

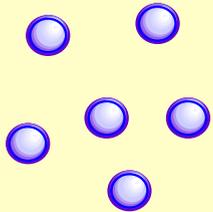
# ナノ粒子を用いた省エネ高性能液晶

山口東京理科大学 工学部 応用化学科  
白石 幸英

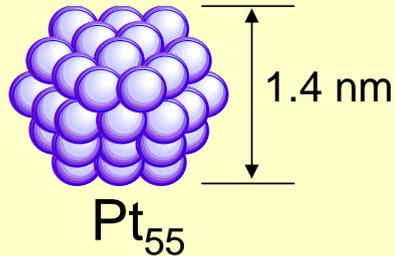
1. 序論
2. カリックスアレーン保護ナノ粒子の創製と電気光学特性
3. ククルビツリル保護ナノワイヤーの創製と電気光学特性
4. 種々のシクロデキストリン保護酸化物ナノ粒子の創製と電気光学特性  
及び実用化へ向けての展開
5. 総括

# 研究背景:ナノ粒子

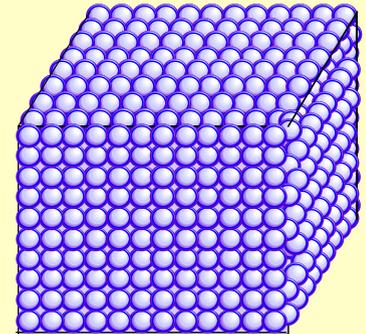
Atom or Molecule



Nanoparticles  
(Metal nanoclusters)



Bulk Materials



## ナノ粒子の特徴

- ・表面プラズモン
- ・量子サイズ効果
- ・巨大な比表面積

## ナノ粒子の応用

- ・触媒
- ・光学材料
- ・バイオセンサー
- ・抗酸化剤 他



特許公開2008-156440  
(東京理科大学、アプト株式会社) 2

# 研究背景: 液晶表示素子(LCD)

## 液晶表示素子

(Liquid Crystal Display)



## 現在のLCDにおける課題

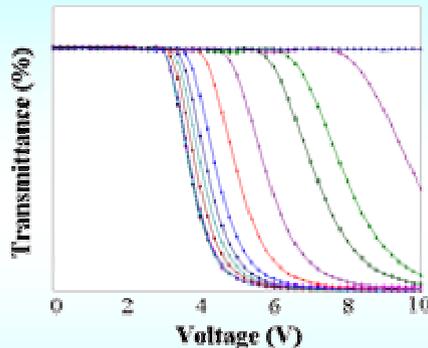
1. 応答時間
2. 消費電力
3. 高精細化
4. コントラスト比



## 液晶分子保護Pdナノ粒子分散液晶



Pd-CCN-47

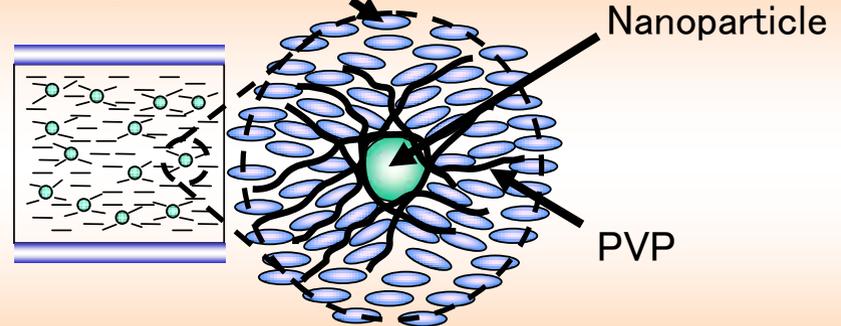


周波数変調駆動により応答時間短縮

Y. Shiraishi, N. Toshima, S. Kobayashi, et al.  
*Applied Physics Letter*, 81(15), 2845 (2002).

## 高分子保護Pdナノ粒子添加液晶

Liquid Crystal Molecule



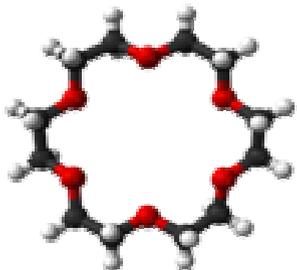
N. Nishida, S. Ohta, Y. Shiraishi, S. Kobayashi, N. Toshima, *Proceeding of the 15th International Display Workshops*, 489 (2008).

# 研究目的

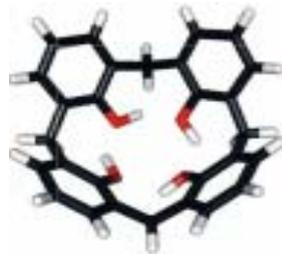
	液晶分子保護金属ナノ粒子	高分子保護金属ナノ粒子
液晶に対する相溶性	良い	悪い
添加液晶の周波数変調	起こる	起こらない
添加液晶の電圧保持率	低い	高い

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

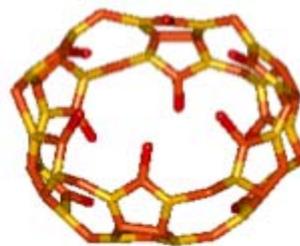
## 包接化合物



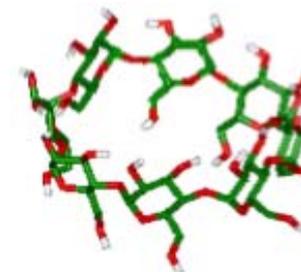
Crown Ether (CE)



Calixarene (CA)



Cucurbituril (CB)

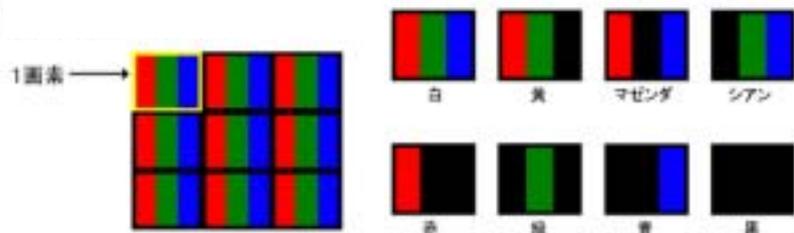


Cyclodextrin (CD)

研究目的: 包接化合物保護ナノ粒子を創製し、それを分散した液晶の電気工学特性について検討。 4

# 省エネ液晶：フィールドシーケンシャルカラー(FSC)-LCD

従来の方式：面分割

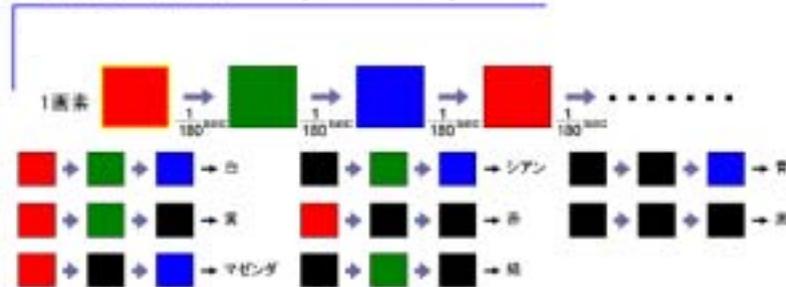


1画素を赤・緑・青(RGB)の3つに分割し、その色の合成で色表示。

- ・赤を表示→緑と青は光を遮断し黒にする。  
→**光の強度の3分の1しか利用できない。**
- ・面で分割するため、1画素を3つに分割する微細加工が必要→**画素数の限界。**

[山口東京理科大学発信の省エネルギーLCD技術]

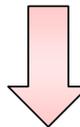
FSC方式：時間分割



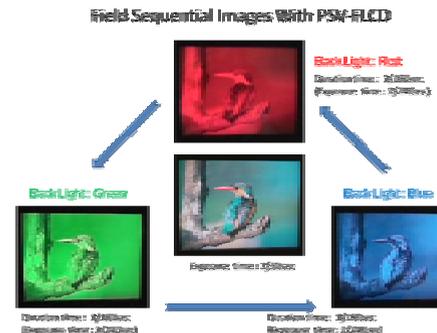
非常に早いスピードで赤・緑・青の3色の画面を切り替えることで色表示。

- ・通常の1画素を全て使って発色する。  
→**面分割に比べ明るい画像が得られる。**

画面を素早く切り替える方式のため、**色割れ**が起こる。



応答速度の非常に速い液晶が必要



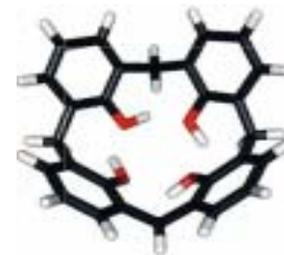
# 1. 序論

## 1. カリックスアレーン保護ナノ粒子の創製と電気光学特性

### 1. ククルビツリル保護ナノ粒子の創製と電気光学特性

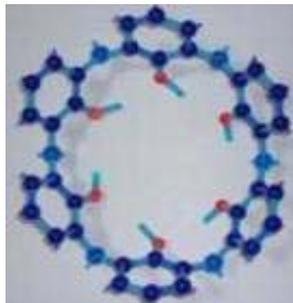
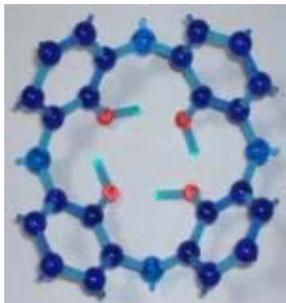
### 2. 種々のシクロデキストリン保護酸化物ナノ粒子の創製と電気光学特性 及び実用化へ向けての展開

# 3. 総括



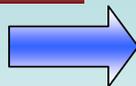
Calixarene (CA)

# カリックスアレーン

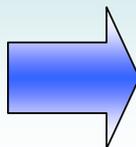


## 特徴

- 疎水性の空洞部分に金属イオンなどの小分子を包接することができる。
- 安い原料から大量に合成できる。
- 反応性が良く、変形しにくいフェノール環がメチレン単位で結ばれている。



ホスト分子として働くことができる。



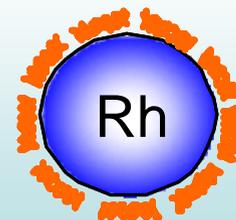
適度な硬さを保持しながら、様々なゲスト分子に対応できる柔軟性を持つ。



+



還元



カリックスアレーン

CA-Rh

目的:カリックスアレーンを保護剤としたロジウムナノ粒子の創製。

# C[n]A-Rhナノ粒子の調製

## 光還元法

C[n]A

THF

撈拌

RhCl<sub>3</sub>

窒素置換

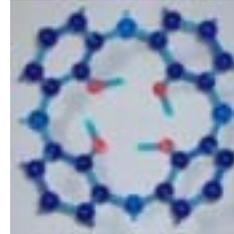
撈拌

凍結脱気・窒素置換

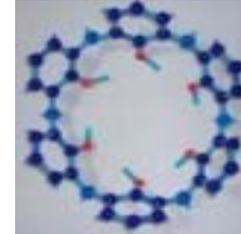
紫外光照射

C[6]A保護貴金属ナノ粒子分散液

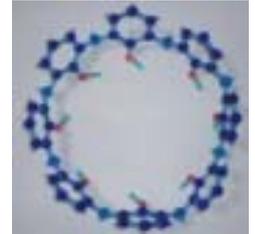
C[4]A



C[6]A

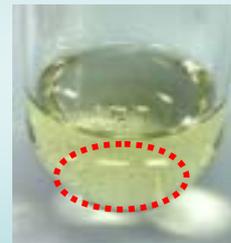


C[8]A



## 還元後

C[4]A-Rh



C[6]A-Rh



C[8]A-Rh



Fig. C[n]A-Rhナノ粒子分散液

C[6]Aを保護剤に用いた際に、  
安定なナノ粒子が得られた。

# C[6]A-貴金属ナノ粒子の調製

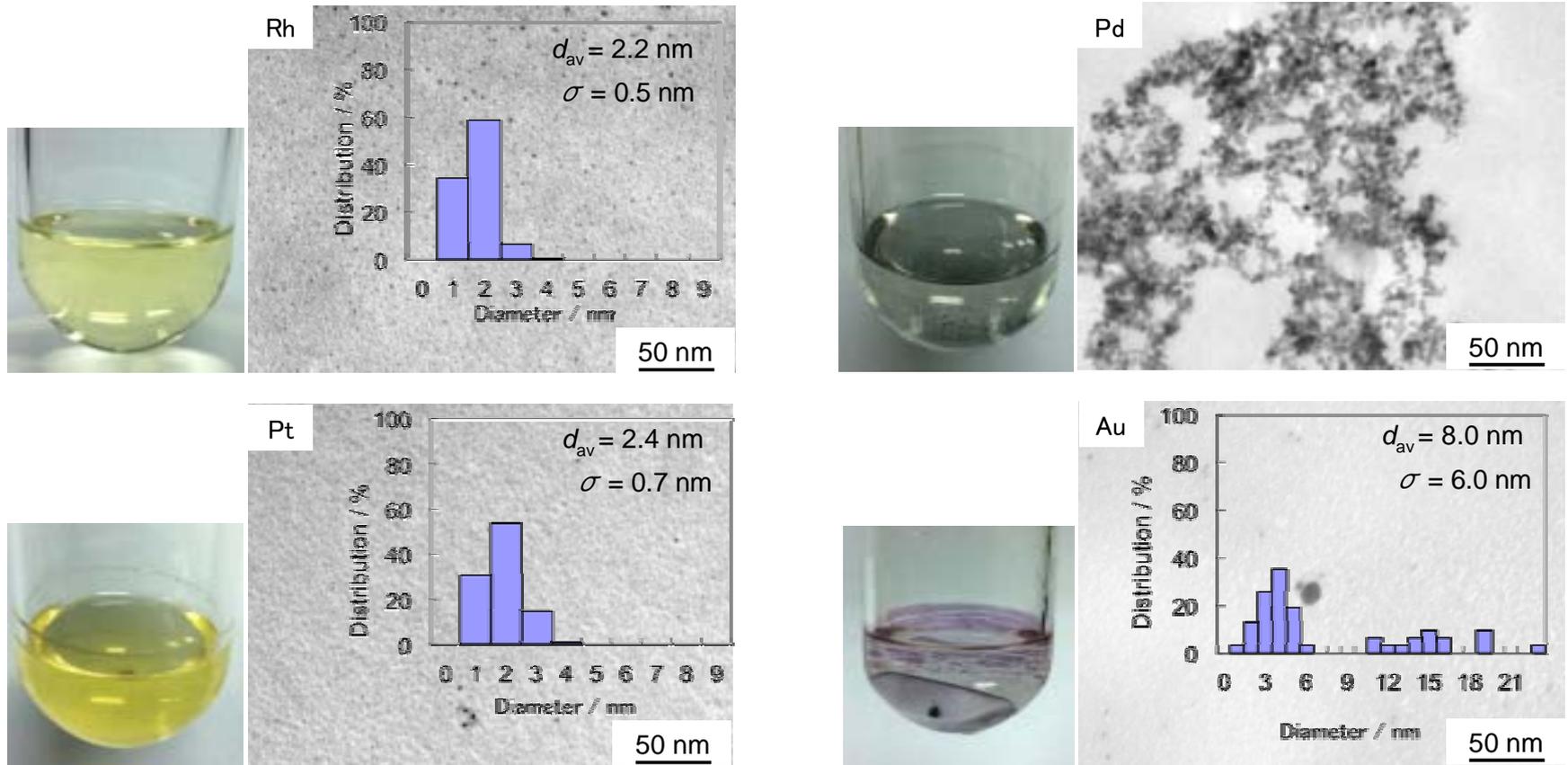
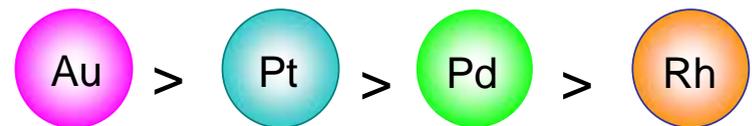


図 C[6]A-貴金属ナノ粒子のTEM写真と粒径分布

Rh → 安定ナノ粒子

Au, Pt, Pd → 凝集

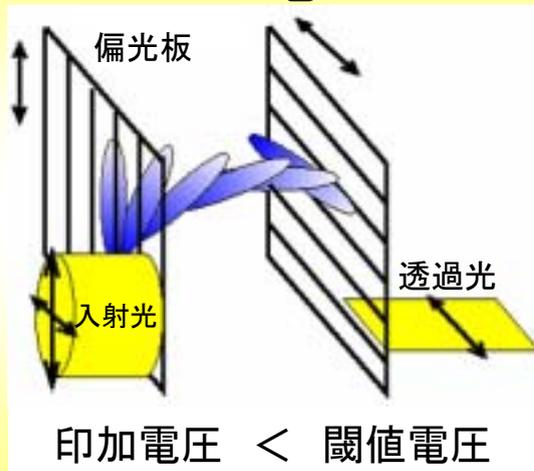
ナノ粒子: 保護剤の配位能、還元速度



酸化還元電位

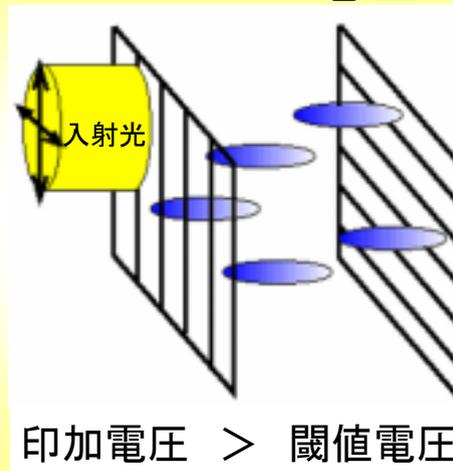
# LCDの動作原理及び応答時間の定義

電圧 : OFF

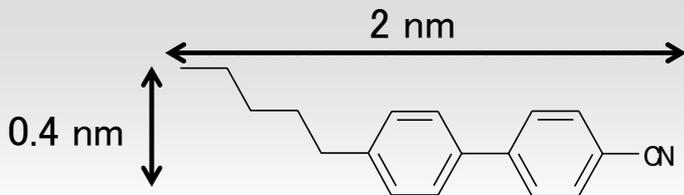


明表示

電圧 : ON



暗表示

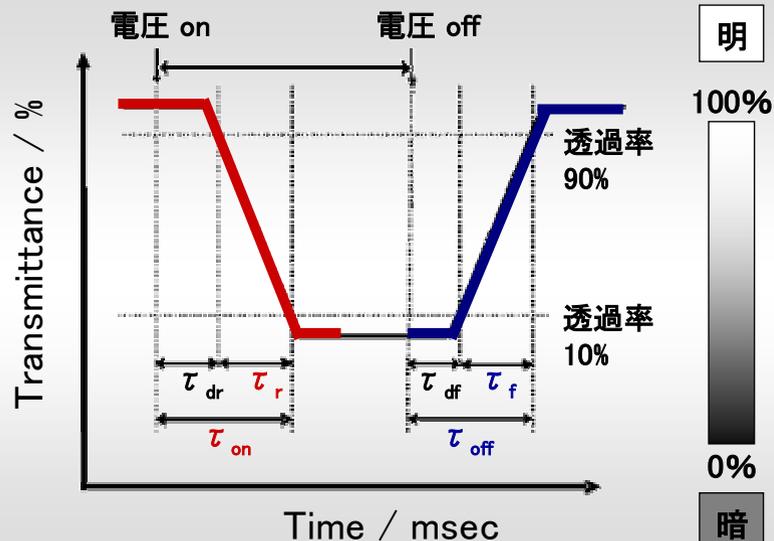


4'-ペンチルビフェニル-4-カルボニトリル(5CB)の構造式

## 応答時間の定義

$\tau_{on}$ : 電圧ONから透過率10%まで変化する時間

$\tau_{off}$ : 電圧OFFから透過率90%に変化する時間



# C[6]A-Rhナノ粒子分散液晶の応答時間

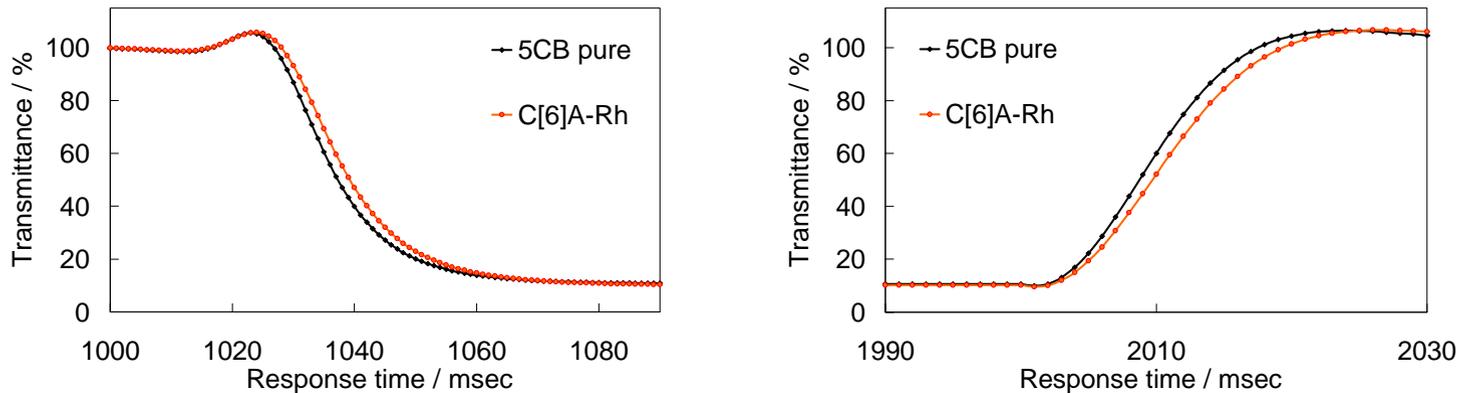


図 C[6]A-Rhナノ粒子を分散した5CBの応答時間

表 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		C[6]A-Rh
	$V_{10}=1.61$	$V_{10}=1.58$	改善率(%)
$\tau_{on}$ [msec]	$62.9 \pm 0.9$	$64.8 \pm 1.0$	+3.1
$\tau_{off}$ [msec]	$14.2 \pm 0.2$	$14.8 \pm 0.5$	+4.1
$\tau_{total} (\tau_{on} + \tau_{off})$ [msec]	$77.1 \pm 1.0$	$79.6 \pm 1.6$	+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。

・応答時間の改善効果なし → ネマチック-アイソトロピック転移温度  $T_{NI}$  0.2 °C 上昇 (変化小)

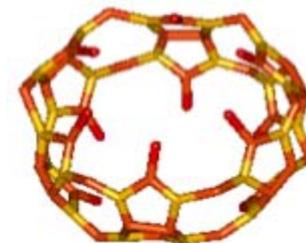
## 1. 序論

## 2. カリックスアレーン保護ナノ粒子/フラーレン複合体とコントラスト特性

### 1. ククルビツリル保護ナノ粒子の創製と電気光学特性

### 2. 種々のシクロデキストリン保護酸化物ナノ粒子の創製と電気光学特性 及び実用化へ向けての展開

## 3. 総括

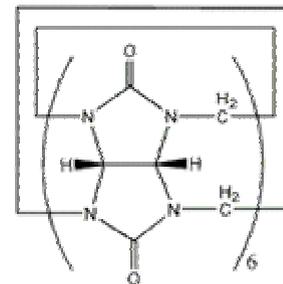
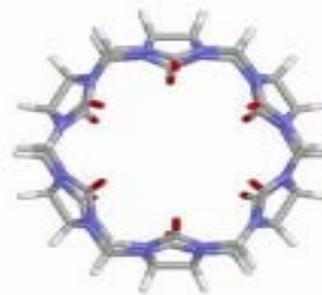


Cucurbituril (CB)

# ククルビツリル(CB)

## 構造

- ・グリコウリル単位が5～10個メチレン単位を介して環状に連なって樽状構造をとる包接化合物である。



## 長所

- ・内部に小さな化合物を取り込む性質がある。
- ・クラウンエーテル、カリックスアレーン、シクロファンなどに比べて、安く簡単に合成できる。

## 短所

- ・水や有機溶媒に溶けにくい。
- ・加工性に欠ける。

溶媒	溶解性
水	不溶
テトラヒドロフラン	不溶
水酸化ナトリウムaq.	溶解
塩酸	不溶
アンモニア水	不溶

# ククルビツリル保護銀ナノ粒子の調製

## 調製法

ククルビツリル



NaOH aq.

超音波(2 min)  
攪拌(1 h)



過塩素酸銀

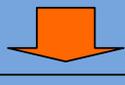
攪拌(1 h)



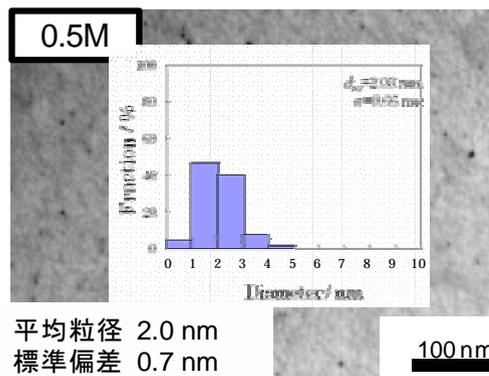
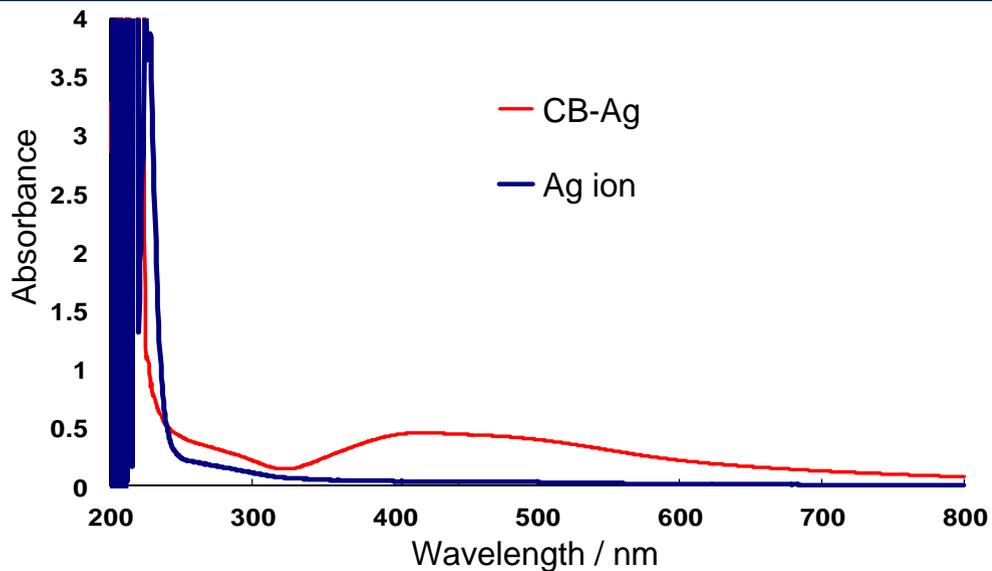
凍結脱気・窒素置換



還元(紫外光照射) 3 h



CB-Ag粒子



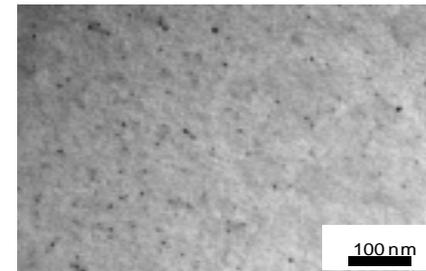
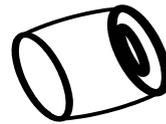
CB-Agナノ粒子TEM写真

# CB[6]-Agナノ粒子分散液晶の応答時間

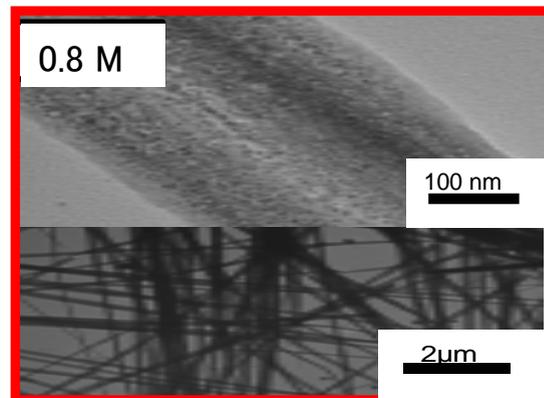
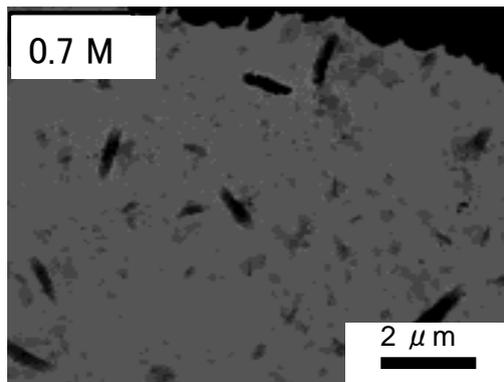
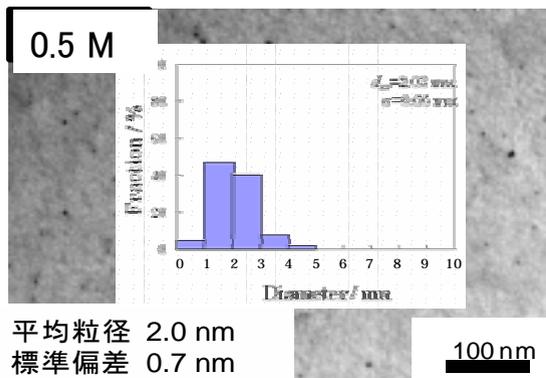
表 4-1 CB 及び CB-Ag ナノ粒子を分散した 5CB の応答時間と改善率

	5CB pure		CB		CB-Ag	
	$V_{10}=1.61$	$V_{10}=1.55$	改善率(%)	$V_{10}=1.60$	改善率(%)	
$\tau_{on}$ [msec]	56.6	56.7	+0.1	53.8	-4.9	
$\tau_{off}$ [msec]	13.2	13.6	+2.3	13.8	+4.2	
$\tau_{total}(\tau_{on} + \tau_{off})$ [msec]	69.8	70.2	+0.5	67.6	-3.2	

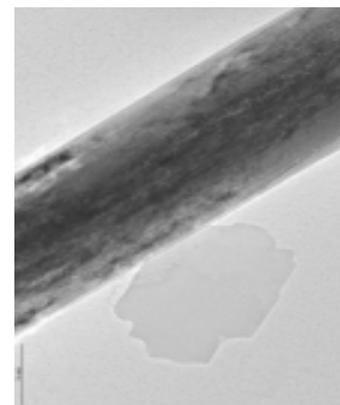
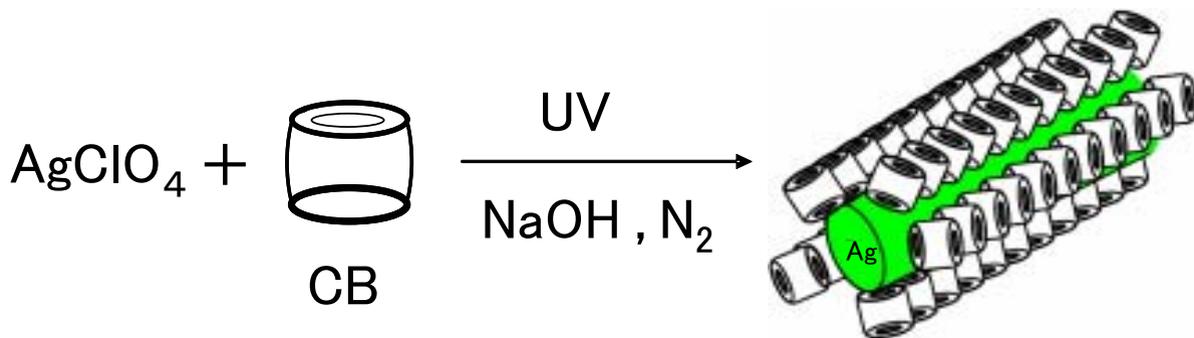
\*改善率：共同研究先との標準化で、**マイナス**が向上、プラスは低下を示す。



# CB-Agナノ粒子&ナノワイヤーの創製



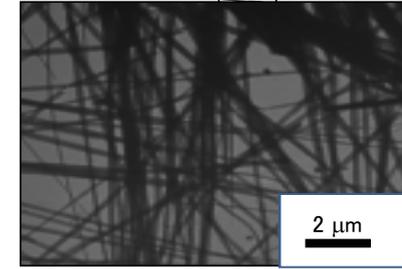
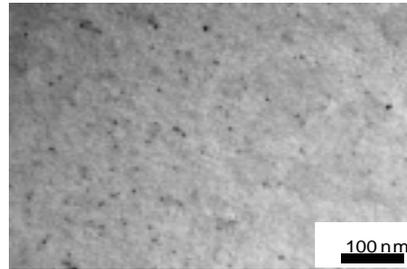
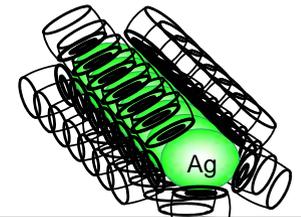
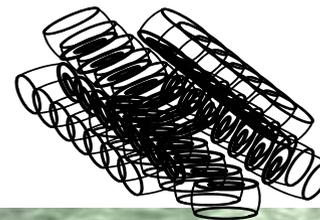
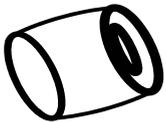
平均長さ4290 nm、平均直径153 nm、  
アスペクト比28



# CB[6]-Agナノワイヤー分散液晶の応答時間

	改善率 / %			
	CB	CB-Agナノ粒子	CB針状結晶	CB-Agナノワイヤー
$\tau_{on}$	0.1	-4.9	-1.2	-11.5
$\tau_{off}$	2.3	4.2	-5.5	-14.7
$\tau_{total}(\tau_{on} + \tau_{off})$	0.5	-3.2	-2.4	-13.9

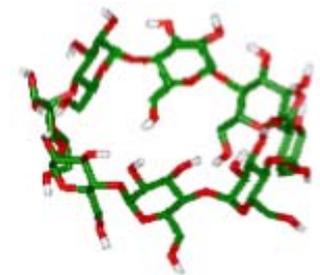
\*改善率：共同研究先との標準化で、マイナスが向上、プラスは低下を示す。



応答速度の改善率は、**CB-Agナノワイヤー** >> CB-Agナノ粒子 > CBナノワイヤー > CBのみ

CB[6]-Agナノワイヤー応答速度の改善は、銀とワイヤー形状の相乗効果。但し、安定性に課題。

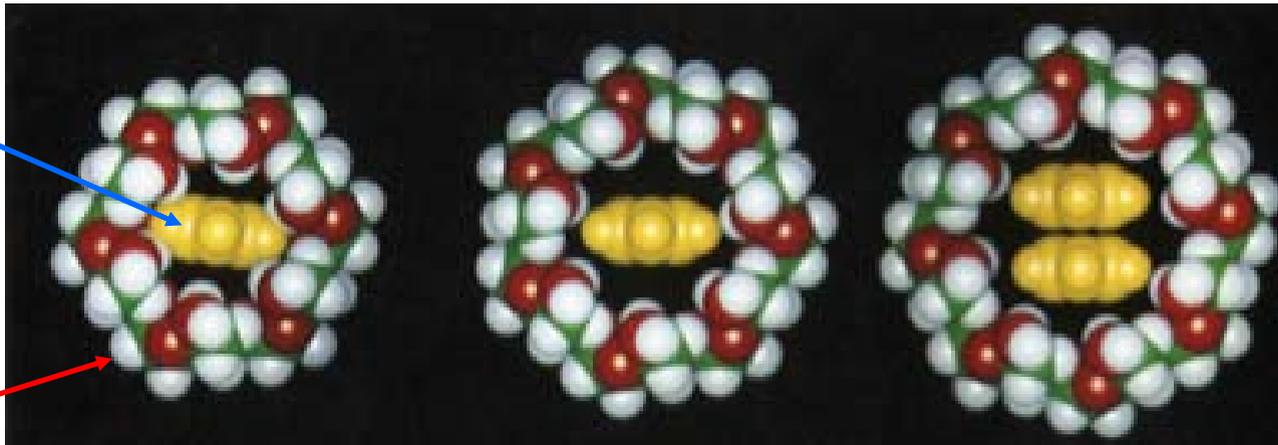
1. 序論
2. カリックスアレーン保護ナノ粒子/フラーレン複合体とコントラスト特性
3. ククルビツリル保護ナノワイヤーの創製と低消費電力駆動
4. 種々のシクロデキストリン保護酸化物ナノ粒子の創製と電気光学特性及び実用化へ向けての展開
5. 総括



Cyclodextrin (CyD)

# シクロデキストリン(CyD)

ゲスト分子



ホスト分子  
(CyD)

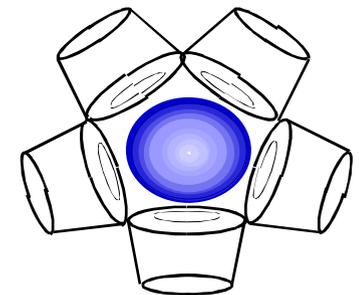
$\alpha$ -CyD

$\beta$ -CyD

$\gamma$ -CyD

Table Properties of Cyclodextrin

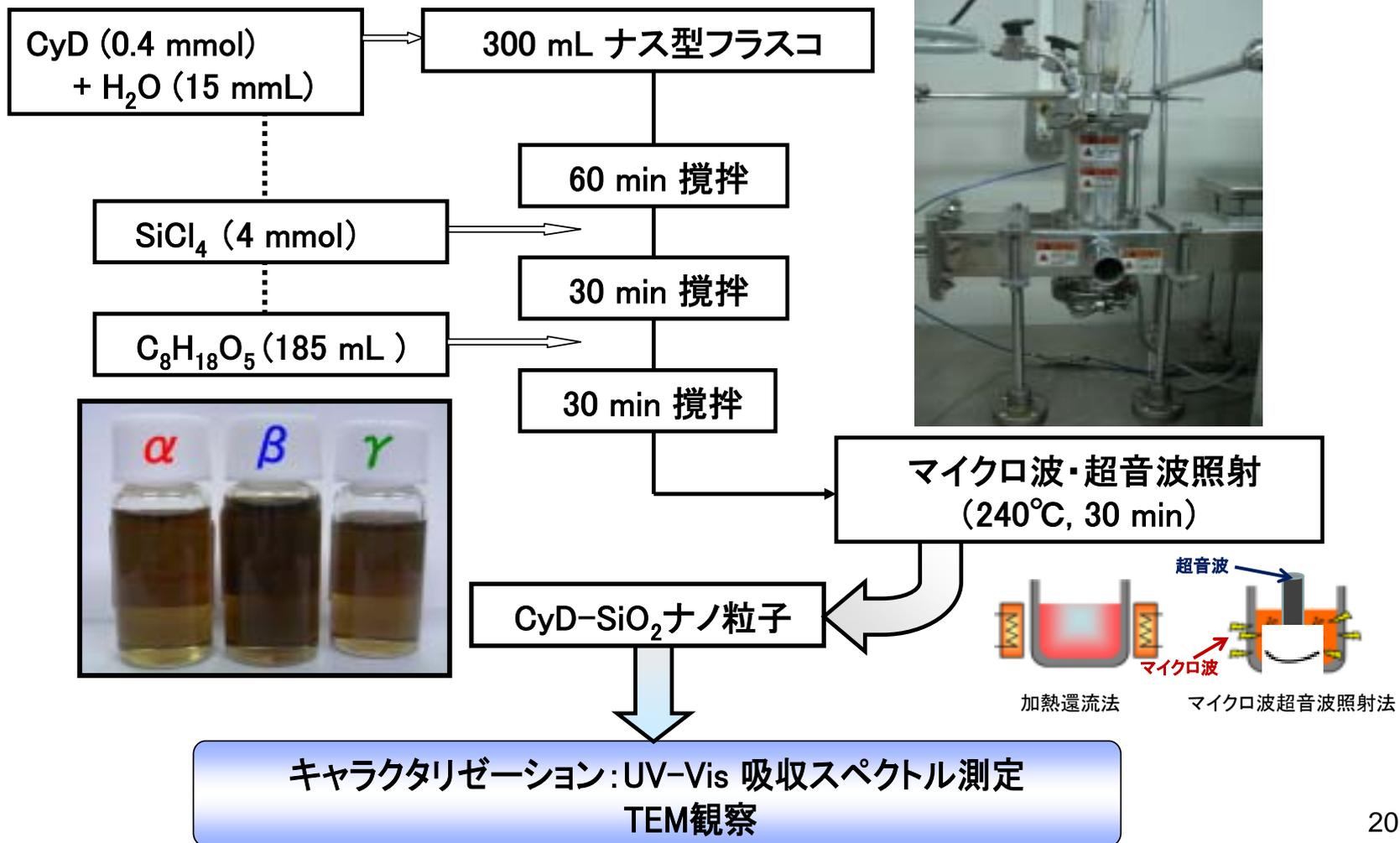
	$\alpha$ CyD	$\beta$ CyD	$\gamma$ CyD
Number of glucose unit	6	7	8
Molecular weight	975	1135	1297
Cavity diameter ( )	4.7~5.2	6.0~6.4	7.5~8.3
External diameter ( )	14.6±0.4	15.4±0.4	17.5±0.4
Cavity depth ( )	7.9~8	7.9~8	7.9~8
Solubility in water (g / 100 mL)	14.5	1.85	23.2
pK <sub>a</sub> (25 )	12.332	12.201	12.081



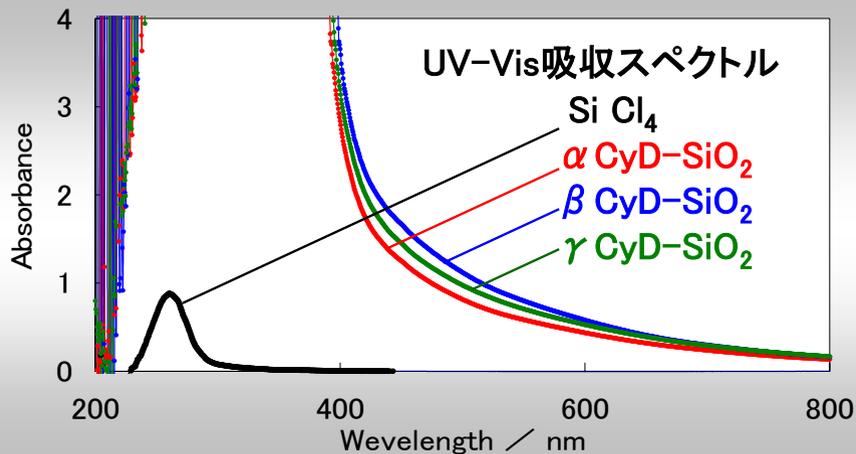
目的: CyD保護した**酸化物**ナノ粒子の創製とそれを分散した液晶の電気光学特性

# CyD-SiO<sub>2</sub>ナノ粒子調製方法

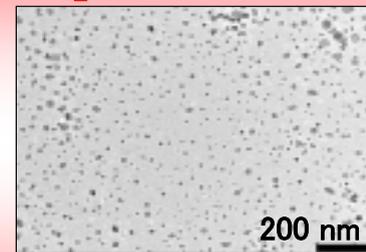
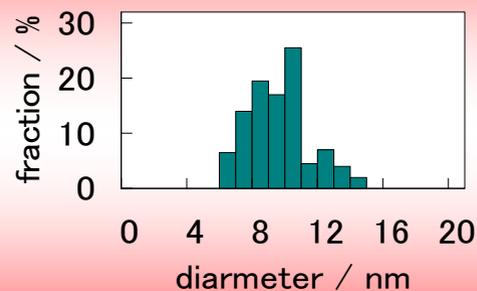
～マイクロ波・超音波照射法による調製～



# CyD-SiO<sub>2</sub>ナノ粒子のキャラクタリゼーション

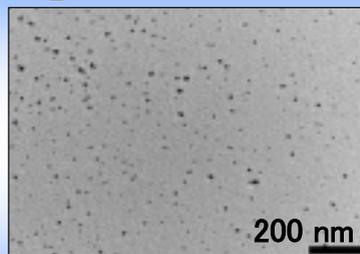
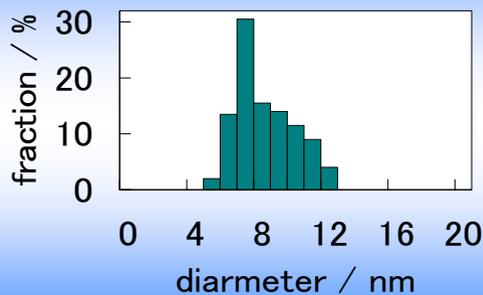


## $\alpha$ CyD-SiO<sub>2</sub>



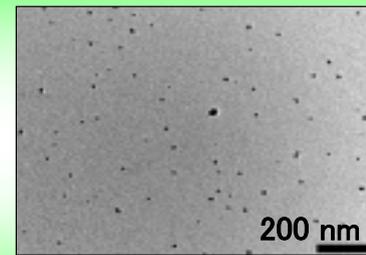
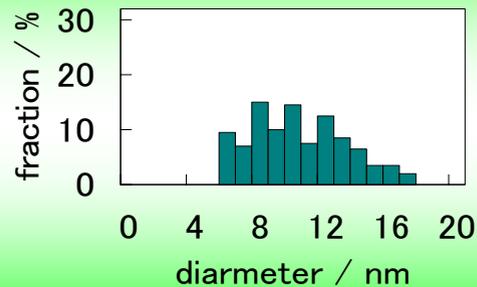
$$d_{av} = 9.4 \text{ nm}, \sigma = 1.9 \text{ nm}$$

## $\beta$ CyD-SiO<sub>2</sub>



$$d_{av} = 8.4 \text{ nm}, \sigma = 1.8 \text{ nm}$$

## $\gamma$ CyD-SiO<sub>2</sub>



$$d_{av} = 10.6 \text{ nm}, \sigma = 3.0 \text{ nm}$$

$\alpha$  CyD-SiO<sub>2</sub>,  $\beta$  CyD-SiO<sub>2</sub>,  $\gamma$  CyD-SiO<sub>2</sub> ナノ粒子の調製に成功。

# CyD-SiO<sub>2</sub>ナノ粒子のシクロデキストリンの効果

CyD分散5CBおよびCyD-SiO<sub>2</sub>分散5CBの応答時間の改善率比較

	改善率/%					
	$\alpha$ CyD	$\alpha$ CyD-SiO <sub>2</sub>	$\beta$ CyD	$\beta$ CyD-SiO <sub>2</sub>	$\gamma$ CyD	$\gamma$ CyD-SiO <sub>2</sub>
$\tau_{on}$	-14.7	-18.6	-7.4	-25.9	-20.4	-4.8
$\tau_{off}$	+1.2	-26.6	-14.0	-24.7	+2.0	-29.1
Total	-12.0	-20.3	-8.6	-25.8	-16.6	-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。

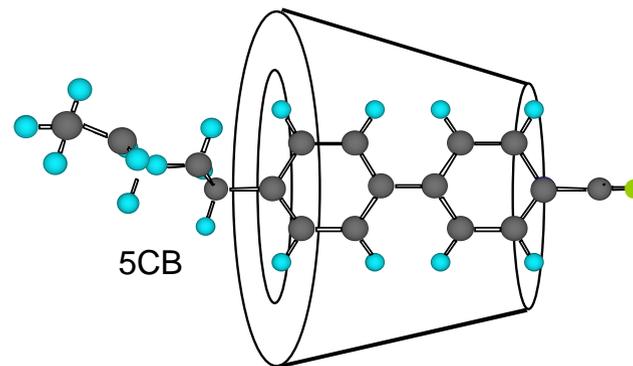
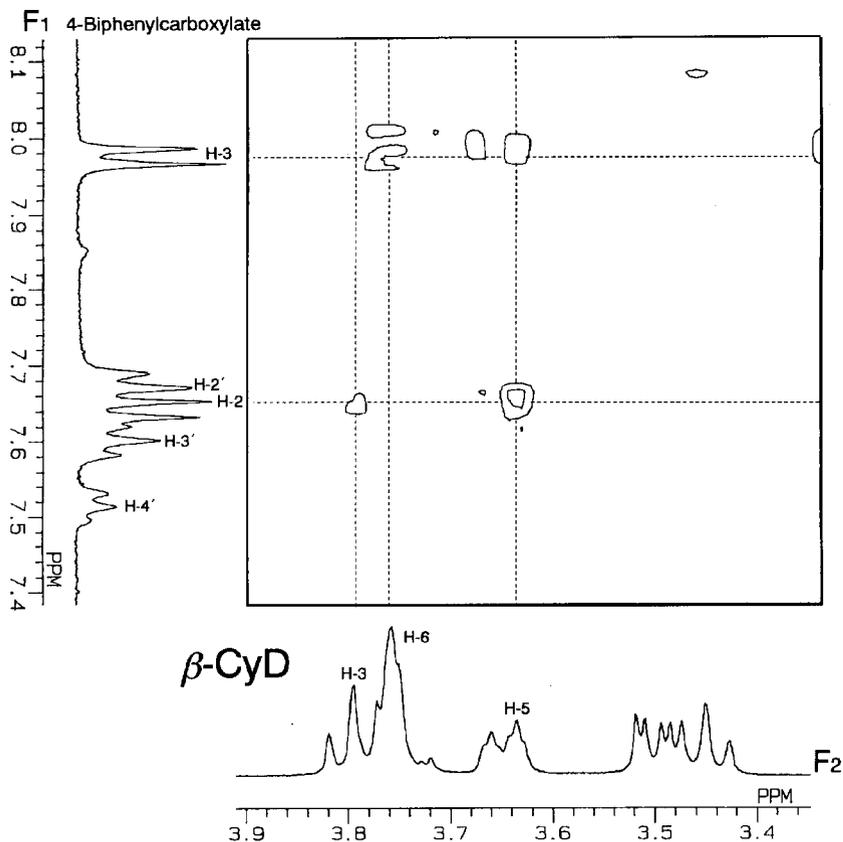
(シクロデキストリンの効果)

1. 難溶性物質の可溶化
2. 微視的溶媒効果
3. 不安定な中間体および生成物の保護
4. コンフォメーション効果
5. 分子サイズの制御

CyDとSiO<sub>2</sub>の複合化によって、  
顕著な応答時間の改善

# CyD-ビフェニル誘導体の包接錯体モデル

## 2D-ROESY NMR



CyD-5CBの包接錯体モデル

H. Hirai, Y. Shiraishi, H. Mihori, K. Saito, and T. Kawamura,  
*Polym. J.*, **28**(1), 91-94 (1996).

# CyD-SiO<sub>2</sub>ナノ粒子のシクロデキストリンの長期安定性

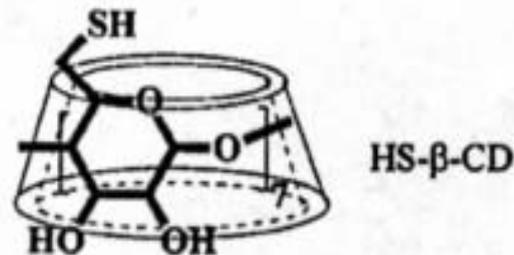
βCyD-SiO<sub>2</sub>分散MO26の応答時間の経時変化

	βCyD-SiO <sub>2</sub>		βCyD-SiO <sub>2</sub>	
	調製直後		2ヶ月後	
	時間(msec)	改善率(%)	時間(msec)	改善率(%)
$\tau_{on}$	58.5	-10.0 ↑	63.4	-2.4 ↑
$\tau_{off}$	13.8	3.0 ↓	13.3	-0.9 ↑
Total	72.3	-7.7 ↑	76.7	-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。

2ヶ月後に応答時間が長くなり、長期安定性に課題。  
→ 保護能の強化が必要

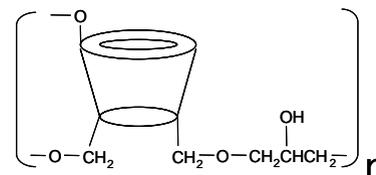
## 修飾シクロデキストリン



CyDの弱い保護能を補完するため、OH基をSHで修飾

J. Alvarez, J. Liu, E. Roman, and A. E. Kaifer, *Chem Commun.*, 1151(2000).

エピクロロヒドリン架橋  
シクロデキストリン重合体 (PCyD)



分子量5000～6000程度のオリゴマー

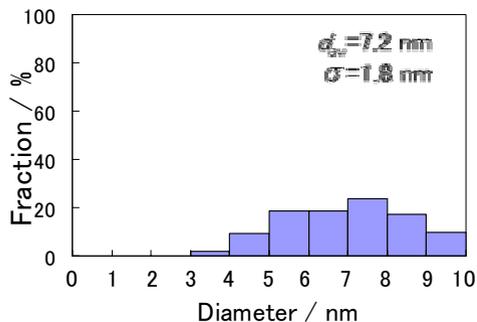
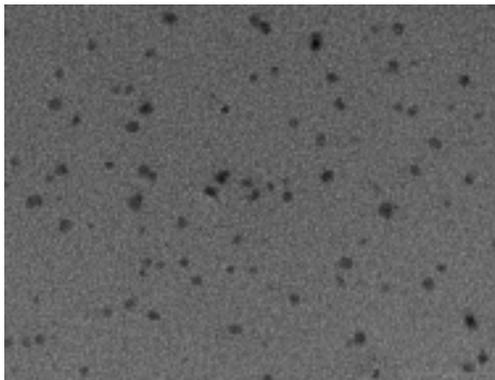
# CyD-SiO<sub>2</sub>ナノ粒子のシクロデキストリンの長期安定性

モノマーCyD-SiO<sub>2</sub>ナノ粒子では、応答時間短縮、長期安定性が課題

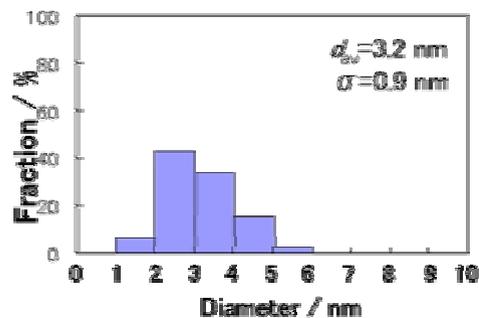
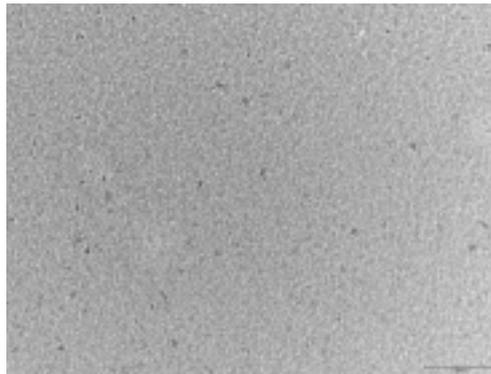


PCyDを保護剤として新規酸化物ナノ粒子を創製

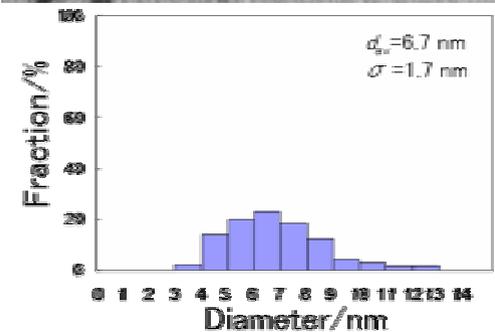
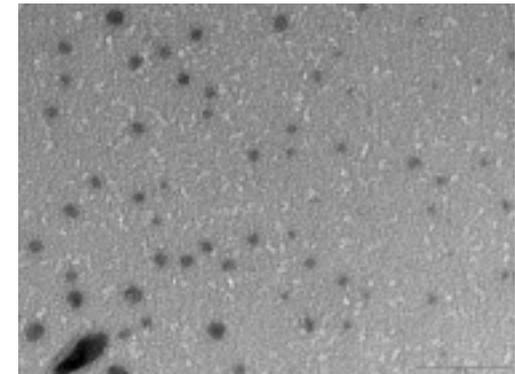
PCyD-ZrO<sub>2</sub>



PCyD-TiO<sub>2</sub>



PCyD-SiO<sub>2</sub>



# PCyD保護酸化物ナノ粒子

PCyD保護酸化物ナノ粒子を分散した5CBの応答時間の比較

	5CB pure	5CB + PCyD-ZrO <sub>2</sub>	5CB + PCyD-TiO <sub>2</sub>	5CB + PCyD-SiO <sub>2</sub>
	時間/msec	時間/msec 改善率/%	時間/msec 改善率/%	時間/msec 改善率/%
$\tau_{on}$	58.9	53.4 -9.3	54.6 -7.3	56.9 -3.3
$\tau_{off}$	14.7	14.1 -4.1	13.8 -6.1	14.4 -2.1
Total	73.5	67.5 -8.2	68.4 -6.9	71.3 -3.1

\*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。

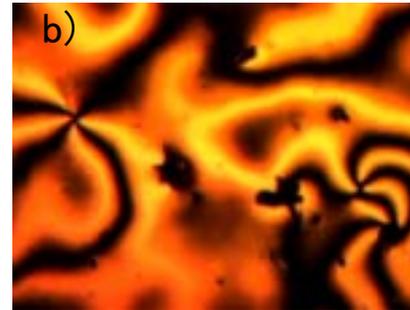
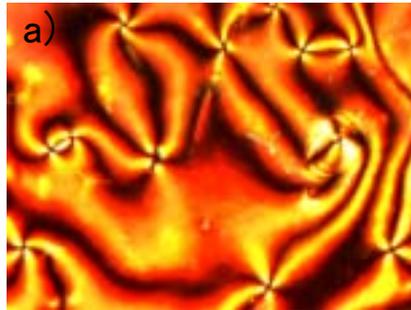
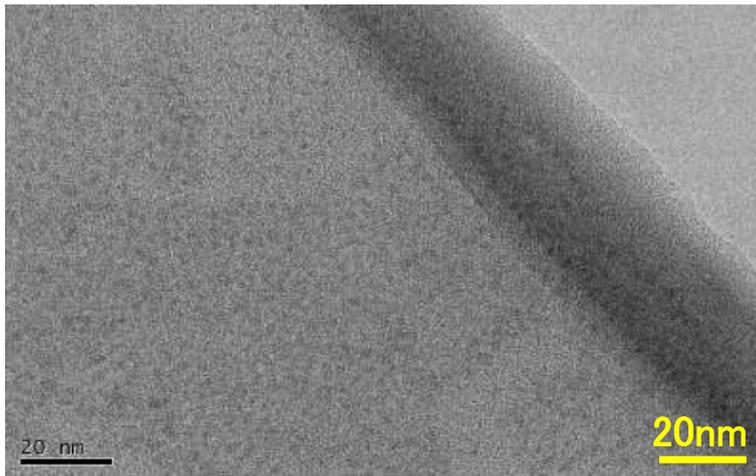
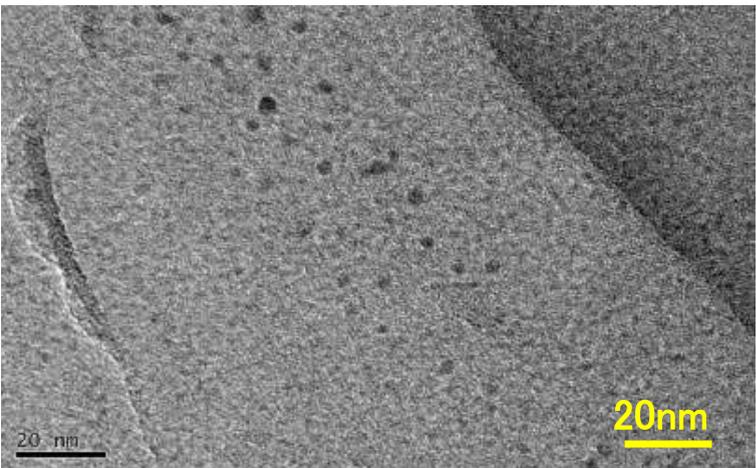


図 偏光顕微鏡写真 a) 液晶のみ b) PCyD-ZrO<sub>2</sub>ナノ粒子分散液晶

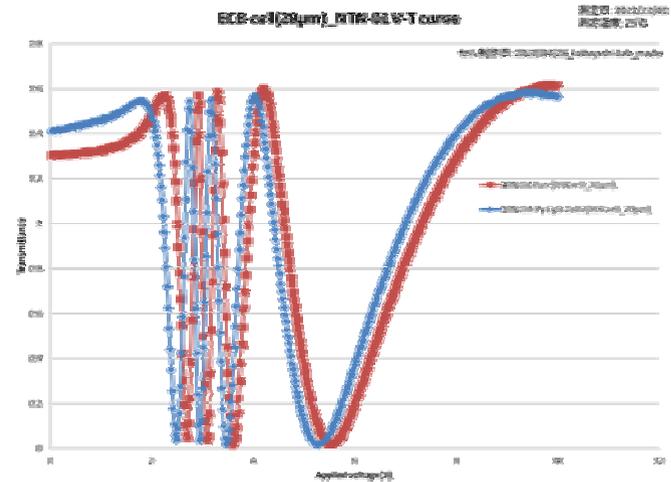
# PCyD-ZrO<sub>2</sub>ナノ粒子分散液晶の長期安定性



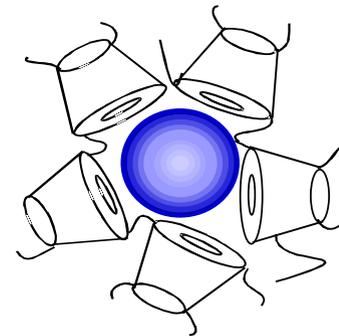
調製直後



6ヶ月後

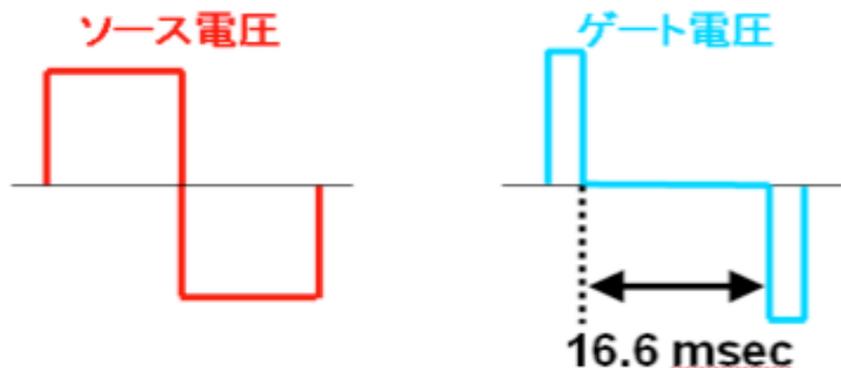


ZrO<sub>2</sub>添加NTN-01 ECBのV-Tカーブ  
(ECBセルが2.5年後でもV-Tカーブがシフト)

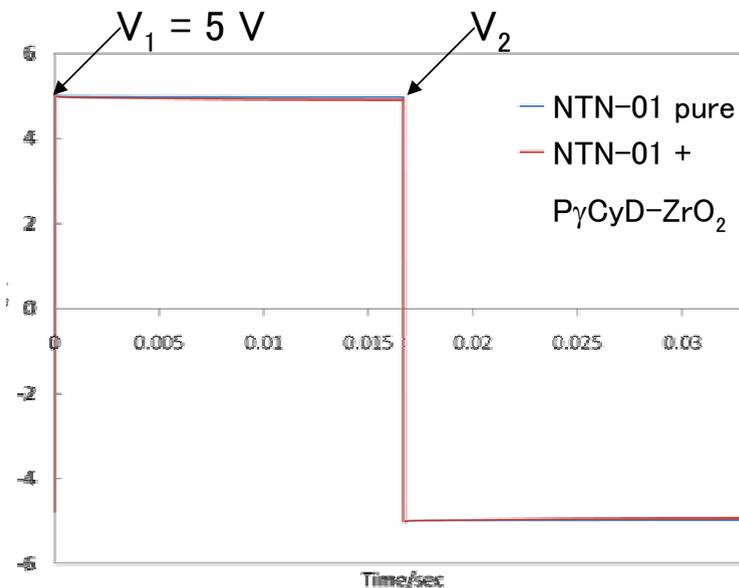
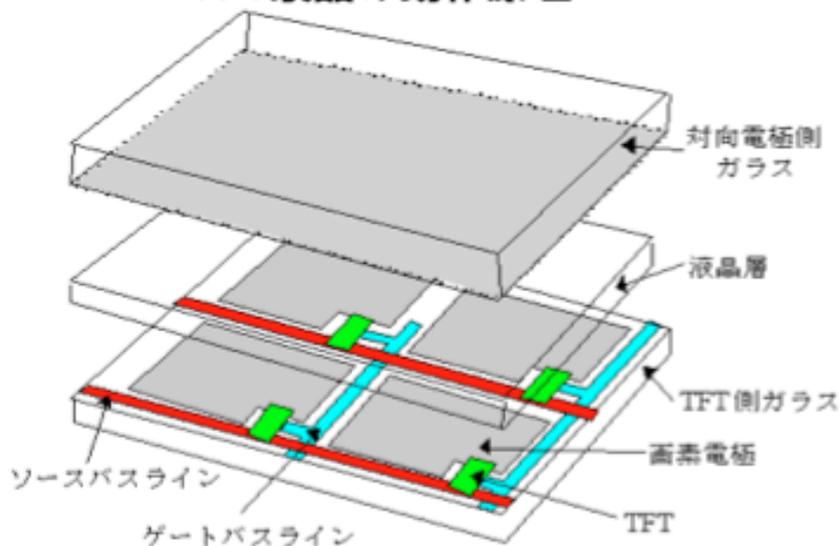


高分子溶液を固体表面に接触させると、高分子は固体表面に強く吸着。  
高分子の吸着力が強いのは、1分子あたりの吸着点が多いため。 27

# PCyD保護ナノ粒子分散液晶の電圧保持率



TFT液晶の動作原理



PCyD-ZrO<sub>2</sub>ナノ粒子添加NTN-01の電圧保持率

PCyD-ZrO<sub>2</sub>ナノ粒子添加NTN-01の電圧保持率

サンプル	$V_2$	VHR
NTN-01	4.98 V	99.3%
NTN-01+P $\gamma$ CyD-ZrO <sub>2</sub>	4.91 V	98.3%

ナノ粒子を添加しても電圧低下の原因となるイオン等の夾雑物の影響なし。

# PCyD保護ナノ粒子の実用液晶への応用

Table Response time of NTN-01 with and without the doping of PCyD-ZrO<sub>2</sub> nanoparticles at 25 °C.

	NTN-01 pure		NTN-01 + PCyD-ZrO <sub>2</sub>		
	Response time/msec	Standard deviation	Response time/msec	Improvement rate/%	Standard deviation
$\tau_{on}$	6.66	0.50	3.40	-48.8	0.32
$\tau_{off}$	4.57	0.26	3.20	-30.0	0.22
$\tau_{on} + \tau_{off}$	11.23	0.74	6.60	-41.2	0.53

H. Sawai, Y. Shiraishi, T. Miyama, S. Kobayashi, and N. Toshima, *J. Nanoscience Nanotechnology*, in press (2013).

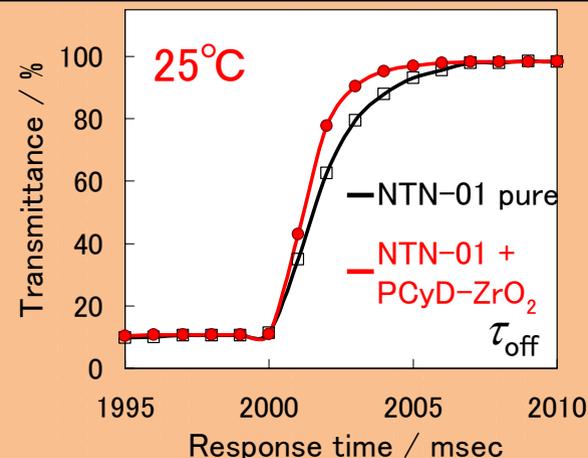


Fig. R-T curves of N01 with and without the doping of PCyD-ZrO<sub>2</sub> nanoparticles at 25 °C.

Table Response time of NTN-01 with and without the doping of PCyD-ZrO<sub>2</sub> nanoparticles at 0 °C

	NTN-01 pure		NTN-01 + PCyD-ZrO <sub>2</sub>		
	Response time/msec	Standard deviation	Response time/msec	Improvement rate/%	Standard deviation
$\tau_{on}$	13.97	0.39	7.44	-46.7	0.66
$\tau_{off}$	9.78	0.37	8.53	-12.7	0.55
$\tau_{on} + \tau_{off}$	23.74	0.76	15.98	-32.7	1.21

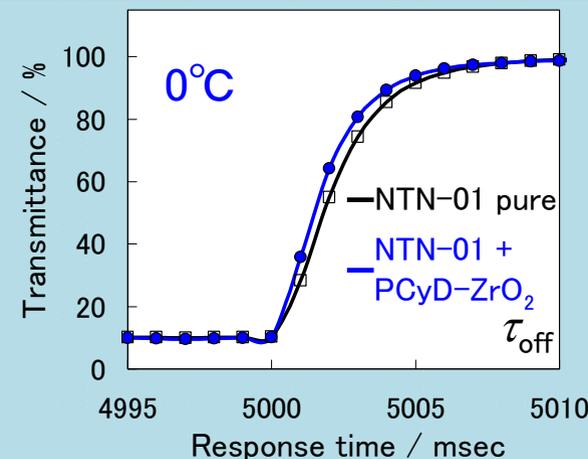


Fig. R-T curves of N01 with and without the doping of PCyD-ZrO<sub>2</sub> nanoparticles at 0 °C.

低温での30%以上の改善を達成。

# 応答時間改善の考察

立ち上がり時間

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

立ち下がり時間

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

$\gamma_1$  回転粘性率

$K$  弾性定数

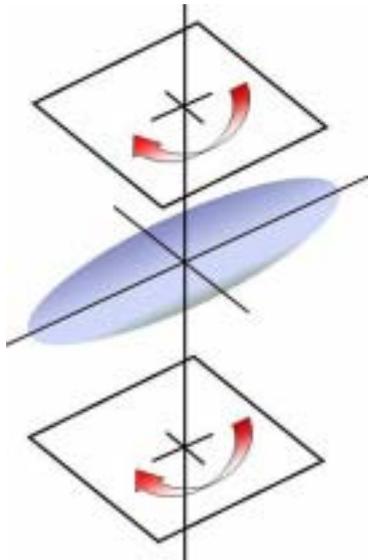
$\Delta \varepsilon$  誘電率異方性

$\varepsilon_0$  真空の誘電率

$d$  セルギャップ

$V_{\text{on}}$  印加電圧

$V_{\text{th}}$  閾値電圧



液晶分子の回転運動の模式図

回転粘性率  $\gamma_1$

液晶分子が、長軸に対して垂直な軸まわりに回転運動をする場合に発生する粘性率。



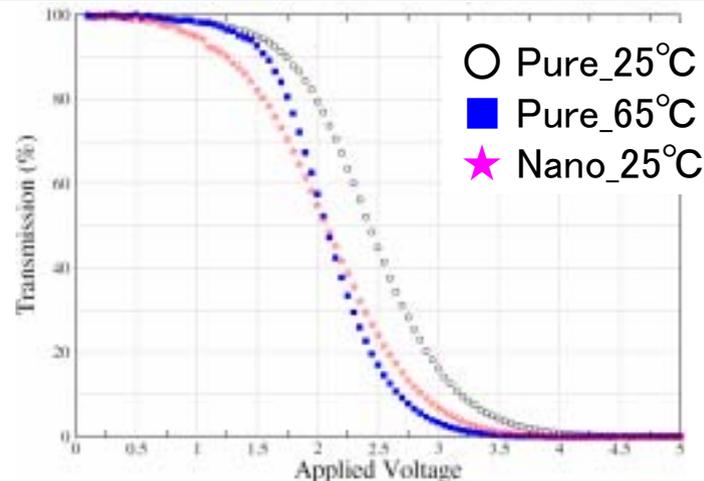
液晶物性測定システム6254型  
((株)東陽テクニカ製)

# ナノ粒子分散によるFSC-LCDの高速応答化機構

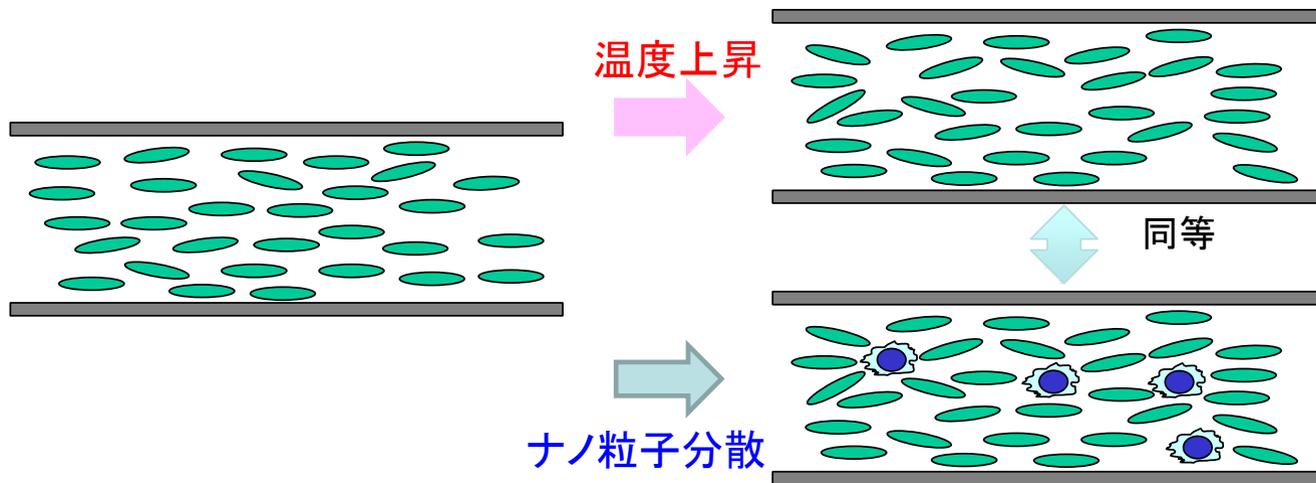
PCyD-ZrO<sub>2</sub>ナノ粒子分散NTN-01の回転粘性率

	$\gamma_1/mPa \cdot s$
NTN-01 pure	0.040
NTN-01 + PCyD-ZrO	0.032

ナノ粒子の分散により、  
NTN-01の回転粘性率が低下。



S. Kobayashi, Y. Shiraishi, H. Sawai, N. Toshima, M. Okita, K. Takeuchi, and H. Takatsu, *Proceedings of SPIE*, **8279**, 82790U-82790U-4 (2012).



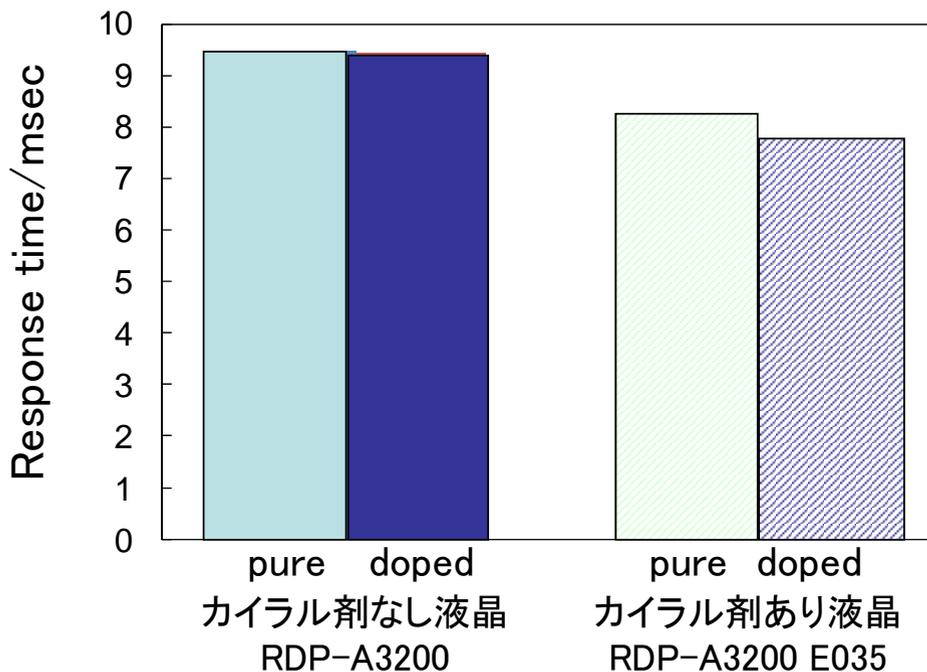
ナノ粒子分散で温度上昇に相当→Bulk効果

# PCyD-ZrO<sub>2</sub>ナノ粒子分散FSC-LCD試作パネルの応答時間

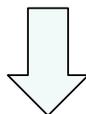


ナノ粒子分散液晶試作機

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).

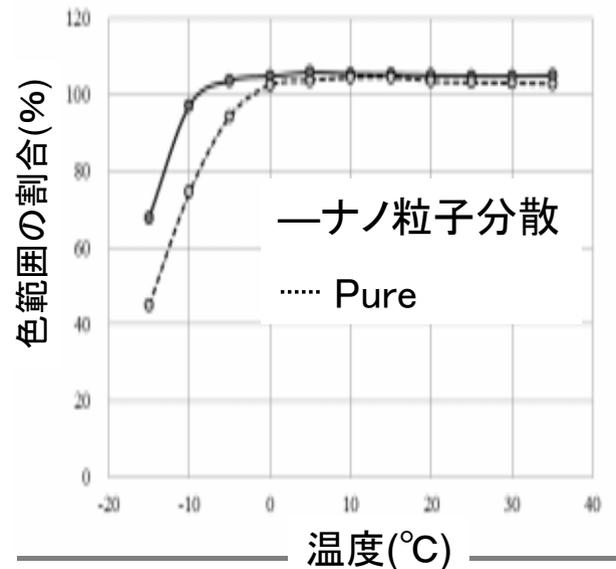
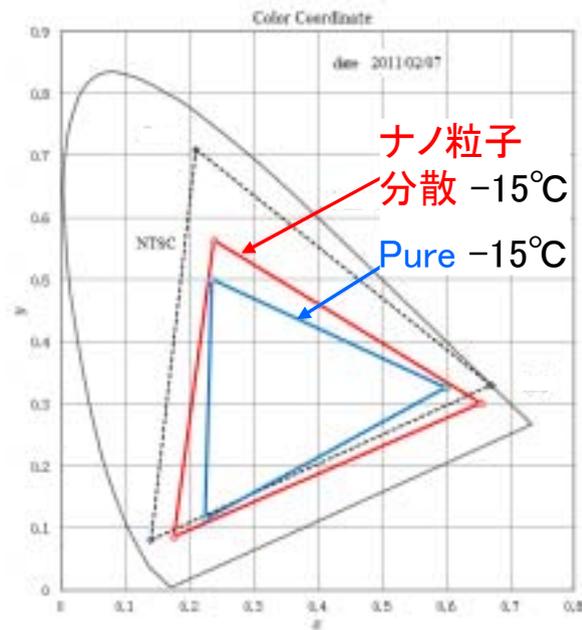
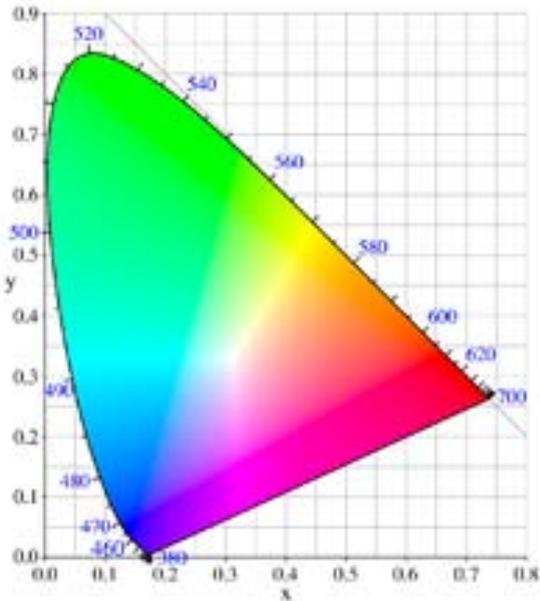


PCyD-ZrO<sub>2</sub>ナノ粒子を分散した試作パネルの応答時間



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、実用化へ期待。

# ナノ粒子分散NTN-FSC-LCD試作機の色範囲



米国National Television Standard  
Committeeによって定義された色範囲

ナノ粒子を分散したFSC-LCDの  
-15°Cでの色範囲

ナノ粒子の有無による  
色範囲の温度変化

1) ナノ粒子分散にもかかわらず、試作機は正常に作動。

2) ナノ粒子を分散することで、0~35 °Cに亘って色範囲は4 %向上。特に -5 °Cでは13 %向上。

## まとめ

1. CA保護Rhナノ粒子とフラーレンとの複合化で、コントラスト比向上。
1. CB保護Agナノワイヤーの創製に成功した。
2. マイクロ波/超音波照射法により調製したPCyD-ZrO<sub>2</sub>ナノ粒子の分散で、低温での応答時間が改善。
4. FSC-LCD試作機の低温での応答時間と色範囲が向上。

## 謝 辞

平成21, 22年度日本板硝子材料工学助成会

科学研究費補助金(基盤研究(C))、科学技術振興機構(A-STEP)

知的クラスター創成事業(平成21-25 年度)