

特集 1

03 革新的な発光材料で市場の創出を目指す



取締役

「革新的発光材料」の研究に取り組む九州大学最先端有機光エレクトロニクス研究センターの安達千波矢センター長。発光にも似た「ひらめき」が、やがて基盤材料として社会の中で磨かれた発想を生み出し、新たな市場を創出する。

特集 2

08 心を数学で解き明かし人工知能との共生社会をつくる

はかる 第13回

12 固体と液体の界面での原子の動きを解明!

NEWS & TOPICS

14 単層カーボンナノチューブ薄膜の特異な光吸収特性を発見 ほか

さきがける科学人

16 自分が好きなものを研究に

明治大学 総合数理学部 先端メディアサイエンス学科
専任准教授 五十嵐悠紀

編 者：上野浩平
科学技術振興機構(JST)広報課

制 作：株式会社創社
印刷・製本：株式会社共栄工業社

特集 1



安達 千波矢

九州大学 最先端有機光エレクトロニクス研究センターセンター長

1991年九州大学大学院理工学研究科博士課程修了。工学博士。リコー化成基礎研究所、九州大学、米國プリンストン大学、千葉科学技術大学院などを経て、2010年より現職。九州大学大学院工学研究科応用化学部門教授を兼任。13年、JGATE安達千波矢エレクトロニクスプロジェクト研究員。

革新的な発光材料で市場の創出を目指す

近年、有機EL(エレクトロルミネッセンス)を応用したディスプレイや照明などの普及が加速している。現在の有機ELの発光材料は、発光原理の違いによって、「蛍光材料」と「リン光材料」に分かれるが、一長一短がある。九州大学最先端有機光エレクトロニクス研究センター(OPERA)の安達千波矢センター長は、これらに次ぐ新たな有機EL発光材料を開発している。目指すは市場の創出だ。

発光の量を増やす「エキシトン」

ELとは物質に電気を加えて、電気エネルギーを光エネルギーに変換する技術のことだ。物質として有機化合物を用いたものを有機ELという。

有機ELは、現在普及している無機化

合物を使った発光ダイオード(LED)と比べて、広い面積で発光できる上、軽量でフレキシブルだ。さらに分子構造を変えるだけでさまざまな波長の光を出せるなど、多くの優位性を持っている。これらの性質を生かし、近年、有機ELを用いた薄型テレビやスマートフォンなどが市場に登場しているが、

発光効率の向上や長寿命化といった課題を抱えている。

また、最近使われるようになってきたリン光材料では、実用化を最初に果たした米国プリンストン大学発のベンチャー企業が特許する特許をほぼ独占している。さらに製品化が進む有機ELディスプレイは、安価で販売する韓国企

TADF発光材料の構造

業の独壇場となっており、日本企業が市場に参入するのは難しいというのが現状だ。

九州大学最先端有機光エレクトロニクス研究センター(OPERA)の安達千波矢センター長は、この状況を打開すべく、新たな有機EL発光材料で市場の奪回に挑んでいる。

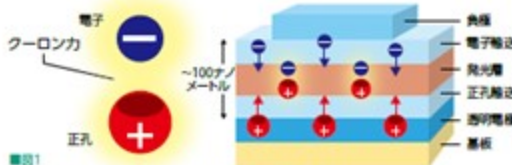
有機ELの発光の鍵となるのが、エキシトン(励起子)だ。有機EL発光材料に光を当てると、安定した低いエネルギー

状態である「基底状態」にある電子が高いエネルギーの「励起状態」に移り、基底状態には電子の抜けたプラスの電荷を持つ孔(正孔)が残される。半導体では、励起された電子と残された正孔のペアがクーロン力で結びついた状態となる(図1)。これがエキシトンだ。通常より高いエネルギーを持つ励起状態は有機化合物にとって不安定で、低いエネルギーで安定した基底状態に戻ろうとする。この時に励起状態

と基底状態のエネルギー差が光として放出されるというのが、発光の仕組みだ。

ディスプレイなどで使われる有機ELでは、光を当てる代わりに電流を注入して発光に必要なエキシトンを作り出している。有機化合物の代表のプラスチックは通常は電流を通さないが、極めて薄い膜状にすると電流を通すようになる。そこで、有機物の薄い膜で図2のような構造を作り、正極から負極に電流を流すと、発光層中で電子と正孔がペアになりエキシトンができるのだ。

安達さんは、このエキシトンの原理や特性を明らかにし、自在に制御することで新たな材料を生み出せればと考えている。



■図1 エキシトンの構造と、電子と正孔がペアになり、普通より高いエネルギーを持っている状態。 ■図2 有機EL素子の構造

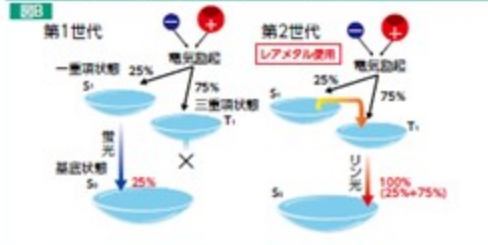
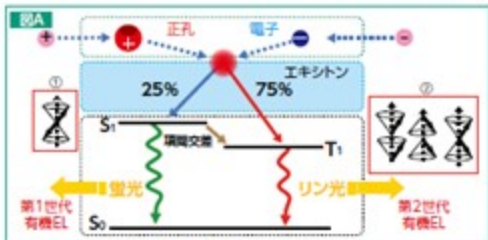
発光とリン光

物質を励起したとき、励起を止めた後もしばらく発光を続けるのが、この時間が10ナノ秒程度の短いものを蛍光と呼び、数秒から数時間及び月をリン光と呼んでいる。有機化合物の励起状態には、エキシ

トンを構成している電子と正孔のそれぞれのスピンの組み合わせによって、下のような4通りの組み合わせがあることがわかっていて、図A①のような組み合わせは一重項状態S₁と呼ばれ1通りしか

ない。一方、図A②のような組み合わせは三重項状態T₁と呼ばれる組み合わせになる。従って、S₁になるのは全体の25パーセント、一方、T₁になるのは残りの75パーセントということになる。基底状態の電子と正孔は一重項状態S₀であり、S₁からS₀はスピンの状態が同じなので遷移しやすく、ナノ秒という速い「蛍光」をもたらす。一方、T₁からS₀への遷移は、スピン状態が違うため遷移しにくく、数マイクロ秒から数秒の遅い「リン光」をもたらす。

以前は、蛍光しか利用しなかったが、リン光も利用すれば発光効率を100パーセントにできるはずである。そのため、蛍光材料の方が低コストで作れるにもかかわらず、発光効率の観点からリン光材料を中心に有機ELの開発が進められている。有機EL発光材料では、発光材料を第1世代、リン光材料を第2世代と呼ぶ(図3)。室温でのリン光を実現するために、米国プリンストン大学でイリジウムや白金といった貴金属を含む有機金属化合物が開発され、現在、実用化されている青色以外の有機EL材料はこの室温リン光材料となっている。



新たな原理で光を生み出す

次世代の発光材料を目指す安達さんの転機になったのが、蛍光、リン光に代わる新たな発光原理との出会いだ。

「1999年から2年間、プリンストン大学で室温リン光材料を研究しており、この材料があつたという層に実用化される電子を目の当たりにしました。しかし、有機金属化合物として使われていたイリジウムや白金は非常に高価です。さらなる普及に向けて、高価な元素を使わずに室温で100パーセントの発光効率を示す新たな発光材料が求められていました。そこで着想したのが、「熱活性化遅延蛍光(TADF)」という発光原理でした」と安達さんは振り返る。

TADFとは、三重項状態T₁になったエキシトンが熱によって一重項状態S₁に移った後に発光する現象だ(図3)。この状態をうまく作ることができれば、蛍光材料の発光効率をリン光材料のようにほぼ100パーセントまで高めることができる。安達さんはこう考え、TADF発光材料の研究開発に着手した。

その中で、TADFが起きやすい有機化合物は、S₁とT₁のエネルギー差ができるだけ小さいものであるということ、理論計算(量子化学計算)により割り出した。そして、そのためには分子の軌道のうち、基底状態の電子軌道(HOMO)と励起状態の電子軌道(LUMO)の重なりを小さくすればよいことに気付いたのだ。

「これは、電子を提供するドナー分子と電子を受け取るアクセプター分子を1つの分子の中に入れてよいことを意味していました。量子化学の教科書にも載っている基礎的な物理学で、私自身も大学の講義で何度も教えてきたことです。それが材料開発に生かせることにこの時に初めて気付きました。」

目指す有機化合物を割り出した安達さんは300種類もの有機分子を合成し、次々に分析していった。そしてついに、S₁とT₁のエネルギー差がほぼゼロ、つまりほぼ100パーセントの発



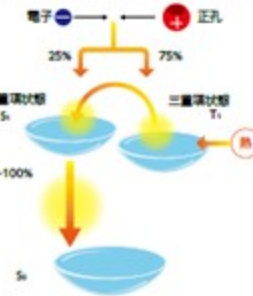
図3 発光原理熱活性化遅延蛍光(TADF)のメンバー。全員で約60人おり、そのうち日本人は40パーセントに及ぶ。

光効率を有するTADF発光材料を探り当てることに成功した。

開発したTADF発光材料は、ジシアノベンゼン誘導体と呼ばれる化合物群で、ベンゼン環の6つの水素Hのうち2つがシアノ基CNという官能基に置き換わったジシアノベンゼンに、残りの水素がカルボニール基C=Oに置き換わった構造をしている(図4)。ジシアノベンゼンが電子のアクセプター分子、カルボニール基が電子のドナー分子として働く。カルボニール基の数や位置を変えることで、発光色を変えることも可能だ。この発見により、低コストで高い発光効率を示す新たな有機発光材料が誕生した。

「研究チームに物理学者と化学者の両者がそろっていたことが、成功要因でした。物理学者が理論計算から導き出した化合物の構造を基に、化学者が実験室で実際に化合物を合成することで、求める発光材料を合理的に効率良く創製できたのです」と安達さんは分析する。

TADF発光材料を最初に探し当てたのは2009年のことだったが、当時の発光効率はたった0.01パーセントだった。「論文を発表しましたが、当時は誰も見向きもしませんでした。しかし、理論という後ろ盾もあり、絶対にいけると確信していました」と安達さん。2010年からは、最先端研究開発支援プログラム(FIRST)で高効率化に取り組んだ。自らを磨いて分子構造の改良を続け、2012年にはほぼ100パーセントの発光効率を達成させるに至っ



■図3 発光原理熱活性化遅延蛍光(TADF)



■図4 TADF発光材料の構造。ベンゼン環の6つの水素のうち2つがシアノ基(CN)に置き換わった構造をしている。

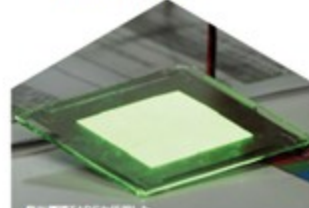


図5 TADF発光材料を使用した発光素子

たのである。

有機薄膜レーザーを長寿命化

2013年に始まったERATO「安達分子エキシト工学プロジェクト」で新たな目標として掲げたのは、エキシトの基礎原理の確立と、TADF発光材料を中心とする新たな有機発光材料や高性能デバイスへの創製だ。

その研究成果の1つが、有機薄膜半導体レーザーの開発だ。有機レーザー活性層に含まれる有機分子を紫外線や熱で脱離し、光共振器によって放出された単一波長の光を増幅し発振する。有機薄膜レーザーは既存の無機薄膜

レーザーとは異なり、可視光から赤外光までの広範囲の波長を任意に発振できるのが特徴だ。そのため、光通信やセンシング、ディスプレイなどへの応用が期待されているが、連続発振、すなわち長寿命化が難しく、まだ実用化には至っていない。

安達さんらは、昨年4月に0.03秒の連続発振に成功した(図5)。わずかに0.03秒だが、これでも世界最長寿命なのだ。

長寿命化を阻んできた原因はいくつかある。水と酸素によって耐久性が悪く低下すること、有機分子が自ら発振したレーザー光を吸収してしまうこと、発生する熱によって劣化が起こ

ることなどだ。水と酸素という弱点については、急激的に蒸発する有機膜を用意し完全に封止し克服できた。続いて、レーザー活性層に、発振されるレーザー光を吸収しにくい分子を用いることで、レーザー光の吸収の軽減に成功した。さらに有機薄膜レーザー素子の下部基板に放熱性に優れた単結晶シリコン基板を用いるとともに、上層の保護層に高分子材料の薄膜を接合したサファイアガラスを用いて放熱性を高め、熱による劣化を抑制した。また、光共振器に光学特性が異なる2つの屈折率構造を組み合わせた分布帰還(DBR)構造を取り入れ光損失を低減した。こうして、耐久性の向上、

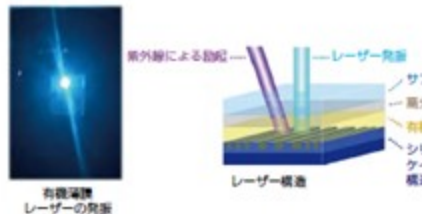
の通りだ。まず、光を当てると、光を吸収した電子ドナー材料から電子アクセプター材料に電子が受け渡され、「電荷分離状態」が形成される。しかし、電荷分離状態は不安定な状態のため、不安定な状態になる。従来であれば、それによって発光が起こってしまうため、蓄光材料としての役割を果たすことができない。そこで、高層素子が工夫したのが、大量の電子アクセプター材料の中に、電子ドナー材料を分散させるという構造だった。それにより、電子が蓄光状態に移ることなく、電荷分離状態の長寿命化に成功したのだ。「電荷分離はドナー材料とアクセプター材料の界面で発生しますが、アクセ

プター材料をより多く使うことで、アクセプター材料が母体材料としての役割も果たしています。そのおかげで、電荷分離状態が安定化し、長寿命化を実現

しているのです。

ベンチャー企業の創設や国際的な共同研究も

安達さんは、FIRST PERATOで開発したTADF発光材料と応用デバイスの実用化を目指し、2015年3月には大学発ベンチャー企業のKyulux(キューラックス、福岡市)を設立している。設立後の2016年と今年3月にJSTの研究開発成果の実用化を目指すベンチャー企業を支援する出資型新事業創出支援プログラム(SUCCESS)からの出資を受けた他、昨年には企業主導での実用化開発を行う研究成果最



■図5 有機薄膜レーザーの光の構造

レーザー発振を阻害する要因の除去、熱劣化の軽減、発振効率の向上を実現したのだ。

「現在は、紫外線による光励起型ですが、実用化のためには電流励起型にする必要があります。ERATOが終了する今年度中には、電流励起型を実現する計画です」と安達さんは意気込む。

世界初の有機蓄光材料

有機薄膜半導体レーザーに並ぶ成果としては、高層素太グループリーダーが、昨年10月に世界で初めて開

発に成功した有機材料を使った蓄光材料がある。

蓄光材料とは、太陽光や微弱の光を蓄え、数時間によって発光できる材料だ。電力を使わず光らせることができるため、現在、時計の文字盤や非常灯などに使われている。

既存の蓄光材料はすべて無機材料で、ユーロピウムなどのレアメタルが使われている。また、合成には、1000度以上の高温処理が必要な上、材料を細かく砕き、粒径のそろった粉にしたり、溶けにくい溶媒に分散したりといった複雑な製造プロセスを必要とする。製造コストがかさむため、用途が



■図6 有機材料を使った蓄光材料を開発した高層素太グループリーダー

限られているのが現状だ。

それに対し、高層素さんが開発した蓄光材料はレアメタルを一切含まず、溶媒に簡単に溶けるので、さまざまな基板材料に塗布して使うことができる。透明性を出すことも可能だ。「実用化されれば、塗料や繊維など蓄光材料の新たな用途を拡大できると考えています」と高層素さんは語る。

作り方も簡単だ。単に電子のドナー材料とアクセプター材料の2つの有機化合物を混ぜ合わせるだけだという。しかし、高層素さんならではのちょっとしたアイデアが施されている。この蓄光材料の発光の仕組みは次

有機分子の合成を行っている様子



有機分子を合成するための装置

創発的支援プログラム(A-STEP)のNextEP-Bタイプにも採択された。大学で基礎研究を行い、キューラックスで実用化を目指すという体制だ。

「これまで、年間13~14社と産学連携を進めてきましたが、プロジェクトが終了すると開発した技術や知能が分散してしまうという経験を何度もしました。それを避けるため、TADF技術についてはキューラックスに研究開発成果と特許をまとめることにしたのです」と安達さんは説明する。

一方、プロジェクトでは、共同研究の国際化も進めている。プロジェクトが拠点を置くOPERAには、現在、スタッフや学



OPERAにある装置の数々

生を含め約40人が所属しているが、そのうちの約40パーセントが外国人だ。「欧米やアジア、中東など世界中から優秀な人材が集まっています。米国の

大学や研究機関が成功している理由は、世界中から優秀な人材を集めていることにある。我々もこの機会を世界有数の有機LEDの研究拠点としていく計画です」。

特許で技術や知能の流出を抑える一方で、積極的に国際的な共同研究を推進していくことが日本の科学技術のさらなる発展にとって重要であると安達さんは考えている。

「有機エレクトロニクスはまだ開いたばかりです。有機分子におけるエキシトの新たな特性を見いだしながら、「分子エキシト工学」という分野を確立し、次世代の光デバイスにつなげていきたい」と決意を新たにしている。