

半値幅 5 nm に迫る超狭帯域発光を示す分子を開発

—次世代ディスプレイ創出と LED の応用範囲拡大に期待—

概要

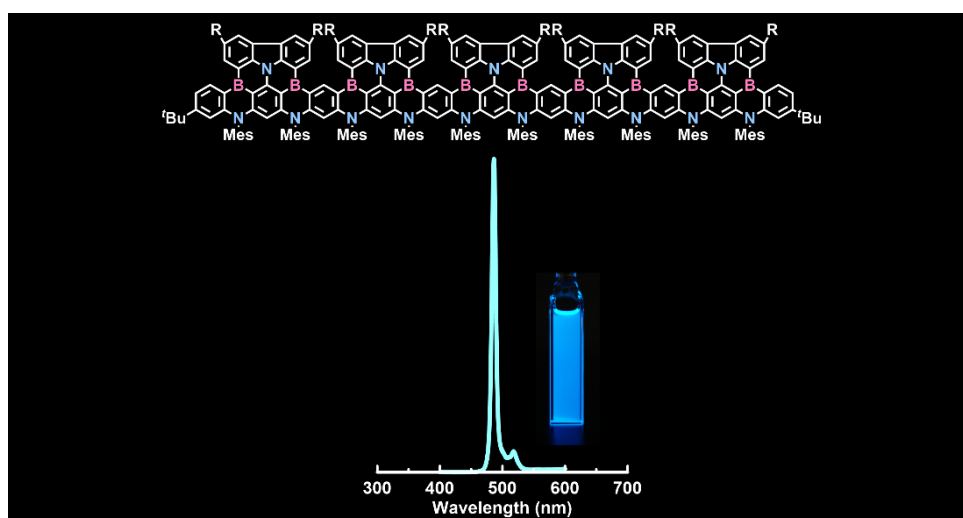
京都大学大学院理学研究科の畠山琢次教授、儘田正史准教授、越智純毅助教、片岡宏太修士課程学生（研究当時）、Lee Taehwan 博士課程学生らの研究グループは、「多重共鳴」とよばれる分子設計を進展させ、極めて小さな半値幅の発光を示す有機材料の開発に成功しました。

一般的な有機材料の発光は、40 nm（nm、ナノメートル、10 億分の 1 メートル）を超える半値幅（ピークの半分の高さでの幅）を有します。広い半値幅は、さまざまな色が混ざった光を意味し、ディスプレイが表現できる色域を制限する要因となります。有機発光材料を用いた有機発光ダイオード（OLED）は、スマートフォンなどのディスプレイで広く実用化されているため、より高精細な次世代ディスプレイの開発に向けて有機材料の発光半値幅を狭くする技術開発が求められています。畠山教授らが 2016 年に見出した分子設計指針によって、過去 10 年間で狭帯域発光を示す材料開発が大きく進展しました。しかしながら、これらの材料からの発光でも、レーザーのような理想的な単色光と比べると、依然としてスペクトル幅が大きいのが現状です。

畠山教授らの多重共鳴とよばれる分子設計は、発光に関与する電子の励起状態（エネルギーが高い状態）と分子振動の相互作用を抑制し、半値幅が広がるのを防ぐことができます。今回の研究では、多重共鳴効果を示す基本単位を適切な位置で複数連結することで、多重共鳴効果を保ちながら、励起子を分子全体にわたって広く非局在化できる新規材料を設計し、低極性溶媒中において半値幅 5.5 nm の極めて狭い発光を実現しました。さらに OLED 素子においても、従来材料を大きく上回る先鋭な発光特性を達成しました。

本成果は、レーザーとは異なる「自然放出」光に基づく LED においても、「誘導放出」に由来するレーザー特有の単色性に迫ることが可能であることを示したものであり、次世代ディスプレイの実現に加え、LED の応用範囲を拡張する新たなエレクトロニクスへの展開が期待されます。

本研究成果は、2026 年 6 月 11 日 14 時（米国東部時間）に国際学術誌「*Science*」にオンライン掲載されました。

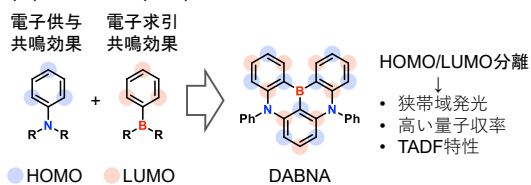


本研究で開発した含 BN ナノカーボン多重共鳴分子の構造と発光スペクトル。（作成：儘田正史）

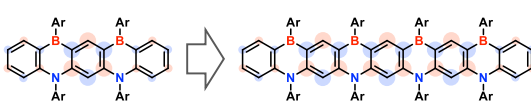
1. 背景

発光ダイオード (LED) は、低消費電力・低コスト・小型化などの点で優れ、光源としての応用範囲は急速に拡大しています。特に、有機発光材料を用いた有機発光ダイオード (OLED) は、現在のディスプレイ技術を支える中核デバイスとして広く実用化されています。LED における発光過程は、励起状態から基底状態への自発的な放射遷移である自然放出 (※1) に基づくため、レーザーにおける誘導放出 (※2) とは異なり、本質的に広いスペクトル幅を示します。無機材料でも青緑領域では 20 nm (nm、ナノメートル、10 億分の 1 メートル) 程度の発光半値幅 (※3) をもつことが多く、とりわけ有機分子では、電子遷移と分子振動の強いカップリング (振電相互作用 (※4)) により、発光半値幅は 40 nm 以上となることが一般的です。近年、多重共鳴 (Multiple Resonance: MR) 効果 (※5) を利用した分子設計により (図 1A)、半値幅 20 nm 程度の狭帯域発光を示す材料が開発されてきましたが、単一波長の光が増幅されて得られる誘導放出光と比べると依然としてスペクトル幅は大きく、さらなる狭帯域化が求められていました。特にディスプレイ用途では、発光半値幅が色純度や色域 (※6) を制限する要因となるため、より先鋭な発光を示す材料の開発が課題となっていました。

(A) 多重共鳴(MR)効果とその分子設計



(B) 本研究の分子設計



(C) 本研究で開発した分子とその合成法

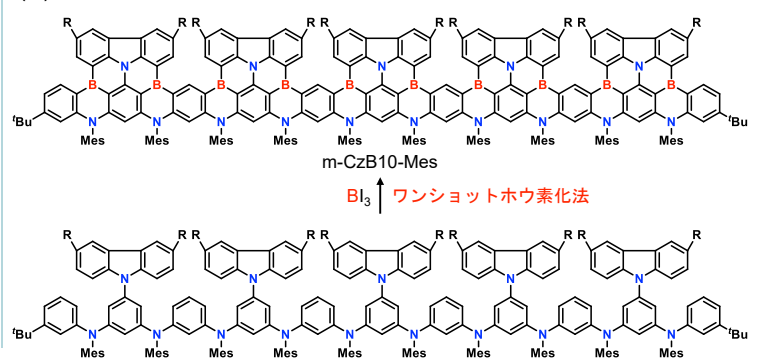


図 1 多重共鳴効果の原理と本研究の分子設計

(A) 窒素とホウ素の共鳴効果および代表的分子 DABNA の分子構造と多重共鳴の模式図

(B) 本研究の分子設計: Modular repetition architecture

(C) 本研究で開発した m-CzB10-Mes の構造と合成法

2. 研究手法・成果

本研究では、MR の基本ユニットを複数連結することで、HOMO (※7) と LUMO (※8) の空間的分離領域を拡張し、MR 効果を維持しながら励起子 (※9) を非局在化させる分子設計指針を提案し (図 1B)、新規分子の発光特性を詳細に評価することで、その有効性を実証しました。本研究で開発した分子 m-CzB10-Mes (図 1C) は、分子骨格がはしご状に 2 本の結合で連結したラダー型中分子であり、ナノカーボンとよばれる分子群に属します。これらの分子は一般に合成経路が限られ、収率が低いという課題がありますが、本研究グループが独自に開発してきたワンショットホウ素化法を用いることで、目的の位置に 99% 以上の高収率でホウ素原子を導入し、10 個のホウ素原子を有するヘテロナノカーボン分子の効率的合成に成功しました。

開発した分子 m-CzB10-Mes は、従来の MR 型発光材料に比べて、MR 効果に由来する諸特性が著しく向上しました。具体的には、発光半値幅の大幅な低減、発光量子収率の向上、ならびに熱活性化遅延蛍光 (TADF) (※10) の高速化を同時に達成しました。特に、発光半値幅はトルエン中で 6.9 nm、低極性溶媒中では 5.5 nm に達し、代表的な MR 分子である DABNA-1 (トルエン中の半値幅 22 nm) と比較しても、極めて先鋭な発光スペクトルが得られました (図 2)。なお、DABNA 誘導体は一般的な蛍光材料と比べて狭帯域性に優れており、

スマートフォンやテレビなどの市販 OLED ディスプレイで幅広く実用されています。

これまで、TADF 特性に関しては 4CzIPN に代表されるドナーアクセプタ (D-A) 型分子が MR 材料よりも優れているとされ、狭帯域発光と高効率 TADF 特性はトレードオフの関係にありました。しかし、m-CzB10-Mes は遅延蛍光寿命が 1 μ s (マイクロ秒、100 万分の 1 秒) 以下という極めて高速な TADF 過程を示し、TADF 特性においても既存の D-A 型材料に匹敵する性能を実現し、狭帯域発光と高速 TADF 過程の両立に成功しました。

さらに、m-CzB10-Mes の発光スペクトルは、レーザー色素 (例えば BSBCz) を強励起した際に得られる誘導放出過程を伴う自然放射増幅光 (ASE、あるいはスーパーluminescence) (※11) のスペクトルに匹敵する鋭さを示しました。このような狭帯域発光を自然放射光で実現したことは、有機材料では困難とされてきた「レーザーに近い単色性」を LED で実現できる可能性を示しており、今後の発光分子設計および次世代ディスプレイ技術の発展に大きく貢献する成果です。

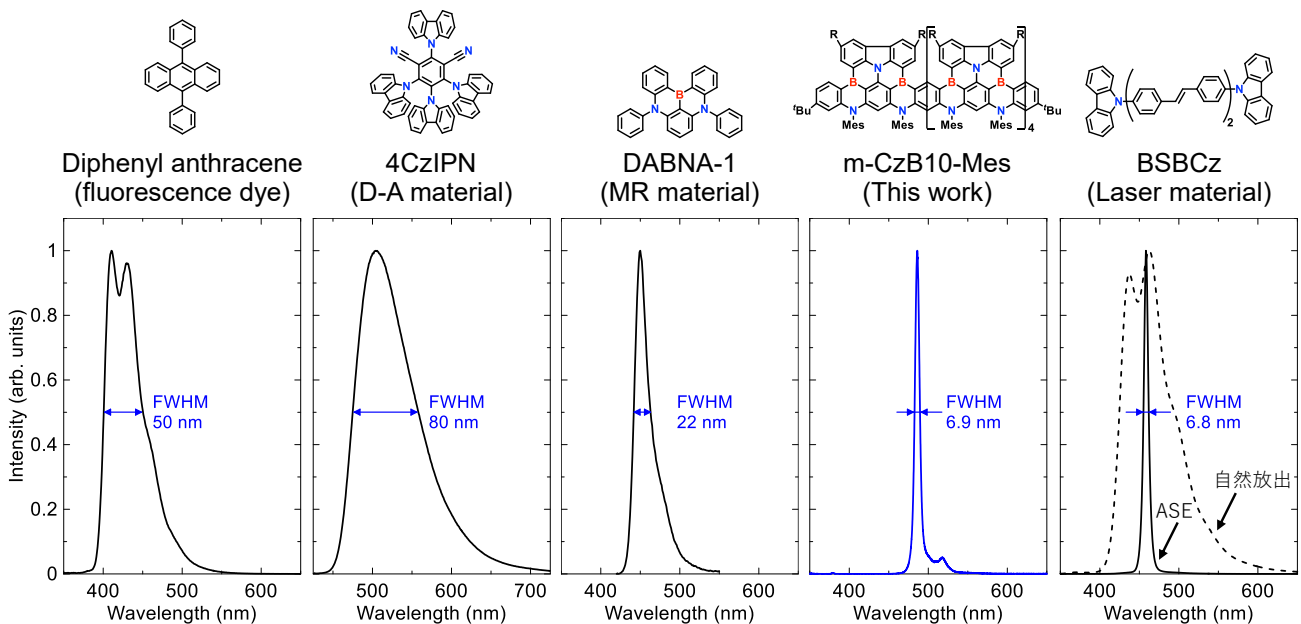


図 2 代表的な有機発光分子の発光スペクトル

3. 波及効果、今後の予定

本研究の意義は、自然放射光は本質的に広い発光スペクトルを示すという従来の常識を転換する点にあり、分子開発の新たな展開を促すものです。今後、分子設計をさらに深化させることで、自然放射に基づく真の単色光の実現が期待されます。本研究では、溶液中において半値幅 5 nm に迫る極めて先鋭な発光が達成された一方、固体薄膜中では分子間相互作用の影響によりスペクトルがわずかに広がり、OLED 素子中では約 10 nm にとどまっています。これは、従来の有機発光材料と比べれば飛躍的な進展である一方、固体状態における分子配列や分子間相互作用の制御が今後の重要な課題であることを示しています。

近年、有機半導体レーザーの研究開発も活発に進められており、次世代光源としての応用が期待されていますが、強励起条件下での材料劣化や動作安定性など、依然として克服すべき課題が残されています。一方、自然放射に基づく発光は弱い励起強度でも動作可能であり、材料安定性の観点からも有利です。本研究で得られた成果をさらに突き詰め発光帯域を一層狭帯域化した自然放射光に、高輝度化やデバイス設計技術を組み合わせることで、コヒーレンス (用語の説明 2 を参照) を必ずしも必要としない用途においては、レーザー光源を

代替し得る新たな光源としての展開も期待されます。

今後は、分子が本来もつ発光特性を極限まで引き出す設計指針の確立とともに、実用デバイス応用を見据えた構造修飾や材料設計を進めることで、これまでにない高色純度・高機能な LED の実現につながると期待されます。

4. 研究プロジェクトについて

本成果は、科学技術振興機構（JST） 戦略的創造研究推進事業 CREST「含 B N ナノカーボン分子の自在合成と配向制御」（JPMJCR22B3）、日本学術振興会（JSPS） 科学研究費補助金（JP23K20039、JP26H00376）の支援を受けて実施されました。

<用語解説>

※1) 自然放出（Spontaneous Emission）

励起状態にある原子や分子が、外部からの刺激を受けることなく自発的に基底状態へ戻る際に光を放出する過程。自然放出光は位相と方向がランダムなインコヒーレント（非干渉性）光であり、一般に広いスペクトル幅を示す。

※2) 誘導放出（Stimulated Emission）

励起状態にある原子や分子が、外部からの光子に刺激され基底状態へ遷移する際に、入射光と同一の位相・方向・波長をもつ光を放出する過程。レーザー発振の原理となる現象で、コヒーレント光（位相と方向が揃った光）が得られる。

※3) 半値幅（Full Width at Half Maximum: FWHM）

ピークの鋭さを示す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。ディスプレイ応用では色の純粋さに関係する。

※4) 振電相互作用（Vibronic Coupling）

電子遷移と分子振動の相互作用。有機分子では、電子遷移と核運動が強く結合しているため、電子遷移に多くの振動準位が関与し、発光スペクトル幅が広がる主因となる。また、振動緩和や内部転換を引き起こすため、非放射失活の要因でもある。

※5) 多重共鳴（Multiple Resonance: MR）効果

共役 π 電子系をもつ分子は、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、正電荷や負電荷が局在した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。これを共鳴効果とよぶ。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同時に導入すれば、負電荷や正電荷が局在した共鳴構造の寄与を増大することができる。これを多重共鳴効果とよぶ。これにより、電子遷移と伸縮振動との振電相互作用が抑制され、半値幅の小さな発光が可能となる。また、熱活性化遅延発光特性も発現しうる。

“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

※6) 色域 (Color Gamut)

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。

※7) 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) とよばれる。

※8) 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。

※9) 励起子 (Exciton)

物質中で電子が励起されて高エネルギー準位に遷移した際に、元の軌道に残された正孔 (電子の欠損) とクーロン相互作用によって束縛された電子-正孔対の準粒子的状態。有機半導体では、励起子は主に分子内に局在したフレンケル型励起子として存在する。励起子が基底状態へ緩和する際に、放射過程を伴えば発光が生じる。

※10) 熱活性化遅延蛍光 (Thermally Activated Delayed Fluorescence: TADF)

一重項励起状態 (S_1) と三重項励起状態 (T_1) のエネルギー差が小さい場合に、 T_1 にある励起子が熱エネルギーで S_1 へ逆項間交差し、遅延蛍光を示す発光機構。OLED において電荷再結合で生成する三重項励起子を利用できるため、高い量子効率を実現できる。

※11) 自然放射増幅光 (Amplified Spontaneous Emission: ASE あるいはスーパールミネッセンス)

自然放出によって生じた光が、媒質中を伝播する際に誘導放出により増幅される現象。レーザーのような光共振器やフィードバックがないため、低コヒーレンスであるが、通常の蛍光 (自然放出光) よりもスペクトル幅が大幅に狭い発光が得られる。ただし、誘導放出を起こすためには反転分布状態を形成する必要があり、強励起することが必要である。

<論文タイトルと著者>

タイトル：Organic spontaneous emission approaching the monochromatic limit

著者：Masashi Mamada, Kota Kataoka, Junki Ochi, Taehwan Lee, Ryuji Matsumoto, Mayu Yoshioka,
Daisuke Fukushima, Takuji Hatakeyama

掲載誌： *Science* DOI : 10.1126/science.aee0001