



令和4年2月16日

**セルロースの上に分子が並び
— 三原色発光で、高い折り曲げ耐久性 —****論文掲載****【本研究成果のポイント】**

- これまでにない手法、SOFT 法と命名
- 強く折り曲げても配向は劣化せず、有機 EL 用の高分子で三原色発光（偏光）
- 配向の鍵は、セルロースのテンプレート効果

【概要】

セルロースは植物や樹木を構成する高分子で、食物繊維としても有名です。このセルロースは、靴底、タイヤ、車体等に用いる複合材料としての実用化も始まっています。その特長は、1) 軽さと強さを兼ね備え、2) 天然素材で廃棄の心配が少ない、3) 安価で入手しやすい、です。これらの特色は、SDGs17の目標にも多く適合しています。

理学研究科の大学院生 高松昌一氏（博士課程前期修了）、自然科学研究支援開発センター（研究開発部門）の齋藤健一教授らの研究グループは、セルロースの水溶液を用いた配向膜作製法を開発しました。具体的には、1) セルロース水溶液を一方向に一度塗る、2) その上に導電性高分子の溶液を滴下し加熱乾燥する、これだけで高度に導電性高分子が並び配向膜（配向度は最大 90%）が得られます。メカニズムはセルロースのテンプレート効果（下地となるメチルセルロースの構造に沿って、導電性高分子が配向）です。

このテンプレート効果を有機 EL 高分子に適用し、三原色発光（赤青緑）する配向膜を作製しました。三原色の配向膜は高い耐久性を示し、折り曲げ半径 3mm 弱で 500 回曲げても、配向度と発光（偏光）は、ほぼ変化しませんでした。別の化学構造を持つセルロースでのテンプレート効果の検証、セルロース溶液の塗布時の圧力・速度・濃度の実験より、配向メカニズムの解明と最適な配向条件を決定しました。また、これまでにない配向膜製造法のため、SOFT 法（Simple way of Orienting Films prepared by Templating cellulose）と、命名されました。

SOFT 法は、高い再現性（96%）、高い平面性（50 nm）、自立膜として使用可、真空フリーな溶液プロセス（※1）など、多くの特色があります。軽い・薄い・強い、そして環境低負荷な、折り曲げ型のスマートデバイス、デジタルヘルスケア機器（皮膚や服に装着する健康管理機器）の開発につながる、重要技術、重要材料としての展開が期待されます。

【発表論文】**論文題目**

Cellulose-Templated Stable Foldable Oriented Films with Polarized RGB Luminescence

著者名

Masakazu Takamatsu¹, Toshiki Sakata¹, Daisuke Kajiya¹, 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）

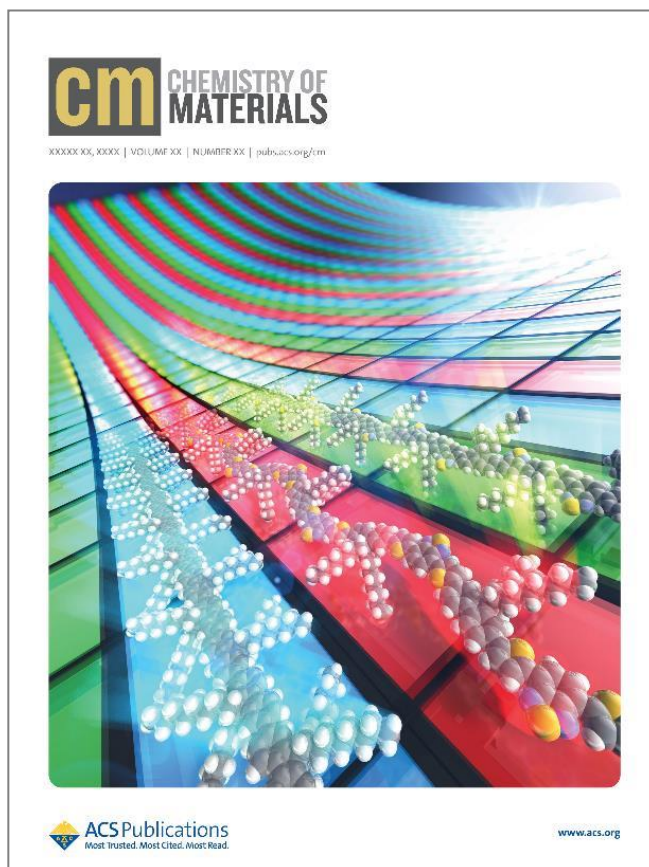
* 責任著者

掲載誌：2022年2月8日発行のアメリカ化学会の物質・材料科学の学術誌である

Chemistry of Materials (IF=9.811)のオンライン版に掲載。以下は論文のリンク先。

<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c03319>

【表紙に掲載】



【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た。2022年、電気を流す分子や導電性高分子などの有機半導体（※2）は、スマートフォンや大型TVに使われている有機EL材料、また次世代のウェアラブル（皮膚や服に装着した電子機器）、薄くて軽い太陽電池の材料として欠かせない。これらデバイスの性能向上には、導電性高分子の配向が大変重要である。その理由は、配向がデバイスの速度、明るさ、省電力化に数100倍の性能向上を与えるからである。

一方、低分子（※3）の配向法としてラビング法が有名である。この手法は、布をつけたローラーをプラスチックフィルムに密着・高速回転させ、フィルム上にマイクロメートル程の溝を掘る。この一方向に掘った溝に低分子（液晶）が高度に配向し、現在流通しているテレビやスマートフォンの液晶ディスプレイが製造されている。ところが、硬いガラスを柔らかい綿（わた）や布で擦り、その上に低分子（色素分子）を滴下しても分子が配向する現象が、1920年代より報告されている。しかし、その詳細なメカニズムがよくわかっていない。

2017年に我々は、ガラスを布で擦り導電性高分子溶液を滴下すると配向膜が作製できること、その配向メカニズムはガラス上に付着したセルロース（布の繊維）が原因であることを見出した。しかし、1）再現性が低い、2）布で10回以上擦る、3）セルロースは布で擦った際に偶発的に付着、などの課題があった。これら課題に対し、「セルロースを直接塗ったらどうなるか」、そのアイデアに基づき本研究を開始した。その結果、メチルセルロース（※4）の水溶液を基板に一度塗り、その上に導電性高分子の溶液を滴下して加熱乾燥すると、最大90%の配向度で導電性高分子が配向した。また、メチルセルロース溶液を制御して塗ることで高い再現性（最大96%）が得られた。更に、軽くて高い耐久性を持つセルロースの特長が活かされ、フレキシブルかつ高耐久な導電性高分子の自立型配向膜作製の成功につながった。

【研究成果の内容】

SOFT法による配向膜の作製法を図1に示す。具体的には、濃度3wt%のメチルセルロース水溶液を布に浸み込ませ、ガラスやプラスチックフィルムに一方向に一度塗る。その上に導電性高分子の溶液をスピンコート法（※5）で成膜し、100~200℃程で加熱乾燥する。この手順で、配向度90%程の導電性高分子の配向膜が得られた。なお、メチルセルロースは二度塗り以上で配向度は変わらず、一度塗りで十分であった。試料には有機EL用高分子

として有名な PFO（青発光）、F8BT（緑発光）、MEH-PPV（赤発光）（図 2）を含め、7種の異なる導電性高分子で、それぞれの配向膜を作製した。作製法は同じ手順である。

本研究のポイントは、手法自体の開発（SOFT 法と命名）、配向メカニズムの様々な実験、配向度の高い耐久性を確認、である。以下、具体的な成果を示す。

- (1) 高い配向度（90%）、高い再現性（96%）、高い平面性（50 nm）を溶液プロセス（※1）で実現。配向膜の厚さは 200 nm～2 μm。
- (2) 三原色発光する有機 EL 用高分子での配向膜。発光は高い偏光（※6）。
- (3) 高い耐久性。折り曲げ半径 2.5 mm、折り曲げ角 320 度での折り曲げ試験を 500 回繰り返しても、配向度と発光（偏光度）に劣化が観測されなかった（図 3）。
- (4) 配向のメカニズムは化学的なテンプレート効果（溝やナノ構造による物理的效果ではなかった）。
- (5) メチルセルロースによるテンプレート効果（他 2 種類のセルロース、更に他の材料で同様に下地を作製しても、配向が観測されなかった）。
- (6) 最大の配向度を与える濃度、温度、掃引速度、掃引圧を数値化。
- (7) 配向膜を基板からはがし、自立膜として使用可能。
- (8) 配向膜の引張強度（※7）は 30 MPa（300 気圧）。
- (9) 折り曲げの方向を変えても、どの場所で観測しても、同様な耐久性を確認（図 3）。

これらの成果は、スマートデバイス（ウェアラブル、スマートウォッチ、スマートフォン）やデジタルヘルスケア機器（皮膚や服に装着する健康管理機器）の開発において、薄く・軽く・強い、導電性高分子の配向膜作製、また視認性の高い（外光反射防止）の発光フィルムとしての利用が期待される。その先には、便利で豊かな長寿社会をつくる科学技術の一つとしての貢献が期待される。

【今後の展開】

現在、更に詳細な配向メカニズム（テンプレート効果）が解明されつつあり、その論文を執筆中である。今後は、他の導電性高分子やセルロースを用い、更に高度な配向膜の作製とそのメカニズムの解明を行う。

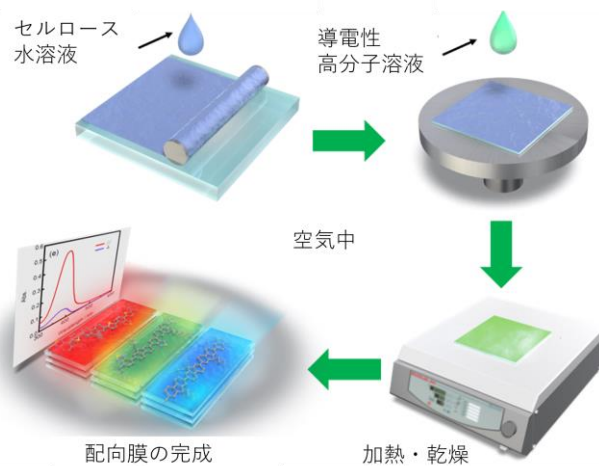


図 1. SOFT 法による導電性高分子の配向膜の作製手順

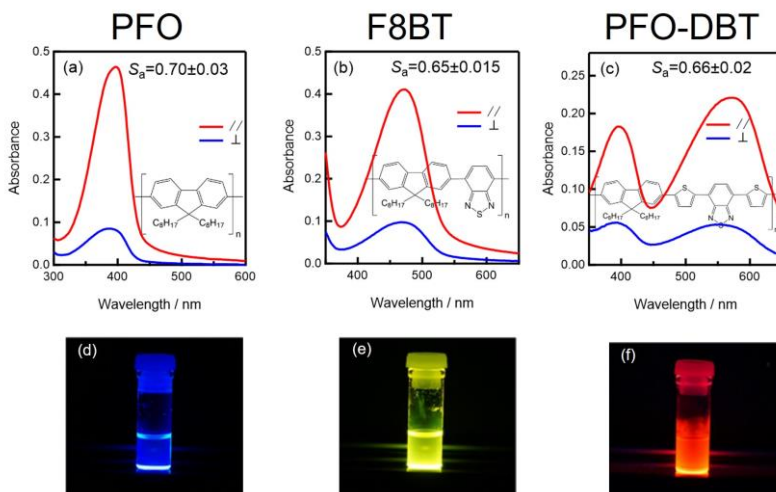


図 2. 三原色発光する導電性高分子の吸収スペクトル。下の写真は、導電性高分子溶液の発光の様子。

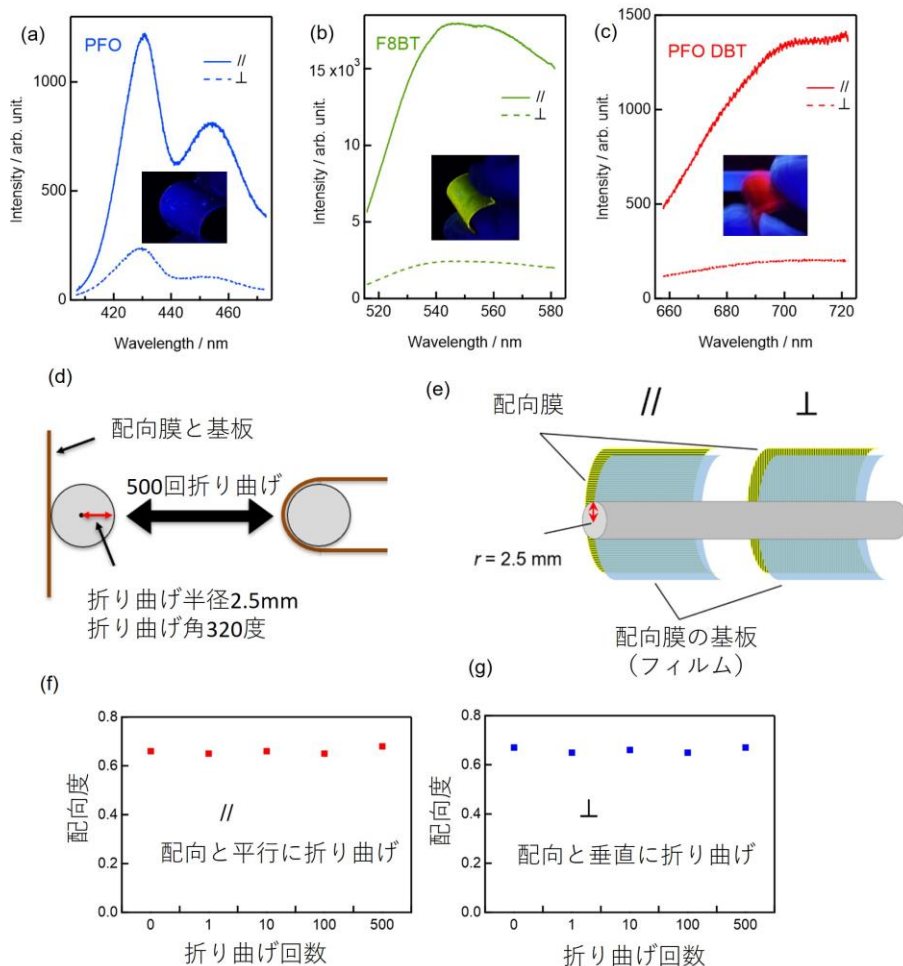


図 3. (a-c) 導電性高分子の発光スペクトル。図中の写真は折り曲げ時の発光の写真。(d, e) 折り曲げ実験の図。(f, g) 配向度の折り曲げ回数依存性。配向度 0.8 は配向度 80%を示している。

【用語解説】

- (※1) 溶液プロセス：LED や太陽電池の製造には、一般的にクリーンルーム、真空、1000 度以上の高温が必要とされる。溶液プロセスは大気圧下での溶液の塗布、低温（常温～200℃程）で行える手法である。安価なデバイス製造法として期待されている。
- (※2) 有機半導体：炭素と水素を主な構成原子とする有機物は電気を流さないが、有機半導体は電気を流す性質を持つ。1950 年代頃からの日本人研究者の成果が、現在のこの分野の礎となっている。
- (※3) 低分子：高分子に対し、分子量が少ない分子のことを指す。また、高分子が持つような、繰り返し構造やネットワーク構造を持たない分子でもある。
- (※4) メチルセルロース：セルロースにメチル基（CH₃基）が化学結合したものの。
- (※5) スピンコート：高速で回転している基板の上に溶液を滴下し薄い膜を作る手法。滴下された溶液は遠心力で広がり、それが乾燥すると薄い膜ができる。
- (※6) 偏光：偏光とは光の性質が偏った光を指す。具体的には、光は電場と磁場から構成され、それらが一方方向に振動している光を指す。偏光はサングラス、液晶ディスプレイや 3D 立体映像等で利用されている。偏光度とは、偏光の度合いを示す。
- (※7) 引張強度：物質を引っ張った際に破断する強度。

【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: <https://home.hiroshima-u.ac.jp/saitow/>（「光機能化学」で検索）