

フジシール財団 研究助成事業
成果報告書

公益財団法人フジシール財団
理事長 岡 崎 裕 夫 殿

報告日 2026 年 5 月 11 日

研究課題	パッケージの空孔を発光色で可視化するマイクロピエゾフルオロクロミッ ク材料の開発	助成金額
		300 万円
助成名	特別長期研究助成・研究助成・若手研究助成	
ふりがな	もりすえ みつひこ	研究助成申請年度
研究者氏名	森末 光彦	2025 年度
所属機関	京都工芸繊維大学	研究期間
		1 年間
役 職	助教	

下記の通り、研究成果を報告いたします。

記

1. 研究成果の概要

本研究では界面効果による物質の相転移現象に伴う分子配列を反映した発光現象を通じて、パッケージ材料内部の微小空間を可視化するマイクロピエゾフルオロクロミズムの実現を目指した材料開発に取り組んだ。約 1 μm 以下の微小空間内では界面曲率に伴う内部圧力(Laplace 圧)の上昇による融点降下(Gibbs–Thomson 効果)に依存した結晶化度合いにより、空孔サイズを発光色変化として読み出す新しい分子技術の実現には、材料の性質としていくつかの条件が必要であることが本研究を通じて明らかとなった。その具体的な要点を、分子設計、界面効果、マイクロピエゾフルオロクロミズム材料への展望の 3 つの観点から以下にまとめる。

(I) 室温付近においてガラス状態から結晶化を達成する分子設計

室温付近での Gibbs–Thomson 効果を顕著に観察するために必要となる材料の性質は、室温付近においてガラス状態から結晶化を達成する分子である。申請者らが開発した分子の特徴は、古典核生成理論に従って核生成頻度を向上するための流動性と同時に、発光性ユニットが結晶配列するために必須の π 電子系骨格間での分子間相互作用という相反する二つの性質を、互いに相殺することなく両立する分子を実現した点にあると考えている。結果的にこれを達成するにあたり、本研究では結晶性のレーザー色素骨格

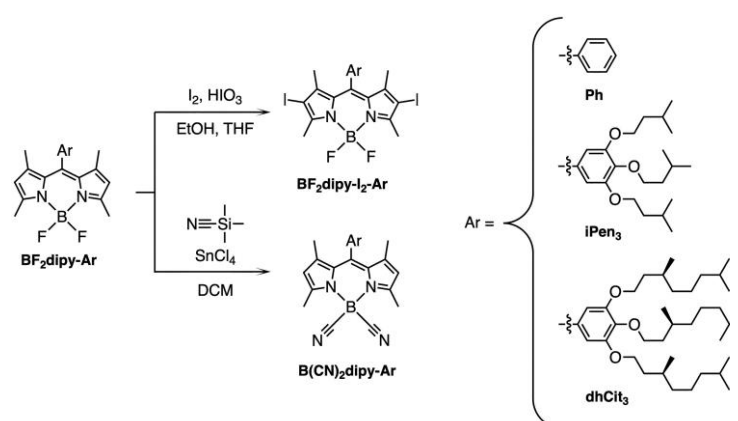


図 1. 本研究で合成した BODIPY 誘導体の構造。

であるハウ素ジピリン錯体(BODIPY)を基盤として、分岐アルキル基を導入することと BODIPY 骨格を修飾し、9 種類の BODIPY 誘導体(図 1)の熱相転移挙動と薄膜中における分子配列の比較を行った。

このうち結晶性の $\text{BF}_2\text{dipy-Ph}$ に鎖長の異なる分岐アルキル基を導入した $\text{BF}_2\text{dipy-dhCit}_3$ と $\text{BF}_2\text{dipy-iPen}_3$

を比較したところ、**BF₂dipy-dhCit₃**は室温・無溶媒条件で液体であるのに対し、**BF₂dipy-iPen₃**は結晶性であった。この比較から、分岐アルキル鎖が長いほど配座のコンホメーションエントロピーが大きくなり、相対的に結晶性が低下したものと推測される。この比較は、二成分混合系で共融解温度が各成分の融点に比べて著しく低いときに結晶化しにくくなる深共晶(Deep Eutectic)な性質に伴うものであると考えられる。**BF₂dipy-dhCit₃**で結晶性が完全に消失したことは、BODIPY 骨格の分子間相互作用が小さく、結晶配列のための分子間相互作用が小さいと推測される。そこでBODIPY 骨格をヨウ素化して London 分散力の寄与を向上したところ、**BF₂dipy-l₂-dhCit₃**と**BF₂dipy-l₂-iPen₃**のスピコート膜は溶液中の吸収スペクトルに比較して大きな長波長シフトした吸収を示し、J 会合体形成した。このとき J 会合体のコヒーレント長は**BF₂dipy-l₂-dhCit₃**の方が**BF₂dipy-l₂-iPen₃**よりも長くなり、秩序性を低下する傾向の分岐アルキル鎖が長い方がむしろ π 電子系骨格の配列秩序を向上する結果となり、特に顕著な点として、BODIPY の J 会合体に特徴的な J バンドとして従来の報告よりも圧倒的に狭い半値幅を示したことである。さらに BODIPY 骨格の BF₂ コアを B(CN)₂ コアにすると、室温付近においてガラス状態から結晶化を達成する分子を達成することができた。このように分岐アルキル基と BODIPY 骨格の置換基を系統的に変化することにより、ガラス状態から冷結晶化を示す BODIPY 誘導体を実現した。(論文報告 1 の内容)

(II) 界面効果による発光挙動の変調

液体が材料と接触した時、材料と液体の親和性により溶媒分子の配列・運動性は大きく変化するため、蛍光分子自身が液体の場合、界面近傍での発光挙動は変調を受けると予想される。本研究では室温・無溶媒条件下で粘稠液体となる**BF₂dipy-dhCit₃**の薄膜条件での発光挙動を調査した。石英基板上にバーコートした**BF₂dipy-dhCit₃**はディウエットして液滴形成し、512 nm 付近にブロードな吸収と極大発光波長 717 nm の蛍光を示した(図 3)。興味深いことにこの薄膜をもう一枚の石英基板でサンドイッチすると石英基板の間に**BF₂dipy-dhCit₃**は薄く均一に広がり、発光極大は 534 nm に変化した。時間相関単一光子計測(TCSPC)測定から、534 nm での発光種は単量体、600 nm 付近の発光はエキシマー発光であると帰属した。また**BF₂dipy-dhCit₃**は蛍光灯下で容易に酸化カップリングして α -メチル基同士で連結したオリマーを形成し、717 nm の赤色蛍光は微量生成するオリマー種からの発光であると帰属した。蛍光の温度依存性では、低温では単量体およびエキシマー発光が強くなる一方、オリマー種の発光は弱くなった。低温では BODIPY 間でのエネルギーマイグレーションが抑制されてオリマー種の発光が抑制され、反対に単量体・エキシマーの発光が増強されるのに対し、室温では BODIPY 間でのエネルギーマイグレーションが熱的に活性化されることによりオリマー種に励起エネルギー捕集されることで赤色発光が相対的に強くなったと考えられる。石英基板との親和性により**BF₂dipy-dhCit₃**の分子運動が制限を受けることにより、界面効果が温度と類似の分子運動に伴う摂動を受け、結果的に発光挙動を変調したものと推察される。(学会発表 1 および論文報告 2 の内容)

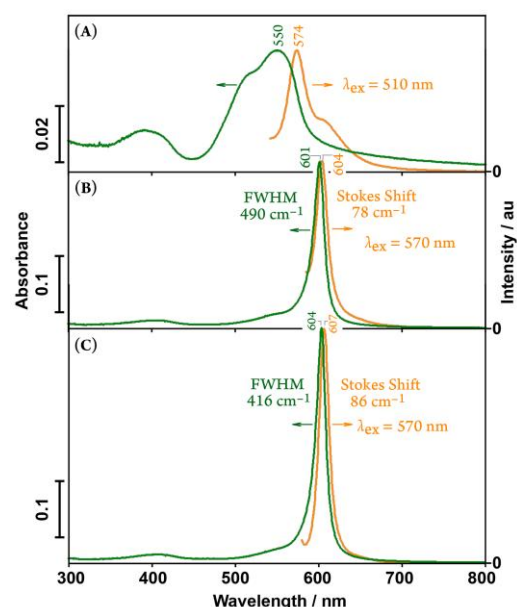


図 2. スピコート膜中での **BF₂dipy-l₂-Ph** (A), **BF₂dipy-l₂-iPen₃** (B), **BF₂dipy-l₂-dhCit₃** (C) の吸収(緑)・蛍光スペクトル(橙)

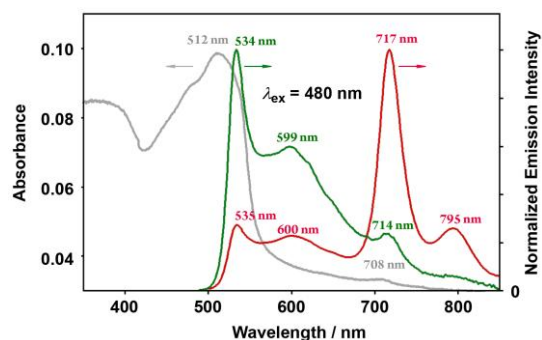


図 3. **BF₂dipy-dhCit₃** のバーコート膜の吸収(グレー)および発光スペクトルと(赤)石英基板に挟んだ膜の発光スペクトル(緑)。

(III) マイクロピエゾクロミズム材料への展望

ガラス状態から 29.5 度で冷結晶化を示す **B(CN)₂dipy-dhCit₃** は、微小空孔内での Gibbs–Thomson 効果に伴う結晶化温度の低下により、空孔サイズを反映した発光挙動を示す可能性がある。これの検証を粒径制御した多孔性シロキサン膜中に **B(CN)₂dipy-dhCit₃** を封入して、発光の粒径依存性から行った。粒径が大きくなるほど J 会合体形成する傾向を示した(図 4)。この観察結果は、Gibbs–Thomson 効果に伴う J 会合体形成の融解として理解することができ、微小空間を可視化するマイクロピエゾフルオロクロミズム材料の基本的な動作原理を実証していると考えられる。ただし本検討内容は、多孔性シロキサン膜作製の再現性にやや課題と、界面が存在に由来する上述のような界面効果を含んでいる可能性を排除できない。新しい材料技術の確立にあたって、さらなる慎重な検討によって今後ここで明らかになった課題の克服が必要である。

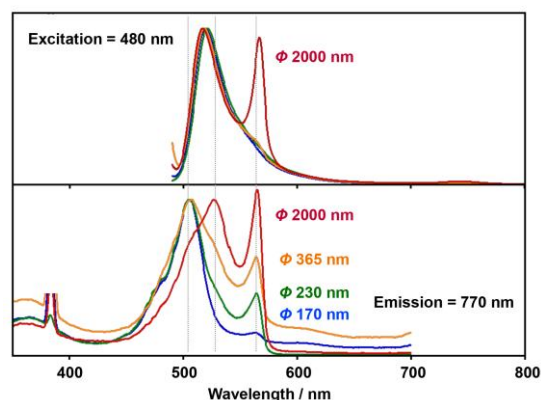


図 4. 多孔性シロキサン膜中の **B(CN)₂dipy-dhCit₃** の励起(下)および蛍光スペクトル(上)の粒径依存性。

2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性

本研究では、Gibbs–Thomson 効果に伴う相転移挙動の変化を反映した発光挙動を通じて微小空間のサイズを可視化する材料開発を行い、マイクロピエゾフルオロクロミズムの基本的な動作原理を実証することができた。結果的に BODIPY 誘導体は大気下で光にわずかでも暴露されるとオリゴマー化が進行し、このことが定量的な検証の支障となることが明白となった。この反面、オリゴマー生成が発光挙動における界面効果を顕在化する因子であることから、新しい材料技術開拓の端緒となった面もある。本研究の観察結果から、マイクロピエゾフルオロクロミズムを達成する条件は、(i)核生成頻度を向上するための流動性と同時に、発光性ユニットが結晶配列するための π 電子系骨格間での分子間相互作用を両立することにより、室温付近で冷結晶化を示すことで、相転移挙動と連動した分子配列に基づく発光色変化を示す場合と、(ii)エネルギーマイグレーションなどの励起ダイナミクスの熱的因子が界面効果を反映し、励起エネルギー移動に伴うエネルギー供与体とエネルギー受容体の発光強度比が変化する場合の 2 通りの可能性が存在すると考えられる。本研究での BODIPY 誘導体をプロトタイプとして得た知見を基盤として、光反応性のない蛍光発色団にフィードバックすることによりパッケージ内の微小な空隙の定量的な可視化技術として実践できると期待される。

3. 学会発表、学会誌等への論文掲載、産業財産権出願などの実績

学会発表

1. 第 36 回配位化合物の光化学討論会 (高知プリンスホテル, 令和 7 年 8 月 5–7 日)

○芝原隆人, 原田紘明, 柚山健一, 中村優志, 野崎浩一, 森末光彦:「BODIPY 液滴中の非晶-結晶メゾ構造の特異な発光挙動」

論文報告

1. Mitsuhiko Morisue,* Masashi Yamaguchi, Takahito Shibahara, Hiroaki Harada, Munetaka Iwamura, Koichi Nozaki, Hiroyasu Masunaga, Sono Sasaki, Yukiyasu Kashiwagi: “Branched Alkyl Chain-Guided Modulation of BODIPY Packing Polymorphism for Engineering Thin-Film J-aggregates”. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2026**, 18(11), 16872–16884. DOI: 10.1021/acsami.5c25862
2. Mitsuhiko Morisue,* Masashi Yamaguchi, Kouki Imamura, Masashi Nakamura, Munetaka Iwamura, Koichi Nozaki: “BODIPY Fluid: Anomalous Emission Switching Induced by Sandwiching between Quartz Slides”. 投稿中。