

脚光を浴びる偏光発光原理とその将来展望 ～希土類錯体の界面構造制御は今～ *

* 第21回精密加工プロセス研究会講演会(第12回窒化物半導体デバイスにかかわる超精密加工プロセス研究分科会講演会)(平成26年2月13日開催)講演概要

青山学院大学工学部 化学・生命科学科
長谷川 美貴

今回、希土類イオンと有機分子の錯体をアモルファスでもなく、結晶とも異なる、しかしある規則性を持って三次元的に整然と配列させることによる、希土類イオンの特殊な発光現象の発現とその原理に関して講演した。発光の特徴のひとつが発光色(波長)、次に強度(輝度・効率)であるとする、ここでの第三の特徴である特殊な現象は「偏光性」である(図1)。

材料開発の際に不可欠な設計の指針を決定づけるのは、本質的な原料の理解や基盤的知見である。これは、分子の世界でも同様である。私どもの研究は、エネルギー効率化や限られた資源の低濃度での高効率な機能促進を目指し、化学の切り口で分子の光化学に取り組んでいる。対象とする分子は、いわゆる有機化学と無機化学の双方を持ち合わせ、しかしいずれとも性質が異なる「錯体化学」による物質である。身近な錯体の分子には、私たちの生命を維持するために不可欠な酸素を運搬するヘム鉄がある。鉄は錆びる。血液中でもヘム鉄は肺で酸素を受け取り、体内の低酸素濃度近傍でこの酸素を放出する。この機構は、酸素がヘム鉄と強く結合すると成立しないが、確実に鉄が酸素を掴んでいることが興味深い。すなわち、錯体は、

有機と無機のハイブリッドな化合物であり、結合サイトの親和性は、必ずしも強い結合だけでなく、ふわっとした状態を有することができる。ヘム鉄と類似した形の分子で、鉄をマグネシウムに置き換えると、植物の光合成を司るクロロフィル(葉緑素)となる。クロロフィルは、光を駆動力として電子移動を起こし高度な機構により水と二酸化炭素から糖を合成する。

私たちは、金属イオンに希土類を用い、発光性希土類錯体の開発とその機構解明から、未来志向型の材料への展開を目指している。希土類は、原子やイオンの性質を司る電子が、コアに近い、隣接原子からもその電子は遠く影響を受けにくい、強い磁性やシャープなスペクトル形状を示す。波長位置は金属イオンの種類に依存し、どのような有機分子を結合させてもその位置はほとんど変わらない。ただし、隣接原子との配置は多様であり、分子の構造は設計通りにいかないこともある。例えば、希土類イオンの隣接原子との配位数は、6～12配位まで知られている。実際に、私たちが最近開発した螺旋型の希土類錯体は、有機分子の6個の窒素原子が巻きつくように配置し、この面の上下から硝酸イオンの酸素原子が2個ずつ、

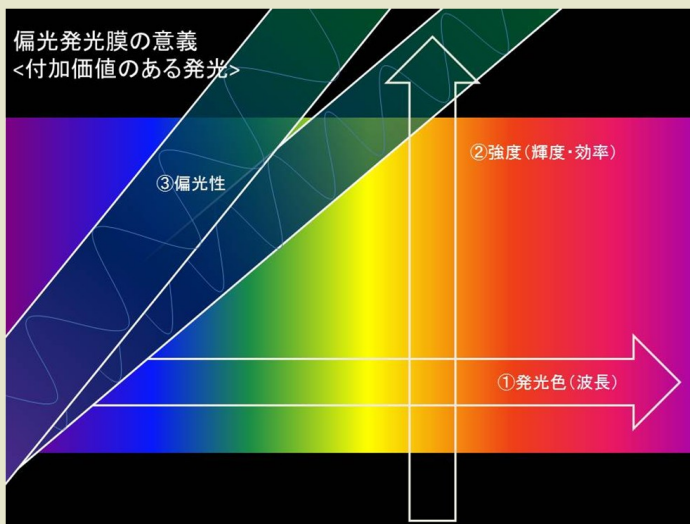


図1 偏光発光の意義に関するイメージ。

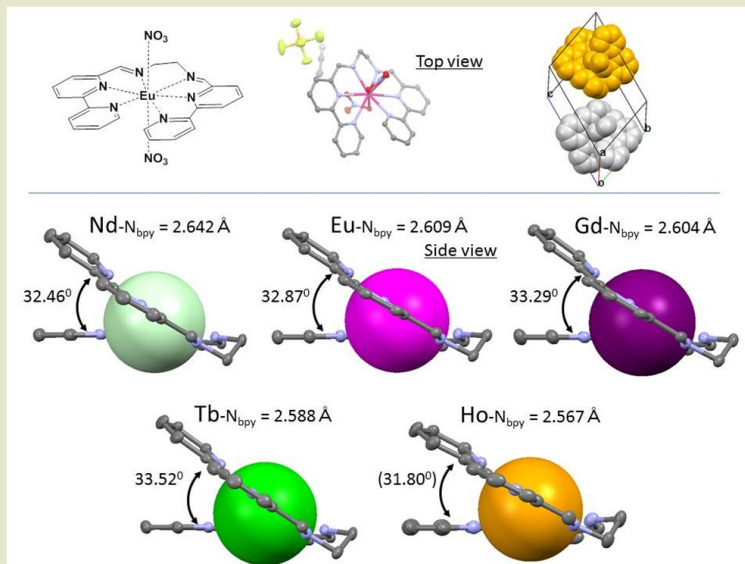


図2 ヘリカルな希土類錯体の分子構造。

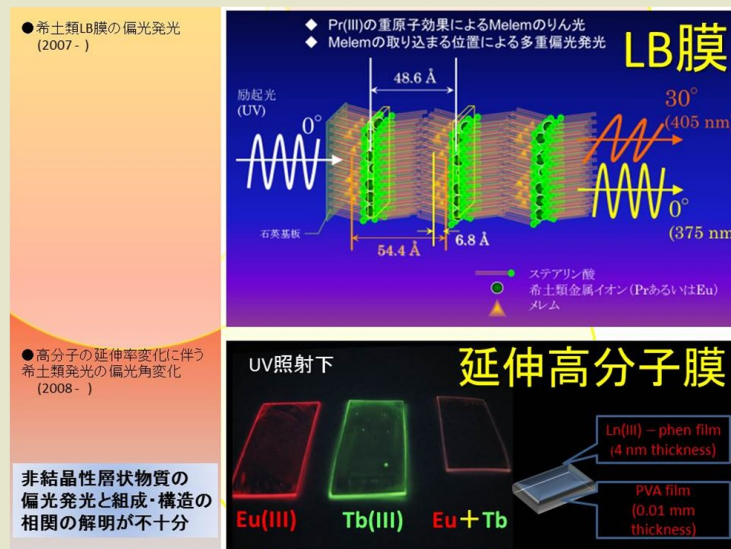


図3 希土類の偏光発光性薄膜の例。

合計10配位の構造をしている(図2)。[1] これは、興味深いことに一連の希土類イオンに対して同様の構造を有する。このような錯体の希土類イオンからの発光は、有機分子を紫外線で励起した際の励起エネルギー移動により増感される。この際、有機分子は光アンテナとよばれる。光アンテナ効果により、例えばユウロピウムおよびテルビウムは、それぞれ赤色および緑色の発光色を呈する。

偏光発光発現の仕組みを解明するために分子集合体は、単分子膜累積法のひとつであるラングミュア-ブロッジェット(LB)法により作製した(図3)。この方法は、気・水界面にセッケンのような両親媒性置換基を有する分子を自己会合させる膜化したL膜を、石英などの平滑な基板に移し取る方法である。[2] 私たちは、あらかじめ水相に光アンテナとなる有機分子を溶解させ、水面にはステアリン酸などのセッケンを結合させた希土類イオンのL膜を作製し、こ

れを石英基板に移し取り、目的とするLB膜を作製した。[3-5] 本系の特徴は主に2点ある。光アンテナである有機分子は、L膜を基板に累積させる際に自己挿入して基板上の膜内に取り込まれ、希土類イオンにエネルギー移動を経由した発光を促すことができる。この際、取り込まれた光アンテナの分子の遷移双極子が金属イオンの偏光性に大きく寄与する。[6] 更に、希土類イオンは取り込まれた光アンテナに対して、重原子効果を与え、有機分子自身の発光に多重偏光性と励起三重項状態の安定化を促進させる。[3]

一軸延伸した高分子膜を媒体にし、その表面に光アンテナと希土類イオンをスピコートで逐次的に塗布すると、厚さが4 nm程度の偏光発光性希土類複合体が形成する。[7] この系は、錯体合成のプロセスを薄膜化と共に行うことができる利点がある。

以上の系は、いずれも真空や高電圧が不要であり、常圧、常温の条件で成膜が可能な発光性複合材料であり、環境負荷が極めて低いため、今後より簡便に作製でき実際のデバイスへの新しい視点として更に基盤研究を進める必要がある。

- [1] M. Hasegawa, H. Ohtsu, D. Kodama, T. Kasai, S. Sakurai, A. Ishii, K. Suzuki, *New J. Chem.*, **2014**, *38*, 1225-1234.
 [2] (a) K. B. Blodgett, *J. Chem.*, **1935**, *57*, 1007; (b) K. B. Blodgett, I. Langmuir, *Phys. Rev.*, **1937**, *51*, 964-982.
 [3] A. Ishii, K. Habu, S. Kishi, H. Ohtsu, T. Komatsu, K.

Osaka, K. Kato, S. Kimura, M. Takata, M. Hasegawa, Y. Shigesato, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2007**, *6*, 804-809.

- [4] A. Ishii, M. Hasegawa, *SPRING-8 Research Frontiers 2007*, 104-105.
 [5] M. Hasegawa, S. Kunisaki, H. Ohtsu, W. Franz, *Monatsh. Chem.*, **2009**, *140*, 751-763.
 [6] 長谷川美貴, 府川智紀, *未来材料*, 2012, 3.
 [7] M. Hasegawa, A. Ishii, K. Furukawa, H. Ohtsu, *J. Photopolymer Sci. Technol.*, **2008**, *21*, 333-338.

企業技術紹介



マイクロ・ナノバブルの発生原理・装置と各分野への応用紹介 ～小規模ベンチャーとしての特許取得にかかわる諸事情～ *

* 第21回精密加工プロセス研究会講演会(第12回窒化物半導体デバイスにかかわる超精密加工プロセス研究分科会講演会)(平成26年2月13日開催)講演概要

株式会社イーコース 取締役(元ナノバブルテクノロジー社技術統括本部長)
 丸井 智敬

さまざまな実用化がなされているマイクロ・ナノバブルについて、その原理・発生装置(図1)、そして各分野への応用を、開拓者といえる先人、それに触発された研究者らが公開している情報をもちいてご紹介した。([1]-[7])

ご紹介したアプリケーションは、マイクロ・ナノバブル応用のほんの一部にすぎない。R&Dの第一線からリタイアした眼から観ると、活気にあふれた今の進展は目覚ましくうらやましい限りである。

当方は、かつて小規模ベンチャーとしてこの分野に参入すべく、細胞培養または細胞操作への応用(図2、[8])で実用化を模索したが、研究資金が得られずアイデア特許を出願したのみで、実質的な研究開発に至る以前に撤退。ただひとつ実用化できたのは社会事情や経済事情の異なる韓国での農産物洗浄のみであった。

資本力のない者が事業を立ち上げるのは困難を極める。特許を出願して公的な補助事業・助成事情の公募に応募しても、実績と返済能力(担保)欠如から採択

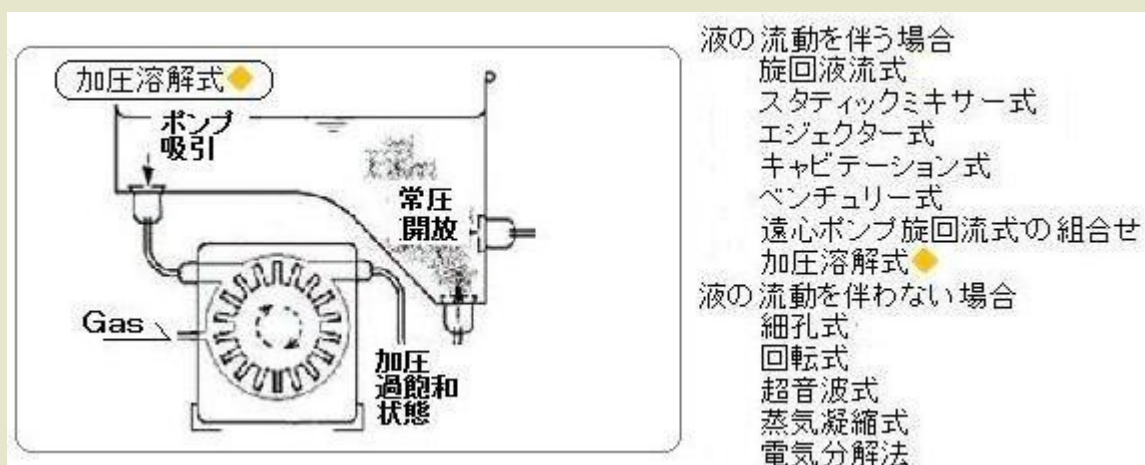


図1 マイクロ・ナノバブル発生装置例と分類

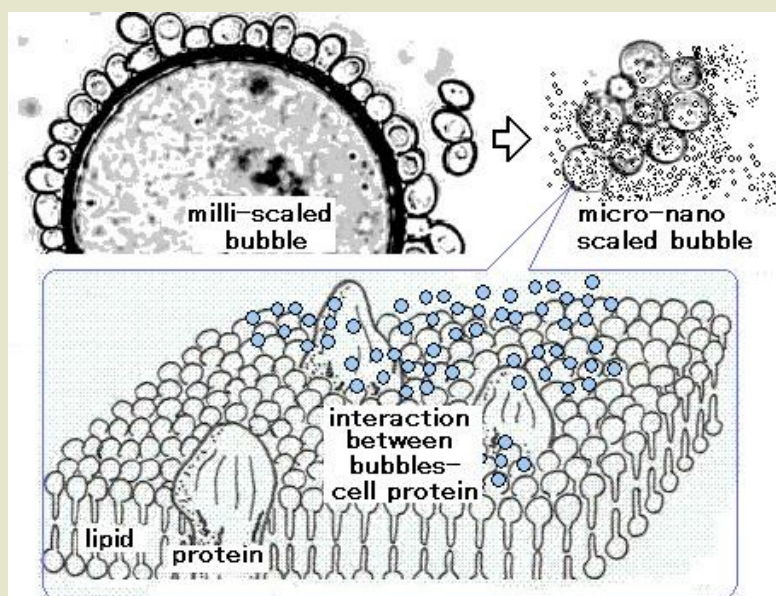


図2 細胞近傍のマイクロ・ナノバブル

されることはまず期待できない。

よきパートナーが出現すれば再チャレンジという選択肢もあるが、すでに時遅し、の感が強い。

月並みではあるが、新規分野への参入は時期を逸せず、速やかに資金調達して、実用化のための間断なき努力をしない限り花は咲かない、ということを実体験した次第である。

参考文献(URL)

[1] 産総研 高橋正好氏の「小さな泡の世界」

<https://staff.aist.go.jp/m.taka/>

[2] 株REO研究所 <http://www.reo-ri.co.jp/index.html>

[3] 一般社団法人 日本マイクロ・ナノバブル学会

<http://mnbsc.jp/>

[4] 一般社団法人 微細気泡産業会 [FBIA]

<http://www.fbia.or.jp/>

[5] 東京大教授 松本洋一郎先生研究室Web

<http://www.fel.t.u-tokyo.ac.jp/>

[6] 慶応大教授 寺坂宏一先生研究室Web

<http://www.applc.keio.ac.jp/~terasaka/>

[7] 有明工専教授 氷室昭三先生研究室Web

(<http://www.ce.ariake-nct.ac.jp/>)

[8] T.Marui, An Introduction to Micro/Nano-Bubbles

and their Applications: [http://www.iiisci.org/](http://www.iiisci.org/journal/CV$/sci/pdfs/9SA618ZZ.pdf)

[journal/CV\\$/sci/pdfs/9SA618ZZ.pdf](http://www.iiisci.org/journal/CV$/sci/pdfs/9SA618ZZ.pdf)

謝辞: 図の一部につきまして参考文献の掲載図を利用いたしました。ここにお礼申し上げます。



最新イベント情報 (詳細は公式HP参照)

計測・診断システム研究協議会 平成26年度 総会・講演会

日時: 2014年4月24日(木) 13:00~17:00 (交流会17:30~19:00)

会場: 九経交流プラザ 大会議室

〒812-8546 福岡市博多区博多駅東2-11-1 福岡合同庁舎本館1階

参加費: 無料(交流会のみ有料)