

令和 6 年 6 月 15 日現在

機関番号：34419

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18940

研究課題名(和文)電場応答有機円偏光発光ダイオード(ECP-OLED)の創出

研究課題名(英文)Creation of Electric Field Responsive Organic Circularly Polarized Light Emitting Diode (ECP-OLED)

研究代表者

今井 喜胤 (Imai, Yoshitane)

近畿大学・理工学部・教授

研究者番号：80388496

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：光には、左回転・右回転2種類の回転している光が存在し、円偏光発光(CPL)と呼ばれている。一般的に、左回転・右回転2種類のCPLを得るためには、光学活性化合物を必要とする。

本研究では、光学不活性なペロブスカイト発光体、有機イリジウム発光体、有機イリジウム発光ダイオード(OLED)に、外部から磁場を印加することによって、CPLを取り出すことに成功した。さらに、液晶分子と光学活性ペリレンジイミド発光体を組み合わせることにより、電場のOFF-ONによって、CPLの回転方向が制御可能な液晶デバイスの作成に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果を用いることにより、光学不活性な化合物からも回転する光CPLを取り出すことが可能となり、発光体開発の幅が格段に広がった。さらに、円偏光発光(CPL)のみならず、これら発光体を組み込んだ有機発光ダイオード(OLED)からも、円偏光電界発光(CPEL)の取り出しに成功しており、材料開発の幅も格段に広がった。電場のOFF-ONによる、CPLの回転方向制御は、新しいフォトスイッチとしての活用が期待される。

研究成果の概要(英文)：There are two types of light, left-rotating and right-rotating, known as circularly polarised luminescence (CPL). Generally, optically active compounds are required to obtain the two types of left- and right-rotating CPLs.

In this study, CPL was successfully emitted from optically inactive perovskite luminescent materials, organic iridium luminescent materials and organic iridium light-emitting diodes (OLEDs) by applying an external magnetic field. Furthermore, by combining liquid crystal molecules with optically active perylenediimide luminophores, they succeeded in creating a liquid crystal device in which the rotational direction of the CPL can be controlled by switching the electric field off and on.

研究分野：不斉光化学

キーワード：円偏光発光 CPL 磁気円偏光発光 MCPL 円偏光電界発光 CPEL 円偏光有機発光ダイオード CP-OLED

1. 研究開始当初の背景

特定の方向に振動する光を偏光といい、らせん状に回転しているものを円偏光という。円偏光には、左回転する光と右回転する光の2種類の円偏光発光(CPL: circularly polarized luminescence)が存在する。このCPLは、現在の液晶などに多用される直線偏光とは異なる光学特性を有する。そのため、CPLは、省エネルギー型3次元(3D)立体ディスプレイ用光源、高度なセキュリティ用タグ・ペイントなどへの利用や、植物成長を制御できるとも言われており、この回転する光を利用した省エネルギー社会・高度情報化社会への貢献が期待されている。また、医療分野では、医療診断への利活用が期待されており、がん細胞の検出法としてCPLの利用が提案されている。

直線偏光と円偏光は互いに変換できる。現在、円偏光フィルターを用いて、自然光から30-40%の効率でCPL光を取り出している。近年、種々のCPLを発する発光体が報告されているものの、(1)キラル(光学活性)な発光体が必須であり、(2)左回転CPLと右回転CPLの両方を取り出すには、それぞれ、一組のキラルなR体・S体のCPLを発する発光体を必要とするなど、開発上の制約も多い。

2. 研究の目的

円偏光発光(CPL)を光学材料として用いる場合、一般的に、左回転・右回転2種類のCPLが必要であり、一般的な手法では、エナンチオマーであるR体・S体2種類の光学活性化化合物を必要とする。

そこで、アキラル(光学不活性)な化合物からの取り出し、あるいは1種類のキラリティーを有するキラル(光学活性)な化合物から、左回転・右回転両方のCPLを取り出すことが可能となれば、天然物など1種類のキラリティーしか存在しない光学活性化化合物を用いたCPL用発光体開発が可能となるなど、CPL用発光体開発の幅が格段に広がる。さらに、近年、CPLを発する円偏光発光ダイオード(CP-OLED: circularly polarized organic light-emitting diode)の研究が活発に行われているものの、R・S対の光学活性CPL分子材料を必要としている。

そこで、(1)どちらか一方のキラリティーを有する光学活性な発光体から、外部電磁場により左右両回転のCPLを取り出すことができれば、あるいは、(2)化学的不斉源を持たないアキラル(光学不活性)な発光体から、左右両回転のCPLを取り出すことが可能になれば、不斉合成や光学分割などの操作が不要になり、CPL、CP-OLED設計の自由度が格段に広がる。

3. 研究の方法

(1)アキラル(光学不活性)な物質に、外部から磁場を印加することにより、基底状態において電子の軌道・スピン角運動量に基づくゼーマン効果に由来した、左円偏光と右円偏光に対する吸光度に差が生じる(磁気円二色性:MCD)。そこで、励起状態においても、外部磁場の印加により、アキラル(光学不活性)な発光体のHOMO-LUMO軌道の縮退が解除されれば、強力な磁気円偏光発光(MCPL: magnetic circularly polarized luminescence)の発生が可能となる。

(2)キラルな剛直棒状発光体を双安定ねじれネマティック液晶(5CB: 4-Cyano-4'-pentylbiphenyl)にドーピングする。その後、ラビング処理したITO電極間に挟み込み、電場応答型円偏光発光(ECPL)材料を創出する。

4. 研究成果

(1) 外部磁場誘起アキラルなペロブスカイト量子ドットからの円偏光発光(CPL)

これまでの基盤研究において、ラセミ体の光学不活性Eu(III)(hfa)₃あるいはTb(III)(hfa)₃などのランタノイド発光体に外部磁場を印加することにより、Eu(III)またはTb(III)由来の磁気円偏光発光(MCPL)の発現に成功している。さらに、Eu(III)およびTb(III)を含んだアキラルな無機発光体に対しても固体状態において外部磁場を印加することによりMCPLの取り出しに成功している。

本研究ではアキラルな光学不活性ペロブスカイト量子ドットに、外部磁場を印加することにより、CPLの取り出しを試みた。アキラルなペロブスカイト量子ドットとして、CH₅N₂PbBr₃(PQVD-1)、CsPbBr₃(PQVD-2)、CsPbClBr₂(PQVD-3) およびCsPbCl_{1.5}Br_{1.5}(PQVD-4)を用いた。

この4種類のペロブスカイト量子ドットをtoluene溶媒に溶解させ、1.7Tの外部磁場を印加することにより、CPL特性の発現について検討した。その結果、アキラルなペロブスカイト量子ドットPQVD-1、PQVD-2、PQVD-3 およびPQVD-4 全てにおいて、それぞれ、緑色、うす緑色、青色、うす青色のCPLの取り出しに成功した(Fig. 1)。極大MCPL波長(λ_{MCPL})は、それぞれ537、514、472、および449 nm、磁気異方性因子(g_{MCPL})は、それぞれ 5.5×10^{-3} 、 5.5×10^{-3}

³, 5.0×10^{-3} および 4.9×10^{-3} の明確な MCPL スペクトルの観測に成功した(Fig. 2)。興味深いことに、同一のペロブスカイト量子ドットにおいて、外部磁場の方向が S→N (S-up) では正(+), N→S (N-up) では負(-)の MCPL を観測することができ、印加する外部磁場の方向を変えることにより、CPL の符号を反転させることに成功した。

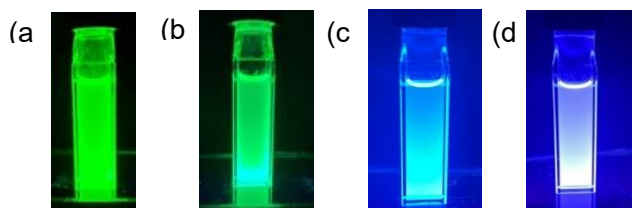


Fig. 1 Photographs of photoluminescence from (a) PVQD-1, (b) PVQD-2, (c) PVQD-3 and (d) PVQD-4 in toluene (1.0×10^{-3} M) upon excitation at 365 nm at room temperature.

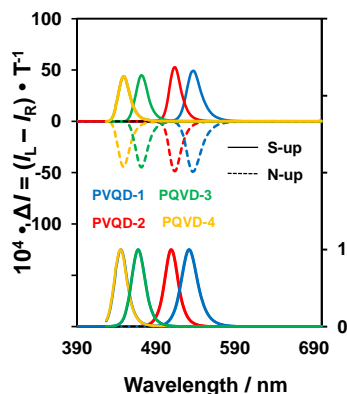
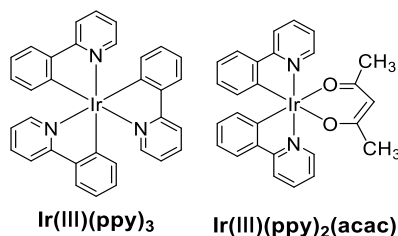


Fig. 2 MCPL (upper) and MPL (lower) spectra of PVQD-1 (blue), PVQD-2 (red), PVQD-3 (green) and PVQD-4 (yellow) in toluene (1.0×10^{-3} M).

(2) 外部磁場誘起円偏光有機発光ダイオード(MCP-OLED)の開発

これまでの基盤研究において、ラセミ体の光学不活性な有機-無機ハイブリッドイリジウム(Ir)発光体 Ir(III)(ppy)_3 および $\text{Ir(III)(ppy)}_2(\text{acac})$ に対して、 CH_2Cl_2 (Deoxidized) 溶液中 1.0 T の外部磁場を印加することにより、光学不活性にも関わらず、CPL の取り出しに成功している。興味深いことに、イリジウム発光体 Ir(III)(ppy)_3 と $\text{Ir(III)(ppy)}_2(\text{acac})$ とでは、Ir に配位しているアキラルな有機配位子の違いにより CPL 符号が反転することを見出した。さらに、同一の発光体においても、外部磁場を S→N (S-up) から N→S (N-up) と反転させたところ、CPL 符号の反転に成功した。



そこで本研究では、上記、ラセミ体の光学不活性な有機-無機ハイブリッドイリジウム(Ir)発光体 Ir(III)(ppy)_3 と $\text{Ir(III)(ppy)}_2(\text{acac})$ を発光層(EML)に埋め込むことにより、外部磁場(EMF)円偏光エレクトロルミネッセンス(CPEL)素子を開発した(Fig. 3)。発光層(EML)には $\text{Ir(III)(ppy)}_2(\text{acac})$ および Ir(III)(ppy)_3 を Poly(N-vinylcarbazole) (PVCz), 2-(4-Biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole(PBD)を 10:3:1 で混合させたものを用いた。電子注入層には、CsF、正孔輸送層には poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene-sulfonate) (PEDOT:PSS)、陰極には Al を真空蒸着により ITO 基板に蒸着させ、デバイスを作成した。

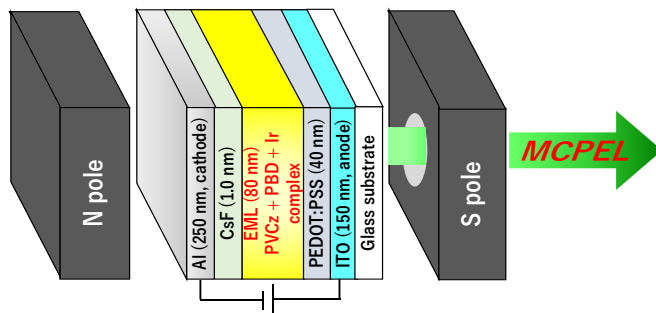


Fig. 3. Structure of MCP-OLED.

作成した磁気円偏光発光ダイオード(MCP-OLED: magnetic circularly polarized organic light-emitting diode) は、共に 1.0 T 磁場下、緑色の CPEL を発した(Figs. 4 and 5)。取り出した CPEL の回転方向は、 Ir(III) 発光体の配位子環境 (ホモレプティックまたはヘテロレプティック) とファラデー配置に基づく磁場の方向で制御することが可能である。すなわち、印加する磁場の方向が同じ場合、発光層にラセミ燐光体としてホモレプティックトリスシクロメタル化 Ir(III)(ppy)_3 とヘテロレプティックビスシクロメタル化 $\text{Ir(III)(ppy)}_2(\text{acac})$ を含む有機 EL から、それぞれ逆回転の CPEL が得られた。さらに、印加する外部磁場の方向を、N→S (N-up), S→N (S-up) と交互に繰り返すことにより、鏡面对称の CPEL スペクトルが得られた。 CH_2Cl_2 (Deoxidized) 溶液中の Ir(III)(ppy)_3 および $\text{Ir(III)(ppy)}_2(\text{acac})$ の異方性因子 $|g_{\text{MCPL}}|$ はそれぞれ、 1.20×10^{-3} (513 nm)、 0.96×10^{-3} (534 nm) であり、 Ir(III)(ppy)_3 と $\text{Ir(III)(ppy)}_2(\text{acac})$ の MCP-OLED における $|g_{\text{MCPEL}}|$ はそれぞれ、 0.9×10^{-4} (513 nm)、 0.7×10^{-4} (522 nm) であった。

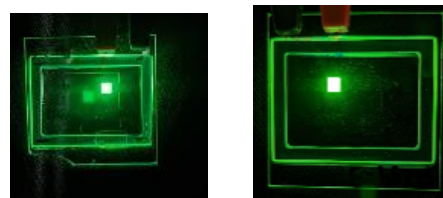


Fig. 4 EL from Ir(ppy)_3 (left) and $\text{Ir(ppy)}_2(\text{acac})$ (right).

以上、光学不活性な発光体を用いた有機発光ダイオードに、 1.0 T の外部磁場を印加すること

により、CPEL を取り出すことに成功した。さらに、有機発光ダイオードからの CPEL の回転方向は、印加する外部磁場のファラデー幾何学とシクロメタル化 Ir(III)化合物の配位子環境（ホモレプティックまたはヘテロレプティック）により制御できることを見出した。

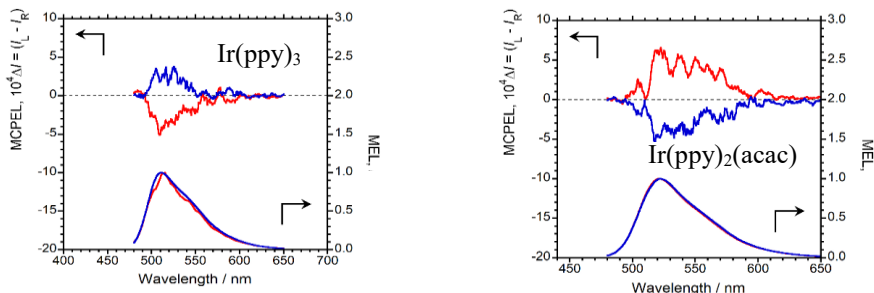
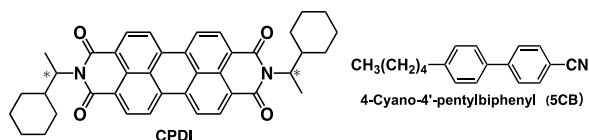


Fig. 5 MCPEL and MEL spectra of Ir(ppy)₃ (12V) (left) and Ir(ppy)₂(acac) (12V) (right) devices under 1.0 T magnetic field. Red: N-up, Blue: S-up

(3) 外部電場誘起円偏光発光スイッチング液晶デバイスの開発

当研究室では AIEnh(凝集誘起増強)CPL 特性を有する光学活性なペリレンジイミド発光体の光学活性部位に各種置換基を導入した各種光学活性発光体を創製している。

そこで本研究では、これら発光体のうち異方性因子(g 値)が大きく平面性の高いペリレンジイミド発光体の光学活性部位をシクロヘキサン環に変えた *N,N'*-bis-(1-cyclohexylethyl)-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (CPDI)を発光分子として用い、一般的な液晶である 4-cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB)を用いて液晶デバイスを作成し、光学特性について検討を行った。



CPDI を 5CB 液晶に添加し、溶解させ、液晶用の ITO セルに挿入して、液晶デバイスを作成した。そこで、外部電場を印加し、電場の有無による CPL 特性の比較結果を行った。(Fig. 6)

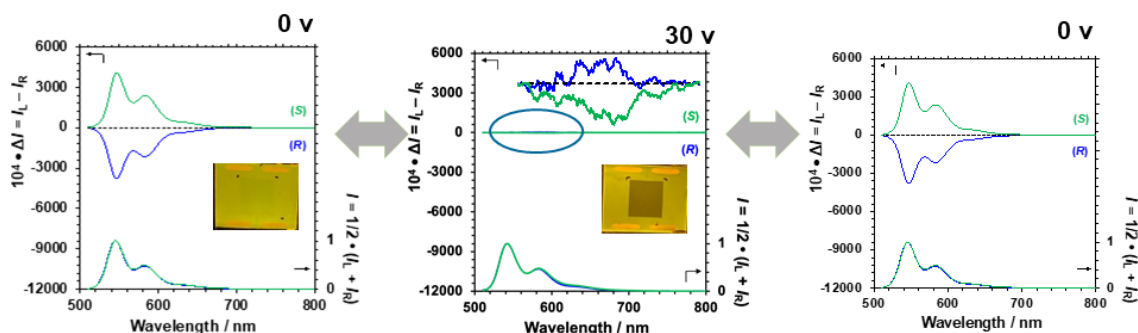


Fig. 6 CPL and PL spectra at 0V and ECPL and EPL spectra at 30V of (R)(S)-CPDI in 5CB (conc. 1.0×10^{-2} M).

CPL スペクトルを液晶デバイス状態で、電場 0V で測定したところ、ペリレン由来の吸収に伴う CPL を極大 CPL 波長(λ_{CPL}) 585 nm 付近に観測することに成功した(Fig. 6 left)。一方、30V の外部電場を印加したところ、ペリレン由来の吸収に伴う CPL を極大 CPL 波長(λ_{CPL}) 585 nm 付近に観測することに成功した(Fig. 6 center)。興味深いことに、それに伴い CPL の回転方向の反転が観測された。さらに、印加電場を 0V に戻したところ、ペリレン由来の吸収に伴う CPL の発現が確認され、CPL の回転方向は再び反転し、元に戻った(Fig. 6 right)。

メカニズムについて検討するため、偏光顕微鏡写真と接触試験を行った (Fig. 7)。偏光顕微鏡写真より、指紋状組織模様であることから、キラルネマチック相であることがわかった(Fig. 7 left)。また、標準物質である左向き Cholesteryl oleyl carbonate を用いて接触実験を行ったところ、同じ螺旋向きの連続するテクスチャーが観測された。このことから、CPDI をドープした 5CB はキラルネマチック相において左巻きの螺旋を有し、発光体が 5CB を左巻き螺旋に誘導することが確認できた(Fig. 7 center)。CPDI に誘発された 5CB が大きなねじれになり、その間に CPDI が入り込んだキラルネマチック相になっているため、大きな異方性因子を示す CPL が観測されたと考えられる。さらに、そこに電場をかけることで 5CB が立ち上がり、CPL の回転方向の反転が生じたと考えられる(Fig. 7 right)。

以上、AIEnhCPL 特性を有する光学活性ペリレンジイミド発光体含有液晶デバイスからの CPL 特性の大幅な増大と電場の有無による CPL スwitching に成功した。

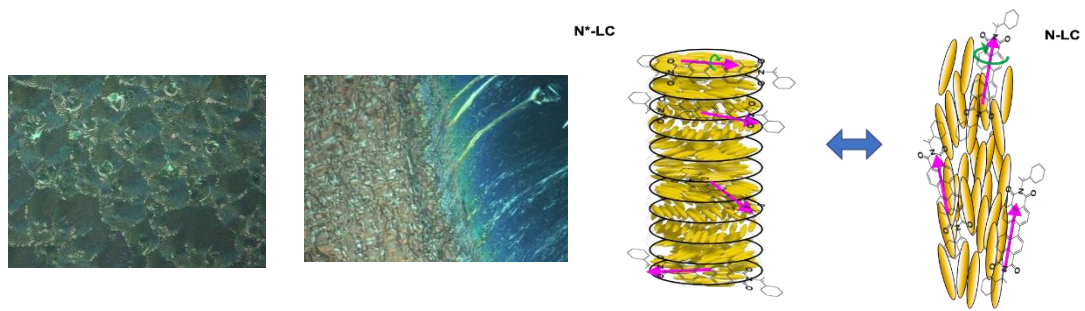


Fig. 6 Polarised light micrographs, contact tests and image of mechanism.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Suzuki Seika, Kaneko Kosuke, Hanasaki Tomonori, Shizuma Motohiro, Imai Yoshitane	4. 巻 8
2. 論文標題 Circularly Polarized Luminescence Switching of Chiral Perylene Diimide Doped Nematic Liquid Crystal Using DC Electric Field	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 ChemPhotoChem	6. 最初と最後の頁 e202300224
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/cptc.202300224	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Suzuki Seika, Kaneko Kosuke, Hanasaki Tomonori, Shizuma Motohiro, Imai Yoshitane	4. 巻 8
2. 論文標題 Circularly Polarized Luminescence Switching of Chiral Perylene Diimide Doped Nematic Liquid Crystal Using DC Electric Field	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 ChemPhotoChem	6. 最初と最後の頁 e202300224
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/cptc.202300224	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hara, K.; Morimoto, A.; Matsudaira, K.; Suzuki, S.; Yagi, S.; Fujiki, M.; Imai, Y.,	4. 巻 6
2. 論文標題 External Magnetic Field-Driven Ambidextrous Circularly Polarized Electroluminescence from Organic Light-Emitting Diodes Containing Racemic Cyclometalated Iridium(III) Complexes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ChemPhotoChem.	6. 最初と最後の頁 e202100253
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/cptc.202100253	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ikeshita, M.; He, H.; Kitahara, M.; Imai, Y.; Tsuno, T.	4. 巻 12
2. 論文標題 External environment sensitive circularly polarized luminescence properties of a chiral boron difluoride complex	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 34790-34796
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D2RA07386B.	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Amasaki, R.; Kitahara, M.; Kimoto, T.; Fujiki, M.; Imai, Y.	4. 巻 10
2. 論文標題 Mirror-Image Magnetic Circularly Polarized Luminescence from Perovskite (M+Pb2+Br3, M+ = Cs+ and amidinium) Quantum Dots	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Eur. J. Inorg. Chem.	6. 最初と最後の頁 e202101066
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.202101066.	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kimoto, T; Okuno, M.; Nunotani, N.; Imanaka, N.; Fujiki, M.; Imai, Y.,	4. 巻 134
2. 論文標題 Mirror Symmetric Green-Color Magnetic Circularly Polarized Luminescence from TbIII-containing Inorganics under North-up and South-up Faraday Geometries.	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorg Chem Commun	6. 最初と最後の頁 109034
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.inoche.2021.109034	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計2件(うち招待講演 0件/うち国際学会 0件)

1. 発表者名 今井 喜胤・山本 優太・原 健吾・北原 真穂・八木 繁幸
2. 発表標題 白金錯体による磁気円偏光有機発光ダイオード(MCP-OLED)の開発
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 高木 拓哉・北原 真穂・今井 喜胤
2. 発表標題 外部磁場印加によるルテニウム錯体からの磁気円偏光発光(MCPL)
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

近畿大学今井研究室HP
<https://www.apch.kindai.ac.jp/laboratory/imai/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------