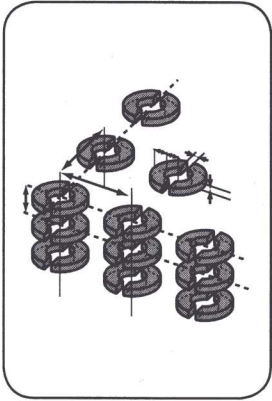


螺旋構造を持つ液晶性半導体

舟橋 正浩¹, 玉置 信之²

1. 背景

半導体を実際の電子デバイスに応用するには、均一な薄膜を安価に製造できることが望まれる。薄膜作製に高コストの真空プロセスを必要とする無機半導体とは異なり、有機半導体においては溶液プロセスによるデバイス作成が期待できる。特に液晶材料は、通常アルキル鎖を複数有するため、有機溶媒に対する溶解性が高く溶液プロセスに適している。また、液体的な流動性を持つため、構造欠陥の形成が低減される点でも有利である。それに加えて、分子配向性や層状構造が機能発現の場になるため、高次の光電子機能を持った材料になることが期待される。

これまで、一次元のカラム構造を有するカラムナー相や二次元的な層状構造を有するスメクティック相での電子伝導が研究されており¹⁾、高いキャリア移動度を示す液晶性半導体が開発されている^{2,3)}。また、液晶性半導体を用いた溶液プロセスによる薄膜トランジスタの作成も検討されている^{2~4)}。スメクティック相やカラムナー相においては、結晶類似の分子配向秩序が存在するため、分子間の π 軌道の重なりが大きくなる。その結果、分子間の電荷移動速度が増大し、大きなキャリア移動度が実現できるものと考えられている。

それに対して、カラム構造や層状構造を持たないネマティック相やコレステリック相においては、電子伝導は進行せず、不純物に由来するイオン伝導が観測されるのみであった^{5~7)}。

一方で、コレステリック相は光の波長スケールの周期の螺旋構造を持つため、片方の円偏光を選択反射したり光を閉じ込めたりする光機能を持っており、画像記録や⁸⁾、光励起による円偏光発光素子⁹⁾やレーザーへの応用が検討されている^{10~12)}。しかし、従来のコレステリック液晶は絶縁体であったため、電気励起による動作は原

理的に不可能である。そこで、電気励起による円偏光発光素子や有機半導体レーザーの実現を長期的な目標として、電荷輸送能を有するコレステリック液晶の合成と電荷輸送特性の検討を行った。

2. 液晶相でのイオン伝導と電子伝導

液晶材料は液体的な流動性と結晶的な分子配向構造を兼ね備えた材料であり、イオン伝導のみならず、半導体的な電子伝導も進行しうる。

イオン伝導において、キャリア移動度 μ はイオン種の大きさ(イオン半径 r)と媒体の粘性 η によって支配され、一般にWaldenの法則、

$$\mu\eta = 2\pi e / r \quad (1)$$

が成り立つ。従って、イオンの移動度の温度依存性は粘性の温度依存性を反映して、温度が上昇すると単調に増加する。

有機半導体の電子伝導の素過程は分子から分子への電荷の移動である。従って、キャリア移動度はtransfer integral T によって支配されることになる。 T は、 H をハミルトニアン、分子軌道を φ_i, φ_{i+1} として、式(2)のようにならわされる。

$$T = \int \varphi_i H \varphi_{i+1} d\tau \quad (2)$$

液晶相のうち、ディスコティックカラムナー相やスメクティック相においては、粘性が高いためにイオン伝導が抑制されることに加えて、結晶類似のカラム構造や層状構造が存在するため、分子間の π 軌道の重なりが十分大きくなる。その結果 T が大きくなるので、通常の

1: 東京大学 大学院工学系研究科

2: 北海道大学 電子科学研究所

有機半導体で見られる電子伝導が進行することが明らかにされてきた¹³⁻¹⁶。しかし、ネマティック相やコレステリック相には分子の高次の配向秩序がなく、液体的な構造を有しているため、分子間の電荷移動速度がそれほど速くならず、電子伝導よりもイオン伝導が進行しやすい⁵⁻⁷。

3. コレステリック相での電子伝導の実現¹⁷⁾

カラム構造や層状構造を持たないネマティック相やコレステリック相では従来、電子伝導は進行しないと考えられてきた。本研究では、 π 共役系を拡張することにより transfer integral を増大させる事を狙い、**図 1**のコレステリック相を示すオリゴチオフエン誘導体の合成を検討した。オリゴチオフエン誘導体は代表的な有機半導体であり、オリゴチオフエン系液晶材料は高次のスメクティック相を示すことが知られており、いくつかの化合物のスメクティック相で高いキャリア移動度が観測されている^{15, 16}。適度な長さの共役長を持つ quaterthiophene を基本構造として選択した。凝集を阻害するため、側方置換基としてメチル基を導入した。

また、螺旋構造を誘起するため、アルキル側鎖として (S)-2-methylbutyl 基を導入した。

示差走査熱分析 (DSC) および、偏光顕微鏡観察の結果から、化合物 8 は 181°C から 83°C の間でキラルネマティック相を示した。螺旋の周期は数 μm のオーダーで、光の波長に比べて長く、通常のコレステリック液晶で見られるような可視光の領域での選択反射は見られなかった。

化合物 8 を二枚の ITO 電極からなるセルに注入し、Nd: YAG laser の第 3 高調波 ($\lambda = 355\text{nm}$, pulse width = 1ns) を光源とする通常の TOF 法により過渡光電流を測定し、電荷輸送特性を評価した。

図 2 に示すように、正負両電荷に対して非分散型の過渡光電流が観測された。130°C での正電荷の移動度は $2 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 、負電荷に対しては $8 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{Vs}$ であった。**図 3(a)** にキャリア移動度の温度依存性を示す。正電荷の移動度は負電荷の移動度に比べて約一桁高い。また、負電荷の移動度は温度上昇に対して単調増加するのに対し、正電荷の移動度は飽和する。この物質のコレステリック相の粘性の逆数は**図 3(b)** に示すように、温度上昇に対して単調増加し、その活性化エネルギーは 0.3eV

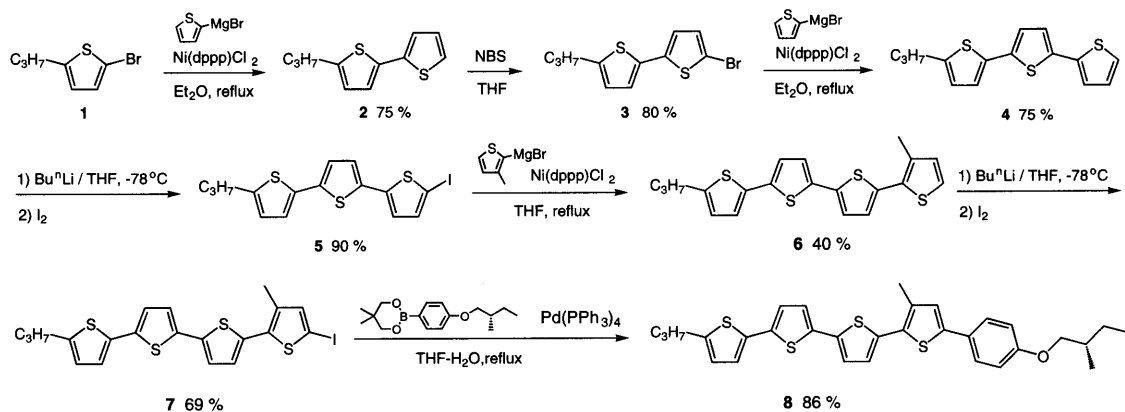


図 1 キラルな quaterthiophene 系液晶の合成ルート

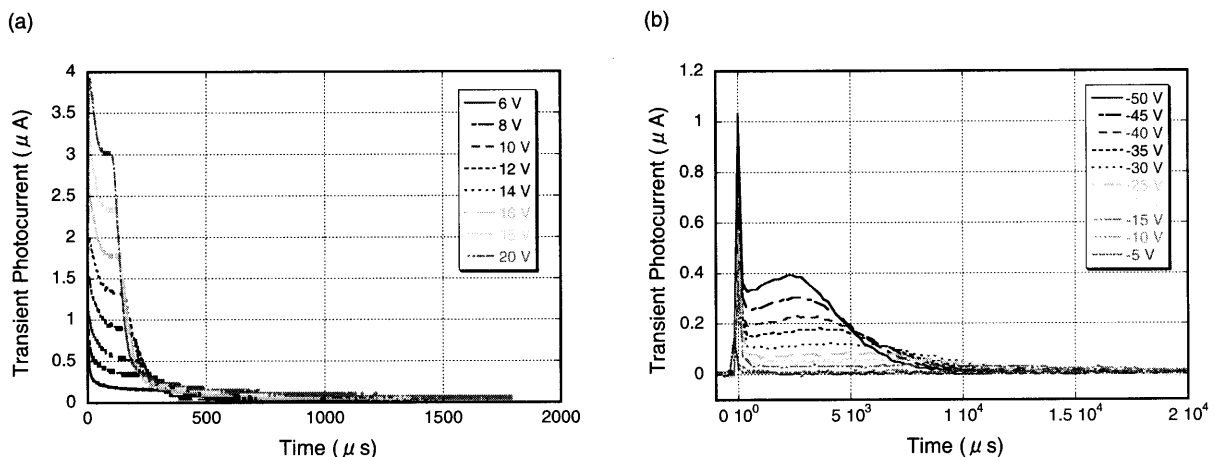


図 2 130°C での TOF 法によって測定した過渡光電流 (a)ホール (b)電子。試料の厚さは $9\mu\text{m}$ 、励起光は Nd: YAG レーザーの第三高調波

で、負電荷の移動度の活性化エネルギーに一致する。従って、負電荷は粘性に支配されたイオン伝導と考えられる。それに対して正電荷の移動度は粘性の温度依存性を反映しておらず、イオン伝導ではなく、電子伝導と考えられる。

4. コレステリック相のマイクロ構造とキャリア移動度の温度依存性¹⁸⁾

図4に示すようなアルキル鎖の長さや側方置換基の位置が異なる phenylquaterthiophene 誘導体を合成し、それらのコレステリック相での電荷輸送特性と液晶相のマイクロ構造の関連性を検討した。

いずれの物質のコレステリック相においても、正電荷と負電荷の輸送が見られた。図5にキャリア移動度の温度依存性を示す。負電荷の移動度はいずれの物質のコレステリック相においても、温度上昇にともない、単調増加しており、負電荷の輸送が系の粘性に支配されたイオン伝導であると考えられる。それに対して、正電荷の温度依存性は多様であった。アルキル基が短く、コレステリック相から直接結晶相に転移する化合物8においては、前節で述べたように、正キャリアの移動度はコレステリック相において温度上昇に伴い飽和したが、コレステリック相の低温側にスメクティックC相を示す化合

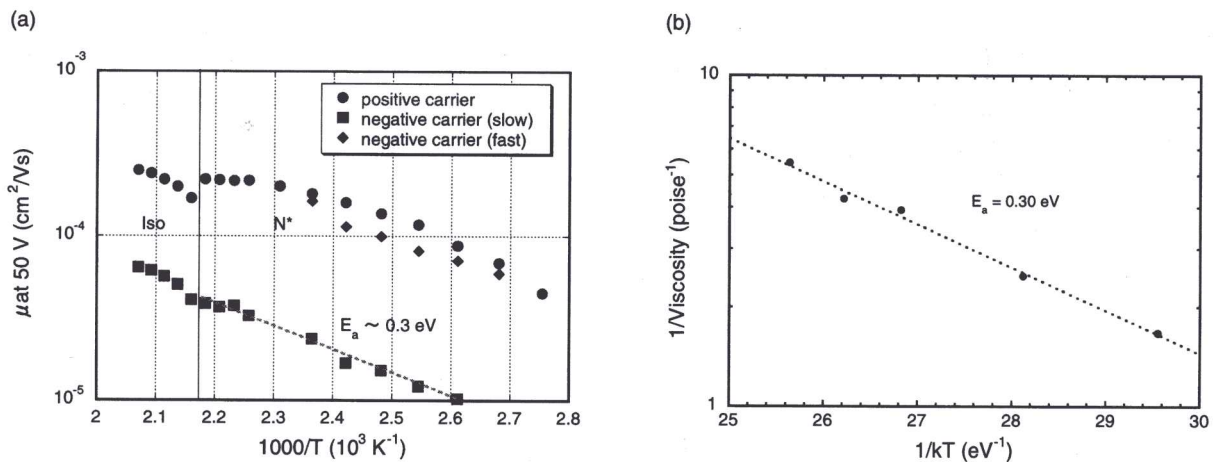


図3 (a)化合物8のコレステリック相でのキャリア移動度の温度依存性 (b)化合物8の粘性の逆数の温度依存性

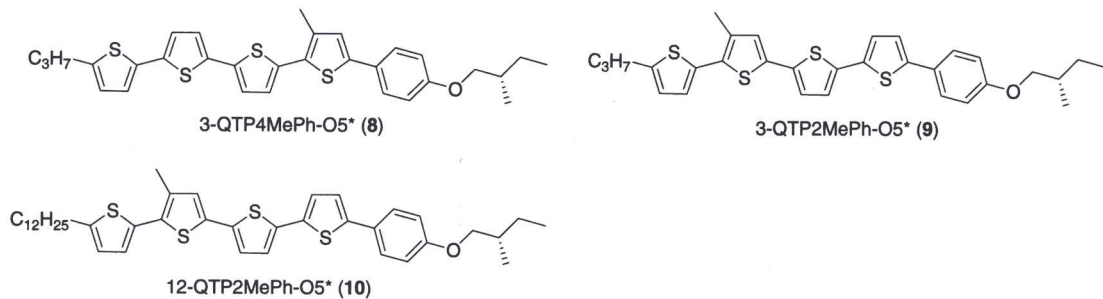


図4 phenylquaterthiophene 誘導体の分子構造

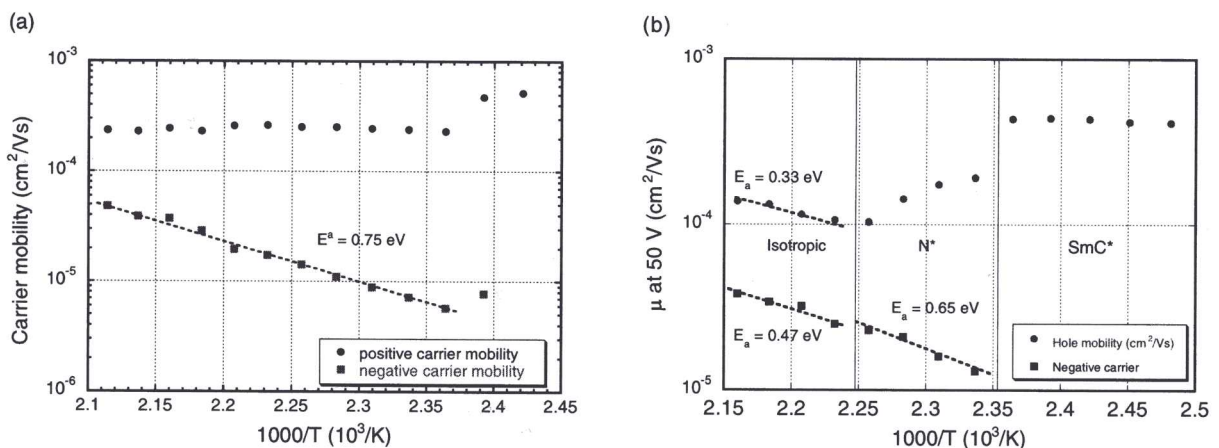


図5 キャリア移動度の温度依存性 (a)化合物9 (b)化合物10

物9においては正電荷の移動度はコレステリック相においては温度にほとんど依存しなかった。長鎖のアルキル基を持つ化合物10においては、正キャリアの移動度はコレステリック相において負の依存性を示した。

これまでスメクティック相での電荷輸送がいくつかのグループによって検討されてきたが、電子性のキャリアの移動度は室温以上では液晶化合物の構造によらず、温度に依存しない^{3, 14, 15)}。コレステリック相においては、それとは異なり、電子性のキャリアの移動度の温度依存性がアルキル基の長さや側方置換基の位置によって大きく変化しており、同じ電子伝導であっても、電荷輸送のマイクロなプロセスはかなり異なっていることが示唆される。

図6に化合物8と10のX線回折パターンを示す。これらの化合物はコレステリック相においては、 $2\theta = 20^\circ$ 付近に液体的な短距離秩序に基づくハローが観測されるが、低角度側の回折が化合物によって大きく異なっている。コレステリック相から直接結晶相に転移する化合物8においては、コレステリック相の全温度領域において、明確な回折ピークは見られない。それに対して、コレステリック相よりも低温側でスメクティック相を示す化合

物9, 10においては、高温側では明確な回折ピークが現れないものの、温度が下がるに従い、サイボタクティックピークが出現した。これはコレステリック相においてスメクティック的なマイクロ構造が形成されることを示すもので、スメクティック相への相転移の前駆現象と解釈できる。

電子性キャリアのホッピング伝導においては、一般に温度が下がると移動度も下がるが、化合物9, 10においては温度が下がることにより高秩序のスメクティック的なマイクロ構造が形成されるため、移動度の低下が補償されるものと考えられる。

5. ガラス性コレステリック相を示すオリゴチオフェンの合成と円偏光発光¹⁹⁾

実用的には室温付近でコレステリック相を保持でき、可視域に選択反射バンドを示す材料が必要である。そこで、図7に示すように、phenylquaterthiophene 誘導体をベースに、大きな螺旋誘起力を示すbinaphthyl部位をキラル部位として導入した二量体型液晶化合物15($R = C_3H_7$, $n = 1$), 16($R = C_3H_7$, $n = 3$)を合成した。

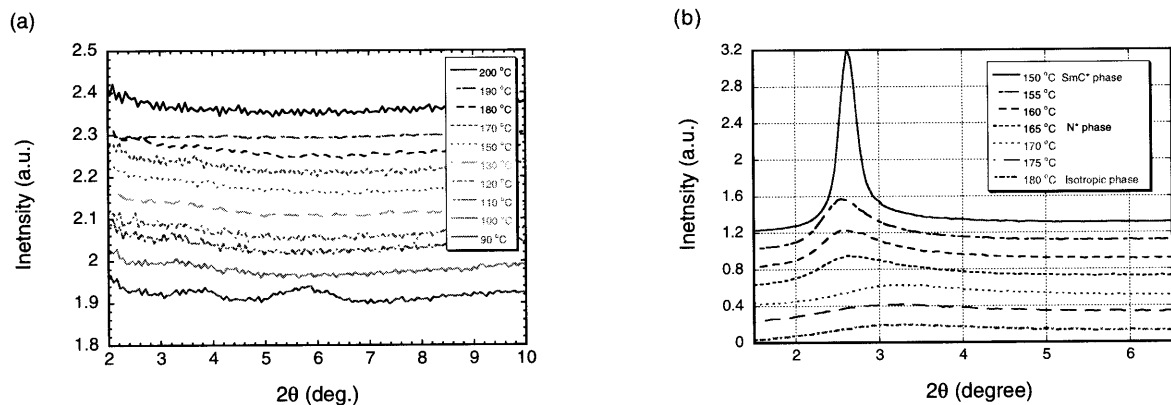


図6 低角度側のX線回折パターン (a)化合物8 (b)化合物10

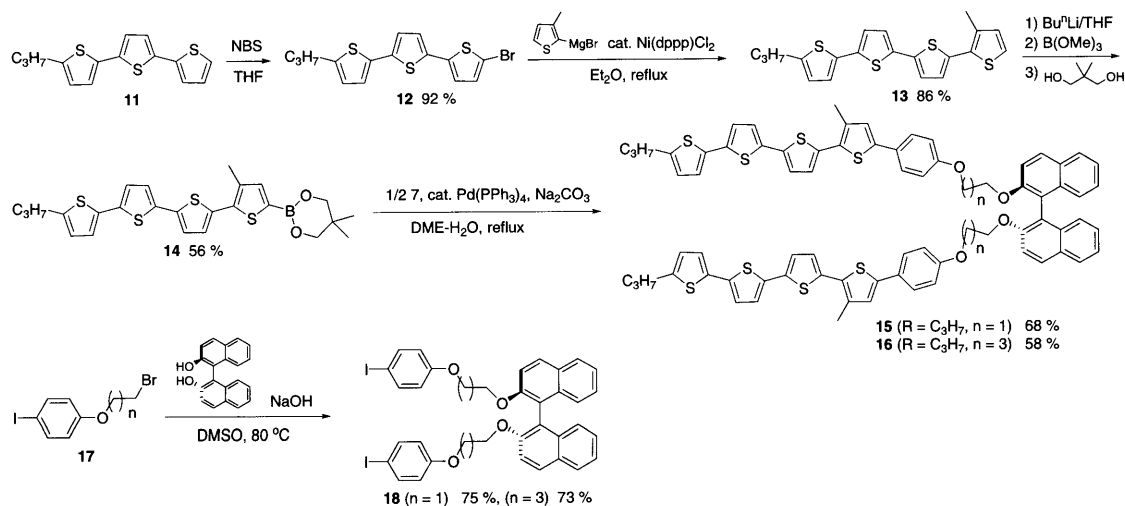


図7 キラル二量体型 quaterthiophene の合成

図8に示すDSCの結果から、二量体型化合物15, 16は明確なガラス転移を示し、室温以下に冷却しても結晶化は見られず、ガラス状態を示した。軸不斉を持つピナフチル部位が結晶化を阻害しているものと考えられる。また、これらの物質は偏光顕微鏡観察において、コレステリック相特有のGranján組織を示し、室温付近でガラス性コレステリック相を示す。

二量体型化合物15, 16はコレステリック相において可視域に選択反射を示した(図9(a))。特に、化合物16と単量体液晶8の混合物の選択反射バンドは温度や混合比を変えることにより、近赤外域から近紫外域まで変調可能であった。反射バンドの幅は化合物16と8の大きな屈折率異方性を反映して、100nmを超えていた。

蛍光スペクトルと選択反射バンドが重なる領域で円偏光蛍光が観測され、円偏光パラメータは最大で1.3に達した(図9(b))。この結果は、本材料が円偏光発光可能な電界発光素子へ応用できることを示している。また、蛍光スペクトルのピークが反射バンド端に重なる場合には、蛍光スペクトルの変形が見られる。

化合物16と8の1:1混合物を二枚のITO電極から

なるセルに注入し、Nd:YAG laserの第3高調波($\lambda=355\text{nm}$, pulse width=1ns)を光源とする通常のTOF法により過渡光電流を測定し、電荷輸送特性を評価した。

図10に示すように、正電荷に対して非分散型の過渡光電流が観測された。室温において正電荷の移動度は $2 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{Vs}$ であり、電界、および、温度に対して顕著な依存性を示した。電荷輸送特性は通常の有機アモルファス半導体に類似しており、コレステリック相において、エネルギー的、構造的なディスオーダーが存在していることを示唆している。

6. まとめと今後の課題

π 電子共役系を拡張することによりコレステリック相においても電子伝導を実現できることが明らかとなった。スタティックなスメクティック相とは異なり、コレステリック相においては電荷輸送過程はコレステリック相のマイクロ構造の影響を強く受けた。キラル部位としてピナフチル部位を導入した二量体型液晶は室温でガラス性コレステリック相を示し、室温で可視域に選択反射バンドをもつ薄膜を作製できた。しかし、キャリア移動度は室

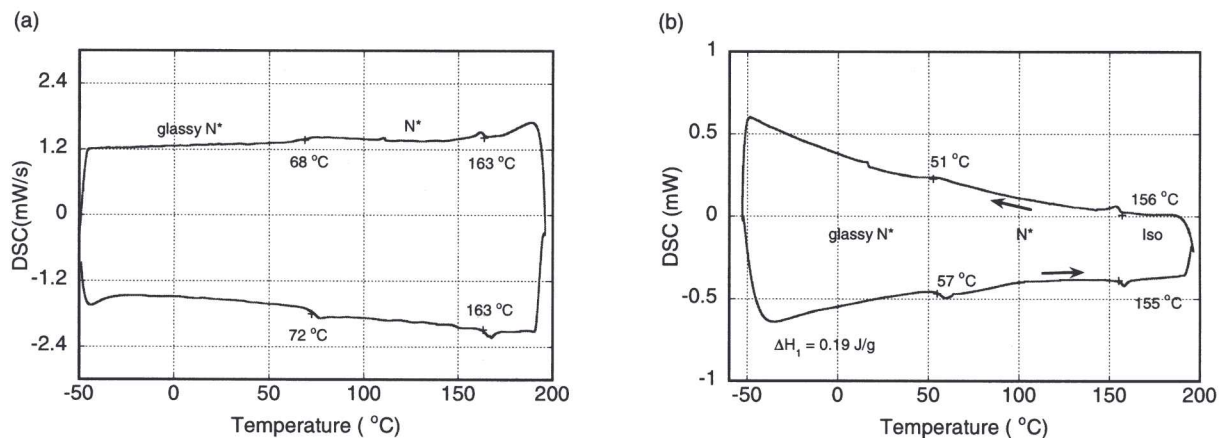


図8 (a)化合物15および、(b)化合物16のDSCプロファイル

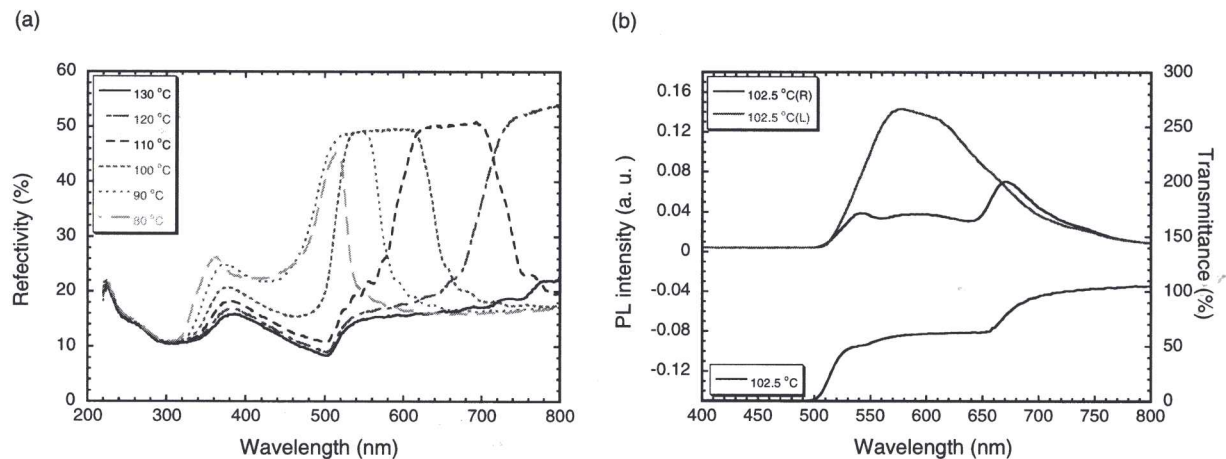


図9 化合物16と8の1:1混合物の(a)反射スペクトル (b)102.5°Cでの円偏光蛍光スペクトル、および、透過スペクトル

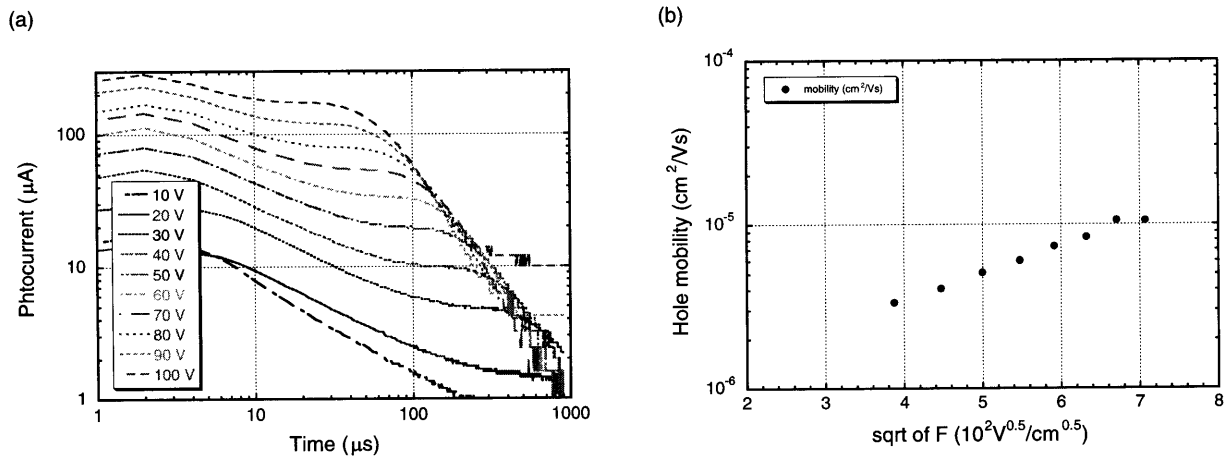


図 10 (a)30°Cでのホールの過渡光電流。試料厚さは2 μ m, 励起光はNd:YAGレーザーの第三高調波。(b)30°Cでのホールの移動度の電界強度依存性

温で $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と低く、電荷輸送機構は通常の有機アモルファス半導体と同様であると考えられる。電界発光素子、さらにはレーザーのような発光素子への応用を実現するには、更なる電子物性の向上が必要である。

7. 謝 辞

本研究の一部は文部科学省科学研究費基盤研究C (No. 19550183) の支援を受けて行われました。また、X線回折の測定に関して、産業技術総合研究所ナノアーキテクニクス研究センター南川博之博士にお世話になりました。

参考文献

- M. O' Neill and S. M. Kelly, *Adv. Mater.*, 15, 1135 (2003).
- Y. Shimizu, K. Oikawa, K. Nakayama, and D. Guillon, *J. Mater. Chem.*, 17, 4223 (2007).
- D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Häusling, K. Siemensmeyer, K. Etzbach, H. Ringsdorf, and D. Haarer, *Nature*, 371, 141 (1994).
- M. Funahashi, F. Zhang, and N. Tamaoki, *Adv. Mater.*, 19, 353 (2007).
- S. Murakami, H. Naito, M. Okuda, and A. Sugimura, *J. Appl. Phys.*, 78, 4533 (1995).
- K. Yoshino, N. Tanaka, and Y. Inuishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 15, 735 (1976).
- Y. Shimizu, K. Shigeta, and S. Kusabayashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 140, 105 (1986).
- V. A. Mallia and N. Tamaoki, *Chem. Soc. Rev.*, 33, 76 (2004).
- K. L. Woon, M. O' Neill, G. J. Richards, M. P. Aldred, S. M. Kelly, and A. M. Fox, *Adv. Mater.*, 15, 1555 (2003).
- S. Furumi, S. Yokoyama, A. Otomo, and S. Mashiko, *Appl. Phys. Lett.*, 84, 2491 (2004).
- F. Araoka, K. Shin, Y. Takanishi, K. Ishikawa, and H. Takezoe, Z. Zhu, T. M. Swager, *J. Appl. Phys.*, 94, 279 (2003).
- M. Ozaki, M. Kasano, D. Ganzke, W. Haase, and K. Yoshino, *Adv. Mater.*, 14, 306 (2002).
- D. Adam, F. Closs, T. Frey, D. Funhoff, D. Haarer, H. Ringsdorf, P. Schuhmacher, and K. Siemensmeyer, *Phys. Rev. Lett.*, 70, 457 (1993).
- M. Funahashi and J. Hanna, *Appl. Phys. Lett.*, 71, 602 (1997).
- M. Funahashi and J. Hanna, *Appl. Phys. Lett.* 76, 2574 (2000).
- M. Funahashi and J. Hanna, *Adv. Mater.*, 17, 594 (2005).
- M. Funahashi and N. Tamaoki, *ChemPhysChem*, 7, 1193 (2006).
- M. Funahashi and N. Tamaoki, *Chem. Mater.*, 19, 608 (2007).
- M. Funahashi and N. Tamaoki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 475, 123 (2007).

舟橋 正浩 FUNAHASHI, Masahiro
 東京大学 大学院工学系研究科 化学生命工学専攻
 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

玉置 信之 TAMAOKI, Nobuyuki
 北海道大学 電子科学研究所 スマート分子研究分野
 〒001-0020 北海道札幌市北区北 20 条西 10 丁目