

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-263162

(P2004-263162A)

(43) 公開日 平成16年9月24日(2004.9.24)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C09K 19/38	C09K 19/38	3K007
C08G 85/00	C08G 85/00	4H027
C09K 19/02	C09K 19/02	4J031
G02F 1/13	G02F 1/13 500	
H05B 33/14	H05B 33/14 B	
審査請求 未請求 請求項の数 4 書面 (全 11 頁)		

(21) 出願番号	特願2003-102276 (P2003-102276)	(71) 出願人	503360115
(22) 出願日	平成15年2月28日 (2003.2.28)		独立行政法人 科学技術振興機構
			埼玉県川口市本町4丁目1番8号
		(74) 代理人	100093230
			弁理士 西澤 利夫
		(72) 発明者	赤木 和夫
			茨城県つくば市並木2-205-305
		(72) 発明者	白川 英樹
			茨城県つくば市吾妻2-823-2
		Fターム(参考)	3K007 DB03
			4H027 BA13 BE02 BE03 BE07
			4J031 BA09 BA11 BA15 BB03 BB04
			BC15 BD21 BD25 CA06 CB04

(54) 【発明の名称】 芳香族系導電性高分子液晶

(57) 【要約】

【課題】電気的、磁氣的機能の発現、さらには新しい機能をも有することのできる、新しい導電性高分子液晶を提供する。

【解決手段】導電性の芳香族共役高分子の側鎖に液晶基を有することを特徴とする芳香族系導電性高分子液晶とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性の芳香族系共役高分子の側鎖に液晶基を有することを特徴とする芳香族系導電性高分子液晶。

【請求項 2】

発光性を有していることを特徴とする請求項 1 の芳香族系導電性高分子液晶。

【請求項 3】

芳香族系共役高分子は、その主鎖に、ベンゼン環および異種原子として窒素および硫黄の少なくともいずれかを環構成原子とする複素環のうちの 1 種以上を有することを特徴とする請求項 1 または 2 の芳香族系導電性高分子液晶。

10

【請求項 4】

芳香族系共役高分子は、その主鎖に、不飽和炭素－炭素結合を有することを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかの芳香族系導電性高分子液晶。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この出願の発明は、芳香族系導電性高分子液晶に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来より、各種の導電性高分子が開発されて実用化も進められており、また、現在も様々な観点からの工夫や検討が行われている。

20

【0003】

このような導電性高分子については、側鎖に液晶基を導入することにより、その配向性を利用して導電性を向上させようという試みがなされている。そして、このような高分子は導電性高分子液晶と呼ばれ、磁場などによる液晶基の巨視的配向により電気伝導度を向上させることなどが考えられている。

【0004】

この導電性高分子液晶としては、たとえば液晶性ポリアセチレン誘導体が知られている。

【0005】

しかしながら、液晶性ポリアセチレンの場合には、その電気伝導度は配向後であっても低いのが実情であった。導電性高分子液晶においては電気伝導度を実現する場合には、(1) 共平面性が高い高分子主鎖を用い、(2) かさ高い置換基間の立体障害を軽減するなどの分子設計を行う必要がある。だが、液晶性ポリアセチレンの場合には、導入した液晶基相互の立体障害により、主鎖の共平面性が低下したことが電気伝導度の向上を難しくしている原因として考えられている。

30

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、この出願の発明は、これまでの導電性高分子液晶についての問題点を解消し、電氣的、磁氣的機能の発現、さらには新しい機能をも有することのできる、新しい導電性高分子液晶とその製造方法を提供することを課題としている。

40

【0007】

【課題を解決するための手段】

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、第 1 には、導電性の芳香族系共役高分子の側鎖に液晶基を有することを特徴とする芳香族系導電性高分子液晶を提供し、第 2 には、発光性を有していることを特徴とする芳香族系導電性高分子液晶を提供する。

【0008】

そして、この出願の発明は、上記発明について、第 3 には、芳香族系共役高分子は、その主鎖に、ベンゼン環および異種原子として窒素および硫黄の少なくともいずれかを環構成原子とする複素環のうちの 1 種以上を有することを特徴とする芳香族系導電性高分子液晶を、第 4 には、芳香族系共役高分子は、その主鎖に、不飽和炭素－炭素結合を有することを

50

特徴とする芳香族系導電性高分子液晶を提供する。

【0009】

以上のとおりのこの出願の発明においては、芳香族系共役高分子（たとえば、ポリパラフェニレン、ポリパラフェニレンビニレン、ポリチオフエン、ポリチエニレンビニレン）の側鎖に液晶基を導入することで、導電性に加えて液晶性も付与した高分子化合物を合成し、液晶のもつ自発配向能および外部応力に対する配向応答性を利用することで、液晶側鎖の分子配向を外場により制御し、これにより主鎖上の電気伝導度を制御するとともに、電氣的異方性を実現することができる。

【0010】

共役主鎖は、フェニレンや複素5員環のチエニレン等からなるため、蛍光性を有しており、液晶の配向性を利用した光学的異方性をもつ発光材料（フォトルミネッセンス、エレクトロミネッセンスとしても有用であり、電子デバイス、光学デバイス、表示デバイスなど多面的応用が期待される。

【0011】

【発明の実施の形態】

この出願の発明は上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態を説明する。

【0012】

まず、この出願の発明の芳香族系導電性高分子液晶は、その高分子の主鎖として導電性の芳香族系共役高分子の構造を有している。この芳香族系共役高分子としては、特にその種類に限定されないが、より好適には、その主鎖に、ベンゼン環および異種原子としての窒素と硫黄の少なくともいずれかを環構成原子とする複素環のうちの1種以上を有するものが挙げられる。また、その主鎖に、不飽和炭素－炭素結合を有するものも例として挙げられる。たとえばポリパラフェニレン、ポリパラビフェニレン、ポリパラフェニレンビニレン、ポリチオフエン、ポリチオフエンビニレン等の公知の導電性高分子をはじめとして各種のものであってよい。

【0013】

そして、この出願の発明では、以上のような高分子主鎖に側鎖としての液晶基（LC）を有している。

【0014】

たとえば以上のようなこの出願の発明の芳香族系導電性高分子液晶は、たとえば次のように例示することができる。なお、ここで、「LC－PPP」「LC－PPV」等の記号は、芳香族系導電性高分子液晶の略記号であり、「LC」の表示は、液晶基を示している。

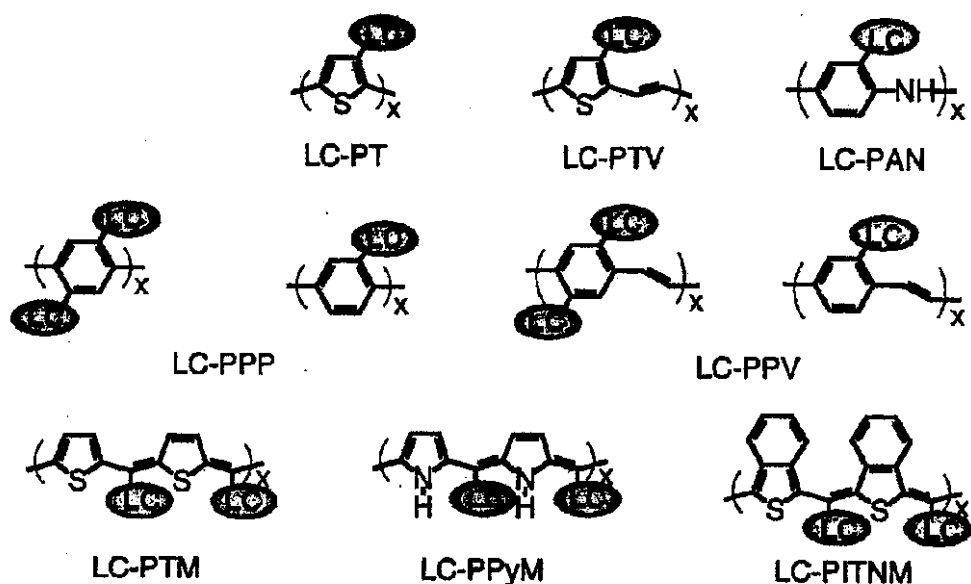
【0015】

【化1】

10

20

30



10

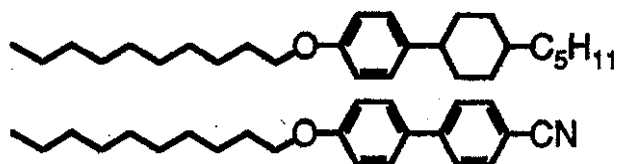
【0016】

側鎖として結合しているLC（液晶基）としては、たとえば次のものが例示される。

【0017】

【化2】

20



【0018】

すなわち、末端アルキル、メソゲンコアーとしてシクロヘキシルフェニル基を有するもの（PCH系）、及び末端シアノ基、メソゲンコアーとしてビフェニル基を有するもの（CB系）である。これらの側鎖としてのLC（液晶基）は、主鎖高分子に対して、たとえば、エーテル結合（—O—）やエステル結合（CO—O—）を介して結合することができる。

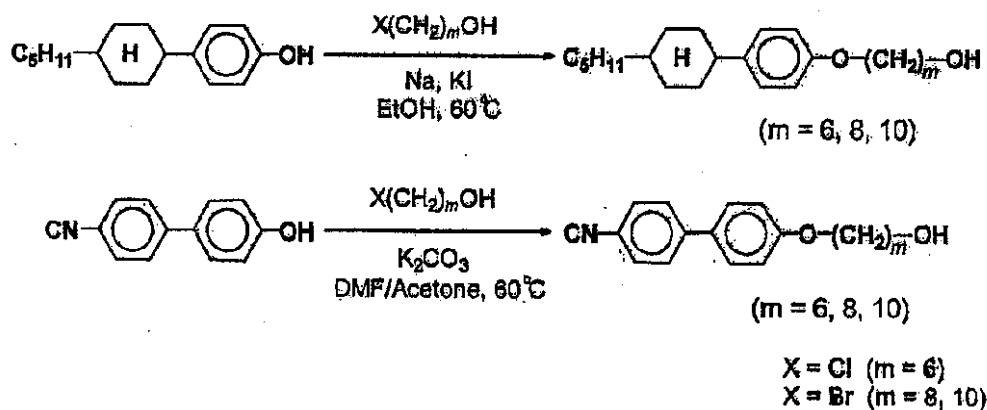
30

【0019】

この出願の発明の芳香族系導電性高分子液晶は、たとえば次式の反応によつてLC（液晶基）化合物を合成し、

【0020】

【化3】



40

【0021】

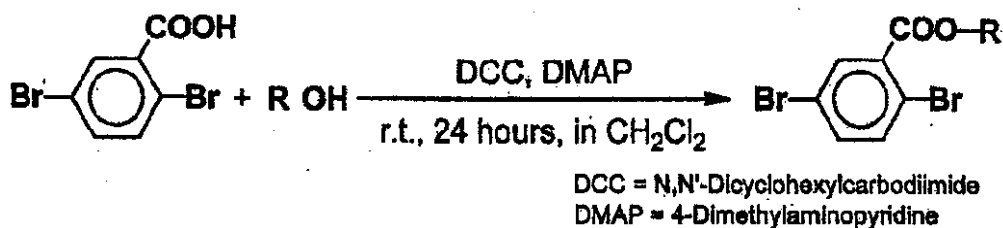
50

この合成された LC 化合物：ROH を、次式の反応式

【0022】

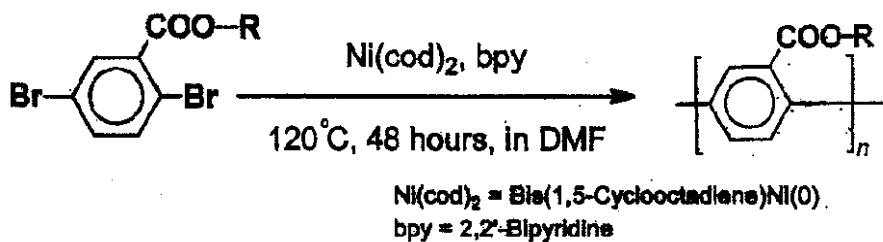
【化4】

Synthesis of precursor



10

Polymerization



20

【0023】

に従って反応させることで、LC（液晶基）がベンゼン環等に結合したポリフェニレン系の導電性高分子液晶（前記の LC-PPP 型高分子）を製造することができる。

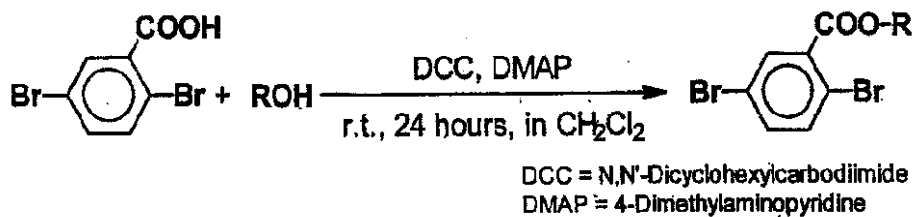
【0024】

また、次の反応式

【0025】

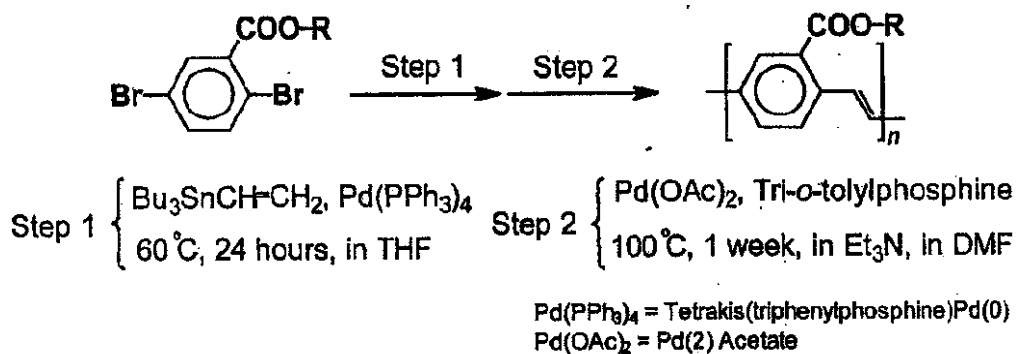
【化5】

Synthesis of precursor



30

Polymerization



40

【0026】

に従うことで、前記の LC-PPV 型高分子としての導電性高分子液晶を製造することができる。さらには、この LC-PPV 型の高分子として、LC（液晶基）がエーテル結合

50

(-O-) を介してベンゼン環に結合するものも、前記の ROH:LC 化合物と 2,5-ジブプロモヒドロキノン、もしくは 2,5-ジブプロモフェノールを光延反応でカップリングして置換モノマーを合成し、この置換モノマーを tributyl(vinyl)tin と Pd(0) 触媒を用いた Stille 反応でビニル化、続いて Pd(II) 触媒を用いた Heck 反応で重合して製造することもできる。

【0027】

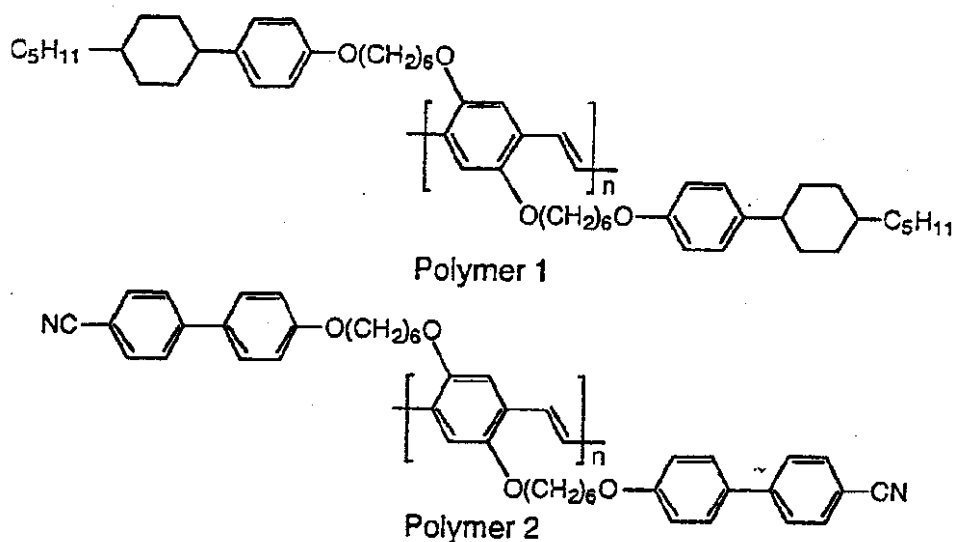
もちろん、この出願の発明の芳香族系導電性高分子液晶はさらに様々な方法によって製造してもよい。

【0028】

実際に得られたこの出願の発明の芳香族系導電性高分子液晶についてその物性等を評価すると、前記の LC-PPV 型の高分子である次式

【0029】

【化6】



【0030】

のポリマーの場合は、偏光顕微鏡観察により、ともに降温過程において液晶相が観察された Polymer 1 ではナマティックス及びポリゴナルなテクスチャーを示す液晶相が観察され、X線回折測定によりこの相がスメクティック A 相であることを確認した Polymer 2 についてはスメクティック A 相に特有な扇状構造が観察された。メチレンスペーサーの長さが同じであることから、この相転位温度と液晶相の違いは液基末端の極性によるものと考えられる。また液晶状態でせん断応力をかけることにより、応力芳香への配向が観察された。

【0031】

この場合の Polymer 1 および 2 の重量平均分子量 (Mw) は、各々、12000、16300 であった。

【0032】

ポリマーの UV-vis スペクトル測定を行った。では $\lambda_{max} = 314 \text{ nm}$ であり、366 nm に共役主鎖上野 $\pi-\pi^*$ 遷移によるものと考えられるピークが観察された。Polymer 2 では $\lambda_{max} = 296 \text{ nm}$ であり、356 nm にブロードなピークが観察された。また蛍光スペクトル測定では Polymer 1 において励起光 391 nm に対して 480 nm の蛍光が観察された。Polymer 2 については励起光 390 nm に対して 490 nm の蛍光が観察された。

【0033】

Polymer 1 について、ガラス基板上にキャストした未配向フィルムについて電気伝導度測定を行った。未ドーパの状態では 10^{-5} S/cm 、ヨウ素ドーパ後では 10^{-3} S/cm の電気伝導度を示した。これは同じ導電性高分子液晶である液晶性ポリアセチレン

10

20

30

40

50

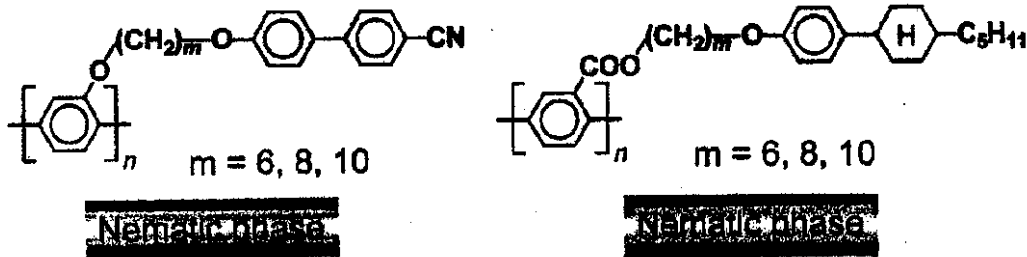
誘導体に比べて高い値であり、さらに詳しくは共平面性の高いポリ（パラフェニレンビニレン）を用いた効果が認められた。

【0034】

一方、LC-PPP型の高分子の場合、次式

【0035】

【化7】



10

【0036】

のいずれのものもネマチック相を示し、このものの phase transition 温度は、図1のとおりであった。図中の符号A, Bについては、

A: Heating process

B: Cooling process

の場合を示している。

20

【0037】

また、上記LC-PPP型の高分子のキャストフィルムに $\lambda_{ex} = 254 \text{ nm}$ のUV光を照射したところ青色の蛍光が観察された。

【0038】

図2および図3は、LC-PPPのキャストフィルムに、磁界を作用させた場合の偏光顕微鏡の変化を示したものである。そして図4は、LC-PPP型高分子の場合の磁界印加の場合の偏光PLスペクトルを例示したものである。また、図5および6は磁界印加の後の偏光IRスペクトルとその際を例示したものである。

【0039】

図7～9は、上記同様の偏光顕微鏡像の変化をLC-PPVの高分子について例示したものであり、図10は、上記図4に対応するものである。

30

【0040】

さらに図11は、前記LC-PT型のポリチエオフィエンの場合の磁場の作用による偏光顕微鏡像の変化を示した図である。

【0041】

たとえば以上のように、この出願の発明においては、外場応力としての磁場によって、均一性に優れた巨視的配向が実現されることがわかる。また、蛍光性を有し、フォトルミネッセンス、エレクトロミネッセンス等の発光を含めた電子デバイス、光学デバイス、更にはラセン状の導電体を活用しての磁気コイルとしての応用等多くの特性を金備えた材料提供が可能となる。

40

【0042】

【発明の効果】

以上詳しく説明したとおり、この出願の発明によって、これまでの導電性高分子液晶についての問題点を解消し、電気的、磁氣的機能の発現、さらには新しい機能をも有することのできる、新しい導電性高分子液晶を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 LC-PPPsの phase transition 温度を例示した図である。

【図2】 LC-PPPの磁場作用による偏光顕微鏡像の変化を例示した図である。

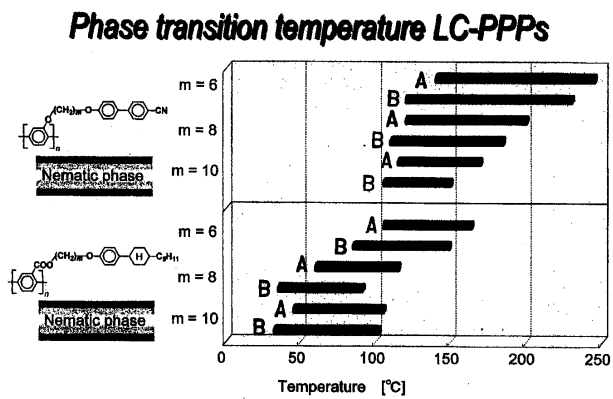
【図3】 別のLC-PPPについて図2と同様の例を示した図である。

【図4】 LC-PPPの磁場作用時の偏光PLスペクトルを例示した図である。

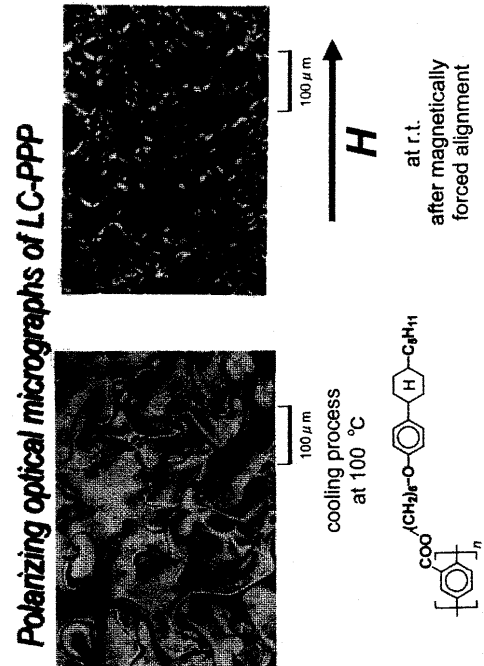
50

- 【図 5】一置換 LC-PPP の磁場作用後の偏向 IR スペクトルを例示した図である。
 【図 6】LC-PPP の IR スペクトルの差を例示した図である。
 【図 7】LC-PPV 野磁場による偏光顕微鏡像の変化を例示した図である。
 【図 8】別の LC-PPV についての図 7 と同様の図である。
 【図 9】さらに別の LC-PPV についての図である。
 【図 10】LC-PPV の偏向 IR スペクトル図である。
 【図 11】LC-PT の磁界による偏光顕微鏡像の変化を示した図である。

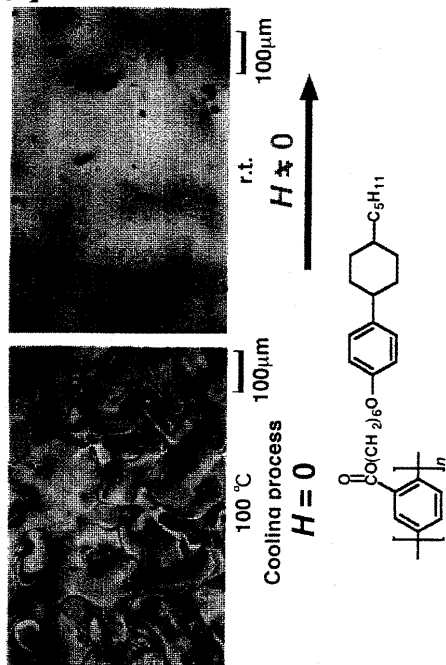
【図 1】



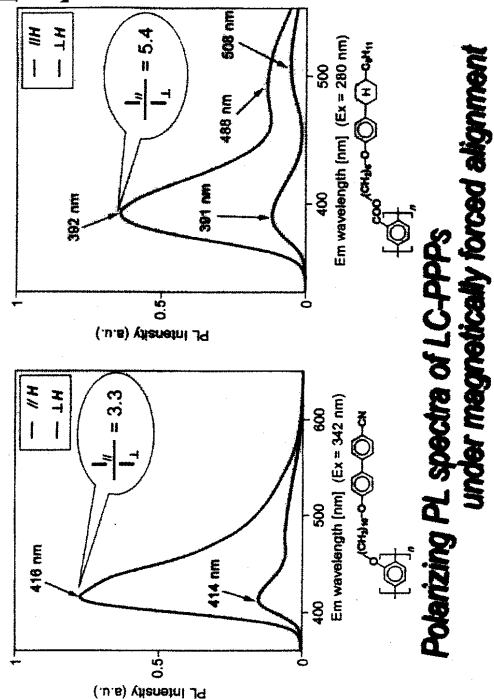
【図 2】



【 図 3 】

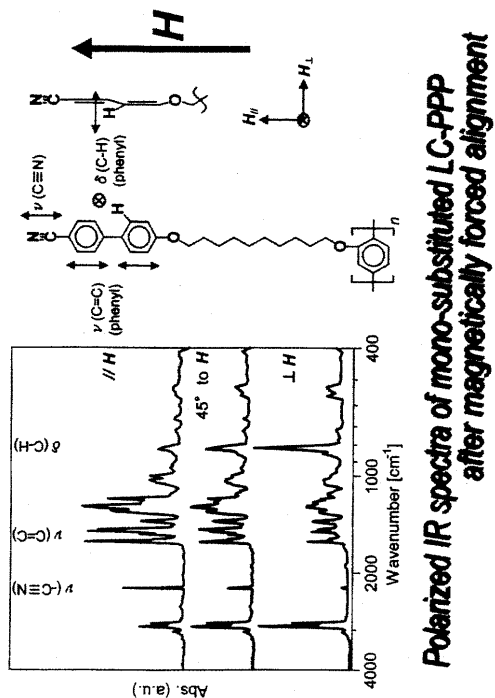


【 図 4 】



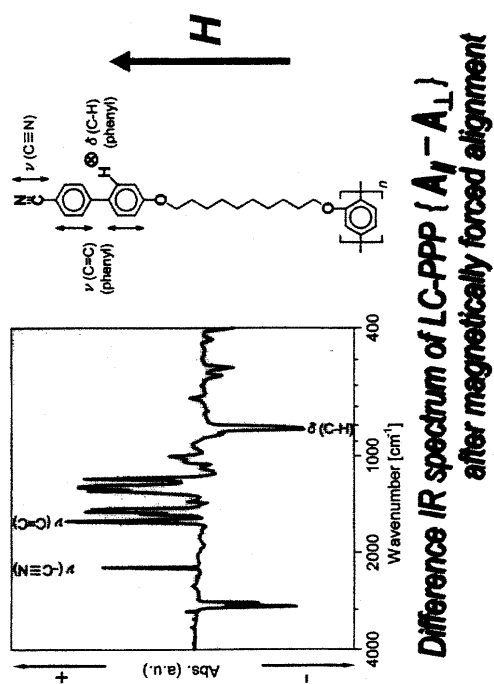
Polarizing PL spectra of LC-PPPs
under magnetically forced alignment

【 図 5 】



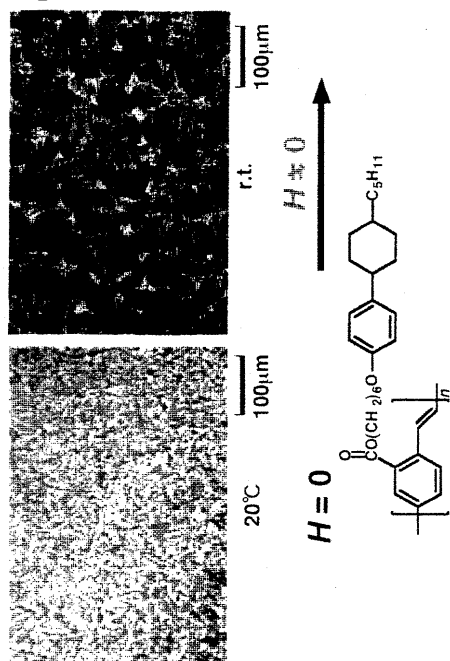
Polarized IR spectra of mono-substituted LC-PPP
after magnetically forced alignment

【 図 6 】



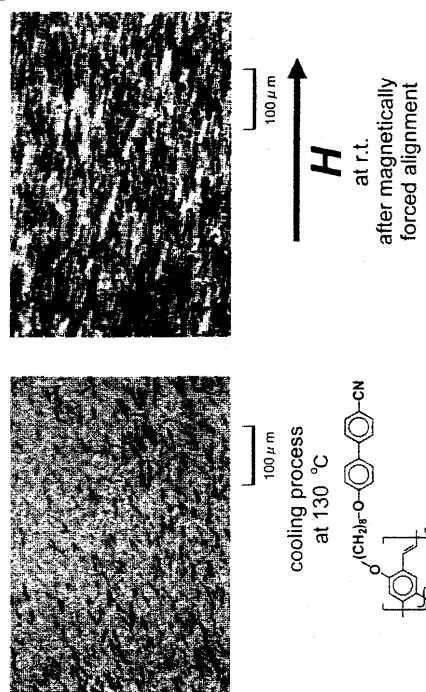
Difference IR spectrum of LC-PPP ($A_{\parallel} - A_{\perp}$)
after magnetically forced alignment

【図 7】



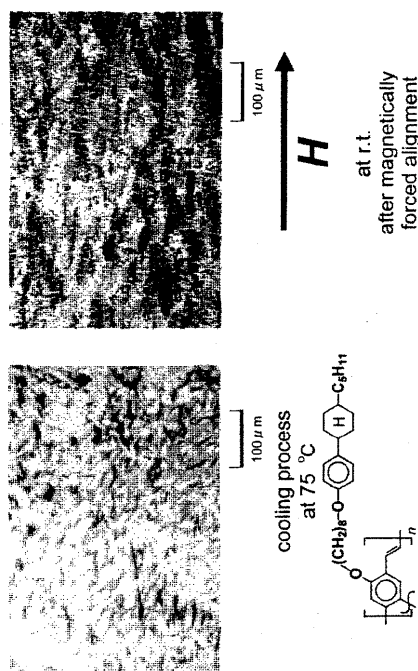
【図 8】

Polarizing optical micrographs of LC-PPV

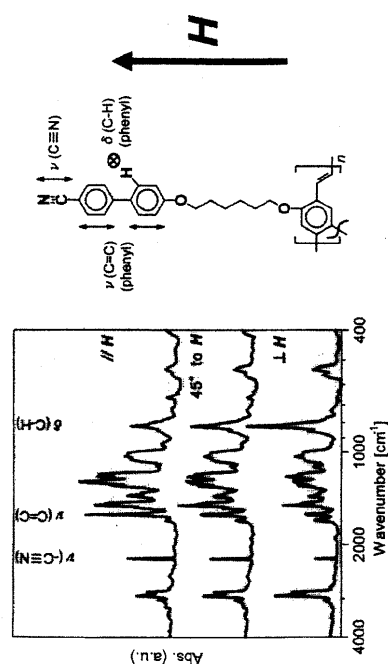


【図 9】

Polarizing optical micrographs of LC-PPV



【図 10】

Polarized IR spectra of LC-PPV
after magnetically forced alignment

【図 11】

