

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 6日現在

機関番号：16201

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22350080

研究課題名（和文） エラストマーとしての性質を示す液晶性高分子半導体の開発

研究課題名（英文） Development of liquid-crystalline polymer semiconductors having elastomeric properties

研究代表者

舟橋正浩 (FUNAHASHI MASAHIRO)

香川大学・工学部・教授

研究者番号：90262287

研究成果の概要（和文）：本研究課題では、ペリレンテトラカルボン酸ビスイミド（PTCBI）をベースとした液晶性半導体の合成を検討した。4本のアルケニル基を導入した PTCBI 誘導体を合成し、その側鎖末端に、Karstedt 触媒を用いたヒドロシリル化により、オリゴシロキサン鎖を導入した化合物を合成した。これらの化合物は、室温でカラムナー相を示し、 $-100^{\circ}\text{C}$ まで冷却しても、結晶化しなかった。また、液晶相で良好な電子輸送性を示し、特に、ジシロキサン鎖を導入した化合物においては、室温での電子移動度は、最大で  $0.1\text{ cm}^2/\text{Vs}$  に達した。電子移動度は  $0^{\circ}\text{C}$  から  $50^{\circ}\text{C}$  の間では、温度に依存しなかった。この化合物のシクロヘキサン溶液を、テフロン繊維を摩擦転写したガラス基板上にスピコートすることにより、カラムが一軸配向した液晶性薄膜を作成することができた。さらに、側鎖末端に重合性の官能基である環状のヘプタメチルシクロテトラシロキサンを導入した PTCBI 誘導体を合成した。環状シロキサン部位は非常に嵩高いにもかかわらず、一部の化合物は室温でカラムナー相を示した。PTCBI 部位と環状シロキサン部位をブチレン鎖でつないだ化合物は、室温では結晶であり、等方相から急冷するとガラス化した。しかし、ヘキシレン鎖でつないだ化合物は  $83^{\circ}\text{C}$  以下でヘキサゴナルカラムナー相を示し、室温以下まで冷却しても、液晶相を保持した。室温では、電子輸送性を示し、電子移動度は  $1.2 \times 10^{-4}\text{ cm}^2/\text{Vs}$  であった。この化合物は有機溶媒に対して高い溶解性を示し、スピコート法による薄膜作製が可能である。また、トリフルオロメタンスルホン酸を添加して加熱することにより、重合することができた。柔軟で収縮可能な電子輸送性の液晶性高分子薄膜を作成するため、現在、重合条件を検討している。

研究成果の概要（英文）：In this study, liquid crystalline semiconductors based on perylene tetracarboxylic bisimide (PTCBI) cores have been studied. PTCBI derivatives bearing four alkenyl groups were synthesized and oligosiloxane chains were introduced at the terminals of the side chains using Karstedt catalyst. These compounds exhibit columnar phases at room temperature and do not crystallize even when they are cooled to  $-100^{\circ}\text{C}$ . They exhibit high electron mobilities in the columnar phases at room temperature and the electron mobility exceeds  $0.1\text{ cm}^2/\text{Vs}$  in ordered columnar phase of a compound. These compounds are soluble in various organic solvents except for alcohols. Thin films can be produced on glass substrates by a spin-coating method. Using friction transfer method, uniaxially aligned thin films can be produced. LC PTCBI derivatives bearing polymerizable cyclotetrasiloxane moieties have been synthesized. The compound in which the cyclotetrasiloxane moieties are connected to the core via hexylene groups exhibits a disordered columnar phase at room temperature and the electron mobility is determined to be  $2 \times 10^{-4}\text{ cm}^2/\text{Vs}$  at room temperature by the time-of-flight method. The compound is also soluble in various organic solvents and thin film can be produced by the spin-coating method. The compound polymerizes in the presence of trifluoromethane sulfonic acid. Now the polymerization condition is being investigated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
22年度	4,900,000	1,470,000	6,370,000
23年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
24年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
年度			
年度			
総計	13,700,000	4,110,000	17,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：液晶性半導体、液晶性高分子、オリゴシロキサン、ペリレンテトラカルボン酸ビスイミド、電子輸送、n-型半導体

1. 研究開始当初の背景

有機半導体は無機半導体にはない柔軟性を有するため、電子ペーパーなどへの応用が検討されている。しかし、高いキャリア移動を示す分子性結晶は、薄膜作製に真空プロセスを要し、柔軟性に劣る。高移動度と溶液プロセスによる薄膜形成、柔軟性を併せ持つ有機半導体が必要である。

申請者はこれまで、種々の液晶性有機半導体を合成し、そのバルクのキャリア移動度を評価してきた。その結果、高次の分子配向秩序を持つスメクティック相では、キャリア移動度が分子性結晶なみの  $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を越える事を示した。液晶相では分子配向秩序が電荷輸送を促進すると共に、柔軟な構造が保持されている (M. Funahashi and J. Hanna, *Adv. Mater.*, **17**, 594 (2005).)。

さらに、申請者は液晶性半導体を用いた溶液プロセスによる電界効果型トランジスタの作製に成功し、キャリア移動度は最大で  $0.08 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、on/off 比は  $10^7$  に達することを明らかにした (M. Funahashi, F. Zhang, and N. Tamaoki, *Adv. Mater.*, **19**, 353 (2007).)。フレキシブルな高分子基板上デバイスを作製することも可能であり、3%以上の変形を加えてもほぼ一定の特性を保持できた(舟橋正浩、液晶、2008年10月号 p. 297-306; M. Funahashi, *Polym. J.*, **41**, 459 (2009).)。

これらの一連の検討から、液晶性半導体は分子性結晶に匹敵する良好な電子物性を有する一方で、従来の結晶性の有機半導体にはない柔軟性を有することが明らかになってきた。この特色を活用するため、申請者は、側鎖にターチオフェン部位を有する側鎖型液晶性ポリシロキサンを合成した。そのキャリア移動度は室温で  $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  に達した (M. Funahashi and T. Kato *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **16**, 13465 (2010).)。

2. 研究の目的

高いキャリア移動度と柔軟性を兼ね備えた有機半導体を実現できれば、電子ペーパーなどの既存の電子デバイスの性能を向上させることができるのみならず、圧力センサーやアクチュエーター、さらには人工皮膚など従来の有機半導体デバイスの枠組みを越える応用を実現できる可能性がある。本研究では、申請者がこれまで検討してきた液晶性半導体の柔軟性に注目し、側鎖型液晶性高分子半導体を架橋することにより、液晶性半導体エラストマーを合成する。将来的には液晶性半導体の圧力センサーやアクチュエーターへの応用を目指す。

申請者はすでに、側鎖にターチオフェン部位を有する側鎖型液晶性ポリシロキサンを合成し、そのキャリア移動が室温で  $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  に達することを見出している (M. Funahashi and T. Kato *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **16**, 13465 (2010).)。この値はアモルファス有機半導体に比べて3~4桁高い。本提案においては、柔軟性に富む液晶性ポリシロキサンを合成し、その電気伝導性、キャリア移動度を測定する。ペンダントグループに導入するメソゲン基、分子量分布の制御などを検討し、移動度の更なる向上を目指す。次いで主鎖を架橋しエラストマーの合成を検討する。架橋による液晶相の構造変化、架橋した高分子の力学的性質、電気伝導性、キャリア移動度を測定する。これらの検討を通じて、高いキャリア移動度と優れた力学的な特性を兼ね備えた液晶性半導体高分子エラストマーを創製する。さらに、得られた液晶性半導体高分子エラストマーの薄膜化を行い、圧力・変形・熱・有機溶媒による膨潤の電子物性に対する影響を検討する。

3. 研究の方法

室温で液晶相を示し、柔軟である、電子輸送性のペリレンテトラカルボン酸ビスイミ

ド (PTCBI) 骨格を有する液晶性半導体の合成と、液晶性の評価を検討した。また、液晶相での電子輸送性を Time-of-Flight 法によって評価した。

得られた液晶性ペリレンテトラカルボン酸ビスイミドをベースとして、重合性部位を有する液晶性 PTCBI の合成を検討した。さらに、得られた重合性 PTCBI の重合を検討した

#### 4. 研究成果

本研究課題で取り扱う液晶性高分子は柔軟性に富む必要がある。オリゴシロキサンを側鎖とする液晶性ポリシロキサンは柔軟性が不十分で、研究目的に波適していなことが分かった。

そこで、ペリレンテトラカルボン酸ビスイミド (PTCBI) をベースとした液晶性半導体の合成を検討した。4 本のアルケニル基を導入した PTCBI 誘導体 **1, 2** を合成し、その側鎖末端に、Karstedt 触媒を用いたヒドロシリル化により、オリゴシロキサン鎖を導入した化合物を合成した (Fig. 1)。これらの化合物は、室温でカラムナー相を示し、 $-100^{\circ}\text{C}$  まで冷却しても、結晶化しなかった。

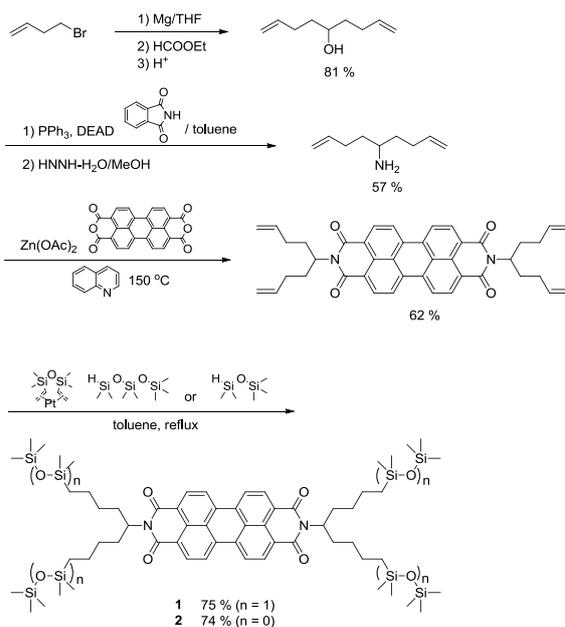


Fig. 1 液晶性 PTCBI 誘導体の合成

化合物 **1, 2** のカラムナー相では、Fig. 2 に模式的に示すように、オリゴシロキサン鎖が interdigitate した構造を形成しており、シロキサン鎖の相互作用がカラムナー相の形成を促進しているものと考えられる。

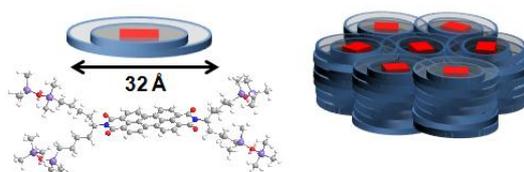


Fig. 2 カラムナー相での分子凝集構造

また、これらの化合物は、液晶相で良好な電子輸送性を示し、特に、ジシロキサン鎖を導入した化合物 **2** においては、室温での電子移動度は、最大で  $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  に達した (Fig. 3 (a))。また、電子移動度は  $0^{\circ}\text{C}$  から  $50^{\circ}\text{C}$  の間では、温度に依存しなかった (Fig. 3 (b))。  $50^{\circ}\text{C}$  以上の温度領域では、分子間のスタッキング距離が温度上昇と共に増大するため、電子移動度も低下するものと考えられる。  $0^{\circ}\text{C}$  以下の温度領域では、ホッピング伝導に由来する分子間のホッピング障壁を反映して、電子移動度に温度依存性が現れるものと考えられる。

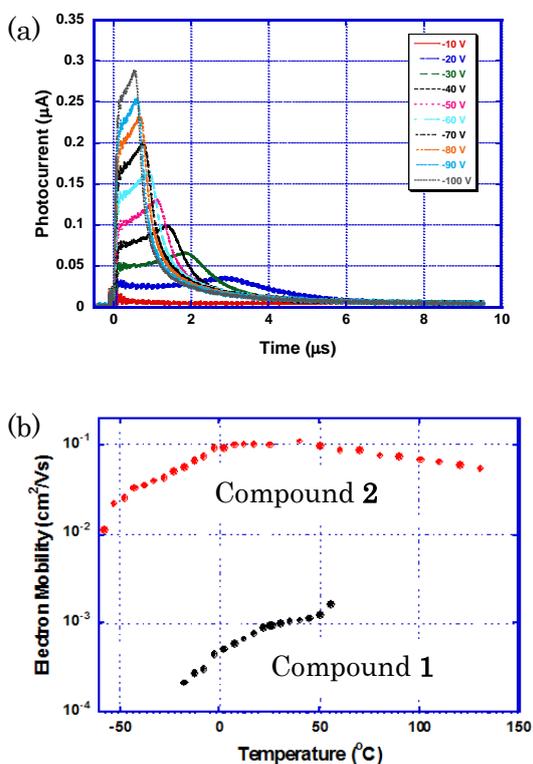


Fig. 3 (a) 室温での電子に対する過渡光電流 (試料厚さ 25 nm) (b) 電子移動度の温度依存性

この化合物のシクロヘキサン溶液を、テフロン繊維を摩擦転写したガラス基板上にスピコートすることにより、カラムが一軸配向した液晶性薄膜を作成することができた (Fig. 4)。得られた液晶性 PTCBI 誘導体は室温でカラムナー相を示し、非常に柔軟な薄膜を形成することができた。

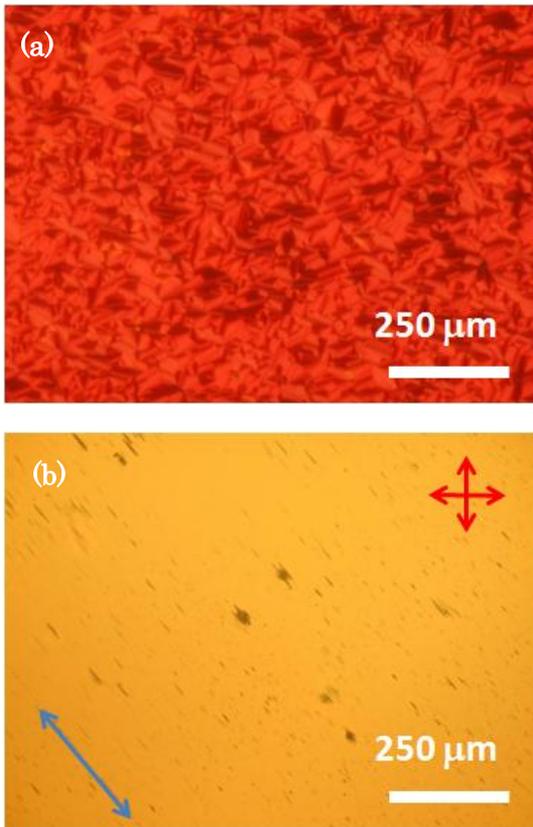


Fig. 4 (a)ガラス基板上に化合物2をスピンドコートして得られた液晶性薄膜の偏光顕微鏡写真 (b) 摩擦転写した基板上に作製した一軸配向薄膜

カラムナー相での分子凝集構造を保ったまま、in-situ 重合を行い、目的を達成することを考えた。Fig. 5 に示すように、側鎖末端に重合性の官能基である環状のヘプタメチルシクロテトラシロキサンを導入した PTCBI 誘導体を合成した。

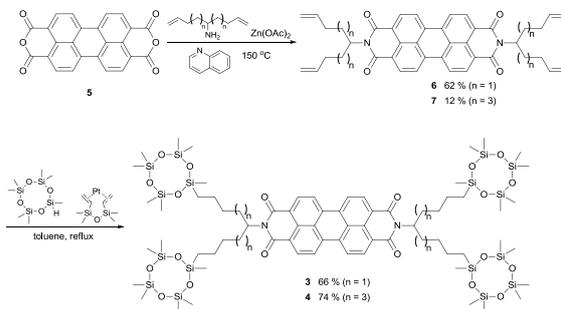


Fig. 5 環状シロキサン部位を有する PTCBI 誘導体の合成

環状シロキサン部位は非常に嵩高いにもかかわらず、一部の化合物は室温でカラムナ

一相を示した。PTCBI 部位と環状シロキサン部位をブチレン鎖でつないだ化合物3は、室温では結晶であり、等方相から急冷するとガラス化した。しかし、ヘキシレン鎖でつないだ化合物4は83℃以下でヘキサゴナルカラムナー相を示し、室温以下-100℃まで冷却しても、液晶相を保持した。Fig. 6 (a) に化合物4の偏光顕微鏡写真を、Fig. 6(b)にX線回折パターンを示す。カラムナー相特融の欠陥線の入ったモザイク組織が見られる。また、ヘキサゴナルなカラム配置を示す(100)、(110)、(200)、(210)面による回折ピークが見られ、室温での液晶相がカラムナーヘキサゴナル相であることを示している。

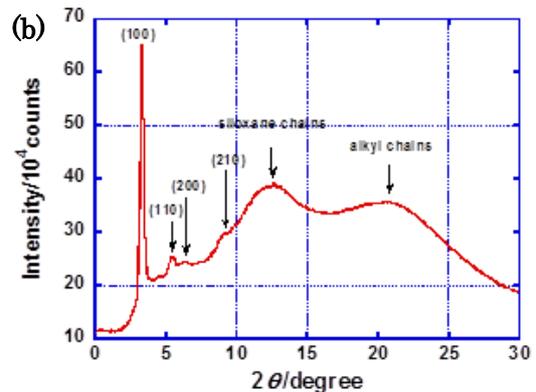
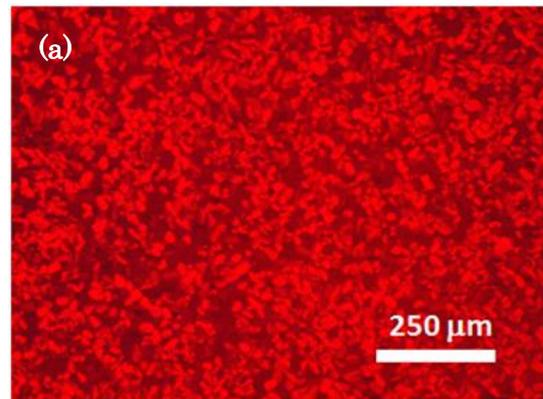


Fig. 6 (a) 化合物4の室温での偏光顕微鏡写真 (b) 化合物4の室温でのX線回折パターン

電子移動度を Time-of-Flight 法によって測定した。Fig. 7 に室温での過渡光電流を示す。分散性の強い過渡光電流が得られたが、両対数プロットによって過渡時間を求めることができ、室温での電子移動度は  $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  であった。

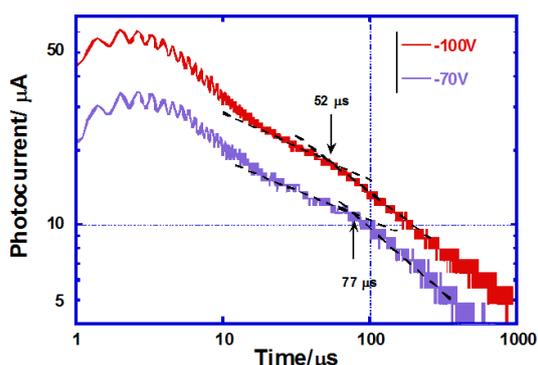


Fig. 7 化合物 4 の室温での過渡光電流 (試料厚さ 9  $\mu\text{m}$ )

この化合物は有機溶媒に対して高い溶解性を示し、スピコート法による薄膜作製が可能である。また、ジクロロメタン中トリフルオロメタンスルホン酸を添加して加熱することにより、重合することができた。柔軟で収縮可能な電子輸送性の液晶性高分子薄膜を作成するため、現在、薄膜状態での重合条件を検討している。

#### 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 11 件)

1. M. Funahashi, F. Zhang, and N. Tamaoki, "Temperature-Independent Hole Mobility in Field-Effect Transistors Based on Liquid-Crystalline Semiconductors", *IEICE Transactions, Electronics: C*, **E94C(11)**, 1720-1726 (2011).
2. M. Funahashi, "Liquid-Crystalline Perylene and Phthalocyanine Derivatives Bearing Oligosiloxane Chains", *Proceedings of IDW'11*, 553-556 (2011).
3. M. Funahashi, A. Sonoda, "Liquid-crystalline perylene tetracarboxylic acid bisimide bearing oligosiloxane chains with high electron mobility and solubility", *Organic Electronics*, **13**, 1633-1640 (2012).
4. M. Funahashi, "Design of liquid-crystalline electronic functional materials through nanosegregation", *Proc. SPIE*, **8475**, 84750E (2012).
5. M. Funahashi, A. Sonoda, "High electron mobility in a columnar phase of liquid-crystalline perylene tetracarboxylic bisimide bearing oligosiloxane chains", *J. Mater. Chem.*, **22**, 25190 - 25197 (2012).
6. M. Funahashi, "Molecular Design and Electronic Functions of Nanostructured LC Semiconductors", *Proceedings of IDW12'*, 349-352 (2012).

7. M. Funahashi, T. Ishii, A. Sonoda, "Temperature-independent hole mobility of a smectic liquid-crystalline semiconductor based on band-like conduction", *ChemPhysChem*, **14**, in press (2013).
8. 舟橋正浩, 「電気伝導性を示すソフトマター — 柔らかい電子系への展開」 まてりあ, **50(6)**, 241-246 (2011) .
9. 舟橋正浩, 「ナノ相分離を利用した液晶性電子機能材料のデザイン」 化学工業 **63(6)**, 421-426 (2012).
10. 舟橋正浩, 「ナノ相分離を利用した新規液晶性半導体の電荷輸送」, *機能性材料*, **33(5)**, 4-11 (2013).
11. 舟橋正浩, 「Time-of-Flight 法によるキャリア移動度の測定」, *液晶*, **17(1)**, 55-66 (2013).

[学会発表] (計 22 件)

1. オリゴシロキサン鎖を有するペリレンテトラカルボン酸ビスイミド誘導体の液晶性と電子輸送特性 日本化学会第 93 回春季年会 2013.03 舟橋正浩; 竹内望美; 山岡美香; 苑田晃成
2. N-Type LC Perylene Tetracarboxylic Bisimide Derivatives Bearing Oligosiloxane Moieties 7th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics 2013.03 舟橋正浩; 竹内望美; 山岡美香; 苑田晃成
3. Molecular Design and Electronic Functions of Nanostructured LC Semiconductors International Display Workshop 2012 (IDW12') 2012.12 舟橋正浩(招待講演)
4. ナノ相分離を利用した液晶性電子材料の分子設計 化学フェスタ 2012 2012.10 舟橋正浩
5. Synthesis and mesomorphic properties of new n-type liquid crystalline semiconductor based on perylene skeleton IUMRS-ICEM 2012 2012.09 舟橋正浩; 竹内望美; 苑田晃成
6. 側鎖にオリゴシロキサン鎖を有するペリレンテトラカルボン酸ビスイミド誘導体のカラムナー相での高速電子輸送 液晶討論会 2012.09 舟橋正浩
7. オリゴシロキサン鎖を有するペリレンテトラカルボン酸ビスイミドの液晶性と電子輸送性 液晶討論会 2012.09 舟橋正浩; 竹内望美; 苑田晃成
8. オリゴシロキサン鎖を有する液晶性オリゴチオフェンの合成とナノ構造制御 液晶討論会 2012.09 舟橋正浩; 富田直之; 苑田晃成
9. 側鎖にオリゴシロキサン鎖を有する液晶性ペリレンテトラカルボン酸ビスイミド高分子討論会 2012.09 舟橋正浩; 苑田

- 晃成
10. High electron mobility exceeding  $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  in an ordered columnar phase of perylene tetracarboxylic bisimide derivatives bearing disiloxane chains IUMRS-ICEM 2012 2012.09 舟橋正浩; 苑田晃成
  11. Design of liquid-crystalline electronic functional materials through nanosegregation SPIE Organic Photonics + Electronics 2012.08 舟橋正浩 (招待講演)
  12. New n-type liquid-crystalline perylene tetracarboxylic bisimide derivatives International Liquid Crystal Conference 2012 2012.08 舟橋正浩
  13. 高い電子移動度を示す液晶性ペリレンテトラカルボン酸ビスイミド (Liquid crystalline perylene tetracarboxylic bisimide with a high electron mobility) 高分子学会年次大会 2012.05 舟橋正浩; 苑田晃成
  14. 液晶性とナノ相分離を利用した有機半導体の機能化 日本化学会春季年会特別セッションエキゾテック自己組織化材料 2012.03 舟橋正浩
  15. New electronic functions of liquid-crystalline semiconductors produced by nanosegregation International Symposium on Self-Organizing Molecular Semiconductors 2012.02 舟橋正浩 (招待講演)
  16. Liquid-crystalline perylene tetracarboxylic acid bisimide derivatives bearing oligosiloxane chains MRSJ シンポジウム 2011.12 舟橋正浩
  17. Electronic functions of  $\pi$ -conjugated liquid crystals MRSJ シンポジウム 2011.12 舟橋正浩
  18. Nanostructures and electronic functions of liquid crystalline oligothiophene derivatives マラヤ国立大学物理学科セミナー特別講演 2011.11 舟橋正浩 (依頼講演)
  19. 液晶性半導体のナノ構造化 高分子学会有機エレクトロニクス研究会講演会 2011.10 舟橋正浩
  20. 側鎖にオリゴシロキサン鎖を有する液晶性ペリレンテトラカルボン酸ビスイミド 液晶討論会 2011.09 舟橋正浩
  21. オリゴシロキサン部位を側鎖に有する液晶性ペリレンテトラカルボン酸ビスイミドの合成と物性 高分子討論会 2011.09 舟橋正浩
  22. 側鎖にオリゴシロキサン部位を有する液晶性ペリレンテトラカルボン酸 第 72 回応用物理学会学術講演会 2011.08 舟橋正浩

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

1、名称：ペリレンテトラカルボン酸ビスイミド誘導体、n-型半導体、n-型半導体の製造法、および、電子装置

発明者：舟橋正浩

権利者：香川大学

種類：特許出願

番号：2011-83220

出願年月日：2011 年 4 月 4 日

国内外の別：国内

2、名称：ペリレンテトラカルボン酸ビスイミド誘導体、n-型半導体、n-型半導体の製造法、および、電子装置

発明者：舟橋正浩、竹内望美

権利者：香川大学

種類：PCT 出願

番号：PCT/JP2012/059270

出願年月日：2012 年 4 月 4 日

国内外の別：国外

[その他]

ホームページ等

[http://www.eng.kagawa-u.ac.jp/~m-funa/Funahashi\\_2010\\_Top.html](http://www.eng.kagawa-u.ac.jp/~m-funa/Funahashi_2010_Top.html)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

舟橋正浩(FUNAHASHI MASAHIRO)

香川大学・工学部・教授

研究者番号：90262287