

平成23年度第3次補正予算戦略的基盤技術高度化支援事業

「高発光効率かつ高耐久性蛍光分子骨格を用いた、薄膜白色光源用高分子電界発光型青色発光材料および色素増感太陽電池用波長変換材料の開発」

研究開発成果等報告書

平成25年 2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 研究開発の概要

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) 研究目的および目標……………2
  - (3) 研究の概要……………3
  - (4) 実施内容……………3
2. 研究体制……………6
  - (1) 管理体制……………6
  - (2) 研究体制……………6
  - (3) 委員会等……………7
  - (4) 研究開発スケジュール……………8
3. 成果概要……………9
  - (1) ベンゾトリアゾール誘導体を基本構造とした青色発光材料の開発……………9
  - (2) 高発光効率かつ高耐久性である高分子電界発光型青色発光素子の開発……………9
4. 当該研究開発の連絡窓口……………11

### 第2章 本論

1. はじめに……………12
2. 本課題の研究内容……………12
3. 本課題の成果……………12
  3. 1. ベンゾトリアゾール誘導体を基本構造とした青色発光材料の開発……………12
    - (1) ベンゾトリアゾール誘導体を基本構造とした青色発光材料の単量体の合成と特性……………12
    - (2) 高分子青色発光材料の合成と特性……………13
  3. 2. 高発光効率かつ高耐久性である高分子電界発光型青色発光素子の開発……………15
    - (1) 高分子電界発光型青色発光素子作製……………15
    - (2) 高分子電界発光型青色発光素子の特性評価……………15
      - ① FS-20 を発光材料とした電界発光素子……………15
      - ② FSP-9002 を発光材料とした電界発光素子……………17
      - ③ FSP-9003 を用いたリン光発光性有機電界発光素子……………18
4. まとめ……………18

### 第3章 全体総括

1. 研究開発成果……………20
2. 今後の課題及び事業化展開……………20
  - (1) 今後の課題……………21
  - (2) 事業化計画……………21

## 第1章 研究開発の概要

### 1. 研究開発の背景・研究目的及び目標

#### (1) 研究開発の背景

有機薄膜白色光源用の電界発光素子の高発光効率化に関しては、リン光材料を用いることにより緑色発光、赤色発光で蛍光材料を大きく上回る発光効率を実現している。しかしながら、青色発光に関しては優れたリン光材料は少なく、新規な青色リン光材料の開発が待たれるが、青色蛍光材料の発光効率のさらなる向上も期待されている。現在、薄型ディスプレイである液晶ディスプレイには、バックライトにLEDが使用されているが、さらに、面発光型、薄型、省エネ型の低消費電力での駆動が可能な電界発光素子白色光源の利用が期待されている。

電界発光素子の高耐久性化に関しては、蛍光材料でディスプレイの最低要求条件である初期輝度  $300 \text{ cd/m}^2$  で半減寿命 10,000 時間を満たしていると言えるが、実際のディスプレイでは多数の輝度損失要因があり、初期輝度  $1000 \text{ cd/m}^2$  で半減寿命 50,000 時間程度の高耐久性化が期待されている。しかしながら、リン光材料の耐久性は蛍光材料と比較して劣っており、特に青色に関しては非常に耐久性が悪い。また、発光効率の高い材料は構造が不安定で耐久性が低い傾向にあり、高発光効率かつ高耐久性である材料が特に青色で期待されている。

高分子電界発光素子のメリットとして、電界発光素子の製造プロセスでインクジェット方式やスピコート方式等の湿式塗布が可能なことが上げられる。蒸着型の発光素子の場合には通常、真空蒸着法で成膜するため、大型基板への対応が困難でディスプレイの大型化が難しく、また、設備コスト及び製造コストが高い。高分子材料を用いた湿式塗布の場合には、大型基板への対応が可能であり、また、設備コスト及び製造コストが低いことから、現在求められている薄膜白色光源の面積化やディスプレイの大型化や低価格化に対応出来る。しかし、高分子電界発光素子は蒸着型の発光素子と比較して開発が遅れており、青色発光材料の発光効率及び耐久性で大きく劣っており、これらの優れた材料開発が期待されている。

現在、喫緊の課題である、高発光効率かつ高耐久性である高分子青色発光材料の研究開発が多数の研究機関で行われているが、すべてを満たす材料を得るにはほど遠く、これまでにない新たな分子骨格を用いた研究開発が必要である。本研究開発では、従来から紫外線吸収剤としてさまざまな分野で使用されている高分子ベンゾトリアゾール誘導体を改良し、従来用いられていなかった高分子電界発光型青色発光材料として新たに使用して、薄膜白色光源素子の高発光効率化、高耐久性化を実現させるものである。

一方、色素増感太陽電池の光電変換効率向上に関しては、主に可視光域の増感色素を用いて、研究レベルでは11%程度の光電変換効率を実現しているが、可視光域の増感色素だけでなく、近赤外光域の増感色素を併用することにより、15%程度の光電変換効率を目指す研究が進められている。また、高耐久性化に関しては、色素増感太陽電池の増感色素や電解液等の材料を劣化させる紫外光をカットするため、太陽電池表面に紫外線吸収層を貼り付けて耐久性を向上させている。さらなる光電変換効率向上のためには、紫外光を活用できる色素増感太陽電池が理想的であり、既存の系に紫外光を可視光に変換できる波長変換機能が付与されれば、

光電変換効率向上と高耐久性を両立できる色素増感太陽電池が可能となる。

本研究開発では、従来から紫外線吸収剤としてさまざまな分野で使用されているベンゾトリアゾール誘導体を改良し、色素増感太陽電池用波長変換材料として新たに使用することにより、紫外光を活用して光電変換効率を向上させ、さらに高耐久性である色素増感太陽電池を実現させるものである。

## (2) 研究の目的および目標

情報家電分野や太陽電池分野の基盤を担う中小製造業の基盤技術の高度化を目的として、以下の青色発光材料や色素増感太陽電池用波長変換材料の開発を以下の目標値を設定して行う。

### 1. 高発光効率かつ高耐久性である薄膜白色光源用発光素子を実現できる青色発光材料の開発

現在、普及している薄型液晶ディスプレイの更なる軽量化、超薄型化、省エネ化、高精細化を指向した光源の発光部材の開発要請が高まっている。現状の光源には LED が使用されているが、LED は点光源のために、大面積のディスプレイの光源として使用するとムラが生じやすい問題がある。現在検討されている有機薄膜白色光源は、面発光が可能で高精細で明るい画像を得ることが出来、LED よりさらに軽量化、超薄型化、省エネ化が可能になるが、使用される電界発光素子の発光効率、耐久性及び生産性が不十分であり、これらを改善できる最適な発光材料の開発が求められている。赤色及び緑色の発光材料に関しては、現時点で発光効率と耐久性で優れた材料が得られているが、青色発光材料に関しては未だ優れた材料が得られておらず、高発光効率かつ高耐久性であり、さらに優れた生産性を実現できる高分子体である青色発光材料の開発が進められている。しかし、すべてを満たす材料を得るにはほど遠く、これまでにない新たな分子骨格を用いた研究開発が必要である。

本研究開発では、従来から紫外線吸収剤としてさまざまな分野で使用されている高分子ベンゾトリアゾール誘導体を改良し、従来用いられていなかった高分子電界発光型青色発光材料として新たに使用して、薄膜白色光源素子の高発光効率化、高耐久性化及び生産性向上を実現させる。

最終目標値としては、モル吸光係数が  $30,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  以上、蛍光量子効率が 95%以上、発光ピーク波長が 430~480 nm であり、発光スペクトル半値全幅が 40 nm 以下で、紫外線吸収剤としてのベンゾトリアゾール誘導体と同等の耐熱性、耐湿潤性、耐光性をもつベンゾトリアゾール誘導体の青色発光材料を開発することを目標とする。また、高分子青色発光材料は、外部量子効率 5%以上、初期輝度  $1000 \text{ cd/m}^2$  の時の半減寿命が 50,000 時間以上、湿式塗布が可能で高分子電界発光型青色発光素子を開発することを目標とする。

### 2. 高光電変換効率かつ高耐久性である色素増感太陽電池を実現できる波長変換材料の開発

現在、クリーンで資源問題を解決でき、安全性が高い太陽電池の研究開発が進められており、シリコン系太陽電池が広く普及している。シリコン系太陽電池は光電変換効率が 20%程度で他の太陽電池より高いが、生産性が悪く、製造コストが高いため、生産性とコストを改善できる色素増感太陽電池のニーズが高まっている。しかし、シリコン系太陽電池と比較し

て、色素増感太陽電池の光電変換効率は低く、また、使用されている材料の耐久性が低く、光電変換効率及び耐久性を向上できる材料が求められている。

本研究開発では、従来から紫外線吸収剤としてさまざまな分野で使用されているベンゾトリアゾール誘導体を改良し、色素増感太陽電池用波長変換材料として新たに使用することにより、従来活用されていなかった紫外光を活用して光電変換効率を向上させ、さらに高耐久性である色素増感太陽電池を実現させる。従来、色素増感太陽電池の高効率化のために、増感色素の波長域の拡大が主として行われてきたが、本研究開発では、波長変換素材による量子効率の高効率化をめざすもので、波長変換材料として、紫外線吸収剤として使用されてきたベンゾトリアゾール骨格をベースに、高い蛍光量子効率で青色に発光することで可視光に変換する波長変換材料の開発をめざす。

目標値としては、300～400 nm の全域に吸収をもち、そのピークのモル吸光係数が  $30,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  以上、発光ピーク波長が 430 nm 以上、蛍光量子効率が 95%以上、ストークスシフトが 100 nm 以上で、紫外線吸収剤としてのベンゾトリアゾール誘導体と同等の耐熱性、耐湿潤性、耐光性をもつベンゾトリアゾール誘導体の青色発光材料を開発することを目標とする。さらに、この蛍光色素を用いた波長変換フィルムで 13% を超える光電変換効率を示す色素増感太陽電池の作製を目指す。

### (3) 研究の概要

情報家電分野や太陽電池分野の基盤を担う中小製造業の基盤技術の高度化を目的として、薄型ディスプレイ用途に応用可能な薄膜白色光源用の高分子電界発光素子に使用される耐久性に優れた青色発光材料や、次世代太陽電池として期待されている色素増感太陽電池の紫外光領域の光を高効率に可視光に変換できる耐久性に優れた波長変換材料を、本研究では紫外線吸収剤の機能を有し、高耐久性のある蛍光色素骨格を用いて開発を行う。

### (4) 実施内容

1. 高発光効率かつ高耐久性である薄膜白色光源用発光素子を実現できる青色発光材料の開発
- 1-1 ベンゾトリアゾール誘導体を基本構造とした青色発光材料の開発

液晶ディスプレイの更なる軽量化、超薄型化、省エネ化を指向した技術開発の中で、光源の発光部材を、現状の LED から有機薄膜白色光源に進化させるために、有機薄膜白色光源の喫緊の課題である、高発光効率かつ高耐久性である高分子青色発光材料を、ベンゾトリアゾール骨格をベースに迅速に開発する。

最終的に①モル吸光係数が  $30,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  以上で、②蛍光量子効率が 95%以上で、③発光ピーク波長が 430～480 nm であり、④発光スペクトル半値全幅が 40 nm 以下で、⑤紫外線吸収剤としてのベンゾトリアゾール誘導体と同等の耐熱性、耐湿潤性、耐光性をもつベンゾトリアゾール誘導体の青色発光材料を開発することを目標とする。

なお、本委託事業期間中に①モル吸光係数が  $20,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  以上で、②蛍光量子効率が 80% 以上で、③発光ピーク波長 430～480nm であるベンゾトリアゾール誘導体の青色発光材料を開発することを目標とする。具体的な実施内容は以下の通りである。

#### 1-1-1 ベンゾトリアゾール誘導体を基本構造とした青色発光材料の単量体の分子設計 (公立大学法人大阪府立大学)

ベンゾトリアゾール誘導体を基本構造として、①高いモル吸光係数を示し、②高い蛍光量子効率を示し、③青色を示す波長で急峻なスペクトルを示し、④優れた耐久性をもち、⑤反応性の置換基を有する化合物の分子設計を行う。

具体的には、合成した複数のベンゾトリアゾール誘導体の吸光特性、発光特性、耐熱性、耐湿潤性、耐光性、電界発光素子性能の置換基による傾向を調査することで、最適な化合物を設計する。

#### 1-1-2 青色発光材料の単量体の合成法最適化 (シプロ化成株式会社)

1-1-1で分子設計された化合物の、収率、品質、作業性に優れた合成条件の検討を行う。

#### 1-1-3 青色発光材料の単量体の特性評価 (シプロ化成株式会社)

合成した単量体の吸光特性、発光特性、耐熱性、耐湿潤性、耐光性、電界発光素子性能などの特性評価を行う。

#### 1-1-4 高分子青色発光材料の分子設計 (公立大学法人大阪府立大学)

1-1-1～1-1-3で合成した単量体を基本とした、①高いモル吸光係数を示し、②高い蛍光量子効率を示し、③青色を示す波長で急峻なスペクトルを示し、④優れた耐久性をもち、⑤電界発光素子性能及び基板への製膜性に優れている高分子体の分子設計を行う。

具体的には複数の条件により重合した高分子ベンゾトリアゾール誘導体の吸光特性、発光特性、耐熱性、耐湿潤性、耐光性、電界発光素子性能、基板への製膜性などを評価することで、単量体の組み合わせや重合度による特性の傾向を調査し、最適な高分子体を設計する。

#### 1-1-5 高分子青色発光材料の合成法最適化 (新中村化学工業株式会社)

1-1-4で分子設計された化合物の、収率、品質、作業性に優れた合成条件の検討を行う。

#### 1-1-6 高分子青色発光材料の特性評価 (シプロ化成株式会社、新中村化学工業株式会社)

合成した高分子体の吸光特性、発光特性、耐熱性、耐湿潤性、耐光性、電界発光素子性能、基板への製膜性などの特性評価を行う。

### 1-2 高発光効率かつ高耐久性である高分子電界発光型青色発光素子の開発

開発された高分子青色発光材料を用いて、高発光効率かつ高耐久性である高分子電界発光型青色発光素子を開発する。

最終的には①外部量子効率 5%以上で、②初期輝度  $1000 \text{ cd/m}^2$  の時の半減寿命が 50,000 時間以上であり、③高い色純度を示し、④湿式塗布が可能な高分子電界発光型青色発光素子を開発することを目標とする。

なお、本委託事業期間中に外部量子効率 4%以上の高分子電界発光型青色発光素子を開発する。具体的な実施内容は以下の通り。

1-2-1 高分子電界発光型青色発光素子作製（公立大学法人大阪府立大学）

合成及び発光特性評価した高分子青色発光材料を用いて湿式塗布による成膜を行い、発光効率及び耐久性に優れた高分子電界発光型青色発光素子の作製検討を行う。

1-2-2 高分子電界発光型青色発光素子の特性評価（公立大学法人大阪府立大学）

作製した高分子電界発光型青色発光素子の発光輝度、電流効率、電力効率、外部量子効率等の特性評価を行う。

2. 高光電変換効率かつ高耐久性である色素増感太陽電池を実現できる波長変換材料の開発

2-1 ベンゾトリアゾール誘導体を基本構造とした波長変換材料の開発

2-2 高光電変換効率かつ高耐久性である色素増感太陽電池の開発

これらの開発項目は、次年度以降に実施し、本委託事業期間中には実施しないので、詳細は省略する。

3. プロジェクトの管理・運営（公立大学法人大阪府立大学）

プロジェクトの円滑な管理・運営を行うために、総括研究代表者、副総括研究代表者、管理員、研究員、アドバイザーからなる研究調整委員会を3回開催し、研究開発進捗状況、今後の展開を協議する。

再委託先に対して経費処理についての指導を行うとともに、毎月ごとに再委託先および事業管理機関での物品購入費、旅費等の経費執行書類の精査を行う。さらに、成果報告書、実績報告書等の報告書類を取りまとめる。

## 2. 研究体制

### (1) 管理体制

事業管理者 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	備考
角谷 佳則	地域連携研究機構 地域連携研究推進課 産学連携室・室長	3	H24. 3. 14 ~ H25. 2. 28
笹谷幸裕	補助員（派遣員）	3	H24. 3. 14 ~ H25. 2. 28

総括研究代表者（PL）

シプロ化成株式会社開発部 開発課課長 上坂敏之

副総括研究代表者（SL）

大阪府立大学大学院工学研究科・教授 中澄 博行

### (2) 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	備考
中澄 博行	大学院工学研究科・教授	1-1-1、1-1-4 1-2-1、1-2-2	H24. 3. 14 ~ H25. 2. 28
前田 壮志	大学院工学研究科・助教	1-1-1、1-1-4 1-2-1、1-2-2	H24. 3. 14 ~ H25. 2. 28

シプロ化成株式会社（再委託先）

〒913-0036 福井県坂井市三国町米納津 49-102-7

福井工場

〒913-0036 福井県坂井市三国町米納津 49-102-7

氏名	所属・役職	実施内容	備考
上坂 敏之	開発部開発課 課長	1-1-2、1-1-3 1-1-6	H24. 3. 14 ~ H25. 1. 31
藤原 貴文	開発部開発課 主任	1-1-2、1-1-3 1-1-6	H24. 3. 14 ~ H25. 1. 31
石谷 朋之	開発部開発課 主任	1-1-2、1-1-3 1-1-6	H24. 3. 14 ~ H25. 1. 31

新中村化学工業株式会社（再委託先）

〒640-8390 和歌山県和歌山市有本 687 番地

氏名	所属・役職	実施内容	備考
山田 浩平	研究開発部 ポリマー2グループ 主席研究員 グループリーダー	1-1-5、1-1-6	H24. 3. 14 ~ H25. 1. 31
野 孝仁	研究開発部 ポリマー2グループ 研究員	1-1-5、1-1-6	H24. 3. 14 ~ H25. 1. 31

研究協力者

氏名	所属・役職	備考
櫻井 芳昭	地方独立行政法人大阪府立産業技術総合研究所 化学 環境部化学材料系 主任研究員	H24. 3. 14~ H25. 2. 28
山中 良亮	シャープ株式会社 研究開発本部 エネルギー技術研究所 第3研究室 主任研究員	H24. 3. 14~ H25. 2. 28

(3) 委員会等

実用化をめざした本研究開発を推進・調整するために、各参加機関の研究員等からなる研究調整委員会を設置した。なお、研究調整委員会には、随時、各参加機関の関係者の方々がオブザーバーとしても参加できる委員会とした。

研究者氏名	所属・役職	就任期間
中澄 博行	大阪府立大学 大学院工学研究科 教授(サブプロジェクトリーダー)	H24. 3. 14 ~ H25. 2. 28
前田 壮志	大阪府立大学 大学院工学研究科 助教	H24. 3. 14~ H25. 2. 28
角谷 佳則	大阪府立大学地域連携研究機構 地域連携研究推進課産学 連携室室長	H24. 3. 14 ~ H25. 2. 28
上坂 敏之	シプロ化成株式会社開発部開発課 課長	H24. 3. 14 ~ H25. 1. 31
藤原 貴文	シプロ化成株式会社開発部開発課 主任	H24. 3. 14 ~ H25. 1. 31
石谷 朋之	シプロ化成株式会社開発部開発課 主任	H24. 3. 14 ~ H25. 1. 31
山田 浩平	新中村化学工業株式会社研究開発部 ポリマー2グループ 主席研究員 グループリーダー	H24. 3. 14 ~ H25. 1. 31
野 孝仁	新中村化学工業株式会社研究開発部 ポリマー2グループ 主任研究員	H24. 3. 14 ~ H25. 1. 31
櫻井 芳昭	地方独立行政法人大阪府立産業技術総合研究所 化学 環境部化学材料系 主任研究員	H24. 3. 14 ~ H25. 2. 28
山中 良亮	シャープ株式会社 研究開発本部 エネルギー技術研究所 第3研究室 主任研究員	H24. 3. 14 ~ H25. 2. 28



### 3. 成果概要

#### (1) ベンゾトリアゾール誘導体を基本構造とした青色発光材料の開発

液晶ディスプレイの更なる軽量化、超薄型化、省エネ化を指向した技術開発の中で、光源の発光部材を、現状の LED から有機薄膜白色光源に進化させるために、有機薄膜白色光源の喫緊の課題である、高発光効率かつ高耐久性である高分子青色発光材料を、ベンゾトリアゾール骨格をベースに迅速に開発する。

本開発では、最終的に、①モル吸光係数が  $30,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  以上で、②蛍光量子効率が 95%以上で、③発光ピーク波長が 430~480 nm であり、④発光スペクトル半値全幅が 40 nm 以下で、⑤紫外線吸収剤としてのベンゾトリアゾール誘導体と同等の耐熱性、耐湿潤性、耐光性をもつベンゾトリアゾール誘導体の青色発光材料を開発することを目標としている。

なお、本委託事業期間中に、①モル吸光係数が  $20,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  以上で、②蛍光量子効率が 80%以上で、③発光ピーク波長 430~480 nm であるベンゾトリアゾール誘導体の青色発光材料を開発することを目標としている。

(達成状況)

ベンゾトリアゾールをベースとした新規青色発光材料を分子設計し、種々の置換基を有するベンゾトリアゾール誘導体を合成し、その置換基による効果を検証した。その結果、優れた吸収及び青色発光特性を示す蛍光色素を見出した。ベンゾトリアゾール誘導体を基本構造とする青色発光材料として、モル吸光係数  $24700 \sim 25800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 、蛍光量子効率 66~71%、青色を示す発光の  $\lambda_{\text{max}}$  442~465 nm を示す青色発光材料を得ることができた。さらに、各反応工程で合成方法を詳細に検討し、収率、品質、作業性で優れた青色発光材料の工業的合成方法を確立した。

この優れた吸収及び発光特性を示すベンゾトリアゾール誘導体に高分子化のための反応性の置換基を導入した単量体を高分子青色発光材料のベース材料として分子設計し、2物質を用いて、高分子青色発光材料の合成方法の最適化を行った。各反応工程で合成方法を詳細に検討し、収率、品質、作業性で優れた単量体の高分子合成法を確立した。得られた高分子青色発光材料の特性評価を行った結果、合成した高分子青色発光材料は、紫外線吸収剤としてのベンゾトリアゾール誘導体と同等の耐熱性、耐湿潤性、耐光性を有することを見出した。さらに、この高分子ベンゾトリアゾール誘導体は、高分子青色発光材料として、モル吸光係数が  $19700 \sim 25400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 、蛍光量子効率がクロロホルム溶液中で 49~68%、ポリメチルメタクリレート (PMMA) フィルム中で 94%、発光の  $\lambda_{\text{max}}$  443~466 nm、発光スペクトルの半値全幅は 75~91 nm を示し、本委託事業期間中の目標はすべて達成することが出来た。

#### (2) 高発光効率かつ高耐久性である高分子電界発光型青色発光素子の開発

開発された高分子青色発光材料を用いて、高発光効率かつ高耐久性である高分子電界発光型青色発光素子を開発する。

最終的には、①外部量子効率 5%以上で、②初期輝度  $1000 \text{ cd/m}^2$  の時の半減寿命が

50,000 時間以上であり、③高い色純度を示し、④湿式塗布が可能な高分子電界発光型青色発光素子を開発することを目標とする。

なお、本委託事業期間中に外部量子効率 4%以上の高分子電界発光型青色発光素子を開発する。

(達成状況)

合成および発光特性を評価した青色発光材料および高分子青色発光材料を用いて、湿式塗布による発光層の成膜を行い、ホスト材料としてポリビニルカルバゾール (PVCz)、電子輸送材料として 2-(4-*tert*-ブチルフェニル)-5-(4-ビフェニリル)-1,3,4-オキサジアゾール (PBD) を選択し、高分子電界発光型青色発光素子の作製検討を行った。その結果、

ベンゾトリアゾール誘導体 FS-20 を用いた素子で、初期輝度 585 cd/m<sup>2</sup>を示した。また、開発した高分子青色発光材料 FSP-9002 および FSP-9003 を用いた高分子電界発光型青色発光素子では、いずれも青色発光が認められ、FSP-9002 を発光材料とする系で、EL 発光の  $\lambda_{\max}$  452 nm、初期輝度 392 cd m<sup>-2</sup>、CIE 色度座標 (0.18, 0.20) を示した。さらに、リン光発光性金属錯体と開発した FSP-9003 を併用して用い、電子輸送材料に OXD-7 を用いて PLED を作製・評価した結果、最終目標値の値を上回る初期輝度 1086 cd m<sup>-2</sup>を示し、発光の  $\lambda_{\max}$  は 473 nm に観測され、青色を呈した。この結果は、開発した高分子青色発光材料が他の発光材料との組み合わせにより、高効率な青色発光 PLED を達成できる可能性を示唆している。しかしながら、本委託事業期間中の目標値である外部量子効率は 1%程度にとどまっていることから、今後、高分子青色発光材料の構造のさらなる最適化、高分子電界発光型青色発光素子の作製条件をさらに最適化することによって、外部量子効率も向上し、目標値の達成が十分に期待できるものと考えられる。

以上の成果の一部について、特許出願 2 件行った。

- ① 特許出願番号 2013- 14828 出願日：平成 25 年 1 月 29 日  
「ベンゾトリアゾール誘導体化合物」  
(出願人：シプロ化成株式会社)
- ② 特許出願番号 2013- 14829 出願日：平成 25 年 1 月 29 日  
「ベンゾトリアゾール誘導体化合物及びそれらの重合体」  
(出願人：新中村化学工業株式会社、シプロ化成株式会社)

#### 4. 当該研究開発の連絡窓口

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 産学官連携室

(担当：角谷 佳則)

Tel: 2-254-9107

Fax: 72-254-9874

〒599-8570 大阪府堺市中区学園町1番2号

E-mail: [cyk10572@ao.osakafu-u.ac.jp](mailto:cyk10572@ao.osakafu-u.ac.jp)

URL: [http:// www.osakafu-u.ac.jp/](http://www.osakafu-u.ac.jp/)

## 第2章 本論

### 1. はじめに

有機電界発光素子(有機EL)の実用化で、有機ELの照明機器への応用についても検討されるようになった。現在、薄型ディスプレイである液晶ディスプレイには、バックライトにLEDが使用されるようになり、さらに、薄型、省エネ型の低消費電力での駆動が可能な電界発光素子白色光源の利用が期待されている。技術的課題である薄膜白色光源用の電界発光素子の高発光効率化に関しては、リン光材料を用いることにより緑色発光、赤色発光で蛍光材料を大きく上回る発光効率を実現している。しかしながら、青色発光に関しては、Flrpicなどの限られた青色りん光ドーパントしかなく、新規な青色蛍光材料の開発が期待されている。

現在求められている薄膜白色光源の面積化やディスプレイの大型化や低価格化に対応できる電界発光素子は、製造プロセスでインクジェット方式やスピコート方式等の湿式塗布が可能なのが上げられる。このような製造法に適した素子として、高分子電界発光素子が知られているが、高耐久性、高発光効率を有する青色蛍光材料がこのような素子に応用できれば、低価格、薄型で省エネ型の低消費電力での駆動が可能な薄膜白色光源用素子の実用化に繋がると期待できる。

### 2. 本課題の研究内容

本研究では、高発光効率かつ高耐久性である青色蛍光材料および高分子青色発光材料の開発を目指して、ベンゾトリアゾール骨格を基本構造として、①高いモル吸光係数を示し、②高い蛍光量子効率を示し、③青色を示す波長で急峻なスペクトルを示し、④優れた耐久性をもち、⑤反応性の置換基を有する蛍光色素や高分子の分子設計・合成およびこれら発光材料を用いた素子を作製し、それらの特性評価を行う。青色蛍光色素や高分子青色発光材料として、ベンゾトリアゾール系蛍光色素や高分子発光材料の設計指針を確立するとともに効率的な合成プロセスの検討を行った。

本課題で開発したトリアゾール系青色発光材料単量体や高分子青色発光材料の分子設計は大阪府立大学が担当し、青色発光材料単量体の合成法の最適化や特性評価をシプロ化成株式会社が検討した。また、高分子青色発光材料の合成法の最適化や特性評価を新中村化学工業株式会社が検討した。得られた青色蛍光色素や高分子青色発光材料を用いた高分子電界発光素子の作製と発光特性評価を大阪府立大学、シプロ化成株式会社、新中村化学工業株式会社の3機関で行った。

### 3. 本課題の成果

#### 3. 1. ベンゾトリアゾール誘導体を基本構造とした青色発光材料の開発

##### (1) ベンゾトリアゾール誘導体を基本構造とした青色発光材料の単量体の合成と特性

本課題では、ベンゾトリアゾール誘導体を基本構造として、①高いモル吸光係数を示し、②高い蛍光量子効率を示し、③青色を示す波長で急峻なスペクトルを示し、④優れた耐久性をもち、⑤反応性の置換基を有する化合物の分子設計を目指した。

ベンゾトリアゾール骨格に種々の置換基を導入し 42 種類の誘導体を合成し、吸収及び発光特性、耐熱性、耐湿潤性、耐光性について検討した。青色発光材料として有用なベンゾトリアゾール誘導体の吸収及び発光特性の一部を表 1 に示す。表 1 から明らかのように、大きなストークシフトを示し、モル吸光係数、蛍光量子効率、発光波長で優れた青色蛍光を示すベンゾトリアゾール誘導体を得られた。

表 1 青色蛍光を示すベンゾトリアゾール誘導体のクロロホルム中の発光特性

No.	発光波長/ nm	蛍光量子効率/ %	半値幅/nm	Stokes shift / nm
FS-6	411	85	67	61
FS-10	441	66	74	80
FS-19	463	69	82	108
FS-20	460	69	80	105
FS-90	465	71	82	110

## (2) 高分子青色発光材料の合成と特性

高分子青色発光材料としては、反応性基を有するベンゾトリアゾール誘導体 FS-57 や FS-90 と *N*-ビニルカルバゾール等のビニル基を有するモノマーとのラジカル共重合により合成し、表 2 のような光学特性を示した。

表 2 開発した高分子青色発光材料のクロロホルム中の発光特性

No.	発光波長/ nm	蛍光量子効率/ %	半値幅/nm	Stokes shift / nm	蛍光寿命/ns
FSP-5701	443	64	75	87	2.19
FSP-5702	443	62	75	86	2.17
FSP-9001	464	68	82	112	2.34
FSP-9002	466	49	84	113	1.93
FSP-9003	460	7.9	89	116	1.36

合成した高分子青色発光材料 FSP-5701 のポリメチルメタクリレート (PMMA) フィルム中の光吸収及び発光特性を表 3 に示す。吸収波長の  $\lambda_{\max}$ 、発光波長の  $\lambda_{\max}$ 、励起波長の  $\lambda_{\max}$ 、半値全幅、ストークスシフトは、クロロホルム中と同様の結果であったが、蛍光量子効率は大幅に向上して 94.2%を示し、固体発光性が優れていることが示された。

表 3 FSP-5701 の PMMA フィルム中の吸光及び発光特性

吸収特性	発光特性				
吸収 $\cdot \lambda_{\max}$ / nm	発光 $\cdot \lambda_{\max}$ / nm	励起 $\cdot \lambda_{\max}$ / nm	蛍光量子効率/ %	半値全幅/ nm	Stokes shift / nm

343	438	352	94.2	74	86
-----	-----	-----	------	----	----

吸収及び発光特性が優れていた FSP-5701 のクロロホルム中及び PMMA フィルム中での吸収スペクトル及び発光スペクトルを、また、FSP-9001 のクロロホルム中の吸収スペクトル及び発光スペクトルを図 1 に示す。単量体と同様に、半値全幅が比較的小さく、ストークスシフトが大きいことから、吸収スペクトルと発光スペクトルの重なりが小さくなり、自己吸収が起こりにくい特性を示した。

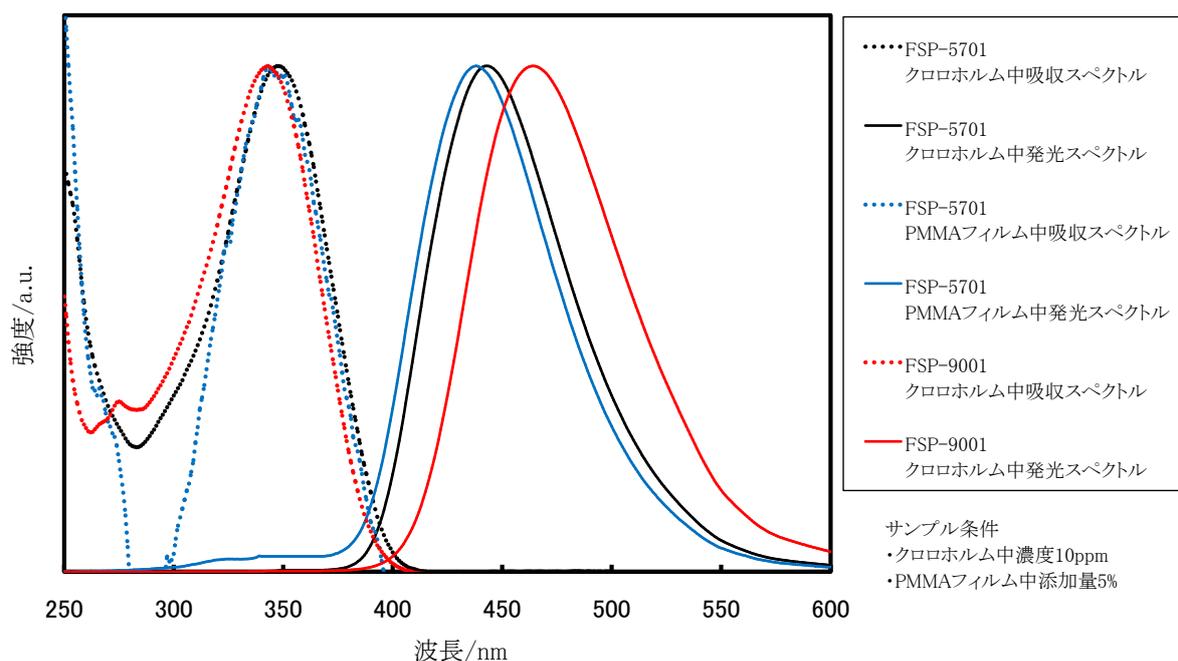


図 1 高分子青色発光材料の吸収及び発光スペクトル

開発した高分子青色発光材料の耐熱性として熱分解温度を示差熱・熱重量同時測定装置を用いて熱分解温度の測定により耐熱性の比較を行った。また、耐湿潤性、耐光性については、約 4  $\mu\text{m}$  の塗膜を形成させた基板をテストピースとして、温度 85°C、湿度 85%RH の恒温恒湿槽内に 100 時間暴露前後の塗膜の吸光度の変化を、耐光性試験は放射照度 60  $\text{W}/\text{m}^2$ 、

表 4 開発した高分子青色発光材料の耐久性

No.	耐熱性 熱分解温度 / °C	耐湿潤性 劣化率 / %	耐光性 劣化率 / %
FSP-5701	271.3	1.9	5.5
FSP-5702	272.1	2.8	9.7
FSP-9001	272.0	3.1	21.6
FSP-9002	394.5	3.7	6.5

FSP-9003	426.5	3.5	-
----------	-------	-----	---

照射時間 24 時間の露光前後の塗膜の吸光度変化を分光光度計を用いて測定した。これらの結果の一部を表 4 に示す。

合成した高分子青色発光材料は、本測定条件下では、紫外線吸収剤としてのベンゾトリアゾール誘導体と同等の耐熱性、耐湿潤性、耐光性を有することを見出した。

### 3. 2. 高発光効率かつ高耐久性である高分子電界発光型青色発光素子の開発

#### (1) 高分子電界発光型青色発光素子作製

3. 1. (1) で合成および発光特性を評価した青色発光材料を用いて、湿式塗布による発光層の成膜を行い、高分子電界発光型青色発光素子の作製検討を行った。

開発した青色発光材料の電界発光特性を明らかにするため、450 nm に発光極大を示す FS-20 を発光材料とした電界発光素子を作製した (図 2)。透明導電材料として ITO ガラスを用い、そこに一般的なホール注入材料である PEDOT:PSS をスピンドクターにより、成膜した。ホスト材料としてポリビニルカルbazool (PVCz)、電子輸送材料として 2-(4-tert-ブチルフェニル)-5-(4-ビフェニリル)-1,3,4-オキサジアゾール (PBD) を選択した。それらと発光材料である FS-20 を所定の比率でトルエンに溶解させ、その溶液を用いて発光層を PEDOT:PSS 層上にスピンドットした。さらに、CsF/Al 積層電極を真空蒸着し、発光面を封止した。各層の膜厚は、ITO (150 nm) / PEDOT:PSS (40 nm) / 発光層 (120 nm) / 陰極であった。また、発光部の面積は 0.10 cm<sup>2</sup> とした。

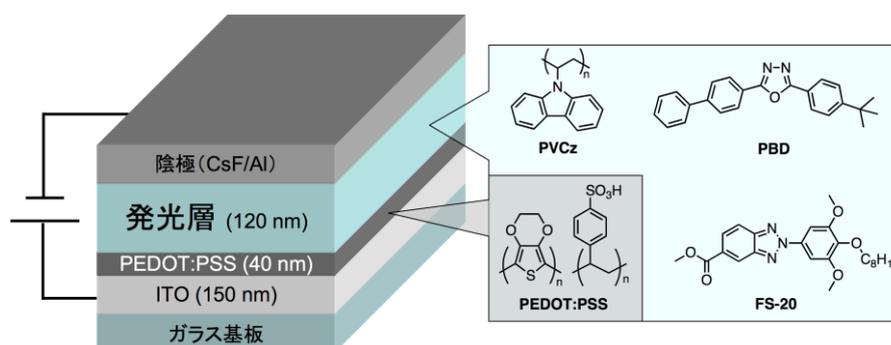


図 2 作製した高分子電界発光素子の構成

さらに、3. 1. (2) で開発した高分子青色発光材料として、FSP-5704 や FSP-9002 を用いた高分子電界発光素子も同様に作製した。

#### (2) 高分子電界発光型青色発光素子の特性評価

##### ① FS-20 を発光材料とした電界発光素子

PVCz、PBD 及び FS-20 を発光層とし、各材料の混合比率が異なる 4 種類のデバイスを作製した。表 5 に得られた高分子電界発光素子 (PLED) の電界発光特性を示し、図 3 にそれぞれ

の電界発光素子から得られた電界発光 (EL) スペクトル、図 4 に各素子の写真を示す。いずれのデバイスも、閾値電圧以上の電圧印可において電流密度の増大が観測され、ダイオード特性が認められた。

表 5 FS-20 を用いた PLED の発光特性

Entry	発光層の重量比	閾値電圧 (V)	輝度 (cd m <sup>-2</sup> )	EL 波長 (nm)	色度 <sup>1)</sup>
B	FS-20 / PBD / PVCz = 0.025 / 3 / 10	5.5	171 (12 V)	429	(0.18, 0.16)
C	FS-20 / PBD / PVCz = 0.05 / 3 / 10	4.5	585 (15 V)	432	(0.18, 0.14)
E	FS-20 / PBD / PVCz = 0.75 / 3 / 10	6.5	200 (16 V)	443	(0.18, 0.17)
F	FS-20 / PBD / PVCz = 0.75 / 3 / 10	6.5	135 (14 V)	453	(0.18, 0.22)

<sup>1)</sup> CIE 色度座標で標記

ホスト材料の PVCz に対して 0.25 w% の FS-20 を加えた素子 (デバイス B) は、電圧印可に伴い、5.5 V から発光し始め、12V で最大輝度を示した。FS-20 のドーピング量を 0.5 wt% と

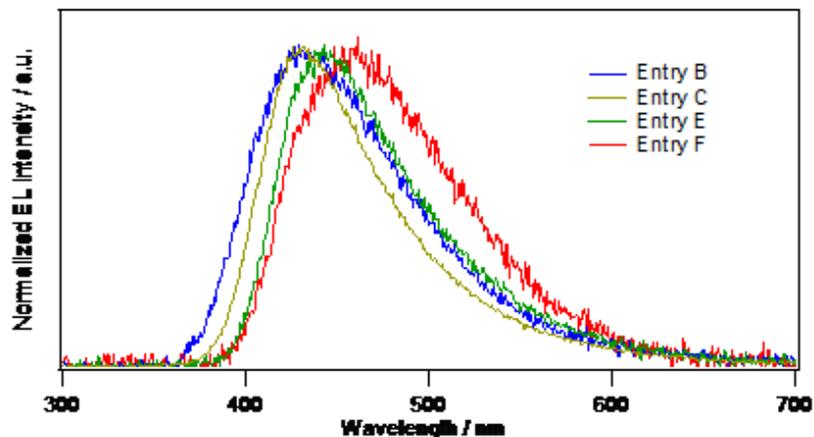


図 3 FS-20 を用いた PLED の EL スペクトル

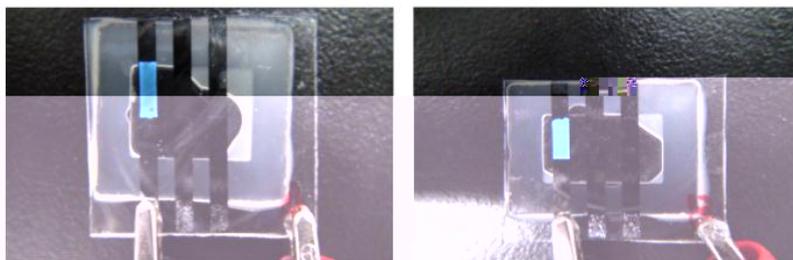


図 4 FS-20 を用いた PLED の発光の様子

したデバイス C は 4.5 V から発光し、15V で最大輝度を示した。また、さらにドーピングを増加させたデバイス E 及びデバイス F は、濃度消光の為か 6.5 V から青色発光が観測されたものの、輝度は低い値に留まった。このように、一般的な蛍光色素と同様に FS-20 のドーピング

は電界発光特性に大きく影響することが明らかとなった。それぞれのデバイスからの発光は、色度 (0.18, 0.14~0.22) となり、青色発光を示した。

② FSP-9002 を発光材料とした電界発光素子

開発した高分子青色発光材料を用いた高分子電界発光素子を作製・評価した。ビニルカルバゾールと青色発光材料の FS-20 骨格を有するメタクリル酸エステルの共重合体である FSP-9002 を発光材料、PVCz をホスト材料、Alq<sub>3</sub> を電子輸送材料として用いて、デバイスを作製した。

表 6 FSP-9002 を用いた PLED の発光挙動

発光層成分の重量比	FSP-9002 / Alq <sub>3</sub> / PVCz = 10 / 0.005 / 5
閾値電圧	6.0 V
輝度	393 cd m <sup>-2</sup> (14 V)
EL 波長 (nm)	452 nm
色度 <sup>1)</sup>	(0.18, 0.20)

<sup>1)</sup> CIE 色度座標で標記

表 6 に得られたデバイスの電界発光特性を示し、図 5 に EL スペクトルを示す。FSP-9002 中における発光材料部とカルバゾール部位の組成比は 1 : 1 であり、発光材料のドーピング量が高いために、濃度消光が危惧された。しかしながら、作製したデバイス C は 6.0 V から発光し、14V で最大輝度を示した。発光極大は 452 nm に観測されたことから、開発した高分子発光材料からの発光であることが強く示唆された。また、色度は (0.18, 0.20) となり、FSP-9002 が発光材料として機能することが示された。

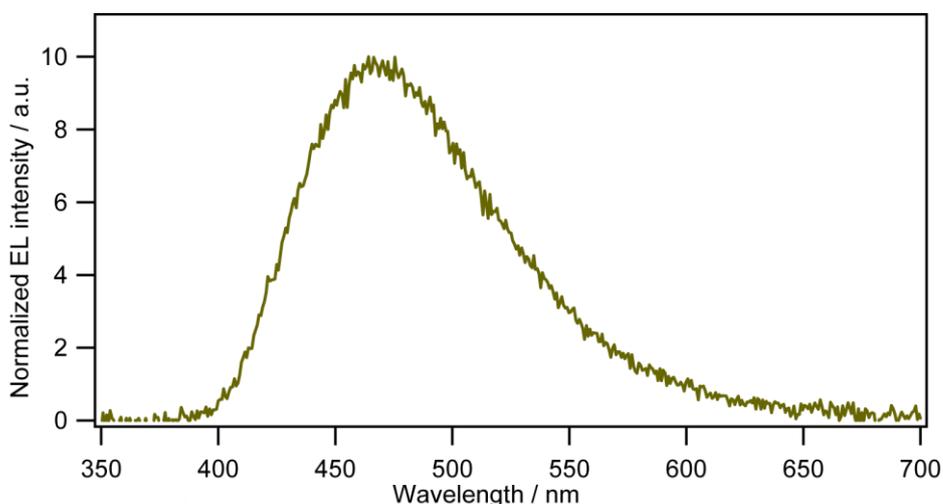


図 5 FSP-9002 を用いた OLED の EL スペクトル

### ③ FSP-9003 を用いたリン光発光性有機電界発光素子

リン光発光性金属錯体と開発した FSP-9003 を併用して用い、電子輸送材料に OXD-7 を用いて PLED を作製・評価した。EL 発光スペクトルを図 6 に示す。他の OLED と同様に、閾値電圧（約 5 V）以上の電圧印可で電流密度が増大していくダイオード特性が認められた。また、13 V で 1086 cd/m<sup>2</sup> の輝度を示した。得られた素子の発光極大は 473 nm に観測され、青色を呈した。このように開発した高分子青色発光材料の多面的な特徴を活かして、他の発光材料との組み合わせにより、高効率な青色発光 PLED の開発に繋がる成果が得られた。

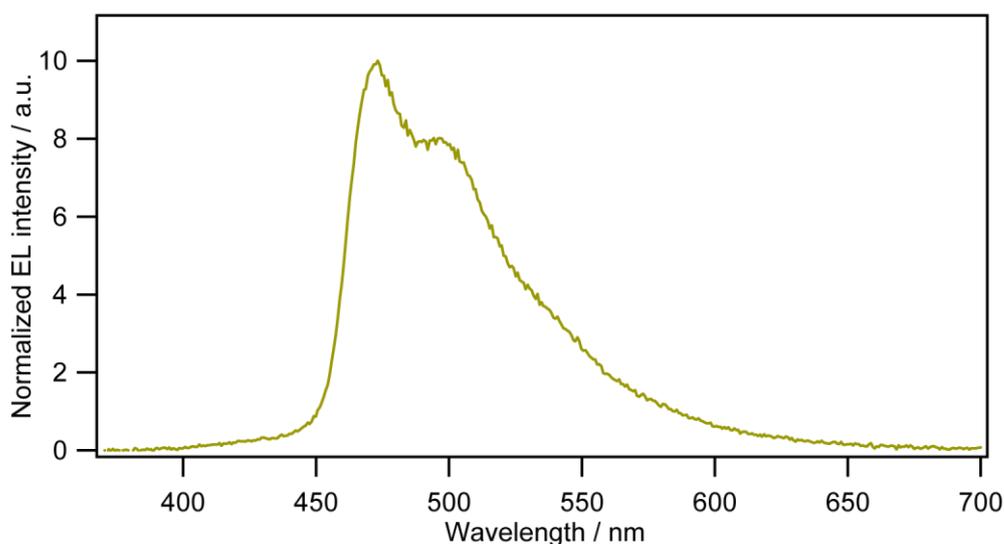


図 6 FSP-9003 を用いたリン光発光性有機電界発光素子の EL スペクトル

リン光発光性金属錯体と開発した FSP-9003 を用いて、目標値の初期輝度 1000 cd/m<sup>2</sup> を達成することができたが、外部量子収率は、1%程度にとどまり、さらなる高分子青色発光材料の構造の最適化が必要であることが分った。

## 2 - 1 4. まとめ

有機薄膜白色光源用の高発光効率かつ高耐久性である高分子青色発光材料を開発する目的で、ベンゾトリアゾール骨格を基本構造とする青色発光材料を分子設計・合成し、モル吸光係数 24700~25800 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>、蛍光量子効率 66~71%、発光の  $\lambda_{\text{max}}$  442~465 nm を示す青色発光材料を得ることができた。さらに、各反応工程で合成方法を詳細に検討し、収率、品質、作業性で優れた青色発光材料の工業的合成方法を確立した。

優れた青色蛍光を示すベンゾトリアゾール誘導体に高分子化のための反応性基を導入した単量体である FS-57、FS-90 の 2 物質を用いた高分子青色発光材料の合成方法の最適化を行った。各反応工程で合成方法を詳細に検討し、収率、品質、作業性で優れた単量体の高分子合成法を確立した。得られた高分子青色発光材料の特性評価を行った結果、合成した高分子青

色発光材料は、紫外線吸収剤としてのベンゾトリアゾール誘導体と同等の耐熱性、耐湿潤性、耐光性を有することを見出した。さらに、この高分子ベンゾトリアゾール誘導体は、高分子青色発光材料として、モル吸光係数が  $19700\sim 25400\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ 、蛍光量子効率がクロロホルム溶液中で 49～68%、ポリメチルメタクリレート (PMMA) フィルム中で 94%、発光の  $\lambda_{\text{max}}$  443～466 nm、発光スペクトルの半値全幅は 75～89 nm を示した。

これら青色発光材料を用いて、湿式塗布による発光層の成膜を行い、高分子電界発光型青色発光素子の作製検討を行った。その結果、ベンゾトリアゾール誘導体 FS-20 を用いた素子で、初期輝度  $585\text{ cd/m}^2$  を示した。また、開発した高分子青色発光材料 FSP-9002 および FSP-9003 を用いた高分子電界発光型青色発光素子でも、いずれも青色発光が認められ、FSP-9002 を発光材料とする系で、EL 発光の  $\lambda_{\text{max}}$  452 nm、初期輝度  $393\text{ cd m}^{-2}$ 、CIE 色度座標 (0.18, 0.20) を示した。さらに、リン光発光性金属錯体と開発した FSP-9003 を併用して用いて PLED を作製・評価した結果、最終目標値の値を上回る初期輝度  $1086\text{ cd m}^{-2}$  を示し、発光の  $\lambda_{\text{max}}$  は 473 nm に観測され、青色を呈した。

### 第3章 全体総括

#### 1. 研究開発成果

情報家電分野や太陽電池分野の基盤を担う中小製造業の基盤技術の高度化を目的として、薄型ディスプレイ用途に応用可能な薄膜白色光源用の高分子電界発光素子に使用される耐久性に優れた青色発光材料を本研究では紫外線吸収剤の機能を有し、高耐久性のある蛍光色素骨格を用いて開発を行った。

ベンゾトリアゾール骨格を基本構造する青色発光材料を分子設計・合成し、その置換基効果を中心に検討し、モル吸光係数  $24700\sim 25800\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ 、蛍光量子効率  $66\sim 71\%$ 、発光の  $\lambda_{\text{max}}$   $442\sim 465\text{ nm}$  を示す優れた青色発光材料を得ることができた。さらに、各反応工程で合成方法を詳細に検討し、収率、品質、作業性で優れた青色発光材料の工業的合成方法も確立した。

優れた青色蛍光を示すベンゾトリアゾール誘導体に高分子化のための反応性基を導入した2物質を用いた高分子青色発光材料の合成方法の最適化を行った。各反応工程で合成方法を詳細に検討し、収率、品質、作業性で優れた単量体の高分子合成法を確立した。得られた高分子青色発光材料の特性評価を行った結果、合成した高分子青色発光材料は、紫外線吸収剤としてのベンゾトリアゾール誘導体と同等の耐熱性、耐湿潤性、耐光性を有することを見出した。さらに、この高分子ベンゾトリアゾール誘導体は、高分子青色発光材料として、モル吸光係数が  $19700\sim 25400\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ 、蛍光量子効率がクロロホルム溶液中で  $49\sim 68\%$ 、ポリメチルメタクリレート (PMMA) フィルム中で  $94\%$ 、発光の  $\lambda_{\text{max}}$   $443\sim 466\text{ nm}$ 、発光スペクトルの半値全幅は  $75\sim 89\text{ nm}$  を示した。本委託事業期間中の目標とした特性値をすべて達成できた。

これら青色発光材料を用いた高分子電界発光型青色発光素子特性では、ベンゾトリアゾール誘導体 FS-20 を用いた素子で、初期輝度  $585\text{ cd/m}^2$  を示した。また、開発した高分子青色発光材料 FSP-9002 および FSP-9003 を用いた高分子電界発光型青色発光素子でも、いずれも青色発光が認められ、FSP-9002 を発光材料とする系で、EL 発光の  $\lambda_{\text{max}}$   $452\text{ nm}$ 、初期輝度  $393\text{ cd m}^{-2}$ 、CIE 色度座標 (0.18, 0.20) を示した。さらに、リン光発光性金属錯体と開発した FSP-9003 を併用して用いて PLED を作製・評価した結果、最終目標値の値を上回る初期輝度  $1086\text{ cd m}^{-2}$  を示し、発光の  $\lambda_{\text{max}}$  は  $473\text{ nm}$  に観測され、青色を呈した。開発した高分子青色発光材料が他の発光材料との組み合わせにより、高効率な青色発光 PLED を達成できる可能性を示唆している。しかしながら、本委託事業期間中の目標値である外部量子効率は  $1\%$  程度にとどまっていることから、今後、高分子青色発光材料の構造のさらなる最適化、高分子電界発光型青色発光素子の作製条件をさらに最適化することによって、外部量子効率も向上し、目標値の達成が十分に期待できるものと考えられる。

## 2. 今後の課題および事業化展開

### (1) 今後の課題

これまでの研究開発成果では、実用化に向けて克服しなければならない課題があるので、引き続き現体制で補完研究を続けながら、それぞれの課題に対する問題の解決を図る。開発したベンゾトリアゾール骨格を基本構造する青色発光材料の単量体開発では、EL発光に必要なモル吸光係数や蛍光量子収率の目標値に近い材料が開発できたが、最終目標値は未達成であり、実用化した際の実際の耐光性に改善すべき点もあり、実用化に向けたこれら課題を補完研究を続けながら解決する。

また、高分子電界発光素子における高分子青色発光材料の開発では、EL発光が $\lambda_{\max}$  452 nm や 473 nm の青色発光が認められ、リン光発光性金属錯体と開発した高分子青色発光材料を併用したPLEDで初期輝度 1086 cd m<sup>-2</sup>も達成したが、発光外部量子効率が1%程度しか示さないことから、実際のセルに有効なセル作製条件の最適化や高分子青色発光材料のさらなる検討が必要で、モジュールセルに応用可能な技術課題を補完研究を続けながら解決する。さらに、高効率化に向けた高分子青色発光材料の分子構造の最適化を、引き続き補完研究を続けながら、解決を図る。

### (2) 事業化計画

溶液塗布方式での有機EL素子製造技術が、実用レベルでまだ確立されていないため、すぐに製品化に結びつく事業化は、望めない状況ではあるが、開発した青色発光材料は、これから学会発表や展示会等を通じて広く外部発表を続けながら情報提供し、シプロ化成株式会社や新中村化学工業株式会社の自社営業で高分子電界発光素子の製造を計画している各社に紹介・提供する。今後、サンプル提供の依頼があった企業での評価結果を参考に、少量生産規模を決定し、セル製造企業である情報家電企業や印刷企業での高効率な高分子電界発光素子の実用化を目指す。