

## 液晶ゲルのディスプレイへの展開

溝下 倫大・守山 雅也・加藤 隆史

### Application of Liquid Crystal Physical Gels to Display Materials

Norihiro MIZOSHITA, Masaya MORIYAMA and Takashi KATO

Anisotropic and dynamic properties of liquid crystals are useful to develop display systems. As a new class of functional materials, we have prepared liquid crystal physical gels by introducing self-assembled fibers consisting of low molecular weight hydrogen-bonded molecules into nematic liquid crystals. In the present paper, we report three topics of liquid crystal gels: (1) fast electro-optical response in twisted nematic cells; (2) high-contrast light scattering displays; (3) photo-patterning of gel structures. The combination of liquid crystals and self-assembled fibers is one of the useful approaches to tune electro-optical properties and to prepare new display materials.

**Key words:** liquid crystal, physical gel, electro-optical properties, photochromism, self-organization

液晶は、結晶の異方性と液体の流動性をあわせもつ動的機能材料である<sup>1)</sup>。液晶が示す光学的異方性・自己配向性・電場応答性などの性質は、電気光学ディスプレイにおいて広く利用されている。これまで、液晶材料の性質制御は、さまざまな化学構造を有する液晶分子を設計・合成することによって行われてきた。

液晶を用いた電気光学表示の新しい展開を目指し、高分子、分子集合体や微粒子の導入による液晶の複合材料化が試みられている<sup>1-3)</sup>。液晶の性質と高分子やソフトな固体であるゲルなどの性質を融合した新しいソフトマテリアルの構築は、次世代型の表示・記録材料開発への有望なアプローチであり、将来的には、自立性を有し、フレキシブルな表示メディアの開発につながると期待される。

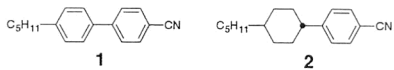
筆者らは、自己組織的にファイバー状態集合体を形成する低分子ゲル化剤<sup>4)</sup>と液晶とを複合化して液晶ゲルを形成し、相分離構造・階層構造を有する新しい機能性材料の開発を目指している(図1)<sup>2,3,5-9)</sup>。ここでは、液晶ゲルを用いてディスプレイへの展開を指向した電気光学表示、液晶ゲルへのフォトクロミック部位の導入による書き換え可能な光記録機能の発現について紹介する。

#### 1. TNセルにおける高速電場応答

代表的な電気光学表示モードであるねじれネマチック(twisted nematic; TN)モードでは、液晶配向処理を行った透明電極セルを直交する偏光板間に配置し、電場によって液晶の配向を90°ねじれた状態と電場方向に均一配向した状態の間で変化させ、偏光の透過状態を制御して表示を行う。偏光板を用いるため、光の利用効率は高くないが、明/暗状態間で高いコントラストを示す。一方で、電場に対する応答時間は数十msであり、動画表示用途などのためには、より短い応答時間が求められる。

われわれは、ゲル化剤からなる自己組織化ファイバーをTNセルに導入することで、液晶の電場応答速度が高速化することを見いだした<sup>6,7)</sup>。室温ネマチック液晶**1**は、厚さ16 $\mu\text{m}$ のセルにおいて、10Vの電圧に対し12msで応答する。これに対し、液晶**1**とイソロイシン誘導体**3**のファイバー(0.5wt%)からなる液晶ゲルの応答時間は6msであり、液晶単独時の2倍の高速電場応答性を示した<sup>6)</sup>。液晶セルへのファイバーの導入によって、配向処理がなされた電極表面と液晶との相互作用が適度に弱められ、高速応答性が発現していると考えられる。この液晶ゲルでは、ゲ

室温ネマチック液晶



低分子ゲル化剤

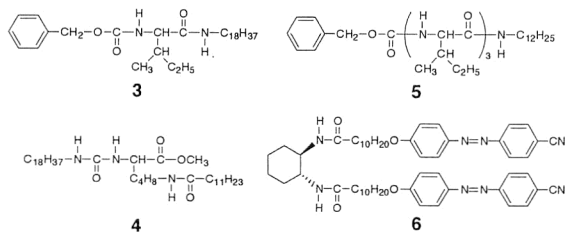
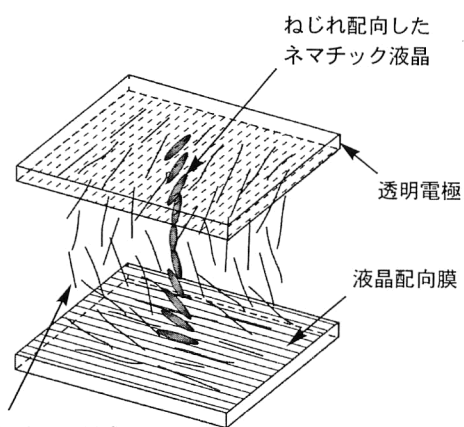


図1 液晶ゲルの形成に用いる室温ネマチック液晶と低分子ゲル化剤の分子構造。



液晶の配向にそって形成されたファイバー

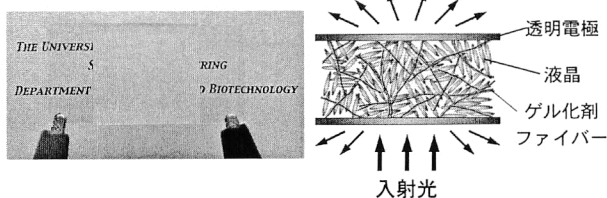
図2 TNセル中で形成されるねじれた配向構造を有するネマチック液晶ゲルの構造模式図。

低分子ゲル化剤3のファイバーがランダムに分散しているため、液晶の配向に部分的な乱れが生じる。そこで、液晶のTN配向に沿った自己組織化ファイバーを形成し、高速応答かつ高いコントラストを示す液晶表示素子の開発を行った(図2)<sup>7)</sup>。液晶2とリシン誘導体ゲル化剤4(0.4 wt%)からなる混合物をTNセルに充填すると、液晶2が示すTN配向に沿ってゲル化剤4が自己組織化し、配向したファイバー状集合体が形成した。このねじれ配向構造を有する液晶ゲルの電場応答時間は7msであり、液晶の配向性、セルの透明性を損なうことなく、液晶2単独(17ms)の2倍以上の高速応答性を示した<sup>7)</sup>。液晶とゲル化剤ファイバーの複合化には、高速応答表示素子開発への新しい可能性が期待できる。

2. 液晶ゲルの光散乱型ディスプレイ機能

液晶ゲルは、光散乱型表示素子としてもすぐれた特性を示した(図3)<sup>8)</sup>。ゲル化剤の分子構造や濃度を適切に選択し、ランダムに分散したナノスケールのファイバーをネマチック液晶に導入すれば、液晶ゲルは強い光散乱を生じ

電場無印加状態(光散乱)



電場印加状態(光透過)

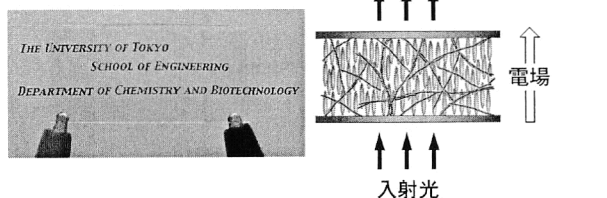


図3 液晶ゲルが示す光散乱型ディスプレイ機能。

る。こうした光散乱状態は、電場によって液晶の配向を均一にそろえて、光透過状態へとスイッチングできる。この光散乱モードでは、偏光板や電極表面の配向処理を必要とせず高輝度・高コントラストの表示を行える。

液晶ゲルが示す光散乱モードでの電気光学特性は、ゲル化剤が形成するファイバー状集合体のモルロジーと深くかかわっている。例えば、イソロイシン誘導体3が液晶1中で形成するファイバー状集合体の太さは100nm程度であり、形成される液晶ドメインの大きさは約10μmであった。この場合、厚さ10~20μmの液晶セルに挟んだ状態では、高光散乱状態を形成できないため、光散乱型表示には適さない。より効率的に液晶ドメインを形成する目的で、太さ30nm程度の自己組織化ファイバーを形成するオリゴアミノ酸誘導体5を用いて、液晶ゲルを形成した。液晶1とゲル化剤5からなる液晶ゲルでは、1~2μm程度の大きさの液晶ドメインが効率的に形成され、強く白濁したセルが得られた。セルへの電場の印加によって、光散乱/光透過状態間のスイッチングを可逆的に起こすことができた(図3)。透過光強度と印加電圧の関係調べた結果、ゲル化剤5の濃度が0.2wt%の系において、40V程度の駆動電圧で60以上のコントラストが得られた<sup>8)</sup>。ごく少量のナノファイバーの導入が、すぐれた電気光学特性の発現につながった。

3. リライタブル光記録

電場による刺激応答により液晶ゲルの光学的性質をオン/オフする以外にも、系内に光反応性ユニットを導入することで、光刺激により光学的性質を変化させることが可能となる<sup>9)</sup>。

フォトクロミック分子であるアゾベンゼンを分子内に有

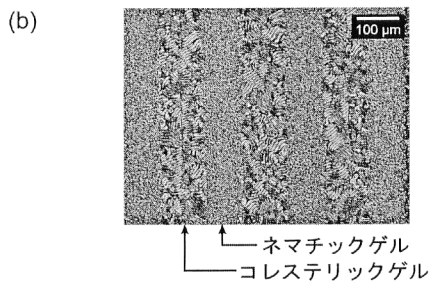
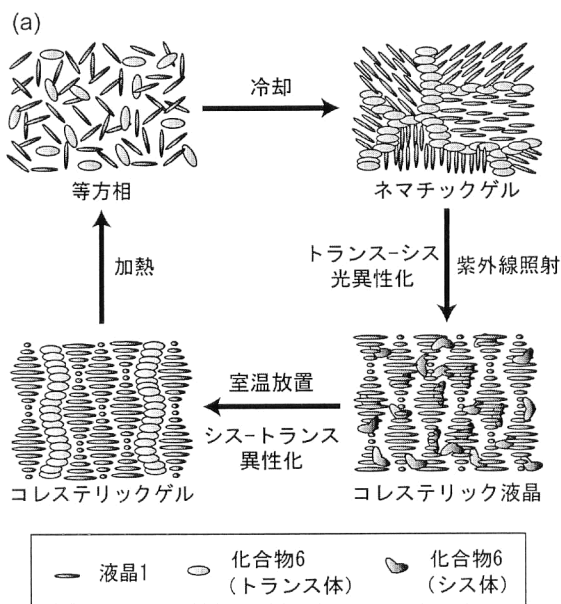


図4 (a) 光応答性液晶ゲルの複合構造変化の模式図,  
(b) 100  $\mu\text{m}$  のパターンニング写真.

するゲル化剤 **6** とネマチック液晶 **1** を複合化した液晶ゲルは、アゾベンゼン部位のトランス-シス光異性化によって、その複合構造が変化する (図4(a)). アゾベンゼン部位がトランス体のゲル化剤 **6** (3 wt%) と液晶 **1** の混合物を  $120^\circ\text{C}$  に加熱して等方相にした後、冷却すると、室温でネマチックゲルとなった。これに紫外光を照射してトランス-シス光異性化を誘起すると、もともと光学活性を有するゲル化剤 **6** が液晶に溶解して、コレステリック液晶を発現した。この状態を室温で放置し、コレステリック液晶中で徐々にシス-トランス異性化を起こすと、もとのネマチックゲルには戻らず、コレステリック構造を反映してゲル化剤 **6** の集合が起こり、コレステリック構造を維持した安

定なゲルとなった (コレステリックゲル)。さらに、このコレステリックゲルは、加熱して等方相にした後に冷却することで、再びもとのネマチックゲルに戻った。これらの結果は、同じ組成の複合体を用いて、室温で安定な2つの異なるゲル状態 (ネマチックゲルとコレステリックゲル) を、光および熱により繰り返しくりだせることを示している。

この複合体に局所的な紫外光照射を行うことにより、光学的性質の異なる2つのゲル状態をパターンニングできた (図4(b))。このように、光応答性液晶ゲルは、光の特性を生かした微小領域への情報書き込み、ゲル状態の光学的性質の違いによる情報表示、ゲルネットワークによる安定な情報保存、ゲル状態の相互変換による情報消去を行えるため、新たなリライタブル光情報記録材料として期待される。

## 文 献

- 1) 液晶便覧編集委員会編：液晶便覧 (丸善, 2000).
- 2) T. Kato: "Self-assembly of phase-segregated liquid crystal structures," *Science*, **295** (2002) 2414-2418.
- 3) 加藤隆史：“液晶の自己組織化と機能化：最近の進歩”，*高分子*, **52** (2003) 276-280.
- 4) 英 謙二, 白井汪芳：“低分子ゲル化剤の合成とその物理ゲル”，*高分子論文集*, **55** (1998) 585-594.
- 5) 加藤隆史：“超分子液晶と液晶ゲル-水素結合による自己組織化”，*応用物理*, **68** (1999) 541-545.
- 6) N. Mizoshita, K. Hanabusa and T. Kato: "Self-aggregation of an amino acid derivative as a route to liquid-crystalline physical gels—Faster response to electric fields," *Adv. Mater.*, **11** (1999) 392-394.
- 7) N. Mizoshita, K. Hanabusa and T. Kato: "Fast and high-contrast electro-optical switching of liquid-crystalline physical gels: Formation of oriented microphase-separated structures," *Adv. Funct. Mater.*, **13** (2003) 313-317.
- 8) N. Mizoshita, Y. Suzuki, K. Kishimoto, K. Hanabusa and T. Kato: "Electrooptical properties of liquid-crystalline physical gels: A new oligo(amino acid) gelator for light scattering display materials," *J. Mater. Chem.*, **12** (2002) 2197-2201.
- 9) M. Moriyama, N. Mizoshita, T. Yokota, K. Kishimoto and T. Kato: "Photoresponsive anisotropic soft solids: Liquid-crystalline physical gels based on a chiral photochromic gelator," *Adv. Mater.*, **15** (2003) 1335-1338.

(2003年8月16日受理)