

[研究助成 (B)]

精密ロボットアーム操作を支援する 3D ディスプレイ用 回転発光 LED の開発

Development of Rotating Light-Emitting LEDs for 3D Displays to
Support Precision Robot Arm Manipulation

2201901



研究代表者

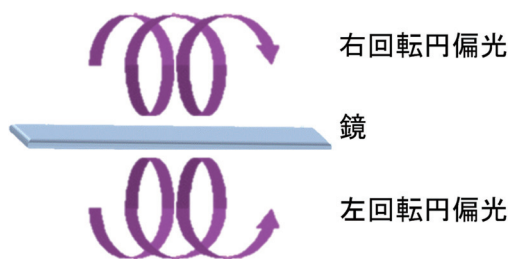
近畿大学 理工学部応用化学学科

教授

今井 喜胤

[研究の目的]

物質（たとえば、右手）を鏡に映した時、その鏡像（左手）と完全に重ね合わせることができない性質のことをキラリティー（chirality）と言う。そして、キラリティーを持った物質のことをキラル（chiral）であると言う。物質の世界に存在するこの右手と左手の関係は、光の世界にも存在し、円偏光発光（**circularly polarized luminescence: CPL**）と呼ばれている。CPL は、回転している光であり、左回転する円偏光（L-CPL）と右回転する円偏光（R-CPL）の2種類が存在し、互いに鏡写しの関係にある。なお、一般の発光には、左回転・右回転2種類のCPLが混在している。



円偏光は、立体視が可能な 3D ディスプレイへの利用が期待されているが、現在、円偏光の取り出しは、円偏光板を用いて、直線偏光を円偏光に変換する手法が用いられている。そこで、発光そのものが円偏光を帯びる CPL を利用で

ければ、円偏光板を用いて半分を捨ててしまう現在の手法に比較して、理論上、その効率を2倍にすることが可能である。

CPL は、内視鏡外科手術用モニターやロボットアームによる遠隔操作モニターとして、立体的可視化が可能な三次元表示ディスプレイへの利活用が期待される。原子炉内の核燃料の除去作業には、ロボットアームによる遠隔操作が有効な手段であり、この作業で奥行き感や立体感を可視化できる大型三次元表示モニターを用いることができれば、より正確・安全にかつ迅速な作業が可能となる。今回、我々は、「**CPL と人類の安寧な暮らし**」に着眼し、CPL の奥行き感や立体感を可視化できる CPL 大型三次元表示モニターへの応用を目指す。

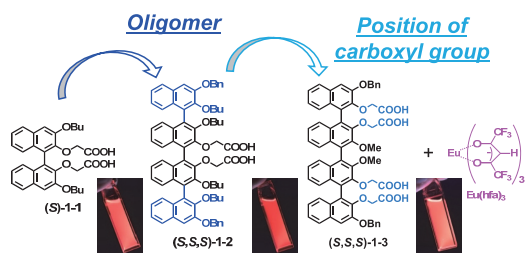
具体的には、本研究において、精密ロボットアーム操作を支援する 3D ディスプレイ用円偏光有機発光ダイオード（**CP-OLED**）の開発を目指す。

[研究の内容、成果]

1. 光学活性オリゴナフタレン/Eu ハイブリッド円偏光発光（CPL）体の開発

軸不斉を有する光学活性オリゴナフタレン有機配位子（**1-1**, **1-2** および **1-3**）を、発光性金属錯体 Eu(hfa)_3 に配位させることにより、光学活性オリゴナフタレン/Eu ハイブリッド発光

体 (**1-1/Eu**, **1-2/Eu** および **1-3/Eu**) の作成に成功した。



クロロホルム (CHCl_3) 溶液中, CPL スペクトルを測定したところ, **1-1/Eu**, **1-2/Eu** および **1-3/Eu**, すべてに Eu(III) 由来の赤色 CPL を発出していることを確認した。

興味深いことに, (*S*)-**1-1/Eu** では長波長側から $-/+/-$ の CPL 符号 (光の回転) であったのに対し, (*S,S,S*)-**1-2/Eu** では $+/-/+$ と, 同じ軸不斉の絶対配置を有する有機配位子を用いているにも関わらずオリゴマー化による, 光の回転方向の完全なる反転が観測された (Fig. 1)。さらに, (*S,S,S*)-**1-3/Eu** では $-/+/-$ と, 同じ 4 量体において **1-2/Eu** と **1-3/Eu** で側鎖の官能基の位置の違いにより光の回転方向の完全なる反転・制御が観測された (Fig. 2)。

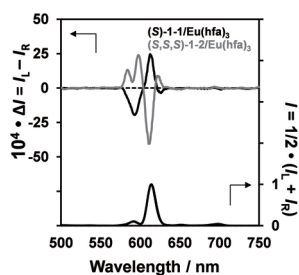


Fig. 1 CPL (upper) and PL (lower) spectra of (*S*)-**1-1/Eu(hfa)₃** vs. (*S,S,S*)-**1-2/Eu(hfa)₃** in CHCl_3

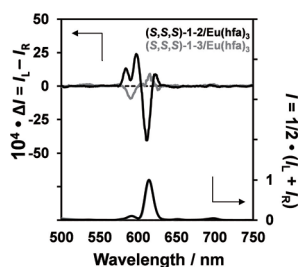


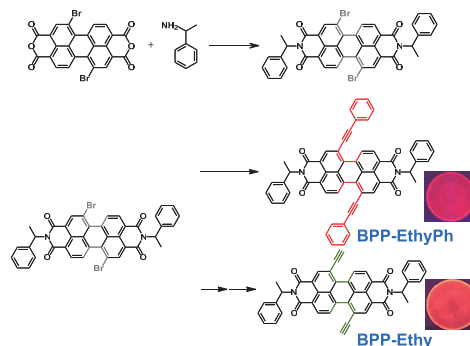
Fig. 2 CPL (upper) and PL (lower) spectra of (*S,S,S*)-**1-2/Eu(hfa)₃** vs. (*S,S,S*)-**1-3/Eu(hfa)₃** in CHCl_3

以上, 用いたキラル配位子のキラル絶対配置のみならず, キラル配位子の高分子化, Eu との配位サイトの位置の違いによっても, CPL の回転方向を制御することに成功した。

2. 円偏光発光 (CPL) 特性を有する拡張パイ電子系ペリレン発光体の開発

本研究では, 発光性ユニットであるペリレン骨格のベイポジションの π 共役を拡張した新規光学活性ペリレンジイミド発光体 **BPP-EthyPh** および **BPP-Ethy** の合成を試み, 単分子ではなく自己集合体からの CPL の発出を試みた。

発光体 **BPP-EthyPh** は, (*R*) 体, (*S*) 体それぞれ 1,7-dibromo-3,4,9,10-tetracarboxylic acid dianhydride を出発物質として, 収率 83 %, 93 %, 発光体 **BPP-Ethy** は, (*R*) 体, (*S*) 体それぞれ収率 98 %, 62 % で合成することに成功した。



そこで, ペリレンジイミド発光体 (*S,S*)-**BPP-EthyPh** および (*S,S*)-**BPP-Ethy** からの CPL を PMMA-film ラッピング状態で測定した。その結果, ペリレン由来の赤色系 CPL を, 極大 CPL 波長 (λ_{CPL}) 678 nm 付近と 624 nm 付近に観測した。それぞれの異方性因子 (g_{CPL}) (光の回転度) は, -2.2×10^{-2} , $+1.1 \times 10^{-3}$ であり, 比較的強い CPL の発光に成功した (Fig. 3)。興味深いことに, (*S,S*)-**BPP-EthyPh** は負 (−) の CPL を示したのに対し, (*S,S*)-**BPP-Ethy** は正 (+) の CPL と, 同じキラリ

ティーを有しているにも関わらず、バイポジシオンの置換基の種類による光の回転方向の完全な反転に成功した。

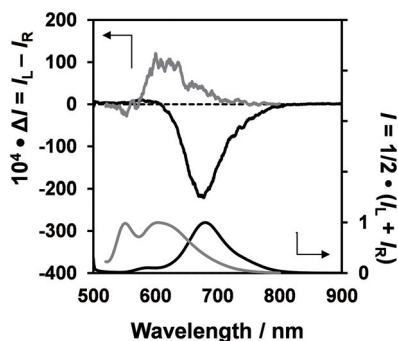
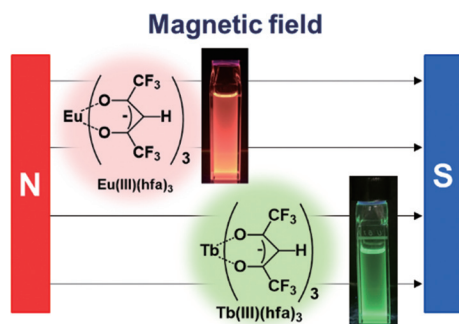


Fig. 3 CPL (upper) and PL (lower) spectra of (S,S)-BPP-EthyPh (black solid) and (S,S)-BPP-Ethy (grey solid) in PMMA-film state

3. 外部磁場印加によるランタノイド発光体からの磁気円偏光発光 (MCPL)

発光性 Eu (III) および Tb (III) を用いた光学不活性発光性金属錯体に対して、外部磁場を印加することにより CPL の発出を試みた。

クロロホルム (CHCl_3) 溶液中、光学不活性な Eu (III) (hfa)₃, Tb (III) (hfa)₃ などの有機ランタノイド発光体に外部磁場を印加しつつ、光励起を行い、磁気円偏光発光 (MCPL) を測定した。



その結果、光学不活性なラセミ体であるにもかかわらず、Eu (III), Tb (III) 由来の赤色および緑色の MCPL を発出していることを確認した。 CHCl_3 溶液中で最も強い発光強度が得られ、Eu (III) (hfa)₃ からは、極大 MCPL 波長 (λ_{MCPL}) 588, 598, 612, 622, 692, 706 nm, 異方性

因子 ($|g_{\text{MCPL}}|$) (光の回転度) 1.2×10^{-2} , 1.5×10^{-2} , 9.0×10^{-3} , 1.0×10^{-2} , 2.8×10^{-2} , 3.2×10^{-2} で Eu (III) 由来の CPL を (Fig. 4), Tb (III) (hfa)₃ からは、極大 MCPL 波長 484, 493, 538, 553, 578, 589, 616, 627 nm, 異方性因子 8.4×10^{-3} , 7.3×10^{-3} , 2.5×10^{-3} , 1.5×10^{-3} , 1.0×10^{-2} , 1.3×10^{-2} , 6.1×10^{-3} , 1.6×10^{-2} で Tb (III) 由来の MCPL を (Fig. 5) 発現させることに成功した。

興味深いことに、両発光体とも印加する磁場の方向 ($\text{N} \rightarrow \text{S}$ あるいは $\text{S} \rightarrow \text{N}$) を反転させることにより、CPL の回転方向も完全に反転させることに成功した。

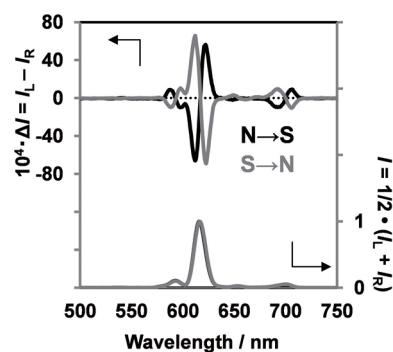


Fig. 4 MCPL (upper) and PL (lower) spectra of Eu (III) (hfa)₃ in CHCl_3

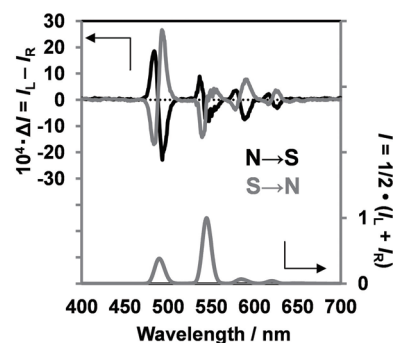


Fig. 5 MCPL (upper) and PL (lower) spectra of Tb (III) (hfa)₃ in CHCl_3

4. 外部磁場印加によるペロブスカイト量子ドット発光体からの磁気円偏光発光 (MCPL)

上記 3. では、Eu (III) (hfa)₃ あるいは Tb (III) (hfa)₃ などの光学不活性なランタノイド

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 MCPL の発現に成功した。さらに，Eu (III) および Tb (III) を含んだ光学不活性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 の発現に成功している。

そこで，光学不活性なペロブスカイト量子ドット， $\text{CH}_5\text{N}_2\text{PbBr}_3$ (**PQVD-1**) および CsPbBr_3 (**PQVD-2**) を用いて，トルエン (toluene) 溶液中，外部磁場を印加しつつ，光励起を行い，MCPL の取り出しについて検討した。

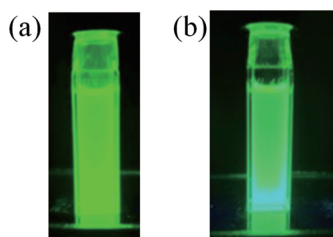


Fig. 6 Photographs of photoluminescence from (a) **PQVD-1** and (b) **PQVD-2** in toluene upon excitation at 365 nm at room temperature

その結果，光学不活性なペロブスカイト量子ドット **PQVD-1** および **PQVD-2** から，極大 MCPL 波長 (λ_{MCPL}) 537 および 514 nm，異方性因子 (光の回転度) (g_{MCPL}) 5.6×10^{-3} および 5.2×10^{-3} の明確な MCPL の発現に成功した (Figs. 6 and 7)。

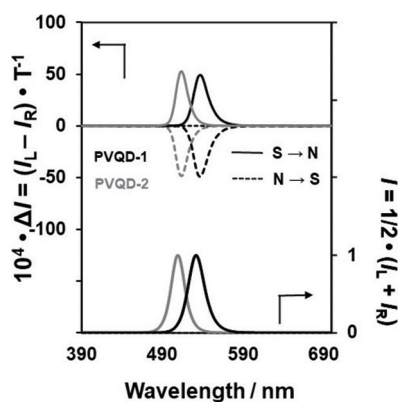


Fig. 7 MCPL (upper) and PL (lower) spectra of **PQVD-1** (black line) and **PQVD-2** (gray line) in toluene

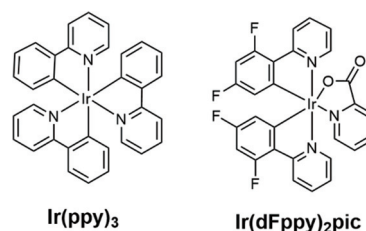
ペロブスカイト量子ドット発光体は，従来の

立体的なキラリティーを導入する手法では，キラリティーの導入が困難であり，外部磁場を印加するという本手法は，新たな CPL 発光の手法として興味深い。

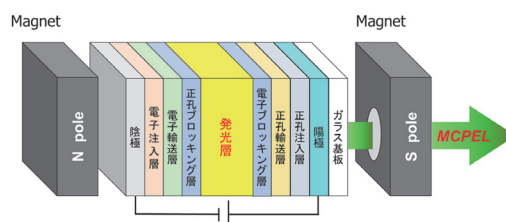
5. イリジウム系円偏光有機発光ダイオード (MCP-OLED) の開発

2 種類の光学不活性な有機-無機イリジウム (Ir) 発光体 **Ir(ppy)₃** と **Ir(dFppy)₂pic** を用い，CPL を発する円偏光有機発光ダイオード (MCP-OLED) の作成を行った。

上記 1. ~4. では，光を照射することにより光励起させ，CPL を発出させていた。本章では，電圧を印加させることにより，円偏光電界発光 (circularly polarized electroluminescence: CPEL) の取り出しを試みた。



基盤としてアノードには ITO，その上に電子注入層，エレクトロンブロッキング層，ホールブロッキング層，電子輸送層，電子注入層，カソードには Al を使用した。発光層には **Ir(ppy)₃** と **Ir(dFppy)₂pic** を真空蒸着法により導入した。そしてこれらをガラス基板で挟み込むことにより MCP-OLED を作成した。ここに電圧と磁場を印加することにより，MCPEL の発現を試みた。



その結果，それぞれ，緑色と青色の電界発光

(EL)を確認し、得られた MCP-OLED の輝度を測定したところ、約 7 V でそれぞれ 5780 および 3470 (cd m^{-2}) と低電圧での高輝度の発現に成功した。

磁気 CPEL (MCPEL) 測定を行ったところ、MCP-OLED からは、515, 559 nm でモノマー MCPEL を異方性因子 ($|g_{\text{MCPEL}}|$) 0.8×10^{-3} , 0.5×10^{-3} で発出させることに成功した (Fig. 8)。

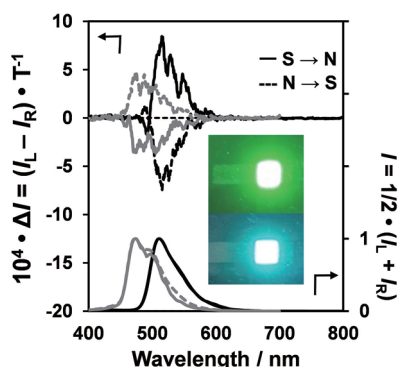


Fig. 8 MCPEL (upper) and EL (lower) spectra of $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (black lines) and $\text{Ir}(\text{dFppy})_2\text{pic}$ (grey lines)

興味深いことに、同一の MCP-OLED において、外部磁場を反転させたところ、MCPEL の回転方向を完全に反転させることに成功した。

以上、2つの発光ダイオードからの MCPEL 特性の発現に成功し、MCP-OLED からの緑色および青色の MCPEL の発現に初めて成功した。

[謝 辞]

本研究を実施するにあたり、多大なる御支援を頂きました立石科学技術振興財団に厚く御礼申し上げます。

[成果の発表, 論文など]

- Mirror-image magnetic circularly polarized luminescence (MCPL) from optically inactive Eu^{III} and Tb^{III} tris (β -diketonate). Yoshikawa, H.; Nakajima, G.; Mimura, Y.; Kimoto, T.; Kondo, S.; Suzuki, A.; Fujiki, M.; Imai, Y. *Dalton Trans.*, **2020**, 49, 9588–9594. **(Cover Picture)**
- Sign Control of Circularly Polarized Luminescence by Substituent Domino Effect in Binaphthyl-Eu (III) Organometallic Luminophores, Kaji, D.; Kitayama, M.; Hara, N.; Yoshida, K.; Wakabayashi, S.; Shizuma, M.; Tsuabaki, K.; Imai, Y., *J. Photochem. Photobiol., C.*, **2020**, 397, 112490–112495.
- Circularly polarized luminescence from π -conjugated chiral perylene diimide luminophores: The bay position effect. Kitahara, M.; Mishima, K.; Hara, N.; Shizuma, M.; Kanesaka, A.; Nishikawa, H.; Imai, Y. *Asian J. Org. Chem.*, **2021**, 10, 2969–2974. **(Cover Picture)**
- External Magnetic Field-Driven Ambidextrous Circularly Polarized Electroluminescence from Organic Light-Emitting Diodes Containing Racemic Cyclometalated Iridium (III) Complexes. Hara, K.; Morimoto, A.; Matsudaira, K.; Suzuki, S.; Yagi, S.; Fujiki, M.; Imai, Y., *ChemPhotoChem.*, **2022**, 6, e202100253.
- Mirror-Image Magnetic Circularly Polarized Luminescence from Perovskite ($\text{M}^+ \text{Pb}^{2+} \text{Br}_3$, $\text{M}^+ = \text{Cs}^+$ and amidinium) Quantum Dots. Amasaki, R.; Kitahara, M.; Kimoto, T.; Fujiki, M.; Imai, Y., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2022**, e202101066.