

Poster presentation | 12 Organic Molecules and Bioelectronics : 12.3 Functional Materials and Novel Devices

📅 Wed. Sep 18, 2024 9:30 AM - 11:30 AM JST | Wed. Sep 18, 2024 12:30 AM - 2:30 AM UTC 🏢 P05
(Exhibition Hall A)

[18a-P05-1~32] 12.3 Functional Materials and Novel Devices

[18a-P05-1]

Mechanism of surface-potential decline by UV light irradiation of vacuum-deposited diarylethene films and their photo durability

○Tsuyoshi Tsujioka¹, Hiroyuki Kawasima², Kenji Koike², Naoki Matsumoto², Junwei Shen³, Shinichiro Nakamura³ (1.Osaka Kyoiku Univ., 2.Tosoh Corp., 3.Kumamoto Univ.)

[18a-P05-2]

Thermo-coloring reaction of vacuum-deposited amorphous spiropyran film

○Tsuyoshi Tsujioka¹, Junwei Shen², Shinichiro Nakamura² (1.Osaka Kyoiku Univ., 2.Kumamoto Univ.)

🎤 English Presentation

[18a-P05-3]

Transient Spectroscopy Study of Thiophene/Phenylene Co-oligomer Nanocrystals

○(D)Andi Marwanti Panre¹, Hitoshi Mizuno^{1,2}, Tomomi Jinjyo¹, Garrek Stemo¹, Hiroyuki Katsuki¹ (1.NAIST, 2.Toyama Pref. Univ.)

[18a-P05-4]

Development of Pyrazine-annelated Isothianaphthene Quinoids

○Keitaro Yamamoto^{1,2}, Seihou Jinnai², Yutaka Ie² (1.Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Inst., 2.Osaka Univ.)

[18a-P05-5]

Negative differential resistance phenomenon in push-coated polymer semiconductor thin films

○Kaito Nishijima¹, Shun Kanazawa¹, Kazuki Takayama¹, Kei Noda¹ (1.Keio Univ.)

[18a-P05-6]

One-dimensional position detection system using cable piezoelectric sensor

○(M1)Yusuke Yamazoe¹, Takashi Nakajima¹, Kento Ise², Korenari Higashi², Daisuke Terashi² (1.Tokyo Univ. of Sci., 2.Fujikura Co., Ltd.)

[18a-P05-7]

In-plane stress measurement of piezoelectric matrix sensors using linear programming

○Kohei Watanabe¹, Takashi Nakajima¹ (1.Tokyo Univ. of Sci.)

[18a-P05-8]

Wavelength-Recognizable SbSI:Sb₂S₃ Photovoltaic Devices:Elucidation of the Mechanism and Modulation of their Characteristics

○Tai Kobayashi¹, Ryosuke Nishikubo^{1,2}, Akinori Saeki^{1,2} (1.Osaka Univ, 2.ICS-OTRI)

[18a-P05-9]

Development of Functional Composite Materials Using MXene and Application to Pressure Sensors

○Kaiin Tou¹, Eri Kamiya², Kenta Nara¹, Mayuka Hori¹, Tomohito Sekine^{1,2} (1.Grad. School of Organic Materials Science Yamagata Univ., 2.Fac. of Engineering, Yamagata Univ.)

[18a-P05-10]

Characterization of Flexible Humidity Sensor by Optimizing Blending Ratio of Conductors and Their Application to Wearable Plants Monitoring

○Yoshiki Onizawa¹, Haruki Sawada², Yasunori Takeda³, Yi-Fei Wang³, Kuniaki Nagamine^{1,2}, Tomohito Sekine^{1,2} (1.Grad. School of Organic Materials Science, Yamagata Univ., 2.Fac. of Engineering, Yamagata Univ., 3.Yamagata Univ. INOEL)

[18a-P05-11]

Flexible Thin-Film Humidity Sensor for Monitoring Transpiration Activity of Plant

○Tatsuhiro Horii¹, Tatsuhiro Horii¹, Hajime Fujita¹, Zichen Gao¹, Takashi Sato², Eiji Iwase³, Toshinori Fujie¹ (1.Sch. Life Sci. and Tech., Tokyo Tech., 2.SSRC, AIST, 3.Fac. Sci. and Eng., Waseda Univ.)

[18a-P05-12]

Exploring the giant Seebeck effect in polymer semiconductors

○Tomoki Kimura¹, Pandey Manish¹, Hiroaki Benten¹, Masakazu Nakamura¹ (1.NAIST)

[18a-P05-13]

Influence of chemical doping on the giant Seebeck effect in rubrene single crystals (2)

○Hideaki Kimura¹, Shuya Hattori¹, Ryo Abe¹, Manish Pandey¹, Hiroaki Benten¹, Masahiro Hiramoto¹, Masakazu Nakamura¹ (1.NAIST)

[18a-P05-14]

Multiple-redox system for power generator from temperature changes

○Ken Kuriwaki¹, Qingshuo Wei^{2,3}, Yasuko Koshiba^{1,4}, Masahiro Funahashi^{1,4}, Horike Shohei^{1,2,4,5} (1.Kobe Univ., 2.AIST, 3.Tsukuba Univ., 4.Res. Ctr. Membrane & Film Tech Kobe Univ., 5.Ctr. Environ. Mgmt. Kobe Univ.)

[18a-P05-15]

Simultaneous detection of dynamic and static heat sources by P(VDF-TrFE)/CNT stacked infrared sensors

○Momoyo Oyama¹, Yasuko Koshiba^{1,2}, Qingshuo Wei^{3,4}, Masahiro Funahashi^{1,2}, Kenji Ishida^{1,2,5}, Shohei Horike^{1,2,3,6} (1.Kobe Univ., 2.Res. Ctr. Membrane & Film Tech., Kobe. Univ., 3.AIST, 4.Tsukuba Univ., 5.Kyushu Univ., 6.Ctr. Environ. Mgmt., Kobe Univ.)

[18a-P05-16]

Fabrication and Characterization of Self-actuation/sensing Films using Organic Ferroelectrics

○Kenta Matsuzaki¹, Keigo Shikata², Yoshiki Hidaka¹, Hirotaka Okabe¹, Yasuko Koshiba², Shohei Horike^{2,3}, Kenji ishida^{1,2} (1.Kyushu Univ., 2.Kobe Univ., 3.Ctr. Environ. Mgmt. Univ.)

[18a-P05-17]

Thermoelectric properties and giant Seebeck effect of conducting polymer nanofiber cryogel.

○(M1)Yusuke Nakabayashi¹, Takeshi Shimomura¹, Shinji Kanehashi¹ (1.Tokyo Univ. Agricul. & Technol.)

[18a-P05-18]

Fabrication and evaluation of perovskite-PEDOT:PSS bilayer for thermoelectric conversion.

○(M1)Akito Yoneda¹, Shimomura Takeshi¹ (1.Tokyo Univ. Agricul. & Technol.)

[18a-P05-19]

Solvent Type Dependence of the Formation Process of PEDOT:PSS Free-Standing Films

○Komomo Matsumoto¹, Yuya Yamamoto¹, Naoki Kishi¹ (1.Nagoya Inst. Tech.)

[18a-P05-20]

Fabrication and characterization of PEDOT:PSS conductive fibers by wet spinning using dehydrated materials

○Keita Kawahara¹, Naoki Kishi¹ (1.Nagoya Inst. Tech.)

[18a-P05-21]

Preparation of artificial muscles using a conductive thread with high durability

○Kazuya Tada¹ (1.Univ. of Hyogo)

[18a-P05-22]

Suppression of plasmon quenching effects in 20 μm diameter organic/metal thin film whispering gallery mode resonators

○(M2)Minami Takaishi¹, Tokuji Yokomatsu², Kazusuke Maenaka², Takeshi Komino¹ (1.Grad Sch. Sci., Univ. Hyogo., 2.Grad Sch. Eng., Univ. Hyogo.)

[18a-P05-23]

Photoluminescence amplification by propagating surface plasmon in whispering gallery mode resonators fabricated from organic/metal thin films

○Seina Miyamoto¹, Kazuki Imada², Tokuji Yokomatsu³, Kazusuke Maenaka³, Takeshi Komino² (1.Sci., Univ Hyogo., 2.Grad. Sch. Sci., Univ Hyogo., 3.Grad. Sch. Eng., Univ Hyogo.)

[18a-P05-24]

Free-standing composite spheres of silica/ π -conjugated molecules exhibiting whispering gallery mode optical resonance

○Takumi Matsuo¹, Hiroki Tanikubo¹, Shotaro Hayashi¹ (1.Kochi Univ. of Tech.)

[18a-P05-25]

Fabrication and dispersion characteristics of organic VCSEL with topological structure

○Kota Nakajima¹, Enna Takuya¹, Yuji Adachi¹, Daichi Okada¹, Shun Takahashi¹, Kenichi Yamashita¹ (1.Kyoto Inst. Technol.)

[18a-P05-26]

Resonant photoexcitation of polariton condensation at room temperature in a CsPbBr_3 microcavity

○Taiki Ogura¹, Takaya Inukai¹, Daichi Okada¹, Shun Takahashi¹, Kenichi Yamashita¹ (1.Kyoto Inst. Technol.)

◆ English Presentation

[18a-P05-27]

Evaluation of Spatial Coherence of the Excited States from Single Crystals of a Cyano-substituted Thiophene/phenylene Co-oligomer

○(D)Nanang Adrianto¹, Hitoshi Mizuno^{1,2}, Andi Marwanti Panre¹, Tomomi Jinjyo¹, Garrek Stemo¹, Hiroyuki Katsuki¹ (1.NAIST, 2.Toyama Pref. Univ.)

[18a-P05-28]

Millimeter-Wave Transmission Properties of Liquid-Crystal Fabry-Perot Resonators with Magnet Stacks

○Yuuki Sasayama¹, Michinori Honma¹, Ryota Ito¹, Toshiaki Nose¹ (1.Akita Pref Univ.)

[18a-P05-29]

Stepwise large refractive index gradient formed in a liquid crystal device and its electro-optical characteristics

○Taiga Obayashi¹, Hiroshi Moritake¹, Yo Inoue¹ (1.NDA)

[18a-P05-30]

Patterning of LC alignment in polar angle through the stepwise polymerization procedure

○Kenshiro Kasama¹, Hiroshi Moritake¹, Yo Inoue¹ (1.NDA)

[18a-P05-31]

Electric response of molecular alignment in an optically-drown micro flow channel of liquid crystal

○(M1)Sota Kawachi¹, Kazunari Shinbo¹, Yasuo Ohdaira¹ (1.Niigata Univ.)

[18a-P05-32]

Collective motion appearing in self-propelled ion gels

○Yukine Takayama¹, Kazuaki Furukawa¹ (1.Meisei Univ.)

蒸着ジアリールエテン膜巨大表面電位の 紫外光照射による低下メカニズムと光耐久性

Mechanism of surface-potential decline films by UV light irradiation of
vacuum-deposited diarylethene films and their photo durability

○辻岡強^{*1}、川島弘之²、小池健仁²、松本直樹²、沈君偉³、中村振一郎³

¹大阪教育大学、²東ソー（株）、³熊本大学

T. Tsujioka¹, H. Kawashima², K. Koike², N. Matsumoto², J-W. Shen³, S. Nakamura³

¹Osaka Kyoiku Univ., ²Tosoh Corp., ³Kumamoto Univ.

*E-mail: tsujioka@cc.osaka-kyoiku.ac.jp

真空蒸着で形成された低分子膜に巨大表面電位（GSP）が生じ、環境発電デバイスへの応用が期待されている。我々は、フォトクロミック性を示すジアリールエテン(DAE)でも GSP が発現し、その分子構造に依存して UV 光照射に対して急激に表面電位が低下する分子や、極めて安定な分子が存在することを報告してきた。本報告では、その光安定性を支配する因子について報告する。

真空蒸着によりガラス基板上に作成した種々の DAE は巨大表面電位を示すが、それに UV(365 nm, 330 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$)照射すると、アリール基がジフェニルアミンで修飾された DE-2A は数秒で表面電位が消失した。一方、ターシャルブチルを有する T-5 や全フッ素化されたアダマンタン誘導体(PTAA)膜の表面電位は全く低下せず 30 分後も変化しなかった。UV 安定な材料は極めて高い絶縁性を有することが判明した。次に UV 不安定な DE-2A と安定な PTAA の二層膜(DE-2A/PTAA) に UV 照射したところ、表面電位は PTAA が担う電位以下にまで低下した(図1)。また暗中で保管すると、徐々に電位は復帰する現象が見られた。これは表面に発生したキャリアが内部の分極を遮蔽しているためと考えられ、表面の過剰な電荷は膜外に表面から流出していると考えられる(図2)。

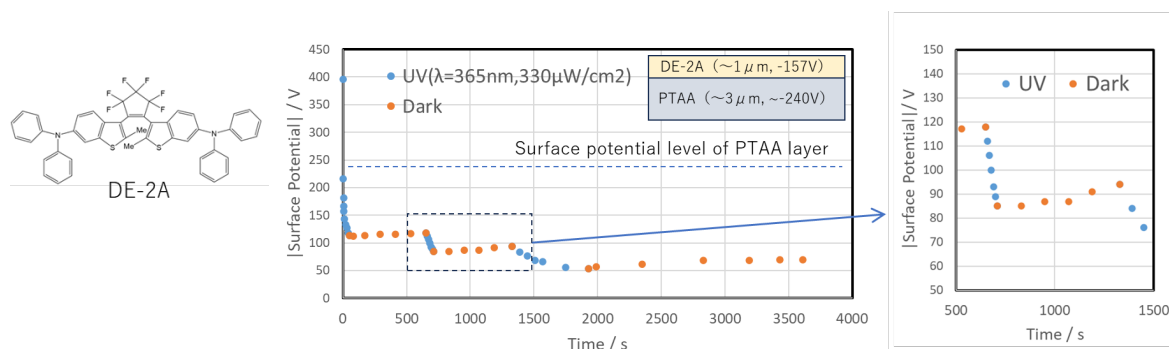


Fig. 1 Surface potential decline of DE-2A/PTAA bilayer sample by UV irradiation

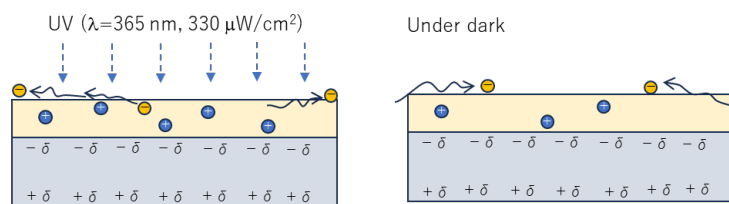


Fig. 2 Model for decrease in surface potential upon UV irradiation and its recovery in dark.

1) 2024 年春の応物 24p-1BC-18, 22a-P02-3

スピロピラン蒸着アモルファス膜における熱着色反応

Thermo-coloring reaction of vacuum-deposited amorphous spiropyran film

○辻岡強^{*1}、沈君偉²、中村振一郎²¹大阪教育大学、²熊本大学T. Tsujioka¹, J-W. Shen², S. Nakamura²¹Osaka Kyoiku Univ., ²Kumamoto Univ.

*E-mail: tsujioka@cc.osaka-kyoiku.ac.jp

フォトクロミック・スピロピラン分子は、UV 光照射によりメロシアニン体 (MC) となって着色するが、室温レベルの温度でも熱消色してスピロピラン体 (SP) に戻ることはよく知られている。最近我々は、このような熱戻り型スピロピランの特定種において、真空蒸着形成した消色状態のアモルファス膜をそのガラス転移点 (T_g) 以上に加熱すると着色する現象を見出した。本発表では、この現象に加え蒸着アモルファス膜における表面 T_g との関係についても議論する。

スピロピラン (東京化成工業、D5626) のトルエン溶液に UV ($\lambda=365\text{nm}$) を照射すると、青色に呈色したが、室温では1分程度で速やかに消色した。この材料をガラス基板上に真空蒸着して膜厚 $1\mu\text{m}$ 程度のアモルファス膜を形成し、様々な温度で30分アニールしたところ、ガラス転移点 $T_g=54^\circ\text{C}$ 以上において着色する様子が観察され着色比率は $60^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ でほとんど変わらなかった(図1)。またこのような加熱による着色は、微結晶粉末を融点 $T_{mp}=163^\circ\text{C}$ 以上に加熱して熔融し熔融しても観察された。スピロピラン分子自体が極性を有することから、液化状態における周囲の極性分子の存在によってSP体とMC体の相対的なエネルギーレベルが変化した一種の環境クロミズムと考えられる。

真空蒸着時に膜の最表面は低 T_g 化して薄い過冷却液体状態が存在することが一般的に理解されているが、この薄い液体状態においてはこのような着色反応は見られない。これはバルクが液化した状態と真空蒸着時の最表面状態は異なることを示唆している。これに関しては、当日議論する

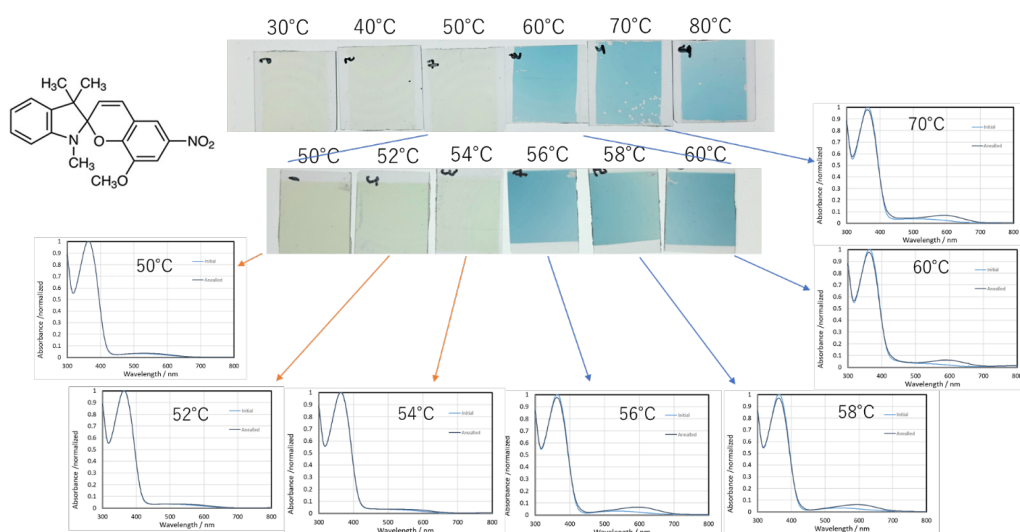


Fig. 1 Coloration of vacuum-deposited amorphous films upon heating and the corresponding absorption spectral changes

Transient Spectroscopy Study of Thiophene/Phenylene Co-oligomer Nanocrystals

Nara Institute of Science and Technology (NAIST)¹, Toyama Prefectural University²

°Andi Marwanti Panre¹, Hitoshi Mizuno^{1,2}, Tomomi Jinjyo¹, Garrek Stemo¹, and Hiroyuki Katsuki¹

E-mail: andi.marwanti_panre.aj9@ms.naist.jp

The photophysical properties of a 5,5'-bis(4'-cyanobiphenyl-4-yl)-2,2'-bithiophene (BP2T-CN) nanocrystal are investigated through transient absorption and steady-state spectra. Transient absorption spectroscopy directly visualizes the transition from a continuum of electronic states to discrete energy levels as nanocrystal size decreases [1]. Our investigation highlights the influence of nanocrystal size on photoluminescence (PL) and absorption spectra, as illustrated in Fig. 1(a), elucidating the significant impact of surface and quantum effects on optical properties [2]. Specifically, NCs #1, NCs #2, and NCs #3 correspond to nanocrystals with average sizes of 550 nm, 260 nm, and 86 nm, respectively. The 0-1 emission bands labelled with closed circles blue-shifted with decreasing nanocrystal size. Transient decay curve of 260 nm BP2T-CN amorphous

film and BP2T-CN nanocrystals with an average size of 550 nm are shown in Fig. 1(b) and 1(c). The decay curves are well fitted with three-term exponential decay functions. In amorphous materials, the decay constants with 2.1 ps, 13.6 ps, and 48.5 ps are considered to be complex carrier recombination influenced by numerous defects and traps due to structural disorder. In contrast, the nanocrystalline sample, with an average size of 550 nm, shows fast initial decay (0.6 ps and 2.3 ps) due to rapid surface recombination from a high surface-to-volume ratio, while the slower decay (75 ps) indicates quantum effects and core carrier recombination [3,4]. In the presentation, we will report the results of transient absorption spectral measurements using smaller nanocrystal sizes.

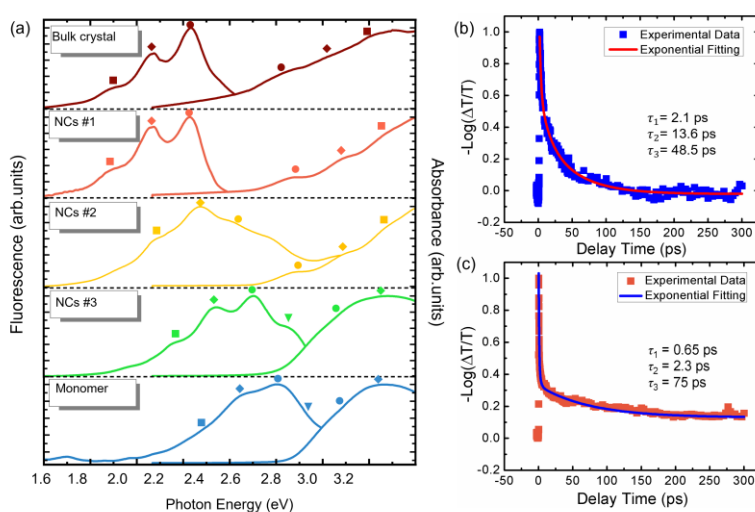


Fig 1(a) The photoluminescence and absorbance spectra dependent of BP2T-CN NCs size. Transient decay curves of amorphous film BP2T-CN (b) and BP2T-CN NCs (c) with average size of 550 nm.

film and BP2T-CN nanocrystals with an average size of 550 nm are shown in Fig. 1(b) and 1(c). The decay curves are well fitted with three-term exponential decay functions. In amorphous materials, the decay constants with 2.1 ps, 13.6 ps, and 48.5 ps are considered to be complex carrier recombination influenced by numerous defects and traps due to structural disorder. In contrast, the nanocrystalline sample, with an average size of 550 nm, shows fast initial decay (0.6 ps and 2.3 ps) due to rapid surface recombination from a high surface-to-volume ratio, while the slower decay (75 ps) indicates quantum effects and core carrier recombination [3,4]. In the presentation, we will report the results of transient absorption spectral measurements using smaller nanocrystal sizes.

References: [1] D. Linjie., *et al.*, Nature photonics, **2021**, 15, 696-700.

[2] T. Jinjyo., *et al.*, Adv. Photonics Res., **2022**, 3, 2100232.

[3] L. Yulu., *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed., **2020**, 59, 14292-14295.

[4] Z. Yaohong., *et al.*, Chem. Soc. Rev., **2020**, 49, 49-84.

ピラジン縮環型イソチアナフテンキノイドの開発 Development of Pyrazine-annulated Isothianaphthene Quinoids

都産技研¹, 阪大産研² °山本 恵太郎^{1,2}, 陣内 青萌², 家 裕隆²

Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Inst.¹, SANKEN, Osaka Univ.²

°Keitaro Yamamoto^{1,2}, Seihou Jinnai², Yutaka Ie²

E-mail: yamamoto.keitaro@iri-tokyo.jp

【緒言】キノイド共役系分子は π 電子の非局在化に起因して、狭い最高被占軌道(HOMO)–最適空軌道(LUMO)エネルギーや、その HOMO–LUMO 遷移に起因した鋭い長波長光吸収能を有する。この観点から、キノイド共役系の鎖長を伸長させることは、狭バンドギャップ有機半導体や近赤外光応答性材料への展開の点から興味を持たれる。しかし一般的に、キノイド分子の鎖長を伸長させると、HOMO エネルギーの上昇およびジラジカル性(y_0)の増加による分子の不安定化が生じるため、その開発は限られている状況である。我々はこれまでに、高い芳香族性を有するベンゼン環をキノイド共役系に導入したイソチアナフテンキノイドが、ジラジカル性の抑制に寄与することを明らかとした。本研究では、芳香族性と電子求引性を併せ持つ、ピラジン環をキノイド共役系に縮環させた新規分子の開発を行った。

【結果】 Fig. 1 に開発したピラジン縮環型イソチアナフテンの分子構造(**1**, **2**)を示す。分子軌道エネルギーを調べるために、大気中光電子収量分光測定を行ったところ、ピラジン縮環型 3 量体 **1** は、その比較分子となる **3** と比較して、期待通り安定化した HOMO エネルギーを有することが示された。また、量子化学計算によって **1** とピラジン縮環型 6 量体 **2** の y_0 をそれぞれ算出したところ、いずれも 0.00 と完全にジラジカル性は抑えられており、Fig. 1 の共鳴構造において、右側の極限構造の寄与が支配的であることが示された。キノイド共役系へのピラジン環の導入は、ジラジカル性の抑制と HOMO エネルギーの安定化に寄与し、長鎖キノイド分子 6 量体までを得ることができた。また、**1** をアクセプターとする逆型構造の太陽電池素子(ITO/ZnO/PBDB-T:3TQ-B2Py/MoO₃/Ag)の作製を行い、性能を評価したところ、1.04%の発電効率を示した。本発表では、新規分子の合成と物性評価についても報告する。

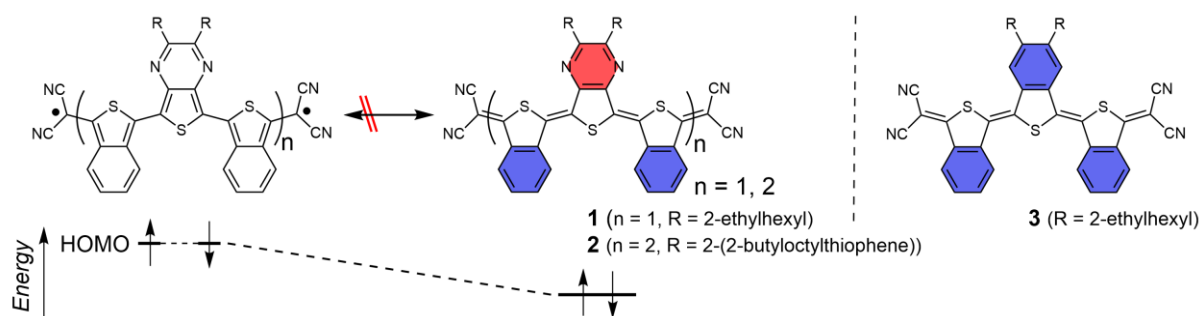


Fig. 1 Chemical structures of the molecules developed in this work and variation of their electronic state.

1) K. Yamamoto, S. Jinnai, T. Takehara, T. Suzuki, Y. Ie, *Org. Lett.*, 2020, **22**, 547–551.

プッシュコート法で作製した高分子半導体薄膜における負性微分抵抗現象

Negative differential resistance phenomenon in push-coated polymer semiconductor thin films

慶應大・理工 ○西嶋 快斗、金澤 俊、高山 和輝、野田 啓

Keio Univ. °Kaito Nishijima, Shun Kanazawa, Kazuki Takayama, Kei Noda

E-Mail : kaito_nishijima@keio.jp

【背景と目的】有機半導体は次世代のエレクトロニクスデバイスの材料として注目を集めている。しかし、その熱伝導率の低さにより、有機半導体を用いたデバイスにおいて無機半導体を用いたデバイスと比較して大きな蓄熱が起きるため、デバイスに自己加熱の影響が生じやすいと考えられる。その中で我々は有機半導体の自己加熱に基づく負性微分抵抗（NDR）を伴った非線形な電流電圧特性に着目した研究を進めている[1]。本発表では、プッシュコート法で作製した高分子半導体薄膜の NDR 特性について報告する。

【実験】下部電極の ITO パターン上にプッシュコート法によって、ポリ[2,5-ビス(3-テトラデシルチオフェン-2-イル)チエノ[3,2-b]チオフェン]（PBTTT-C14）薄膜を製膜後、上部電極として Au を蒸着したクロスバー構造のダイオードを作製した。その際、電極と有機半導体との間にテトラフルオロテトラシアノキノジメタン（F4TCNQ）によるコンタクトドープ層を形成した。（作製した試料の断面模式図を Fig. 1(a)に、光学顕微鏡像を Fig. 1(b)に示す。）その後、サーモカメラでデバイスの表面温度の変化を追いつながら、真空中において、四端子測定による電流駆動での電流電圧特性の測定を行った。

【結果】Fig.1(c)に示すように PBTTT-C14 を用いたクロスバー構造のダイオードにおいて NDR 現象が生じることを確認した。また、NDR 開始温度が 66.8°C と計測され、低分子半導体であるペンタセンにおける値（40°C）よりも高い温度となった。これはプッシュコート法で製膜した高分子半導体膜に存在する、構造の不均一性や不純物に由来するトラップが NDR 開始温度に深くかかわっていることを示唆している。

[1]金澤 俊 他、第 84 回応用物理学会秋季学術講演会，22a-P03-1(2023)。

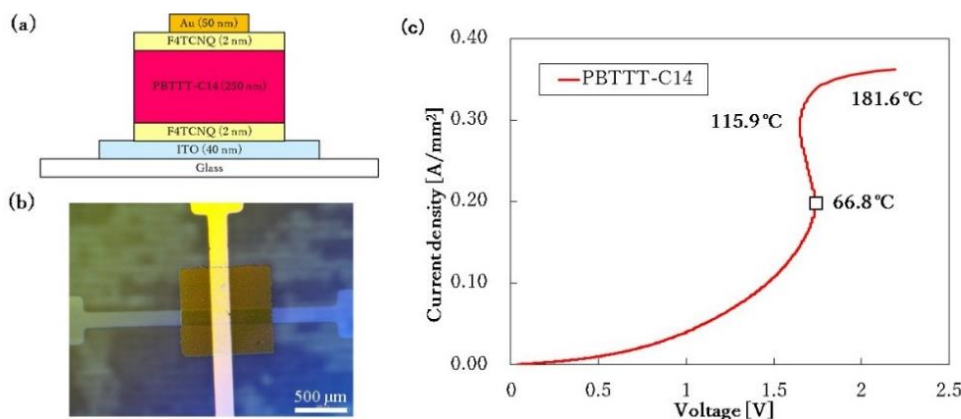


Fig. 1. (a) Schematic cross-section and (b) optical microscopic image of PBTTT film crossbar diode. (c) Current density-voltage curve with NDR behavior. The temperatures in the active area of the device measured with a thermo-camera are given in the figure.

ケーブル型圧電センサを用いた 1 次元位置検出システム

One-dimensional position detection system using cable piezoelectric sensor

東理大物工¹, (株)フジクラ² ○(M1)山添雄介¹, 中嶋宇史¹,

伊勢健冬², 東維成², 寺師大助²

Dep. of Appl. Phys., Tokyo Univ. of Sci.¹, Fujikura Co., Ltd.²

○Yusuke Yamazoe¹, Takashi Nakajima¹, Kento Ise², Korenari Higashi², Daisuke Terashi²

E-mail: 8424544@ed.tus.ac.jp

【緒言】 近年、高感度かつ優れた柔軟性に注目した有機圧電センサの応用に関心が高まっている。従来の圧電センサの多くはフィルム型であり、自由曲面上のセンシングが困難である等、設置方法に制約がある。一方でケーブル型圧電センサは、設置の自由度が非常に高く、新たな応用も期待されるが、外部からの加圧に対して圧電応答信号が生じた際にその加圧位置の特定が困難という課題を有している。本研究では 1 本のケーブルから得られた信号からケーブルの加圧位置を特定すべく、ケーブルの内部構造と信号測定回路の改良、およびそれに対応した加圧位置特定アルゴリズムの適用により位置判別に成功したので、その結果について報告する。

【実験ならびに結果】 本研究では、1 本のケーブルを複数の区間に分割し、加圧された位置がどの区間に属するかを予測した。実験では複数のケーブルを直列に接続し、1 本のケーブルを 1 つの区間に対応させた。さらに、複数のケーブルを直列に接続して成す 1 本のケーブルの両端(CH1, CH2)に測定回路をそれぞれ接続し、どのケーブルを加圧するかによって変化する 2 つの応答信号の比較から加圧した区間を予測した。Fig.1 は、実際にケーブルを 5 区間に分割し各ケーブルを 20 N の力で加圧したときの電荷応答波形と加圧位置の予測結果である。加圧位置の予測精度は F1 score = 0.994 となり、極めて高い精度での位置検出に成功した。また、加圧の大きさについても両端の応答信号から決定することが可能であることを確認することができた。

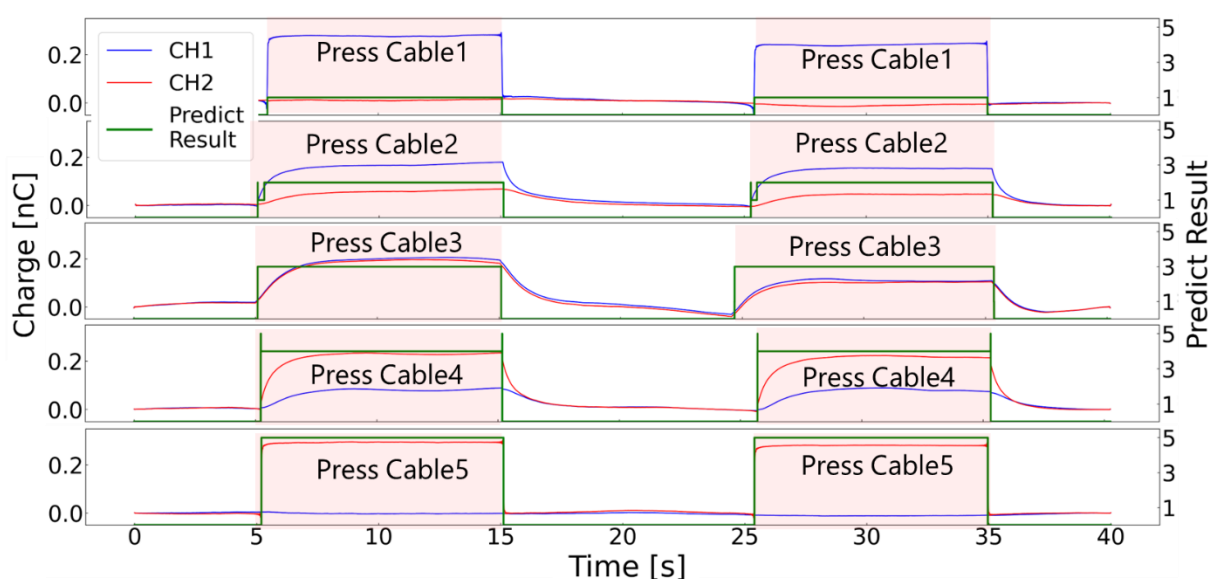


Fig.1 Charge response waveforms from five segmented piezoelectric cables and pressure position prediction.

線形計画法を活用した圧電マトリクスセンサの面内応力計測

In-plane stress measurement of piezoelectric matrix sensors using linear programming

東理大物工, [○](M2) 渡辺耕平, 中嶋宇史

Dep. of Appl. Phys., Tokyo Univ. of Sci., [○]Kohei Watanabe, Takashi Nakajima

E-mail: 8423553@ed.tus.ac.jp

【緒言】 近年ウェアラブルデバイスなどの分野の発展に伴い、柔軟で高精度な圧電センサに大きな期待が寄せられている。既存の圧電センサの配線方式の多くが、複数のセンサ素子間で電極が独立したアイランド方式を採用しているが、この方式ではセンサ素子数の増化に伴い必要な配線数が膨大となる。一方、複数のセンサ素子間の電極を共通化した単純マトリクス方式(Fig.1)は、前述の方式に比べて配線数を大幅に削減できるが、この方式ではセンサ素子間の配線共通化により、非加圧点にもクロストークと呼ばれる小さな信号が伝播し、正確な信号取得が困難となる。本研究では正確な信号を取得すべく、クロストークが重畳した観測信号とそれを除去した最適化信号との関係の定式化、及び数理最適化を用いたアルゴリズムの適用によるクロストーク除去に成功したので、その結果について報告する。

【実験ならびに結果】 本研究で考案したクロストーク除去アルゴリズムは加圧位置検出と、最適化された加圧信号波形の取得に分かれる。加圧位置検出ではまず、各電極の信号の有無から加圧点として可能性のある素子の抽出を行った。続いて、それらの候補全てに対して定式化した線形計画問題を解き、観測信号と最適化信号の差が最も小さいものを加圧点として確定し、最適化された信号波形を取得した。実際に自作したマトリクスセンサから得た信号分布に対してこのアルゴリズムを適応し、性能評価を試みた。加圧点検出性能は複数点同時加圧時においても F1 score = 0.88 であり、良好な検出性能を示すことが分かった。また、最適化した信号波形においても Fig.1 のようなクロストーク除去ができることを確認した。

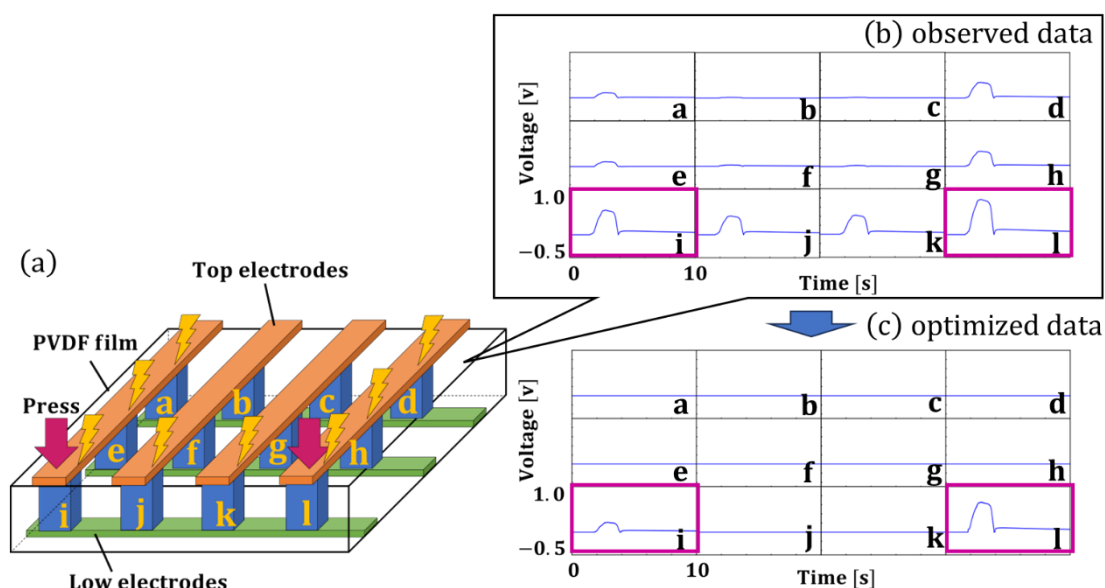


Fig.1 Piezoelectric matrix sensors (a) with observed output waveform (b) and optimized waveform by using linear programming (c).

波長応答性単一デバイスの電荷キャリア挙動と応答機能開発

Wavelength-Recognizable SbSI:Sb₂S₃ Photovoltaic Devices:

Elucidation of the Mechanism and Modulation of their Characteristics

阪大院工¹, 阪大 ICS-OTRI² °(M1)小林泰¹, 西久保綾佑^{1,2}, 佐伯昭紀^{1,2}

Osaka Univ.¹, ICS-OTRI² °Tai Kobayashi¹, Ryosuke Nishikubo^{1,2}, Akinori Saeki^{1,2}

E-mail: nishikubo@chem.eng.osaka-u.ac.jp

光電変換素子の出力特性は一般にショックレーのダイオード式に従い、その出力特性は照射強度で大きく変化するが特定の波長選択性はない。しかし当研究室では、TiO₂/SbSI:Sb₂S₃/PCPDTBTの構造を持つ p-i-n 型光電変換素子において、照射波長に応じて電圧が可逆に変化する新現象 Wavelength-dependent photovoltaic effect (WDPE)を見出した^[1]。本現象は単一素子による波長識別を初めて実現したものであり、イメージセンサの高解像度化への応用が期待されるが、波長応答に数秒程度かかってしまうという問題点がある。加えて本現象の機構については光電気測定や電子スピン共鳴測定の結果から一定の知見が得られているものの、原理解明にはまだ遠い。また以前に正孔輸送層に異なる有機半導体である PTAA を用いた素子では PCPDTBT とは異なる波長応答特性を示す系も存在しており、素子の作製条件が WDPE 特性の発現にもたらす影響も検討事項である^[2]。そこで本研究では素子作製条件や測定条件の変化から原理についての考察を行い、それを基として波長応答特性の改善に取り組んだ。

WDPE 特性の湿度依存性評価を行ったところ、高湿度中において応答性が大幅に向上することが判明した (Fig.1)。このことから WDPE の発現に大気中の水分子のインターカレートが重要であることが示唆された。そこで素子構造中に Polyvinyl alcohol (PVA)や Polystyrene sulfonic acid (PSS)といった親水性膜を導入し、水分子侵入の促進を試みた (Fig.2)。その結果、PVA や PSS の導入により波長応答速度 (電圧変化にかかる時間) が大幅に向上した。応答速度をさらに改善させるための新たな指針となる結果が得られ、今後の更なる発展が期待される。

また、多様な素子構造の検討と電圧変化プロファイルから、波長応答現象の機構についても新たな知見を得ており、当日はそれらの知見に関しても発表を行う。

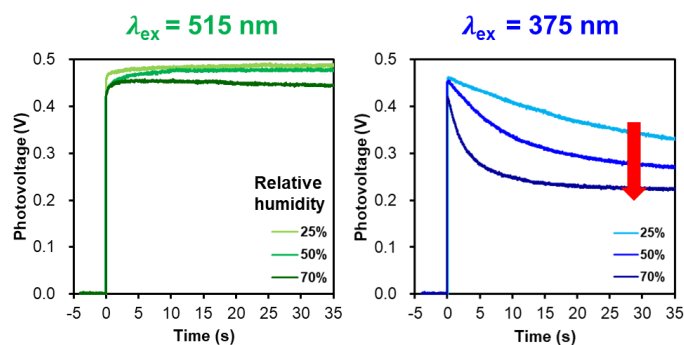


Figure 1. Humidity dependence of wavelength responsivity.

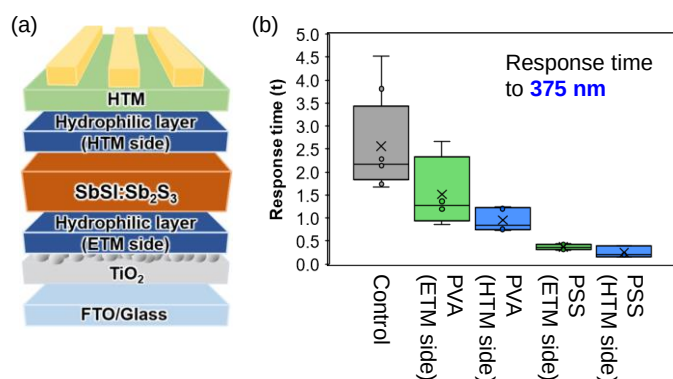


Figure 2. (a) The device structure of hydrophilic layer introduced device. (b) Changes in response time by introducing hydrophilic layers.

[1] R. Nishikubo, S. Li, A. Saeki, *Adv. Funct. Mater.* **2022**, 32, 2201577.

[2] T. Kobayashi, R. Nishikubo, Y. Chen, K. Marumoto, A. Saeki, *Adv. Funct. Mater.* **2024**, 34, 2311794.

MXene を用いた機能性複合材料の開発とフレキシブル圧力センサへの応用 Development of Functional Composite Materials Using MXene and Application to Pressure Sensors

○董 海韵¹, 神谷 衣里², 奈良 健汰¹, 堀 真由香¹, 関根 智仁^{1,2}

(1. 山形大院有機, 2. 山形大工)

○Kaiin Tou¹, Eri Kamiya², Kenta Nara¹, Mayuka Hori¹ and Tomohito Sekine^{1,2}

(1. Grad. School of Organic Materials Science, Yamagata Univ., 2. Fac. of Engineering, Yamagata Univ.)

E-mail: t231162m@st.yamagata-u.ac.jp

【背景】 我が国の労働力不足を解決する方法の一つに、産業/協働ロボットの自動化によるスマートインダストリーが注目されている^[1]。なかでも、柔らかい対象物をヒトと同じく把持できるソフトエンドエフェクタに触覚を付与できるデジタルスキンが重要視されており、そのセンシングシステムの開発は急務である^[2]。これまで我々は、導電性層状炭化物 MXene を用いたウェアラブル圧力センサを提案してきた^[3]。一方、当該センサを構成する材料が溶液中で凝集することでセンサの応答速度を低下させることが課題であった。本研究では、MXene と深共晶溶媒による機能性複合材料による高速応答可能な抵抗変化型圧力センサを作製し、その特性評価を行ったので報告する。

【実験】 PEN 基板上に PVP 膜をスピコート法にて成膜し、その上に対向電極として PEDOT:PSS をステンシル印刷し、120 °Cで 30 分のアニール処理をした。その後、PVA、MXene、深共晶溶媒 (DES: 尿素と塩化コリンを質量比 1:1 で混合) の複合インク (PVA: 37 wt%, MXene: 40 wt%, DES: 23 wt%) を感圧層として鋳型に流し、-20 °Cで 2 時間、4 °Cで 2 時間の冷凍・冷蔵サイクルを 5 回繰り返してゲル化させたのちに鋳型から外し圧力センサを作製した (Fig.1)。

【結果・考察】 圧力試験機でセンサに対して垂直方向に応力を印加し、そのときのセンサの抵抗値変化を測定した (印加圧力: 約 10~100 kPa) (Fig.2)。本デバイスに 85 kPa の圧力印加時におけるセンサの抵抗値変化を Fig.3 に示した。圧力に対する明確な抵抗変化が確認でき、応答速度は約 20 ms の高速応答性を示すことが分かった。当日は、より詳細なセンサの電気特性についても議論する。

【参考文献】 [1] M. Tabaa et al., *Energy Rep.*, **6**, 430 (2020). [2] J. Zhang et al., *Nat. Commun.*, **13**, 5076 (2022). [3] 董ら, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会, 18-B409-9 (2023).

【謝辞】 本研究の一部は JSPS 科研費 23K13805、および文部科学省世界で活躍できる研究者戦略育成事業学際融合グローバル研究者育成東北イニシアティブ (TI-FRIS) の支援を受けたものです。

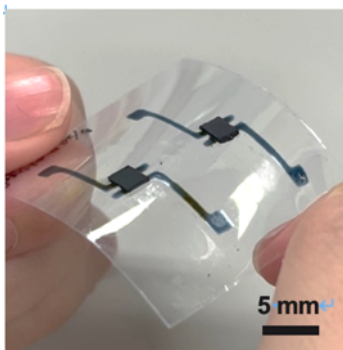


Fig.1 Schematic image of the fabricated pressure sensor.

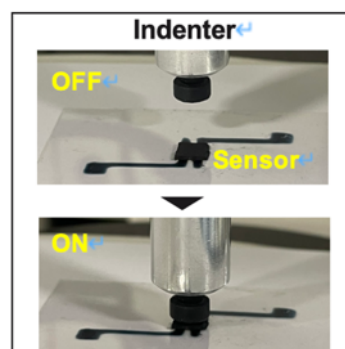


Fig.2 Sensitivity monitoring using a mechanical compression indenter.

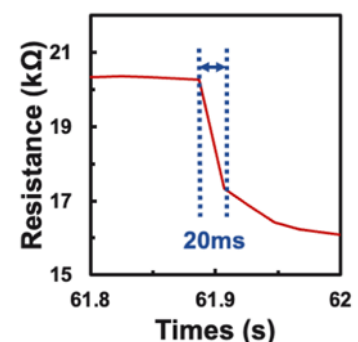


Fig.3 Measured response time.

導電体の配合比最適化による湿度センサの感度向上と植物センシング応用
Characterization of Flexible Humidity Sensor by Optimizing Blending Ratio of Conductors
and Their Application to Wearable Plants Monitoring

○鬼澤 好輝¹, 澤田 遥希², 竹田 泰典³, Wang Yi-Fei³, 長峯 邦明^{1,2}, 関根 智仁^{1,2}

(1. 山形大院有機 2. 山形大工 3. 山形大 INOEL)

○Yoshiki Onizawa¹, Haruki Sawada², Yasunori Takeda³, Yi-Fei Wang³,
Kuniaki Nagamine^{1,2}, and Tomohito Sekine^{1,2}

(1. Grad. School of Organic Materials Science, Yamagata Univ.

2. Fac. of Engineering, Yamagata Univ. 3. Yamagata Univ. INOEL)

E-mail: t231980m@st.yamagata-u.ac.jp

【背景】我が国の少子高齢化による労働力不足を解決する方法の一つに、ウェアラブルセンサを活用したスマート農業が注目されている^[1]。なかでも、農業に対する植物のストレス定量化が重要視されており、そのセンシングシステムの開発は急務である^[2]。これまで我々は、葉表面の蒸散量から植物のストレス値を計測するため、カーボンブラックとイオン液体を組み合わせたフレキシブル湿度センサ^[3]を提案してきたが、比較的低湿度領域（概ね 60 RH%以下）における感度向上とデバイス特性改善が課題であった。

そこで、本研究では、導電体とイオン液体の配合比最適化によりフレキシブル湿度センサの高感度化を行い、その特性評価と植物センシング応用を行った。

【実験】PEN 基板 (25 μm) 上に、電極としてカーボンインク (JELCON CH-8) をスクリーン印刷し、150 °C で 30 min アニールした。その後、セルロースナノファイバー (CNF)、カーボンブラック (CB)、イオン液体 (EMIM+TFSI)、界面活性剤 (TX-100)、純水からなる機能性溶液を Tab.1 の配合比でそれぞれ作製し、感湿層としてスクリーン印刷法で成膜後、120 °C で 30 min アニールした。

【結果・考察】Fig.2 に作製した湿度センサの特性変化を示した。CB の含有量が少ないほど低湿度領域において特性が向上した。特に、CB を 0.5 mg 含有した湿度センサ①は低湿度領域において線形的に動作しており、良好な感度を示すことが分かった。当日は、より詳細な特性解析および植物の蒸散量測定などのデバイス応用性について議論する。

【参考文献】 [1] S. Iwasa et al., *Sci. Rep.*, 12, 13598 (2022). [2] G. Lee et al., *Sci. Adv.*, 9, eade2232 (2023). [3] 鬼澤ら, 応用物理学会春季学術講演会, 22a-P03-16 (2023).

【謝辞】本研究の一部は JSPS 科研費 23H02333 の助成を受けたものです。

Tab. 1 Contents of the prepared inks. The unit is “mg”.

	①	②	③	④	⑤
CB	0.5	0.8	1.75	1.75	-
Ionic liquid	100	100	100	-	100
CNF	400	400	400	500	400
Water	500	500	500	500	500
TX-100	5	5	5	5	5

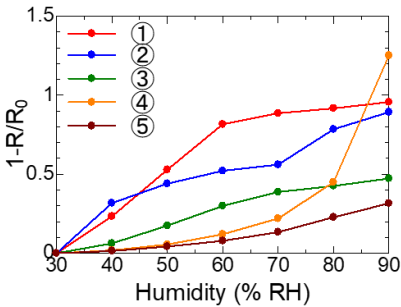


Fig. 2 Relative resistance changes of sensors with different CB and Ionic liquid ratios at various humidity levels.

柔軟性を有する貼付型薄膜湿度センサの開発と植物の蒸散活動計測

Flexible Thin-Film Humidity Sensor for Monitoring Transpiration Activity of Plant

東工大生命理工¹, 産総研 SSRC², 早大理工³ [○]堀井 辰衛¹, 小此木 葵衣¹, 藤田 創¹, 高 梓宸¹,
佐藤 峻², 岩瀬 英治³, 藤枝 俊宣¹

Sch. Life Sci. and Tech., Tokyo Tech. 1, SSRC, AIST 2, Fac. Sci. and Eng., Waseda Univ. 3,

[○]Tatsuhiko Horii¹, Aoi okonogi¹, Hajime Fujita¹, Zichen Gao¹, Takashi Sato², Eiji Iwase³, Toshinori Fujie¹

E-mail: t_fujie@bio.titech.ac.jp

【緒言】

近年、葉面蒸散量を長期測定可能な耐水性、柔軟性を有する蒸散センサが求められている。従来のセンサは硬質基材や金属酸化物を用いるため、柔軟な植物葉面への貼付、長期留置が困難である。そこで、我々は導電性高分子の抵抗値の湿度依存性を利用した薄膜フレキシブル蒸散センサの開発を目的とした。本研究では、センサ全体を薄膜で構成し葉面への取付けに接着剤を用いないことで、既報研究^[1,2]よりも植物の生育に影響の少ないセンサの開発を目指した。エラストマー薄膜の表面に金電極層と導電性高分子を含有した導電性複合膜を形成することで薄膜状の湿度センサを作製し、その湿度応答性を評価した。また、当センサを用いて LED の照度変化に応じた植物葉面の蒸散活動を計測した。

【実験】

自己ドーピング型ポリアニリン水溶液 (aquaPASS) に polyvinyl alcohol (PVA) を添加し、固形成分比 aquaPASS:PVA=1:1.1 になるように溶液を調製した。この溶液をガラス基板上に製膜し、80℃で乾燥後、140℃で1時間加熱することで、水に不溶な導電性複合薄膜を得た。次に、ガラス基板上に金電極をインクジェット印刷し、電極の一部を覆うように複合薄膜を製膜した。さらに、センサの支持層として polystyrene-block-polybutadiene-block-polystyrene (SBS)、犠牲層として PVA を複合薄膜上に製膜した。この積層体を基板から剥離し、PVA 層を水洗により除去し、金電極/複合薄膜/SBS からなる薄膜湿度センサを得た。葉裏面に貼付した薄膜湿度センサを LCR メータへ接続し、恒温恒湿層内にて LED ライト (約 1000 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) を12時間おきに明滅させたときのセンサの抵抗値変化を測定することで植物の蒸散活動を観察した。

【結果考察】

恒温恒湿槽内 (20℃) の湿度を 55–75%RH 繰り返し変化させたところ、Fig.1 b に示す薄膜湿度センサ (膜厚: 約 5 μm , 重量: 約 5 mg) の抵抗値 ($\Delta R/R_0$) は湿度が上昇するとともに増加し、湿度が低下するとともに減少した (Fig. 1 a)。この応答は繰り返し確認され、抵抗値の最大変化率は 30%程度であった。さらに、湿度センサをポトス (*Epipremnum aureum*) の葉の裏に貼付して恒温恒湿器内に設置し、20℃, 55%RH の条件下で LED ライトを点灯および消灯したときのセンサの抵抗値は、LED の明滅に応じて律動的に変化した。このことから、光合成に基づく植物葉の蒸散活動を計測できることが示唆された (Fig. 1 c)。本湿度センサは軽量で接着剤などの固定を必要せず、葉面蒸散量の長期リアルタイム計測に適したセンサであると考えられる。

【参考文献】

- [1] Lan, L. et al., Biosens. Bioelectron, 165, 112360 (2020).
[2] Yuyao Lu et al., ACS Nano, 14, 10966-10975(2020).

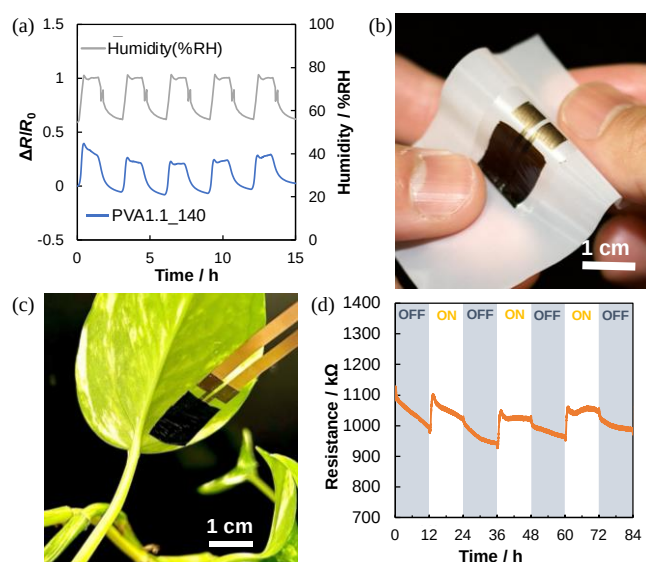


Fig. 1 (a) Resistance changes of the thin-film sensor during periodic humidity changes. Photographs of the thin-film sensor attached to (b) a nylon mesh, and (c) the leaf surface. (d) Measurement of the transpiration activity of a pothos leaf in response to changes in illumination using the thin-film sensor.

ポリマー半導体における巨大ゼーベック効果の探索

Exploring the giant Seebeck effect in polymer semiconductors

奈良先端大, [○](M2) 木村 知喜, Pandey Manish,

辨天 宏明, 中村 雅一

NAIST, [○]Tomoki Kimura, Manish Pandey,

Hiroaki Benten, Masakazu Nakamura

E-mail: kimura.tomoki.kp6 @ms.naist.jp

〔緒言〕 次世代情報社会の実現には大量の IoT 機器が必要となるが、それらへの電力供給に課題がある。使用環境の未利用エネルギーを電気エネルギーに変換するエナジーハーベスティングが電力供給の課題を解決できるとして注目されており、その一つとして熱を電気に変換する熱電変換技術が有望視されている。我々の過去の研究により、有機低分子半導体の高純度薄膜や単結晶において 10 mV/K を超える巨大なゼーベック係数が見いだされた[1-3]。これにより熱電デバイス構造の単純化、高性能な熱電デバイス開発に繋がると期待されている。

これまでに巨大ゼーベック効果を発現することが確認されている有機低分子半導体は高い結晶性により大気ドーピングの影響を受けにくいため、巨大ゼーベック効果を発現しやすいと考えられる。従って、これまでに巨大ゼーベック効果が確認されていないポリマー半導体も、配向させ構造秩序を高めることで不純物や大気ドーピングの影響を受けにくくなり、巨大ゼーベック効果が発現するのではないかと考えた。より柔軟性があるポリマー半導体によって巨大ゼーベック効果が発現すれば、フレキシブル熱電素子の実現が容易となる。そこで、本研究では、UFTM 法[4][5]で作成した 2 種類の高配向ポリマー半導体薄膜 (DPPT-TT, PBTTT) について大気中と窒素雰囲気中での熱電特性を評価した。

〔結果〕 金電極を形成した DPPT-TT (HOMO: -4.07 eV, LUMO: -5.33 eV) および PBTTT (HOMO: -3.2 eV, LUMO: -5.1 eV) 薄膜における大気中と窒素雰囲気中、300 K における導電率とゼーベック係数の測定結果を Fig.1 に示す。DPPT-TT は n 型、PBTTT は p 型のゼーベック係数を示した。大気中では、双方とも巨大ゼーベック効果が発現していない。一方、窒素雰囲気中では、PBTTT は大気中とあまり変わらないゼーベック係数を示したが、DPPT-TT については 100 mV/K を超える n 型の巨大なゼーベック係数が観測された。PBTTT については大気ドーピングされやすく、窒素雰囲気中でも大気ドーピングの影響を軽減できなかったため、巨大なゼーベック係数を観測することが出来なかったと考えられる。DPPT-TT については、窒素雰囲気中で測定を行うことにより酸素や大気中の水分によるドーピング効果が軽減したために、これまでポリマー半導体において観測されたことがなかった巨大なゼーベック係数が観測できたと考えられる。

ゼーベック係数、導電率、導電率活性化エネルギーなどの温度依存性について測定した結果を交え、より詳細な議論を当日報告する。

[1] H. Kojima et al., *Appl. Phys. Express* 8, 121301 (2015).

[2] H. Kojima et al., *Mater. Chem. Front.* 2, 1276 (2018).

[3] M. Nakamura et al., *Faraday Discuss.* 250, 361–376 (2024).

[4] Atul S. M. Tripathi et al., *Appl. Phys. Lett.* 112, 123301 (2018).

[5] M. Pandey et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2021, 13, 38534–38543

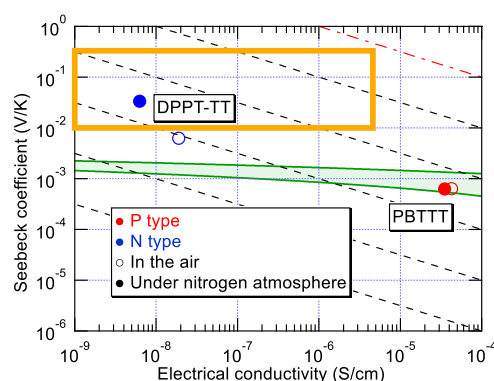


Fig. 1 Seebeck coefficient and conductivity of DPPT-TT and PBTTT films in air and nitrogen atmosphere. Hatched area indicates the expected values by the normal Seebeck effect.

ルブレ単結晶の巨大ゼーベック効果に対する 化学ドーピングの影響 (2)

Influence of chemical doping on the giant Seebeck effect in rubrene single crystals (2)

奈良先端大, [○](M2) 木村 英明, 服部 修也, 阿部 竜, Pandey Manish,
辨天 宏明, 平本 昌宏, 中村 雅一

NAIST, [○]Hideaki Kimura, Shuya Hattori, Ryo Abe, Manish Pandey,
Hiroaki Benten, Masahiro Hiramoto, Masakazu Nakamura

E-mail: kimura.hideaki.kf2@ms.naist.jp

〔緒言〕 IoT 機器の普及に伴い、それらを動作させるための孤立電源の必要性が高まっている。身の周りの未利用エネルギーを回収するエナジーハーベスティング技術の一つとして、人体や電子機器から排出される熱を利用する熱電変換技術が注目されている。我々の過去の研究によって、有機低分子半導体の薄膜や単結晶において 10 mV/K を超える巨大なゼーベック係数が見いだされた[1,2]。この巨大ゼーベック効果の発現メカニズムはまだ仮説の域を出ていないが、これが実用化することで素子構造の革新的単純化が成されることが考えられる[3]。

前回、ルブレ単結晶に強いアクセプタである F₄TCNQ をドーピングし、巨大ゼーベック係数と高導電率が両立することを報告した[4]。今回は、F₄TCNQ 真空蒸着～熱拡散処理～熱電特性評価という一連の実験をチャンバー中で連続して行えるよう評価装置を整備し、同一サンプルでドーピング量を変化させたときの熱電特性の変化をその場測定によって調べることを試みた。

〔実験方法〕 Physical Vapor Transport 法で作製したルブレ単結晶をガラス基板上に立てた逆 L 字型の 2 本の金線に橋渡しするように接着させることでサンプルを作製した。このサンプルを熱電特性評価装置内にセットし、超高真空下で F₄TCNQ を真空蒸着した後、100 °C で熱拡散処理を行った[5]。I-V 測定の結果得られた電気抵抗並びに、光学顕微鏡によって測定した単結晶の寸法を用いて導電率を算出した。また、ベース温度を一定に維持しながら試料の両端に温度差を段階的に加えることで各温度差での熱起電力を測定し、ゼーベック係数を求めた。

〔結果〕 F₄TCNQ をそれぞれ膜厚 10 nm および 20 nm 相当蒸着した後に熱処理したルブレ単結晶のゼーベック係数と導電率を、300 K～370 K の範囲でその場測定した結果を Fig.1 に示す。比較として、前回報告したドーピングと測定を別の高真空蒸着装置で行った結果も合わせて示す。未ドーピングでは n 型であるのに対して、ドーピング後はすべて正のゼーベック係数が得られ、p 型化していることが分かる。前回は膜厚 30 nm 相当であったのに対して、今回は 10 nm 相当でも 2 桁近く高い導電率となっており、20 nm ではさらに高い導電率が得られている。高真空での蒸着/熱処理と超高真空での蒸着/熱処理とでドーピングの効率が異なっている可能性も考えられる。発表では、この結果を受けて、より少ないドーピング量から実験を行った結果について報告する。

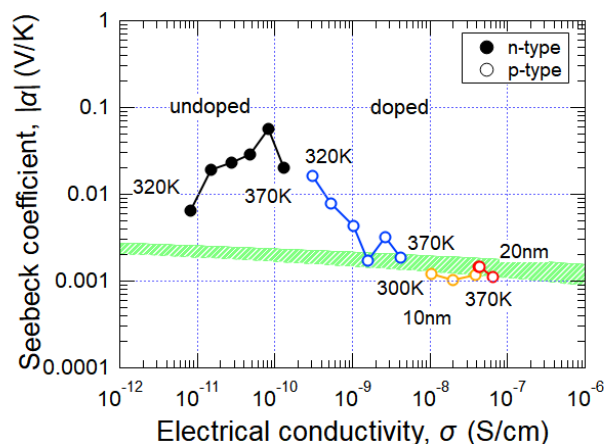


Fig.1 Conductivity and Seebeck coefficient of undoped and doped rubrene single crystals. Yellow and red circles are those obtained in this work with a rubrene crystal doped with 10 nm and 20 nm of F₄TCNQ, respectively. The black and blue lines are the previously reported results. The hatch area indicates where the expected values from the normal Seebeck effect appear.

[1] H. Kojima et al., *Appl. Phys. Express* **8**, 121301 (2015). [2] H. Kojima et al., *Mater. Chem. Front.* **2**, 1276 (2018). [3] M. Nakamura et al., *Faraday Discuss.* **250**, 361 (2024). [4] 木村他, 2024 年春季応物講演会, 24a-1BC-11. [5] 平本他, 2023 年秋季学術講演会, 20a-D903-5.

マルチレドックスシステムによる温度変化発電デバイス

Multiple-redox system for power generator from temperature changes

神戸大院工¹, 産総研ナノ材², 筑波大院理³, 神戸大先端膜工学セ⁴, 神戸大環境セ⁵

○(M1) 栗脇 賢¹, 衛 慶碩^{2,3}, 小柴 康子^{1,4}, 舟橋 正浩^{1,4}, 堀家 匠平^{1,2,4,5}

Kobe Univ.¹, AIST², Tsukuba Univ.³, Res. Ctr. Membrane & Film Tech., Kobe Univ.⁴, Ctr. Environ. Mgmt., Kobe Univ.⁵

○K. Kuriwaki¹, Q. Wei^{2,3}, Y. Koshiba^{1,4}, M. Funahashi^{1,4}, S. Horike^{1,2,4,5}

E-mail: horike@crystal.kobe-u.ac.jp

1. 研究背景

IoTの普及が進む中、膨大なセンサの電源確保が課題となっている。センサ用の自立型電源のひとつとして熱化学電池が研究されている。1種類のレドックス対を含む電解液を電極で挟持し、電極間に温度差を与えることで、酸化還元反応に伴うエントロピー変化に比例した起電力が発生するが、デバイスの温度差を維持するため複雑な電気・熱的設計が必要となる。そこで、反応エントロピーの符号を異とする2種の熱化学電池をセパレータで分離したマルチレドックスシステム (Fig.1a) を構築し、よりユニークな“温度変化”をエネルギーソースとした発電デバイスを提案する。

2. 実験方法

2種のレドックス対として、フェリシアン化カリウム/フェロシアン化カリウム ($K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$) およびヘキサシアノ鉄酸鉄 ($Fe_4[Fe(CN)_6]$) を用いた。前者は各濃度 0.4 M、0.3 M の水溶液として、後者は水溶性が低いいため、ボールミルでカーボンナノチューブ (CNT) とともに粉碎後、自立膜に加工し固体複合膜として用いた。一価の陽イオン透過膜を介して Fig. 1a に示すデバイスを構築した。Pt 電極側にはフェリシアン化カリウム/フェロシアン化カリウム水溶液、CNT/ $Fe_4[Fe(CN)_6]$ 電極側には塩化カリウム水溶液 (1.7 M) を導入した。恒温槽でデバイスに $0.1^\circ\text{C}/\text{min}$ の温度変化を与えながら開放端電圧を計測した。

3. 結果と考察

デバイスに対し 28°C を境にした温度変化を与えた際の電圧応答を Fig. 1b に示す。CNT/ $Fe_4[Fe(CN)_6]$ 電極をアースとした。高温側では負、低温側では正の起電力が観測され、温度変化に基づく起電力の発生が確認された。

Fig. 1c のように、デバイスに与えた温度に対して起電力をプロットしたところ、その傾き (起電力の温度係数) は $-1.34\text{ mV}/^\circ\text{C}$ となった。温度差ではなく温度変化に対するこうした

応答は単一の熱化学電池では生じえず、当マルチレドックスシステムならではの挙動である。一日の気温変化など、ベース温度を挟んだ温度変化から連続的に交流起電力を発生する微小発電デバイスとしての利用が期待される。

講演では、負荷抵抗を接続した際の出力評価結果のほか、サイクリックボルタメトリーを使用した酸化還元電位の温度依存性データをもとに、上記温度係数に関する考察も報告する。謝辞 本研究の一部は、NEDO 未踏チャレンジ 2050、科研費の支援を受けて実施されました。

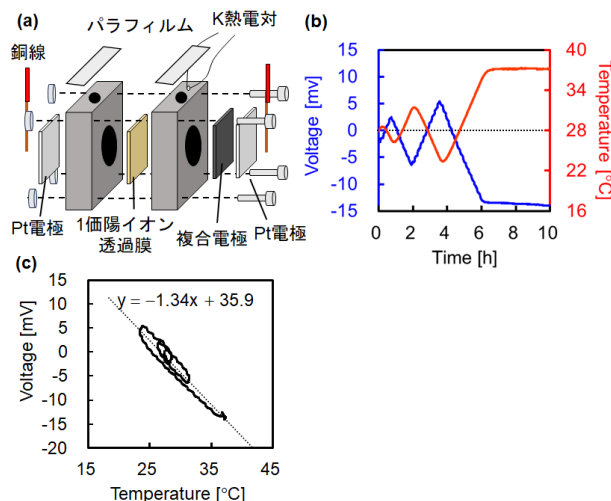


Fig. 1 (a) Schematic of device structure. (b) Voltage response of the device shown in panel a under temperature change. (c) Voltage-temperature plots produced from the data shown in panel b.

P(VDF-TrFE)/CNT 積層型赤外線センサによる動的／静的熱源の同時検出

Simultaneous detection of dynamic and static heat sources

by P(VDF-TrFE)/CNT stacked infrared sensors

神戸大院工¹, 神戸大先端膜工学セ², 産総研ナノ材³, 筑波大院理⁴, 九大院工⁵, 神戸大環境セ⁶

○(M2) 大山 百代¹, 小柴 康子^{1,2}, 衛 慶碩^{3,4}, 舟橋正浩^{1,2}, 石田 謙司^{1,2,5}, 堀家 匠平^{1,2,6}

Kobe Univ.¹, Res. Ctr. Membrane & Film Tech., Kobe Univ.², AIST³, Tsukuba Univ.⁴,

Kyushu Univ.⁵, Ctr. Environ. Mgmt., Kobe Univ.⁶

°M. Oyama¹, Y. Koshiba^{1,2}, Q. Wei^{3,4}, M. Funahashi^{1,2}, K. Ishida^{1,2,5}, S. Horike^{1,2,6}

E-mail: horike@crystal.kobe-u.ac.jp

1. 緒言

人感・ガス検知分野で重要な焦電型赤外線センサにおいて、従来、含鉛材料である PZT が多用されてきた。これに対し、低環境負荷な有機強誘電体に注目が集まっている。

自発分極を有する強誘電体は、赤外線受光に伴う温度変化によって分極状態が変化し、その補償電荷が外部回路に取り出される焦電効果により赤外線を検知する。そのため、動きのある熱源検出に適している。一方、静止熱源の検出においては、温度変化を与えるためのチョッパが別途必要となり、センサの小型化や省エネの観点において不利となる。

対して熱電型センサは、温度差から電圧が発生するゼーベック効果にて赤外線を検出する。温度差が維持される限り電圧が発生し続けるため、チョッパレスで静止熱源を検知することが可能である。特に単層カーボンナノチューブ (SWCNT) は、光熱変換機能と高いゼーベック係数 (S) を示すことから、熱電型センサ用材料としてのポテンシャルが高い。

上記背景のもと、焦電および熱電の機能を統合した、有機強誘電体 P(VDF-TrFE)/SWCNT 積層系を構築することにより、動的・静的熱源の同時検出を目指した。

2. 実験方法

石英基板上に金属薄膜 (Al, Ni) の真空蒸着と P(VDF-TrFE) 薄膜のスピンコートを行った。また、Ni 電極と SWCNT フィルム ($S = +55 \sim +60 \mu\text{V/K}$) をインジウムにて接合し、オーミック接触を形成した (Fig. 1a)。Ni と Al 間に電界印処理を施した (残留分極量: 約 60 mC/m^2)。SWCNT 膜の一端に赤外線 LED を照射し、焦

電・熱電応答を同時評価した。焦電応答は電流電圧変換回路を介して測定した。

3. 結果と考察

照射された赤外線は、SWCNT により熱に変換され、P(VDF-TrFE) の温度変化に基づく焦電効果や、SWCNT そのもののゼーベック効果を誘発すると期待される。

Fig. 1b に、積層型素子に断続的な光照射を行った際の焦電/熱電応答を示す (照射周波数 0.1 Hz)。P(VDF-TrFE) 層は、断続的な赤外線照射に伴うスパイク状の焦電応答を示し、約 4.5 mV の出力電圧を示した。SWCNT の熱電応答は、P(VDF-TrFE) の焦電応答に比べゆるやかであり、ベースラインに対し $1\text{--}2 \mu\text{V}$ 程度を示した。このことから、焦電応答は動的な熱源の検出に有効であることが分かる。

Fig. 1c に、積層型素子に連続的な光照射を行った際の焦電/熱電応答を示す。P(VDF-TrFE) 層は、赤外線照射直後に 3.8 mV の鋭い電圧ピークを示したものの、速やかに減衰した。このような応答は、温度変化を高感度に検出するために有効であるが、温度変化が生じない (熱源が静止した) 状況では検出不可能である。一方、SWCNT 層は、入射直後から約 $3.5 \mu\text{V}$ の電圧を生じ、焦電応答が減衰した後も定常的に応答を継続した。したがって、静止熱源の検知が可能であると言える。総じて、チョッパレス赤外線センサとしての利用可能性を示した。

講演では、照射赤外線の波長依存性についても報告する。

謝辞 本研究の一部は、科研費の支援を受けて実施されました。

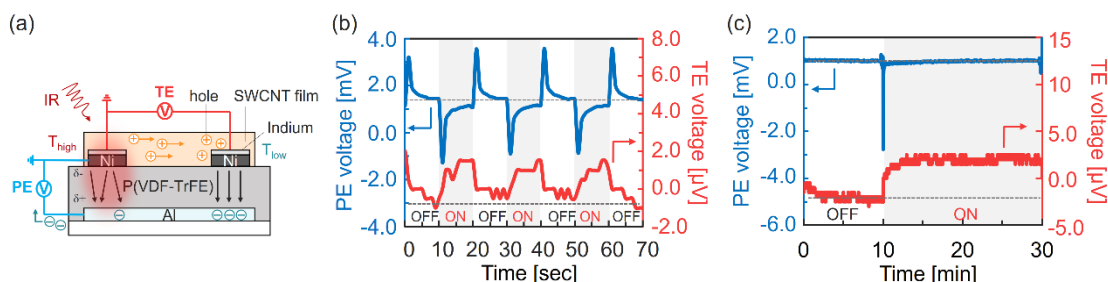


Fig. 1. (a) Schematic of proposed CNT/P(VDF-TrFE) IR detector that can generate both pyroelectric (PE) and thermoelectric (TE) signals. PE and TE responses under (b) intermittent and (c) continuous IR irradiations.

有機強誘電体を用いた自己励振/自己変位検知フィルムの作製と評価

Fabrication and Characterization of Self-actuation/sensing Films using Organic Ferroelectrics

九大院工.¹, 神大院工.², 神大環境セ.³, [○]松崎健太¹, 紫加田京瑚²,

日高芳樹¹, 岡部弘高¹, 小柴康子², 堀家匠平^{2,3}, 石田謙司^{1,2}

Kyushu Univ.¹, Kobe Univ.^{2,3}, [○]Kenta Matsuzaki¹, Keigo Shikata²,

Yoshiki Hidaka¹, Hirotaka Okabe¹, Yasuko Koshihara², Shohei Horike^{2,3}, Kenji Ishida^{1,2}

E-mail: ishida.kenji.383@m.kyushu-u.ac.jp

【1.緒言】

強誘電体は強誘電性、焦電性に加えて、圧電性を併せ持つため、逆圧電効果と正圧電効果の両機能を発現する。逆圧電効果では電圧印加に伴う構造変形を、正圧電効果では構造変形に伴って電荷発生を生じ、それぞれアクチュエータや変位センサ等に応用されている。有機強誘電体ではフレキシブル・大面積の特徴を活かした圧電応用について盛んに研究が行われているが、逆圧電/正圧電を同時活用した素子例は少なく、変形量や周波数を検知し、フィードバックしながら動作するソフトアクチュエータ等への開発が期待される。本研究では有機強誘電体であるポリフッ化ビニリデン三フッ化エチレンランダム共重合体(P(VDF/TrFE))にて作製したバイモルフ型積層素子を活用して、逆圧電効果による自己励振と正圧電効果による自己変位検知を可能とするカンチレバー型圧電素子の作製とその評価を行った。

【2.実験方法及び結果と考察】

下部 Al 電極を真空蒸着したポリエチレンナフタレート(PEN)フィルム基板に P(VDF/TrFE)をスピコート成膜した。結晶化促進のためのアニール処理後、上部 Al 電極を蒸着し励振用圧電キャパシタとした。その後 PEN フィルム裏面に同様に圧電検知用圧電キャパシタを作製することで Fig.1 に示すような PEN フィルム裏表面に圧電キャパシタを有するバイモルフ構造とした。その後レーザーカッターで任意形状に切り出すことで片持ち梁構造とし、カンチレバー型バイモルフ素子とした。三角波電圧を印加して分極処理を施し、表面/裏面素子の残留分極量を 60mC/m^2 、 62mC/m^2 と同様に揃えた。分極方向は測定目的に応じて任意に Up/Down 制御した。自己励振/自己変位検知の動作状況を調査するため、表面素子に正弦波電圧を印加して逆圧電効果による素子変形を促し、レーザー干渉変位計を用いて変位量の時間依存性を測定した。同時に裏面素子を用いて正圧電効果によって生じた圧電電圧を測定した。Fig.2 に(a) 励振用素子への入力電圧(1Hz,20Vp-p) (b)バイモルフ型素子全体の振動変位量 (c)検知用裏面素子で測定した正圧電出力の時間依存性を示す。入力電圧の増減にほぼ同期しており、素子全体として $30\mu\text{m}$ 程度の振動変位となっている。また振動的な素子変形に伴って、検知素子からの圧電出力も $\pm 1\text{mV}$ 程度の振動出力が観測された。この圧電出力をフィードバックすることで、任意の変形量や周波数での変位応答に利用できよう。

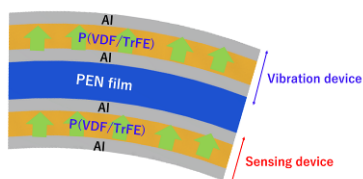


Fig.1 Structure of bimorphic multilayer device.

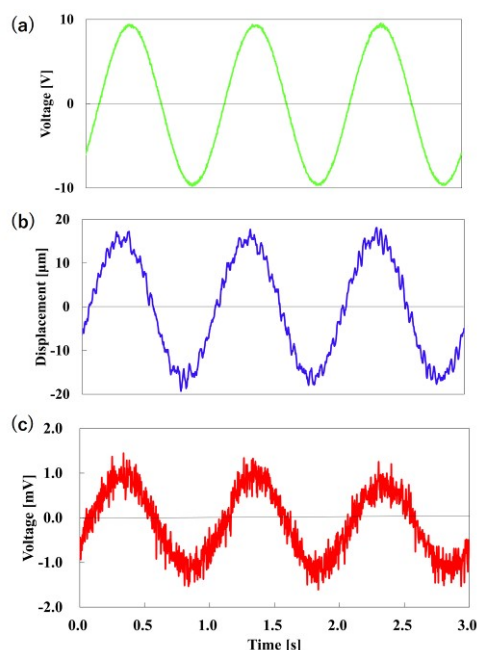


Fig.2 (a) Input voltage (b) vibration displacement

(c) output voltage from sensing element on our self-actuation/sensing film.

P3HT ナノファイバークライオゲルの熱電変換特性と巨大ゼーベック効果

Thermoelectric properties and giant Seebeck effect of conducting polymer nanofiber cryogel.

農工大院工¹ ○(M1) 中林優介¹, 下村武史¹, 兼橋真二¹

Tokyo Univ. Agricul. & Technol., Yusuke Nakabayashi, Takeshi Shimomura

E-mail: s245749v@st.go.tuat.ac.jp

【緒言】

地球温暖化等の問題からエネルギーハーベスティング技術の一つであるゼーベック効果を用いた熱電変換が盛んに研究されている。有機熱電変換の既往研究は、ほとんどが厚さ nm~ μm の薄膜を用いた研究であるが、冷却面を自然放冷に頼る限り、膜の両面の温度差は消失し熱電変換を起こすことができない。効率的な熱電変換を起こすためには少なくとも cm オーダーの厚い膜が必要となる。Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) ナノファイバーを凍結乾燥することでクライオゲルを作製し、その熱電変換特性を評価したところ、 10 mV K^{-1} を超える巨大ゼーベック係数を観測した。本研究では、このクライオゲルの電気物性の特徴およびドーパント種と巨大ゼーベック効果との関係について考察する。

【実験操作】

P3HT と polystyrene (PS) を p-xylene へ溶解後、析出法によりナノファイバーを析出させた。それを液体窒素で予備凍結後、凍結乾燥を行った。得られたクライオゲルはヨウ素を用いた場合は気相ドーピング、他のドーパントを用いた場合は、ドーパント溶液に含浸後、再び凍結乾燥を行った(凍結乾燥ドーピング)。この方法によりクライオゲルが乾燥時に収縮することを避けることができることがわかった。電気物性の温度依存性の他、ドーパント種によるスピン密度・導電率とゼーベック係数の関係等を調査した。凍結乾燥ドーピングでは含浸時の溶液の濃度によりドーパント量を調整した。

【結果・考察】

ドーパントとしてヨウ素を用い、ドーピング量を変化させながら導電率とゼーベック係数の関係を測定したところ、 10^{-5} S cm^{-1} 付近を境にして二つの異なる依存性がクロスオーバーしており、その境界付近で巨大ゼーベック効果がみられることがわかった。次に、凍結乾燥ドーピングを用いてドーパントをヨウ素から塩化金、F₄TCNQ、ドデシルベンゼンスルホン酸 (DBSA) へと変更を行った。この結果、Fig.1 に示すように DBSA に関してはヨウ素と同様に巨大なゼーベック効果を発現した一方、他のドーパントでは $10\text{ }\mu\text{V K}^{-1}$ オーダーのゼーベック係数を観測するにとどまった。ドーパントの作用とゼーベック効果との関係を調べるために ESR の測定を行ったところ、いずれのドーパントを用いた場合にも有意なスピン密度を観測することができ、同じ程度のスピン密度にあわせてゼーベック係数を比較すると DBSA だけが巨大なゼーベック効果を示すことがわかった。以上から、巨大ゼーベック効果にはドーパント種依存性があることがわかった。

また、Fig.2 に示すように DBSA においてドーピング量を増やしていくと、はじめはポーラロンが形成されスピン密度が上昇するが、その後にスピン密度が頭打ちとなり、導電率だけが上昇するバイポーラロンの生成が優勢となる領域に突入した。しかし、このバイポーラロン生成が優勢な領域において、ゼーベック係数はあまり上昇していないことが明らかとなった。バンド描像からはバイポーラロンの方がポーラロンよりもゼーベック効果への寄与が大きいはずであるため、結果はこの描像と矛盾し、説明には別の論理が求められる。

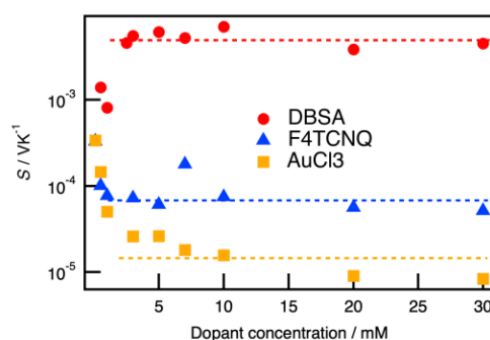


Fig1. Dopant concentration dependence of Seebeck coefficient with changing dopant species.

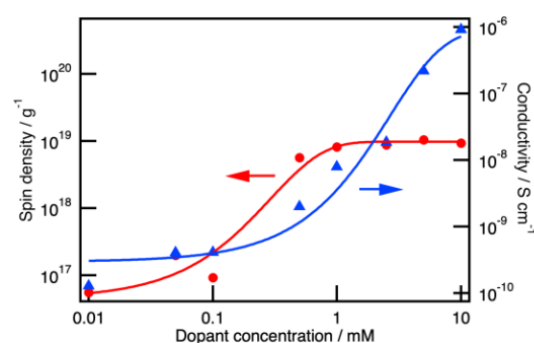


Fig2. Dopant concentration dependence of spin density and conductivity.

ペロブスカイト-PEDOT:PSS 積層構造の熱電特性評価

Fabrication and evaluation of perovskite-PEDOT:PSS bilayer for thermoelectric conversion.

農工大院工 ○(M1) 米田朗人, 下村武史

Tokyo Univ. Agricul. & Technol., Akito Yoneda, Takeshi Shimomura

E-mail: s247569t@st.go.tuat.ac.jp

【緒言】

排熱の有効活用法として熱電変換材料に着目した。熱電材料の性能はゼーベック係数、電気伝導率、熱伝導率の3つで決まる。この三つのパラメータは全てキャリア濃度の関数であり、独立に制御できないため、材料の高性能化が難しいとされている。

本研究では高いゼーベック係数をもつペロブスカイトを、キャリア供給層とし、導電性高分子である PEDOT:PSS をキャリア輸送層とした。この二つの材料を積層することで役割を分担させ、トレードオフを超えた高いゼーベック係数と導電率をもつ材料の開発を試みた。

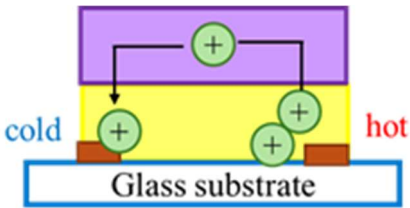


Fig1 Perovskite-PEDOT:PSS laminated structure

【実験操作】

本研究では二種類の積層構造を作製した。一つは、電極付きガラス基板に Perovskite をキャストし、その上に PEDOT:PSS をキャストしたものである。この積層構造を PEDOT /Pv 積層とした。二つ目は、PEDOT:PSS をキャストし、その上から Perovskite をキャストしたものであり、これを Pv/PEDOT 積層とした。作製した材料の導電率とゼーベック係数の測定を行った。

【結果と考察】

PEDOT/Pv 積層で得られたゼーベック係数は、PEDOT:PSS 単体とほぼ同じであった。これは、Perovskite で発生したキャリアが、PEDOT:PSS に流れ込むことで、PEDOT:PSS のキャリア濃度が増加し、温度勾配によってできる電荷分布の偏りが小さくなっていくことに

起因すると考えられる。また、導電率については大幅に向上していた。これは Perovskite の影響で一次ドーピングあるいは二次ドーピングされたことが原因だと考えられる。

Pv/PEDOT 積層で得られたゼーベック係数と導電率は、PEDOT:PSS と Perovskite の中間の性能となった。これは、界面での双方のやり取りより、両方の材料が単体で出した性能がそのまま反映されたからではないかと考えられる。二つの積層構造の SEM 画像を見ると PEDOT:PSS の配向性が異なることが確認できた。この配向性の影響で界面での二つの材料のやり取りに差が生まれているのではないかと考えられる。

総評としては、PEDOT:PSS と Perovskite を積層させることで単体よりも性能の高い熱電変換材料の作製に成功した。

Table1 Performance comparison

材料	導電率 /S cm ⁻¹	ゼーベック係数 /μV K ⁻¹	パワーファクター /μW m ⁻¹ K ⁻²
PEDOT / Pv積層	6.89	22.3	0.343
Pv/PEDOT積層	0.0236	70.3	0.0117
PEDOT:PSS単体	0.381	21.0	0.0168
ペロブスカイト単体	0.00444	112	0.00557

PEDOT:PSS自立膜の形成プロセスにおける溶媒種類依存性

Solvent Type Dependence of the Formation Process of PEDOT:PSS Free-Standing Films

名古屋工業大学, ○松本こもも, 山本裕也, 岸 直希

Nagoya Institute of Technology,

○Komomo Matsumoto, Yuya Yamamoto, Naoki Kishi

E-mail: kishi.naoki@nitech.ac.jp

1. はじめに

近年、我々の身の回りでは、IoT機器が普及し始めている。今後のより広い普及に向け、身の回りの未利用エネルギーを用いたエネルギーハーベスティングや、配線レスでフレキシブルな電源が求められている。これらを実現する手法として温度差から電気を生み出す熱電変換発電が注目されている。

有機系熱電変換材料の中でも、ポリ(4-スチレンスルホン酸)をポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)にドーブした導電性高分子PEDOT:PSSは、特に期待が高い。しかし、無機系熱電変換材料と比べて低い熱電特性の改善、実用化に向けた機械特性の更なる向上が課題となっている。

PEDOT:PSS 自立膜の作製手法として溶媒中への浸漬により作成する手法がある[1-3]。これまでに我々もこの手法を用いることにより熱電特性などの特性が向上することを報告してきたが、更なる作製条件の探索が必要である。

本研究では、作製プロセス中に用いる溶媒種類に着目した。本発表では、特にアルコールを溶媒に用いた場合における溶媒種類依存性を報告する。

2. 実験

媒液中への浸漬によりPEDOT:PSS自立膜の形成を行った。形成時に用いる溶媒として、メタノール、エタノール、2-プロパノールを用いた。シート抵抗、膜厚およびゼーベック係数の測定から熱電特性の評価を、引張試験から機械特性の評価を行った。

3. 結果

Fig.1にPEDOT:PSS自立膜の導電率の溶媒種類依存性を示す。

自立膜の導電率はプロセスにおいて用いる溶媒種類に依存することが確認できる。特にメタノール、エタノール、2-プロパノールでの比較においては、アルコールの分子量に応じて導電率が高くなることがわかる。その他、熱電特性や機械特性の詳細は当日報告を行う。

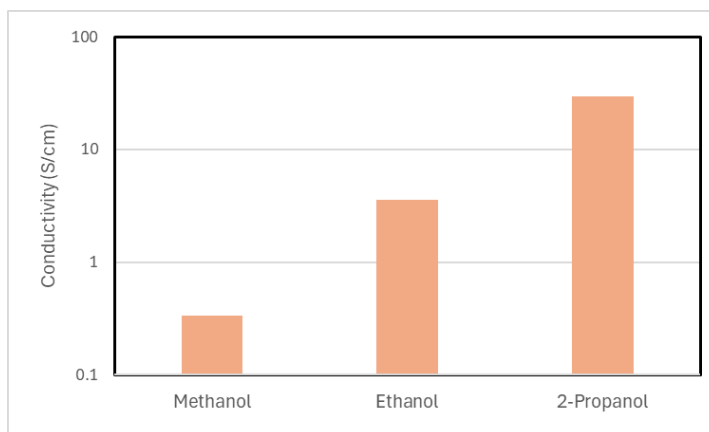


Fig.1 導電率の溶媒種類依存性

- [1] Z. Li et al., Angew. Chem., 128 (2016) 991. [2] R. Maeda et al., Mater. Lett., 251 (2019) 169.
[3] 山本、岸 他、第 83 回応用物理学会秋季学術講演会(2022)

脱水材を利用した湿式紡糸法による PEDOT:PSS 導電繊維の作製と評価

Fabrication and characterization of PEDOT:PSS conductive fibers

by wet spinning using dehydrated materials

名古屋工業大学、○河原 慧太、岸 直希

Nagoya Institute of Technology, ○Keita Kawahara, Naoki Kishi

E-mail: kishi.naoki@nitech.ac.jp

1. はじめに

身体に取り付け利用するウェアラブルデバイスが注目されている。デバイスを身に着けるため、デバイスを構成する材料には軽量かつ柔軟であることが求められる。我々はウェアラブル用途として衣服などへの搭載するセンサデバイス、熱電発電素子、および配線などへの応用を目指し、軽量かつ柔軟な導電繊維材料の開発を行っている[1]。導電繊維に用いる材料として導電性高分子である PEDOT:PSS がある。PEDOT:PSS は水分散液の状態で得られることからその繊維化の手法として湿式紡糸を利用することができる。PEDOT:PSS の湿式紡糸において PEDOT:PSS の粘度や凝固液中における溶媒の除去速度など多くの要因により紡糸性が決定される。例えば PEDOT:PSS への PVA の複合が紡糸性を向上させることに効果的であることが報告されている[2]。本研究では PEDOT:PSS の湿式紡糸における紡糸性向上手法の探索を行った。本研究では PEDOT:PSS に混合する材料として脱水剤に着目し、その添加が紡糸性に与える影響について検討した。

2. 実験内容

湿式紡糸法により、PEDOT:PSS の繊維化を行った。PEDOT:PSS 水分散液に脱水剤を添加した分散液を準備し、凝固液中に吐出した。その後、大気中で加熱処理して PEDOT:PSS 導電繊維の作製を行った。評価は SEM による断面観察、電気抵抗測定、また引張試験機による機械特性評価を行った。

3. 結果

Fig.1 に脱水剤を PEDOT:PSS に混合し作製した PEDOT:PSS 導電繊維の断面 SEM 像を示す。断面積 $2 \times 10^{-2} \text{ mm}^2$ 程度の導電繊維を得ることができた。脱水剤を用いない場合と比べ安定した紡糸を得ることができ、PEDOT:PSS の湿式紡糸において、脱水剤の混合が紡糸性の向上に効果的であることが分かった。導電繊維の電気特性、機械特性については当日報告する。

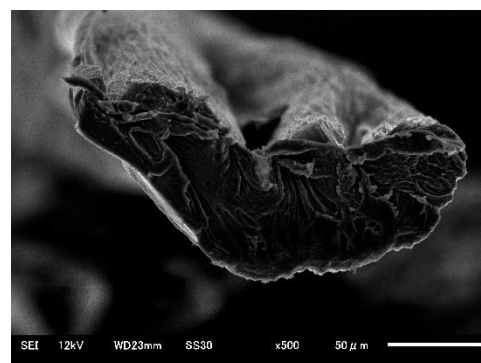


Fig.1 SEM image of PEDOT:PSS conductive fiber

[1] 神, 岸 他 第 68 回応物学会春季学術講演会(2021) [2] H. Miura et. al., Adv. Eng. Mater., 16 (2014)550.

耐久性に優れた導電糸を用いた人工筋肉の作製

Preparation of artificial muscles using a conductive thread with high durability

兵庫県立大工, °多田 和也

Univ. of Hyogo, °Kazuya Tada

E-mail: tada@eng.u-hyogo.ac.jp

柔軟な有機高分子を用いたアクチュエータは人工筋肉としての利用が期待されている。このような人工筋肉は、ある程度の柔軟性を持った素材で、かつ最小及び最大サイズが物理的に規定されているという点で、高い安全性が求められる用途に向いていると考えられる。ナイロンなどを素材とする市販の糸にねじりを加えることで自己コイル化を誘発させて得られるばね状の物体は、軽量の熱収縮型人工筋肉として利用できる。また、銀メッキなどが施された導電糸を利用することで、電氣的に直接駆動することもできる[1]。人工筋肉用途ではないとはいえ、すでに市場で評価された材料が比較的安価で入手できることから、早期の実用化が期待できる。

導電糸はさまざまな小売店で裁縫用に市販されているものの、供給元や諸元が明示されていない場合が多く、これらを使用した研究には再現性の確保という点で問題が残る。これまで、筆者らは安定して入手できる Shieldex 社の製品（以下 Shieldex#92）[2]を使用して検討してきたが[3-4]、図 1 に示すように、空気中での銀メッキの劣化が比較的迅速に起こるなど、耐久性に問題があった。ここでは、耐久性に優れたフジックス社の Smart-X を材料として人工筋肉を作製した結果について報告する。

図 2(a)に、作製時にかけた荷重(以下、作製荷重)に対する、Smart-X を用いた場合の人工筋肉の作製成功率の依存性を示す。各荷重について 10 回試行した。一般的に、作製荷重が軽いともつれが生じ、重いと糸が切れることで作成に失敗する。40~70 g と比較的広い作製荷重の範囲で 100% 成功した。また、同図(b)に示すように、素材の糸の長さを一定にした場合、得られる人工筋肉の長さは作製荷重と線形関係にあり、最大 1.5 倍程度の範囲で作り分けることが可能であった。

謝辞 卒業研究として実験に取り組んだ土田芽依氏に感謝する。

[1] C. S. Haines *et al.*, Science, Vol. 343 (2014) 868. [2] <https://www.jameco.com/Jameco/Products/ProdDS/2144489.pdf> [3] K. Tada and M. Kaku, IEICE Trans. Electron., E103-C (2020) 59. [4] K. Tada, IEICE Trans. Electron., E106-C (2023) 232.



図 1 購入後に保管していた Shieldex #92 の劣化(フィルムに被覆されていない部分が着色)

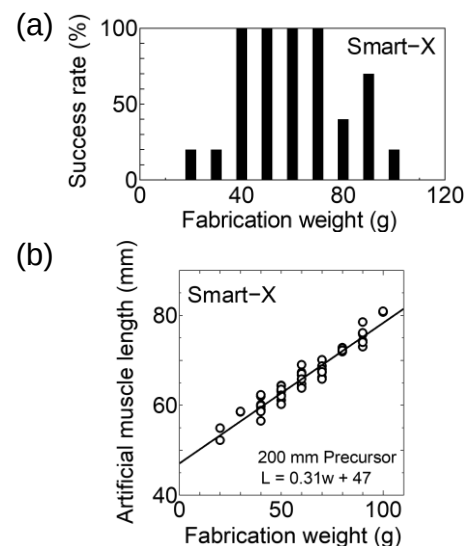


図 2 Smart-X を用いて作製した人工筋肉の(a)作製成功率と作製荷重の関係と(b)人工筋肉の長さの作製荷重依存性

直径 20 μm の有機/金属薄膜ウィスパーリングギャラリーモード共振器におけるプラズモン消光効果の抑制

Suppression of plasmon quenching effects in 20 μm diameter organic/metal thin film whispering gallery mode resonators

兵庫県大院理¹, 兵庫県大院工² ○(M2) 高石 みなみ¹, 横松 得滋², 前中 一介², 小簗 剛¹

Grad Sch. Sci., Univ Hyogo.¹, Grad Sch. Eng., Univ. Hyogo.²,

○Minami Takaishi¹, Tokuji Yokomatsu², Kazusuke Maenaka², Takeshi Komino¹

E-mail: ri23v017@guh.u-hyogo.ac.jp

【はじめに】金属の表面では、表面プラズモンによる電場増強効果が発現する。近年、この特性を Surface plasmon amplification by stimulated emission of radiation (SPASER)^[1] に応用する研究が進められている。我々は、SPASER におけるデバイス構造のプラットフォームとして、利得が容易に得られる Whispering Gallery Mode (WGM) に注目している。WGM は光路長が長い程光をよく閉じ込める特徴を有するが、表面プラズモンの伝搬長よりも長い光路長では伝搬型表面プラズモン (SPP) による励起子の消光が懸念される。そこで本研究では、励起子消光の抑制が可能なプラズモニック WGM 共振器の作製を試みた。

【実験】直径 20 μm のシリカマイクロビーズ上に金属 (10 nm) / スペース (100 nm) / 発光層 (250 nm) の構造を有するお椀型の WGM 共振器を作製し [Fig1(a)], その発光スペクトルを測定した。また、波動光学計算ソフト COMSOL[®]を用いて有限要素法による固有周波数解析を行い、WGM の分散関係と SPP の伝搬長を求めた (結果と解釈は講演にて議論する)。

【結果】有機層と厚さ 10 nm の Al または Ag 層を含む WGM 共振器で自然放射増幅光 (ASE) によるスペクトルの先鋭化を観測した [Fig1(d)]。この結果は、WGM が ASE の生成と SPP による消光の抑制を両立し得ることを示唆する^[2]。

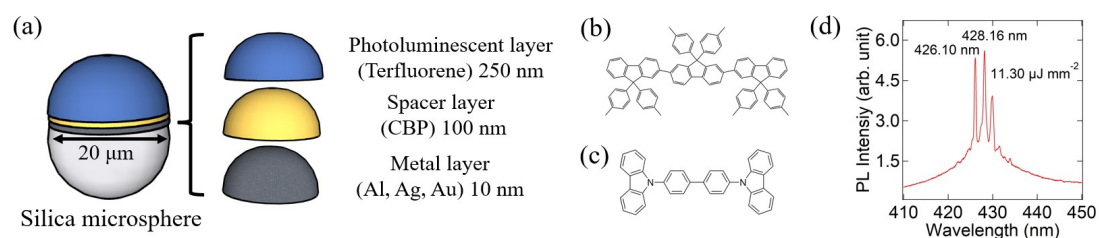


Fig.1 (a) Schematic model of WGM resonator. The chemical structures of (b) Terfluorene and (c) CBP. (d) Typical PL Spectra in the device where aluminum is used.

【謝辞】本研究は科研費 (23K04881), カシオ科学振興財団, 池谷科学技術振興財団 (0351173-A), 双葉電子記念財団 (233042), コニカミノルタ科学技術振興財団, 日本板硝子材料工学助成会の研究助成により実施されたものである。

【参考文献】

- [1] D. Bergman and M. Stockman, *Phys. Rev. Lett.*, 2003, 90, 027402.
- [2] M. Takaishi, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2024, 26, 10796-10803. (プレスリリース: <https://www.u-hyogo.ac.jp/news/pressrelease/45b00cb072775a13844de60d70417841a16975e6.html>)

有機/金属薄膜から成るウィスパーリングギャラリーモード共振器を用いた伝搬型表面プラズモンによる発光増幅

Photoluminescence amplification by propagating surface plasmon in whispering gallery mode resonators fabricated from organic/metal thin films

兵庫県大理¹, 兵庫県大院理², 兵庫県大院工³

○(B)宮本 晟那¹, 今田 和希², 横松 得滋³, 前中 一介³, 小簀 剛²

Fac. Sci., Univ Hyogo.¹, Grad. Sch. Sci., Univ Hyogo.², Grad. Sch. Eng., Univ Hyogo.³,

○Seina Miyamoto¹, Kazuki Imada², Tokuji Yokomatsu³, Kazusuke Maenaka³, Takeshi Komino²

E-mail: rg21r078@guh.u-hyogo.ac.jp

【はじめに】金属の表面では表面プラズモンによる電場増強が発現し、近傍に励起子が存在する場合にはその発光増強が生じることが知られている。一方で、バルクの金属を用いた場合、伝搬型表面プラズモン (SPP) が励起子のエネルギーを吸収しつつそのサイトから離れ去ることで消光が生じる。最近、我々は、シリカマイクロビーズに薄い金属薄膜を挿入した有機/金属薄膜から成る Whispering Gallery Mode (WGM) 共振器において、この消光を抑制することに成功した^[1]。これは、共振器を用いることにより伝搬型プラズモンを励起子のサイトに局在させられたことに起因する。この成果に立脚し、本研究では、消光抑制のみならず発光増幅を発現させるプラズモニック WGM 共振器の作製を試みた。

【実験】フォトリソグラフィーを用いてガラス基板表面にミクロンスケールのディスク構造を作製し、その上から金属薄膜 (銀またはアルミニウム)、スペーサー層 (CBP, Fig. 1a)、発光層 (terfluorene, Fig. 1b) の順に蒸着成膜することで WGM 共振器を作製した (Fig 1c)。金属薄膜の膜厚を 10 nm 以下の極薄膜にすることで長距離伝搬モードによる発光増強を狙った。作製した共振器を用いて発光スペクトルの測定を行った。

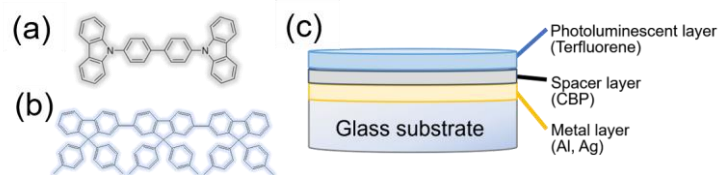


Fig. 1 The chemical structures of (a) CBP and (b) Terfluorene. (c) Schematic of WGM resonator.

【結果】得られた発光スペクトルに現れる楕型のピークに着目して発光の入出力特性を取得し、共振器モードによる発光の先鋭化が起こる励起光強度の閾値を調べた。特に、金属薄膜を含まない参照試料に比して金属薄膜を含む共振器における励起光強度の閾値が低減するか否かを調査した。講演では、有限要素法を用いた固有周波数解析の結果を併せて示し、発光増幅効果の有無およびその起源について議論する。

【謝辞】本研究は科研費 (23K04881), カシオ科学振興財団, 池谷科学技術振興財団 (0351173-A), 双葉電子記念財団 (233042), コニカミノルタ科学技術振興財団, 日本板硝子材料工学助成会の研究助成により実施されたものである。

【参考文献】 [1] M. Takaishi, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2024, 26, 10796-10803.

ウィスパリングギャラリーモード光共振機能を発現するフリースタンディングなシリカ/ π 共役系分子複合球体

Free-standing composite spheres of silica/ π -conjugated molecules exhibiting whispering gallery mode optical resonance

高知工大¹, °松尾匠¹, 谷久保泰樹¹, 林正太郎¹

1. Kochi Univ. of Tech.¹, °Takumi Matsuo¹, Hiroki Tanikubo¹, Shotaro Hayashi¹

E-mail: matsuo.takumi@kochi-tech.ac.jp

[概要] ウィスパリングギャラリーモード(WGM)光共振器は共振器内での光の全反射により高 Q 値共振器として機能する. これにより WGM 光共振器は高感度センサーや低閾値レーザーなどへの応用が期待される.^[1,2] また WGM 光共振器は分子の自己組織化によっても得られている.^[1] 本研究ではフリースタンディングなシリカ/ π 共役系分子(π -CM)複合体を作製し, それらが WGM 光共振器として機能することを見出した. また揮発性有機化合物(VOC)のセンシング評価を行った.

[結果と考察] シリカ粒子(直径 5 μm)粉体と π -CM のクロロホルム溶液を混合した懸濁液を調製し, これを吸引ろ過・真空乾燥することで粉体としてフリースタンディング複合粒子: Silica/ π -CM を作製した. Figure1 にそれらの蛍光写真と π -CM の化学構造(分子 **1** 及び **2**)を示した. これをガラス基板上に振りまき, 粒子 1 個を集光レーザー励起し顕微蛍光スペクトル測定を行ったところ, 球体内での WGM 共振に基づく発光が観測された(Figure 2). また Silica/ π -CM を密閉容器内で濃度 350 ppm のトルエン蒸気に暴露し, 暴露前後のスペクトルを比較したところ WGM 共振ピークはおよそ 5 nm シフトした. このときのトルエンへのセンシング能は 14 pm/ppm と算出され, 既報でのシリカ WGM 共振器でのトルエンセンシング能よりも一桁大きい値を示した.^[2] この粒子をオーバーナイトで真空乾燥させ再度スペクトル測定を行うと, WGM 共振ピークはトルエン暴露前の波長に戻った(Figure 3). よって作製した Silica/ π -CM は繰り返しセンシングが可能であることが示唆された. 講演では上記の実験の詳細と, 元素分析・窒素吸脱着測定等の評価結果も併せて示す.

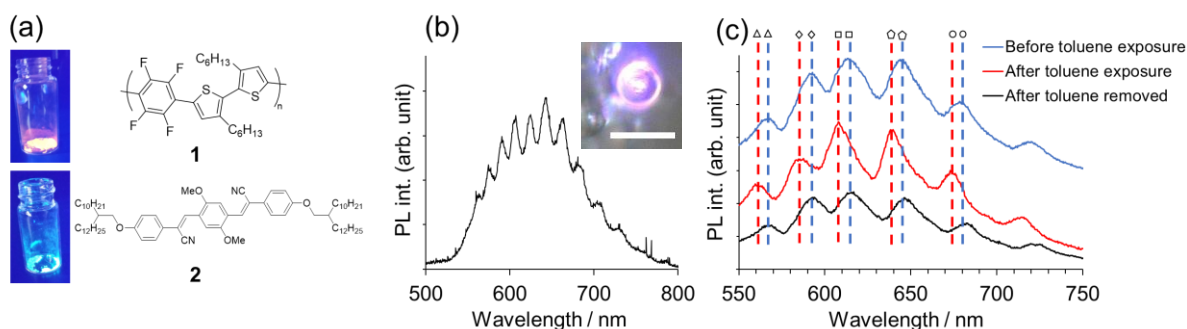


Figure 1. (a) Fluorescence photographs of silica/**1** (upper) and silica/**2** (lower) powder contained in vials showing chemical structures of **1** and **2**. (b) WGM photoluminescence (PL) spectrum measured for silica/**1**. The inset exhibits PL microscope image taken under focused laser beam excitation; scale bar: 5 μm . (c) WGM PL spectra measured before/after toluene exposure, and after toluene exposure exhibiting reversible shift of WGM peak position.

References: [1] S. Kushida *et al.* *Adv. Optical. Mater.* **2017**, 5, 1700123. [2] C. Lemieux-Leduc, R. Guertin, M.-A. Bianki, Y.-A. Peter, *IEEE*, **2018**, 115–116.

トポロジカル構造を有する有機 VCSEL の作製と分散特性

Fabrication and dispersion characteristics of organic VCSEL with topological structure

京都工芸繊維大工, °中島 昂大, 塩冶 卓也, 足立 雄志, 岡田 大地, 高橋 駿, 山下 兼一

Kyoto Inst. Technol. °K. Nakajima, T. Enna, Y. Adachi, D. Okada, S. Takahashi, and K. Yamashita

E-mail: m4621027@edu.kit.ac.jp

【はじめに】共振器ポラリトンは微小共振器に閉じ込められた光子と励起子の強い相互作用によって形成される準粒子である。有機半導体を用いると室温で形成可能で、微小共振器面内にフォトニック構造を組み込むことで、バンドギャップによって分離された複数のバンドを持つ固体中の電子バンドと類似した分散関係を得ることができる。このような性質から、室温で操作可能な量子ビットへの応用が期待されている[1]。共振器面内へのフォトニック構造の作製には、イオンビームミリングなどの手法が用いられるが、これらの作製方法は非常に高度な技術が必要となる。本研究では、簡便な作製方法である UV ナノインプリント法によりトポロジカル構造である SSH(Su-Schrieffer-Heeger)ジグザク構造を共振器面内に作製した。作製したデバイスの発光分散測定から、トポロジカル構造によるエッジモードが観測されたので報告する。

【実験・結果】本研究で作製したデバイス構造を fig.1 に示す。中心反射波長 500 nm の DBR ミラーを洗浄したのちに、光硬化性樹脂を DBR ミラー上にスピコート法により製膜した。その後、UV ナノインプリント法により、ボトム DBR ミラー上に SSH ジグザク構造を作製した(fig.2)。活性層は有機半導体である DADSB(1,4-Bis[4-(di-p-tolylamino)styryl]benzene)をドーブした光硬化性樹脂である。活性層をスピコート法により製膜し、トップ DBR ミラーを重ねることでトポロジカル構造を有する有機 VCSEL を作製した[2]。作製した有機 VCSEL の SSH 構造部分を波長 405 nm の CW レーザによって励起した。サンプルからの発光をレンズのフーリエ変換作用、分光器を使用することで分散特性を測定した。Fig.3 に示すように、3 meV のバンドギャップを持つ s バンドと p バンドが確認された。s バンド (2.400 – 2.408 eV) と p バンド (2.411 – 2.421 eV) の間にはフラットなバンドが見られ、ナノインプリントを利用した簡便な手法により作製されたデバイスにおいて、トポロジカル欠陥モードの出現が実証された。

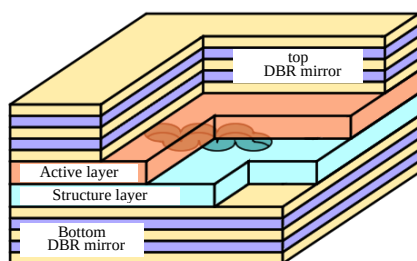


Fig.1 : Structure of organic VCSEL with topological structure

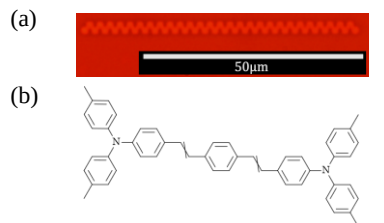


Fig.2 : (a)SSH zigzag structure made on bottom DBR mirror (b)The molecular structure of DADSB.

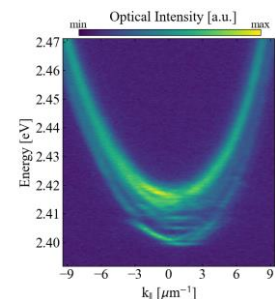


Fig.3 : Angle-resolved measurements of SSH zigzag structure

[1] Suárez-Forero, D.G. et al. “Quantum hydrodynamics of a single particle” Light Sci. Appl 9, 85 (2020).

[2] Enna, T. et al. ”Microstructured Organic Cavities with High-Reflective Flat Reflectors Fabricated by Using a Nanoimprint-Bonding Process” Adv. Opt. Mater 12, 2302956, (2024).

CsPbBr₃微小共振器における共鳴光励起による室温ポラリトン凝縮

Resonant photoexcitation of polariton condensation at room temperature in a CsPbBr₃ microcavity

京都工芸繊維大学工¹ ○(M1)小倉 大暉¹, 犬飼 剛也¹, 岡田 大地¹, 高橋 駿¹, 山下 兼一¹

Kyoto Inst. Technol¹, °T. Ogura¹, T. Inukai¹, D. Okada¹, S. Takahashi¹, and K. Yamashita¹

E-mail: m4621006@edu.kit.ac.jp

【はじめに】光と物質のハイブリッド状態である共振器ポラリトンは、比較的高温でボーズ・アインシュタイン凝縮（ポラリトン凝縮）を引き起こすことができ、次世代型量子デバイスへの応用に期待されている[1]。共振器ポラリトンを形成するための活性層材料として、鉛ハロゲン化ペロブスカイトの一種であるCsPbBr₃が有望視されている。現在、CsPbBr₃微小共振器において非共鳴光励起下での研究は盛んに行われているが、凝縮メカニズムの詳細解明に有用なポラリトン分散曲線上への共鳴光励起下での調査はほとんど行われていない。本研究ではCsPbBr₃微小共振器において共鳴光励起を行い、ポラリトン凝縮が発生することを確認したので報告する。

【実験・結果】CsPbBr₃微小共振器はキャストキャッピング法を用いて作製した。共振器の表面ミラー (Top DBR) として中心波長 500 nm, R = 99 %のもの、裏面ミラー (Bottom DBR) として中心波長 550 nm, R = 99 %のものを使用した。共鳴光励起には波長可変のピコ秒レーザを使用し、励起光パルスの入射角度を調整してポラリトン分散曲線上への共鳴光励起を実現した。フーリエスペーシメーキング法を採用することで発光モードの波数空間でのエネルギー分散を測定したところ、特定の結晶において閾値以下では波数方向に広がりのあるポラリトン分散モードが観測され [Fig.1(a)]、閾値以上ではエネルギー及び波数方向に状態が凝縮することが分かった [Fig.1(b)]。この凝縮発光は、励起光強度の増加に伴う発光ピーク強度の非線形増加、ピークエネルギーのブルーシフト、閾値付近での線幅の狭窄 [Fig.2] を示したため、ポラリトン凝縮であると結論付けた。以上の結果から、CsPbBr₃微小共振器は共鳴光励起下においても、ポラリトン凝縮を引き起こすことが可能であると示した。このことから、CsPbBr₃微小共振器におけるポラリトン凝縮は、有機半導体とは異なり、リザーバー準位からの直接のエネルギー緩和を介していないと考えられる。

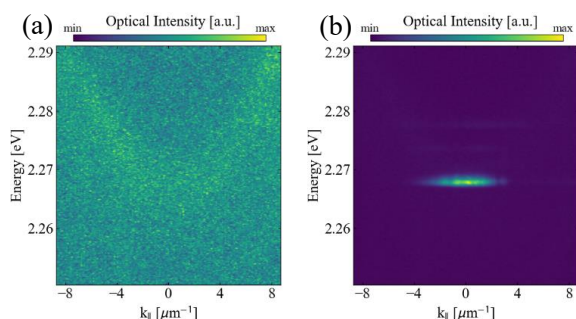


Fig.1: Angle-resolved PL results. (a) Below threshold.
(b) Above threshold

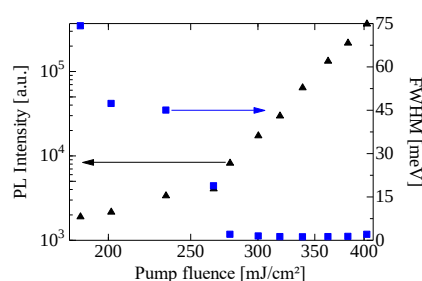


Fig. 2: Pump-fluence dependence of polariton PL.

[1] A. Kovokin et al., Nat. Rev. Phys. 4, 435-451 (2022).

Evaluation of Spatial Coherence of the Excited States from Single Crystals of a Cyano-substituted Thiophene/phenylene Co-oligomer

Nara Institute of Science and Technology (NAIST)¹, Toyama Prefectural University²

○Nanang Adrianto, Hitoshi Mizuno^{1,2}, Andi Marwanti Panre¹, Tomomi Jinjyo¹, Garrek Stemo¹,
Hiroyuki Katsuki¹

E-mail: adrianto.nanang.ai3@naist.ac.jp

The delocalization area of excited states refers to the spatial extent over which the wavefunctions in these states are distributed in a bulk material. Understanding this excited state is crucial for optimizing the performance of organic electronic and photonic devices. However, it can vary depending on the specific electronic structure of the molecule or material. Thiophene/phenylene co-oligomer (TPCO) single crystals are the most promising candidates owing to their high photoluminescence (PL) quantum efficiency, high carrier mobilities, robustness, and excellent semiconducting properties [1,2] and it is possible to tune their crystal morphologies, crystal structures, and fluorescence properties by changing the crystal growth methods [3]. In this study, we explore the crystal growth conditions using cyano-substituted TPCO, 2,5-bis(4'-cyanobiphenyl-4-yl)thiophene (BP1T-CN), to fabricate one-dimensional rod-like crystals

suitable for interference measurements. The lasing properties of the prepared BP1T-CN crystals were also investigated. The blue-emitting (triclinic) were prepared using physical vapor transport, and green-emitting (monoclinic) crystals were prepared by solution-growth methods. These crystals exhibited Fabry-Pérot lasing under optical pumping

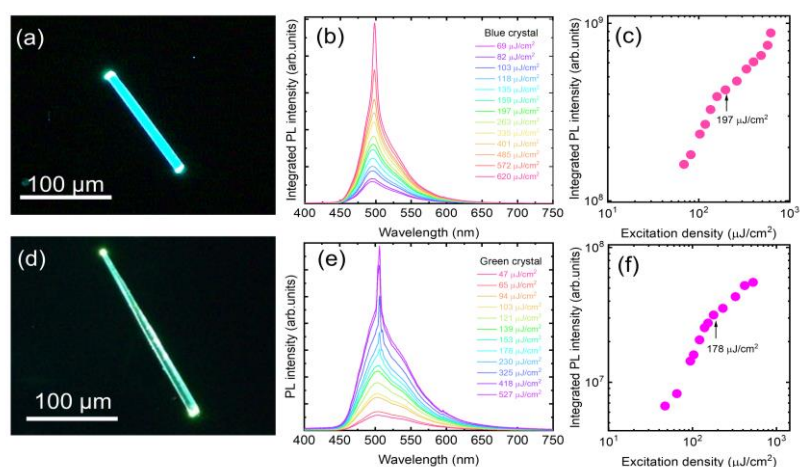


Figure 1. Fluorescence micrographs, excitation density dependence of PL spectra, and integrated PL intensity of 0–1 band in blue- (a, b, c) and green-emitting (d, e, f) BP1T-CN crystals.

above threshold excitation densities of 197 and 178 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$, respectively (Fig. 1). In the presentation, we will report the results of a double-slit experiment to investigate PL interference from two different regimes of excited states in BP1T-CN crystals, which will yield information about their spatial distribution.

References:

- [1] S. Kanazawa, *et al.*, *Chem. Phys. Chem.* **2006**, 7, 1881.
- [2] H. Mizuno, *et al.*, *Adv. Opt. Mater.* **2014**, 2, 529.
- [3] T. Jinjyo, *et al.*, *J. Mater. Chem. C* **2023**, 11, 1714.

積層磁石を用いた液晶ファブリ・ペロー共振器のミリ波透過特性

Millimeter-Wave Transmission Properties of Liquid-Crystal Fabry-Perot Resonators with Magnet Stacks

秋田県立大 ○(M1)笹山 有輝, 本間 道則, 伊東 良太, 能勢 敏明

Akita Prefectural Univ., Yuuki Sasayama, Michinori Honma, Ryota Ito and Toshiaki Nose

E-mail: mhonma@akita-pu.ac.jp

【はじめに】 電氣的にマイクロ波を制御する素子として、金属板と液晶を周期的に組み合わせた素子が提案されている。この素子では、波長よりもはるかに狭いスリットを有する積層金属板に電磁波を入射すると、入射面と射出面間での多重反射に基づいた共振（ファブリ・ペロー共振）によって、ある周波数において透過率が增大する。このとき、液晶はミリ波帯において誘電異方性を有するため、配向方向を電氣的に変化させることで電磁波の伝搬を制御することができる。これまで、電圧印加によって透過率が可変できることが示されたが、透過率は高くない。また、液晶デバイスは半導体（ダイオード）、MEMS（Micro Electro Mechanical Systems）および強誘電体デバイスと比較すると応答速度の観点から改善が求められる。そこで本研究では、広いギャップによる透過率の増加および磁場による応答速度の向上を狙いとして、2枚のガラス基板の間に積層磁石を組み込んだ液晶セルを提案する。電圧印加によるミリ波の透過率と共振周波数の変化および液晶の配向変化について考察した。

【結果および考察】 Fig.1 に作製した液晶セルの構造を示す。2枚のガラス基板($t = 145 \mu\text{m}$)の間に積層したNd磁石 ($T = 2 \text{ mm}$ 、 $W = 4 \text{ mm}$ 、 $d_{LC} = 480 \mu\text{m}$)をサンドイッチした構造となっている。Nd磁石の表面にはNiメッキが施されているため金属板として作用する。液晶層には負の誘電異方性を持つ#619 (LCC)を用いた。また、VNA (Vector Network Analyzer) により素子のミリ波透過率の測定を行った。測定した透過特性をFig.2に示す。図から分かるように、電圧の印加(220 V、1 kHz、正弦波)によって共振周波数がおおよそ 0.5 GHz 高周波側にシフトする結果が得られた。これは、電圧無印加時に磁場に沿って配向していた液晶が、電圧印加によりその配向方向を変化させ、それに伴い誘電率が減少したためだと考えられる。また、電圧の印加により 57 GHz においておよそ 5 %の透過率変化が確認できた。

【まとめ】 本研究により、電場と磁場の組み合わせに基づいて液晶の配向を変化させるタイプのミリ波制御デバイスの実現の可能性が示された。

【参考文献】

- 1) F. Yang and J. R. Sambles, Appl. Phys. Lett, **79**, 3717 (2001).

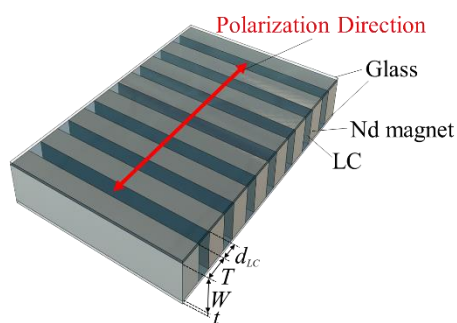


Fig.1 Fabricated liquid-crystal cell.

($t = 145 \mu\text{m}$, $T = 2 \text{ mm}$, $W = 4 \text{ mm}$, $d_{LC} = 480 \mu\text{m}$)

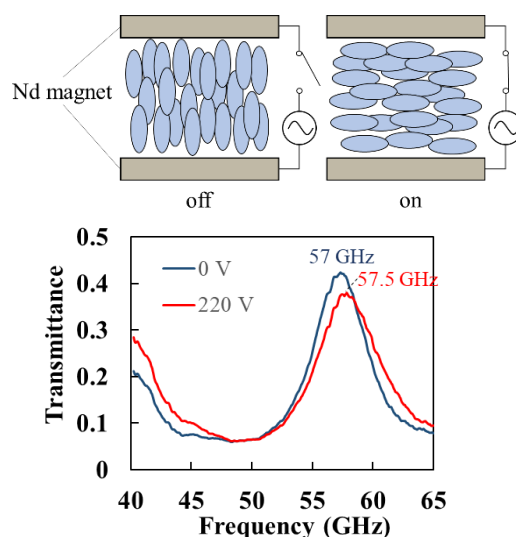


Fig.2 Relationship between the transmittance and frequency.

液晶素子に形成されるステップ状の大きな屈折率勾配と その電気光学特性

Stepwise large refractive index gradient formed in a liquid crystal device and its electro-optical characteristics

防衛大電気電子 °大林 玄虎, 井上 曜, 森武 洋

National Defense Academy, °Taiga Obayashi, Yo Inoue, Hiroshi Moritake

E-mail: em63019@nda.ac.jp

近年、自動運転技術の発展に欠かせない赤外線 LiDAR の需要に伴い、液晶を用いた波面制御型ビームステアリング技術の研究が盛んに行われている。これまで我々は、液晶素子面内にポリマー濃度分布を持つ高分子安定化液晶素子を作製し、電界印加により誘起される屈折率勾配を利用した新規ビームステアリング手法を提案してきた。しかしながら、従来技術では屈折率勾配を十分に大きくすることが困難であり、ステアリング角度が小さくなってしまいう課題があった。本研究では、マスクレス紫外線露光装置と光重合性液晶を組み合わせた新規配向パターン形成技術を提案し、屈折率勾配を最大化することでステアリング角の改善を目的とした研究を行った。

ネマティック液晶(LCC,E8)に光重合性液晶(DIC,UCL-011NT1)を 20 wt%の比で混合した液晶を作製し、水平配向処理が施された ITO 電極付きサンドイッチセル(素子厚さ 6 μm)に注入した。そのガラスセルに電界を印加しながら、マスクレス露光装置(NEOARK, DDB-701-DL4)を用いて UV 光を局所的に照射し、段階的な部分重合を行った。図 1 は段階的な露光をする領域の形状とサイズを示しており、また各領域を露光する直前に印加された電界強度を記述した。図 2 に光重合後の液晶素子のクロスニコル下における偏光顕微鏡観察像を示す。各領域において透過色が異なっており、ステップ状に複屈折が変化した領域が形成されていることがわかる。発表ではこの素子の屈折率分布を定量評価したデータ、及び各領域の電気光学特性についても報告する。

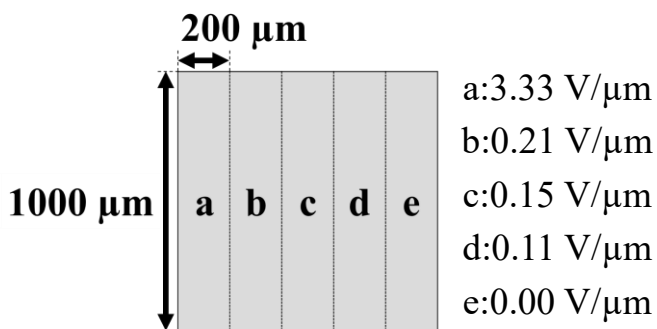


Fig.1 UV irradiation pattern and the applied electric field intensity in each region.

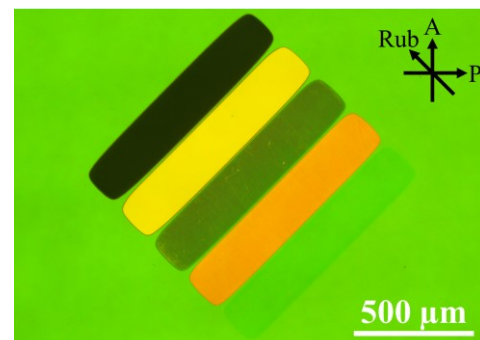


Fig.2 Polarization optical micrograph of the LC device under crossed polarizers.

謝辞：液晶材料を提供していただいた DIC 株式会社に感謝いたします。また、本研究の一部は科研費(#22K19075)によって補助されている。

段階的光重合を利用した極角方向の液晶配向分布形成手法

Patterning of LC alignment in polar angle through the stepwise polymerization procedure

防衛大電気電子 〇笠間 健士郎, 井上 曜, 森武 洋

National Defense Academy, 〇Kenshiro Kasama, Yo Inoue, Hiroshi Moritake

E-mail: em62007@nda.ac.jp

近年、波面制御型ビームステアリングデバイス、及び焦点可変レンズ等の液晶を用いた動的な光学素子の研究開発が注目を集めている。これらの技術基盤には、液晶分子の配向分布を素子内に埋め込む技術が必要であり、これまでは光配向の手法により配向分布をデザインすることが実現されてきた。一方、本研究では光重合性液晶と段階的光重合を利用した極角方向の配向分布を液晶素子内に埋め込む手法を提案する。段階的光重合過程においては、液晶素子に印加する電界を逐次変化させながら紫外線を局所露光することで、極角方向の配向分布を形成することが可能である。

ネマティック液晶(LCC, E8)に対して光重合性液晶(DIC, UCL-011NT1)を 20 wt%添加した液晶材料を作製した。その液晶を水平配向処理が施された ITO 電極付きサンドイッチセル(素子厚さ 6 μm)に注入した。その後、液晶セルの任意の領域にマスクレス露光装置 (NEOARK, DDB-701-DL4-10L2-NDAJ)を用いて紫外線を局所露光するが、図 1 に示すように各照射領域は幅 100 μm の円環領域と中央の円形領域が形成されるように狙って段階的に露光した。ただし、各領域へ紫外線を照射する際には、図中に示すような強度の電界を印加し、液晶分子の極角方向の配向を逐次制御した。図 2 に重合後の液晶素子のクロスニコル下における偏光顕微鏡観察像を示す。局所露光された各領域において、透過色が異なっており、複屈折の分布が形成されていることがわかる。すなわち、電界印加により誘起された液晶のチルト角が段階的光重合により逐次固着されたことを示しており、提案された手法は 2 次元的な極角方向の配向分布を形成する技術として利用可能であることがわかった。

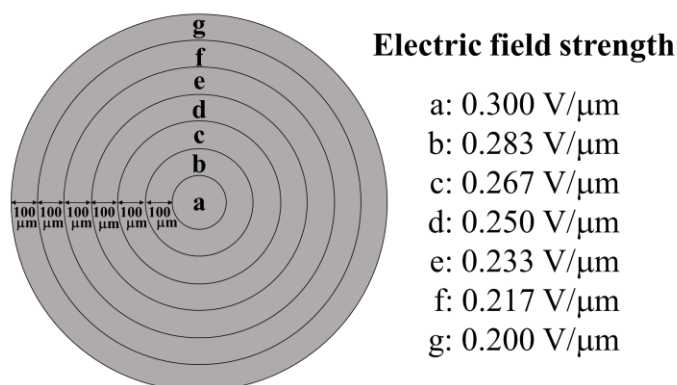


Fig.1 UV irradiation pattern and the applied electric field strength in each region.

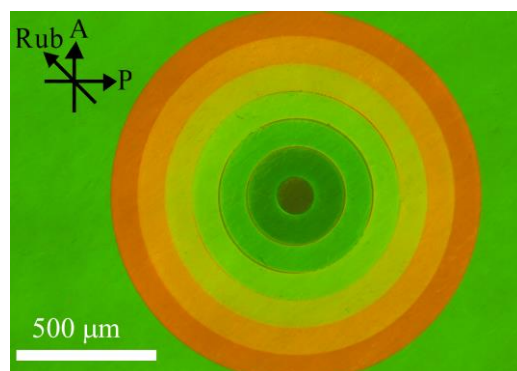


Fig.2 Polarization optical micrograph of the LC device under crossed polarizers.

謝辞：DIC 株式会社からの材料提供に感謝致します。また、本研究の一部は科研費(#22K19075)によって補助されている。

光描画した液晶マイクロ流路における配向の電界応答

Electric response of molecular alignment in an optically-drown micro flow channel of liquid crystal

新潟大¹, [○](M1)河内 奏太¹, 新保 一成¹, 大平 泰生¹

Niigata Univ.¹, [○]Kawachi Sota¹, Kazunari Shinbo¹, Yasuo Ohdaira¹

E-mail: ohdaira@eng.niigata-u.ac.jp

【はじめに】液晶マイクロ流路は人工ニューラルネットワーク素子への応用が期待できる。液晶マイクロ流路を用いた光信号のスイッチングや変調のためには、液晶流路における分子配向制御が重要となる。本研究室ではこれまでにガラスセルの基板間に架橋したアゾベンゼン分子含有液晶マイクロ液柱の光トラップと光操作について調べてきた[1]。本研究ではさらに液晶柱の光操作による液晶のマイクロ流路形成とその配向制御法を開発することを目的としている。ITO ガラスセル内に形成したネマティック液晶のマイクロ流路の電界印加による配向変化を評価した。

【実験方法】図1に実験系の概略図を示す。ITO ガラスに PMMA-co-DR1 アゾ分子と PVA を製膜、ラビングし、厚さ 10 μm のスペーサーによりラビング方向が直交する TN セルを形成した。セル形成時に、セル内側にアゾ分子を分散させた 5CB 液晶を滴下し、外部から加圧することでセル内に液晶柱を架橋した。波長 532 nm レーザーの集光スポットにより液晶柱を光トラップし、セル内で走査することで基板上に液晶マイクロ流路を形成した。クロスニコル配置の偏光顕微鏡により観測し、セル電圧に対する透過光量の変化から、液晶マイクロ流路の分子配向の変化を評価した。

【結果と考察】図2に形成した液晶流路のクロスニコル像の例を示す。この液晶マイクロ流路に周波数 1 kHz、振幅 10 V の交流電圧を印加した。1 V/5 s の割合で印加電圧を 10 V まで上昇させた後 0V まで電圧を低下させた際に生じた、図2の領域 A および B における透過光量の積分値の変化を図3に示す。領域 A と B はセル下面のラビング方向にそれぞれ平行および直交する方向に形成した液晶マイクロ流路に対応する。領域 A では電圧印加に対して透過光量がより大きく低下した。ラビング方向と平行な方向に配向した液晶分子が電圧印加により配向変化したことが予測される。領域 B に比べ領域 A では透過光量の変化量が小さくなっている。互いの領域ではマイクロ流路の方向が直交していることから、ラビング方向と液晶マイクロ流路の形成方向の組み合わせが液晶分子配向に影響する可能性が考えられる。

【参考文献】 [1] 浅川他, 応物秋, 21p-P02-4 (2021)

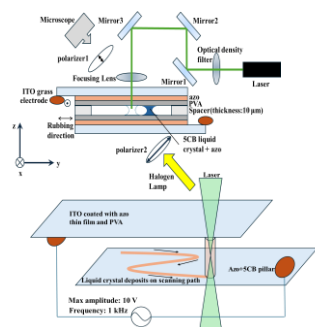


Fig.1 Experimental setup

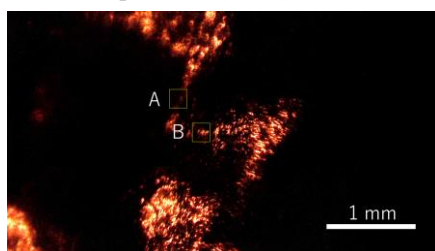


Fig. 2 Optical polarization microscopy image of microfluid of liquid crystal (Brightness and contrast are adjusted.)

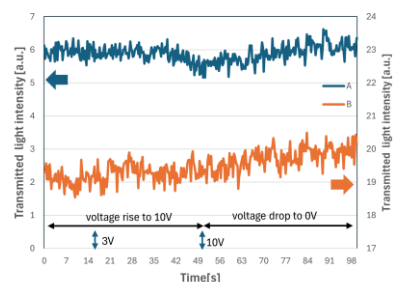


Fig. 3 Applied voltage dependence of transmitted light intensity of area A and B indicated in Fig. 2

自己推進型イオンゲル多体系に現れる集団運動 Collective motion appearing in self-propelled ion gels

明星大院理工¹ ○高山 雪音¹, 古川 一暁¹

Meisei Univ.¹ ○Yukine Takayama¹, Kazuaki Furukawa¹

E-mail: 24m1002@stu.meisei-u.ac.jp

【はじめに】 アクティブマターとは自発的に運動を示すものを指し、その例としては微生物や水面を動く樟脳が挙げられる。私たちはこれまでに水面で自律運動を発現する新たなアクティブマター、自己推進型イオンゲルについて報告してきた¹⁾。鳥が群れを形成するように、アクティブマターは時に特徴的な集団運動を示すことが知られている。しかし自己推進型イオンゲルの集団運動については未解明である。本研究では自己推進型イオンゲル粒子 100 個が示す集団運動を観察・解析した結果を報告する。

【実験】 EMIM-TFSI と Poly(VDF-co-HFP)を原料とする自己推進型イオンゲルを作製した。観察のためイオンゲルに顔料を加え着色した。蒸留水を入れたシャーレ(φ 65 mm)にφ 1.5 mm のイオンゲル粒子 100 個を導入し、集団運動の様子を観察・解析した。

【結果と考察】 水面に導入した直後は、100 個の粒子は互いに衝突しながらシャーレ全体に広がって運動した(Fig.1a)。時間が経過するにつれてシャーレの中心付近で集合体を形成した(Fig.1b,1c)。形成した集合体は静止してはおらず、その広がりには時間的な変動が観察された。以上のことは、実験開始直後にはイオンゲル粒子の自己推進力が優位であったが、時間経過に伴って自己推進力が減少して粒子間に働く水の表面張力と拮抗するようになり、集合体を形成したと説明できる。

Fig.1d,1e にイオンゲル粒子 100 個の重心と各粒子との距離の総和($\sum d$)の時間変化を示す。集合体形成後(Fig.1e)を拡大してみると、時間的な変化が確認された(Fig.1f)。 $\sum d$ の変化は観察された集合体の広がり時間的な変動と一致した。イオンゲル粒子数と集合体形成の相関についても報告する。

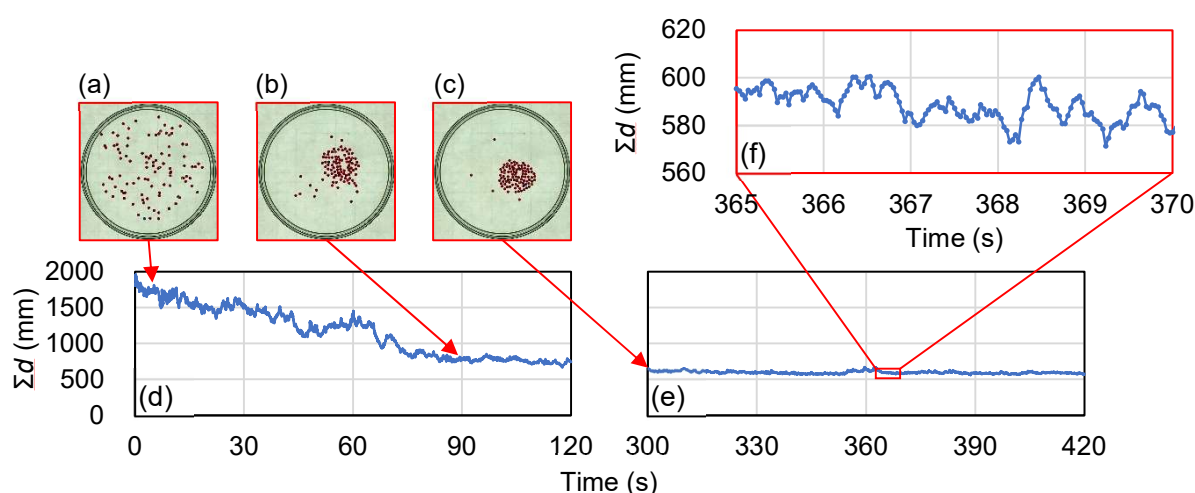


Fig.1 The collective movement of ion gels at (a) 5 s, (b) 90 s, (c) 300 s. The sum of the distances between each particle and the centroid of all ion gels at (d) 0~120 s, (e) 300~420 s. (f) The magnification of the plot at 365~370 s.

1) K. Furukawa et al., Sci Rep, 7, 9323 (2017).