

左

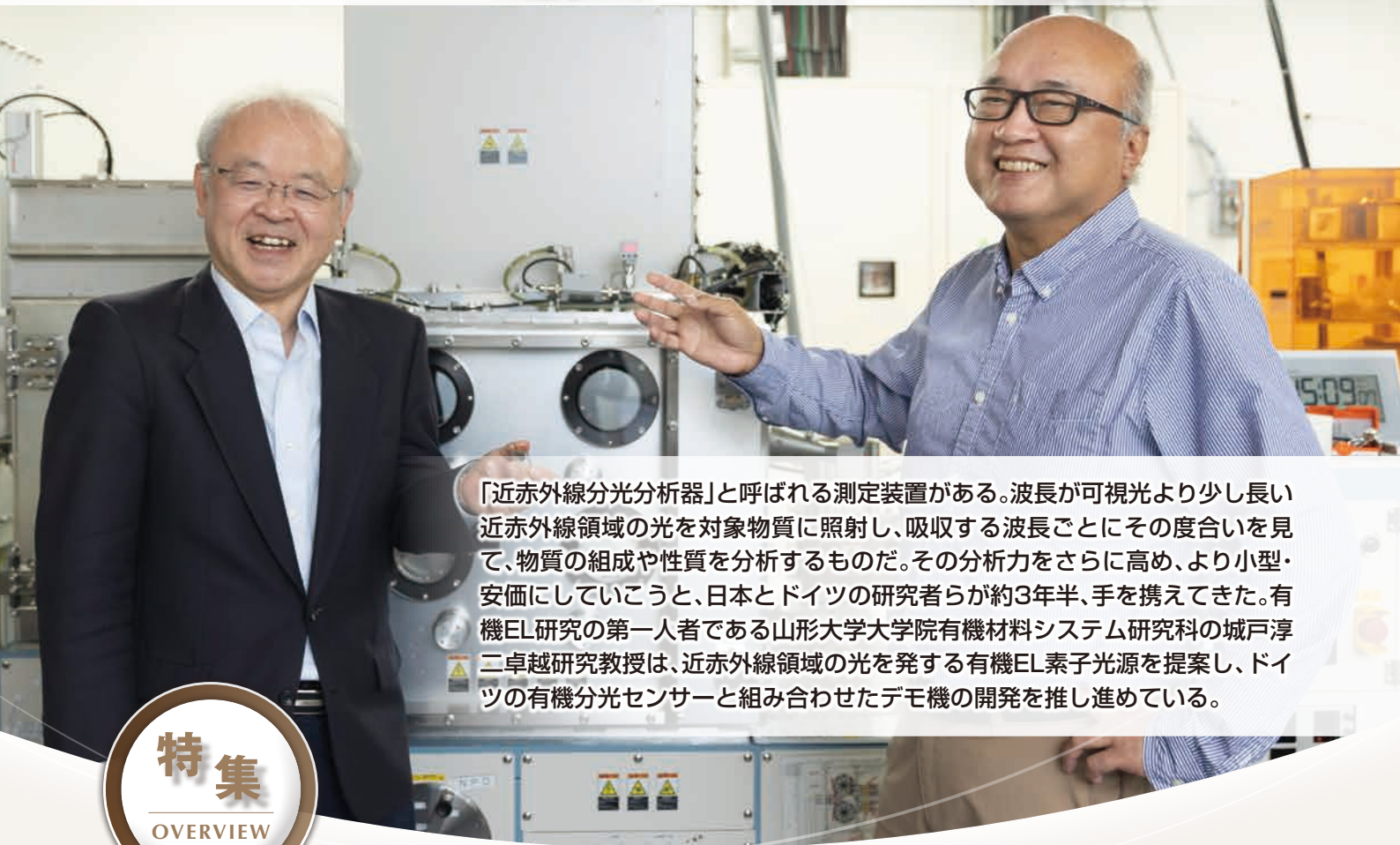
## 佐野 健志 *Sano Takeshi*

山形大学 有機エレクトロニクスイノベーション  
センター センター長・教授

右

## 城戸 淳二 *Kido Junji*

山形大学 大学院有機材料システム研究科・有機材料  
システムフロンティアセンター 卓越研究教授  
2020年よりSICORP研究代表者



「近赤外線分光分析器」と呼ばれる測定装置がある。波長が可視光より少し長い近赤外線領域の光を対象物質に照射し、吸収する波長ごとにその度合いを見て、物質の組成や性質を分析するものだ。その分析力をさらに高め、より小型・安価にしていこうと、日本とドイツの研究者らが約3年半、手を携えてきた。有機EL研究の第一人者である山形大学大学院有機材料システム研究科の城戸淳二卓越研究教授は、近赤外線領域の光を発する有機EL素子光源を提案し、ドイツの有機分光センサーと組み合わせたデモ機の開発を推し進めている。

特集

OVERVIEW

# 有機材料の光源とセンサー組み合わせ 日独共同で近赤外線分光分析器を開発

## LEDより多角的な分析が可能 実用化には光強度と寿命が課題

近赤外線分光分析器の開発に取り組むのは、山形大学大学院有機材料システム研究科・有機材料システムフロンティアセンターの城戸淳二卓越研究教授、笹部久宏准教授と同大有機エレクトロニクスイノベーションセンターの佐野健志センター長・教授だ。分析器自体は実用化されて久しい。血液中の酸素飽和度を測るパルスオキシメーターがその一例で、新型コロナウイルス感染症の重症度

の評価や療養時の経過観察などで用いられたのも記憶に新しい。では、城戸さんたちが開発中の近赤外線分光分析器とは何が違うのだろうか。

まずは、近赤外線分光分析器の仕組みから紹介しよう。近赤外線とは、可視光と熱を感じる赤外線との間の波長を持つ電磁波のことだ。波長は一般に、700～2500ナノ（ナノは10億分の1）メートルで、物質にこの領域の光を照射するとその組成や性質に応じた特定の波長だけが内部に吸収される。分光分析器では、近赤外線領域の光を光源から発し、波長ご

との吸収度合いをセンサーで見る。その結果から、物質の組成や性質を分析する。光源とセンサーの2つは、分光分析器の肝になる部分だ。

城戸さんが開発する分光分析器の特徴の1つはこの「光源」だ。パルスオキシメーターには赤色LEDが用いられている一方で、城戸さんは有機エレクトロルミネッセンス（有機EL）素子の導入に利点を見いだしている。「どちらも近赤外線領域の光を発する点では同じですが、LEDの発する光が単波長であるのに対し、有機EL素子の発する光は複数波長にまたがりま

す。物質をより多角的に分析できるため、その能力が格段に上がります」。この能力の高さが、材料分析に生かされるのだ(図1)。

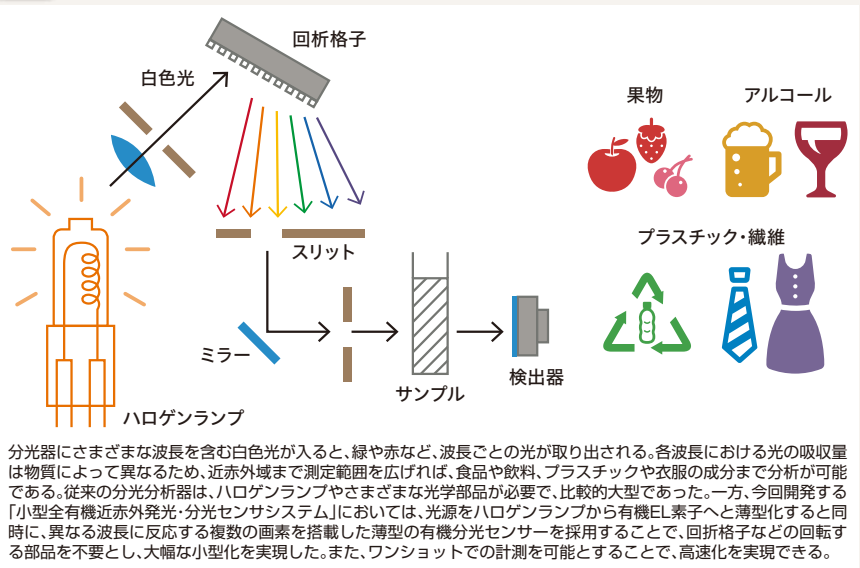
また、光源に有機EL素子を用いることで、分光分析器の小型化を実現できる。既存の分光分析器で分析能力の高いものは、主にハロゲンランプを光源とするため小型化に限界がある。有機EL素子は非常に薄型のため、光源の立体的な大きさによる制約を受けずに済むのだ。有機EL素子採用における最大の課題は、近赤外線領域の中でも700~1000ナノメートルを超える長い波長まで十分な強度で発光できるか、という点だった。実用を意識すると、光の強度とともに長寿命も確保する必要がある。

有機EL素子を光源とする新しい近赤外線分光分析器の開発に向け、この課題と真正面から向き合うべく、城戸さんはJSTのSICORP「小型全有機近赤外発光・分光センサシステムの開発」の採択を受けた。このプログラムでは2国間での共同研究を推進しており、城戸さんの相手国はドイツだ。日本側は山形大学と地元の半導体製品メーカーである伊藤電子工業(山形県寒河江市)、ドイツ側はドレスデン工科大学と大学発ベンチャーのゼノリクスでチームを編成した(図2)。

## 2ミリメートル厚の薄さ 低コスト・反応性も強みに

ドレスデン工科大学のカール・レオ教授は城戸さんと旧知の間柄だ。専門分野は異なるものの、城戸さんと同じく有機EL研究の第一人者でもある。ドイツ側から近赤外線分光分析器の共同開発の誘いがあったという。日本側の有機EL技術をドイツ側が求めてきた背景について、城戸さんは日本の有機EL開発の変遷と、山形大学の独自性を挙げる。「国内外で有機ELディスプレイが普及し、大学に期待される役割は限られる時代になりつつあります。その中で、技術開発に挑戦

図1 近赤外分光分析の例



し続けている山形大学の姿勢を評価いただけたのかもしれない」。

その象徴となる技術開発が、有機EL素子の形成技術だ。これは壁紙そのものを照明やディスプレイにしてしまう画期的な発想で、フレキシブルな基板上有機EL素子を形成する(図3)。さらには、塗布方式での成膜技術も開発中で、従来の成膜技術である真空蒸着型に比べると設備投資額を大幅に抑えられるため、成膜

コストの節減が期待されている。この新しい塗布型の成膜技術の開発に乗り出す中、ドイツ側から共同研究の打診を受けた。「日本のものづくり再興につながる絶好の機会だと確信し、二つ返事で誘いに乗りました」と城戸さんは当時を振り返る。

日本側には有機EL素子で赤色から近赤外線光を発する光源の開発技術がある一方、ドイツ側は有機フォトダイオードで近赤外線光を検出する

図2 SICORPの体制図

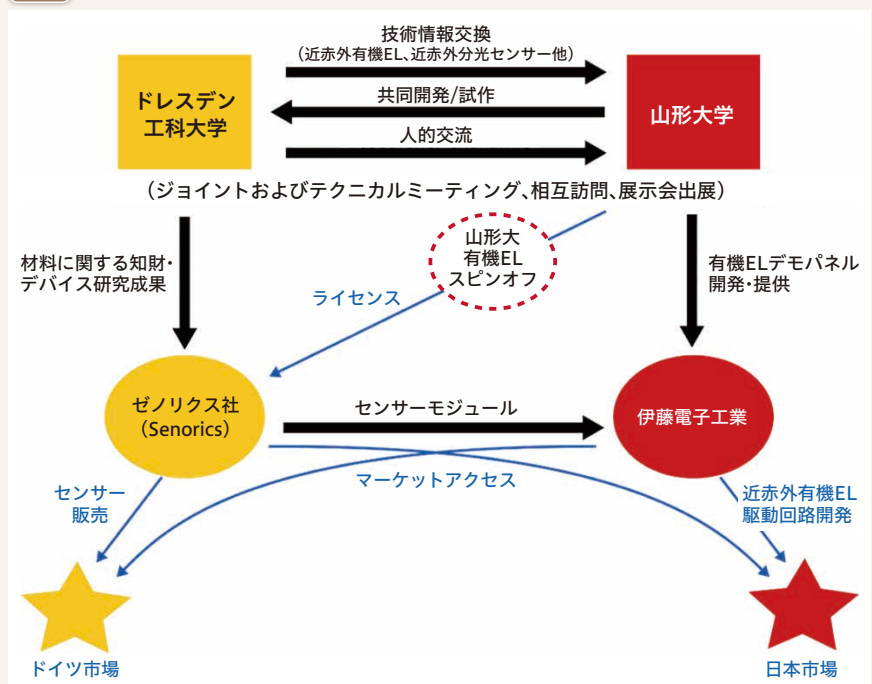
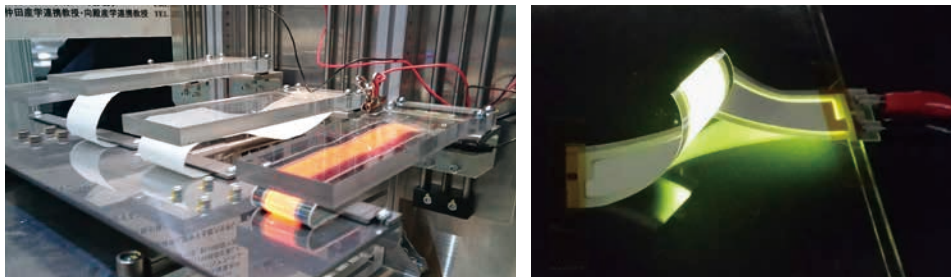


図3 有機EL素子の成膜技術で作製したフレキシブル照明パネル



有機EL製品は、効率良く電子やホールなどの電荷を流す「電荷輸送層」と電気を光に変換する「発光層」など、異なる機能を持つ有機材料の薄膜を積み重ねた多層構造を取る。塗布や真空蒸着法による積層技術、わずかな水分をも通さないフレキシブル封止技術などを駆使して、薄い・軽い・曲げられる有機EL照明を開発した(山形大学有機エレクトロニクスイノベーションセンターより提供)。

センサーの開発技術を持つ。両国の技術を基に、伊藤電子工業が駆動回路の開発、ゼノリクスが有機分光センサーの開発および、分光分析器としての仕上げを担うこととなった。目指すのは、厚さ2ミリメートル程度の薄型光源と、同程度の厚みの分光センサーで構成された非常に小型の分光分析器だ。長寿命・低コスト、さらに有機EL素子を光源に用いるため即時の立ち上げ・測定が可能という反応性の良さも追求しつつ、24年3月にドイツで開催予定の展示会での近赤外有機EL素子の技術デモ実現をゴールの1つに据えた。

城戸さんはまず、先に掲げた有機EL素子の課題克服に立ち向かうべく材料分析に着手した。目標達成のためには、700~1000ナノメートル超までの近赤外線領域の光を、十分

な強度で発する素子を開発しなければならない。最初のベンチマークとして、770~900ナノメートル程度の波長を設定した。理論的な可能性は学術論文で既に裏付けられていたが、その理論値を実績値として実用に値するものにするには効率と寿命が不十分だった。

### 第3の成分となる増感剤 従来比6倍の高効率実現

城戸さんは材料分析として、有機EL素子の材料選択や素子構造の検討を進めていった。「材料の中で耐久性に欠けるものがあると、それが全体の足を引っ張ります。互いの相性も踏まえ、組み合わせを最適化する必要がありました」。有機EL素子の心臓部ともいえる発光層は「ホスト」と

「ゲスト」と呼ばれる2つの成分に分かれる。ホストが送り込む電荷をもとにゲストが発光する、という役割分担だ。

このホストとゲストをどの材料でどのように構成にするのか。幾多の試行錯誤の末に、城戸さんは過去に蓄積してきた知見を材料選択と素子構造に生かし、最適化を果たした。知見の1つは、近

赤外線領域に近い深赤色光を発する有機EL素子を用いた研究の成果である。まず、2種類の分子の混合である「エキサイプレックス材料」をホストに、「金属錯体」系の発光材料をゲストに用いた上で、発光波長域640~800ナノメートルの有機EL素子を作製。一定の電流密度の下で輝度が半減するまでの時間を計測したところ、従来の深赤色有機EL素子の寿命を大幅に上回った(図4)。

城戸さんと共に開発を続けた笹部さんや佐野さんも、この結果に手応えを感じたという。「ここで得られた材料選択や素子構造の知見を、発光波長のさらに長い近赤外線領域の光を発する有機EL素子にも応用しました」とその後の展開を解説する。次の段階となる近赤外線領域の光だけを発する有機EL素子の開発では、高効率・長寿命をさらに追求する必要があった。

そこで目を向けたのが、増感剤の役割を果たすリン光材料だ。ホスト・ゲスト間にこの第3の成分を加える「アシストドーパント」方式で、ホストから発光材料のゲストまで段階的・効率的なエネルギー移動を可能にした。発光効率はリン光材料を加えていない有機EL素子の約6倍にまで高まり、大きな電流密度下で輝度が低下するまでの時間を延ばす長寿命化も達成できた(図5)。そこで観測された近赤外

図4 エキサイプレックス方式による有機EL発光材料

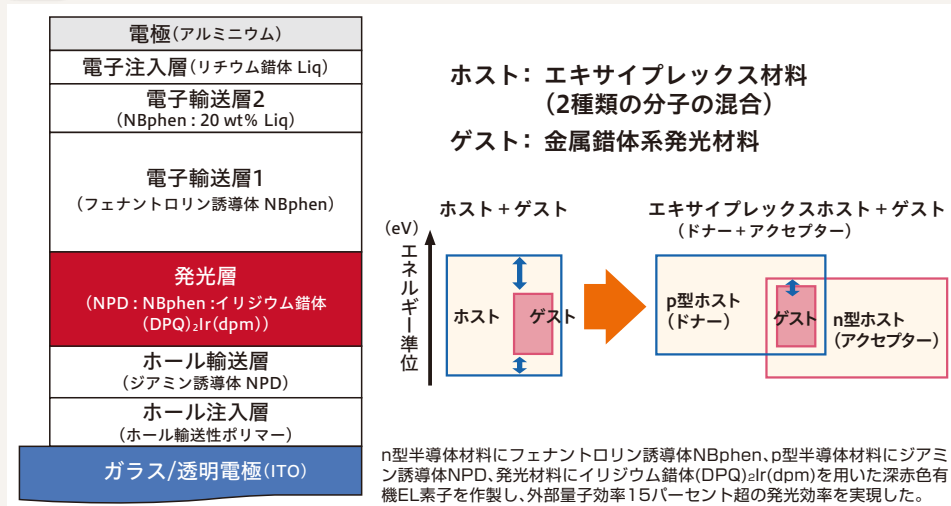
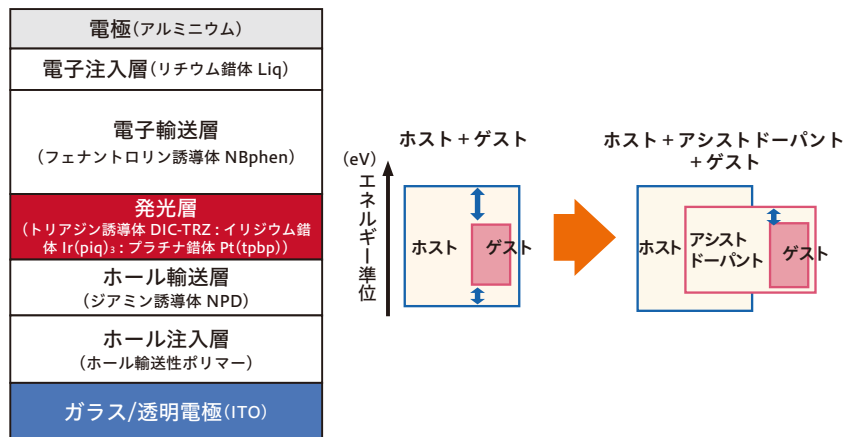


図5 アシストドーパント方式による有機EL発光材料



ホスト材料とゲスト材料の間に、第3の成分としてリン光材料からなる成分を加えたことで、発光ピーク波長770ナノメートルにおける外部量子効率10.5パーセントを達成した。近赤外有機EL素子では世界トップレベルの効率となる。素子の寿命は、電流密度100mA/cm<sup>2</sup>の加速条件で、輝度が10パーセント低下するまでの時間が約3000時間、また配合比を変えた実験では、同じ電流密度で輝度が5パーセント低下するまでの時間が4800時間以上であった。これは一般の使用条件で10万時間以上の寿命に相当し、実用面では十分かつ、近赤外有機EL素子として最も長寿命な実験結果である。

線領域の発光波長域は、720~900ナノメートルで、ピークは770ナノメートルだった。「光の波長域、その強度や寿命を実用段階にまでようやく持ちこむことができました」と城戸さんは語る。

### そびえる最後の壁に挑む デモ機、その先にも期待

最終的な技術デモ実現に向け、共同研究は山場を迎えている。23年9月にドイツで実施した近赤外有機EL素子とセンサーを組み合わせた実験を日本で再現し、同じ結果が得られるかを確認したところ、誤差が生じたのだ。作業に携わった佐野さんは「デモ機ではアルコール濃度の測定を予定しています。ドイツで濃度30パーセントという結果が得られた液体を日本で測定したところ、結果が異なっていました」と立ちふさがった壁にうなる。

23年10月現在、原因については究明中である。この原因として1つ考えられるのは、温度の影響だ。赤外線センサーは温度検知に利用されるように、熱を拾いやすい。近赤外線分光分析器も、温度の影響を受ける。「分光分析器内の発熱に加えて外気温の

影響もあるのかもしれませんが、いずれにしても、何らかの放熱対策を検討する必要があります」と城戸さんは今後の課題を挙げる。

もう1つは発光と検出、それぞれの波長域の差だ。日本側で担当する光源の発光波長域は最大900ナノメートルであるのに対し、ドイツ側で担当するセンサーの検出波長域は1000ナノメートルを超える。このズレが、誤差を生む原因ではないかと城戸さんは推測する。対策として

考えられるのは、互いの波長域を近づけることだ。近赤外線の発光波長域をセンサー側の検出波長域に合わせて広げることができれば、誤差を抑えられる可能性が高い。

23年9月以降は発光素子の改良に取り組み、現在は発表に向けて最終的な追い込みの段階だ。「私たちが想定していない使い方がたくさんあるはずです。試験運用の結果が広まれば、『こんな使い方ができませんか』と、声が掛かる。今後の研究開発にとっては、そうした声が重要です」と城戸さんは期待と展望を語る。研究期末が間近に迫る中、城戸さんと佐野さんはさらにその先を見据えているのだ。

「まだ、フレキシブルな性能という課題が残っています。光源である有機EL素子のもとより、最終的にはセンサーの有機フォトダイオードまで実現していきたいですね」。国内外で開発が進む有機系太陽電池のように、曲面にも張り付けられる近赤外線分光分析器の実用化に挑戦するという。今後、材料分析や食品分析など多方面での活躍が見込まれる近赤外線分光分析器。私たちが日常的に活用できる未来は徐々に、そして確実に近づいている。

(TEXT:茂木俊輔、PHOTO:石原秀樹)



山形で続けてきた有機EL開発が、日独の共同研究を経て新たなステージに進もうとしています。有機材料の研究や産業に魅力を感じた若手が増えてくれればうれしいですし、そのためにも日々研究開発へ励んでいきたいですね。