

有機ナノ結晶分散系からなるバルク異方性材料

磁場による有機ナノ結晶の配向制御とその固定化法の開発

有機オプトエレクトロニクス分野では、有機分子の配向（向きや並び方）を制御することが求められている。しかし、センチメートル（cm）レベルの大きさのバルク状態で、効率的に有機分子の配向を制御する技術はこれまで存在しなかった。産総研・光技術研究部門では、東北大学・多元物質科学研究所の中西八郎教授らのグループと共同で、磁場下で有機ナノ結晶の配向状態を制御・固定化したバルク異方性材料の作製に世界で初めて成功した。今回作製したバルク異方性材料は、これまで有機材料では大きさの限界から困難とされていた新しい分野への応用も期待される。

The immobilization of the trans-4-[4-(dimethylamino)]stilbazolium p-toluenesulfonate (DAST) nanocrystals in a dispersion, which were oriented in magnetic fields, was studied. The odorless, transparent, and rubber-like solid was obtained by photocuring of the dispersion in lauryl acrylate. The relaxation of the oriented nanocrystals was not observed at 100 °C for 24 hours. Maximum contrast of the absorbance through a parallel and perpendicular polarized light was approximately 0.43 at 555 nm.

研究の背景

近年、光伝送、光インターコネクト、テラヘルツ波発生などオプトエレクトロニクス分野において、その機能の高さから有機材料に注目が集まっている。プリンタブルTFTやフレキシブルELディスプレイなど、有機材料の特長を生かしたデバイスの登場も間近であり、有機オプトエレクトロニクス分野に対する関心はますます大きくなっている。

材料の機能とその構造は強い相互関係を持っており、機能を制御するためには構造を制御することが必要になる。有機材料においても、有機分子の向きや並び方を制御（配向制御）することが重要な研究課題になっており、有機半導体、有機発光デバイス、有機非線形光学材料、フォトニッククリスタルなどでは、配向制御による新たな機能の発現

が予測されている。

実際にこれらの用途に用いる場合、レーザー光や電極のレイアウト、製造の効率化といった理由で、cmサイズの材料が必要となる場合が多い。すなわち、有機分子の配向制御がなされたcmサイズの“バルク”異方性材料が必要となる。

図1には有機分子の配向が制御された代表的な異方性材料のイメージを示している。(A)は結晶、(B)は液晶である。結晶は、最も秩序性が高い、すなわち最高度に配向制御された状態であるが、cmサイズの有機結晶を作製するのは非常に難しい。シリコンに代表される無機化合物の大型結晶育成技術が確立されているのとは対照的である。(B)の液晶は、二次元あるいは一次元に配向制御がなされており、大面積での材料化は可能だが、厚み方向を数cmのサイズ

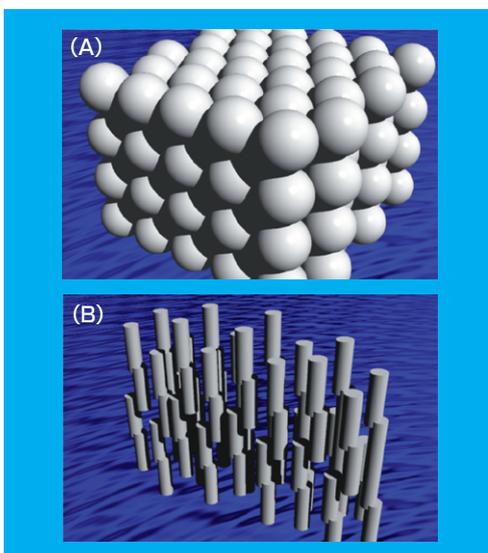


図1 バルク異方性材料のイメージ
(A) 結晶（三次元の異方性）
(B) 液晶（一次元もしくは二次元の異方性）

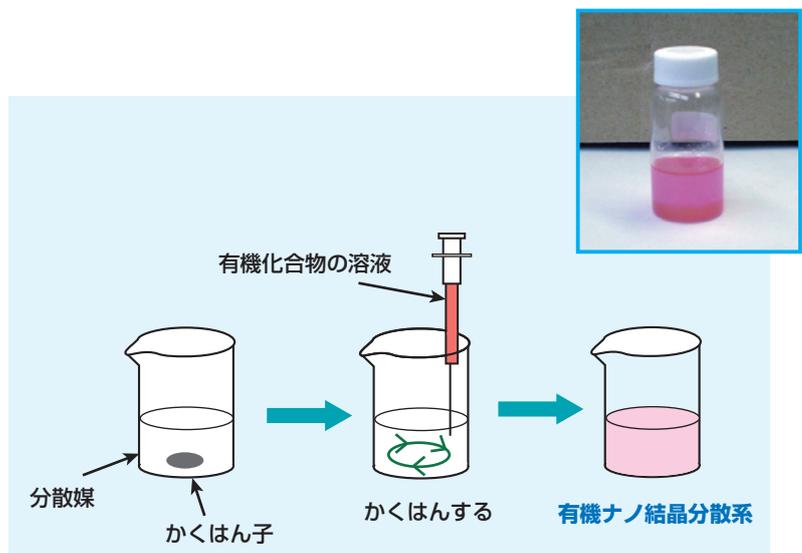


図2 「再沈法」による有機ナノ結晶分散系の製造方法

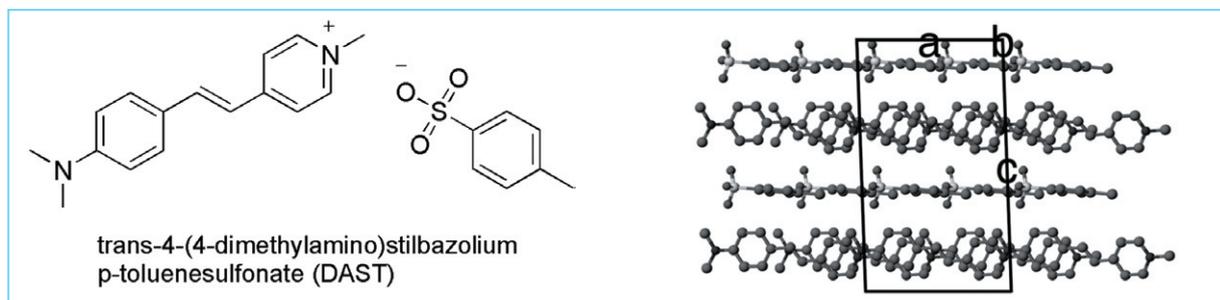


図3 DASTの化学構造(左)と結晶構造(右)

まで増すことはやはり難しい。

このように、cmサイズのバルク状態で有機分子の配向を制御できる効率的な技術はいまだ存在しない。もし、有機材料で無機材料のように配向制御されたバルク材料を容易に作る事ができれば、有機オプトエレクトロニクス分野の発展に寄与できるだろう。

有機ナノ結晶分散系とは？

有機分子の大きなサイズの結晶の作製は難しいが、小さなサイズの結晶の作製技術は、近年大きな発展を遂げている。東北大学・多元物質科学研究所では、「再沈法」という手法を用いて有機物のナノメートル (nm) サイズのさまざまな結晶製造に成功している。

図2に「再沈法」のプロセスを示す。貧溶媒である分散媒に有機物の溶液をシリンジで注入することにより、きわめて簡便に数十から数百nmのサイズの有機結晶が分散した溶液(有機ナノ結晶分散系)を得ることができる。光散乱測定、電子顕微鏡観察などからサイズ・形状がよくそろったナノ結晶が得られることが確かめられている。

有機ナノ結晶の配向制御

有機ナノ結晶分散系を用いてバルク異方性材料を作製できないだろうか?というのがわれわれのアイデアであった。最初の課題はナノ結晶の向きをいかに制御するかであった。その解決の足がかりとなる現象が、東北大で見い出されていた。大きな双極子モーメントを持つ有機分子 trans-4-[4-(Dimethylamino)]stilbazolium p-toluenesulfonate (DAST) のナノ結晶(図3)の分散系に対して電場を印加すると、異方的なナノ結晶が電場の向きに沿って配向する現象を観測していたのである。この現象は、有機結晶が大きな双極子モーメントを有する場合に効果的な配向制御手法となる。

一方、産総研においては、偶然、磁場が有機ナノ結晶の配向制御に利用できることを発見した。ラジカルなどを除いたほとんどの有機分子は一般的には反磁性体であり、その磁化率は非常に小さいため、液晶や高分子について試みられてはきたものの、通常は磁気相互作用は有機物に対しては効果的ではないと考えられてきた。

ところが、DASTナノ結晶分散系を強磁場の中におい

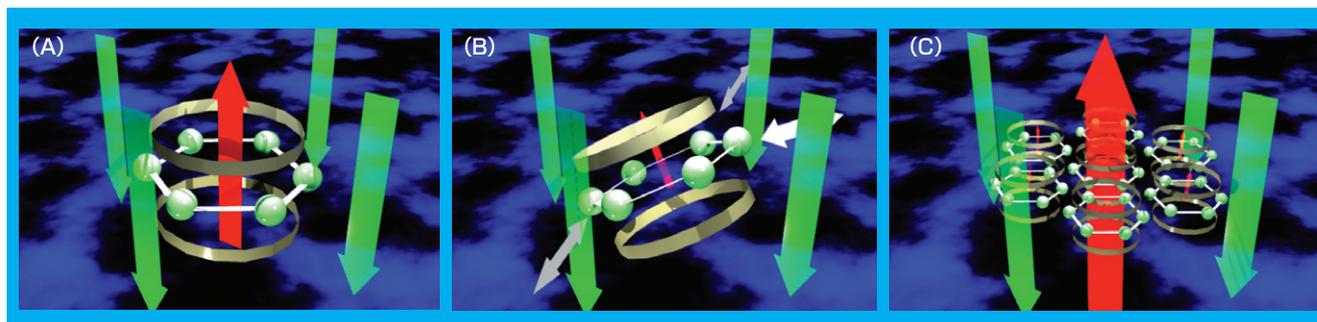


図4 芳香族化合物の反磁性相互作用

- (A) 芳香族化合物に磁場を作用させると、誘起された環電流による反磁性相互作用が生ずるが、
 (B) 通常、一分子あたりの反磁性相互作用は小さいため、熱擾乱には打ち勝てない。
 (C) ところが、分子を化学的あるいは物理的に集積化すると、反磁性相互作用は相対的に大きくなり、ついには磁場に沿って配向する。

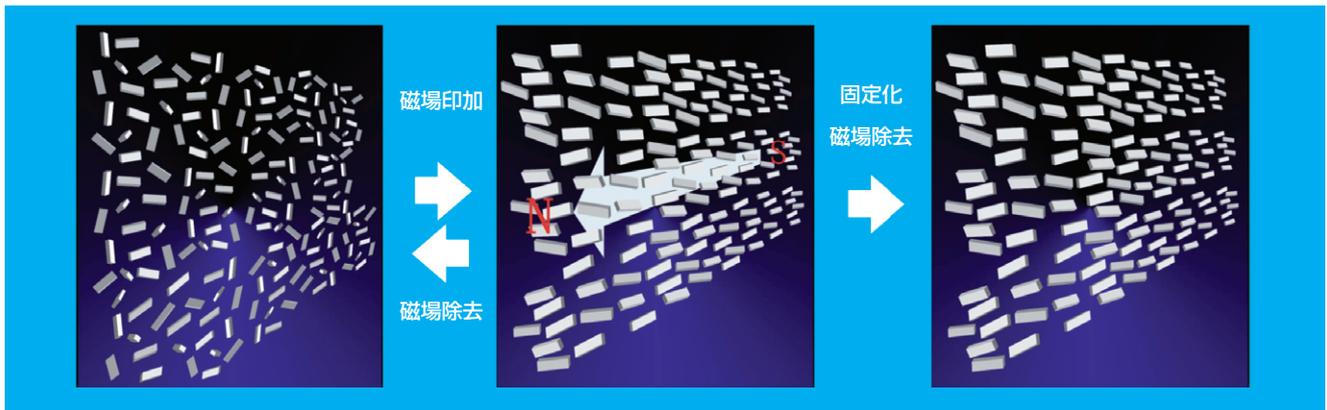


図5 磁場により有機ナノ結晶分散系を異方向的に配向固定化するプロセス

たところ、ナノ結晶が磁力線に沿って効率的に配向する現象を見出した。そのメカニズムを図4に示す。一般的に、芳香環をもつ有機分子は、磁場中に置かれると π 電子に基づく環電流により、外部磁場を打ち消す方向に誘起磁気モーメントを生じる(図4(A))。通常、ひとつの有機分子では磁場から受けるエネルギーが小さいために、熱運動などの「揺らぎ(熱擾乱)」により磁場中での配向を観測することは難しい(図4(B))。しかし、有機分子が多数集まった数十nmから数百nm程度のサイズの有機ナノ結晶では、磁場から受けるエネルギーが熱擾乱のエネルギーより大きくなり、ナノ結晶の配向が起こることがわかった(図4(C))。この現象は、サイズが大きくなりすぎると重力などの影響でかえって観測するのが難しくなる。これは有機結晶がナノサイズの大きさであるときだけに顕著に観測される現象である、と言える。

磁場による有機ナノ結晶の配向制御の起源は、芳香環の π 電子であり、磁場による配向制御は芳香環をもつほとんどの有機分子に適用できる。また、大きな双極子モーメントを持たない結晶にも適用できることから、電場による配向制御と相補的な役割を果たす技術となる。磁場はバルク状態の分散系に対しても容易に印加できるので、試料のサイズや形状の自由度が大きくなり、直接試料に接触するこ

とがないため、水を含むあらゆる分散媒を利用できる、といった特徴も持っている。

配向状態の固定化—バルク異方性材料の実現

有機ナノ結晶分散系の中のひとつひとつの有機ナノ結晶の方向を揃えることができれば、cmサイズからそれ以上の領域で分子の方向がそろった材料を作製することができる。すでに、電場もしくは磁場の中では、有機ナノ結晶分散系中の有機ナノ結晶の方向を揃えることができることは実証されたが、これらの外場(電場または磁場)を取り除くと有機ナノ結晶の方向はバラバラになってしまうため、次に、これを固定化する技術の開発が必要であった。

われわれは、重合性のモノマーを分散媒とすることにより、この課題の解決を目指した。すなわち、図5に模式的に示したように、磁場中で有機ナノ結晶分散系の中の有機ナノ結晶の方向を揃え、重合反応で分散媒をポリマーに変化させることによって流動性を低下させ、ナノ結晶の配向状態を固定化することを計画した。

そこで、カチオン性界面活性剤(n-ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド)を含んだDASTエタノール溶液を、分散媒であるアクリル酸ラウリルに注入して、今回用いた重合性のモノマーを分散媒とするDASTナノ結晶分散系を



図6 様々なサイズのバルク異方性材料

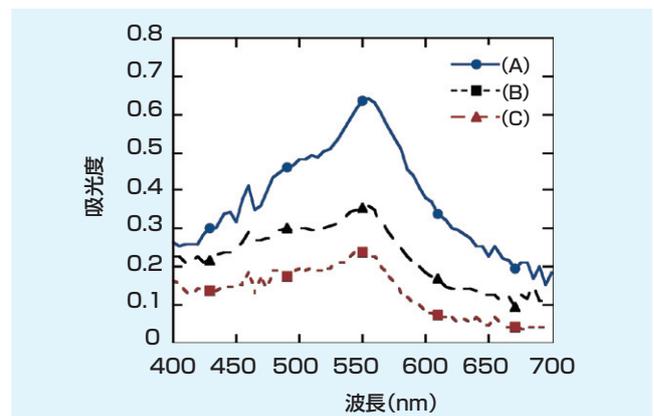


図7 作製したバルク異方性材料の偏光吸収スペクトル

作製した。

分散系の異方的な配向固定化は、磁束密度17テスラ (T) まで印加可能な超伝導磁石中で、光重合反応の開始剤としてベンゾインイソプロピルエーテルを分散系に加え、窒素置換の後、紫外光を照射することによって行った。

固定化後のDASTナノ結晶分散系は赤色半透明のゴム状の固体となるが、固定化された配向状態は熱的に非常に安定で、室温で6カ月以上、100度でも24時間以上、全く変化が観測されなかった。図6に作製したさまざまな形状のサンプルの写真を示す。(大きさの比較のために25セント硬貨を置いてある。)

図7に15 Tの磁場下で光重合させたDASTナノ結晶分散系の偏光吸収スペクトルを示す((C)は、磁場印加しない時のスペクトルである)。吸収極大では、磁場の方向に対して平行な偏光を入射した場合(図7 (A))と垂直な偏光を入射したとき(図7 (B))の吸光度の差は約0.4ある。偏光子を使えば目視によっても十分に分かるレベルである(図8)。図9に、偏光吸収が起こる原理を模式的に示している。



図8 バルク異方性材料の偏光子を介した写真
(上) 印加磁場と平行に偏光子をおいた場合
(下) 印加磁場と垂直に偏光子をおいた場合

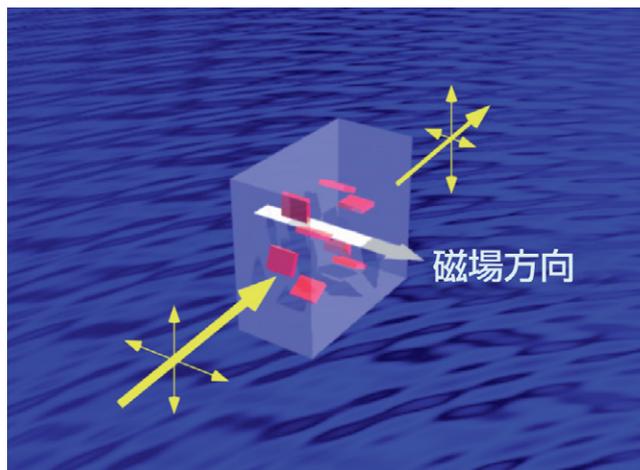


図9 磁場配向したバルク異方性材料の偏光吸収レイアウト
黄色ラインが偏光、赤い箱がナノ結晶を示す。

今後の展開

開発した有機ナノ結晶の磁場配向制御と固定化の手法を他の化合物群についても試みて、順次適用範囲を広げていく予定である。実際に応用に結びつけるには、より精密さを高めた配向制御が必須であり、今後その技術開発にも取り組んでいく。例えば、今回使用したDASTは高い非線形感受率を持ち、医療分野などにおける利用が期待されているテラヘルツ波の発生材料として注目されているが、従来から大きな結晶の作製が課題であった。

まだ解決すべき点は多く、今回実現したバルク異方性材料がそのまま利用できるわけではないが、将来は非線形光学現象をより効率的に取り出せる材料の実現を目指していきたいと考えている。

◆ 本研究開発の成果は、独立行政法人 科学技術振興機構の戦略的創造研究推進事業「分子複合系の構築と機能」(平成10～17年度)により得られたものである。

参考資料

- Y. Kaneko, S. Shimada, T. Fukuda, T. Kimura, H. Matsuda, T. Onodera, H. Kasai, S. Okada, H. Oikawa, and H. Nakanishi: Adv. Mater. Vol.17, 160 (2005) (Cover).
- 特願2004-245947「有機微結晶配向分散体、偏光蛍光材料、並びにその製造方法」
- 日刊工業新聞、日経産業新聞:2005年1月31日。

● 問い合わせ先

独立行政法人 産業技術総合研究所
光技術研究部門 分子薄膜グループ

主任研究員 島田 悟
研究員 木村 龍実

E-mail: satoru-shimada@aist.go.jp
〒305-8565
茨城県つくば市 1-1-1 中央第5