

## (5) サブテーマ 3：高耐久性有機光応答材料の開発

研究機関： 福岡県工業技術センター 化学繊維研究所

### ① 研究概要

高度情報化社会において記録媒体の高密度化、大容量化、高速化が求められており、従来の記録方式に変わる光による記録方式および新しい材料の出現が期待されている。光記録方式のためのデバイスとして有機光応答分子が注目されているが、熱安定性、繰り返し耐久性が低いことから実用化に至っていなかった。しかし、有機光記録媒体のなかでもジアリールエテン構造をもつものについては、熱安定性、繰り返し耐久性が優れているため、デバイスとしての将来性は有望である。ただし、今までこの光応答分子を薄膜化する際にはポリマーや溶媒に分散させており、光応答分子が全体に占める割合が小さいことに起因する低い光応答効率が課題となっている。<sup>1)</sup>したがって、単一成分で固体薄膜状態を形成し、その状態において光応答可能な分子材料を設計・構築することにより、光応答の高効率化が実現可能になると考えられる。この条件に対し、単結晶薄膜が理想的であるが、実際にはほとんどの光応答性分子材料が多結晶膜しか形成できず、結晶粒界が生じるため不均一で不透明な薄膜しか得られていない。一方、マクロで均一なアモルファス薄膜は、比較的作製が容易で、かつ光異性化に必要な自由体積の確保が可能であるため、より有用な薄膜となることが推定される。そこで本研究では、単一成分でアモルファス薄膜を形成できるジアリールエテン誘導体の調製を目的として、分子設計を行うとともに、得られた誘導体について解析を行った。

### ② フェーズ I の取り組み（平成 9 年 11 月～平成 12 年 3 月）

#### ②-1 目的及び目標

単一成分でアモルファス薄膜を形成できるジアリールエテン誘導体を得ることを目的として、分子設計及び合成を行い、アモルファス薄膜を得ることを目標とした。

#### ②-2 分子設計

現在、アモルファス状態の有機固体膜を必要とするオプトエレクトロニクスデバイスの研究開発が多方面で行われている。なかでも有機薄膜 EL 素子の正孔輸送層にはアモルファス状態の固体膜が特に要求されており、材料のアモルファス化およびアモルファス状態の安定化のために数多くの工夫がなされている。そこで、国内特許において現在公開されているものについて検索を行い、その結果を基にした分子設計指針を導いた。

有機薄膜 EL 素子の国内特許において現在公開されている主なアモルファス化の方法は、以下の4つに大別できる。

- a. 分子量を増して高融点化を図る方法
- b. 立体障害となる置換基を導入して分子の再配列を阻害する方法
- c. 芳香族化合物からなる複数の配位子が中心金属に3次的に配位したキレート錯体化する方法
- d. 分子の取り得るコンフォメーション数が多く、分子の再配列を妨げる方法

アモルファス状態とは、溶液状態（ランダム状態）から分子間距離が縮まっても規則的に再配列せず、そのままの状態で固化したものである。したがって、前述の4つの方法は、いずれも分子の規則的再配列を阻害するような構造設計といえることができる。そこで本研究では、ジアリールエテン構造において規則的再配列を効率的に妨げることができる次の2つの方法を分子設計に取り入れ、アモルファス化を試みた。

(a) 分子移動において立体障害となる置換基を導入する方法。導入された置換基が立体障害となることで、分子の移動抵抗が大きくなり、分子の再配列に必要な時間が長く結晶化開始が遅くなることが推定される。

(b) 配列パターン数を増やす方法。オクタフルオロシクロペンテンを中心軸にとり、左右に異なる置換基をもつ非対称型分子構造をとることにより、分子の再配列が起こった際、分子のとりうる配列パターン数が多くなる。したがって、長距離規則性が小さい固体、すなわちアモルファス状態が得やすくなると推定される（スキーム 5-1）。

## ②-3 研究方法及び結果

### ②-3-1 対称型、非対称型ジアリールエテン誘導体の合成

ジアリールエテン誘導体を構造的に左右が対称な分子と非対称な分子の大きさを変えて合成を行った。その代表として2,2'-Dimethyl - 3,3'-(perfluorocyclopentene-1,2-diyl) bis-[b]thiophen（以下、対称型）、(4-buthylphenyl)2,4-dimethylthiophene-3-yl] perfluorocyclopentene（以下、非対称型）の合成は以下の通りである（スキーム 5-2）。目的物は、カラムクロマトグラフィーおよびHPLCによって精製し、<sup>1</sup>H-NMRによって同定を行った。

### 2. 2. 2 対称型、非対称型ジアリールエテン誘導体の薄膜化

合成した誘導体について次の2つの方法で薄膜化を行った。それぞれのヘキサン溶液を調製し、空气中15℃で石英基板上に展開する方法（キャストイング）、および誘導体を融点+10℃で融解し、氷浴にて急冷する方法（クエンチング）を用いて製膜した。

### ②-3-2 評価

#### ②-3-2-1 光異性化

調製試料への光照射は、超高圧水銀灯500W光源を用い、色ガラスフィルターにより任意

の波長を選択して行った。光異性化については、紫外光 (313nm) または可視光 (532nm) を30分照射後、紫外可視分光光度計 (DU-7400 :Beckman) を用いて吸収スペクトルの測定を行い評価した。

#### ②-3-2-2 アモルファス化の確認

得られた薄膜試料についてX線回折測定、および偏光顕微鏡観察を行い、アモルファス化の確認を行った。

#### ②-3-2-3 状態変化

得られた試料について熱分析 (示差走査熱量測定 : DSC) を行い、アモルファス状態から結晶状態への状態変化を解析した。

#### ②-3-2-4 ジアリールエテン誘導体の薄膜化

対称型を用いてキャストによる製膜を行った場合、溶媒の乾燥と同時に粉状化 (結晶化) が観察された。また、クエンチングによる製膜でも一時的に無色透明なアモルファス膜が得られるものの、調製から2日後には結晶化が確認されたため、対称型ではいずれの方法でも安定したアモルファス膜を得ることはできなかった。一方、非対称型についてはキャストおよびクエンチングによる製膜を行った結果、どちらも無色透明な固体膜を得ることができた。

また、得られた誘導体について光照射前後の吸収スペクトルを図5-1に示した。上図には非対称型の溶液状態および固体薄膜での光照射によるスペクトル変化を、下図には対称型の溶液状態でのスペクトル変化をそれぞれ示している。これより、同じ溶液状態の対称型と非対称型では光応答性に大きな違いがなく、非対称型でも光応答が保持されていることが確認できる。さらに、非対称型は固体薄膜になっても溶液と変わらない光異性化能を保持していることが分かる。

対称型、非対称型の固体膜についてX線回折測定および偏光顕微鏡観察を行った (図5-2)。X線回折の結果、対称型では結晶化に伴う鋭いピークをもつプロファイルが得られたが、非対称型にはピークは観察されずブロードなハローパターンが観測された。したがって、この非対称型の固体薄膜がX線的にアモルファス状態であることが分かる。さらに、偏光顕微鏡観察では、対称型で結晶による島が認められるのに対し、非対称型では均一な暗視野像が得られており、このことから非対称型による固体薄膜がアモルファス状態にあることが確認できた。

#### ②-3-2-5 ジアリールエテン誘導体の熱物性

前述のように、対称型でもクエンチングによる製膜で一時的に均一で無色透明な固体薄

膜を得ることができた。その固体試料を用いてDSC測定を行った結果を図5-3に示す。これより昇温すると95℃に結晶化に基づく発熱ピークが現れた後、154℃に融解に基づく吸熱ピークが観察された。得られた結晶化開始温度および結晶化終了温度をもとに、横軸に時間、縦軸に温度にとったTTT図を模式的に作成した(図5-3下図)。図中の曲線は結晶化開始点カーブを推定したものである。この結果より、キャスト膜によるゆっくりとした製膜速度でも結晶化が始まらないように結晶化開始点が長時間軸側にずれる分子設計が必要であることが示唆される。

また、対称型、非対称型についてキャストで作製した固体膜について、DSC測定の結果を図5-4に示す。非対称型では、-1℃にガラス転移点が認められ、過冷却液体となった後、24℃に融解に基づく吸熱ピークが観測された。一方、対称型では結晶化に伴う発熱ピークは観察されず、154℃に融解に基づく吸熱ピークのみが観測された。

これらの熱分析の結果から、対称型は一時的にアモルファス状態になっても結晶開始点が時間軸に対して短時間側にきているので結晶化が容易に始まると考えられる。また、非対称型の結晶開始点是对称型と比較して長時間方向にずれているために室温でキャストしてもアモルファス状態が安定に得られるものと推定される。

#### ②-3-2-6 アモルファス化傾向について

合成した全ての誘導体についてのアモルファス化傾向を調べるために、薄膜を以下の2つの方法で作製し、その安定性を比較した。

(1) ヘキサン溶液からのキャスト (2) 溶解-急冷によるクエンチング

その結果を以下の表1に表わす。×はいずれの方法でも結晶化しアモルファス化しなかったもの、△が、ある条件ではアモルファス化するもの、○は一時的にアモルファス化するが、時間とともに結晶化がはじまるもの、◎はアモルファス化が安定なものである。この表から、よりサイズの大きなもの程アモルファス化傾向が大きくなり、対称な分子では、置換基導入による分子サイズの増大によりアモルファス化しやすくなる傾向が認められたが時間とともに結晶化する不安定な膜しか得られなかった。これに対し、非対称な分子ではもっともサイズの小さい分子でも容易にアモルファス化できた。

#### ②-4 考察

光応答性を有する有機分子単一成分の薄膜調製を目的として、ジアリールエテン誘導体のアモルファス化について検討を行い、以下のような知見を得た。

(1) 有機分子の結晶化(規則的再配列)速度をより遅くするために

- ・分子移動において立体障害となる置換基を持つ
- ・配列パターンが複数

という2つの分子設計指針に基づき非対称ジアリールエテンの合成を行った。

(2) 対称型誘導体がキャストニングによる薄膜化では結晶化したのに対し、非対称型誘導体は同様の方法で安定したアモルファス薄膜化が可能であった。

(3) 非対称型誘導体の固体薄膜は溶液状態と変わらない光応答性を有しており、X線回折測定、偏光顕微鏡観察によりアモルファス状態であることが確認された。合成した全ての対称型、非対称型についてジアリールエテン誘導体の構造がアモルファス化に及ぼす影響について検討し、以下のことを明らかにした。

(4) ジアリールエテン誘導体において、非対称構造をとることがアモルファス化に効果的である

(5) アモルファス化傾向を評価するために分子サイズと非対称性を合わせて考慮する必要がある

(6) 分子間の相互作用を弱めるような嵩高い置換基をもつとアモルファス化は容易になるが融点が著しく低下する傾向がある

### ③ フェーズⅡの取り組み（平成12年4月～平成14年3月）

#### ③-1 目的及び目標

我々は、光記録材料として注目されているジアリールエテン分子の光応答特性をより効率的に活用することを目指し、単成分でアモルファス化が可能な誘導体の設計について検討してきた。そのなかで液体状態から固化する際に（1）嵩高い置換基を有し移動度が小さい分子、および（2）非対称構造を呈し一定の配列パターンをとりにくい分子のアモルファス化傾向が大きいことを明らかにしてきた。しかしながら、液体構造が室温で安定な分子は概して低融点であり、室温域で安定な固体材料として利用できるものが少ないため、よりガラス転移温度の高いアモルファスを形成可能な誘導体が必要である。そこで本フェーズでは、トリフェニルアミンを中心部としてこれに3つのジヘテロアリールエテン系化合物を結合させた新規誘導体（Tris-(4-{4-[3,3,4,4,5,5-hexafluoro-2-(2-methyl-benzo[b]thiophen-3-yl)-cyclopent-1-enyl]-3,5-dimethyl-thiophen-2-yl}-phenyl)-amine 以下、ジアリールエテン三量体とよぶ）を設計および合成し、その光応答特性を評価するとともにアモルファス形成能について検討を行った。

#### ③-2 究方法及び結果

##### ③-2-1 三量体ジアリールエテン誘導体の合成

以下のような反応スキーム（スキーム 5-3）に従ってトリス-(4-{4-[3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロ-2-(2-メチル-ベンゾ[b]チオフェン-3-イル)-シクロペンテン-1-イル]-3,5-ジメチルチオフェン-2-イル-フェニル} アミン（以下、三量体ジアリールエテン）の合成を行った。目的物は、カラムクロマトグラフィーおよび HPLC によって精製した。合成したジアリールエテン三量体については<sup>1</sup>H-NMR、MS、元素

分析により同定を行った。光異性化反応は室温(25℃)において紫外光(高圧水銀ランプ: 500W、フィルターUV-D33S)あるいは可視光(メタルハライドランプ: 400W、フィルターY-48)を照射後、吸光スペクトル測定により評価した。

### ③-2-2 三量体ジアリールエテン誘導体の薄膜化

合成した誘導体について次の2つの方法で薄膜化を行った。それぞれのヘキサン溶液を調製し、空气中15℃で石英基板上に展開する方法(キャストイング)、および誘導体を融点+10℃で融解し、氷浴にて急冷する方法(クエンチング)を用いて製膜した。

### ③-2-3 評価

#### ③-2-3-1 光異性化

調製試料への光照射は、超高圧水銀灯500W光源を用い、色ガラスフィルターにより任意の波長を選択して行った。光異性化については、紫外光(313nm)または可視光(532nm)を30分照射後、紫外可視分光光度計(DU-7400:Beckman)を用いて吸収スペクトルの測定を行い評価した。

#### ③-2-3-2 アモルファス化の確認

得られた薄膜試料について偏光顕微鏡観察を行い、アモルファス化の確認を行った。

#### ③-2-3-3 状態変化

得られた試料について熱分析(示差走査熱量測定:DSC)を行い、アモルファス状態から結晶状態への状態変化を解析した。

### ③-2-4 結果

#### ③-2-4-1 三量体ジアリールエテンの光異性化

得られた三量体ジアリールエテンと基本分子である2,2'-ジメチル-3,3'-(ヘリフルロシロペンテン-1,2-ジイル)ビスベンゾ[b]チオフェン(以下、対称型)について溶液状態の光照射前後の吸収スペクトルを図5-5に示した。等濃度でありながら両者の吸光度は20倍以上も異なり、同じ光閉環反応を示すジアリールエテン誘導体であっても、その発色能に著しい差があることがわかる。すなわち三量体は1分子中に反応部位が3ヵ所存在するために単純には両者の吸光度差は3倍程度と想定されるが、この結果から3量体構造による閉環状態の安定化が促進されることが示唆される。

#### ③-2-4-2 三量体ジアリールエテン誘導体の薄膜化

対称型を用いてキャストイングによる製膜を行った場合、溶媒の乾燥と同時に粉状化(結

晶化)が観察された。また、クエンチングによる製膜でも一時的に無色透明なアモルファス膜が得られるものの、調製から2日後には結晶化が確認されたため、対称型ではいずれの方法でも安定したアモルファス膜を得ることはできなかった。一方、三量体ジアリールエテンについてはキャストイングおよびクエンチングによる製膜を行った結果、どちらも無色透明な固体膜を得ることができた。

三量体ジアリールエテンの固体膜について偏光顕微鏡観察を行った。その結果、偏光顕微鏡観察では、対称型で結晶による島が認められるのに対し、三量体ジアリールエテンでは均一な暗視野像が得られており、このことから非対称型による固体薄膜がアモルファス状態にあることが確認できた。

### ③-2-4-3 三量体ジアリールエテンの熱物性

また、三量体ジアリールエテンについてクエンチングで作製した固体膜について、DSC測定の結果を図5-6に示す。三量体ジアリールエテンでは、120℃にガラス転移点が認められ、過冷却液体となった後、292℃に融解に基づく吸熱ピークが観測された。

これらの熱分析の結果から、三量体ジアリールエテンの結晶開始点は対称型と比較して長時間方向にずれているために室温でキャストイングしてもアモルファス状態が安定に得られるものと推定される。本研究で新規に設計したジアリールエテン三量体によって高コントラストの光応答性を有し比較的熱安定性が高い単成分のアモルファス薄膜の形成が可能であることが明らかになった。

### ③-3 考察

ジアリールエテン三量体を分子設計、合成し、そのアモルファス薄膜形成をすることによって以下のような知見を得た。

ジアリールエテン三量体は、ガラス転移温度が120℃、融点は292℃であり安定なアモルファス状態を形成できる。

ジアリールエテン三量体の光異性化は、高コントラストの光応答性を示した。

### ③-4 成果の達成度

本研究では、アモルファス化を目的としたジアリールエテン誘導体を調整するための分子設計及び合成を行いアモルファス薄膜を得ることができた。ここで、ジアリールエテン誘導体を構造的に左右が対称な分子と非対称な分子の大きさを変えて合成し、アモルファス化傾向を薄膜による判定し、分子構造の影響について有意義な知見を得ることができた。フェーズⅡにおいては、フェーズⅠの分子設計指針に基づいて、室温以上で安定な高ガラス転移温度をもつ誘導体トリフェニルアミンを中心とした三量体ジアリールエテンを合成

することができた。よって、本テーマの目的は達成された。

### ③-5 今後の課題

本テーマによりガラス転移温度 100℃以上のジアリールエテン誘導体を得ることができた。さらに、高密度化のためには、光応答感度を向上する材料の探索が必要である。

### ③-6 フェーズⅢへの取り組み

フェーズⅡにおいて開発をすすめた「アモルファス光応答材料」を基に、光応答感度向上をはかり、3次元光メモリあるいは極端紫外光計測センサーへ応用可能なフォトクロミック色素を開発する。アモルファス光応答材料は、易加工性、高濃度性には優れているが、光応答感度が十分でない欠点を持ち、光メモリ、光センサーへの実用化の障害となっている。この欠点を、コンフォメーション制御の概念により克服し、高感度化をはかり実用材料に仕上げる。

フォトクロミック材料は、光に応答して可逆に色調を変える性能を持っており、この特徴を活かした様々のフォトニクス分野への応用が検討されてきている。その中で最もインパクトの大きい分野は、次世代の超高密度光メモリへの応用である。しかし、そのためにはフォトクロミック材料に厳しい条件が課せられている。これまでの研究により、ジアリールエテン分子材料は、これらの多くの課題を克服する材料として基本的性能を有していることが確認されている。フェーズⅡにおいて、易加工性の実現をめざしてアモルファスフォトクロミックジアリールエテンの開発をすすめ、ガラス転移温度が100℃以上の材料開発に成功した。

近年3次元光メモリが、より高密度化に適していることが判明し、そのための記録媒体探索が始まっている。アモルファスフォトクロミックジアリールエテンは、この用途に最も適した材料であるが、欠点は、光応答感度が低いことである。フェーズⅢでは1光子、2光子いずれの光反応にも高い感度を示す材料の開発を行い、アモルファス状態を維持したまま、感度の向上を目指し、ギガビット/平方インチの記録密度を目標に、実用に耐える光メモリや3次元光メモリ媒体への実用化をはかる。

なお当該研究は、これまでと同様に化学繊維研究所が九州大学入江教授との連携のもとに推進する。

## ④ 五年間のまとめ

室温以上で安定な高ガラス転移温度をもつ光応答性を有する有機分子単一成分の薄膜調製を目的として、ジアリールエテン誘導体のアモルファス化について検討を行い、以下のような知見を得た。

・有機分子の結晶化(規則的再配列)速度をより遅くするために非平面構造が有効である。



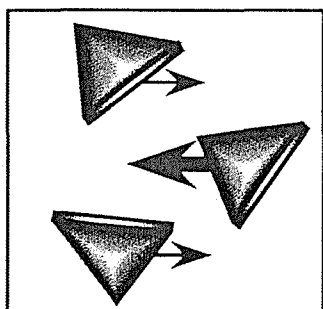
- ・非平面構造をもつトリフェニルアミンを中心とした三量体ジアリールエテンは、ガラス転移温度が120℃、融点が292℃と安定なアモルファス状態であることが分かった。
  - ・三量体ジアリールエテンは、光応答効率が対称型に比べて20倍であった。
- この三量体ジアリールエテンについては、国内特許に出願済である。

#### 参考文献

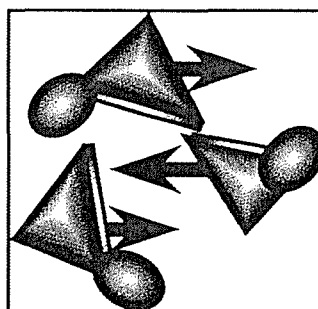
入江正浩：応用物理、Vol.66、3号、p.228(1997)

①分子移動において立体障害となる置換基をもつ

置換基なし

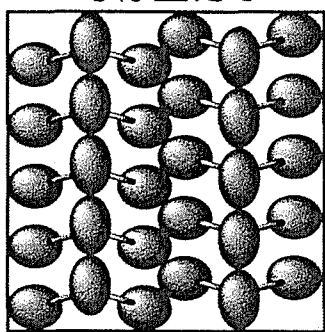


置換基あり

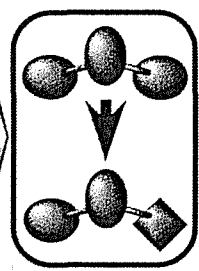
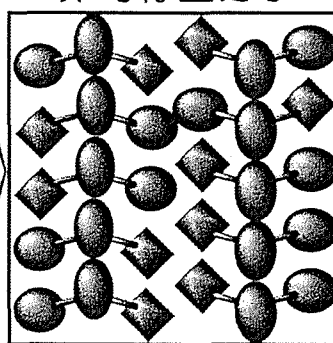


②配列パターンが複数

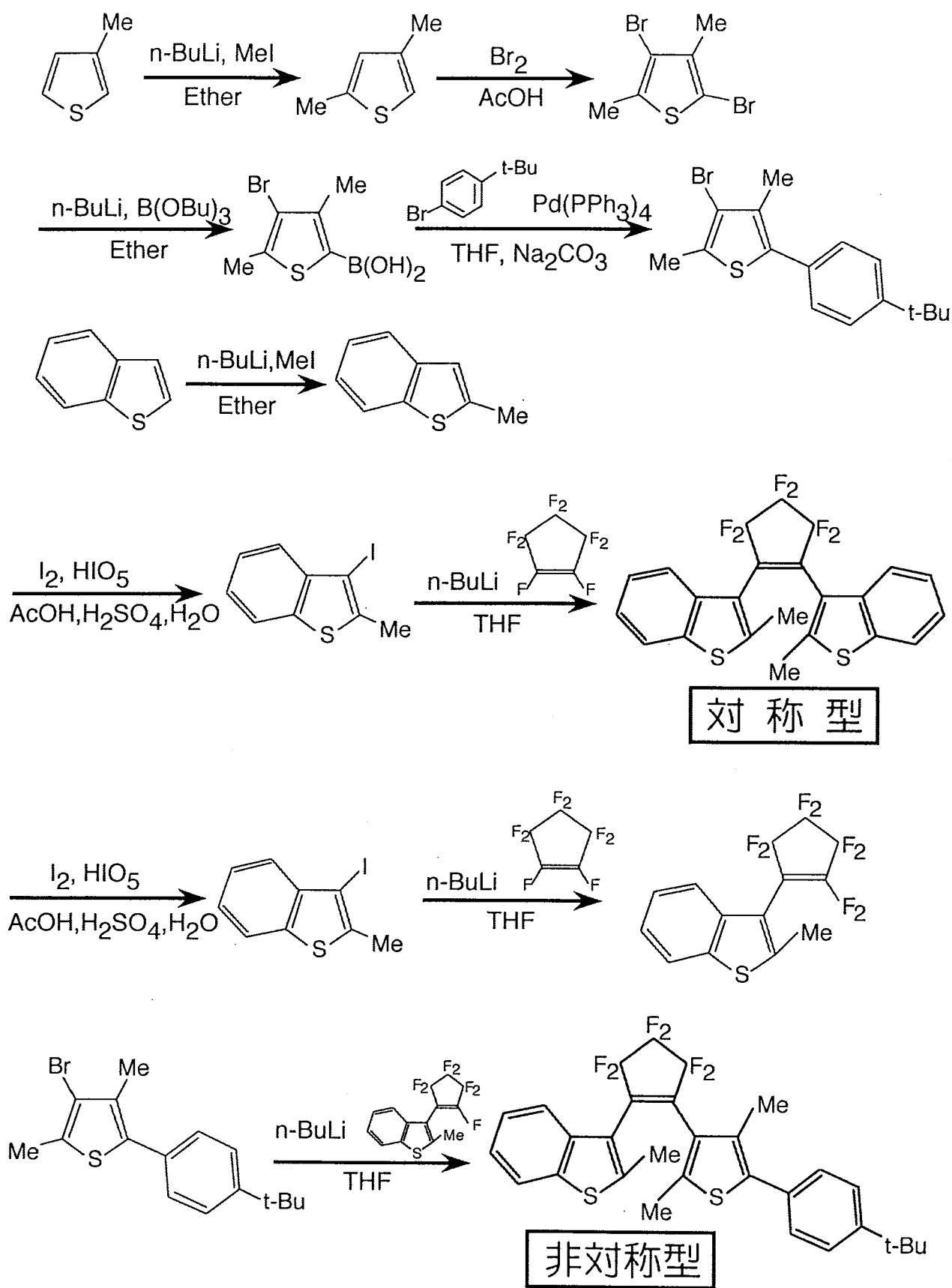
対称型分子



非対称型分子



スキーム 5-1



スキーム 5-2

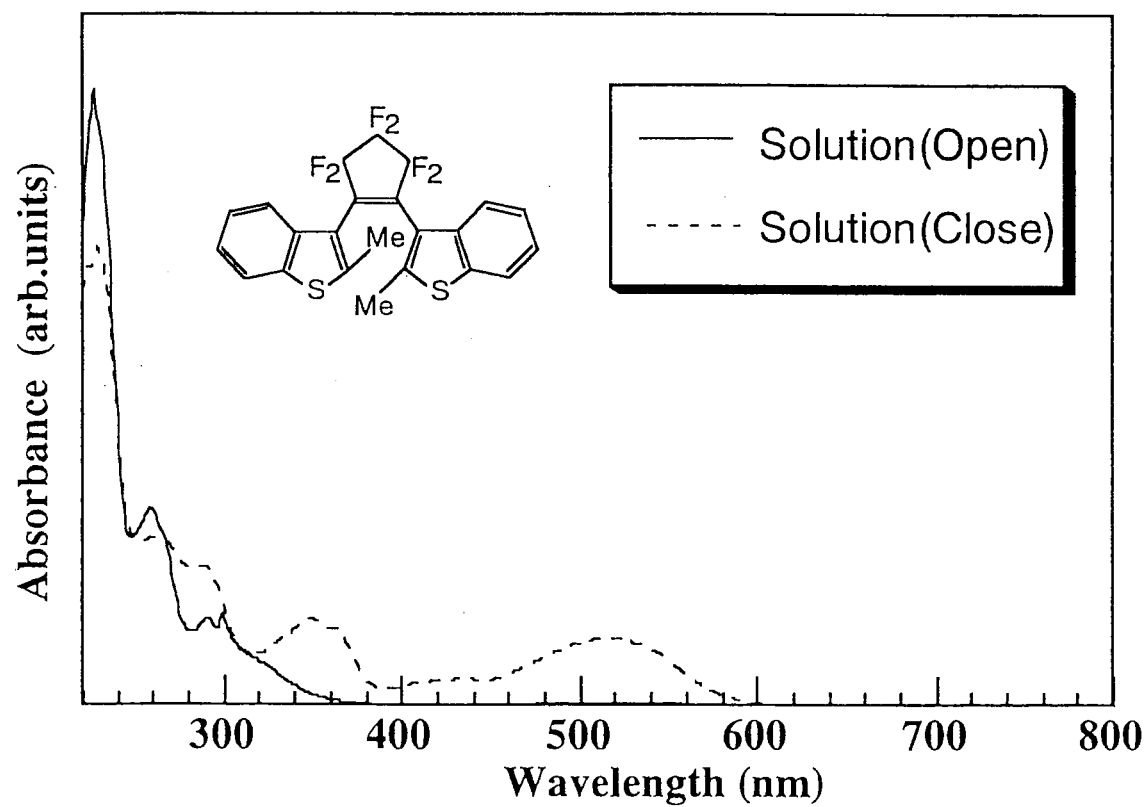
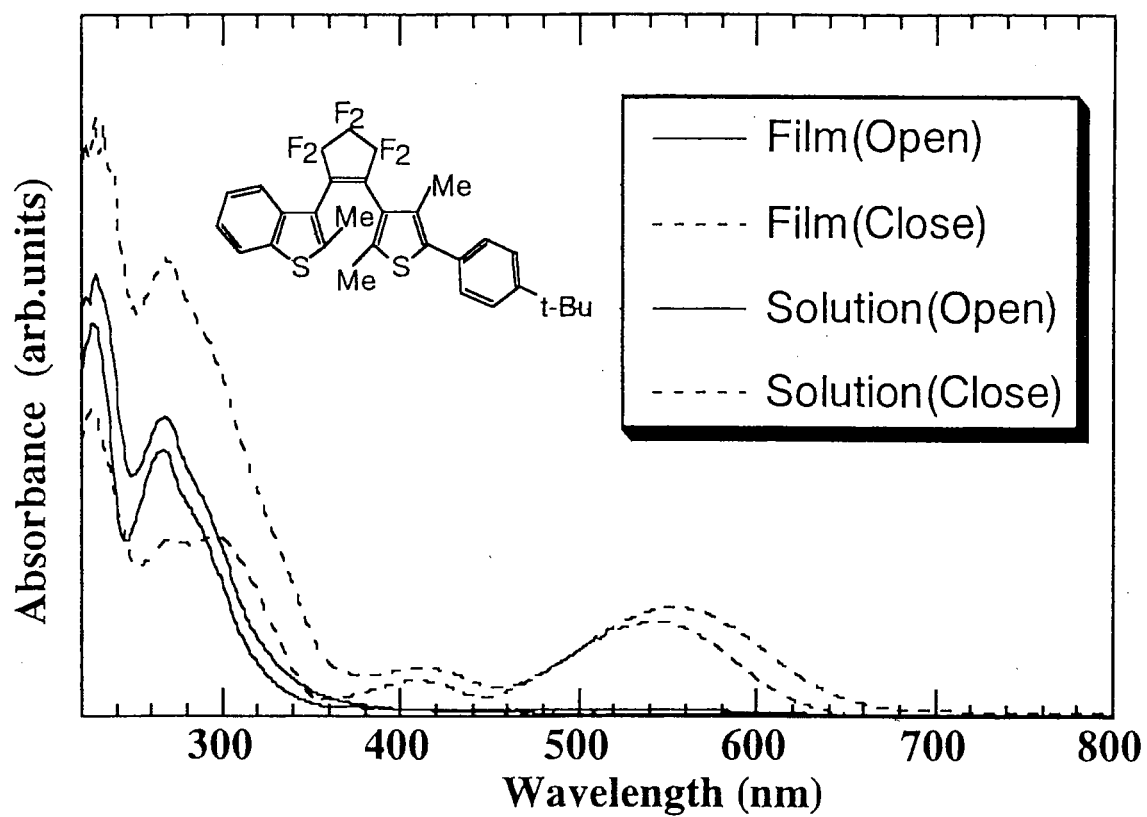


図 5-1 対称型と非対称型の溶液と非対称型のフィルムの光異性化

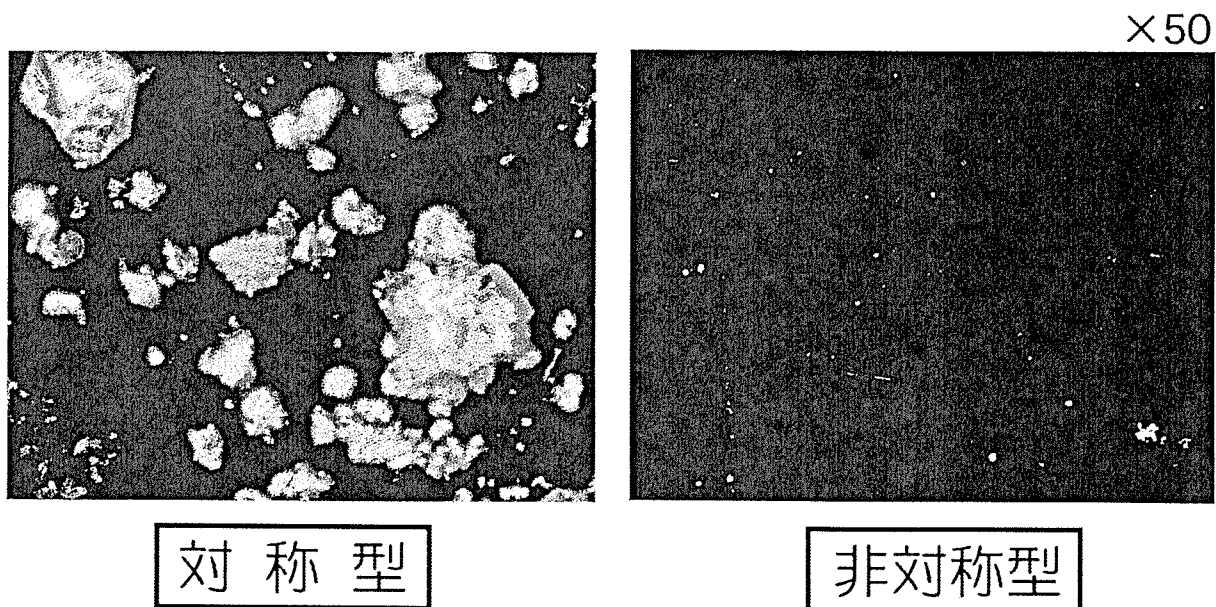
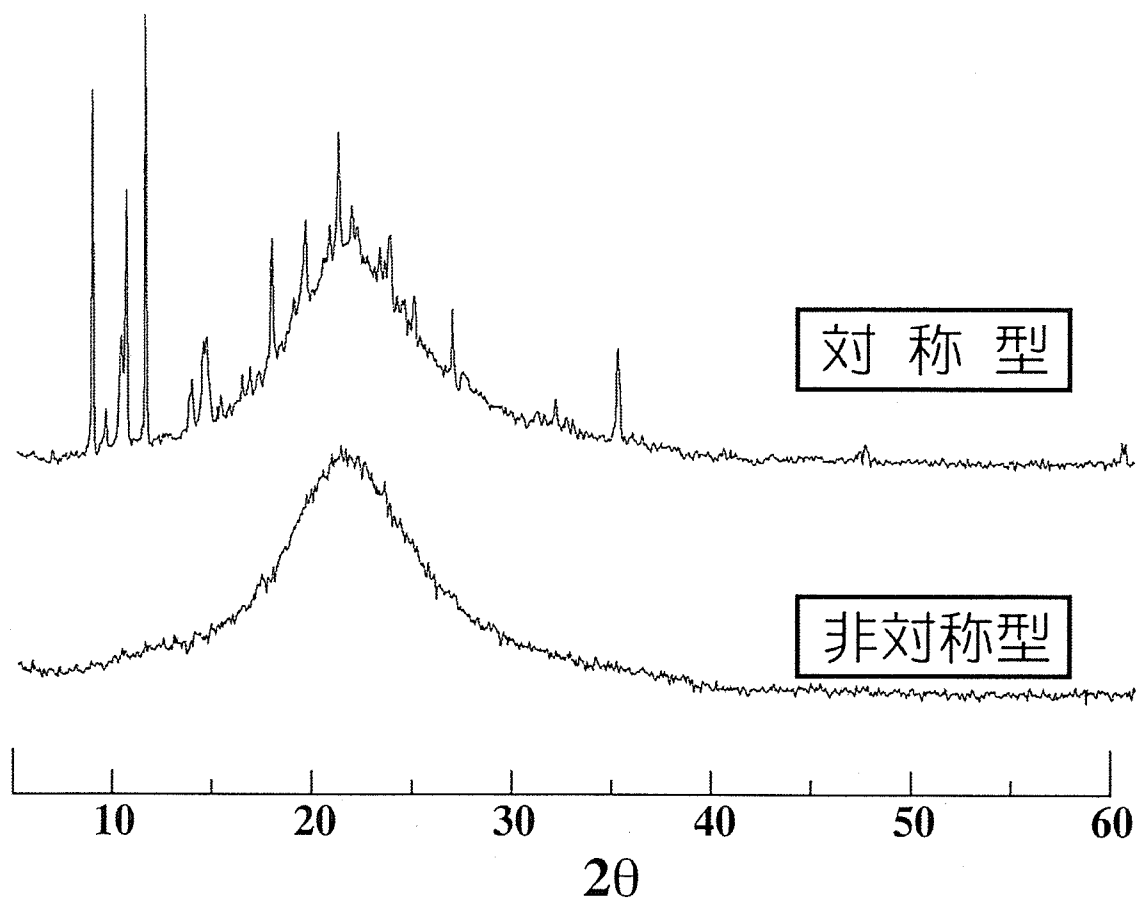


図 5-2 対称型と非対称型の X 線構造解析と偏光顕微鏡観察

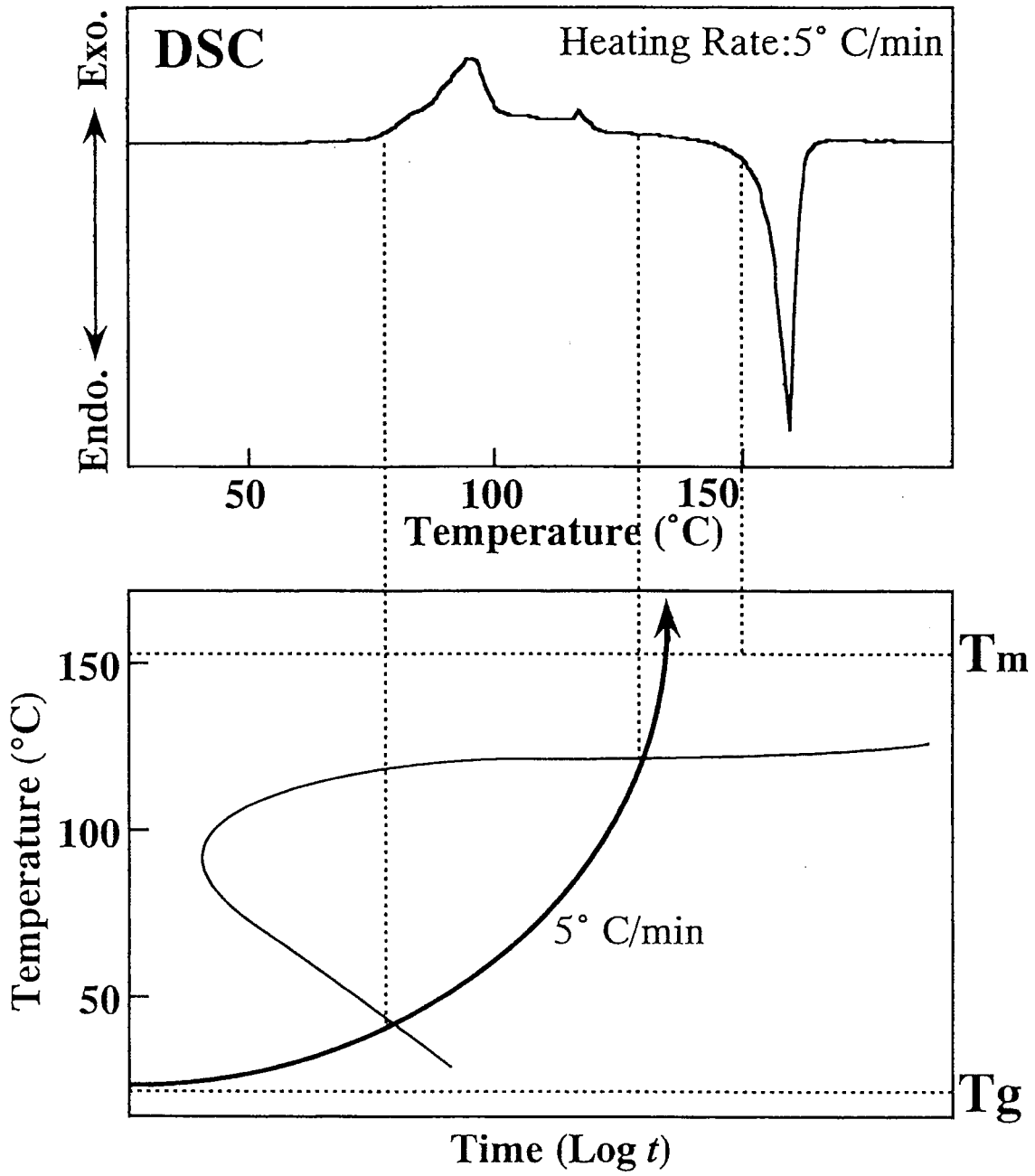


図 5-3 対称型のクエンチングによる薄膜についての DSC 曲線と状態図

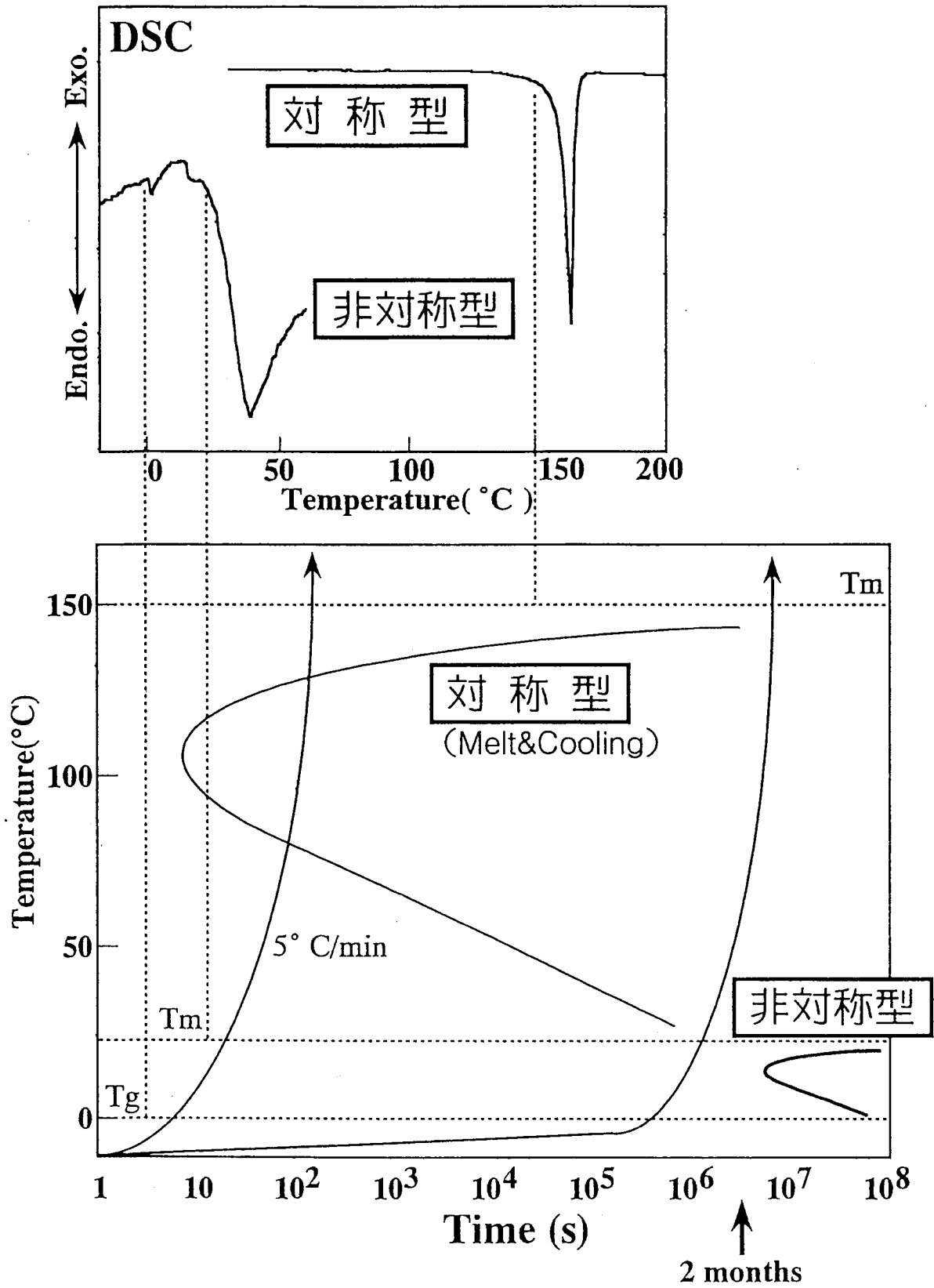
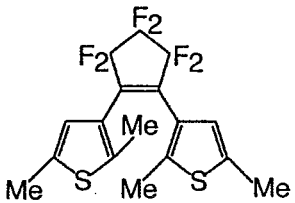
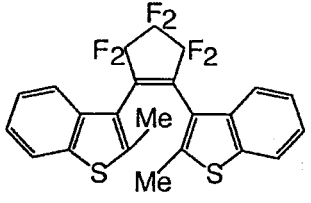
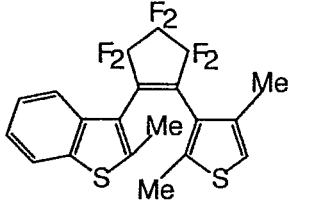
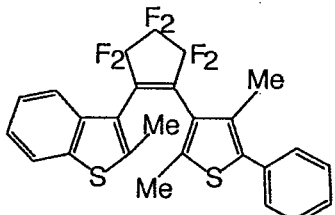
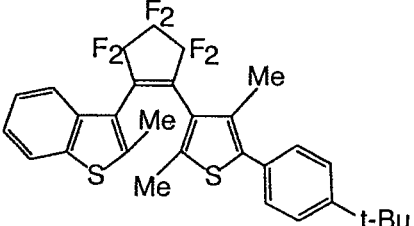
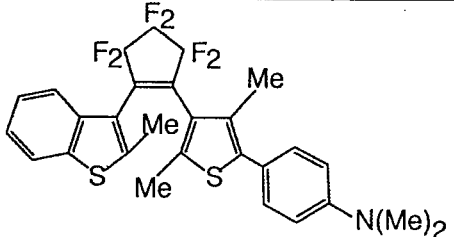
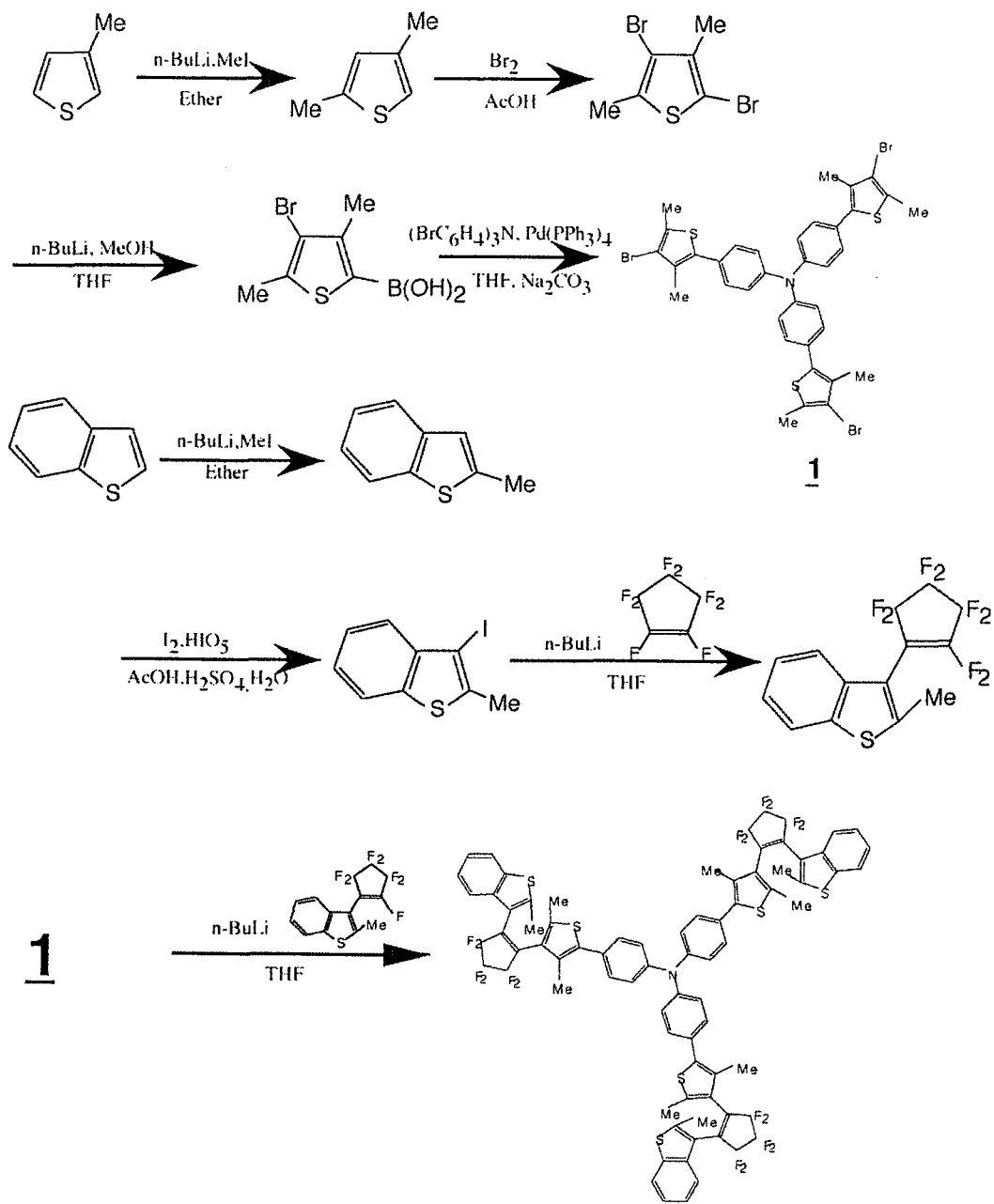


図 5-4 対称型と非対称型の DSC 曲線と状態図

表 5-1 ジアリールエテン誘導体のアモルファス化傾向

	Target Molecule	Process		T <sub>m</sub> (°C)
		Casting	Quenching	
<b>Symmetric</b>		×	×	<b>115</b>
	Crystallizing	Crystallizing		
<b>Antisymmetric</b>		△ ⇌ ×	○ ⇌ ×	<b>154</b>
	Transparent at only very thin film	Transparent bulky solid. But crystallizing with time.		
		△ ⇌ ×	○ ⇌ ×	<b>112</b>
	Transparent at only very thin film	Transparent bulky solid. But crystallizing with time.		
		◎	◎	<b>46-50</b>
	Stable transparent solid at any thickness	Stable transparent solid at any thickness		
		◎	◎	<b>66-68</b>
Stable transparent solid at any thickness	Stable transparent solid at any thickness			
	◎	◎	<b>36-38</b>	
Stable transparent solid at any thickness	Stable transparent solid at any thickness			





スキーム 5-3

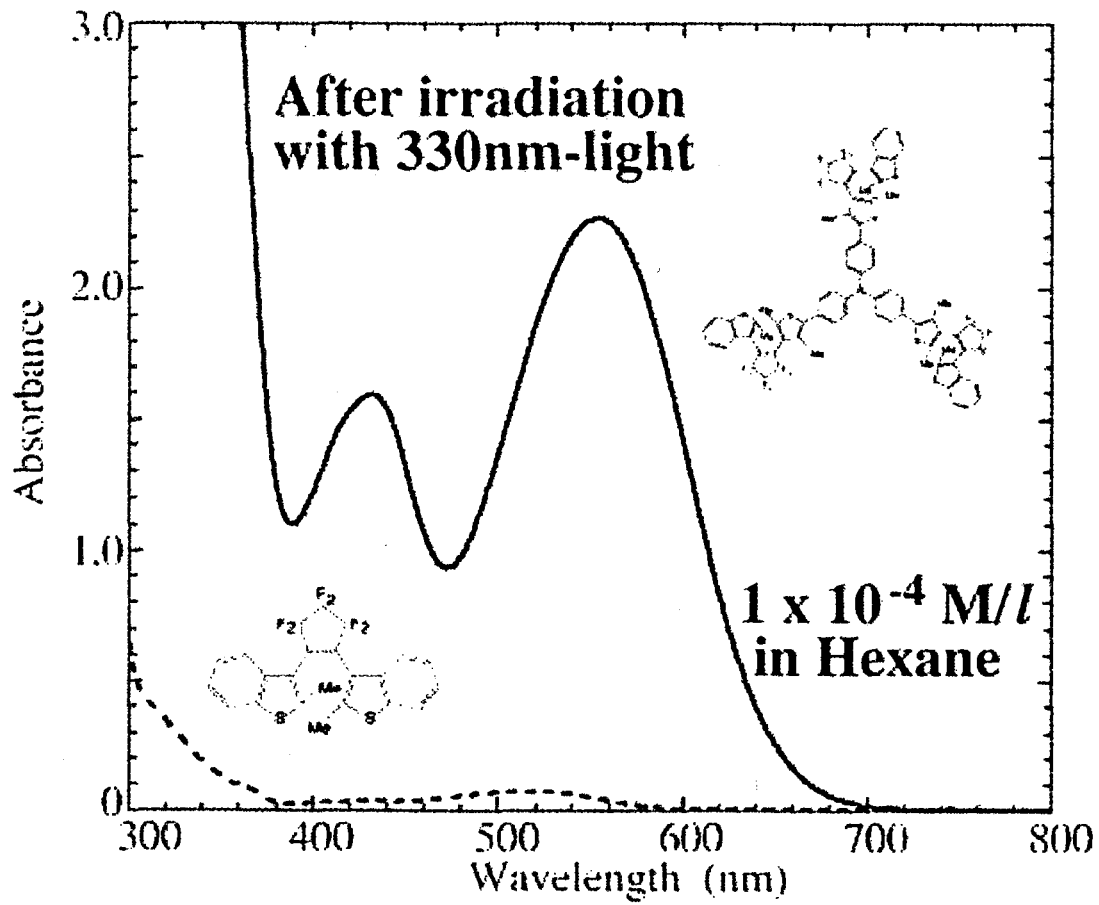


図 5-5 三量体と対称型の吸収スペクトル

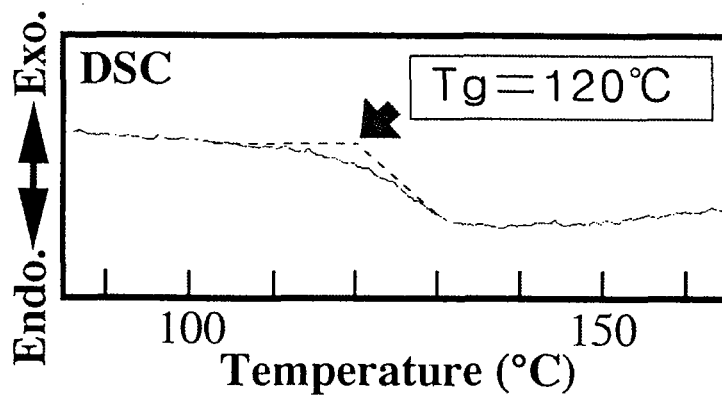


図 5-6 三量体ジアリールエテンフィルムの熱特性