# 強誘電性バルク光起電力効果を示す 電場応答性π共役液晶の創製

東京理科大学 理学部第二部 化学科 助教 関 淳志

けき

## 1. はじめに

物理的刺激や化学的刺激に応答する刺激応答性物質 はセンサーやプローブなどへの応用における基幹材料 となる.筆者は、多様な刺激応答性材料の創製のため、 液晶やゲルといったソフトマテリアルに注目し研究に 取り組んでいる.特に液晶は液体および結晶の特徴を 兼ね備え、分子構造を反映した多様な集合形態をとる. この液晶の多彩な動的秩序に基づき、外部刺激による 機能変調が可能となる.本稿では、電場に応答して分子 配向を変化させ極性構造を形成する性質(強誘電性)と 電子性キャリアの輸送能(半導体特性)を兼ね備える強 誘電性 π 共役液晶に注目し、従来の有機半導体とは異 なる機構により電力を生じる現象について紹介したい.

液晶はその構造秩序に依存して著しく異なる物性を 示す.【図 1a】に示すネマチック(N)相はもっとも 液体に近く,粘度の低い液晶相である.N相では分子 軸の方位にのみ秩序があり,長距離にわたる周期構造 (分子位置の秩序)をもたない.それに対して,分子の 重心位置の秩序をもち,層状の液晶構造をもつ液晶相 がスメクチック相である.スメクチック液晶は層内の 分子位置の秩序の有無によって,粘度が大きく異なる. 【図 1b, c】に示すスメクチックA(SmA)相やスメ クチック C(SmC)相のような液晶相では比較的粘度 が低く,流動挙動を視認できるが,層内秩序をもつ高 次のスメクチック相は流動性に乏しい.外部刺激によ り分子配向を変化させる系としては粘性の低い液晶相 が好ましい一方,電子性キャリアの輸送特性は高秩序 な高次相の方が優れる.

### 2. 電場応答性液晶

液晶ディスプレイ (LCD) 用の液晶材料には、分子 骨格中に極性基をもつ液晶分子が含まれており、印加 電圧を制御することで液晶セル中の液晶分子の向き (分子配向)を変調し、映像表示装置としての機能に繋 げている.N相のように粘度が低い液晶相では、電場 印加時には極性基の配向が揃うが、電場印加を止める と、ほとんどの場合において、直ちに分極緩和が起こ り, 極性構造を保持することができない. 分子骨格中 に分子不斉をもつキラル液晶では、キラル分子の低対 称性が集合構造にも反映され、アキラル液晶とは異な る特徴的な液晶構造を形成することが知られている. らせん構造はキラル液晶の形成する微細秩序構造の一 つであり、特定の円偏光成分を反射する選択反射や円 偏光発光などの発現の基盤となる.特に、層状の液晶 構造をもつキラル液晶相の一つであるキラルスメクチ ックC (SmC\*) 相では、複数のポテンシャルミニマム があらわれ、多くの場合において、極性構造はエネル ギー的に準安定な状態となる.通常,自発分極をもた ないらせん構造が最安定構造だが、分極処理によって 準安定な極性構造に遷移した後は外部電場が存在しな い条件でも極性構造を保ち,自発分極をもつ.この自 発分極の向きは分極処理時の外部電場の方向により規 定され、反転可能である. つまり、SmC\*液晶は強誘 電性液晶として機能する. 強誘電性液晶は、ネマチッ ク液晶よりも電場応答速度が速い特長をもち, LCD への応用が図られ、盛んに検討されてきた、代表的な 強誘電性液晶を【図2】に示す.キラル側鎖に加えて,



分子短軸方向に永久双極子 をもつ点が,分子構造の特 徴である.

強誘電性液晶に電圧を印 加すると極性基の配向が揃 い,外部電場の影響を最小 化する.外部電場を除いた 後もこの配向を保つことで 分極処理電場と逆方向の内 部電場が液晶構造全体にわた り生じた極性状態となる【図 3】. 従来の強誘電性液晶は LCD 用途での応用が主であ ったため,電場に対する応答 速度やコントラスト比,構造 欠陥の抑制といった観点から 研究され,強誘電性液晶の極 性構造や内部電場を積極的に 機能に活用するという試みは



ほとんど行われてこなかった.また,LCD 用液晶材 料は光学シャッターとしてバックライト光の透過率を 変調させる物質であり,可視光を吸収しない材料が求 められるため,拡張 π 共役系を中心コアに有する分 子系はほとんど検討されていない.

## **3.** *π* 共役液晶

炭化水素系芳香環や複素芳香環を分子中央の剛直コ ア(メソゲンコア)として含む π 共役液晶は, 紫外域か ら近赤外域にわたって, 有効 π 共役長に対応した特徴 的な吸収, 発光特性を示す.特に, ヘテロ元素を含み, 平面性が高く, 共役平面が広く発達した拡張 π 共役 系をメソゲンコアとする π 共役液晶は, 結晶相や液 晶相において, 良好な電荷輸送能を示し, 液晶性半導 体として機能する. 1980 年代終盤から縮環型芳香族 炭化水素系液晶や複素芳香族系液晶について, 液晶相 における電荷輸送能が盛んに調べられ, 今日に至るま で, 数多くの液晶性半導体が報告されてきた【図 4】.

液晶相や結晶相では,隣接分子間で π 共役コア上 の分子軌道の重なりを介して、電荷(ホール・電子) が輸送され、集合構造に依存した異方的な輸送能を示 す. 電荷輸送能の面では、構造的にもっとも乱雑な N 液晶相は不向きであり、高次のスメクチック相やカラ ムナー (Col) 相において高い電荷輸送能が認められ る. ただし, 同一の化合物でも, 構造欠陥や不純物の 量は電荷輸送特性に大きく影響し、ドメインサイズや 分子配向秩序の違いが電荷移動度に反映される点には 注意が必要である.また、測定法ごとに測定結果に反 映される電荷輸送範囲は異なるので、同一試料であっ ても測定法ごとに異なる電荷移動度を与える. 試料全 体の均一性や欠陥密度を反映したバルクの電荷輸送能 を評価できる Time-of-flight (TOF) 法によって求めた 電荷移動度は、もっとも液体的なN相では10<sup>-6</sup>- $10^{-4}$  cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> にとどまる.また,SmA 相や SmC 相のような比較的低粘度の低次のスメクチック液晶相 における電荷移動度は 10<sup>-5</sup>-10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> である が、高次のスメクチック相や Col 相ではアモルファス シリコンに匹敵する 10<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> 以上の電荷移動 度を示すものも報告されている.液晶性半導体は、結 晶性の有機半導体と比較して, 有機溶媒への溶解性が 優れ、液晶の動的な秩序により輸送障壁の小さな均質 な薄膜を形成できるという特長をもつ. そのため、デ バイス作成プロセスの面で優位性があり, 有機薄膜電 界効果トランジスタ (OFET) や有機発光ダイオード (OLED), 有機薄膜太陽電池 (OPV) などのデバイスへ と応用し、良好なデバイス特性を実現した例が知られ ている.ここで、OPVに注目すると、駆動原理上, p-n 接合が必須となる. そのため, OPV のデバイス構 成材料として、仕事関数の異なる複数の電極材料とp 型有機半導体,n型有機半導体が必要不可欠であり, 原理的に、1種類の電極材料と1種類の半導体材料で は十分な特性を示す OPV を構築できない.また,電 荷分離の高効率化のため, p-n 接合界面の表面積が十 分に大きい必要があるため、バルクヘテロ接合(BHJ) 型のデバイス構成となる. BHJ 界面を再現よく形成 させるためには、デバイス作成の際の精密な工程条件 制御とアニール処理等の複雑なプロセスが必要となり, 有機半導体の特長となるプロセスメリットが損なわれ る. さらに、OPVのデバイス特性の指標の一つであ る開放電圧(V<sub>w</sub>)は、電極材料の仕事関数や有機半導 体の HOMO-LUMO レベルに支配されるため、単セル で1V以上のVocを実現するのは困難である.

### 4. 強誘電性 $\pi$ 共役液晶

強誘電性液晶と液晶性半導体の特徴を兼ね備えた強 誘電性 π 共役液晶は分極処理により液晶構造中に内 部電場を形成でき,この内部電場によって電荷生成や 電荷輸送を促進することが期待できる.強誘電性バル



 $\begin{array}{l} (S) - 1 \quad (\mathsf{R}_1 = \mathsf{C}_6\mathsf{H}_{13}, \, \mathsf{R}_2 = \mathsf{C}_6\mathsf{H}_{13}, \, \mathsf{R}_3 = \mathsf{CH}_3, \, \mathsf{X} = \mathsf{CF}_3) \\ (R) - 2a \quad (\mathsf{R}_1 = \mathsf{C}_6\mathsf{H}_{13}, \, \mathsf{R}_2 = \mathsf{C}_6\mathsf{H}_{13}, \, \mathsf{R}_3 = \mathsf{CH}_3, \, \mathsf{X} = \mathsf{F}) \\ (R) - 2b \quad (\mathsf{R}_1 = \mathsf{C}_6\mathsf{H}_{13}, \, \mathsf{R}_2 = \mathsf{C}_5\mathsf{H}_{11}, \, \mathsf{R}_3 = \mathsf{C}_2\mathsf{H}_5, \, \mathsf{X} = \mathsf{F}) \\ (R) - 2c \quad (\mathsf{R}_1 = \mathsf{C}_8\mathsf{H}_{17}, \, \mathsf{R}_2 = \mathsf{C}_6\mathsf{H}_{13}, \, \mathsf{R}_3 = \mathsf{CH}_3, \, \mathsf{X} = \mathsf{F}) \\ (R) - 2d \quad (\mathsf{R}_1 = \mathsf{C}_8\mathsf{H}_{17}, \, \mathsf{R}_2 = \mathsf{C}_5\mathsf{H}_{11}, \, \mathsf{R}_3 = \mathsf{C}_2\mathsf{H}_5, \, \mathsf{X} = \mathsf{F}) \end{array}$ 

【図5】 強誘電性 π 共役液晶の分子構造

【表1】各化合物の相転移挙動

化合物	相転移温度 / ℃ (エンタルピー / kJ mol⁻¹)
(S)-1	Cr 63 (18) SmC* 95 (6) IL
(R)- <b>2a</b>	SmX <sub>2</sub> * 136 (13) SmC* 148 (10) IL
(R)- <b>2b</b>	SmY <sub>2</sub> * 91 (4) SmY <sub>1</sub> * 110 (8) SmC* 120 (8) IL
(R) <b>-2c</b>	SmX <sub>2</sub> * 133 (13) SmC* 145 (11) IL
(R)-2d	SmX <sub>2</sub> * 85 (5) SmX <sub>1</sub> * 93 (7) SmC* 114 (9) IL

IL: 等方性液体, SmX<sub>1</sub>\*, SmX<sub>2</sub>\*, SmY<sub>1</sub>\*, SmY<sub>2</sub>\*: 高次のキラルスメクチック相

ク光起電力効果 (FPVE) はペロブスカイト型強誘電体 において見出され,強誘電性セラミクスにおける FPVE は,現在までに数多くの研究例がある.これま でにバンドギャップを大きく超える Voc を実現した材 料系も報告されている.しかしながら,これらの強誘 電性セラミクスは可視光吸収能が低く,電荷生成効率 が高くないため,最大出力電流の指標となる短絡電流 密度 (Jsc) は非常に低い値に留まり,実用レベルのエ ネルギー変換効率を達成できていない.有機強誘電体 における FPVE は,近年に至るまで報告例が数例しか なく,無機強誘電体の FPVE に関する研究ほど注目さ れてこなかった.

筆者は【図5】に示す強誘電性 π 共役液晶を合成し、 クラシカルな液晶材料では実現困難な FPVE に注目し て研究を行ってきた<sup>1,2)</sup>. これらのキラル化合物は光 延反応やクロスカップリング反応を鍵反応として合成 した.示差走査熱量分析 (DSC), 偏光顕微鏡 (POM) 観察,温度可変X線回折(VT-XRD)によって、各化 合物の液晶性を評価した. それぞれの化合物の相転移 挙動を【表1】に示す. (S)-1, (R)-2a, (R)-2b, (R) -2c, (R)-2d はいずれも, SmC\* 相を発現した. 分子 側方にトリフルオロメチル基をもつ (S)-1 が最も低 い透明点を示した. また, (R)-3-オクチルオキシ基 をキラル側鎖部位とする (R)-2b, (R)-2d は, (R)-2-オクチルオキシ置換体 (R)-2a, (R)-2c と比較して, 相転移温度が25℃以上低く、高次のキラルスメクチ ック相における層内秩序にも差異が認められた.特に, (R)-2bはSmC\*からSmY<sub>1</sub>\*への相転移の際の構造変 化が緩やかであり、他の3つのアナログ化合物と比 べて、線状欠陥が形成されにくいことが POM 観察、 および、VT-XRD 測定により示唆された.

各化合物が SmC\* 相において強誘電性を示すことを 実験的に確かめ,自発分極を見積るため,ソーヤ・タ ワー(ST)法により分極-電界強度特性を調べた【図 6】.いずれの化合物についても分極ヒステリシスが 観測され,(S)-1,(R)-2a,(R)-2b,(R)-2c,(R)-2d は強誘電性を示すことがわかった.トリフルオロメチ ル基を極性基として導入した(S)-1 が最も大きな自



発分極を示し,80℃,100 Hz の条件で80 nC cm<sup>-2</sup> 程度であった.同一のキラル部位をもつ(R)-2aと (R)-2c の自発分極はほぼ等しく,(R)-3-オクチルオ キシ置換体である(R)-2bと(R)-2dの両者の比較で も同様の傾向が認められたことから,側鎖 R₁の長さ は自発分極には大きく影響していないものと考えられ る.また,分子構造中にやや嵩高い(R)-3-オクチル オキシ基を含む(R)-2b,(R)-2dよりも(R)-2-オク チルオキシ置換体(R)-2a,(R)-2cの方が1.5倍ほど 大きな自発分極を示した.各化合物のVT-XRDパタ ーンの比較から,SmC<sup>\*</sup>相の層構造中での分子の傾斜 角はキラル部位の構造の違いを反映しているものと考 えられる.この層内の傾斜角の違いは,液晶構造中で の極性基の配向方位の違いを意味しており,これが自 発分極の差異として顕在化したものと推察される.

上述の通り, (S)-1, (R)-2a, (R)-2b, (R)-2c, (R)-2d はいずれも強誘電性を示し、電場印加により、 分子配向を変化させることができる. (R)-2b につい て、電場印加(分極処理)時に観察される POM 像を 【図7】に示す.外部電場の極性を反転させると、ITO セル中の液晶分子の極性基の配向も反転するため、順 方向の電場印加時と逆方向の電場印加時には、異なる 光学組織が観察される【図7上段】. SmC\*-高次相転 移における構造変化が緩やかな(R)-2bでは、外部電 場を印加しながら冷却すると極性構造を保持し、 順バ イアス印加時と逆バイアス印加時では色調の大きく異 なる光学組織が POM により観察される【図7下段】. (R)-2a, (R)-2c, (R)-2d については, 高次相への転 移における構造変化が大きく、層内秩序が形成される 過程で大部分の分極は緩和されてしまうため、外部電 場のバイアス方向に依存した光学組織の違いはほとん ど認められない. これらの実験結果は、(R)-2bのよ うに相転移過程での構造変化が小さな系では、電圧を 印加しながら強誘電性液晶相から高次相へと転移させ ることで、極性構造を効率的に固定化できることを示



図 /】 (R)-2D の 分 極 処 珪 時 の PO (セル厚 2 µm)

できること

③分極処理で生じた極性構造を緩和させることなく密 な集合構造をもつ高次相へと転移できること④高次相における電荷輸送能が十分に高いこと

## 5. おわりに

本稿では、電場に応答して分子配向が変化し、極性 構造を形成する強誘電性 π 共役液晶の FPVE について 述べた. この強誘電性 π 共役液晶は、極性構造中の 自発分極の向きをスイッチング可能であり、中心拡張 π 共役コアの分子軌道の重なりを介した電荷輸送能を もつ. この特長により、従来の p-n 接合を基盤とする 有機半導体材料のみでは実現しえない特異な FPVE の 発現に寄与する. この FPVE は、分極処理の際に印加 する外部電場の向きにより素子の極性を規定でき、大 きな出力電圧を実現しうる現象である. 筆者は今後も FPVE を示す新たな材料系の開発に取り組み、実用可 能なレベルの出力特性の実現につなげたいと考えてい る.

## [謝辞]

本研究を遂行するにあたり,(公財)天野工業技術 研究所,ならびに,(公財)JKAの助成を受けた.ま た,高分解能質量分析では,東京理科大学 薬学部質 量分析室 吉村弥生博士,電気的測定では,香川大学 創造工学部創造工学科(現神戸大学大学院工学研究科) 舟橋正浩教授の支援を受けた.ここに感謝申し上げる.

#### [参考文献]

- 1) A. Seki et al., Crystals 12, No. 1278 (2022).
- 2) A. Seki et al., Bull. Chem. Soc. Jpn. 96, 1224-1233 (2023).

す結果と言える.

強誘電性  $\pi$  共役液晶の電荷輸送能を TOF 法により 評価した.代表的な過渡光電流波形を【図8】に示す. (*R*)-2a,(*R*)-2b,(*R*)-2c,(*R*)-2dの SmC\*相におけ るホール移動度は  $10^{-4}$  cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>のオーダーであっ た.側方にトリフルオロメチル基をもつ(*S*)-1 は, 他の化合物よりも SmC\*相の発現温度が低く,ホール 移動度は 80 °Cで 4×10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> であったが,ホ ール移動度の温度依存性を考慮すると,従来の液晶性 半導体の低次のスメクチック液晶相における電荷輸送 能と同程度であるとみなすことができる.また,各化 合物の高次の液晶相で,同様に TOF 測定を行ったと ころ,(*R*)-2a,(*R*)-2b についてのみ,過渡光電流波 形に屈曲点が認められた.特に,(*R*)-2b の SmY<sub>1</sub>\*相 (95 °C)におけるホール移動度は 4×10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> と見積られ,SmC\*相よりも 1 桁高い移動度を示した.

【図9】にもっとも効率的に極性構造を固定化でき た(R)-2aの極性SmY<sub>1</sub>\*状態における電流-電圧特性 を示す.順方向に分極させた極性SmY<sub>1</sub>\*状態におい て,V<sub>ac</sub>は+0.66 V,J<sub>sc</sub>は-0.63 µA cm<sup>-2</sup> に達した. また,従来のp-n 接合型素子では実現困難な素子極性 も分極処理時の印加電場のバイアス方向でスイッチン グできることが確かめられた.著者らの試みでは未だ 従来のBHJ型素子を凌駕する出力特性の実現には至 っていないが,香川大学の研究グループがフラーレン 誘導体を少量添加した系において1Vを超える大き なV<sub>ac</sub>を実現しており,さらなる出力特性向上の可能 性を十分にもつ.これまでの検討結果より,FPVEの 出力特性を格段に向上させるためには,強誘電性 π 共役液晶材料は以下の条件を満たす必要があると考え られる.

①紫外・可視域から近赤外域にかけて広い吸収帯をも ち太陽光の吸収効率が高いこと

②自発分極の大きな極性構造を分極処理で安定に形成