

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23685033

研究課題名(和文) 常温液状 共役材料の創製とフォトニックメモリ媒体への応用

研究課題名(英文) Room Temperature π -conjugated Liquid Materials and their Photonic Memory Applications

研究代表者

中西 尚志 (Nakanishi, Takashi)

独立行政法人物質・材料研究機構・高分子材料ユニット・主幹研究員

研究者番号：40391221

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 22,200,000円、(間接経費) 6,660,000円

研究成果の概要(和文)：発光機能を司る機能性 共役分子をコアとし、分岐アルキル鎖等の柔軟な側鎖で取り囲む分子戦略により、常温で液状の発光分子材料の創製に至った。例えば、有機半導体機能を保持したフラーレン液体や電子ドナー性で青色発光するオリゴフェニレンビニレン(OPV)液体やアントラセン液体を創製した。青色発光液体の場合は、適切な発光分子ドーパントを混ぜ込むことで、白色発光やフルカラー発光のインク材料として仕立てることに成功した。

研究成果の概要(英文)：The attachment of low viscosity, flexible side chains onto a functional π -conjugated core unit leads to a production of new generation of nonvolatile molecular liquid materials that can emit light very efficiently. The luminescent liquids are nonvolatile functional materials, easy handling under solvent-free condition, and availability of solvent-like matrix for other small molecular dopants, resulting formations of white light and full-color emitting ink materials.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：有機液体 発光材料 レオロジー ガラス転移 自己組織化制御 白色発光 フルカラー発光

1. 研究開始当初の背景

機能性有機材料の代表格である共役系分子は、精密に自己組織化制御された組織構造において、優れた発光機能もしくは光導電性(有機半導体性)を示す。一方で、フレキシブル電子デバイスへの期待が高い有機材料ではあるが、過度に機械的負荷のかかる状態(折り曲げ、折り畳み)では、上述の組織構造は耐性が低く、加工の容易さ(ウェットプロセスの利用)と実際のデバイス使用状況下での機能発現を同時に満たす有機材料の応用戦略は明確には見出されていない現状であった。例えば、発光機能に特化した場合、有機材料のもう一つの弱点は光・環境耐性の低さである。これは光機能を司る共役コア部位が、酸化または二量化などの分解反応を起こしやすいことに起因する。

したがって、有機材料全般に適用でき、光・環境耐性に優れ、フレキシブル状態に十分に対応できる分子性有機材料を創成するための分子設計指針が求められる。

2. 研究の目的

本研究では、共役系分子コアを複数の柔軟性側鎖により取り囲むことで共役部位を隔離し、バルク状態においても分子固有の光電子物性を発揮できる、低粘性、低融点、不揮発性、高柔軟性の無溶媒・常温液状の機能性有機材料の創成を目指した。本材料を応用することで、低炭素化技術に貢献しうる情報記録光学材料、光エネルギー変換材料としての有効性を見出す。

また、常温有機液体としての未探索な物性機能、物理現象を明らかにすることで、コア分子と側鎖間の相関をパラメータ化し、本液状物質群の基盤コンセプトを確立する。

最終的には、無溶媒常温液状共役物質の基礎物性解析および応用展開を同時に試みること、本研究概念の一般化を目指し、実際にプリンティングエレクトロニクス・テクノロジーにおける新奇材料となるよう研究を展開する。

3. 研究の方法

有機ソフト材料の機能を司る共役系分子を分子の中心(コア)に配置し、柔軟性があり融点を低下できる分岐アルキル鎖をコア周りに共有結合的に配置することで、常温液状の共役系分子群を創成(有機合成)する。常温液体としての物性機能評価には以下の解析テクニックを使用した。合成分子の同定として、NMR、紫外-可視および赤外吸収スペクトル、MALDI-TOF-MSを用いた。次いで、液体物性の評価には、DSC、偏光子付光学顕微鏡、レオロジー、X線回折および小角X線散乱、また熱安定性評価にTGAを用いた。液状物質の光学特性評価では、蛍光スペクトル、絶対量子収率測定、蛍光寿命測定等を駆使して行った。また、光導電機能を持つ液状フラーレンの解析には、光電流測定および大阪大

学の佐伯助教の協力の下、時間分解マイクロ波伝導度測定(TRMC)を行った。

常温発光液体に関しては、そのものを溶媒(マトリクス)と見立て、他の固体蛍光色素を直接混合させることで、発光色の調整を試みた。一方、光導電性のフラーレン液体では、そのものが電子アクセプター系の材料となるため、電子ドナー性の材料を混合し、光電変換系デバイスの構築を検討した。

4. 研究成果

得られた研究成果の内、ここでは代表的なものを記載する。

先ず、共役コア部位として、オリゴフェニレンビニレン(OPV)を採用し、その液状物質の創成に取り組んだ。OPVは青色発光を示す分子であり、分岐アルキル鎖を分子内に4本または6本導入することで、紫外線照射により青色発光する常温液状材料の創成に成功した。この液体内に、溶媒は一切用いず、固体蛍光ドーパントを添加することにより、白色発光を示すインク状材料の創成に至った。文字の印字、大面積ペイントなど基板形状に依存せず塗布可能で、UV-LED表面をコーティングすることでプロトタイプの白色発光LEDの試作など行った。本成果は、雑誌論文として発表され、同時に*Nature*誌にハイライトされ、国際的にも高く評価された。

OPVより汎用的な有機蛍光色素として知られるアントラセンをコア部位に選択し、4本から8本の分岐アルキル鎖を導入することで、光および熱耐性に非常に優れた青色発光液状材料の創成に成功した。具体的には、未修飾の同分子骨格を持つアントラセン色素と比較して、光安定性が5~10倍ほど向上した。また、このアントラセン液体を電子ドナー性マトリクスと見立て、複数の電子アクセプター性発光固体色素を混ぜ合わせることで、紫外単色光励起によるフルカラー発光制御可能な液状材料の創成に成功した。この際、高効率(~96%)のFRET機構も明らかとなっており、液状物質の機能性マトリクスとしての有用性を強く示す結果であった。本成果も国際的に高く評価され、最終年度のH25年度に記載の*Nature Communications*誌にて発表された。

発光性の共役分子の他、有機半導体(光導電)性の分子に関しても液状化戦略は有効であった。n型有機半導体として知られるフラーレンを基材に、上述の発光系材料の分子設計とは異なり分子の片側のみ直鎖もしくは分岐アルキル鎖を導入することで、フラーレンの液状化に成功した。その際、導入するアルキル鎖長により、アルキル鎖間およびフラーレン間の相互作用を制御でき、融点や粘弾性の極小点を示す(両相互作用が極小)分子設計等を明らかにした。また、電子アクセプター機能を有効に活用し、電子ドナー性の材料(例えば、CdSeナノ粒子)を添加し、ITO電極上で光電変換機能を示すペースト材

料(プロトタイプの太陽電池)として取り扱うことも可能となった。

以上、発光機能、光導電性を持つ常温液体共役分子材料の創成とその光応答機能を駆使したプロトタイプデバイス構築まで達成した。今後は、分子性液体モノマーからなる高分子材料の創成や、光応答に留まらず様々な機能(例えば、エレクトロクロミック特性、磁性など)を有する有機液体材料を創成し、次世代のソフト材料としての礎を早急に確立する。また、現状水面下ではあるが、複数企業との共同研究が開始されており、本科研費研究で培った知見を基に、低炭素社会に実質的に貢献できる程度まで本有機液体材料群を発展させていきたい。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 12 件)

Yanfei Shen、Takashi Nakanishi、Fullerene assemblies toward photo-energy conversions、Phys. Chem. Chem. Phys.、査読有、16 巻、2014、7199-7204

DOI:10.1039/c4cp00221k

Agnieszka Zielinska、Marcin Leonowicz、Hongguang Li、Takashi Nakanishi、Controlled self-assembly of alkylated-compounds for soft materials - Towards optical and optoelectronic applications、Current Opinion in Colloids & Interface Science、査読有、19 巻、2014、131-139
DOI:10.1016/j.cocis.2014.03.007

Takashi Nakanishi et al.、Nonvolatile liquid anthracenes for facile full-colour luminescence tuning at single blue-light excitation、Nature Communications、査読有、4 巻、2013、1969 (8pp)

DOI:10.1038/ncomms2969

Tsuyoshi Michinobu、Kensuke Okoshi、Yoshihiko Murakami、Kiyotaka Shigehara、Katsuhiko Ariga、Takashi Nakanishi、Structural Requirements for Producing Solvent-Free Room Temperature Liquid Fullerenes、Langmuir、査読有、29 巻、2013、5337-5344

DOI:10.1021/la400969f

Hongguang Li、Jiyoung Choi、Takashi Nakanishi、Optoelectronic Functional Materials Based on Alkylated-Molecules: Self-Assembled Architectures and Nonassembled Liquids、Langmuir、査読有、29 巻、2013、5394-5406

DOI:10.1021/la400202r

Martin J. Hollamby、Takashi Nakanishi、The power of branched chains: optimizing functional molecular

materials、J. Mater. Chem. C、査読有、1 巻、2013、6178-6183

DOI:10.1039/c3tc31381f

Sukumaran Santhosh Babu、Takashi Nakanishi、Nonvolatile functional molecular liquids、Chem. Commun.、査読有、49 巻、2013、9373-9382

DOI:10.1039/c3cc45192e

Takashi Nakanishi et al.、Alkylated-C₆₀ based soft materials: regulation of self-assembly and optoelectronic properties by chain branching、J. Mater. Chem. C、査読有、1 巻、2013、1943-1951
DOI:10.1039/c3tc00066d

Theodore J. Kramer、Sukumaran Santosh Babu、Akinori Saeki、Shu Seki、Junko Aimi、Takashi Nakanishi、CdSe Nanocrystal/C₆₀-liquid composite material with enhanced photoelectrochemical performance、J. Mater. Chem.、査読有、22 巻、2012、22370-22373

DOI:10.1039/c2jm35294j

Takashi Nakanishi et al.、Solvent-Free Luminescent Organic Liquids、Angew. Chem. Int. Ed.、査読有、51 巻、2012、3391-3395

DOI:10.1002/anie.201108853

中西尚志、不揮発性青色発光常温液体を母体とする白色発光インク、機能材料、査読無、32 巻、2012、47-53

中西尚志、共役分子とアルキル長鎖からなるエキゾチック自己組織化材料、化学工業、査読無、63 巻、2012、443-448

[学会発表](計 19 件)

中西尚志、共役分子常温液体、日本化学会第 94 春季年会(招待講演) 2014 年 3 月 30 日、名古屋大学東山キャンパス、名古屋

中西尚志、未踏機能性分子“液体”の探索 - 自己組織化から非組織化へのパラダイムシフト -、新化学技術推進協会 先端化学・材料技術部会新素材分科会講演会(招待講演) 2013 年 9 月 27 日、新化学技術推進協会、東京都千代田区

中西尚志、自己組織化制御に基づく巨視的分子材料: モスアイ様構造体および発光性液体、第 62 回高分子討論会(招待講演) 2013 年 9 月 12 日、金沢大学角間キャンパス、金沢市角間町

Takashi Nakanishi、Nonvolatile, Room Temperature Functional Organic Liquids、WUT-NIMS-HHT 4th Joint Seminar (Invited Talk) 2013 年 7 月 3 日、Epcocal Tsukuba、Tsukuba、Japan

Takashi Nakanishi、Just Kicked-off Room Temperature Functional Liquid Chemistry、Norway-NIMS Workshop on Advanced Materials and Nanotechnology

(Invited Talk) 2013年5月29日、MANA-WPI, NIMS, Tsukuba, Japan
中西尚志、精密分子設計によるソフト系分子材料の創製、日本化学会第93春季年会(招待講演) 2013年3月25日、立命館大学くさつキャンパス、滋賀県くさつ
Takashi Nakanishi、Nonvolatile, Solvent-Free, Functional Organic Liquids: Pyphysicochemical Properties and Applications、4th International Symposium for Young Organic Chemists (Invited Talk) 2013年3月7日、NIMS, Tsukuba, Japan
Takashi Nakanishi、Alkylated -Conjugated Molecules Based Non-assembled, Non-volatile Functional Liquids at Room Temperature、The 6th Japan-China Joint Symposium on Functional Supramolecular Materials (Invited Talk) 2013年1月20日、Okazaki Conference Center IMS、Okazaki, Japan
中西尚志、自己組織化および非組織化戦略によるソフトマテリアル創製、第5回 ChemBio バイブリッドレクチャー(招待講演) 2012年10月6日、東京大学本郷、東京都文京区本郷
中西尚志、フラーレン素材ソフトマテリアル及び次世代発光材料の開発、印刷インキアドバンス講座(招待講演) 2012年10月3日、東京塗料会館、東京都渋谷区恵比寿
中西尚志、非組織化液体材料の生み出す新機能、第61回高分子討論会(招待講演) 2012年9月23日、名古屋工業大学、名古屋
中西尚志、系 + アルキル鎖 = 自己組織化構造材料 or 非組織化液体材料、第141回東海高分子研究会講演会(招待講演) 2012年8月31日、榊原温泉白雲荘、三重県津市
中西尚志、ナノカーボン自己組織化材料から非組織化常温液体材料まで、自己組織化討論会(招待講演) 2012年7月28日、つくばセミナーハウス、茨城県つくばみらい市
Takashi Nakanishi、Luminescent, Solvent-free, Low-Viscosity, Room Temperature Organic Liquids、Collaborative Conference on Materials Research (Invited Talk) 2012年6月27日、Seoul Palace, Seoul, South Korea
Takashi Nakanishi、Nanocarbon Hybrids and Nonvolatile Emitting Liquids for Optoelectronic Applications、KRICT Seminar with Experts (Invited Talk) 2012年6月22日、KRICT, Daejeon, South Korea
中西尚志、自己組織化材料から非組織化常温液体材料へのソフトチェンジ、関東

高分子若手研究会 2012 春の講演会(招待講演) 2012年6月16日、東京大学本郷、東京都文京区本郷
中西尚志、分子自己組織化の精密制御からたどり着いた非組織化材料：無溶媒常温液状材料、日本化学会中国四国支部化学講演会(招待講演) 2012年5月25日、香川大学工学部、香川県高松市
Takashi Nakanishi、Solvent-free Room Temperature Emitting Liquid Materials、2nd Workshop on Joint Graduate School Program Between WUT and NIMS (Invited Talk)、2012年2月6日、Warsaw University of Technology、Warsaw、Poland
中西尚志、マクロスケールにおよぶ自己組織化および非組織化有機材料、第2回環境フォトンクス講演会(招待講演) 2012年2月2日、奈良先端大学院大学、奈良県

〔図書〕(計 2件)

Yanfei Shen、Takashi Nakanishi、World Scientific、"Fullerene-Based Self-Assembled Morphological Materials" in Handbook of Carbon Nano Materials、2012、189-216
Martin J. Hollamby、Takashi Nakanishi、Nova Scientific Publishers、"Self-assembly Properties of Fullerenes" in Handbook on Fullerene、2012、381-402

〔産業財産権〕

出願状況(計 1件)

名称：常温液状有機材料およびその用途
発明者：中西尚志
権利者：物質・材料研究機構
種類：特許
番号：PCT/JP2011/073240
出願年月日：23年10月7日
国内外の別：国外

〔その他〕

ホームページ等
<http://www.nims.go.jp/macromol/nakanishi/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中西 尚志 (NAKANISHI, Takashi)
物質・材料研究機構・高分子材料ユニット・主幹研究員
研究者番号：40391221