

# 光・電子機能をもつ有機材料の研究

齋藤 省吾

九州大学総合理工学研究科 教授

有機分子の特異な機能を効率良く発現させることができれば、無機半導体結晶とは原理的に異なる新しい電子材料・デバイスを開発することができる。分子機能を活用したデバイスには“分子デバイス”あるいは“超電子デバイス”という呼称が与えられる時期になっている。この分野の研究においては、1)適切な有機分子を設計すること、2)適切な分子環境(分子集合体組織)を設計すること、が重要である。

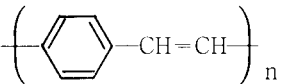
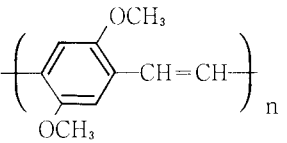
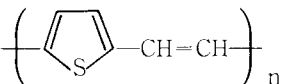
ここでは、本助成金の援助を受けて実施した3種類の光・電子機能をもつ有機材料に関する研究の概要を述べる。

## 1. 電子伝導性ポリアリレンビニレンフィルムの研究

主鎖に沿って $\pi$ 共役系が発達している導電性高分子は、不溶不融という性質のため、フィルムに成型することができなかつた。大面積フィルム形成能は、導電性高分子を材料として利用する際の必要条件となる。

われわれは、ポリ(P-フェニレンビニレン)フィルム作製のために提案された前駆体高分子フィルムを経由する方法を拡張し、一連のポリアリレンビニレン系高分子フィルムの作製に成功した。その電子伝導性に関する測定結果の一例を表1に示す。

表1 ポリアリレンビニレンフィルムの電子伝導性

Polymer	$\sigma_{RT}$ (in vac)	$\sigma_{RT}$ (in air)	$\sigma_{RT}$ (in air)
	undoped	O <sub>2</sub> doped	I <sub>2</sub> doped
	$\sim 10^{-19}$ S/cm	$10^{-12}$ S/cm	$10^{-4}$ S/cm
	$10^{-14}$	$10^{-11}$	10
	$10^{-13}$	$10^{-9}$	60

ここで、undopedとは約400Kの高真空中で十分に脱酸素処理を行ったフィルム、O<sub>2</sub> dopedとはそれを空気中に放置したもの、I<sub>2</sub> dopedはヨウ素をわずかにドーブしたものであり、 $\sigma$ は導電率である。

これまでに得られた結果をまとめると、以下の通りである。

- 1) イオン化ポテンシャルを低下させるように芳香環部の化学構造を変化させることにより、予測通り導電率は上昇し、光学的吸収端は低エネルギー側に移行した。
- 2) ドーパント分子の選択によって、真空中ならば20桁、空气中ならば15桁以上にわたり導電率値を制御することができた。
- 3) 前駆体高分子に延伸処理を行うことによって、ポリアリレンビニレン分子鎖の配向制御が可能である。フィルム中の分子鎖配向も導電性向上に有効であった。

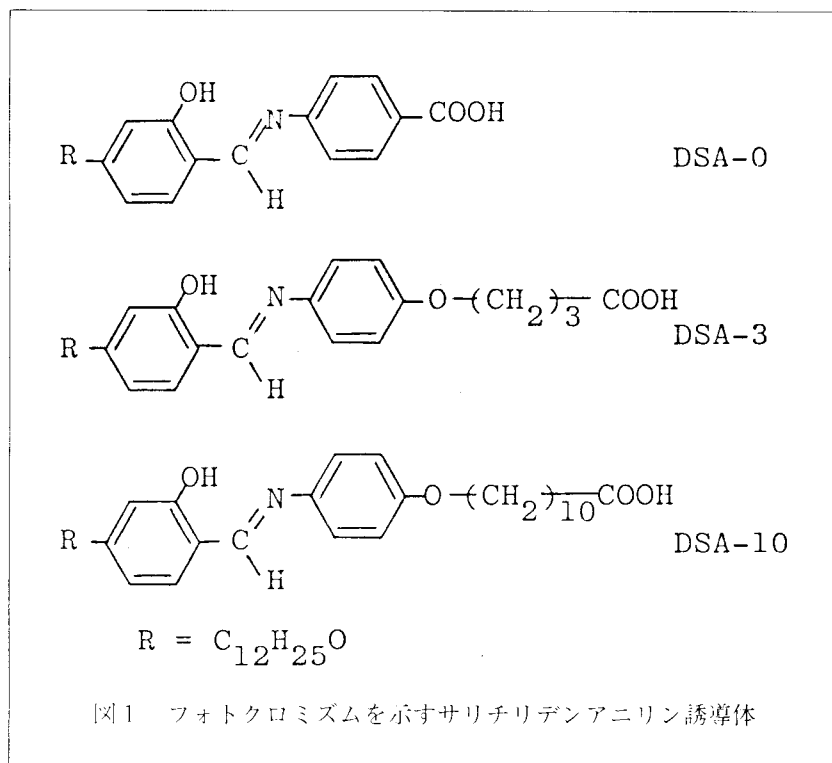
- 4) 電子アクセプタ分子のドーピングが導電性向上に有効であり、この時フィルムはP型半導体あるいはp型導電体となった。
- 5) 各フィルムは光導電性材料であり、特に可視～近赤外領域の光に対するすぐれた光導電体である。またショットキー型あるいはpn接合デバイスを作ることも可能である。
- 6) ポリ(P-フェニレンビニレン)フィルムにおいて、著しい3次非線形光学効果を観測することができた。 $\chi^3$ は約 $10^{-11}$  esu, 応答時間は $10^{-14}$  secであった。

## 2. 媒体効果によるサリチリデンアニリンのフォトクロミズムの制御

色変化を伴う有機分子の可逆的光化学反応は、1分子を単位とする反応であるので、超高密度光メモリの開発に応用できる。われわれは繰り返し使用寿命にすぐれた反応系を探索した結果、その反応系は準安定分子から安定分子に戻る暗熱反応が速い(メモリ保持時間が短い)という皮肉な結論に到達した。

本研究では、サリチリデンアニリンをモデル化合物として、媒体効果(分子環境効果)によって、準安定分子(着色種)から安定分子(無色種)に戻る熱反応速度を制御することを試みた。

合成した化合物を図1に示す。フォトクロミズムを示す分子に親水基COOHと疎水基Rを結合させたのは、Langmuir-Blodgett(LB)膜作製をも意図したためである。これらの分子の暗熱反応速度を溶液中、非晶性高分子媒体中、LB膜中及び結晶状態で測定して得られた結果は、以下の通りである。



- 1) 熱反応の動力学は媒体によって異なった。すなわち、溶液中及び結晶状態では一次反応、LB膜中でも近似的には一次反応に従った。これらの場合は、速度定数の逆数として情報蓄積時間を明確に決定できた。一方、非晶性高分子媒体中では熱反応は一次反応に従わず、速度定数が分布をもつという概念で解析することができた。
- 2) 情報蓄積時間 $\tau$ は著しい媒体効果をもち、その順序は

$$\tau_{\text{soin}} \ll \tau_{\text{polym}} < \tau_{\text{LB}} < \tau_{\text{xtal}}$$

であった。ただし、 $\tau_{\text{polym}}$ は平均値である。 $\tau_{\text{LB}}$ 及び $\tau_{\text{xtal}}$ は $\tau_{\text{soin}}$ に比べ $10^6$ 倍程度長くなった。

- 3) したがって、媒体効果によって情報蓄積時間を長くするためには、LB膜化あるいは結晶化が適当であり、メモリ媒体の形状を考えればLB膜が最適である。
- 4) 非晶性高分子媒体はフォトクロミックメモリ媒体としては不適當であるが、メモリ分子の環境の不均一性を利用する光化学ホールバーニング(PHB)メモリの媒体としては好適である。
- 5) LB膜構成分子中のサリチリデンアニリン単位と親水基の間のメチレン鎖長を変化させることにより、 $\tau_{\text{LB}}$ をある範囲で変化させることができる。

### 3. 非対称LB膜の設計

対称中心をもたない分子配向体である非対称LB膜をつくることができれば、それは著しい焦電効果や2次非線形光学効果を示すことが期待され、新しいタイプの光変換デバイスを提示することができる。われわれは下に示すような極性分子を用いて、いろいろなタイプのLB膜(図2)の作製を試みた。

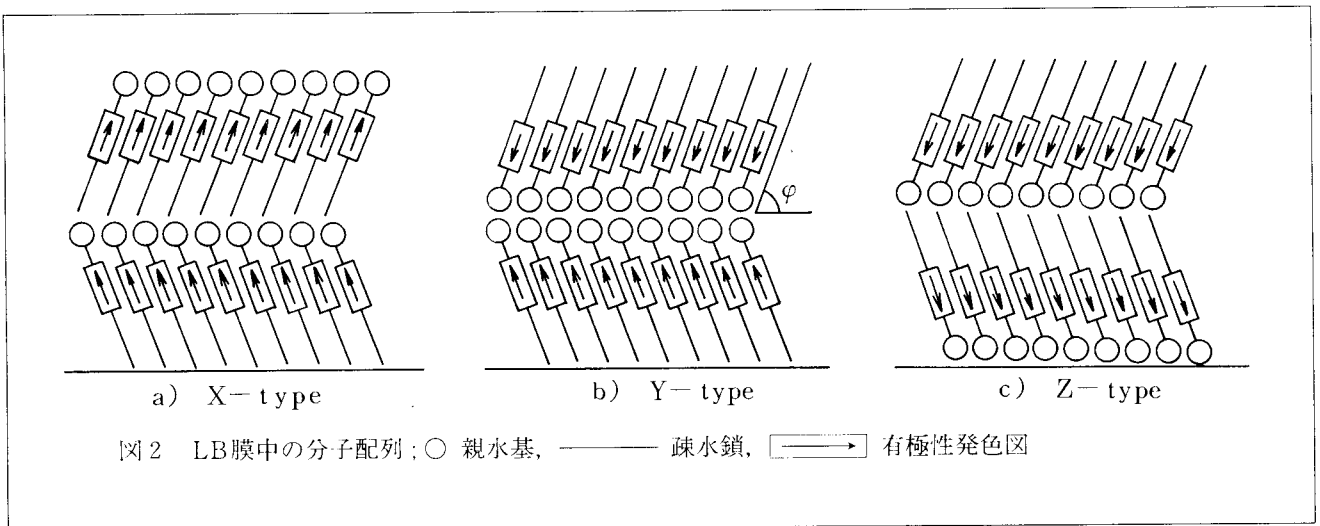
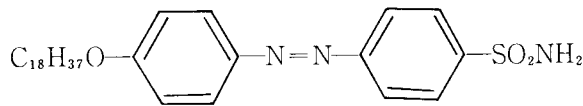
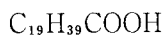


図2 LB膜中の分子配列: ○ 親水基, — 疎水鎖,  $\boxed{\rightarrow}$  有極性発色団

LB膜中の分子配列について偏光を用いた分光学的手法、X線回折による層周期決定、シュタルク効果の測定、等により研究を進めた結果、現在までに得られた成果は以下の通りである。

- 1) 図2に示す分子配向体の中で安定なLB膜として得られたのは、Y型LB累積膜のみであった。ただし、これは対称中心をもつ分子配向体であるので本研究目的に適合しない。
- 2) 膜累積条件を変化させてX型及びZ型LB膜が採取できると期待される方式による製膜を行ったが、これらはいずれもY型LB膜に反転した。
- 3) 安定な非対称LB膜は上記膜構成分子と特別な極性基を導入していないアラキシン酸



の交互累積(ヘテロY型)によって得られた。この膜中では、親水基と疎水鎖の位置関係はY型であるが、分子構造が異なる2種類の単分子膜の交互累積が行われており、極性膜となる。

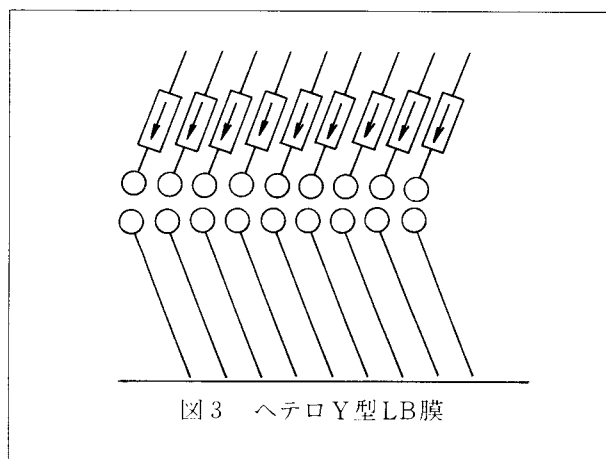


図3 ヘテロ Y型LB膜

- 4) このヘテロ Y型LB膜中のアゾベンゼン単位のオーダパラメータ ( $\cos\theta$ ) をシュタルク効果の測定から決定し、0.57という値を得た。
  - 5) ヘテロ Y型LB膜で、累積層数に比例する焦電応答信号を得た。これは、膜の自発分極の大きさが累積層数に比例するためである。
- 2次非線形光学効果の測定及び機能向上に関する研究は今後の課題である。

本研究助成金は上記3課題の中の基礎的研究の実施面に充当した。ここに深甚の謝言を表す。上記研究における膜構造及び膜機能の評価の大部は文部省科学研究費により行ったことを付記する。