

課題番号：1605077GT

BL番号：BL11

(様式第5号)

実施課題名：XAFSによるCs錯体材料の配位構造調査

English: Investigation of coordinate structure of the Cs complex material using XAFS

著者・共著者：氏名 小坪正信、林田剛

English: Masanobu Kotsubo, Tsuyoshi Hayashida

著者・共著者 所属：大電株式会社 先端素材開発部 有機EL材料開発課 主任

English: OLED Materials Section

Advanced Materials Development Department

DYDEN Corporaton

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

弊社で研究を行っている有機ELではCs錯体を材料に使用している。新たに得られた良特性を有するCs錯体B024の価数や配位構造を調べるために高輝度X線によるXAFSの測定を行った。測定結果からはB024のCsは1価の陽イオンであること、粉末状態と薄膜状態とでは配位構造に違いがないことが明らかになった。

(English)

We use Cs complex as material for OLED. In order to investigate the valence and coordination structure of the Cs complex B024 that obtained good characteristics, measurement of XAFS. From the measurement results, it was revealed that Cs of B024 is a monovalent cation, that the coordination structure is not different between the powder state and the thin film state.

2. 背景と目的

有機ELデバイスの性能は、それを構成する錯体分子の選択とともにその配位構造が重要になる。今回開発した新規Cs錯体を有機EL材料に用いることでデバイスの特性を大きく向上させることができたが、このCs錯体の局所構造・電子構造、特に配位構造については不明な点が多い。良特性を発揮する当錯体の構造を明らかとすることで有機ELデバイスに適した錯体構造の指針が得られると考えられる。そこでXAFS測定によって当錯体の配位構造等の調査を行う。具体的には、出発状態であるCs錯体の粉末状態ならびに薄膜状態で測定を行うことで、結晶状態及び実際に有機ELデバイスとして使用される薄膜状態の双方における配位構造等、各状態におけるそれらの相違点を明らかにする。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

XAFS測定を行った試料は表に示す通りである。弊社で開発したB024の他、価数、配位構造が判明していることから標準サンプルとなる塩化セシウムと硫酸セシウム、そしてB024と同様のCs錯体であるCs(TMHD)に対して測定を行った。各種試料はそれぞれメノー乳鉢ですりつぶした後、窒化ホウ素(BN)と混ぜて錠剤成型し透過法で測定を行った。さらにB024に対しては薄膜状態での構造を調べるためノンアルカリガラス上に塗布成膜し転換電子収量法を用いて測定を行った。なお、それぞれの試料の調整及び成型は大気中で行った。

Table1 各種試料とその測定法

| No | 試料名 | 構造式 | 測定方法 | 形状・直径・厚さ |
|----|----------|----------------------|---------|-------------------------|
| 1 | B024 | $C_{21}H_{12}N_3OCs$ | 透過法 | BN ペレット (φ 10mm 0.5 mm) |
| | | | 転換電子収量法 | 薄膜 (50mm 角) |
| 2 | 塩化セシウム | $CsCl$ | 透過法 | BN ペレット (φ 10mm 0.5 mm) |
| 3 | 硫酸セシウム | Cs_2SO_4 | 透過法 | BN ペレット (φ 10mm 0.7 mm) |
| 4 | Cs(TMHD) | $C_{11}H_{19}CsO_2$ | 透過法 | BN ペレット (φ 10mm 0.7 mm) |

作成したペレットはポリ袋に入れてシーラーで周囲を接着することでペレット位置を固定し、両面テープでマウントに張り付けた後X線を照射する架台に取り付けた。架台に取り付けた後はレーザーでX線が照射される箇所を確認して位置調整を行ってからX線を照射し透過法による測定を行った(Fig.1)。

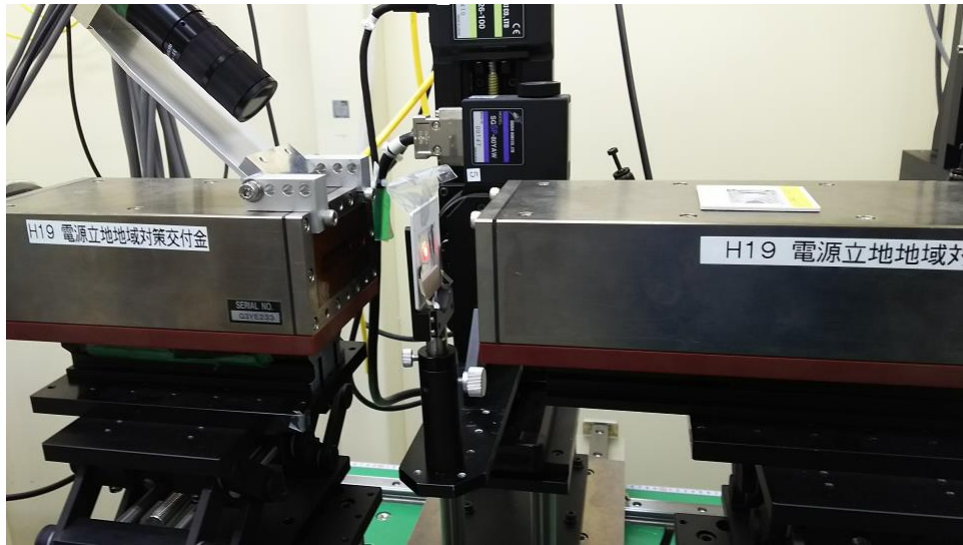


Fig.1 透過法測定装置 (赤色光はガイド用レーザー)

B024の薄膜試料においてはX線がガラス基板を透過しないため転換電子収量法で測定を行った。この測定ではヘリウムで満たされたプローブ内においてカーボン製土台に導電性テープで張り付けた基板にX線を照射することで、光電効果によって試料から飛び出した電子が周囲のHe原子と衝突して発生したオージェ電子を検出する。測定にはHeガスで内部を満たせるプローブを使用した(Fig.2)。転換電子収量法は透過法に比べてスペクトル強度が弱いので複数回測定を行って積算した。

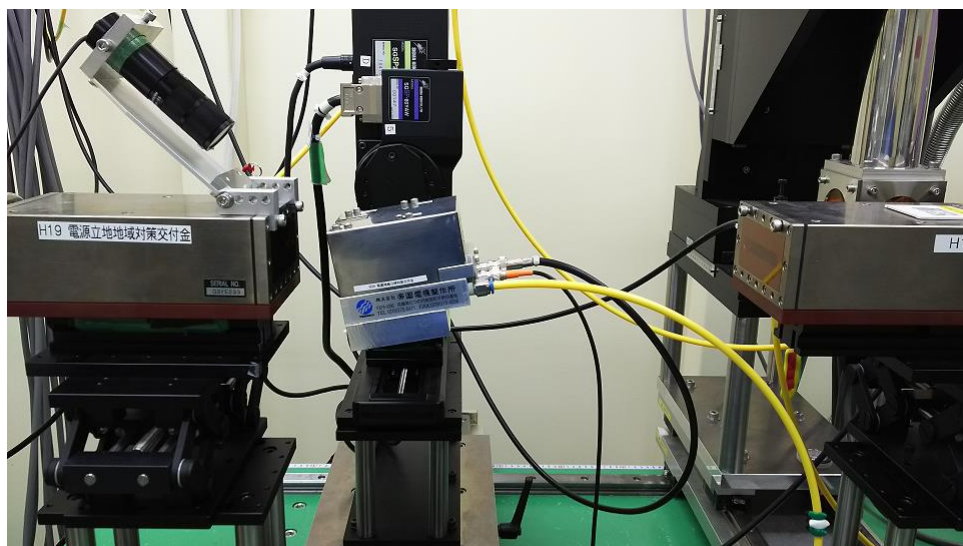


Fig.2 転換電子収量法測定

4. 実験結果と考察

測定結果を以下に示す。なお、放射光は一日の間に強度が増減し波長に影響を与えることがあるので B024 のペレット試料については測定開始時と終了時の 2 回測定し、スペクトルの変化が測定誤差 (± 0.35 eV) 内に収まっていることを確認した。また、薄膜試料については複数回測定した結果を積算・平均化したスペクトル(merge)を作成し、その結果をペレットと比較した。

B024 と塩化セシウム CsCl、硫酸セシウム Cs₂SO₄ とは吸収端がほぼ同じ位置であり、B024 の Cs 原子はこれらの Cs と同様に 1 価であることがわかる (Fig.3)。また、Cs(TMHD)の測定から得られたスペクトルは B024 とほぼ同じであった (Fig.4)。同じ 1 価の Cs 錯体であるためかこれら 2 種の構造は非常に似ているようである。いずれの試料においても XANES 領域については鮮明なピークが検出されたが、EXAFS については Cs の L2 電子の吸収端が 5,358 eV と L3 電子の吸収端 (5,011eV)に近いこともあって測定範囲を伸ばせないことからピークが少なく、また強度も弱く不明瞭であった。

また B024 の薄膜試料の測定結果をペレットの結果と比較すると、薄膜試料でのピーク位置が測定誤差内とほとんど変化しておらず、粉末と薄膜状態とでは配位構造、局所構造に差がないことが判明した (Fig.5)。このことより薄膜を作成するために試料を溶液に溶かして塗布、乾固させた際にも Cs 塩に分解することなく錯体の状態を保っていることが測定結果から判明した。

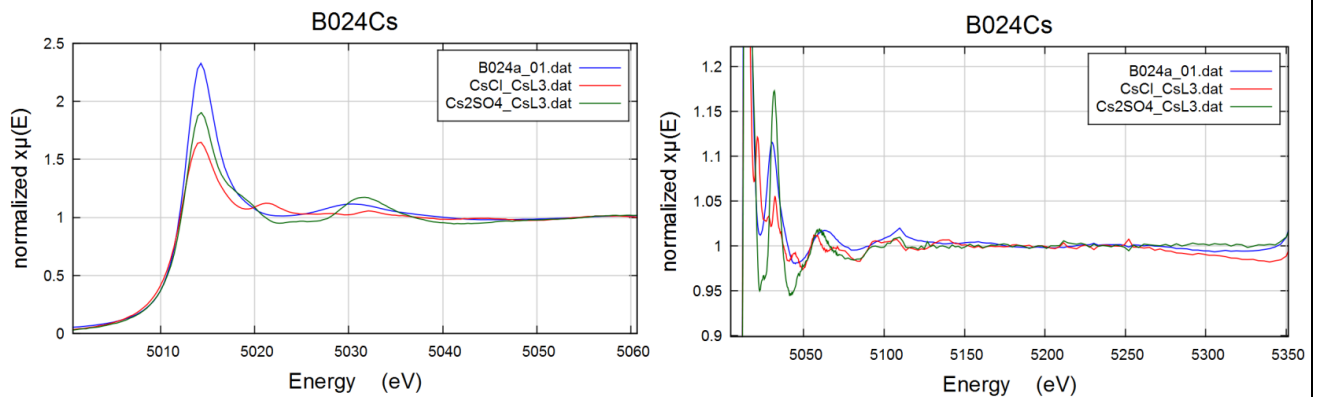


Fig.3 B024-a、塩化セシウム、硫酸セシウムペレットの XAFS 測定結果 (左)XAFS 領域 (右)EXAFS

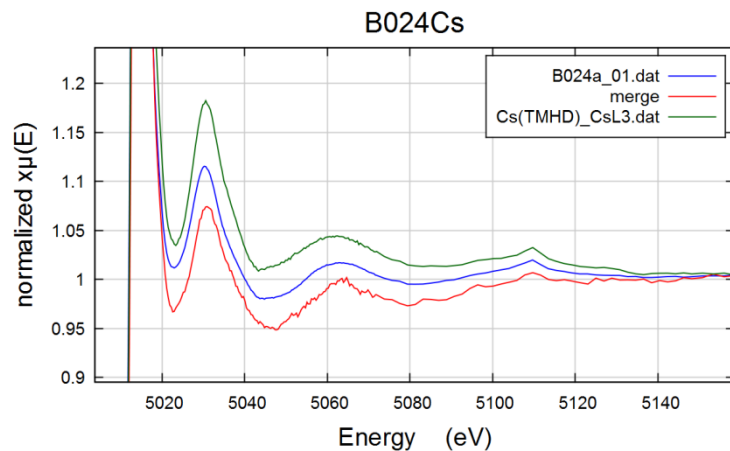


Fig.4 B024-a、Cs(TMHD)の XAFS 測定結果

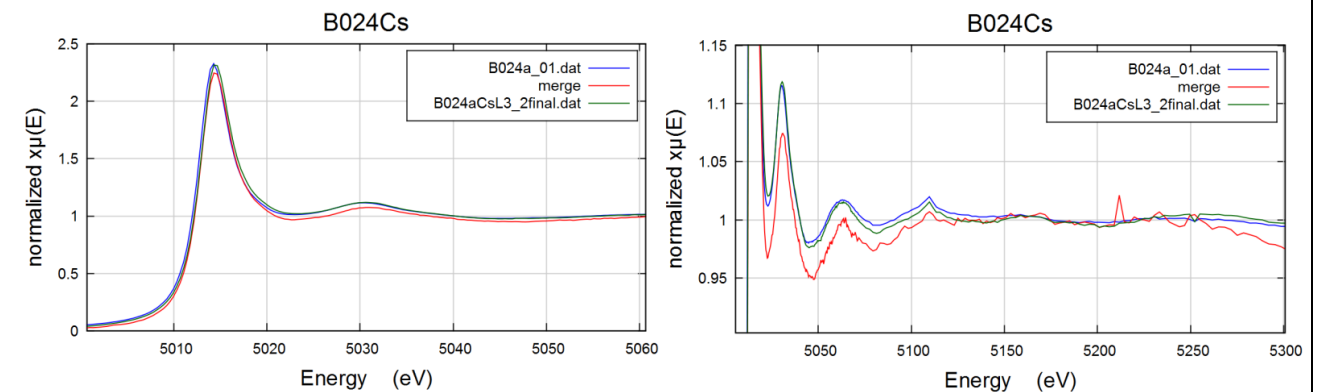


Fig.5 B024-a ペレット及び薄膜試料の XAFS 測定結果 (左)XAFS 領域 (右)EXAFS

5. 今後の課題

B024 の配位構造に関しては未だ不明な部分があるため、積算回数を増やすことでより詳細な EXAFS を測定し、その結果と分子軌道計算結果から算出した原子配置を基にフィッティングを行う必要がある。

6. 参考文献

なし

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

なし

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を 2～3)

XAFS、Cs 錯体

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2016年度実施課題は2018年度末が期限となります)。

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告 ~~_____~~ (報告時期：~~_____~~年~~_____~~月)
② 研究成果公報の原稿提出 ~~_____~~ (提出時期：~~_____~~年~~_____~~月)