

機能を創る(1) —材料化学の面白さ—

2011年7月22日

弘前大学大学院理工学研究科
吉澤 篤

内容

1. 研究室はどんなところ？
2. 液晶とは
3. フラットパネル最前線
4. 新しい表示機能の創成



吉澤・鷺坂研究室(2010)

弘前大学
理工学部2号館



セミナー風景

構造式と相転移

化合物 1-(8)

相転移温度とエンタルピー変化[kJ/mol]

化合物 1-(8) mp: 71.9~72.5°C

相転移	温度 (°C)	相転移	温度 (°C)	相転移	温度 (°C)	相転移	温度 (°C)	相転移	温度 (°C)	相転移	温度 (°C)
Is	85.2	SmC*	82.7	Sm	71.1	Sm	58.2	Sm	49.8	Sm	44.2
Cr											
DSC											
Is	83.1[-14.5]	SmC*								48.8[-1.09]	Sm
Cr										26.4[-3.52]	Cr

化合物 1-(8) mp: 71.6~72.5°C

相転移	温度 (°C)	相転移	温度 (°C)	相転移	温度 (°C)	相転移	温度 (°C)	相転移	温度 (°C)	相転移	温度 (°C)
Is	80.8	SmC*	83.9	Sm	73.2	Sm	61.2	Sm	51.9	Sm	33.8
Cr											
DSC											
Is	83.0[-14.6]	SmC*								48.8[-1.33]	Sm
Cr										25.9[-4.79]	Cr

Ferrielectric Smectic C Phases Stabilized Using a Chiral Liquid Crystal Oligomer

Anna Noji,[†] Naoki Uehara,[†] Yoichi Takanishi,[‡] Jun Yamamoto,[‡] and Atsushi Yoshizawa^{*,†}

Department of Frontier Materials Chemistry, Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University, 3, Bunkyo-cho, Hirosaki 036-8561, Japan, and Department of Physics, Graduate School of Science, Kyoto University, Oiwake-cho, Kitashirakawa, Sakyo-ku, Kyoto 606-8562, Japan

Received: July 30, 2009; Revised Manuscript Received: October 2, 2009

A chiral liquid crystal oligomer, (*R*)-1-methylheptyl 4'-[8-[4-(5-octylpyrimidin-2-yl)phenoxy]octanoyloxy]biphenyl-4-carboxylate, was prepared. Its physical properties were investigated using optical microscopy, differential scanning calorimetry, and X-ray diffraction. The oligomer was found to exhibit two ferrielectric smectic C phases with a wide temperature range between ferroelectric and antiferroelectric smectic C phases. Furthermore, ferrielectric-like ordering was observed in a racemic mixture of the enantiomers. The oligomeric effect can produce highly chirality-dependent ordering in the racemic system.

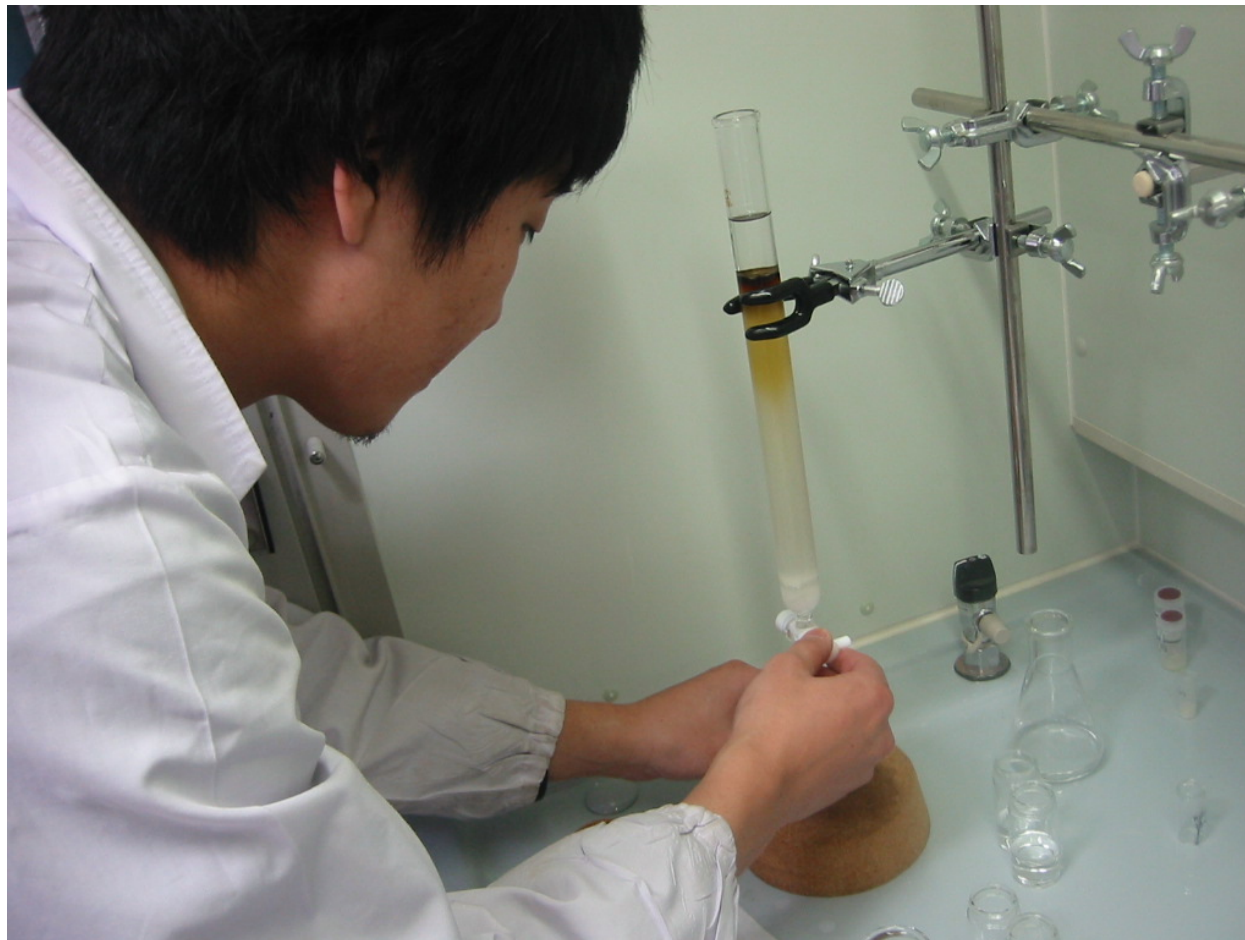
実験室の様子



合成実験



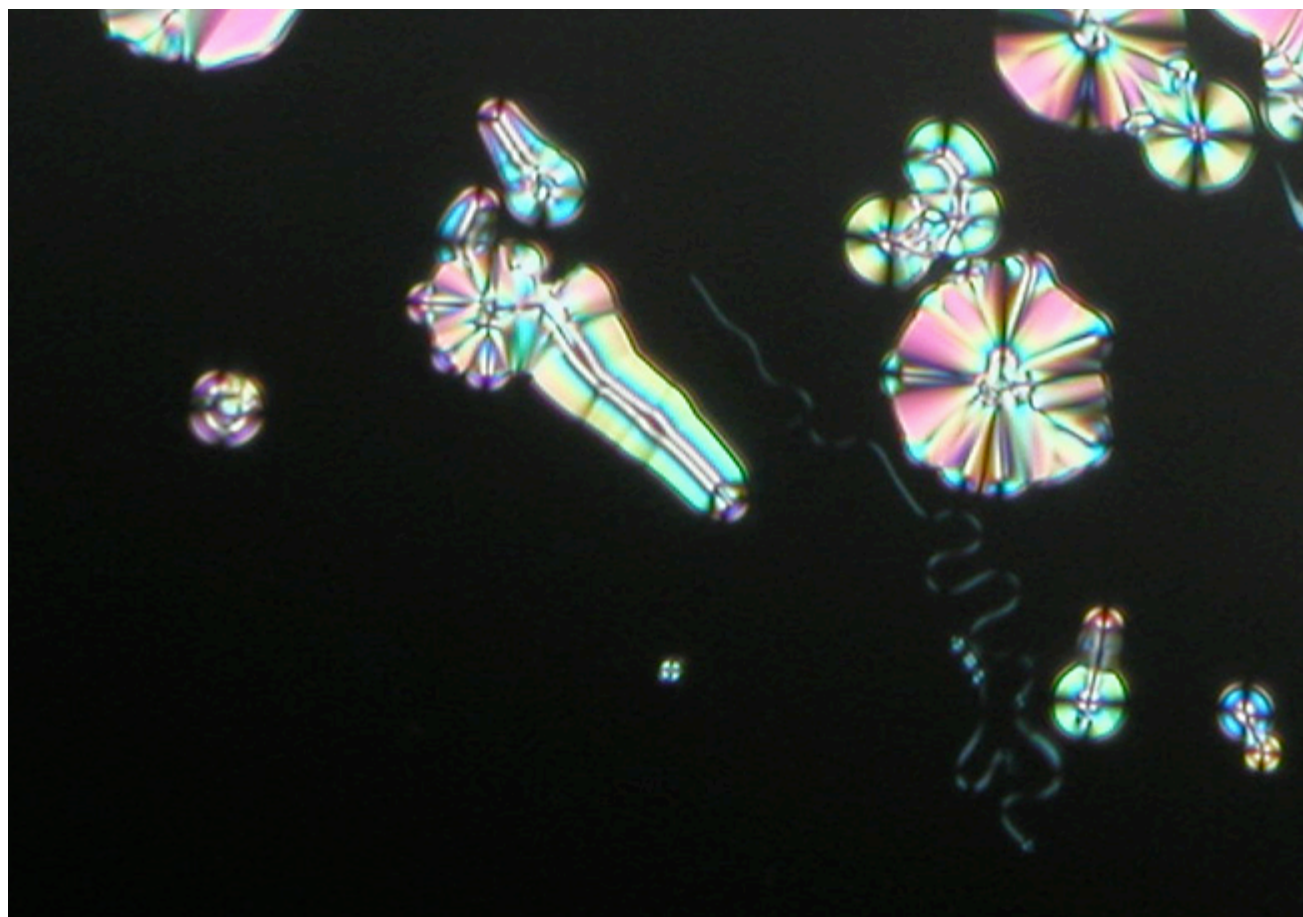
カラムクロマトグラフィーによる精製



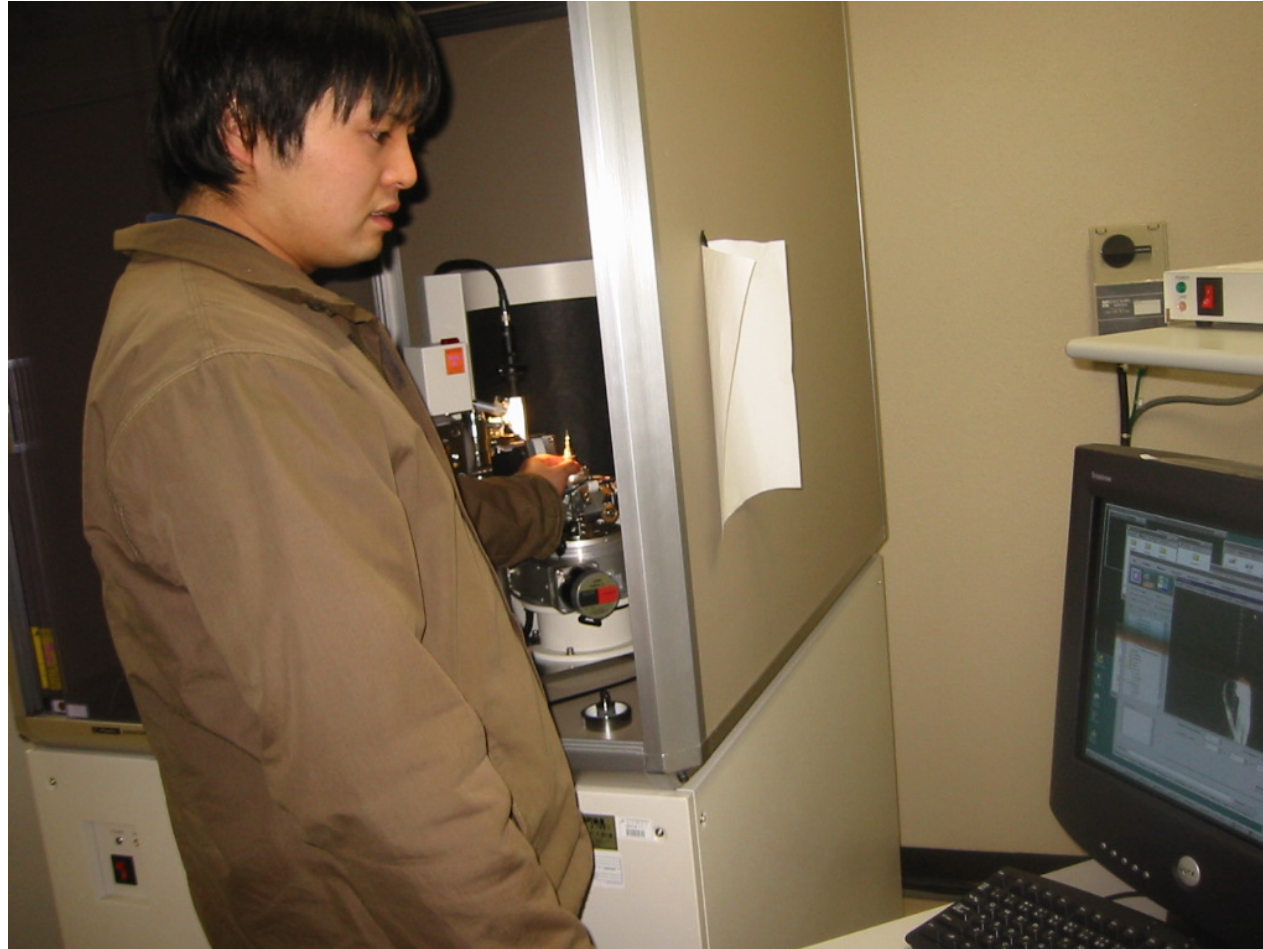
偏光顕微鏡による液晶の観察



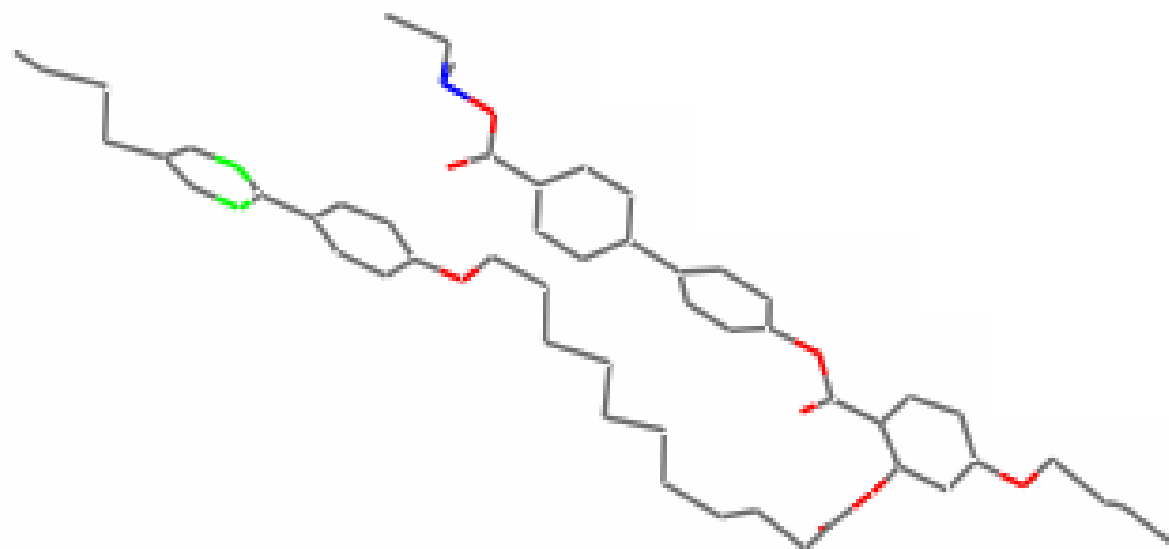
液体から液晶が出てくるところ



X線による結晶構造解析



分子の形が見えてくる

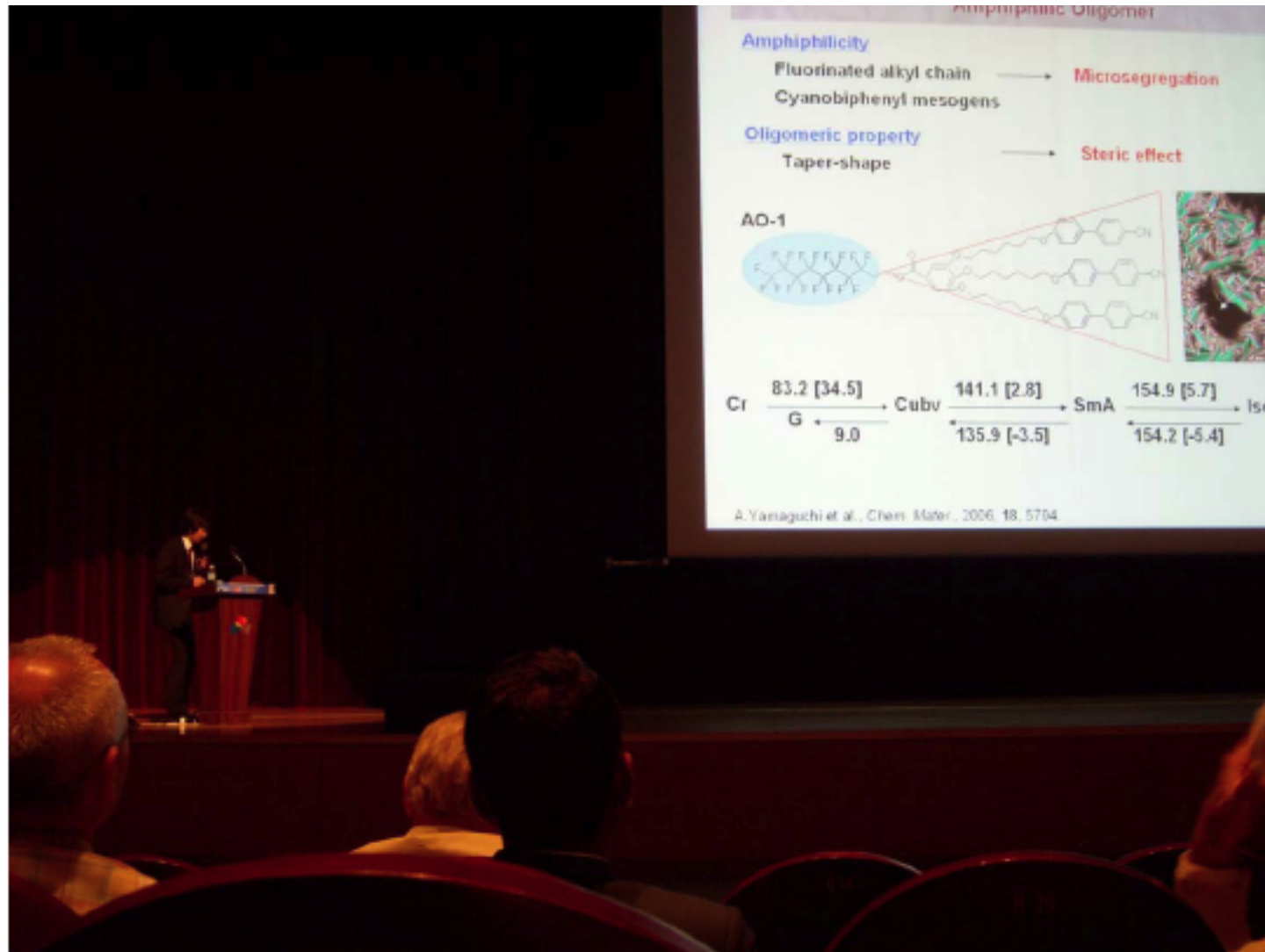




授賞式(韓国濟州島)



受賞講演



内容

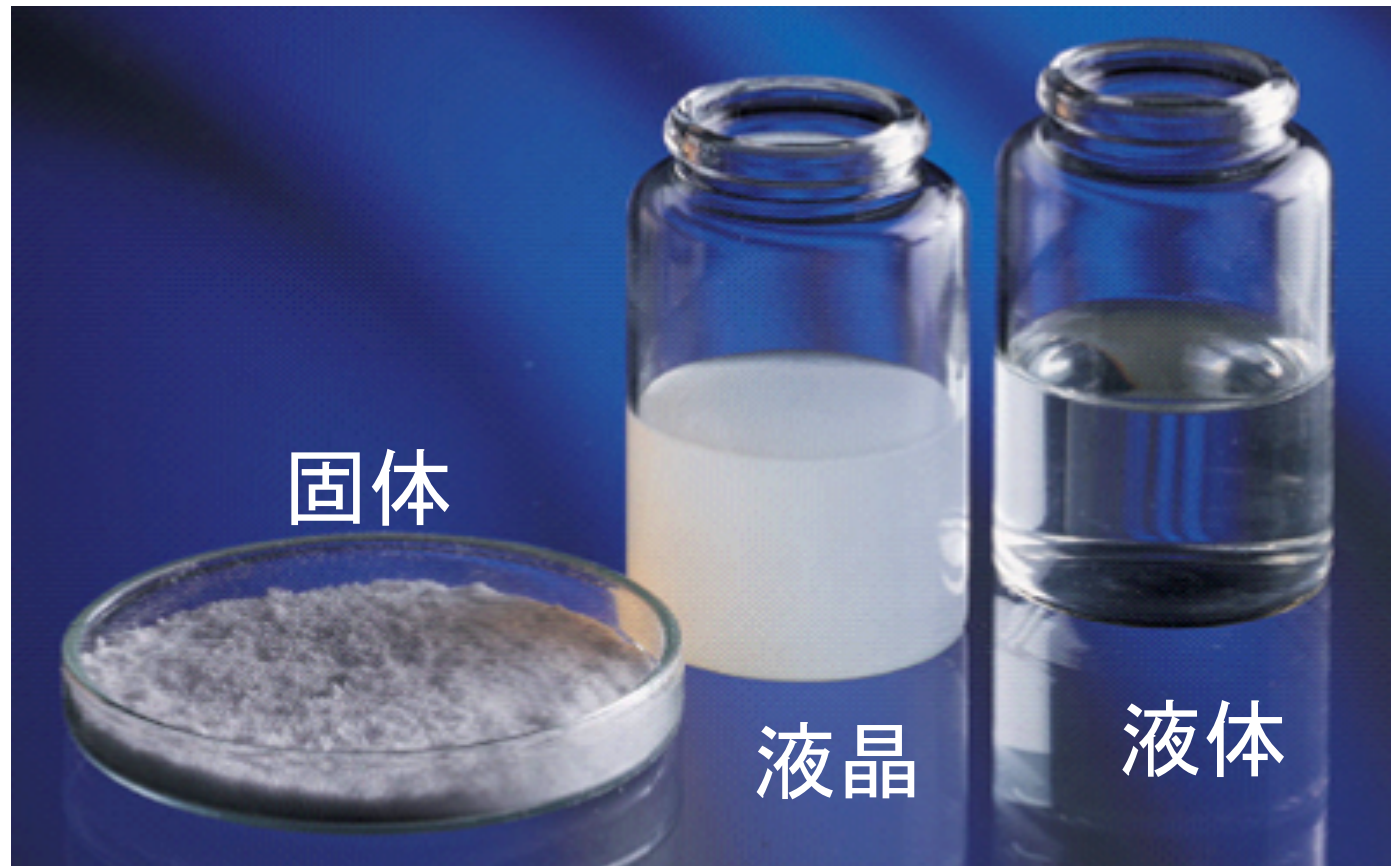
1. 研究室はどんなところ？
2. 液晶とは
3. フラットパネル最前線
4. 新しい表示機能の創成

参考書

材料有機化学、伊与田正彦編著、朝倉書店
液晶、71-100,、森 章、久保勘二

液晶便覧、丸善

液晶の外観



液晶ディスプレイ



石鹼や洗剤



合成繊維



Kevlar® (Du Pont)

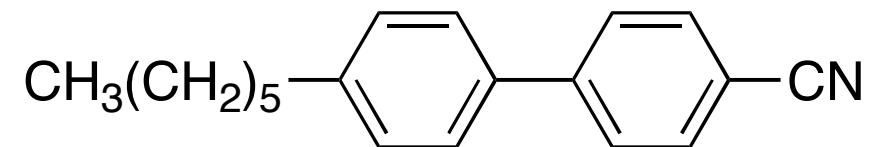
フラットパネルディスプレイを可能にした液晶



液晶ディスプレイ



液晶材料



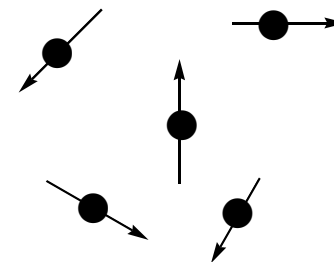
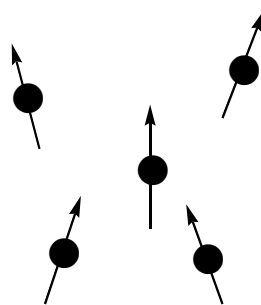
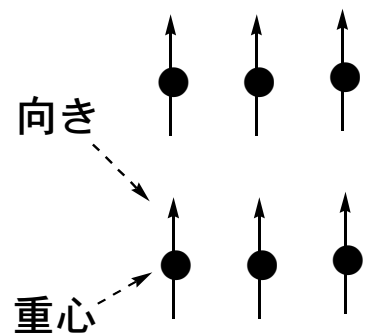
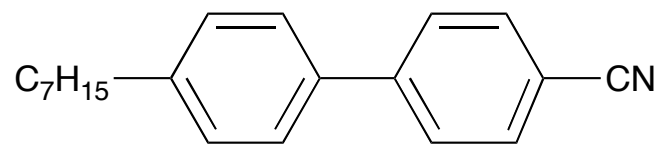
液晶の歴史

1888年 オーストリアの植物学者Reintzerにより発見された。コレステリルベンゾエートが2つの融点を持つ。145.5℃で不透明な液体になり、178.5℃で透明な液体になる。

基礎研究：液晶相の構造、分子の形との相関

1968年 アメリカの技術者Heilmeyerにより液晶を用いたディスプレイが試作・発表

1973年 シャープが液晶ディスプレイを使用した電卓を実用化



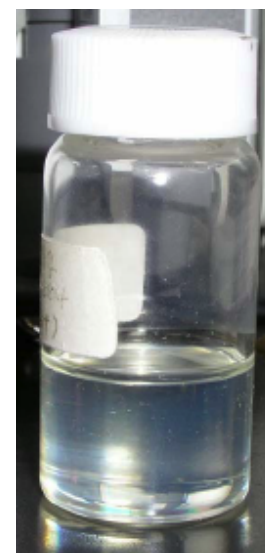
固体

加熱
→
30°C

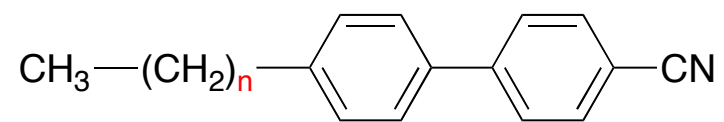


液晶

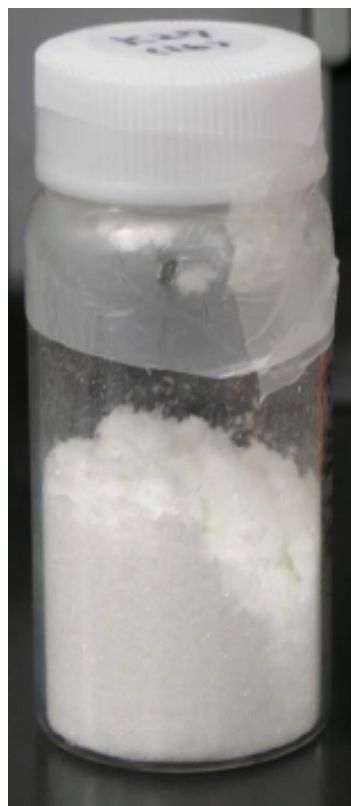
加熱
→
42.8°C



液体

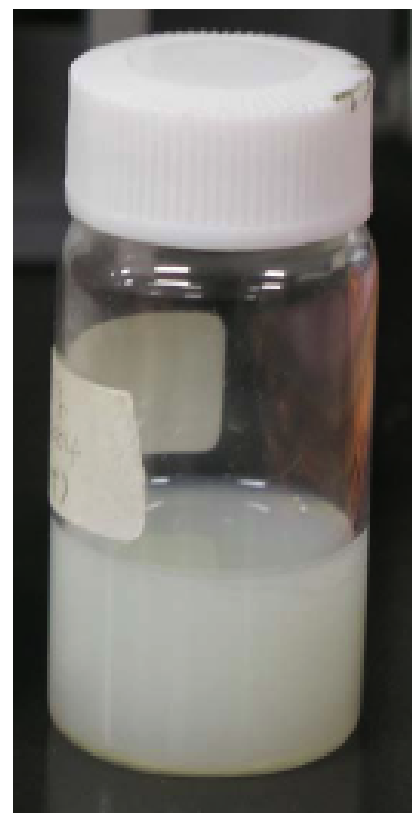


$n = 8$



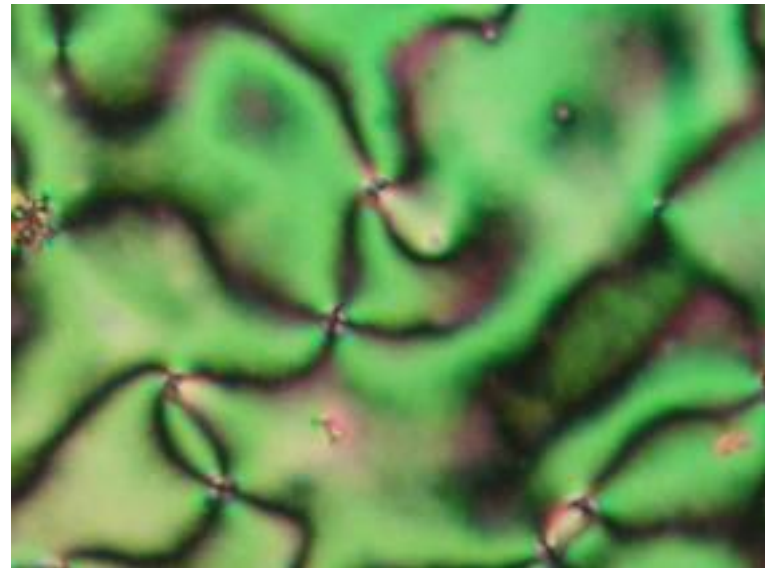
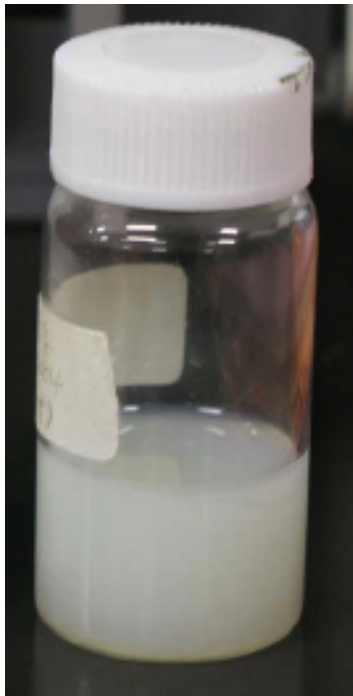
固体

$n = 6$



液晶

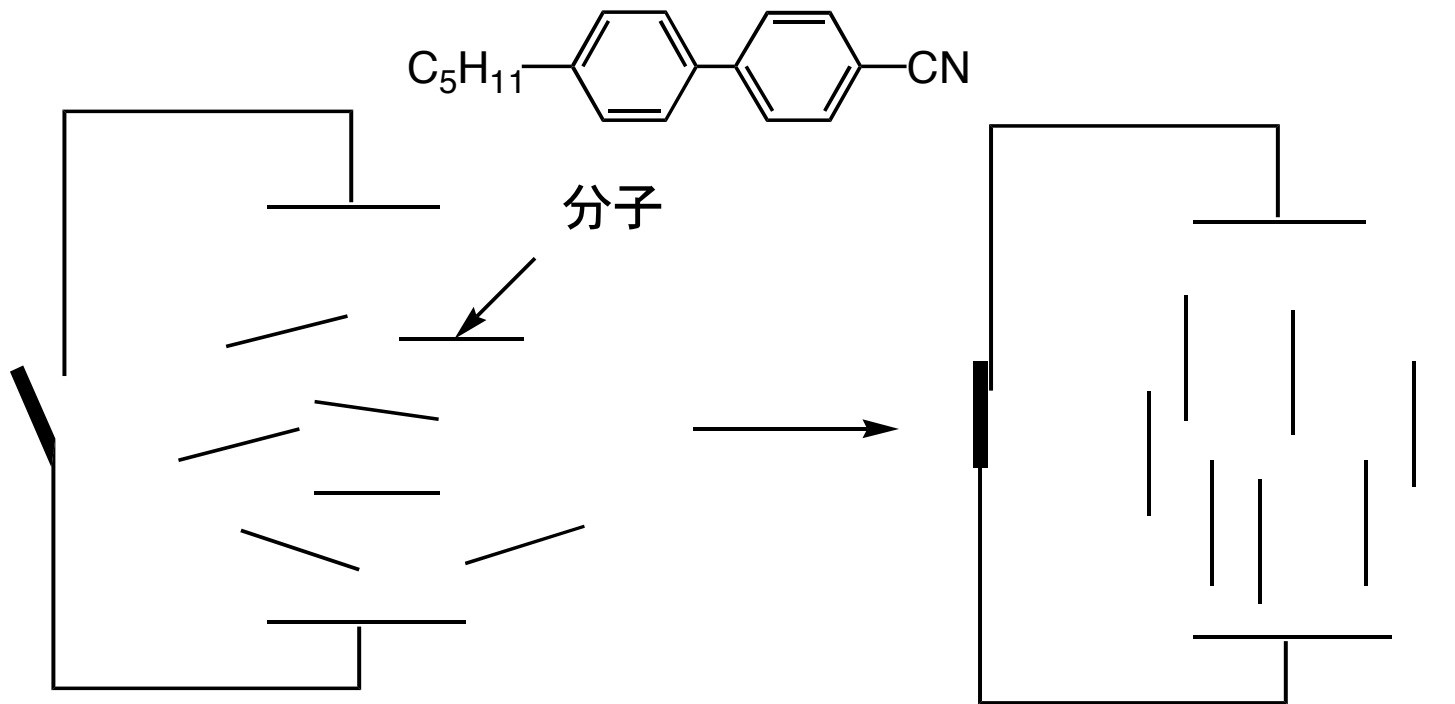
ネマチック液晶の概観と偏光顕微鏡写真



液晶の特徴

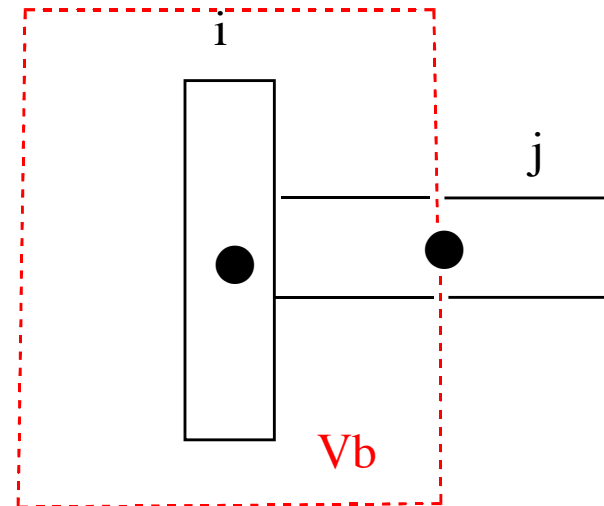
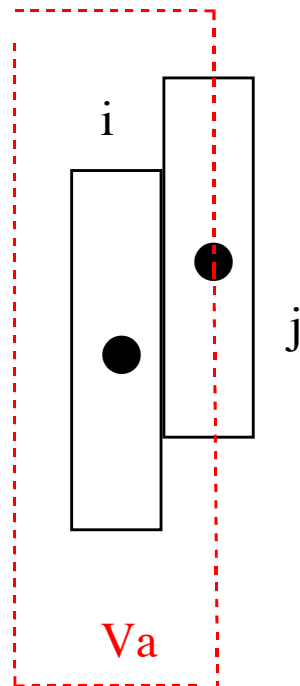
外からの力で容易に配向方向を変えることができる。

電圧印可による液晶分子の再配列

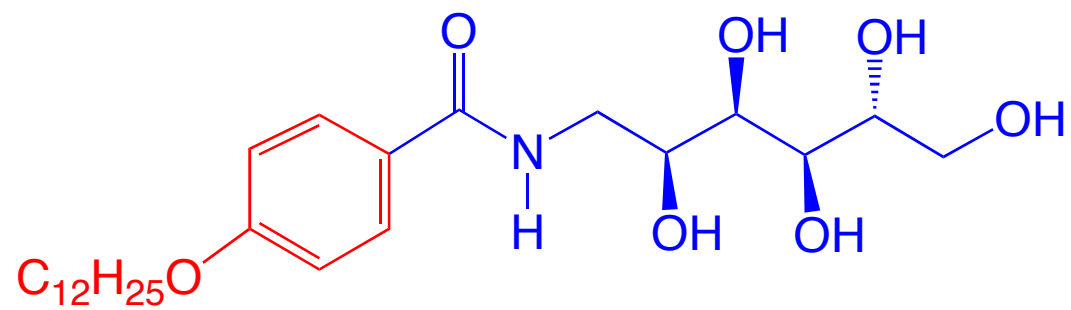
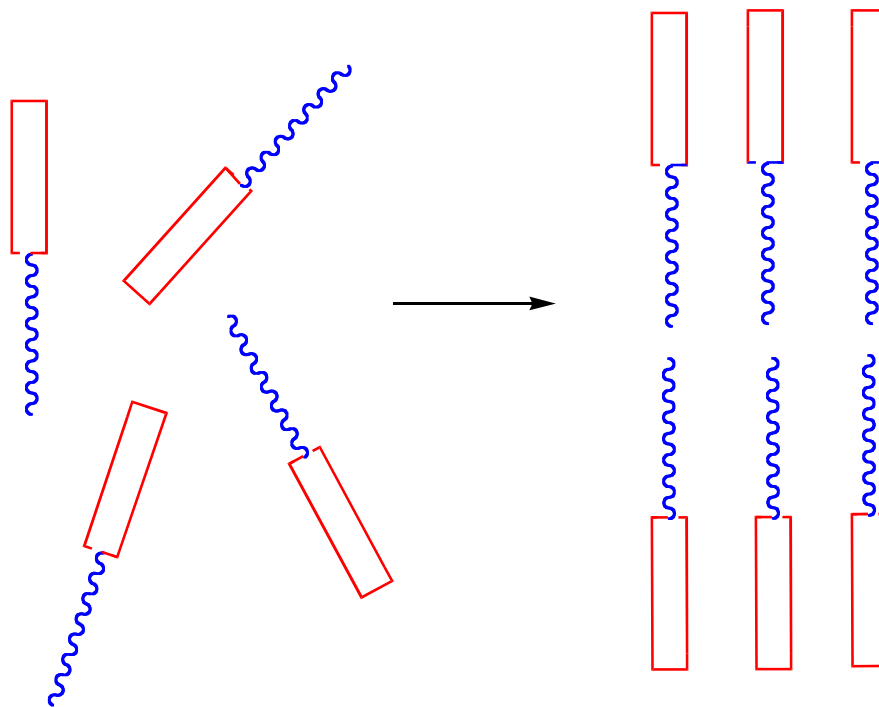


斥力：排除体積効果

細長い分子は平行に並んだ方が排除体積は小さくてすむ。



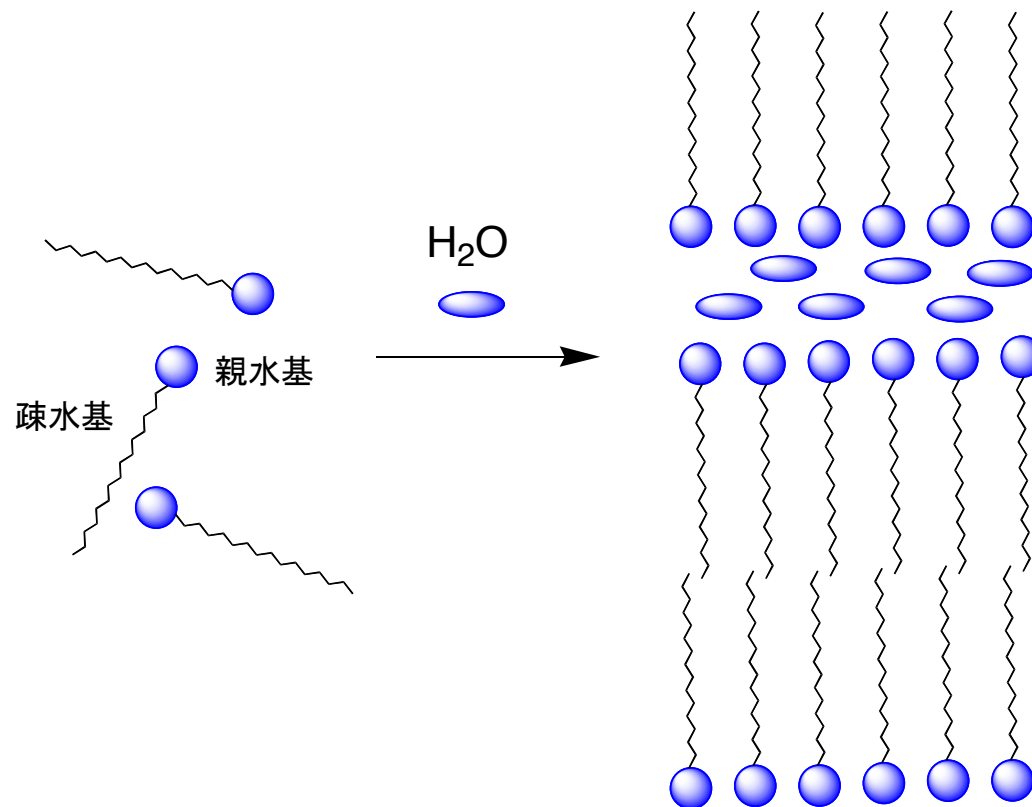
引力：ミクロ相分離による液晶相形成



液晶相形成の駆動力

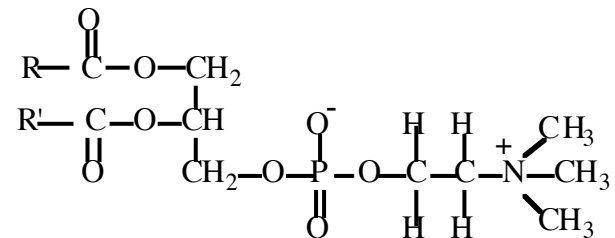
温度相転移型：サーモトロピック液晶

濃度相転移型：リオトロピック液晶



液晶相を示す分子構造

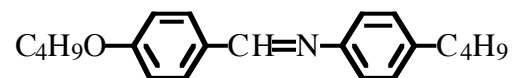
a) リオトロピック液晶



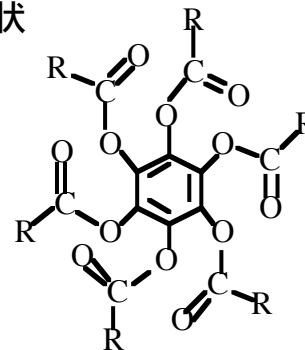
b) サーモトロピック液晶

低分子液晶

棒状

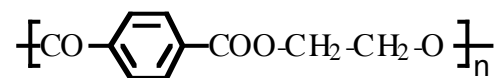


円盤状

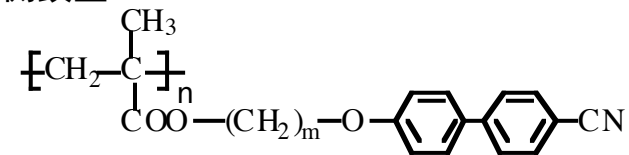


高分子液晶

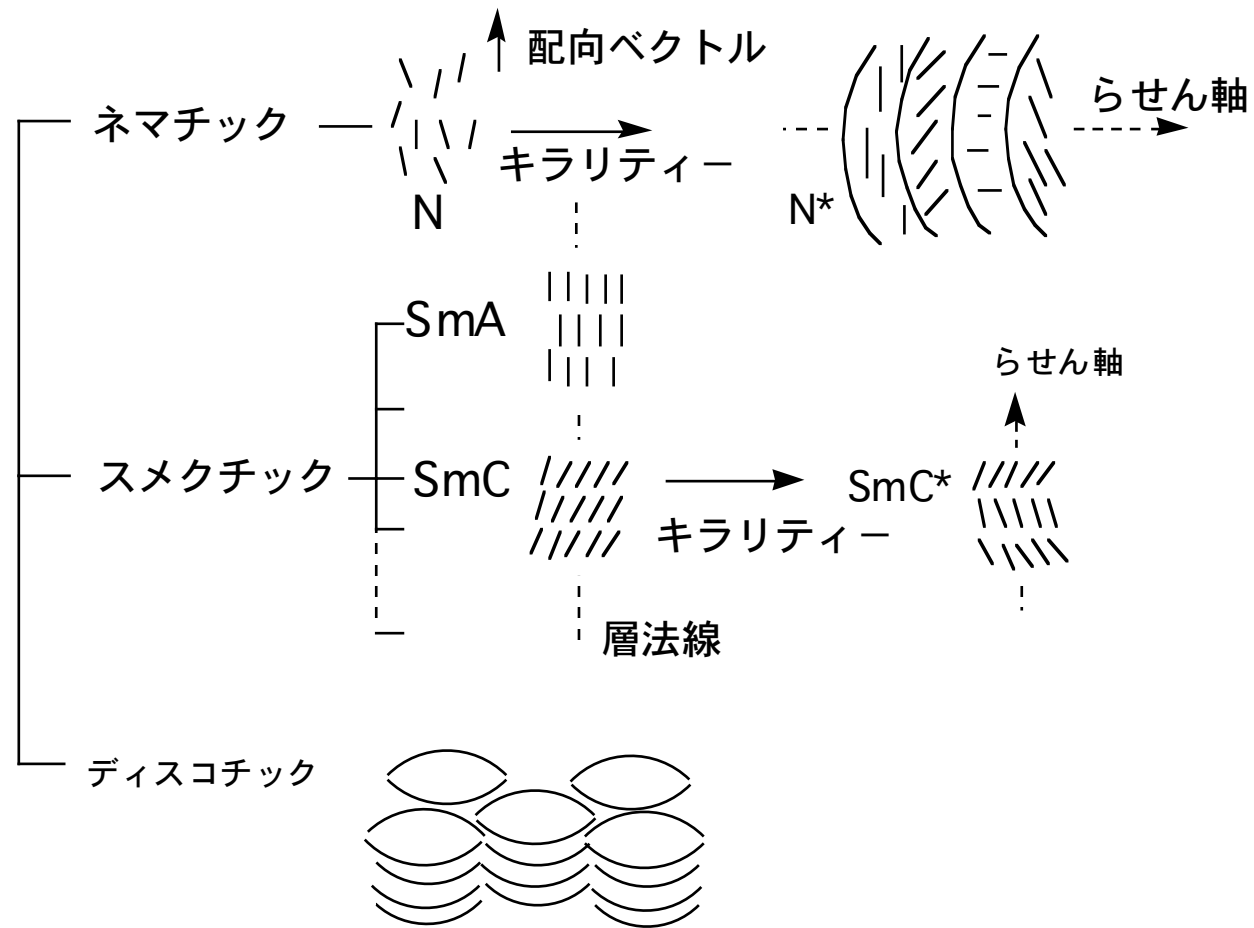
主鎖型



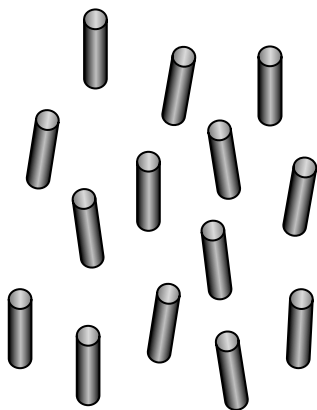
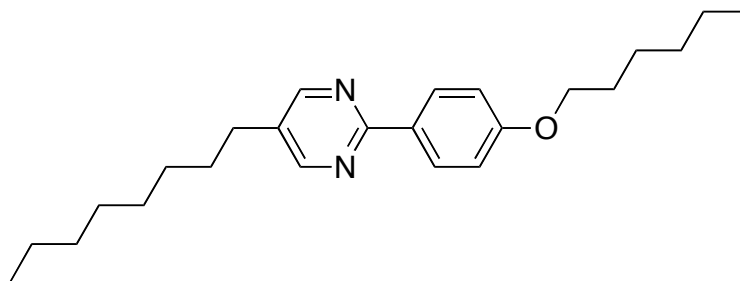
側鎖型



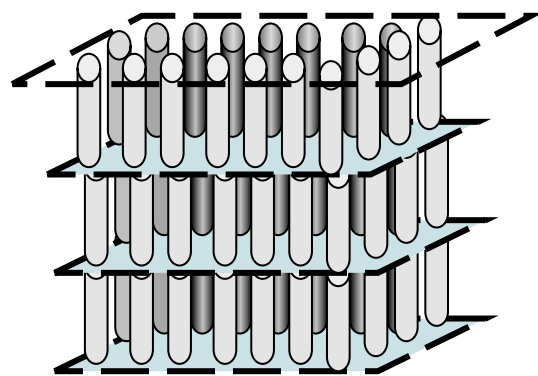
サーモトロピック液晶相の分類



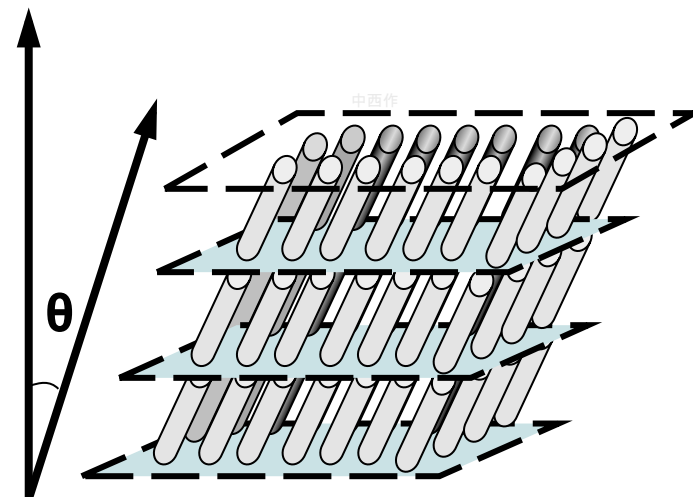
棒状低分子化合物が示すサーモトロピック液晶相



N相



SmA相

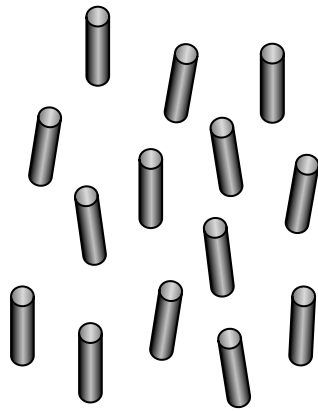


SmC相

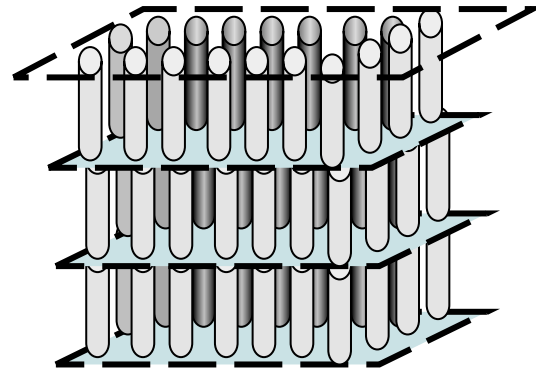
層 (Layer) 構造の有無

分子長軸の傾きの有無

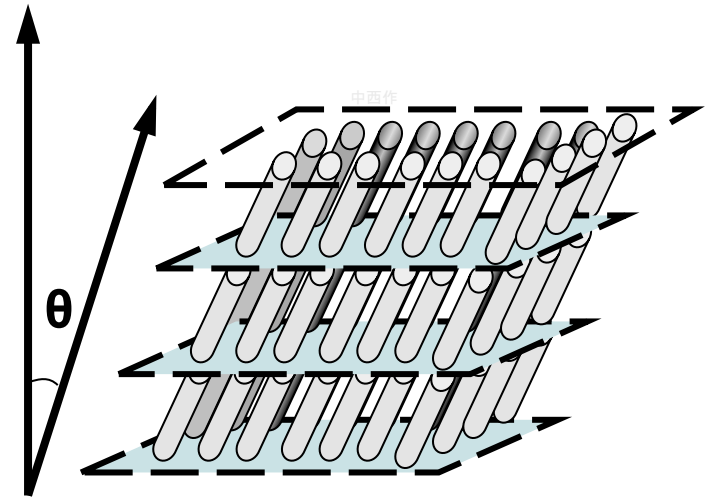
偏光顯微鏡觀察



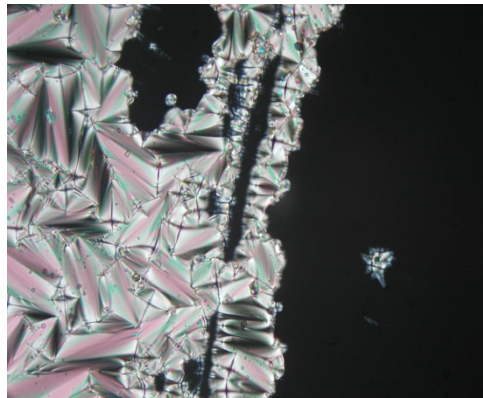
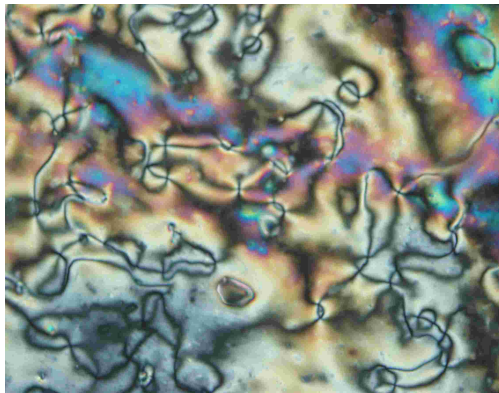
N相



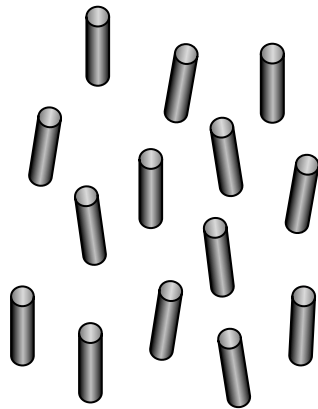
SmA相



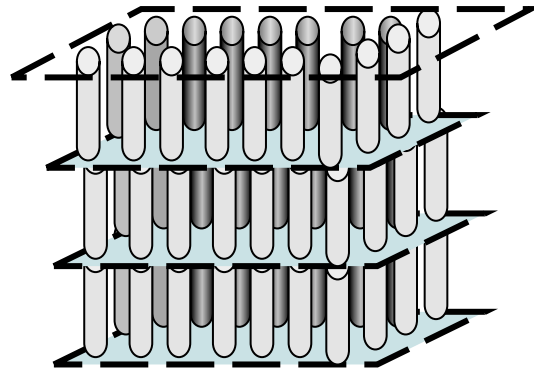
SmC相



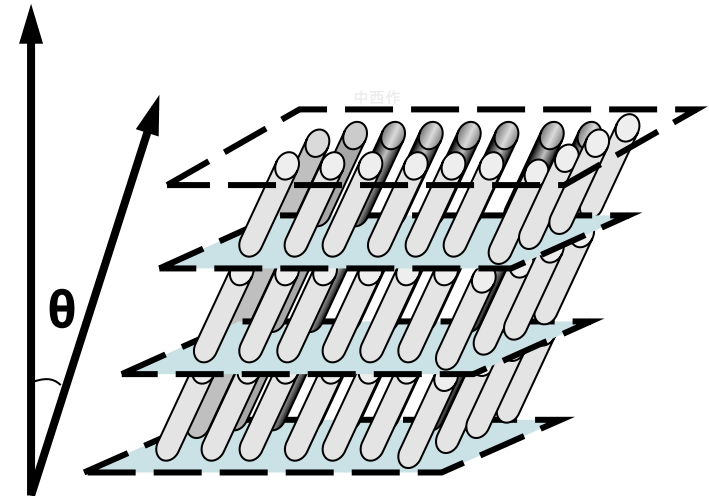
X線回折測定



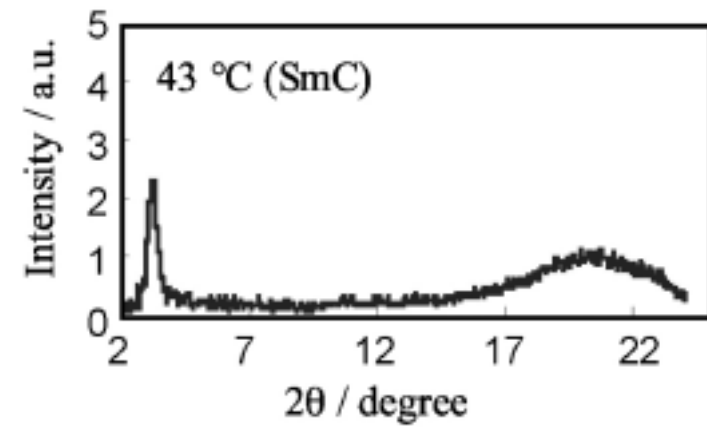
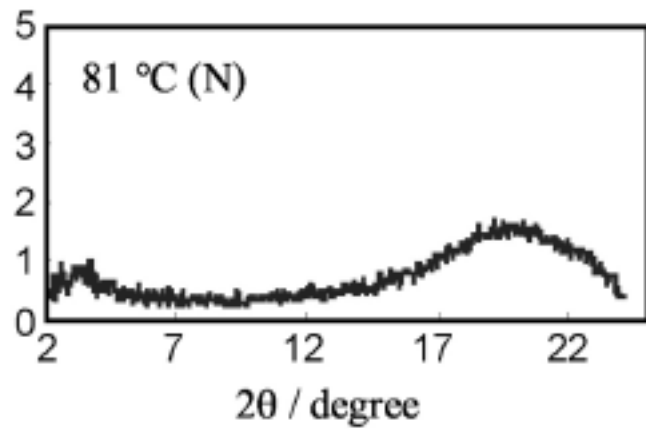
N相



SmA相



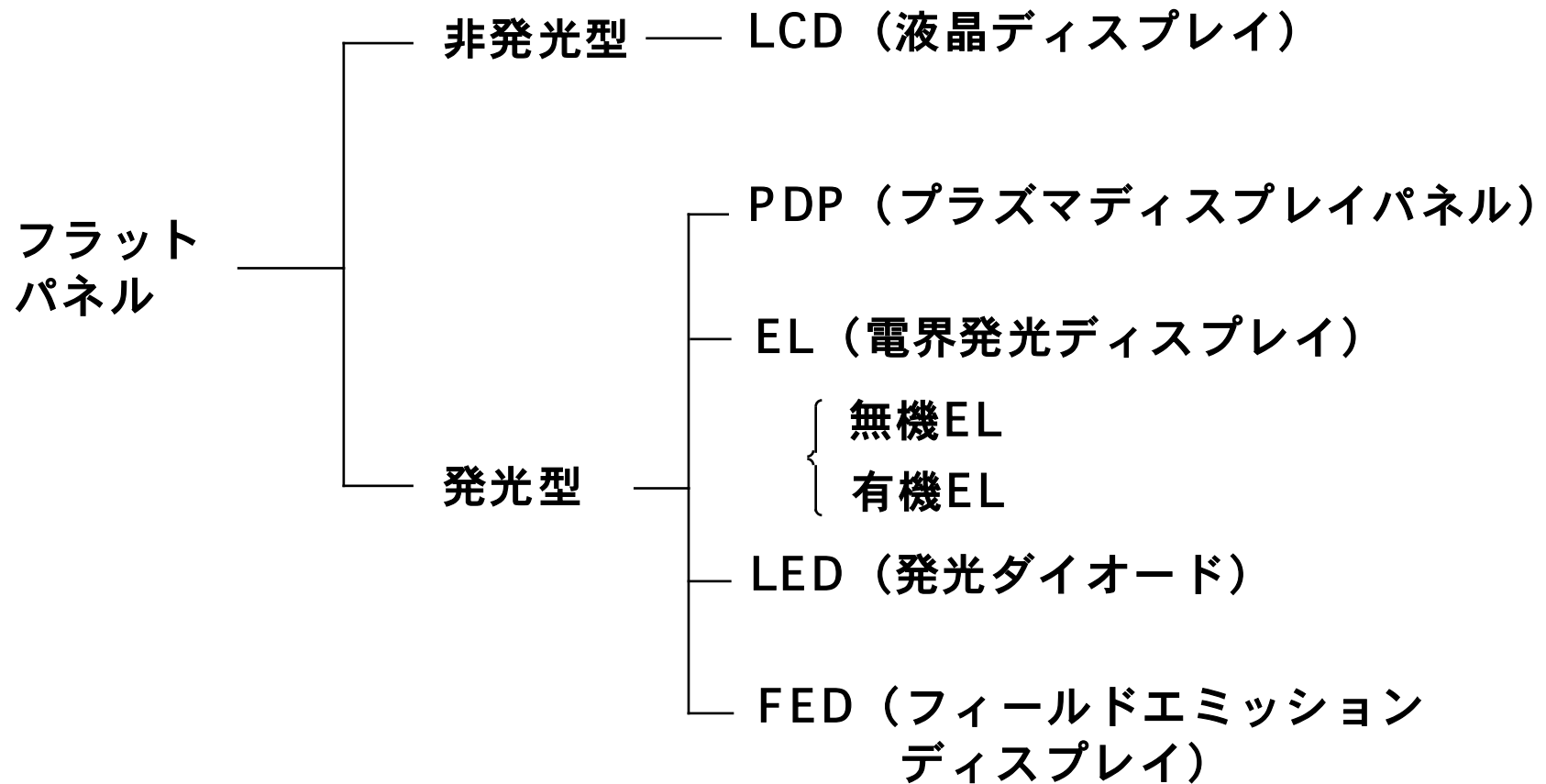
SmC相



内容

1. 研究室はどんなところ？
2. 液晶とは
3. フラットパネル最前線
4. 新しい表示機能の創成

フラットパネルディスプレイの分類



フラットパネルディスプレイの動向

2009, 5.8 日経

	薄さ	明るさ	応答速度	大型化	寿命	消費電力
有機EL	◎	◎	◎	×	△	◎
LCD	○	◎	○	◎	◎	○
PDP	○	○	◎	◎	◎	△

SE 40" 7.0 mm LCD



FPD 2008

Sharp 108" LCD



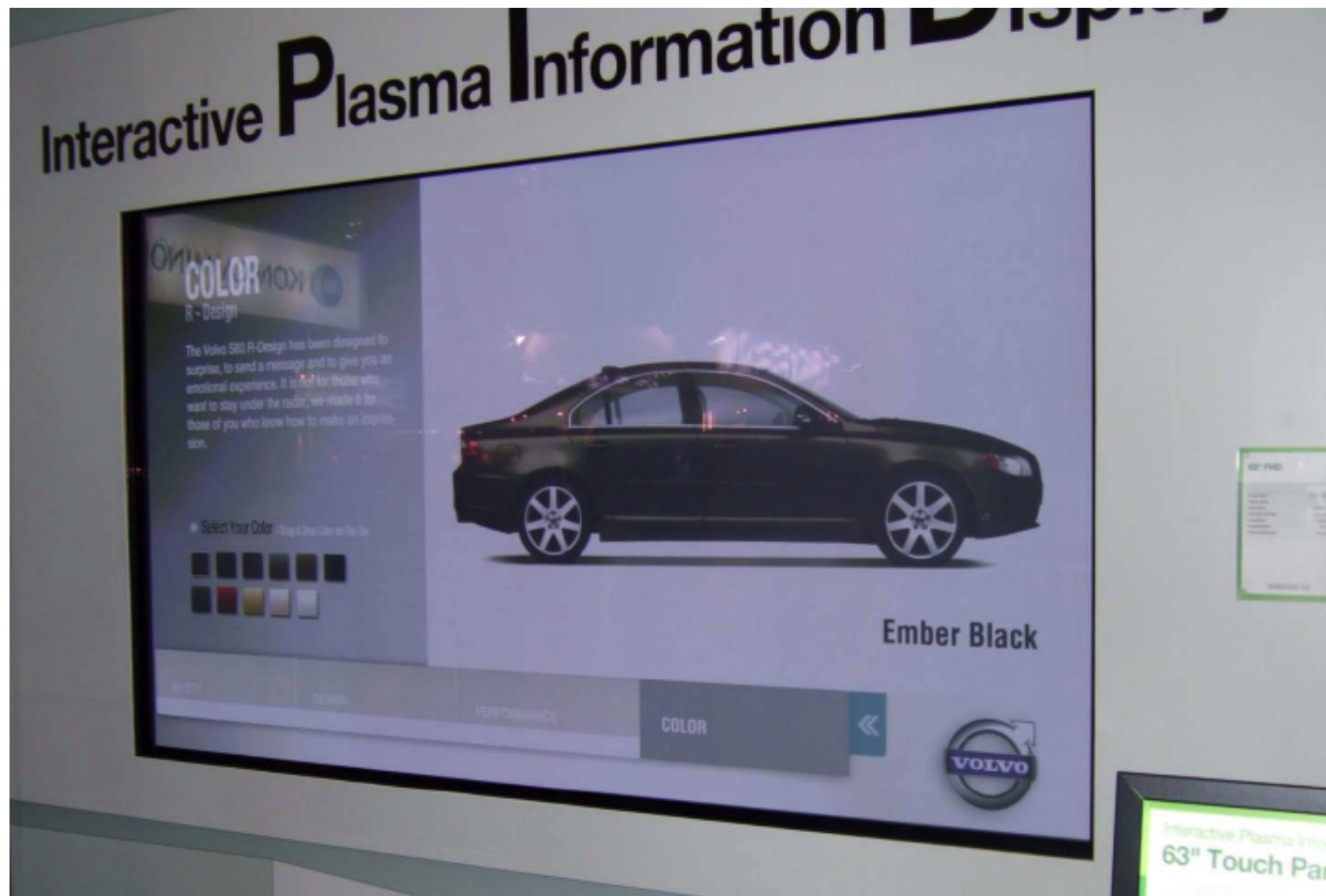
FPD 2008



NEC A3 e-paper LCD



SE 4.3" Flexible LCD



SDI 63" Touch Panel PDP



CMO 25" 0.9 mm AMOLED

LG IPS 42" 2.6 mm LCD



FPD2010



Toshiba 21" 3D nonglass



Sharp 60" LCD



LG 47" window TV Transparent LCD



SAMAUNG 30" OLED 2D



E-ink 9.7"

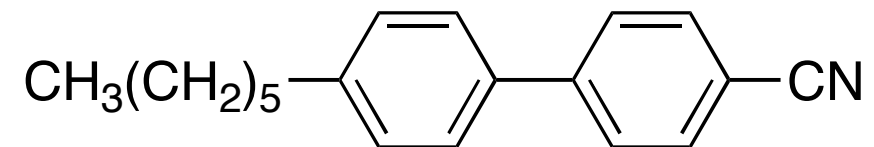
フラットパネルディスプレイを可能にした液晶

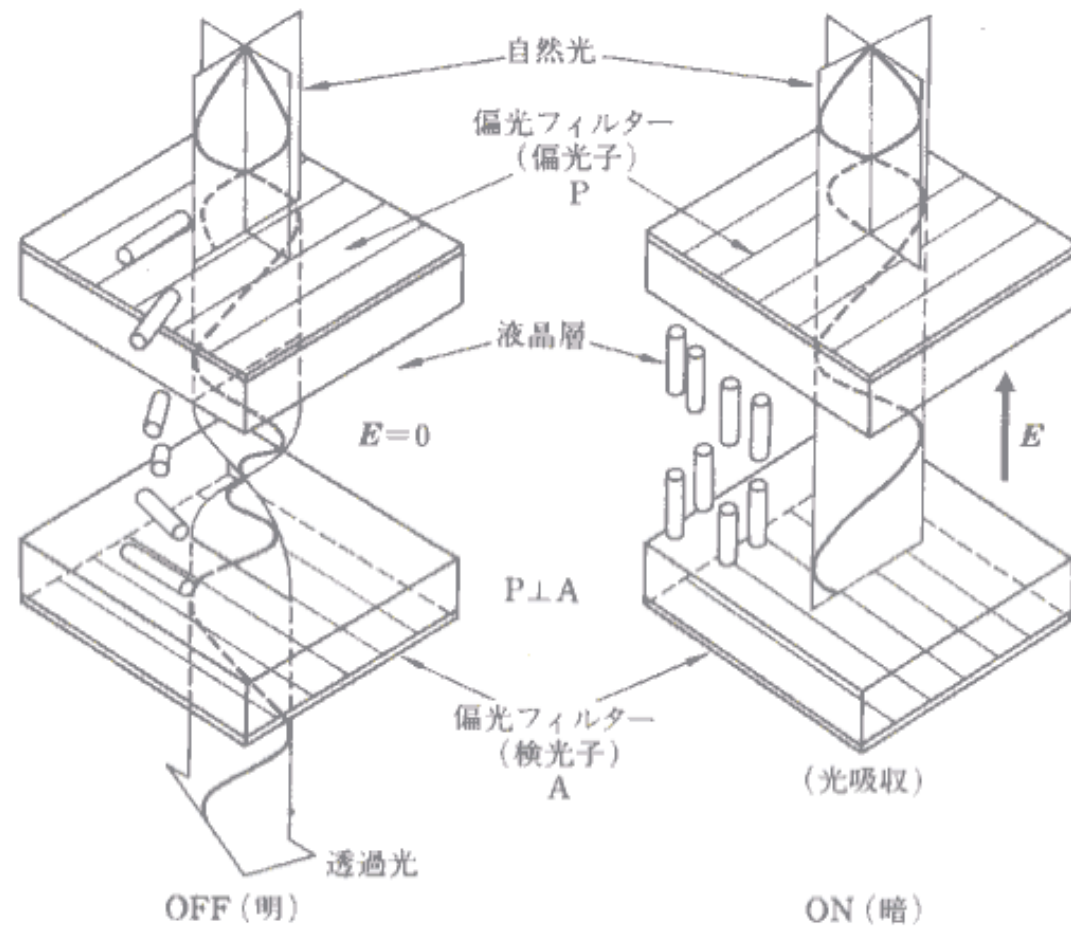


液晶ディスプレイ

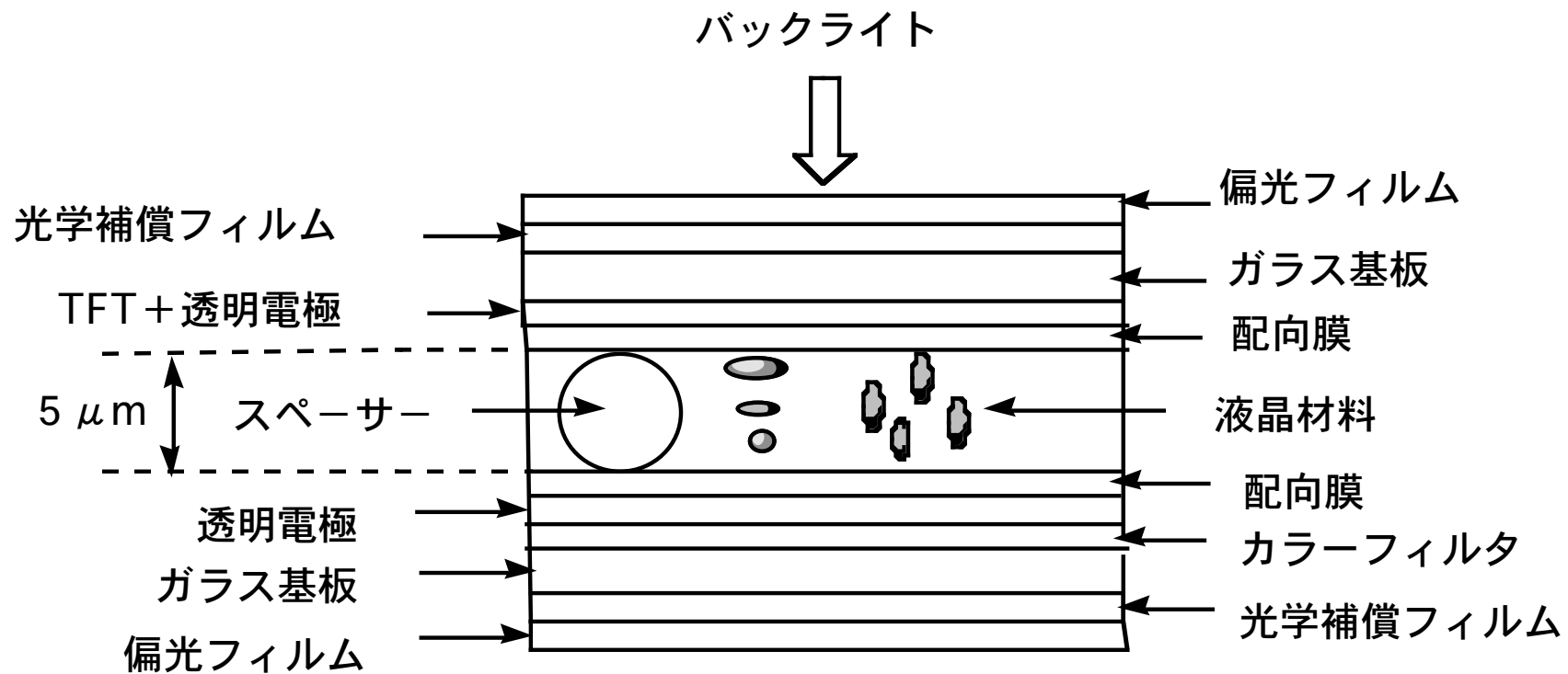


液晶材料

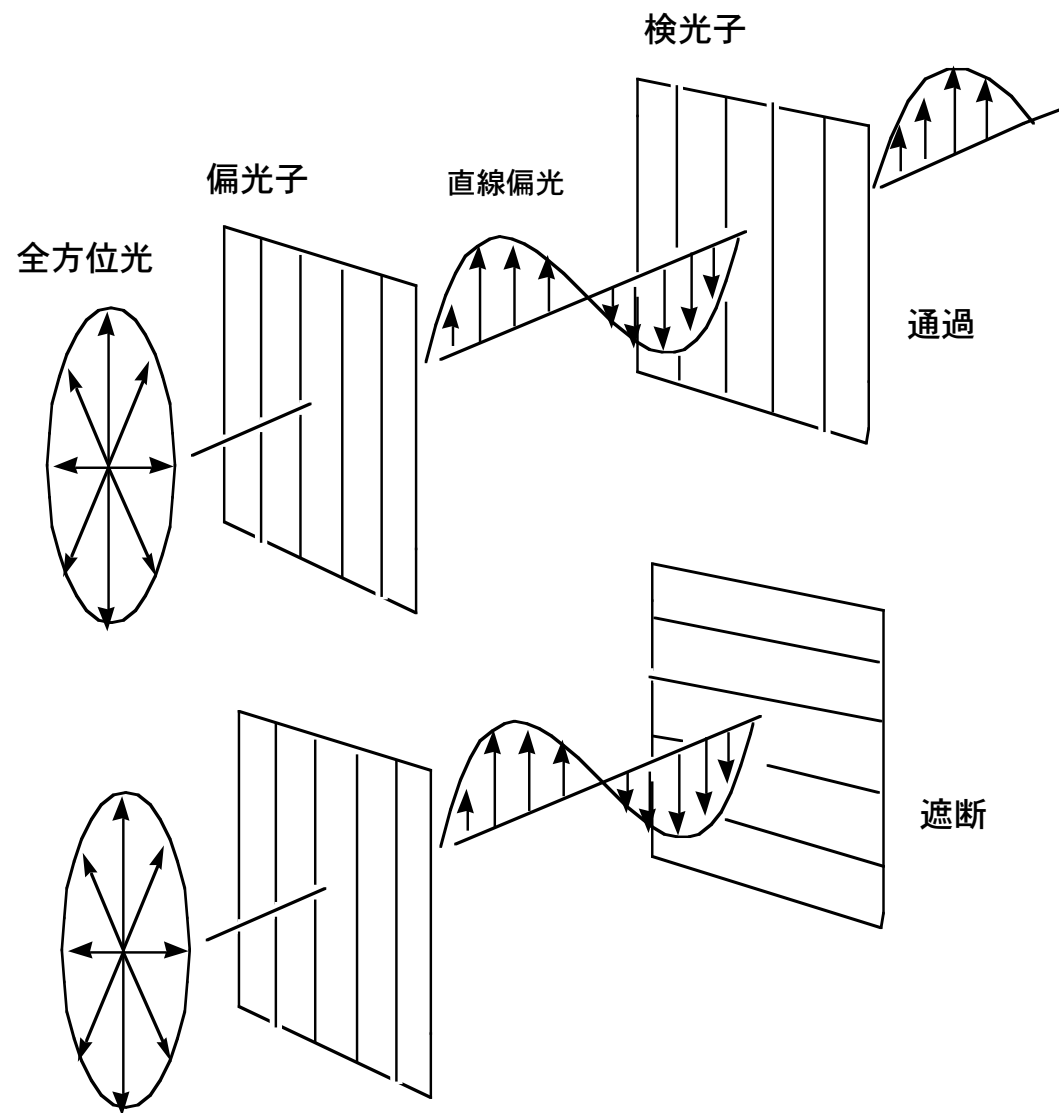




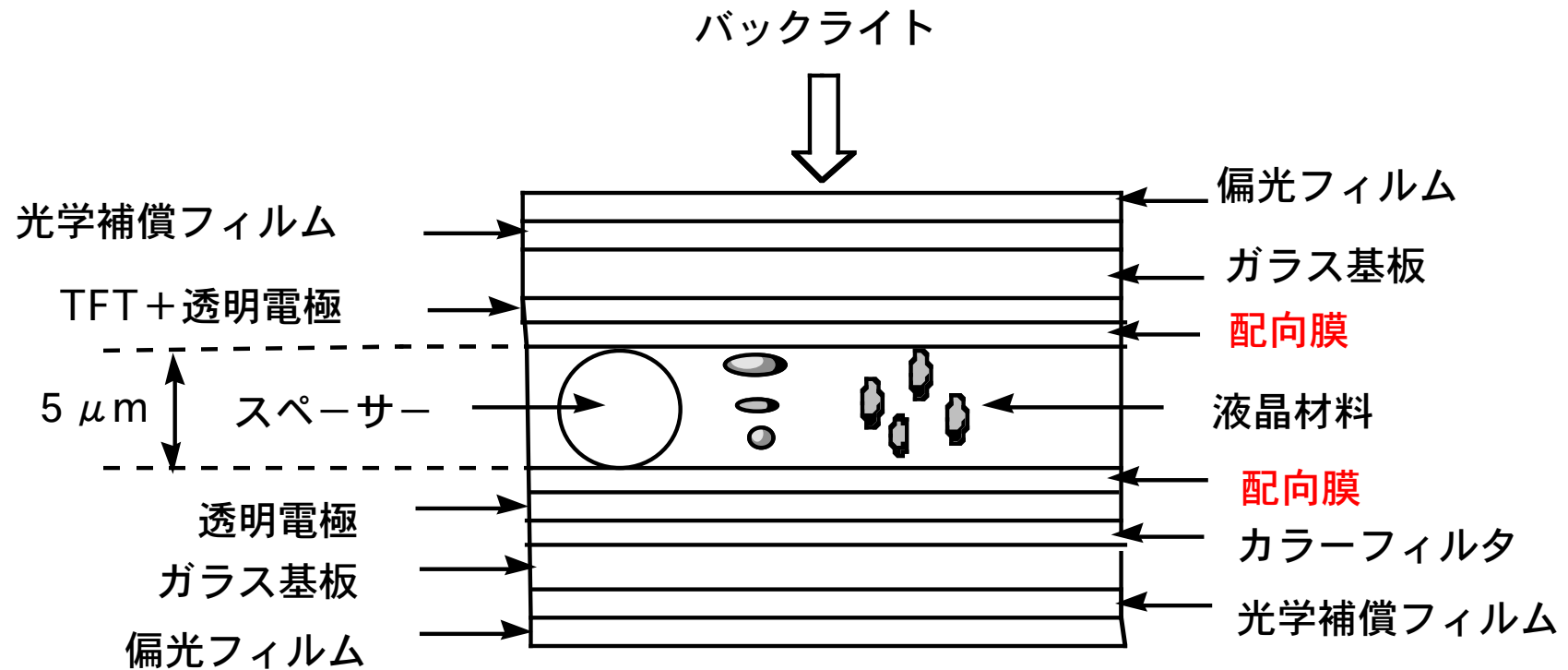
液晶ディスプレイのパネル構成



偏光フィルム

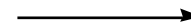
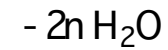
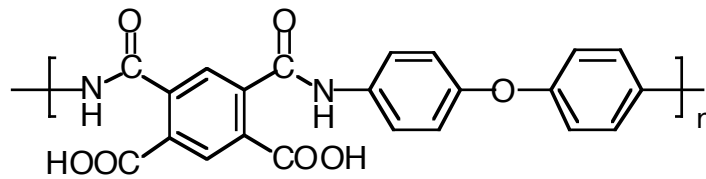
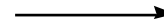
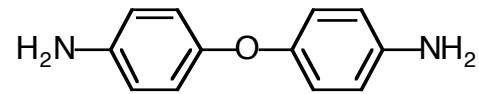
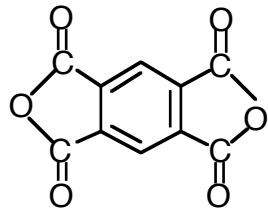


液晶ディスプレイのパネル構成

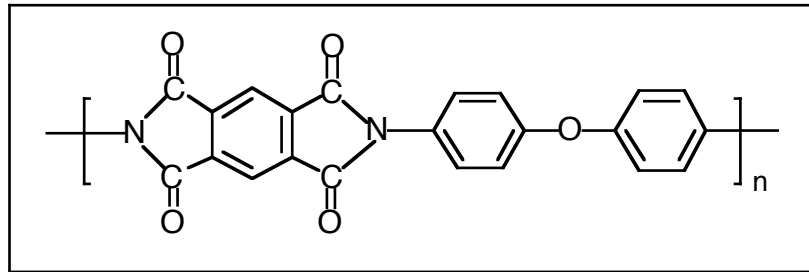


配向膜

ポリアミック酸を塗布して形成した薄膜を高温加熱してイミド化させてポリイミド薄膜を得る。

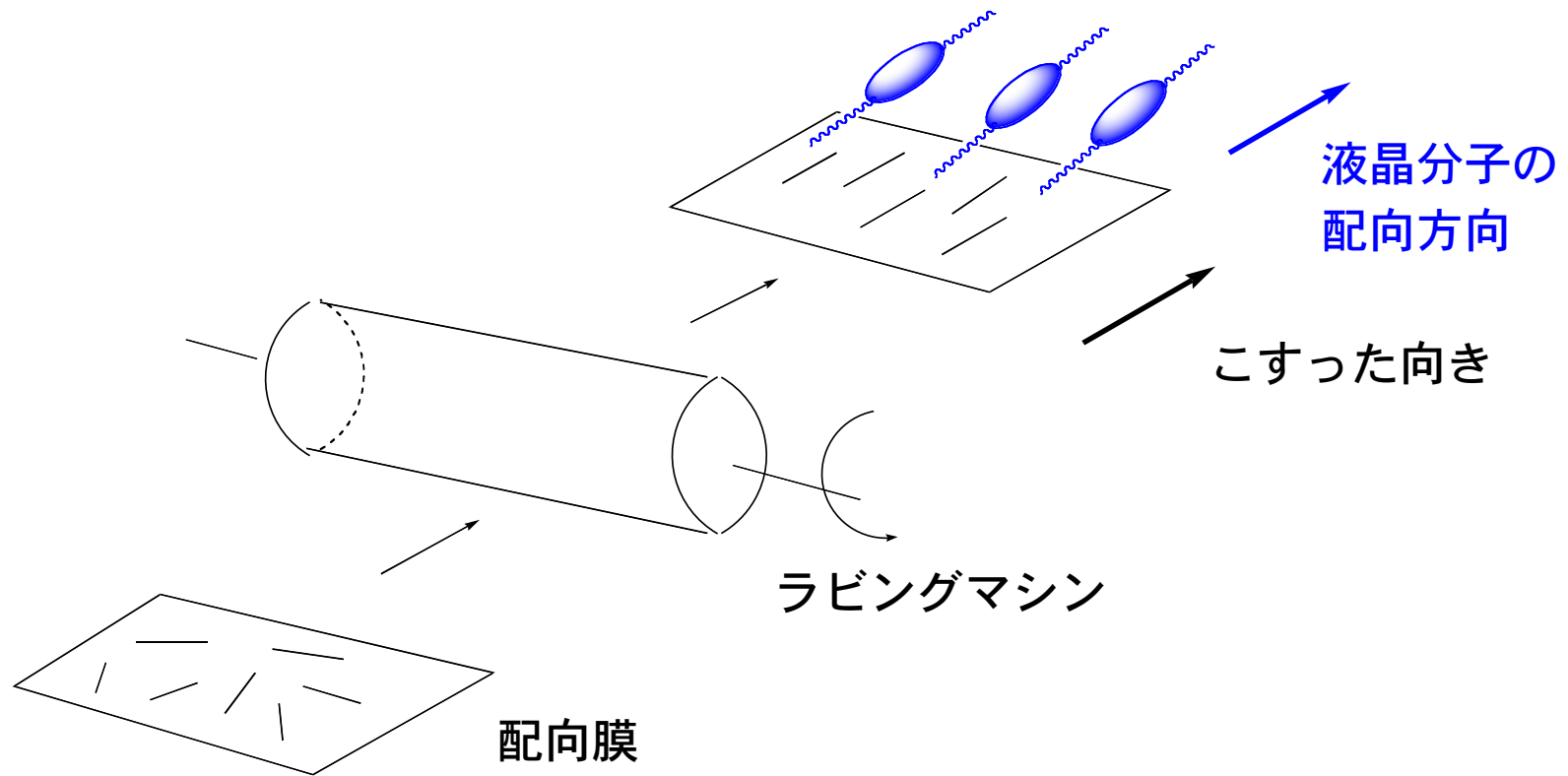


ポリアミック酸

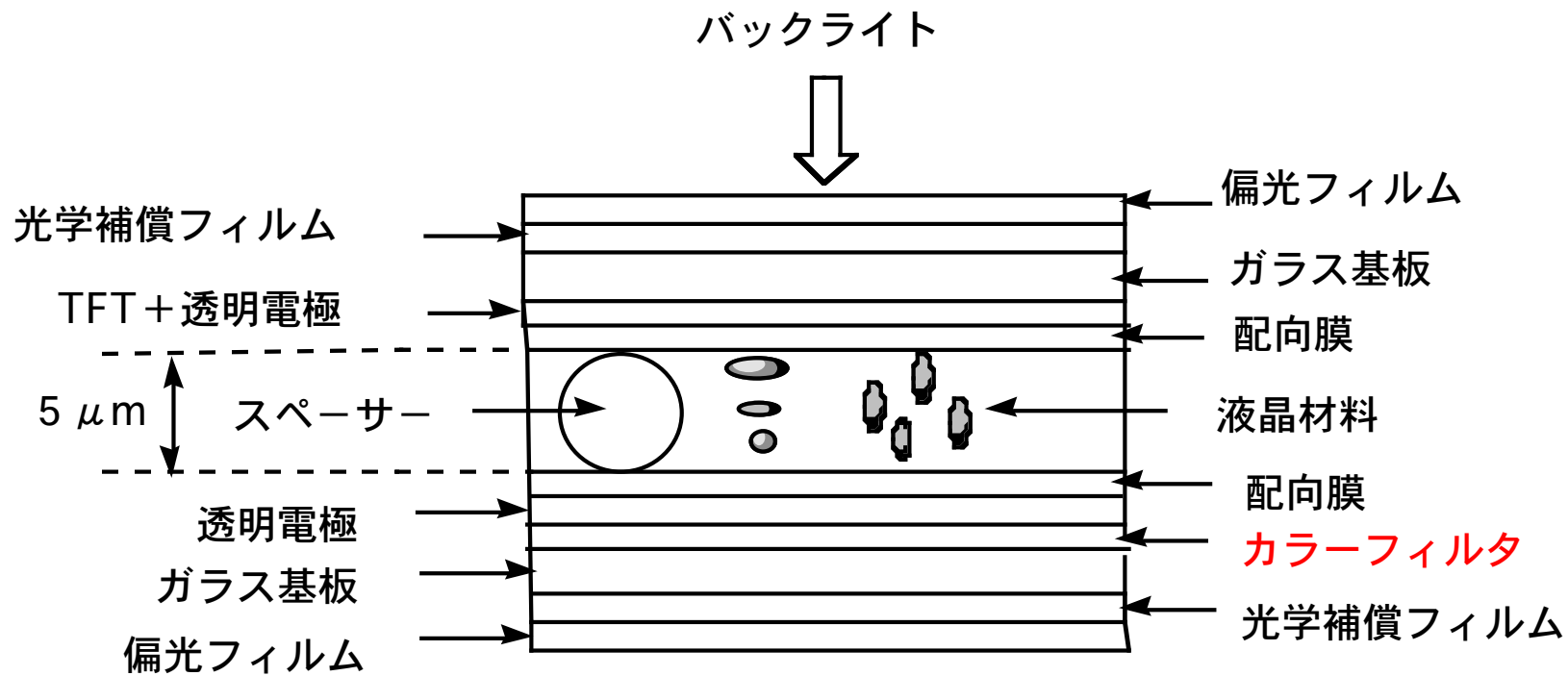


ポリイミド

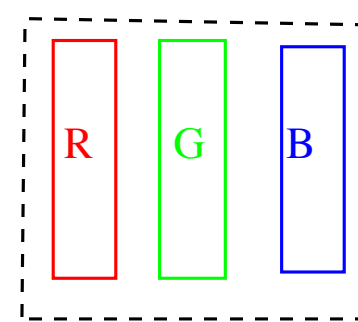
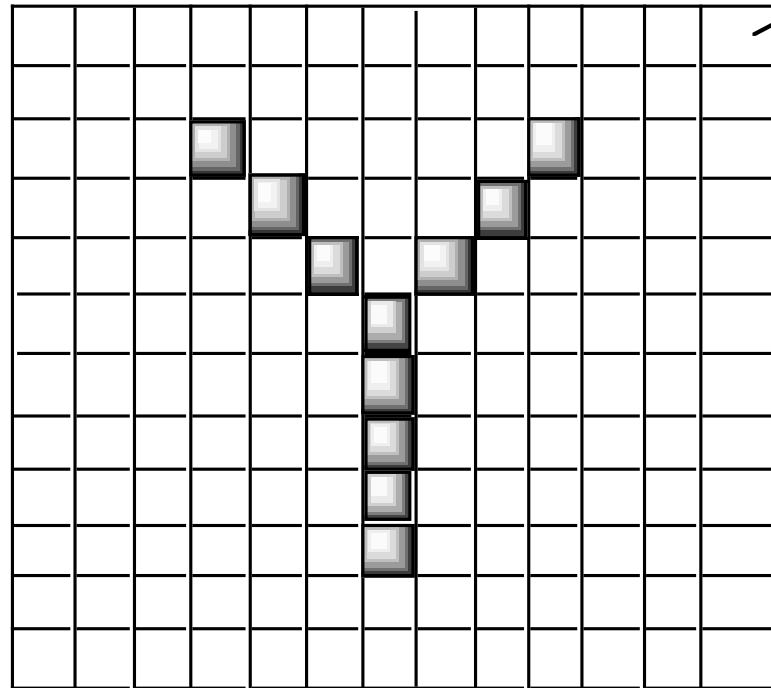
ラビング



液晶ディスプレイのパネル構成



カラーフィルター



課題

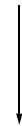
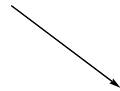
1. 視野角が狭い。
2. 動画が滑らかでない。
3. コントラストが今ひとつ
 明るいところでは不鮮明
 黒が沈まない

TNモード

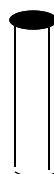
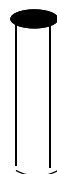
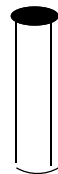
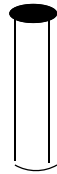
暗



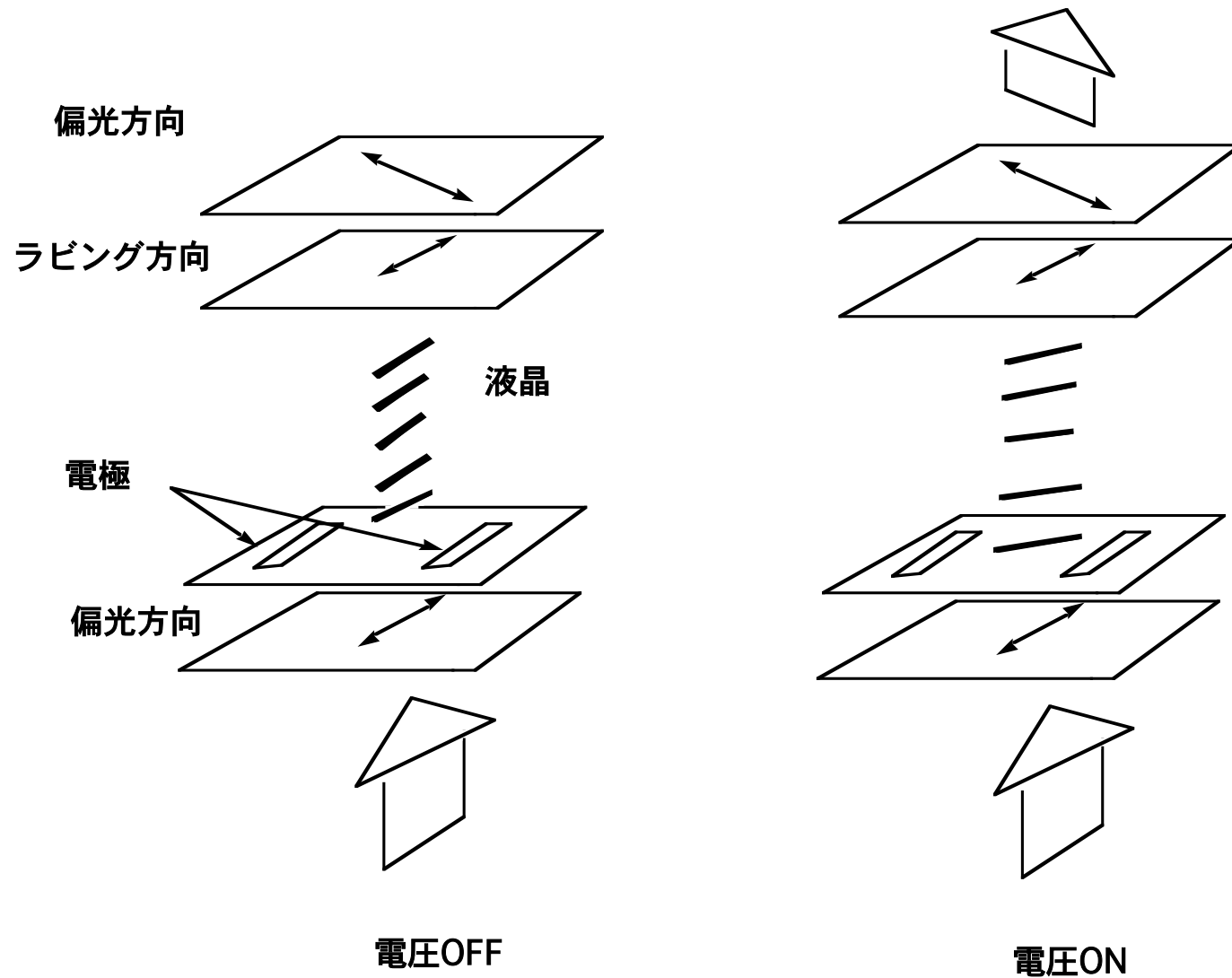
明



明

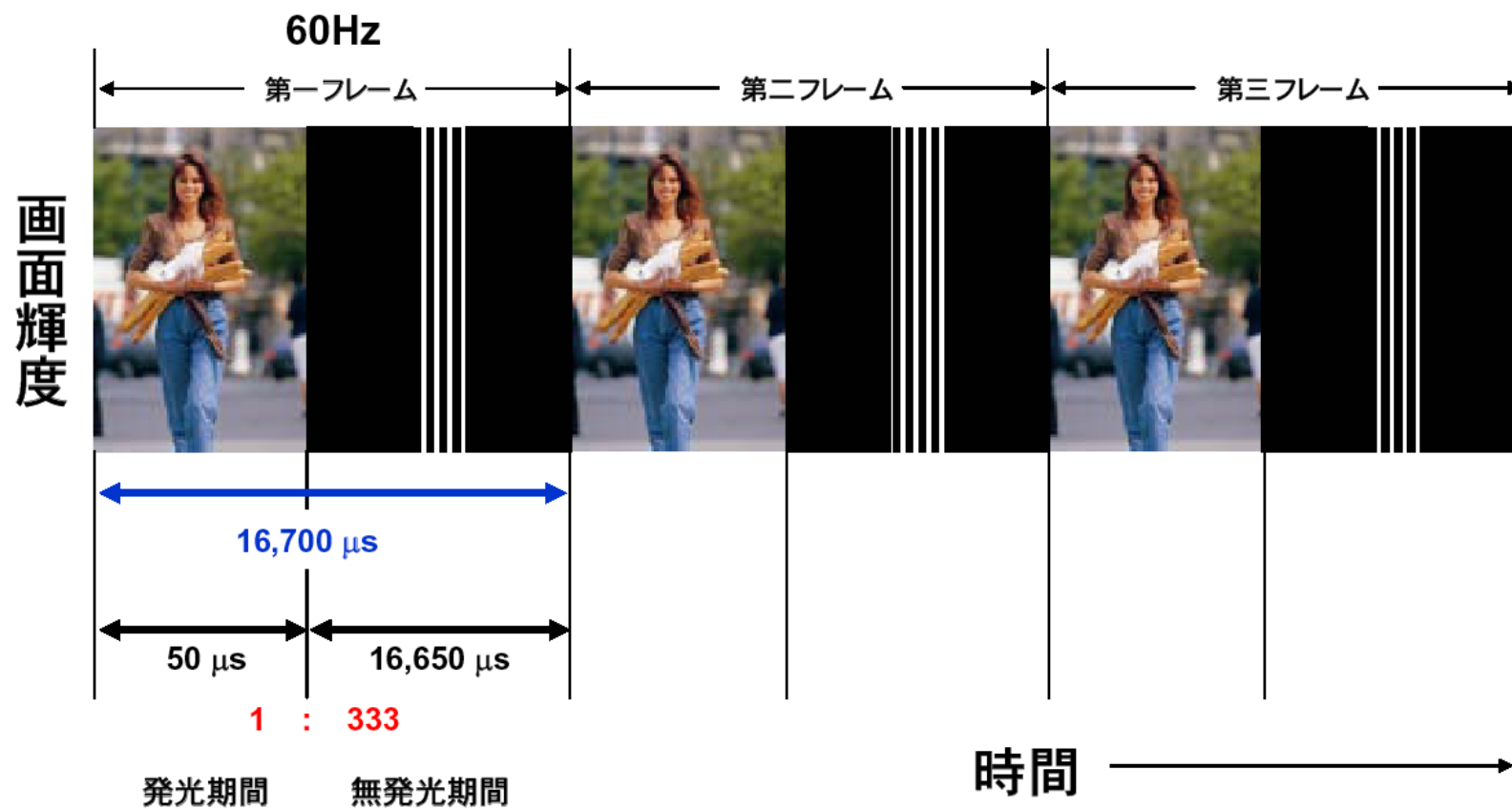


IPS (In-Plane Switching)モード

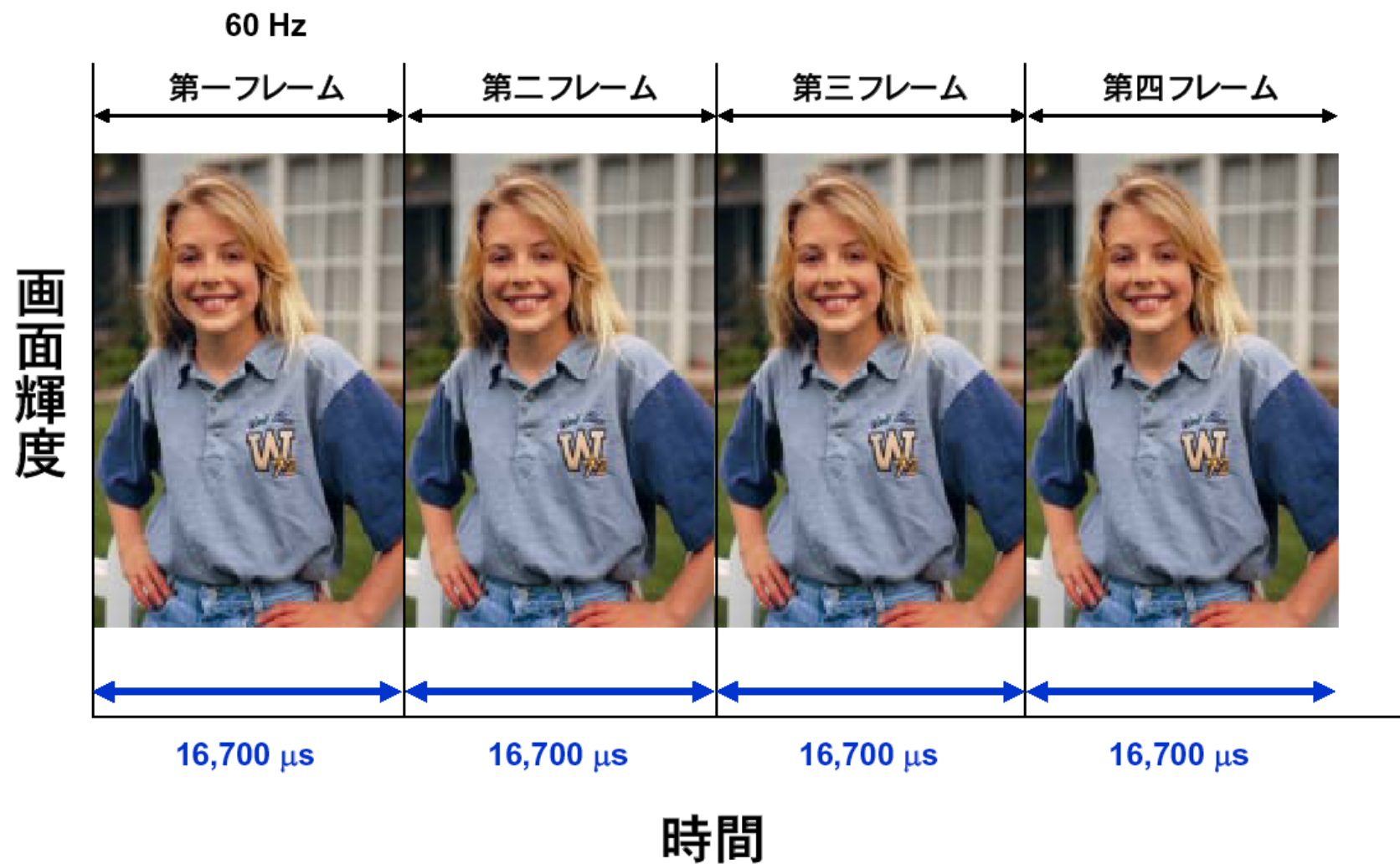


応答速度が不十分である。
液晶を並ばせる必要があり、コストが高く、良好な黒がでない。

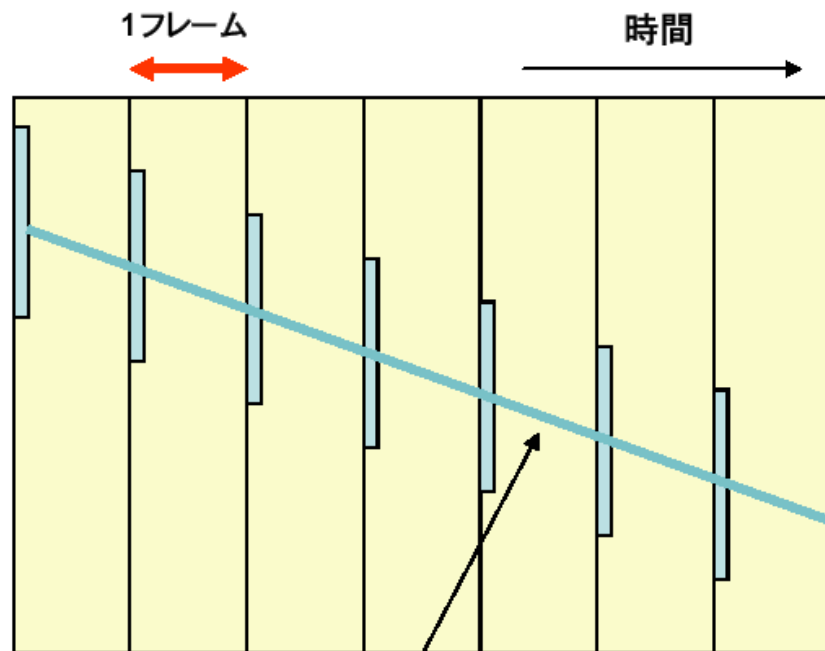
CRTの画面の作り方



LCDの画面の作り方

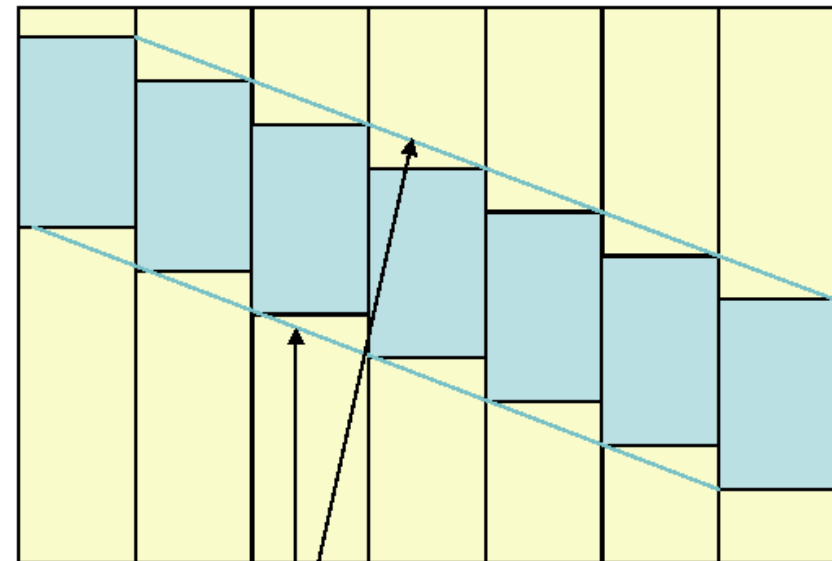


CRT



人間の目が補完してシャープな線に見える

LCD

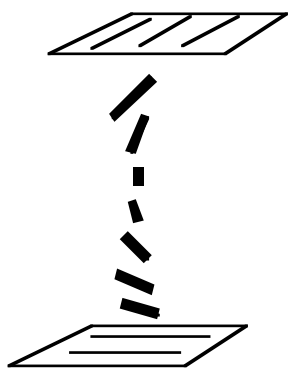


1フレームの間、発光し続けるため、
画像の端が滲んで見える

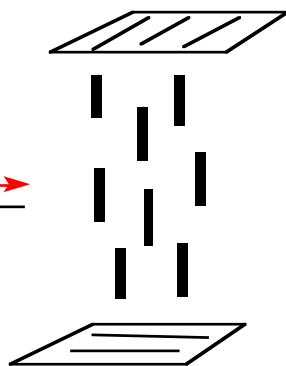
分子設計－高速応答

$$\text{応答時間} \sim \frac{\gamma \text{ (粘性)}}{\Delta \epsilon \text{ (誘電率異方性)}}$$

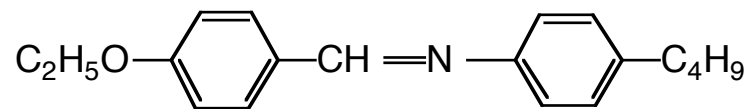
電界ON



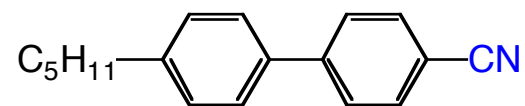
OFF



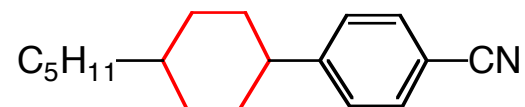
ON



室温で液晶



$\Delta \epsilon$ を大きく

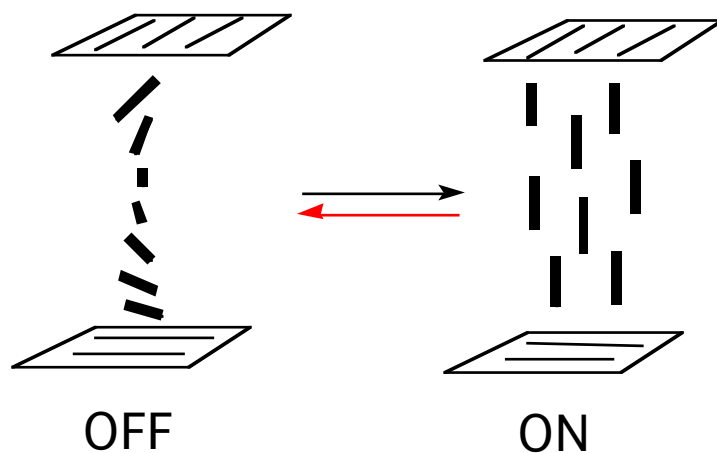


γ を小さく

分子設計－高速応答

$$\text{応答時間} \sim \frac{\gamma \quad (\text{粘性}) \quad d^2 \quad (\text{セルギャップ})}{K \quad (\text{弾性定数})}$$

電界OFF

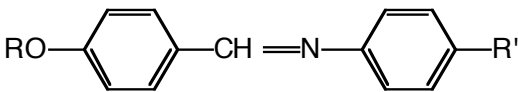
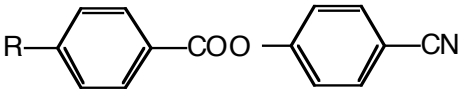
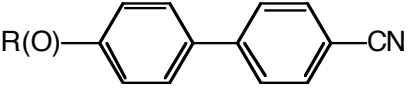
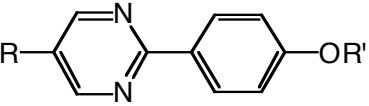
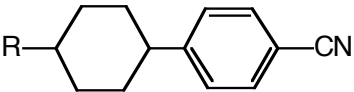
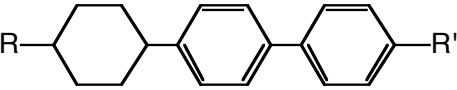
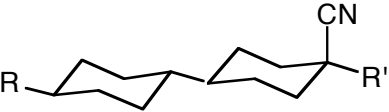
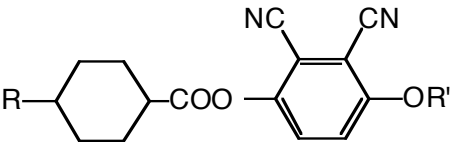
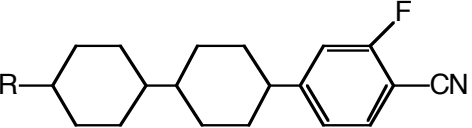
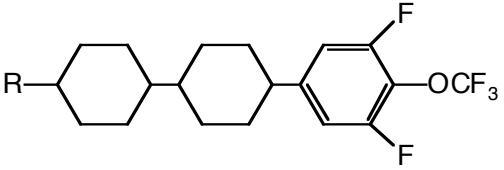
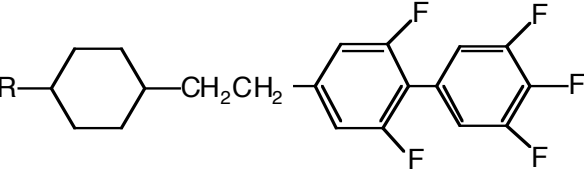
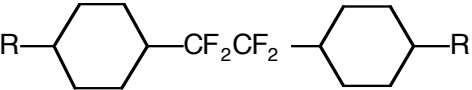
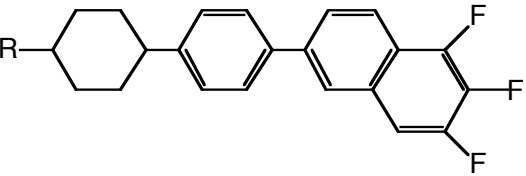


$$\Delta n d = \text{const.}$$

$$\Delta n \longrightarrow \text{大}$$

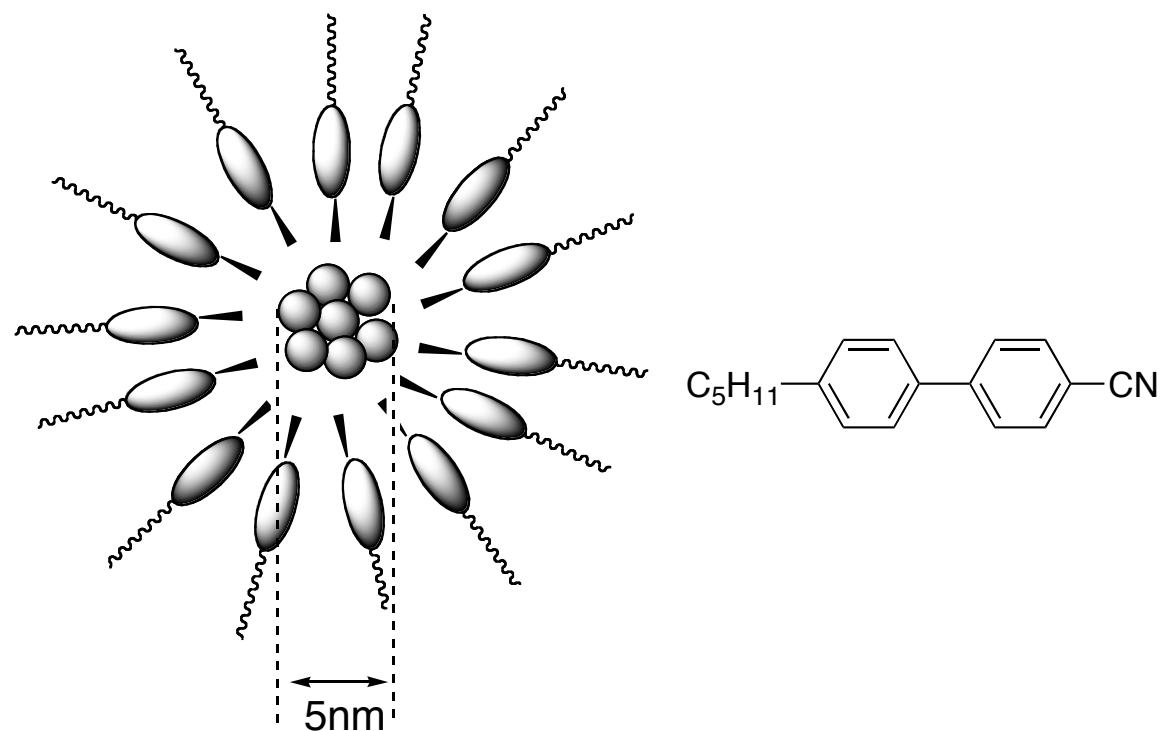
$$d \longrightarrow \text{小}$$

Development of nematic liquid crystals for display devices

1970's	1980's	1990~
    	   	   

ナノ粒子添加高速応答FM-TN-ICD

T. Miyama, N. Toshima, S. Kobayashi et al., Jpn. J. Appl. Phys., 2004, 43, 2580

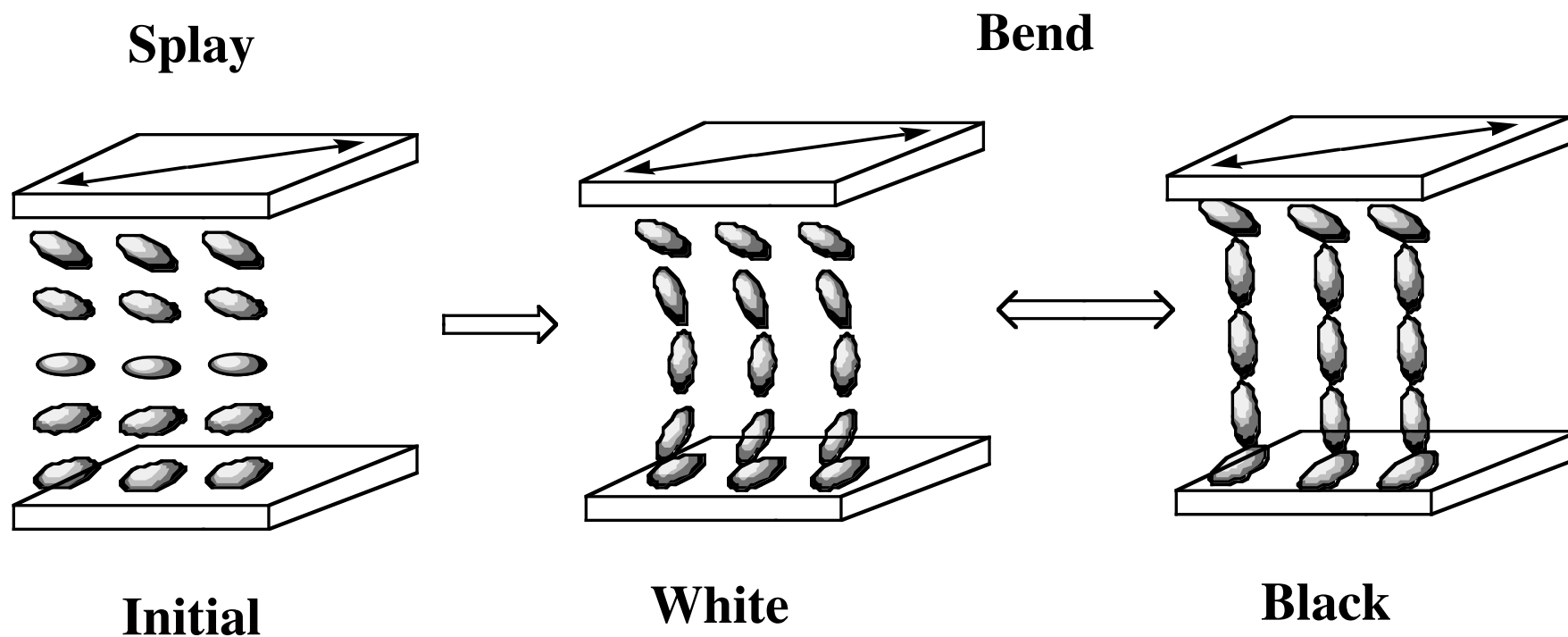


Ag / 5CB ナノ粒子添加 (0.12wt%)

印可電圧の周波数に依存した応答
高速応答 (特にOFF時)

高速表示方式

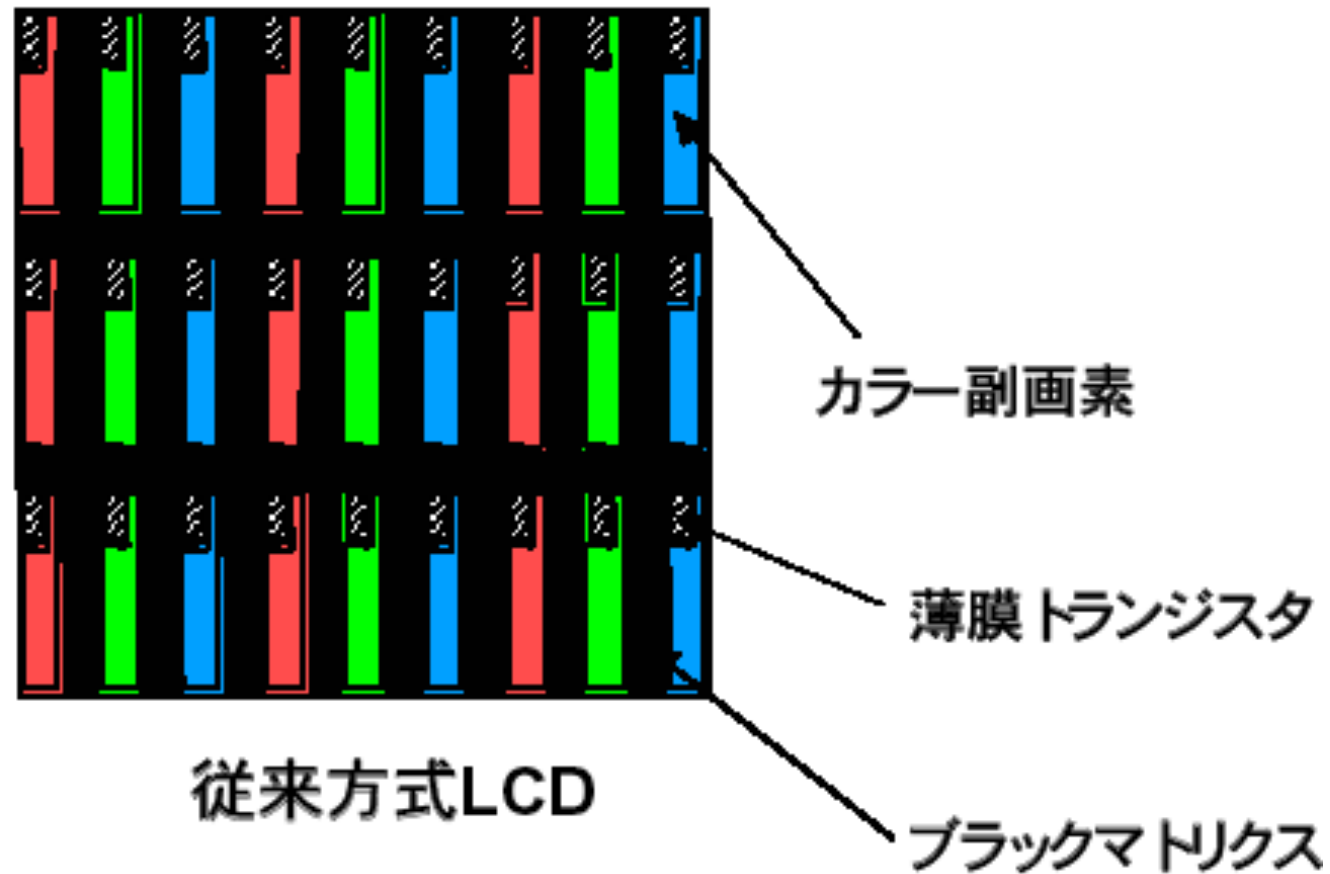
OCB (Optically Compensated Bend) Mode



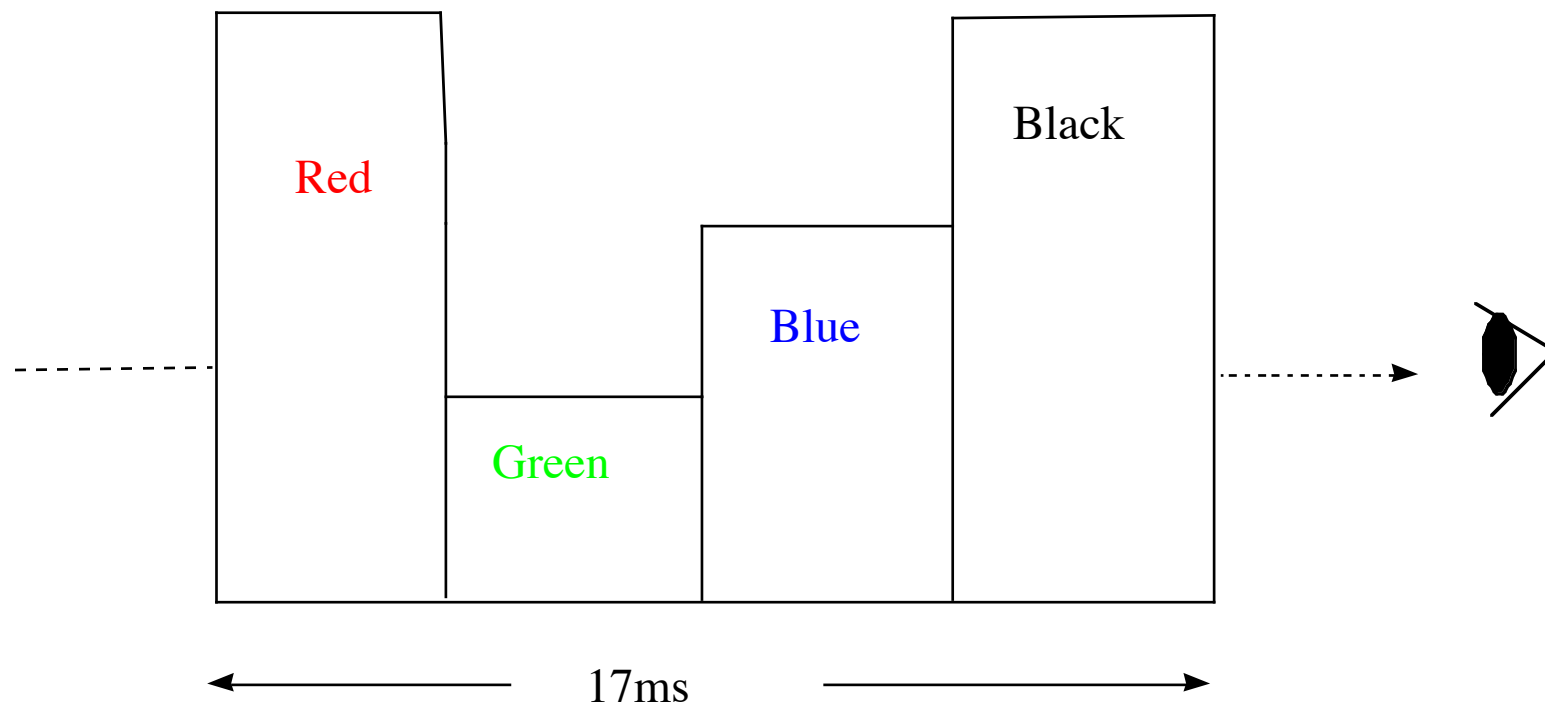
応答時間 ~3 ms

カラーフィルター

開口率が低い(<45%)



フィールドシーケンシャル方式



色の時間混合

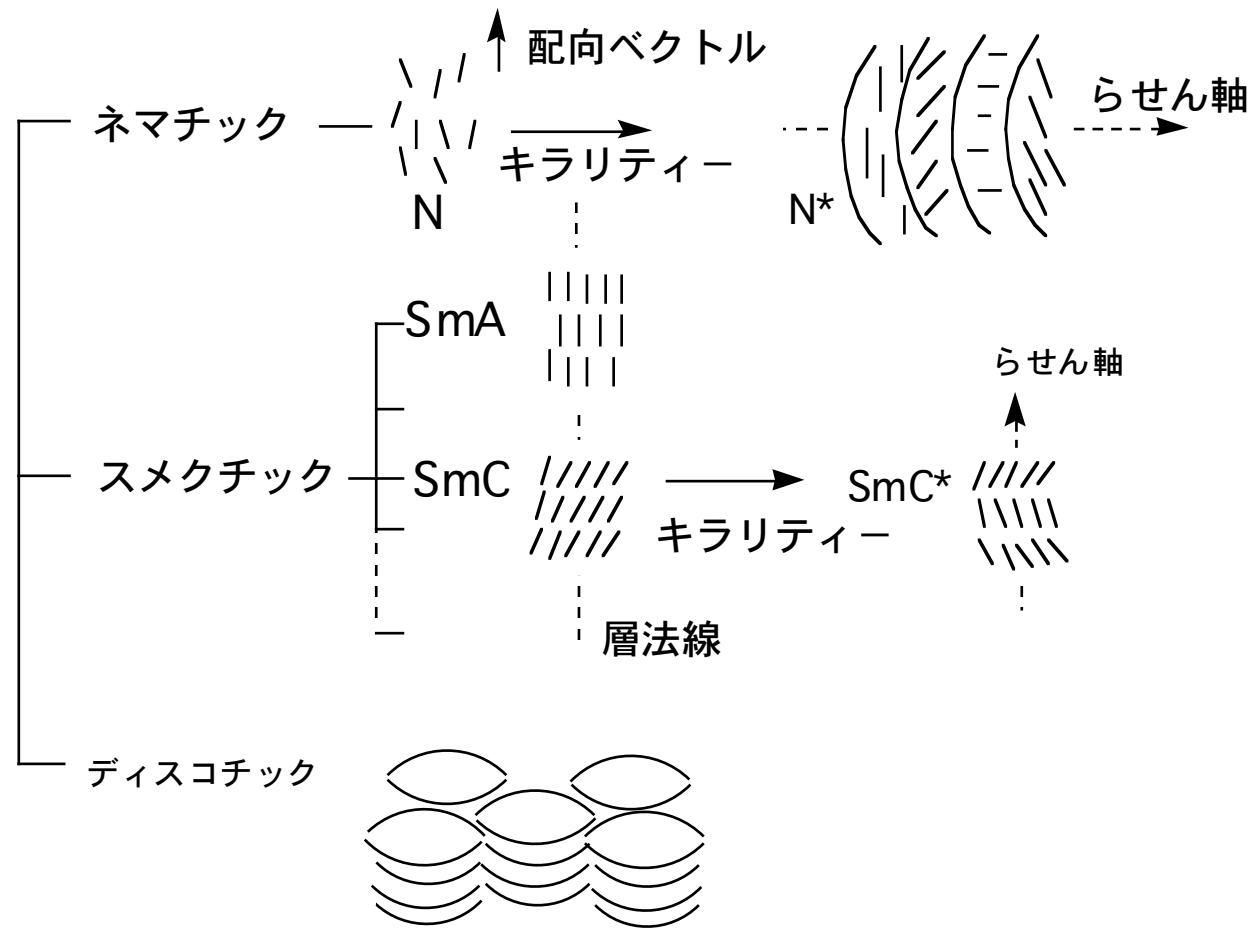


15インチOCBLCD
青森県地域結集型共同研究事業

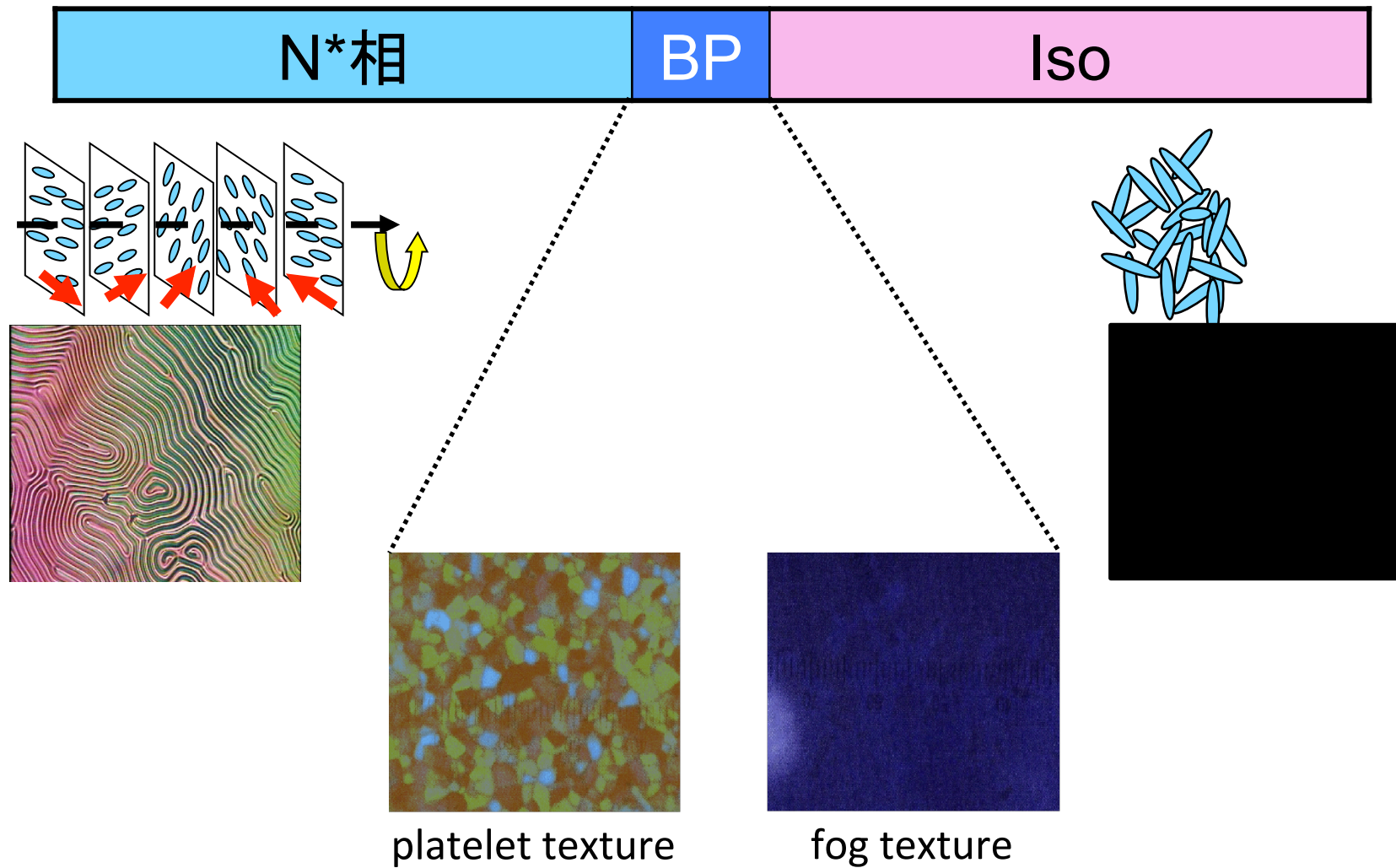
内容

1. 研究室はどんなところ？
2. 液晶とは
3. フラットパネル最前線
4. 新しい表示機能の創成

サーモトロピック液晶相の分類

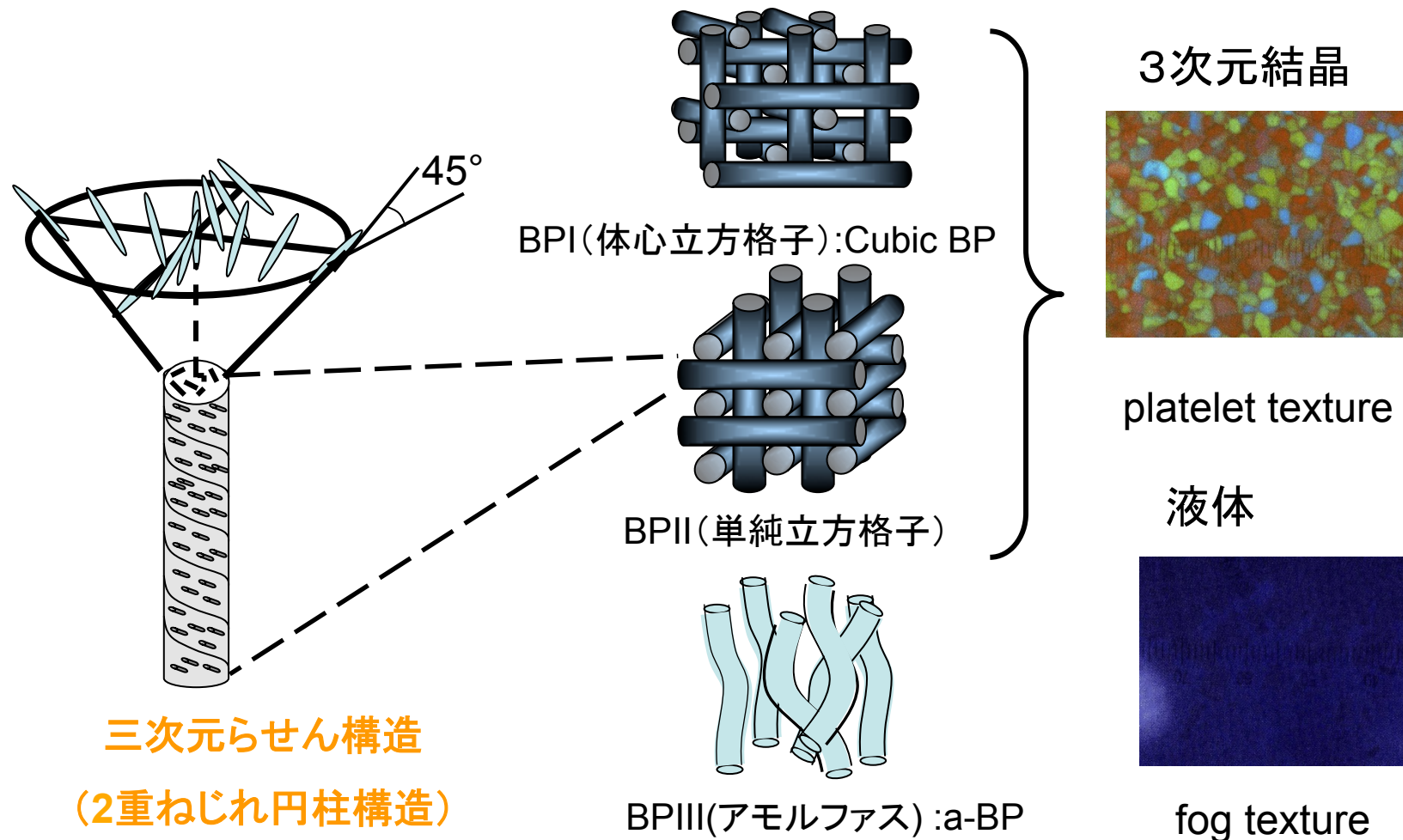


ブルー相



極狭い温度範囲で発現 (0.5~2K程度)

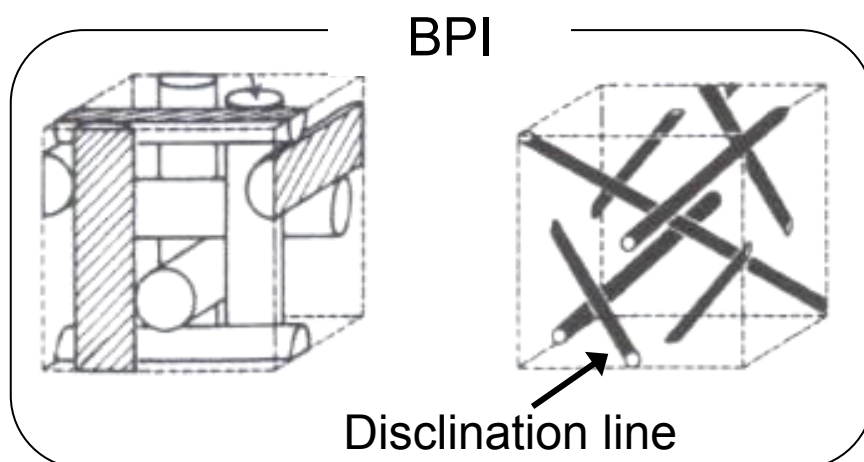
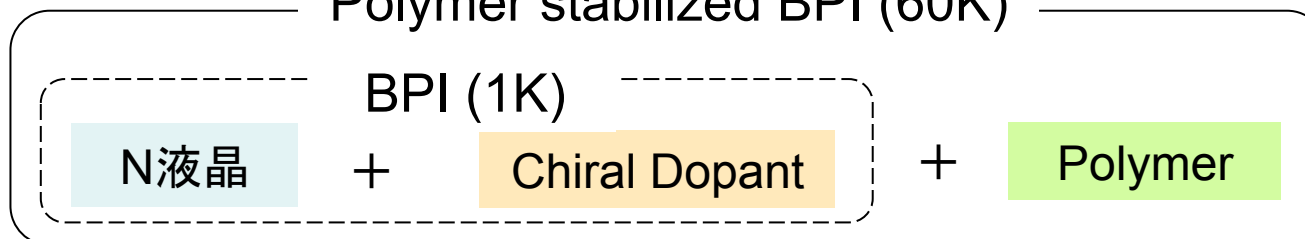
ブルー相(BP)



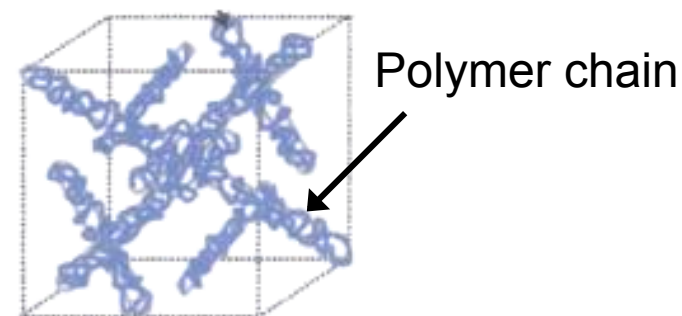
- ・二重ねじれシリンダーは3次元空間を連続的につなぐことができないため欠陥が生じる
- ・欠陥の発生は系全体を不安定化させるため、BPの発現温度幅は通常狭い(1K程)



Polymer stabilized BPI (60K)



Polymer stabilized BPI



BPの欠陥部分を高分子で埋めることによってBPを安定化させる

- ・60K以上の温度範囲でBPIを発現
- ・μ秒オーダーのスイッチングを確認

H. Kikuchi, M. Yokota, Y. Hisakado, H. Yang and T. Kajiyama, *Nature Materials*., 2002, **1**, 64.
Y. Hisakado, H. Kikuchi, T. Nagamura, and T. Kajiyama. *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 96.

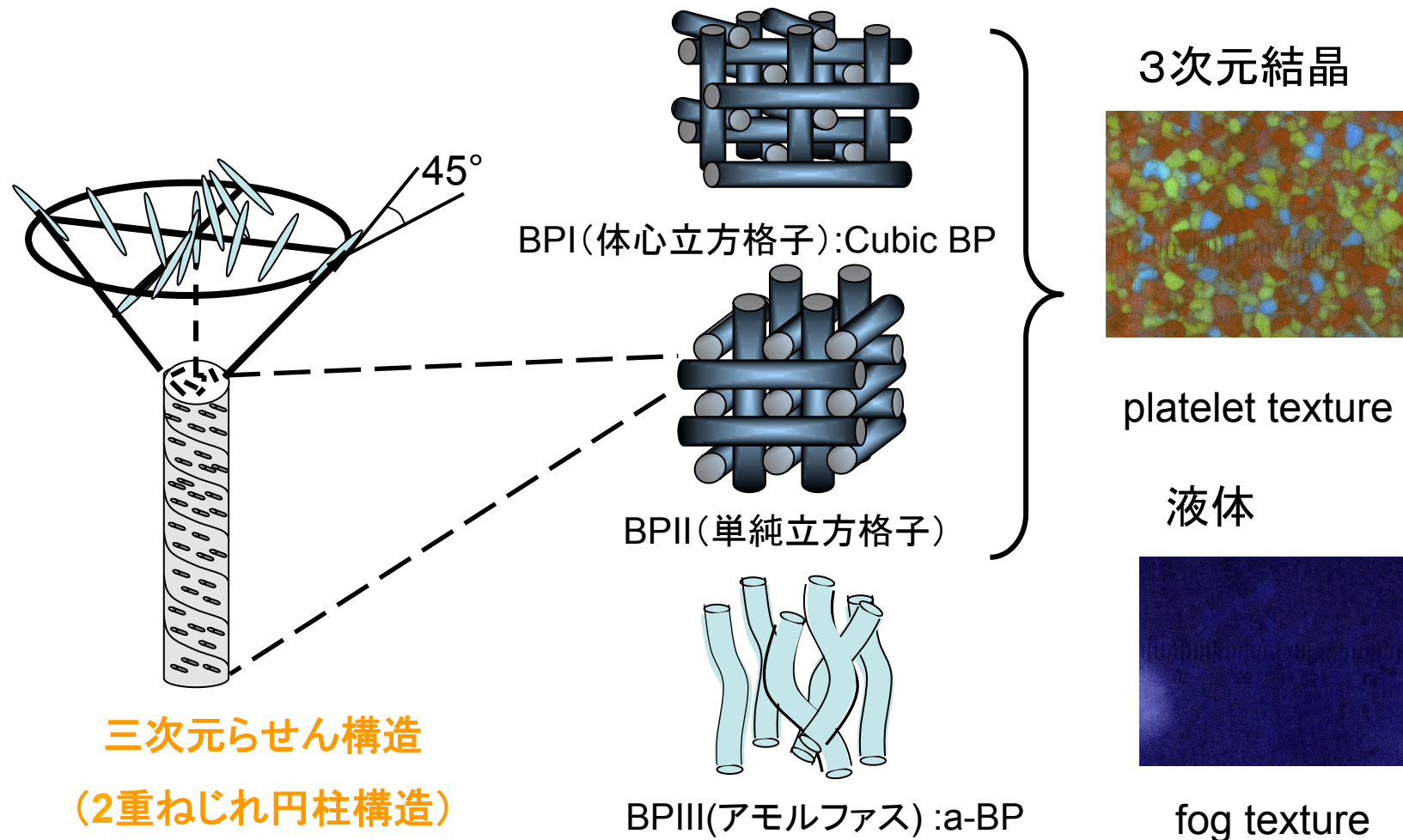
サムスン、新液晶パネル技術「BLUE PHASE」を開発

Rate this News: 



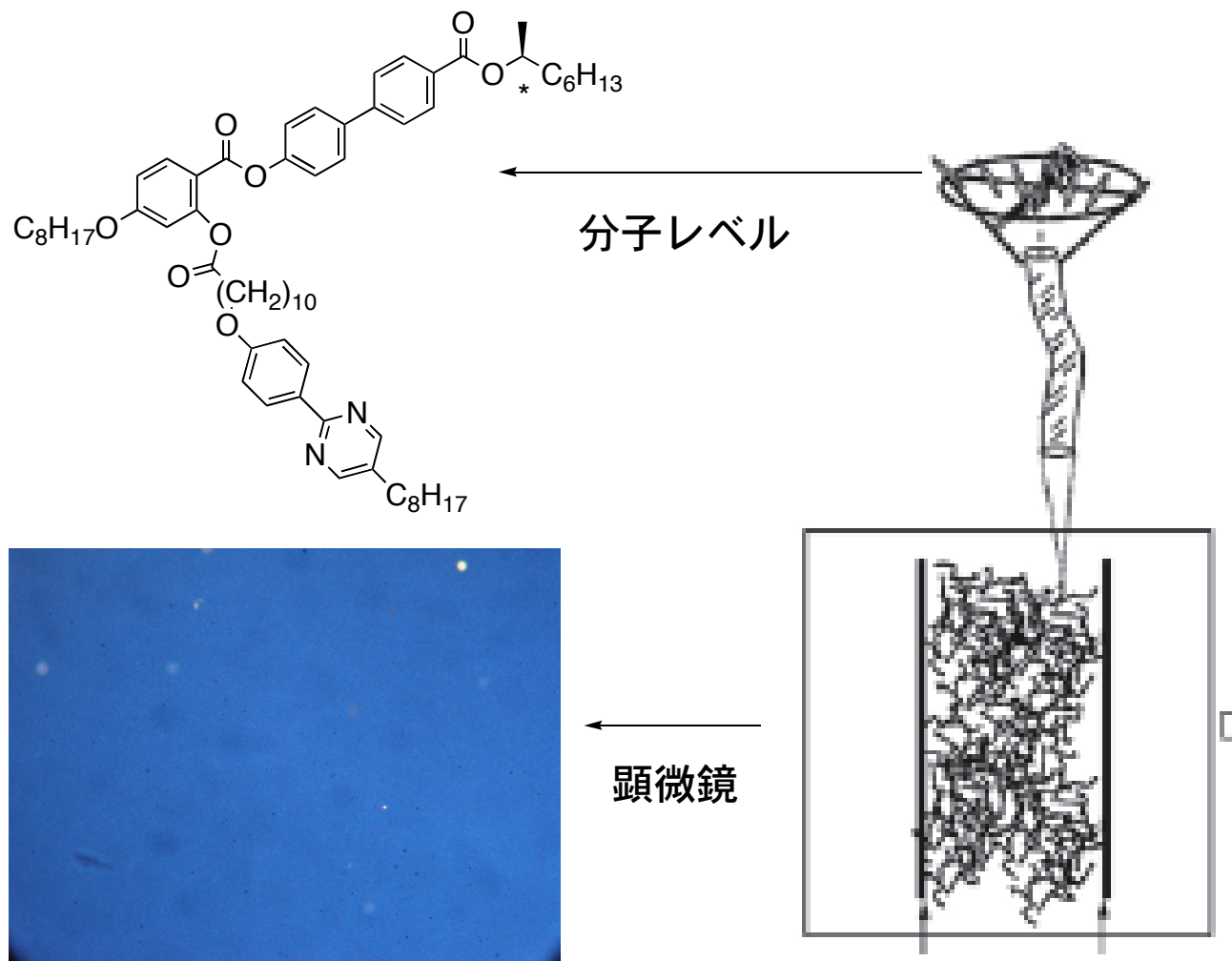
高分子安定化Cubic BPIを使用

ブルー相(BP)

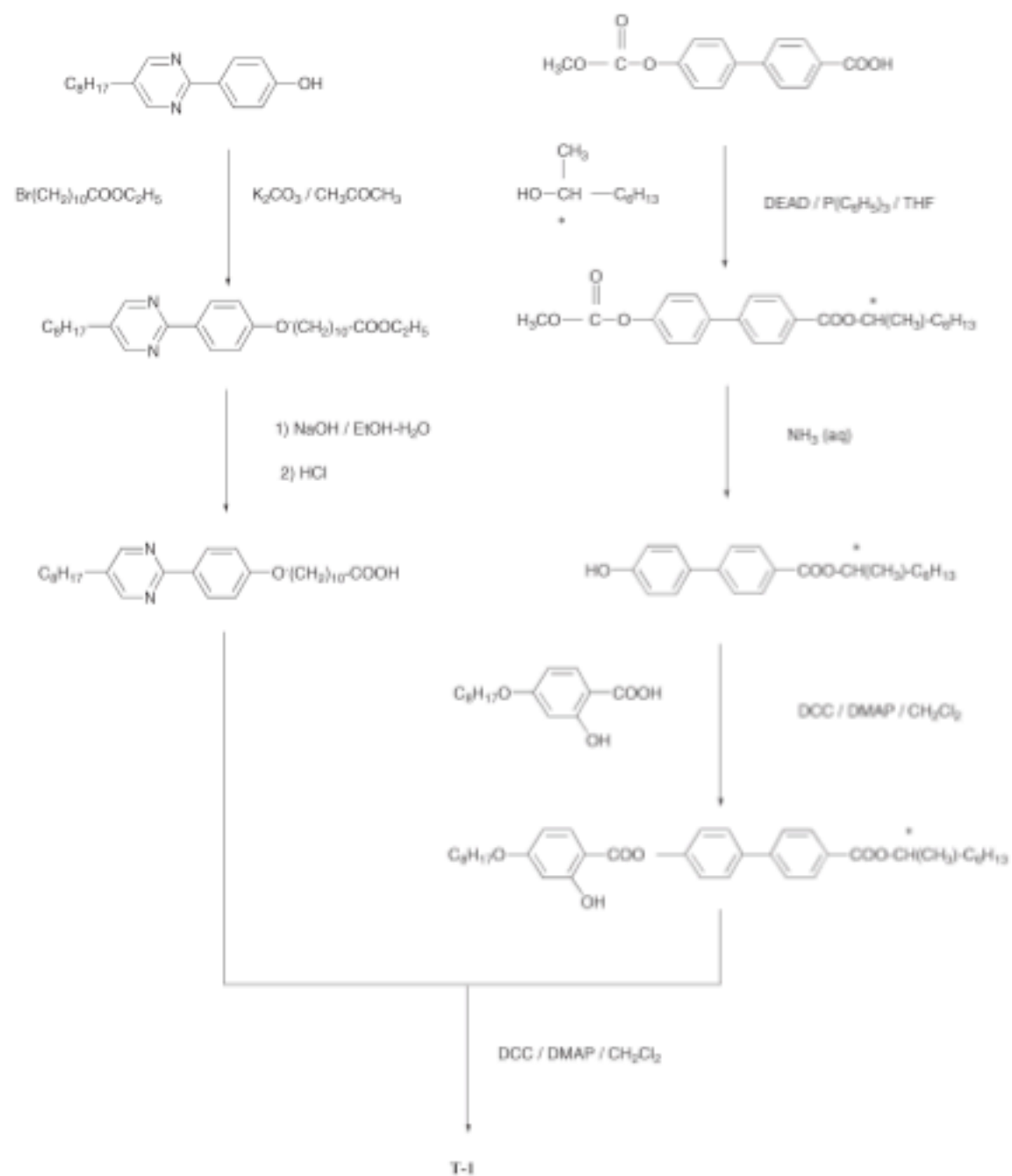


- ・二重ねじれシリンダーは3次元空間を連続的につなぐことができないため欠陥が生じる
- ・欠陥の発生は系全体を不安定化させるため、BPの発現温度幅は通常狭い(1K程)

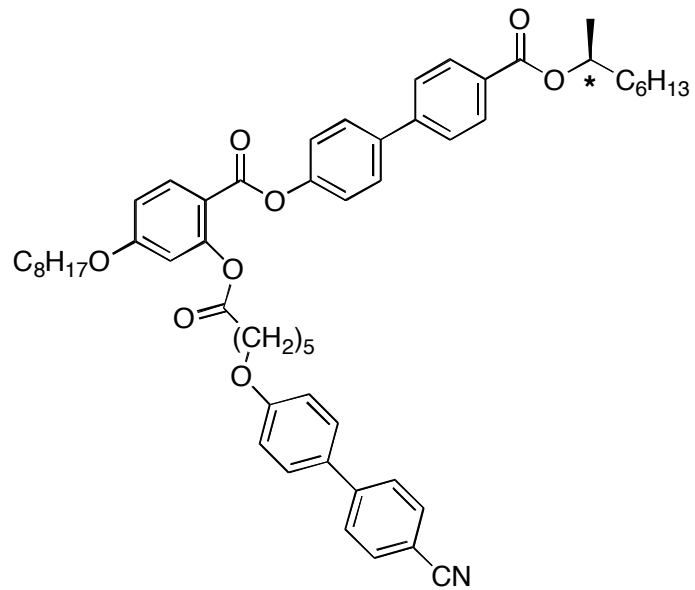
階層構造を持つブルー相IIIの温度幅拡大に成功



A. Yoshizawa, M. Sato & J. Rokunohe, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 3285.

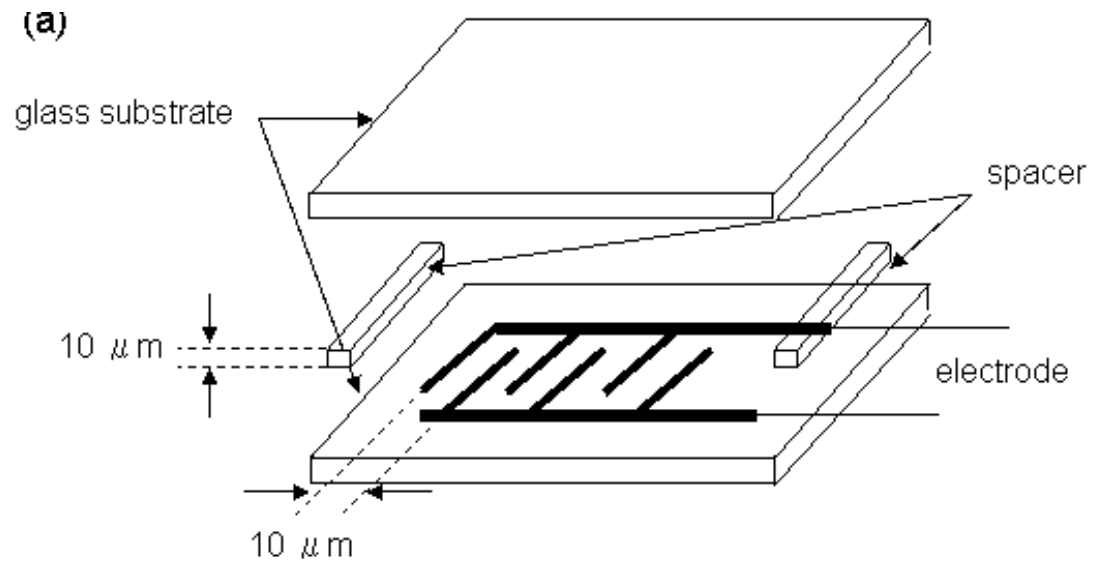


Electrooptical switching in the amorphous BPiII



Cr 61°C [N* 41 BPiII 49] Iso

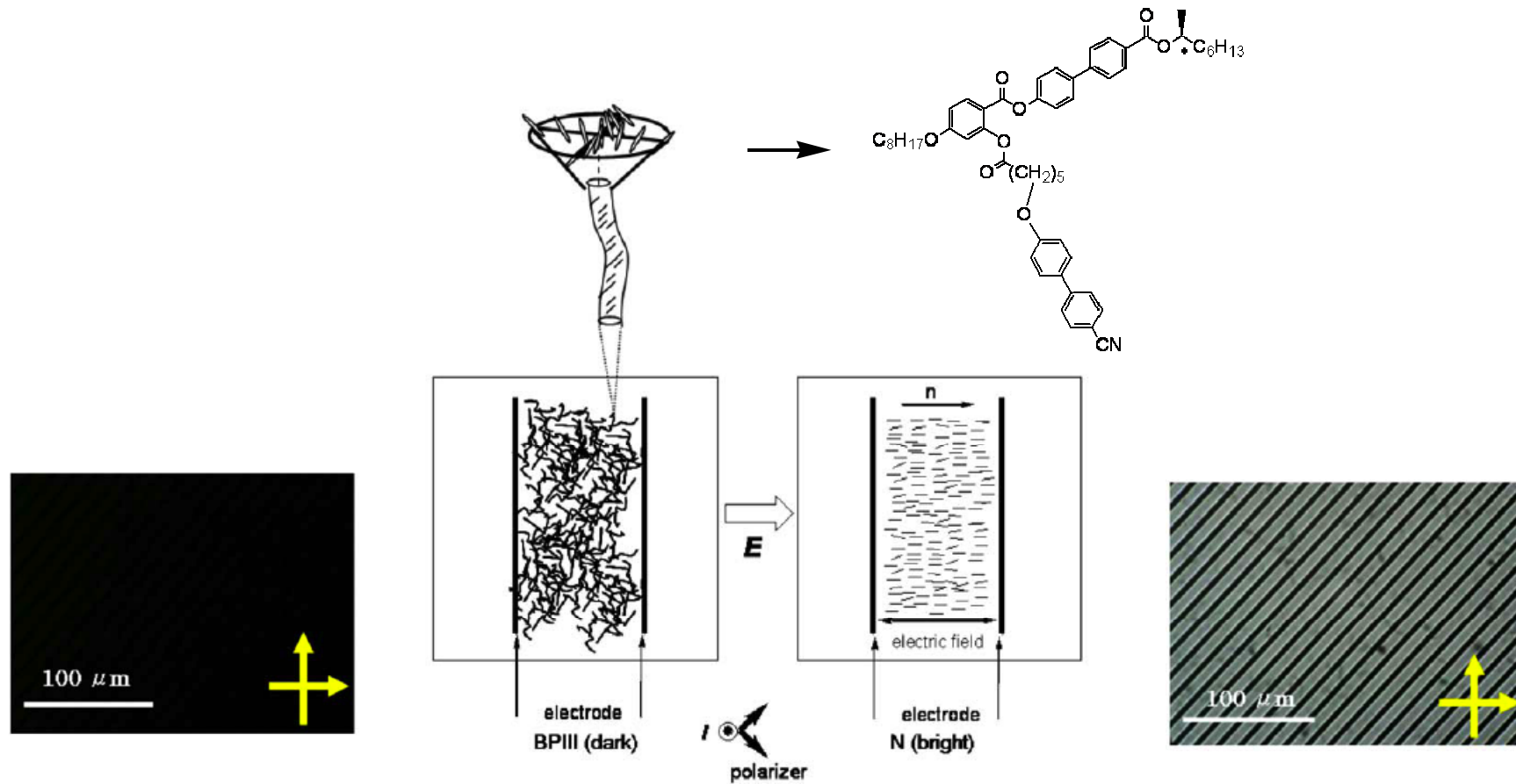
Molecular structure



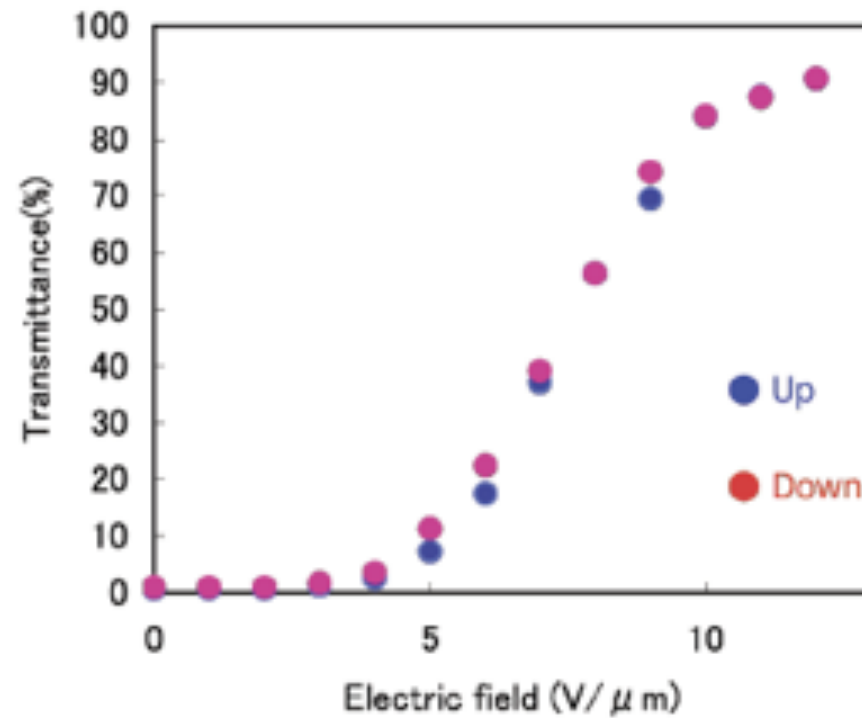
Cell geometry

M. Sato & A. Yoshizawa, *Adv. Mater.*, 2007, 19, 4145.

ブルー相IIIを用いた液晶ディスプレイ

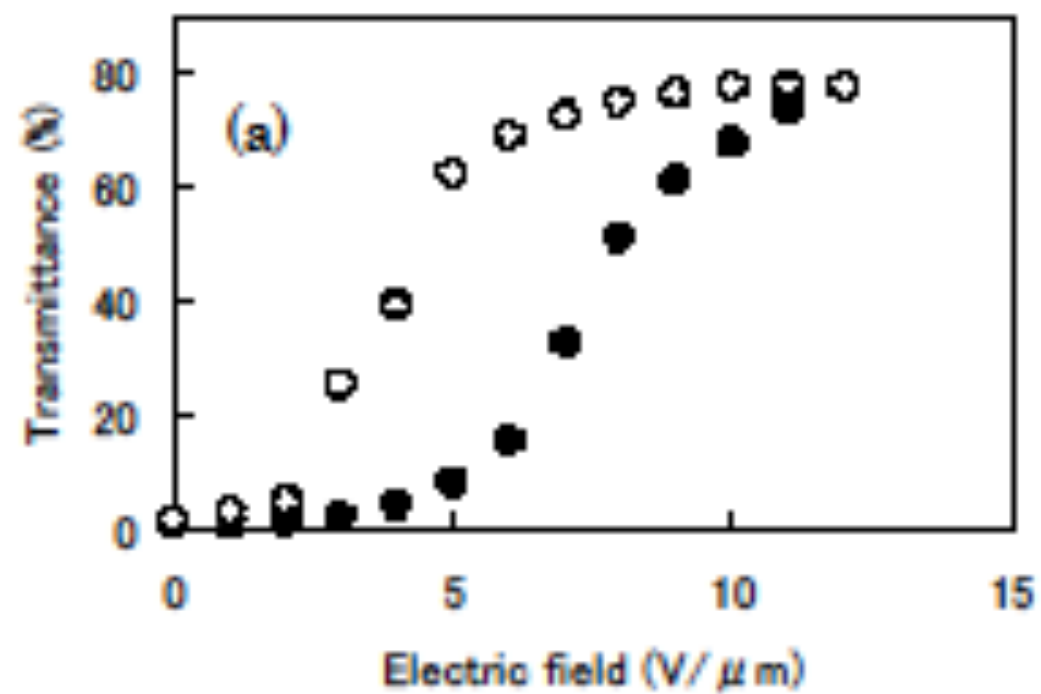


V-T Curve in the BPIII

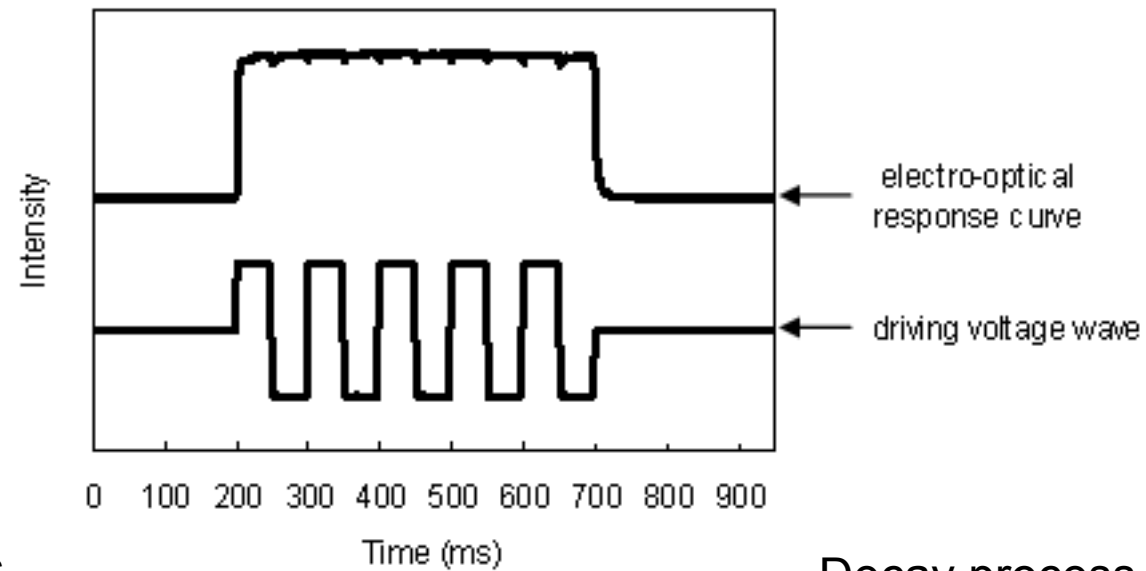


Optical transmittance as a function of an AC field at a frequency of 10 Hz at 47 °C

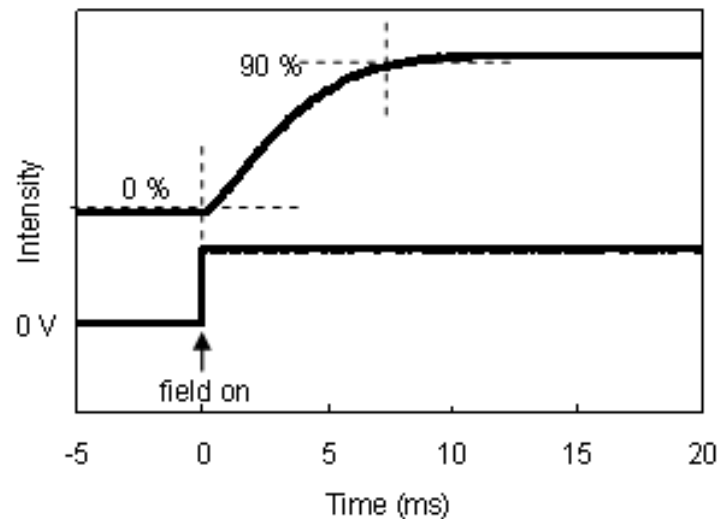
44°C



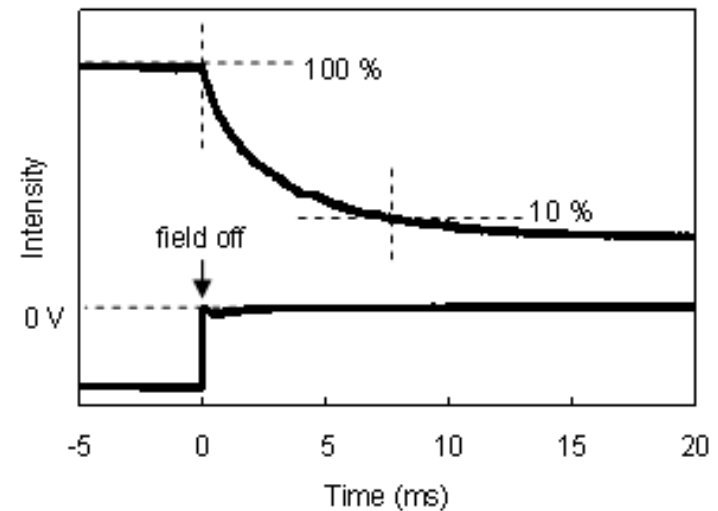
Electro-optical response curves in the BPIII at 47 °C



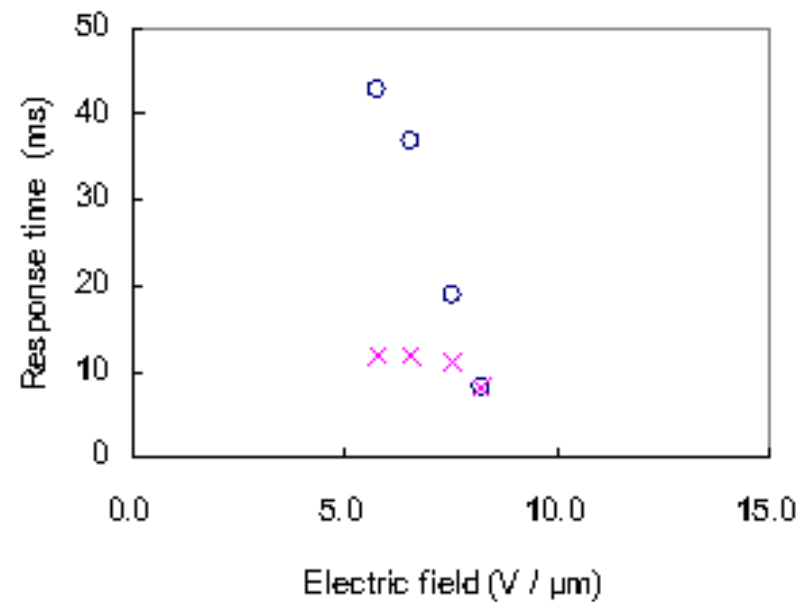
Rise process



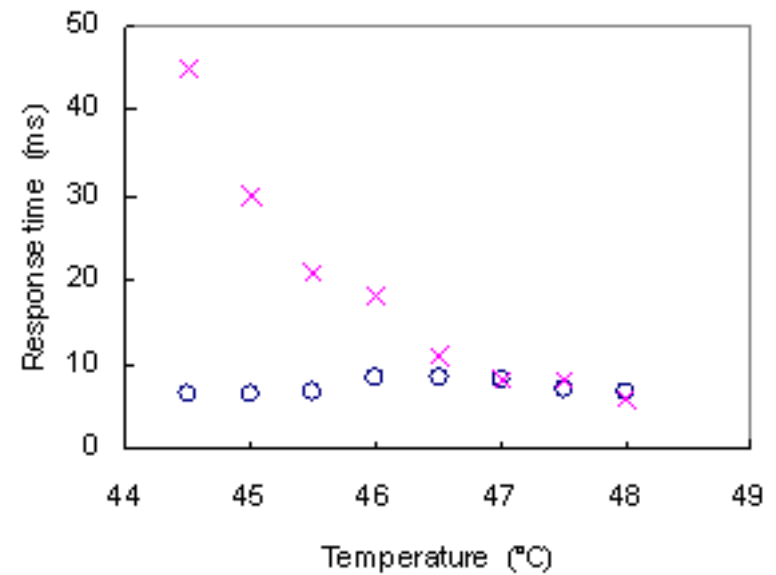
Decay process



Response times for the rise and decay processes in the BP111



Electric-field dependence at 47 °C



Temperature dependence with an AC field of 8.2 V μm^{-1}

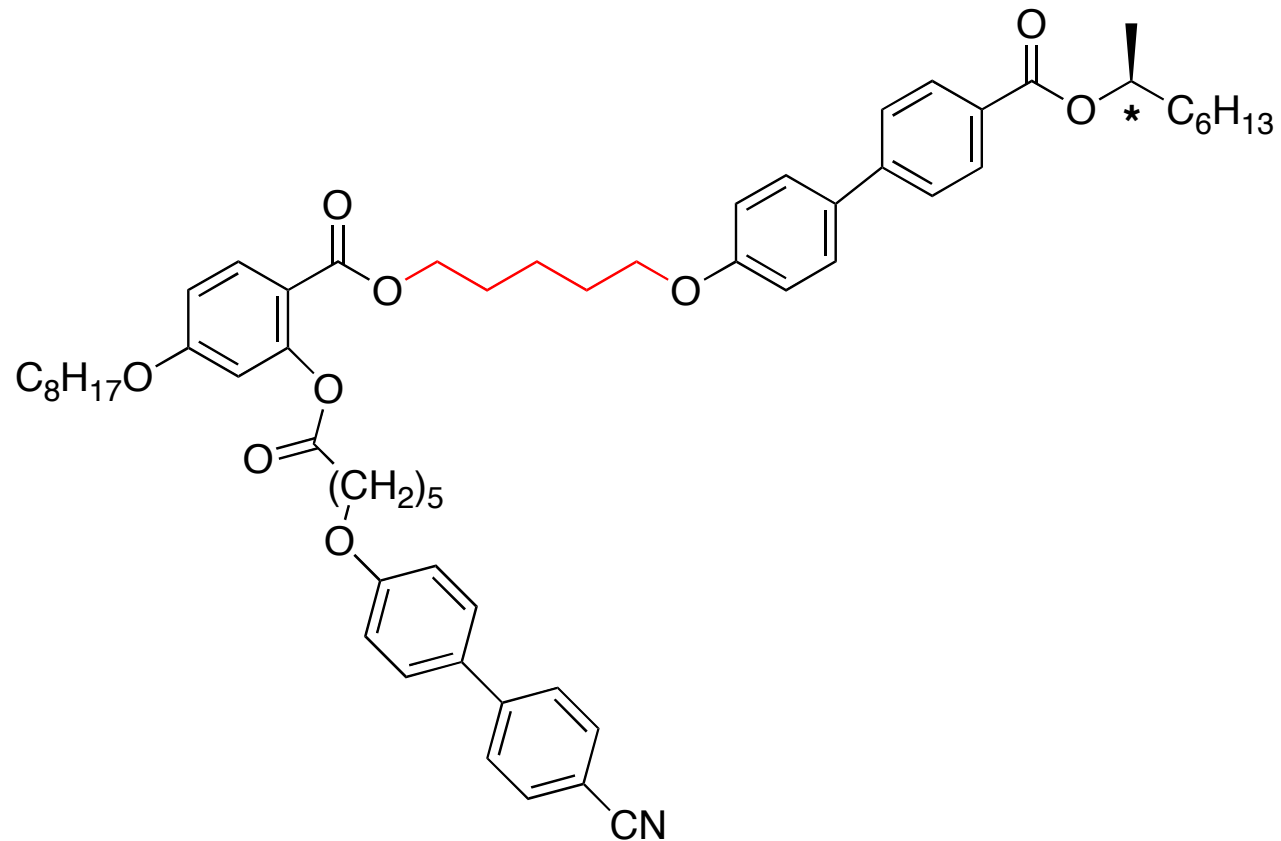
a-BPを用いた表示原理の確認

1. 配向処理(ラビング等)が不要
2. 良好なコントラスト

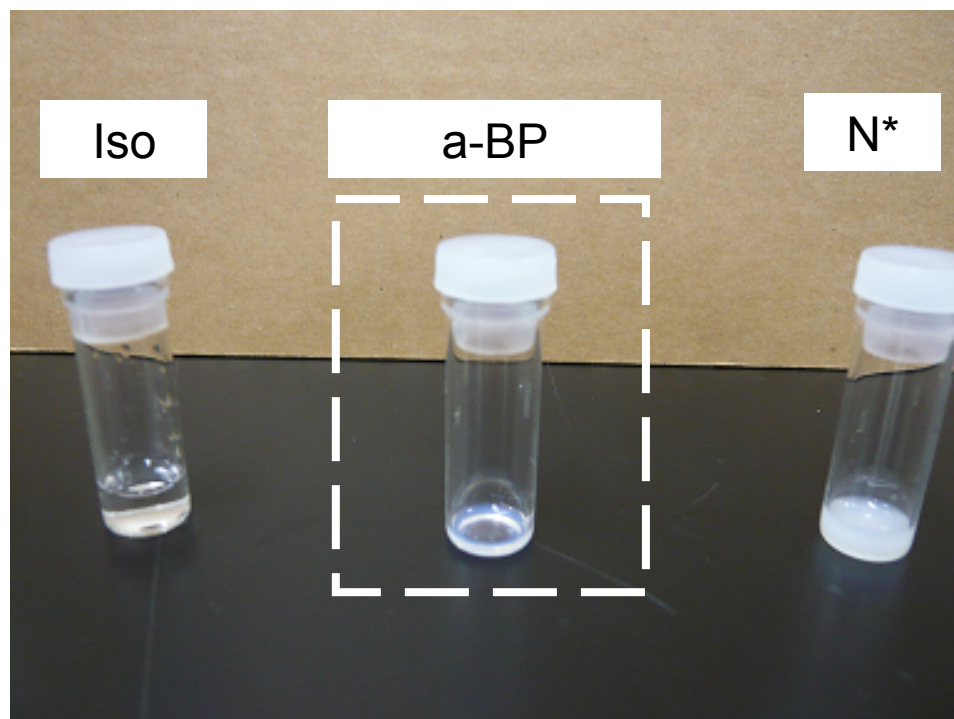
課題

- 1) 温度範囲が狭い。
41-49 °C
- 2) 応答速度の温度依存性が大きい。
45 ms (44.5 °C) 8 ms (48 °C)
- 3) 駆動電圧が高い。

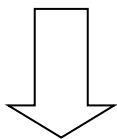
Introduction of a flexible spacer



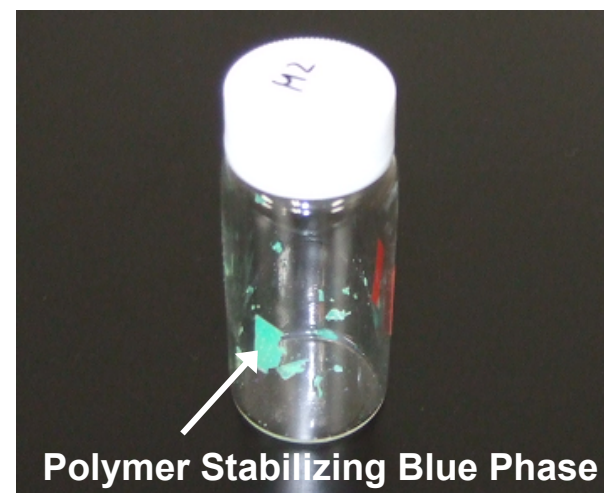
Cry 75°C [glass -0.5 BP III 25] iso



a-BPの概観



室温において流動性のあるa-BPを初めて得ることが出来た

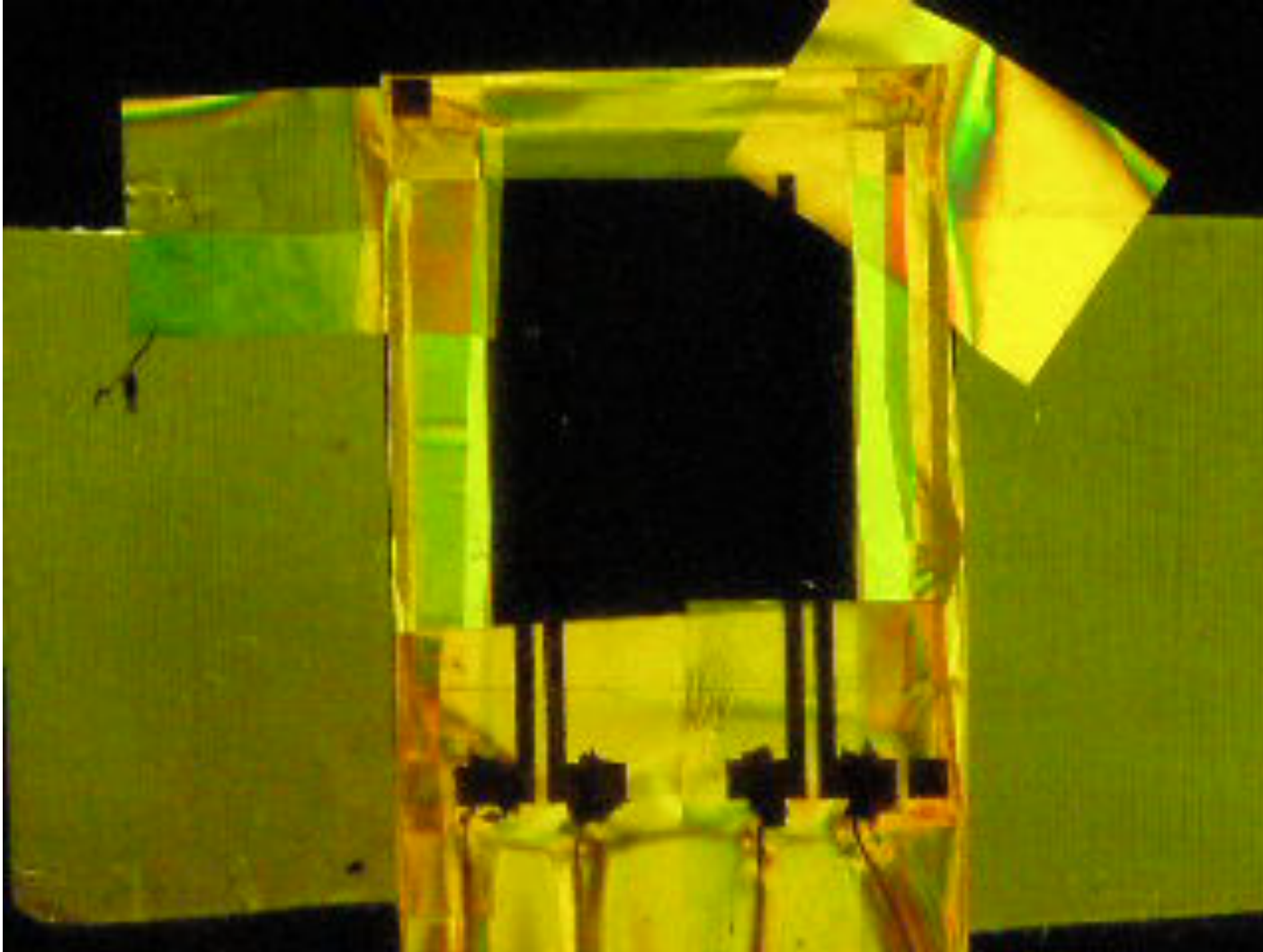


高分子安定化ブルー相
(九州大学、菊池裕嗣研究室)

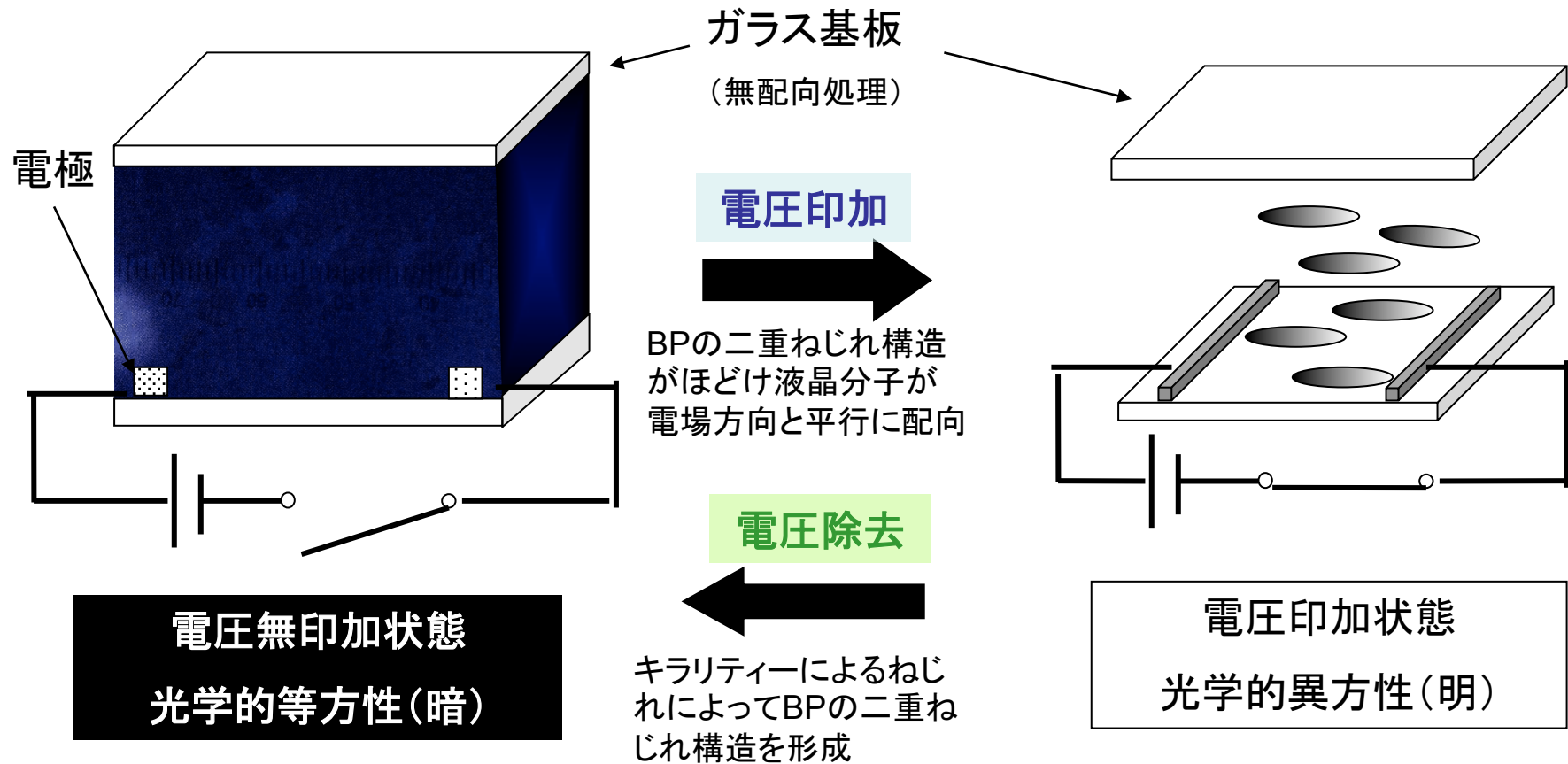


巨視的には流動性がない

BPIII LCD



Amorphous Blue Mode Display



- ・ガラス基板に配向処理をせずとも明暗のスイッチングが可能
- ・広視野角:どこから見ても黒が沈む。
- ・高速応答:1ms以下

A. Yoshizawa, *J.the SID*, 2008, **16**, 1189.

アモルファス
いいかげんさが
たまらない

吉澤 篤 作

材料化学の面白さ

- 自らのアイデアが盛り込まれた分子を創る
- デザインした分子で新しい概念を生み出す
- 世の中の役に立つ材料を開発する