

解禁時間 (テレビ、ラジオ、WEB) : 令和元年 7 月 16 日 (火) 午前 0 時 (日本時間)
(新聞) : 令和元年 7 月 16 日 (火) 付朝刊



関西学院大学

令和元年 7 月 11 日
関西学院大学
Tel : 0798-54-6017 (広報室)
J N C 株式会社
Tel : 03-3243-6050

超高色純度の有機ELディスプレイ用青色発光材料を開発

ポイント

- 色純度と発光効率に優れたディスプレイ用発光材料の開発が求められている。
- 窒素とホウ素の特性を生かして、窒化ガリウム系LEDやカドミウム系量子ドットを超える色純度を持つ有機系青色発光材料 (ν -DABNA) の開発に成功した。
- 有機ELディスプレイの高色域化、高輝度化、低消費電力化、ブルーライトの低減が期待できる。

関西学院大学の 畠山 琢次 教授と JNC 株式会社の子会社である JNC 石油化学株式会社との共同研究チームは、量子ドットやLEDを超える色純度^{注1)}を持つ有機ELディスプレイ用青色発光材料の開発に成功しました。

有機EL (OLED) ディスプレイは、液晶ディスプレイに代わるフラットパネルディスプレイとして実用化が進んでいます。しかし、有機系発光材料は、発光の色純度が低い (発光スペクトル幅が広い) という欠点があります。色純度が低いと、ディスプレイに使用する際に、光学フィルターにより発光スペクトルから不必要な色を除去して色純度を向上させる必要があり、結果としてディスプレイの輝度や電力効率が大きく低下してしまいます。また、フィルターによる色純度の向上には限界があるため、ディスプレイの広色域化^{注2)}が難しいという問題もあり、色純度が高い発光材料の開発が望まれていました。

畠山教授らは、発光分子の適切な位置に2つのホウ素と4つの窒素を導入し、共鳴効果^{注3)}を重ね合わせることで、発光スペクトルの広幅化の原因である伸縮振動の抑制に成功し、窒化ガリウム系LEDやカドミウム系量子ドットを超える色純度を持つ有機系青色発光材料 (ν -DABNA) の開発に成功しました。

同研究チームは、2016年に ν -DABNAのプロトタイプとしてDABNA^{注4)}の開発に成功しており、ハイエンドスマートフォンの有機ELディスプレイに実用されています。今回開発した ν -DABNAは、DABNAを大きく上回る色純度と発光効率を示しており、有機ELディスプレイの高色域化、高輝度化、低消費電力化、ブルーライト^{注5)}の低減などが期待できます。

本研究成果は、2019年7月15日 (英国時間) に英国科学誌「Nature Photonics」のオンライン速報版で公開されます。

本研究は、文部科学省科学研究費補助金 (基盤研究 (18H02051)、新学術領域研究「 π 造形科学」 (17H05164))、科学技術振興機構 (戦略的創造研究推進事業ACCEL「エレクトライドの物質科学と応用展開」 (JPMJAC1305))、三菱財団、池谷科学技術振興財団などの支援を受けて行われました。

<研究の背景と経緯>

有機EL (OLED) ディスプレイは、液晶ディスプレイと比較して、コントラスト比^{注6)}、視野角^{注7)}、応答性^{注8)}などに優れており、スマートフォン、テレビ、業務用モニター用途で実用が進んでいます。有機ELディスプレイ用の発光材料としては、蛍光材料^{注9)}、りん光材料^{注10)}、熱活性化遅延蛍光 (TADF) 材料^{注11)} の3種類の有機系発光材料が利用可能ですが、いずれもスペクトル半値幅^{注12)} が広く、色純度が低いという問題があります。一般に、ディスプレイでは、光の三原色である赤・緑・青色の発光を混合することにより様々な色を表現していますが、それぞれの色純度が低いと再現できない色ができてしまい、ディスプレイの画質 (色再現性) が低下します。そこで、市販のディスプレイでは、発光スペクトルから不必要な色を光学フィルターで除去することにより、色純度を高めるから (スペクトル幅を狭くしてから) 使用しています。この際、元のスペクトル幅が広いと除去する割合が増えるために、ディスプレイの輝度や電力効率が大きく低下してしまうという問題があります。また、フィルターによる色純度の向上には限界があるため、ディスプレイの広色域化が難しいという問題もあり、色純度が高い発光材料の開発が望まれています。また、このような背景から、有機ELに代わる技術として、窒化ガリウム系発光ダイオード (LED) を用いたmicro-LED、カドミウム系量子ドットを用いるQD-OLEDの開発も盛んに行われています。

<研究の内容>

畠山 教授らの研究チームは、極めて色純度の高い有機系青色発光材料 (ν -DABNA) を開発しました (参考図右)。これまで、有機EL青色発光材料としては、発光効率の高い多環式芳香族炭化水素類であるピレンやペリレンの誘導体が用いられてきましたが、半値幅が40 nm前後の幅広の発光スペクトルを与えるという問題がありました (参考図左)。この原因としては、HOMO^{注13)} とLUMO^{注14)} が、それぞれ異なる炭素原子間に主に存在するため、発光を伴って励起一重項状態 (S_1) から基底状態 (S_0) に遷移する際 (S_1-S_0 遷移: LUMOからHOMOへの電子遷移に相当) に、炭素原子間の電子密度が大きく変化することが挙げられます。 S_1-S_0 遷移により炭素原子間の電子密度が変化すると、炭素原子間に働く力が変化するため、炭素-炭素結合の伸縮振動を伴いますが、その振動エネルギー ($1300-1700 \text{ cm}^{-1}$) に応じて、発光スペクトルの幅が広がります。一方、 ν -DABNAでは、ホウ素と窒素の多重共鳴効果により、HOMOとLUMOが、それぞれ異なる炭素原子上に局在化しており、 S_1-S_0 遷移による炭素原子間の電子密度の変化がほとんどないために、伸縮振動を伴いません (参考図右)。その代わりに、 S_1-S_0 遷移は、分子全体のねじれ振動を伴いますが、その振動エネルギーは非常に小さい ($\sim 20 \text{ cm}^{-1}$) ために、半値幅14~18 nmの極めて幅狭な発光スペクトルを示します。また、 ν -DABNAは優れたTADF特性を示し、実用輝度 (300 cd m^{-2}) において、従来の青色素子を大きく上回る外部量子効率^{注15)} (30%) を示しました。

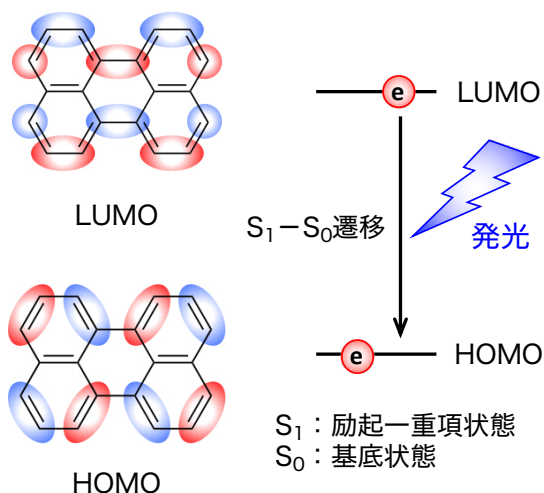
<今後の展開>

本研究で開発された ν -DABNAは、窒化ガリウム系LEDやカドミウム系量子ドットを上回る色純度と最高レベルの効率を兼ね備えていることから、有機ELディスプレイの、高色域化、高輝度化、低消費電力化、ブルーライトの低減が期待できます。また、市販のディスプレイにおいてボトルネックとなっている青色発光素子の性能が向上することで、素子構造と製造工程の合理化が可能となり、ディスプレイの低コスト化が期待できます。本研究を通じて確立した分子設計によって、今後、さらに優れた特性を持つ発光材料を開発することも可能になります。

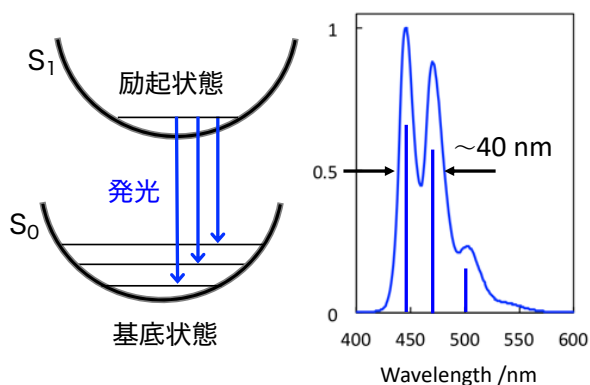
<参考図>

従来の青色発光材料：多環式芳香族炭化水素

HOMOとLUMOが炭素原子間に存在
 → 結合性/反結合性軌道
 → S_1-S_0 遷移が伸縮振動とカップリング

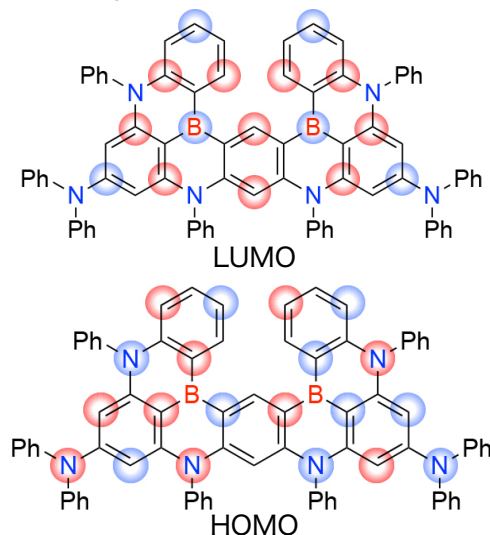


伸縮振動のエネルギー：1300–1700 cm^{-1}
 → S_1-S_0 遷移における
 S_0 の振動準位間のエネルギー差が大きい

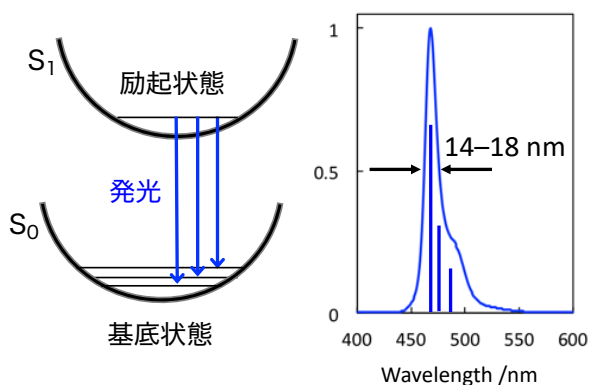


高色純度青色発光材料： ν -DABNA

HOMOとLUMOが炭素原子上に局在化
 → 非結合性軌道
 → S_1-S_0 遷移がねじれ振動とカップリング



ねじれ振動のエネルギー：~20 cm^{-1}
 → S_1-S_0 遷移における
 S_0 の振動準位間のエネルギー差が小さい



<用語解説>

注1) 色純度

光（可視光）は波長によって色が異なる。通常の光源は、一定の波長の幅を持った発光スペクトルを示すが、その幅が広ければ、様々な色（波長）の光が混合していることになり、色純度が低くなる。発光スペクトルの幅が狭ければ、単色光に近づき色純度が高くなる。

注2) 広色域化

色域とは、人間の目で認識可能な可視領域の範囲の中で、特定の色の範囲を定めたもの。色域を表現する手法として、CIE（国際照明委員会）が定めたXYZ表色系のxy色度図が一般的に用いられている。具体的な色域の規格としては、モニターや写真ではsRGBやAdobe RGB、テレビ放送ではRec. 709やRec. 2020などがある。色域の広さは、sRGB = Rec. 709 < Adobe RGB < Rec. 2020。現在、Rec. 2020の色域をカバーするために、ディスプレイの広色域化を目指した研究開発が行われている。

注3) 共鳴効果

共役π電子系を持つ分子は、複数の共鳴構造で書き表すことができるが、実際のπ電子系は複数の共鳴構造の寄与を反映して、それらの中間の構造・性質を示す。共鳴構造の中には、アニオンやカチオンを持つ共鳴構造があるため、その寄与が大きければ、実際のπ電子系には偏りが生じることになる。これを共鳴効果と呼ぶ。ホウ素や窒素は炭素と価電子の数が異なるため、共役π電子系の適した位置に導入すれば、アニオンやカチオンを持つ共鳴構造の寄与を増大することができ、これを多重共鳴効果と呼ぶ。

注4) DABNA

“Ultrapure Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules: Efficient HOMO–LUMO Separation by the Multiple Resonance Effect”

（超高純度青色熱活性化遅延蛍光材料：多重共鳴効果による効率的なHOMO–LUMO分離）

Adv. Mater. **2016**, *28*, 2777. doi:10.1002/adma.201505491

注5) ブルーライト

波長が380 nmから500 nmで定義されるブルーライトは、眼精疲労や不眠の原因になると何かと問題視され、波長が短いほど影響は大きくなる。ディスプレイにおいて、自然界に近い色の再現性を得るためには、ブルーライトは必須となるため、良好な発光色を得ながらトータルのブルーライト量を削減することが求められる。有機ELディスプレイは液晶ディスプレイに比べて発光スペクトルの調整が容易であり、ブルーライト抑制効果が期待される。特に、発光スペクトルの半値幅が狭い発光材料を用いると、不必要なブルーライトの割合が減るために抑制効果は大きい。

注6) コントラスト比

コントラスト比とは、ディスプレイ表示における明暗の差を示す指標である。コントラスト比が高いディスプレイは、映像にメリハリが付き、くっきり、はっきりした画質となる。有機ELディスプレイは、自発光デバイスであり、電源OFFで真黒となる。そのため、原理的にはコントラスト比無限大の実現が可能である。

注7) 視野角

ディスプレイを、正面から上下左右にずれた角度から見ると画像が正常に見えなくなることがある。正常に見える最大の角度を視野角という。

注8) 応答性

ディスプレイに動画を映す場合、ごく短い時間でそれぞれの画素の輝度を変化させる必要がある。変化が遅いと、表示がぼんやりしたり、移動する物体の輪郭に残像が発生する。有機ELディスプレイは、画素の輝度変化を短時間で行えるため、応答性が高く、動画を鮮明に映すことができる。

注9) 蛍光材料

有機EL素子においては、注入した正孔(+)と電子(-)が再結合して励起状態(励起子)が生成し、励起状態から基底状態に遷移する際に発光が起きるというプロセス(輻射遷移)により電気が光に変換される。この際、統計的に25:75の比で一重項と三重項の励起状態が生成する。蛍光は、励起一重項状態から基底一重項状態への許容遷移の際に起こり、りん光は励起三重項状態から基底一重項状態への禁制遷移の際に起こる。蛍光材料を用いた有機ELでは、励起一重項状態からしか発光が起きないため、その内部量子効率(外部から注入された電子数と素子内部で発生した光量子数の比)は最大で25%となる。現在発売されている有機ELディスプレイにおいて、青色光源には蛍光材料が用いられている。

注10) りん光材料

電子と正孔の再結合により生成される75%の励起三重項状態を活用して、高効率を実現しているものがりん光材料である。りん光は励起三重項状態から基底一重項状態への禁制遷移の際に起こる発光であり、遷移に要する時間(輻射寿命)が長く、励起エネルギーが熱的に失活する(発光しない)課題があった。その課題を改善するために、イリジウムやプラチナなどの重金属原子を導入し、その大きなスピン軌道相互作用により、一重項状態と三重項状態間の輻射と項間交差を促進して、内部量子効率100%を実現している。現在発売されている有機ELディスプレイにおいて、緑色・赤色光源にはりん光材料が用いられている。

注11) 熱活性化遅延蛍光(TADF)材料

TADF材料は、三重項励起子から一重項励起子への変換が効率的に起きる蛍光材料であり、原理的にはすべての電気を光に変換できる。また、りん光材料のようにイリジウムやプラチナなどの希少な元素を使用しないという優位性がある。TADF材料は、安達 千波矢 教授(九州大学 最先端有機光エレクトロニクス研究センター)らにより見いだされ、現在、安達 教授を中心として、国内外の研究者により盛んな研究が行われている。

注12) 半値幅

半値全幅ともいわれる山形の関数の広がりを表す尺度。ここでは、発光スペクトル中の発光強度の最大値の半分の値におけるスペクトルの幅（全幅）を指す。市販の有機ELディスプレイの青色光源には、相対的に半値幅の狭い蛍光材料が使用されている。

注13) HOMO

ある分子において、電子に占有されている分子軌道の中で最もエネルギーが高い軌道である最高被占軌道（Highest Occupied Molecular Orbital）の略語。後述のLUMOよりもエネルギー準位が低い。有機EL素子における励起子は、HOMOからLUMOへ電子が遷移した不安定な状態（励起状態）にあり、LUMOからHOMOへ電子が遷移して安定な状態（基底状態）に戻る際に発光が生じる。励起状態では、占有電子が1つになるので、半占軌道（SOMO: Singly Occupied Molecular Orbital）と呼ばれる。

注14) LUMO

ある分子において、電子に占有されていない分子軌道の中で最もエネルギーが低い軌道である最低空軌道（Lowest Unoccupied Molecular Orbital）の略語。励起状態では、占有電子が1つになるので、半占軌道（SOMO）となる。

注15) 外部量子効率

光電変換素子（有機EL、発光ダイオード（LED）など）において用いられる効率を表す指標の一つ。外部から注入された電子数と、外部へ放出された光量子数の単位時間当たりの比で表される。有機ELにおいては、素子構成によって数値は異なるが、一般的には、蛍光素子の場合～10%、りん光素子やTADF素子の場合～30%となっている。外部から注入された電子数と素子内部で発生した光量子数の比は、内部量子効率といい、りん光素子やTADF素子では100%に達する場合もある。発生した光をすべてパネル前面から取り出すことはできないため、ディスプレイにおける外部量子効率は、内部量子効率と比較すると大きく低下する。外部量子効率 = 内部量子効率 × 光の取り出し効率

<論文タイトル>

“Narrowband deep-blue organic light-emitting diodes featuring an organoboron-based emitter”

（有機ホウ素系発光材料による幅狭かつ深青色の有機発光ダイオード）

doi: 10.1038/s41566-019-0476-5

<お問い合わせ先>

<研究に関すること>

畠山 琢次 (ハタケヤマ タクジ)

関西学院大学 理工学部化学科 教授

〒669-1337 兵庫県三田市学園 2-1

Tel : 079-565-8734 Fax : 079-565-8734

E-mail: hatake@kwansei.ac.jp

<報道担当>

関西学院 広報室

〒662-8501 兵庫県西宮市上ヶ原 1-155

Tel : 0798-54-6017 Fax : 0798-51-0912

JNC株式会社 ディ스플레이材料事業部

〒100-8105 東京都千代田区大手町 2-2-1 新大手町ビル

Tel : 03-3243-6050 Fax : 03-3243-6069

E-mail: lix-share@jnc-corp.co.jp