

平成 25 年度 博士 (工学) 論文

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

Synthesis and Electro-Optic Properties of Novel  
Liquid Crystal Materials Doped with Inclusion  
Compound-Protected Nanoparticles

山口東京理科大学大学院

基礎工学研究科基礎工学専攻

橋本研究室 (白石研究室)

E111701

SAWAI, Hiroya

澤井 寛哉

## 目次

### 第1章 序論

1.1	ナノ粒子	
1.1.1	ナノ粒子の概要	2
1.1.2	ナノ粒子の合成方法	2
1.1.3	ナノ粒子を分散するための保護能	4
1.1.4	ナノ粒子の応用	6
1.2	液晶表示素子	
1.2.1	液晶	6
1.2.2	液晶表示素子	7
1.2.3	フィールドシーケンシャル(FSC)方式液晶表示素子	11
1.2.4	液晶を分散媒とするナノ粒子	12
1.2.5	液晶分子保護パラジウムナノ粒子を分散した液晶表示素子の特性に及ぼす効果	13
1.2.6	高分子保護パラジウムナノ粒子を分散した液晶表示素子の特性に及ぼす効果	14
1.3	包接化合物	
1.3.1	包接化合物の概要	15
1.3.2	クラウンエーテル	16
1.3.3	カリックスアレーン	16
1.3.4	ククルビツリル	17
1.3.5	シクロデキストリン	17
1.4	研究目的	19
1.5	参考文献	20

### 第2章 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

2.1	緒言	24
2.2	実験方法	

2.2.1	試薬	26
2.2.2	CE 保護ロジウムナノ粒子の調製	26
2.2.3	CE 保護ロジウムナノ粒子のキャラクタリゼーション	26
2.2.4	ナノ粒子を分散した液晶表示素子の電気光学特性	27
2.3	結果と考察	
2.3.1	CE 保護ロジウムナノ粒子の調製と キャラクタリゼーション	27
2.3.2	CE 保護ロジウムナノ粒子を分散した 5CB の電気光学特性	30
2.3.3	CE 保護ロジウムナノ粒子を分散した 5CB の応答時間	32
2.4	まとめ	34
2.5	参考文献	35

### 第 3 章 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

3.1	緒言	37
3.2	実験方法	
3.2.1	試薬	39
3.2.2	C[n]A 保護貴金属ナノ粒子および C <sub>60</sub> /C[6]A-Rh 複合体の調製	39
3.2.3	C[n]A 保護ロジウムナノ粒子のキャラクタリゼーション	40
3.2.4	ナノ粒子を分散した液晶表示素子の電気光学特性	40
3.3	結果と考察	
3.3.1	C[n]A 保護ロジウムナノ粒子の調製と キャラクタリゼーション	41
3.3.2	C[6]A 保護貴金属ナノ粒子の調製と キャラクタリゼーション	45
3.3.3	C[6]A 保護ロジウムナノ粒子を分散した 5CB の電気光学特性	49
3.3.4	C[6]A 保護ロジウムナノ粒子を分散した 5CB の応答時間	51

3.3.5	C[6]A 保護ロジウムナノ粒子と C <sub>60</sub> との複合化と コントラスト比	53
3.4	まとめ	57
3.5	参考文献	58

#### 第 4 章 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

4.1	緒言	60
4.2	実験方法	
4.2.1	試薬	62
4.2.2	CB 保護銀ナノ粒子の調製	62
4.2.3	CB 保護銀ナノ粒子のキャラクタリゼーション	62
4.2.4	ナノ粒子を分散した液晶表示素子の電気光学特性と 物性特性	63
4.3	結果と考察	
4.3.1	CB 保護銀ナノ粒子の調製とキャラクタリゼーション	63
4.3.2	CB 保護銀ナノ粒子を分散した 5CB の応答時間	65
4.3.3	CB 保護銀ナノワイヤーの合成とこれを分散した 5CB の応答時間	66
4.3.4	CB 保護金ナノワイヤーの安定化	72
4.3.5	CB 保護金ナノワイヤーを分散した 5CB の電気光学特性	73
4.4	まとめ	75
4.5	参考文献	76

#### 第 5 章 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

5.1	緒言	78
5.2	実験方法	
5.2.1	試薬	81
5.2.2	ナノ粒子の調製	81
5.2.3	ナノ粒子のキャラクタリゼーション	81

5.2.4	ナノ粒子を分散した液晶表示素子の電気光学特性と物性測定	82
5.3	結果と考察	
5.3.1	CyD-SiO <sub>2</sub> ナノ粒子の調製及びキャラクタリゼーション	82
5.3.2	CyD-SiO <sub>2</sub> ナノ粒子を分散した液晶 5CB の応答時間	85
5.3.3	CyD-SiO <sub>2</sub> ナノ粒子を分散した液晶の長期安定性	88
5.3.4	PyCyD 保護酸化物ナノ粒子の調製	90
5.3.5	PyCyD 保護 ZrO <sub>2</sub> ナノ粒子の液晶中での分散性と長期分散性	95
5.3.6	PyCyD 保護 ZrO <sub>2</sub> ナノ粒子を分散した実用液晶 NTN-01 の応答時間	98
5.3.7	実用液晶 NTN-01 に対する PyCyD 保護 ZrO <sub>2</sub> ナノ粒子のメカニズム	99
5.3.8	PyCyD-ZrO <sub>2</sub> ナノ粒子分散 LCD の実用化へ向けての展開	104
5.4	まとめ	106
5.5	参考文献	108
<b>第6章 総括</b>		<b>109</b>
1.	印刷発表	
1.1	主論文を構成する論文	115
1.2	参考論文	115
2.	特許	116
3.	学会発表	
2.1	国際学会における発表	116
2.2	国内学会・シンポジウム等における発表	117
謝辞		119

# 第一章

## 序 論

## 1.1 ナノ粒子

### 1.1.1 ナノ粒子の概要

溶液中で金属イオンを還元すると、通常は金属単体の沈殿が生成する。これは、金属が疎液性であるので、還元によって生じた金属原子が容易に巨大粒子にまで凝集してしまうためである。しかし、金属と相互作用することのできる親液性の安定化剤または保護剤の存在下で還元を行うと、金属ナノ粒子の安定な分散液を調製することができる<sup>1)-5)</sup>。保護剤として、様々なものが利用可能で、高分子や低分子の配位子、イオン種、固体担体等がある。金属ナノ粒子を保護して液相中に安定に分散させる働きを持つ保護剤は保護コロイドまたは保護高分子と呼ばれ、このようにして得られる金属ナノ粒子の分散液は、常温で数ヶ月から永いものでは数十年の間安定である<sup>5)</sup>。保護コロイドはミクロ的には金属ナノ粒子に対してバルクの液相とは異なった場を提供している。この保護コロイドを変化させることは、保護コロイドと金属ナノ粒子との相互作用のみならず、金属ナノ粒子のミクロな周辺環境をも変化させることを意味し、さらに保護コロイドを介した金属ナノ粒子と外部との相互作用を制御できる。保護コロイドの金属ナノ粒子に対するこのような性質を利用すれば金属ナノ粒子にさらに高い機能性を付与することが可能となる。

### 1.1.2 ナノ粒子の合成法

金属ナノ粒子の合成法は、金属ナノ粒子自身の調製法と金属ナノ粒子と高分子ハイブリッドの2つの観点から分類できる<sup>6)</sup>。金属ナノ粒子の調製法は、物理的方法と化学的方法に大別される。具体的方法は数多く開発されているが、物理的には機械的粉碎や加熱蒸発、化学的には分解か還元である。表 1-1 にまとめて示す。化学的方法による高分子・金属ナノ粒子の合成のプロセスは図 1-1 のように示すことができる。金属粒子の大きさや形状の制御にはこのプロセスに各段階、特に成長段階での反応制御が必要となる。金属ナノ粒子の大きさや形状の制御には色々な因子が関与し、この制御に関わる因子を以下に挙げる<sup>7)</sup>。

方法	具体例
物理的方法	粉碎法：高速回転ミル、ジェット粉碎で機械的に粉碎。 蒸発法：抵抗加熱、プラズマジェット加熱、電子ビーム加熱などにより真空中ガス中で蒸発。レーザーアブレーションで気中または液中に分散。
化学的方法	分解法：真空中、または不活性ガス中で熱分解(MOCVD、高分子錯体焼成法)、または光分解。 還元法：水素ガス、アルコールなどの還元剤を用いて金属塩を気相または液相で還元。

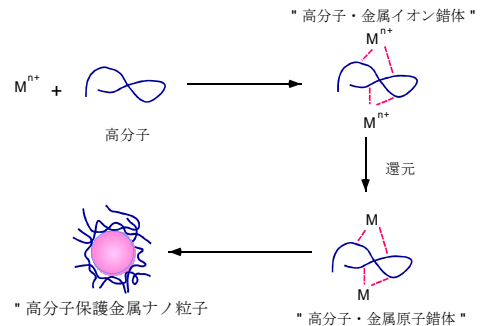


図1-1 ナノ粒子の生成過程

- 1) 原料—金属イオンの価数が 0 の場合は還元ではなく分解で、金属原子またはエレメンタリー金属クラスターを作ることができる。金属イオンの場合も価数、および対イオンまたは配位子によって還元電位が異なるため、還元条件も異なる。
- 2) 溶媒—水あるいは有機溶媒により、金属イオンの周りの環境が異なるので、還元条件が異なる。また、保護剤や還元剤の溶解性や反応性も溶媒の種類に依る。溶媒によって粘度、沸点、反応性、金属イオンに対する配位能なども大きく異なる。
- 3) 還元剤—金属イオンの還元にはクエン酸、アスコルビン酸、ヒドラジン、水素、アルコール、水素化ホウ素ナトリウムなどの還元剤を用いるか、熱や光のエネルギー、すなわち  $\gamma$ -線、X-線、紫外線、可視光線、赤外線、マイクロ波電波(電気)、超音波などの電磁波エネルギーを用いる方法がある。一般に温和な条件で還元するほうが粒径も揃えやすい。種子粒子を作るときと、粒子を成長させるときで異なる還元剤を用いることも行われている。還元剤が同時に溶媒であったり、保護剤であったりする場合もあるが、逆に還元剤あるいは還元後の副生成物が金属粒子の生成を妨げる場合もある。系を比較的汚さない還元は、 $\gamma$ 線や光などの物理的的刺激を用いるものである。還元剤を用いる系で還元後の副生成物が比較的系に悪い影響を及ぼさない還元剤は、水素分子やアルコール、ヒドラジンなどである。



4) 反応条件—反応温度、時間、各種試薬の濃度、pH の条件などが粒子の大きさや形状の制御に大きく関与してくる。粒子成長の段階では、反応時間が長くなれば長くなるほど大きく成長する。濃度が異なれば、種子生成や粒子成長の様子が異なる。pH が異なれば酸化還元電位が変化する。

5) 分離・精製—分離・精製法として用いられるのは、遠心分離、再沈殿、濾過、洗浄、クロマトグラフ、電気泳動など多種にわたっている。粒子の大きさ保護剤の種類、除こうとする不純物の種類によって用いる方法も変化する。

金属ナノ粒子を保護剤とハイブリッド化させる方法も大きく2つに分けられる。金属ナノ粒子を作ってから保護剤と混ぜて安定化させる方法(後安定化法)と、金属ナノ粒子合成系に保護剤を共存させておいてナノ粒子化と同時に安定化させる方法(同時安定化法)である。同時安定化法のほうが安定化は完全である。例えば、蒸発法で金属ナノ粒子を合成し凝集した後で保護剤と混ぜても凝集をほどこいて分散させることは困難である。保護剤を混ぜた流動オイル上に金属を真空蒸着させると、より分散性の良い金属ナノ粒子の分散液が得られる。

### 1.1.3 ナノ粒子を分散するための保護能

一般に、液相中に分散した微粒子すなわち金属ナノ粒子は電荷を持つ。この電荷は、液相中の反対符号のイオンを引き付けて、粒子表面に拡散電気二重層を形成する。Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) 理論によれば<sup>8,9)</sup>、金属ナノ粒子の分散安定性は、二つの粒子の拡散電気二重層間の静電的反発力と粒子間の London-van der Waals 分散力とのバランスによる。しかし、静電的斥力が有効に働くのはイオン強度が低い水溶液中のみであり、イオン強度が高くなると、存在するイオンのために静電的な遮蔽を受けて拡散電気二重層が圧縮され、粒子間の反発力が急速に減少して粒子の凝集が生じる。一方、非イオン性高分子が吸着した粒子系の安定分散については、立体的安定化の概念が導入される。立体安定化は全ての溶媒中で有効であり、水中でもイオン強度の影響を受けにくい。立体的安定化の有効な発現に必要な条件は、保護コロイドが粒

子表面から脱離しないこと、および保護コロイドの一部がなるべく永く溶媒中に広がっていることである。

高分子溶液を固体表面に接触させると、高分子は固体表面に強く吸着することが知られている。高分子の濃度が極めて低い領域でも吸着は速やかに進行し、高分子の吸着等温線は鋭い立ち上がり

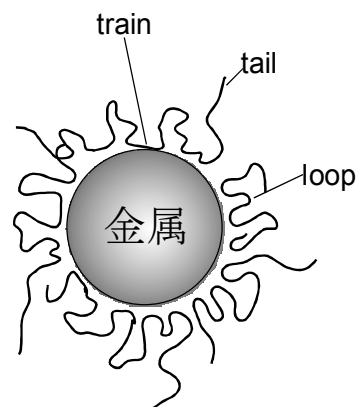


図1-2 高分子保護ナノ粒子の模式図

を示す。高分子の吸着力が強いのは、1分子あたりの吸着点が多いためである。したがって、分子量が高い高分子ほど強く吸着する。さらに吸着した高分子1分子を脱着させるためには、分子内の多くの吸着セグメントで同時に脱着がおこる必要があるが、これは確率的に極めて起こりにくいため、高分子の吸着はほとんど不可逆的と考えられている。保護高分子として働いている非イオン性高分子の固体表面への吸着状態は図1-2のようであり<sup>10)</sup>、固体表面に接しているセグメントである train、train と train にはさまれて溶媒中に広がっている loop、および train から溶媒中に伸びている末端部分である tail から成り立っていると考えられている。非イオン性高分子の固体表面への吸着力は、van der Waals 力や疎水性結合が主であると考えられているが、ポリ(N-ビニル-2-ピロリドン)で保護したパラジウムナノ粒子では、赤外吸収スペクトルのカルボニル伸縮振動ピークのシフトから保護高分子中のピロリドン環のカルボニル基が金属表面へ配位していることが報告されている<sup>11)</sup>。

保護コロイドがナノ粒子を保護する能力、つまり保護能の尺度は、金数や保護価という形で表される。前者は10 mlの赤色の金ナノ粒子溶液が10%塩化ナトリウム水溶液1 mlを加えたときに凝集を防ぐことができる保護コロイドの量をmgで表したもので、その値が小さいほど保護能は大きい。後者は1%塩化ナトリウム水溶液の添加に対し、1 gの保護高分子で保護される金ナノ粒子のg数で、数値が大きいほど保護能が大きいことを意味する。例えば、ゼラチン、ポ

リ (*N*-ビニル-2-ピロリドン) (PVP)、ポリビニルアルコールおよびポリアクリルアミドの保護価は、それぞれ 90、50、5 および 1.3 である<sup>12)</sup>。

#### 1.1.4 ナノ粒子の応用

機能性ナノ粒子は<sup>13-16)</sup>、ナノテクを支える材料として、多くの研究対象になっているが、ここではその代表例を示す。

- 1) 高機能触媒—二種の金属でできるナノ粒子が、元の一つの金属のものより高活性となる例が、近年報告されている。二元金属ナノ粒子は、二種の金属配置により様々な構造がある。このうちコア/シェル構造二元金属ナノ粒子は、対称性も良く、内核の金属の電子的な影響が外殻金属の電子状態を変化させ、高活性化が可能である。このように構造制御したナノ粒子は、自動車排ガス浄化用の環境触媒や燃料電池用の高機能触媒として実用化が期待されている。
- 2) 高密度磁気記録材料—5 nm の大きさのナノ磁石 1 個で一つの記録ができれば、角砂糖 1 個の中に国会図書館の全情報を入れることが可能となる。IBM の Sun らは、FePt ナノ粒子を長鎖アルキル基で保護した FePt 二元金属ナノ粒子合成し、熱処理しての高密度記録のための素材とすることを提案している。現在、高温での後処理無しに磁性を出せるような研究が進行中である。
- 3) バイオセンシング—バイオセンシングとしては、金ナノ粒子が赤いプラズモン吸収をもつことを利用して、医療用の診断薬などが開発されている。ポリペプチド酵素などの生体高分子保護金ナノ粒子の保護剤部分が相補的相互作用することにより目標物質を認識して、金ナノ粒子どうしを一定の距離以下にひきつけると、赤いプラズモン吸収が青に変化して目標物質の存在を示す。

## 1.2 液晶表示素子

### 1.2.1 液晶

液晶研究の歴史は、1888 年にオーストリアの植物学者 Reinitzer が植物から抽出した安息香酸コレステリルが、145 °C と 179 °C の 2 つの融点を持つことを

発見したことに端を発する。この化合物は室温では白色の固体であるが、加熱していくと白濁した粘性のある流体になった後、透明な液体に変化することを報告した<sup>17)</sup>。Reinitzer は、この化合物の詳細な特性の検討をドイツの物理学者 Lehmann に託した。Lehmann は加温しながら観察が可能な偏光顕微鏡を用いて研究を行い、不透明な中間の流体状態が複屈折を示す事を発見した。この複屈折は結晶が異方性を持つことにより発現するものであり、Lehmann は液体と結晶の中間状態、「流れる結晶」とであると結論付けた<sup>18)</sup>。これが後に「液晶(Liquid Crystal)」と呼ばれることとなる。

### 1.2.2 液晶表示素子

液晶をディスプレイに応用する研究を進めたのは、1963年に米国の RCA 社デビット・サーフ研究所で液晶に電圧を印加するとその光の透過率が変化することの発見である。同社は1968年に液晶を用いた表示装置を発表した<sup>19)</sup>。これが、液晶ディスプレイ(Liquid Crystal Display : LCD)の始まりである。1960年代末から1970年代初頭にかけて、動的散乱モード、ゲスト-ホストモード<sup>20)</sup>、ねじれネマティック(TN)モード<sup>21)</sup>など、この後の液晶表示素子の基礎となる方式が次々と発表された。液晶は、その化合物の安定性に難があったため、表示素子としての安定性や寿命に問題があったが、この液晶ディスプレイを商用として用いたのが日本のシャープであり、1973年に電卓の表示素子として応用した。

1976年により安定な分子構造で後の液晶材料の基礎となったシアノビフェニル液晶(図1-3)が英国ハル大学の George William Gray によって合成された<sup>22)</sup>。

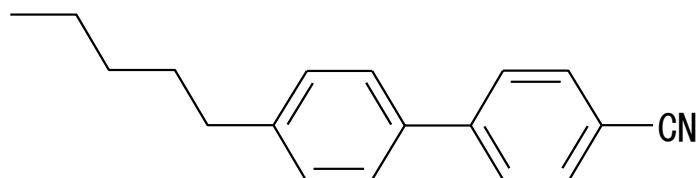


図 1-3 4'-ペンチルビフェニル-4-カルボニトリル(5CB)の構造式

この4'-ペンチルビフェニル-4-カルボニトリル(5CB)は、室温でネマティック相を示し、かつ安定で、可視光領域で透明であるなど、液晶表示素子に必要な特性を備えていた。この化合物が報告されて以後、複数の芳香環やシクロヘキサン環を持った液晶分子が数多く合成され、さまざまな特性を持った液晶が報告されるようになった。これらの中から実用的な液晶表示素子に適した安定性と特性を兼ね備えた分子が見いだされ、LCDの開発が進んだ。現在、身の回りの様々なところで液晶表示素子が用いられているが、その多くにネマティック液晶が用いられている。図1-4に液晶表示素子の構造を示す。2枚のガラス基板に透明電極と配向膜をつけ、その隙間に液晶を封入した形となっている。液晶表示素子は、電極間の電圧印加の有無で液晶分子の向きを変え、白表示と黒表示の切り替えを行う。電極としては透明電極が必要であり、一般にインジウムとスズの酸化物であるITO(Indium Tin Oxide)が用いられている。配向膜はポリイミドなどで形成され、液晶分子の配向を制御するものである。液晶分子は、配向膜のない2枚のガラスの間に封入しただけでは配向しないため、電圧を印加しても液晶分子の配向が制御できず、液晶表示素子としての白黒表示を行うことができない。そのため、ポリイミドなどをガラス基板に塗布した後、ラビング処理と呼ばれる布で擦る処理を行い、配向方向を制御している。ねじれネマティック液晶表示素子と呼ばれる動作モードでは、二枚のガラス基板で、配向膜のラビング方向が90°ずれており、液晶分子はねじれながら配向している。

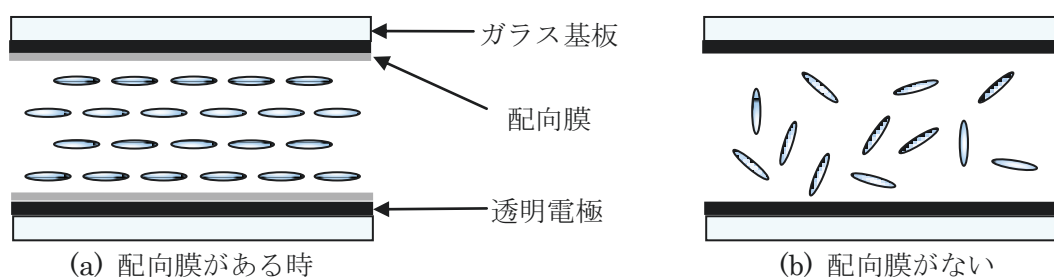


図1-4 液晶表示素子の模式図

本論文の研究では、ねじれネマティック液晶表示素子 (TN-LCD) を用いたため、この最も基本的な液晶表示素子である TN-LCD の電場下での光学的挙動(電気光学特性)について説明する。TN-LCD には、偏光板 2 枚の偏光方向が  $90^\circ$  ずれたクロスニコルのノーマリーホワイト、偏光方向の差が  $0^\circ$  の平行ニコルのノーマリーブラックがある。本論文では、ディスプレイに多く用いられ、本研究でも用いたノーマリーホワイトについて説明する。ノーマリーホワイトでは、偏光板を光が透過しないクロスニコルの状態になっている。図 1-5 に示すように、この偏光板の間に  $90^\circ$  ねじれた液晶をはさむと、電圧の ON、OFF によって黒表示、白表示の切り替えを行うことができる。この電圧に対する透過率の変化をグラフで表したものが電圧－光透過率相関図 (Voltage - Transmittance カーブ、 $V$ - $T$  カーブ) である。液晶分子が応答し始める電圧を閾値電圧 ( $V_{th}$ ) とよぶ。

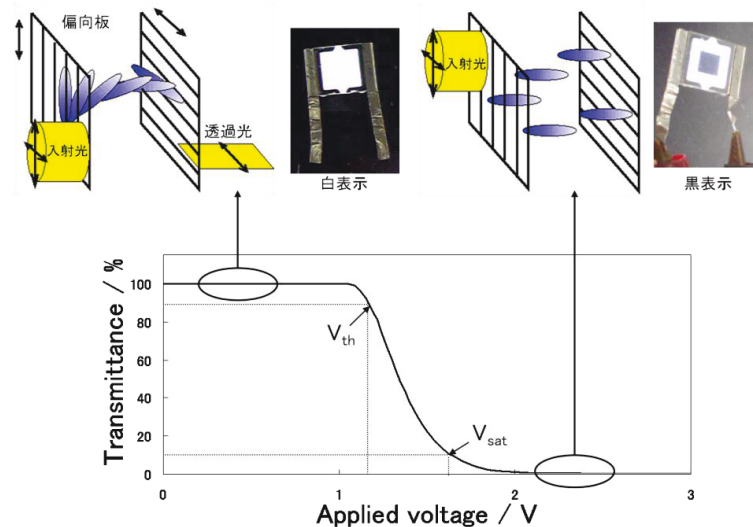


図 1-5 TN-LCD の動作原理および  $V$ - $T$ カーブ

この白表示と黒表示の切り替えが起こるのは、次のような機構である。図 1-6 のように液晶分子に電場を加えると誘電率に従って分極が誘起される。この分極によって液晶分子を回転させるトルクが発生し、電場の向きに誘電率なるべく大きくなるように向きを変えるため、液晶分子がねじれて配向していたものが垂直方向に立つ。これによって、白表示だったものが黒表示に変化する。

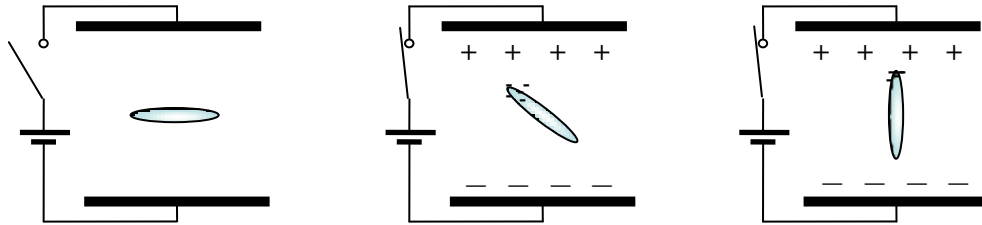


図 1-6 電圧をかけたときの液晶分子の動作

TN-LCD には誘電率異方性 $\Delta\epsilon$ が正の液晶が用いられる。TN-LCD の閾値電圧  $V_{th}$  は式 1 のように $\Delta\epsilon$ と弾性定数  $K_{eff}$  で表すことができる<sup>23)</sup>。ここで、弾性定数  $K_{eff}$  は、式 2 で定義され、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率である。この式から、液晶の弾性定数  $K$  が低下する、また誘電率異方性 $\Delta\epsilon$ が上昇すると閾値電圧は低下することがわかる。

$$V_{th} = \pi(K_{eff} / \epsilon_0 \Delta\epsilon)^{1/2} \quad (1)$$

$$K_{eff} = K_{11} - 0.5K_{22} + 0.25K_{33} \quad (2)$$

液晶表示素子の応答時間は、次のように定義される。電圧 OFF 状態で白表示のノーマリーホワイトセルの場合、

- ①  $\tau_{dr}$  : 電圧 OFF から ON の印加波形に切り替えたポイントから透過率が 90%に変化するまで立ち上がりの遅れ時間
- ②  $\tau_r$  : 透過率が 90%から 10%まで変化する立ち上がり時間
- ③  $\tau_{on}$  :  $\tau_{dr}$  と  $\tau_r$  の合計
- ④  $\tau_{df}$  : ON 波形から OFF に切り替えてから透過率 10%に至るまでの遅れ時間
- ⑤  $\tau_f$  : 透過率が 10%から 90%まで変化する立ち下がり時間
- ⑥  $\tau_{off}$  :  $\tau_{df}$  と  $\tau_f$  の合計

によって定義される。(図 1-7)

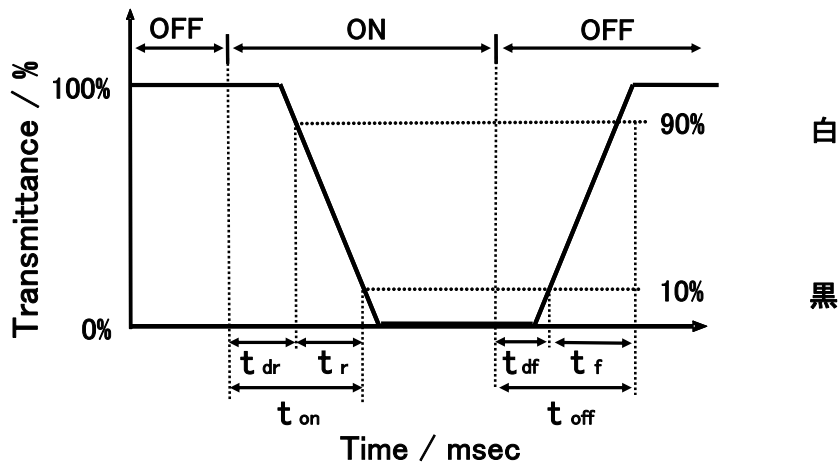


図 1-7 LCD の光透過率の変化と応答時間の定義

TN-LCD の電気光学特性の応答時間  $\tau_{on}$ 、 $\tau_{off}$  は次の式 (3)、(4) で表すことができる。

$$\tau_{on} = \gamma_1 d^2 / \varepsilon_0 \Delta \varepsilon (V_{on}^2 - V_{th}^2) \quad (3)$$

$$\tau_{off} = \gamma_1 d^2 / \pi^2 K \quad (4)$$

ここで、 $d$  はセルギャップ、 $V_{on}$  は駆動するための印加電圧である。この式から応答時間を短くするには、セルギャップ  $d$  を薄くする、印加電圧  $V_{on}$  を上げる、回転粘性率  $\gamma_1$  を小さくする、誘電率異方性  $\Delta \varepsilon$  を大きくすることが考えられる。液晶表示素子では、使用時に温度が下がると応答時間は長くなる問題を生じる。これは、回転粘性率  $\gamma_1$  が温度低下に伴って大きくなるためである。

### 1.2.3 フィールドシーケンシャル(FSC)方式液晶表示素子

市販のカラー液晶ディスプレイは、赤、緑、青のカラーフィルターにより、フルカラー表示している。(例えば赤+青+緑=白、赤+緑=黄(青の部分は使用しない))。しかし、この方式ではそれぞれの3原色フィルターを通過する光のみが利用され、それ以外の光は利用されない。すなわちバックライトの 2/3 は捨てられる。小林らが見出したフィールドシーケンシャル (FSC) 方式は、カラーフィルターの画素の代わりに、赤、緑、青の3原色の光を画面ごとに同



期させて切り替えることによってフルカラー表示する方式である。この方式はカラーフィルター方式に比べ、原理的には3倍明るい画像を得ることができる。しかし、画面を素早く切り替える方式のため、色割れが起こる可能性があり、その解決のため高速応答液晶が要求されている。最大の技術的課題は、液晶の低温時の応答速度の向上である。

#### 1.2.4 液晶を分散媒とするナノ粒子

最近、液晶を分散媒とするコロイド分散系の研究が盛んに行われている。液晶は、等方的な溶媒と異なり、①異方的な配向が存在する、②系を連続体としてみなすことができる、③ひずみに対して復元力を持つといった特徴がある。そのため、液晶を分散媒とするコロイドでは、通常のコロイドでも見られる現象や、粒子の特性、液晶の特性以外の特有の現象が観察される。例えば、Poulinらはネマティック液晶と水のエマルジョンで、液晶分子が連続体として水の粒子と粒子の間を繋ぐことで粒子間に力がかかり、粒子が直鎖状に配列することを報告している<sup>24)</sup>。一方、山本らはエマルジョンの水粒子が液晶分子をアンカリングすることによって、水粒子間を結ぶように配向し、短距離ではネマティック相として配向しているが、巨視的には等方的になる Short Order Nematic 相が観察されることを報告している<sup>25)</sup>。

一般にナノ粒子を液晶中に分散させた場合に予想される液晶分子の配向は、本来液晶分子が示す分子配向の他に、液晶分子がナノ粒子にアンカリングされナノ粒子を囲む配向や、そのナノ粒子に起因する配向した液晶分子同士が相互作用し、粒子を連結するような方向に配列する液晶分子の配向、また配向の変化が歪みとして表れている部分などが考えられている。よって、液晶を分散媒とするコロイド分散系は、液晶の新規な秩序を創製することができ、これまでの概念で得られなかった新機能を付与する可能性を秘めている。

### 1.2.5 液晶分子保護パラジウムナノ粒子を分散した液晶表示素子の特性に及ぼす効果

10年ほど前に、液晶分子保護パラジウムナノ粒子を分散したゲスト-ホストモード液晶について、白石らは報告した<sup>26)</sup>。ゲスト-ホストモード液晶は、歴史が古く、液晶中に二色性色素を溶かし、母体すなわち、ホスト液晶の電界によるフレデリクス転移に伴って、ゲストである色素の配向を電界により制御し、媒質の光透過量を制御する方式である。カラーフィルターや偏光板を使わず明るいカラー表示を実現できることから期待されている。しかし、ゲスト-ホストモード液晶には、応答が遅い、コントラストが甘いといった課題が残されている。そこで、4'-ペンチルビフェニル-4-カルボニトリル (5CB, 誘電率異方性( $\Delta\epsilon$ )が正)で安定化したパラジウムナノ粒子を合成した。調製した5CB保護パラジウムナノ粒子を液晶(メルクジャパン(株)ZLI2806;  $\Delta\epsilon$ が負の液晶)に添加した結果、このパラジウムナノ粒子は、液晶によく分散した。パラジウムナノ粒子の0.1 wt%添加で、コントラスト比が増加することが分かった。印加電圧が閾値電圧( $V_{th}$ )より小さい場合、垂直配向セル中でホスト液晶および二色性色素は垂直方向に配列している。これに対し、パラジウムナノ粒子の保護剤である5CB分子は、その $\Delta\epsilon$ が正であり、ホスト液晶の符号と正負が逆になるため、主として水平方向に配向しているものと思われる。印加電圧が $V_{th}$ より大きい場合、ホスト液晶および二色性色素は水平方向に配列し、反対に5CB-Pdナノ粒子は垂直方向に配向する。パラジウムナノ粒子をホスト液晶に混合すると、液晶の配向構造の流動性が増し、その結果、それまで完全に配列していなかった二色性色素も液晶の配向に伴ってより完全に配列するようになることができる。このような状態では、色素による光の吸収がより効率的となり、コントラストが向上したと報告している。

一方、ねじれネマティック液晶表示素子(TN-LCD)に関しては、液晶分子で

保護したパラジウムナノ粒子を添加した液晶よりなる LCD では、LCD の動作電圧がナノ粒子添加により変化することが報告されている<sup>27)</sup>。パラジウムナノ粒子の代わりに、同様に 5CB で保護した銀ナノ粒子を添加した場合、動作電圧の変化幅が広がった<sup>28)</sup>。さらに、銀-パラジウム二元合金ナノ粒子は、ナノ粒子の熱安定性の向上や、組成比を変化させることによる特性の制御などが可能であることも報告されている<sup>29)</sup>。

#### 1.2.6 高分子保護パラジウムナノ粒子を分散した液晶表示素子の特性に及ぼす効果

高分子で保護安定化したナノ粒子を液晶媒体中に分散した系では、以下のような報告がある<sup>30)</sup>。5CB を分散媒に用い、これにポリ (*N*-ビニル-2-ピロリドン) (PVP) を 1 wt% 加えた液晶混合物、および PVP で保護した Pd ナノ粒子を PVP が 1 wt%、パラジウムが 2 wt% になるように加えた液晶混合物を用意した。これらを、示差走査熱量分析 (DSC) 分析を行った結果、各サンプルについて、結晶 - ネマティック相転移温度、ネマティック - 等方相転移温度には差は見られなかった。しかし、結晶 - ネマティック相転移での発熱量が、5CB のみと比較して、5CB に PVP を加えたものでは約 30%、5CB に PVP 保護 Pd ナノ粒子を加えたものでは約 68% 減少した。これは、PVP や、PVP 保護 Pd ナノ粒子が分散することで、5CB の結晶相とネマティック相の熱エネルギー的な差を小さくしていることを意味しており、結晶相での 5CB の分子配向度が低下しているためと考えることができる。言い換えると PVP 保護パラジウムナノ粒子を分散すると、5CB の結晶相がよりネマティック相に、熱力学的に近づいているともいえ、ナノ粒子を分散することで低温での液晶の特性変化を小さくする可能性があることを示唆している。しかし、高分子保護金属ナノ粒子添加液晶の研究は、液晶に対する相溶性が幾分低い課題がある。

## 1.3 包接化合物

### 1.3.1 包接化合物の概要

包接化合物とは、他の分子を取り込む性質を有する化合物のことである。包接化合物（ホスト分子）がゲスト分子を取り込むには両者の間で引力が働かなければならない。具体的には次のような引力が働く<sup>31)</sup>。

- a) イオン結合：正負両イオン間のクーロン引力。
- b) イオン - 双極子相互作用：分極構造をもつ分子とイオン間のクーロン引力。
- c) 水素結合
- d) 電荷移動相互作用：ホスト分子とゲスト分子の間で電子のやりとりがあり、その結果生じたイオン間の引力。
- e) 配位結合：非共有電子対と空軌道のあいだにできる共有結合。
- f) ファンデルワールス力：分子上を電子雲が漂うことによって一時的に引き起こされる、極性構造にもたらされるクーロン引力。

ホスト分子とゲスト分子の間には、以下のような相性が存在する。

- a) 接触部位：ホスト、ゲスト両者の接触部分がどのようになっているかは包接の生成に大きな影響をもつ。具体的には接触部分の原子の種類、接触点の数、その配置、また電荷を帯びているかどうかなどである。
- b) 形態：包接現象における分子の形は、ホスト、ゲストどちらについても本質的な問題である。ホストにとってはゲストを収容する空間の直径、体積、形、さらには環が1個か、それともビシクロ体で複環構造になっているかなど影響する要素は多い。同様に、ゲストにとっても、その形、置換基の位置と大きさなど影響する要素は多い。
- c) 置換基：置換基の選択によって、ホスト分子の極性構造を操作できる。さらにはホスト空孔の厚み、あるいは剛直さや双極能も調整できる。ゲストに関しても同様である。

以下には、本論文で用いたクラウンエーテル(CE)、カリックスアレーン(CA)、ククルビツリル(CB)、シクロデキストリン(CD)について簡単に説明する(図1-8)。

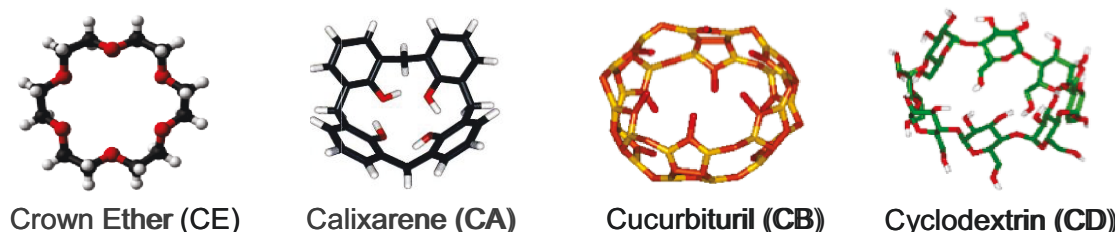


図1-8 包接化合物の構造

### 1.3.2 クラウンエーテル

クラウンエーテルは最初に合成された包接化合物であり、複数のエーテル中心をもつ環状エーテルの総称である。その分子の形状が酸素原子の宝石を頂いた王冠のような構造をしていることからクラウンエーテルという名がつけられた。

名前で“クラウン”の前後に付く数字は、それぞれエーテル環を構成する総原子数と酸素原子数を表す。たとえば 12-クラウン-4 は炭素原子数と酸素原子数を合わせた総原子数 12、すなわち十二員環でエーテル中心酸素が 4 個あることを示す。数字が大きくなればエーテル環が大きくなる。すなわちゲスト分子を取り込む空孔が大きくなることになる。

### 1.3.3 カリックスアレーン

カリックスアレーンはフェノール誘導体をメタ位でつないだ構造、要するにメタシクロファンの誘導体である。カリックスアレーンという名は、その立体構造が酒杯に似ているので、ギリシャ語の酒杯(Calix Crater)と芳香族化合物のアレーン(Arene)をとってカリックスアレーンと名付けたられたものである。その特徴は二重包接性にあり、フェノール部分骨格の酸素原子側で金属イオンを包接し、反対のベンゼン環側で有機化合物を包接する。これは、有機化合物

を押え込んでおいて、その特定部位に特定金属イオンを配達できることを意味する。他のホスト化合物にはない、カリックスアレーン特有の性質である。

#### 1.3.4 ククルビツリル

ククルビツリルは、グリコウリルと呼ばれる単位が数個のメチレン単位を介して環状につながったもので、全体として上下の底が抜けた樽状の構造をとる。カボチャの形にも似ているため、その学名 cucurbitaceae から名前を取っている。ククルビツリルは、親水性および疎水性のキャビティの存在によって、多様な化合物に対して捕集能力を有していることが知られている。しかし、シクロデキストリンとは異なり、ククルビツリルはキャビティ入口にカルボニル基があるため、電荷-極性相互作用、極性-極性相互作用または水素結合によって、極性の大きい化合物を捕集できる。従って、ククルビツリルは、気体化合物、脂肪族化合物、および芳香族化合物のような有機化合物、殺虫剤、除草剤、アミノ酸、イオン性化合物、金属イオン、または有機金属イオンのような多種の化合物に対して捕集能力を有する。しかし、ククルビツリルを溶解させる溶媒がほとんどなく、ククルビツリルに置換基がないために、その用途がきわめて制限的である。

#### 1.3.5 シクロデキストリン

シクロデキストリン(CyD)は、グルコース単位が $\alpha$ -1,4結合して形成される環状のオリゴ糖である。グルコース単位数が6、7および8個のものをそれぞれ、 $\alpha$ -、 $\beta$ -、および $\gamma$ -CyDと呼ぶ。環状の上縁部に二級水酸基が、また、下縁部に一級水酸基が並び、二級水酸基側の直径が一級水酸基側の直径より少し大きい。CyDには親水性の水酸基が多くあるが、それらはCyDの上縁部と下縁部に並んでおり、このため分子全体としては親水性が高く、水に溶けやすい。ところがCyDの空洞部には親水性の基は存在せず、ジエチルエーテル程度の疎水的空間を形成している。この空間に種々の分子やイオンが入りこみ多様な分子間

力が作用することによって保持され、包接錯体を形成する。これまでに、CyD がエステル加水分解、アミド加水分解、脱炭酸などの結合開裂反応において、基質特異的な触媒作用を示すことが明らかにされている<sup>32,33)</sup>。CyD を触媒とする反応は、上述の結合開裂反応に限られていたが、近年、CyD を有機合成の触媒として用いる試みがなされ、CyD が優れた選択的合成触媒であることが次第に明らかになってきた<sup>34)</sup>。白石、平井らは、シクロデキストリンをナノ反応場として用いることで、芳香族ジカルボン酸の選択的合成反応に有効であることを報告した<sup>35-41)</sup>。これまで、シクロデキストリンをナノ粒子の保護剤に用いた例が報告されているが、その数はまだわずかであり<sup>42,43)</sup>、液晶材料として応用した研究は皆無である。

## 1.4 研究目的

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。そこにおける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ケンシャル液晶ディスプレイの実現に繋がる。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 LCD の電気光学特性に関する研究は、1.2 節で述べたように、「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では、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と、 $I-T$ カーブが周波数変調を起こすという、大変興味深い現象が報告されている<sup>44-45)</sup>。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の研究は、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課題がある。そこで、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として、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。



## 1.5 参考文献

- 1) G. Schmid: Clusters and Colloids: from Theory to Applications, VCH: Weinheim, (1994).
- 2) N. Toshima and T. Yonezawa, *New J. Chem.*, 22, 1179 (1998).
- 3) S. Pang, T. Kondo, and T. Kawai, *Chem. Mater.*, 17, 3636 (2005).
- 4) N. Toshima and Y. Shiraishi: *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, A. T. Hubbard, Ed. Marcel Dekker, New York 879 (2002).
- 5) T. Teranishi and N. Toshima: *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticles Surfaces*, A. Wieckowski, E. R. Savinova, and C. G. Vayenas Eds. Marcel Dekker, New York 379 (2002).
- 6) 戸嶋直樹, 金子正夫, 関根光雄, *高分子錯体*, pp.14-47, 共立出版 (1990).
- 7) N. Toshima, *Material Stage*, 3 (11), 1 (2004).
- 8) B. V. Derjaguin and L. Landau, *Acta Physicochim. USSR*, 14, 633 (1941).
- 9) E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek, *Theory of Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam (1948).
- 10) T. F. Tadros, *Polymer Colloids*, R. Buscall ed al. Eds., Elsevier, Essex 107 (1985).
- 11) H. Hirai, H. Chawanya and N. Toshima, *React. Polym.*, 3, 127 (1985).
- 12) H. Thiele and H. S. von Lavern, *J. Colloid Sci.*, 20, 679 (1965).
- 13) N. Toshima, *Macromol. Symposia*, 235(1), 1 (2006).
- 14) D. Kaneko, H. Shouji, T. Kawai and K. Kon-no, *Langmuir*, 16, 4086 (2000).
- 15) Y. Shiraishi and N. Toshima, *J. Mol. Catal. A*, 141, 187 (1999).
- 16) 白石幸英, 平川和貴, 戸嶋直樹, *高分子論文集*, 57, 346 (2000).
- 17) F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.*, 9, 421(1888).
- 18) O. Lehmann, "Flussige Kristalle" (Engelmann, Leipzig) (1904), *Z. physical. Chem.*,

- 4, 462 (1889).
- 19) G. H. Heilmair, L. A. Zanoni and L. A. Barton, *Appl. Phys. Lett.*, **13**, 46 (1968).
- 20) G. H. Heilmair and L. A. Zanoni, *Appl. Phys. Lett.* **13**, 91 (1968).
- 21) M. Schadt and W. Helfrich, *Appl. Phys. Lett.*, **18**, 127 (1971).
- 22) G. W. Gray, K. J. Harrison and J. A. Nash, *Electron, Lett.*, **9**, 130 (1973).
- 23) 苗村省平 著“はじめての液晶ディスプレイ技術” (株)工業調査会, (2004).
- 24) P. Poulin, *et al.*, *Science*, **275**, 1770 (1997).
- 25) J. Yamamoto *et al.*, *Nature*, **409**, 321 (2001).
- 26) 白石幸英, 佐野滋宣, 馬場淳, 小林駿介, 戸嶋直樹, *高分子論文集*, **59**, 753 (2002).
- 27) Y. Shiraishi, K. Maeda, H. Yoshikawa, J. Xu, N. Toshima, and S. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 2845 (2002).
- 28) T. Miyama, J. Thisayukta, H. Shiraki, Y. Sakai, Y. Shiraishi, N. Toshima, and S. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 2580 (2004).
- 29) N. Nishida, Y. Shiraishi, S. Kobayashi, and N. Toshima, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 20284 (2008).
- 30) N. Nishida, S. Ohta, Y. Shiraishi, S. Kobayashi, N. Toshima, *Proceeding of the 15th International Display Workshops*, 489 (2008).
- 31) 齋藤勝裕, *超分子化学の基礎*, pp.146–150, 化学同人 (2001).
- 32) 平井英史, *化学と教育*, **38**, 158 (1990).
- 33) M. L. Bender and M. Komiyama, “*Cyclodextrin Chemistry*,” Springer-Verlag Berlin (1978).
- 34) 小宮山真, 平井英史, *有機合成化学*, **44**, 49 (1986).
- 35) H. Hirai, Y. Shiraishi, and K. Saito, *Macromol. Rapid Commun.*, **16**, 31 (1995).

- 36) H. Hirai, Y. Shiraishi, and H. Shirai, *Macromol. Rapid Commun.*, **16**, 697 (1995).
- 37) Y. Shiraishi, S. Kojima, H. Tomita, H. Ohsuka, T. Kawamura, N. Toshima, and H. Hirai, *Polym. J.*, **28**(7), 619(1996).
- 38) Y. Shiraishi, H. Tomita, K. Fujiki, and H. Hirai, *React. Funct. Polym.*, **36**, 99 (1998).
- 39) Y. Shiraishi, H. Mihori, H. Shirai, T. Kawamura, N. Toshima, and H. Hirai, *J. Mol. Catal. A*, **139**, 149 (1999).
- 40) Y. Shiraishi, S. Tashiro, and N. Toshima, *Chem. Lett.*, 828-829 (2000).
- 41) H. Hirai and Y. Shiraishi, *React. Funct. Polym.*, **67**, 1115 (2007).
- 42) M. Komiyama and H. Hirai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 2833 (1983).
- 43) H. Sakurai, T. Hirao, Y. Negishi, H. Tsunakawa, and T. Tsukuda, *Trans. MRS-J*, **27**, 185 (2002).
- 44) H. Shiraki, S. Kundu, Y. Sakai, T. Masumi, Y. Shiraishi, N. Toshima, S. Kobayashi, *Jpn. J Appl. Phys.*, **43**(8A), 5425-5429 (2004).
- 45) S. Kobayashi, T. Miyama, N. Nishida, Y. Sakai, H. Shiraki, Y. Shiraishi, N. Toshima, *J. Display Technol.*, **2**, 121 (2006).

## 第二章

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

## 2.1 緒言

ナノ粒子を分散させた液晶で作製した 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」について報告されている<sup>1,2)</sup>。液晶分子保護金属ナノ粒子添加液晶の研究では、4'-ペンチルビフェニル-4-カルボニトリル(5CB)で保護した Pd ナノ粒子を液晶に添加することで、 $I-V$  カーブが周波数変調を起こすという興味深い現象が報告されている。しかし、この 5CB 保護 Pd ナノ粒子添加液晶は、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を添加した液晶は高い電圧保持率を維持するものの、液晶に対する相溶性が幾分低くなるという課題があった。そこで、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、新規ナノ粒子の調製を行った。

本章では、古くから包接化合物として知られるクラウンエーテルを保護剤に用いたナノ粒子について述べた。クラウンエーテルは、大環状ポリエーテルであり、カチオンを取り込み、包接錯体を形成する特異な性質が知られている(図 2-1)。環の大きさによって取り込むカチオンの大きさが違い、例えば、15-クラウン-5 は  $\text{Na}^+$  と、18-クラウン-6 は  $\text{K}^+$  との包接錯体が有名である。クラウンエーテルの液晶への応用としては、15-クラウン-5 を液晶に添加することで、表示特性を劣化させる  $\text{Na}^+$  を無害化し、装置の長期的な信頼性を得ることができるとの報告がある<sup>3)</sup>。環の員数が異なる 18-クラウン-6、24-クラウン-8 などのクラウンエーテルを用いても、酸素原子数が 5 個のクラウンエーテルに比べて  $\text{Na}^+$  に対する親和性は低下するが、同様な効果が得られるとのことである。そこで、まずクラウンエーテルの中でも代表的な 18-クラウン-6 (CE) をナノ粒子の保護剤として用い、CE 保護ナノ粒子を創製し、それを分散した液晶表示素子の電気光学特性について検討した。ナノ粒子については、以前ロジウムナノ粒子分散液晶の電気光学特性を予備的に報告している<sup>4)</sup>、まずロジウムを用いた。

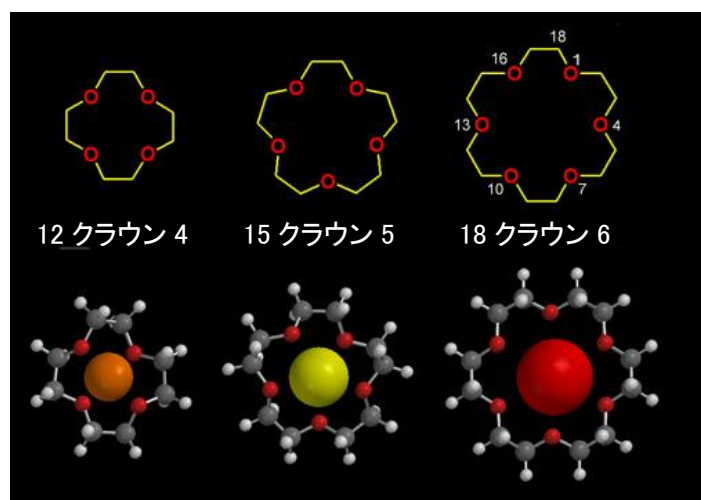


図 2-1 代表的なクラウンエーテルの分子モデル  
 (下図は  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  イオンを取り込んだ際のモデル)

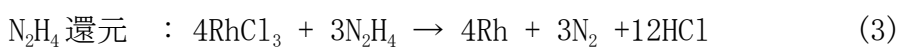
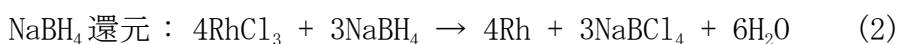
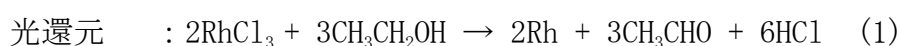
## 2.2 実験方法

### 2.2.1 試薬

塩化ロジウム(Ⅲ)和光純薬工業(株)、4'-ペンチルビフェニル-4-カルボニトリル(5CB)(東京化成工業)、18-クラウン-6-エーテル(CE)(和光純薬工業(株))、エタノール(和光純薬工業(株))、および水素化ホウ素ナトリウム(和光純薬工業(株))は購入したものをそのまま用いた。

### 2.2.2 CE 保護ロジウムナノ粒子の調製

100 mL 石英製シュリンク管に、CE 0.0262 g (0.1 mmol) と、エタノール 15 mL を入れて攪拌し、CE を溶解させた。次に、この溶液に塩化ロジウム(Ⅲ) 0.0052 g (0.02 mmol) とイオン交換水 15 mL を加え、反応器の空気部分を窒素置換して還元雰囲気とした。磁気攪拌機を用いて十分に攪拌した後、500 W 超高压水銀灯にて3時間紫外線照射し、CE保護ロジウム(CE-Rh)ナノ粒子分散液を得た。光還元法に代えて、水素化ホウ素ナトリウム(NaBH<sub>4</sub>)および、ヒドラジン(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)による化学的還元法によっても CE-Rh ナノ粒子分散液を得た。このときの化学反応式を式(1)～(3)に示す。



CE-Rh ナノ粒子分散液中の溶媒をロータリーエバポレーターにて減圧留去し、真空乾燥機にて一晩真空乾燥を行い、CE-Rh ナノ粒子の粉末を得た。

### 2.2.3 CE 保護ロジウムナノ粒子のキャラクタリゼーション

還元前の塩化ロジウム(Ⅲ)溶液および還元後のナノ粒子分散液を、光路長 1 cm の石英セル中に入れ、(株)島津製作所製 UV-2500PC 紫外可視吸光光度計を用

い、紫外・可視吸収スペクトルを測定した。得られた CE 保護ロジウム(ナノ粒子分散液をカーボン支持銅メッシュ上にキャストし、一昼夜真空乾燥したものを、日本電子(株)JEM1230 透過型電子顕微鏡(TEM)により、加速電圧 80 kV、10 万倍で観察し、写真を撮影した。得られた電子顕微鏡写真から、それぞれ 200 個の粒子の粒子径を求め、これらの平均粒子径を算出した。

## 2.2.4 ナノ粒子を分散した液晶表示素子の電気光学特性<sup>5)</sup>

CE-Rh ナノ粒子を 5CB に金属 Rh の重量が 0.075 wt%になるように加えた後、40 °Cで一晩加熱攪拌し、CE-Rh ナノ粒子分散 5CB を得た。

作製した液晶セルの交流電圧を印加したときの透過率の変化( $V$ - $T$  特性)と応答時間を、LCD-5200(大塚電子)を用いて 25 °Cで測定した。交流電圧は 0~5 V、100 Hz を基準とした。応答時間測定時の印加電圧は透過率 10%のときの電圧、すなわち飽和電圧  $V_{\text{sat}}$  とした。無分散およびナノ粒子分散液晶についてそれぞれ 5 枚のセルを測定し、測定結果は平均値±標準偏差として示した。

## 2.3 結果と考察

### 2.3.1 CE 保護ロジウムナノ粒子の調製とキャラクタリゼーション

光還元法および化学的還元法により得られた CE-Rh ナノ粒子及び塩化ロジウム(III)水溶液について、UV-Vis 吸収スペクトルを測定した(図 2-2)。図 2-2 より、塩化ロジウム(III)水溶液では 380 nm と 480 nm に小さな吸収のピークがみられた。光還元法により調製した CE-Rh ナノ粒子分散液では、Ligand to Metal Charge Transfer (LMCT) 遷移の 450 nm 付近に Rh<sup>3+</sup>由来の吸収ピークが観察された。一方、化学的還元法により調製した CE-Rh ナノ粒子分散液ではこれらのピークは確認されず、滑らかな右肩下がりの曲線となった。これより、光還元法で調製したナノ粒子は、化学的還元法で調製した場合よりも還元が不十分であることが示唆された。一方、保護剤を用いないで塩化ロジウム(III)を還元した場合は金属ロジウムが凝集して直ちに沈殿するが、調製した CE-Rh ナノ粒子分



散液では沈殿は見られなかった。よって、CE は、ナノ粒子の保護剤として作用していることが示された。

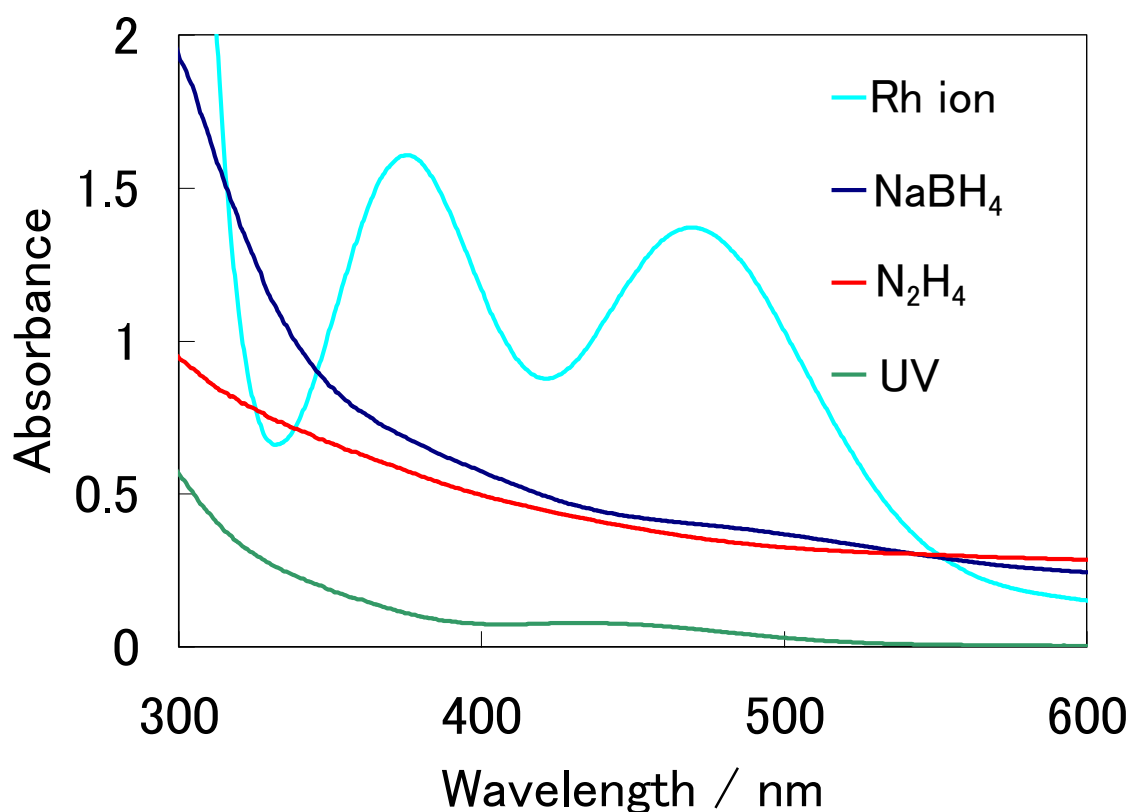


図 2-2 CE-Rh ナノ粒子の UV-Vis 吸収スペクトル

Rh ion: 塩化ロジウム(Ⅲ)水溶液

NaBH<sub>4</sub> : NaBH<sub>4</sub>還元で調製した CE-Rh ナノ粒子分散液

N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> : N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>還元で調製した CE-Rh ナノ粒子分散液

UV : 光還元で調製した CE-Rh ナノ粒子分散液

各 CE-Rh ナノ粒子における、透過型電子顕微鏡写真と粒子径分布を図 2-3 に示す。NaBH<sub>4</sub>で還元した CE-Rh ナノ粒子の平均粒子径は 6.5 nm、標準偏差が 2.5 nm に対し、N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>で還元した還元 CE-Rh ナノ粒子の平均粒子径は 6.2 nm、標準偏差が 1.7 nm でほぼ同サイズの粒子が得られた。ナノ粒子の保護剤にクラウンエーテルを使用する研究は、CE を化学修飾した金または銀ナノ粒子について報告されているが<sup>6,7)</sup>、未修飾のクラウンエーテルを用いた報告はなく、本研究が未修飾クラウンエーテルを保護剤に用いたナノ粒子の初めての例である。未修飾のクラウンエーテルを保護剤にしたナノ粒子に関する報告がないのは、クラウンエーテルがナノ粒子を安定化する力、即ち保護能が極めて弱いためである。

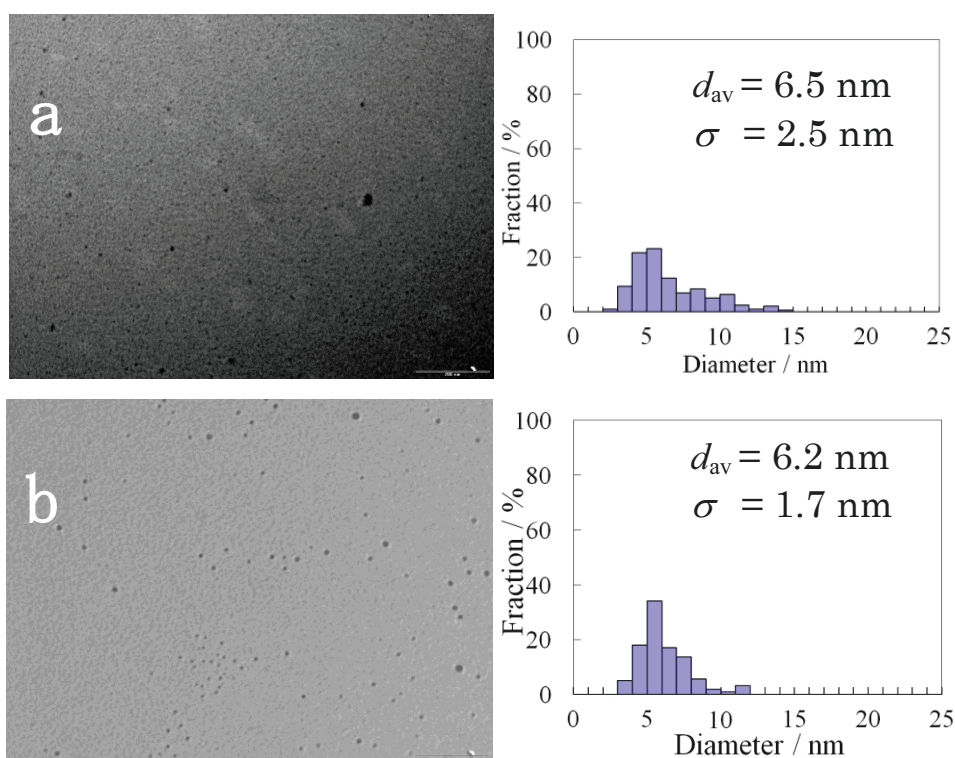


図 2-3 CE-Rh ナノ粒子の TEM 写真および粒径分布

a) NaBH<sub>4</sub>還元, b) N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>還元

### 2.3.2 CE 保護ロジウムナノ粒子を分散した 5CB の電気光学特性

化学的還元法により調製した CE-Rh ナノ粒子を 5CB に分散させ、ねじれネマティック液晶表示素子 (TN-LCD) を作製し、電気光学特性を調べた。図 2-4 に 25 °C、100 Hz で測定した CE-Rh ナノ粒子分散 TN-LCD の電圧-透過率曲線 ( $V$ - $T$  カーブ) を示す。この結果、CE-Rh ナノ粒子を分散した場合に無分散 5CB に比べて、動作電圧が高電圧側にシフトした。CE-Rh ナノ粒子を分散させた 5CB で作製した TN-LCD の閾値電圧 ( $V_{th}$ ) および飽和電圧 ( $V_{sat}$ ) の値および、無分散 5CB からの変化量を表 2-1 にまとめた。無分散 5CB の  $V_{th}$  が 1.02 V に対し、 $\text{NaBH}_4$  還元により調製した CE-Rh ナノ粒子を分散することで、6.48 V に変化し 535% 高電圧側にシフトした。 $V_{sat}$  も同様に、無分散 5CB が 1.47 V に対し、CE-Rh ナノ粒子を分散することで 9.70 V に変化し 560% 高電圧側にシフトした。この現象は、以前、吉川らが報告した液晶分子保護 Pd ナノ粒子を 5CB に分散することにより確認された周波数変調特性<sup>8)</sup>と同様の現象である。本研究において、 $\text{NaBH}_4$  還元により調製した CE-Rh ナノ粒子は、ウルトラフィルターによる限外濾過においてナノ粒子分散液がフィルターを素通りし、イオン等の夾雑物の除去が困難であった。よって、この著しい高電圧側へのシフトは、副生成物として生成する  $\text{NaBCl}_4$  のイオンの影響と考えられる。そこで、次に副生成物の影響が小さいと思われる、 $\text{N}_2\text{H}_4$  を還元剤に用いてナノ粒子の調製を行った。 $\text{N}_2\text{H}_4$  還元により調製した CE-Rh ナノ粒子では、 $V_{th}$  が 2.37 V へ 132%、 $V_{sat}$  も 3.63 V へ 147% 高電圧側にシフトし、先の  $\text{NaBH}_4$  還元により調製した CE-Rh ナノ粒子よりも、シフトは 1/4 に小さくなったが、依然高電圧シフトは確認された。

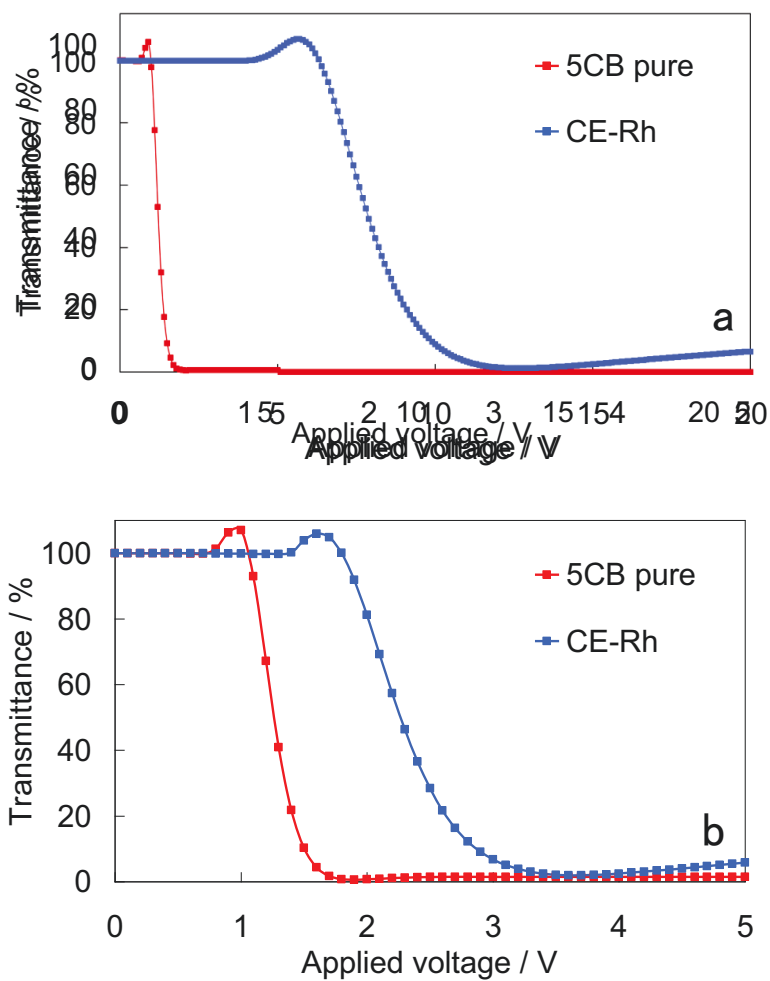


図 2-4 CE-Rh ナノ粒子を分散した 5CB の  $V$ - $T$ カーブ  
 a)  $\text{NaBH}_4$ 還元, b)  $\text{N}_2\text{H}_4$ 還元

表 2-1 CE-Rh ナノ粒子を分散した 5CB の駆動電圧と改善率

	5CB pure	$\text{NaBH}_4$ 還元 CE-Rh	$\text{N}_2\text{H}_4$ 還元 CE-Rh
閾値電圧 $V_{\text{th}}$ (V)	$1.02 \pm 0.01$	$6.48 \pm 0.10$	$2.37 \pm 0.09$
改善率(%)	-	+535	+132
飽和電圧 $V_{\text{sat}}$ (V)	$1.47 \pm 0.01$	$9.70 \pm 0.23$	$3.63 \pm 0.10$
改善率(%)	-	+560	+147

\*改善率：共同研究先との標準化で、マイナスが低電圧化、プラスは高電圧化を示す。

### 2.3.3 CE 保護ロジウムナノ粒子を分散した 5CB の応答時間

$N_2H_4$ 還元により調製した CE-Rh ナノ粒子を分散させた 5CB で作製した TN-LCD の応答時間を測定した。結果を図 2-5 に示す。CE-Rh ナノ粒子を分散させた 5CB で作製した TN-LCD の立ち上がり時間 ( $\tau_{on}$ ) および立ち下がり時間 ( $\tau_{off}$ ) の値および、無分散 5CB からの改善率を表 2-2 にまとめた。無分散 5CB の  $\tau_{off}$  が 15.9 msec に対し、CE-Rh ナノ粒子を分散することで、14.9 msec に変化し、4.9% 程度と応答時間が僅かに短くなった。図 2-5 の立ち上がりの結果に 5CB pure (無分散) では見られなかったフリッカリング現象 (液晶のちらつき) が確認された。この現象は、以前、井上らが報告した可動性不純物イオンとして振る舞う 4-Dimethylaminopyridine を TFT-LCD に添加することにより確認された影響と類似する<sup>9)</sup>。 $N_2H_4$ 還元により調製した CE-Rh ナノ粒子において、副生成物は  $N_2$  と HCl であるので、真空乾燥の工程で除去されるため還元剤から発生するイオンの影響はなく、考えられるのは、原料の  $Rh^{3+}$  となる。18-クラウン-6 (CE) の内孔径は 0.28 nm に対し、 $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$  のイオンの大きさはそれぞれ、0.14, 0.19, 0.27 nm であり<sup>10)</sup>、これにより 18-クラウン-6 は、 $K^+$  のみを選択的に取り込むことがよく知られている。Chu らは、メタノール中での 18-クラウン-6 とアルカリ金属イオンとの 1:1 会合定数 ( $\log K_a$ ) を求めており、 $Li^+$ (0.00)、 $Na^+$ (4.28)、 $K^+$ (5.67) と報告している<sup>11)</sup>。 $Rh^{3+}$  の大きさは、0.16 nm で、 $Li^+$  と  $Na^+$  中間の大きさであり、 $Rh^{3+}$  の一部が CE に取り込まれたものと考える。前述の井上らは、4-Dimethylaminopyridine が、0.0016 wt% の極微量でも存在すると液晶の抵抗値が減少すると報告している。このことから、Rh ナノ粒子の保護剤を CE にすることで、ナノ粒子表面に存在する CE に包接された  $Rh^{3+}$  が、液晶中に極微量混入することで LCD の抵抗が低下し、その結果、フリッカリング現象が発生したものと結論付けた。

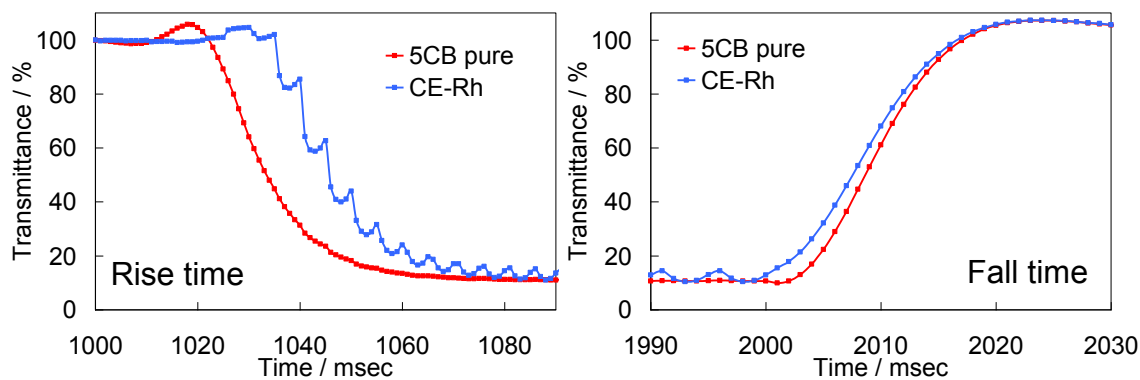


図 2-5  $N_2H_4$ 還元法で調製した CE-Rh ナノ粒子を分散した 5CB の応答時間

表 2-2  $N_2H_4$ 還元法で調製した CE-Rh ナノ粒子を分散した 5CB の応答時間と改善率

	5CB pure	CE-Rh	改善率/%
$\tau_{on}$ [msec]	$51.6 \pm 0.8$	$67.9 \pm 1.2$	+34.5
$\tau_{off}$ [msec]	$15.9 \pm 0.2$	$14.9 \pm 0.6$	-4.9
$\tau_r$ [msec]	$22.4 \pm 0.6$	$30.7 \pm 0.5$	+36.8
$\tau_f$ [msec]	$11.4 \pm 0.2$	$11.5 \pm 0.2$	+0.9
$\tau_{on} + \tau_{off}$ [msec]	$67.6 \pm 0.9$	$82.8 \pm 0.9$	+22.5

\*改善率：共同研究先との標準化で、マイナスが向上、プラスは低下を示す。

以上、CE-Rh ナノ粒子は、電圧印加時にフリッカリング現象が確認されたが、立ち下がり時間で僅かに応答時間の短縮が確認され、ナノ粒子分散液晶の高速応答化に向けて可能性は示せた。

## 2.4 まとめ

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、 $\text{NaBH}_4$  および  $\text{N}_2\text{H}_4$  の化学的還元法を用いてナノ粒子の調製を試みた。CE-Rh ナノ粒子の透過型電子顕微鏡観察の結果、ナノ粒子の平均粒子径は 6.2 nm であった。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 5CB に混合後、液晶表示素子を作成し、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であり、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なった。

## 2.5 参考文献

- 1) Y. Shiraishi, N. Toshima, K. Maeda, H. Yoshikawa, J. Xu, and S. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 2845, (2002).
- 2) N. Nishida, Y. Shiraishi, S. Kobayashi, and N. Toshima, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 20284 (2008).
- 3) 特許出願平 3-348652, 工藤泰樹, 日本電気(株), 1991.09.27.
- 4) Y. Shiraishi, H. Nakamura, N. Okamura, N. Nishida, S. Kobayashi and N. Toshima, *J. Nanosci. Nanotech.*, **12**, 396-402 (2012).
- 5) S. Kobayashi, T. Miyama, N. Nishida, Y. Sakai, H. Shiraki, Y. Shiraishi, and N. Toshima, *J. Display Technol.*, **2**, 121 (2006).
- 6) SY. Lin, SW. Liu, CM. Lin, and C. Chen, *Anal. Chem.*, **74**, 330, (2002).
- 7) J. Gao, J. Fu, C. Lin, J. Lin, Y. Han, X. Yu, and C. Pan, *Langmuir*, **20**, 9775, (2004).
- 8) H. Yoshikawa, K. Maeda, Y. Shiraishi, J. Xu, H. Shiraki, N. Toshima, and S. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, L1315 (2002).
- 9) M. Inoue, T. Miyake, M. Akimoto, S. Kobayashi, and K. Takatoh, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **510**, 312 (2009).
- 10) R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw, R. L. Bruening, *Chem. Rev.*, **91**, 1721 (1991).
- 11) I. H. Chu, H. Zhang, D. V. Dearden, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 5736 (1993).



### 第三章

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

### 3.1 緒言

第二章で、クラウンエーテル保護 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) に分散すると、 $V-T$  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クラウンエーテルに包接されたことにより、5CB 中にイオンが残ったためである。この問題を解決するため、本章では、クラウンエーテルよりも大きな分子を包接するカリックス[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。

カリックスアレーンは図 3-1 に示すような、複数個のフェノール分子がホルムアルデヒドと脱水縮合した環状化合物であり、その疎水性空洞内に小さな疎水性分子を包接することが知られている<sup>1-4)</sup>。カリックス[4]アレーン(C[4]A)は、その空間の中にクロロホルムなどの小分子を取り込み、1:1 の錯体を作ることが知られている。サイズが大きくなると取り込める分子のサイズも大きくなり、カリックス[6]アレーン(C[6]A)はC[4]A と比べて 環の大きさが大きくフレキシビリティが高いため、C[4]A では構築できないような複雑な構造を創り出すことが可能である。カリックスアレーンは、フラーレン ( $C_{60}$ ) を強く包接することが特徴の一つである<sup>5)</sup>。一方、Kobayashi らは、ゲスト-ホストモード液晶ディスプレイに  $C_{60}$  を添加して、LCD のコントラストの向上に成功している<sup>6)</sup>。本章では、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について検討するとともに、調製したカリックスアレーン保護ナノ粒子と  $C_{60}$  との包接複合体を調製し、それを分散した液晶表示素子のコントラスト比への影響について検討した。



C[4]A

C[6]A

C[8]A

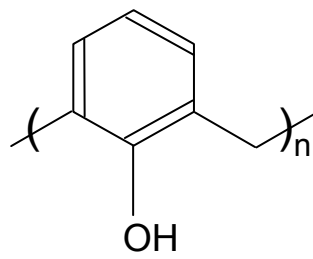


図 3-1 カリックスアレーンの分子モデル

## 3.2 実験方法

### 3.2.1 試薬

塩化ロジウム(Ⅲ)(和光純薬工業(株))、塩化パラジウム(Ⅱ)(和光純薬工業(株))、ヘキサクロロ白金酸(Ⅳ)(和光純薬工業(株))、テトラクロロ金酸(Ⅲ)(和光純薬工業(株))、4'-ペンチルビフェニル-4-カルボニトリル(5CB)(東京化成工業)、カリックス[n]アレーン(C[n]A)(和光純薬工業(株))、テトラヒドロフラン(THF)(和光純薬工業(株))および、フラーレン(C<sub>60</sub>)(和光純薬工業(株))は購入したものをそのまま用いた。

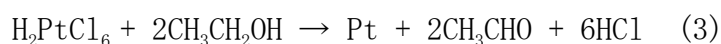
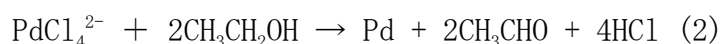
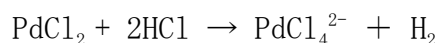
### 3.2.2 C[n]A 保護貴金属ナノ粒子および C<sub>60</sub>/C[6]A-Rh 複合体の調製

カリックスアレーンとして、C[4]A、C[6]A、または C[8]A を用いた。100 mL 石英製シュリンク管に、C[4]A 0.014 g (0.033 mmol) と、THF と水酸化ナトリウム水溶液(1N)の混合溶媒 [THF : 水酸化ナトリウム水溶液 = 24:1 (容量比)] (以下、「THF-NaOH 溶媒」) 10 mL を入れて攪拌し、C[4]A を溶解させた。次に、この溶液に塩化ロジウム(Ⅲ) 0.0017 g (0.0066 mmol) を加え、反応器の空気部分を窒素置換して還元雰囲気とした。マグネチックスターラーを用いて十分に攪拌した後、500 W 超高压水銀灯にて3時間紫外線照射し、C[4]A 保護ロジウム(C[4]A-Rh)ナノ粒子分散液を得た。C[4]A に代えて、C[6]A または C[8]A を用いることにより、同様にして、C[6]A 保護ロジウム(C[6]A-Rh)ナノ粒子分散液及び C[8]A 保護ロジウム(C[8]A-Rh)ナノ粒子分散液を得た。このときの化学反応式を式(1)に示す。



C[6]A を保護剤として、塩化ロジウム 0.0017 g (0.0066 mmol) に代えて、塩化パラジウム 0.0012 g (0.0066 mmol)、ヘキサクロロ白金酸 0.0034 g (0.0066 mmol) および、テトラクロロ金酸 0.0027 g (0.0066 mmol) を用いた以外は同様

にして、C[6]A 保護貴金属ナノ粒子 (C[6]A-M ナノ粒子) 分散液を得た。このときの化学反応式を式(2)～(4)に示す。



C[6]A-Rh ナノ粒子分散液中の溶媒をロータリーエバポレーターにて減圧留去し、真空乾燥機にて一晩真空乾燥を行い、C[6]A-Rh ナノ粒子の粉末を得た。C[6]A-Rh ナノ粒子の粉末と、C<sub>60</sub> (和光純薬工業 (株)) とを、水 200 mL 中で 24 時間攪拌し、フラーレンを包接した C[6]A-Rh ナノ粒子複合体 (C<sub>60</sub>/C[6]A-Rh 複合体) 分散液を得た。その後、C<sub>60</sub>/C[6]A-Rh 複合体分散液中の溶媒をロータリーエバポレーターにて減圧留去し、真空乾燥機にて一晩真空乾燥を行い、C<sub>60</sub>/C[6]A-Rh 複合体(1 : 1 および 2 : 1)を得た。

### 3.2.3 C[n]A 保護ロジウムナノ粒子のキャラクタリゼーション

還元前の塩化ロジウム (III) 溶液および還元後のナノ粒子分散液を、光路長 1 cm の石英セル中に入れ、(株)島津製作所製 UV-2500PC 紫外可視吸光光度計を用い、紫外・可視吸収スペクトルを測定した。得られた C[n]A 保護ロジウム(ナノ粒子分散液をカーボン支持銅メッシュ上にキャストし、一昼夜真空乾燥したものを、日本電子(株)JEM1230 透過型電子顕微鏡(TEM)により、加速電圧 80 kV、10 万倍で観察し、写真を撮影した。得られた電子顕微鏡写真から、それぞれ 200 個の粒子の粒子径を求め、これらの平均粒子径を算出した。

### 3.2.4 ナノ粒子を分散した液晶表示素子の電気光学特性

C[n]A-Rh ナノ粒子を 5CB に金属ロジウムの重量が 0.075 wt%になるように加え

た後、40 °C で一晩加熱攪拌し、C[n]A-Rh ナノ粒子分散 5CB を得た。

作製した液晶セルの交流電圧を印加したときの透過率の変化 ( $V$ - $T$  特性) と応答時間などを、LCD-5200(大塚電子)を用いて 25 °C で測定した<sup>7)</sup>。交流電圧は 0~5 V、100 Hz を基準とした。応答時間測定時の印加電圧は透過率 10%のときの電圧、すなわち飽和電圧  $V_{\text{sat}}$  とした。無分散およびナノ粒子分散液晶についてそれぞれ 5 枚のセルを測定し、測定結果は平均値±標準偏差として示した。

偏光顕微鏡(オリンパス、BH-2)を用いた相転移挙動の観察から、ネマティック-アイソトロピック転移温度 ( $T_{\text{NI}}$ ) を測定した。温度制御にはホットステージ(METTLER トレード製、FP82HT)を用いた。

コントラスト比は、LCD-5200(大塚電子)を用いて測定した。偏光板をクロスニコルとして各サンプルの電圧無印加時の透過率を 100%と規定して、電圧印加時の透過率との比を電圧印加時コントラストと定義して測定を行った。すなわち  $V$ - $T$ カーブを測定し、電圧無印加時と電圧印加時の透過率の比をとった。

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 C[n]A 保護ロジウムナノ粒子の調製とキャラクタリゼーション

得られた C[n]A-Rh ナノ粒子及び塩化ロジウム(III)水溶液について、UV-Vis 吸収スペクトルを測定した(図 3-2)。図 3-2 より、塩化ロジウム(III)水溶液では 380 nm と 480 nm に小さな吸収のピークがみられたが、各 C[n]A-Rh ナノ粒子分散液ではこれらのピークは確認されず、滑らかな右肩下がりの曲線となった。この吸収スペクトルの相違は、Rh<sup>3+</sup>が完全に金属まで還元されたことを示している。得られたナノ粒子分散液のうち、C[6]A-Rh ナノ粒子分散液は、目視では凝集物は確認されなかった。一方で、C[4]A-Rh ナノ粒子分散液及びC[8]A-Rh ナノ粒子分散液では、微細な凝集物が沈殿している様子が目視でも観察された(図 3-3)。保護剤を用いないで塩化ロジウム(III)を還元した場合は金属ロジウムが凝集して直ちに沈殿するが、調製した C[n]A-Rh ナノ粒子分散液では、上述の通り C[6]A-Rh ナノ粒子分散液では沈殿が見られなかった。よって、C[6]A は、Rh

ナノ粒子の保護剤として作用していることが示された。一方で、C[4]A-Rh ナノ粒子分散液及びC[8]A-Rh ナノ粒子分散液では、凝集物の沈殿が見られた。よって、C[4]A とC[8]A はRh ナノ粒子の保護剤として作用できていないと判断した。

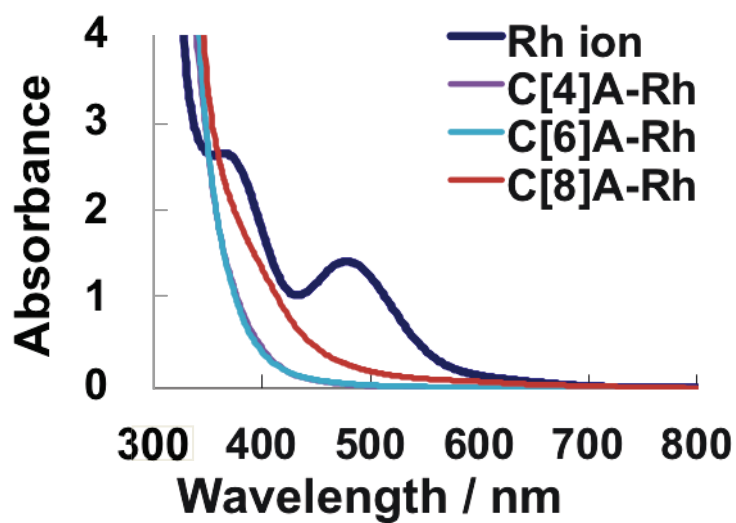


図 3-2 C[n]A-Rh の UV-Vis 吸収スペクトル

Rh ion: 塩化ロジウム(Ⅲ)水溶液

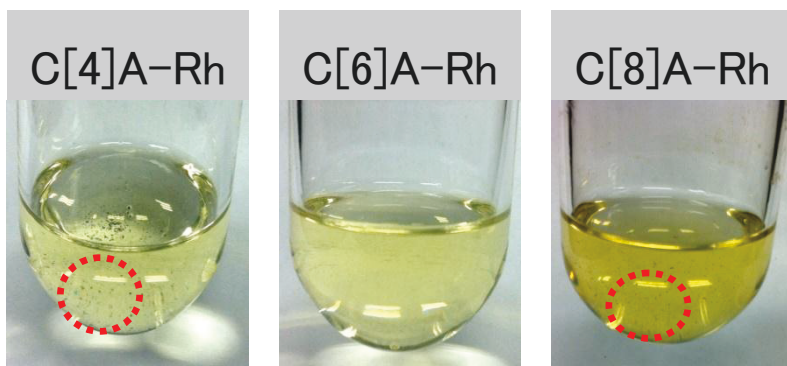


図 3-3 C[n]A-Rh ナノ粒子分散液

各 C[n]A-Rh ナノ粒子における、透過型電子顕微鏡写真と粒子径分布を図 3-4 に示す。この結果、C[4]A-Rh ナノ粒子では、平均粒子径が 13.8 nm、標準偏差が 6.9 nm で、C[6]A-Rh ナノ粒子では、平均粒子径が 2.2 nm、標準偏差が 0.5 nm で、C[8]A-Rh ナノ粒子では、平均粒子径が 3.0 nm、標準偏差が 0.9 nm であった。3 種のナノ粒子のうち、C[6]A-Rh ナノ粒子では、凝集物が視認されず、かつ最も均一で平均粒子径が小さかった。カリックス[n]アレーンとロジウムに関する研究は、C[4]A とロジウム錯体(例えば、Rh(1,5-cyclooctadiene)(aminophosphanephosphinite))BF<sub>4</sub>)<sup>8)</sup>に関する研究が数件程度ある程度で、カリックス[n]アレーンとロジウムナノ粒子に関する報告はなく、本研究が初めての例である。



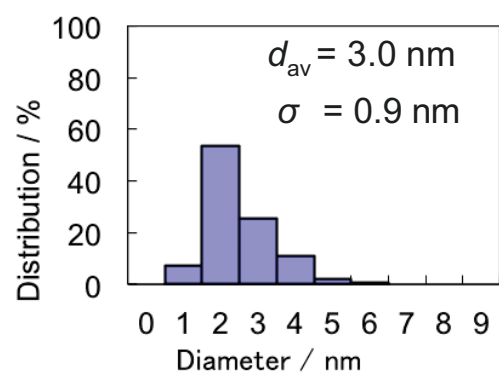
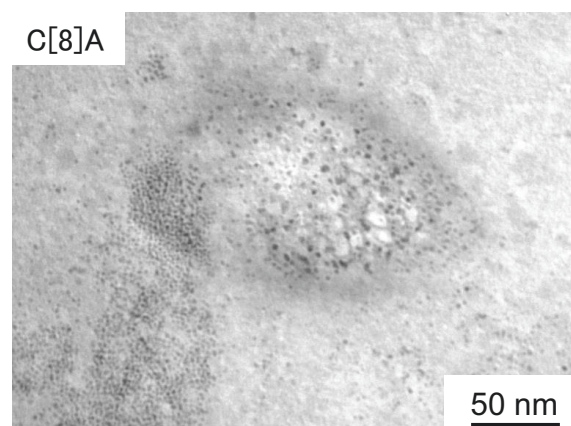
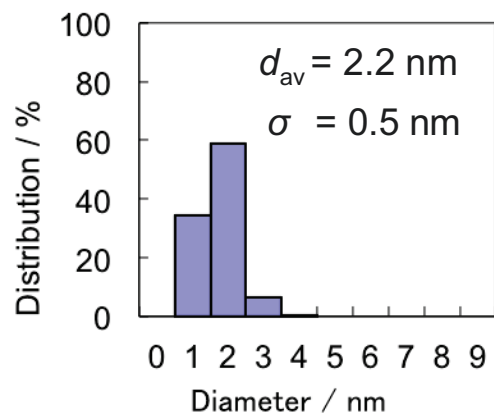
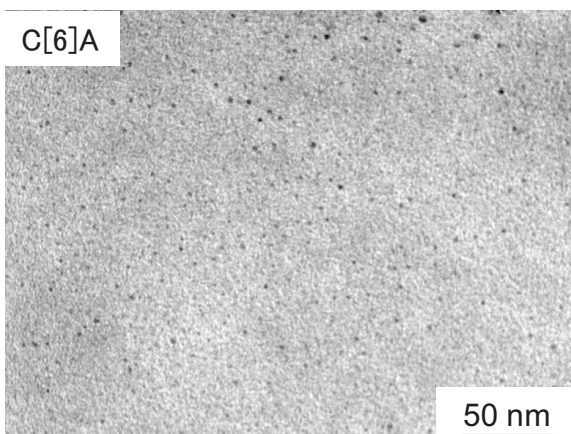
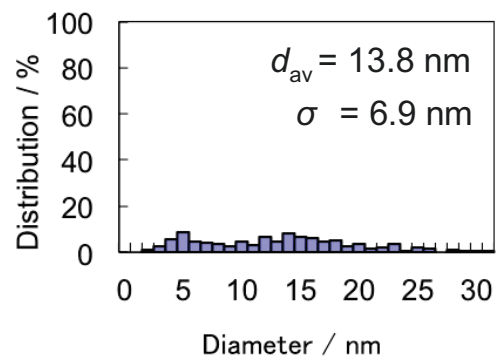
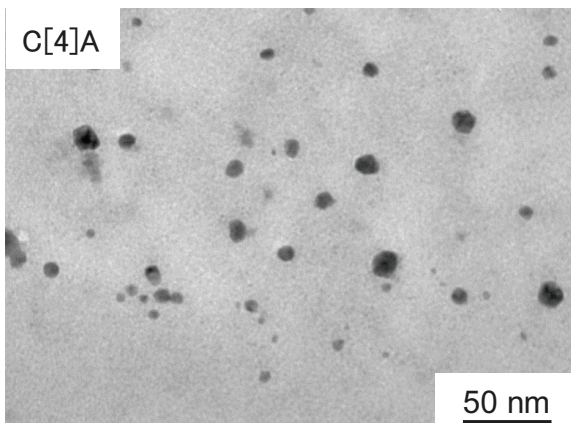


図 3-4 C[n]A-Rh の TEM 写真と粒径分布

### 3.3.2 C[6]A 保護貴金属ナノ粒子の調製とキャラクターゼーション

C[6]A を保護剤として、ロジウムに代えて、パラジウム、白金、金を用いて、ナノ粒子分散液を調製した。得られた各ナノ粒子分散液及び金属塩化物水溶液について、UV-Vis 吸収スペクトルを測定した(図 3-5)。図 3-5 より、C[6]A 保護貴金属ナノ粒子分散液では、各金属塩化物水溶液でみられた 250~600 nm の範囲内の小さな吸収のピークは確認されず、滑らかな右肩下がりの曲線となった。

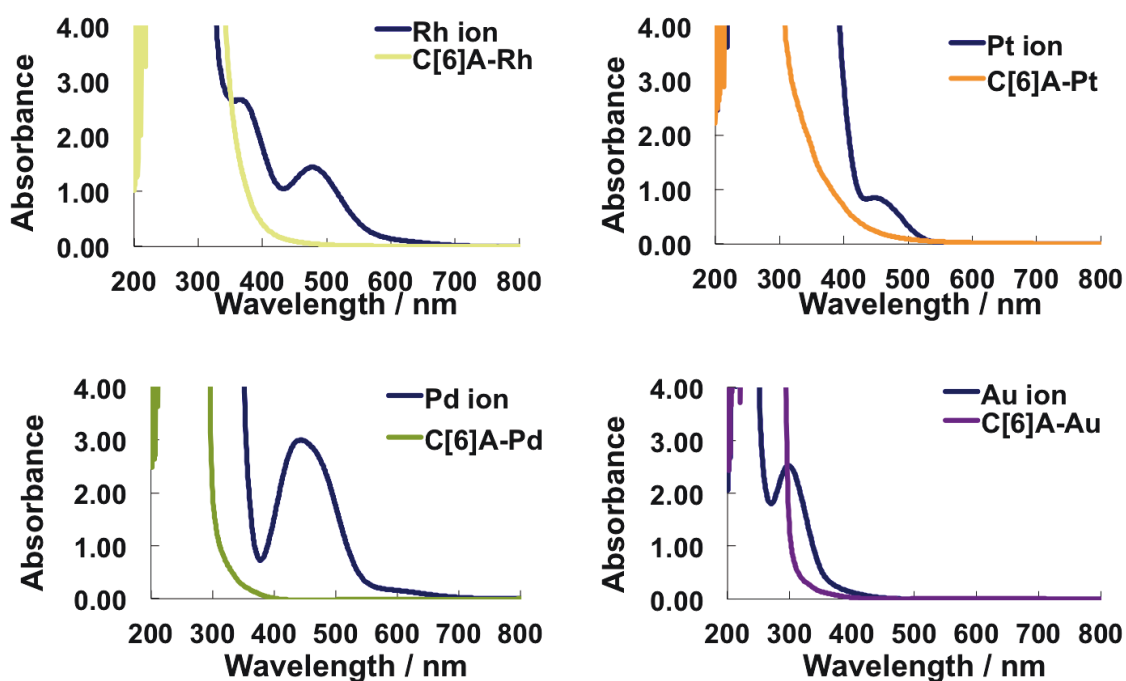


図 3-5 C[6]A-貴金属ナノ粒子の UV-Vis 吸収スペクトル

Rh ion:塩化ロジウム(Ⅲ)水溶液

Pd ion:塩化パラジウム(Ⅱ)水溶液

Pt ion:ヘキサクロロ白金酸(Ⅳ)水溶液

Au ion:テトラクロロ金酸(Ⅲ)水溶液

C[6]A 保護貴金属ナノ粒子の透過型電子顕微鏡観察を行い、粒子径分布を求めた。結果を図 3-6 に示す。C[6]A-Pd ナノ粒子では、大部分の粒子が凝集しており、各粒子の粒子径を算出することは困難であった。C[6]A-Pt ナノ粒子では、平均粒子径が 2.4 nm、標準偏差が 0.7 nm で、C[6]A-Au ナノ粒子では、平均粒子径が 8.0 nm、標準偏差が 6.0 nm となったが、Pt、Au ともに TEM グリッド上の粒子は少なかった。このグリッド上の粒子が少なかったのは、図 3-7 に示すナノ粒子分散液の写真より、C[6]A-Au ナノ粒子分散液では、かなり多くの沈殿物が生成したことによる。一方、C[6]A-Pt ナノ粒子分散液は、光照射後黄色のままであったが液面上部に沈殿物が観察された。このように調製した C[6]A 保護貴金属ナノ粒子の中では、C[6]A-Rh ナノ粒子が最も小さく安定なものが得られ、Au, Pt, Pd では安定なナノ粒子が得られなかった。以上の結果を、金属イオンの還元しやすさと保護剤の安定性より考察した。各種貴金属の酸化還元電位は、以下の通りである。



このように、Rh が最も小さく還元されにくく、Au, Pt, Pd は還元されやすい。還元されやすい Au, Pt, Pd は核成長が早く、C[6]A で保護安定化される前に、粒子成長が急速におこり、巨大な粒子となり沈殿する。この沈殿生成は、C[6]A の保護能が弱いこととも関連する。カリックスアレーンは、保護能が弱いため、C[6]A をナノ粒子の保護剤に用いた例は、著者の知る限りない。これに対し、T. R. Tshikhudo らは、カリックスアレーンの保護能を補う報告をしている<sup>9)</sup>。T. R. Tshikhudo らは、C[4]A の末端をチオールで修飾し、かつ、sulfanylakyl oligo(ethylene)を共安定化剤として調製した金ナノ粒子を報告した。安定なナノ粒子を得るのに C[4]A の末端をチオールで修飾して、さらに共安定化剤を添加しているのは、カリックスアレーンの保護力が弱いことを意味するものである。

調製した C[6]A 保護貴金属ナノ粒子の中では、C[6]A-Rh ナノ粒子が最も小さく、安定なものが得られたため、以降の実験では C[6]A-Rh ナノ粒子を用いるこ

ととした。

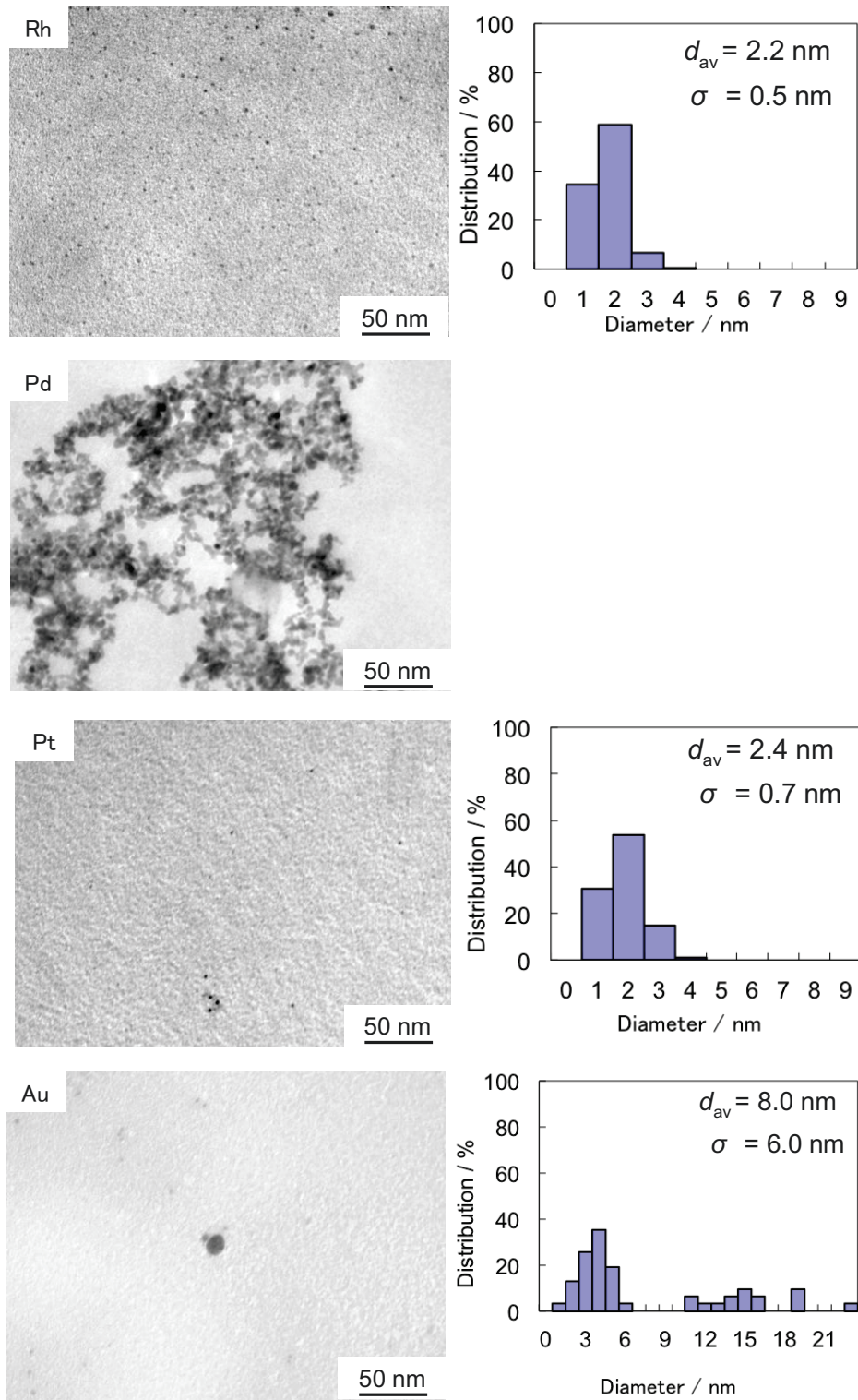


図 3-6 C[6]A-貴金属ナノ粒子の TEM 写真と粒径分布

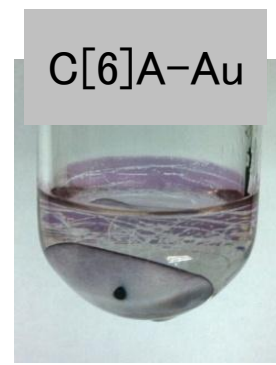
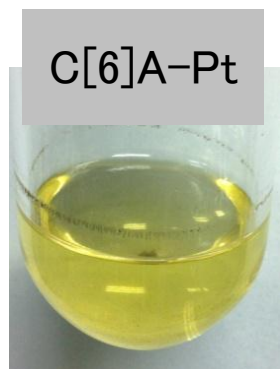
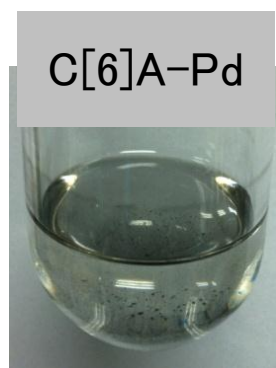
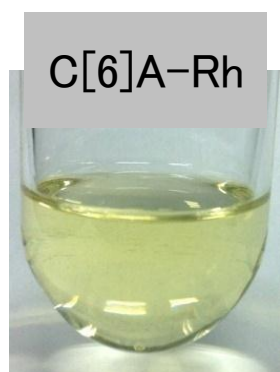


図 3-7 C[6]A-貴金属ナノ粒子分散液

### 3.3.3 C[n]A 保護ロジウムナノ粒子を分散した 5CB の電気光学特性

調製した C[6]A-Rh ナノ粒子を 5CB に分散させ、ねじれネマティック液晶表示素子(TN-LCD)を作製し、電気光学特性を調べた。図 3-8 に 25°C、100 Hz で測定した C[6]A-Rh ナノ粒子分散 TN-LCD の電圧-透過率曲線( $V$ - $T$ カーブ)を示す。C[6]A-Rh ナノ粒子を分散した場合 5CB pure(無分散)に比べて、閾値電圧が僅かに低電圧側にシフトした。C[6]A-Rh ナノ粒子を分散させた 5CB で作製した TN-LCD の閾値電圧( $V_{th}$ )および飽和電圧( $V_{sat}$ )の値および、無分散 5CB からの変化量を表 3-1 に示した。無分散 5CB の  $V_{th}$  が 1.15 V に対し、C[6]A-Rh ナノ粒子を分散することで、1.12 V に変化し、2.7% 低電圧側にシフトした。一方、 $V_{sat}$  も同様に、無分散 5CB が 1.61 V に対し、C[6]A-Rh ナノ粒子を分散することで 1.58 V に変化し 2.0% 低電圧側にシフトした。C[6]A-Rh ナノ粒子を分散した 5CB の閾値電圧と飽和電圧の標準偏差は、いずれも 0.01 であり、変化量はそれぞれ 0.03 V と 0.04 V であるので標準偏差よりも大きく、有意な差で有ると判断した。この C[6]A-Rh ナノ粒子分散液晶では、前章のクラウンエーテル保護 Rh ナノ粒子分散 5CB に見られたフリッカリング現象や、以前吉川らが報告した液晶分子保護 Pd ナノ粒子を 5CB に分散することにより確認された周波数変調特性は<sup>10)</sup>、観察されなかった。これは、ナノ粒子の保護剤をカリックスアレーンとすることで、クラウンエーテルで観察されたロジウムイオンの包接による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。

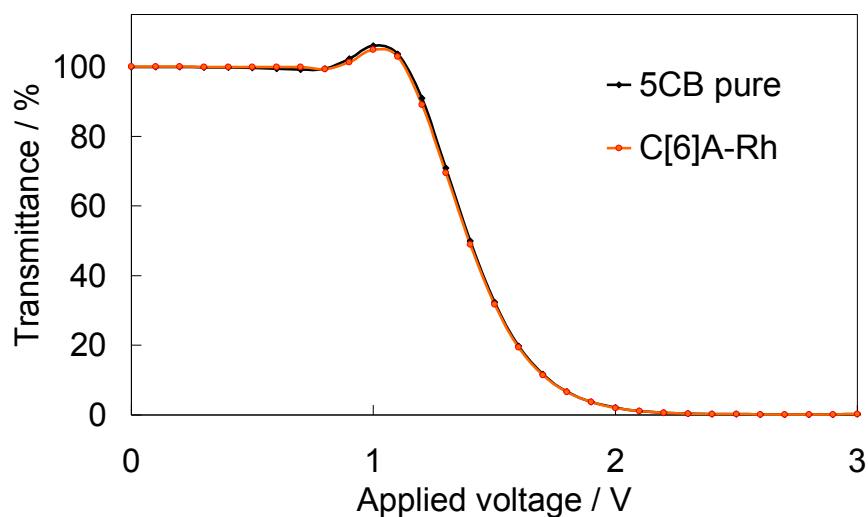


図 3-8 C[6]A-Rh ナノ粒子を分散した 5CB の  $V$ - $T$ カーブ

表 3-1 C[6]A-Rh ナノ粒子を分散した 5CB の駆動電圧と改善率

	5CB pure	C[6]A-Rh
閾値電圧 $V_{th}$ (V)	$1.15 \pm 0.01$	$1.12 \pm 0.01$
改善率(%)	-	<b>-2.7</b>
飽和電圧 $V_{sat}$ (V)	$1.62 \pm 0.01$	$1.58 \pm 0.01$
改善率(%)	-	<b>-2.0</b>

\*改善率：共同研究先との標準化で、**マイナス**が低電圧化、プラスは高電圧化を示す。

### 3.3.4 C[6]A 保護ロジウムナノ粒子を分散した 5CB の応答時間

C[6]A-Rh ナノ粒子を分散させた 5CB で作製した TN-LCD の応答時間を測定した。結果を図 3-9 に示す。駆動電圧はいずれも飽和電圧 ( $V_{\text{sat}}$ ) である。C[6]A-Rh ナノ粒子を分散した場合 5CB pure (無分散) に比べて、応答性の大きな変化は見られなかった。C[6]A-Rh ナノ粒子を分散させた 5CB で作製した TN-LCD の応答時間の値および、無分散 5CB からの改善率を表 3-2 に示した。無分散 5CB の  $\tau_{\text{off}}$  が 14.2 ms に対し、C[6]A-Rh ナノ粒子を分散することで、14.8 ms に変化し 4.1% 応答時間が長くなった。C[6]A-Rh ナノ粒子を分散した 5CB の  $\tau_{\text{off}}$  の標準偏差は 0.5 であり、変化量は 0.6 ms であるので標準偏差より僅かに大きい。しかしながら無分散の標準偏差 ( $\pm 0.2$ ) を考慮すると変化は有意な差はないものとする。このように、C[6]A-Rh ナノ粒子を 5CB に分散したことによる応答性の変化は見られなかった。

C[6]A-Rh ナノ粒子の分散 5CB の応答時間に効果が見られなかった点を考察するため、相転移挙動の偏光顕微鏡観察を行った。C[6]A-Rh ナノ粒子を分散させた 5CB の N-I 相転移挙動を観察した。相転移の温度は、無分散 5CB の  $T_{\text{NI}}$  が 34.4 °C に対し、C[6]A-Rh ナノ粒子を分散することで、34.6 °C に変化し、殆ど変化を示さなかった。カリックスアレーンは、前節 1.3.3 で述べたように二重包接性という特徴がある一方、メチレン基を介してつながっているため、フェノール単位が反転して様々なコンフォメーションを取り、構造が不安定であるといわれている。このため、C[6]A の 5CB との包接錯体形成が弱く、C[6]A-Rh ナノ粒子を添加しても液晶の配向状態に影響を与えなかったものと思われる。



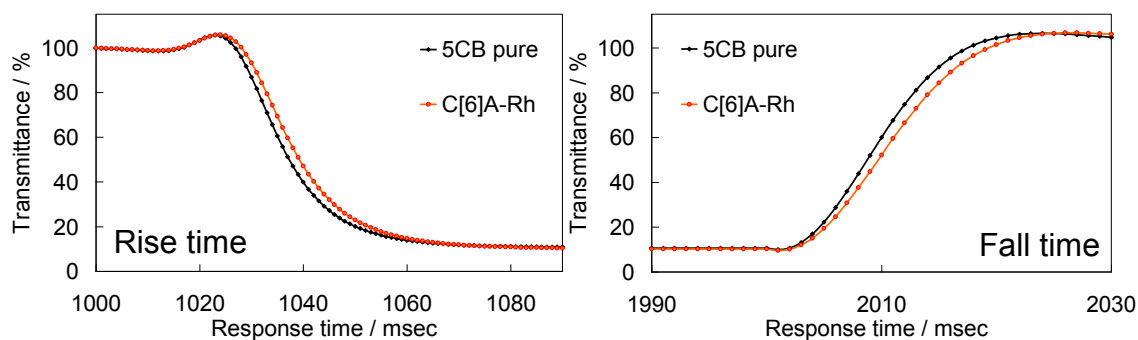


図 3-9 C[6]A-Rh ナノ粒子を分散した 5CB の応答時間

表 3-2 C[6]A-Rh ナノ粒子を分散した 5CB の応答時間と改善率

	5CB pure	CE-Rh	改善率/%
$\tau_{on}$ [ms]	$62.9 \pm 0.9$	$64.8 \pm 1.0$	+3.1
$\tau_{off}$ [ms]	$14.2 \pm 0.2$	$14.8 \pm 0.5$	+4.1
$\tau_r$ [ms]	$23.4 \pm 0.6$	$23.6 \pm 0.5$	+0.7
$\tau_f$ [ms]	$9.9 \pm 0.2$	$10.5 \pm 0.4$	+6.2
$\tau_{total} (\tau_{on} + \tau_{off})$ [ms]	$67.6 \pm 0.9$	$79.6 \pm 1.6$	+3.3

\*改善率：共同研究先との標準化で、マイナスが向上、プラスは低下を示す。

### 3.3.5 C[6]A 保護ロジウムナノ粒子と C<sub>60</sub>との複合化とコントラスト比

上述のようにC[6]A-Rh ナノ粒子はC[6]A は5CB との包接錯体形成が弱いため、応答時間に変化が見られなかった。一方で、C[6]A は緒言でも述べたようにフラーレンC<sub>60</sub>と特異的に包接錯体を形成することが知られている<sup>5)</sup>。また、C<sub>60</sub>を液晶へ添加することでそのコントラストが向上することが報告されている<sup>6)</sup>。このC[6]A と C<sub>60</sub>の特性を応用して、C[6]A-Rh と C<sub>60</sub>との複合体を調製し、これを添加したTN-LCD のコントラスト比を測定した。C<sub>60</sub>/C[6]A-Rh 複合体を分散した5CB について、印加電圧を0~5V とし、各印加電圧における「T<sub>min</sub>」(黒を表示したときの透過率)と「T<sub>max</sub>」(白を表示したときの透過率)を測定し、コントラスト比(T<sub>max</sub>/T<sub>min</sub>)を測定した(図3-10)。図3-10より、C<sub>60</sub>/C[6]A-Rh 複合体(1:1)とC<sub>60</sub>/C[6]A-Rh 複合体(2:1)の液晶は各印加電圧におけるコントラスト比はほぼ同程度であった。印加電圧4.0Vにおける、5CB のコントラスト比8308に対し、C[6]A-Rh ナノ粒子を分散することでコントラスト比11280(5CB の1.4倍)、C<sub>60</sub>の添加でコントラスト比12730(5CB の1.5倍)、C<sub>60</sub>/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。各サンプルの電圧無印加時の透過率を100%と規定しているため、コントラスト比の向上は電圧印加時の透過率がより低くなり、黒表示がより黒くなったことを意味する。C<sub>60</sub>とC[6]Aとの包接モデルは、Shinkaiらにより報告されている<sup>5)</sup>。図3-11にC<sub>60</sub>とC[6]A-Rh ナノ粒子との複合体のモデル図を示す。カリックスアラレン水酸基側の分子径は、0.29nmであるが、反対側の開いている側は、0.79nm程度との報告がある。開いている側に、名前の由来のギリシャ語「杯」のようにフラーレン(0.71nm)をのせ、包接錯体を形成する。この図は、Rh ナノ粒子の粒子径2.2nm、C[6]Aの直径0.79nm、C<sub>60</sub>直径0.71nmとして、Rh ナノ粒子が39個のC[6]Aにより保護されるものとして、モデル化した。

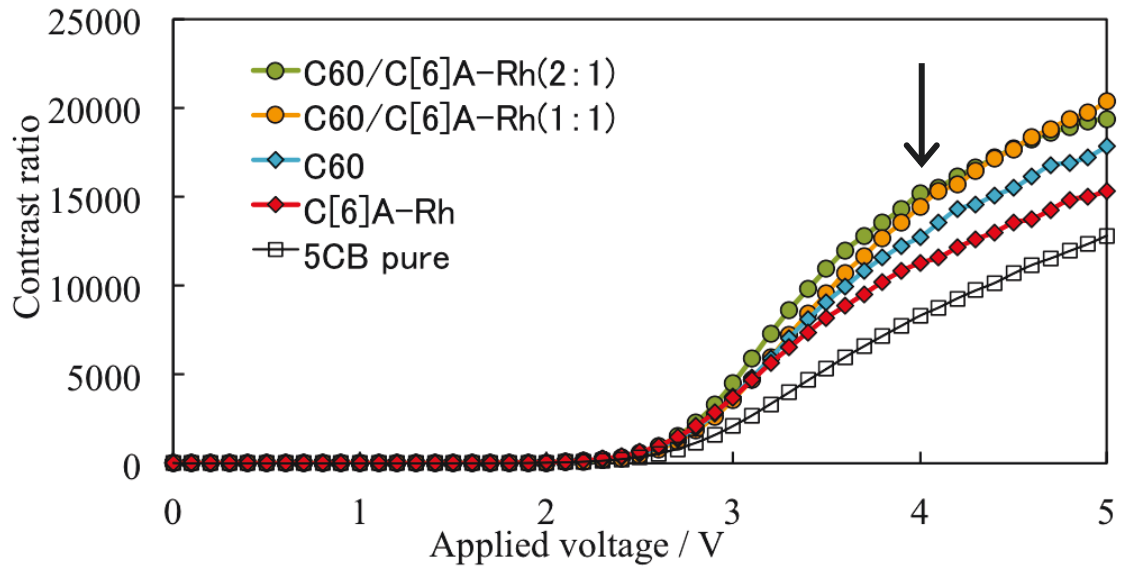


図 3-10  $C_{60}/C[6]A-Rh$  を分散した 5CB のコントラスト比

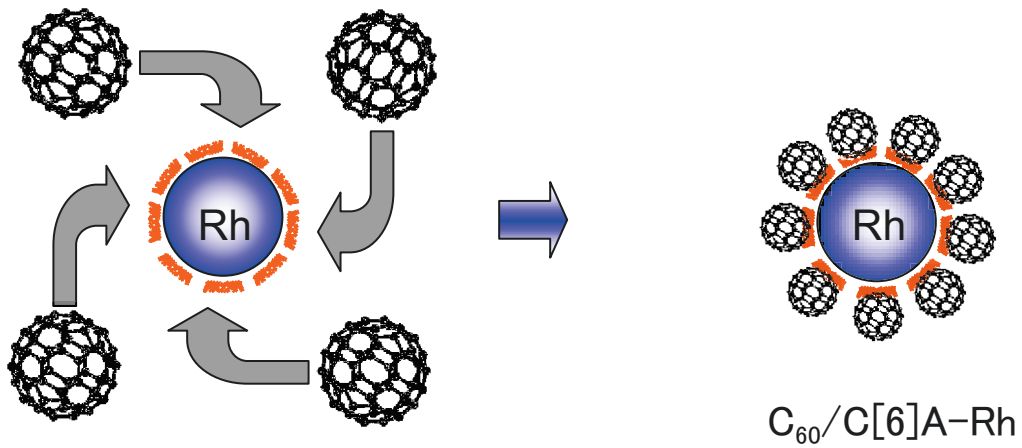


図 3-11  $C_{60}$  と  $C[6]A-Rh$  ナノ粒子の複合体モデル

液晶表示素子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。ナノマテリアルの分散によるコントラスト比の増加は、上述の  $C_{60}$  分散<sup>6)</sup>および、液晶分子保護 Pd ナノ粒子をゲスト-ホストモード液晶ディスプレイに応用した報告がある<sup>11)</sup>。例えば、液晶分子保護 Pd ナノ粒子を分散させることによるコントラスト比の向上の機構については、印加電圧が  $V_{th}$  より大きい場合、ホスト液晶および二色性色素は水平方向に配列し、反対に 5CB-Pd ナノ粒子は垂直方向に配向する。5CB-Pd ナノ粒子をホスト液晶に混合すると、液晶の配向構造の流動性が増し、その結果、それまで完全に配列していなかった二色性色素も液晶の配向に伴ってより完全に配列するようになると報告しており、これは Bulk 効果によるものと思われる。一方、本研究で用いたねじれネマティックモード液晶には、二色性色素が含まれていない。また、 $T_{NI}$  に変化が殆どなかったため、Bulk 効果よりも Surface 効果の影響が大きいのではないかと考えられる。Surface 効果は、弱いアンカリング効果あるいは、プレチルト角の変化に起因する。液晶は、ある温度領域で「液体のような流動性と結晶のような配向性」を示し、バルク状態では任意の配向方向を持つドメインを形成する。この液晶が、セルに詰められ、ひとたび界面と出会うと、液晶は界面における境界条件からもはや逃れることができず、セル全体の液晶配向は特定の方向に安定化される。この液晶配向を支配する界面における境界条件は、アンカリング効果として知られており、液晶と固体壁の界面における相互作用により生じると考えられている。Lim らは、コントラスト比とアンカリング強度をコントロールすることによるコントラスト比向上について報告している<sup>12)</sup>。C[6]A-Rh ナノ粒子は、 $C_{60}$ /と複合体を形成すると、図 3-11 のようにフラーレンが表面に存在し、分散性が悪くなり、そのため Bulk には存在せず、配向膜近傍の Surface に局在化するものとする(図 3-12)。これにより、液晶の配向膜のアンカリング効果が弱まり、電圧印加時の液晶分子の角度が垂直に近づく、あるいはプレチルト角が揃い電圧印加時の黒表示がムラなく表示されることで、液晶の黒表示がより黒くなり、コントラスト比が向上したと思われる。今後、プレチルト角については、新規

に導入した OPTIPRO-micro を用いて、プレチルト角の変化と分布の程度を測定し、ナノ粒子が配向膜表面に与える影響を評価し、またアンカリング強度を測定することで、コントラスト比との相関について解明する予定である。

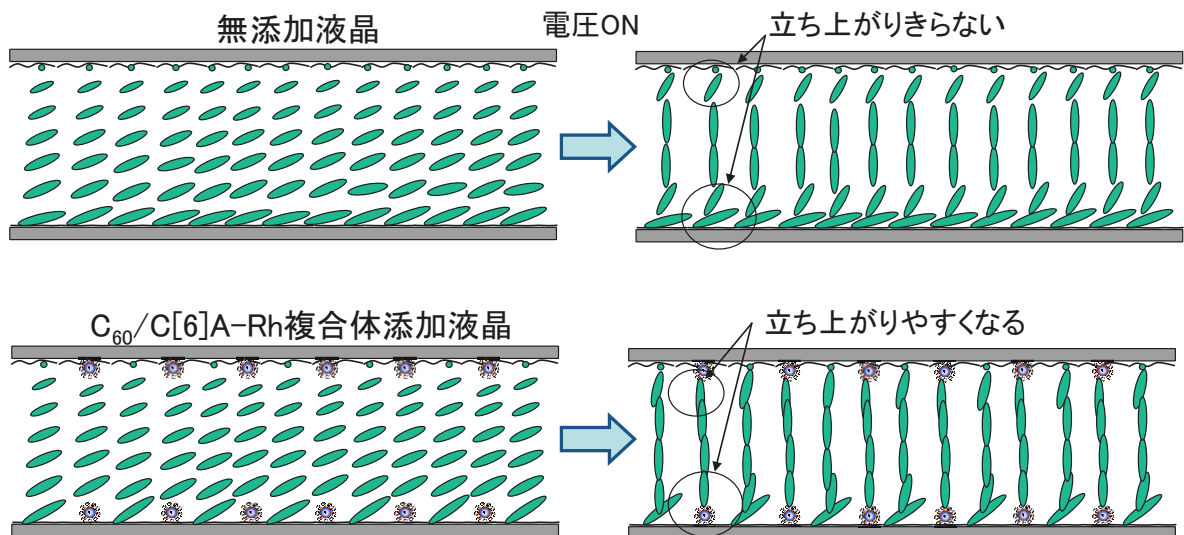


図 3-12  $C_{60}/C[6]A-Rh$  複合体を分散した TN-LCD のコントラスト比増加のメカニズム

### 3.4 まとめ

カリックスアレーン(CA)を保護剤とする貴金属ナノ粒子を、光還元法によって合成した。C[6]A 保護貴金属ナノ粒子の中では、C[6]A-Rh ナノ粒子が最も小さく安定なものが得られ、Au, Pt, Pd では安定なナノ粒子が得られなかった。Au, Pt, Pd, で安定なものが得られなかったことを、金属イオンの還元しやすさと保護剤の安定性より考察した。C[6]A-Rh ナノ粒子を分散した 5CB で作製した、液晶セルの  $V-T$ 特性を測定した結果、クラウンエーテル保護 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、動作電圧はほぼ同一であった。この結果は、C[6]A-Rh ナノ粒子を分散しても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、カリックスアレーン(CA)を保護剤とするナノ粒子の複合化についても述べた。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。本章では、CA を保護剤とする貴金属ナノ粒子を創製し、 $C_{60}$  との包接複合体を形成することで、LCD の高機能化について検討した。印加電圧 4.0 V における、5CB のコントラスト比 8308 に対し、 $C_{60}/C[6]A-Rh$  複合体の分散でコントラスト比 14440 (5CB の 1.7 倍) となり、コントラスト比が向上した。この成果を踏まえ、2013 年に特許出願を行った。

### 3.5 参考文献

- 1) S. Shinkai, *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 3679 (1987).
- 2) V. Böhme, *Angew. Chem.*, **107**, 785, (1995).
- 3) V. Böhme, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 713 (1995).
- 4) A. Ikeda and S. Shinkai, *Chem. Rev.* **97**, 1713 (1997).
- 5) T. Suzuki, K. Nakashima, and S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.*, **36**, 249 (1995).
- 6) M. Suzuki, H. Furue, and S. Kobayashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **368**, 191 (2001).
- 7) S. Kobayashi, T. Miyama, N. Nishida, Y. Sakai, H. Shiraki, Y. Shiraishi, and N. Toshima, *J. Display Technol.*, **2**, 121 (2006).
- 8) N. Khiri, E. Bertrand, M.-J. Ondel-Eymin, Y. Rousselin, J. Bayardon, P. D. Harvey, and S. Juge, *Organometallics*, **29**(16), 3622 (2010).
- 9) T. R. Tshikhudo, D. Demuru, Z. Wang, M. Brust, A. Secchi, A. Arduini, and A. Pochini, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 2913 (2005).
- 10) H. Yoshikawa, K. Maeda, Y. Shiraishi, J. Xu, H. Shiraki, N. Toshima, and S. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, L1315 (2002).
- 11) Y. Shiraishi, S. Sano, A. Baba, S. Kobayashi, and N. Toshima, *Kobunshi Ronbunshu*, **59**, 753 (2002).
- 12) Y. J. Lim, C. W. Woo, S. H. Oh, A. Mukherjee, S. H. Lee, J. H. Baek, K. J. Kim and M. S. Yang, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 325403 (2011)

## 第四章

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



#### 4.1 緒言

第三章では、カリックスアレーン保護 Rh ナノ粒子調製し、これと  $C_{60}$  との包接複合体を形成することで、LCD のコントラスト比向上に成功した。しかしながら、カリックスアレーン保護 Rh ナノ粒子を添加しても、応答時間には変化が見られなかった。これは、包接化合物の分子サイズに起因するものと考え、本章ではより大きな包接化合物であるククルビツリル(空洞径 0.4 nm) (CB)に着目した。

CB は、数個のグリコウリル単位がメチレン単位を介して環状につながったもので、全体として上下の底が抜けた樽状の構造をとる(図 4-1)。親油性の空洞を有し、2 つの親水性の入口を上部および下部に有している。従って、CB は、空洞内では親油性の相互作用が生じ、6 個のカルボニル基を有する 2 つの入口では、水素結合、極性-極性相互作用、および正電荷-極性相互作用が生じる。CB は、特にアミノ基、シアノ基、カルボキシル基を有する化合物と非常に安定した複合体を形成し<sup>1)</sup>、かかる特性を利用して多様な分野でのククルビツリルの適用に関する研究が継続的に行われている。シアノ基を含む化合物との複合体を形成しやすい部分に注目し、第四章では、CB を保護剤とした貴金属ナノ粒子の創製とその特性について検討した。

ここで検討する貴金属は、第二章および第三章で用いたロジウムから銀に変更した。Miyama らは、周波数変調駆動液晶において、パラジウムの代わりに銀を用いることで、その特性が増強することを報告している<sup>2)</sup>。ロジウム、パラジウム、銀は、第 5 周期の隣り合った貴金属であるので、ロジウムから銀に変更することで、電気光学特性の改善を期待した。

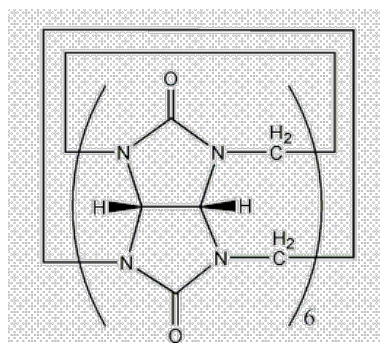
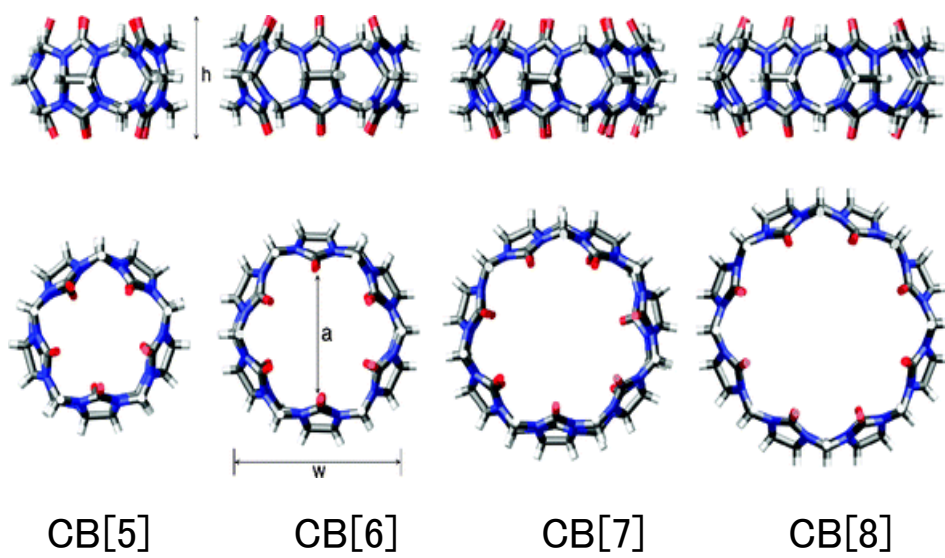


図 4-1 ククルビツリルの分子モデル

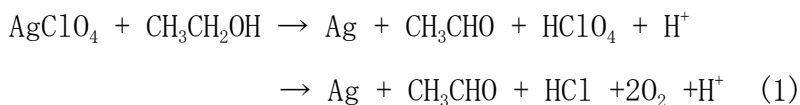
## 4.2 実験方法

### 4.2.1 試薬

過塩素酸銀 (I) (和光純薬工業(株))、4'-ペンチルビフェニル-4-カルボニトリル(5CB) (東京化成工業)、ククルビツリル(CB) (和光純薬工業(株))、1-ドデカンチオール (和光純薬工業(株))、1, 10-デカンジチオール (和光純薬工業(株))、3-メルカプトプロピオン酸 (和光純薬工業(株))、3-メルカプトイソ絡酸 (和光純薬工業(株))、3, 3'-チオジプロピオン酸 (和光純薬工業(株))、テトラヒドロフラン(THF) (和光純薬工業(株))、および水酸化ナトリウム水溶液 (和光純薬工業(株))は、購入したものをそのまま用いた。

### 4.2.2 CB 保護銀ナノ粒子の調製

ククルビツリルは、主として CB[6]を用いた。100 mL 石英製シュリンク管に、CB と、水酸化ナトリウム水溶液を入れて攪拌し、CB を溶解させた。次に、この溶液に過塩素酸銀 (I) を加え、反応器の空気部分を窒素置換して還元雰囲気とした。マグネチックスターラーを用いて十分に攪拌した後、500 W 超高压水銀灯にて 2 時間紫外線照射し、CB 保護銀 (CB-Ag) ナノ粒子分散液を得た。このときの化学反応式を式(1)



CB-Ag ナノ粒子分散液中の溶媒をロータリーエバポレーターにて減圧留去し、真空乾燥機にて一晩真空乾燥を行い、CB-Ag ナノ粒子の粉末を得た。

### 4.2.3 CB 保護銀ナノ粒子のキャラクタリゼーション

還元前の過塩素酸銀 (I) 溶液および還元後のナノ粒子分散液を、光路長 1 cm の石英セル中に入れ、(株)島津製作所製 UV-2500PC 紫外可視吸光光度計を用

い、紫外・可視吸収スペクトルを測定した。得られた CB-Ag ナノ粒子分散液をカーボン支持銅メッシュ上にキャストし、一昼夜真空乾燥したものを、日本電子(株)JEM1230 透過型電子顕微鏡(TEM)により、加速電圧 80 kV、10 万倍で観察し、写真を撮影した。得られた電子顕微鏡写真から、それぞれ 200 個の粒子の粒子径を求め、これらの平均粒子径を算出した。

#### 4.2.4 ナノ粒子を分散した液晶表示素子の電気光学特性と物性測定

CB-Ag ナノ粒子を 5CB に金属の重量が 0.075 wt%になるように加えた後、40 °C で一晩加熱攪拌し、CB-Ag ナノ粒子分散 5CB を得た。

作製した液晶セルの交流電圧を印加したときの透過率の変化( $V$ - $T$  特性)と応答時間などを、LCD-5200(大塚電子)を用いて 25 °C で測定した。交流電圧は 0~5 V、100 Hz を基準とした。応答時間測定時の印加電圧は透過率 10%のときの電圧、すなわち飽和電圧  $V_{\text{sat}}$  とした。無分散およびナノ粒子分散液晶についてそれぞれ 5 枚のセルを測定し、測定結果は平均値±標準偏差として示した。TN-LCD の  $\tau_{\text{on}}$  は印加電圧 ( $V_{\text{on}}$ ) と閾値電圧 ( $V_{\text{th}}$ ) に依存する値であり、 $V_{\text{on}}^2 - V_{\text{th}}^2$  に反比例するので、応答時間の変化は主として  $\tau_{\text{off}}$  に注目し、特に  $\tau_{\text{on}}$  に注目する場合には印加電圧と閾値電圧について記述した。

回転粘性率と弾性定数は、液晶物性測定システム 6254 型(東陽テクニカ)を用いて、室温で測定した。

### 4.3 結果と考察

#### 4.3.1 CB 保護銀ナノ粒子の調製とキャラクタリゼーション

CB は、溶媒への溶解性が低く、水、塩酸、アンモニア、テトラヒドロフランに不溶であったが、0.5 M 水酸化ナトリウム水溶液に溶解させることができた。得られた CB-Ag ナノ粒子および、過塩素酸銀(I)の水酸化ナトリウム水溶液について、UV-Vis 吸収スペクトルを測定した(図 4-2)。

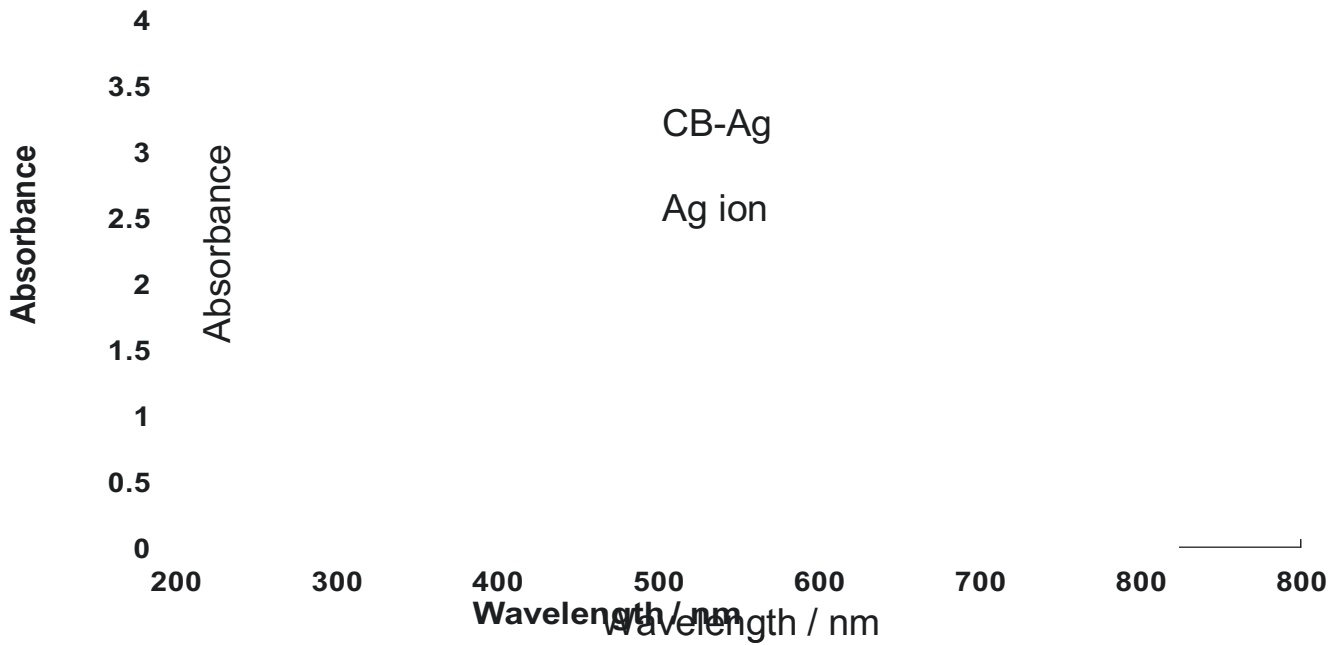


図 4-2 CB-Ag ナノ粒子の UV-Vis 吸収スペクトル

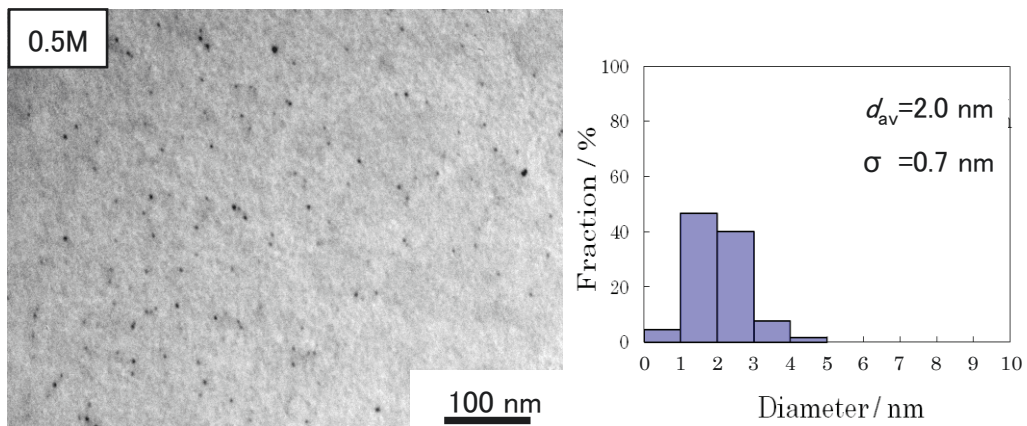


図 4-3 CB-Ag ナノ粒子の TEM 写真および粒径分布

図 4-2 より、過塩素酸銀 ( I ) 溶液では吸収ピークはないが、光還元後、CB-Ag ナノ粒子分散液では、400 nm 付近に銀由来の表面プラズモン吸収が現れ、 $\text{Ag}^+$  が完全に金属まで還元されたことを示している<sup>3,4)</sup>。保護剤を用いないで過塩素酸銀 ( I ) を還元した場合は銀が凝集して直ちに沈殿するが、調製した CB-Ag ナノ粒子分散液では調製直後に沈殿が見られなかった。よって、CB は、Ag ナノ粒子の保護剤として作用していることが示された。CB-Ag ナノ粒子における、透過型電子顕微鏡写真と粒子径分布を図 4-3 に示す。この結果、CB-Ag ナノ粒子の平均粒子径が 2.0 nm、標準偏差が 0.7 nm であり、比較的均一なナノ粒子が得られた。前述のクラウンエーテル(第二章)及び、カリックスアレーン(第三章)と異なり、ククルビツリルをナノ粒子の保護剤用いた例は、数件報告されている。Cao らは、CB-Pd ナノ粒子を調製し、Suzuki cross-coupling 反応の触媒として用いており<sup>5)</sup>、Premkumar らは CB-Au ナノ粒子を調製している<sup>6)</sup>。また、Premkumar らは、CB-Ag ナノ粒子に関する研究も行っているが<sup>7)</sup>、彼らの合成方法で調製したナノ粒子は、CB-Au ナノ粒子(平均粒子径 9.8~15.7 nm)、CB-Ag ナノ粒子(平均粒子径 5.3~6.7 nm)と本研究で調製した CB-Ag ナノ粒子より、粒子サイズが大きかった。

#### 4.3.2 CB 保護銀ナノ粒子を分散した 5CB の応答時間

CB-Ag ナノ粒子を分散させた 5CB で作製した TN-LCD の応答時間を測定した。CB および、CB-Ag ナノ粒子を分散させた 5CB で作製した TN-LCD の応答時間と、5CB pure(無分散)からの改善率を表 4-1 に示した。無分散 5CB の  $\tau_{\text{off}}$  は 13.2 ms に対し、CB を分散することで、 $\tau_{\text{on}}$  および  $\tau_{\text{off}}$  共に殆ど変化しないか、やや応答が遅くなった。一方、CB-Ag ナノ粒子を分散することで、 $\tau_{\text{off}}$  は 13.8 ms に変化し 4.1% 応答時間が長くなったが、 $\tau_{\text{on}}$  では短縮傾向が見られた。ただし、 $\tau_{\text{on}}$  は印加電圧 ( $V_{\text{on}}$ ) と閾値電圧 ( $V_{\text{th}}$ ) に依存する値であり、 $V_{\text{on}}^2 - V_{\text{th}}^2$  に反比例する。無分散 5CB の印加電圧は 1.69 V、閾値電圧は 1.14 V であり、CB-Ag ナノ粒子分散 5CB の印加電圧は 1.68 V、閾値電圧は 1.17 V である。よって、 $V_{\text{on}}^2 - V_{\text{th}}^2$  は、無分散が 1.56 に対して CB-Ag ナノ粒子分散では 1.45 とやや小さくなっている

にもかかわらず、 $\tau_{on}$  が 56.6 ms から 53.8 ms へ 4.9%短縮したのは、電圧の変化によるものではなく、ナノ粒子のコア部である Ag の効果であると考える。

表 4-1 CB 及び CB-Ag ナノ粒子を分散した 5CB の応答時間と改善率

	pure	CB		CB-Ag	
	$V_{on}=1.69$	$V_{on}=1.72$	改善率/%	$V_{on}=1.68$	改善率/%
$\tau_{on}$ [ms]	56.6	56.7	+0.1	53.8	-4.9
$\tau_{off}$ [ms]	13.2	13.6	+2.3	13.8	+4.2
$\tau_r$ [ms]	21.4	22.0	+3.2	21.8	+2.2
$\tau_f$ [ms]	9.2	9.6	+4.6	9.4	+2.5
$\tau_{total}(\tau_{on} + \tau_{off})$ [ms]	69.8	70.2	+0.5	67.6	-3.2

\*改善率：共同研究先との標準化で、マイナスが向上、プラスは低下を示す。

#### 4.3.3 CB 保護銀ナノワイヤーの合成とこれを分散した 5CB の応答時間

前項 4.3.2 で用いた CB-Ag ナノ粒子は、水酸化ナトリウム濃度 0.5 M で調製したものであるが、水酸化ナトリウム濃度を 0.5 M から 0.7 M および 0.8 M に増加させると、興味深いことに Ag ナノワイヤーを形成する大変興味深い現象を偶然見出した(図 4-4)。得られたナノワイヤーは、平均長さ 4290 nm、平均直径 153 nm、アスペクト比 28 であった。このナノワイヤーは、Ag の他、Pt、Pd および、Au においても形成が確認された(図 4-5)。なお、水酸化ナトリウム濃度を増加(0.8 M)させたものから再結晶して得られた CB は、針状結晶であった。ナノワイヤーの合成方法は大きく分けて、ポリカーボネート膜やアルミナ膜などの細孔を鋳型構造として合成するテンプレート法と溶液中に溶かした金属錯体などの前駆体金属イオンを保護剤の存在下で還元して、一次元方向に優先的に結晶成長させる方法とがある<sup>8)</sup>。例えば、Sun らは、ポリ(*N*-ビニル-2-ピロリドン)を保護剤として、エチレングリコールに溶かした硝酸銀を 160 °C で加熱し、均

一な直径を持つ Ag ナノワイヤー(直径:30~40 nm、長さ 50 nm 程度まで)が得られることを報告している<sup>9)</sup>。また、種結晶として Pt ナノ粒子を用いると高い収率で Ag ナノワイヤーを得たとも報告している。本研究で調製した CB-Ag ナノワイヤーは、テンプレートや種粒子を用いることなく、自立的に長いワイヤーが得られた点で興味深い。他の包接化合物を用いて、同様の条件で実験を行ったがナノワイヤー形成は確認されないため、ククルビツリル特有の性質である。

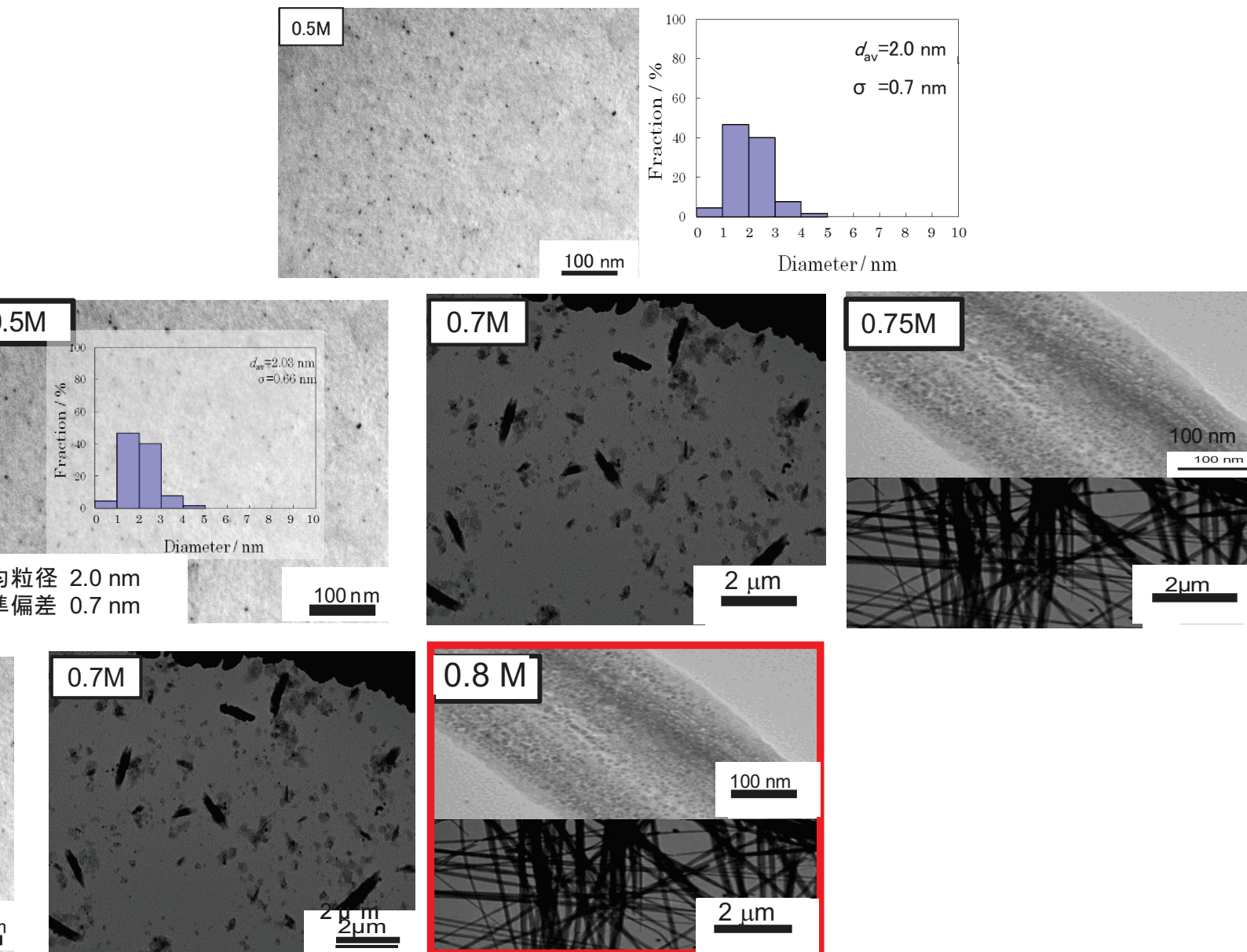


図 4-4 水酸化ナトリウム濃度 0.5, 0.7 及び 0.8 M における CB-Ag ナノ粒子/ナノワイヤーの TEM 写真及び粒径分布図



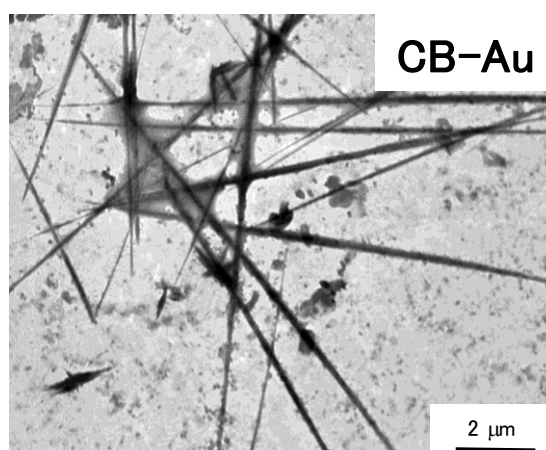
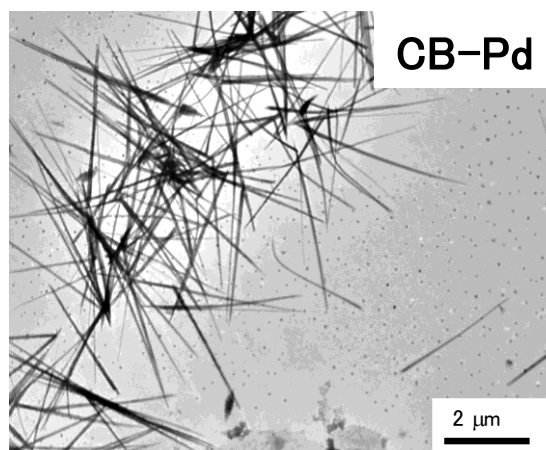
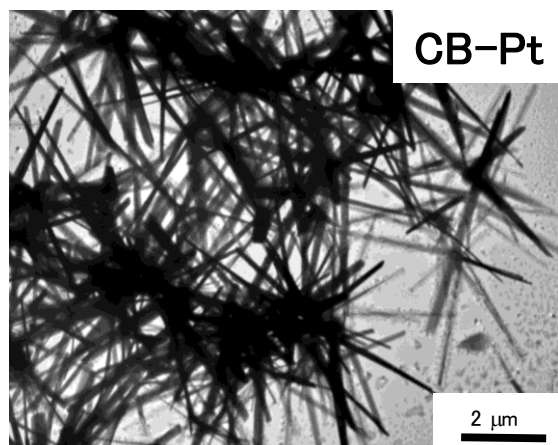


図 4-5 CB 保護貴金属ナノワイヤーの TEM 写真

得られた CB-Ag ナノワイヤーと CB の針状結晶、前項 4.3.2 の CB-Ag ナノ粒子および、CB を 5CB に分散させた TN-LCD の応答時間の改善率を表 4-2 にまとめた。調製した CB-Ag ナノワイヤーを用いると、無分散 5CB と比較して、 $\tau_{on}$  で 11.5%、 $\tau_{off}$  で 14.7%、 $\tau_{total}$  でも 13.9% 程、液晶の応答が速くなった。(株)リコーは、針状の金属微粒子を液晶に添加することで提供する高速応答液晶表示素子について特許出願しており<sup>10)</sup>、これは液晶への針状結晶の有効性を示すものである。液晶分子短軸方向の分子間引力は、強磁性金属微粒子が分子間に分散されているため弱くなっており、強磁性金属微粒子のエネルギーが支配的となり液晶分子が強磁性金属微粒子の磁化ベクトルの方向に揃う。液晶分子には磁化率異方性があり磁化率は通常負の値をとるが、その大きさは強磁性金属微粒子の正の磁化率に比べ絶対値は十分小さいので微粒子による液晶分子配向への影響はない。以上のような分子配列構造をとることにより、広視角が実現される。液晶分子のねじれ方向が異なる領域において各領域のサイズはミクロンオーダーであるため、色みの差はわからないが合成された色みとなる。さらに、液晶に印加する電場方向と同じ方向に磁場を印加することにより液晶分子の立ち上がりが速くなり、高速応答が可能になると述べている。但し、この特許で記述された応答は、立ち上がりに関するもので、立ち下がり時間に関する記載はない。また、表 4-2 において銀を含まない CB の針状結晶の添加でも応答時間は、 $\tau_{off}$  で 5.5% 短くなった。これらの結果は、液晶の応答時間の短縮に、ワイヤー形状のものが有効であることを示すものである。

表 4-2 CB 及び CB-Ag ナノ粒子/ナノワイヤーを分散した 5CB の応答時間の改善率

	pure			CB			CB-Ag ナノ粒子		CB 針状結晶		CB-Ag ナノワイヤー	
	$V_{on} =$ 1.69	$V_{on} =$ 1.72	改善 率/%	$V_{on} =$ 1.68	改善 率/%		$V_{on} =$ 1.69	改善 率/%	$V_{on} =$ 1.68	改善 率/%		
$\tau_{on}$ [ms]	56.6	56.7	+0.1	53.8	-4.9		55.9	-1.2	50.1	-11.5		
$\tau_{off}$ [ms]	13.2	13.6	+2.3	13.8	+4.2		12.5	-5.5	11.3	-14.7		
$\tau_r$ [ms]	21.4	22	+3.2	21.8	+2.2		20.3	-5.1	18.8	-12.1		
$\tau_f$ [ms]	9.2	9.6	+4.6	9.4	+2.5		8.7	-5.1	7.6	-17.4		
$\tau_{on} + \tau_{off}$ [ms]	69.8	70.2	+0.5	67.6	-3.2		68.1	-2.4	60.1	-13.9		

\*改善率：共同研究先との標準化で、マイナスが向上、プラスは低下を示す。

ナノワイヤー形成のメカニズムを考察するため、デュヌイ表面張力試験器を用いて表面張力測定を行った。CB 溶液の濃度変化と表面張力との関係を、図 4-6 に示す。CB の濃度を増加させていくと 5.0 mM 付近から表面張力が減少し始め、5.5 mM で極小値  $63 \times 10^{-5}$  N を示した。さらに、CB の濃度を増加していくと、表面張力は増加し、6.0 mM 以上ではほぼ一定となった。このククルビツリルの濃度と表面張力の変化は、CB が会合体を形成するものと思われる。再結晶して得られた CB が針状結晶であったことを上記で述べたが、一方、Kim らは、CB がカリウムイオンを介して自己組織的なカラムナー配位構造体の形成し、同様の円柱状構造をとることを報告している<sup>11)</sup>。Pichierri は  $Pd^{2+}$  や  $Pt^{2+}$  を介して CB が配位錯体を形成することを報告している<sup>12)</sup>。よって、本実験の場合、 $Ag^+$  イオンがククルビツリルと配位しカラムナー配位構造を形成することで、銀は生長方向を規制され、その後の紫外光の照射により直線上に成長したものと思われる。

応答時間の短縮の考察を行うため、各種物性の測定を試みた。まず、CB-Ag ナノワイヤー分散 5CB の回転粘性率について測定した。無分散 5CB が  $87.4 (\pm 5.8)$  mPa·s に対して CB-Ag ナノワイヤー分散 5CB は  $56.2 (\pm 4.4)$  mPa·s へ 35.7% 低下した。CB-Ag ナノ粒子では応答時間短縮効果が僅かに示される程度であったので、ナノワイヤーの形状により液晶の配列を乱す効果が現れたものと考えられる。CB-Ag ナノワイヤーでは、興味深い結果を得たが、CB-Ag ナノワイヤー分散液の

安定性が、極めて低く、80 分後には、ほぼ沈殿してしまい、実用化の材料としては難しいと判断した。閾値電圧についてはCB-Ag系では改善効果がみられず、ナノ粒子、ナノワイヤー何れでも無分散 5CB が 1.14 V に対して 1.17 V へ僅かながら高電圧側へ変化していた。

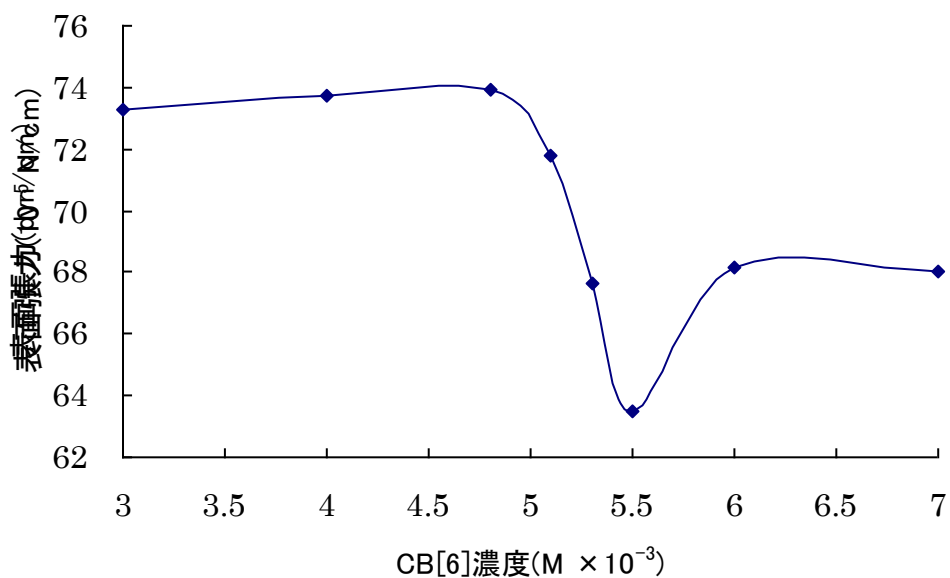


図 4-6 ククルビツリル溶液の濃度と表面張力 (NaOHaq. の濃度 0.8 M)

#### 4.3.4 CB 保護金ナノワイヤーの安定化

CB-Ag ナノワイヤーは、コロイド分散溶液としての安定性が極めて低いため、そこで、次にナノワイヤーの安定化について試みた。前章 1.1.2 で金属ナノ粒子を保護剤と安定化させる方法も 2 つに大別されることを紹介した。金属ナノ粒子を作ってから保護剤と混ぜて安定化させる方法(後安定化法)と金属ナノ粒子合成系に保護剤を共存させておいてナノ粒子化と同時に安定化させる方法(同時安定化法)である。ここでは、後安定化法に着目した。Brust らは、チオラート配位子がバルクの金表面に対して高い親和性を持つことに着目し、チオラート単分子膜で保護された Au ナノ粒子の調製法を 1994 年に発表した<sup>13)</sup>。チオラート保護された Au ナノ粒子の調製法としては、ホスフィン保護金ナノ粒子や、高分子保護金ナノ粒子を調製した後に、チオラート配位子を添加する方法も報告されている。以前、吉岡が<sup>14)</sup>、各種チオラート配位子を添加することによる後安定化法について検討した。チオラート配位子として、1-ドデカンチオール ( $C_{12}H_{26}S$ )、1,10-デカンジチオール ( $C_{10}H_{22}S_2$ )、3-メルカプトプロピオン酸 ( $C_3H_6O_2S$ )、3-メルカプトイソ絡酸 ( $C_4H_8O_2S$ )、3,3'-チオジプロピオン酸 ( $C_6H_{10}O_4S$ ) を用い安定化を行った。その結果、3,3'-チオジプロピオン酸が有効であることを報告した。そこで本研究では、3,3'-チオジプロピオン酸を用い CB-Au ナノワイヤーの安定化を試みた。3,3'-チオジプロピオン酸を添加しないものは、前項 4.3.3 で述べたように 80 分後に沈殿したが、3,3'-チオジプロピオン酸を添加したものは 1 日後も安定な状態を維持していた(図 4-7)。

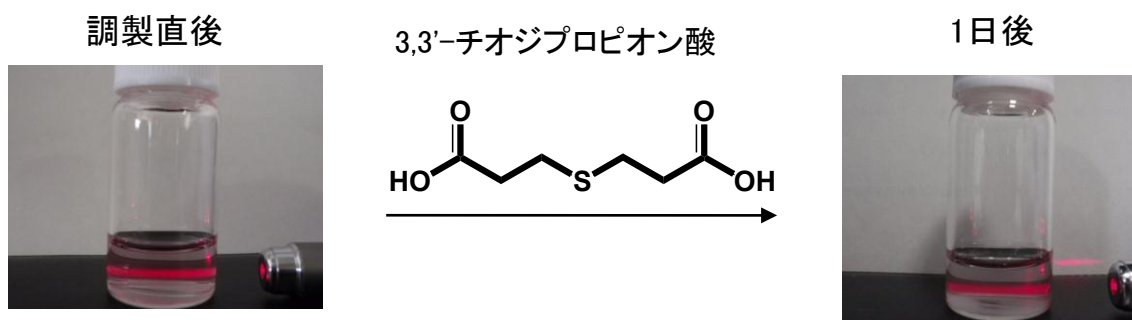


図 4-7 CB-Au ナノワイヤー分散液の調製直後と 1 日経過後の写真

#### 4.3.5 CB 保護 Au ナノワイヤーを分散した 5CB の電気光学特性

CB-Au ナノワイヤーを 5CB に分散して作製した LCD の印加電圧対光透過率 ( $V-t$ ) カーブを図 4-8 に示す。ナノ粒子無分散の 5CB の閾値電圧 ( $V_{th}$ ) は  $1.15 \pm 0.01$  V である。一方、CB-Au ナノワイヤーを分散した 5CB は  $1.12 \pm 0.01$  V で無分散の 5CB より低電圧化を示した。この CB-Au ナノワイヤーの分散による閾値電圧の低減について考察するために、物性値の測定を行った。閾値電圧 ( $V_{th}$ ) は次式により得られる。

$$V_{th} = \pi(K_{eff} / \epsilon_0 \Delta\epsilon)^{1/2}$$

ここで、 $K_{eff}$ 、 $\epsilon_0$ 、 $\Delta\epsilon$  は、それぞれ弾性定数、真空誘電率および誘電異方性である<sup>15)</sup>。測定した弾性定数(広がり変形( $K_{11}$ )、曲がり変形( $K_{33}$ ))を表 4-4 にまとめた。弾性定数は、下記の式により与えられる。

$$K_{eff} = K_{11} - 0.5K_{22} + 0.25K_{33}$$

CB-Au ナノワイヤーを分散することで、 $\Delta\epsilon$  はわずかに増加し、一方、弾性定数  $K_{11}$  および  $K_{33}$  とともに減少した。特に、 $K_{33}$  は、ナノ粒子無分散の 5CB の 8.37 pN から、Au ナノワイヤーの添加により 7.86 pN に減少した。CB-Au ナノワイヤーを分散することによる弾性定数の低下に伴い  $V_{th}$  が低電圧化したと考える。CB-Au ナノワイヤーでは、5CB に対する応答時間改善効果が見られず、無分散 5CB の  $\tau_{off}$  が  $14.5 \pm 0.7$  ms に対して  $15.0 \pm 0.5$  ms と立ち下がり時間が標準偏差に収まる程度の変化しか見られなかった。CB-Au ナノワイヤーで期待した応答時間の短縮などナノ材料の効果が低いのは、後安定化法で添加したチオラート配位子が、強固に配位するためと思われる。

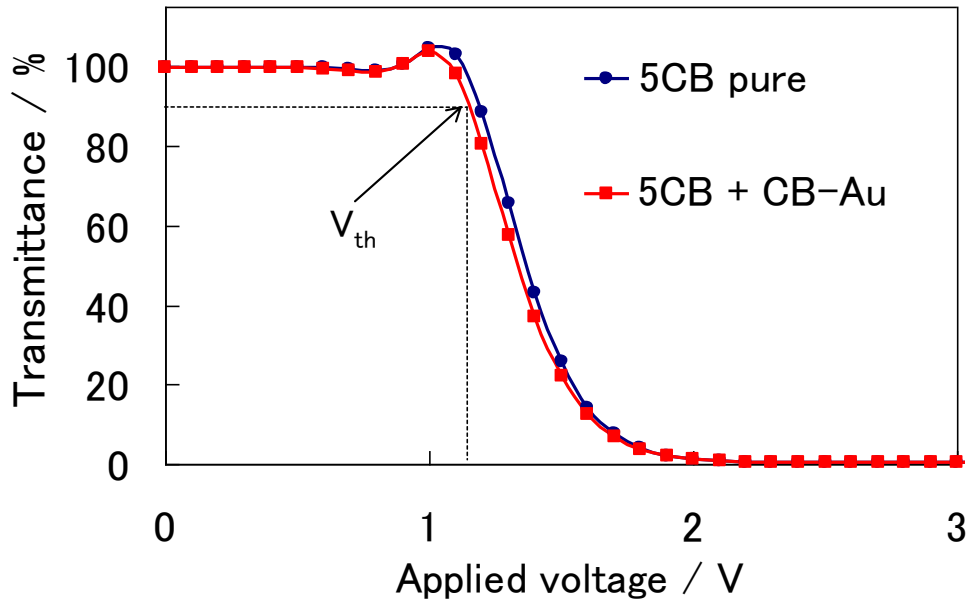


図 4-8 CB-Au ナノワイヤーを分散した 5CB の  $V$ - $T$ カーブ

表 4-3 CB-Au ナノワイヤーを分散した 5CB の閾値電圧

	5CB pure	5CB + CB	5CB + CB-Au
$V_{th}/V$	$1.15 \pm 0.01$	$1.15 \pm 0.00$	$1.12 \pm 0.01$

表 4-4 CB-Au ナノワイヤーを分散した 5CB の誘電率異方性と弾性定数  
単位: $\Delta\epsilon$  (F/m),  $K_{ii}$  (pN)

	$\Delta\epsilon$	$K_{11}$	$K_{33}$
5CB pure	11.57	5.58	8.37
5CB + CB-Au	11.59	5.54	7.86

#### 4.4 まとめ

本章では、保護剤に第三の包接化合物であるククリビツリル(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。本論文申請者らは、CBが、添加する水酸化ナトリウム水溶液の濃度を変化することで、溶解可能となることを見出した。また、水酸化ナトリウム水溶液濃度を変化させながらナノ粒子の調製を行っている過程で、CB-Ag ナノワイヤーを形成する大変興味深い現象を偶然見出した。得られたナノワイヤーは、平均長さ 4290 nm、平均直径 153 nm、アスペクト比 28 であった。他の貴金属でもナノワイヤー形成を確認したところ、金および白金、パラジウムなどでもナノワイヤー形成が確認できた。調製した Au ナノワイヤーを 5CB に混合後 LCD を作成し、電気光学特性を測定した際に駆動電圧が低減する結果が得られた。第三章の C[6]A-Rh ナノ粒子でも同様の傾向が確認され、貴金属ナノ材料は、駆動電圧の低減に有効と思われる。この駆動電圧の低減は、弾性定数の低下に由来し、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。10 年前の CRT テレビでは、100 W 未満の電力消費量だが、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。本実験で調製した CB-Au ナノワイヤーを分散させることによる閾値電圧の低減は、より低電力消費へ繋がり、省電力 LCD の開発の端緒を掴んでいると期待される。

一方、応答時間については、CB-Ag ナノワイヤーで効果が見られたが、ナノ粒子分散液の安定性が極めて低い点および、Ag は焼き付きが起りやすいとの報告があり<sup>16)</sup>、液晶材料として実用化への応用は困難と判断した。CB-Au ナノワイヤーで期待した応答時間の短縮が見られなかったのは、後安定化法で添加したチオラート配位子が、強固に配位するためと思われる。我々は、最近、チオラート配位子を用いないで、CB 保護酸化物ナノワイヤーを創製し、これを添加した液晶の応答時間が短縮することを予備的に見出した<sup>17)</sup>。コロイド分散液の安



定性が貴金属に比べると安定であるので、第五章では、酸化物について検討を試みた。

#### 4.5 参考文献

- 1) 特許出願 2006-521785, キムキーン, ジョン サンヨーン, ジェオン ヤンジン, オー ドンヒュン, セルヴァパラム ナラヤナン, ポステック・ファウンデーション(株), 2007.1.11.
- 2) T. Miyama, J. Thisayukta, H. Shiraki, Y. Sakai, Y. Shiraishi, N. Toshima, and S. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 2580 (2004).
- 3) Y. Shiraishi and N. Toshima, *J. Mol. Catal. A*, **141**, 187 (1999).
- 4) Y. Shiraishi and N. Toshima, *Colloids and Surf. A*, **169**, 59 (2000).
- 5) M. Cao, J. Lin, H. Yang, and R. Cao, *Chem. Comm.*, **46**, 5088 (2010).
- 6) T. Premkumar and K. E. Geckeler, *Chem. Asian. J.*, **5**, 2468 (2010).
- 7) T. Premkumar and Y. Lee, and K. E. Geckler, *Chem. Eur. J.*, **16**, 11563 (2010).
- 8) J. Chen, B. J. Wiley and Y. Xia, *Langmuir*, **23**, 4120 (2007).
- 9) Y. G. Sun, Y. D. Yin, B. T. Mayers, T. Herricks, and Y. N. Xia, *Chem. Mater.*, **14**, 4736 (2002).
- 10) 特許公開平 8-3347896, 譲原 肇, (株)リコー, 1995.6.5.
- 11) J. Heo, J. Kim, D. Whang and K. Kim, *Inorg. Chim. Acta*, **297**, 307 (2000).
- 12) F. Pichierri, *Chem. Phys. Lett.*, **403**, 252 (2005).
- 13) M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, and R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 801 (1994).
- 14) 吉岡靖治、平成 23 年度 山口東京理科大学修士論文 (2012).
- 15) H. J. Deuling, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **27**, 81 (1974).
- 16) 西田直人、平成 21 年度 山口東京理科大学博士論文 (2010).
- 17) Y. Shiraishi, T. Uehara, H. Sawai, H. Kakiuchi, S. Kobayashi and N. Toshima, to be submitted *Colloids and Surf. A*, (2014).

## 第五章

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

## 5.1 緒言

ククルビツリル保護ナノ粒子を、液晶に分散することで、応答時間および、駆動電圧の低減を確認した。しかし、ククルビツリルを保護剤とすると、金属への配位力が強くないため、ナノ粒子調製後数日で沈殿する問題があり、チオラート配位子を用いた後安定化処理が必要であった。本章では、より強くナノ粒子を保護することの可能なシクロデキストリン(CyD)を保護剤として<sup>1)</sup>、ナノ粒子の調製を試みた。シクロデキストリン(CyD)は、図5-1に示すように、 $\alpha$ -D-グルコピラノース基が  $\alpha$ -1, 4 結合により環状に繋がったオリゴ糖である。グルコピラノース基の数が 6, 7, 8 個のものをそれぞれ、 $\alpha$ CyD、 $\beta$ CyD および、 $\gamma$ CyD と呼ぶ(表5-1)。分子回転軸方向から眺めたCyDはドーナツ状をしている。中央部は空洞で、その内径は CyD の種類によって異なる。またこの分子を横から眺めると台形状になる。台形の長辺の周縁(上端)には二級水酸基 O(2)-H、O(3)-Hが交互に並び、短辺の周縁(下端)には一級水酸基O(6)-Hが並んでいる。この為、分子全体としては親水性が高く、水に溶解易い。ところが分子の内部空洞には疎水性のC(3)-H、C(5)-Hやエーテル状のO(4)原子が層状に並び、疎水的空間を形成している。この空間に種々の分子が入り込み、多様な分子間力が作用する事により保持され、包接錯体を形成する<sup>2,3)</sup>。

本章で検討するナノ粒子は、第二章から第四章で述べた貴金属から酸化物に変更した。第四章でククルビツリル保護貴金属ナノワイヤーは後安定化処理が必要であったが、一方でククルビツリル保護酸化物ナノワイヤーがチオラート配位子なしに安定化できることを予備的に見出している<sup>4)</sup>。これは、ククルビツリルと酸化物が貴金属よりも親和性が高いためである。シクロデキストリン保護ナノ粒子においてもPdナノ粒子の調製と触媒作用を報告しているが、シクロデキストリンの水酸基と貴金属との相互作用が比較的弱いため安定したナノ粒子を得ることは困難であった。<sup>1)</sup> 一方、酸化物は表面に水酸基を有しているためシクロデキストリンとの相互作用が貴金属よりも強く、ナノ粒子の調製が容易であると考えた。酸化物ナノ粒子の合成は、光還元法では、ナノ粒子調製

が困難であったため、マイクロ波と超音波を併用照射する独自の装置を導入し、調製を行った。マイクロ波は、周波数 300 MHz から 3 THz の電波であり、この電波を電気双極子をもった分子が吸収することにより、反応系全体を短時間で均一に加熱でき反応時間を短縮できる。超音波は周波数が 16 kHz 以上の音波であり、これをマイクロ波による加熱と同時に照射することにより、反応溶液全体を均一攪拌でき、粒子の微細化が可能である。本章では、まず、シクロデキストリンに保護された SiO<sub>2</sub> (CyD-SiO<sub>2</sub>) ナノ粒子を調製し、それを分散させた液晶によって作成した TN-LCD の電気光学特性について検討した。更に安定なナノ粒子を得るために、シクロデキストリン重合体 (PCyD) で保護された新規酸化物ナノ粒子を調製し、それを分散させた液晶によって作成した TN-LCD の電気光学特性について検討した。最後に、ナノ粒子分散 LCD の実用化として、フィールドシーケンシャルカラー (FSC)-LCD への展開を行った。FSC-LCD は、高解像度、強い環境光下での読みやすさおよび、低消費電力などの潜在的な利点のため長らく期待がもたれていた技術である。1985 年に、長谷部と小林が、フラット・パネル・タイプ FSC-LCD に使用する Narrow-gap TN-LCD (NTN-LCD) および強誘電体 LCD を報告した<sup>5)</sup>。近年いくつかの論文で FSC-LCD の色割れ低減及び消費電力の低減が示されている<sup>6,7)</sup>。しかし、低温領域において室温での特性とほぼ同じにするような技術は無く、低温域での特性改善が求められている。本研究で調製したナノ粒子を FSC-LCD に分散し、試作機の作製を試みた。

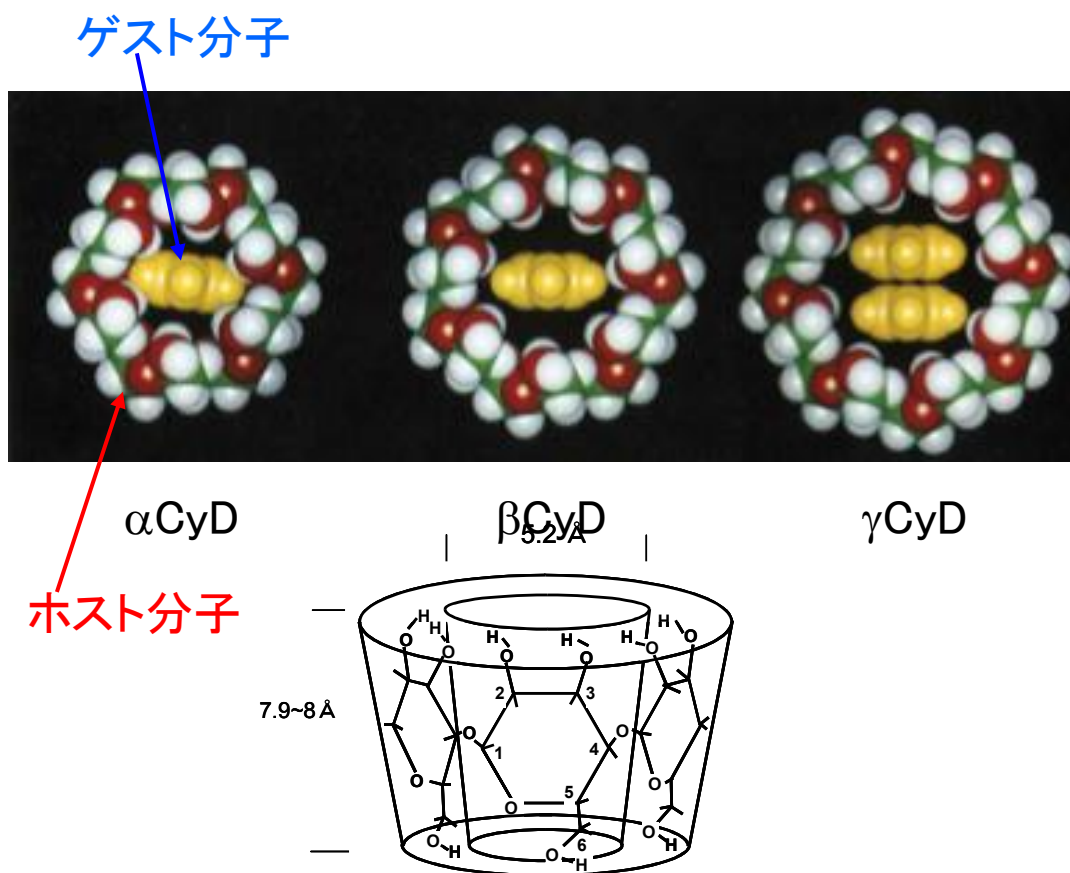


図 5-1 シクロデキストリンの分子モデル

表 5-1 シクロデキストリンの大きさ

	αCyD	βCyD	γCyD
Number of glucose unit	6	7	8
Molecular weight	975	1135	1297
Cavity diameter (Å)	4.7~5.2	6.0~6.4	7.5~8.3
External diameter (Å)	14.6±0.4	15.4±0.4	17.5±0.4
Cavity depth (Å)	7.9~8	7.9~8	7.9~8

## 5.2 実験方法

### 5.2.1 試薬

四塩化ケイ素(東京化成工業)、チタンテトラエトキシド(和光純薬工業(株))、ジルコニウムテトラエトキシド(和光純薬工業(株))、4'-ペンチルビフェニル-4-カルボニトリル(5CB)(東京化成工業)、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ CyD(東京化成工業)、P $\gamma$ CyD(CycloLab R&D)、テトラエチレングリコール(東京化成工業)、および、メタノール(和光純薬工業(株))は購入したものをそのまま用いた。

### 5.2.2 ナノ粒子の調製

CyD 0.4 mmol を一口ナス型フラスコに量り取り、水 15mL を加え 30 分攪拌した。さらに、SiCl<sub>4</sub> 4 mmol (0.6796 g) を加え 30 分攪拌した。これにテトラエチレングリコール 185 mL を加え、さらに 30 分攪拌したものを反応容器に移し、マイクロ波・超音波照射装置にて 240 °C、30 分間照射することで CyD-SiO<sub>2</sub> ナノ粒子分散液を得た。保護剤を P $\gamma$ CyD として同様の手順で P $\gamma$ CyD-SiO<sub>2</sub> ナノ粒子分散液を得た。また SiCl<sub>4</sub> の代わりに Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> または Zr(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> を用いることで P $\gamma$ CyD-TiO<sub>2</sub> および P $\gamma$ CyD-ZrO<sub>2</sub> ナノ粒子分散液を得た。

### 5.2.3 ナノ粒子のキャラクタリゼーション

反応前の酸化物前駆体溶液および反応後のナノ粒子分散液を、光路長 1 cm の石英セル中に入れ、(株)島津製作所製 UV-2500PC 紫外可視吸光光度計を用い、紫外・可視吸収スペクトルを測定した。得られたナノ粒子分散液をカーボン支持銅メッシュ上にキャストし、一昼夜真空乾燥したものを、日本電子(株)JEM1230 透過型電子顕微鏡(TEM)により、加速電圧 80 kV、10 万倍で観察し、写真撮影した。得られた電子顕微鏡写真から、それぞれ 200 個の粒子の粒子径を求め、これらの平均粒子径を算出した。

## 5.2.4 ナノ粒子を分散した液晶表示素子の電気光学特性と物性測定

酸化物ナノ粒子を前章までの 5CB に加え、実用液晶 (M026 : trans-4-ビニル-trans-4'-ペンチルビスクロヘキシル (80~90%)、NTN-01 : trans-4-ビニル-trans-4'-プロピルビスクロヘキシル (60~50%)、trans-4-p-トリル-trans-4'-ビニルビスクロヘキシル (40~50%)、A-3200 : trans-4-p-トリル-trans-4'-ビニルビスクロヘキシル (60~50%)、trans-4-(ブタ-3-エン-1-イル)-trans-4'-(p-トリル)ビスクロヘキシル (40~50%) に酸化物の重量が 0.075wt% になるように加えた後、5CB は 40 °C、実用液晶は 80 °C で一晩加熱攪拌し、酸化物ナノ粒子分散液晶を得た。

電気光学特性 (応答時間) は、液晶評価装置 LCD-5200 (大塚電子 (株)) を用いて、100 Hz の交流電圧を印加し、25 °C または 0 °C にて測定した。応答時間測定時の印加電圧は透過率 10% のときの電圧、すなわち飽和電圧  $V_{\text{sat}}$  とした。無分散およびナノ粒子分散液晶についてそれぞれ 3 枚のセルを測定し、測定結果は平均値 ± 標準偏差として示した。TN-LCD の  $\tau_{\text{on}}$  は印加電圧 ( $V_{\text{on}}$ ) と閾値電圧 ( $V_{\text{th}}$ ) に依存する値であり、 $V_{\text{on}}^2 - V_{\text{th}}^2$  に反比例するので、応答時間の変化は主として  $\tau_{\text{off}}$  に注目し、特に  $\tau_{\text{on}}$  に注目する場合には印加電圧と閾値電圧についても併せて記述した。

偏光顕微鏡 (オリンパス、BH-2) を用いた相転移挙動の観察から、ネマティック-アイソトロピック転移温度 ( $T_{\text{NI}}$ ) を測定した。温度制御にはホットステージ (METTLER トレード製、FP82HT) を用いた。電圧保持率及び回転粘性率は、液晶物性測定システム 6254 型 (東陽テクニカ) を用い、±5 V 印加、フレーム周期 16.7 ms、パルス幅 60  $\mu$ s、室温で測定した。

## 5.3 結果と考察

### 5.3.1 CyD-SiO<sub>2</sub> ナノ粒子の調製及びキャラクタリゼーション

四塩化ケイ素と CyD のテトラエチレングリコール溶液をマイクロ波・超音波照射することにより、 $\alpha$ CyD-SiO<sub>2</sub>、 $\beta$ CyD-SiO<sub>2</sub> および、 $\gamma$ CyD-SiO<sub>2</sub> ナノ粒子を調製

した。調製した SiO<sub>2</sub> ナノ粒子の UV-Vis 吸収スペクトルを測定した (図 5-2) 。  
図 5-2 よりマイクロ波・超音波照射後の  $\alpha$ CyD-SiO<sub>2</sub>、 $\beta$ CyD-SiO<sub>2</sub> および、 $\gamma$ CyD-SiO<sub>2</sub> ナノ粒子は可視領域から近紫外域まで滑らかなスペクトルを示した。400~800 nm の範囲でベースラインが増大し、SiO<sub>2</sub> ナノ粒子が調製されたことを示した。

図 5-3 に、 $\alpha$ CyD-SiO<sub>2</sub>、 $\beta$ CyD-SiO<sub>2</sub> および、 $\gamma$ CyD-SiO<sub>2</sub> ナノ粒子の TEM 写真と粒径分布図を示す。調製した SiO<sub>2</sub> ナノ粒子の粒径は、5~16 nm の範囲であり比較的狭いサイズ分布を示した。なかでも、 $\beta$ CyD-SiO<sub>2</sub> ナノ粒子は、平均粒径 8.4 nm、標準偏差  $\sigma = 1.8$  nm と比較的小さな粒子であった。一方、 $\gamma$ CyD-SiO<sub>2</sub> ナノ粒子は、平均粒径 10.6 nm、標準偏差  $\sigma = 3.0$  nm と、 $\alpha$ CyD-SiO<sub>2</sub> および、 $\beta$ CyD-SiO<sub>2</sub> ナノ粒子より大きく、粒径分布の広い粒子であった。以前、Komiyama らは、エタノール還元法を用いた CyD-Rh ナノ粒子の調製と触媒機能について報告している<sup>8)</sup>。この論文によると、CyD のロジウムに対する保護能は、下記の順であると述べている。



本研究で調製した SiO<sub>2</sub> ナノ粒子についても、粒径、粒径分布とも同じ傾向を示しており、これは、 $\gamma$ CyD の保護能力が比較的弱いことを意味する。

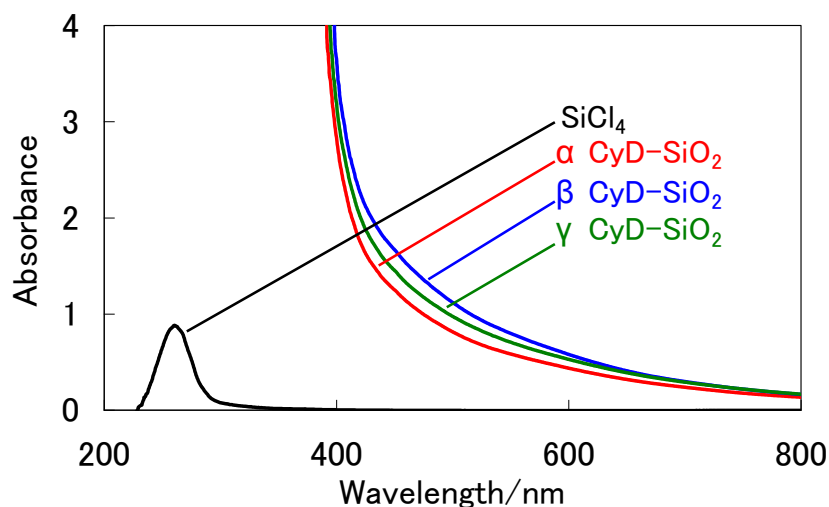


図 5-2 CyD-SiO<sub>2</sub> ナノ粒子の UV-Vis 吸収スペクトル



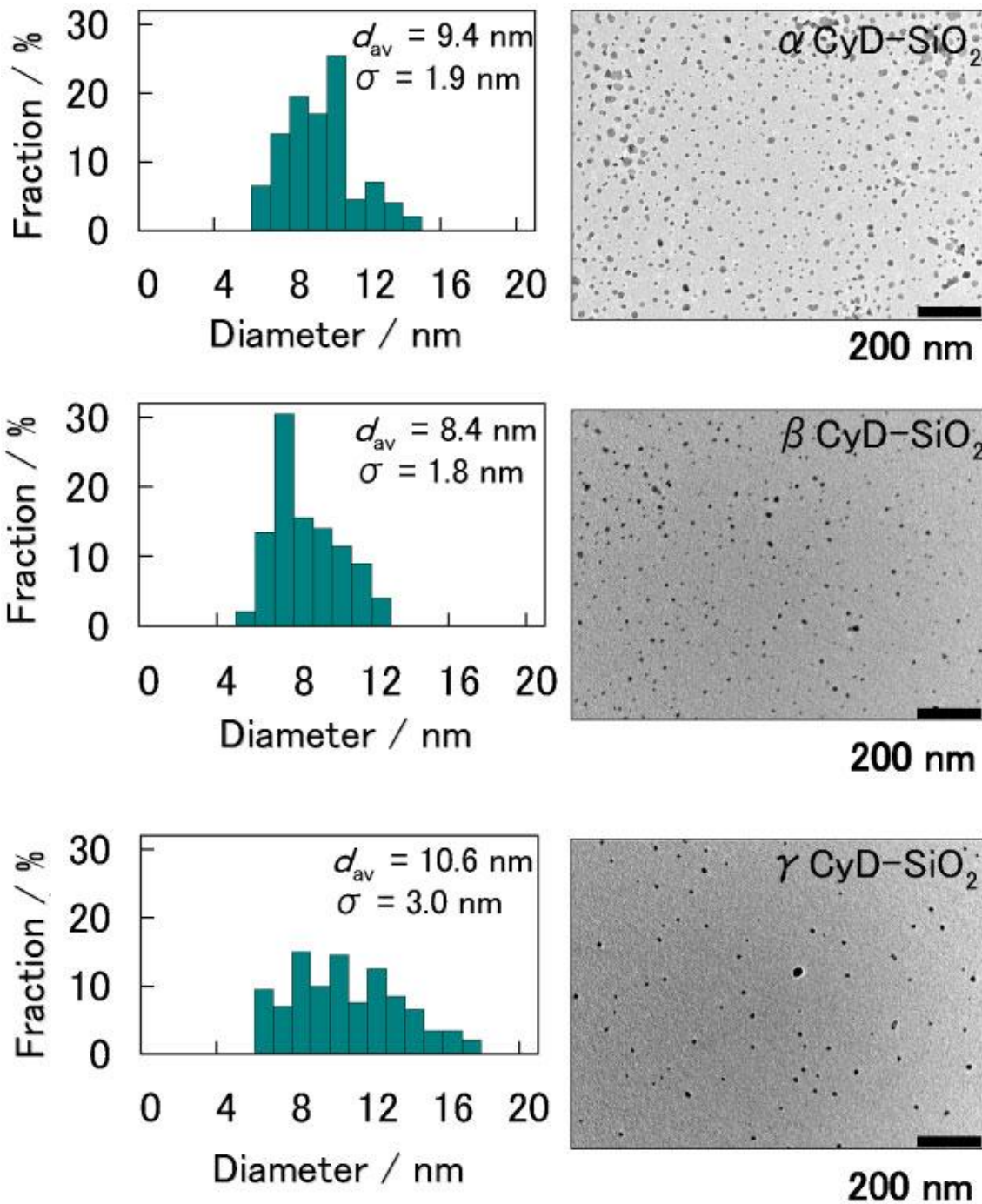


図 5-3 CyD-SiO<sub>2</sub> ナノ粒子の TEM 写真及び粒径分布

### 5.3.2 CyD-SiO<sub>2</sub> ナノ粒子を分散した液晶 5CB の応答時間

CyD のみおよび、CyD-SiO<sub>2</sub> ナノ粒子を分散した 5CB より作成した TN-LCD の電気光学特性を 100 Hz の交流電圧を印加して 25°C で測定した。駆動電圧はいずれも飽和電圧 ( $V_{sat}$ ) である。表 5-2 に 3 種の CyD を 5CB に分散した場合の応答時間と改善率を示した。無分散 5CB の  $\tau_{off}$  が  $15.2 \pm 1.3$  ms に対して、 $\alpha$ CyD を分散したときには、 $15.4 \pm 0.2$  ms と変化は見られなかった。 $\beta$ CyD では、 $13.1 \pm 0.3$  ms へ 14.0% 短くなった。 $\gamma$ CyD では、 $15.5 \pm 0.6$  ms と変化は見られなかった。Yasuda らは、シクロデキストリン誘導体が液晶の粘性を減少させると報告している<sup>9)</sup>。CyD のみを分散して応答時間 ( $\tau_{off}$ ) が短くなったのは、CyD が 5CB 分子を包接することによる低粘度化に起因するものである。CyD を 5CB に分散した場合の応答時間をまとめると、 $\beta$ CyD だけ  $\tau_{off}$  が速くなった。これは、CyD の空洞の大きさによるものと考えられる。5CB にはビフェニル骨格があり、Sanemasa らの報告によると、 $\beta$ CyD-ビフェニル包接錯体の錯形成定数 ( $2100 \text{ M}^{-1}$ ) は、 $\alpha$ CyD-ビフェニル複合体および、 $\gamma$ CyD-ビフェニル複合体より非常に大きいとのことであった<sup>10)</sup>。したがって、 $\beta$ CyD を分散させた 5CB の  $\tau_{off}$  の応答時間が、 $\alpha$ CyD および、 $\gamma$ CyD を分散させた場合よりも短いのは、 $\beta$ CyD がホスト液晶として 5CB と強く包接錯体を形成することによるものと思われる。以前、Shiraishi らは、ROESY 法を用いて、 $\beta$ CyD の <sup>1</sup>H-NMR 化学シフトの測定により、アルカリ水溶液中で  $\beta$ CyD と 4-ビフェニルカルボン酸との包接錯体の形成を報告した<sup>11)</sup>。これによると、4-ビフェニルカルボキシラートは、カルボキシラート基を  $\beta$ CyD の 1 級水酸基側に、4-ビフェニルカルボキシラートの 4'-位を 2 級水酸基側に位置する形で  $\beta$ CyD の空洞内に軸方向に沿って包接されるとのことである。よって電子求引性基がある 5CB 分子も、軸方向に沿って同様に包接されると想定される (図 5-4)。このように、CyD 分散系での応答時間の短縮には、CyD と 5CB との包接錯体形成が重要な因子である。

表 5-2 CyD を分散した 5CB の応答時間と改善率の比較

	pure		$\alpha$ CyD		$\beta$ CyD		$\gamma$ CyD	
	$V_{on}=1.93$	$V_{on}=1.86$	改善率/%	$V_{on}=1.55$	改善率/%	$V_{on}=1.92$	改善率/%	
$\tau_{on}$ [ms]	$73.2 \pm 0.2$	$62.4 \pm 3.1$	-14.7	$67.8 \pm 1.8$	-7.4	$58.3 \pm 7.5$	-20.4	
$\tau_{off}$ [ms]	$15.2 \pm 1.3$	$15.4 \pm 0.2$	+1.2	$13.1 \pm 0.3$	-14.0	$15.5 \pm 0.6$	+2.0	
$\tau_r$ [ms]	$39.1 \pm 1.3$	$31.7 \pm 5.5$	-18.9	$24.6 \pm 0.6$	-37.0	$27.4 \pm 8.2$	-29.9	
$\tau_f$ [ms]	$9.9 \pm 0.8$	$10.2 \pm 0.2$	+3.0	$9.4 \pm 0.1$	-4.9	$10.2 \pm 0.5$	+3.6	
$\tau_{on} + \tau_{off}$ [ms]	$88.4 \pm 1.1$	$77.8 \pm 2.9$	-12.0	$80.9 \pm 1.5$	-8.6	$73.8 \pm 7.9$	-16.6	

\*改善率：共同研究先との標準化で、マイナスが向上、プラスは低下を示す。

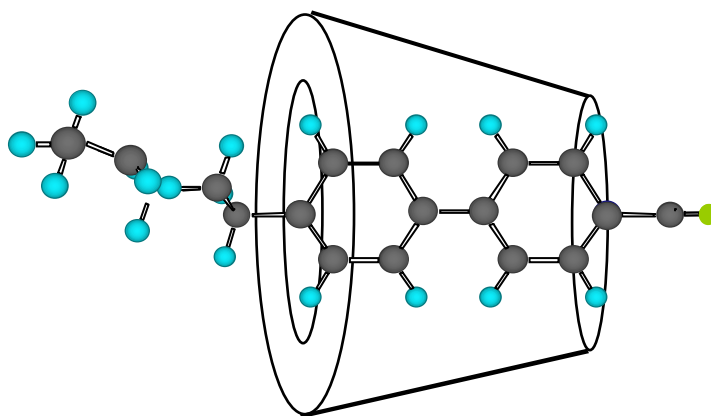


図 5-4 CyD と 5CB の包接錯体モデル

図 5-5 に CyD-SiO<sub>2</sub> ナノ粒子を分散した TN-LCD の応答時間と光の透過率との関係を示す。全体的に CyD-SiO<sub>2</sub> ナノ粒子を分散することにより 5CB の応答時間が短縮した。表 5-3 に 3 種の CyD-SiO<sub>2</sub> ナノ粒子を 5CB に分散した場合の応答時間と改善率を示した。無分散 5CB の  $\tau_{\text{off}}$  が  $20.2 \pm 6.6$  ms に対して、 $\alpha$ CyD-SiO<sub>2</sub> ナノ粒子を分散したときには、 $14.8 \pm 0.7$  ms。  $\beta$ CyD-SiO<sub>2</sub> ナノ粒子では、 $15.2 \pm 1.2$  ms。  $\gamma$ CyD-SiO<sub>2</sub> ナノ粒子では、 $14.3 \pm 0.4$  ms となった。これらの測定結果について標準偏差を考慮すると、無分散の標準偏差が大きいため、 $\tau_{\text{off}}$  では何れのナノ粒子を分散した場合も、変化は見られなかった。そこで、最も変化幅の大きい  $\beta$ CyD-SiO<sub>2</sub> ナノ粒子を分散したときの  $\tau_{\text{on}}$  に着目した。ただし、 $\tau_{\text{on}}$  は印加電圧 ( $V_{\text{on}}$ ) と閾値電圧 ( $V_{\text{th}}$ ) に依存する値であり、 $V_{\text{on}}^2 - V_{\text{th}}^2$  に反比例するので、無分散 5CB とナノ粒子分散 5CB の印加電圧と閾値電圧を考慮する必要がある。無分散 5CB の印加電圧は  $1.71 \pm 0.01$  V、閾値電圧は  $1.22 \pm 0.01$  V であり、 $\beta$ CyD-SiO<sub>2</sub> ナノ粒子分散 5CB の印加電圧は  $1.67 \pm 0.02$  V、閾値電圧は  $1.17 \pm 0.01$  V である。よって、 $V_{\text{on}}^2 - V_{\text{th}}^2$  はそれぞれ 1.44 および 1.42 とほぼ変わらない。したがって、 $\tau_{\text{on}}$  の短縮傾向は  $V$ - $T$  特性の変化によるものではなく、 $\beta$ CyD-SiO<sub>2</sub> ナノ粒子を分散することによる効果であり、無分散の  $76.0 \pm 5.2$  ms から  $\beta$ CyD-SiO<sub>2</sub> ナノ粒子分散で  $56.3 \pm 3.6$  ms へ 26.0%短縮した。ここで、表 5-2 と表 5-3 より、CyD のみを分散した場合と CyD-SiO<sub>2</sub> ナノ粒子を分散した場合の応答時間の変化の傾向について比較すると、 $\beta$ CyD では  $\beta$ CyD-SiO<sub>2</sub> ナノ粒子とすることで  $\tau_{\text{on}}$  により顕著な短縮傾向が見られた。一般に CyD は、次のような特異な作用：「(1) 難溶性物質の可溶化、(2) 中間体の保護、(3) コンフォメーション効果、(4) 微視的溶媒効果および、(5) 分子の大きさのコントロール」を示すとの報告がある<sup>12)</sup>。このうち(1) 難溶性物質の可溶化により、この CyD-SiO<sub>2</sub> ナノ粒子を分散した 5CB の TN-LCD において CyD は重要な役割を果たす。5CB 中で、SiO<sub>2</sub> の分散性は低く、とくに表面を未修飾の SiO<sub>2</sub> は、ほとんど 5CB 中に分散しない。一方、本研究で調製した SiO<sub>2</sub> ナノ粒子は、表面を CyD (R=0.1) で覆われているため、5CB 中で分散し、TN-LCD の動作に寄与することが出来る。このように SiO<sub>2</sub> が 5CB に分散

したことによって、CyDのみを5CBに分散したときとは異なる傾向を示した。よってCyD-SiO<sub>2</sub>ナノ粒子を分散したことによる5CBの応答時間短縮は、ナノ粒子のコアであるSiO<sub>2</sub>の効果である。

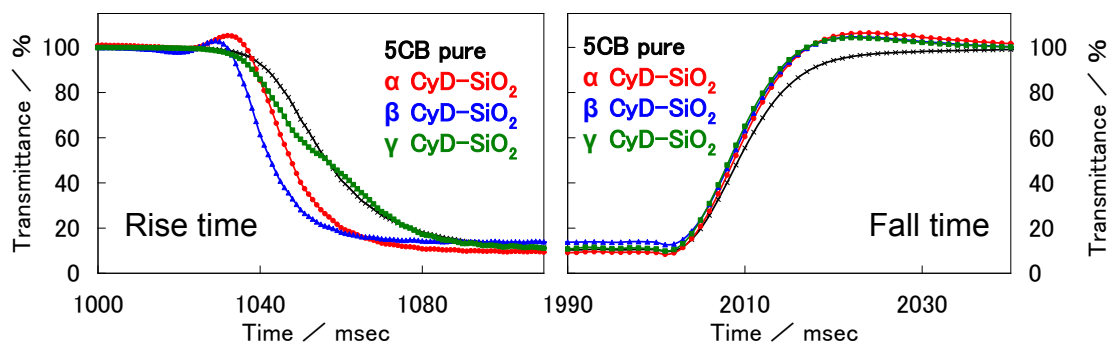


図 5-5 CyD-SiO<sub>2</sub>ナノ粒子を分散した5CBの応答時間

表 5-3 CyD-SiO<sub>2</sub>ナノ粒子を分散した5CBの応答時間と改善率の比較

	pure	$\alpha$ CyD-SiO <sub>2</sub>		$\beta$ CyD-SiO <sub>2</sub>		$\gamma$ CyD-SiO <sub>2</sub>	
	$V_{on}=1.71$	$V_{on}=1.61$	改善率/%	$V_{on}=1.67$	改善率/%	$V_{on}=1.68$	改善率/%
$\tau_{on}$ [ms]	76.0±5.2	61.9±2.0	-18.6	56.3±3.6	-26.0	72.3±3.1	-4.8
$\tau_{off}$ [ms]	20.2±6.6	14.8±0.7	-26.6	15.2±1.2	-24.9	14.3±0.4	-29.1
$\tau_r$ [ms]	31.2±8.6	23.0±1.6	-26.2	22.5±4.7	-27.6	33.1±7.8	+6.2
$\tau_f$ [ms]	12.9±5.9	10.2±0.5	-20.9	10.3±0.9	-20.5	10.2±0.1	-21.0
$\tau_{on}+\tau_{off}$ [ms]	96.2±3.5	76.7±2.3	-20.3	71.4±4.7	-25.8	86.7±3.4	-9.9

\*改善率：共同研究先との標準化で、マイナスが向上、プラスは低下を示す。

### 5.3.3 CyD-SiO<sub>2</sub>ナノ粒子を分散した液晶の長期安定性

$\beta$ CyD-SiO<sub>2</sub>ナノ粒子の長期安定性について予備的に評価した。長期安定性の評価は、実用化を加味して、実用的に用いられている液晶であるM026CA021(DIC(株))に分散して、ナノ粒子を分散させた直後の応答速度と2ヶ月経過後の応答速度の比較を行った。表5-4に $\beta$ CyD-SiO<sub>2</sub>ナノ粒子を分散した実用液晶の応答時間を示す。 $\beta$ CyD-SiO<sub>2</sub>ナノ粒子分散直後には応答時間のTotalが72.3msであるのに対して2ヶ月経過後には76.7msと遅くなった。これは、液

晶中でのナノ粒子の安定性が低く、ナノ粒子が凝集することで液晶中に分散しているナノ粒子の濃度が減少し、液晶に与えるナノ粒子の効果が減少したと考えられる。このように CyD は、第二章から四章で述べたクラウンエーテル、カリックスアレーン、ククルビツリツと比較すると配位能は大きい、ナノ粒子の一般的な保護剤として用いられる高分子やチオール誘導体と比較すると保護能は低い。この CyD の弱い保護能を CyD の末端を化学修飾してナノ粒子の保護剤とした報告がある。J. Alvarez らは、図 5-6 のように CyD の OH 基を SH 基で修飾することで、CyD の弱い保護能力を補完している<sup>13)</sup>。そこで、本研究では実用液晶に長期間安定なナノ粒子を実現するため、図 5-7 に示す CyD をエピクロロヒドリンで架橋した重合体（分子量 5000~6000）とすることで、保護能の補完を試みた。なお、実用液晶は 5CB よりも分子サイズが大きいので、CyD の空洞サイズを考慮して、エピクロロヒドリンで架橋した重合体は PyCyD を用いて以降の実験を行った。

表 5-4  $\beta$ CyD-SiO<sub>2</sub> ナノ粒子を分散した M026CA021 の応答時間の経時変化

	分散直後		2 ヶ月後	
	$V_{on}=3.06$	改善率/%	$V_{on}=2.94$	改善率/%
$\tau_{on}$ [ms]	58.5±2.8	-10.0	63.4±0.9	-2.4
$\tau_{off}$ [ms]	13.8±0.5	+3.0	13.3±0.1	-0.9
$\tau_r$ [ms]	18.5±1.1	-8.6	20.7±0.3	+2.4
$\tau_f$ [ms]	8.7±0.3	-2.4	8.7±0.1	-1.9
$\tau_{on}+\tau_{off}$ [ms]	72.3±3.2	-7.7	76.7±1.0	-2.2

\*改善率：共同研究先との標準化で、マイナスが向上、プラスは低下を示す。

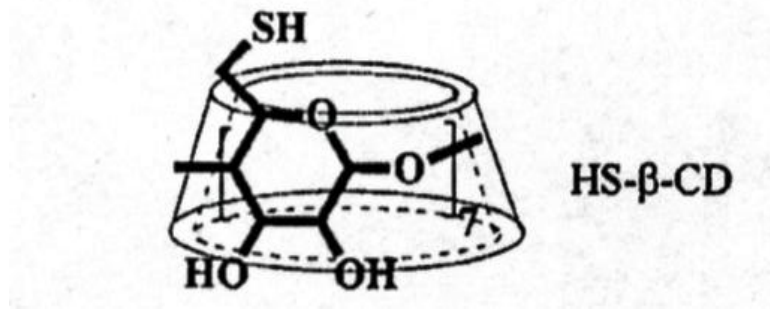


図 5-6 修飾シクロデキストリンの構造

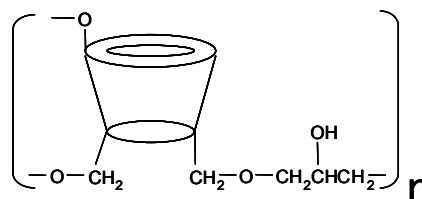


図 5-7 エピクロロヒドリンで架橋したシクロデキストリン重合体の構造

### 5.3.4 P $\gamma$ CyD 保護酸化物ナノ粒子の調製

エピクロロヒドリンで架橋した $\gamma$ シクロデキストリン重合体(P $\gamma$ CyD)を保護剤として用いるにあたり、SiO<sub>2</sub>及びSiO<sub>2</sub>と同じく4価の酸化物であるTiO<sub>2</sub>と同属のZrO<sub>2</sub>のナノ粒子を新規に調製した。その紫外・可視吸収スペクトルの結果を図5-8にそれぞれ示した。いずれのナノ粒子も前駆体溶液とは異なるスペクトルを示しており、吸光度の立ち上がりが300 nm~400 nmに確認され、酸化物ナノ粒子が調製されたことが示唆された。調製したP $\gamma$ CyD 保護新規酸化物ナノ粒子のTEM観察の結果を図5-9に示す。P $\gamma$ CyD 保護酸化物ナノ粒子の平均粒子径(標準偏差)は、P $\gamma$ CyD-SiO<sub>2</sub>ナノ粒子で6.7 nm(1.7 nm)と、 $\gamma$ CyD-SiO<sub>2</sub>ナノ粒子10.6 nm(3.0 nm)よりも小さくかつ均一であった。よって、 $\gamma$ CyDをエピクロロヒドリンで架橋したシクロデキストリン重合体を用いることにより保護能力が補完されたと考える。また、P $\gamma$ CyD-TiO<sub>2</sub>ナノ粒子および、P $\gamma$ CyD-ZrO<sub>2</sub>ナノ粒子の平均粒子径(標準偏差)は、それぞれ3.2 nm(0.9 nm)および、7.2 nm(1.8 nm)で、何れも $\gamma$ CyD-SiO<sub>2</sub>ナノ粒子よりも小さくかつ均一であった。

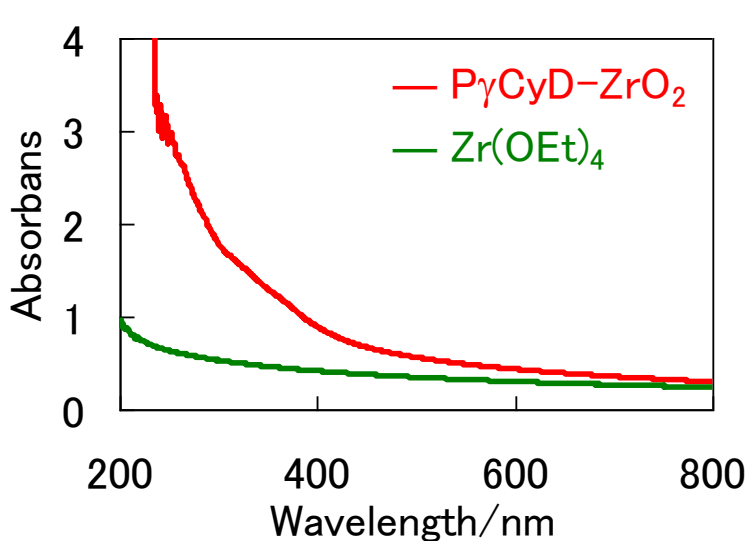
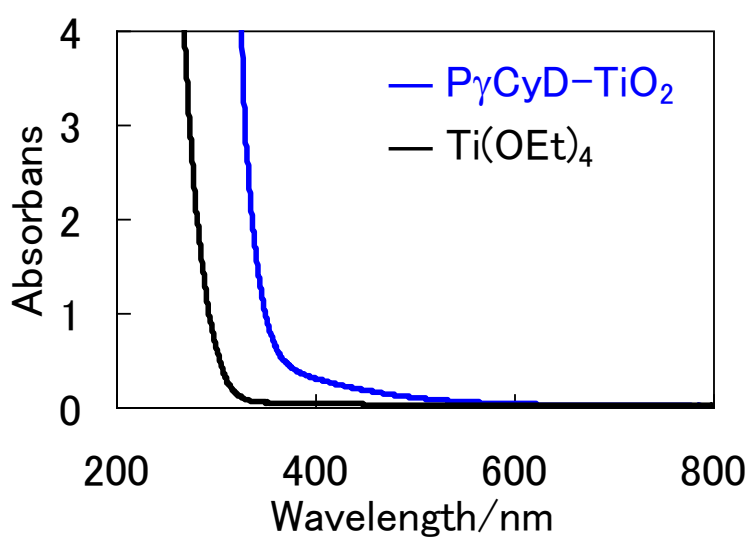
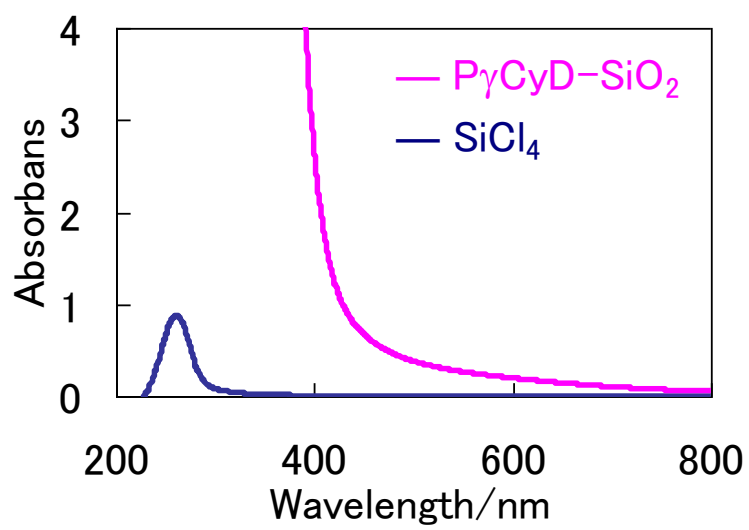


図 5-8  $P\gamma\text{CyD}$  保護ナノ粒子の UV-Vis 吸収スペクトル



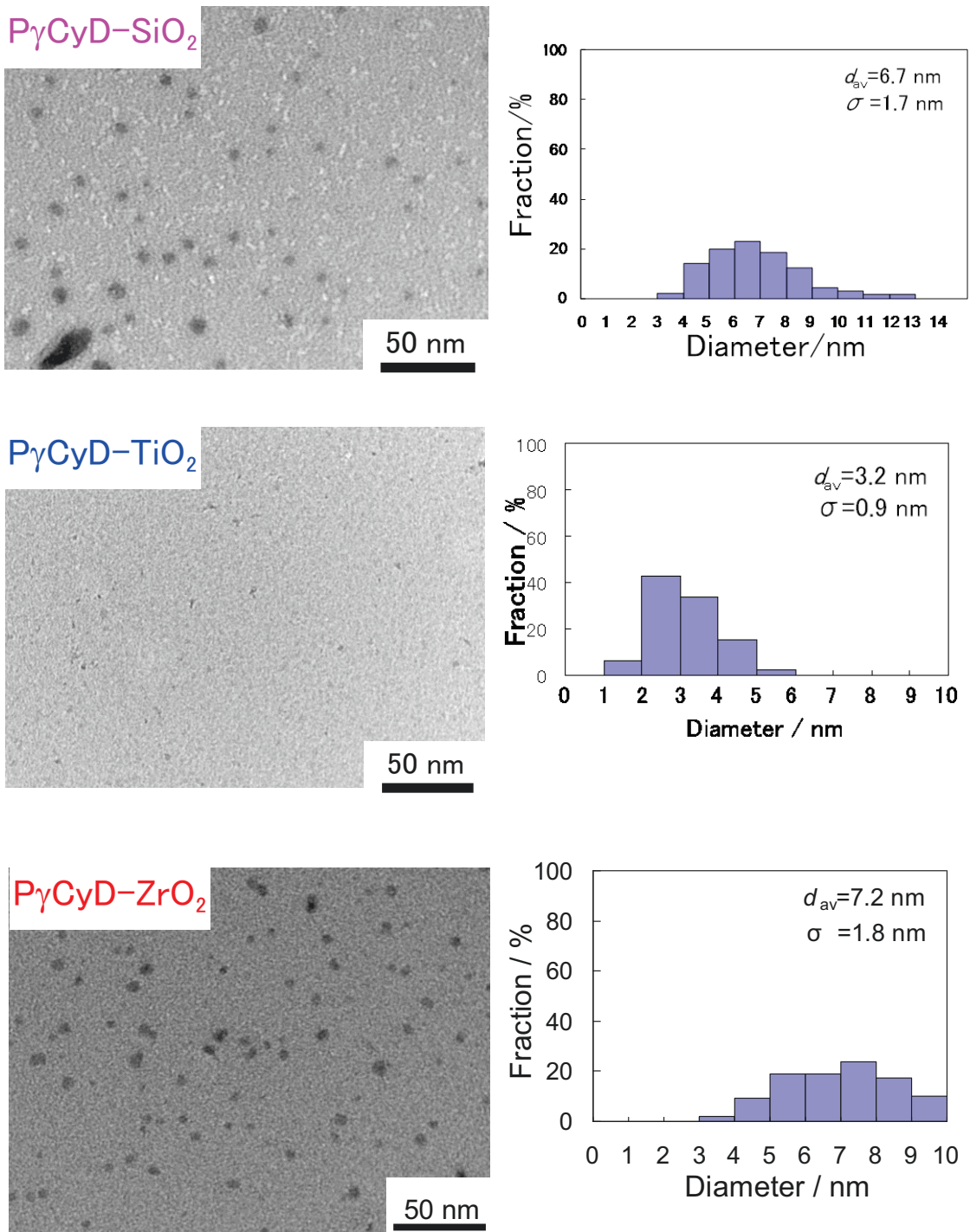


図 5-9 P $\gamma$ CyD 保護ナノ粒子の TEM 写真及び粒径分布

PyCyD で保護した SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub> ナノ粒子を液晶 5CB に対する酸化物の濃度が 0.075wt% となるように分散し、このナノ粒子分散液晶を用いて TN-LCD を作成した。PyCyD 保護ナノ粒子を分散した 5CB の応答時間と光の透過率の関係を図 5-10 に示す。図 5-10 より、電圧印加時の時間経過に対する透過率変化が、無分散 5CB よりも PyCyD 保護酸化物ナノ粒子を分散した系は立ち上がり時間が短い事が分かる。応答時間の測定値と 5CB に対する改善率を表 5-5 に示す。無分散 5CB の  $\tau_{\text{off}}$  が  $14.7 \pm 0.4$  ms に対し、PyCyD-SiO<sub>2</sub> ナノ粒子を分散することで、 $14.4 \pm 0.3$  ms。PyCyD-TiO<sub>2</sub> ナノ粒子では、 $13.8 \pm 0.5$  ms。PyCyD-ZrO<sub>2</sub> ナノ粒子では、 $14.1 \pm 0.8$  ms となり、何れのナノ粒子を分散した場合も、標準偏差を超える変化は見られなかった。一方、 $\tau_{\text{on}}$  では何れも標準偏差を超える変化が見られた。 $\tau_{\text{on}}$  は印加電圧 ( $V_{\text{on}}$ ) と閾値電圧 ( $V_{\text{th}}$ ) に依存する値であり、 $V_{\text{on}}^2 - V_{\text{th}}^2$  に反比例するので、無分散 5CB とナノ粒子分散 5CB の印加電圧と閾値電圧を考慮する必要がある。無分散 5CB の印加電圧は  $1.65 \pm 0.01$  V、閾値電圧は  $1.17 \pm 0.01$  V であり、PyCyD-SiO<sub>2</sub> ナノ粒子分散 5CB の印加電圧は  $1.63 \pm 0.01$  V、閾値電圧は  $1.14 \pm 0.01$  V である。PyCyD-TiO<sub>2</sub> ナノ粒子分散 5CB の印加電圧は  $1.65 \pm 0.01$  V、閾値電圧は  $1.15 \pm 0.00$  V である。PyCyD-ZrO<sub>2</sub> ナノ粒子分散 5CB の印加電圧は  $1.63 \pm 0.01$  V、閾値電圧は  $1.15 \pm 0.01$  V である。よって、 $V_{\text{on}}^2 - V_{\text{th}}^2$  はそれぞれ 1.35、1.33、1.40、1.36 と TiO<sub>2</sub> で僅かに大きくなる他は、ほぼ変わらない。したがって、何れも  $\tau_{\text{on}}$  について議論できると判断した。無分散 5CB の  $\tau_{\text{on}}$  が  $58.9 \pm 0.3$  ms、に対し、PyCyD-SiO<sub>2</sub> ナノ粒子では、 $56.9 \pm 1.1$  ms へ、3.3% 短くなった。PyCyD-TiO<sub>2</sub> ナノ粒子では、 $54.6 \pm 1.1$  ms へ 7.3% 短くなった。PyCyD-ZrO<sub>2</sub> ナノ粒子では、 $53.4 \pm 1.2$  ms へ、9.3% 短くなった。SiO<sub>2</sub> と比較すると新たに創製した TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub> の応答速度がより速いことが分かった。しかしながら、TiO<sub>2</sub> は光触媒として有機物を分解することが知られており、ナノ粒子分散 LCD の実用化を加味した場合に長期安定性が懸念された。このことから、PyCyD-ZrO<sub>2</sub> ナノ粒子が実用化に向けて最適であると考えた。以降の実験では、PyCyD-ZrO<sub>2</sub> ナノ粒子を用いて、これを分散した実用液晶 NTN-01 (DIC(株)) の特性について評価した。

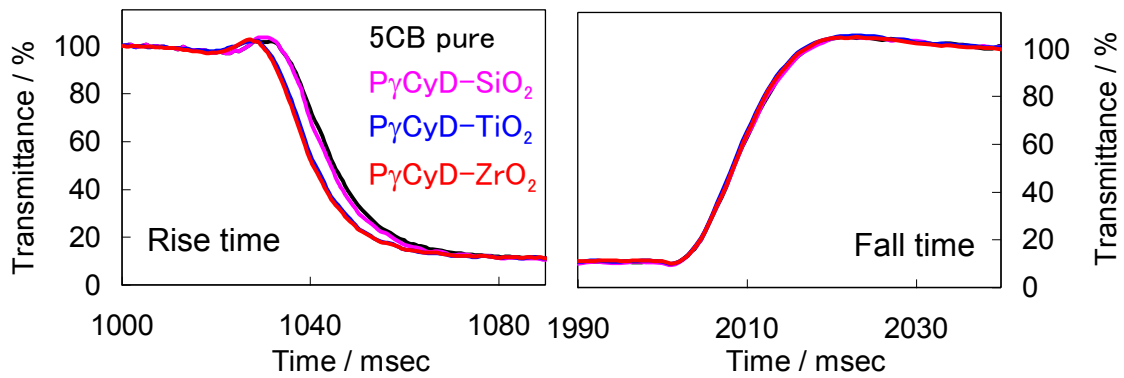


図 5-10 P $\gamma$ CyD 保護ナノ粒子を分散した 5CB の応答時間

表 5-4 P $\gamma$ CyD 保護ナノ粒子を分散した 5CB の応答時間と改善率

	5CB pure	5CB + P $\gamma$ CyD-SiO <sub>2</sub>	改善率/%	5CB + P $\gamma$ CyD-TiO <sub>2</sub>	改善率/%	5CB + P $\gamma$ CyD-ZrO <sub>2</sub>	改善率/%
	V <sub>on</sub> =1.65	V <sub>on</sub> =1.63		V <sub>on</sub> =1.65		V <sub>on</sub> =1.63	
$\tau_{on}$ [ms]	58.9±0.3	56.9±1.1	-3.3	54.6±1.1	-7.3	53.4±1.2	-9.3
$\tau_{off}$ [ms]	14.7±0.4	14.4±0.3	-2.1	13.8±0.5	-6.1	14.1±0.8	-4.1
$\tau_r$ [ms]	22.5±0.3	21.6±0.6	-4.0	20.3±0.1	-10.0	20.2±0.3	-10.3
$\tau_f$ [ms]	10.2±0.2	10.3±0.6	+1.3	9.6±0.2	-5.7	9.7±0.4	-4.5
$\tau_{on} + \tau_{off}$ [ms]	73.5±0.8	71.3±1.1	-3.1	68.4±1.3	-6.9	67.5±2.0	-8.2

\*改善率：共同研究先との標準化で、マイナスが向上、プラスは低下を示す。

### 5.3.5 P $\gamma$ CyD 保護 ZrO<sub>2</sub> ナノ粒子の液晶中での分散性と長期分散性

液晶物質を偏光顕微鏡で観察すると特有の構造がみられる。TN-LCD に一般的に用いられるネマティック液晶では、常温で図 5-11 に見られるような黒い帯状のシュリーレン構造が見られる<sup>14)</sup>。シュリーレン構造は試料内の連続的かつ急峻な分子配列の変化、また点欠陥あるいは線欠陥周辺の分子配列の変化により発生する。シュリーレン構造を観察することにより、ナノ粒子を分散させても問題なく液晶相を維持しているかを判断することができる。図 5-12(a) に NTN-01 のみ、(b) に P $\gamma$ CyD-ZrO<sub>2</sub> ナノ粒子を分散した NTN-01 の偏光顕微鏡写真を示す。これより P $\gamma$ CyD-ZrO<sub>2</sub> ナノ粒子を NTN-01 に分散させても無分散同様にシュリーレン構造が現れていることから、液晶状態を維持していることが分かる。P $\gamma$ CyD-ZrO<sub>2</sub> ナノ粒子は、偏光顕微鏡写真から NTN-01 中に分散しても液晶状態を保っており、TN-LCD への応用に適していると判断した。

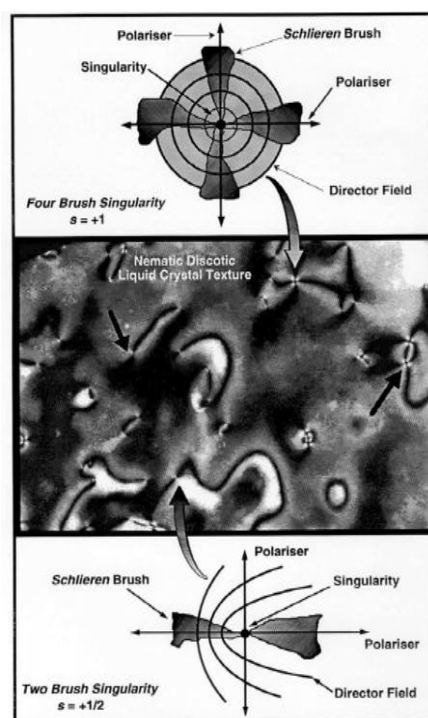


図 5-11 ネマチック相のシュリーレン欠陥組織<sup>14)</sup>

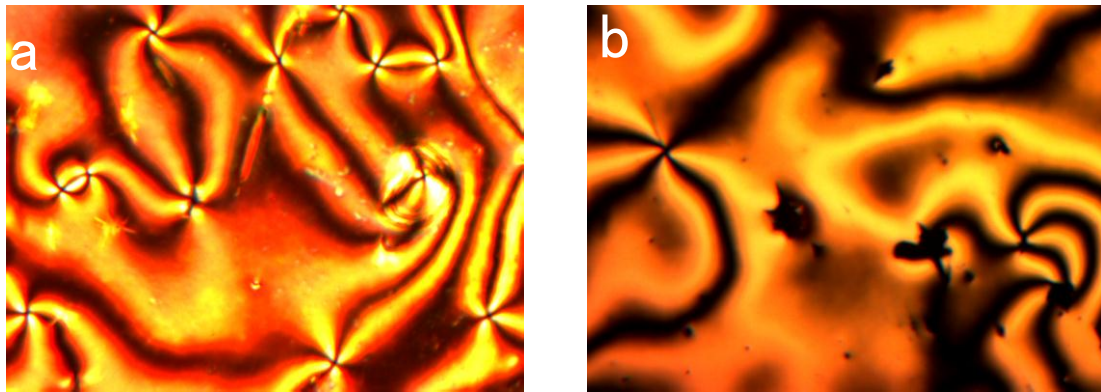


図 5-12 偏光顕微鏡写真 a) NTN-01 pure, b) P $\gamma$ CyD-ZrO<sub>2</sub> ナノ粒子分散 NTN-01

次に P $\gamma$ CyD-ZrO<sub>2</sub> ナノ粒子の長期分散性を評価した。P $\gamma$ CyD-ZrO<sub>2</sub> ナノ粒子を実用液晶 NTN-01 に分散した直後と 6 ヶ月経過後の液晶中での TEM 写真を観察した。液晶中に分散したナノ粒子の TEM 写真の撮影はトクヤマ(株)に委託し、凍結レプリカ法を用いて行った(図 5-13)。凍結レプリカ法は液晶マトリクス中に分散した微粒子を、凝集等起こさせることなく、ありのままの姿で電子顕微鏡観察するのに有効な手法である。ナノ粒子を分散した直後の TEM 写真を図 5-14 a) に、6 ヶ月後を図 5-14 b) に示す。ナノ粒子を分散した直後に小さな粒子が見られ、6 ヶ月後において少し大きい粒子が見られるが巨大な凝集物は見られないことから、NTN-01 中でナノ粒子の分散性が良好であることが分かる。前項 5.3.3 で示したように CyD で保護したナノ粒子は、予備的な評価ではあるが液晶に分散した際に長期安定性に問題を生じたのに対し、P $\gamma$ CyD で保護したナノ粒子は 6 ヶ月間長期分散性を示した。一般に、高分子は多点で配位することにより粒子表面に強く化学吸着する。ポリマー吸着の IR<sup>15)</sup> および XPS<sup>16)</sup> による詳細なキャラクタリゼーションにより、ポリマーが金属にやや強い化学結合と同程度のものを形成することが示されている。したがって本研究においても CyD を架橋した重合体を用いたことにより、CyD が多点でナノ粒子に配位することで、あまり強力でない CyD の保護能が補完されたものと考えられる。

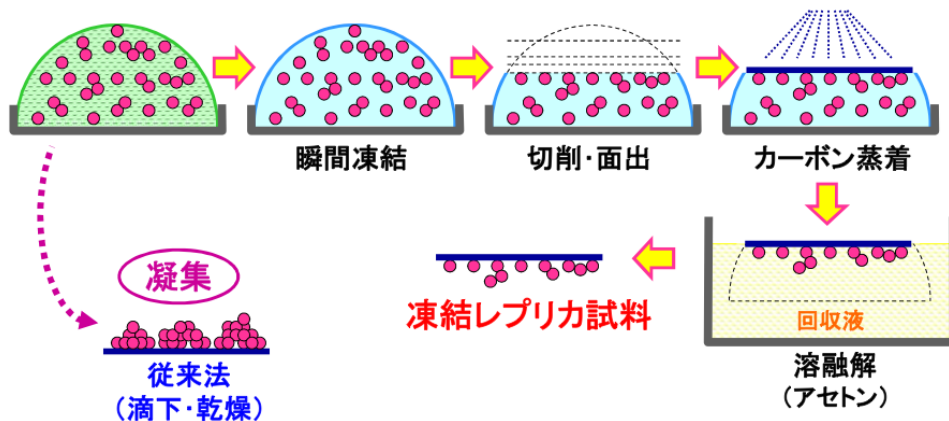


図 5-13 凍結レプリカ試料の作製手順

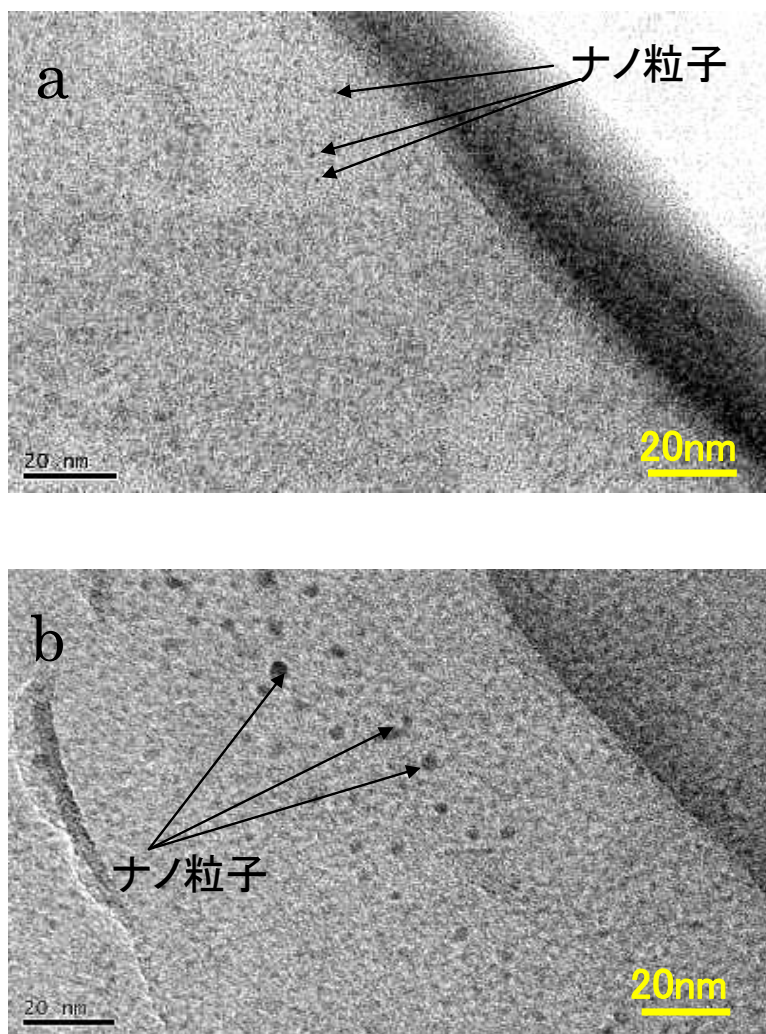


図 5-14 凍結レプリカ法による液晶中の PyCyD-ZrO<sub>2</sub> ナノ粒子の TEM 写真  
a) 分散直後, b) 6 ヶ月後

### 5.3.6 P $\gamma$ CyD 保護 ZrO $_2$ ナノ粒子を分散した実用液晶 NTN-01 の応答時間

図 5-15 に常温 25 °C での P $\gamma$ CyD-ZrO $_2$  ナノ粒子を分散した NTN-01 とナノ粒子無分散の NTN-01 より作成した TN-LCD の透過率と応答時間の関係を示す。図 5-15 において、P $\gamma$ CyD-ZrO $_2$  ナノ粒子を分散した NTN-01 は、ナノ粒子無分散 NTN-01 と比較し、明らかな応答時間の短縮を示した。25 °C 及び 0 °C で測定した P $\gamma$ CyD-ZrO $_2$  ナノ粒子を分散した NTN-01 の応答時間と改善率を表 5-5 にまとめた。25 °C において、P $\gamma$ CyD-ZrO $_2$  ナノ粒子の分散により、応答時間  $\tau_{\text{off}}$  は、 $4.6 \pm 0.3$  ms から  $3.2 \pm 0.2$  ms へ 30.0% と大幅に短縮した。低温 0 °C でも、ナノ粒子分散によって応答時間  $\tau_{\text{off}}$  は、 $9.8 \pm 0.4$  ms から  $8.5 \pm 0.6$  ms へ 12.7% と、ナノ粒子無分散と比較し、応答時間短縮効果が得られた。以上、P $\gamma$ CyD-ZrO $_2$  ナノ粒子を用いることで、本研究の大命題である低温での応答時間の大幅な短縮を達成した。

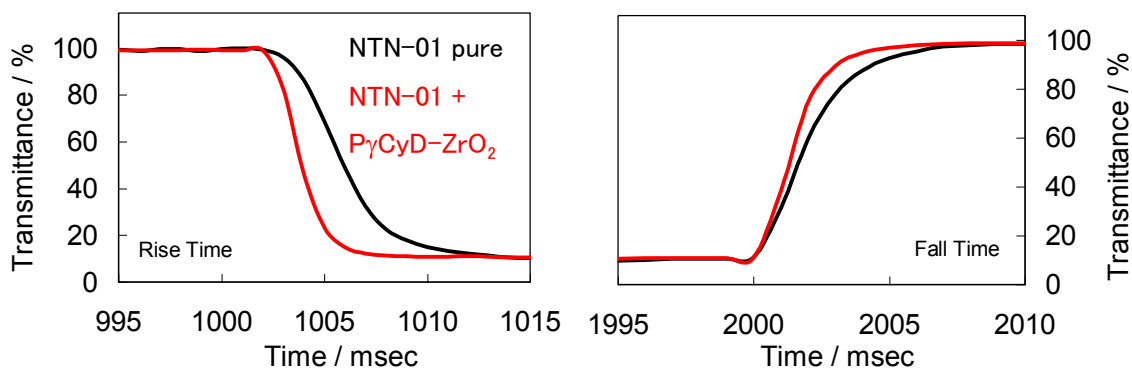


図 5-15 25 °C で測定した P $\gamma$ CyD-ZrO $_2$  ナノ粒子を分散した NTN-01 の応答時間

表 5-5 25 °C及び0 °Cで測定した P $\gamma$ CyD-ZrO $_2$  ナノ粒子を分散した NTN-01 の応答時間と改善率

	25 °C			0 °C		
	NTN-01 $V_{on}=2.96$	NTN-01+P $\gamma$ CyD-ZrO $_2$ $V_{on}=2.85$	改善率/%	NTN-01 $V_{on}=3.17$	NTN-01+P $\gamma$ CyD-ZrO $_2$ $V_{on}=2.65$	改善率/%
$\tau_{on}$ [ms]	6.7±0.5	3.4±0.3	-48.8	14.0±0.4	7.4±0.7	-46.7
$\tau_{off}$ [ms]	4.6±0.3	3.2±0.2	-30.0	9.8±0.4	8.5±0.6	-12.7
$\tau_r$ [ms]	5.0±0.2	2.9±0.2	-43.0	10.8±0.3	6.7±0.5	-27.8
$\tau_f$ [ms]	4.1±0.2	2.9±0.2	-30.2	8.8±0.2	7.9±0.5	-10.6
$\tau_{on} + \tau_{off}$ [ms]	11.2±0.7	6.6±0.5	-41.2	23.7±0.8	16.0±1.2	-32.7

\*改善率：共同研究先との標準化で、マイナスが向上、プラスは低下を示す。

### 5.3.7 実用液晶 NTN-01 に対する P $\gamma$ CyD 保護 ZrO $_2$ ナノ粒子のメカニズム

前項 5.3.6 で、P $\gamma$ CyD-ZrO $_2$  ナノ粒子を用いることで、低温での応答時間が改善することを見出した。前章 3.3.5 では、液晶の電気光学特性を向上させるには、Bulk 効果と Surface 効果があると示した。P $\gamma$ CyD-ZrO $_2$  ナノ粒子を分散した NTN-01 の応答時間の改善のメカニズムを考察するため、物性値の測定を行った。TN-LCD の応答時間  $\tau_{off}$  は、以下の式で表される<sup>17)</sup>。

$$\tau_{off} = \gamma_1 d^2 / \pi^2 K$$

ここで液晶の弾性定数  $K$ 、回転粘性率  $\gamma_1$ 、セルギャップ  $d$  である。これより回転粘性率  $\gamma_1$  の低下によって応答時間は短縮されるので、無分散 NTN-01 と P $\gamma$ CyD-ZrO $_2$  ナノ粒子を分散した NTN-01 について  $\gamma_1$  を測定した。結果を表 5-5 に示す。無分散 NTN-01 の  $\gamma_1$  が 0.040 mPa・s に対し、P $\gamma$ CyD-ZrO $_2$  ナノ粒子を分散することで、0.032 mPa・s へと 20% 減少した。次に、P $\gamma$ CyD-ZrO $_2$  ナノ粒子を分散した NTN-01 のネマティック-アイソトロピック相転移温度 ( $T_{NI}$ ) を測定した結果を図 5-16 に示す。NTN-01 の  $T_{NI}$  は 79.1 °C から、ナノ粒子を分散することにより 74.6 °C へ、4.5 °C 低下した。このように液晶の物性値に変化が見られたことから、ナノ粒子の分散は Bulk 効果を示すものである。



表 5-6 P $\gamma$ CyD-ZrO<sub>2</sub>を分散した NTN-01 の回転粘性率

	$\eta_1 / \text{mPa}\cdot\text{s}$
NTN-01 pure	0.040
NTN-01 + P $\gamma$ CyD-ZrO <sub>2</sub>	0.032

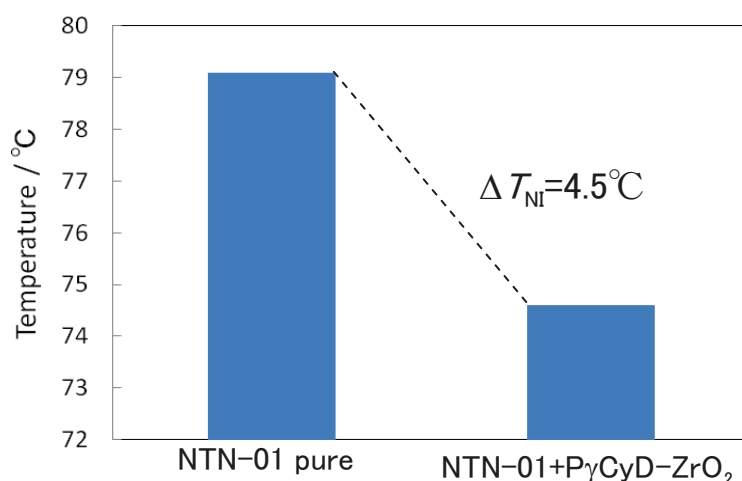


図 5-16 P $\gamma$ CyD-ZrO<sub>2</sub> ナノ粒子を分散した NTN-01 の N-I 転移温度

ナノ粒子分散によるBulk効果がどのようなものであるかを推測するために、セルギャップが20  $\mu\text{m}$ と厚く、配向膜表面からの影響が少ないECBセルを用いて*V-T*カーブを測定した。25 °Cの無分散NTN-01、25 °CのP $\gamma$ CyD-ZrO<sub>2</sub>ナノ粒子を分散したNTN-01、30 °Cの無分散NTN-01について測定した（図5-17）。図5-17よりナノ粒子を分散すると、無分散よりも低電圧側にシフトした。また30 °C無分散NTN-01でも低電圧シフトが見られた。このことからナノ粒子を分散すると温度上昇と同様の傾向を示すことが明らかになった。経験則として、液晶の温度が上がるとその配向秩序度は低下することが知られている。ナノ粒子が液晶Bulkに分散すると粒子を囲むような配向や粒子間を連結するような通常とは異なる配向状態が生じると想定される。これをセル全体として見ると配向状態が乱れ、温同を上げた状態に相当すると考えられる（図5-18）。そしてこの配向状態の乱れが応答時間短縮の要因である。

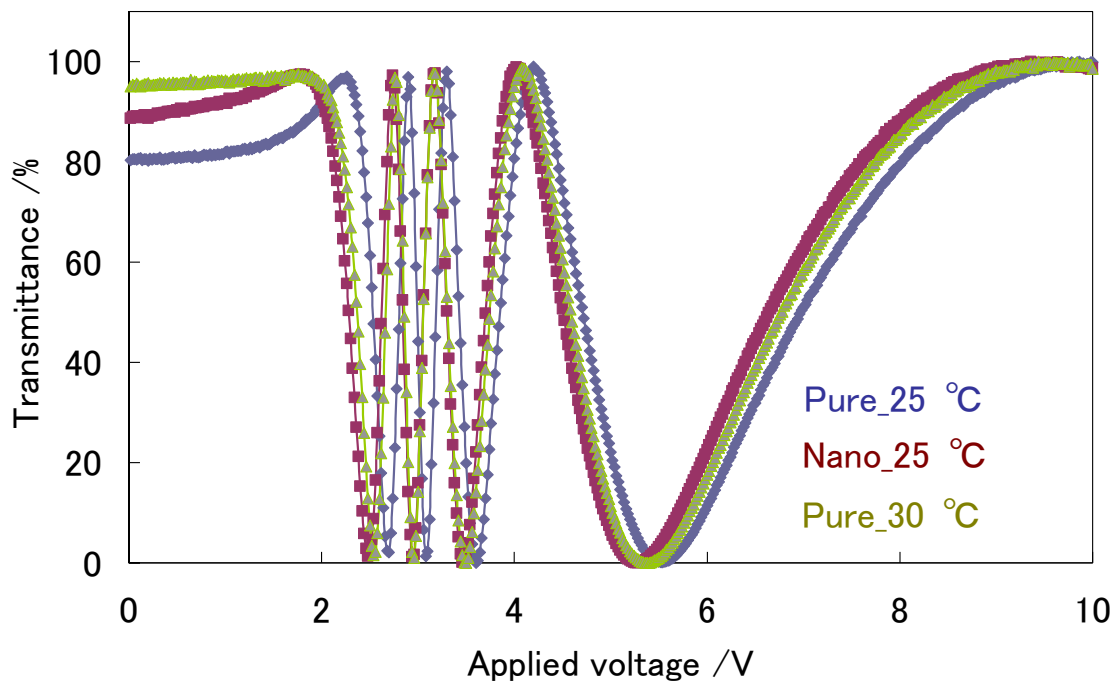


図 5-17 ECBセルにおけるPyCyD-ZrO<sub>2</sub>を分散したNTN-01のV-Tカーブ

Pure\_25 °C : 25 °Cで測定したNTN-01 pure

Nano\_25 °C : 25 °Cで測定したPyCyD-ZrO<sub>2</sub>ナノ粒子を分散したNTN-01

Pure\_30 °C : 30 °Cで測定したNTN-01 pure

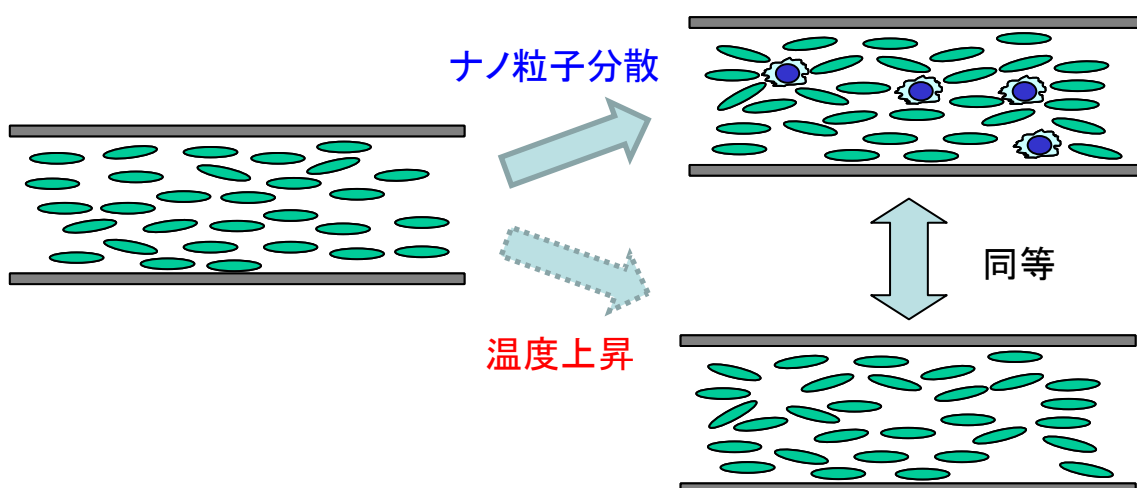
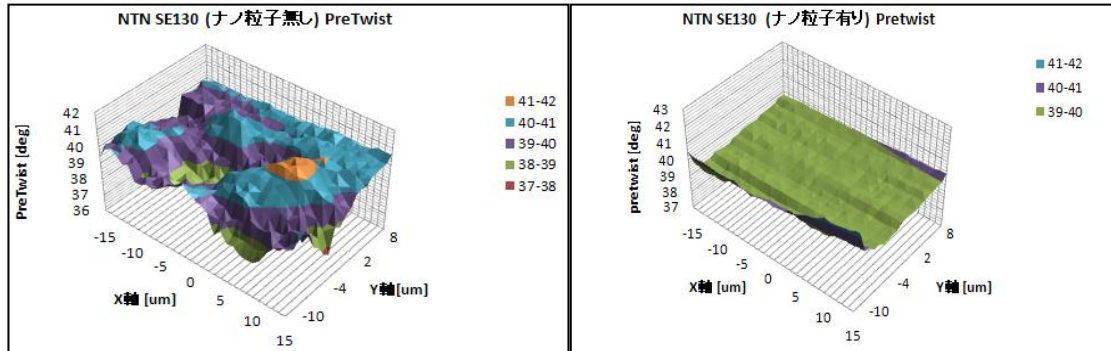


図 5-18 ナノ粒子分散によるLCDの配向秩序度低下の模式図

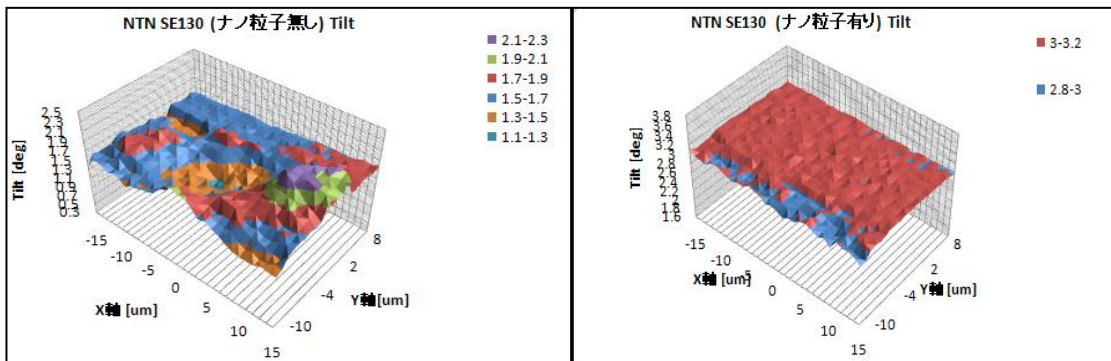
一方、NTN-01 に対する PyCyD-ZrO<sub>2</sub> ナノ粒子の Surface 効果について、ナノ粒子を分散した LCD セル中の配向膜近傍の状態を OPTIPRO-micro (シンテック (株)) を用いて評価した。OPTIPRO-micro では微小領域での、リタレーション、チルト角度、上下ラビング角度、セルギャップ精度などを測定することで、ナノ粒子の分散性、界面効果などの測定が可能である。また 0.5 μm 分解能を持つ XY ステージを有し、測定値の面分布解析が可能である。無分散 NTN-01 と PyCyD-ZrO<sub>2</sub> ナノ粒子分散 NTN-01 のチルト角度 (Pre-Tilt) 及びラビング角度 (Pre-Twist) についての測定結果を図 5-19 に示す。測定は各セルで 30 μm × 20 μm の範囲を 1 μm 間隔で 651 点をスポット径 3 μm で行った。無分散 NTN-01 では Pre-Tilt、Pre-Twist 共にスポット毎の測定値のばらつきが面分布のムラとして観察された。一方でナノ粒子を分散すると、スポット毎の測定値のばらつきがほとんどなく、面分布のムラが均一化されて Pre-Tilt、Pre-Twist 共に角度が揃っていることが観察された。このことからナノ粒子を分散した LCD では配向膜近傍におけるナノ粒子の存在が、液晶分子の配向膜とのアンカリングに寄与しており、Surface 効果も有することが示唆された。

ナノ粒子なし

ナノ粒子有あり



Pre-Twist



Pre-Tilt

図 5-19 OPTIPRO-micro による表面解析

### 5.3.8 P $\gamma$ CyD-ZrO $_2$ ナノ粒子分散 LCD の実用化へ向けての展開

現在の液晶ディスプレイの駆動方法として主に用いられているのが、薄膜トランジスタ (Thin Film Transistor: TFT) 駆動である。TFT 駆動は、電界効果トランジスタを用いて任意の電圧を印加することで液晶を駆動した後、液晶自身に印加電圧を保持させることで駆動状態を維持する手法である。したがって、ナノ粒子添加液晶を実用化液晶に応用する際には、電場を遮断した後に、電極間の電圧が保持されていることが必要である。そこで、実用化へ向けて基礎的知見を得るために電圧保持率の測定を行った。無分散 NTN-01 と P $\gamma$ CyD-ZrO $_2$  ナノ粒子分散 NTN-01 の電圧を遮断後の電極間電圧の減衰の経時変化 (電圧保持率) を図 5-20 に、測定値を表 5-7 に示す。NTN-01 は TFT 用の電圧保持率の高い液晶であり、ナノ粒子無分散の NTN-01 の電圧保持率は 99.3%であった。P $\gamma$ CyD-ZrO $_2$  ナノ粒子を分散した NTN01 では 98.3%と高い電圧保持率を示し、98%を保持していることから、実用化に向けての、課題をクリアしている。この結果は、P $\gamma$ CyD-ZrO $_2$  ナノ粒子を分散しても電圧低下の原因となる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。

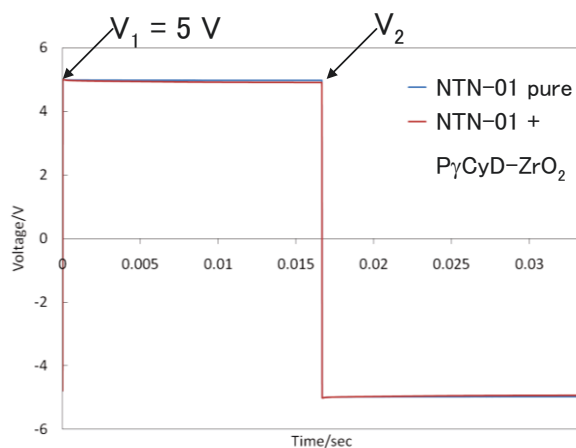


図 5-20 無分散および P $\gamma$ CyD-ZrO $_2$  ナノ粒子分散 NTN-01 の電圧保持率

表 5-7 無分散および P $\gamma$ CyD-ZrO $_2$  ナノ粒子分散 NTN-01 の電圧保持率

サンプル	$V_2$	電圧保持率
NTN-01 pure	4.98 V	99.3%
NTN-01 + P $\gamma$ CyD-ZrO $_2$	4.91 V	98.3%

ナノ粒子分散液晶のテストセルベースでは、期待した効果が得られたため、次にこの  $\text{PyCyD-ZrO}_2$  ナノ粒子を用いて、試作機の作製を行った。試作機は、岡谷電機産業に委託し作製した。なお、NTN-01 は揮発性成分が含まれており、委託工場では真空注入できないため、単純マトリックス用液晶 RDP-A3200 およびカイラル剤が添加された RDP-A3200 E035 を用いた。 $\text{PyCyD-ZrO}_2$  ナノ粒子は、工場の行程における 4 時間の真空注入にも耐え、図 5-21 に示す試作機の作製に成功した。 $\text{PyCyD-ZrO}_2$  ナノ粒子を分散した試作機は正常に動作した。応答時間は無分散 RDP-A3200 が 9.4 ms、無分散 RDP-A3200 E035 が 8.3 ms であったのに対し、図 5-22 に示すように  $\text{PyCyD-ZrO}_2$  ナノ粒子を分散した RDP-A3200 E035 の応答時間は 7.8 ms と無分散 RDP-A3200 より 17.0%、無分散 RDP-A3200 E035 より 6.0%短縮し、試作機においても応答時間の短縮を達成した。カイラル剤は TN-LCD において液晶のねじれの向きを定めるために用いられるキラル分子であり、通常実用化されている TN-LCD には使用されている。したがって、試作機において、カイラル剤の存在下でナノ粒子の分散により、応答時間が短縮したことで、実用化への期待が持たれた。



図 5-21  $\text{PyCyD-ZrO}_2$  ナノ粒子を分散した FSC-LCD 試作機

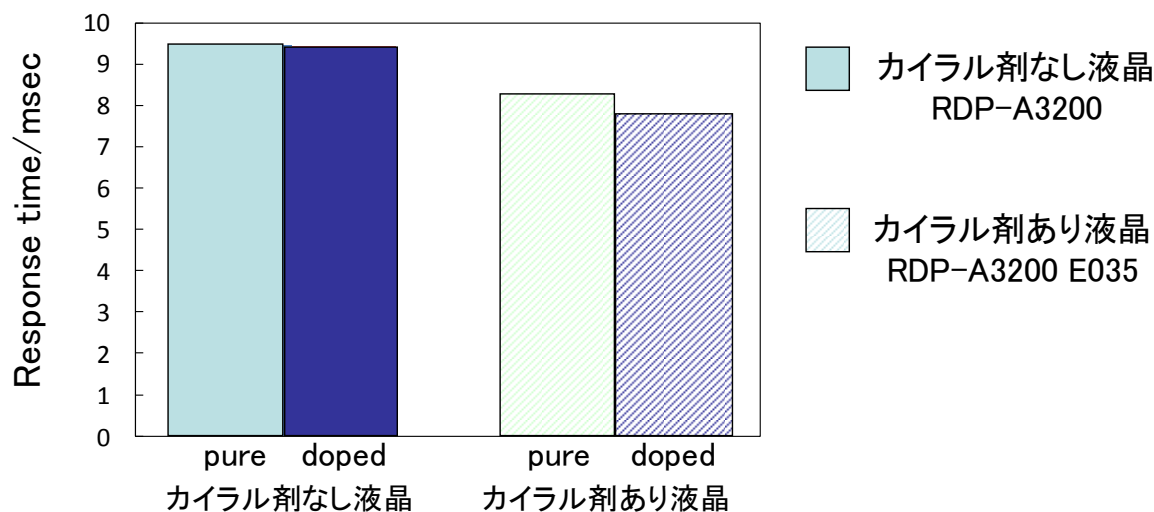


図 5-22 P $\gamma$ CyD-ZrO<sub>2</sub> ナノ粒子を分散した FSC-LCD 試作機の応答時間

#### 5.4 まとめ

本章では、保護剤を CyD とし、ナノ粒子を酸化物とする、CyD 保護酸化物ナノ粒子の合成とその特性について述べた。マイクロ波と超音波を同時に照射する新たな合成方法により調製した、CyD-SiO<sub>2</sub> ナノ粒子を 5CB に分散し、TN-LCD を作成した。応答時間について測定した結果、ナノ粒子無分散系、 $\alpha$ CyD-SiO<sub>2</sub>、 $\beta$ CyD-SiO<sub>2</sub> および、 $\gamma$ CyD-SiO<sub>2</sub> ナノ粒子分散系では、ナノ粒子を液晶に分散させることで、応答時間が短縮した。 $\beta$ CyD を保護剤に用いた際に応答時間が最も短くなっており、5CB 分子を $\beta$ CyD が強く包接したためと考えた。このようにナノ粒子分散液晶の場合、ナノ粒子と液晶間の相互作用が効果を大きく左右するものと思われる。しかし、 $\beta$ CyD-SiO<sub>2</sub> ナノ粒子は、2 ヶ月後に応答時間が長くなり、長期安定性に課題があるため、次に長期間安定なナノ粒子の創製を行った。本研究では、シクロデキストリンをエピクロロヒドリンで架橋したポリシクロデキストリン重合体を保護剤に用い、ナノ粒子を調製した。P $\gamma$ CyD-ZrO<sub>2</sub> 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 $\gamma$ CyD-ZrO<sub>2</sub> ナノ粒子を実用液晶 NTN-01 に分散し、液晶セルの応答時間を測定した結果、顕著な効果が見られた。0 °Cにおいて、 $\tau_{\text{off}}$  でナノ粒

子無分散 9.8 ms がナノ粒子分散で 8.5 ms と 12.7%の迅速化が達成された。ナノ粒子分散液晶の物性について評価を行った結果、PyCyD-ZrO<sub>2</sub> ナノ粒子の分散により回転粘性率 $\gamma_1$ が著しく低下することが判明した。この液晶の物性値の変化は、ナノ粒子の分散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る。PyCyD-ZrO<sub>2</sub> 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。ナノ粒子の分散により、応答時間が短縮したことで、実用化への期待が持たれた。



## 5.5 参考文献

- 1) 白石幸英, 林 美帆, 戸嶋直樹, *高分子論文集*, **64**(1), 74 (2007).
- 2) M. L. Bender and M. Komiyama, *Cyclodextrin Chemistry*, Springer, Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1978).
- 3) 平井英史, *化学と教育*, **38**, 158 (1990).
- 4) Y. Shiraishi, T. Uehara H. Sawai, H. Kakiuchi, S. Kobayashi and N. Toshima, *Colloids and Surf. A*, to be submitted (2014).
- 5) H. Hasebe and S. Kobayashi, *SID Symposium Digest*, **26**, 81 (1985).
- 6) H. Seki and K. Wako, *Monthly Display*, **15**, 19 (2009).
- 7) H.-P. D. Shieh and Y.-P. Huang, *Info Display*, **26**, 18 (2010).
- 8) M. Komiyama, H. Hirai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 2833 (1983).
- 9) A. Yasuda and E Matsui, *Jpn. Kokai Tokyo Koho JP 1036849* (1998).
- 10) F. Toda, A. Ueno, *Cyclodextrin, Sangyotosho, Tokyo*, **92** (1995). I.
- 11) Sanemasa, Y. Wu, Y. Koide, M. Sigenaga, K. Ishibashi, T. Deguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 1424 (1993).
- 12) H. Hirai, Y. Shiraishi, H. Mihori, K. Saito, T. Kawamura, *Polym. J.*, **28**, 91 (1996).
- 13) J. Alvarez, J. Liu, E. Roman, and A. E. Kaifer, *Chem Commun.*, 1151 (2000).
- 14) 液晶便覧編集委員会, *液晶便覧*, p 117-141 (2000).
- 15) H. Hirai, H. Chawanya, and N. Tosima, *Reactive Polym.*, **3**, 127 (1985).
- 16) Y. Wang, H. Liu, and Y. Jang, *J Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1878 (1989).
- 17) H. J. Deuling, *Mol. Cryst. Liq.*, **27**, 81 (1974).

## 第六章

### 総括

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、低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奇ナノ粒子の創製を目的とした。調製した包接化合物で保護した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として、フィールドシーケンシャル (FSC) 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も述べた。

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、 $\text{NaBH}_4$  および  $\text{N}_2\text{H}_4$  の化学的還元法を用いてナノ粒子の調製を試みた。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'-ペンチルピフェニル-4-カルボニトリル (5CB) に混合後、液晶表示素子を作成し、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、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]アレーンを (C[n]A) 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。カリックスアレーン (CA) を保護剤とする貴金属ナノ粒子を、光還元法によって合成した。C[6]A 保護貴金属ナノ粒子の中では、C[6]A-Rh ナノ粒子が最も小さく安定なものが得られた。調

製した、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、動作電圧はほぼ同一であった。この結果は、C[6]A-Rh ナノ粒子を分散しても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述べた。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。このコントラスト比の向上は、配向膜近傍の Surface に局在化した  $C_{60}/C[6]A-Rh$  複合体により、液晶分子と配向膜とのアンカリング効果が弱まることで、液晶の黒表示がより黒くなり、コントラスト比が向上したと思われる。

第四章では、保護剤に第三の包接化合物であるククリピツリル (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。本論文申請者らは、CB が添加する水酸化ナトリウム水溶液の濃度を変化することで、溶解可能となることを見出した。また、水酸化ナトリウム水溶液濃度を変化させながらナノ粒子の調製を行っている過程で、CB-Ag ナノワイヤーを形成する大変興味深い現象を偶然見出した。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 の安定なナノワイヤーが得られた。また、他の貴金属でもナノワイヤー形成を確認したところ、金および白金、パラジウムなどでもナノワイヤー形成が確認できた。調製した Au ナノワイヤーを 5CB に混合後 LCD を作成し、電気光学特性を測定した際に駆動電圧が低減する結果が得られた。この駆動電圧の低減は、弾性定数の低下に由来し、ナノワイヤ

一未添加の 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。10 年前の CRT テレビでは、100 W 未満の電力消費量だが、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。本実験で調製した CB-Au ナノワイヤーを分散させることによる閾値電圧の低減は、より低電力消費へつながり、省電力 LCD の開発の端緒を掴んでいると期待される。

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 保護酸化ナノ粒子の合成とその応用について研究した。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<sub>2</sub>) ナノ粒子を 5CB に分散し、このナノ粒子分散液晶を用いて TN-LCD の応答時間について検討した結果、特に  $\beta$ CyD を保護剤に用いた際に最も応答時間が短縮し、これはビフェニル骨格からなる 5CB 分子を  $\beta$ CyD が強く包接したためと考えた。このようにナノ粒子分散液晶の場合、ナノ粒子と液晶間の相互作用が効果を大きく左右する。しかしながら、 $\beta$ CyD-SiO<sub>2</sub> 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  $\text{PyCyD-ZrO}_2$  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。 $\text{PyCyD-ZrO}_2$  ナノ粒子を実用液晶 NTN-01 に分散し、セルの応答時間を評価した結果、顕著な短縮効果が得られ、低温 0°C で 32.8% の迅速化が達成された。ナノ粒子分散液晶の物性について評価を行った結果、 $\text{PyCyD-ZrO}_2$  ナノ粒子の分散により回転粘性係数が著しく低下することが判明した。この液晶の物性値の変化は、ナノ粒子の分散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る。 $\text{PyCyD-ZrO}_2$  ナノ粒子を分散した FSC-LCD 試作機の作成に成功し、ナノ粒子の分散により応答時間が短縮したことで、実用化への期待が持たれた。

本論文で合成した包接化合物保護ナノ粒子を液晶に分散することによる応答時間への効果を一覧にまとめた (表 6-1)。応答時間の改善があったのは、クク

ルビツリル（第四章）とシクロデキストリン（第五章）とである。これは、液晶分子を包接するのに空洞の大きさが大きく関与する。下記に、その空洞径を示す。

$$CE(0.28 \text{ nm}) < CA(0.29 \text{ nm}) < CB(0.4 \text{ nm}) < CyD(0.83 \text{ nm})$$

液晶分子 5CB の大きさは、(長軸 2 nm 短軸 0.4 nm) であるので、ククルビツリル 5CB とほぼ同じで、シクロデキストリンは 0.4 nm より大きく、5CB を充分包接することが可能であるが、クラウンエーテル(第二章)とカリックスアレーン(第三章)は、0.4 nm よりも小さいため 5CB を包接することができなく、液晶の電気光学特性に大きな改善を示さなかったものと思われる。応答時間を短縮化した、ククルビツリルおよびシクロデキストリン保護ナノ粒子でも、ナノ粒子の安定性には課題があった。ククルビツリル保護ナノ粒子は、調製直後数日で凝集し、シクロデキストリン保護ナノ粒子でも 2 ヶ月間で応答時間の劣化が見られた。これらは、包接化合物のナノ粒子の保護能の弱さに起因するものである。最終的にはこの保護能の弱さを改善するため、エピクロロヒドリンで架橋したシクロデキストリン重合体を用いた。このオリゴマーを用いることで、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し、かつ 6 ヶ月もの期間安定な状態を維持するナノ粒子を得るに至った。本研究は、オリゴマー領域の機能性分子を保護剤に持つ新奇ナノ粒子を創製し、これを液晶材料としての応用についてまとめたものである。本論文は、ナノ粒子の応用展開に新たな扉を開くものである。

表 6-1 包接化合物保護ナノ粒子を分散した液晶の応答時間への効果一覧

包接化合物 (空洞径)	CE (0.28 nm)	CA (0.29 nm)	CB (0.4 nm)	CyD (0.83 nm)
液晶中の残留イオン	×	○	○	○
保護剤分散 LCD の応答時間	ND	ND	×	○
ナノ粒子分散 LCD の応答時間	×	×	△	◎

\*残留イオン：×はイオンの影響がある、○はイオンの影響がない

\*応答時間：ND は実験データなし、×は効果なし、△は限定的な効果、○は効果あり、◎は大幅な効果あり

## 今後の展望

オリゴマー領域の機能性分子を保護剤に持つ新奇ナノ粒子を様々創製し、液晶へと応用することでその機能向上に成功した。これをさらに発展させるためにナノ粒子保護剤の設計、中心金属・酸化物の複合、フラーレン等の第3成分との三元錯体の設計が有用であると思われる。ナノ粒子の保護剤の設計については、本研究では包接化合物の空洞径と液晶分子の短軸方向の大きさの関係について述べたが、空洞の深さと液晶分子の長軸方向の大きさの関係は検討の余地がある。また、CyD 重合体では優れた長期安定性を有していたので、CE、CA、CB でも重合体を合成することが出来れば長期安定性を向上でき、様々なナノ材料を創製できるものと思われる。中心金属・酸化物の設計については、二元金属ナノ粒子あるいは、金属酸化物複合ナノ粒子を新規に調製する。金属酸化物複合ナノ粒子については既に単体の金属、酸化物ナノ粒子よりも優れた効果が得られつつある。フラーレン等の第3成分との三元錯体の設計については、CyDの空洞では、高次フラーレンをも包接可能であるので、PCyD 保護ナノ粒子と高次フラーレンとの複合化を現在検討している。

## 1. 印刷発表 論文等

### 1.1 主論文を構成する論文(査読有)

- 1) Preparation and Electro-optic Properties of Liquid Crystal Devices Doped with Cucurbituril-Protected Gold Nanowires, H. Sawai, T. Matsuura, H. Kakiuchi, T. Ohgi, Y. Shiraishi, and N. Toshima, *Chem. Lett*, **41**, 1160-1162 (2012).

第4章を構成する論文

- 2) Zirconia Nanocolloids Having A Nanospace of Poly(cyclodextrin): Preparation and Application to Liquid Crystal Devices, H. Sawai, Y. Shiraishi, T. Miyama, S. Kobayashi, and N. Toshima, *J. Nanosci. Nanotech.*, **14(3)**, 2217-2224 (2014).

第5章を構成する論文

### 1.2 参考論文

- 1) Enhancement of Electro-Optical Performance of Narrow-gap TN-LCDs by Doping Newly Synthesized Nanoparticles, B. Kundu, Y. Shirashi, H. Sawai, K. Takeuchi, H. Takatsu, N. Toshima and S. Kobayashi, *Proceedings of the 17th International Display Workshops*, **3**, 1791-1794 (2010).
- 2) Fast switching of narrow-gap TN-LCDs embedded with new nanoparticles and their application to FSC-LCDs, B. Kundu, Y. Shiraishi, H. Sawai, K. Takeuchi, H. Takatsu, N. Toshima, T. Mizumoto, M. Kitamura, and S. Kobayashi, *Digest of Technical Papers – Society for Information Display International Symposium*, **42**, 1697-1699 (2011).
- 3) Narrow-gap field-sequential TN-LCD with and without nanoparticle doping, S. Kobayashi, B. Kundu, M. Miyama, H. Sawai, Y. Shiraishi, N. Toshima, M. Okita, K. Takeuchi, H. Takatsu, *J. Soc. Information Display*, **19(11)**, 787-792 (2011).
- 4) Green digital signage using nanoparticle embedded narrow-gap field sequential TN-LCDs, S. Kobayashi, Y. Shiraishi, H. Sawai, N. Toshima, M. Okita, K. Takeuchi, H. Takatsu, *Proceedings of SPIE*, **8279**, 82790U-82790U-4 (2012).
- 5) NTN-FSC-LCD を用いたグリーンデジタルサイネージ, 小林駿介, 白石幸英, 澤井寛哉, 戸嶋直樹, 見山友裕, 高津晴義, 竹内清文, *月刊ディスプレイ*, **18(6)**, 58-60 (2012).
- 6) Fast Electro-Optic Switching of Twisted Nematic LCD Doped with Cyclodextrin Capped Silica Nanoparticles, Y. Shiraishi, K. Sugihara, N. Okamura, H. Sawai, S. Kobayashi and N. Toshima, *Macromolecular Symposia*, **317-318**, 28-33 (2012).
- 7) Optical properties of NTN-FSC-LCD and ECB cells with the doping of nanoparticles, S. Kobayashi, Y. Shiraishi, H. Sawai, N. Toshima, H. Takatsu and K. Kotani, *Proceedings of SPIE*, 8642, 86420M-86420M/5 (2013).



## 2. 特許

### 日本国特許出願

- 1) 特許出願 2010-201092, 戸嶋直樹, 白石幸英, 澤井寛哉, 西田直人, 小林駿介, 竹内清文, 添加剤を含む液晶及びその使用方法ならびに液晶表示素子、学校法人東京理科大学, DIC(株) 2010.09.08. 第5章に関する特許
- 2) 特許出願 2013-149635, 戸嶋直樹, 白石幸英, 澤井寛哉, 垣内秀志, 小林駿介, 小谷邦彦, 液晶組成物、学校法人東京理科大学, DIC(株) 2013.07.18. 第3章に関する特許

## 3. 学会発表

### 2.1 国際学会における発表

- 1) Y. Shiraishi, N. Okamura, H. Sawai, S. Kobayashi and N. Toshima, Construction and electro-optic properties of liquid-crystal display doped by cyclodextrin polymer-stabilized nanoparticles, ASIA Nano 2010.11.
- 2.) Y. Shiraishi, H. Sawai, N. Nishida, and N. Toshima, Low driving voltage of twisted nematic liquid crystal displays by doping poly ( $\gamma$ -cyclodextrin) stabilized zirconia nanoparticles, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2010.12.
- 3.) Y. Shiraishi, H. Sawai, S. Kobayashi, and N. Toshima, Fast Electro-Optic Switching of Twisted Nematic LCD Fabricated by Doping Poly( $\gamma$ -Cyclodextrin) Capped Zirconia Nanoparticles, 14th IUPAC International Symposium on Macromolecular Complexes, 2011.8.
- 4) Y. Shiraishi, T. Matsuura, H. Sawai, H. Kakiuchi, T. Ohgi, and N. Toshima, Preparation and electro-optic properties of liquid crystal devices doped with cucurbituril-protected gold nanowires, International Association of Colloid and Interface Scientists, Conference, 2012.5.
- 5) Y. Shiraishi, H. Sawai, S. Kobayashi, and N. Toshima, Electro-Optic Properties of LCD Fabricated by Doped with Poly(Cyclodextrin) Stabilized Zirconia Nanoparticles, 26th International Carbohydrate Symposium (ICS2012), 2012.7.
- 6) Y. Shiraishi, T. Uehara H. Sawai, H. Kakiuchi, and N. Toshima, Electro-Optic Properties of Liquid Crystal Devices Doped with Cucurbituril-protected Zirconia Nanowires, 27th Conference of European Colloid and Interface Society (ECIS 2013), 2013.9.
- 7) Y. Shiraishi, H. Sawai, S. Kobayashi, and N. Toshima, Fast Switching of Twisted Nematic Liquid Crystal Displays Doped with Poly (cyclodextrin) Protected Zirconia Nanoparticles, 7th Asian Cyclodextrin Conference (7th ACC), 2013.11.

## 2.2 国内学会・シンポジウム等における発表

- 1) 白石幸英, 澤井寛哉, 安永太, 戸嶋直樹, ポリ( $\beta$ -シクロデキストリン)保護 Cu/Pd 二元金属ナノ粒子を用いた安息香酸の選択的カルボキシル化, 第 58 回高分子学会年次大会, 2009 年 5 月.
- 2) 白石幸英, 澤井寛哉, 柳本三蔵, 岡村伸明, 西田直人, 戸嶋直樹, ポリシクロデキストリン保護二酸化ケイ素ナノ粒子分散液晶へのフッ素系化合物の添加効果, 第 62 回コロイドおよび界面化学討論会, 2009 年 9 月.
- 3) 白石幸英, 澤井寛哉, 安永太, ポリ( $\beta$ -シクロデキストリン)安定化 Cu/Pd 二元金属ナノ粒子を用いたテレフタル酸の選択的合成, 2009 年日本化学会西日本大会, 2009 年 11 月.
- 4) 白石幸英, 澤井寛哉, 西田直人, 戸嶋直樹, ポリ( $\gamma$ -シクロデキストリン)安定化ジルコニアナノ粒子の創製と液晶表示素子への応用, 日本化学会第 90 春季年会, 2010 年 3 月.
- 5) 澤井寛哉, 西田直人, 白石幸英, 小林駿介, 戸嶋直樹, ポリ( $\gamma$ -シクロデキストリン)保護ジルコニアナノ粒子を添加した液晶表示素子の応答速度, 2010 年日本化学会西日本大会, 2010 年 11 月.
- 6) 白石幸英, 澤井寛哉, 小林駿介, 戸嶋直樹, シクロデキストリンポリマー安定化酸化物ナノ粒子の創製とその電気光学特性, 日本化学会第 91 春季年会, 2011 年 3 月.
- 7) 白石幸英, 澤井寛哉, 小林駿介, 戸嶋直樹, ポリ( $\gamma$ -シクロデキストリン)保護  $ZrO_2$  ナノ粒子の調製とその液晶表示素子への応用, 第 28 回シクロデキストリンシンポジウム, 2011 年 9 月.
- 8) 澤井寛哉, 白石幸英, 小林駿介, 戸嶋直樹, シクロデキストリンポリマー保護酸化物ナノ粒子を分散した液晶表示素子の低電圧駆動, 第 63 回コロイドおよび界面化学討論会, 2011 年 9 月.
- 9) 白石幸英, 澤井寛哉, 小林駿介, 戸嶋直樹, シクロデキストリンポリマー保護酸化物ナノ粒子添加液晶の電気光学特性, 日本応用糖質科学会平成 23 年度大会 (第 60 回) 2011 年 9 月.
- 10) 澤井寛哉, 白石幸英, 小林駿介, 戸嶋直樹, シクロデキストリンポリマー保護ジルコニアナノ粒子を添加した液晶表示素子の色範囲, 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月.
- 11) 辻畑怜真, 澤井寛哉, 大木妙子, 垣内秀志, 白石幸英, シクロデキストリンで安定化したチタン酸バリウムナノ粒子の創製とねじれネマティック液晶への添加効果, 第 9 回ホストゲスト化学シンポジウム, 2012 年 5 月.
- 12) 白石幸英, 田中誠, 澤井寛哉, 戸嶋直樹, 超音波/マイクロ波法によるポリ( $\beta$ -シクロデキストリン)保護ジルコニアナノ粒子の創製と応用, 第 61 回

- 高分子学会年次大会, 2012年5月.
- 13) 白石幸英, 江口敏正, 垣内秀志, 澤井寛哉, 戸嶋直樹, ククルビツリルを保護剤とした銀ナノワイヤーの合成と液晶表示素子への応用, 第61回高分子学会年次大会, 2012年5月.
  - 14) 天野祥一, 澤井寛哉, 大木妙子, 垣内秀志, 白石幸英, シクロデキストリン誘導体保護ナノ粒子を添加した液晶表示素子の電気光学特性, 第29回シクロデキストリンシンポジウム, 2012年9月.
  - 15) 澤井寛哉, 田中誠, 白石幸英, 小林駿介, 戸嶋直樹, ポリシクロデキストリン保護ジルコニアナノ粒子の調製と実用化液晶への応用, 2012年日本化学会西日本大会, 2012年11月.
  - 16) 澤井寛哉, 佐々木将, 垣内秀志, 大木妙子, 白石幸英, フラーレン/カリックス[n]アレーン保護ロジウムナノ粒子複合体添加液晶の構築とその電気光学特性, 日本化学会第93春季年会, 2013年3月.
  - 17) 桑野雄太, 澤井寛哉, 大木妙子, 垣内秀志, 白石幸英, クラウンエーテル保護ロジウムナノ粒子を添加した液晶表示素子の電気光学特性, 第10回ホストゲスト化学シンポジウム, 2013年5月.
  - 18) 白石幸英, 澤井寛哉, 水野雄貴, 小林駿介, 戸嶋直樹, 包接化合物保護ナノ粒子を添加した液晶ディスプレイの電気光学特性, 2013年度日本写真学会年次大会, 2013年5月.
  - 19) 白石幸英, 水野雄貴, 澤井寛哉, 大木妙子, 小林駿介, 戸嶋直樹, ポリ( $\gamma$ -シクロデキストリン)保護ナノ粒子の調製と垂直配向型液晶への応用, 第30回シクロデキストリンシンポジウム, 2013年9月.
  - 20) 澤井寛哉, 河野杏華, 垣内秀志, 大木妙子, 白石幸英, 戸嶋直樹, フィールドシーケンシャルカラー液晶表示素子におけるポリ( $\gamma$ -シクロデキストリン)保護金ナノ粒子の粒径効果, 第64回コロイドおよび界面化学討論会, 2013年9月.

## 謝 辞

本研究は、筆者が 2011 年 4 月から 2014 年 3 月迄の 3 年間に亘り、山口東京理科大学 基礎工学研究科で行ったものです。

本研究を行うにあたり、主査として多くの御助言を賜りました橋本慎二 教授と、研究の全般にわたり終始懇切丁寧にご教授くださいました白石幸英 准教授に心より感謝致します。

ご多忙中にもかかわらず、本論文を審査しして戴き、有益な助言を賜りました、山口東京理科大学大学院 阿武宏明 教授、井口眞 教授、高頭孝毅 教授、東京理科大学工学研究科 河合武司 教授に厚く御礼申し上げます。

共同研究において、様々な御助言、御指導、測定などの御助力を頂きました、山口東京理科大学の戸嶋直樹 教授、小林駿介 教授、見山友裕教授、木練透教授、穂本光弘 助教、佐伯政俊 助教、宇部マテリアルズ(株) 西田直人 博士、高価な液晶をご提供いただきました DIC(株)の竹内清文 氏・小谷邦彦 氏に深く感謝致します。また、本研究は、文部科学省の地域イノベーションクラスター（やまぐちグリーン部材クラスター）の援助を一部受けて行いましたので、ここに感謝申し上げます。

白石研究室の先輩として、様々な御助言、御意見を賜りました、岡村伸明 氏、橋村美樹 氏、安永太 氏、また、研究を遂行するにあたり常に温かいアドバイスを頂いた、大木妙子 氏、垣内秀志 氏、岡村るり子 氏に感謝致します。

白石研究室のメンバーで、ナノ粒子分散液晶について共に研究を行い、切磋琢磨した、杉原澄洋 氏、柳本三巖氏、天野祥一 氏、吉岡靖治 氏、松浦泰世 氏、江口敏正 氏、佐々木将 氏、田中誠 氏、辻畑怜真 氏、上原豪 氏、河野杏華 氏、桑野雄太 氏、水野雄貴 氏、北村直樹 氏、古方慶太 氏、原田祐加里 氏、渡邊千代美 氏に感謝致します。

最後に、私の進学を許可し、常に惜しめない励ましと援助を与えてくれた両親に感謝致します。

平成 26 年 2 月 21 日  
澤井 寛哉