



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8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。なお、参加は無料です。

**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22年 11月12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 “電子輸送材料に用いられるAlq3/LiF 層の構造及び電子輸送効率の理論的研究”  
太田健一（理学系研究科・麻田研究室）

2:00 ~ 2:20 “白金錯体を用いた赤色発光系材料の置換基および配位子効果の理論的解析”  
鍵田侑希（理学系研究科・小関研究室）

2:20 ~ 2:40 “安定アリルラジカルのキャリア移動特性と電子構造”  
重森 実（工学研究科・水野研究室）

2:40 ~ 3:00 “1-および2-ナフチルメチレンシクロプロパン誘導体の熱発光特性”  
瀬良俊樹（工学研究科・水野研究室）

3:00 ~ 3:20 “混合型高分子白色電界発光素子における電子輸送材料の影響”  
飛鳥穂高（工学研究科・中澄研究室）  
（休憩）

3:30 ~ 3:50 “高分子電界発光素子におけるリン光性白金錯体とホスト高分子とのエキシプレックス形成”  
重広龍矢（工学研究科・中澄研究室）

3:50 ~ 4:10 “ビスシクロメタル化イリジウム錯体の発光特性に及ぼすジケトナート補助配位子の効果”  
井川 茂（工学研究科・中澄研究室）

4:10 ~ 4:30 “フルオレン共重合体薄膜における光劣化観察”  
中川将紀（工学研究科・内藤研究室）

4:30 ~ 4:50 “指数関数型の裾準位を有する有機半導体薄膜のインピーダンスの理論的解析”  
猪飼亮太（工学研究科・内藤研究室）

4:50 ~ 5:10 “塗布型有機トランジスタの周波数応答：セルフアライン法を用いた寄生容量の低減とインピーダンス分光”  
八田英之（工学研究科・内藤研究室）

5:20 ~ ポスター発表および懇親会

~ 8:00 “閉会のごあいさつ” 小関 史朗（理学系研究科）



# 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）	
韓 礼元	物質・材料研究機構 (次世代太陽電池センター・センター長)	(客員教授)
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  $\pi$  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

第6回研究会 3月23日（火）

“One Step Synthesis of a Perchlorinated Cyclohexasilane from Trichlorosilane: A Route to  
New Materials for Flexible Electronics”

P. Boudjouk, North Dakota State University, USA

### 平成 22 年度

第7回研究会 6月11日（金）

“有機 EL の現状と今後”

大阪府立大学中之島サテライト講義室

第8回研究会 11月12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 23 年度

第9回研究会（計画中）



## RIMED 第8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))

# 電子輸送材料に用いられる Alq<sub>3</sub>/LiF 層の構造

## 及び電子輸送効率の理論的研究

(<sup>1</sup> 阪府大院理、<sup>2</sup>RIMED、<sup>3</sup>JST-CREST)

○太田健一<sup>1</sup>、麻田俊雄<sup>1,2,3</sup>、小関史朗<sup>1,2</sup>

【序論】 有機 Electro Luminescence (EL) 素子は有機薄膜の積層構造からなり、自発光で明るく、また軽量かつ薄型であるため巨大ディスプレイや照明に利用されている。これらの素子の電子輸送層、電子注入層および陰極に代表的な材料としてそれぞれ *mer*-tris (8-hydroxyquinoline) aluminum (*mer*-Alq<sub>3</sub>, Fig.1)、LiF、および Al が用いられてきた。電子輸送層に用いられる Alq<sub>3</sub> は 1987 年にコダック社の Tang らによって初めて報告された[1]。それから 15 年以上が経過し、これまでに様々な材料の改良や開発が進められてきたが、Alq<sub>3</sub> は現在でも広く用いられている。これはアモルファス膜として熱的に安定、合成・精製が容易といった理由が挙げられる。Alq<sub>3</sub> は *fac* 体と *mer* 体があり、電子輸送層には Fig.1 に示す *mer* 体が用いられる[2]。*mer*-Alq<sub>3</sub> はホール移動度よりも電子移動度が大きいとされており、電子移動速度はデバイスの性能に大きく関係する。電子注入層には、仕事関数の小さな金属としてアルカリ金属、アルカリ土類金属がよく用いられる。ここで発光効率を上げるために電子注入層には、①電子注入障壁を下げる[3]、②Al 電極から発生するジュール熱を抑制する、③Al 分子の拡散を抑制するという点から双極子モーメントの大きな LiF 分子が用いられることが多い。しかしながら、高温保存によって LiF は電子注入層から遊離して電子輸送層に拡散することと、その拡散によってデバイスの発光特性が劣化することが報告されており[4]、依然として低寿命というデメリットを除くことができていない。そこで本研究では、この劣化のメカニズムを分子論的に明らかにするために Quantum Mechanical / Molecular Mechanical (QM/MM) 法を用いた分子動力学 (MD) シミュレーションを行って LiF と Alq<sub>3</sub> 層の動的振る舞いを明らかにすると同時に、界面付近の幾何学的構造と電子状態および電子輸送効率の理論的解析を行った[5]。

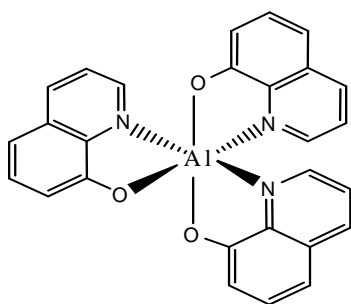


Fig.1 *mer*-Alq<sub>3</sub> 分子の構造

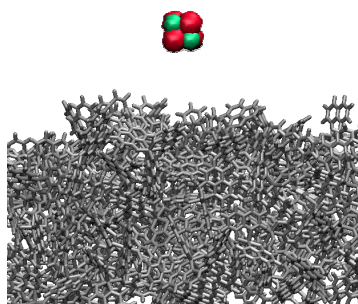


Fig.2 MD シミュレーションのスナップショット

【計算方法】 125 個の Alq<sub>3</sub> 分子からなるアモルファス状態を模した分子集合体表面上に (LiF)<sub>4</sub> クラスターを配置して基本セルとした後、周期境界条件を適用した Fig.2 に示すモデル系を作成した。このモデル構造を初期構造として、QM 領域には M05/6-31G (d)、MM 領域には Amber99 力場

を用い、温度 300K、12psec の QM/MM MD シミュレーションを行った。また、MD シミュレーションから得られた構造に対して、MP2/LanL2DZ 法で分子間相互作用を、M05/6-31G (d) 法で分子軌道の解析を行った。さらに Marcus の式を用いて電子移動速度定数  $k$  を見積った。

$$k = \frac{2}{\hbar} \frac{t^2}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp\left\{-\frac{(\Delta E + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right\}$$

再配向エネルギー  $\lambda$  は電子が移動した際に生じる構造変形エネルギーであり、 $t$  は電荷移動積分、 $\Delta E$  は LUMO(HOMO) のエネルギー変化、 $k_B$  はボルツマン定数、 $\hbar$  はプランク定数、 $T$  は絶対温度である[6]。

【結果と考察】 QM/MM MD シミュレーションから得られたトラジェクトリーを解析した結果を Fig.3 に示す。Li<sup>+</sup> は表面付近に存在する Alq<sub>3</sub> のキノリン環と相互作用した後、最終的には Alq<sub>3</sub> の酸素原子と結合する結果を得た。真空中の最適化構造と分子間相互作用エネルギーを計算すると、キノリン環と Li<sup>+</sup> の結合エネルギーは 20.0 kcal/mol、酸素原子との結合エネルギーは 29.6 kcal/mol となり、これは後者の方が安定であることがその理由として考えられる。

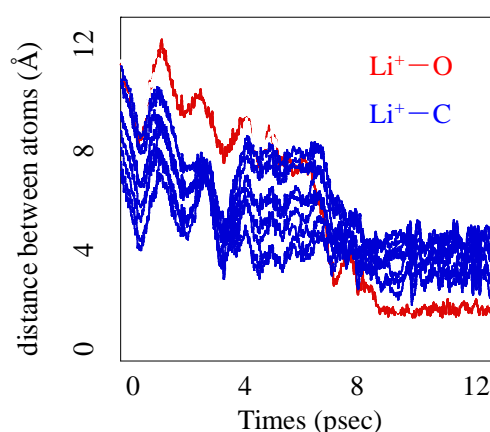


Fig.3 MD 中の時間経過における原子間距離

赤線は Li<sup>+</sup>-O、青線は Li<sup>+</sup>-キノリン環 C の原子間距離

MD シミュレーションのスナップショットから (LiF)<sub>4</sub> クラスターが配位している Alq<sub>3</sub> 分子を抜き出し、(LiF)<sub>4</sub> が配位していない Alq<sub>3</sub> と (LiF)<sub>4</sub> が酸素に配位した Alq<sub>3</sub> の 2 種類のモデルを作成して電荷移動速度定数の変化を検討した。用いたモデル分子を Fig. 4 に示す。

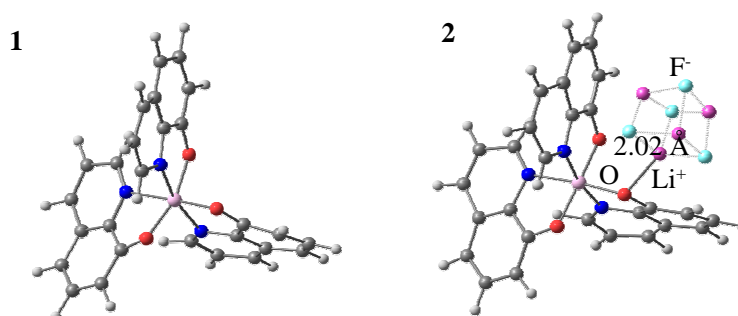


Fig.4 電子移動速度定数の解析に用いた Alq<sub>3</sub> のモデル構造

(1) (LiF)<sub>4</sub> が配位していない Alq<sub>3</sub>, (2) (LiF)<sub>4</sub> が酸素に配位した Alq<sub>3</sub>

Fig.4 に抜き出した Alq<sub>3</sub> と最も強く相互作用している隣接する Alq<sub>3</sub> 分子間の電子移動速度定数を求めた(Table 1)。その結果、(LiF)<sub>4</sub> の配位によって、電子移動速度定数  $k(e)$  は約 30% 減少した。電子移動速度定数の減少の原因は、主に  $\Delta E(e)$  と電荷移動積分  $t(e)$  の変化によるものである。電子移動積分  $t(e)$  の減少は、Li<sup>+</sup> の電子求引性によるものだと考えられる。さらに電子移動積分の解析から、(LiF)<sub>4</sub> クラスタが配位していない Alq<sub>3</sub> では lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) が電子移動に大きく影響しているのに対し、Fig.5 で示すように (LiF)<sub>4</sub> クラスタが配位した Alq<sub>3</sub> では LUMO よりも 1 つ上の軌道 LUMO+1 が電子移動に大きく影響することが明らかになった。詳細については当日発表する。

Table 1. 電子移動速度定数  $k(e)$  とそれに関わる物理量

model	$\lambda(e)^*$	$t(e)^*$	$\Delta E(e)^*$	$k(e)$
1	0.406	$1.11 \times 10^{-2}$	$3.33 \times 10^{-2}$	$3.26 \times 10^{10}$
2	0.294	$3.86 \times 10^{-3}$	$8.87 \times 10^{-3}$	$2.25 \times 10^{10}$

\* $\lambda$  は再配置エネルギー、 $t$  は電子移動積分、 $\Delta G$  は自由エネルギー変化  
単位は eV を用いた

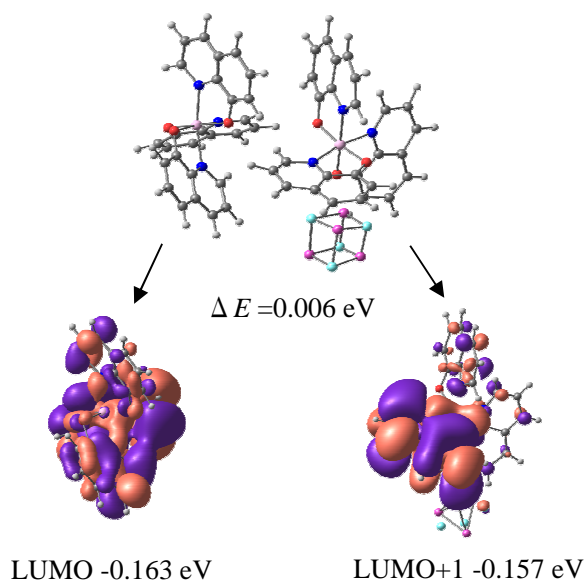


Fig.5 (LiF)<sub>4</sub> が配位した Alq<sub>3</sub> 分子対を構成する各分子の軌道エネルギー

#### 【参考文献】

- [1] C. W. Tang, S. A. VanSlyke et al., *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51, 913.
- [2] H. B. Hongyu Zhang, Y. Zhang et al., *Adv. Mater.* **2010**, 22, 1631.
- [3] M. Matsumura, K. Furukawa, Y. Jinde, *Thin Solid Films*, **1998**, 331, 86.
- [4] S. Miyaguchi, H. Ohata, A. Hirasawa, *パイオニア技術情報誌*, **2007**, Vol.17, No.2, 8.
- [5] 第 12 回理論化学討論会 2P37; 第 3 回分子科学討論会 2P105; 第 90 春季年会 1PC017;  
第 4 回分子科学討論会 1P133
- [6] E. F. Valeev, V. Coropceanu, D. A. da Silva Filho et al., *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 926.



# 白金錯体を用いた赤色系発光材料の置換基および配位子効果の理論的解析

○鍵田侑希<sup>1</sup>、麻田俊雄<sup>1,2</sup>、小関史朗<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>大阪府立大学 理学系研究科、<sup>2</sup>大阪府立大学 分子エレクトロニックデバイス研究所 (RIMED)

## 【序論】

近年、照明やディスプレイに応用可能な次世代デバイスとして有機 EL (electro-luminescence) 素子が注目されている。有機 EL 素子は自発光、高輝度、軽量かつ薄型と機能性を備えている。また、赤・緑・青色の三原色を組み合わせることでフルカラー表示が可能となる。そのため、三原色のそれぞれについて発光色素の開発が精力的に行われてきた。

有機 EL 素子の作製方法は主に真空蒸着法と溶液塗布法の 2 つに分類される。そこで、材料の利用効率や生産コストを考慮すると、印刷技術への展開が可能な溶液塗布法による素子作製が望まれる。さらに、溶液塗布法は大面積素子の作製が可能である。このような状況の中で、赤色系燐光発光材料としては Pt(II) 錯体の報告が多くみられる。例えば、*cis-bis*-[2-(2'-thienyl)pyridine] platinum (*cis*-Pt(thpy)<sub>2</sub>) は溶液中あるいは EL 素子中で 580 nm 付近に燐光発光ピークを持つことが知られている<sup>1</sup>。本研究では、橙色発光材料である *cis*-Pt(thpy)<sub>2</sub> を親分子とし、一方の thpy を acetylacetonato (acac) などのジケトン型配位子に置換した Thompson タイプ<sup>2</sup>の錯体における発光波長の変化を調査した。特に、ジケトン配位子へ溶解性を高めるアルコキシ基を導入した場合の影響に注目し理論的に解析した。

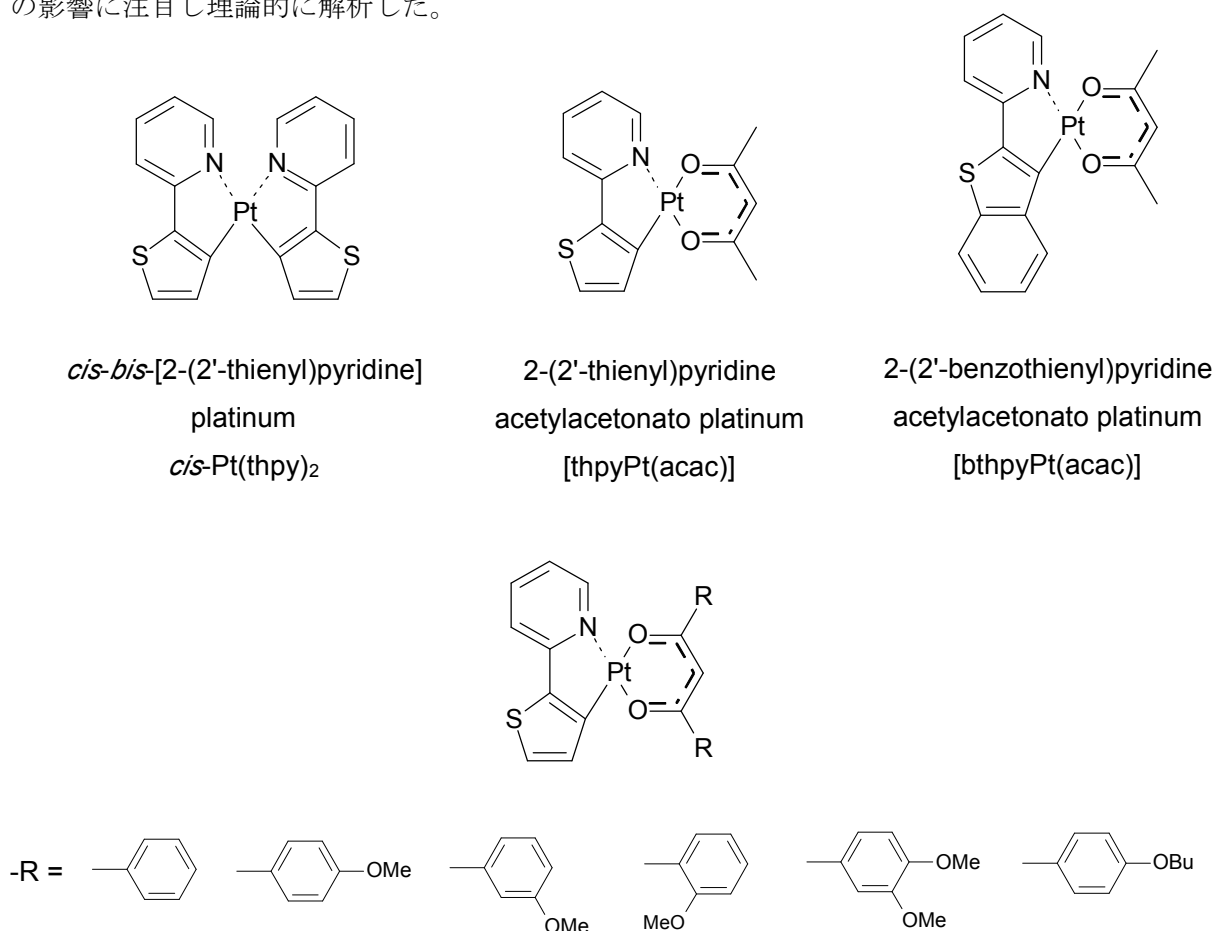


図 1 研究対象とした燐光発光が期待される白金錯体

### 【計算方法】

錯体の基底状態の構造を R-B3LYP/SBKJC+p により、最低三重項状態の構造を RO-B3LYP/SBKJC+p 法により最適化した。Multi-configuration self-consistent field (MCSCF)の活性空間には、Pt の 5 つの d 軌道および配位子の 2 つの  $\pi^*$ 軌道を主成分とする軌道を含めた。基底状態および最低励起三重項状態の metal-to-ligand charge-transfer (MLCT)および ligand-to-ligand charge-transfer (LLCT)を含めた 10 状態について平均化 MCSCF を実行した。この MCSCF 法によって求めた分子軌道を用いて、second-order configuration interaction (SOC)波動関数を構築し、spin-orbit coupling (SOC) matrix を作り、それを対角化することにより spin-mixed (SM)状態を求めた。なお、SOC 法の external space には、MCSCF Fock 演算子の固有値の低いものから順に 30 軌道を含めた。すべての数値計算は GAMESS プログラムを用いて実行した<sup>3</sup>。

### 【結果と考察】

各錯体の  $S_0$  と  $T_1$  における thpy 配位子と Pt との結合距離を比較すると、 $T_1$  の時の方が短くなる傾向が見られた。また、片方の配位子を thpy から ppy や acac に変化させても thpy 配位子の構造に変化はほとんど起きず、Pt と配位子間の結合距離が変化し、配位子がねじれることで配位子間の反発を回避していると理解できる。

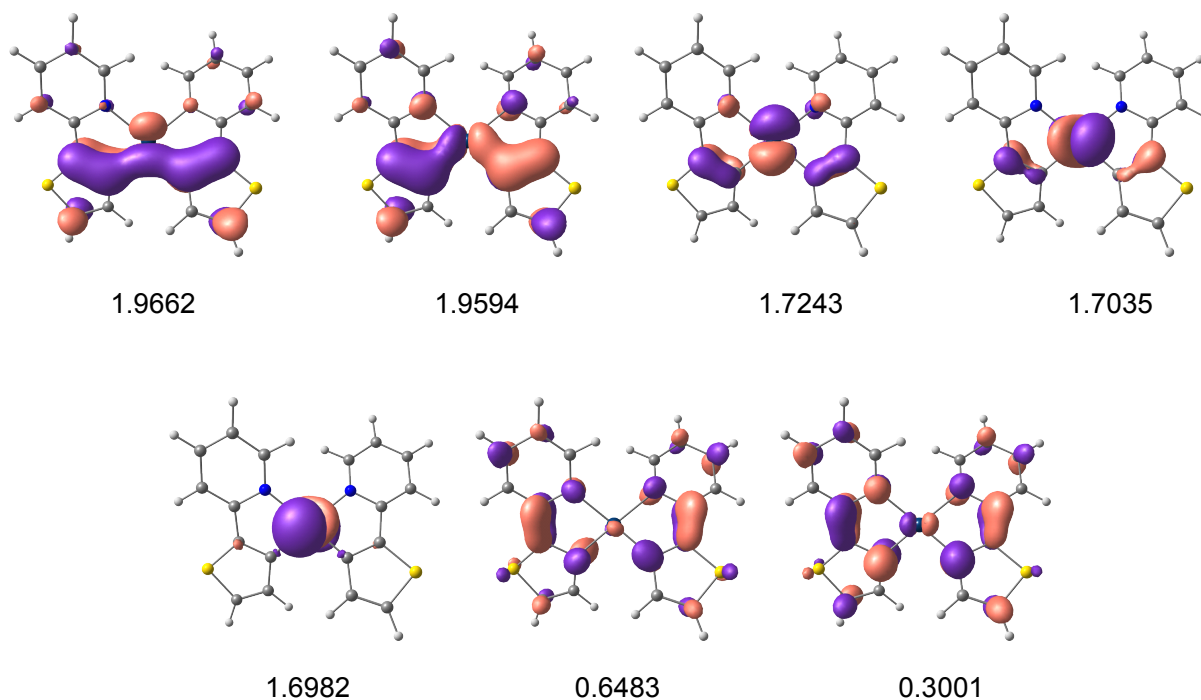


図 2 *cis*-Pt(thpy)<sub>2</sub> における MCSCF 自然軌道  
数字は占有数

上図は MCSCF の自然軌道である。活性空間には上記のような Pt の d 軌道と配位子の  $\pi$  軌道が混合した軌道、配位子の  $\pi^*$ 軌道を含めた。

表 1 は計算方法の違いによる  
発光波長の比較である。TD-DFT  
法より信頼性の高い  
MCSCF+SOCI 法を用いる。

表 1 MCSCF+SOCI 法と TD-DFT 法による発光波長の比較

	MCSCF+SOCI法	TD-DFT法	実験値
<i>cis</i> -Pt(thpy) <sub>2</sub>	573	706	582
<i>thpy</i> Pt(acac)	530	670	550

unit: nm

表 2 は *cis*-Pt(thpy)<sub>2</sub> の発光エ  
ネルギー、遷移モーメントおよ  
び断熱成分についてまとめた  
ものである。SM1~SM3、SM4~SM6  
はそれぞれ T<sub>1</sub>、T<sub>2</sub> を主成分とする。  
SM2 は SM1 よりも大きな遷移モーメ  
ントを有し、発光は SM1 および SM2  
状態から起こっていると考えられる。  
SM7 状態は S<sub>1</sub> の割合が大きく、蛍光  
に対応すると解釈することができる。

配位子置換および配位子への置換  
基導入による影響については当日発  
表する。青色発光材料についての同様  
の解析はポスター(鎌田)参照。

表 2 *cis*-Pt(thpy)<sub>2</sub> の各 spin-mixed state 間における  
発光エネルギー  $\Delta E$  [cm<sup>-1</sup>], 遷移モーメント [D] および断熱成分

	$\Delta E$ [cm <sup>-1</sup> ]	TDM [D]	断熱成分	
SM0	0		S <sub>0</sub>	0.99
SM1	17462	0.9526	T <sub>1</sub>	0.81
			T <sub>2</sub>	0.05
			T <sub>3</sub>	0.14
SM2	17465	0.9610	T <sub>1</sub>	0.81
			T <sub>2</sub>	0.05
			T <sub>3</sub>	0.13
SM3	17765	5.0336	T <sub>1</sub>	0.92
			S <sub>2</sub>	0.07
SM4	19045	2.0597	T <sub>2</sub>	0.56
			T <sub>3</sub>	0.28
			S <sub>1</sub>	0.14
SM5	19499	1.2299	T <sub>2</sub>	0.76
			T <sub>3</sub>	0.15
			T <sub>1</sub>	0.07
SM6	19781	14.4846	T <sub>2</sub>	0.87
			S <sub>2</sub>	0.06
			T <sub>1</sub>	0.04
SM7	20465	0.3493	S <sub>1</sub>	0.39
			T <sub>2</sub>	0.34
			T <sub>3</sub>	0.27

#### 【参考文献】

- [1] Samuel W. Thomas III.; Koushik Venkatesan.; Peter Müller.; Timothy M. Swager *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16641-16648.
- [2] Brooks, J.; Babayan, Y.; Lamansky, S.; Djurovich, P. I.; Tsyba, I.; Bau, R.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3055.
- [3] 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.
- [4] Matsushita, T.; Asada, T.; Koseki, S *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 13295.
- [5] Tsujimoto, H.; Yagi, S.; Honda, Y.; Terao, H.; Maeda, T.; Nakazumi, H.; Sakurai, Y. *J. Lumin.* **2010**, *130*, 217.





要旨

準備中



# 混合型高分子白色電界発光素子における電子輸送材料の影響

阪府大院工・阪府産技総研\*

○飛鳥穂高・八木繁幸・井川茂・前田壮志・中澄博行・櫻井芳昭\*

## 1. 緒言

有機電界発光素子は、キャリアの電荷再結合エネルギーを発光として取り出す有機デバイスであり[1]、薄型ディスプレイや蛍光灯に代替する照明機器としての応用が盛んに研究されている。これらの素子を白色照明に応用するには、安定した発光色度のみならず、高い発光効率が要求される。我々はこれまでに、低コストで大面積素子作製が可能な高分子電界発光素子 (Polymer Light-emitting Diode ; 以下、PLED) を基盤とするりん光性白色発光素子 (以下、WPLED) の作製について報告した [2]。今回、電子輸送材料に着目して、WPLED の素子性能の改善について検討した。

## 2. 実験 : PLED および WPLED の作製

PEDOT:PSS (40 nm) を塗布した ITO ガラス基板上に、トルエン溶液からのスピコート法によって、ポリビニルカルbazool (PVCz)、電子輸送材料 (PBD or OXD-7)、およびイリジウム錯体 (**Ir-1** and/or **Ir-2**) の混合物からなる発光層 (100 nm) を製膜した。次に、電子注入層として CsF (1.0 nm)

を、陰極として Al (250 nm) を順次真空蒸着で製膜し、光硬化性樹脂を用いて乾燥剤とともに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、アルゴン下で行った。

## 3. 結果と考察

**Ir-1** および **Ir-2** をそれぞれ発光材料に用いた PLED を作製したところ (PVCz : PBD or OXD-7 : Ir 錯体 = 10 : 3.0 : 1.2、重量比)、電子輸送材料の違いによらず同様の発光スペクトルが得られ、**Ir-1** を用いた PLED では 475 nm と 509 nm に、**Ir-2** を用いた PLED では 610 nm にそれぞれ発光極大が認められた (Table 1)。OXD-7 を用いる事で、**Ir-1** を用いた PLED では大幅に素子性能は向上し、**Ir-2** を用いた PLED では最大輝度が低下したものの発光効率の大幅な低下は認められなかった。

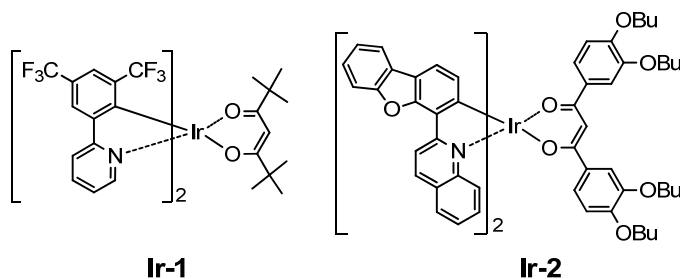
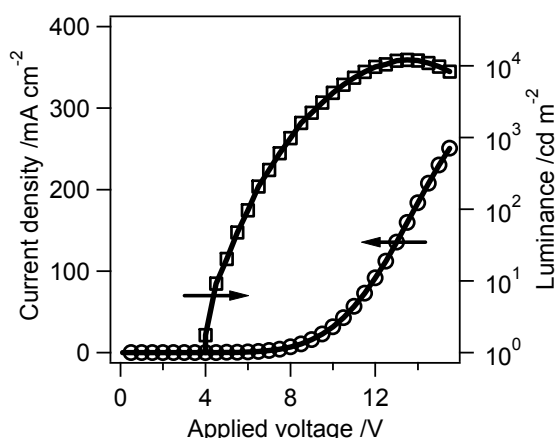


Fig. 1. Structures of **Ir-1** and **Ir-2**.

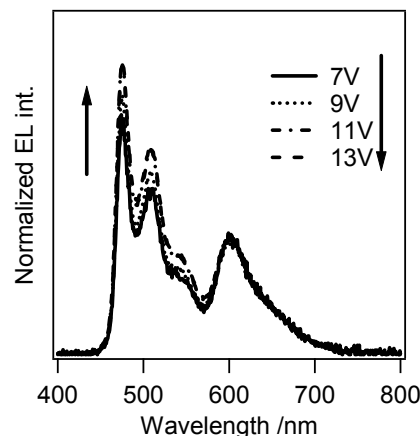
Table 1. EL performance of PLEDs containing **Ir-1** or **Ir-2**.

Complex	<b>Ir-1</b>		<b>Ir-2</b>	
ETM <sup>a</sup>	PBD <sup>c</sup>	OXD-7	PBD <sup>c</sup>	OXD-7
$L_{\max}$ /cd m <sup>-2</sup>	2600 @13.0 V	9900 @14.0 V	23300 @19.5 V	8200 @16.5 V
$\eta_{j\max}$ /cd A <sup>-1</sup>	4.60 @7.0 V	14.90 @9.0 V	7.40 @14.0 V	6.81 @8.5 V
$\eta_{p\max}$ /lm W <sup>-1</sup>	2.10 @7.0 V	7.00 @6.5 V	2.00 @10.0 V	4.73 @4.0 V
$\eta_{\text{ext}\max}$ /%	2.00 @7.0 V	6.31 @9.0 V	5.30 @13.5 V	5.04 @8.5 V
CIE (x, y) <sup>b</sup>	(0.19, 0.39)	(0.19, 0.41)	(0.64, 0.37)	(0.65, 0.35)
$\lambda_{\text{EL}}$ /nm	476, 509	475, 509	610	610

<sup>a</sup>ETM; electron-transporting material. <sup>b</sup>Values at the voltage affording  $L_{\max}$ . <sup>c</sup>Data from ref. 2.



**Fig. 3.**  $J$ - $V$ - $L$  characteristics of WPLED using OXD-7 as an electron transporting material.



**Fig. 4.** EL spectra of WPLED upon application of varying voltages.

次に、錯体 **Ir-1** と **Ir-2** を共ドーパントとして用いた WPLED における電子輸送材料の素子性能への影響について検討した。発光層の組成は PVCz : PBD or OXD-7 : **Ir-1** : **Ir-2** = 10 : 3.0 : 1.2 :  $x$  (重量比)とし、 $x$  の値を 0.012~0.096 まで変化させた。OXD-7 を用いた系では、**Ir-2** のドーパ量が  $x = 0.036$  の場合に CIE 色度は (0.31, 0.41) となり、最も白色に近い発光が得られた。PBD を用いた系では、 $x = 0.012$  の時に CIE 色度 (0.33, 0.41) の白色発光が得られることを考慮すると、OXD-7 を用いた系では **Ir-1** の発光効率の上昇によって相対的に赤色発光が減少したためと考えられる。OXD-7 を用いた WPLED ( $x = 0.036$ ) の電圧-輝度-電流密度曲線を Fig. 3 に示す。直流電圧を印加すると 4.0 V で発光の開始が認められ、13.5 V において  $12000 \text{ cd m}^{-2}$  の最大輝度が得られた。またこの WPLED の発光スペクトルの電圧依存性を検討したところ (Fig. 4)、電圧印加につれて 475 nm 付近の発光強度にわずかながら増加が見られるものの、全体として大きな変化は認められず、電圧に対して安定な白色を与えることがわかった。

Table 2 に WPLED の素子特性を示すが、これらを比較すると、OXD-7 を電子輸送材料とした WPLED の方がより優れた素子特性を与え、素子性能の大幅な向上が認められた。これは、PBD (2.46 eV) に比べ OXD-7 (2.70 eV) の三重項準位のエネルギーが **Ir-1** (2.66 eV) よりも大きいため、青色発光材料からの逆エネルギー移動が抑制されたためであると考えられる。

**Table 2.** EL performance of PLEDs containing **Ir-1** and **Ir-2** as emitting co-dopants.<sup>a</sup>

ETM	PBD <sup>c</sup>	OXD-7
$V_{\text{turn-on}}$ /V	4.0	5.5
$L_{\text{max}}$ / $\text{cd m}^{-2}$	4511 @13.0 V	10600 @15.5 V
$\eta_{\text{j max}}$ / $\text{cd A}^{-1}$	8.40 @6.0 V	14.2 @8.0 V
$\eta_{\text{p max}}$ / $\text{lm W}^{-1}$	4.40 @6.0 V	7.06 @5.0 V
$\eta_{\text{ext max}}$ / %	3.75 @6.0 V	6.49 @8.0 V
CIE (x, y) <sup>b</sup>	(0.33, 0.41)	(0.31, 0.41)

<sup>a</sup>Content of **Ir-2**;  $x = 0.012$  and 0.048 for PBD- and OXD-7-based WPLEDs, respectively. <sup>b</sup>Values at the voltage affording  $L_{\text{max}}$ .

## 参考文献

- [1] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *App. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
- [2] H. Tsujimoto, S. Yagi, S. Ikawa, H. Asuka, T. Maeda, H. Nakazumi, and Y. Sakurai, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **83** [5], 207 (2010).

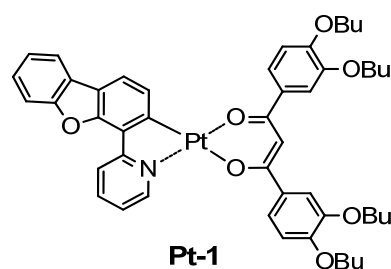
# 高分子電界発光素子におけるリン光性白金錯体と ホスト高分子とのエキシプレックス形成

阪府大院工・阪府産技総研\*

○重広龍矢・八木繁幸・前田壮志・中澄博行・櫻井芳昭\*

## 1. 緒 言

白金(II) やイリジウム(III) を中心金属とする有機金属錯体は強いスピン-軌道相互作用によって室温で強いりん光を示すことから、有機 EL 用発光材料として頻繁に用いられる。これらのうち、白金(II) 錯体は平面四配位構造を有するため、構造化学的特徴に由来するエキシマーやエキシプレックス形成がしばしば EL 発光の色調に影響を及ぼす。我々はこれまでに、共役ジケトナート補助配位子を有する緑色発光シクロメタル化白金(II) 錯体 **Pt-1** を開発した [1, 2]。



本研究では、**Pt-1** のポリマー薄膜中での発光挙動、ならびに、**Pt-1** をりん光ドーパントとする高分子電界発光素子（以下、PLED）の発光挙動について報告する。

## 2. 実 験

**Pt-1** は文献に従って合成した [1]。ポリマー薄膜中における **Pt-1** の発光 (PL) スペクトルおよび PL 寿命は、ポリビニルカルバゾール (PVCz) およびポリメタクリル酸メチル (PMMA) をマトリックスに用い、窒素ガス中、室温下で評価した。**Pt-1** を発光材料とする PLED の作製において、PEDOT:PSS 層（ホール注入材料）、および、**Pt-1** とオキサジアゾール誘導体 PBD（電子輸送材料）をドーピングした PVCz（ホール輸送性ホスト材料）からなる発光層はスピンコート法で製膜し、CsF 層（電子注入材料）および Al 陰極は真空蒸着法で装着した。なお、PLED の構造を以下に示す：ITO (anode, 150 nm)/ PEDOT:PSS (40 nm)/ PVCz : PBD : **Pt-1** (120 nm)/ CsF (1.0 nm)/ Al (cathode, 250 nm)。

## 3. 結果と考察

PVCz 薄膜中における **Pt-1** の PL スペクトルを図 1 に示す。**Pt-1** の濃度の増加に従い、600 nm 付近の発光強度が増大した。このような発光強度の増大は、PBD を共ドーピングした薄膜中についても観測された。次に、PMMA 薄膜中、ならびに、PBD を共ドーピングした PMMA 薄膜中についても同様に PL スペクトルを測定したところ、**Pt-1** の濃度に依存した PL スペクトルの変化は認められなかった。このことから、600 nm 付近の発光強度の増大は **Pt-1** と PVCz とのエキシプレックス形成に由来するものと考えられる。一方、PVCz 薄膜中における **Pt-1** の発光寿命を解析したところ、**Pt-1**

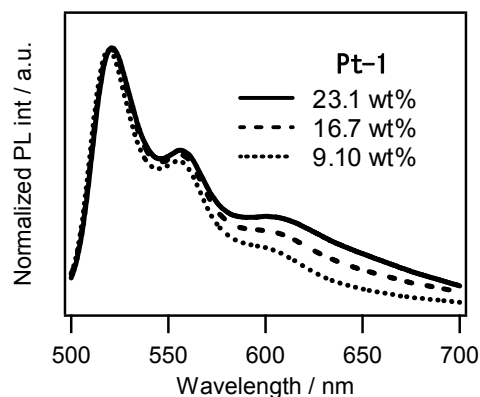


図 1 PVCz 薄膜中における **Pt-1** の PL スペクトル。発光強度は 520 nm で規格化した。

を 9.14 wt% でドーピングした薄膜において、5.88  $\mu\text{s}$  と 1.67  $\mu\text{s}$  の二成分の発光減衰が認められた。**Pt-1** のドーピング量が増大するにつれて短寿命成分の比率が増加したことから、**Pt-1** の濃度の上昇にともなって PVCz とのエキシプレックス発光がより顕著におこることが確認された。

次に、**Pt-1** を発光材料とする PLED について EL 特性を評価した。図 2 (a) に示すように、**Pt-1** の濃度が増大するにつれて長波長領域の発光強度が増大し、23.5 wt% のドーピング量では 650 nm 付近にピークをもつブロードな発光が認められた。また、PBD を含まない素子についても **Pt-1** の濃度に依存した 650 nm 付近の発光増大が認められたことから (図 2 (b))、PL 発光の場合と同様に、**Pt-1** と PVCz とのエキシプレックスに由来する発光が観測されたものと考えられる。

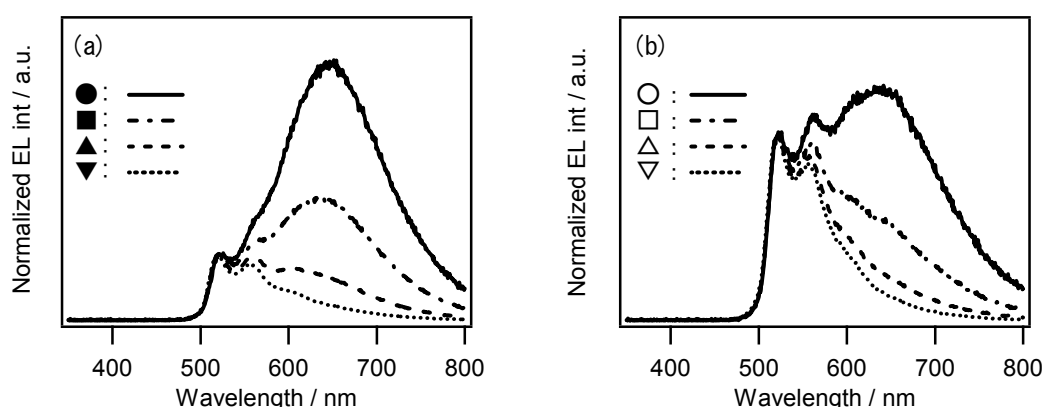


図 2 **Pt-1** をドーピングした PLED の EL スペクトルの濃度変化. (a) PBD を共ドーピングした PLED (● : 23.5 wt%、■ : 18.8 wt%、▲ : 13.3 wt% ▼ : 7.12 wt%)、および、PBD を未ドーピングの PLED (○ : 28.5 wt% □ : 23.1 wt% △ : 16.7 wt% ▽ : 9.08 wt%). 発光強度は 520 nm における発光強度を基準に規格化した。

さらに、エキシプレックス発光が PLED の発光色調に及ぼす影響について検討した。PBD を共ドーピングした PLED (図 2 (a) の素子に相当) では、発光色の CIE 色度座標の値が (0.40, 0.57) から (0.56, 0.43) まで変化した。また、PLED の EL スペクトルを PVCz 薄膜の PL スペクトルと比較すると、より顕著に長波長側の発光強度が増大していることがわかる。これは、エキシプレックス発光と同時に、エレクトロプレックス発光が起こったと考えられる。さらに、PBD を未ドーピングの PLED (図 2 (b) の素子に相当) についても同様に、CIE 色度座標のシフトが確認されたが、その座標値の変化は PBD を共ドーピングした PLED とは異なり、(0.37, 0.60) から (0.47, 0.51) であった。これは、前者の素子では電子輸送材料である PBD のドーピングによって励起子生成が促進され、効率的なエキシプレックス発光およびエレクトロプレックス発光が生じたためと考えられる。

#### 参考文献

- [1] H. Tsujimoto, S. Yagi, Y. Honda, H. Terao, T. Maeda, and H. Nakazumi, *J. Lumin.* **130**, 217-221 (2010).
- [2] H. Tsujimoto, Y. Sakurai, S. Yagi, Y. Honda, H. Asuka, H. Terao, T. Maeda, and H. Nakazumi, *Synth. Met.*, **160**, 615-620 (2010).

# ビスシクロメタル化イリジウム錯体の発光特性に及ぼす

## ジケトナート補助配位子の効果

阪府大院工、阪府産技総研\*

○井川茂、八木繁幸、前田壮志、中澄博行、櫻井芳昭\*

### 1. 緒 言

有機電界発光素子（以下、OLED）は有機薄膜積層構造からなる自発光素子であり、高速応答、高コントラスト、簡素な素子構造などの特徴から次世代ディスプレイや照明機器としての応用が期待されている [1]。OLED の発光効率は発光材料自身の発光特性と密接に関係しており、OLED の高性能化に向けて新規発光材料の開発が盛んに行われている。特に、りん光材料は蛍光材料とは異なり、項間交差を利用することでほぼ 100% の内部量子効率が達成できることから非常に注目されている。このような観点から、当研究室ではりん光性有機金属錯体であるビスシクロメタル化イリジウム錯体  $(C^N)_2Ir(O^O)$  に関する研究を行っている。ビスシクロメタル化イリジウム錯体は、アリールピリジン類などのシクロメタル化配位子

$(C^N$  配位子) とジケトナート補助配位子 ( $O^O$  配位子) から構成される。これら錯体の発光色調は一般的に  $C^N$  配位子により制御されており、 $O^O$  配位子が発光色調に影響を及ぼすという報告例は少ない。本研究では、同じ  $C^N$  配位子を有し、かつ、 $O^O$  配位子の異なる一連のビスシクロメタル化イリジウム錯体 **Ir-1a-c** を合成し、 $O^O$  配位子が発光特性に及ぼす影響について報告する。さらには、他の  $C^N$  配位子を有する一連のビスシクロメタル化イリジウム錯体 **Ir-2 – Ir-4** に関しても議論する。

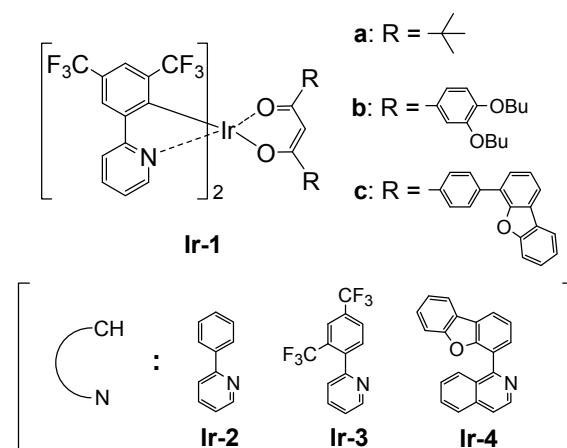
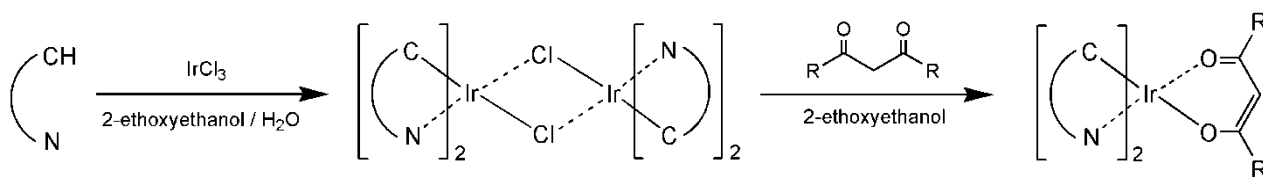


Fig. 1. Structures of **Ir-1 – Ir-4**

### 2. ビスシクロメタル化イリジウム錯体 **Ir-1 – Ir-4** の合成

**Ir-1 – Ir-4** は Scheme 1 に示すように文献に従って合成した [2]。まず、対応する  $C^N$  配位子と塩化イリジウムを反応させることによって  $\mu$ -クロロ架橋ダイマーを中間体として得た。次いで、これら中間体と対応するジケトンとを反応させることで各錯体をそれぞれ 9 – 74% の収率で得た。



Scheme 1. Synthesis of Ir(III) complexes **Ir-1 – Ir-4**



### 3. 結果と考察

Fig. 2 にトルエン溶液中、室温下での **Ir-1–Ir-4** の発光スペクトルを示す。脂肪族系  $O^{\wedge}O$  配位子を有する **Ir-1a** では 473 nm に発光極大 ( $\lambda_{PL}$ ) が認められたが、芳香族系配位子に置換した **Ir-1b** では 84 nm の  $\lambda_{PL}$  の長波長化が認められた (Fig. 2A)。さらに  $\pi$  共役系を拡張した  $O^{\wedge}O$  配位子を有する **Ir-1c** については、 $\lambda_{PL}$  は 604 nm まで長波長化した。発光寿命を測定したところ、0.21–1.0  $\mu\text{sec}$  であることから、観測された発光はりん光であると考えられる。これら錯体の発光量子収率  $\Phi_{PL}$  についても評価したところ、**Ir-1a–c** の  $\Phi_{PL}$  はそれぞれ 91、31 および 8% となり、 $\lambda_{PL}$  の長波長化に伴って  $\Phi_{PL}$  は著しく低下した。このような傾向は **Ir-2** においても認められ、521 nm に  $\lambda_{PL}$  を有する **Ir-2a** から **Ir-2b** では 112 nm の  $\lambda_{PL}$  の長波長化が起こり、**Ir-2c** では、 $\lambda_{PL}$  はさらに 28 nm 長波長化した (Fig. 2B)。一方、

黄緑色発光を示す **Ir-3a** についても同様に、 $O^{\wedge}O$  配位子が発光特性に及ぼす影響を調べたところ、**Ir-3a** から **Ir-3b** では発光スペクトルの変化がほとんど起こらず、**Ir-3c** においても  $\lambda_{PL}$  はわずか 25 nm の長波長化しか起こらなかった (Fig. 2C)。また、赤色発光を示す **Ir-4** のような系に関しては、 $O^{\wedge}O$  配位子による発光スペクトルの変化は全く起こらなかった (Fig. 2D)。

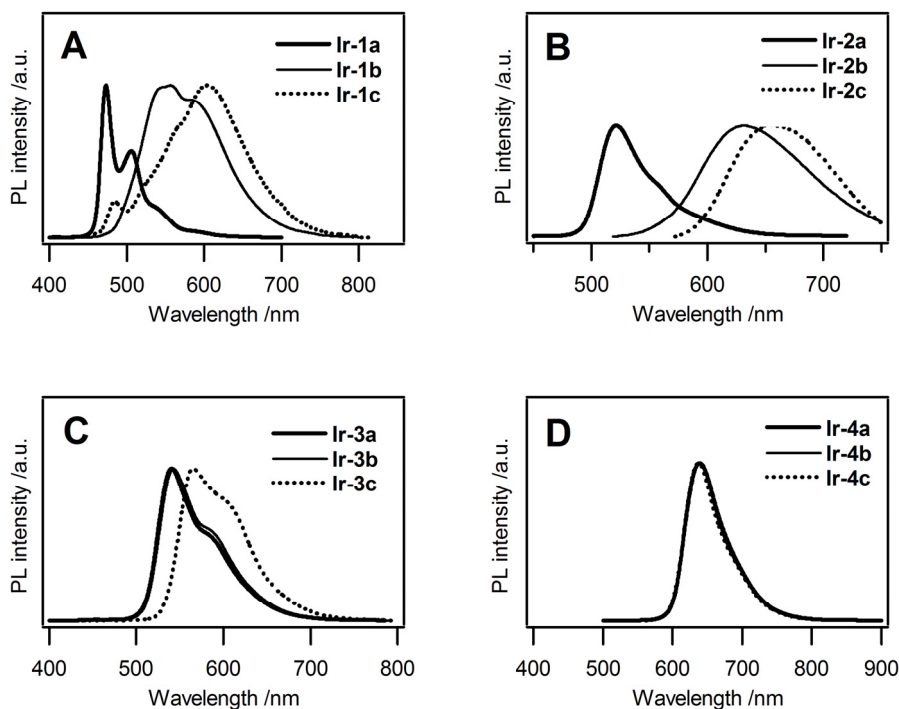


Fig. 2. Photoluminescence spectra of **Ir-1–Ir-4** in toluene at rt.

以上のような  $O^{\wedge}O$  配位子の発光色調への影響について構造面から検討するために、**Ir-1** の X 線構造解析を行った。その結果、**Ir-1a–c** はいずれも *trans-N,N*、*cis-C,C* の六配位構造を有し、イリジウム周辺の結合長や結合角に大きな差異は認められなかった。したがって、これら  $O^{\wedge}O$  配位子による発光波長の変化は錯体の幾何異性によるものではなく、錯体の電子遷移に起因し、 $C^{\wedge}N$  配位子が関与する三重項準位と  $O^{\wedge}O$  配位子の三重項準位との相対的な高さによって決まると考えられる。

### 参考文献

- [1] J. Kido, H. Shinoya, and K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 2281 (1995).
- [2] S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. A. Razzaq, H. E. Lee, C. Adachi, P. E. Burrows, S. R. Forrest, and M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 4304 (2001).

# フルオレン共重合体薄膜における光劣化観察

中川 将紀<sup>A</sup>, 小林 隆史<sup>A,B</sup>, 永瀬 隆<sup>A,B</sup>, 内藤 裕義<sup>A,B</sup>

<sup>A</sup>大阪府立大学大学院 工学研究科 電子・数物系専攻,

<sup>B</sup>大阪府立大学 分子エレクトロニクスデバイス研究所

## 1. はじめに

ポリフルオレンは青色発光を示す代表的な $\pi$ 共役系高分子であり、有機 EL への応用例が数多く報告されている[1]。しかしながらポリフルオレンはデバイス駆動に伴う電流注入により 480 nm 付近にシャープな発光体が現れることが知られている[2,3]。この色純度の不安定性のため、青色発光材料の中心は PF からフルオレン共重合体にシフトしているが、一方で劣化過程が光学的に観測できることから、EL 素子の劣化機構に関する知見を得るにはポリフルオレンはむしろ好適な材料といえる。

この 480 nm 付近の発光帯は、ポリフルオレンに関してよく知られている酸化劣化による G-band 発光[4-6]とは性質が異なり、その起源はまだ明らかではない。今回我々は、有機 EL 素子に一般的に用いられる封止剤を用いて封止したポリフルオレン薄膜に紫外光照射をすることで、480 nm の発光帯が生じることを見出した。すなわち、電流注入はこの発光帯出現の必要条件ではないことが明らかとなった。この手法を用いることでサンプル構造が非常に単純なものとなり、また封止層は透明でありかつ後に剥離も可能であることから、EL 素子を用いるよりもさらに詳細な検討を容易に行うことが可能となった。

本研究ではこの手法を用いて、480 nm の緑色発光帯に関してさらなる知見を得ること、その起源に迫ることを目的とした。合わせて比較検討として、ポリフルオレンだけでなく、いくつかのフルオレン共重合体を用いて同様の実験を行った。

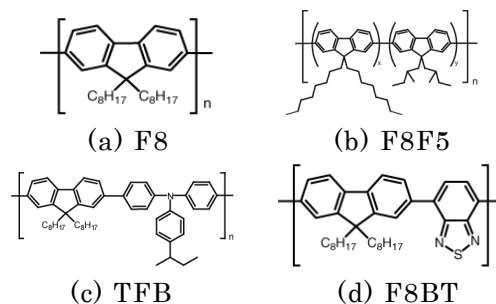


図 1 化学構造式

## 2. 実験方法

ポリフルオレンは図 1(a)に示す誘導体 F8 が最も良く知られているが、本研究では溶解性を向上させた Poly[(9,9-dioctylfluorene)-co-(9,9-di(methyl) butylfluorene)] (F8F5, F8 : F5 = 8 : 2) を実験に用いた。また比較検討のため、フルオレン共重合体である Poly(9,9-dioctylfluorene-alt-N-(4-butylphenyl)diphenylamine) (TFB)および Poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole) (F8BT)を用いた。薄膜はガラス基板上にトルエンを溶媒としてスピコート法で膜厚が 100 nm 程度になるように作製した。また薄膜とは別に膜厚の厚いサンプルも用いた。これはキャスト法により OD が 3 を超えるように作製した。製膜後、窒素ガスで充填されたグローブボックス内において各サンプルを封止した。サンプルへの紫外光照射には固体紫外レーザー( $\lambda = 375$  nm,  $I = 1.6$  mW/cm<sup>2</sup>)を用い、その時生じる蛍光スペクトルをマルチチャンネル分光検出器で連続的に測定した。熱処理は、各サンプルのガラス転移温度  $T_g$  以上である 150℃ で 10 分間行った。なお、熱処理を行う際は、モルフォロジーの変化による影響を取り除くため、紫外光照射前にも

各サンプルに同様の熱処理を行っている。

### 3. 結果と考察

図 2 に、封止した F8F5 薄膜に紫外光照射した蛍光スペクトルを示す。酸化劣化により生じるブロードな G-band 発光とは明らかに異なり[4-6]、480 nm 付近にシャープな構造を有する緑色発光帯が現れることが分かる。図 3 にこの間の発光の積分強度の時間変化を示すが、ほぼ一定であることが分かる。これより、この発光帯そのものは非常に効率よく発光するものであり、EL 素子の駆動による発光効率低下はこの発光

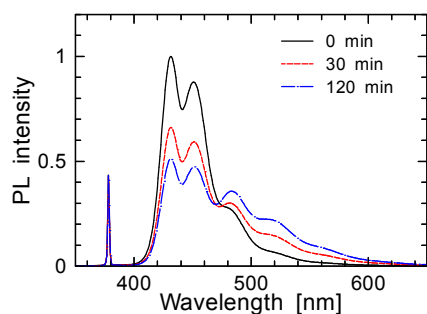


図 2 封止した F8F5 薄膜の紫外光照射による蛍光スペクトルの変化

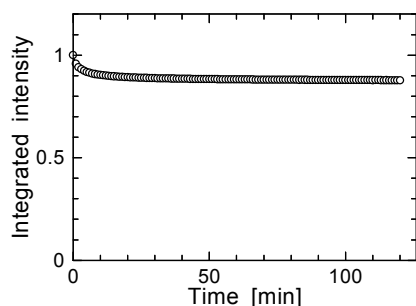


図 3 発光の積分強度の時間変化

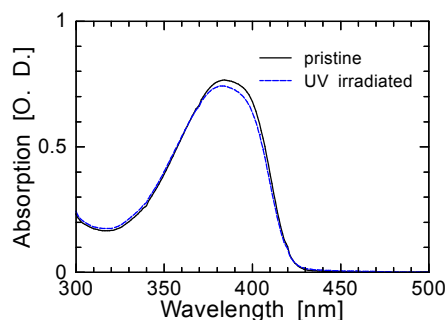


図 4 吸収スペクトルの変化

帯の出現が原因ではないということが分かる。図 4 に紫外光照射前後での吸収スペクトルの比較を示すが、スペクトル形状に大きな違いは見られず、この発光帯の起源と思われる吸収帯を見出すことはできなかった。

この発光帯が封止剤との反応であるかどうかを検証するため、F8F5 の厚膜 (OD>3) を作製し封止した後、基板側から紫外光照射を行った。結果を図 5 に示すが、紫外光はサンプル裏面の封止剤までほとんど到達していないにもかかわらず、緑色発光帯が大きく出現する結果となった。この結果より、この発光帯は F8F5 自身が何らかの変化を生じて現れたものであり、封止剤との反応が原因ではないことが確かめられた。

次に、紫外光照射した後のサンプルの封止層を剥離し、劣化した F8F5 の溶解性を調べた。電流注入を行ったポリフルオレンは一般的な溶媒に対して不溶になることから、この発光帯の起源は電流注入により生じるクロスリンクであるとされてきた[3]。しかしながら、今回紫外光照射によりこの発光帯を生じた F8F5 は溶媒に対して可溶であった。このことから、クロスリンクは電流注入を行うことで生じるものの、そのことはこの緑色発光帯の直接的な原因でないことが分かった。

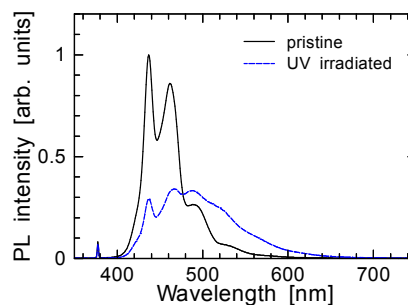


図 5 封止した F8F5 厚膜の紫外光照射による蛍光スペクトルの変化

同様の実験を TFB について行った。TFB は大気中で紫外光照射を行うと F8F5 同様に酸化劣化により 550 nm 付

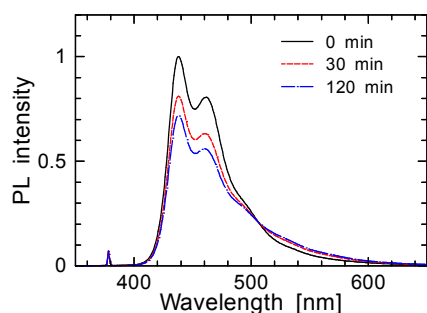


図 6 封止した TFB 薄膜の紫外光照射による蛍光スペクトルの変化

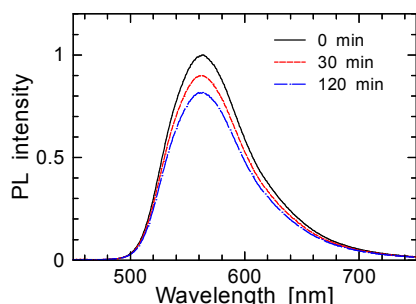


図 7 封止した F8BT 薄膜の紫外光照射による蛍光スペクトルの変化

近に G-band 発光が現れ、蛍光量子収率も激減する。しかし封止し、酸素のない状態のサンプルに紫外光を照射すると、図 6 に示すように 500 nm 付近にわずかな発光帯の出現が確認できるだけであり、蛍光量子収率もほとんど変わらなかった。

F8BT に関する実験結果を図 7 に示す。F8BT は酸化劣化しても色純度は低下しないが、封止し酸素のない状態で紫外光を照射しても蛍光スペクトルの形状に変化は見られなかった。これは LUMO の分子軌道がベンゾチアジアゾールユニットに局在しているため、仮にフルオレンユニットに酸化などの変化があっても、その影響が光学遷移には現れないためと考えられる。一方で、蛍光量子収率は徐々に減衰していく結果となった。

最後に、紫外光照射後のサンプルに熱処理を施し、蛍光スペクトルを再測定した結果を図 8 に示す。図 8(a), (b)

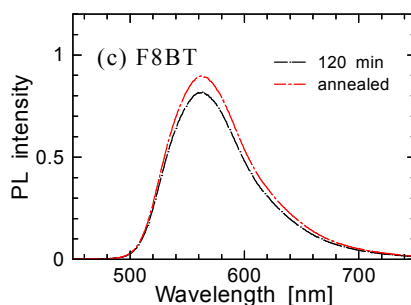
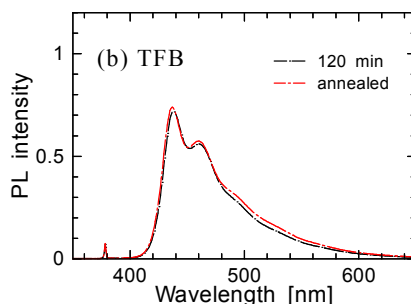
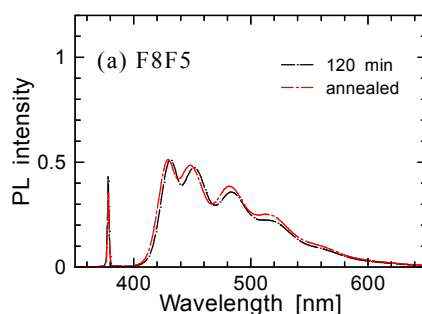


図 8 劣化後の各サンプルに熱処理を施す影響

より、緑色発光帯を生じたサンプルに熱処理を施しても、蛍光強度の低下やスペクトル形状の顕著な変化は見られなかった。このことは、緑色発光帯の起源が F8F5 の会合体のようなものではなく、フルオレンユニットが何らかの化学反応を起こしたものであることを示唆している。F8BT は熱処理に対しても安定なスペクトルを有しており、また蛍光量子収率も回復するという興味深い様子も見られた。

#### 4. まとめ

本研究では溶解性を向上させたフルオレン高分子である F8F5、およびいくつかのフルオレン共重合体を用いて、紫外光

照射による光劣化について調べた。その結果封止した F8F5 や TFB では、従来 EL 素子において電流注入を行った際に確認されていた振動構造を持つ緑色発光帯を、紫外光照射によっても生じることが明らかとなった。この発光帯そのものは高い蛍光量子収率を有しており、駆動による EL 素子の輝度低下はこの発光帯の出現が原因ではないことが分かった。また、この発光帯の起源はフルオレンユニットが何らかの化学反応を起こしたものであることが示唆され、高分子のクロスリンクが原因ではないことが明らかとなった。

## 5. 謝辞

本研究で使用した試料をご提供下さいました住友化学株式会社に深く感謝致します。

## 文 献

- [1] D. Neher, *Macromol. Rapid Commun.* **22**, 1365 (2001).
- [2] S. Gamerith, H.-G. Nothofer, U. Scherf, and E. J. W. List, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, L891 (2004).
- [3] F. Montilla and R. Mallavia, *Adv. Funct. Mater.* **17**, 71 (2007).
- [4] U. Scherf and J. W. List, *Adv. Mater.* **14**, 477 (2002).
- [5] M. Sims, D. D. C. Bradley, M. Ariu, M. Koeberg, A. Asimakis, M. Grell, and D. G. Lidzey, *Adv. Funct. Mater.* **14**, 765 (2004).
- [6] K. Asada, H. Takahashi and H. Naito, *Thin Solid Films* **509**, 202 (2006).

# 指数関数型の裾準位を有する有機半導体薄膜のインピーダンスの理論的解析

○猪飼 亮太<sup>1</sup>, 永瀬 隆<sup>1,2</sup>, 小林 隆史<sup>1,2</sup>, 内藤 裕義<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>大阪府立大学 電子物理工学科, <sup>2</sup>大阪府立大学 分子エレクトロニックデバイス研究所

## 1. はじめに

有機 EL 素子や有機太陽電池に用いられる有機半導体材料には構造不規則性に起因した局在準位が存在し、局在準位へのキャリア捕獲により、キャリア輸送特性に大きな影響を及ぼすことが知られている。従って、有機半導体素子中の局在準位分布に関する情報を得ることは、素子性能の向上を図る上で極めて重要である。インピーダンス分光による単電荷素子の周波数特性測定において、周波数減少に伴ってコンダクタンスは減少し、キャパシタンスは増加するという特性が現れる[1]。本研究では、局在準位分布として指数関数型の裾準位を仮定した場合のコンダクタンス及びキャパシタンスの周波数依存性を解析的に導出し、局在準位分布との関係を明らかにすることを目的とした。

## 2. 理論

局在準位を考慮した電流連続の式、ポアソンの方程式及び局在準位における捕獲・放出を表すレート方程式は次式で表される。なお、ここではキャリアとして電子を仮定するが、正孔に対しても同様の解析を行うことが可能である。

$$J = qn_c\mu F + \varepsilon \frac{\partial F}{\partial t} \quad (1)$$

$$\frac{\partial F}{\partial x} = \frac{q}{\varepsilon} \left[ n_c + \int n_t(E) dE \right] \quad (2)$$

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

ここで、 $J$ は電流密度、 $q$ は素電荷、 $n_c$ は伝導帯中のキャリア密度、 $\mu$ は微視的移動度、 $F$ は印加電界、 $\varepsilon$ は半導体の誘電率、 $n_t(E)$ はエネルギー準位  $E$  の局在準位に捕獲されているキャリア密度である。また、 $\gamma_t(E)$ はエネルギー  $E$  の局在準位における放出率、 $\gamma_c(E)dE$ はエネルギー  $E$  の局在準位における捕獲率であり、それぞれ、次式で与えられる。

$$\gamma_t(E) = N_c S_t(E) v_{th} \exp\left(-\frac{E_c - E}{kT}\right) \quad (4)$$

$$\gamma_c(E)dE \cong N_t(E) S_t(E) v_{th} dE \quad (5)$$

ここで、 $N_c$ は伝導帯における有効状態密度、 $N_t(E)$ は局在準位密度、 $S_t(E)$ はエネルギー  $E$  の局在準位における捕獲断面積、 $v_{th}$ はキャリアの熱速度、 $k$ はボルツマン定数、 $T$ は測定温度である。

式(1)、(2)、(3)を連立し、微小信号解析を行うことで次のインピーダンスの表式が得られる[2]。

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

ここで、 $\Gamma$ はガンマ関数、 $\Omega (= \omega t_i)$ は走行角、 $t_i [= 4d^2/(3\mu V_0)]$ は局在準位が存在しない場合の走行時間、 $\omega$ は印加交流電圧の角周波数、 $V_0$ は印加直流電圧である。また、 $R_i$ は低周波における微分コンダクタンスの逆数で、次式で与えられる。

$$R_i = \frac{4}{9} \frac{d^3}{\varepsilon \delta \mu V_0 S} \quad (7)$$

ここで、 $d$  は有機半導体の膜厚、 $S$  は素子面積である。 $\delta$  及び  $\psi$  は局在準位に関する量であり、それぞれ次式で表される。

$$\delta = \left[ 1 + \int_{E_v}^{E_c} \frac{\gamma_c(E)}{\gamma_t(E)} dE \right]^{-1} \quad (8)$$

$$\psi(\omega) = \left[ 1 + \int_{E_v}^{E_c} \frac{\gamma_c(E)}{\gamma_t(E) + j\omega} dE \right] \delta \quad (9)$$

なお、局在準位が存在しない場合は  $\delta = 1$ 、 $\psi = 1$  となり、式(6)は局在準位が存在しない単電荷注入モデルに帰着する[3]。

コンダクタンス及びキャパシタンスの表式の導出における局在準位分布には、有機半導体に一般的な下記の指数関数分布[4]を仮定した。

ここで、 $N_0$  は輸送エネルギーにおける局在準位密度、 $T_0$  は局在準位のエネルギー幅を表す特性温度である。

$$N_t(E) = N_0 \exp\left(-\frac{E_c - E}{kT_0}\right) \quad (10)$$

式(6)は低周波領域において、無限級数内の第一項のみが支配的となるため次式のように近似することが可能である[5]。

$$Z = R_i \frac{2\psi}{1 + \psi} \quad (11)$$

従って、式(10)で表される指数関数分布を仮定した場合、コンダクタンス及びキャパシタンスの周波数依存性は次式で表すことができる。

$$G = \frac{1}{2R_i\delta} \left[ \frac{N_c}{N_0} \frac{\sin(\alpha\pi)\sin(\alpha\pi/2)}{kT\pi} \nu^{\alpha-1} \omega^{1-\alpha} + \delta \right] \quad (12)$$

$$C = \frac{1}{2R_i\delta} \frac{N_c}{N_0} \frac{\sin(\alpha\pi)\sin(\alpha\pi/2)}{kT\pi} \nu^{\alpha-1} \omega^{-\alpha} \quad (13)$$

ここで、 $\alpha$  は分散パラメータ[6]であり、 $\alpha = T/T_0$  で与えられる。これより、指数関数的に連続分布した局在準位が存在する場合、低周波領域のコンダクタンス及びキャパシタンスの周波数依存性は局在準位分布の特性温度を反映したものであることが分かった。

### 3. 数値計算

導出された式(12)、(13)の妥当性を数値計算により検証した。指数関数型の局在準位分布を有する単電荷素子を仮定し、式(6)のインピーダンスを数値計算することで、キャパシタンス及びコンダクタンスの周波数依存性を算出した。数値計算における物理量には、表 1 に示すように有機半導体素子として妥当と考えられるものを用いた。図 1 に特性温度  $T_0$  を 100 K から 700 K まで変化させた際に数値計算したコンダクタンスとキャパシタンスの周波数依存性を示す。特性温度  $T_0$  が測定温度  $T$  よりも高い場合、式(12)、(13) の計算結果が図 1 の低周波領域のコンダクタンス及びキャパシタンスに対してほぼ一致することを確認した。また図 2 に示すように低周波領域の  $\log C - \log \omega$  の傾きより特性温度を評価できることが明らかになった。

#### 4. まとめ

有機半導体に一般的な指数関数型の裾準位を仮定した単電荷注入モデルの低周波領域におけるコンダクタンス及びキャパシタンスを解析的に求め、数値計算によりその妥当性を調べた。結果として局在準位の特性温度が測定温度よりも高い場合に妥当であり、キャパシタンスの周波数依存性の低周波領域における傾きから特性温度が見積もられることが明らかになった。

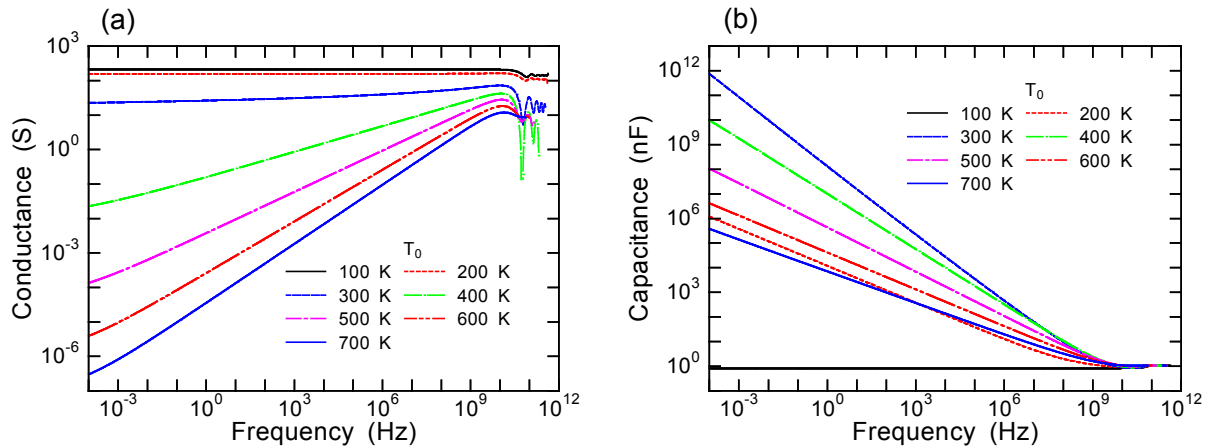


図 1 指数関数分布を仮定し、式(6)から数値計算した(a)コンダクタンス、(b)キャパシタンスの周波数依存性

表 1 数値計算に用いた物理量

測定温度 $T$ (K)	300
有機半導体膜厚 $d$ (nm)	100
素子面積 $S$ (mm <sup>2</sup> )	4
有機半導体層の比誘電率 $\epsilon_r$	3
伝導帯の有効状態密度 $N_c$ (cm <sup>-3</sup> eV <sup>-1</sup> )	$10^{20}$
輸送エネルギーにおける局在準位密度 $N_0$ (cm <sup>-3</sup> eV <sup>-1</sup> )	$10^{21}$
指数関数分布の特性温度 $T_0$ (K)	100-700
捕獲断面積 $S_t$ (cm <sup>2</sup> )	$10^{-15}$
キャリアの熱速度 $v_{th}$ (cm/s)	$10^7$
離脱周波数 $\nu$ (Hz)	$10^{12}$
微視的移動度 $\mu$ (cm <sup>2</sup> Vs)	1
印加直流電圧 $V_0$ (V)	10

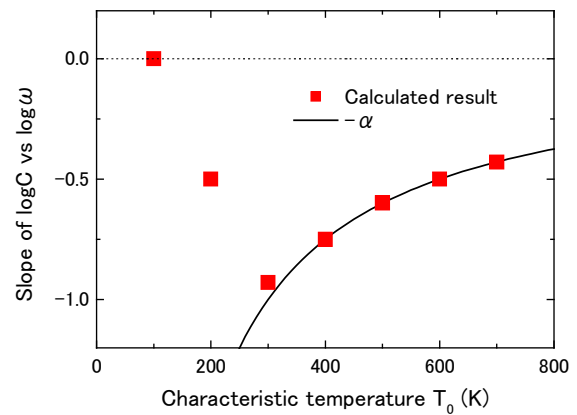


図 2 キャパシタンスの周波数依存性の低周波領域における傾きの特性温度依存性

#### 参考文献

- [1] T. Okachi, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 8965 (2008).
- [2] D. Dascalu, Int. J. Electron. **21**, 183 (1966).
- [3] R. Kassing, Phys. Status Solidi A **28**, 107 (1975).
- [4] H. Meyer, D. Haarer, H. Naarmann, and H. H. Hörhold, Phys. Rev. B **52**, 2587 (1995).
- [5] D. Dascalu, Solid-State Electron. **11**, 491 (1968).
- [6] T. Tiedje and A. Rose, Solid State Commun. **37**, 49 (1980)





# 塗布型有機トランジスタの周波数応答： セルフアライン法を用いた寄生容量の低減とインピーダンス分光

○八田 英之<sup>1</sup>, 宮川 雄飛<sup>1</sup>, 永瀬 隆<sup>1,2</sup>, 小林 隆史<sup>1,2</sup>, 村上 修一<sup>3</sup>,  
渡辺 充<sup>4</sup>, 松川 公洋<sup>4</sup>, 内藤裕義<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>大阪府立大学 大学院工学研究科, <sup>2</sup>大阪府立大学 分子エレクトロニックデバイス研究所 (RIMED), <sup>3</sup>大阪府立産業技術総合研究所, <sup>4</sup>大阪市立工業研究所

hatta@pe.osakafu-u.ac.jp

## 1. はじめに

有機電界効果トランジスタ (OFET) は塗布法によりフレキシブルな大面積回路を低コストで作製できることから、有機 EL や電子ペーパー等のフレキシブルディスプレイへの応用が期待され、その実用化に向けた研究開発が盛んに行われている。一方、RFID タグ等の高周波デバイスへの応用には、OFET の更なる高速化が必要となる。しかしながら、OFET には一般にソース・ドレイン電極とゲート電極との間にオーバーラップ領域が存在することで大きな寄生容量を有するため、高周波領域における動作限界<sup>1)</sup>やチャネル形成過程等の動作機構<sup>2)</sup>については明らかにされていない部分が多い。

FET 素子の高周波領域における遮断周波数は一般に次式で与えられる。

$$f_T = \frac{\mu V_G}{2\pi L^2} \frac{1}{1 + \frac{C_p}{W C_i}} \quad (1)$$

ここで、 $\mu$ は電界効果移動度、 $V_G$ はゲート電圧、 $L$ はチャネル長、 $C_p$ は寄生容量、 $C_i$ は単位面積当りのゲート絶縁膜の静電容量、 $W$ はチャネル幅である。式(1)より、OFET の周波数特性は電界効果移動度やチャネル長だけでなく、寄生容量にも大きく依存することが分かる。

そこで本研究では、OFET 素子の寄生容量をセルフアライン法<sup>3),4)</sup>を用いることで低減し、OFET の周波数特性を評価することを目的とした。セルフアライン法及び通常の作製法を用いて塗布型 OFET を作製し、FET 測定及びインピーダンス分光を用いた周波数特性評価を行った。その結果、セルフアライン法を用いることで OFET の寄生容量が大きく低減し、OFET 構造においてチャネル形成過程や遮断周波数の評価が可能となることが分かった。

## 2. 素子作製及び実験

図 1 に、セルフアライン法による塗布型 OFET 素子の作製プロセスを示す。フォトリソグラフィによりガラス基板上に Cr ゲート電極を形成し、塗布型ゲート絶縁膜として我々が開発した poly(methyl silsesquioxane) (PMSQ)<sup>5),6)</sup> をスピコートし、熱硬化させた。PMSQ 上に更にポジ型のフォトレジストを塗布し、基板背面からフォトマスクを介して紫外光を照射することでレジスト露光を行った。この際、Cr 電極は遮光マスクとして働き、OFET のチャネル領域にレジスト構造を形成することが可能となる。レジスト現像後、基板上方から Cr/Au を真空蒸着し、リフトオフすることで、ゲート電極とソース・ドレイン電極間のオーバーラップ領域が小さいボトムゲート・ボトムコンタクト (BGBC) 型電極を作製した。PMSQ 膜は、熱硬化することで有機溶剤に高い耐性を示し、また、紫外光に対して高い透過性を有するため、本作製プロセスの適用が可能である。作製した電極上に有機半導体として高移動度高分子半導体である poly(2,5-bis(3-hexadecylthiophene-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene) (pBTTT-C16) をキャスト

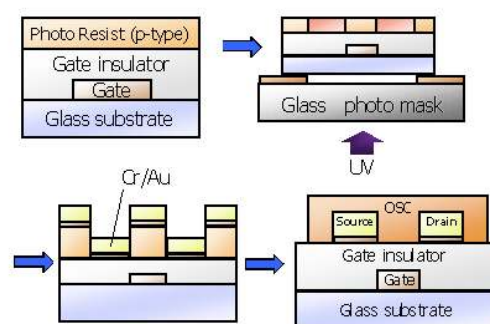


Fig. 1 Fabrication process by a self-aligned method

法により塗布し、図 2 に示すような BGBC 型の pBTTT FET を作製した。また比較として、通常のゲート電極構造を有する素子も作製した。

作製した OFET 素子の特性測定には、低温真空プローバー Desert Cryogenics TTP4 を使い、室温、真空中で行った。FET 測定には Keithley 2611 及び 2400 ソースメータを使い、インピーダンス測定には Solartron 1260 impedance analyzer 及び 1296 誘電率測定用 interface を用いた。インピーダンス測定は、直流ゲートバイアスに微小交流電圧を重畳し、100 mHz ～1 MHz の周波数域にて行った。

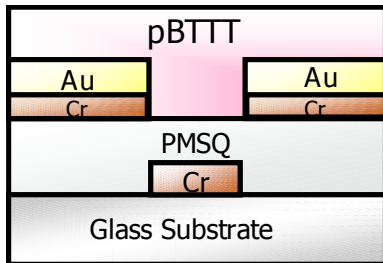


Fig. 2 Device structure of pBTTT FET with self-aligned electrodes

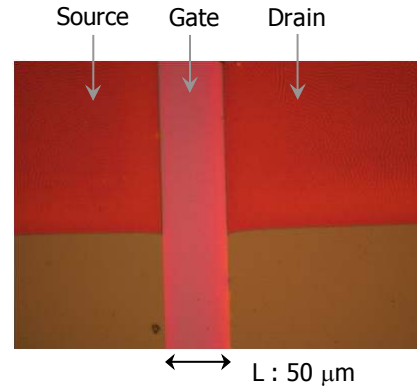


Fig. 3 Optical microscope image of pBTTT FET fabricated by self-aligned method

### 3. 結果及び考察

セルフアライン法を用いて作製した pBTTT FET の光学顕微鏡写真を図 3 に示す。図より、セルフアライン法を用いることでソース・ドレイン電極とゲート電極との間に明確な境界が形成され、電極間のオーバーラップ領域を減少できていることが分かる。電極間オーバーラップによる寄生容量を評価するため、ソース・ドレイン電極とゲート電極との間の静電容量を測定した。結果を図 4 に示す。セルフアライン法を用いて作製した電極では通常の方法により作製した電極と比較して、寄生容量を 3 桁程度減少できることが分かった。

セルフアライン法を用いて作製した OFET 素子における伝達特性 ( $I_D - V_G$  特性) を図 5 に示す。セルフアライン法による OFET においても通常の OFET と同様に<sup>7)</sup>、明確な FET 特性を得ることが可能であることが分かった(表 1)。また、伝達特性よりゲート電圧の挿引方向による電流値のヒステリシスがまったく見られて

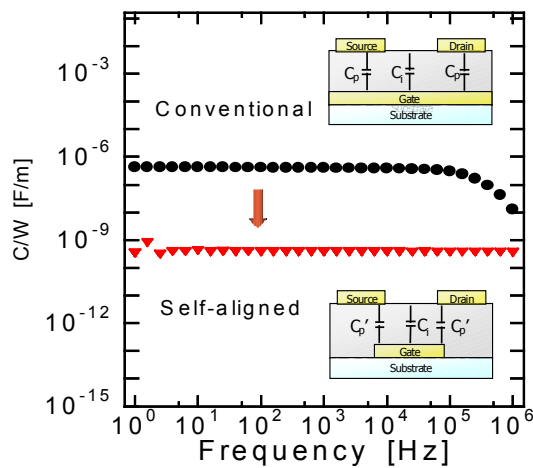


Fig. 4 Frequency dependence of capacitance between source-drain and gate electrodes of the OFET electrode structures fabricated by self-aligned and conventional methods

Table. 1 Electrical performance of pBTTT FETs

	mobility [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	SS [V/decade]	$V_{th}$ [V]	on/off
Conventional	$6.56 \times 10^{-3}$	10.47	-7.70	$3.12 \times 10^3$
Self-aligned	$1.31 \times 10^{-2}$	3.58	-7.84	$2.44 \times 10^5$

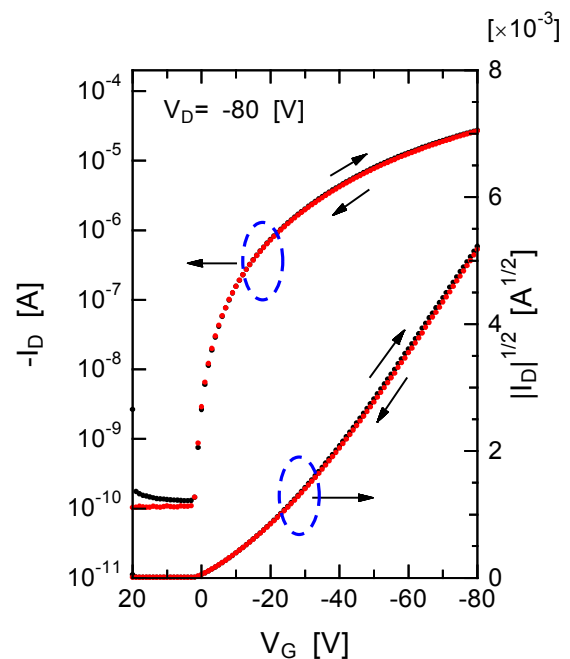


Fig. 5 Transfer characteristics of pBTTT FET fabricated with the self-aligned method

いない。これは、PMSQ ゲート絶縁膜表面の OH 基密度が非常に小さいことに起因している<sup>8)</sup>。OH 基は電子トラップとして働くことが報告されており<sup>9),10)</sup>、半導体層・絶縁膜界面の OH 基を減らすことで OFET 駆動時のヒステリシスを低減できる<sup>11),12)</sup>。

OFET 素子のソース・ドレイン電極を短絡させ、ゲート電極間の静電容量を測定することで、ゲート電圧によるキャリア蓄積過程を評価した。得られた静電容量のゲート電圧依存性 ( $C$ - $V$  特性) を図 6 に示す。図より、通常の作製法による OFET 素子においては、大きな寄生容量により、キャリア (ホール) 蓄積に由来する静電容量の増加を全く観測できないことが分かる。一方、セルフアライン法による素子においては、寄生容量の低減によってチャネル長 50  $\mu\text{m}$  の微小なチャネル領域においても明確な静電容量の変化を測定することが可能であることが分かった。以上より、セルフアライン法を用いることで、OFET 素子における周波数特性評価が可能となることが分かった。

図 7 にセルフアライン法による OFET 素子における静電容量の周波数依存性 ( $C$ - $f$  特性) を示す。図より、静電容量は低周波領域においては殆ど変化しないが、周波数増加に伴って減少し、高周波領域ではほぼ一定の値を示していることが分かる。このような静電容量の変化はソース・ドレイン電極から注入されたキャリアによるチャネル形成過程に起因したものであると考えられる。すなわち、低周波領域では、キャリアは周波数変化に追従できるために、チャネル領域に様にキャリア蓄積が行われることで一定の静電容量を示すが、周波数増加に伴ってキャリアが追従できなくなり、蓄積キャリアが減少することで静電容量が減少することとなる。従って、 $C$ - $f$  特性より OFET 素子の遮断周波数を評価することが可能である。図 7 より見積もった遮断周波数は  $V_G = -40$  V において 1.22 kHz と求まった。以上より、セルフアライン法を用いて作製した素子では、寄生容量の低減により、OFET のチャネル形成過程や動作周波数の評価が可能であることが分かった。

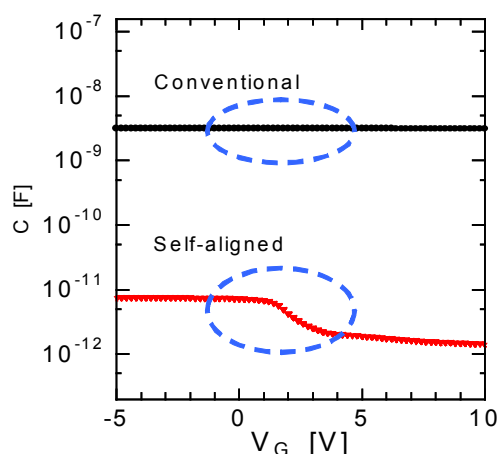


Fig. 6 Capacitance-voltage ( $C$ - $V$ ) characteristics of pBTTF FETs fabricated by self-aligned and conventional methods

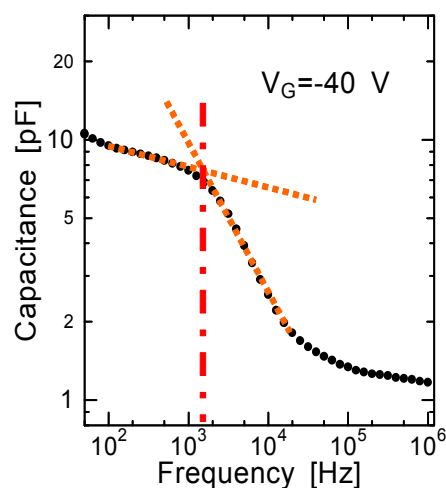


Fig. 7 Capacitance-frequency ( $C$ - $f$ ) characteristics of pBTTF FETs fabricated by self-aligned method

#### 4. 結論

セルフアライン法を用いて塗布型の有機半導体及び高分子絶縁膜による OFET を作製し、その特性評価を行った。セルフアライン法により作製した素子は、通常の作製法による素子と比較して 3 桁程度の寄生容量の低減が可能であることが分かった。また、セルフアライン法を用いて作製した素子でも既存の作製法と同様に良好な FET 特性を示すことが分かった。同素子を用いてインピーダンス分光により周波数特性を測定した結果、チャネル形成過程や動作周波数に関する知見が得られることが分かった。また、得られた静電容量の周波数依存性から、高域遮断周波数は 1.22 kHz と求まった。以上より、セルフアライン法による寄生容量の低減により、OFET 素子の高周波領域における周波数特性を評価できることが分かった。

#### 参考文献

- 1) M. Kitamura and Y. Arakawa: Current-gain cutoff frequencies above 10 MHz for organic thin-film transistors with high mobility and low parasitic capacitance, Appl. Phys. Lett., **95**, 023503 (2009).

- 2) T. Miyadera, M. Nakayama, S. Ikeda, and K. Saiki: Investigation of Complex Channel Capacitance in  $C_{60}$  Field Effect Transistor and Evaluation of the Effect of Grain Boundaries, *Curr. Appl. Phys.*, **7**, 87 (2007).
- 3) T. Hyodo, F. Morita, S. Naka, H. Okada, and H. Onnagawa: Self-Aligned Organic Field-Effect Transistors Using Back-Surface Exposure Method, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 2323 (2004).
- 4) T. Nagai, S. Naka, H. Okada, and H. Onnagawa: Organic Field-Effect Transistor Integrated Circuits using Self-Alignment Process Technology, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 2666 (2007).
- 5) K. Tomatsu, T. Hamada, T. Nagase, S. Yamazaki, T. Kobayashi, S. Murakami, K. Matsukawa, and H. Naito: Fabrication and Characterization of Poly(3-hexylthiophene)-Based Field-Effect Transistors with Silsesquioxane Gate Insulators, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 3196 (2008).
- 6) T. Nagase, T. Hamada, K. Tomatsu, S. Yamazaki, T. Kobayashi, S. Murakami, K. Matsukawa and H. Naito: Low-Temperature Processable Organic-Inorganic Hybrid Gate Dielectrics for Solution-Based Organic Field-Effect Transistors, to be published in *Adv. Mater.* [DOI: 10.1002/adma.201001871].
- 7) T. Umeda, D. Kumaki and S. Tokito: High-mobility and air-stable organic thin-film transistors with highly ordered semiconducting polymer films, *J. Appl. Phys. Lett.*, **101**, 054517 (2007).
- 8) K. Tomatsu, T. Hamada, T. Nagase, S. Yamazaki, T. Kobayashi, S. Murakami, K. Matsukawa, and H. Naito: Fabrication and characterization of poly(3-hexylthiophene)-based field-effect transistors with silsesquioxane gate insulators, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 3196 (2008).
- 9) L. -L. Chua, P. K. H. Ho, H. Sirringhaus, and R. H. Friend: High-stability ultrathin spin-on benzocyclobutene gate dielectric for polymer field-effect transistors, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 3400 (2004).
- 10) L. -L. Chua, J. Zaumseil, J. -F. Chang, E. C. -W. Ou, P. K. -H. Ho, H. Sirringhaus, and R. H. Friend: General observation of n-type field-effect behavior in organic semiconductors, *Nature*, **434**, 194 (2005).
- 11) G. Gu, M. G. Kane, J. E. Doty, and A. H. Firester: Electron traps and hysteresis in pentacene-based organic thin-film transistors, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 243512 (2005).
- 12) W. J. Kim, C. S. Kim, S. J. Jo, S. W. Lee, S. J. Lee, and H. K. Baik: Observation of the hysteresis behavior of pentacene thin-film transistors in I-V and C-V measurements, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **10**, H1 (2007).



ポスター発表

要旨

# QM/MM 法による青色発光材料の開発 を目的としたイリジウム錯体の平衡構造 およびスペクトル解析に関する理論的研究

(<sup>1</sup> 阪府大院理、<sup>2</sup> RIMED、<sup>3</sup> JST-CREST) ○ 浜村秀平<sup>1</sup>、麻田俊雄<sup>1,2,3</sup>、小関史朗<sup>1,2</sup>

【序論】 Ir 錯体はカルバゾール誘導体などに数 wt% ドープすることで発光材料として用いることができる。また、配位子を変えたり、置換基を導入すれば発光波長を変える事が可能である。中でも tris-(2-phenylpyridine)iridium ( $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ) は項間交差を経由した後、三重項励起状態からの放射遷移確率が高いことから、良好な量子収率が得られる<sup>1</sup>。そこで 4,4'-N,N'-dicalbazole-biphenyl (CBP) にドープすることで緑色発光材料として用いられている。本研究では、新たな Ir 錯体の分子設計を行うことを目的として、熱揺らぎを考慮するため、量子力学計算(QM)と力場計算(MM)を組み合わせた QM/MM 法による分子動力学(MD)シミュレーションを用いて CBP 中における  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  の理論的解析を行った。更に新たな青色発光材料の設計を行うために、bis(4,6-difluorophenylpyridinato-N,C2)picolinatoiridium (FIrpic) の配位子に電子吸引性置換基や電子供与性置換基を導入し、発光スペクトルの予測を行った。FIrpic は青色発光材料として用いられている錯体である。

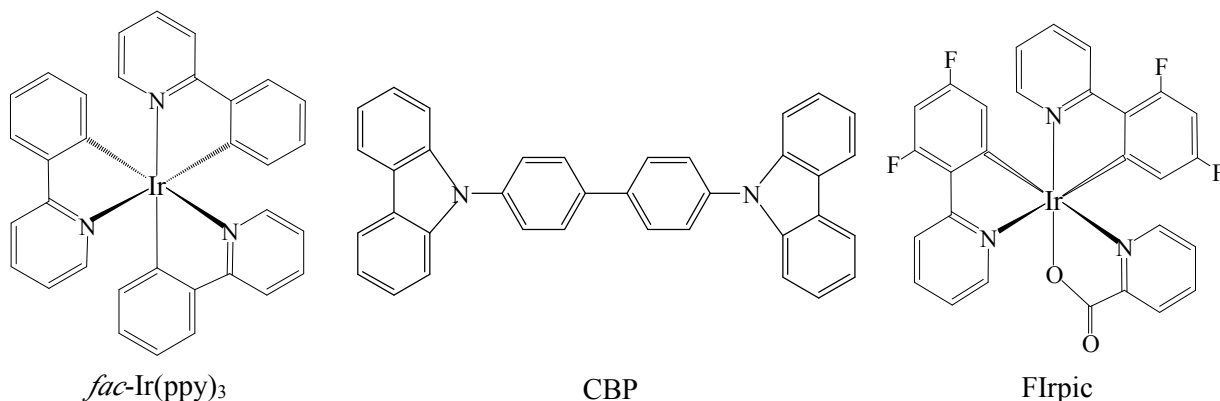


図1  $\text{fac-Ir}(\text{ppy})_3$  と CBP、FIrpic の構造

【計算方法】 QM 計算には DFT (B3LYP) 法、MM 計算には Amber99 力場を用いた。1 分子の  $\text{fac-Ir}(\text{ppy})_3$  の周囲に 548 分子の CBP を配置した構造を基本セルとし、MD シミュレーションを以下の順に実行した。①定圧、温度 300K、5nsec の MM-MD。②定積、温度 300K、6psec の QM/MM-MD。QM/MM-MD シミュレーション中に現れる複数の構造をとりあげ、Ir 錯体とその周辺の CBP との結合エネルギーを解析した。更に、吸収および発光スペクトルを計算し実験結果と比較検討した。これらの計算には、

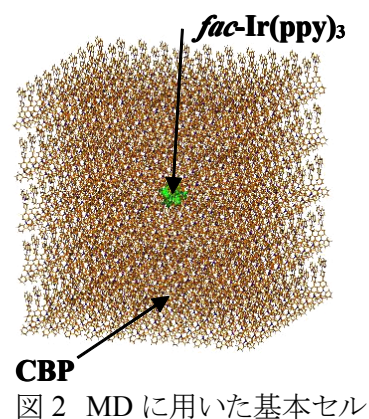


図2 MD に用いた基本セル



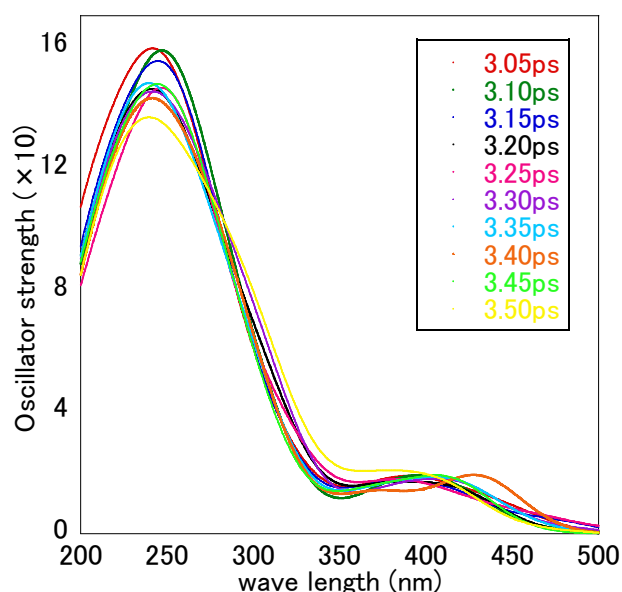
LanL2DZ 基底関数による MP2、TD-DFT および CASSCF 波動関数を用いた。また新たな青色発光錯体を設計するために、Flrpic およびその誘導体について基底状態の構造最適化を B3LYP/LanL2DZ 法で行った。

【結果と考察】 シミュレーションの構造から、アモルファス層中の Ir(ppy)<sub>3</sub> 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 Ir(ppy)<sub>3</sub> と CBP が parallel displacement(PD)型および T-shape 型の配向を有するときに、分子間相互作用が大きく、全エネルギーが安定化している<sup>2</sup>ことが明らかになった。そこでまず、Ir(ppy)<sub>3</sub> と CBP の分子間相互作用が Ir(ppy)<sub>3</sub> 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。シミュレーション結果から、Ir(ppy)<sub>3</sub> 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。B3LYP/LanL2DZ 法で構造最適化した Ir(ppy)<sub>3</sub> 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<sup>3</sup>に類似したピークが得られたが、長波長側におけるショルダーは再現できなかった。シミュレーションから得られた Ir(ppy)<sub>3</sub> 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 Ir(ppy)<sub>3</sub> 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<sup>4</sup>が出現した。(図 3) 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るフェニルピリジン環のねじれが原因であると考えられる。また相互作用の強い分子対について吸収波長の計算を行った結果、相互作用の弱い分子対に比べて 400nm 付近におけるスペクトルにより大きな変化が見られた。これは Ir(ppy)<sub>3</sub> の HOMO、LUMO 近辺の分子軌道が CBP の  $\pi$  軌道と相互作用することで影響を受けた事が原因と考えられる。以上より、構造の熱揺らぎやホスト分子との分子間相互作用によって、Ir 錯体の HOMO、LUMO 近辺の分子軌道が強い影響を受け、スペクトルが変化することが明らかになった。現在、MD 中の構造を用いて d- $\pi^*$ 遷移を考慮した CASSCF 計算による発光スペクトルの計算を実行中である。詳細は当日報告する。

青色発光材料の開発を目的として、Flrpic を基に電子吸引性または電子供与性の置換基を導入することにより、分子設計を行う。その

準備段階として、B3LYP/LanL2DZ により置換基が HOMO, LUMO 近傍の分子軌道に与える影響を解析した。現在 d- $\pi^*$ 遷移を考慮した CASSCF 法を用いて発光スペクトルを計算中である。詳細は当日報告する。

図 3 MD の 3~3.5psec における Ir(ppy)<sub>3</sub> の吸収スペクトル



[1] A. Endo *et al. Chem. Phys. Lett.*, **460** (2008) 155-157

[2] T. Janowski and P. Pulay *et al. Chem. Phys. Lett.*, **447** (2007) 27-32

[3] N. Ide *et al.*, *Thin.Solid.Films*, **509** (2006) 164-167.

[4] 第 3 回分子科学討論会 3P137

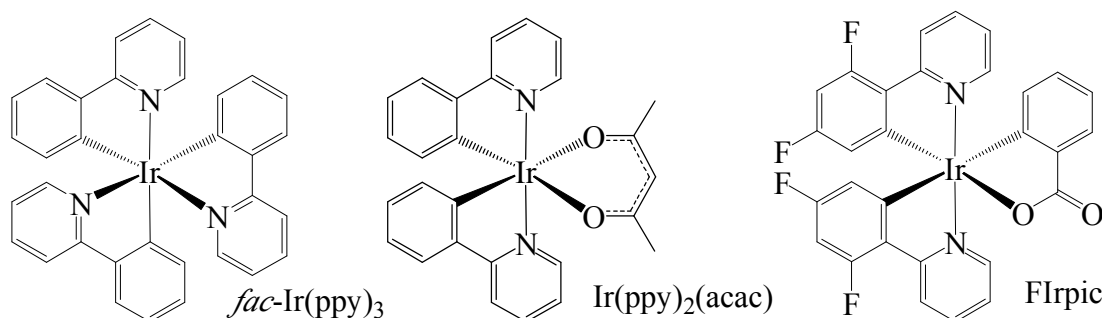
# 有機 EL に用いられるイリジウム錯体の燐光過程の理論的解析

(阪府大院・理<sup>1</sup>, RIMED<sup>2</sup>) ○鎌田 尚也<sup>1</sup>, 小関 史朗<sup>1,2</sup>, 麻田 俊雄<sup>1,2</sup>

## 序論

遷移金属錯体の光物理・化学的性質に関する研究は、近年様々な分野で注目を集めている。燐光を用いれば、高い発光効率が得られるということは原理的には 1960 年代から知られていた。常温で強い燐光を発し、早い輻射遷移を起こすためにはエネルギー的に低い電子的な励起状態間における強いスピン軌道相互作用 (SOC) 効果が必要とされる。このような強い SOC 効果を得る最も一般的な手法は、イリジウムや白金のような重金属元素の錯体を利用することである。燐光を利用することができれば、従来の蛍光素子の約 4 倍の高効率化が可能である。これは、電子と正孔の再結合によって電気的に励起子を生成させる際に 3 つの sublevel を有する三重項状態は一重項状態の約 3 倍の励起子を有することができるためである。

本研究の目的は有機 EL デバイスに燐光材料として用いられるイリジウム錯体の発光の過程を理論的に解析することである。すでに報告されている緑色燐光材料である *fac*-Ir(ppy)<sub>3</sub>[1] と青色の燐光材料として知られている FIrpic および *fac*-Ir(ppy)<sub>3</sub> のひとつの ppy 配位子を acetylacetonato (acac) に置換した Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac) の三つの錯体に着目した。

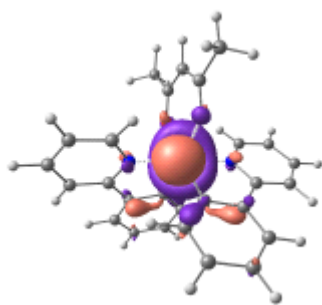


## 計算方法

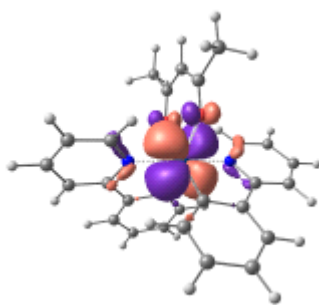
基底状態における幾何学的構造は、hybrid DFT のひとつである B3LYP 法を用いて最適化した。最低励起三重項状態の幾何学的構造は、U-B3LYP 法を用いて最適化した。基底関数には effective core potential (ECP) 基底関数系のひとつである SBKJC 基底を用い、分極関数を追加した。また、基底状態とエネルギー的に低い幾つかの一重項および三重項状態を同じ近似レベルの波動関数を用いて表すために、平均化 MCSCF 法を用いた。この方法により求めた MCSCF 分子軌道を用いて second-order configuration interaction (SOC) 波動関数を構築し、SOC 行列を作り、それを対角化することで spin-mixed (SM) 状態を求めた。

## 結果と考察

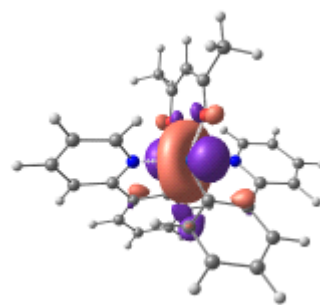
基底状態と最低三重項状態の最適化構造の変位 root-mean square displacement (RMSD) を求めた。*fac*-Ir(ppy)<sub>3</sub> では RMSD が 0.06 Å と非常に小さい。他の (ppy)<sub>2</sub>Ir(acac) と FIrpic の RMSD はそれぞれ 0.25 Å, 0.11 Å となり *fac*-Ir(ppy)<sub>3</sub> と比較すると基底状態と最低三重項状態の最適化構造の変化が大きいことが明らかになった。図 1 に Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac) に対して得られた自然軌道を示した。



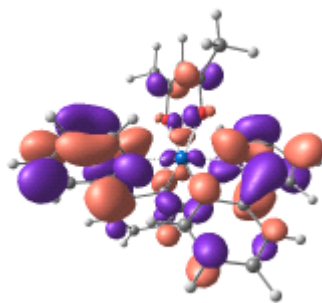
MO83 (a, 1.6840)



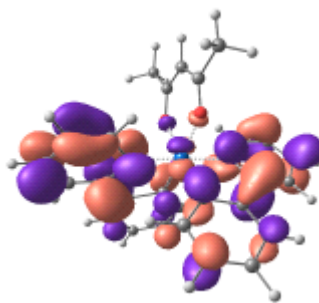
MO84 (b, 1.6837)



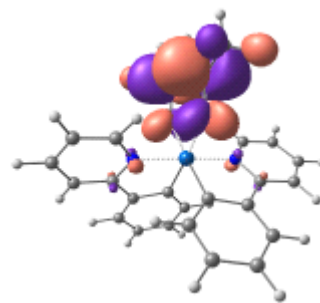
MO85 (a, 1.6834) HOMO



MO86 (a, 0.3165) LUMO



MO87 (b, 0.3165)



MO88 (a, 0.3160)

図 1. Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac)の活性空間に含めた基底状態の構造を用いて求めた MCSCF 自然軌道  
括弧内は対称性と占有数

Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac)における SM 状態の相対エネルギーと基底 SM 状態 (SM0) からの遷移モーメントを表 1 にまとめた。遷移モーメントの大きい SM2 状態からの発光が期待される。SM2 状態は T<sub>1</sub> 成分が大きく、燐光と考えることができる。発光エネルギーは 20613 cm<sup>-1</sup> であり、これは 485 nm の光に相当し、実測値よりも 13 nm 短い。3 種の錯体に関する詳細な解析結果は当日報告する。

表 1. Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac)における SM 状態の相対エネルギー [cm<sup>-1</sup>] と基底 SM 状態からの遷移モーメント (TM) [e·bohr] および断熱成分

State	ΔE [cm <sup>-1</sup> ]	TM	Character	Weight
SM0	0		S <sub>0</sub> ( <sup>1</sup> A)	0.97
SM1	20505	0.004	T <sub>1</sub> ( <sup>3</sup> B)	0.67
			T <sub>3</sub> ( <sup>3</sup> A)	0.18
SM2	20613	0.425	T <sub>1</sub> ( <sup>3</sup> B)	0.67
			T <sub>3</sub> ( <sup>3</sup> A)	0.19
SM3	20779	0.221	T <sub>1</sub> ( <sup>3</sup> B)	0.71
SM4	21079	1.081	S <sub>1</sub> ( <sup>1</sup> B)	0.57
			T <sub>3</sub> ( <sup>3</sup> A)	0.22
			T <sub>4</sub> ( <sup>3</sup> B)	0.12
SM5	21875	0.013	T <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> A)	0.64
			T <sub>6</sub> ( <sup>3</sup> A)	0.11
			T <sub>5</sub> ( <sup>3</sup> B)	0.11
SM6	22000	0.208	T <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> A)	0.58
			T <sub>4</sub> ( <sup>3</sup> B)	0.12
			S <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> A)	0.11

## 参考文献

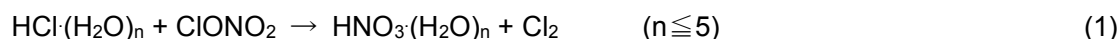
[1] T. Matsushita *et al*, J. Phys. Chem. C, **2007**, *111*, 6897-6903

# 南極成層圏雲表面における塩素分子生成の

## 反応メカニズムの理論的解析

(阪府大院・理<sup>1</sup>, RIMED<sup>2</sup>) ○岡島 利幸<sup>1</sup>, 麻田 俊雄<sup>1,2</sup>, 小関 史朗<sup>1,2</sup>

【序論】 オゾン層の破壊は塩素原子が原因であると知られており、特に南極では硝酸塩素(CIONO<sub>2</sub>)と塩化水素(HCl)が化学反応を起こしてその破壊が進行していると報告されている。これまでの実験研究や理論研究[1, 2]では極成層圏雲表面における硝酸塩素(CIONO<sub>2</sub>)と塩化水素(HCl)との間のプロトン移動反応が解析されてきたが、詳細な反応経路についてはほとんど明らかにされていない。本研究では、量子化学計算を行って反応物の異性体構造を求めた後、プロトン移動反応に着目して、(1)式で表されるクラスター内反応の遷移状態を含む反応経路を明らかにした。



特に配位する水分子が反応に与える影響を調べるために、水和数依存性に着目した。

【計算方法】 HCl·CIONO<sub>2</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n ≤ 5) クラスターの構造最適化は MP2 波動関数を用いて行い、ポテンシャルエネルギー面上の安定構造であるか、遷移状態であるかを振動解析により確認した。HCl·CIONO<sub>2</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n ≤ 4) クラスターには 6-311++G(2d, p) および aug-cc-pVTZ 基底関数系を、氷表面を模倣した HCl·CIONO<sub>2</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub> クラスターには、6-311++G(d, p) 基底関数系を適用し、相対エネルギーの計算には信頼度を高めるために aug-cc-pVTZ および 6-311++G(3df, 3pd) 基底関数系を用いた。全ての量子化学計算は Gaussian09 を用いて行った。

【結果と考察】 HCl·CIONO<sub>2</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n ≤ 2) クラスターについて(1)式の反応に沿ったエネルギー変化を解析した結果、水和数 n が増加するにつれてエネルギー障壁の低下が見られた。しかしながら、最安定な異性体を基準とした相対エネルギーでみると n=2 クラスターの遷移状態のエネルギーは MP2/aug-cc-pVTZ 法で +7.1 kcal/mol あることから、プロトン移動反応は 2 水和物では進行しにくいことが明らかになった。次に n=3 クラスターについては反応に関わる安定な 3 つの異性体が得られた (図 1)。最安定構造 3A は HCl と 3 つの水分子からなる面に対して平行に CIONO<sub>2</sub> が配位した構造をとる。一方、3C の構造は垂直に配位しており HCl と CIONO<sub>2</sub> の間に 2 つの水分子を介している。これら 3 つの構造から始まる反応のエネルギー変化を図 2 にまとめた。3A および 3B から始まる反応は零点補正を行うと +4.0 kcal/mol のエネルギー障壁が存在するが、二つの水分子を介した 3C から始まる反応はエネルギー障壁が消失することから最も起こりやすい反応であると結論できる。このエネルギー障壁の消失は、プロトンの原子核の量子効果によってプロトントンネリングが起こるためと考えられる。すなわち、一度 3C の構造が生成すれば容易に反応が進行することが期待できる。

これらの結果を踏まえて、n=4 および氷表面を模倣した n=5 クラスターモデルの反応経路の探索

を行った。その結果、3 水和物と同様に  $\text{ClONO}_2$  と  $\text{HCl}$  が 2 つの水分子を介して環状構造を持つように配位することで反応が容易に進行するという結果が得られた。詳細は当日発表する。また、 $\text{Br}$  原子を含む同様の不均一反応についても解析を行い、比較検討した。詳細は当日発表する。

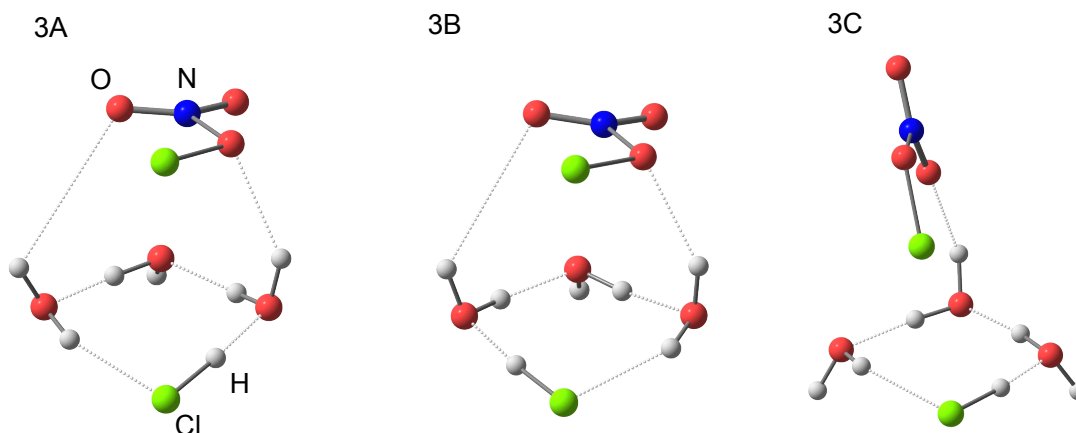


図 1.  $\text{HCl} \cdot \text{ClONO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$  クラスタにおける安定な異性体構造

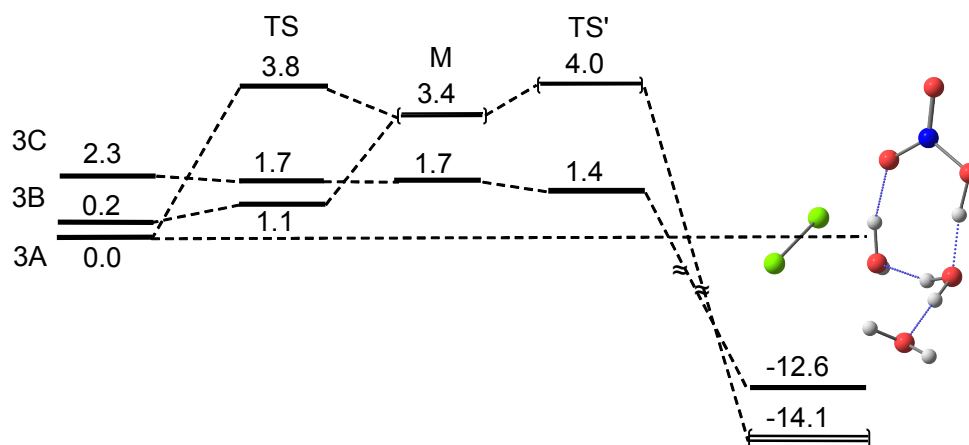


図 2. MP2/aug-cc-pVTZ//MP2/6-311++G(2d, p)法を用いて得られた  $\text{HCl} \cdot \text{ClONO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$  クラスタにおける 3 種類の反応経路

#### 【参考文献】

- [1]Jonathan P. McNamara *et al*, J. Phys. Chem. A., 2000, 104, 4030-4044
- [2]Kikyung Nam *et al*, J. Chem. Phys., 2009, 130, 144310
- [3]第 90 春季年会（大阪） 1PC004

要旨

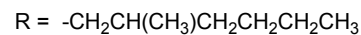
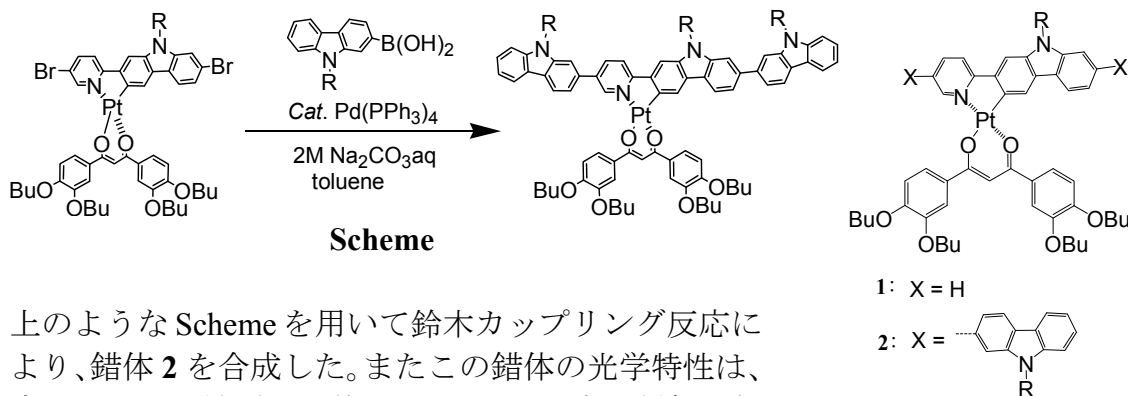
準備中



## 1. 目的

近年、次世代薄型ディスプレイや照明機器への応用に向けて、有機 EL 素子の開発が盛んに行われている。当研究グループでは、スピンコート法などの溶液塗布法によって簡便に作製できる色素分散型高分子 EL 素子(以下、PLED)に応用可能なりん光ドーパントの開発を行ってきた。PLED の素子性能を向上させるためには、発光層へのスムーズなキャリアの注入と発光中心での効率的なホール-電子再結合が必要とされる。そこで、本研究ではキャリア輸送性を有するりん光ドーパントとして、ホール輸送ユニットを付与した白金(II)錯体を新規合成し、ポリビニルカルバゾール(PVCz)をホストとする PLED への応用について検討したので報告する。

## 2. 実験及び方法



上のような Scheme を用いて鈴木カップリング反応により、錯体 **2** を合成した。またこの錯体の光学特性は、室温下、不活性ガスで飽和した  $\text{CHCl}_3$  中で評価を行った。さらにこの錯体を用いて、PVCz をホスト材料とした PLED 素子を作製し、その EL 特性について検討した。

PLED の素子構造は以下の通りである：ITO (150 nm)/ PEDOT:PSS (40 nm)/ PVCz:PBD:Dye (100 nm)/ CsF (1 nm)/ Al(250 nm). 有機層はスピンコート法で、無機層は蒸着により製膜した。

## 3. 結果及び考察

白金(II)錯体 **1** 及び **2** の PL 特性および EL 特性を Table に示す。錯体 **2** は 6.5 V から輝度が立ち上がり、15.5V において  $2945 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$  を観測し、オレンジ色の発光を示した。また、10V における電流密度を比較すると、錯体 **1** は  $8.00 \text{ mA/cm}^2$  だが、錯体 **2** は  $14.86 \text{ mA/cm}^2$  を示した。このことから、カルバゾール骨格の拡張によりホール輸送効果が向上した。

Table 錯体 **1** と **2** の PL 特性及び EL 特性

complex	PL <sup>a</sup>		EL	
	$\lambda_{\text{PL}} / \text{nm}$ ( $\lambda_{\text{EX}} / \text{nm}$ )	$\Phi_{\text{PL}}$	$\lambda_{\text{EL}} / \text{nm}$	brightness / $\text{cd m}^{-2}$
<b>1</b>	563 (396)	0.32	570.7	8205 (at 16.5 V)
<b>2</b>	596 (418)	0.05	604.3	2945 (at 15.5V)

<sup>a</sup> Obtained in  $\text{CHCl}_3$  at rt



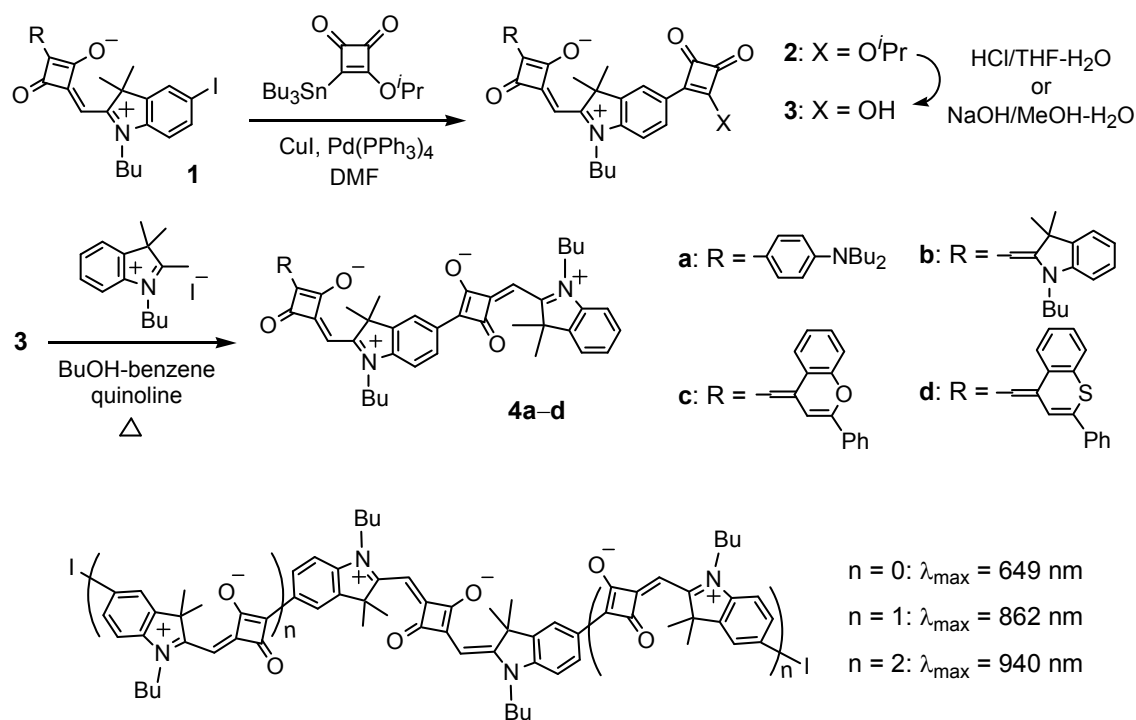
# Synthesis of Novel Squarylium Oligomers Having Extensively $\pi$ -Conjugated Structures

Shigeyuki Yagi, Yuuki Nakasaku, Takeshi Maeda and Hiroyuki Nakazumi

Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, 1-1 Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai, Osaka 599-8531, Japan  
yagi@chem.osakafu-u.ac.jp

Squarylium dyes consist of a cyclobutene core with aromatic/heterocyclic components at both ends and exhibit large light absorption in the visible-to-NIR region. Thus, they have been intensively investigated, aimed at application to optoelectronics as well as biological and environmental analyses. Although the classical synthesis of squaryliums, affording only symmetrical structures, had limited their potential features, the synthetic breakthrough to produce the unsymmetrical dyes has brought about new aspects of squarylium chemistry and its application. We have been investigating synthetic protocols for a variety of squaryliums and their homologues [1]. In the present study, we show the synthesis of novel oligomeric squarylium dyes having extensively  $\pi$ -conjugated structures.

We first attempted to introduce a semi-squarylium component to the 5-position of the indolium moiety in the iodo-substituted unsymmetrical squaryliums **1a-d**. The palladium-catalyzed cross-coupling reactions of **1a-d** with tributylstannylsquarate followed by hydrolysis afforded the precursors **3a-d**. The condensation of **3a-d** with the indolium salt yielded the bisquarylium dyes **4a-d**, which showed significantly red-shifted absorption maxima at 755-875 nm (in  $\text{CHCl}_3$  at 298 K). The development of this synthetic method enabled us to prepare  $\pi$ -extended oligomeric squaryliums (see below,  $n = 1$  and 2), where the diiodo-substituted squarylium ( $n = 0$ ) was employed as the starting material. The obtained dyes exhibited NIR-light absorption with  $\lambda_{\text{max}}$  at 862 and 940 nm ( $n = 1$  and 2, respectively).



[1] (a) H. Nakazumi *et al. Syn. Metals*, **2005**, 153, 33; (b) S. Yagi *et al. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2002**, 1417; (c) S. Yagi *et al. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2000**, 599.

# ベンゾチエノベンゾチオフェン誘導体を用いた トップゲート型有機電界効果トランジスタ

◎望月 文雄<sup>1</sup>, 遠藤 歳幸<sup>2</sup>, 小林 隆史<sup>1,2,3</sup>, 永瀬 隆<sup>1,2,3</sup>,  
瀧宮 和男<sup>4</sup>, 池田 征明<sup>5,6</sup>, 内藤 裕義<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>大阪府立大工, <sup>2</sup>大阪府立大院工, <sup>3</sup>大阪府立大分子エレクトロニックデバイス研,

<sup>4</sup>広島大院工, <sup>5</sup>日本化薬(株), <sup>6</sup>九州大 OPERA

E-mail: mochizuki@pe.osakafu-u.ac.jp

## 1. はじめに

有機電界効果トランジスタ (OFET) は、大面積かつフレキシブルな薄膜トランジスタ回路を低コストで作製できることから、フレキシブルディスプレイや情報タグへの応用が期待されている。OFET の活性層には、ペンタセン等の低分子有機半導体の真空蒸着膜が盛んに用いられており、高い結晶性に由来し、水素化アモルファスシリコン ( $\sim 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) を超える電界効果移動度が達成できることが報告されている。近年、OFET の実用化に向けて、有機溶剤に可溶な塗布型の低分子有機半導体の開発が活発化している。特に、ベンゾチエノベンゾチオフェン誘導体である C<sub>8</sub>-BTBT は、塗布プロセスにより高秩序な薄膜形成が可能であり、 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を超える高い正孔移動度を示すことから大きな注目を集めている[1]。C<sub>8</sub>-BTBT の更なる高移動度化は、傾斜基板を利用し、単結晶状の薄膜を形成することで可能であることが最近示されているが[2]、実用化においては、より簡便かつ再現性の高い作製法の開発が必要であると考えられる。

本研究では、塗布型 OFET の作製において殆ど検討がなされていない、塗布型ポリマーゲート絶縁膜を用いたトップゲート型 C<sub>8</sub>-BTBT FET の作製を行った。その結果、通常のスピンコート法を用いて、高い電界効果移動度及び高い特性再現性を有する C<sub>8</sub>-BTBT FET の作製が可能であることを見出したので報告する。

## 2. 実験

図 1 に本研究で作製したトップゲート型 C<sub>8</sub>-BTBT FET のデバイス構造の模式図を示す。有機溶剤で洗浄したガラス基板上に Au ソース・ドレイン電極を真空蒸着により形成し、その後、UV/O<sub>3</sub> 洗浄を行った。基板上に C<sub>8</sub>-BTBT 溶液 (クロロホルム, 0.75 wt%) をスピンコートし、乾燥させた。塗布型ゲート絶縁膜には、CYTOP を用いた。塗布型ゲート絶縁膜を用いたトップゲ

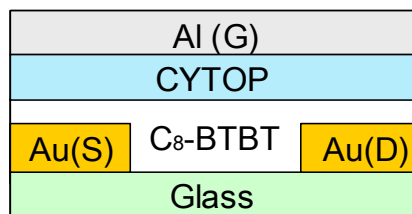


図 1. トップゲート型 C<sub>8</sub>-BTBT FET のデバイス構造。

ート型 OFET の作製では、有機半導体層がゲート絶縁膜の塗布によって溶解しないことが不可欠となる。CYTOP ではフッ素系溶媒を用いるため、有機半導体層上へのゲート絶縁膜の積層が可能である。C<sub>8</sub>-BTBT 上に CYTOP ゲート絶縁膜をスピンコート法により形成し、最後にゲート電極として Al を真空蒸着した。

## 3. 結果および考察

図 2 にトップゲート型 C<sub>8</sub>-BTBT FET の飽和領域における伝達特性 (ドレイン電流  $I_D$  - ゲート電圧  $V_G$  特性) を示す。電界効果移動度  $\mu$  はグラデュアル近似に基づき、以下の式から算出した。

$$\sqrt{I_d} = \sqrt{\frac{WC_i\mu}{2L}}(V_G - V_T) \quad (1)$$

ここで、 $L$  はチャネル長、 $W$  はチャネル幅、 $C_i$  は絶縁層の単位面積あたりの静電容量、 $V_T$  は閾値電圧である。トップゲート型 C<sub>8</sub>-BTBT FET の電界効果移動度は、最大で  $2.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  と得られた。これまでにスピンコート膜を用いたボトムゲート型 C<sub>8</sub>-BTBT FET で最大で  $1.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [1] の移動度が報告されているが、トップゲート型素子においては、より高い移動度が達成できることが分かった。閾値電圧や subthreshold swing ( $SS$ ) にも改善が見られ、閾値電圧は過去の報告に比べて、 $-4 \text{ V}$  前後にまで低減し、伝達特性はより鋭い立ち上がり特性を示すことが分かった。FET

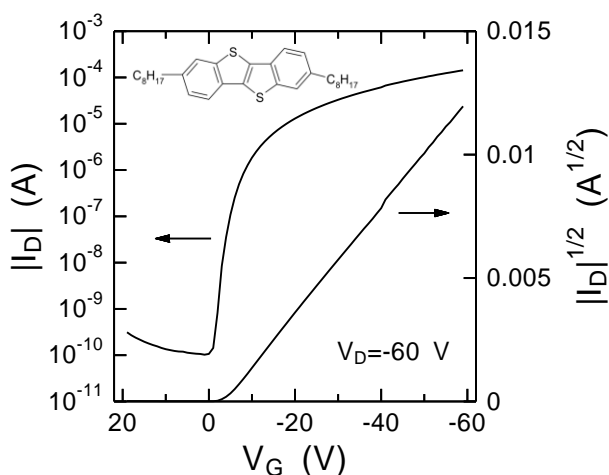


図 2. トップゲート型 C8-BTBT FET の伝達特性. 挿入図: C8-BTBT の分子構造.

素子の伝達特性において、閾値電圧近傍の特性には、キャリアトラッピングの影響が一般に反映されている[3]。トップゲート型 C8-BTBT FET における閾値電圧や  $SS$  の改善は、キャリアトラップが減少していることを示唆しており、これより、ボトムゲート型素子に比べて、より高い電界効果移動度を示したものと考えられる。

図 3 に各チャンネル長における電界効果移動度を示す。移動度のサンプル間でのばらつきは、87 個のデバイスで算出した結果、 $1.6 \pm 0.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  となり、C8-BTBT 蒸着膜を用いた FET のばらつき[4]よりも低減できることが分かった。また、移動度はチャンネル長に対して明確な依存性を示し、150  $\mu\text{m}$  から 350  $\mu\text{m}$  までのチャンネル長が長い場合には、平均移動度に殆ど差はみられないが、100  $\mu\text{m}$ 、50  $\mu\text{m}$  とチャンネル長を縮小すると、平

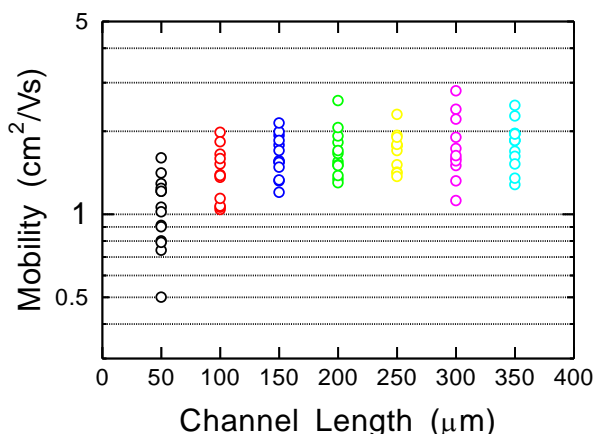


図 3. トップゲート型 C8-BTBT FET における電界効果移動度のチャンネル長依存性.

均移動度が低下する傾向が見られた。これは、C8-BTBT が Au 電極の仕事関数 ( $\sim 5.0 \text{ eV}$ ) に比べて高い HOMO 準位 ( $5.7 \text{ eV}$ ) を有することで、電極/半導体界面で正孔注入に対するエネルギー障壁が高くなり、接触抵抗が増加することに主に起因していると考えられる。接触抵抗を TLM (transmission line method) を用いて、以下の式に基づき算出した結果、10  $\text{k}\Omega\text{cm}$  程度であることが分かった。

$$R_{\text{tot}} = R_{\text{ch}} + R_{\text{c}} = \frac{L}{\mu_{\text{ch}} W C_i (V_{\text{G}} - V_{\text{T}})} + R_{\text{c}} \quad (2)$$

ここで、 $R_{\text{tot}}$  は全抵抗、 $R_{\text{ch}}$  はチャンネル抵抗、 $R_{\text{c}}$  は接触抵抗、 $\mu_{\text{ch}}$  はチャンネル領域における線形移動度である。

トップゲート型 C8-BTBT FET において得られた接触抵抗は、可溶性ペンタセン FET の結果[5]と比較して大きくは無いが、高移動度化によりチャンネル抵抗が減少することで、接触抵抗の影響が顕著に現れるようになったものと考えられる。すなわち、式(1)では接触抵抗の影響を考慮されていないため、接触抵抗の寄与が大きくなることで、電界効果移動度は見掛け上、減少することとなる。従って、チャンネル長が短い場合は  $R_{\text{ch}}$  が減少することで  $R_{\text{c}}$  の寄与が大きくなり、電界効果移動度は低下するが、チャンネル長が長い場合は  $R_{\text{c}}$  の寄与が小さくなることで、電界効果移動度はチャンネル長に対して依存性を示さなくなると考えられる。これらの結果は、トップゲート型 C8-BTBT FET が本質的に高いキャリア移動度を有することを明確に示している。

#### 参考文献

- [1] H. Ebata, T. Izawa, E. Miyazaki, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Kuwabara, and T. Yui, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 15732 (2007).
- [2] T. Uemura, Y. Hirose, M. Uno, K. Takimiya, and J. Takeya, *Appl. Phys. Exp.* **2**, 111501 (2009).
- [3] A. Ralland, J. Richard, J. P. Kleider, and D. Mencaraglia, *J. Electrochem. Soc.* **140**, 3679 (1993).
- [4] T. Izawa, E. Miyazaki, and K. Takimiya, *Adv. Mater.* **20**, 3388 (2008).
- [5] D. Boudinet, M. Benwadih, S. Altazin, R. Gwoziecki, J. M. Verilhac, R. Coppard, G. Le Blevennec, I. Chartier, and G. Horowitz, *Org. Electron.* **11**, 291 (2010).

# Open-Circuit Voltage Decay 法による TiO<sub>2</sub> 膜厚が色素増感太陽電池の電子寿命に及ぼす影響の解析

◎ 田島 昇一<sup>1</sup>, 長谷 紘行<sup>2</sup>, 永瀬 隆<sup>1,2,3,4</sup>, 小林 隆史<sup>1,2,3,4</sup>,

柳田 真利<sup>4,5</sup>, 佐藤 宗英<sup>3,4,5</sup>, 韓 礼元<sup>3,4,5</sup>, 内藤 裕義<sup>1,2,3,4</sup>

<sup>1</sup>大阪府立大工, <sup>2</sup>大阪府立大院工, <sup>3</sup>大阪府立大分子エレクトロニックデバイス研, <sup>4</sup>JST-CREST, <sup>5</sup>物材研

E-mail: tajima@pe.osakafu-u.ac.jp

## 1. はじめに

色素増感太陽電池 (Dye-Sensitized Solar Cell, DSSC) は、フレキシブルかつ大面積な太陽電池を低コストで作製できることから、現在のシリコン太陽電池に替わる次世代太陽電池として期待されている[1]。DSSC の発電機構はシリコン太陽電池と異なり、色素による光吸収とレドックスイオンの酸化還元反応を伴うことから光合成模倣型光電池と呼ばれることもある。現在、DSSC のセル最高変換効率は 11.1 %と報告されており[2]、更なる変換効率の向上に関する研究が行われている。DSSC の特性や光電変換効率は TiO<sub>2</sub> の膜厚や構造、色素や電解液のエネルギー準位など様々な要素に依存している。これらの中でも、TiO<sub>2</sub> の膜厚は電子の拡散と輸送に関連し、DSSC の特性に影響を与える重要な要素となっており、TiO<sub>2</sub> の膜厚や構造が太陽電池特性に与える影響について様々な報告がなされている[3-5]。しかし、Open-Circuit Voltage Decay (OCVD) 法により決定した電子寿命の観点からは十分に検討されていない。本研究では TiO<sub>2</sub> 膜厚を変化させた DSSC の太陽電池特性を電子寿命の観点より調べたので報告する。

## 2. 実験

OCVD 法とは光照射後の開放電圧の時間減衰を測定する手法であり、高い分解能を有する、測定が非常に簡便である等の特長を持つ。測定より得られた開放起電力減衰特性からキャリア寿命を決定でき、しばしば DSSC のキャリア寿命測定に用いられる[6]。OCVD 法の他に、DSSC のキャリア寿命測定には Electrochemical

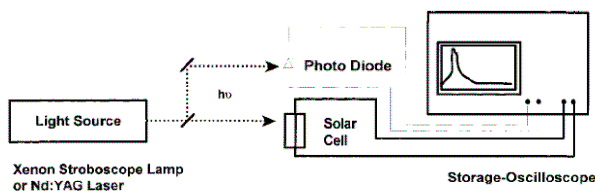


図1 OCVD の測定系

Impedance Spectroscopy (EIS) [7] や Intensity-Modulated photoVoltage Spectroscopy (IMVS) [8] が用いられている。

図1にOCVDの測定系を示す。測定にはオシロスコープ (LeCroy WaveRunner 6050A)、ソーラーシミュレータ (HAL-320) を用い、1 sun (100 mW/cm<sup>2</sup>) の光強度で 5 sec 照射した後、開放電圧の時間減衰を測定した。また、マルチソースメータ (Keithley2611) を用いて、光照射下における電流-電圧 ( $I-V$ ) 測定も行った。なお、測定には N719 色素を用いた TiO<sub>2</sub> 膜厚 (10  $\mu$ m, 21  $\mu$ m) の異なる 2 種類の素子を用いた。

## 3. 結果および考察

図2に光照射下 (100 mW/cm<sup>2</sup>) における DSSC の  $I-V$  特性を示す。受光面積は 0.25 cm<sup>2</sup> である。同図より太陽電池特性は、TiO<sub>2</sub> 膜厚 10  $\mu$ m の素子では開放電圧  $V_{oc} = 0.81$  V, 短絡電流密度  $J_{sc} = 10.3$  mA/cm<sup>2</sup>, 曲率因子  $FF = 0.75$ , 光電変換効率  $\eta = 6.23$  % であり、TiO<sub>2</sub> 膜厚 21  $\mu$ m の素子では  $V_{oc} = 0.75$  V,  $J_{sc} = 14.4$  mA/cm<sup>2</sup>,  $FF = 0.71$ ,  $\eta = 7.67$  % と得られた。両素子の最大の違いは短

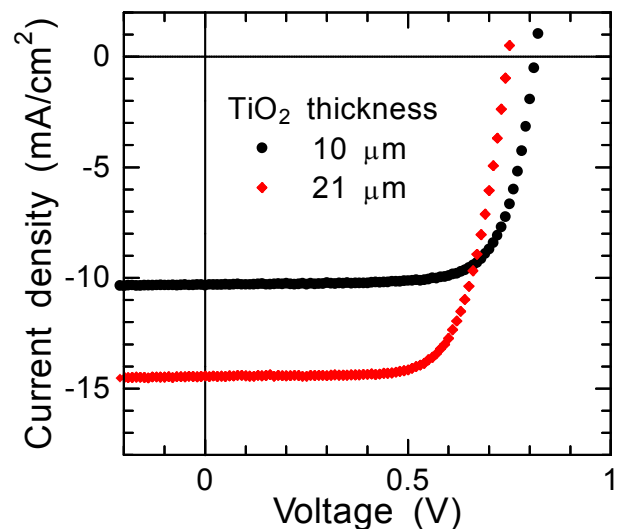


図2 光照射下 (100 mW/cm<sup>2</sup>) における DSSC の  $I-V$  特性。

絡電流密度の大きさであり、TiO<sub>2</sub> 膜厚の増大に伴い短絡電流密度が増大していることが分かる。これはTiO<sub>2</sub>膜厚の増大によりTiO<sub>2</sub>に吸着している色素による光吸収量が増大したことに起因する[4]。一方、開放電圧はTiO<sub>2</sub>膜厚の増大に伴い減少した。これはI<sub>3</sub><sup>-</sup>イオンとTiO<sub>2</sub>内の伝導電子間で、逆電子輸送が増加するためと考えられる[4]。

図3にOCVD測定により得られたDSSCの開放電圧の減衰曲線を示す。同図における10 sec付近の減衰率を比べると、TiO<sub>2</sub>膜厚21 μmの素子の方がTiO<sub>2</sub>膜厚10 μmの素子に比べて減衰率が大きいことが分かる。この減衰率と電子寿命 $\tau_n$ との間には(1)式の関係があり、これより電子寿命を算出することが可能である[6]。この式は、開放電圧の減衰曲線の傾きが急であるほど電子寿命が短いことを表している。

$$\tau_n = -\frac{k_B T}{e} \left( \frac{dV_{OC}}{dt} \right)^{-1} \quad (1)$$

ここで、 $k_B$ はボルツマン定数、 $T$ は測定温度、 $e$ は電子の素電荷である。

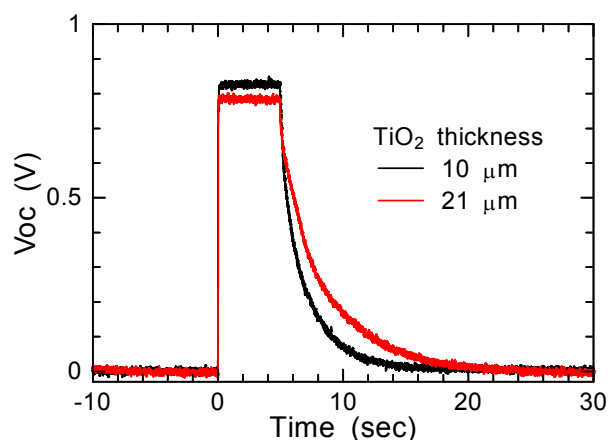


図3 DSCにおける開放電圧の時間減衰曲線。

図4に(1)式より算出した電子寿命の開放電圧依存性を示す。同図より、電子寿命は0.01~1 sec程度と得られ、文献[7]と同程度の値が得られた。また、TiO<sub>2</sub>膜厚21 μmの素子の方がTiO<sub>2</sub>膜厚10 μmの素子に比べて寿命が長くなっていることが分かった。ここで、電子の拡散長 $L_n$ は電子の拡散係数 $D_n$ を用いて(2)式で与えられる[9]。

$$L_n = \sqrt{D_n \tau_n} \quad (2)$$

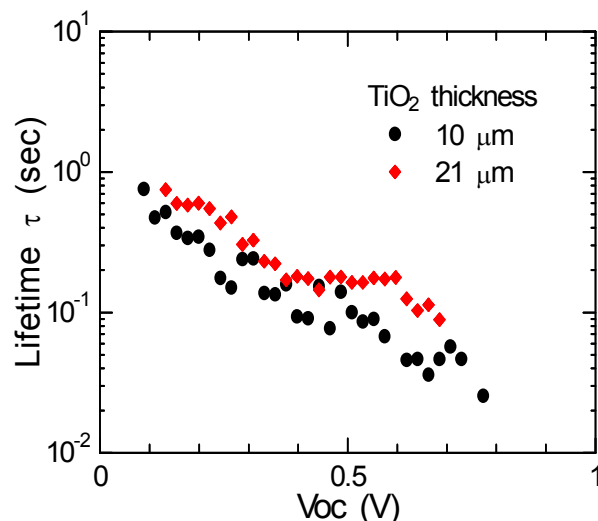


図4 (1)式より算出したDSCの電子寿命の開放電圧依存性。

(2)式より電子寿命の増大に伴い電子の拡散長が長くなり、電極まで到達する電子の数が増加していることも短絡電流密度の増大に寄与していることが分かった。

#### 参考文献

- [1] M. Gratzel, J. Photochem. Photobiol. C **4**, 145 (2003).
- [2] Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, and L. Han, Jpn. J. Appl. Phys. **45**, 638 (2006).
- [3] N.-G. Park, J. Lagemaat, and A. J. Frank, J. Phys. Chem. B **104**, 8989 (2000).
- [4] M. Kang, K. Ryu, S. Chang, N. Park, J. Hong, and K.-J. Kim, Bull. Korean Chem. Soc. **25**, 742 (2004).
- [5] M. C. Kao, H. Z. Chen, S. L. Young, C. Y. Kung, and C. C. Lin, Thin Solid Films **517**, 5096 (2009).
- [6] A. Zaban, M. Greenshtein, and J. Bisquert, ChemPhysChem **4**, 859 (2003).
- [7] M. Adachi, M. Sakamoto, J. Jiu, Y. Ogata, and S. Isoda, J. Phys. Chem. B **110**, 13872 (2006).
- [8] A. C. Fisher, L. M. Peter, E. A. Ponomarev, A. B. Walker, and K. G. U. Wijayantha, J. Phys. Chem. B **104**, 949 (2000).
- [9] J. Bisquert, F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Sero, G. Garcia-Belmonte, and S. Gimenez, J. Phys. Chem. C **113**, 17278 (2009).

---

発 行	大阪府立大学 21世紀科学研究機構 分子エレクトロニックデバイス研究所 <a href="http://www.osakafu-u.ac.jp/affiliate/21science/823.html">http://www.osakafu-u.ac.jp/affiliate/21science/823.html</a> <a href="http://fock.c.s.osakafu-u.ac.jp/~shiro/RIMED/index.html">http://fock.c.s.osakafu-u.ac.jp/~shiro/RIMED/index.html</a>
第8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	2010 年 11 月 12 日
問い合わせ先	ホームページを参照してください.

---