

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 8 月 31 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26630124

研究課題名(和文) 強誘電性有機半導体における異常電流効果

研究課題名(英文) enhanced charge injection and photocurrent in ferroelectric liquid crystals

研究代表者

半那 純一 (Hanna, Jun-ichi)

東京工業大学・科学技術創成研究院・研究員

研究者番号：00114885

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：強誘電性液晶に見出された電荷注入の促進効果は、強誘電性液晶の示す強誘電性に起因するものではなく、分子長軸に垂直な大きな双極子を持つ電荷輸送性の液晶に見られる現象であり、一方、分極した強誘電相において観測された永続的光導電性は、残留分極の大きさと相関があり、分極によって生じた内部電界のアノットによる電荷生成と輸送に起因するものと結論される。この一般性は他の強誘電性液晶において確認される必要がある。

研究成果の概要(英文)：According to the experimental results, it is concluded that enhanced charge injection in a ferroelectric liquid crystalline phase was not governed by ferroelectricity, i.e., remanent polarization of the material, but by the dipole of the molecule aligned at the electrode interface. Therefore, the present phenomena is not limited in ferroelectric liquid crystals, and will be found in various liquid crystalline materials with large dipole. On the other hand, it is concluded that photoconductivity without external biases observed in polarized ferroelectric liquid crystals is attributed to the effect of internal electric field caused by polarization of the liquid crystal on photo-generation of charges and their charge transport. This generality should be confirmed by using other ferroelectric liquid crystals.

研究分野：有機半導体材料・デバイス

キーワード：液晶 強誘電性 電荷注入 キラルスメクチックC

1. 研究開始当初の背景

申請者らは高純度に精製された液晶物質が液晶相において電子性伝導を示し、自己組織的に分子配向相を形成する高品位な有機半導体として位置づけることができることを明らかにし、これまで、有機半導体としての基礎を築くため、基礎研究を継続してきた。その過程で、強誘電性を示す SmC*相において、従来知られていない、特異な電荷注入の促進現象、すなわち、 10^3V/cm 程度の低電界において、空間電荷制限電流と思われる特徴的な電流特性が観測されること、さらに、分極させた条件下では Time-of-flight 法による過渡光電流の測定から、無電界下においても、光電流が観測され、この現象は、100 回の光照射においても、若干の電流値の減少は見られるものの、繰り返し、光電流が継続的に観測される永続的光導電性を示すことを見出した。

2. 研究の目的

本研究では、見出された前述の二つの新規な現象について、その現象の起源を実験的に調べ、新規な物性の支配因子を明らかにすること、材料が示す物性と誘起される特性との関係を定量化することにより、本現象が強誘電性物質に普遍的に見出される現象であるかどうかを明らかにすることが目的である。

3. 研究の方法

本現象の発見の発端となった、図 1 に示す代表的な強誘電性液晶物質であるフルオロビフェニール誘導体、強誘電性液晶性有機半導体、2,3-difluoro-(4-octa-2-yloxy)-4'-octylterphenyl (FLC-TPFF) と同様な化学構造を持ち、強誘電性を示さない光学的に活性な鏡像体の当モル混合物であるラセミ体 (racemic-TPFF) および、類似した化学構造をもつ非光学活性体 (non-Chiral-TPFF) をモデル物質として用いて、これらを用いて、強誘電性、分子配向の有無、双極子などの FLC-TPFF は示す物性を制御することにより、FLC-TPFF のどのような特性が本現象の発現に重要な役割を果たしているか明らかにする手段とした用いた。

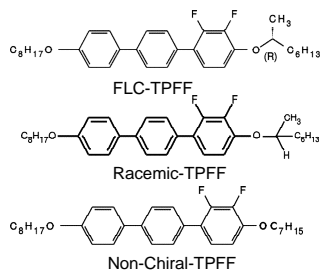


図 1 FLC-TPFF、racemic-TPFF、non-Chiral-TPFF の構造

まず、高純度に精製した試料を用いて、本現象が電極界面に蓄積したイオン性不純物による効果ではないことを確認する、次に、強誘電性に由来する残留分極の大きさと電荷注入との相関を明らかにするため、racemic-TPFF、non-Chiral-TPFF と FLC-TPFF との混合物を調整し、電界の印加による混合物の分極の大きさを測定し、その時の電流-電圧特性から、強誘電性に基づく残留分極の大きさと電荷注入の促進効果の関係を調べる。さらに、本現象の一般性を明らかにするため、モデル物質として用いる FLC-TPFF 以外の強誘電性液晶物質を用いて、本現象の発現の有無を調べ、本現象の一般性を明らかにする。

4. 研究成果

カラムクロマトグラフィーと再結晶法による精製を繰り返し、高純度に精製した物質を用いて、等方相、SmC*層における三角波法 (100Hz) による分極測定を行い、等方相では、若干のイオン性不純物による分極と思われる、電界の反転に伴う応答が見られたが、SmC*層においては特異的に反転分極に伴う鋭い電流波形が観測された。この結果から、精製したモデル物質では、イオン性の不純物による影響は小さく、本現象は電極界面におけるイオン性不純物の蓄積によって引き起こされる現象ではないことを確認した。残留分極と電荷注入現象との相関を調べるため、残留分極を次の二つの方法により制御し、残留分極の大きさが注入電流に与える効果を検討した。

FLC-TPFF を同物質のラセミ体 (racemi-TPFF) と混合することにより、残留分極を変化させた系では、残留分極が racemi-TPFF の添加濃度 ($0:1 \sim 1:0$) に応じて、 $0 \sim 190\text{nC/cm}^2$ と変化するにもかかわらず、 10^5V/cm 付近の電界強度においては、図 2 に示すように、残留分極の大きさと流れる電流値 ($10^{-6} \sim 10^{-5}\text{A/cm}^2$) との間には相関は見られなかった。

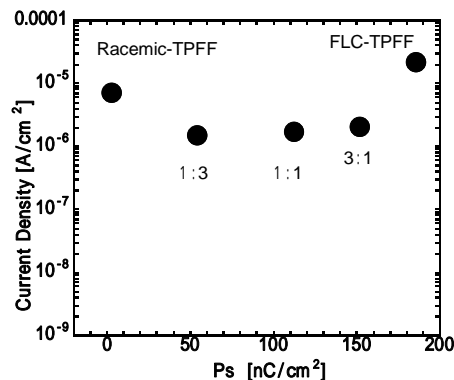


図 2 FLC-TPFF と racemic-TPFF の混合物における残留分極と 10^5V/cm 付近における試料を流れる電流密度との関係

一方、FLC-TPFF と類似した化学構造を持つ

非強誘電性有機半導体 2, 3-difluoro-4-(heptyloxy-4'-octyloxyterphenyl (non-Chiral-TPFF)を用いて、同様な検討を行った結果、残留分極はその添加濃度(0:1~1:0)に応じて、同様に0~190nC/cm²と変化し、さらに、流れる電流値はその残留分極の値に応じて、10⁻⁹~10⁻⁵A/cm²と顕著に変化することがわかった。

また、図3に示すように、FLC-TPFF, racemic-TPF, non-Chiral-TPFF をそれぞれ用いた場合の特性は、FLC-TPFF > racemic-TPF > non-Chiral-TPFF の順に顕著な違いが見られた。

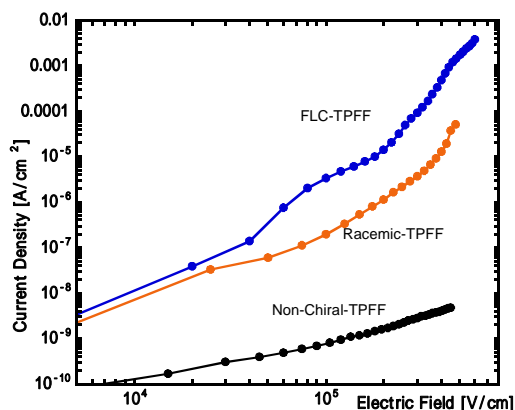


図3 FLC-TPFF, racemic-TPFF, non-Chiral-TPFF の電流-電圧特性

これらの結果から、強誘電性液晶に観測される電荷注入の促進効果は、当初の残留分極の大きさに対応して誘起される現象であろうとの予想に反し、強誘電性に基づく自発分極による直接的な分極効果によってもたらされるのではなく、分極した電荷輸送性の分子が電極近傍に配向することによって引き起こされる現象と考えられ、強誘電性液晶物質に限定されない、より、一般的な現象であると判断される。

次に、本現象における電荷注入の促進の物理的理解を深めるため、FLC-TPFF, racemic-TPFF, non-Chiral-TPFF を用いて、電流の温度依存性から活性化エネルギーを求め、印加電界に対する依存性を検討した。その結果、FLC-TPFFでは10⁴V/cm付近の低電界領域から、注入に関わるエネルギー障壁に相当すると考えられる活性化エネルギーの減少が観測される4×10⁴V/cm付近の電界下では活性化エネルギーは0.1eV程度にまで低下した。一方、racemic-TPFFでは2×10⁵V/cm付近から活性化エネルギーの減少が見られ始め、2.5×10⁵V/cm付近で活性化エネルギーは0.1eVまで低下した。Non-Chiral-TPFFでは6×10⁵V/cmの高電界付近で始めて活性化エネルギーの減少が見られ始め、10⁶V/cmにおいても、活性化エネルギーは0.3eVの値を示し、電荷注入の促進も低電界側へのシフトが明確に観測された。液晶セルにかがれる電流は、基本的に、電極材料(ITO)と液晶物

質のHOMOとのエネルギーの違いに基づくSchottky障壁が電極(ITO)からの正孔の電荷注入を律速していると考えられ、FLC-TPFFやracemic-TPFFの存在下で、10⁴V/cm以上の電界が印加されると、その障壁が顕著に低減され、電荷注入が大きく促進されることが分かった。

この現象の一般性を明らかにするため、骨格の異なる、分子長軸に大きな双極子を持つBenzosinoline、および、phenanthrene dione骨格を持つ液晶物質を合成し、その液晶性と電荷輸送特性、電荷注入効果について検討を行った。

合成したBenzosinoline Phenyl phenanthrene dione誘導体はいずれもSmC相を示し、図4に示す光学活基を導入したPhenyl phenanthrene dioneジアルコキシ誘導体((R,R)-80-Ph-PQ-Ph-08)はSmC*相を示し、強誘電性を発現した。三角波法による測定では158nC/cm²の残留分極が見積もられた。

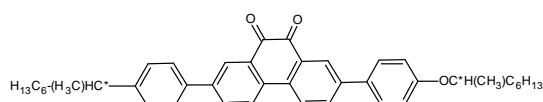


図4 (R,R)-80-Ph-PQ-Ph-08

精製した(R,R)-80-Ph-PQ-Ph-08を液晶セル(ITO電極)に充填し、SmC*相にて電場配向させ、冷却した結晶薄膜の電流-電圧特性を測定した結果、図5に示すように、電界強度10⁵V/cm以上の電界下で、10⁻⁷~10⁻⁴A/cm²の高い電流密度を観測した。

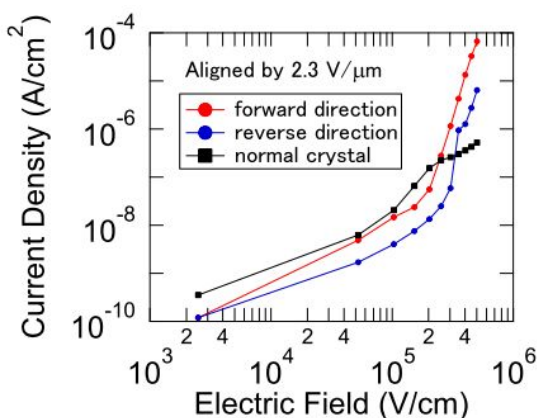


図5 電場配向させた(R,R)-80-Ph-PQ-Ph-08結晶膜の電流-電界特性

しかし、用いた試料では微量のイオン性不純物の電極界面における蓄積による効果を排除できず、さらに精製を行い再度検討することが必要であると判断された。

一方、分極した強誘電体相における観測される永続的な光伝導特性は、試料(液晶セル)の電極間をショートし、十分な時間放置した後においても観測され、この現象がイオン性の不純物による分極が起源ではないことを確認した。さらに、光伝導性はバイアスの印

加により形成された残留分極の大きさと相関が見られた。これらのことから、本永続性光伝導性は、強誘電体としてのSmC*相における強誘電性が起源であり、分極によって生じた内部電界のアシストにより、電荷生成と輸送が誘起されたことによる現象と判断され、前述の電荷注入の促進とは異なる現象と結論される。

以上のように、強誘電有機半導体に見出された異常電流効果は、強誘電性液晶性物質の示す強誘電性に起因するものではなく、つまり、強誘電性の発現に不可欠なSmC*相の発現を必要とせず、分子長軸に垂直な大きな双極子を持つ電荷輸送性の液晶に見られる基本的な現象であると考えられる。これは、本現象が大きな双極子をもつ液晶物質において観測される可能性を示し、むしろ、有用性は広く、様々な電荷輸送性液晶物質がこの現象を示すと期待できる。モデル物質以外の物質を用いた検証の結果を待たなければならないが、前述の本現象が誘起される本質的な原因の大筋が解明されたと判断される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

半那純一、電子機能材料としての液晶、日本液晶学会誌、査読有、No.3, pp.237-247 (2017).

<http://jlcs.jp/ekisho/ekisho.html>

〔学会発表〕(計2件)

Miho Higuchi, Yukiko Takayashiki, Hiroaki Iino, Jun-ichi Hanna.
Enhanced charge injection in ferroelectric liquid crystals, 2nd International Symposium on Self-Organizing Molecular Semiconductors, Abstract of 2nd International Symposium on Self-Organizing Molecular Semiconductors, Tokyo, Japan (2014).
Jun-ichi Hanna, Present Status of Self-organizing Molecular Semiconductors Towards Device Applications, 2nd International Symposium on Self-Organizing Molecular Semiconductors, Abstract of 2nd International Symposium on Self-Organizing Molecular Semiconductors, Tokyo, Japan (2014).

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計1件)

名称：液晶性有機半導体素子
発明者：半那純一、木田 賢弘、高屋敷由紀子
権利者：東京工業大学
種類：特許・登録
番号：第 5364525 号
取得年月日：2013/08/23
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

http://t2r2.star.titech.ac.jp/cgi-bin/researcherpublicationlist.cgi?alldisp=1&q_researcher_content_number=CTT100380868

6. 研究組織

(1)研究代表者

半那 純一 (Hanna Jun-ichi)

東京工業大学・科学技術創成研究院・研究員

研究者番号：00114885

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者 なし

(4)研究協力者

樋口美穂 (Higuchi Miho), 堂岸優貴

(Dogishi Masaki)