

課題番号 : F-14-GA-0043
 利用形態 : 機器利用
 利用課題名(日本語) : 液晶性混合伝導体の薄膜化
 Program Title (English) : Production of thin films of liquid-crystalline mixed conductors
 利用者名(日本語) : 舟橋正浩
 Username (English) : 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とイオン性・親イオン性部位を有する 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誘導体を合成し、スピコート法により薄膜化した。

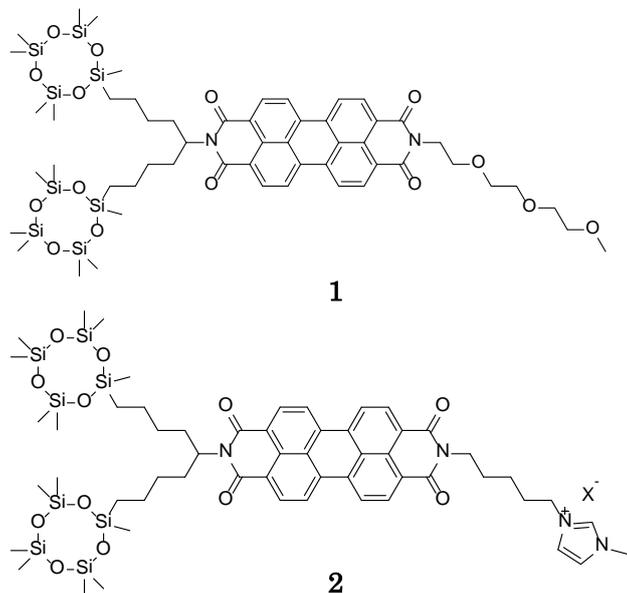


Fig. 1 Molecular structures of PTCBI derivatives

3. 結果と考察(Results and Discussion)

イオン種との複合化やイオンの透過性を有する半導体薄膜の開発を目的として、化合物 1 を合成した。Fig. 2 に X 線回折パターンを示す。(200)、(300)、(400)に帰属される回折ピークが現れており、化合物 1 は室温で層状構造を有する液晶相を示しているものと考えられる。また、 π - π スタッキングに由来する回折ピークが $2\theta = 26^\circ$ に見られる。

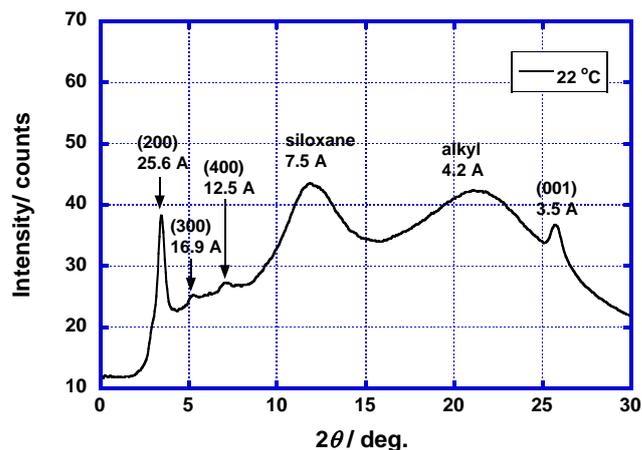


Fig. 2 X-ray diffraction pattern of compound 1 at 22 °C

化合物 1 はトルエンなどに対して 10 wt% 程度の溶解性を示し、スピコート法により均一な液晶性薄膜を作製することができる。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、液晶相での分子配向状態を保持したまま重合できた。Fig. 3 にスピコート薄膜の偏光顕微鏡写真を示す。DEKTAK 8 によって膜厚を測定したところ、200 nm ~ 1 μ m の厚さの液晶性薄膜を作製でき、数 μ m のサイズのドメインが形成された。このドメインは重合を通して変化しない。しかし、DEKTAK 8 による膜厚測定より、重合により薄膜の厚さが 2/3 に収縮することが分かった。

重合した液晶性薄膜は、ほとんどの有機溶媒に不溶で

ある。重合点が分子内に二か所存在するため、高分子ネットワークが形成されたものと考えられる。

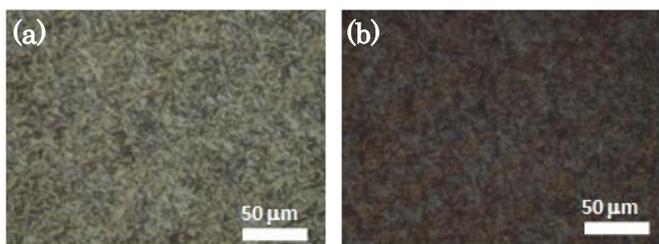


Fig. 3 Polarizing optical micrographs of spin-coated thin films of compound 1. (a) as-deposited (b) after exposure on trifluoromethane sulfonic acid vapor

ITO 基板の上に重合薄膜を作製し、電解質溶液に浸し、直流電圧を印加すると、エレクトロクロミズムを示す(Fig. 4)。厚さが数百 nm の薄膜でもエレクトロクロミズムを示す事から、化合物 1 の重合薄膜はある程度のイオン透過性を有するものと考えられる。

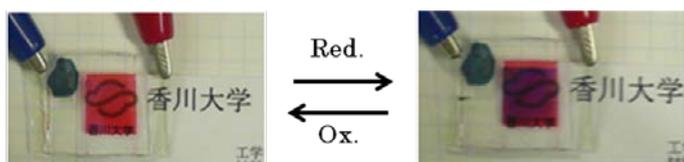


Fig. 4 Electrochromic device based on the polymerized film

化合物 2 (X = Tf₂N⁻) は室温で液晶相を示した。 Fig. 5 に化合物 2 の室温での X 線回折パターンを示す。

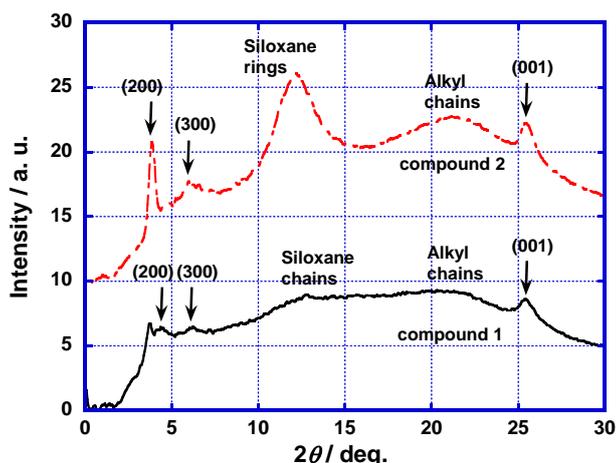


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of compounds 2 at 25 °C.

低角度側にラメラ構造を示唆する(200)面、(300)面による回折ピークが現れている。イオン性部位同士の相互作用により、二層型ラメラ相を形成しているものと考えられる。

また、 $2\theta = 25^\circ$ 付近には π - π スタッキングによる分子の位置の長距離秩序を示す回折ピークが見られる。

化合物 2 (X = Br⁻, TfO⁻, Tf₂N⁻) は、トルエンやジクロロメタンをゲル化した。 Fig. 6(a) に、ヘキサン中で形成されたゲルの偏光顕微鏡写真を示す。数 10 nm 程度の太さのファイバーが形成されていることが分かる。 Fig. 6(b) に、AFM 像を示す。同様に、繊維状の凝集体が形成されていることが分かる。有機溶媒中ではイオン性部位が強く凝集して 1 次元的な凝集体を形成し、その周囲を疎水的なオリゴシロキサン鎖が取り巻いているものと考えられる。

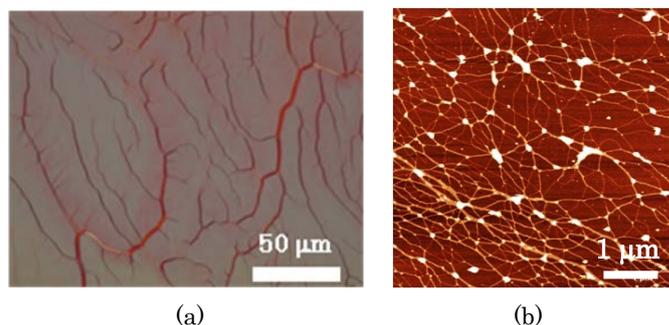


Fig. 6 (a) Micrograph of fibrous aggregates of compound 2 formed in *n*-hexane at 30 °C (b) AFM image of fibrous aggregates of compound 2

今後、重合によるナノファイバーの安定化、電子求引性置換基の導入によるアニオンラジカルの安定化、TOF 法による電子動度の評価、交流インピーダンス法によるイオン伝導性の評価を検討する。

4. その他・特記事項 (Others)

なし

5. 論文・学会発表 (Publication/Presentation)

1. M. Funahashi, A. Sonoda, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 7754 - 7763 (2014).
2. K Isoda, T. Abe, M. Funahashi, M. Tadokoro, *Chem. Eur. J.*, **20**, 7232-7235 (2014).
3. M. Mitani, S. Yamane, M. Yoshio, M. Funahashi, T. Kato, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **594**, 1-10 (2014).

6. 関連特許 (Patent)

なし