

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：16201

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03797

研究課題名(和文) 強誘電性液晶の異常光起電力効果を利用した新規光電変換材料の開発

研究課題名(英文) Development of photovoltaic materials based on ferroelectric liquid crystals

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：強誘電性液晶の光起電力効果について検討した。オリゴチオフエン骨格を有する強誘電性液晶を合成し、強誘電層であるキラルスメクティックC(SmC*)相において、光起電力効果が、自発分極とキャリア移動度に正比例することから、通常の接合による光起電力効果と異なり、試料バルク全体で発生した自発分極によって形成される内部電界によって発生することを明らかにした。また、この光起電力効果がラセミ体では観測されず、光学活性体のみで観測されることから、前例にない、分子キラリティーによる光起電力効果であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Bulk photovoltaic effect in the ferroelectric liquid crystals was studied. The photovoltaic effect was proportional to the spontaneous polarization and carrier mobilities of the ferroelectric liquid crystals. The photovoltaic effect was generated by the internal electric field based on spontaneous of the bulk of the ferroelectric liquid crystal phase, unlike conventional photovoltaic effect produced at the interfacial junction. The fact that this photovoltaic effect was observed only in enantiomeric but not in racemic samples indicates that this effect is originated from molecular chirality.

研究分野：有機機能化学

キーワード：液晶性半導体 強誘電性液晶 キャリア輸送 光起電力効果 オリゴチオフエン 自発分極 強誘電性

1. 研究開始当初の背景

図1に本研究の基本コンセプトを示す。現在、有機半導体やペロブスカイト化合物を用いた太陽電池は、耐久性や安定性に問題があるものの、溶液プロセスで作製でき、変換効率も年々向上している。しかし、出力電圧は最大でも1V程度にすぎない。既存のシリコンや無機半導体を用いた太陽電池においても、有機材料をベースとした太陽電池においても、p-n 接合やショットキー接合界面での電荷移動によって形成された局所的な内部電界を利用して光キャリアの解離・輸送を行っているため、開放電圧は半導体のバンドギャップに制限される。そのため、出力電圧は最大でも1V程度である。

本研究申請では、接合によって生じた局所的な内部電界ではなく、強誘電体の自発分極によって、バルク全体に発生した電界を活用した有機太陽電池を研究対象とする。

これまで、BeFeO₂ のような強誘電性セラミックスにおいて、自発分極によって形成されたバルクの内部電界によるバルク光起電力効果が観測されている。しかし、光吸収帯は紫外域にあり、分光感度を可視域に広げるのは難しい。また、薄膜作製には真空プロセスが必要である。

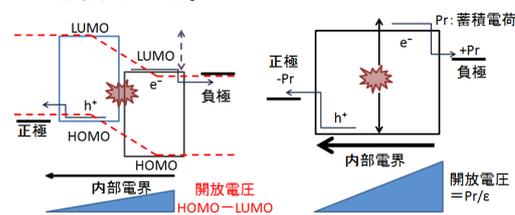


図1 バルク光起電力効果の原理

それに対して、誘起強誘電体としてはポリフッ化ピリデンのような有機高分子、水素結合部位を導入した低分子化合物、キラルなアルキル側鎖を導入した強誘電性液晶が知られているが、これらは電気的には絶縁体であり、光起電力効果を示さない。有機才良においては、有機色素を添加したポリフッ化ピリデン薄膜やトリフェニレンエステルの結晶性薄膜でのバルク光起電力効果が検討されたのみで、変換効率は1%に満たず、起電力はバンドギャップよりも低い。

2. 研究の目的

本研究においては、大きな電子共役系を組み込んだ強誘電性液晶を設計・合成し、強誘電相であるキラルスメクティックC相での異常光起電力効果を観測し、バンドギャップを越える開放電圧と高いエネルギー変換効率を示す新しいタイプの誘起光電変換素子の開発を目指す。

3. 研究の方法

拡張された電子共役系を組み込んだ強誘電性液晶を合成し、薄膜状態での光起電力効果を測定する。オリゴチオフェンをベース

とした強誘電性液晶を合成する。

図2に示すように、強誘電相（キラルスメクティックC相）において、直流電圧を印加することにより、自発分極を発生させた後、外部電圧を0に下げる。自発分極によって生じた内部電界は保持される。その状態で、紫外光を照射し、光電流、および、光起電力を測定する。

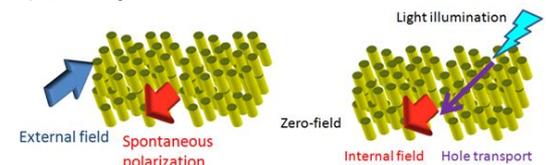


図2 外部電圧による自発分極の発生と光起電力効果の概念図

棒状分子からなる強誘電性液晶が外部電界0で自発分極を保持するには、電極界面での相互作用による分子配向状態の安定化が必要である。この安定化のためには、配向膜による電極表面の処理、および、液晶層の薄膜化が有効である。強誘電性液晶のスピント膜を作製し、大きな異常光起電力効果が得られる条件を明らかにする。厚さが1μm以下の薄膜を作製し、表面安定化状態を利用した強誘電性液晶薄膜の作製を検討する。

4. 研究成果

4-1 分子構造とバルク光起電力効果の相関

図3に示す、拡張された電子共役系を組み込んだフェニルターチオフェン系強誘電性液晶を設計・合成し、強誘電相（キラルスメクティックC相）での光起電力効果を検討した。

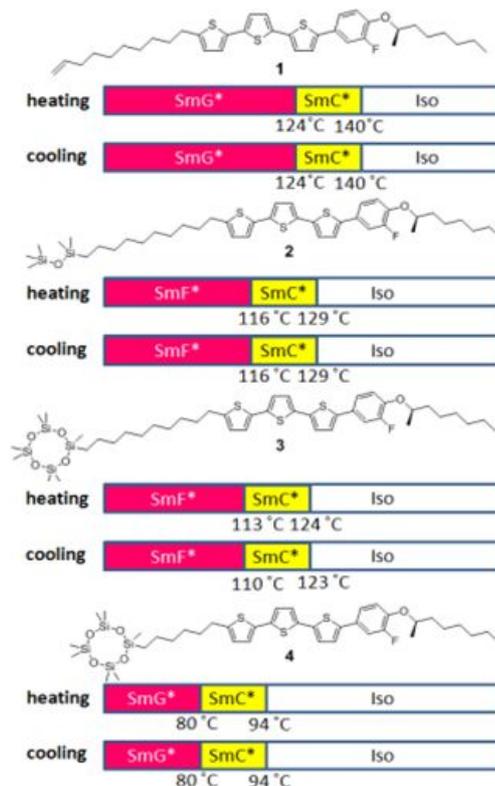


図3 主な強誘電性液晶の相転移挙動

合成したフェニルターチオフェン誘導体はいずれも、強誘電相であるキラルスメクティックC相を示した。また、低温側では高次のスメクティックG相やスメクティックF相を示した。

化合物1と化合物4のキャリア移動度、自発分極、光電流を比較した。図4に示すように、化合物1の自発分極は化合物4よりも大きい。また、ホール移動度についても、化合物1の方が化合物4よりも大きい。強誘電相での光電流応答もそれらに対応して、化合物1の方が大きかった(図5)。強誘電相での光起電力効果は液晶材料の自発分極とキャリア移動度の間に相関関係があることから、通常のp-n接合やショットキー接合による光起電力効果と異なり、強誘電性液晶の自発分極による内部電界によって、光キャリアの生成と輸送が行われる事が分かった。

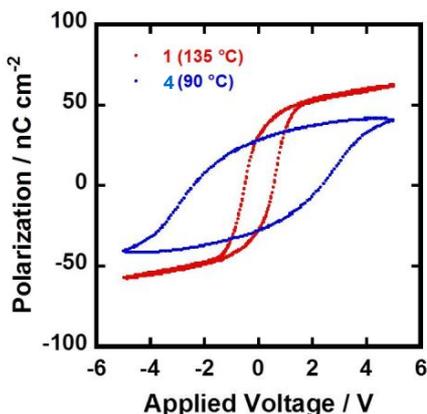


図4 化合物1と4の強誘電相でのヒステリシスループ

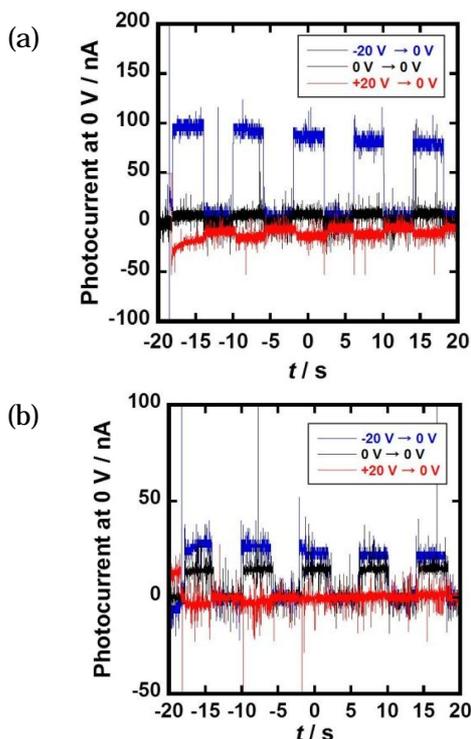


図5(a)化合物1、および、(b)化合物4の強誘電相における光電流応答

4-2 強誘電相における光起電力効果の起源

強誘電相でのバルク光起電力効果の起源を明らかにするため、化合物1のR体とS体を合成し、エナンチオマー純度とバルク光起電力効果の相関性を検討した。

強誘電相での紫外光照射に対する光電流の応答を図6に示す。等方相から冷却して強誘電相を出現させた場合、自発分極は発生していない。そのため、光電流応答は弱い。直流バイアスを印加して自発分極を発生させた後、直流バイアスを0にし、紫外光を照射すると、直流バイアスとは逆の極性の光電流が発生する。直流バイアスの極性を反転すると光電流の極性も反転することから、強誘電相での光起電力効果が、自発分極によって生じる内部電界に由来している事がわかる。極性によって光電流地が異なるのは、サンプルの厚さが光の侵入深さに比べて大きく、照射極が生に帯電している場合には、ホール輸送による光電流が、負に帯電している場合には、電子輸送による光電流が観測されるためである。

また、光電流の値は、徐々に減衰していることがわかる、これは、強誘電相においては、外部電界が印加されていない場合には、分極していないらせん配向が熱力学的に安定なため、分極が徐々に緩和していくためと考えられる。

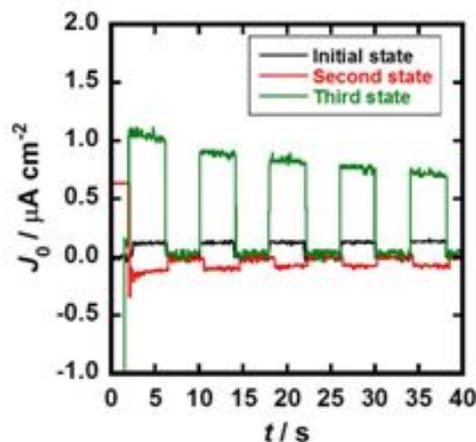


図6 強誘電相での光電流応答

R体とS体の混合比を変えて、強誘電相での光伝導性を測定したところ、エナンチオマー純度が低下するに従い、光電流値は低下し、ラセミ体では光起電力効果は消失した(図7)。キャリア移動度はエナンチオマー純度に依存しない。それに対して、自発分極はエナンチオマー純度が下がると低下する。従って、強誘電相での光起電力効果は強誘電性液晶の自発分極に由来している事が明らかとなった。この結果から、強誘電相での光起電力効果は強誘電性液晶分子の分子キラリティーによる対称性の破れに由来する事が明らかとなった。この結果は、強誘電性液晶での光起電力効果が従来の強誘電性セラミックスでの光起電力効果とは異なる新しい現象である事を示している。

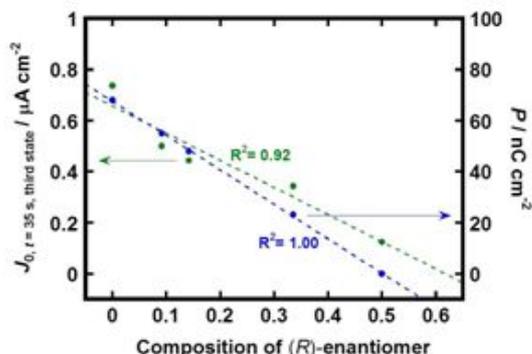


図 7 強誘電相での自発分極、光電流値のエンチオマー純度依存性

4-3 高次相における分極状態の固定化

また、強誘電相での内部電界を、直流電圧を印加した状態で冷却することにより、高次のスメクティック相で固定することに成功した。高次のスメクティック相は室温で安定であり、強誘電相に比べてキャリア移動度が高いことから、スメクティック相においては、室温付近でより強い光起電力効果を期待できる。また、強誘電相では、液晶分子の熱運動により、分極状態が緩和し、光起電力効果が減衰するという問題があったが、スメクティック相では、分子運動が制限されるため、分極構造を固定化できる。

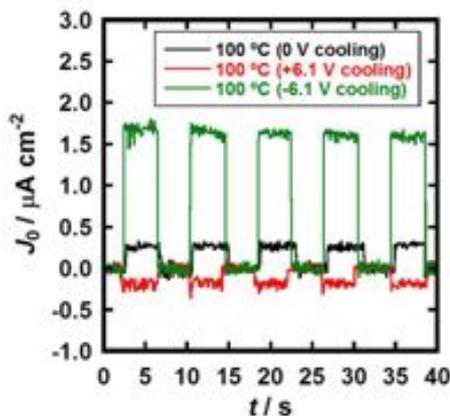


図 8 高次のスメクティック相での光電流応答挙動

図 8 に示すように、高次のスメクティック相においては、強誘電相に比べて、光電流の値は 2 倍に増強されている。また、光電流の減衰は見られない。高次のスメクティック相では強誘電相に比べてキャリア移動度が約一桁上昇するため、光電流応答が増強されたものと考えられる。また、粘性が高いため、分極緩和が抑制され、光電流の減衰が起こらないものと考えられる。

図 9 に、高次のスメクティック相での I-V 特性を示す。開放電圧は、0.3 V であり、バンドギャップよりも低い。また、5 mW/cm² の紫外光照射時の短絡電流は 2.5 mA/cm² であり、エネルギー変換効率は 1 % に満たない。そも

そも、強誘電相での自発分極が 50 nC/cm² 程度であり、分極が部分的に緩和するため、高次のスメクティック相での内部電界は、 4×10^3 V/cm 程度で、十分に高いとは言えない。強誘電性液晶でのバルク光起電力効果の特性向上には、自発分極の増大とキャリア移動度のさらなる向上が必要不可欠と考えられる。

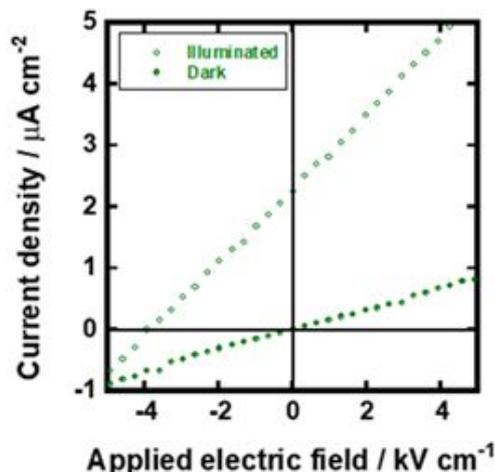


図 9 高次のスメクティック相での I-V 特性

4-4 強誘電性液晶の薄膜化

強誘電相において、分極緩和が起こり、バルク光起電力効果が低下する問題点を解決する方法として、試料の厚さをらせんピッチよりも薄くする方法が考えられる。

強誘電性液晶においては、バルク状態では、分極していないらせん構造が熱力学的に安定である。らせんピッチよりも薄い試料においては基板と液晶層界面の相互作用により、分極構造が安定化されるため、強誘電性が発現すると考えられている。本研究で合成した強誘電性液晶のらせんピッチは 1 μm 程度である。そこで、1 μm よりも薄い薄膜試料をスピコート法により作成し、自発分極の測定を行った。

本検討では、化合物 1 ではなく、化合物 3 を用いた。化合物 1 は結晶性が比較的高く、スピコート法では均一な連続膜を作成できなかった。化合物 3 は高高いシクロテトラシロキサン間のため、スピコートの際に、基板上で結晶化せず、液晶性の薄膜が直接形成される。化合物 3 のアセトン溶液を ITO 電極上にスピコートし、厚さ 100 nm の薄膜を作製した。その上に Al 電極を真空蒸着し、試料を作製した。また、ITO 電極表面を、テフロンを用いた摩擦転写法で配向処理した基板上にも同様に化合物 3 の薄膜を作製した。

図 10 さ 2 μm のサンドイッチ型試料の分極反転電流を示す。バイアスの極性反転に伴い、シャープな分極反転電流が観測され、自発分極の値は、35 nC/cm² であった。

図 11 スピコート膜の分極反転電流を示す。配向処理をしない基板上に作製した薄膜においては、分極反転電流は検出されるもの

の、自発分極の値は 27 nC/cm^2 と、バルク状態と同程度であった。偏光顕微鏡観察により、かなりのドメインで分子が垂直配向しており、直流電界印加によっても分極反転が起こらないことが確認された。

基板上を摩擦転写法により配向処理した基板上に作製した薄膜は、分子が一軸配向していた。この薄膜においては、明確な分極反転電流ピークがみられ、積分値から求めた自発分極値は 50 nC/cm^2 であり、バルク状態よりも高い値を示した。

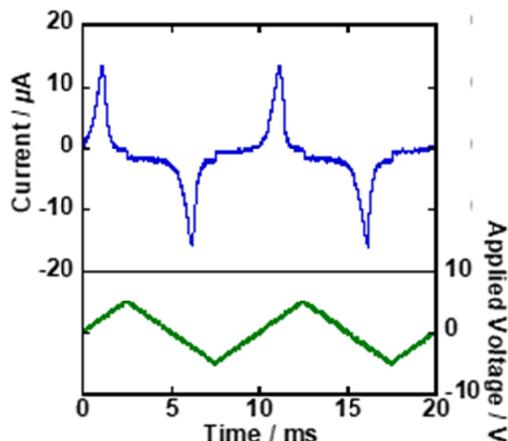


図 10 バルク状態の分極反転電流

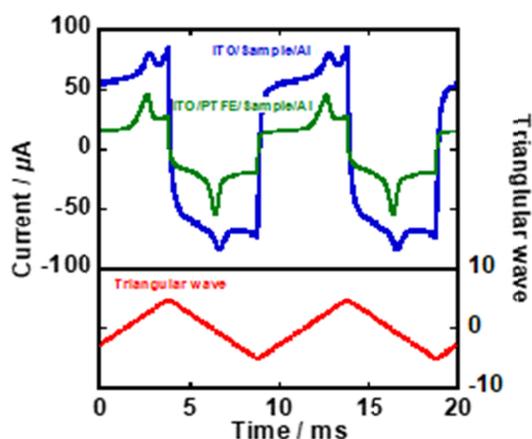


図 11 スピンコート膜の分極反転電流

通常の液晶材料は厚さ数 μm 程度のセルに封入して使用されるため、スピンコート膜の物性はほとんど検討されてこなかったが、本材料のスピンコート膜 (厚さ 100 nm) において、自発分極を観測する事ができ、バルク状態よりも大きな値を示す事を見出した。

また、これまで強誘電性液晶の自発分極と膜厚との関係が検討されているが、膜厚が薄くなるほど、自発分極が低下している。同様の膜厚効果はチタン酸バリウムなどの無機の強誘電体、ポリフッ化ビニリデンなどの強誘電性高分子でも見られる。それに対して、本研究で用いた液晶性強誘電半導体においては、逆に、膜厚が薄くなるほど自発分極が増大しており、興味深い。

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. R. Yamaoka, M. Funahashi, "Liquid-Crystalline Phthalocyanine Derivatives Bearing Oligosiloxane Moieties: Soft Columnar Mesophases Stabilized by Nanosegregation", *ChemistrySelect*, **2**, 11934-11941 (2017). 査読あり
2. A. Seki, Y. Funatsu, M. Funahashi, "Anomalous photovoltaic effect based on molecular chirality: Influence of enantiomeric purity on the photocurrent response in π -conjugated ferroelectric liquid crystals", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 16446 - 16455 (2017). 査読あり
3. M. Funahashi, "Integration of electro-active π -conjugated units in nanosegregated liquid-crystalline phases", *Polym. J.*, **49**, 75-83 (2017). 査読あり
4. T. Kato, M. Yoshio, T. Ichikawa, B. Soberats, H. Ohno, M. Funahashi, "Transport of ions and electrons in nanostructured liquid crystals", *Nature Reviews Materials*, **2**, 17001 (2017). 査読あり
5. K. Takenami, S. Uemura, M. Funahashi, "In situ polymerization of liquid-crystalline thin films of electron-transporting perylene tetracarboxylic bisimide bearing cyclotetrasiloxane rings", *RSC Advances*, **6**, 5474-5584 (2016). 査読あり
6. A. Seki, M. Funahashi, "Photovoltaic effects in ferroelectric liquid crystals based on phenylterthiophene derivatives", *Chem. Lett.*, **45**, 616-618 (2016). 査読あり
7. A. Seki, M. Funahashi, "Nanostructure formation based on the functionalized side chains in liquid-crystalline heteroaromatic compounds", *Heterocycles*, **92**, 3-30 (2016). 査読あり
8. Y. Funatsu, A. Sonoda, M. Funahashi, "Ferroelectric liquid-crystalline semiconductors based on a phenylterthiophene skeleton: Effect of introduction of oligosiloxane moieties and photovoltaic effect", *J. Mater. Chem. C*, **3**, 1982-1993 (2015). 査読あり
8. T. Hamamoto, M. Funahashi, "Circularly polarized light emission from chiral nematic phenylterthiophene dimer exhibiting ambipolar carrier transport", *J. Mater. Chem. C*, **3**, 6891-6900 (2015). 査読あり
9. M. Funahashi, T. Kato, "Design of Liquid Crystals: From George Gray's Nematic Molecules to Thiophene-based π -Conjugated Molecules", *Liquid Crystals*, **42**, 909-917 (2015). 査読あり
10. 舟橋正浩, 「電子機能ソフトマターとしての液晶性半導体」 *液晶*, **19**, 78-88 (2015).

査読あり

〔学会発表〕(計 8 件)

1. M. Funahashi, Electronic functions of nanosegregated structures in liquid-crystalline π -conjugated materials bearing cyclotetrasiloxane rings and polar moieties, China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Systems (招待講演)(国際学会) 2017 年 6 月、武漢、中国
2. 舟橋正浩、上村忍、シクロテトラシロキサン環とイオン性部位を導入したペリレンビスイミド誘導体の液晶性と薄膜状態での重合、第 66 回高分子討論会、2017 年 9 月、松山
3. A. Seki, M. Funahashi, Bulk photovoltaic effect in π -conjugated ferroelectric liquid crystals based on an oligothiophene skeleton、16th International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals (国際学会) Hong Kong、2017 年 12 月
4. 関淳志、舟橋正浩、高次のスメクチック相における表面安定化を利用したバルク光起電力効果の特性改善、第 21 回液晶化学研究会シンポジウム、2017 年 7 月、大分
5. 関淳志、舟橋正浩、キラルな側鎖を有するフェニルクォーターチオフェン誘導体の液晶性評価、2017 年日本液晶学会討論会・液晶交流会、2017 年 9 月、弘前
6. 中川順平、関淳志、舟橋正浩、重合性環状シロキサン部位を導入した共役強誘電性液晶のスピンコート薄膜特性、2017 年日本液晶学会討論会・液晶交流会、2017 年 9 月、弘前
7. 関淳志、舟橋正浩、機能集積型液晶性半導体の開発：共役強誘電性液晶の分子不斉に由来したバルク光起電力効果、第 66 回高分子討論会、2017 年 9 月、松山
8. 中川順平、関淳志、舟橋正浩、重合性環状シロキサン部位導入した共役強誘電性液晶のスピンコート薄膜特性、第 21 回液晶化学研究会シンポジウム、2017 年 7 月、大分

〔図書〕(計 3 件)

1. 舟橋正浩、「Time-of-Flight 法によるキャリア移動度の測定」日本液晶学会編「液晶科学実験講座 - 基礎と計測 - 」第 14 章、国際文献社 2017 年 9 月 1 日
2. 山岡龍太郎、舟橋正浩、「オリゴシロキサン鎖を活用した重合性ナノ相分離型液晶性半導体」中條善樹監修「元素ブロック材料の創出と応用展開」シーエムシー出版、p. 187-195、2016 年 6 月 13 日発行
3. 舟橋正浩、「キラルな液晶分子が形成する

ナノ構造化電子システム」中西尚志編集代表・エキゾテック自己組織化材料研究グループ編集「自己組織化マテリアルのフロンティア」フロンティア出版 p. 117-125、2015 年 12 月 22 日発行

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等
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

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()