



大阪府立大学 21世紀科学研究機構

「分子エレクトロニックデバイス研究所」

The Research Institute for Molecular Electronic Devices

<http://fock.c.s.osakafu-u.ac.jp/~shiro/RIMED/>

第5回 研究会 RIMEDシーズ発掘講演会

開催趣旨 分子エレクトロニックデバイス研究所の最新の研究成果を本学大学院生から口頭・ポスターで発表させていただきます。産学連携による共同研究のシーズになることを願っております。

場 所 大阪府立大学学術交流会館・多目的ホール
地下鉄御堂筋線なかもず駅より徒歩15分

日 時 平成21年 11月13日(金)午後 1 時半より

主 催 大阪府立大学分子エレクトロニックデバイス研究所

共 催 大阪府立大学ニュー・フロンティア材料研究会

【プログラム】

1:30 ~ 1:40 “開会のごあいさつ” 内藤 裕義 (工学研究科)

1:40 ~ 2:00 “有機ELデバイスの理論的研究”
浜村 秀平 (理学系研究科)

2:00 ~ 2:20 “テトラチエニルエテンの環化による新規 π 共役システムの構築とその光および電気化学的特性の評価”
岸上 奈央 (工学研究科)

2:20 ~ 2:40 “アリールエチニルシラン類の蛍光特性”
藤井 隆行 (工学研究科)

2:40 ~ 3:00 “新規赤色りん光性イリジウム錯体を用いた高分子EL素子の作製と特性評価”
辻元 英孝 (工学研究科)
(休憩)

3:20 ~ 3:40 “オリゴカルバゾール骨格を配位子に含むりん光性白金錯体の合成と有機ELへの応用”
寺尾 洋人 (工学研究科)

3:40 ~ 4:00 “可溶性低分子半導体を用いた塗布型有機トランジスタの作製と評価”
和久田 翔悟 (工学研究科)

4:00 ~ 4:20 “P3HT:PCBM有機薄膜太陽電池のインピーダンス分光”
長谷 紘行 (工学研究科)

4:30 ~ ポスター&懇親会(その他, 関連ポスター発表あり)

~ 7:00 “閉会のごあいさつ” 小関 史朗 (理学系研究科)

なお, 参加は無料です。

分子エレクトロニックデバイス研究所

(The Research Institute for Molecular Electronic Devices)

設置目的

近年のデバイス開発には分子レベルでの研究が必須である。特に近年は有機 EL ディスプレイに注目が集まっており、その材料の性能向上のために分子レベルでの研究が多数行われている。分子レベルでの理論設計および解析、合成および実験解析、デバイス設計および評価の三本柱で新規機能性材料の研究を進めていくために本研究所を組織するものである。有機 EL デバイスに用いるための発光材料（分子）の設計と合成、およびそれらを用いた有機 EL デバイスの作成と評価を行うことを設置当初の目的とする。さらに、有機 EL デバイスにとどまらず、分子レベルでの多種多様なデバイス設計・開発を目的とし、発展的共同研究をめざす。

研究員

小関 史朗	理学系研究科・教授（分子科学専攻）	（研究所長）
内藤 裕義	工学研究科・教授（電子・数物系専攻）	
中澄 博行	工学研究科・教授（物質・化学系専攻）	
水野 一彦	工学研究科・教授（物質・化学系専攻）	
麻田 俊雄	理学系研究科・准教授（分子科学専攻）	
池田 浩	工学研究科・准教授（物質・化学系専攻）	
八木 繁幸	工学研究科・准教授（物質・化学系専攻）	
小林 隆史	工学研究科・助教（電子・数物系専攻）	
永瀬 隆	工学研究科・助教（電子・数物系専攻）	
前田壮志	工学研究科・助教（物質・化学系専攻）	
松下武司	チッソ石油化学（株）	（客員研究員）

活動内容

平成 20 年度

共催の研究会：9月8日（月）午後3時より

"On Theoretical Description of Transport in Disordered Organic Solids",
S. Baranovski, Universitaet Marburg, Germany

第1回研究会 10月10日（金）午後1時より

“分子エレクトロニックデバイス開発にむけて”

—分子設計からデバイス評価まで—

大阪府立大学学術交流会館多目的ホール：参加者 72 名

第2回研究会 1月30日（金）午後1時より

“有機トランジスタの最近の進展”

大阪府立大学中之島サテライト講義室：参加者 50 名

平成 21 年度

第3回研究会 6月1日（月）午後1時より

“有機太陽電池の今後と展望”

—機能性 π 電子系の基礎と応用—

大阪府立大学中之島サテライト講義室

第4研究会 10月6日（火）午後4時より

“Biocidal Conjugated Polyelectrolytes: Scope, Mechanisms, and Applications”,
D. G. Whitten, University of New Mexico, USA

第5回研究会 11月13日（金）

“RIMED シーズ発掘講演会”

大阪府立大学学術交流会館多目的ホール

平成 22 年度

第6回研究会（計画中）

RIMED 第5回研究会

開催主旨

分子エレクトロニックデバイス研究所の最新の研究成果を本学大学院生から口頭・ポスターで発表させていただきます。産学連携による共同研究のシーズになることを願っております。

（記・内藤裕義（大阪府立大学））

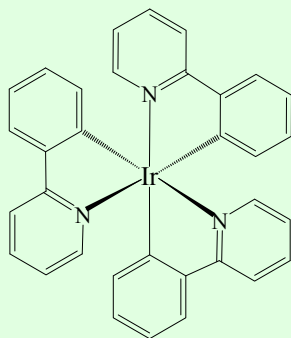
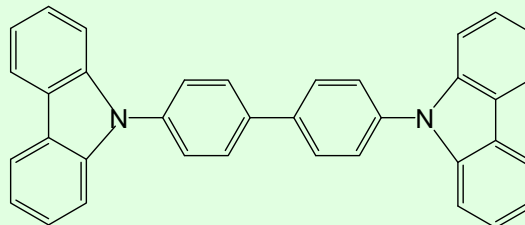
有機 EL デバイスの理論的研究

大阪府立大学理学系研究科

○浜村秀平、太田健一、鍵田侑希、鎌田尚也、麻田俊雄、小関史朗

【序論】これまでに有機 EL は、応答速度の速さや面発光性、および発光効率などの利点から次世代の薄型ディスプレイとして期待され、研究開発がなされてきた。近年では、有機 EL を用いた照明機器についても注目を集めている。有機 EL 材料は、大きく分けて低分子材料と高分子材料の二つがある。低分子材料を用いる場合には、有機 EL 分子を真空蒸着して薄膜化し、積層化することでデバイスを形成する。また、積層型の有機 EL デバイスは発光特性に大きな影響をもつ電子輸送層、発光層と正孔(ホール)輸送層の3つの層を有する。電子は陰極から電子輸送層を経由して発光層へ、また正孔は陽極から正孔輸送層を経由して発光層へと流れ、これらの電子と正孔が結合することで発光が生じる。そこで各層の性能を引き上げて、より多くの電子と正孔を効率よく発光層で結合させることにより、発光デバイスとしての性能を向上させることが可能である。本研究では、Quantum Mechanics (QM)法と Molecular Mechanics (MM)法を組み合わせた QM/MM 法を用いた分子動力学(MD)シミュレーション(QM/MM MD)を行うことで、発光材料および電子輸送材料についての幾何学的構造を求め、得られた構造を用いて発光層の吸収発光スペクトルや電子輸送材料の電子的特性の理論的解析を行った。また、新たな発光材料の開発として Pt 錯体や Ir 錯体の分子設計も行っている。

発光材料

*fac*-tris(2-phenylpyridine)iridium (*fac*-Ir(ppy)₃)

4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl (CBP)

電子輸送材料

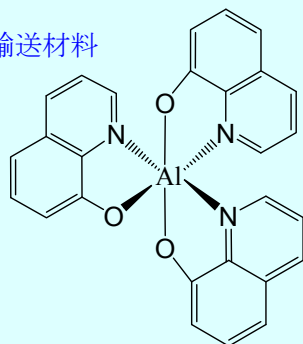
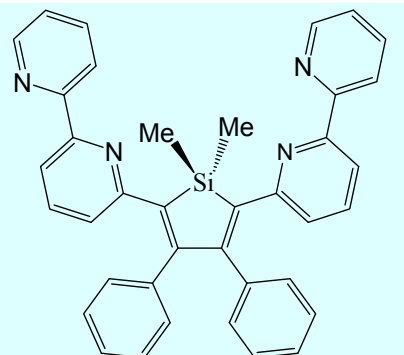
*mer*-tris(8-hydroxyquinoline)aluminum
(*mer*-Alq₃)2,5-bis(6'-(2',2''-bipyridyl))
-1,1-dimethyl-3,4-diphenyl silole

図 1 発光材料や電子輸送材料として用いられる有機 EL 分子

【計算方法】

QM 計算には B3LYP 密度汎関数法、MM 計算には Amber99 力場を用いた。QM/MM MD を行うための初期構造として発光材料には 1 分子の *fac*-Ir(ppy)₃ の周囲に 548 分子の CBP を配置した基本セルを作成した。また、電子輸送材料は 123 分子の *mer*-Alq₃ からなる層を下方に配置し、その上に (LiF)₄ クラスターを配位させた基本セルを作成した。

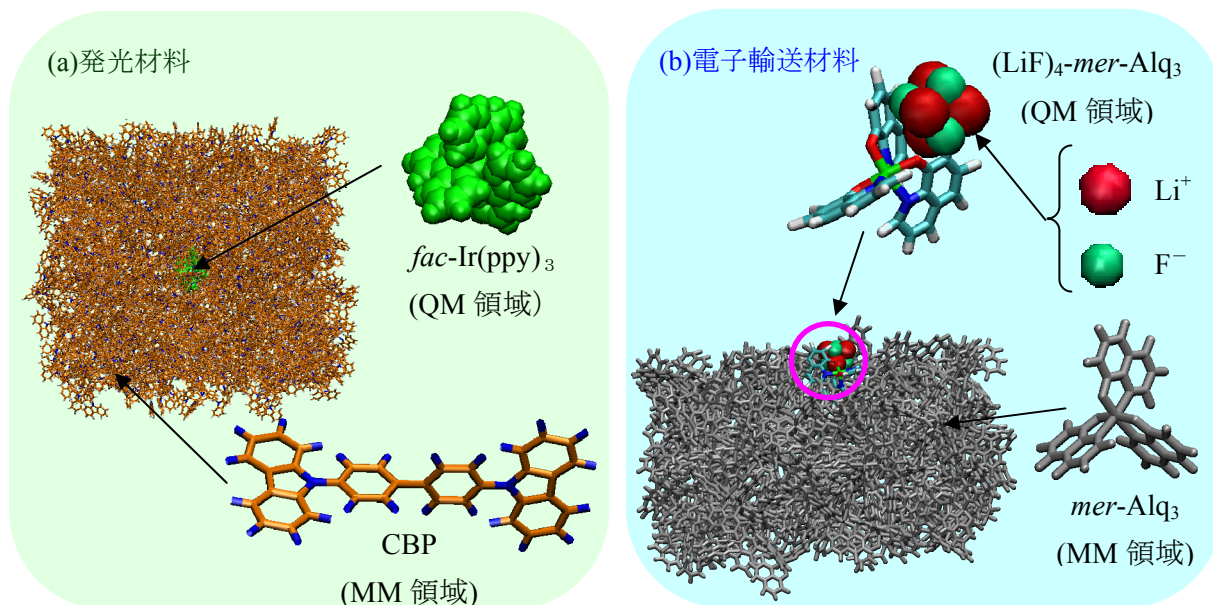


図2 MD に用いた(a)発光材料の基本セルと(b)電子輸送材料の基本セル

図2に示した基本セルを用いて MM MD シミュレーションを行い、得られた構造をもとに QM/MM MD を実行した。発光材料と電子輸送材料の QM 計算にはそれぞれ、B3LYP/LanL2DZ および B3LYP/6-31G(d)を用い、温度 300K、定積で周期的境界条件を課して行った。プログラムは Gaussian03¹ および GAMESS² を用いた。

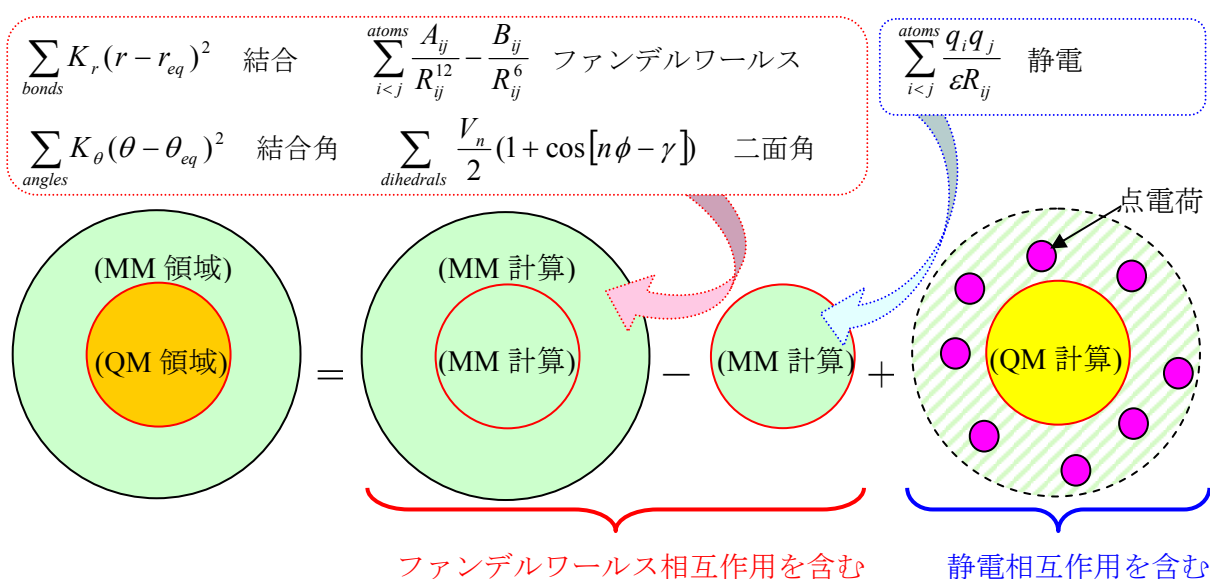


図3 QM/MM MD シミュレーションの概略図

発光過程の解析. QM/MM MD シミュレーションから得られた構造を熱平衡構造と仮定し、*fac*-Ir(ppy)₃ とそれに配位する CBP の 2 分子からなる分子対(図 4)を結合エネルギーおよび吸収波長の解析に用いた。結合エネルギーの解析には MP2/LanL2DZ 法を用い、Basis Set Superposition Error (BSSE)補正を行った。又、吸収波長の解析には B3LYP/LanL2DZ レベルの TD-DFT 法を、発光波長の解析には CASSCF による励起状態の計算を行った。

電子輸送過程の解析. QM/MM MD シミュレーションより得られた構造において、QM 領域の (LiF)₄-*mer*-Alq₃ とそれに配位した 1 分子の *mer*-Alq₃ からなる分子クラスターを結合エネルギーおよび電荷(電子およびホール)移動速度の解析に用いた。分子クラスターの構造最適化には B3LYP/6-31G(d)法を用い、得られた構造において信頼性の高い MP2/6-31G(d)法でエネルギー計算を行った。また電荷移動速度は次の Marcus の式³に基づいて算出した。

$$k_{e(h)} = \frac{4\pi}{h} \frac{t^2}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp \frac{-(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}$$

k_{et} : 電荷移動速度

λ : 再配置エネルギー

t : 電荷移動積分

【結果と考察】

1. 発光過程の解析

QM/MM MD からアモルファス層中の *fac*-Ir(ppy)₃ 分子の周りには 11 個前後の CBP が配位していることが明らかになった。また結合エネルギーの解析より分子間における芳香環同士が parallel displacement(PD)型または T-shape 型の配向を持つ時に大きな結合エネルギー⁴を持つことが明らかになった。シミュレーションにおける *fac*-Ir(ppy)₃ の幾何学的構造の変化は、主にフェニルピリジン環のねじれに帰着される。そこでまず、分子間相互作用が *fac*-Ir(ppy)₃ の幾何学的構造および吸収波長に与える影響を解析した。まず始めに、B3LYP/LanL2DZ 法によって孤立系分子として構造最適化した *fac*-Ir(ppy)₃ を用いて吸収波長の計算を行い解析した結果、400nm 付近において実験値⁵に類似したピークが得られたが、それよりも長波長側におけるショルダーは再現できなかった。一方、シミュレーションより得られた *fac*-Ir(ppy)₃ の幾何学的構造を用いて同様の計算を行った結果、構造最適化した *fac*-Ir(ppy)₃ と比べてややレッドシフトしショルダーにピークを持つ構造が出現した。このことから実験のスペクトルに見られるショルダーは、熱揺らぎによってフェニルピリジン環の平面構造が崩れたことが原因であると考えられる。また分子対について吸収波長の解析を行ったところ、結合エネルギーの大きな分子対は 350nm 付近の吸収強度が弱くなり 450~500

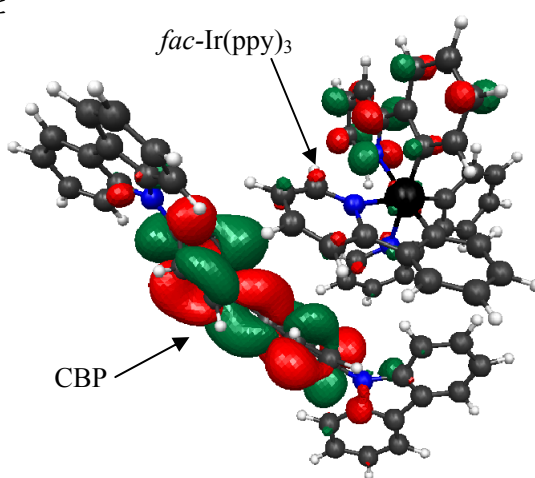


図 4 *fac*-Ir(ppy)₃ と CBP の MO (LUMO+2)

nm 付近のスペクトルがシフトすることが分かった。スペクトルのシフトについては分子間の芳香環同士が PD 型もしくは T-shape 型の配向をとることで HOMO または LUMO(フェニルピリジン上に広がる) 近辺が影響を受けたことによるものと考えることができる。また、それは相互作用の大きな分子対において *fac*-Ir(ppy)₃ の HOMO、LUMO 近辺の分子軌道のいくつかは CBP 上に広がっている⁶が確認されたことから妥当である。以下、分子対の励起状態の計算結果に関する詳細も当日発表する。

2. 電子輸送過程の解析

QM/MM MD によって電子輸送層(*mer*-Alq₃)と電子注入層(LiF)の界面付近で生じる可能な構造を解析した。LiF 表面から出るイオンのモデルとして cubic の(LiF)₄ クラスタを考えた。この時、Li⁺は *mer*-Alq₃ の酸素と配位し、さらに cubic の(LiF)₄ クラスタは planar となった。次に、(LiF)₄-*mer*-Alq₃ の周りに配位する *mer*-Alq₃ から、最も大きな結合エネルギーをとるもう一つの分子を選択し、この *mer*-Alq₃ と(LiF)₄-*mer*-Alq₃ の間の電荷(電子、ホール)移動速度を解析した。更に、同様の分子クラスターを用いて(LiF)₄ クラスタが配位していないときの電荷移動速度を解析し、(LiF)₄ クラスタが配位したときの影響について検討した。その結果、(LiF)₄ クラスタが配位すると *mer*-Alq₃ の電子移動速度は 22 パーセントに低下したが、ホール移動速度も 100 分の 1 になることがわかった。このことから LiF は電子輸送性の低下すなわち劣化の原因となるだけでなくホールブロッキングの役割を果たすことが明らかになった。

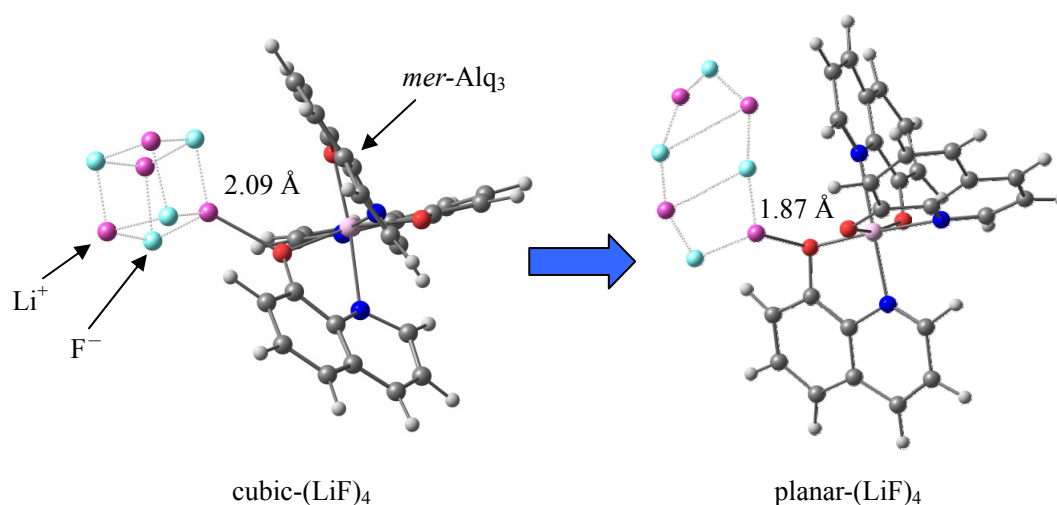


図5 *mer*-Alq₃ と(LiF)₄ クラスタ

【今後の展望】

すでに、Ir(ppy)₃ や FIrpic を始めとする発光材料やホスト材料の多くは研究⁷がなされてきた。発光材料は既存のドーパントとホストの組み合わせを変えることでその発光に関する特性を変えることが可能である。また、配位子にフッ素原子や新たな置換基などを導入したり、新規の配位子を用いることでも実現できると考えられる。理論的解析を行う方法は確立しつつあるので、今後はこれらの取り組みを用いて、新たな分子設計を行うつもりである。

今回は電荷移動速度を解析する際、分子クラスターの構造最適化を真空状態で行ったが、今後はQM/MM計算を用いた構造最適化を行い、分子クラスターの周りに配位する分子からの影響を受けた構造を再現することでそれぞれの分子との間の電荷移動速度を解析したいと考えている。更に、(LiF)₄クラスターが planar になる原因を明らかにしたい。今後は、*mer*-Alq₃だけでなく高い電子輸送性を示すと言われている silole についても同様の解析を行う予定である。

【参考文献】

- (1) M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, O.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, Gaussian 03, Gaussian, Inc., Wallingford, CT (2004)
- (2) M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, Jr. *J. Comput. Chem.* **14** (1993) 1347.
- (3) V. Coropceanu, J. Cornil, D.A. da Silva, Y. Olivier, R. Silbey and J. L. Brédas, *Chem. Rev.*, **107** (2007) 926-952.
- (4) T. Janowski, P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.*, **447** (2007) 27-32.
- (5) N. Ide et al., *Thin. Solid. Films*, **509** (2006) 164-167.
- (6) S. Koseki, T. Asada, T. Matsushita, *J. Comput. Theoret. Nanoscience*, **6** (2009) 1352-1360; T. Asada, S. Hamamura, T. Matsushita, S. Koseki, *Res. Chem. Int.* **in press** (2009).
- (7) T. Matsushita, T. Asada, S. Koseki, *J. Phys. Chem. A*, **110** (2006), 13295-13302; T. Matsushita, T. Asada, S. Koseki, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007), 6897-6903.

テトラチエニルエテンの環化による新規 π 共役システムの構築と その光および電気化学的特性の評価

(¹ 阪府大院工・² 阪府大院工エレクトロニックデバイス研)

池田 浩^{1,2}・岸上奈央¹・塚原典宏¹・水野一彦^{1,2}

【序】 有機トランジスタは、従来のシリコントランジスタに比べ、軽量、フレキシブル、低コスト、低温で大面積化が可能であるといった特長から、近年、注目を集めている。有機トランジスタの標準的材料として、p 型でキャリア移動度の高いペンタセンがある。しかしペンタセンはトランジスタ材料としては酸素に対する安定性に問題があり、また代替材料も少ないため、新規トランジスタ材料の開発が求められている。例えば最近ではチオフェン環を導入した様々な多環芳香族化合物^{1,2} (Chart 1) が報告されている。

多環芳香族化合物の合成法の一つに *cis*-スチルベン型の光環化反応がある (Scheme 1a)。ジヒドロフェナントレン (DHP) が生成する第 1 段階は、基質および条件によっては可逆となる。入江らのジチエニルエテン (DTE)³ や、当研究室のテトラ-3-チエニルエテン^{4,5,6} (TTE) のフォトクロミズムやエレクトロクロミズムはその好例である (Scheme 1b)。一方、DHP からフェナントレンを生成する第 2 段階は不可逆な脱水素反応であり、この反応を活かして様々な多環芳香族化合物を合成できる可能性がある。

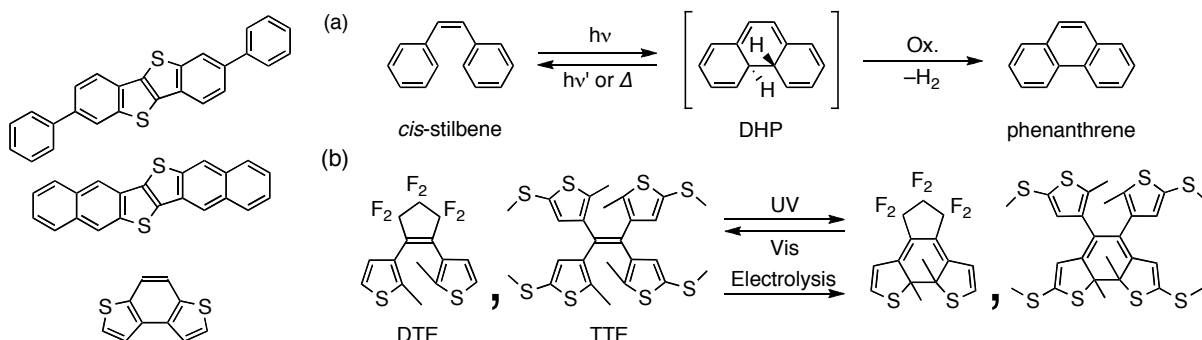
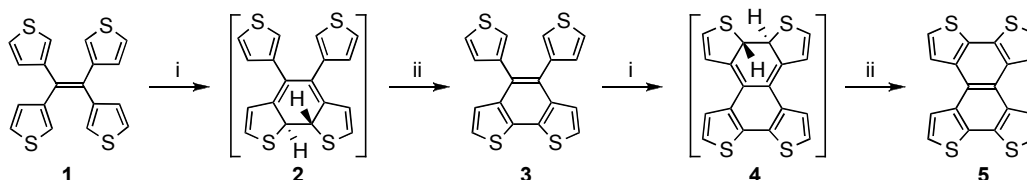


Chart 1

Scheme 1. Cyclizations of (a) *cis*-stilbene and (b) tetrathienylethene.

そこで本研究ではテトラ-3-チエニルエテン (**1**, Scheme 2) の光および電子移動反応による環化と、続く脱水素反応を用いて、新規 p 型有機トランジスタ材料の基本骨格となり得る 4,5-ジ-3-チエニルベンゾ[2,1-*b*:3,4-*b'*]ジチオフェン (**3**) およびナフト[2,1-*b*:3,4-*b'*:6,5-*b''*:7,8-*b'''*]テトラチオフェン (**5**) の合成と、その光および電気化学的特性の基礎評価を行った。



Scheme 2. Synthesis of **3** and **5** using (i) photo- and electron-transfer cyclization reaction followed by (ii) deprotonation.

【結果と考察】 基質 **1** を、3-ブロモチオフェンからジ-3-チエニルケトンを経由して合成後、その McMurry カップリング反応により合成した。基質 **1** を空気存在下、クロロホルム溶液中、Rayonet ランプ (350 nm) による照射で光反応を行うと、**5** が 45%の収率で生成した。一方、塩化メチレン溶液

中, 塩化鉄による電子移動反応を行うと, **3** が 42% の収率で生成した。

光化学的特性評価として, ジクロロメタン溶液中, **3** および **5** の紫外可視吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを測定した (Fig. 1)。その結果, 紫外可視吸収スペクトルではそれぞれ 338 および 364 nm に吸収極大波長を示し, それを励起波長として蛍光スペクトルを測定したところ, 366 および 390 nm にモノマー発光を観測した。また **3** および **5** は空気存在下, 暗所で溶液中に数日間放置しても安定であることが分かった。

電気化学的特性の評価として, サイクリックボルタンメトリーによる **3** および **5** の酸化電位の測定を行ったところ, 酸化波はいずれも不可逆波であり, ピーク電位はそれぞれ $E_{ap} = +1.35, +1.32$ V vs SCE であった (Fig. 2)。不可逆波となる原因は電解重合による 3^{+} および 5^{+} の分解と推定した。

また **3** の単結晶の X 線結晶構造解析を行った結果, 結晶中での最安定構造はビシナル位のチオフェン環が同方向

を向いた *parallel* 体であった (Fig. 3a)。単結晶中では二つのジチエノベンゼン骨格間の距離が 3.68 Å となる Dyad を形成し, π - π 相互作用を発現することが分かった。また Dyad 間の距離は 4.76 Å となり, パッキングに影響を与えている可能性がある (Fig. 3b)。

今後, 有機半導体の課題である溶解性, 電導性の向上を目指した **3** および **5** の誘導体を考え, さらに非対称テトラチエニルエテンなどの半導体材料の可能性を追求していく方針である (Chart 2)。

【文献】

- 1) Takimiya, K.; Kunugi, Y.; Otsubo, T. *Chem Lett.* **2007**, 36, 578–583.
- 2) Akimoto, I.; Kan'no, K.; Osuga, H.; Tanaka, K. *J. Lumin.* **2005**, 112, 341–344.
- 3) Irie, M. *Chem Rev.* **2000**, 100, 1685–1716.
- 4) Ikeda, H.; Sakai, A.; Namai, H.; Kawabe, A.; Mizuno, K. *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 8338–8342.
- 5) Ikeda, H.; Sakai, A.; Kawabe, A.; Namai, H.; Mizuno, K. *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 4972–4976.
- 6) Ikeda, H.; Kawabe, A.; Sakai, A.; Namai, H.; Mizuno, K. *Res. Chem. Int.* **2009**, in press.

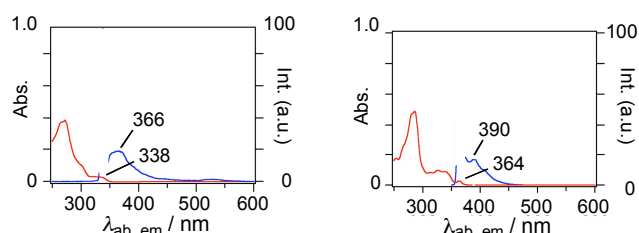


Fig. 1. UV-Vis (red) and fluorescence (blue) spectral of **3** and **5** in aerated CH_2Cl_2 (1.0×10^{-5} M). Excited wavelengths of **3** and **5** were 338 and 364 nm.

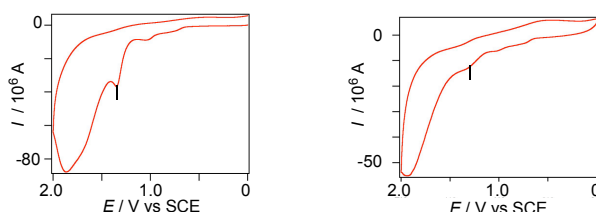


Fig. 2. Cyclic voltammograms (scan rate, 100 mV/s) of **3** (left) and **5** (right) in CH_2Cl_2 containing 0.1 M $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$.

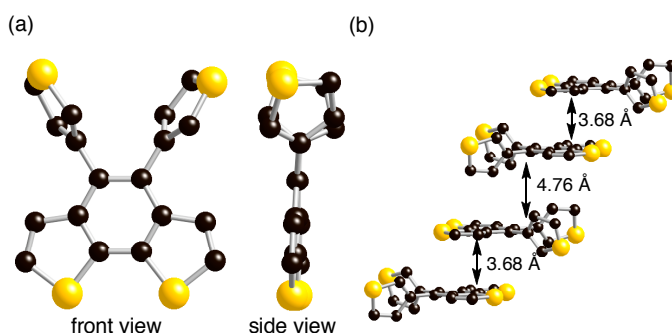


Fig. 3. ORTEP drawings of **3** [(a) molecular structure (b) crystal structures]. Hydrogen atoms are not shown for clarity.

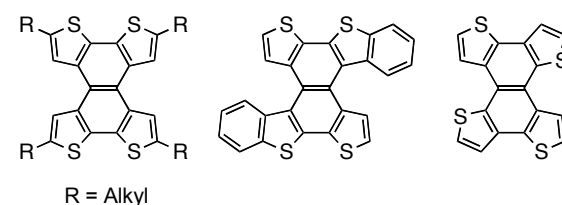


Chart 2

アリールエチニルシラン類の蛍光特性

阪府大院工¹・阪府大分子エレクトロニックデバイス研²・金沢大院自然科学³○藤井隆行¹・南田圭太¹・前多 肇³・水野一彦^{1,2}

近年、合成化学の目覚ましい進歩により多くの発光材料が研究開発されてきた。例えば、本研究でとりあげる有機ケイ素化合物もその代表的な例の一つである。有機ケイ素化合物にはケイ素の σ 結合と π 結合の間で σ - π 共役が存在し、吸光係数や蛍光量子収率といった光物理的特性に大きな影響があることが近年報告されてきた。有名なものでは、久新、松本らのトリフェニレン類¹⁾、唐津らのアントラセン類²⁾があり、いずれもシリル基の効果を見い出している。当研究室でもピレンにシリルエチニル基を1個から4個まで導入すると、吸光係数・蛍光量子収率が增大、吸収・蛍光波長が長波長シフトすることを報告した³⁾。しかし、依然未解明な部分も多く、特にシラペリサイクレン類⁴⁾やアリールエチニルシラン類⁵⁾の研究から示唆された、ケイ素を介した共役系の拡張については、いまだ結論は出ていない。また、問題点として、このような蛍光性化合物の多くが、実用に付される高濃度条件(固体、濃厚溶液)においては、分子間相互作用により励起状態から失活してしまうことがあげられる。

本研究では、アリールエチニルシラン類において、ケイ素上の官能基が光物理的特性にどのような影響を与えるかを調べるために、かさ高い置換基をもつ1-シリルエチニルナフタレン類 **1a-d**、1,4-ビスシリルエチニルナフタレン類 **2a-c**、および複数個のアリールエチニル基をもつフェニルエチニルシラン類 **3a-d**、1-ナフチルエチニルシラン類 **1a**、**4b-d**、4-メトキシ-1-ナフチルエチニルシラン類 **5a-d** について検討した。

まず、**1**、**2** を用いてかさ高い置換基をもつ化合物の物性評価を各種スペクトル測定から行った。**1** の希薄溶液での吸収・蛍光スペクトルでは、シリル基上の置換基を変えても吸収および蛍光波長に変化は見られなかったが、置換基がかさ高くなると吸光係数や蛍光強度が増大する傾向が見られた(Fig. 1)。また、**1**、**2** の濃度効果の検討から、自己消光の要因となる二つの現象が確認された。一つは、低濃度でも二分子や三分子の励起錯体が関与した消光過程が存在すること、二つ目は、高濃度では再吸収の影響が大きくなり、短波長側の蛍光が極端に弱くなることである。次に、担体としてKBrを用いた固体状態(粉体)の蛍光スペクトルを測定した。その結果、一置換体 **1** では、いずれ

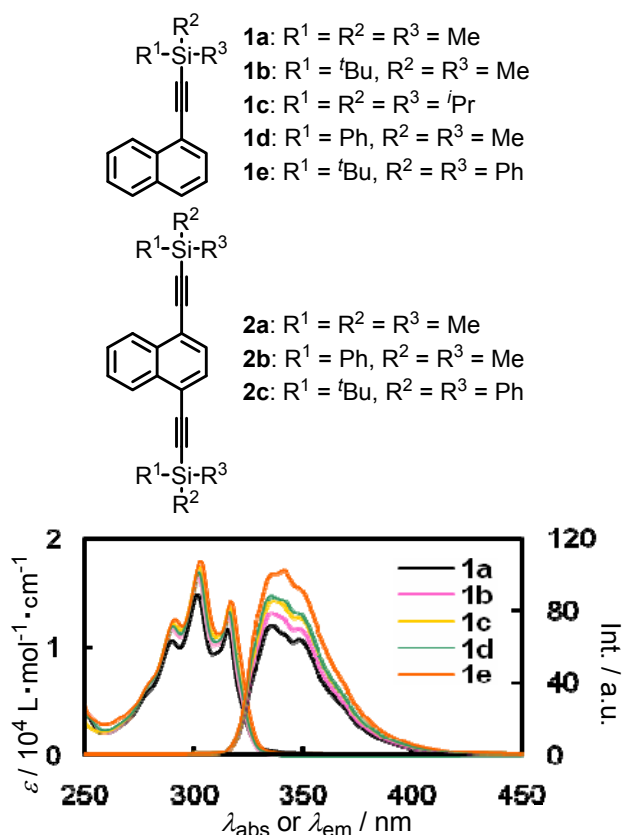


Figure 1. UV-vis absorption and fluorescence spectra of **1a-e** in aerated cyclohexane (Abs. at exciting wavelength were adjusted to 0.6 ± 0.02).

もエキシマー発光のみが観測され、二置換体 **2** では主にモノマー発光が観測された (Fig. 2)。

これらの結果から、ケイ素上の置換基のかさ高さによる立体障害が、分子間相互作用を弱くするので、三分子励起錯体の形成を困難となり、自己消光を緩和できることがわかった。また、シリルエチニル基のかさ高さはエキシマー形成時には立体障害の原因となり、置換数によって発光がモノマー発光かエキシマー発光かを制御できる可能性があることがわかった。

次に、ケイ素上に複数個のアリールエチニル基を導入した化合物フェニル体 **3a-d**、ナフチル体 **1a, 4b-d** (以下まとめて **4**)、メトキシナフチル体 **5a-d** を用いて、光物理的特性の評価を行った。吸収スペクトルから、フェニル体 **3**、ナフチル体 **4**、メトキシナフチル体 **5** いずれにおいてもアリールエチニル基の置換数が増加するとともに、吸光係数が増大することがわかった。同様に、蛍光スペクトルと蛍光量子収率についてはナフチル体 **4** とメトキシナフチル体 **5** では置換数の増加とともに、蛍光強度、量子収率が增大する傾向にあった (Fig. 3)。しかし、フェニル体 **3** では全く異なり、蛍光強度は二置換体までは増大したが、それ以上置換数を増やすと減少した。また、ナフチル体 **4** の蛍光寿命は置換数が増えると短寿命化していくのに対し、メトキシナフチル体 **5** のそれにはほとんど変化は見られなかった。また、ナフチル体 **4**、メトキシナフチル体 **5** の蛍光放射速度定数は、どちらも増加の傾向にはあったが、その増加の程度はナフチル体 **4** のほうがメトキシナフチル体 **5** の二倍であった。

今回検討した **3**、**4**、**5** では、ケイ素上にアリールエチニル基を複数個置換しても、大きな吸収・蛍光波長の変化が見られなかった。よって、多置換アリールエチニルシラン類の発色団は一つのアリールエチニル基の π 共役とケイ素との σ - π 共役までである。残りのアリールエチニル基は発色団の電子密度に影響を与える置換基であり、量子化学計算の結果より電子求引基としてはたらくものと結論した。

文献

- 1) S. Kyushin, H. Matsumoto, *et al.* 第 51 回有機金属化学討論会, **2004**, PA141.
- 2) T. Karatsu, A. Kitamura, *et al.* *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2005**, *18*, 65-68.
- 3) K. Mizuno, M. Inouye, *et al.* *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 824-831.
- 4) M. Unno, H. Matsumoto, *et al.* *Chem. Lett.* **2001**, 340-341.
- 5) A. Orita, J. Otera, *et al.* *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 489-498.

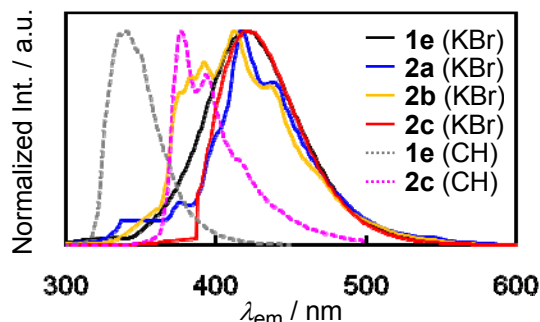


Figure 2. Fluorescence spectra of **1e** or **2a-c** dispersed in KBr (**1e** or **2a-c** / KBr = 10 mg / 600 mg) and **1e** or **2c** in aerated cyclohexane (CH, 1.0×10^{-2} M).

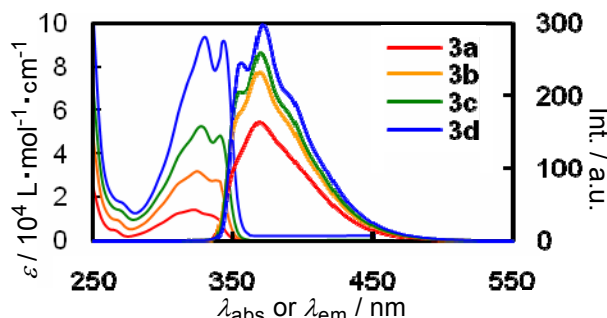
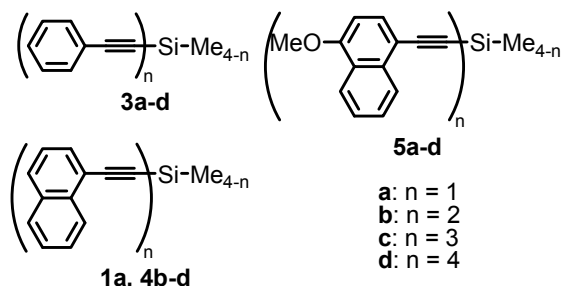


Figure 3. UV-vis absorption and fluorescence spectra of **5a-d** in aerated chloroform (Abs. at exciting wavelength were adjusted to 0.3 ± 0.02).

新規赤色りん光性イリジウム(III)錯体を用いた 高分子 EL 素子の作製と特性評価

工学研究科物質・化学系専攻応用化学分野
中澄研究室 辻元 英孝

1. 緒 言

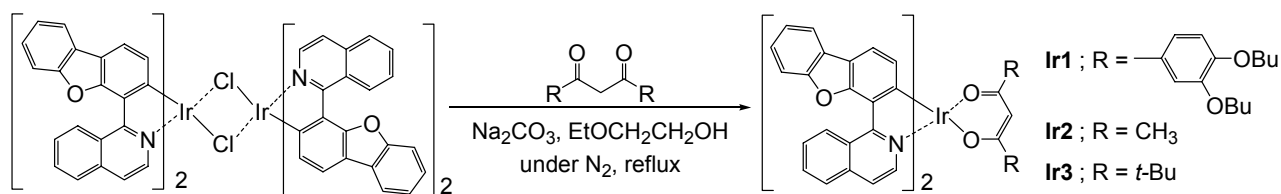
有機 EL 素子は、有機発光層でのキャリア再結合による色素の励起から発光を得るため、高効率自発光や高速応答などの特徴を有しており、次世代 FPD として期待されている。有機 EL 用発光材料には蛍光型とりん光型があるが、蛍光材料の内部量子収率の理論値が最大 25%であるのに対し、りん光材料では 100%を期待できる [1]。

我々は、スピコート法などの溶液塗布法によって低コストで素子作製が可能な色素分散型高分子 EL 素子 (PLED) に注目し、新規りん光性発光材料の開発を行ってきた [2, 3]。PLED では、高分子ホストに発光材料を分子分散させるため、有機媒体に対して高い溶解性を有する発光材料(ゲスト)が必要となる。そこで、りん光性ゲストとして C^N 配位子およびジケトン配位子を有するイリジウム(III)錯体を分子設計・合成し、ジケトン配位子に複数のブトキシ基を導入することで有機溶剤に対する高い溶解性ならびに高分子ホストに対する高い分子分散性を実現してきた。ここでは、 π 共役拡張型配位子を有する赤色りん光性イリジウム(III)錯体を中心に、これらをゲストに用いた PLED の素子特性の特性について述べる。また、青色りん光錯体との組み合わせによって得られる白色 EL の可能性についても紹介したい。

2. 高効率発光赤色りん光性イリジウム(III)錯体 **Ir1–Ir3** の開発

(1) **Ir1–Ir3** の合成

赤色りん光性イリジウム(III)錯体 **Ir1–Ir3** を Scheme 1 に従って合成した。C^N 配位子に 1-(dibenzo[*b,d*]furan-4-yl)isoquinoline を用いたイリジウム(III) μ -クロロダイマーとジケトン (1,3-bis(3,4-dibutoxyphenyl)propane-1,3-dione (bpp)、acetylacetone (acac)、および dipivaloylmethane (dpm)) を 2-エトキシエタノール中 Na₂CO₃ 存在下反応させ、**Ir1–Ir3** を収率 57-65%で得た。



Scheme 1.

(2) PLED の作製・特性評価

ホール注入層として PEDOT:PSS を塗布した ITO ガラス基板上に、トルエン溶液からのスピスコ

ート法によって、ポリビニルカルバゾール（PVCz）とオキサジアゾール誘導体 PBD の混合物（ホスト）とりん光性ゲストからなる発光層（PVCz:PBD:ゲスト = 1:0.3:0.04, wt/wt/wt）を製膜した。次いで、電子注入層および陰極として CsF/Al を真空蒸着した。最後に、水分や酸素による素子の劣化を防ぐために乾燥剤（MgO）を設置し、光硬化性樹脂を用いてキャビティガラス中に封止した。発光層の製膜以降の工程は、グローブボックス中 Ar 雰囲気下で行った。PLED の特性評価には、浜松ホトニクス社製 C9920-11 輝度配向特性測定装置を用いた。

Ir1–Ir3 はトルエン中室温下でほぼ同一の発光スペクトルを示し、639 nm に発光極大が認められた。また、同条件下でこれらの発光材料の PL 量子収率を測定したところ、0.61、0.49 および 0.55 となり、溶液中での **Ir1** の PL 量子収率は **Ir2** および **Ir3** に比べてわずかながら大きな値を示した。一方、**Ir1–Ir3** を 1.5 wt% ドープしたポリメタクリル酸メチル薄膜の発光量子収率は 0.17、0.06、および 0.08 であり、**Ir1** は他の 2 つに比べて高い発光量子収率を示した。このことから、bpb ジケトン配位子は他のジケトン配位子に比べて、ポリマー薄膜中において効率のよい発光をもたらすことがわかった。

Fig.1 に **Ir1** を発光材料に用いた PLED-1 の電流密度–電圧–輝度 (J - V - L) 曲線を示す。直流電圧を印加することにより、5 V から発光が開始し、16.5 V において最大輝度 7266 cd m^{-2} の、NTSC 基準である赤色 CIE 色度 $(x, y) = (0.67, 0.33)$ を十分に満たす $(0.68, 0.31)$ の鮮明な赤色発光が認められた。**Ir1–Ir3** を発光材料に用いた PLED (以下、PLED-1–PLED-3) の電界発光特性を Table 1 に示す。これらの EL 特性を比較すると、発光輝度をはじめとするいずれの EL 特性についても **Ir1** を発光材料とした PLED で最も高い値が得られ、ポリマー薄膜中での発光量子収率と同様の傾向が見られた。以上の結果から、bpb ジケトン配位子は有機媒体への溶解性を向上させるだけでなく、EL 特性の向上にも効果的であることが示唆された。

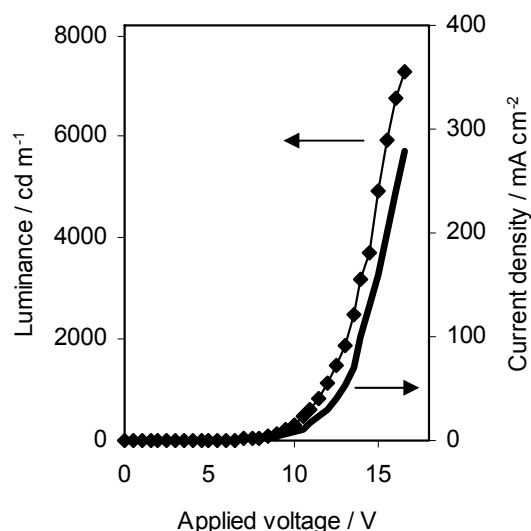


Fig. 1. J - V - L characteristics of PLED containing **Ir1** as an emitting dopant.

Table.1. EL performance of PLED-1–PLED-3 containing **Ir1–Ir3** as emitting dopants.

	PLED-1	PLED-2	PLED-3
$V_{\text{turn-on}} / \text{V}$	5.0	6.5	6.0
$L_{\text{max}} / \text{cd m}^{-2}$	7266 @16.5 V	4575 @16.5 V	4109 @16.5 V
$\eta_j (\text{max}) / \text{cd A}^{-1}$	3.9 @9.0 V	1.6 @10.5 V	1.9 @10.5 V
$\eta_p (\text{max}) / \text{lm W}^{-1}$	1.4 @7.5 V	0.49 @10.5 V	0.56 @10.5 V
$\eta_{\text{ext}} / \%$	6.4 @9.0 V	2.9 @10.5 V	3.3 @10.5 V
CIE (x, y)	(0.68, 0.31)	(0.68, 0.31)	(0.68, 0.31)
$\lambda_{\text{EL}} / \text{nm}$	637	639	636

3. 二色発光型りん光性白色高分子 EL 素子の作製

白色の電界発光を得るためには、補色関係にある 2 種、もしくは RGB の 3 種の発光材料を同時に発光させる必要がある。また、素子構造としては、これら発光材料を単一発光層中に添加するものと各色発光層を多層に積層するものが考えられる [4]。我々は、簡便な方法で作製できる白色有機 EL 素子の開発を目指して、新規合成した赤橙色りん光性イリジウム(III)錯体 **Ir4** と青緑色りん光性イリジウム(III)錯体 **Ir5** (Fig.2) とを単一発光層にドーブした白色高分子 EL 素子(以下、WPLED)の作製を試みた。

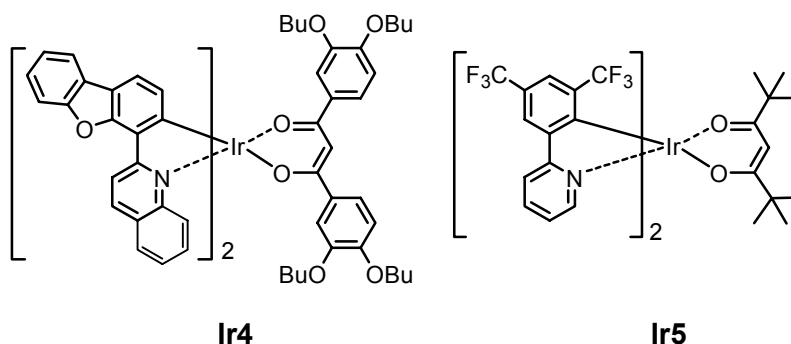


Fig. 2. Structures of iridium(III) complexes **Ir-4** and **Ir-5**.

(1) **Ir4** および **Ir5** の合成

Ir4 および **Ir5** は Scheme 1 と同様の方法で合成した。 $C^{\wedge}N$ 配位子に 2-(dibenzo[*b,d*]furan-4-yl)quinoline および 2-(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)pyridine を用いたイリジウム(III) μ -クロロダイマーと bpp ジケトン配位子および dpm ジケトン配位子を反応させることによって **Ir4** および **Ir5** をそれぞれ 51% および 88% の収率で得た。

(2) PLED の特性評価

Ir4 および **Ir5** を発光材料に用いた PLED(以下、**PLED-4** および **PLED-5**)それぞれについて EL 特性を評価した。**PLED-4** は 4.5 V から赤橙色発光が始まり、19.5 V において 23300 cd m^{-2} の輝度が得られた。また、**PLED-5** では 4.5 V から青緑色の発光が始まり、13.0 V において最大輝度 2600 cd m^{-2} が得られた。これらの素子の EL スペクトルはともに、発光材料の PL スペクトルとほぼ同様なものであった (Fig.3, λ_{EL} : **PLED-4**; 610 nm, **PLED-5**; 476 nm)。以上の結果から、**Ir4** および **Ir5** を発光材料に用いることによって可視全領域において発光が得られることが示唆された。

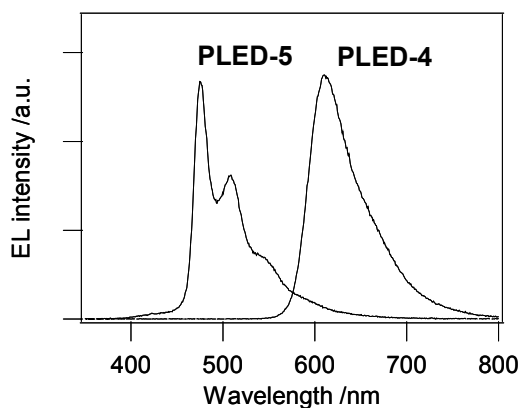


Fig. 3. EL spectra of **PLED-4** and **PLED-5**.

(3) WPLED の特性評価

補色関係にある **Ir4** および **Ir5** を発光材料として単一発光層中にドーブし、WPLED を作製した。発光材料間のエネルギー移動を考慮して **Ir4** と **Ir5** の混合比率の最適化を行ったところ、**Ir5/Ir4** = 100 (wt/wt) に調整した場合に Fig.4 に示すような白色の EL 発光が得られた。発光は 4.0 V から始まり、13.0 V において最大輝度 4200 cd m^{-2} が得られた。電力効率および外部量子効率の最大値はそれ

ぞれ 2.4 lm W^{-1} (6.0 V) および 2.3% (6.0 V) であり、光源用途としてはさらなる EL 特性の改善が必要である。しかしながら、色度としては CIE (x, y) = (0.36, 0.38) が得られ、理想的な白色である (0.33, 0.33) に近い値が得られた。

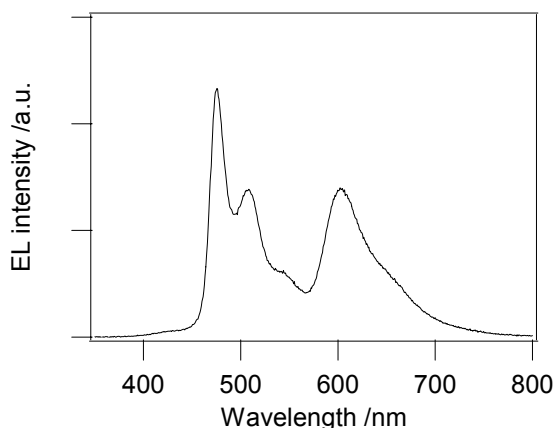


Fig. 4. EL spectrum of WPLED containing **Ir4** and **Ir5** as emitting dopants.

Table.2. EL performance of WPLED containing **Ir4** and **Ir5** as emitting dopants.

WPLED	
$V_{\text{turn-on}} / \text{V}$	4.0
$L_{\text{max}} / \text{cd m}^{-2}$	4200 @13.0 V
$\eta_i (\text{max}) / \text{cd A}^{-1}$	4.9 @7.0 V
$\eta_p (\text{max}) / \text{lm W}^{-1}$	2.4 @6.0 V
$\eta_{\text{ext}} / \%$	2.4 @7.0 V
CIE (x, y)	(0.36, 0.38)

4. おわりに

ここでは、溶液塗布型有機 EL 素子の作製に適したりん光材料の開発を目的として、新規なビスシクロメタル化イリジウム(III)錯体の合成と、それらを用いた PLED の作製について論じた。複数のブトキシ基を導入したジベンゾイルメタン系補助配位子を用いることで、溶液塗布による素子作製が簡便化するとともに、有機 EL への応用に有利な特性を付与することができた。新規開発したりん光材料を用いて白色発光素子も作製し、CIE 色度(0.36, 0.38)の発光素子を得ることに成功した。現段階では、駆動電圧も高く、発光効率も良好ではない。今後、キャリア輸送材料などの周辺部材の開発も含め、新たな素子構造について検討する必要がある。

参考文献

- [1] M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 4 (1999).
- [2] 辻元英孝、飛鳥穂高、乾祐巳、八木繁幸、中澄博行、櫻井芳昭、日本化学会第 89 回春季年会予稿集 3-L2-19 (2009).
- [3] H. Tsujimoto, S. Yagi, Y. Honda, H. Terao, T. Maeda, H. Nakazumi, and Y. Sakurai, *J. Luminescence*, in press.
- [4] J. Kido, H. Shionoya, and K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2281(1995).

オリゴカルバゾール骨格を配位子に含むりん光性白金錯体の合成と有機 EL への応用

工学研究科 物質・化学系専攻 応用化学分野

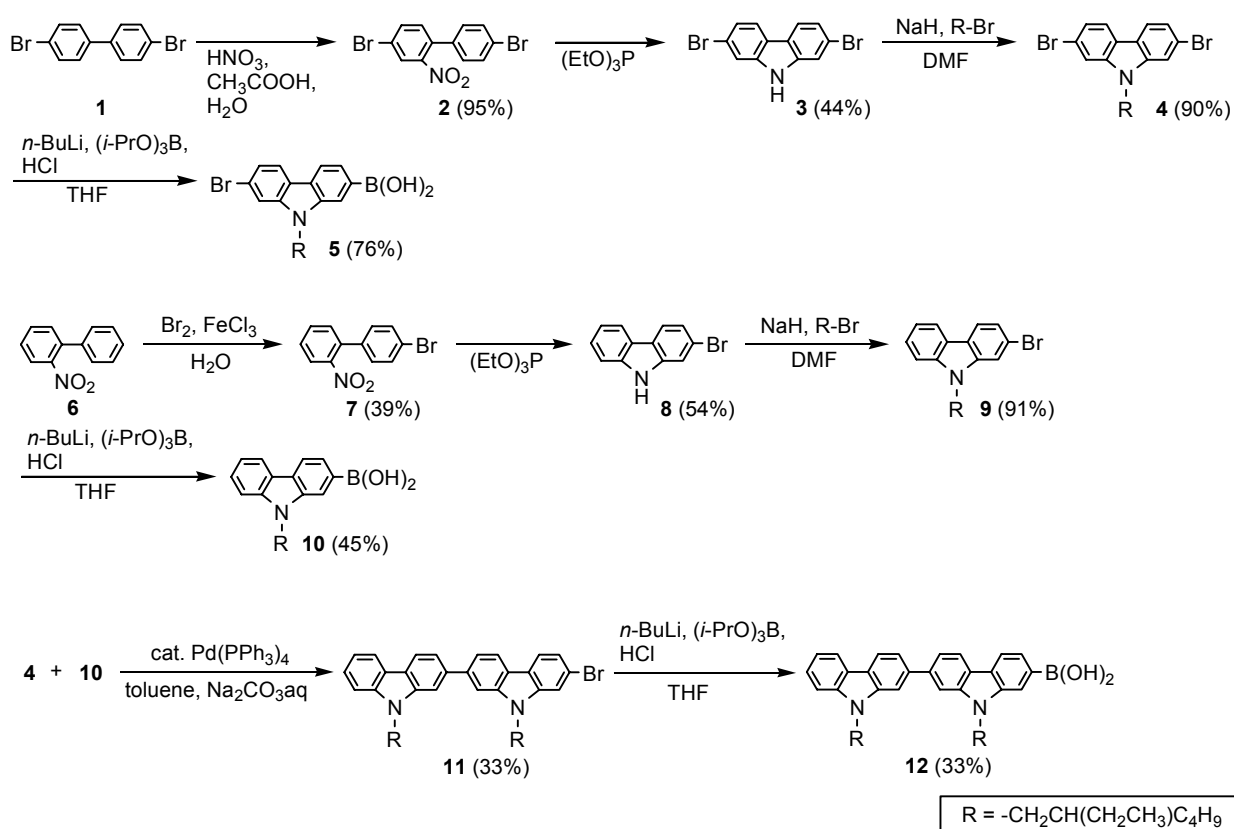
中澄研究室 寺尾洋人

1. 緒言

有機電界発光(有機 EL)素子は、有機発光層でのキャリア再結合による色素の励起から直接発光を得ることから高効率自発光や高速応答などの特徴を有しており、次世代の薄型ディスプレイや無機 LED に次ぐ照明素子への応用が期待されている。しかしながら、従来の真空蒸着法で作製される素子では、生産コストや素子の大面積化などの解決すべき問題点が残されている。

我々は、溶液塗布法による低コストでの素子作製が可能な高分子 EL 素子(PLED)に注目し、PLED に適した材料開発について研究を行なっている。PLED では、溶液塗布に適した高い溶解性を有する材料が必要であり、このような要件を満たすりん光材料は少ない。また、有機 EL 素子の高性能化の指針の一つとして、発光層における効率的なキャリア再結合が挙げられる。本研究では、有機溶媒への高い溶解性を持ち、かつホール輸送能と電界発光能を併せ持つ新規なりん光材料として、共役オリゴカルバゾール誘導体を配位子とするシクロメタル化白金(II)錯体を合成し、それらを発光ドーパントとして用いた PLED の EL 特性について検討した。

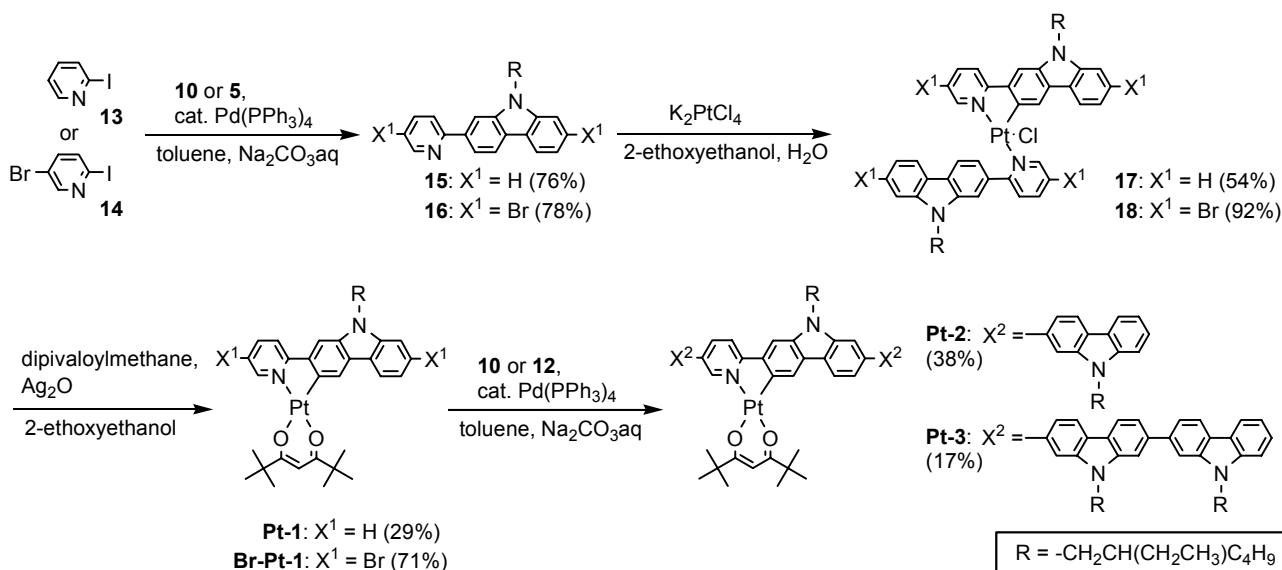
2. 合成



Scheme.1

まず、ホール輸送ユニットを有するりん光性白金(II)錯体の合成に必要なカルバゾール系前駆体**5**、**10**および**12**の合成をScheme 1に示す。まず、4,4'-ジブロモビフェニル**1**をニトロ化することで**2**を収率95%で得た後、亜リン酸トリエチル中にて加熱することで2,7-ジブromoカルバゾール**3**を収率44%で得た。次に、有機溶媒への溶解性を高めるために、**3**を2-エチルヘプチル基で*N*-アルキル化した**4**を収率90%で合成した[1]。こうして得た**4**に-78°C下にて*n*-BuLiを加えホウ酸イソトリプロピルを作用させた後、加水分解することでカルバゾールボロン酸誘導体**5**を収率45%で得た[2]。同様に、4-ブromoビフェニル**6**をブromo化することで**7**を収率39%で得た後、環化およびアルキル化によって*N*-アルキル化ブromoカルバゾール**9**を合成し、さらに**9**のボロン酸化によってカルバゾールボロン酸誘導体**10**を収率45%で得た[3]。一方、**4**と**10**を鈴木-宮浦クロスカップリングによって連結することでカルバゾール二量体**11**が収率33%で得られ、**11**をボロン酸化することでボロン酸修飾カルバゾール二量体**12**を収率33%で得た。

次に、シクロメタル化白金(II)錯体 **Pt-1–Pt-3** の合成を Scheme 2 に示す。2-ヨードピリジン **13** と **10** との鈴木-宮浦クロスカップリング反応によってピリジルカルバゾール **15** を収率 76%で得た後、**15** とテトラクロロ白金酸カリウムとを反応させることで白金単核錯体 **17** を収率 54%で合成した。さらに **17** とジピバロイルメタンを酸化銀存在下にて反応させることで、シクロメタル化白金(II)錯体 **Pt-1** を収率 29%で得た[4]。 **Pt-2** および **Pt-3** の合成についても Scheme 2 に示すが、まず、5-ブromo-2-ヨードピリジン **14** と **5** からピリジルカルバゾール **16** を収率 78%で得た後、白金単核錯体 **18** を経て、りん光性白金(II)錯体 **Br-Pt-1** を得た。そして **Br-Pt-1** と **10** または **12** との鈴木-宮浦クロスカップリングによって **Pt-2** および **Pt-3** をそれぞれ収率 38%および 17%で得た。



3. 結果と考察

Fig. 1にCHCl₃中298 K下における**Pt-1–Pt-3**の紫外-可視吸収(Uv-Vis) スペクトルおよび発光(PL) スペクトルを示す。また、これら錯体の光学特性をTable 1にまとめた。いずれの錯体でも100 nm以上の大きなStokesシフトが観測され、これらの発光はりん光であることが示唆された。**Pt-1**は561 nmに発光極大が観測されたのに対し、カルバゾールユニットを付与した**Pt-2**では597 nmに観測され、**Pt-1**に比べ発光極大が36 nm長波長化した。また、**Pt-2**からさらにカルバゾールユニットを伸長した

Pt-3では、さらなる長波長化はほとんど認められず、発光極大は601 nmであった。PL量子収率は**Pt-1**で12%、**Pt-2**で11%、**Pt-3**で8%とカルバゾールユニットの数に関係なくほぼ同様な値が認められた。

次に、これら錯体を用いて PLED を作製し、EL 特性評価を行なった。素子構造は ITO (150 nm)/PEDOT:PSS (40 nm)/発光層 (100 nm)/CsF (1.0 nm)/Al (250 nm)であり、発光層の構成は PVCz: PBD: 発光材料 = 1: 0.15: 0.1 (wt/wt/wt)とした。なお、PEDOT:PSS 層および発光層はスパインコート法で、CsF および Al 層は真空蒸着法でそれぞれ積層した。作製した素子の EL スペクトルを Fig. 2 に、EL 特性を Table 2 に示す。**Pt-1** を含む素子では 565 nm に、**Pt-2**、**Pt-3** を含む素子では 599、604 nm にそれぞれ発光極大が認められた。PL スペクトルと同様にカルバゾールユニットを付与した **Pt-2** および **Pt-3** では、**Pt-1** に比べて EL スペクトルの長波長化が認められた。最大発光輝度については **Pt-1** で 11350 cd m^{-2} を得たが、カルバゾールユニットの伸長と共に輝度の低下が見られた。また、電流効率・電力効率・外部量子効率も同じ様な傾向が認められ、カルバゾールユニットの伸長にともなって EL 特性は低下した。一方で、定電圧下 (14 V) での電流密度は **Pt-1** から **Pt-3** にかけて増加することから、カルバゾールユニットの付与によってホール注入が促進されていることが示唆された。以上の結果に加え、**Pt-1-Pt-3** の PL 量子収率がほぼ同じであることを考慮すると、EL 特性の低下は過剰なホール注入によるキャリアバランスの崩れに起因すると考えられる。

以上の結果を踏まえ、電子輸送材料である PBD の添加量を増加させることによってキャリアバランスを改善させ、EL 特製の向上を試みた。PBD の添加割合を

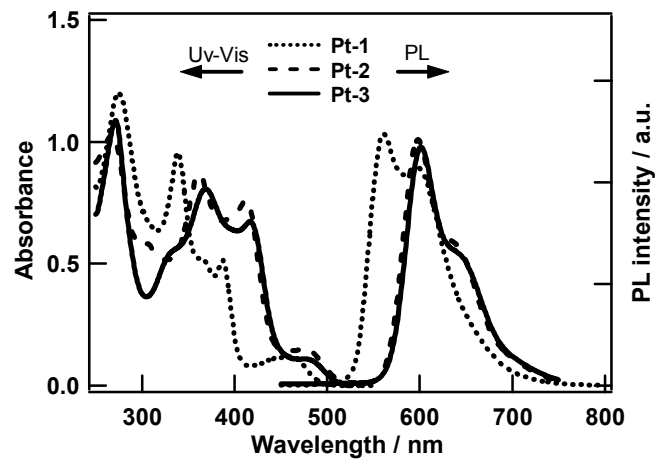


Fig. 1. Uv-Vis and PL spectra of **Pt-1-Pt-3** in CHCl_3 at 298 K

Table 1. Optical properties of **Pt-1-Pt-3** in CHCl_3 at 298 K

Complex	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	$\Phi_{\text{PL}}/\%$
Pt-1	275, 339, 388, 461	561	12
Pt-2	268, 362, 412, 476	597	11
Pt-3	272, 369, 417, 477	601	8

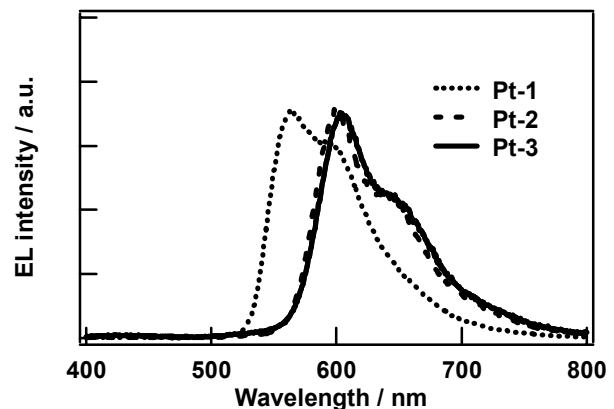


Fig. 2. EL spectra of PLEDs containing **Pt-1-Pt-3** as emitters.

Table 2. EL performance of PLEDs containing **Pt-1-Pt-3**

	Pt-1	Pt-2	Pt-3
$V_{\text{turn-on}}/\text{V}$	4	4	4.5
$L_{\text{max}}/\text{cd m}^{-2} (@\text{V})$	11350 (15)	3416 (15)	2040 (15.5)
$\eta_j/\text{cd A}^{-1} (@\text{V})$	14.6 (8.5)	4.9 (9)	3.3 (8)
$\eta_p/\text{lm W}^{-1} (@\text{V})$	5.4 (8.5)	1.9 (8)	1.3 (8)
$\eta_{\text{ext}}/\%$ (@V)	5.2 (8.5)	3.1 (8)	2.3 (8)
$J/\text{mA cm}^{-2} (@\text{V})$	205 (14)	214 (14)	300 (14)
CIE (x, y)	(0.51, 0.48)	(0.61, 0.38)	(0.61, 0.38)
$\lambda_{\text{EL}}/\text{nm}$	565	599	604

Table 3 に示す A, B, C および D とした素子を **Pt-1–Pt-3** について作製した。PBD 添加割合に対する最高輝度への影響を各錯体間において相対的に比べるため Fig. 3 を作成した。Fig. 3 より各錯体ともに PBD 添加量の増加にともない最高発光輝度の向上が確認された。これは、我々の予想通りキャリアバランスが改善された結果であると考えられる。また、**Pt-2** および **Pt-3** は **Pt-1** に比べ最高輝度の増加率が大きくなっていることから、これら二つの錯体は優れたホール輸送能を有していることが示唆される。

4. 結論

我々はホール輸送能と電界発光能を併せ持つ新規なりん光材料として、共役オリゴカルバゾール誘導体を配位子とするシクロメタル化白金(II)錯体を合成した。

PL は **Pt-1** で 561nm、**Pt-2** で 597nm、**Pt-3** で 601nm であり、カルバゾールユニット

の伸長にともない長波長化が認められた。また、EL も PL とくらべ若干のレッドシフトが認められるもののほぼ同様なスペクトルを得た。EL 特性はカルバゾールユニットの伸長にともない、最高輝度・電流効率・電力効率・外部量子効率ともに低下が認められた。一方で、定電圧の電流密度は向上し、PBD 添加量の増加による最高輝度の向上が **Pt-2** および **Pt-3** において顕著に見られた。このことから、これら錯体は優れたホール輸送能を有しており、EL 特製の低下はキャリアバランスの崩れによることが示唆された。

【参考文献】

- [1] Dierschke, F.; Grimsdale, A. C.; Müllen K. *Synthesis* **2003**, 2470.
- [2] Tavasli, M.; Bettington, S.; Bryce, M. R.; Batsanov, A. S.; Monkman, A. P. *Synthesis* **2005**, 1619.
- [3] Sonntag, M.; Strohriegel, P. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4736.
- [4] Brooks, J.; Babayan, Y.; Lamansky, S.; Djurovich, P. I.; Tsyba, I.; Bau, R.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3055.

Table 3. The construction of the emitting layer

Entry	PVCz: PBD: Pt-1–Pt-3 (wt/wt/wt)
A	1 : 0.075 : 0.1
B	1 : 0.15 : 0.1
C	1 : 0.30 : 0.1
D	1 : 0.45 : 0.1

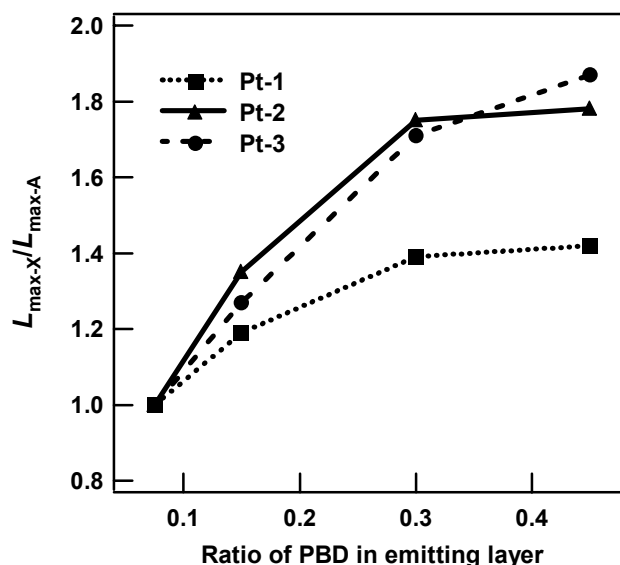


Fig. 3. Effects of the addition of PBD on L_{\max}

可溶性低分子半導体を用いた 塗布型有機トランジスタの作製と評価

○和久田 翔悟¹, 永瀬 隆^{1,2}, 小林 隆史^{1,2}, 瀧宮 和男³, 池田 征明⁴, 内藤 裕義^{1,2}

¹大阪府立大学 大学院工学研究科, ²大阪府立大学 分子エレクトロニックデバイス研究所 (RIMED),

³広島大学 大学院工学研究科, ⁴日本化薬 株式会社

wakuta@pe.osakafu-u.ac.jp

1. はじめに

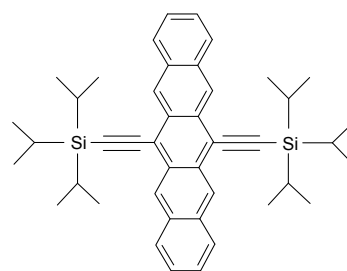
有機半導体を活性層として用いた有機電界効果トランジスタ (OFET) は、大面積回路を低温、低コストプロセスで形成できるため、フレキシブル基板上的アクティブマトリックスディスプレイや電子ペーパー、RF-ID タグ等のフレキシブルエレクトロニクスへの応用が期待されている[1]。OFET の作製法は真空プロセスと溶液プロセスに大別できる。真空蒸着により形成されるペンタセン等の低分子半導体薄膜を用いた OFET では、アモルファスシリコンの有する電界効果移動度 ($1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) が達成されており、ペンタセン OFET をバックプレーンとしたフレキシブル有機 EL ディスプレイの試作が既に一昨年に報告されている[2]。一方、溶液プロセスでは、有機半導体層をスピコートやインクジェット等の低コストな方法で形成できるプロセス上の利点があるが、蒸着膜に比べて、可溶性の有機半導体のキャリア移動度が低いという課題があった。近年、移動度 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える可溶性の低分子半導体が開発され、これを契機に可溶性の有機半導体を用いた塗布型 OFET に関する研究開発が活発化している。代表的な可溶性低分子半導体には、6,13-bis(triisopropyl-silyl)ethynyl-pentacene (TIPS-Pentacene) [3] や dioctylbenzothieno[3,2-b] benzothiophene (C8-BTBT) [4] (図 1) がある。

本研究で用いる C8-BTBT は有機溶剤に高い溶解性を有し、自己組織的に結晶性の高い薄膜を形成

することで、最大で $1.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の高い電界移動度を示し、また、深い HOMO 準位 (5.7 eV) を有することで極めて高い大気安定性を有する特長がある。一方、このような特性は、それぞれ、結晶グレインサイズの違いによるデバイス特性のばらつきや電極-有機半導体の間の大きな接触抵抗を生じるといった実用化に向けた課題がある。

そこで本研究では、可溶性低分子半導体 C8-BTBT を用いた OFET のデバイス性能を向上させることを目的とし、自己組織化単分子膜 (SAM) を用いた電極-有機半導体の電荷注入障壁及び絶縁性ポリマーへの分散によるデバイス特性の改善を検討した。

(a)



(b)

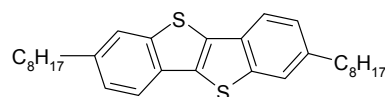


図 1：可溶性低分子半導体(a) TIPS-Pentacene 及び(b) C8-BTBT の化学構造。

ポリマー分散膜は分子分散ポリマー (molecularly doped polymer) として電子写真感光体に古くから用いられてきた系であるが、可溶性低分子半導体の分散では相分離を起こすことで層状構造を形成することが近年見出されており[5,6]、デバイス特性のばらつきや印刷プロセスにおける溶液粘度の制御や基板への濡れ性の改善が報告されている。

2. 実験

図2に作製した OFET のデバイス構造を示す。基板には表面に熱酸化 SiO_2 (300 nm) を有する n^+ -Si ウェハを用いた。基板上にフォトリソグラフィ及びリフトオフ法を用いてチャネル長 50 μm 、チャネル幅 3 mm の Cr/Au のソース・ドレイン電極を形成した。電極-有機半導体の電荷注入の改善には末端にチオール基を有する pentafluorothiophenol (PFTP) SAM を用いた。PFTP SAM は分子の双極子により電極仕事関数を増加させることが報告されており[7]、有機 EL[8]のホール注入層として広く用いられている。PFTP SAM 溶液に基板を浸漬することで、選択的に Au 電極上に SAM を形成した。有機溶剤で洗浄後、基板上に C8-BTBT または poly(bisphenol A carbonate) (PC) に分散した C8-BTBT (C8-BTBT: PC) をスピコート法により塗布し、乾燥させることで、ボトムコンタクト型の OFET を作製した。また比較として、Au 電極を SAM 処理しない C8-BTBT FET も作製した。FET 測定は室温下、窒素置換したグローブボックス内で行った。

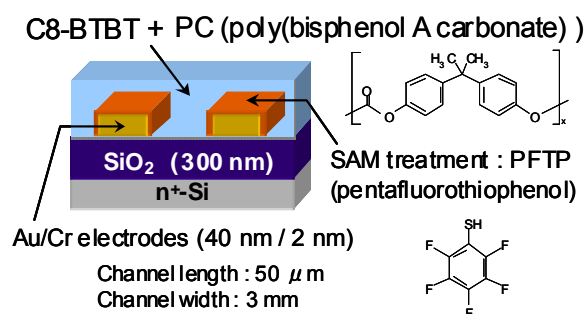


図2: デバイス構造 (ボトムコンタクト型).

3. 結果及び考察

図3に C8-BTBT FET において Au 電極に PFTP SAM 処理を施した素子と処理を施さない素子の伝達特性の一例を示す。図3(a)より、電極無処理の素子では閾値電圧が高く、飽和電流は 1 μA 台と低い値を示していることが分かる。これより算出した飽和領域の電界効果移動度は $4.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と得られた。一方、図3(b)の PFTP 処理を施した素子では、飽和電流値が 10 μA 台まで向上し、また、閾値電圧はほぼ 0 V となり、良好な立ち上がり特性を示していることが分かる。電界効果移動度は $5.7 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と得られ、PFTP 処理を施さない素子と比べて、2 桁以上、向上することが分かった。これは PFTP 処理を施さない素子では、Au 電極の仕事関数 (5.0 eV) が C8-BTBT の HOMO 準位 (5.7 eV) と大きく異なるために、ホール注入に対するショットキー障壁が形成されることで、大きな接触抵抗が生じるためであると考えられる。この際に見かけ上、電界効果移動度が低下することとなる。一方、PFTP 処理を施した素子では、Au の仕事関数が増加することで、電極-有機半導体界面でのホール注入障壁が低下するこ

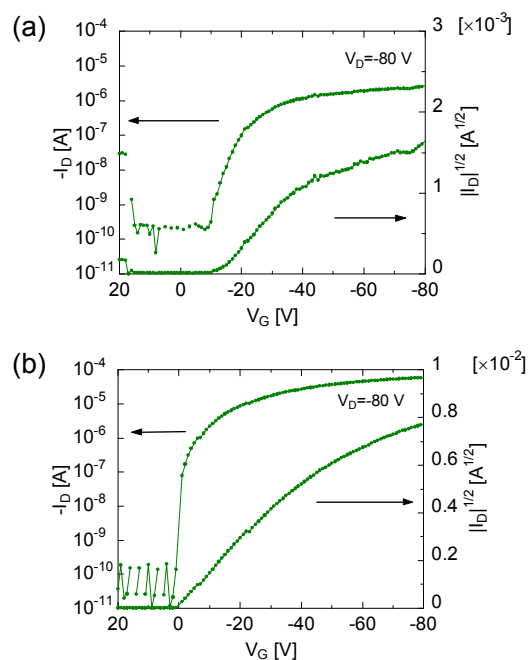


図3: C8-BTBT FET の伝達特性.

(a) 電極表面処理無し. (b) PFTP 電極表面処理.

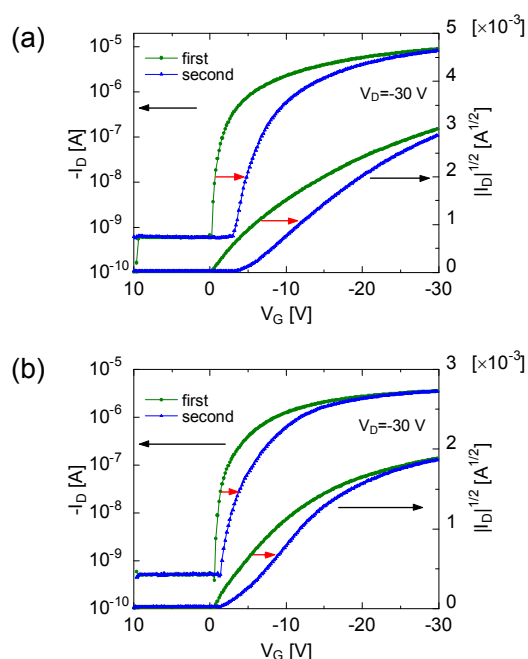


図 4 : (a) C8-BTBT FET 及び (b) C8-BTBT : PC FET の伝達特性.

とで、移動度が向上したと考えられる。電極の SAM 処理により、ボトムコンタクト構造でも良好な FET 特性を得られることが分かった。

図 4 に C8-BTBT 及び C8-BTBT:PC を半導体層に有する OFET の伝達特性を比較したものを示す。ここで、Au 電極を PFTP 処理した素子を用い、FET 特性では繰り返した際の特性も併せて測定した。C8-BTBT:PC FET では、ポリマー分散による特性の低下は殆ど見られず、C8-BTBT と同等の高い移動度 ($0.13 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) を有し、良好な立ち上り特性を示すことが分かった。また、PC への分散により、バイアスストレスによる閾値シフトやデバイス特性のばらつきが減少することが分かった。これは、C8-BTBT と PC が膜厚方向に相分離することで[5]、 SiO_2 上に均質な C8-BTBT 層が形成されたためであると考えられる。

5. まとめ

可溶性低分子半導体 C8-BTBT を用いた OFET の

デバイス特性における電極 SAM 処理及びポリマーへの分散の影響を調べた。その結果、ボトムコンタクト型 C8-BTBT FET の電界効果移動度や閾値電圧、立ち上がり特性は電極 SAM 処理を施すことで改善されることが分かった。また、ポリマー分散膜を用いた素子では、分散していない素子に匹敵する良好な FET 特性を示し、デバイス特性のばらつきの減少やバイアスストレスの抑制等の性能向上が見られることが分かった。

参考文献

- [1] H. Sirringhaus, Adv. Mater. **17**, 2411 (2005).
- [2] I. Yagi, N. Hirai, M. Noda, A. Imaoka, Y. Miyamoto, N. Yoneya, K. Nomoto, J. Kasahara, A. Yumoto, and T. Urabe, Dig. Tech. Papers of SID Inter. Symp. **38**, 1753 (2007).
- [3] M. M. Payne, S. R. Parkin, J. E. Anthony, C. -C. Kuo, T. N. Jackson, J. Am. Chem. Soc. **127**, 4986 (2005).
- [4] H. Ebata, T. Izawa, E. Miyazaki, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Kuwabara, and T. Yui, J. Am. Chem. Soc. **129**, 15732 (2007).
- [5] T. Ohe, M. Kuribayashi, R. Yasuda, A. Tsuboi, K. Nomoto, K. Satori, M. Itabashi, and J. Kasahara, Appl. Phys. Lett. **93**, 053303 (2008).
- [6] J. Kang, N. Shin, D. Y. Jang, V. M. Prabhu, and D. Y. Yoon, J. Am. Chem. Soc. **130**, 12273 (2008).
- [7] I. H. Campbell, S. Rubin, T. A. Zawodzinski, J. D. Kress, R. L. Martin, D.L. Smith, N. N. Ba-rashkov, and J. P. Ferraris, Phys. Rev. **B 54**, R14321 (1996).
- [8] B. de Boer, A. Hadipour, M. M. Mandoc, T. Van Woudenberg, and P. W. M. Blom, Adv. Mater. **17**, 621 (2005).

謝辞

本研究は半導体理工学研究センター (STARC) の支援のもとで行われたものであり、関係者各位に深く感謝致します。

P3HT:PCBM 有機薄膜太陽電池のインピーダンス分光

長谷紘行¹, 永瀬隆¹, 小林隆史¹, 内藤裕義^{1,2}

¹大阪府立大学大学院 工学研究科 電子・数物系専攻

² JST-CREST

1. はじめに

環境問題やエネルギー枯渇問題が深刻化している昨今、化石燃料に代わるクリーンエネルギー源として太陽電池が大きな注目を集めている。特に、有機薄膜太陽電池(Organic Solar Cell : OSC)はシリコン太陽電池に比べて生産コストが低い、フレキシブル、プリンタブル等の特長を有することから次世代太陽電池として近年盛んに研究が行われている。これまで、OSCは無機太陽電池に比べて励起子の束縛エネルギーが強いため室温下で自由キャリアに分離しにくく、光電変換効率は非常に低かった。しかし1986年、C. W. Tang が図1のように異なる有機半導体の p - n 接合を形成することにより、ドナー・アクセプタ界面で電荷分離が起こることを発見し、1%の光電変換効率を記録した[1]。その後、図2に示すように p 型と n 型の有機半導体を物理的に混合することでナノレベルのドナー・アクセプタ界面を層全体に存在させ、数百 nm の薄膜全体で光吸収・電荷分離を起こさせることで大きな光電流を取り出すバルクヘテロ接合型の概念が考案された[2]。この概念を導入することにより OSC の光電変換効率は現在 6.5 %まで飛躍的に向上し、現在の OSC の基本構造となっている。しかし、未だ OSC の光電変換効率はシリコン太陽電池に比べて低く、実用化に至るためには更なる光電変換効率の向上が最大の課題となっている。なお、本稿ではバルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池として一般的に用いられている p 型の共役系高分子 poly(3-hexylthiophene)(P3HT)と n 型のフラーレン誘導体[6,6]-Phenyl C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM)を混合させた系を研究対象とした。

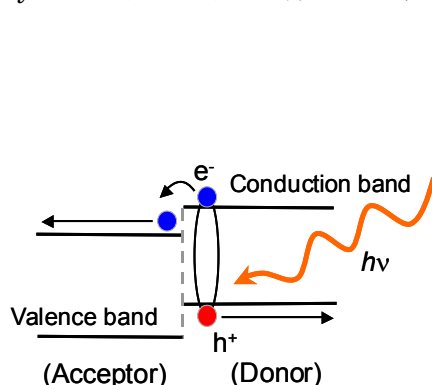


図1 有機薄膜太陽電池における電荷発生機構

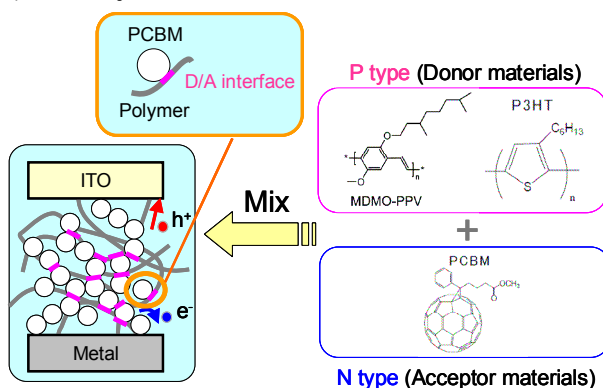


図2 バルクヘテロ接合の概念図

2. インピーダンス分光法

インピーダンス分光 (Impedance Spectroscopy : IS)法は直流電圧に重畳した微小正弦波電圧信号を素子に印加し、応答電流信号の振幅と位相より、インピーダンスを算出する測定方法である。交流信号の変調周波数を低周波から高周波まで幅広く変化させることでインピーダンススペクトルが得られ、素子内における各層の輸送、界面での蓄積、局在準位での捕獲・放出など時定数の異なる素過程を分離することができる。これより、素子の等価回路やキャリア移動度、再結合時間、局在準位分布等の物理量を決定することが可能である[3-6]。これら有機半導体素子の特性を決定する物理量を測定するということは、動作・劣化機構の解明に有用であると共に、特性・性能向上においても重要な指針を与える。この

IS 測定は既に OSC 素子や有機 EL(Electroluminescence) 素子 [7]、有機 MIS(Metal-Insulator-Semiconductors)素子[8]などの有機エレクトロニクス素子において用いられている。なお、測定にはインピーダンスアナライザである Solartron 1260 および誘電率測定インターフェイス 1296 を用い、10mHz—1MHz の周波数領域を測定した。

3. 局在準位を考慮した単電荷注入モデル

本稿では正孔オンリー素子を用いているため、ここでは素子に電子・正孔のいずれか一方のみが注入されている単電荷注入モデルを適用した。解析には、電流の式、ポアソンの式、局在準位の捕獲・放出を表すレート方程式を用いた。

$$J = qn(x,t)v(x,t) + \varepsilon \frac{\partial F(x,t)}{\partial t} \quad (1)$$

$$\frac{\partial F(x,t)}{\partial x} = \frac{qn(x,t)}{\varepsilon} \quad (2)$$

$$\frac{\partial n_t(E)}{\partial t} = \gamma_c(E)n_c - \gamma_t(E)n_t(E) \quad (3)$$

微小信号解析において電流、電荷量、キャリア速度、キャリア密度は直流成分と交流成分の和で与えることができ、それぞれ次式で表される。

$$I(t) = I_{dc} + I_1(t) \quad (4)$$

$$Q(x,t) = Q_{dc}(x) + Q_1(x,t) \quad (5)$$

$$v(x,t) = v_{dc}(x) + v_1(x,t) \quad (6)$$

$$n_c(x,t) = n_{c0}(x) + n_{c1}(x,t) \quad (7)$$

$$n_t(x,t,E) = n_{t0}(x,E) + n_{t1}(x,t,E) \quad (8)$$

これらの式を(1)～(3)式へ代入し計算すると、微小信号に対するインピーダンスは次式で与えられる。ただし、 R_i は低周波でのインピーダンス、 $\Omega (= \omega t_i)$ は走行角、 γ_c は局在準位への捕獲率、 γ_t は局在準位からの放出率、 δ, ψ は局在準位に関する物理量である。

$$Z = 6\psi R_i \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k+3} \frac{\Gamma(\psi+1)}{\Gamma(\psi+k+2)} \left(\frac{\psi}{\delta}\right)^k (-j\Omega)^k \quad (9)$$

$$\delta = \left[1 + \int \frac{\bar{\gamma}_c(E)}{\gamma_t(E)} dE \right]^{-1}, \quad \psi(E) = \left[1 + \int \frac{\bar{\gamma}_c(E)}{\gamma_t(E) + j\omega} dE \right] \left[1 + \int \frac{\bar{\gamma}_c(E)}{\gamma_t(E)} dE \right]^{-1} \quad (10)$$

ここで、図 3 のような指数関数型の局在準位を仮定し $1/Z = G(\Omega) + j\omega C(\Omega)$ の関係式より静電容量およびコンダクタンスの周波数特性をプロットすると図 4 のようになる。局在準位のエネルギー幅を表す特性温度 T_0 が大きくなるにつれて、低周波域で静電容量が増加する様子が見られ、局在準位が低周波域の特性に反映されていることが分かる。

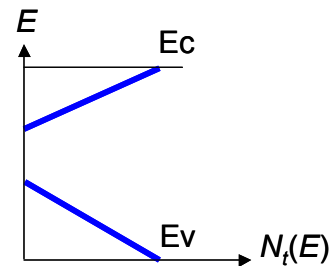


図 3 仮定した指数関数分布の局在準位

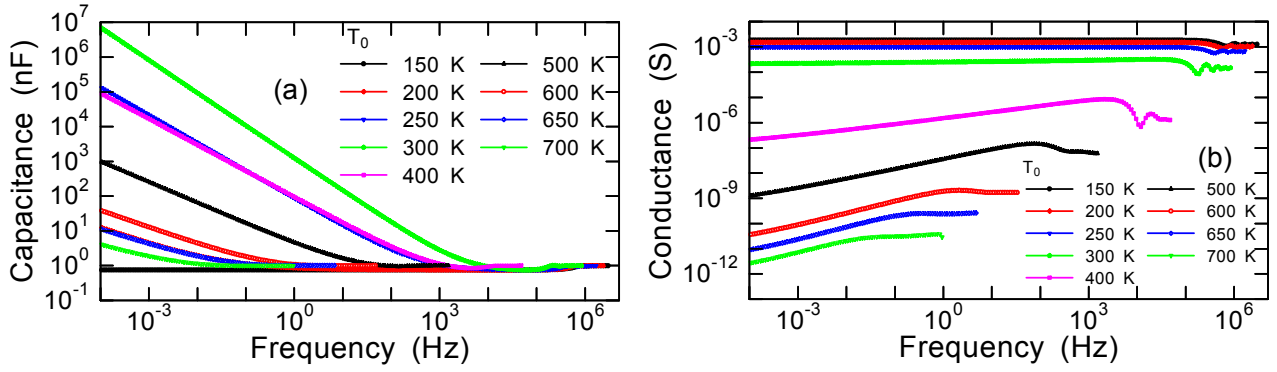


図 4 指数関数型の局在準位を考慮した単電荷注入モデルにおける(a)静電容量、(b)コンダクタンスの周波数特性

4. 局在準位分布の評価

局在準位に関する情報が静電容量およびコンダクタンスの周波数特性の低周波域に反映されていることから、逆にこれらの特性から局在準位分布を算出できるものと考えられる。そのため、低周波域における(9)式の逆問題を解くことにより局在準位分布が算出できる[6]。(9)式は低周波域($\Omega \ll 1$)において第一項が支配的となる。これを基にして計算すると最終的に局在準位分布は(11)式または(12)式で与えられる。この式は静電容量およびコンダクタンスの周波数特性より局在準位分布が決定できることを表している。

$$N_t(E_0) = \frac{2\omega}{S_i v_{th} \pi k T \delta} \frac{\partial}{\partial \omega} \left\{ \frac{2R_i G(\omega) - 1}{(2R_i \omega C(\omega))^2 + (2R_i G(\omega) - 1)^2} - \delta \right\} \quad (11)$$

$$N_t(E_0) = \frac{2R_i \omega}{S_i v_{th} k T \delta} \frac{\partial}{\partial \omega} \left\{ \frac{\omega^2 C(\omega)}{(2R_i \omega C(\omega))^2 + (2R_i G(\omega) - 1)^2} \right\} \quad (12)$$

なお、 $E_0 - E_v = kT \ln(v/\omega)$ である。

数値計算より(11)式と(12)式の妥当性について吟味したところ、(12)式の方が(11)式に比べてエネルギー分解能が高いことが判明した[6]。そのため、本稿では(12)式を用いて局在準位分布を算出した。IS法による局在準位分布は測定や解析が簡単である、高いエネルギー分解能を有する、室温下で幅広いエネルギー領域を測定できる等、有機半導体素子における物性評価法として非常に有用である。

この手法を用いて P3HT の局在準位分布を算出すると共に、PCBM の混入や陽極バッファ層として知られる PEDOT:PSS 層の挿入、熱アニールの差異などが P3HT の局在準位分布にどのような影響を及ぼすのかについて調べた。

まず、PCBM の混入と PEDOT:PSS の挿入による影響を調べるために ITO/P3HT/Au, ITO/P3HT:PCBM/Au, ITO/PEDOT:PSS/P3HT/Au, ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Au の 4 つの正孔オンリー素子を作製した。図 5 に IS 測定より得られた静電容量およびコンダクタンスの周波数特性、図 6 にこれらの周波数特性を(12)式へ代入することにより得られた局在準位分布を示す。図 6 より得られた局在準位分布は 2 つ

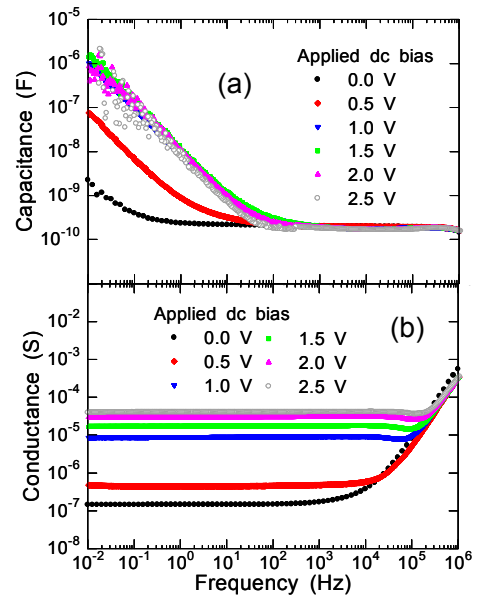


図 5 IS 測定より得られた(a)静電容量、(b)コンダクタンスの周波数特性

の指数関数分布で近似することができ、特性温度は浅いエネルギー領域で 160K、深い領域で 400K と得られた。結果として、PCBM の有無に関わらず、P3HT の局在準位分布は変化しなかった。これは図 7 に示すように PCBM の HOMO が P3HT の HOMO よりも深く、電極から注入された正孔は主に P3HT の HOMO を伝導するためと考えられる。また、図 6 より PEDOT:PSS 層の有無に関わらず、P3HT の局在準位分布は変化しないことが分かった。これは PEDOT:PSS の仕事関数が P3HT の HOMO、Au の仕事関数と同程度であることから、正孔のキャリア輸送に影響を与えないためであると考えられる。

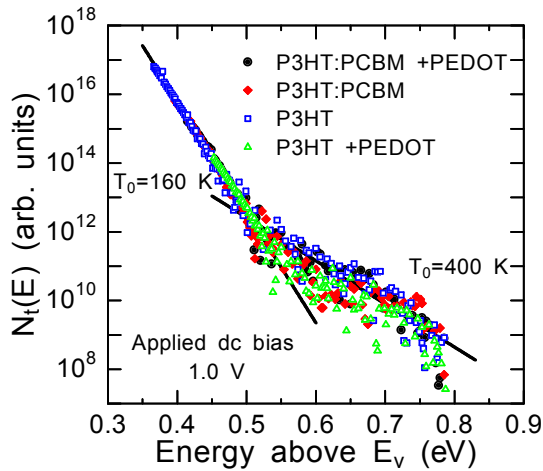


図 6 IS 測定より算出した局在準位分布

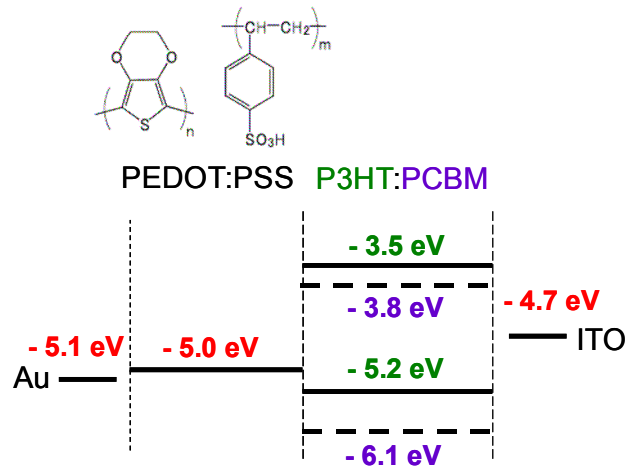
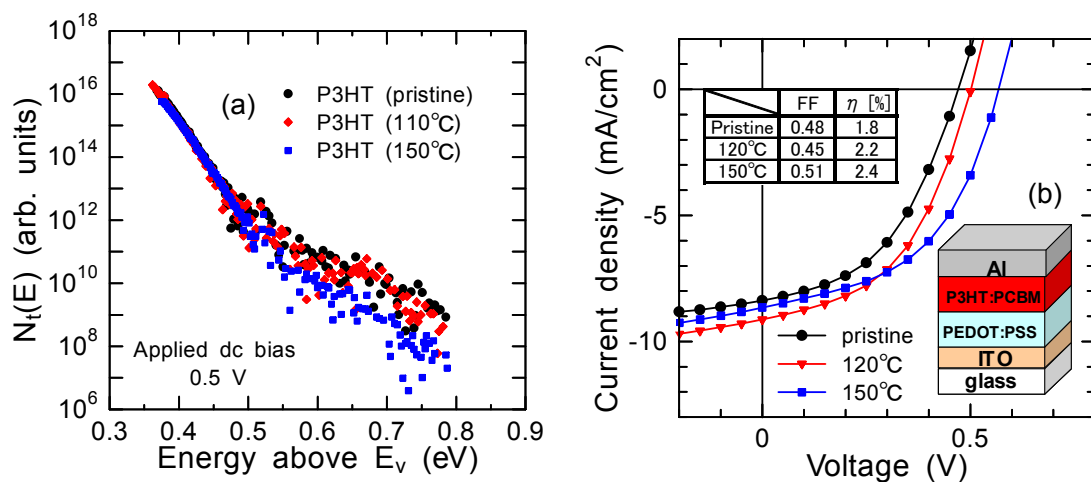


図 7 エネルギーバンド図

次に、熱アニールが局在準位分布に及ぼす影響について調べるために無処理のものと 110℃・150℃ でそれぞれ熱アニールした ITO/P3HT/Au 素子を作製し、先ほどと同様に局在準位分布を算出した。図 8(a) に算出した局在準位分布を示す。無処理のものと 110℃ のものに変化は見られないが、150℃ で熱アニールしたものは局在準位密度が小さくなった。これは熱アニールにより P3HT の結晶性がよくなったためと考えられる。

また、Au 電極をアルミニウム電極に変えて、太陽電池として駆動させた場合 I - V 特性は図 8(b) となり、150℃ で熱アニールしたものが 2.4 % と最も高い変換効率を得た。そのため、局在準位密度が低いほど変換効率が高くなる可能性が示唆された。

図 8 (a) 熱アニール温度を変化させた場合における局在準位分布、(b) I - V 特性

5. キャリア移動度の評価

有機半導体の代表的な移動度決定法として Time-of-flight (TOF) 法がある。TOF では膜厚を 1 μm 程度と厚くしなければ測定できないという欠点があり、製膜条件や膜厚により電子・光物性が異なる有機半導体において実際の膜厚のまま移動度を測定できる手法が望まれる。その点、IS 法では実際使用される膜厚(100 nm 程度)のまま移動度を測定できるメリットがある。IS 測定による移動度決定法として、走行時間効果による静電容量やコンダクタンスの変化量に見られる極大値よりキャリアが対向電極に到達する時間(走行時間) t_t を算出する方法が報告されており、この移動度決定法はそれぞれ $-\Delta B$ 法、 $\omega\Delta G$ 法と呼ばれる[5]。走行時間効果とは、図 9 のように $10^4 \sim 10^5$ Hz で現れる静電容量の増加やコンダクタンスの減少である。これは、微小電圧信号により注入されたキャリアが微小交流電圧に完全には追従できず、電流に位相遅れを生じることによる。

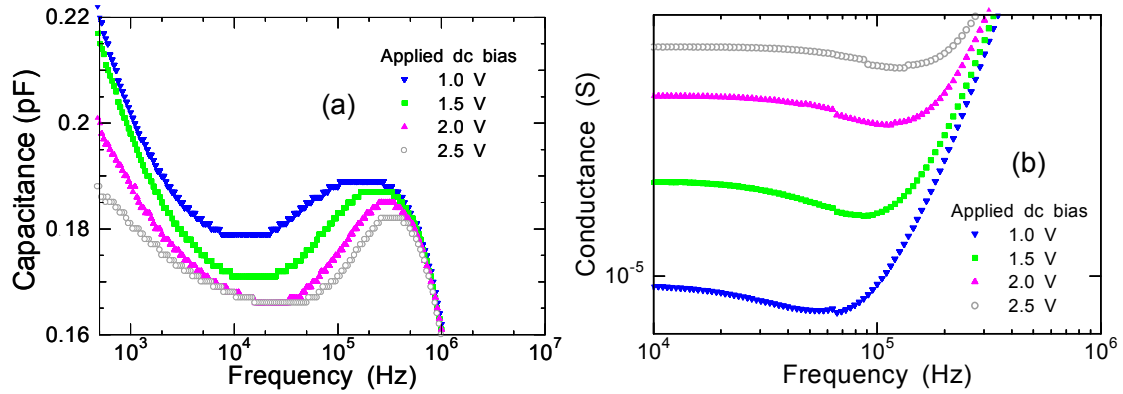


図 9 (a)静電容量、(b)コンダクタンスの周波数特性における走行時間効果。(図 5 の高周波域を拡大した図)

IS 測定より得られた静電容量の周波数特性を用いて

$$-\Delta B = -\omega(C_1 - C_{geo}) \quad (13)$$

の周波数特性をプロットすると図 10(a)のようになる。ただし、 C_{geo} は素子の幾何容量である。ここで最も低周波側で $-\Delta B$ が極大となる周波数と走行時間との間には

$$t_t \approx 0.72 f_{\max}^{-1} \quad (14)$$

の関係があり走行時間を算出することができる。この走行時間を次式の空間電荷制限における移動度と走行時間の関係式へ代入することでキャリア移動度を決定することができる。 $(-\Delta B)$ 法)

$$\mu = \frac{4}{3} \frac{d^2}{t_t V_{dc}} \quad (15)$$

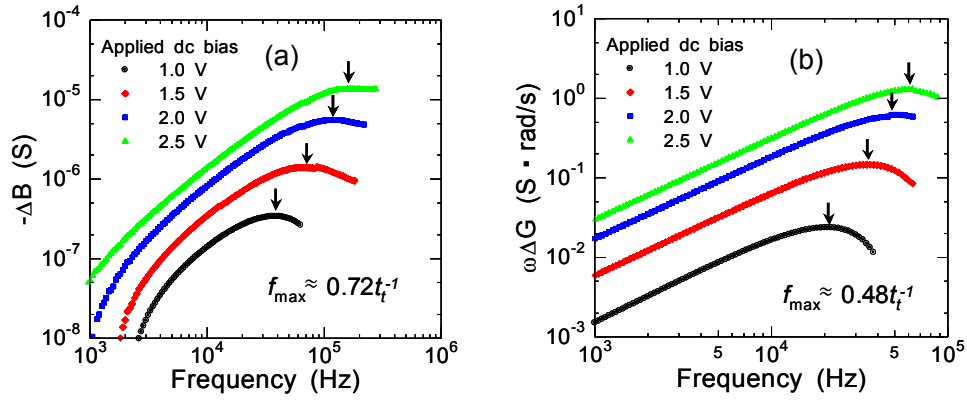
また、走行時間効果は静電容量のみならずコンダクタンスにおいても観測されることから、コンダクタンスを用いても $-\Delta B$ 法の場合と同様に移動度を決定することができ、

$$\omega\Delta G = -\omega(G_1 - G_{geo}) \quad (16)$$

の周波数特性をプロットすると図 10(b)のようになり、最も低周波側で $\omega\Delta G$ が極大となる周波数と走行時間との間には

$$t_t \approx 0.48 f_{\max}^{-1} \quad (17)$$

の関係がある。この走行時間と(15)式より移動度を測定することができる。 $(\omega\Delta G)$ 法)

図 10 (a) $-\Delta B$ 、(b) $\omega\Delta G$ の周波数特性

$-\Delta B$ 法、 $\omega\Delta G$ 法を用いて ITO/P3HT/Au 素子におけるキャリア移動度を算出した。その結果、キャリア移動度の電界依存性は図 11 のようになり、電界にほとんど依存せず約 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ で一定となった[9]。この移動度の値は、光照射下の太陽電池の一般的な $I-V$ 関係式((18)式)を ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al 素子の $I-V$ 特性にフィッティングすることにより得られた $\mu\tau$ 積($1 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{V}$)と、光誘起吸収スペクトルから決定した寿命 τ (60 μs)より算出した移動度の値と同程度となった。

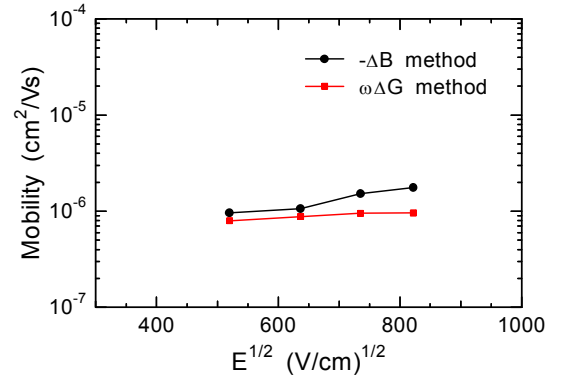


図 11 ITO/P3HT/Au 素子におけるキャリア移動度の電界依存性

$$\begin{cases} J = J_s \left\{ \exp \left[\frac{q(V - JR_s)}{nkT} \right] - 1 \right\} + \frac{V - JR_s}{Rsh} - J_{light}^0 \cdot \eta_{cc}(V) \\ \eta_{cc}(V) = \frac{\mu\tau(V_{bi} - V)}{dm^2} \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{dm^2}{\mu\tau(V_{bi} - V)} \right] \right\} \end{cases} \quad (18)$$

8. おわりに

IS 測定により算出した P3HT の局在準位分布は PCBM の混入や PEDOT:PSS 層の挿入により影響を受けないことが分かった。また、 150°C で熱アニールした場合では局在準位密度が小さくなり、局在準位密度が低いほど変換効率が高くなる可能性が示唆された。加えて、キャリア移動度は約 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と決定でき、 $I-V$ 特性より得られる $\mu\tau$ 積の移動度と同程度の値が得られた。

参考文献

- [1] C. W. Tang, Appl. Phys. Lett. **48**, 183 (1986)
- [2] N. S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, G. Stucky, and F. Wudl, Appl. Phys. Lett. **62**, 585 (1993)
- [3] T. Okachi, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, Thin Solid Films **517**, 1327 (2008)
- [4] T. Okachi, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, Thin Solid Films **517**, 1331 (2008)
- [5] T. Okachi, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 8965 (2008)
- [6] T. Okachi, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, Appl. Phys. Lett. **94**, 043301 (2009)
- [7] I. H. Campbell, D. L. Smith, and J. P. Ferraris, Appl. Phys. Lett. **66**, 3030 (1995)
- [8] I. Torres, D. M. Taylor, and E. Itoh, Appl. Phys. Lett. **85**, 314 (2004)
- [9] S. Grecu, M. Roggenbuck, A. Opitz, and W. Brutting, Org. Electron. **7**, 276 (2006)

発 行	大阪府立大学 21世紀科学研究機構 分子エレクトロニクスデバイス研究所 http://www.osakafu-u.ac.jp/affiliate/21science/823.html http://fock.c.s.osakafu-u.ac.jp/~shiro/RIMED/index.html
第5回研究会 実行委員	内藤裕義（工学研究科） 小関史朗（理学系研究科・所長） 池田 浩（工学研究科） 八木繁幸（工学研究科）
発行日	2009 年 11 月 13 日
問い合わせ先	ホームページを参照してください.
