

らせん構造を形成する液晶性半導体

コレステリック相での電子伝導と円偏光発光

液晶の中でコレステリック液晶と呼ばれるものは、光の波長程度の周期のらせん構造をもち、円偏光を反射したり、閉じ込めたりする性質がある。そこで、この性質を利用する光励起による円偏光発光やレーザー発振が期待されている。しかし、電気励起によって駆動できるデバイスを実現するには、電気を流せるコレステリック液晶が必要である。われわれは、コレステリック相状態で電子伝導性を示す液晶性物質を新たに合成した。また、二量体構造をもつコレステリック液晶性物質を合成し、それが光励起により円偏光発光することを見出した。

Cholesteric liquid crystals have been drawing much attention because of their helical structure, which can be applied to circularly polarized emission and optically pumped laser. However, conventional cholesteric liquid crystals are insulators and cannot be applied to electrically pumped devices. We synthesized cholesteric liquid crystals exhibiting semiconductive carrier transport properties. A dimeric cholesteric semiconductor was also synthesized and circularly polarized luminescence was observed.

研究の背景

液晶性半導体は、分子性結晶に匹敵する電荷移動度をもつだけでなく有機溶媒に溶けやすいので、溶液プロセスによる薄膜化・デバイス作製が可能である。また、液晶相が示す多様な超構造は従来の半導体にはない高次の機能を発現する場となりうる。液晶相のうち、コレステリック相はらせん構造をもっており、円偏光発光や光の閉じ込めなどのユニークな性質を示す。この研究では、このコレステリック相に着目し、電子伝導性を示すコレステリック液晶の開発を検討した。

液晶中での電気伝導

近年、結晶類似の層状構造をもつ液晶が $10^{-1} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 程度の電荷移動度をもつことが報告され、有機薄膜トランジスターへの応用が考えられている^[1,5,6]。これまで半導体としての電子伝導性を示す液晶は、結晶類似の構

造をもつ結晶相に限られていた。ネマティック相やコレステリック相は、結晶類似の構造を持たないため、液體的な流動性をもつネマティック相やコレステリック相では電子伝導は観測されず、不純物によるイオン伝導だけが見られた。光の波長程度の周期構造をもつコレステリック液晶相が電子伝導性をもてば、電気励起による円偏光発光素子や有機半導体レーザーの実現の可能性がでてくる。また、流動性のあるコレステリック相では、電場などの外場によって周期構造をコントロールすることができるため、波長可変な発光デバイスへの応用も考えられる。

コレステリック液晶半導体の分子設計

コレステリック相はネマティック相がねじれた構造をもつので、ネマティック相を示す液晶分子に光学活性をもたせれば、コレステリック相を示すことになる。また、有機半導体での

舟橋 正浩 ふなはしまさひろ

masahiro-funahashi@aist.go.jp

ナノテクノロジー研究部門 分子スマートシステムグループ 研究員（つくばセンター）

この10年間、液晶性半導体の分子設計、物性評価、デバイス作製・評価に取り組んできた。バルクの基本的な電荷輸送機構がほぼ解明され、分子設計の指針もほぼ確立できたと自負している。現在、次のステップとして、(1) 薄膜トランジスターなどの電子デバイスへの応用、(2) 有機半導体への高次機能の発現の場となる超構造の導入、(3) センシング機能を持った‘感じる’ソフトマテリアル、の3つのテーマに取り組んでいる。ここで紹介した研究内容は2番目のテーマに該当し、キラリティーを利用したらせん構造に基づく超構造を有機半導体に導入したものである。

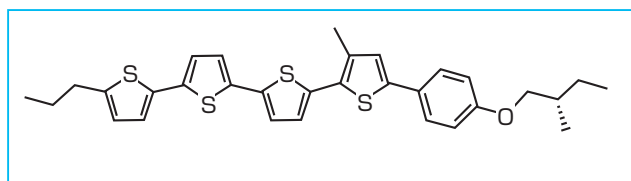


図1 この研究で用いたコレステリック液晶半導体

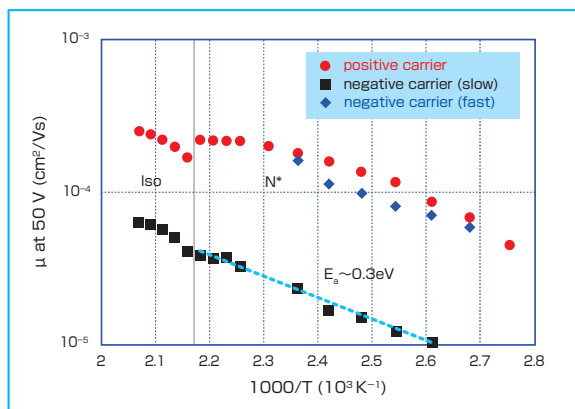


図2 キャリア移動度の温度依存性

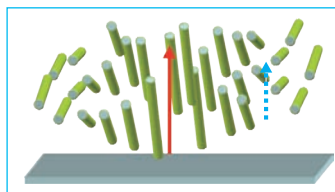


図3 コレステリック相での電子伝導のイメージ図

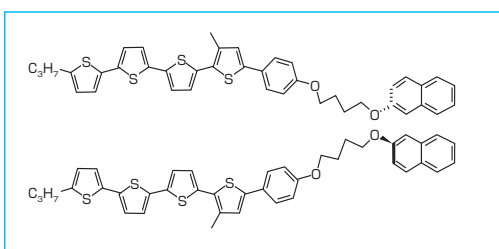


図4 二量体型コレステリック液晶の分子構造

電荷移動度は π 軌道の重なり依存するので、長い共役系を持つオリゴチオフェン誘導体に着目し、図1に示すような長い π 共役系と光学活性なアルキル側鎖を持つ液晶性物質を新たに合成した。この物質は、冷却過程において182℃から83℃の範囲でコレステリック相を示した。

キャリア移動度の温度依存性と伝導機構

この物質の電荷輸送特性を測定したところ、コレステリック相では、正電荷の移動度が $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に達し、通常の低分子のコレステリック相の電荷移動度よりも1桁から2桁高い値を示した。また、図2に示すように、正電荷の移動度は温度上昇に伴って飽和しており、粘性の温度変化とは異なることから、正電荷の輸送が粘性に支配されたイオン伝導ではなく、電子伝導であることが明らかになった(図3)。

負電荷に関しては、2種の電荷が存在し、一方の電荷の移動度は正電荷と同じく $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であったが、もう一方の電荷の移動度は $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と遅く、負電荷の遅い方の移動度は温度上昇に対して単調増加し、活性化エネルギーは粘性の活性化エネルギーに一致していたことから、イオン伝導によるものと結論された^[2,3]。

室温で可視域に選択反射バンドを示すコレステリック半導体

前述の物質は室温では結晶化してしまい、コレステリック相を保持できない。また、らせん周期が可視光の波長よりも長いため、可視光領域では選択反射を示さない。そこで、光学活性部分としてビナフチル基を導入した、二量体型コレステリック液晶を合成した(図4)。この化合物は室温でコレステリック相を示し、また、可視光領域に選択反射バンドをもつため、室温で干渉色を示す。この性質から、蛍光スペクトルと選択反射バンドが重なっている波長領域では、紫外光で励起することで円偏光蛍光が観測できた。図5に円偏光蛍光スペクトルを示す。円偏光二色性パラメーターは1.4に達した^[4]。

今後の予定

室温での電荷移動度をさらに向上させ、円偏光発光が可能な電界発光素子を溶液プロセスによって作製することを目指す。また、光励起によるレーザー発振を検討し、将来的には電気励起による有機半導体レーザーを実現したいと考えている。

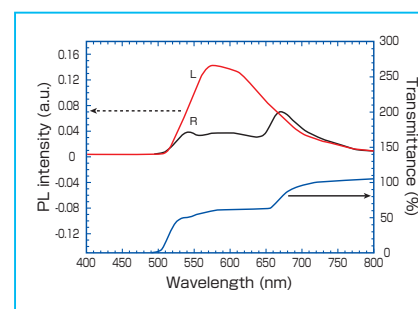


図5 二量体型コレステリック液晶の円偏光蛍光スペクトル

関連情報 (参考文献) :

1. M. Funahashi and J. Hanna, "High carrier mobility up to $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ at ambient temperatures in thiophene-based smectic liquid crystals", *Adv. Mater.*, 17, 594 (2005).
2. Masahiro Funahashi and Nobuyuki Tamaoki, "Electronic conduction in the chiral nematic phase of the oligothiophene derivative", *ChemPhysChem*, 7, 1193 (2006).
3. 舟橋正浩「新有機半導体を目指した液晶性半導体の開発」 Semiconductor FPD World (株)プレスジャーナル、2006年6月号
4. 舟橋正浩「液晶相での電子伝導 - スメクティック相からコレステリック相まで」 液晶、2006年10月号

関連情報 (特許情報) :

1. 舟橋正浩、玉置信之：コレステリック液晶化合物、(特願 2006-035958)
2. 舟橋正浩、玉置信之：コレステリック液晶化合物、(特願 2006-138743)