

発光化学電気セルを用いた高輝度感圧塗料に関する研究

[研究代表者] 江上泰広 (工学部機械学科)

[共同研究者] 米川文広 (日本化学工業 (株))

研究成果の概要

本研究は、光励起に代わって電氣的に励起する発光化学電気セル(LEC)の原理を利用してPSPを開発し、発光強度を100倍以上にすることで、測定精度を飛躍的に10倍以上に向上させることを目的としている。LECは、有機ELと比べてホリなどの混入による欠陥が生じにくく、発光層の膜厚に多少のばらつきがあっても発光することができるため、スプレー塗布により作製可能であり、3次元形状の模型にも適応することができる。そのため、LEC-PSPを開発することで3次元形状に適応可能な高発光強度のPSPを実現できると考えた。

LEC用材料の開発を行っている日本化学工業の米川氏をはじめとする諸氏の協力の元、日本化学工業製のLEC用イオン液体を用いたLEC-PSPの開発を行った。FLAT-ITO膜付きガラス基板にPSP用発光色素のPtOEPと発光ポリマ、イオン液体を混合した溶液をスピコーターにより塗布し、その上にAlを真空蒸着したLEC-PSPを作製した。作成したサンプルの発光層の膜厚による影響、及び発光ポリマに対する発光色素の割合による影響を調査したところ、発光層の膜厚は70~100nmの範囲、発光ポリマに対する発光色素の割合は5~15wt%の範囲でLEC-PSPの安定的な発光を得た。駆動電圧を変化させてLEC-PSPと従来の高速応答PSPで発光強度を比較したところ、高駆動電圧でLEC-PSPの方が約3800倍、低駆動電圧でも1000倍以上の高い発光強度を得ることができた。さらにセンサとして機能させるために積層順を逆転させた構造でのサンプルも作成し、圧力感度があることを確認した。しかし順構造のLEC-PSPと比較して逆構造のLEC-PSPは発光の強度と安定性が低下が見受けられた。そこで、今後は逆構造LEC-PSPにおけるでの表面処理方法の見直しによる特性安定化と並行して、発光が安定している順構造LEC-PSPにおいても圧力センサとして機能させるための研究を進める必要があることが分かった。

研究分野：機械工学，流体工学，航空工学

キーワード：感圧塗料，電気励起，発光電気化学セル(LEC)，超高輝度，高精度化

1. 研究開始当初の背景

感圧塗料(Pressure-Sensitive Paint : PSP)はPSPを塗布した模型表面の圧力分布をカメラなどを用いて光学的に計測することができる圧力計測法であり、近年幅広い分野に適用され始めている。それに伴いプロペラなどの回転体や高速で移動する物体上の圧力分布を計測したいという要望が産業界から寄せられている。これらの物体を静止画として捉えるためにはカメラの露光時間を $O(1\mu s)$ と非常に短くする必要がある。しかしPSPからの発光(燐光)は非常に微弱であるため、光信号とノイズがほぼ同程度となっ

てしまい、計測精度向上のボトルネックとなっている。計測精度を10倍向上させるためには取得画像のS/Nを100倍向上させる必要があり、そのためにはPSPからの発光強度を飛躍的に増大させる必要であった。

これまでのLEDやキセノンランプ、レーザーなどの光源を使ったPSPの光励起では光強度を増加させる事ができたとしても精々数倍から10倍程度である。S/Nを10倍以上向上させるためには、全く別の方法でPSPの発光強度を飛躍的に増加させる必要がある。そこで電気励起式PSPの開発を試みた。これ

まで有機 EL の原理を取り入れた PSP を松田ら (2015)が開発し、小さいサンプルながら数十倍の発光を実現している。しかし有機 EL はクリーンルームでスピコートで多層を積層する必要があるため、3 次元形状の飛行機や自動車などの風洞模型には適用が困難であった。

2. 研究の目的

本研究では三次元模型への適用が困難な有機 EL に代わり、スプレー塗装でも作成可能で、ほこりなどの混入にも比較的強い発光電気化学セル (light-emitting electrochemical cell = LEC)を応用した LEC-PSP の開発を行った。圧力感度を持つ感圧色素を用いた LEC を作成し、従来の光励起 PSP の 100 倍以上の高輝度をもつ電機励起 PSP の開発を行う。また作成した LEC-PSP の圧力感度や輝度、時間応答性などの静的/動的特性を調査する。さらに実際の流れ場に LEC-PSP を適用した実証試験を行い、測定精度がどの程度向上したのか評価を行う。

3. 研究の方法

第一段階として、通常の LEC を感圧色素である PtOEP を用いて作成し、安定発光の実現を目指した。まずはスピコーターを用いて適した膜厚の調査を行った。また、組み合わせる材料の調査を行った。さらに、陰極、陽極の電極の材料や、作成条件についても調査を行った。次に、酸素を透過する透明の導電性ポリマ側を上側とし、LEC-PSP の圧力センサとしての特性を調査した。また、導電性ポリマの PEDOT:PSS の水溶液を疎水性の発光層上に積層するために、発光層表面をオゾン処理することで親水性にした。このとき、最適なオゾン処理時間を調査した。作成したサンプルは、発光分布や発光開始電圧、発光強度の経時変化を CCD カメラで調査した。

4. 研究成果

図 1 は感圧色素の一種である PtOEP を発光色素に用いた、LEC の発光の様子を示したものである。発光層には PtOEP に発光ポリマとイオン液体を混合したものを使用している。また、陰極には ITO を陽極

にはアルミを蒸着したものを使用している。写真より一様な発光が得られているのが分かる。最適な発光層の膜厚を調査したところスピコートの回転数 400rpm 時の 80-100 nm 程度でもっとも安定した発光が得られることが分かった。

図 2 は作成した LEC の発光強度の時間変化を示したものである。最大発光強度は光励起の PSP の 100 倍以上と目標とする発光強度を実現する事ができた。

しかし、この順構造の LEC では金属電極が上面となり酸素を透過しないため、膜構造を反転させ、酸素を透過する透明電極を上面とする必要がある。そのため、透明電極に PEDOT:PSS を用いた逆構造の LEC-PSP を作成した。図 3 は光励起の状態で行った圧力校正試験の結果である。PEDOT-PSS を上面に塗布した LEC-PSP は通常の PSP と同等の圧力感度を有することが分かる。しかし、図 2 の順構造 LEC とは異なり、逆構造の LEC-PSP は図 4 に示すように、発光強度は低く、さらに 20 分程度で発光しなくなった。今後は安定的に高強度で発光する LEC-PSP を実現するために、オゾン処理を不要の弱構造の作成方法や材料の選択、または順構造で酸素透過性のあるアルミ電極を実現する方法などについても検討、開発を行っていく必要であることが分かった。

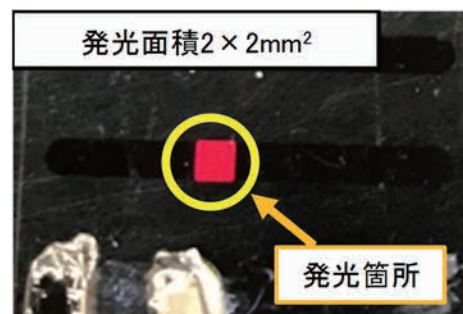


図 1 PtOEP を発光色素に用いた LEC の発光 (順構造)

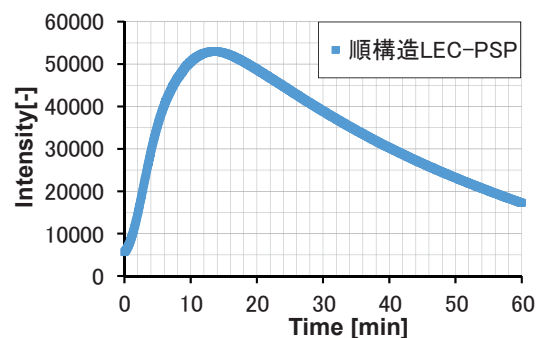


図 2 順構造 LEC の発光強度の経時変化

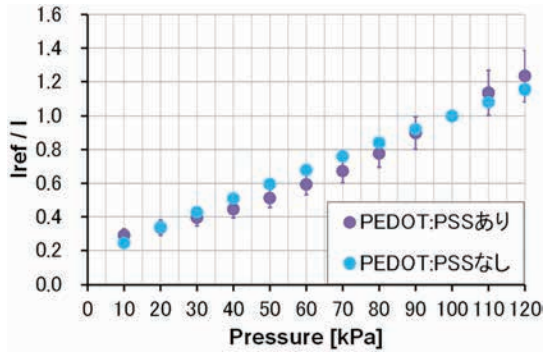


図 3 LEC-PSP の圧力感度 (光励起)

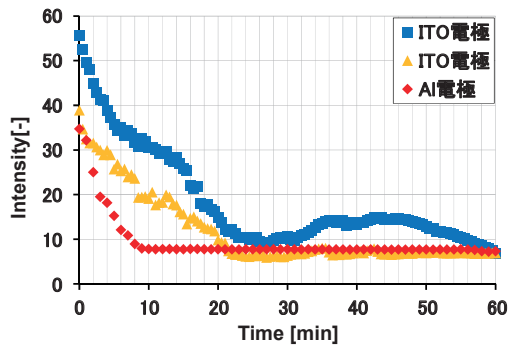


図 4 LEC-PSP の発光強度の経時変化 (逆構造)

5. 本研究に関する発表

(1) 谷川和克, 田中睦月, 原田 莞爾, 松田佑, 森竜雄, 江上泰広, “発光電気化学セル型 PSP の開発”, 第 14 回学際領域における分子イメージングフォーラム, JAXA 調布航空宇宙センタ, (2019.03).