

論文の内容の要旨

論文題目 Synthesis of new ferroelectric liquid crystalline compounds
and their application for the electro-optical devices
(新規な強誘電性液晶の合成とその電気光学的応用)

氏名 平井 利弘

1. はじめに

液晶ディスプレイ (LCD) はその優れた特徴から、パソコン用コンピュータや家庭電化製品などに広く普及している。小型軽量、低電圧駆動、低消費電力といった利点が普及の原動力となっている。通常の LCD ではネマティック液晶を透明電極 (ITO 電極) 付きのガラスセルに注入し、電気的に駆動する。駆動方式としては主に (1)スタティック駆動、(2)単純マトリックス駆動、(3)アクティブマトリックス駆動が用いられている。これらの内、情報量の多いディスプレイには (2) および (3) の両マトリックス駆動法が採用されている。単純マトリックス駆動のディスプレイには STN (Super twisted nematic) 型を用いることが多い。この方式では非電界印加時に液晶分子がセル内で 200° 以上ねじれた配置をとることで、画面のコントラストを高めている。走査線数と応答時間に限界があるものの、比較的安価に製造することができる。アクティブマトリックス駆動では各画素ごとに薄膜トランジスター (TFT) などの素子を設け、主として非電界印加時に液晶分子がセル内で 90° ねじれた配置をとる TN (Twisted nematic) 型で液晶分子を駆動する。この方式では CRT に匹敵する優れた画質が得られるが、製造時の工程数が多く、半導体製造と同等の品質管理が要求されるため、コスト高になることが避けられない。

近年、新しいタイプの液晶として強誘電性液晶 (FLC) が注目されている。高速応答、双安定性 (メモリー性) などの特性を有することから、液晶ディスプレイを含めた電気光学機器への応用が期待されている。これらの特徴を利用すれば、単純マトリックス駆動法

でも高精細なディスプレイが実現可能となる。しかしながら FLC ディスプレイの製作に際しては、従来のネマティック液晶ディスプレイの製造技術をそのまま適用することはできず、より高度な制御技術、特に液晶分子の配向制御やセルギャップの制御などに高度な技術が要求される。

さらに、反強誘電性相やフェリ誘電性相の発見、反強誘電性液晶ディスプレイ試作品の発表などが相次ぎ、スマートティック液晶に関する学術上、工学上の急速な進展が見られた。しかしながら、ネマティック液晶に比べて、強誘電性液晶を含めてスマートティック液晶についての研究、開発の歴史が浅く、化学構造と物性の関連や分子間の相互作用などについて不明な点が多く存在する。新規な液晶の開発とその物性の研究はさらなる進展に向けて大変有意義と言える。

強誘電性液晶の開発に際しては、強誘電性の発現に必要な次の 3 つの条件を考慮しなければならない。即ち、(1) 化合物（または組成物）がスマートティック相、好ましくはスマートティック C(SmC) 相を示し、(2) 化合物（組成物）を構成している分子の長軸に垂直な方向に双極子モーメントを持ち、(3) 分子（または系）が不斉（キラル）である。

2. 目的

本論の主たる目的は FLC ディスプレイを含む電気光学機器に適用可能な実用的強誘電性液晶組成物を開発することにある。この目的を達成するためには多くの要求を満たさなければならない。主な要求項目は、

1. 室温を含む広い温度範囲においてキラルスマートティック C(SmC*) 相を有する。
2. 電気光学的応答が高速である。
3. 適当な傾き角を有する。（複屈折モードでは 22.5° 、ゲスト-ホストモードでは 45° ）
4. セル内での良好な液晶分子の配向のための好ましい相系列を有する。即ち、
液相(Iso) — コレスティック相(Ch) — スメティック A 相(SmA) — キラルスマートティック C 相(SmC*)
5. 同じく良好な配向の実現のために、Ch 相および SmC* 相での螺旋ピッチが長い。

このような要求を 1 つの化合物で満足させることは不可能なため、複数の化合物からなる組成物を作成して、各要求を満足すべく調和させる方法が一般的に行われている。

その場合、(1) 複数の強誘電性液晶化合物を混合して組成物を調製する方法と、(2) スマートティック C(SmC) 相をもつベース液晶組成物にキラル化合物をドーパントとして添加し、系に強誘電性を誘起する方法の 2 つのアプローチが考えられる。(2) のベース液晶組成物 + ドーパント方式の方がより広範囲な化合物を用いることが可能であるため、より実際的であり、組成物開発方法の主流となっている。この方法で有用な組成物を作り上げるための主要な課題は次の 2 つに集約できる。

1. 大きな自発分極 (Ps) を有するキラル化合物の開発
2. 分極以外のすべての要求を満たす SmC 相ベース液晶組成物の開発

大きな自発分極を有するキラル化合物は組成物に高速応答に必要な分極量を与えるための添加量が少量で済むため、大変有利となる。なぜなら、ドーパントであるキラル化合物の添加量を最小限に止めることにより、最適化された SmC 相ベース液晶組成物の諸性質を乱す可能性を最小限に抑えることができる。

3. キラル化合物の設計と合成

大きな自発分極を持つキラル化合物の設計には、極性基（双極子モーメント）と不斉炭素周辺の構造が重要である。この両者をいかに配置すれば極性基の動きを制約でき、これをより有効に配向できるかという観点から多くの研究が行われてきた。

我々のグループはカルボニル基と不斉炭素を隣接して配置する構造（図 1）が大きな自発分極の発現に有効であることを既に報告している。この化合物について種々の物性を測定して、特異な性質を見いだした。

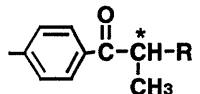


図 1. カルボニル基ー不斉炭素(アルカノイル化合物)の化学構造

また新たにフッ素またはトリフルオロメチル基が直接不斉炭素に置換した構造を設計し、それらの構造を有する種々のキラル化合物を合成してその物性を測定した。

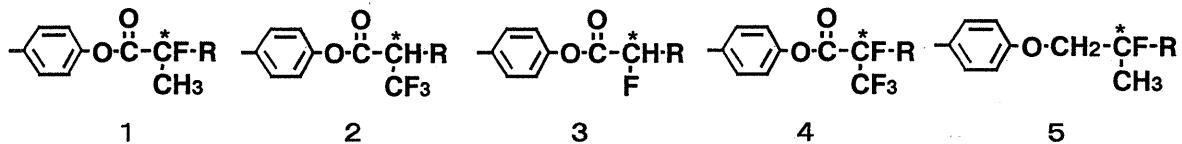


図 2. フッ化不斉炭素の化学構造

4. アルカノイル化合物の物性

アルカノイル化合物の物性を詳細に調べた結果、SmC*相の高次相が反強誘電性相(SmCA*)であることを確認した。反強誘電性相は最近（1989年）発見された新たな液晶相であり、ごく少数の化合物においてこの相の発現が知られている。いくつかのアルカノイル化合物を検討したところ、不斉炭素に結合する置換基の大きさ、即ち、分子長軸に対する横方向の嵩高さが SmCA*相の安定性に寄与しており、また、螺旋ピッチが短いことも同相の発現に関与していると考えられた。

また SmC*相での層構造を検討し、これが電界に敏感に反応して変形することを見い出した。これはシェブロン構造からうねったブックシェルフ構造への変形であり、偏光顕微鏡下ではストライプ模様の発生として観察される。SmA-SmC*相転移点付近の SmA 相での、いわゆるエレクトロクリニックの状態でも同様の現象が観察される。

5. フッ化キラル化合物の性質

種々のフッ化不斉炭素構造を持つ化合物を合成して、その物性とキラルドーパントとしての性能を測定した。2-フロロ-2-トリフロロメチルアルカノイルオキシ基（図2、構造4）は分子内で双極子モーメントがキャンセルし合い、大きな自発分極の発現に貢献しなかつたが、他の化学構造（図2、構造1～3、5）では大きな自発分極の発現に成功した。コア部分の化学構造も自発分極の大きさに多大な影響があり、ジフェニルピリミジン骨格が特に好ましい結果を与えた。コア部分の化学構造も分子間の相互作用に大きく寄与するためと考えられる。

キラルドーパントとしての性能評価では、ジフェニルピリミジン骨格と2-フロロ-2-メチルアルカノイルオキシ基（図2、構造1）を組み合わせた化合物（図3）および同コア骨格と2-フロロアルカノイルオキシ基（図2、構造3）とを組み合わせた化合物がSmC*相の安定性、応答時間の速さなどの点で優れていた。

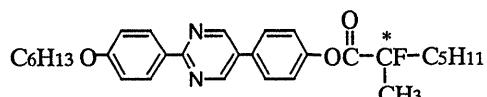


図3 2-フロロ-2-メチルアルカノイルオキシ化合物

6. 実用的FLC組成物の調製

上記の知見を基にして、フェニルピリミジン誘導体からなるSmC相ベース液晶組成物に2-フロロ-2-メチルアルカノイルオキシ化合物（図3）をキラルドーパントとして添加した数種のFLC組成物を調製して、その性能を測定した。

室温を含む広い温度範囲でSmC*相を示し、ビデオレートよりも速い高速応答、適当な傾き角、セル内での良好な配向などで特徴付けられる優れた試作品が得られた。試作品の一部についてのマルチプレックス駆動試験においては、良好なコントラストが得られ、FLCディスプレイへの適用の可能性も確認できた。

表1 FLC組成物の性能 (25°C)

組成物	相移転温度 °C					$\tau_{10-90}^{1)}$ μs	Ps ²⁾ nC/cm ²	$\theta^3)$ deg	$\Delta\epsilon^4)$	$\Delta n^5)$	
	Cry	SmC*	SmA	Ch	Iso						
FLC1	*	-9	*	72	*	82	*	27	21	24	—
FLC2	*	-11	*	64	*	74	*	81	*	55	6
FLC3	*	-9	*	62	*	72	*	80	*	100	3
									23	0.4	0.164

1) 応答時間 (E=±5 V/μm) 2) 自発分極 3) 傾き角 4) 誘電率異方性 : $\epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$ (1 kHz)

5) 屈折率異方性 : $n_{//} - n_{\perp}$