

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 29 日現在

機関番号：17401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13818

研究課題名(和文)アレイ導波路格子の構築による単純マトリクス光励起型の透明ディスプレイの創製

研究課題名(英文) Arrayed waveguide gratings on upconversion luminescent layers for transparent displays operated with photon matrix mode

研究代表者

渡邊 智 (Watanabe, Satoshi)

熊本大学・大学院先端科学研究部(工)・助教

研究者番号：80579839

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：アップコンバージョン発光(UL)透明ディスプレイを投影から非投影方式にするためにアレイ導波路格子アップコンバージョン発光デバイスを作製した。希土類ナノ粒子膜をパターンし、直径50マイクロメートルのUL層のドットアレイを形成させた。次に、低屈折率シリコンモールドと高屈折率ポリマーを組み合わせて幅50マイクロメートルのライン&スペースのアレイ導波路をUL層上で形成させた。このアレイ導波路に直交するように、二つ目のアレイ導波路を形成させた。一層目と二層目の導波路から808 nmと1500 nmの近赤外光を導入したところ、交差点でのみULが得られた。

研究成果の概要(英文)：Polymer array waveguide grating upconversion luminescent (UL) devices for the fabrication of transparent displays from a projection system to a non-projection system were prepared. First, rare-earth-ion-doped ceramic nanoparticle films were patterned by micromolding in capillaries, resulting in the formation of dot arrays of UL layers with a diameter of 50 micrometers on supporting substrates. Next, line and space arrayed waveguides at a width of 50 micrometers was formed on the UL layers using low refractive index silicone molds and high refractive index monomers. After photopolymerization, UL layers were immobilized on the waveguides. A second arrayed waveguides were fabricated perpendicular to the first waveguides. The UL layers was at the intersection of the first and second layer waveguides. Irradiation of near infrared light at 1,500 nm from the first layer waveguides and at 808 nm from the second layer waveguides excited selectively the UL layers at the intersection.

研究分野：コロイド界面科学

キーワード：ポリマーアレイ導波路 アップコンバージョン発光 希土類ドーブセラミックナノ粒子 近赤外光
フォトンマトリクスディスプレイ

1. 研究開始当初の背景

計器への視点移動等の航空機運用の問題を解決するために、フロントガラス上に計器情報を投影するヘッドアップディスプレイが注目されている。有機電界発光 (EL) は、ヘッドアップディスプレイの大面积化、軽量化、曲面上への情報表示を可能にするが、透明電極や電界効果トランジスターを必要とするため、透明度が減少し、作製コストが増加する。一方、光励起 (PL) 材料の 1 つである近赤外光を可視光に変換可能なアップコンバージョン発光材料は、発光効率が励起光強度の 2 乗に比例し、PL 素子の低解像度の問題を回避できることから注目されている (B. H. Cumpston, Nature 1999)。しかし、投影用光学機器を必要とし、素子サイズの増加が避けられない。

申請者は、従来の投影方式の問題を解決するために、アレイ導波路格子をアップコンバージョン発光層上へ構築した単純マトリクス PL 方式の透明ディスプレイを作製することを検討してきた (図 1a)。近年、アップコンバージョン発光材料である希土類元素含有セラミックスをナノ粒子化する技術に着目し、これまでに困難であった光学材料基板上へのアップコンバージョン発光層を形成させることに世界で初めて成功した。

2. 研究の目的

本研究では、アップコンバージョン発光現象を利用した単純マトリクス PL 方式の透明ディスプレイを創出する。現在主流の EL ディスプレイに比べて、透明電極と電界効果トランジスターを必要とせず、機能性セラミックス材料で素子を作製することから、透明度、表示面積、デバイス寿命の著しい増加が期待できる。特に、ヘッドアップディスプレイ等への高機能化に威力を発揮することができ、安全な社会の実現に貢献できると期待される。

3. 研究の方法

研究成果に合わせて記載。

4. 研究成果

850 nm と 1500 nm の励起光でアップコンバージョン発光をする Er^{3+} ドープ NaYF_4 ナノ粒子を合成した。種々の Er^{3+} ドープ量で作製した NaYF_4 ナノ粒子の UCL スペクトルと蛍光スペクトルより、 Er^{3+} のドープ量が増加すると ${}^2\text{H}_{11/2}$ - ${}^4\text{I}_{15/2}$ 遷移に由来する 545 nm の緑色のアップコンバージョン発光が減少し、 ${}^4\text{F}_{9/2}$ - ${}^4\text{I}_{15/2}$ 遷移に由来する 645 nm の赤色のアップコンバージョン発光が増加した。 Er^{3+} の ${}^4\text{I}_{11/2}$ - ${}^4\text{I}_{15/2}$ 遷移による 990 nm と ${}^4\text{I}_{13/2}$ - ${}^4\text{I}_{15/2}$ 遷移による 1,500 nm の蛍光発光強度比はドープ量による変化がなかった。

パターン化 NaYF_4 ナノ粒子膜を作製するために、毛細管マイクロモールド法を用いて光レジスト膜をパターン化し、その上へ NaYF_4 ナノ粒子膜の作製し、最後にリフトオフを行った。毛細管マイクロモールド法を用いてパターン化した光レジスト膜の光学顕微鏡像

より、光レジスト膜中に直径 50 μm のホールが形成した。ホール部分はガラス基板が露出し、その周囲が光レジスト膜であった。パターン化した光レジスト膜上の全面に作製した NaYF_4 ナノ粒子膜の光学顕微鏡像より、ガラス基板が露出したホール領域とその周囲の光レジスト膜表面に Ho^{3+} ドープ NaYF_4 ナノ粒子膜が形成した。アセトンで光レジストを溶解させた試料の光学顕微鏡像より、アセトンで光レジスト膜が溶解したことで、ホール領域上の NaYF_4 ナノ粒子膜のみがガラス基板上に残された。ホール領域上の Ho^{3+} ドープ NaYF_4 ナノ粒子膜の走査型電子顕微鏡より、粒子径が約 100 nm の NaYF_4 ナノ粒子が NaYF_4 ナノ粒子膜を形成していることが分かった。パターン化 NaYF_4 ナノ粒子膜を作製する条件を検討した。 Ho^{3+} ドープ NaYF_4 ナノ粒子の粒子径、分散液の濃度、分散媒のエタノールの比率を変化させて作製したパターン化 NaYF_4 ナノ粒子膜のレーザー顕微鏡像より、 Ho^{3+} ドープ NaYF_4 ナノ粒子キャスト膜の膜厚は 1~2 μm であった。 NaYF_4 ナノ粒子の粒子サイズと分散液の濃度を減少、分散媒のエタノール比を増加させると NaYF_4 ナノ粒子のモルフォルジーが均一になる傾向が見られた。

アレイ導波路をアップコンバージョン層に作製するために、毛細管マイクロモールド法でパターン化 NaYF_4 ナノ粒子膜上にアクリレート導波路とシリコンクラッドを作製した。パターン化 NaYF_4 ナノ粒子膜上に作製したアクリレート導波路とシリコンクラッドの走査型電子顕微鏡像より、直径 50 μm の NaYF_4 ナノ粒子膜とアレイ導波路が観察された。

アレイ導波路格子アップコンバージョン発光デバイスを作製するために、2 層目のアレイ導波路を作製した。アレイ導波路格子アップコンバージョン発光デバイスの光学顕微鏡像より、アレイ導波路上のパターン化 NaYF_4 ナノ粒子膜上で交差したアレイ導波路をさらに形成させることができた。1500 nm の近赤外光を 8d の左サイドから 850 nm の近赤外光を下サイドから照射した交点でアップコンバージョン発光イメージングを行ったところ、 Er^{3+} ドープ NaYF_4 ナノ粒子膜から ${}^2\text{H}_{11/2}$ - ${}^4\text{I}_{15/2}$ 遷移に由来するアップコンバージョン発光像が得られた。

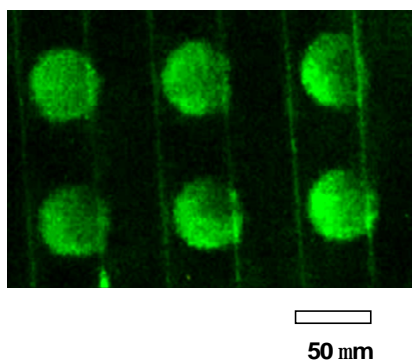
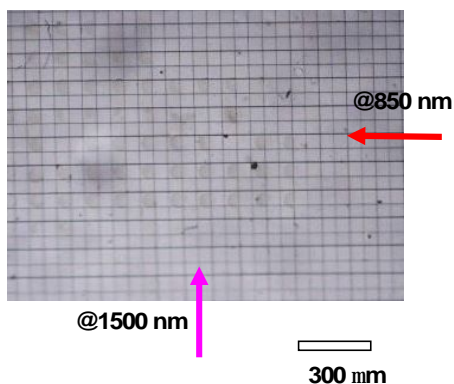


Figure. Optical microscope and upconversion luminescent images of patterned Er^{3+} -doped NaYF_4 nanoparticle films in arrayed waveguide gratings excited with two laser beams at 850 nm and 1500 nm through the waveguides.

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10件・全て査読あり)

- Naohiro Katsuta, Marie Yoshimatsu, Kunihiro Komori, Tsubasa Natsuaki, Kazuya Suwa, Kiyoshi Sakai, Takashi Matsuo, Tomoyuki Ohba, Shinobu Uemura, Satoshi Watanabe, Masashi Kunitake*
Polymer **2017**, 127, 8–14.
“Necklace-shaped dimethylsiloxane polymers bearing polyhedral oligomeric silsesquioxane cages with alternating length chains”
- Satoshi Watanabe,* Takahisa Ota,

Tetsuya Aoyama, Kazuto Takaishi, Tetsuya Sato, Masanobu Uchiyama, Masashi Kunitake*

Langmuir **2017**, 33, 8906–8913.

“Quasi-phase diagrams at air/oil interfaces and bulk oil phases for crystallization of small-molecular semiconductors by adjusting Gibbs adsorption”

- Satoshi Watanabe,* Rei Kashiwagi, Mutsuyoshi Matsumoto

J. Oleo Sci. **2017**, 66, 279–284.

“Alternate spray-coating for the direct fabrication of hydroxyapatite films without crystal growth step in solution”

- Satoshi Watanabe,* Munetoyo Iida, Mutsuyoshi Matsumoto

J. Oleo Sci. **2016**, 65, 853–860.

“Alternate calcification in microcapillaries for the fabrication of hydroxyapatite films without light exposure, calcination, or applied voltage”

- Satoshi Watanabe,* Takuma Fujita, Jean-Charles Ribierre, Kazuto Takaishi, Tsuyoshi Muto, Chihaya Adachi, Masanobu Uchiyama, Tetsuya Aoyama, Mutsuyoshi Matsumoto

ACS Appl. Mater. Interfaces **2016**, 8, 17574–17582.

“Microcrystallization of a

- solution-processable organic semiconductor in capillaries for high performance ambipolar field-effect transistors”
6. **Satoshi Watanabe**,* Yoshinori Ishii, Kohei Soga, Mutsuyoshi Matsumoto
Colloids Surf. A **2016**, 506, 210–219.
“Calcination-free micropatterning of upconversion luminescent layers consisting of rare-earth-doped ceramic nanoparticles on wettability-patterned flexible plastic sheets by soft-liquid phase adsorption”
7. **Satoshi Watanabe**,* Takeo Asanuma, Takafumi Sasahara, Hiroshi Hyodo, Mutsuyoshi Matsumoto, Kohei Soga*
Adv. Funct. Mater. **2015**, 25, 4390–4396.
“3D micromolding of arrayed waveguide gratings on upconversion luminescent layers for flexible transparent displays without mirrors, electrodes and electric circuits”
- Cover picture(Front cover)掲載**
8. **Satoshi Watanabe**,* Futa Hayashi, Mutsuyoshi Matsumoto
Colloids Surf. A **2015**, 478, 7–14.
“Hydrogel-free alternate soaking technique for micropatterning of bioactive ceramics on wettability-patterned substrates around room temperature”

Highlighted by Advanced in Engineering (Materials Engineering, Feb. 18, 2016)

9. Ippei Adachi, Takuya Nishimura, **Satoshi Watanabe**, Mutsuyoshi Matsumoto*
Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. **2015**, 40, 25–28.
“Structures and photoreactions of the LB films of amphiphilic spiropyran mixed with amphiphilic matrices”
10. **Satoshi Watanabe**,* Takeo Asanuma, Hiroshi Hyodo, Kohei Soga, Mutsuyoshi Matsumoto
J. Colloid Interface Sci. **2015**, 445, 262–267.
“Calcination-free micromolding in capillaries for nanopatterning of inorganic upconversion luminescent layers on flexible plastic sheets”

〔学会発表〕(計 57 件)
招待講演のみ抜粋

1. **S. Watanabe**
Energy, Materials, and Nanotechnology Collaborative Conference on Crystal Growth (EMN-3CG meeting 2017), Berlin (Germany), 7th-11th August, 2017
“Crystallization of alkyl-chain-modified semiconductors at air/solution interface using Gibbs adsorption”
2. **渡邊智**
平成 29 年度 九州地区高分子若手研究会・夏の講演会, ホテル アルモニーサ

ンク（福岡県），2017年6月30日

「希土類元素で駆動するポリマーフォ
トニクスおよびフォトメカニカルデバ
イスの創出」

3. **S. Watanabe**

The 7th PHOENICS International
Symposium, Kumamoto (Japan), 6th-7th
March 2017

“A new strategy of on-site fabrication of
soluble organic semiconductors: Control of
Gibbs adsorption at air/liquid interface and
liquid phase crystallization”

4. **渡邊智**

第4回「元素ブロック」若手シンポジウ
ム，湯の宿木もれび（滋賀県），2016
年12月8日-9日

「可溶性の低分子有機半導体の気液界
面へのギブス吸着と結晶成長」

5. **S. Watanabe**

Organic Electronics and Photonics Meeting;
Energy Materials Nanotechnology
(EMN-2016), San Sebastian (Spain),
9th-13th September, 2016

“Control of crystallization of an ambipolar
organic semiconductor in microcapillaries
and at air/solution interface for the
fabrication of field-effect transistors”

6. **S. Watanabe**

International Conference on Micro/Nano
Optical Engineering (ICOME-T2016),
Tainan (Taiwan), 15th- 19th August 2016

“New photonics devices; construction of
polymer-arrayed waveguides on
upconversion luminescence layers for
application to photon matrix devices.”

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計1件)

名称：
発明者：渡邊智，徳丸海輝，曾我公平，國武
雅司
権利者：渡邊智，徳丸海輝，曾我公平，國武
雅司
種類：特許
番号：2016-160089, 15/674222
出願年月日：2016/08/17, 2017/08/10
国内外の別：国内，米国

取得状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡邊 智 (Watanabe, Satoshi)
熊本大学・大学院先端科学研究部・助教
研究者番号：80579839