

令和 2 年 7 月 14 日現在

機関番号：32410

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K05897

研究課題名(和文) 光で動く有機半導体液晶とデバイス応用

研究課題名(英文) Development of photo functional organic semiconductor system and their application to organic devices

研究代表者

木下 基 (Kinoshita, Motoi)

埼玉工業大学・工学部・准教授

研究者番号：40361761

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：光で動く有機半導体液晶とデバイスへの応用を目的として、多くの有機化合物を含む液晶系の光応答性を検討したところ、いくつかのオリゴチオフェン誘導体、クマリン誘導体、ペリレン誘導体、ジケトピロロピロール誘導体およびニッケル錯体が非線形光学効果を発現することがわかり、防眩ミラー、スマートウィンドウ、セキュリティなどのデバイスへ期待できることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

色素を含む液晶の光配向変化挙動は、液晶ディスプレイや液晶材料の配向手法として注目され、フォトクロミック色素を中心に検討が行われてきた。本研究では、従来の色素から有機半導体へ展開して検討を行った。従来報告されている色素に加えて、いくつかの有機半導体が光で動いて液晶を配向変化できることを見出した。これは異性化しない色素を用いて光配向できる材料を発見したという点で学術的に意義深い成果である。また、分子配向が鍵を握る有機デバイスの高機能化高性能化へ繋がる要素技術となることが期待できることは社会的意義があると示唆される。

研究成果の概要(英文)：In this study, we investigated the photo response behavior of the organic semiconductor liquid-crystalline (LC) system, and their possibility for organic devices.

Photoresponse behavior of organic semiconductor LC systems have been evaluated by nonlinear optical property of self-phase modulation effect. Some of organic semiconductors, oligothiophene, coumarin, perylene, diketopyrrolopyrrole, nickel complex derivatives showed nonlinear optical behavior. Thus, we may suggest a possibility for new photofunctional device such as optical limiters, smart windows and security system, with this system.

研究分野：有機・ハイブリッド材料

キーワード：色素 光 液晶

### 1. 研究開始当初の背景

持続的発展を続ける低環境負荷型の社会貢献のためには、ソフトな有機分子を基盤とする有機フォト・エレクトロニクスデバイスの早熟が鍵である。特に、有機デバイスの中で、有機半導体を用いる EL 素子、光電変換素子および FET 素子などのエレクトロニクスデバイス開発において、高い電荷移動度を持つ材料を開発することは、素子の動作特性向上だけでなく、素子の厚膜化に寄与できるので、デバイス作製プロセスの信頼性向上の観点から実用化において重要な課題となっている。

従来から、有機分子の電荷移動度の向上は、電荷の出し入れ(酸化 or 還元)が安定にできる電子豊富な 共役系分子を用いて、電荷の受け渡しがし易く(高電荷移動度)なるように、分子を密接に並べる手法がとられている。分子を密接に並べる手法としては、蒸着法や溶液からのキャスト法および融液からの結晶成長法などがある。また、これらの操作に加え、一様な熱アニリングを行って分子相関を高めることが頻繁に行われている。これらの手法は、分子骨格から結晶構造が推定できないのと同様に、必ずしもデバイスに適した分子配列をもつ集合体が得られるかどうかはわからない。最近、計算機の処理能力が向上して、個人の PC でも孤立系の分子構造計算が容易になったことから、適切な電子物性をもつ 共役系分子を創製し易い環境にある。しかしながら、分子集合体である固体の分子配列は熱力学的に安定な配向をとるため、固体物性は一義的に定まらず、計算化学的なアプローチでは、多大な労力と時間を要する。このため、分子設計を固体物性に上手く反映させるための分子配向手法の確立は急務である。

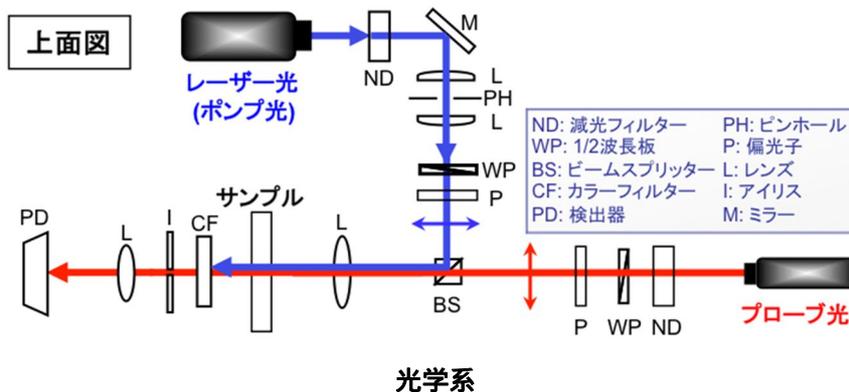
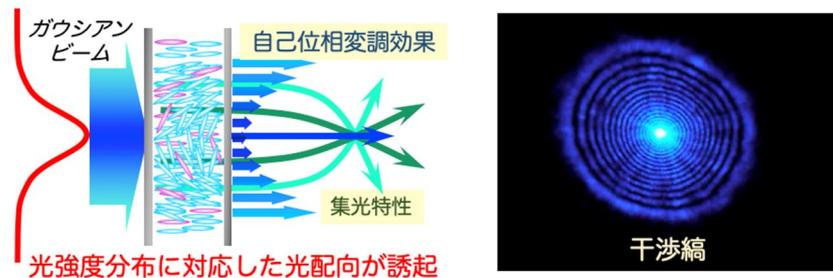
### 2. 研究の目的

分子集合体の分子配向を制御できる簡便な手法を提供することができれば、各々のデバイスに適した分子集合体を容易に調製可能であるだけでなく、固体物性と分子構造との相関を系統的かつ圧倒的に探索し易くなるとともに、これまでに埋もれた優れた材料の多くの分子骨格を見直す契機になると考え、本研究では、一旦、集合体を形成した後にでも、系の分子配向を制御できる『光』を用いた簡便な手法を開発し、有機半導体の高性能・高効率化に資することを目指した。

### 3. 研究の方法

効率よく光配向性の有機半導体を探索するために、分子の僅かな動きを増幅させて、屈折率変調により光応答性を確認できる非線形光学効果を利用する方法を用いた。下図に示す様な光学系を用いて、各種有機半導体を液晶セルに挿入したサンプルにレーザー光およびプローブ光を同軸で入射して、自己位相変調効果に基づく干渉縞形成挙動を観測することで、有機半導体の光配向挙動を評価した。

自己位相変調効果に基づく干渉縞形成挙動の観測



#### 4. 研究成果

有機半導体化合物を含む液晶系の光応答性を検討したところ、いくつかのオリゴチオフェン誘導体、クマリン誘導体、ペリレン誘導体、ジケトピロロピロール誘導体およびニッケル錯体が非線形光学効果に基づく自己回折像を形成することがわかり、照射により有機半導体が動いて、液晶系全体が配向することが明らかとなった。各検討事項の詳細は下記の通りである。

- (1) 波長の感度拡大の観点から長波長に吸収帯を有する Benzopyrano-pyrido-benzimidazole 誘導体を用いた液晶の光応答挙動について検討を行ったところ、赤色蛍光色素 Solvent Red 197 および S2112 が光配向性を示すことを見出した。色素濃度が 0.1 mol% 含む系について比較したところ、最大干渉縞数が S2112 を含む系においては 11、Solvent Red 197 を含む系においては 8 と、S2112 が Solvent Red 197 よりも液晶を大きく光配向変化を誘起できることが明確になった。
- (2) ペリレン誘導体 N,N'-dipentyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide (DnBPI) は液晶との相溶性が低く析出したが、N,N'-bis(2,5-di-tert-butylphenyl)-3,4,9,10-perylenedicarboximide (DtBPhPI) は、液晶との相溶性が高く液晶中に分散できた。DtBPhPI を含む液晶の光応答性を検討したところ、自己位相変調による干渉縞の形成が見られることから、光によって液晶の配向変化を誘起可能なことが明らかとなった。
- (3) 有機太陽電池用に用いられているオリゴチオフェン誘導体 2,5-di-(2-ethylhexyl)-3,6-bis-(5'-n-hexyl-[2,2',5',2'']-terthiophen-5-yl)pyrrolo-[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (SMDPPEH) が液晶中において容易に光配向することがわかった。また、SMDPPEH の色素濃度と入射角度依存性などを検討したところ入射角度が 20° から 30° のとき、いずれの濃度においても配向変化が大きく誘起できることが明確になった。
- (4) 液晶と相溶性の高い Ni ジチオレン錯体を用いると、近赤外光で液晶の配向変化を容易に誘起できることが明らかになった。色素濃度を低下させるとほぼ無色のサンプルも調製でき、さらに、色のないサンプルでも液晶の配向変化を誘起できることを示した。
- (5) これまでは 5CB や E7、7CB などのネマチック相における有機半導体の光応答挙動について検討してきたが、60CB/80CB 混合液晶で出現するスメクチック相やリエントラントネマチック相における光応答挙動を試してみたところ、配向変化にかかる閾値強度は高くなるが、光応答挙動の高速化が可能であることがわかり、ネマチック相を用いる通常のデバイスよりも速いスイッチング素子として期待できることがわかった。
- (6) また、(5) の検討中に、60CB/80CB 混合液晶をシランカップリング処理基板とオゾン洗浄した基板で挟みこむだけで、室温のリエントラントネマチック相では透過し、暑くなるとスメクチック A 相で不透過状態となる感温型の調光素子として機能することを見出した。本研究成果は特許出願(特願 2017-037502)にも至り、また、第 27 回ポリマー材料フォーラムにて高分子学会広報委員会パブリシティ賞受賞、2019 年第 1 回物質デバイス共同研究賞(2019)を受賞、メディアにおいては日刊工業新聞 (2018, 11/20, 25 面)、日経産業新聞 (2018, 11/27, 6 面) 読売新聞鹿児島全域版(2019, 11/30, 27 面)および TBS「未来の起源」(2019, 3/11)にてその研究内容が紹介されている。さらに、本研究成果を基にして、有機半導体色素と組み合わせることによって、新しい環境応答型スマートウィンドウの開発にも繋がった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 T. Yamamoto, J. Noguchi, M. Kinoshita, Y. Takenaka, H. Kihara	4. 巻 662
2. 論文標題 Near-Infrared-Light-Responsive Liquid-Crystalline Composite Gels with Photo-Healing Ability	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Mol. Cryst. Liq. Cryst.	6. 最初と最後の頁 38-45
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 M. Kinoshita, M. Furukawa, S. Oka, Y. Aoki, A. Shishido	4. 巻 29
2. 論文標題 Photoreponsive Behavior of Orange and Red-Fluorescent Dyes in Nematic Liquid Crystals	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 J. Photopolym. Sci. Technol.	6. 最初と最後の頁 293-294
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2494/photopolymer.29.293	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 J. Wang, Y. Aihara, M. Kinoshita, J. Mamiya, A. Priimagi, A. Shishido,	4. 巻 21
2. 論文標題 Orientational Optical Nonlinearities in Polymer-stabilized Dye-doped Liquid Crystals	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 EKISHO	6. 最初と最後の頁 57-67
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 木下基	4. 巻 23
2. 論文標題 光配向性を示す蛍光色素ドーブ液晶	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 液晶	6. 最初と最後の頁 146-151
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計37件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Motoi Kinoshita
2. 発表標題 Light-Controlling Materials with Photo-/Thermo-Sensitive Liquid Crystals
3. 学会等名 Asia Pacific Society for Materials Research 2019 Annual Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 木下基
2. 発表標題 熱や光に応答する柔らかい調光材料
3. 学会等名 第17回埼玉工業大学若手フォーラム (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 木下基, 古川元行, 関口雄大, 五月女彰太, 水沼亮桐, 関根一博
2. 発表標題 ニッケルジチオレン錯体を用いた液晶調光材料
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 木下基
2. 発表標題 光・熱応答型液晶調光材料
3. 学会等名 高分子同友会10月度勉強会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 水沼亮桐, 山本悟, 渡辺智紀, 大野秀和, 杉山茉奈, 細沼大樹, 木下基,
2. 発表標題 感温型液晶調光素子に及ぼす基板の効果
3. 学会等名 日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 木下基, 古川元行, 関口雄大, 杉山茉奈, 渡邊智紀, 木下基
2. 発表標題 柔らかい液晶調光材料の開発
3. 学会等名 日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小泉洸貴, 宮下将大, 水沼亮桐, 木下基
2. 発表標題 感温型低分子液晶調光素子の散乱時における透過光挙動
3. 学会等名 第31回埼玉地区懇話会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮下将大, 五月女彰太, 小泉洸貴, 木下基
2. 発表標題 Bis(4-dimethylamino-dithiobenzil)nickel(II)錯体を含む液晶の光配向挙動に及ぼす温度効果
3. 学会等名 第31回埼玉地区懇話会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 木下基, 持田哲郎, 横倉悠人, 摂津魁, 唯岡俊希, 佐藤悠貴
2. 発表標題 共役系色素ドープ液晶を用いる光配向材料
3. 学会等名 第35回国際フォトポリマーコンファレンス(国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Motoi Kinoshita, Motoyuki Furukawa
2. 発表標題 hotoresponse Behavior of Liquid Crystals with Ni dithiolene Complexs
3. 学会等名 27th International Liquid Crystal Conference (ILCC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 木下基, 大野秀和, 杉山茉奈, 関口雄大, 細沼大樹
2. 発表標題 液晶調光材料の熱および光応答挙動
3. 学会等名 2018年度色材研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤悠貴, 北沢朋也, 古川元行, 小野峻弥, 木下基
2. 発表標題 赤色蛍光色素を用いた液晶の光応答挙動
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大野秀和, 河辺友貴, 木下基
2. 発表標題 リエントラント液晶を用いる感温型調光材料のキラル剤効果
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤悠貴, 北沢朋也, 古川元行, 小野峻弥, 木下基
2. 発表標題 色素含有液晶の波長選択的光応答挙動
3. 学会等名 第8回CSJ化学フェスタ2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大野秀和, 山本悟, 杉山茉奈, 細沼大樹, 河辺友貴, 木下基
2. 発表標題 熱応答型リエントラント液晶調光材料の開発
3. 学会等名 第8回CSJ化学フェスタ2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 木下基, 山本悟, 大野秀和, 杉山茉奈, 河辺友貴, 細沼大樹
2. 発表標題 リエントラント液晶を用いた感温型調光素子の開発
3. 学会等名 第27回ポリマー材料フォーラム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 関根一博, 佐藤悠貴, 岡野夏希, 古川元行, 木下基
2. 発表標題 フレキシブル透明液晶セルにおける液晶の光応答挙動
3. 学会等名 日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 水沼亮桐, 大野秀和, 山本悟, 渡辺智紀, 河辺友貴, 木下基
2. 発表標題 キラル剤含有リエントラント液晶の感温型調光挙動
3. 学会等名 日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 五月女彰太, 村上将大, 佐藤悠貴, 北沢朋也, 古川元行, 木下基
2. 発表標題 赤色蛍光色素を含む液晶の非線形光学的応答挙動
3. 学会等名 日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 水沼亮桐, 大野秀和, 河辺友貴, 木下基
2. 発表標題 感温型リエントラント液晶調光素子に及ぼすキラル剤濃度の効果
3. 学会等名 高分子学会関東支部 第30回埼玉地区懇話会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 五月女彰太, 小野峻弥, 古川元行, 木下基
2. 発表標題 液晶中におけるジケトピロロピロール骨格含有オリゴチオフエン誘導体の光配向挙動
3. 学会等名 高分子学会関東支部 第30回埼玉地区懇話会,
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 木下基, 小野峻弥, 古川元行, 佐藤悠貴
2. 発表標題 ジケトピロロピロール骨格含有オリゴチオフエンの液晶中における光配向挙動
3. 学会等名 第66回応用物理学会春期学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 木下基, 古川元行
2. 発表標題 ニッケル錯体を用いた液晶の光応答挙動
3. 学会等名 第34回国際フォトポリマーコンファレンス(国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 関口雄大, 木下基
2. 発表標題 リエントラント液晶を用いた光機能材料の開発
3. 学会等名 埼玉工業大学第15回若手フォーラム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 古川元行, 木下基
2. 発表標題 近赤外吸収色素を含む液晶の光応答挙動
3. 学会等名 埼玉工業大学第15回若手フォーラム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 木下基, 関口雄大, 細沼大樹, 杉山茉奈
2. 発表標題 アルコキシシアのピフェニル液晶を用いた調光材料
3. 学会等名 第66回高分子討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 古川元行, 木下基
2. 発表標題 ニッケル錯体ドーブ液晶の光配向挙動
3. 学会等名 日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小野峻弥, 古川元行, 木下基
2. 発表標題 液晶中におけるジケトピロロピロールを含むオリゴチオフェン誘導体の光応答挙動
3. 学会等名 日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 杉山茉奈, 細沼大樹, 関口雄大, 木下基,
2. 発表標題 低分子液晶を用いた熱応答型調光素子の開発
3. 学会等名 日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 柴田康瑛, 岡紗季, 古川元行, 木下基
2. 発表標題 液晶中におけるBenzopyrano-pyrido-benzimidazole誘導体の光配向挙動
3. 学会等名 高分子学会関東支部 第29回埼玉地区懇話会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤悠貴, 岡野夏希, 古川元行, 木下基
2. 発表標題 シリコン基板を用いた柔らかい光応答性デバイスの開発
3. 学会等名 高分子学会関東支部 第29回埼玉地区懇話会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 細沼大樹, 杉山茉奈, 関口雄大, 木下基
2. 発表標題 リエントラント液晶を用いた熱応答型調光素子の開発
3. 学会等名 高分子学会関東支部 第29回埼玉地区懇話会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 木下基, 杉山茉奈, 細沼大樹, 関口雄大, 河辺友貴
2. 発表標題 アルコキシシアノピフェニル混合液晶の熱/光応答挙動
3. 学会等名 第65回応用物理学会春期学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 木下基, 古川元行
2. 発表標題 ニッケル錯体を含む液晶の光応答挙動
3. 学会等名 2016年色材研究発表会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 入江愛里紗, 古川元行, 木下基
2. 発表標題 Dimesitylboryl-diphenylamine 誘導体含有液晶の光応答性
3. 学会等名 日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 木下基, 古川元行, 杉山茉奈
2. 発表標題 ニッケル錯体を用いた液晶の近赤外光誘起配向変化
3. 学会等名 第64回応用物理学会春期学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 杉山茉奈, 細沼大樹, 関口雄大, 木下基
2. 発表標題 シアノアルコキシピフェニル液晶を用いる熱応答型調光材料の開発
3. 学会等名 第64回応用物理学会春期学術講演会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 リエントラント相を呈する液晶組成物を用いた調光素子	発明者 木下基, 延藤浩一	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2017-037502	出願年 2017年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

<p>受賞： 高分子学会広報委員会パブリシティ賞「リエントラント液晶を用いた感温型調光素子の開発」 2019年度第1回物質・デバイス共同研究賞「柔らかい調光材料の開発」</p> <p>新聞報道： 日刊工業新聞掲載「温度上昇で白濁遮光するシート」(2018/11/20, 25面) 日経産業新聞掲載「暑さで遮光する材料」(2018/11/27, 6面) TBS「未来の起源」(放映日：2019年3月10日) 読売新聞 鹿児島全域版 掲載「温度が上昇すると光を遮る調光素子を開発」(2019年11月30日, 27面)</p>
--

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----