

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 12 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620156

研究課題名(和文)水素結合性カラムナー構造を利用した有機強電体薄膜の創成

研究課題名(英文)Organic Ferroelectric Films using Hydrogen-Bonding Columnar Structure

研究代表者

芥川 智行 (AKUTAGAWA, Tomoyuki)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：60271631

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,900,000円

研究成果の概要(和文)：ディスコチックカラムナー液晶性のアルキルアミド置換ベンゼン誘導体に着目し、有機強誘電体の作製のための設計指針の提出を試みた。カラム内の分子間アミド水素結合の反転は、分極反転による強誘電性を発現させる。導入する置換基の数と位置に応じて、強誘電体ヒステリシスループの出現が影響された。有機強誘電体薄膜は、次世代有機メモリー素子の実現に必要不可欠と考えられ、本研究成果はその実現のための重要な分子設計指針を提出した。

研究成果の概要(英文)：Designing strategy of organic ferroelectrics has been examined in alkylamide-substituted benzene derivatives with discotic liquid crystalline property. The inversion of intermolecular amide-type hydrogen-bonding interaction within the column resulted in the dipole inversion and ferroelectricity. The ferroelectric hysteresis behavior was affected by the molecular designs of number and position of introducing substituents on benzene core. The organic thin film ferroelectrics should be one of the essential molecular memory device, and one of the important designing strategy has been obtained from this project.

研究分野：機能物性化学

キーワード：ディスコチック液晶 水素結合 分子反転 強誘電体 ヒステリシス アルキルアミド ベンゼン誘導体 分極反転

1. 研究開始当初の背景

Pb(Zr, Ti)O₃ (PZT)に代表されるペロブスカイト構造を有する無機の強誘電体薄膜材料は、低消費電力の不揮発性強誘電体メモリー (FRAM, 富士通) や発信器・薄型スピーカー・高感度センサーなどの圧電材料として応用されている。一方、PZTでは、鉛の毒性・素子のフレキシビリティ・薄膜作製のコスト (スパッタ法) などの問題点が指摘されている。有機材料を用いたウエット法による強誘電体や圧電体薄膜の作製は、上記の問題点を解決できると期待されるが、薄膜化が可能な有機強誘電体材料は、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)のみであり、有機材料が有する高いポテンシャルを十分に引き出すには至っていない。有機材料の分子構造および分子集合体構造の多様性を考えると、材料探索に関する基礎研究が不十分である。以上の背景から、ウエット法による薄膜化を可能とする有機強誘電体材料の開発を提案する。

2. 研究の目的

ディスコチックカラムナー液晶性を示すアルキルアミド(-CONHR)置換ベンゼン誘導体に着目し、分子間アミド結合の分極反転を強誘電性発現の基本原則とした物質開発を展開する。分子間アミド結合(-N-H ~ O=C-)と芳香族化合物のπスタックの競合は、分極した水素結合性カラムナー構造を誘起し、カラム内のアミド結合の反転は、分極反転を伴う強誘電体物性を出現させる。これらのベンゼン誘導体が形成するディスコチックカラムナー液晶相を利用した分極カラムナー構造の基板上での配向を実現し、分子レベルでの強誘電体カラム配列を実現する。分極状態の長期保持が可能な固体状態における強誘電体メモリー薄膜を研究対象とする。

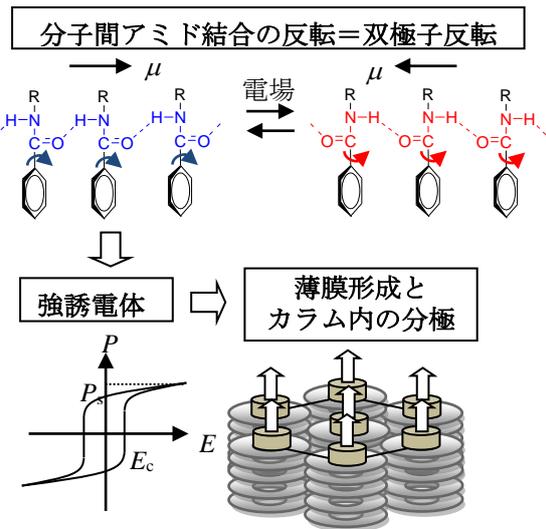


図1 分子間アミド結合の反転を利用した有機強誘電体薄膜の作製。アミド結合の反転は、πスタックにより形成したカラムナー構造内の分極反転を実現し、電場-分極ヒステリシスを有する強誘電体を形成する (P_s と E_c)

は、自発分極と抗電場)。ディスコチックカラムナー相を冷却させて形成させた固体薄膜は、基板上で強誘電体カラムの規則配列を実現し、分子サイズの強誘電体メモリーの作製を可能とする。

- 目標①: -CONHR 基の本数と置換位置の制御から、多彩な有機強誘電体薄膜材料を開発。
- 目標②: カラムナー液晶相を経由させた基板上での分子配向制御と強誘電体物性の評価。
- 目標③: カラムナー構造の形成と関連した強誘電性ナノファイバーやフラクタル構造の形成。

3. 研究の方法

東北大学多元物質科学研究所内における研究実施体制を説明する。研究代表者 (芥川) は、研究総括・薄膜評価と電場-分極ヒステリシス測定システムを構築する。有機合成化学を専門とする武田貴志助教は、佐藤匡裕 (MC1) と分子設計および物質合成に関する研究を実施する。また、錯体物性化学を専門とする星野哲久助教は、宍戸勇太と強誘電体物性の評価を実施する。以上の実施体制の元、多彩なアルキルアミド置換ベンゼン誘導体の分子設計と合成をもとに、その相転移挙動・ウエット法による薄膜構造の作製・強誘電体物性の評価を試みる。

【分子設計と合成】 ベンゼン骨格への多彩なパターンアルキルアミド基の導入は、対応するベンゼンカルボン酸クロライドとアルキルアミンの縮合反応により実施する。アルキルアミド基の数と導入位置をパラメーターとした多彩な分子設計から (図2の R2-B から R6-B)、カラムナー液晶相の形成とカラム内の分極反転を可能とする分子間水素結合を設計する。これら誘導体の多くは、松永義夫博士 (北大名誉教授) により合成され、液晶性に関する評価が報告されている。研究代表者である芥川は、松永教授の研究室で大学院生としてこれらの誘導体の合成と液晶性評価に従事した経緯がある。アルキル鎖長・導入位置およびその本数は、ディスコチックカラムナー相の出現と関係する。残念ながら、これら誘導体の強誘電体物性については検討が行われていない。最近、R3-B 誘導体の液晶状態における強誘電性が R. P. Sijbesma らにより報告された (JACS, 2010, 132, 6892)。本研究では、全ての可能なアルキルアミド置換ベンゼン誘導体に関して、その固体薄膜状態における強誘電物性と分子構造の相関を検証する。

【相転移挙動と液晶性】 R4-B 誘導体である 1,2,4,5-tetrakis (tetradecyl)pyromellitimide (化合物 1) を合成し、その相転移挙動に関する予備検討を行った。化合物 1 の DSC と偏光顕微鏡観測から、320 K 付近の固相-固相転移、370 K 付近の固相-液晶 (ディスコチックカラムナー相: D_c相) 転移が観測された (図2)。この種の誘導体の特徴として、多様な固相-固相転移の出現が挙げられる。本研究で合成

する全ての誘導体に関して、固相-固相転移と D_0 相の出現に関する検討を試みる。

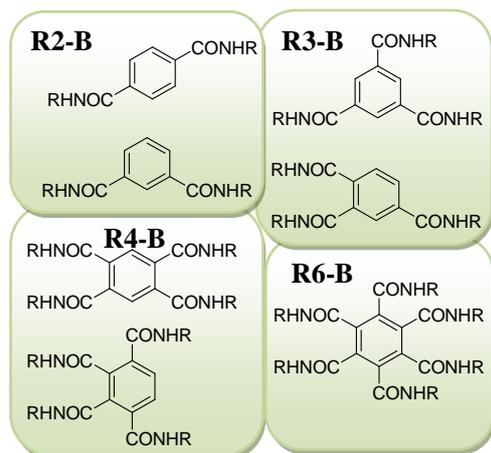


図 2 アルキルアミド置換ベンゼン誘導体(R2-B から R6-B)。多様なパターンの置換基導入が可能である。

【強誘電体物性】 化合物 **1** の強誘電体性に関する重要な知見を得ている。化合物 **1** の $T = 300 \text{ K}$ における電場-分極曲線を、液晶評価セルを用いて行った (ITO 電極、電極面積 $\sim 0.025 \text{ cm}^2$ 、電極スペース $\sim 5 \mu\text{m}$)。化合物 **1** を液晶状態まで加熱後、液晶評価用セルに導入し、室温まで冷却する事で固体薄膜を作製した。これを用いて電場-分極曲線を測定したところ、 $\pm 100 \text{ V}$ の電圧掃印に対して強誘電体に特徴的なヒステリシスを示した。以上の結果は、液晶状態ではなく、固体薄膜状態で強誘電性が出現している事に対応する。以上の知見から、図 2 に分子構造を示す各種誘導体に関して、強誘電体物性と分子構造の相関を検討する。

【強誘電性と分子構造の検討】 強誘電性は、水素結合性カラム内における分子間アミド結合の反転から実現している。アルキルアミド基の本数が多いと、その残留分極の値は大きくなり、抗電場も大きくなると予測される。導入するアルキルアミド基の本数を設計パラメーターとして、強誘電体物性の重要な設計パラメーターである残留分極と抗電場に関する検討を実施し、強誘電体薄膜の分子設計に関する指針を得る。

【薄膜構造の作製と評価】 化合物 **1** が形成する薄膜構造に関して、興味深い知見を得ている。**1** の希薄トルエン溶液をスピコート法で成膜すると、ナノファイバーネットワーク構造が形成する。ネットワーク密度は制御可能で、高さは $\sim 2 \text{ nm}$ 程度である (二分子膜相当)。また、**1** の高濃度溶液からは、SEM 画像のサイズに依存しないファイバーネットワークを形成し、フラクタル構造を推測させる複雑な組織構造である。ナノファイバーの方向は、分子間アミド結合が形成するカラム方向と一致し、強誘電体の分極方向に対応する。多彩な誘導体が形成する特異な分子集合体ナノ構造と強誘電体物性に関する検討を

行う。

4. 研究成果

【2013 年度】 水素結合性の芳香族アミド化合物は、分子間水素結合により特徴的な分子集合体ナノ構造を形成することが知られている。特に、ベンゼン環の 1, 3, 5 位にアミド基を持つ 1,3,5-benzenetricarboxamide (**R3-B**) では、分子間水素結合によるナノファイバー形成に関する報告が多数行われている。また、長鎖アルキル鎖を導入した液晶性のベンゼントリアミド誘導体は、分子間水素結合の反転に伴う分極反転を示し、強誘電体的な挙動を示すことが知られている。我々は、ベンゼン環の 1, 2, 4, 5 位に長鎖アルキルアミド基を導入した新規化合物 Tetra(tetradecyl)pyromellitimide (**R4-B**) に着目し、オルガノゲルの形成や基板上における集積ナノ構造の形成について検討した (図 4)。さらに、**R4-B** の相転移挙動と誘電物性に関する評価も試みた。

R4-B は、ピロメリット酸を出発原料とし PCl_5 を用いた酸クロライドへの変換後、テトラデシルアミンによる縮合反応から合成した。**R4-B** を様々な溶媒に溶解させ、そのゲル化挙動を検討した。また、**R4-B** の希薄トルエン溶液をマイカ基板上にスピコートし、基板上に集積化ナノ構造を形成させ、その AFM 観察を行った。さらに、**R4-B** の高濃度溶液を HOPG 基板上にキャストし、キセロゲル状態における集積化構造を SEM 観察した。

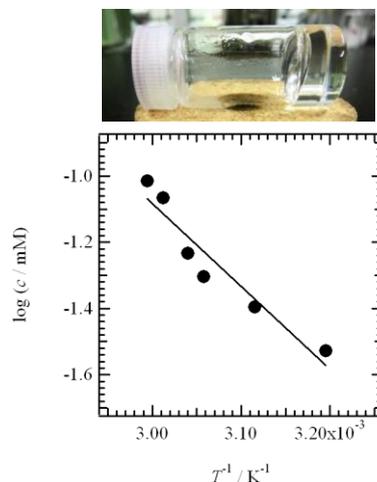


図 3. **R4-B** のトルエン溶液が形成するオルガノゲル (上図) とゲル化温度の濃度依存性 (下図)。

R4-B は、トルエン・ベンゼン・ヘキサンなどの非極性溶媒中で透明なオルガノゲルを形成した (図 3 上)。トルエンを溶媒とした場合のゾルーゲル転移温度 (T_{Gel}) の逆数と濃度の対数 ($\log c$) をプロットすると、直線関係が得られた (図 3 下)。 $\log c = \Delta H^0 / 2.303RT_{\text{Gel}} + \text{const}$ より、ゲル化の会合エンタルピーを算出した所、 $\Delta H^0 = -47.9 \text{ kJ/mol}$ と見

積もられ、これは典型的な水素結合エネルギー(15 kJ/mol)の約3倍であった。

低分子化合物のオルガノゲル形成は、ナノファイバー形成と密接に関係する事から、**R4-B** のトルエン溶液(0.1 mg/mL)を用いて、スピンドーターの回転数を変化させて、マイカ基板上にスピンドット膜を作製した。結果、2次元的な網目状ネットワークナノファイバーの形成が観測された。ナノファイバーの形態は、スピンドーターの回転数に依存して変化し、2000 rpm では $5 \times 150 \times 1000 \text{ nm}^3$ サイズのナノファイバーから成るクモの巣状ネットワーク構造が観測された(図4a)。一方、高濃度の**R4-B**のトルエン溶液(1 mg/mL)を用いて、HOPG基板上に作製したキセロゲルのSEM観察から、メソスケールの三次元網目状ネットワークの形成が観測された(図4b)。ファイバー状ナノ構造の形成は、**R4-B**分子の分子間アミド水素結合と長鎖アルキル基の疎水性相互作用の両者が駆動力となった集積化であると考えられる。水素結合性ナノファイバーの3次元ネットワーク構造は、オルガノゲルの安定化に大きく寄与している。

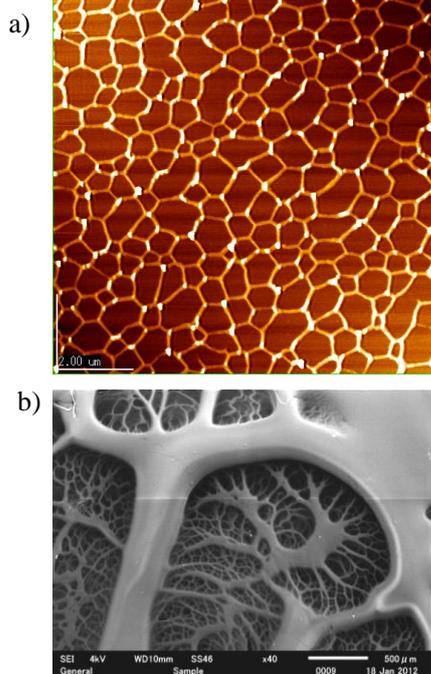


図 4. **R4-B** のトルエン溶液から作製したキャスト膜。a) マイカ基板上に作製したナノファイバーネットワークのAFM画像。b) HOPG基板上に作製した高次集積化構造のSEM画像。

R4-B のDSCと偏光顕微鏡を用いた相転移挙動の評価から、 $\sim 370 \text{ K}$ で結晶相から秩序の高いディスコチックヘキサゴナルカラムナ相への転移が確認された。

【2014年度】

化合物**R2-B**～**R6-B**のDSCおよびPXRD測定から、いずれの化合物も299～331 Kの温度域で固体から液晶相に転移する事が確

認された。液晶相は、いずれも Col_h 相であった。化合物**R2-B**では、 Col_h 相への転移が確認されない事から、 Col_h 相の安定化には三本以上のアルキルアミド鎖の存在が必要と考えられる。化合物**R2-B**～**R6-B**の薄膜状態における*P-E*曲線の測定では、**R2-B**および**R3-B**で抗電場を有するヒステリシスループが出現した(図5)。一方、化合物**R2-B**～**R6-B**では、ヒステリシスの出現は観測されない事から、強誘電性は出現しないと考えられる。

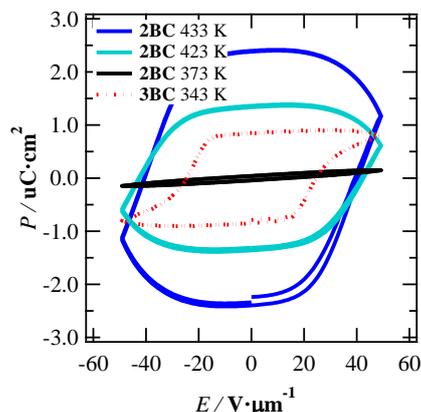


図 5. **R2-B** と **R3-B** の電場-分極ヒステリシス曲線 (200 V_{p-p} , 1 Hz)

芳香族アルキルアミド化合物の側鎖の増加は、分子間水素結合を増加させ、非極性溶媒中でのオルガノゲル化能やナノネットワーク構造の形成を促進させる。一方、隣接するアルキルアミド基の存在は、カラムナ構造内の分子間水素結合の反転障壁となり、強誘電性の発現を阻害すると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計15件)

- ① Manami Endo, Yuta Nakane, Kiyonori Takahashi, Norihisa Hoshino, Takashi Takeda, Shin-ichiro Noro, Takayoshi Nakamura, and Tomoyuki Akutagawa*, Mesophases and Ionic Conductivities of Simple Organic Salts of *M*(*m*-Iodobenzoate) ($M = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{and Cs}^+$), *J. Phys. Chem. B*. 査読有, **119**, 1768-1777 (2015). DOI: 10.1021/jp5112026.
- 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 $-\text{CONHC}_{14}\text{H}_{29}$ Chains, *J. Phys. Chem. C*. 査読有, **118**, 21204-21214 (2014). dx.doi.org/10.1021/jp506035h
- ③ Takayuki Kobayashi, Yuta Nakane, Takashi Takeda, Norihisa Hoshino, Hidetoshi Kawai,

Tomoyuki Akutagawa,* Crystal Structures and Redox Responses Coupled with Ion Recognition of *p*-Benzoquinone- and Hydroquinone-Fused [18]crown-6, *Chem. Asian. J.* 査読有, **10**, 390-396 (2015). DOI: 10.1002/asia.201403262.

[学会発表] (計 3 5 件)

- ① 芥川智行、分子間水素結合ダイナミクスを利用した液晶性強誘電体の設計、第 1 回資源研フォーラム、東京工業大学 (2014.10.21-22)
- ② Tomoyuki Akutagawa and Manami Endo, Ionic Conducting Mesophase of Simple Organic Salts of M^+ (*m*-Iodobenzoate), International Conference in Applied Chemistry, Fiji National University, Suba, Fiji (2014. 3. 5-7).
- ③ Tomoyuki Akutagawa, Long- and Short-Range Dynamic Molecular System and its Physical Responses, International Symposium on Complex Chemical Systems, Towards artificial life II, Glasgow U.K. (2013. 5. 30-31).

[図書] (計 1 件)

- ① 芥川智行、「ゲルの安定化と機能性付与・次世代への応用開発」、第 2 章 1 1 節、“低分子系有機ドナーを用いたオルガノゲル化剤の開発”、技術情報協会、p. 154 (2013).

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/akutagawa/Hompage2010/index-j.html>

(1) 研究代表者

芥川 智行 (AKUTAGAWA, Tomoyuki)
東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号：60271631

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：