

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 28 日現在

機関番号：17701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05612

研究課題名(和文)高重力場を利用したアニソトロピック円偏光発光材料の開発

研究課題名(英文) Developments of anisotropic circularly polarized light emitting materials by using high gravity field

研究代表者

澤田 剛 (SAWADA, Tsuyoshi)

鹿児島大学・研究支援センター・准教授

研究者番号：90240902

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：面不斉を有するピラジノジヒドロピレン(PZ-DHP)を用いて、有機ELデバイスに利用可能な円偏光発光剤を合成し、高重力を作用することで、高効率、長寿命な異方性の円偏光発光材料の開発を試みた。PZ-DHPの円偏光特性について研究した結果、2つの異性体の中で、OPEN型がCLOSED型より強い発光と円偏光特性を示すことを見出した。基盤材料の合成と薄膜の形成と評価を実施し、超高速遠心分離機を利用して高重力によるアニソトロピック構造の形成を試みたが、PZ-DHPの構造異方性は観測されなかった。以上の研究成果として、国際論文2報、国際学会3件、国内学会7件、特許1件を発表、申請した。

研究成果の概要(英文)：Pyrazinodihydropyrene (PZ-DHP) having plane asymmetry was synthesized as circularly polarized light emitting materials that can be applied for organic EL devices. By applying high gravity, we developed new anisotropic circularly polarized light emitting materials with high efficiency and long life. Studies on the circular polarization properties of PZ-DHP have revealed that the OPEN type shows stronger luminescence and circular polarization emission than the CLOSED type. Preparation of base materials, formation and evaluation of its thin films were investigated. However, we attempted to form anisotropic structure by high gravity by using ultra high-speed centrifuge, but no structural anisotropy of PZ-DHP was observed. As the result of the above research, I submitted 2 international papers, 3 presentations of international conferences, 7 presentations of domestic conferences and 1 patent.

研究分野：有機化学

キーワード：有機光化学材料 光異性化 高重力場

1. 研究開始当初の背景

円偏光は、電場の振動が伝播に伴って円を描く偏光であり、回転の向きによって右円偏光と左円偏光がある。円偏光を利用することで、高品質の 3D ディスプレイの開発や、光通信における情報損失の低減や、また生体分子の詳細な構造解析などが可能となっている。

簡便な円偏光発生手法として、偏光フィルターを用いる方法が利用されているが、偏光フィルターの吸収による損失が大きいため、直接、円偏光を発生する発光素子の開発が注目されている。

例えば、北海道大学の中野らは、らせん高分子を用いた円偏光発光性高分子を合成し、高い発光効率と高効率円偏光性を示すことを報告している^[1]。また大阪市立大学の仕幸らは、強磁性体から有機分子へのスピン注入法による円偏光発光 OELD の実現について、研究している^[2]。

一方、円偏光性と発光効率を両立した低分子系 OELD は、ほとんど報告されていない。その原因として、高い円偏光性と発光効率、長寿命の 3 つの課題を同時に果たすことの困難が挙げられる。

これまでに、研究代表者は、ピラジン環を縮環したジヒドロピレン (PZ-DHP) 類(図 1)を合成し、これらが、強い蛍光発光性と光応答性の円偏光吸収特性を有していることを見出している^[3]。しかし実用化のためには、エナンチオマの簡便な光学分割法やラセミ混合物からの円偏光発光システムの構築が不可欠である。

また研究代表者は、研究例が限られていた極限環境場である超重力場における有機反応の研究を行っており、強い重力場において分子レベルのアニソトロピック (異方性) 傾斜構造が形成されることを見出した^[4]。一方、OELD の発光層における傾斜構造が、素子の長寿命化に有効であることが報告されている^[5]。

そこで、これらの研究を背景として、高重力場を利用したアニソトロピック円偏光発光薄膜の開発について研究をおこなうことを計画した。

[1] 中野ら, *Chem. Comm.*, Vol.48, p. 1871 (2012).

[2] 仕幸ら, *Phy. Rev. Lett.*, Vol. 110, p. 127201 (2013).

[3] 研究代表者ら, *Tetrahedron Lett.*, Vol.54, p.5963 (2013).

[4] 研究代表者ら, *Chem. Lett.*, Vol.39, p 174 (2010).

[5] 佐藤ら, 「有機 EL 技術と材料開発」 CMC 出版.

2. 研究の目的

以下のように段階的な目標を立て、研究を

進める。

1. PZ-DHP 類への種々の蛍光性部位の導入

研究代表者らが合成した PZ-DHP^[6]への、様々な蛍光性部位の導入を検討する。

具体的な研究目標は、フェナントロリンを縮環した銅、イリジウム錯体、ベンジルを導入したジフェニルキノキサリン型発光色素を合成する。

2. 光応答性を利用した高効率な円偏光発光システムの開発

PZ-DHP 類の光異性化挙動を利用して、円偏光効率の向上について検討する。

具体的な研究目標として、光異性化を利用してエナンチオマの効率の良い光学分割法を開発^[7]し、円偏光照射による立体選択的な光異性化^[8]を利用して、簡便な光学分割とラセミ混合物からの円偏光発光システムの可能性を明らかにする。

3. 高重力場を利用したアニソトロピック発光薄膜の形成

高重力場における異方性効果を利用して、傾斜構造を有する発光薄膜を形成する。

具体的な研究目標として、高重力場^[9](1 万 G 以上)において、ホスト材料とゲスト色素の比重の違いを利用して、傾斜構造のアニソトロピック発光薄膜を形成し、OELD の試作・評価を行う。

[6] 研究代表者ら, *Synlett*, No. 20, p. 3153 (2008).

[7] 玉置ら, *J. Mater. Chem. C*, Vol. 2, p. 9258 (2014).

3. 研究の方法

本研究課題における全体の計画と方法をまとめたロードマップを示す。

- (1) PZ-DHP 類への種々の発光部位の導入 (H27 年度)
- (2) 光応答性を利用した円偏光発光システムの開発 (H27 年度後半~H29 年度前半)
- (3) 高重力場を利用したアニソトロピック発光薄膜の形成 (H28 年度~H29 年度後半)

研究代表者と研究協力者 (技術職員 2 名) で協力・分担して研究を行う (表 1)。また、得られた物質・OELD などは、鹿児島大学自然科学教育研究支援センター・機器分析施設、熊本県産業技術センター・くまもと有機薄膜高度化支援センター (PHOENICS) の装置群を利用して評価を行う。

(1) PZ-DH 類への種々の蛍光性部位の導入

① PZ-DHP 基本骨格の合成

PZ-DHP 基本骨格の合成ルートをスキーム 1 に示す。研究代表者らが開発した合成法^[6]を利用して parent DHP を合成し、その後ニトロ化反応^[9]、還元反応、縮環反応を行い、PZ-DHP 基本骨格を合成する。また、収率が低い場合は、既存の方法に加えて、Mitchell 教授の開発したサルファ法^[10]の利用についても検討する。

② 置換基導入反応

縮環反応を利用して、種々の置換基を導入

する(スキーム2)。フェナントロリンを縮環したPZ-DHPは、銅、イリジウム等と錯体を形成する。なお銅錯体に関しては、小スケールでの合成に成功しており^[11]、リン光発光を確認している。

また、発光性の芳香環を2つ置換したPZ-DHPは、熱活性化型蛍光発光色素^[12]としての可能性を有している。フェニル基を置換したジフェニルキノキサリン型は小スケールでの合成に成功しており、強い蛍光発光を観測している^[10]。

(2) 光応答性を利用した高効率な円偏光システムの構築

PZ-DHP類は極めて高感度な光応答性を示す面不斉ラセミ混合物である^[8]。そのため、光異性化挙動(図3)を利用して光学分割を試みる。平面状の閉環体からプロペラ状の開環体への光異性化によりモルフォロジーの違いを拡大し、キラルカラムを装備したHPLC装置により分析、分離を行う。光照射の光源として、申請したキセノン光源及び、モノクロメータシステムを利用する。

なお、セミ分取キラルカラム(CHIRALPAK IA, ダイセル)は所有しているが、光学分割がうまくいかない場合は、他のキラルカラムの検討、依頼分析などを行う。

(3) 高重力場を利用したアニソトロピック発光薄膜の形成

H28年度以降に、高重力場におけるアニソトロピック傾斜構造薄膜の形成を検討する。

具体的には、カルバゾール系、アミン系等のホスト材料を用いて有機薄膜を形成し、PZ-DHP類を蒸着後、超高速遠心機を利用して、1万G以上の高重力を作用させる。回転数、温度、時間などを検討し、発光薄膜の異方性等をXRD、XPS、SEM、TEM、顕微ラマン、顕微IRなどを駆使して評価する。熊本大学所有の超高速遠心機(10万G以上可能)も利用可能である^[4]。その後、くまもと有機薄膜高度化支援センター(PHOENICS)の設備を利用してOELDを試作し、発光特性などを評価する。

[8] 研究代表者ら, *Tetrahedron Lett.*, Vol. 51, p. 4033 (2010).

[9] 大和ら, *Tetrahedron*, Vol. 51, p. 9851 (1995).

[10] Mitchellら, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 125, p. 2974 (2003).

[11] 研究代表者, *ICPOC22*, Ottawa, Canada, (2014)

[12] 安達ら, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 98, p. 83302 (2011).

4. 研究成果

高重力場を利用したアニソトロピック円偏光発光材料の開発に関して、平成27年度は、PZ-DH類への種々の蛍光性部位の導入と光応答性を利用した高効率な円偏光システムの構築について検討を行った。まず、PZ-DHP基本骨

格を合成し、円偏光吸収特性を評価した。準安定状態における円偏光発光特性について検討した結果、波長440nmに強い蛍光発光を示すが、明確な円偏光特性は観測できなかった。また、PZ-DHPに導入する蛍光性部位として、メレム系複素環化合物の合成と反応について検討した。また、高効率な円偏光システムの構築のために、光学分割したPZ-DHPに円偏光を照射し、異性化速度を比較し、わずかな差が生じることを見出した。さらに基盤材料として、グラフィカルカーボンナイトライドの新規合成法について検討した。これらに関して、国際学会での発表1件と、国内学会での発表2件、さらに国際学術雑誌で1報が掲載され、特許1件を申請した。

平成28年度は、PZ-DHP類の円偏光発光特性に関する評価と、基盤材料となるトリ-s-トリアジン(メレム)類の官能基変換と電子物性に関する検討を行った。PZ-DHP類の円偏光発光挙動に関して、光異性化挙動との関連を調査した結果、光異性化の前後で同じ最大発光波長を示したことから、異なる立体構造で同じエネルギー遷移が起きていることが示唆された。しかしながら、立体構造の違いにより、発光強度の差が観測され、OPEN型構造の方がより高い強度の発光を示したことから、OPEN型に近い励起構造を有することが推定される。さらにごく弱いながらも、円偏光発光が観測された。トリ-s-トリアジン系基盤材料に関して、アミノ基への芳香環の導入反応と、アミノ基のハロゲンへの置換反応を検討した。アミノ基への導入反応は、塩化アニリニウム類の熔融塩中で反応することにより、トリフェニルメレム、トリトルイルメレムを合成した。また、メレムを水酸化カリウムを用いて加水分解し、シアメル酸カリウムを合成し、その後五塩化リンと反応して、トリクロロトリ-s-トリアジンを合成した。メレム及び、合成したトリフェニルメレン、トリトルイルメレムのエネルギーギャップをTAUCプロットで分析した結果、メレムが3.06 eV、トリフェニルメレン、トリトルイルメレムがそれぞれ、3.81、3.76 eVであることを見出した。以上の研究成果を、国内学会2件、国際学会1件発表し、関連する研究成果を学術論文1報に共著として発表した。なお、国内学会の1件と国際学会は、招待講演である。

平成29年度は、合成したトリ-s-トリアジンによる薄膜構造の形成と高重力によるアニソトロピック構造の形成について検討した。具体的には、トリクロロトリ-s-トリアジン、トリヒドロキシトリ-s-トリアジンとトリアミノトリ-s-トリアジンを500-600°Cで重合し、高純度のグラフィカルカーボンナイトライド(g-CN)が得られることを見出した。昇華条件を検討してガラス基盤上へのg-CN薄膜の形成を検討した。また、有機薄膜の評価法に関して、X線光電子分析装置や走査型プローブ顕微鏡による検討を行なった。さらに、粉末状のg-CNにPZ-DHPを加え、超高速

遠心分離機を利用して高重力によるアニオントロピック構造の形成を試みたが、PZ-DHPによる異方性構造は観測されなかった。以上の研究成果として、平成29年度は、国内学会での発表3件、国際学会での発表1件を発表した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

1. Y. Inoue, Y. Tsutamoto, D. Muko, K. Nanamura, T. Sawada, Y. Niidome
“Stepwise preparation of spherical gold nanoparticles passivated with cationic amphiphiles”
Analytical Science, **32**, 875-880, (2016)
10.2116/analsci.32.875. (査読あり)

2. T. Sawada, Y. Akazawa, Y. Narazaki, S. Kubo, K. Nanamura
“Synthesis and photochromic circular dichroism of 2,7-di-tert-butyl-pyrazino[2,3-e]-10b,10c-dimethyldihydropyrene”
Canadian Journal of Chemistry, **93**, 1321-1325 (2015), dx.doi.org/10.1139/cjc-2014-0602 (査読あり)

[学会発表] (計10件)

1. Shingo Kubo, Tsuyoshi Sawada, Takuya Shimamura, Takuya Kato, Hironori Sugimoto, Shogo Ishizuka, Hajime Shibata, Koji Matsubara, Shigeru Niki, Norio Terada
“CHARACTERIZATION OF ELECTRONIC STRUCTURE OF GRAIN BOUNDARIES IN CIGSSe AND CIGSSe ABSORBERS BY KELVIN PROBE FORCE MICROSCOPY”
7th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-27) (国際学会) 2017

2. 久保 臣悟、澤田 剛、川村 末洋、島村 拓也、岩本 悠矢、谷川 昂平、加藤 拓也、杉本 広紀、石塚 尚吾、柴田 肇、松原 浩司、仁木 栄、寺田 教男
「ケルビンプローブ顕微鏡による CIGSSe 層内粒界の電子構造評価」
第78回応用物理学学会秋季学術講演会 2017

3. 澤田 剛、久保 臣悟、七村 和彰
「トリ-s-トリアジン系化合物の分子修飾と光機能性評価」
第28回基礎有機化学討論会 2017

4. 澤田 剛、久保 臣悟、七村 和彰
「トリ-s-トリアジン系誘導体の合成と光機能性評価」

第11回有機π電子系シンポジウム 2017

5. Sawada, Tsuyoshi, Kubo, Shingo; and Nanamura Kazuaki
“Circular Polarization Properties of Photochromic Dihydropyrene Derivatives”
BIT's 3rd Annual World Congress of Smart Materials-2017 (WCSM) (招待講演)(国際学会) 2017.

6. 澤田 剛、久保 臣悟、七村和彰
「非対称π電子構造による分子機能の開発」
第10回有機π電子系シンポジウム (招待講演) 2016.

7. 澤田 剛、久保臣悟、七村和彰
「トリ-s-トリアジン系複素環化合物の合成と物性」
第53回化学関連支部合同九州大会 2016

8. Tsuyoshi Sawada, Shingo Kubo, Kazuaki Nanamura
“Chirality and fluorescent properties of photochromic pirazino-annelated dihydropyrene “
International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015)(国際学会) 2015

9. 澤田 剛、久保 臣悟、七村和彰
「面不斉ピラジノジヒドロピレンの光学分割と光応答性評価」
第9回有機π電子系シンポジウム
11月10日～21日、2015(レイクサイド入鹿、愛知).

10. 久保 臣悟、澤田 剛
「熱縮合反応によるカーボンナイトライド合成の検討とXPSによる評価」
表面分析研究懇談会 (招待講演)
6月18日、2015(島津製作所秦野工場、神奈川県)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)
澤田 剛・久保臣悟・七村和彰
窒化炭素の製造方法
鹿児島大学
特許、特願 2015-166636
08月26日 2015年

○取得状況 (計0件)

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

澤田 剛 (SAWADA TSUYOSHI)
鹿児島大学・研究支援センター・准教授
研究者番号：90240902

(2)研究分担者
なし

(3)連携研究者
なし