

暗号通信システムを指向した次世代円偏光発光システムの開発

Development of next-generation circularly polarized luminescent system oriented towards cryptographic communication systems



今井 喜胤 (Yoshitane IMAI, Ph.D.)

近畿大学 理工学部 応用化学科 教授

(Professor, Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Kindai University)

日本化学会 高分子学会 日本油化学会 有機合成化学協会 他

受賞：日本油化学会オレオマテリアル賞 (2019年) 他

著書：In Chiral Luminescence: From Molecules to Materials and Devices (Wiley-VCH), 2024, Chapter 18. Phosphorescent Organometallic Complexes Aimed at Fabrication of Electroluminescent Devices, Yagi, S. and Imai, Y. Chapter 19. Circularly Polarized Luminescence Induced by an External Magnetic Field: Magnetic Circularly Polarized Luminescence. Imai, Y.; Circularly Polarized Luminescence of Isolated Small Organic Molecules (Springer), 2020, Chapter 2, Circularly Polarized Luminescence of Axially Chiral Binaphthyl Fluorophores, Imai, Y. 他

研究専門分野：不斉光化学

あらまし

回転する光 円偏光発光(CPL)は、右回転の円偏光(右円偏光)と左回転の円偏光(左円偏光)の二種類が存在する。この円偏光は、有機発光ダイオード(OLED)、三次元ディスプレイ(3D-TV)、生物プローブ、セキュリティペイント、暗号化通信など、多方面への応用が期待されている。本研究では、任意の色(波長)で、高い輝度と高円偏光度(高回転のCPL)のCPLを取り出すことのできる次世代の円偏光発光システムの開発を目指した。その結果、発光体の凝集誘起増強(AIEenh)効果を利用することにより、ペリレンジイミド/PMMA フィルムから、回転する光CPLの取り出しに成功した。続いて、このAIEenh-CPL特性を持つペリレンジイミド発光体を用いた液晶デバイスを作成し、CPL特性の大幅な向上と電場の有無によるCPLのON-OFFスイッチングに成功した。さらに、光学的に不活性なフタロシアニンを含むOLEDを作成し、1.7Tの外部磁場下、近赤外円偏光電界発光(NIR-CPEL)を効率よく取り出すことに成功した。本成果は、外部磁場印加による、NIR-CPEL特性を有するCPEL

デバイスとしては初めての例であり、高性能 NIR-CPEL デバイス開発のブレークスルーになると考えられる。

1. 緒言

光は、電場とそれに直交する磁場の波で構成されている。電場や磁場の振動方向が揃っている光は「偏光」と呼ばれ、その中でも、電場や磁場の振動方向が伝播に従って円を描く形で変化する光は「円偏光」と称され、鏡面対称な右回転の円偏光(右円偏光)と左回転の円偏光(左円偏光)の二種類が存在する(図1)。

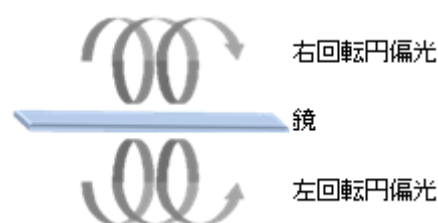


図1 円偏光のイメージ

円偏光は、偏光していない自然光を円偏光フィルターに通すことにより得ることが可能であるが、透過する光の強度が50%以下に低下してしまうという問題点がある。そこで、この問題点を解消するため、発光体から直接円偏光を得る「円偏光発光：circularly polarized luminescence：CPL」、発光ダイオード(light emitting diode：LED)から直接円偏光を得る「円偏光電界発光：circularly polarized electroluminescence：CPEL」が注目されている。

最近、右円偏光と左円偏光の偏りの差が大きいすなわち高い非対称性(gCPL)、発光効率が高いすなわち高い量子収率(Φ_F)、さらに高い耐光性を備えた優れた光学活性な発光体が報告されており、これらは有機発光ダイオード(OLED)、三次元ディスプレイ(3D-TV)、生物プローブ、セキュリティペイント、暗号化通信など、多方面への応用が期待されている。

特に、量子暗号化通信は情報を光子の偏光状態として送るため、第三者による盗聴や解読、複製が不可能である。さらに、CPLを利用した光ケーブルは、物理

暗号通信システムを指向した次世代円偏光発光システムの開発

Development of next-generation circularly polarized luminescent system oriented towards cryptographic communication systems

的に分岐された場合、光情報の漏洩が検知可能である。

本研究では、任意の波長で高い CPL 特性・CPEL 特性[高い輝度と高い円偏光度（高回転の CPL）]を発現する次世代の円偏光発光システムの開発を目指した。すなわち、発光体の自己集合により機能を発現する凝集誘起効果の利用や、発光体に対して外部刺激として電場や磁場を印加することによる、効果的な CPL・CPEL の取り出し・制御を試みた。

2. 研究成果

まず、AIEnh（凝集誘起増強）発光特性を持つ光学活性なペリレンジイミド発光体 BPP およびそのベイポジションにおける π 共役を拡張した光学活性ペリレンジイミド発光体 BPP-Ethy を合成し、ポリメタクリル酸メチル(polymethyl methacrylate: PMMA)フィルム状態における円偏光発光（CPL）特性の発現について検討した（図2）。

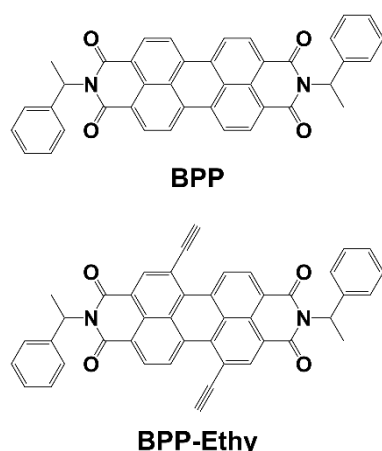


図2 光学活性発光体 BPP および BPP-Ethy

発光体 BPP-Ethy は、1,7-dibromo-3,4,9,10-tetracarboxylic acid dianhydride を出発物質として使用し、(*R,R*)体と(*S,S*)体 BPP-Ethy をそれぞれ 62%と 58%の収率で合成することに成功した。

まず、円偏光の吸収特性について調べるため、BPP および BPP-Ethy の円二色性(circular dichroism: CD)スペクトルをクロロホルム溶液状態 (1.0×10^{-4} M) で測定した。その結果、すべての発光体で 300 nm 付近の吸収に伴うコットン効果が観測されたが、500 nm 付

近に見られるはずのペリレン由来の吸収に伴うコットン効果は観測されなかった。また、クロロホルム溶液状態で CPL スペクトルも測定したが、ペリレン由来の発光は確認できたものの、明確な CPL 特性は発現しなかった。これは、希薄溶液中では BPP および BPP-Ethy 分子が分散しており、分子同士が積層できなかったためと考えられる。

そこで、分子を凝集させるためにスピンコートを使用し、光学活性な BPP および BPP-Ethy 分子を PMMA フィルム中にドーピングさせた光学活性 BPP/PMMA フィルムと光学活性 BPP-Ethy/PMMA フィルムを作成した。作成した BPP/PMMA および BPP-Ethy/PMMA フィルムの CD スペクトルを測定したところ、溶液状態とは異なり、ペリレン由来の CD が、それぞれ極大 CD 波長 (λ_{CD}) 400-600 nm 付近で観測された（図3）。

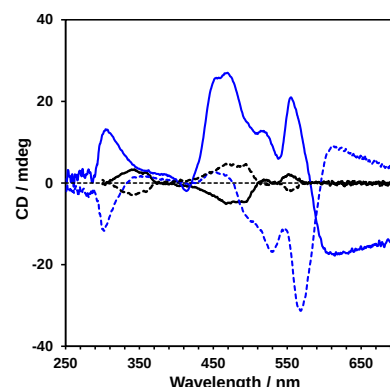


図3 BPP/PMMA フィルム（黒）と BPP-Ethy/PMMA フィルム（青）の CD スペクトル。（*R,R*）体：実線、(*S,S*)体：点線

続いて、円偏光発光を調べるため、作成した光学活性 BPP/PMMA フィルムと BPP-Ethy/PMMA フィルムの CPL スペクトルを測定した。その結果、共にペリレン由来の CPL を極大 CPL 波長 (λ_{CPL}) 654、631 nm 付近で観測することに成功した（図4）。光の回転度を定量的に評価するため、CPL の異方性因子 $g_{CPL} = (IL - IR)/(IL + IR)/2$ を求めた。ここで、IL と IR はそれぞれ、非偏光で励起したときに観測される左回転

暗号通信システムを指向した次世代円偏光発光システムの開発

Development of next-generation circularly polarized luminescent system oriented towards cryptographic communication systems

CPL と右回転 CPL の強度である。BPP/PMMA フィルムおよび BPP-Ethy/PMMA フィルムからの CPL の異方性因子 ($|g_{CPL}|$) は、 2.4×10^{-3} および 6.4×10^{-3} であり、ベイポジションに π 共役置換基を導入することにより、円偏光度すなわち光の回転度が向上した。なお、光の回転方向は、(*R,R*)-BPP/PMMA フィルムと (*R,R*)-BPP-Ethy/PMMA フィルムで、共に右回転であった。

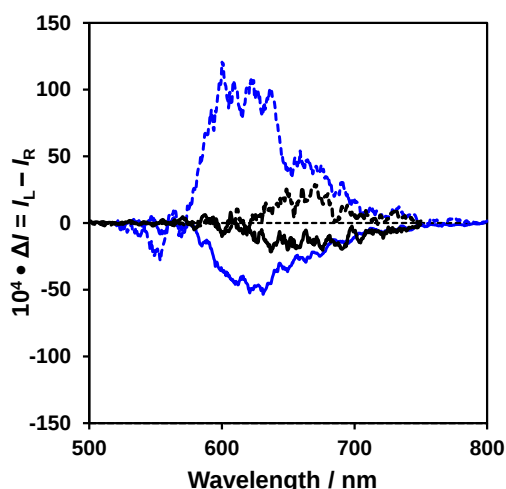


図4 BPP/PMMA フィルム (黒) と BPP-Ethy/PMMA フィルム (青) の CPL スペクトル。(R,R)体: 実線、(S,S)体: 点線

以上、発光体の凝集誘起増強効果を利用することにより、PMMA フィルム状態から回転する光 CPL の取り出しに成功した。[1]

続いて、この光学活性な発光体 BPP を使用し、PMMA フィルムに代わりに、液晶である 4-cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB) を用いて液晶デバイスを作成した (図5)。

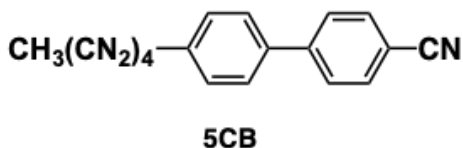


図5 液晶 5CB

BPP と 5CB を適量混合し、40℃で加熱後、液晶用 ITO セルに導入、光学活性な BPP/5CB 液晶デバイスを作成した。

そこで、BPP/5CB 液晶デバイスに、外部電場を印加し、電場の有無による CPL 特性制御について検討した (図6)。電場が 0V の状態で CPL スペクトルを測定したところ、ペリレン由来の発光に伴う CPL を、極大 CPL 波長 (λ_{CPL}) 550nm 付近に観測することに成功した[図6(a)]。興味深いことに、BPP/PMMA フィルムと比較して、異方性因子 ($|g_{CPL}|$) が 3.5×10^{-1} と大幅に増加し、光の回転度の大幅な向上に成功した。

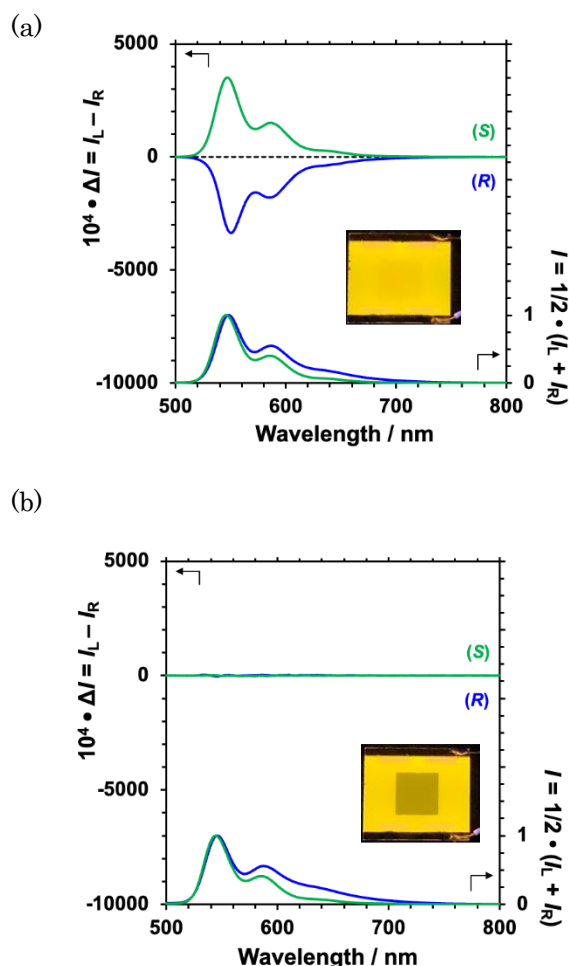


図6 BPP/5CB 液晶デバイスの CPL スペクトルと発光写真。(a) 印加電圧 = 0V, (b) 印加電圧 = 30V。(R,R)体: 青線、(S,S)体: 緑線

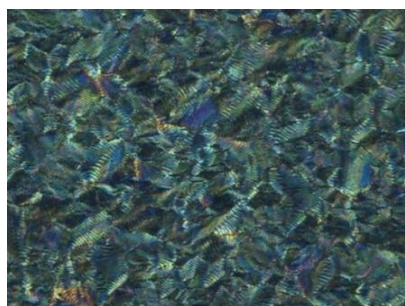
暗号通信システムを指向した次世代円偏光発光システムの開発

Development of next-generation circularly polarized luminescent system oriented towards cryptographic communication systems

興味深いことに、電場を 30V にして測定したところ、ペリレン由来の発光に伴う CPL はほとんど消失した [図 6 (b)]。さらに、電場を再び 0V に戻したところ、ペリレン由来の発光に伴う CPL が再度確認され、元の異方性因子が示された。これら結果は、電場の有無による液晶デバイスからの CPL の ON-OFF スwitchングに成功したことを示している。

続いて、この CPL ON-OFF スwitchングのメカニズムについて検討するため、偏光顕微鏡観察と接触試験を行った (図 7)。偏光顕微鏡観察では、指紋状の組織模様が観察され、キラルネマチック相であることを確認した [図 7 (a)]。また、標準物質である左巻きの cholesteryl oleyl carbonate (COC) を用いた接触試験により、同じ螺旋方向を持つ連続的な模様が観察された [図 7 (b)]。以上の結果から、発光体 (*S,S*)-BPP が 5CB を左巻きの螺旋に誘導し、BPP/5CB 液晶デバイスが、左巻きの螺旋を持ったキラルネマチック相であることが明らかになった。

(a)



(b)

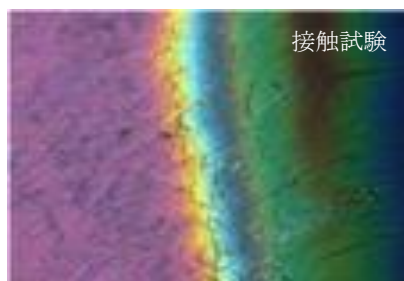


図 7 (*S,S*)-BPP/5CB 液晶デバイスの (a) 偏光顕微鏡写真と (b) 接触試験写真

以上、AlEnh-CPL 特性を持つ光学活性ペリレンジイミド発光体を用いた BPP/5CB 液晶デバイスにおいて、CPL 特性の大幅な向上と電場の有無による CPL の ON-OFF スwitchングに成功した。[2]

最後に、外部静磁場の印加による、光学的に不活性な発光材料からの CPL と円偏光電界発光 (CPEL) の取り出しを試みた。

近赤外 (NIR) 領域に発光特性を有する光学的に不活性なアキラルマグネシウムフタロシアニン (MgPc) を 1.7 T の外部磁場下で光励起することにより、近赤外磁気円偏光発光 (NIR-MCPL) の取り出しを試みた (図 8)。

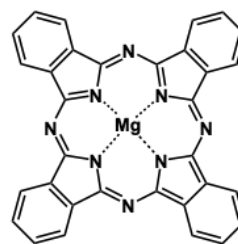


図 8 マグネシウムフタロシアニン (MgPc)

MgPc は光学的に不活性なアキラルな化合物であるため、CPL は観測されない。MgPc を CPEL デバイスの発光ドーパントとして利用できるか検討する場合、溶液状態ではなく、固体フィルム状態での CPL の取り出しが必要不可欠である。そこで、光学不活性 MgPc/PMMA フィルムを作成し、1.7 T の外部磁場を印加することにより、磁場誘起円偏光発光 (magnetic circularly polarized luminescence : MCPL) の取り出しを試みた。

MgPc は PMMA フィルム中にある程度分子分散しており、凝集体の形成が観察された。MgPc/PMMA フィルムを 1.7 T の外部磁場下光励起させたところ、680nm 付近に MCPL スペクトルを観測することに成功した (図 9)。興味深いことに、MCPL スペクトルの符号すなわち CPL の回転方向は、外部磁場の方向 (N-up または S-up) により、完全に制御された。光の回転度は、異方性因子 $g_{MCPL} = (IL - IR) / [(IL + IR) / 2]$ を

暗号通信システムを指向した次世代円偏光発光システムの開発

Development of next-generation circularly polarized luminescent system oriented towards cryptographic communication systems

用いて定量的に評価した。ここで、IL と IR は、それぞれ左回りと右回りの MCPL の振幅強度である。MgPc/PMMA フィルムの MCPL の異方性因子 ($|g_{MCPL}|$) は、 5.8×10^{-3} (T^{-1}) であった。

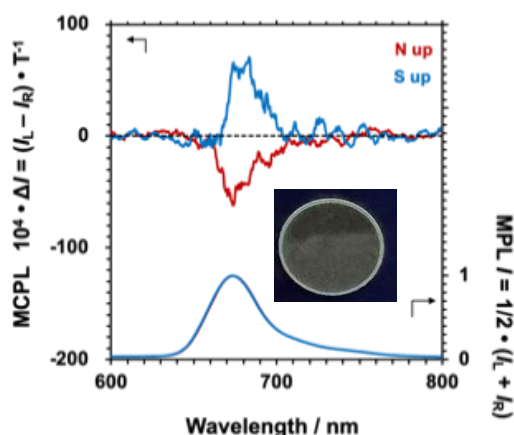


図9 N-up (赤線) および S-up (青線) 磁場 (1.7 T)

下での MgPc/PMMA フィルムの MCPL (上段) および MPL (下段) スペクトル。MgPc/PMMA フィルムを 365nm の光で露光した写真 (700 nm のロングパスフィルターを用いて近赤外応答型デジタルカメラで撮影)。

続いて、発光層に MgPc を発光ドーパントとして導入した有機発光ダイオード (Organic Light Emitting Diode: OLED) を作成した。作成した MgPc-OLED の素子構成を図 1 0 および以下に示す: ITO (anode, 50 nm)/1,4,5,8,9,11-

hexaazatriphenylenehexacarbonitrile (HATCN, 30 nm)/N,N'-di-1-naphthyl-N,N'-diphenylbenzidine (NPC, 50 nm)/tris(4-(9H-carbazol-9-yl)phenyl)amine (TCTA, 10 nm)/emitting layer (EML, 30 nm)/(2-(3'-(dibenzol[b,d]thiophen-4-yl)-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine, (DBT-TRZ, 10 nm)/2,9-bis(naphthalen-2-yl)-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline:lithium quinolin-8-olate (nBPhen:Liq, 40 nm)/lithium quinolin-8-olate (Liq, 1.0 nm)/aluminum (cathode, 150 nm), where the

EML consisted of 3,3'-di(9H-carbazol-9-yl)-1,1'-biphenyl (mCBP) and MgPc (80/16, wt/wt)。

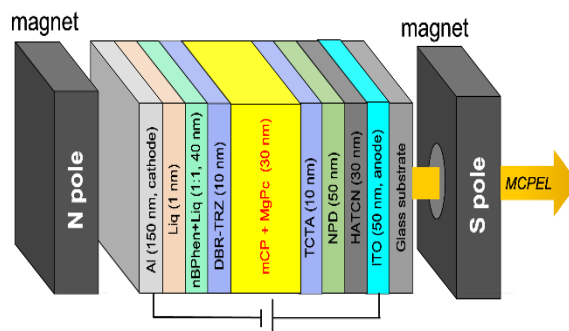


図 1 0 交換可能な小型 N 極および S 極磁石の間に OLED 構造を配置した MgPc-OLED システム

MgPc-OLED の発光色とエレクトロルミネッセンス (EL) 特性を評価した。13V の定電圧で、MgPc-OLED からの発光を、700nm のロングパスフィルターを用いてデジタルカメラで撮影したところ、近赤外発光を確認した (図 1 1)。予想通り、遠赤外～近赤外領域である 700-800nm 付近に EL が観測され、このデバイスから遠赤外-近赤外領域の CPEL を取り出すことができることを示している。続いて、EL 特性を評価するため、電圧-電流密度を測定したところ、半導電性 OLED に特徴的な非線形電流密度-電圧プロファイルを示し、放射輝度 R ($W sr^{-1}m^{-2}$) は 13V で 7.66 であった。

続いて、MgPc-OLED の MCPEL および無偏光 MEL スペクトルを測定した (図 1 1)。

その結果、MgPc-OLED は、アキラルで光学的に不活性な成分のみで構成されているにもかかわらず、遠赤外～近赤外領域の MCPEL を取り出すことに成功した。さらに期待した通り、外部磁場の方向 (N-up または S-up) により、MCPEL の回転方向の制御に成功した。このことは、印加する外部磁場の方向を変えるだけで、MCPEL の回転方向を自在に制御できることを示している。MgPc-OLED では、N-up 配置で MCPEL スペクトルの負(-)の符号が、S-up 配置で

暗号通信システムを指向した次世代円偏光発光システムの開発

Development of next-generation circularly polarized luminescent system oriented towards cryptographic communication systems

正(+)の符号が観測された。この傾向は、MgPc/PMMA フィルムからの MCPL の回転方向と同じであった。

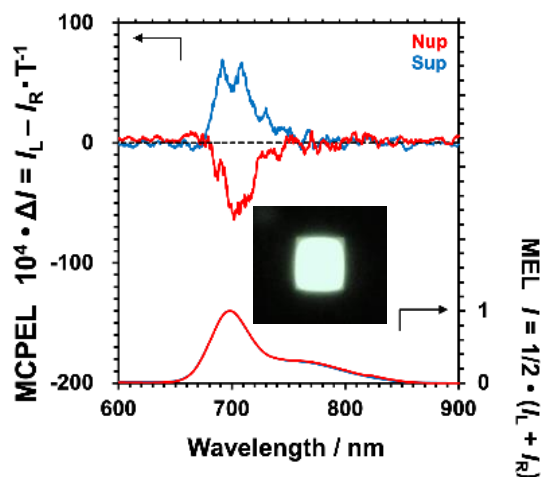


図 1.1 N-up (赤線) および S-up (青線) 磁場 (1.7 T) 下での MgPc-OLED の MCPEL (上段) および MEL (下段) スペクトル。MgPc-OLED の発光写真 (700 nm のロングパスフィルターを用いて近赤外応答型デジタルカメラで撮影)

MgPc-OLED の光の回転度 異方性因子 $|g_{MCPEL}|$ は、703 nm で $7.2 \times 10^{-3} (T^{-1})$ であった。一般に、多層デバイスの複数の界面が円偏光に対して不利に干渉すると、円偏光 OLED(CP-OLED)の異方性因子の低下が観察される。しかし、この MgPc-OLED では、異方性因子の値は、MgPc/PMMA フィルムの値 (679 nm における $5.8 \times 10^{-3} (T^{-1})$) とほぼ同じであり、光の回転度の減少は、観測されなかった。

以上、光学的に不活性な MgPc を含む MgPc-OLED の作成に成功し、1.7 T の外部磁場下、CPEL を高効率で取り出すことに成功した。本成果は、近赤外発光型の MgPc を用いた磁場誘起 CP-OLED としては初めての例であり、高性能 CP-OLED 開発のブレークスルーになると考えている。[3]

おわりに

従来の円偏光発光(CPL)システムでは、CPL の取り出しに、偏光板を必要としていた。本研究では、光学活性な発光体を各種マトリックス中にドーピングする、

あるいは光学不活性な発光体に磁場などの外部刺激を印加する非古典的手法により、円偏光発光素子および円偏光発光デバイスを開発した。これにより、偏光板無しの高レポーテーション忠実特性 (fidelity) と省エネ機能を備えた円偏光発光子・発生デバイスの開発が可能と考える。

本技術は、光通信技術における大容量化のための偏光符号化やセキュリティが向上された量子暗号鍵配送用の光源として期待される。

参考文献

- [1] 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.
- [2] Circularly Polarized Luminescence Switching of Chiral Perylene Diimide-Doped Nematic Liquid Crystal Using DC Electric Field, *ChemPhotoChem.*, Suzuki, S.; Kaneko, K.; Hanasaki, T.; Shizuma, M.; Imai, Y. *ChemPhotoChem.*, **2024**, *8*, e202300224.
- [3] External Magnetic Field-Driven Circularly Polarized Luminescence and Circularly Polarized Electroluminescence from Optically Inactive Magnesium Phthalocyanine Luminophore. Suzuki, S.; Suzuki, D.; Suzuki, S.; Shikura, R.; Yamamoto, Y.; Yagi, S. Imai, Y. *ChemLett.*, **2024**, *53*, apae063.

この研究は、令和 2 年度 S C A T 研究助成の対象として採用され、令和 3 ~ 5 年度に実施されたものです。