

平成23年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「薄膜白色光源用電界発光型インクの開発」

研究開発成果等報告書

平成24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】

	頁
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	2
1-2. 研究体制	5
1-3. 研究成果概要	8
1-4. 当該気研究開発の連絡窓口	10
第 2 章 研究開発内容および成果	
2-1. <u>白色有機 EL 用発光材料の課題</u>	
(公立大学法人大阪府立大学、山田化学工業株式会社、大阪府立産業技術総合研究所)	
1-1. 染料系蛍光材料の合成基盤技術開発	11
1-2. 有機金属錯体系りん光材料の合成基盤技術開発	12
2-2. <u>白色有機 EL 用高分子半導体材料の課題</u>	
(公立大学法人大阪府立大学、大阪府立産業技術総合研究所)	
1-1. 白色有機 EL 用高分子半導体材料の合成基盤技術開発	14
2-3. <u>薄膜白色光源用電界発光型インクの物性値最適化と塗布膜厚均一化技術開発への対応</u>	
(株式会社ヒラノテクシード、山田化学工業株式会社、大阪府立産業技術総合研究所)	
1-1. 量産工程を考慮した装置化技術とプロセス技術の確立	15
第 3 章 全体総括	17

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

【背景】

近年、薄型ディスプレイの軽量化、低コスト化の観点から、液晶ディスプレイや有機 EL ディスプレイのさらなる薄型化への要請が高まっている。しかしながら、現在の液晶ディスプレイ用の光源は、冷陰極蛍光ランプと導光板を組み合わせた導光板方式が主流である。そのため、冷陰極蛍光ランプの管径が細くなると、陽光柱での電界強度ならびにプラズマ密度が増大して、輝度及び発光効率が悪くなることから、蛍光ランプの細管化は困難であり、バックライトの薄型化への要請には答えることができない。また、現状の有機電界発光 (EL) 方式を用いた白色自発光の薄膜光源では、作製方式に真空プロセスを用いることから画面サイズの大型化は困難である。しかしながら、有機 EL 方式では、自発光方式に加えて、薄型基板の利用による超薄型化、超軽量化が可能になることから液晶ディスプレイのバックライトや一般薄膜照明光源として大きな需要が見込まれている。そのため、大面積化を目指した生産性、低コストに優れた有機 EL 方式による薄膜照明光源のための生産技術の確立が求められている。

現在、低コストの薄型ディスプレイ部品の生産技術確立に向けた研究開発が国内で進められているが、有機 EL 方式による液晶ディスプレイ用バックライトや一般薄膜照明光源の大面積化においては、真空プロセス方式では大きな進展は認められない。そのため、白色発光型有機 EL デバイスの大面積化は、大面積化に制限のある従来の真空プロセスではなく、当開発研究のように塗布方式を用いることによって可能となり、低コスト化も容易に達成できることから、有機 EL 方式による液晶ディスプレイ用バックライトや一般薄膜照明光源の実用化のスピードは速い。この白色発光型有機 EL デバイスの性能基準を達成するためには、種々の有機発光材料の少量迅速合成と材料の特性評価を一体化し、さらに得られた発光材料を塗布用の安定なインクにするための高機能化学合成基盤技術の確立が急務となっている。

このような状況下、山田化学工業株式会社、株式会社ヒラノテクシード、大阪府立産業技術研究所及び公立大学法人大阪府立大学は共同で、経済産業省の戦略的基盤技術高度化支援事業の公募研究課題に「薄膜白色光源用電界発光型インクの開発」を提案し、採択されて委託研究を進めることとなった。

【目的】

本研究開発では、これまでに蓄積した合成プロセスの効率化と合成ノウハウを利用して発光効率に優れ、塗布方式に対応できる環境低負荷型溶媒から構成される発光材料を導き出し、ホール輸送性高分子と電子輸送性化合物とを混合し、ポットライフが長く、使い勝手が良い“インク”を作製する。さらに、発光性インクを大面積に塗布することによって、大型白色発光光源を開発する。これまでに、塗布用の有機 EL 材料が開発されてきたが、溶媒として、クロロホルム、トルエン等の環境に大きく負荷を与える溶媒にしか溶解しないものが多く、有機 EL デバイスの作製において、人体をふくめた環境に大きな負荷を与えてきた。その結果、塗布方式の有機 EL デバイスの開発が遅れてきた一つの原因でもある。そこで、本研究開発では、半導体プロセスのリソグラフィ技術に用いられるレジストの溶媒である人体も含めて環境に対する負荷が低いケトン系溶媒を利用することで、安心・安全な有機 EL 方式の白色光源に適したインクを開発、調製する。さ

らに、均質な塗布膜を形成できる電界発光型インクの物性値最適化を実施すると共に、塗布工程、乾燥工程および素子構成の最適化によって大型基板の実用化および量産化に対応した製造プロセスを設計し、技術実証を行うことが目的である。

【目標】

低環境負荷溶媒による蛍光・りん光材料分散高分子電界発光インクを調製し、塗布プロセスによって、薄膜電界発光デバイスを作成する。この成果を更に発展させ、実用化レベルの素子性能を目指して、蛍光材料・りん光材料及び高分子半導体ホスト材料の開発を行う。さらに塗布・乾燥工程及び素子構成の最適化によって、薄膜白色光源用蛍光・りん光材料分散高分子電界発光型インクとデバイス作製技術を本事業で開発する。本事業の具体的な目標値を以下に示す。

【1】白色有機 EL 用発光材料の課題

【1-1】染料系蛍光材料の合成基盤技術開発

- ① 実用化レベルの素子性能を目指した染料系蛍光材料を創製する。その際にインク特性や高分子半導体との組み合わせを考慮した新規材料開発を目指す。
- ② パラレル液相自動合成技術を駆使して、高効率に合成研究を進める。また、工業規模での生産を見据え、スケールアップした合成を可能にするルートを確認するとともに、低コスト生産の技術開発を行う。
- ③ 発光層の材料組成と素子構成を最適化し、毛細管塗布サイズ（5cm 角以上）の素子で白色光源として応用可能な特性、平均演色性評価数 90、発光輝度 15000 cd/m²を満たす材料の選定と素子設計を行う。

【1-2】有機金属錯体系りん光材料の合成基盤技術開発

- ① 高輝度・高効率の白色電界発光を実現するための有機金属錯体系新規りん光材料の開発を行う。インク特性や高分子半導体との組み合わせを考慮した新規材料を開発し、効率的な合成ルートの確立を目指す。
- ② 有機金属錯体系りん光材料の迅速な材料開発を目指し、パラレル液相自動合成技術を駆使して効率的に合成研究を進める。スケールアップを可能にする合成ルートを確認するとともに、各反応段階の反応条件の最適化を行って、高効率・低コストの材料生産の技術開発を行う。
- ③ 発光層の材料組成と素子構成を最適化し、毛細管塗布サイズ（5 cm 角以上）の素子で白色光源として応用可能な色調を有する発光材料を検索するとともに、発光輝度 15000 cd/m²、電流効率 10 cd/A、及び電力効率 12 lm/W を満たす材料構成と素子設計を行う。

【2】白色有機 EL 用高分子半導体材料の課題

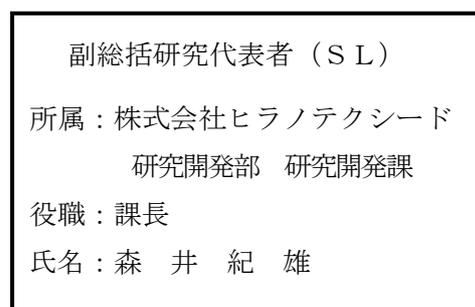
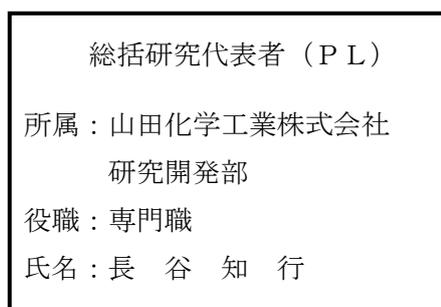
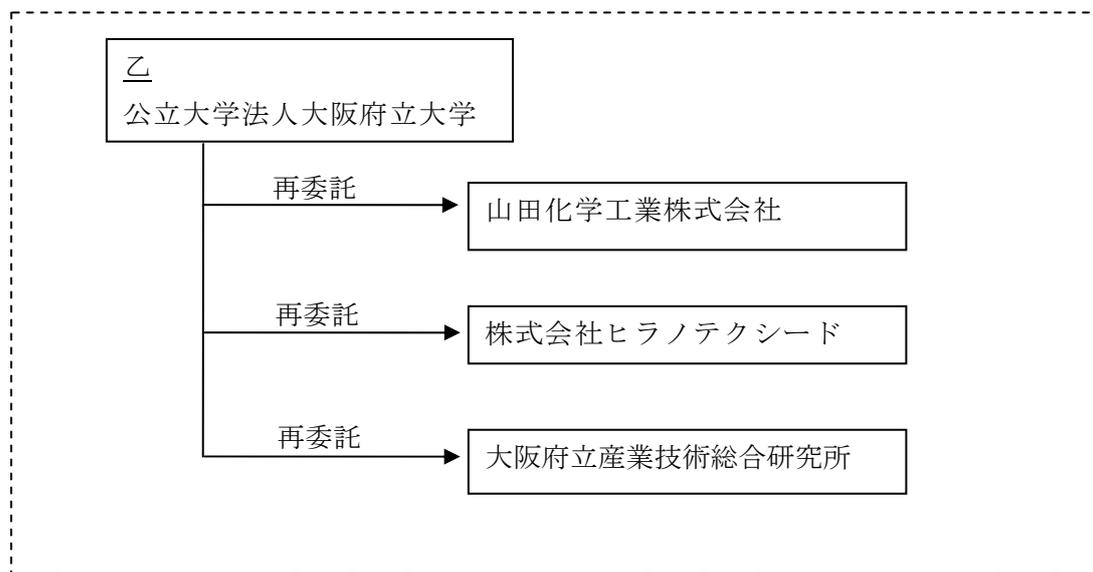
- ① 半導体特性および成膜特性に優れた高分子半導体材料の開発を目的として、バンドギャップ 3.0 eV 以上を有し、かつ均質な薄膜形成（膜厚 100 nm 以下）を可能とするために、環境低負荷溶媒に対して溶解特性を有する高分子半導体を新規合成する。
- ② 新規開発した高分子半導体材料について、薄膜白色光源用ホスト材料として求められる適正な半導体特性、成膜性、ならびに発光材料との相溶性について評価する。

【3】薄膜白色光源用電界発光型インクの物性値最適化と塗布膜厚均一化技術開発への対応

- ① キャピラリー塗布方式には、膜厚と膜厚分布精度を左右する制御因子が多数存在するが、塗布液の物性値（粘度、チクソ性、濃度、乾燥性など）が塗布性能に及ぼす影響度も非常に大きいため、実際に塗布テストと膜質評価を行いながらインクの各物性値を調整し、ムラのない均質な塗布膜を形成できる電界発光型インクの物性値最適化を実施すると共に、大型基板の実用化を目指した素子構成を設計し、技術実証を行う。
- ② キャピラリー塗布方式を用いて、150 mm 角の基板上に膜厚 100 nm 以下の発光層を精度良く均質に形成するため、基板の前処理方法の確立、塗布装置の各制御因子並びに乾燥方法の最適化を行い、有機 EL 素子の量産化に対応した塗布プロセス技術を開発する。

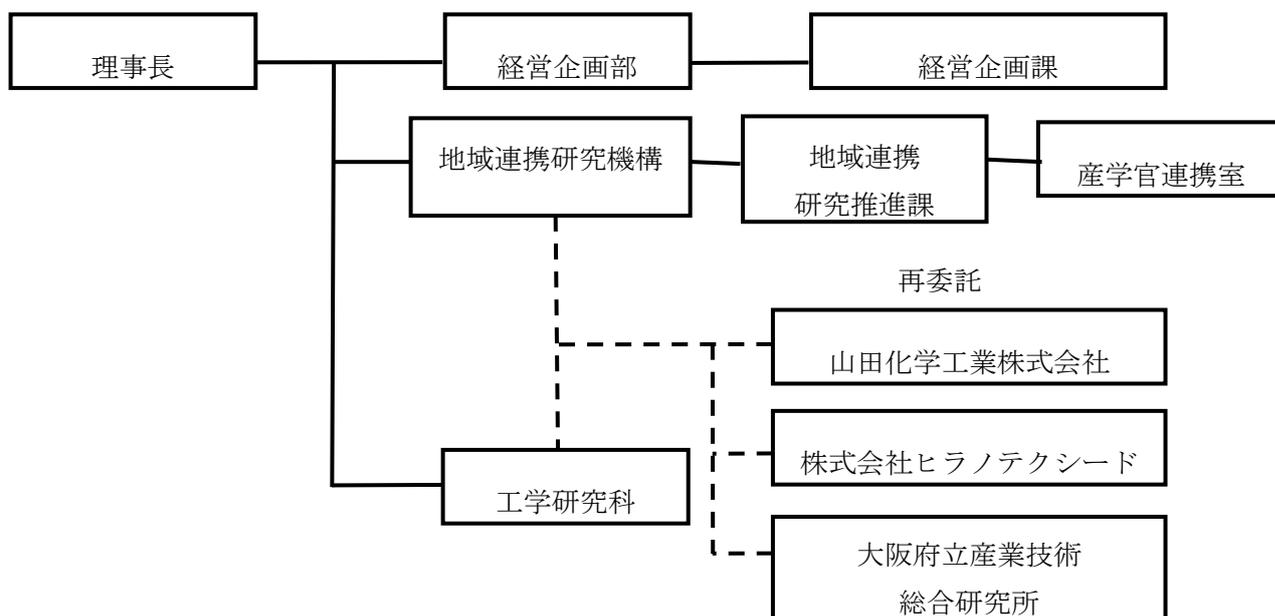
1-2. 研究体制

【研究組織】



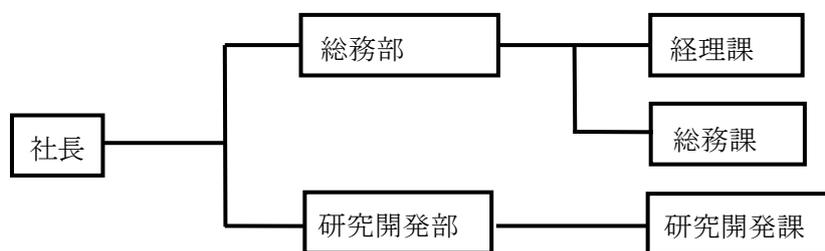
【管理体制】

①事業管理者 [公立大学法人 大阪府立大学]



②再委託先

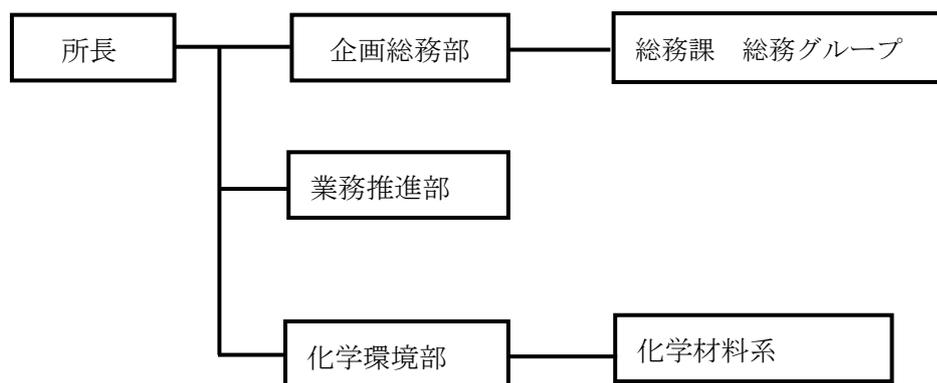
山田化学工業株式会社



株式会社ヒラノテクシード



大阪府立産業技術総合研究所



【研究者】**【公立大学法人大阪府立大学】**

氏名	所属・役職
八木 繁幸	大学院工学研究科物質・化学系専攻 准教授

【山田化学工業株式会社】

氏名	所属・役職
長谷 知行	研究開発部 専門職
峯 真知子	研究開発部 研究員
高田 篤史	研究開発部 研究員

【株式会社ヒラノテクシード】

氏名	所属・役職
森井 紀雄	研究開発部研究開発課 課長
村田 充孝	研究開発部研究開発課 研究員

【大阪府立産業技術総合研究所】

氏名	所属・役職
櫻井 芳昭	化学環境部・化学材料系・主任研究員

【協力者】

氏名	所属・役職
高山 裕一	大日本塗料株式会社 事業開発部 新事業創出室 室長
柴田 賢一	三洋電機株式会社 総務人事本部 人財開発部 担当部長
村上 博	ニッポ電機株式会社 取締役常務執行役員 技術生産本部長

1-3. 研究成果概要 (平成 21~23 年度)

塗布工程による薄膜白色電界発光素子の実用化を目指して発光材料と低環境負荷溶媒を用いる塗布技術の開発に取り組んだ。塗布型電界発光材料は、高分子半導体に蛍光色素もしくはりん光発光材料をドーパントとして使用するため、発光素子の特性向上のためには発光材料および高分子半導体の高性能化が必須である。そこで、高機能化学合成による蛍光発光材料、りん光発光材料、高分子半導体の新規材料開発を実施した。

【1】白色有機 EL 用発光材料の課題

【1-1】染料系蛍光材料の開発

環境低負荷溶媒を用いた塗布プロセスで大面積白色発光素子を実現するために、インク溶剤に対する溶解性が高く、高分子薄膜中で高い発光量子収率を有する蛍光材料の開発を目的とした。白色発光素子の実現のためには、補色関係にある二色の材料の分散もしくは RGB 三原色を分散する手法のどちらかが採用される。ケトン系溶媒をインク溶媒として主に検討した結果、各色とも溶媒に対する溶解度は実用可能レベルに達しており、高分子薄膜中での発光量子収率についても 70%を超えるものを数多く開発することに成功した。

本項目では、溶液塗布による白色有機電界発光素子の高性能化実現のため、新規発光材料を用いた電界発光型インクの開発とそれらを用いた有機電界発光素子について検討した。まず、単色での素子特性の良好な発光材料の探索し、それら材料を高分子半導体中に複数分散することにより白色発光素子の実現を検討した。蛍光材料による二色系および三色系、蛍光材料とりん光材料を組み合わせた二色系および三色系について検討した結果、いずれの素子においても発光輝度が目標値である 15000cd/m^2 を超える素子を得ることに成功した。しかし、平均演色性評価数 Ra については、目標値 90 以上を達成したのは三色系についてのみであった。

蛍光材料とりん光材料の混合による二色系および三色系白色発光素子については、いずれの系においても高効率化に成功した。発光輝度について大きな差はみられないが、各効率については大幅な高効率化に成功した。

【1-2】有機金属錯体系りん光材料

薄膜白色光源用電界発光型インクに適応可能な高発光性りん光材料の検索について検討した。青色りん光材料 **Ir-1** と赤色りん光材料 **Ir-2** について PMMA 薄膜中の Φ_{PL} 値を測定したところ、**Ir-1** では $\Phi_{\text{PL}} = 0.83$ 、赤色りん光材料の **Ir-2** でも $\Phi_{\text{PL}} = 0.45$ の PL 量子収率が得られ、白色光源用りん光材料として有用であることを明らかにした。

薄膜白色光源用電界発光型インクに用いる溶媒として、環境低負荷型溶剤の選択について検討した。PLED のホスト高分子として用いる PVCz が可溶性溶媒系としてケトン系インク溶剤を開発した。これまでに開発したりん光性イリジウム錯体について、この開発した溶剤への溶解性を調べたところ、PLED 発光層用インクの調製が可能な濃度で溶解した。また、このケトン系インク溶剤を用いて、青色りん光材料と赤色りん光材料を発光材料とする二色発光型白色 PLED 用電界発光型インクの調製にも成功した。

白色光源用りん光材料として用いる青色りん光材料について PLED を作製し、その素子性能について評価した。本プロジェクトで開発した青色りん光材料を用いた PLED について OXD-7 を電

子輸送材料に使用したところ、大幅な素子性能の改善が認められた。この知見をもとに、OXD-7を電子輸送材料とする二色発光型りん光性白色 PLED を作製したところ、PBD を電子輸送材料とする二色発光型白色素子に比べて大幅な発光効率の改善が認められた。

演色性の向上を目的とした三色発光型白色 PLED に用いる高発光性黄色りん光ドーパントとして、新規ビスクロメタル化イリジウム錯体の開発を行った。これら新規黄色りん光材料を用いて PLED を作製し、素子特性を評価したところ、黄色の電界発光が得られ、三色発光型白色 PLED に応用可能なりん光材料であることがわかった。この新規黄色りん光材料を用いて、三色発光型りん光性白色 PLED を作製したところ、CIE 色度(0.331, 0.422)の白色電界発光が得られた。黄色りん光材料の添加によって緑色～黄色の領域の発光強度が補填されており、二色発光型素子に比べて、大幅な演色性の改善が認められた。

【2】白色有機 EL 用高分子半導体材料の課題

PLED の作製においては、一般的にポリビニルカルバゾール (PVCz) がホスト材料として用いられる。本項目では、PVCz よりも性能面で優れた高分子半導体の開発を目的として、ポリアクリレートおよびポリメタクリレート主鎖にペンダント基としてビナフタレンビスカルバゾール (BNPCz) を付与した新規高分子半導体を開発した。開発した高分子半導体の基礎物性を評価したところ、いずれも高分子半導体も PVCz に近い HOMO・LUMO 値 ($E_{\text{HOMO}} = -5.59 \sim -5.60$ eV、 $E_{\text{LUMO}} = -2.30 \sim -2.31$ eV) と三重項準位 ($T_1 = -2.4$ eV) を有することがわかった。これら高分子半導体をホストに用いて、緑色りん光材料を発光材料とする PLED を作製し、素子特性を評価したところ、発光材料由来の電界発光が得られ、高分子半導体ホストとして機能することが確認された。しかしながら、いずれの PLED についても、素子性能は PVCz をホストに用いた PLED に比べて劣ることがわかった。

本項目ではまた、ターフェニレンビスカルバゾールをポリアクリレート主鎖にペンダント基として付与した新規高分子半導体の開発も行った。この新規高分子半導体を用いて二色発光型りん光性白色 PLED を作製したところ、青色および赤色りん光ドーパントからの同時電界発光が確認され、白色発光が得られたが、素子性能はこれまで本プロジェクトで作製してきたりん光性白色素子よりも劣る結果となり、目標値を達成するには至らなかった。

【3】薄膜白色光源用電界発光型インクの物性値最適化と塗布膜厚均一化技術開発への対応

有機 EL 素子の量産化に向けたプロセス開発を視野に入れた検討を行った。有機層の大面积塗布が可能な毛細管塗布方式による塗布を中心に開発し、170mm 角基板上において膜厚 100nm で σ 5%以下の均一で均質な薄膜発光層を形成することに成功した。

大面积発光素子において素子全体に均等に電界発光に必要な電流を流す事が困難となる。そこで、発光部全体に均等に電流を流すため、補助電極の検討を行った。50mm 角程度の大きさの基板であれば、補助電極なしでも均一な発光は得られるが、170mm 角基板になると均一な発光を得るためには補助電極の使用が有効であり全面発光させることに成功した。ただし、輝度ムラは存在しており、有機薄膜のより精密な成膜が必要である。

1-4. 当該プロジェクト連絡窓口

【プロジェクト全体に関すること】

公立大学法人 大阪府立大学 地域連携研究機構 地域連携研究推進課

担当： 角谷 佳則

〒599-8531 大阪府堺市中区学園町1番2号

Tel:072-254-9686 Fax:072-254-9874

【研究開発内容に関すること】

山田化学工業株式会社 研究開発部

担当： 長谷 知行

〒601-8105 京都府京都市南区上鳥羽上調子町1番地1号

Tel : 075-691-4111 Fax : 075-682-1412

E-mail : hasetomo@ymdchem.co.jp

第2章 研究開発及び成果

2-1 . 白色有機 EL 用発光材料の課題

(公立大学法人大阪府立大学、山田化学工業株式会社、大阪府立産業技術総合研究所)

1-1 . 染料系蛍光材料の合成基盤技術開発

環境低負荷溶媒を用いた塗布プロセスで大面積白色発光素子を実現するために、インク溶剤に対する溶解性が高く、高分子薄膜中で高い発光量子収率を有する蛍光材料の開発を目的とした。白色発光素子の実現のためには、補色関係にある二色の材料の分散もしくは RGB 三原色を分散する手法のどちらかが採用される。インク溶媒として主にケトン系溶媒を検討した結果、各色材料とも溶媒に対する溶解度は実用可能レベルに達しており、高分子薄膜中での発光量子収率についても 70%を超えるものを数多く開発することに成功した。三色系白色発光素子に必要な RGB 三原色、二色系白色発光素子に必要な青色材料の補色関係にある黄色発光材料の PL スペクトルの一例をを図 1 に示す。以上のことから、本事業で開発した蛍光材料は白色光源用電界発光型インク材料として有用であることを示唆する結果となった。

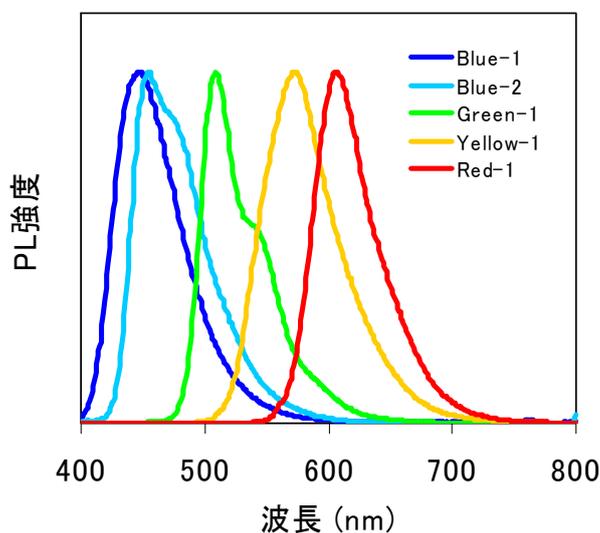


図 1. 蛍光材料の PL 発光スペクトル

本項目では、溶液塗布による白色有機電界発光素子の高性能化実現のため、新規発光材料を用いた電界発光型インクの開発とそれらを用いた有機電界発光素子について検討した。まず、単色での素子特性の良好な発光材料の探索し、それら材料を高分子半導体中に複数分散することにより白色発光素子の実現を検討した。各発光色における EL 発光時の色度座標を図 2 に示す。これら蛍光材料による二色系および三色系、蛍光材料とりん光材料を組み合わせた二色系および三色系について検討した結果、いずれの素子においても発光輝度が目標値である 15000cd/m^2 を超える白色発光素子を得ることに成功した。しかし、平均演色性評価数 R_a については、目標値 90 以上を達成したのは三色系についてのみであった。図 3 に EL 発光スペクトルの一例を示すが、二色系白色発光素子における 510nm 付近の発光強度が極端に小さくなっている。これが R_a 値の低下の原因であり、高い R_a 値を得るためには 510nm 付近を発光する材料をさらに分散しなければならない。それに対して、三色系が高い R_a 値を有する白色発光素子となるのは、極端に発光強度の小さい波長領域がないことに起因するものである。

蛍光材料とりん光材料の混合による二色系および三色系白色発光素子については、いずれの系においても高効率化に成功した。発光輝度について大きな差はみられないが、各効率については1.5~2倍と大幅な高効率化に成功した。

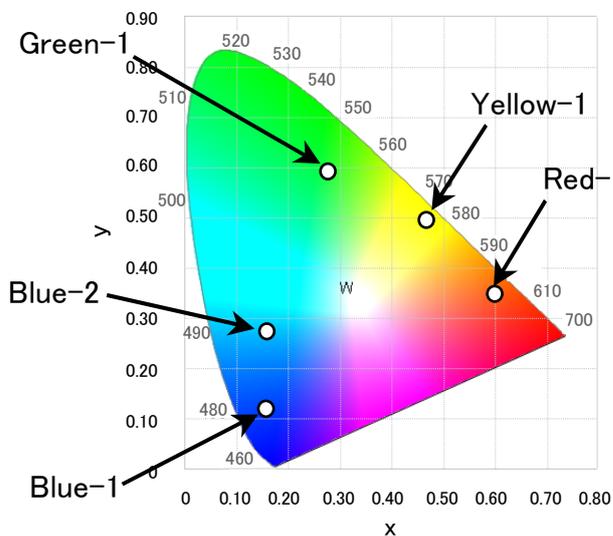


図 2. 色度座標

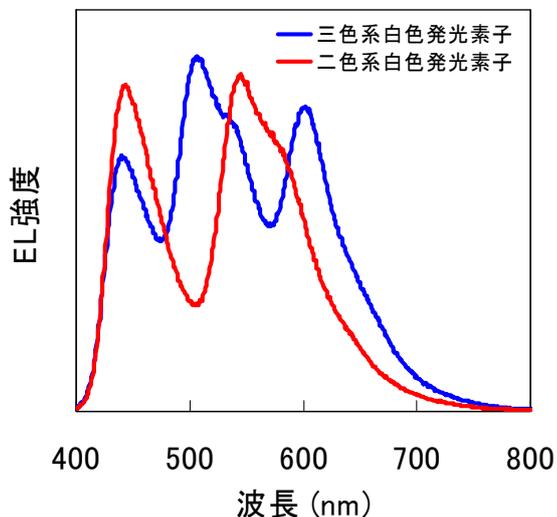


図 3. 白色発光素子スペクトル

1-2. 有機金属錯体系りん光材料の合成基盤技術開発

1) 有機金属錯体系りん光材料が可溶性環境低負荷溶剤の選択

本項目では、薄膜白色光源用電界発光型インクに用いる溶媒として、環境低負荷型溶媒の選択について検討した。PLED のホスト高分子として用いる PVCz が可溶性溶媒系としてケトン系インク溶媒を開発した。開発した青色りん光性イリジウム錯体について、開発した溶媒への溶解性を調べたところ、PLED 発光層用インクの調製が可能な濃度で溶解した。また、このケトン系インク溶媒を用いて、青色りん光材料と赤色りん光材料を発光材料とする二色発光型白色 PLED 用電界発光型インクの調製にも成功した。

2) 白色光源用電界発光型インクに適した有機金属錯体系りん光材料の検索

本項目では、薄膜白色光源用電界発光型インクに適応可能な高発光性りん光材料の検索について検討した。青色りん光材料 **Ir-1** と赤色りん光材料 **Ir-2** について溶液中での発光 (PL) 量子収率を調べたところ、**Ir-1** および **Ir-2** はそれぞれトルエン溶液中において、 $\Phi_{PL} = 0.91$ および 0.77 を示し、優れた発光特性を示すことがわかった。さらに、これらの PMMA 薄膜中の Φ_{PL} 値を測定したところ、**Ir-1** では $\Phi_{PL} = 0.83$ 、赤色りん光材料の **Ir-2** でも $\Phi_{PL} = 0.45$ の PL 量子収率が得られ、白色光源用りん光材料として有用であることを明らかにした。

本項目ではまた、演色性の向上を目的とした三色発光型白色 PLED に用いる高発光性黄色りん光ドーパントとして、新規ビスシクロメタル化イリジウム錯体の開発を行った。新規錯体は黄~橙色のりん光を示したが、これらの溶液中における発光量子収率は高々0.2程度であり、さほど良好な発光特性は認められなかった。しかしながら、PMMA 薄膜中においてはこれらの錯

体は黄色の電界発光を与え、発光量子収率は 0.45~0.63 まで向上した。また、実際にこれらの黄色りん光材料を用いて PLED を作製し、素子特性を評価したところ、黄色の電界発光が得られ、三色発光型白色 PLED に応用可能なりん光材料であることがわかった。

3) PLED 発光層の最適化に向けたりん光材料の特性評価

本項目では、白色光源用りん光材料として用いる青色りん光材料について PLED を作製し、その素子性能について評価した。市販の青色りん光材料を発光材料とする PLED について電子輸送材料に OXD-7 を用いたところ著しく素子性能の向上が認められた。本プロジェクトで開発した青色りん光材料を用いた PLED についても OXD-7 を使用したところ、大幅な素子性能の改善が認められた。この知見をもとに、OXD-7 を電子輸送材料とする二色発光型りん光性白色 PLED を作製したところ、PBD を電子輸送材料とする二色発光型白色素子に比べて大幅な発光効率の改善が認められた。

本項目ではまた、新規開発した黄色りん光材を用いて、三色発光型りん光性白色 PLED を作製した。青色りん光材料に FIrpic を、赤色りん光材料には大阪府立大学製赤色りん光性イリジウム錯体を用いて発光層組成の異なる 4 種類の三色発光型素子を作製したところ、CIE 色度 (0.331, 0.422) の白色電界発光が得られた (図 1)。電界発光スペクトルにおいて、黄色りん光材料の添加によって緑色~黄色の領域の発光強度が補填されており、平均演色評価数 $R_a = 79.2$ は二色発光型の $R_a = 61.0$ を十分に上回る値であったことから、大幅な演色性の改善が認められた。

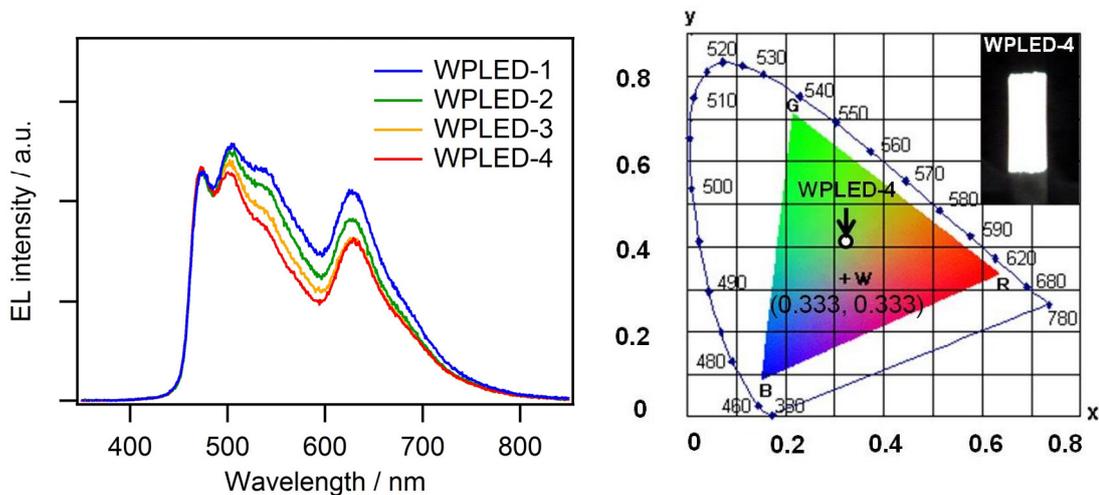


図 1. 三色発光型りん光性白色 PLED の電界発光スペクトル (左) および発光状態の写真と色度座標 (右)

2-2 . 白色有機EL用高分子半導体材料の課題

1-1. 白色有機EL用高分子半導体材料の合成基盤技術開発

りん光材料を発光ドーパントとする有機電界発光素子（以下、OLED）では、発光層を構成するホスト材料の分子設計が素子性能の向上の鍵となる。りん光材料を用いて白色電界発光を得るためには、FIrpicなどの有機イリジウム錯体に代表される青色りん光材料を効率的に発光させる必要があるが、これらの材料は広いHOMO-LUMOギャップ（真空準位を基準として $-5.6\sim-5.8$ eV）と高い三重項準位（ T_1 ）（およそ $2.6\sim 2.7$ eV）を有するため、ホスト材料の特性として、キャリア（ホールおよび電子）を発光中心に封じ込めるための広いHOMO-LUMOギャップと、りん光ドーパントからの逆エネルギー移動を抑制するための高い T_1 準位が求められる（図1）。本研究課題では、高分子電界発光素子（PLED）用ホール輸送性ホスト材料として用いられるポリビニルカルバゾール（以下、PVCz）よりも優れた素子性能をもたらすホスト材料を開発することを目的として、新規高分子半導体ホストの分子設計・合成を行った。

特に、ビナタレンビスカルバゾール基盤構造とするポリアクリレート系およびポリメタクリレート系ポリマーの開発を行った。開発した4種類の高分子半導体は、主鎖のポリマー骨格や分子量に関係なく、いずれもほぼ同じHOMO・LUMO値（ $E_{\text{HOMO}} = -5.59\sim-5.60$ eV、 $E_{\text{LUMO}} = -2.30\sim-2.31$ eV）とHOMO-LUMOギャップ（ $E_{\text{HOMO-LUMO}} = 3.29$ eV）を有し、また、りん光スペクトルから求めた T_1 準位もほぼ同じ $2.38\sim 2.43$ eVであった。これら高分子半導体をホスト材料とするPLEDを実際に作製し、素子特性を評価した。緑色りん光材料を発光ドーパントに用いたPLEDでは発光ドーパント由来の電界発光が得られた。その中でも2種類のポリマーが高分子半導体ホストとして機能することが確認された。

さらに、ターフェニレンビスカルバゾールを基盤構造とするポリアクリレート系高分子半導体を新規に設計・合成した。この新規高分子半導体を用いて二色発光型りん光性白色PLEDを作製したところ、青色および赤色りん光ドーパントからの同時電界発光が確認され、CIE色度座標(0.43, 0.38)を有する白色発光が得られた（図2）。

今後、素子構造を最適化し、素子性能を向上させることが必要である。

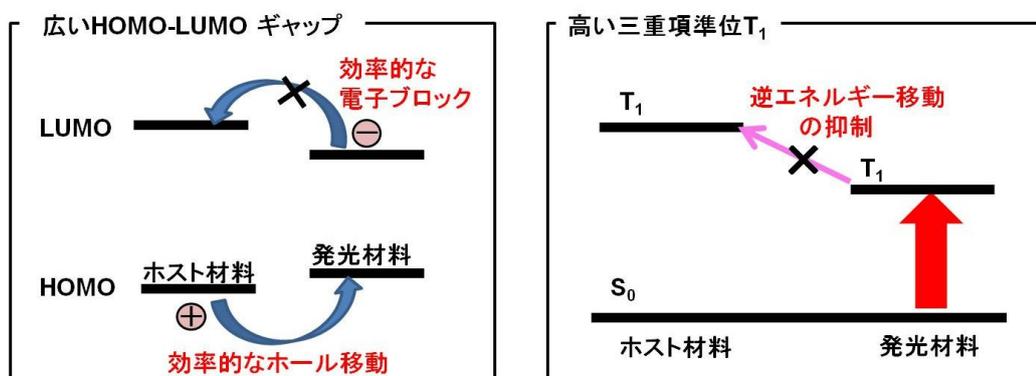


図1. りん光 OLED 用ホスト材料に求められる特性

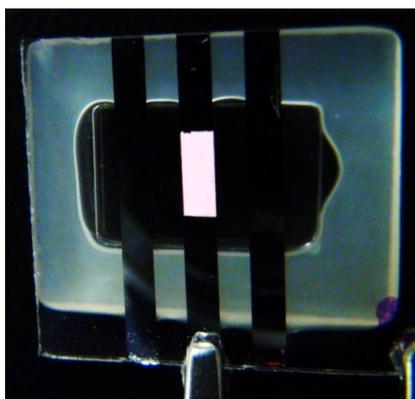


図 2. poly-TPBCz をホストに用いたりん光性白色 PLED の発光状態

2-3 . 薄膜白色光源用電界発光型インクの物性値最適化と塗布膜厚均一化技術開発への対応

1-1. 量産工程を考慮した装置化技術とプロセス技術の確立

キャピラリー塗布方式を用いて、170 mm 角の基板の上に膜厚 100 nm 以下の発光層を精度良く均質に形成するため、基板の前処理方法の確立、塗布装置の各制御因子並びに乾燥方法の最適化を行い、有機 EL 素子の量産化に対応した塗布プロセス技術を開発した。

図 1 に示すグローブボックス式塗布装置は、ガラス基板等の枚葉物に低粘度の塗布液を高せん断応力や圧力等のダメージを当てることなく薄く均一に塗布することが可能な装置である。



図 1. グローブボックス式塗布装置

山田化学工業株式会社が開発した環境低負荷溶媒に可溶性蛍光型発光材料を用いた薄膜白色光源用電界発光型インク溶液を塗布した結果、塗布条件パラメータを最適化することにより、膜厚 100nm の成膜に成功した。図 2 は 170mm 角の基板に対しての膜厚測定結果である。幅方向に 5 点、塗布方向に 5 点の計 25 点を測定した結果であり、170mm 角基板上においても膜厚 100nm で σ 5% 以下の均一で均質な薄膜発光層を形成することに成功した。

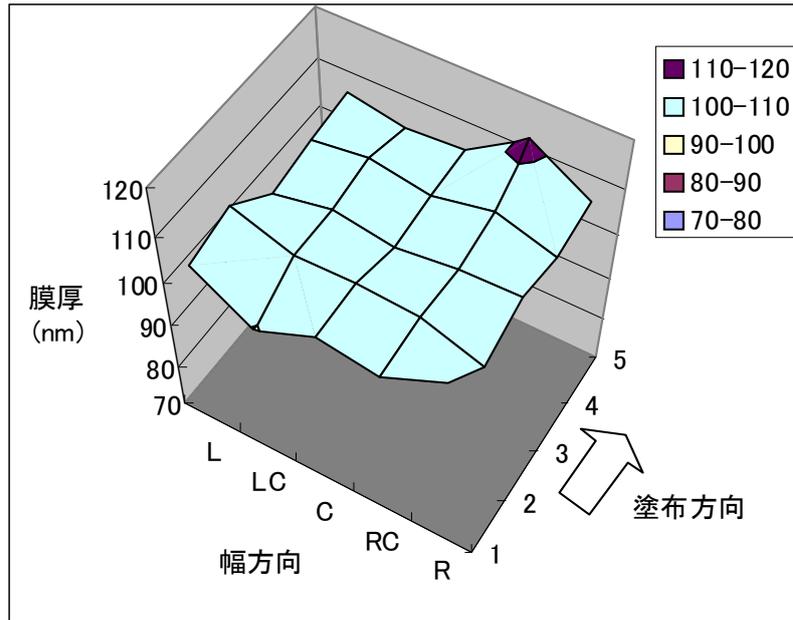


図 2. 膜厚測定の結果

また、毛細管塗布方式により形成した PEDOT:PSS 層（膜厚 40nm）および蛍光材料からなる発光層（膜厚 80nm）上に、真空蒸着法により、CsF、Al 電極を設け、大面積型（発光面積が 120mm 角）発光素子を作製した。この 170mm 角の大面積型発光素子の発光特性を評価した結果、大面積に亘って電流注入が起こり、全体に亘る発光が認められた。

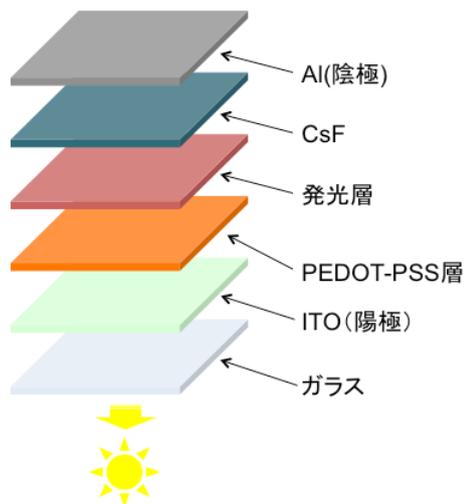


図 3. 素子構造

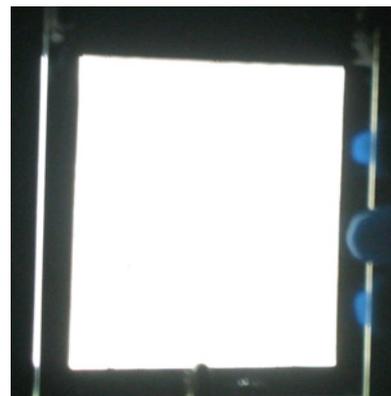


図 4. 白色発光写真

第3章 全体総括

1. 研究開発の成果

本事業の研究開発目標は、白色光源用電界発光型インクの開発である。本事業で塗布型薄膜白色電界発光素子の発光材料のインク化と塗布技術の研究開発に取り組み、環境低負荷溶媒を用いた薄膜白色発光素子を作製した。開発の検討事項として大きく3つあり、新規発光材料（蛍光材料およびりん光材料）の開発、新規高分子半導体材料の開発、毛細管塗布方式による白色光源用電界発光型インクの塗布プロセスの開発である。

1-1) 新規蛍光材料および新規りん光発光材料の開発

塗布型白色電界発光素子の実現のためには、溶媒に対する高い溶解性が必要である。従来の真空蒸着法による素子に使用されている材料は、溶媒に対する溶解度が低いものが多い。本事業では、環境低負荷溶媒を用いた塗布プロセスで大面積白色発光素子を実現するために、インク溶媒に対する高い溶解度を維持しつつ、高分子薄膜中で高い発光量子収率を有する材料の開発を行った。高分子薄膜中での発光量子収率を検討した結果、蛍光材料、りん光材料のいずれの材料でも70%を超えるものを数多く開発することに成功した。また、ケトン系インク溶媒に対する溶解度についても、各色とも実用可能レベルに達しており、白色光源用発光材料として有用であることを明らかにした。

蛍光材料による白色発光素子については、二色系および三色系発光素子のいずれにおいても発光輝度が 15000cd/m^2 を超える素子が実現できたが、平均演色性評価数（Ra）については三色分散系白色発光素子のみで目標値である90を超えることに成功した。また、蛍光材料とりん光材料を組み合わせた発光素子についても検討し、この系についても発光輝度は 15000cd/m^2 の目標値を達成できたが、平均演色性評価数Raが目標値90を超えるものは三色系発光素子のみであった。蛍光材料とりん光材料の混合による白色発光素子について二色系および三色系については、いずれの系についても高効率化に成功した。発光輝度について大きな差はみられないが、各効率については大幅な高効率化に成功した。

次に、りん光材料による発光素子であるが、白色光源用りん光材料として用いる青色りん光材料についてPLEDを作製し、その素子性能について評価した。本プロジェクトで開発した青色りん光材料を用いたPLEDについてもOXD-7を使用したところ、大幅な素子性能の改善が認められた。この知見をもとに、OXD-7を電子輸送材料とする二色発光型りん光性白色PLEDを作製したところ、大幅な発光効率の改善が認められた。

演色性の向上を目的とした三色発光型白色PLEDに用いる高発光性黄色りん光ドーパントとして、新規ビスシクロメタル化イリジウム錯体の開発を行った。これら新規黄色りん光材料を用いてPLEDを作製し、素子特性を評価したところ、黄色の電界発光が得られ、三色発光型白色PLEDに応用可能なりん光材料であることがわかった。新規開発した黄色りん光材料を用いて、三色発光型りん光性白色PLEDを作製した。青色りん光材料にFIrpicを、赤色りん光材料には大阪府立大学製赤色りん光性イリジウム錯体を用いて三色発光型素子を作製したところ、黄色りん光材料の添加によって緑色～黄色の領域の発光強度が補填されており、二色発光型素子に比べて、大幅な演色性の改善が認められた。

照明用途を考慮した場合、Raは悪くても80以上、望ましくは90以上まで演色性を改善す

る必要がある。発光材料が蛍光材料であるかりん光材料であるかにかかわらず、高い Ra 値を必要とするのであれば、三色分散型にすべきである。

1-2) 白色有機 EL 用新規高分子半導体材料の開発

PVCz は低環境負荷溶媒に対する溶解性が十分ではなく、青色りん光材料ドーパントに対してはバンドギャップが十分ではない。本研究課題においては、溶解性、バンドギャップ等性能面で PVCz よりも優れた高分子半導体の開発を目的として、新規高分子半導体の開発に取り組んだ。具体的には、ビナフタレンビスカルバゾールをホスト構造基盤とするポリマー、ターフェニレンビスカルバゾールをホスト構造基盤とするポリマーを検討した。合成ルートおよび収率についても改善された。これら新規高分子半導体は、HOMO・LUMO 値および三重項準位 T_1 から優れたホスト機能が期待できるため、これら高分子半導体をホスト材料にした発光素子に取り組んだ。新規合成した高分子半導体がホスト材料として機能することは確認できたが、いずれも PVCz をホスト材料にした発光素子に比べて性能が劣る結果となった。

1-3) 電界発光型インクの最適化と毛細管塗布方式による塗布プロセスの開発

塗布プロセスの優位性は、大面積化が容易なことが挙げられる。本事業において大面積の塗布が可能な毛細管塗布方式に着目し、毛細管塗布装置に合わせた低環境負荷溶媒を使用した電界発光型インクの開発と有機 EL 素子の量産化に向けた塗布プロセスの開発を検討した。

塗布プロセスにより素子作製する際には、塗布段階での薄膜の均一性、乾燥段階での薄膜の均一性が重要となる。そこで、インク溶媒については、ホストポリマーの溶解度が高く、比較的高沸点であるケトン系溶媒を主に検討した。これら塗布工程、乾燥工程を最適化することにより 170mm 角の基板上に精度 σ 5% 以下で均一かつ均質に膜厚 100nm の発光層の成膜に成功した。

当初、170mm 角におよぶ大面積発光素子に均等に電流を流すことは困難であったが、大面積発光素子の全面発光を目的として、補助電極の検討を行った。その結果、大面積発光素子においても全面発光させることに成功したが、発光ムラが存在しており、さらなる改善が必要である。

2. 今後の課題、事業化展開

本事業で開発した発光材料については多くの材料が開発できており、様々な組み合わせによる白色発光素子の実現に成功した。今後の実用化に向けた課題は、蛍光材料、りん光材料ともに発光効率および発光寿命の改善である。これら特性の改善に関しては、材料の特性向上もあるが、素子構成等の要因も大きいいため、新たな材料開発に加えて、素子構成等の検討が必要である。毛細管塗布方式による大面積塗布に関しては、インク物性および塗布プロセスの改良により、170mm 角基板においても全面発光に成功しているが、輝度ムラが発生している。今後、インク溶媒の検討に加え、塗布プロセスの改善により、より均一かつ均質な有機薄膜の成膜が必要である。

本事業のメンバーである山田化学工業株式会社は材料メーカーであり、株式会社ヒラノテ

クシードは装置メーカーである。現状において両者とも有機 EL デバイス事業を単独で展開するのは難しい。ただ、本事業において材料および、塗布方式については一定の成果がでてい。これら成果をデバイス事業が展開できる企業に紹介していくことにより、開発した新規発光材料、新規高分子半導体材料、塗布装置を販売していくことで事業化に結びつける。

3. 最後に

本プロジェクトは山田化学工業と大阪府立大学が材料開発およびインク調整を担当、ヒラノテクシードが薄膜塗布技術開発を担当、山田化学工業、大阪府立大学、大阪府立産業技術総合研究所の 3 研究機関において素子設計と素子評価を担当した。各研究機関の役割分担が明確であり、短期間ではあったが効率的に研究成果を得ることができた。管理法人の大阪府立大学のマネジメントも的確で予定通り 6 回開催した研究開発調整委員会も活発な議論があり、情報共有とアイデア創出に有効であった。

付録

専門用語の解説

有機電界発光 (EL)

陰極、陽極および有機化合物からなる発光層で構成される単純な構造である。発光機構は、陰極および陽極に電圧をかけることにより各々から電子と正孔が注入され、発光層で結合し、結合によるエネルギーで発光層の発光材料が励起される。その励起状態から再び基底状態に戻る際に光を発生する。励起状態（一重項）からそのまま基底状態に戻る発光が蛍光であり、一重項状態からややエネルギー準位の低い三重項状態を経由し、基底状態に戻る際の発光を利用すればりん光である。

有機 EL 光源

LED 光源では不可能な「面発光」や「形状に制約がない」「透明である」という大きな特徴を有し、LED 照明が点発光であるために小型化には向いても発熱という制約や光の拡散に工夫が求められる点と対照を成しており、LED を超えて普及する可能性がある。

機能性色素

写真、コピー、印刷、光通信媒体、光記録媒体などを始めとして、種々の情報メディアおよび医薬品分野に大量かつ広範囲に利用されている色素である。従って、機能性色素の存在なくしては今日の情報化社会は語るができない。

蛍光量子収率

蛍光の発光効率、あるいは、基底状態と励起一重項状態間での遷移確率などの指標である。発光材料の目的は、蛍光、りん光（広い意味での蛍光）を出させるのが目的であるため、量子収率が高い方がよい。

パラレル合成

多段階の反応を繰り返すのではなく、1~2 段階の反応を並行して多数行うことで人的作業による伝統的な合成法を補助する目的で多用される合成技術。

有機半導体

半導体としての性質を示す有機物のことで、有機 EL として応用されており、有機電界効果トランジスタや有機太陽電池などへの応用が期待されている。

環境に優しい溶媒

医薬品や化成品などの有機化合物を合成する際、一般に溶媒としては有機溶媒が用いられる。ところが有機溶媒は、多くの場合、人体にとっても環境にとっても有害であり、有機溶媒に替わる「環境に優しい溶媒」が探索されている。本研究開発では、従来、有機 EL ディスプレイを塗布方式で作製する時に用いられてきたクロロホルム、トルエン等の環境に大きく負荷を与える溶剤に替えて、半導体プロセスのリソグラフィ技術に用いられるレジスト溶媒であるケトン系溶媒を利用する。

塗布技術

有機 EL の大型化・低コスト化のための革新技術に必須である。塗布方式として、浸漬法、スプレーコート法、ノズルジェット法、インクジェット法、スピコート法、ブレードコート法、デ IPP コート法、キャスト法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法、毛細管現象を利用した塗布（ヒラノテクシード）方式がある。特に、ヒラノテクシード方式は、大面積にわたって 0.1 μm の堆積が可能であり、薄膜白色光源用の有機発光層を形成するために最も適した方式である。また、有機材料の利用率は、ほぼ 100%となっており、他の方式を圧倒する。

平均演色評価数

一般的には、自然光のようなものを基準にして、「よい」「わるい」と言うが、その自然光に近い照明を基準光として、JIS に定められている試験色を基準として調べ、照明のその演色性を評価する。平均演色評価数とは、試験色を、試料光源と基準光で照明したときの色ずれの大きさを数値化したもので、基準光で見たときを 100 とし、色ずれが大きくなるにしたがって数値が小さくなる。ただし、色温度によって見え方は変化するので、白熱灯は、Ra 100 だが、人の顔や食物などは赤っぽく見えてしまい、よく見えない場合がある。平均演色評価数 (Ra) は 8 つの基準光演色評価数値の平均値として表される。

色温度

K (ケルビン) で表され、色温度が低くなればなるほど、赤みがかかった光色になり、高くなればなるほど、青っぽい光色になる。標準光 A は、白熱電球の光に近似し、約 2,756 K である。標準光 D65 は、晴れた青空の光で、約 6,504 K、標準光 C は、北窓の昼光で、約 6,774 K である。