

可視光から近赤外まで発光が様々に変色するマイクロビーズ

～植物由来の材料を主原料とした環境に優しいフォトリソニック発光材料～

配布日時：2024年6月13日14時

解禁日時：2024年6月13日15時

NIMS（国立研究開発法人物質・材料研究機構）

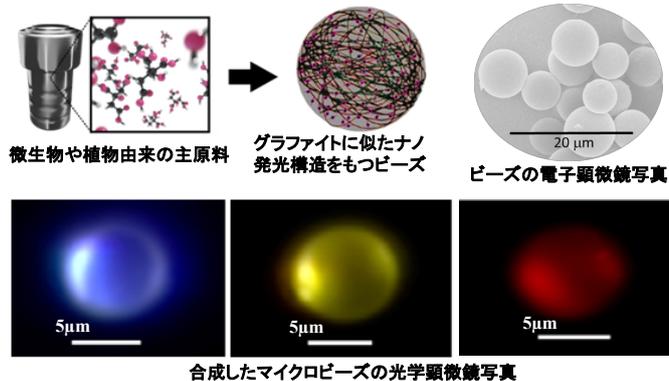
概要

1. NIMSの研究チームは、クエン酸などを主原料とした、環境に優しいマイクロビーズ型の発光材料の開発に成功しました。このマイクロビーズは照らす光やビーズのサイズによって様々な色の光を放射するため、幅広い用途に利用できると考えられます。また、植物由来の材料を主に用いることで、低コストかつ省エネルギーで合成できます。

2. これまでの発光素子には金属を含む化合物半導体の薄膜やナノ粒子、あるいは希土類元素を含むセラミック焼結体による無機材料が多く利用されてきました。しかし循環型社会においては、供給が不安定な希土類元素や環境負荷が大きい金属元素を使用しない発光材料の開拓が望まれます。我々が開発したマイクロビーズは、植物由来の、簡単に豊富に得られる材料を主原料として用いることで、環境負荷の低い発光材料の供給を目指します。

3. 今回、ナノアーキテクチャ材料研究センター（MANA）のナノ光制御グループを中心とする研究チームが開発したのは、清涼飲料水や食品添加物に利用されるクエン酸やポリアミノ酸を主な原料として、加熱により合成されたマイクロビーズ型の発光材料です。このビーズは熱変性により凝集させたポリアミノ酸に含まれる、煤やグラファイトに似たナノ構造からの発光を用いており、赤、青、黄色の光と共に、目に見えない近赤外の光を発します。マイクロビーズの光の閉じ込め効果を利用することで1つのビーズから様々な色の光（異なる波長の光）を発することを明らかにしました。

4. このマイクロビーズは様々な色の光を発することに加え、さらにその形状やサイズに応じて発光の波長と光の強度の分布（発光スペクトル）が大きく異なります。こうしたビーズごとに個性を示す発光スペクトルは、認証タグやバーコードになぞらえて利用することが可能です。光を用いてひとつひとつのビーズを同定することが可能になり、色が変わる塗料、偽造防止用のインク、生体内でひとつひとつのビーズを同定し個別に追跡できる蛍光プローブなどが期待できます。



5. 本研究は、MANA ナノ光制御グループ 長尾忠昭グループリーダー、B.K. Barman NIMS ポスドク研究員（元日本学術振興会外国人特別研究員）、山田博之日本学術振興会特別研究員、渡邊敬介研究員、マテリアル基盤研究センター 固体NMR グループ 後藤敦グループリーダー、端健二郎主幹研究員、技術開発・共用部門 強磁場計測ユニット 大木忍主幹エンジニア、出口健三エンジニアからなる研究チームによって、日本学術振興会科学研究費助成事業の一環として行われました。

6. 本研究成果は、Advanced Science 誌（オンライン版）の2024年6月13日発行号にて掲載されます。

* 物質・材料研究機構は、その略称を NIMS（National Institute for Materials Science）に統一しております。

研究の背景

これまでの発光材料は、金属を含む化合物半導体の薄膜やナノ粒子、あるいは希土類元素¹を含むセラミック焼結体が多用されてきました。また、これらの材料は高価な真空成膜装置や複雑なプロセスを含む化学反応を用いたり、毒性のある金属や石油化学系の有機分子を主材料として合成される材料が殆どでした。もし、自然界に広く存在する材料を主原料として使用でき、シンプルで省エネルギーなプロセスを用いて合成できる発光材料が実現すれば、環境負荷の低減につながり、新たな用途も拓けます。このようなニーズが高まるなか、自然界に存在するクエン酸とアミノ酸を主原料として用いた、グラファイトや煤に似た芳香環構造をもつグラフェン量子ドットやカーボンドット²（カーボンナノドット）の研究がこの数年で大きく進展しています。特にカーボンドットは、人体に害のある紫外線やブルーライトを高効率に吸収でき、高い量子収率で青色発光するなどの特徴を持ちます。このため、紫外線やブルーライトの防御材料として[1,2]、また、希少材料の供給や環境負荷への懸念がない、演色性の高い新たな蛍光体³として注目されています[3]。しかし、このカーボンドットはコロイド分散液の状態では良好な発光特性を示しますが、乾燥固化させると発光が殆どなくなり、加えて経時による劣化もあって固体の材料としては使いにくいという問題がありました。

研究内容と成果

NIMSの研究チームは、発光材料としてのカーボンドットの特徴を保持しつつ、固体状態でも強い発光強度を示す新たなマイクロビーズ状の材料を開発しました。通常のコロイド蛍光体は乾燥固化させると、隣接する粒子からの発光をお互いに吸収し合い、発光効率が落ちてしまう「自己消光」現象が問題となっていました。今回NIMSの研究チームは、天然微生物による発酵生成物である高分子状アミノ酸（ポリリジン）と植物由来のクエン酸を主原料にp-フェニレンジアミンを少量加え、ポリアミノ酸の熱変性⁴を利用することで真球状の固体マイクロビーズ材料の開発に成功しました。このマイクロビーズの中には、光を良く吸収して発光する、カーボンドットに似た縮合芳香環を持つ構造がところどころに形成されています。これらの縮合芳香環構造は、ビーズ中で離れて分散しているため、お互いが出す光を吸収しにくく、このため、このマイクロビーズに光を当てると強く発光します。このように、生物や植物由来の材料を主原料にし、希土類元素などを用いない、固体状態でも自己消光しない発光材料が実現しました。

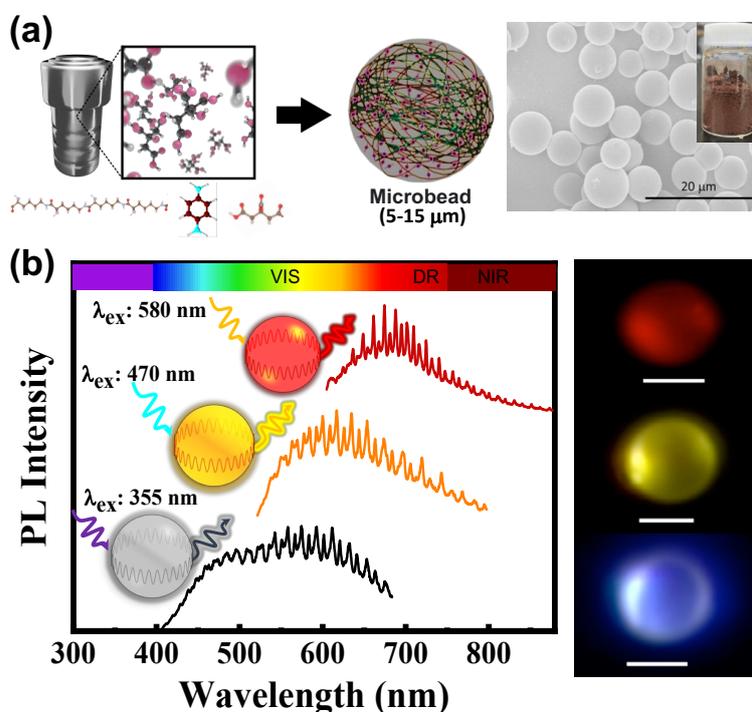


図1. (a) (左) レモンなどから得られるクエン酸と天然微生物由来のポリアミノ酸を主成分としたマイクロビーズ発光体の水熱合成反応と(右)その電子顕微鏡写真。(b) (左)マイクロビーズに照射する光の波長(λ_{ex})を変えることで、(右) マイクロビーズの発光を赤色、黄色、青色、近赤外光へと自在に変化できる。光学顕微鏡写真のスケールバーは5 μ m。

このマイクロビーズは、照射する光の波長に応じて様々な色に発光させることができます。たとえば、(1) 波長 355nm の紫外線を照射した場合には、波長 450-650nm 近辺の青色の光を量子収率約 50% の効率で発光します。また、(2) 波長 470 nm の青色の光を照射すると波長 550-700nm 近辺の黄色の光を放射し、(3) 波長 532 nm の緑色の光を照射すると波長 550-800nm にわたるオレンジや赤色の光を放射します。(4) 波長 580 nm 以上の光で照射した場合には、波長 600-900 nm にわたる赤色の発光や、さらには波長が 1000 nm を超える近赤外線も発光しました。本材料のように、単一の粒子から、青、緑、黄、赤のすべての可視光だけでなく、1000 nm 以上の近赤外の光までを、自在に変化させて発光する材料については、世界的に見ても報告の例がありません。

このマイクロビーズの中で発生した光は、マイクロビーズの表面に沿って周回し、ビーズ外周の光学的距離が光の波長の整数倍となる場合に共鳴を起こし、強く発光します。この現象は、発光スペクトル⁵の中の多数のスパイク状の輝線として現れ、ビーズのサイズや真球度に応じてそれらの波長、強度、輝線の幅が大きく変わります。このような現象は、ビーズを周回する光波の干渉効果によるものであり、ささやきの回廊モード(Whispering Gallery Mode: WGM)⁶と呼ばれます。

この WGM は、過去に希土類元素や石油化学系の色素をドープしたガラスビーズやプラスチックビーズなどで観測された報告があります。本研究では、WGM 現象を示すビーズの母材として、無機材料や石油化学系の材料ではなく、生物や植物由来の材料を用い、シンプルな一回の水熱合成法で合成できることを初めて示しました。本材料は金属を用いない材料であるため、日常用途に使用できる安価かつ安全なシークレットインクや、医療やバイオ分野におけるマーカー粒子などへの使用が可能と期待されます。

さらに、本材料では、ビーズの個性を反映して一つ一つの WGM 発光スペクトルが異なるため、認証タグやバーコード⁷の様に個々のビーズを同定することが可能となります。これを利用することで、偽造防止用のインク、複製不可能な認証技術としての応用が期待されます。特に今回開発した材料では、照射する光の波長を替えることにより、認証キーとしての WGM スペクトルも変化するため、2 波長以上の光を使用することで、多重認証技術としての使用も可能です。このような特徴は、複製不能な認証キーをもつ偽造を防ぐ商品のタグや、ひとつひとつのマイクロビーズを識別し追跡できるバイオマーカーなど、バイオ研究や医療への応用も期待できます。細胞イメージングにおける蛍光プローブの研究については英国エクセター大学との共同研究が予定されています。

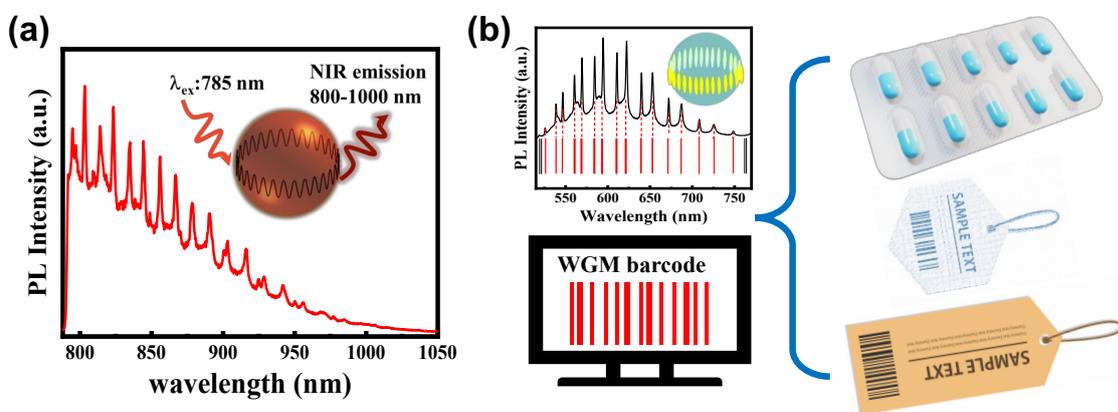


図2. (a) 近赤外光の照射による近赤外光の WGM 発光のスペクトル。(b) WGM 現象によるシャープな輝線は、ビーズの形状やサイズなどの個性の違いを反映して、その波長の位置、間隔、強度、幅が変わるため、商品の認証タグや複製不能な偽造防止用の多重認証キー、暗号情報を持つ蛍光材料として使用可能である。

今後の展開

本研究で開発されたマイクロビーズ材料は、1回のシンプルな加熱プロセスで合成でき、環境負荷が小さく毒性も低い材料です。また特徴的な光学特性を示し、一つのビーズから発する光を、可視帯域から近赤外まで自在に変えることが出来ます。加えて本材料は、ビーズ表面での光波の干渉効果である WGM による発光を示すため、サイズや形状に応じて特徴的なスペクトルを示します。このため、指紋やバーコードの様に用いることができ、革新的な認証技術への応用も期待できます。将来的には、安価でカラフルな蛍光塗料、汎用性の高い商品タグや高いセキュリティの認証技術、位置追跡可能なバイオマーカーなどへの応用が考えられます。今後は、さらなる発光効率の向上や認証技術への応用を目指しつつ、より環境負荷の低い安全な材料開発へ向けた研究を続けてゆきます。

掲載論文

題目： Rare-Earth-Metal-Free Solid-State Fluorescent Carbonized-Polymer Microspheres for Unclonable Anti-Counterfeit Whispering-Gallery Emissions from Red to Near-Infrared Wavelengths

著者： Barun Kumar Barman, Hiroyuki Yamada, Keisuke Watanabe, Kenzo Deguchi, Shinobu Ohki, Kenjiro Hashi, Atsushi Goto, and Tadaaki Nagao

雑誌： Advanced Science (Wiley-VCH) (DOI: 10.1002/advs.202400693)

掲載日時： 2024年6月13日

用語解説

- 希土類元素： 17種類の希少元素からなる希少金属（レアメタル）であり、レアアースとも呼ばれます。磁石や、照明やディスプレイなどで使用される蛍光体で多く使用されます（ネオジム、サマリウム、イットリウム、テルビウム、ユウロピウム、ランタン、セリウム、ガドリニウムなど）。産出国が限られるため、供給源の多角化や代替材料への関心が、世界的に高まっています。
- カーボンドット： 炭素を含む新しいナノ材料であり、優れた紫外光吸収や発光特性を持ちます。半導体や金属化合物を原料とする光学材料に比べ、低毒性であり、シンプルで省エネな方法で合成が出来、低環境負荷な材料です。バイオ領域での研究でも将来性が高いとされています。
- 蛍光体： 外部からの光エネルギーを吸収して別の波長の光に変えて放出する物質です。さまざまな分野で活用されており、家屋の LED ランプや信号機、液晶ディスプレイなどのエレクトロニクスデバイスにも使用されています。
- 熱変性： タンパク質はアミノ酸からなり、その立体構造が複雑で安定しています。しかし、熱を加えるとその立体構造が崩れ、物理的・化学的性質が大きく変わり、このような現象を熱変性と呼びます。たとえば、卵の白身は透明な液体ですが、熱を加えると白く固まります。
- スペクトル： 光の波長ごとの強度の分布を分光スペクトルといいます。光をプリズムや回折格子といった分光器を通すことによりスペクトルを測定できます。
- ささやきの回廊モード(WGM)： ロンドンのセント・ポール大聖堂のドーム（直径約 34 m）では、ドームの中心に向かって話しても声は殆ど届きませんが、壁の近くでひそひそ話をするると反対側にいる人に聞こえてしまうという現象が知られています。これは、ある音の高さ（音の波長、あるいは音波のモード）で話すとドームの壁に沿ってその音波がよく伝わるためであり、この音波のことをささやきの回廊モード（ウィスパーリングギャラリーモード: Whispering Gallery Mode: WGM）と言います。電磁波の波である光でも同様な WGM 現象が存在し、本材料でもマイクロメートルサイズの球の表面に沿って良く伝わる WGM が生じています。
- バーコード： バーコードとは、縞模様状の線の太さによって数字や文字などを表す識別子の一種です。商品の流通管理で使用される情報端末の読み取り機が、読み取りやすいデジタル情報となっています。バーコードは横方向の位置と線の太さに意味がありますが、本研究のマイクロビーズ材料の示す WGM のスペクトルは、波長を横方向の軸、強度をバーコードの太さになぞらえることができ、新しい認証技術としての使用が可能です。

参考文献

[1] B. K. Barman, T. Nagao, and K. K. Nanda, "Dual roles of a transparent polymer film containing dispersed N-doped carbon dots: A high-efficiency blue light converter and UV screen," *Applied Surface Science* **510**, 145405 pp. 1-10 (2020).

[2] B. K. Barman, O. S. Handegard, A. Hashimoto, and T. Nagao, "Carbon Dot/Cellulose-Based Transparent Films for Efficient UV and High-Energy Blue Light Screening," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **9** (29), pp.9879-9890, (2021).

[3] B. K. Barman, K. Okano, K. Deguchi, S. Ohki, K. Hashi, A. Goto, and T. Nagao, "N-Dopant Site Formulation for White-Light-Emitting Carbon Dots with Tunable Chromaticity," *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* **10** (49), pp16136–1614 (2022).

本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

NIMS ナノアーキテククス材料研究センター ナノ光制御グループ
グループリーダー 長尾 忠昭 (ながお ただあき)

E-mail: NAGAO.Tadaaki@nims.go.jp

TEL: 029-860-4746

URL: https://samurai.nims.go.jp/profiles/NAGAO_Tadaaki?locale=ja

(報道・広報に関すること)

NIMS 国際・広報部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

E-mail: pressrelease@ml.nims.go.jp

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017