

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2008

課題番号：19022039

研究課題名（和文）メソフェーズ系電子材料における分子の動的階層秩序制御と電荷輸送機能に関する研究

研究課題名（英文）Dynamic Control of molecular orders and charge transport in mesophase electronic materials

研究代表者 清水 洋 (SHIMIZU YO)

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノテクノロジー研究部門・ナノ機能合成グループ  
研究グループ長

研究者番号：40357223

研究成果の概要：

$\pi$ 電子共役系を分子中心に有するディスコチック液晶は高速の電荷移動度を示しうる液晶性半導体として近年の有機エレクトロニクス研究の一つの興味深いカテゴリーとして活発に研究されている。このディスコチック液晶性半導体について、電荷移動の高速化に向けた新たな取り組みとして分子間相互作用によるカラム構造の動的制御に関する研究を行なった。周辺長鎖にペルフルオロアルキル鎖を導入したディスコチック液晶やn型半導体として期待されるトリシクロキナゾリン液晶のカラムナール相について電荷移動度を明らかにし、動的状態変化が与える電荷移動度への影響を考察した。中でも後者ではn型ディスコチック液晶系有機半導体では最速の $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ オーダーの電子移動度を示し、かつ同程度のホール移動度を持つ両極性半導体であることを見いだした。更に、前者の系における特徴的な自発的分子配向性について表面エネルギーの観点からその機構を解明した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
19年度	1,400,000	0	1,400,000
20年度	1,400,000	0	1,400,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,800,000	0	2,800,000

研究分野：

科研費の分科・細目：

キーワード：自己組織化、超分子化学、半導体物性、ナノ材料、太陽電池

## 1. 研究開始当初の背景

有機半導体の研究では有機溶媒への可溶性や溶液塗布による成膜性などに優れた液晶半導体の研究が注目を集めつつある。本研究では、液晶性半導体の電荷移動度向上と基板を選ばない自発的配向能を高いレベルで達成するため分子間相互作用のデザインによる動的階層構造構築の研究を行う。

## 2. 研究の目的

ナノ空間における動的階層構造の制御によりその分子集合体に固有の分子の運動性とマクロな物性との相関に関する新たな知見を提供することを目的とし、動的秩序系の静的描像に留まらず動的描像への研究展開を推進させることを目標とする。

## 3. 研究の方法

ペルフルオロアルキル長鎖を結合させたフタロシアニン金属錯体、同じヒドロキソフタ

ロシアニケイ素錯体及びトリフェニレン誘導体を合成し、主として偏光顕微鏡による液晶光学組織の観察、示差走査熱量計 (DSC)、X 線回折法等により液晶性を解明する。相当する既知の炭化水素アルキル誘導体と液晶性の比較検討を行うほか、各種基板上での自発的配向特性、電荷移動度の測定を行う。前者では偏光顕微鏡及び接触角測定等により配向液晶膜を定量評価、また後者では偏光顕微鏡対応飛行時間計測 (Time-Of-Flight) 装置により配向ドメインを選択し電荷移動度計測を行う。

#### 4. 研究成果

周辺長鎖にペルフルオロアルキル鎖を導入したディスクチック液晶では疎フッ素・親フッ素効果によるナノ相分離構造の形成によるカラムナー液晶相の安定化を見いだした。一方、n 型半導体として期待されるトリシクロキナゾリン液晶のカラムナー相の電荷移動度が n 型ディスクチック液晶系有機半導体では最速の  $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  オーダーであり、同程度のホール移動度を持つ両極性半導体であることを見いだした。更に、前者の系のカラムナー相における特徴的な自発的ホメオトロピック配向性について表面エネルギーの観点からその機構を解明した。特に、カラム構造側面の表面エネルギーの計測は世界で初めてのもの。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

① Yo Shimizu, Yasuo Miyake, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki, Jean-Moïse Suisse and Laurent Douce, “Fast carrier mobility in smectic A phase of a liquid crystalline compound containing an imidazolium salt”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 印刷中。査読有り

② Yasuo MIYAKE, Akihiko FUJII, Masanori OZAKI and Yo SHIMIZU, “Charged carrier mobility study in Colh mesophase of perfluoroalkylated triphenylene derivatives”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 印刷中。査読有り

③ Yo Shimizu, Hirosato Monobe, Benoît Heinrich, Daniel Guillon and Kazuma Oikawa and Ken-ichi Nakayama, “Mesophase Semiconductors : The ALingment Control and Self-Assembling Nature for Transistor Applications”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 印刷中。査読有り

④ Yasuo Miyake, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki and Yo Shimizu, “Carrier Mobility of a Columnar Mesophase Formed by a Perfluoroalkylated Triphenylene”, *Synth. Met.*, **159**, 875-9 (2009). 査読有り。

⑤ Yuki Hirai, Hirosato Monobe, Nobuhiro Mizoshita, Masaya Moriyama, Kenji Hanabusa,

Yo Shimizu and Takashi Kato, “Enhanced Hole Transporting Behavior of Discotic Liquid Crystalline Physical Gels”, *Adv. Funct. Mater.* **18**, 1668-75 (2008). 査読有り

⑥ Yo Shimizu, Kazuma Oikawa, Ken-ichi Nakayama and Daniel Guillon, “Mesophase Semiconductors and the Field Effect Transistors”, *J. Mater. Chem.*, **17**, 4223-9 (2007). 査読有り

⑦ Jean-Moïse Suisse, Laurent Douce, Stéphane Bellemin-Lapponnaz Aline Maisse- François, Richard Welter, Yasuo Miyake and Yo Shimizu, “Liquid crystal imidazolium salts: towards materials for catalysis and molecular electronics”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3899-905 (2007). 査読有り

⑧ Fabien Nekelson, Hirosato Monobe, Motoo Shiro and Yo Shimizu, “Liquid Crystalline and Charge Transport Properties of Double-Decker Cerium Phthalocyanine Complexes”, *J. Mater. Chem.*, **17**, 2607-15 (2007). 査読有り

⑨ 清水 洋、「メソフェーズ系半導体と有機トランジスタ」、応用物理、**77**、1438-1444 (2008). 解説、査読有り

[学会発表] (計 3 6 件)

① 清水 洋、物部浩達、「メソフェーズ系電子材料における分子の動的階層構造制御と電荷輸送機能」、文科省科研費特定領域研究「超階層制御」第 8 回公開シンポジウム、2009/01/21、東京、ポスター。

② Yasuo Miyake, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki and Yo Shimizu, “Carrier Mobility of a Columnar Mesophase Formed by Perfluoroalkylated Triphenylenes”, 18th Iketani Conference, 2008/10/21, 淡路島、ポスター。

③ Sukrit Tantrawong, Fabien Nekelson Hirosato Monobe and Yo Shimizu, “Mesomorphic phase transitions of perfluoro-alkylated octa-substituted phthalocyanine mesogens”, 18th Iketani Conference, 2008/10/21, 淡路島、ポスター。

④ Yo Shimizu, Hirosato Monobe and Laurent Douce, “Fast Carrier Mobility in Smectic A Phase of Liquid Crystalline Diphenyl Imidazolium Salts”, 3rd International Workshop on Super Hierarchical Structures, 2008/10/20, 淡路島, poster.

⑤ 三宅康雄、藤井彰彦、尾崎雅則、清水 洋、「フルオロアルキル置換トリフェニレン液晶性半導体におけるキャリア移動度の熱活性化挙動」、2008 日本液晶学会討論会、2008/09/18、京都、口頭。

⑥ 清水 洋、スイス ジャン・モイゼ、ドゥース ローラン、「イミダゾリウム塩を含む棒状液晶における電子的過程による電荷輸

送」、2008 日本液晶学会討論会、2008/09/17、京都、口頭。

⑦Yo Shimizu, Yasuo Miyake, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki, Jean-Moïse Suisse and Laurent Douce, “Fast carrier mobility in smectic A phase of a liquid crystalline compound containing an imidazolium salt”, 2008 Japan-Italy Workshop on Liquid Crystals, 2008/07/08, 奈良、ポスター。

⑧Yasuo MIYAKE, Akihiko FUJII, Masanori OZAKI and Yo SHIMIZU, “Charged carrier mobility study in Col<sub>h</sub> mesophase of perfluoroalkylated triphenylene derivatives”, 2008 Japan-Italy Workshop on Liquid Crystals, 2008/07/08, 奈良、ポスター。

⑨Yo Shimizu, Yasuo Miyake and Sandeep Kumar, “Carrier Mobilities of a *n*-Type Liquid Crystalline Semiconductor: Hexa-Substituted Tricycloquinazoline Mesogen”, 22<sup>nd</sup> International Liquid Crystal Conference, 2008/06/29, Jeju (Korea), poster

⑩Hirosato Monobe, Shuichi Okamoto Hiroyuki Enomoto and Yo Shimizu “Viscosity and Ionic Carrier Transport in Isotropic Liquid Phase of Discotic Liquid Crystalline Photoconductors”, 22<sup>nd</sup> International Liquid Crystal Conference, 2008/06/29, Jeju (Korea), poster.

⑪Yo Shimizu, Yasuo Miyake, Jean-Moïse Suisse and Laurent Douce, “Liquid Crystalline Semiconductors with Segregated Layered Structures Induced by Electrostatic Interaction”, 22<sup>nd</sup> International Liquid Crystal Conference, 2008/06/29, Jeju (Korea), poster.

⑫清水 洋、物部 浩達。「メソフェーズ系電子材料における分子の動的階層秩序制御と電荷輸送機能に関する研究」、文科省科研費特定領域研究「超階層制御」第7回公開シンポジウム、2008/06/20、米沢。ポスター

⑬Yo Shimizu, Yasuo Miyake, Jean-Moïse Suisse and Laurent Douce, “Drift Mobility of Charged Carriers in the Smectic A Liquid Crystal of 1,3-Bis-(4-decyloxyphenyl)-3H-midazol-1-ium trifluoromethanesulfonate”, European MRS Spring meeting, 2008/05/29 Strasbourg (France). Poster.

⑭Yo Shimizu, Benoît Heinrich, Daniel Guillon, Motoo Shiro, Kazuma Oikawa, Hirosato Monobe and Ken-ichi Nakayama, “Organic Semiconductors with Self-Assembling Nature Basis on the Application

of Liquid Crystals”, European MRS Spring meeting, 2008/05/28, Strasbourg (France).

**Invited.**

⑮徳岡和樹, 吉田浩之, Chee Heng Lee, 美浦裕介, 鈴木智史, 藤井彰彦, 尾崎雅則, 清水 洋、「溝構造内におけるディスコチック液晶の配向特性」、第55回応用物理学会関係連合講演会、2008/03/29、千葉、口頭。

⑯清水 洋、三宅康雄、Douce, Laurent、「イオン部位を含むスメクチック液晶における高速の電荷移動度」、第55回応用物理学会関係連合講演会、2008/03/29、千葉、口頭。

⑰清水 洋、三宅 康雄、タントラウオン スークリット、ネケルソン ファビアン、ドゥース ローラン、物部浩達、「メソフェーズ系電子材料における分子の動的階層秩序制御と電荷輸送機能に関する研究ディスコチック液晶半導体の自発的配向性制御と電荷移動パス構築」、文科省科研費特定領域研究「超階層制御」第6回公開シンポジウム、2008/01/29、京都、ポスター。

⑱清水 洋、「メソフェーズ系電子材料における分子の動的階層秩序制御と電荷輸送機能に関する研究ディスコチック液晶半導体の自発的配向性制御と電荷移動パス構築」、文科省科研費特定領域研究「超階層制御」第6回公開シンポジウム、2008/01/29、京都。依頼。

⑲Yo Shimizu, “An infrared technique for the molecular alignment control of mesophase semiconductors”, 2007 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, 2007/11/23, Geongju (Korea), Invited.

⑳清水 洋、三宅康雄、栗津邦男、「ポリヘキシルチオフェンの偏光赤外レーザ照射に伴う配向変化」、2007 光化学討論会、2007/09/26、松本、口頭。

㉑清水 洋、三宅康雄、物部浩達、谷垣宣考、「PTFE 摩擦転写膜上でのペルフルオロアルキル化トリフェニレン液晶の結晶相における配向挙動」、第56回高分子討論会、2007/09/23、名古屋、口頭。

㉒清水 洋、三宅康雄、「トリフェニレン誘導体におけるペルフルオロアルキル鎖によって誘起されたセグリゲートカラムナー相」、第56回高分子討論会、2007/09/22、名古屋、口頭。

㉓ネケルソン ファビアン、物部浩達、清水 洋、「8置換長鎖アルキルフタロシアニケイ素錯体2量体の液晶性と電荷移動特性」、第56回高分子討論会、2007/09/23、名古屋、口頭。

㉔清水 洋、三宅 康雄、「ペルフルオロアルキル化トリフェニレンの親フッ素/疎フッ素効果により安定化したカラムナー相の電荷

移動度特性」、2007 日本液晶学会討論会、2007/09/12、東京、口頭。

②⑤清水 洋、タントラウオン スークリット、ネケルソン ファビアン、三宅康雄、物部浩達、「8 置換長鎖フルオロアルキル化フタロシアニンの液晶性ーペルフルオロアルキル化の液晶性への効果ー」、2007 日本液晶学会討論会、2007/09/12、東京、口頭。

②⑥ネケルソン ファビアン、物部浩達、清水洋、「フタロシアニンケイ素錯体の液晶性 液晶性半導体のための分子ブロック」、2007 日本液晶学会討論会、2007/09/12、東京、口頭。

②⑦ Yo Shimizu, “Mesophase semiconductors and the field effect transistors”, SPIE, Optics & Photonics, 2007/08/27, San Diego (USA), Invited.

②⑧Yo Shimizu, Yasuo Miyake, Jean- Moise Suisse and Laurent Douce, “Drift Mobility of Charged Carriers in the Smectic A Liquid Crystal of 1,3-Bis-(4-decyloxyphenyle)-3H-imidazol-1-ium trifluoromethanesulfonate”, 2nd International Congress on Ionic Liquid, 2007/08/07, 横浜, poster.

②⑨Seishi Shibayama, Yoshihiro Setoguchi, Hirosato Monobe and Yo Shimizu, “Discotic Liquid Crystals with Hydrogen Bond Interaction : Mono-, Bi- and Tri-Functional Triphenylene Mesogens”, 12th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, 2007/07/24, 淡路島, poster.

③⑩ Fabien Nekelson, Sukrit Tantrawong, Hirosato Monobe and Yo Shimizu, “OCTA-SUBSTITUTED PHTHALO- CYANINE Si(IV) COMPLEXES AS A MOLECULAR BUILDING BLOCK FOR ORGANIC SEMICONDUCTORS”, 12th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, 2007/07/24, 淡路島, poster.

③⑪ Fabien Nekelson, Sukrit Tantrawong, Hirosato Monobe and Yo Shimizu, “OCTA-SUBSTITUTED PHTHALO- CYANINE MESOGENS AS A MOLECULAR BUILDING BLOCK FOR ORGANIC SEMICONDUCTORS”, 2nd Gunma International Symposium on Chemistry, 2007/07/21, 桐生, poster.

③⑫清水 洋、三宅 康雄、ネケルソン ファビアン、物部 浩達、「メソフェーズ系電子材料における分子の動的階層秩序制御と電荷輸送機能に関する研究」、文科省科研費特定領域研究「超階層制御」第5回公開シンポジウム、2007/07/06, 福岡、ポスタ。

③⑬ Seishi Shibayama, Hirosato Monobe, Yoshihiro Setoguchi and Yo Shimizu, “DISCOTIC LIQUID CRYSTALS WITH HYDROGEN BOND INTERACTION OF C<sub>3</sub> AND C<sub>1</sub> SYMMETRIES OF TRIPHENYL- ENE MESOGENS”, 2007 European Conference on Liquid Crystals, 2007/07/02, Lisbon (Portugal), poster.

③⑭Yasuo Miyake, Hirosato Monobe, Hiroyuki Enomoto and Yo Shimizu, “NANO- SEGREGATED COLUMNAR ORDER IN COLH MESOPHASE OF PERFLUORO- ALKYLATED TRIPHENYLENES: A CHARGED CARRIER MOBILITY STUDY”, 2007 European Conference on Liquid Crystals, 2007/07/02, Lisbon(Portugal), poster.

③⑮ Fabien Nekelson, Sukrit Tantrawong, Hirosato Monobe and Yo Shimizu, “Dimeric Octa-Substituted Phthalocyanine Si(IV) Complexes as a Molecular Building Block for Organic Semiconductors”, 12th International Symposium on Metallomeosogens, 2007/06/01, Cetraro (Italy), oral.

③⑯清水 洋、三宅康雄、物部浩達、谷垣宣孝、「摩擦転写法によりコートされたポリテトラフルオロエチレン薄膜上でのペルフルオロアルキル化トリフェニレン液晶の配向挙動」、第11回液晶化学研究会、2007/05/18, 別府、ポスタ。

〔図書〕(計1件)

① 清水 洋、「メソフェーズ系電子材料における分子の動的階層秩序制御と電荷輸送機能」、次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能、赤木和夫監修、CMC 出版、2009、pp291-297

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

なし

○取得状況(計 0 件)

なし

〔その他〕

2008 日本液晶学会論文賞受賞(論文番号⑥)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

清水 洋 (SHIMIZU YO)

(独) 産業技術総合研究所・ナノテクノロジー研究部門・ナノ機能合成グループ・研究グループ長

研究者番号: 40357223

(2) 研究分担者

物部浩達 (MONOBE HIROSATO)

(独) 産業技術総合研究所・ナノテクノロジー研究部門・ナノ機能合成グループ・主任研究員

研究者番号: 10344178

(3) 連携研究者

なし