

研究課題別評価

1 研究課題名: 高分子発光材料の高次構造と光特性

2 研究者氏名: 梶 弘典

3 研究のねらい:

有機 EL 素子は、自発光型ディスプレイおよび照明への利用が期待されているが、その実用化のためには、素子のさらなる長寿命化、高輝度化が必須である。そのような素子の高性能化を達成するためには、素子中の有機材料の局所構造を詳細に解析すること、また、構造と発光特性・電荷輸送特性との相関を明らかにすることが必要である。また、得られた相関に基づき、有機 EL 材料および素子の設計指針を得ることが重要である。しかし、有機 EL 素子では有機材料が非晶状態で用いられるため、X 線回折法をはじめとした従来の解析法では詳細な解析が行えず、構造-物性相関も、材料設計指針も得られてこなかった。

そのような背景のもと、本さきがけ研究では、我々がこれまで構築してきた種々の固体 NMR 法を十分に活用し、有機 EL 材料の精密解析を行うことを一つの目的とした。これらの固体 NMR 法では、結晶状態のみならず、非晶状態でもその構造解析を詳細に行うことができる。また、ダイナミクスに関する詳細な知見を得ることも可能である。そこで、最も広く研究されてきた発光・電子輸送材料である tris(8-hydroxyquinoline) aluminum(III) (Alq_3) と正孔輸送材料である N,N' -diphenyl- N,N' -di(*m*-tolyl)benzidine (TPD) に焦点をあて、その構造・ダイナミクスを詳細に検討することにより、有機 EL 材料の基礎的知見を得ること、また、分子レベルの微視的詳細と巨視的特性の明確な相関を得ることを目指した。

また、デバイスの特性をさらに明確に知るためには、最終的には直接デバイス駆動時の状態を観測する必要がある。本研究では、有機 EL 素子状態で、すなわち薄膜での固体 NMR 測定にもチャレンジしている。さらに、新たな設計指針に基づいた高分子有機 EL 素子の創製にも注力した。最後に、素子劣化の解析は極めて重要であり、その解析も手がけた。

4 研究成果:

4.1. Alq_3 の構造-発光特性相関の解明

Alq_3 は、黄緑色の発光をする材料として有機 EL デバイスに広く用いられてきたが、最近、青色発光をする Alq_3 が見出されてきた。我々は、黄緑色の発光をする α 型および非晶 Alq_3 に加え、青色発光をする二種類の Alq_3 (γ 型と δ 型) の作製に成功した(図 1)。本研究では、さらに固体 NMR 測定によりこの発光色変化の起源を明らかにした。DD/MAS ^{27}Al NMR 測定の結果、 α 、非晶 Alq_3 が幅広いスペクトルであるのに対し、 γ 、 δ - Alq_3 はシャープなスペクトルを示した(図 1)。詳細な解析の結果、これらのスペクトル形状の違いは異性体状態の違いにより生じており、 α および非晶 Alq_3 は meridional 体、 γ 、

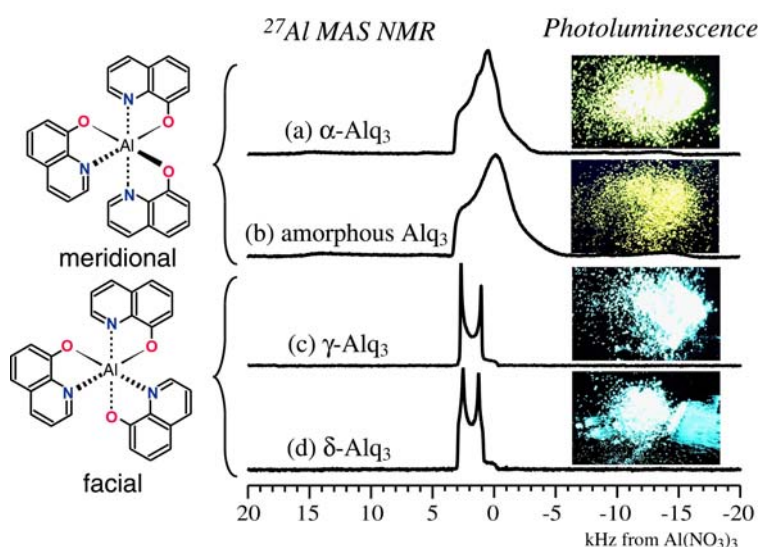


Fig. 1. DD/MAS ^{27}Al NMR spectra of α -, amorphous, γ -, and δ - Alq_3 . Alq_3 s in the meridional and facial isomeric states are shown at the left. The corresponding photographs under UV-irradiation (ex. 365 nm) are shown at the right.

δ -Alq₃はより構造対称性の高いfacial体であることが明らかとなった。この結果は、さらにCP/MAS ¹³C NMR測定、二次元二量子固体(2D DOQSY) ¹⁵N NMR測定によっても確認された。

以上の各種固体NMR測定の結果から、**発光波長はAlq₃の異性体状態によって決まる** (meridional Alq₃は黄緑色の発光、facial Alq₃は青色発光)という、Alq₃分子の構造と発光特性の明確な相関を得ることができた。

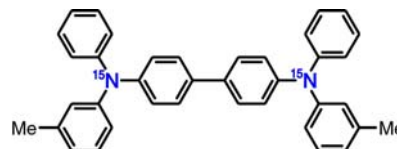


Fig. 2. ¹⁵N-TPD.

4.2. Alq₃の電子輸送特性

Alq₃はまた電子輸送材料としても用いられており、その構造-電子輸送特性の相関を明らかにすることも重要である。これまで、facial体が電子輸送のトラップとして働く可能性が指摘されてきたが、今回得られた固体NMR測定の結果は、非晶Alq₃にはfacial体が存在しないことを示している。したがって、**トラップはfacial体によるものではない**ことがわかる。不純物によるものか、あるいは、meridional Alq₃のintrinsicな問題(例えば、局所的な分極安定化の分布によるもの)であることが示唆される。

4.3. TPDの非晶構造

TPDは、有機EL素子において優れた正孔輸送特性を有する材料として広く用いられているが、この材料も有機EL素子中では非晶状態で用いられるため、その詳細が明確ではない。本研究では、¹⁵N核を同位体ラベルした非晶TPD(図2, ¹⁵N-TPD)に対して固体¹⁵N化学シフト異方性(CSA)測定を行い、量子化学計算を併用することにより、そのコンホメーションを調べた。CSAはTPDのコンホメーションに大きく依存し、非晶TPDのトリフェニルアミン部分は、N核とそれに直接結合している3つの炭素核が平面をなし、その平面に対して3つの環が同方向に約40°傾いている**プロペラ型構造**をとっていることが明らかとなった。

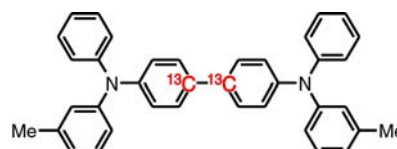


Fig. 3. ¹³C2BIQ-TPD.

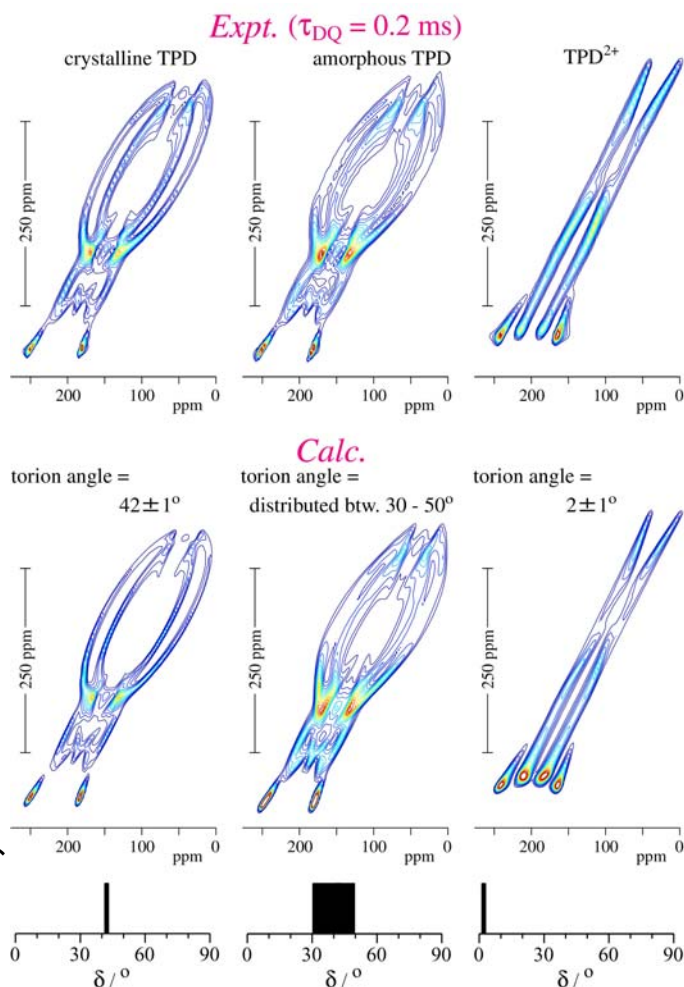


Fig. 4. 2D DOQSY spectra of crystalline, amorphous, and dicationic ¹³C2BIQ-TPD.

4.4. TPDの電荷輸送状態における構造

また、正孔の分子間ホッピング伝導過程について検討するために、TPDのニュートラル(TPD)、カチオン(TPD⁺)、ジカチオン(TPD²⁺)状態について調べた。¹⁵N CP/MAS測定および¹⁵N CSA測定より、TPDのそれぞれの状態での電荷状態を、その異方性を含めて知ることができた。また、カチオン状態では不対電子が一分子にある2つのN核上に等価に存在していること、ジカチオン試料ではバイラジカル状態ではないこと、すなわち、不対電子が存在していないことが明

らかとなった。

種々のパルステクニクを駆使した固体 NMR 法を用いると、さらに詳細な情報を得ることができる。ここでは、ビフェニレン中央部の四級炭素を ^{13}C ダブルラベルした TPD (図 3, $^{13}\text{C}2\text{BIQ-TPD}$) を合成し、その結晶化試料、非晶試料、およびジカチオン試料に対して、二次元固体 NMR 測定により、ラベル ^{13}C - ^{13}C 間の結合距離およびねじれ角の定量化を試みた。二次元 ^{13}C - ^{13}C 双極子相互作用/化学シフト異方性相関 (2D CC/CSA) 固体 NMR 測定の結果、結晶化試料、非晶試料、ジカチオン試料のラベル ^{13}C - ^{13}C 間の結合距離は各々 1.48 ± 0.01 、 1.48 ± 0.01 、 1.42 ± 0.01 Å

であることが明らかとなった。また、2D DOQSY 固体 ^{13}C NMR 測定によりラベル ^{13}C - ^{13}C 間のねじれ角を精密に解析した結果、結晶化試料、非晶試料、ジカチオン試料のねじれ角はそれぞれ 42 ± 1 、 30 - 50 、 $2 \pm 1^\circ$ と決定された(図 4)。この結果は、TPD がニュートラルからジカチオン状態に変化した時、結合距離が短く、ねじれ角が小さくなるという、**構造がキノイド型へ変化する明確な実験的証拠を定量的に得たことを示している**。今回得られた結果から、正孔輸送における構造再配列エネルギーの評価が「**非晶状態でも**」可能となった。今後、本測定法に基づき、現在は現象論的モデルである Gaussian Disorder Model の分子論的記述へと展開していく。

4.5. 非晶 TPD 凝集状態の分子間距離測定

これまで、TPD 一分子の構造について検討してきたが、有機 EL 素子の中で、有機分子は凝集状態にある。したがって、分子間パッキングの解明は、ホッピング伝導による正孔輸送過程の解明に重要である。そこで、これまで困難であった有機非晶材料の分子間距離の測定を固体 NMR 法により行った。試料には、ビフェニレン中央部の四級炭素を ^{13}C ラベルした非晶 TPD (図 5a, $^{13}\text{CBIQ-TPD}$) およびフェニル基の四級炭素を ^{13}C ラベルした非晶 TPD (図 5b, $^{13}\text{CPQ-TPD}$) を合成し、用いた。固体 NMR による距離測定の結果から、**非晶 TPD の分子間距離(ホッピング距離)を初めて実験的に測定**することができ、非晶 $^{13}\text{CBIQ-TPD}$ 試料の分子間 ^{13}C - ^{13}C 距離は 5.3 ± 0.2 Å、非晶 $^{13}\text{CPQ-TPD}$ 試料では 5.0 ± 0.2 Å であることがわかった(図 5)。すなわち、同じ分子間距離でも、中心部より末端部で分子間距離がより短くなっている。TPD の HOMO は、TPD の中心部に局在している。本研究の結果は、HOMO が分子の末端部に局在化する分子設計をすることにより、よりよい正孔輸送特性を有する材料の設計が可能であることを示している。また、固体 NMR における ^{13}C spin counting 測定により、非晶 $^{13}\text{CBIQ-TPD}$ よりも非晶 $^{13}\text{CPQ-TPD}$ の方が、よりスピンネットワークが発達していることが明らかとなった。すなわち、この結果も、TPD の中央部よりも外側のフェニル基の方がより電荷輸送に適した path であることを示

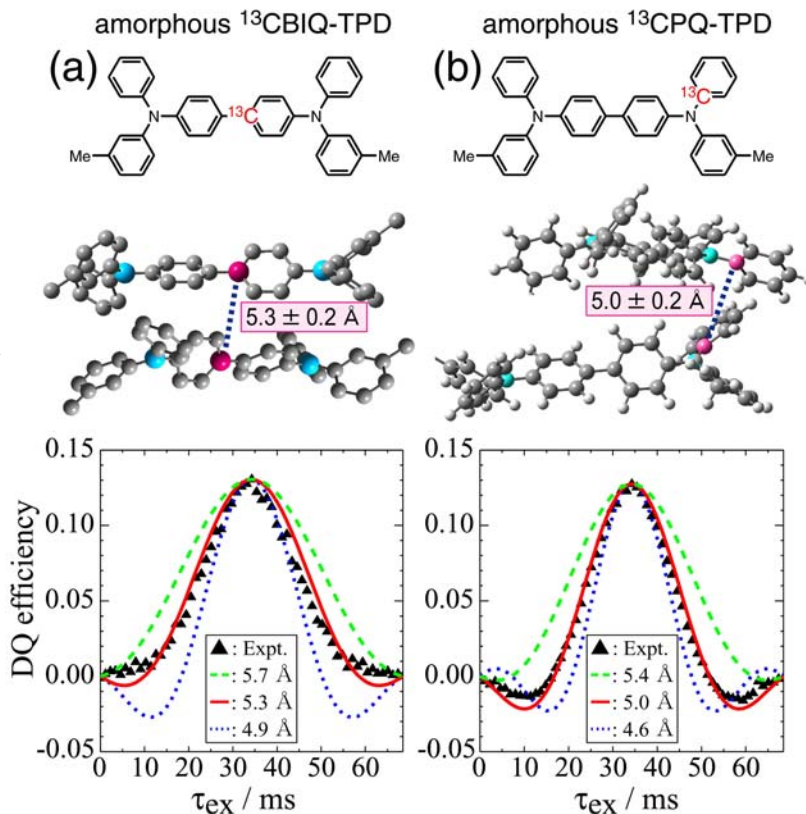


Fig. 5. Plots of DQ signal amplitude against the excitation time, τ_{ex} , under the total recouping time of 68.5 ms: (a) amorphous $^{13}\text{CBIQ-TPD}$ and (b) amorphous $^{13}\text{CPQ-TPD}$.

している。

4.6. 非晶 TPD の π -flip 運動と電荷のデトラッピング

次に、ダイナミクスに関する検討を行った。二次元 CSA 交換 NMR 測定により、TPD のフェニル環、フェニレン環が、室温から T_g までの温度で秒のオーダーで π -flip 運動を行っていることが明らかとなった。この π -flip 運動は、TPD の環の上下に広がる HOMO の位相を逆転させる。すなわち、TPD 二分子の HOMO がこの π -flip によって同位相になったり逆位相になったりすることになる。このことは、ダイナミクスが電荷のトラッピングーデトラッピングの過程と密接に関係していることを示唆している。また、TPD には 40 種のコンホマーが存在するが、 π -flip 運動により異なるコンホマーに変化することになる。このようなコンホマーの変化は分子の双極子ベクトルの大きさと方向を変化させ、その結果、局所的な分極安定化の効果を変化させる。すなわち、 π -flip 運動が HOMO のエネルギーレベルを変化させることになる。以上、非晶 TPD の大振幅局所運動がはじめて明らかとなったとともに、この有機分子の局所運動が電荷輸送に大きく影響することが示唆された。

4.7. 非晶 TPD の小振幅運動と電荷輸送:再配列エネルギーに対するダイナミクスの影響

上記 4.4 節の実験から、TPD が中性状態からジカチオン状態にかわる際、ねじれ角が $20 - 40^\circ$ 変化し、分子がキノイド型構造に変化することが明確に示された。すなわち、TPD が中性 \leftrightarrow カチオン \leftrightarrow ジカチオンと変化する際に、その構造がダイナミックに変化することになる。そこで、TPD の小振幅ダイナミクスについて検討した。ラベル試料の CSA の温度変化を観測した結果、非晶 TPD 分子は 1 ms のオーダーで小振幅の運動を行っており、その振幅は、室温では 20° 程度であることがわかった。この熱励起による運動の振幅は、上述の TPD の中性状態ージカチオン状態間のねじれ角の変化と比較して、無視できるものではない。すなわち、静的構造解析からは、TPD は中性状態ーカチオンージカチオン状態間で大きな再配列エネルギーを必要とすると予想されるが、実際は熱振動のため静的構造解析から予想されるよりもはるかに小さな再配列エネルギーで正孔が輸送されることを、この結果は示している。

4.8. 溶液 NMR を用いた有機 EL デバイスの劣化解明

有機 EL デバイスの劣化の問題は、今後のさらなる実用化に向けて解決すべき最も重要な課題の一つである。本研究では、同じ「秩序と物性」領域の村田英幸先生にご協力を仰ぎ、溶液 NMR を用いて、その材料劣化の直接観測を試みた。デバイスとして、ITO/NPD(50 nm)/Alq₃(65 nm)/LiF(0.5 nm)/Al(100 nm)を作製し、劣化前と劣化後の溶液 ¹H NMR スペクトルの変化を観測した。すべての試料に対して明確な共鳴線を得ることができ、**デバイス一枚に対する溶液 ¹H NMR 測定が可能**であることが示された。また、測定の結果、デバイスの劣化とともに、Alq₃ 共鳴線の強度が大きく減少し、新たな共鳴線が生じていくことが観測された。すなわち、通電ー発光によるデバイスの劣化が、Alq₃ の材料としての劣化と大きく関係していることが明らかとなった。私の知る限り、これが有機 EL デバイス中の材料劣化を直接観測した初めての例である。今後、種々のデバイスに対する測定、および劣化物の同定により、どのような官能基が劣化を起しやすいか、どのような物質が有機 EL に適切であるのかを検討していく。

4.9. その他

上記以外に、有機 EL デバイスにおける有機分子の配向状態解析、高分子系新規有機 EL デバイスの創製にも注力した。これらの研究に関しては、本さがけ研究の終了時まで、明確な形にできればと思っている。

5 自己評価:

本さがけ研究での当初の目的は、1) 固体 NMR 法により有機 EL 材料の構造・ダイナミクスを精密に解析するとともに、構造・ダイナミクスと特性の相関を明らかにすること、2) 新たな指針に基づいた高分子系有機 EL 素子を創製すること、の大きくわけて二つであった。

1)の研究に対しては、上述の通り順調に研究を進展できたと思う。本研究での、有機 EL 材料に焦点をあてた固体 NMR による研究は、さきがけ研究をはじめた当初は、日本はおろか、世界中でも誰も行ってないものであった。その後、米国の 1 グループが 2 報論文を出してきたが、ほぼオンリーワンに近い状態である。逆に、このような研究が本当に受け入れられるのか、はじめは不安もあった。しかし、日本ではなんとか認知され、学会や研究会にも何度も呼ばれるようになった(依頼講演 17 件)。また、下記の招待講演(4)では、有機 EL のまさにパイオニアである Tang 博士にお会いすることができ、非常に興味を持って頂いた。その後、我々の研究に触発されたのか、彼らのグループが固体 NMR 測定をはじめたことを聞き、私としては予想外の喜びであった。また、有機 EL に関して、企業 4 社から共同研究の申し出を頂き、2 社と研究を行うに至った。私自身としては、実際に研究をはじめてみて、当初予想していたよりもはるかに、固体 NMR 法が有機 EL の研究に有用であることがわかった点も大きな収穫であった。

一方、2)に関しては、かなりの時間を費やしたにもかかわらず、残念ながら現時点で報告に値する結果が得られていない。その結果として、特許が一件も出せなかったことは大いに反省すべき点である。ただ、あと一步の努力で報告できるところまでできていると感じているので、最終報告会でプロトタイプの結果だけでも出せればと努力している。いずれにしても、この研究に関しては、今後も私自身の重要な研究テーマとして継続的に展開していきたい。

明らかに、本さきがけ研究で得られた成果は、まだまだこの研究領域の緒についたばかりの状態である。解明しなければならないことが目の前に山積みの状態である。特に、本研究のさらに発展として、デバイス駆動時の状態を直接観測することが最終的な目標となる。ハードルは高いが、本研究での研究指針をもとに、これからさらに系統的な実験を積み重ねていかなければならない。また、当初、研究提案書に書き記しはしたが、有機 EL 素子中の材料の劣化を直接観測できるかどうかなど、全くわからなかった。しかし、そのような展開もできたことは大きな収穫であった。劣化は、企業が抱えている最も大きな問題点であるので、今後、産学連携のテーマとなればと考えている。最後に、最終報告書でまとめた内容の半分以上がまだ論文発表できていないことは、やはり反省すべき点である。

6 研究総括の見解:

有機 EL 材料の精密解析は新しい素子の創成のみならず機能劣化の原因追及のために不可欠であることを背景に、これまで培ってきた知見を基に固体 NMR 法を世界に先駆けて構造解析に取り入れ、得られた分子レベルの微視的詳細と巨視的特性の相関をもとにして新規な高分子系有機 EL 素子を作り出そうという研究であった。有機 EL 材料の発光・電子輸送材料と正孔輸送材料の構造とダイナミクスを詳細に検討した結果は、材料としての基礎的知見を得るために固体 NMR 法が有用であることを国内外に認めさせ、世界の有機 EL のトップグループも追従し始めたことはさきがけ研究として高く評価できる。構造解析を基にした新規 EL 素子の創出という目標を達成するには至らなかったものの、有機 EL 素子状態の薄膜構造解析や素子中の材料劣化状態の測定など産業界として関心の高い課題に現在チャレンジしており、材料の基盤研究として、さらなる発展を期待したい。

7 主な論文等:

論文

(1) H. Kaji, Y. Kusaka, G. Onoyama, and F. Horii, "CP/MAS ^{13}C NMR Characterization of the Isomeric States and Intermolecular Packing in Tris(8-hydroxyquinoline) Aluminum(III) (Alq_3)," *J. Am. Chem. Soc.*, in revision.

(2) H. Kaji, Y. Kusaka, G. Onoyama, and F. Horii, "Relation between Light-Emitting Properties and Different Isomers in Polymorphs of Tris(8-hydroxyquinoline) Aluminum(III) (Alq_3) Analyzed by Solid-State ^{27}Al NMR and DFT Calculations," *Jpn. J.*

Appl. Phys., 44 (2005) 3706-3711.

(3) H. Kaji, T. Yamada, N. Tsukamoto, and F. Horii, "A combined experimental and theoretical study of the conformation of *N,N'*-diphenyl-*N,N'*-di(*m*-tolyl)benzidine (TPD) using solid-state ¹⁵N NMR and DFT calculations", *Chem. Phys. Lett.*, 401 (2005) 246-253.

(4) H. Kaji and F. Horii, "Sine-Molulated Two-Dimensional Pure Exchange Solid-State NMR as a Tool for Characterizing Dynamics in Solids", *Chem. Phys. Lett.*, 377 (2003) 322-328.

(5) H. Kaji, N. Miura, and K. Schmidt-Rohr, "Rotational Motions in Atactic Poly(acrylonitrile) Studied by One- and Two-Dimensional ¹⁵N Solid-State NMR and Dielectric Measurements," *Macromolecules*, 36 (2003) 6100-6113.

(計 7 件)

招待講演

(1) The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2005) (2005/12/15-20 Honolulu, Hawaii, USA)

Solid-State NMR Investigations of Materials in Organic Light-Emitting Diodes

H. Kaji

(2) 21COE Workshop on OSE & OEL (Mark Tompson Symposium) (2004/10/30, Mokushitu Hall, Kyoto Univ.)

Solid-State NMR Investigations of facial and meridional Alq₃ in Different Polymorphs

H. Kaji

(3) 第 54 回錯体化学討論会(2004 年 9 月 23 日~25 日、熊本大学)

固体 NMR を用いた高分子・金属錯体発光材料の精密構造解析と光特性制御

梶 弘典

(4) International Discussion Meeting on Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III): Basic Properties and Secrets of Alq₃ as an EL material, (2004/9/21-22, Okouchi Hall, RIKEN Institute, Wako)

Solid-State NMR Investigations of Alq₃ in Different Polymorphs

H. Kaji

(5) 第 52 回高分子学会年次大会(2003 年 5 月 28 日~30 日, 名古屋国際会議場)

固体高分子の局所構造に関する多次元多量子 NMR 解析

梶 弘典

(計 11 件)