

令和 4 年 6 月 9 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15648

研究課題名（和文）DNP-NMRを用いた有機デバイス材料の構造解析

研究課題名（英文）Structural analysis of organic device materials by DNP-NMR

研究代表者

鈴木 克明（Suzuki, Katsuaki）

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：90747859

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、動的核偏極(DNP)-NMRと量子化学計算を組み合わせ、熱活性遅延蛍光材料のねじれ角評価を行った。具体的には、DNP-NMRを用いることにより、 ^{15}N NMRスペクトルの大幅な感度向上を達成しさらに、非晶中のねじれ角を評価に成功した。また、static下でのDNP-NMRの測定条件の最適化にも取り組み、ピラジカル系の増感剤を用いた場合に最もよい、単位時間当たりの感度向上が得られた。実際にデバイスに使われる膜厚の配向分布解析が可能となった。加えて、光照射DNP-NMR、分布を含めたコンフォメーション解析に関する研究にも展開できた点、おおむね順調に研究を推進することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究結果はこれまで、不可能であった、非晶膜中における有機EL発光材料のコンフォメーション解析を初めて行った例である。この成果を他の材料へさらに適用することにより、有機EL発光材料の構造-物性相関の解明につながり、より高効率な材料の開発につながっていくと期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, the torsion angle of the thermally active delayed fluorescent (TADF) material was evaluated by combining dynamic nuclear polarization NMR (DNP-NMR) and quantum chemical calculations. Specifically, by using DNP-NMR, a significant improvement in the sensitivity of the ^{15}N NMR spectrum could be achieved, and a signal with good S / N was obtained in a short time. Based on the results, we succeeded in evaluating the donor and acceptor torsion angle of a TADF emitter. We have also worked on optimizing the measurement conditions of DNP-NMR under static conditions, and have obtained the best sensitivity improvement per unit time when a biradical sensitizer is used. It has become possible to analyze the orientation distribution of the film thickness of about 200 nm actually used in the device. In addition, we were able to develop research on light-irradiated DNP-NMR and conformation analysis including distribution.

研究分野：有機機能材料

キーワード：有機EL 固体NMR

1. 研究開始当初の背景

有機 EL は、その実用化に向けて近年活発に研究が行われている。一般に、有機半導体材料の特性はその凝集構造（結晶構造あるいは非晶構造）に大きく左右されるため、その構造解析は基礎的側面のみならず、応用的観点からも重要である。特に有機 EL においては、デバイス中において材料が非晶状態をとるため、一般に構造解析に有用な X 線や中性子回折などの回折法による構造解析が困難であり、構造 - 特性相関の解明が立ち遅れている。材料を非晶状態で用いる代表的なデバイスである有機 EL に関する研究は、近年、その実用化に向けて国内外、大学・企業を含め活発に研究開発が行われている、一方で、その非晶状態における基礎科学に関しては未開拓の部分が多い。近年有機 EL の発光材料として注目を集めている熱活性遅延蛍光 (TADF) 材料に関しては、ドナー (D) - アクセプター (A) 間の相対配向を適切にねじれさせることにより、ドナーとアクセプター部位それぞれに存在する HOMO と LUMO の軌道の重なりを制限することで、小さな一重項-三重項エネルギー差 (E_{ST}) を達成している。その結果、室温程度でのエネルギーであっても三重項から一重項への逆項間交差が可能となり、電流励起により生じるすべての励起子を一重項からの発光に導くことができる。特に最近、D-A 間の芳香環ねじれ角が TADF としての特性、具体的には、TADF において重要な 2 つの過程である逆項間交差およびそれに続く発光過程を大きく左右することが明らかとなりつつあるが、その非晶膜におけるねじれ角の評価はこれまで行われてきておらず、特性発現の原因を、分子コンフォメーションを実測することにより探求する研究皆無であった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、固体 NMR および固体 DNP-NMR、量子化学計算を組み合わせることにより、薄膜の光物性を特徴づける、有機非晶膜中における分子のコンフォメーションや配向について明らかにし、構造-物性相関を解明することである。

3. 研究の方法

固体 NMR は、非晶質材料に対する詳細な解析が可能である一方で、他の解析手法と比べて感度が大幅に低いという問題を抱えている。このような状況のもと、本研究では、動的核偏極 (Dynamic Nuclear Polarization, DNP) を利用した固体 NMR (DNP-固体 NMR) 法を用いることにより NMR 感度の飛躍的な感度向上を行い、通常は測定に長時間を要する、 ^{15}N 等の低感度核の NMR 測定から分子コンフォメーションの解析を行った。

また、DNP-NMR 法を他の低感度核や極少量の薄膜サンプル、光照射下での DNP-NMR 測定に展開するために、static 下での DNP 条件の最適化、および光照射プローブの整備を行った。

4 . 研究成果

1) 熱活性遅延蛍光材料のドナー・アクセプターねじれ角解析

本研究では、これまでに我々が報告した高効率 TADF 材料 DACT-II について、非晶膜中における D-A ねじれ角を、固体 DNP-NMR を用いて評価した (図 1)。¹³C NMR スペクトルについて、DNP 法を用いることにより、約 30 倍の感度増感を得ることができた (図 1a)。次いで、¹⁵N NMR スペクトルを測定したところ DNP を用いなかった場合はシグナルが見られなかったのに対して、DNP を用いることにより 5 分程度の短時間で S/N の良い ¹⁵N

NMR スペクトルを得ることができた。次いで、DACT-II のカルバゾール上の窒素原子の化学シフト異方性が、ねじれ角によりにより大きく変化する (図 2b)

ことに着目し、2 kHz の MAS 下において ¹⁵N NMR スペクトル測定を行った (Fig. 1c)。123 ppm 付近に、カルバゾール上の ¹⁵N に由来するシグナルが、80 ppm と 180 ppm 付近にスピニングサイドバンドが観測された。これらシグナルから化学シフト異方

性の主値を算出し、DFT 計算から得られた値 (Fig. 1d) と比較したところ、ねじれ角が 45°

の場合の値と良い一致を示した。以上の結果から、DACT-II は非晶膜中において、平均 45° のねじれ角を有していることが示唆された。この値は量子化学計算から得られる、構造最適化後の構造におけるねじれ角と同程度であり、非晶中においても適度なねじれ角を取ることが、非晶膜中における TADF 特性発現に大きく寄与していることが示唆された。

static 下での DNP-NMR の測定条件の最適化にも取り組み、ピラジカル増感剤である TEKPOL を用いた場合に最もよい、単位時間当たりの感度向上を得ることができた (図 3)。実際にデバイスに使われる 200 nm 程度の膜厚の配向分布解析が可能となった。加えて、光照射 DNP-NMR、分布を含めたコンフォメーション解析に関する研究にも展開できた点、おおむね順調に研究を推進することができた。

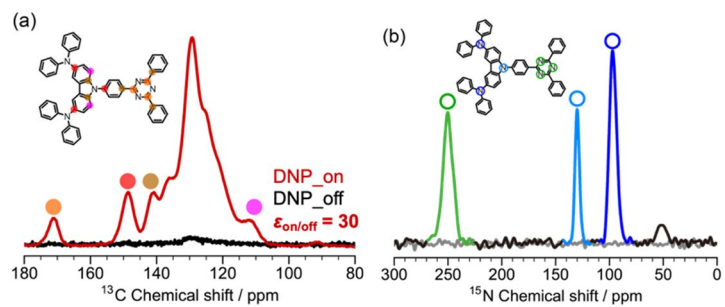


図 1. TADF 材料 DACT-II の 8 kHz MAS 下における (a) ¹³C DNP NMR スペクトルと (b) ¹⁵N DNP NMR スペクトル

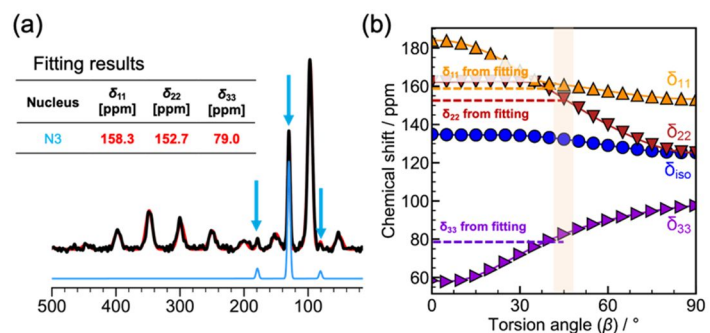


図 2. 2 kHz MAS 下における (a) ¹⁵N DNP NMR スペクトルと Fitting 結果. (b) 計算から得られた化学シフト異方性の角度依存性

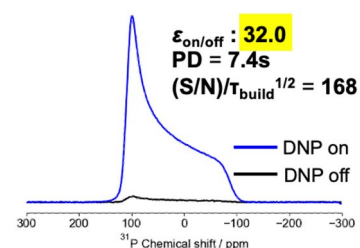


図 3. POPy2 薄膜の ³¹P DNP NMR スペクトル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 9件 / うち国際共著 2件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Visbal Heidy, Omura Takuya, Nagashima Kohji, Itoh Takanori, Ohwaki Tsukuru, Imai Hideto, Ishigaki Toru, Maeno Ayaka, Suzuki Katsuaki, Kaji Hironori, Hirao Kazuyuki	4. 巻 11
2. 論文標題 Exploring the capability of mayenite (12CaO · 7Al ₂ O ₃) as hydrogen storage material	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 6278
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-021-85540-8	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 Ghosh Samrat, Nakada Akinobu, Springer Maximilian A., Kawaguchi Takahiro, Suzuki Katsuaki, Kaji Hironori, Baburin Igor, Kuc Agnieszka, Heine Thomas, Suzuki Hajime, Abe Ryu, Seki Shu	4. 巻 53
2. 論文標題 Identification of Prime Factors to Maximize the Photocatalytic Hydrogen Evolution of Covalent Organic Frameworks	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 9752-9762
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c02633	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 該当する
1. 著者名 Shibano Masaya, Ochiai Hiroki, Suzuki Katsuaki, Kamitakahara Hiroshi, Kaji Hironori, Takano Toshiyuki	4. 巻 53
2. 論文標題 Thermally Activated Delayed Fluorescence Benzyl Cellulose Derivatives for Nondoped Organic Light-Emitting Diodes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 2864-2873
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.9b02644	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 Ghosh, S., Tsutsui, Y., Suzuki, K., Kaji, H., Honjo, K., Uemura, T. and Seki, S.	4. 巻 4
2. 論文標題 Impact of the Position of Imine-Linker over Optoelectronic Performance of π -Conjugated Organic Frameworks	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Mol. Syst. Des. Eng.	6. 最初と最後の頁 325-331
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8me00079d	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 Ghosh Samrat, Tsutsui Yusuke, Kawaguchi Takahiro, Matsuda Wakana, Nagano Shusaku, Suzuki Katsuaki, Kaji Hironori, Seki Shu	4. 巻 34
2. 論文標題 Band-like Transport of Charge Carriers in Oriented Two-Dimensional Conjugated Covalent Organic Frameworks	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 736 ~ 745
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.1c03533	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 Kumar Sharvan, Koo Yun Hee, Higashino Tomohiro, Matsuda Wakana, Ghosh Samrat, Tsutsui Yusuke, Suda Masayuki, Imahori Hiroshi, Suzuki Katsuaki, Kaji Hironori, Seki Shu	4. 巻 -
2. 論文標題 Truxenone Triimide: Two Dimensional Molecular Arrangements of Triangular Molecules for Air Stable n Type Semiconductors	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Advanced Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 2101390[1-8]
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/aelm.202101390	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 Crovini Ettore, Zhang Zhen, Kusakabe Yu, Ren Yongxia, Wada Yoshimasa, Naqvi Bilal A, Sahay Prakhar, Matulaitis Tomas, Diesing Stefan, Samuel Ifor D W, Br?tting Wolfgang, Suzuki Katsuaki, Kaji Hironori, Br?se Stefan, Zysman-Colman Eli	4. 巻 17
2. 論文標題 Effect of a twin-emitter design strategy on a previously reported thermally activated delayed fluorescence organic light-emitting diode	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Beilstein Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 2894 ~ 2905
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3762/bjoc.17.197	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 該当する

1. 著者名 Zhang Jie, Sakai Hayato, Suzuki Katsuaki, Hasobe Taku, Tkachenko Nikolai V., Chang I-Ya, Hyeon-Deuk Kim, Kaji Hironori, Teranishi Toshiharu, Sakamoto Masanori	4. 巻 143
2. 論文標題 Near-Unity Singlet Fission on a Quantum Dot Initiated by Resonant Energy Transfer	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 17388 ~ 17394
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c04731	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 Chen Dongyang, Kusakabe Yu, Ren Yongxia, Sun Dianming, Rajamalli Pachaiyappan, Wada Yoshimasa, Suzuki Katsuaki, Kaji Hironori, Zysman-Colman Eli	4. 巻 86
2. 論文標題 Multichromophore Molecular Design for Thermally Activated Delayed-Fluorescence Emitters with Near-Unity Photoluminescence Quantum Yields	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 11531 ~ 11544
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.1c01101	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 Ren Yongxia, Wada Yoshimasa, Suzuki Katsuaki, Kusakabe Yu, Geldsetzer Jan, Kaji Hironori	4. 巻 14
2. 論文標題 Efficient blue thermally activated delayed fluorescence emitters showing very fast reverse intersystem crossing	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 071003[1-5]
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1882-0786/ac06df	査読の有無 無
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7件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Yongxia Ren, Yoshimasa Wada, Katsuaki Suzuki, Yu Kusakabe, Jan Geldsetzer, Hironori Kaji
2. 発表標題 A Molecular Design Achieving Very Fast Reverse Intersystem Crossing
3. 学会等名 The 13th Asian Conference on Organic Electronics (A-COE2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木 克明, 梶 弘典
2. 発表標題 固体 NMR を用いた有機半導体材料の分子配向解析
3. 学会等名 2021年光化学討論会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 katsuaki Suzuki, Hironori Kaji
2. 発表標題 Solid-state NMR analysis of materials in organic semiconductors
3. 学会等名 The 11th International Conference on Flexible and Printed Electronics (ICFPE 2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yongxia Ren, Yoshimasa Wada, Katsuaki Suzuki, Yu Kusakabe, Jan Geldsetzer, Hironori Kaji
2. 発表標題 Thioxanthone-based efficient blue thermally activated delayed fluorescence emitter showing very fast reverse intersystem crossing
3. 学会等名 「有機EL討論会」第33回例会・15周年記念公開シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yongxia Ren, Yoshimasa Wada, Katsuaki Suzuki, Yu Kusakabe, Jan Geldsetzer, Hironori Kaji
2. 発表標題 Achieving very fast reverse intersystem crossing by heavy atom effect
3. 学会等名 The 6th International TADF Workshop (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 ○河村 佳歩、祐本 晋太郎、勝俣 潤哉、和田 啓幹、鈴木 克明、梶 弘典、丸本 一弘
2. 発表標題 熱活性化遅延蛍光材料を用いた発光電気化学セルの電荷状態のオペランドESR分光研究
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鈴木 克明、梶 弘典
2. 発表標題 各種機能性材料への DNP-NMRの適用
3. 学会等名 NMR共用プラットフォームシンポジウム2019 (招待講演)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------	---------