

氏名(本籍)	はやし 林	ひとし 仁志	(岐阜県)	
学位の種類	博士(工学)			
学位記番号	博甲第6414号			
学位授与年月日	平成25年3月25日			
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当			
審査研究科	数理物質科学研究科			
学位論文題目	光学活性な反強誘電性液晶の電気光学デバイスへの応用に関する研究			
主査	筑波大学教授	博士(工学)	神原貴樹	
副査	筑波大学准教授	理学博士	木島正志	
副査	筑波大学准教授	博士(工学)	柳原英人	
副査	筑波大学准教授	博士(工学)	後藤博正	

### 論文の内容の要旨

新たに見出された反強誘電性液晶に着目し、これを応用に資するための基礎的な研究を行った。

1. 光学純度操作による液晶相の同定を端緒に、ディスプレイを想定した研究を行い、①電場に対するスイッチング挙動、②重要物性の分子構造依存性、③電気光学応答特性の光学純度依存性、及び④応答特異現象の発現メカニズム等を明らかにした。そして得られた知見を元に世界に先駆けプロトタイプを試作し、その可能性を示した。

2. 反強誘電性液晶を用いた不斉電解重合法の研究を行い、反強誘電性液晶が、①キラルインデューサとして機能しアキラルモノマーからキラルポリマーが得られること、②またリアクションフィールドとして機能しエレクトロクロミックポリマーが得られること、を示した。高次のスメクチック液晶相内での電解重合はこれまで報告例が無く液晶反応場を用いた不斉電解重合法の普遍性/発展性を示すと共に新たな研究領域を開拓し、加えてオプティカルポリマーデバイスへの応用可能性を示した。

### 審査の結果の要旨

第1部、第1章ではデバイス構造、表示原理並びに特徴について述べた。その特徴は、①応答がネマチック液晶の約1000倍と速く高速画面書換えができる事、②メモリー性があるためトランジスタを用いなくても高画質表示ができることを論じている。

第2章では反強誘電性液晶(TFMHPOBC\*)の相の同定とスイッチング挙動について述べた。新たにTFMHPOBCを合成し電気光学応答を評価したところ、3つの安定状態を示す未知相が発現した。当初これは強誘電性液晶(SmC\*相)における第3の安定状態であると思われていたが、光学純度を種々変えた試料を作り相系列を調べた結果、相系列には光学純度依存性があり光学純度を下げる事によりSmA相と未知相の間にSmC\*相が発現する事を見出し、この未知相は従来既知のSmC\*相とは異なる液晶相である事を示した。次に三角波に対するスイッチング挙動をストロボ法等を用い詳細観察した結果、電界誘起による反強誘電相から強誘電相への相転移は2段階のプロセスより構成されており、低電圧領域ではチルト角変化を伴う

ユニフォーム反転で高速応答し、高電圧領域ではストライプ状のドメイン反転を伴いながら比較的遅い応答をする事を見出した。また低電圧領域での電気光学応答は、透過率 =  $\beta \cdot (\text{印加電圧})^2$  に従う事を見出した。(β: 比例定数)

第3章ではTFMHPOBCの電気光学応答について、温度、周波数、光学純度の各依存性について述べている。特に低光学純度試料において発現した電気光学応答の特異現象(変形ヒステリシスの発現)は、1画素内に、通常の相転移応答(F1 ⇒ AF ⇒ F2)をする領域に加え、直接強誘電相間応答(F1 ⇒ F2)をする領域が存在する事に起因する事を明らかにした。

第4章では応用上重要である、反強誘電性液晶の応答時間と、β値の分子構造依存性について述べている。応答時間については3つの応答モード、 $\tau$  (F1 → F2)、 $\tau_r$  (AF → F1 or F2)、 $\tau_d$  (F1 or F2 → AF)を定義し、その温度、光学純度、及び電圧依存性の評価を行った。またβについてはTFMHPOBCの類縁体(キラル種、アルコキシ鎖長を操作)を合成しβ値の分子構造依存性を調べると共に、β値が自発分極値と良い相関がある事を見出した。

第5章では、ディスプレイをマルチプレクス駆動する際に用いる双極性パルスに対する暗透過率および明透過率の電場応答について述べた。明透過率は低温域で奇妙な“振動現象”を示し、その原因解析を詳細観察実験と液晶の運動方程式を用いたシミュレーションにより行った結果、前半パルス印加後の到達チルト角と応答時間の電圧依存性を考慮する事でこの現象を解釈できる事を示した。

※ 4-(1-trifluoromethylheptyloxy)carbonyl phenyl-4'-octyloxybiphenyl-4-carboxylate

このような研究を反映し世界に先駆け実証パネルを試作し、その可能性を示した。

第2部では、「反強誘電性液晶を用いた電解重合により得たポリマーのオプティカルデバイスへの応用に関する研究」に取り組んだ。

第1章では導電性高分子の性能向上や新機能開拓を実現するための新たな高分子創製法として、液晶中で重合を行う液晶反応場内電解重合法がある事を述べた。

第2章では、この重合法において反強誘電性液晶をキラルインデューサに用いてコレステリック液晶電解液を調製し、この中でアキラルなモノマーの電解重合を行い新規な有用キラルポリマーの合成を試みた。まずキラルインデューサとして4種の反強誘電性液晶を合成し螺旋誘起力を測定したところ、 $\beta_M$  値: 16 ~ 24 $\mu\text{m}^{-1}$  と従来のコレステロール系材料の倍以上の大きな値をとる事がわかった。そこでネマチック液晶溶媒: 6CB (4-cyano-4'-n-hexylbiphenyl) に対しこれらの材料をキラルインデューサとして3mol%加えコレステリック液晶反応場をつくり、更にモノマーとしてBEDOT-Pyr (2,5-bis-(2,3-dihydrothieno [3,4-b] [1,4] dioxin-5-yl) pyridine); 1mol%と支持塩としてTBAP (Tetrabutylammonium perchlorate); 0.3mol%を加え電解液を調製し電解重合を行いポリマーを合成した。得られたポリマーは、白色LEDを斜方投射すると選択反射が観察され、高倍率SEM (× 50000) を用い表面構造を観察した結果、周期的な凹凸ナノ構造に由来する構造色であることを見つけた。またポリマーの円偏光二色性スペクトルを計測したところ光学活性である事が確認でき、アキラルなモノマーからキラルなポリマーが合成できている事を見出した。

第3章では、反強誘電性液晶をリアクションフィールドに用いて電解重合を行い、光学変調機能を有する新規な有用ポリマーの合成を試みた。キラルスメクチック液晶反応場としてMHPDBC:TFMHPDBC:6CB = 1:1:2 (モル比) で混合したブレンド液晶を調製し、モノマーとしてBEDOT-Pyr (2,5-bis-(2,3-dihydrothieno [3,4-b] [1,4] dioxin-5-yl) pyridine); 1mol%と支持塩としてTBAP (Tetrabutylammonium perchlorate); 1mol%を加え電解重合を行いポリマーを得た。

得られたポリマーは液晶反応場と極めて良く似たテクスチャを示し、高次のスメクチック液晶の配向秩序を転写したポリマーが得られる事を初めて示す事ができた。またこのポリマーは良好なエレクトロクロミック特性を示す事を確認した。

以上のように、反強誘電性液晶の合成とこれを用いたディスプレイの開発を行った。さらにこの光学活性を用い、液晶反応電解液を作成し、世界で初めてキラルスメクチック液晶相における電解重合を行い、共役系高分子薄膜を得た。

本審査で林氏はキラルスメクチック液晶の開発を一貫して行い、キラルスメクチック液晶の科学について学問上の多大な貢献を行ったことが認められた。

平成 25 年 2 月 20 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。