

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20550182

研究課題名(和文) デンドリマー骨格を用いた新しい液晶性有機半導体の開発

研究課題名(英文) Development of novel liquid crystalline organic semiconductor using dendrimer

研究代表者

米竹 孝一郎 (YONETAKE KOICHIRO)

山形大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：30143085

研究成果の概要(和文): キャリア移動度の高いフェニルナフタレン基をデンドリマー末端に付加し, その分子構造が液晶性とキャリア輸送性に及ぼす効果を検討した。いずれの試料も高次のスメクチック液晶相を形成し, キャリア移動度は $10^{-2}\text{cm}^2/\text{Vs}$ と高い値が得られた。分子末端のアルキル鎖が短いと室温ではカラムナー相を発現し, 同等の移動度が得られた。デンドリマー化により熱的に安定な液晶相と高い移動度を発現させることに成功し, 液晶性有機半導体に極めて有用な分子設計法であることを見出した。

研究成果の概要(英文): We have investigated the dependence of molecular structure of dendrimers peripherally with phenyl naphthalene group as a terminal mesogen on liquid crystalline nature and carrier mobility. All the dendrimers synthesized in this study exhibited highly ordered smectic liquid crystalline phases, and generated a high carrier mobility $10^{-2}\text{cm}^2/\text{Vs}$. The liquid crystalline dendrimers having short terminal alkyl chains showed a dicotic columnar phase, and generated same carrier mobility as the smectic phase. Liquid crystalline dendrimer structure successfully gave thermodynamically stable liquid crystalline phases and high carrier mobility, and excellent molecular design for organic liquid-crystalline semiconductor.

交付決定額

(金額単位: 円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2008年度 | 2,300,000 | 690,000 | 2,990,000 |
| 2009年度 | 1,100,000 | 330,000 | 1,430,000 |
| 2010年度 | 400,000 | 120,000 | 520,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,800,000 | 1,140,000 | 4,940,000 |

研究分野: 化学

科研費の分科・細目: 材料化学・高分子・繊維材料

キーワード: デンドリマー, 液晶, 世代, スメクチック液晶, カラムナー液晶, キャリア移動度, 有機半導体

1. 研究開始当初の背景

いつでもどこでも情報を自在に得ることが出来る「ユビキタス情報化時代」を迎え, 様々な携帯端末が開発されている。特に次世代の超薄型フレキシブルディスプレイやウェアラブル携帯端末は

丸めたり折りたたむことが要求されるため, 軽量で柔軟性に富むディスプレイが必要である。そこで, 現在の硬いシリコン半導体に代わり柔軟な有機半導体が期待されている。現在研究されている有機半導体はアモルファス(非晶性)

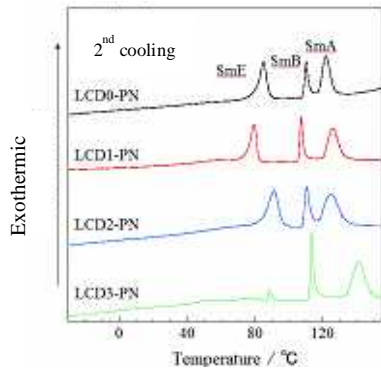


図2 世代の異なる液晶性 dendriマの DSC 曲線 (降温過程)

POM 直交偏光下における光学組織観察の結果, 高温側の発熱ピーク以上では暗視野で, それ以下では図3に示すような典型的なフォーカルコニックファン状組織が現れ, そのまま室温まで組織が保持された。この結果より, 高温域ではスメクチック (Sm) A 液晶相が発現し, それ以下の温度域では規則性の高い高次の Sm 相に転移し, 室温でも液晶相が保持されていると判断される。



図3 LCD1-PN の光学組織 (115°)

世代の異なる液晶性 dendriマの液晶構造

上記の液晶性 dendriマの温度に伴う X 線回折を測定した結果, 図4に示すように, 室温では SmE 相を示し, 温度の上昇に伴い, SmB 相, SmA 相, 等方相へ相転移することが解明された。相転移温度範囲は図5のように世代が大きくなるほど高温側にシフトする傾向が認められ, この挙動は dendriマコアに束縛される液晶基の数が増えることに起因すると推定された。

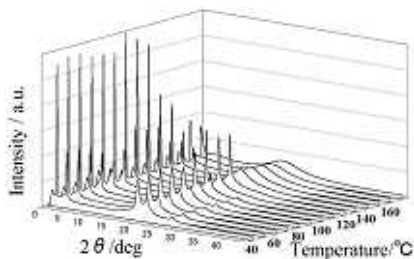


図4 LCD1-PN の昇温過程の X 線回折強度曲線の変化

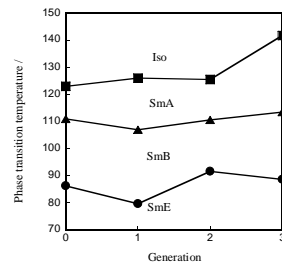


図5 dendriマ世代と液晶相転移温度の変化

キャリア移動性に及ぼす世代の効果 TOF 法により測定したホールと電子の移動度の結果を図6に示す。いずれの試料でも $10^{-2} \text{cm}^2/\text{Vs}$ と高い値が得られ, 世代と共に増加する傾向が認められたが第3世代では減少した。これは世代の増加に伴い液晶組織が小さくなる傾向が認められ, キャリアの移動を阻害する可能性が考えられる。従って, dendriマ世代は1~2世代がふさわしいことが明らかとなった。

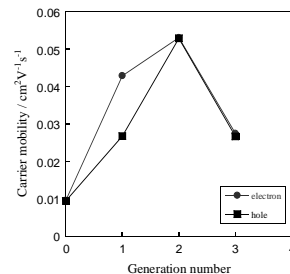
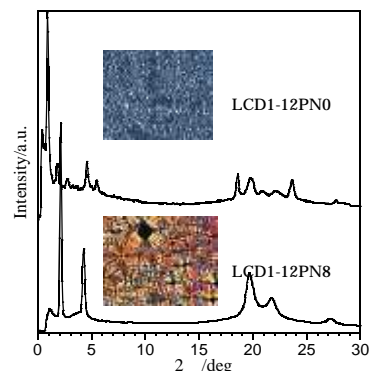


図6 dendriマ世代とキャリア移動度の関係 (○: 電子, □: ホール)

(2) 末端鎖長が液晶性とキャリア移動性に及ぼす効果

液晶性に及ぼす末端鎖長の効果 末端鎖の n が0と8の dendriマ液晶では, 図7の X 線回折強度曲線 (室温) と POM 像が示すように, 両者は大きく異なり, $n=0$ の LCD1-12PN0 ではディスコチックカラムナール液晶相が発現した。この結果より末端が短くなることにより, 層形成が阻害されることが示唆された。

末端鎖が長くなるほど図8に示すよ



うに,Sm相が発現するようになり,n=4以上ではカラムナー相は発現しないことが明らかとなった。

図7 末端鎖長の異なる液晶性 dendリマーの X線回折強度曲線と POM 像

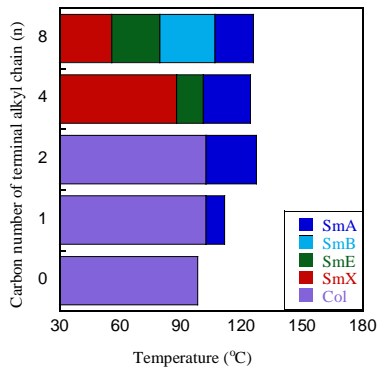


図8 末端鎖長と相転移挙動の関係

末端鎖長の異なる液晶性 dendリマーのキャリア移動性

末端鎖の短いカラムナー相を示す試料においても,キャリア移動度は表1に示すように, $10^{-2} \text{cm}^2/\text{Vs}$ オーダーの高い値を示し,Sm相と同等であることが分かった。従って,カラムナー相の試料内でもメソゲン同士が凝集してキャリアのホッピングが生ずるチャンネルが形成されていると判断され, dendリマー化がキャリア移動に効果的に作用していることが明らかとなった。

表1 末端鎖長の異なる液晶性 dendリマーのキャリア移動度

| Sample | Carrier mobility (cm^2/Vs) |
|------------|--|
| LCD1-12PN8 | 4.0×10^{-2} |
| LCD1-12PN4 | 1.2×10^{-2} |
| LCD1-12PN2 | 1.7×10^{-2} |
| LCD1-12PN1 | 5.0×10^{-2} |
| LCD1-12PN0 | 1.0×10^{-2} |

- (3) カラムナー液晶性 dendリマーのスペーサ長がキャリア移動性に及ぼす効果
 スペーサ長がカラムナー液晶構造に及ぼす影響

上述のカラムナー液晶は2次元格子の斜方充填構造を形成しており, dendリマーコアとメソゲン間のスペーサ長はその充填構造に影響を及ぼすと考えられる。X線解析結果よりカラムナー相形成には影響が認められないが,

そのアルキルスペーサの炭素数が大きくなる,即ちスペーサが長くなるほど格子パラメータ a, b 値は図9に示すように増加する傾向が認められ,格子断面積 $a \times b$ も増加した。

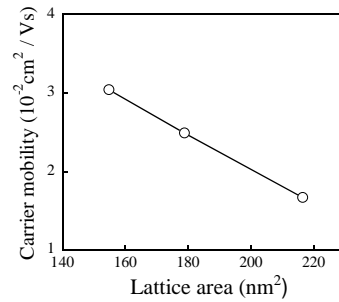


図9 アルキルスペーサ長と格子パラメータ a, b 値の関係

スペーサ長がキャリア移動性の及ぼす効果

スペーサ長の異なる液晶性 dendリマーのカラムナー相におけるキャリア移動度は図10に示すように,格子断面積 $a \times b$ の増加に伴い減少する傾向が認められた。これは格子断面積が大きいほどキャリア移動のチャンネル密度が低くなるためと推定される。従って,カラムナー相の場合には,スペーサ長が短いほど移動度は向上することが見出された。

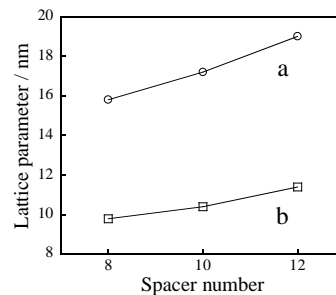


図10 格子断面積とキャリア移動度
の関係

(4) 総括

dendリマー化により室温から100 付近までの広い温度範囲で熱力学的に安定な液晶相の発現に成功した。

この液晶温度域で $10^{-2} \text{cm}^2/\text{Vs}$ オーダーの高いキャリア移動度を実現した。

dendリマーの世代は1~2世代がキャリア移動性に最も有利であることが見出された。

末端のアルキル鎖長が短いとディスコチックカラムナー相が発現するが,移動度はスメクチック相と同等であり,

dendリマー化によるチャンネル形成が効果的であることが明らかとなった。

カラムナー相においてはコアとメソゲン間のスペーサー長が短いほどキャリア輸送性は向上することを見出した。

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6件)

佐藤 武志, 影山 達也, 粟野 宏, 羽場 修, 高橋 辰宏, 米竹 孝一郎, 城戸 淳二, 液晶性配位子をもつイリジウム錯体の発光特性, 高分子論文集, 68, 3, 115-121 (2011) 査読有

F. J. Stadler, T. Takahashi, K. Yonetake, Crystal structure of ethene-/a-olefin copolymers with various long comonomers (C_8 C_{26}), Euro. Polym. J., 47, 1048-1053 (2011) 査読有

海老原裕貴, 佐藤武志, 粟野宏, 高橋辰宏, 米竹孝一郎, 液晶性を有する有機EL材料の発光特性, 信学技報, 110, 11, 1-4 (2010), 査読無

後藤晃哉, 粟野宏, 高橋辰宏, 米竹孝一郎, 西村直也, 飛田将大, 分散処理されたMWCNTの特性評価と導電薄膜への応用, 高分子論文集, 67, 89-96 (2010) 査読有

F. Stadler, H. Muenstedt, K. Yonetake, T. Takahashi, Crystallite dimensions - characterization of ethene-/olefin copolymers with various comonomers and comonomer contents measured by small- and wide angle X-ray scattering, e-polymer, 41, 1-19 (2009) 査読有

F. Stadler, H. Muenstedt, K. Yonetake, T. Takahashi, Lattice sizes, crystallinities, and spacing between amorphous chains - characterization of ethene-/olefin copolymers with various comonomers and comonomer contents measured by wide angle X-ray scattering, e-polymer, 40, 1-19 (2009) 査読有

[学会発表](計20件)

庄司拓未, 反磁性ナノフィラーの連続プロセスによる磁場配向制御, 第5回日本磁気科学学会年会, 2010年10月22日, 博多

稲村正明, 磁場下における高分子-結晶核剤間のエピタキシーとその高次構造, 第5回日本磁気科学学会, 2010年10月22日, 博多

後藤佳裕, 側鎖型液晶性脂肪族ポリカー

ボネートの合成とその液晶性, 第59回高分子討論会, 2010年9月17日, 札幌
豊田渡, 液晶高分子の共重合体組成が固相転移と物性に及ぼす効果, 第59回高分子討論会, 2010年9月16日, 札幌
平塚大悟, 液晶性 dendリマーを用いた配向膜フリーVAモード素子, 2010年日本液晶学会討論会, 2010年9月6日, 博多

松田 祐樹, 基板界面における棒状・球状分子混合系の配向制御シミュレーション, 2010年日本液晶学会討論会, 2010年9月6日, 博多

桃井優一, イグレート電極とAC駆動による配向膜表面レゾナンスの効果, 2010年日本液晶学会討論会, 2010年9月6日, 博多

T. Sato, Luminescence property of Iridium and Platinum complexes with liquid crystalline ligands in liquid crystal field, ICSM 2010, 2010年7月5日, 京都

T. Goto, Thermally processable conductive polyaniline prepared by melt mixing and characterizations, ICSM 2010 preprints, 2010年7月5日, 京都

田尻考志, ポリイミド膜上の液晶配向に及ぼす dendリマー効果, 第59回高分子学会年次大会, 2010年5月28日, 横浜

平塚大悟, 液晶性 dendリマーを用いた新規液晶表示素子, 高分子学会年次大会, 2010年5月28日, 横浜

進藤有一, 側鎖型ポリイミドの液晶配向挙動に及ぼす効果, 第59回高分子学会年次大会, 2010年5月28日, 横浜

富田康喜, 液晶性 dendリマーの構造とキャリア輸送性, 第59回高分子学会年次大会, 2010年5月26日, 横浜

佐藤武志, 液晶性配位子を持つ Ir および Pt 錯体の液晶場における発光性, 第59回高分子学会年次大会, 2010年5月26日, 横浜

田中真唯, 強磁性体被覆粒子/高分子複合体の磁場プロセッシング, 第4回日本磁気科学学会年会, 2009年11月14日, 松本

佐藤 武志, 液晶性配位子をもつイリジウム錯体ブレンド系における発光特性, 第58回高分子学会年次大会, 2009年5月27日, 神戸

佐田 千佳, フルオロアルキル基を有するシルセスキオキサン微粒子の合成と特性解析, 第58回高分子学会年次大会, 2009年5月27日, 神戸

佐藤 武志, 液晶性配位子をもつイリジウム錯体ブレンド系における発光特性, 第58回高分子学会年次大会, 2009年5月27日, 神戸

渡辺 智志, 磁場と光異性化による高分子膜内の配向転移, 第3回日本磁気科学会年次大会, 2008年10月1日, 弘前
奥山 雄介, フェニルナフタレン基を末端に持つ液晶性デンドリマーの世代とキャリア輸送性, 第57回高分子学会年次大会, 2008年5月28日, 横浜

〔図書〕(計1件)

T.Takahashi, K.Yonetake, CRC Press, Handbook of polymer nanocomposite, (2010) 223-252

〔その他〕

ホームページ等

<http://yone.yz.yamagata-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

米竹 孝一郎 (YONETAKE KOICHIRO)
山形大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 30143085

(3) 連携研究者

高橋 辰宏 (TAKAHASHI TATSUHIRO)
山形大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 60344818
羽場 修 (HABA OSAMU)
山形大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号: 70261328