

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「プロセスインテグレーションによる機能
発現ナノシステムの創製」
研究課題「エレクトロクロミック型カラー電子ペーパー」

研究終了報告書

研究期間 平成22年10月～平成28年3月

研究代表者:樋口昌芳
(国立研究開発法人物質・材料研究機構
先端的共通技術部門、グループリーダー)

§ 1 研究実施の概要

(1)実施概要

電子ペーパーは、(現在の液晶や有機 EL ディスプレイと異なり)電源を切っても表示が続く次世代ディスプレイであり、将来新聞やポスター等の代替品として、省エネルギーと省資源に寄与すると期待される。従来の電子ペーパーは白黒表示であるため、カラー化が重要な課題となっている。本研究では、革新的エレクトロクロミック材料(電気化学的酸化還元により色が変わる材料)の創製と、それを用いたカラー電子ペーパーの開発を行った。

樋口グループ(国立研究開発法人物質・材料研究機構、以下 NIMS と略す)(有機/金属ハイブリッドポリマーの開発及びデバイス作製を担当)、森山グループ(NIMS)(有機/金属ハイブリッドポリマーの電子物性の解明を担当)、牧グループ(慶應義塾大学)(有機/金属ハイブリッドポリマーの光物性の解明を担当)の3グループが協力することで、下記の4項目の研究を推進した。

1)有機/金属ハイブリッドポリマーの開発

新しい有機配位子を設計・合成することで、鉄、銅、ルテニウム、ユウロピウム等の金属イオンを有機/金属ハイブリッドポリマーに導入することに成功した。研究代表者が2011年にドイツ・イノベーション・アワード「ゴッドフリード・ワグネル賞」を受賞するなど、塗布可能な新しい電子材料として科学技術分野に大きなインパクトを与えた。また、非対称の有機配位子を用いることで、2種類の金属イオン種を交互に導入する手法の開発に成功した。

2)有機/金属ハイブリッドポリマーの電子・光物性評価

開発した有機/金属ハイブリッドポリマーの電子・光物性を測定したところ、下記に代表されるユニークな機能を発見した。

① マルチカラーエレクトロクロミズム

2種類の金属イオンを含む有機/金属ハイブリッドポリマーフィルムにおいて、印加する電位を変えることで、3つの色を表示できるマルチカラーエレクトロクロミズムを実現した。

② エレクトロクロミズムにおける着色効率の向上

有機/金属ハイブリッドポリマーの構造を3次元化することで、エレクトロクロミズムの重要な評価指標である着色効率が大きく向上することを見出した。

③ プロトン伝導性の発見

ニッケルイオン等を含む有機/金属ハイブリッドポリマーフィルムが、高湿度下において、高いプロトン伝導性を示すことを発見した。

④ 電気化学的酸化還元による発光の可逆的スイッチングの実現

発光性を有する有機/金属ハイブリッドポリマーフィルムが、含まれる金属イオンの電気化学的に酸化還元によって、発光の可逆的なスイッチングを生じることを見出した。

3)エレクトロクロミック型カラー電子ペーパーの作製

有機/金属ハイブリッドポリマーを用いてエレクトロクロミック表示デバイスを作製した。また、極薄のITOガラスを用いたフレキシブル表示デバイスを企業と連携して開発し、上海のディスプレイ関連の展示会(FPD China 2014)に出展した。平成26年度には、JST国際強化支援策のサポートを受け、デバイス作製に関して国立台湾大学との共同研究を推進した。

4)新デバイス構造の探索

有機/金属ハイブリッドポリマーの特徴を活かして、多彩なエレクトロクロミック型表示素子を開発した。①スマートウインドウ(30cm×30cmの大型デバイス)、②プリンタブルシート(電気化学的に印字と消去ができるフレキシブルシート)、③エレクトロクロミックゲル(伸縮自在のデバイス)を開発することに成功した。

(2) 顕著な成果

< 優れた基礎研究としての成果 >

1. 有機／金属ハイブリッドポリマーの開発

新しい有機配位子を設計・合成することで、鉄、銅、ルテニウム、ユウロピウム等の金属イオンを有機／金属ハイブリッドポリマーに導入することに成功した。また、非対称の有機配位子を設計・合成し、錯形成挙動の違いに基づいて、有機／金属ハイブリッドポリマー内に 2 種類の金属イオン種を交互に導入する手法を開発した(M. Higuchi, *J. Mater. Chem. C*, 2, 9331 (2014) (Feature article))。

2. 有機／金属ハイブリッドポリマーのエレクトロクロミック特性

2 種類の金属イオンを含む有機／金属ハイブリッドポリマーフィルムにおいて、印加する電位を変えることで、3 つの色を表示できるマルチカラーエレクトロクロミズムを実現した(C.-W. Hu, S. Moriyama, M. Higuchi *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, 1, 3408 (2013))。また、有機／金属ハイブリッドポリマーの構造を 3 次元化することで、エレクトロクロミズムの重要な評価指標である着色効率が大きく向上することを見出した(C.-W. Hu, S. Moriyama, M. Higuchi *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 9118 (2014))。

3. 有機／金属ハイブリッドポリマーにおける発光の電気化学的制御

ユウロピウムイオンと鉄イオンが交互に導入された有機／金属ハイブリッドポリマーにおいて、鉄イオンの電気化学的に酸化還元によって、ユウロピウム錯体部位の発光が可逆的にスイッチングすることを発見した(T. Sato, M. Higuchi, *Chem. Commun.*, 49, 5256 (2013))。また、ルテニウムイオンを含む有機／金属ハイブリッドポリマーを用いた電気化学デバイスを作製したところ、ポリマー中のルテニウムの電気化学的酸化還元に応答して、ポリマーの発光が可逆的に制御できることを実証した(Y. Muronoi, M. Higuchi, H. Maki *et al.*, *Chem. Lett.*, 42, 761 (2013))。

< 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

1. エレクトロクロミックディスプレイ

エレクトロクロミック特性を有する有機／金属ハイブリッドポリマーの合成、及びこれらのポリマーフィルムを用いた固体表示デバイスに関して、①スマートウインドウ(米国公開: US2012-0307341A1、欧州出願: 11739734.9)、②プリンタブルディスプレイ:(米国出願: US13/8799993)、欧州公開: EP2618210)、③エレクトロクロミックゲル(国際特許公開: WO2013115277A1)の開発に成功した。省電力型次世代ディスプレイとして期待される。

2. プロトン伝導

鉄イオンを含む有機／金属ハイブリッドポリマーが、高湿度下、優れた高プロトン伝導性を示すことを発見した(国際出願:PCT/JP2013/070299)。ニッケルやマンガンを含むポリマーにおいても高いプロトン伝導性を示した(R. K. Pandey, S. Moriyama, M. Higuchi *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 1, 9016 (2013); *Chem. Commun.*, 51, 11012 (2015); *RCS Advances*, 5, 49224 (2015))。更に、湿度センサーとしても機能した(R. K. Pandey, S. Moriyama, M. Higuchi *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 2, 7754 (2014))。燃料電池等のエネルギーデバイスへの応用が期待される。

3. バイポルミネセンスディスプレイ

ユウロピウムイオンを含む有機／金属ハイブリッドポリマーフィルムが、酸やアルカリの蒸気に触れると、消光と発光をスイッチングさせるバイポルミネセンス特性を示すことを発見した(特許出願 2011-052361, T. Sato, M. Higuchi, *Chem. Commun.*, 48, 4947 (2012))。消光と発光は直ちに(数秒以内に)起こり、発光の変化も極めて大きい。気体の発生を感知して、視覚的に知らせることができるセンサーディスプレイへの応用が期待される。

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

①「樋口昌芳」グループ

研究参加者

| 氏名 | 所属 | 役職 | 参加時期 |
|--------------------------|-----------|----------|---------------|
| 樋口 昌芳 | 物質・材料研究機構 | グループリーダー | H22.10～H28.3 |
| 佐藤 敬 | 同上 | 博士研究員 | H22.10～H26.10 |
| Bandyopadhyay Anasuya | 同上 | 博士研究員 | H23.4～H24.3 |
| Rakesh Kumar Pandey | 同上 | 博士研究員 | H23.7～H27.12 |
| Li Jinghua | 同上 | 博士研究員 | H23.8～H24.9 |
| 金尾 美樹 | 同上 | 博士研究員 | H24.4～H28.3 |
| Hossain Md. Delwar | 同上 | 博士研究員 | H25.10～H27.3 |
| Utpal Rana | 同上 | 博士研究員 | H25.7～H28.2 |
| 徐 志宇 | 同上 | 博士研究員 | H25.11～H26.10 |
| 張 健 | 同上 | エンジニア | H23.1～H26.9 |
| 江口美陽 | 同上 | 主任研究員 | H27.1～H28.3 |

研究項目

- ・有機／金属ハイブリッドポリマーの開発
- ・有機／金属ハイブリッドポリマーを用いたデバイス作製

②「森山悟士」グループ

研究参加者

| 氏名 | 所属 | 役職 | 参加時期 |
|-------------------------|-----------|-------|--------------|
| 森山 悟士 | 物質・材料研究機構 | 独立研究者 | H22.10～H28.3 |
| Hu Chi-Wei | 同上 | 博士研究員 | H24.10～H25.7 |
| Chanchal Chakraborty | 同上 | 博士研究員 | H25.10～H28.3 |
| 小松 克伊 | 同上 | 博士研究員 | H26.4～H27.3 |

研究項目

- ・有機／金属ハイブリッドポリマーの電子物性の解明

③「牧英之」グループ

研究参加者

| 氏名 | 所属 | 役職 | 参加時期 |
|-------|------------|-----|-------------|
| 牧 英之 | 慶應義塾大学理工学部 | 准教授 | H23.4～H28.3 |
| 室野井 有 | 同上 | M2 | H23.4～H25.3 |
| 鈴木 貴弘 | 同上 | M2 | H25.4～H28.3 |

研究項目

- ・有機／金属ハイブリッドポリマーの光物性の解明

(2)国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

【国際連携】

平成 26 年度に、JST 国際強化支援策のサポートを受け、エレクトロクロミックデバイス開発に関し、国立台湾大学の Ho 教授及び Liao 准教授と共同研究を進めた。また、平成 27 年には、Ho 教授の研究室の博士課程の学生を受け入れ、共同研究を推進した。その結果、有機／金属ハイブリッドポリマーフィルムを用いた新しいデバイス構造の開発に成功し、特許出願した(平成 27 年 8 月)。

【企業連携】

直流駆動装置開発、電極パターンニング、デバイス筐体開発のそれぞれに関わる企業 3 社と共同でエレクトロクロミック表示デバイスの開発を行った(平成 28 年 1 月の nanotech2016 展でデバイスを展示)。

§ 3 研究実施内容及び成果

3.1 有機／金属ハイブリッドポリマーの開発(物質・材料研究機構 樋口グループ)

(1)研究のねらい

有機／金属ハイブリッドポリマーは、金属イオンと有機配位子(有機モジュール)が配位結合により交互に連結した構造を有する超分子型のポリマーである(図1)。用いる金属イオンや有機配位子を変えることにより、金属イオンと有機配位子間、あるいは金属イオン間の電子的な相互作用を利用したユニークな電子・光物性の発現が期待される。

本研究は、有機合成化学手法を駆使して新規有機配位子を合成し、金属イオンの錯形成能をうまく利用することで、新しい有機／金属ハイブリッドポリマーを開発することを目的としている。更に、異なる金属イオン種をポリマー鎖内に精密に導入する手法を開拓することにより、金属イオン間で異なる酸化還元電位を利用したマルチカラーエレクトロクロミック特性を発現させ、単一ポリマーフィルムでの多色表示デバイスを実現する。

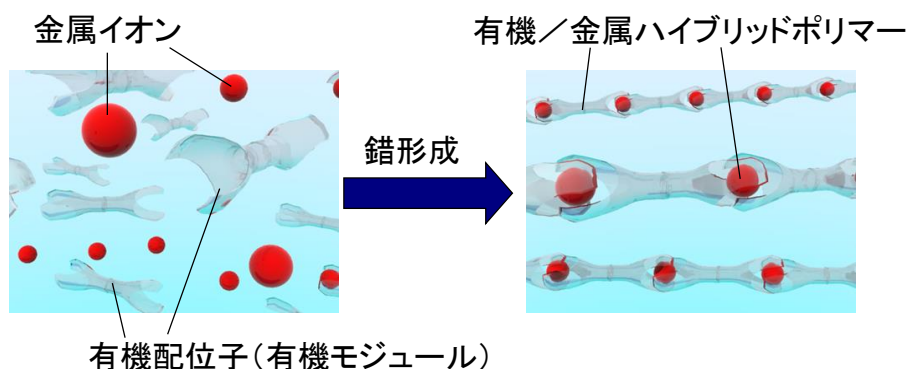


図1 金属イオンと有機モジュールの錯形成による有機／金属ハイブリッドポリマーの形成

(2)研究実施内容

本研究項目は CREST プロジェクトの全期間にわたって行った。様々な構造の有機モジュールを設計・合成し、金属イオンとの錯形成挙動を解明することで新しい有機／金属ハイブリッドポリマーの開発を行った。得られた有機／金属ハイブリッドポリマーの分光学的特性を種々のスペクトル測定から明らかにするとともに、原子間力顕微鏡による直接観察などにより、そのポリマー鎖の長さや形状を明らかにした。また、ポリマーフィルムを作製し、エレクトロクロミック特性等の物性を評価した。

エレクトロクロミック特性に関しては、鉄イオンやルテニウムイオンとビス(ターピリジン)からなる有機／金属ハイブリッドポリマーが、金属イオンから有機配位子への電荷移動吸収に基づいて呈色し、金属イオンの電気化学的酸化還元によって、呈色と消色が可逆的に変化するエレクトロクロミック特性を示すことを明らかにしている。更に、それらポリマーフィルムを用いた表示デバイスの開発にも成功している(米国特許: US7,923,530B2、US8,378,062B2、米国出願: US13/378772、欧州出願: 10789392.7、国際特許公開: WO08143324A1、国内特許登録: 5013366、5013365、5092140、5062712、5062711、5294301、*Chem. Rec.*, 7, 203-209 (2007)、*Adv. Mater.*, 19, 3928-3931 (2007)、*J. Am. Chem. Soc.*, 130, 2073-2081 (2008))。これまで青、赤、黄色のエレクトロクロミック物質の合成に成功しているため、本プロジェクトでは、緑色を示すエレクトロクロミック材料の開発を目指した。また、2種類の金属イオンを導入することによるマルチカラーエレクトロクロミック特性の研究を推進した。更に、エレクトロクロミック特性を向上させるために、有機／金属ハ

イブリッドポリマーの骨格を3次元化した。

また、新しい有機配位子を設計・合成することで、ランタノイド系金属イオンを有機／金属ハイブリッドポリマーに導入することに成功し、更に、2種類の金属イオン種を交互にポリマー鎖内に導入する手法の開発に成功した。その結果、エレクトロクロミック特性以外に、ベイボルミネセンス特性(蒸気で発光が変わる特性)や、電気化学的酸化還元により発光が変わる特性といったユニークな物性を発見した。更に、有機／金属ハイブリッドポリマーのポリカチオン性を生かして、ポリアニオンであるDNAと定量的なイオン結合特性を示すことを明らかにした。

(3)成果

(a)緑色のエレクトロクロミズム

有機／金属ハイブリッドポリマー骨格への様々な金属イオン種の導入を目的として、フェナンスロリン部位を配位部位として有するビス(フェナンスロリン)を新しい有機配位子として設計・合成することに成功した(図2)。フェナンスロリン部位は2座配位であるため、銅やパラジウムなどの4配位構造の金属イオンと2:1で錯形成できる。ビス(フェナンスロリン)が銅(I)イオンと1:1で錯形成することは、紫外可視吸収スペクトルにおける滴定実験から明らかにした。錯形成の結果、目的とする有機／金属ハイブリッドポリマーが得られ、そのポリマー鎖長は原子間力顕微鏡観察の結果、長さが500 μ m以上であることが判明した。

このポリマーは緑色を示し、電気化学的に銅(II)を銅(I)に還元することで、無色になることを確認した。このエレクトロクロミック変化は可逆的であり、以上の結果、当初の目標であった緑色を示すポリマーの開発に成功した(特許出願 2011-052269, *Chem. Asian J.*, 8, 76 (2013))。

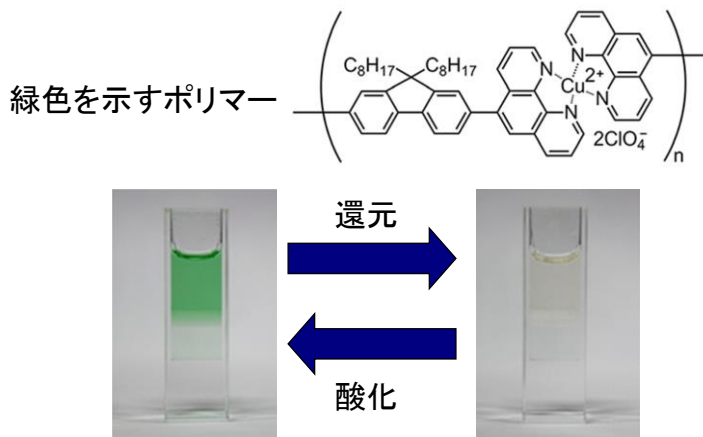


図2 ビス(フェナンスロリン)と銅イオンの錯形成によって得られた有機／金属ハイブリッドポリマーの構造と、そのエレクトロクロミック挙動(*Chem. Asian J.*, 8, 76 (2013))

(b)マルチカラーエレクトロクロミズム

有機／金属ハイブリッドポリマーは主鎖が配位結合で形成されるため、複数の金属イオン種を導入することが可能である。複数の金属イオン種が導入されたポリマーでは、各金属イオンの異なる酸化還元電位に基づいて、マルチカラーエレクトロクロミック表示が可能であると期待される。今回、鉄イオンとルテニウムイオンを様々な割合で導入した有機／金属ハイブリッドポリマーを合成し、それらのマルチカラーエレクトロクロミック特性を詳細に明らかにした。まず、2種類の金属イオン種の比率を100:0、75:25、50:50、25:75、0:100と変えることで、青から赤までのポリマーを開発した(図3)。いずれのポリマーも、良好なフィルム形成能を示した。鉄(II)イオンが0.77 V vs. Ag/Ag+で鉄(III)に酸化され、ルテニウム(II)イオンが0.94 V vs. Ag/Ag+でルテニウム(III)に酸化されるため、印加電圧を変えながらポリ

マーの吸収スペクトルを測定すると、鉄(II)イオン由来の 580 nm 付近の電荷移動吸収が消失し、その後ルテニウム(II)イオン由来の 500 nm 付近の電荷移動吸収が消失した。この結果、図4に示すようなマルチカラーエレクトロクロミック変化を確認した。本エレクトロクロミック変化は 508nm で 68% の高いコントラストを示し、数秒以内の色変化が確認された。また、本材料が、 $242.1 \text{ cm}^2/\text{C}$ の高い着色効率を有することを明らかにした (*J. Mater. Chem. C, 1, 3408 (2013)*)。

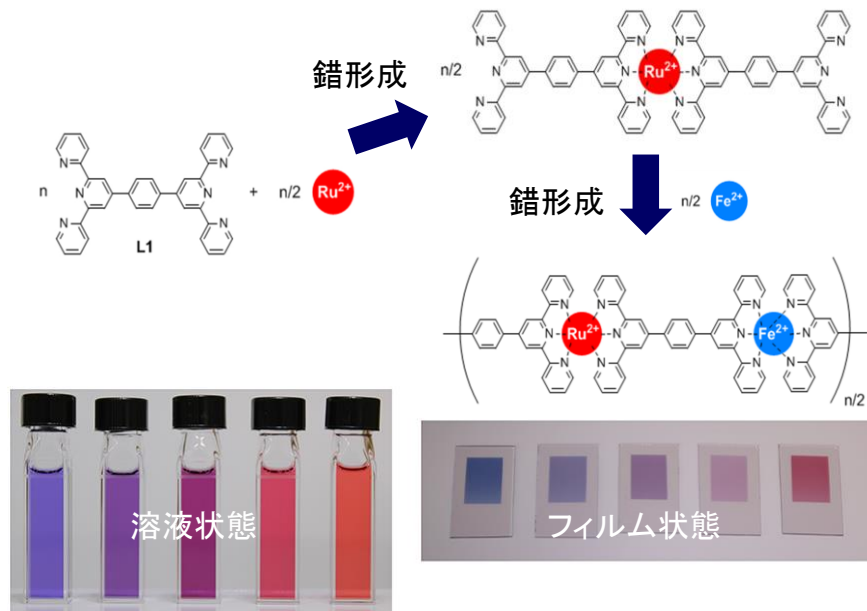


図3 鉄イオンとルテニウムイオンを導入した有機/金属ハイブリッドポリマーの構造(上)と、導入する鉄イオンとルテニウムイオンのモル比を 100:0 から 0:100 まで変えたポリマー溶液(左下)とフィルム(右下) (*J. Mater. Chem. C, 1, 3408 (2013)*)

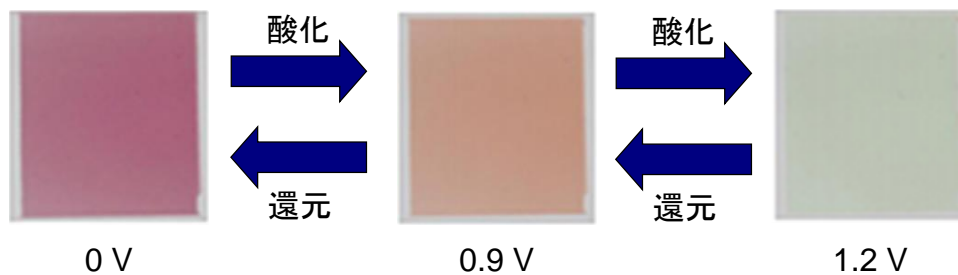


図4 鉄イオンとルテニウムイオンを 1 : 1 のモル比で導入した有機/金属ハイブリッドポリマーにおけるマルチカラーエレクトロクロミズム (*J. Mater. Chem. C, 1, 3408 (2013)*)

(c) ポリマー構造の 3 次元化によるエレクトロクロミック特性の向上

有機配位子としてビス(ターピリジン) (L1) に加えトリス(ターピリジン) (L2) を使用することで、従来の直鎖状の有機/金属ハイブリッドポリマー骨格を 3 次元ハイパーブランチ構造へと変化させた(図5)。具体的には、有機/金属ハイブリッドポリマー合成時において、有機配位子全体に占めるトリス(ターピリジン)の割合を 0% から 20% まで変化させた(図2)。有機/金属ハイブリッドポリマーを 3 次元構造化したことで、ポリマーフィルムが多孔質化するこ

とを原子間力顕微鏡観察から明らかにした。得られたポリマーフィルムのエレクトロクロミック特性を電気化学的手法及び分光学的手法により測定したところ、トリス(ターピリジン)を15%用いた時に、コントラスト、応答速度、着色効率の全てにおいて最も優れた特性を示した(表1)。ポリマーフィルムが多孔質化することで、エレクトロクロミック変化に伴うイオン移動が円滑に起きたためと考えられる。

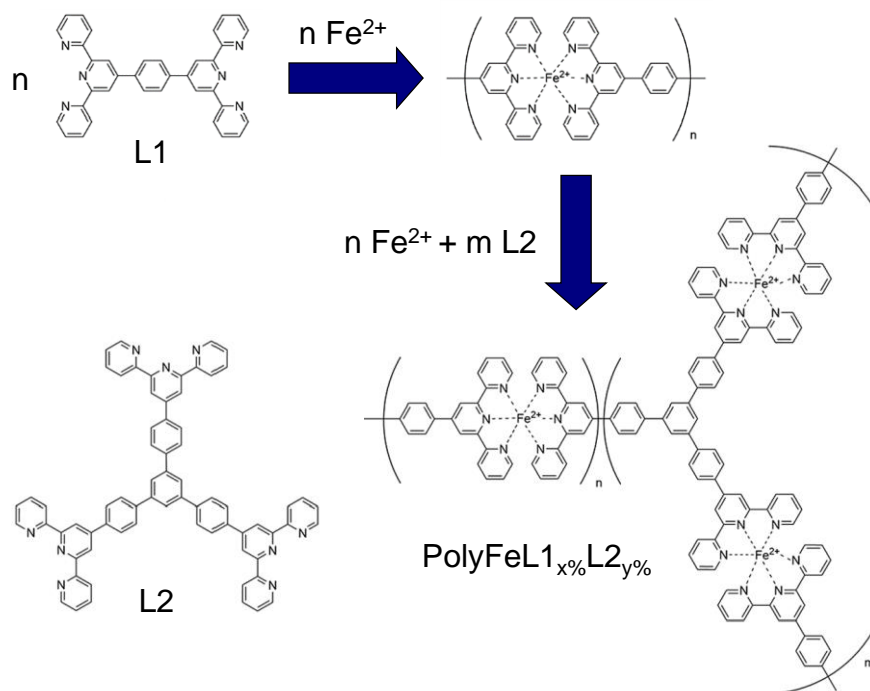


図5 3次元ハイパーブランチ構造を有する有機/金属ハイブリッドポリマーの合成 (*ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 9118 (2014))

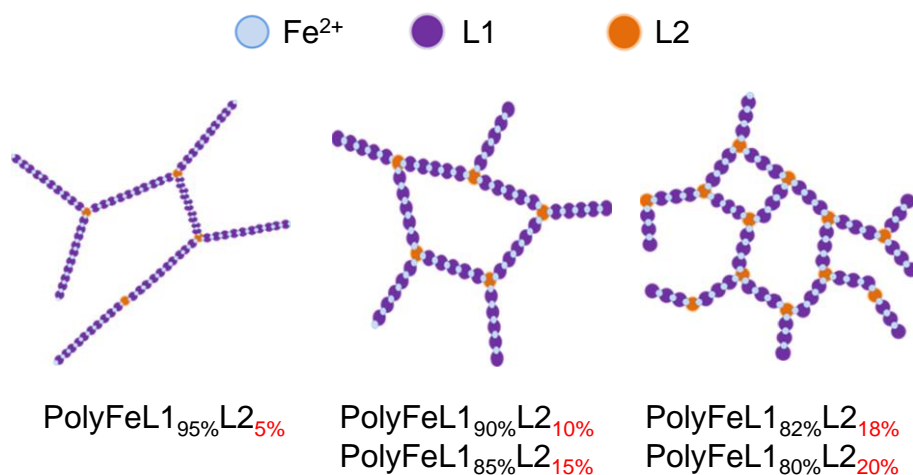


図6 3次元ハイパーブランチ構造を有する有機/金属ハイブリッドポリマーの分岐状態予想 (*ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 9118 (2014))

表1 3次元構造の有機/金属ハイブリッドポリマーのエレクトロクロミック特性 (T_{bleached} :透明状態の透過率、 T_{colored} :着色状態の透過率、 ΔT :コントラスト(透過率差)、 t_{coloring} :着色にかかる時間、 $t_{\text{bleaching}}$:消色にかかる時間、Charge/Discharge:着色と消色に必要な電気量、 η :着色効率) ((*ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 9118 (2014))

| 3-D or 1-D Polymers | T_{bleached} [%] | T_{colored} [%] | ΔT [%] | t_{coloring} [s] | $t_{\text{bleaching}}$ [s] | Charge/Discharge [mC] | η [cm ² /C] |
|---|---------------------------|--------------------------|----------------|---------------------------|----------------------------|-----------------------|-----------------------------|
| PolyFeL1 _{100%} | 93.2 | 51.6 | 41.6 | 0.31 | 0.58 | 1.46 / 1.44 | 263.8 |
| PolyFeL1 _{95%} L2 _{5%} | 92.5 | 43.9 | 48.6 | 0.21 | 0.51 | 1.69 / 1.65 | 287.2 |
| PolyFeL1 _{90%} L2 _{10%} | 94.0 | 46.5 | 47.5 | 0.23 | 0.52 | 1.38 / 1.35 | 332.2 |
| PolyFeL1 _{85%} L2 _{15%} | 91.6 | 40.9 | 50.7 | 0.19 | 0.36 | 1.37 / 1.34 | 383.4 |
| PolyFeL1 _{82%} L2 _{18%} | 78.8 | 54.8 | 24.0 | 0.37 | 0.60 | 1.69 / 1.65 | 140.0 |
| PolyFeL1 _{80%} L2 _{20%} | 81.6 | 54.4 | 27.2 | 0.37 | 0.62 | 2.02 / 1.97 | 130.7 |

(d) 黒色エレクトロクロミズム

表示デバイスに応用する場合には、黒色表示が必要となる。酸化タングステンやビオロゲンなど、これまで様々なエレクトロクロミック物質が見つかったが、黒色を示すものは極めて少ない。有機/金属ハイブリッドポリマーは、青、赤、黄色、緑など多彩な色を有するが、他のエレクトロクロミック物質同様、これまで黒色表示は困難であった。

我々は、コバルトイオンとビス(ターピリジン)からなる有機/金属ハイブリッドポリマーのフィルムが、水溶性の電解溶液中で、電気化学的還元により、安定にコバルト1価状態を取れることを偶然発見した。更に、ポリマーフィルムが黒色に変化することを見出した(*ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 18266 (2015))。

この場合、コバルトイオンが2価の状態では、d-d 遷移に基づいて、ポリマーは赤色を示した。しかし、この d-d 遷移が、電解質の塩基性度を上げることで小さくなることを見出した(図7)。その結果、pH13 の電解質溶液において、電気化学的にこのポリマー中のコバルトイオンの価数を1価と2価の間で変えると、ポリマーフィルムが黒色と薄い黄色の間で色変化するエレクトロクロミズムを示した(図8)。

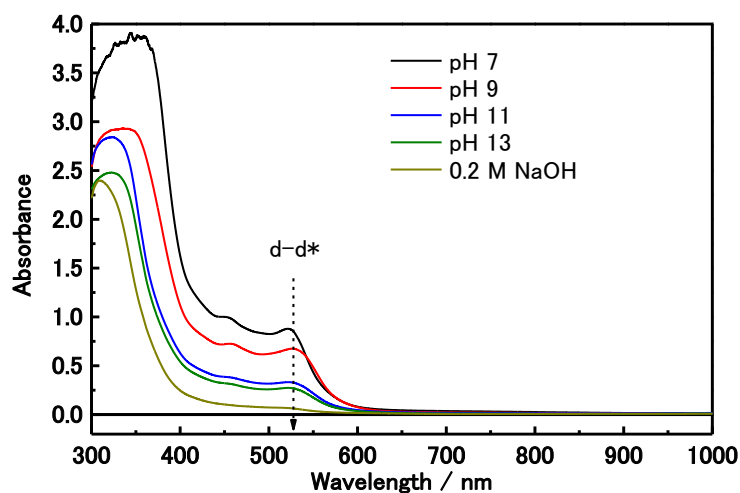


図7 コバルトイオンを含む有機/金属ハイブリッドポリマーの d-d 遷移の pH による影響 (*ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 18266 (2015))

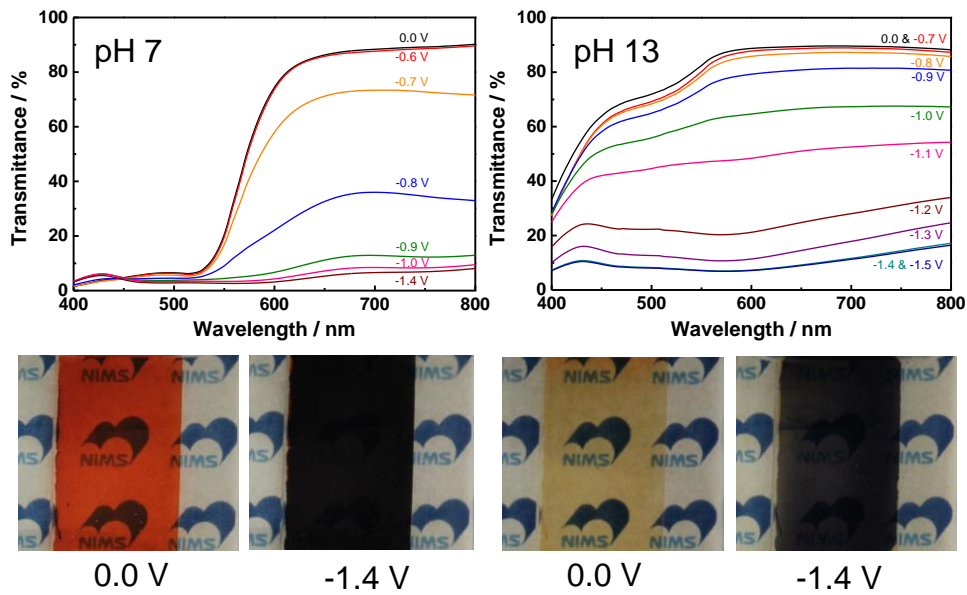


図8 pH7とpH13におけるコバルトイオンを含む有機/金属ハイブリッドポリマーの黒色エレクトロクロミック変化 (*ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 18266 (2015))

(e) ベイボルミネセンス

ユウロピウムイオンなどのランタノイド系金属イオンには、酸素原子を含む配位子が強く配位することが知られている。ランタノイド系金属イオンを含む有機/金属ハイブリッドポリマーを合成するために、カルボキシレートを導入したビス(ターピリジン)を新たに設計・合成した。この有機配位子とユウロピウムイオンの1:1錯形成挙動は、紫外可視吸収スペクトルにおける滴定実験から確認した(図9)。

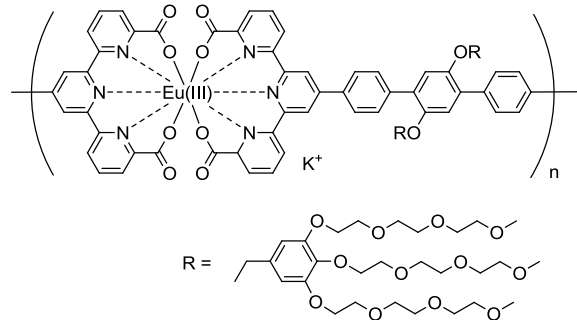


図9 ユウロピウムイオンを含む有機/金属ハイブリッドポリマー (*Chem. Commun.*, 48, 4947 (2012))

得られた有機/金属ハイブリッドポリマーは自立膜を形成し、ユウロピウム錯体に由来する赤色発光を固体状態でも示した。興味深いことに、このポリマーフィルムの赤色発光が酸性蒸気下で消光することを見出した(ベイボルミネセンス特性)(図10)。一旦消光したフィルムは、酸性蒸気を除いても消光したままであった。本フィルムをアルカリ性の蒸気にさらすと、赤色発光が再び現れた。この変化は繰り返し起こすことができた。これまで白金錯体等でベイボルミネセンスが報告されているが、一般的に発光の変化は小さく、応答性や可逆性も十分ではない。

本ベイボルミネセンス特性の場合、消光と発光は直ちに(数秒以内に)起こり、発光の変化も極めて大きい。従来のベイボルミネセンスの場合、結晶中に気体分子が挿入されること

で結晶構造が変わり、その結果、発光特性が変わっていたが、本ポリマーの場合、ユウロピウムから、部分的にプロトン化されたカルボキシレート部位へエネルギー移動が起こることによって消光していると考えられ、ほぼ完全に消光し、スイッチングも速い(特許出願2011-052361、*Chem. Commun.*, 48, 4947 (2012))。気体の発生を感知して、視覚的に知らせることができるセンサーディスプレイへの応用が期待される(図11)。



図10 ユウロピウムイオンを含む有機/金属ハイブリッドポリマーにおけるベイポルミネセンス (*Chem. Commun.*, 48, 4947 (2012))

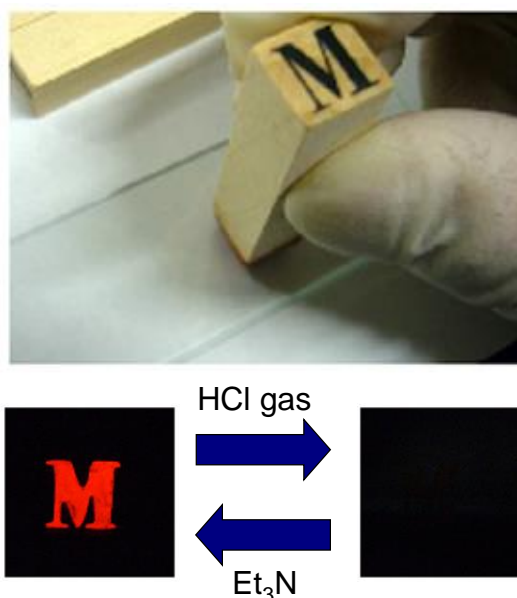


図11 ユウロピウムイオンを含む有機/金属ハイブリッドポリマーにおけるベイポルミネセンスを利用した文字表示 (*Chem. Commun.*, 48, 4947 (2012))

(f) 電気化学的酸化還元による発光のスイッチング

前述した鉄イオンとルテニウムイオンの2つの金属イオンの導入においては、それぞれの金属イオンの順番を制御することはできなかった。一方、図12で示すように、2種類の金属イオンを交互に導入することができれば、金属イオン間の電子的相互作用を利用した新しい機能の発現が期待される。

これまでの研究から、鉄イオンとユウロピウムイオンがそれぞれ異なる配位部位を好むことに着目し、ターピリジン部位とカルボキシレートを導入したターピリジン部位を一つずつ有する非対称型有機配位子を設計・合成し、これを用いて鉄イオンとユウロピウムイオンが交互に並んだ有機/金属ハイブリッドポリマーの合成に成功した(図13)。得られたポリマーは、鉄(II)イオンの電荷移動吸収(570 nm)に基づく呈色を示したが、ユウロピウムイオンを含んでいるにもかかわらず非常に弱い発光しか示さなかった。ところが、このポリマーフィルム中の鉄イオンを電気化学的に酸化したところ、赤色発光が現れた。鉄イオンの酸化還元

に基づく電荷移動吸収のオン/オフと、ユロピウム由来の発光のオン/オフが関連していることから、電気化学的酸化還元による発光のスイッチング特性を有していること発見した (*Chem. Commun.*, 49, 5256 (2013))。

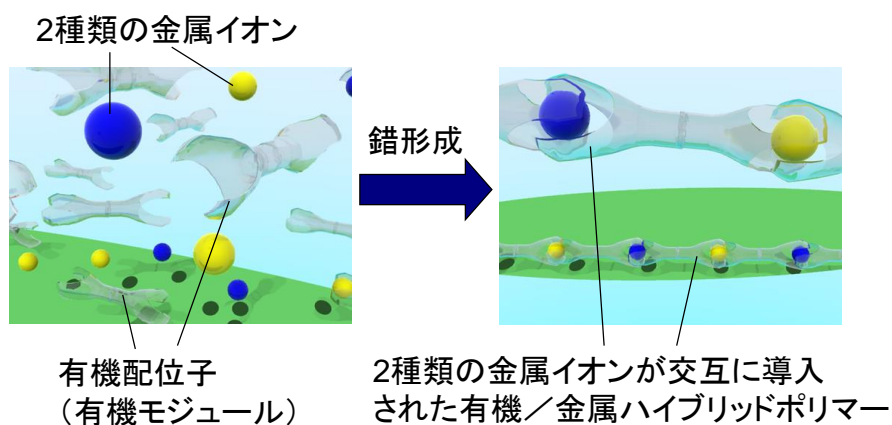


図 1 2 2 種類の金属イオンを交互に導入された有機/金属ハイブリッドポリマーの模式図

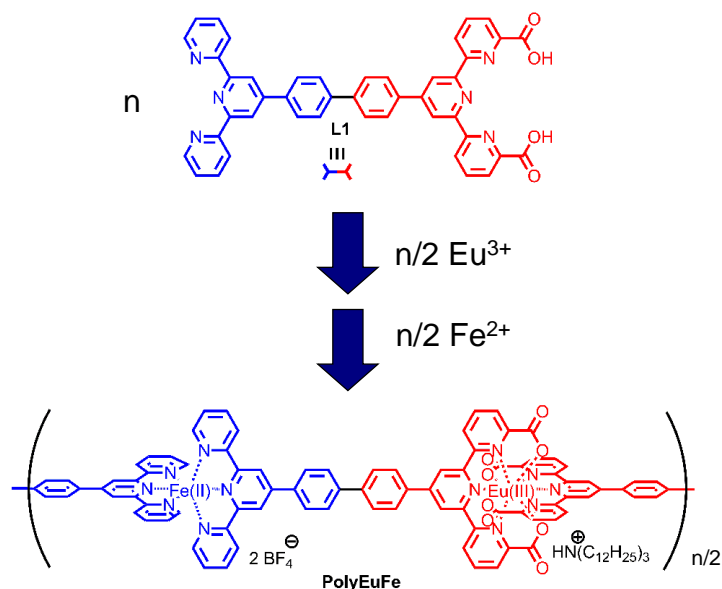


図 1 3 非対称型有機モジュールを利用することで、ユロピウムイオンと鉄イオンが交互に導入された有機/金属ハイブリッドポリマー (*Chem. Commun.*, 49, 5256 (2013))

(g) DNA との相互作用と薬剤応用

有機/金属ハイブリッドポリマーは、多数の金属イオンを含んでいるためポリカチオンであり、ポリアニオンである DNA とのポリイオンコンプレックスの形成が期待される。紫外可視吸収スペクトルにおける滴定実験から、鉄イオンやルテニウムイオンとビス(ターピリジン)からなる有機/金属ハイブリッドポリマーが DNA の塩基対と定量的で高いイオン結合性を有することを見出した (*Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 4839 (2011))。更に、これら有機/金属ハイブリッドポリマーが、がん細胞に対する抗がん作用があることを発見した (*J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 23, 119 (2013))。これらの結果は、有機/金属ハイブリッドポリマーの薬剤応用の可能性を示している。

3.2 有機／金属ハイブリッドポリマーの電子・光物性評価(物質・材料研究機構 森山グループ、慶應義塾大学 牧グループ)

(1)研究のねらい

近年、カーボンナノチューブやグラフェンなど、1次元あるいは2次元の π 共役系の電子・光物性が注目されており、それに伴って様々なナノ物性の測定技術が発達してきている。本研究では、最先端のナノ物性の測定技術を用いて、有機／金属ハイブリッドポリマーという新材料群の電子・光物性を解明し、ナノ材料として位置付けることをねらいとしている。

(2)研究実施内容

有機／金属ハイブリッドポリマーの電子物性評価は、当初、平成22年度から25年度にかけて約3年半で行う予定であった。これまでに、コバルトイオンを含む有機／金属ハイブリッドポリマーのフィルムが、優れた不揮発性メモリ特性を示すことを明らかにしている(*J. Am. Chem. Soc.*, 133, 1168 (2011))。今回、有機／金属ハイブリッドポリマーフィルムに対してマイクロからナノメートルスケールで異なるギャップを持つ微小電極を取り付け、更にチャンバー内で測定できるように装置をセットアップすることで、真空度や温度、湿度などの環境を制御しながら有機／金属ハイブリッドポリマーフィルムの電子物性(I-V特性等)を詳細かつ精密に測定した。その結果、電圧印加により得られる電流値が真空下では大幅に低下することを見出すとともに、高湿度下におけるイオン伝導性を偶然発見した。そのため、研究期間を本プロジェクト終了まで継続し、特に、プロトン伝導性を詳細に明らかにした。

有機／金属ハイブリッドポリマーの光物性評価は、平成23年度から27年度にかけて約5年間行った。平成23年度より、慶應義塾大学の牧先生が主たる共同研究者として参画し、特に、本光物性の研究を推進した。

(3)成果

(a)イオン伝導性

不揮発性メモリ特性解明のため、微小ギャップを有する電極に有機／金属ハイブリッドポリマーフィルムを作製しI-V特性を測定していたところ、わずかな湿度変化で電流値が大きく変わることを偶然発見した。そこで、真空度や温度、湿度などの測定環境を制御できるチャンバーを購入・設置し、チャンバー内で精密にインピーダンス測定を行ったところ、鉄やルテニウムなどの金属イオンを含む有機／金属ハイブリッドポリマーフィルムのイオン伝導度が、湿度の上昇とともに大きくすることを見出した(国際出願:PCT/JP2013/070299)。一般に、効率的なプロトン伝導は、材料中のイオンチャンネルの形成により生じることが知られている。有機／金属ハイブリッドポリマーは、金属イオンと有機配位子が交互に連結した構造を有しており、ポリマー鎖に沿ったイオンチャンネルの形成が予想される。

そこで、ニッケルイオンを含む有機／金属ハイブリッドポリマーにおいて、疎水性を変えたビス(フェナンスロリン)を有機配位子として用い、プロトン伝導における有機配位子の疎水性の影響を調べた。疎水性の減少に伴って、著しいプロトン伝導性の増加(約500倍向上し $0.75 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ まで増加)が観測された(図14)(*J. Mater. Chem. A*, 1, 9016 (2013))。このことは、高湿度下において、金属イオン錯体部位が水分子のトラッピングサイトになっており、金属イオン間距離が近いほど、イオンチャンネル形成が促進されることを示唆している。

(b)湿度センサー

有機／金属ハイブリッドポリマーフィルムのプロトン伝導特性が、湿度によって大きく変化することをこれまでに明らかにした。従って、本材料は高感度の湿度センサーとして応用できると予想される。特に、有機／金属ハイブリッドポリマーフィルムは(結晶性のない)アモルファスであることをこれまでに明らかにしている。そのため、湿度の変化を(結晶性材料よりも)高速で感知できると期待される。我々は、前項の実験結果を受けて、ニッケルイオンと、ス

ペーサー部位を持たないビス(フェナンスロリン)からなる有機/金属ハイブリッドポリマーを本実験に用いた。まず、合成の際に用いるニッケル塩を変えることで、異なる対イオンを有する有機/金属ハイブリッドポリマーを合成し、異なる湿度下でプロトン伝導性を測定したところ、塩化物イオンを対イオンと持つポリマーで最も高いプロトン伝導度が確認された(表2)(*J. Mater. Chem. A*, 2, 7754 (2014))。そこで、このポリマーフィルムを用いて、湿度センサーを作製し、湿度を連続的に変化させたところ(図15(a,b)の赤いプロット)、測定電流が湿度変化にダイナミックに追従することを見出した(図15(a,b)の緑色プロット)。

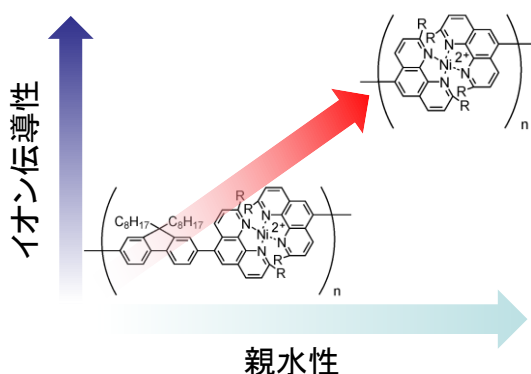
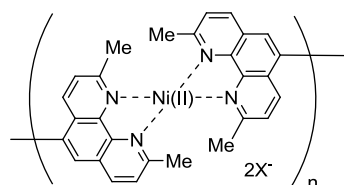


図14 ニッケルイオンを含む有機/金属ハイブリッドポリマーにおける有機配位子の疎水性とポリマーのイオン伝導性の相関 (*J. Mater. Chem. A*, 1, 9016 (2013))

表2 異なる対アニオンを有する、ニッケルイオンを含む有機/金属ハイブリッドポリマーにおけるイオン伝導度の湿度依存性 (*J. Mater. Chem. A*, 2, 7754 (2014))



| Polymer | X |
|----------------|--|
| PolyNi1 | chloride (Cl ⁻) |
| PolyNi2 | nitrate (NO ₃ ⁻) |
| PolyNi3 | acetate (CH ₃ COO ⁻) |
| PolyNi4 | acetylacetonate (CH ₃ C(=O)CH=C(O ⁻)CH ₃) |

| 相対湿度 %RH | イオン伝導度 (S/cm) | | | |
|-------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | polyNi1 | polyNi2 | polyNi3 | polyNi4 |
| 30 | 5.0 × 10 ⁻⁶ | 5.4 × 10 ⁻⁷ | 4.5 × 10 ⁻⁸ | 4.0 × 10 ⁻⁸ |
| 40 | 3.8 × 10 ⁻⁵ | 3.1 × 10 ⁻⁶ | 4.5 × 10 ⁻⁷ | 5.3 × 10 ⁻⁷ |
| 50 | 1.2 × 10 ⁻⁴ | 9.1 × 10 ⁻⁶ | 2.6 × 10 ⁻⁶ | 3.7 × 10 ⁻⁶ |
| 60 | 2.8 × 10 ⁻⁴ | 3.3 × 10 ⁻⁵ | 1.2 × 10 ⁻⁵ | 1.4 × 10 ⁻⁵ |
| 70 | 6.5 × 10 ⁻⁴ | 9.5 × 10 ⁻⁵ | 3.7 × 10 ⁻⁵ | 3.9 × 10 ⁻⁵ |
| 80 | 1.6 × 10 ⁻³ | 1.9 × 10 ⁻⁴ | 1.6 × 10 ⁻⁴ | 1.0 × 10 ⁻⁴ |
| 90 | 4.6 × 10 ⁻³ | 1.0 × 10 ⁻³ | 5.2 × 10 ⁻⁴ | 2.2 × 10 ⁻⁴ |
| 100 | 5.0 × 10 ⁻² | 2.4 × 10 ⁻³ | 1.0 × 10 ⁻³ | 6.1 × 10 ⁻⁴ |

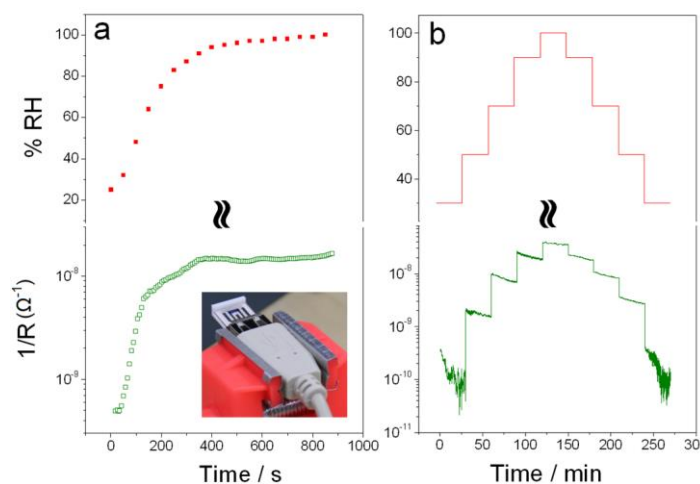


図 15 ニッケルイオンを含む有機/金属ハイブリッドポリマーを用いた湿度センサー（赤いプロット：湿度、緑色のプロット：電流値）（*J. Mater. Chem. A*, 2, 7754 (2014)）

(c) プロトン伝導性

有機/金属ハイブリッドポリマーにおけるイオン伝導が、対アニオンによるものなのか、プロトン伝導なのかを確かめるために、新たにビス(ターピリジン)型有機配位子にモリブデンを錯形成させた有機/金属ハイブリッドポリマーを合成した。得られたポリマーの赤外吸収スペクトルを高湿度下及び乾燥下で測定したところ、高湿度下において、水クラスターの生成に基づくものと思われる OH の伸縮振動が 3800cm^{-1} 付近に現れることを確認した(図16) (*Chem. Commun.*, 51, 11012 (2015))。これは、高湿度下において、有機/金属ハイブリッドポリマー内に水分子によるイオンチャンネルが形成されていることを示しており、イオン伝導はプロトン伝導であることが判明した。

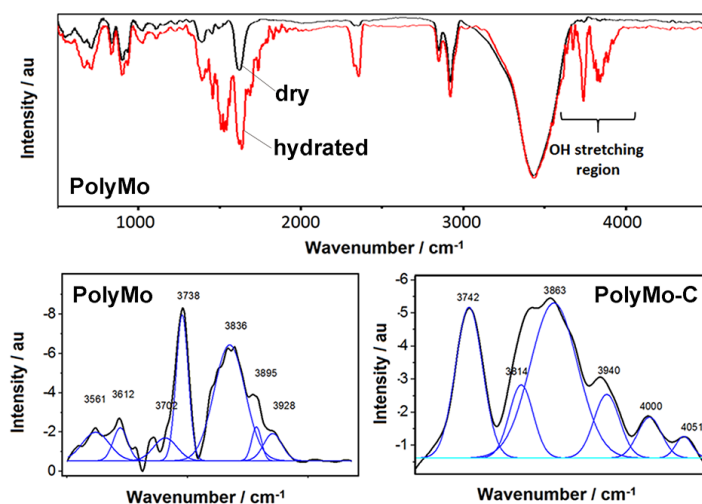


図 16 モリブデンイオンを含む有機/金属ハイブリッドポリマーの高湿度下及び乾燥下での赤外吸収スペクトル（*J. Mater. Chem. A*, 2, 7754 (2014)）

(d) ポリマー構造の3次元化によるイオン伝導性の向上

前述のエレクトロクロミズムにおいては、ポリマーの構造を3次元ハイパーブランチ化させることでエレクトロクロミック特性が大幅に向上することを報告した。これは、ポリマーフィルムが多孔質化したことでイオン伝導性が向上したものと考えられる。一方、高湿度下の有機/金属ハイブリッドポリマーのプロトン伝導性もポリマーの構造により影響を受けると考えられる。そこで、鉄などの金属イオンと、配位部位を3カ所有する有機配位子を錯形成させることで、3次元ハイパーブランチ構造のポリマーを合成し(図17)、高湿度下においてイオン伝導性をインピーダンス法により測定したところ、直鎖状のポリマーと比較して、3次元化することでプロトン伝導度が大きく向上することを見出した(*RCS Advances*, 5, 49224 (2015))。

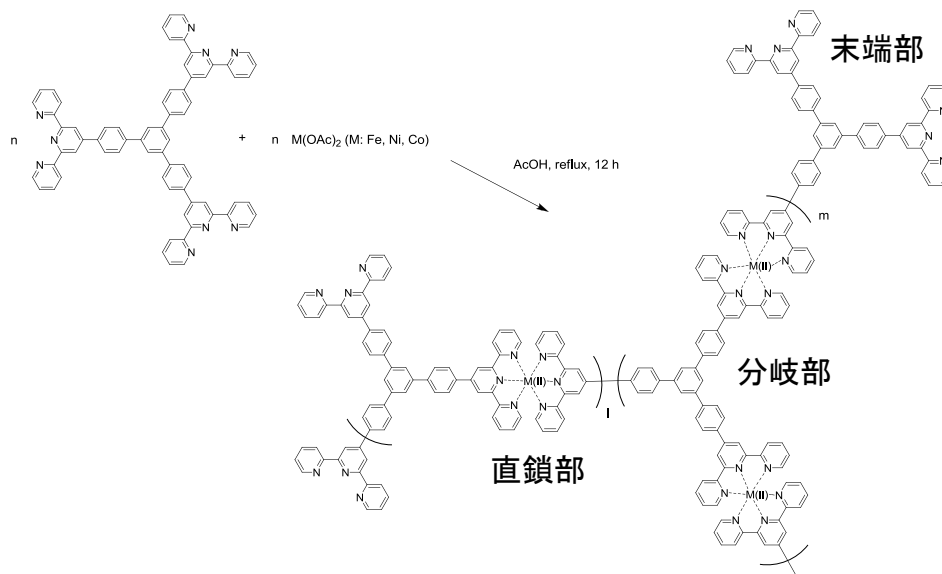


図17 トリス(ターピリジン)と鉄等の金属イオンの錯形成によって得られる3次元構造の有機/金属ハイブリッドポリマー(*RCS Advances*, 5, 49224 (2015))

(e) 発光の電気化学制御

ナノスケールでの有機/金属ハイブリッドポリマーの分子分光手法の確立を目的として、基板上に塗布した有機/金属ハイブリッドポリマーにレーザー光照射することで得られる発光スペクトルを高感度で検知するシステムの開発を達成した。

ルテニウムイオンを含む有機/金属ハイブリッドポリマーの発光スペクトルを、電気化学デバイスを測定装置内に設置し、電圧印加しながら *in situ* で測定することに成功した(図18)。これまで極低温下、溶液中でしか観測されなかったルテニウム錯体の MLCT 励起による発光を、室温で観測することに初めて成功した。更に、デバイスに電圧を印加することでルテニウムイオンを電気化学的に酸化すると、MLCT 吸収の消失に連動して、この発光スペクトルも消失することを見出した(*Chem. Lett.*, 42, 761 (2013))。

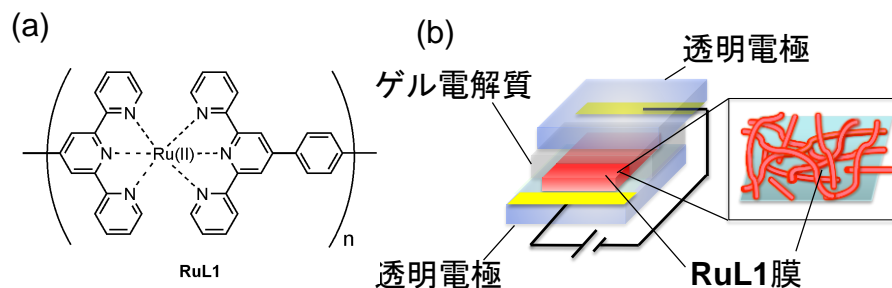


図18 (a) ルテニウムイオンを含む有機/金属ハイブリッドポリマー、(b) それを用いた電気化学デバイス(*Chem. Lett.*, 42, 761 (2013))

次に、有機／金属ハイブリッドポリマーに発光性の有機アニオンを導入することで、ポリマーに含まれる金属イオンの電気化学的酸化還元による発光のオン／オフを実現した。具体的には、発光性アニオンとしてローダミン誘導体 (SRB) を使い、鉄を含む有機／金属ハイブリッドポリマー (polyFe) の対アニオンに SRB を導入した (図 19)。得られたポリマーでは、SRB に基づく発光が非常に弱くなることが判明した。これはポリマー中の錯体部位の電荷移動吸収によって SRB の発光が消光されたためと考えられる。このポリマーを用いた電気化学デバイスを作製し、デバイスに電圧を印加することでポリマー中の鉄イオンを電気化学的に酸化したところ、鉄錯体部位の電荷移動吸収に基づく青色が消えるとともに SRB の発光が出現した。また、酸化された鉄を還元すると、電荷移動吸収に基づきポリマーは青色となり、SRB の発光は再び消えた (*J. Mater. Chem. C*, 4, 1594 (2016))。

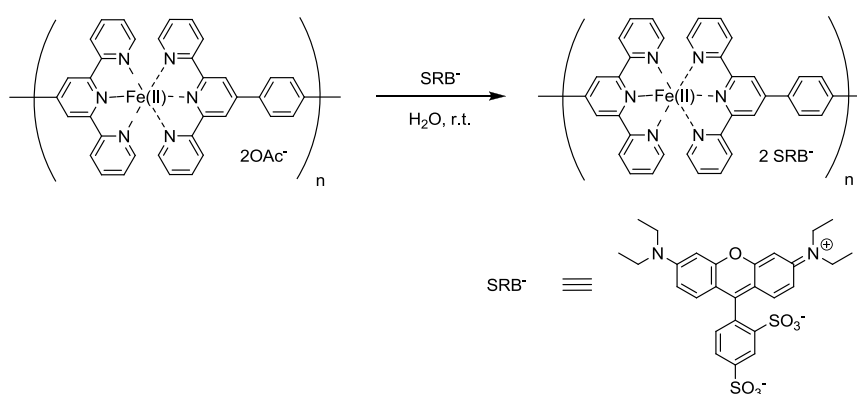


図 19 鉄を含む有機／金属ハイブリッドポリマー (polyFe) の対アニオン交換によるローダミン誘導体 (SRB) の導入 (*J. Mater. Chem. C*, 4, 1594 (2016))

3.3 エレクトロクロミック型カラー電子ペーパーの作製 (物質・材料研究機構 樋口グループ、森山グループ)

(1) 研究のねらい

エレクトロクロミック型カラー電子ペーパーやスマートウインドウの実現を目指して、有機／金属ハイブリッドポリマーフィルムを用いたエレクトロクロミックデバイスの性能評価とその向上を図る。

(2) 研究実施内容

本研究項目は、平成 24 年度から 27 年度までの 4 年間で行った。

平成 26 年度には、JST 国際強化支援策のサポートを受け、エレクトロクロミックデバイス開発に関し、国立台湾大学の Ho 教授及び Liao 准教授と共同研究を進めた。また、平成 27 年には、Ho 教授の研究室の博士課程の学生を受け入れ、共同研究を推進した。その結果、有機／金属ハイブリッドポリマーフィルムを用いた新しいデバイス構造の開発に成功し、特許出願した (平成 27 年 8 月)。

直流駆動装置開発、電極パターンニング、デバイス管体開発のそれぞれに関わる企業 3 社と共同でエレクトロクロミック表示デバイスの開発を行った (平成 28 年 1 月の nanotech2016 展でデバイスを展示)。

(3) 成果

(a) スマートウインドウ

有機／金属ハイブリッドポリマーは、メタノール等の極性溶媒に可溶であるため、スピッコ

ート等による製膜が可能であった。30 x 30 cm の ITO ガラス基板を用いることで、エレクトロクロミック型スマートウインドウを作製した(図20)。作製したデバイスに3Vの電圧を印加すると、数秒で着色状態から消色状態に変化した。また、逆の電圧を印加することで再び着色状態に戻った。このエレクトロクロミック変化は可逆的に起こり、メモリ性も有していた。以上の結果から、本材料はデバイスの大型化に対応できることを見出した。



図20 鉄イオンを含む有機/金属ハイブリッドポリマーを用いたスマートウインドウ

3.4 新デバイス構造の探索(物質・材料研究機構 樋口グループ)

(1)研究のねらい

有機/金属ハイブリッドポリマーは、金属イオンを多く含んでいるがアモルファスであり、溶解性も高いことから、有機ポリマーのようなプロセッシングが可能であると予想される。この特徴を生かして、酸化タンゲステンに代表される無機系エレクトロクロミック材料では実現が難しい新デバイス構造の発明をねらう。

(2)研究実施内容

本研究項目は、平成25年度から27年度までの3年間で行う予定だったが、平成24年度より前倒して実施した。有機/金属ハイブリッドポリマーを用いた新しい表示システムとして、(1)プリンタブルディスプレイと、(2)エレクトロクロミックゲルを開発した。プリンタブルディスプレイは、現在の新聞やポスターに代わる表示媒体として利用できると考えられる。エレクトロクロミックゲルは伸縮自在な新しいディスプレイとして、体などに装着して使用するウェアラブルディスプレイとしての応用を目指す。

(3)成果

§ 4 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 1 件、国際(欧文)誌 26 件)

1. Conjugation of Organic-Metallic Hybrid Polymers and Calf-Thymus DNA
J. Li, Z. Futera, H. Li, Y. Tateyama, M. Higuchi
Phys. Chem. Chem. Phys., *13*, 4839-4841 (2011)
2. Synthesis of Unsymmetrical, Mono-substituted Bis-terpyridine Derivatives via Suzuki-Miyaura Cross-coupling
J. Li, T. Sato, H. Li, M. Higuchi
Synthesis, *2011(9)*, 1361-1364 (2011)
3. A Vapoluminescent Eu-Based Metallo-Supramolecular Polymer
T. Sato, M. Higuchi
Chem. Commun., *48*, 4947-4949 (2012)
4. Green Color Copper-Based Metallo-Supramolecular Polymer: Synthesis, Structure, and Electrochromic Properties
Md. Delwar Hossain, T. Sato, M. Higuchi
Chem. Asian J., *8*, 76-79 (2013)
5. Metallo-Supramolecular Polymers: Versatile DNA Binding and Their Cytotoxicity
J. Li, T. Murakami, M. Higuchi
J. Inorg. Organomet. Polym. Mater., *23*, 119-125 (2013)
6. Synthesis of Metallo-Supramolecular Polymers Using 5,5'-Linked Bis(1,10-Phenanthroline) Ligands
Md. Delwar Hossain, M. Higuchi
Synthesis, *45*, 753-758 (2013)
7. An Alternately Introduced Heterometallo-Supramolecular Polymer: Synthesis and Solid-State Emission Switching by Electrochemical Redox
T. Sato, M. Higuchi
Chem. Commun., *49*, 5256-5258 (2013) (Selected to back cover of the issue)
8. Electrochemical Switching of Luminescence in a Ru(II)-Based Metallo-Supramolecular Polymer Device
Y. Muronoi, J. Zhang, M. Higuchi, H. Maki
Chem. Lett., *42*, 761-763 (2013)
9. Multi-Colour Electrochromic Properties of Fe/Ru-Based Bimetallo-Supramolecular Polymers
C.-W. Hu, T. Sato, J. Zhang, S. Moriyama, M. Higuchi
J. Mater. Chem. C, *1*, 3408-3413 (2013) (Selected to back cover of the issue)
10. Ionic Conductivity of Ni(II)-Based Metallo-Supramolecular Polymers: Effects of Ligand Modification
R. K. Pandey, M. D. Hossain, S. Moriyama, M. Higuchi
J. Mater. Chem. A, *1*, 9016-9018 (2013) (Selected to outside front cover of the issue)
11. Fluorescent Colour Modulation in Zn(II)-Based Metallo-Supramolecular Polymer Films by Electronic-State Control of the Ligand
T. Sato, R. K. Pandey, M. Higuchi

- Dalton Trans.*, 42, 16036-16042 (2013)
12. Selective Edge Modification in Graphene and Graphite by Chemical Oxidation
M. Yang, S. Moriyama, M. Higuchi
J. Nanosci. Nanotechnol., 14, 2974-2978 (2014)
 13. Real-Time Humidity-Sensing Properties of Ionically Conductive Ni(II)-Based Metallo-Supramolecular Polymers
R. K. Pandey, M. D. Hossain, S. Moriyama, M. Higuchi
J. Mater. Chem. A, 2, 7754-7758 (2014) (Selected to inside front cover of the issue)
 14. Synthesis of Metallo-Supramolecular Polymers with a Bis-ONO-tridentate Ligand by Coordination Programming
M. Kanao, M. Higuchi
Chem. Lett., 43, 1075-1077 (2014)
 15. Anion Effects to Electrochromic Properties of Ru-based Metallo-Supramolecular Polymers
J. Zhang, C.-Y. Hsu, M. Higuchi
J. Photopolym. Sci. Technol., 27, 297-300 (2014)
 16. Three-Dimensional Fe(II)-Based Metallo-Supramolecular Polymers with Electrochromic Properties of Quick Switching, Large Contrast, and High Coloration Efficiency
C.-W. Hu, T. Sato, J. Zhang, S. Moriyama, M. Higuchi
ACS Appl. Mater. Interfaces, 6, 9118-9125 (2014)
 17. A Heterometallo-Supramolecular Polymer with Cu^I and Fe^{II} Ions Introduced Alternately
M. D. Hossain, J. Zhang, R. K. Pandey, T. Sato, M. Higuchi
Eur. J. Inorg. Chem., 2014, 3763-3770 (2014)
 18. Stimuli-Responsive Metallo-Supramolecular Polymer Films: Design, Synthesis and Device Fabrication
M. Higuchi
J. Mater. Chem. C, 2, 9331-9341 (2014) (Feature article) (Selected to outside back cover of the issue)
 19. Design of Metallo-Supramolecular Polymers with Electronic and Optical Properties
M. Higuchi
Kobunshi Ronbunshu, 71, 624-629 (2014)
 20. Proton Conduction in Mo(VI)-Based Metallo-Supramolecular Polymers
R. K. Pandey, M. D. Hossain, C. Chakraborty, S. Moriyama, M. Higuchi
Chem. Commun., 51, 11012-11014 (2015) (Selected to back cover of the issue)
 21. Effect of a Three-Dimensional Hyperbranched Structure to Ionic Conduction of Metallo-Supramolecular Polymers
R. K. Pandey, M. D. Hossain, T. Sato, U. Rana, S. Moriyama, M. Higuchi
RCS Advances, 5, 49224-49230 (2015)
 22. Synthesis of Metallo-Supramolecular Polymers with Bis-NNN-Tridentate Ligand for Electrochromic Devices
M. Kanao, M. Higuchi
J. Photopolym. Sci. Technol., 28, 363-368 (2015)
 23. Black-to-Transmissive Electrochromism with Visible-to-Near-Infrared Switching of a

Co(II)-Based Metallo-Supramolecular Polymer for Smart Window and Digital Signage Applications

C.-Y. Hsu, J. Zhang, T. Sato, S. Moriyama, M. Higuchi
ACS Appl. Mater. Interfaces, 7, 18266-18272 (2015)

24. Nano Molar Detection of Cd(II) Ions by Luminescent Metallo-Supramolecular Polymer Formation

M. D. Hossain, R. K. Pandey, U. Rana, M. Higuchi
J. Mater. Chem. C, 3, 12186-12191 (2015) (Selected to back cover)

25. Printed Multi-Color High-Contrast Electrochromic Devices

B.-H. Chen, S.-Y. Kao, C.-W. Hu, M. Higuchi, K.-C. Ho, Y.-C. Liao
ACS Appl. Mater. Interfaces, 7, 25069-25076 (2015)

26. Electrochemically Switchable Photoluminescence of Anionic Dye in Cationic Metallo-Supramolecular Polymer

T. Suzuki, T. Sato, J. Zhang, M. Kanao, M. Higuchi, H. Maki
J. Mater. Chem. C, 4, 1594-1598 (2016) (Selected to outside front cover)

27. An Insight into Ion-Conduction Phenomenon of Gold Nanocluster Ligand Based Metallo-Supramolecular Polymers

R. K. Pandey, C. Chakraborty, U. Rana, S. Moriyama, M. Higuchi
J. Mater. Chem. A, 4, 4398-4401 (2016)

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. 樋口昌芳(NIMS), 第6章 有機/金属ハイブリッドポリマーの機能と表示デバイス応用
金属と分子集合 –最新技術と応用– (CMC出版), 119-130 (2010)
2. 樋口昌芳(NIMS), Creation of Novel Electrochromic Materials and Device Application to Displays
J. Syn. Org. Chem. Jpn, 69, 229-235 (2011)
3. 樋口昌芳(NIMS), 第4章 第2節 ハイブリッドポリマーの相乗機能を利用したカラー化電子ペーパーの最新技術動向と応用展開 (CMC出版), 111-119 (2011)
4. 樋口昌芳(NIMS)、材料編 1.6 節 電子ペーパー
環境・エネルギー材料ハンドブック(オーム社), 152-160 (2011)
5. 樋口昌芳(NIMS)、新しいエレクトロクロミック材料と表示デバイス応用
日本接着学会誌, 47(6), 249-254 (2011)
6. 樋口昌芳(NIMS)、有機/金属ハイブリッドポリマーを用いた表示デバイス応用
化学工業, 62(12) 14-19 (2011)
7. 樋口昌芳(NIMS)、エレクトロクロミック材料を用いたカラー電子ペーパー
未来材料, 11(3), 36-41 (2011)
8. 樋口昌芳(NIMS)、エレクトロクロミック型カラー電子ペーパー
表面, 50(1) 8-9 (2012)

9. 樋口昌芳(NIMS)、バイポルミネセンスフィルム
光アライアンス, 23(12), 44-47 (2012).
10. 樋口昌芳(NIMS)、Chapter 2: Organic-Metallic Hybrid Polymers for Electrochromic Display Devices,
Metal-Molecular Assembly for Functional Materials, 11-19 (SpringerBriefs, Springer, 2013)
11. 樋口昌芳(NIMS)、有機／金属ハイブリッドポリマーを用いたスマートウインドウの開発
書籍「遮熱・断熱材料の設計、性能評価と応用」、174-182(技術情報協会、2015)

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

- ① 招待講演 (国内会議35件、国際会議28件)

【国内会議】

1. 樋口昌芳(NIMS)、エレクトロクロミック材料開発と電子ペーパーへの応用、
ChemBio ハイブリッドレクチャー、東京大学、2010年11月6日
2. 樋口昌芳(NIMS)、有機／金属ハイブリッドポリマーを用いた表示デバイスの開発、
日本化学会第91春季年会、神奈川大学、2010年3月28日(震災のため学会中止
(要旨集は公開))
3. 樋口昌芳(NIMS)、エレクトロクロミック型電子ペーパーに向けた有機／金属ハイ
ブリッドポリマーの開発、第60回高分子討論会、岡山大学、2011年9月28-30日
4. 樋口昌芳(NIMS)、エレクトロクロミック型電子ペーパーの原理と最近の進歩、SID
チュートリアル、名古屋国際会議場、2011年12月6日
5. 樋口昌芳(NIMS)、エレクトロクロミック型表示デバイス、日本化学会第92春季年
会、慶應義塾大学、2012年3月25-28日
6. 樋口昌芳(NIMS)、有機／金属ハイブリッドポリマーを用いたエレクトロクロミック表
示デバイス、第73回日本画像学会技術講習会、学術総合センター(東京)、2012
年7月12日
7. 樋口昌芳(NIMS)、有機／金属ハイブリッドポリマーフィルムがつくるナノ空間・界
面とその機能、第61回高分子討論会、名古屋工業大学、2012年9月20日
8. 樋口昌芳(NIMS)、有機／金属ハイブリッドポリマーを用いたエレクトロクロミック表
示デバイス、化学フェスタ、東京工業大学、2012年10月16日
9. 樋口昌芳(NIMS)、有機／金属ハイブリッドポリマーと表示デバイス、日本学術振
興会・光電相互変換第125委員会 第219回研究会、金沢工業大学大学院 虎ノ
門キャンパス(東京)、2012年12月21日
10. 樋口昌芳(NIMS)、有機／金属ハイブリッドポリマーと表示デバイス、映像情報メデ
ィア学会 ディスプレイ材料・製造技術シンポジウム、機械振興会館(東京)、2013年
3月15日
11. 樋口昌芳(NIMS)、有機／金属ハイブリッドポリマーの電子・光機能、ナノ学会第
11回大会、東工大 大岡山キャンパス、2013年6月6日
12. 樋口昌芳(NIMS)、有機／金属ハイブリッドポリマーを用いたエレクトロクロミック表
示デバイス、第74回日本画像学会技術講習会、学術総合センター(東京、神保町)、
2013年7月11-12日
13. 樋口昌芳(NIMS)、有機／金属ハイブリッドポリマーの特異な物性とデバイス応用、
第74回応用物理学会秋季学術講演会、同志社大 京田辺キャンパス、2013年9
月16-20日
14. 樋口昌芳(NIMS)、Display Device Application of Metallo-Supramolecular
Polymers、錯体化学会第63回討論会、琉球大、2013年11月2日

15. 樋口昌芳(NIMS)、メタロ超分子ポリマーフィルム of 外部刺激応答機能、第 22 回ポリマー材料フォーラム、タワーホール船堀、2013 年 11 月 29 日
16. 樋口昌芳(NIMS)、有機/金属ハイブリッドポリマーの電子・光機能と表示デバイス応用、第 13 回高分子材料研究会、山口大、2014 年 1 月 28 日
17. 樋口昌芳(NIMS)、新規有機/金属ハイブリッドポリマーフィルムの合成と機能発現、JST-CREST「プロセスインテグレーションによる機能発現ナノシステムの創製」研究領域 第 3 回公開シンポジウム、東京ビッグサイト、2014 年 1 月 29 日
18. 樋口昌芳(NIMS)、有機/金属ハイブリッドポリマーの電子・光機能とデバイス応用、ナノテクノロジー談話会、分子研、2014 年 3 月 26 日
19. 樋口昌芳(NIMS)、メタロ超分子ポリマー膜における電子・イオン・エネルギー移動、慶應義塾大学分子化学セミナー、慶應大、2014 年 7 月 30 日
20. 樋口昌芳(NIMS)、有機/金属ハイブリッドポリマーの機能材料応用、札幌シンポジウム、北海道大学、2014 年 9 月 16 日
21. 樋口昌芳(NIMS)、有機/金属ハイブリッドポリマーの次元制御とエレクトロクロミック特性、第 63 回高分子討論会(特定テーマ:高分子機能を操る金属錯体・クラスター・表面)、長崎大学、2014 年 9 月 24 日
22. 樋口昌芳(NIMS)、有機/金属ハイブリッドポリマーの電解重合法の開発、第 63 回高分子討論会(特定テーマ:元素ブロック高分子の創成と機能)、長崎大学、2014 年 9 月 26 日
23. 樋口昌芳(NIMS)、メタロ超分子ポリマーのエレクトロクロミック特性、第 20 回クロモジェニック研究会(産総研臨海副都心センター、2014 年 10 月 20 日)
24. 樋口昌芳(NIMS)、有機エレクトロクロミックデバイスの現状と課題、第 53 回工業物理化学講習会、九州大学、2014 年 10 月 24 日
25. 樋口昌芳(NIMS)、新材料『有機/金属ハイブリッドポリマー』の全て ~合成・構造・機能・デバイス~、情報機構セミナー、中小企業振興公社、2014 年 12 月 15 日
26. 樋口昌芳(NIMS)、メタロ超分子ポリマーの合成と電子・光機能、及びデバイス化、東京工業大学 有機材料工学科 講演会、東工大、2014 年 12 月 18 日
27. 樋口昌芳(NIMS)、メタロ超分子ポリマーのエレクトロクロミズム、さきがけ談話会ーナノ製造技術の探索と展開ー、マホロバ・マイنز三浦、2015 年 1 月 23 日
28. 樋口昌芳(NIMS)、メタロ超分子ポリマーの電子・光物性と表示デバイス応用、応用化学専攻 講演会、大阪大学吹田キャンパス、2015 年 4 月 17 日
29. 樋口昌芳(NIMS)、メタロ超分子ポリマーフィルムの電子・イオン・光物性、第 64 回高分子学会年次大会、札幌コンベンションセンター、2015 年 5 月 27-29 日
30. 樋口昌芳(NIMS)、エレクトロクロミズムを示す有機/金属ハイブリッドポリマーの開発、「エレクトロクロミック」講習会、川崎市生活文化会館、2015 年 6 月 29 日
31. 樋口昌芳(NIMS)、有機/金属ハイブリッドポリマーの電子・光機能とデバイス応用、光反応・電子用材料研究会、東京理科大学 森戸記念館、2015 年 7 月 17 日
32. 樋口昌芳(NIMS)、メタロ超分子ポリマーフィルムを用いたエレクトロクロミックデバイス、慶應義塾大学 分子化学セミナー、慶應義塾大学、2015 年 8 月 4 日
33. 樋口昌芳(NIMS)、
34. 樋口昌芳(NIMS)、メタロ超分子ポリマーの黒色エレクトロクロミズム、第 64 回高分子討論会(特定テーマ:融合マテリアルの精密構造制御と機能創成)、東北大学、2015 年 9 月 15-17 日
35. 樋口昌芳(NIMS)、メタロ超分子ポリマーの赤外エレクトロクロミズム、第 64 回高分子討論会(特定テーマ:超分子ポリマーの合成と機能発現)、東北大学、2015 年 9 月 15-17 日

【国際会議】

1. 樋口昌芳 (NIMS)、Electrochromic Devices Using Organic-Metallic Hybrid Polymers、UdS - Japanese JSPS Symposium on Supramolecular Nanomaterials Science、Institut de Science et d'Ingénierie Supramoléculaires (France)、2010年10月29日
2. 樋口昌芳 (NIMS)、Electrochromic Properties of Organic-Metallic Hybrid Polymers and the Device Application、International Symposium on High-tech Polymer Materials、Asia Gulf Hotel、Xiamen (China)、2010年11月10日
3. 樋口昌芳 (NIMS)、Electrochromic Properties of Organic-Metallic Hybrid Polymers and Their Application to Display Devices、The 4th GCOE International Symposium “Towards a Sustainable Future”、北海道大学、2010年11月27日
4. 樋口昌芳 (NIMS)、Electrochromic Display Using Organic-Metallic Hybrid Polymers、The 17th International Display Workshops (IDW'10)、福岡国際会議場、2010年12月2日
5. 樋口昌芳 (NIMS)、Device Application of Organic-Metallic Hybrid Polymers with Electrochromic Properties、2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010)、Honolulu、Hawaii (USA)、2010年12月19日
6. 樋口昌芳 (NIMS)、Creation of Electrochromic Materials and Their Application to Display Devices、MANA International Symposium 2011、つくば国際会議場、2011年3月2日
7. 樋口昌芳 (NIMS)、Electrochromic Display Devices Using Organic-Metallic Hybrid Polymers、The First China-Japan Joint Inorganic Chemistry Symposium for Young Scientists: Supramolecular Science and Nanomaterials、Nanjing (China)、2011年6月16-18日
8. 樋口昌芳 (NIMS)、Electrochromic Display Devices with Organic-Metallic Hybrid Polymer、Collaborative Conference on 3D & Materials Research (3DMR)、Jeju (South Korea)、2011年6月27日-7月1日
9. 樋口昌芳 (NIMS)、Electrochromic Display Devices Using Metallosupramolecular Polymers、242nd ACS National Meeting & Exposition、Denver、Colorado (USA)、2011年8月28日-9月1日
10. 樋口昌芳 (NIMS)、Electrochromic Display Devices Using Organic-Metallic Hybrid Polymers、7th International Symposium on High-Tech Polymer Materials (HTPM-VII)、Xi'an (China)、2012年6月18日
11. 樋口昌芳 (NIMS)、Electrochromic Displays Using Organic-Metallic Hybrid Polymers、Collaborative Conference on Materials Research (CCMR) 2012、Seoul (South Korea)、2012年6月26日
12. 樋口昌芳 (NIMS)、Electrochromic Display Device Using Organic-Metallic Hybrid Polymers、The International Conference of Young Researchers on Advanced Materials (IUMRS-ICYRAM)、Singapore、2012年7月3日
13. 樋口昌芳 (NIMS)、Electro- and Photo-Chemical Devices with Organic-Metallic Hybrid Polymers、Japan-China Young Scientist Symposium “Frontier of Coordination Chemistry at the Interface of Nano and Micro”、分子研、2013年6月13-15日
14. 樋口昌芳 (NIMS)、Display Devices Using Metallo-Supramolecular Polymers、Collaborative Conference on Materials Research (CCMR) 2013、Jeju (South Korea)、2013年6月24-28日
15. 樋口昌芳 (NIMS)、Electrochromic Display Devices with Organic-Metallic Hybrid Polymer、15th IUPAC International Symposium on Macromolecular Complexes

- (MMC15)、Clemson, South Carolina (USA)、2013年8月13-16日
16. 樋口昌芳 (NIMS)、Electrochemical and Photochemical Properties of Organic-Metallic Hybrid Polymers、IUMRS 12th International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM 2013)、青島(中国)、2013年9月25日
 17. 樋口昌芳 (NIMS)、Electro- and Photo-Chemical Properties of Metallo-Supramolecular Polymers、12th International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials (ICFPAM)、Auckland, New Zealand、2013年12月12日
 18. 樋口昌芳(NIMS)、Electro- and Photo-Chemical Properties of Organic-Metallic Hybrid Polymers、NZ-Japan Symposium on Supramolecular Nanomaterials、Queenstown, New Zealand、2013年12月16日
 19. 樋口昌芳(NIMS)、Electrochemical Properties of Organic-Metallic Hybrid Polymers、Collaborative Conference on Materials Research (CCMR) 2014、ソウル(韓国)、2014年6月25日
 20. 樋口昌芳(NIMS)、Display Devices with Organic-Metallic Hybrid Polymers、The 31st International Conference of Photopolymer Science and Technology (ICPST-31)、千葉大学、2014年7月11日
 21. 樋口昌芳(NIMS)、Stimuli-Responsive Metallo-Supramolecular Polymer Films、248th ACS National Meeting & Exposition、San Francisco (USA)、2014年8月10日
 - * 22. 樋口昌芳(NIMS)、Electrochromic Properties of Metallo-Supramolecular Polymers、The 11th International Meeting on Electrochromism、国立台湾大学(台湾)、2014年9月1日
 23. 樋口昌芳(NIMS)、Electrochromic Devices Using a Metallo-Supramolecular Polymer Film、The 1st International Caparica Conference on Chromogenic and Emissive Materials (IC3EM)、Lisbon (Portugal)、2014年9月10日
 24. 樋口昌芳(NIMS)、Electrochromic Devices with a Metallo-Supramolecular Polymer Film、Materials Science-2014、San Antonio (USA)、2014年10月6日
 25. 樋口昌芳(NIMS)、Metallo-Supramolecular Polymers: Synthesis, Stimuli-Responsive Properties and Device Fabrication、The 2nd SMART Center Workshop、国立台湾大学(台湾)、2015年9月11日
 26. 樋口昌芳(NIMS)、Electronic, Ionic and Photonic Properties of Metallo-Supramolecular Polymer Films、IUPAC 11th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME2015)、パシフィコ横浜、2015年10月18-22日
 27. 樋口昌芳(NIMS)、Stimuli-Responsive Metallo-Supramolecular Polymer Film、World Congress and Expo on Materials Science & Polymer Engineering、ドバイ(UAE)、2015年11月26-28日
 28. 樋口昌芳(NIMS)、Electrochromism in Metallo-Supramolecular Polymers、2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem)、ホノルル(アメリカ)、2015年12月15-20日

② 口頭発表 (国内会議67件、国際会議3件)

【国内会議】

1. 佐藤敬(NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、ユウロピウム金属-有機ハイブリッドポリマーの合成と発光特性、日本化学会第91春季年会、神奈川県、2011年3月27日(震

災のため学会中止(要旨集は公開))

2. Md. Delwar Hossain(NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、銅や白金を含む有機-金属ハイブリットポリマーの合成と特性、日本化学会第 91 春季年会、神奈川大学、2011 年 3 月 27 日(震災のため学会中止(要旨集は公開))
3. 張健(NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、Electrochromic Reprinting Technology Using Organic-Metallic Hybrid Polymer、第 60 回高分子学会年次大会、大阪国際会議場、2011 年 5 月 25-27 日
4. Anasuya Bandyopadhyay (NIMS)、樋口昌芳 (NIMS)、Nonvolatile Bipolar Memristive Switching in Co(III) Polymer with an Extended Azo Aromatic Ligand、第 60 回高分子学会年次大会、大阪国際会議場、2011 年 5 月 25-27 日
5. 佐藤敬(NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、Synthesis and Luminescence Properties of Organic-Metallic Hybrid Polymer Using Lanthanide Metal、第 60 回高分子学会年次大会、大阪国際会議場、2011 年 5 月 25-27 日
6. 張健(NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、Electrochromic Printed Paper-like Display Based on Organic-Metallic Hybrid Polymer、錯体化学会第 61 回討論会、岡山理科大学、2011 年 9 月 17-19 日
7. 張健(NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、エレクトロクロミックゲル、日本化学会第 92 春季年会、慶應義塾大学、2012 年 3 月 25-28 日
8. 佐藤敬(NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、ランタノイド-遷移金属-有機ハイブリットポリマーの合成と発光特性、日本化学会第 92 春季年会、慶應義塾大学、2012 年 3 月 25-28 日
9. Jinghua Li(NIMS)、村上達也(京大)、樋口昌芳(NIMS)、有機/金属ハイブリッドポリマーと DNA との相互作用、日本化学会第 92 春季年会、慶應義塾大学、2012 年 3 月 25-28 日
10. Rakesh Kumar Pandey(NIMS)、森山悟士(NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、有機/金属ハイブリットポリマーフィルムの電気化学特性、日本化学会第 92 春季年会、慶應義塾大学、2012 年 3 月 25-28 日
11. 張健(NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、Highly Flexible Display with Electrochromic Gel、第 61 回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜、2012 年 5 月 29 日
12. 佐藤敬(NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、蛍光性ランタノイド金属を基盤とした有機-金属ハイブリッドポリマーの合成、第 61 回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜、2012 年 5 月 29 日
13. Jinghua Li(NIMS)、村上達也(京大)、樋口昌芳(NIMS)、DNA Binding Property and Cytotoxicity of Metallo-Supramolecular Polymers、第 61 回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜、2012 年 5 月 30 日
14. Rakesh Kumar Pandey (NIMS)、森山悟士 (NIMS)、樋口昌芳 (NIMS)、Electrical Conductivity Measurements on Organic-Metallic Hybrid Polymer Thin Films、第 61 回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜、2012 年 5 月 31 日
15. Anasuya Bandyopadhyay (NIMS)、樋口昌芳 (NIMS)、Nonvolatile Bipolar Memristive Switching in Co(III) Polymer with an Extended Azo Aromatic Ligand、第 61 回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜、2012 年 5 月 31 日
16. 張健(NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、Electrochromic Gel Using Organic-Metallic Hybrid Polymers、第 61 回高分子討論会、名古屋工業大学、2012 年 9 月 19 日
17. 佐藤敬(NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、ランタノイドイオンを基盤とした有機/金属ハイブリットポリマーの合成と外部刺激応答性、第 61 回高分子討論会、名古屋工業大学、2012 年 9 月 19 日
18. Jinghua Li (NIMS)、村上達也 (NIMS)、樋口昌芳 (NIMS)、Metallo-Supramolecular Polymers: Versatile DNA Binding Ability and Their Cytotoxicity、第 61 回高分子討論会、名古屋工業大学、2012 年 9 月 20 日

19. Rakesh Kumar Pandey (NIMS)、森山悟士 (NIMS)、樋口昌芳 (NIMS)、
Electrical Conductivity Measurements on Organic-Metallic Hybrid Polymer Thin
Films、第 61 回高分子討論会、名古屋工業大学、2012 年 9 月 20 日
20. 佐藤敬 (NIMS)、樋口昌芳 (NIMS)、2 種類の金属イオンを交互に導入した有機
／金属ハイブリッドポリマーの合成と発光特性、日本化学会第 93 春季年会、立命
館大学びわこ・くさつキャンパス、2013 年 3 月 23 日
21. 胡致維 (NIMS)、森山悟士 (NIMS)、樋口昌芳 (NIMS)、Electrochromic
Properties of Organic-Metallic Hybrid Polymers Bearing Two Metal Ion Species、日
本化学会第 93 春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、2013 年 3 月 22 日
22. 金尾美樹 (NIMS)、樋口昌芳 (NIMS)、三座配位子を含む有機／金属ハイブリッ
ドポリマーの合成と評価、日本化学会第 93 春季年会、立命館大学びわこ・くさつキ
ャンパス、2013 年 3 月 24 日
23. Rakesh Kumar Pandey (NIMS)、Md. Delwar Hossain (NIMS)、森山悟士 (NIM
S)、樋口昌芳 (NIMS)、Tailoring the Structure of Phenanthroline Based
Organic-Metallic Hybrid Polymers for Humidity Sensitive Conductivity、日本化学
会第 93 春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、2013 年 3 月 23 日
24. 張健 (NIMS)、樋口昌芳 (NIMS)、Instinctively Stretchable Electrochromic Device
Using Organic-Metallic Hybrid Polymers、日本化学会第 93 春季年会、立命館大学
びわこ・くさつキャンパス、2013 年 3 月 23 日
25. 樋口昌芳 (NIMS)、張健 (NIMS)、佐藤敬 (NIMS)、胡致維 (NIMS)、有機／金
属ハイブリッドポリマーを用いたエレクトロクロミック表示デバイス、電気化学会第 80
回大会、東北大学川内キャンパス、2013 年 3 月 31 日
26. 張健 (NIMS)、樋口昌芳 (NIMS)、The First Intrinsically Stretchable
Electrochromic Devices with All-Polymer Constitution、第 62 回高分子学会年次大
会、京都国際会館、2013 年 5 月 29-31 日
27. Rakesh Kumar Pandey (NIMS)、Md. Delwar Hossain (NIMS)、森山悟士 (NIM
S)、樋口昌芳 (NIMS)、Ni(II) and Phenanthroline Based Metallo-Supramolecular
Polymers for Humidity Sensitive Conductivity、第 62 回高分子学会年次大会、京都
国際会館、2013 年 5 月 29-31 日
28. 佐藤敬 (NIMS)、樋口昌芳 (NIMS)、ヘテロ金属イオンを基盤とした有機／金属
ハイブリッドポリマーの光学特性、第 62 回高分子学会年次大会、京都国際会館、
2013 年 5 月 29-31 日
29. 張健 (NIMS)、佐藤敬 (NIMS)、胡致維 (NIMS)、樋口昌芳 (NIMS)、
Metallo-Supramolecular Polymer Gels for Stretchable Electrochromic Device
Application、第 62 回高分子討論会、金沢大学角間キャンパス、2013 年 9 月 11-13
日
30. 佐藤敬 (NIMS)、樋口昌芳 (NIMS)、有機／マルチ金属ハイブリッドポリマーの精
密合成、第 62 回高分子討論会、金沢大学角間キャンパス、2013 年 9 月 11-13 日
31. Md. Delwar Hossain (NIMS)、張健 (NIMS)、樋口昌芳 (NIMS)、Synthesis,
Characterization, and Electrochemical Properties of Organic-Heterometallic Hybrid
Polymers with Different Metal Ions Introduced Alternately、錯体化学会第 63 回討論
会、琉球大、2013 年 11 月 3 日
32. 金尾美樹 (NIMS)、樋口昌芳 (NIMS)、アゾ配位子を含む新規有機／金属ハイブ
リッドポリマーの合成と評価、錯体化学会第 63 回討論会、琉球大、2013 年 11 月 2
日
33. 佐藤敬 (NIMS)、樋口昌芳 (NIMS)、ヘテロ金属イオンを基盤とした有機／金属
ハイブリッドポリマーの合成と光学スイッチング、錯体化学会第 63 回討論会、琉球大、
2013 年 11 月 2 日
34. Md. Delwar Hossain (NIMS)、樋口昌芳 (NIMS)、Synthesis and Characterization

- of Alternating Ni/Fe- & Co/Cu-Based Organic-Heterometallic Hybrid Polymers、日本化学会第 94 春季年会、名古屋大、2014 年 3 月 27 日
35. Utpal Rana, Masayoshi Higuchi, Conjugation of Metallo-Supramolecular Oligomers and calf-thymus DNA、日本化学会第 94 春季年会、名古屋大、2014 年 3 月 28 日
 36. 張健(NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、New electrochromic devices with metallo-supramolecular polymers、日本化学会第 94 春季年会、名古屋大、2014 年 3 月 28 日
 37. 金尾美樹(NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、アゾ配位子からなる新規有機/金属ハイブリッドポリマーの合成と機能評価、日本化学会第 94 春季年会、名古屋大、2014 年 3 月 29 日
 38. 佐藤敬(NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、有機/マルチ金属ハイブリッドポリマーの合成、日本化学会第 94 春季年会、名古屋大、2014 年 3 月 28 日
 39. Md. Delwar Hossain(NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、Synthesis of Cu-Based Organic Metallic Hybrid Polymers with DNA Binding Properties、第 63 回高分子学会年次大会、名古屋国際会議場、2014 年 5 月 28 日
 40. Chih-Yu Hsu(NIMS)、佐藤敬(NIMS)、森山悟士(NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、Electrochemical Glucose Biosensor Based on Metallo-Supramolecular Polymers、第 63 回高分子学会年次大会、名古屋国際会議場、2014 年 5 月 28 日
 41. 張健(NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、Metallo-supramolecular Polymers for Stretchable Electronic Paper Display、第 63 回高分子学会年次大会、名古屋国際会議場、2014 年 5 月 29 日
 42. 金尾美樹(NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、両端に三座配位部位を有する新規配位子を用いた有機/金属ハイブリッドポリマーの合成と物性評価、第 63 回高分子学会年次大会、名古屋国際会議場、2014 年 5 月 29 日
 43. 佐藤敬(NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、有機/ヘテロ金属ハイブリッドポリマーの合成とエレクトロクロミック特性、第 63 回高分子学会年次大会、名古屋国際会議場、2014 年 5 月 29 日
 44. 金尾美樹(NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、ONO 型、及び NNO 型三座イミン配位子を含む新規有機/金属ハイブリッドポリマーの合成と機能評価、錯体化学会第 64 回討論会、中央大学、2014 年 9 月 19 日
 45. Chih-Yu Hsu(NIMS)、張健(NIMS)、森山悟士(NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、Redox Switching Properties of a Co(II)-Based Metallo-Supramolecular Polymer in Different Solvents、錯体化学会第 64 回討論会、中央大学、2014 年 9 月 19 日
 46. Md. Delwar Hossain(NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、Preparation of Cu- & Ni-Based Metallo-Supramolecular Polymers and the DNA Binding Properties、高分子討論会、長崎大学、2014 年 9 月 25 日
 47. 佐藤敬(NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、有機/ヘテロ金属ハイブリッドポリマーの近赤外エレクトロクロミック特性、高分子討論会、長崎大学、2014 年 9 月 25 日
 48. 鈴木貴弘(NIMS)、佐藤敬(NIMS)、張健(NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、牧英之(慶応義塾大学)、有機/金属ハイブリッドポリマーを用いた蛍光アニオン色素のフォトルミネッセンススイッチング、高分子討論会、長崎大学、2014 年 9 月 25 日
 49. 金尾美樹(NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、ピリジン-アミド構造を有した新規有機/金属ハイブリッドポリマーの合成と機能評価、高分子討論会、長崎大学、2014 年 9 月 26 日
 50. Chih-Yu Hsu(NIMS)、張健(NIMS)、森山悟士(NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、Properties of a Co(II)-Based Metallo-Supramolecular Polymer in Aqueous Solution、高分子討論会、長崎大学、2014 年 9 月 26 日
 51. 張健(NIMS)、森山悟士(NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、Composite Gel with Metallo-Supramolecular Polymers、高分子討論会、長崎大学、2014 年 9 月 26 日

52. 鈴木貴弘(慶應大)、佐藤敬(NIMS)、張健(NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、牧英之(慶應大)、メタロ超分子ポリマーを用いた電圧印加による可逆的フォトルミネッセンススイッチング、日本化学会 第95 春季年会、日本大学 理工学部船橋キャンパス、2015 年 3 月 26 日
53. Utpal Rana (NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、Anticancer Activity of Helical Metallo-Supramolecular Polymers、日本化学会 第95 春季年会、日本大学 理工学部船橋キャンパス、2015 年 3 月 27 日
54. Chanchal Chakraborty (NIMS)、森山悟士(NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、Novel Fe/Pt-Based Heterometallo-Supramolecular Polymers、日本化学会 第95 春季年会、日本大学 理工学部船橋キャンパス、2015 年 3 月 28 日
55. 金尾美樹(NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、イミン配位子を有する新規メタロ超分子ポリマー、日本化学会 第95 春季年会、日本大学 理工学部船橋キャンパス、2015 年 3 月 28 日
56. 佐藤敬(NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、メタロ超分子ポリマーの赤外エレクトロクロミズム、日本化学会 第95 春季年会、日本大学 理工学部船橋キャンパス、2015 年 3 月 28 日
57. Chanchal Chakraborty (NIMS)、森山悟士(NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、Fe(II) and Pt(II) Based Bi-metallic Supramolecular Polymer for Enhanced Optoelectrical Properties、第 64 回高分子学会年次大会、札幌コンベンションセンター、2015 年 5 月 27-29 日
58. 金尾美樹(NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、イミン配位子を有する新規マルチメタロ超分子ポリマーの合成と機能評価、第 64 回高分子学会年次大会、札幌コンベンションセンター、2015 年 5 月 27-29 日
59. Utpal Rana (NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、Conjugation of Helical Metallo-supramolecular Polymers and ct-DNA、第64回高分子学会年次大会、札幌コンベンションセンター、2015 年 5 月 27-29 日
60. 樋口昌芳(NIMS)、メタロ超分子ポリマーを用いたエレクトロクロミックデバイス、第64回高分子討論会(特定テーマ:異種界面を舞台とする機能性高分子)、東北大学、2015 年 9 月 15-17 日
61. 金尾美樹(NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、白金アセチリドと三座配位子構造を含む新規マルチメタロ超分子ポリマーの合成と機能評価、第 64 回高分子討論会、東北大学、2015 年 9 月 15-17 日
62. KAO Sheng-Yuan (国立台湾大)、金尾美樹(NIMS)、Utpal Rana (NIMS)、Kuo-Chuan Ho (国立台湾大)、樋口昌芳(NIMS)、Study on Electrochromic Properties of Co-Based Organic-Metallic Hybrid Polymer、第 64 回高分子討論会、東北大学、2015 年 9 月 15-17 日
63. Rakesh Kumar Pandey (NIMS)、森山悟士(NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、Enhanced Ionic Conduction in the Aligned Metallo-Supramolecular Polymer Chains、第 64 回高分子討論会、東北大学、2015 年 9 月 15-17 日
64. Utpal Rana (NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、Recognition of DNA by Helical Metallo-Supramolecular Polymer and Their Cellular Activity Study、第 64 回高分子討論会、東北大学、2015 年 9 月 15-17 日
65. Rakesh Kumar Pandey (NIMS)、Utpal Rana (NIMS)、Chanchal Chakraborty (NIMS)、森山悟士(NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、Ionic Conduction in the Aligned Metallo-Supramolecular Polymer Chains、錯体化学会 第 65 回討論会、奈良女子大、2015 年 9 月 21-23 日
66. Utpal Rana (NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、Recognition of B-DNA by Helical Metallo-Supramolecular Polymers and Their Cellular Activity Study、錯体化学会 第 65 回討論会、奈良女子大、2015 年 9 月 21-23 日

67. 鈴木貴弘(慶應大)、佐藤敬(NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、牧英之(慶應大)、Electroswitchable Photoluminescence of Fluorescent Anionic Dye with Metallo-Supramolecular Polymers、錯体化学会 第 65 回討論会、奈良女子大、2015 年 9 月 21-23 日

【国際会議】

1. 樋口昌芳(NIMS)、Electrochromic Display Devices with Organic-Metallic Hybrid Polymers、14th IUPAC International Symposium on Macromolecular Complexes, MMC-14, Helsinki (Finland)、2011 年 8 月 14-17 日
2. 樋口昌芳(NIMS)、Electrochromic Display Devices Using Organic-Metallic Hybrid Polymers、The 18th International Display Workshops (IDW'11)、名古屋国際会議場、2011 年 12 月 7-9 日
3. 樋口昌芳(NIMS)、張健(NIMS)、佐藤敬(NIMS)、New Paper Displays Using Electrochromic/Vapoluminescent Organic-Metallic Hybrid Polymer Films、The 19th International Display Workshops (IDW'12)、京都国際会議場、2012 年 12 月 5 日

③ ポスター発表 (国内会議9件、国際会議12件)

【国内会議】

1. 樋口昌芳(NIMS)、エレクトロクロミック型カラー電子ペーパー、TXテクノロジーショーケース、つくば国際会議場、2010 年 12 月 24 日
2. Anasuya Bandyopadhyay(NIMS)、Satyajit Sahu(NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、Nonvolatile Bipolar Memristive Switching in Co(III) Polymer with an Extended Azo Aromatic Ligand、第 60 回高分子討論会、岡山大学、2011 年 9 月 28-30 日
3. 佐藤敬(NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、ユウロピウム金属を基盤とした有機-金属ハイブリッドポリマーの蛍光特性とスイッチ機能、第 60 回高分子討論会、岡山大学、2011 年 9 月 28-30 日
4. 室野井有(慶應大)、張健(NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、牧英之(慶應大)、有機/金属ハイブリッドポリマーの光物性、日本化学会第 92 春季年会、慶應義塾大学、2012 年 3 月 25-28 日
5. Anasuya Bandyopadhyay(NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、Nonvolatile Bipolar Memristive Switching in Co(III) Polymer with an Extended Azo Aromatic Ligand、第 61 回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜、2012 年 5 月 31 日
6. 室野井有(慶應大)、張健(NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、牧英之(慶應大)、有機/金属ハイブリッドポリマーの光物性、第 61 回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜、2012 年 5 月 31 日
7. 金尾美樹(NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、ONO 型配位子を含む有機/金属ハイブリッドポリマーの合成と評価、第 62 回高分子学会年次大会、京都国際会館、2013 年 5 月 29 日
8. 金尾美樹(NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、アゾ配位子を含む有機/金属ハイブリッドポリマーの合成と評価、第 62 回高分子討論会、金沢大学角間キャンパス、2013 年 9 月 11 日
9. Md. Delwar Hossain(NIMS)、樋口昌芳(NIMS)、Novel Cu-Based Metallo-Supramolecular Polymers with Two Kinds of Ligands Introduced Alternately、日本化学会 第 95 春季年会、日本大学 理工学部船橋キャンパス、2015 年 3 月 27 日

【国際会議】

1. Li Jinghua (NIMS)、Futera Zdenek (NIMS)、Li Hongfang (NIMS)、館山佳尚 (NIMS)、樋口昌芳 (NIMS)、Conjugation of Organic-Metallic Hybrid Polymers and DNA for Application to DDS、2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010)、Honolulu、Hawaii (USA)、2010年12月16日
2. Li Jinghua (NIMS)、樋口昌芳 (NIMS)、Metallic-Hybrid Polymers: Effect of Substituent on DNA Binding and Nuclease Activity、2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010)、Honolulu、Hawaii (USA)、2010年12月18日
3. 張健 (NIMS)、樋口昌芳 (NIMS)、Electrochromic Printing on Organic-Metallic Hybrid Polymer Films、NIMS Conference 2013、つくば国際会議場、2013年7月2日
4. Rakesh Kumar Pandey (NIMS)、Md. Delwar Hossain (NIMS)、森山悟士 (NIMS)、樋口昌芳 (NIMS)、Humidity-Responsive Ionic-Conductivity of Organic-Metallic Hybrid Polymer Films、NIMS Conference 2013、つくば国際会議場、2013年7月2日
5. Md. Delwar Hossain (NIMS)、樋口昌芳 (NIMS)、Cu(II)-Based Metallo-Supramolecular Polymers with DNA Binding Properties、NIMS Conference 2014、つくば国際会議場、2014年7月2日
6. Chih-Yu Hsu (NIMS)、張健 (NIMS)、森山悟士 (NIMS)、樋口昌芳 (NIMS)、Solvent Effect on a Co(II)-Based Metallo-Supramolecular Polymer、NIMS Conference 2014、つくば国際会議場、2014年7月2日
7. 金尾美樹 (NIMS)、樋口昌芳 (NIMS)、Synthesis and Properties of Metallo-Supramolecular Polymers Containing ONO and ONN Tridentate Ligands、NIMS Conference 2014、つくば国際会議場、2014年7月2日
8. 佐藤敬 (NIMS)、樋口昌芳 (NIMS)、Near-infrared electrochromism in heterometallo-supramolecular polymers、NIMS Conference 2014、つくば国際会議場、2014年7月2日
9. 張健 (NIMS)、Chih-Yu Hsu (NIMS)、森山悟士 (NIMS)、樋口昌芳 (NIMS)、Electrochromic Gel with Metallo-Supramolecular Polymer for Stretchable Display、NIMS Conference 2014、つくば国際会議場、2014年7月2日
10. Rakesh Kumar Pandey (NIMS)、佐藤敬 (NIMS)、Md. Delwar Hossain (NIMS)、森山悟士 (NIMS)、樋口昌芳 (NIMS)、Ionic Conductivity of Metallo-Supramolecular Polymers Having linear and 3-dimensional structure、2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem)、ホノルル、アメリカ、2015年12月15-20日
11. 鈴木貴弘 (慶應大)、佐藤敬 (NIMS)、張健 (NIMS)、樋口昌芳 (NIMS)、牧英之 (慶應大)、Reversibly Electroswitchable Photoluminescence Using Fe(II)-Based Metallo-Supramolecular Polymer、2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem)、ホノルル、アメリカ、2015年12月15-20日
12. Utpal Rana (NIMS)、樋口昌芳 (NIMS)、Helical Metallo-Supramolecular Polymer and Their DNA Binding and Cytotoxicity Study、2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem)、ホノルル、アメリカ、2015年12月15-20日

(4)知財出願

- ① 国内出願 (12件)

1. 配位数4の金属及びビスフェナントロリン誘導体を含む有機／金属ハイブリッドポリマー、その配位子、及びその製造方法
 発明者:樋口昌芳、ホサイン エムディ デルワー
 出願人:独立行政法人物質・材料研究機構
 出願日:2011年3月10日、特許出願 2011-052269
 登録日:2015年6月12日、特許第 5757615 号
2. 有機／蛍光性金属ハイブリッドポリマー及びその配位子
 発明者:樋口昌芳、佐藤敬
 出願人:独立行政法人物質・材料研究機構
 出願日:2011年3月10日、特許出願 2011-052361
 登録日:2015年5月22日、特許第 5747247 号
3. 電子的プリント可能媒体、電子的プリント装置、及び電子的プリント可能媒体へのプリント方法
 発明者:樋口昌芳、張健
 出願人:独立行政法人物質・材料研究機構
 出願日:2011年12月7日、特許出願 2012-551806
 登録日:2014年9月19日、特許第 5614693 号
4. エレクトロクロミックゲル、その製造方法、電子プリント・消去方法及び伸縮性ディスプレイ
 発明者:樋口昌芳、張健
 出願人:独立行政法人物質・材料研究機構
 出願日:2013年1月30日、特許出願 2013-556476
 登録日:2016年3月18日、特許第 5900984 号
5. 高プロトン伝導性ポリマーフィルム、その製造方法及び湿度センサー
 発明者:樋口昌芳、ラケッシュクマーパンディ、森山悟士
 出願人:独立行政法人物質・材料研究機構
 出願日:2013年7月26日、特許出願 2014-528113
 登録日:2015年6月26日、特許第 5765692 号
6. 有機／ヘテロ金属ハイブリッドポリマー、その製造方法及び有機／ヘテロ金属ハイブリッドポリマー膜
 発明者:樋口昌芳、佐藤敬
 出願人:独立行政法人物質・材料研究機構
 出願日:2014年5月2日、特許出願 2014-095275
7. グルコース感知材料、グルコース感知電極、グルコース感知電極の製造方法及びグルコースセンサー
 発明者:樋口昌芳、徐志宇
 出願人:独立行政法人物質・材料研究機構
 出願日:2014年5月2日、特許出願 2014-095375
8. エレクトロクロミック膜の成膜方法、エレクトロクロミック膜及びエレクトロクロミック膜被膜導電体層付き基板
 発明者:樋口昌芳、胡致維
 出願人:独立行政法人物質・材料研究機構
 出願日:2014年6月13日、特許出願 2014-122511
9. エレクトロクロミック材料、その製造方法及びエレクトロクロミックデバイス
 発明者:樋口昌芳、徐志宇
 出願人:独立行政法人物質・材料研究機構
 出願日:2014年9月19日、特許出願 2014-190723
10. 有機／マルチ金属ハイブリッドポリマー、その製造方法及び有機／マルチ金属ハイブリッドポリマー膜

発明者:樋口昌芳、佐藤敬
出願人:独立行政法人物質・材料研究機構
出願日:2015年1月26日、特許出願 2015-012448

11. Black-to-transmissive electrochromic device

発明者:樋口昌芳、高聖淵、何國川
出願人:国立研究開発法人物質・材料研究機構、国立台湾大学
出願日:2015年8月24日、特許出願 2015-165054

12. エレクトロクロミック描画・表示装置

発明者:牧英之、樋口昌芳
出願人:学校法人慶應義塾、国立研究開発法人物質・材料研究機構
出願日:2016年3月14日、特許出願 2016-050278

②海外出願 (5件)

1. 電子的プリント可能媒体、電子的プリント装置、及び電子的プリント可能媒体へのプリント方法
発明者:樋口昌芳、張健
出願人:独立行政法人物質・材料研究機構
出願日:2013年4月17日、US13/879993、米国
2. 電子的プリント可能媒体、電子的プリント装置、及び電子的プリント可能媒体へのプリント方法
発明者:樋口昌芳、張健
出願人:独立行政法人物質・材料研究機構
出願日:2013年4月16日、出願番号 11855140.7、欧州
公開日:2013年7月24日、公開番号 EP2618210
3. エレクトロクロミックゲル、その製造方法、電子プリント・消去方法及び伸縮性ディスプレイ
発明者:樋口昌芳、張健
出願人:独立行政法人物質・材料研究機構
公開日:2013年8月8日、WO2013115277A1、国際特許公開
4. 高プロトン伝導性ポリマーフィルム、その製造方法及び湿度センサー
発明者:樋口昌芳、ラケッシュクマーパンディ、森山悟士
出願人:独立行政法人物質・材料研究機構
PCT 出願日:2013年7月26日、PCT/JP2013/070299、PCT 出願
5. 有機/ヘテロ金属ハイブリッドポリマー、その製造方法、有機/ヘテロ金属ハイブリッドポリマーの膜、有機/マルチ金属ハイブリッドポリマー、その製造方法、及び有機/マルチ金属ハイブリッドポリマーの膜
発明者:樋口昌芳、佐藤敬
出願人:国立研究開発法人物質・材料研究機構
PCT 出願日:2015年5月1日、PCT/JP2015/063084、PCT 出願

③その他の知的財産権

(5)受賞・報道等

①受賞

- *1. 樋口昌芳
ドイツ・イノベーション・アワード「ゴッドフリード・ワグネル賞」(三等賞)(2011年)
受賞対象「新しいエレクトロクロミック材料の開発と表示デバイスへの応用」
(関連報道: 日刊工業新聞(2011年05月27日)、科学新聞(2011年05月20日)、石油化学新聞(2011年05月16日)、化学工業日報(2011年05月16日))
- 2. 佐藤敬
第12回NIMSフォーラム ポスター賞、2012年10月25日
「空気中の物質を敏感に感知して発光するフィルム」
- 3. 胡致維
日本化学会第93春季年会 優秀講演賞(学術)、2013年4月25日
「2種類の金属イオンを有する有機/金属ハイブリッドポリマーにおけるエレクトロクロミック特性」
- 4. 張健
NIMS Conference 2013 Best Poster Award、2013年7月2日
「Electrochromic Printing on Organic-Metallic Hybrid Polymer films」
- 5. Rakesh Kumar Pandey
NIMS Conference 2014 Best Poster Award、2014年7月2日
「Proton Conductivity of Mo-based Metallo-Supramolecular Polymers Films」
- 6. 鈴木貴弘
慶應義塾大学大学院理工学研究科 機能デザイン科学専修
課題研究発表「優秀発表賞」受賞、2015年1月17日
「メタロ超分子ポリマーを用いた電圧印可による可逆的フォトルミネッセンススイッチング」
- 7. 鈴木貴弘
慶應義塾大学大学院理工学研究科 物理情報専修
修士論文発表会「専修主任賞」受賞、2016年2月9日
「メタロ超分子ポリマーを用いたアニオン性蛍光色素の電気化学的着色・発光スイッチング」

②マスコミ(新聞・TV等)報道

- 1. プレス発表 「空気中の物質を鋭敏に感知して発光するフィルムを開発」、2012年5月21日
- 2. 日経新聞、気体に触れると強力発光、2012年5月28日
- 3. 日刊工業新聞、空気中の物質感知して発光 ディスプレー応用へ、2012年5月22日
- 4. 日経産業新聞、空気中の物質を鋭敏に感知して発光、2012年5月22日

③その他

- 1. 【雑誌】 コンバーテック、空気中の物質を感知して発光するフィルム、2012年6月号
- 2. 【テレビ放送】 BS フジ「アトリエ de 加山」、電子ペーパーの紹介、2012年5月22日、5月29日
- 3. 【採択】 Rakesh Kumar Pandey 博士が JSPS 外国人特別研究員に採択される、2013年1月15日
- 4. 【海外の展示会へのデバイス出展】 FPD China(上海(中国))、日本電気硝子(株)と共同で、本ポリマー材料を搭載した表示デバイスを作製し、出展、2013年3月19日
- 5. 【ウェブ配信】 「最新研究映像 NIMS の力」として NIMS ホームページ及び You Tube

から、エレクトロクロミックデバイスの動画配信、2013年9月11日

6. 【ラジオ放送】 ラジオつくば、サイエンスQの一環として、つくばみらい市伊奈中学校で行った出前授業の様態を放送、2014年11月9日

(6)成果展開事例

①実用化に向けての展開

- JST-CREST 事業に採択され、現在実施中 課題名「超高速・超低電力・超大面積エレクトロクロミズム」(H27～32)

②社会還元的な展開活動

本研究成果ビデオを下記インターネットサイトで公開し、一般に情報提供している。

<http://www.nims.go.jp/publicity/digital/movie/mov130911.html> (NIMSホームページ)

http://www.youtube.com/watch?v=cRI5bK_FRo (You Tube)

§ 5 研究期間中の活動

5. 1 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

| 年月日 | 名称 | 場所 | 参加人数 | 概要 |
|-------------------|-----------------------------|-----------|------|----------------------------------|
| 2012年 7月26日 | つくばサイエンスキャンプ | NIMS | 40人 | エレクトロクロミック材料及びディスプレイの紹介 |
| 2012年 8月3日 | NIMS見学 (福岡 八幡高校) | NIMS | 40人 | エレクトロクロミック材料及びディスプレイの紹介 |
| 2012年 9月27-28日 | イノベーション・ジャパン | 東京国際フォーラム | | エレクトロクロミック材料及びディスプレイの紹介 |
| 2013年 4月17日 | NIMS一般公開 | NIMS | | エレクトロクロミック材料及びディスプレイの紹介 |
| 2013年 7月26日 | NIMS見学 (韓国 忠南大学) | NIMS | 15人 | エレクトロクロミック材料及びディスプレイの紹介 |
| 2013年 8月1日 | NIMS体験学習 (神奈川 西湘高校) | NIMS | 50人 | エレクトロクロミック材料及びディスプレイの紹介、及びデバイス作製 |
| 2013年 8月1日 | NIMS見学 (福岡 八幡高校) | NIMS | 40人 | エレクトロクロミック材料及びディスプレイの紹介 |
| 2013年 8月9日 | つくばサイエンスキャスティング体験学習 | NIMS | 5人 | エレクトロクロミック材料及びディスプレイの紹介、及びデバイス作製 |
| 2013年 8月21日 | イノベーションフォーラム in つくば 体験学習 | NIMS | 10人 | エレクトロクロミック材料及びディスプレイの紹介、及びデバイス作製 |
| 2013年 9月9日 | NIMS見学 (埼玉 熊谷女子高校) | NIMS | 40人 | エレクトロクロミック材料及びディスプレイの紹介 |

| | | | | |
|-----------------|--|--------------|--------|----------------------------------|
| 2014年10月 31日 | サイエンスQ (出前授業) | つくばみらい市伊奈中学校 | 約100人 | エレクトロクロミック材料及びディスプレイの紹介、及びデバイス作製 |
| 2015年 8月～10月 | NIMS見学／体験学習 (水沢高校(岩手)、西湘高校(神奈川)、新潟高校(新潟)、岡崎高校(愛知)、神戸高校(兵庫)、高松北高校(香川)、致遠館高校(佐賀)) | NIMS | 各10名前後 | エレクトロクロミック材料及びディスプレイの紹介、及びデバイス作製 |

§6 最後に

本成果は、NIMSの樋口グループと森山グループ、慶應義塾大学の牧グループが共同で行った成果であり、参画した多くの研究者と学生の方々に深く御礼申し上げます。

専門分野が大きく異なる研究者がチームを組むことで、有機／金属ハイブリッドポリマーの合成と、電子物性・光物性の解明が大きく進展し、エレクトロクロミック特性以外にも、ベイポルミネセンス特性やプロトン伝導性など、多くの発見がありました。また、プリンタブルシートやエレクトロクロミックゲルなど、ユニークな表示デバイスの創製にも取り組みました。また、エレクトロクロミックデバイス開発に関しては、JST国際強化支援策のサポートによる国立台湾大学との共同研究が、非常に役立ちました。また、デバイスの改良と量産に向け、企業連携を始めることが出来ました。

平成27年10月より新たなCRESTに採択して頂きました。「超高速・超低電力・超大面積エレクトロクロミズム」の研究テーマで、今回の研究成果を基盤として、素材／デバイス／システムの研究を強力に推進する予定です。将来の省エネディスプレイとして、有機／金属ハイブリッドポリマーを用いたエレクトロクロミックディスプレイの実用化を目指します。