NIMS WEEK 2016
東京国際フォーラム
2016年10月21日（金）

機能性「液体」材料

中西尚志

国立研究開発法人 物質・材料研究機構（NIMS）
国際ナノアーキテクトニクス研究拠点（MANA）
フロンティア分子グループ
グループリーダー

有機・高分子材料を目指す意義とは？

金属・セラミックス・無機系（ハード材料）

⇕

有機・高分子系（ソフト材料、生体材料応用も可）

特徴

デザイン・テーラーメイド性

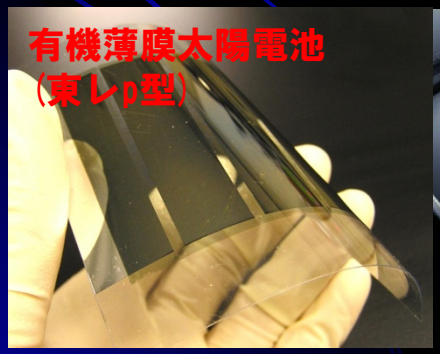
有機合成によりオングストロームレベルで分子設計→材料の基礎コンポネント

ソフト・柔軟性

自己修復性、自己（分子）認識、自己組織化

機能性

光・電子「発光・半導体」物性
刺激「熱・光・pH・メカニカル」応答性

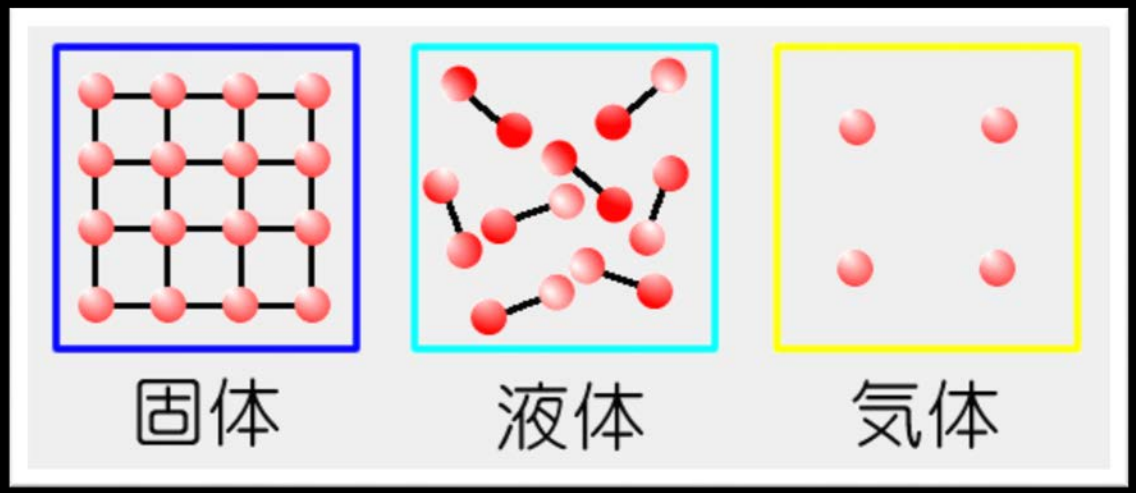


・組織構造のない材料

青色に光る“液体”（溶媒無、常温）

「新種の液体分子をデザインする」

液体とは？



→ 液体は物質の三態の一つで、物質内の原子(分子)の結合しようとする力が、熱振動よりも強くなり原子(分子)が不規則（ランダム）に結合した状態を指す。

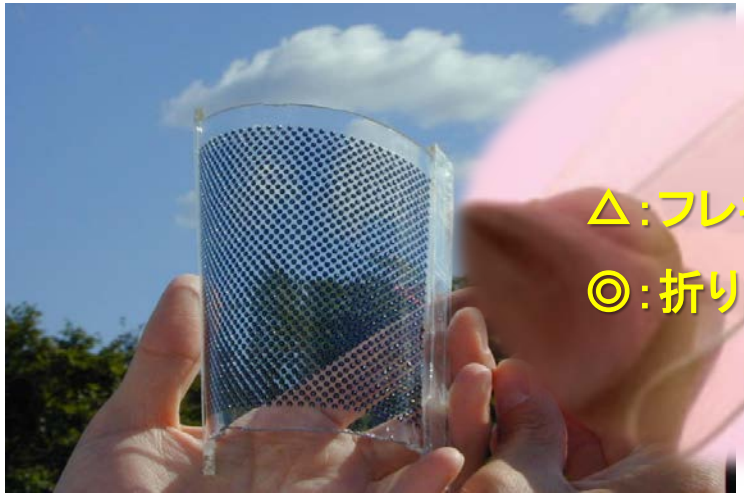
→ 物質毎に決まった温度で液体から固体に凝固するのが凝固点で、固体から液体へ融解するのが融点で、これらは相転移という。

→ 液体状態では、原子、分子は比較的自由かつ不規則に動き回っている。

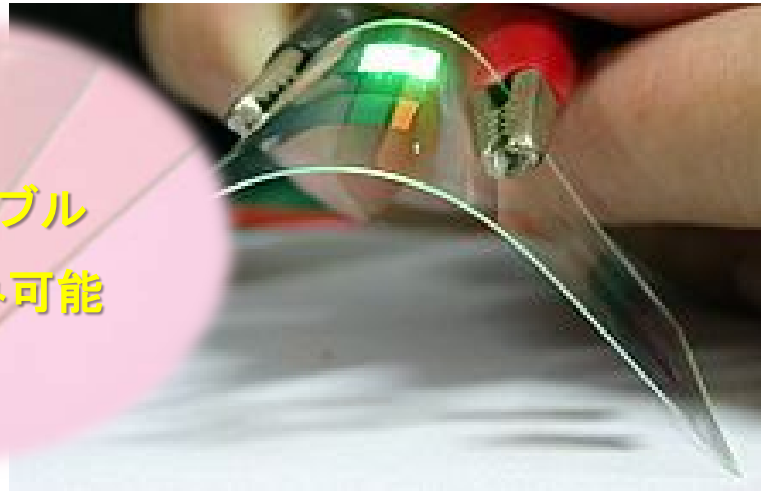
「新種の機能性液体“分子”をデザインする」

例）過度な折り畳みにも耐える、究極に柔らかいエレクトロニクス用材料を創る

フレキシブル-有機太陽電池

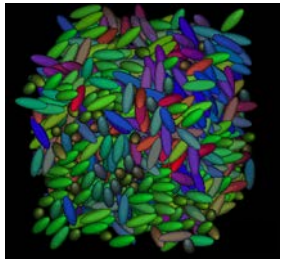


フレキシブル-有機LED



△:フレキシブル

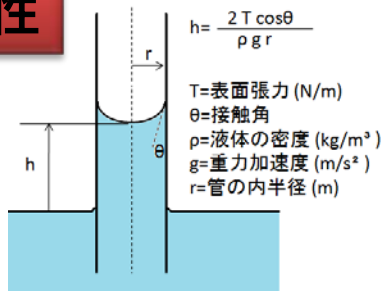
◎:折り畳み可能



液体：分子が決まった方向や配向で並んでおらず、流動的な状態。

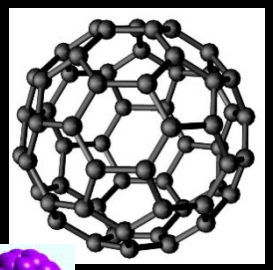
優れた加工性

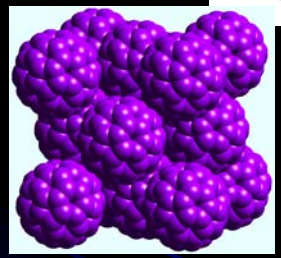
- 基板形状、ジオメトリに依存しない
- 毛細管現象→ナノサイズ加工
- 微小フローデバイス対応→MEMS
- リフィル機能→環境対応、性能維持



新種の液体“分子”：光を良く吸収する(黒)または良く光る

フラーレン (C_{60}：炭素のみから成る)





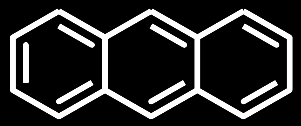
球状 （直径 1 nm）
電子・光物性
半導体性（n-type）

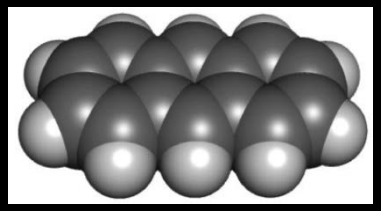
室温：固体（黒色粉体）
結晶：面心立方格子

“π”
硬い

液化する・・・ どのようにして？ 特徴は？

アントラセン（例）

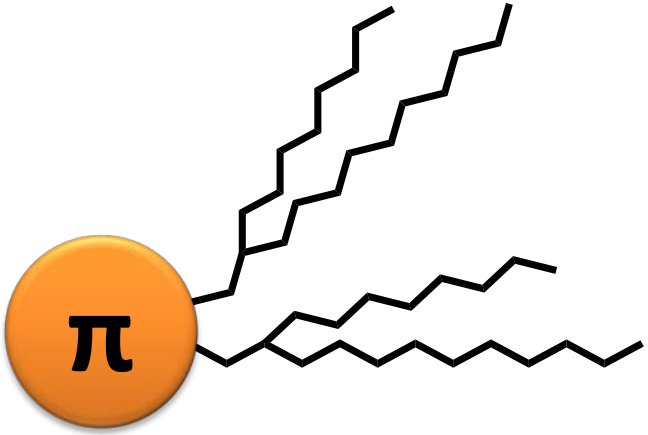




青色の光を発する有機色素
室温：固体（白色粉体）

液化する・・・ どのようにして？ 特徴は？

機能性（π）分子液体

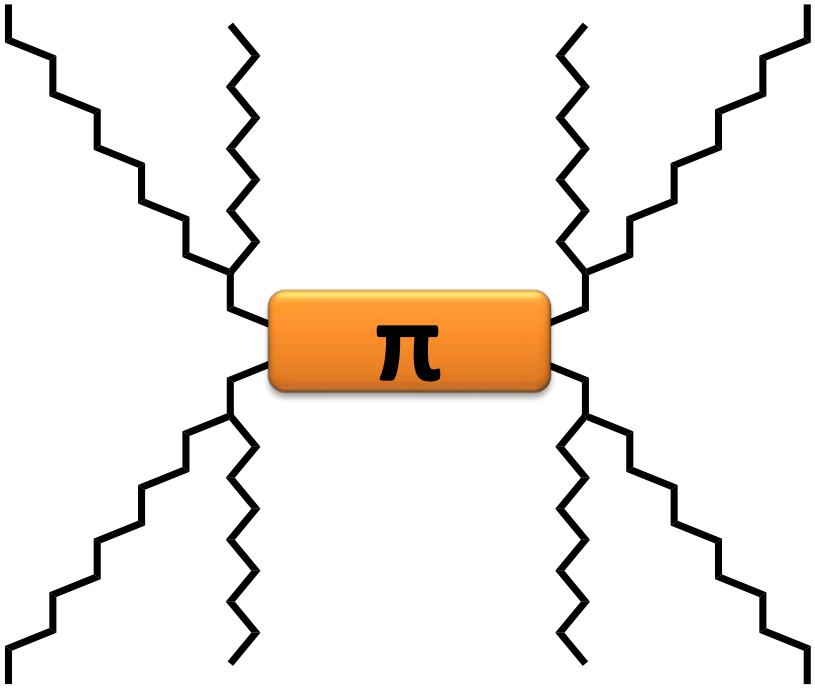


非対称：疎水性Amphiphile
（Alkyl−π）

post−組織化

＋ π　＋ Alkyl

光導電性

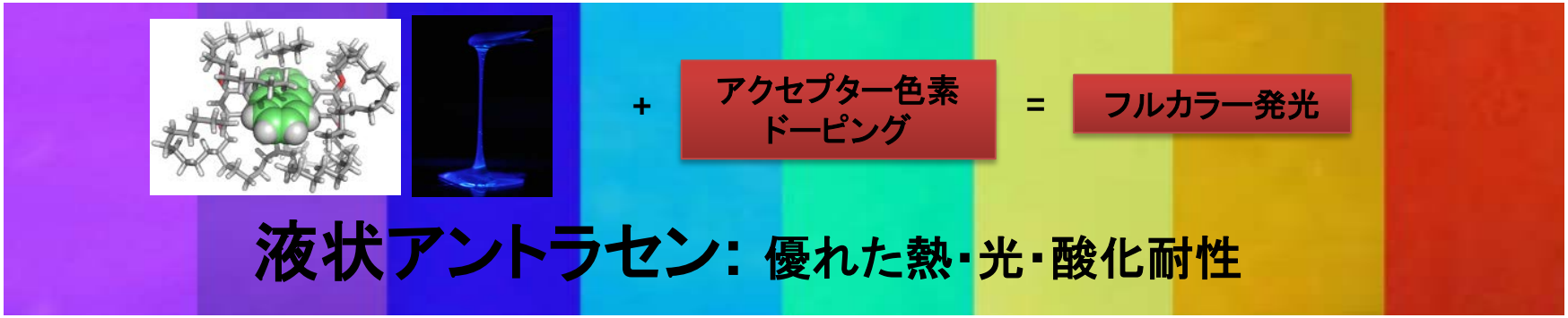


対称：π孤立（隔離）

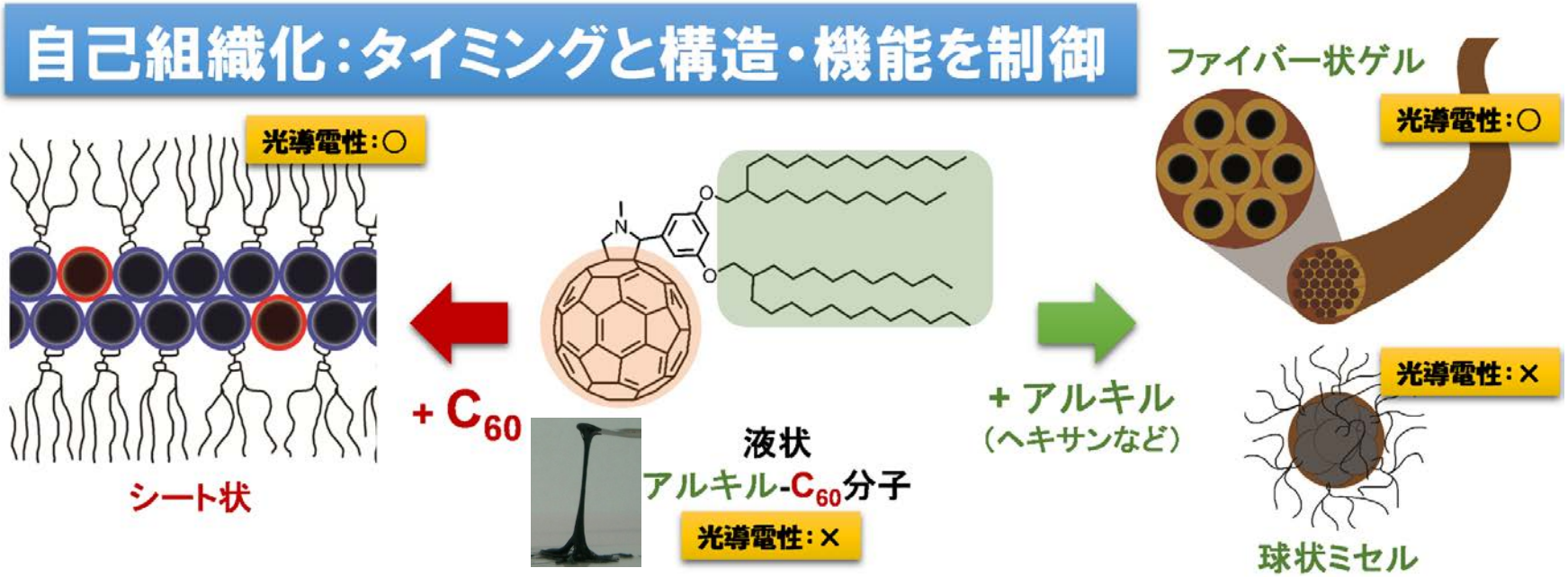
発光

Reviews：T. Nakanishi et al., *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9373 (Feature Article).
T. Nakanishi et al., Sci. Technol. Adv. Mater. **2015**, *16*, 014805 (Hot Paper).

これまでに開発した機能性（π）分子液体材料



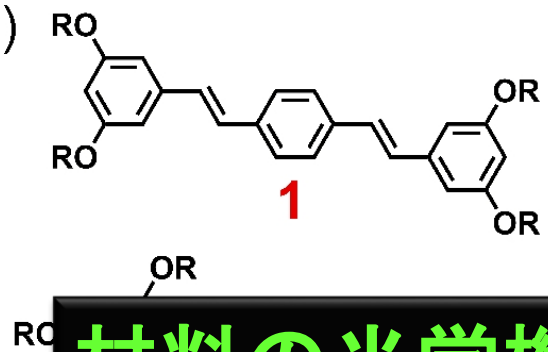
Nature Communications, **4**, 1969 (2013).



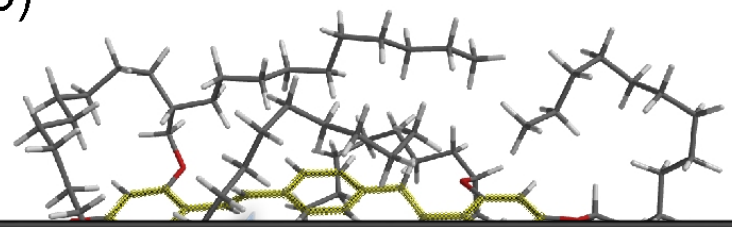
Nature Chemistry, **6**(8), 690-696 (2014).

常温液状有機機能材料：オリゴフェニレンビニレン（OPV）液体

a)



b) 分子構造モデル

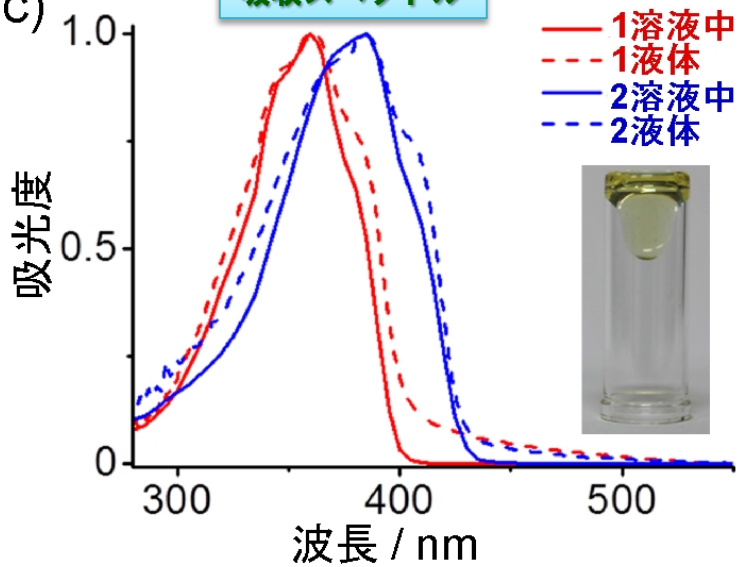


材料の光学機能の取り扱い：容易！

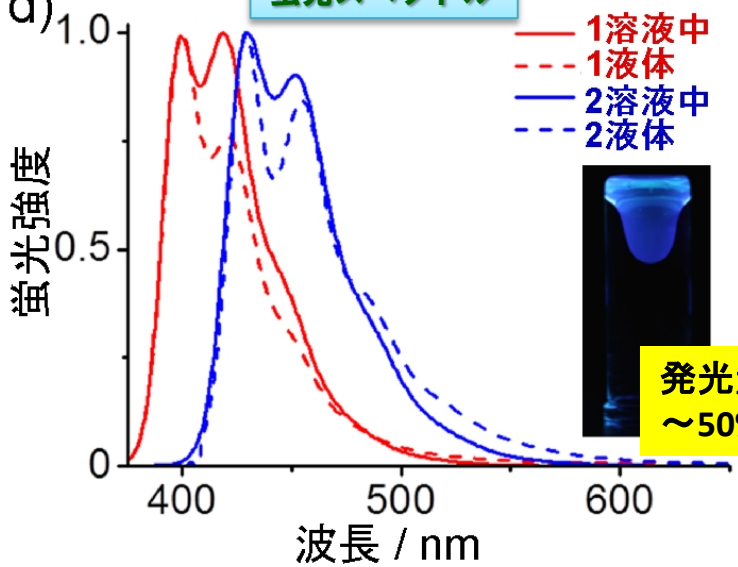
分子固有の光学特性

＝バルク（ニート）材料の光学特性

c) 吸収スペクトル



d) 蛍光スペクトル

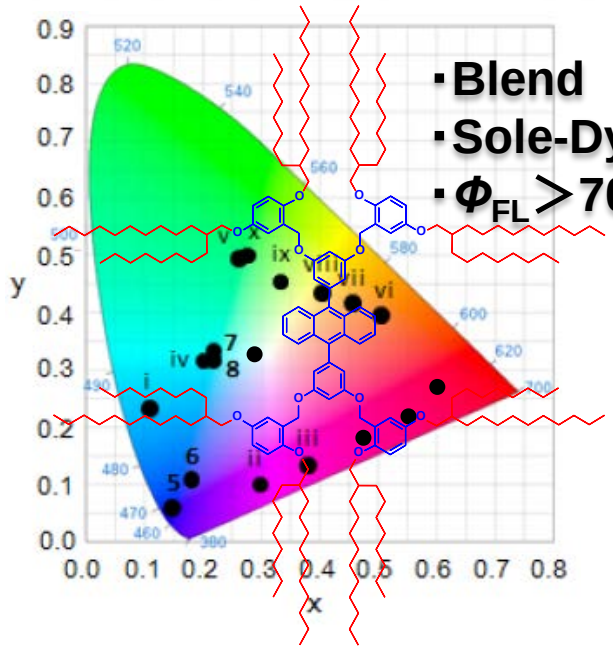


発光量子収率
～50%

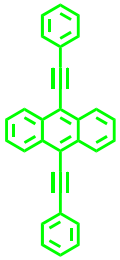
アントラセン液体

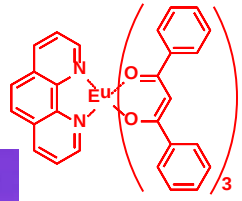
T_g = ~-60 °C, T_d = ~350 °C
η^* = 0.28 Pa s
Efficient FRET (>97%)
High Photo-Stability

Multi-Colour Luminescence



- Blend
- Sole-Dye
- Φ_{FL} > 70%





Nature Communications, **2013**, *4*:1969.

MATERIALS

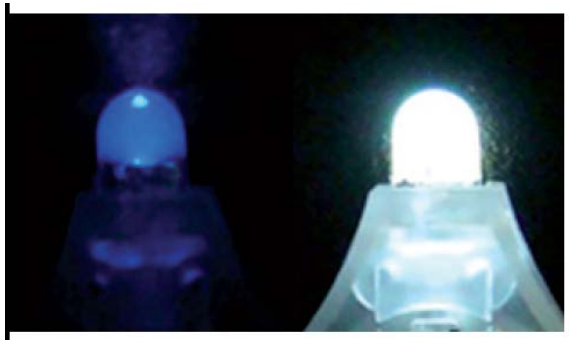
Solvent-free 'ink' glows white

Low-cost, light-emitting inks that can be painted onto surfaces could be a boon for large electronic displays. Researchers have come up with a method of producing glowing ink that avoids the use of solvents, which typically must be evaporated away after the ink is 'printed'. This evaporation can change the ink's colour.

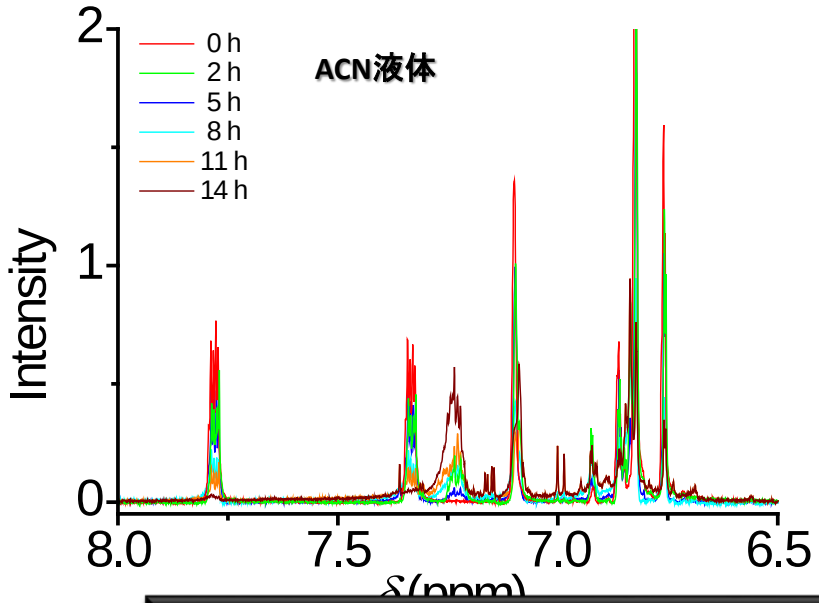
Takashi Nakanishi at the National Institute for Materials Science in Tsukuba, Japan, and his colleagues synthesized small organic molecules that form luminescent liquids at room temperature. These were mixed with other dyes to form a stable paste that glows in shades of white when illuminated with ultraviolet radiation, as illustrated by a light-emitting diode (**pictured, left**) painted with the paste (**right**).

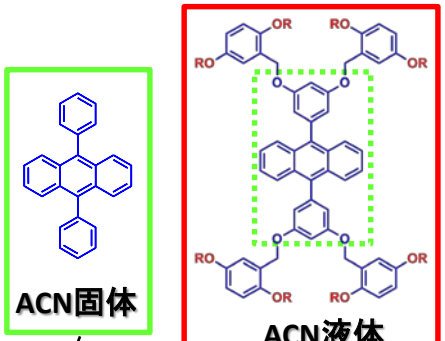
The new paste produces an impractical sticky film, but the researchers say they are working to solve the problem.

Angew. Chem. Int. Ed. 51, **3391–3395 (2012)**



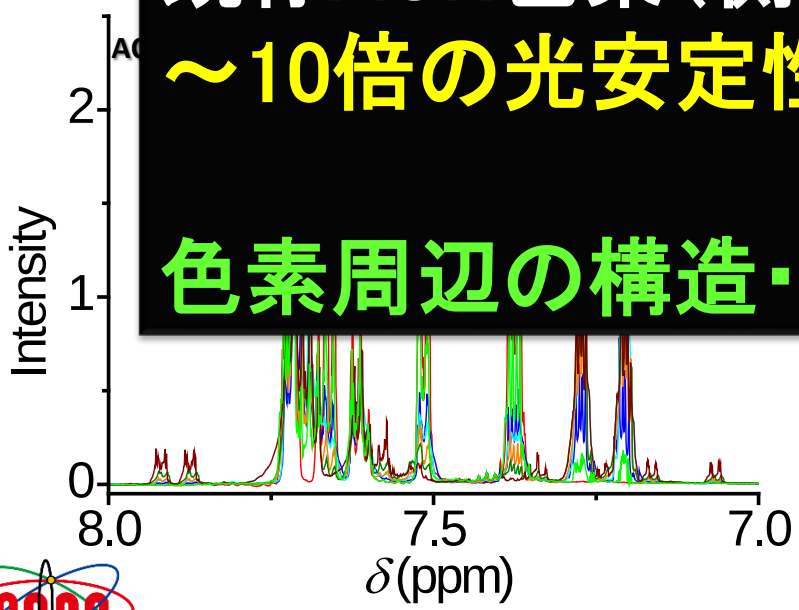
光安定性評価（NMR）





既存ACN色素（側鎖無し）と比較して
～10倍の光安定性を達成！

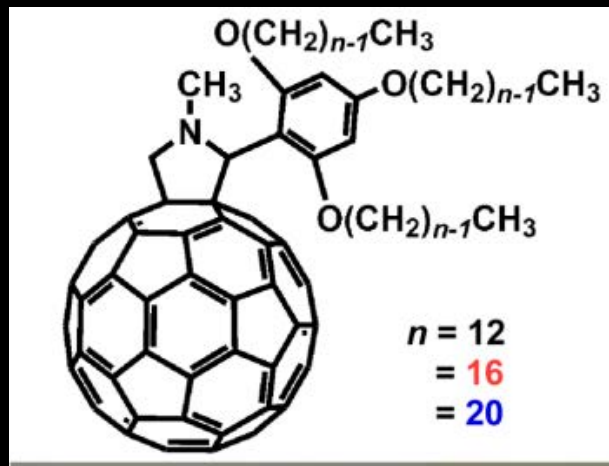
色素周辺の構造・環境の理解は重要

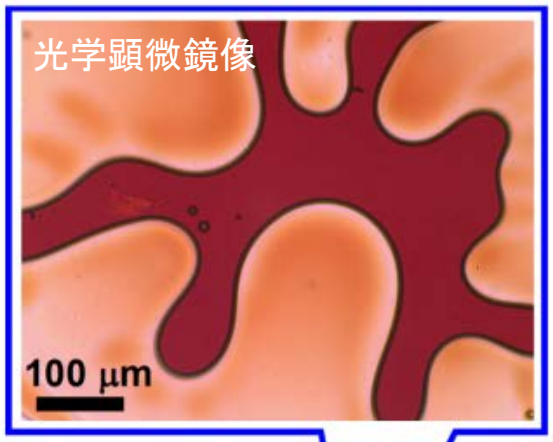


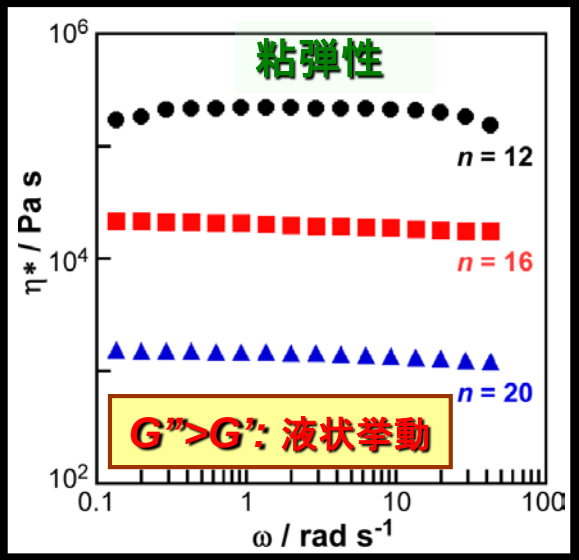
Xe lamp (100 W/m^2) 365 nmの連続照射

“1,4-endoperoxide” 酸素付加体の生成.
“光二量化” 反応は完全に阻害.

常温液体フラーレン







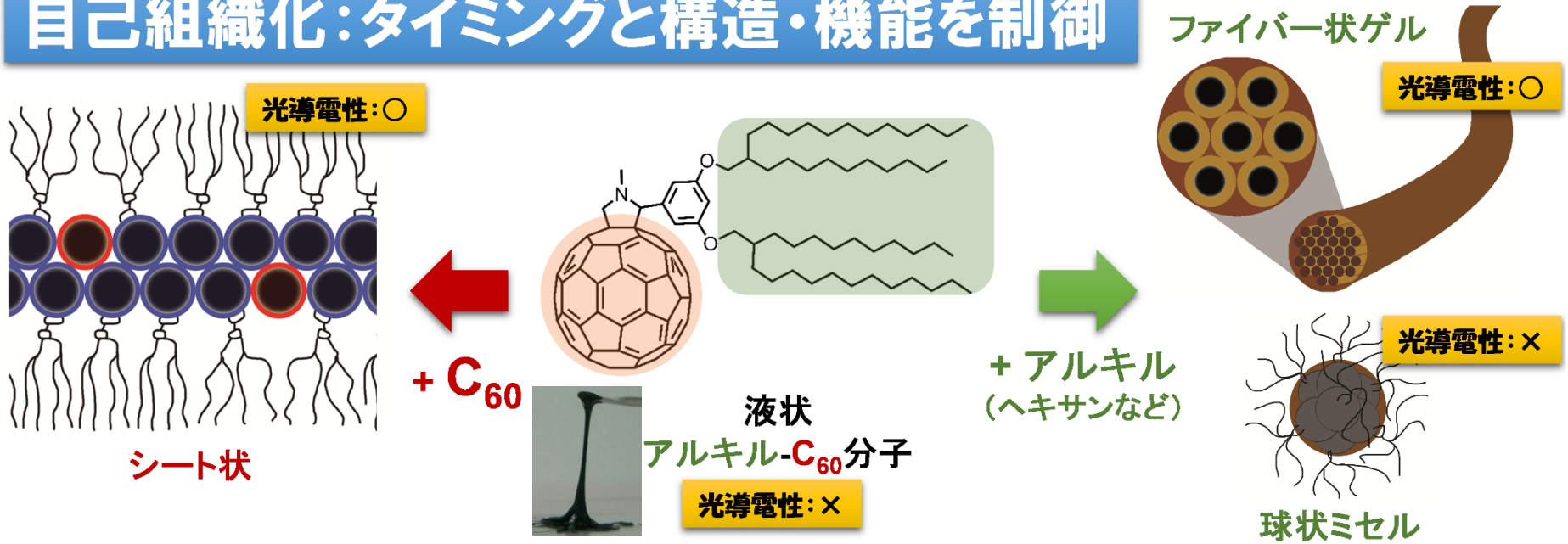
長いアルキル鎖を導入し、C_{60}間の集合を阻害

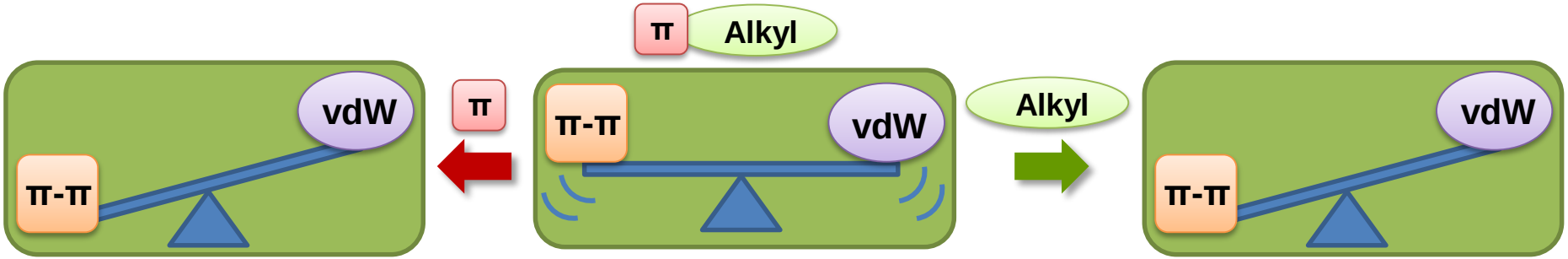
ガットファイバー
（テニスラケット）

J. Am. Chem. Soc. 2006, *128* (32), 10384.
US20100019205,特許第5121710号

ばらばらの分子（液体）を意図的に並べることもできる！

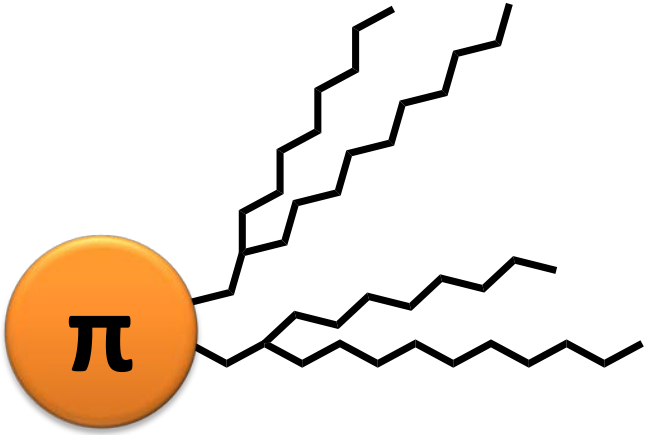
自己組織化：タイミングと構造・機能を制御





Nature Chemistry, **2014**, 6 (8), 690-696.

機能性（π）分子液体



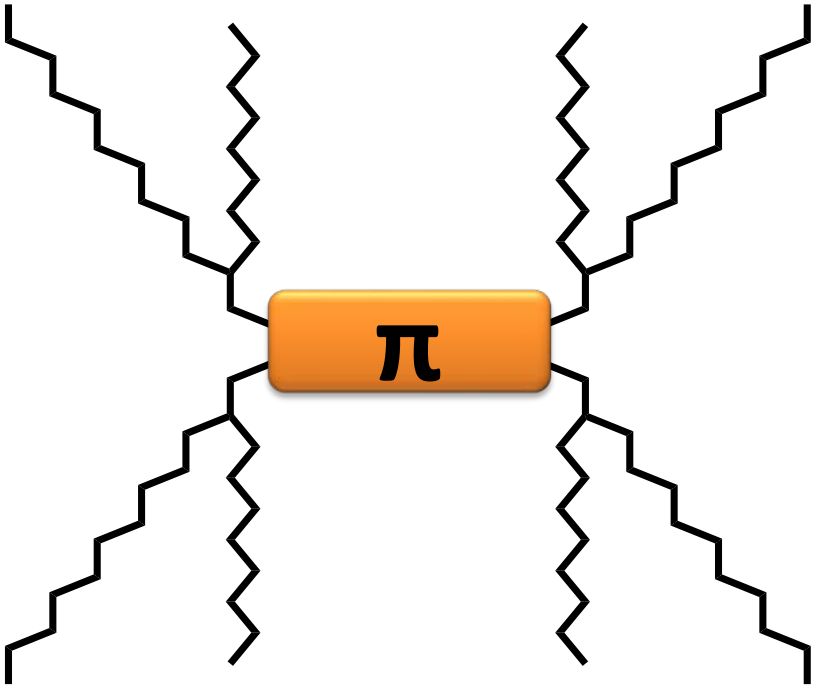
非対称：疎水性Amphiphile
（Alkyl−π）

post−組織化

＋ π　＋ Alkyl

光導電性

Nature Chemistry, **6**(8), 690-696 (2014).



対称：π孤立（隔離）

発光

Nature Communications, **4**, 1969 (2013).

機能性液体

- 常温液体
- 溶媒無し
- 低粘性
- 低融点
- 溶媒機能
- 塗布可能
- 光安定
- 熱安定

バルク状態において分子固有の物性機能

既存の有機蛍光体（色素）との置き換え（優れた安定性）

加工性：折りたたみ可能デバイスの活性層材料
⇒極小空間へ：キャピラリーフォース現象利用
⇒薄膜：高密度機能素材

機能のテイラーメイド性：コア選択、マトリクス、溶媒機能
⇒他の材料間でバインダー材料として利用
⇒ポリマー機能化（コンポジット材料）

*Disorder Liquid*からのバルクスケール組織材料変換
⇒新しい自己組織化材料創成技術（コンセプト）

論文ベースの学術的な取り組みが主であり、産業応用への具体的な指針は今後の課題。
（折り曲げ・リフィル可能デバイス、ポリマー機能化、レーザーオプティクス応用
特殊インク、オイル添加剤など）