

情報表示素子の複合化と高精細素子の開発に関する研究

廣橋 亮 (総合科学研究所 応用分子化学科)

1. 緒言

光と物質との相互作用を利用して有機薄膜の分子エレクトロニクスの情報表示分野ならびに高精細素子に機能を発現すべく、ピコ秒の初期過程を明らかにすることを目的とした。

初期過程に引き続き起こる後続反応を任意に制御するのに初期過程は重要な情報が含まれている。有機分子の溶液系または多層構造からなる固相複合系の励起エネルギーの移動、失活を定量的に求めることにより、電界発光による情報表示素子および高精細メモリー素子の有機分子を評価することが可能である。

本報では、ハロゲン化銀の分光増感剤として知られているシアニン色素の分光特性および凝集状態とその分子構造との相関性を明らかにすることを第一段階の目的とした。

2. 実験方法

分光特性およびJ凝集体形成構造依存性に用いたシアニン色素の構造を図1に示す。

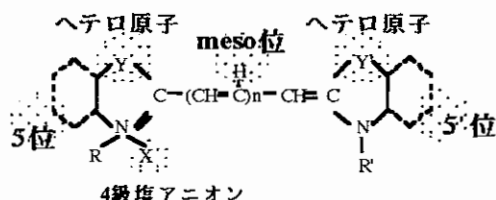


図1 シアニン色素の構造式

	ヘテロ原子	5,5'-位
Dye 1	S	Cl
Dye 2	O	Cl
Dye 3	Se	Cl
Dye 4	S	CH ₃
Dye 5	S	CH ₃ O

ヘテロ原子(O, S, Se)の異なるベンゾチアゾール, ベンゾオキサゾール, ベンゾセリナゾールの色素と 5,5'-位(Cl, CH₃, OCH₃)の異なるベンゾチアゾール型シアニン色素(林原生物化学研究所, 感光色素研究所提供)を用いその置換基効果について検討する。試料溶液の濃度を変えて吸収スペクトルと蛍光スペクトルを測定することにより, ストークスシフトを求め, Dimer と Monomer の平衡が成り立つ系ではモル吸光係数を算出し平面構造性について検討する。また, 飽和 KCl 水溶液を添加しJ凝集体の形成と安定性について検討する。

3. 結果および考察

図2にベンゾチアゾール, ベンゾオキサゾール, ベンゾセリナゾールのシアニン色素水溶液 1.0×10^{-5} (M)吸収スペクトルの測定結果を示し, 図3にベンゾチアゾール, ベンゾオキサゾール, ベンゾセリナゾールのシアニン色素水溶液 1.0×10^{-5} (M)の飽和 KCl 水溶液添加後1時間の吸収スペクトルを示す。この結果, 図3よりベンゾチアゾール(Dye1)のシアニン色素は, 塩析剤を添加するとすぐにJ凝集体が形成された。しかし, ベンゾオキサゾール(Dye2), ベンゾセリナゾール(Dye3)のシアニン色素は, 飽和 KCl 水溶液を添加しても Dimer, Monomer のピークに変化は少なかった。

次にベンゾチアゾール, ベンゾオキサゾール, ベンゾセリナゾールのシアニン色素水溶液の Dimer と Monomer のストークスシフトの値について検討すると, Dye3が一番大きく, 次にDye2, Dye1の順番になった。ストークスシフトの値は励起状態の分子間相互作用に影響していることから, Dye3, Dye2のシアニン色素は分子間相互作用が弱く, エ

エネルギー移動が起こりにくい、そのためJ凝集体が形成されなかったと考えられる。

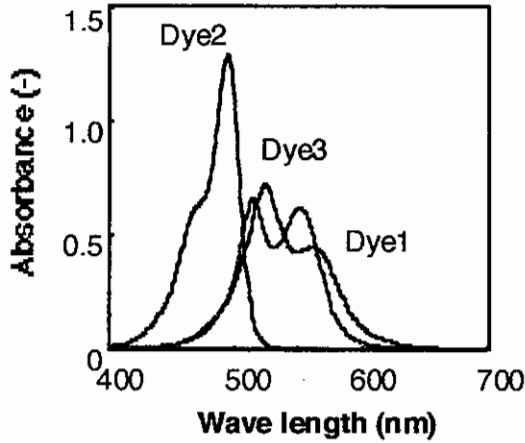


図2 ヘテロ原子の異なるベンゾチアゾール系シアニン色素水溶液の吸収スペクトル

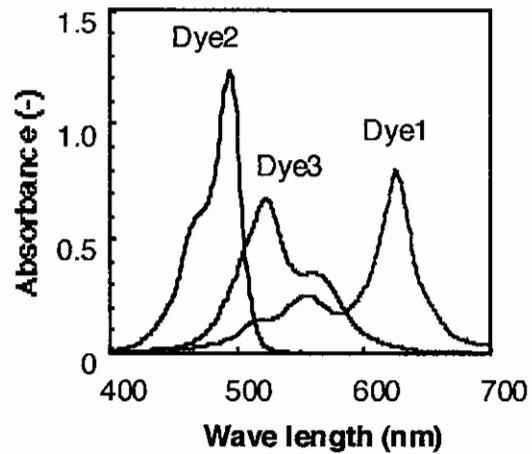


図3 ヘテロ原子の異なるベンゾチアゾール系シアニン色素水溶液の吸収スペクトル (飽和KCl水溶液添加後)

図4に5,5'-位の異なるベンゾチアゾール系シアニン色素水溶液 1.0×10^{-5} (M) の吸収スペクトルの測定結果を示し、図5に5,5'-位の異なるベンゾチアゾール系シアニン色素水溶液 1.0×10^{-5} (M) の飽和 KCl 水溶液添加後1時間の吸収スペクトル測定の結果を示す。図4より Dye4(CH₃-基), Dye5(CH₃O-基), Dye1(Cl-基)のシアニン色素は Monomer と Dimer を形成するが、J凝集体は形成しないことが分かり、図5より飽和 KCl 水溶液を添加すると Dye4, Dye5 のシアニン色素はJ凝集体を形成せず、Dye1 のシアニン色素はJ凝集体を形成することが分かった。そこで色素濃度と塩添加量を増加したところ Dye5 は Monomer の吸収体よりも長波長側に吸収が見られたが、スペクトルは鋭くなく広い吸収波長領域を示した。Dye4 に関してはこのように限定された条件においても長波長側に吸収体をもつ凝集体の形成は見られず、Monomer, Dimer の吸収よりも短波長側にH凝集体の吸収が見られた。

蛍光スペクトルの結果について検討すると、それぞれ濃度消光が起こり、濃度上昇とともに蛍光極大波長が長波長側にシフトしている。これは濃度が増すと溶液中の色素分子の数が多くなり、その会合分子数が変わり色素分子の形態に違いが生じたためと考える。

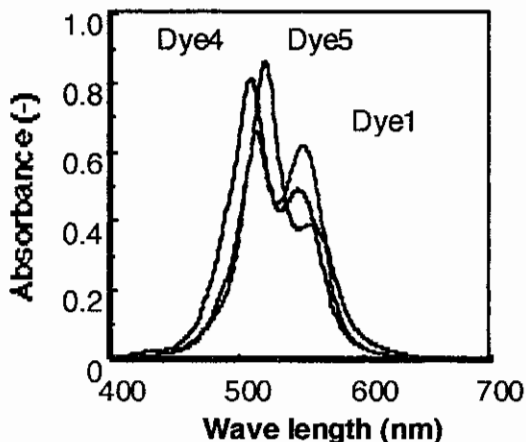


図4 5,5'位置換基の異なるベンゾチアゾール系シアニン色素水溶液の吸収スペクトル

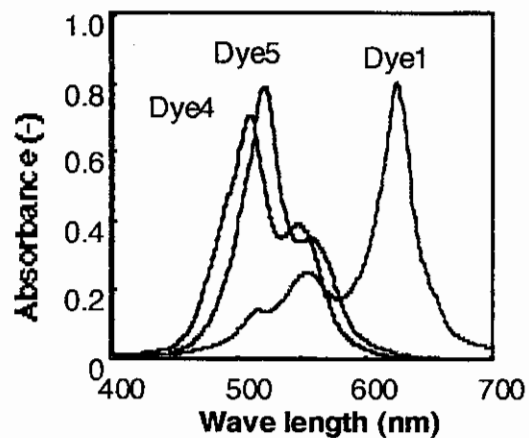


図5 5,5'位置換基の異なるベンゾチアゾール系シアニン色素水溶液の吸収スペクトル (飽和KCl水溶液添加後)

上記の結果から水溶液系のシアニン色素は分子状態からクラスターである凝集状態 (J-凝集状態, H-凝集状態) にまで制御できることが明らかになった。これらの色素の形態により蛍光によるピコ秒の非常に短い初期のエネルギー移動 (蛍光寿命) を中心にした評価を行う予定である。さらに、高分子に分散したシアニン色素の分子状態および凝集状態がマトリクスとの相互作用を考慮したときの分光特性の評価を合わせ検討する。