

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月14日現在

機関番号：21401

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22760009

研究課題名（和文） 動的偏光制御特性を有する液晶電気化学発光セルの開発

研究課題名（英文） Development of liquid crystal electrochemiluminescent cells with dynamic polarization-controlling properties

研究代表者

本間道則（HONMA MICHINORI）

秋田県立大学・システム科学技術学部・准教授

研究者番号：90325944

研究成果の概要（和文）：有機蛍光色素をドーピングしたネマティック液晶を発光層とした液晶電気化学発光セルにおいて、高い輝度と偏光比を得るための設計指針を見出すために発光の基礎特性を評価した。その結果、陰極の仕事関数の減少が輝度と発光効率の向上に有効であること、フォトルミネッセンスの偏光比が高い色素である方が電気化学発光の偏光比も高くなることを見出した。さらに、コルゲート構造の発光層の導入によって素子の正面方向において効果的に偏光発光が得られることを確認した。

研究成果の概要（英文）：To establish a design guide for realizing high brightness and polarization ratio in liquid crystal (LC) electrochemiluminescent (ECL) cells with an emissive layer of a nematic LC layer doped with an organic fluorescent dye, fundamental light-emission properties have been evaluated. It was found that the decrease in the work function of anode metals is effective on the increase in the brightness and the external quantum efficiency and the fluorescent dyes with high photoluminescence polarization ratio also exhibit high polarization ratio in the electrochemiluminescence. Furthermore, LC-ECL cells with a corrugated emissive layer revealed polarization emission in the normal direction of the substrate surface.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	300,000	90,000	390,000
2011年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：光・電子デバイス工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎／応用物性・結晶工学

キーワード：液晶

## 1. 研究開始当初の背景

電気化学発光（Electrochemiluminescent: ECL）セルは駆動電圧が電極の仕事関数や電極間距離にあまり依存性しないという特徴を有する。Au や Pt など空気中で安定な電極を用いることができ、またサンドイッチセル構造であることから作製が容易である。さら

に有機 EL と比較して発光層が厚い（数～数十  $\mu\text{m}$ ）にも関わらず数～数十 V で駆動することができる。最近では新たな素子構造や発光材料の導入などにより、携帯電話の主画面に匹敵する高輝度発光が報告され、表示素子への応用展開が徐々に現実味を帯びつつある。

ECL セルは、有機蛍光色素を溶解させた発光溶液を電極膜付きのガラスセルなどに封入することによって作製される。電圧を印加するとイオンキャリア（カチオン、アニオン）の生成・泳動・衝突（再結合）・励起子の生成が順次生じ発光に至る。ここで、セルに供給する電流、輝度の電圧依存性、発光スペクトルなど発光の基礎特性は大きな溶媒依存性を示す。換言すれば、溶媒によって色素分子の励起状態を制御し、多様な発光特性が得られる新規な有機発光素子を実現し得ることを示唆している。そこで本研究においては、ECL セルにおける発光層として液晶を用いることを提案する。液晶は配向秩序を有するため、液晶に種々の有機蛍光色素をドープすると色素分子は液晶分子と向きを揃えて配向することが知られている（ゲスト・ホスト液晶）。さらに、液晶が有する電気光学効果をはじめとした外場に対する応答性を利用することによって、液晶および色素の配向方向を容易に制御し得ることも予想される。この効果によって、例えば偏光方向が動的に切り替え可能な偏光発光素子を実現されると考えられる。このようなドーパント分子の向きを揃える効果は液晶の配向秩序に基づくものであり、逆に言えば、通常の有機溶媒（等方性液体）を用いた場合には溶媒分子の熱的擾乱が激しく、たとえ絶縁破壊寸前の高電界をセルに印加したとしても色素の配向効果は誘起されない。溶媒中の色素の配向制御に関しては、色素分子が隣接する溶媒分子との間に異方的な分子間相互作用場を導入することが有効な解決法であると考えられ、配向秩序を有する液晶溶媒の利用が有効であると考えられる。

## 2. 研究の目的

本研究は、液晶を用いて偏光発光機能、偏光スイッチ機能、発光スペクトル制御機能など種々の機能性を有した液晶電気化学発光セル、すなわちアクティブ制御可能な新規液晶偏光発光素子の開発を主たる目的とするものである。さらに、上記のアクティブ制御可能な液晶 ECL セルを実現するにあたり、発光特性の改善と発光メカニズムの解明に取り組むことにより高性能な発光素子実現のための設計指針の確立に向けた布石とする。

## 3. 研究の方法

本研究における具体的な検討項目ごとにその研究方法を述べる。

### (1) 動作メカニズムの検討

種々の電極を用いた素子を作製し発光特性を評価することによって、電極の仕事関数（HOMO/LUMO 準位）がキャリア注入特性に与える影響を検討する。この結果から液晶 ECL セルの動作メカニズムの概要を明らか

にする。

### (2) 高性能化を目指した材料の検討

種々の色素を用いて素子を作製し、その発光特性を定量評価することによって、高い偏光度が得られる色素材料についての知見を得る。

### (3) 高い偏光度が得られる液晶 ECL セルの検討

サンドイッチセルタイプの液晶 ECL セルにジグザグ形状の発光層を導入することによって偏光発光の実現を試みる。

## 4. 研究成果

上記の具体的な検討項目に関する研究成果は以下の通りである。

### (1) 動作メカニズムの検討

図 1 に 160 V 印加時における液晶 ECL セルの発光特性と電極の仕事関数の関係を示す。ここで、色素としてルブレン（5,6,11,12-tetraphenylanthracene）、液晶として 5CB（4-cyano-4'-pentylbiphenyl）を用いた。また、ルブレン濃度は 2 wt%，液晶層の厚みは 6  $\mu\text{m}$  とした。

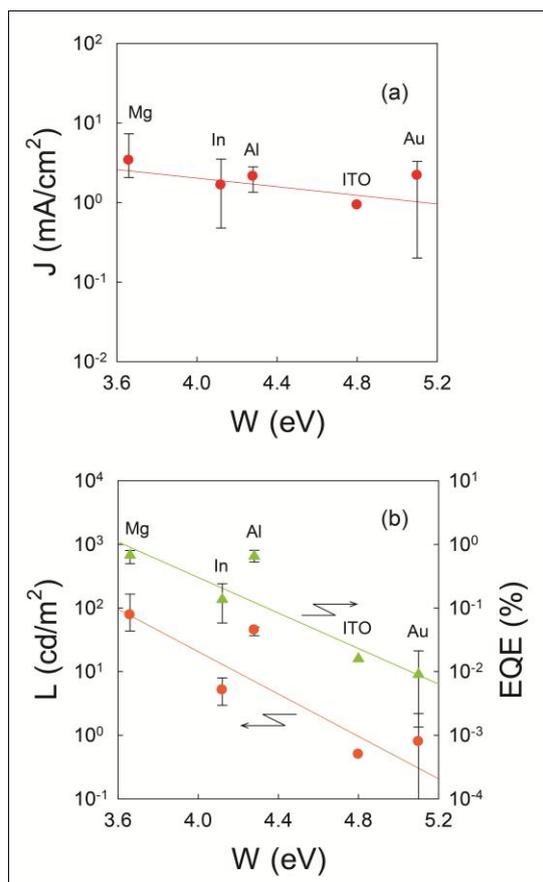


図 1 (a) 液晶 ECL セルの電流密度と仕事関数の関係、(b) 液晶 ECL セルの輝度および外部量子効率と仕事関数の関係。（ルブレン濃度：2 wt%，160 V 印加時）

図 1 (a) より、電流密度は電極（陰極）の仕事関数が小さくなるほど改善される傾向であることが分かる。陰極の仕事関数の減少によって電子注入が促進され、負極性の電流が増したためと考えられる。同様の傾向は図 1 (b) においても確認することができ、輝度および外部量子効率（EQE）ともに陰極の仕事関数の減少とともに増加することが分かる。ここで、輝度の改善の程度は電流密度の改善の程度よりもはるかに大きいことも示されており、このことは、負極性の電流密度の増加によってキャリアバランスが改善され、輝度と外部量子効率が両方ともに大幅に向上したことを示唆している。

### (2) 高性能化を目指した材料の検討

図 2 に種々の有機蛍光色素をドーブした液晶 ECL セルにおける ECL および PL の偏光比の関係を示す。ここで、偏光発光を得るために ITO (indium-tin-oxide) により作成した楕円電極により、基板面内方向に電界を印加し発光 (ECL) を得た。偏光 PL については、無偏光の紫外光を照射することによって評価した。

図より、偏光 PL と偏光 ECL には明確な相関が認められる。これは、偏光 ECL の起源が有機蛍光色素分子の配列に起因したものであり、液晶層内の空間的な電界分布の不均一性や、楕円の ITO 電極など構造的要因により二次的に誘起されたものではないことを示している。よって、高い偏光比の ECL を得るためには、高い偏光比の PL が得られる色素を用いることが有効であることが裏付けられた。高い偏光比の PL を得るためには、アントラセンなど分子形状が棒状に近い蛍光色素材料を用いることが望ましく、かつ ECL の発光効率が高い色素が偏光 ECL に適していると結論付けられる。

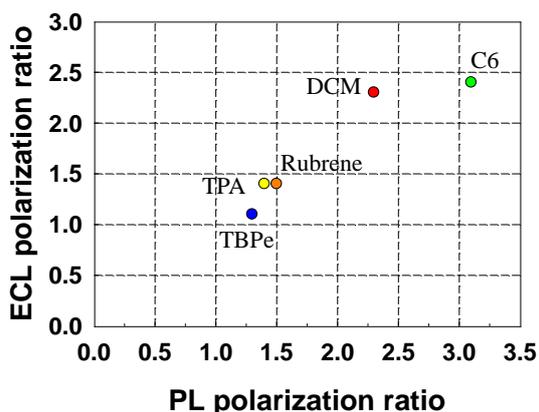


図 2 種々の有機蛍光色素をドーブした液晶 ECL セルの ECL 偏光比と PL 偏光比の関係。

### (3) 高い偏光度が得られる液晶 ECL セルの検討

図 3 にルブレンをドーブした (2 wt%) 液晶セルの偏光発光の斜方測定の結果を示す。図より、等方相 (▽印で表した) に比して液晶相 (ネマチック相, ○印で表した) における ECL の偏光比は明らかに大きく、液晶の配向性によってドーブしたルブレン分子も配向し、偏光発光が得られたものと考えられる。

液晶 ECL セルに電圧を印加すると液晶分子が基板面に対して垂直に立ち上がってしまうため、ルブレンの遷移双極子モーメントもまた垂直にそろう。そのため、基板正面方向には偏光発光は得られないが、図 3 のように、斜方から発光を取り出せば偏光発光が得られることが確認できた。

この原理を利用して、発光素子の正面方向から偏光発光を取り出すために、図 4 に示すようなジグザグ構造の液晶 ECL セルを提案した。発光層が素子の表面に対して斜めに傾いた構造となっているため、電圧を印加した際のルブレン分子もまた斜め方向に揃い、これによって偏光発光が得られる。実際に頂角  $90^\circ$ 、周期  $1\text{ mm}$  の回折格子基板を用いて素子 (液晶層の厚み:  $\sim 10\ \mu\text{m}$ ) を作製したところ、 $200\text{ V}$  の電圧印加時において約  $1.3$  の偏光比を有する発光を確認することができた。

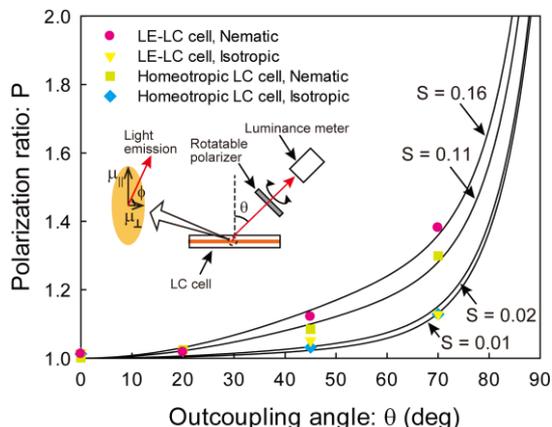


図 3 ルブレンをドーブした 5CB を用いた液晶 ECL セルの発光強度を斜方から測定した結果から算出した偏光比と光の取り出し角度の関係。

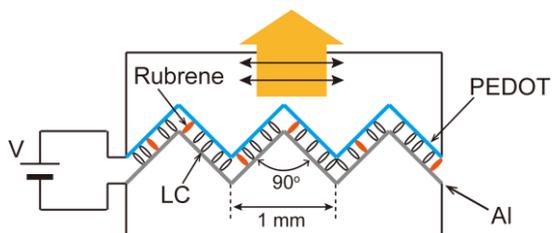


図 4 ジグザグ形状の発光層を有する液晶 ECL セルの構造。

## 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 11 件)

- ① Michinori Honma, Shigeki Yamamoto, and Toshiaki Nose, “Simple Optical Modeling of Polarized Fluorescent Liquid Crystal Cells,” *Optical Review*, 20 (2013), 査読有, 印刷中.
- ② Michinori Honma, Takao Horiuchi, and Toshiaki Nose, “Oblique Extraction of Polarized Light from Light-Emitting Liquid Crystal Cells Doped with a Fluorescent Dye,” *Japanese Journal of Applied Physics*, 52, p. 070205 (2013), 査読有, DOI: 10.7567/JJAP.52.070205.
- ③ Michinori Honma, Kazuma Okitsu, and Toshiaki Nose, “Reflective Liquid Crystal Polarization Rotator with Ultraviolet-Polymerizable Liquid Crystal Retardation Film,” *Japanese Journal of Applied Physics*, 52(2), p.022501 (2013), 査読有, DOI: 10.7567/JJAP.52.022501.
- ④ Michinori Honma and Toshiaki Nose, “Twisted nematic liquid crystal polarization grating with the handedness conservation of a circularly polarized state,” *Optics Express*, 20(16), pp.18449-18458 (2012) (査読有).
- ⑤ Michinori Honma and Toshiaki Nose, “Highly efficient twisted nematic liquid crystal polarization gratings achieved by microrubbing,” *Applied Physics Letters*, 101(4), p.041107 (2012), 査読有, DOI: 10.1063/1.4737945.
- ⑥ Michinori Honma and Toshiaki Nose, “Temperature-Independent Achromatic Liquid-Crystal Grating with Spatially Distributed Twisted-Nematic Orientation,” *Applied Physics Express*, 5(6), p.062501 (2012), 査読有, DOI: 10.1143/APEX.5.062501.
- ⑦ Michinori Honma and Toshiaki Nose, “Switching Behavior of Bistable Liquid Crystal Cells Fabricated by Microrubbing,” *Proceedings of IDW*, pp. 1533-1534 (2011) (The 18th International Display Workshops, Nagoya, 2011) (査読無).
- ⑧ Michinori Honma, Wataru Toyoshima, and Toshiaki Nose, “Liquid crystal molecular orientation properties of microrubbing cells and its application to electrically tunable grating,” *Proceedings of SPIE*, 8114, p. 81140S (2011) (SPIE Photonics + Optics, San Diego, USA, 2011), 査読無, DOI:10.1117/12.893484.
- ⑨ Masashi Tanimoto, Takao Horiuchi,

Michinori Honma, Toshiaki Nose, “Influence of Heating Stir Process on Light-Emitting Properties in LC Electrochemiluminescent Cells,” *Proceedings of IDW*, pp. 53-56 (2010) (The 17th International Display Workshops, Fukuoka, 2010) (査読無).

- ⑩ Michinori Honma, Toshiaki Nose, Satoshi Yanase, Rumiko Yamaguchi, and Susumu Sato, “Liquid-Crystal Blazed Gratings with Spatially Distributed Pretilt Angle,” *Japanese Journal of Applied Physics*, 49(6), p.061701 (2010), 査読有, DOI: 10.1143/JJAP.49.061701.
- ⑪ Michinori Honma, Yoshikazu Akagawa, Masanori Ogasawara, and Toshiaki Nose, “Diffraction Efficiency Improvement in Liquid Crystal Blazed Gratings with Spatially Distributed Hybrid Orientation Domains,” *Japanese Journal of Applied Physics*, 49(5), p.051702 (2010), 査読有, DOI: 10.1143/JJAP.49.051702.

[学会発表] (計 13 件)

- ① 瀬谷達彦, 本間道則, 能勢敏明, “厚み方向にねじれたハイブリッド配向状態を有する液晶回折格子の光学的特性,” 第 60 回応用物理学学会春季学術講演会, 28a-PB3-11 (神奈川工科大学, 神奈川県厚木市, 2013.3.28).
- ② Michinori Honma and Toshiaki Nose, “Retardation Measurement Using a Pair of Liquid Crystal Gratings,” *The 1st Asian Conference on Liquid Crystal*, PP-70, (Fujicalm, Fujiyoshida, Yamanashi, 2012.12.17).
- ③ 本間道則, 能勢敏明, “ねじれネマティック配向を有する液晶偏光回折格子の光学設計,” 応用物理学学術講演会, 14a-F3-6 (愛媛大学, 愛媛県松山市, 2012.9.14).
- ④ 本間道則, 能勢敏明, “ねじれ角が分布した液晶回折格子における回折効率の偏光状態依存性の考察,” 第 73 回電気関係学会東北支部連合大会, 2I03 (秋田県立大学, 秋田県由利本荘市, 2012.8.31).
- ⑤ Michinori Honma and Toshiaki Nose, “High Efficiency Liquid Crystal Gratings with Twisted Nematic Orientations,” *The 24th International Liquid Crystal Conference (ILCC2012)*, PIII-163 (Rheingoldhalle Convention Center, Mainz, Germany, 2012.8.23).
- ⑥ 沖津一真, 本間道則, 能勢敏明, “紫外線硬化型液晶フィルムを有する液晶偏光回折素子,” 第 59 回応用物理学関係連合大会, 18a-F8-11 (早稲田大学, 東京都

- 新宿区, 2012.3.18).
- ⑦ 山本茂輝, 本間道則, 能勢敏明, “微細な傾斜構造を有する液晶電気化学発光セルの光学特性,” 第 59 回応用物理学関係連合大会, 18a-F8-8 (早稲田大学, 東京都新宿区, 2012.3.18).
  - ⑧ 本間道則, 能勢敏明, “ $2\pi$  のねじれ角分布を有する液晶回折格子の光学特性,” 発光型 / 非発光型ディスプレイ合同研究会, EID27 (秋田大学, 秋田県秋田市, 2012.1.28).
  - ⑨ Michinori Honma and Toshiaki Nose, “Switching Behavior of Bistable Liquid Crystal Cells Fabricated by Microrubbing,” The 18th International Display Workshops, LCTp2-4L (Nagoya Congress Center, Nagoya, 2011.12.9).
  - ⑩ Michinori Honma, Wataru Toyoshima, and Toshiaki Nose, “Liquid crystal molecular orientation properties of microrubbing cells and its application to electrically tunable grating,” SPIE Photonics + Optics, 8114-27, (San Diego Convention Center, San Diego, USA, 2011.8.22)
  - ⑪ 立本龍貴, 本間道則, 能勢敏明, “液晶電気化学発光セルにおけるベンゾニトリル添加の影響,” 第 59 回応用物理学関係連合大会, 25p-CF-4 (神奈川工科大学, 神奈川県厚木市, 2011.3).
  - ⑫ Masashi Tanimoto, Takao Horiuchi, Michinori Honma, Toshiaki Nose, “Influence of Heating Stir Process on Light-Emitting Properties in LC Electrochemiluminescent Cells,” The 17th International Display Workshops (IDW2010), LCTp1-7 (Fukuoka International Congress Center, Fukuoka, 2010.12.1).
  - ⑬ 谷本雅, 堀内孝郎, 本間道則, 能勢敏明, “液晶電気化学発光セルにおける有機蛍光色素濃度の加熱攪拌温度依存性,” 液晶討論会, PA56 (九州大学, 福岡県福岡市, 2010.9.6).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等  
なし

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

本間 道則 (HONMA MICHINORI)  
秋田県立大学・システム科学技術学部  
研究者番号 : 90325944

### (2)研究分担者

なし

### (3)連携研究者

なし