

博士論文

Development of Electro-Responsive Chiral Dopants for
Color-Modulable Cholesteric Liquid-Crystalline Devices

(コレステリック液晶の反射色を変調可能な
電気刺激応答性キラルドーパントの開発)

徳永 翔一

【1】 緒言

ネマチック液晶とは一般に棒状分子が互いに平行に配向して形成される液晶相である。ここにキラリな化合物（キラルドーパント）を添加すると、液晶分子間の配向がねじれ、巨視的ならせん構造を形成し、コレステリック液晶相が発現する^[1-2]。このらせんピッチは、キラルドーパントの濃度及び分子構造に起因するらせん誘起力（Helical Twisting Power: β ）によって決定する。コレステリック液晶はらせんピッチ（ P ）に対応した波長の光（ λ ）を反射する性質を持ち、 $\lambda = n \cdot P$ （ n = 液晶の平均屈折率）によって関連付けられる。一般にキラルドーパントの濃度が高くなるほどらせんピッチは短くなるため、キラルドーパントの濃度が十分に高くなると可視領域の光を反射するようになり、鮮やかに呈色する。これまで、キラルドーパントを外部刺激によって変化させ、反射色を変調する試みがいくつか報告されてきた^[3-5]。しかしながら、電気刺激に応答するキラルドーパントはこれまで報告例がなかった。もしこのようなキラルドーパントが開発されれば、既存の電気デバイスとの統合により新たなディスプレイデバイスへの応用が期待できる。

本研究では、電気刺激応答性キラルドーパントの開発のために、イオン性部位を付与した電場応答性キラルドーパント及び、酸化還元活性部位を付与した酸化還元応答性キラルドーパントの開発に成功した。いずれのドーパントを添加して発現したコレステリック液晶も、電気刺激によって反射色を変調するが、前者は電場印加にて電極表面上に析出し、液晶中のドーパント濃度を減少するためであり、後者は酸化によってらせん誘起力が低下するためである。これらは電気刺激によって反射色を変調できる新たな動作原理である。

【2】 電気泳動析出により液晶系中の濃度を制御可能なキラルドーパントの開発^[1]

本研究では電圧印加によって液晶系中から電極表面上に析出し系中の濃度を低下させ、かつ電場印加を切っても電極上にとどまり続けることができる電場応答性キラルドーパントの開発に成功した。本液晶材料の鍵となる分子は、高いらせん誘起力をもつことで知られるビナフチル骨格と電場に応答するイオン性部位を付与したキラルドーパント **IonD** (Figure 1) である。電場印加前はコレステリック液晶中に分散していた **IonD** が (Figure 2 左)、電場印加によって電気泳動的に電極基板上に析出（電気泳動析出）する。このため液晶系中のキラルドーパントである **IonD** の濃度が低下し、反射色が長波長シフトする (Figure 2 右)。重要なのは一度 **IonD** が析出してしまえば加熱をしない限り電極表面上に留まり続けるために、変化した反射色は電場印加を切っても記憶できるという点である。これまで数多くの液晶材料が電場印加にて反射色の変調を達成したが、いずれも電場印加を切ると直ちに電場印加前の反射色に戻ってしまい反射色の記憶を出来た例は存在しなかった^[6-10]。本研究で設計した電場応答性キラルドーパントにより、電場印加にて変調した反射色を記憶できる液晶材料の開発に成功した。

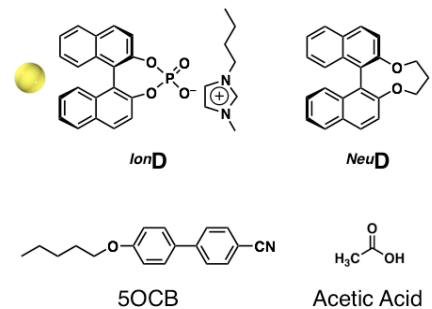


Figure 1. Components of the LC material.

Figure 1 に示す本液晶材料は電場応答性キラルドーパント ^{Ion}D ($\beta = 11.0$)、可視領域の反射色発現のための非イオン性キラルドーパント ^{Neu}D ($\beta = 82.2$) 及び酢酸を、ホスト液晶 5OCB に対して加えたものから構成される。この液晶混合物をポリイミド配向膜塗布した ITO セルに導入し、コレステリック液晶相を発現する温度である $45^\circ C$ にしたところ、鮮やかな青色の反射色を呈した

(Picture I, Figure 2, 3a and spectrum I, Figure 3b, 3d)。ここに交流電場 $40 V_{pp}$, $100 Hz$ を印加することで、この青色の反射色は電場印加時間に伴い次第に長波長シフトしていき (Gray line, Figure 3b)、360 秒後には緑色に変化した (Picture II, Figure 2, 3a and spectrum II, Figure 3b, 3d)。ここで電場印加を切って1週間保存したところ、反射色は保持された (Picture III, Figure 3a and spectrum III, Figure 3c, 3d)。次に、 $80^\circ C$, 24 時間加熱をすることで反射色は電場印加前の青色に初期化した (Picture IV, Figure 3a and spectrum IV, Figure 3c, 3d)。また電場印加の途中の反射色も記憶させることができ (Figure 3e)、かつ繰り返し書き換え可能であることが明らかとなった (Figure 4)。

本液晶材料の動作原理である ^{Ion}D の電気泳動析出を確かめるべく、飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) を利用したサンプル表面からのマススペクトルの深さプロファイルの測定を行った (Figure 5)。Figure 5a に示すように、本

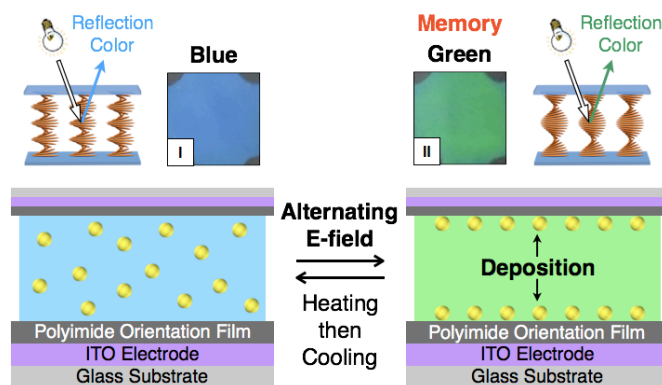


Figure 2. Schematic representation of the mechanism of the reflection color tuned by electrophoretic deposition of ^{Ion}D .

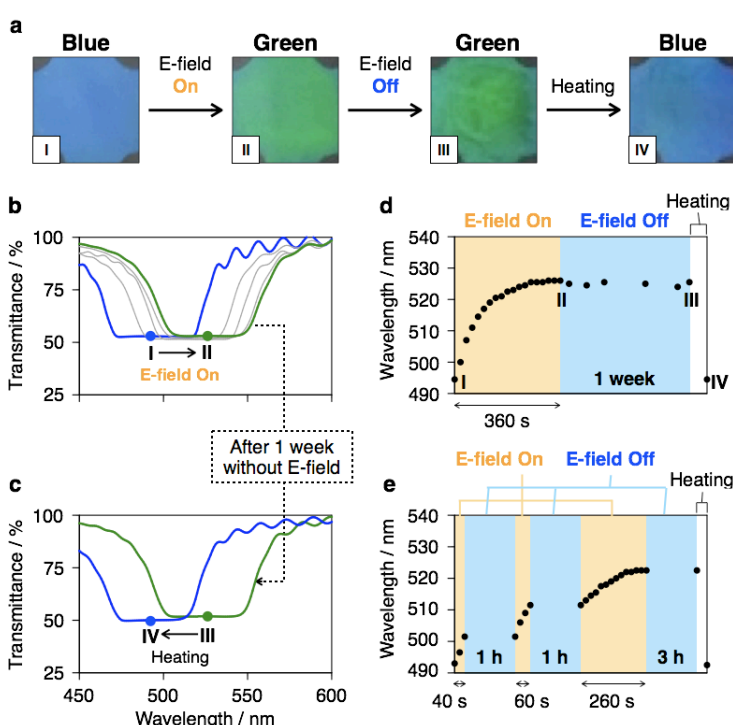


Figure 3. a) Pictures of a cholesteric LC device at $45^\circ C$. b-c) Transmittance spectra of the cholesteric LC device. d) Time-dependent transmittance spectral changes of (b-c). e) Time-dependent transmittance spectral changes in center wavelength of the reflection band upon intermittent E-field application.

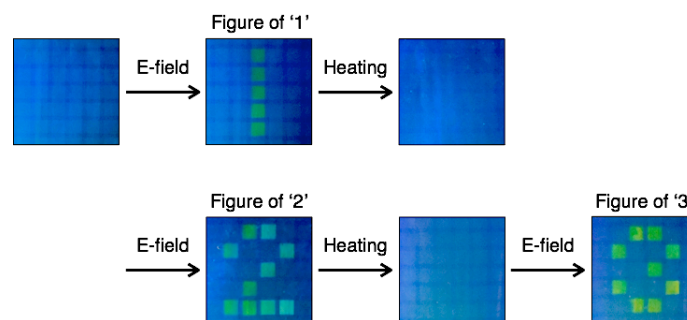


Figure 4. Repeatability of the LC material by utilizing matrix-type cell.

測定の初期は電極表面上に析出した ^{10n}D の分子イオンピークが検出され、スパッタリングにより表面から掘り進めることで、ポリイミド配向膜由来の炭素及び、ITO 由来の In_2O_3 のマススペクトルが順次検出される。電場印加前の青色の反射色を示すサンプルでは、電極表面上には ^{10n}D はほとんど検出されなかった (Figure 5b)。しかし、電場印加後の緑色の反射色を示すサンプルでは、 ^{10n}D 由来のピークが大きく検出された (Figure 5c)。また電場印加後、加熱をして青色の反射色に初期化したサンプルでは、 ^{10n}D 由来のピークはほとんど検出されなかった (Figure 5c)。このことから電場印加による ^{10n}D の電極表面上への局在化が明らかとなった。

表面観察のために、液晶サンプルが入った ITO セルを分解し、ペンタンにて表面を洗浄し走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分光法 (SEM-EDX) 及び原子間力顕微鏡 (AFM) による測定を行った。

電場印加前のサンプル表面には析出物由来のものは観察されなかったが (Figure 6a)、電場印加後の緑色に反射色に変化したサンプルでは、表面に多数の析出物が観察された (Figure 6b)。また、電場印加後に加熱をして元の青色の反射色に初期化したサンプルでは、析出物は観察されなかった (Figure 6c)。電場印加後のサンプル表面 (Figure 6d) に対し、EDX 測定にてリン元素をマッピングしたところ、リン元素は析出物上に多く存在することが判明した (Figure 6e)。リン元素は液晶材料中に ^{10n}D にしか含まれていないため、この析出物は ^{10n}D によるものであることが確かめられた。また AFM 測定にてこの析出物の高さプロファイルを測定したところ、200-600 nm 程度の高さであることが判明した。これらの解析結果より、 ^{10n}D の電気泳動析出が確かめられた。

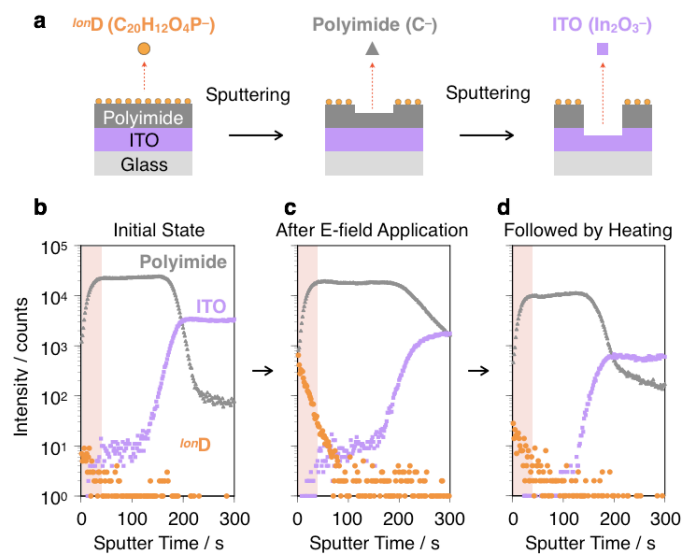


Figure 5. a) Schematic representation of the principle of TOF-SIMS depth profiling analysis. b–d) TOF-SIMS depth profiles, (b) at the initial state, (c) after the E-field application, and (d) followed by heating.

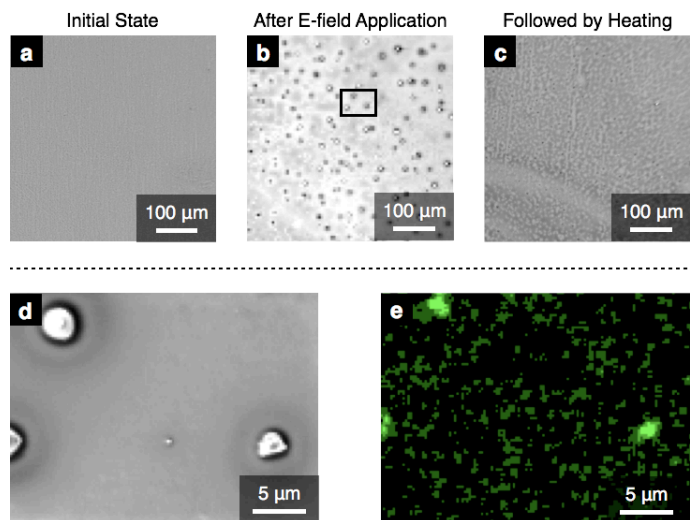


Figure 6. a–c) SEM images of the electrode surfaces (a) in the initial state, (b) after E-field application and (c) followed by heating. d) Magnified SEM image of the deposition in the black square in (b). e) SEM-EDX mapping of phosphorous in picture (d).

【3】酸化還元によりらせん誘起力を変調可能なキラルドーパントの開発^[2]

本研究では電氣的酸化によってイオン性を有し、らせん誘起力を低下させることができる酸化還元応答性キラルドーパントの開発に成功した。

¹⁰ⁿD の電気泳動析出による反射色の変調を検討している最中、電氣的に中性なキラルドーパントと比較して、イオン性のキラルドーパントのらせん誘起力が低いことが示唆された。そこで、電氣的にキラルドーパントの中性⇌イオン性の相互変換が達成できれば、電圧印加のみで可逆に反射色の変調が達成出来ると考え、酸化還元応答性をもつ新しいキラルドーパント ^{Fc}D を考案した。このキラルドーパントは、高いらせん誘起力をもつことで知られるビナフチル骨格と安定な酸化還元挙動を示す事で知られるフェロセン部位からなる分子である。フェロセン部位を一電子酸化することで中性から一価のカチオン性へと変化し、還元することで中性分子へと戻る。アセトニトリル溶液中でのサイクリックボルタメトリー測定の結果、可逆な一電子酸化還元活性が確認された。

この酸化前の ^{Fc}D を宿主液晶と混合したところ、コレステリック液晶相が発現し、らせん誘起力は $\beta = 116$ であった。ここに酸化剤を添加し、^{Fc}D を化学酸化したところ、コレステリック液晶相が同様に発現し、らせん誘起力は $\beta = 101$ であった。この結果より、キラルドーパントにイオン性を付与することで、らせん誘起力が低下することが確かめられた。

イオン性付与によるらせん誘起力の低下の推定理由として、フェロセニウム部位と宿主液晶のシアノ基とのイオン-ダイポール相互作用が考えられる。従来、ドーパントのビナフチル部位と宿主液晶分子間には π - π スタッキングが働き、それによってドーパントのキラリティが宿主液晶に伝搬し巨視的らせん構造を誘起すると考えられてきた。ドーパントが酸化されてカチオン性になることで宿主液晶中のシアノ基とイオン-ダイポール相互作用が発現し、 π - π スタッキングが阻害されることでドーパントから宿主液晶へのキラル伝搬が阻害されたと考えられる。

^{Fc}D の酸化還元に応答した反射色の制御を電圧印加にて行うため、宿主液晶、^{Fc}D、支持電解質からなる液晶混合物を調製した。これらの混合物を、ITO を蒸着した電極基板 2 枚を、スペーサーを介して貼り合わせた液晶セルに導入した。片側の ITO

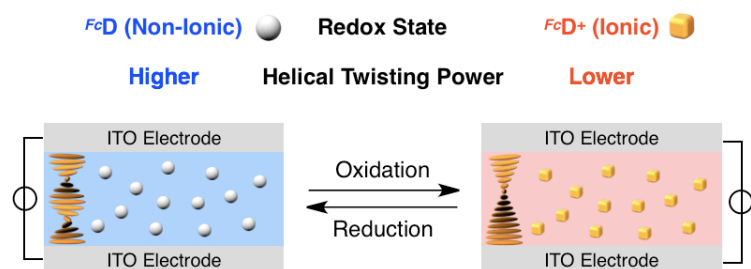


Figure 7. Schematic representation of the mechanism of the reflection color modulated by electrochemical reaction of ^{Fc}D. (left) before voltage application. (right) after voltage application.

電極基板には電気化学反応の電荷の補償材が塗布してある。電気化学反応前の本液晶系では、中性の ^{Fc}D は高いらせん誘起力を持っている (Figure 7 左)。ここで、電気化学酸化によって ^{Fc}D 中のフェロセンがイオン性のフェロセニウムカチオン (^{Fc}D⁺) になると、らせん誘起力が低下すると期待される。その結果、^{Fc}D⁺のらせん誘起力が低下し、反射色は長波長シフトする (Figure 7 右)。

電圧印加前、青色の反射色を示すサンプル (Figure 8 左) に対して、1.5 V の直流電圧を印加すると反射色は次第に長波長シフトしていき、5 秒印加の時点で緑色の反射色に変化した (Figure 8 中)。その後、電圧印加を切ると緑色の反射色は次第に短波長シフトしていき、10 秒後に青色の反

射色に初期化された (Figure 8 右)。

本液晶材料の動作原理である電気化学反応を確認するために、 Fe^cD ではなく、フェロセン部位が修飾されていないキラルドーパントを

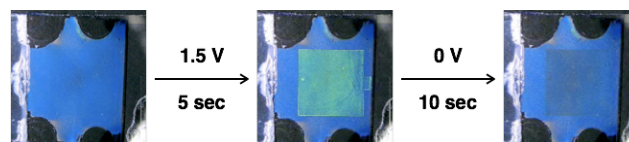


Figure 8. Pictures of a cholesteric LC device.

用いた液晶サンプル、支持電解質を添加していない液晶サンプル、電荷補償がないサンプルと、絶縁体であるポリイミド膜を塗布したITO電極を用いたサンプルの4つに対して電圧印加を行ったところ、いずれのサンプルにおいても青色の反射色は変化しなかった。

また電圧印加中の液晶セルを分解し、表面の XPS 測定を行ったところ、 Fe^{3+} 由来のピークが検出され、 Fe^{2+} との面積比から計算される存在比が、電圧印加によって変化した波長から算出される反応しうる Fe^cD の量とよい一致を示したため、本液晶材料における反射色の変調は電気化学反応によるものであると強く示唆される。

【4】 結言

本研究では電気泳動析出にて液晶中のドーパント濃度を制御可能、及び酸化還元にてらせん誘起力を変調可能な電気刺激応答性キラルドーパントの開発に成功した。これらのドーパントを用いた液晶材料は、新たなディスプレイデバイスへの応用が期待できる。

【5】 参考論文

- (1) P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford **1993**.
- (2) S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, Cambridge University Press, Cambridge, UK **1992**.
- (3) Y. Wang and Q. Li, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 1926.
- (4) Y. Huang, Y. Zhou, C. Doyle and S.-T. Wu, *Opt. Express* **2006**, *14*, 1236.
- (5) Y. Han, K. Pacheco, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer and R. P. Sijbesma, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 2961.
- (6) R. B. Meyer, *Appl. Phys. Lett.* **1968**, *12*, 281.
- (7) C. A. Bailey, V. P. Tondiglia, L. V. Natarajan, M. M. Duning, R. L. Bricker, R. L. Sutherland, T. J. White, M. F. Durstock and T.J.Bunning, *J. Appl. Phys.* **2010**, *107*, 013105.
- (8) H. Xianyu, S. Faris and G. P. Crawford, *Appl. Opt.* **2004**, *43*, 5006.
- (9) T.-H. Lin, H.-C. Jau, C.-H. Chen, Y.-J. Chen, T.-H. Wei, C.-W. Chen and A. Y.-G. Fuh, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 061122.
- (10) S. S. Choi, S. M. Morris, W. T. S. Huck and H. J. Coles, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3915.

【6】 発表論文

- [1] S. Tokunaga, Y. Itoh, Y. Yaguchi, H. Tanaka, F. Araoka, H. Takezoe and T. Aida,
Electrophoretic deposition for cholesteric liquid-crystalline devices with memory and modulation
of reflection colors, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 4077.
- [2] S. Tokunaga, Y. Itoh, F. Araoka and T. Aida,
Electrochemical modulation of Reflection color of cholesteric liquid crystals by redox responsive
chiral dopant, *to be Submitted*.