

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：82626

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25620167

研究課題名(和文)有機応力発光センサの創出

研究課題名(英文)Creation of world first organic mechanoluminescent (ML) material and sensor

研究代表者

寺崎 正 (Terasaki, Nao)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・製造技術研究部門・研究グループ長

研究者番号：00399510

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の狙いは、世界初の有機応力発光センサを創出である。当研究室が開発した応力発光材料(セラミック無機粒子)の高輝度化開発で蓄積した学術知識を、有機分子に転写することで、前人未達の弾性変形有機MLセンサ創出に挑戦した。具体的には、主要な応力発光メカニズムに因んだ下記2方面からの検討を行った。【1】応力発光空間の創出、【2】圧電性高分子中での電界発光。結果、応力発光場の形成、応力発光場への発光中心の配置、応力発光の確認に成功した。一方、究極目標の目視可能な高強度応力発光は得られていない。高効率圧電場と分子配向、発光色素、キャリア材料のスマートな組合せ、応力伝搬効率向上を今後も検討を進める。

研究成果の概要(英文)：Aim of this challenge is creation of world first organic mechanoluminescent (ML) material and sensor. Strategies for achieving been next two; extraction of essential qualities of high performance inorganic ML material, and applying the essence to organic compound. Concretely, main mechanism has been extracted as spatial configuration for mechanoluminescence and electroluminescence in piezoelectric field. First of all, poly vinylidene difluoride (PVDF) was controlled as phase, in which PVDF shows piezoelectricity, by doping of cray, and successfully generate organic ML field. Second, emissive organic dye have been successfully doped in PVDF without losing piezoelectricity in PVDF and without losing the emissive activity of organic dyes. On the other hand, the intense mechanoluminescence has not achieved. Smart combination of compounds, high efficient field of piezoelectricity, mechanical propagation is promising for final goal and investigation is still on going.

研究分野：化学

キーワード：応力発光 圧電性高分子 電界発光 発光中心

1. 研究開始当初の背景

我々は、画期的な応力発光体という材料（セラミック無機粒子）を既に持っていた。弱い力にも敏感に応じ、強い発光を繰返し放射する。しかもその発光強度は、ひずみエネルギーと比例関係が成り立つ。従って、構造体表面にこの微粒子を分散塗付して発光を調べれば、その面分布から構造体の動的な応力分布が可視化され、表面はもとより内部に存在する構造欠陥、亀裂、破壊の現状や進行方向を瞬時に把握できる。一方、開発から15年を迎え、文部科学大臣賞を初めとする数多くの受賞、予算獲得、実用分野からの技術要請等、学術・産業両面の関心が極めて高いにも関わらず、ファインに機能中心を設計できるはずの有機材料を用いた応力発光センサの報告例は無かった。より正確に記述すれば、有機の破壊発光（トライポルミネセンス）は多く存在するが、破壊を伴わない、弾性変形発光を示す有機応力発光は報告されていない。まさにこの繰返し性こそ、センサにとって極めて重要な点である。そこで我々はこれまでに蓄積した高輝度応力発光体の知識より応力発光現象の本質を抽出し、有機分子に転写することで、誰も成し得ていない実用的な有機MLセンサ創出への挑戦を試みた。これが、本研究の背景である。

2. 研究の目的

本研究の狙いは、世界初の有機応力発光（有機ML: Mechanoluminescence）センサを創出することである。応力発光体とは、当研究室が開発した【弾性変形程度の力学刺激に応じて繰返し発光するセラミック無機粒子】であり、日本発・世界初の実用的なオンリーワン機能性材料である。15年に渡る高輝度ML材料開発の中で蓄積した学術知識より、応力発光現象の本質を抽出し、有機分子に転写することで、誰も成し得ていない有機MLセンサ創出に挑戦する。具体的には、主要な応力発光メカニズムに因んだ下記2方面からの検討を行った。

- 【1】 応力発光空間の創出、
- 【2】 圧電性高分子中での電界発光。

3. 研究の方法

研究の方法は、過去の有機破壊発光メカニズムとの決別に直結する。

現存する実用的応力発光無機材料が実用センサとして幅広く期待される所以は、繰返し性にある。一方、有機材料の応力発光現象は400年前から既知である（フランス・ペーコンによる砂糖の摩擦発光）。更に、計測技術が急激に発達した1980年代、更に極近年、有機物質による強い（視認可能な）摩擦発光が国内外の研究者より報告された。例えば、n-isopropylcarbazole、Coumarin、Eu(III)錯体・Tb(III)錯体等。これだけ多くの報告例がありながら、実用的な有機応力発光センサは無い。それは“結晶の破壊に伴う電荷発生が

誘起する窒素原子からの発光と、再吸収に伴う色素からの発光”、つまり破壊発光に起因しており、繰返し使用できない。なまじ視認が可能なために数世紀の間“唯一”に留まった発光機構・指針を一新し、再構築する、具体的には蓄積した高輝度応力発光体の本質を抽出し、有機分子に転写する方法を取ることにした。

なお、応力発光は、2つの主要メカニズムの強い関与が明らかになっている。即ち、“準安定状態にトラップされたキャリアの力学刺激による解放と再結合による発光”、“圧電性を介して発生する局所電場による電界発光”である。そこで実現に向けて、有機分子を使った、構成する機能要素・コンポーネント・空間の設計として、下記の3つの流れから研究を遂行した。

- (1) ML空間の創出（分子配向による、有機分子圧電場の形成）
- (2) 分子圧電場への色素、キャリア輸送材料の賦活
- (3) 応力発光の評価

4. 研究成果

- (1) ML空間の創出（分子圧電場の形成）

有機分子による圧電場の形成の形成には、強誘電体ポリマーであり、圧電性、焦電性を有するポリフッ化ビニリデンを用いた（図1）。

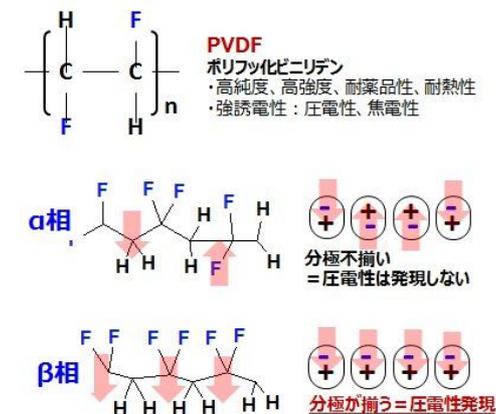


図1 ポリフッ化ビニリデン（PVDF）

PVDFの圧電性を生む分極は、炭素鎖に結合するフッ素（F）と水素（H）に由来する。この分極を単一方向に配向することで、圧電性を示すβ層となる。工業的には、高温下での一軸展伸により、β層を生成している。一方で今回はマイルドな条件を考慮に加え、適度な分極・電荷を帯びた原子平滑界面を有する粘土を賦活することで、PVDFの相状態制御を試みた。実際、親水性、疎水性等複数の粘土賦活について検討を行ったところ、疎水性処理を施したスメクタイトSPNを数%賦活し、180°以上の加熱下、ホットプレス加工により、非常に容易にβ体が得られる事が明らかになった。（図2：XRD：20°付近：体特有のピーク）。なお、SPN無添加条件下で200°Cに加熱しても、α層が支配的である。

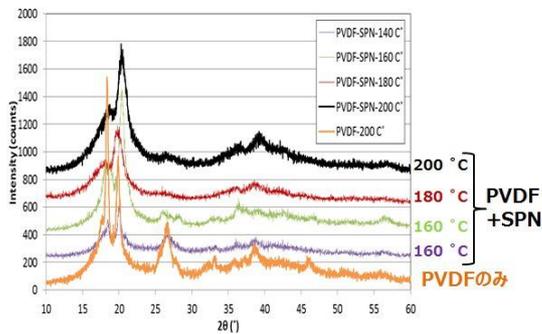


図2 XRDパターン。

更に、200°C を超える成膜では、膜の変色が観測された。これらを鑑み、以後、成膜は200°C にて行うこととした(図3)。

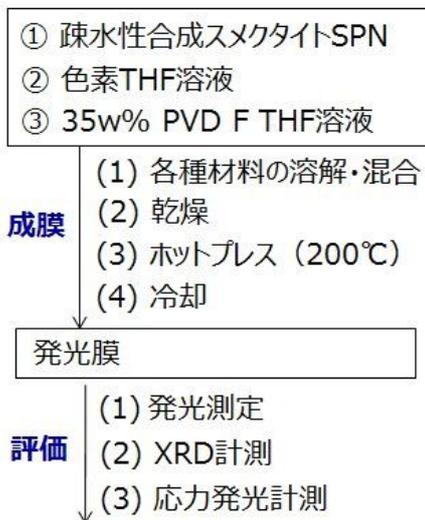


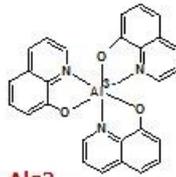
図3 成膜・実験遂行手順

なお、SPN を賦活した PVDF (β 体) 並びに PVDF (α 体) (共に 200°C にてホットプレスで成膜) に関して、d33 計測、圧電計測を行ったところ、SPN を賦活した PVDF (β 体) のみ荷重印加に対して電圧応答が観測された。このことは、スメクタイト SPN の賦活により、PVDF の分子配向制御、ひいては圧電性能を有する有機応力発光場の形成に成功した事を意味している。

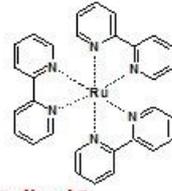
(2) 分子圧電場への色素、キャリア輸送材料の賦活

上述にてスクリーニングを行った基本構造、PVDF (ポリフッ化ビニリデン) - 疎水性粘土ナノシート (疎水性スメクタイト SPN) に関して、高輝度 EL 性発光色素 (発光材料: Ir(ppy)₃、Ir(piq)₃)、化学発光材料・発光材料で知られるルテニウム錯体、発光ポリマー、キャリア輸送層、ホスト等 (図4) を導入することで、応力発光場への発光中心導入、を試みた。色素導入の手順は、図3で示すとおりである。

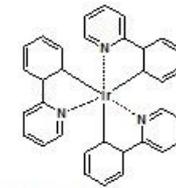
発光材料



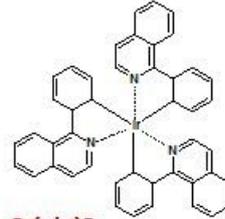
Alq3
発光材料、電子輸送(EL)
Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum



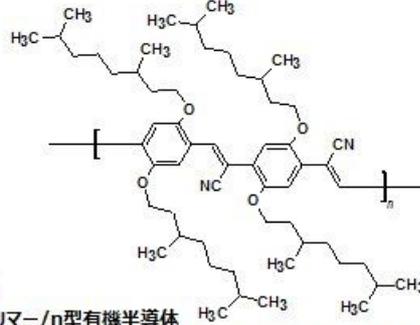
Ru(bpy)₃
発光材料 (燐光・化学発光)
Tris(bipyridine)ruthenium(II)



Ir(ppy)₃
燐光・緑・EL
Tris-(1-phenylpyridinato)iridium(III)

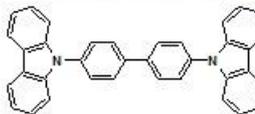


Ir(piq)₃
燐光・赤・EL
Tris(1-phenylisoquinoline-2,9-dimethyl)iridium(III)

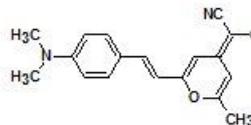


PDCT
発光ポリマー / n型有機半導体
Poly(2,5-di(3,7-dimethyloctyloxy) cyanoterephthalidene)

発光ホスト・ドーパント



CBP
発光ホスト
[4,4'-bis(カルバゾール-9-イル)ビフェニル]



DCM
発光賦活材料
4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran

図4 使用した発光性色素・機能分子

分子圧電場 (応力発光場) への色素、キャリア輸送材料の賦活に伴い、圧電場、更には色素の発光性能が失われては意味が無い。そこで、各色素を導入し作製した膜に関して、XRD 計測、発光スペクトル計測を行い、必要活性保持の確認を行った。

各膜の XRD 計測の結果 (図5) 何れの発光色素、発光ポリマー、ホスト化合物の導入に関わらず、20°付近に PVDF の β 体に由来する XRD ピークが観測される事が明らかになった (圧電場の保持)。

一方、各膜の発光スペクトルの結果 (図6) 賦活した発光色素、発光ポリマー、ホスト化合物と同様の波長に発光ピークが観測され、200°C の成膜プロセスを介しても、発光特性を保持している事が明らかになった。

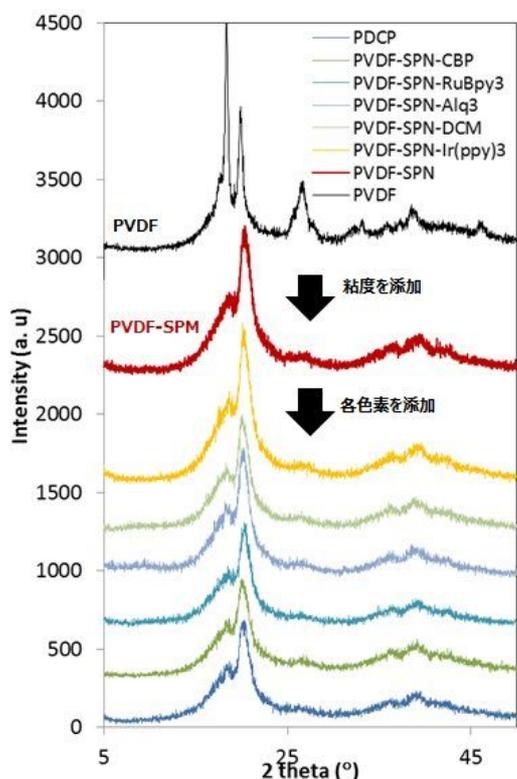


図 5 分子圧電場へ色素、キャリア輸送材料を賦活した PVDF 圧電場の XRD スペクトル

以上の事から、ナノクレイにより制御された応力発光場に対して、その圧電性能、さらに色素の発光活性を失うことなく、各種有機発光色素群の賦活に成功した（応力発光場への発光中心の導入）。

(3) 応力発光の評価

応力発光の評価は、無機応力発光の評価を参考に行った。すなわち、荷重印加時の発光を、CCD カメラにより記録した（図 7）。ここでは、荷重として手で引っ張り荷重を与え、膜構造上、応力集中が予想される点（図 6、ROI1）からの発光計測を試みた。また比較として、荷重印加の無い膜外の点（図 7、ROI 2）を、環境光強度変化として計測し、比較した。

結果、荷重印可に伴い、微かに環境光の変化とは異なる強度変化が観測する事に成功した（図 7）。

一方で、現時点では、最終挑戦目標に掲げた目視可能な高強度応力発光は得られていない。有機 n 型半導。キャリア輸送物質、ドープメント等の賦活により、高輝度応力発光体作製の指針でもあるキャリア濃度向上を図ったが、同様の結果であった。

これらの要因として、高効率圧電場の形成、配向場であるクレイ周辺へ配置・配向、各種発光色素、キャリア輸送材料の組合せ・スマートな空間配置、PVDF 鎖修飾による応力伝搬効率向上が必要と考え、今後も検討を進める予定としている。

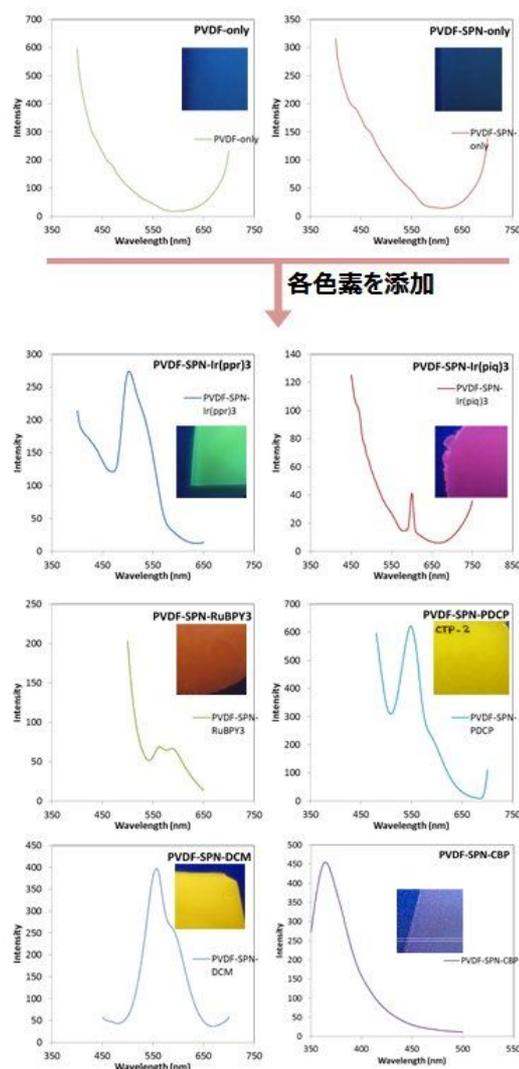


図 6 分子圧電場へ色素、キャリア輸送材料を賦活した PVDF 膜の蛍光スペクトル（挿絵は、365nm 光照射時の写真）

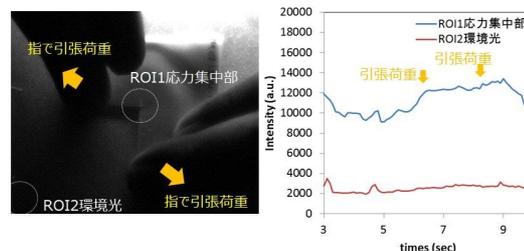


図 7 有機圧電場と色素複合膜による応力発光計測。試料：PVDF-SPN- Ir(ppy)3 膜

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 3 件)

- (1) 寺崎 正、徐 超男, Performance of single mechanoluminescent particle as ubiquitous light source, JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, 427-, pp.62-66、2014/06, doi:10.1016/j.jcis.2013.11.070
- (2) 寺崎 正、徐 超男, Historical-Log Recording System for Crack Opening and Growth Based on Mechanoluminescent Flexible Sensor, IEEE SENSORS JOURNAL, 13-10, pp.3999-4004, 2013/05 10.1109/JSEN.2013.2264665
- (3) 寺崎 正、山田 浩志、徐 超男, Ultrasonic wave induced mechanoluminescence and its application for photocatalysis as ubiquitous light source, CATALYSIS TODAY, 201-, pp.203-208, 2013/01, doi:10.1016/j.cattod.2012.04.040

〔学会発表〕(計 18 件)

うち、14 件が招待講演。

- (1) 寺崎 正、藤尾 侑輝、上原 雅人、田原 竜夫, Direct visualization of stress distribution in adhesive through mechanoluminescence, 2016 Annual Meeting - American Adhesion Society, サンアントニオ、2016/02/23 (依頼講演)
- (2) 寺崎 正、藤尾 侑輝, 接着状態の応力発光可視化に関する研究, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 東京工業大学(大岡山) 2016/03/19
- (3) 寺崎 正、藤尾 侑輝, 接着応力分布の発光可視化 - 応力発光技術 -, 第一回構造接着研究シンポジウム, 産総研つくば、2016/02/29
- (4) 寺崎 正, トリリオンセンサが拓く未来, 筆頭・登壇, 計測・診断システム研究協議会平成 27 年度出前シンポジウム, 佐賀、2016/01/16 (招待講演)
- (5) 寺崎 正, トリリオンセンサが拓く未来, 筆頭・登壇, 計測・診断システム研究協議会平成 27 年度出前シンポジウム, 熊本、2015/12/15 (招待講演)
- (6) 寺崎 正, 現場の見えないを診る! - トリリオンセンシング -, 金沢工業大学 高度材料科学研究開発センター 特別講演会, 金沢、2015/11/09 (招待講演)
- (7) 寺崎 正, Trillion Sensors Universe を拓く高機能膜の画像センシング技術, 第 15 回高機能膜フォーラム, 東京大学 武田先端知ビル、2015/10/23 (招待講演)
- (8) 寺崎 正, 現場の見えないを診る トリリオンセンシング, JASIS2015, 幕張、2015/09/03 (招待講演)
- (9) 寺崎 正, Trillion Sensors におけるヘルスケア, センシング技術コンソーシアム講演会, 名古屋、2015/08/27 (招待講演)
- (10) 寺崎 正、徐 超男、藤尾 侑輝, 応力発光を介した応力履歴記録ペイント, 応用物

理学会, 平塚、2015/03/15

- (11) 寺崎 正, Trillion Sensors Universe を拓くセンシング, 筆頭・登壇, 官能検査システム化研究会第 5 回公開研究会, 西荻窪、2015/07/28 (招待講演)
- (12) 寺崎 正、藤尾 侑輝、徐 超男, 生体内で発光させる応力発光ナノ粒子, 日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム, 鹿児島、2014/09/11 (招待講演)
- (13) 寺崎 正、徐 超男、生体内で発光させる応力発光微粒子, 第 35 回光化学若手の会, 福岡、2014/06/14 (招待講演)
- (14) 寺崎 正、Liaoying ZHENG、寺澤 佑仁、上村 直、山田 浩志、徐 超男, Bio-penetrating near-infrared elastico luminescent material for in-vivo mechanical stress mapping, 2nd International Conference on Mechanoluminescence and Novel Structural Health Diagnosis, Shanghai, 2013/11/10 (招待講演)
- (15) 寺崎 正、Chenshu Li、Ling Zhang、坂田 義太郎、寺澤 佑仁、藤原 理賀、上野 直広、藤尾 侑輝、山田 浩志、徐 超男, Mechanoluminescent measurement of social infra-structure for an emergency management, 2nd International Conference on Mechanoluminescence and Novel Structural Health Diagnosis, Shanghai, 2013/11/11 (招待講演)
- (16) 寺崎 正、Liaoying ZHENG、山田 浩志、徐 超男、寺澤 佑仁、Bio-penetrating near-infrared light emitting mechanoluminescent particle aimed at artificial nerve system, Special lecture meeting in Chinese Academy of Sciences Institute of Urban Environment, Xiamen、2013/04/24
- (17) 寺崎 正、徐 超男, 応用発光による構造体診断技術, 光技術で安心・安全フェア, 東京、2013/11/26 (招待講演)
- (18) 寺崎 正、Liaoying ZHENG、山田 浩志、徐 超男、寺澤 佑仁, 応力発光“in-vivo”バイオメカニカルセンサ, バイオセンサ・バイオチップ分科会第 1 回全体会議, つくば、2013/06/27

〔その他〕

ホームページ等

<https://unit.aist.go.jp/am-ri/ja/teams/tsens/tsens.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

寺崎 正 (TERASAKI, Nao)

産業技術総合研究所・製造技術研究部門・グループ長

研究者番号: 00399510