

# 論文内容要旨 (和文)

平成19年度入学 博士後期課程

専攻名 物質生産工学

氏 名 金子郁枝



論文題目 液晶場をプローブとした固体材料の表面電子移動機構の解明と有機半導体開発への応用

液晶材料は、電場による配向制御が容易な誘電体として、フラットパネルディスプレイに広く使われている。しかしながらわずかな不純物によって配向が乱れ、電圧保持率低下による駆動電圧の上昇、消費電力の増加、コントラストの低下、表示むら、あるいは色変わりなどの品質低下が起きることが問題であった。充電電荷の減衰の要因として、イオン性不純物が配向膜に吸着し逆電場を形成するとの報告がある。が、これは液晶材料に存在するイオンを特定したわけではなく、液晶層中を流れる電流はセル内のイオン移動によるものという考えに基づいており、三角波法によって測定された電流の値からイオン密度としてパラメタを算出している。(第1章序論, 第2章実験方法)

そこで、配向の乱れがどのような化学種によって起きるのかを導電率と比誘電率を指標として系統的に調査した。結果イオン性化合物ではリーク電流に対しての寄与はなく、非イオン性有機化合物でリーク電流を確認し、リーク電流のメカニズムを構築した。例えば、双極子モーメントが4デバイ以上の値を持つ非イオン性有機化合物の場合では、印加電圧 $\leq$ 閾電圧の時、液晶分子は配向膜に平行だが、化合物を含めた電荷補償をするように液晶分子同士が分極の向きを揃えて並ぶ。従って化合物分子が液晶分子平面に垂直方向からまたがる形を取る。このとき液晶分子のお互いの距離は変わらないが、液晶分子のフェニル基同士が対向して、 $\pi$ 電子の分子間の移動を生じ電流が発生すると考える。しかし、印加電圧 $>$ 閾電圧の時、液晶分子は電場と平行となりフェニル基同士の並びが電場方向と揃わずこの電場方向への $\pi$ 電子の移動は起こらないと推論する。結果、電圧保持率低下の原因となるリーク電流のキャリアが、イオン性の不純物ではなく有機化合物であり、本来絶縁体である液晶材料へのキャリア注入によるものであると考察した。また、化合物の双極子モーメントが4デバイ以下であれば電流が流れないことも分かった。(第3章液晶材料中に混入した有機化合物の双極子モーメントとの漏れ電流の関係)

このような絶縁破壊現象は固体電解コンデンサにおけるバブルメタル酸化皮膜と導電性高分子の耐電圧向上にも密接な関係があり、ブレイクダウン現象として知られている。例えば、アルミニウムのアノード酸化の際に観察される電流の大部分はイオン電流であるが、皮膜/溶液界面から酸化物の伝道帯に電子が微小ながら注入されて電子電流となる。電子が皮膜中を移動する際、皮膜にかかるアノード電場により加速され、皮膜中のイオンと結合した電子と衝突する。一次イオンのエネルギーがある値より高い場合には、衝突された電子は伝道帯に励起されて移動し、衝突により他の電子を励起する。このようにして、電子の“なだれ”が発生し、電子電流が皮膜中で増幅されて電流の集中が起きる。その結果、キャリア注入によりモルフォロジーによる局所的な電場集中が関係していることが分かった。そこで、有機化合物中におけるバブルメタル酸化皮膜のブレイクダウン現象について検討した。(第4章アルミニウムの表面酸化皮膜が有機電解液中でのアノード酸化に及ぼす効果)

その上で、金属酸化物ばかりでなく、炭素材料、樹脂材料、有機半導体材料について液晶場をプローブとして評価する方法について検討した。これまでに、液晶中に金ナノ粒子を分散させた場合、液晶の閾電

圧が低下するとの報告があり、著者らも炭素材料に関して同様の知見を得てきた。なかでもリチウムイオン二次電池の正極導電助剤の候補材料である炭素材料の表面官能基の違いを明らかにするため、評価系から得られた閾電圧と新たに導入した一定の位相差を生じる周波数とを従来の相対スピン濃度（ESR測定）とカソード電流（CV測定）とでそれぞれ相関を得ることが出来、炭素材料の選別に閾電圧が4 V未満、周波数が800Hz未満という両方の条件を満足することが最適であることを提唱できた。結果として、液晶場での手法は簡便で低コストな評価法であり、リチウムイオン二次電池の組成である炭素の選択にとって有用であることを明らかにした。（第5章晶場をプローブとしたリチウムイオン電池用炭素導電助剤の表面官能基の評価）

以上、液晶場をプローブとした研究で、電子絶縁体である液晶ミクスチャに特定の溶媒や固体粒子が介在すると液晶層に電荷がリークするという知見が得られた。この発見は、化合物の双極子モーメントが4 デバイ以下では電流が流れないことから液晶ディスプレイのシール剤設計に重要な示唆を与える。反面、電流が流れるという知見からは、双極子モーメントが4 デバイを超える化合物を注入することにより有機半導体への電荷注入効率の向上につながる重要な示唆を与えている。また、閾電圧と一定の位相差を生じる周波数を用いて満足できる条件を提唱することによりリチウムイオン二次電池の導電助剤の選択に有用であることも示した。（第6章結言）

# 論文内容要旨 (英文)

平成19年度入学 博士後期課程

専攻名 物質生産工学

氏 名 金子郁枝



論文題目 Elucidation of surface electron transfer mechanism of solid materials in liquid crystal field and its application to developing organic semiconductor

Liquid crystal (LC) is the dielectric substance which is easily controllable to align in the electric field and is widely used in the flat-panel display. However, there was a problem that the degradation of the reliability of LC display was driven from the disturbance of the alignment which was caused by the impurities and the voltage holding ratio was decreased (Chapter 1: Introduction & 2: Experimental).

Accordingly, through the investigation of some chemical species which caused the alignment of LC, it was found that not ionic impurities but carrier injection of the organic compound caused the leakage current of LC cell from the degradation of the voltage holding ratio (Chapter 3: Relationship between dipole moment of organic compound mixing into LC material and leakage current in LC cell).

This breakdown phenomenon is closely related to the valve metal oxide film in the solid electrolytic capacitor and the improvement of the breakdown voltage in the conducting polymer. From the breakdown event, the carrier injection was also caused by the morphologically local concentration of the electric field (Chapter 4: Effect of surface oxide films of aluminum on anodic oxidation process in organic electrolytes).

Furthermore the same case as carrier injection was found using carbon black (Chapter 5: Evaluation of surface functional group of carbon conductor for lithium ion battery in LC field).

In the LC field, it was proved the leakage current would be occurred from the reason that the carrier injection was caused by the morphologically local concentration of the electric field.

It can be reasonably expected that this finding will be utilized to develop the organic semiconductor (Chapter 6: Conclusion).