

12 光機能性素子用有機／無機ハイブリッド材料の作製に関する研究

石原マリ, 富田友樹

1 目 的

有機材料系書き換え可能型光メモリは、安価でフレキシブルといった有機材料の特長を有するとともに、現在実用化されている無機材料系のもとと比較して、原理的に高密度記録が可能であることからその実用化が期待されている。当センターでは、フォトクロミック色素 (BzTP)、シアニン色素 (NK3175) および無機層状化合物(SWN)の複合化による3成分系ハイブリッド薄膜において、フォトクロミズムを通常示さないNK3175の電子吸収スペクトルが光照射により著しく変化することを見出し、記録を破壊しない光を用いて読み出しを行うことができる新タイプの材料を開発した¹⁻³⁾。しかしながら作製した3成分系ハイブリッド薄膜において、記録を完全に消去できない、記録した状態を保持できないなどの問題が残っている。また、紫外光照射により観測されるNK3175に基づく電子吸収スペクトル変化のメカニズムも不明である。そこで、作製した3成分系ハイブリッド薄膜における光応答性発現のメカニズムを明らかにするとともに光応答性能の向上を目的として研究を進めることとした。

本研究において、まず、NK3175とSWNを複合化した2成分系ハイブリッド薄膜について、材料組成比とその構造および光応答性との相関について検討したところ、この2成分系ハイブリッド薄膜において、通常は光応答性を示さないNK3175に光応答性が発現することを新たに発見した。そこで、引き続き、シアニン色素および無機化合物を用いた2成分系ハイブリッド薄膜の構造と光応答性との相関について検討した。

2 実験方法

2.1 試料

シアニン色素として、NK3175、NK3167 および NK3050、無機化合物として、層状化合物 $[(Mg_{2.67}Li_{0.33})(Si_4O_{10})(OH)_2]Na_{0.33}$ (SWN)を用いた。

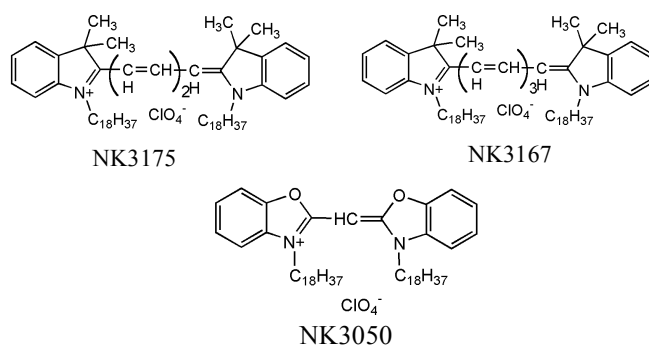
2.2 2成分系ハイブリッド薄膜の作製とその光応答性・熱安定性評価

イオン交換水に分散させた SWN (0.05 g/5 ~10 ml) とシアニン色素 (NK3175 1.8×10^{-6} mol/10 ml ; NK3167 2.02×10^{-6} mol/10 ml ; NK3050 2.3×10^{-6} mol/15 ml) のエタノール溶液を混合し、60°Cで 27~28 時間、300rpmで攪拌後、基板 (石英板および銅板) 上にキャスト法により製膜、乾燥させてハイブリッド薄膜を作製し、試料

とした。ハイブリッド薄膜の光応答性および熱安定性は、紫外光 ($\lambda_{max}=254$ nm) 照射前後ならびにその後室温暗所にて保存後の電子吸収スペクトル変化により評価した。

2.3 SWN/NK3175 ハイブリッド薄膜の構造評価

SWN/NK3175 薄膜の紫外光照射前の有機色素および無機層状化合物の配列、有機色素-無機層状化合物間や有機色素分子間の相互作用、表面形状などを、X線回折 (XRD)測定、偏光 FT-IR スペクトル、種々の入射角での電子吸収スペクトル測定、走査型プローブ顕微鏡 (AFM) 観察により調べた。



3 結果と考察

3.1 2成分系ハイブリッド薄膜の光応答性・熱安定性

図1に、SWN/NK3175 ハイブリッド薄膜の電子吸収スペクトルを示す。紫外光照射により、651 nm および 606 nm に観測された NK3175 に基づく吸収バンドの吸光度は減少し、532 nm および 414 nm に新たな吸収バンドが現れた (図1点線)。NK3175 のみの薄膜に紫外光照射を行ってもその電子吸収スペクトル変化は認められなかったことから、図1において観測されたスペクトル変化は、NK3175 の劣化ではなく、光応答性に基づくことを確認した。図1において紫外光照射後に観測された NK3175 に基づくスペクトル変化は、3成分系ハイブリッド薄膜において観測されたスペクトル変化より小さいものの、フォトクロミック色素を含まない2成分系ハイブリッド薄膜においても、紫外光照射により NK3175 に基づく電子吸収スペクトル変化が生じることを見出した。これを、室温暗所で 49 時間保持すると、651 nm および 606 nm の吸光度は増加した一方、532 nm および 414 nm の吸光度は減少して、紫外光照射前のスペクトルに戻る傾向が認められた (図1破線)。このことは、

作製した薄膜の熱安定性は十分でないことを示している。

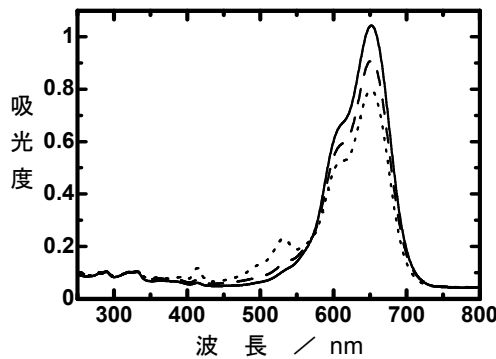


図1 SWN/NK3175 薄膜の電子吸収スペクトル
 —— 紫外光照射前、…………… 紫外光照射後、
 --- 暗所室温で49時間保存後

SWN/NK3167 ハイブリッド薄膜の電子吸収スペクトルにおいても、紫外光照射により、NK3167 に基づく吸収バンド変化が認められた。紫外光照射により、NK3167 に基づく 766 nm および 705 nm の吸収バンドの吸光度が減少し 553 nm および 448 nm に新たな吸収が現れた。NK3167 のみの薄膜に紫外光照射を行ってもその電子吸収スペクトル変化は認められなかったことから、観測されたスペクトル変化は、NK3167 の劣化ではないことを確認した。また、室温暗所で保存すると、紫外光照射前のスペクトルに戻る傾向が認められ、熱安定性は十分でないことがわかった。

SWN/NK3050 ハイブリッド薄膜においては、紫外光照射により NK3050 に基づく吸収バンド変化は認められなかった。

以上のように、NK3175 ならびに NK3167 を用いたハイブリッド薄膜において光応答性が認められた。創製した光応答性 2 成分系ハイブリッド薄膜の光応答性の様子を模式的に示す (図 2)。

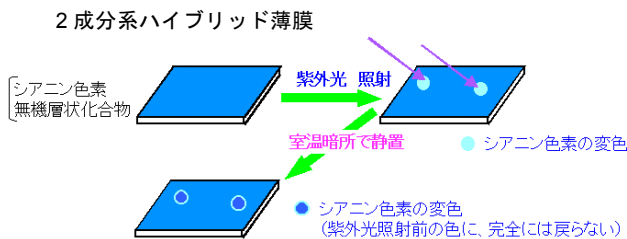


図2 SWN/NK3175 ハイブリッド薄膜および SWN/NK3167 ハイブリッド薄膜の光応答性の様子

3.2 SWN/NK3175 ハイブリッド薄膜の構造

XRD パターンにおいて、SWN/NK3175 ハイブリッド薄膜の層間距離は、SWN 薄膜と同程度 ($d=14.2\text{\AA}$) であったことから、NK3175 分子は SWN 層間にインターカレートしていないことが示唆される。

偏光 FTIR スペクトルから、SWN は基板にほぼ平行に配列していること、NK3175 分子は、そのインドリン環および長鎖アルキル基を基板にほぼ平行にして配列していると考えられる。また、NK3175 薄膜の場合と比較して、吸収バンドの波数シフトおよび相対強度変化が観測されたことから、NK3175 分子は SWN 表面に化学吸着していることが示唆される。

電子吸収スペクトルにおける NK3175 に基づく吸収バンドの吸光度は、紫外光照射前後とも入射角 45° の場合に著しく減少した。このことは、NK3175 分子が基板にほぼ平行に配列していることを示しており、偏光 FTIR の結果とよく対応する。

表面形状は、紫外光照射前後においてほぼ同様で、粒径約 30 nm の球状粒子が観測された。一方、AFM の位相像は表面の粘性や硬さなどの性質を反映するので、これらの性質が異なる SWN と NK3175 を区別して観測できると考えられる。AFM の位相像において、紫外光照射前後で変化が認められた。このことが、紫外光照射による NK3175 に基づく吸収スペクトル変化に関与していると考えている。

4 結 論

フォトクロミック色素を用いることなく通常は光応答性を示さないシアニン色素 (NK3175、NK3167) と無機層状化合物 (SWN) との複合化によりシアニン色素の光応答性を誘起できることを新たに見出した。新タイプ光機能性素子用材料として光メモリ、光スイッチ、光による微細加工用材料などへの応用が期待できる。

参 考 文 献

- 1) M. Ishihara, R. Hirase, M. Mori, H. Yoshioka, and Y. Ueda, 8th International Conference on Nano-Molecular Electronics 2008, p.280 (2008).
- 2) M. Ishihara, R. Hirase, M. Mori, H. Yoshioka, and Y. Ueda, Thin Solid Films, 518, 857(2009).
- 3) 特開 2009-42438

(文責 石原マリ)

(校閲 吉岡秀樹)