

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 20 日現在

機関番号：16201

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13677

研究課題名(和文) ナノ構造化液晶を用いた新規導電性高分子薄膜の開発

研究課題名(英文) Development of conductive polymer films based on nanosegregated 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) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：側鎖末端にシクロテトラシロキサン環を有するター(3,4-エチレンジオキシチオフェン)を合成した。薄膜の導電率は、重合前の 2.8×10^{-13} S/cmから 8.6×10^{-7} S/cmに増大した。薄膜は重合によって不溶化された。また、重合性のシクロテトラシロキサン環と電子活性なペリレンビスイミド部位、および、トリエチレンオキシド鎖を分子内に組み込んだ液晶性電子機能材料を合成した。ドーピングにより、薄膜のカラム軸方向の導電率は 10^{-10} S/cmから 10^{-4} S/cmに上昇した。カラム軸方向の電気伝導率は垂直方向の導電率に対して、低分子状態で100倍、重合膜で10倍を超えた。

研究成果の概要(英文)：Ter(3,4-ethylenedioxythiophene) derivatives bearing cyclotetrasiloxane rings at the terminal positions of the alkyl side chains were synthesized. The conductivity of the thin film of the compound increased to 2.8×10^{-13} S/cm to 8.6×10^{-7} S/cm during the polymerization. On the other hand, perylene bisimide derivatives bearing cyclotetrasiloxane rings and triethylene oxide chain were synthesized. By dipping the thin films in reductant solution, the conductivity increased to 10^{-4} S/cm from 10^{-10} S/cm. The anisotropy of the electrical conductivities were 100 and 10 in the as-deposited and polymerized thin films, respectively.

研究分野：有機機能化学

キーワード：液晶 In situ 重合 シクロテトラシロキサン 液晶性半導体 ドーピング 異方的電気伝導 オリゴエチレンジオキシチオフェン ペリレンビスイミド

1. 研究開始当初の背景

我々の研究グループでは、これまで液晶相において電子伝導が進行することを世界に先駆けて実証し (*Phys. Rev. Lett.*, **78**, 2184 (1997).)、偏光発光可能な液晶性電界発光素子 (*Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1595 (1998).)、液晶性電界効果型トランジスタを開発した (図 1(a) *Adv. Mater.*, **19**, 353 (2007) : 高分子学会日立化成賞)。イオン性部位を有する液晶性オリゴチオフェン誘導体が、ナノ相分離により、イオン伝導層とホール伝導層が交互積層した液晶相を形成し、エレクトロクロミズムを示すことを明らかにした (図 1(b) *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 7702 (2010).)。側鎖にオリゴシロキサンを導入したペリレンテトラカルボンビスイミド (PTCBI) 誘導体は室温でナノ相分離したカラムナー相を示し、電子移動度が $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に達し、スピコート法による一軸配向膜の作製が可能である (図 1(c) *J. Mater. Chem.*, **22**, 25190 (2012).)。オリゴシロキサン鎖を導入した液晶性半導体はナノ相分離によって、 π 電子共役系と他の機能性部位を自己組織的に集積することができる。

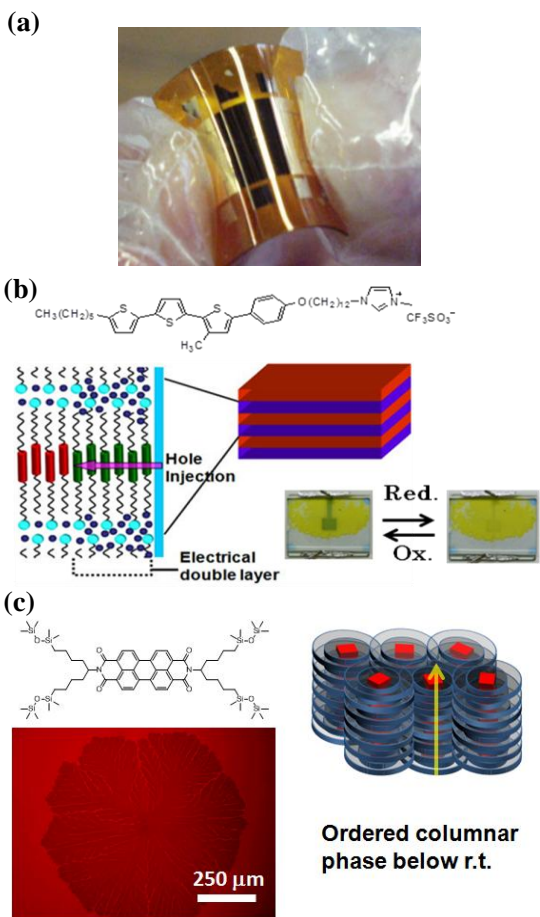
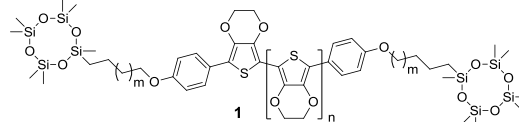


Figure 1 (a) Flexible field-effect transistor based on liquid crystalline semiconductor (b) Schematic illustration for a supramolecular LC phase of an oligothiophene derivative bearing an imidazolium moiety (c) Liquid crystalline perylene bisimide derivative bearing oligosiloxane chains

2. 研究の目的

Scheme 1 に示すような、カチオンラジカルを安定に生成するオリゴ(エチレンジオキシチオフェン) 部位に、重合性環状シロキサン部位を有する液晶材料 **1** を合成する。アルキル鎖の長さを変えたり、側置換基を導入することにより、液晶相の温度領域を室温まで低下させる。溶液プロセスにより薄膜を作成し、酸蒸気にさらすことにより、側鎖末端の環状シロキサン部位を開環重合させ、液晶相での分子凝集構造を保持した高分子薄膜を作製する。得られた薄膜をドーピングし、薄膜の分子凝集構造と導電率を評価し、高導電性の有機高分子薄膜を作製する。



Scheme 1 Molecular structure of LC oligo(EDOT) derivatives

3. 研究の方法

ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)/ポリスチレンスルホン酸 (PEDOT/PSS) は代表的な導電性高分子であり、電極材料への応用が検討されている。しかし、 π 電子共役系の凝集状態は精密に制御されていない。そこで、PEDOT の部分構造をベースとした液晶材料の合成を検討した。

また、有機電子機能材料においては、 π 電子共役系の凝集構造を適切にデザインするとともに、効率的なイオン伝導性を付与する必要がある。効率的な電子伝導には結晶的な構造が必要であるが、イオン伝導に対しては、液体的な媒体が有利である。液晶材料でのナノ相分離を利用することにより、結晶的な構造と液体的な領域をナノメートルスケールで集積する事が可能である。重合性のシクロテトラシロキサン環と電子活性なペリレンビスイミド部位、および、親イオン性のトリエチレンオキシド鎖を分子内に組み込んだ液晶性電子機能材料を合成し、その薄膜化、および、エレクトロクロミズムとドーピングについて検討した。

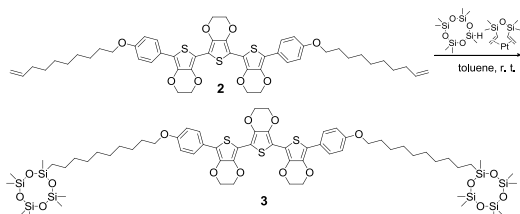
4. 研究成果

4-1 液晶性ジフェニルター(3,4-エチレンジオキシ)チオフェンの重合とドーピング

Scheme 2 に示すように、3,4-エチレンジオキシチオフェンの三量体にベンゼン環を介してアルケニル鎖を導入した化合物 **2** を合成したが、化合物 **2** は安定な液晶相を示さなかった。そこで、アルキル鎖末端にシクロテトラシロキサン環を導入した化合物 **3** を合成した。化合物 **3** は 202°C 以下でスメクティック相を示し、室温でも液晶相を保持した。環状のシクロテトラシロキサン環によって液晶相が安定化されているものと考えられる。

化合物 **3** はスピコート法による薄膜作製が可能である。作製した薄膜を 80°C でトリフ

ルオロメタンスルホン酸蒸気に曝すことにより開環重合が進行し、液晶相での分子配向状態を保持したまま、高分子ネットワークが形成され、不溶性の薄膜が得られる。



Scheme 2 Synthetic route of ter(EDOT) derivative bearing cyclotetrasiloxane rings

Figure 2(a)(b)に化合物 3 のスピコート膜の偏光顕微鏡写真を示す。液晶相特有の光学組織が見られ、重合の過程でドメインサイズは変化しておらず、分子の凝集状態は保持されている。液晶性薄膜の重合の過程で、大気中の酸素によって π 電子共役系が酸化され、カチオンラジカル、ジカチオンが生成するため、薄膜の色は黄色から青色に変化する。正電荷は、重合に使用したトリフルオロメタンスルホン酸アニオンが薄膜中に浸入することによって補償される。薄膜の重合過程で生じたカチオン種はホールとして作用するため、電気伝導性が大幅に向上する。ITO 電極上に化合物 3 をスピコートし、重合後、Al 電極を蒸着した試料はダイオード特性を示す。導電率は、重合前の 2.8×10^{-13} S/cm から 8.6×10^{-7} S/cm に増大する。薄膜は重合によって不溶化されており、柔軟性もある程度保持されている。

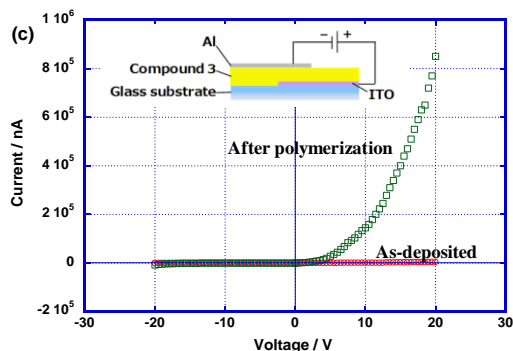
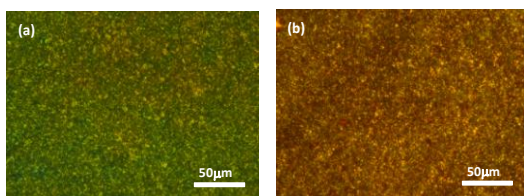
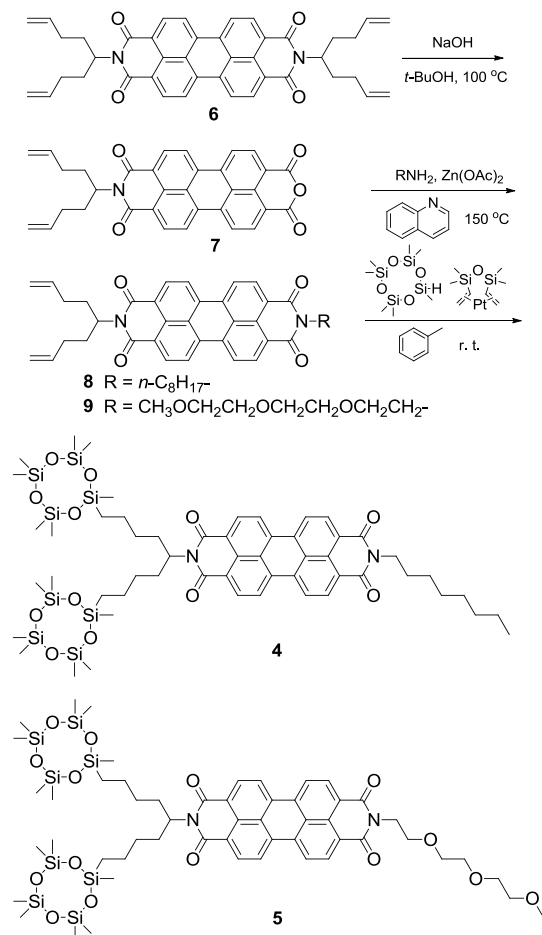


Figure 2 Polarizing optical micrographs of spin-coated thin films of compound 3 (a) as-deposited and (b) after polymerization. (c) I-V characteristics of spin-coated thin film of compound 3

4-2 液晶性ペリレンビスイミド薄膜の異方的電気伝導性

Scheme 3 に示すように、重合性のシクロテトラシロキサン環とアルキル鎖を導入した化合物 4 と、シクロテトラシロキサン環とトリエチレンオキシド鎖を有する化合物 5 を合成した。化合物 5 のトリエチレンオキシド鎖はイオン種と相互作用する。化合物 4 と 5 の相転移挙動を Table 1 に示す。



Scheme 3 Synthetic route of perylene bisimide derivatives bearing polar moieties

Table 1 Phase transition temperatures of compounds 4 and 5

	Phase transition temperatures (°C)
LC 4	Heating: Col _{ro} 184 Iso; Cooling: Iso 143 Col _{hd} 105 Col _{ro}
LC 5	Heating: Col _{ro} 131 Col _{rd} 178 Iso; Cooling: Iso 176 Col _{rd}

*The abbreviations Col_{ro}, Col_{rd}, Col_{hd}, and Iso denote columnar rectangular ordered, columnar rectangular disordered, columnar hexagonal disordered and isotropic phases, respectively.

Figure 3(a) (b)に示すように、化合物 4 は、室温でレクタングュラーカラムナー相を示し、化合物 5 はダイマー型のカラムナー相を

示した。親水的なトリエチレンオキシド鎖の相互作用のために、カラム構造内にイオン伝導が可能な層が形成されている事が興味深い。また、化合物 **4** の低分子薄膜は有機溶媒に溶解するため、有機電解質溶液中では薄膜状態を保持できない。しかし、酸蒸気暴露により重合・不溶化した薄膜は有機電解質溶液中でも薄膜状態を保持でき、負電圧を印加すると、可逆的なエレクトロクロミズムを示した。Figure 2(c)に示すように、Ag/Ag⁺電極に対して-1.1 V付近ではアニオンラジカルの生成による脱色が、-1.5 V付近では、ジアニオン生成による青紫色への変色が見られた。

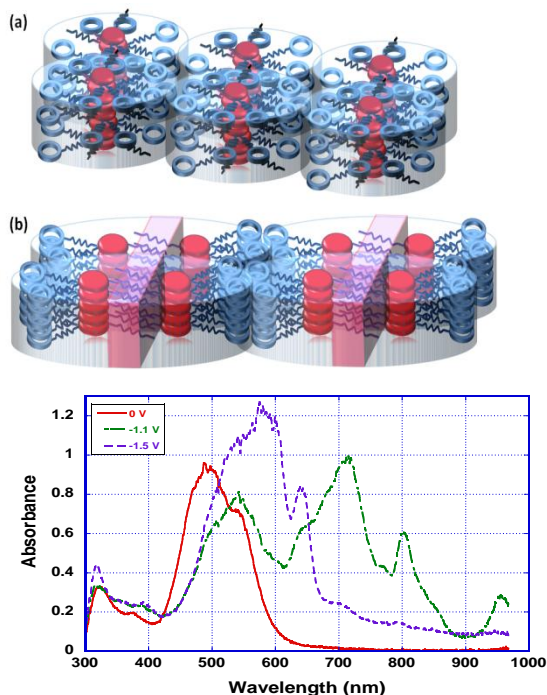


Figure 3 Schematic illustrations of the columnar phases of compounds (a) **4** and (b) **5**. Purple area indicates an ion-penetrating sublayer. (c) UV-VIS absorption spectra of polymerized thin film of compound **5** negatively biased in an electrolyte solution.

化合物 **5** のスピコート膜を Na₂S₂O₄ 溶液に浸す事により、ドーピングする事ができる。重合前、重合後の薄膜共に、電気伝導率は 1 × 10⁻¹⁰ S/cm から 1 × 10⁻⁵ S/cm に上昇することを見出している。

化合物 **4** と化合物 **5** では、Na₂S₂O₄ に対する反応性が大きく異なった。Figure 4 に示すように、化合物 **5** の薄膜は、Na₂S₂O₄ 水溶液に浸漬すると直ちにアニオンラジカルやジアニオンの生成を示唆する青紫色に変色した。それに対して、化合物 **4** の薄膜は2時間浸漬しても変色が起こらなかった。化合物 **5** においては、カラム構造内にイオン伝導層が形成されるため、還元性アニオン S₂O₄²⁻が容易に薄膜内に浸透し、ペリレンコアが還元されるものと考えられる。

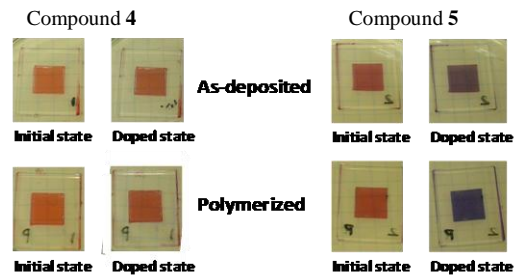


Figure 4 Photographs of spin-coated thin films of compounds **4** and **5** in the initial and doped states.

液晶材料の特徴はマクロスコピックに分子が配向した薄膜を作製できることにある。摩擦転写法により、カラムが基板に対して平行に一軸配向した薄膜を作製できる。スピコート膜の二色比は 12 : 1 であった。この薄膜を 70°C でトリフルオロメタンスルホン酸の蒸気に暴露することにより重合・不溶化を行った。薄膜の 2 色比は 4 : 1 で、重合前よりは低下しているものの、一軸配向状態を保持されている。

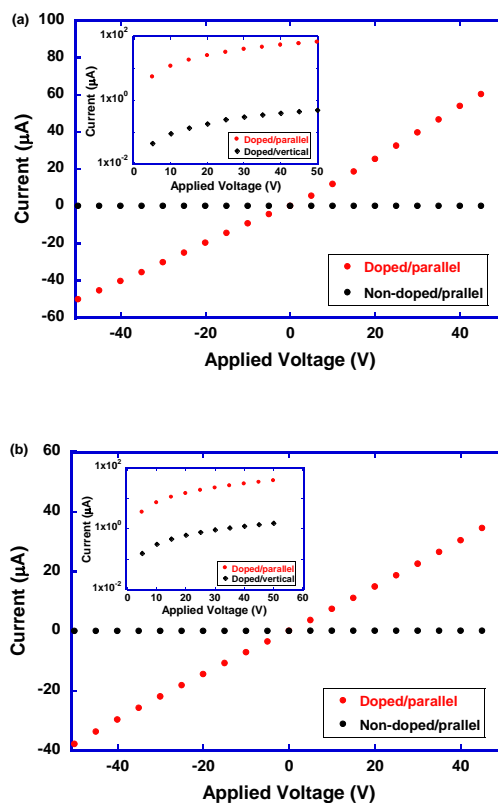


Figure 5 Current-voltage characteristics of the (a) as-deposited and (b) polymerized thin films of compound **5** along the columnar axis at room temperature. The insets show the logarithm of current parallel and vertical to the columnar axis as a function of the applied voltage.

この薄膜をイオン性の還元剤である亜ジチオン酸ナトリウム水溶液に浸漬した。

Figure 5 に化合物 5 のスピコート膜の電流 - 電圧特性を示す。ドーピングにより、薄膜のカラム軸方向の導電率は 10^{-10} S/cm から 10^{-4} S/cm に上昇した。カラム軸方向の電気伝導率は垂直方向の導電率に対して、低分子状態で 100 倍、重合膜で 10 倍を超えた。

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)

1. Funahashi, M. Anisotropic electrical conductivity of n-doped thin films of polymerizable liquid-crystalline perylene bisimide bearing a triethylene oxide chain and cyclotetrasiloxane rings, *Mater. Chem. Front.*, 2017, **1**, 1137-1146. (査読付き)
2. Kato, T.; Yoshio, M.; Ichikawa, T.; Soberats, B.; Ohno, H.; Funahashi, M. Transport of ions and electrons in nanostructured liquid crystals, *Nature Reviews Materials*, 2017, **2**, 17001. (査読付き)
3. Funahashi, M. Integration of electro-active π -conjugated units in nanosegregated liquid-crystalline phases, *Polym. J.*, 2017, **49**, 75-83. (査読付き)
4. Seki, A.; Funahashi, M. Nanostructure formation based on the functionalized side chains in liquid-crystalline heteroaromatic compounds, *Heterocycles*, 2016, **92**, 3-30. (査読付き)
5. Takenami, K.; Uemura, S.; Funahashi, M. In situ polymerization of liquid-crystalline thin films of electron-transporting perylene tetracarboxylic bisimide bearing cyclotetrasiloxane rings, *RSC Advances*, 2016, **6**, 5474-5584. (査読付き)
6. Funahashi, M.; Takeuchi, N.; Sonoda, A. Liquid-crystalline perylene tetracarboxylic bisimide derivative bearing trisiloxan-2-yl moieties: Influence on mesomorphic property and electron transport, *RSC Advances*, 2016, **6**, 18703 - 18710. (査読付き)

[学会発表] (計 21 件)

1. 舟橋正浩、*In situ* 酸蒸気誘起重合による液晶性混合伝導体薄膜の不溶化とイオン透過膜への展開、膜工学サロン、神戸大学先端膜工学推進機構、2017 年 3 月 13 日 [招待講演]
2. 山岡龍太郎、舟橋正浩、結晶性フタロシアニンへのオリゴシロキサン側鎖の導入による液晶性の誘起、第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016 タワーホール船堀、東京都、2016.11.15
3. 舟橋正浩、結晶的な構造と液体的な構造

をナノメータースケールで集積する-ナノ相分離型液晶性電子機能材料-、第 25 回有機結晶シンポジウム、京都大学、京都市、2016. 9. 18 [招待講演]

4. 山岡龍太郎、舟橋正浩、側鎖末端にオリゴシロキサン部位を有する液晶性フタロシアニン誘導体 - ナノ相分離効果によるカラムナー相の安定化と両極性電荷輸送特性、高分子討論会、神奈川大学、横浜市、2016. 9. 15
5. 舟橋正浩、重合性シクロテトラシロキサン部位とトリエチレンオキシド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誘導体のドーピングと電気伝導性、高分子討論会 神奈川大学、横浜市、2016. 9. 15
6. Funahashi, M. Redox-active liquid-crystalline polymer thin films with nanosegregated structures based on perylene bisimide bearing cyclotetrasiloxane rings, International Meeting on Information Displays (IMID) 2016, ICC, Jeju, Korea, 2016. 8. 24 招待講演
7. Yamaoka, R.; Funahashi, M. Liquid-Crystalline Phthalocyanine Derivatives Bearing Oligosiloxane Moieties -Stabilization of Columnar Phases by Nanosegregation, International Meeting on Information Displays (IMID) 2016, ICC, Jeju, Korea, 24 August, 2016.
8. Funahashi, M.; Takenami, K. In situ ring-opening polymerization of liquid-crystalline electronic functional materials bearing polymerizable cyclotetrasiloxane rings in thin film states, International Liquid Crystal Conference 2016, Kent State University, Kent, Ohio, 4 August, 2016.
9. 舟橋正浩、側鎖の運動性を考慮した液晶性電子機能材料の合成と物性、日本化学会第 96 春季年会特別企画「ミクロな分子運動」を活用する機能性材料の新展開、京田辺、2016 年 3 月 24-27 日
10. 高岳駿介、舟橋正浩、Synthesis and mesomorphic property of perylene tetracarboxylic bisimide bearing polymerizable cyclotetrasiloxane rings and a triethylene oxide chain, 日本化学会第 96 春季年会、京田辺、2016 年 3 月 24-27 日
11. Funahashi, M. Soft matter electronics based on nanosegregated conjugated liquid crystals, Matcon 2016 (International Conference on Materials for Millennium), Kochi, India, 14-16 January, 2016 [plenary lecture]
12. Funahashi, M. Functionalization of polymerizable liquid crystalline semiconductors based on nanosegregation, Pacifichem 2015, Honolulu, USA, 15-20 December, 2015 [invited talk]
13. 舟橋正浩、ナノ相分離型液晶性電子機能

材料の高分子化と電子・電気化学機能」, 高分子学会東海支部講演会, 名古屋, 2015年12月5日 [招待講演]

14. 舟橋正浩, 竹並かえで, 清家都宏, シクロテトラシロキサン環を有する液晶性電子機能材料の薄膜化と重合, 高分子討論会, 仙台, 2015年9月15-17日
15. 舟橋正浩, 側鎖に重合性環状シロキサンを有する液晶性ペリレンテトラカルボン酸ビスイミドの薄膜状態での重合とエレクトロクロミズム, 高分子討論会, 仙台, 2015年9月15-17日
16. 竹並かえで, 舟橋正浩, 側鎖末端に重合性シクロテトラシロキサン部位を持つペリレン誘導体の高分子化と薄膜における物性評価, 日本液晶学会液晶討論会, 横浜, 2015年9月7-9日
17. Funahashi, M. Electronic functions of liquid-crystalline dyes bearing cyclic organosiloxane moieties, The 7th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (EAS-7), Sakai, Japan, 2-5 September, 2015 [invited talk]
18. Funahashi, M. *In situ* polymerization of liquid crystalline semiconductors bearing cyclotetrasiloxane rings, International Meeting on Information Displays 2015, Daegu, Korea, 18-21 August 2015 [invited talk]
19. Funahashi, M. Nanostructured liquid-crystalline electronic functional materials bearing chiral moiety, International Symposium for Advanced Materials Research (ISAMR 2015), Sun-Moon Lake, Taiwan, 16-20 August, 2015 [invited talk]
20. 舟橋正浩, 環状シロキサン部位を有する液晶性半導体の重合薄膜の作製と電子機能, 高分子学会東海支部講演会「機能化・高性能化を目指した液晶・高分子材料の設計と構造制御」, 岐阜, 2015年8月7日 [招待講演]
21. 竹並かえで, 舟橋正浩, アルキル側鎖末端に環状シロキサンを有するペリレン誘導体の薄膜状態での重合と電気化学特性, 第19回液晶化学研究会シンポジウム, 名古屋, 2015年5月15日

[図書] (計 2件)

1. 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
2. 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・エキゾティ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日発刊

[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]

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

(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

()