerr 定数である。(6)式からわかる様に、Kerr 定数を大きくすることで動作電圧を小さくすることができる。BPLCD の動作電圧の低下においてデバイス構造は重要な役割を果たすため、セルの構造や駆動方式についての研究も行われている^[22-24]。

格子構造を有する cubic BP(BPI 及び BPII)のみならず、amorphous BP(BPIII)も電気光学スイッチングを示す。佐藤らは図 1.1 に示すような極性基を持つキラル T 型化合物において 8 K の温度幅で BPIII が発現し、ミリ秒オーダーのスイッチングを示したことを報告した^[25]。しかしながら、BPIII の発現温度は室温よりも高く、発現温度幅も十分ではなかった。



Iso 49 °C BPIII 41 °C N* -10 °C glass

図 1.1 T 型キラル化合物の構造及び相転移挙動

単体のみならず分子二軸性を有するアキラル T 型化合物とキラル化合物の二成分混合系における BPIII の発現及び電気光学特性についても報告されている^[26]。図 1.2 に示すような 40 wt% の T 型化合物及び 60 wt% のキラル化合物から成る混合物の相系列は Iso 33.2 °C BPIII 24.3 °C N* であり BPIII の温度幅は 8.9 K であった。また、立ち上がりの応答時間は 1.6 ms であった。BPLC を二重ねじれシリンドラー構造を安定化させる二軸性分子と、キラル化合物の二成分に分割することで室温を含む温度幅での BPIII が発現し、応答速度も速くなった。

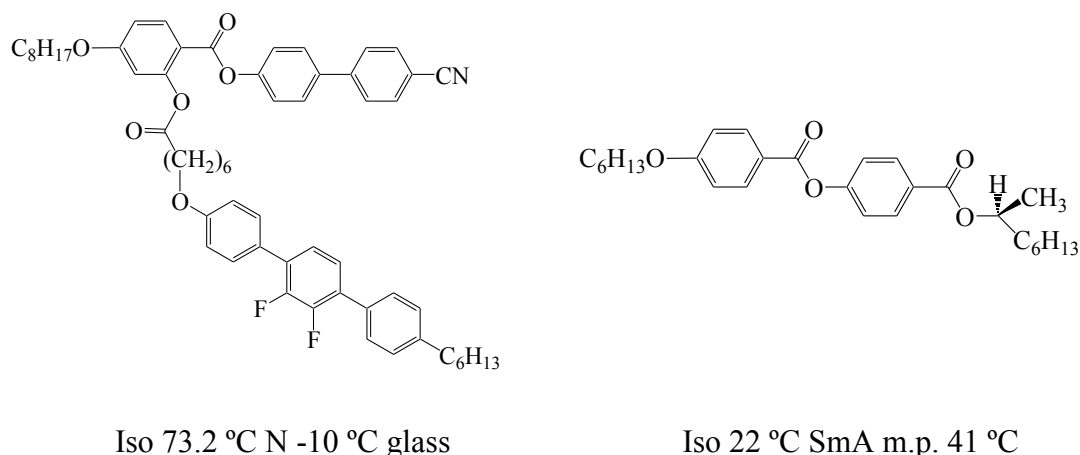


図 1.2 アキラル T 型化合物とキラル化合物の構造及び相転移挙動

また、並行して岩持らは図 1.3 に示すような、フレキシブルなスペーサーを導入したキラル T 型化合物を合成し、室温を含む約 30 K の広い温度幅で BPIII が発現したことを報告した^[27]。スペーサーを導入することで分子二軸性が高くなり BPIII の発現温度を拡大することに成功したが、応答時間が長くなり数 100 ms 程度となった。これは分子がより大きくなり系の粘性が高くなったためと考えられる。

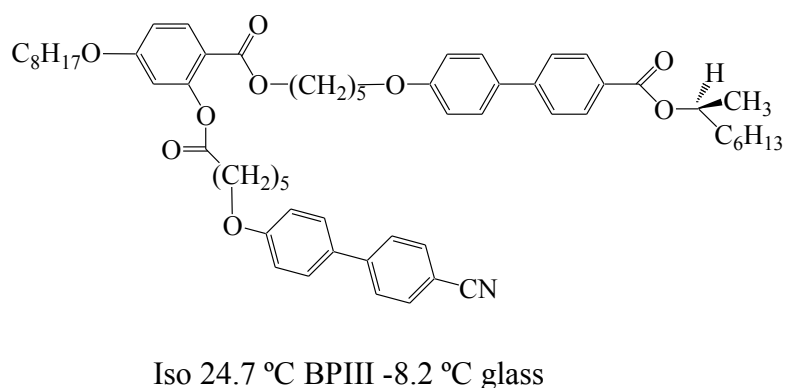


図 1.3 フレキシブル T 型キラル化合物の構造及び相転移挙動

T 型化合物の分子二軸性を高めることで BP の発現温度幅を拡大できるが、粘性の増加により応答速度が遅くなりディスプレイ材料として求められる電気光学特性を満たすことが出来ない。そこで本章では、BPIII がディスプレイ材料として有用な液晶相であることを確認するために、室温を含む温度幅での BPIII の発現及び高速電界応答を

目的とした。そのために、ディスプレイへの応用に必要な物性を満たすための一般的な棒状N材料(E7($\Delta\epsilon=13.8$ at 25 °C)), 材料の粘性に影響しない少量の添加で BPIII を安定化する分子二軸性を持つアキラル T 型化合物及び強いねじれ力を誘起するキラル化合物の三つの要素からなる BPIII 材料を設計し、アキラル T 型化合物が BP 材料の相転移挙動及び電気光学特性に与える影響を調べた。図 1.4 に BPLC 材料の設計指針を示す。

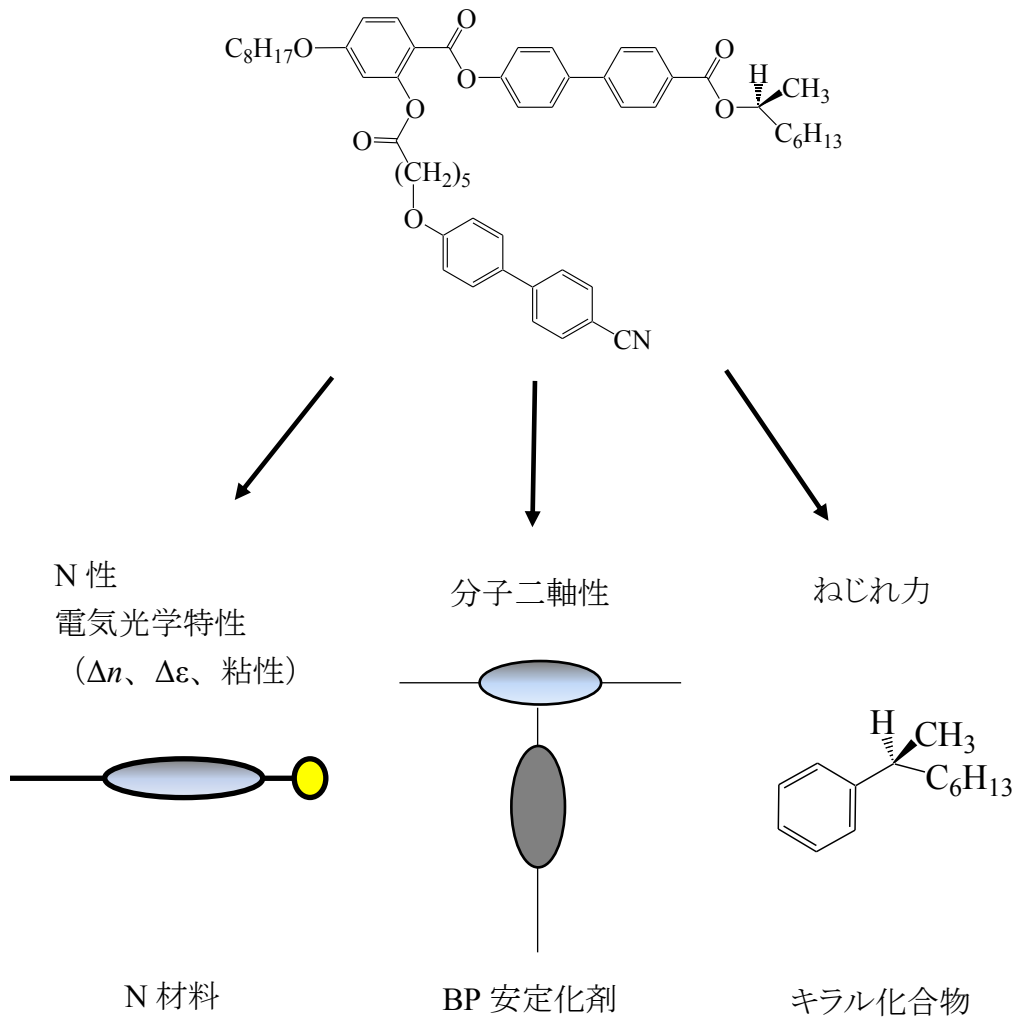


図 1.4 三成分 BPLC の設計指針

§1.2. 実験

1.2.1. 材料

合成に用いた原料及び溶媒は市販品を精製せずにそのまま用いた。
2-(4-Hydroxyphenyl)-5-heptylprimidine 及び
4-(4-hexylphenyl)-1-(4-hydroxyphenyl)-2,3-difluorobenzene はみどり化学(株)
より購入したものをを用いた。

1.2.1.1. 精製及び純度測定

最終目的物の精製はシリカゲル(63-210 μm)(KANTO CHEMICAL Co., INC.)を用いたカラムクロマトグラフィーとエタノールで再結晶を行った。化合物の検出は UV 検出($\lambda = 254, 365 \text{ nm}$)により行った。さらに、元素分析(EA 1110, CE Instruments ; (株)アコム)によって純度を確認した。

1.2.1.2. 機器分析

目的物の構造確認は IR スペクトル(BIO RAD FTS-30)と $^1\text{H-NMR}$ スペクトル(JEOL JNM-ECA500)により行った。 $^1\text{H-NMR}$ データでは以下の略記を用いる。

| | |
|----|-----------|
| s. | singlet |
| d. | doublet |
| t. | triplet |
| q. | quartet |
| m. | multiplet |

1.2.2. 合成

T型化合物 **T-I** の合成のスキームを図 1.5 に示す。

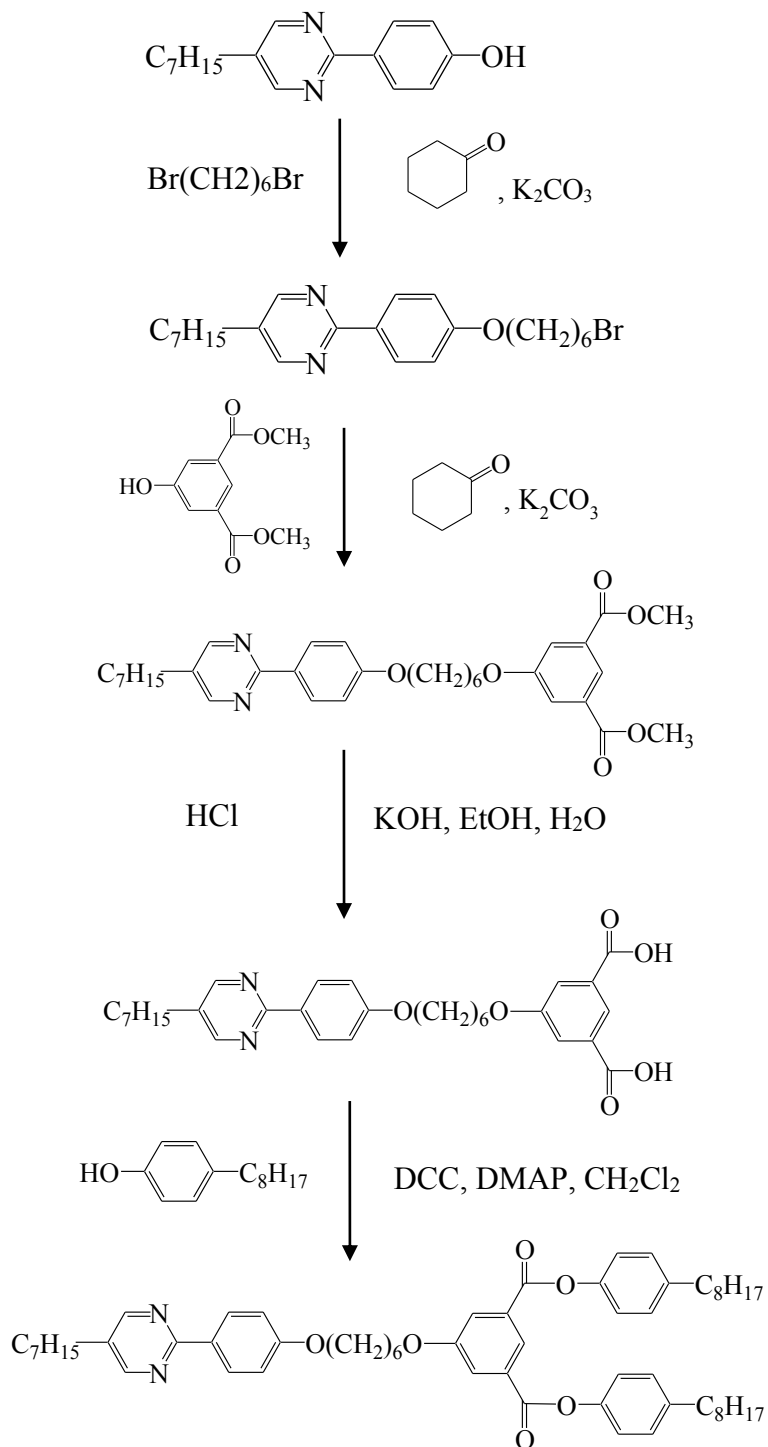


図 1.5 アキラル T 型化合物 **T-I** の合成スキーム

1.2.2.1. 2-[4-(6-Bromohexyloxyphenyl)]-5-heptylpyrimidine の合成

2-(4-Hydroxyphenyl)-5-heptylpyrimidine(2.3 g, 8.6 mmol)と1,6-Dibromohexane(2.7 g, 11.2 mmol)をシクロヘキサノン 20 ml に溶解し、炭酸カリウム(1.2 g, 8.6 mmol)を加えた後、70 °C で8時間攪拌した。反応液から固体をろ別し、ろ液を減圧濃縮後、トルエン:酢酸エチル(20:1)を展開溶媒としてカラムクロマトグラフィーにより精製し、白色固体を得た。得られた白色固体をヘキサンで再結晶し、目的物を得た。

Yield = 1.9 g (50.1 %)

1.2.2.2. Dimethyl 5-{6-[4-(5-heptylpyrimidin-2-yl)phenoxy]hexyloxy}benzene-1,3-dicarboxylate の合成

2-[4-(6-Bromohexyloxyphenyl)]-5-heptylpyrimidine(1.6 g, 3.8 mmol)と Dimethyl 5-hydroxyisophthalate (0.80 g, 3.8 mmol)をシクロヘキサノン 40 ml に溶解し、炭酸カリウム(0.53 g, 3.8 mmol)を加えた後、120 °C で6時間攪拌した。反応液から固体をろ別し、ろ液を減圧濃縮後、トルエン:酢酸エチル(10:1)を展開溶媒としたカラムクロマトグラフィーにより精製し白色固体を得た。得られた白色固体をヘキサンで再結晶しエタノールで洗浄し、目的物を得た。

Yield = 1.9 g (88.0 %)

1.2.2.3. 5-{6-[4-(5-Heptylpyrimidin-2-yl)phenoxy]hexyloxy}benzene-2,3-dicarboxylate の合成

Dimethyl

5-{6-[4-(5-heptylpyrimidin-2-yl)phenoxy]hexyloxy}benzene-1,3-dicarboxylate(1.6 g, 2.8 mmol)と水酸化カリウム(0.55 g, 9.8 mmol)をエタノール 30 ml と水 10 ml に溶解させ、4時間還流した。反応液を減圧濃縮後、水 20 ml と塩酸 4 ml を加え pH2 であることを確認した。その反応液から固体をろ別し、白色固体を得た。得られた白色固体をエタノール洗浄し、目的物を得た。

Yield = 1.5 g (96.8 %)

1.2.2.4.

1,3-Bis(4-octylphenyloxycarbonyl)-5-{6-[4-(5-heptylpyrimidin-2-yl)phenyloxy]hexyloxy}benzene(T-I)の合成

5-{6-[4-(5-Heptyl-pyrimidin-2-yl)phenyloxy]hexyloxy}isophthalic acid(0.5 g, 1.0 mmol)と 4 - Octylphenol(0.52 g, 2.5 mmol)をジクロロメタン 20 ml に溶解し、*N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide(DCC) (0.62 g, 3.0 mmol)、4-(*N,N'*-dimethylamino)pyridine(DMAP) (0.037 g, 0.30 mmol) を加えた後、室温で 20 時間攪拌した。反応液を濃縮し、析出してきた固体をろ別し、ろ液を減圧濃縮後、トルエン:酢酸エチル = 10:1 を展開溶媒としてカラムクロマトグラフィーにより精製し、白色固体を得た。得られた白色固体をエタノール洗浄し、目的物を得た。

Yield = 0.45 g (48.8 %)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) : δ_{H} /ppm : 8.59 (s, 1H, isophthalate 2-**H**), 8.57 (s, 2H, pyrimidine 4 and 6-**H**), 8.35 (d, 2H, arom *meta* to ether group, $J = 8.6$ Hz), 7.95 (s, 2H, isophthalate 4 and 6-**H**), 7.23 (d, 4H, arom *ortho* to ester group, $J = 8.6$ Hz), 7.13 (d, 4H, arom *meta* to ester group, $J = 8.1$ Hz), 6.98 (d, 2H, arom *ortho* to ether group, $J = 9.2$ Hz), 4.13 (t, 2H, $-\text{OCH}_2-$, $J = 6.6$ Hz), 4.06 (t, 2H, $-\text{OCH}_2-$, $J = 6.6$ Hz), 2.63 (t, 4H, Ar- CH_2- , $J = 7.7$ Hz), 2.58 (t, 2H, Ar- CH_2- , $J = 7.5$ Hz), 1.89 (qui, 4H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $J = 6.6$ Hz), 1.65-1.60 (m, 14H, aliphatic-**H**), 1.33-1.28 (m, 29H, aliphatic-**H**), 0.88 (t, 9H, $-\text{CH}_3$, $J = 6.9$ Hz). IR (KBr) cm^{-1} : 2924, 2853(C-H, str.), 1740 (C=O, str.), 1590(C=C, str.), 1236(C-O, str.) 1168. Elemental Analysis: Found: C, 77.76; H, 8.20; N, 3.13. Calc. for $\text{C}_{59}\text{H}_{78}\text{N}_2\text{O}_6$: C, 77.76; H, 8.63; N, 3.07.

T型化合物 **T-II** の合成のスキームを図 1.6 に示す。

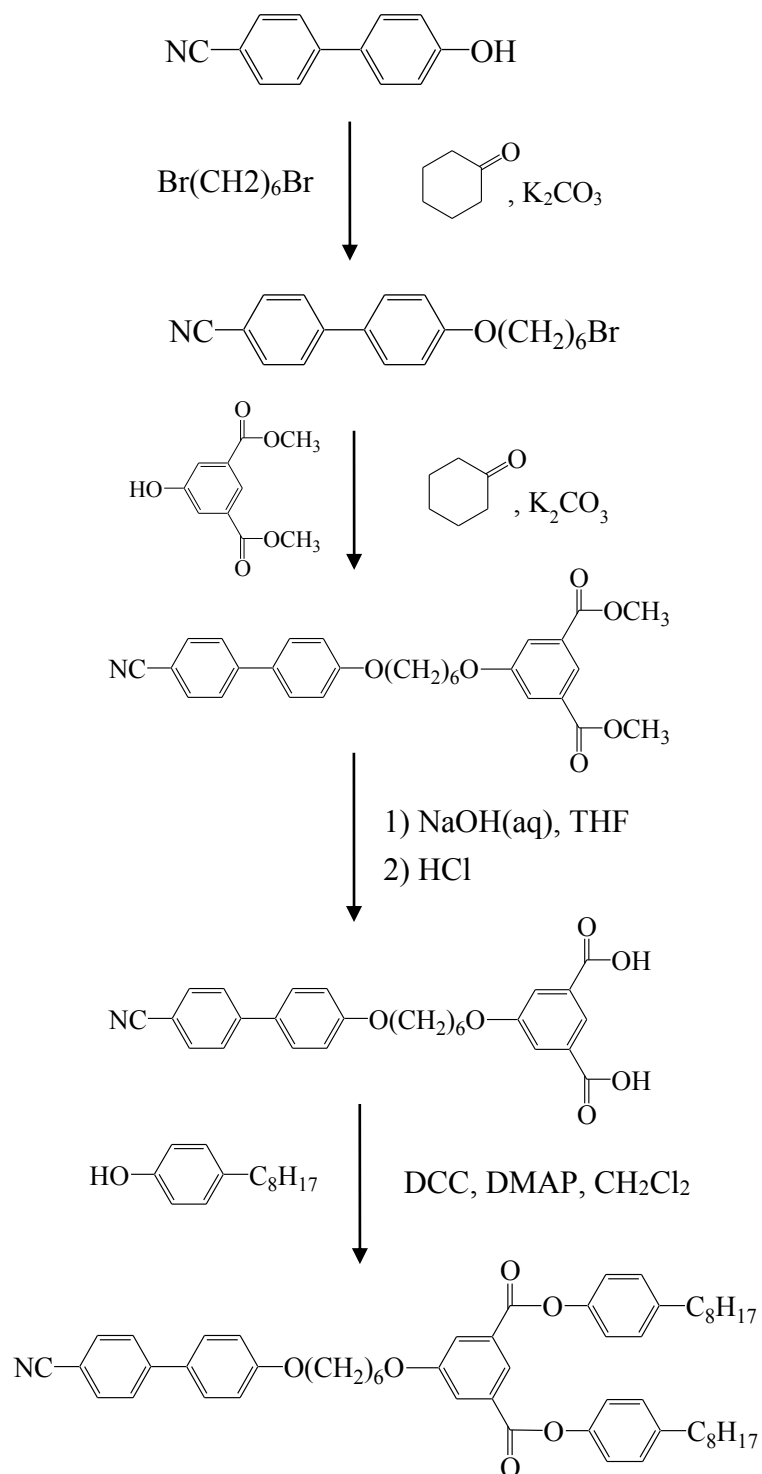


図 1.6 アキラル T 型化合物 **T-II** の合成スキーム

1.2.2.5. 4-Cyano-4'-(6-Bromohexyloxy)biphenyl の合成

4-Cyano-4'-hydroxybiphenyl (1.6 g, 8.2 mmol)と 1,6-Dibromohexane(3.0 g, 12 mmol)をシクロヘキサノン 20 ml に溶解し、炭酸カリウム(1.2 g, 8.7 mmol)を加えた後、90 °C で 4 時間攪拌した。反応液から固体をろ別し、ろ液を減圧濃縮後、ジクロロメタンを展開溶媒としてカラムクロマトグラフィーにより精製し、白色固体を得た。得られた白色固体をヘキサンで再結晶し目的物を得た。

Yield = 1.7 g (60.9 %)

1.2.2.6. **Dimethyl 5-{6-[4-(4-cyanophenyl)phenoxy]hexyloxy}benzene-1,3-dicarboxylate** の合成

4-Cyano-4'-(6-Bromohexyloxy)biphenyl (1.4 g, 3.9 mmol) と Dimethyl 5-hydroxyisophthalate (0.82 g, 3.9 mmol)をシクロヘキサノン 20 ml に溶解し、炭酸カリウム(0.6 g, 4 mmol)を加えた後、120 °C で 6 時間攪拌した。反応液から固体をろ別し、ろ液を減圧濃縮後、トルエン:酢酸エチル(10:1)を展開溶媒としてカラムクロマトグラフィーにより精製し白色固体を得た。得られた白色固体をエタノールで再結晶し、目的物を得た。

Yield = 1.3 g (70.4 %)

1.2.2.7. **5-{6-[4-(4-cyanophenyl)phenoxy]hexyloxy}benzene-1,3-dicarboxylate** の合成

Dimethyl 5-{6-[4-(4-cyanophenyl)phenoxy]hexyloxy}benzene-1,3-dicarboxylate (0.98 g, 2.0 mmol)を 10 ml の 3N の水酸化ナトリウム溶液に溶解した。この溶液に 10 mL の THF (tetrahydrofuran) 滴下し、系内を均一な懸濁溶液とした後、室温で 24 時間攪拌し、反応液を得た。希塩酸で反応液の pH を 7 に調節し、生成した沈殿物を濾別した。濾紙上の固体を水とジエチルエーテルで洗浄し、目的化合物を得た。

Yield = 0.6 g (70.4%)

1.2.2.8.

1,3-Bis(4-octylphenyloxycarbonyl)-5-{6-[4-(4-cyanophenyl)phenoxy]hexyloxy}benzene(T-II)の合成

5-{6-[4-(4-cyanophenyl)phenoxy]hexyloxy}benzene-1,3-dicarboxylate (0.37 g, 0.80 mmol)と 4-Octylphenol(0.41 g, 2.0 mmol)をジクロロメタン 20 ml に溶解し、*N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide(DCC) (0.49 g, 2.4 mmol)、4-(*N,N'*-dimethylamino)pyridine(DMAP) (0.029 g, 0.24 mmol)を加えた後、室温で 8 時間攪拌した。反応液を濃縮し、析出してきた固体をろ別し、ろ液を減圧濃縮後、トルエン:酢酸エチル = 10:1 を展開溶媒としてカラムクロマトグラフィーにより精製し、無色透明の液体を得た。

Yield = 0.26 mg (38.3 %)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) : δ_{H} /ppm : 8.59 (t, 1H, isophthalate 2-**H**, $J = 1.7$ Hz), 7.95 (d, 2H, isophthalate 4 and 6-**H**, $J = 1.7$ Hz), 7.68 (d, 2H, arom *meta* to CN, $J = 8.6$ Hz), 7.63 (d, 2H, arom *ortho* to CN, $J = 8.6$ Hz), 7.52 (d, 2H, arom *meta* to ether group, $J = 9.2$ Hz), 7.24 (d, 4H, arom *ortho* to ester group, $J = 8.6$ Hz), 7.13 (d, 4H, arom *meta* to ester group, $J = 8.1$ Hz), 7.00 (d, 2H, arom *ortho* to ether group, $J = 8.6$ Hz), 4.13 (t, 2H, $-\text{OCH}_2-$, $J = 6.3$ Hz), 4.04 (t, 2H, $-\text{OCH}_2-$, $J = 6.3$ Hz), 2.63 (t, 4H, Ar- CH_2- , $J = 7.5$ Hz), 1.90-1.86 (m, 4H, aliphatic-**H**), 1.66-1.60 (m, 8H, aliphatic-**H**), 1.32-1.27 (m, 20H, aliphatic-**H**), 0.89 (t, 6H, $-\text{CH}_3$, $J = 6.9$ Hz). IR (KBr) cm^{-1} : 2926, 2854(C-H, str.), 2225 ($\text{C}\equiv\text{N}$, str.), 1740(C=O, str.), 1603, 1506(C=C, str.), 1215(C-O, str.). Elemental Analysis: Found: C, 78.44; H, 7.23; N, 1.59. Calc. for $\text{C}_{55}\text{H}_{65}\text{NO}_6$: C, 79.01; H, 7.84; N, 1.68.

T型化合物 **T-III** の合成のスキームを図 1.7 に示す。

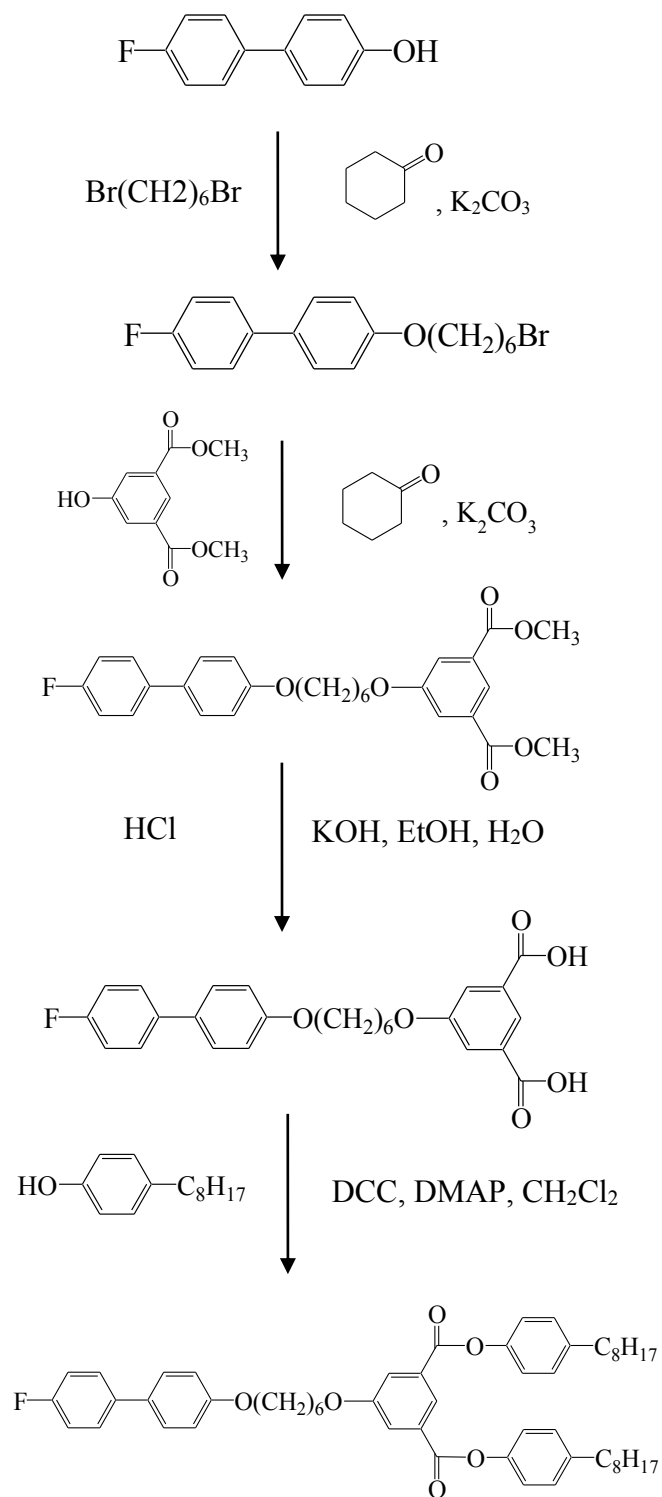


図 1.7 アキラル T 型化合物 **T-III** の合成スキーム

1.2.2.9. 4-Fluoro-4'-(6-bromohexyloxy)biphenyl の合成

4-(4-fluorophenyl)phenol (0.75 g, 4.0 mmol)と 1,6-Dibromohexane(1.5 g, 6.2 mmol)をシクロヘキサノン 20 ml に溶解し、炭酸カリウム(0.55 g, 4.0 mmol)を加えた後、90 °C で 4 時間攪拌した。反応液から固体をろ別し、ろ液を減圧濃縮後、トルエン：ヘキサン(3：2)を展開溶媒としてカラムクロマトグラフィーにより精製し、白色固体を得た。得られた白色固体をヘキサンで再結晶し、目的物を得た。

Yield = 1.0 g (70.8 %)

1.2.2.10.

Dimethyl

5-{6-[4-(4-fluorophenyl)phenyloxy]hexyloxy}benzene-1,3-dicarboxylate の合成

4-Fluoro-4'-(6-Bromohexyloxy)biphenyl (0.70 g, 2.0 mmol) と Dimethyl 5-hydroxyisophthalate (0.42 g, 2.0 mmol)をシクロヘキサノン 20 ml に溶解し、炭酸カリウム(0.3 g, 2 mmol)を加えた後、120 °C で 6 時間攪拌した。反応液から固体をろ別し、ろ液を減圧濃縮後、トルエン：酢酸エチル(10：1)を展開溶媒としてカラムクロマトグラフィーにより精製し白色固体を得た。得られた白色固体をエタノールで再結晶し、目的物を得た。

Yield = 0.37 g (38.2 %)

1.2.2.11. 5-{6-[4-(4-Fluorophenyl)phenyloxy]hexyloxy}benzene-1,3-dicarboxylate の合成

Dimethyl 5-{6-[4-(4-fluorophenyl)phenyloxy]hexyloxy}benzene-1,3-dicarboxylate (0.24 g, 0.50 mmol)と水酸化カリウム(0.10 g, 1.8 mmol)をエタノール 30 ml と水 10 ml に溶解させ、4 時間還流した。減圧濃縮後、水 20 ml と塩酸を加え pH2 であることを確認した。その反応液から固体をろ別し、白色固体を得た。得られた白色固体をエタノール洗浄し、目的物を得た。

Yield = 0.14 g (63.0 %)

1.2.2.12.

1,3-Bis(4-octylphenyloxycarbonyl)-5-{6-[4-(4-fluorophenyl)phenyloxy]hexyloxy}benzene(T-III)の合成

5-{6-[4-(4-Fluorophenyl)phenyloxy]hexyloxy}benzene-1,3-dicarboxylate (0.24 g, 0.50 mmol)と 4 - Octylphenol(0.20 g, 1.0 mmol)をジクロロメタン 20 ml に溶解し、*N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide(DCC) (0.20 g, 1.0 mmol)、4-(*N,N'*-dimethylamino)pyridine(DMAP) (0.012 g, 0.10 mmol)を加えた後、室温で 20 時間攪拌した。反応液を濃縮し、析出してきた固体をろ別し、ろ液を減圧濃縮後、トルエン：酢酸エチル = 10 : 1 を展開溶媒としてカラムクロマトグラフィーにより精製し、白色固体を得た。得られた白色固体をエタノール洗浄し目的物を得た。

Yield = 0.11 g (48.8 %)

¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃) : δ_H/ppm : 8.57 (t, 1H, isophthalate 2-**H**, *J* = 1.7 Hz), 7.94 (d, 1H, isophthalate 4 and 6-**H**, *J* = 1.7 Hz), 7.48 (d, 1H, arom *meta* to F, *J* = 8.6 Hz), 7.47 (d, 1H, arom *meta* to F, *J* = 9.2 Hz), 7.44 (d, 2H, arom *meta* to ether Ar-**H**, *J* = 8.6 Hz), 7.22 (d, 4H, arom *ortho* to ester, *J* = 8.6 Hz), 7.11 (d, 4H, arom *meta* to ester, *J* = 8.6 Hz), 7.09 (d, 1H, arom *ortho* to F, *J* = 8.6 Hz), 7.07 (d, 1H, arom *ortho* to F, *J* = 9.2 Hz), 6.95 (d, 2H, arom *ortho* to ether, *J* = 8.6 Hz), 4.12 (t, 2H, -OCH₂-, *J* = 6.3 Hz), 4.02 (t, 2H, -OCH₂-, *J* = 6.3 Hz), 2.62 (t, 4H, Ar-CH₂-, *J* = 7.5 Hz), 1.89-1.85 (m, 4H, aliphatic-**H**), 1.63-1.59 (m, 8H, aliphatic-**H**), 1.32-1.27 (m, 20H, aliphatic-**H**), 0.89 (t, 6H, -CH₃, *J* = 6.9 Hz). IR (KBr) ν_{cm}⁻¹ : 2923, 2850(C-H, str.), 1741(C=O, str.), 1596, 1500(C=C, str.), 1231(C-F, str.). Elemental Analysis: Found: C, 78.44; H, 7.23; N, 1.59. Calc. for C₅₅H₆₅NO₆: C, 79.01; H, 7.84; N, 1.68.

1.2.3. 物性測定

1.2.3.1. 相転移挙動の測定

化合物の転移温度は温度コントロールユニット(Japan High Tech : LK-600PM)を付設した偏光顕微鏡(Olympus : BX51)を用いて行った。加熱及び冷却温度は $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ とした。また、転移温度と転移における熱量変化は示差走査熱量計(Seiko Instruments Inc.: DSC6200)を用いた。その際、アルミニウムパンに封入し、昇降温速度 $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で測定した。

1.2.3.2. ブルー相の電気光学効果の測定

ブルー相の電気光学効果の測定は、EHC より購入したセル厚 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、電極幅 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、電極間距離 $10\text{ }\mu\text{m}$ の無配向 IPS cell を使用した。このセルに液晶化合物を注入し、電極方向に対してクロスニコル偏光子から $\pm 45^{\circ}$ 傾けた状態で設置し、任意波形発生装置(東陽テクニカ BIOMATION 2202A)によって出力した交流電圧を高速アンプ(東陽テクニカ FLC Electronics FI0A)で 20 倍に増幅して印加した。電圧印加による透過光量の変化をフォトマル (Hamamatsu Photonics C665)によって検出し、オシロスコープ (Textronix 1012B)で応答波形を調べた。図 1.8 に測定系の概念図を示す。透過率はオシロスコープで検出された電圧から求めた。図 1.9 にオシロスコープに検出される波形の模式図を示す。空セルをステージに設置し、透過光が対物レンズに導かれている状態をベースラインとして、光路を切り換えて透過光をフォトマルに導き、クロスニコル状態で検出された電圧を ΔV_{T0} 、パラレルニコル状態で検出された電圧を ΔV_{T100} とし、試料を充填したセルにおいて透過光量に対応する電圧を V とすると透過率は(1)式のように記述される。

$$\text{透過率} = \left(\frac{V - \Delta V_{T0}}{\Delta V_{T100} - \Delta V_{T0}} \right) \times 100 \quad (1)$$

応答時間の測定は、電圧印加前の透過率と電圧印加時の飽和状態の透過率から規格化し、その相対透過率変化が 0 から 90 % のものを τ_{on} 、100 から 10 % のものを τ_{off} とした。(ノーマリーブブラックモード、図 1.10)。

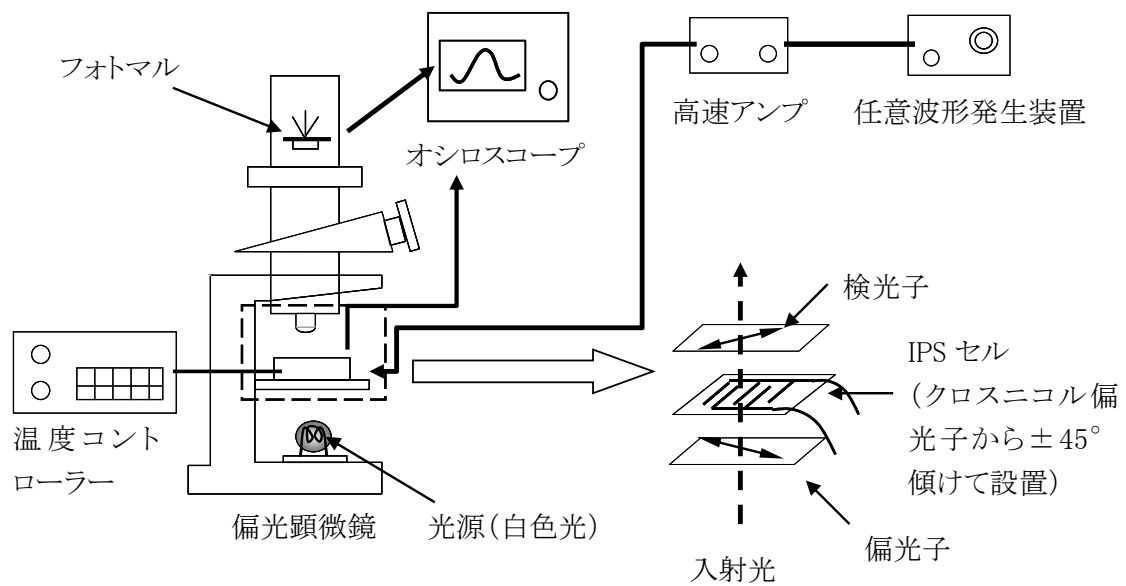


図 1.8 測定系の模式図

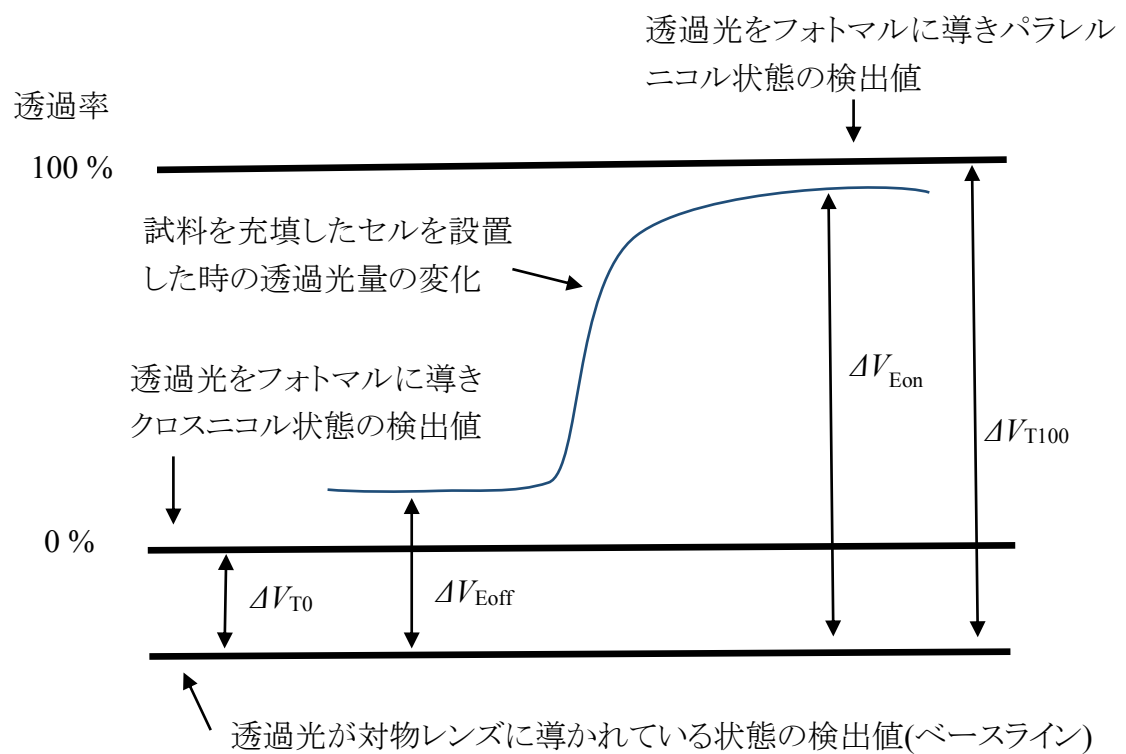


図 1.9 オシロスコープに検出される波形の模式図

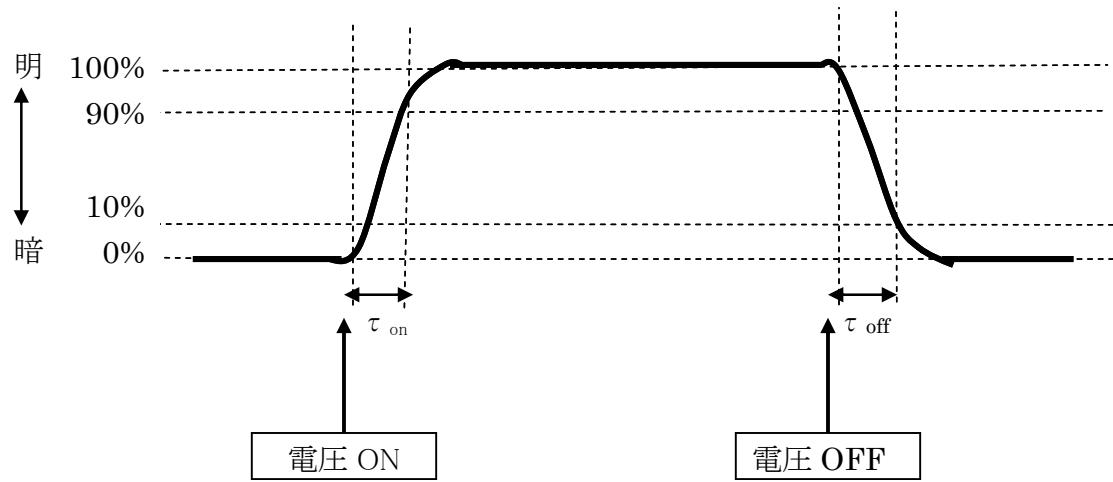


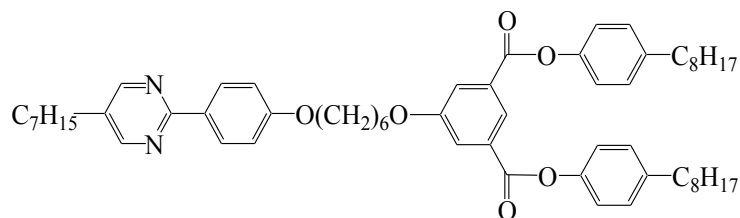
図 1.10 応答時間測定時の透過光量—時間の関係図

§1.3. 結果と考察

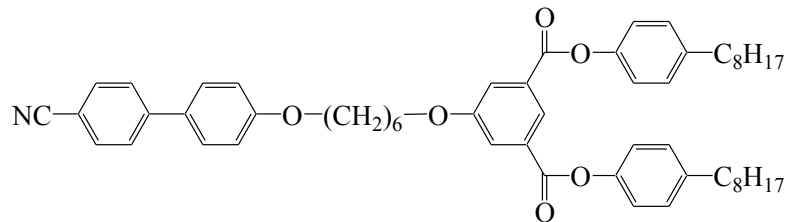
1.3.1. 物性

1.3.1.1. 単体の相転移挙動

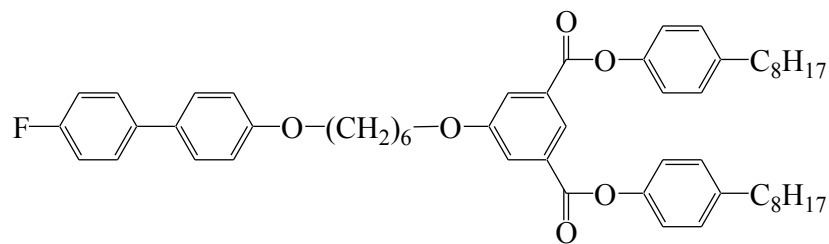
合成したアキラル T 型化合物の分子構造及び相転移温度を図 1.11 に示す。いずれの化合物も液晶性を示さなかった。**T-I** 及び **T-III** は室温にて結晶化したが、**T-II** は一か月経過後も無色透明な粘性液体のままで結晶化しなかった。**T-II** 及び **T-III** における DSC チャートをそれぞれ図 1.12 と図 1.13 に示す。



T-I Iso -24.8 °C glass m.p. = 62 °C



T-II Iso - 18.7 °C glass



T-III Iso -28 °C glass m.p. = 52.5 °C

図 1.11 T型アキラル化合物の構造及び相転移挙動

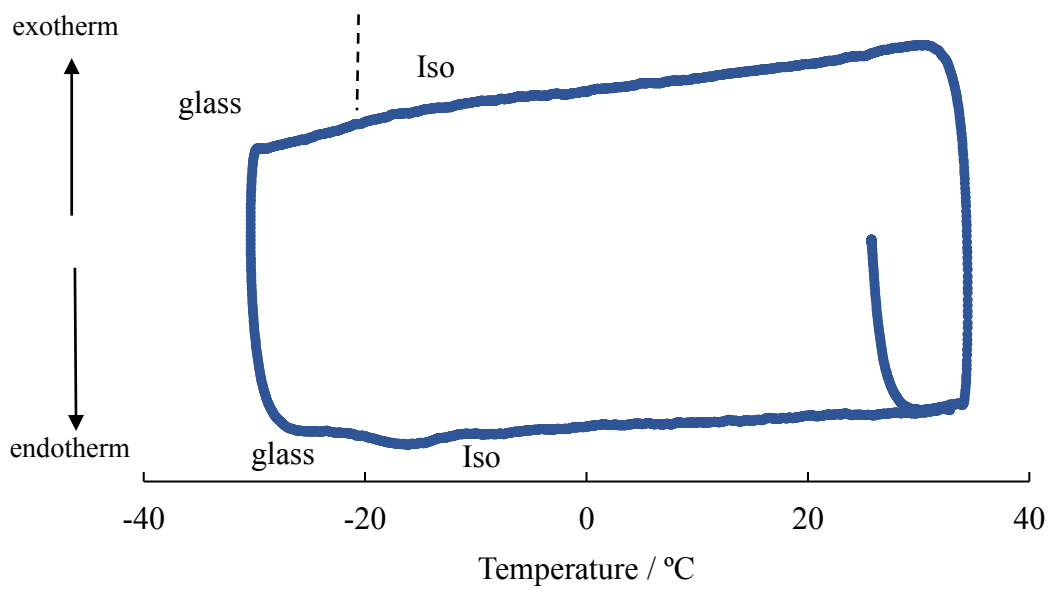


図 1.12 T-II の DSC チャート

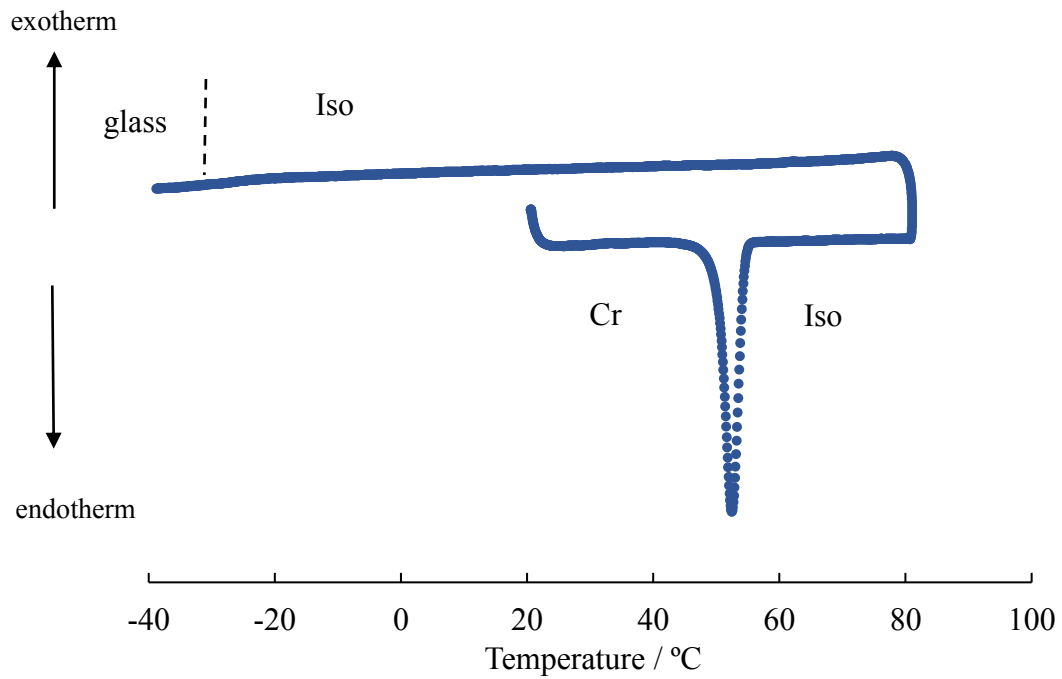


図 1.13 T-III の DSC チャート

1.3.2. T 型化合物添加による相転移挙動への影響

液晶材料の応答時間を短くするためには粘性が低く、誘電率異方性が大きな材料を用いる必要がある。そのため、BPIII の室温における高速電界応答に向けて、粘性の低い棒状化合物から成り、正の誘電率異方性をもち室温を含む広い温度幅でネマチック相を発現する液晶組成物である E7 を用いた。図 1.14 に E7 に含まれている化合物の構造、それらの化合物の E7 における組成比と E7 の相転移温度を示す。E7 はそれぞれの化合物を図に示す重量比で調整して作製した。また、BP は系のキラリティーが高い場合に発現する。少量の添加量で BP の二重ねじれ構造を誘起させるために、強いらせん誘起力をもつキラル化合物 (**ISO-(6OBA)₂**) を用いた。図 1.15 に **ISO-(6OBA)₂** の構造と相転移温度を示す。T 型化合物の添加効果を検討するために、80.7 wt% の E7、4.3 wt% の T 型化合物 (**T-I**, **T-II**, **T-III**) 及び 15 wt% のキラル化合物 (**ISO-(6OBA)₂**) から成るキラル混合物を作製し相転移挙動の観察を行った。図 1.16 に **T-I** を添加した混合物において観察された偏光顕微鏡写真を示す。

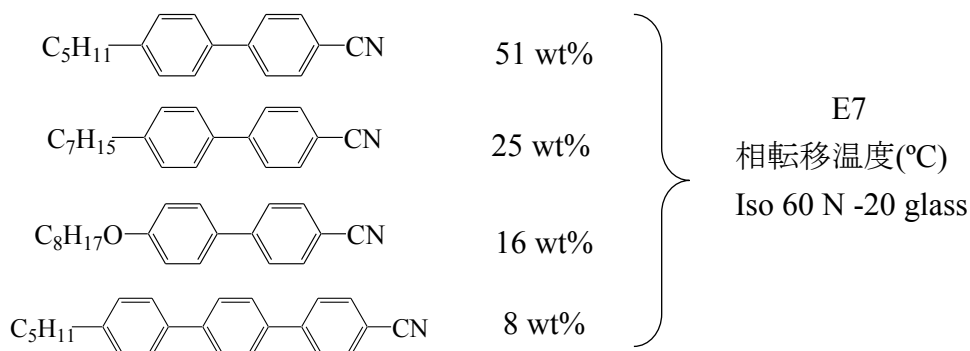
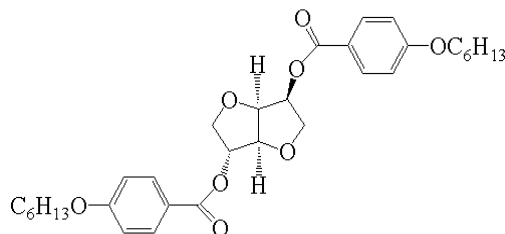
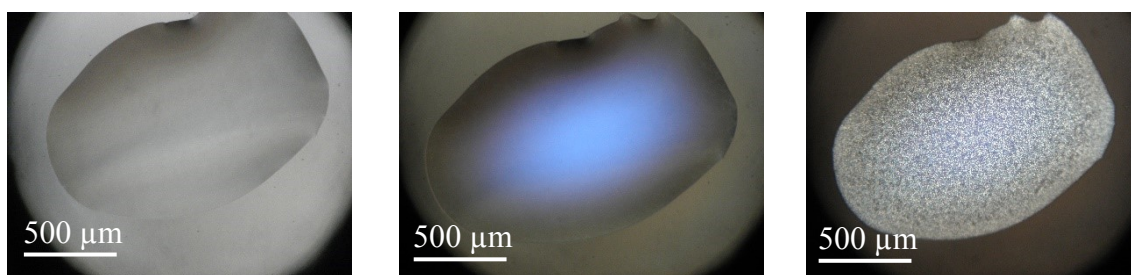


図 1.14 E7 を構成する化合物の構造とそれらの E7 における組成比と E7 の相転移温度



ISO-(6OBA)₂ Iso 42 °C Cr m.p. = 89.5

図 1.15 キラル化合物 **ISO-(6OBA)₂** の構造と相転移温度



Iso (40 °C)

BPIII (35 °C)

N* (27 °C)

図 1.16 E7(80.7 wt%)、**T-I**(4.3 wt%)及び **ISO-(6OBA)₂**(15.0 wt%)から成る混合物をスライドガラスにてカバーガラスをかけずに観察したテクスチャーの偏光顕微鏡写真

相転移の観察は試料にカバーガラスをかけずに行った。等方性液体から $0.2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で冷却すると $37.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ から BPIII に特有の青い fog 状のテクスチャーが観察された。さらに冷却すると、フォーカルコニックテクスチャーが発現し N*への相転移が観察された。その後、 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで冷却したが相転移は観察されず N*のままだった。表 1.1 に作製したキラル混合物の相転移挙動を示す。

表 1.1 各キラル混合物の相転移挙動 (°C)

| Chiral mixture (wt%) | Iso | BPIII | N* | BPIII range (K) |
|---|--------|--------|----|-----------------|
| E7(85)/ ISO-(6OBA)₂ (15) | • 39.4 | • 33.9 | • | 5.5 |
| E7(80.4)/ T-I (4.3)/ ISO-(6OBA)₂ (15) | • 37.8 | • 29.7 | • | 8.1 |
| E7(80.4)/ T-II (4.3)/ ISO-(6OBA)₂ (15) | • 37.7 | • 33.9 | • | 7.3 |
| E7(80.4)/ T-III (4.3)/ ISO-(6OBA)₂ (15) | • 37.5 | • 29.1 | • | 8.4 |

全ての試料において BPIII が発現した。ホスト液晶が E7 のみの試料では、BPIII の発現温度幅は 5.5 K であったが、T 型化合物 **T-I**、**T-II** 及び **T-III** を添加することで BPIII の発現温度幅が拡大され、それぞれの BPIII 温度幅は 8.1、7.3 及び 8.4 K であった。

田中らは U 型化合物の二軸性パラメーターと BP の温度幅の相関に着目し、二軸性パラメーターがより大きな化合物が広い温度幅で BP を発現することを報告している^[12]。図 1.17 に MOPAC-6/PM3 から求めたそれぞれの T 型化合物の構造と、分子長軸及び分子短軸から平行な方向から見た時の分子の長さとの比 (L/D_{small}) 及び分子長軸

から垂直で分子短軸から平行な方向から見た場合の長さとの比(L/D_{large})を示す。

T-I、**T-II** 及び **T-III** の二軸性パラメーター($(L/D_{\text{large}})/(L/D_{\text{small}})$)を求めると、それぞれ 4.58、3.90 及び 5.40 となった。T 型化合物の二軸性パラメーターとキラル混合物の **BPIII** 温度幅の相関を図 1.18 に示す。図からわかる様に二軸性パラメーターが大きいもの程、**BPIII** の温度幅を拡げた。

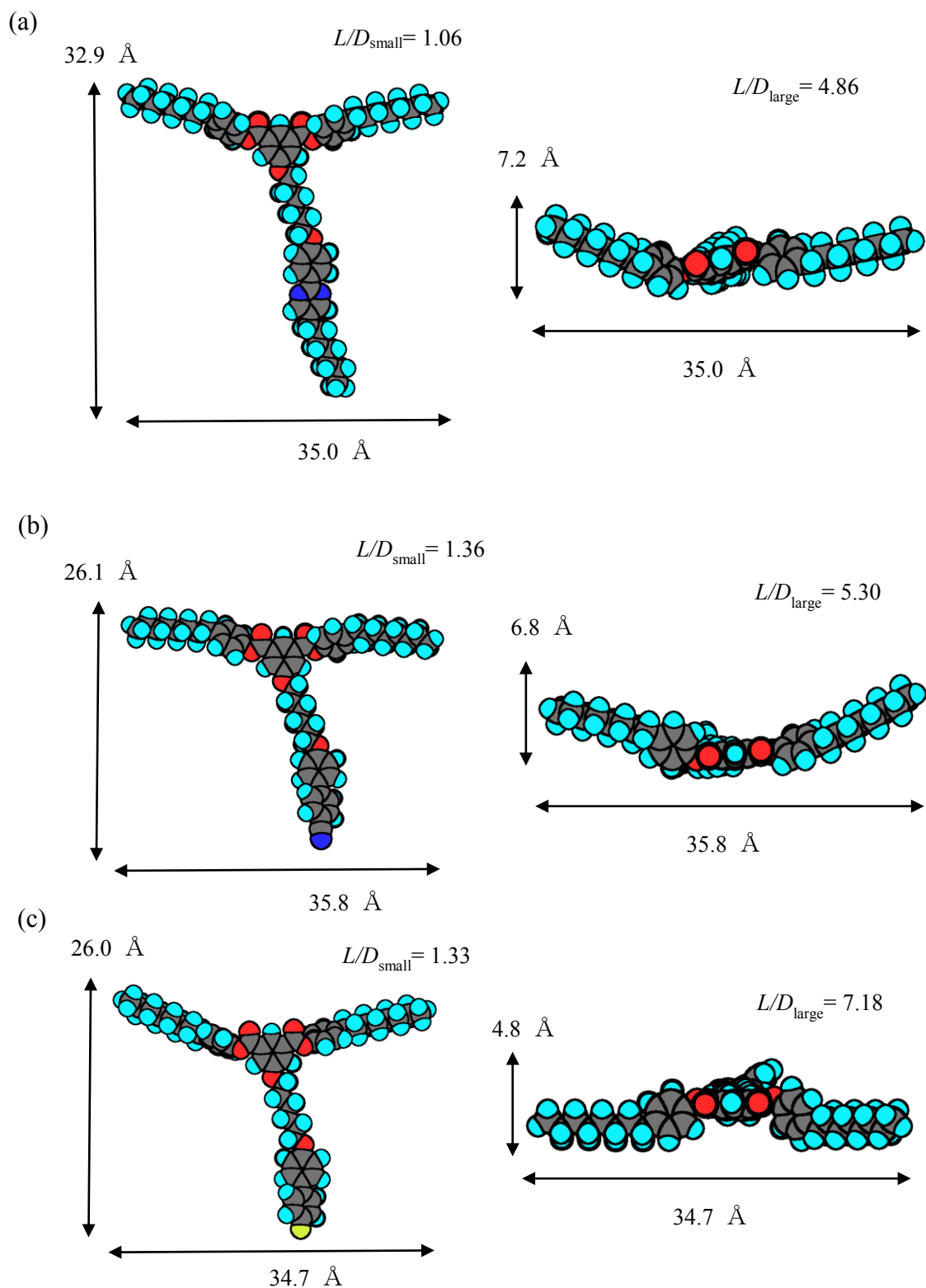


図 1.17 T 型アキラル化合物 **T-I**(a)、**T-II**(b)及び **T-III**(c)の MOPAC モデルと分子長軸及び分子短軸から垂直な面の L/D_{small} と分子長軸に垂直で分子短軸に平行な面の L/D_{large}

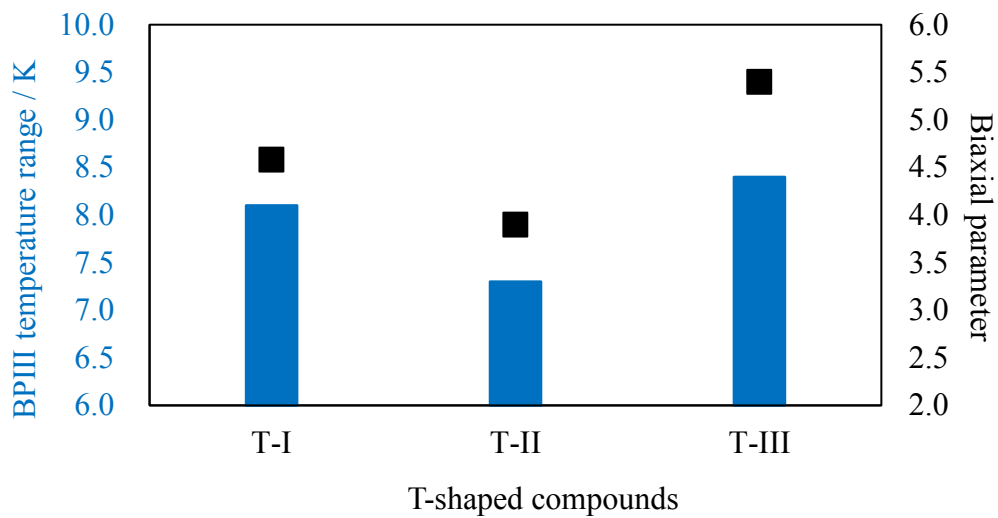


図 1.18 T 型アキラル化合物 **T-I**、**T-II** 及び **T-III** を添加したキラル混合物の BPIII 発現温度幅と T 型化合物の二軸性パラメーターの相関

次に、キラル化合物の添加量を 15 wt%とし、ホスト液晶において E7 と T 型化合物の組成比を変更した試料を作製した。**T-I**、**T-II** および **T-III** の相図を図 1.19、1.20 及び 1.21 に示す。

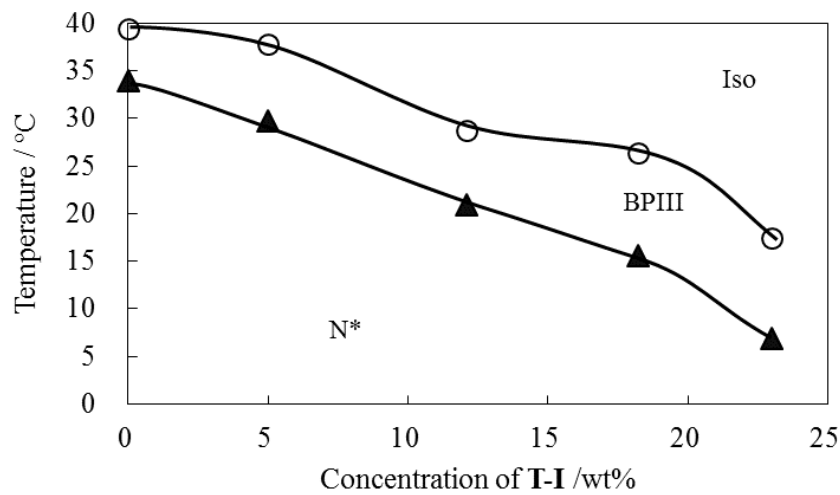


図 1.19 E7 [(85- X) wt%]、**T-I** (X wt%)及び **ISO-(6OBA)₂** (15 wt%)から成るキラル混合物の相転移挙動

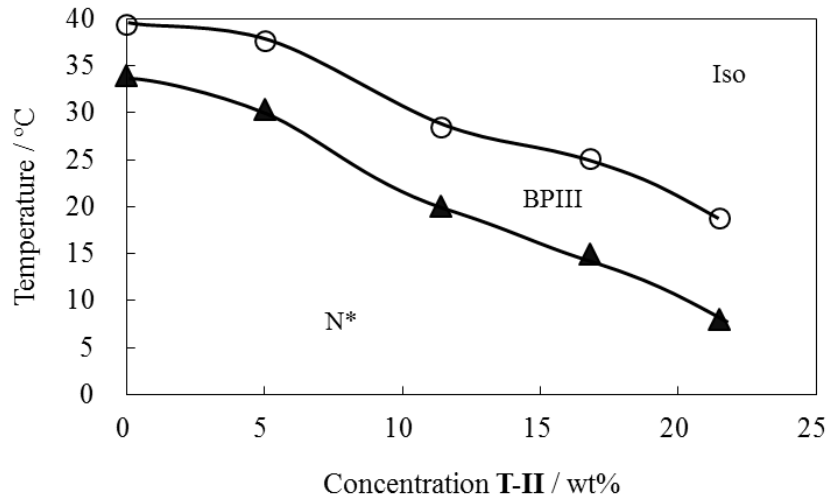


図 1.20 E7 [(85- X) wt%], **T-II** (X wt%)及び **ISO-(6OBA)₂** (15 wt%)から成るキラル混合物の相転移挙動

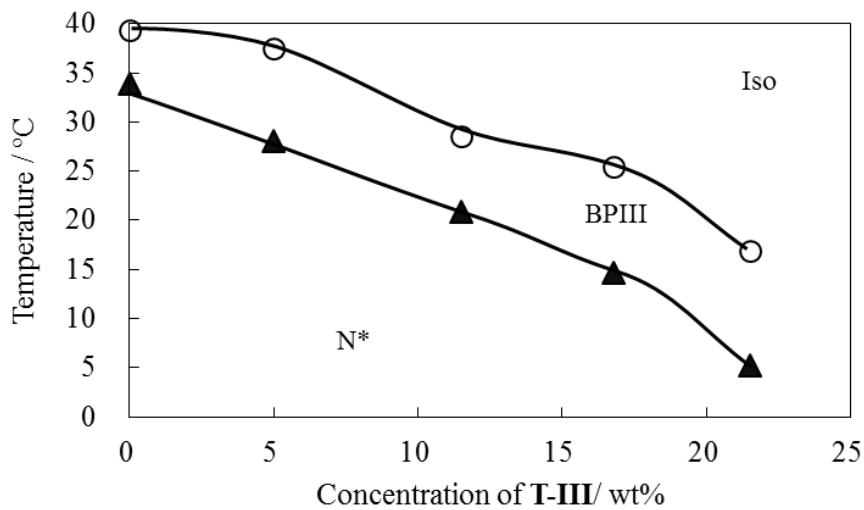


図 1.21 E7 [(85- X) wt%], **T-III** (X wt%)及び **ISO-(6OBA)₂** (15 wt%)から成るキラル混合物の相転移挙動

いずれの試料においても T 型化合物の添加量が大きくなるにつれて、**BPIII** 及び **N***の発現温度が低下したが、**N***相がより不安定化したため **BPIII** の温度幅は拡大した。また、**T-I**、**T-II** 及び **T-III** をそれぞれ 12.1 wt%、11.4 wt%及び 11.4 wt%添加した混合物は室温を含む温度幅で **BPIII** を発現した。

1.3.3. BPIII の電気光学特性の測定

1.3.3.1. 透過率の電界強度依存性

E7/T 型化合物 / ISO-(6OBA)₂ から成るキラル混合物を IPS セルに充填し、そのセルをクロスニコルに対して電界方向が 45° 傾くように設置し、交流電圧を印加して透過率の変化を測定した。透過率は測定したキラル混合物は室温を含む温度幅で BPIII が発現しているものを用いた。それらの混合物の組成比及び相転移温度を表 1.2 に示す。それぞれの混合物が発現した BPIII の 26 °C における透過率の変化を図 1.22、1.23 および 1.24 に示す。

表 1.2 電気光学特性を測定したキラル混合物の組成比及び相転移挙動 (°C)

| Chiral mixtures (wt%) | Iso | BPIII | N* |
|---|--------|--------|----|
| E7(72.9) / T-I(12.1) / ISO-(6OBA) ₂ (15) | • 28.7 | • 20.9 | • |
| E7(73.6) / T-II(11.4) / ISO-(6OBA) ₂ (15) | • 28.5 | • 20.1 | • |
| E7(73.6) / T-III(11.4) / ISO-(6OBA) ₂ (15) | • 28.6 | • 20.8 | • |

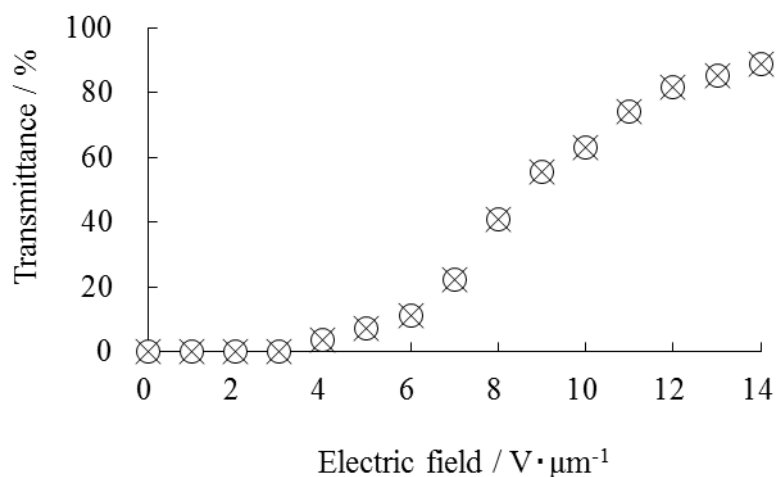


図 1.22 E7(72.9) / T-I(12.1) / ISO-(6OBA)₂ (15)混合物が発現する BPIII における印加電界-透過率曲線 (26 °C、60 Hz、○:電圧上昇過程、×:電圧降下過程)

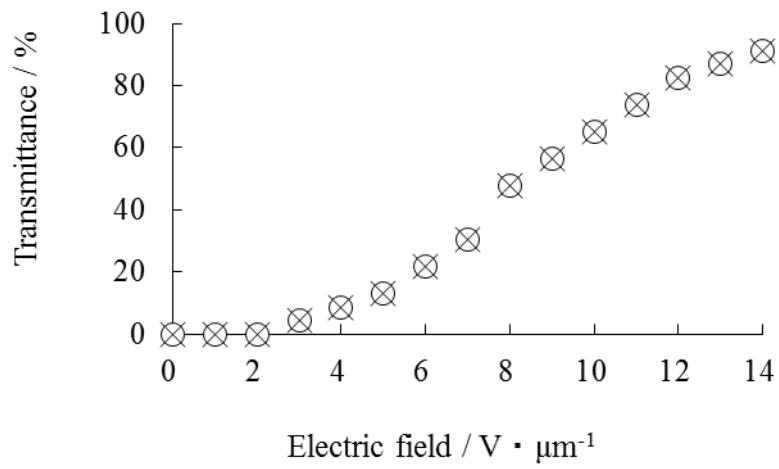


図 1.23 E7(73.6) / T-II(11.4) / ISO-(6OBA)₂ (15)混合物が発現する BPIII における印加電界-透過率曲線 (26 °C、60 Hz、○:電圧上昇過程、×:電圧降下過程)

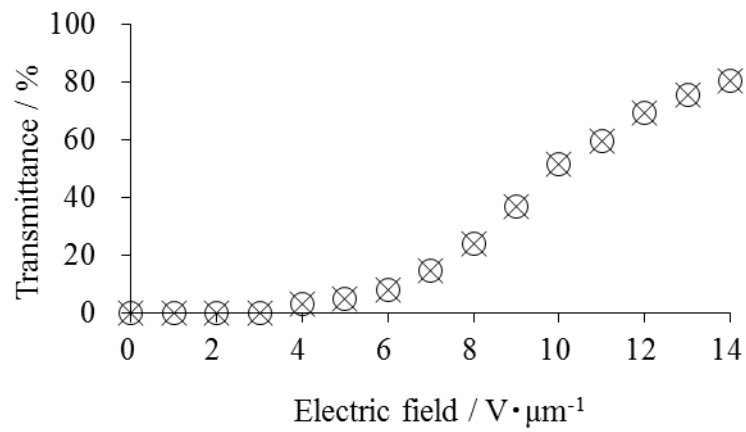


図 1.24 E7(73.6) / T-III(11.4) / ISO-(6OBA)₂ (15)混合物が発現する BPIII における印加電界-透過率曲線 (26 °C、60 Hz、○:電圧上昇過程、×:電圧降下過程)

T-I を添加したキラル混合物を IPS セルに充填し透過率の電界強度依存性を 2.2.2 に記載した方法で求めた。空セルの ΔV_{T0} は 3.14 V、 ΔV_{T100} は 58.42 V であった。キラル混合物を充填し、発現した **BPIII** における電界無印加時の透過光量 ΔV_{Eoff} は 3.14 V であり、空セルと同じ暗状態が観察された。**T-II** 及び **T-III** を添加したキラル混合物においても同様に電界無印加時は空セルと同じ暗状態が得られた。**BPIII** に電界を印加すると、電界強度が大きくなるにつれて透過率が上昇した。**T-I** を添加したキラル混合物に $14 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ の電界強度を印加すると透過率は最大となった。 ΔV_{Eon} は 52.28 V であり透過率は 88.89 % であった。少なくともコントラスト比は 88 以上と推定される。**T-II** 及び **T-III** を添加したキラル混合物においても $14 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ の電界強度で透過率が最大となり、それぞれ 91.30 及び 80.18 % であった。また、全てのキラル混合物において電界昇降過程における透過率のヒステリシスは観察されなかった。

1.3.3.2. T 型化合物が応答時間に及ぼす影響

T 型化合物が立ち上がり及び立下りの応答時間への影響を調べた。ホスト液晶に E7、E7/**T-I**、E7/**T-II** 及び E7/**T-III** を用いたキラル混合物に $14 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ の電界印加して応答時間を測定した。結果を表 1.3 にまとめる。ホスト液晶が E7 のみの混合物は室温近傍では **BPIII** を発現しなかったため、Iso-**BPIII** 転移温度から 2 K 下の $37 \text{ }^\circ\text{C}$ で測定を行った。

表 1.3 キラル混合物が示した立ち上がり及び立下りの応答時間($14 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ 、60 Hz)

| Chiral mixtures (wt%) | Measurement temperature / $^\circ\text{C}$ | Response time / ms | |
|---|--|--------------------|---------------------|
| | | τ_{on} | τ_{off} |
| E7 / ISO-(6OBA)₂ (85 / 15) | 37 | 0.8 | 1.0 |
| E7 / T-I / ISO-(6OBA)₂ (72.9 / 12.1 / 15) | 26 | 0.4 | 0.8 |
| E7 / T-II / ISO-(6OBA)₂ (73.6 / 11.4 / 15) | 26 | 0.3 | 0.8 |
| E7 / T-III / ISO-(6OBA)₂ (73.6 / 11.4 / 15) | 26 | 0.9 | 1.0 |

ホスト液晶が E7 のみのキラル混合物の $37 \text{ }^\circ\text{C}$ での τ_{off} と比較して、**T-I** 及び **T-II** を添加した混合物より低温の $26 \text{ }^\circ\text{C}$ にも関わらず、短い応答時間を示した。一方、**T-III** を添加した混合物は E7 のみの場合と同じであった。ここで T 型化合物添加による応答

時間について議論する。E7、E7/**T-I**、E7/**T-II** 及び E7/**T-III** の 25 °C における誘電率異方性はそれぞれ 13.8、12.0、12.3 及び 12.3 であり、T 型化合物を添加することで $\Delta\epsilon$ は小さくなった。また、E7 は棒状のシアノビフェニル、シアノターフェニル単量体の混合物であるため、一般的に T 型化合物のように分子量の大きな化合物を添加することで系の回転粘性の増大が考えられる。そのため(3)及び(4)式より、ねじり力が大きくなり E_c が増加したことが寄与していると考えている。

$$T_{\text{rise}} = T_{\text{decay}} / \{(V/V_c)^2 - 1\} \quad (3)$$

$$T_{\text{decay}} = \gamma_1 / (E_c^2 \epsilon_0 \Delta\epsilon) \quad (4)$$

次に、 τ_{on} について、ホスト液晶が E7 のみのキラル混合物よりも **T-I** 及び **T-II** を添加した混合物は顕著に応答時間が短くなり、**T-III** を添加した混合物は同程度であった。 τ_{on} を短くするためにはらせんピッチを長くして V_c を小さくする必要がある。しかし、T 型化合物を添加することで E_c が大きくなり τ_{off} が短くなったと考えられるため、 V_c も同様に大きくなると考えられる。BPIII のスイッチングメカニズムは電界により二重ねじれシリンダーのらせんを解消し、N 相に転移する電界誘起相転移であると考えられている。ここで **T-I**、**T-II** 及び **T-III** の排除体積を図 1.16 に示す分子長から求めた。それぞれの体積は 8291 Å³、6254 Å³ 及び 4331 Å³ であった。電界を印加し分子がスイッチングする際に、排除体積が大きい分子の方が周囲の分子とより協同的に動くことでらせんが解消しやすくなったと考えている。

1.3.3.3. 応答時間の電界強度依存性

作製したキラル混合物が発現する BPIII の応答時間の電界強度依存性を調べた。図 1.25、1.26、1.27 及び 1.28 にそれぞれのキラル混合物が発現した BPIII の応答時間の電界強度依存性を示す。

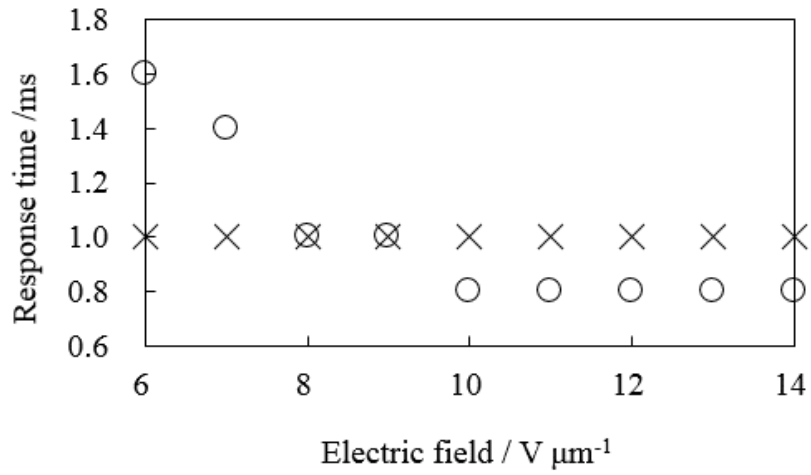


図 1.25 E7(85.0) / **ISO-(6OBA)₂** (15.0)混合物が発現する BPIII における応答時間の電界強度依存性(37 °C、60 Hz、○: τ_{on} 、×: τ_{off})

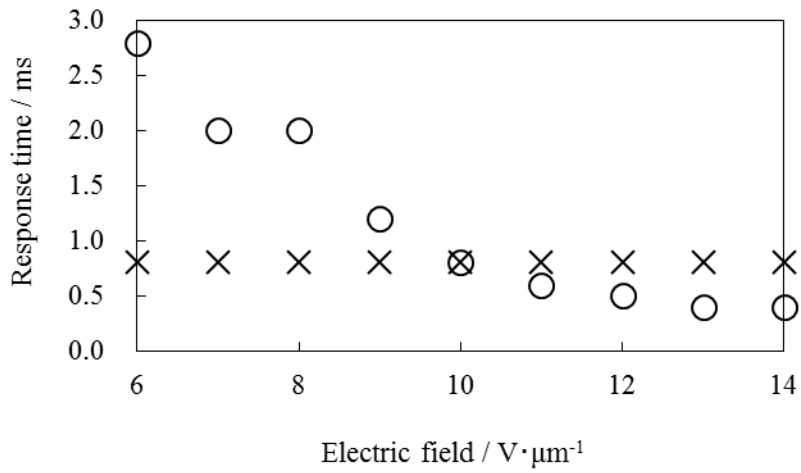


図 1.26 E7(72.9) / **T-I(12.1) / ISO-(6OBA)₂** (15)混合物が発現する BPIII における応答時間の電界強度依存性(26 °C、60 Hz、○: τ_{on} 、×: τ_{off})

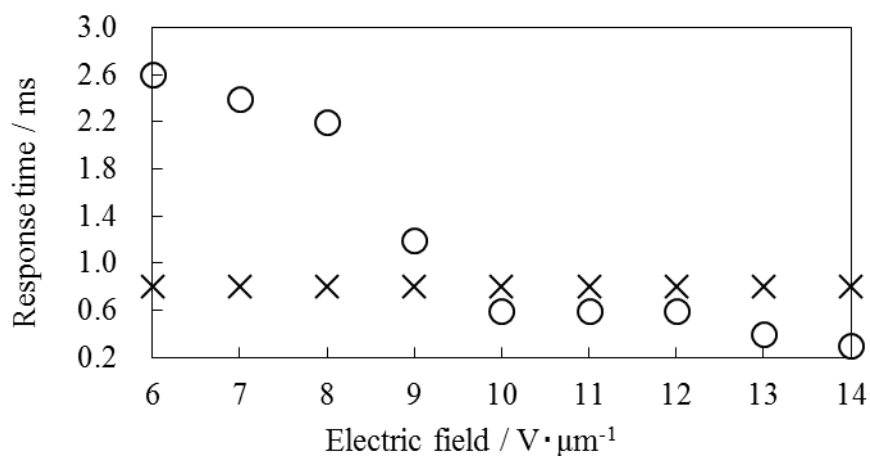


図1.27 E7(73.6) / T-II(11.4) / ISO-(6OBA)₂ (15)混合物が発現するBPIIIにおける応答時間の電界強度依存性(26 °C、60 Hz、○: τ_{on} 、×: τ_{off})

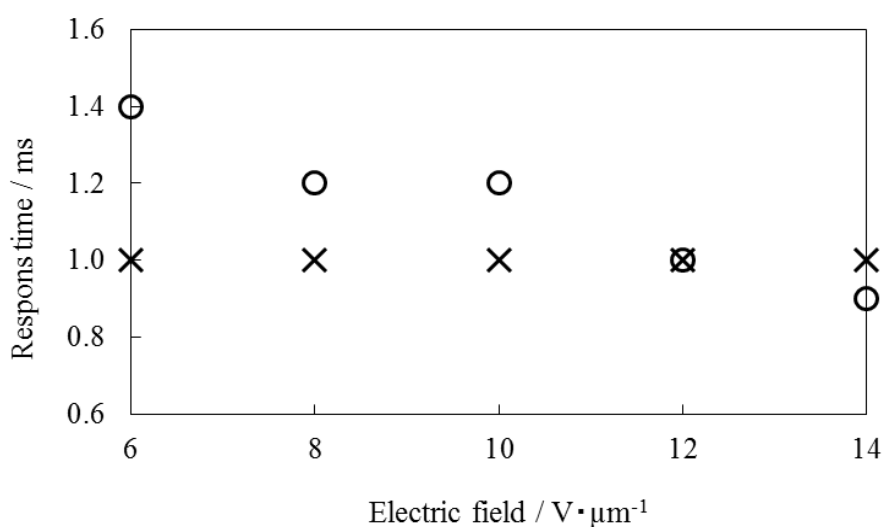


図1.28 E7(73.6) / T-III(11.4) / ISO-(6OBA)₂ (15.0)混合物が発現するBPIIIにおける応答時間の電界強度依存性(26 °C、60 Hz、○: τ_{on} 、×: τ_{off})

立下りの応答時間 τ_{off} は電界強度に依存性がなく、全ての混合物において一定の値を示した。一方、立上りの応答時間 τ_{on} は電界強度に対して依存性が観察された。それぞれのキラル混合物の電界強度 14 及び $6 V \mu m^{-1}$ 印加時の立ち上が

りの応答時間はホスト液晶が E7 のみのキラル混合物では 0.8 及び 1.6 ms、**T-I** 添加キラル混合物では 0.4 及び 2.8 ms、**T-II** 添加キラル混合物では 0.3 及び 2.6 ms、**T-III** 添加キラル混合物では 0.9 及び 1.4 ms であった。**T-III** を添加したキラル混合物はホスト液晶が E7 のみのキラル混合物と同程度の応答時間の電界強度依存性を示したが、**T-I** 及び **T-II** を添加したキラル混合物は応答時間の電界強度依存性がより大きく、いずれも $6 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ 印加時はホスト液晶が E7 のみのキラル混合物と **T-III** を添加したキラル混合物よりも応答時間が長くなった。電界強度が大きい場合では、T 型化合物が電界応答して周囲の分子と協同的にらせんを解消することで応答時間の短縮に寄与するが、電界強度が小さな場合では、分子量の大きな T 型化合物が電界応答できず効率的にらせんを解消しないため、応答時間が長くなったと考えている。

1.1.3.4. 視野角特性の評価

液晶ディスプレイに要求される物性としては広視野角、高速応答が挙げられる。**BPIII** の電気光学効果に用いているセルは **IPS cell** であり、液晶分子が基板に平行平面内でスイッチングすることによって広い視野角を実現させることが出来る。そこで、室温を含む幅広い温度範囲で **BPIII** を発現した **T-I** を含む混合物を用いて、室温における **BPIII** の視野角特性の評価を行った。図 1.29 に TN セルに充填した E7 の N 相におけるスイッチング画像及び無配向 **IPS** セルに充填した E7(72.9) / **T-I**(12.1) / **ISO-(6OBA)₂** (15.0) 混合物の **BPIII** におけるスイッチング画像を示す。

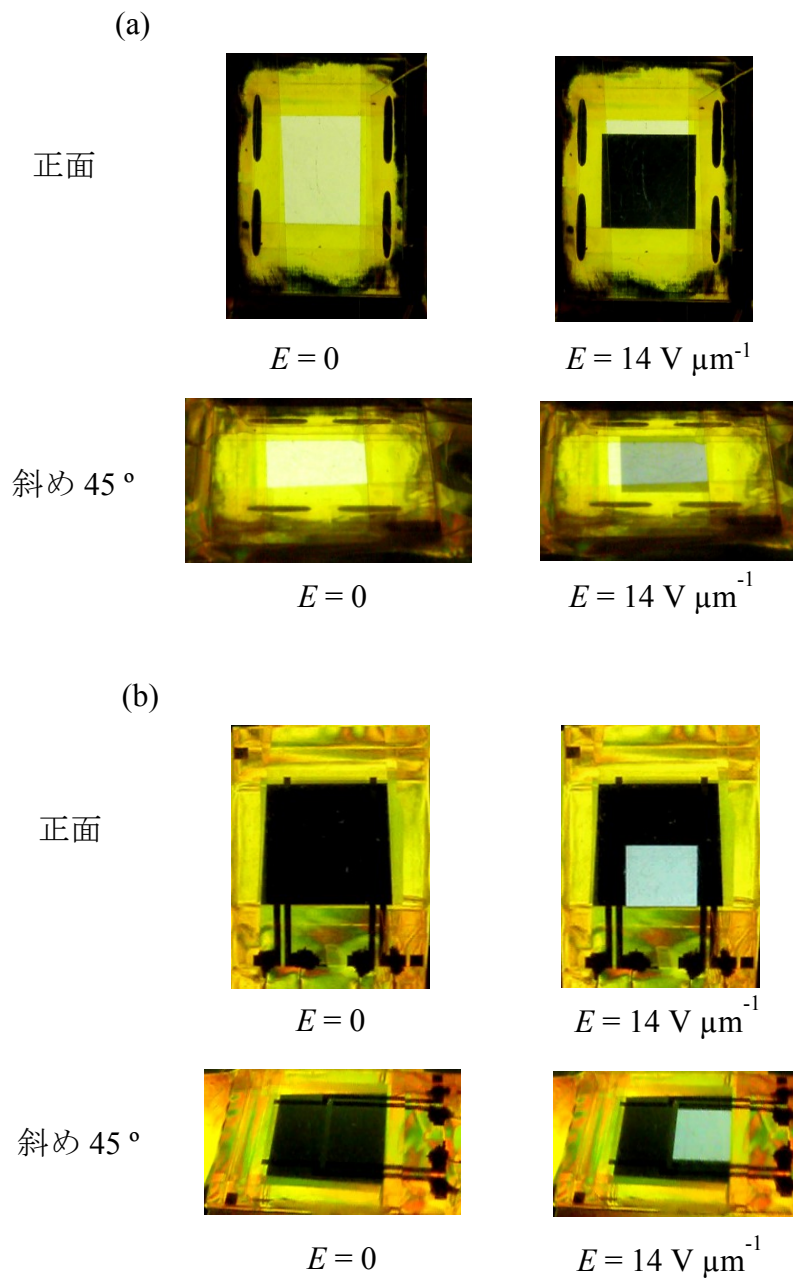


図 1.28 (a) TN セルに充填した E7 の N 相及び(b) 無配向 IPS セルに充填した E7(72.9) / T-I(12.1) / ISO-(6OBA)₂ (15.0)混合物の BPIII における透過率の視野角依存性の評価

TN セルは電界無印加時に正面及び斜め 45° のいずれの方向から見ても明状態を示しており視野角による透過光の依存は観察されなかった。しかし、電界印加時では透過光の視野角依存性が見られ、正面から見た場合では良好な暗状態

を示すが、斜めから見ると光漏れが生じ良好な暗状態が得られなかった。TN方式は電界を印加すると液晶分子がセル基盤に対して分子長軸を垂直に配向する。セルを正面から見た場合は液晶分子が点状に見えるため暗状態を示すが、セルを斜めから見た場合では液晶分子が棒状に見えるため光が透過する。そのため、視野角による透過光の依存性が発生する。一方、BPIIIを充填したIPSセルは電界無印加時にセルの正面および斜めのいずれの方向から観察しても良好な暗状態を示した。BPIIIは光学的に等方な液晶相であるため、視野角に依存せずに等方的な暗状態が得られた。電界を印加するとBPIIIは視野角に依存しない明状態を示した。IPS方式では電界を印加すると液晶分子はセル基盤に対して水平に配向する。そのため、いずれの方向からも液晶分子が棒状に見えるため視野角による透過光の違いがない。以上のことから目視ではあるが、BPIII液晶デバイスは無配向IPSセルにおいて暗状態と明状態のいずれにおいても広い視野角特性を有していることが確認できた。

§1.4 結言

一般的な N 材料とキラル化合物から成る混合物にアキラル T 型化合物を添加し、相転移挙動の観察及び電気光学特性の評価を行った。T 型化合物を添加することで BPIII の温度幅が拡大された。BP を発現する混合物に二軸性分子を添加することで BP の発現温度を拡大できることがわかった。さらに、T 型化合物の添加量を調整することで室温を含む幅広い温度幅で BPIII を発現するキラル混合物を作製することができた。また、T 型化合物の添加が応答速度の高速化に寄与することがわかった。これは排除体積の大きな嵩高い化合物がスイッチングすることでより速くらせんを解消したためだと考えている。この BPIII において、室温でヒステリシスのない 1 ミリ秒未満の応答時間の良好な明暗なスイッチングを実証した。また、BPIII を用いた無配向 IPS セルにおいて透過率が視野角に依存しないスイッチングを確認した。ディスプレイ材料として実用化するためには、温度幅がまだ狭いが、amorphous BPIII のディスプレイ材料としての有用性を確認することが出来た。

§1.5 参考文献

- [1] H. Kikuchi, M. Yokota, Y. Hisakado, H. Yang and T. Kajiyama, *Nat. Mater.*, 2002, **1**, 64-68.
- [2] H. Yoshida, Y. Tanaka, K. Kawamoto, H. Kubo, T. Tsuda, A. Fujii, S. Kuwabata, . Kikuchi and M. Ozaki, *Appl. Phys. Express*, 2009, **2**, 1201501.
- [3] E. Karatairi, B. Rozic, Z. Kutnjak, V. Tzitzios, G. Nounesis, G. Cordoyiannis, J. Thoen, C Glorieux and S. Kraji, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2010, **81**, 041703.
- [4] H. Grebel, M. R. Hornreich and S. Shtrikman, *Phys. Rev. A.*, 1983, **28**, 1114.
- [5] H. Grebel, M. R. Hornreich and S. Shtrikman, *Phys. Rev. A.*, 1984, **30**, 3264-3278.
- [6] M. Marcus and J. W. Goodby, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, 1982, **72**, 297-305.
- [7] K. D. Yang and P. P. Crooker, *Phys. Rev. A*, 1987, **35**, 4419-4423.
- [8] H.-C. Jeong, S. Aya, S. Kang, F. Araoka, K. Ishikawa and H. Takezoe, *Liq. Cryst.*, 2013, **40**, 951-958.
- [9] A. E. Blatch, I. D. Fletcher and G. R. Luckhurst, *J. Mater. Chem.*, 1997, **7**, 9-17.
- [10] A. Yoshizawa, Y. Kogawa, K. Kobayashi, Y. Takanishi and J. Yamamoto, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 5759-5764.
- [11] M. Nakata, Y. Takanishi, J. Watanabe and H. Takezoe, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2003, **68**, 041710-1-041710-6.
- [12] S. Taushanoff, K.V. Le, J. Williams, R. J. Twieg, B. K. Sadashiva, H. Takezoe and A. Jakli, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 5893-5898.
- [13] S.-T. Hur, M.-G. Gim, H.-J. Yoo, S.-W. Choi and H. Takezoe, *Soft Matter*, 2011, **7**, 8800-8803.
- [14] M. Tanaka and A. Yoshizawa, *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1**, 315-320.
- [15] Y. Kogawa, T. Hirose and A. Yoshizawa, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 19132-19137.
- [16] A. Yoshizawa, M. Sato and J. Rokunohe, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 3285-3290.
- [17] J. Kerr, *Philos. Magn.*, 1875, **50**, 337-348.
- [18] P. R. Gerber, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, **116**, 197-206.
- [19] Y. Chen, D. Xu, S.-T. Wu, S. Yamamoto and Y. Haseba, *Appl. Phys. Lett.*, 2013, **102**, 141116.
- [20] H. F. Gleeson and H. J. Coles, *Liq. Cryst.*, 1989, **5**, 917-926.
- [21] L. Rao, J. Yan and S.-T. Wu, *J. Soc. Inf. Disp.*, 2010, **18**, 954-959.
- [22] K.-M. Chen, S. Gauza, H. Xianyu and S.-T. Wu, *J. Disp. Technol.*, 2010, **6**, 318-322.

- [23] H.-C. Chen, J. Yan, T. Ishinabe and S.-T. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **98**, 261102
- [24] S. H. Lee, S. S. Bhattacharyya, H. S. Jin and K.-U. Jeong, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 11893-11903.
- [25] M. Sato and A. Yoshizawa, *Adv Mater.*, 2007, **19**, 4145-4148.
- [26] H. Iwamochi and A. Yoshizawa, *Appl. Phys. Express*, 2008, **1**, 111801-1-111801-3.
- [27] H. Iwamochi, T. Hirose, Y. Kogawa and A. Yoshizawa, *Chem. Lett.*, 2010, **39**, 170-171.

第二章

高分子安定化によるアモルファスブルー相の温度幅拡大と電気光学特性の評価

§2.1. 緒言

液晶にキラルが導入されることでらせんが誘起される。このとき、局所的には液晶分子は全方位にらせん軸を有する二重ねじれ構造を形成したほうが安定だが、二重ねじれ構造を三次元的に充填すると欠陥が生じる。しかし、巨視的には欠陥のない空間を形成したほうが安定となる。この局所的な安定性と巨視的な安定性が競合し、前者が上回った場合 BP が発現する。しかし、BP は欠陥を伴った液晶相であるため、その発現温度幅は狭く通常 1 K 程度である。

BP のディスプレイ材料への応用において、狭い温度幅が大きな課題となっていたが、近年、欠陥を金属ナノ粒子^[1-3]や高分子材料^[4]で充填することでBPの発現温度が拡大することが報告され、高分子安定化 BPI(PS-BPI)において 10^{-4} s オーダーの電界応答が実証された^[4]。高分子安定化により狭い温度幅が解決されたことで実用化への研究開発が急速に進んだ。2008 年の Society for Information Display ではサムソン電子株式会社が PS-BPI を用いた BPLC ディスプレイの試作機を展示し注目を集めた。しかし、PS-BP は高い駆動電圧、ヒステリシス及び残留複屈折等の重大な課題が残り、未だに液晶ディスプレイとしての実用化には至っていない。ヒステリシスとは各電界強度での電圧昇降過程の透過率の差である。ヒステリシスがあると、同じ電界強度で異なる透過率が出るため表示される色調が変わり、鮮明な画像を表示することが出来なくなる。また、残留複屈折とは電界除去後の光漏れである。残留複屈折が発生することで良好な暗状態が得られず、コントラスト比が低下してしまう。図 2.1 にヒステリシス及び残留複屈折の概略を示す。

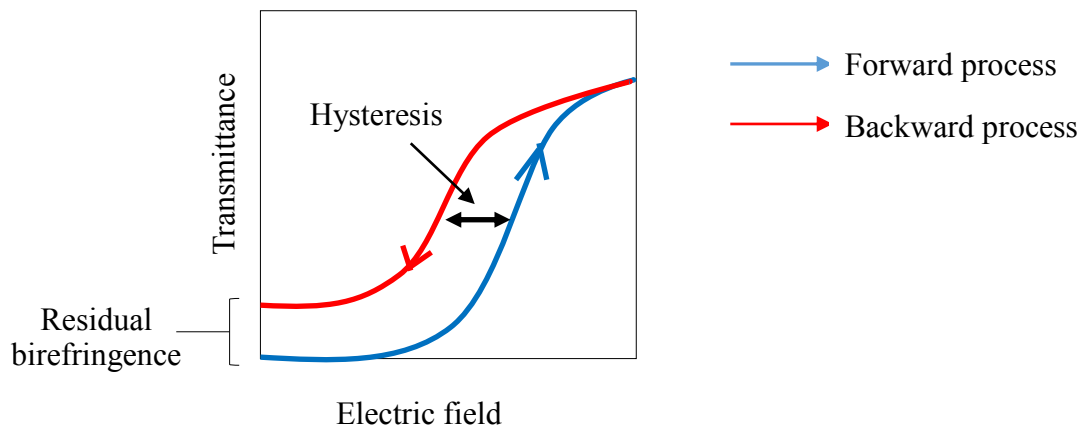


図 2.1 ヒステリシス及び残留複屈折残留複屈折の概略図

ヒステリシス及び残留複屈折が発生する要因として BP のスイッチングメカニズムが大きく関わる。BP に電界を印加した際のスイッチングメカニズムには、(1)BP の格子構造に変化がなく分子が局所的に再配向する Kerr 効果、(2)BP の格子定数が変化する電歪効果(格子歪み)、(3)BP の二重ねじれ構造から単純ねじれ構造の N*相さらに一軸性の N 相へと相転移する電界誘起相転移の三種類が知られている^[5-10]。最も低い電界強度で起こるのは Kerr 効果であり、電界強度が大きくなると格子歪みが起き、さらに大きな電界強度では最終的にらせんを解消し相転移する^[11]。格子構造を有する BPI 及び BPII(二つをまとめて cubic BP とする)は主に Kerr 効果及び格子歪みによりスイッチングしている。BPI 及び BPII の電界応答挙動のシミュレーションから cubic BP は格子歪みが起きると、電界を除去しても印加前とは異なった格子定数の cubic BP を発現することが報告されている^[12,13]。この電界印加前後の格子定数の違いにより cubic BP ではヒステリシスや残留複屈折が発生する。

PS-cubic BP のヒステリシスと残留複屈折を減少させるためにデバイス及び材料の両方から研究されている。BP のスイッチングでは In-Plane Switching(IPS)方式が用いられるが、IPS セルの電極構造ではセル内に不均一な電界が発生する。電極のエッジ部分では大きな電界が発生するが、電極から離れるにつれて電界が小さくなる^[14]。エッジ部分で発生した大きな電界により格子歪みが起こり、ヒステリシスが生じる。デバイス構造によるヒステリシスの低下には Fringe Field Switching(FFS)方式^[15]と Vartical Field Switching(VFS)方式^[14]が報告されている。図 2.2 に IPS の及び FFS セルの構造を示し、図 2.3 に VFS セルの構造を示す。

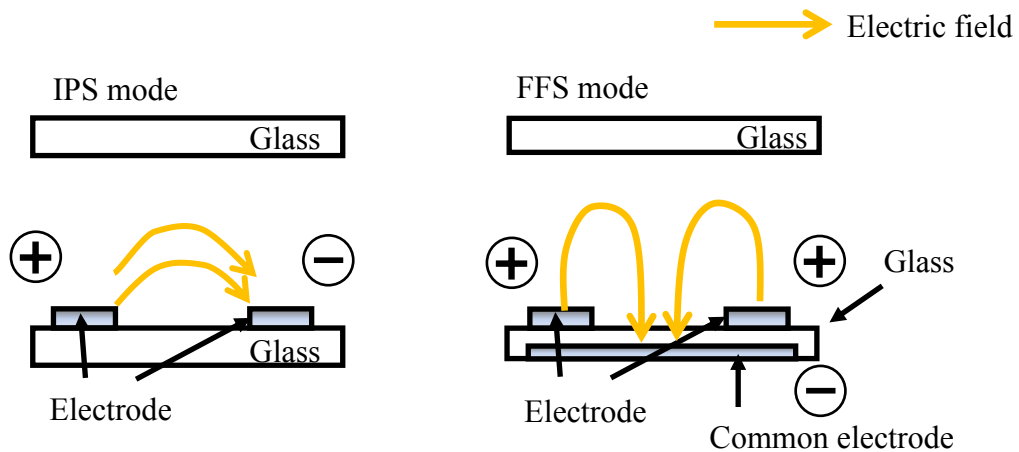


図 2.2 IPS セルと FFS セルの構造

FFS 方式はセルの下部に共通電極を設置することで、電極上にも大きな電界が発生する。そのため、セル内の電界強度を均一にすることが出来、駆動電圧及びヒステリシスを低下することが出来る。

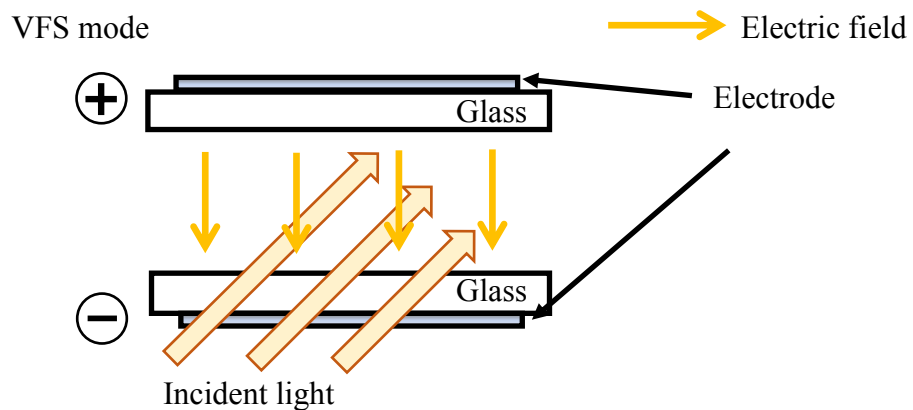


図 2.3 VFS セルの構造

VFS 方式は IPS 方式及び FFS 方式と異なり、電界がガラス基板に対して垂直方向に発生しセル内の電界が均一になる。電界印加時に液晶分子は基盤に対して垂直になるが、セルに対して斜めに光を入射することで明暗のスイッチングが観察される。Wuらは同一の BPLC を用いて IPS セルと VFS セルの電気光学特性を比較し、IPS セルではヒステリシスが 5.8 %、駆動電圧が約 50 V であるのに対し、VFS セルではヒステリシスフリーな電界応答を示し、さらに駆動電圧は約 16 V に低下したことを報告した^[16]。しかし、VFS 方式では光を斜めに入射させるため誘起される複屈折が小さく、高いコントラストが得られないという課題がある。

BPLC への金属ナノ粒子の添加^[2,3,17]や PS-BP における官能性モノマーの開発^[18]は駆動電圧の低下およびヒステリシスの減少に効果的である。Yang らは強誘電性ナノ粒子を BPI に分散させることにより、ヒステリシスフリーで低電圧駆動する BPLC が得られることを報告している^[3]。PS-BP のヒステリシスと官能性モノマーとの相関が調べられており^[19,20]、近年、Lan らは PS-BP におけるヒステリシスは(1)電界除去後に印加前の構造に戻る BPLC の緩和力、(2)高分子ネットワークの立体障害、(3)BPLC と高分子ネットワークの間のアンカリング力に影響されることを提唱している^[21]。

cubic BP のヒステリシスを克服するために多くの取り組みが成されてきたが、cubic BP の欠陥は電界強度と電界印加の履歴に敏感に依存するため、長期的にヒステリシスフリーな安定した電界応答を達成することは非常に困難である。

佐藤らは格子構造を持たない amorphous BP(BPIII)のスイッチングは電界誘起相転移であると考えている^[22]。そのため、cubic BP のような格子歪みによるヒステリシスが生じない。吉澤らはこれまで、低分子量材料が発現した BPIII において、ヒステリシス及び残留複屈折の無い電界応答が観察されたことを報告している^[23,24]。しかし、低分子量材料でディスプレイとして応用出来るほどの温度幅で BPIII を発現させることは非常に困難である。そのため、BPIII をディスプレイ材料として実用化するには cubic BP のように高分子安定化などにより温度幅を拡大する必要がある。しかし、BPIII での高分子安定化の例はごくわずかである。^[25,26]。芝山らは高分子安定化によって BPIII が 52 °C から -25 °C まで発現したことを報告している。しかし、応答時間の温度依存性が大きく、高温での応答時間は数十 μs オーダーだが、室温近傍での応答時間は数十 ms オーダーであった^[25]。また、Chou らは高分子安定化 BPIII において 1 ms オーダーのヒステリシスフリーな電界応答を報告したが、高分子安定化による BPIII の温度幅拡大については明確になっていない^[26]。高分子ネットワークが BPIII の温度幅と電気光学特性に及ぼす影響についての詳細な報告はされていない。そこで本章では、高分子安定化による BPIII の温度幅拡大とヒステリシス及び残留複屈折の無い PS-BPIII 材料の作製を目的とした。高分子安定化 BP 材料においてモノマー組成物は BP の温度幅拡大の効果のみならず、電気光学特性においても重要な役割を果たす。そのため、ネマチック組成物とねじり力の強いキラル化合物を含んだキラル混合物、二成分モノマー組成物と光重合開始剤から成る BP 混合物を作製し、二成分モノマー組成物の添加量及び組成比が BPIII の温度幅拡大及び電気光学特性に与える影響を調べた。

§2.2. 実験

2.2.1. 材料

本実験に用いた化合物を以下に示す。ネマチック液晶はE7よりもネマチック性を高めた三成分液晶組成物を作製した。図2.4に示す市販の液晶化合物を5CB(50 wt%)/8OCB(35 wt%)/5CT(15 wt%)の組成比で混合した。BPを誘起する強いねじれ力を有するキラル化合物(ISO-(6OBA)₂)の構造を図2.5に示す。高分子安定化に用いた官能性モノマー及び重合開始剤はcubic BPで温度幅の拡大が報告されている化合物を用いた。図2.6に官能性モノマー(C12AとRM257)及び重合開始剤 (DMPAP)の構造を示す。

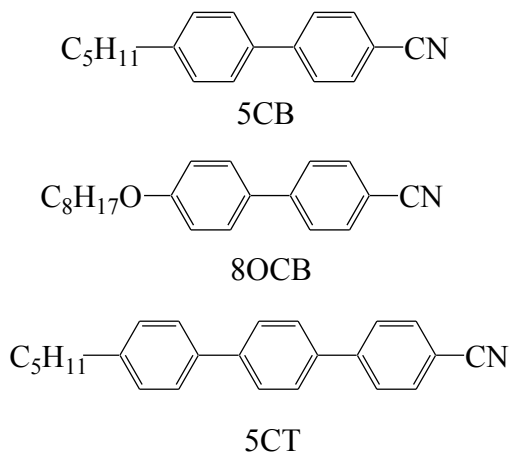


図 2.4 ネマチック液晶に用いた液晶材料(5CB, 8OCB 及び 5CT)の構造

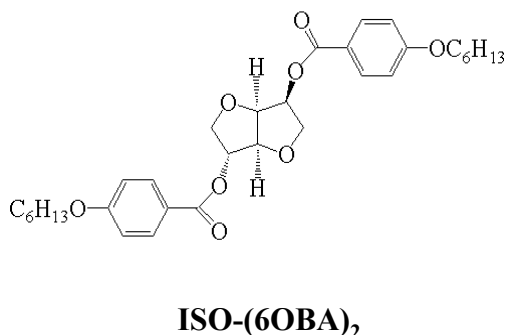


図 2.5 BP 混合物に用いたキラル化合物 ISO-(6OBA)₂ の構造

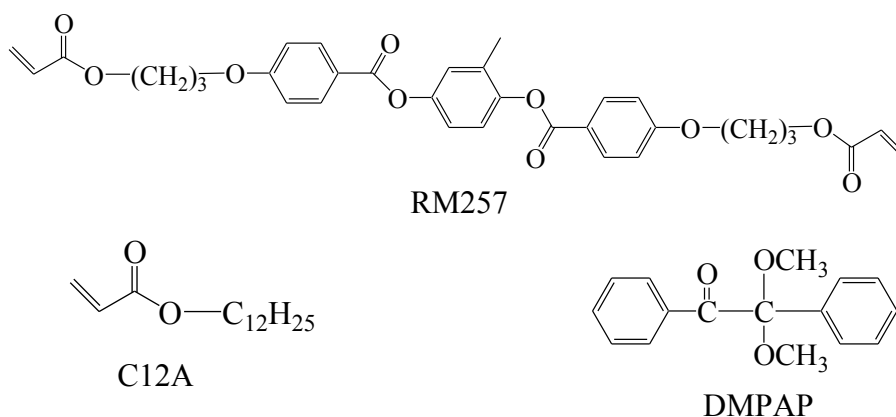


図 2.6 BP 混合物に用いた官能性モノマー(C12A 及び RM257)及び重合開始(DMPAP)の構造

2.2.2. 光重合による高分子安定化ブルー相の作製

高分子安定化ブルー相(PS-BP)はホスト N 材料、キラル化合物、官能性モノマー及び重合開始剤から成る BP 混合物を等方性液体の状態が無配向 IPS セルに充填し、その後、スライドガラスによる顕微鏡観察で BP の発現が確認された温度まで冷却し、UV-LED 照射器(Keyence : UV-400)を用いて波長 365 nm の紫外光を照射して作製した。図 2.7 に PS-BP の作製方法の概略図を示す。

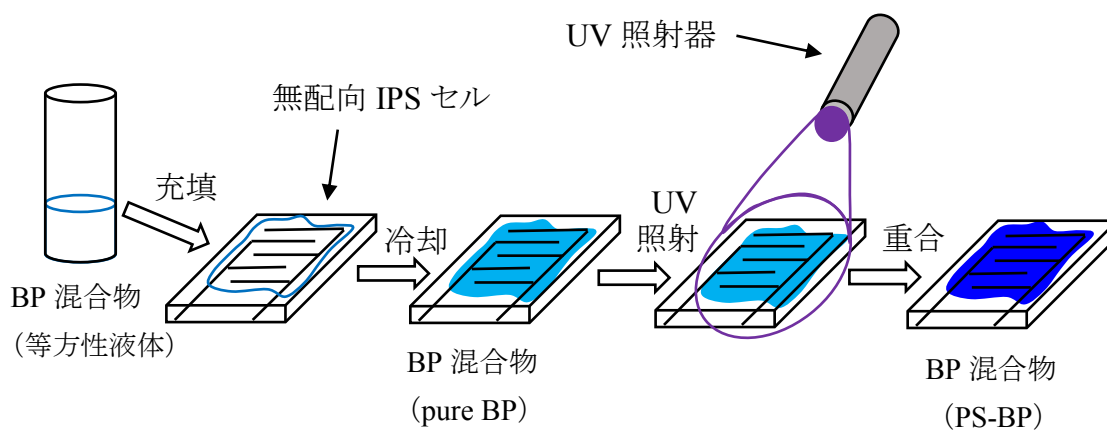


図 2.7 高分子安定化 BP の作製方法

2.2.3. 物性測定

2.2.3.1. 相転移挙動の観察

UV 照射前の混合物の相転移挙動の観察は温度コントロールユニット(Japan High Tech : LK-600PM)を付設した偏光顕微鏡(Olympus : BX51)を用いて行った。加熱及び冷却速度は $0.2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ とした。UV 照射後の混合物の相転移挙動は $\pm 8 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ 、 60 Hz の交流電界を印加し、 10% 以上の透過率が観察された温度を Iso - BPIII 転移温度とした。

2.2.3.2. ブルー相の電気光学効果の測定

2.2.3.2.1 透過率及び応答時間

BP の電気光学効果の測定は、EHC より購入したセル厚 $10 \text{ } \mu\text{m}$ 、電極幅 $10 \text{ } \mu\text{m}$ 、電極間距離 $10 \text{ } \mu\text{m}$ の無配向 IPS cell を使用した。このセルに液晶化合物を毛細管現象により注入し、電極方向に対してクロスニコル偏光子から $\pm 45^\circ$ 傾けた状態で設置し、任意波形発生装置(東陽テクニカ BIOMATION 2202A)によって出力した交流電圧を高速アンプ(東陽テクニカ FLC Electronics FI0A)で 20 倍に増幅して印加した。電圧印加による透過光量の変化をフォトマル (Hamamatsu Photonics C665)によって検出し、オシロスコープ (Textronix 1012B)で応答波形を調べた。透過率はオシロスコープで検出された電圧から求めた。空セルをステージに設置し、透過光が対物レンズに導かれている状態をベースラインとして、光路を切り換えて透過光をフォトマルに導き、クロスニコル状態で検出された電圧を ΔV_{T0} 、パラレルニコル状態で検出された電圧を ΔV_{T100} とし、試料を充填したセルにおいて透過光量に対応する電圧を V とすると透過率は(1)式のように記述される。

$$\text{透過率} = \left(\frac{V - \Delta V_{T0}}{\Delta V_{T100} - \Delta V_{T0}} \right) \times 100 \quad (1)$$

応答時間の測定は、電圧印加前の透過率と電圧印加時の飽和状態の透過率から規格化し、その相対透過率変化が 0 から 90% のものを τ_{on} 、 100 から 10% のものを τ_{off} とした。

2.2.3.2.2. 残留複屈折及びヒステリシス

図 2.8 に電界強度－透過率曲線を示す。残留複屈折は電界降下過程において電界強度が $0 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ 時に観察された透過率と定義した。ヒステリシスを定量的に議論するために以下のように規格化する。透過率が最大に達する電界強度を E_m 、電界上昇過程における最大透過率の半分の透過率を示す電界強度を E_u 、電界降下過程における最大透過率の半分の透過率を示す電界強度を E_d とすると、 $E_u - E_d / E_m$ をヒステリシスとした。

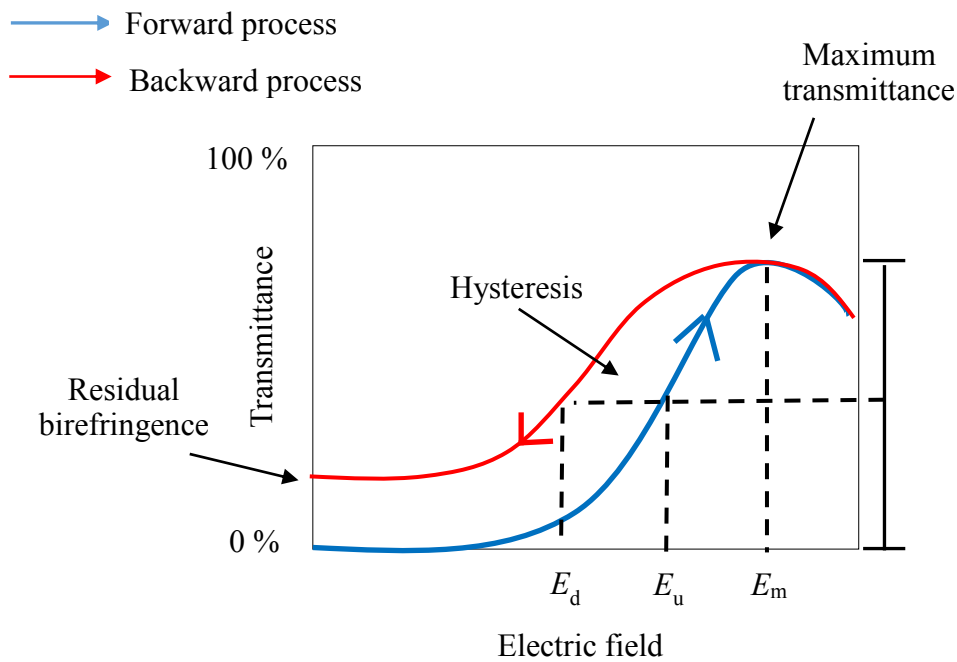


図 2.8 電界強度－透過率曲線におけるヒステリシス及び残留複屈折の概念図

§2.3. 結果と考察

2.3.1 高分子安定化 BPIII におけるモノマー組成物の添加量の影響

2.3.1.1. 光重合前の BP 混合物の相転移挙動の観察

BP 混合物の相転移挙動における官能性モノマー組成物の添加量の影響を調べた。まず、85 wt%のホストネマチック液晶及び15 wt%のISO-(6OBA)₂から成るキラル混合物を作製した。このキラル混合物の相転移挙動は Iso 52.4 °C BPIII 43.8 °C N*であり、0 °C まで N*相を発現していた。次に、キラル混合物(99.5-X wt%)、C12A/RM257 等重量モノマー組成物(X wt%)及び重合開始剤(0.5 wt%)から成る BP 混合物を作製し、相転移挙動の観察を行った。図 2.9 に BP 混合物の相転移温度に及ぼすモノマー添加量の影響を示し、図 2.10 にモノマー組成物を 20 wt%添加した BP 混合物の偏光顕微鏡写真を示す。

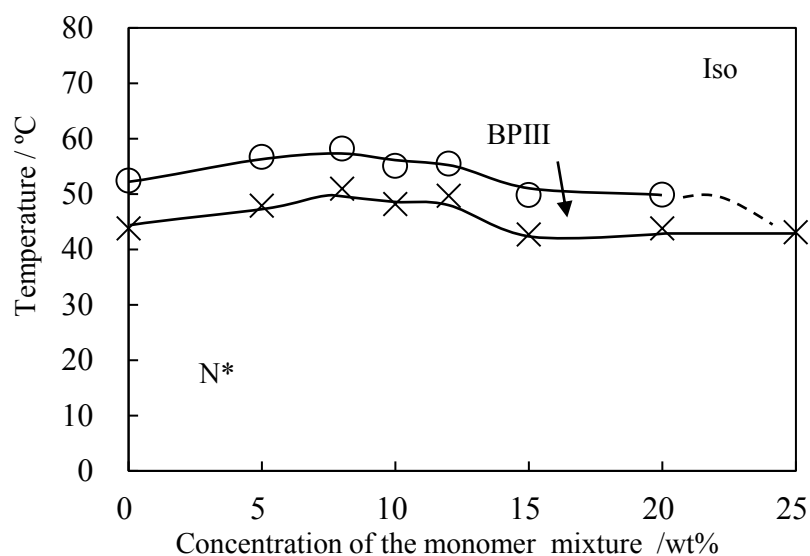


図 2.9 カバーガラスの無いスライドガラスで観察したキラル混合物(99.5-X wt%)、モノマー組成物(X wt%)及び重合開始剤(0.5 wt%)から成る BP 混合物の相転移におけるモノマー組成物の濃度依存性

モノマー組成物の添加量が 0 wt%から 20 wt%の混合物において BPIII が発現した。Iso - BPIII 転移温度がモノマー組成物の添加量が多くなるにつれて低下していき、25 wt%添加した混合物では BPIII が発現せず、43.1 °C で Iso から直接 N*に転移した。

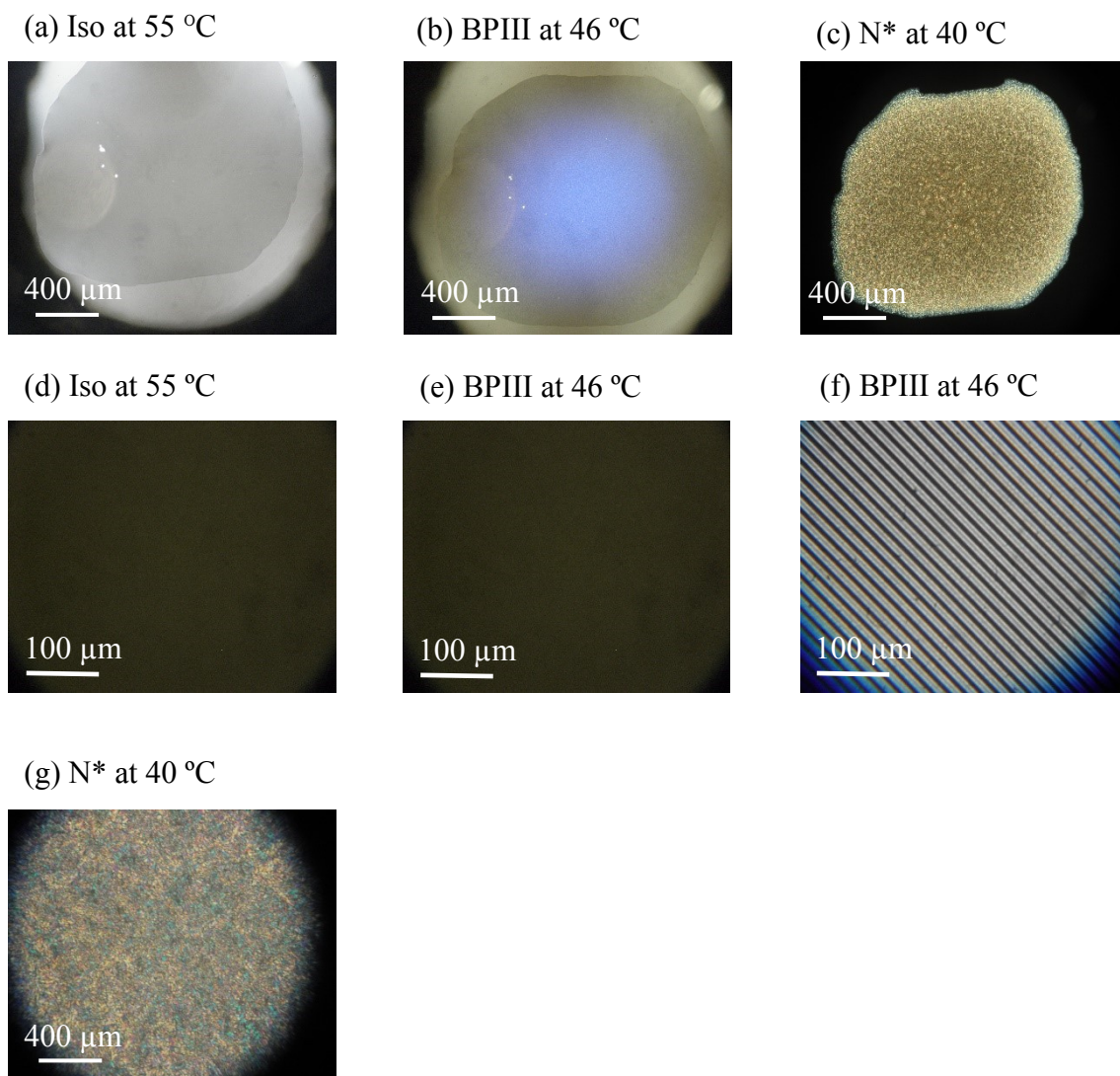


図 2.10 キラル混合物(79.5 wt%)/等重量モノマー組成物(20.0 wt%)/DMPAP(0.5 wt%)から成る BP 混合物において、カバーガラスのないスライドガラス ((a)~(c))と無配向 IPS セル((d) Iso at 55 °C、(e) BPIII at 46 °C without electric field、(f) BPIII at 46 °C applied with 8 V μm^{-1} 、(g) N* at 40 °C)で観察された偏光顕微鏡写真

キラル混合物(79.5 wt%)/等重量モノマー組成物(20.0 wt%)/DMPAP(0.5 wt%)から成る BP 混合物の相系列は Iso 49.9 °C BPIII 43.8 °C N*であった。混合物を IPS セルに充填して観察を行ったところ、スライドガラスで BPIII 特有の fog 状のテクスチャーが観察されていた温度(図 2.10 (b))においても等方相と同じ暗状態を示していたが(図 2.10 (e))、 $\pm 8 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ の電界を印加するとスイッチングが観察されたため(図 2.10 (f))、IPS セルにおいても BPIII が発現していることが分かった。

2.3.1.2. 光重合後の BP 混合物の相転移挙動の観察

光重合後の BP 混合物の相転移挙動へのモノマー添加量の影響を調べた。キラル混合物(99.5-X wt%)、等重量モノマー組成物(X wt%)及び重合開始剤(0.5 wt%)から成る BP 混合物を等方性液体の状態です厚さ 10 μm の IPS セルに充填し、BPIII が発現している温度まで冷却し波長 365 nm、照射強度 1.0 mW cm^{-2} の UV を 1 分間、照射した。図 2.11 にモノマー組成物を 20 wt% 添加した BP 混合物において UV 照射後に観察された偏光顕微鏡写真を示し、図 2.12 にモノマー添加量が BPIII 発現温度幅拡大に及ぼす影響を示す。

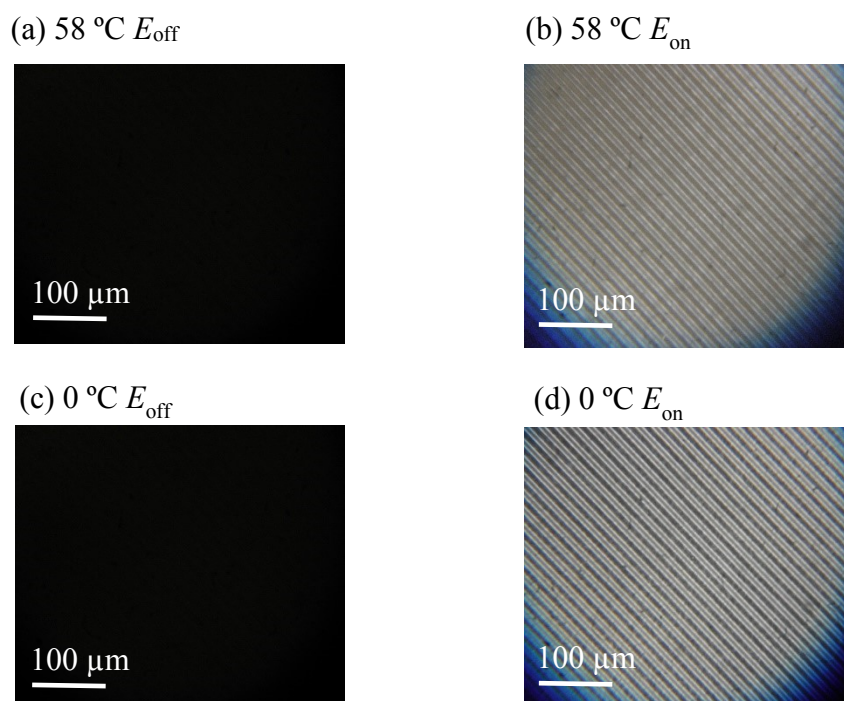


図 2.11 キラル混合物(79.5 wt%)/等重量モノマー組成物(20.0 wt%)/DMPAP(0.5 wt%)から成る BP 混合物を IPS セルに充填し UV 照射後に観察された偏光顕微鏡写真

UV 照射後の BP 混合物を偏光顕微鏡で観察すると等方的な暗状態が観察された。±8.0 $\text{V } \mu\text{m}^{-1}$ の電界を印加しながら冷却すると、58 °C で明暗のスイッチングが観察された(図 2.11 (a)、(b))。この結果から UV 照射後の BP 混合物は 58 °C から BPIII を発現していることが分かった。その後、0 °C まで冷却しても相転移は観察されず暗状態を示し、電界印加によるスイッチングが観察された。BPIII は高分子安定化により発現温度が拡大され、その温度幅は 55 K 以上となった。

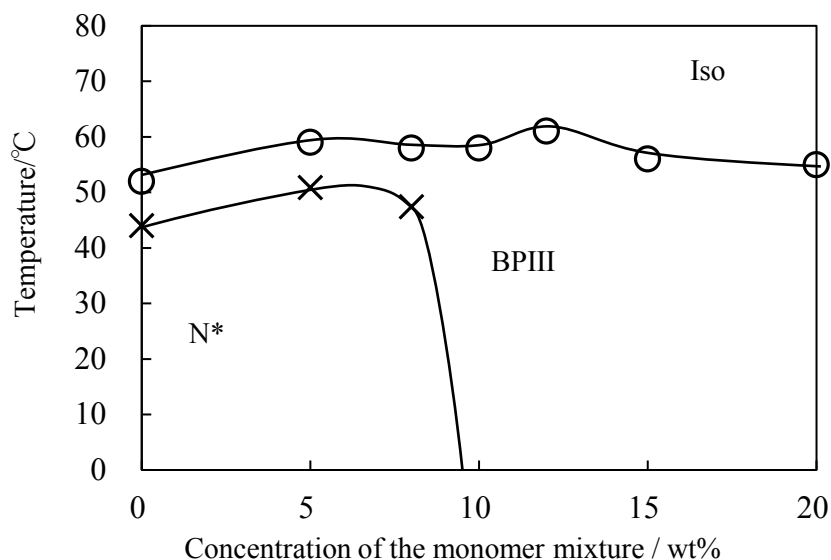


図 2.12 キラル混合物(99.5-X wt%)、モノマー組成物(X wt%)及び重合開始剤(0.5 wt%)から成る BP 混合物の光重合後の相転移におけるモノマー組成物の濃度依存性

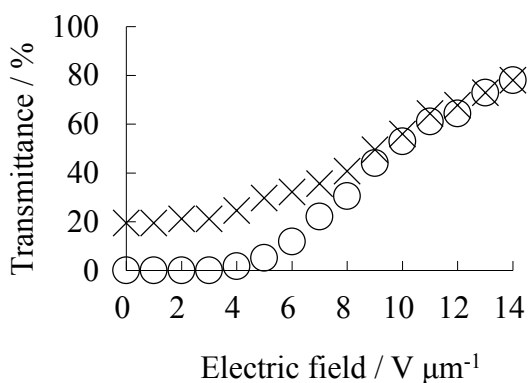
等重量モノマー組成物の添加量が 25 wt%の BP 混合物は BPIII を発現しなかったため光重合を行わなかった。モノマー組成物の添加量が 8 wt%以下の BP 混合物は UV 照射後も BPIII の発現温度は拡大されず発現温度幅は 10 K 未満であった。一方、モノマー組成物の添加量が 10 wt%以上の BP 混合物に UV を照射すると、BPIII の発現温度幅が拡大された。高分子安定化により BPIII の発現温度幅を拡大するためには、モノマー組成物の添加量が 10 ~ 20 wt%必要であることが分かった。

高分子ネットワークで欠陥が充填されることで欠陥の形成による不安定化が解消されてねじれたい欲求が空間を埋めたい欲求を上回る。このとき、らせん軸が一軸の単純ねじれ構造よりも、全方位にらせん軸が存在する二重ねじれ構造の方が安定であるため BP が発現する。そのため、高分子安定化は N*が不安定化し、BP の発現温度の下限である BP-N*転移温度がより低温になることで BP の温度幅を拡大していると考えられている^[11]。本研究で作製した BP 混合物において高分子安定化によって BPIII の温度幅が拡大された試料はいずれも BP-N*転移温度が低下している。そのため、高分子ネットワークが欠陥に存在しているか現時点では確認されていないが、BPIII においても高分子ネットワークが欠陥を充填することで温度幅を拡大したと考えている。

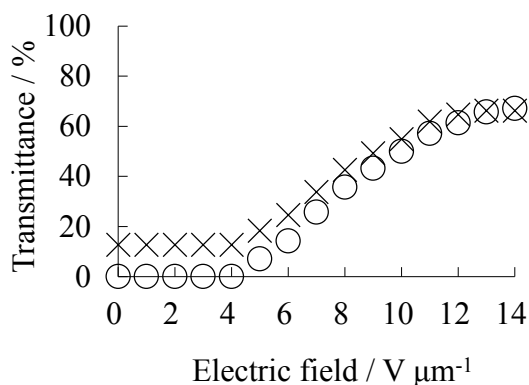
2.3.1.3. 高分子安定化 BPIII の電気光学特性に及ぼすモノマー添加量の効果

高分子安定化 BPIII の電気光学特性に及ぼすモノマー添加量の影響を調べた。キラル混合物(99.5-X wt%)、等重量モノマー組成物(X wt%)及び重合開始剤(0.5 wt%)から成る BP 混合物を作製し高分子安定化した。図 2.13 にそれぞれのモノマー添加量の高分子安定化 BPIII の 25 °C における透過率の電界強度依存性を示す。表 2.1 に 25 °C におけるヒステリシス及び残留複屈折をまとめる。

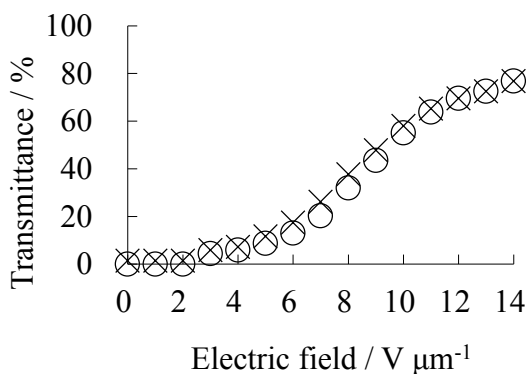
(a) X= 10 wt%



(b) X= 12 wt%



(c) X= 15 wt%



(d) X= 20 wt%

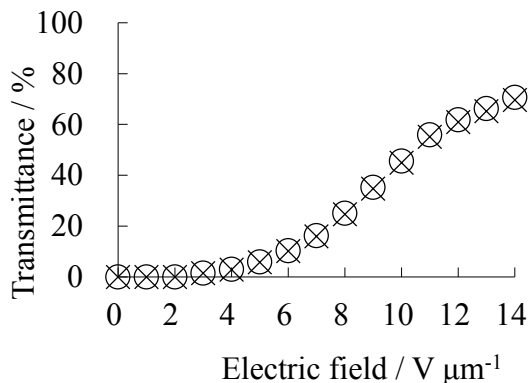


図 2.13 高分子安定化 BPIII の 25 °C における透過率の電界強度依存性(60 Hz、○:電圧上昇過程、×:電圧降下過程)

表 2.1 高分子安定化 BPIII の電気光学特性 (25 °C)

| Concentration of the monomer mixture (wt%) | Hysteresis (%) | Residual birefringence (%) |
|--|----------------|----------------------------|
| 10 | 10.2 | 19.5 |
| 12 | 7.1 | 12.7 |
| 15 | 5.9 | 1.4 |
| 20 | 0.0 | 0.0 |

C12A(50 wt%)/RM257(50 wt%)から成るモノマー組成物の添加量が大きくなるにつれてヒステリシス及び残留複屈折が小さくなった。モノマー組成物の添加量が 20 wt% の BP 混合物はヒステリシス及び残留複屈折がいずれも 0.0 %であった。この BP 混合物の $\pm 14 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ 印加時の立ち上がり及び立下りの応答時間はそれぞれ 1.3 ms 及び 2.8 ms であった。cubic BP においてモノマー添加量が増加するとヒステリシス及び残留複屈折は低下するが駆動電界が上昇することが報告されている^[27]。PS-BPIII はいずれのモノマー組成物の添加量においても駆動電界は $\pm 14 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ であった。モノマー組成物の添加量を多くすることで駆動電界を上昇させることなく、ヒステリシス及び残留複屈折を低下させることが出来た。

2.3.2. 高分子安定化 BPIII におけるモノマー組成物の組成比の影響

2.3.2.1. 光重合前の BP 混合物の相転移挙動の観察

BP 混合物の相転移挙動へのモノマー組成比の影響を調べた。キラル混合物(79.5 wt%)、モノマー組成物(20.0 wt%)及び重合開始剤(0.5 wt%)から成る BP 混合物を作製した。図 2.14 に BP 混合物の光重合前の相転移挙動に及ぼすモノマー組成物における RM257 の比率の影響を示す。

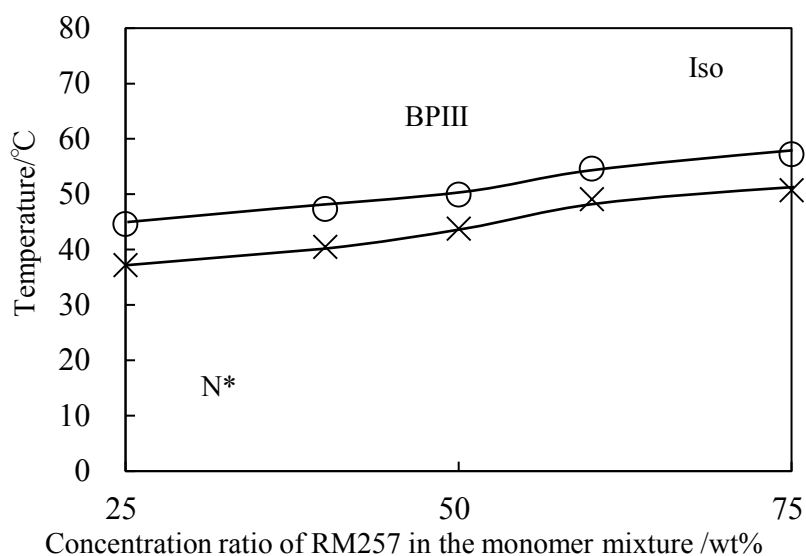


図 2.14 カバーガラスの無いスライドガラスで観察したキラル混合物(79.5 wt%)、モノマー組成物(20 wt%)及び重合開始剤(0.5 wt%)から成る BP 混合物の相転移におけるモノマー組成物における RM257 の比率の影響

作製した全ての BP 混合物において BPIII が発現した。RM257 の比率が大きくなるにつれて Iso - BPIII の発現温度が上昇した。メソゲン性モノマーである RM257 の添加量が大きくなることで BP 混合物の液晶性が高くなり BPIII 及び N* の発現温度が上昇したと考えられる。

2.3.2.2. 光重合後の BP 混合物の相転移挙動の観察

光重合後の BP 混合物の相転移挙動へのモノマー組成比の影響を調べた。79.5 wt% のキラル混合物、20.0 wt% のモノマー組成物及び 0.5 wt% の重合開始剤から成る BP 混合物を等方性液体の状態です厚さ 10 μm の IPS セルに充填し、BPIII が発現している温度まで冷却し波長 365 nm、照射強度 1.0 mW cm^{-2} の UV を 1 分間照射した。表 2.2 に作製した BP 混合物の光重合後の相転移挙動をまとめる。

表 2.2 高分子安定化 BPIII の相転移

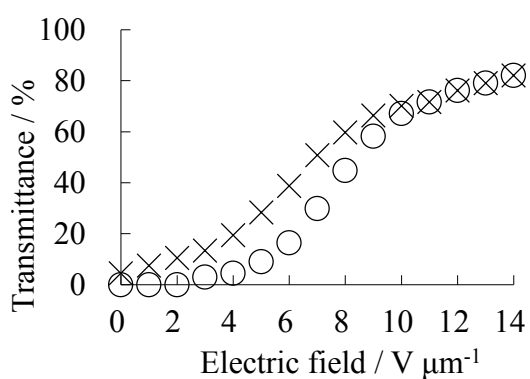
| Concentration ratio of the monomer mixture (wt%) | Phase transition temperature (°C) |
|--|-----------------------------------|
| C12A(75)/RM257(25) | Iso 47 BPIII |
| C12A(60)/RM257(40) | Iso 51 BPIII |
| C12A(50)/RM257(50) | Iso 55 BPIII |
| C12A(40)/RM257(60) | Iso 58 BPIII |
| C12A(25)/RM257(75) | Iso 59 BPIII |

いずれの BP 混合物も高分子安定化により BPIII の発現温度幅が 40 K 以上拡大された。RM257 の組成比が大きくなることで、重合前の Iso-BPIII 転移温度が上昇し、光重合後も同様に Iso-BPIII 転移温度が上昇した。そのため、C12A(25 wt%)/RM257(75 wt%)モノマー組成物を添加した BP 混合物は 59 K と最も広い温度幅で BPIII を発現した。高分子安定化による BPIII の温度幅拡大において、モノマー組成比は影響しないことがわかった。RM257 は剛直なメソゲン基を持つ官能性モノマーであるため、モノマー組成物内での比率が大きくなることで形成される高分子ネットワークはより剛直になると考えられる。しかし、表 2.2 に示すようにいずれの混合物も高分子安定化によって BPIII の温度幅が拡大しているため、欠陥を十分に充填できる量のモノマー組成物を添加されていれば、高分子ネットワークの剛直性は温度幅拡大に影響しないと考えている。

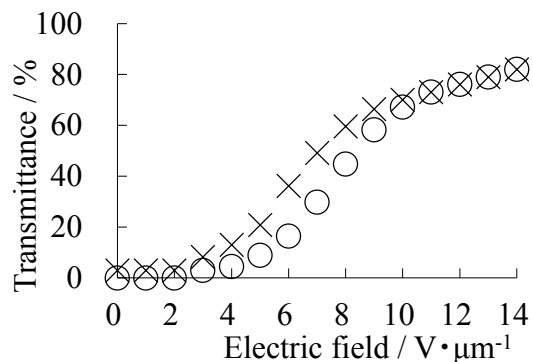
2.3.2.3. 高分子安定化 BPIII の電気光学特性に及ぼすモノマー組成比の影響

高分子安定化 BPIII の電気光学特性におけるモノマー組成比の影響を調べた。79.5 wt%のキラル混合物、20.0 wt%のモノマー組成物及び 0.5 wt%の重合開始剤から成る BP 混合物を作製し高分子安定化した。図 2.15 にそれぞれのモノマー組成比の高分子安定化 BPIII の 25 °C における透過率の電界強度依存性を示す。表 2.3 に 25 °C におけるヒステリシス及び残留複屈折をまとめる。

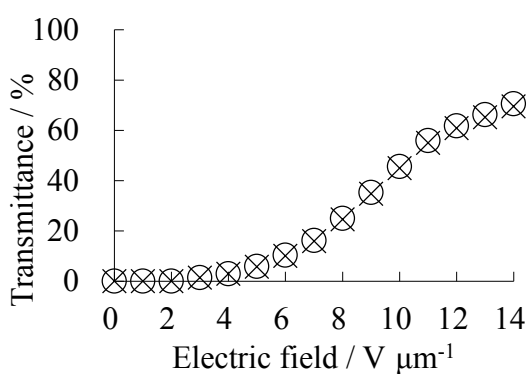
(a) C12A(25 wt%)/RM257(75 wt%)



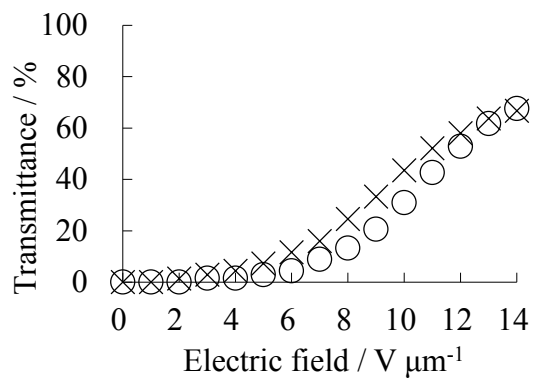
(b) C12A(60 wt%)/RM257(40 wt%)



(c) C12A(50 wt%)/RM257(50 wt%)



(d) C12A(40 wt%)/RM257(60 wt%)



(e) C12A(25 wt%)/RM257(75 wt%)

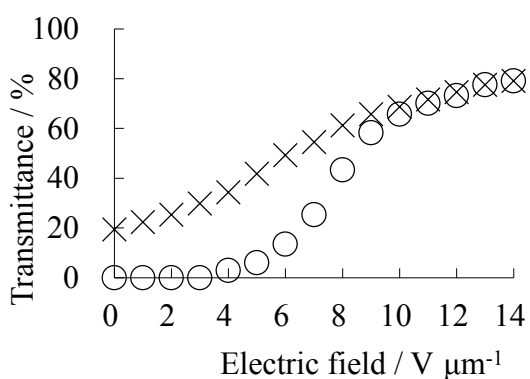


図 2.15 高分子安定化 BPIII の 25 °C における透過率の電界強度依存性(60 Hz、○:電圧上昇過程、×:電圧降下過程)

表 2.3 高分子安定化 BPIII の電気光学特性(25 °C)

| Concentration ratio of the monomer mixture (wt%) | Hysteresis (%) | Residual birefringence (%) |
|--|----------------|----------------------------|
| C12A(75)/RM257(25) | 12.1 | 4.5 |
| C12A(60)/RM257(40) | 9.3 | 3.0 |
| C12A(50)/RM257(50) | 0.0 | 0.0 |
| C12A(40)/RM257(60) | 7.9 | 0.0 |
| C12A(25)/RM257(75) | 22.1 | 19.4 |

RM257 の組成比が 25 wt%から 50 wt%に増加するにしたがって、ヒステリシス及び残留複屈折が小さくなり、C12A(50 wt%)/RM257(50 wt%)モノマー組成物を添加された BP 混合物はヒステリシスと残留複屈折のないスイッチングを示した。しかし、モノマー組成物内の RM257 の比率が 50 wt%よりも増加するとヒステリシスと残留複屈折も大きくなった。この結果から、高分子安定化 BPIII の電気光学特性において C12A 及び RM257 の比率が影響することがわかり、モノマー組成物の最適な比率が存在することがわかった。RM257 の組成比が大きい場合、形成された高分子ネットワークが剛直過ぎるため、電界除去後に電界誘起相転移した N 相から BPIII の二重らせん構造に戻る挙動を阻害することで、ヒステリシス及び残留複屈折が生じたと考えている。一方、RM257 の組成比が小さい場合、高分子ネットワークが柔軟になり電界印加により変形し、高分子ネットワークが崩れて等方的ではなくなったため、ヒステリシス及び残留複屈折が発生したと考えている。

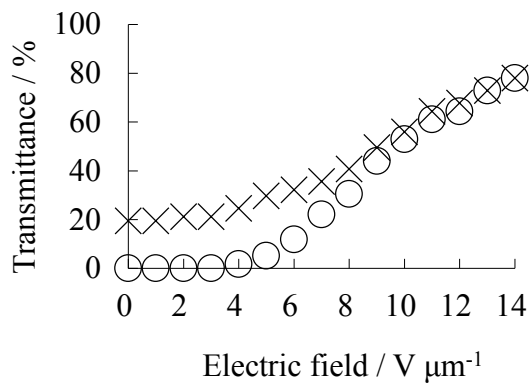
C12A と RM257 の等重量モノマー組成物を添加した BP 混合物はヒステリシスと残留複屈折の無い電界応答を示した。この比率がいかなる添加量においても最適な比率であるかを調べるために、89.5 wt%のキラル混合物、10.0 wt%のモノマー組成物及び 0.5 wt%の重合開始剤から成る BP 混合物を作製した。表 2.4 に作製した BP 混合物の UV 照射前後の相転移挙動を示す。

表 2.4 モノマー組成物を 10 wt%含んだ BP 混合物の高分子安定化前後の相転移挙動

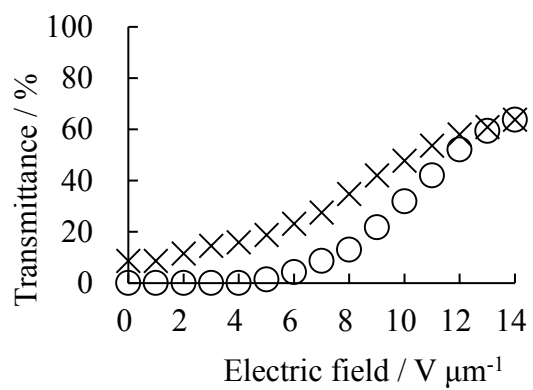
| Concentration ratio of the monomer mixture (wt%) | Phase transition temperature (°C) | |
|--|-----------------------------------|-----------------------------|
| | Before polymer-stabilization | After polymer-stabilization |
| C12A(75)/RM257(25) | Iso 52.3 BPIII 46.7 N* | Iso 63 BPIII 51.2 N* |
| C12A(60)/RM257(40) | Iso 55.6 BPIII 50.0 N* | Iso 61 BPIII 47.1 N* |
| C12A(50)/RM257(50) | Iso 55.1 BPIII 48.2 N* | Iso 58 BPIII |
| C12A(40)/RM257(60) | Iso 55.6 BPIII 48.0 N* | Iso 56 BPIII |
| C12A(25)/RM257(75) | Iso 57.4 BPIII 51.1 N* | Iso 57 BPIII |
| C12A(10)/RM257(90) | Iso 61.5 BPIII 54.4 N* | Iso 58 BPIII |
| C12A(0)/RM257(100) | Iso 64.9 BPIII 58.9 N* | Iso 59 BPIII |

モノマー組成物において RM257 が 40 wt%以下の BP 混合物は UV 照射後も BPIII の温度幅が拡大されなかった。一方、RM257 がモノマー組成物内で 50 wt%以上の場合、高分子安定化により BPIII の発現温度幅が拡大され 50 K 以上の温度幅で BPIII が発現した。モノマー組成比が PS-BPIII の電気光学特性に与える影響を調べるために、モノマー組成物内で RM257 が 50 wt%以上の BP 混合物の 25 °C における透過率の電界強度依存性を調べた。図 2.16 にそれぞれの BP 混合物の電界強度－透過率曲線を示し、表 2.5 に測定した BP 混合物のヒステリシス及び残留複屈折をまとめる。

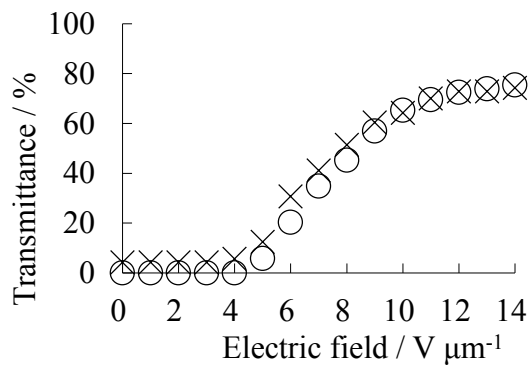
(a) C12A(50 wt%)/RM257(50 wt%)



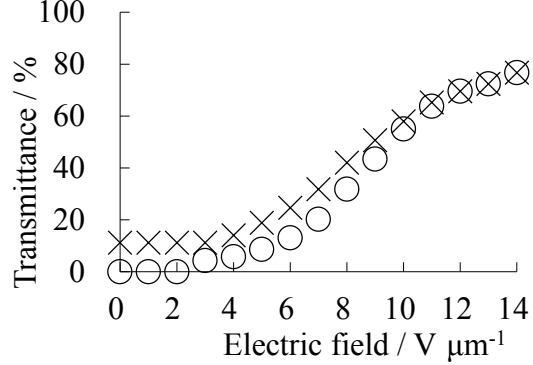
(b) C12A(40 wt%)/RM257(60 wt%)



(c) C12A(25 wt%)/RM257(75 wt%)



(d) C12A(10 wt%)/RM257(90 wt%)



(e) C12A(0 wt%)/RM257(100 wt%)

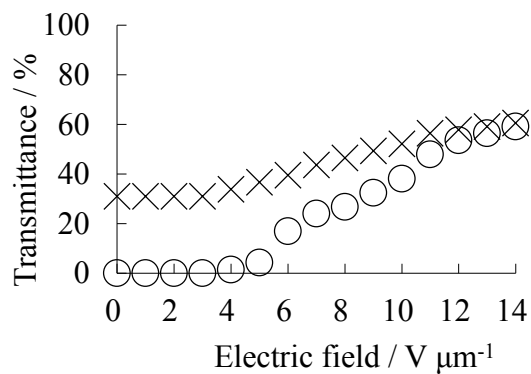


図 2.16 高分子安定化 BPIII の 25 °C における透過率の電界強度依存性(60 Hz、○:電圧上昇過程、×:電圧降下過程)

表 2.5 高分子安定化 BPIII の電気光学特性 (25 °C)

| Concentration ratio of monomer mixture (wt%) | Hysteresis (%) | Residual birefringence (%) |
|---|----------------|-------------------------------|
| C12A(50)/RM257(50) | 10.2 | 19.5 |
| C12A(40)/RM257(60) | 12.4 | 8.7 |
| C12A(25)/RM257(75) | 4.3 | 4.3 |
| C12A(10)/RM257(90) | 8.9 | 11.2 |
| C12A(0)/RM257(100) | 28.6 | 31.0 |

モノマー組成物を 10 wt%含んだ BP 混合物は、モノマー組成物内における RM257 の比率が 75 wt%のときに、ヒステリシス及び残留複屈折が最も小さくなり、いずれも 4.3 %であった。モノマー組成物 10 wt%添加時では 20 wt%添加時とは異なり、C12A(25 wt%)/RM257(75 wt%)の時にヒステリシス及び残留複屈折を最小にした。ヒステリシス及び残留複屈折を生じないモノマーの最適組成はモノマー添加量に依存することがわかった。

§2.4. 結言

高分子安定化 BPIII の温度幅の拡大及び電気光学特性におけるモノマー添加量とモノマー組成比の影響をそれぞれ調べた。BP 混合物のモノマー組成物の添加量が 10 wt%以上で、モノマー組成物における RM257 の比率が 50 wt%以上の BP 混合物は高分子安定化により BPIII の温度幅が拡大され、その発現温度幅は約 50 K であった。高分子安定化 BPIII においてモノマー濃度を増やすことで、駆動電界を上昇させずにヒステリシス及び残留複屈折を小さくできた。ヒステリシスと残留複屈折が最小となるモノマーの最適比率はモノマー材料の添加量に依存することがわかった。C12A 及び RM257 の等重量モノマー組成物を 20 wt%含んだ BP 混合物は、室温においてヒステリシス及び残留複屈折の無い高速電界応答を示した。モノマー添加量と組成比を調整することで、高分子安定化 BPIII において室温でヒステリシス及び残留複屈折の無いミリ秒オーダーの高速電界応答を実証した。二重ねじれシリンダーがアモルファス構造を形成している BPIII においても高分子安定化によって温度幅を拡大できることがわかった。

§2.5. 参考文献

- [1] H. Yoshida, Y. Tanaka, K. Kawamoto, H. Kubo, T. Tsuda, A. Fujii, S. Kuwabata, H. Kikuchi and M. Ozaki, *Appl. Phys. Express*, 2009, **2**, 1201501.
- [2] L. Wang, W. He, X. Xiao, F. Meng, Y. Zhang, P. Yang, L. Wang, J. Xiao, H. Yang and Y. Lu, *Small*, 2012, **8**, 2189-2193.
- [3] L. Wang, W. He, X. Xiao, M. Wang, M. Wang, P. Yang, Z. Zhou, H. Yang, H. Yu and Y. Lu, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 19629-19633.
- [4] H. Kikuchi, M. Yokota, Y. Hisakado, H. Yang and T. Kajiyama, *Nat. Mater.*, 2002, **1**, 64-68.
- [5] F. Porsh, H. Stegemeyer and K. Hiltop, *Z. Naturf. (a)*, 1984, **39**, 475-480.
- [6] P. R. Gerber, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, **116**, 197-206.
- [7] U. Singh and P. H. Keyes, *Liq. Cryst.*, 1990, **8**, 851-860.
- [8] G. Heppke, B. Jerome, H. S. Kitzerow and P. Oieranski, *J. Phys. France.*, 1989, **50**, 549-562.
- [9] G. Heppke, B. Jerome, H. S. Kitzerow and P. Oieranski, *J. Phys. France.*, 1989, **50**, 2991-2998.
- [10] H. Stegemeyer and F. Porsch, *Phys. Rev. A.*, 1984, **30**, 3369-3371.
- [11] 菊池裕嗣 : 液晶, 2005, **9**, 82
- [12] A. Tiribocchi, G. Gonnella, D. Macenduzzo and E. Orlandini, *Soft Matter*, 2011, **7**, 3295-3306.
- [13] J. Fukuda and S. Zumer, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2013, **87**, 042506
- [14] H.-C. Cheng, J. Yan, T. Ishinabe and S.-T. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **98**, 261102
- [15] S. H. Lee, S. S. Bhattacharyya, H. S. Jin and K.-U. Jeong, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 11893-11903.
- [16] L. Rao, J. Yan and S.-T. Wu, *J. Soc. Inf. Disp.*, 2010, **18**, 954-959.
- [17] J.-M. Wong, J.-Y. Hwang and L.-C. Chien, *Soft Matter*, 2011, **7**, 7956-7959.
- [18] Z. Hussain, D. Danner, A. Masutani, N. Hollfelder, F. Pleis, G. Nells and P. Kilickiran, *Liq. Cryst.*, 2012, **11**, 1345-1357.
- [19] K.-M. Chen, S. Gauza, H. Xianyu and S.-T. Wu, *J. Disp. Technol.*, 2010, **6**, 318-322.
- [20] J. Yan and S.-T. Wu, *J. Disp. Technol.*, 2011, **7**, 490-493.
- [21] Y.-F. Lan, C.-Y. Tsai, J.-K. Lu and N. Sugiura, *Polymer*, 2013, **54**, 1876-1879.
- [22] M. Sato, A. Yoshizawa, *Adv Mater.*, 2007, **19**, 4145-4148.

- [23] Y. Kogawa, T. Hirose and A. Yoshizawa, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 19132-19137.
- [24] A. Yoshizawa, M. Kamiyama and T. Hirose, *Appl. Phys. Express*, 2011, **4**, 101701-1-101701-3.
- [25] S. Shibayama, H. Higuchi and H. Kikuchi. The Japanese Liquid Crystal Society, 2010, PB23, 181.
- [26] K.-H. Chou, J.-Y. Chiou, K.-X. Yang, *SID Digest*. 2012, **43**, 1397-1399.
- [27] T. Mizunuma, T. N. Oo, Y. Nagano, H. Ma, Y. Haseba, H. Higuchi, Y. Okumura and H. Kikuchi, *Opti. Mater. Express*, 2011, **1**. 1561-1568.

第三章

高分子安定化キュービックブルー相と高分子安定化アモルファスブルー相の電気光学特性の比較

§3.1. 緒言

ブルー相(BP)は二重ねじれシリンダー構造の三次元的なパッキング構造の違いによってブルー相 I(BPI)、ブルー相 II(BPII)及びブルー相 III(BPIII)の三種類に区別することが出来る^[1]。BPI 及び BPII は二重ねじれシリンダー構造が非常に秩序立った格子構造を有しており、それぞれ BPI は体心立方格子、BPII は単純立方格子を形成していると考えられている^[2,3]。そのため、BPI 及び BPII は cubic BP とも呼ばれている。一方、BPIII の構造は未だに明確にはなっておらず amorphous BP とも呼ばれている。BPIII は理論的には無作為な二重ねじれシリンダー構造を含んでいると考えられ^[4,5]、近年、欠陥線がアモルファスネットワーク構造を形成していると提案された^[6]。図 3.1 にそれぞれの BP のパッキングモデルを示す。

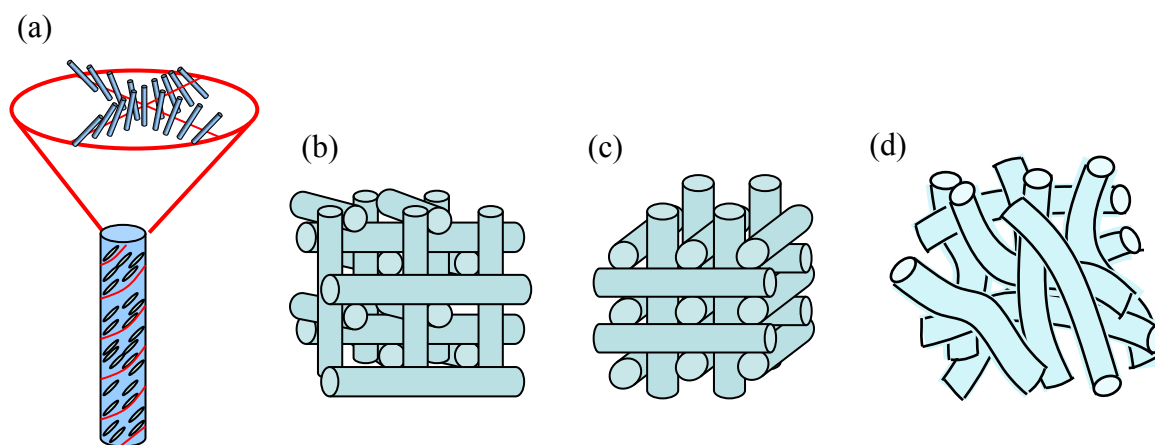


図 3.1 ブルー相の二重ねじれシリンダー構造の分子配列の模式図(a)及びシリンダー構造のパッキング構造 BPI(b)、BPII(c)及び BPIII(d)

cubic BP は高分子安定化による温度幅拡大が報告され、PS-cubic BP を用いた液晶ディスプレイ材料の開発に向けた研究が盛んに行われた^[8-20]。近年、cubic BP の高分子安定化過程は非常に複雑であり、高分子安定化による温度幅拡大には臨界温度が存在することが報告されている^[21]。図 3.2 に cubic BP の格子構造の成長過程のモデル図を示す。

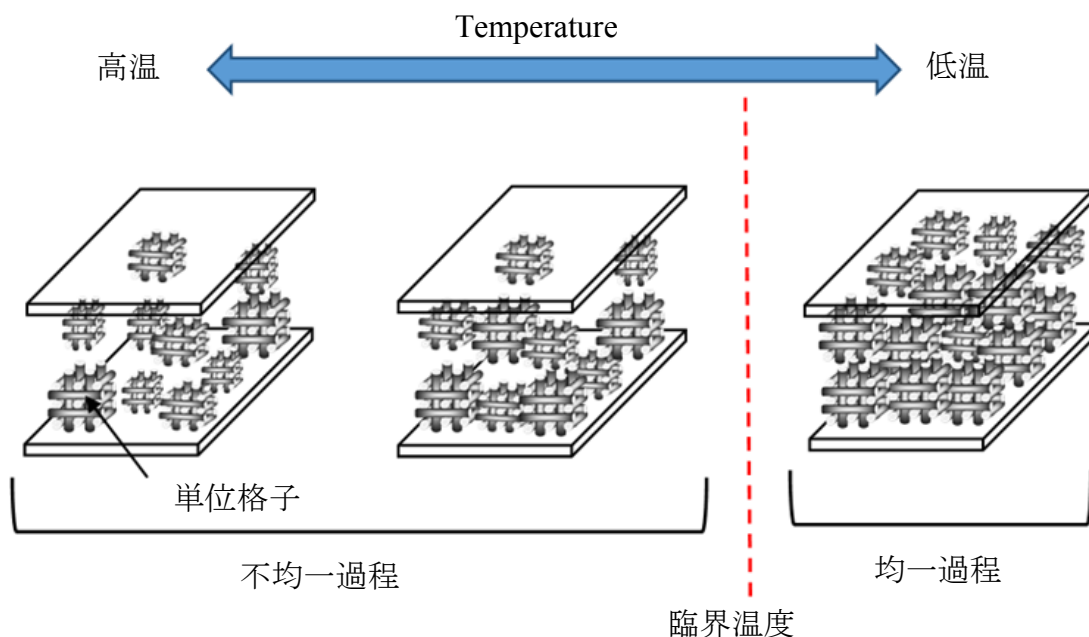


図 3.2 cubic BP における格子構造の成長過程

図 3.2 に示すように、cubic BP において二重ねじれシリンダーの格子構造は温度低下により成長する。高温側では単性格子は不均一に形成されるが、温度低下と共に格子が成長し、それぞれの単性格子が均一になる。高分子安定化により cubic BP の温度幅を拡大するためには、単性格子が均一に成長した状態で高分子ネットワークを形成しなければならない。そのため、cubic BP における高分子安定化の臨界温度は cubic BP の発現温度とキラルネマチック相の発現温度の間に存在する。これは BP の二重ねじれシリンダー構造が高分子安定化後の物性に大きく影響することを示唆している。

低分子量材料において cubic BP と BPIII の二重ねじれシリンダー構造の違いにより、異なる電界応答挙動を示すことが報告されている。古川らは分子二軸性を有するアキラル U 型化合物(U-I)にねじり力の強いキラル化合物(ISO-(6OBA)₂)を添加した二成分混合系において、BPIII 及び cubic BP が広い温度幅で発現したことを報告し、それぞれの BP における電気光学特性を比較した(図 3.3)^[22]。

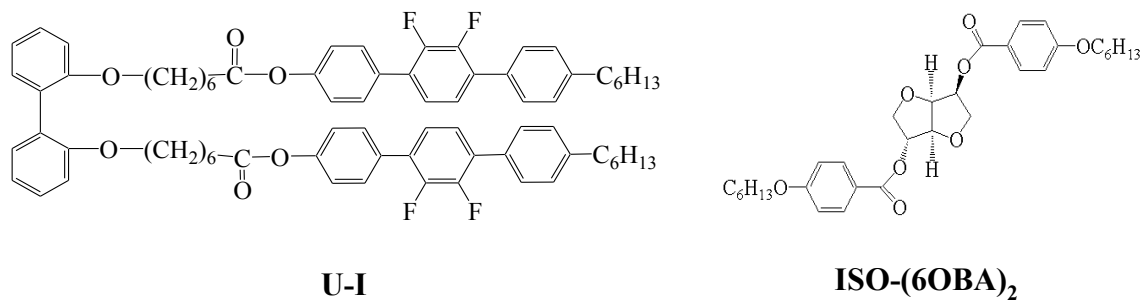


図 3.3 BPIII 及び cubic BP を幅広く発現した二成分混合系に用いられた U 型化合物(U-I)とキラル化合物の構造

90 wt%の U-I 及び 10 wt%のキラル化合物から成る二成分混合物の相系列は Iso 85.4 °C BPIII 70.6 °C cubic BP 47.3 °C 37.3 SmX となり、BPIII 及び cubic BP のそれぞれの発現温度幅は 14.8 K と 23.3 K であった。この混合物が発現したそれぞれの BP の電気光学特性を比較すると、BPIII ではヒステリシスフリーなスイッチングが観察された。さらに、図 3.4 に示すように BPIII 及び cubic BP の電界安定性を比較している。

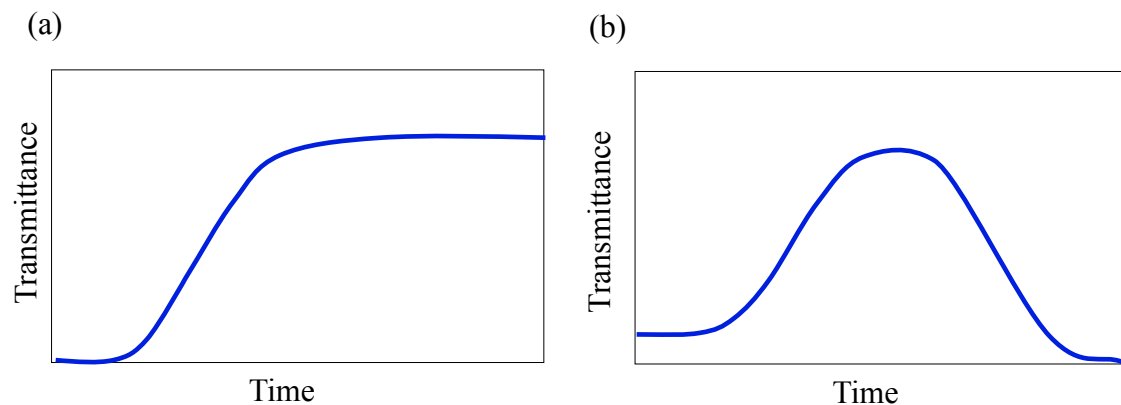


図 3.4 BPIII(a)及び cubic BP(b)の電界印加時の透過率の経時変化の概略図

BPIII において、電界印加により透過率が飽和し、さらに電界印加を続けても透過率が飽和した状態を保っていた。しかし、cubic BP では透過率が飽和した状態で電界を印加し続けると、透過率が減衰し、最終的に透過率 0.0 %の暗状態になった。cubic BP における透過率の経時変化は、cubic BP の格子構造が電界によって歪み、電界を印加し続けることでその格子構造を保つことが出来ずに等方的な状態になったためだと考えられている。これは cubic BP は電界安定性が低いことを示唆している。一方、

BPIII は格子構造を持たないため、電界を印加し続けても安定した電界応答を保つことが出来ると考えられている。これらの結果は、低分子量材料において BPIII は cubic BP よりもディスプレイ材料として適した液晶相であることを示唆している。

第二章において BPIII は高分子安定化によって温度幅を拡大することが出来た。さらに駆動電圧を上昇させずに残留複屈折及びヒステリシスのない電界応答が観察された。その良好な電気光学特性が BPIII の特徴によって得られたものかを確認するために、本章では材料を構成する化合物が同じで組成比のみが異なる混合物の cubic BP 及び BPIII をそれぞれ高分子安定化し相転移挙動および電気光学特性を比較した。

§3.2. 実験

3.2.1. 材料

本実験に用いた化合物を以下に示す。ネマチック液晶は図3.5に示す市販の液晶化合物を5CB(50 wt%)/8OCB(35 wt%)/5CT(15 wt%)の組成比で混合した。BP安定化剤として図3.6に示す分子二軸性を有するU型化合物

2,2'-bis{6-[4-(4-(4-hexylphenyl)-2,3-difluorophenyl)phenyloxycarbonyl]hexyloxy}-1,1'-biphenyl(**U-I**)を用いた。BPを誘起する強いねじれ力を有するキラル化合物(**ISO-(6OBA)**₂)の構造を図3.7に示す。図3.8に高分子安定化に用いた官能性モノマー(C12AとRM257)及び重合開始剤(DMPAP)の構造を示す。

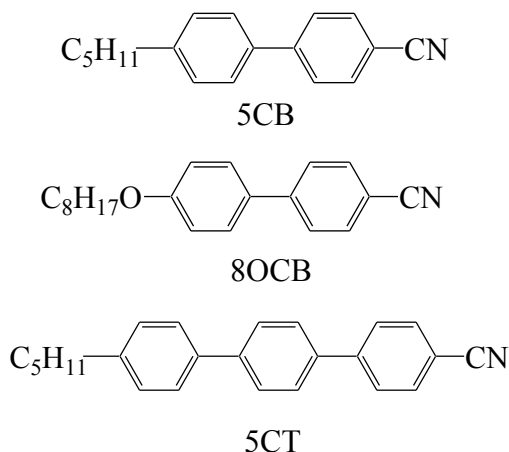
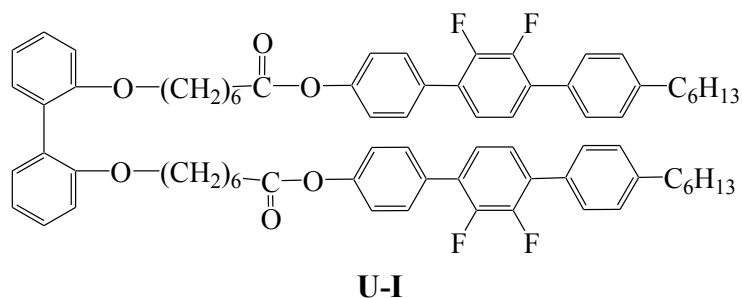
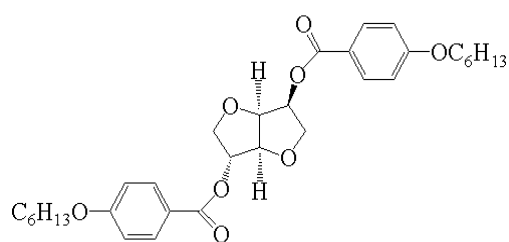


図 3.5 ネマチック液晶に用いた液晶材料(5CB, 8OCB 及び 5CT)の構造



Iso 106.1 °C N 69.0 °C SnC_{anti} -1.4 °C glass

図 3.6 BP 安定化剤として用いた U 型化合物(**U-I**)の構造と相転移温度



ISO-(6OBA)₂

図 3.7 BP 混合物に用いたキラル化合物 **ISO-(6OBA)₂** の構造

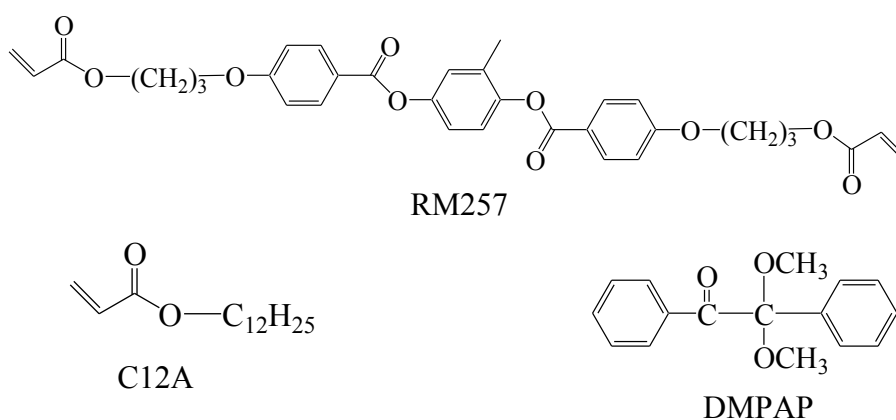


図 3.8 BP 混合物に用いた官能性モノマー(C12A 及び RM257)及び重合開始(DMPAP)の構造

3.2.2. 光重合による高分子安定化ブルー相の作製

高分子安定化ブルー相(PS-BP)は宿主 N 材料、キラル化合物、官能性モノマー及び重合開始剤から成る BP 混合物を等方性液体の状態が無配向 IPS セルに毛細管現象で充填し、その後、スライドガラスによる顕微鏡観察で BP の発現が確認された温度まで冷却し、UV-LED 照射器(Keyence : UV-400)を用いて波長 365 nm の紫外光を照射して作製した。

3.2.3. 物性測定

3.2.3.1. 相転移挙動の観察

UV 照射前の混合物の相転移挙動の観察は温度コントロールユニット(Japan High

Tech : LK-600PM)を付設した偏光顕微鏡(Olympus : BX51)を用いて行った。加熱及び冷却温度は $0.2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ とした。UV 照射後の混合物の相転移挙動は $8\text{ V }\mu\text{m}^{-1}$ 、60 Hz の交流電界を印加し、10 %以上の透過率が観察された温度を Iso - BPIII 転移温度とした。

3.2.3.2. ブルー相の電気光学効果の測定

3.2.3.2.1 透過率及び応答時間

BP の電気光学効果の測定は、EHC より購入したセル厚 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、電極幅 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、電極間距離 $10\text{ }\mu\text{m}$ の無配向 IPS cell を使用した。このセルに液晶化合物を毛細管現象により注入し、電極方向に対してクロスニコル偏光子から $\pm 45^{\circ}$ 傾けた状態で設置し、任意波形発生装置(東陽テクニカ BIOMATION 2202A)によって出力した交流電圧を高速アンプ(東陽テクニカ FLC Electronics FI0A)で 20 倍に増幅して印加した。電圧印加による透過光量の変化をフォトマル (Hamamatsu Photonics C665)によって検出し、オシロスコープ (Textronix 1012B)で応答波形を調べた。透過率はオシロスコープで検出された電圧から求めた。空セルをステージに設置し、透過光が対物レンズに導かれている状態をベースラインとして、光路を切り換えて透過光をフォトマルに導き、クロスニコル状態で検出された電圧を ΔV_{T0} 、パラレルニコル状態で検出された電圧を ΔV_{T100} とし、試料を充填したセルにおいて透過光量に対応する電圧を V とすると透過率は(1)式のように記述される。

$$\text{透過率} = \left(\frac{V - \Delta V_{T0}}{\Delta V_{T100} - \Delta V_{T0}} \right) \times 100 \quad (1)$$

応答時間の測定は、電圧印加前の透過率と電圧印加時の飽和状態の透過率から規格化し、その相対透過率変化が 0 から 90 %のものを τ_{on} 、100 から 10 %のものを τ_{off} とした。

3.2.3.2.2. 残留複屈折及びヒステリシス

残留複屈折は電界降下過程において電界強度が $0\text{ V }\mu\text{m}^{-1}$ 時に観察された透過率と定義した。ヒステリシスを定量的に議論するために以下のように規格化する。透過率が最大に達する電界強度を E_m 、電界上昇過程における最大透過率の半分の透過率を示す電界強度を E_u 、電界降下過程における最大透過率の半分の透過率を示す電界強度を E_d とすると、 $E_u - E_d / E_m$ をヒステリシスとした。

§3.3 結果と考察

3.3.1. cubic BP と BPIII における高分子安定化による温度幅拡大

3.3.1.1. BP 混合物の相転移挙動の観察

90 wt%のネマチック混合物及び 10 wt%の U-I から成るホスト液晶を作製した。このホスト液晶の相転移挙動は Iso 81.4 °C N であった。このホスト液晶にキラリ化合物 **ISO-(6OBA)₂** を添加し冷却時の相転移挙動を偏光顕微鏡を用いて観察した。図 3.9 にホスト液晶とキラリ化合物の相図を示す。

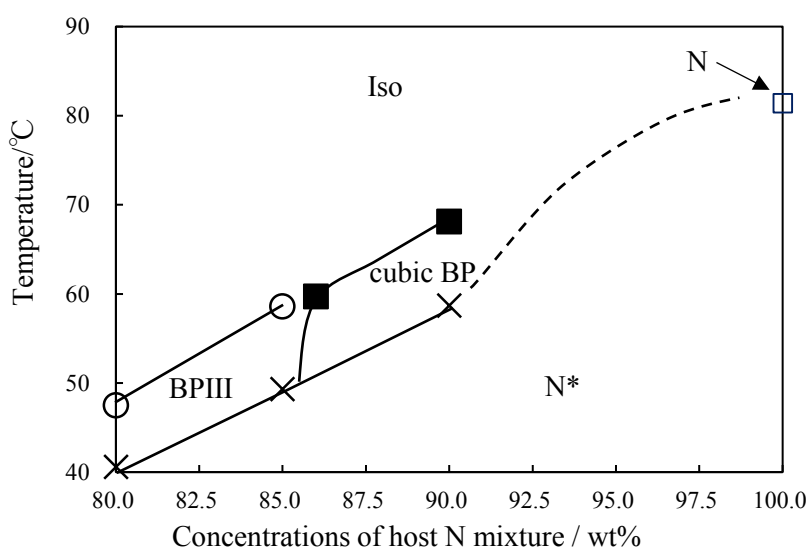


図 3.9 ネマチック混合物(90wt%)と U-I(10 wt%)から成るホスト N 液晶混合物とキラリ化合物(**ISO-(6OBA)₂**)との混合物の相図

図 3.9 からわかる様に、cubic BP 及び BPIII がいずれも発現するキラリ混合物は得られなかった。cubic BP と BPIII の高分子安定化の効果を比較するために、**ISO-(6OBA)₂** を 10 wt%及び 15 wt%含んだそれぞれのキラリ混合物に、C12A と RM257 から成るモノマー組成物を 20 wt%、重合開始剤を 0.5 wt%添加して BP 混合物を作製した。ここで **ISO-(6OBA)₂** を 10 wt%含んだ混合物を cubic BP 混合物 (sample 1)とし、**ISO-(6OBA)₂** を 15 wt%含んだ混合物を BPIII 混合物(sample 2)とした。C12A と RM257 の等重量モノマー組成物を添加した cubic BP 混合物及び BPIII 混合物の光重合前の相転移挙動はそれぞれ Iso 59.1 °C cubic BP 47.9 °C N*及び Iso 52.5 °C BPIII 41.4 °C N*であった。それらの BP 混合物の光重合後の相転移挙動は、cubic BP 混合物は Iso 58.5 °C cubic BP 46.3 °C N*であり、BPIII 混合物では Iso 54 °C BPIII

39.6 °C N*であった。モノマー組成物におけるRM257の組成比率が50 wt%以下の場合、cubic BP混合物とBPIII混合物のいずれも高分子安定化により温度幅を拡大することが出来なかった。そのため、それぞれのBP混合物にC12A(25 wt%)/RM257(75 wt%)から成るモノマー組成物を添加し、cubic BP混合物(sample 1)とし、BPIII混合物(sample 2)とした。図3.10にcubic BP混合物及びBPIII混合物の偏光顕微鏡写真を示す。

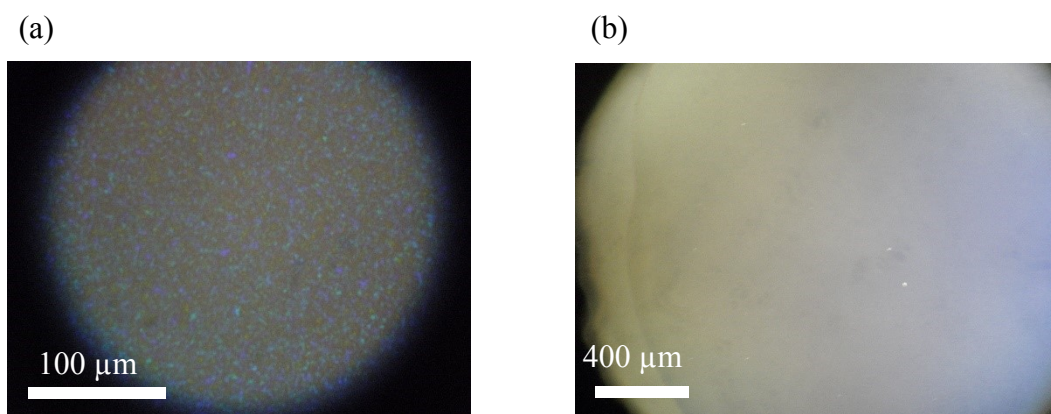


図3.10 カバーガラスの無いスライドガラスにおいて観察された、64 °Cでのcubic BP混合物(a)および50 °CでのBPIII混合物(b)の偏光顕微鏡写真

sample 1を等方相から0.2 °C min⁻¹で冷却すると68.1 °Cで図3.10 (a)に示すようなプレートレットテクスチャーが観察された。cubic BPの偏光顕微鏡による観察において、温度変化と共にBragg反射の波長が変化し、プレートレットテクスチャーの色調が変わるものがBPI、変わらないものがBPIIだとされている。sample 1のテクスチャーは温度変化によるプレートレットテクスチャーの色調の変化が観察されなかった。そのため、sample 1のcubic BPはおそらくBPIIではないかと考えられるが、現在のところ正確な相同定はできていない。sample 1の相転移挙動はIso 68.1 °C cubic BP 58.7 °C N*であった。一方、sample 2を等方相から0.2 °C min⁻¹で冷却すると53.7 °CでBPIIIに特徴的な青いfog状のテクスチャーが観察された(図3.10(b))。sample 2の相転移挙動はIso 53.7 °C BPIII 47.1 °C N*であった。

3.3.1.2. 高分子安定化によるBP混合物の温度幅拡大

cubic BP及びBPIIIを発現するsample 1及びsample 2をそれぞれ高分子安定化し温度幅の拡大を行った。sample 1及びsample 2を等方性液体の状態では10 μmの

IPS セルに充填し、それぞれの光重合温度まで $0.2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で冷却し、波長 365 nm、照射強度 1.0 mW cm^{-2} の UV を 1 分間照射した。表 3.1 に sample 1 及び sample 2 に光重合時の UV 照射温度が BP の温度幅拡大に及ぼす影響をまとめる。

表 3.1 cubic BP 及び BPIII の高分子安定化による温度幅拡大効果に及ぼす UV 照射温度の合温度の影響

| Sample | UV-curing temperature ($^{\circ}\text{C}$) | Phase transition temperature ($^{\circ}\text{C}$) |
|--------|--|---|
| 1 | 66 | Iso 69.8 PS-cubic BP 54.3 N* |
| | 63 | Iso 69.0 PS-cubic BP 19.6 N* |
| | 60 | Iso 68.5 PS-cubic BP 12.5 N* |
| | 58 | Iso 68.1 PS-cubic BP 12.8 N* |
| 2 | 53 | Iso 56 PS-BPIII |
| | 51 | Iso 56 PS-BPIII |
| | 49 | Iso 56 PS-BPIII |
| | 47 | Iso 56 PS-BPIII |

sample 1 を $66\text{ }^{\circ}\text{C}$ で光重合した場合、PS-cubic BP の発現温度幅は 15.5 K であり、高分子安定化による cubic BP の幅広い温度幅での発現は観察されなかった。 63 、 60 及び $58\text{ }^{\circ}\text{C}$ で照射した場合の PS-cubic BP の発現温度幅はそれぞれ 49.4 、 56.0 及び 55.3 K であり、高分子安定化による cubic BP の発現温度幅が拡大された。この結果から、作製した cubic BP 混合物における高分子安定化効果の UV 照射臨界温度は 66 から $63\text{ }^{\circ}\text{C}$ の間にあることが分かった。一方、sample 2 は PS-BPIII の温度幅拡大に対する照射温度の依存性は観察されなかった。BPIII 混合物はいずれの温度で光重合しても温度幅が拡大された。偏光顕微鏡による観察は $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ までしか行っていないため、BPIII の発現温度の下限は定かではないが、PS-BPIII の温度幅は少なくとも 56 K であった。BPIII は二重ねじれシリンダーがアモルファス構造を有していると考えられている。そのため、cubic BP のような格子の成長過程の温度依存性がないため、重合温度による温度幅拡大の依存性がないと考えられる。

3.3.2.1. 高分子安定化 BP 混合物の電気光学特性

高分子安定化 BP 混合物の電気光学特性に及ぼす光重合温度の影響を調べた。sample 1 及び sample 2 を等方性液体の状態です厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ の IPS セルに充填し、それぞれの重合温度まで $0.2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で冷却し、波長 365 nm、照射強度 1.0 mW cm^{-2} の UV を 1 分間照射した。表 3.2 に光重合後の sample 1 及び sample 2 の $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ にお

る電気光学特性を示す。

表 3.2 PS-cubic BP 及び PS-BPIII の 25 °C における電気光学特性

| Sample | UV-curing temperature (°C) | Residual birefringence (%) | Hysteresis (%) | Rise time (ms) | Decay time (ms) |
|--------|----------------------------|----------------------------|----------------|----------------|-----------------|
| 1 | 63 | 43.1 | 28.6 | 0.7 | 5.2 |
| | 60 | 31.0 | 23.1 | 0.7 | 2.2 |
| | 58 | 32.8 | 25.7 | 0.7 | 4.7 |
| 2 | 53 | 0.0 | 8.2 | 4.4 | 5.8 |
| | 51 | 0.0 | 7.4 | 3.2 | 4.6 |
| | 49 | 0.0 | 6.0 | 2.6 | 4.0 |
| | 47 | 0.0 | 5.8 | 2.0 | 3.2 |

sample 1 を 66 °C で重合した場合、温度幅が拡大されなかったため電気光学特性を測定することが出来なかった。PS-cubic BP は 63、60 及び 58 °C のいずれの温度で重合してもヒステリシスと残留複屈折が大きかった。一方、PS-BPIII はいずれの温度で重合しても残留複屈折は観察されなかったが、10 %未満のヒステリシスが生じた。ヒステリシスは重合温度にわずかに依存し、重合温度が低下するとヒステリシスは小さくなった。立ち上がりの応答時間は PS-BPIII よりも PS-cubic BP の方が短かった。しかし、立下りの応答時間は PS-cubic BP も PS-BPIII も同程度であった。BPLC の立ち上がり及び立下りの応答時間 T_{rise} 及び T_{decay} はそれぞれ(1)、(2)式のように表される^[26]。

$$T_{\text{rise}} = T_{\text{decay}} / \{(V/V_c)^2 - 1\} \quad (1)$$

$$T_{\text{decay}} = \gamma_1 / (E_c^2 \epsilon_0 \Delta \epsilon) \quad (2)$$

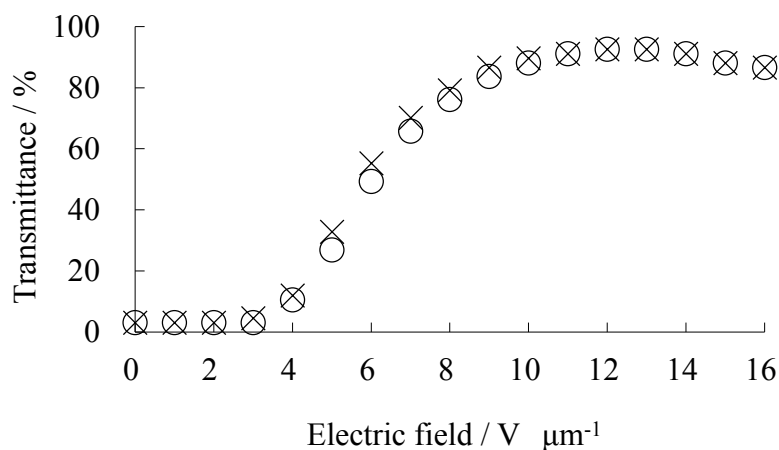
V_c はキラルネマチックピッチをほどく臨界電圧、 γ_1 は回転粘性、 E_c は臨界電界、 $\Delta \epsilon$ は誘電率異方性である。したがって、PS-cubic BP の立下りの応答時間が PS-BPIII よりも短いのは PS-cubic BP ではキラル化合物の添加量が 10 wt%であり、PS-BPIII のキラル化合物の添加量の 15 wt%より少なかったため、ねじり力が弱くなり V_c が小さくなったことで説明できる。そのため、PS-cubic BP の PS-BPIII よりも短い応答時間はキラル添加量によるねじり力が起因しており、PS-cubic BP と PS-BPIII の二重ねじれシリンダー構造による本質的な違いではないと考えている。

3.3.3. 高分子安定化前後の BP 混合物の電気光学特性の比較

3.3.3.1. cubic BP における高分子安定化前後の電気光学特性の比較

cubic BP 及び BPIII の電気光学特性に与える高分子安定化の影響を明確に比較するために、それぞれの BP の高分子安定化前後の電気光学特性を調べた。まず、sample 1 に対応する宿主液晶(90 wt%)と **ISO-(6OBA)₂**(10 wt%)から成る低分子量 cubic BP 材料を作製した。この低分子量 cubic BP 材料と sample 1 の PS-cubic BP の透過率の電界強度依存性を図 3.11 に示す。PS-cubic BP の 25 °C において観察された電界応答挙動の偏光顕微鏡画像を図 3.12 に示す。

(a) 低分子量 cubic BP 材料 (64 °C)



(b) PS-cubic BP (25 °C)

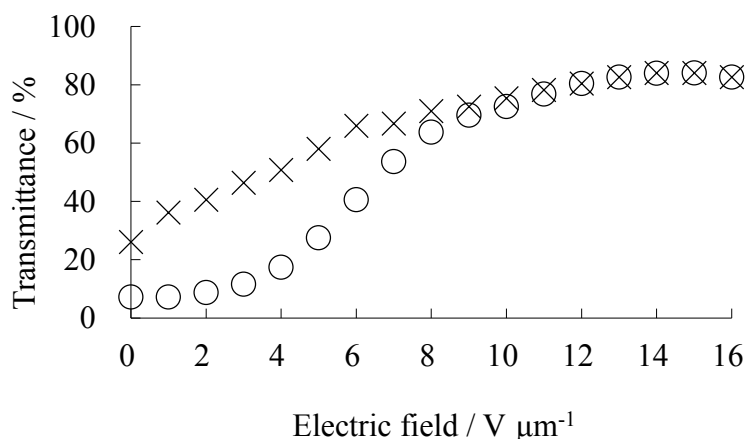


図 3.11 ホスト液晶(90 wt%)/**ISO-(6OBA)₂**(10 wt%)から成る低分子量 cubic BP 材料の 64 °C(a)及び sample 1 を 60 °C で光重合した PS-cubic BP の 25 °C(b)における透過率の電界強度依存性

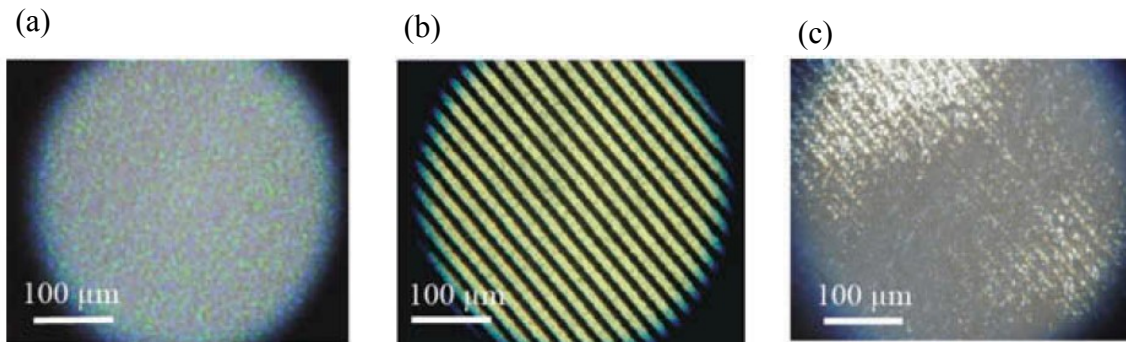


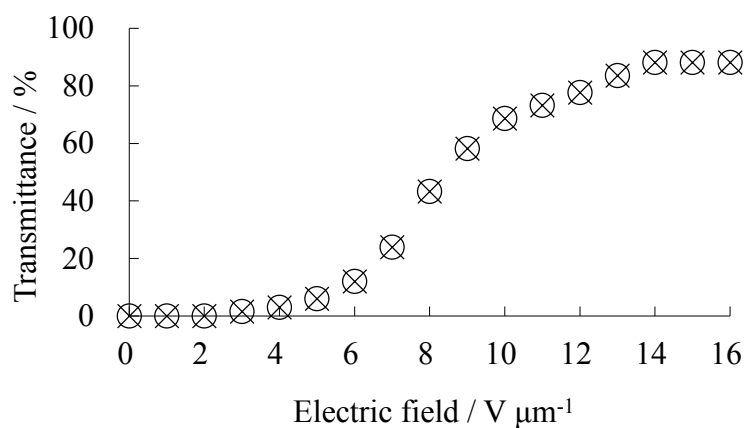
図 3.12 sample 1 を 60 °C で光重合した PS-cubic BP の 25 °C において観察された偏光顕微鏡写真 (a)電界上昇過程での電界無印加状態、(b)電界強度 $14 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ 印加時、(c)電界降下過程での電界無印加状態

低分子量 cubic BP 材料の相転移挙動は Iso 66.9 °C cubic BP 60.0 °C N*であった。低分子量 cubic BP 材料においてプレートレットテクスチャーが観察されたため、64 °C における電界上昇過程の電界無印加時の透過率は 6.0 %であった。電界の増加により透過率が上昇し、 $14 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ 印加時に最大となり 92.8 %の透過率を示した。その後、電界強度が大きくなると透過率は減少し、 $16 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ 印加時の透過率は 86.8 %であった。低分子量 cubic BP において残留複屈折は観察されなかったが、8.3 %のヒステリシスが観察された。一方、sample 1 を 60 °C で光重合した PS-cubic BP は 25 °C においてもプレートレットテクスチャーを示していた(図 3.12(a))。PS-cubic BP の電界上昇過程の電界無印加時の透過率は 7.2 %であった。電界の増加と共に透過率も上昇し、こちらも $14 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ 印加時に透過率が最大となり 84.0 %であった。さらに電界強度が大きくなると透過率は減少し、 $16 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ 印加時の透過率は 82.6 %であった。電界降下過程の無印加時にプレートレットテクスチャー及びフォーカルコニックテクスチャーが観察されたため(図 3.12(c))、残留複屈折は 31.0 %となった。PS-cubic BP におけるヒステリシスは 23.1 %であった。高分子安定化することで cubic BP は残留複屈折が発生し、ヒステリシスが大きくなった。

3.3.3.2. BPIII における高分子安定化前後の電気光学特性の比較

sample 2 に対応するホスト液晶(85 wt%)と **ISO-(6OBA)₂**(15 wt%)から成る低分子量 BPIII 材料を作製し、高分子安定化前後の電気光学特性を調べた。低分子量 BPIII 材料と sample 2 の PS-BPIII の透過率の電界強度依存性を図 3.13 に示す。PS-BPIII の 25 °C において観察された電界応答挙動の偏光顕微鏡画像を図 3.14 に示す。

(a) 低分子量 BPIII 材料 (56 °C)



(b) PS-BPIII (25 °C)

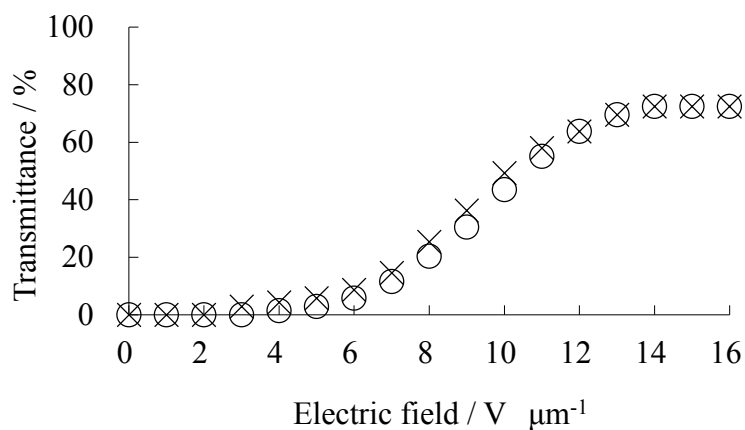


図 3.13 ホスト液晶(85 wt%)/**ISO-(6OBA)₂**(15 wt%)から成る低分子量 BPIII 材料の 56 °C(a)及び sample 2 を 47 °C で光重合した PS-BPIII の 25 °C(b)における透過率の電界強度依存性

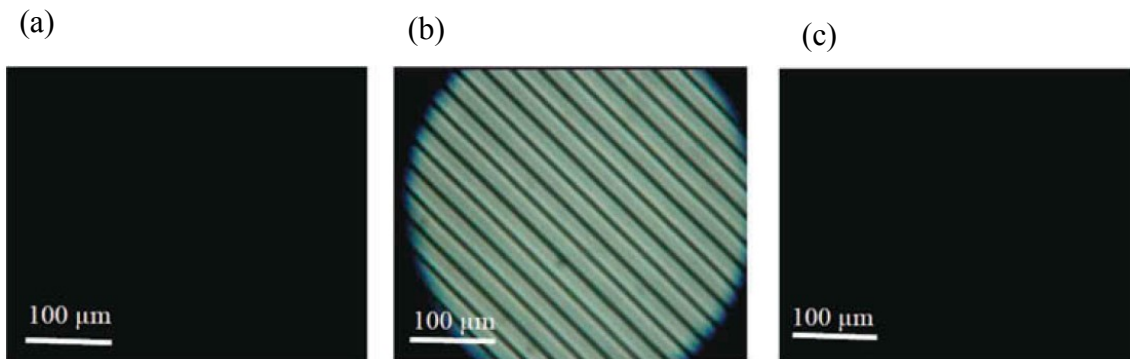


図 3.14 sample 2 を 47 °C で光重合した PS-BPIII の 25 °C において観察された、電界上昇過程での電界無印加状態(a)、電界強度 $14 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ 印加時(b)及び電界降下過程での電界無印加状態(c)の偏光顕微鏡写真

低分子量 BPIII 材料の相転移挙動は Iso 58.6 °C BPIII 49.3 °C N*であった。低分子量 BPIII 材料は等方的な暗状態を示し、56 °C における電界上昇過程の電界無印加時の透過率は 0.0 %であった。電界の増加により透過率が上昇し、 $14 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ 印加時に透過率は飽和し 88.1 %となった。低分子量 BPIII は電界降下過程における電界無印加時にも等方的な暗状態を示し、残留複屈折は観察されなかった。さらに、電界昇降過程における透過率のヒステリシスも観察されなかった。sample 2 を 47 °C で光重合した PS-BPIII は 25 °C においても等方的な暗状態を示し(図 3.14(a))、電界上昇過程の電界無印加時の透過率は 0.0 %であった。その後、電界の増加と共に透過率が上昇し、 $14 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ 印加時に透過率が飽和し 84.0 %であった。PS-BPIII は電界降下過程の無印加時においても等方的な暗状態を示し(図 3.14(c))、残留複屈折は 0.0 %となった。しかし、電界昇降過程におけるヒステリシスが観察され、その値は 5.5 %であった。BPIII は高分子安定化しても残留複屈折を示さなかったがわずかなヒステリシスが観察された。

ここで低分子量の cubic BP と BPIII 材料の最大の透過率に達する電界強度(E_m)及び最大透過率の半分の透過率に達する電界強度($E_{1/2}$)をそれぞれ図 3.11(a)と図 3.13(a)から求めた。低分子量 cubic BP の E_m は $12 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ 、 $E_{1/2}$ は $5.8 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ であり、低分子量 BPIII の E_m は $14 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ 、 $E_{1/2}$ は $8.1 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ であった。低分子量 cubic BP は低分子量 BPIII よりもキラル化合物の添加量が少ないためねじり力が弱く V_c が小さい。そのため、 E_m 及び $E_{1/2}$ のいずれも低くなったと考えられる。次に、図 3.11(b)及び図 3.13(b)から求めた PS-cubic BP 及び PS-BPIII の E_m と $E_{1/2}$ はそれぞれ $14 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ 、 $6.4 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ 及び $14 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ 、 $9.2 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ であった。高分子安定化後においても cubic BP は BPIII よりも V_c が小さいため、 $E_{1/2}$ が低くなったと考えられる。しかし、PS-cubic BP 及び

PS-BPIII の E_m はいずれも同じ $14 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ となった。これは、PS-cubic BP は PS-BPIII よりも高分子ネットワークの立体障害の影響を大きく受けるということを示唆している。PS-BPIII は PS-cubic BP よりも小さなヒステリシスを示した。ヒステリシスは BPLC と高分子ネットワークがそれぞれの電界印加前の状態に戻れないため発生すると考えられている^[27]。cubic BP は三次元格子構造を持っており、液晶分子と高分子ネットワークのいずれも電界印加前の状態に戻ることが困難であるため、大きなヒステリシスが生じたと考えている。一方、BPIII は三次元格子構造を持っていない。そのため、液晶分子と高分子ネットワークは電界印加前の状態と全く同じ構造に戻る必要がなく、ヒステリシスが小さかったと考えている。図 3.15 に PS-cubic BP 及び PS-BPIII のスイッチング挙動の概念図を示す。

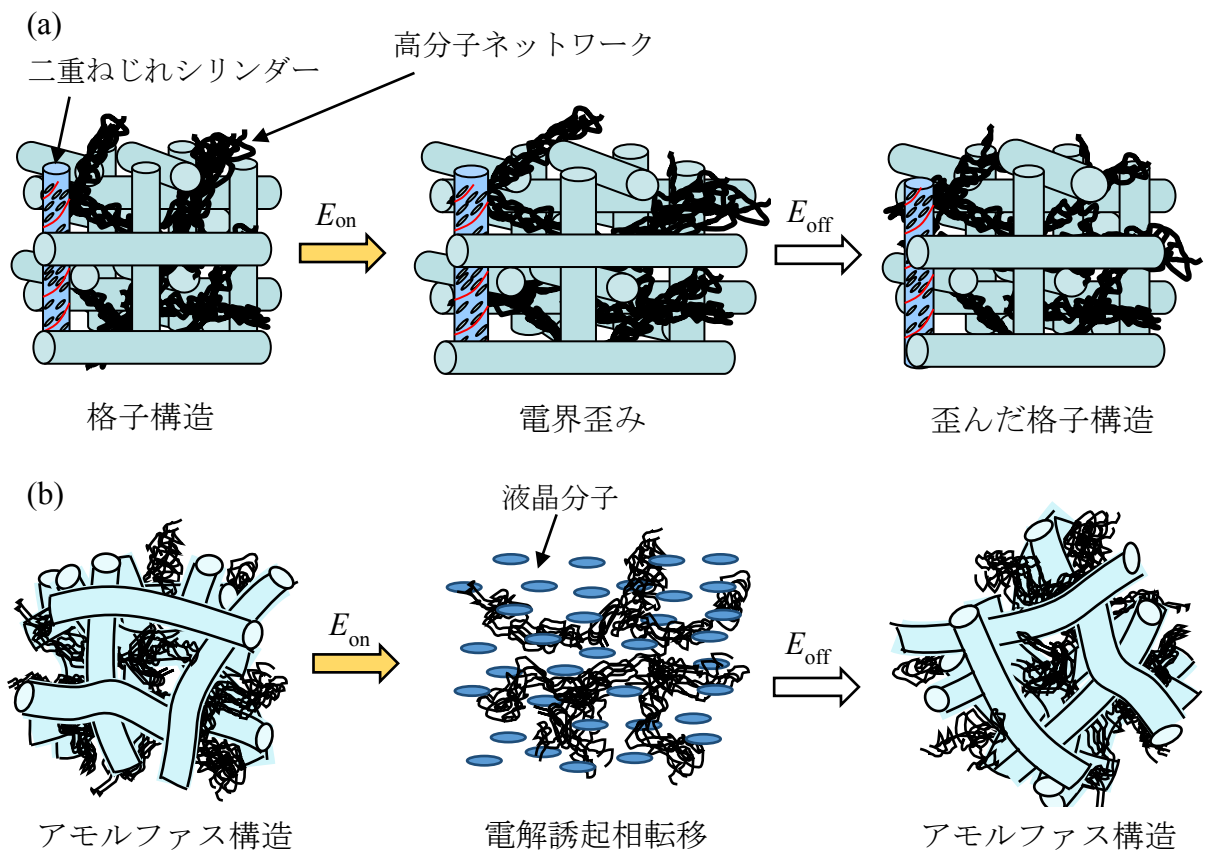


図 3.15 PS-cubic BP(a)及び PS-BPIII(b)の電界応答挙動

PS-BPIII において 5.5 %のわずかなヒステリシスが観察された。BPIII は三次元の長距離配向秩序を持たないが、BPIII と BPII の中間程度の大きさの微視的な格子秩序があると考えられる。そのため、高分子ネットワークが BPIII において速度論的に誘起された微視的な格子秩序を安定化し、その微視的な格子が電界印加後に緩和できなかったため、小さなヒステリシスが観察されたと考えている。

3.3.4. 高分子安定化 BP の電気光学特性の向上

モノマー組成物を 20 wt%含んでいる sample 1 及び sample 2 を高分子安定化すると、PS-cubic BP と PS-BPIII のいずれにおいてもヒステリシスが観察された。第二章で報告したように BP 混合物のモノマー組成物の添加量を増加させることで、ヒステリシス及び残留複屈折が低下することが分かっている。そのため、BP 混合物に添加するモノマー組成物を増やし、cubic BP 混合物及び BPIII 混合物に含まれているモノマー組成物の添加量を 20 wt%から 25 wt%に増やし、それぞれの混合物の相転移挙動を観察し、電気光学特性を調べた。

モノマー組成物を 25 wt%添加した cubic BP 混合物の相転移挙動は Iso 57.0 °C N*となり、cubic BP を発現しなかった。そのため、高分子安定化を行わなかった。一方、モノマー組成物を 25 wt%添加した BPIII 混合物の相転移挙動は Iso 56.3 °C BPIII 47.7 °C N*であった。BPIII はアモルファス構造を形成していると考えられている。そのため、二重ねじれシリンダーがモノマー組成物に対応して変形することで、秩序だった構造の cubic BP よりも多くのモノマー生成物を添加することが出来ると考えている。この BPIII 混合物を高分子安定すると BPIII の発現温度幅が拡大され、58 °C から 0 °C まで BPIII が発現した。図 3.16 に BPIII を 54 °C で重合した PS-BPIII の 25 °C における透過率の電界強度依存性を示す。

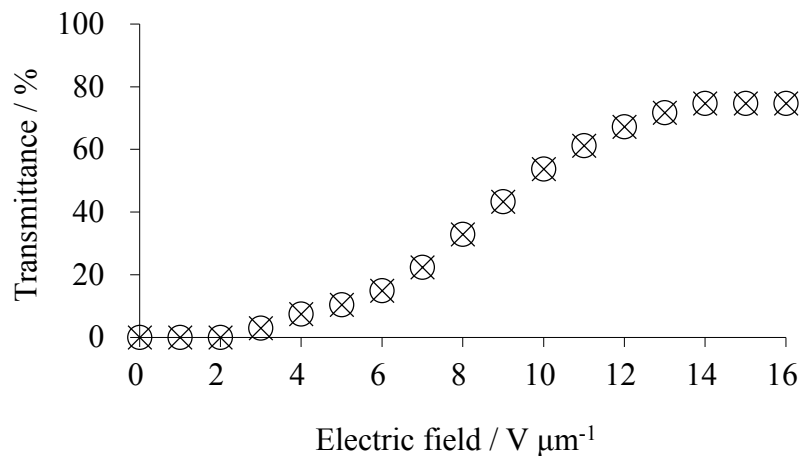


図 3.16 ホスト液晶(85 wt%)/ISO-(6OBA)₂(15 wt%)から成る低分子量 BPIII 材料に C12A(25 wt%)/RM257(75 wt%)モノマー組成物を 25 wt%、重合開始剤を 0.5 wt% 添加した BPIII 混合物の高分子安定化後の 25 °C における透過率の電界強度依存性

25 °C において電界昇降過程における透過率の電界強度依存性を測定すると、図 3.16 に示すようにヒステリシス及び残留複屈折のない電界応答が観察された。電界強度 14 V μm^{-1} 印加時の立ち上がりの応答時間及び立下りの応答時間はそれぞれ 1.6 ms 及び 3.6 ms であった。BPIII 混合物はモノマー組成物の添加量を増加させることで、ヒステリシスフリーな電界応答を示した。

§3.4. 結言

高分子安定化が cubic BP と BPIII に及ぼす影響を比較した。BPIII は高分子安定化による温度幅拡大において光重合温度の影響は観察されず、いずれの重合温度においても発現温度が 50 K 以上に拡大された。一方、cubic BP は温度幅拡大において重合温度の臨界温度が存在した。高分子安定化によって cubic BP は BPIII よりも大きなヒステリシス及び残留複屈折が誘起された。BPIII は cubic BP よりも多くのモノマー組成物を添加することが出来、モノマー組成物の添加量を増やすことで、室温においてヒステリシス及び残留複屈折のない高速電界応答を示した。構成する化合物が同じ cubic BP 混合物と BPIII 混合物において高分子安定化が及ぼす影響を比較して、BPIII は重合温度の制限がなく温度幅を拡大することができ、さらに、駆動電圧を上昇させずにヒステリシス及び残留複屈折を無くすることができるため、cubic BP よりも容易にディスプレイへの応用に向けた材料開発を行える液晶相であることがわかった。

§3.5. 参考文献

- [1] P. P. Crooker, in *Chirality in Liquid Crystals*, ed. H. S. Kitzerow and C. Bahr, Springer, New York, 2001, ch. 7, 186-222.
- [2] H. Stagemeyer, T. Blumel, K. Hiltrop, H. Onusseit and F. Porsch, *Liq. Cryst.*, 1986, **1**, 3-28.
- [3] E. Dubois-Violette and B. Pansu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1988, **165**, 151-182.
- [4] H. S. Kitzerow, P. P. Crooker and G. Heppke, *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **67**, 2151-2154.
- [5] R. M. Hornreich, *Phys Rev Lett.*, 1991, **67**, 2155-2158.
- [6] O. Henrich, K. Stratford, M. E. Cates, et al., *Phys. Rev. Lett.*, 2011, **106**, 107801-1-107801-4.
- [7] P. Oswald and P. Pieranski, G. W. Gray, J. W. Goodby, A. Fukuda (Eds.), Taylor New York, 2005, Chapter B.VIII, 493.
- [8] H. Kikuchi, M. Yokota, Y. Hisakado, H. Yang and T. Kajiyama, *Nat. Mater.*, 2002, **1**, 64-68.
- [9] Z. Ge, S.-T. Wu, S. S. Kim, J. W. Park and S. H. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**, 181109.
- [10] Z. Ge, S. Gauza, M. Jiao, H. Xianyu and S.-T. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**, 101104.
- [11] Z. Ge, L. Rao, S. Gauza and S.-T. Wu, *J. Disp. Technol.*, 2009, **5**, 250-256.
- [12] M. Jiao, Y. Li, S.-T. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **96**, 011102.
- [13] C.-T. Wang, H.-Y. Liu, H.-H. Cheng and T.-H. Lin, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **94**, 41106.
- [14] H.-C. Cheng, J. Yan, T. Ishinabe and S.-T. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **98**, 261102.
- [15] Y.-F. Lan, C.-Y. Tsai, J.-K. Lu and N. Sugiura, *Polymer*, 2013, **54**, 1876-1879.
- [16] Y.-F. Len, C.-Y. Tsai, J.-K. Lu and N. Sugiura, *Opt. Express*, 2013, **21**, 5035-5035.
- [17] P. Li, Y. Sun and Q. A. Wang, *Liq. Cryst.*, 2013, **40**, 1024-1027.
- [18] Y. Liu, S. Xu, D. Xu, J. Yan, Y. Gao and S.-T. Wu, *Liq. Cryst.*, 2014, **41**, 1339-1344.
- [19] Y. Li, H. Ma and Y. Sun, *Liq. Cryst.*, 2015, **42**, 46-51.
- [20] Z. Hussain, D. Danner, A. Masutani, N. Hollfelder, F. Pleis, G. Nells and P. Kilickiran, *Liq. Cryst.*, 2012, **11**, 1345-1357.
- [21] S.-B. Ni, J.-L. Zhu, J. Tan, X.-Y. Sun, E.-W. Zhong, Y.-J. Wang, C. P. Chen, Z.-C.

- Ye, G.-F. He, J.-G. Lu and Y. Su, *Opt. Mater. Express*, 2013, **3**, 928-934.
- [22] Y. Kogawa, T. Hirose and A. Yoshizawa, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 19132-19137.
- [23] S. Shibayama, H. Higuchi and H. Kikuchi. The Japanese Liquid Crystal Society, 2010, PB23, 181.
- [24] K.-H. Chou, J.-Y. Chiou, K.-X. Yang, *SID Digest*. 2012, **43**, 1397-1399.
- [25] T. Hirose and A. Yoshizawa, *Society for Information Display*, 2014, 153-154.
- [26] H. F. Gleeson and H. J. Coles, *Liq. Cryst.*, 1989, **5**, 917-926.
- [27] Y.-F. Lan, C.-Y. Tsai, J.-K. Lu and N. Sugiura, *Polymer*, 2013, **54**, 1876-1879.

第四章

非対称二量体液晶化合物がブルー相材料の相系列に及ぼす効果

§4.1. 緒言

BPの発現温度幅を拡大する方法として、欠陥への高分子材料^[1]や金属ナノ粒子^[2-4]の添加は効果的な手法である。しかし、それらはいずれにおいてもBPの発現温度の下限であるBP-N*転移温度(T_{BP-N^*})を下げることでBPの発現温度幅を拡げている。高分子安定化はBPの温度幅拡大において最も効果的な手法であるが、高分子安定化BPにおける発現温度の上限であるIso-BP転移温度(T_{Iso-BP})は光重合する前のBP材料の T_{Iso-BP} に依存しており、高分子安定化では T_{Iso-BP} をより高温に上げることは出来ない。高分子安定化BPをディスプレイ材料として用いる場合、光重合前にBPを高い温度で発現する必要があるが、 T_{Iso-BP} の上昇に向けた研究はされておらず、材料設計指針は明確になっていない。

これまで、ベント型化合物、T型及びU型化合物の分子二軸性を持つ化合物が幅広い温度幅でBPを発現したことが報告されている^[5-11]。吉澤らは分子二軸性がBPの二重ねじれ構造に影響すると考えている^[12](図4.1)。

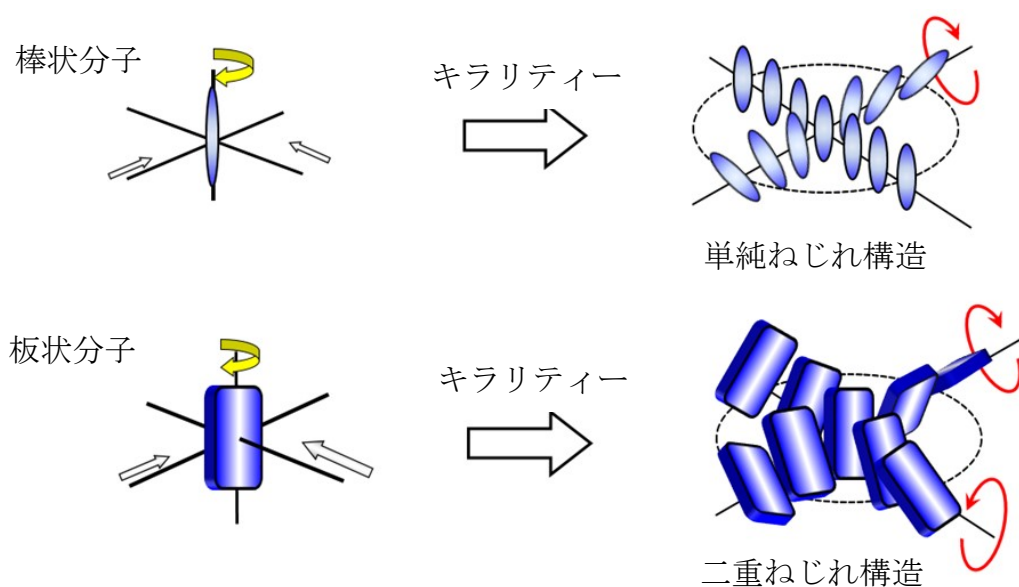


図4.1 分子二軸性による二重ねじれ構造の安定化

分子二軸性をもつ板状分子は分子短軸周りに非等価らせん軸を誘起するため二重ねじれ構造が安定化し、広い温度幅で BP が発現すると考えられている。

二重ねじれシリンダー構造は相転移温度のみならず電気光学特性においても大きな影響を与える。近年、BP における電気光学特性の特異的な温度依存性が報告されている。Gvozдовskyy は、高温領域の BPI に電界を印加するとより対称的な BPIII に転移し、低温領域の BPI に電界を印加すると対称性の低い N*相に転移することを報告している^[13]。この特異的な電界誘起相転移は BP の二重ねじれシリンダー構造が顕著に変化する臨界温度が存在する可能性を示唆している。

二重ねじれシリンダー内のそれぞれのらせん軸は BP の物性に大きな影響を与えると考えられる。そのため、二重ねじれシリンダー構造と構成される分子の相関は BP の理解のみならず、液晶ディスプレイのための材料開発においても重要な論点である。本章では、事前組織化した分子が BP の二重ねじれシリンダーのそれぞれのらせん軸に影響すると仮定し、より実用的な BPIII 材料の開発に向けて BPIII の発現温度の上限を上げることが目的とした。BPIII を発現するキラル混合物に柔軟なスペーサーをもつ非対称二量体を添加してキラル混合物の相系列に及ぼす奇偶効果を調べた。さらに、電気光学特性を評価し、非対称二量体が二重ねじれシリンダーのらせん軸に及ぼす影響を調べた。

§4.2. 実験

4.2.1. 材料

本実験に用いた化合物を以下に示す。ネマチック液晶は図4.2に示す市販の液晶化合物を5CB(50 wt%)/8OCB(35 wt%)/5CT(15 wt%)の組成比で混合した。図4.3に添加材として用いた非対称二量体

α -{4-(5-octylpyrimidin-2-yl)phenoxy}- ω -{4-(4-cyanophenyl)phenoxy}alkane (**I-n**)^[14]の構造を示す。表4.1に**I-n**の単体の相転移挙動をまとめる。BPを誘起する強いねじれ力を有するキラル化合物(**ISO-(6OBA)**)₂の構造を図4.4に示す。図4.5に高分子安定化に用いた官能性モノマー(C12AとRM257)及び重合開始剤(DMPAP)の構造を示す。

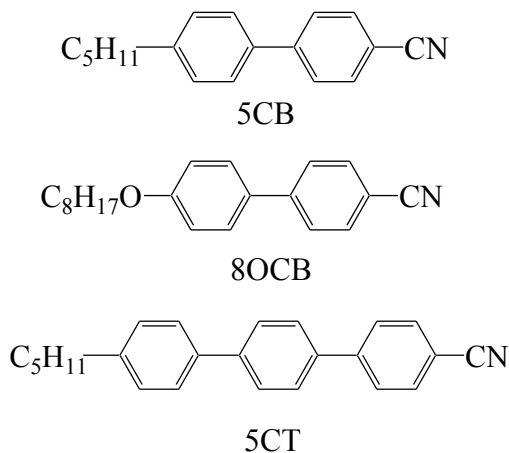


図 4.2 BP 混合物に用いた液晶材料(5CB, 8OCB 及び 5CT)の構造

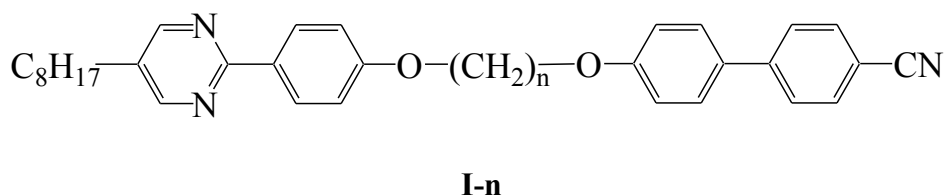
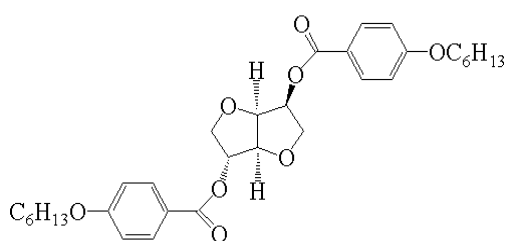


図 4.3 BP 混合物に用いた BP 安定化剤として用いた非対称二量体(**I-n**)の構造

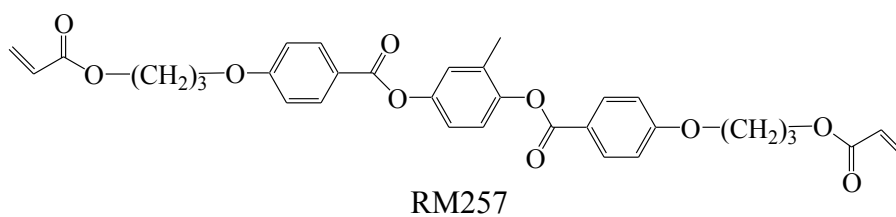
表 4.1 非対称二量体(I-n)の相転温度(°C)¹⁹

| Compound | Cry | SmA | N | Iso |
|----------|------|------|------|-----|
| I-6 | •128 | | •170 | • |
| I-7 | •115 | | •129 | • |
| I-8 | •127 | | •158 | • |
| I-9 | •108 | | •130 | • |
| I-10 | •127 | •141 | •145 | • |

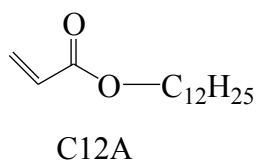


ISO-(6OBA)₂

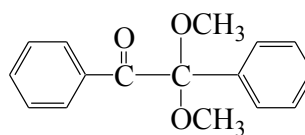
図 4.4 BP 混合物に用いたキラル化合物 ISO-(6OBA)₂ の構造



RM257



C12A



DMPAP

図 4.5 BP 混合物に用いた官能性モノマー(C12A 及び RM257)及び重合開始(DMPAP)の構造

4.2.2. 光重合による高分子安定化ブルー相の作製

高分子安定化ブルー相(PS-BP)はホスト N 材料、キラル混合物、官能性モノマー及び重合開始剤から成る BP 混合物を Iso の状態で無配向 IPS セルに充填し、その後、スライドガラスによる顕微鏡観察で BP の発現が確認された温度まで冷却し、UV-LED 照射器(Keyence : UV-400)を用いて波長 365 nm の紫外光を照射して作製した。

4.2.3. 物性測定

4.2.3.1. 相転移挙動の観察

UV 照射前の混合物の相転移挙動の観察は温度コントロールユニット(Japan High Tech : LK-600PM)を付設した偏光顕微鏡(Olympus : BX51)を用いて行った。加熱及び冷却速度は $0.2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ とした。UV 照射後の混合物の相転移挙動は $8\text{ V }\mu\text{m}^{-1}$ 、60 Hz の交流電界を印加し、10 %以上の透過率が観察された温度を Iso - BPIII 転移温度とした。

4.2.3.2. ブルー相の電気光学効果の測定

4.2.3.2.1 透過率及び応答時間

BP の電気光学効果の測定は、EHC より購入したセル厚 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、電極幅 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、電極間距離 $10\text{ }\mu\text{m}$ の無配向 IPS cell を使用した。このセルに液晶化合物を毛細管現象により注入し、電極方向に対してクロスニコル偏光子から $\pm 45^{\circ}$ 傾けた状態で設置し、任意波形発生装置(東陽テクニカ BIOMATION 2202A)によって出力した交流電圧を高速アンプ(東陽テクニカ FLC Electronics FI0A)で 20 倍に増幅して印加した。電圧印加による透過光量の変化をフォトマル (Hamamatsu Photonics C665)によって検出し、オシロスコープ (Textronix 1012B)で応答波形を調べた。透過率はオシロスコープで検出された電圧から求めた。空セルをステージに設置し、透過光が対物レンズに導かれている状態をベースラインとして、光路を切り換えて透過光をフォトマルに導き、クロスニコル状態で検出された電圧を ΔV_{T0} 、パラレルニコル状態で検出された電圧を ΔV_{T100} とし、試料を充填したセルにおいて透過光量に対応する電圧を V とすると透過率は(1)式のように記述される。

$$\text{透過率} = \left(\frac{V - \Delta V_{T0}}{\Delta V_{T100} - \Delta V_{T0}} \right) \times 100 \quad (1)$$

応答時間の測定は、電圧印加前の透過率と電圧印加時の飽和状態の透過率から規格化し、その相対透過率変化が 0 から 90 % のものを τ_{on} 、100 から 10 % のものを τ_{off} とした。

4.2.3.2.2. 残留複屈折及びヒステリシス

残留複屈折は電界降下過程において電界強度が $0 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ 時に観察された透過率と定義した。ヒステリシスを定量的に議論するために以下のように規格化する。透過率が最大に達する電界強度を E_m 、電界上昇過程における最大透過率の半分の透過率を示す電界強度を E_u 、電界降下過程における最大透過率の半分の透過率を示す電界強度を E_d とすると、 $(E_u - E_d) / E_m$ をヒステリシスとした。

§4.3. 結果と考察

4.3.1 偶数の非対称二量体がキラル混合物の相系列に及ぼす影響

4.3.1.1. 偶数二量体 **I-8** を含むキラル混合物の相転移挙動の観察

スペーサー長が偶数の非対称二量体がキラル混合物の相系列に及ぼす影響を調べた。80.7 wt%のネマチック混合物、4.3 wt%の **I-8** 及び 15 wt%のキラル化合物 **ISO-(6OBA)₂** から成るキラル混合物を作製し、偏光顕微鏡を用いて相転移挙動の観察を行った。図 4.6 に観察された偏光顕微鏡写真を示す。

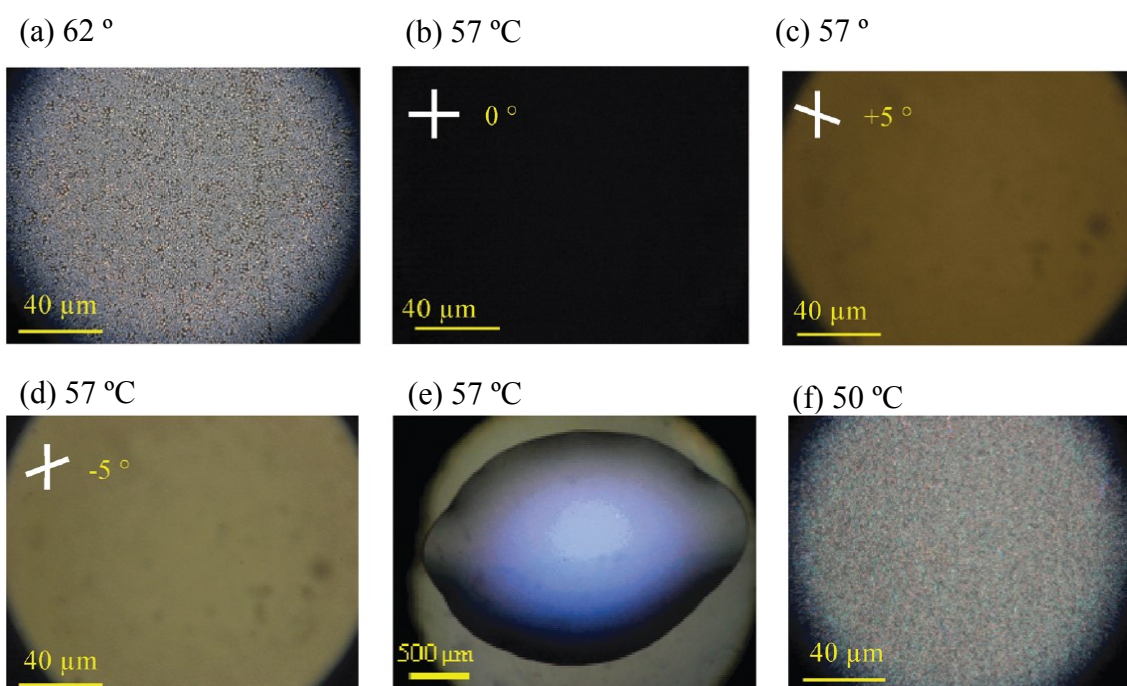
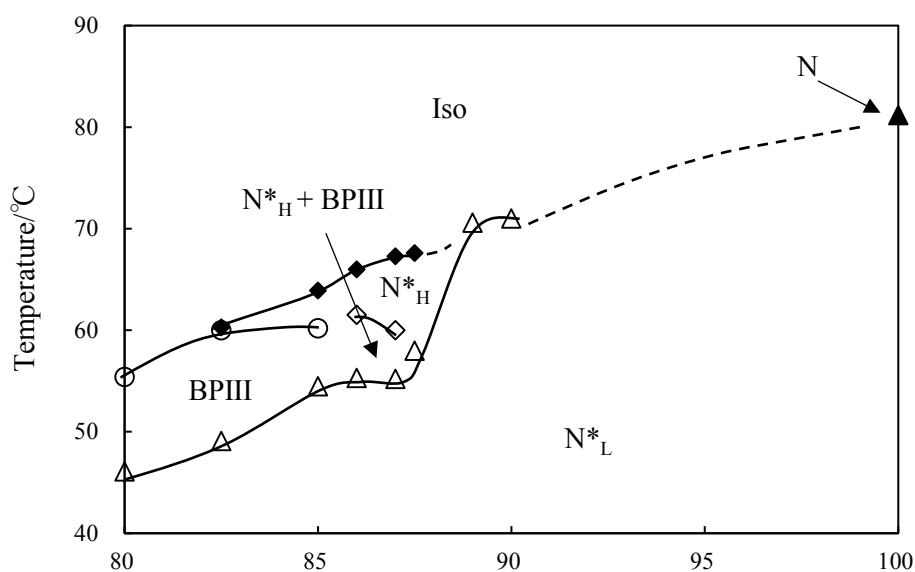


図 4.6 三成分ネマチック混合物(80.7 wt%)、偶数二量体 **I-8**(4.3 wt%)及びキラル化合物 **ISO-(6OBA)₂**(15 wt%)から成るキラル混合物の偏光顕微鏡写真 (a)クロスニコル下のカバーガラスをかけたガラススライドにおける N^*_H 相、(b)クロスニコル下のカバーガラスをかけたガラススライドにおける BPIII、(c)検光子をクロスニコル状態から 5° 回転させてカバーガラスをかけたガラススライドで観察された BPIII、(d)検光子をクロスニコル状態から -5° 回転させてカバーガラスをかけたガラススライドで観察された BPIII、(e)クロスニコル下のカバーガラスのないガラススライドにおける BPIII、(f)クロスニコル下のカバーガラスをかけたガラススライドにおける N^*_L 相

三成分ネマチック混合物(80.7 wt%)、偶数二量体 **I-8**(4.3 wt%)及びキラル化合物 **ISO-(6OBA)₂**(15 wt%)から成るキラル混合物の相転移挙動を観察した。このキラル混合物のホスト液晶の組成比は三成分ネマチック混合物(95 wt%)/**I-8**(5 wt%)である。等方性液体から 0.2 °C/min で冷却を行うと、63.0 °C で典型的なフォーカルコニックテクスチャーを示す N*相が発現した(図 4.6(a))。さらに冷却していくとテクスチャーが消失し 59.8 °C で等方的な暗状態が観察された(図 4.6(b))。この暗状態で、検光子をクロスニコルから±5 °回転させると明暗の反転し(図 4.6(c,d))、旋光性が観察されたため 59.8 °C で発現した等方相はキラルな相であることが分かった。このキラル混合物をカバーガラスの無いガラススライドで観察すると、59.8 °C で BPIII に特有の青い fog 状のテクスチャーが観察された(図 4.6(e))。この結果から、カバーガラスをかけたガラススライドで観察された等方相は BPIII であることがわかった。BPIII からさらに冷却すると、54.5 °C で再びフォーカルコニックテクスチャーを示す N*相が観察された。ここで BPIII よりも高温で観察された N*相を High-temperature N*(N*_H)とし、BPIII よりも低温で観察された N*相を Low-temperature N*(N*_L)とした。この混合物の冷却過程における相転移挙動は Iso 63.0 °C N*_H 59.8 °C BPIII 54.5 °C N*_L となった。通常、BPIII は等方性液体と N*相の間に発現する。近年、岸川らは(R)-キラル化合物及び(S)-キラル化合物からなる組成物をネマチック液晶に添加することで、等方性液体と BP の間に N*が発現したことを報告している^[15]。岸川らの報告ではキラル組成物の光学活性純度が低下したことが N*_H の発現に寄与していると考えられている。しかし、ここで観察された N*_H はキラル混合物に **I-8** を添加することで発現した。そのため、このキラル混合物において観察された N*_H の発現メカニズムは混合物のキラリティーに由来しているのではなく、二量体が二重ねじれ構造に影響を及ぼすことで発現したと考えられる。この N*_H 相の発現メカニズムについては後述する。このキラル混合物を N*_L から 0.2 °C/min で加熱すると 56.5 °C で BPIII が発現し、その後、N*_H を発現せずに BPIII から等方性液体に直接相転移した。この結果から、N*_H は熱力学的に不安定な液晶相であることが分かった。また、この混合物を厚さ 10 μm のホモジニアス配向セルに充填して相転移を観察すると冷却過程においても N*_H は発現せず、等方性液体から BPIII に直接相転移した。ホモジニアス配向セルにおける相転移挙動は Iso 61.4 °C BPIII 51.2 °C N*であった。N*_H はホモジニアスセルの配向規制力によって消失することがわかった。

次に **I-8** を含むキラル混合物におけるキラル化合物の影響を調べた。三成分ネマチック混合物(95 wt%)/**I-8**(5 wt%)から成るホスト液晶に **ISO-(6OBA)₂** を添加し偏光顕微鏡を用いて相転移挙動を観察した。図 4.7 に相図を示す。



Composition of a host LC doped with 5 wt% of **I-8** in the chiral mixture

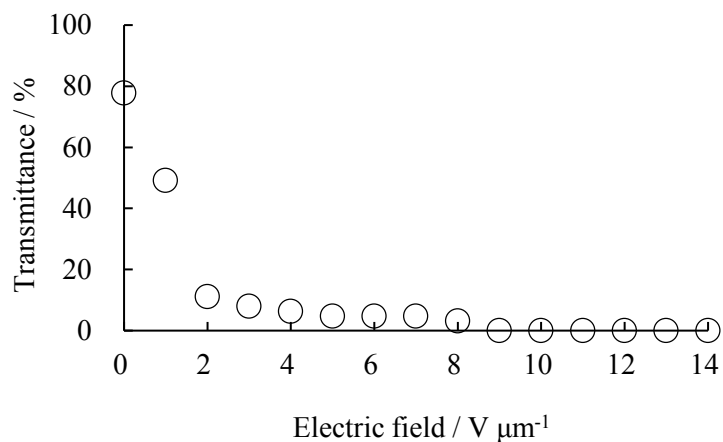
図 4.7 三成分ネマチック混合物(95 wt%)/**I-8**(5 wt%)から成るホスト液晶とキラル化合物 **ISO-(6OBA)₂** の相図

ISO-(6OBA)₂ を 12.5 wt% から 17.5 wt% 含んだキラル混合物において N^*_H が発現した。**ISO-(6OBA)₂** を 13 wt% 及び 14 wt% 添加した混合物において N^*_H と BPIII の共存が観察された。12.5 wt% の **ISO-(6OBA)₂** を含んだ混合物は BPIII を発現せず、等方性液体からキラルネマチック相に相転移した。 N^*_H 及び N^*_L は光学的には同じテクスチャーを示すため、偏光顕微鏡観察ではそれぞれを区別することは出来なかった。しかし、電界を印加して電気光学特性を比較することで区別することが出来た。 N^*_H 及び N^*_L のそれぞれの電気光学特性については後述する。 N^*_H と N^*_L の電界応答挙動を調べることで、12.5 wt% の **ISO-(6OBA)₂** を含んだ混合物の相転移挙動は Iso 65.9 °C N^*_H 54.8 °C N^*_L であることがわかった。

4.3.1.2. 偶数二量体 **I-8** を含むキラル混合物の電界応答挙動

三成分ネマチック混合物(80.7 wt%)、偶数二量体 **I-8**(4.3 wt%) 及びキラル化合物 **ISO-(6OBA)₂**(15 wt%) から成るキラル混合物の電気光学特性を調べた。混合物を厚さ 10 μm の無配向 IPS セルに充填し電界方向が検光子に対して平行になる様にセルを設置して、周波数 60 Hz の交流電界を印加した。図 4.8 にキラル混合物が発現した N^*_H 及び N^*_L における透過率の電界強度依存性を示す。

(a) N^*_H at 62 °C



(b) N^*_L at 52 °C

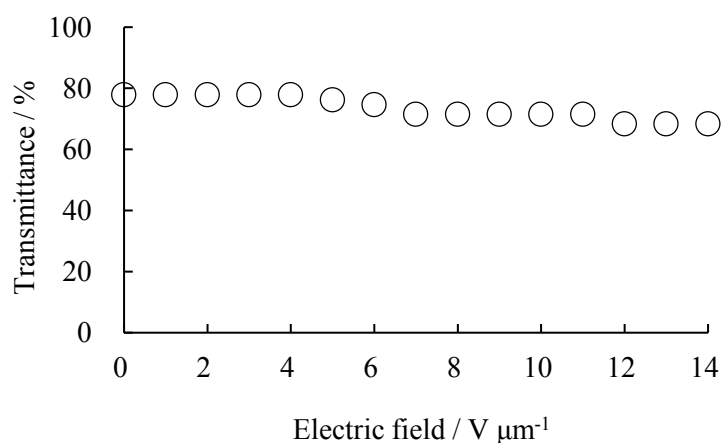


図 4.8 三成分ネマチック混合物(80.7 wt%)、**I-8**(4.3 wt%)及び **ISO-(6OBA)₂**(15 wt%)から成るキラル混合物の 60 Hz の交流電界印加時の透過率の電界強度依存性

N^*_H 相及び N^*_L 相はフォーカルコニックテクスチャーを示すため電界印加前は明状態であり、その透過率はいずれも約 80 %であった。 N^*_H に電界を印加すると、電界強度の増加と共に透過率が減少し、 $\pm 9 V \mu m^{-1}$ の電界を印加すると透過率は 0.0 %となった。一方、 N^*_L は電界を印加しても高い透過率を示し、 $\pm 9 V \mu m^{-1}$ の電界を印加しても約 70 %の透過率を示していた。図 4.9 に N^*_H に $\pm 10 V \mu m^{-1}$ の電界を印加した際の偏光顕微鏡写真を示す。

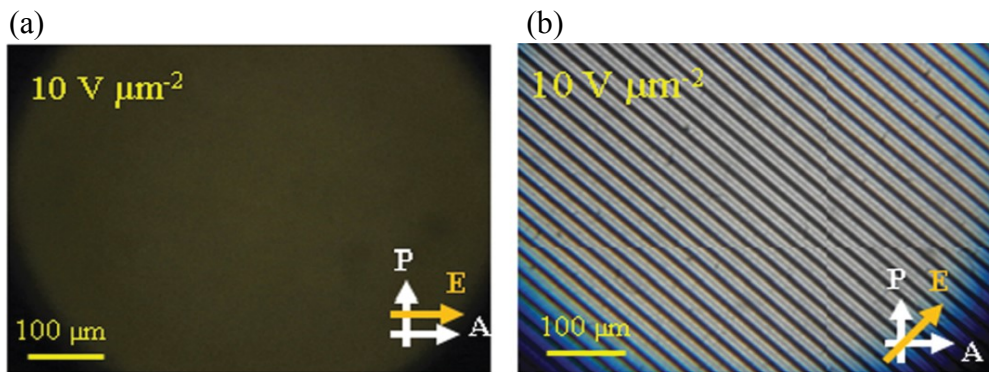


図 4.9 62 °C の N^*_H に $\pm 10 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ の電界を印加した際の偏光顕微鏡写真 (a)電界方向が検光子に対して平行な状態 (b)電界方向をクロスニコルに対して 45° 傾けた状態

電界方向が検光子に対して平行になる様にセルを設置して電界を印加すると暗状態が観察されるが(図 4.9(a))、電界がクロスニコルに対して 45° 傾くようにステージを回転させると明状態が観察された(図 4.9(b))。 N^*_H 相は電界印加によってらせんを解消し N 相に転移することがわかった。

図 4.10 に $\pm 14 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ の電界除去後の N^*_H 相の偏光顕微鏡写真を示す。 N^*_H 相は電界を除去してもフォーカルコニックテクスチャーを示さず、等方的な暗状態が観察された(図 4.10(b))。この暗状態で、検光子をクロスニコルから $\pm 5^\circ$ 回転させると明暗が反転し(図 4.10(a,c))、旋光性が観察された。この結果から、電界除去後に観察された暗状態は BPIII であることがわかった。 N^*_H 相は電界除去後に元の単純ねじれ構造を形成せず、二重ねじれシリンダー構造の BPIII に転移することがわかった。

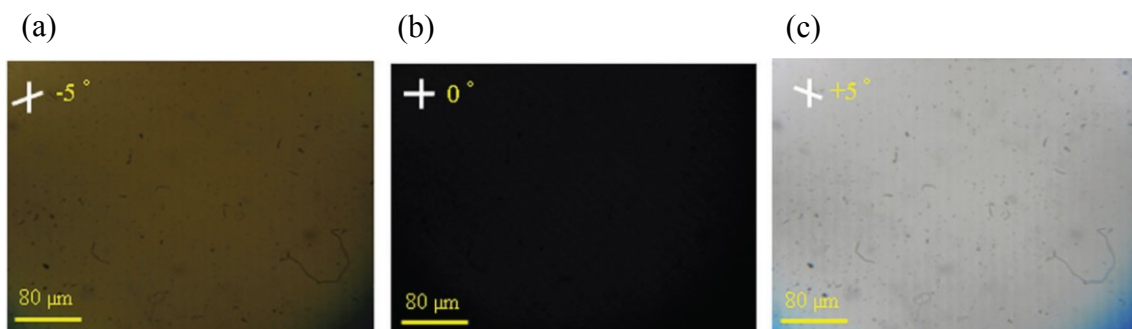


図 4.10 62 °C の N^*_H 相において電界除去後に観察された偏光顕微鏡写真 (a) 検光子を偏光子から -5° 回転させた状態、(b)クロスニコル、(c) 検光子を偏光子から $+5^\circ$ 回転させた状態

次に、 N^*_H 相において電界除去後に誘起された BPIII(Induced BPIII)と等方性液体から冷却して発現した BPIII(Original BPIII)の電気光学特性を調べた。図 4.11 にそれぞれの BPIII の透過率の電界強度依存性を示す。

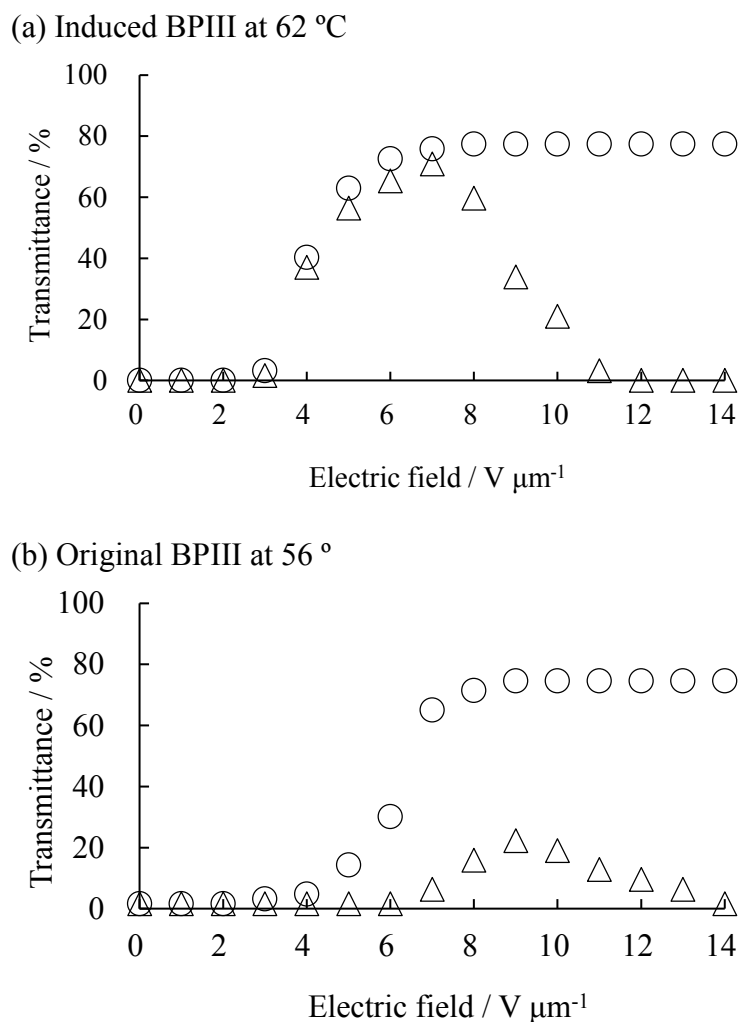


図4.11 Induced BPIII(a)及びOriginal BPIII(b)に周波数60 Hzの交流電界を印加した際の透過率の電界強度依存性 ○: 電界方向がクロスニコルに対して45°傾けて設置、△: 電界方向が検光子に対して平行になる様にセルを設置した状態の透過率

いずれの BPIII も電界無印加時に等方的な暗状態を示し透過率は 0.0 %であった。電界方向がクロスニコルに対して 45° 傾いた状態で電界を印加すると電界強度が増加するにつれて透過率が上昇した。Induced BPIII は電界強度 $\pm 8 V \mu m^{-1}$ で透過率が飽和し、その値は 77.4 %となった。また、最大透過率の半分の透過率に達する電界強度($E_{1/2}$)は $\pm 3.7 V \mu m^{-1}$ であった。一方、Original BPIII は $\pm 9 V \mu m^{-1}$ で透過率が飽和

して、その値は 74.6 %であった。 E_{12} は $\pm 6.2 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ であった。Induced BPIII は Original BPIII よりも低い電界強度で駆動した。次に、電界方向が検光子に対して平行になる様にセルを設置して、それぞれの BPIII の透過率の電界強度依存性を調べた。Induced BPIII は $\pm 3 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ から透過率が上昇し、 $\pm 7 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ で最大となり 71.0 %の透過率を示した。その後、さらに電界強度が増加すると、透過率は減少していき、 $\pm 12 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ 印加時に 0.0 %の暗状態を示した。これは Induced BPIII において電界強度の増加に伴い、二つの過程の電界応答挙動が存在することを示唆している。低電界強度では、二重ねじれシリンダー構造から単純ねじれ構造の N*相に転移し、さらに電界強度が増加すると単純ねじれを解消し N 相へ転移すると考えられる。一方、Original BPIII は $\pm 7 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ から透過率が上昇し、 $9 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ で最大となり 22.2 %の透過率を示した。その後、電界強度が増加すると透過率は減少し、 $\pm 14 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ 印加時に 0.0 %の暗状態を示した。Original BPIII の電界応答過程は現時点では明確には分からないが、電界方向が検光子に対して平行になる様にセルを設置した状態の透過率の電界強度依存性が Induced BPIII とは異なるため、それぞれの BPIII は異なる電界応答過程を経ていると考えられる。通常の BP の二重ねじれシリンダーのらせん軸は等価であり、そのシリンダーの断面は円形だと考えられている。そのため、BPIII は電界が印加されると等価ならせん軸を同時に解消し N 相へと転移する。しかし、Induced BPIII は二重ねじれシリンダー構造から単純ねじれ構造の N*相に転移し、最終的に N 相になることがわかった。これは二重ねじれシリンダーのそれぞれのねじれが非等価であることを示唆している。二重ねじれシリンダーのねじれが非等価であり、より弱いねじれが存在することで、低い電界強度でらせんを解消することができるため、Induced BPIII は Original BPIII より駆動電圧が低くなったと考えている。

さらに、Induced BPIII と Original BPIII の応答時間を比較した。図 4.12 にそれぞれの BPIII の $\pm 12 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ 印加時の立ち上がりおよび立下りの応答時間を示す。

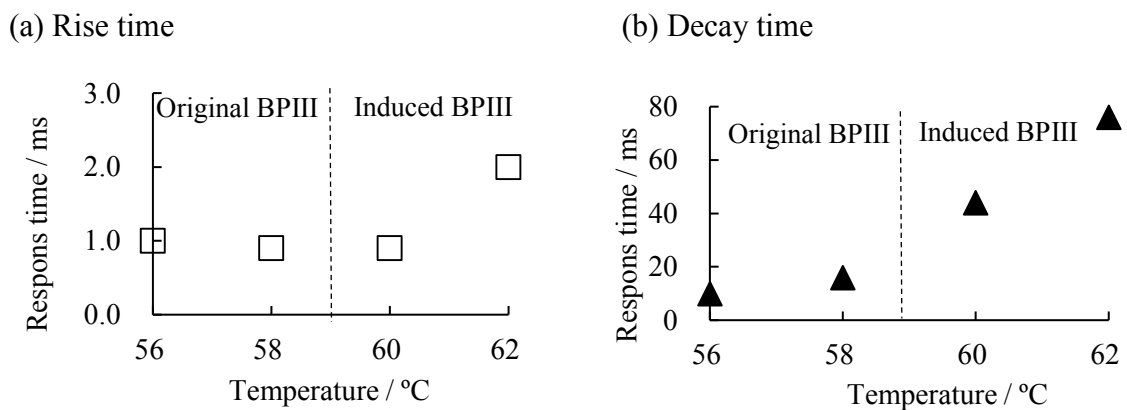
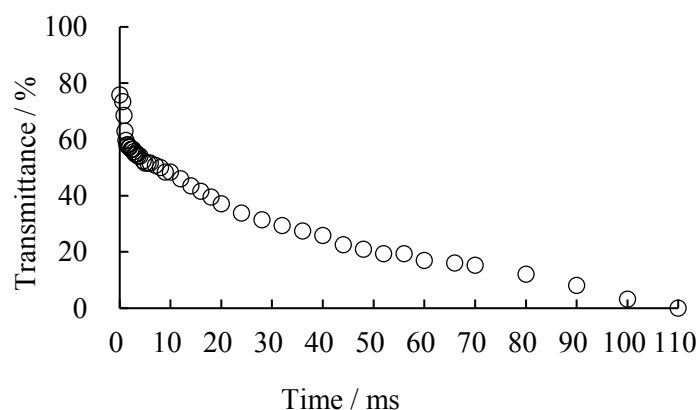


図 4.12 Induced BPIII 及び Original BPIII の立ち上がり(a)と立下り(b)の応答時間(電界強度 $\pm 12 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ 、周波数 60 Hz)

立ち上がりの応答時間はいずれの BPIII も 2 ms 以下であった。一方、立下りの応答時間において温度依存性が見られた。立下りの応答時間は温度が低下するにしたがって短くなった。Induced BPIII において非常に長い応答時間が観察された。通常、立下りの応答時間は温度が低下すると長くなる。この特徴的な応答時間の温度依存性を詳しく調べるために Original BPIII 及び Induced BPIII の電界除去後の透過率の経時変化を調べた(図 4.13)。

(a) Induced BPIII at 62 °C



(b) Original BPIII at 56 °C

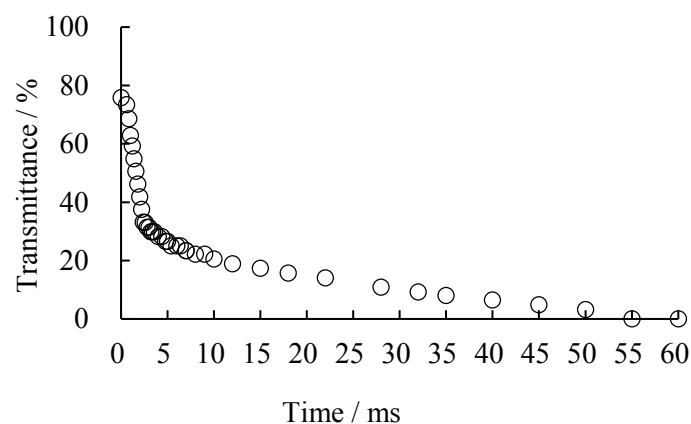


図 4.13 Induced BPIII(a)及び Original BPIII(b)の $\pm 12 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ の電界を除去した後の透過率の時間依存性

Induced BPIII の立下り過程において急峻に透過率が減衰する段階と緩やかに透過率が減衰する段階が観察された。Original BPIII においても透過率の減衰が緩やかな段階がわずかに含まれているが、全体的な透過率の変化に及ぼす影響は非常に小さかった。Induced BPIII において律速段階となっているのは、透過率の減衰が緩やかな過程である。

偶数二量体 **I-8** を添加することで特徴的な相系列及び電気光学特性が観察された。ここで、**I-8** が BPIII のそれらの物性に与える影響について議論する。まず、**I-8** 添加による N^*_H 相誘起のメカニズムについて、図 4.14 に N^*_H 相を誘起する分子組織化の概念図を示す。

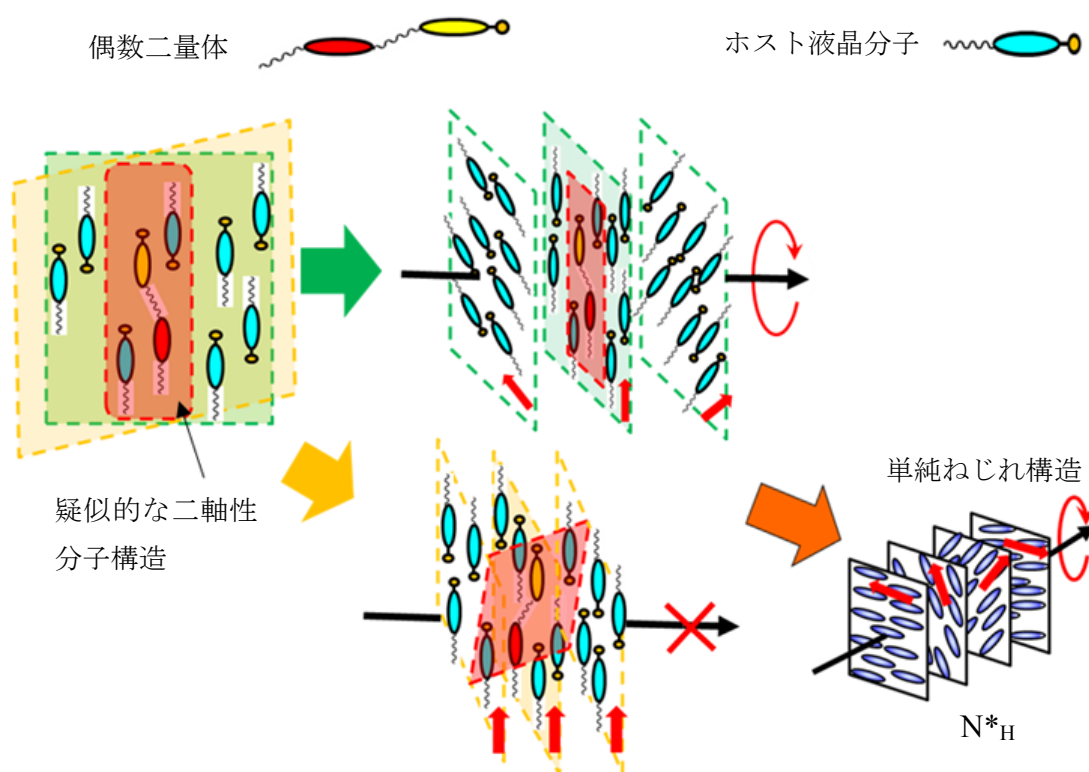


図 4.14 偶数二量体 **I-8** 添加による N^*_H 発現のメカニズムのモデル

偶数二量体はそれぞれのメソゲンが平行配向した形状をしていると仮定すると、偶数二量体は三成分ネマチック混合物を構成する液晶分子と良くパッキングすることが出来る。二量体のそれぞれのメソゲンは三成分ネマチック混合物の液晶分子とコア-コア相互作用することが出来る。そのため、シアノビフェニル同士の相互作用とシアノビフェニルとフェニルピリミジンの相互作用が生じる。Yoshizawa らは、シアノビフェニルとフェニルピリミジンが特異的に相互作用することを報告している^[16]。ここで、ネマチック混合物のシアノビフェニルと二量体のそれぞれのメソゲンが相互作用することで疑似的な二軸性分子構造が形成されると考えられる。この疑似的な二軸性分子構造が同一平面上に存在している場合と、疑似的な二軸性分子構造を形成している二量体とホスト液晶分子が隣接した平面上に存在している場合を考える。前者では隣接した平面間に特異的な相互作用がないためねじれ構造が形成されると考えられる。一方、

後者の場合では二量体とホスト液晶分子の相互作用によって隣接した平面上のダイレクターが同じ方向になるためねじれ構造が形成されないと考えられる。そのため二重ねじれ構造ではなく単純ねじれ構造が誘起される。ここで誘起された単純ねじれ構造が N^*_H であると考えている。次に、Induced BPIII の発現について議論する。図 4.15 に Induced BPIII の発現メカニズムの概念図を示す。

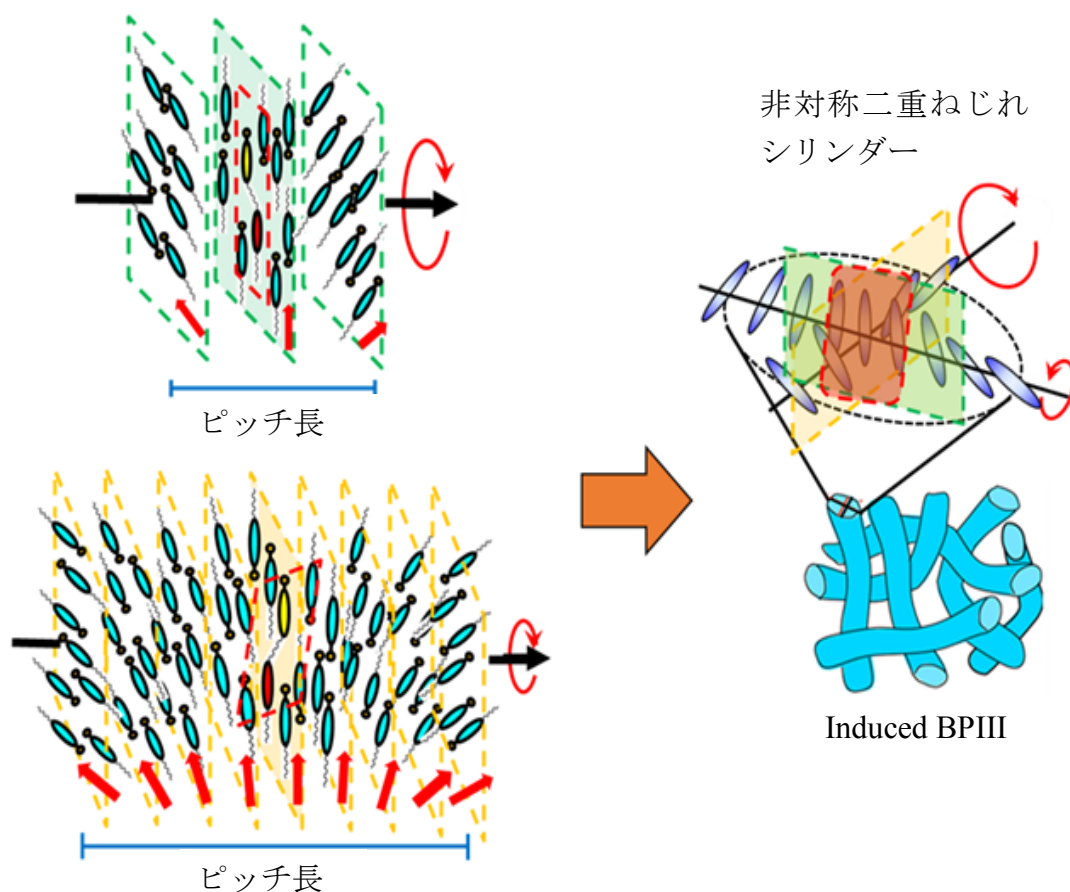


図 4.15 Induced BPIII のモデル

N^*_H に電界を印加すると N 相に転移し、この状態から電界を除去すると BPIII が発現した。また、ホモジニアスセルにキラル混合物を充填した場合でも N^*_H が消失し、等方性液体から BPIII への相転移が観察された。これらの結果は二量体とホスト液晶分子の特異的な相互作用は電界やラビング等の外場が存在する状態では弱くなることを示唆している。ここで再度、相互作用した二量体とホスト液晶分子が同一平面上に存在している場合と、隣接した平面上に存在している場合を考える。 N^*_H の発現メカニズムと同様に、前者では隣接した平面間に特異的な相互作用がないためねじれ構造が形成される。一方、後者の場合、隣

接した平面間で二量体とホスト液晶分子が相互作用している。しかし、外場によって相互作用が弱くなることで緩やかなねじれ構造を形成できると考えられる。そのため、それぞれのらせん軸のピッチ長が大きく異なり楕円形に歪んだ非対称な二重ねじれシリンダーが形成されたと考えている。Induced BPIII において観察された特徴的な電気光学特性は非対称な二重ねじれシリンダーによって説明できる。Induced BPIII は Original BPIII よりも低い電界強度で駆動し、BPIII $-N^*-N$ への段階的ならせん軸の解消を示した。二重ねじれシリンダーのねじれが非等価で、より弱いねじれが存在することで低い電界強度で駆動し、段階的ならせんの解消を示したと考えている。また、Induced BPIII は Original BPIII よりも立下りの応答時間が長く、立下り過程において急峻に透過率が減衰する段階と緩やかに透過率が減衰する段階が観察された。透過率の減衰が急峻な段階は、N 相から二重ねじれ構造を形成する段階だと考えられる。一方、減衰が緩やかな段階は二重ねじれシリンダー構造が三次元的に成長する過程だと考えられる。ここで、二重ねじれシリンダーが非等価ならせんを形成した場合、シリンダー構造が歪んでいるため三次元的なネットワークの形成に長い時間が必要になり、Induced BPIII の立下りの応答時間が非常に長くなったと考えている。

4.3.1.3. 偶数二量体が cubic BP 及び BPIII の安定性に及ぼす効果

偶数二量体が cubic BP 及び BPIII の安定性に与える影響を調べるために、三成分ネマチック混合物((90-X)wt%)、偶数二量体 **I-8**(X wt%)及びキラル化合物 **ISO-(6OBA)₂**(10 wt%)から成るキラル混合物と、三成分ネマチック混合物((85-X)wt%)、偶数二量体 **I-8**(X wt%)及びキラル化合物 **ISO-(6OBA)₂**(15 wt%)から成るキラル混合物を作製し相転移挙動を観察した。図 4.16 にそれぞれのキラル混合物の相図を示す。

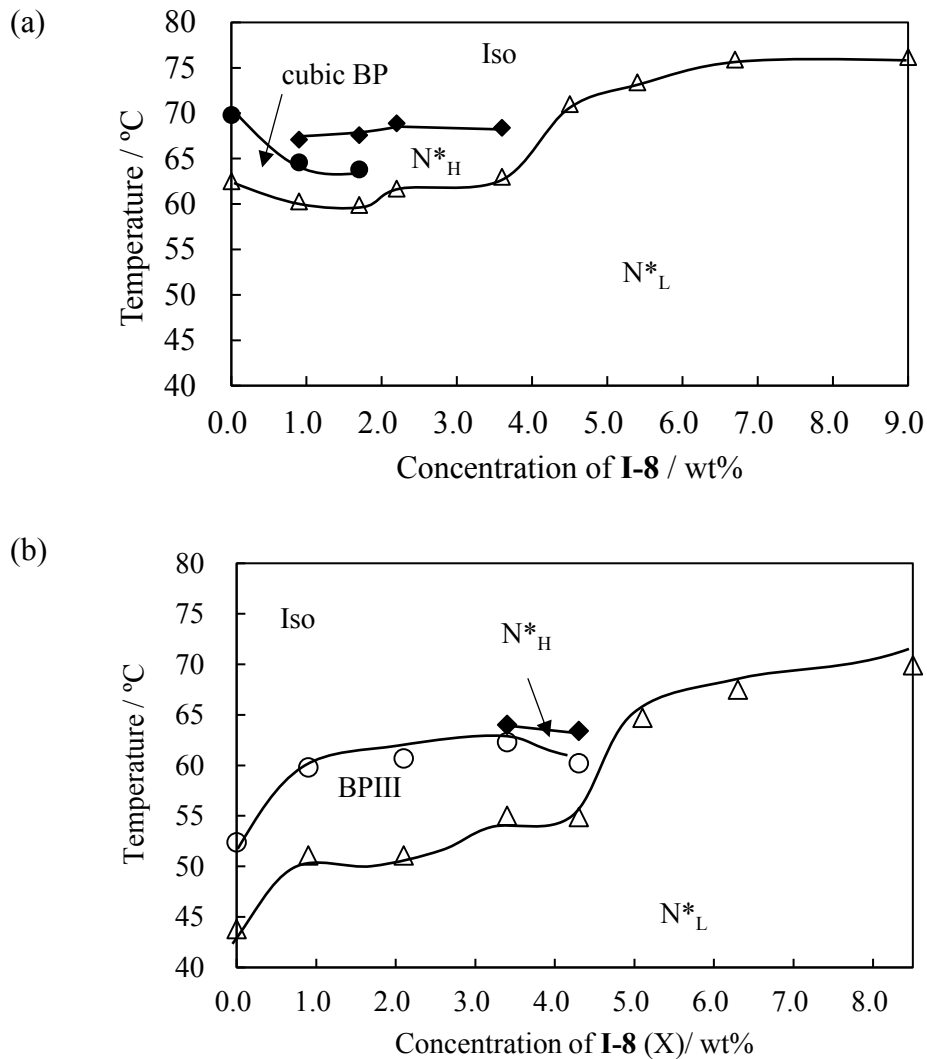


図 4.16 cubic BP 及び BPIII の安定性に与える偶数二量体の効果 (a) 三成分ネマチック混合物((90-X) wt%), I-8(X wt%)及び ISO-(6OBA)₂(10 wt%), (b) 三成分ネマチック混合物((85-X) wt%), I-8(X wt%)及び ISO-(6OBA)₂(15 wt%)

cubic BP を発現するキラル混合物に I-8 を添加すると cubic BP の発現温度の上限が下がった。I-8 を 0.9 及び 1.7 wt% 添加した混合物は Iso-N*_H-cubic BP-N*_L という相系列を示した。I-8 の添加量が 2.2 及び 3.6 wt% の場合、冷却過程において cubic BP は発現せず、相系列は Iso-N*_H-N*_L となった。一方、BPIII を発現するキラル混合物に I-8 を添加した場合、BPIII の発現温度の上限が約 15 °C 上がった。偶数二量体 I-8 は cubic BP と BPIII の安定性において異なる影響を与えることが分かった。I-8 はホストネマチック液晶と相互作用することで二重ねじれシリンダーのらせん軸を非等価にし、楕円形に歪んだ二重ねじれシリンダーを形成すると考えている。この非等価で歪んだ二重ねじれシリンダーが格子構造を形成する場合、格子構造が三次元的な周期構造

を形成できず cubic BP 構造が不安定化するため cubic BP の発現温度の上限が下がったと考えている。

4.3.2. BPIII の安定化における非対称二量体の奇偶効果

4.3.2.1. BP 混合物の相転移挙動における非対称二量体の奇偶効果

キラル混合物の相系列における非対称二量体 **I-n** の奇偶効果を調べた。ここで、以下に示すような **I-n** の添加量が異なる二種類のキラル混合物を作製した。三成分ネマチック混合物(80.7 wt%)、**I-n**(4.3 wt%)及び **ISO-(6OBA)₂**(15 wt%)から成るキラル混合物を Type I とし、三成分ネマチック混合物(21.2 wt%)、**I-n**(63.8 wt%)及び **ISO-(6OBA)₂**(15 wt%)から成るキラル混合物を Type II とした。作製したキラル混合物における相転移挙動を偏光顕微鏡にて観察した。図 4.17 に Type I 及び Type II のキラル混合物の相転移挙動を示す。

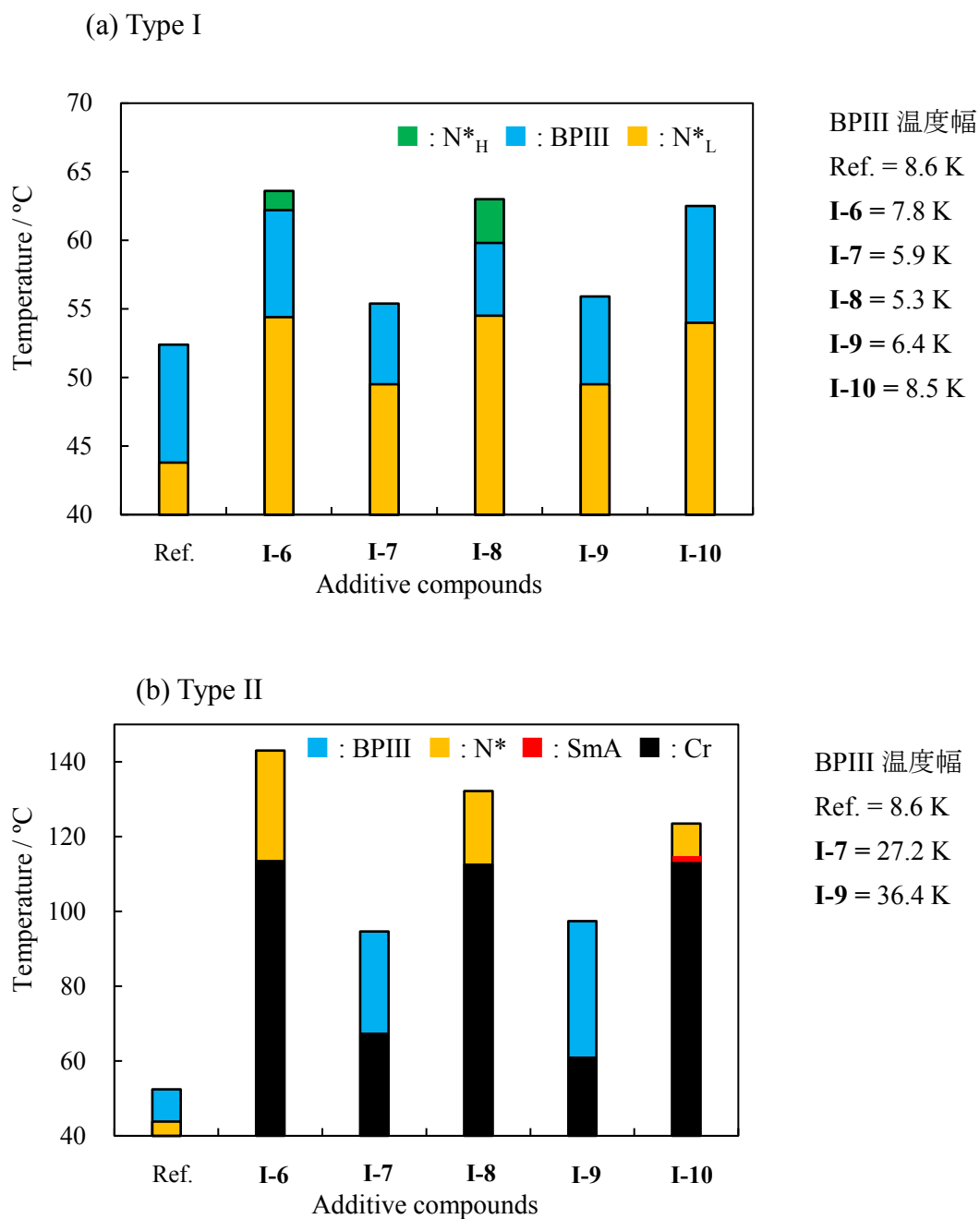


図 4.17 キラル混合物の相転移温度に及ぼすスペーサー長の奇偶効果 (a) 三成分ネマチック混合物(80.7 wt%)、**I-n**(4.3 wt%)及び **ISO-(6OBA)₂**(15 wt%)、(b) 三成分ネマチック混合物(21.2 wt%)、**I-n**(63.8 wt%)及び **ISO-(6OBA)₂**(15 wt%)

作製した Type I のキラル混合物において、二量体を添加することでいずれのキラル混合物においても BPIII の発現温度の上限が上がった。BPIII の上限において顕著な奇偶効果が観察された。偶数二量体を添加したキラル混合物は、奇数二量体を添加したキラル混合物よりも高い BPIII 発現温度を示した。偶数二量体 **I-6** 及び **I-8** を含ん

だ混合物は N*_H 相を発現した。次に Type II のキラル混合物について、偶数二量体を含んだキラル混合物は BPIII を発現せずに等方性液体から N*相に直接転移した。偶数二量体は単純ねじれ構造を安定化するため、BPIII を発現せずに N*相のみ発現したと考えている。一方、奇数二量体を含んだキラル混合物は N*相を発現せずに広い温度幅で BPIII を発現した。奇数二量体はそれぞれのメソゲンが反平行に配向したベント形状をしていると考えられる。そのため、ネマチック混合物の液晶化合物とのパッキング性が低く、特異的なコア-コア相互作用を誘起しないとされている。また、奇数二量体はベント形状を持つため、分子二軸性を有すると考えられる。キラル混合物に奇数二量体を添加することで分子二軸性によって単純ねじれ構造よりも二重ねじれ構造を安定化するため、広い温度幅で BPIII が発現したと考えている。添加する二量体の分子形状により BPIII の二重ねじれシリンダー構造に異なる効果を及ぼすことが分かった。

4.3.3. 非対称二量体を含むキラル混合物の高分子安定化

三成分ネマチック混合物(64.2 wt%)/偶数二量体 **I-8**(3.4 wt%)/**ISO-(6OBA)₂**(11.9 wt%)/モノマー組成物(20 wt%)/DMPAP(0.5 wt%)から成る BP 混合物を作製し、高分子安定による温度幅の拡大を検討した。この BP 混合物に添加したモノマー組成物は C12A 及び RM257 の等重量混合物である。BP 混合物の UV 照射前の争点挙動は Iso 75.2 °C BPIII 71.5 °C N*であった。UV 照射後の BP 混合物の相転移挙動は Iso 80 °C BPIII となり BP 混合物は高分子安定化によって BPIII の発現温度幅が拡大された。次に高分子安定化後の電気光学特性を調べた。図 4.18 に電界強度 14 V μm^{-1} 印加時の立ち上がり及び立下りの応答時間の温度依存性を示し、図 4.19 に PS-BPIII の 25 °C における透過率の電界強度依存性を示す。

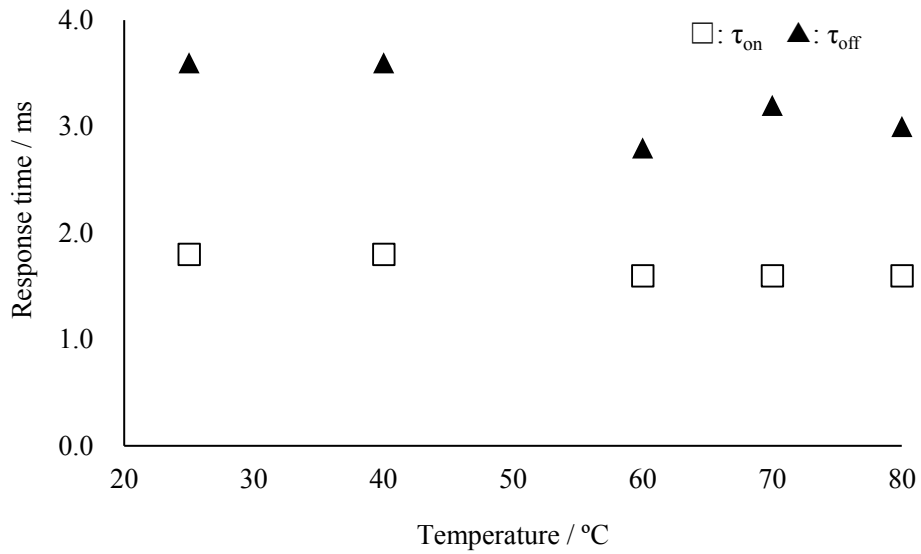


図 4.18 高分子安定化 BPIII における電界強度 $\pm 14 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ 印加時の立上がり(□)及び立下り(▲)の応答時間の温度依存性

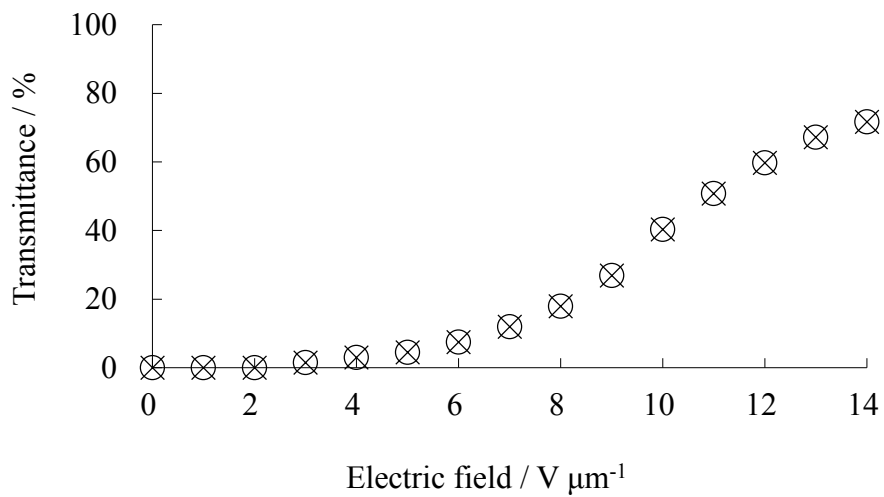


図 4.19 高分子安定化 BPIII の 25 °C における透過率の電界強度依存性 ○:電界昇降過程、×:電界降下過程

作製した PS-BPIII は 25 °C において電界昇降における透過率のヒステリシスの無い電界応答を示した。偶数二量体 **I-8** を 3.4 wt% 添加することでキラル混合物の BPIII の発現温度が上昇し、さらに高分子安定化によって BPIII の温度幅を拡大させること

で、80 Kもの温度幅でBPIIIが発現し、さらにそのPS-BPIIIにおいて室温でヒステリシスや残留複屈折の無い高速電界応答が観察された。

次に、三成分ネマチック混合物 (21.2 wt%)/ 奇数二量体 **I-7**(63.8 wt%)/**ISO-(6OBA)₂**(15 wt%)から成るキラル混合物にモノマー組成物と光重合開始剤を添加して、高分子安定による温度幅の拡大を検討した。UV照射後の相転移挙動はIso 85 °C BPIII 64.4 °C Crとなり、高分子安定化によるBPIIIの温度幅拡大は観察されなかった。高分子安定化では結晶化温度を低下させることが出来ないことがわかった。

§4.4. 結言

少量の偶数二量体をキラル混合物に添加することで、等方性液体と BP の間に N* 相が発現した。これは、偶数二量体の分子形状及びネマチック混合物の液晶分子と偶数二量体の特異的な相互作用によって、単純ねじれ構造が誘起されたためだと考えている。この N*_H 相に電界を印加すると N 相に変化し、その後、電界を除去しても N*_H 相に戻らずに BPIII を発現した。この Induced BPIII は電界強度に依存して BPIII-N* 及び N*-N の二段階の電界応答挙動を示した。偶数二量体を添加することで、Induced BPIII においてそれぞれのらせん軸が非等価な二重ねじれシリンダーを誘起したと考えている。さらに **I-8** は cubic BP の発現温度の上限を下げるが、対照的に BPIII の上限を上げることがわかった。

非対称二量体が BPIII 材料の相系列に及ぼす奇偶効果はそれぞれの二量体の分子形状で説明することが出来る。偶数二量体はそれぞれのメソゲンが平行に配列しているため、ホストネマチック液晶と相互作用して単純ねじれ構造を誘起する。一方、奇数二量体はメソゲンが反平行に配列したベンド形状をとるため分子二軸性を持ち二重ねじれ構造を安定化する。

少量の偶数二量体 **I-8** を添加したキラル混合物の高分子安定化を検討した。偶数二量体を添加することで BPIII の発現温度の上限を上げて、さらに高分子安定化で温度幅を拡大することで、少なくとも 80 K 以上の温度幅で BPIII が発現した。さらに、その高分子安定化 BPIII においてヒステリシス及び残留複屈折の無い高速電界応答が確認された。

§4.5. 参考文献

- [1] H. Kikuchi, M. Yokota, Y. Hisakado, H. Yang and T. Kajiyama, *Nat. Mater.*, 2002, **1**, 64-68.
- [2] H. Yoshida, Y. Tanaka, K. Kawamoto, H. Kubo, T. Tsuda, A. Fujii, S. Kuwabata, H. Kikuchi and M. Ozaki, *Appl. Phys. Express*, 2009, **2**, 1201501.
- [3] L. Wang, W. He, X. Xiao, F. Meng, Y. Zhang, P. Yang, L. Wang, J. Xiao, H. Yang and Y. Lu, *Small*, 2012, **8**, 2189-2193.
- [4] L. Wang, W. He, X. Xiao, M. Wang, M. Wang, P. Yang, Z. Zhou, H. Yang, H. Yu and Y. Lu, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 19629-19633.
- [5] M. Nakata, Y. Takanishi, J. Watanabe and H. Takezoe, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2003, **68**, 041710-1-041710-6.
- [6] M. Lee, S.-T. Hur, H. Higuchi, K. Song, S.-W. Choi and H. Kikuchi, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 5813-5816.
- [7] Z. Zheng, D. Shen and P. Huang, *New J. Phys.*, 2010, **12**, 113018-1-113018-11.
- [8] S. Taushanoff, K. V. Le, J. Williams, R. J. Twieg, B. K. Sadashiva, H. Takezoe and A. Jakli, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 5893-5898.
- [9] S.-T. Hur, M.-J. Gim, H.-J. Yoo, S.-W. Choi and H. Takezoe, *Soft Matter*, 2011, **7**, 8800-8803.
- [10] A. Yoshizawa, M. Sato and J. Rokunohe, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 3285-3290.
- [11] M. Tanaka and A. Yoshizawa, *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1**, 315-320.
- [12] A. Yoshizawa, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 254745-25497.
- [13] I. Gvozдовskyy, *Liq. Cryst.*, 2015, **42**, 1391-1402.
- [14] A. Yoshizawa, M. Kurauchi, Y. Kohama, H. Dewa, K. Yamamoto, I. Nishiyama, T. Yamamoto, J. Yamamoto and H. Yokoyama, *Liq. Cryst.*, 2006, **33**, 611-619.
- [15] K. Kishikawa, T. Sugiyama, T. Watanabe, S. Aoyagi, M. Kohri, T. Taniguchi, M. Takahashi and S. Kohmoto, *J. Phys. Chem. B*, 2014, **118**, 10319-10332.
- [16] A. Yoshizawa, Y. Soeda and I. Nishiyama, *J. Mater. Chem.*, 1995, **5**, 675-681.

結言

本論文において、液晶ディスプレイへの応用に向けた BPIII 材料の開発を目標として研究を行った。本論文で得られた結果を以下にまとめる

1. BPIII を発現する低分子量液晶材料に分子二軸性を持つアキラル T 型化合物を添加すると BPIII の発現温度幅が拡大され、約 8 K の温度幅で BPIII が発現した。BPIII 発現温度の拡大幅に対する T 型化合物の構造物性相関を調べた。添加する T 型化合物の二軸性パラメーターが大きい程、BPIII の発現温度を拡大することがわかった。BPIII を発現する低分子液晶材料への二軸性分子の添加は BPIII の発現温度幅の拡大において有効な手段であることがわかった。この T 型化合物の添加量によって BPIII が発現する温度域を制御することが出来、室温を含む温度幅で BPIII を発現する材料が得られた。分子量の大きな T 型化合物を添加し、さらにホスト液晶の誘電率異方性が小さくなったにもかかわらず、**T-I** 及び **T-II** を添加した材料の立ち上がりの応答時間が短くなった。これは嵩高い T 型化合物が電界応答することで二重らせんをより速く解消したためだと考えている。既存の N 液晶ディスプレイは分子を均一に配向させるラビング処理が必須である。また、広い視野角を得るためには光学補償フィルターを用いなければならない。さらに、高精細な表示をするためには応答時間を短くする必要があるが、5 ms が限界である。T 型化合物を添加したキラル混合物が発現した BPIII は室温において、無配向で明暗を表示することが出来、少なくとも 90° は透過率の依存性がない視野角特性をもち、さらに 1 ms 未満の高速電界応答を示した。これらの特性により、BPIII を液晶材料として用いることで高精細な液晶ディスプレイを簡易なプロセスで製造することが出来る。そのため、BPIII はディスプレイ材料として有用な液晶相であると言える。
2. BPIII の温度幅拡大に向けて高分子安定化を検討した。官能性モノマー組成物を 10 wt%以上含んだ混合物は BPIII が発現している温度で光重合することで BPIII-N*転移温度が低下して、偏光顕微鏡下で 0 °C まで BPIII を発現した。BPIII の発現温度幅は高分子安定化によって 50 K 以上に拡大された。一般的な高分子安定化 cubic BP は 8 から 12 wt%のモノマー組成物を含んでいる。本章において作製した高分子安定化 BPIII は 20 wt%までモノマー組成物を添加することが出来た。cubic BP と BPIII の二重ねじれシリンダー構造が異なるため BPIII はより多くのモノマー組成物を含めることが示唆された。二重ねじれシリンダーがアモルファス構造を有している BPIII においても、

cubic BP と同様に高分子安定化によって発現温度幅を拡大できることがわかった。

3. キラル化合物の組成比がわずかに異なるが構成する化合物が同じ cubic BP 材料と BPIII 材料を作製し、それぞれの BP 材料の温度幅拡大と電気光学特性における高分子安定化の影響を調べた。cubic BP は cubic BP 発現温度領域の特定の温度以下で光重合すると発現温度幅が拡大された。この結果は、cubic BP の高分子安定化による温度幅拡大は格子構造の成長過程に依存するという報告とよく一致する。一方、BPIII はいずれの BPIII 発現温度領域で光重合しても、高分子安定化によって発現温度幅が拡大された。BPIII はアモルファス構造をしているため高分子安定化による温度幅拡大において格子の成長過程の影響を受けないと考えられる。BPIII は温度幅を拡大するための重合温度による制限がないため、cubic BP よりも容易に温度幅を拡大できる液晶相だと言える。また、それぞれの BP の電気光学特性においても高分子安定化の影響は顕著に異なることがわかった。cubic BP は高分子安定化することで駆動電圧が高くなり、大きなヒステリシス及び残留複屈折が生じた。cubic BP は重合温度を変えてもヒステリシス及び残留複屈折を無くすることは出来なかった。モノマー添加量を 20 wt% から 25 wt% に増やすと cubic BP が消失した。一方、BPIII はモノマー添加量を 20 wt% から 25 wt% に増やすことで駆動電圧を上昇させずにヒステリシス及び残留複屈折の無い電界応答を示した。cubic BP は秩序だった格子構造を形成しているため、欠陥に入りきらないモノマー組成物によって二重ねじれシリンダー構造が崩れてしまい BP 構造を形成できないが、BPIII はアモルファス状態の柔軟な二重ねじれシリンダーを変化させて、添加されたモノマー組成物に対応した BP 構造を形成することで cubic BP よりも多くのモノマー組成物を含むことが出来ると考えている。BPIII の柔軟な二重ねじれシリンダー構造は良好な電気光学特性に寄与するだけでなく、構成する材料に対応した構造をとるため添加材料への制限が少なく、容易に材料開発できることがわかった。
4. さらに実用的な BPIII 材料を開発するために、BPIII の発現温度の上限の上昇を目指して、フェニルピリミジン基とシアノビフェニル基を柔軟なアルキル鎖で連結した非対称二量体が BP を発現する材料の物性に与える影響を調べた。非対称二量体を添加することで BPIII の発現温度の上限が上がった。非対称二量体の分子形状は BP の相系列及び電気光学特性に異なる影響を及ぼした。スペーサー長が奇数の二量体は分子二軸性を持つため二重ねじれ構造を安定化し、30 K 以上の広い温度幅で BPIII を発現した。偶数の二量体は

ホスト液晶の棒状分子と相互作用することで単純ねじれ構造を安定化した。偶数二量体によって BP の二重ねじれシリンダーのらせんが非等価になり、楕円形に歪んだ二重ねじれシリンダーの形成が示唆された。偶数二量体を少量添加した混合物は電界印加時にはらせんの段階的な解消、電界除去時には二つの異なる BPIII 構造の形成過程を示した。この電界応答挙動は非等価な二重ねじれシリンダーによって説明できる。電界印加時は先にねじれの弱いらせん軸が解消され単純ねじれ構造となり、さらに電界強度が大きくなるともう一方のらせんを解消する。電界除去時は非等価な二重ねじれシリンダーの形成過程とシリンダーの三次元的な成長過程を経る。

非対称二量体の添加により BPIII の発現温度の上限が上がったため、さらに温度幅を拡大するため高分子安定化を行った。奇数二量体を添加した混合物は結晶化温度を抑制できず、温度幅を拡げることが出来なかった。一方、偶数二量体を含んだ混合物は高分子安定化によって温度幅が拡大された。低分子材料の BPIII 発現温度の上限を偶数二量体の添加によって上昇させて、さらに高分子安定化によって BPIII の下限を下げることで、80 °C から少なくとも 0 °C まで BPIII を発現する材料が得られた。

以上の結果から、ディスプレイ材料への応用に向けた BPIII の低分子量材料から液晶/高分子複合材料までの開発を行い、材料を構成する化合物が BPIII の発現温度幅および電気光学特性に与える影響と BPIII の二重ねじれシリンダー構造に対する理学的な知見が得られた上で、BPIII のディスプレイ材料としての優位性を示し、80 °C から 0 °C までの範囲で BPIII を発現し、応答時間が 1 ミリ秒オーダーであり、ヒステリシス及び残留複屈折の無い電界応答挙動を示す BPIII 材料を開発した。温度幅について、現行の液晶ディスプレイの保存温度は 100 °C から -30 °C、動作温度は 80 °C から -20 °C の発現温度範囲が求められている。0 °C 以下での BPIII の発現温度は定かになっていないが、上限はディスプレイ材料として適用可能な範囲で BPIII が発現した。得られた BPIII 材料の応答時間は 1 ミリ秒オーダーであり、現行のディスプレイの 5 ミリ秒よりも十分に短い。さらに、60 Hz 駆動の Field-Sequential Color(FSC)方式に求められる応答時間 5.6 ms よりも短いため、FSC ディスプレイに応用できる。透過率のヒステリシスは 5 % 未満であることが求められる。BPIII は 0.0 % のヒステリシスフリーなスイッチングを示すため、十分に実用に耐え得る。しかし、本研究において駆動電圧を低下させることが出来なかった。本研究で用いたネマチック材料の誘電率異方性は 10 程度であるが、実用的なネマチック液晶材料の誘電率異方性は 100 から 200 程度のものが使用されている。駆動電圧は液晶材料の誘電率異方性を大きくすることで低下する。そのため、ホストネマチック液晶の誘電率異方性を大き

くすることやデバイスでの改善として駆動方式に Fringe Field Switching(FFS)方式や光利用効率の良い FSC 方式を用いることで高い駆動電圧を解決できる見通しがある。

Publications

1. Amorphous blue phase III exhibiting submillisecond response and hysteresis-free switching at room temperature, Atsushi Yoshizawa, Michi Kamiyama and Tetsu Hirose. *Appl. Phys. Express*, 2011, **4**, 101701-1-101701-3.
2. Effect of polymer-stabilization on electro-optical properties in an amorphous blue phase III, Tetsu Hirose and Atsushi Yoshizawa, In Proceedings of the 21st International Display Workshops, Society for Information Display, Niigata, 2014, 153-154.
3. Comparison of electro-optical switching between polymer-stabilised cubic and amorphous blue phases, Tetsu Hirose and Atsushi Yoshizawa, *Liq. Cryst.*, 2015, **42**, 1290-1297.
4. Odd-even effects of an asymmetric dimer on the double-twist structure in an amorphous blue phase, Tetsu Hirose and Atsushi Yoshizawa, *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 8565-8574.

以下の論文は本論分に含まれていない。

1. Chiral T-shaped semiflexible compound exhibiting a wide temperature range blue phase III, Hirotochi Iwamochi, Tetsu Hirose, Yutaro Kogawa and Atsushi Yoshizawa, *Chem. Lett.*, 2010, **39**, 170-171.
2. Biphenyl derivative stabilizing blue phases, Yutaro Kogawa, Tetsu Hirose and Atsushi Yoshizawa, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 19132-19137.

謝辞

本研究を行うにあたり、終始懇切丁寧なご指導ご鞭撻を頂いた弘前大学大学院理工学研究科の吉澤篤教授に深く感謝致します。

貴重なご助言を頂いた阿部敏之教授、伊東俊司教授、岡崎雅明教授、鷺坂将伸教授に深く感謝致します。

有意義な討論とご助言を頂いたDIC株式会社の西山伊佐博士に深く感謝致します。

IR測定をして頂いた山田一人氏、元素分析測定をして頂いた氏家夏樹氏に深く感謝致します。

有意義な討論とご助言を頂いた小笠原史高氏、鳴海剛氏、古川裕太郎氏に深く感謝致します。

吉澤篤研究室において一緒に研究を行ってきた、山口美智子さん、佐々木春菜さん、近藤有希子さん、佐々木貴志氏、清水健司氏、千葉理大氏、及川龍二氏、加藤弘菜さん、佐山翔海氏、及び本研究室に在籍しているすべての学生の皆様に感謝致します。

鷺坂将伸研究室の鳴海剛氏、荻原峻介氏、佐藤湧貴氏、斉藤達也氏、高橋孝樹氏、藤田一樹氏、押山仁愛さん、梅津健史氏、川崎貴弘氏、近藤翼氏、及び鷺坂将伸研究室に在籍しているすべての学生の皆様に感謝致します。

最後に、本研究を行うにあたり常に私を支えてくれた両親に感謝致します。