

高分子発光材料の高次構造と光特性

梶 弘典

京都大学 化学研究所

1. 研究の背景とねらい

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精密に解析すること、また、その結果明らかとなった構造と発光・電荷輸送特性との相関を明らかにし、有機 EL 材料・素子の設計指針を得ることが必要である。しかし、有機 EL 素子では有機材料が非晶状態で用いられており、これまでその精密な解析が困難であった。本さきがけ研究では、我々がこれまでに構築してきた、非晶材料の構造・ダイナミクス解析が可能な種々の固体 NMR 法を活用し、有機 EL 材料の精密解析を行うことによりそ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との明確な相関を得ることを目的とした。また、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。

2. 研究成果と考察

2.1. Alq₃ の構造—発光特性相関

Tris(8-hydroxyquinoline) aluminum(III) (Alq₃)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 Alq₃ 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 Alq₃ に加え、青色発光をする二種類の Alq₃ (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 ²⁷Al NMR 測定の結果、α-, 非晶 Alq₃ が幅広いスペクトルであるのに対し、γ-, δ-Alq₃ 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 Alq₃ は meridional 体、γ-, 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 体は黄緑色、facial 体は青色)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。

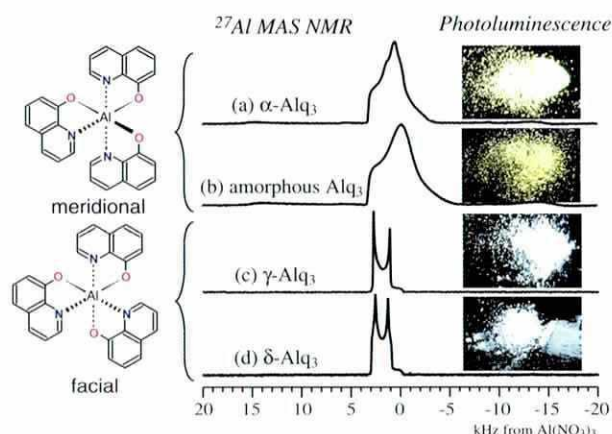


Fig. 1. DD/MAS ²⁷Al NMR spectra of α-, amorphous, γ-, and δ-Alq₃. Alq₃s in the meridional and facial isomeric states are shown at the left. The corresponding photographs under UV-irradiation (ex. 365 nm) are shown at the right.

2.2. TPD の非晶構造

N,N'-diphenyl-*N,N'*-di(*m*-tolyl)benzidine (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。¹⁵N 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。

また、ビフェニレン中央部を精密に解析するため、パルステクニックを駆使した二次元固体 NMR 測定を行った。ビフェニレン中央部の四級炭素を ¹³C ダブルラベルした TPD (図 3, ¹³C₂BIQ-TPD)の結晶化、非晶、およびジカチオン試料に対して、二次元 ¹³C-¹³C 双極子相互作用/化学シフト異方性相関(2D CC/CSA)固体 NMR 測定を行った結果、これらの試料のラベル ¹³C-¹³C 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 ¹³C NMR 測定によりラベル ¹³C-¹³C 間のねじれ角を精密に解析した結果、結晶化、非晶、ジカチオン試料のねじれ角はそれぞれ 42 ± 1, 30-50, 2 ± 1°と決定された(図 4)。すなわち、TPD がニュートラルか

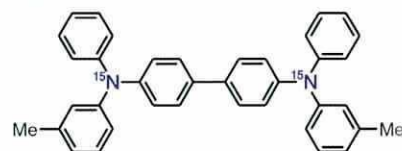


Fig. 2. ¹⁵N-TPD.

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、キノイド型構造へ変化することが、明確な実験的証拠として定量的に得られた。したがって、今回の結果から、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。

一分子の構造のみでなく、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、非晶 TPD の分子間距離(ホッピング距離)の測定を固体 NMR 法により行った。その結果、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 ($^{13}\text{CBIQ-TPD}$) およびフェニル基の四級炭素を ^{13}C ラベルした非晶 TPD ($^{13}\text{CPQ-TPD}$) に対し、分子間 $^{13}\text{C-}^{13}\text{C}$ 距離をそれぞれ $5.3 \pm 0.2 \text{ \AA}$ および $5.0 \pm 0.2 \text{ \AA}$ と決定することができた。これは、非晶 TPD の分子間距離を実験的に決定した初めての例である。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。これらの結果は、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 であることを示している。すなわち、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が得られることを示している。

2.3. 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、溶液 NMR を用いてデバイス ITO/NPD/ Alq_3 /LiF/AI 中の材料劣化の観測を試みた。その結果、デバイス一枚に対する溶液 ^1H NMR 測定が可能であることを示すことができた。また、デバイスの劣化とともに Alq_3 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、通電一発光によるデバイスの劣化が、 Alq_3 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。

3. 謝辞

本さきがけ研究を進める上でご指導頂きました曾我直弘研究総括、領域アドバイザーの先生方、領域事務所および科学技術振興機構の皆様、一、二、三期生の先生方、特に、村田英幸先生、実験を行ってくれた学生諸氏にはお世話になりました。心から感謝申し上げます。

4. 主な論文(計 7 件)

- (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 ^{15}N NMR and DFT calculations", *Chem. Phys. Lett.*, 401 (2005) 246-253.

5. その他

招待講演(計 11 件)

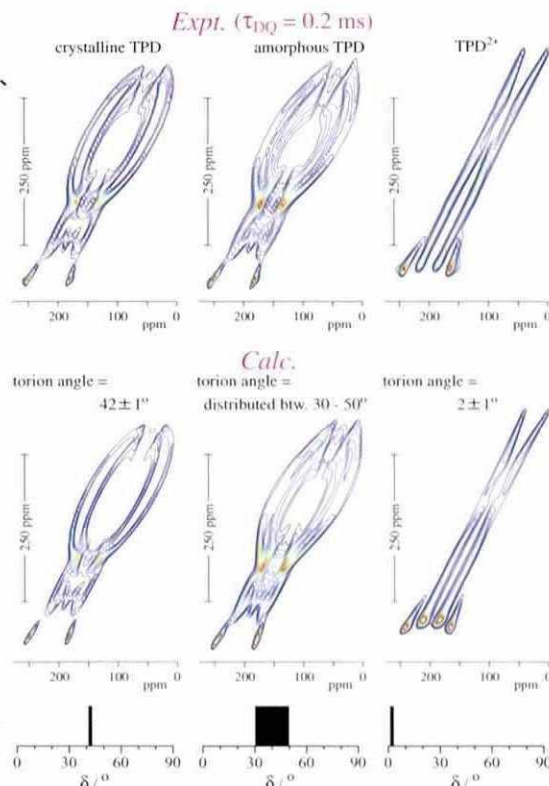
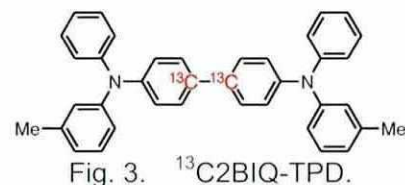


Fig. 4. 2D DOQSY ^{13}C NMR spectra of crystalline, amorphous, and dicationic $^{13}\text{C2BIQ-TPD}$. The experimental and calculated spectra are shown at the upper and middle columns, respectively. The determined torsion angles are shown at the bottom column.