

(5) 液晶物質の製造

研究機関：チッソ石油化学株式会社機能材料研究所

① 緒言

本共同研究 II(当初は委託研究)の研究(以下本研究)は『(高分子/液晶)複合膜を用いた表示』(以下本表示方式)の一部として実行した。研究のタイトルは一貫して『(高分子/液晶)複合膜用液晶物質の合成』であり、(高分子/液晶)複合膜表示グループ(以下表示 G)に対して、液晶骨格構造と表示その他の特性(電気光学的特性等)との間に相関関係を見出し、その知見を液晶材料開発の資とし、もって本表示方式に適した液晶材料を提供することが目的である。

派遣研究員からは種々の要求が提出され、多岐にわたった液晶材料の提供を行った。

本研究は、以下の2つの期間に分けて考えることが出来る。

フェーズ I.平成9年度(平成9年11月)より11年度(平成12年3月)まで

フェーズ II.平成12年度(平成12年4月)より14年度(平成14年11月)まで

および今後の フェーズ III.平成14年11月より

以下にフェーズ I および II における研究目的の概略を記載する。

本表示方式においても多種多様な表示方法が提案されている。

表示の電力必要時による分類

ノーマルモード

リバースモード

使用する液晶相による分類

ネマチック液晶を用いたもの

コレステリック(カイラルネマチック)液晶を用いたもの

スメクチック液晶を用いたもの

駆動力による分類

電力によるもの

熱によるもの

フェーズ I においては、本グループにおいても上記の種々の表示原理が試行された。

これらに対応すべく、各表示様式に対応した適切な液晶材料を提供することを求められた。

これと並行して、本研究独自の目標として、(高分子/液晶)複合膜の基本となる、高分子と液晶の相関関係を見出すことを目標とした。

フェーズ.IIにおいては、本グループの目標設定が『ノーマルモードを使用した大画面表示の作成』に収束したことに伴って、ノーマルモード表示に適した液晶材料を提供することを最終目的とし、その方法として液晶材料に依存した表示性能の相関関係を求めることを目標とした。

以下に、各フェーズにおける詳細を記載する。

② フェーズ.I

②-1 従来技術、研究目的、目標等

②-1-1 従来技術

(高分子/液晶)複合膜表示方式のメカニズムの基本となるのは、高分子と液晶の相関関係であることは言を待たない。しかし、液晶物質は常に連続相であり、巨視的には均一相である。それに比べ、複合膜中の高分子は、その作成条件等により出現状況、形状等が全く異なる事が容易に想像できる。液晶サイドからこの状況を考慮すると、複合膜中の高分子は無限の多様性を持つことに成る。この事が、(高分子/液晶)複合膜の特性からの解析を困難にする原因にも成っていた。

②-1-2 研究目的

そこで、フェーズ.Iにおいては、複合膜中の高分子の形状の影響をなるべく排除した形で高分子とその他のもの、特に無機物との相関関係を比較する事を目的を設定した。液晶材料サイドからは、液晶の極性を変数として、有機高分子と無機物との間で相関関係がどのように変化するかを調べた。

特に、派遣研究員によってリバースモード表示が検討項目に上がったため、本検討でも液晶材料からのリバースモードの実現性を検討した。

②-1-3 目標

②-2 研究方法、結果、考察

リバースモードの実現のための一つ手法として、分子初期配向を垂直配向を利用する方法がある。即ち、セル厚方向に液晶分子長軸が配列した場合は透過状態であり、ランダム状態は散乱状態である。通常のノーマルモードは、無電界時に散乱、電界印加時に透過である(右図参照)。これとは逆の状況である、無電界時に透過であり、電界印加時に散乱状態を呈する表示を、リバースモードと呼ぶ。

この利点を以下にあげる。

1) 無電界時に透過なので、省電力の場合が多い。(常時表示の可能性は少ないと思われ

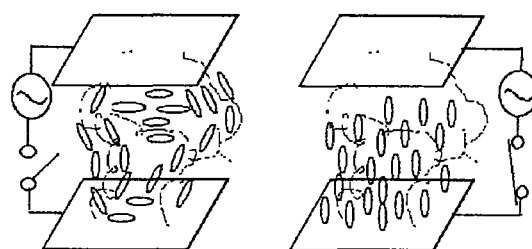


図 5-1 ノーマルモード型(高分子/液晶複合膜)の分子配向変化

る)

2) 無電界時に透過なので、故障の際には透過となり安全である。

3) このことより、新たな用途が開拓できる可能性がある。

しかし、無電界時に透過となる為には、液晶の垂直初期配向が必要となる。ただし、(高分子/液晶)複合膜の特徴である、配向処理不要の利点を維持するためには、自発的な垂直初期配向が誘起される必要がある。

自発的な初期配向を誘起する要因として、極性が利用出来る可能性がある。そこで、代表的な極性基を液晶骨格構造に導入し、その配向性を調べることにした。

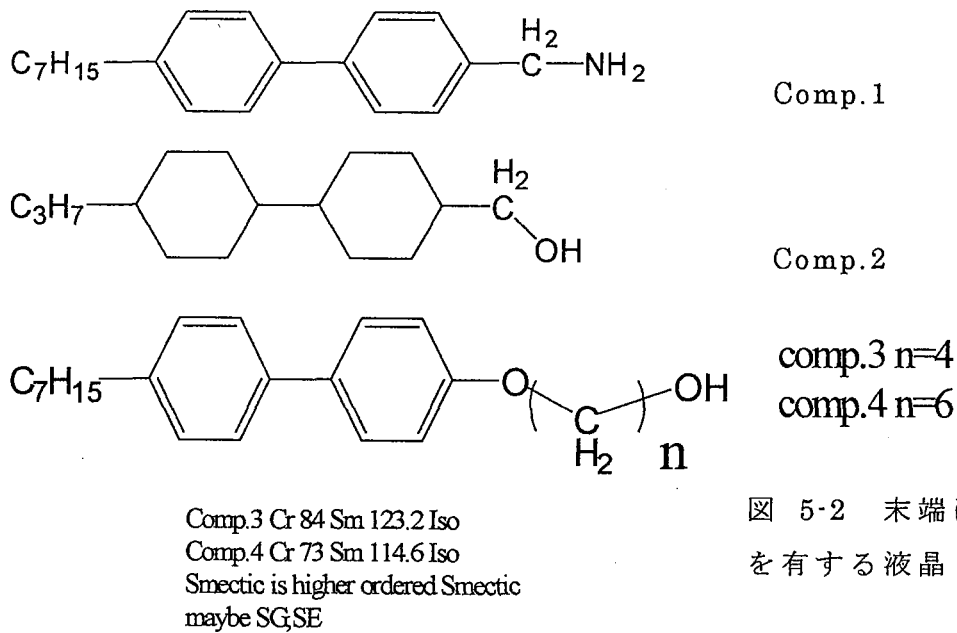


図 5-2 末端に極性基を有する液晶

Comp. 1 から Comp. 4 迄を合成し、その配向性の評価を行った。

各化合物は、配向性を評価できるネマチック相を呈しないので、下記の母液晶 (NN-12) に

母液晶 (NN-12) について

右の構造の複数からなる組成物

N-I : 66.1 η : 43.5 (cp) at 20 °C

Δn : 0.081 Δε : -1.3

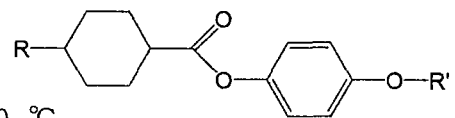


図 5-3 母液晶の化学構造

規定量を混合することにより配向性を評価した。

結果

表 5-1 Comp.1(アミノ化合物)

| 濃度 (%) | 溶解性 | ガラス上 | ITO上 |
|--------|------------|------------------------|----------------------|
| 0.45 | 均一 | シュリーレン Textureと 通常の水平配 | 通常の通常の 水平配向状態 シュリーレン |
| 3.95 | ほとんど均一 | 垂直配向と、 シュリーレン | 上に同じ |
| 10.83 | 大量の未溶解分 残存 | 未測定 | 未測定 |

表 5-2 Comp2.(水酸基化合物)

| 濃度 (%) | 溶解性 | ガラス上 | ITO上 |
|--------|------------|-----------------|----------------------|
| 0.98 | 均一 | ほとんどが通常の水平配向状 態 | 通常の水平配向状態 シュリーレンは少ない |
| 3.7 | ほとんど均一 | 水平配向とシュリーレンとの混在 | 上に同じ |
| 10.18 | 大量の未溶解分 残存 | 未測定 | 未測定 |

表 5-3 Comp.3(n=4)

| 濃度 (wt%) | NI点 | alignment | Memo |
|----------|------|-----------|--|
| 0 | 66 | 全面水平 | |
| 0.46 | 60.4 | ほとんど 垂直 | 全面シュリーレン texture |
| 4.38 | 58 | ほとんど 垂直 | 全面シュリーレンtexture と ホメオトロピック状態 ゲル状に全面で固化 |
| 14.9 | - | - | 顕微鏡観察すると、 結晶と液晶領域の混在 |

②-3 結論

極性基を液晶骨格に導入した場合、垂直配向を誘起できる可能性が有ることが判明した。その誘起能は、アミノ基>水酸基であった。ITO上では、ガラス上よりも垂直配向が誘起されにくい。

スペーサーを持つ化合物(Comp.3 および 4)では、スペーサーの短い物より垂直配向が誘起されやすい。

Comp.1.2 と Comp.3.4 を比較すると、より液晶構造に類似の後者の方が母体液晶に多く添加できるので、目的に近い状態を実現できる可能性がある。

ただし、現状の構造のままでは全てを極性液晶に出来ない理由で、完全に自発的な垂直配向を誘起するのは、困難であった。

②-4 その他

②-4-1 SA相熱書き込み用材料の検討

SA 液晶は垂直配向処理を施し、分子長軸をセル厚方向に一様配向すると、透明な状態が得られる。これにレーザー等で熱を加えて、ネマチック相あるいはカイラルネマチック相に熱転移させると、分子配列が擾乱され、散乱の状態が実現できる。この原理を用いて、表示をすることが可能である。

SA相熱書き込み材料として必要な特性は、SA相の高温側に狭い温度領域のネマチック相を有することである。派遣研究員により使用されている Merck 社製 S6 相当品の提供を要求され、KD-C100 30g を提供した。液晶相転移温度は Cr-SA-57.8-Ne-59.1-Iso であった。

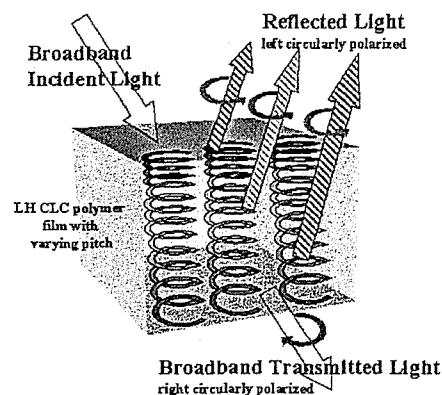
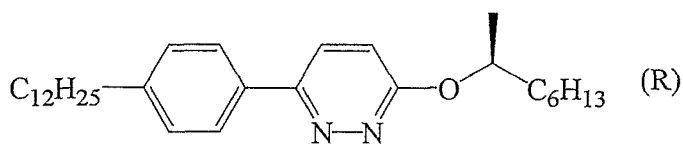


図 5-4 連続的に螺旋ピッチが変化する分子配列構造

②-4-2 赤外線選択反射用カイラル材料の提供

九州電力総合研究所により検討されていた、赤外線選択反射用カイラル材料を提供した。目的は、高温時(夏場)に赤外線を遮断し、低温時(冬場)に赤外線を透過させる意図である。コレステリック(カイラルネマチック)液晶は、液晶のピッチに屈折率を乗じた値に等しい波長の光(電磁波)を反射する。この際、液晶自身の配列のねじりと同一方向の偏向光のみを反射し、反対のねじりものは透過する。この現象は選択反射と呼ばれている。液晶の屈折率は約 1.6 前後であるので、光の波長を選択反射するためにはサブ μm 程度、赤外領域波長のためには、数 μm の液晶ピッチ長が必要である。(上図参照)



Comp. 5

図 5-5 化合物 5 の化学構造

カイラルネマチック液晶は、通常ネマチック液晶に光学活性化合物を添加することによって調製される。通常の光学活性化合物を添加した液晶材料のカイラルピッチは、高温で長く低温で短いため、上記目的に合致しない。そこで、上記と反対の高温で短く、低温で長いカイラル材料が必要である。その特徴を有するカイラル材料は、知られている種類が少ない。所有のカイラル材料の中で、上記特性に近い、カイラルピッチが温度によって変化しない、以下の化合物を提供した。

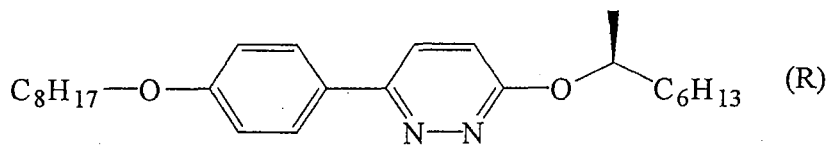


図 5-6 化合物 6 の化学構造

表 5-4 化合物 6 の特性

| Temperature (°C) | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
|------------------|------|------|------|----|------|
| ピッチ長 (μm) | 19.5 | 19.3 | 19.6 | 20 | 20.9 |

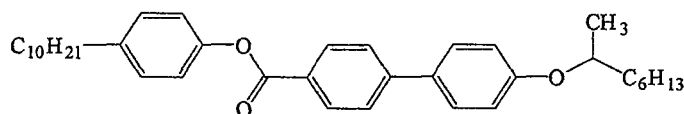
(注: Comp. 6 を Merck ZLI-1132 に 1 重量部添加した組成物の値)

上表から判る通り、温度依存が無いので、実験には好適に使用可能と思われる。

九州電力総合研究所では、温度特性が通常のものにて検討を実施したが、本化合物を使用した場合は、十分な検討が出来なかった模様である。

②-4-3 Sm相低温側に高次のSm相を有する化合物の提供

上記の目的と同様に、高温側で駆動が出来、低温側で駆動不可の材料の提供した。



液晶相転移温度

Cr 60.1 SB 44.2 SC* 72.4 SA 84.7 N* 91 Iso

図 5-7 低温に高次のスメクチック相を有する液晶

本材料は、高温側で電界に応答する Sc* 相であるが、低温に成ると電界に応答しない SB 相に、熱相転移する。これを用いて、表示を行う試みである。

②-4-4 電気ライタブル用の液晶材料の提供

二周波駆動のターンオーバー周波数 (符号変化) の可変化

ネマチック液晶において、その $\Delta \epsilon$ (誘電率異方性) の周波数分散が、低周波数側で正、高周波数側で負となる現象が見られる。それを利用した駆動を二周波駆動と呼び、また、その $\Delta \epsilon$ の周波数分散がゼロに成る周波数をターンオーバー周波数あるいはカットオフ周波数と呼んでいる。

ターンオーバー周波数の低い二周波駆動用液晶組成物の要求があったので、組成物 D F-5 を提供した。

③ フェーズ.II

③-1 従来技術、研究目的、目標等

③-1-1 従来技術

フェーズ.II ではノーマルモード大画面表示に研究をフォーカスした。基本的にノーマル表示モードは、電界印加時の透過状態と無電界時の散乱状態をスイッチング表示モードである。初期散乱の度合いは、無電界時の複合膜中の高分子の1次あるいは高次構造が形成する液晶領域(ドメイン)の大きさ、形状に依存している。

しかし、複合膜中の高分子の1次あるいは高次構造を考慮しない場合、あるいは全くと同一であると仮定した場合は、複合膜表示は液晶材料の屈折率異方性量(Δn)に依存しする。 Δn の大きな材料は強く散乱し、それが小さな材料の散乱強度は弱い。従って、液晶材料サイドからは、 Δn を大きくすることが考えられる。

③-1-2 研究目的

まず第一に、比較的 Δn が大きいことで知られているトラン系骨格を有する液晶材料を検討の出発点とした。トラン系を用いた際の、表示特性を調査し、表示特性が向上可能か否かを検討した。続いて、第二には Δn には拘泥せず、実流動の骨格構造を有する液晶材料の表示特性を調査検討することとした。

③-1-3 目標

液晶材料に依存した、高分子複合膜の出現様式および形状、表示素子としての特徴を抽出する。液晶材料の化学構造、化学的特性(純度その他)と表示特性との相関関係を把握することを目的とした。

③-2 研究方法、結果、考察

③-2-1 研究方法

③-2-1-1 トラン骨格を出発点とした、複合膜形成の検討

トラン骨格構造の液晶材料の検討

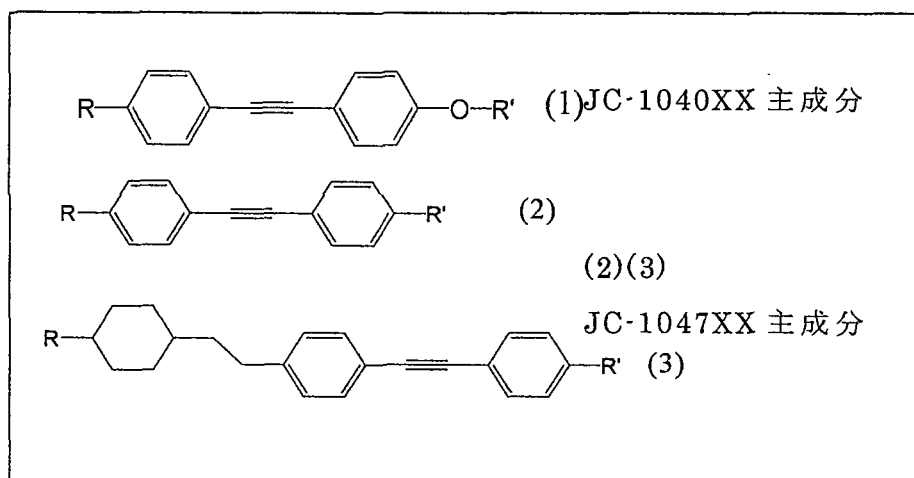


図 5-8 トラン系液晶

表 5-5 トラン系液晶の特性

| 特性 | JC-1047xx | JC-1040xx |
|-------------------|-------------------------|-----------|
| NI point (°C) | 80.0 | 55 |
| 粘度 (mPa*sec) | 12.8 | |
| Δn | 0.232 | 0.27 |
| $\Delta \epsilon$ | $\Delta \epsilon : 0.3$ | |
| | ϵ 平行 : 2.9 | |
| | ϵ 垂直 : 2.6 | |
| | セル厚 9.1 μm | |

最初、トラン系材料として化合物(1)を主構成成分とする JC-1040XX の重合様式を調査した。しかし、JC-1040XX は散乱状態を形成せず、光照射による重合が進行していない恐れが考えられた。

右のグラフは、フッ素系液晶 (JC-1041XX) と JC-1040XX の混合比率による、液晶単独の NI 点と形成された複合膜の NI 点、およびその差分を示している。トラン系材料が増えるに従ってその差が広がる。つまり、トラン系材料が未硬化を引き起こしている恐れを裏付けている。そこで、重合阻害の原因を探るべく、(1)のアルコキシ基をアルキル基に置換した化合物(2)を主成分とし、そこに NI 点温度の下降を補う意味で、化合物(3)を加えた組成物 (JC-1047XX) を調製した。

その結果を右のグラフに表す。

明らかに、JC-1047XX の方が、温度差分が少なく、重合の進行が進んでいるように観測できる。

トラン骨格を有する液晶材料の開発途上において、 $\Delta \epsilon$ (誘電率異方性) を振った組成物の提供を求められた。液晶の駆

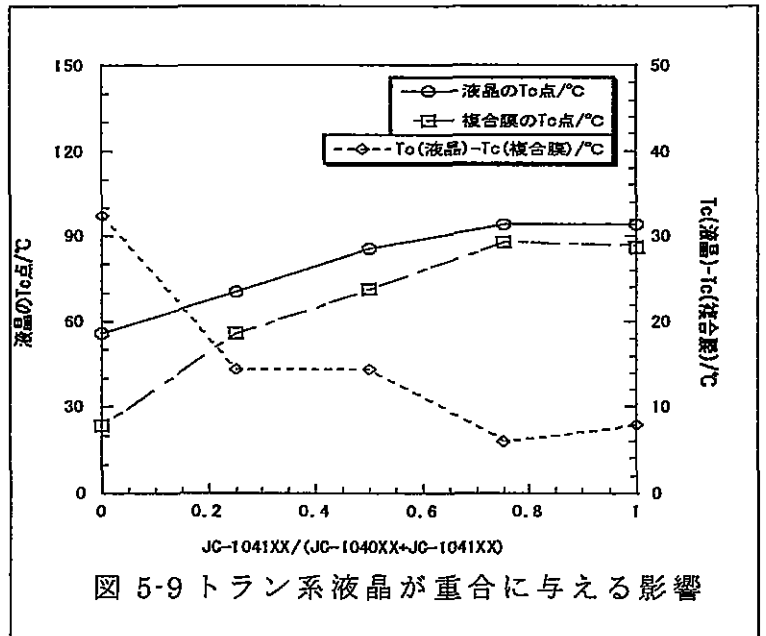


図 5-9 トラン系液晶が重合に与える影響

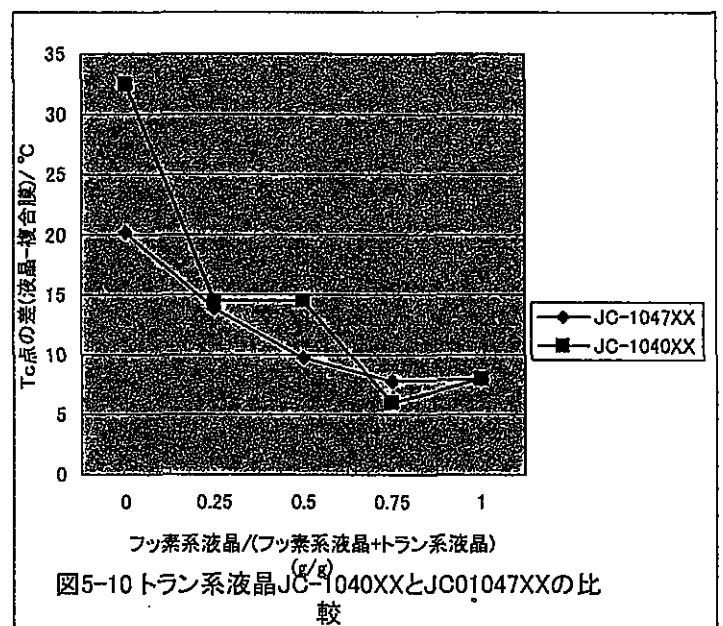


図5-10 トラン系液晶JC-1040XXとJC1047XXの比較

動電圧は $\Delta \epsilon$ の逆数に比例するため、低電圧駆動には大きな $\Delta \epsilon$ が要求される。
種々の条件を考慮して、調製し、提供した組成物の諸特性を下の表にあげる。

表 5-6 光重合に適した液晶の諸物性

| | JC-1047XX | JC-1048X | JC-1053XX | JC-1049XX |
|-------------------|-----------|----------|-----------|-----------|
| NI(°C) | 83.4 | 87 | 85.8 | 87.3 |
| $\Delta \epsilon$ | 8 | ほぼ0 | 10 | 11.9 |
| $\epsilon //$ | 11.7 | | 13.9 | 16 |
| $\epsilon \perp$ | 3.7 | | 3.9 | 4.1 |
| Δn | 0.2106 | 0.21 | 0.2131 | 0.2166 |
| ne | 1.7217 | | 1.5119 | 1.7282 |

③-2-1-2 液晶材料骨格に依存した表示特性の相関の把握

フェーズ.IIにおいては、高分子の複合膜の作成が紫外線重合方式に限定されたのため、液晶材料と高分子前駆体(pre-polymer)の混合物からの高分子の分離過程が重要となった。しかし、フェーズ.IIにおいては、高分子材料が種々変遷したため、特定の高分子と特定の液晶材料の相関を掴むことは困難であった。

その中で、その分離過程を調査するために、九州大学梶山研究室においての動的粘弾性測定を実施することとした。その測定と並行して、県工業技術センターにおける、光硬化後散乱状態を顕微鏡観察することとした。

これらの結果を基に、液晶材料の諸物性値との相関関係を検討することにした。提供した実流動液晶材料の名称、主たる化学構造、諸物性値を表 5-7 に示す。

イ. $1/T_c$ vs $T_{ni} - T_c$ (図 5-11)

光硬化型では、液晶-光硬化樹脂前駆体(pre-polymer)の混合物から、光照射により複合膜高分子が生成し、液晶から分離される。この際、pre-polymer がすべて高分子に変換されれば、作成されたセルのネマチック相-等方相転移点(T_{ni} 点)は、使用した液晶のネマチック相-等方相転移点(T_c 点)に等しくなるものと、原理的には考えることが出来る。従って、 $T_{ni} - T_c$ は pre-polymer の残存率と考えて良く、 $T_{ni} - T_c$ (値は負)がゼロに近い場合は残存率が低く、絶対値が大きい時は残存率が高いと言える。

結果のグラフからは、 $1/T_c$ と $T_{ni} - T_c$ はほぼ比例の相関関係にあると言える。即ち、概ね、残存率自体はあまり T_c 点には依存しない様に見える。しかし、骨格構造による残存率は詳細には違いが見える。

先ほどのトラン系の場合において観測された、ヘテロ原子(酸素原子)等による重合阻害を直接裏付ける要素は見当たらない。

ロ. Δn vs 透過率(反射率)(図 5-12)

Δn は散乱特性に大きく影響を与えることは、既述である。そこで、 Δn と透過率のグラフを作成して、その結果を考察した。

トラン系に重合阻害が存在すると仮定して、これを除外して考慮すると、 Δn と透過率(反射率)には一応の相関が認められる。即ち、 Δn が小さければ散乱は弱く、それが大きければ強いという相関が見られる。

ハ. 比抵抗値 vs 透過率(図 5-13)

液晶材料の電氣的な純度と、作成した素子の透過率との相関は、直感的には関連付けられない。しかし、参考のため液晶材料の電氣的な純度の指標である比抵抗値と透過率との関係をグラフに表す。

この場合も、やはり相関を述べるには至らない。

ニ. 粘弾性の時間変化(図 5-14)

液晶材料に依存した、粘弾性の時間変化をグラフに示す。粘弾性の増加しない 2 種の液晶材料は高分子の生成が少ない物と見ることが出来る。他方、その他の物は、結果として到達した粘弾性値が、ほぼ同一の値を示していることから、同様な複合膜構造を形成している事が類推できる。

ホ. 粘弾性立ち上がり時間 vs 比抵抗値(図 5-15)

複合膜高分子の液晶からの分離開始までの時間は、高分子が成長する速度と相関が有るものと考えることが出来る。高分子の重合は、多くの場合化学的な不純物の含有の多寡に影響される。このことから、粘弾性値の立ち上がりまでの時間と液晶材料の比抵抗値は相関があると予想できる。即ち、比抵抗値の高い物は迅速に立ち上がり、逆に低い物は立ち上がりまでに時間がかかると思われる。

粘弾性立ち上がり時間と液晶材料の比抵抗値をグラフに示す。

比抵抗値と粘弾性立ち上がり時間には相関が認められ、予想された通りの結果となった。

ヘ. 複合膜の偏光顕微鏡観察による考察(図 5-16)

散乱現象は、光の波長サイズの何らかの構造に起因する。(高分子/液晶)複合膜の場合は、高分子により(擬似的に)隔絶された液晶集団のサイズが、光の波長、つまり $0.5 \mu\text{m}$ - $10 \mu\text{m}$ 前後の大きさであることが必要である。

初期透過率と偏光顕微鏡写真の結果を突き合わせ、初期透過率をレーダーチャートにし、合わせて写真を表示した。

写真より液晶のドメインサイズは JD-1014,JD1007,JD1041 が数 μm ,JD-1046 が 10 μm 、

JD-1027 および JD-1015 は 20-30 μm 、JD-1029 は相当大きなサイズであることが分かる。これらの結果は、先述の散乱の条件に合致しているものと考えられる。

ホ.散乱の度合いと粘弾性時間変化の立ち上がり時間(図 5-17)

傾向として、早期に立ち上がるものはドメインの合体が進行し、ドメインサイズが大きくなっている。これに対して、立ち上がりが遅れる物は、ドメイン核の数が多く、比較的サイズは小さいままである。その結果、良好な散乱特性を示していると思われる。

立ち上がりの早いグループは、シクロヘキサン環含有のフッ素系液晶群から構成されている。この事は、示唆に富む物である。つまり、シクロヘキサン含有フッ素系液晶群の、化学構造的な特徴か、あるいは物性的な特徴が、立ち上がりを早くしているものと考えられる。これに対して、比較的立ち上がりの遅いグループは、極性基を含んだ様な化学構造となっている。

硬化以前の混合物から液晶が吐き出される(あるいは液晶が樹脂を吐き出す)要素を考慮すると、液晶の溶媒としての溶解力を注目すべきである。一般に溶解力は、誘電率と相関があると考えられる。シクロヘキサン環含有のフッ素系液晶群は、溶媒としては比較的溶解力が弱いと類推され、これが立ち上がり時間の短さにつながっていると、考えても良い可能性がある。

③-3 結論

上記の考察により、(高分子/液晶)複合膜表示において最も重要な表示要因は、液晶ドメインサイズであることは明白である。液晶材料自身の Δn を考慮する以前に、生成する液晶ドメインサイズを制御する事が重要である。

重合開始時間は、比抵抗値に依存している様であるが、複合膜の構造形成は、その要因が未解明である。液晶の溶媒としての性質、特に高分子を溶解する能力の大小を今後検討する必要が有るとと思われる。

これは、(高分子/液晶)複合膜の形成過程において、スピノーダル分解と呼ばれる溶媒液晶からの高分子の析出過程が非常に重要である。この過程は、熱的に支配されるとは考えにくく、速度論的に進行しているものと考えられる。

この現象は液晶および高分子の相互溶解力に深く関係していると思われる。今後、液晶の溶媒としての溶解力に対して、更なる考察が必要であると考えられる。

③-4 今後の取り組み(フェーズ.III)

今後、(高分子/液晶)複合膜表示素子を開発する正興電機(株)において、県工業技術セ

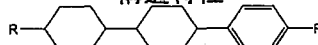
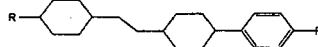
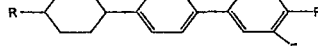
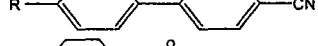
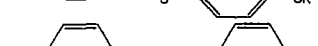
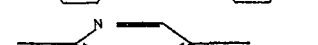

ンターと共同して、種々の検討が行われる予定となっている。弊社は、これらとの緩やかな関係を保ちつつ、更なる材料提供、情報提供を進めていく予定である。

④ 総括

筆者自身は、福岡県から距離的に離れた千葉県から参加させて頂いた。この要素により、議論に対して充分参加できたか、プロジェクトに貢献できたか、と自問し反省している。

微力ながら、プロジェクト参加企業、機関の皆様の今後の発展に、今後とも少しでも貢献できれば幸いであると考えている。

表 5-7 使用した液晶材料の構造特性と諸物性

| 材料名 | 構造特性 | Ni点 | Δn | $\Delta \epsilon$ |
|-----------|---|-------|------------|-------------------|
| JD-1015XX |  | 112.3 | 0.08 | 4.7 |
| JD-1027XX |  | 95.3 | 0.07 | 4.3 |
| JD-1041XX |  | 92.5 | 0.14 | 5.8 |
| JD-1014XX |  | 49.4 | 0.16 | 11.4 |
| JD-1007XX |  | 74.6 | 0.09 | |
| JD-1029XX |  | 85.3 | 0.05 | |
| JC-1046XX |  | 82.2 | 0.2 | |

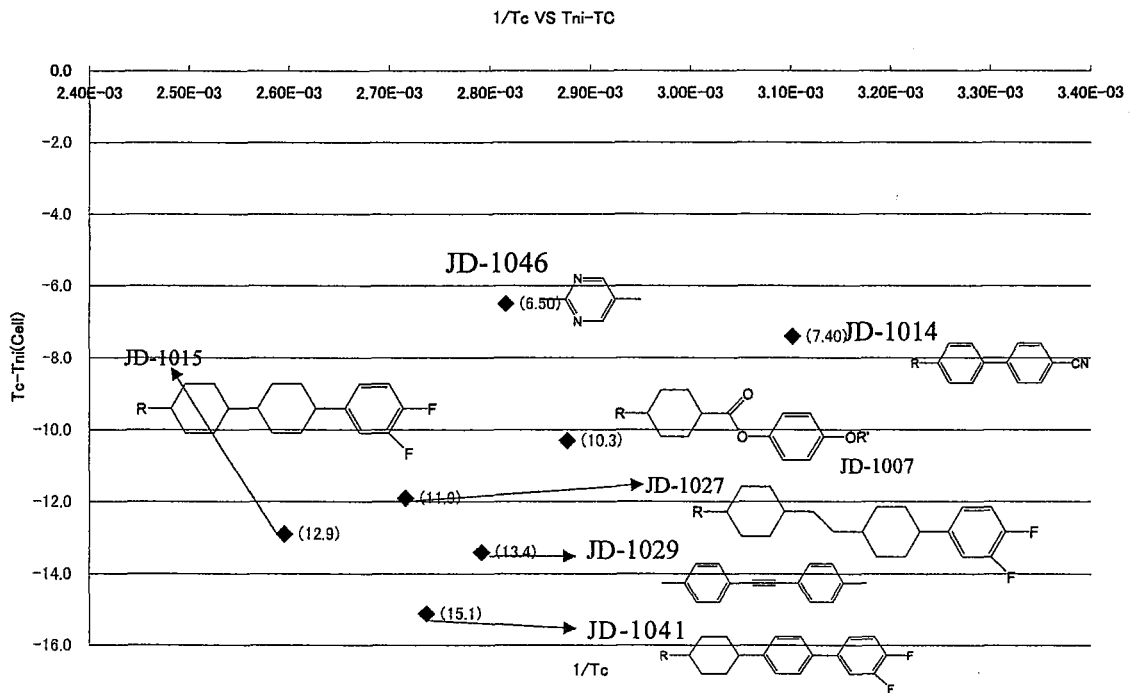


図 5-11 液晶組成物の Tc 点と作成した素子の Tni 点・Tc 点の関係

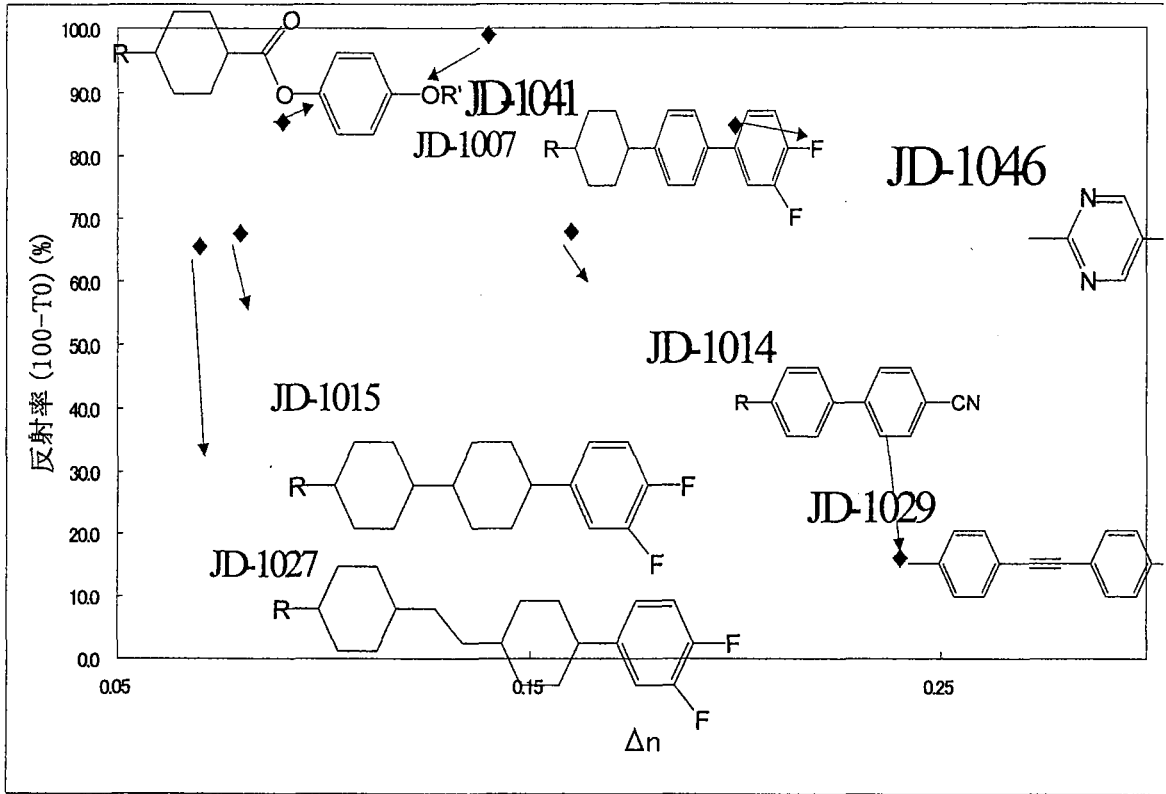


図 5-12 液晶材料自身の Δn と素子の反射率の関係

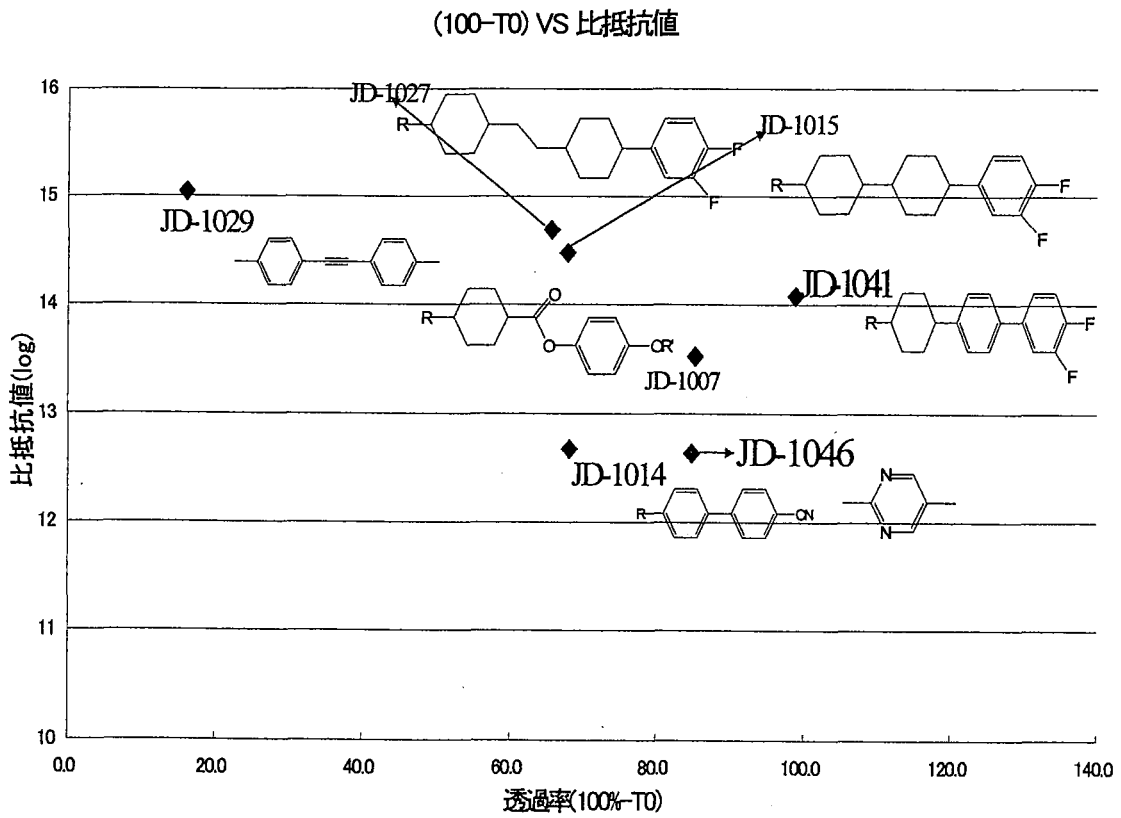


図 5-13 液晶組成物の比抵抗値(Ω/cm)と作成した素子の散乱度会の関係

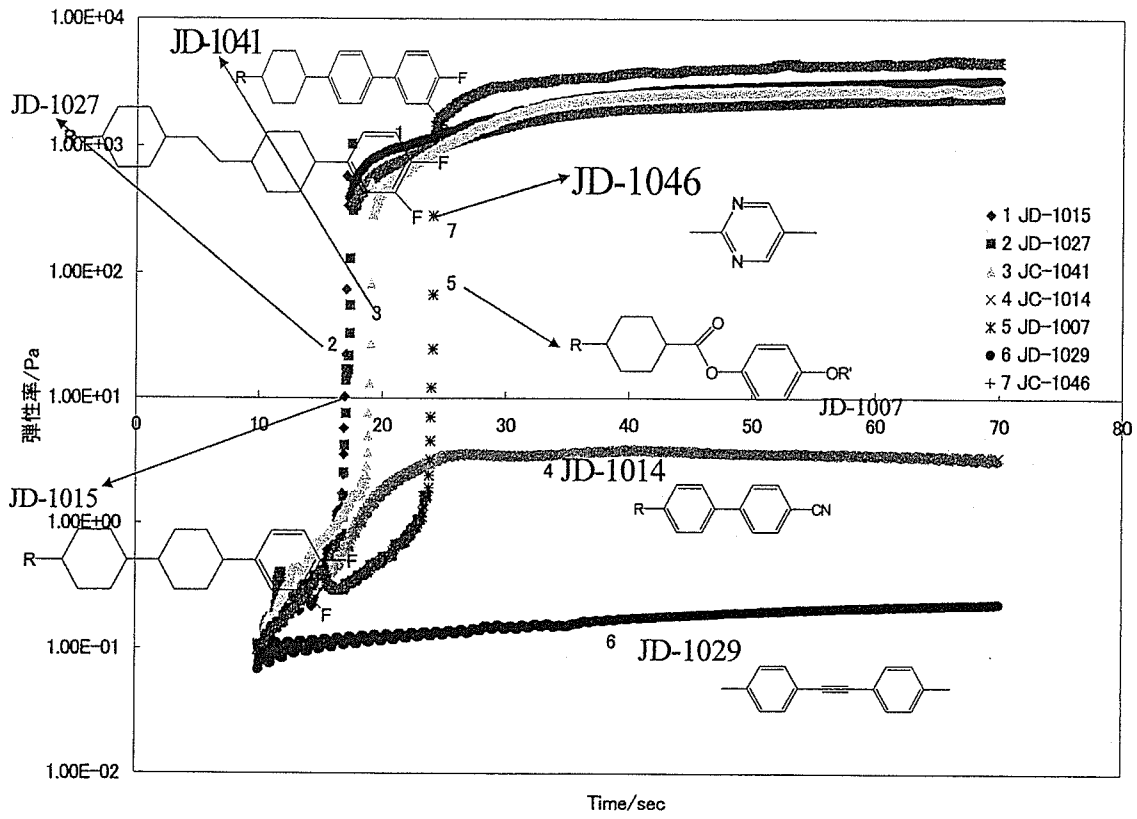


図 5-14 各液晶組成物の骨格ごとの、素子作成時の粘弾性率の時間変化

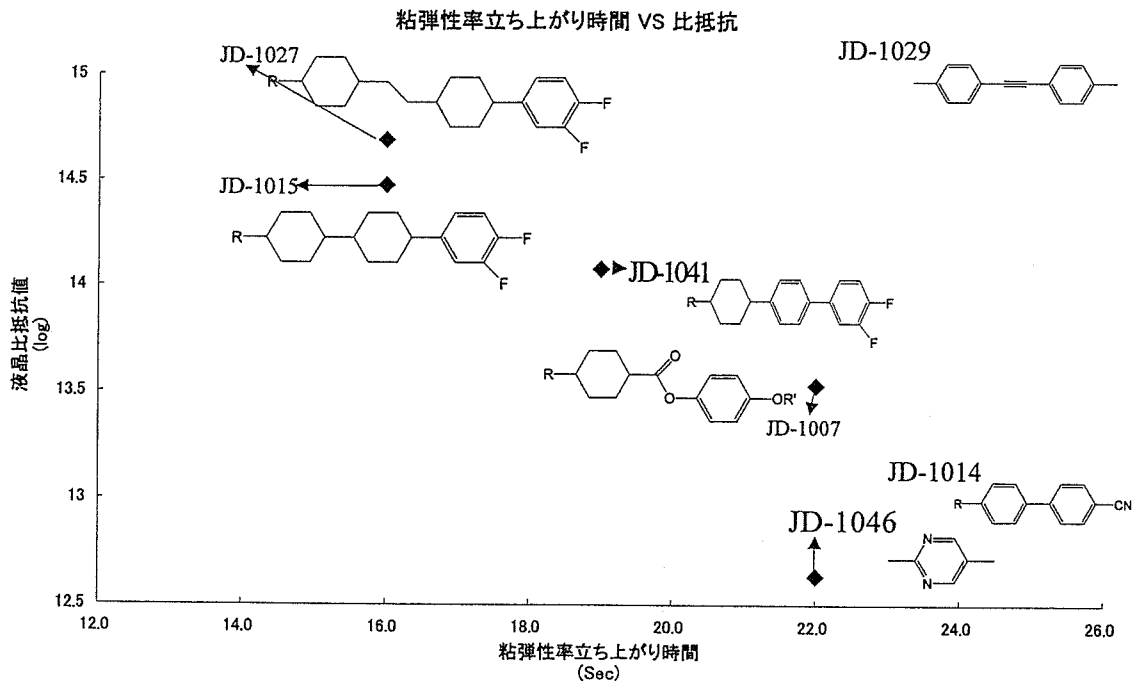


図 5-15 各液晶組成物の毎の粘弾性率の立ち上がり時間

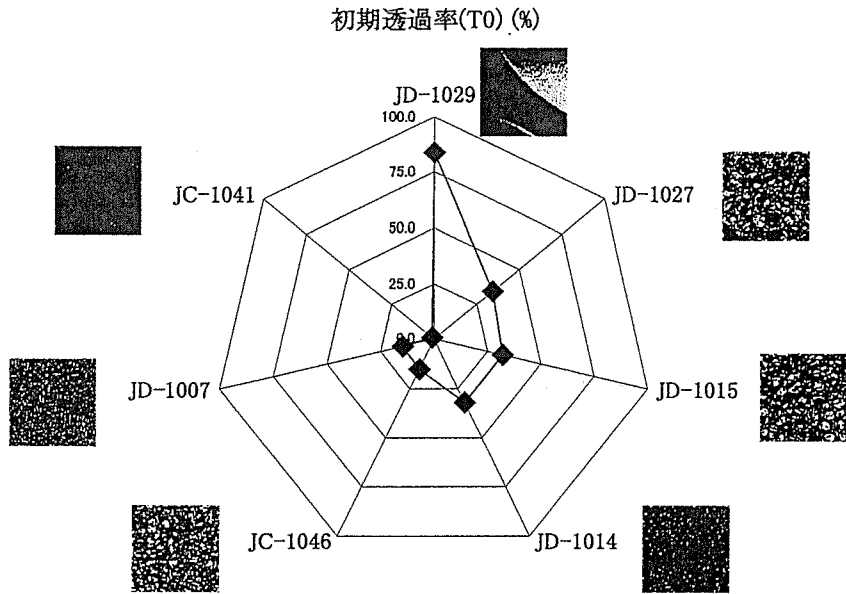


図 5-16 各液晶組成物の初期透過率と作成した素子の散乱状態

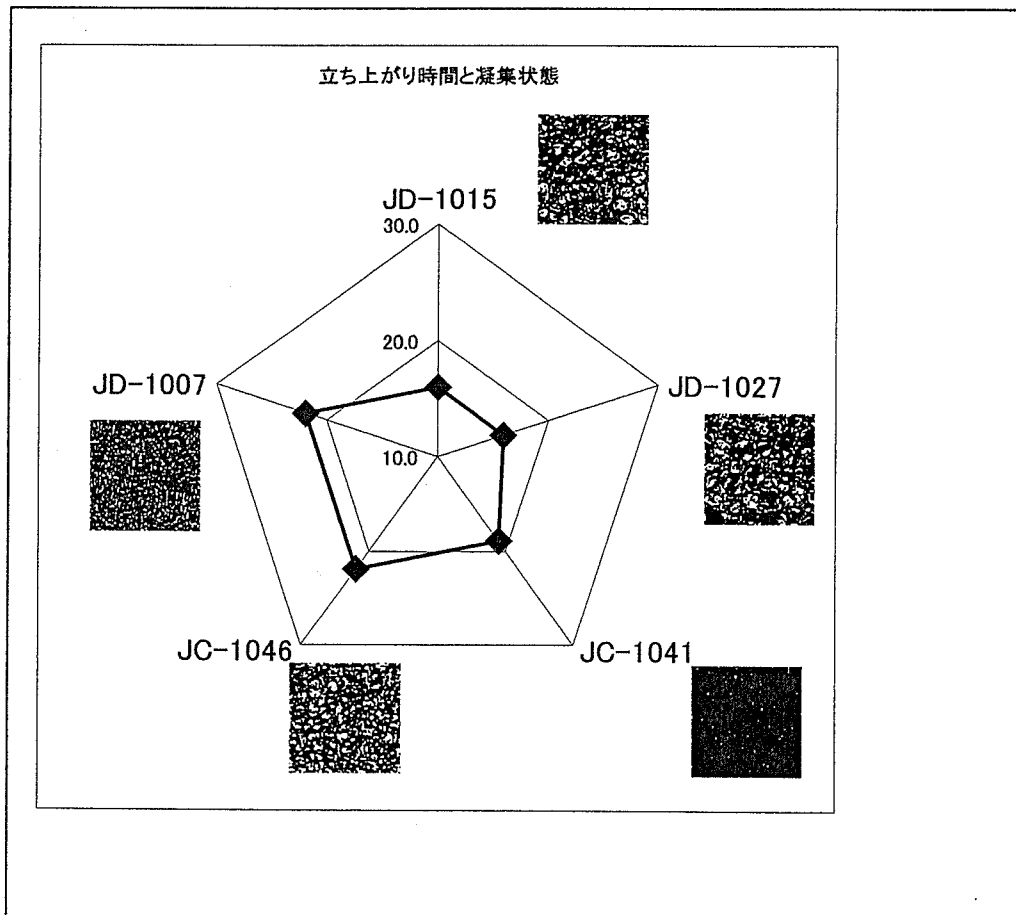


図 5-17 各液晶組成物の粘弾性時間変化の立ち上がり時間と素子の散乱状態