



株式会社 アイテス

品質技術部

解析課

液晶材料とその分析技術

～分子構造から解析する、アイテスの技術力～

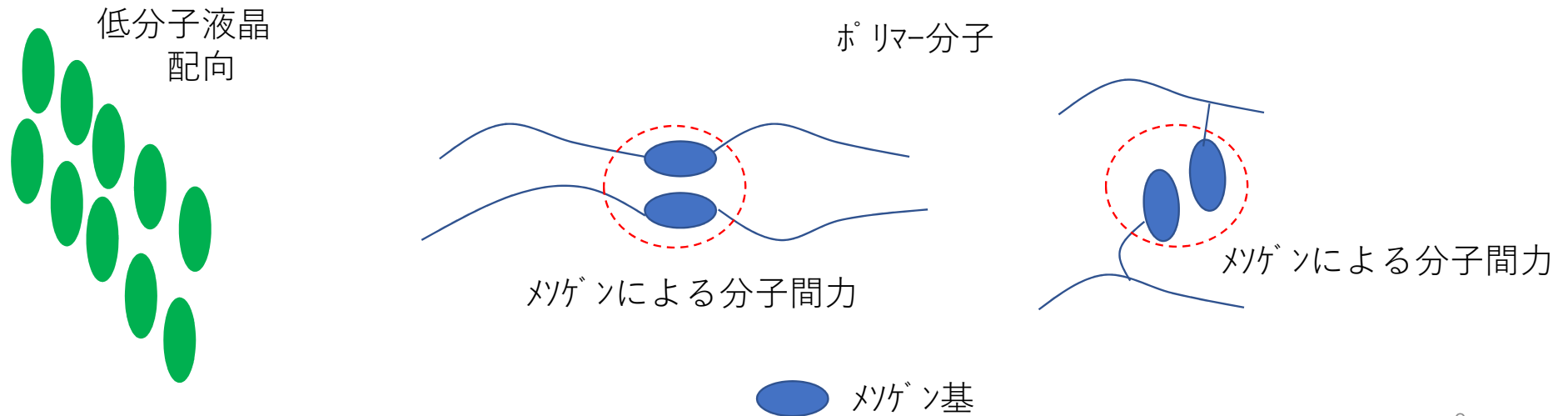
はじめに

「液晶」、と一口に言ってもその種類は多種多様である。

低分子もあれば高分子も存在するが、液晶といわれる所以は、その特異な分子構造にあり、電子の分極、および極性からその特殊機能は発現する。

液晶高分子は、その分極、極性により分子間力が高く、そして主鎖の環状構造由来の剛直性がさらにその機能を高めている。

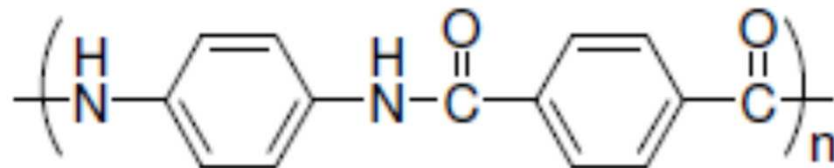
一方、低分子液晶、これはLCDに使用されるが高分子と違い分子量が小さく、分子間力、および極性、および環状構造と構造由来の粘度、流動性、誘電異方性により負荷電圧に対し特徴的な応答／挙動を発現する。



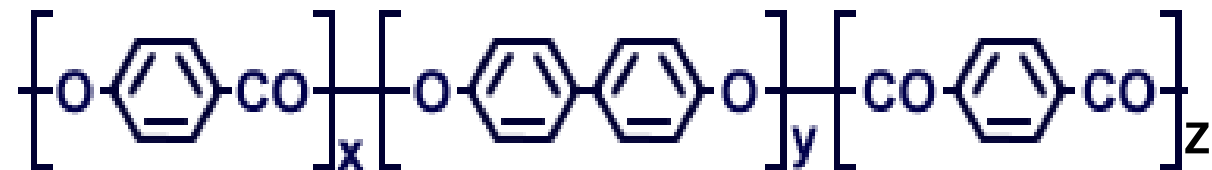
液晶高分子 (LCP)

以下に、LCPの代表的な物質の分子構造を記載する。
先の説明と重複するが、主鎖の剛直性、および主鎖、側鎖の分極により液晶としての特徴が付与される。

全芳香族ポリアミド



芳香族ポリエステル



LCP（全芳香族ポリアミド）の構造解析

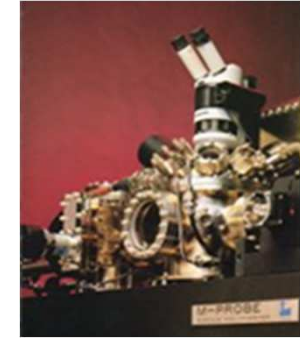
使用した装置、およびスパックを示す



IR装置



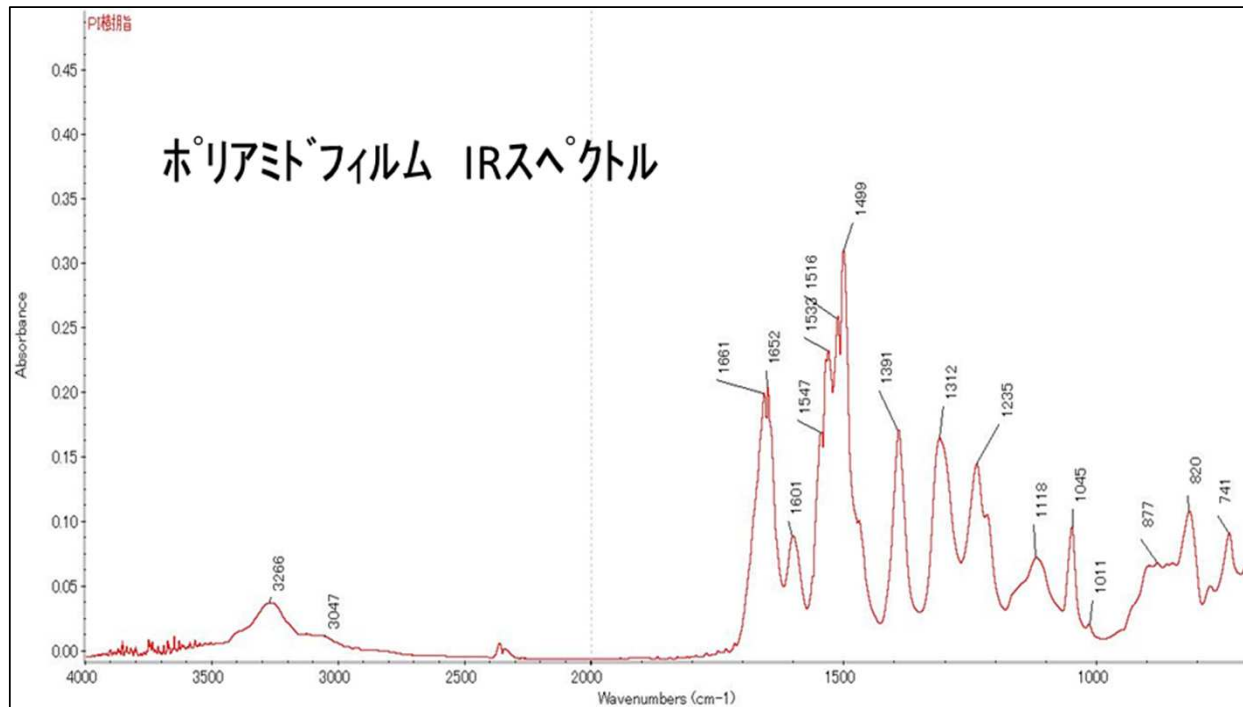
ラマン装置



XPS(ESCA)

| | 分析内容 | 対象物 | 分解能 | 感度 | 測定範囲 | サンプルサイズ* | 適用 |
|-----------|--|---------------|--|--------|---|------------------------------------|--|
| IR | <ul style="list-style-type: none"> 定性同定分析 素材分布 | 有機物 | <ul style="list-style-type: none"> 透過/反射: 5.5 μ ATR: 1.1 μ | 1% | <ul style="list-style-type: none"> 透過/反射: 175 μ ATR: 35 μ | 25 μ 以上 (5 μ あれば複数採取可能) | <ul style="list-style-type: none"> 異物 素材劣化 構成材料特定 分子構造解析 |
| ラマン | <ul style="list-style-type: none"> 定性同定分析 素材分布 歪 結晶性 | 有機物 無機物 | 1.1 μ | 1% | 80-400 μ | 数 μ 以上 | <ul style="list-style-type: none"> 異物 組成式 構成材料特定 分子構造解析 |
| XPS(ESCA) | <ul style="list-style-type: none"> 最表面の元素分析 各元素の結合状態 深さ方向分析 | 金属 無機物 有機物 | 結合エネルギー: 約0.8eV | 0.1-1% | <ul style="list-style-type: none"> 最小: 200 μ ϕ 最大: 400 \times 1000 μ 深さ: 5-10nm | 50mm角 t=10mm | <ul style="list-style-type: none"> 表面変色 表面劣化変質 表面付着物 元素depth profile |

IRによる構造解析

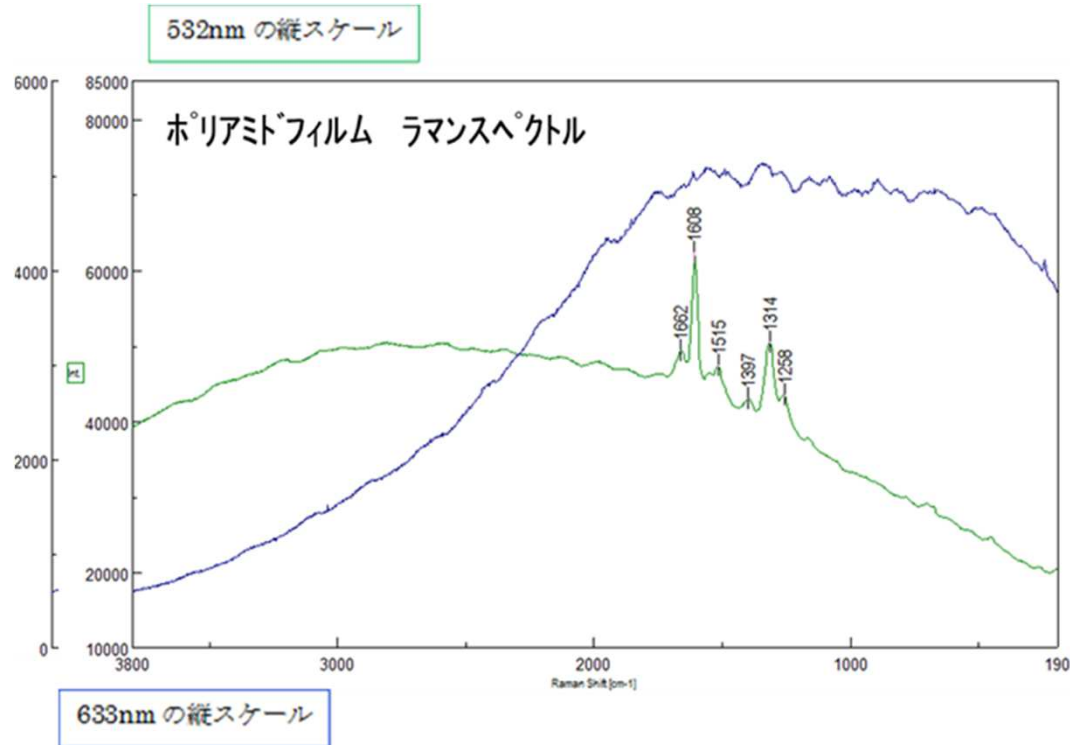


- 3266cm⁻¹ : NH 伸縮振動
- 1661cm⁻¹~1652cm⁻¹ : 酸アミド O=C-N
- 1601cm⁻¹ : ベンゼン環面内骨格
- 1547cm⁻¹~1516 : 酸アミド O=C-N
- 1499cm⁻¹ : ベンゼン環面内骨格
- 1391cm⁻¹ : C=C 伸縮振動
- 1312cm⁻¹ : 芳香族アミド CN 伸縮
- 1235cm⁻¹ : 芳香族アミド CN 伸縮
- 1118cm⁻¹ : CH 面内変角
- 1045cm⁻¹ : ベンゼン環 CH 面内変角
- 820cm⁻¹ : P 置換ベンゼン CH 面外変角
- 741cm⁻¹ : ベンゼン環 CH 面外変角

ラマンによる構造解析

<使用レーザー波長>

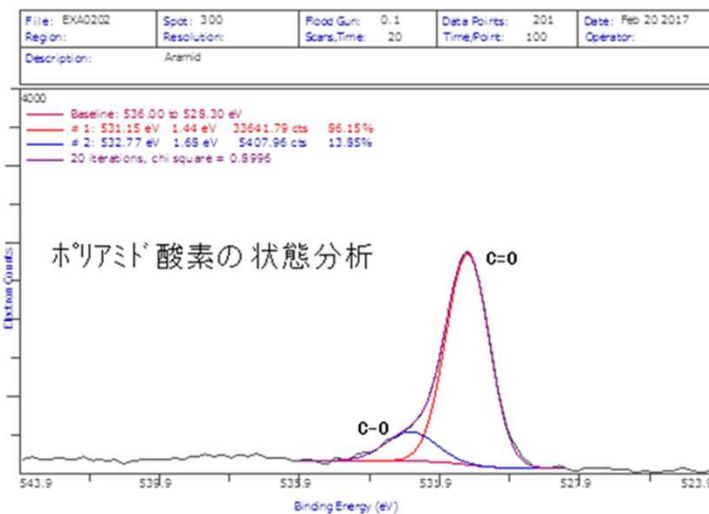
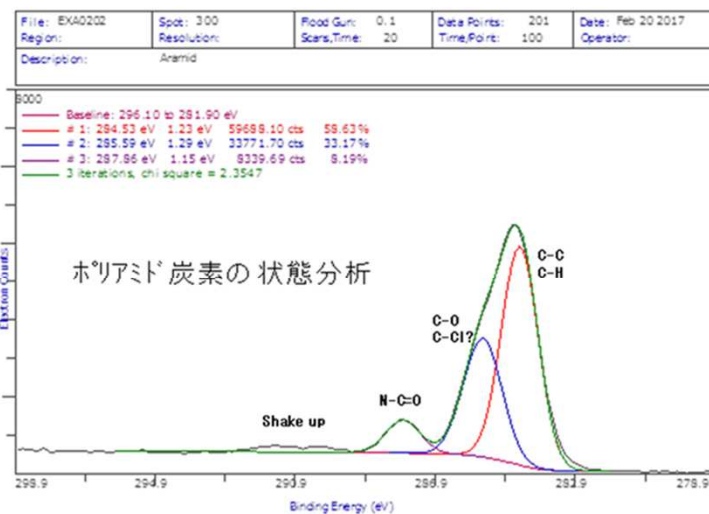
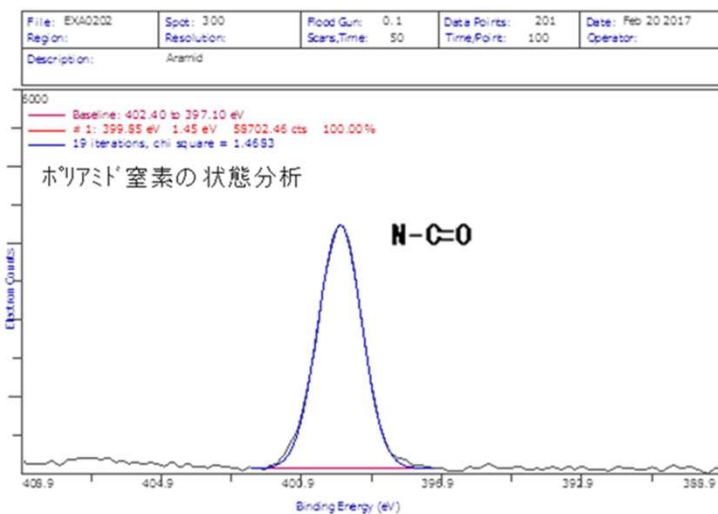
緑線 : 532nm、青線 : 633nm



| | |
|----------------------|------------|
| 1662cm ⁻¹ | アミド -CONH- |
| 1608cm ⁻¹ | ベンゼン環の伸縮 |
| 1515cm ⁻¹ | アミド -CONH- |
| 1397cm ⁻¹ | ベンゼン環の伸縮 |
| 1314cm ⁻¹ | CNC 逆対称伸縮 |
| 1258cm ⁻¹ | アミド -CONH- |

ポリアミドフィルムに関し、蛍光が出るが、主鎖分子構造骨格において π 電子共役が途切れる箇所が存在するためラマン光を検出し同定可能。

XPS (ESCA) による構造解析

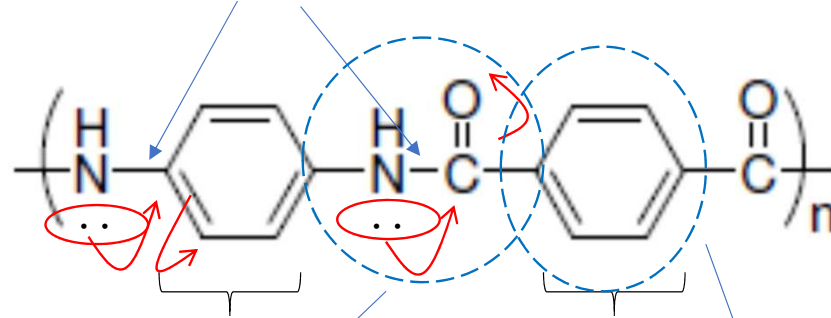


| 素材 | 着目元素 | 結合組成 | 結合エネルギー(eV) | レンジ(eV) | カウント(cts) | ウェイト(%) |
|-------|-------|----------|-------------|----------|-----------|---------|
| ホリアミド | C | C-C C-H | 284.53 | 1.23 | 59688.1 | 58.63 |
| | | C-O C-Cl | 285.59 | 1.29 | 33771.7 | 33.17 |
| | | N-C=O | 287.86 | 1.15 | 8339.69 | 8.19 |
| | O | C=O | 531.15 | 1.44 | 33641.79 | 86.15 |
| | | C-O | 532.77 | 1.68 | 5407.96 | 13.85 |
| N | N-C=O | 399.85 | 1.45 | 58702.46 | 100 | |

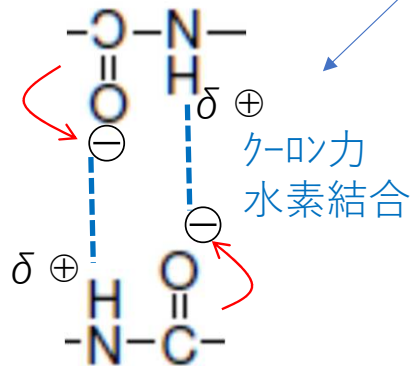
全芳香族ホリアミド特有の結合状態を示す。アミド基のメザ-効果によるベンゼン環との共役が特異な結合エネルギーを発現する。

LCP分子構造解説（一例）

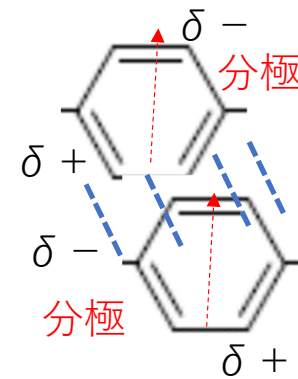
σ 結合は回転せず、固定される \rightarrow 2 p軌道の重なり増加 \rightarrow 剛直化



硬い 剛直 硬い



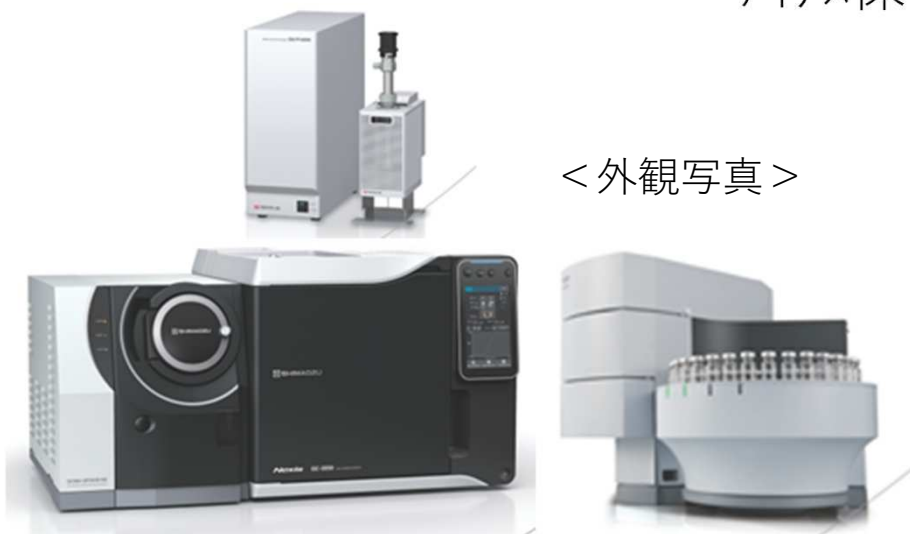
ポリマ-間の分子間力



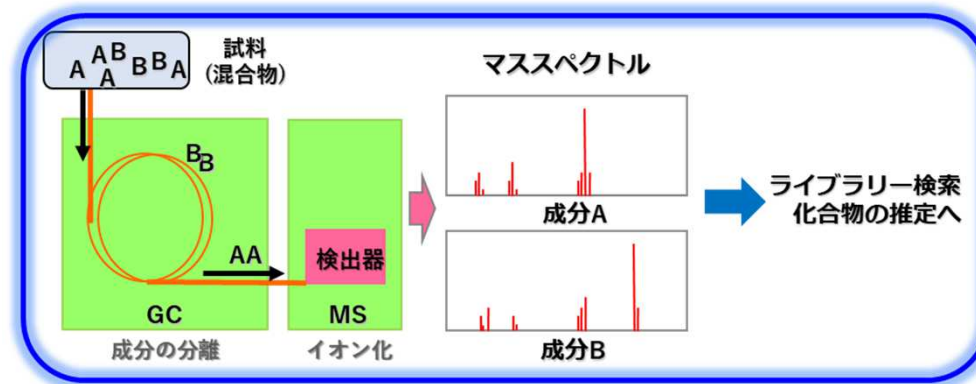
Van der waals
 π / π スタッキング

アイトス保有のGC-MS装置

< 外観写真 >



< 原理イメージ 図 >



< 仕様 >

- ▷ GC-MS本体
 - ・GC-2030 (島津製作所社製)
 - ・GCMS-QP2020 NX (島津製作所社製)
- ▷ ヘッドスペースサンプリング
 - ・HS-20 (島津製作所社製)
- ▷ 熱分解分析装置
 - ・マルチショットパイロライザーPy-3030 (フロンティアラボ社製)
- ▷ 仕様

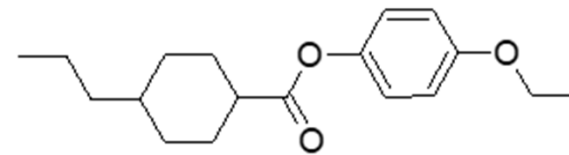
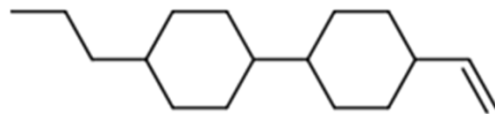
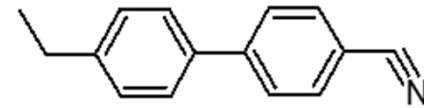
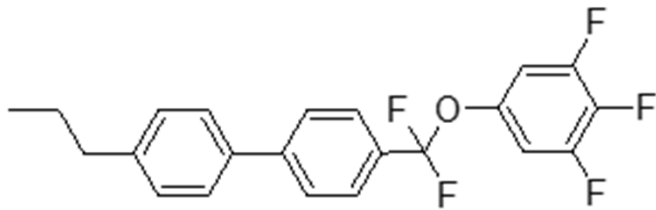
| | | |
|----------|------------|--------------------------|
| ・検出下限 | 数 ppm | (測定対象により様々) |
| ・ヘッドスペース | 40 ~ 300℃ | 試料サイズ 13mm x 40mm以下 |
| ・熱分解分析装置 | 50 ~ 1050℃ | (EGA測定対応可能) 試料サイズ ~4mm |

< 対象分析物 >

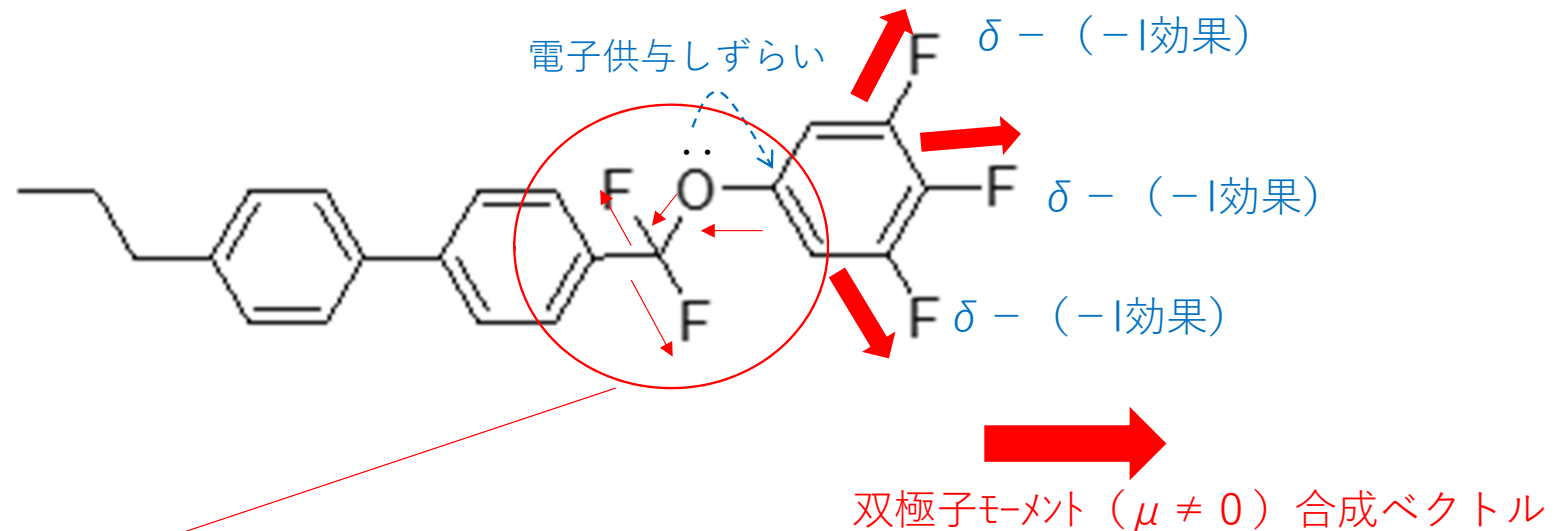
- ▷ オイル
 - ・各種成分の定性
- ▷ プラスチックやフィルム、ゴム製品、基板等
 - ・添加剤や残存溶剤等の定性分析 (ヘッドスペース、又はパイロライザー)
 - ・分解温度での発生ガス分析から、ポリマー種を推定 (パイロライザー)
- ▷ 液晶
 - ・サンプル間での比較により、微量不純物を定性

低分子液晶

LCDに使用される液晶には、多種多様の分子構造が存在する。
駆動性、応答性、粘度、流動性などの特性を付与し、仕様に応じた分子構造の設計が必要である。



低分子液晶構造解説（一例）

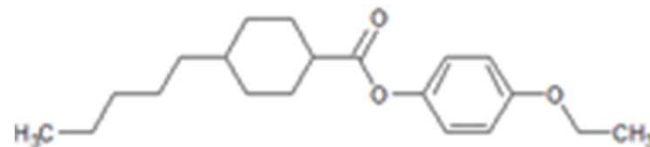
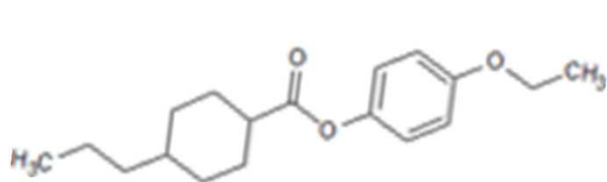
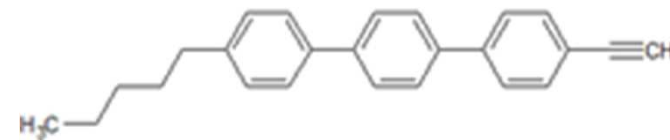
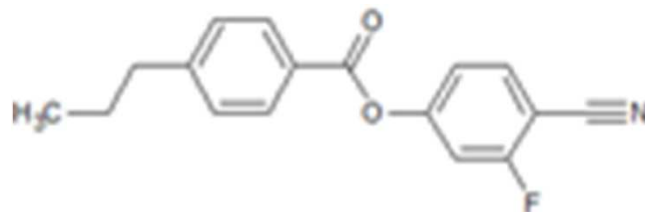
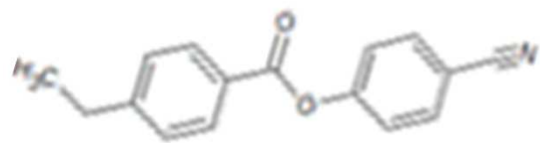
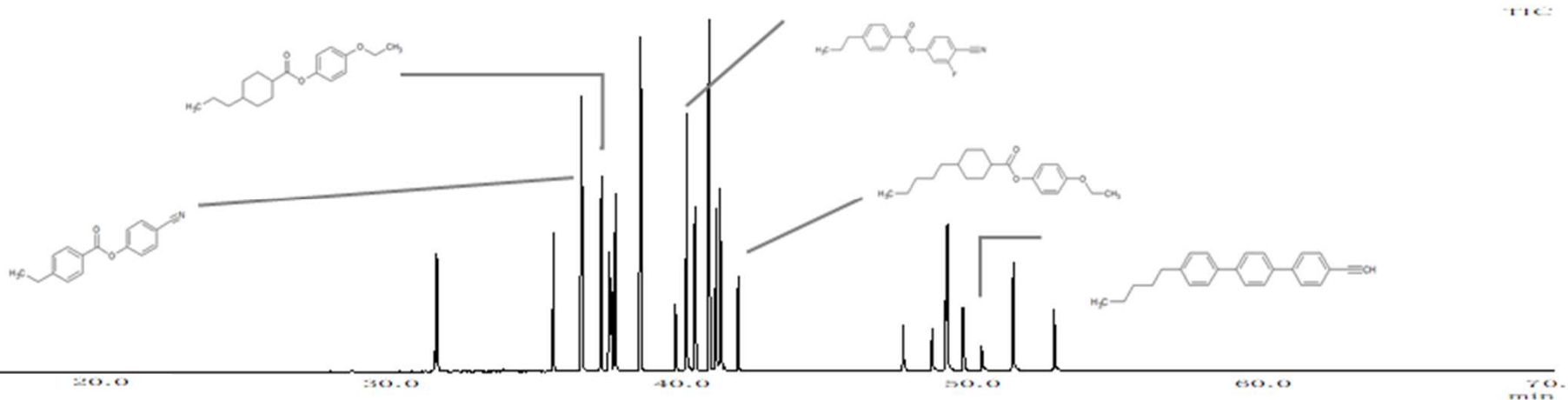


酸素元素O非共有電子対のベンゼン環への電子供与（+M効果）は、隣接するCF₂の電子吸引（-I効果）により抑えられ、トリフルオロベンゼン合成双極子モーメントの極端な増加を抑える分子設計となる。

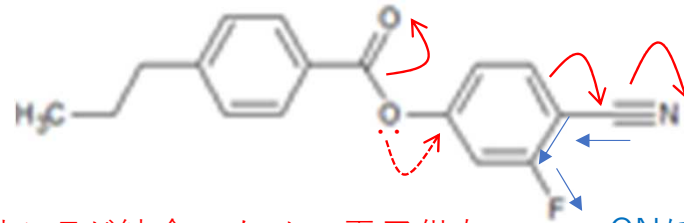
ベンゼン環直結のフッ素元素Fの2 p電子軌道は、原子核とのクーロン力により引っ張りが小さく、ベンゼン環π電子との重なりがあまりいため、ベンゼン環上への電子供与は薄れる。

実によく考えた分子設計といえる。

GC-MS分析による低分子液晶 (for LCD) のTICデータ、および検出物質1
 セグメント方式液晶ディスプレイ

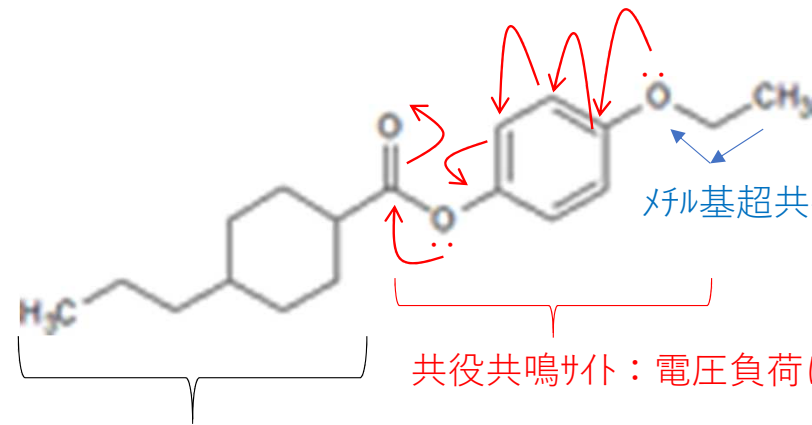


液晶構造機能解説



酸素Oからは、*ortho*位にFが結合のため、電子供与 (+M効果) は弱い。また、*para*位のCN電子吸引よりも隣結するケトン基酸素の電子吸引 (-M効果) の影響が強い

CNに対し、*ortho*位で強い電子吸引 (-I効果) し、CNの極端な電子の偏析を緩和する。

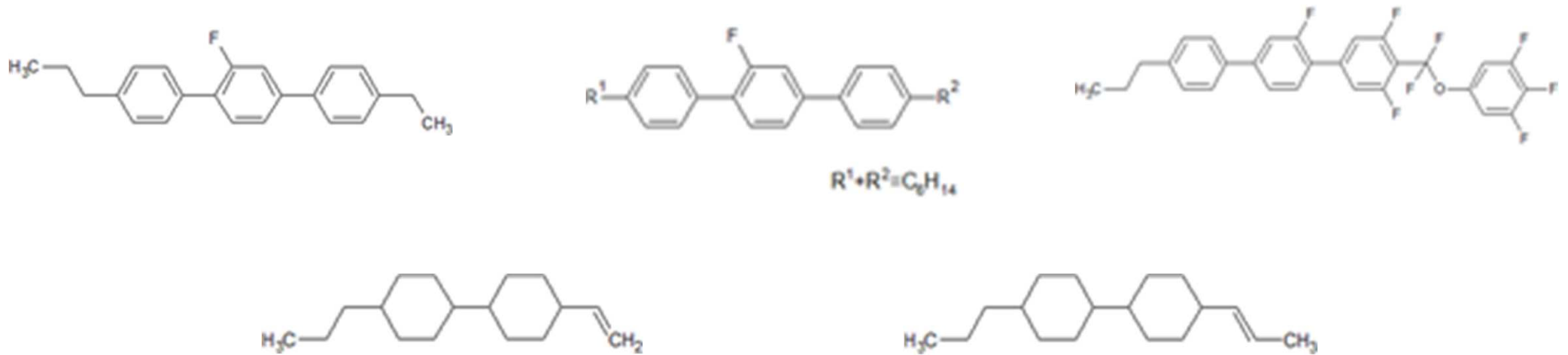
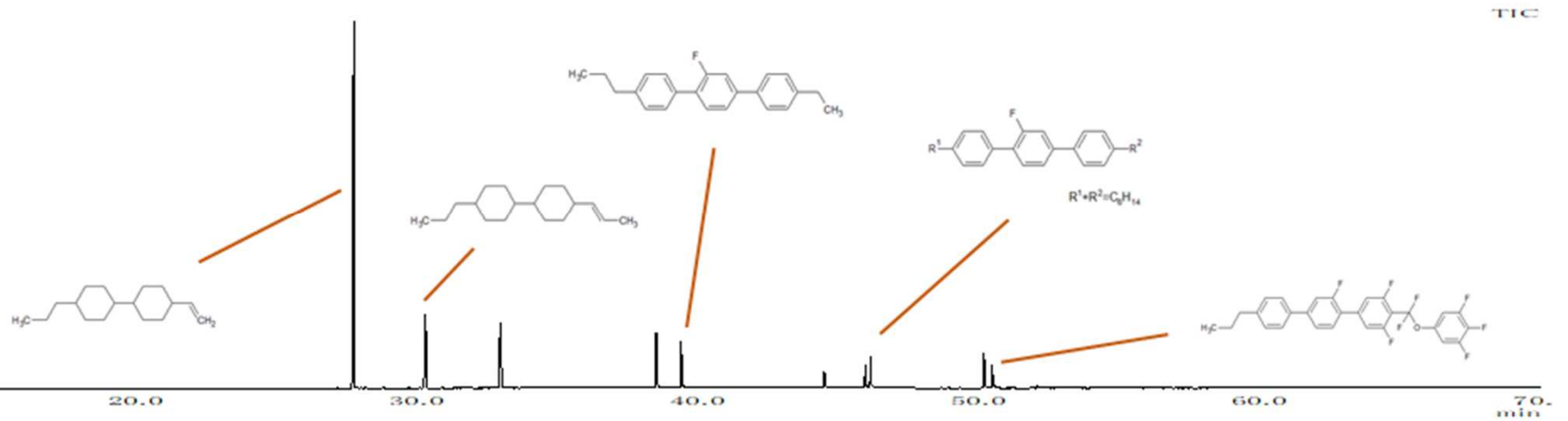


メチル基超共役による電子供与σ結合伝搬

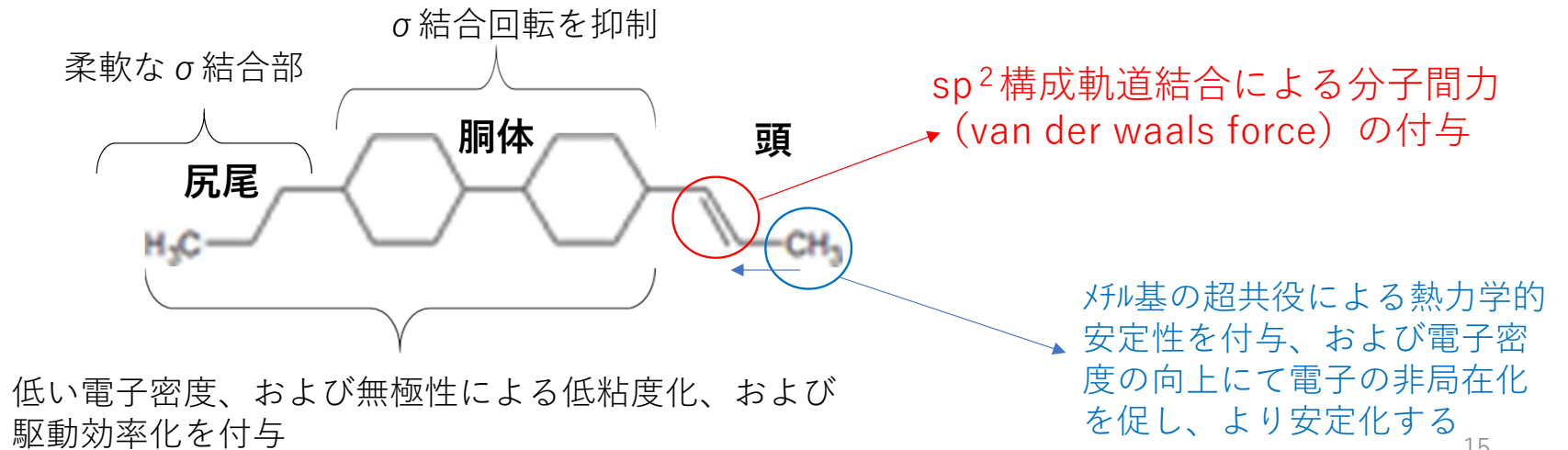
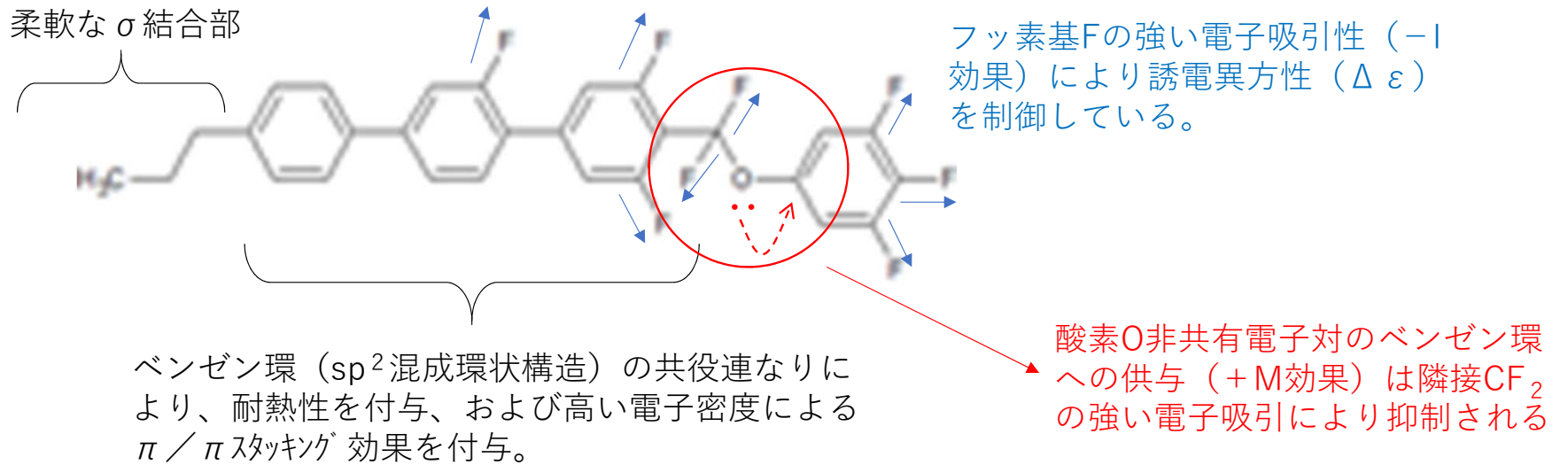
共役共鳴サト：電圧負荷に反応

弱い分子間力により、低粘性
→高い応答性の付与

GC-MS分析による低分子液晶 (for LCD) のTICデータ、および検出物質2
 カラーTFT液晶ディスプレイ



液晶構造機能解説



おわりに

液晶材料の特異性が、分析で取得した分子構造から理解できる。

本資料では、分子構造解析のための分析手法として一例をご紹介したが、取得したスペクトルデータの高度で正確な解釈解析力が、事実となる分子構造へと誘うが、その解析プロセスに材料知識が必須となる。

加えて、構造解析にて把握した分子構造の特異性の理解には、広くそして深い思考力が必要であり、量子化学の視点もやはり必須と考える。

これらのプロセスを通してミクロ、ナノ視点で思考することで、手にする素材の見方が変わる。

量子レベルでの分析解析には、それらの分野を業とするプロが必要と思われる。

「餅は、餅屋」、プロにお任せください。

層の厚い技術集団 「アイテス」 へ、是非ご相談ください。

ITES

**SOLUTION
PROVIDER**

[www//ites.co.jp](http://www.ites.co.jp)

〒520-2362 滋賀県野洲市市三宅800番地

(株)アイテス 品質技術部

TEL : 077-599-5021 FAX : 077-587-5901