

# 分極場・イオン・キラリティと電気伝導のカップリングによる新機能創製

## 【研究概要】

従来の光電子機能性材料は、結晶やアモルファスなどの固体材料でした。当研究室では、液晶や高分子に着目し、ソフトな電子機能材料の研究に取り組んでいます。液晶や高分子に有機合成の手法を駆使してナノ構造を構築し、電子機能や光機能を有する拡張 $\pi$ 共役系を導入することにより、多重機能を有する機能性ソフトマターを創製しています。機能性有機材料の合成から、物性評価、デバイス作製までを一貫して行っています。

## 光電子機能ユニットとしての拡張 $\pi$ 電子共役系

有機材料に色や蛍光・発光といった特性を付与するには、拡張 $\pi$ 電子共役系の導入が必要です。拡張 $\pi$ 共役系は、電子の出し入れが容易であるため、電気伝導性や酸化還元性を示す部位としても有効です。液晶や高分子に拡張 $\pi$ 共役系を導入することにより、電気伝導性や発光特性、酸化還元性を示す光電子機能材料を創製することができます。ただし、単に混ぜ合わせるだけではだめで、分子の機能が打ち消されないように、ナノメートルスケールで凝集構造を制御する必要があります(図1)。液晶は分子機能の集積場として非常に有効です。拡張 $\pi$ 共役系は強い分子間相互作用のため、溶媒への溶解性が低く、融点も高いため、薄膜化するのが困難です。側鎖に柔軟な構造を導入して、分子をうまく集積できるよう工夫しています。

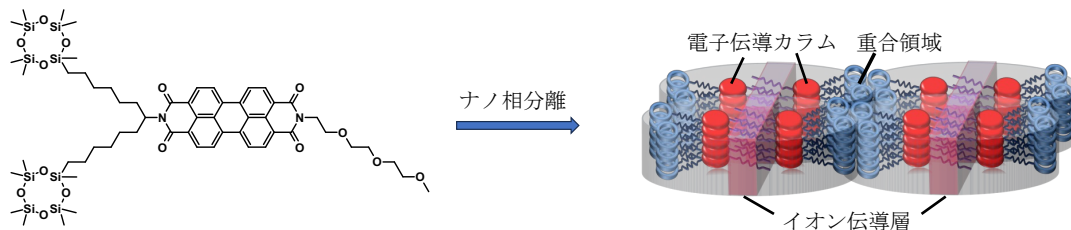


図1 拡張 $\pi$ 共役液晶のナノメートルスケールでの凝集構造の制御の例

## 研究テーマ1: エレクトロニクスとイオニクスの融合

生物ではイオンが動くことにより情報が処理されています。液晶分子にイオン性部位と $\pi$ 電子共役系を組み込むと、両者がナノ相分離した超構造が形成され、イオンと電子を独立して伝導できる液晶性混合伝導体を作製できます。図2に示しているのは、液晶分子に酸化還元活性を有するペリレンビスイミドとイオンに配位するクラウンエーテルを組み込んだ液晶化合物の超分子凝集構造に関するイラストです(うさたんがいます)。イオンが動けるため、イオンが分極して電極付近に局所的な電界が形成されます。電子も長距離を移動できるので、拡張 $\pi$ 共役系からの電子の出し入れが効果的に進み、酸化・還元が起こります。この性質を利用して、エレクトロクロミズム、ドーピング、センシングなどの新しい機能を有する材料をデザインしています。

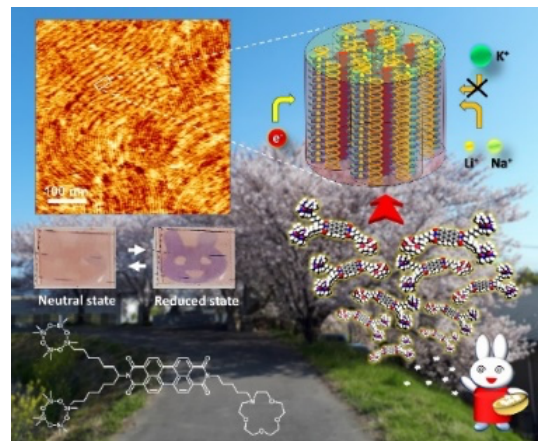


図2 液晶性混合伝導体の超分子構造

## 研究テーマ2: 強誘電性を示す液晶性半導体

強誘電体は自発的に電気分極が起こる（電圧が発生する）物質で、ガスコンロの点火装置に使用されています。液晶でも強誘電性を示す強誘電性液晶という物質が存在します。我々は、世界で初めて拡張 $\pi$ 電子共役系を強誘電性液晶に組み込んだ拡張 $\pi$ 共役強誘電性液晶を合成しました。強誘電性液晶相において、バルク光起電力効果や分極誘起電界発光などのユニークな現象を見出しています。本成果は、p-n 接合を必要としない新しい原理の電子デバイスを生み出す可能性があり、研究を進めています。現在、理研、NIMS、ヴュルツブルク大学等の研究グループと競争状態にあります。

### ・バルク光起電力効果

通常の太陽電池は、p 型半導体と n 型半導体を積層して作ります。二層の界面（p-n 接合）で生じた電界を利用して発電するので、発生する電圧は 1 V 以下で、エネルギー変換効率にも上限があります。それに対して、バルク光起電力効果においては、接合は不要です。強誘電体の分極によって生じた電界が光キャリアの生成と輸送を担うので、原理的にはバンドギャップを越える開放電圧を実現できます。分極の極性を反転すると、起電力の極性も反転します。しかし、光吸収領域が紫外光に限られるため、エネルギー変換効率は 1 % を下回ります。拡張 $\pi$ 共役強誘電性液晶では、1 V を超える開放電圧が発生します（図 3、うさたんがいます）。現在、光吸収領域の拡張、電極界面の修飾による特性改善に取り組んでいます。

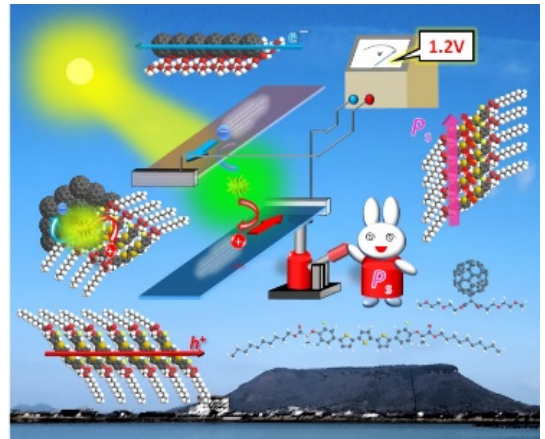


図 3 拡張 $\pi$ 共役強誘電性液晶でのバルク光起電力効果の概念図

### ・分極誘起電界発光

通常の有機電界発光素子では、膜厚は 100 nm 程度で正極には ITO 電極、負極には Ca や Mg/Ag などを使用されます。正極・負極の Fermi 準位と半導体層の HOMO・LUMO 準位のマッチングが電荷注入効率を決めています。拡張 $\pi$ 電子共役系を組み込んだ強誘電性液晶においては事情が異なります。正極・負極での分極電界とキャリアとの静電的相互作用により、電極からのホール・電子注入障壁が低下しキャリア注入が促進されるので、正負両電極に ITO を用いることができ、数  $\mu\text{m}$  の厚さの単層型試料 20 V で発光します。通常の電界発光素子は厚さ 100 nm で、10 V 以上で発光するので、約一桁低い電界強度で発光していることになります。対称構造のデバイスであるにもかかわらず、整流性が現れ、分極が反転すると素子の極性も反転し、その際に偏光面が 90 度回転しました（図 4）。

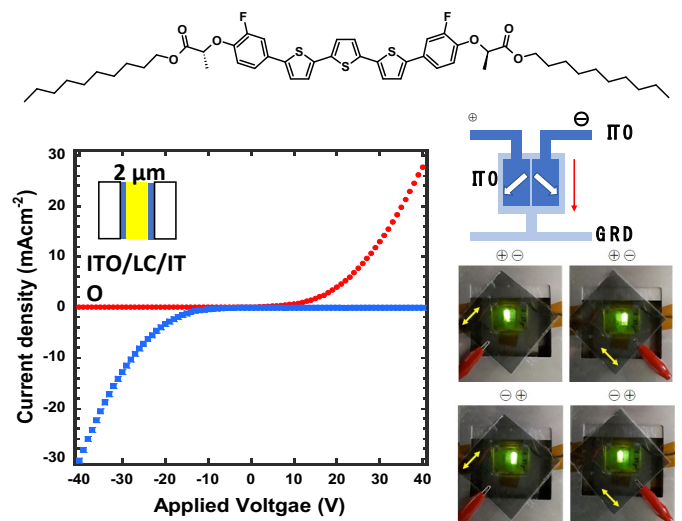


図 4 拡張 $\pi$ 共役強誘電性液晶での分極誘起電界発光。対称構造デバイスで整流性が現れ、分極反転により、整流性の極性の反転と偏光面の回転が起こる。

### 研究テーマ3:らせん構造を有する有機半導体での円偏光発光

キラルな液晶分子はらせん構造を有する凝集体（キラルネマティック相）を形成します。らせん周期は可視光の波長程度であり、温度や電場によって変調が可能です。らせん周期に対応した波長の円偏光を反射するため、コガネムシの羽のような金属的な光沢を示します。我々は、拡張 $\pi$ 電子共役系を組み込んだキラルダイマー型液晶を合成しました（図5、うさたんが走っています）。細長い拡張 $\pi$ 共役系を有するので、複屈折が大きく、反射される光の波長領域が広くなり、より鮮やかな色を呈します。ねじれた構造を有するため、広い波長領域にわたって高品位の円偏光を得ることができます。拡張 $\pi$ 共役系の重なりにより、電荷輸送性を示し、有機半導体としても機能します。電気励起による円偏光発光素子の開発を目指しています。

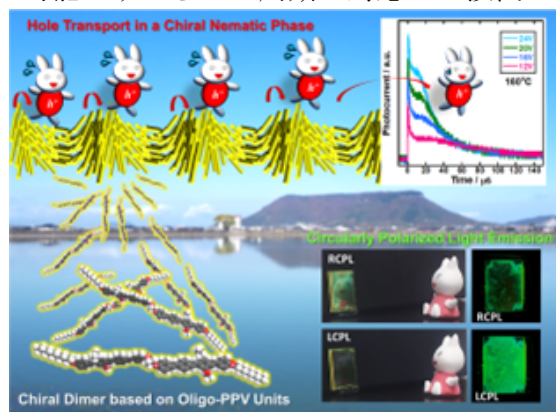


図5 拡張 $\pi$ 共役系を導入したキラルネマティック液晶の超分子構造と円偏光発光

#### 【代表的な研究業績】

1. T. Kajiwara, T. Taga, A. Akiyama, Y. Koshihara, S. Horike, K. Kirikawa, S. Uemura, M. Funahashi, Nanostructures of liquid crystalline thin films of perylene bisimide derivatives bearing a 12-crown-4 ring complexing with lithium triflate, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **99**, uoag016 (2026).
2. M. Funahashi, Y. Koshihara, S. Horike, S. Uemura, Room-temperature bulk photovoltaic effect in a terthiophene-based ferroelectric liquid crystal bearing dilactate side chains, *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **26**, 2525058 (2025).
3. S. Morishita, M. Kunihiro, K. Shimizu, M. Funahashi, N. Tsurumachi, High-Quality Circularly Polarized Luminescence from Submicron-Thick Thin Films of Cholesteric Liquid-Crystalline Oligo(phenylenevinylene) Derivatives, *ACS Appl. Opt. Mater.*, **3**, 2084–2088 (2025).
4. M. Funahashi, S. Uemura, Carrier transport and mesomorphic properties of deformable fluorinated perylene bisimide bearing disiloxane chains, *J. Mol. Liq.*, **407**, 125267 (2024).
5. M. Funahashi, Bulk photovoltaic effect in ferroelectric liquid crystals comprising of quinquethiophene and lactic ester units, *Org. Electron.*, **122**, 106911 (2023).
6. Y. Matoba, S. Uemura, M. Funahashi, Diastereomeric Effect on Bulk Photovoltaic Property and Polarized Electroluminescence in Ferroelectric Liquid Crystals Containing an Extended  $\pi$ -Conjugated Unit, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **96**, 247-256 (2023). [Selected Paper, Inside Cover]
7. M. Kunihiro, E. Shimaoka, S. Morishita, N. Tsurumachi, M. Funahashi, Carrier transport characteristics of glass-forming chiral liquid crystalline dimers based on oligo(phenylenevinylene) units, *Mater. Adv.*, **3**, 8428-8437 (2022). [Back side Cover]
8. E. Shimaoka, M. Kunihiro, M. Funahashi, Glass-forming chiral liquid crystalline dimers based on oligo(phenylenevinylene) unit exhibiting circularly polarized photoluminescence, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **4**, 565-574 (2022).
9. T. Taga, S. Takaoka, S. Uemura, M. Funahashi, Liquid-Crystalline Perylene Bisimide Derivatives Bearing an Azacrown Ether Ring Complexing with Alkaline metal ions, *Mater. Chem. Front.*, **6**, 880-890 (2022). [Cover Picture]
10. M. Funahashi, High open-circuit voltage in the bulk photovoltaic effect for the chiral smectic crystal phase of a double chiral ferroelectric liquid crystal doped with a fullerene derivative, *Mater. Chem. Front.*, **5**, 8265–8274 (2021). [Front Cover Picture, 日本液晶学会論文賞A受賞]
11. M. Funahashi, Y. Mori, Linearly polarized electroluminescence device in which the polarized plane can be rotated electrically using a chiral liquid crystalline semiconductor, *Mater. Chem. Front.*, **4**, 2137-2148 (2020).
12. Y. Mori, M. Funahashi, Bulk photovoltaic effect in organic binary systems consisting of a ferroelectric liquid crystalline semiconductor and fullerene derivatives, *Org. Electron.*, **87**, 105962 (2020).
13. A. Seki, M. Yoshio, Y. Mori, M. Funahashi, Ferroelectric Liquid-Crystalline Binary Mixtures Based on Achiral and Chiral Trifluoromethylphenylterthiophenes, *ACS Appl. Mater. Interface.*, **12**, 53029–53038 (2020).