LAAN-C-XX039A

SHIMADZU
Excellence in Science

Application Note

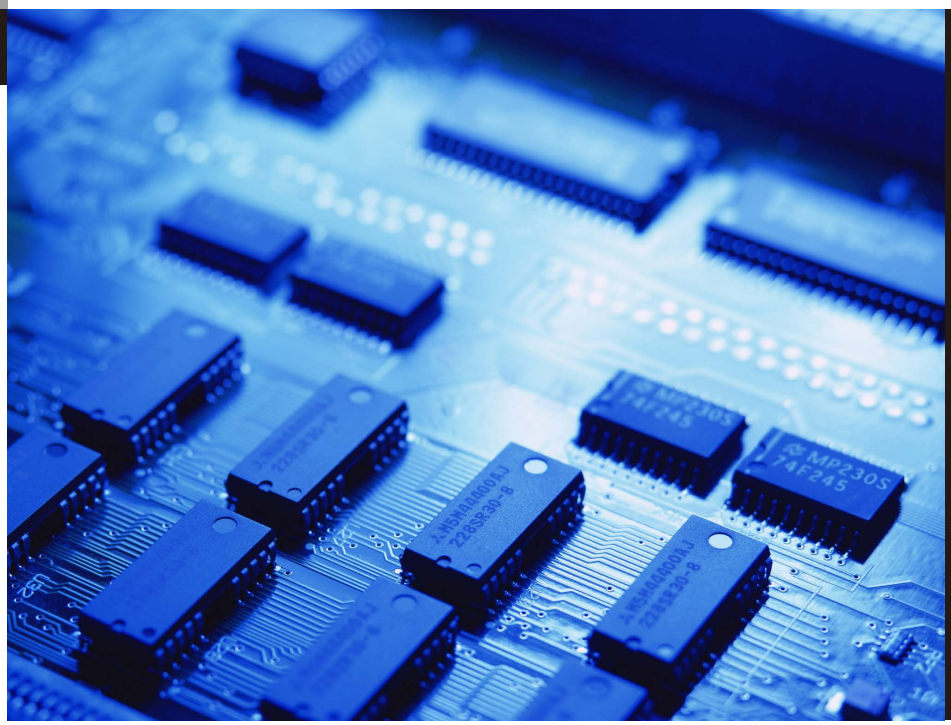
No.38

電機・電子

# 発光特性を有する有機強誘電体

Fluorescent Organic Ferroelectrics

芥川智行 *1



Electric and Electronic Industry

## 1. はじめに

フレキシブルメモリ素子の観点から，有機物を用いた強誘電体の開発に注目が集まっています。近年，非常に単純な分子設計により合成されたアルキルアミド鎖を四本導入したピレン誘導体（1）が，アミド基由来の分子間水素結合とπスタックにより一次元的なカラム構造を形成し，強誘電体に特徴的な電場 - 分極ヒステリシス曲線を示す事が報告されました。[1)]

この分子 1 は，強誘電性の発現に加えて，溶液中における水素結合型の分子集合体に由来するπ - オリゴマー発光と強誘電体の内部電場の影響を受けた電流スイッチング特性などの多重機能性を示す興味深い分子です。また，溶液中における水素結合性の集合体，ディスコチック液晶相，オルガノゲルやナノファイバーなどの多彩な分子集合体を形成できます。

*1 東北大学多元物質科学研究所　高分子・ハイブリッド材料研究センター
東北大学大学院工学研究科　応用化学専攻

## 2. 有機強誘電体
### Organic Ferroelectrics

強誘電体は不揮発性メモリへの応用の観点から重要であり，PZT などの無機材料を用いたデバイス開発が活発に行われています。一方，フレキシブルエレクトロニクスの実現を目指した電子活性なπ電子系有機材料の開発が大きな注目を集め，軽量で高性能な有機強誘電体の開発からメモリ素子への応用を視野に入れた基礎研究が行われています。また，伝導性，磁性，強誘電性や非線形光学特性などの複数の機能を一つの分子系で実現可能な多重機能性材料の創製は，メモリの高密度化や新デバイス創製の観点から注目を集め，今後の研究開発のさらなる進展が期待されています。多重機能性をキーワードに，発光特性を有する有機強誘電体の創製を目指した研究が，アルキルアミド置換ピレン誘導体で実現しています（Fig. 1）。

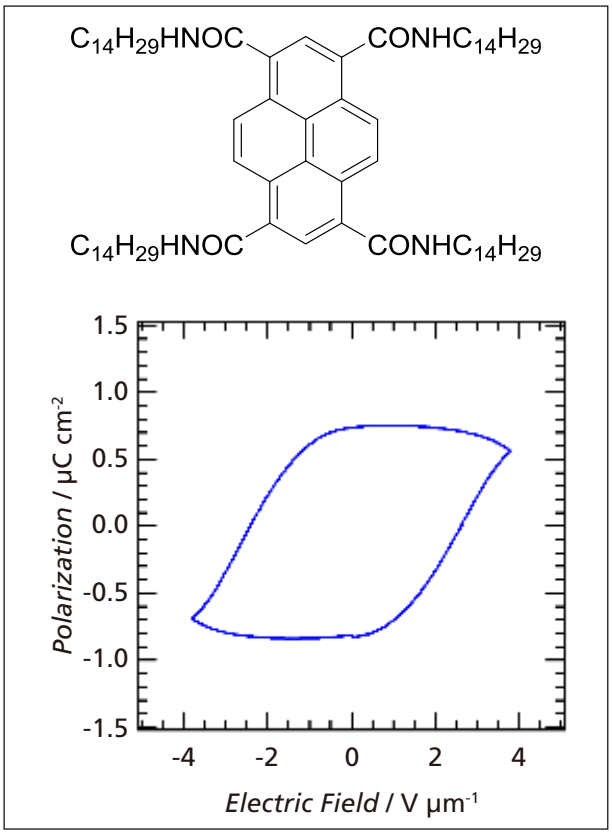



Fig. 1　有機強誘電体 1 の分子構造と電場 - 分極（*P-E*）ヒステリシス曲線
Molecular Structure and Polarization-Electric Field (*P-E*) Hysteresis Curve of Molecule 1.

## 3. 強誘電体特性
### Ferroelectric Property

我々が日常的に使用している磁気メモリは，磁場と磁化のヒステリシスによる双安定状態を利用してデータ保存を行っています。強誘電体では，電場（*E*）と分極（*P*）に関するヒステリシスを利用してメモリ効果を実現します。単純なアルキルアミド置換ベンゼン誘導体における先行研究から，*P-E* ヒステリシス曲線を示す有機強誘電体の分子設計指針が提示されました。[2] 単純なベンゼン骨格では，伝導性や発光特性などのさらなる機能付加の制約がある事から，中心のπ電子系をベンゼンからピレンに拡張し，さらにアルキルアミド基を四本導入した分子 1 が開発されました。分子 1 の固体は，室温からの昇温過程において，約 310 K で流動性と複屈折の異方性を有する液晶相へと転移します。液晶相のＸ線回折パターンから，盤状分子のπスタックによる一次元カラムがヘキサゴナル格子を形成するディスコチックヘキサゴナルカラムナー（$Col_h$）相である事が明らかとなっています。0.1 Hz の周波数で 393 K における *P-E* 曲線を測定すると，ヒステリシスが観測され，その残留分極値は 1.8 μCcm$^{-2}$ に達し（Fig. 1），ディスコチック液晶状態における強誘電性が確認されています。

## 4. 溶液中の分子会合状態と発光挙動
### Molecular Assembly and Fluorescence Behavior in Solution Phase

ピレン分子は，濃度に依存したモノマー発光（～ 380 nm）とエキシマー発光（～ 470 nm）を示す事が古くから知られています。エキシマー発光は，励起状態におけるピレンのダイマー構造からの発光として説明され，ピレン溶液の濃度が $5.0 \times 10^{-3}$ M 以上になると出現します。分子 1 でもピレン同様な発光挙動が観測されますが，ピレンとはいくつかの点で相違がみられます。分子 1 の吸光スペクトルの濃度依存性には顕著な変化が見られませんが，蛍光スペクトルの濃度依存性には，ピレン同様のモノマー発光（～ 400 nm）とエキシマー発光（～ 500 nm）がみられ（Fig. 2），後者の発光はピレンと比較すると約 1000 倍薄い濃度である $5.0 \times 10^{-6}$ M で出現します。これは，分子 1 が溶液中で極めて高い分子会合能を有していることを意味しています。液中赤外吸収スペクトル測定から，アルキルアミド基間の分子間水素結合による分子会合体の存在が示され，分子 1 は分子間水素結合とπスタックによる一次元的なカラム構造を形成していると考えられます。分子 1 は，ヘキサン・シクロヘキサン・ベンゼン・トルエンなどの有機溶媒中で，透明で黄緑色のオルガノゲルを形

成し（Fig. 3），これは紫外線の照射下では黄緑色に発光します。この様なオルガノゲルの形成は，ピレンでは見られない現象です。また，分子 1 では，濃度の増加に伴うエキシマー発光のレッドシフトが確認され，この様な現象はピレンでは見られません。エキシマー発光の蛍光寿命測定から，分子間水素結合とπスタック構造にアシストされた一次元的な分子集合体構造は濃度増加に伴い成長します。結果，励起状態における安定な分子集合体構造を変化させ，エキシマー発光と言うよりはオリゴマー発光を出現させます。分子 1 は，非常に単純な分子骨格であるにもかかわらず，多彩な分子集合体構造と多重機能性を実現する有機材料と言えます。測定には，島津製作所製 分光蛍光光度計 RF-6000 を用いました。

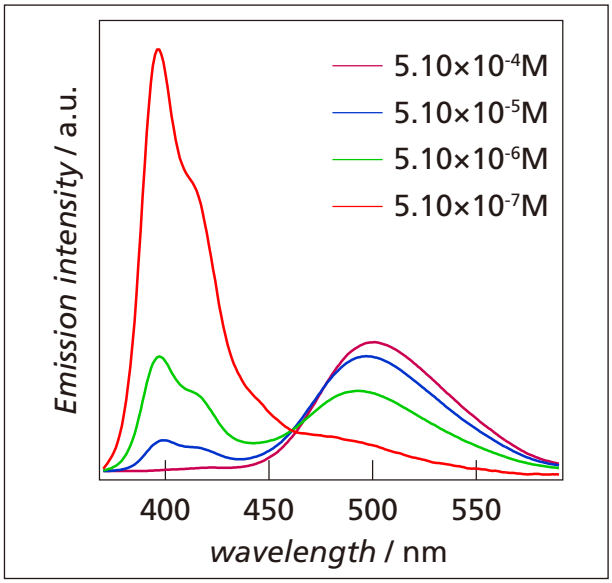



Fig. 2　分子 1 の発光スペクトルの濃度依存性
Concentration Dependence of Fluorescence Spectra of Molecule 1.

## 5. 分子集合体構造
### Molecular Assembly Structures

分子 1 は，拡張されたπ電子系とアミド基による分子間水素結合を駆動力としたπスタックを形成し，特徴的な一次元分子集合体構造を形成します。一つの一次元カラム内では，アミド型間の分子間 N-H•••O 水素結合は互いの方向を揃える事で，カラム軸方向に双極子モーメントを発生させます（Fig. 3）。双極子モーメントの方向は，上向き（青矢印）と下向き（赤矢印）が可能であり，両者のエネルギーは等しいことから双安定状態が実現しています。これは，外部電場 *E* を印加する事で反転（赤配向→青配向，または その逆）しカラム全体の分極方向を反転させる事で，強誘電体に特徴的な *P-E* ヒステリシス曲線を与えます。この様な一次元の分子集合体の形成は，オルガノゲル，$Col_h$ 液晶相やナノファイバーの形成とも整合性があります。オルガノゲルは，ナノファイバーが三次元的に絡まることで形成したポアに有機溶媒を取り込んだ二成分系の分子集合状態です。また，溶媒を除去したキセロゲルでは，ナノファイバーの形成が確認され，非常に多彩な分子集合体構造が出現可能な機能性分子です。

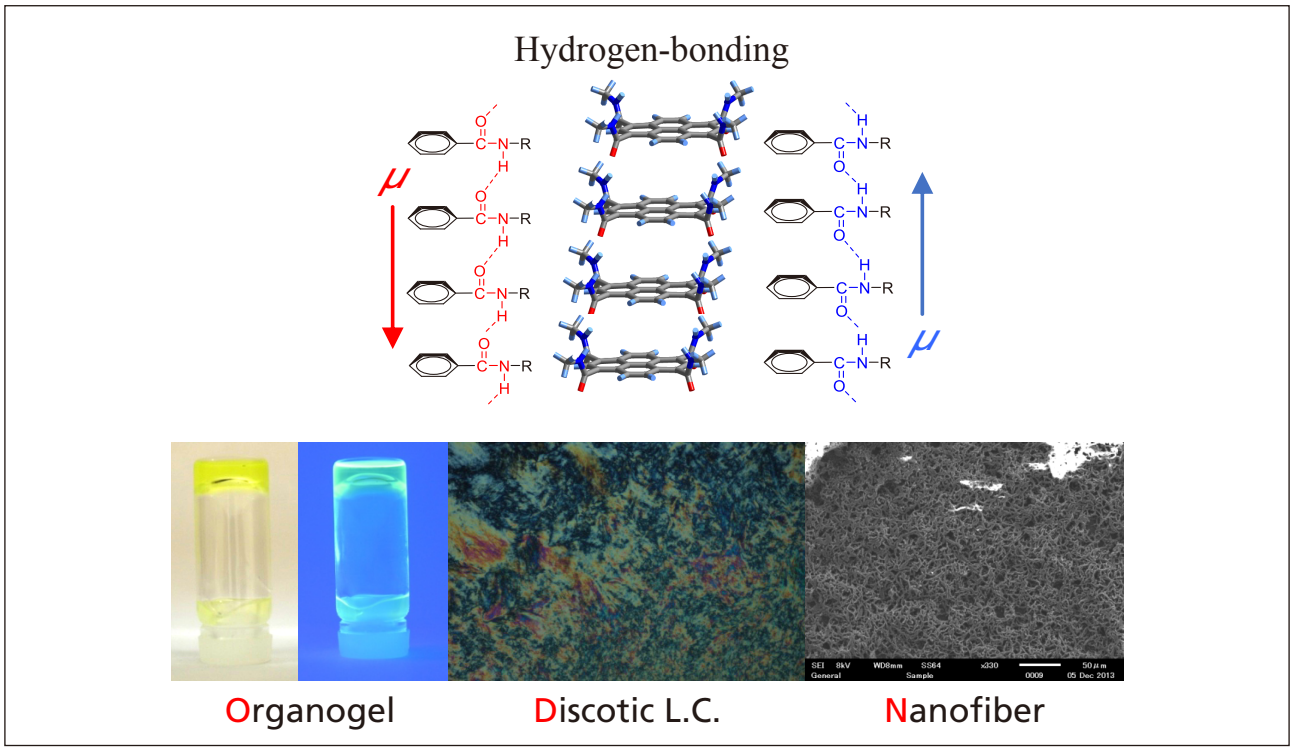



Fig. 3　分子 1 の一次元水素結合の分極反転（上）と様々な分子集合体構造（下）。
Polarization Inversion of One-dimensional Hydrogen-Bonding Chains (Upper) and Various Molecular Assembly Structures.

## 6. 電流スイッチング機能
### Current Switching Property

さらなる機能の一つに，強誘電体の内部電場を反映した特異な電流 - 電圧特性が挙げられます。液晶セルにサンプルを挟み込んだサンドイッチ電極を用いて，最初に± 10 V の電圧を印加しカラム内の水素結合の配向が揃った強誘電体状態にします。その後，外部電場を 0 V とし -0.1 ～ 0.1 V の電圧域で電流 - 電圧特性を評価すると Fig. 4 の結果が得られます。オームの法則に従う一般的な電気伝導体とは異なり，$E$ = 0 V で原点を通らない直線が得られました。これは，アミド基の配向により内部電場（$V_{int}$），すなわち，強誘電体に由来する分極由来の電場の発生による結果と考えられます。強誘電体の分極由来の $V_{int}$ と外部電場の和により電流 - 電圧特性が支配され，電流スイッチング現象が出現したと説明可能です。

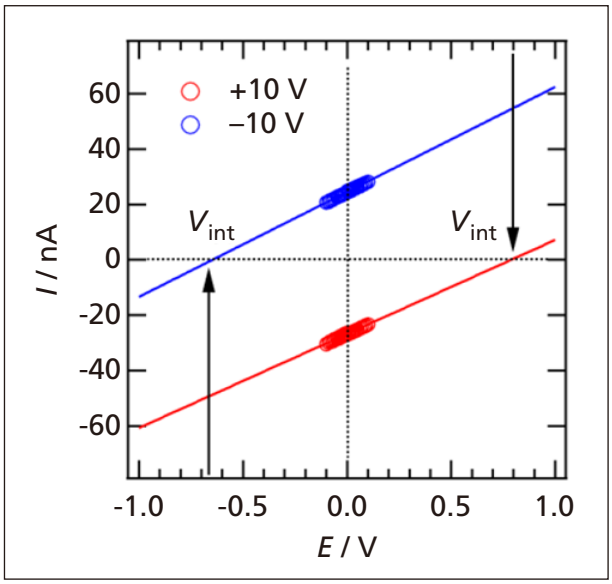



Fig. 4　内部電場の発生による分子 1 の電流スイッチング現象
Current Switching Phenomena of Molecule 1 through the Generation of Internal Electric Field.

## 7. まとめ
### Summary

ピレン骨格を基盤とする数多くの有機材料が開発されています。アルキルアミド鎖を四本導入した単純なピレン誘導体は，その特異な分子集合体構造に起因した多彩な機能を示す事が明らかになりました。アミド基間の分子間水素結合とπスタックによりアシストされた一次元的な分子集合体構造は，固体・液晶相・オルガノゲル状態のみならず，溶液状態においても物性発現に対する重要な役割を果たし，特徴的なモノマーとπ - オリゴマー発光を出現させました。溶液濃度の増加は，液中の分子会合数を増加させ，オリゴマー発光のエネルギーをレッドシフトさせます。この様な興味深い機能性を有する有機材料が，アルキルアミド基の導入という非常にシンプルな分子設計から実現可能である事は，有機材料の設計自由度の高さを反映した驚くべき結果です。

1）Hayato Anetai, Yoshifumi Wada, Takashi Takeda, Norihisa Hoshino, Shunsuke Yamamoto, Masaya Mitsuishi, Taishi Takenobu, and Tomoyuki Akutagawa, Fluorescent Ferroelectrics of Hydrogen-Bonded Pyrene Derivatives, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 1813-1818 (2015). DOI: 10.1021/acs.jpclett.5b00703

2）Yuta Shishido, Hayato Anetai, Takashi Takeda, Norihisa Hoshino, Shin-ichiro Noro, Takayoshi Nakamura, Tomoyuki Akutagawa, Molecular Assembly and Ferroelectric Response of Benzenecarboxamides Bearing Multiple -CONHC$_{14}$H$_{29}$ Chains, *J. Phys. Chem. C.* **118**, 21204-21214 (2014). DOI: 10.1021/jp506035h

株式会社 島津製作所
分析計測事業部　http://www.an.shimadzu.co.jp/


初版発行：2016 年 7 月