

金・銀・銅の金属反射を示す導電性ポリマーを開発  
～新しい現象「金属反射エレクトロミズム」～

研究成果のポイント

1. 電位を加えることにより金属色を示す新しい導電性ポリマーを開発しました。
2. このポリマーは、加える電位の制御により様々な金属光沢を示します。このような現象はこれまで報告例がありませんでした。
3. この材料を用いることで、金属色の表示が可能なディスプレイの実現が期待されます。

国立大学法人筑波大学 数理物質系 後藤博正准教授は、新たに開発した「相転移連続電解重合法」により、結晶性の秩序をもつポリマー層の上に、らせん構造からなる液晶の秩序をもつ層が重なった 2 層型ポリマーフィルムの作製に成功しました。このポリマーは 0 V～1.2 V の低電位を加えると、電位に応じて[銅色]-[銀色]-[金色]の光反射を示します。

この金属反射は結晶と液晶の 2 層構造による「干渉」によるもので、金色に光るカナブンの甲羅の構造に類似しています。天然のカナブンは金属反射色を変調することはできませんが、本研究で開発したポリマーは、加える電位を変えることで反射色を制御することができます。これを「金属反射エレクトロクロミズム現象」と名付けました。

相転移連続電解重合法および金属反射エレクトロクロミズム現象は、いずれも世界的に報告例がない新しい手法と、これにより得られた新しい現象です。液晶ディスプレイなど、現在広く使われている電子表示装置では金属反射色を正確に表示することはできませんでしたが、本研究で開発したポリマーを用いると、金属色を表示することが可能となります。

本研究成果は、2014年6月11～13日に開催される「平成26年度繊維学会年次大会」において発表されます。

研究の背景

導電性ポリマーは、電気を加えると発色が変わる「エレクトロクロミック」現象を示します。一般的な導電性ポリマーは可視域に発色をもち、共役  $\pi$  軌道に電子を付与または除去すること(ドーピング)によりその色をRGB(赤・緑・青の三原色により表現される色)に変化させることが可能です。しかしながら金属色については、これを外部電場で能動的に変化させることのできる物質は、これまで、金属でもポリマーでも報告例がありません。ポリアセチレンやポリアニリン誘導体の表面は金属光沢を示しますが、その光沢を制御することはできません。一方、現状の液晶パネルやEL素子、プラズマディスプレイでは、唯一、金属色だけは本来の色を表示することができません。金属色を表示できるディスプレイができれば本物の金属の質感を目で味わうことができます。また金属色を能動的に制御できれば、反射照明として柔らかな金属反射色を応用することも可能となります。

## 研究内容と成果

本研究では、結晶の形態をもつポリチオフェン(導電性ポリマーの一種で硫黄原子をもつ)の層上に、液晶の形態をもつポリチオフェンを電気化学的に連続合成し、結晶層の上に液晶層が重なった 2 層構造をもつ導電性ポリマー(図 1)を合成しました。このポリマーは構造色(物質表面の微細構造により光が干渉して発色する)により特有の金属反射色を示します(図 2)。さらに電気を印加するとこの色が連続的に、金—銀—銅に変化します(金属反射エレクトロクロミズム現象、図 3)。

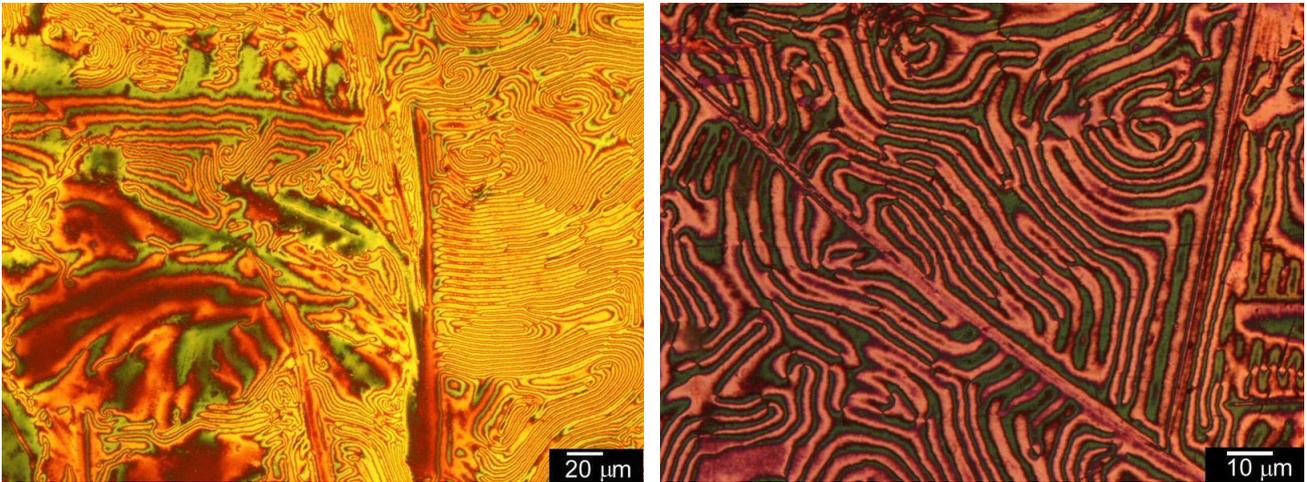


図 1 結晶秩序の上に液晶秩序をもつ導電性ポリマー ポリチオフェンの偏光顕微鏡写真  
(左)多結晶的秩序の上に液晶的な秩序をもつ構造が乗って二層構造を示している。(赤色鋭敏板挿入)  
(右)三角形の結晶の上に指紋状の液晶秩序が乗っている。

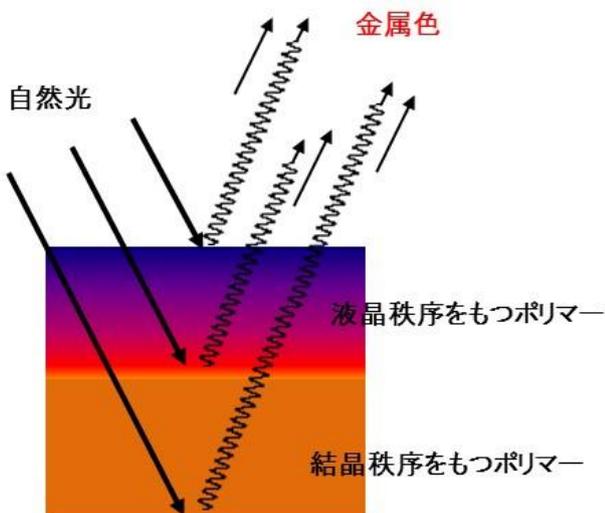


図 2 光反射(構造色)の模式図

白色光が入射すると表面で乱射反射が生ずるとともに、二層構造の境界に光が達し、ここでも反射が生じる。さらにポリマー内を進んだ光は結晶秩序をもつポリマーの底(基板と接している)で反射が起きる。それぞれの層の境界で光が反射し、金属色を示す。

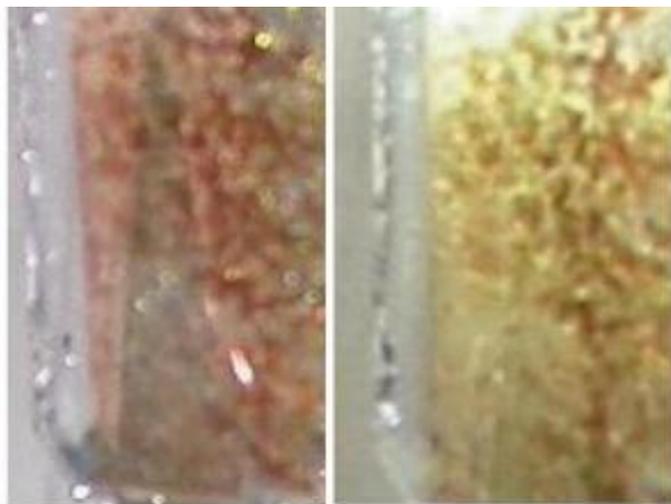


図3 本研究で作成した導電性ポリマーの金属反射色  
(左)印加電位 0.5V(銅色)、(右)印加電位 1.0V(金色)

自然界においては、カナブン、ネオンテトラ、シイラ、ヤマトシジミなどの昆虫は色素による発色ではなく、光の波長に近い大きさの周期構造をもつ「フォトニック構造」によって美しい色を示します。特に、一部のカナブン類では、サナギから完全な甲羅ができるまでの成長過程における気温変化で、液晶状態になったり、ならなかったりを繰り返すことにより層状構造をつくるといわれています。

今回開発したポリマーの合成プロセスについても、これと同様のメカニズムが考えられます。すなわち、ポリマーが成長する際のテンプレートとなる結晶が温度変化によって自然に液晶へ相転移し、これに伴って結晶中でのポリマー合成と、液晶中でのポリマー合成が連続して進行したことにより、結晶と液晶の2層構造が形成されました(図4)。このような合成方法を「相転移連続電解重合法」と呼びます。結晶中で重合反応が行われると、ポリマーは液晶をテンプレートとして成長するので、液晶と非常によく似た形態を形成します。引き続き電解液が結晶から液晶に相転移すると、重合反応が液晶中で行われ、液晶の形態を転写したポリマーができます。このようにして、結晶の秩序をもつポリマーの上に液晶の秩序をもつポリマー、つまり分子構造は全く同じでありながら形態の異なるポリマーの二層構造ができあがります。通常のポリマーは液晶や結晶の秩序をもたない液体電解液中あるいは溶媒中で合成が行われるために、得られる高分子は無秩序で特定の形態はもちません。本方法は結晶、および液晶中でポリマーを合成すること、および、連続的な結晶-液晶の相転移に伴う重合環境の変化によって二層型のポリマーを合成することが特徴です。さらにこのポリマーに電気化学的なドーピングを行うと、1V程度の低電位でそれぞれの層の電子状態が変化し、本来の光吸収の波長が変化します。印加電位の低い状態ではポリマーの本来の色である赤色と結晶-液晶的な二層構造の秩序による表面反射が相まって銅色を示します。印加電位を上昇させると電気化学的なドーピングが進行し、赤から赤外域の光を吸収します。すると、赤色の反射がなくなり、反射色から赤色が差し引かれて金色に近い金属的光沢へと変化します。この現象を「金属反射エレクトロクロミズム」と名付けました。このような現象はこれまで、金属・ポリマーのいずれについても報告がありません。本研究は、結晶性-液晶性の二層構造による表面反射と導電性ポリマーの電気化学的ドーピングによる発色の変化を組み合わせることにより、この現象を初めて実現したものです。

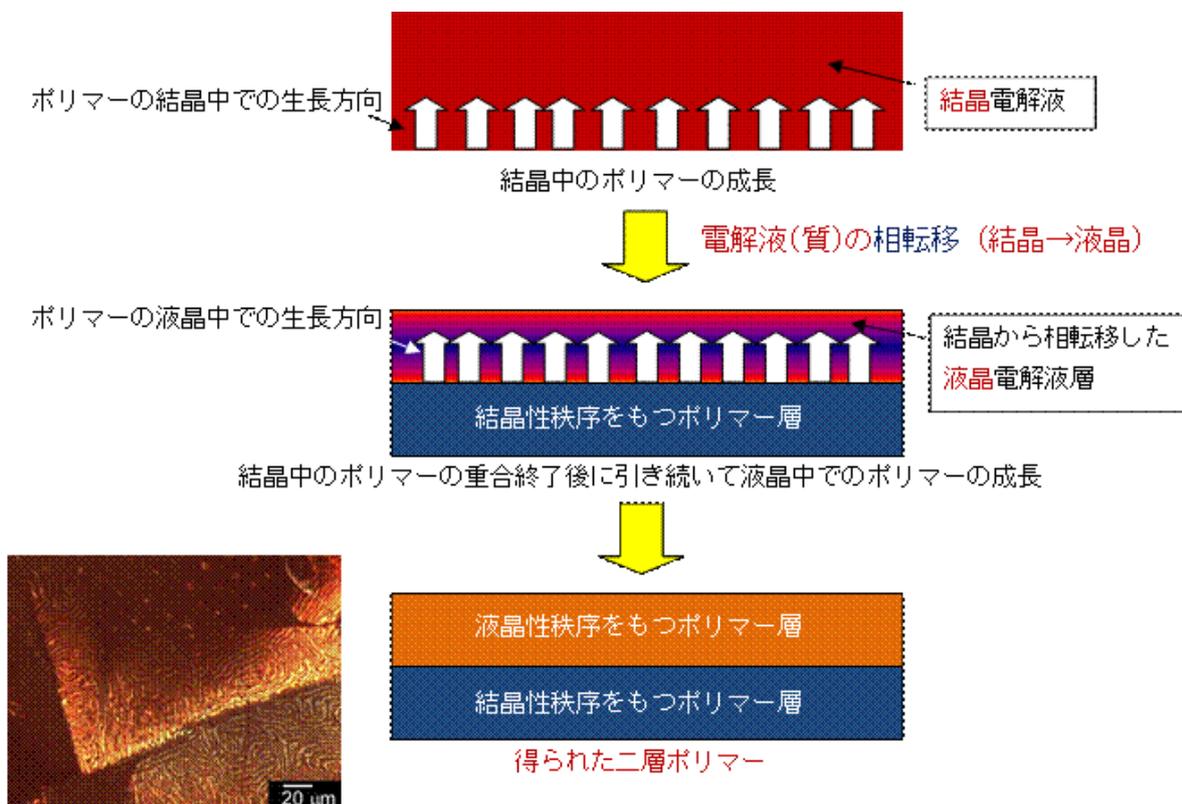


図 4 相転移連続電解重合法による、結晶と液晶の二層構造を持つ導電性ポリマーの作製

#### 今後の展開

従来の液晶ディスプレイや EL 素子では、金属色を発色させることは不可能でしたが、本研究で新しく見出した「金属反射エレクトロクロミズム」を有する物質を応用することにより、金属色の表示機能をもつディスプレイが実現すると期待されます。

#### 参考文献

H. Goto, Crystal-liquid crystal ordered double layer electroactive polymer prepared with phase transition sequential polymerization, showing metallic electrochromism-bronze, silver, and gold, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 51 (15), 3097-3102. DOI: 10.1002/pola.26729 (2013). (フリーアクセス)

#### 学会発表タイトル

【題名】 金属反射エレクトロクロミズムをもつ高分子：相転移連続重合法-電気をかけると「金・銀・銅」  
 【学会名称】 平成 26 年度繊維学会年次大会(平成 26 年 6 月 11～13 日)  
 【発表者】 後藤博正

#### 問い合わせ先

後藤 博正(ごとう ひろまさ)  
 筑波大学 数理物質系 准教授