

課題番号 : F-15-GA-0019
 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) : Preparation and characterization of flexible devices based on 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)

・実験方法

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、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。また、摩擦転写法により、一軸配向した液晶性薄膜を作製した。

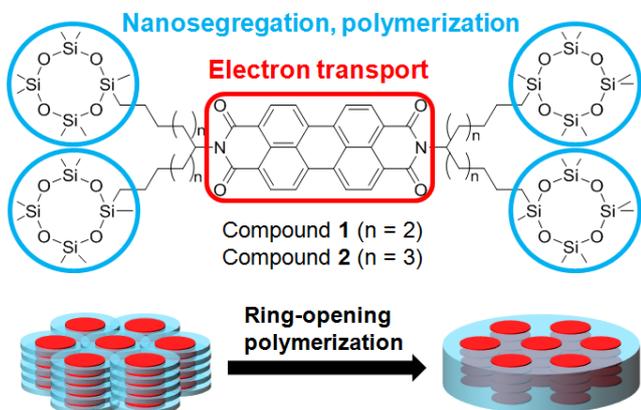


Fig. 1 (a) Molecular structures of compounds 1 and 2 and (b) schematic illustration of ring-opening polymerization in the columnar phase.

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

Fig. 2 に化合物 2 の室温での X 線回折パターンを示す。化合物 1 は室温でカラムナー相を示したが、準安定状態であり、数時間で結晶化した。それに対して、化合物 2 は室温でヘキサゴナルディスオーダードカラムナー相を示した。この液晶相は数時間でレクタングュラーカラムナー相に転移し、数ヶ月間は室温で液晶状態を維持した。ヘキサゴナルカラムナー相での電子移動度は分子性結晶並みの 0.1 cm²/Vs に達した。

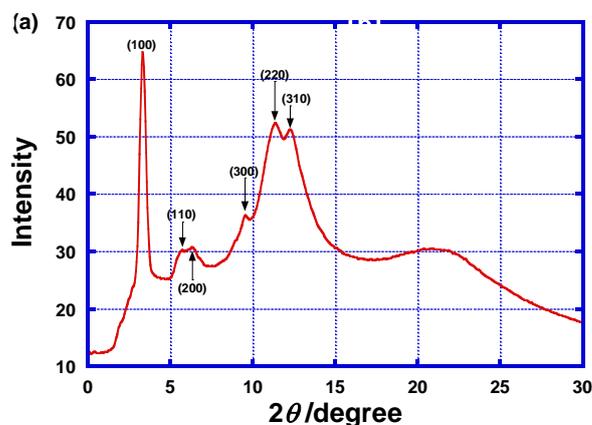


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of metastable columnar phase of compound 2 at room temperature.

化合物 2 のトルエ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. 3 に化合物 **2** のスピコート膜の赤外吸収スペクトルを示す。重合前と重合後で、Si-O 結合伸縮による 1200 cm^{-1} 付近のピークの形状が大きく変化したが、他のペリレン骨格やアルキルスペーサーに由来するピークはほとんど変化がなかったことから、環状シロキサン部位が酸蒸気によって開環し、薄膜状態で重合が進行しているものと考えられる。

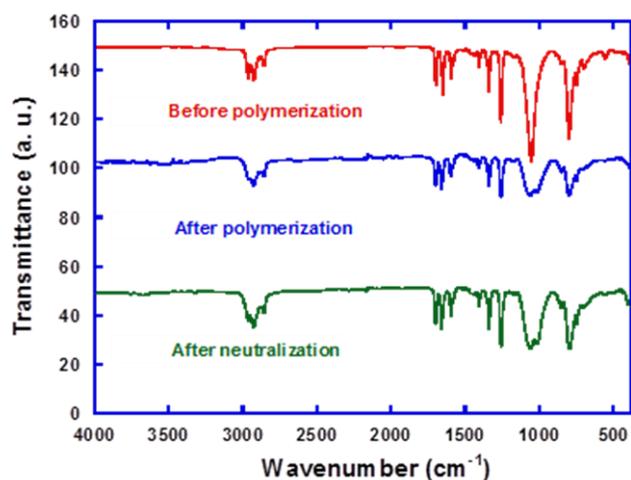


Fig. 3 IR transmission spectra of the as-deposited, polymerized, and neutralized thin films of compound **2**.

通常のガラス基板や ITO 基板の上にスピコートして作成した薄膜においては、数 $10\ \mu\text{m}$ 程度のサイズからなるポリドメイン構造が形成される。各ドメインは明確な複屈折を示すことから、ドメイン内においては、カラムが基板に平行に配向しているものと考えられる。しかし、摩擦転写法により、テフロン繊維を付着させた基板の上にスピコートすると、カラムが一軸配向した薄膜を作製できた。Fig. 4 に作成した一軸配向膜の紫外可視偏光吸収スペクトルを示す。重合前の薄膜においては、二色比は 5:1 に達する。基板に付着したテフロン繊維の配向規制を受け、カラムが基板に平行に配向し、その配向方向が巨視的にそろっている事を意味している。重合後は、二色比は 3:1 に低下するものの、概ね、一軸配向は維持されている。

一軸配向した液晶性薄膜の作成方法としては、従来、アルキル側鎖末端にアクリル基や 1,4-ペンタジエニル基を有する液晶材料の光重合が検討されてきた。この手法はネマティック相の一軸配向には有効であるものの、より高次の分子配向秩序を有するスメクティック相やカラムナ一相の配向薄膜の作成は不可能であった。本手法は革

新的な液晶性配向薄膜の作成手法を提供したと言えよう。

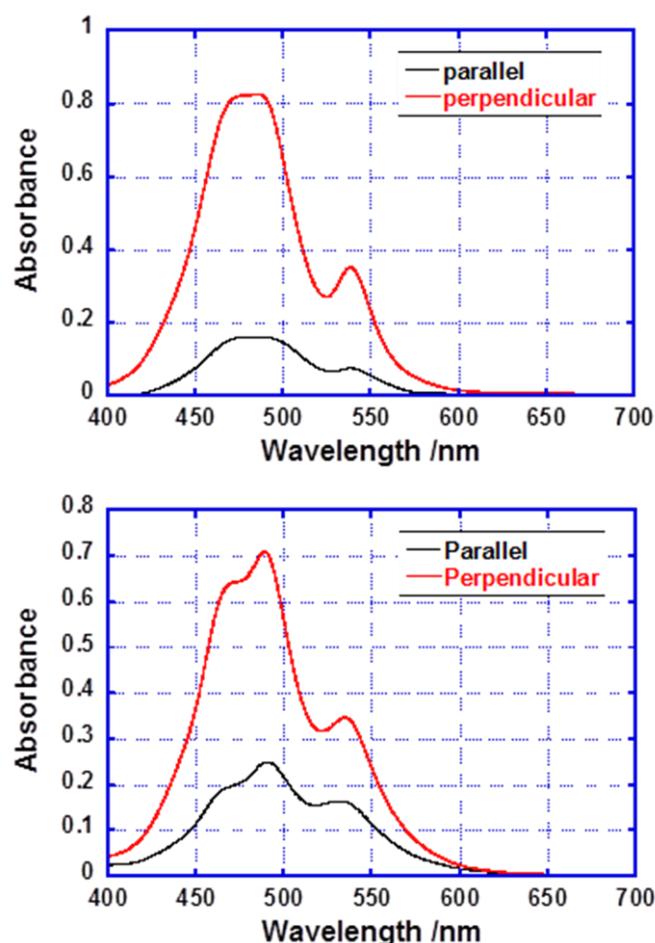


Fig. 4 Polarized absorption spectra of the thin film of compound **2**

4. その他・特記事項 (Others)

舟橋正浩、日本液晶学会論文賞受賞 (2015 年 9 月)

5. 論文・学会発表 (Publication/Presentation)

- (1) T. Hamamoto, M. Funahashi, *J. Mater. Chem. C*, **3**, 6891-6900 (2015).
- (2) M. Funahashi, T. Hamamoto, Y. Funatsu, A. Seki, *Proceedings of IDW 15'*, 23-26 (2015).
- (3) K. Takenami, S. Uemura, M. Funahashi, *RSC Advances*, **6**, 5474-5584 (2016).
- (4) M. Funahashi, N. Takeuchi, A. Sonoda, *RSC Advances*, **6**, 18703 - 18710 (2016).

6. 関連特許 (Patent)

なし