

## 11 新規なメカニズムに基づく光機能性有機-無機ハイブリッド材料の作製に関する研究

石原マリ

### 1 目的

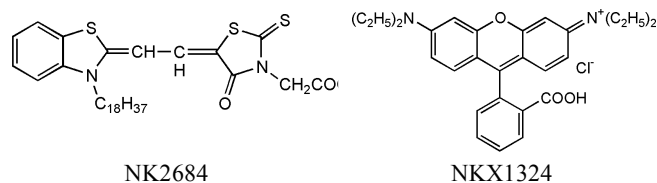
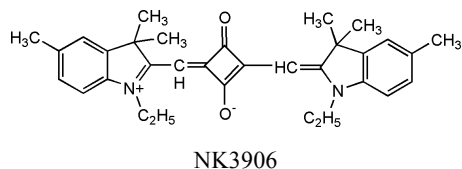
当センターでは、シアニン色素 (NK3175、NK3167) に無機層状化合物を複合化することにより、通常は光応答性を示さないシアニン色素に光応答性を誘起できることを初めて見出し、この2成分系有機-無機ハイブリッド薄膜を新タイプ光機能性素子用材料として提案した<sup>1)</sup>。この薄膜に紫外光を照射するとシアニン色素の電子吸収スペクトルは変化するが可視光を照射しても変化しないため、非破壊読み出しが原理的に可能であり、例えば光メモリ素子用材料としての応用が期待できる。フォトクロミック色素を用いず、1種類の有機色素と無機化合物からなるシンプルな組成の材料であることから、その機能発現メカニズムの解明や特性改善に取り組みやすい利点がある。一方、シアニン色素に無機層状化合物を複合化することにより光応答性が発現するメカニズム、光応答性を誘起させるために必要な有機色素および無機化合物の選択指針については不明である。他の有機色素に対しても光応答性を誘起可能な技術を確立できれば有機色素の用途拡大に繋がると考えられる。

本研究では、良好な光応答性・熱安定性を有する2成分系有機-無機ハイブリッド薄膜の材料設計指針を見出すことを目的として、シアニン色素以外の有機色素と無機化合物とを組み合わせた2成分系有機-無機ハイブリッド薄膜の作製ならびに光応答性評価を行った。

### 2 実験方法

#### 2.1 試料

無機材料として、層状化合物 [(Mg<sub>2.67</sub>Li<sub>0.33</sub>)(Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>2</sub>]Na<sub>0.33</sub> (SWN)を用いた。有機色素として、SWN との分子間相互作用が大きいと考えられるスクアリリウム色素 NK3906、メロシアニン色素 NK2684、トリアリー



ルメタン系色素 NKX1324 を用いた。

#### 2.2 ハイブリッド薄膜の作製と光応答性評価

SWN 約 0.05g を 10 ml イオン交換水に分散させ、これに、有機色素のエタノール溶液 (NK3906  $2.0 \times 10^{-6}$  mol/20ml ; NK2684  $0.91 \times 10^{-6}$  mol/10 ml ; NK1324  $3.5 \times 10^{-6}$  mol/10ml) を混合し、60°C で 27 時間攪拌後、基板 (石英ガラス板) 上にキャスト法により製膜し、乾燥させて試料とした。

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保存後の電子吸収スペクトル変化により評価した。

#### 2.3 ハイブリッド薄膜の構造評価

紫外光照射前のハイブリッド薄膜における有機色素および無機層状化合物の配列、有機色素分子間相互作用、表面形状を、電子吸収スペクトル、X 線回折(XRD)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 ハイブリッド薄膜の光応答性および熱安定性

##### 3.1.1 SWN/NK3906 ハイブリッド薄膜

SWN/NK3906 ハイブリッド薄膜の電子吸収スペクトルを図 1 に示す。紫外光照射により、640 nm および 593 nm に観測された NK3906 に基づく吸収バンド強度 (吸光度) は減少し、418 nm、540 nm および 690 nm 付近の吸光度がわずかに増加した。NK3906 のみの薄膜に紫外光を照射しても、スペクトル変化は認められなかった。したがって、SWN/NK3906 ハイブリッド薄膜において観測されたスペクトル変化は光劣化によるのではなく、光応答性に基づくことがわかった。

紫外光照射後、室温・暗所で 26 時間保存すると 640 nm および 593 nm の吸収バンド強度は増加し、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。

##### 3.1.2 SWN/NK2684 ハイブリッド薄膜

SWN/NK2684 ハイブリッド薄膜の電子吸収スペクトルを図 2 に示す。557 nm および 628 nm に観測された NK2684 に基づくブロードな吸収バンドのうち、紫外光照射により、557 nm の吸収バンド強度は減少した。(図 2 点線)。NK2684 のみの薄膜に紫外光を照射しても、スペクトル変化は認められなかった。したがって、SWN/NK2684 ハイブリッド薄膜(1)において観測された

スペクトル変化は光劣化によるのではなく、光応答性に基づくと考えられる。

紫外光照射後、室温・暗所で 122 時間保存すると、557 nm の吸収バンド強度はわずかに増加するとともに 628 nm の吸収バンド強度は減少した。これは、SWN/NK3175 ハイブリッド薄膜<sup>1)</sup>および SWN/NK3906 ハイブリッド薄膜の場合と異なっており、紫外光照射前のスペクトルに戻る傾向は認められなかった。(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く、薄膜の構造に不可逆変化が生じたことを示している。

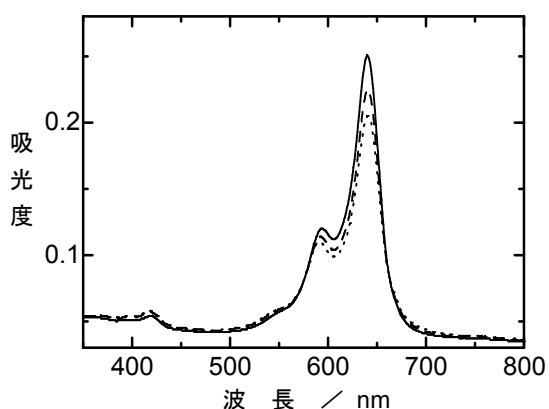


図 1 SWN/NK3906 ハイブリッド薄膜の電子吸収スペクトル

— 紫外光照射、 ..... 紫外光照射後  
- - - 室温暗所で 26 時間保存後

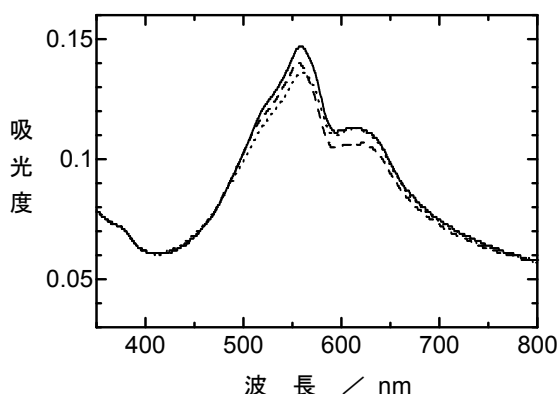


図 2 SWN/NK2684 ハイブリッド薄膜の電子吸収スペクトル

— 紫外光照射、 ..... 紫外光照射後  
- - - 室温暗所で 122 時間保存後

### 3.1.3 SWN/NK1324 ハイブリッド薄膜

SWN/NKX1324 ハイブリッド薄膜に紫外光を照射してもスペクトル変化は観測されず、作製した薄膜は光応答性を示さないことがわかった。

以上のように、SWN/NK3906 ハイブリッド薄膜および SWN/NK2684 ハイブリッド薄膜において、紫外光照射により有機色素に基づく電子吸収スペクトル変化が観

測され、光応答性が認められた。しかしながら、室温・暗所で保存すると、いずれの場合もスペクトル変化が認められ、熱安定性は十分ではないことがわかった。

### 3.2 ハイブリッド薄膜の構造

XRD パターンにおいて、SWN/NK3906 ハイブリッド薄膜および SWN/NKX1324 ハイブリッド薄膜の SWN 層間距離はそれぞれ 13.9 Å、14.1 Åで、SWN 薄膜の場合 ( $d=14.2$  Å) と同程度であった。SWN/NK2684 ハイブリッド薄膜の SWN 層間距離は 15.8 Åであり、SWN 薄膜の場合よりやや大きいものの NK2684 分子がインターカレートできる程の広がりではなく薄膜作製に用いた C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH や H<sub>2</sub>O がインターカレートした結果と考えられる。以上のことから、いずれのハイブリッド薄膜においても有機色素分子は SWN 層間にインターカレートしていないことが示唆され、有機色素分子は SWN 表面に化学吸着していると考えられる。

電子吸収スペクトルについて、ハイブリッド薄膜とそれぞれの有機色素希薄溶液 ( $10^{-6}$ ~ $10^{-5}$  M) とを比較すると、いずれのハイブリッド薄膜においても吸収波長シフトや相対強度変化が観測され、有機色素分子間相互作用の存在が示唆される。

光応答性が観測された SWN/NK3906 ハイブリッド薄膜および SWN/NK2684 ハイブリッド薄膜について、紫外光照射前後の AFM 位相像を観測した。その結果、SWN/NK3906 ハイブリッド薄膜において変化は認められなかったが、SWN/NK2684 ハイブリッド薄膜においては変化が認められ、紫外光照射による NK2684 分子の会合状態・配列変化の可能性が考えられる。このことが、紫外光照射による SWN/NK2684 ハイブリッド薄膜の電子吸収スペクトル変化に関与していることが考えられる。

## 4 結 論

本研究では、光応答性を示す 2 成分系有機—無機ハイブリッド薄膜 (SWN/NK3906, SWN/NK2684) を新たに創製した。これらの薄膜において、有機色素分子は SWN の層間にインターカレートされず SWN 表面に化学吸着しているとともに、有機色素分子間相互作用の存在が示唆される。光応答性を示す 2 成分系有機—無機ハイブリッド薄膜に特徴的な構造を明らかにするには至っていないものの、シアニン色素の場合だけでなく、NK3906 のようなスクアリウム色素や NK2684 のようなメロシアニン色素と無機層状化合物との複合化でも光応答性を誘起できることを見出した。

### 参 考 文 献

1) 兵庫県立工業技術センター研究報告書, 第 20 号, p. (2011). 石原ら、平成 21 年度 JST シーズ発掘試験 (発掘型) (課題番号 11-184)

(文責 石原マリ)

(校閲 吉岡秀樹)