

氏名(本籍)	関 淳志 (東京都)
専攻	材料創造工学専攻
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第 128 号
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当者
学位授与の年月日	平成 29 年 9 月 29 日
学位論文題目	Anomalous photovoltaic effect in $\pi$ -conjugated ferroelectric liquid crystals
論文審査委員	(主査) 舟橋 正浩 (副査) 石井 知彦 (副査) 鶴町 徳昭

## 論文内容の要旨

“液晶”は、結晶と等方性液体の中間に存在する分子凝集状態を意味し、このような性質を示す材料を示す。液晶相において、液晶分子は動的な分子配向・構造秩序をもち、その構造的な異方性に由来して、光学的・磁氣的・電氣的異方性を示す。液晶性材料の代表的な実用例である液晶ディスプレイは、液晶の光学的異方性を利用したものである。

強誘電性液晶は、高速応答性ディスプレイなどの電気光学素子への展開を目指し、広く研究、開発されてきた。

一方、アセンやオリゴチオフェンに代表される広い  $\pi$  電子共役系骨格をもつ芳香族化合物は、紫外可視光領域に大きな吸収帯をもち、主に溶液系で高い発光特性を示すほか、分子凝集系では  $\pi$  軌道の重なりを介した良好な電荷輸送特性を示すことが知られる。液晶性半導体は、 $\pi$  共役系分子に液晶性を付与した材料であり、その集合構造に依存して異方的な電荷輸送能を示す。

本博士論文では、機能集積型(多機能)材料の構築戦略の一つとして、強誘電体としての性質と半導体としての電荷輸送性を併せ持つ  $\pi$  共役系強誘電性液晶を開発し、液晶性、強誘電性、電荷輸送性、異常光起電力(APV)効果といった機能の評価に関する研究について記した。

第 1 章では、材料全般における本研究の位置付けを示した後、論文全般の研究背景となる一般的概念とそれに関連した既報の研究について論述し、主旨となる研究全体の基本概念と研究目的を提示した。

第 2 章では、 $\pi$  共役系強誘電性液晶のモデル分子の側鎖構造に注目し、側鎖構造の異なる分子を合成し、側鎖構造が液晶性、電荷輸送性、強誘電性に及ぼす効果について検証した。さらに、それらの特性が APV 応答性に及ぼす影響について論述した。

第 3 章では、モデル化合物の鏡像異性体を合成し、種々の組成のエナンチオマー混合

物を作製、評価することで、APV 効果に対する自発分極の寄与をより詳細に検討し、 $\pi$  共役系強誘電性液晶における APV 効果が分子のキラリティに由来する従来にない新しい現象であることを明らかにした。

第 4 章では、自発分極の緩和に伴う APV 応答特性の減衰を抑制し、APV 効果の増強を狙い、強誘電性液晶の従来系で報告されている表面安定化効果に注目した。従来のセルギャップ  $2\ \mu\text{m}$  の液晶セルとギャップ  $1\ \mu\text{m}$  以下の薄型液晶セルについて、誘電ヒステリシス特性と APV 応答挙動の違いを検証した。また、電場印加条件下で高次のスメクチック液晶相へ転移させる手法と組み合わせることで分極状態の安定化、固定化を実現し、薄型液晶セルにおける APV 応答特性が増強されることを明らかにした。

最後の第 5 章では、第 2 章～第 4 章に記した研究全体を総括し、サーモトロピック液晶の特長を活かした機能集積型（多機能）材料構築戦略の有用性を示し、将来的な展望について論じた。

## 審査結果の要旨

“液晶” は、結晶と等方性液体の中間に存在する分子凝集状態を意味し、このような性質を有する材料を示す。液晶相において、液晶分子は動的な分子配向・構造秩序をもち、その構造的な異方性に由来して、光学的・磁氣的・電氣的異方性を示す。液晶性材料の代表的な実用例である液晶ディスプレイは、液晶の光学的異方性を利用したものである。強誘電性液晶は、高速応答性ディスプレイなどの電気光学素子への展開を目指し、広く研究・開発されてきた。

一方、アセンやオリゴチオフェンに代表される広い  $\pi$  電子共役系骨格をもつ芳香族化合物は、紫外可視光領域に大きな吸収帯をもち、主に溶液系で高い発光特性を示すほか、分子凝集系では  $\pi$  軌道の重なりを介した良好な電荷輸送特性を示すことが知られる。液晶性半導体は、 $\pi$  共役系分子に液晶性を付与した材料であり、その集合構造に依存して異方的な電荷輸送能を示す。

本博士論文では、機能集積型（多機能）材料の構築戦略の一つとして、強誘電体としての性質と半導体としての電荷輸送性を併せ持つ  $\pi$  共役系強誘電性液晶を開発し、液晶性、強誘電性、電荷輸送性、異常光起電力（APV）効果といった機能の評価に関する研究について記した。

第 1 章では、材料全般における本研究の位置付けを示した後、論文全般の研究背景となる一般的概念とそれに関連した既報の研究について論述し、主旨となる研究全体の基本コンセプトと研究目的を提示した。

第 2 章では、 $\pi$  共役系強誘電性液晶のモデル分子の側鎖構造に注目し、側鎖構造の異なる分子を合成し、側鎖構造が液晶性、電荷輸送性、強誘電性に及ぼす効果について検証した。さらに、それらの特性が APV 応答性に及ぼす影響について論述した。

第 3 章では、モデル化合物の鏡像異性体を合成し、種々の組成のエナンチオマー混合物を作製、評価することで、APV 効果に対する自発分極の寄与をより詳細に検討し、 $\pi$  共役系強誘電性液晶における APV 効果が分子のキラリティに由来する従来にない新しい現象であることを明らかにした。

第 4 章では、自発分極の緩和に伴う APV 応答特性の減衰を抑制し、APV 効果の増強を狙い、強誘電性液晶の従来系で報告されている表面安定化効果に注目した。従来のセルギャップ  $2\ \mu\text{m}$  の液晶セルとギャップ  $1\ \mu\text{m}$  以下の薄型液晶セルについて、誘電ヒステリシス特性と APV 応答挙動の違いを検証した。また、電場印加条件下で高次のスメクチック液晶相へ転移させる手法と組み合わせることで分極状態の安定化、固定化を実現し、薄型液晶セルにおける APV 応答特性が増強されることを明らかにした。

最後の第 5 章では、第 2 章～第 4 章に記した研究全体を総括し、サーモトロピック液晶の特長を活かした機能集積型（多機能）材料構築戦略の有用性を示し、将来的な展望について論じた。

以上述べたように、本学位論文は強誘電性液晶における異常光起電力効果の起源と増強について検討したものであり、強誘電性液晶における異常光起電力効果の起源が、分子不斉による対称性の破れに由来する内部電界であることを世界で初めて立証した。また、異常光起電力効果と分子構造の相関、高次相での分極状態の固定による光起電力効果の増強を観測した。これらの成果は、従来に例のないものであり、将来的には p-n 接合やショットキー接合を必要としない光電変換素子の開発につながるものであり、既存の有機エレクトロニクス概念を大きく拡張するものである。

本学位論文の主な内容は日本化学会の欧文誌 *Chemistry Letters*、および、英国化学会の物理化学誌 *Physical Chemistry Chemical Physics* に出版されており、いずれも、申請者が筆頭著者である。また、関連した論文が 2 報出版されている。これらの論文の価値とオリジナリティは関連学会でも高く評価されている。以上のことから、本学位審査委員会は博士学位論文に値するものと評価した。

## 最終試験結果の要旨

平成 29 年 8 月 10 日に本学位論文の公聴会を開催し、約 1 時間の口頭発表の後、約 1 時間の質疑応答を行い、その後、本人に対して最終試験を行った。

口頭発表において申請者は、①研究背景・目的、②異常光起電力効果と分子構造の相関、③異常光起電力効果の起源、④異常光起電力効果の増強、⑤研究の総括・展望について説明を行った。

質疑応答においては、

1. 有機強誘電体、強誘電性液晶の強誘電性発現のメカニズム
2. 試料の構造と測定シーケンス

3. 極性による光電流のマジョリティーキャリア
4. 分極ドメインの構造
5. らせん構造の起源
6. らせん構造のドメインへの影響
7. 緩和挙動と粘性、分子構造との関連性
8. 液晶相での電荷輸送機構
9. 分子構造と液晶性との相関関係
10. 純度の物性に対する影響
11. 非分極状態での光電流の起源
12. キラル分晶の可能性
13. らせんピッチの光学組織への影響
14. 光起電力の緩和挙動
15. 光キャリアの生成領域
16. 先行研究との差異と本研究のオリジナリティー
17. 高次の液晶相と結晶相との差異
18. 開放電圧
19. 特性改善の方法

など、多数の質問があった。申請者はこれらの質問に対して、実験結果や文献調査の結果に基づいて自身の見解を述べ、的確に回答した。

公聴会終了後、審査委員と申請者で最終試験を行った。審査委員から学位論文に関する質疑を行い、研究内容を確認した。申請者はこれらの質問にも適切に回答した。

以上、公聴会、および、最終試験における研究内容説明・質疑応答から、申請者は研究テーマの設定、課題解決能力、研究結果の説明能力を有していると判断できる。よって、博士（工学）の学位に値する能力と知識を備えていると本学位審査委員会は判断し、最終試験を合格と評価した。