

平成21年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「耐性の優れた新規な光選択吸収色素の開発」

研究開発成果等報告書

平成22年 3月

委託者 近畿経済産業局

委託先 公立大学法人 大阪府立大学

目次

第1章	研究開発の概	1
1-1	研究開発の背景・研究目的及び目標	1
(1)	研究開発の背景	1
(2)	研究の目的及び目標	2
1-2	研究体制	4
(1)	研究体制	4
(2)	管理体制	4
(3)	委員会等	5
(4)	研究開発期間	5
1-3	成果概要	6
(1)	耐性の優れた近赤外線吸収色素の開発	6
(2)	耐性の優れた可視領域選択吸収色素の開発	6
(3)	プロジェクトの管理運営	7
1-4	当該研究開発の連絡窓口	7
第2章	本論	8
2-1	耐性の優れた近赤外線吸収色素の開発	8
2.1.1	新規スクアリリウム系色素の分子設計および合成条件の検討	8
2.1.2	新規フタロシアニン系色素の分子設計および合成条件の検討	10
2.1.3	近赤外線吸収色素の耐性評価	13
2-2	耐性の優れた可視領域波長選択吸収色素の開発	15
2.2.1	新規スクアリリウム系色素の分子設計および合成条件の検討	16
2.2.2	新規ポルフィリン系色素の分子設計と合成	18
2.2.3	可視領域波長選択吸収色素の耐性評価	20
第3章	全体総括	22
3-1	研究開発成果	22
3-2	研究開発後の課題・事業化展開	23

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

(1) 研究開発の背景

我が国の高機能化学合成技術は、家電・電子機器部品の情報家電に関する内容、自動車部品に関する内容、太陽電池等エネルギー創製に関する内容、印刷情報記録に関する内容等に大きく関連し、その重要な素材の合成、実装等の基盤技術を担っている。

その中で、携帯末端や情報家電の高度情報通信ネットワークが進展する中で、新しいヒューマンインターフェースを目指した各種フラットパネルディスプレイの消費電力の低減、高機能、高性能の技術開発が諸所に求められている。ディスプレイ分野（大型液晶薄膜ディスプレイ、大型プラズマディスプレイ、有機 EL、電子ペーパー）の開発発展は目覚ましいものがあるが、これら薄型ディスプレイ(以下 FPD)には、以下の課題が具体化してきている。

自発光型大型ディスプレイの代表であるプラズマディスプレイパネル（以下 PDP）は、セルに封入されたネオン-キセノン（Ne-Xe）混合ガスに、高電圧をかけて放電させ、発生する紫外線で基盤上の蛍光体を励起・発光させ、その発光色から表示デバイスとする日本発の技術である。発光原理は蛍光灯と同じであるが、微小空間での発光のため、応答速度の点で FPD の中ではその優位性があるが、一方、有害な電磁波や近赤外線などを放射するという欠点があり、キセノン放電による 850 nm 以上の近赤外線発光は、周辺電子機器のリモートコントローラのセンサー波長である 900~1000nm に近いため、その誤操作を誘発する恐れがある。業界として近赤外線カット材となるジイモニウム系やシアニン系等各種色素を前面フィルターに入れるという方法を取っているが、それら染料では、耐湿潤性、耐熱性、耐光性が乏しく、バインダー樹脂で保護して使用するなど使い方に制限があり、それでも十分な耐久性が得られていない現状である。また、制限的使用法は、製造工程が増えるなど、コスト面でも問題が大きい。

また他方、液晶ディスプレイ(以下 LCD)や有機 EL では、バックライトや自発光の発光スペクトル特性から、純粋な 3 原色（赤、青、緑）以外の波長が混在するため、ディスプレイとしての色再現性の問題が顕在化している。具体的には青~緑の中間波長の 500nm、緑~赤の中間波長の 600nm のカットにより純粋な 3 原色光を得たいという要請がある。現在、その波長カットに適した色材が少なく、特に耐性面で 500nm 吸収色素がないことが課題となっている。そこで、これらの波長特性、耐性課題を解決し、ディスプレイの高効率化、高精細化、高機能化の実現のため、有機化合物を対象に新規な分子構造、結晶構造の機能性色素の開発が喫緊の課題となっている。

色素には大きくは水や有機溶剤等溶媒に溶解して発色、着色機能を発揮する染料と、媒体に不溶、難溶なため微細な固体粒子の分散状態でそれを発揮する顔料に大別される。そのそれぞれに長所・短所があり、染料は高い着色力と透明性に特長がある反面、分子状態で染色

されるため耐光性、耐熱性、耐薬品性等々の諸耐性に極めて弱いという欠点がある。一方、有機顔料は分子構造的に水や有機溶剤に溶けることなく、分散微粒子で存在するため、分子状態の染料に対し耐性面で格段の優位性がある。一般塗料やプラスチック製品の着色に使われる最大の理由である。しかし半面、ガラスやフィルム等の透明基材にコーティングした際の光透過性では大きく劣る課題を抱えている。

これら染料、顔料両タイプ色材の特徴こそが、多くの業界で課題を提起している根本である。顔料の耐性に一步でも近づける染料開発、染料並みの光学特性を与える顔料開発とそれぞれのサイドから研究開発が続けられてきた背景がある。

これら色素を素材として、ディスプレイの抱える課題解決のためには、波長特性と耐性の両面を同時に解決する必要があり、既存技術をベースにして基礎的研究成果の応用を図る必要がある。耐性に優れた基本骨格の分子をもとに分子構造、結晶構造を新たに設計し合致するスペクトル特性を得ることが先決となる。

機能性色素の用途特許の主導権が川下産業にあり、新規物質の開発こそが中小企業の特許権者となって独自技術の製品化、発展が推し進められる手段といえる。また、先端材料に関する基礎的な合成技術を中小企業で研究することが困難な環境である点から、本研究開発における基礎研究部分で大学研究室が共同できる点は課題解決の推進に非常に有効である。ディスプレイの生産が韓国、台湾、中国等近隣東アジア諸国に移っている今日、わが国は新規技術、高品位性能など常に新しいコンセプトを提案しなければならない。本研究開発内容は、この点において、ディスプレイの高効率化、高精細化、高機能化に関する基盤技術の高度化に大きく寄与するものである。

(2) 研究の目的及び目標

報家電分野におけるディスプレイの高効率化、高精細化、高機能化等の課題に対応する新規高機能化学合成技術の開発、すなわち「耐性の優れた新規な光選択吸収色素の開発」として、「耐性の優れた近赤外線吸収色素の開発」、および「耐性の優れた可視領域選択吸収色素の開発」を行う。特に PDP 用近赤外線カットフィルターの素材、および LCD、有機 EL 等広く FPD 用カラーフィルターの素材として、耐性と波長特性を両立する新規な色素の開発を目的とする。

高機能化への対応とは、近赤外線吸収、または可視領域選択吸収という特徴的なスペクトル特性の発現を意味し、それは色素の分子構造、結晶構造が支配的と言える。そこで、既存色素から可能性の高い基本骨格の色素を選び、官能基の導入等分子構造の変更や結晶構造の検討を行うことで、目標のスペクトル特性を示す新規な色素を開発する。

さらに、高性能化のためには、機能性色素の耐熱性、耐光性、耐久性が最大重要な点である。染料のもつ根本的な弱点や顔料の過度の微細化が原因となるため、その改善には、耐性の優れた基本構造を選び、さらに耐性付与のための分子、結晶構造変更や化学的表面処理を検討する。色素が顔料タイプの場合には、その超微細化技術の確立も同時に重要であり、耐

性に優れた新規顔料を用いた安定なナノ分散化技術の確立が目的の一つとなる。

環境対応のための研究開発の方向性として、一般的な先導的色素合成や有機顔料の表面処理、微細化分散にも、多くの有害有機溶剤や機械的エネルギーが投入されるが、開発する色素の製造工程においては、新規な合成・分散技術を融合し、使用する有機溶媒、電気機械的エネルギーを低減し、排出される有害物質、二酸化炭素を低減化した高機能化学合成技術の確立を目指す。

具体的には、以下の2つの開発課題について各目標値を設けて開発を行った。

① 耐性の優れた近赤外線吸収色素の開発

プラズマディスプレイの近赤外線吸収材として、可視部(380~780nm)に吸収がなく、近赤外部(780~1100nm)を吸収する耐性に優れた新規な色素の開発、すなわち、380~780nm波長域の平均透過率(T%)が60%以上で、かつ850~1100nmで15%以下であること。さらに、耐性面において、耐熱、耐光試験後の特性が初期特性の90%以上保持する新規色素の開発を最終目標とし、平成21年度は、求めるスペクトル特性を有した近赤外吸収色素の分子設計とその合成法の探索検討を行い、候補色素構造を見出すことを目標とした。

② 耐性の優れた可視領域波長選択吸収色素の開発

液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイの高精細、高機能のため、可視部の光純度アップのため、不要な可視光を吸収する耐性に優れた新規な色素の開発、すなわち、吸光の最大吸収波長が $500\pm 10\text{nm}$ 、および $580\pm 10\text{nm}$ であって、その透過率(T%)が15%以下のとき、その他の可視領域の透過率(T%)が70%以上であること。さらに、耐性面において、耐熱、耐光試験後の特性が初期特性の90%以上保持する新規色素の開発を最終目標とし、平成21年度は、求めるスペクトル特性を有した可視領域波長選択吸収色素の分子設計とその合成法の探索検討を行い、候補色素構造を見出すことを目標とした。

以上の課題検討には、大阪府立大学、神戸大学、山陽色素(株)が共同して各機関の研究化合物や既存製品群から、スペクトル特性や耐性面から選んだ有力色素構造をベースとして、新規分子構造の設計を行った。大阪府立大学ではスクアリリウム系色素、神戸大学ではポルフィリン系色素、山陽色素(株)ではフタロシアニン・ナフタロシアニン系色素をベースとした。目的に適う良好な候補色素については、山陽色素で並行して耐熱性、耐光性評価を行った。

その他、プロジェクトの管理・運営については、総括研究代表者、および副総括研究代表者、事業管理者の大阪府立大学産学官連携機構研究連携推進課が中心となって、研究調整委員会を組織して管理、運営を行った。

1-2 研究体制

(1) 研究体制

公立大学法人 大阪府立大学

〒599-8531 大阪府堺市中区学園町1番1号

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
中澄 博行	大学院工学研究科教授	【1-1】、【2-1】
前田 壮志	大学院工学研究科助教	【1-1】、【2-1】

国立大学法人 神戸大学(再委託先)

〒657-8501 兵庫県神戸市灘区六甲台町1番地1号

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
瀬恒 潤一郎	大学院理学研究科教授	【1-2】、【2-2】

山陽色素株式会社(再委託先)

〒670-0966 兵庫県姫路市延末81番地

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
菅野 敏彦	技術開発本部 次長	【1-3】～【1-5】、【2-3】～【2-5】
松本 正明	技術開発本部 主席研究員	【1-3】～【1-5】、【2-3】～【2-5】
坂本 智司	技術開発本部 研究員	【1-3】～【1-5】、【2-3】～【2-5】
鉛 朋子	技術開発本部 研究員	【1-3】～【1-5】、【2-3】～【2-5】

(2) 管理体制

事業管理者 公立学校法人 大阪府立大学

〒599-8531 大阪府堺市学園町1番1号

	所属・役職	実施内容
川口 幸男	産学官連携機構研究連携推進課 課長補佐	【3】

統括研究代表者 (PL)

山陽色素株式会社 技術開発本部、次長 菅野 敏彦

副統括研究代表者 (SL)

神戸大学大学院理学研究科、教授 瀬恒 潤一郎

(3) 委員会等

課題解決のための本研究開発を推進・調整するために、各参加機関の研究者、事業管理者からなる「研究調整委員会」を設置した。事業期間中に3回の委員会を実施し、進捗確認、研究方針のすり合わせを滞りなく行った。尚、随時、近畿経済産業局、および各機関から関係者がオブザーバーとして参加できる委員会とした。

研究者氏名	所属・役職	実施内容(番号)
中澄 博行	大阪府立大学大学院工学研究科、教授	【1-1】、【2-1】
前田 壮志	大阪府立大学大学院工学研究科、助教	【1-1】、【2-1】
川口 幸男	大阪府立大学産学官連携機構、課長補佐	【3】
瀬恒 潤一郎	神戸大学大学院理学研究科、教授 (プロジェクトサブリーダー)	【1-2】、【2-2】
菅野 敏彦	山陽色素株式会社技術開発本部、次長 (プロジェクトリーダー)	【1-3】~【1-5】、【2-3】~【2-5】
松本 正明	山陽色素株式会社技術開発本部、主席研究員	【1-3】~【1-5】、【2-3】~【2-5】
坂本 智司	山陽色素株式会社技術開発本部、研究員	【1-3】~【1-5】、【2-3】~【2-5】
鉛 朋子	山陽色素株式会社技術開発本部、研究員	【1-3】~【1-5】、【2-3】~【2-5】

(3) 研究開発期間

実施内容	11月	12月	1月	2月	3月
【1】耐性の優れた近赤外線吸収色素開発					
【1-1】新規スクワリウム系色素の分子設計および合成条件の検討	→				
【1-2】新規ホルフィリン系色素の分子設計および合成条件の検討	→				
【1-3】新規フタロシアニン系色素の分子設計および合成条件の検討	→				
【1-4】新規近赤外吸収色素の結晶構造の最適化	→				
【1-5】新規近赤外吸収色素の光学特性、耐性評価	→				
【2】耐性の優れた可視領域選択吸収色素開発					
【2-1】新規スクワリウム系色素の分子設計および合成条件の検討	→				
【2-2】新規ホルフィリン系色素の分子設計および合成条件の検討	→				
【2-3】新規フタロシアニン系色素の分子設計および合成条件の検討	→				
【2-4】新規可視領域選択吸収色素の結晶構造の最適化	→				
【2-5】新規可視領域選択吸収色素の光学特性、耐性評価	→				
【3】プロジェクトの管理・運営					
・研究調整委員会の開催		●	●	●	→
・報告書作成					→

1-3 成果概要

「耐性の優れた新規な光選択吸収色素」の研究開発を進めた結果、以下の成果があった。

(1) 耐性の優れた近赤外線吸収色素の開発

(i) 新規なスクアリリウム系近赤外線吸収色素として、スクアリリウムクロモファーを繰り返し単位とするインドリン環をスペーサーとすることで新規な非対称型ビススクアリリウム色素の合成に成功した。分子の末端にインドリン環、ジブチルアニリン、2-フェニル-1-ベンゾピラン、2-フェニル-1-ベンゾチオピランを導入し、 π 共役を拡張することで、755-875nm に吸収極大を持つ近赤外吸収色素となった。

さらに、非対称型ビススクアリリウム色素の合成法を応用することで共役系を維持した分子の拡張を行い、900 nm以上に大きなモル吸光係数をもつ近赤外吸収色素としてスクアリリウム骨格を5個有するオリゴスクアリリウム色素の合成に成功した。スクアリリウム骨格を3個有する色素では905 nm ($\epsilon = 3.43 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)から940 nm ($\epsilon = 3.71 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)の長波長領域に吸収を持つものが得られた。

(ii) 新規なフタロシアニン系色素としてその半分の構造 (1/2Pc) にあたるジアリルアザジイソインドリルメテン系色素の合成に成功した。各種置換基を検討した新規構造で約100nmの吸収極大の長波長シフトも確認できた。これらは長波長域の吸光度に比し短波長可視域の吸収が弱いことが特長であり、今回成功した合成法は、工程が平易で高い収率が得られることから、将来の工業化には非常に有利である。耐性評価には至らなかったが、中心に配位する元素を検討することで目標を達成できる新規色素開発につながるが大いに期待できる。

(iii) 耐性に有利な既存ナフタロシアニン顔料の誘導体が、吸収波長の特性においてやや有利であることをつかんだ。耐熱性が低下する傾向であるが、顔料タイプであるため実用途には大きな問題とならない利用も考えられる。この結果から、さらに異なる官能基の導入や耐性維持向上のための表面処理などにより、目標達成の可能性が十分考えられる。

以上のように、本課題検討において、スクアリリウム系色素、フタロシアニン系色素からそれぞれ新規な色素構造、またはその候補色素を見出すことができた。

(2) 耐性の優れた可視領域選択吸収色素の開発

(i) チオフェン系スクアリリウム色素を5種類合成し、その吸収極大波長は、溶液中で527~570 nmであった。チオフェン系スクアリリウム色素の π 共役成分に電子吸引性のアルデヒド置を導入することで吸収極大波長が13 nmの長波長シフトすることが認められ、固体膜中ではさらに10nm程度長波長シフトすることから、ディスプレイ用途の目標とする580nmでの吸収極大値に適した色素と位置づけられた。また、非対称型スクアリリウム色素のX線構造解析によりスクアリリウム色素分子の平面性は高く、チオフェン部位、四角酸部位およびインドリン部位を含めた分子全体で π 共役平面を形成していることがわかった。

(ii) ビピロールと芳香族アルデヒドを用いる Rothmund 反応で生成するロザリン誘導体はポルフィリン系色素としては環化反応の収率が極めて高く、芳香族アルデヒドを変えることにより、メソ位に種々の芳香族置換基を有するロザリン誘導体の合成が容易で、さらにスペーサーを挿入した環拡大ロザリン誘導体の合成も収率よくできた。

また、スペクトル特性に関しては、母体骨格を有するロザリン誘導体に酸を加えて生成するトリカチオンやベンゼンスペーサーを持つ環拡大ロザリン誘導体は 500 nm 付近に極大吸収を示した。メソ位の芳香族置換基を変化させることにより、目標の 570 ~590 nm の波長範囲に適合する色素の候補を提案することが出来た。

さらに、これらロザリン誘導体は、耐性評価から基本的に耐性に有利な分子構造であり、スペクトル特性と耐性を両立する有力な新規色素であることを確認した。

これら成果の一部は、特許出願を準備中である。

(3) プロジェクトの管理運営

プロジェクトの円滑な管理・運営を行うため、事業期間中に 3 回の研究調整委員会を実施し、進捗確認、研究方針のすり合わせを滞りなく行った。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

公立学校法人 大阪府立大学産学官連携機構研究連携推進課 (担当：川口幸男)

連絡先 Tel : 072-254-9107

Fax : 072-254-9874

〒599-8570 大阪府堺市中区学園町 1 番 2 号

第2章 本論

2-1 耐性の優れた近赤外線吸収色素の開発

PDP から発光される近赤外線は、周辺電子機器のリモートコントローラの誤操作を誘発させるため、その近赤外線を完全カットしなければならないという課題がある。その対策のため近赤外線カット材となるジイモニウム系やシアニン系等各種色素を前面フィルターに入れるという方法を取っているが、それら染料では、耐湿潤性、耐熱性、耐光性が乏しく、バインダー樹脂で保護して使用するなど使い方に制限があり、それでも十分な耐久性が得られていない現状である。また、制限的使用法は、製造工程が増えるなど、コスト面でも問題が大きい。

プラズマディスプレイの近赤外線吸収材として、可視部 (380~780nm) に吸収がなく、近赤外部 (780~1100nm) を吸収する耐性に優れた新規な色素の開発、すなわち、380~780nm 波長域の平均透過率 (T%) が 60%以上で、かつ 850~1100nm で 15%以下であること。さらに、耐性面において、耐熱、耐光試験後の特性が初期特性の 90%以上保持する新規色素の開発を最終目標とし、平成 21 年度は、目的のスペクトル特性を有した近赤外吸収色素の分子設計とその合成法の探索検討を行い、候補色素構造を見出すことを目標とした。

3 機関がそれぞれ得意とする化合物を鋭意研究した結果、スクアリリウム系色素から新規な非対称型ビススクアリリウム系色素やオリゴスクアリリウム系色素の合成に成功した。また、ジアリルアザジソインドリルメテン系色素 (1/2Pc 型色素) やナフトロシアニン誘導体などフトロシアニン系色素から目標達成への候補色素を見出した。また、その中から有望視される化合物については、山陽色素(株)において耐性試験を実施した。

2.1.1 新規スクアリリウム系色素の分子設計および合成条件の検討

新規なスクアリリウム系近赤外線吸収色素として、スクアリリウムクロモファーを繰り返し単位とするインドリン環をスペーサーとすることで新規な非対称型ビススクアリリウム色素 **1a**~**1d** の合成に成功した。分子の末端にインドリン環、ジブチルアニリン、2-フェニル-1-ベンゾピラン、2-フェニル-1-ベンゾチオピランを導入し、 π 共役を拡張することで、755-875 nm に吸収極大を持つ近赤外吸収色素となった。結果を表 1 に示す。

Table 1. NIR absorption spectral data of dyes **1a-d** at [dye] = 5.0 μ M

Dye	$\lambda_{\max}/\text{nm}^a$	$\epsilon/\times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1a}$
1a	755	3.61
1b	763	3.40
1c	841	2.07
1d	875	1.53

^a Measured in chloroform.

さらに、非対称型ビススクアリリウム色素 **1** の合成法を応用することで共役系を維持した分子の拡張を行い、近赤外吸収色素としてスクアリリウム骨格を 3 個有する

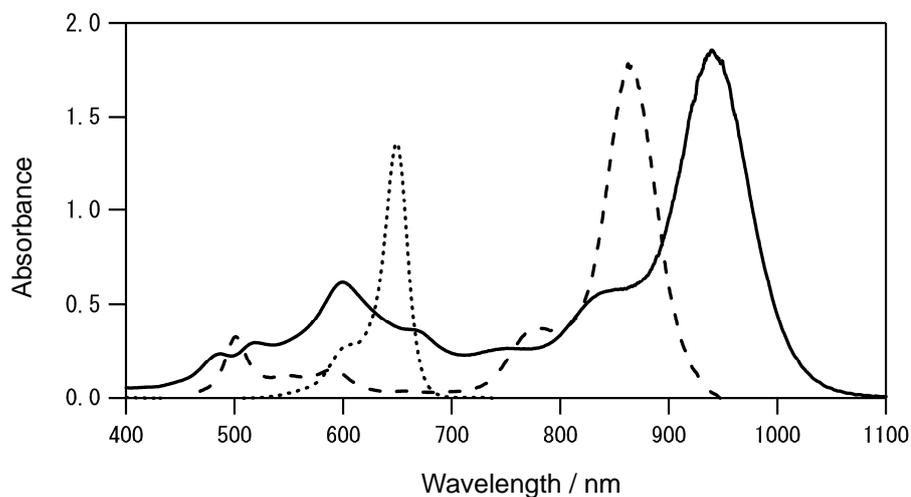


Fig. 1 Vis-NIR absorption spectra of **6** (dotted line), **9** (broken line) and **12** (solid line) at 298 K [dye] = 5.0 μM .

オリゴスクアリリウム色素 **9**、スクアリリウム骨格を 5 個有するオリゴスクアリリウム色素 **12** の合成に成功した。これら色素の吸収極大波長は、一般のスクアリリウム色素 **6** に比べ、約 200 nm、300 nm の長波長側にシフトし、862 nm、940 nm に吸収極大を示した。図 1 にそれらの吸収スペクトルを示す。

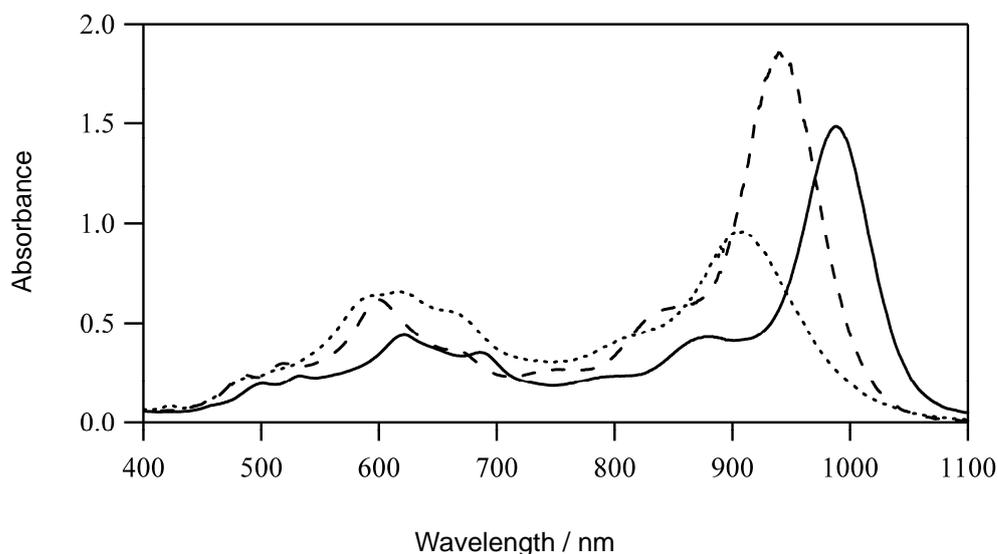


Fig.2. Vis-NIR absorption spectra of **12** in CHCl₃ (broken line), acetone (dotted line) and benzene (solid line) at 298 K. [dye] = 5.0 μM .

また、オリゴスクアリリウム色素 **12** について溶媒としてクロロホルム、アセトンおよびベンゼンを用いた時の吸収スペクトルの変化を図 2 に示した。非対称ビススクアリリウム色素 **1** と同様に溶媒による吸収波長の変化が見られ、ベンゼンを溶媒とした時 988 nm に、アセトンを溶媒とした時 905 nm に吸収極大を示す結果となった。非対称型ビススクアリリウム色素と同様、負のソルバトクロミズムが見られ、ベンゼンを溶媒としたときに最も長波長領域に光吸収を持つことが分かった。

2.1.2 新規フタロシアニン系色素の分子設計および合成条件の検討

(1) ジアリルアザジソインドリルメテン系色素 (1/2Pc 型色素)

(i) 文献調査

フタロシアニン類縁化合物まで構造を拡大してから候補構造を調査した。

その結果、可視部の吸収が小さく長波長に選択的な吸収を持つ色素として、ジアリルアザジソインドリルメテン系色素に課題解決の可能性を見出した。

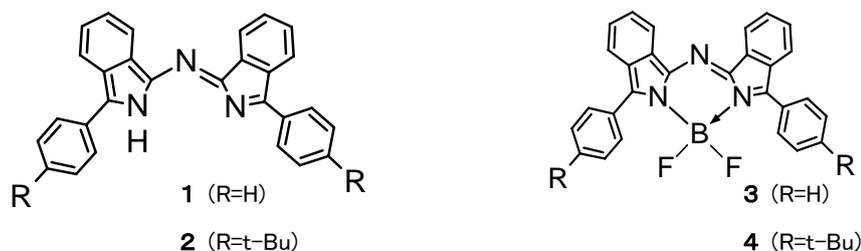


図 2-1 ジアリルアザジソインドリルメテン系色素 (R: 1~4)

(文献 *Tetrahedron Letters*, **49**, 6152 (2008))

表 2-1 化合物 1-4 の分光特性

Compound	λ_{\max} (nm)	ϵ ($M^{-1} \text{cm}^{-1}$)
1	653	47,900
2	658	46,800
3	715	87,100
4	724	85,100

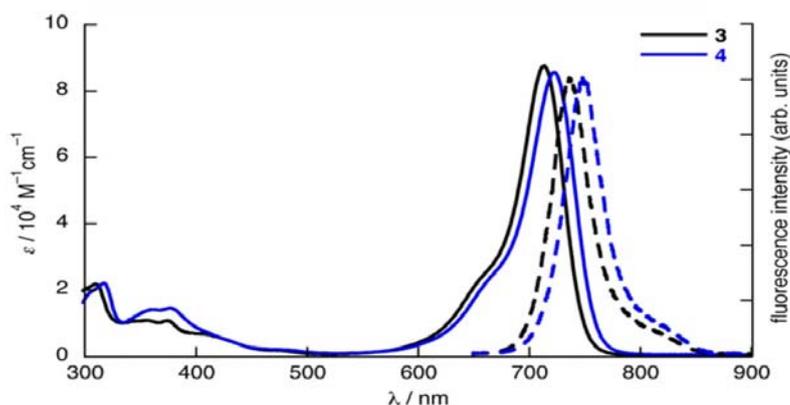
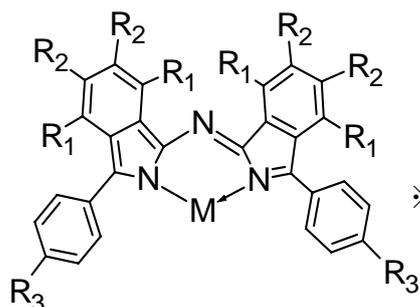


図 2-2 文献化合物 **3**、**4** の吸収スペクトル (実線)、
蛍光スペクトル (破線) in CHCl_3

化合物 **1**、**3** は、無置換のインドール環とフェニル基からなっている化合物である。それぞれ吸収極大波長は、**1** : $\lambda_{\max}=653\text{nm}$ 、**3** : $\lambda_{\max}=715\text{nm}$ であり、**図 2-2** からわかるように、可視部の吸収が非常に小さいという特長がある。この基本骨格をベースに置換基の導入を行うことにより、長波長化し、780nm 以上の吸収帯を有するようになることが十分期待できる。

○ 目的とする候補化合物



※ 金属配位反応については、置換基導入後に行う。

図 2-3. 目標の化合物類

(ii) ジアリルアザジイソインドリルメテン系色素 (1/2Pc) の合成と吸収特性

文献に見られる化合物、および置換基を導入した新規目標化合物の合成を行い、分光特性を評価した。

○ 合成 **1** (化合物 **1**) の分光スペクトル測定

※文献値 : $\lambda_{\max} = 653$ [nm], $\lambda_{\text{emi}} = 701$ [nm] / CHCl_3

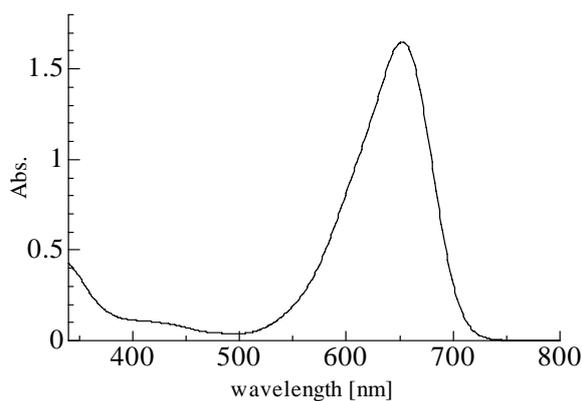


図 2-4. 合成 **1** 化合物の吸収スペクトル

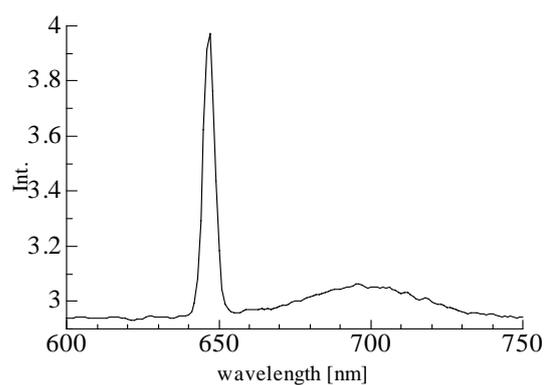


図 2-5 合成 **1** 化合物の蛍光スペクトル

(励起光: $\lambda_{\text{ex}}=650\text{nm}$)

得られた化合物は、文献通りのスペクトル特性を示すことを確認した。

○ 合成2 (化合物1の誘導体*新規目標化合物)の吸収スペクトル測定

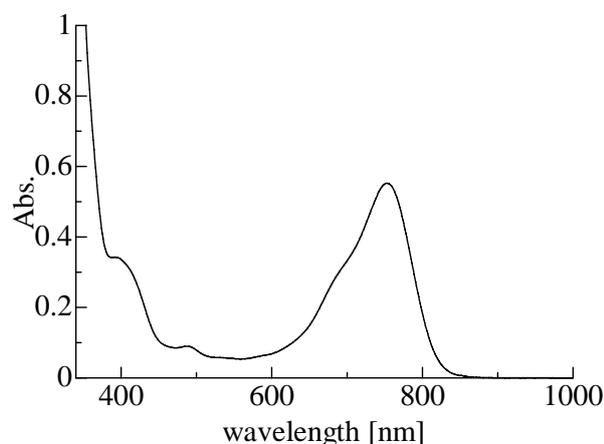


図 2-6. 合成2化合物の吸収スペクトル

得られた化合物は不安定であり、カラムクロマトグラフィ後溶媒留去の途中で退色した。吸光特性は退色前の溶液スペクトルである。吸収極大は、 $\lambda_{\max} = 753$ [nm]であり、化合物1より長波長化した。置換基導入による長波長化の可能性が示唆される結果と言える。

詳細な分光特性や、耐性評価に至らなかったが、1/2Pc 構造の基本骨格をベースに官能基を導入することで波長特性の最適化や耐性の向上が期待できる候補化合物であると考えられる。

(2) ナフトロシアニン顔料の検討

(i) ナフトロシアニン顔料の波長特性評価

環が一回り大きい構造であるナフトロシアニン系顔料のスペクトル特性を精査した。

メチルエチルケトン (MEK) への分散薄膜スペクトルを測定した。アルミニウム、バナジウム、スズのナフトロシアニン顔料の吸収極大が近赤外にある点はフトロシアニン顔料に比し大きな利点であるが、反対にフトロシアニン顔料には目立たなかった短波長側 400~500nm 域の吸収が大きな欠点であった。これは分子構造に由来するものであり、結晶形を検討してもこの根本的な波長特性の課題解決は困難と思われる結果であった。

(ii) ナフトロシアニン誘導体の検討

次に近赤外線吸収特性を有するアルミニウムナフトロシアニンとスズナフトロシアニンの2種について、特定の官能基を導入した誘導体を合成し、その波長特性を調べてみた。

波長特性の結果は図 2-7 の通りである。

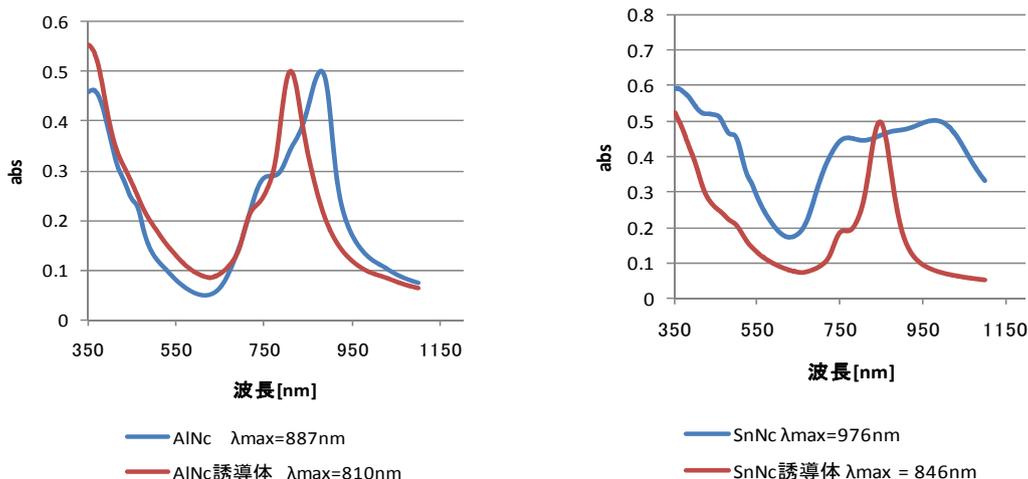


図 2-7. 金属ナフタロシアニンの誘導体の吸収スペクトル(左: AlNc、右: SnNc)

アルミニウム、スズのいずれのナフタロシアニン場合も、官能基の導入によって分子会合性の変化により近赤外域の吸収特性が大きく変化し、半値幅の狭いシャープな吸収パターンを示した。しかし、400~500nm 域の吸収特性については、スズナフタロシアニンの誘導体がやや良化しているものの、全体としてその相対強度を大きく減ずることができず根本的な問題解決には至らなかった。800~810nm、または 850nm 前後の狭い範囲を選択的に吸収する色素としては有用である。

2.1.3 近赤外線吸収色素の耐性評価

目的の波長特性を有する、またはその候補となりうる色素について耐性試験を実施した。新規に見出されたスクアリリウム色素、候補となりうるナフタロシアニン誘導体の耐熱性を評価した。1/2Pc 系色素は最適合成法が未確定なため対象外とした。

色素が溶解状態である場合と、結晶または凝集状態で分散している場合とでは耐性に大差あることは明白である。色素の溶解、または分散状態における耐性の一次評価を行った。試験結果は次の通りである。

(1) スクアリリウム系色素 (ビススクアリリウム色素 1a)

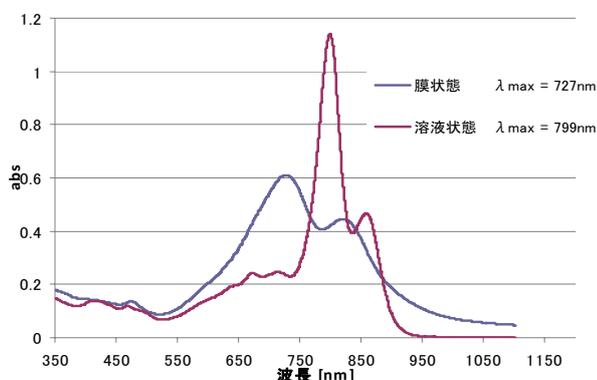
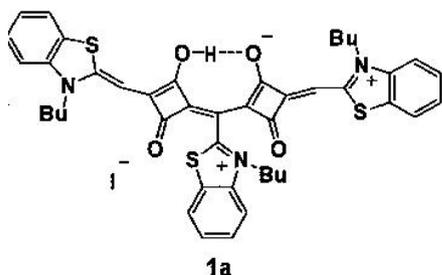


図 2-8. ビススクアリリウム色素 1a の吸収スペクトル

色素 1a は溶解した溶液状態と成膜後の固体状態ではスペクトルが大きく違っている。分子の会合によるものであり、バインダー樹脂等のマトリックスがないところでは薄膜に見られる会合・凝集状態によりブロードな光吸収となる。

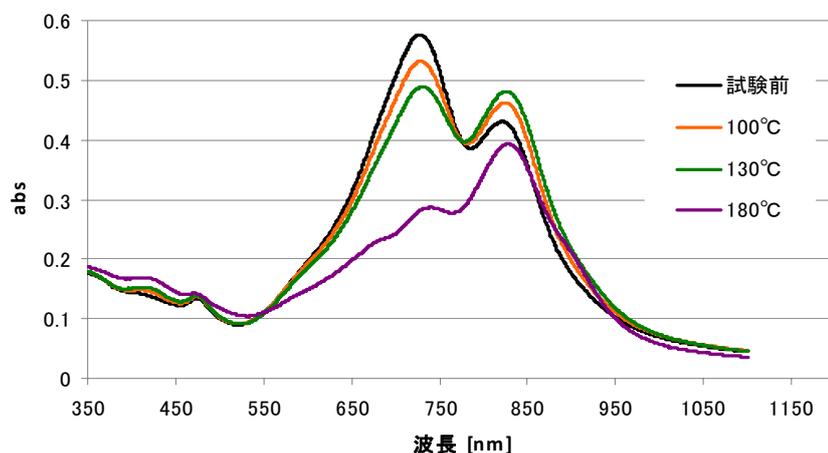


図 2-9 ビススクアリリウム色素 1a の耐熱性結果

1 時間暴露の耐熱性評価では、130°Cまでは徐々に劣化しているが、180°Cで大きく劣化していることが分かる。凝集状態でのこの劣化度合いは必ずしも強い耐性とは言えないが、金属錯体にするなど改善の余地が十分ある候補色素と考える。

(2) Al-ナフトロシアニン、Sn-ナフトロシアニンの誘導体

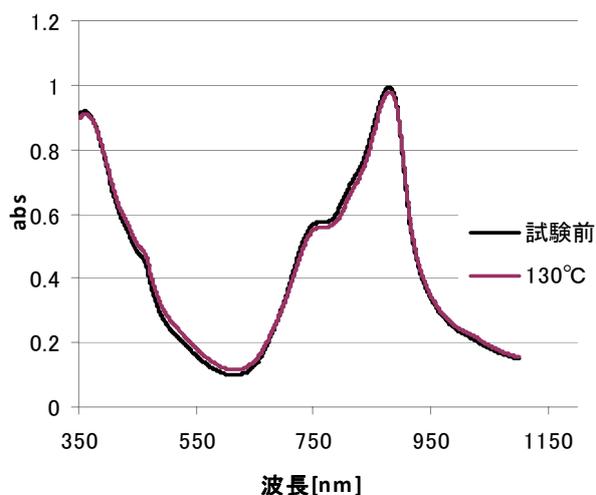


図 2-10. AlNc の耐熱性試験の吸収スペクトル

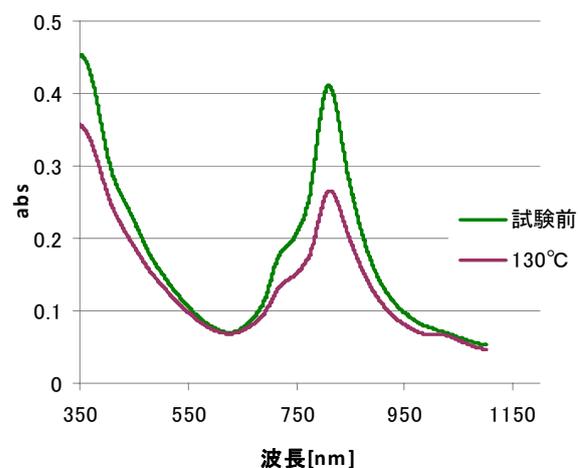


図 2-11. AlNc 誘導体の耐熱性試験の吸収スペクトル

アルミニウムナフトロシアニン (AlNc) とその誘導体 (AlNc 誘導体) の耐熱性試験の結果は、元の AlNc 顔料は変化なく問題ないことが分かるが、誘導体は大きく劣化する結果であった。加熱条件下の使用は難しいと言える。

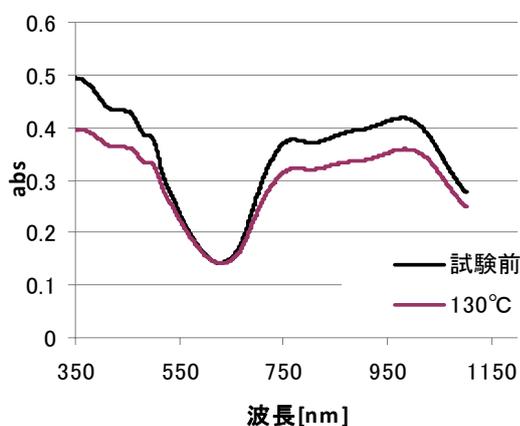


図 2-12 SnNc の耐熱性試験の吸収スペクトル

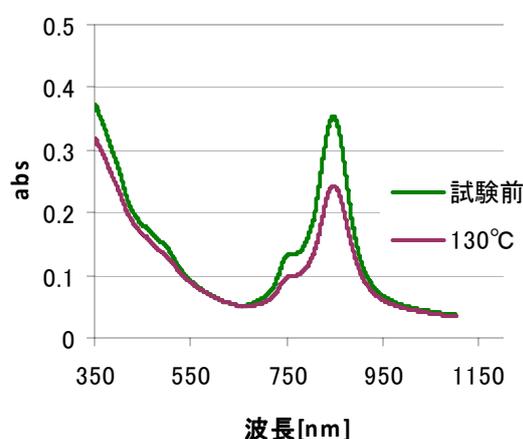


図 2-13. SnNc 誘導体の耐熱性試験の吸収スペクトル

スズナフトロシアニン (SnNc) とその誘導体 (SnNc 誘導体) の薄膜での吸収波長は大きく異なっている。誘導体が会合性、結晶性のない分子構造に変化したためである。

耐熱性評価では元顔料の SnNc そのものが予想に反して劣っている結果であった。その誘導体の耐性劣化は AlNc 誘導体と同様に分子構造由来の根本的なものであり、何らかの抑制手段が必要と思われる。顔料タイプであるため実用途には大きな問題とされない利用も考えられる。ナフトレン系の基本骨格は、さらに異なる官能基の導入や結晶形の検討により目標達成の可能性のある候補色素と考えられる。

2-2 耐性の優れた可視領域波長選択吸収色素の開発

液晶ディスプレイや有機 EL では、バックライトや自発光の発光スペクトル特性から、純粋な 3 原色 (赤、青、緑) 以外の波長が混在するため、ディスプレイとしての色再現性に問題があった。具体的には青～緑の間波長の 500nm、緑～赤の間波長の 600nm の光カットにより純粋な Red、Green、Blue の波長のみを取り出したいという要請がある。現在、その波長カットに適した色材が少なく、特に耐性面で 500nm 吸収色素がないことが課題となっている。波長選択性に適した染料の使用では耐性が問題であり、耐性に有利な顔料を用いると、本課題の最大のポイントとなる狭い限定的な吸収パターンが得られない。これらの波長特性、耐性課題を解決し、ディスプレイの高効率化、高精細化、高機能化の実現のため、有機化合物を対象に新規な分子構造、結晶構造の機能性色素の開発が喫緊の課題となっている。

吸収極大波長が $500 \pm 10\text{nm}$ 、および $580 \pm 10\text{nm}$ であって、その透過率 (T%) が 15% 以下

のとき、その他の可視領域の透過率 (T%) が 70%以上であること。さらに、耐性面において、耐熱、耐光試験後の特性が初期特性の 90%以上保持する新規色素の開発を最終目標とし、平成 21 年度は、目的のスペクトル特性の可視領域波長選択吸収色素の分子設計とその合成法の探索検討を行い、候補色素構造を見出すことを目標とした。

具体的な対応として、前記課題と同様に大阪府立大学大学院工学研究科の中澄研究室がスクアリリウム系色素を、神戸大学大学院理学研究科の瀬恒研究室がポルフィリン系色素を、山陽色素(株)がフタロシアニン系色素を対象に、過去の研究内容をベースに目的のスペクトル特性を目指した探索検討を行った。その中から有望視される化合物については、山陽色素(株)において、実用化を意識した耐性試験を実施し、スペクトル特性と耐性に関する評価を行った。

2.2.1 新規スクアリリウム系色素の分子設計および合成条件の検討

液晶ディスプレイ、有機 EL ディスプレイの高精細化、高機能化を目的として、可視部の光純度アップのために不要な可視光を吸収する耐性に優れた新規な色素の開発を行った。吸収主波長が 580 nm 付近にあるスクアリリウム色素を分子設計・合成を行い、その光学特性について検討した。チオフェン系スクアリリウム色素 **1a-1e** の 5 種類を合成し、その吸収極大波長、蛍光主波長を表 1 に示す。合成した色素 **1a-1e** の溶液中の吸収極大波長は、528~567 nm であった。

Table 1 Absorption and fluorescence properties of dyes **1a-1e** in CHCl₃ (5μM)

Dyes	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	rel. intensity	Stokes shift /nm
1a	554(0.8)	578	24	22
1b	567(0.8)	590	71	23
1c	563(1.2)	587	82	21
1d*	528(0.5)	563	80	35
1e*	549(0.6)	582	18	33

* in MeOH

図 1、図 2 に、色素 **1b**、**1c** のクロロホルム中における吸収スペクトルおよび、蛍光発光スペクトルを示す。色素 **1b**、**1c** ともその吸収極大波長で励起させたところ、蛍光発光スペクトルは、それぞれ 20 nm 程度長波長側でシャープな発光が観測された。

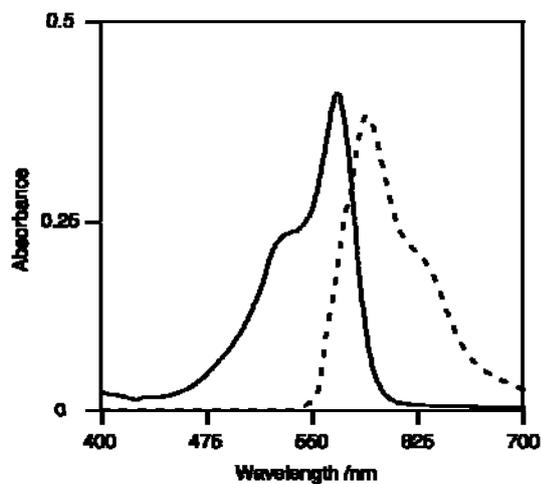


Fig.1. Absorption (solid line) and fluorescence emission (dashed line) spectra of **1b** in CHCl_3 (5 μM).

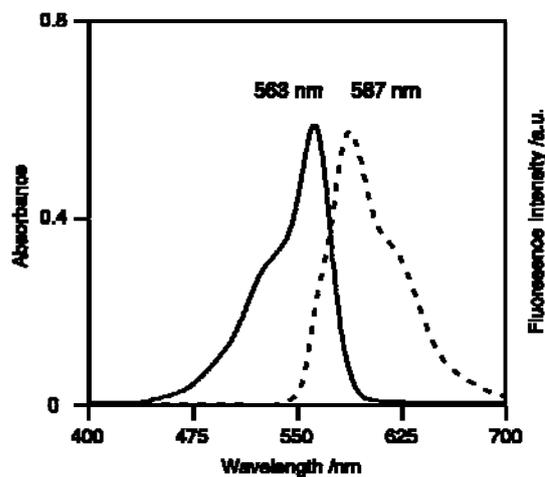


Fig. 2. Absorption (solid line) and fluorescence emission (dashed line) spectra of **1c** in CHCl_3 (5 μM).

チオフェン系スクアリリウム色素 **1b** の π 共役成分に電子吸引性のアルデヒド置を導入することで吸収極大波長が 13 nm の長波長シフトすることが認められ、さらに、固体膜中では 10 nm 程度長波長シフトすることから、ディスプレイ用途の目標とする 580 nm での吸収極大値に適した色素と位置づけられた。また、非対称型スクアリリウム色素 **1c** の X線構造解析によりスクアリリウム色素分子の平面性は高く、チオフェン部位、四角酸部位およびインドリン部位を含めた分子全体で π 共役平面を形成していることがわかった。(図 3)

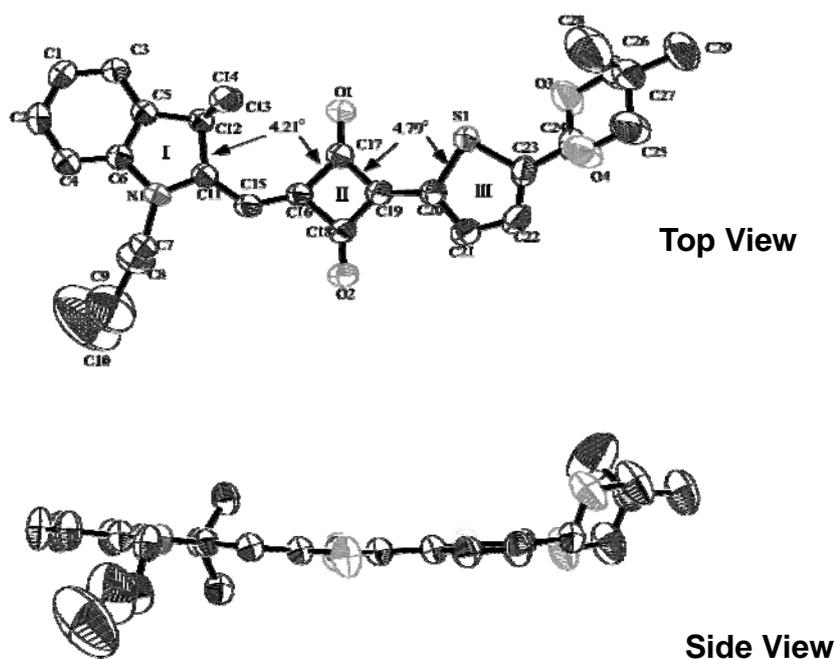


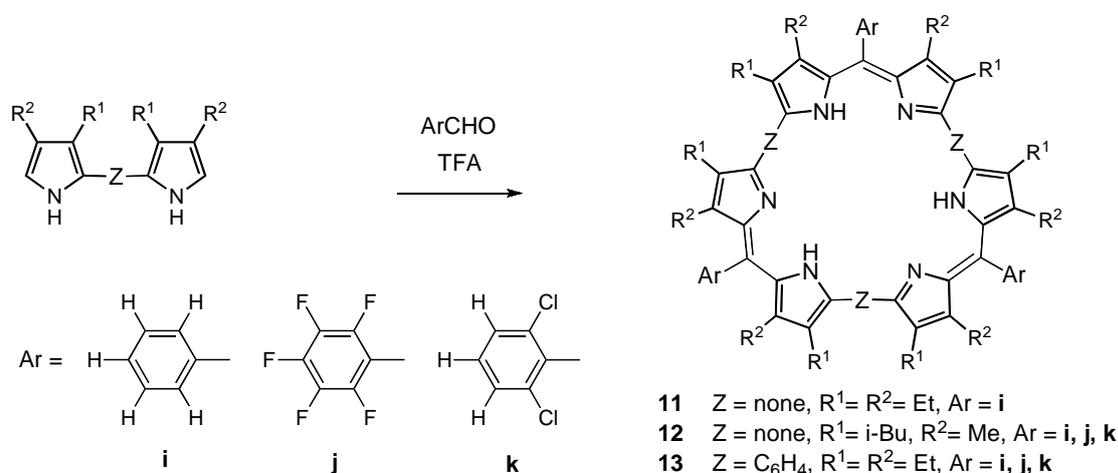
Fig. 3. ORTEP drawing of SQ dye **1c**.

2.2.2 新規ポルフィリン系色素の分子設計と合成

(1) ロザリン誘導体の分子設計と合成

各種ディスプレイの光源に対応した色純度を向上させるため、可視領域で単一の鋭い吸収帯を有し、その極大吸収波長が 490-510 nm の範囲にあるもの、および、極大吸収波長が 570-590 nm の範囲にあるものの 2 種が必要とされる。それらの吸収バンドは 10^5 程度以上の高い分子吸光係数を有し、耐性に優れたものでなければならない。構造的に安定な単一の骨格を有した色素を選択して、置換基導入などの種々の構造修飾を施す事により、広範囲の可視領域のなかでの特定波長光をピンポイントで吸収できる色素を得ることは大変重要である。波長に応じて全く異なる構造の色素を用意する場合には個別の材料合成プロセスが必要となり、耐性や光特性のファインチューニングの方法も個別的に検討しなければならないからである。しかしながら単一の分子骨格を用いて広範囲の波長に対応できる色素群を開発することは容易ではない。

本研究では、構造的に安定で強い吸収帯を有するポルフィリンに着目した。ポルフィリンは 400 nm 付近に Soret 帯と呼ばれる強い吸収帯を有しているが、 π 共役系の環サイズを大きくすることにより、相当する主吸収帯を長波長化することが可能である。ポルフィリンの環拡大誘導体のなかで、ピロール 6 個からなるロザリンは 1992 年に Sessler 等によって合成が報告されているが、その環形成反応の収率が極めて高いという特徴がある。酸性条件下でピロール 4 分子とアルデヒド 4 分子を用いるポルフィリンの合成収率は 20% 程度であるが、酸性条件下でビピロール 3 分子とアルデヒド 3 分子を用いるロザリンの合成収率は 60% 程度になる。ロザリン誘導体の吸収波長に及ぼす置換基効果は殆ど調査されていないが、プロトン化により主吸収帯が長波長化し、先鋭化すること、酸化分解に対して耐性が向上することはロザリン誘導体が実用化の可能性を秘めていることを示している。そこで、ロザリンを母体骨格とする種々の色素誘導体を合成し、その吸収波長、吸収強度特性、耐熱性、耐光性を明らかにすることを目的とした。



(Scheme 5)

α 位無置換のビピロール **5**、**6**、**9**、**10** に対して小過剰量の芳香族アルデヒドと触媒量のトリフルオロ酢酸を加え、ジクロルメタン中、室温で24時間攪拌した後、DDQ (2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノン)を加えて2時間攪拌を続け、生成物を精製する事によって、目的のロザリン誘導体を良好な収率で得ることができた(Scheme 5)。

テトラエチルビピロール **5** から得られる母体のロザリン **11** の収率は60%であるが、ピロール β 位の置換基が Et、Et から iso-Bu、Me に変化すると収率低下が見られ、**12i** の収率は24%であった。ピロールと芳香族アルデヒドとの反応で得られるメソテトラアリアルポルフィリンの場合にはメソ位にペンタフルオロフェニル基や 2,6-ジクロロフェニル基を有するポルフィリン誘導体が酸化に対して安定であることが知られているので、ペンタフルオロベンズアルデヒド、および、2,6-ジクロロベンズアルデヒドを用いた環化反応を行い、**12j** および **12k** をそれぞれ33%および15%の収率で得た。スパーサーの導入により環サイズが大きくなっても収率の低下は顕著には見られず、ベンゼンスパーサーを有するビピロール **9a** とベンズアルデヒドとの反応ではロザリン誘導体 **13i** が60%の収率で得られた。

(2) ロザリン誘導体の吸収波長特性

以下の図2には合成した **12i**、**12j**、**12k** 過塩素酸塩のジクロルメタン中でのスペクトルを示した。これらは環サイズの最も小さい母体ロザリン色素のトリカチオンであり、それぞれ501, 517, 522 nm に吸収極大を有する。**12i** は求められている第一の波長範囲のほぼ中央に吸収を有し、他の領域には殆ど吸収を有しないので目標の光選択吸収色素の有力な候補となりうる。また、図3には **13i** のジクロルメタン中でのスペクトル及び、塩酸添加後のスペクトルを示した。これらはベンゼンスパーサーを有する環拡大ロザリン誘導体であり、505 nm の吸収バンドがプロトン化により先鋭化し、吸収極大は559 nm にシフトした。メソ位の芳香族置換基を変化させることにより、極大吸収波長の長波長化が可能であるので、**13i** 塩酸塩の誘導体は目標とする第二の波長範囲に適合する光選択吸収色素の有力な候補となりうる。

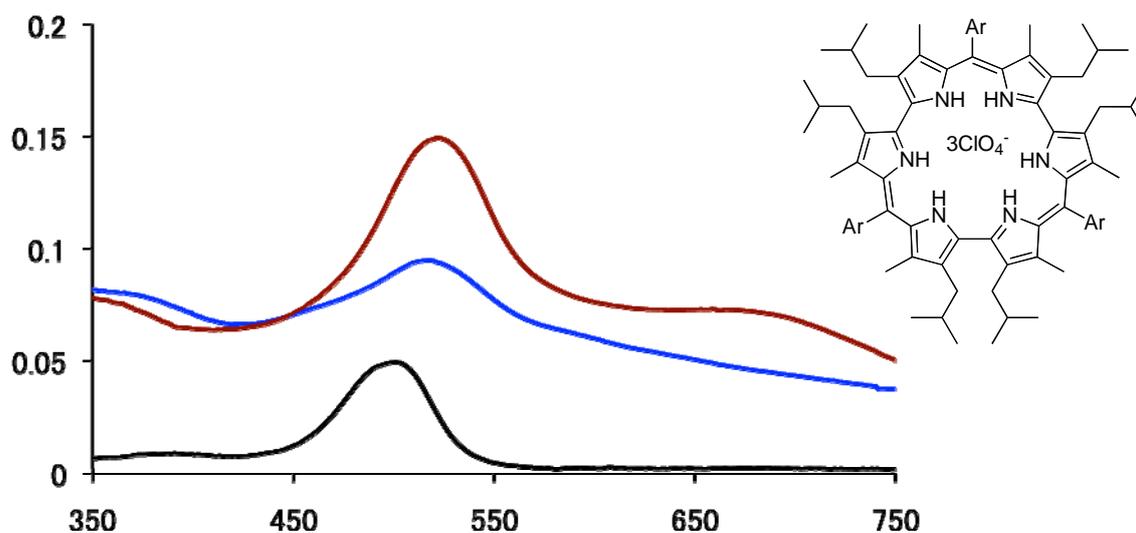


図 2. **12i**, **12j**, **12k** 過塩素酸塩のスペクトル、吸収極大はそれぞれ 501, 517, 522 nm.

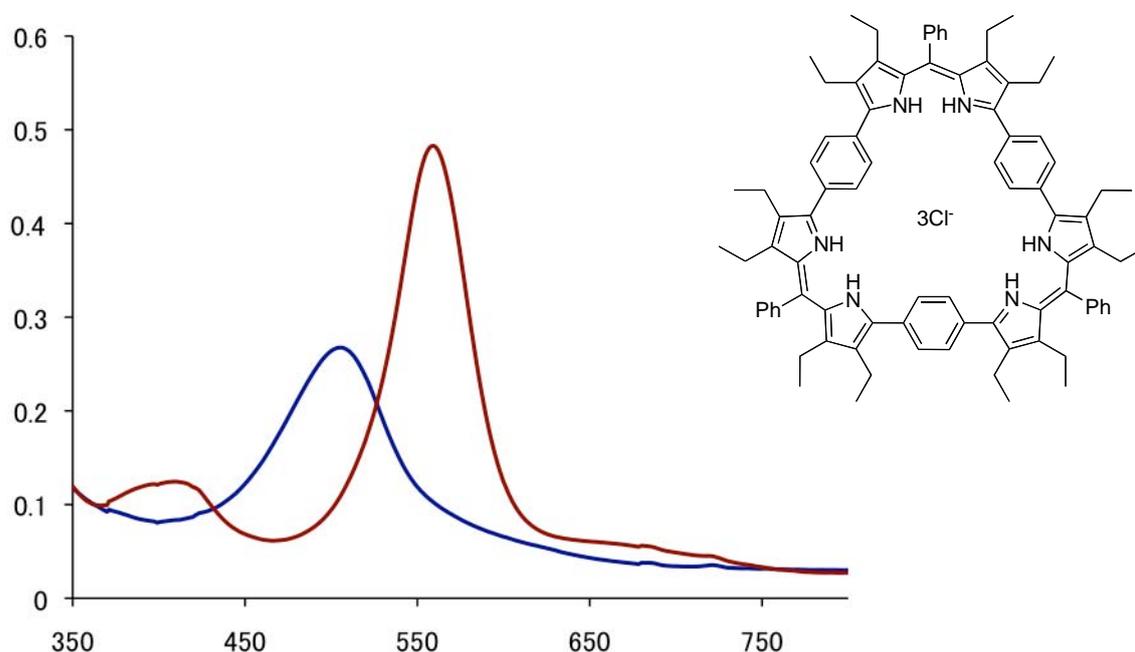


図 3. **13i** および **13i** 塩酸塩のスペクトル、吸収極大はそれぞれ 505 nm, 559 nm.

以上、述べたように、合成したロザリン誘導体のスペクトル特性と分子構造の関係についてはある程度の知見が得られたが、耐性評価を行うための試料の大量合成は今後の課題である。2, 3の誘導体に関しては、耐性の一次評価試験を行ったが、決定的な弱点は認められず、さらに改善の余地があるものであった。

2.2.3 可視領域波長選択吸収色素の耐性評価

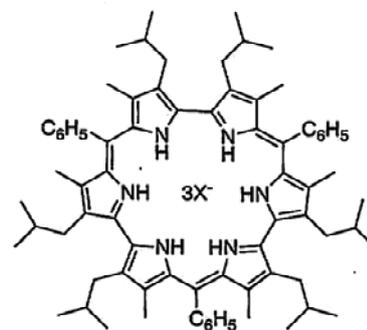
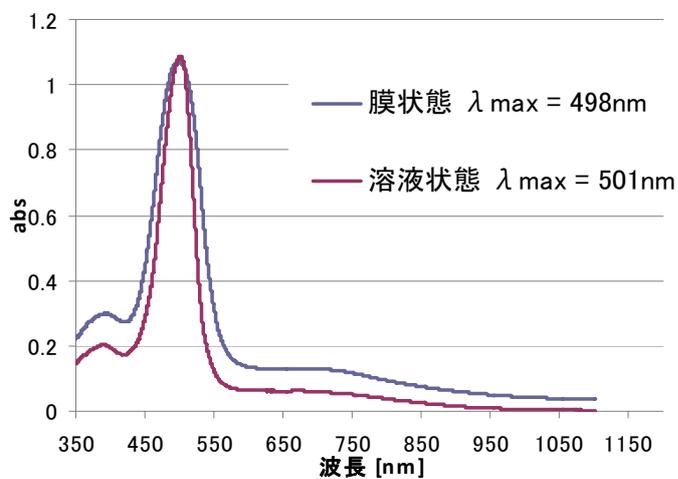
(1) 新規ポルフィリン系色素（ロザリン誘導体：色素 **12i**、色素 **12j**）

新規に分子設計、合成に成功した2つのロザリン誘導体（色素 **12i**、色素 **12j**）について耐熱性と耐光性の一次評価を行った。130℃までの耐熱性は僅かの劣化で、溶解液から得た薄膜としては改善余地ある範囲の物性と判断した。色素 **12i** に比しフッ素を含有した色素 **12j** の方が耐性で劣る傾向を示し、特に耐熱性で高温加熱での劣化は試験前の予想に反した結果であった。評価結果を図 2-3-1～図 2-3-6 に示した。

2つの色素とも溶液とその乾燥固体薄膜からのスペクトル形状が同じであることから、結晶化、凝集することなく分子状態で固定されていると推定した。その観点から基本的にこれら色素は分子構造としてはかなり耐性の強い構造であると考えられる。

今後、その使用方法の工夫により目的を達成することも可能であり、またさらに分子構造の設計から耐性アップを図ることや、不溶溶媒中での微粒子分散検討により、耐性とスペク

トルの両立を図り目的達成が可能となる新規構造色素と言える。



色素 12i X=ClO₄

図 2-3-1 色素 12i の吸収スペクトル(溶液、薄膜)

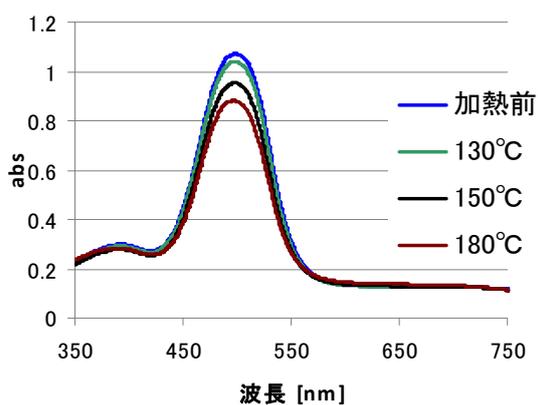


図 2-3-2 色素 12i の耐熱性試験の吸収特性

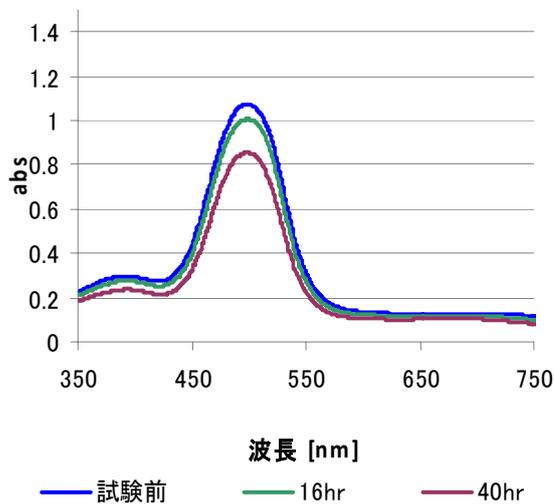


図 2-3-3 色素 12i の耐光性試験の光吸収特性

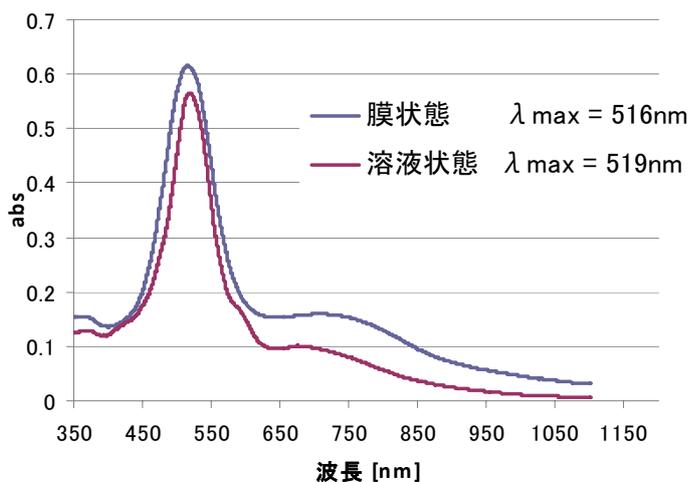
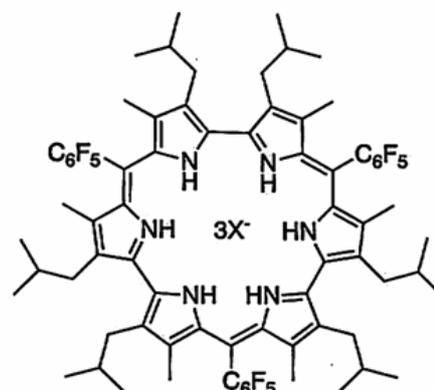


図 2-3-4 色素 12j の吸収スペクトル(溶液、薄膜)



色素 12j X=ClO₄

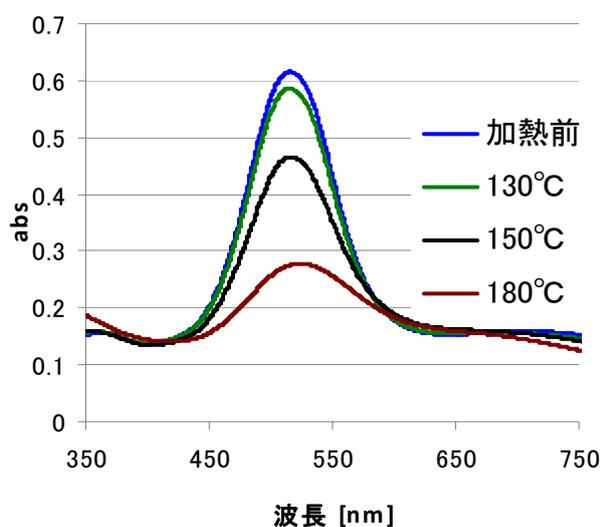


図 2-3-5. 色素 12j の耐熱性試験の吸収特性

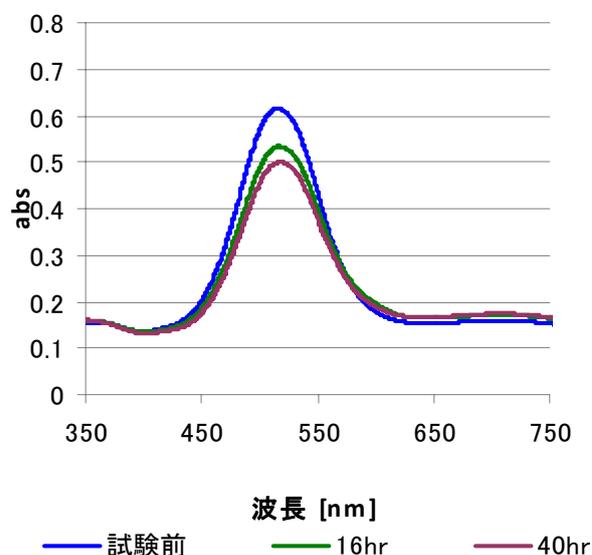


図 2-3-6. 色素 12j の耐光性試験の吸収特性

第 3 章 全体総括

3-1 研究開発成果

PDP、LCD、有機 EL 等の薄型ディスプレイには、その画質向上のため、近赤外線吸収、可視選択吸収色素によるカットフィルターが求められるが、現在使用中の色素は、各種染料が多く使われているため、耐熱性、耐光性等諸耐性で問題がある。そこで、これらの波長特性、耐性課題を解決し、ディスプレイの高効率化、高精細化、高機能化の実現のため、有機化合物を対象にして新規な分子構造、結晶構造の機能性色素の開発を行った。

その対応のため、大阪府立大学はスクアリリウム系色素、神戸大学はポルフィリン系色素、山陽色素（株）はフタロシアニン系色素を中心に、その目標とする波長特性と耐性の両立を図るべく新たな分子設計、合成法の研究開発を行った。その結果、以下の成果を得ることができた。

①耐性の優れた新規な近赤外線吸収色素の開発検討

- ・ 新規なスクアリリウム系近赤外線吸収色素として、755-875nm に吸収極大を持つ新規な非対称型ビススクアリリウム色素の合成に成功した。さらに、非対称型ビススクアリリウム色素の合成法を応用することで、940 nm の長波長領域に吸収を持つものが得られた。
- ・ 新規なフタロシアニン系色素としてその半分の構造 (1/2Pc) にあたるジアリルアザジイソインドリルメテン系色素の基本骨格の化合物の合成に成功した。さらに官能基の導入で

約 100nm の吸収極大の長波長化も可能であった。これらは、合成工程が簡単で高い収率が期待できるため目標達成への有力な新規構造色素と言える。

- ・ 耐性に有利な既存ナフトロシアニン顔料に特定の官能基を導入した誘導体が吸収波長特性において有用であり、目的の候補色素のひとつと考えられた。

以上のように、スクアリリウム系色素、フタロシアニン系色素からそれぞれ目的の新規な色素構造、またはその候補色素を見出すことができた。耐性面でさらに検討の余地が有り、ポルフィリン系色素を含み、その改善のための分子設計、耐性向上の検討を継続する。

②耐性の優れた可視領域波長選択吸収色素の開発検討

- ・ チオフェン系スクアリリウム色素の複数の合成から、固体膜中で 580nm に達する吸収極大波長の新規色素構造が得られた。また、非対称型スクアリリウム色素の X線構造解析によりその詳細構造まで解析することに成功した。
- ・ ビピロールと芳香族アルデヒドを用いる Rothmund 反応で生成するロザリン誘導体のうち、メソ位に種々の芳香族置換基を有するロザリン誘導体の合成が容易で、さらにスペーサーを挿入した環拡大ロザリン誘導体の合成も収率よくできた。酸を加えて生成するトリカチオンやベンゼンスペーサーを持つ環拡大ロザリン誘導体は 500 nm 付近に極大吸収を示し、また、メソ位の芳香族置換基を変化させることにより、目標の 570 ~590 nm の吸収極大の新規色素の候補を提案することが出来た。

以上のように、可視領域の 500nm、または 600nm を選択的に吸収する新規な色素をスクアリリウム系、およびポルフィリン系色素から提案することができた。特にポルフィリン系のロザリン誘導体は分子構造的にかなり耐性が強い優位性が認められた。しかし、実用化のためには、さらに耐性面で改善する必要がありその検討を継続する。

3-2 研究開発後の課題・事業化展開

本年度の研究開発によって、2 つの課題解決に対応する新規な色素構造を複数提案することが出来たが、耐性面で実用化レベルに達していない色素構造もある。吸収波長域の最適化や用途別の耐性付与の検討がさらに必要であり、本年度成果をベースにさらに検討を継続する。本年度中に未着手となった検討内容もある。すなわち優れた分子設計に続き、その結晶化や分散検討も必要と考えられる。波長特性と耐性の両立を図るため、これら方針による検討も今後加えていきたい。

これら継続検討の中で目標品質への達成度を見極めながら、適時実用化を目指した工業化検討を並行する。それら成果物については山陽色素株式会社の営業活動の中で、加工を専門とする化学メーカー、情報家電メーカーに試作サンプルを提供・紹介し、市場展開、拡販を積極的に進めていきたい。

また、この研究開発で得られる色素は、同様機能を必要とするディスプレイ以外への応用展開が可能であり、関連ニーズに応える事業展開も図っていきたい。

同時に、得られた発明内容は特許出願によりその権利を保護する対応を進めたい。

この報告書に使用されている用紙は、紙へのリサイクルが可能です。