

# 学位論文

「有機エレクトロルミネッセンス材料  
及び感光材料の物理化学的研究」

2001年3月

坂上 恵

## 目次

序章	1
第1章 緒論	
1-1 有機エレクトロルミネッセントデバイスの概要	6
1-1-1 有機エレクトロルミネッセントデバイス研究の歴史	6
1-1-2 有機エレクトロルミネッセントデバイスの原理	7
1-1-3 有機エレクトロルミネッセントデバイスにおける キャリア輸送	10
1-1-3 有機エレクトロルミネッセントデバイスで用いられる 発光材料	11
1-2 カラー写真感光材料	14
1-2-1 カラーネガ感光材料におけるマゼンタ色素の安定性	14
1-2-2 カラーリバーサル感光材料における画質改善	16
1-3 参考文献	26
第2章 アミン系ホール輸送材料のホール輸送性に関する理論的研究	
2-1 序文	29
2-2 モデル化合物と計算方法	33
2-3 結果と考察	36
2-3-1 中性アミン分子のイオン化ポテンシャル及び そのカチオンラジカルの電子親和力	36
2-3-2 アミン化合物のイオン化過程における再配列エネルギー	40
2-3-3 再配列エネルギーとホール移動度	42
2-3-4 イオン化過程における構造変化	44
2-3-5 結論	52

2-4	参考文献	54
第3章	ビフェニルジアミン系ホール輸送材料のホール輸送性に関する理論的研究	
3-1	序文	57
3-2	計算方法	58
3-3	結果と考察	60
3-3-1	ジアミン化合物のイオン化過程における再配列エネルギー	60
3-3-2	イオン化過程における構造変化	62
3-3-3	ビフェニルジアミンとモノアミンの再配列エネルギーの比較	69
3-4	結論	74
3-5	参考文献	75
第4章	トリス(8-キノリノレート)アルミニウムの発光スペクトルに関する理論的研究	
4-1	序文	76
4-2	計算方法	78
4-3	結果と考察	80
4-3-1	励起状態の構造	80
4-3-2	吸収及び発光スペクトル	87
4-3-3	エキシトンの局在化に関するモデル解析	87
4-4	結論	89
4-5	参考文献	91

第5章	3-アシルアミノ-5-ピラゾロンマゼンタカプラーから 得られたアゾメチン色素の画像堅牢性の研究	
5-1	序文	94
5-2	実験	101
5-3	結果と討論	102
5-4	結論	112
5-5	参考文献	113
第6章	カラーリバーサル感光材料の画質向上に関する研究	
6-1	序文	114
6-2	D I R化合物による鮮鋭度向上	115
6-3	無溶媒で高活性なシアンカプラーの開発	122
6-4	結論	125
6-5	参考文献	126
第7章	結語と展望	127
	謝辞	133

## 序章

有機エレクトロルミネッセントデバイス（有機ELデバイス）は、液晶にかわる次世代のディスプレイデバイスとして近年大きな注目を集めている。有機ELデバイスの特徴としては、低電圧駆動が可能であること、自発光であるためバックライトが不要であり視認性が良いこと、またR、G、B（赤、緑、青）3色の発光が可能であること、さらに応答速度が $\mu$ 秒オーダーと液晶に比べて3桁ほど速いことなどがあげられる。これらの特徴を生かした、薄型かつフルカラー動画表示に適したディスプレイデバイスとして実用化が期待されている。そのため、近年さかんに研究開発が行われており、すでに一部では商品化もなされている。

電子・電気機器にはこれまでも多くの有機材料が使用されているが、有機ELデバイスは、有機材料に電流を注入し光エネルギーを取り出すという、まったく新しい技術を応用したデバイスである。その意味で単なるディスプレイとしての価値に止まらず、有機材料の電子・電気機器への応用に新しい可能性を示したと言えよう。

有機ELデバイスは、陽極からホールを注入し輸送するホール輸送材料、蛍光材料からなる発光層、陰極から電子を受け入れ輸送する電子輸送材料及び陰極から構成されている。発光原理は注入されたホールと電子が、発光層の蛍光物質にエキシトンを生成させ、その失活の際の蛍光を外部に取り出すというものである。しかし、有機材料をこのような利用に供する場合の分子設計に関しては十分な手法とガイドラインが見出されていなかった。本論文では、分子軌道法を用いて、有機材料のホール移動度の支配因子を明らかにすること、また発光スペクトルを予測することを検討した。

一方、カラー写真感光材料は、歴史も古く、ハロゲン化銀と種々の有機材料の組み合わせによって、現在では、極めて高画質な画像を簡便に再現できるシステムとなっている。これらの性能の追求は現在も続けられており、画質や画像保存

性などは大きな進歩を遂げている。本論文では、カラーネガ感光材料に用いられているマゼンタ色素の脱色反応を研究し、画像保存性を改良した新しいカプラーの検討を行った。また画質を改善するために新規な機能性有機材料を検討し、カラーリバーサル感光材料の画質改善について検討した。

本論文は、7章から構成され、第1章は緒論であり、本論文の目的と背景について述べた。

第2章では、有機ELデバイスのホール輸送材料について述べた。ホール輸送材料としては主にトリフェニルアミン系化合物が用いられている。これらのホール輸送材料については多くの検討がなされたが、分子構造とホール輸送性能の関係は明らかにされていない。本研究では、*ab initio* MO法、半経験的分子軌道法及びDFT法を用いて、電子移動速度に関するマーカス理論に基づき、ホール輸送性能と分子の再配列エネルギーとの関連を検討した。ホール輸送材料のモデルとしてアニリン、ジメチルアニリン、ジフェニルアミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミンをとりあげ、これらのイオン化ポテンシャルの実験値と計算値を比較することによって、*ab initio* MO法、半経験的AM1 MO法、DFT法いずれも十分な精度を持つことを確認した。次に、中性状態とカチオンラジカル状態の理論計算を行い、再配列エネルギーを算出し、ホール移動速度の相対的大小関係を求めたところ、再配列エネルギーが小さいものほどホール移動速度が大きくなることが示された。さらに、イオン化に伴う構造変化を検討したところ、中性状態のアミンでは、置換基によりN原子のまわりがピラミッド構造をとるものもあるが、カチオンラジカルではすべてのアミン化合物は置換基によらずN原子のまわりが平面構造をとること、従って、ホールの授受によるN原子の周りの角度変化が再配列エネルギーを支配する主要因であることを見出した。以上、ホール輸送材料としては中性状態でN原子の周りが平面のアミン化合物が適しており、広く用いられているトリフェニルアミン系化合物では中性状態でN原子のまわりが平面であることからホール輸送性が優れていることが明らかとなった

本章の概要は以下の論文に基づいて論じた。

Kei Sakanoue, Midori Motoda, Manabu Sugimoto, and Shigeyoshi Sakaki,

“A Molecular Orbital Study on the Hole Transport Property of Organic Amine Compounds”

*J. Phys. Chem. A*, **103**, 5551~5556 (1999).

第3章では、実際のデバイスに用いられている化合物であるN,N-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミンのより近いモデル化合物であるビフェニルジアミン系化合物の理論的検討を行った。この場合も第2章と同様に中性状態のN原子周りの結合角と再配列エネルギーの大小に関して良好な相関を得た。また、ジアミン化合物は対応するモノアミン化合物より再配列エネルギーが大きいが、これはイオン化に伴うビフェニル部分の角度変化によるものであった。従って、再配列エネルギーの観点からはビフェニル基を持たない化合物がホール輸送性に優れていることが示唆された。

本章の概要は以下の論文に基づいて論じた。

Kei Sakanoue, Midori Motoda, Manabu Sugimoto, and Shigeyoshi Sakaki

“Hole Transport Property of N,N,N',N'-Tetraphenyl-1,1'-Biphenyl-4,4'-Diamine and Its Analogues. A Theoretical Study”

*Nonlinear Optics*, **26**, 271-278 (2000).

第4章では、発光材料として一般的に用いられているトリス(8-ヒドロキシキノリノラート)アルミニウム (以下、AlQ<sub>3</sub> と略す)及びその類似化合物の理論計算を行い、基底状態と励起状態の性質を検討した。基底状態の構造は Hartree-Fock レベルの ab initio MO 法で、励起状態のそれは ab initio CIS 法で最適化した。AlQ<sub>3</sub>

の発光は HOMO-LUMO 遷移に対応し、配位子内の酸素原子から窒素原子への配位子内電荷移動型励起状態からの発光であること、基底状態では HOMO,LUMO は3つの配位子全てに非局在化しているが、励起状態では1つの配位子にエキシトンが局在化していることが明らかにされた。吸収スペクトル及び発光スペクトルは半経験的 MO 法である ZINDO 法により計算した。吸収及び発光極大は実験値と約 0.2eV 以内の誤差で良く一致している。また、エキシトンの局在化は配位子の構造緩和に伴うエネルギーの安定化によるものであることが明らかになった。

本論文の大要は以下の学術雑誌に投稿中である。

Manabu Sugimoto, Marshall D. Newton, Kei Sakanoue and Shigeyoshi Sakaki

“Emission State of Tris(8-Quinolinolato)Aluminum and its Related Compounds. A Theoretical Study”

*App. Phy. Lett.*, 投稿中.

第5章では写真感光材料におけるマゼンタ色素の安定性を検討した。現像処理によって生成した色素はマゼンタカプラーと呼ぶ色素前駆体であるピラゾロン誘導体と反応して退色する。この脱色反応を5-ピラゾロンの4位に置換基を導入することにより抑制した。また、この反応はカプラーの pKa が小さいほど色素との反応が抑制されることを見出し、マゼンタ色素とカプラーの反応機構について論じた。

本章の大要は以下の論文に基づいて論じた。

Kei Sakanoue and Nobuo Furutachi

“On the Dark Stability of Magenta Azomethine Dye Image Obtained from Two Equivalent Pyrazolone Couplers”

*J. Photogr. Sci.*, **26**, 64~67 (1988).



第6章ではカラーリバーサル感光材料の画質改善を検討した。発色反応後もほとんど無色のヒドロキノン骨格を有する DIR 化合物(Development inhibitor releasing compound の略)を用いることにより画像のエッジ効果を強調できることを明らかにし、実際のカラーリバーサル感光材料に実用化した。また、無溶媒中でも発色速度が速い新規シアンカプラー（色素前駆体）の開発を進め、溶液の粘度と発色速度が相関することを見出した。これらの成果をもとに新規なシアンカプラーを開発した。これにより高沸点有機溶媒の添加量を大きく低減させることができ、鮮鋭度の大きな改良を達成した。これら二つの技術をもとに、カラーリバーサル感光材料の画像輪郭度及び鮮鋭度の大幅な改善に成功した。

本章の大要は以下の論文に基づいて論じた。

石丸信吾、池田秀夫、坂上 恵、宮崎桂一、平野茂夫、玉野順一

「超高画質カラーリバーサルフィルムフジクローム「ベルビア」の技術と性能について」

日本写真学会誌, 55, 174~183 (1992).

石丸信吾、池田秀夫、坂上 恵、宮崎桂一、平野茂夫、玉野順一

「新カラーリバーサルフィルム「ベルビア」の技術と特徴」

FUJIFILM RESEARCH & DEVELOPMENT, 37, 1~9 (1992).

第7章では、以上の結果をまとめて結語とし、今後の展望について述べた。

以上、本論文では、光が関係する有機エレクトロルミネッセンス材料及び感光材料について、電子状態理論などの物理化学的手法を用いて詳細な検討を行い、それらの分子構造と物性の関連を明らかにし、有機エレクトロルミネッセンス材料を改善する糸口を見出した。また感光材料の画像保存性及び画質の改善を達成した。

## 第1章 緒論

### 1-1 有機エレクトロルミネッセントデバイスの概要

#### 1-1-1 有機エレクトロルミネッセンス研究の歴史

有機エレクトロルミネッセンスは1960年代に、Pope、Helflichらがアントラセンの結晶（50  $\mu\text{m}$ ～1 mm）に電流を流すことにより発光を見いだしたのが始まりである<sup>1, 2)</sup>。しかしながら、その発光には50—1000 Vの電圧が必要であり実用にはほど遠かった。その後、1960年後半から80年にかけて多くの研究が行われた。例えば、有機物の結晶系においては、発光物質としてドーパントを用いない系として Basurto<sup>3)</sup>、Kalinowski<sup>4)</sup>、Kao<sup>5)</sup>、Lohman<sup>6)</sup>、Williams<sup>7)</sup> によるもの、ホスト材料に発光物質をドーパントとして添加した系では、Kawabe<sup>8)</sup>、Schwob<sup>9)</sup>、Wakayama<sup>10)</sup>らの研究がある。しかしながら、真の意味で実用化が意識されるようになったのは、Kodak社のTangらによる1987年の報告からである。彼らは、真空蒸着装置を用いて有機物を蒸着することによって有機層を数10 nmに薄膜化し、さらにホール輸送層を発光層と分離した積層構造をとることによって、20 V以下の駆動電圧で発光する高効率なデバイスを作製した<sup>11)</sup>。

彼らの独創的な研究に刺激され、Burroughesらは高分子発光材料を用いて同様な高効率の発光デバイスを作製した<sup>12)</sup>。このような先駆的な研究は平面ディスプレイを実用化できる可能性をもたらし、以後、爆発的に研究開発が行われた。その結果、駆動電圧は数Vにまで低下し、発光効率は緑発光で30ルーメン/W以上<sup>13)</sup>になり、かつフルカラー化も達成できている。また実用化も進められているが、有機エレクトロルミネッセントデバイスの将来は、コストや寿命の問題も含めて、真の意味で液晶デバイスにかわるだけの魅力を持てるかどうかにかかっている。また、電気を光に変換するデバイスとしては、無機LED、あるいは蛍光灯などに比べるとまだ効率が低いですが、発光効率の改良も進んでおりディスプレイ以外の用途の開拓もなされていくと思われる。

## 1-1-2 有機エレクトロルミネッセントデバイスの原理

有機エレクトロルミネッセントデバイスは、Figure 1-1 に示すように、陽極及び陰極とそれに挟まれた蛍光物質を含む数 10 nm の有機材料の層からなっているシンプルなものである。電極間に DC バイアスをかけると、陽極からホールを、陰極から電子が注入される。注入されたホール及び電子は発光層の蛍光物質においてエキシトンを生成させる。生成したエキシトンは光を出して基底状態に戻る。これが有機エレクトロルミネッセンスの原理である。発光の効率を向上させるために種々のバリエーションが考えられている。それらの代表的なものを Figure 1-2 に示した<sup>14)</sup>。最も簡単な有機エレクトロルミネッセントデバイスの構造は、Figure 1-2 (a) に示すように有機材料を電極ではさんだ単層構造である。この場合の有機材料は、ホール、電子輸送材料及び発光層を兼ねている。同様に発光材料の電荷輸送能に応じて種々のバリエーションが考えられ実際にデバイスが作製されている<sup>15)</sup>。最も一般的な例を Figure 1-2(c) に示したが、陽極として Indium-Tin Oxide (ITO) を使い、ホール輸送材料として N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (TPD)、電子輸送材料兼発光材料として tris(8-quinolinolato)aluminium (AlQ<sub>3</sub>) を、陰極として共蒸着した Mg:Ag を用いた系である<sup>11, 16)</sup>。このデバイス構成をエネルギーダイヤグラムで記述すると、Figure 1-3 のように書ける。即ち、電子は陰極から AlQ<sub>3</sub> の LUMO に注入され、TPD の界面まで到達する。一方、ホールは ITO から TPD の HOMO に注入され、同様に AlQ<sub>3</sub> との界面に到達する。ホールは TPD から AlQ<sub>3</sub> とのエネルギー差(約 0.3eV) を越えて AlQ<sub>3</sub> 界面に注入され、エキシトンが形成される。エキシトンは光を放出しながら基底状態に戻る。AlQ<sub>3</sub> のホール移動度は小さい<sup>17)</sup>ため、注入されたホールは 30-100 Å 程度しか拡散しない<sup>18)</sup>。一方、TPD はホール輸送能は大きい、電子輸送能は小さい。それゆえにエキシトンは TPD と AlQ<sub>3</sub> の界面近傍でのみ生成する。

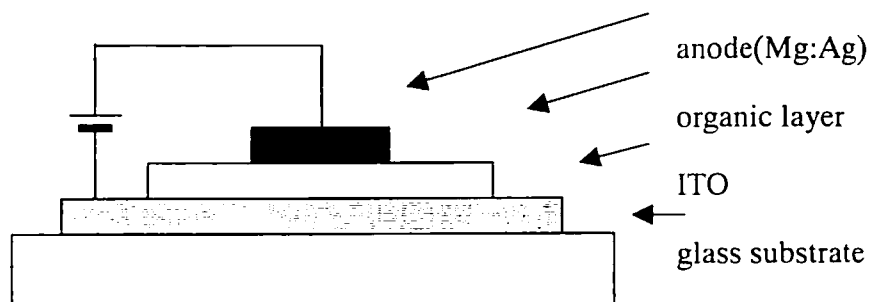


Figure 1-1. Basic structure of organic electroluminescent device.

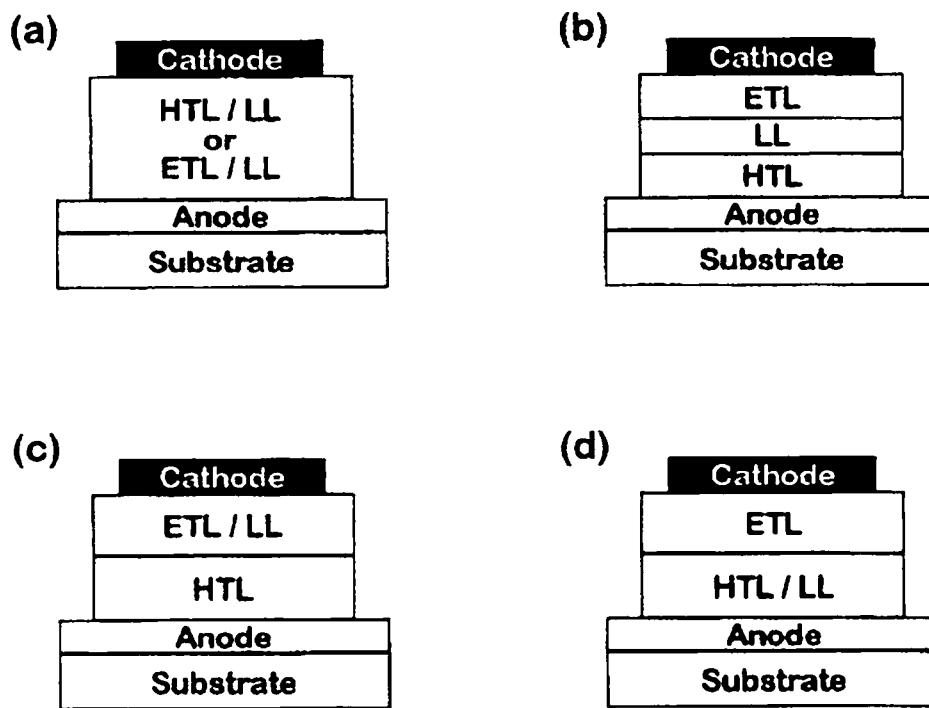


Figure 1-2. Cross-sectional diagram of (a) a single-organic-layer OLED, (b) a double-heterojunction OLED, and (c) and (d) single-heterojunction OLEDs. The hole transport layer (HTL), electron transport layer (ETL), luminescent layer (LL), anode, and cathode are indicated.

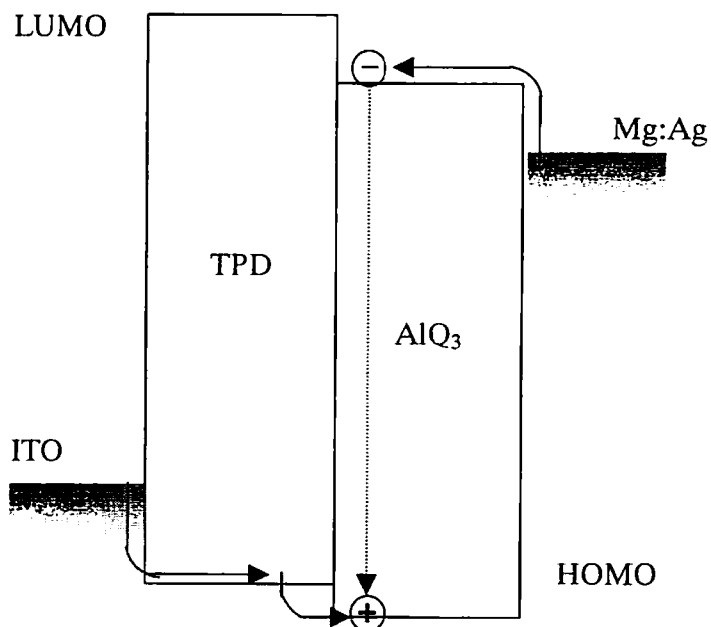


Figure1-3. Energy diagram of organic EL devices.

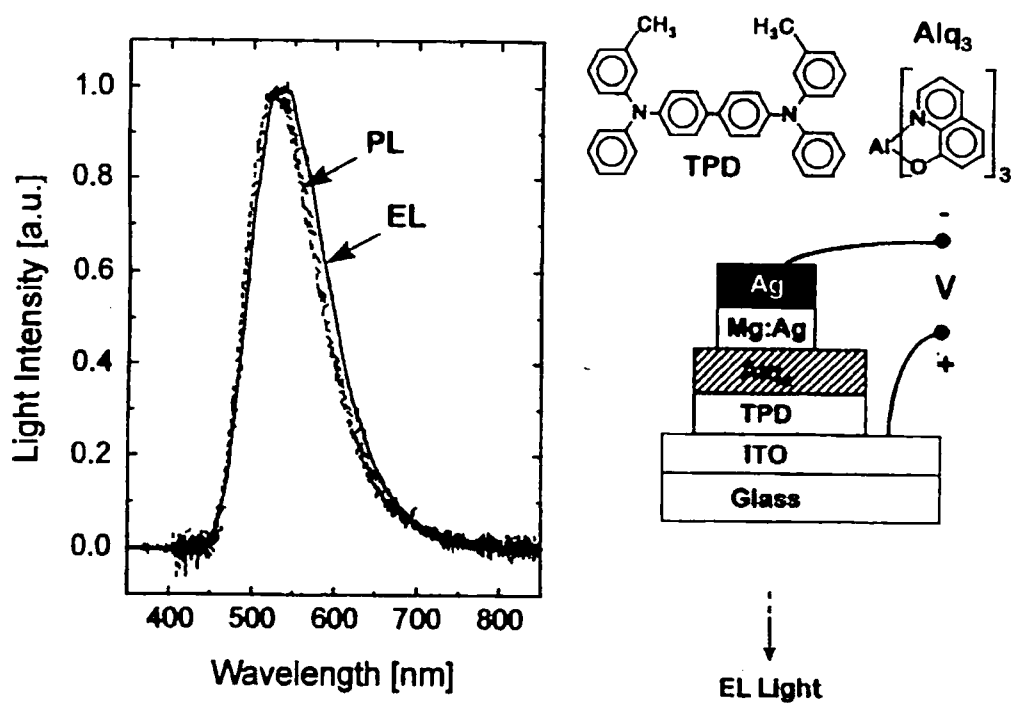


Figure 1-4. The photoluminescence(PL) spectrum of an AlQ<sub>3</sub> thin film and the electroluminescence(EL) spectrum of an AlQ<sub>3</sub>-TPD organic EL device sketched in the figure.

Figure 1-4 には AlQ<sub>3</sub>-TPD 系のフォトルミネッセンススペクトルとエレクトロルミネッセンススペクトルを示した<sup>16)</sup>。2つのスペクトルはほぼ同等であることから、発光は AlQ<sub>3</sub> のエキシトンによる発光であることがわかる。本デバイスの輝度は電流にほぼ比例して増大し、数万カンデラの輝度を光らせることも容易である。

### 1-1-3 有機エレクトロルミネッセントデバイスにおけるキャリア輸送

有機物のアモルファス状態でのキャリア輸送については、電子写真感光体の開発の際に広く研究されてきた<sup>19)</sup>。キャリア移動を担う分子としては電子の授受が容易なパイ共役系分子が用いられる。これまでは、不活性なポリマーをバインダーとし、キャリア輸送物質を分子分散させた系が中心であった。この系においてはキャリア移動度は分子間距離に著しく依存することが知られている<sup>20)</sup>。

有機ELデバイスは低分子化合物を真空蒸着法によって作製するか、またはポリマー中に分散したものをスピコート法によって作製しており、得られた有機薄膜層は、ほぼアモルファスの状態をとっていると思われる。従って、有機ELデバイスの場合のキャリア移動は電子写真感光体のその延長として検討されてきた。ホール移動の場合はキャリア輸送物質のカチオンラジカルと隣接した中性分子とのレドックス反応の繰り返し、電子移動の場合はアニオンラジカルと隣接中性分子とのレドックス反応の繰り返しととらえることができる。アントラセン結晶やシリコン結晶の場合は価電子帯、伝導帯のレベルを決めることができるが、アモルファス状態の場合は、分子の配列、配向に規則性がないことから、それぞれの分子の持つエネルギーレベルは広がりを持つと考えられる。このような環境でのキャリア移動は、ホッピング伝導と考えられている。これらのキャリア輸送現象に対するモデルは、Schein ら<sup>21)</sup>、Bassler ら<sup>22,23)</sup>により、いくつかの研究が報告されているが、分子特性との関連づけがなされておらず、分子設計への指針を得るのが難しかった。

ホール輸送材料としては、上で述べたように電子写真感光体用の材料がそのまま利用できる。よって、ベンジジン、スチリルアミン、カルバゾール、トリフェニルアミン等の骨格を持つ物が広くスクリーニングされた。また、現在主流となっている有機ELデバイスは真空蒸着により製膜する必要があることから、上記のうち、製膜後に結晶化しにくい物質が探索された。必要な物性としては、Figure 1-3 に示したように透明電極膜(ITO)からのホール注入が容易であることが必須であることから、ITO ( $I_p = ca. 5.0 eV$ )とのエネルギー障壁が小さいことが重要である。このような観点のみたすものは現在のところトリフェニルアミン系化合物に限定される。また、真空蒸着後に結晶化して劣化することを防止する観点から、高い  $T_g$  を有するトリフェニルアミンの誘導体が精力的に研究されており、2量体、3量体、4量体、スピロ環等を有する有機アミン系化合物が開発されている<sup>24,25)</sup>。しかしながら、最も重要なキャリア移動度を支配する構造要因およびその理由については、十分な研究がなされていない。

#### 1-1-4 有機エレクトロルミネッセントデバイスで用いられる発光材料

発光材料としては 520nm の緑領域で発光する  $AlQ_3$  に代表されるような金属錯体系と金属錯体以外の有機化合物に大きく分かれる。キノリノール錯体の誘導体については多くの研究例がある<sup>26)</sup>。最近研究、探索されたビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリノラート)ベリリウム( $BeBQ_2$ )<sup>27)</sup>、トリス(4-メチル-8-キノリノラート)アルミニウム( $Al(mQ)_3$ )<sup>28)</sup>などは、 $AlQ_3$  を越える性能を有する可能性があることから注目されている。さらには青色発光材料として、ビス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウムヒドロキシド( $Al(mQ)_2OH$ )<sup>29)</sup>、 $BeQ_2$ <sup>30)</sup>などが知られている(CHART 1-1)。しかしながら、 $AlQ_3$  は Tang らの最初の報告に用いられて以来、現在も標準的な材料として広く用いられている。

金属錯体系以外の有機化合物ではジスチリルアリーレン誘導体(DPVBi)が代表的な青色発光材料として知られている<sup>31)</sup>。その他に青色発光材料としてオキサジ

アゾール系化合物<sup>32)</sup>などの報告がある。また、発光効率改善のために蛍光量子収率の高い有機色素をドーピング材料として用いられることも多い<sup>33)</sup>。

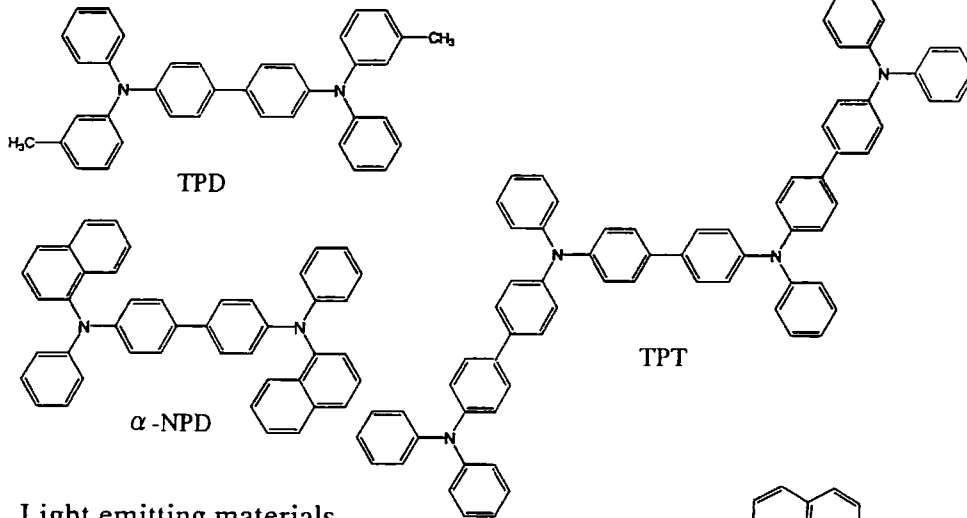
また、最近では、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム( $\text{Ir(ppy)}_3$ )などの重金属を発光中心とした燐光発光材料が、その高い効率から注目を集めている<sup>34)</sup>(CHART 1-1)。

発光材料としては蒸着適性を満足する蛍光物質はほとんど全て応用することができると考えられるため広範なスクリーニングがなされているが、発光スペクトルを予測する手段がないために試行錯誤が続いている。

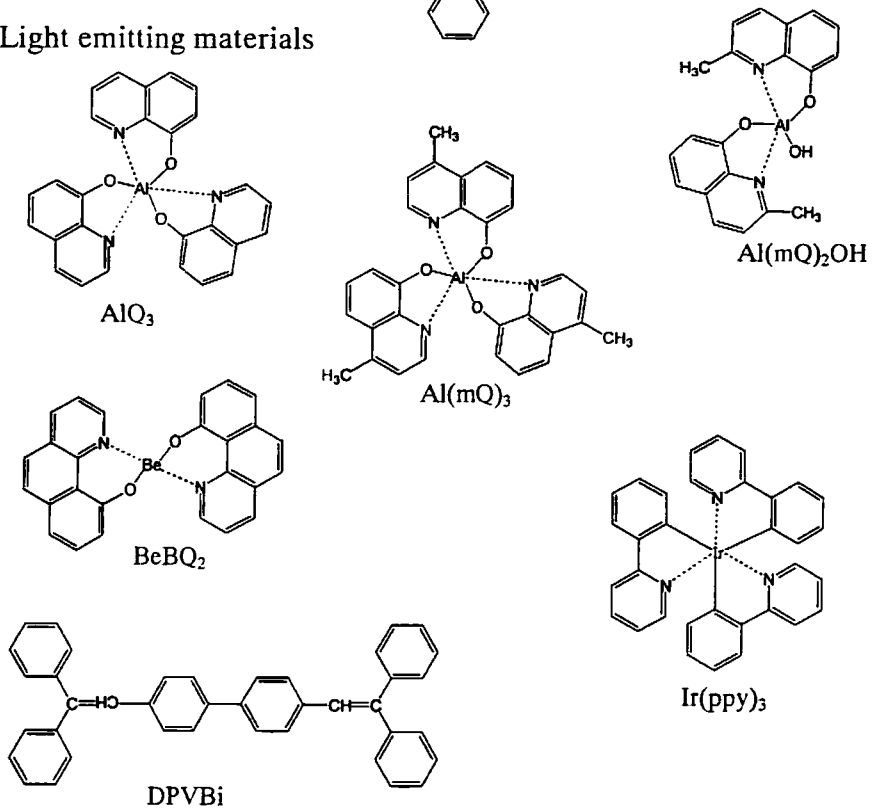


CHART 1-1. Structures of hole transporting materials and light emitting materials.

Hole transporting materials



Light emitting materials



## 1-2 カラー写真感光材料

カラー写真感光材料は、ハロゲン化銀結晶を含む乳剤と色素前駆体であるカプラーがゼラチンバインダー中に混合して塗布されている。ハロゲン化銀結晶は感光体であり、カプラーは現像時に現像主薬の酸化生成物とカップリング反応をおこして、イエロー、マゼンタ、シアンの色素を形成するものである。カプラーは通常、高沸点有機溶媒に乳化分散された油滴としてゼラチンバインダー中に存在している。

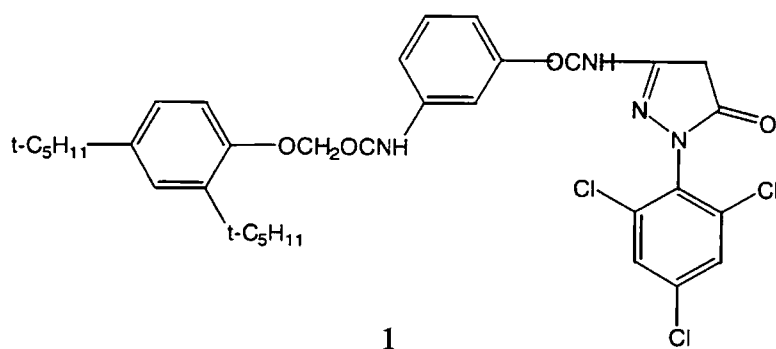
近年、デジタルカメラの普及によってやや話題に乏しくなっているが、現像処理によって画像が $10^8$ にも増幅される性質は写真の特徴である。CCDの画素数が向上しても、粒状性や鮮鋭度、なめらかな階調性などは銀塩写真に優位性がある。このように考えると、カラー写真感光材料は、高画質ということに特徴があり、今後もそれによって他の方式と差別化し、生き残っていくと思われる。本論文では、画質と並んで重要な性能である画像保存性に関連したマゼンタ色素の安定性の研究、及び、カラーリバーサル感光材料における画質向上のための研究を行った。

### 1-2-1 カラーネガ感光材料におけるマゼンタ色素の安定性

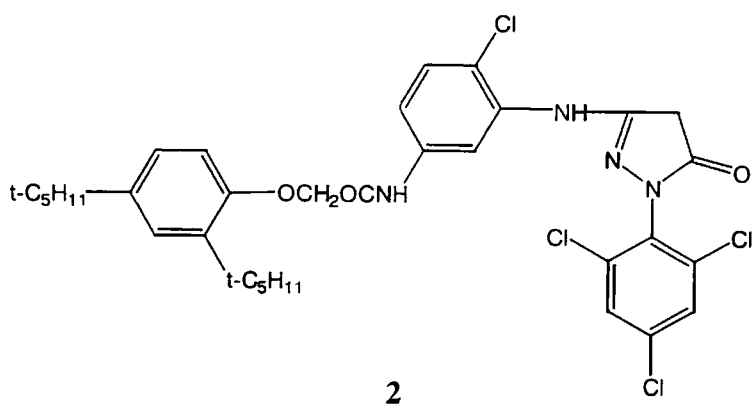
マゼンタカプラーとしては古くから5-ピラゾロンの骨格が用いられ、色相に及ぼす置換基効果などが報告されている<sup>35)</sup>。CHART 1-2に代表的な5-ピラゾロンマゼンタカプラーの構造を示した<sup>36)</sup>。3-アシルアミノ型ピラゾロンカプラー1は、粒状性に優れるため、カラーネガ感光材料、カラーリバーサル感光材料等の撮影材料に多く用いられる。3-アニリノ型ピラゾロンマゼンタカプラー2は、1に比べ、色相、画像堅牢性が改善されており、カラープリント材料に多く用いられている。ピラゾロトリアゾール型マゼンタカプラー3<sup>37, 38)</sup>は、1、2に比べ色相、光堅牢性が大きく改良されており、最近のカラープリント材料で実用が始まっている。これらは、それぞれの特徴を生かし、感光材料の種類によって使い

分けられている。現像処理により、これらのマゼンタカップラーは現像主薬の酸化生成物とカップリング反応を起こしアゾメチン色素を生成する（第5章 CHART 5-1 参照）。

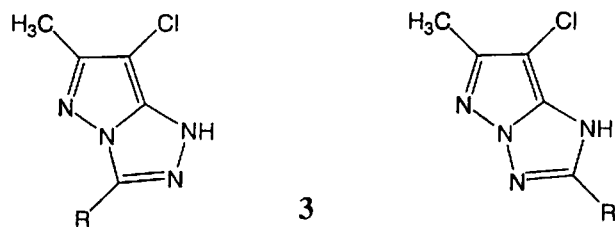
### CHART 1-2.



3-Acylamino-5-pyrazolone mazenita coupler



3-Anilino-5-pyrazolone mazenita coupler



Pyrazolotriazol mazenita coupler

カラーネガ感光材料の現像工程は、カラー現像—漂白—定着—安定—乾燥の工程からなっており、近年は処理時間の短縮、工程の簡素化が進んでいる。この中で最終の安定工程は、乾燥むらなどの防止の目的として界面活性剤、マゼンタ画像の暗所保存性を良くする目的でホルムアルデヒドが含有されている。ホルムアルデヒドは未反応の5-ピラゾロンカプラーと反応し不活性化させる<sup>39)</sup>ために添加されており(第5章参照)、ホルムアルデヒドが含有されていないと、現像処理によって発色した5-ピラゾロンマゼンタ色素が、未反応で残存している5-ピラゾロンマゼンタカプラーと反応して色素を容易に退色させる。しかしながら、作業環境の安全面からホルムアルデヒドの使用は回避すべきものであり、ホルムアルデヒドに変わる代替物の検討が行われてきた。それらの代表的なものとして、ホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウム<sup>40)</sup>、ヘキサメチレンテトラミン<sup>41)</sup>、ベンズアルデヒド誘導体<sup>42)</sup>、アミノメチル化合物<sup>43)</sup>などをあげることができるが、実用に供せられるものは少なく本質的な改善がなされていない。従って、マゼンタカプラーを改良することによるホルムアルデヒドの除去が求められていた。

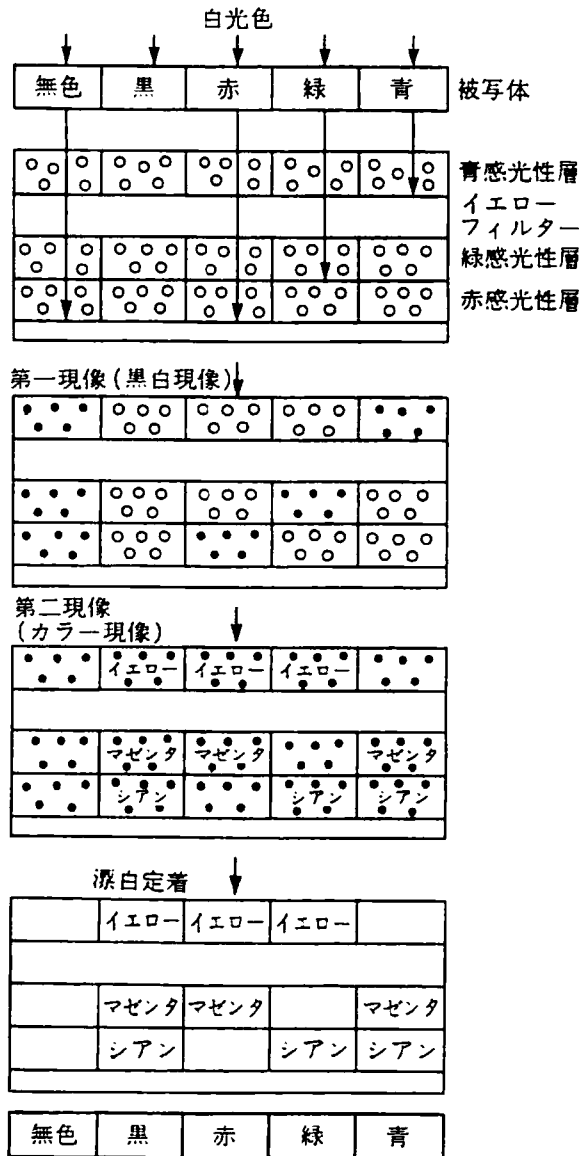
### 1-2-2 カラーリバーサル感光材料における画質改善

カラーリバーサル感光材料<sup>44)</sup>では、露光後、黑白ネガ現像(第一現像)に引き続き、カラー現像(第二現像)を行うことによって、第一現像で現像されなかったハロゲン化銀を現像し、同時にカプラーを発色させることによってポジ画像を得ることができる(SCHEME 1-1)。

このような工程によりポジ像を得るために設計された感光材料をカラーリバーサル感光材料と呼ぶ。通常用いられているカラーネガ感光材料では、カラーネガ処理によって得られたカラーネガ像をカラープリントすることによってはじめてポジ像を得ることができる。一方、カラーリバーサル感光材料は現像工程の工夫によって一つの感光材料、一つの現像処理でポジ像を得ることが出来るのが大きな特徴である。カラーリバーサル感光材料の用途としては、プロフェッショナル

ル写真家による芸術写真の作成、ポートレート、スポーツ、料理等の雑誌のグラビアなどのオリジナルな写真の作成、また、医療用途などの業務写真作成、天体写真などの研究用写真の作成などがあげられる。従って、画質の向上に関しては強い要望があった。

SCHEME 1-1. Process of color reversal film.



カラーリバーサル感光材料は、その発明以来、二つの方式が存在してきた。一つは1935年にコダック社から導入された Kodachrome に用いられている方式

で、感光材料中には発色用のカプラーを含有せず、現像処理時に現像液からカプラーを供給するため、外型方式と呼ばれる。もう一つは1936年にアグファ社が開発した Agfachrome、1946年にコダック社が開発した Ektachrome に用いられている方式で、発色用のカプラーを感光材料中に内蔵するため、内型方式と呼ばれる。

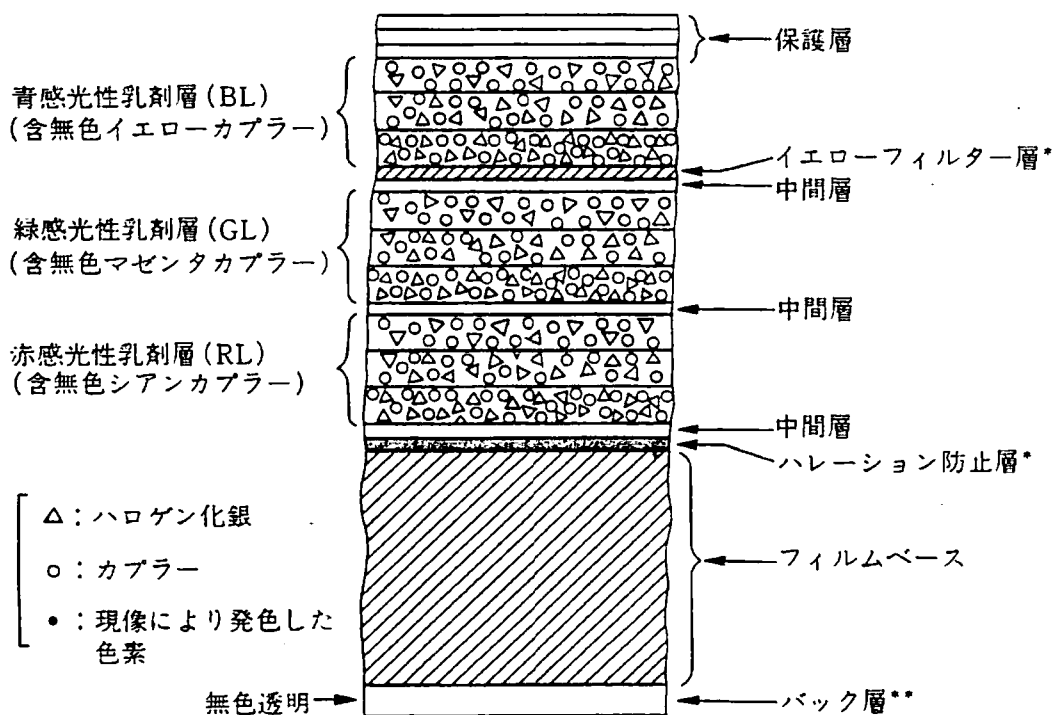
これら二つの方式は異なる特徴を有し、外型方式は、カプラーを内蔵しないことから乳剤膜を薄くできる。このため粒状性、鮮鋭度の画質に優れる。しかしながら現像処理工程が複雑なため、安定性に欠け発色のバラツキが大きい、また、色濁りが生じやすいという欠点を有する。

一方、内型方式は、粒状性、鮮鋭度は外型方式より劣るが、色再現性に優れ、画質も改良が加えられるに従って大きく向上しており、現在ではカラーリバーサル感光材料の主流となってきた。SCHEM 1-2 に内型、外型の現像処理工程を示した。外型現像処理工程は、複雑で処理の時間も長いことがわかる。

SCHEME 1-2.

(a)内型現像処理工程			(b)外型現像処理工程		
	処理時間 [min]	処理温度 [°C]		処理時間 [min]	処理温度 [°C]
第一現像(B/W 現像)	6	38	レジンバック除去	5~10 s	29
水洗	2	33~39	リンス	5~15 s	29
反転浴	2	33~39	B/W 現像	2	39
第二現像(カラー現像)	6	38	水洗	45 s	29
コンディショナー	2	33~39	赤露光		
漂白	6	33~39	カラー現像(シアン)	2	38
定着	4	33~39	水洗	2	29
水洗	2	33~39	青露光		
安定浴	1	室温	カラー現象(イエロー)	3	38
乾燥			水洗	2	29
			カラー現象(マゼンタ)	4	38
			水洗	2	29
			漂白	1	38
			定着	1	29
			水洗	2	29
			乾燥		

Figure 1-5 に内型方式カラーリバーサル感光材料の代表的な層構成を示した<sup>44)</sup>。



\*: 現像処理後、無色透明となる。 \*\*: 135 サイズには塗布されていない。

Figure 1-5. Structure of color reversal film.

入射光の最上部には、2 - 3層からなる保護層が、その下にはシアニン色素で青色領域に分光増感された、感度が異なるハロゲン化銀乳剤を含有した2 - 3層からなる青感性乳剤層 (BL層) があり、これらの層の中には現像処理工程で黄色に発色する油溶性のカプラーが含有されている。イエローカプラーとしてはピバロイルアセトアニリド型<sup>45)</sup>が用いられることが多く、高沸点有機溶媒中に乳化分散されている。BL層と緑感光性乳剤層 (GL層) の間にはイエローフィルター層が設けられている。イエローフィルター層は通常はコロイド銀またはイエロー染料からなっており、GL層と赤感光性乳剤層 (RL層) に含有されているハロゲン化銀乳剤が持っている青光に対する固有感度を減少させ色分離を改善している。GL層は、BL層と同様にカルボシアニン色素で緑領域に分光増感された、

感度が異なるハロゲン化銀乳剤を含有した2-3層からなる緑感色性乳剤層を持ち、現像処理工程でマゼンタ色に発色する油溶性のマゼンタカップラーが含まれている。マゼンタカップラーとしては通常5-ピラゾロン型が用いられ、高沸点有機溶媒に乳化分散した状態で含有されている。RL層も同様であり、カルボシアニン増感色素で赤色領域に分光増感された感度が異なるハロゲン化銀乳剤を含有した2-3層からなる赤感色性層を持ち、現像によりシアン色に発色するシアンカップラーをそれぞれ含有している。シアンカップラーとしては2,5-ジアシルアミノフェノール型<sup>46)</sup>が一般に用いられ、高沸点有機溶媒に乳化分散した状態で含有されている。RL層と支持体の間にはRL層を通過した光を吸収する黒色のコロイド銀層が設けられ乳剤層で吸収されなかった余分な光を吸収し光によるぼけを減少させている。その他、BL層、GL層、RL層の間には現像時に現像主薬の酸化生成物が層間を拡散して発色する混色を抑制するために、ハイドロキノン誘導体を添加し拡散してきた現像主薬の酸化体を捕獲している。Figure 1-6には代表的なイエロー、マゼンタ、シアンカップラーの構造を示した<sup>44)</sup>。

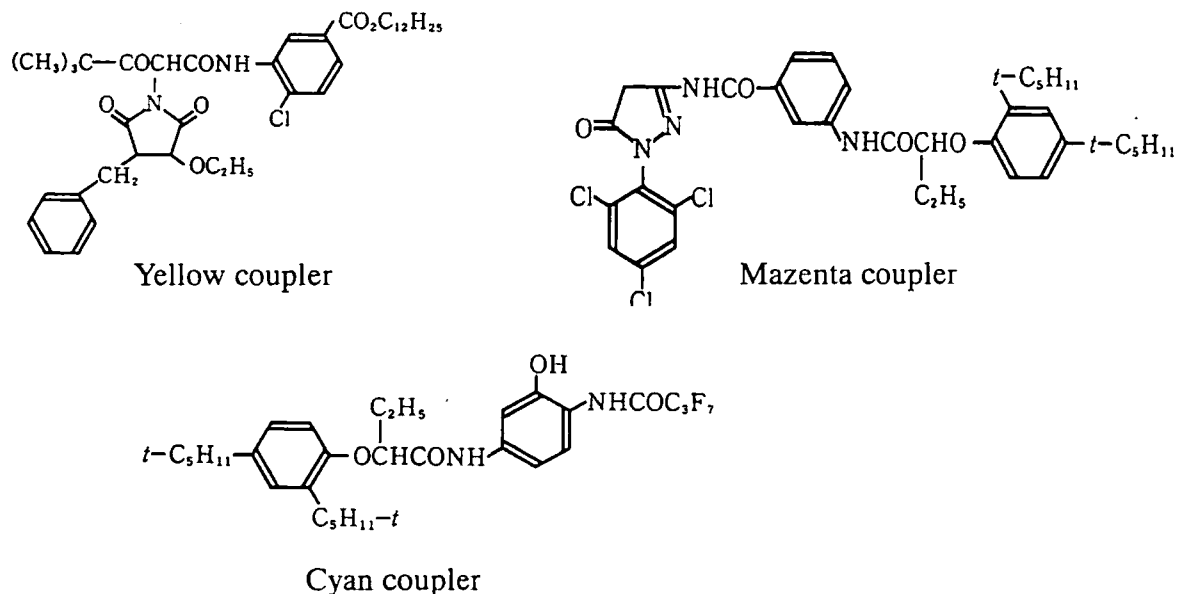


Figure 1-6. Structure of typical color couplers used for color reversal film.

カラー写真で最も重要な特性は画質であり、主として粒状性、鮮鋭度、色再現性、調子再現性で決定される。このうち鮮鋭度に関しては、通常のカラーネガ・



ペーパーのシステムでは、カメラのレンズ、感光材料（フィルム）、プリンター、ペーパー等により決定されている。一方、カラーリバーサルシステムでは直接フィルムを観察するため、カメラのレンズ、フィルムがその主要因となるが、通常の1眼レフカメラのレンズであれば、レンズによる鮮鋭度の劣化は小さく、フィルムによる鮮鋭度の劣化のみが問題となる。

感光材料による鮮鋭度の劣化の主要因は、乳剤膜中のハロゲン化銀粒子や、支持体と乳剤膜の界面などによる光散乱、及びカラー現像時にカプラーと現像主薬の酸化生成物とのカップリング反応によって生成する色素雲の広がりによる画像のぼけがある。これらのうち、ハロゲン化銀乳剤の光散乱の影響が最も大きく改良が試みられてきた。

ハロゲン化銀乳剤粒子によって散乱された光は散乱と吸収を繰り返すため画像はぼけることになる。Figure 1-7 にその様子を示した<sup>47)</sup>。このように乳剤層中の数回の散乱によってハロゲン化銀粒子に吸収されたときの光は広がったものになる。乳剤層の表面からの距離が大きくなるほど、光の広がりは大きくなるのでカラー写真感光材料では最下層にあるRL層の画像のぼけが最も大きい。これを改善するために、乳剤粒子による光散乱の粒子サイズ依存性を考慮した設計をすることが一般的である。また、乳剤層を薄層化することにより光散乱による悪化分を減少させることが効果的である。Figure1-8 には微粒子乳剤を用いて膜の厚みを変化させた場合の鮮鋭度を示している<sup>48)</sup>。この場合、鮮鋭度の尺度として変調伝達(Modulation transfer)を縦軸にとっている。変調伝達とはフィルムの光学的特性を表すパラメータの一つであり、入力(露光)信号として正弦波入力を用い、出力(現像後)の正弦波を測定してその比を変調伝達 MT と呼んでいる。この方法を空間周波数を変えて測定したグラフで示している。Figure1-8 で明らかのように、乳剤膜の厚みが厚くなるほど MT の値は減少しており鮮鋭度が低下していることがわかる。

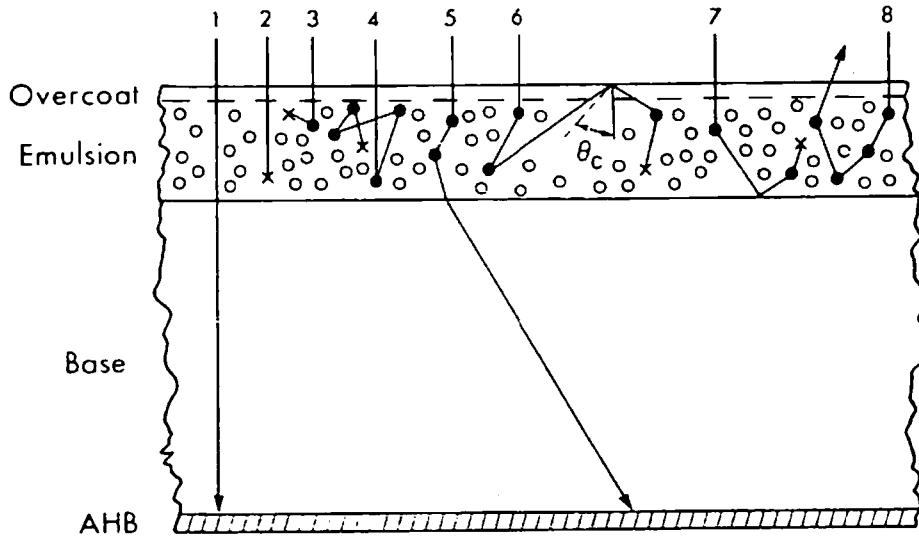


Figure 1-7. Possible fates of a photon incident on photographic film; ○, silver halide grain; ●, scattering event; X, absorption event;  $\theta_c$ , critical angle; AHB, antihalation backing.

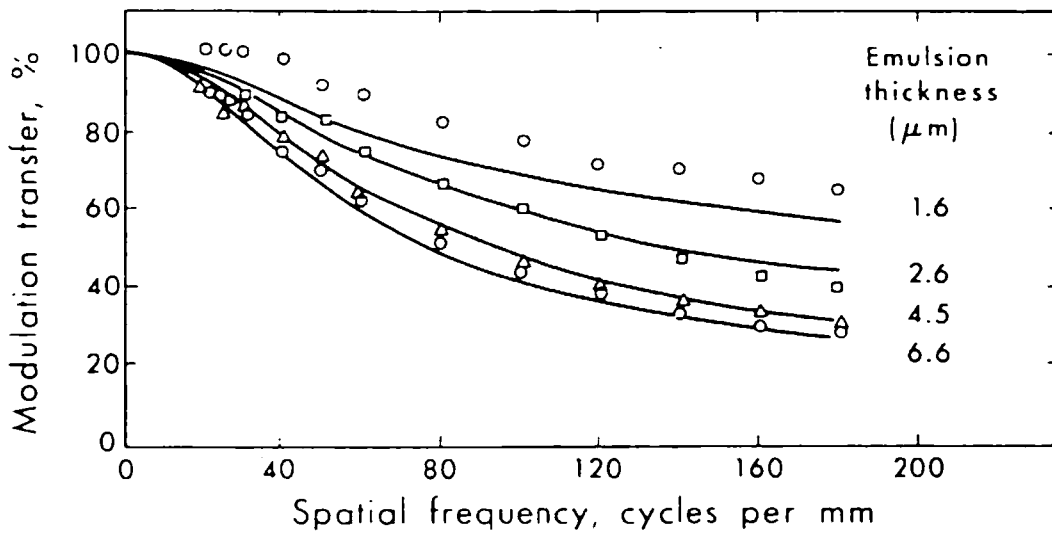


Figure 1-8. Comparison of modulation transfer functions for various thickness of a commercial fine grain emulsion; —, Monte Carlo simulation; symbol, photographic photometry.

乳剤膜の薄層化のためには散乱の原因であるハロゲン化銀粒子を減らすのが最も効果的であるが、それは粒状性の悪化を伴う。そのため、ハロゲン化銀粒子と共存しているカップラー及びその分散溶媒を含めた油溶成分の体積を減らす試みがなされている。一つはカップラーを油溶性にするために必要なバラスト基といわれる置換基の体積を減少させることである。ポリマーカップラーといわれているものはカップラー分子を結合させてポリマー化することによって分子量を大きくし移動を抑制したものであり、単位体積当たりの発色部位の密度が大きくなったため薄層化に大きく寄与している<sup>49)</sup>。また、分散溶媒の量を低減する試みも重要であり、本論文においては最も光散乱の影響が大きく、従って薄層化の効果も大きい最下層のシアンカップラーの分散溶媒を低減させるための研究を行った。

鮮鋭度を支配するもう一つの重要な現象として、隣接効果(adjacency effect)、をあげることができる。これらは、写真感光材料を現像したときに観察される重要な現象であり<sup>50)</sup>、鮮鋭度を向上させる働きを持つものである。

現像反応が起こっているときには、現像される面積に応じて、ハロゲン化銀の還元により放出されるハロゲンイオン、現像主薬の供給量、及び現像主薬が酸化されて生成する現像主薬の酸化生成物の濃度が変化し、拡散による化学的な濃度勾配が生じる。これらの濃度勾配は現像速度を変化させ、広い面積の現像速度はより遅くなる。一方、画像のエッジ部分や細線では現像主薬の供給が速やかに行われ、また酸化生成物の速やかな拡散によって現像速度は影響を受けにくい。よって、Figure1-9 に示したように、現像後は画像の境界の部分の濃度が強調された形になる。これをエッジ効果と呼ぶ。また、Figure 1-10 に示したように線巾に応じて濃度が変化し細線ほど現像後の濃度が高くなるエバーハード効果(Eberhard effect)<sup>50)</sup>も現れる。この影響が複数の層の間で厚さ方向の効果として表れる場合は重層効果(inter-image effect)<sup>51, 52, 53)</sup>になり、色純度の向上に大きな作用をしている。

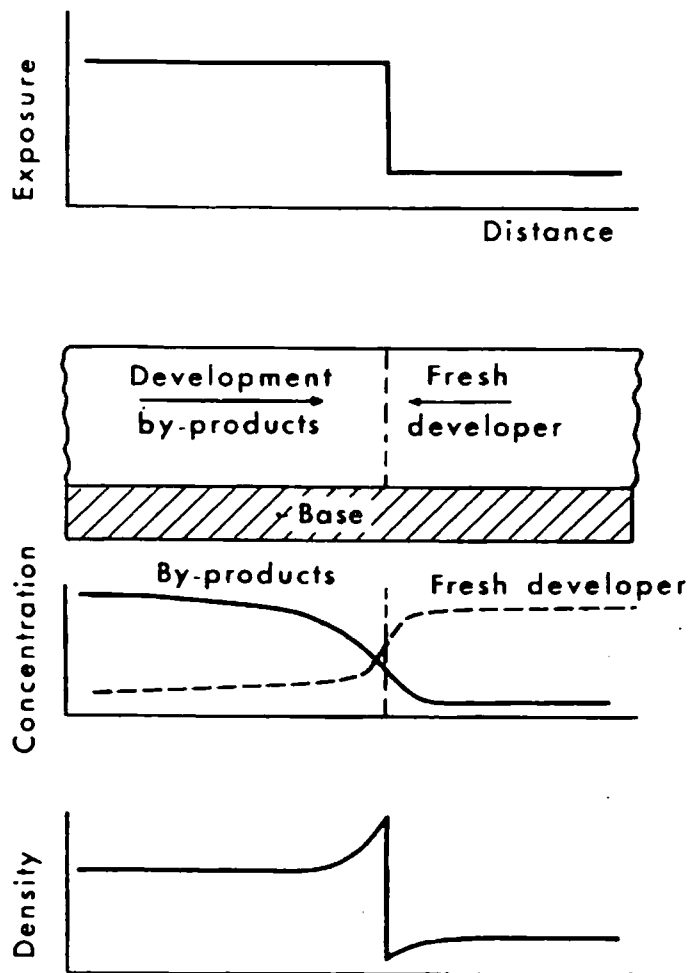


Figure 1-9. Action of development inhibiting by-products and fresh developer in producing edge effects.

このような効果は一種の強調効果であるが、これらをさらに強調し、見かけの鮮鋭度を向上させるために用いられるのがD I R化合物(development inhibitor releasing compound)である。カラーネガ感光材料ではD I Rカプラー(development inhibitor releasing coupler)<sup>54)</sup>が用いられているが、カラーリバーサル感光材料では黒白現像である第一現像で効果を発現させる必要があり、レドックス反応を利用した機構<sup>55)</sup>を用いる必要があった。しかしながら、D I R化合物の機能を発現させるために十分なレドックス反応速度を有し、かつ実用上十分な安定性を有する

化合物はこれまでに知られておらず、カラーリバーサル感光材料では実用化されていなかった。

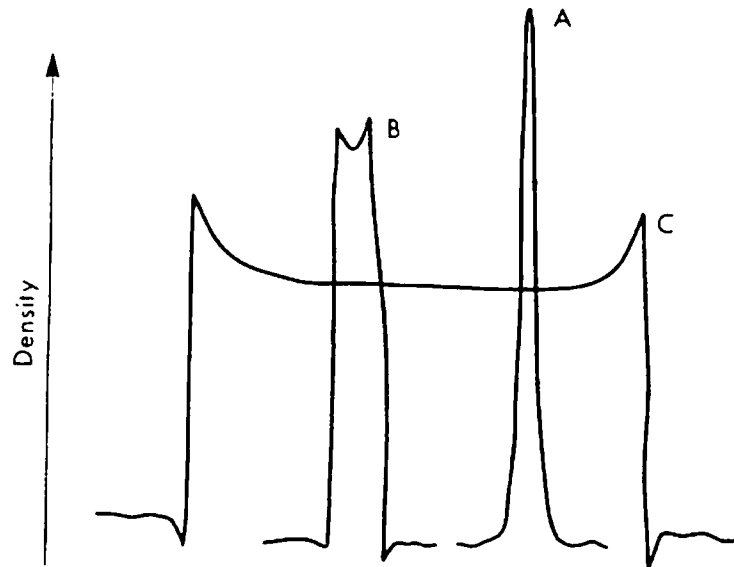


Figure 1-10. Density traces of x-ray exposed lines in a single-layer color film with large adjacency effects: A,  $10\ \mu\text{m}$ ; B,  $100\ \mu\text{m}$ ; C,  $1000\ \mu\text{m}$ .

本研究では第一現像でエッジ効果を発現されるために必要な因子を検討し、現像抑制剤放出の支配因子は化合物の酸化電位であることを見出した。その結果、エッジ効果を発現させるD I R化合物の開発に成功し、カラーリバーサル感光材料に導入した。

1 - 3 参考文献

- 1) M. Pope, H. P. Kallmann, and P. Magnante, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2042 (1963)
- 2) W. Helflich and W. G. Schneider, *Phys. Rev. Lett.*, **14**, 229 (1965)
- 3) J. G. Basurto and Z. Burshtein, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **31**, 211 (1975)
- 4) J. Kalinowski, J. Godlewski, and R. Singnerski, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **33**, 247 (1976)
- 5) K. C. Kao and W. Hwang, *Electrical Transport in Solids*. Pergamon Press, Inc., Oxford.
- 6) F. Lohmann and W. Mehl, *J. Chem. Phys.*, **50**, 500 (1969)
- 7) D. F. Williams and M. Schadt, *Proc. IEEE*, **58**, 475 (1970)
- 8) M. Kawabe, K. Masuda, and S. Namba, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10**, 527 (1971)
- 9) H. P. Schwob, J. Funfschilling, and I. Achokke-Granacher, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **10**, 39 (1970)
- 10) N. I. Wakayama, N. Wakayama, and D. F. Williams, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **26**, 275 (1974)
- 11) C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987)
- 12) J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Broen, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Homes, *Nature*, **347**, 539 (1990)
- 13) M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 4 (1999)
- 14) V. Bulovic, P. E. Burrows, and S. R. Forrest, *Semiconductors and Semimetals*, **64**, 255 (2000)
- 15) C. Adachi, T. Tsutsui, and S. Saito, *Optoelectron. Devices Technol*, **6**, 25 (1991)
- 16) V. Burovic, V. B. Khalfin, G. Gu, P. E. Burrows, and S. R. Forrest, *Phys. Rev. B*, **58**, 3730 (1998)
- 17) R. G. Kepler, P. M. Beeson, S. J. Jacobs, R. A. Anderson, M. B. Sinclair, V. S.

- Valencia, and P. A. Cahill, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 3618 (1995)
- 18) L. B. Lin, S. A. Jenekhe, R. H. Young, and P. M. Borsenberger, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 2052 (1997)
- 19) W. D. Gill, *J. Appl. Phys.*, **43**, 5033 (1972)
- 20) G. Pfister, *Phys. Rev. B*, **16**, 3676 (1977)
- 20) L. B. Schein, D. Glatz, and J. C. Scott, *Phys. Rev. B*, **39**, 7500 (1990)
- 21) H. Bassler, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **107**, 9 (1981)
- 22) P. M. Borsenberger, and D. S. Weiss, “ *Organic Photoreceptors for imaging Systems*” , Maccel Dekker, Inc., N.Y., (1993)
- 23) H. Tanaka, S. Tokito, Y. Taga, and A. Okada, *Chem. Comm.*, 2175 (1996)
- 24) 安達千波矢, “有機EL素子の基礎から実用化まで”, 応用物理学会第6回講習会, pp. 34 (1997)
- 25) C. H. Chen, J. Shi, *Coord. Chem. Rev.*, **171**, 161 (1998)
- 26) Y. Hamada, T. Sano, M. Fujita, T. Fujii, Y. Nishio, and K. Shibata *Chem. Lett.*, 905 (1993)
- 27) 城戸淳二、飯泉安広、第58回応用物理学会学術講演会講演予稿集、3p-ZQ-7, 1188 (1997)
- 28) L. M. Leung, W. Y. Lo, S. K. So, K. M. Lee, and W. K. Choi, *J. Am Chem. Soc.*, **122**, 5640 (2000)
- 29) Y. Hamada, T. Sano, M. Fujita, T. Fujii, Y. Nishio, and K. Shibata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, L514 (1993)
- 30) 松浦正英、東久洋、東海林弘、細川地潮、楠本正, 応用物理, **62**, 1015 (1993)
- 31) N. Tamoto, C. Adachi, and K. Nagai, *Chem. Mater.*, **9**, 1077 (1997)
- 33) C. W. Tang, *Society for information display, International Symposium, Digest of technical paper*, **27**, 181 (1996)
- 34) M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys.*

- Lett.*, **75**, 4 (1999)
- 35) G. Brown, B. Graham, P. Vittum, and A. Weissberger, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 919 (1951).
- 36) T. H. James Ed., "The Theory of the Photographic Process" 4th Ed., p.356, Macmillan, New York (1977).
- 37) J. Baley, *J. Chem. Soc. Perkin I.* 2047 (1977).
- 38) 富士フィルム、特開昭 59-171956 (1984).
- 39) R. J. Tuite, *J. Appl. Phot. Eng.*, **5**, 200 (1979).
- 40) Kodak, USP. 4,921,779 (1990).
- 41) Kodak, USP. 4,786,583 (1988).
- 42) コニカ、特開平 4-299340 (1992).
- 43) S. Nakamura and M. Morigaki, *IS & T Photofinishing Conference* (1992).
- 44) 日本写真学会編、改訂写真工学の基礎—銀塩写真編—、p.693、コロナ社(1998).
- 45) Kodak, USP. 3,265,506 (1966) ; Kodak, USP.3,408,124 (1968).
- 46) Kodak, USP.2,895,826 (1959).
- 47) J. J. DePalma and J. Gasper, *Photogr. Sci. Eng.*, **16**, 181 (1972).
- 48) C. R. Berry, *Photogr. Sci. Eng.*, **17**, 394 (1973).
- 49) 伊藤勇、高田俊二、池上信平、日化協月報、No.12, 18 (1984).
- 50) G. Eberhard. *Phisik. Z.*, **13**, 288 (1912).
- 51) W. Behrendt, *Z. Naturforsch.*, **6a**, 382 (1951).
- 52) W. T. Hanson, Jr. and C. A. Horton, *J. Opt. Soc. Am.*, **42**, 663 (1952).
- 53) A. Thiels, *Z. Wiss. Photogr.*, **47**, 106, 246 (1952).
- 54) C. R. Barr, J. R. Thirtle and P. W. Vittum, *Photogr. Sci. Eng.*, **13**, 74 (1969).
- 55) 古館信生、伊藤勇、ファインケミカル, **14**, 37 (1985); R. F. Porter and W.W. Rees, *J. Org. Chem.*, **29**, 588 (1964); H. H. Wilgus and E. Frauenglass, *J. Org. Chem.*, **29**, 594 (1964); E. R. Brown and K. T. Finley, *J. Org. Chem.*, **33**, 2849 (1986)



## 第2章 アミン系ホール輸送材料のホール輸送性に関する理論的研究

### 2-1 序文

第1章で述べたようにトリフェニルアミン誘導体は有機エレクトロルミネッセントデバイスにおけるホール輸送材料として広く用いられている<sup>1-3)</sup>。効率の良い有機エレクトロルミネッセントデバイスを開発するためには、ホール輸送性の優れた有機アミン化合物の開発が必要であることはいうまでもない。トリフェニルアミン誘導体の分子構造とホール輸送性能の相関を見いだすことができれば、新規ホール輸送材料の開発に際し、有効なガイドラインとなりうる。このため、今までに多くの研究がなされてきた<sup>2c, 4-7)</sup>。例えば、Saitoらはアミン化合物の薄膜での安定性と分子構造について興味ある関係を報告している<sup>2c)</sup>。また、Arataniらはポリカーボネート中にドーパントとしてトリフェニルアミン誘導体を加えた高分子材料のホール輸送性を研究し、トリフェニルアミン部分のHOMOの電子密度の総和が増大するとホール輸送能も大きくなることを見出した<sup>7)</sup>。しかしながら、その理由は明確にされていない。

最近、Pacanskyらはトリフェニルアミンについて *ab initio* 分子軌道法を用いた理論的研究を行い、中性のトリフェニルアミンはイオン化に際して、わずかではあるが構造変化を起こし、Frank-Condon原理から中性及びイオン化したトリフェニルアミンの構造のエネルギー差が活性化の障壁になりうるとしており<sup>8)</sup>、Holstein<sup>9)</sup>らによる分子結晶中でのスモールポーラロンによるホッピング伝導の障壁と関連させて議論している。

一方、我々はホールの移動は電子の移動の逆方向であることから、ホール移動のエネルギー障壁はマーカス理論<sup>10)</sup>に基づいて容易に理解できると考えた。マーカス理論に基づくと、電子移動速度定数は電子移動反応の自由エネルギー変化( $\Delta G^0$ )、電子のドナーとアクセプター間の電子交換積分( $H_{AB}$ )、再配列エネルギー( $\lambda$ )によって決定される(式1)。

$$k_{et} = (4\pi^2/h)H_{AB}^2(4\pi\lambda RT)^{-1/2} \exp\left\{-\frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda RT}\right\} \quad (1)$$

有機エレクトロルミネッセントデバイスのホール輸送層においては、式(2)に表されるように、あるアミンカチオンラジカル  $\text{NR}_3^+(\text{B})$  から隣接する中性のアミン分子  $\text{NR}_3(\text{A})$  へとホールが移動する。従って、 $\Delta G^0$  は0であり、この結果、(1)式は(3)式へと変形される。



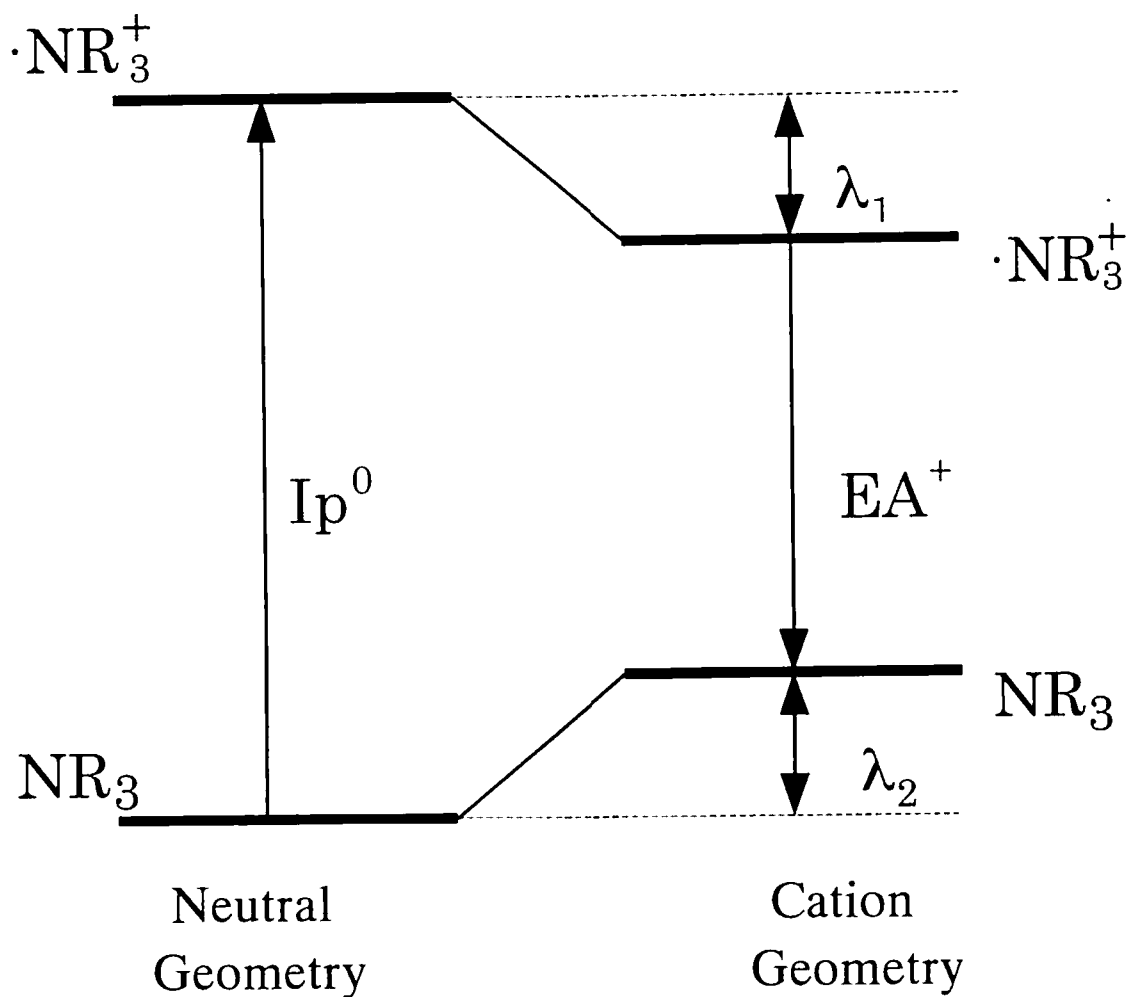
$$k_{et} = (4\pi^2/h)H_{AB}^2(4\pi\lambda RT)^{-1/2} \exp\left\{-\frac{\lambda^2}{4\lambda RT}\right\} \quad (3)$$

式(3)から、 $k_{et}$  は $\lambda$ に極めて大きく依存することが示唆されるが、式(3)から得られる  $k_{et}$  と $\lambda$ との関係は半定量的にはほぼ正しい関係を与える<sup>11)</sup>。この再配列エネルギー $\lambda$ は、アミンカチオンラジカルが電子を受け取った際の構造緩和エネルギーと中性アミンが電子を放出した際の構造緩和エネルギーの和である。従って、SCHME 2-1 に示したように中性アミン分子の垂直及び断熱イオン化エネルギーとアミンカチオンラジカルの垂直及び断熱電子親和力との差を足したものに相当する。即ち、中性アミンの垂直及び断熱イオン化エネルギーとアミンカチオンラジカルの垂直及び断熱電子親和力を何らかの方法で見積もることが出来れば、(3)式からホール輸送性能を評価できることになる。これらの量は分子軌道法やDFT法などの電子状態理論により計算することが可能である。

従って、このスキームに基づいて優れたホール輸送材料の計算化学的な分子設計が可能であると考えられる。我々の知りうる限りホール輸送性能が再配置エネルギーに関係しているかどうかということを確認した理論的研究はこれまでに報告されていない<sup>12)</sup>。例えば先に述べた Pacansky らも、トリフェニルアミンの再配

置エネルギーを評価しているが再配置エネルギーとホール移動度については全く議論していない<sup>8)</sup>。

本章では、数種のアミン化合物のイオン化ポテンシャル及び対応するカチオンラジカルの電子親和力を半経験的な AM1 MO 法<sup>13)</sup>、非経験的 ab initio MO 法、DFT 法を用いて計算し、再配列エネルギーを求め、ホール輸送性との関連性と検討し、更にアミン分子の構造的因子と再配列エネルギーとの関連性を明らかにした。



Scheme 2-1.

Ip<sup>0</sup> : Vertical ionization potential of neutral molecule

EA<sup>+</sup> : Vertical electron affinity of cation radical

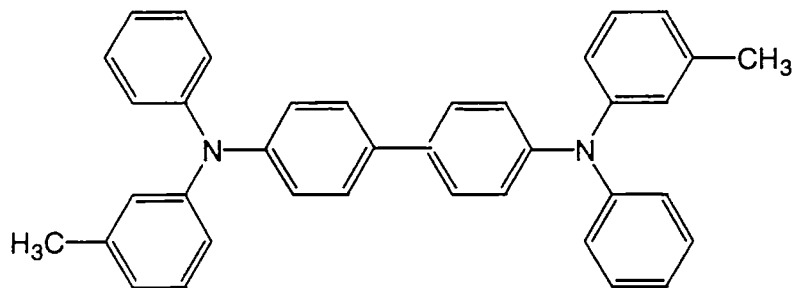
λ<sub>1</sub> : Reorganization energy of cation radical

λ<sub>2</sub> : Reorganization energy of neutral molecule

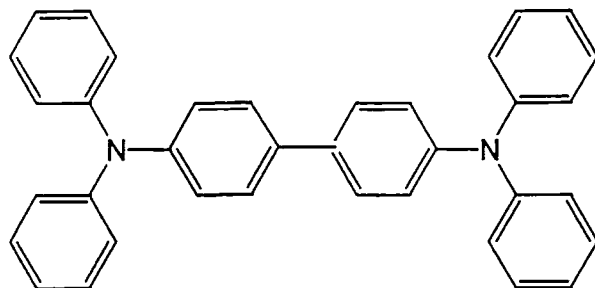
## 2-2 モデル化合物と計算方法

N,N-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン (TPD; CHART 2-1 参照) はホール輸送材料として代表的な化合物である<sup>2a)</sup>。また、横山らにより N,N-テトラフェニル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン、N,N'-ジメチル-N,N'-ジフェニル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン、N,N'-テトラメチル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミンのホール移動度が実験的に測定されている<sup>5a)</sup>。しかしながら、これらの化合物は精度の高い理論計算を行うのには大きすぎ、相当長い計算時間が必要とされるので、ここではモデル化合物として N 原子を 1 個有するアミン化合物、すなわち CHART 2-2 に示すようにアニリン、N,N-ジメチルアニリン、ジフェニルアミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミンのホール輸送性能を検討した<sup>14)</sup>。実際には、これらのアミンの二量体とも言える TPD

CHART 2-1.



N,N'-dimethyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'diamine (TPD)

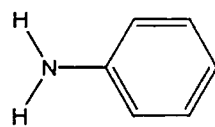


N,N'-tetraphenyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'diamine

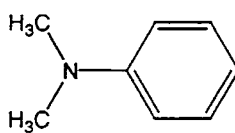
のようなジアミンがホール輸送材料として用いられているが、これらの化合物のホール輸送性は、それらのジアミン化合物のホール輸送性と相関していると考えられる。実際、Pakansky らもトリフェニルアミンをホール輸送材料のモデル化合物として検討している<sup>8)</sup>。しかし、モノアミンであるトリフェニルアミン及びメチルジフェニルアミンでさえ電子相関を考慮した非経験的な電子状態計算には大きすぎるため、ここでは半経験的な分子軌道法である AM1 MO 法<sup>13)</sup>、Hartree-Fock レベルの ab initio MO 法、DFT 法を用いた。

ab initio MO 計算においては、分子構造は Pople らの 3-21G 基底関数<sup>15)</sup>を用いて最適化した。d 分極関数は N 原子のみに加えた<sup>16)</sup>。これは N 原子の周りの結合角はイオン化により変化すると予測され、再配列エネルギーを正しく見積もるためには、N 原子の周りの結合角を正確に計算する必要があると考えたからである。

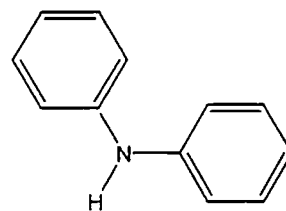
CHART 2-2.



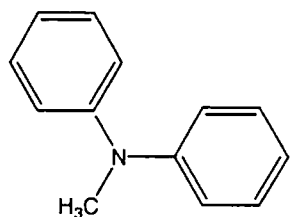
1  
Aniline



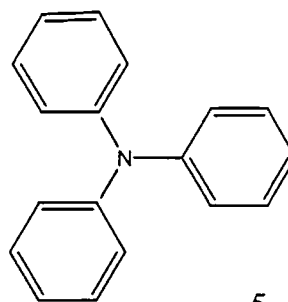
2  
N,N-dimethylaniline



3  
Diphenylamine



4  
Methyldiphenylamine



5  
Triphenylamine

この場合の基底関数は上付き文字<sup>17)</sup>で表した。

イオン化ポテンシャルは 3-21G<sup>17)</sup>及び 6-31G<sup>17)</sup>基底関数<sup>17)</sup>を用いて計算した。アミンの一電子酸化状態(カチオンラジカル)は制限付き開核 Hartree-Fock (ROHF)法及び非制限的開核 Hartree-Fock(UHF)法を用いて最適化した。

DFT 計算においては交換相関関数に広く用いられているハイブリッド型 B3LYP 関数を採用した。これは Becke による交換関数の勾配補正を含み<sup>18)</sup>、Lee, Yang, Parr による相関関数の補正を含んでいる<sup>19)</sup>。非経験的分子軌道計算と同様に DFT 計算においても 3-21G<sup>17)</sup>基底関数を用いた<sup>20)</sup>。以上の計算は Gaussian 94 プログラムを用いた<sup>21)</sup>。

## 2-3 結果と考察

### 2-3-1 中性アミン分子のイオン化ポテンシャル及びそのカチオンラジカルの電子親和力

我々の目的の一つは、中性アミン分子のイオン化過程及びアミンカチオンラジカルの電子付加過程における再配列エネルギーを精度良く求めることができるかどうかを確かめることにある。このためには少なくとも用いた計算方法の構造とイオン化ポテンシャルに関する信頼性を確認することが必要である。AM1 MO 法、ab initio MO 法、DFT 法のいずれの計算方法でも、トリフェニルアミンの最適化構造は実験値に良く一致している。例えば、N-C 結合距離は AM1 MO 法で 1.413 Å、ab initio MO 法で 1.417 Å、DFT 法で 1.423 Å と求められ、いずれも実験で報告された値 (1.419 Å) に良く一致している<sup>22)</sup>。

Figure 2-1 にイオン化ポテンシャルの計算値と実験値の比較を示した<sup>23,24)</sup>。Koopmans 近似<sup>25)</sup>によりイオン化ポテンシャルを見積もると、AM1 MO 法、ab initio MO 法(HF/6-31G<sup>[1]</sup>//HF/3-21G<sup>[1]</sup>) 双方とも実測値からははずれている。Koopmans 近似は、基底状態からの一電子の授受に伴うエネルギー変化はそれに関わる SCF 軌道エネルギーの符号を変えた値に等しいというものであり、例えばイオン化ポテンシャルは基底状態の HOMO のエネルギーの符号を変えたものになる。Koopmans 定理によるイオン化エネルギーの誤差が大きいのは、イオン化した状態の分子軌道が中性状態の分子軌道から大きく変化している(即ち、緩和が大きい)ためと考えられる。そこで $\Delta$ SCF 計算を行ったところ、AM1 MO 法、ab initio MO 法とも半定量的に正しいイオン化エネルギーを与えることが示された。 $\Delta$ SCF 計算では励起状態やラジカルの軌道計算をするにあたって基底状態の原子配置はそのままにしておいて電子の入っている軌道を変分法で最適化しており、電子が抜けることによる軌道の変化、すなわち、緩和エネルギーを考慮している。DFT 計算は最も誤差が少なく、イオン化エネルギーは実験値と 0.2eV 以内で一致した。 $\Delta$ SCF 計算では電子相関が考慮されていないが DFT 法では電子相関が考慮され



ているため、計算結果が更に改善されたものと考えられる。

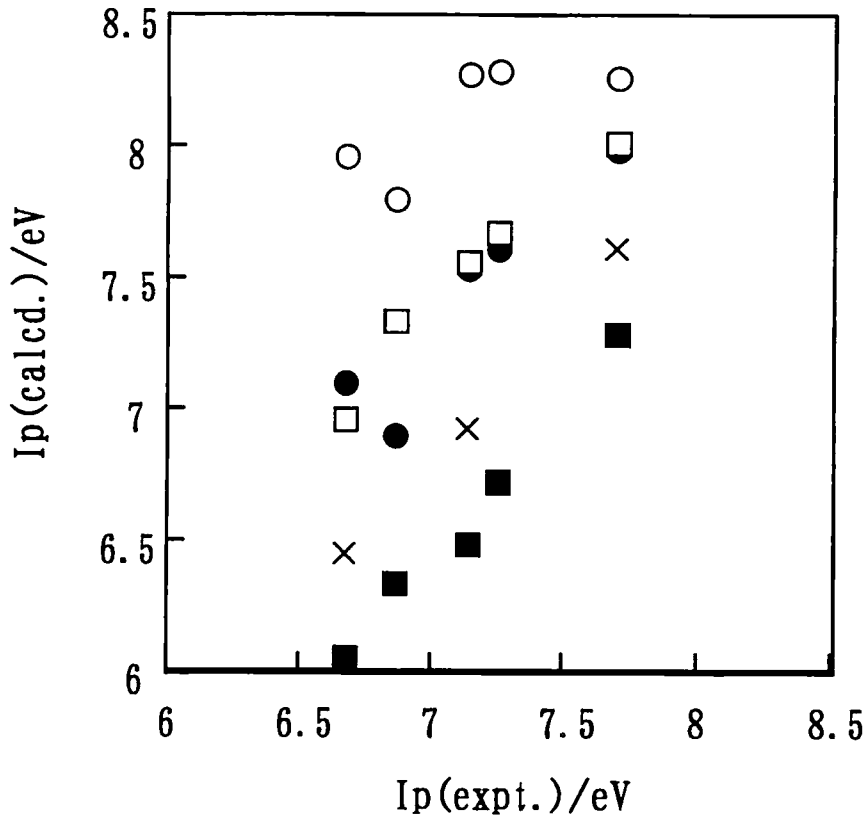


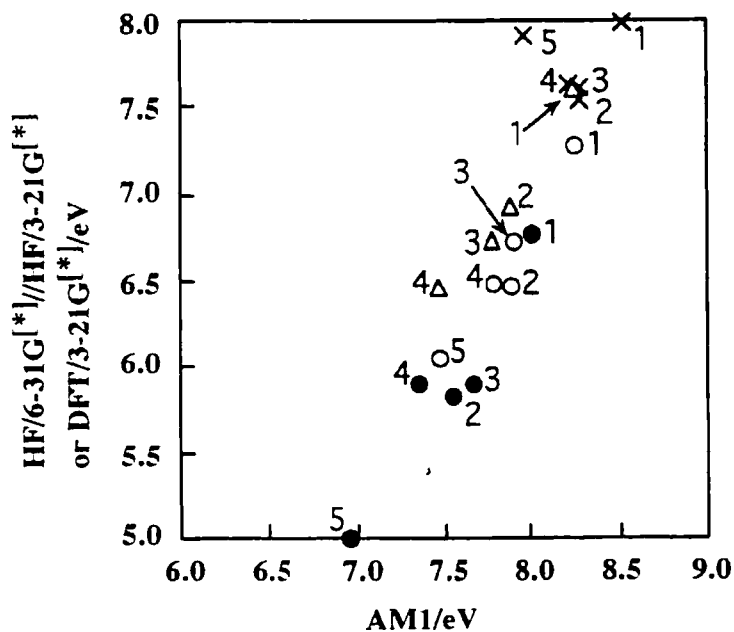
Figure 2-1. Theoretically estimated ionization potentials<sup>a)</sup> vs. experimental ionization potentials<sup>b)</sup>.

a)  $\Delta$ SCF calculations with AM1 ab initio MO(HF/6-31G [\*]/HF/3-21G[\*] ), DFT/3-21G[\*] methods.

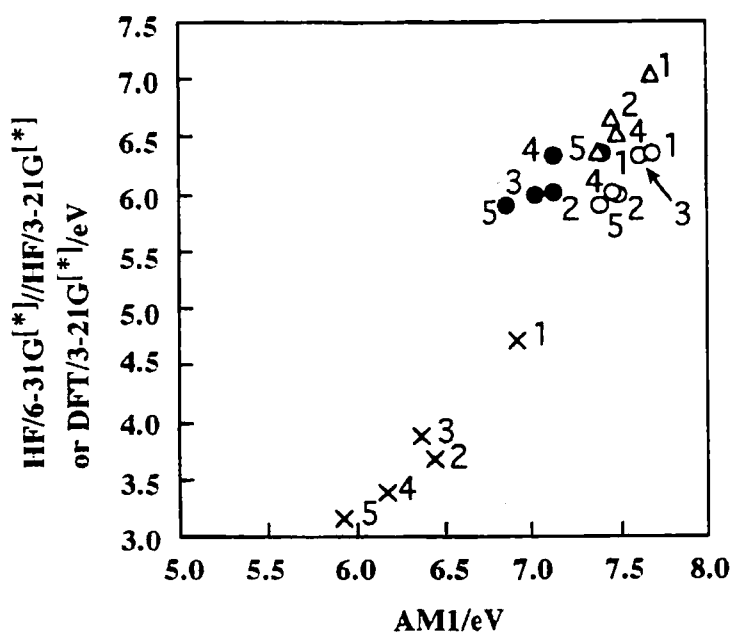
b) Triphenylamine, bendizine, dimethylaniline, diphenylamine and aniline in the increasing order of experimental ionization potentials.

(○) AM1(Koopmans); (●) HF6/31G<sup>[\*]</sup>//HF/3-21G<sup>[\*]</sup>(Koopmans); (□) AM1/ROHF( $\Delta$ SCF); (■) HF6/31G<sup>[\*]</sup>//HF/3-21G<sup>[\*]</sup>( $\Delta$ SCF); (×) DFT/3-21G[\*].

また、Figure 2-2a に示したように  $\Delta$ SCF 法を用いた場合、AM1 MO 法で計算したイオン化エネルギーは ab initio MO 法による計算値との間に直線関係が見られた。また Koopmans 近似を採用してイオン化ポテンシャルを求めた場合、AM1 MO 及び ab initio MO 法の間にはほとんど相関が見られず、Koopmans 近似では正しいイオン化ポテンシャルは求められないことが示された。しかしながら、AM1 MO



a) Ionization potentials of neutral amines



b) Electron affinities of amine cation radicals

Figure 2-2. Ionization potentials of neutral amines and electron affinities of amine cation radicals. Comparison of AM1 method with ab initio MO (HF/6-31G[\*]/HF/3-21G[\*]) and DFT//HF/3-21G[\*] methods.

i) Relations with ab initio MO method: (○);  $\Delta$  SCF(ROHF) calculation; (●);  $\Delta$  SCF(UHF) calculation; (×); Koopmans theory.

ii) Relation with DFT method; ( $\Delta$ );  $\Delta$  SCF ROHF calculation. Key:

(1) aniline, (2) N,N-dimethylaniline, (3) diphenylamine, (4) methyldiphenylamine, (5) triphenylamine

法による  $\Delta$ SCF 計算結果は DFT 法で求めた値とも良い関係を与えている。

ROHF 法による  $\Delta$ SCF 計算は UHF 法による  $\Delta$ SCF 計算よりも DFT 計算による結果とやや良い一致を示している。これは UHF 法では、本来二重項 (doublet) のアミンカチオンラジカルにおいても四重項のような高スピンの混入が起こっているためと考えられる、例えばジメチルアニリンでは UHF/6-31G[\*]計算での  $S^2$  は本来 0.75 になるべきであるが 1.35 にのぼった。ROHF 法は UHF 法に比べて DFT 法との一致はやや良いが、しかし UHF 法もイオン化エネルギーの計算に利用できると考えられる。

アミンカチオンラジカルの電子親和力も正しく評価する必要がある。しかし、これらアミンカチオンラジカルの電子親和力 (EA) は実験的には報告されておらず、AM1 MO 法、ab initio MO 法、DFT 法で求めた電子親和力を実験値と比較することはできない。ここでは AM1 MO 法による ROHF 計算及び UHF 計算、DFT 法で求めた電子親和力を相互に比較した。Figure 2-2b に示すように両者の間にはほぼ直線関係が得られた。しかしながら、AM1 MO 法による UHF 計算から求めた電子親和力と DFT 法に良好な相関は見られなかった。AM1 MO 法による ROHF 計算から求めた電子親和力を ab initio MO(HF/6-31G[\*]//HF/3-21G[\*])計算による値と比較を行った。Figure 2-2b に示したように、ROHF 法を用いた場合には AM1 MO 計算と ab initio MO 計算の間に直線関係が得られている。

以上、要約すると、期待されたように DFT 法が最も良い結果を与えたが AM1 MO 法もまた ab initio MO 法と同程度に信頼性のある結果を与えた。これらのアミンラジカルの理論計算では UHF 法より ROHF 法がやや良い結果を与えることが示された。

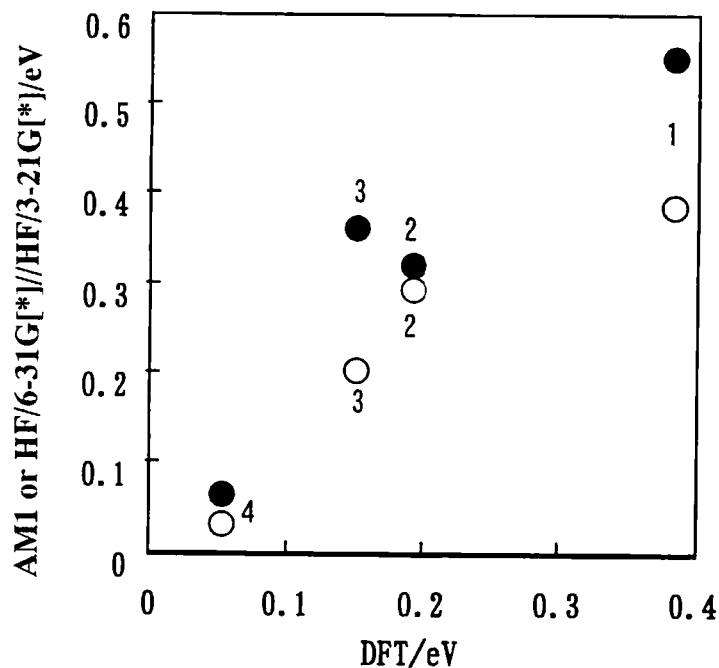
## 2-3-2 アミン化合物のイオン化過程における再配列エネルギー

イオン化過程における再配列エネルギー $\lambda_1$ は垂直イオン化ポテンシャルと断熱イオン化ポテンシャルの差に相当する。すなわち $\lambda_1$ はアミンカチオンラジカルの構造緩和による安定化エネルギーとして表される。電子付加過程における再配列エネルギー $\lambda_2$ はカチオンラジカルの垂直電子親和力と断熱電子親和力との差に相当する。従って、電子移動反応（及びホール移動反応）の全体の再配列エネルギー $\lambda$ は $\lambda_1$ と $\lambda_2$ の合計、すなわち、 $\lambda_1 + \lambda_2$ で与えられる。

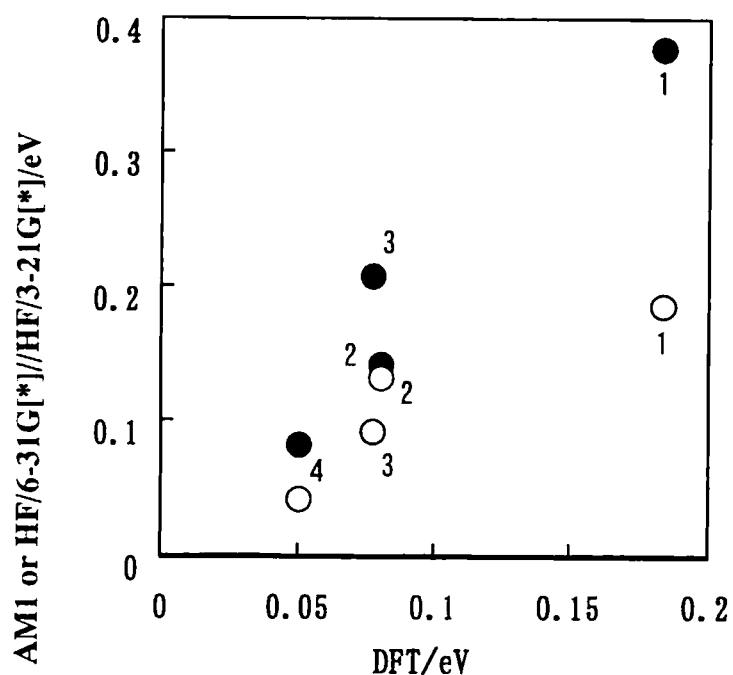
$\lambda_1$ を評価するためにはアミン誘導体のカチオンラジカルの最適化構造が必要である。構造最適化には ROHF 法を用いた。 $\lambda_1$ は実験的に報告されていないため実験値との比較はできない。ここでは AM1 MO 法及び ab initio MO(HF/6-31G<sup>l</sup>//HF/3-21G<sup>l</sup>)計算による $\lambda_1$ を DFT 計算による $\lambda_1$ と比較した。Figure 2-3a に示したように AM1 MO 計算から得られた $\lambda_1$ の値は DFT 計算から得られた値とほぼ一致した。しなしながら、ab initio MO 計算から得られた $\lambda_1$ の値はトリフェニルアミンの $\lambda_1$ の値を除き DFT 法で得られた値よりかなり大きく、さらにアニリン>メチルジフェニルアミン>ジメチルアニリン>トリフェニルアミンの順に小さくなっており、AM1 MO 及び DFT 計算で得られた $\lambda_1$ の大小関係と一致していない。

これらの結果から DFT 法と共に AM1 MO 法もイオン化過程において $\lambda_1$ を評価するのに有用であること、ab initio MO 法は AM1 MO 法より有効性が劣ることなどが示唆される。

Figure 2-3b に示したように AM1 MO 計算で得られた $\lambda_2$ の値は $\lambda_1$ と同様に AM1 MO 計算から得られた値は DFT 計算で求めた値とほぼ一致しており、化合物による序列は $\lambda_1$ と同様な傾向を示した。一方、ab initio MO 計算から得られた $\lambda_2$ の値は DFT 法による値と比べてかなり大きく、アニリン>メチルジフェニルアミン>ジメチルアニリン>トリフェニルアミンの順に小さく



a) Ionization process of neutral amines



b) Electron attaching process of amine cation radicals

Figure 2-3. Comparisons of the reorganization energies( $\lambda$ ) calculated by AM1 MO and ab initio MO(HF/6-31G[\*]//HF3-21G[\*]), and DFT/3-21G[\*] methods<sup>a)</sup>  
a) All the values were calculated with SCF(ROHF) method.○; AM1, ●; DFT.  
1; aniline, 2; N,N-dimethylaniline, 3; methyldiphenylamine, 4 ; triphenylamine

なっており、AM1 MO 計算及び DFT 計算で得られた  $\lambda_2$  の大小関係と一致しておらず、 $\lambda_1$  での傾向と同様な結果が得られた。

以上、要約すると、DFT 法は  $\lambda$  の評価に有用であること、AM1 MO 法も定性的な評価には用いることができるが、ab initio MO 法は AM1 MO 法や DFT 法より有用性が劣ることが示された。これらのことは、 $\lambda$  の評価には電子相関効果の考慮が不可欠なことを示している。

### 2-3-3 再配列エネルギーとホール移動度

Table 2-1 に、計算で求めた  $\lambda$  値と実験的に求められたビフェニルジアミン化合物のホール移動度を比較して示した。AM1 計算で求めた  $\lambda$  (以下、 $\lambda$  (AM1) と略す)、DFT 計算で求めた  $\lambda$  (以下、 $\lambda$  (DFT) と略す) は ジメチルアニリン > メチルジフェニルアミン > トリフェニルアミンの順に減少している。この大小関係は、これらモノアミンの二量体に相当する、N,N'-テトラメチル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン、N,N'-ジメチル-N,N'-ジフェニル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン、N,N'-テトラフェニル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン のホール移動度がこの順に増加する傾向と一致している。これはマーカス理論をもとに考察すると容易に理解できる。すなわち、電子(ホール)移動の活性障壁 ( $\Delta G^\ddagger$ ) は式(3)で議論したように  $\lambda/4$  になる。電子結合行列要素 ( $H_{AB}$ ) はこれらのアミン誘導体では大きくは変わらないと考え、マーカス理論に基づいて電子(ホール)移動反応の速度定数の相対的な値を見積もった。この仮定は同様な構造を持つアミン誘導体をお互いに比較する場合には妥当であると考えられる。興味あることにホール移動の相対的な速度定数は、Table 2-1 に示したように AM1 MO 法で求めた  $\lambda$  を用いると実験的に求めたホール移動度とよく一致している。 $\lambda$  (DFT) から求めた相対的な速度定数は実験値よりやや程度は小さいが、ジメチルアニリン < メチルジフェニルアミン < トリフェニルアミンの順に大きくなっている。これらの結果は、ホール移動度を定量的に正しく見積もるには  $H_{AB}$  が必要であるが、

Table 2-1. Reorganization energies and hole mobilities of Aniline, *N,N*-Dimethylaniline, Metyldiphenylamine, and Triphenylamine.

Reorganization energy/eV	Aniline			<i>N,N</i> -Dimethylaniline			Metyldiphenylamine			Triphenylamine		
	$\lambda$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda$	$\lambda_1$	$\lambda_2$
AM1(ROHF)	0.572	0.386	0.186	0.424	0.293	0.131	0.295	0.203	0.092	0.075	0.033	0.042
HF/6-31G <sup>1</sup> //HF/3-21G <sup>1</sup>	0.929	0.552	0.377	0.462	0.320	0.141	0.569	0.361	0.208	0.147	0.064	0.082
DFT(B3LYP)/3-21G <sup>1</sup>	0.569	0.385	0.184	0.272	0.192	0.080	0.227	0.150	0.077	0.103	0.053	0.050
$k_{rel}$ (AM1/ROHF) <sup>a</sup>					$1.4 \times 10^{-2}$			$6.0 \times 10^{-2}$			1.00	
$k_{rel}$ (DFT) <sup>a</sup>					$1.2 \times 10^{-1}$			$2.0 \times 10^{-1}$			1.00	
hole mobility <sup>b</sup>					not obsd			$2.0 \times 10^{-8}$			$2.7 \times 10^{-6}$	

<sup>a</sup> The relative value was estimated from Marcus theory, according to eq 3, under the assumption that the electric coupling matrix element is similar in these amine compounds.

<sup>b</sup> Reference 5a

再配列エネルギーはホール移動度を決定する重要な因子であることを示している。ab initio MO 計算から求めた $\lambda$ は、メチルジフェニルアミン > ジメチルアニリン > トリフェニルアミン の順に減少している。これらは定性的に見ても実験結果と一致していない。

上記の結果から、これらの有機アミンのホール移動度は、確かに再配列エネルギー $\lambda$ に依存し、 $\lambda$ の大小はホール移動度の大小の良い指針になると考えられる。また DFT 法及び AM1 MO 法はホール移動度を評価するためには信頼できる方法であることを示している。

#### 2-3-4 イオン化過程における構造変化

これらの再配列エネルギーを決定する要因を見いだすことは重要である。この目的のために中性のアミンがイオン化する際の構造変化を調べた。イオン化したアミンが電子付加過程をとる場合は逆の構造変化を起こすことになる。

アニリン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジフェニルアミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミンの中性及びカチオンラジカルの主要な構造のパラメータを Table 2-2 から Table 2-6 に示した。これらの分子において、AM1 MO 法と ab initio MO 計算結果を比較すると、原子間の結合距離で 0.037 Å、結合角度で 3°、2 面角で 7° 以内の相違で一致していた。中性のアニリン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジフェニルアミン、メチルジフェニルアミンは、Table 2-2 から Table 2-5 に示したように N 原子のまわりがピラミッド型構造を持っているが、イオン化によりピラミッド構造は消失し、完全な平面構造になる。メチルジフェニルアミン分子では 2 つのフェニル基はお互いにねじれており N 原子のまわりのピラミッド構造もアニリンやジメチルアニリンより浅くなっている。イオン化によりこれらの分子はピラミッド構造から完全な平面構造になる。トリフェニルアミンでは中性状態においても完全に平面であり、もちろんカチオンラジカル状態においても平面であった。



Table 2-2. Optimized structure and structural parameters for neutral and cation radical species of aniline<sup>a)</sup>.

a) a AM1 and HF/3-21G method was used.

Bond length (Å)	AM1		HF/3-21G	
	Neutral species	Cation species	Neutral species	Cation species
C(1)-N	1.403	1.339	1.403	1.310
N-H(1,2)	1.006	1.002	1.007	1.011
C(1)-C(2)	1.393	1.452	1.393	1.439
C(2)-C(3)	1.381	1.379	1.381	1.374
C(3)-C(4)	1.384	1.411	1.384	1.411
Angle (deg.)				
C(1)NH(1)	112.8	121.1	112.7	121.6
C(1)NH(2)	112.8	121.1	112.7	121.6
H(1)NH(2)	109.6	117.8	109.5	116.8
Dihedral Angle (deg.)				
C(2)C(1)NH(1)	28.9	0.0	29.4	0.0
C(2)C(1)NH(2)	153.7	-180.0	153.8	-180.0

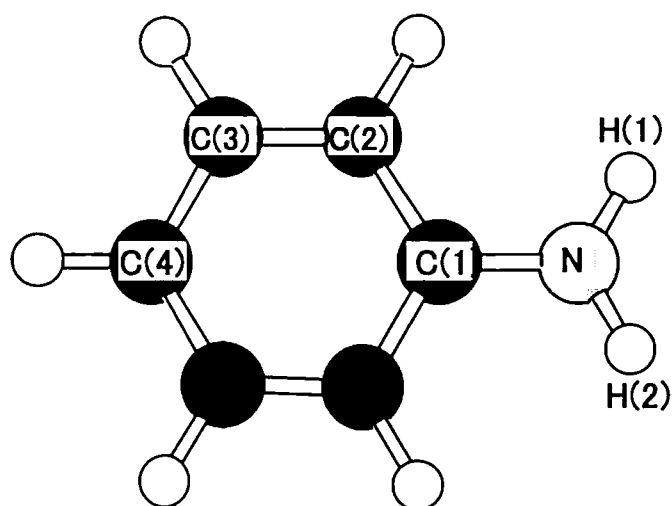


Table 2-3. Optimized structure and structural parameters for neutral and cation radical species of N,N-dimethylaniline<sup>a)</sup>.

a) a AM1 and HF/3-21G method was used.

Bond length (Å)	AM1		HF/3-21G	
	Neutral species	Cation species	Neutral species	Cation species
N-C(1)	1.441	1.446	1.457	1.483
N-C(2)	1.441	1.446	1.457	1.483
N-C(3)	1.411	1.365	1.397	1.348
C(3)-C(4)	1.416	1.444	1.400	1.431
C(4)-C(5)	1.390	1.384	1.381	1.382
C(5)-C(6)	1.393	1.406	1.382	1.403
Angle (deg.)				
C(1)NC(2)	115.9	118.2	115.0	117.7
C(1)NC(3)	117.1	120.9	117.5	121.1
C(2)NC(3)	116.9	120.9	117.5	121.2
Dihedral Angle (deg.)				
C(4)C(3)NC(1)	-18.7	0.0	-18.7	0.0
C(4)C(3)NC(2)	-162.7	-180.0	-162.5	180.0

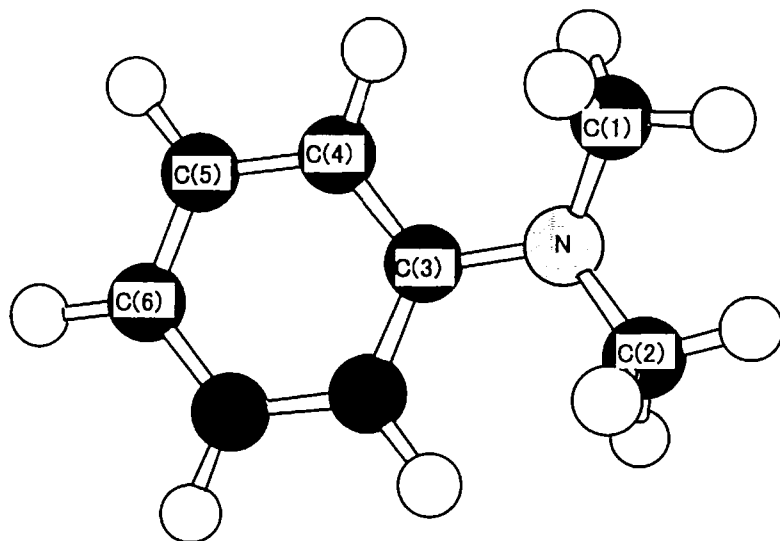


Table 2-4. Optimized structure and structural parameters for neutral and cation radical species of N,N-diphenylamine<sup>a)</sup>

a) a AM1 and HF/3-21G method was used.

Bond length (Å)	AM1		HF/3-21G	
	Neutral species	Cation species	Neutral species	Cation species
N-C(1)	1.407	1.381	1.413	1.373
N-C(5)	1.408	1.381	1.408	1.373
N-H	1.000	1.011	1.004	1.015
C(1)-C(2)	1.414	1.432	1.392	1.417
C(2)-C(3)	1.391	1.388	1.382	1.386
C(3)-C(4)	1.394	1.403	1.384	1.400
Angle (deg.)				
C(1)NH	113.4	116.1	112.5	114.2
C(2)NH	114.0	116.0	113.1	114.3
C(1)NC(2)	122.6	127.8	123.3	131.5
Dihedral Angle (deg.)				
C(2)C(1)NC(5)	1.0	21.5	10.0	21.6
C(1)NC(5)C(6)	53.4	22.1	57.0	21.6
C(2)C(1)NH	-142.8	-131.1	-158.3	-158.1

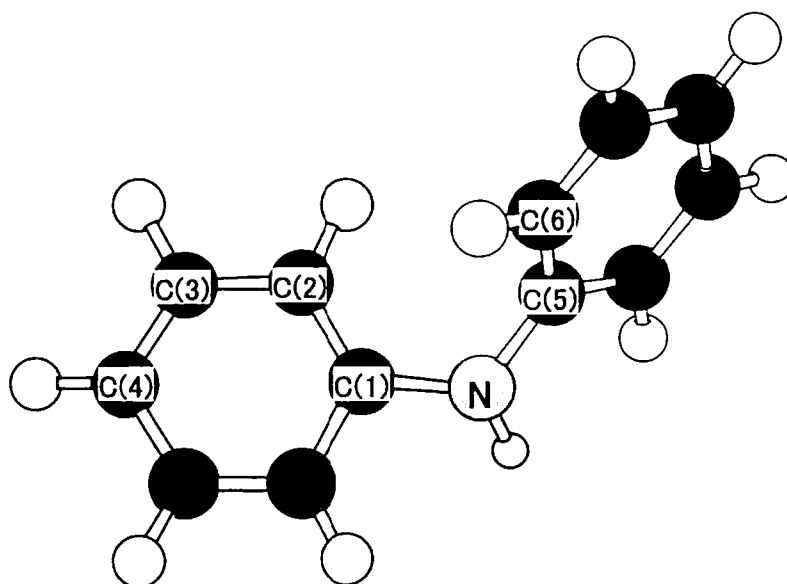


Table 2-5. Optimized structure and structural parameters for neutral and cation radical species of methyldiphenylamine<sup>a)</sup>.

a) a AM1 and HF/3-21G method was used.

Bond length (Å)	AM1		HF/3-21G	
	Neutral species	Cation species	Neutral species	Cation species
N-C(1)	1.414	1.384	1.408	1.373
N-C(5)	1.423	1.410	1.432	1.416
N-C(7)	1.442	1.449	1.461	1.486
C(1)-C(2)	1.413	1.436	1.392	1.423
C(2)-C(3)	1.392	1.387	1.386	1.385
C(3)-C(4)	1.392	1.404	1.379	1.400
Angle (deg.)				
C(1)NC(5)	118.3	121.7	117.5	122.2
C(1)NC(7)	117.7	119.6	118.2	119.8
C(5)NC(7)	115.8	118.7	113.7	117.9
Dihedral Angle (deg.)				
C(2)C(1)NC(7)	5.1	15.1	3.3	16.3
C(6)C(5)NC(7)	-119.2	-137.7	-91.1	-131.8

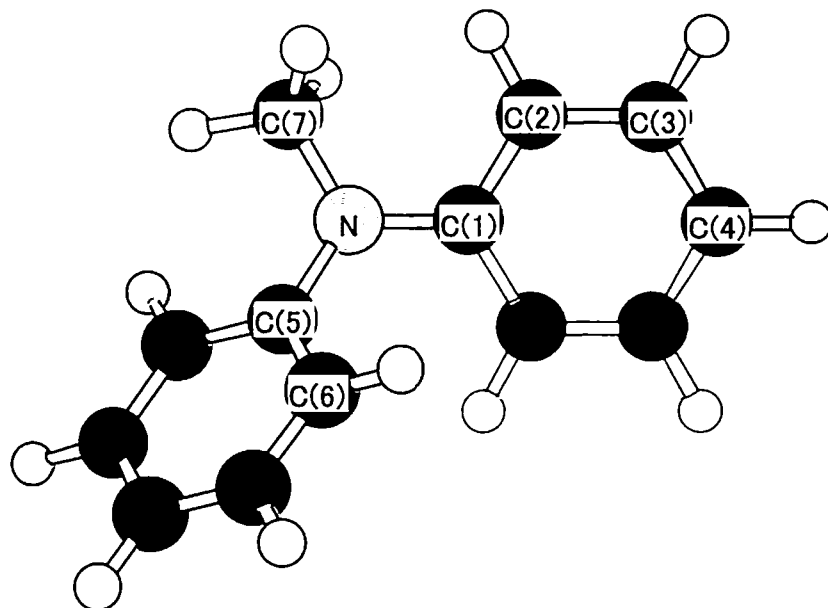
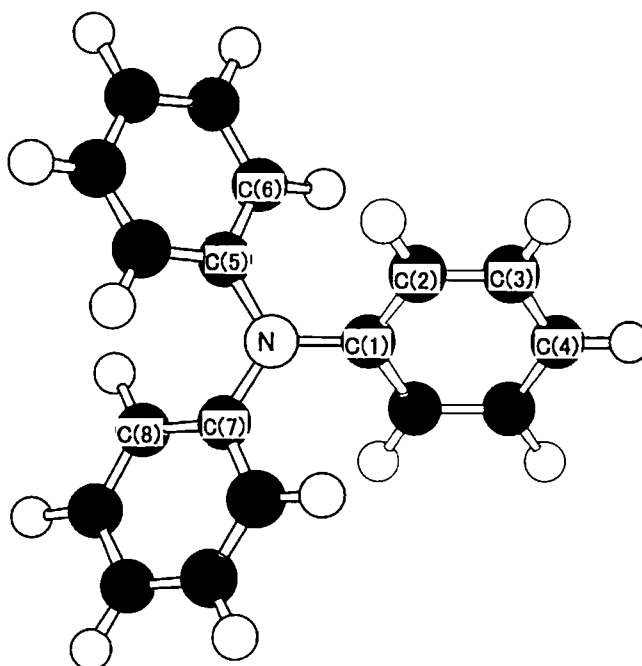


Table 2-6. Optimized structure and structural parameters for neutral and cation radical species of triphenylamine<sup>a)</sup>.

a) a AM1 and HF/3-21G method was used.

Bond length (Å)	AM1		HF/3-21G	
	Neutral species	Cation species	Neutral species	Cation species
N-C(1,2,3)	1.413	1.408	1.417	1.409
C(1)-C(2)	1.414	1.425	1.391	1.409
C(2)-C(3)	1.391	1.391	1.382	1.388
C(3)-C(4)	1.394	1.400	1.384	1.398
Angle (deg.)				
C(1)NC(5)	120.0	120.0	120.0	120.0
C(1)NC(6)	120.0	120.0	120.0	120.0
C(5)NC(7)	120.0	120.0	120.0	120.0
Dihedral Angle (deg.)				
C(1)NC(5)C(6)	37.0	44.3	32.1	37.6
C(1)NC(7)C(8)	37.0	44.3	32.1	37.6
C(5)NC(1)C(2)	37.0	44.3	32.1	37.6



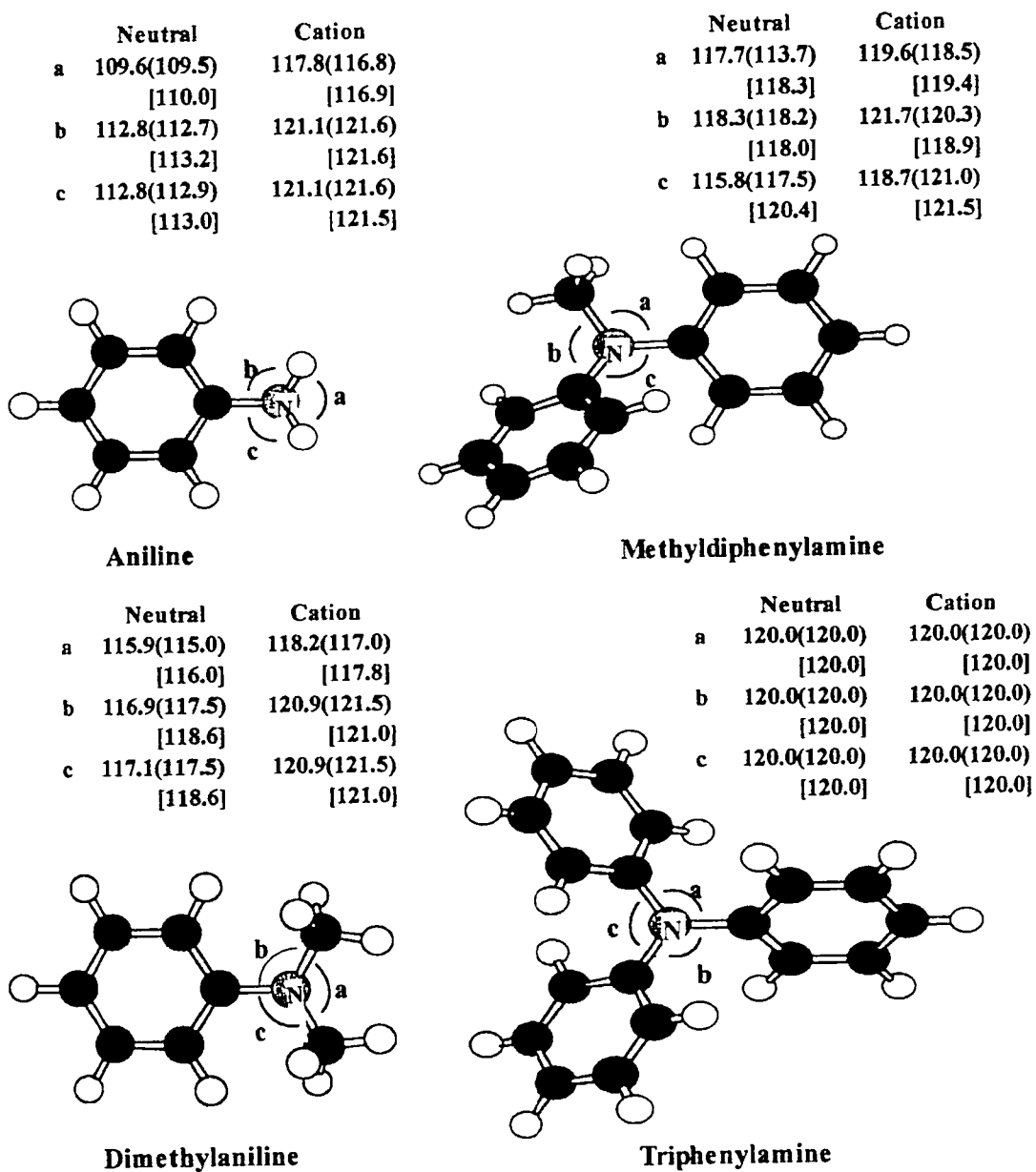


Figure 2-4. Changes of bond angles (degree) about the N atom upon ionization of amines.

Out of parentheses; AM1, parentheses( ); HF/3-21G<sup>[\*]</sup>, brackets[ ]; DFT/3-21G<sup>[\*]</sup>

Figure 2-4 には N 原子のまわりの結合角の和 ( $\theta$ ) のイオン化による変化について AM1 MO 法、ab initio MO 法、DFT 法の比較を行った。計算方法による差はわずかであった。

Figure 2-5 にアニリン、ジメチルアニリン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミンについて N 原子の周りの角度の総和と再配列エネルギーの関係を示した。 $\theta$  は中性のアミンにおける平面構造の程度を表しており、 $\theta$  が  $360^\circ$  ならばその分子は N 原子の周りについては平面である。逆に  $360^\circ$  より小さいほどピラミッド型構造がより深くなることを示している。

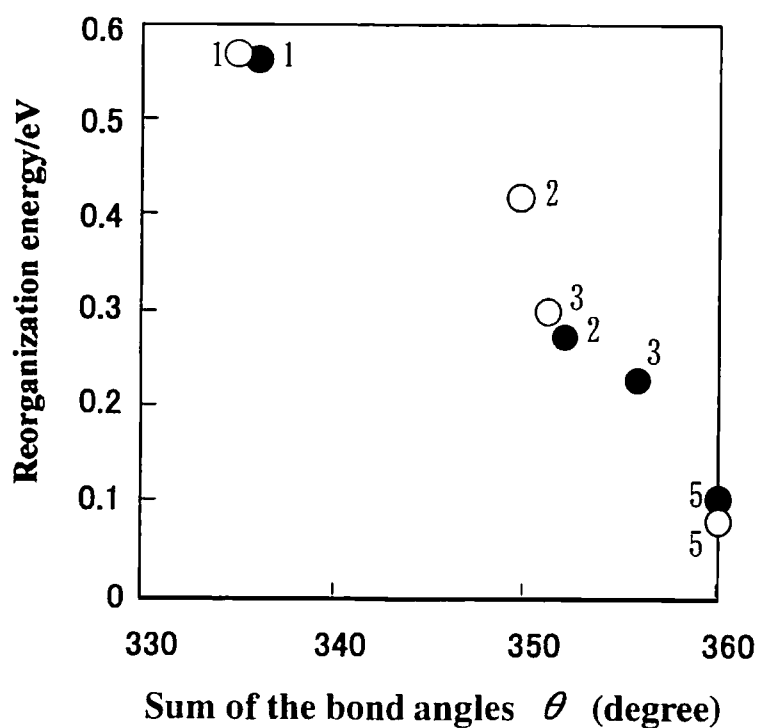


Figure 2-5. Relation between reorganization energy  $\lambda$  and the sum of the angles about the N atom.

○ ; AM1, ● ; DFT

1. aniline, 2. dimethylaniline, 3. methyldiphenylamine, 5. triphenylamine

アニリン、ジメチルアニリン、メチルジフェニルアミンにおいて見られるこれらの構造変化は、図に示すようにこれらの化合物で見られる大きな再配列エネルギーに密接に関係している。

これらの結果から、以下の結論が導かれる。

- (1) アミンのカチオンラジカルは N 原子の周りは平面構造をとる。
- (2) 中性状態において N 原子の周りがピラミッド型の有機アミンはイオン化すると N 原子の結合角の変化を起し、ピラミッド型構造から平面構造に変化する。
- (3) 中性状態でも N 原子の周りが平面構造をとるアミンの場合、イオン化してカチオンラジカルになってもほとんど構造変化しない。トリフェニルアミンの場合、中性状態でも平面構造をとり、イオン化過程においても平面構造が変化する必要がないために再配列エネルギーが小さい。
- (4) ジメチルアニリンは、中性状態でピラミッド型構造であり、イオン化に伴い平面構造へ大きく構造変化する必要があるために再配列エネルギーが大きくなる。

## 2-3-5 結論

中性のアミンのイオン化ポテンシャルとそれらのカチオンラジカルの電子親和力を AM1 MO 法, ab initio MO 法, DFT 法を用いて検討した。DFT 法は期待されたように最も信頼できる結果を与えた。一方、半定量的な観点からは AM1 MO 法も有用である。しかしながら、ab initio MO 法では再配列エネルギーに関しては良い結果は得られなかった。

ホール移動度の活性障壁はマーカス理論によると、ホール移動の際の再配列エネルギー、即ち中性アミンのイオン化過程での再配列エネルギーとアミンカチオンラジカルにおける電子付加過程の再配列エネルギーの和に依存する。実際、ホール移動度は理論的に計算した入の値が減少するに従って増大している。中性アミンがイオン化によりアミンカチオンラジカルになる場合、N 原子のまわりのピラミッド型



構造は平面型構造へ変化する。再配列エネルギーは主にこの構造変化に関連している。アミンが中性状態でも平面構造をとる場合は、イオン化に伴って構造が大きく変化する必要はないため、再配列エネルギーは小さくなる。実際、再配列エネルギーは中性アミンのN原子のまわりが平面に近くなるほど小さくなっている。

これらの結果から、我々はホール輸送材料の分子設計についていくつかの指針を提案することができる。

- (1) イオン化過程において再配列エネルギーが小さい化合物が良好なホール輸送材料となりうる。
- (2) アミンカチオンラジカルはN原子のまわりは平面であることから中性で平面構造のアミンはイオン化における再配列エネルギーが小さくなり、平面構造のアミンは良好なホール輸送材料であることが期待される。
- (3) イオン化過程における構造変化が小さいことが再配列エネルギーを小さくするために有効である。一つの良い例は4-(3,6-ジ-ターシャル-ブチルカルバゾール-9-イル)-ベンゾニトリルであり、エチレンの架橋がトリフェニルアミンの2つのフェニル基がエチレン架橋で結合されている<sup>24)</sup>。この化合物及び類縁体は蛍光物質として最近用いられているが、再配列エネルギーは小さいと期待される。

もちろん、ホール移動度をより定量的に評価しようとする場合、電子カップリング項  $H_{AB}$  を検討する必要がある。しかしながら上記で述べた結果は再配列エネルギーはホール輸送における重要な因子の一つであることを示しており、N原子のまわりの構造変化が再配列エネルギーの大小を決定していることを示している。

## 2 - 4 参考文献

- 1) a) T. Tsutsui, C. Adachi, and S. Saito "Electroluminescence in Organic Thin Films", in Photochemical Progress in Organized Molecular systems, Ed (in Chief) by K. Honda, Elsevier Science Publ. B. V., 1991, p.71. b) C. W. Tang, S. A. VanSlyke, and C. H. Chen, *J. Appl. Phys.*, **65**, 3610 (1998). c) J. Kido, M. Kimura, and K. Nagai, *Science*, **267**.1332(1995). d) R. F. Service, *Science* , **275**, 878(1996).
- 2) a) C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, and S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L269, L713(1988). b) C. Adachi, T. Tsutsui, and S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 1489(1989). c) C. Adachi, T. Tsutsui, and S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 799 (1990). d) C. Adachi, T. Tsutsui, and S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 531 (1990). e) Y. Hamada, C. Adachi, T. Tsutsui, T. and S. Saito, *Nippon Kagaku Kaishi* (J. Chem. Soc. Jpn.), 1540 (1991) (in Japanese). f) Y. Hamada, C. Adachi, T. Tsutsui, and S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 1812 (1992).
- 3) a) J. Kido, K. Nagai, and Y. Ohashi, *Chem. Lett.*, 657 (1990). b) J. Kido, K. Nagai, Y. Okamoto, and T. Skotheim, *Chem. Lett.*, 1267 (1991). c) J. Kido, K. Nagai, Y. Okamoto, and T. Skotheim, *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 2760 (1991). d) J. Kido, K. Hongawa, M. Kohda, K. Nagai, and K. Okuyama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, L960 (1992). e) J. Kido, K. Hongawa, K. Okuyama, and K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 2627 (1993). f) J. Kido, K. Hongawa, K. Okuyama, and K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 815 (1994). g) J. Kido, H. Kimura, and K. Nagai, *Chem. Lett.*, 47 (1996). h) J Kido and Y. Iizumi, *Chem. Lett.*, 963 (1997).
- 4) a) Y. Hamada, T. Sano, M. Fujita, T. Fujii, Y. Nishio, and K. Shibata, *Chem. Lett.*, 905 (1993). b) Y. Hamada, T. Sano, M. Fujita, T. Fujii, Y. Nishio, and K. Shibata, *Nippon Kagaku Kaishi* (J. Chem. Soc. Jpn.), 879 (1993) (in Japanese). c) N. Nakamura, S. Wakabayashi, K. Miyairi, and T. Fujii, *Chem. Lett.*, 1741 (1994).

- 5) a) R. Takahashi, S. Kusabayashi, and M. Yokoyama, *Dennshishashin Gakkaishi*, **25**, 236 (1986) (in Japanese). b) R. Takahashi, S. Kusabayashi, and M. Yokoyama, *Electrophotography*, 1990, **25**, 236. c) H. Tanaka, Y. Yamaguchi, and M. Yokoyama, *Electrophotography*, **29**, 366 (1990). d) T. Kitamura and M. Yokoyama, *J. Appl. Phys.*, **69**, 821 (1991).
- 6) a) D. M. Pai, J. F. Yanus, M. Stolka, D. Render, and W. W. Limburgh, *Philos. Mag.*, **B46**, 505 (1983). b) M. Stolka, J. F. Yanus, and D. M. Pai, *J. Phys. Chem.*, **88**, 4707 (1984).
- 7) a) S. Aratani, T. Kawanishi, and A. Kakuta, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L1656 (1991). b) S. Aratani, T. Kawanishi, and A. Kakuta, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 2184 (1996).
- 8) J. Pacansky, R. J. Waltman, and H. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 55 (1997).
- 9) T. Holstein, *Ann. Phys. (Leipzig)*, **8**, 343 (1959).
- 10) a) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **43**, 679 (1965). b) M. D. Newton and N. Sutin, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **35**, 437 (1984). c) R. A. Marcus and N. Sutin, *Biochim. Biophysica Acta*, **81**, 265 (1985).
- 11) (a) 式 (3) は、Engleman と Jortner により量子力学的に導かれたより正確な表現からは高温での限界に対応する。即ち、式 (3) は  $k_{et}$  の入に対する依存性を過大評価する傾向がある<sup>11b)</sup>。(b) R. Engleman and J. Jortner, *Mol. Phys.*, **18**, 145 (1970)
- 12) Pacansky らはトリフェニルアミンの再配列エネルギーを分子軌道法で評価したが、再配列エネルギーとホール移動度との関係は議論していない<sup>8)</sup>。
- 13) J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Hearly, and J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985).
- 14) もっと多くの分子を評価することを検討したが、実験的にホール移動度が測定された他のアミン化合物誘導体を見つけることができなかった。
- 15) J. S. Binkley, J. A. Pople, and W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 939 (1980).

- 16) P. C. Hariharan and J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta.*, **28**, 213 (1973).
- 17) J. S. Binkley and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **66**, 879 (1977).
- 18) A. D. Becke, *Phys. Rev.*, **A38**, 3098 (1988); *J. Chem. Phys.*, **98**, 1372, 5648 (1993).
- 19) C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev.*, **B37**, 785 (1988).
- 20) DFT 計算においては 3-21G<sup>[1]</sup>基底関数を採用した。その理由は、中性アミンのイオン化ポテンシャル及びアミンカチオンラジカルの電子親和力については HF/6-31G<sup>[1]</sup>//HF/3-21G<sup>[1]</sup> 計算でもほとんど同様な結果を与えたからである。例えば、HF/6-31G<sup>[1]</sup>//HF/3-21G<sup>[1]</sup> 計算では  $I_p=6.48, 6.49, 6.05$  eV であるのに対し HF/3-21G<sup>[1]</sup> 計算では 6.48, 6.54, 6.14 eV であった。
- 21) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, *Gaussian 94*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1995
- 21) A. N. Savolev, V. Belsky, I. P. Romm, Y. N. Chernilova, and E. N. Guryanova, *Acta Crystallogr.*, **C41**, 967 (1985)
- 22) G. F. Crable and G. L. Kearnns, *J. Phys. Chem.*, **66**, 436 (1962).
- 23) P. G. Farrell and J. Newton, *J. Phys. Chem.*, **69**, 3506 (1965).
- 24) A. Kapturkiewicz, J. Herbich, and N. Nowacki, *Chem. Phys. Lett.*, **275**, 355 (1997)
- 25) T. A. Koopmans, *Physica*, **1**, 104 (1933)

## 第3章 ビフェニルジアミン系ホール輸送材料のホール輸送性能に関する 理論的研究

### 3-1 序文

第2章において、分子軌道計算よりモノアミン系化合物のホール移動度を検討した。その結果、中性分子とそのカチオンラジカルの再配置エネルギーの差を求め、マーカス理論を適用することによって定性的にホール移動度の大小関係を求めることができた<sup>1)</sup>。再配置エネルギーが小さいものほどホール移動度が大きくなるが、中性分子とそのカチオンラジカルの構造変化に着目して、アミン化合物の再配置エネルギーを決定する構造要因を検討した。その結果、トリフェニルアミンの場合は平面構造であるが、それ以外のアミン化合物のN原子周りはピラミッド構造をとっている。しかしすべてのアミンカチオンラジカルは平面構造をとるために中性構造とカチオンラジカル構造の変化が小さいものが再配置エネルギーも小さくなり、ホール移動度が大きくなること、従って、トリフェニルアミンが最もホール移動に対して有利なことを示すことができた。

また、第2章で得られた結果から、必要な再配置エネルギーの算出には、大きい分子の場合には多大な計算時間を要する *ab initio* MO 法を用いなくても半経験的な AM1 MO 法を用いても良好な結果を与えることがわかった。そこで本章では第2章で検討した化合物より実際に用いられている分子に近いビフェニルジアミン化合物について、同様な手法で分子軌道計算を行い、ビフェニルジアミン化合物の場合の再配列エネルギーとホール移動度の関連を検討した。またモノアミンとビフェニルジアミンとの再配列エネルギーの相違についても検討を加えた。

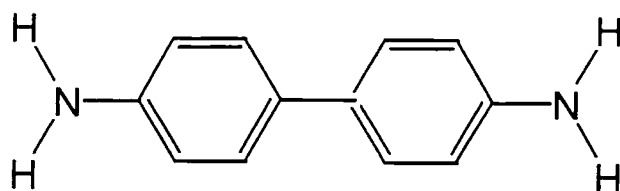
実際の有機ELデバイスには *N,N'*-ジフェニル-*N,N'*-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(TPD)(第2章の CHART2-1 を参照)がホール輸送材料として広く利用されている。従って、ビフェニルのパラ位にアミンを持つベンジジン(5)、*N,N'*-*N,N'*-テトラメチル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(6)、

N,N'-ジフェニル-N',N'ジメチル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン (7)、N,N,N',N'-テトラフェニル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(8) (構造式は CHART3-1 を参照) を取り上げ、中性状態及びそのカチオンラジカルの再配置エネルギーと構造変化を検討し、実験的に求められたホール移動度との相関性を検討した。これらの化合物は第2章で検討したモノアミンに比べ TPD のよりよいモデル化合物と言える。

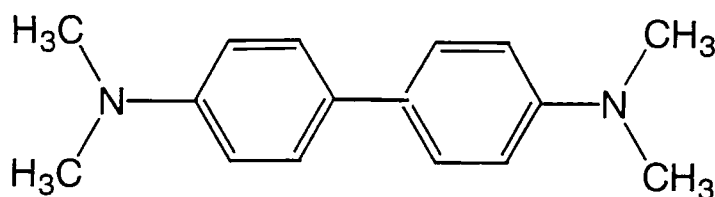
### 3-2 計算方法

計算対象とする分子が大きいため、非経験的な分子軌道法では構造最適化が困難であること、第2章の結果から半経験的分子軌道法である AM1 MO 法<sup>2)</sup>を用いても十分な精度を持っていることから、ここでは、AM1 MO 法を用いて構造最適化を行い、再配置エネルギーを算出した。一電子酸化状態 (カチオンラジカル) の計算には非制限的開核法 (UHF 法) を用いた。すべての計算には Gaussian98 プログラムを用いた。

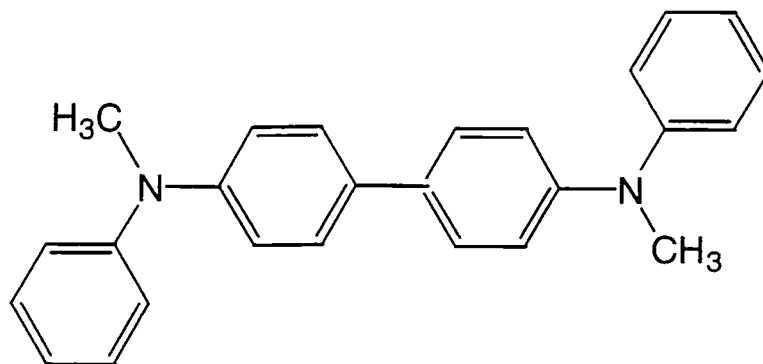
CHART 3-1.



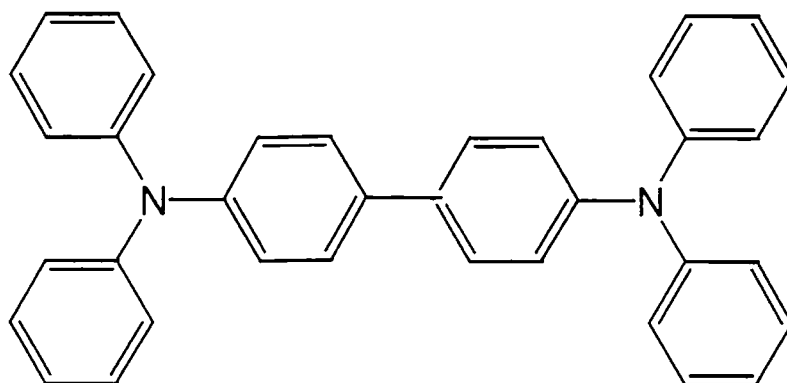
Benzidine (5)



N,N,N',N'-tetramethyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (6)



N,N'-diphenyl-N,N'-dimethyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (7)



N,N,N',N'-tetraphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (8)

### 3-3 結果と考察

#### 3-3-1 ジアミン化合物のイオン化過程における再配列エネルギー

マーカス理論に基づく再配列エネルギーは第2章と同様にして求めた。すなわち、第2章の SCHEME 2-1 に示したように中性分子の基底状態での最適化構造及び生成エネルギーを求め、その構造を保ったままイオン化したカチオンラジカルの分子軌道計算を行い、その生成エネルギーを求めた。次にカチオンラジカルの構造を最適化し、その生成エネルギーを求め、さらにカチオンラジカルの構造を維持したまま電子を1個与えた中性分子の生成エネルギーを求めた。中性状態の最適化構造を持つカチオンラジカルの生成エネルギーとカチオンラジカルの最適化構造での生成エネルギーとの差を $\lambda_1$ 、中性アミンの生成エネルギーと最適化されたカチオンラジカルの構造を維持した中性分子の生成エネルギーとの差を $\lambda_2$ とした。全再配列エネルギー $\lambda$ は $\lambda_1 + \lambda_2$ の和である。Table 3-1 に、第2章で取り上げたアニリン(1)、ジメチルアニリン(2)、メチルジフェニルアミン(3)、トリフェニルアミン(4)がそれぞれのフェニル基のパラ位で結合したビフェニル基を持つベンジジン(5)、N,N,-N',N'-テトラメチル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(6)、N,N,-ジフェニル-N',N'ジメチル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(7)、N,N, N',N'-テトラフェニル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(8)について、第2章の SCHEME 2-1 に基づいて得られた再配列エネルギー $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$ 、 $\lambda_1$ と $\lambda_2$ の和である $\lambda$ 、第2章の式(3)より計算した相対的な電子移動速度 $k_{rel}$ 、及び、文献に記載されているホール移動度の実験値を示した。

Table 3-1 に示すように化合物6、7、8の $k_{rel}$ の大小関係は実験で求められたホール移動度の大小関係と一致している。第2章ではジアミンのモデル化合物としてモノアミンを取り上げて議論したが、ビフェニルジアミンの場合も同様の傾向を示すことが確かめられた。



TABLE 3-1. Reorganization energies<sup>a</sup> and hole mobilities of amines 5-8.

compound	$\lambda_1$ (eV)	$\lambda_2$ (eV)	$\lambda$ (eV)	$k_{rel}^c$	hole mobility <sup>b</sup> (cm <sup>2</sup> /Vs)
5	0.563	0.342	0.905		
6	0.447	0.309	0.756	1.0×10 <sup>-3</sup>	not obsd.
7	0.425	0.227	0.652	2.9×10 <sup>-3</sup>	2.0×10 <sup>-8</sup>
8	0.118	0.014	0.132	1	2.7×10 <sup>-6</sup>

<sup>a</sup> Calculated with AM1(UHF), <sup>b</sup> Reference.第2章[5a],

<sup>c</sup> The relative value estimated with eq 3.

また、Table 3-1 及び第 2 章 Table 2-1 からモノアミンとジアミンの比較を行うことができる。モノアミン系化合物であるアニリン(1)、N,N-ジメチルアニリン(2)、メチルジフェニルアミン(3)、トリフェニルアミン(4)と同じ置換基を持つビフェニルジアミン化合物 5、6、7、8 の再配置エネルギー  $\lambda$  の値は同様の大小関係を示している。即ち、N 原子上のフェニル基の数が増えるに従って、 $\lambda$  は  $1 > 2 > 3 > 4$  及び  $5 > 6 > 7 > 8$  の順に減少する。ただ、 $\lambda$  の値はいずれもビフェニルジアミン化合物の方がモノアミン化合物より大きい値を示していることが注目される。

### 3-3-2 イオン化過程における構造変化

Table 3-2、3-3、3-4、3-5 に AM1 MO 法で構造最適化を行った化合物 5、6、7、8 の中性状態及びカチオンラジカル状態の構造と主要な構造パラメーターを示した。ここで取り上げたビフェニルジアミン化合物においては、中性分子及びカチオンラジカル状態の双方とも、分子の中心に対して点対称であり、ビフェニル基で連結された 2 つのモノアミンユニットは同じ構造を与えた。中性状態においてビフェニル部分の 1 位同士の炭素—炭素結合距離及び、2 つのフェニル面の 2 面角は化合物の種類によらずほぼ一定であった。カチオンラジカル状態においては、化合物の種類によりビフェニル部分の 1 位同士の炭素—炭素結合距離、及び 2 つのフェニル面の 2 面角は化合物の種類によりやや変化した。

TPD (第 2 章 CHART2-1) の構造については、中津、佐藤らにより X 線結晶構造解析がなされている<sup>3)</sup>。TPD は化合物 8 の 3 位にメチル基を有するが、8 との主要な構造パラメーターの比較は可能と考えられる。AM1 MO 法で最適化構造と結晶構造解析で求められた構造の比較を Table 3-6 に示した。Table 3-6 に示した各元素の番号は Table 3-5 に記した番号と同じである。

Table 3-2. Optimized structure and structural parameters for neutral and cation radical species of benzenidene(5)<sup>a</sup>. a) AM1(UHF) method was used.

	Neutral spicies	Cation radical spicies
<b>Bond length(Å)</b>		
N(5)-C(4)	1.398	1.350
N(5)-H(6)	0.995	0.993
N(5)-H(7)	0.995	0.993
C(1)-C(2)	1.402	1.429
C(2)-C(3)	1.402	1.369
C(3)-C(4)	1.415	1.437
C(1)-C(8)	1.459	1.459
<b>Bond angle(degree)</b>		
H(6)-N(5)-H(7)	113.6	118.7
C(4)-N(5)-H(6)	114.5	114.5
C(4)-N(5)-H(7)	114.5	114.5
<b>Sum of the bond angle about the N atom</b>		
	342.6	360.0
<b>Dihedral angle(degree)</b>		
C(2)-C(1)-C(8)-C(9)	39.6	14.4

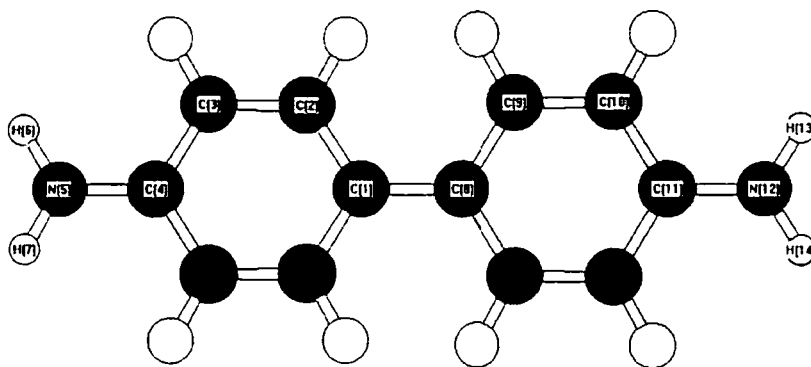


Table 3-3. Optimized structure and structural parameters for neutral and cation radical species of N,N,N',N'-tetramethyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine(6)<sup>a</sup>. a) a AM1(UHF) method was used.

	Neutral species	Cation radical species
<b>Bond length(Å)</b>		
N(4)-C(5)	1.409	1.416
N(4)-C(6)	1.441	1.443
N(4)-C(7)	1.441	1.443
C(1)-C(2)	1.404	1.428
C(2)-C(3)	1.388	1.369
C(3)-C(4)	1.415	1.438
C(1)-C(8)	1.458	1.416
<b>Bond angle(degree)</b>		
C(6)-N(5)-C(7)	115.9	118.7
C(4)-N(5)-C(6)	117.0	120.7
C(4)-N(5)-C(7)	117.7	120.7
<b>Sum of the bond angle about N atom</b>		
	350.6	360.0
<b>Dihedral angle(degree)</b>		
C(2)-C(1)-C(9)-C(8)	38.7	16.8

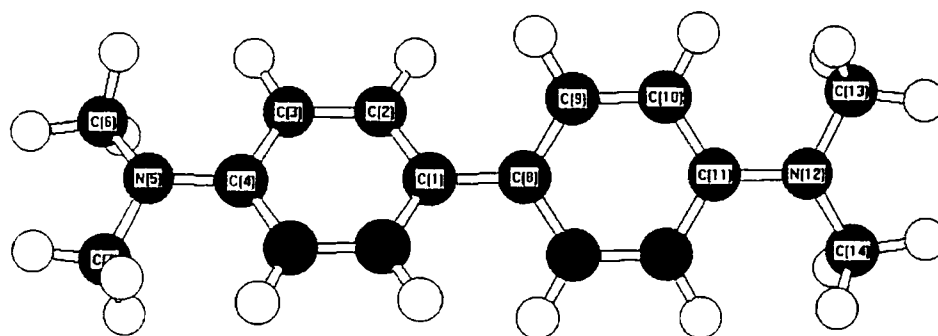


Table 3-4. Optimized structure and structural parameters for neutral and cation radical species of N,N'-dimethyl-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine(7)<sup>a</sup>. . a) a AM1(UHF) method was used.

	Neutral species	Cation radical species
<b>Bond length(Å)</b>		
N(5)-C(4)	1.411	1.425
N(5)-C(6)	1.423	1.423
N(5)-C(8)	1.442	1.441
C(1)-C(2)	1.406	1.419
C(2)-C(3)	1.390	1.378
C(3)-C(4)	1.412	1.430
C(1)-C(9)	1.459	1.425
<b>Bond angle(degree)</b>		
C(6)-N(5)-C(8)	115.9	117.6
C(4)-N(5)-C(6)	118.4	121.6
C(4)-N(5)-C(8)	117.9	120.7
Sum of the bond angle about N atom		
	352.2	360.0
<b>Dihedral angle(degree)</b>		
C(2)-C(1)-C(9)-C(10)	38.7	20.0
C(11)-C(12)-N(13)-C(14)	70.5	64.5

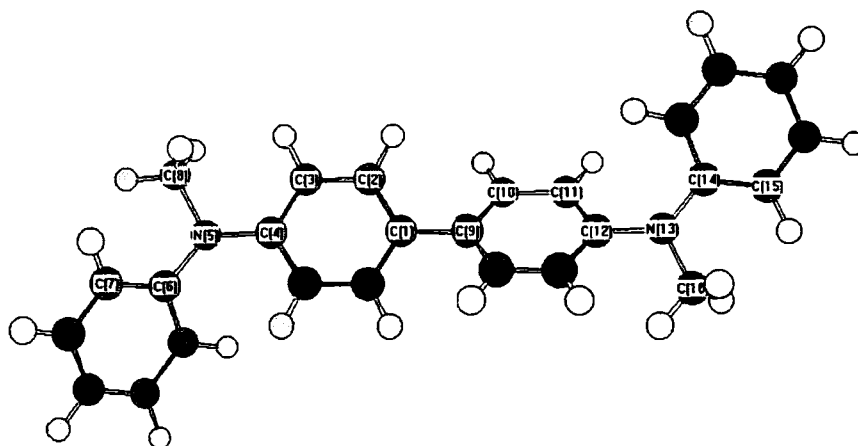


Table 3-5. Optimized structure and structural parameters for neutral and cation species of N,N,N',N'- tetraphenyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine(8)<sup>a</sup>. a) a AM1(UHF) method was used.

	Neutral species	Cation rajical species
<b>Bond length(Å)</b>		
N(5)-C(4)	1.411	1.390
N(5)-C(6)	1.414	1.421
N(5)-C(8)	1.414	1.421
C(1)-C(2)	1.402	1.413
C(2)-C(3)	1.389	1.384
C(3)-C(4)	1.414	1.425
C(1)-C(10)	1.459	1.439
<b>Bond angle(degree)</b>		
C(4)-N(5)-C(6)	120.0	121.0
C(4)-N(5)-C(8)	120.0	121.0
C(6)-N(5)-C(8)	120.0	118.0
<b>Sum of the bond angle about N atom</b>		
	360.0	360.0
<b>Dihedral angle(degree)</b>		
C(11)-C(10)-C(1)-C(2)	38.2	25.5
C(3)-C(4)-N(5)-C(6)	69.0	65.8

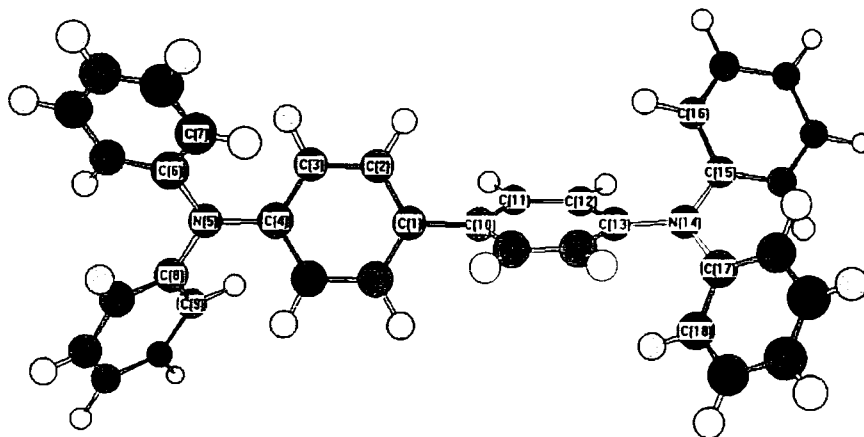


Table 3-6. Comparison of structural parameters between calculated data (AM1 MO method) and experimental data<sup>3)</sup>.

	calculated.	experimental.
<b>Bond length(Å)</b>		
N(5)-C(4)	1.411	1.453
N(5)-C(6)	1.414	1.453
N(5)-C(8)	1.414	1.415
C(1)-C(2)	1.402	1.391
C(2)-C(3)	1.389	1.381
C(3)-C(4)	1.414	1.393
C(1)-C(10)	1.459	1.485
<b>Bond angle(degree)</b>		
C(4)-N(5)-C(6)	120.0	119.0
C(4)-N(5)-C(8)	120.0	121.1
C(6)-N(5)-C(8)	120.0	119.6
<b>Sum of the bond angle about N atom</b>		
	360.0	359.7
<b>Dihedral angle(degree)</b>		
C(11)-C(10)-C(1)-C(2)	38.2	35.2

Table 3-6 から、AM1 MO 法により得られた構造と X 線結晶解析から得られた実験値とは、N 原子の周りの角度はほぼ平面でよく一致しており、ビフェニル基同士の角度は 3°、結合距離で 0.042 Å 以内の精度でよく一致していることが示された。従って、本研究の対象としている化合物においては AM1 MO 法はほぼ妥当な結果を与えると考えられる。

ここで第 2 章と同じ様に、中性状態における N 原子の周りの角度の総和 ( $\theta$ ) と AM1 MO(UHF)法で求めた再配列エネルギー  $\lambda$  との関係を Figure 3-1 に示した。この図からわかるように  $\theta$  が増大するにつれてビフェニルジアミンの場合も最配列エネルギーが小さくなっている。また、Figure 3-1 には第 2 章で検討したモノアミンと本章で検討したジアミンを比較したが、モノアミンよりビフェニルジアミン

の方が N 原子の周りの角度に対する最配列エネルギーの値が大きい傾向が示されている。

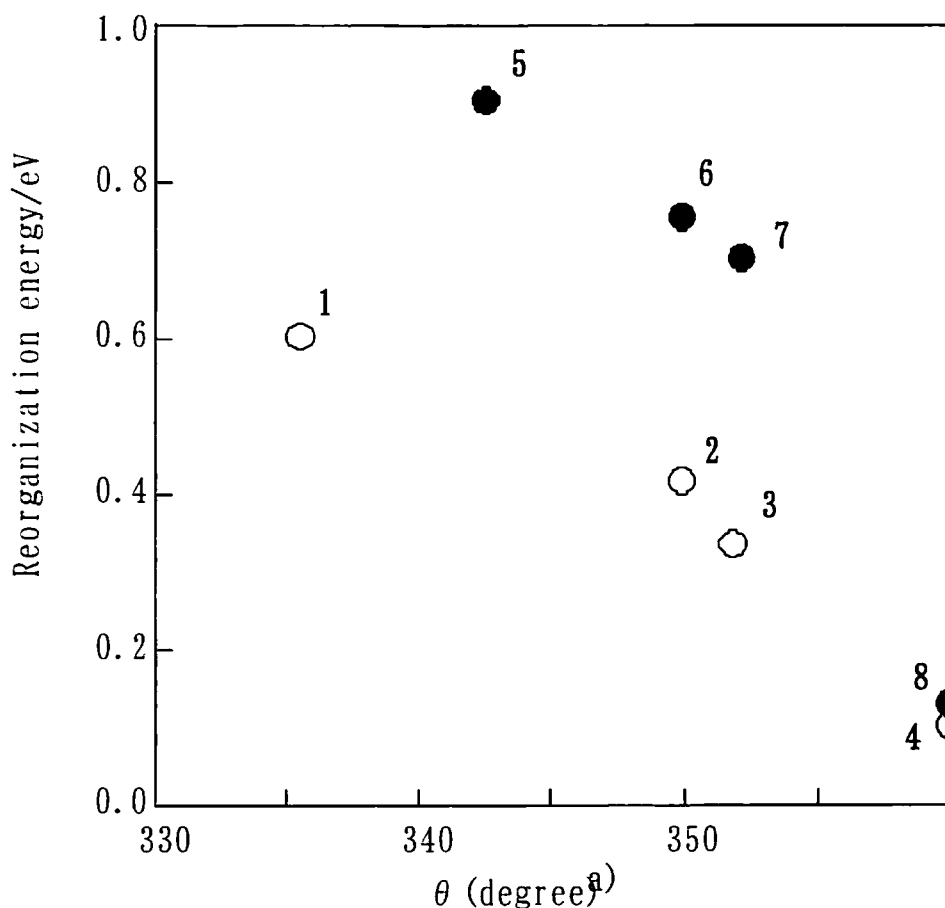


Figure 3-1. Relation between the reorganization energy ( $\lambda$ )<sup>b)</sup> and the sum of the bond angles ( $\theta$ ) about the N atom.

a) Sum of the bond angles about the N atom.

b) a AM1(UHF) method was used for all compounds

Figure 3-1 から、中性状態における N 原子の周りの角度は化合物  $5 > 6 > 7 > 8$  の順に小さくなっておりモノアミン化合物の場合と同様の大小関係を示している。これは、N 原子の周りのピラミッド構造が N 原子と結合している置換基の大きさが大きくなるほどピラミッド構造から平面構造へと近づいていくことを示している。フェニル基のような嵩高い置換基の場合にはその効果が大きく化合物 8 では N 原子の周りは完全に平面になっていることがわかる。



### 3-3-3 ビフェニルジアミンとモノアミンの最配列エネルギーの比較

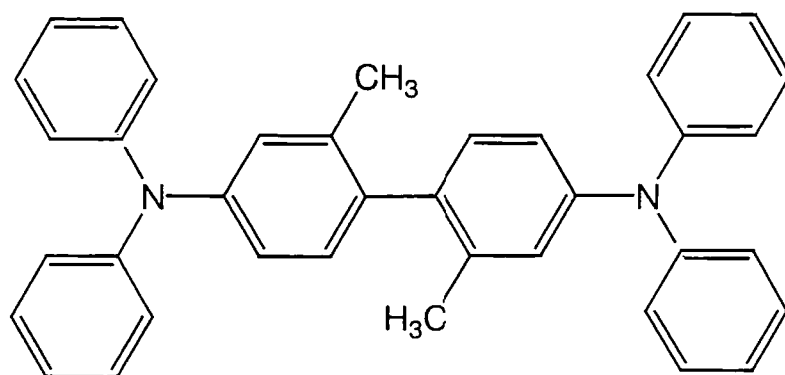
次に、モノアミン化合物とジアミン化合物の $\lambda$ 値の比較を行った。Figure 3-1 に示したように、いずれの置換基の場合もビフェニルジアミンは対応するモノアミンより $\lambda$ の値が大きい。この結果はイオン化によっておこる N 原子の周りの角度の変化だけではなく、他の構造変化も $\lambda$ の値に影響していることが示唆される。

第2章 Table 2-6、及び本章の Table 3-5 において、トリフェニルアミン 4 及び対応するビフェニルジアミン 8 を比較すると、N-C 間の結合距離は 0.02 Å 以内、N 原子の周りの結合角度は同等であり N 原子の周りの構造はほぼ同等といえる。ジアミン化合物は中央部にパラ位で結合したビフェニル部分を有する点がモノアミン化合物と大きく異なる。これらビフェニルジアミン化合物のビフェニル部分の二面角は化合物種によらずほぼ一定で、中性状態で  $39.7^\circ \sim 38.2^\circ$  であった (Table 3-2 ~ 3-5 参照)。フェニル基同士の立体障害からは二つのフェニル基はねじれた方が安定と考えられるが、フェニル基の $\pi$ 電子の非局在化による安定化を考えると平面の方が安定であり、それらのバランスで決定されていると考えられる。本結果で求められた約 40 度はこれら二つの効果が寄与したものと思われる。このビフェニル同士の二面角 ( $\delta_1$ ) はイオン化により  $38^\circ$  から  $26^\circ$  に小さくなり、ビフェニル部分はより平面に近くなった。また、アミン部分の二つのフェニル基のなす角度は中性分子で  $69^\circ$ 、カチオンラジカルで  $64^\circ$  (4) から  $66^\circ$  (8) であり、大きな差は見られなかった。

この結果から、SCHEME 3-2 に示したような化合物 8 の 2 位及び 2' 位に置換基を導入すると、イオン化によりビフェニル部分が平面構造に近づくとつれ、それらの立体的反発が大きくなり、その結果 $\lambda$ が大きくなると考えられる。実際、2 及び 2' 位にメチル基を導入した N,N,N',N'-テトラフェニル-2,2'-ジメチル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン (8 a) の $\lambda$ を計算したところ 0.591 eV と大きな値を示した。8 a 及び 8 b の中性状態及びカチオンラジカル状態の構造と主要な構造パラメータを Table 3-7, 3-8 に示した。8 a においてはビフェニル部分の二つのフェニル

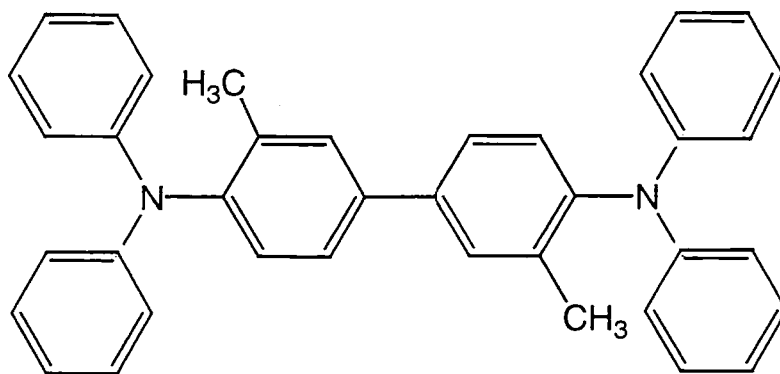
基のなす角度 ( $\delta_1$ ) は  $58^\circ$  であり、8 の  $38^\circ$  より大きい。これは2及び2'位に導入した2つのメチル基の立体障害によるものと考えられる。

CHART 3-2



**8a**

N,N,N',N'-tetraphenyl-2,2'-dimethyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine



**8b**

N,N,N',N'-tetraphenyl-3,3'-dimethyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine

また、8 a の  $\delta_1$  の値はイオン化によって  $52^\circ$  まで減少するがこの程度は8より小さい。これは2位及び2'位のメチル基によって  $\delta_1$  の減少が妨げられていることによるものであろう。化合物8 a の  $\delta_1$  値は小さくなるようとしてるがメチル基の大きな立体障害により、この構造変化は抑制されている。言い換えると、 $\delta_1$  自体小

さくても立体障害は大きく、8 a の  $\lambda$  値は化合物 8 より大きくなっている。一方、3 位及び 3' 位にメチル基を有する N, N, N', N' - テトラメチルー 3, 3' - ジメチルー 1, 1' - ビフェニルー 4, 4' - ジアミン (8 b) も大きな  $\lambda$  値 (1.029 eV) を与えた。8 b においては N 原子を中心に持つ 2 つのフェニル基のなす角度 ( $\delta_1$ ) は  $39^\circ$  であり、ビフェニル部分のオルト位にジメチル基を持たない化合物 8 での角度  $38^\circ$  とほぼ同じである。イオン化した状態では  $31^\circ$  に減少したが、この減少は 8 のそれよりも程度は小さい。一方、ビフェニル部分のフェニル基 ( $\text{Ph}_a$ ) と、外側のフェニル基 ( $\text{Ph}_b$  及び  $\text{Ph}_c$ ) のなす角度を調べてみると、8 では  $66^\circ$  であるのに対し、8 b では  $89^\circ$  とほとんど垂直になっている。これはフェニル基  $\text{Ph}_a$  における 3 位のメチル基がフェニル基  $\text{Ph}_a, \text{Ph}_b$  との立体反発を増大させた結果、垂直になったものと思われる。以上の結果は 8 b ではフェニル基の立体反発が 8 よりも大きいことを示している。このメチル基の効果はカチオンラジカルでも見られ、8 における 2 面角  $26^\circ$  に対し、8 b では、2 面角は  $85^\circ$  と大きな値となっている。メチル基の、この大きな立体反発のために 8 b の  $\lambda$  が大きくなったものと思われる。さらに 8 b では中性状態における N 原子の周りの角度  $\theta$  は  $354^\circ$  であり、8 で見られたような N 原子の周りの平面性が損なわれている。このことはフェニル基が互いに平行になってしまい共役が弱められていることを示している。この  $\theta$  の値から見ると 8 b は化合物 7 と 8 の間に位置している。このことから 8 b の  $\lambda$  値が大きくなっていると思われる。

これらの結果から、8 のビフェニル部分への置換基の導入はホール輸送能をあげるためには好ましくなく、このような化合物が実際に利用されていないことが理解できる。

Table 3-7. Optimized structure and structural parameters for neutral and cation species of N,N,N',N'-tetraphenyl-2,2'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine(8a)<sup>a</sup>. a) a AM1(UHF) method was used.

	Neutral species	Cation radical species
<b>Bond length(Å)</b>		
N(5)-C(4)	1.413	1.395
N(5)-C(6)	1.413	1.419
N(5)-C(8)	1.414	1.419
C(1)-C(2)	1.405	1.413
C(2)-C(3)	1.398	1.396
C(3)-C(4)	1.414	1.419
C(1)-C(10)	1.465	1.453
<b>Bond angle(degree)</b>		
C(4)-N(5)-C(6)	120.1	120.9
C(4)-N(5)-C(8)	120.0	120.9
C(6)-N(5)-C(8)	119.9	118.3
<b>Sum of the bond angle about N atom</b>		
	360.0	360.1
<b>Dihedral Angle(degree)</b>		
C(11)-C(10)-C(1)-C(2)	57.6	51.6
C(3)-C(4)-N(5)-C(6)	68.5, 58.5	76.2, 66.5

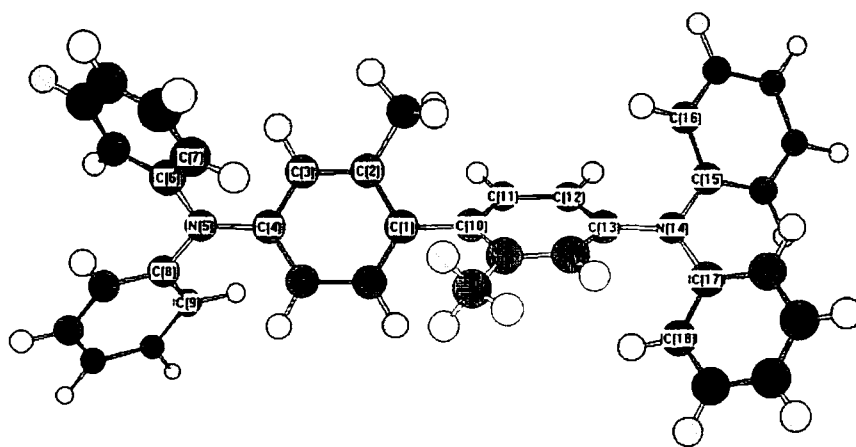
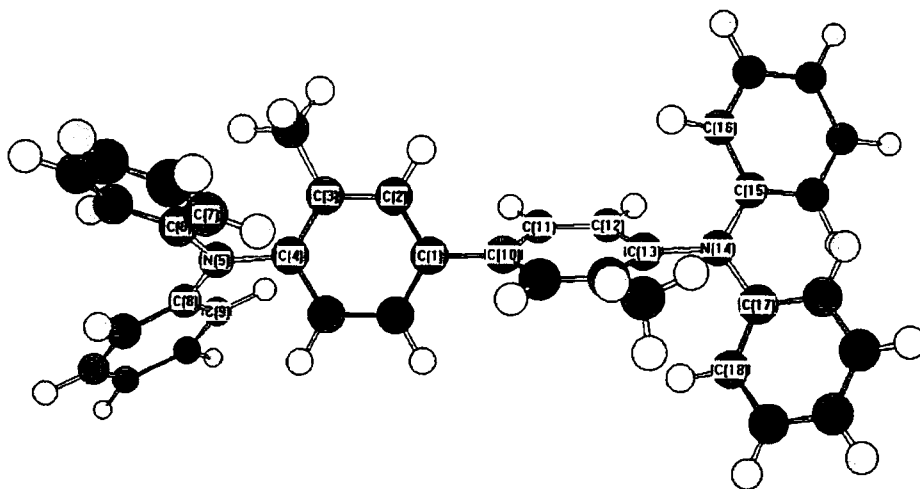


Table 3-7. Optimized structure and structural parameters for neutral and cation species of N,N,N',N'- tetraphenyl-4,4'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine(8b)<sup>a</sup>. a) a AM1(UHF) method was used.

	Neutral species	Cation radical species
<b>Bond length(Å)</b>		
N(5)-C(4)	1.427	1.411
N(5)-C(6)	1.418	1.420
N(5)-C(8)	1.420	1.422
C(1)-C(2)	1.400	1.407
C(2)-C(3)	1.389	1.397
C(3)-C(4)	1.411	1.420
C(1)-C(10)	1.461	1.447
<b>Bond angle(degree)</b>		
C(4)-N(5)-C(6)	118.0	119.3
C(4)-N(5)-C(8)	116.7	117.9
C(6)-N(5)-C(8)	119.2	118.3
<b>Sum of the bond angle about N atom</b>		
	353.8	355.5
<b>Dihedral Angle(degree)</b>		
C(11)-C(10)-C(1)-C(2)	38.7	30.8
C(3)-C(4)-N(5)-C(6)	93.7, 89.0	80.4, 85.4



### 3-4 結論

実際の有機ELデバイスに用いられている化合物とほぼ同構造のジアミン系ホール輸送材料の電子移動速度を、主にAM1 MO法で計算しキャリア移動速度と再配列エネルギーの関係をマーカス理論を用いて検討した。その結果、ジアミン系化合物の場合でもモノアミン系と同様に中性分子からカチオンラジカルに電子移動する際のN原子の周りの角度の変化が再配列エネルギーを支配する因子であった。

また、ビフェニルジアミンはモノアミンよりも再配列エネルギーが大きかった。これはビフェニルジアミンにおいてビフェニル部分がなす角度が中性からカチオンラジカルになる際により平面になるように変化する。この変化に要するエネルギーがモノアミンとジアミンの再配列エネルギーの差になっていると思われる。ビフェニルの2位または4位への置換基の導入の効果を検討したが、再配列エネルギーを最小にする効果は見られなかった。

### 3 - 5 参考文献

- 1) Kei Sakanoue, Midori Motoda, Manabu Sugimoto, and Shigeyoshi Sakaki,  
*J. Phys. Chem. A* , **103**, 5551~5556 (1999).
- 2) J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Hearly, and J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**,  
3902 (1985).
- 3) a) 中津和三、佐藤英次、吉岡寛、近藤晃弘、宮宇地真人, 日本化学会春期年会  
予稿集, 2C146 (1997) ; b) 佐藤英次、関西学院大学理学部修士論文 (1996)

## 第4章 トリス(8-キノリノレート)アルミニウムの発光スペクトルに関する理論的研究

### 4-1 序

有機エレクトロルミネッセントデバイスは、蛍光物質を含む発光層内に陽極から正孔を、陰極から電子を同時に生成させる。言い換えると、発光層内の蛍光物質が励起状態となる。このエキシトンが再結合する場合に放出する光を外部から観測することになる。従って、発光層にどのような化合物を添加するかによって、作製したデバイスの発光スペクトル、発光効率等が支配されることから発光材料の選択はきわめて重要な問題である。

トリス(8-キノリノレート)アルミニウム錯体(以下、 $AlQ_3$ と略す)は、520nm付近に発光極大をもつ化合物であり、良好な熱安定性、蒸着の容易さ、さらに優れた電子輸送性を有することなどから、有機エレクトロルミネッセントデバイスにとって基本的な化合物となっている<sup>1-14)</sup>。 $AlQ_3$ の発光スペクトルは、中心金属をGaやInに変えても大きくは変化しないこと<sup>5)</sup>、配位子のみの発光スペクトルと類似していること<sup>15)</sup>などから、配位子からの発光であると帰属されている。また、いくつかの研究グループはZerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap(ZINDO)法<sup>16)</sup>を用いて吸収スペクトルの計算を行っており、第1励起状態は一重項であり、配位子内電荷移動によるものであることを報告している<sup>5,9,12)</sup>。

一方、 $AlQ_3$ の類縁体を探索することによって新規な発光材料を見出す研究は盛んになされており、中心金属の種類や配位子を変えた場合の性質が研究されている。例えば、キノリノール誘導体を配位子とするビス(8-キノリノレート)ベリリウム( $BeQ_2$ )、トリス(4-メチルキノリノレート)アルミニウム( $Al(mQ)_3$ )などが合成され、有機エレクトロルミネッセントデバイスとしての性能が研究されている<sup>2)</sup>。



発光材料の発光スペクトルを理解するためには励起状態の電子構造を研究することが重要である。AlQ<sub>3</sub>の励起状態での構造は、3つの配位子が等価な、エキシトン非局在型構造及び1つあるいは2つの配位子のみがひずんだ局在型構造が提案されており<sup>17-20)</sup>、いずれの構造か最終的結論は得られていない。励起状態の構造により、物理化学的な性質、特に発光スペクトルが大きく異なる可能性がある。従って、励起状態の構造を明らかにすることは重要であり、励起状態の構造と発光スペクトルの関係に関する知見は新規な発光材料の設計に有用と思われる。例えば、エキシトンが配位子に局在化しているならば配位子の性質を検討することに集中すればよいことになる。以上より、理論的計算によりAlQ<sub>3</sub>の励起状態の構造を求め、その構造と電子状態の関連性を追求することは興味深く、実用的にも重要と考えられる。

本研究では、*fac*-AlQ<sub>3</sub>、*mer*-AlQ<sub>3</sub><sup>1, 5, 6)</sup>、Al(mQ)<sub>3</sub><sup>7)</sup>及びBeQ<sub>2</sub><sup>6)</sup>の励起状態の構造及び発光スペクトルを理論的に研究した。Figure 4-1に計算した化合物の構造を示した。

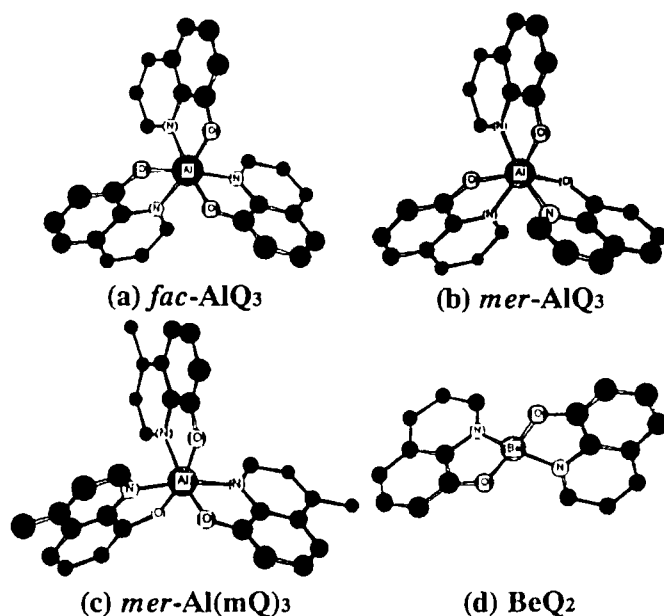


Figure 4-1. Structures of (a) *fac*-AlQ<sub>3</sub>, (b) *mer*-AlQ<sub>3</sub>, (c) *mer*-Al(mQ)<sub>3</sub>, and (d) BeQ<sub>2</sub>,

## 4-2 計算方法

発光スペクトルを理論的に求めるためには、基底状態の構造及び発光に参与する励起状態の構造を精度良く求める必要がある。

基底状態の構造の最適化は Hartree-Fock レベルの ab initio MO 法で行い、励起状態の構造最適化は CIS 法(Configuration interaction with single excitation) を用いて行った。CIS 法は、基底状態に対する Hartree-Fock 波動関数を参照関数として、1 電子励起配置の一次結合で励起状態を記述する方法である。励起状態の構造の最適化は、次の手順で行った。始めに基底状態の構造で CIS 計算をおこない、得られた解の中で双極子遷移が許容で（即ち、振動子強度が 0.1 以上で）エネルギー的に最も低い励起状態に対応する電子配置について行った。

良く知られているように、ab initio CIS 法により計算された励起エネルギーは実験値を過大に評価する。このため、最適化した基底状態及び励起状態の構造の吸収及び発光のエネルギーの計算には半経験的 ZINDO 法を用いた<sup>22)</sup>。CIS 計算、ZINDO 計算とも、すべての原子価軌道および空軌道をエネルギー計算に含めた。また、 $\text{AlQ}_3$  の吸収、発光エネルギーと比較するために、その配位子である 8-キノリノールの基底状態と励起状態の計算も行った。Hartree-Fock 計算、CIS 計算ともに 6-31G 基底関数をすべての原子に用いた。電子分布は HF/CIS 波動関数の NBO(Natural Bond Orbital)解析により行った。これらの計算は Gaussian 98<sup>22)</sup>を用いて行い、分子軌道の表示には MOLDEN (version 3.6) を用いた。

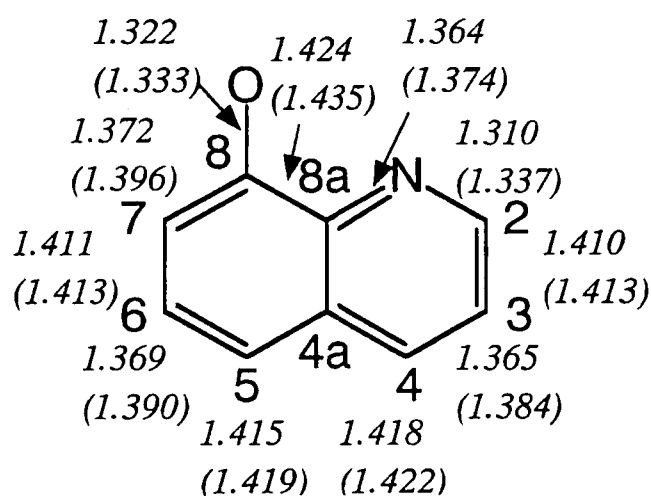
まず、計算精度の確認のために *fac*- $\text{AlQ}_3$  の基底状態の構造最適化を ab initio MO 法と電子相関効果を含んでいる密度汎関数法(DFT 法)で行い、実験値との比較を行った(Table 4-1 参照)。同様の計算が Curioni らによってなされているが<sup>10)</sup>、使用されている基底関数が異なる。この場合も Hartree-Fock 計算との比較を行うために 6-31G 基底関数を用いた。Figure4-2 には最適化した *fac*- $\text{AlQ}_3$  の配位子の結合距離を示した。Ab initio MO 計算の結果は 0.03 Å 以内の精度で DFT 計算の結果と良

い一致を示しており、実験値<sup>23, 24)</sup>とも良い一致を示している。良く知られているように、励起状態に対する CIS 法は基底状態に対する Hartree-Fock 法と同じレベルの計算方法であり、基底状態の構造最適化を Hartree-Fock 法で行い、励起状態の構造最適化に CIS 法を用いることは互いに矛盾していない。

**Table 4-1. Comparison between optimized and experimental Al-N and Al-O bond distances of *fac*-AlO<sub>3</sub>.(Å unit)**

	Al-N	Al-O
Hartree-Fock	2.175	1.845
DFT(B3LYP)/6-31G	2.124	1.890
DFT(B3LYP)/plane wave <sup>a)</sup>	2.147	1.852
Exptl. <sup>b)</sup>	2.049	1.857

a) Reference 10b), b) Reference 23)



**Figure 4-2. Bond distances of the quinolinolato ligand of *fac*-AlQ3 optimized with the Hartree-Fock and DFT methods. A value with the latter method is shown in a parenthesis.(Å unit)**

## 4-3 結果と考察

### 4-3-1 励起状態の構造

基底状態( $S_0$ )においては、*fac*-AlQ<sub>3</sub> の構造は C<sub>3</sub> 点群に属し、3つの配位子は等価である。最低励起状態( $S_1$ )への遷移における振動子強度は 0.20 であり、最低励起状態への遷移が許容であることを示している。この状態は 2 重に縮退 (C<sub>3</sub> 点群の E 状態) しており、ZINDO 計算では基底状態よりエネルギー的に 3.14eV 高いことが示された。この E 状態より 0.09eV 高い位置に A 状態が存在する。これらの状態は、以前指摘されていたように主に HOMO-LUMO 遷移に基づくものである<sup>12)</sup>。Figure 4-3 に *fac*-AlQ<sub>3</sub> の HOMO と LUMO を示したが、これらは Figure 4-4 に示した配位子 8-ヒドロキシキノリノール(以下、QH と略す)の HOMO, LUMO とよく似ている。

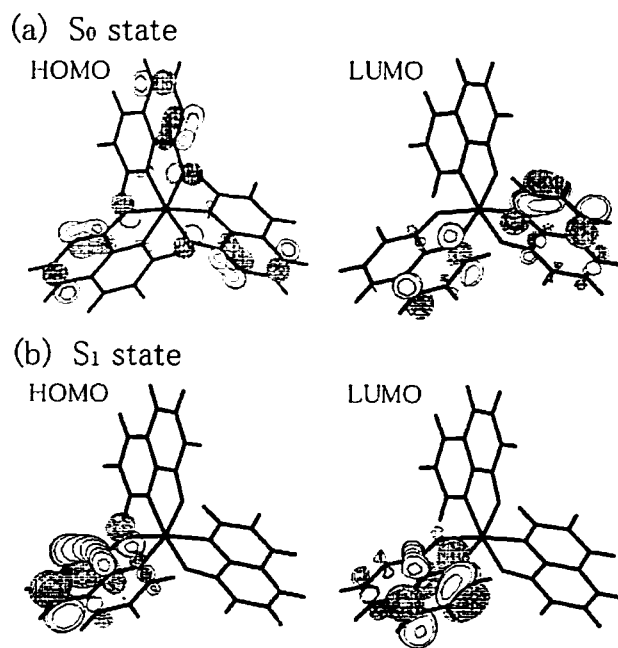


Figure 4-3. Contour plots of the HOMO (*a* orbital) and LUMO (one of the *e* orbitals) obtained with the Hartree-Fock method for *fac*-AlQ<sub>3</sub> in the ground- and excited-state structures.

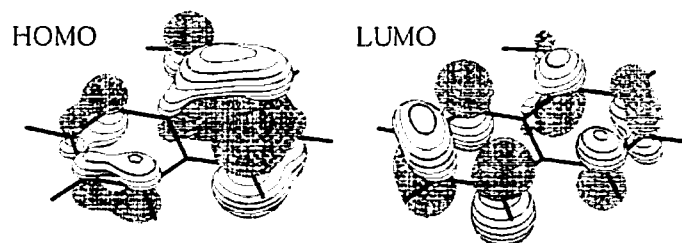


Figure 4-4. Contour plots of the HOMO and LUMO obtained with the Hartree-Fock method for QH in the ground-state structure.

最適化した最低励起状態 ( $S_1$ ) の結合距離を Table 4-2 に示した。興味あることに3つの配位子のうちの1つ (Table 4-2 の ligand C) が、基底状態に比較して明らかに歪んでいるのに対し、他の2つの配位子は基底状態の構造を保っている。これは励起電子が全ての配位子に非局在化しておらず、1つの配位子に局在化していることを示している。 *fac*-AlQ<sub>3</sub> と配位子のみをとりだした8-キノリノール(QH)の構造を比較すると、アルミニウム(Ⅲ)イオンに配位した8-キノリノレートの構造は孤立した配位子であるQHの構造に非常によく似ていることがわかる。ligand Cの基底状態と励起状態のpopulationの変化をnatural bond orbital(NBO)解析<sup>24)</sup>によって求め、Table4-3に示した。ligand C以外の他の2つの配位子ではpopulationの変化は極めて小さい。このことから、ligand Cのひずみはエキシトンの局在化によって引き起こされたものであり、アルミニウム(Ⅲ)イオンと3つの配位子間の電荷分離によって引き起こされたものではないということを示している。励起状態ではligand CのO原子からN原子への分子内電荷移動型励起が電荷分布の大きな変化を引き起こすと共に、構造変化も誘起していると思われる。また、Figure4-4に示したように、AlQ<sub>3</sub>の対称性がくずれることによって励起状態での分子軌道はligand Cに局在化している。この結果、HOMO及びLUMO

**Table 4-2. Optimized Bond Distances in *fac*-AlQ<sub>3</sub> and QH in the First Excited (S<sub>1</sub>) State.<sup>a</sup>**  
(Å unit)

	ligand	Al-N	Al-O	N-C <sup>2</sup>	C <sup>2</sup> -C <sup>3</sup>	C <sup>3</sup> -C <sup>4</sup>	C <sup>5</sup> -C <sup>6</sup>	C <sup>6</sup> -C <sup>7</sup>	C <sup>7</sup> -C <sup>8</sup>	C <sup>8</sup> -O
<i>fac</i> -AlQ <sub>3</sub>	A	2.169	1.857	1.310	1.410	1.367	1.370	1.411	1.372	1.322
		(-0.007)	(0.012)	(0.001)	(0.001)	(0.002)	(0.001)	(0.000)	(0.001)	(0.000)
		2.129	1.853	1.309	1.409	1.366	1.369	1.411	1.372	1.323
	B	(-0.046)	(0.008)	(-0.001)	(-0.001)	(0.001)	(0.000)	(0.000)	(0.000)	(0.001)
		2.035	1.944	1.383	1.366	1.414	1.417	1.366	1.434	1.276
		(-0.140)	(0.099)	(0.074)	(-0.044)	(0.048)	(0.047)	(-0.045)	(0.063)	(-0.047)
	QH	-----	-----	1.371	1.370	1.418	1.426	1.367	1.421	1.336
		-----	-----	(0.067)	(-0.045)	(0.057)	(0.061)	(-0.046)	(0.060)	(-0.026)

<sup>a</sup> For convenience, three ligands of *fac*-AlQ<sub>3</sub> are distinguished as A, B, and C.

See Figure 4-2 for a label of a carbon atoms. Bonds whose length changes in larger than 0.02 Å are shown.

A value in a parenthesis shows a difference in bond distances in the ground and first excited states (a positive value means an increase).

**Table 4-3. NBO Charges in the Most Distorted Ligand (Ligand C in Table 1) of *fac*-AlQ<sub>3</sub> Calculated with the HF/CIS Method.**

	Ground-state structure			Excited-state structure		
	S <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	difference	S <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	difference
total <sup>a</sup>	-0.731	-0.730	0.001	-0.728	-0.728	0.000
N	-0.606	-0.658	-0.052	-0.655	-0.789	-0.134
O	-0.950	-0.907	0.043	-0.896	-0.794	0.102

<sup>a</sup> Sum of atomic charges of the ligand

**Table 4-4. Optimized Bond Distances in the Most Distorted Ligand of *mer*-AlQ<sub>3</sub>, *mer*-Al(mQ)<sub>3</sub>, and BeQ<sub>2</sub> in the First Excited (S<sub>1</sub>) States.<sup>a</sup> (Å Unit)**

	Al(Be)-N	Al(Be)-O	N-C <sup>2</sup>	C <sup>2</sup> -C <sup>3</sup>	C <sup>3</sup> -C <sup>4</sup>	C <sup>5</sup> -C <sup>6</sup>	C <sup>6</sup> -C <sup>7</sup>	C <sup>7</sup> -C <sup>8</sup>	C <sup>8</sup> -O
<i>mer</i> -AlQ <sub>3</sub>	2.021 (-0.122)	1.997 (0.115)	1.383 (0.074)	1.366 (-0.045)	1.416 (0.048)	1.418 (0.048)	1.366 (-0.048)	1.435 (0.064)	1.281 (-0.045)
<i>mer</i> -Al(mQ) <sub>3</sub>	2.024 (-0.109)	1.992 (0.108)	1.382 (0.073)	1.365 (-0.044)	1.420 (0.048)	1.420 (0.049)	1.365 (-0.046)	1.433 (0.062)	1.283 (-0.043)
BeQ <sub>2</sub>	1.723 (-0.116)	1.711 (0.107)	1.379 (0.072)	1.367 (-0.044)	1.416 (0.048)	1.419 (0.051)	1.368 (-0.049)	1.431 (0.062)	1.285 (-0.049)

<sup>a</sup> See Figure 2 for labels of carbon atoms. Bonds whose length changes in larger than 0.02 Å are shown. A value in a parenthesis shows a difference in bond distances in the ground and first excited states (a positive value means an increase).



**Table 4-5. Absorption and Emission Energies Calculated with the ZINDO and CIS Methods**

	Absorption				Emission					
	Exptl. <sup>a</sup> (DMF, 298K)	ZINDO	CIS	difference	Exptl. <sup>a</sup> (DMF, 298K)	Exptl. <sup>a</sup> (EtOH, 77K)	Exptl. (EL)	ZINDO	CIS	difference
<i>fac</i> -AlQ <sub>3</sub> <sup>b</sup>	3.20	3.14	4.67	1.53	2.30	2.61	2.30 <sup>c</sup> , 2.38 <sup>d</sup>	2.44	3.53	1.09
<i>mer</i> -AlQ <sub>3</sub> <sup>b</sup>	3.20	3.21	4.73	1.53	2.30	2.61	2.30 <sup>c</sup> , 2.38 <sup>d</sup>	2.56	3.66	1.10
<i>mer</i> -Al(mQ) <sub>3</sub>	---	3.24	4.79	1.55	---	---	2.45 <sup>c</sup>	2.61	3.78	1.16
BeQ <sub>2</sub>	---	3.26	4.76	1.49	---	---	2.38 <sup>d</sup>	2.53	3.62	1.10
QH	3.95	4.11	5.41	1.31	3.02	2.88	---	3.39	4.53	1.14
Q <sup>-</sup>	3.10	2.88	4.32	1.45	2.25	2.56	---	2.48	3.74	1.26

<sup>a</sup> Reference 15. <sup>b</sup> The spectra were measured without separating the facial and meridional isomers.

<sup>c</sup> Reference 5. <sup>d</sup> Reference 6. <sup>e</sup> Reference 8.

は孤立した配位子(Q)とほとんど同じ形となっており、 $\text{AlQ}_3$  の蛍光スペクトルは配位子 Q のそれによく似ている。

励起状態における、ligand C の構造を詳しく検討しよう。Table 4-2 に示すように、励起によって 8-キノリノレート配位子 ligand C の結合距離の変化が起きているが、特にピリジル環での結合距離の変化が顕著である。Figure 4-3 及び Figure 4-4 に示したように、HOMO では  $\text{N-C}^2$  間が結合性、 $\text{C}^2\text{-C}^3$  間が反結合性である。一方、LUMO では  $\text{N-C}^2$  間が反結合性、 $\text{C}^2\text{-C}^3$  間は結合性である。従って、HOMO-LUMO 遷移により  $\text{N-C}^2$  間の結合は弱く、 $\text{C}^2\text{-C}^3$  間の結合は強くなる。この結果、励起により  $\text{N-C}^2$  間距離は長く、 $\text{C}^2\text{-C}^3$  間距離は短くなる。

励起状態では ligand C の N 原子と Al の結合距離が短くなっているのに対し、ligand C の O 原子と Al の結合距離は長くなっていることも興味深い。これは励起により N 原子の電子密度が増大することにより Al カチオンへの配位が強くなったためである。

これらの特徴は、 $\text{mer-AlQ}_3$ ,  $\text{mer-Al(mQ)}_3$ ,  $\text{BeQ}_2$  においても同様に見られる。Table 4-4 には、励起状態において構造変化が大きい配位子について結合距離とその変化を示した。 $\text{mer-AlQ}_3$  でもエキシトンは 1 つの配位子に局在しており、他の 2 つの配位子の酸素原子に対してトランスの位置にある N 原子上に存在している。 $\text{mer-Al(mQ)}_3$  においては、8-キノリノール配位子にメチル基が導入されているが、このメチル基は励起状態の構造に特異的な変化は与えておらず、 $\text{mer-AlQ}_3$  とほとんど同じ構造をしている。 $\text{BeQ}_2$  では最適化構造は中心金属がアルミニウム (III) イオンからベリリウム (II) イオンへの変化に伴い、配位数が変わっているが、励起状態での 8-キノリノール配位子の構造は  $\text{AlQ}_3$  のそれに酷似している。Table 4-4 に示したように、これらの 4 種の化合物において、基底状態及び励起状態の配位子の最適化構造は、定量的にも極めてよく似ている。この結果から、これら 4 種の化合物の励起電

子状態は共通であって、キノリノレート配位子に強く依存していると結論できる。

#### 4-3-2 吸収及び発光スペクトル

ZINDO 法によって計算した吸収スペクトルと発光スペクトルを Table 4-5 に示した。計算値は実験値と良い一致を示している。CIS 法による結果は、吸収スペクトルでは約 1.5eV、蛍光スペクトルでは約 1.1eV 過大評価していることを除けば、ZINDO 法での結果と定性的には一致している。Q<sup>-</sup> のストークスシフトは 0.40eV であるのに対し、*mer*-Al(mQ)<sub>3</sub> では 0.65eV に大きくなっているのは配位子の性質を反映したものと考えられる。実際、メチル基の導入により、吸収及び発光スペクトルは、計算では 0.05eV、実験的には 0.07eV<sup>8)</sup> の短波長シフトを引き起こしている。この短波長シフトはメチル基の電子供与性に基づくものであり、ピリジン環に局在化している LUMO の軌道エネルギーをメチル基が押し上げているためと理解できる。BeQ<sub>2</sub> においては、吸収スペクトルはほぼ AlQ<sub>3</sub> と同程度であることが実験的に示されている<sup>6)</sup>。本計算でも AlQ<sub>3</sub> とのエネルギー差は 0.03eV と小さい。これらの結果から、ここで採用した計算方法は信頼でき、励起状態の最適化構造はほぼ妥当であると言える。

#### 4-3-3 エキシトンの局在化に関するモデル解析

AlQ<sub>3</sub> 及びその類縁体では、励起状態においてエキシトンが何故局在化しているのか、その理由を明らかにするのは興味深い。このエキシトン局在化を、AlQ<sub>3</sub> と配位子の構造がほぼ同じである BeQ<sub>2</sub> を取り上げて検討した。CIS 法で最適化された BeQ<sub>2</sub> の励起状態構造は、S<sub>1</sub> 状態のポテンシャル面上に局在化構造に対応した 2 つの最小値を持つ。一方、基底状態のポテンシャル面は 1 つの最小値を持つ。このような性質はエキシトン移動モデルとして記述さ

れる<sup>21)</sup>。Be 原子は励起状態の構造においては重要ではないため、ここでは配位子間の相互作用及びそれぞれの配位子のエキシトンの局在化による構造緩和に注目した。このモデルにおいては励起状態のポテンシャル  $W$  は次に示す (1) 式により表される。

$$W = W_0 + \frac{k}{4} \left[ (q_a^g - q_0^{ex})^2 + (q_a + q_b - q_0^g - q_0^{ex})^2 + (q_a - q_b)^2 \right] - \frac{1}{2} \left[ k^2 (q_a - q_b)^2 (q_0^g - q_0^{ex})^2 + 4U^2 \right]^{1/2} \quad (1)$$

$$U = \frac{1}{R^3} \left[ \mathbf{m}_a \cdot \mathbf{m}_b - 3(\mathbf{m}_a \cdot \mathbf{e}_{ab})(\mathbf{m}_b \cdot \mathbf{e}_{ab}) \right] \quad (2)$$

ここで  $q$  は配位子の座標を表す。下付き添字の  $a, b$  は2つの配位子  $a, b$  を表し、 $0$  は平衡構造を表す。上付き添字の  $g$  及び  $ex$  はそれぞれ配位子の基底状態と励起状態を表す。 $W_0$  および  $U$  は Frank-Condon 的遷移エネルギー及び配位子間の相互作用エネルギーを表す。 $U$  は (2) 式によって見積もられる。(2) 式において、 $\mathbf{m}$  は遷移双極子モーメントを表す。配位子間の距離  $R$  は2つの配位子の電荷の重心を結ぶベクトル  $\mathbf{R}$  の平均で定義できる。また、 $\mathbf{e}_{ab}$  は  $\mathbf{R}/R$  であり、遷移双極子モーメントの方向を表すベクトルである。

基底状態の平衡状態  $q_0^g$  からの座標の変位  $q_a - q_0^g, q_b - q_0^g$  (3式) を用いて  $W$  をテーラー展開すると、ポテンシャルエネルギー面は (4) 式で表される。

$$x = (q_a - q_0^g) + (q_b - q_0^g) \quad y = (q_a - q_0^g) - (q_b - q_0^g), \quad (3)$$

$$W = W_0 + \frac{\Lambda}{2} - U - \frac{k}{2} (q_0^{ex} - q_0^g) x + \frac{k}{4} x^2 + \frac{K}{4} y^2 + \dots, \quad (4)$$

ここで

$$K = k \left( 1 - \frac{\Lambda}{U} \right). \quad (5)$$

(5) 式の第2項は構造緩和エネルギー ( $\Lambda = k(q_0^{ex} - q_0^g)^2/2$ ) の割合を示している。

$x = q_0^{ex} - q_0^g$  及び  $y=0$  の構造は  $K$  の符号によって、平衡状態または遷移状態を示すことになる。 $K > 0$  の場合、この構造が励起状態での平衡構造をとることを示し  $q_a$  は  $q_b$  となる。即ち、エキシトンは非局在化していることになる。一方、 $K < 0$  の場合はこの構造は遷移状態となり、ポテンシャル面はエキシトンの局在化状態に対応する2つの最低状態を作る。

$K$  の値は各々の配位子について CIS 計算を行い、 $\Lambda$  及び  $U$  を評価することによって求められる。計算では、 $\text{BeQ}_2$  の基底状態の最適構造において  $\Lambda$  及び  $U$  はそれぞれ 0.5 eV 及び 0.03 eV であった。これらの値から、 $\text{BeQ}_2$  では  $K < 0$  であることが示され、この化合物の励起状態が2つのエキシトンを持つという結果と一致している。以上より、エキシトンの局在化は構造的な緩和によるよりも配位子間の相互作用によって得られる遷移双極子能率により決定されていることが示唆される。

#### 4-4 結論

蛍光性の化合物である *fac*- $\text{AlQ}_3$ 、*mer*- $\text{AlQ}_3$ 、*mer*- $\text{Al(mQ)}_3$ 、 $\text{BeQ}_2$  の最低励起状態及び励起状態の分子構造を理論的に解析した。*ab initio* MO 法で基底状態及び励起状態の構造を最適化し、吸収及び発光のスペクトルを ZINDO 法で見積もったところ実験値と良く一致する結果を得た。この結果から、*ab initio* CIS 法と ZINDO 法を組み合わせる用いることにより、発光スペクトルを予測することができることを示している。

これらの励起状態はエキシトン局在状態であることが示された。従って、これらの化合物の発光は配位子の性質に支配される。このことから、 $\text{AlQ}_3$  や  $\text{BeQ}_2$  の発光波長をコントロールするには配位子のデザインが重要であることを示唆している。励起状態の構造的な特徴は、それぞれの配位子間の相互

作用と構造的な緩和を考慮に入れたエキシトン移動モデルで説明できる。励起状態のポテンシャル面のモデル解析から、エキシトンの局在化が各々の配位子の構造緩和によるエネルギー安定化によって起こるものであることが明確になった。この単純なモデルが励起状態のポテンシャル面を理解するのに有効であることが示された。

4 - 5 参考文献

- 1) (a) C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913 (1987); (b) C. W. Tang, S. A. VanSlyke, and C. H. Chen. *J. Appl. Phys.*, **65**, 3610 (1989).
- 2) J. Salbeck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **100**, 1667 (1996).
- 3) S. Miyata and H.S. Nalwa, Eds. *Organic Electroluminescent Materials and Devices*; Gordon and Breach Publishers, : Amsterdam, 1997.
- 4) C. H. Chen and J. Shi, *Coord. Chem. Rev.*, **171**, 161 (1998).
- 5) (a) P. E. Burrows, Z. Shen, V. Bulovic, D. M. McCarty, S. R. Forrest, J. A. Cronin, and M. E. Thompson, *J. Appl. Phys.* **79**, 7991 (1996); (b) S. R. Forrest, P. E. Burrows, and M. E. Thompson, Chap. 13 in Ref. 3; (c) M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 4, (1999).
- 6) (a) Y. Hamada, T. Sano, M. Fujita, T. Fujii, Y. Nishio, and K. Shibata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, L514 (1993). (b) Y. Hamada, T. Sano, M. Fujita, T. Fujii, Y. Nishio, and K. Shibata, *Chem. Lett.*, 905 (1993). (c) Y. Hamada, Chap. 9 in Ref. 3.
- 7) (a) J. Kido and Y. Iizumi, *Chem. Lett.*, 963 (1997). (b) J. Kido and Y. Iizumi, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2721 (1998). (c) J. Kido and J. Endo, *Chem. Lett.*, 593 (1997).
- 8) M. Matsumura and T. Akai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 5357 (1996).
- 9) (a) H. Ishii, D. Yoshimura, K. Sugiyama, S. Narioka, Y. Hamatani, I. Kawamoto, T. Miyazaki, Y. Ouchi, and K. Seki, *Synth. Met.*, **85**, 1389 (1997); (b) K. Sugiyama, D. Yoshimura, T. Miyamae, T. Miyazaki, H. Ishii, Y. Ouchi, and K. Seki, *J. Appl. Phys.*, **83**, 4928 (1998).

- 10) (a) A. Curioni, W. Andreoni, R. Treusch, F. J. Himpsel, E. Haskal, P. Seidler, C. Heske, S. Kakar, T. van Buuren, and L. J. Terminello, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 1575 (1998); (b) A. Curioni, M. Boero, and W. Andreoni, *Chem. Phys. Lett.*, **294**, 263 (1998); (c) A. Curioni and W. Andreoni, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 8216 (1999).
- 11) (a) T. A. Hopkins, K. Meerholz, S. Shaheen, M. L. Anderson, A. Schmidt, B. Kippelen, A. B. Padias, H. K. Hall, Jr., N. Peyghambarian, and N. R. Armstrong, *Chem. Mater.*, **8**, 344 (1996). (b) J. F. Wang, G. E. Jabbour, E. A. Mash, J. Anderson, Y. Zhang, P. A. Lee, N. R. Armstrong, N. Peyghambarian, and B. Kippelen, *Adv. Mater.*, **11**, 1266 (1999).
- 12) W. Stampor, J. Kalinowski, G. Marconi, P. Di Marco, V. Fattori, and G. Giro, *Chem. Phys. Lett.*, **283**, 373 (1998).
- 13) X. T. Tao, H. Suzuki, T. Wada, S. Miyata, and H. Sasabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 9447 (1999).
- 14) S. Naka, H. Okada, H. Onnagawa, J. Kido, and T. Tsutsui, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, L1252 (1999).
- 15) R. Ballardini, G. Varani, M. T. Indelli, and F. Scandola, *Inorg. Chem.*, **25**, 3858 (1986).
- 16) A. D. Bacon and M. C. Zerner, *Theor. Chim. Acta.*, **53**, 21 (1979).
- 17) (a) M. K. De Armond and M. L. Myrick, *Acc. Chem. Res.*, **22**, 364 (1989).  
(b) E. Krauss and J. Ferguson, *Prog. Inorg. Chem.*, **37**, 293 (1989).
- 18) C. Li and M. Z. Hoffman, *Inorg. Chem.*, **37**, 830 (1998).
- 19) (a) D. H. Oh and S. G. Boxer, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 1130 (1989). (b) K. M. Omberg, J. R. Scoonover, J. A. Treadway, R. M. Leasyre, R. B. Dyer, and T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 7013 (1997).



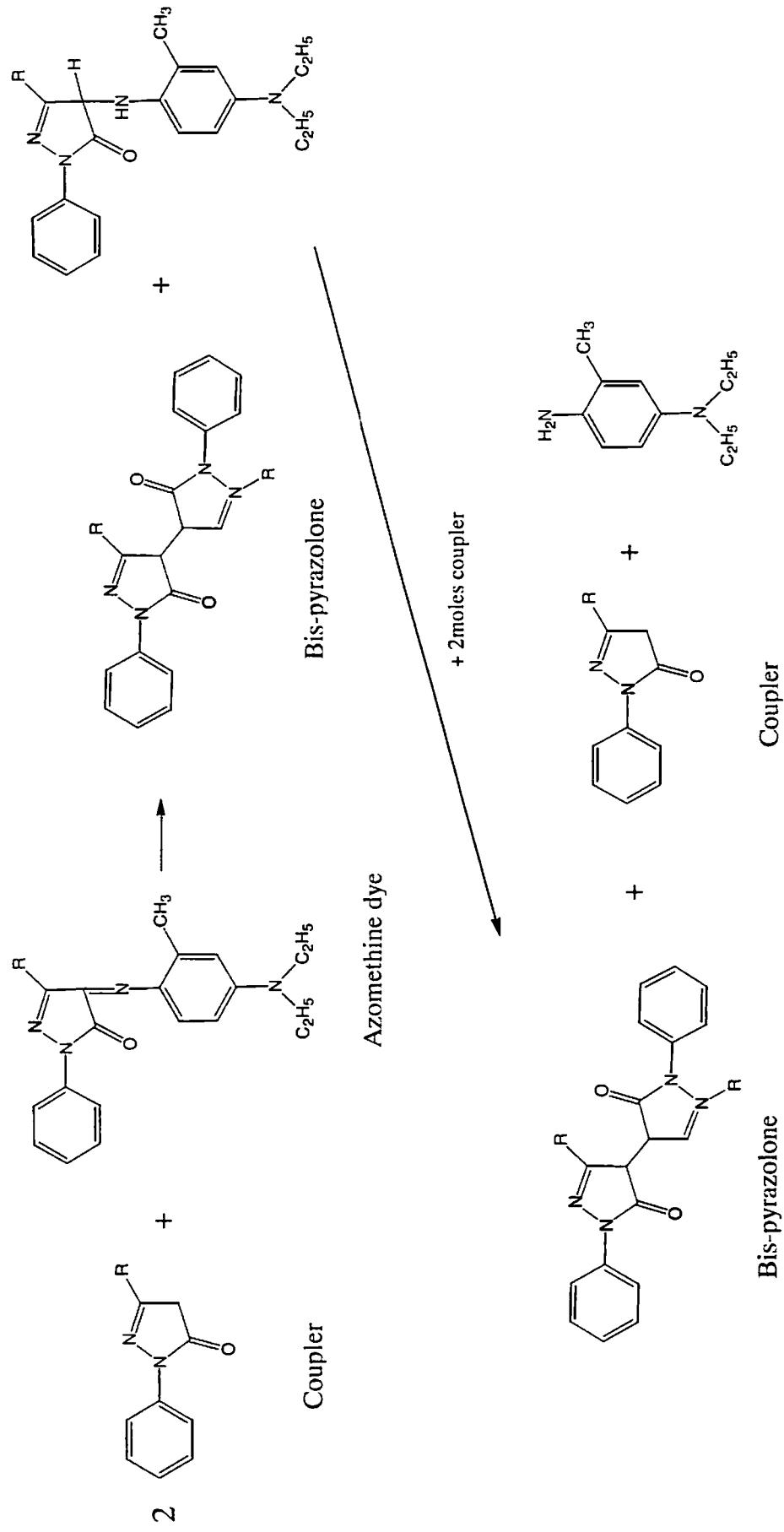
- 20) C. Turro, Y. C. Chung, N. Leventis, M. E. Kuchenmeister, P. J. Wagner, and G. E. Leroi, *Inorg. Chem.*, **35**, 5104 (1996).
- 21) T. Förster, in *Modern Quantum Chemistry, Part III*, ed. O. Sinanoglu, Academic Press, p.93 (1965).
- 22) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, *Gaussian 98* (Revision A.6), Gaussian, Inc. Pittsburgh PA, 1998.
- 23) (a) H. Schmidbaur, J. Lettenbauer, D. L. Wilkinson, G. Müller, and O. Kumberger, *Z. Naturforsch.*, **46b**, 901 (1991). (b) I. Fujii, N. Hirayama, J. Ohtani, and K. Kodama, *Anal. Sci.*, **12**, 153 (1996).
- 24) A. E. Reed, L. A. Curtiss, and F. Weinhold, *Chem. Rev.*, **88**, 899 (1988).
- 25) 実験的には meridional 体としてのみ存在しているが、我々の Hartree-Fock 計算でも *mer*-AlQ<sub>3</sub>の方が *fac*-AlQ<sub>3</sub> より 0.45 eV 安定であった。

## 第5章 3-アシルアミノ-5-ピラゾロンマゼンタカプラーから得られたアゾメチン色素の画像堅牢性の研究

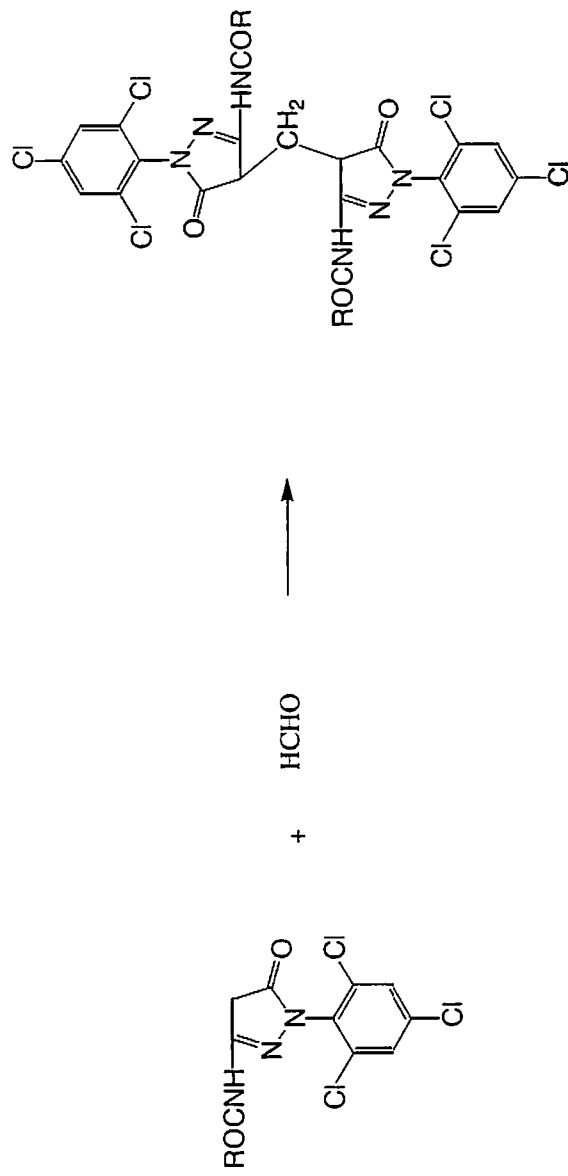
### 5-1 序文

ハロゲン化銀写真感光材料における画像の堅牢性は、写真画像の質を決定する大きな要因の一つである。カラーペーパーあるいはカラーネガフィルム、カラーリバーサルフィルムの画像堅牢性は、熱に対する安定性と光に対する安定性に分類され、これらは異なった分解機構で進む。カラーペーパーにおける画像の熱及び光に対する堅牢性の改善は著しく進歩してきたが、特にカラーネガフィルムのように、それ自体で鑑賞されないカラーネガ感光材料のようなネガ型の撮影材料においてはカラープリントほどには関心をひいてこなかった。しかしながら、カラーネガフィルムの画像の熱堅牢性を向上させることは、特に映画用フィルムの長期保存、プロ写真家の作品の保存という観点から重要である。

カラーネガフィルムやカラーリバーサルフィルムに代表される撮影用のフィルムを現像処理工程には、現像-漂白-定着-安定 という工程があり、定着工程の後には安定化浴で処理する必要がある。この安定化浴にはマゼンタ色素の退色を防止するためにホルムアルデヒドが含有されている。安定浴からホルムアルデヒドを除去すると現像工程で発色した色素が、フィルム中に未反応で残存しているカプラーと室温で容易に反応し退色する<sup>1)</sup> (Figure 5-1 参照)。一方、安定浴のホルムアルデヒドはこの未反応のカプラーを色素に対して不活性にする効果を持っている。この退色防止のメカニズムについては Tuite によって説明されており<sup>2)</sup>、現像処理後に未反応で残存しているカプラーがホルムアルデヒドと容易に反応してメチレンビスピラゾロン化合物を生成するためだと考えられている (Figure 5-2 参照)。



**Figure 5-1. Reaction mechanism of mazenta 5- pyrazolon coupler with mazenta dye.**



**Figure 5-2 Reaction of 3-acylamino-5-pyrazolone mazonita coupler with formaldehyde.**

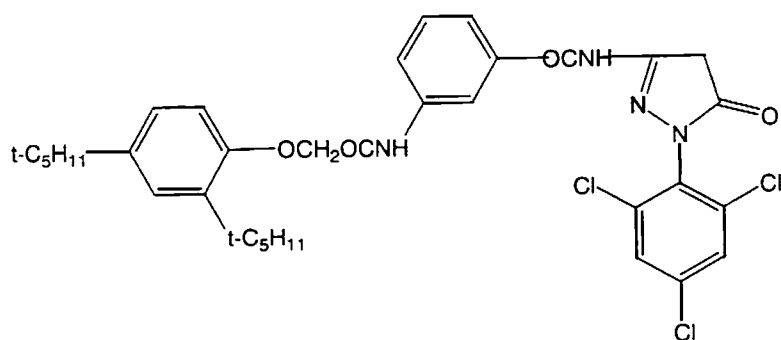
このように、安定化浴に含有されているホルムアルデヒドは重要な役割を持っているが、環境への影響、及び現像所における作業環境としては大きな問題があり、安定浴からホルムアルデヒドを除去することが望まれていた。

ホルムアルデヒドを除去するためには残存したカプラーが色素と反応しないような骨格を持つカプラーを使用するのが一つの手段である。例えば、Eastman Kodak社によりカラーペーパーに初めて実用化された3-アニリノ-5-ピラゾロンを骨格に持つマゼンタカプラー（以下、アニリノ型マゼンタカプラーと呼ぶ。CHART 5-1(c)参照）は現像処理後の発色色素の安定性に関しては大きく改良されている。また、生成した色素と残存したカプラーは反応しないため、カラーペーパーの現像処理工程からはホルムアルデヒドを除去することに成功している。ところが、カラーネガフィルム及びカラーリバーサルフィルムに用いられている3-アシルアミノ-5-ピラゾロン骨格を持つマゼンタカプラー（以下、アシルアミノ型マゼンタカプラーと呼ぶ、CHART 5-1(a) 参照）は、カラー撮影材料の性能上、最も重要な粒状性に優れているため、アニリノ型マゼンタカプラーに置き換えることは困難であった。

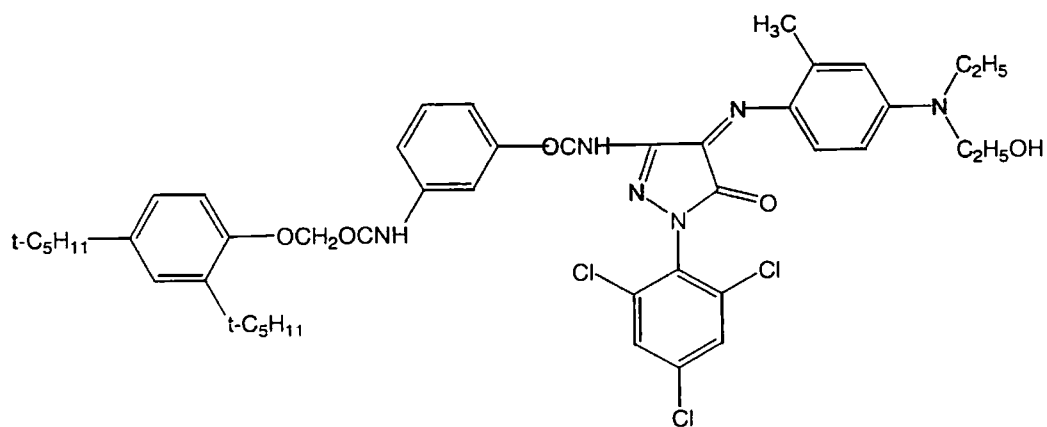
よって、本研究では、アシルアミノ型マゼンタカプラーを使用したカラーネガフィルムにおいて、現像処理工程からホルムアルデヒドを除去したときに課題となるマゼンタ色素の退色について色素とカプラーの反応の観点からその要因を検討した。また、種々のカプラーを用いて、色素との反応性を支配する因子について検討を行い、色素との反応が起こりにくいアシルアミノ型マゼンタカプラーの開発を行うことを目的とした。

カプラーの発色反応は、現像液中でハロゲン化銀を還元する際に生じる発色現像主薬の酸化生成物（キノンジイミン）が現像液中で解離したカプラーとカップリング反応をする反応<sup>2)</sup>である。Figure 5-3 に、現像主薬の酸化反応によるキノンジイミンの生成機構、Figure 5-4 に4当量マゼンタカプラーが発色する場合のカップリング反応の機構を示した<sup>3)</sup>。

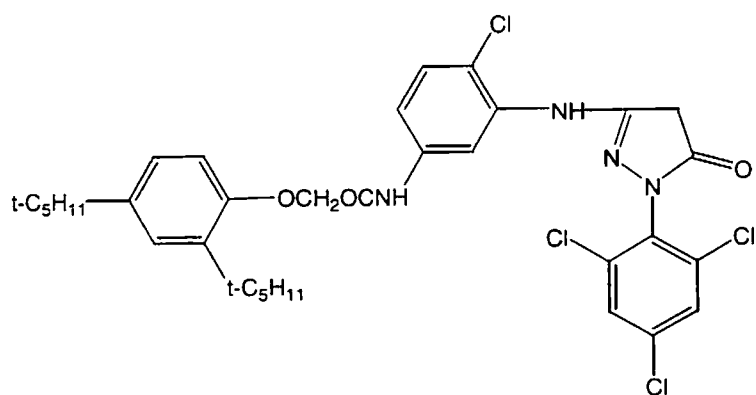
## CHART 5-1



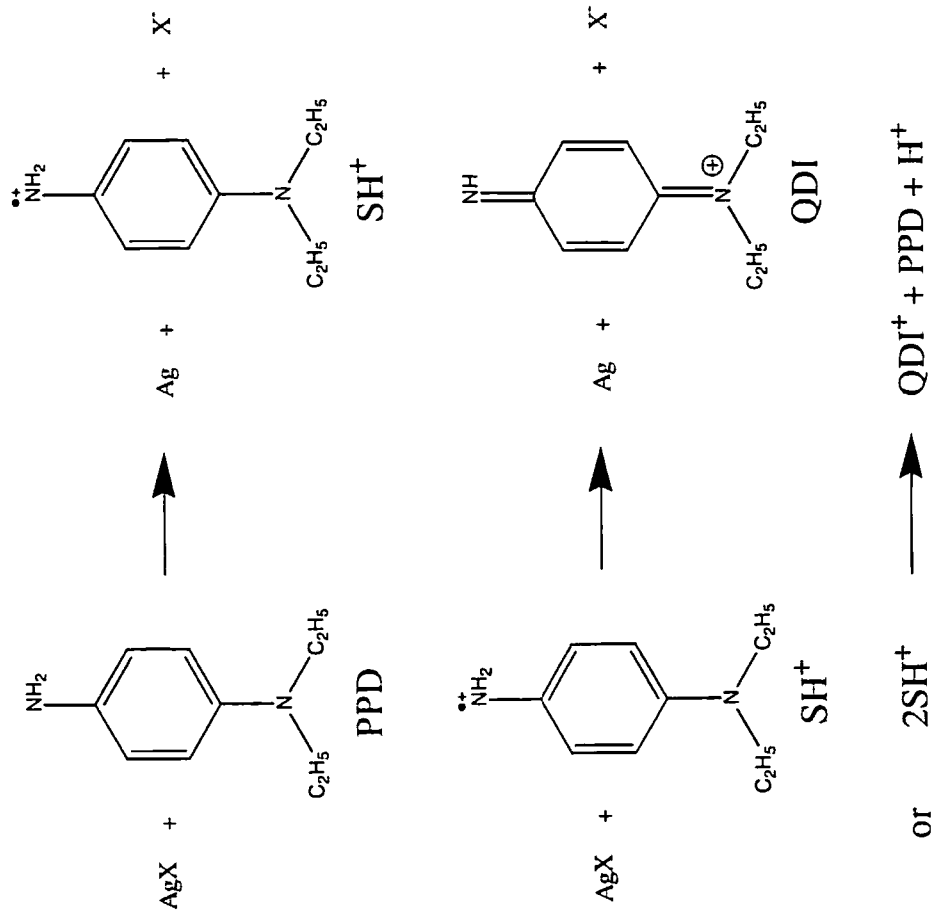
a) 3-Acylamino-5-Pyrazolone Mazenta Coupler A



b) 3-Acylamino-5-Pyrazolone Azomethine Dye A



c) 3-Anilino-5-Pyrazolone Mazenta Coupler



**Figure 5-3. QDI formation by oxidation of p-phenylenediamine**

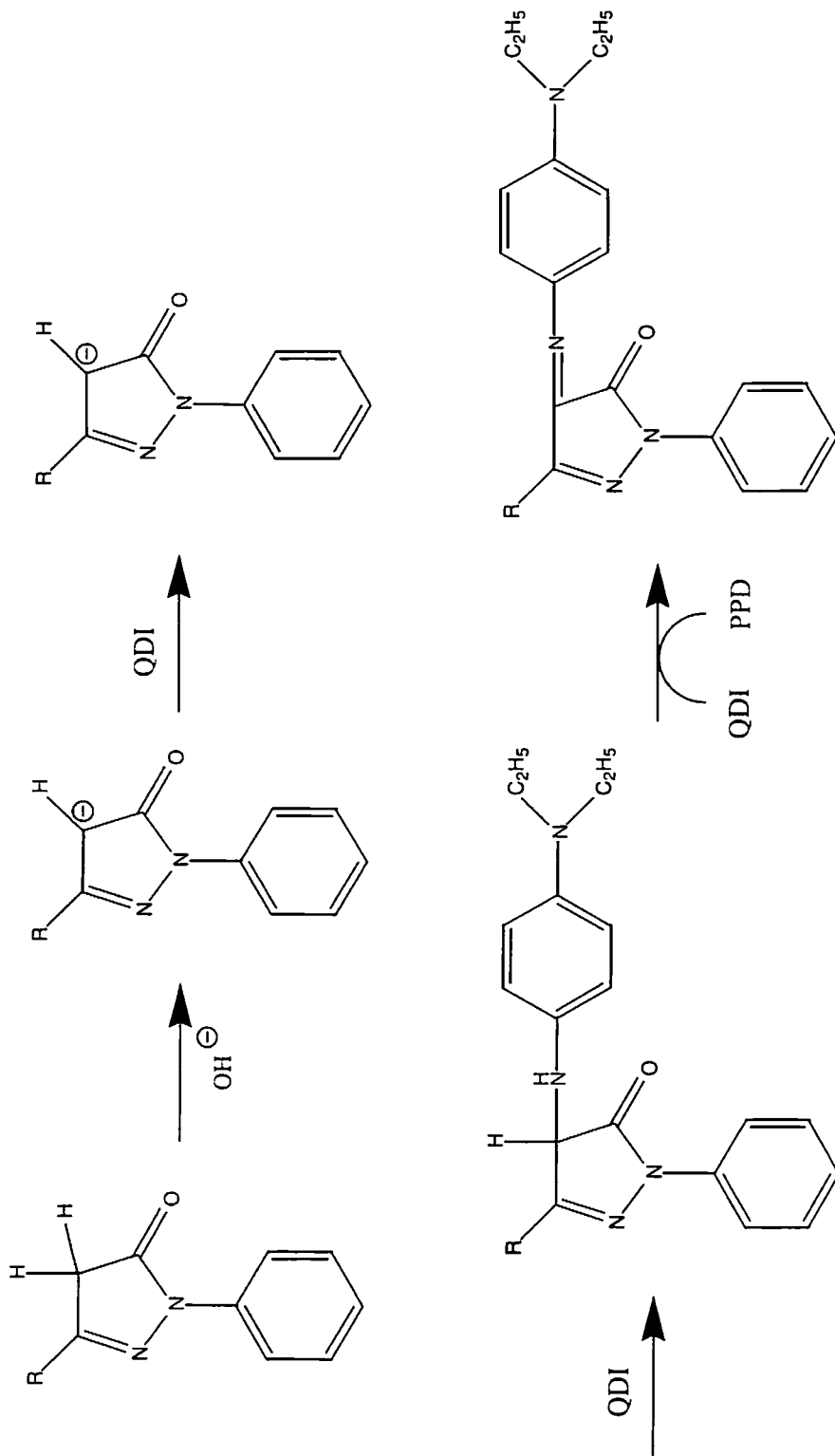


Figure 5-4. Reaction scheme of magenta dye forming reaction.



発色現像主薬としてはパラフェニレンジアミン (PPD) やアミノフェノールが知られているが、実用的には、PPDが用いられている。光によって露光されたハロゲン化銀はアルカリ現像液中において、PPDにより金属銀に還元される。その際、PPDは酸化されて1電子酸化体であるセミキノラジカルになる。セミキノラジカルは不均化して、キノンジイミンとPPDを生成する<sup>2-6)</sup>。

一方、現像液中でカプラーは解離してカプラーアニオンを生成している。カプラーアニオンはキノンジイミンを求核的に攻撃し、カップリングしてアゾメチン色素を形成する。

この発色反応を化学量論で考えると、キノンジイミン1分子を生成するためにはセミキノン2分子による不均化反応が必要であり、 $\text{Ag}^+$ に置き換えると2原子の $\text{Ag}^+$ の還元が必要である。さらに、カプラーアニオンによるキノンジイミンへの攻撃によってロイコ色素が生成する。ロイコ色素から色素への変換に酸化が必要になる場合と必要でない場合があり、それによって4当量または2当量カプラーとして分類される<sup>7)</sup>。即ち、当量とは1分子の色素を得るために必要なハロゲン化銀の当量数を意味する。2当量カプラーの方が銀—色素変換効率が良いためにメリットが多く、近年のカプラー開発はほとんど2当量カプラーに関するものである。

本章で論じるアゾメチン色素と残存するピラゾロンマゼンタカプラーの反応は、ホルムアルデヒドにの反応と同様に、アゾメチン色素へのマゼンタカプラーの求核反応と考えられる。よって、ピラゾロン環の2位の活性部位の求核性を変えることによりアゾメチン色素への反応性が変化する可能性があることから本研究をおこなった。カプラーの求核性を変えるために、2位の活性部位を種々の離脱基で置換した2当量カプラーを用いた。

## 5-2 実験

実験で用いた3-アシルアミノ-5-ピラゾロンアゾメチン色素 (CHART 5-1b))、3-アシルアミノ-5-ピラゾロン型4当量カプラー(CHART 5-1(a))、同

様の骨格で離脱基を変更した2当量カプラーはすべて富士写真フィルム(株)にて合成したものを使用した。

色素の退色反応は、等量 ( $2 \times 10^{-6}$  mole) の3-アシルアミノ-5-ピラゾロンアゾメチン色素 (Dye A) 及びマゼンタカプラーを溶媒であるトリオクチルホスフェート  $10 \mu\text{l}$  に室温にて溶解後、 $100^\circ\text{C}$  で加熱した。色素とカプラーの残存量を液体クロマトグラフィーで追跡し反応時間と残存量の関係を求めた。

酸化電位の測定については、アセトニトリル溶媒にカプラーを溶解させ支持電解質としてテトラブチルアンモニウムパークロレートを用いて、窒素雰囲気下、サイクリックボルタンメトリー法にて酸化電位 (vs.SCE) を求めた。

カプラーの pKa の測定は、以下の方法で行った。即ち、トリブチルホスフェート  $4\text{ml}$  及び支持電解質として  $0.5\text{M}$  のテトラブチルアンモニウムブロマイドを添加した溶液に、カプラー  $1.25 \times 10^{-4}$  mole を添加し加熱溶解させた。得られた溶液を室温で激しく攪拌しながらアルカリ水溶液で滴定しその時の pH 値を求めた。アルカリの添加量と pH 値の変化曲線の変曲点から pKa 値を求めた。

### 5-3 結果と討論

ピラゾロンカプラーとその生成色素の反応機構については、Vittum と Duennbier によって検討されている<sup>1)</sup>。彼らは、3-アルキル型ピラゾロンカプラー又は3-アシルアミノ型ピラゾロンカプラーとそれぞれのカプラーを現像主薬の酸化生成物であるキノジイミンと反応させて得られた色素を均一系で反応させた結果から、反応はラジカル的に進行するとの反応機構を提出している。それによると、本反応は1モルの色素の分解には3モルのピラゾロンカプラーを必要とする。即ち、ピラゾロンアゾメチン色素をロイコ色素に転換させるために2分子のカプラーによる色素の攻撃が起こり、その後、ロイコ色素を2分子のカプラーが攻撃して分解させ元のカプラーと現像主薬に戻るという機構である(Figure 5-1 参照)。

ピラゾロンアゾメチン色素(Dye A)と4等量型マゼンタカプラーとの反応プロフ

アイルを Figure5-5 に示した。この図からカプラーは色素よりも早く消失すること、カプラーが約 1 / 2 残存しているときに色素はほとんど消失していることから、カプラーの消失速度は色素の約 2 倍であることが分かる。この実験事実は 1 分子の色素の分解に 2 分子のカプラーが関与していることが示唆され、Vittum 及び Duennbier により提案された反応機構とは異なる機構で進行していることが考えられる。

Figure5-6 には、同様の実験を、離脱基の異なる種々のカプラーの存在下で行ったときのピラゾロンアゾメチン色素(Dye A)の分解挙動を示した。Figure 5-6 で明らかのように Dye A の分解速度は離脱基によって大きく異なった。また、Br を離脱基としたカプラーでは 4 等量カプラーを存在させたときよりも分解が加速された場合があった。この Br を離脱基を持ったカプラーの異常な挙動はカプラーそれ自体が極めて不安定なためにカプラーの分解物がさらに色素と反応したものと思われる。

次にマゼンタ色素の安定性に及ぼす要因を検討した。Vittum と Duennbier によって提案された反応機構は 1 分子のアゾメチン色素と 2 分子のカプラーが反応してロイコ色素を形成するというものであった。この場合は、色素の安定性に及ぼす要因としてカプラーの酸化電位と相関することが考えられる。カプラーの酸化電位に対する反応後に残存した色素の割合を Figure5-7 に示した。Figure5-7 から明らかのようにカプラーの酸化電位と色素の残存率の間には相関性を見いだせなかった。

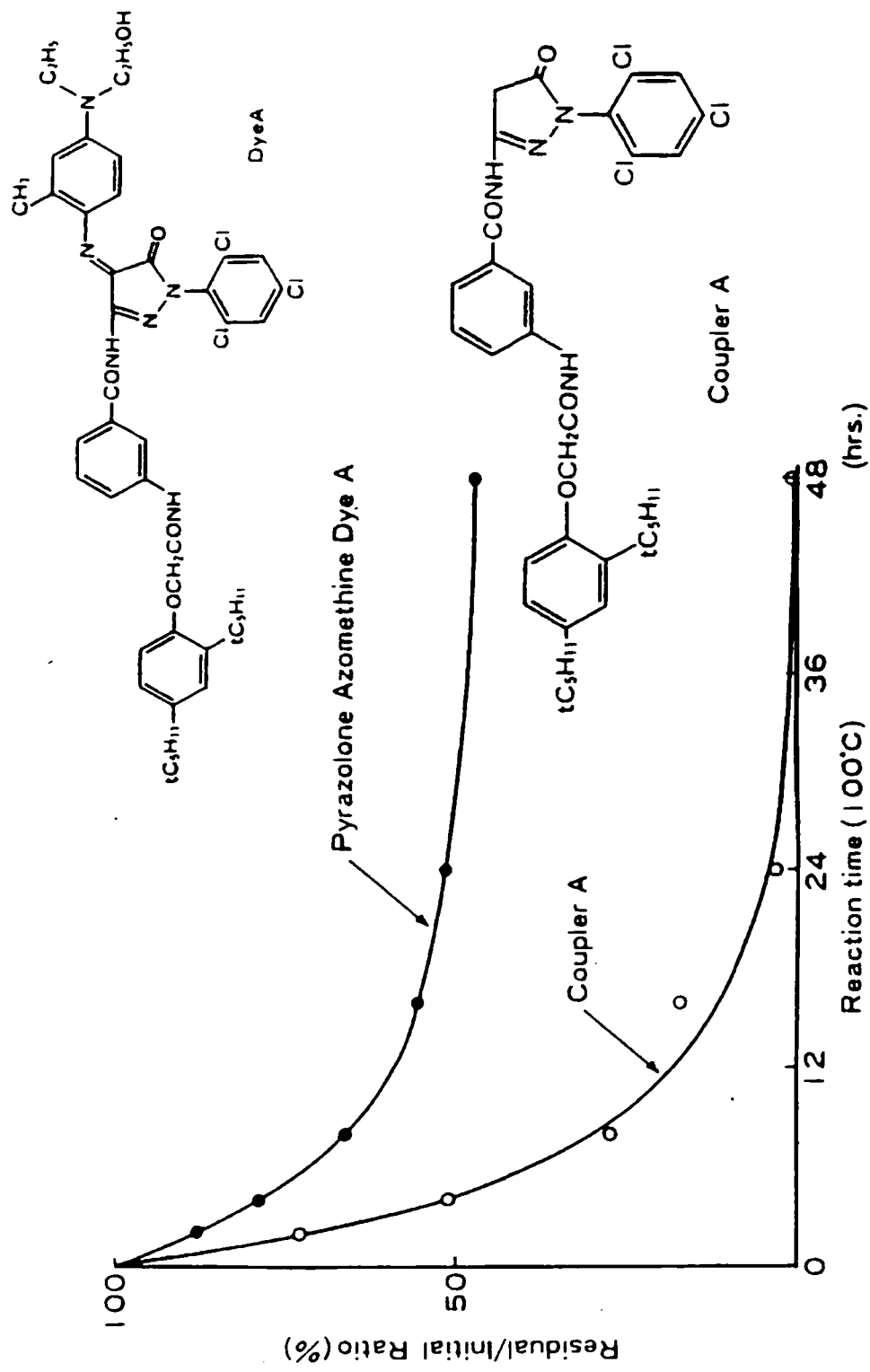


Figure 5-5. Decrease in pyrazolone azomethine dye and the coupler in an equimolar mixed system.

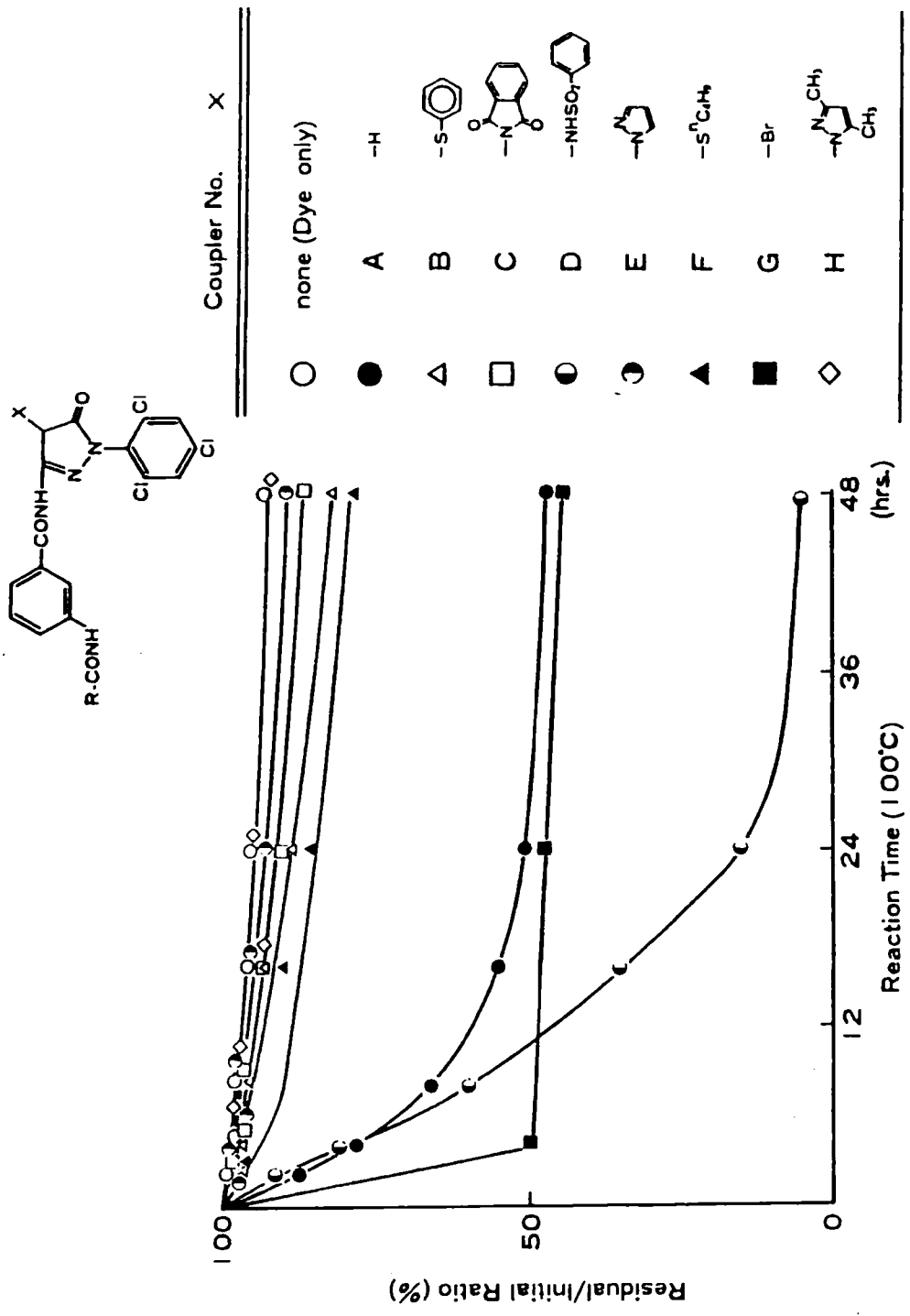


Figure 5-6. Decrease in pyrazolone azomethine dyes in presence of various couplers.

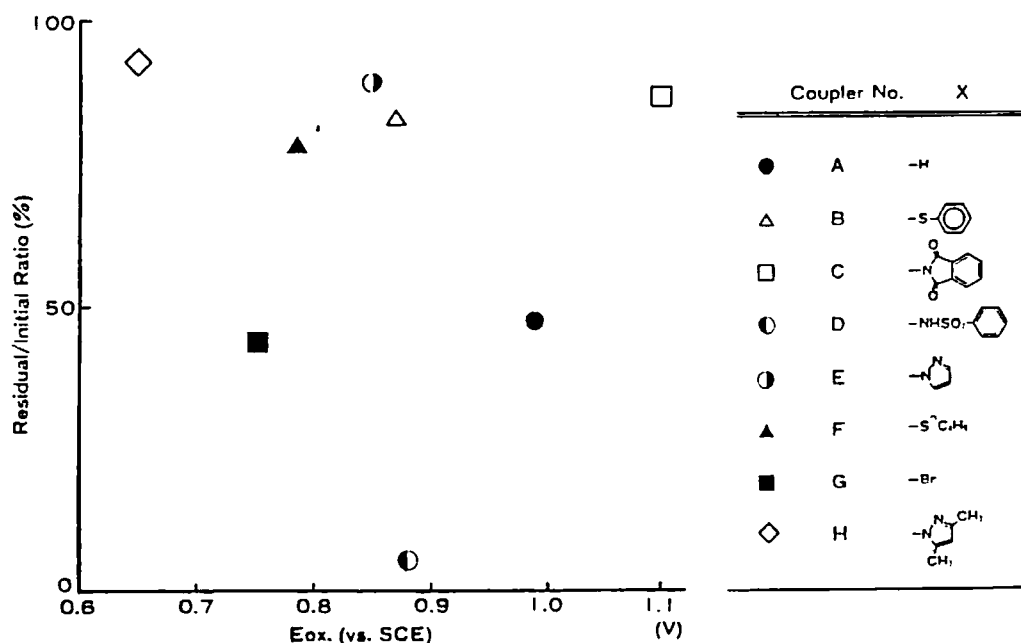


Figure 5-7. Residual amount of the pyrazolone azomethine dye vs. oxidation potential of pyrazolone couplers.

それ故に、この反応は酸化電位と関連づけられると思われるラジカル中間体を経由した反応で進んでいるのではなく、カプラーそれ自体が色素を攻撃することによるイオニックな中間体を経る反応で進行していることが示唆された。この場合はカプラーのカップリング位の炭素原子の求核性が重要な因子になる。この求核性の尺度としては Bronsted 則に基づいたカプラーの pKa を指標にするのが適当である。Figure 5-8 にカプラーの pKa と色素の分解速度とのプロットを示した。この図で明らかのように Br を離脱基としたカプラーを除いて、pKa と分解速度の間には明確な相関が得られた。すなわち、pKa が増大するにつれて分解速度が上昇した。Br を離脱基としたカプラーが本関係からはずれたのは、前述の通りカプラーそのものが不安定であるためと思われる。この結果から、色素とカプラーの反応はカプラーによる色素への求核的な攻撃によるものだと考えられる。



は更なる検討が必要であろう。

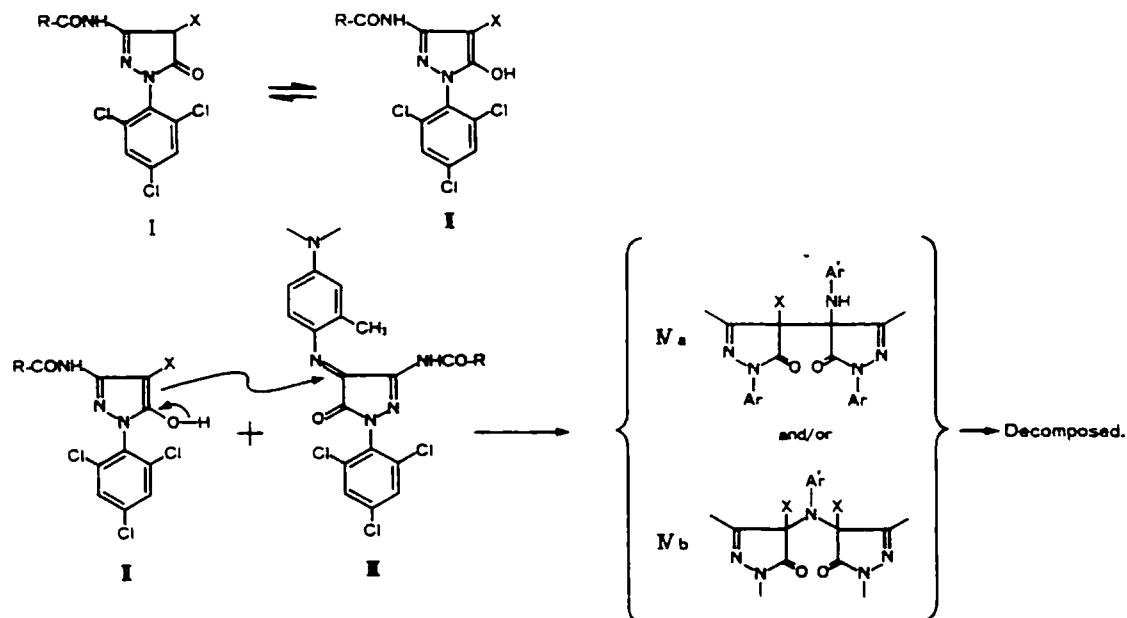


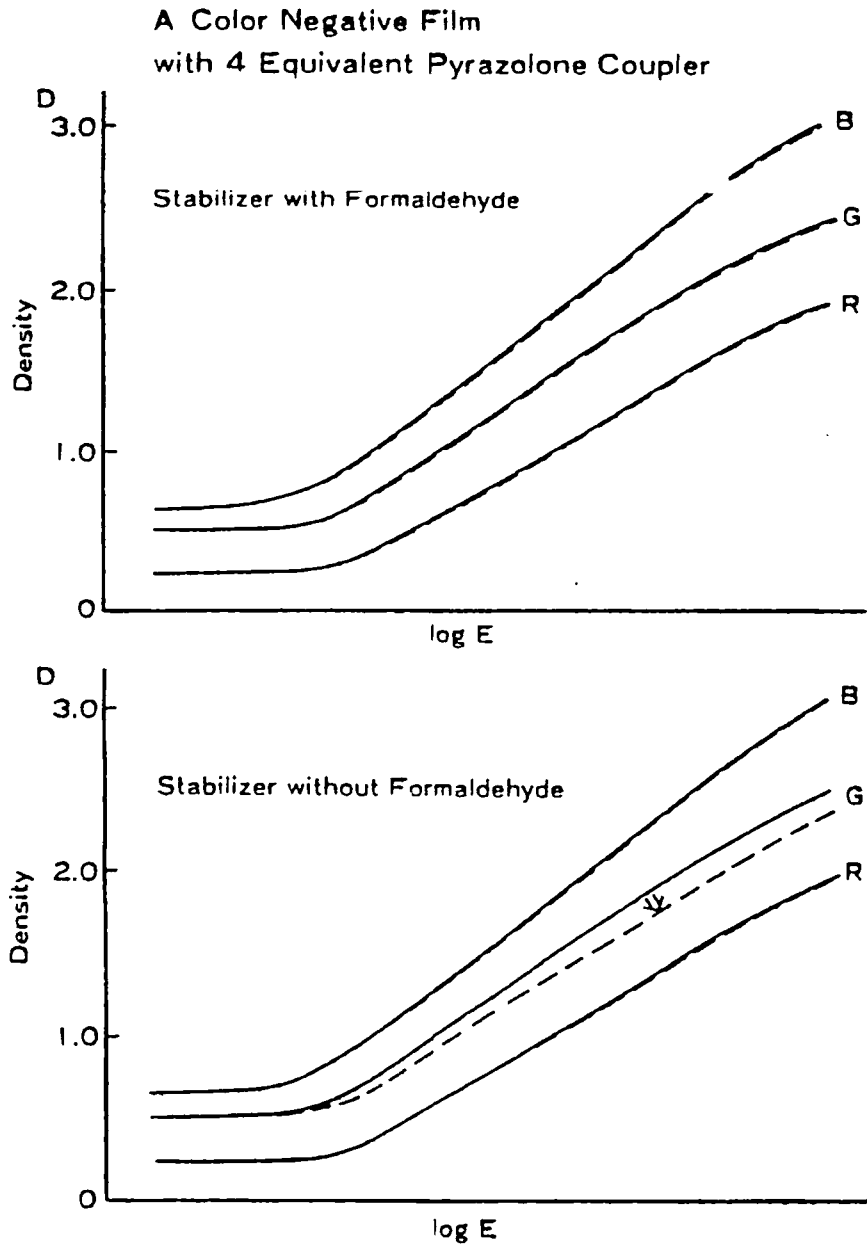
Figure 5-9 Proposed mechanism of the reaction of magenta coupler with magenta azomethine dye.

これらの知見から、処理工程からホルムアルデヒドを除去するためには、pKa の低い2当量マゼンタカプラーを採用することが有効であることが示された。

また、ホルムアルデヒドとカプラーの反応は、カプラーによるホルムアルデヒドへの求核反応であると考えられることから、このアプローチは大気中に存在する微量のホルムアルデヒドとの反応に対しても耐久性があることが期待される。

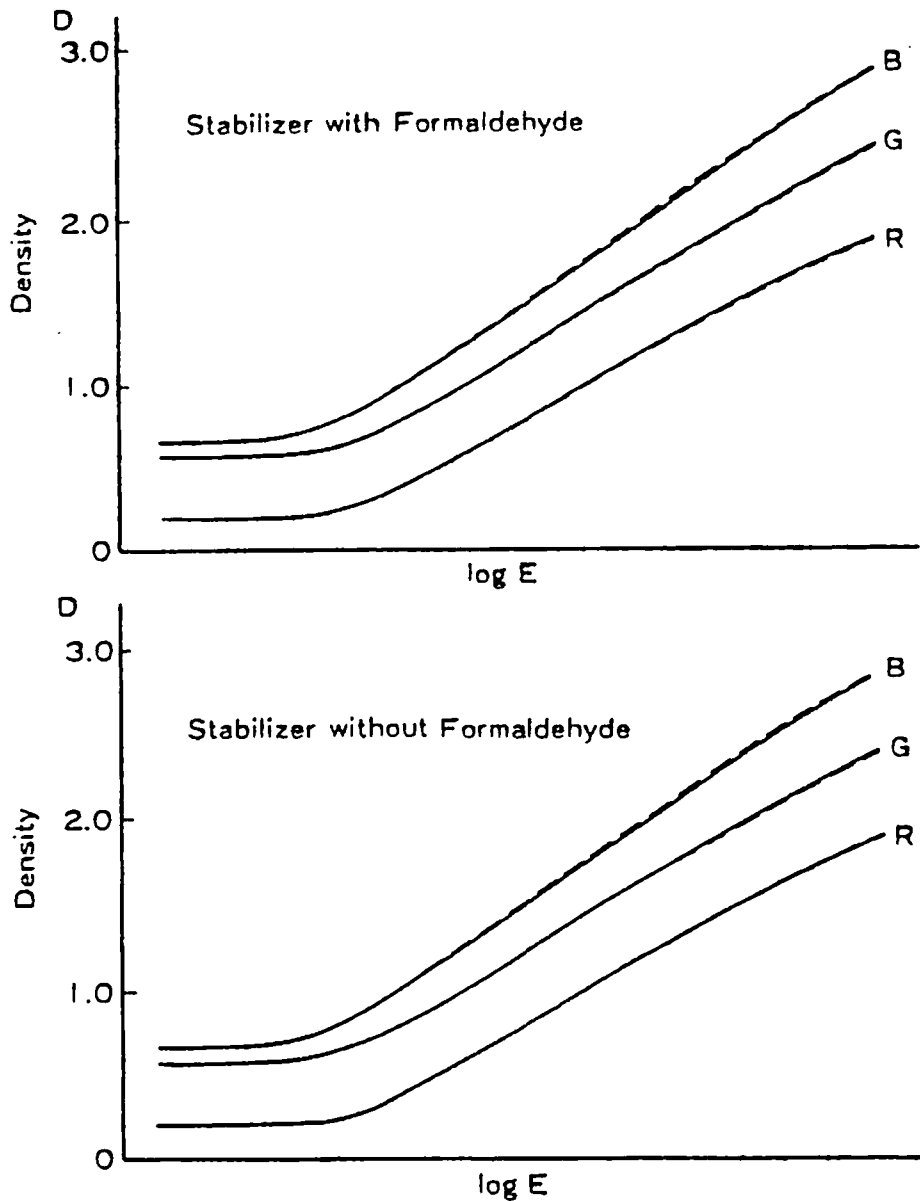
Figure5-10には現像処理を行ったカラーネガフィルムを80℃2日間暗所保存した場合の画像安定性を示した。通常用いられる4当量アシルアミノ型マゼンタカプラーを用いた場合は、現像処理工程の安定浴からホルムアルデヒドを除いた場合に大きく退色するのに対し、Figure5-11に示したようにピラゾールを離脱基として有する2当量マゼンタカプラーEを用いたカラーネガフィルムの場合は安定浴からホルムアルデヒドを除去しても画像安定性は劣化しないことがわかる。





**Figure 5-10. Dark stability of color film with 4 equivalent pyrazolone magenta coupler (coupler A).**

**Stored at 80°C dry atmosphere for 2 days.**



**Figure 5-11. Dark stability of color film with 2 equivalent pyrazolone coupler (coupler E).**

**Stored at 80°C dry atmosphere for 2days.**

Figure 5-12 はホルムアルデヒドが存在する雰囲気下に未現像のカラーネガフィルムを保存した場合の現像処理後の特性曲線をホルムアルデヒドが存在しない場合と比較して示した。4当量カップラーを用いた場合は大きく濃度が低下しているの

に対し、ピラゾールを離脱基として有する2当量カプラー（カプラーE）を用いた場合はホルムアルデヒドの存在有無による特性の変化はほとんど起こっていない。

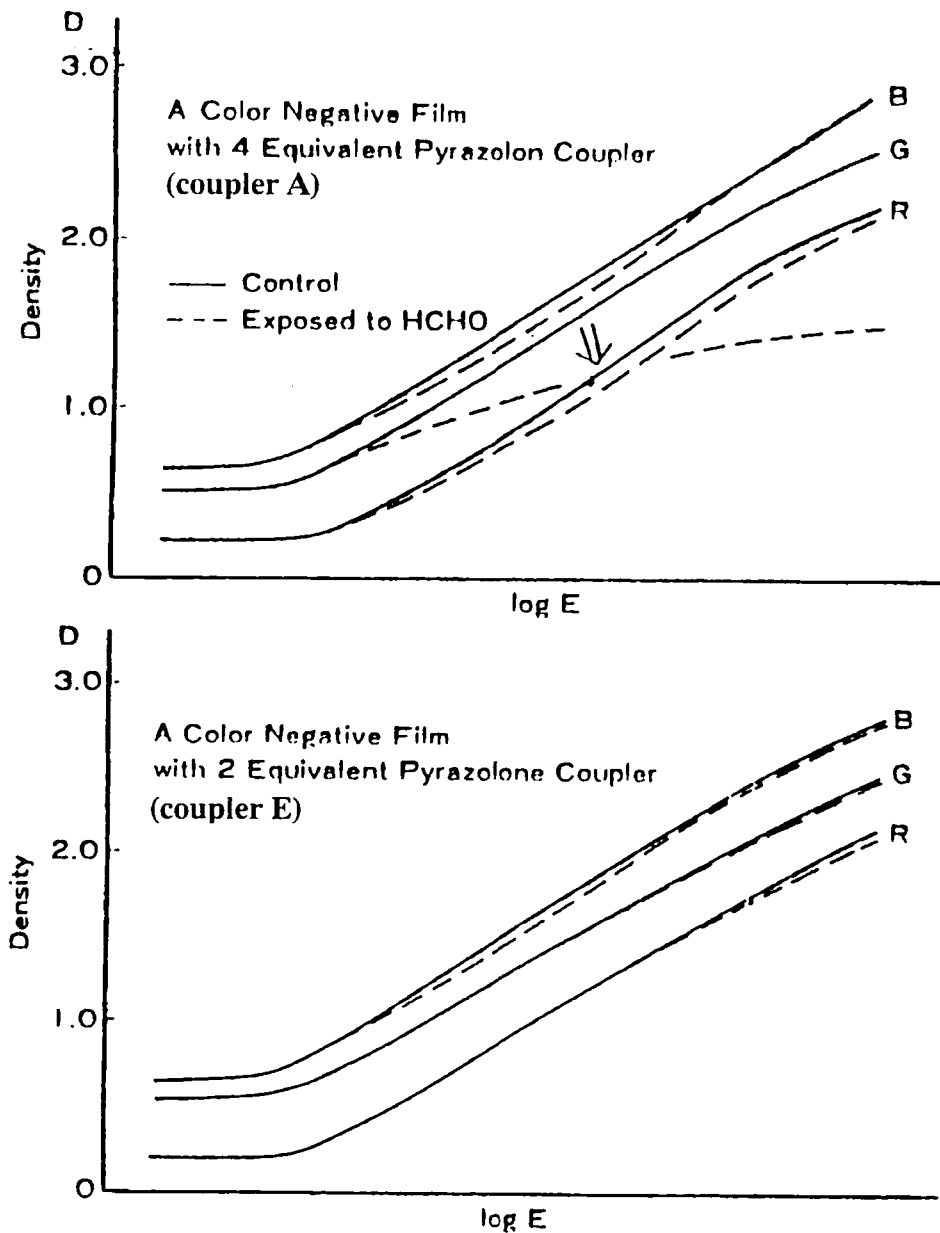


Figure 5-12. Influence of formaldehyde gases on dye image.

Exposed to 50ppm HCHO-containing air at 35°C and 80%RH for 2days.

#### 5-4 結論

1. 現像処理後のフィルムにおけるピラゾロンアゾメチン色素の退色は残存するカプラーとの反応によって引き起こされる。色素の退色速度は共存するカプラーのpKa値と相関する。これらの知見から色素とカプラーの反応機構としてイオニックな反応が起こっていることが考えられる。

2. 従来の4当量カプラーに変わって色素との反応が進行しにくい、低いpKa値を持つ2当量アシルアミノマゼンタカプラーを開発した。その結果、安定浴から環境に有害なホルムアルデヒドを除いた場合でもすぐれた画像保存性を得ることが可能になった。このカプラーの他の優位点として未処理のフィルムの保存時での大気中のホルムアルデヒドの影響によるカプラーの分解が起こりにくくなり、ホルマリンガスが存在するような雰囲気におかれた場合でも、特性の変化が起こりにくい保存性に優れたカラーネガ感光材料を得ることができた。

5 - 5 参考文献

- 1) P. W. Vittum and F. Duennebier, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1536 (1950)
- 2) R. J. Tuite, *J. Appl. Phot. Eng.*, **5**, 200(1979)
- 2) L. K. J. Tong and M. C. Glesmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 583 (1957)
- 3) K. T. Finley and L. K. J. Tong, *The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond*, S. Patai, ed., Interscience, N. Y. , 1970
- 4) L. K. J. Tong, M. C. Glesmann, and C. A. Bishop, *Photogr, Sci. Eng.*, **8**, 326 (1964)
- 5) L. K. J. Tong, M. C. Glesmann, *Photogr, Sci. Eng.*, **8**, 319, (1964)
- 6) R. C. Baetzold and L. K. J. Tong, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1347 (1971)
- 7) P. W. Vittum and G. H. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2287 (1949)
- 8) G. A. Newman, and P. J. S. Pawels, *Tetrahedron*, **25**, 4605(1969)

## 第6章 カラーリバーサル感光材料の画質向上に関する研究

### 6-1 序文

カラーリバーサルフィルムには、発色用カプラーを現像液から供給するいわゆる「外型」フィルムとあらかじめ乳剤フィルム膜中に含むいわゆる「内型」フィルムに分類される。前者は、商品名コダクロームがその代表的なフィルムであり、後者の代表的なフィルムとして、商品名フジクローム、商品名エクタクロームがある。

外型のコダクロームは乳剤膜中にカプラーを含んでいないため乳剤膜の厚みが内型フィルムの約1/2以下で設計することが可能である。そのため撮影時にフィルムに入射した光の散乱による鮮鋭度の悪化を最小限に押さえることができる。その高い鮮鋭度を原資にして粒状性の向上に振り向けることができるため鮮鋭度と粒状性に優れた性能を有する。その反面、減法混色による3原色、すなわちシアン、マゼンタ、イエローに発色する発色用カプラーを現像液中にそれぞれ添加することが必要であるため、現像工程が複雑で所要時間も長く、また品質のばらつきが大きいという欠点を有していた。

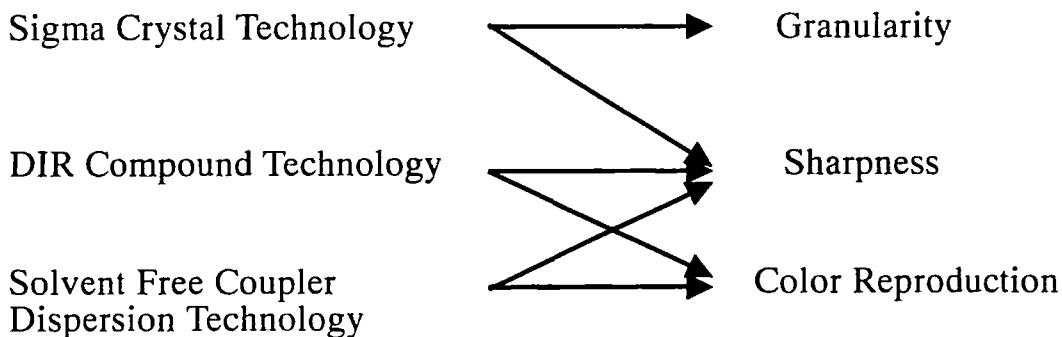
一方、内型フィルムは、発色用カプラーを乳剤膜中に含んでいるため、乳剤膜の厚みは外型フィルムに比べ必然的に厚くなる。従って、フィルムに入射した光の散乱は大きくなり鮮鋭度及び粒状性は外型より劣る。しかしながら現像処理はカプラーを含まない現像液で処理できるため、現像処理が容易であり取り扱うラボの数も多く現在主流になっている。

カラーリバーサルフィルムは、写真集、雑誌、グラビア等に掲載されるプロユースのフィルムであるため、現像処理が容易な内型カラーフィルムで、かつ粒状性、鮮鋭度、色再現等の画質が優れているフィルムの開発が強く求められていた。

内型カラーフィルムでありながら外型フィルム以上の画質を有するフジクローム「ベルビア」が1990年に市場に導入されたが、この「ベルビア」では、

新規に開発した3つの主要な画質向上技術が導入されている。CHART 6-1 には、新規に導入した新乳剤シグマクリスタル技術、DIR (Development Inhibitor Releasing) 化合物技術、無溶媒で高活性なカップラー技術と関連する画質の項目を示した。

CHART 6-1. Three key technologies incorporated in Velvia.



本章では、これらのうち鮮鋭度向上に大きく寄与した DIR 化合物技術及び溶媒フリーでも高発色なシアンカップラー技術について述べる。

## 6-2 DIR化合物による鮮鋭度の向上

DIR技術は、カラーネガフィルムにはDIRカップラーとして従来から用いられている。即ち、現像抑制剤をイメージワイズ（像様）に放出し、現像抑制剤が拡散することによって画像のエッジ部分の濃度を強調する効果によって、鮮鋭度を強調するものである<sup>1)</sup>。その原理は第1章の Figure 1-9 に示した。

通常の現像反応においても新鮮な現像主薬の供給による濃度勾配、消費された現像主薬の拡散によって、エッジ効果が観察されるが、それを積極的に行わせるために、離脱基(leaving group)に現像抑制剤を有するカップラーが開発されており、これを現像抑制剤放出カップラーと呼んでいる。現像抑制剤は現像液の中での色素

の形成過程においてカプラーと現像主薬の酸化生成物がカップリング反応を起こす際に放出される。現像抑制剤はその濃度に応じて現像を抑制するため、適度な拡散性を持つ化合物を用いると、細線を露光・現像した場合には現像抑制剤が蓄積せず抑制効果が減少するのに対して、太線を露光・現像した場合はそのエッジの部分には現像抑制剤が蓄積せず抑制効果が同様に減少する。一方、太線の中央部分では現像抑制剤の蓄積により現像速度が低下する。その結果、得られた画像は輪郭が強調された像が得られることになる(第1章 Figure 1-10 エバーハード効果参照)。

しかし、この手法はそのままカラーリバーサルフィルムに応用することはできなかった。なぜなら、Figure 6-1 に示したようにカラーリバーサルフィルムの現

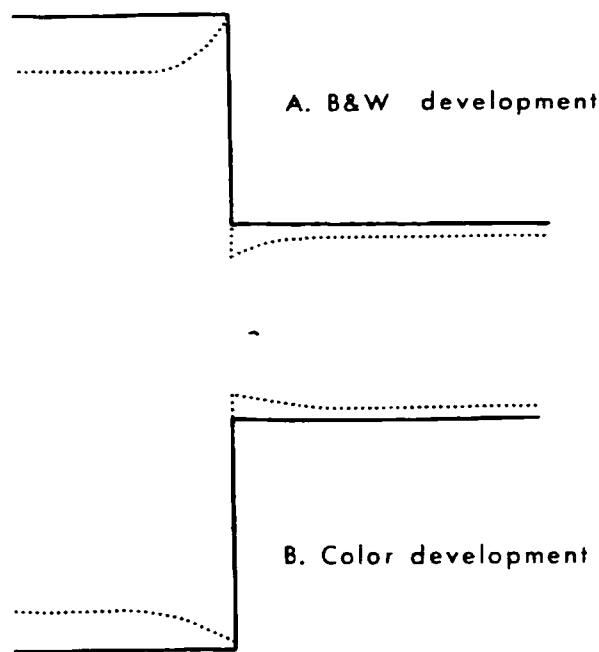


Figure 6-1. Development edge effects in a color reversal film. Solid line represents density in absence of inhibiting by-products, and dashed curve represents density in presence of inhibitors.

像処理は黑白現像工程である第一現像工程(B&W development)で像様の処理がな



され、第二現像工程の発色現像では残存したハロゲン化銀をすべて消費して発色させるためイメージは鏡像になるからである。

そのため第一現像工程で現像抑制効果を発現させるためにはハロゲン化乳剤に含まれているヨードの含有量を調整する方法が一般的に用いられていた。しかしながら、この方法では発現させうるエッジ効果の大きさに限界があるため、現像抑制剤を第一現像工程で放出可能な化合物が検討されていた。その代表的な化合物として第一現像液に含まれる現像主薬の酸化体とクロス酸化(cross-oxidation)することのできる DIR ヒドロキノン化合物<sup>2)</sup> (以下、DIR-HQ と略す) や DIR ヒドラジン<sup>3)</sup>などが知られている。これらのうち、DIR ヒドラジンはカラーリバーサルフィルム<sup>4)</sup>の第一現像処理液に含まれる現像主薬の酸化体とのクロス酸化速度を早めることは困難であった。一方、DIR-HQ は2位に現像抑制剤を置換基として有し、レドックス反応後に、現像抑制剤を放出するように設計されている。放出される現像抑制剤としては、主にかぶり防止剤と呼ばれているものが用いられる。これらは、ハロゲン化銀に吸着して現像を抑制するものであり、代表的なものにベンゾトリアゾール誘導体、メルカプトテトラゾール誘導体やチアジアゾールのような複素環化合物が知られている<sup>4)</sup>。

Figure 6-2 に、第1現像工程における DIR-HQ の反応機構を示した。まず、第一現像液に添加されている補助現像主薬 P (4-ヒドロキシメチル-4-メチル-1-フェニルピラゾリン-3-オン、Table 6-1 参照) が、感光したハロゲン化銀を銀に還元することにより、自らは酸化されてイメージワイズに酸化生成物 P\* を生成する。DIR-HQ は生成した P\* とクロス酸化反応を起こして酸化され、キノン体 (DIR-Q) を生成する。次に、現像処理液中に緩衝剤として添加されている亜硫酸イオンまたは OH<sup>-</sup>イオンが求核剤 Nu<sup>-</sup>となり、DIR-Q の2位を攻撃して現像抑制剤(development inhibitor)DI を放出する。放出された DI は、近傍に存在するハロゲン化銀乳剤に吸着しハロゲン化銀粒子の現像を抑制する。

一方、第一現像液には、補助現像主薬 P と現像主薬 HQ（ヒドロキノンモノスルホン酸カリウム）が添加されており、補助現像主薬の酸化体 P\*はHQとクロス酸化して速やかに元に戻る。従って、この DIR-HQ と P\*との反応をスムーズに起こすためには、DIR-HQ はHQと P\*とのクロス酸化反応を上回る P\*との反応性が求められる。

DIR-HQ の反応速度を評価するために、HQ、pH 調節用のバッファー及び亜硫酸塩からなる第一現像液のモデル溶液中において、P と赤血塩の反応から調製した P\*と DIR-HQ を反応させることにより、第一現像での DI 放出率を測定した。その結果、DI 放出率は亜硫酸塩の濃度を変えてもほとんど変化しないことが明らかとなり、DI の放出過程が律速ではなく、レドクス反応の過程が DI の放出率を支配していることが示された。

キノンからの DI の放出反応に関してはこれまでも 2、3 の研究例がある<sup>2)</sup>。求核置換反応定数  $k_2$  は高 pH 域で亜硫酸イオンのような求核剤が存在する場合は非常に大きいとされている。今回の結果もこの提案を支持している。

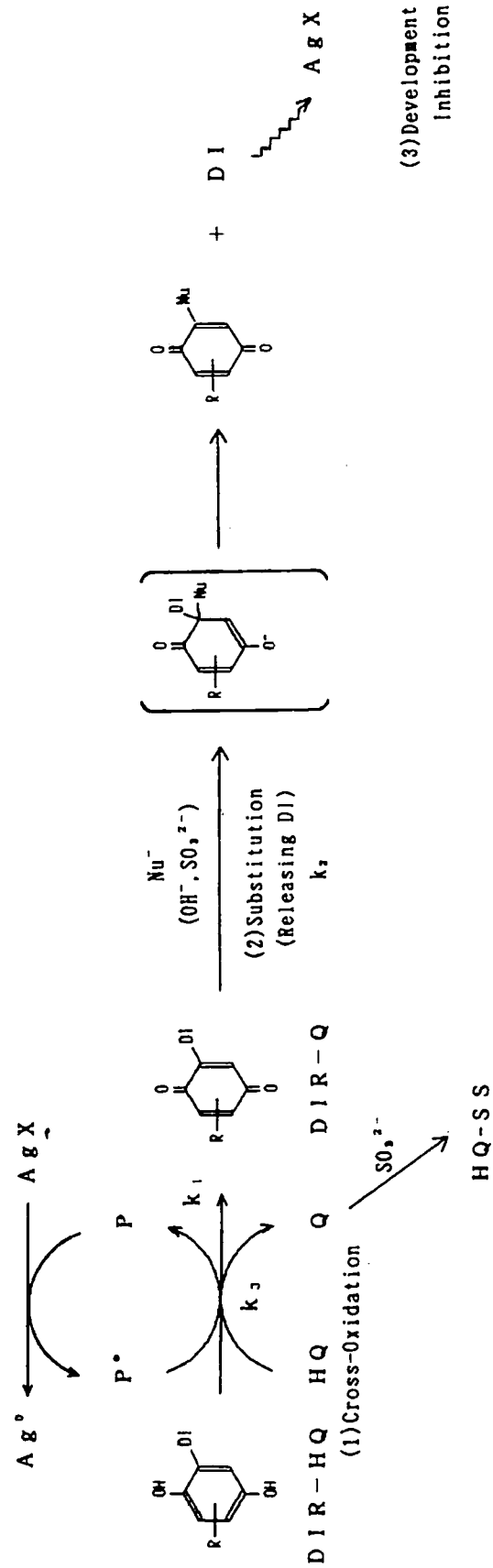


Figure 6-2. Reaction mechanism of DIR-HQ in 1st developer.

DIR-HQ の DI 放出率の向上を目指して、レドックス反応速度比 ( $k_1/k_3$ ) を支配する因子を詳細に検討した結果、レドックス反応に関与する化合物の酸化電位 ( $E^{\text{ox}}_{1/2}$ ) が重要であることがわかった。Table 6-1 に酸化電位の異なる 3 種の DIR-HQ に関して酸化電位と第一現像モデル溶液における DI 放出率をまとめた。DIR-1 の化合物は P が存在しても DI をほとんど放出しないが、P\* が存在すると DI を 82.7% 放出する。これは DIR-1 が第一現像において像様に DI を放出しうることを示している。DIR-1, DIR-2, DIR-3 の酸化電位と P\* 存在下での放出率から  $E^{\text{ox}}_{1/2}$  が卑であるほど DI の放出率が高いことがわかった。

DIR-HQ が現像時にその機能を十分発揮するためにはレドックス性が高いことが望ましいが、これは化合物そのものの安定性が低くなることを示している。実用化にあたっては、この観点からの化合物の選択が重要である。

Table 6-1. Redox potentials and reactivity of DIR-HQ.

DIR-HQ	DIR-1	DIR-2	DIR-3
酸化還元電位	-0.228	-0.145	-0.125
放出率	P*	82.7%	41.6%
	P	3.6%	1.8%

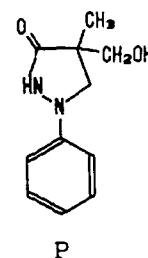
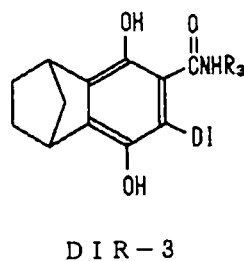
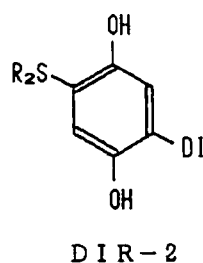
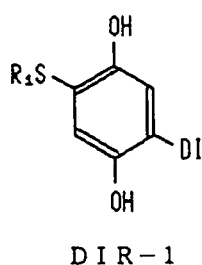


Figure 6-3 には DIR-HQ を用いることにより発現したエッジ効果を示した。

無添加のものは  
カラー現像（第  
二現像）時間が  
標準時間の6分  
になるとほとん  
どエッジ効果が  
発現しないのに  
対し、DIR-HQ  
を用いた場合は、  
大きいエッジ効  
果を示した。

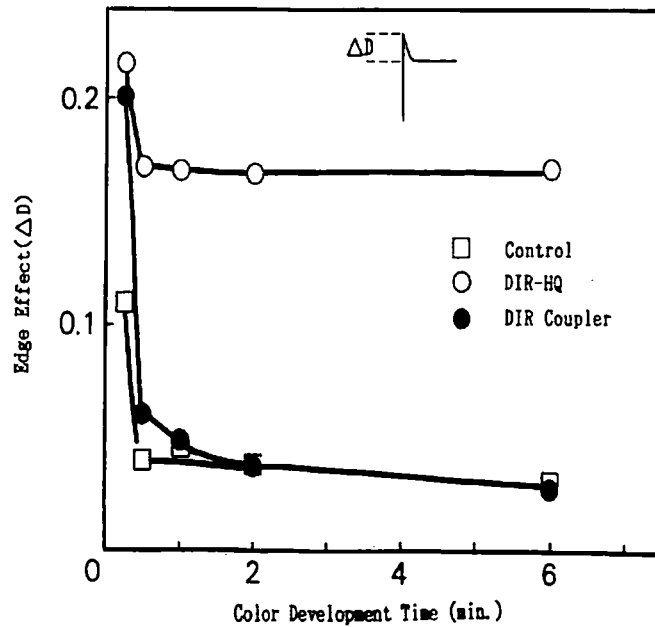


Figure 6-3. A dependence of edge effect on color development time.

なお、Figure 6-3  
にはカラーネガ  
感光材料で用いられ  
ているDIRカプラー  
を添加した効果も示  
したが、現像初期に  
エッジ効果が発現す  
るものの標準時間  
(6分)現像すると  
無添加のものと差が  
なくなり効果が消失  
した。このことから  
も、カラーリバーサ  
ル感光材料において

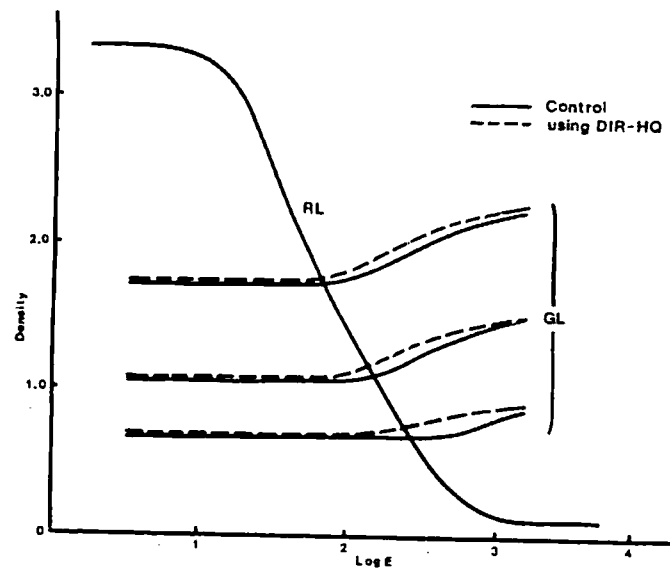


Figure 6-4. Effect of DIR-HQ on interimage effect.

は第一現像でエッジ効果を発現させる機構が必要であることが理解できる。これは、カラー現像では、第一現像で未現像であった残存ハロゲン化銀粒子をすべて現像し発色に寄与させるため、第一現像でエッジ効果が現れないと残存のイメージにもエッジ効果が存在しえないためであると思われる。Figure 6-4 には、DIR-HQ を実用系のカラーリバーサル感光材料の赤感光性乳剤層 (RL) に添加した場合の重層効果(inter-image effect)を示した。DIR-HQ を添加した方が重層効果が大きくなっていることが示された。

### 6-3 無溶媒で高活性なシアンカプラーの開発

入射光はフィルム中の乳剤粒子によって光散乱され、鮮鋭度の悪化を引き起こす。この悪化を最小限にとどめるための有力な手段は、第1章でも述べたとおり乳剤層の厚みを低減することである。このためには、発色用カプラー自体の体積の減少、カプラーを溶解している高沸点有機溶媒の減少があげられる。前者はポリマーマゼンタカプラーとして既に実用化されている。ここでは後者についての検討を行った。

従来より、発色用カプラーはその色相や耐久性から高沸点有機溶媒、例えば、トリクレジルフォスフェートなどに溶解し、乳化分散した後に乳剤層に添加するいわゆるオイルプロテクト型カプラーが用いられてきた。オイルプロテクト型カプラーは、発色に寄与する部位以外に高沸点有機溶媒に溶解させるための比較的分子量の大きい油溶化基を必ず有している。従って、用いられる高沸点有機溶媒の量はカプラーの発色速度または発色濃度に大きく影響している。また、溶媒の量は膜中に添加したカプラーの分散安定性にも影響していることが考えられる。よって、高沸点有機溶媒を除去し、薄層化を達成するためには分散安定性にすぐれ、かつ発色濃度が低下しないカプラーを開発することが必要である。

従来のカプラーでは Figure 6-5 に示したように溶媒の量と発色濃度とは相関があり、溶媒を減少させると発色濃度が減少する傾向が一般的に認められる。この発色性の低下を抑制するために、以下の2つの要因に着目して高発色カプラーの開発を行った。

第1の要因は膜中に分散された油滴中におけるカプラーの運動性である。油溶化基（パラスト基）の異なるカプラーを同一の溶媒量に溶解した溶液の粘度を測定したところ、粘度は油溶化基に大きく依存する結果を得た。これはカプラーの運動性が油溶化基の種類により大きく異なっていることを示すものである。

Figure 6-6 にこれらの粘度が異なったカプラーの最大発色濃度を、高沸点有機溶媒をカプラーと等量用いた場合と用いなかった場合と比較し、その差をプロットした。この図で明らかなように、カプラー溶液の粘度と最大発色濃度の溶媒有無による差とは良い相関があること、及び溶媒を除去しても最大

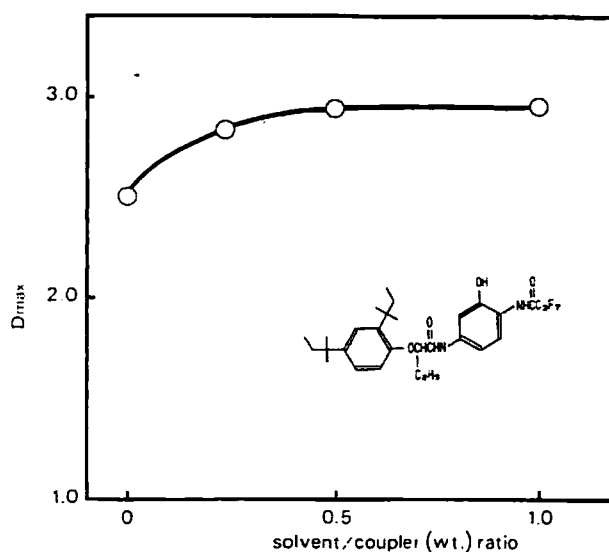


Figure 6-5. A dependence of  $D_{\max}$  on the amount of coupler solvent.

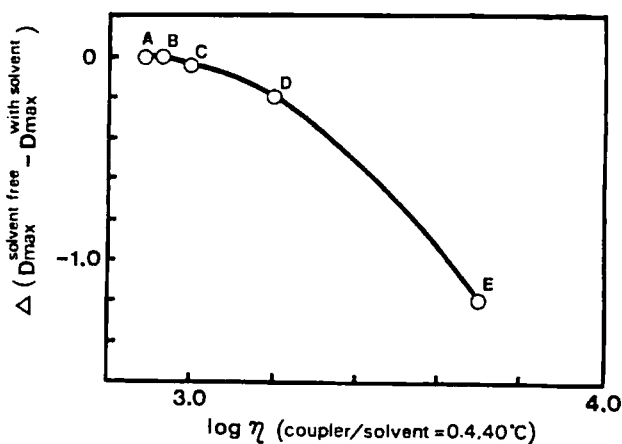


Figure 6-6. Plot of coupler viscosity parameter and  $D_{\max}$  in solvent free system. A ~ E represent phenolic cyan couplers having a different ballast group.

発色濃度が低下しない領域があることを見出した。このことから、無溶媒で高活性なカップラーを開発するためには、カップラー自体の運動性を向上させ、カップラーが分散された油滴の粘度を低下させることが重要であることが明らかになった。この理由として、発色反応は油滴の表面近傍から始まるために、表面で生成した色素が速やかに拡散して内部のカップラーと入れ替わる必要があるためと考えられる。

第2の要因として、膜中に分散されたカップラーの pKa がある。カラーリバーサル感光材料の発色現像液の pH は 11.8 と高く、これに最適な pKa を有するカップラーの開発が必要であった。従来の知見ではカップラーのカップリング速度と希薄溶液で測定した pKa とは相関があり、最適な pKa 値は現像液の pH にほぼ等しいことが報告されている。そこで、実際にカップラーが分散されたフィルム膜において、カップラーの分散物を塗布した膜を pH の異なる緩衝液に浸漬し、カップラーのアニオン種の吸収スペクトルを測定することにより膜中のカップラーの pKa を求めることができる。ここでは高沸点有機溶媒を用いない場合と使用した場合での数種のピバロイル型イエローカップラー塗布膜の pKa をこの方法で求め、

最大発色濃度との関係を Figure 6-7 に示した。この図から明らかなように、カップラー塗布膜の pKa と最大発色濃度は良好な相関があり、有機溶媒の有無によるカップラー膜の pKa の変化の大小はカップラーの構造によって異なることが示された。同時

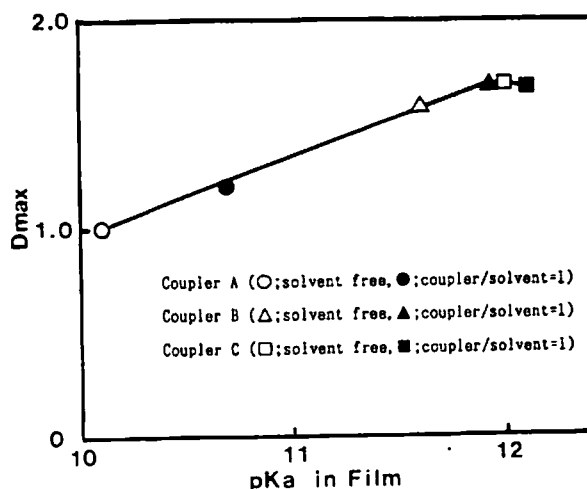


Figure 6-7. The change of pKa value in film in the presence or absence of solvent and relationship between pKa and  $D_{max}$ .



に、溶媒を除去しても pKa の変化が少ないカプラーを見出した。この要因として、乳剤膜中でのカプラーの pKa を支配する要因は、カプラーの解離基の電子状態の他にカプラー自体の誘電率と溶媒の誘電率が考えられる。カプラーの誘電率が溶媒のそれと等しい場合は溶媒有無によるカプラーの pKa 変化が小さくなると考えられる。

これら 2 つの要因を最適化したカプラーの設計を行うことにより溶媒を除去しても最大発色濃度を維持し、かつ分散安定性に優れたシアンカプラーを開発することが可能となった。

#### 6-4 結論

カラーリバーサル感光材料の鮮鋭度向上技術として、エッジ効果の改良の目的で DIR-HQ 化合物の開発、乳剤膜を薄層化の目的で溶媒を含まない系でも高活性なシアンカプラーの開発を行った。

エッジ効果の向上には第 1 現像液で作用する化合物が必要であることを示した。第 1 現像液で像様に現像抑制剤を放出させるためには、補助現像主薬の酸化体と速やかにクロス酸化する化合物が必要であることが明らかになり、クロス酸化速度を支配する DIR-HQ の物性要因を検討した。その結果、DIR 化合物の酸化電位が卑であるほど現像抑制剤の放出率が高いことが示された。このガイドラインに従い、高活性な DIR-HQ を開発した。

カプラーの分散溶媒である高沸点溶媒添加量を低減し薄層化することは鮮鋭度改良の効果的な手段であるが、発色濃度の低下や分散物の結晶化等の副作用を引き起こす。本研究において、高沸点有機溶媒の果たす役割を解析した結果、カプラーを含んだ油滴の粘性が発色性に関連し、粘性を低減すると溶媒フリーでも高発色を維持できることを見出した。そこで油滴の粘性を支配するカプラーの油溶化基を運動性が高い基に変更することによって高沸点有機溶媒を含まない系でも十分な発色濃度を与えるカプラーを見出した。

6 - 5 参考文献

- 1) C. R. Barr, J. R. Thirtle and P. W. Vittum, *Photogr. Sci. Eng.*, **13**, 74 (1969)
- 2) R. F. Porter and W. W. Rees, *J. Org. Chem.*, **29**,588 (1964); H. S. Wilgus, and E. Frauenglass, *J. Org. Chem.*, **29**,594 (1964)
- 3) E. R. Brown, K. T. Finley, *J. Org. Chem.*, **33**, 2849 (1971)
- 4) T. H. James Ed., "The Theory of the Photographic Process" 4th Ed., p.396, Macmillan, New York (1977).

## 第7章 結語と展望

本論文は分子軌道法計算により有機エレクトロルミネッセントデバイス材料の分子設計についてガイドラインを見出すこと、及び、カラー写真感光材料の画質や画像保存性の改善のために新規な発色剤及び機能性材料を開発することを目的として行った物理化学的研究をまとめたものである。

第1章では、有機エレクトロルミネッセントデバイス（以下、有機ELデバイスと略す）に関しては、その歴史と原理について述べ、当該デバイスの特徴、構成、このデバイスに用いられているキャリア輸送材料、発光材料を概説した。また、カラー写真感光材料に関しては、種々のマゼンタカップラーから得られるマゼンタ色素の安定性と処理液に含まれるホルムアルデヒドとの関連について述べた。更に、カラーリバーサル写真感光材料の特徴、現像処理工程、フィルムの構造、使用材料等について概説し、基本的な画質支配因子について論述した。

第2章では、有機ELデバイスで用いられるアミン系ホール輸送材料のホール輸送能を支配する要因を明らかにするため、分子軌道法を用いてトリフェニルアミン及びその類縁体のイオン化過程における、構造変化及びエネルギー変化を検討した。

計算精度の確認のために中性のアミンのイオン化ポテンシャルとそれらのカチオンラジカルの電子親和力を AM1 MO 法、ab initio MO 法、DFT 法を用いて計算し、実験値との比較、並びに相互比較を行った。DFT 法は期待された通り最も信頼できる結果を与えたが、半定量的な観点からは AM1 MO 法も有用であることが示された。

ホール移動反応の活性障壁はマーカス理論によると、ホール移動の際の再配列エネルギーの大小に依存する。この再配列エネルギーは中性アミンのイオン化過程での再配列エネルギーとアミンカチオンラジカルにおける電子付加過程の再配列エネルギーの和で与えられる。計算で求めた再配列エネルギーとホール移動度の序列に

は相関が見られ、再配列エネルギーの減少に従ってホール移動度は増大していることが示された。さらに再配列エネルギーを支配する構造的要因を検討したところ、中性アミンがイオン化しアミンカチオンラジカルになる場合、N原子のまわりのピラミッド型構造は平面型構造へ変化すること、再配列エネルギーは主にこの構造変化に関連していることが明らかとなった。従って、アミン化合物が中性状態でも平面構造をとる場合は、イオン化に伴う構造は小さく、再配列エネルギーも小さくなる。実際、再配列エネルギーは中性アミンのN原子のまわりの構造が平面に近くなるほど小さくなっている。

これらの結果から、ホール輸送材料の分子設計に関して次のガイドラインを提案した。

- (1) イオン化過程において再配列エネルギーが小さい化合物が良好なホール輸送材料となりうる。
- (2) アミンカチオンラジカルはN原子のまわりは平面であることから、平面構造のアミンはイオン化における再配列エネルギーが小さい。即ち、平面構造のアミンは良好なホール輸送材料であることが期待される。
- (3) イオン化過程における構造変化が小さいことが再配列エネルギーを小さくするために有効である。

第3章では、ホール輸送材料として実際に使用されているアミン化合物は N,N'-ジフェニル-N',N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(以下、TPD と略す)のようなビフェニルジアミン化合物が多いことからビフェニルジアミン化合物を取り上げ、ホール輸送性と再配列エネルギーの関連を理論的に検討した。その結果、ビフェニルジアミン化合物においてもモノアミン化合物と同様の考え方が適用できることが示された。しかし、ビフェニルジアミン化合物の再配列エネルギーは対応するモノアミン化合物より大きい。これはビフェニルジアミン化合物においては、N原子の周りの角度変化に加えてビフェニル部分の2面角の角度変化を

伴うためであることが示された。これらのことからホール移動度に優れた化合物を設計するためには、中性分子とカチオンラジカルでの構造変化が小さい化合物を設計することが重要であること、ビフェニル骨格を持たないアミンが望ましいことが示唆された。

第4章においては、非経験的分子軌道法を用いてトリス(8-キノリノール)アルミニウム(以下、 $\text{AlQ}_3$ と略す)及びその類縁体の発光スペクトルと励起状態の構造を求めた。CIS法を用いて励起状態の構造を最適化し、その発光スペクトルを求めたところ、約1.1eV 過大評価していた。一方、CIS法で最適化した構造について半経験的分子軌道法であるZINDO法を用いて発光スペクトルを計算したところ、0.2eV 以内の誤差で実験値を再現することが示された。基底状態及び励起状態の分子軌道を詳細に検討したところ、 $\text{AlQ}_3$ の発光スペクトルは配位子である8-キノリノールのHOMO-LUMO遷移に対応すること、8-キノリノールの窒素原子から酸素原子への配位子内電荷移動型発光であること、また中心金属であるAlの寄与は小さいことがわかった。また、基底状態においてはHOMO、LUMOは3つの配位子全てに非局在化しているが、励起状態ではエキシトンは一つの配位子に局在化していることが示された。従って、 $\text{AlQ}_3$ 類縁体においては、フリーの配位子の理論的研究により励起状態と発光スペクトルに関する予測が可能であることが明らかとなった。

上記の研究により、新規な金属錯体系発光材料を設計する上で、実用的にも有効な方法論を提供することが可能になった。この手法は発光波長の調節や発光強度などの予測に大きな役割を果たすと考えられる。ただ、本手法では精度の面でまだ十分ではなく、正確な分子設計には種々の化合物により更に計算精度を検証し改良していくことが必要である。

今後、有機ELデバイスは実用化が進み急速な発展をとげることは間違いない。しかしながら、その材料設計に関しては未だ経験的な試行錯誤によって進められて

おり、合理的な方法論がないのが実情である。本研究では、分子軌道法による解析が分子設計に関する有益なガイドラインを与えることが示された。

これ以外にも以下に述べる課題は分子軌道法により改善が可能と期待される。ひとつは、電子輸送材料の設計指針を見出すことである。ホール輸送材料に関しては、本研究で取り上げたアミン系化合物が実験的、理論的に広く研究されている。しかし、電子輸送材料のキャリア移動度が実験的に測定されている化合物は  $\text{AlQ}_3$  等の極く少数の化合物のみである。また、測定された電子移動度も TPD におけるホール移動度に比べて劣っている。この点からもキャリア輸送性に優れた新規な電子輸送材料が強く求められているが、アミン化合物と同程度のキャリア移動度を有する電子輸送材料は現時点では報告されていないし、その分子設計の指針も得られていないのが実状である。本研究において示された考え方は、電子輸送材料の設計にも適用できると思われ、この方面での応用が期待される。

さらに、最近では発光効率の向上を目的としてキャリア輸送層に隣接してキャリアブロック層を設けた有機 EL 素子が開発され始めている。注入されたキャリアを効率良くブロックするためには、ブロック材料のエネルギー的な障壁の高さと輸送能が重要であるが、これらについても系統的に研究された例はない。今後の有機半導体を用いたエレクトロニクス材料の開発においては、電子及びホールそれぞれに対してキャリア輸送能とブロック能を自在に分子設計する手法の確立が重要になると思われる。

高効率の有機 EL デバイスを作製するためには、注入されたホールと電子のバランスが重要であることが指摘されている。しかしながら、デバイス全体としてホール及び電子輸送性を同時に議論した例はほとんどない。今後は、ホール輸送材料、電子輸送材料と発光材料間のホールと電子移動に関する検討、すなわち第 2 章で述べたマーカス理論の (1) 式の電子交換項  $H_{AB}$  も考慮した理論的考察も必要になるであろう。

また、発光材料については、近年注目されている 3 重項の利用による新規発光分

子の開発も期待される。又、単に最大発光波長を予測するだけでなく、色再現性に影響する発光スペクトルの形を予測できる計算手法の開発も重要である。このためには、励起状態のポテンシャルと振動エネルギー準位を正しく計算する必要がある。電子状態理論としても挑戦的な課題である。

本研究で得られた結果は、まだ二、三の限定された化合物に関するものである。しかし、この手法は、実験値との比較データ等の蓄積や、本手法を用いた分子設計の可視化などによって有用性の確認を積み重ね、現象を深く理解することによって、更に分子設計の強力な道具に成長して行くものと思われる。

第5章においては、カラーネガ感光材料に用いられている3-アシルアミノ-5-ピラゾロンマゼンタカプラーから生成するピラゾロンアゾメチン色素の画像安定性に関する研究を行い、以下の結論を得た。(1) 現像処理後のフィルムにおけるピラゾロンアゾメチン色素の退色は残存するカプラーとの反応によって引き起こされる。(2) 色素の退色速度は共存するカプラーの pKa 値と相関している。(3) これらの知見から色素とカプラーはイオニックな機構で反応していると考えられる。

以上の知見に基づいて従来の4当量カプラーの代わりに、色素との反応が困難な、低い pKa 値を持つ2当量アシルアミノマゼンタカプラーを開発した。その結果、環境に有害なホルムアルデヒドを安定浴から除いても優れた画像保存性を得ることが可能になった。更に、未現像のフィルムを大気中のホルムアルデヒドが存在する雰囲気でもホルムアルデヒドとカプラーの反応によるカプラーの分解が起こりにくくなり、ホルマリンガスの存在下でも、写真特性の変化が起こりにくく、保存安定性に優れたカラーネガ感光材料を得ることができた。

本研究で得られた成果はカラーネガ感光材料に実用化されており、カラーネガ感光材料の画像安定性及び保存安定性の向上に寄与している。

第6章においては、カラーリバーサル感光材料の画質向上に関する研究、特に鮮

鋭度の向上に関する研究を行った。鮮鋭度を向上させるためにはエッジ効果を強め、フィルム中の光散乱の影響を低減することが重要である。本論文ではエッジ効果を強める機能性材料として DIR(Development inhibitor releasing の略)化合物を検討した。その結果、カラーリバーサル現像処理工程のうち、第1現像液で現像抑制剤を放出させ十分なエッジ効果を発現させるためには、第1現像液中の補助現像主薬と速やかにクロス酸化する化合物が必要であることが明らかとなった。クロス酸化速度の支配要因を検討したところ、酸化電位が卑であるほど現像抑制剤の放出率が高いことが示された。本研究で得られた DIR 化合物設計のガイドラインによって高活性な DIR-HQ を開発し、実用に供することができた。

乳剤膜の薄層化は光散乱を低減する手法として以前より検討されてきた。それを可能とする方法として、カプラーを乳化分散する際の高沸点有機溶媒を減らすことが効果的である。しかしながら、単純に高沸点有機溶媒を低減すると、発色濃度の低下や分散物の結晶化等の副反応が起こる。特に発色濃度の低下は解決が困難な課題であった。本研究においては、高沸点有機溶媒の果たす役割を解析し、カプラーを含んだ油滴の粘度と発色性が関連すること、油滴の粘度が低くなるにつれて、高沸点有機溶媒を除去した場合の発色濃度の低下が起こりにくくなることが明らかとなった。この指針に従い、カプラーの油溶化基を運動性が高い置換基に置換し、カプラーを含んだ油滴の粘性を低下させたところ、高沸点有機溶媒を含まない系でも十分な発色濃度を与えるカプラーを開発することができた。

これら2つの技術はカラーリバーサル感光材料にとって初めて導入された技術であり画質の向上に大きく寄与している。

以上、本論文では、物理化学的研究により、有機エレクトロルミネッセントデバイス材料の分子設計のガイドラインを提案し、写真感光材料に用いられている発色剤及び機能性材料の開発に成功した。特に、分子軌道法のような電子状態理論は材料設計に極めて有用であり、今後、多方面での応用が期待される。



## 謝辞

本研究は、平成9年4月より平成13年3月までに熊本大学大学院自然科学研究科生産科学専攻応用物質科学講座榊研究室にて行った、有機エレクトロルミネッセントデバイス用材料の研究、及び昭和50年より平成5年3月まで在籍した富士写真フィルム(株)足柄研究所での写真感光材料に関する研究の一部をまとめたものである。本研究をまとめられるに至ったのは、指導教授である榊茂好教授による学位取得のお勧めと、在学中の懇切なるご指導の賜物でありここに心から感謝の念を表す次第であります。また、本論文の審査委員としてご指導いただいた、応用物質科学講座松本泰道教授、野中敬正教授、基礎物理化学講座市村憲司教授に心から感謝申し上げます。

杉本学講師には分子軌道法をはじめとして基礎から丁寧にご指導いただきました。心より感謝し厚く御礼申し上げます。濱田泰輔助手には実験的な面でご指導いただきました。心より感謝申し上げます。

研究室の学生、大学院生であった元田みどり氏、今村慎介氏、古賀裕章氏には、種々のご支援をいただきました。深く感謝いたします。

本研究は、当時九州松下電器(株)材料部品研究所取締役所長小林深氏の学位取得への励ましがきっかけでありました。厚く御礼申し上げます。またその後を引き継がれた紙中伸征材料部品研究所長(現常務)、中川祥次材料デバイス研究所所長(現開発推進室長)には変わらぬご支援をいただきました。厚く御礼申し上げます。九州大学名誉教授齋藤省吾先生には、激励のお言葉をいただきました。厚く御礼申し上げます。

会社生活の中で学位を取得することは、会社生活とは違った価値観に基づく緻密な論理構成が必要であり、極めて新鮮な体験をすることができました。

最後に、本論文を完成させるまでの4年間、ほぼ毎週土曜日の熊本大学への通学を支えてくれた妻万里子へ感謝したいと思います。