

光および電場に対して高い応答性を示す液晶材料に関する研究

西川, 浩矢

<https://doi.org/10.15017/1931949>

出版情報 : 九州大学, 2017, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

氏 名 : 西川 浩矢

論 文 名 : 光および電場に対して高い応答性を示す液晶材料に関する研究

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

液晶は結晶の異方性と液体の流動性の双方の性質を有するため、液晶状態における分子配向や秩序構造は光、電場あるいは温度といった外部刺激により非常に敏感に変化する。これまでに、液晶が示す特異な物理現象の解明やユニークな物性を外部刺激によって制御する試みが多くの研究者によって行われてきた。物理現象に関する研究として、液晶の示す(光学)異方性、液晶相形態、熱的性質、誘電緩和、粘弾性、配向性、電場磁場応答性、電気流体力学的不安定性、微細空間閉じ込め効果などを挙げるができる。また、物性の制御として、外部刺激応答性材料、液晶性有機半導体、イオン性液晶材料、液晶-高分子ハイブリット材料、キラル有機ラジカル液晶材料、液晶エラストマー、フォトニック液晶などの多くの液晶の機能化が行われてきた。一方、液晶の光学的異方性や電場応答性は、液晶ディスプレイ技術として結実し、10兆円を超える市場規模の産業に成長した。これら液晶の科学・技術は新たな特性をもつ液晶分子の開発でさらに発展すると期待される。

本論文では、液晶の機能化に着目した光機能性液晶材料に関する研究と次世代液晶ディスプレイを含む革新的材料に応用可能な巨大分極特性をもつ高流動性極性液晶材料に関する研究の成果をまとめた。

第1章では、液晶の歴史的背景、フォトニック液晶、液晶ディスプレイ、そして論文構成について述べた。

第2章では、本論文の学術的背景となる液晶の基礎科学を概説した。まず、液晶状態について述べ、液晶の流動性や配向秩序の違いから生まれる様々な自己組織秩序構造のうち最も典型的な液晶相であるネマチック相について述べた。続いて自発的にらせん構造を形成するコレステリック相とコレステリックブルー相について述べた。液晶の自己組織秩序構造を決定する手段として有用なX線回折、分子過程を評価する誘電緩和とスペクトル測定、極性構造をもつ分子の対称性の要請から生じる自発分極、非線形光学応答を評価する第二次高調波発生といった種々の物性測定に関して概説した。最後にネマチック液晶の諸特性として磁場効果、電場効果、Fréedericksz転移についてまとめた。

第3章では、自発的にらせん構造を形成するキラルネマチック液晶内のらせん構造、すなわちフォトニックバンド構造の光制御を試み、種々の光機能性を検討することを目的として、まず、閉環型と開環型の光応答性キラル剤の分子設計ならびに合成、光応答性能を評価した。結果、閉環型と開環型のキラル剤は、溶液中で光スイッチングに伴ってキラル剤のビナフチル骨格が不斉軸周りで大きく変化することが分かった。各キラル剤による誘起キラルネマチック相のHTPは、閉環型は約 $130\ \mu\text{m}^{-1}$ 、開環型は約 $80\ \mu\text{m}^{-1}$ と非常に大きく、光スイッチング中で大きなHTP変化量を示すことが分かり、開環体はスイッチング前後でHTPの符号が反転することを明らかにした。これら閉環型と開環型が示した有用な光応答性能を利用して、開環型および閉環型光スイッチングキラル剤を用いた様々な波長領域(紫外、可視光、近赤外、短波赤外)にわたるキラルネマチック相の選択反射バンドの可逆的光制御を行った。その結果、閉環型キラル剤による誘起キラルネマチック相に関しては、低濃度における迅速なRGB色の光制御を達成した。開環型キラル剤による誘起キラルネマチック相に関しては、紫外領域から可視光領域を経由して赤外/近赤外領域に全域にわたって選択反射バンドを光制御することに成功し、さらに反射円偏光の掌性反転を実現した。

第4章では、自発的にらせん構造を形成するコレステリックブルー相およびキラルネマチック相が示すフォトニックバンド構造の光制御を試み、さらに光スイッチングによるレオロジー特性変化を評価することを目的として、まず閉環型光応答性キラル剤が誘起するコレステリックブルー相の選択反射の光色調変調を行い、さらに光色調変調が可能な温度領域を評価した。その結果、コレステリックブルー相の高温領域においては、光応答性キラル剤の不可逆的な熱反応の競合により光色調変調が不可能であることが分かった。低温領域では、光照射に伴いコレステ

リックブルー相からキラルネマチック相への光転移に伴う一方向の不可逆光色調変調が可能であることが分かった。一方で、中間温度領域では、コレステリックブルー相－キラルネマチック相間の光相転移に伴う可逆光色調変調が可能であることを明らかにした。続いて、コレステリックブルー相の中間温度領域におけるコレステリックブルー相－キラルネマチック相間の 3D-1D フォトニックバンド構造変化に伴うレオロジー特性を評価した。レオロジー測定の結果、コレステリックブルー相は弾性固体の性質、キラルネマチック相は弾性液体の性質を示したことから、この 3D-1D フォトニックバンド構造変化は弾性固体－弾性液体相転移に相当することが明らかとなった。

第 5 章では、1,3-ジオキサン部位を含む新規フッ素系液晶 (DIO) が示す新奇な巨大分極現象の過程や機構を明らかにすることを目的として、DIO の相転移挙動および電気応答性を示差走査熱量計測定、偏光顕微鏡観察、X 線回折 (XRD) 測定、誘電緩和スペクトル測定、分極反転電流測定および第二次高調波発生 (SHG) 測定により総合的に評価した。その結果、高流動性液晶相 (MP 相) において分子構造から予測される値よりもはるかに大きな 10^4 オーダーの誘電率 $\Delta\epsilon$ が生じることが明らかとなった。小角および広角 X 線回折測定の結果からは、スメクチック相が示すような鋭い回折ピークは観測されず、通常のネマチック相の回折パターンが得られた。また、反転分極電流測定により、 $4.4 \mu\text{C cm}^{-2}$ の大きな分極値を伴う分極反転を示し、さらに強誘電体で得られる台形型の P - E ヒステリシス曲線を得た。電場無印加時においては MP 相内の分子配向は不均一であったが、分極反転応答を示す電場を印加した状態ではダイレクターが電場方向に平行となる均一な配向状態をとることが分かった。さらに SHG 法により、大きな SH 信号が確認でき、SHG 干渉法を行ったところ、電場印加のもとで符号の異なる SHG 干渉フリッジを得ることができた。以上の結果から、DIO の示す MP 相において、一方向に揃った分子分極配列がダイレクターに沿って形成し、巨視的な強誘電性が発現していることを明らかにした。

最後に、第 6 章では、本研究で得られた結果を総括し、結論とした。