

論文の要旨

平成 26 年 2 月 17 日

氏名 澤井寛哉

論文題名 包接化合物保護ナノ粒子の創製とそれを分散した液晶表示素子の
電気光学特性に関する研究

論文要旨

金属の微細な粒子を有機物で修飾した金属ナノ粒子は、バルク金属にはない特異な機能を示すことから、次世代の高機能材料として注目を集めている。例えば、自動車排ガス浄化用触媒や燃料電池用の高機能触媒はもとより、次世代の高密度磁気記録材料やバイオ関連への応用も進められている。一方、液晶ディスプレイはテレビやコンピューターの表示に多く用いられ、今日 10 兆円産業となっている。液晶ディスプレイの最大の技術的課題は、低温における高速応答と省エネルギーである。応答速度の向上は、カラーフィルターを用いないフィールドシークエンシャル液晶ディスプレイの実現に繋がり、また、赤、緑、青のカラーフィルターを用いないため、原理的に 3 倍明るい画像が得られ、約 30% の省エネルギー化も可能となる。ナノ粒子を分散させた液晶で作製した液晶表示素子(LCD)の電気光学特性に関する研究は、「液晶分子保護金属ナノ粒子」および、「高分子保護金属ナノ粒子」について報告がある。液晶分子保護金属ナノ粒子添加液晶の研究は、4'-ペンチルビフェニル-4-カルボニトリル(5CB)で保護したパラジウムナノ粒子を液晶に添加することで、電圧-透過率(V - T)カーブが周波数変調を起こすという大変興味深い現象を報告している。しかし、この 5CB 保護パラジウムナノ粒子は、電圧保持率が低く、実用化には不向きであった。一方、高分子保護金属ナノ粒子添加液晶は、高い電圧保持率を維持するが、液晶に対する相溶性が幾分低いという課題がある。本研究では、液晶分子と高分子の間の分子量領域の化合物、特に、機能性化合物として種々用いられている包接化合物を保護剤に用い、

低分子保護ナノ粒子のもつ液晶に対する高い相溶性と、高分子保護ナノ粒子のもつ高い電圧保持率を達成する新規ナノ粒子の創製を目的とした。調製した包接化合物保護ナノ粒子を液晶に分散し、その電気光学特性を測定し、特に応答速度の向上を目標に研究をデザインした。さらに、このナノ粒子分散液晶の実用化を目指して、フィールドシーケンシャル液晶ディスプレイにおける低温高速応答の実現を最終目標とした。

第一章は、ナノ粒子、包接化合物、液晶などの本研究の背景について概観し、課題及び目的について述べた。

第二章では、大環状ポリエーテルであるクラウンエーテルを保護剤とするロジウム(CE-Rh)ナノ粒子を創製し、これを分散した液晶の電気光学特性について述べた。光還元法や、 NaBH_4 および N_2H_4 の化学的還元法を用いてナノ粒子を調製した。これまで、化学修飾したCEを保護剤に用いたナノ粒子に関する報告はあるが、未修飾のCEを用いた報告はなく、本研究は、未修飾CEを保護剤に用いたロジウムナノ粒子の最初の例である。調製したCE-Rhナノ粒子を液晶4'-ペンチルビフェニル-4-カルボニトリル(5CB)に混合後、その電気光学特性を評価した結果、 $V-T$ 特性が大幅に高電圧シフトした。これは、ロジウムイオンの一部がCEに包接されたことにより、5CB中にイオンが残ったためと思われる、CE-Rhナノ粒子分散系では、この残留金属イオンの除去が課題となった。

第三章では、金属イオンの影響を排除するため、より大きな分子を取り込むことができるカリックス[n]アレーン(C[n]A)を保護剤とし、C[n]A保護ロジウムナノ粒子の合成とその特性について検討した。C[n]Aを保護剤とする貴金属(Au, Pt, Pd, Rh)ナノ粒子を、光還元法によって合成した。これらのC[6]A保護貴金属ナノ粒子の内、C[6]A-Rhナノ粒子が最も粒径が小さく安定なものが得られた。C[6]A-Rhナノ粒子を分散した5CBで作製したLCDの $V-T$ 特性を測定した結果、CE-Rhナノ粒子分散5CBで確認されたフリッカリング現象は現れず、動作電圧はほぼ一定であった。この結果は、C[6]A-Rhナノ粒子分散液晶は、イオン等の夾雑物をほとんど含まず、かつナノ粒子自身も安定であることを示している。しかし、応答時間については効果が見られなかった。一方、C[6]A-Rhナノ粒子と C_{60} との複合化についても検討した。以前、ゲスト-ホストモード液晶ディスプレイに C_{60} を分散することで、LCDのコントラスト比の改善が報告された。一方、CA

は、 C_{60} を強く包接することが報告されている。本研究では、C[6]A-Rh ナノ粒子と C_{60} との包接複合体を添加した LCD のコントラスト比について検討したところ、印加電圧 4.0 V における、5CB のコントラスト比 8308 に対し、 $C_{60}/C[6]A-Rh$ 複合体の添加でコントラスト比 14440 (5CB の 1.7 倍) となり、コントラスト比が向上した。液晶の電気光学特性を向上させるには、Bulk 効果と Surface 効果があるとされているが、このコントラスト比の向上は、Surface 効果の影響が大きいのではないかと考えられる。この成果を踏まえ、2013 年に特許出願を行った。

第四章では、保護剤にククリピツリル (CB) を用いた系について述べた。CB は、他の包接化合物に比べて溶媒に溶けにくく加工性に欠けることから、応用に関する研究はあまり報告されていないが、CB が水酸化ナトリウム水溶液に溶解可能であることを見出した。水酸化ナトリウム水溶液濃度が 0.8 M で調製した際に、平均長さ 4290 nm、平均直径 153 nm の CB-Ag ナノワイヤーが形成されるという大変興味深い現象を確認した。また、金および白金、パラジウムなどでもナノワイヤーの形成が確認できた。Au ナノワイヤーを混合した 5CB では、駆動電圧が低減する結果が得られた。ナノワイヤー未添加の 5CB の弾性定数 K_{33} が 8.37 pN に対し、Au ナノワイヤーの添加により 7.86 pN に減少した。この駆動電圧の低減は、弾性定数の低下に由来することが明らかになった。1 最近の主流である高輝度、ハイコントラストおよび高解像度の画面 (最高で 108 インチ) LCD は、多大な電力 (500 W ~ 2 kW) を消費する。CB-Au ナノワイヤーを添加させることによる閾値電圧の低減は、省電力 LCD 開発の端緒となることが期待される。

第五章では、液晶分子と包接錯体を形成できるシクロデキストリン (CyD) を用い CyD 保護酸化物ナノ粒子の合成とその応用について述べた。マイクロ波と超音波を併用照射する新たな方法により調製したシクロデキストリン保護シリカ ($CyD-SiO_2$) ナノ粒子を 5CB に分散し、TN-LCD の応答時間について検討した結果、特に βCyD を保護剤に用いた際に最も応答時間が短くなった。これはビフェニル骨格からなる 5CB 分子を βCyD が強く包接したためと考えられ。ナノ粒子と液晶間の相互作用が重要であることが明らかとなった。一方、 $\beta CyD-SiO_2$ ナノ粒子は 2 ヶ月後に応答時間が長くなり、長期安定性に疑問が残った。これに対して、CyD をエピクロロヒドリンで架橋した重合体 (分子量 5000 ~ 6000 程度のオリゴマー) を保護剤として用いた $P\gamma CyD-ZrO_2$ ナノ粒子が 6 ヶ月間液晶中に安定分散して

いることを、凍結レプリカ法を用いて確認した。調製した P γ CyD-ZrO₂ ナノ粒子を実用液晶 NTN-01 に分散し、応答時間を測定した結果、0 °Cにおける、 τ_{off} がナノ粒子無分散液晶で 9.8 ms、ナノ粒子分散液晶で 8.5 ms と 12.7%の高速化が達成された。P γ CyD-ZrO₂ ナノ粒子分散液晶の物性について評価を行った結果、回転粘性係数 γ_1 が著しく低下することが判明した。この液晶物性値の変化は、ナノ粒子の存在により液晶の配列が乱れ、分子配向度が下がることに起因すると考えられる。また、P γ CyD-ZrO₂ ナノ粒子を分散した FSC-LCD 試作機の作成に成功し正常に動作した。ナノ粒子の添加により、応答時間が短縮したことで、実用化への期待が大きくなった。

(別紙 2)

論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 澤井 寛哉

本論文は、「包接化合物保護ナノ粒子の創製とそれを分散した液晶表示素子の電気光学特性に関する研究」と題し、全六章よりなっている。

第一章は、「序論」であり、ナノ粒子の合成方法、保護剤、応用、液晶表示素子および包接化合物などの研究の背景について概観し、課題及び目的について述べている。

第二章では、「クラウンエーテル保護ロジウムナノ粒子の調製とそれを分散した液晶表示素子の電気光学特性」と題し、大環状ポリエーテルであるクラウンエーテルを保護剤とするロジウム(CE-Rh)ナノ粒子を創製し、これを分散した液晶の電気光学特性について述べている。光還元法や、 NaBH_4 および N_2H_4 の化学的還元法を用いてナノ粒子を調製している。これまで、化学修飾した CE を保護剤に用いたナノ粒子に関する報告はあるが、未修飾の CE を用いた報告はなく、本研究は、未修飾 CE を保護剤に用いたロジウムナノ粒子創製の最初の報告である。CE-Rh ナノ粒子を液晶 4'-ペンチルビフェニル-4-カルボニトリル(5CB)に混合後、その電気光学特性を評価した結果、電圧-透過率($I-V$)特性が大幅に高電圧シフトした。これは、ロジウムイオンの一部が CE に包接されたことにより、5CB 中にイオンが残ったためとしており、CE-Rh ナノ粒子分散系では、この残留金属イオンの除去が課題と結論している。

第三章では、「カリックスアレーン保護ナノ粒子の創製とそれを分散した液晶表示素子の電気光学特性」と題し、残留金属イオンの影響を排除し、より大きな分子を取り込むことができるカリックス[n]アレーン(C[n]A)を保護剤とした C[n]A 保護ロジウムナノ粒子の合成とその特性について検討している。C[n]A を保護剤とする貴金属(Au, Pt, Pd, Rh)ナノ粒子を、光還元法によって合成しており、これらの C[n]A 保護貴金属ナノ粒子の内、C[6]A-Rh ナノ粒子が最も粒径が小さく安定であった。C[6]A-Rh ナノ粒子を添加した 5CB の $I-V$ 特性を測定した結果、CE-Rh ナノ粒子分散 5CB で確認された高電圧シフトやフリッカリング現象は観測されなかった。この結果より、C[6]A-Rh ナノ粒子添加液晶は残留イオンをほとんど含まないと結論している。しかし、応答時間については、ナノ粒子添加の効果が見られなかった。一方、 C_{60} を添加したゲスト-ホストモード LCD ではコントラスト比が改善すると報告されているため、C[6]A-Rh ナノ粒子と C_{60} との複合化について検討している。 C_{60} を強く包接した C[6]A-Rh ナノ粒子を添加した LCD のコントラスト比は 14440 と、5CB の 8308 に対し 1.7 倍となり、大幅なコントラスト比向上に成功した。液晶の電気光学特性を向上させるには、Bulk 効果と Surface 効果があるとされているが、このコントラスト比の向上は、Surface 効果の影響が大きいと結論している。この成果を踏まえ、2013 年に特許出願を行っている。

第四章では、「ククルビツリル保護ナノワイヤーの創製とそれを分散した液晶表示素子の電気光学特性」と題し、保護剤にククリビツリル(CB)を用いた系について述べている。CB は溶媒に溶け

にくく加工性に欠けることから、応用に関する報告は少ないが、CB が水酸化ナトリウム水溶液に溶解可能であり、CB 保護銀ナノ粒子の合成が可能であることを見出している。また、0.8 M 水酸化ナトリウム水溶液を用いて金属イオンを還元した際に、平均長さ 4290 nm、平均直径 153 nm の CB-Ag ナノワイヤーが形成されるという大変興味深い現象を確認している。また、Au および Pt、Pd においてもナノワイヤーの調製に成功している。Au ナノワイヤーを添加した 5CB では、駆動電圧が低減するという結果を得ている。ナノワイヤー未添加の 5CB の弾性定数 k_{33} は 8.37 pN であるのに対して、Au ナノワイヤーを添加することにより 7.86 pN に減少していることを見出し、駆動電圧の低減が弾性定数の低下に由来することを明らかにしている。最近の主流である高輝度、ハイコントラストおよび高解像度の画面(最高で 108 インチ)LCD は、多大な電力(500 W ~ 2 kW)を消費するが、CB-Au ナノワイヤーを添加することによる駆動電圧の低減は、省電力 LCD 開発の端緒となることが期待される。

第五章では、「シクロデキストリン保護ナノ粒子の創製とそれを分散した液晶表示素子の電気光学特性及び実用化へ向けての展開」と題し、シクロデキストリン (CyD) を用い CyD 保護酸化ナノ粒子の合成とその応用について述べている。マイクロ波と超音波を併用照射する新たに開発した合成方法により調製したシクロデキストリン保護シリカ (CyD-SiO₂) ナノ粒子を 5CB に分散し、TN-LCD の応答時間について検討した結果、特にβCyD を保護剤に用いた際に最も応答時間が短くなったとしている。これはビフェニル骨格からなる 5CB 分子をβCyD が強く包接したためと考えられ、包接剤保護ナノ粒子と液晶間の相互作用が重要であることを明らかにしている。一方、βCyD-SiO₂ ナノ粒子は2ヵ月後に応答時間が長くなり、長期安定性に課題が残った。これに対して、CyD をエピクロロヒドリンで架橋した重合体(分子量 5000~6000 程度のオリゴマー)を保護剤として用いた PγCyD-ZrO₂ ナノ粒子が、6 ヶ月間液晶中に安定分散していることを凍結レプリカ法を用いて確認している。調製した PγCyD-ZrO₂ ナノ粒子を実用液晶 NTN-01 に分散し、応答時間を測定した結果、0 °C における τ_{off} がナノ粒子無分散液晶で 9.8 ms、ナノ粒子分散液晶で 8.5 ms と 13% の高速化を達成している。PγCyD-ZrO₂ ナノ粒子分散液晶の物性について評価を行った結果、回転粘性係数 γ_1 が著しく低下していることが判明した。これは、ナノ粒子により液晶の配列が乱れ、分子配向度が下がることに起因するとしている。また、PγCyD-ZrO₂ ナノ粒子を分散したフィールドシーケンシャル液晶ディスプレイ試作機の作成に成功し、正常に動作することを確認している。ナノ粒子の添加により応答時間が短縮したことで、実用化への期待が高まったとしている。

第六章は、「総括」で、本研究で得られた成果をまとめている。

以上のように、論文提出者は、新規な包接化合物保護ナノ粒子を合成し、その機能を液晶の電気光学特性として評価して、多くの興味深い知見を得ている。本論文の成果は、ナノ機能材料化学の分野の発展に寄与することが大いと評価される。これらの研究成果は、国内外の学会で発表されると共に、学術論文、*Chemistry Letters* および *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* の 2 報にそれぞれ共著報告として公表されているが、本研究は、論文提出者が主体となって試料合成、測定、解析を行ったものであり、本論文に対する論文提出者の寄与は十分であると認められる。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値があるものと認められる。