

課題番号 : F-15-GA-0033  
 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) : Preparation of thin films of liquid crystalline mixed conductors  
 利用者名(日本語) : 関淳志, 清家周作, 舟橋正浩  
 Username (English) : A. Seki, S. Seike, 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  $\pi$  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誘導体を合成し、スピコート法により薄膜化した。作成した薄膜のエレクトロロミズム、ドーピングを検討した。

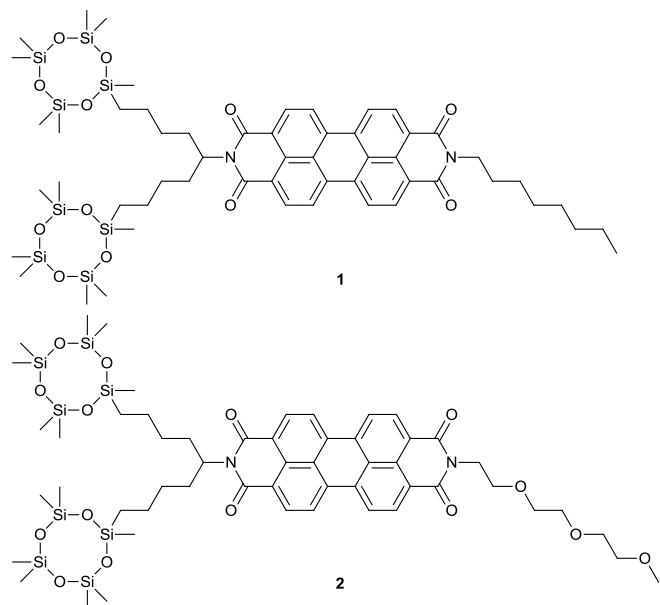


Fig. 1 Molecular structures of PTCBI derivatives

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

化合物 1、2 共に、室温で液晶相を示し、 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  に冷却しても結晶化しなかった。化合物 1 と 2 は、側鎖を除いて非常に似た構造を有するにもかかわらず、化合物 1 はカラムナー相、化合物 2 スメクティック相を示した。Fig. 2 は化合物 2 の室温での X 線回折パターンを示す。化合物 2 においては、親水的なトリエチレングリコール鎖間の相互作用によりバイレイヤー構造が形成されている事が X 線回折より明らかとなった。

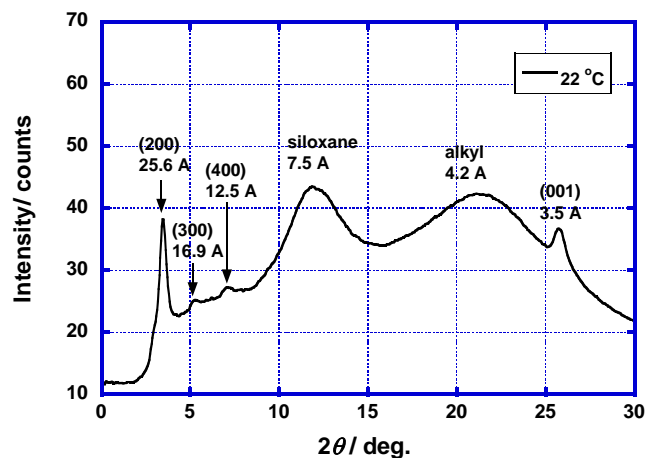


Fig. 2 X-ray diffraction pattern of compound 2 at 22 °C

化合物1、および 2 の電子移動度を Time-of-Flight 法により測定した。Fig. 3 に化合物 1、および 2 の室温での電子移動度の電界強度依存性を示す。化合物 1 の電子移動度は  $3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、化合物 2 の電子移動度は、 $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  であり、電界に弱く依存した。 $\pi$ - $\pi$ スタッキングにより 1 次元的な伝導パスが形成されている化合物 1 のカラムナー相に対して、化合物 2 のスメクティック相では、層内での分子の位置の長距離秩序は存在するものの、 $\pi$ 軌道の重なりは十分に大きくないため、電子移動度が一桁低いものと考えられる。しかし、ジシロキサン鎖を導入し

た化合物に比べ、移動度は一桁高く、電界強度依存性も小さい。環状シロキサン部位によるナノ相分離による効果と考えられる。

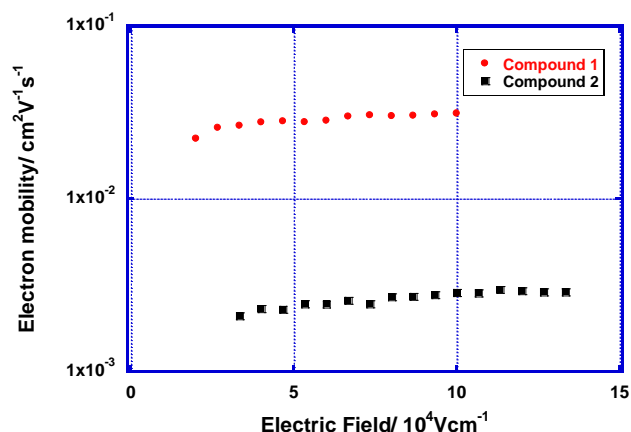


Fig. 3 Electron mobility as a function of the electric field in the LC phases of compounds **1** and **2** at room temperature

化合物 **2** はトルエンなどに対して 10 wt % 程度の溶解性を示し、スピン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。DEKTAK 8 によって膜厚を測定したところ、200 nm ~ 1 μm の厚さの液晶性薄膜を作製できた。重合薄膜は有機溶媒に溶解せず、薄膜状態を保持できた。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。

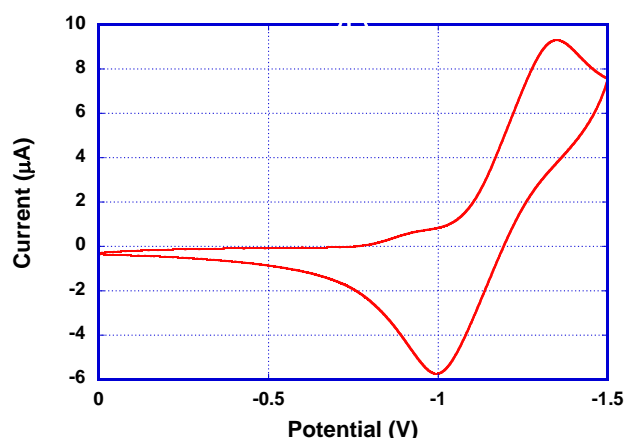


Fig. 4 Cyclic voltammogram of polymerized thin film of compound **2** (vs Ag/Ag<sup>+</sup> in Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN)

ITO 基板の上に化合物 **2** の重合薄膜を作製した。重合薄膜は有機電解質溶液に浸しても溶解せず、薄膜状態

を保持できた。Fig. 4 にサイクリックボルタモグラムを示す。アニオンラジカル、ジアニオンの生成による還元波が観測された。その際、薄膜の色は赤から青紫に変化した(Fig. 5)。Fig. 6 に重合薄膜の吸収スペクトルを示す。アニオンラジカルの生成により、赤外域に吸収帯が現れるが、ジアニオンの生成により、赤外域の吸収は消え、600 nm 付近に新たな吸収帯が出現する事が分かった。

化合物 **1** を用いても、重合薄膜を作製することは可能であったが、電解中に基板から剥離し、安定したエレクトロクロミック応答を得る事ができなかった。

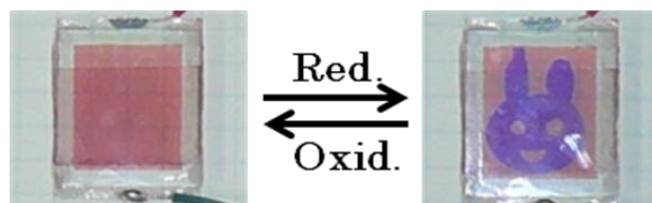


Fig. 5 Electrochromic device based on the polymerized film of compound **2**

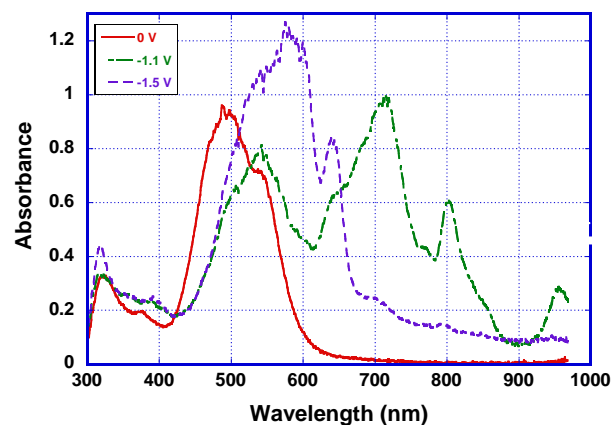


Fig. 6 Absorption spectra of the polymerized thin film of compound **2** in the reduced states

#### 4. その他・特記事項 (Others)

関淳志、日本 MRS 奨励賞受賞 (2015 年 12 月)

#### 5. 論文・学会発表 (Publication/Presentation)

- (1) A. Seki, M. Funahashi, *Chem. Lett.*, **45**, accepted (2016).
- (2) A. Seki, M. Funahashi, *Heterocycles*, **92**, 3-30 (2016).
- (3) M. Funahashi, T. Kato, *Liquid Crystals*, **42**, 909-917 (2015).

#### 6. 関連特許 (Patent)

なし