

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 24 年 6 月 8 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22655061

研究課題名（和文） 力学的刺激に応答する有機半導体の開発

研究課題名（英文） Development of organic semiconductors responsive to mechanical stimuli

研究代表者 加藤 隆史 (KATO TAKASHI)

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号：70214377

研究成果の概要（和文）：力学的刺激によって導電性部位の集合状態や電子状態が変化する分子を設計・合成することにより、力学的刺激に応答する有機半導体の開発を検討した。ビスフェニルエチニルピチオフェン誘導体、および、ビスフェニルエチニルクォーターチオフェン誘導体のせん断変形による構造相転移に伴う電気伝導性の変化の評価を検討した。これらの検討に加えて、ドナー/アクセプター型のカラムナー液晶を合成し、電子・ホール輸送性を検討した。また、分岐したアルキル側鎖を有する液晶性オリゴチオフェンを合成した。

研究成果の概要（英文）：The objective of this research project is to develop organic semiconductors responsive to mechanical stimuli. Bisphenylethynylbithiophene and bisphenylethynylterthiophene derivatives which exhibit phase transitions by shearing stress were synthesized and their photoconductive behaviors were studied. Moreover, donor/acceptor type liquid crystals which exhibit ambipolar transport and liquid crystalline oligothiophene derivatives bearing branched alkyl chains were investigated.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,600,000	0	1,600,000
2011年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度	0	0	0
年度	0	0	0
年度	0	0	0
総計	3,000,000	420,000	3,420,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学、機能材料・デバイス

キーワード：液晶材料、自己組織化、有機半導体、刺激応答性材料

1. 研究開始当初の背景

電場・光・熱などの刺激に応答する材料は多いが力学的刺激に応答するものは少ない。申請者は最近、力学的刺激により蛍光色が変わる液晶材料の開発に成功した(図 1)(T. Kato *et al.*, *Nature Chem.* **2009**, *1*, 605; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5175; *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1869.)。この液晶分子においては、力学的な刺激により相転移

が起こり、 π 電子共役部位の相対的な配置が変化するため、蛍光色が変わる。力学的刺激により電子機能も制御できれば、全く新しい電子デバイスの世界が開けるものと期待できる。申請者は、液晶性半導体の研究も推進しており、分子の凝集状態によってキャリア移動度が大きく変化することを明らかにし(T. Kato *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 411.)、液晶性半導体を用いた薄膜トラン

ジスターの作製にも成功している (M. Funahashi *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 063515.)。

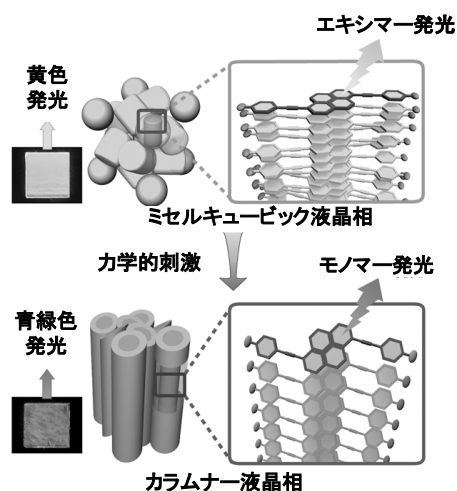


図1 力学的な刺激に応答して蛍光色が変わる液晶材料の模式図

本研究で取り上げる材料が実現できれば、新しい有機半導体のパターンング手法や新しいタイプの柔軟な圧力センサーが期待できる。従来、力学的な刺激によって電気伝導性が変化する有機半導体や発光色が変わる電界発光素子の例はない。本研究で取り上げる液晶材料は、力学的刺激による相転移に伴うナノ構造の変化を利用して、電気伝導性を制御しようとするものである。

分子集合体、例えば、液晶などの相転移(構造変化)を引き起こすものとしては熱が知られている。機械的な力によって相転移を引き起こす例はほとんどなく、あっても、光・電子機能を期待できない、よりシンプルな化学構造の液晶分子のみである。水素結合などの弱い分子間相互作用を π 電子共役系に導入することにより柔軟なナノ構造を制御し、力学的な刺激による構造変化を利用して、有機半導体の電気伝導性のスイッチングや力学的刺激に応答する電界発光素子を構築しようとする所にある。

これまで、有機半導体として、分子性結晶や有機アモルファス固体が主に検討されてきた。このような固い材料においては、外部刺激で構造変化を起こすのは困難である。外部刺激によって電気伝導性が変化する有機半導体としては、共役高分子にフォトクロミック分子を組み込んだ材料において、光による電気伝導性のスイッチングが検討されている。しかし、その電気伝導性の変化を引き起こすのは光であり、変化量も非常に小さい。また、力学的な刺激によって電気伝導性が変化する半導体材料はこれまで例がない。力学的な刺激に応答する電子材料としては、強誘

電体や導電性ゴムが知られているが、これらの材料は、刺激が加わった瞬間変位電流が生じる(強誘電体)、あるいは、刺激が加わっている間導電性が生じる(導電性ゴム)のものであり、定常的に電流が流れる状態に転移するものではない。また、これらの材料は半導体ではないので、本研究で取り扱う材料とは根本的に異なる。

2. 研究の目的

液晶の動的ナノ構造の活用により、力学的刺激に応答して電気伝導性が変化する、全く新しいタイプの電子機能材料を創製することが本研究の目的である。すなわち、配向したソフトマテリアルの新たな機能を開拓するものである。これまで、力学的な刺激による相転移に伴うナノ構造の変化によって電気伝導性が変化する材料は知られていない。本研究では、力学的刺激による明確な相転移、すなわち、ナノ構造変化を利用して、電気伝導性が変化する有機半導体材料の開発を検討する。このような材料の開発は、将来的には、力学的な刺激に応答して発光色が変わる電界発光素子の実現や有機半導体の新しいパターンング技術の開発、ロボットなどに使用できる新しいタイプの柔軟な圧力センサー実現につながると期待できる。

3. 研究の方法

分子の合成・構造評価・物性評価を一貫して行い、物性評価の結果を分子設計にフィードバックすることにより、力学的な刺激によって相転移を起こし、電気伝導性が変化する液晶材料を合成する。主要な項目は、樹状部位と水素結合部位、および、 π 共役部位を有する液晶分子の合成、液晶相での力学的な刺激による構造相転移の観察と液晶相の構造評価、液晶相での電気伝導性の評価、力学的な刺激による電気伝導性のスイッチングの実現、力学的な刺激により発光色が変わる電界発光素子の作製である。

具体的には、液晶相において、分子間に複数の弱い相互作用が競合する状況が実現されるよう、電気伝導に寄与する π 電子共役系に水素結合部位と樹状構造部位を導入する。導入する π 電子共役系はオリゴチオフェンを用いた。水素結合部位としてはアミドを用い、樹状部位としては外縁部に長鎖アルキル基を持つベンジルエーテル型デンドロンを用いた。

まず、合成した液晶材料が、力学的な刺激によって構造相転移を起こすか、確認した。示差走査型熱分析 (DSC) による相転移挙動の評価、X線回折による液晶相の構造評価を行った。ガラス基板上で液晶材料にせん断変形を加え、液晶材料の相構造や吸収・蛍光スペクトルの変化を測定した。

次いで、電極基板に液晶材料を挟み、せん断変形を加える前と後での、光伝導性やキャリア移動度を相互に比較し、分子の凝集状態の変化がキャリア輸送に与える影響を検討した。

4. 研究成果

せん断などの力学的な刺激に応答して構造変化を起こす液晶材料は、水素結合部位、 π 共役系発光性コア部位と外縁部に長鎖アルキル基を持つベンジルエーテル型デンドロンからなり、分子間に複数の弱い相互作用が競合している。また、大きな π 電子共役系を導入することにより、電気伝導性を付与することができる。このような分子設計指針に基づき、ベンジルエーテル型デンドロンを、アミド結合を介して導入したビスフェニルエチニルピチオフェン誘導体 **1**、および、ビスフェニルエチニルクォーターチオフェン誘導体 **2** を合成した (図 2)。

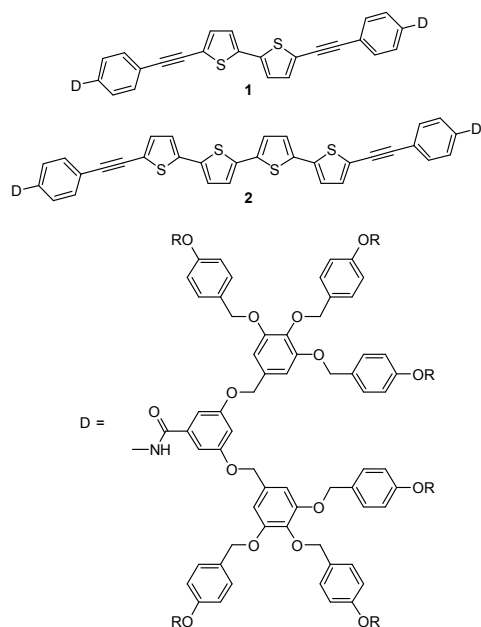


図 2 合成した液晶分子の構造

大きな π 電子共役系を有するビスフェニルエチニルピチオフェン、および、ビスフェニルエチニルクォーターチオフェン部位が電気伝導に寄与し、デンドロン部位とアミド部位が分子凝集状態を制御する役割を担う。これらの液晶材料は、室温でも結晶化することなくキュービック相を示した。また、せん断変形を加えることにより、コラムナー相への構造変化が起こった。その際に、蛍光色も黄緑色から青緑色に変化することを見出した。蛍光特性の変化は、分子間の π 電子共役系の重なりの変化によって引き起こされているものと考えられる。この分子凝集構造の変化を利用することにより、構造相転移に伴

うキャリア移動度や光導電性の制御も可能になるものと期待された。

次いで、液晶分子の力学的刺激による構造相転移に伴う、光伝導性の変化の測定を検討した。

ビスフェニルエチニルピチオフェン誘導体 **1**、および、ビスフェニルエチニルクォーターチオフェン誘導体 **2** のキャリア移動度の TOF 法による評価を検討した。2 枚の ITO 電極からなる液晶セルに封入し、パルスレーザー照射時の過渡光電流を測定した。しかし、得られた光電流は非常に小さく、キャリア移動度を評価するには至らなかった。コラムナー相では通常、キャリア移動度や光伝導性の異方性が大きく、本測定法では、コラムが電極基板に対して平行であるため、大きな光電流が観測されないものと考えた。

そこで、プレーナー型電極上に液晶材料 **1**、および、**2** を塗布し、パルスレーザーを照射し、その際の過渡光電流を測定した (図 3)。せん断変形による構造相転移前後の光伝導性やキャリア移動度の変化の測定を試みた。しかし、紫外光照射によって生ずる光電流が非常に小さく、構造相転移に伴う電子物性の変化を求めるには至らなかった。せん断変形による構造相転移は起こっているものの、分子配向の制御が不十分であるため、構造欠陥が多く、十分に大きな光電流を観測できなかったものと考えられる。配向膜の使用や摩擦転写法により、分子の配向性を十分に制御できれば構造相転移に伴う光伝導性の変化を明確に評価できるものと考えられる。

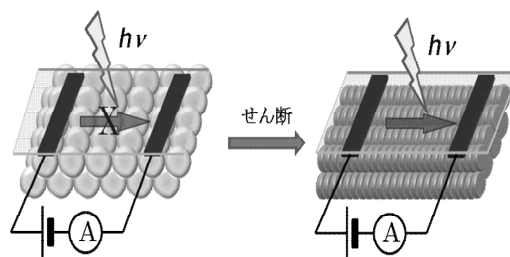


図 3 プレーナー型電極を用いた光伝導性の測定の概念図

これらの検討に加えて、柔軟な構造を持つ液晶性半導体の合成と物性評価を検討した。力学的な刺激に応答する液晶材料を開発するためには、柔軟性に富んだ π 電子共役液晶材料の開発が必要になる。

電子アクセプター性を有するトリアジン部位を電子ドナー性部位が取り巻いた構造を有するコラムナー液晶 **3** を合成した (図 4)。コラムナー相において、電子とホールが共に効率的に輸送され、ホールと電子の移動度はそれぞれ 100°C において、 $4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、および、 $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に達することを見出した。

また、分岐したアルキル側鎖を有する液晶

性オリゴチオフェン **4** を合成し、キャリア移動度を TOF 法により評価した (図 5)。この液晶は室温でネマティック相を示し、室温でのホール移動度が、 $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を越える良好なホール輸送性を示した。

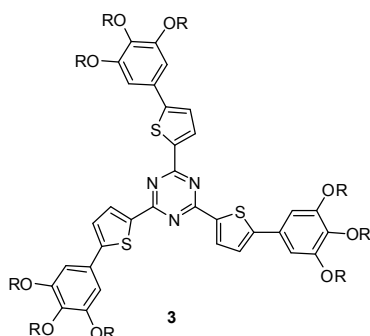


図 4 ドナー/アクセプター型の液晶性半導体の分子構造

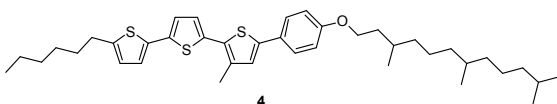


図 5 室温で液晶相を示す液晶性オリゴチオフェン誘導体の分子構造

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 3 件)

1. Stimuli-Responsive Photoluminescent Liquid Crystals, Shogo Yamane, Kana Tanabe, Yoshimitsu Sagara, and Takashi Kato, *Top. Curr. Chem.*, **318**, 395–406 (2012) 査読有.
2. Hole Transport of a Liquid-Crystalline Phenylterthiophene Derivative Exhibiting the Nematic Phase at Ambient Temperature, Midori Naita, Junji Sakuda, Yuki Hirai, Masahiro Funahashi, and Takashi Kato, *Chem. Lett.*, **40**, 412–413 (2011) 査読有.
3. ナノ相分離を利用した液晶性 π 共役分子組織体の電子機能, 舟橋正浩, 加藤隆史, *高分子*, 60 巻 7 月号 (2011 年), 463–464 査読無.

[学会発表] (計 7 件)

(2011 年 4 月より 2012 年 6 月現在まで)

・国際学会

[招待講演]

1. Nanostructured Functional Liquid Crystalline Materials
Takashi Kato

2012 NJC Symposium: New Directions in Chemistry, Hong Kong / the University of Hong Kong, 24 April 2012

2. Development of nanostructured liquid crystals exhibiting photonic, ionic and electronic functions

Takashi Kato

Soft Matter Chemistry Workshop

Bangalore, India / Raman Research Institute, 9 November 2011

3. Nanostructured Liquid Crystalline Assemblies Exhibiting Ionic, Photonic, and Electronic Functions

Takashi Kato

第 7 回 WCU Seminar 2011

Seoul, Korea / 7th WCU Seminar, Seoul National University, 2 November 2011

[ポスター発表]

4. Liquid-Crystalline Functional Materials for Development of Control Molecules toward Fusion Materials

Masato Mitani, Junji Sakuda, Hiroki Eimura, Shogo Yamane, Yoshimitsu Sagara, Kana Tanabe, Yuko Suzui, Miki Hasegawa, Takahiro Ichikawa, Hiroyuki Ohno, Masafumi Yoshio, and Takashi Kato

1st International Fusion Materials Symposium 2011/ Toba, Mie, JAPAN, October 17, 2011.

・国内学会

[ポスター発表]

5. 機械的刺激に応答して発光特性が変化する機能性液晶の開発
三谷真人, 谷内一輝, 山根祥吾, 吉尾正史, 加藤隆史
第 16 回液晶化学研究会シンポジウム, 2012 年 5 月, 横浜国立大学.
6. 機械的刺激応答性を有する光機能性液晶の開発
三谷真人, 谷内一輝, 山根祥吾, 吉尾正史, 加藤隆史
日本化学会第 92 春季年会(2012), 神奈川, 2012 年 3 月 27 日.
7. デンドロン部位を有するアントラセンからなる刺激応答性発光液晶
三谷真人, 山根祥吾, 吉尾正史, 加藤隆史
2011 年日本液晶学会討論会, 東京, 2011 年 9 月 11 日.

[図書] (計 0 件)

該当なし

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

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

番号：2011-83220

出願年月日：2011 年 4 月 4 日

国内外の別：国内

[その他]

研究室ホームページ：

<http://kato.t.u-tokyo.ac.jp/>

Nature Asia Research Topic

<http://www.nature.com/am/journal/2011/2/01112/full/am2011203a.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加藤隆史 (KATO TAKASHI)

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号：70214377

(2) 研究分担者

舟橋正浩 (FUNAHASHI MASAHIRO)

香川大学・工学部材料創造工学科・教授

研究者番号：90262287