

課題番号 : F-14-GA-0005
 利用形態 : 機器利用
 利用課題名(日本語) : 液晶性半導体を用いたフレキシブルデバイスの作製と評価
 Program Title(English) : Fabrication and characterization of flexible devices using liquid crystalline semiconductors
 利用者名(日本語) : 竹並かえで、舟橋正浩
 Username(English) : K. Takenami, M. Funahashi
 所属名(日本語) : 香川大学工学部材料創造工学科
 Affiliation(English) : Department of Advanced Materials Science, Faculty of Engineering, Kagawa University

1. 概要(Summary)

側鎖に重合性環状シロキサン部位を有する π 電子共役液晶を合成し、その液晶性と電子物性を評価する。また、得られた液晶化合物の薄膜化、重合を検討する。さらに、作製した薄膜の構造評価、及び、デバイス応用を検討する。合成した液晶化合物の構造決定に、赤外吸収分光計を使用する。また、薄膜の厚さや光学特性の評価に際して、NPF 保有の表面粗さ計を使用する。

2. 実験(Experimental)

・利用した主な装置

触針式表面形状測定器(ULVAC 社製, DEKTAK8)

・実験内容

Fig. 1 に示す、側鎖にシクロテトラシロキサン環を有するペリレンテトラカルボン酸ビスイミド(PTCBI)誘導体、および、3,4-エチレンジオキシチオフェン(EDOT)三量体を合成し、スピコート法により薄膜化した。さらに、得られた薄膜を 70°C でトリフルオロメタンスルホン酸蒸気にさらすことにより、液晶状態で重合を行った。

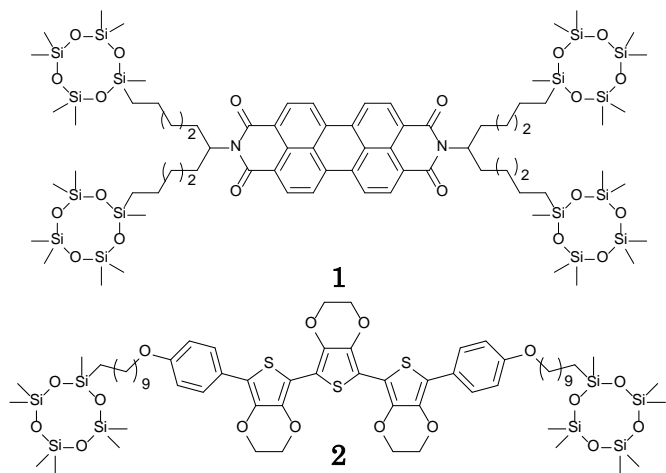


Fig. 1 Molecular structures of PTCBI derivatives and EDOT trimer

3. 結果と考察(Results and Discussion)

化合物 1 は室温でカラムナー相を示し、-100°C に冷却しても結晶化せず、84°C ~ 74°C でヘキサゴナルカラムナー相、74°C 以下でレクタンギュラーカラムナー相を示す。側鎖に直鎖状のジシロキサン鎖、あるいは、トリシロキサン鎖を有する液晶材料は過去に報告されているが、環状シロキサン鎖を有する液晶材料の例はない。

化合物 1 のシクロヘキサン溶液をスピコート、もしくは、キャストすることにより薄膜を作製することができた。膜厚を DEKTAK 8 によって測定したところ、回転数や濃度を調整することにより、数十 nm から数 μ m の厚さの薄膜を作製できることが分かった。スピコート膜は、Fig. 2(a) に示すように、数十 μ m 程度の液晶性のドメインからなる。得られた薄膜をトリフルオロメタンスルホン酸の蒸気に曝すと、カラムナー相の分子凝集構造を維持したまま開環重合が進行し、薄膜が有機溶媒に対して不溶化した。Fig. 2(b) に示すような自立膜を作製する事も可能である。

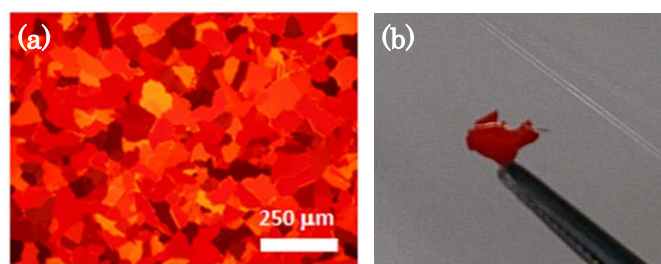


Fig. 2 (a) Polarizing optical micrograph of compound 1 at room temperature. (b) Photograph of a self-standing polymerized LC film of compound 1.

EDOT 三量体 2 も、202°C 以下でスメクティック相を示し、-100°C まで冷却しても結晶化しなかった。X 線回折により、構造評価を行ったところ、室温で層状構造を有するスメクティック相を示した。また、化合物 2 は有機溶媒に対し

て高い溶解性を示し、スピコート法によって、厚さ数 100 nm～数 μm 程度の液晶性薄膜作製が可能であった。スピコート薄膜も、層状構造を有する液晶状態であった。

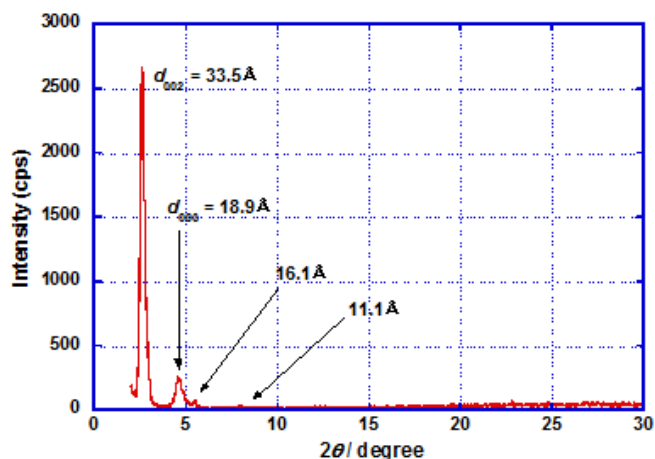


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of polymerized thin films of compound 2 at room temperature.

得られた薄膜を 70°C でトリフルオロメタンスルホン酸蒸気にさらすことにより、薄膜を重合・不溶化することができた。Fig. 3 に示すように、重合の前後で液晶相の構造は保持されている。Fig. 4 に得られた薄膜の写真を示す。重合過程で大気中の酸素により酸化されてカチオンラジカルが生成され、色が淡黄色から褐色に変化した。ドーピングされた薄膜は、ヒドラジン水溶液に浸すことにより脱ドーパされ、もとの黄色薄膜に戻った。



Fig. 4 Photographs of thin films of compound 2. (a) as deposited (b) after polymerization (c) after treatment with hydrazine solution.

重合過程で EDOT 三量体部分が酸化されてホールが生成するため、薄膜の電気特性も重合過程で大きく変化した。Fig. 5 に、化合物 2 のスピコート膜の電流電圧特性を示す。ITO 電極基板上に薄膜をスピコート法により作製し、その上に Al 電極を真空蒸着して試料を作製した。重合前の薄膜の導電率は絶縁体レベルの 3×10^{-13} S/cm であった。しかし重合後は明確なダイオード特性が表れ、順方向の電流値は 10^6 倍に上昇した。これは、重

合時にカチオンラジカルが生成した結果、ITO 電極と液晶層間の Schottky 障壁が低下したためと考えられる。

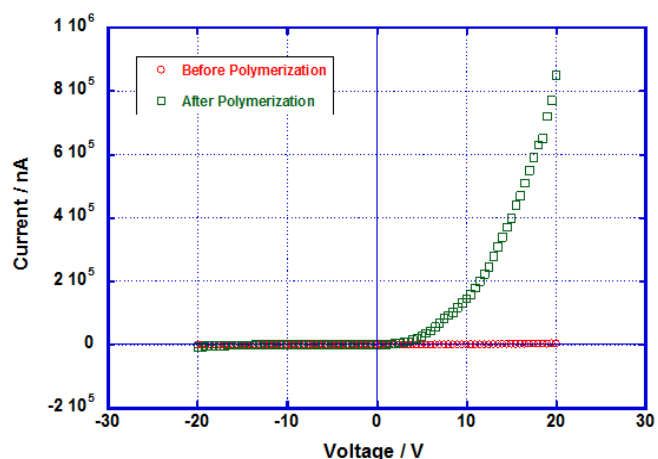


Fig. 5 Current-voltage characteristics of spin-coated thin films of compound 2 on ITO electrodes. Al electrodes were vacuum-deposited on the thin films.

今後、重合した薄膜の電子物性、力学的特性の評価を推進し、フレキシブルで延伸可能な有機半導体・伝導体薄膜の作製を検討する。

4. その他・特記事項 (Others)

- ・日本液晶学会論文賞 (舟橋正浩、竹並かえで)
- ・CSJ 化学フェスタ優秀ポスター賞 (清家都宏、濱本汰一)
- ・The 2nd Asian Conference on Liquid Crystals Best Poster Award (濱本汰一)

5. 論文・学会発表 (Publication/Presentation)

1. M. Funahashi, Y. Funatsu, K. Takenami, K. Seike, A. Sonoda, *Proceedings of IDW 14*, 56-69 (2014).
2. Y. Kim, M. Funahashi, N. Tamaoki, *RSC Advances*, 4, 60511 - 60518 (2014).
3. Y. Funatsu, A. Sonoda, M. Funahashi, *J. Mater. Chem. C*, 3, 1982-1993 (2015).
4. M. Funahashi, *J. Org. Synth. Chem. Jpn.*, 72, 1006-1017 (2014).
5. M. Funahashi, *J. Mater. Chem. C*, 2, 7451-7459 (2014).

6. 関連特許 (Patent)

なし