

課題番号 : F-17-GA-0004  
 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, 舟橋正浩  
 Username(English) : A. Seki, 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  
 キーワード/Keyword : 形状・携帯観察・分析, 触針式表面形状測定器, 液晶, 薄膜

### 1. 概要(Summary)

側鎖に重合性環状シロキサン部位を有する  $\pi$  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 の触針式表面形状測定器を使用する。

### 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。作成した薄膜の分子配向処理、異方的エレクトロクロミズム、異方的イオン拡散を検討した。

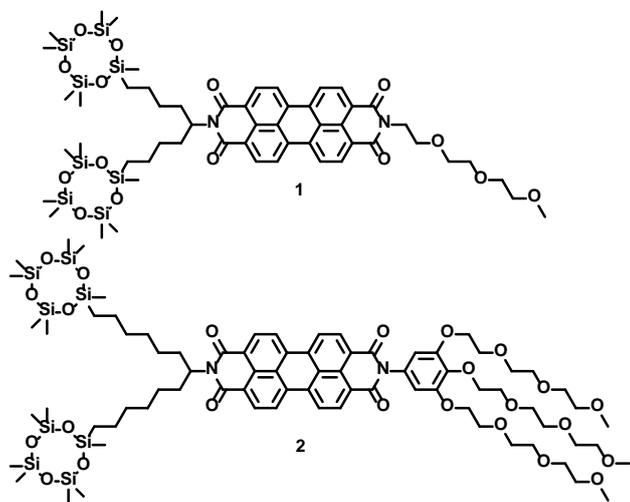


Fig.1 Molecular structures of perylene bisimide derivatives

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

化合物 1 の一軸配向膜と垂直配向膜をスピコート法により作製した。一軸配向膜の作製には摩擦転写法を、垂直配向膜の作製にはポリビニルアルコールを用いた、オーバーコート法を使用した。Fig. 2 に、一軸配向膜と垂直配向膜の偏光顕微鏡写真を示す。数 mm の範囲にわたって均一な配向状態を実現できた。

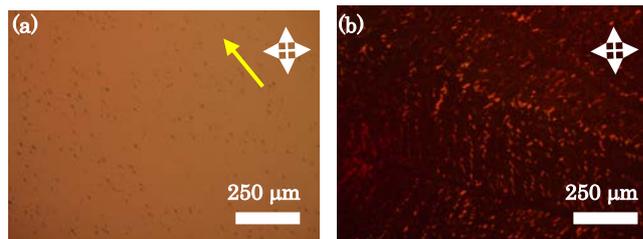


Fig. 2 Polarized optical micrograph of (a) uniaxially and (b) homeotropically aligned film

これらの化合物 1 の薄膜をイオン性還元剤である  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  水溶液に浸し、アニオンラジカルの生成速度を測定した。一軸配向膜に比べて、垂直配向膜の方が、アニオンラジカル生成速度が大きい。これは、イオン種の拡散速度の異方性を反映している (Fig. 3)。

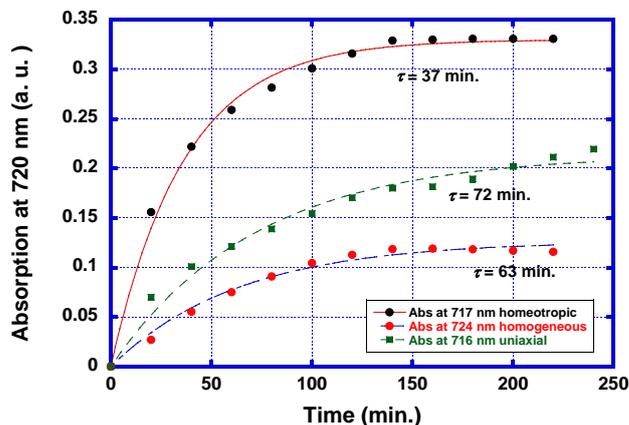


Fig. 3 Time-dependent absorption for red light.

化合物 **2** を用いてスピコート法により水平配向膜と垂直配向膜を作製した。Fig. 4 に水平配向膜と垂直配向膜の偏光顕微鏡を示す。未処理ガラス基板上にスピコートすると水平配向膜が得られる。この上にポリビニルアルコール膜を塗布し、等方相まで昇温の後徐冷すると、垂直配向膜が得られた。

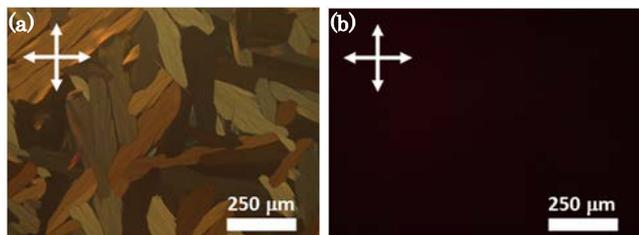


Fig. 4 Polarized optical micrograph of (a) parallel oriented and (b) homeotropically aligned film.

薄膜を 70°C で  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  の蒸気に 30 分暴露することにより、*in situ* 重合を行った。液晶相での分子配向状態を保持したまま、薄膜状態で重合する事ができた。重合前の薄膜は有機溶媒に可溶で、溶液中でのエレクトロクロミズムを確認できなかったが、重合後の薄膜は有機溶媒に対して不溶化し、電解質溶液中でも安定であった。重合薄膜の厚さを触針式表面形状測定器 (ULVAC DekTak8) によって測定した所、250 nm であった。

これらの薄膜を電解質溶液に浸し、負電圧を印加し、エレクトロクロミズム特性を測定した。Fig. 5 に垂直配向膜のサイクリックボルタモグラムとエレクトロクロミズムの写真を示す。水平配向膜に対しては -1.5 V (vs  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ ) の負電圧を印加しても、薄膜の色は変化しなかった。それに対して、垂直配向膜においては、二段階のエレクトロクロミズムが生じた。二段階の還元波は、アニオンラジカル、および、ジアニオンの生成に対応している。

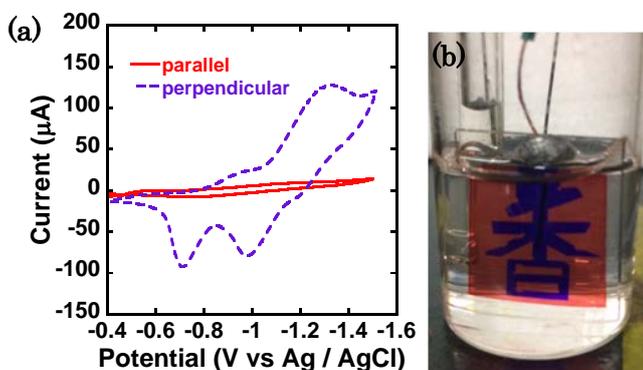


Fig. 5 (a) Cyclic voltammogram of parallel and vertically aligned thin films of compound **2** (b) Color change of the thin film of compound **2**

化合物**1**、および、化合物 **2** の液晶相では、Fig. 6 に示すように、 $\pi$  電子共役系と疎水的なオリゴシロキサン部位、および、親水的なトリエチレンオキシド鎖がナノメートルスケールで分子したカラム構造を形成する。電子伝導性の  $\pi$  スタッキングカラム構造とイオン伝導層が集積化され、異方的なイオン拡散、および、エレクトロクロミズムを示すものと考えられる。

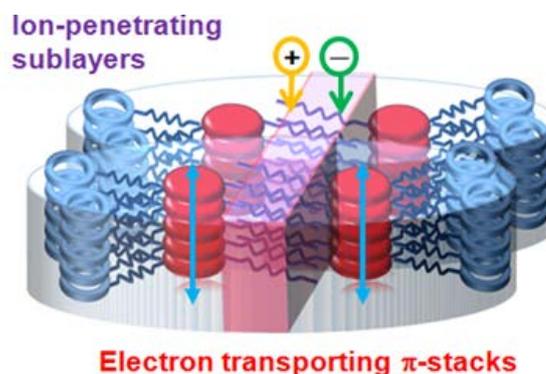


Fig. 6 Schematic illustration of nanosegregated columnar structure exhibiting anisotropic ionic diffusion and electrochromism.

#### 4. その他・特記事項 (Others)

- ・科研費 (基盤研究 B) 「強誘電性液晶の異常光起電力効果を利用した新規光電変換材料の開発」
- ・旭硝子ステップアップ研究助成「イオン種を認識するナノ相分離型液晶性レドックス活性薄膜材料の創製とデバイス応用」
- ・授賞

1. 関淳志、Best Poster Award, International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals (International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals 2017 (FLC2017))
2. 舟橋正浩: 高分子学会広報委員会 広報パブリシティ賞

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

- (1) M. Funahashi, *Mater. Chem. Front.*, **1**, 1137-1146 (2017).
- (2) A. Seki, M. Funahashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 16446 - 16455 (2017).
- (3) R. Yamaoka, M. Funahashi, *ChemistrySelect*, **2**, 11934-11941 (2017). [Highlighted as a Cover picture]

#### 6. 関連特許 (Patent)

なし。