

(3) 物質材料領域

研究課題名	スーパー有機 EL デバイスとその革新的材料への挑戦
中心研究者名	安達 千波矢
研究支援担当機関名	九州大学

＜研究課題からの報告＞

1. 研究課題の目的及び意義

有機 EL の発光材料としては、これまでに蛍光材料を使用する第 1 世代と、リン光材料を使用する第 2 世代が開発され、携帯電話や一部のテレビで利用されるようになってきている。しかし、第 2 世代のリン光材料は第 1 世代の蛍光材料に比べ、発光効率が著しく高くなったものの、レアメタル材料を含み高価であること、深い青色の発光が困難であること、といった問題を抱え、さらに特許に関しても、米国企業が保有して市場をコントロールする一方、製品としての有機 EL ディスプレイ市場においても、韓国企業が大きなシェアを占め、日本企業は大きく後れを取っている。

このため、本研究課題では、革新的な有機 EL 材料の創出による第 3 世代のスーパー有機 EL デバイスの実現を目的とし、これに伴う知的財産権の確保と産業化の促進に貢献することも目指して研究開発を実施した。

スーパー有機 EL デバイスを実現するため、①新しい発光材料による高効率有機 EL 素子の実現、②分子が持つ本質的な光・電子異方性の積極的な活用、③高精細 RGB 塗り分けプロセスの開発、④低コストプロセスの創出、⑤有機トランジスタを中心とする周辺材料・デバイス、を主要テーマに掲げ、新材料開発からプロセス・デバイス開発、デバイス物性解明まで、包括的に産学官で構成した研究チームで取り組んだ。

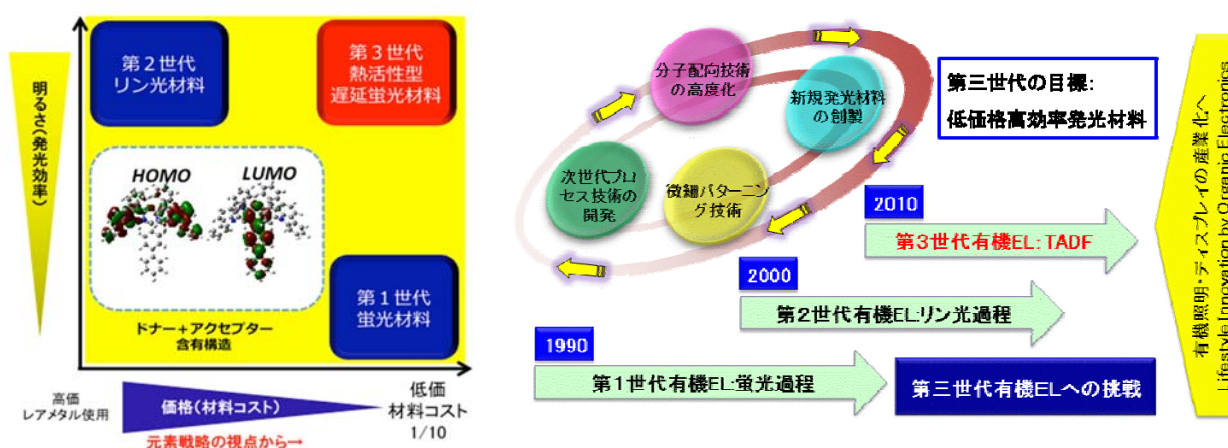


図 1. 既存の有機 EL 材料と研究目標の位置付け

2. 研究成果の概要

本研究課題では、第 3 世代の発光材料として、熱活性化遅延蛍光 (Thermally activated delayed fluorescence : TADF) 現象に着目し、従来では、その実現が困難であると考えられていた、一重項励起エネルギーと三重項励起エネルギーの差 (ΔE_{ST}) が極めて小さく (ほぼゼロギャップ)、かつ高効率発光 (効率~100%) が可能な発光分子の開発に成功した。

具体的には、各種電子供与性と、電子受容性置換基の導入による分子内の HOMO (基底状態) と、LUMO (励起状態) 軌道の分子内分布を考慮した新規化合物の分子設計・合成に取り組み、極めて小さな $\Delta E_{ST} < 0.1\text{eV}$ を保持しながら、ほぼ 100% の発光効率を有する分子の開発に成功した。

これにより、電流励起によって発生した三重項励起子を一重項励起状態へアップコンバージョンさせ、励起一重項からの高効率な EL 発光を可能とする新しい EL 発光機構を確立した。

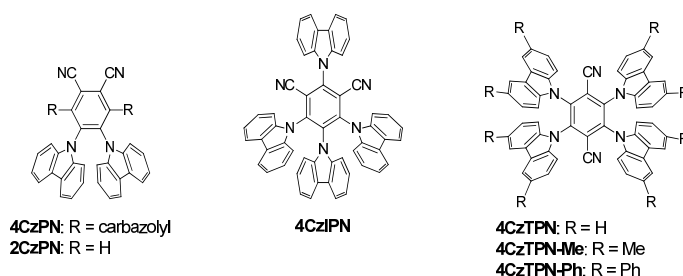


図 2. カルバゾリルジシアノベンゼン(CDCB)誘導体

特に、カルバゾリルジシアノベンゼン (CDCB : 図 2) を発光層に有する有機 EL 素子においては、外部 EL 量子効率 (EQE) で、20%に迫る究極の効率が緑色領域 (発光波長 530nm) で得られた。

また、ピーク発光波長 440nm を有する純青色領域において、EQE=10%を超える外部 EL 量子効率を得られ、さらに、発光波長 460nm において、EQE=20%に達する外部 EL 量子効率を得られた。

赤色領域については共役長が長いために、三重項と一重項励起状態のエネルギー差を狭くすることが分子設計上困難であると考えられたが、赤色 TADF 材料の開発にも成功した。現在では、発光波長 620nm、EQE 12%を超える発光効率を得られている。これらによって、RGB 全ての色の TADF 材料の開発を達成することができた (図 3)。



図 3. 有機 EL 発光材料を用いて試作したディスプレイ

実用化する上での技術課題である耐久性についても、本材料を用いた有機 EL に関する検証を世界に先駆けて実施し、同有機 EL の発光層中のキャリア再結合位置

を制御することによって、従来のリン光材料を使った有機 EL に匹敵する耐久性が TADF 材料においても得られることを実証した。

従来、有機 EL の高効率化のためには、Ir（イリジウム）、Pt（白金）等のレアメタルを含有した有機金属化合物（リン光材料）の使用が必要不可欠と考えられてきたが、本研究成果によって、リン光材料は不要となり、今後、全ての有機 EL 材料が第 3 世代の TADF 材料へ大きくシフトしていく道を切り拓いたと言える。

今後、TADF は本研究課題で創出された知財を集約し、実用化のステージに研究開発を進める必要があり、大学発のベンチャー（KYULUX）を設立し、材料メーカー、パネルメーカーとの連携によって迅速な実用化を図る予定である。

＜評価小委員会による所見＞

1. 研究目標の達成状況

蛍光材料、リン光材料に次ぐ第 3 世代の有機 EL 材料として、FIRST 採択当初はまだ発光効率の低かった熱活性化遅延蛍光（TADF）に着目し、一重項励起エネルギーと三重項エネルギーをほぼゼロギャップにするという分子設計論に基づき、赤色、緑色、青色の RGB 各発色において、目標とする高効率の有機 EL 材料の開発に成功したことは特筆すべき成果である。

また、TADF の欠点であった発光スペクトルのブロード性（Color Purity）を解決するために、TADF で励起子を生成させ、蛍光分子で発光させるという、中心研究者独自の考えによる Hyper Fluorescence 技術を完成させ、スペクトルのナロー化に成功した。さらに、デバイス応用に最も重要な有機材料の耐久性についても、制御要因を見出し、従来材料に匹敵する 1 万時間を確保し、これまで照明用に限定されていた TADF 有機 EL 発光材料が、ディスプレイにも展開できる道筋を示したことは高く評価される。

この成功の要因としては、中間評価時点で、プロジェクトの選択と集中を大胆に実行し、TADF の推進に大きく舵を取った、中心研究者の優れたリーダーシップによる効果が大いと考えられる。

2. 研究推進・支援体制の状況

研究推進体制については、中心研究者の優れたリーダーシップの下、進捗に応じた研究の軌道修正、資源の集中が行われており、特にプログラムの後半以降には、TADF に特化するという軌道修正が行われ、見事に成果につながったことは評価される。中心研究者以外の他の研究者・機関の貢献がやや見えにくい面もあったが、これは、中心研究者のリーダーシップとアイデアが際立っていたためであり、特に世界との競争が激しい本研究分野では、日本のプレゼンス向上のために、このよう

なドラスティックな活動が有用であったと考えられる。

支援体制については、九州大学を中心として最先端有機光エレクトロニクス研究センター（OPERA）の立ち上げ、同センター内の特別支援室の設置、知財の管理・運用を目的としたベンチャーの創設（KYULUX）、次の展開のための新しいセンター構想など、研究開発を進展させるために十分な体制が生まれ、適切に機能したと判断される。

知的財産権に関する取組については、戦略的な出願体制と早期権利化のための具体的な取組が行われ、TADF の基本特許の登録査定など、その成果が現れている。今後、世界中の有機 EL 研究が TADF に展開されていく可能性もあり、その中で、重要な応用特許や、プロセス特許が競合することも予想される。日本の強みを維持するためにも、継続的な知的財産戦略と、研究の深掘りを期待する。

3. 研究成果の今後の展開

本研究成果は、有機 EL を大きく進展させる材料研究としては、非常に大きなインパクトとなっている。ただし、社会全体にインパクトを与えるためには、材料のデバイス化・実用化に結び付ける必要がある。実用化のために、九州大学発のベンチャーの設立など、一部の取組も見られているが、有機 EL の作製プロセスの最適化、耐久性の向上、劣化解析など、エレクトロニクスの視点に立った更なる厳格な性能評価が必要と考えられる。また、既存の LED と比較してのコスト比を下げることも重要な課題となる。

これらの課題を克服し、既存の LED では不可能な曲がるディスプレイや柔らかな照明など、有機 EL が優位性を持つターゲットを発掘していけば、生活を大きく変える多くの製品が生まれる可能性もある。

今後も企業との連携の下で実用化に関する研究開発を推進していくことが期待される。

4. 総合所見

本研究課題は、革新的な有機 EL 材料の創出による第 3 世代のスーパー有機 EL デバイスの実現を目的として研究開発を実施した。その結果、高い発光効率と低コスト化を両立した第 3 世代の有機 EL 材料として、当時まだ発光効率の高くなかった TADF 材料に着目し、中心研究者のアイデアと優れたリーダーシップにより、見事にこの FIRST 研究期間内で RGB 3 原色において実現した点は、高く評価される。さらに、材料の開発だけでなく、耐久性を改善する手法や、発光スペクトルのナロー化のために、従来の蛍光有機 EL 素子に TADF をアシストドーパントした Hyper Fluorescence 技術の開発など、実用化に向けた新しい取組も進められ、有機

EL 材料が、本研究成果の TADF 材料にシフトしていく道を切り拓きつつある。

以上のことから、本研究課題は目標を達成しており、世界をリードする世界トップ水準の研究成果が得られたと判断される。

今後は、日本発のこの技術の実用化に向けた動きを加速するとともに、有機 EL の特長を生かした新しい市場の創出やターゲットの発掘など、企業と連携を図りながら推進していくことを期待する。

研究課題名	1 分子解析技術を基盤とした革新ナノバイオデバイスの開発研究—超高速単分子 DNA シークエンシング、超低濃度ウイルス検知、極限生体分子モニタリングの実現—
中心研究者名	川合 知二
研究支援担当機関名	大阪大学

<研究課題からの報告>

1. 研究課題の目的及び意義

ヒトゲノムが解読されて以降、世界中で DNA シークエンシング技術の開発をめぐる激しい競争が繰り広げられているが、一人一人の持つ DNA を高速かつ簡便に解析することができれば、高度予防医療やオーダーメイド医療の実現が可能となる。また、ウイルスやアレルギー原因物質等を超高速に検出するシステムは、安全・安心で健康な社会の実現に貢献することが期待される。

このため、本研究課題では、DNA やタンパク質等の生体分子の一つ一つを分離、検出、解析する「1 分子解析技術」に関するコア技術群の完成度を高め、ウイルスやアレルギー原因物質等の超高速・超高感度検出によって、がん・感染症等の超早期診断等が可能となる革新的なナノバイオデバイス群を開発することを目的として研究開発を実施した。

研究課題全体としては、基盤科学技術に関わる 2 つのサブテーマ、応用技術開発に関わる 3 つのサブテーマ、標準化に関わる 1 つのサブテーマの計 6 つのサブテーマから構成されている。

具体的な研究目標として、

- ①ゲーティングナノポアを用いた 1 分子検出・識別技術、
- ②ナノピラー・ナノウォールを用いた 1 分子分離・解析技術、
- ③ウイルス・病原菌、
- ④血中がんマーカー、
- ⑤呼気中疾病マーカー、
- ⑥これら 1 分子解析技術についての標準化に向けた取組を並行して推進し、標準物質の開発、測定手順の標準化、規格の提案を行うことを設定した。

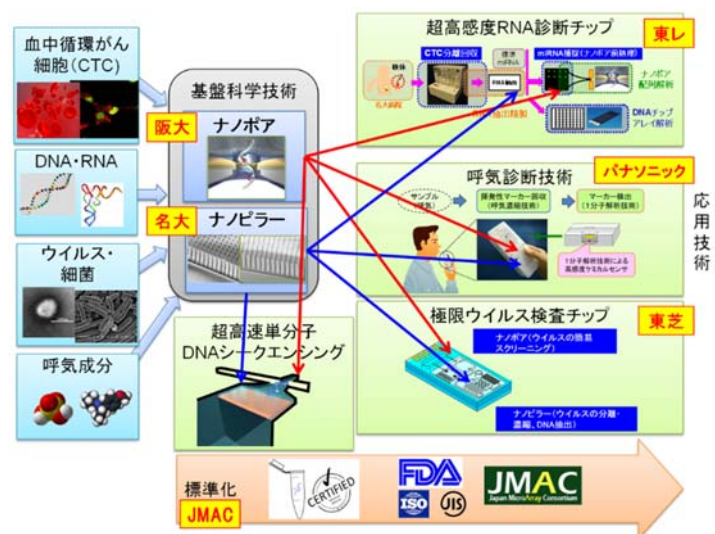


図 1. 本研究課題で実施された基盤科学技術、応用技術開発、標準化

③ウイルス・病原菌、④血中がんマーカー、⑤呼気中疾病マーカー、を検出する革新的なナノバイオデバイスを開発し、技術検証を行うとともに、⑥これらの 1 分子解析技術についての標準化に向けた取組を並行して推進し、標準物質の開発、測定手順の標準化、規格の提案を行うことを設定した。

2. 研究成果の概要

・ 基盤技術の開発

「ゲーティングナノポアによる1分子検出・識別技術開発」では、トンネル電流による1分子識別技術の開発で、DNA及びRNAを構成する4つの塩基分子をトンネル電流で識別することに成功し、がんマーカーとして重要なメチル化シトシンと酸化グアニンのトンネル電流による1分子識別にも成功した。さらに、短いDNA・RNAのトンネル電流による塩基配列決定を行い、1分子シーケンシング法の原理を実証した。一方、1分子の流動速度制御技術の開発は、これまで電気泳動法しか開発されていなかったが、半導体エレクトロニクスを用いた流動速度制御技術を創出した。これら2つのコア技術と関連知財を基盤として、民間ベンチャーキャピタルから資金調達を行い、大阪大学発ベンチャー企業であるクオンタムバイオシステムズ(QB)社の創業を実現した。QB社はFIRSTの枠組みにより、大阪大学で確立された技術・ノウハウを移転し、企業独自で研究開発を推進できる体制の構築を実現した。

また、平成26年度には、トンネル電流により、チロシンやリン酸化チロシンといったペプチド内の一部のアミノ酸配列の検出に成功し、ペプチドシーケンサーとしての可能性を示した。

「1分子分離・解析技術」では、①サブマイクロ秒生体分子分離・検出技術、②1nlの血液に含まれる全成分の分離技術、③血中(1 μ l)のがん細胞由来のDNA・RNAのSNP・変異の1分子分離・検出技術の各研究開発項目について、全ての目標を達成した。①サブマイクロ秒生体分子分離・検出技術開発においては、第3世代ナノピラー・ナノワイヤを開発し、DNAとmiRNAをマイクロ秒で分離することに成功し、従来の世界最高速DNA分離技術より数百万倍~1千万倍の高速化を達成した。②1nlの血液に含まれる全成分の分離技術開発においては、数百pl~1nlのマイクロチャンバーをアレイ化することで、1nl以下の血液を操作できる技術確立し、1nl血液中の単一がん細胞の分離・検出に成功した。③血中(1 μ l)のがん細胞由来のDNA・RNAのSNP・変異の1分子分離・検出技術においては、1 μ l血液から1分子DNA分離・検出技術を世界に先駆けて開発した。また、ナノワイヤで血液から菌・ウイルスを分離可能な要素技術を世界に先駆けて開発した。

・ 応用技術開発

「ウイルス・病原菌検査システムの開発」では、①ナノポアデバイスを用い、ポリオーマウイルス様粒子(50nm)及びインフルエンザウイルス(100nm)のポア通過に伴う電流信号の検出に成功した。また、②ポアデバイス/分離デバイスのハイブリッドデバイスを用い、夾雑物に相



図2. 極限ウイルス検査チップ

当する 4.3 μ m 粒子とインフルエンザウイルスの混合溶液から、粒子を分離し、インフルエンザウイルスのポア通過に伴う電流信号を 5 分という短時間で検出することに成功した。さらに、③パンデミック短時間検出のための要素技術開発として、短時間検出に向けた要素技術開発及び増幅・検出一体型デバイスの開発、パンデミックウイルス用 DNA チップの開発、増幅・検出一体型デバイスを用いた口蹄疫ウイルスの短時間検出を行い、目標検査時間の 30 分を実現、口蹄疫ウイルスの 30 分以内の検査を実証することができた (図 2)。

「RNA 検査 DNA チップの開発」では、①白血球除去モジュールを応用して白血球 (単球・顆粒球) を 90% 以上、血小板を 80% 以上の高い効率で除去できる要素技術を構築し、また膜技術を活用したクロスフローろ過モジュールにおいては血漿タンパク質の除去と赤血球もほぼ完全に除去できる技術を構築した。さらに、これらの要素技術を統合し、全自動で血液の前処理が可能となる一体型血液前処理デバイス試作機を完成させた (図 3)。

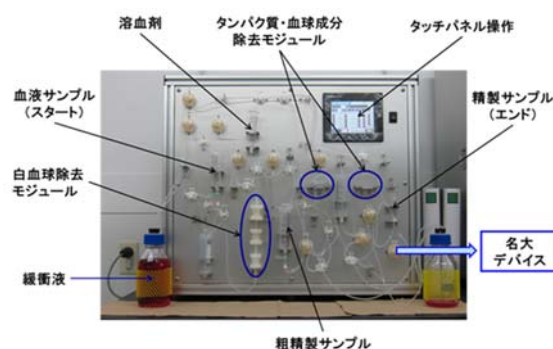


図 3. CTC (血中循環腫瘍細胞) 分離回収デバイス

また、②ナノポア前処理デバイス開発においては、極微量の total RNA から特定の miRNA 群を選択的に、存在量比を保って抽出・精製する技術を構築した。さらに、③高輝度標識体開発、高感度検出技術開発では、カドミウムフリーのカルコパイライト型半導体ナノ粒子を両親媒性ブロックコポリマーと会合させ、生体分子と結合可能な表面リガンドを有する半導体ナノ粒子ポリマー複合体を創出した。

「呼気診断センサの開発」では、最終目標であるライフアシスト呼気診断センサを搭載した健康家電への展開に向けて、呼気診断センサの原理実証とプロトタイプ開発を完了した (図 4)。

①疾病マーカーの探索においては、肺がん患者と対照者の尿に含まれる揮発性有機化合物について、ガスクロマトグラフィー質量分析法による比較を行い、肺がんの指標となる 9 種類のマーカー候補の特定に成功した。

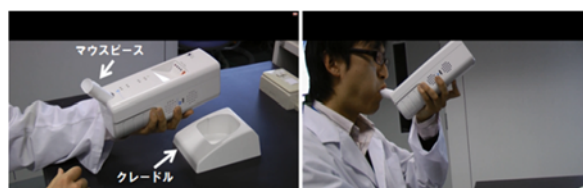


図 4. 呼気濃縮デバイス

②呼気濃縮技術の開発においては、静電噴霧の原理を利用した新しい濃縮方法を開発し、呼気濃縮デバイスの試作を行った。その結果、一般的な匂い物質に関しては数万倍、肺がんマーカー候補の 1 つでは最大 1,450 万倍もの濃縮を達成した。

③1 分子解析技術を応用した高感度センシング技術の開発においては、高感度かつ小型のケミカルセンサを構築するため、ナノギャップ及びナノポアデバイスを用いた原理検証を行った。これにより、より小型で簡便な呼気診断センサの原理が実証でき

た。さらに、④静電噴霧型呼気濃縮ユニットと高感度ケミカルセンサデバイスを含む呼気診断センサの測定ユニットを試作した。これらのプロトタイプを用い、疾病マーカーを含むモデルガスから、マーカー成分を濃縮・点着・測定といった各ステップを経由して、疾病マーカーの検出に成功した。

・標準化

「標準物質の開発」では、1分子解析技術のパフォーマンスを示す標準物質の開発と、標準物質を用いた臨床応用基盤研究開発を実施した。これまでの研究開発でギャップとなっていた、大学での基礎研究から企業における製品化までの間を、標準物質の開発と統一手順の開発によってつなぐことにより、基礎科学から産業化への活動が加速可能であることの実証を研究目的の一つとした。大阪大学、名古屋大学、東レによる共同試験に対し、開発した手順に基づいて品質を管理した核酸標準サンプルを提供し、この試験における妥当性評価のための物差しを提供することで、上述の橋渡しを実際に行うことに成功した。また合成核酸の品質管理に関しては、特定非営利活動法人バイオチップコンソーシアム（JMAC）が会員の合意の下に、業界標準を開発し、今後業界として標準化に取り組むための基盤構築を達成した（国際標準化機構総会で提案済）。質量分析法を用いて核酸配列を保証する技術の開発に関しては、30塩基未満の短い配列について、MALDI-TOFMSを用いたISDフラグメント解析でDNA塩基配列を決定できることが確認でき、ソフトウェアを用いたDNA配列読取が可能となった。さらに、RNA標準物質を用いてFFPE検体からの遺伝子発現値の測定の品質評価を行う標準となるプロトコルを開発した。このプロトコルに従って臨床研究を実施した多くの測定値の問題が検体の問題であることを明らかにし、標準物質を用いることで、検体品質と測定系とを切り分けて評価できることを実証した。

<評価小委員会による所見>

1. 研究目標の達成状況

中心研究者と共同提案者が進めるナノポア技術及びナノピラー・ナノウォール構造による1分子解析技術を利用した超高速・超高感度のDNAやRNA検出法を確立し、DNA/RNAシーケンサーとして実証したこと、また、それらの基盤技術を利用した応用技術開発として、参画企業と協力の上、革新ナノバイオデバイス（RNA検出DNAチップ開発（東レ）、ウイルス・病原菌検査システム開発（東芝）、呼気診断センサ開発（パナソニック））の試作に成功したことは、高く評価される。

また、これらの1分子解析技術についての標準化に向けた取組（JMAC）も並行して推進し、核酸標準物質の開発も行っており、産業の創生につながる世界をリードする土壌を作ったと言える。

さらに、実用化を加速するため、平成25年1月に大学発ベンチャー企業を立ち

上げるなど、産業化への積極的な活動は、成果の展開という点でも高く評価される。

学術的には、世界的な科学雑誌（Nature Nanotechnology や Science など）でインパクトのある成果として公表されている。また、著名学会で招待講演を行うなど、その成果は顕著である。

2. 研究推進・支援体制の状況

本研究課題では、ナノテクノロジー分野での豊富な実績と基盤技術を有する中心研究者が所属する大阪大学と共同提案者が所属する名古屋大学を中核機関とし、5大学附置研究所と連携して、基礎研究を推進した。また、アカデミアと連携しながら東芝、東レ、パナソニックの3社がそれぞれ担当する応用デバイス開発を行い、JMACが標準物質開発を推進した。さらに、研究成果の実用化加速のため、QB社を設立し研究を推進した。基礎研究を担う大学と実用化研究を担う企業とが協同した結果、着実に成果を上げており、推進体制は適切に機能したと評価される。

また、研究課題全体のサポートとして、大阪大学に大型教育研究プロジェクト支援事務室が設立され、本研究課題の専任支援チームを結成し、共同事業機関に対し全体を統括する事務局業務を効率よく行うなど、適切に行われたと判断される。

3. 研究成果の今後の展開

DNA/RNA シークエンサーについては、QB社により試作が行われ、市場投入に向けた準備が着実に進められている。また、応用技術については、各参画企業において研究開発が進められており、一部は数年以内の実用化が期待されるものもある。

これらの成果の事業化に成功すれば、がんなどの早期発見に貢献することができ、社会に大きなインパクトを与える成果となる。また、臨床応用のため、名古屋大学医学部附属病院との連携も始まっており、成果の社会還元が大いに期待される。

ただし、他にもいろいろな方式での検出技術の開発が進められていることから、幅広いベンチマークを行い、本研究成果の優位性を明らかにしておくことが必要である。

知的財産権に関する取組については、参画企業とうまく連携して対応しているが、今後の研究分野の拡大に当たり、特許管理と技術公開をより戦略的に進めていくことが必要である。

4. 総合所見

本研究課題は、DNA やタンパク質等の生体分子の一つ一つを分離、検出、解析

する技術の完成度を高め、ウイルスやアレルギー原因物質等の超高速・超高感度検出によって、がん・感染症等の超早期診断等が可能となるナノバイオデバイス群を開発することを目的として研究開発を実施した。その結果、DNA/RNAの1分子解析技術を確立するとともに、参画企業と協力し、革新的なナノバイオデバイスを試作し、技術の検証を行ったこと、大学発ベンチャーを立ち上げ、成果の実用化を進めたことは高く評価される。また、ペプチドシーケンサーの可能性も示したことも特筆すべき成果である。

以上のことから、本研究課題は目標を達成しており、世界をリードする世界トップ水準の研究成果が得られたと判断される。

今後、実用化を進めていくに当たっては、参画企業と更なる連携を図るとともに、開発した技術の優位性を明らかにしつつ、国際標準の取組を戦略的に進めていくことを期待する。