

令和 3 年 6 月 2 日現在

機関番号：32675

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15424

研究課題名（和文）液体有機半導体とエラストマーとを融合した伸縮性機能薄膜の開発と電界発光評価

研究課題名（英文）Fabrication of a stretchable functional material composed of a liquid organic semiconductor and an elastomer for electroluminescent devices

研究代表者

笠原 崇史（Kasahara, Takashi）

法政大学・理工学部・講師

研究者番号：10707714

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：次世代ディスプレイの創生に向け、液状ピレン誘導体とエラストマー材料とを融合した伸縮性機能材料を開発した。当該材料は母材のエラストマー材料が本来持つ伸縮性を保持したまま、約3倍に伸長することが観測された。さらに当該材料の薄膜を発光層とした有機ELを作製した結果、ピレン誘導体由来の青緑色の電界発光が得られた。本研究課題により得られた成果は、フレキシブルディスプレイだけでなく、新たな有機デバイスの発展につながることを期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で作製した伸縮性機能薄膜を有機ELの発光層として用いることで、大気下で電界発光が得られることが明らかになった。今後、電子物性およびナノ・マイクロデバイス設計の観点から当該材料の性能をさらに引き出すことで、衣類や肌などに装着可能なウェアラブルディスプレイや、自由曲面や関節部位に実装可能な医療ロボット用センサーへの応用も期待される。

研究成果の概要（英文）：We proposed a stretchable organic material composed of a pyrene-based liquid organic semiconductor and an elastomer. The prepared material was found to be stretched to three times its normal size. Organic light-emitting diode (OLED) consisting of the stretchable emitting layer exhibited greenish-blue electroluminescence. We believe that the proposed stretchable emitting material will be useful in developing novel light-emitting devices.

研究分野：ナノ・マイクロシステム工学

キーワード：液体有機半導体 有機EL 伸縮性エレクトロニクス 電子注入層

1. 研究開始当初の背景

近年、有機 EL ディスプレイの実用化が加速している。有機 EL は固体有機半導体の多層膜(電荷注入・輸送層、発光層)を 2 枚の電極で挟み構成される自発光素子であり、有機層に注入された電子と正孔が再結合し、電界発光(EL)が得られる。その一方で、有機溶媒を用いず常温で液状の機能性液体有機材料もまた様々な分野で注目されている。特に 2009 年九州大学の研究グループから液体有機半導体を発光層に用いた液体有機 EL が初めて報告され(Appl. Phys. Lett. 95 (2009) 053304)、固体有機半導体薄膜を用いた有機エレクトロニクスとは異なる、流動性や柔軟性を備えた新たなデバイスの創生に期待が高まっている。我々は液体有機半導体を用いたディスプレイの実現を目指し、これまで化学・生化学分野で研究されてきた MEMS マイクロ流体デバイスと、液体有機 EL とを融合した、マイクロ流体有機 EL を提案し、電極付きマイクロ流路からの液状ピレン誘導体(PLQ)の EL 発光を実証してきた(T. Kasahara et al., Sens. Actuators B, 207 (2015) 481.)。これまでの研究成果から、PLQ は封止せずとも、大気下で EL 発光が得られることがわかっていた。また最近では、ストレッチャブルエレクトロニクスが注目を集めており、Yin らは溝構造を有する伸縮性基板上に固体有機 EL を形成し、伸長時においても EL 発光の観測に成功している(Nat. Commun., 7 (2016) 11573)。

2. 研究の目的

本研究の目的は、(1)液体有機半導体が本来持つ優れた潜在能力を極限まで引き出すために、近年ロボット分野で注目されるエラストマー材料と、PLQ とを融合した伸縮性機能薄膜用インクを開発し、(2)当該材料を発光層として用いた簡易有機 EL を実証することである。また、固体有機 EL と比べ、PLQ を発光層に用いたマイクロ流体有機 EL は低輝度と高駆動電圧が課題となっていた。そのため、(3)電荷注入層の導入による PLQ の特性改善も目的とする。

3. 研究の方法

(1) 伸縮性機能膜用のインクの調製

PLQ(日産化学(株)製)とアクリルエラストマー材料を 7:3 の質量比で秤量し、トルエンで溶解することでインクを調製した。また電極からのキャリア注入を促進するために、電解質としてトリブチルメチルホスホニウムビス(トリフルオロメタン)スルホンイミドを微量(< 0.25wt%)添加した。

(2) 伸縮性機能膜を備えた有機 EL の作製

ITO が成膜された 2 枚のガラス基板を用いて、ITO 陽極/伸縮性発光層/ITO 陰極からなる有機 EL 素子を作製した。まず、前述のインクを、真空紫外線処理により親水化した陽極基板上にスピコート法により成膜し、ホットプレート上で溶媒を蒸発させることで、発光層を形成した。最後に陽極および陰極基板をクリップで固定した。

(3) 電子注入層を用いた PLQ の特性改善

ITO 陽極/PLQ/ZnO ナノ粒子/ITO 陰極(デバイス 1)、ITO 陽極/PLQ/ITO 陰極(デバイス 2)からなる 2 種類の液体有機 EL 素子を作製し、電流-電圧-輝度特性および EL スペクトル評価により ZnO ナノ粒子からなる電子注入層の効果を検証した。

4. 研究成果

図 1(a)に、トルエンを蒸発させたインク(PLQ+エラストマー)に波長 365 nm の UV ランプを照射した際の写真を示す。均一な青緑色のフォトルミネセンス(PL)が観測され、さらにもとの長さの約 3 倍の伸縮性が付与されることがわかる。ITO 陽極/伸縮性発光層/ITO 陰極から成る有機 EL に直流電圧 110 V を印加した結果、最大ピーク波長 500 nm の青緑色の EL 発光が得られた(図 1(b))。得られたスペクトルは PLQ を発光層に用いたマイクロ流体有機 EL のスペクトルと一致したことから、正孔および電子が伸縮性発光層に注入され、発光層内の PLQ 分子上で再結合したことがわかった。以上の結果より、調製した伸縮性膜が発光材料として機能していると結論付けられた。しかし、最先端の固体有機 EL の研究では 10 V 以下の駆動電圧で容易に 10,000 cd/m²以上の輝度を得られることから、伸縮性発光層においても特性改善が今後の課題となる。

図 2(a), (b)に ZnO ナノ粒子の有無における簡易液体有機 EL 素子(デバイス 1, 2)の電流-電圧-輝度特性および EL スペクトルを示す。ZnO ナノ粒子を用いることで電流密度、輝度ともに 1 桁以上増加することがわかった。最大輝度は 82 V 印加時で 32 cd/m²であった。PLQ の最高被占軌道(HOMO)および最低空軌道(LUMO)準位はそれぞれ -5.8 eV、-2.6 eV であることが報告されている(Jpn. J. Appl. Phys. 51 (2012) 041604.)。また陽極および陰極として用いている ITO の仕事関数は約 4.7 eV であり、このことから正孔に比べ、電子の注入障壁が高いことがわかる。

本研究で用いた ZnO ナノ粒子の仕事関数は 4.1 eV 程度であることが報告されており (Nanoscale, 7 (2015) 20009.), ITO と PLQ 間に成膜することで、電子注入障壁が低下し、PLQ への電子注入が促進され、その結果、電流密度および輝度が向上したと結論付けられる。得られた EL スペクトルは ZnO ナノ粒子の有無にかかわらず、最大ピーク波長 500 nm で一致した。このことから ZnO ナノ粒子は発光波長を変化させることなく、PLQ の輝度向上に寄与できることが明らかになった。

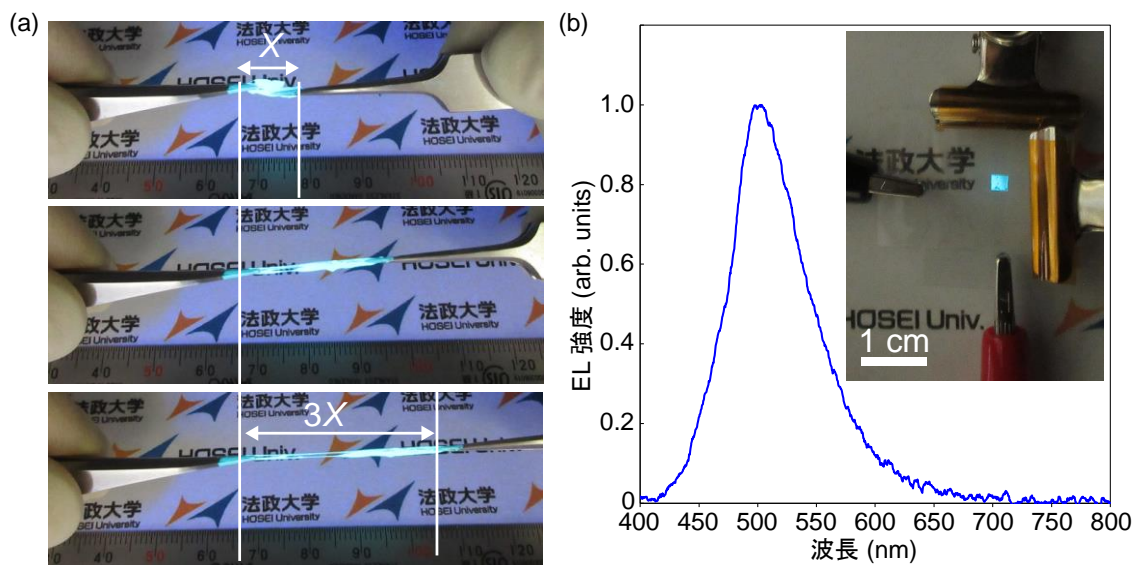


図 1 (a) 作製した伸縮性膜、(b) 簡易有機 EL 素子 (ITO 陽極/伸縮性発光層/ITO 陰極) からの EL スペクトルおよび発光の様子

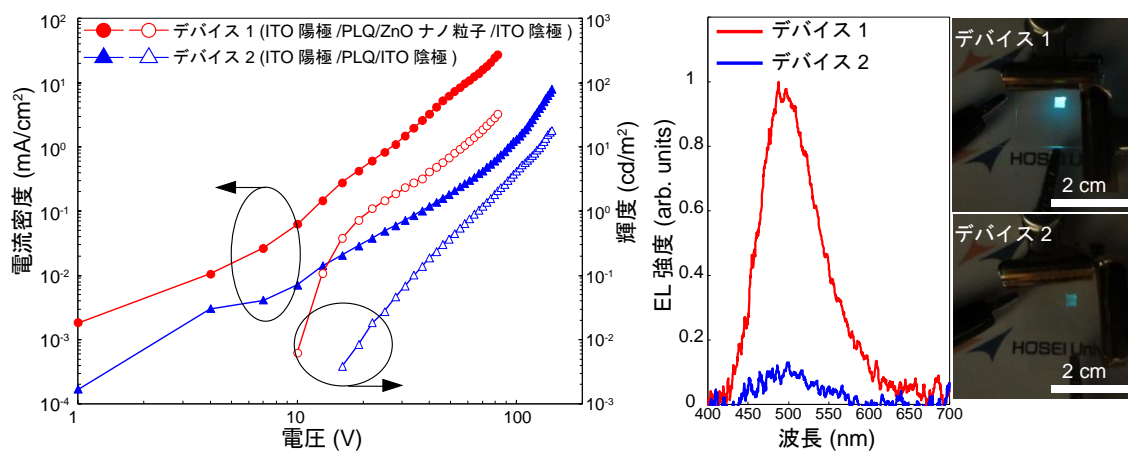


図 2 ZnO ナノ粒子を電子注入層として用いた液体有機 EL 素子 (ITO 陽極/液状ピレン誘導体 (PLQ)/ZnO ナノ粒子/ITO 陰極) の (a) 電流密度-電圧-輝度特性および (b) EL スペクトル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Yugo Koinuma, Ryoichi Ishimatsu, Emiri Kato, Jun Mizuno, Takashi Kasahara	4. 巻 127
2. 論文標題 Green electrogenerated chemiluminescence using a quinacridone derivative as a guest molecule	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Electrochemistry Communications	6. 最初と最後の頁 107047
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.elecom.2021.107047	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Koji Okada, Ryoichi Ishimatsu, Jun Mizuno, Takashi Kasahara	4. 巻 13
2. 論文標題 Fabrication of microfluidic electrogenerated chemiluminescence cells incorporated with titanium dioxide nanoparticles to improve luminescent performances	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 107001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1882-0786/abb3d6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yutaro Yamada, Hiroyuki Kuwae, Takuya Nomura, Juro Oshima, Jun Mizuno, Takashi Kasahara	4. 巻 13
2. 論文標題 Solution-processed carrier injection layer for microfluidic organic light-emitting diodes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Transactions of The Japan Institute of Electronics Packaging	6. 最初と最後の頁 E20-001-1~3
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5104/jiepeng.13.E20-001-1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Yugo Koinuma, Ryoichi Ishimatsu, Hiroyuki Kuwae, Koji Okada, Jun Mizuno, Takashi Kasahara	4. 巻 306
2. 論文標題 White electrogenerated chemiluminescence using an anthracene derivative host and fluorescent dopants for microfluidic self-emissive displays	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Sensors and Actuators A: Physical	6. 最初と最後の頁 111966
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.sna.2020.111966	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 山田悠太郎、水野潤、笠原崇史
2. 発表標題 酸化亜鉛ナノ粒子を電子注入層として用いた液体有機ELの特性評価
3. 学会等名 第27回「エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術」シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岡田紘治、石松亮一、笠原崇史
2. 発表標題 酸化物半導体ナノ粒子を用いたマイクロ流体電気化学発光素子の高輝度化検討
3. 学会等名 第37回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鯉沼祐伍、石松亮一、笠原崇史
2. 発表標題 アセン化合物をホストとして用いたRGBマイクロ流体電気化学発光素子の開発
3. 学会等名 第37回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 橋本賢弥、野村拓哉、大島寿郎、水野潤、笠原崇史
2. 発表標題 液体有機半導体を含有する伸縮性薄膜の作製
3. 学会等名 令和2年電気学会全国大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------