

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 19 日現在

機関番号：12501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25870137

研究課題名(和文) 高い不可視性を有し可逆的に書き換え可能な感熱型発光記録媒体

研究課題名(英文) Thermo-responsive imaging media enabling reversible switching of its emission with high high invisibility

研究代表者

中村 一希 (Nakamura, Kazuki)

千葉大学・融合科学研究科(研究院)・助教

研究者番号：00554320

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、発光情報の書き換えが可視光下では視認できず、紫外光などの照射により強く発光する蛍光のON-OFFが制御可能となる新規な感熱型光機能性材料の創製を目指している。感熱型光機能性材料として長鎖酸性分子とフルオラン色素、発光性希土類錯体を組み合わせた複合膜を用い、熱刺激によりその発光性が可逆的に制御可能なことを実証した。しかし、発光制御に伴い複合膜が透明状態から着色状態へと大きな色変化を示す問題が生じた。種々の発光材料およびフルオラン色素を用いた結果、吸光度変化を押さえた形でのRGB発光の熱刺激によるスイッチングが可能であることを見出した。

研究成果の概要(英文)：We aimed fabrication of photo functional material enabling thermo-responsive switching of photoluminescence under irradiation of UV light. For the purpose of the security application, high invisibility under visible light is required, i.e. absorption change of the material during emission switching should be suppressed. Photo-functional polymeric films were fabricated by using thermochromic fluoran dyes, its developer, and luminescent molecules. The emission of this composite film could be reversibly changed and maintained via the thermochromic reaction taking place within the fluoran dye-developer system. However, the color changes during emission switching was still large. Therefore, we investigated the emission switching using various fluoran molecules and emission molecules. As the result, the emission switching were achieved with lower absorption change.

研究分野：光化学、電気化学、錯体化学、画像形成材料

キーワード：発光スイッチング サーモクロミズム 励起エネルギー移動 フルオラン色素

1. 研究開始当初の背景

金券などの有価証券や免許証等の身分証明書の偽造防止技術の一つに、不可視性発光インキが用いられている。これは、可視光下ではほとんど視認されず、特定の不可視光が照射されたときにのみ発光部を形成し、真贋を判断するものである。近年の個人情報や知的財産権保護要求の高まりから、外部刺激によりこの発光部位を可逆的に書き換え可能な光機能性材料が強く求められている(図1)。このような、外部刺激によって可逆的に蛍光強度、蛍光波長をスイッチングできる光機能性材料は、各種センサー、単一分子メモリ、情報記録材料などでの重要性が高まっている。これまで、フォトクロミック、エレクトロクロミック、サーモクロミック材料などを用いた発光スイッチング材料が多数報告されているが[1-3]、材料の色が変化してしまう(可視域の吸光度変化)、非破壊読取りが困難、書き込み状態の固定化が困難などといった問題を抱えていた。

[1] M. Irie et al., *Chem. Commun.*, 2001, 711. [2] Y. Hasegawa, T. Kawai et al., *Coord. Chem. Rev.*, 2010, 254, 2643. [3] T. Aida et al., *Nat. Mater.*, 2005, 4, 546.

2. 研究の目的

そこで本研究では既存の材料の問題を解決すべく、発光情報の書き換えが可視光下では視認できず(セキュリティ性が高く)、不可視光照射により強く発光し、実用的な温度で高速に蛍光のON-OFFが安定的に制御可能となる新規な感熱光機能性材料の創製を目指す。

3. 研究の方法

その方法として本研究では、ポイントカードなどに用いられるサーマルリライタブル媒体内での分子の分子集合構造の変化を利用することに注目した。代表的なサーマルリライタブル媒体としては、高分子母材中に高級脂肪酸のような長鎖酸性分子、およびプロトン付加・脱離により着消色するフルオラン色素を分散した複合膜が知られている。この複合膜は、加熱の仕方によって材料中の長鎖酸性分子とフルオラン色素の分子集合状態が変化することにより可逆的な光学特性の変化を与える。長鎖酸性分子自体が結晶化してフルオラン色素と相互作用していない状態ではフルオラン色素はプロトン化しておらず無色透明である。同媒体を加熱・急冷してこれら2種の分子間相互作用を固定化すると、フルオラン色素がプロトン化し、色素構造が変化することで着色状態を与える。

本研究では、この長鎖酸性分子と pH 応答性発光分子を用い、複合膜中の分子集合構造の変化により、発光分子からの励起エネルギー移動過程の制御による発光のスイッチングを目指した。

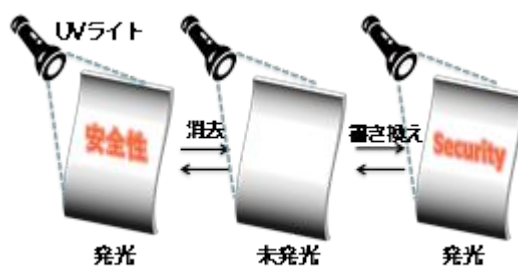


図1 不可視性発光記録媒体

4. 研究成果

(1) 実験

サーモクロミック(TC)材料としてフルオラン分子 S-205 を 100 mmol/L、顔色剤として 1-(4-hydroxyphenyl)-3-octadecylurea (PU18) を 200 mmol/L、発光材料として $\text{Eu}(\text{TAA})_3\text{phen}$ を 5 mmol/L、バインダーとして poly(methyl methacrylate) を 50 wt% となるようにジメチルホルムアミドに溶解させ、溶液を調製した。この溶液をガラス基板の上にスピコートし、真空下で乾燥させることで複合膜を製膜した。作製した複合膜を 160 °C に 20 秒間加熱後、0 °C まで急冷し着色状態に、130 °C で 30 秒間加熱し 3 分程度で室温まで徐冷することで消色状態とした。着色状態、消色状態の各膜に対して吸収・蛍光スペクトル測定を行った。また、着色状態の膜に対して、DSC 測定(昇温速度 10 °C/min)および光学密度(585 nm)、発光強度(612 nm)の温度依存性について測定した。RGB 各色を示す複合膜の構築には、3 原色各色に着色するフルオラン分子として DBEN(R)、Yellow-1 及び Blue-220(G)、Cyan6(B)を、また発光材料として Eu(III)錯体(R)、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(G)、9,10-ジフェニルアントラセン(B)を使用した。これら同色のフルオラン分子および発光材料をそれぞれ用い、先に示した複合膜と同様の組成で RGB を示す複合膜をそれぞれ作製した。

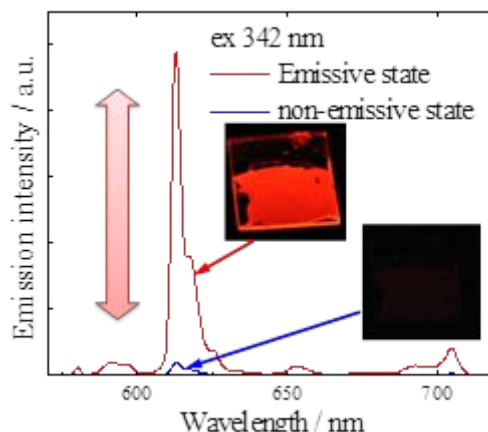


図2 複合膜の発光スペクトル

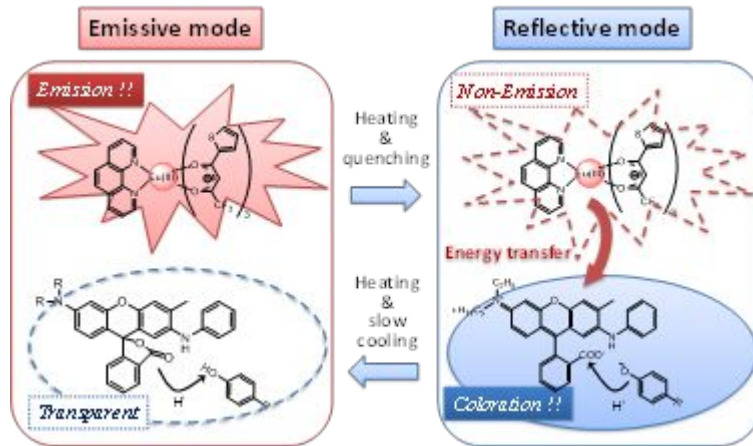


図3 励起エネルギー移動による発光の熱刺激制御

(2) 結果および考察

図2に作製した複合膜の発光スペクトルを示す。製膜直後の状態では波長 342 nm の紫外光による光励起により、強い赤色発光を示した。これらの鋭い赤色発光は、Eu(III)イオン内の f-f 遷移に基づく発光であり、複合膜が初期状態では発光材料である Eu(III)錯体が高い発光性を示すことが明らかとなった。複合膜を 160 に 20 秒間加熱後、0 まで急冷し着色状態としたところ、消色状態の際に強く見られた 613 nm の Eu(III)イオンに起因する鋭い赤色発光が大きく減少し、写真に示すようにほぼ消光した。Eu(III)錯体の赤色発光の消光効率は 90% を超え、高い ON-OFF コントラストを示すことが明らかとなった。複合膜の発光量子収率、発光寿命測定の結果からこの発光制御は、主に Eu(III)イオンから着色状態のフルオラン分子への励起エネルギー移動によると考えられた。本複合膜は、このように、フルオラン分子の TC 反応によって赤色発光の制御が可能であることがわかった (図3)。

図4に複合膜の着色状態の DSC 測定および光学密度、蛍光強度の温度依存性を示す。60 付近において、顕色剤の結晶化に起因する吸熱ピークの出現と共に複合膜の光学密度の大きな減少が見られた。これは、複合膜の温度上昇に伴い、顕色剤がフルオラン分子から分離した単独の結晶構造を取るようになったため、吸光度が減少したと考えられる。更に、吸光度の減少に伴い、複合膜の発光強度が大きく上昇した。これは、着色状態のフルオラン分子が減少することで、Eu(III)イオンからのエネルギー移動効率が低下し、次第に Eu(III)錯体の赤色発光が現れたと考えられる。複合膜の光学密度変化と発光強度は対応しており、発光の ON-OFF はフルオラン分子の TC 反応によって引き起こされている。こ

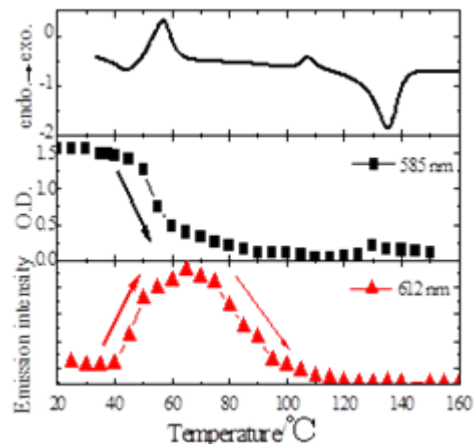


図4 複合膜の DSC 曲線、吸収・発光変化

のように、熱刺激によって発光の高コントラストな ON-OFF は実現したが、発光 OFF 時に複合膜が着色してしまう問題が生じた。460 nm および 585 nm にブロードな吸収帯が現れ、無色透明から黒への変化を示してしまった。この吸収スペクトルの変化はフルオラン分子と顕色剤のヒドロキシル基との結合の変化によるものである。そこで、吸光度の変化を抑えて色味の変化を抑えるため、フルオラン分子、発光分子の変更し検討を行った。図5に各色を示すフルオラン分子および発光材料を用いて作製した複合膜の吸収スペクトルおよび発光スペクトルを示す。これらの複合膜は、RGB 発光の良好なスイッチングを示すことが明らかとなった。吸収変化も、それまでの透明 - 黒への大きな変化に比較して、フルオラン分子の添加量を検討することで、吸光度変化が 0.3 以下の薄い青や薄い黄色など、比較的視覚的な色味変化の小さい形で発光のスイッチングが可能となることが明らかとなった。

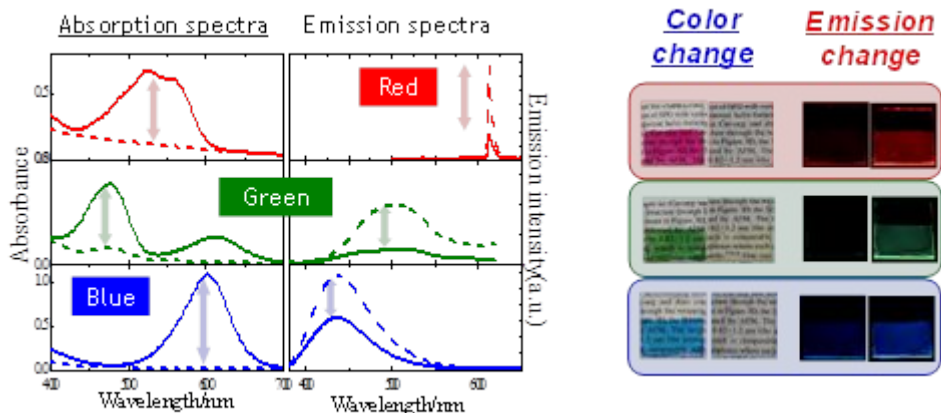


図 5 RGB 発光・RGB 吸収変化

(3) まとめ

フルオラン分子およびEu(III)錯体を用いて、赤色発光を熱刺激によって可逆的に切り替え可能な新規表示媒体を構築した。その光学特性および温度特性の評価を行った。着色状態の複合膜のDSC測定および吸光度、発光強度の温度依存性から、発光のON-OFFはフルオラン分子のTC反応に対応していることが明らかとなった。さらに、フルオラン分子および発光材料を選択することで、RGB各色の発光のスイッチングを示す複合膜の作製に成功した。フルオラン分子の添加量を調整することで着色の変化が小さい状態での発光のスイッチングの可能性が示唆された。

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)

K. Kanazawa, K. Nakamura, and N. Kobayashi, "Electroswitchable optical device enabling both luminescence and coloration control consisted of fluoran dye and 1,4-benzoquinone," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 査読有, in press, **2015**.

K. Kanazawa, K. Nakamura, and N. Kobayashi, "High-contrast electroswitching of emission and coloration based on single-molecular fluoran derivatives.," *The Journal of Physical Chemistry A*, 査読有, vol. 118, no. 31, pp. 6026–6033, **2014**.

K. Nakamura, Y. Kobayashi, K. Kanazawa, and N. Kobayashi, "Thermoswitchable emission and coloration of a composite material containing a europium(iii) complex and a fluoran dye," *Journal of Materials Chemistry C*, 査読有, vol. 1, no. 4, pp. 617–620, **2013**.

[学会発表](招待講演 計6件)

K. Nakamura, K. Ogasawara, Y. Kobayashi, K. Kanazawa, and N. Kobayashi, "Thermo-Switchable Imaging Media with Dual Emissive and Reflective Modes," in *21st International Display Workshops (IDW'14)*, EP3-1 (pp. 1172–1175), Toki-Messe, Niigata city, Niigata, Japan, 2014/12/3.

K. Nakamura, K. Kanazawa, and N. Kobayashi, "Electrochromic Reaction-based Multifunctional Device Enabling Electrochemically-switchable Emission and Coloration," in *The 11th International Meeting on Electrochromism (IME11)*, IN-07, Taipei, Taiwan, 2014/9/3.

中村一希, Thermoswitchable Emission and Coloration of a Composite Material Containing a Luminescent Lanthanide(III) Complex and Fluoran Dye, 日本化学会第94春季年会 Asian International Symposium on Photochemistry, 名古屋大学, 名古屋市, 愛知県 2014年3月29日 講演番号3A4-49

中村一希, 金澤賢司, 小林範久, フルオラン色素と発光性分子を用いた新規感熱型着色/発光表示素子, 第19回クロモジェニック研究会, 千葉大学, 千葉市, 千葉県, 2013年11月29日

中村一希, 小林範久, Metal Complex-Based Novel Imaging Materials Enabling both Emissive and Reflective Modes by Electrochemical Reactions, 錯体化学会第63回討論会 特別シンポジウム, 琉球大学, 那覇市, 沖縄県, 2013年11月2日, S4-4

K. Nakamura, K. Kanazawa, and N. Kobayashi, "Novel Imaging Medium Enabling Electrochemically-switchable Emission and Coloration by Using Luminescent Eu(III) Complex and Electrochromic Materials," in *The 13th International Meeting on Information Display (IMID2013)*, 36-1, Daegu, Korea, 2013/8/29.

〔産業財産権〕
出願状況（計 1 件）

名称：表示装置
発明者：中村一希、小林範久
権利者：千葉大学
種類：特許
番号：PCT/JP2013/082295
出願年月日：2013 年 11 月 29 日
国内外の別：PCT 国際出願

6．研究組織

(1)研究代表者

中村 一希 (NAKAMURA, Kazuki)
千葉大学・大学院融合科学研究科・助教
研究者番号：00554320

(2)連携研究者

小林 範久 (KOBAYASHI, Norihisa)
千葉大学・大学院融合科学研究科・教授
研究者番号：50195799

植村 聖 (UEMURA, Sei)
産業技術総合研究所フレキシブルエレクトロ
ニクス研究センター・研究員
研究者番号：50392593