



本件の報道解禁につきましては、令和2年9月28日(月)午後10時以降にお願いいたします。

令和2年9月25日

世界初！ 筆で塗ると、発光分子が並び 更に、3Dでメカニズムを解明

【本研究成果のポイント】

- ・高分子溶液を筆で塗ることにより、高い配向度の膜を作製（最大80%が同一方向に並び）。
- ・有機EL用高分子で緑色発光。発光の大きな偏光比（最大11）。更に、有機ELも作製。
- ・配向度の可視化と500万個程のデータ解析より、筆圧と塗る速度が配向に重要と結論。

【概要】

有機EL用の高分子を溶かした溶液に筆を浸し、絵を描くように塗り乾燥することで、配向度の高い配向膜が得られました（最大で80%以上の高分子が同じ方向に並び）。この手法は、広島大学大学院理学研究科の坂田俊樹氏（博士課程後期・大学院生）、自然科学研究支援開発センターの加治屋大介助教（現・足利大学准教授）、齋藤健一教授のグループが開発した、世界初の成果です。また、塗る速度が速くても遅くても配向度は落ち、最適な速度が存在すること、そして最大の配向度を与えるメカニズムを、X-Y-Zの三次元空間で解明しました。

開発した手法は、有機EL製造の基幹技術、具体的には薄型でしなやかなスマートデバイスの開発において、反射防止・高輝度表示の高度化が期待されます。

【背景】

2000年に白川英樹教授らは、「導電性高分子の発見と開発」によりノーベル化学賞を授与されました。そして20年後の現在、導電性高分子（電気を流すプラスチック）は、高解像テレビ、折り曲げ型スマートフォン等の有機ELとして実用化され、今後、しなやかなスマートデバイス（体に貼るセンサーや端末など）の基幹材料です。一方、これらデバイスの性能向上には、分子の配向が極めて重要です。その理由は、配向が、センサーの応答速度、画面の明るさ、省電力化に、数100倍にも及ぶ大きな性能向上として寄与するからです。

これまでの先行研究で、筆で塗る手法（ブラッシュプリンティング法）による配向膜作製は、2報の論文が発表されています。一方、この手法を用いた、発光する高分子の配向膜の作製は、世界初となります。また、地図（マッピング）による配向度の可視化、三次元空間での500万個という膨大な実験データを解析する手法の開発、それぞれ世界初の成果です。

【研究成果の内容】

緑色発光する有機EL用の導電性高分子（F8BT）を溶媒に溶かし、F8BTの溶液を作ります。その溶液に筆を浸し、絵を描くように基板（例えばガラス板）を塗り乾燥することで、高分子が一軸配向（※1）する配向膜が得られました。顕微分光測定（※2）より配向膜の地図（※3）を作り、配向度を可視化しました。地図の各画素（100万画素・画素サイズ0.125 μm 、750画素・画素サイズ1 μm^2 ）は、X-Y-Zの三次元のデータ（偏光発光スペクトル、偏光ラマンスペクトル、配向膜の厚さ）を含み、データ総数は500万個に及びました。膨大なデータを統計的に解析し、配向メカニズムを三次元空間で詳細に解析しました。以下、主な成果です。

- 1) 筆で塗った方向と平行に、緑色発光する高分子が配向（最大80%以上の分子が配向）。
- 2) 膜厚100ナノメートル（nm）以下で高い配向（膜厚400nmで配向度が1/4に低下）。
- 3) 筆圧（せん断応力）が配向度に重要。
- 4) 塗る速度が速くても遅くても配向度は下がり最適値が存在（非ニュートン性（※4））。
- 5) 配向膜を使った有機ELを作製。

その他、高分子のねじれ構造と配向度の相関、発光の大きな偏光（※5）比（最大で11の偏光比）も観測されています。

【今後の展開】

実験条件（筆圧、速度、溶媒、高分子、基板など）を変え、研究を展開予定です。なお、本学は世界的にも有名な熊野筆の産地に隣接し、現在、熊野筆を用いた配向膜作製にも着手し始めています。開発した手法は、今後の有機 EL 製造における基幹技術、具体的には薄型でしなやかなスマートデバイス（ウェアラブルデバイス、スマートウォッチ、スマートフォン等）の開発において、外光反射防止・高輝度表示の高度化が期待されます。また、それらの材料となる偏光発光フィルムの製造が、ロール・ツー・ロール法（※6）で実現することも期待されます。

本成果は、アメリカ化学会の学術誌である「ACS Applied Materials and Interfaces」に、2020年9月28日（月）午前9時（米国東部時間）に公開されました。

＜発表論文＞

論文タイトル

Brush Printing Creates Polarized Green Fluorescence: 3D Orientation Mapping and Stochastic Analysis of Conductive Polymer Films

著者と所属

Toshiki Sakata,¹ Daisuke Kajiya,^{1,2} and Ken-ichi Saitow*^{1,2,3}

1. 広島大学大学院理学研究科（化学専攻）
 2. 広島大学自然科学研究支援開発センター（研究開発部門 物質科学部）
 3. 広島大学大学院先進理工系科学研究科（基礎化学）
- ※ 責任著者

掲載雑誌

ACS Applied Materials and Interfaces

DOI 番号：10.1021/acsami.0c08061

【表紙に採択】

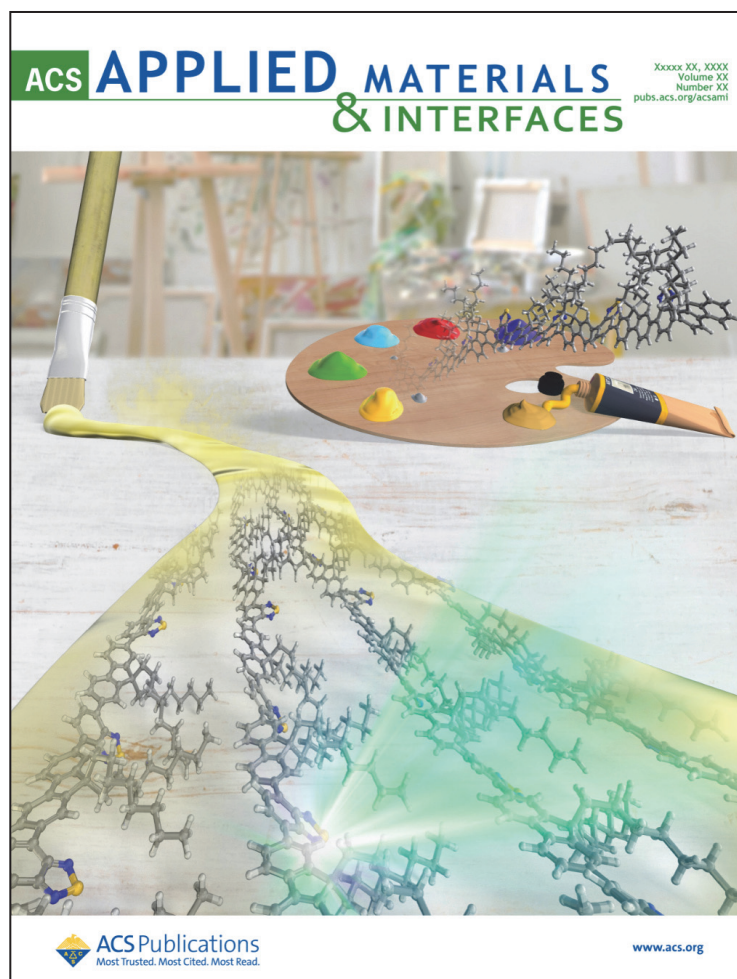


図 1 ブラッシュプリンティング法による配向膜作製のイメージ図。緑色発光する有機高分子が配向している。掲載誌の表紙に採択。

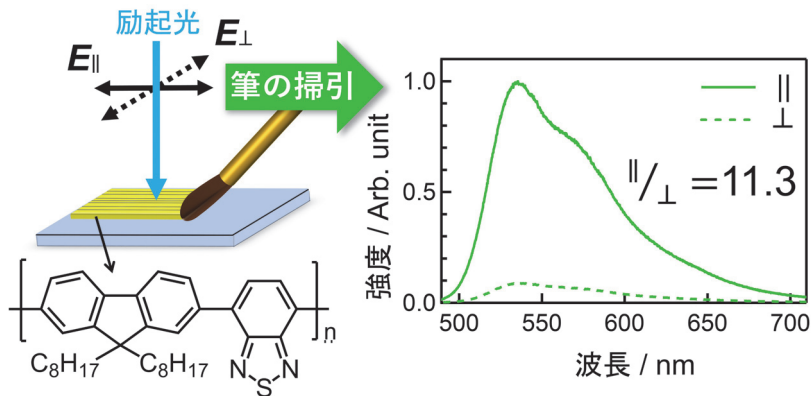


図 2 ブラッシュプリンティング法による有機 EL 用高分子 (F8BT) の配向膜作製の模式図。発光の偏光比は 11 を超えた。なお、F8BT は有機 EL で有名な高分子であり、略称である。正式名称は、ポリ [(9,9-ジ-n-オクチルフルオレニル-2,7-ジイル)-alt-(ベンゾ [2,1,3] チアジアゾール-4,8-ジイル)]。

図 3 配向メカニズムの模式図。膜厚が薄いと流体にかかる力が大きく、配向度が高くなる。また、配向により高分子のねじれ構造が軽減され、平面構造が増加。その他、コーヒーリング効果 (※7) により高分子溶液中に流れが生じ、配向の促進と高分子主鎖のストレッチ効果が生まれた。

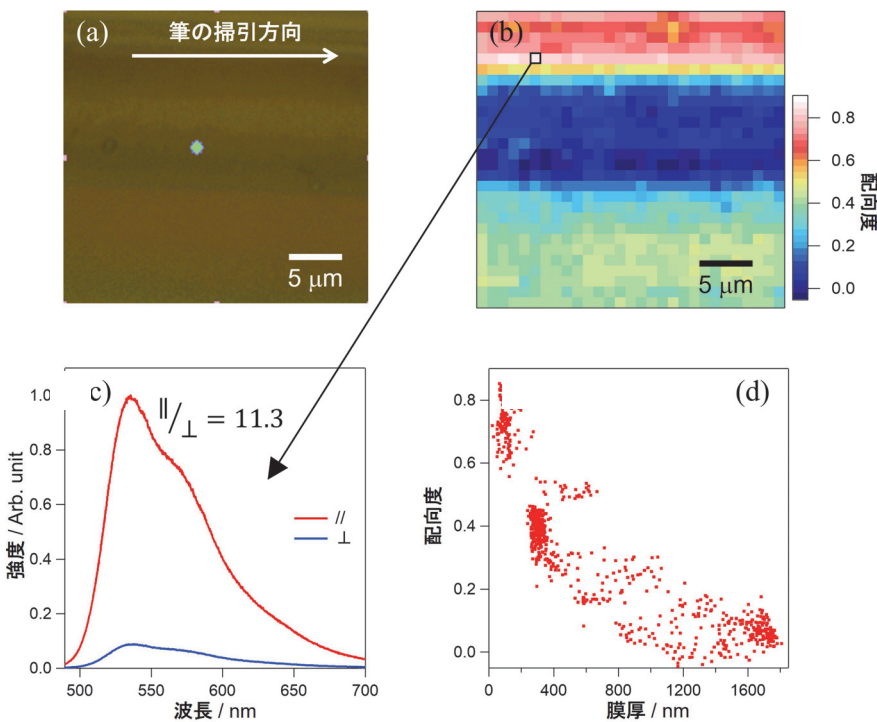
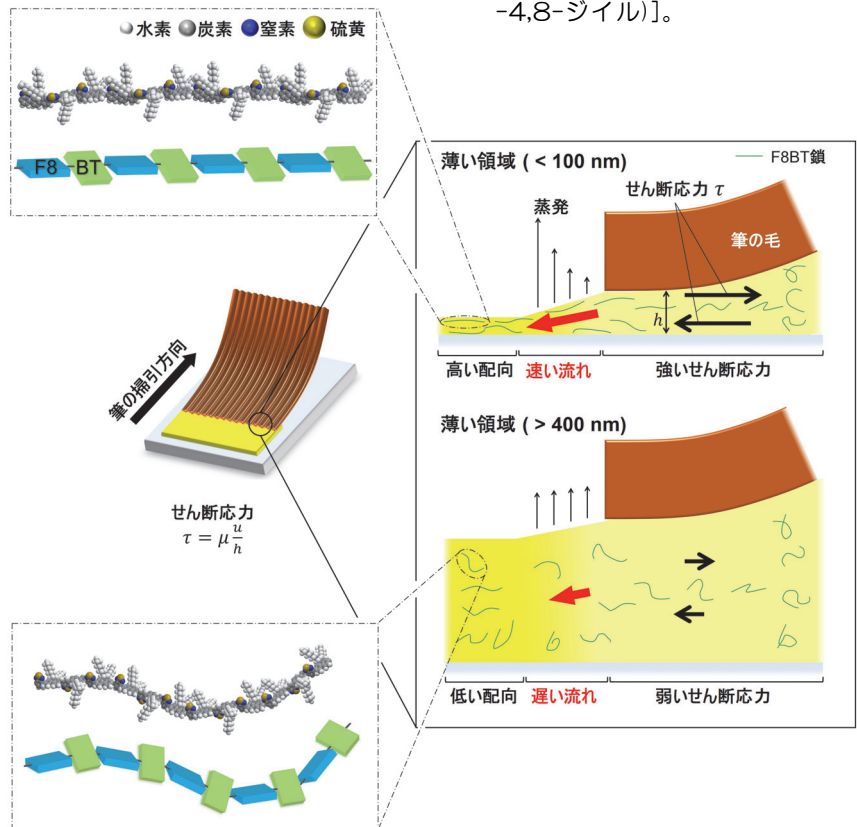


図 4 配向膜の顕微測定。(a) 光学顕微鏡像、(b) 可視化した配向度。具体的には、各画素で偏光発光スペクトルをマッピング測定し、その偏光強度比から配向度を算出。(c) 1 画素での偏光発光スペクトル。偏光度 11 を示す。(d) 配向度の膜厚依存性。具体的には、配向度と膜厚を同じ画素で測定しグラフ化した。論文中では、このデータをヒストグラム解析し、配向度・分子のねじれ構造・膜厚の相関性を統計的に考察・定量化した。

【用語解説】

- (※1) 一軸配向：一方向に分子が配向すること。配向とは、分子が向きを揃え同一方向に並ぶこと。100個の分子のすべてが同じ方向を向いた時、配向度は100%。
- (※2) 顕微分光法：顕微鏡とスペクトル測定を組み合わせた手法。両者を組み合わせることで、1ミクロン程の微小空間における発光スペクトルや、分子の指紋情報（ラマンスペクトル）の測定が可能となる。
- (※3) 配向度の地図：上記2の測定において、測定場所をX軸-Y軸の二次元で掃引し測定する（マッピング測定）。また、同じ場所の膜厚（Z軸情報）を各画素で測定する。その結果、各画素での3次元の情報が得られる。各画素のスペクトルから各画素の配向度を算出し、配向度の地図を作製する。配向度の地図からは、高分子の性質や構造の可視化が可能となる。本研究ではその地図を、各種スペクトル測定と膜厚測定で複数枚作製し、3Dでの配向メカニズムを検証した。
- (※4) 非ニュートン性：粒子を高濃度で含む流体に瞬間的に力をかけると、一時的に硬くなったり柔らかくなったりする性質。有名な例として、片栗粉を分散した水の上を、速足では歩くことができる、ダイラタンシー現象がある。
- (※5) 偏光：光は振動している電場と磁場から構成される。この電場と磁場の成分が一方向に振動している光を指す。偏光は、液晶ディスプレイや3Dの立体映像でも利用され、光の重要な性質の一つである。
- (※6) ロール・ツー・ロール法：電子デバイスを高効率で量産する手法。例えば、ロール状に巻いたプラスチック基板に導電性高分子を印刷し、ロール状に巻き取ることで、デバイス作製の工程を大きく省き、大幅なコストダウンをはかる。真空を不要とする大気中で行える手法でもある。
- (※7) コーヒーリング効果：粒子を含む液体が蒸発した後に現れる、リング状の蒸発残留物を指す。具体的には、液滴の縁は蒸発速度が速く、その蒸発分の液体を補うために、液滴の内側から縁に流れが生じる。その結果、縁付近での粒子濃度が高まり、乾燥後にリングが形成される。このリングは赤ワインをこぼした場合にも観測される。

【研究支援】

- ・内閣府 最先端・次世代研究開発支援プログラム（グリーン・イノベーション）
- ・科学研究費補助金 基盤研究（A）、（B）
- ・公益財団法人 JKA 補助事業

【お問い合わせ先】

広島大学 自然科学研究支援開発センター 研究開発部門（物質科学部） 広島大学 大学院理学研究科 化学専攻（併任） 広島大学 大学院先進理工系科学研究科 基礎化学（併任） 教授 齋藤 健一 Tel：082-424-7487 FAX：082-424-7486 E-mail：saitow@hiroshima-u.ac.jp URL： http://home.hiroshima-u.ac.jp/saitow/ （または「光機能化学」で検索）
--

発信枚数：A4版 4枚（本票含む）