



大阪府立大学 21世紀科学研究機構



創基130年
1883-2013
大阪府立大学
創基130年記念事業

「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10回 研究会 RIMEDシーズ発掘講演会

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23年 12月6日(火)午後 2 時より
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
参加費 無料

【プログラム】

“開会のごあいさつ” 池田 浩(工学研究科)

2:00 ~ 2:50 特別講演 大須賀秀次(和歌山大学 システム工学部准教授)

“多置換ベンゾジチオフェン誘導体の合成と物性～特異な発光機能の発現～”

2:50 ~ 3:30 特別講演 太田 英輔(大阪府立大学大学院工学研究科助教)

“特異な動的酸化還元挙動を示す新規有機 π 電子系”

(休憩)

3:40 ~ 3:55 岡島 利幸(理学系研究科)

“QM/MM法を用いたClass C β -ラクタマーゼにおけるアシル化反応の理論的解析”

3:55 ~ 4:10 鎌田 尚也(理学系研究科)

“青色燐光イリジウム錯体に関する理論的研究”

4:10 ~ 4:25 酒井 敦史(工学研究科)

“置換基の立体サイズに依存する有機ボロン錯体の結晶構造と固体発光特性”

4:25 ~ 4:40 大垣 拓也(工学研究科)

“光反応を利用したチオフェン縮環型多環芳香族化合物の合成”

4:40 ~ 4:55 高田 智成(工学研究科)

“オリゴフルオレン骨格をシクロメタル化配位子に組み込んだりん光性白金(II)錯体の合成と発光特性”

4:55 ~ 5:10 大上 俊彦(工学研究科)

“ビナフタレン系ビスーカルバゾール誘導体をモノマーに用いたOLED用ホストポリマーの合成”

5:10 ~ 5:25 高木 譲一郎(工学研究科)

“塗布型有機トランジスタの薄膜表面、基板界面におけるキャリア輸送特性”

5:25 ~ 5:40 新家 渉(工学研究科)

“電場変調吸収分光によるP3HT:PCBMバルクヘテロ接合型有機太陽電池の解析”

5:50 ~ ポスター発表および懇親会

“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）	
池田 浩	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）	
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）	
太田 英輔	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（第 1 期）

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

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

活動内容（第 2 期）

平成 23 年度

第 9 回研究会 6 月 22 日（水）

“有機太陽電池材料の最近の動向”

大阪府立大学中之島サテライト講義室

特別研究会 8 月 31 日（水）

演題 *Panta rhei - Electronic Fluxes during Pericyclic Reactions -*

Prof. Dr. Joern Manz (Institut fuer Chemie und Biochemie, Freie Universitaet Berlin)

大阪府立大学サイエンスホール（A12 棟）

特別研究会 9 月 27 日（火）

演題 *Materials for Printed Electronic Devices and Role of Interfaces*

Prof. Antonio Facchetti (Department of Chemistry, Northwestern University)

会場 B11 棟 Room 201

第 10 回研究会 12 月 6 日（火）

“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 24 年度

第 11 回研究会（計画中）

RIMED 第 10 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・定例の研究会において，それぞれの研究成果を口頭およびポスターにて発表させていただきます．今回は，和歌山大学より大須賀先生を招聘し，より活発な討論を促し，産学連携による共同研究のシーズ発掘の場を設けます．

（記・小関 史朗（大阪府立大学））

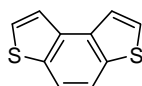
特別講演

要旨

多置換ベンゾジチオフェン誘導体の合成と物性 ～特異な発光機能の発現～

(和歌山大システム工) 大須賀秀次

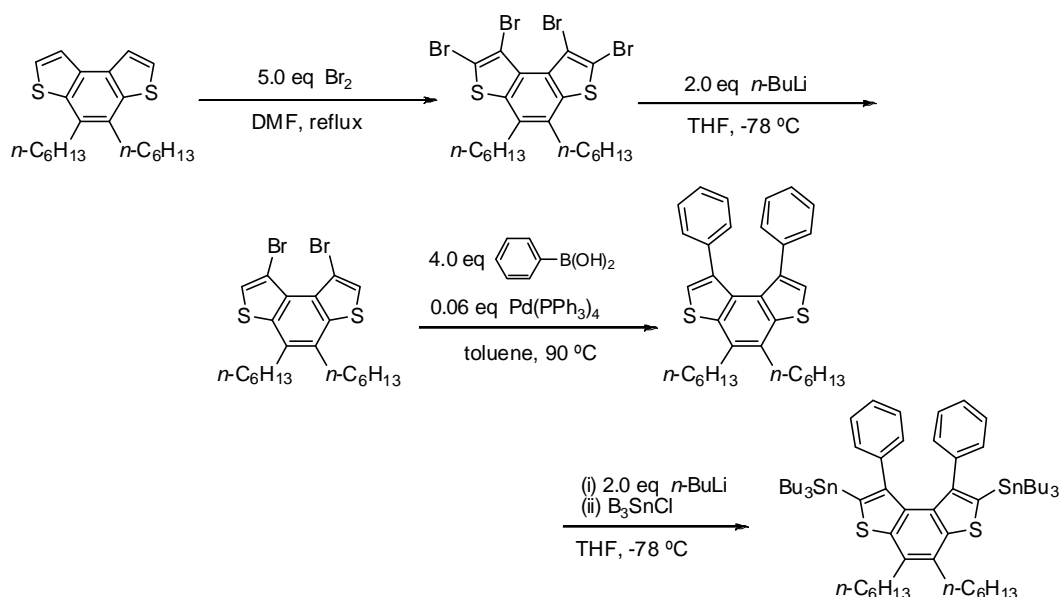
われわれはこれまでに、三環性複素環化合物ベンゾジチオフェン(BDT)のビアリール系化合物が熱に安定であり、溶液中で強い蛍光を発することを明らかにしてきた。しかし、薄膜状態にすると、その高い平面性のため分子間 $\pi-\pi$ スタッキングにより濃度消光が起こるため、ベンゾジチオフェン骨格にかさ高い置換基を複数導入したベンゾジチオフェン誘導体を合成して、有機 EL 用発光材料として応用を行ってきた。

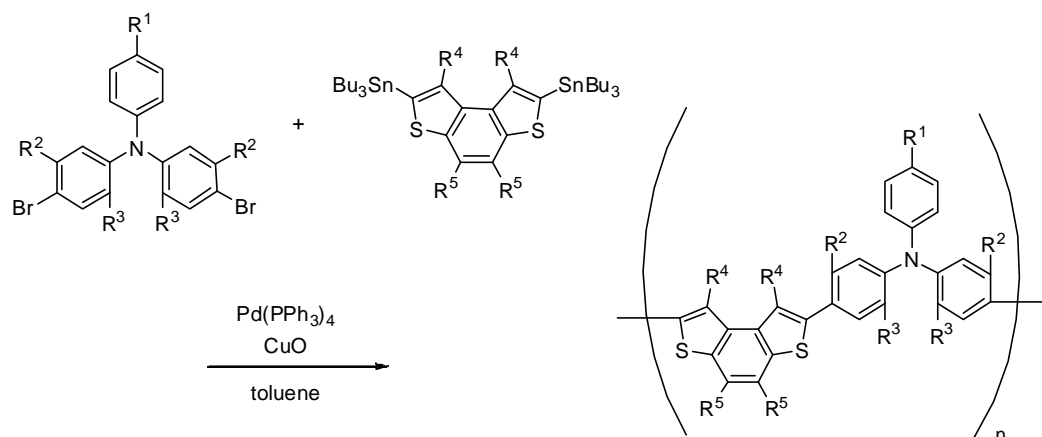


ベンゾジチオフェン (BDT)

高分子系の有機 EL 発光材料は、インクジェット印刷を用いると無駄なく低コストで基板上に塗布することができ、その精度も極めて高いために最近注目を集めている。また、ガラス以外にもプラスチックシートを基板にすることが可能であり、フレキシブルなディスプレイの実現も期待できる。そこで、トリフェニルアミン(TPA)が正孔輸送能力を持つことが知られており、その立体的なかさ高さのために分子間相互作用が抑制され、より高効率な発光材料が期待できることから、BDT とのコポリマーを合成することにした。また、置換基を導入することにより、構造やその物性にどのような影響が出るか、熱特性、光学特性、電気化学特性、EL 特性によって評価することにした。

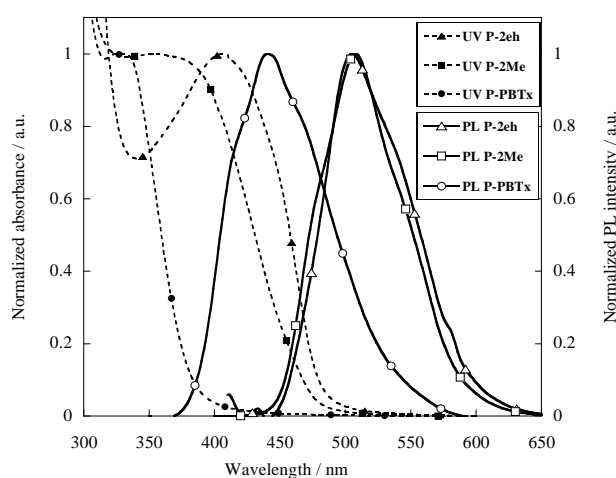
まず、モノマーの一つである TPA 誘導体については、アルキルアニリンと対応する臭化物との間のパラジウム触媒を用いたアミノ化反応により合成した。一方、BDT のチオフェン環部の β 位にフェニル基を有する化合物については、まずテトラブロモ体を合成し、 α 位を選択的にジリチオ化、プロトン化したあとに、鈴木カップリング反応でフェニル基を導入することにより、合成することが可能となった。コポリマーについては、BDT のビス(トリブチルスズ)誘導体と TPA 誘導体のジブロモ体との間の Stille クロスカップリング反応により合成した。



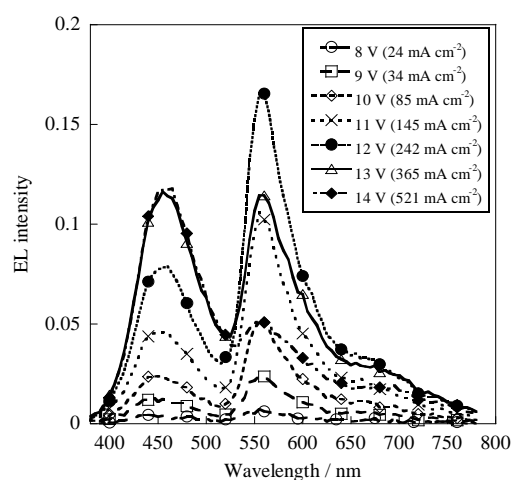


P-2eh : $R^1 = 2\text{-ethylhexyl}$, $R^2 = R^3 = R^4 = \text{H}$, $R^5 = \text{Ph}$
P-Me : $R^1 = n\text{-C}_6\text{H}_{13}$, $R^2 = \text{Me}$, $R^3 = R^4 = \text{H}$, $R^5 = \text{Ph}$
P-2Me : $R^1 = n\text{-C}_6\text{H}_{13}$, $R^2 = R^3 = \text{Me}$, $R^4 = \text{H}$, $R^5 = \text{Ph}$
P-PBTx : $R^1 = n\text{-C}_6\text{H}_{13}$, $R^2 = R^3 = \text{CH}_3$, $R^4 = \text{Ph}$, $R^5 = n\text{-C}_6\text{H}_{13}$

合成したコポリマーの一つ **P-PBTx** を発光層に用いて、ITO / PEDOT:PSS / **P-PBTx** / Ca / Al の素子構成で有機 EL 素子を作製したところ、薄膜の光励起発光スペクトルが 450 nm 付近に単一のピークを示したのに対し、電気励起 EL スペクトルでは大きく二つの発光ピークが観測され、ほぼ白色の発光が得られた。560nm 付近のピークが低温の PL スペクトルで弱く見られたピークと一致することと、この発光のエネルギーレベルと計算で得られた三重項のエネルギーレベルとが一致することから、イリジウムや白金といった重金属を含まないにも関わらず、三重項からの発光が得られたと現時点では考えている。



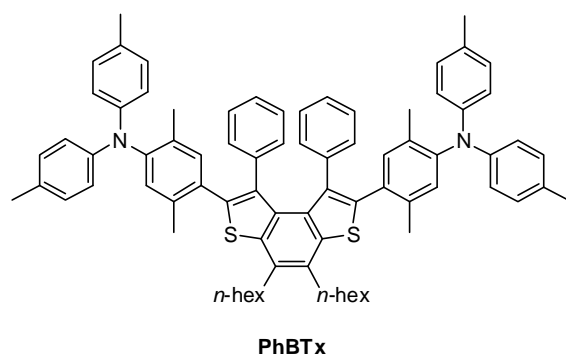
薄膜状態のコポリマーの吸収スペクトルと発光スペクトル



ITO/PEDOT:PSS/**P-PBTx**/Ca/Al からなる素子の EL スペクトル

発光機構についてより詳細に調べるため、コポリマー **P-PBTx** の部分構造に相当する低分子 **PhBTx** を合成し、有機 EL 素子を作製したところ、この素子からも白色発光が観測された。

発表では、各化合物の合成方法、熱特性、光学特性、電気化学特性、EL 特性などの各種物性について詳細に報告する予定である。



特異な動的酸化還元挙動を示す新規有機 π 電子系

大阪府立大学大学院工学研究科

太田英輔

1. はじめに

光や熱といった外部刺激に応答してその性質を変える応答性分子，とりわけ電気化学的刺激により物性の変化する化合物は，分子エレクトロニクスとの関連から注目を集め，活発に研究が行われている．我々は，電気化学的刺激に応答する分子の新たな骨格を探索し，多重入力型や多重出力型の多機能型分子応答系や，動きの頻度が変化するというこれまでにない応答を示す新規有機 π 電子系を開発してきた．

2. 可逆な C-C 結合の生成と開裂を伴う動的酸化還元系

エレクトロキロプティクスは，電位の変化に対応して物質の色調およびキラリティの変化が出力として得られる多重出力型応答原理であり，効果的な分子スイッチを提供しうるものとして興味を集めているが，十分な強度の円二色性 (CD) シグナルを得ることは難しく，構築の成功例は限られている．そこで我々

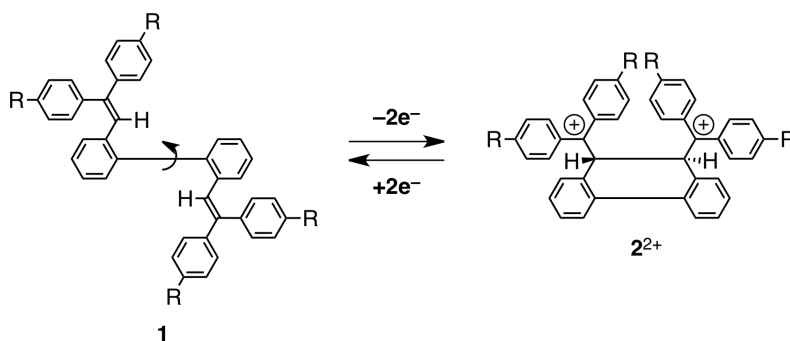


Fig. 1. ジオレフィン **1** とジカチオン **2²⁺** の C-C 結合の可逆な生成と開裂を伴う酸化還元.

は，新規なエレクトロキロプティカル応答性分子を構築するにあたり，**Fig. 1** に示す酸化還元モチーフに着目した^[1,2]．ジオレフィン **1** は，2 電子酸化を受けると分子内に新たな C-C 結合が生成した閉殻ジカチオン **2²⁺** となり，電子構造のみならず分子骨格自身に劇的な変化が生じる．この分子骨格に軸不斉に基づくキラリティをもたせることで，酸化還元に伴って大きなキラリティ変化が生じ，CD シグナルの劇的な変化が出力されるのではないかと期待した．

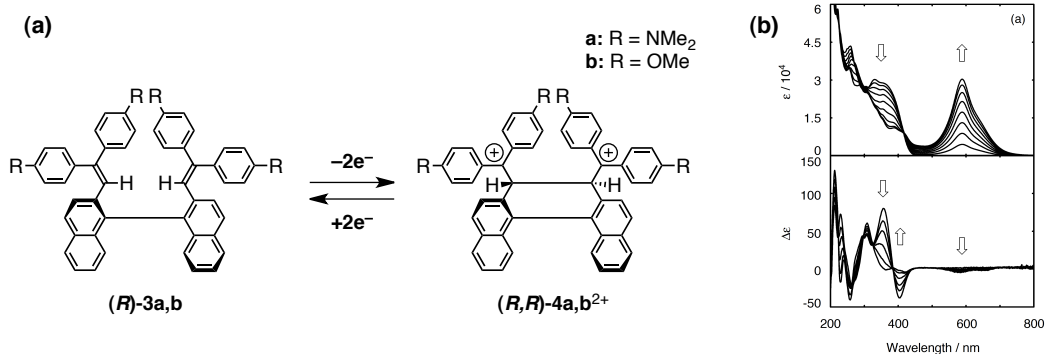


Fig. 2. (a) 軸不斉を有する動的酸化還元系 **3a,b/4a,b²⁺** と，(b) **(R)-3a** の酸化に伴うスペクトル変化 (上: UV-Vis, 下: CD) ．

ビナフチル骨格に電子供与基としてジアリールエテニル基を 2 つ導入した化合物 **3a,b** をデザインして検討を行い、これらの 2 電子酸化によって分子内 C-C 結合が形成され、1,4-ブタンジイルジカチオン **4a,b**²⁺ が安定な塩として単離できることを明らかにした (Fig. 2) . この C-C 結合形成により、酸化還元前後で分子構造は著しく異なっており、光学活性な **3a,b** の電気化学的酸化を UV-Vis および CD スペクトルで追跡したところ、非常に大きなスペクトル変化が観測され、**3a,b/4a,b**²⁺ が感度の良いエレクトロキロプティカル応答系であることを明らかにすることができた (Fig. 2) ^[2]. この酸化還元系は、カチオン中心の隣接炭素上にプロトンを持ち、通常不安定であると予想される 1,4-ブタンジイルジカチオン **4a,b**²⁺ が安定に単離された点でも興味深い. ジカチオン **4b**²⁺ のビナフチル骨格をビフェニル骨格と置換した場合には、発生したジカチオンは速やかな脱プロトンを受け、単離不可能であることから、本モチーフのジカチオンの安定性には、脱プロトン後の平面型構造が不利となるような立体反発が寄与していることが確認できた. ジカチオン **4a,b**²⁺ を塩基で処理してもメチンプロトンは脱離することなく、アルカリ条件下においてはアリール基の末端が攻撃を受け、ビスキノンメチド **5a,b** を与えた. 得られたビスキノンメチド **5a,b** は push-pull 型の電子構造によって強い発色を示し、2 電子還元を受けると C-C 結合が解裂して無色のビスフェノール **6a,b** へと変換された (Fig. 3) . この変換においても UV-Vis および CD スペクトルには極めて大きな変化が観測され、**5a,b/6a,b** もまた感度の良いエレクトロキロプティカル応答を示した. これにより、**3a,b/4a,b**²⁺ および **5a,b/6a,b** という興味深い二重モードエレクトロキロプティカル応答系構築に成功したこととなる^[3].

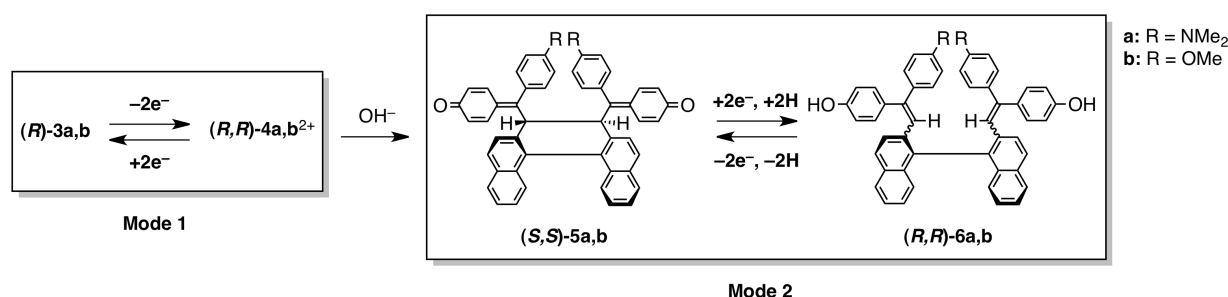


Fig. 3. 動的酸化還元系 **3a,b/4a,b**²⁺ および **5a,b/6a,b** による二重モード応答系.

次に、本系をキラル蛍光スイッチへと拡張した. 蛍光スイッチング応答系は、その検出感度の高さから分子センサーやメモリといった分子素子の実現のための有効な候補として期待が持たれる. 我々は、電子供与部位を立体混雑の小さなキサンテン・チオキサンテンとした **3c,d** について検討を行った. **3a,b** の場合と同様、**3c,d** は劇的なスペクトル変化を伴ってジカチオン **4c,d**²⁺ と相互変換され、感度の良いエレクトロキロプティカル応答を示した. さらに、ジカチオン **4c,d**²⁺ は架橋エーテル **7c,d** と酸塩基反応によって相互変換することができ、その際蛍光の ON/OFF スwitching 応答を示した. この酸塩基反応は UV-Vis, 蛍光, CD, さらに FDCD の各種スペクトルによって感度良く追跡することが可能であり、**3c,d/4c,d**²⁺/**7c,d** は電位・酸塩基の入力に対応してキロプティカル特性変化および蛍光 ON/OFF スwitching が出力される多重入力・多重出力型分子応答系であることが明らかとなった (Fig. 4) ^[4].

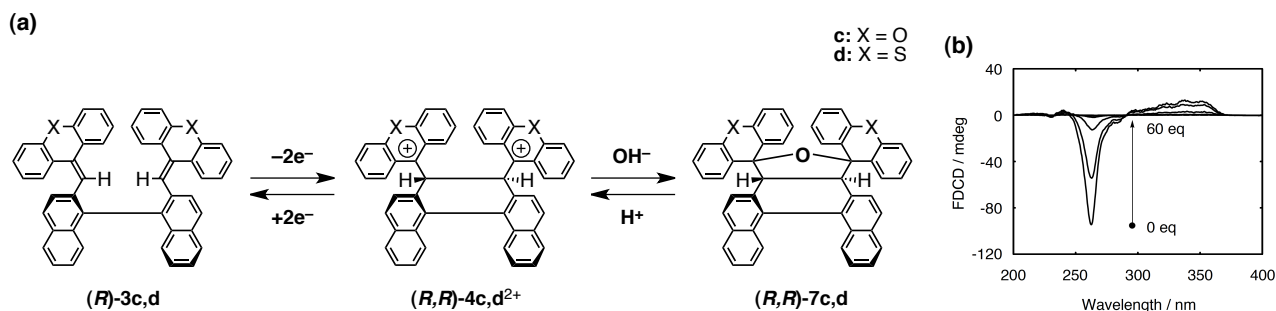


Fig. 4. (a) 3c,d/4c,d²⁺/7c,d の酸化還元および酸塩基によるスイッチングと, (b) (R,R)-7c,d への酸の添加による FDCD 変化.

3. らせん分子オルトフェニレンの酸化還元による動的特性変化

多数のベンゼン環が一次元に連結したポリフェニレンは、 π 共役系高分子の最も基本的な骨格構造のひとつである。これまで、非常に多くのパラ型およびメタ型で連結したポリフェニレン類が合成され、超分子構造体の構築や有機エレクトロニクス材料の構成成分として頻繁に利用されている。これに対して、意外にも、ベンゼン環同士をそのオルト位で連結したオルトフェニレン類に関する報告例は

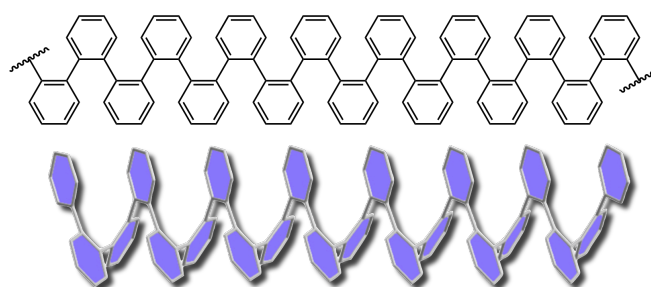


Fig. 5. オルトフェニレンの分子構造とそのらせん型立体構造.

極めて限られている。実際、文献を紐解いてみると、Wittig らによるオルトフェニレンオリゴマー合成の報告^[5]から半世紀以上が経った今なお、鎖長の短いオリゴマーの合成研究が3つの研究グループから報告されているのみであった^[6-8]。また、これらのオリゴマーの構造特性や物性についての研究はほぼ手つかずのままであり、さらに10量体を超える高次の誘導体に関しては合成がなされた例も全くない。このような背景のもと我々は、オルトフェニレン類がベンゼン環の高度なスタッキングによりユニークならせん構造をとることに注目し (Fig. 5), π 電子を高密度で有する一次元構造体としての新たな可能性を探るべく、ある種のオリゴマー・ポリマーの合成に着手した。種々の条件検討の結果、鎖長の長いオルトフェニレンポリマーの構築、さらに末端の置換基の自由な修飾が可能な合成法を確立することに初めて成功した (Fig. 6)。

いくつかの誘導体の X 線結晶構造解析の結果、立体的な要因によりオルトフェニレンは、ベンゼン環3個を1ピッチとする、 π 電子が著しく高密度で集積したらせん構造を取ることが示された。我々は両末端をプローブとなる置換基で修飾したオルトフェニレン誘導体の温度可変 NMR 解析を行い、オルトフェニレンはその非常に混雑した構造から予想されるよりも動的であり、溶液中ではらせん反転が進行していることを確認した。また、らせん反転速度はオルトフェニレンの鎖長に依存し、鎖長が長くなるほど動的特性が低下してらせん反転が遅くなることを明らかにした。

興味深いことに、オルトフェニレンのらせんは、電子状態の違いに応じてその動的特性が変化する。研究過程において偶然にも我々は、あるオルトフェニレンオクタマー誘導体がキラリ結晶化を起こし、右巻きらせんあるいは左巻きらせんのいずれか一方のコンフォーマーからなる単結晶を与

えることを見出した。X 線構造解析から示されたように、このオルトフェニレンは結晶中で非常にタイトなラセン構造を形成しているが、溶媒に溶かすとすぐに速いラセン反転によりラセミ化する。その CD シグナルの半減期は -10°C でわずか 352 秒しかない。しかしキラルな単結晶を、一電子酸化剤を含む溶液に溶解させると、驚くべきことに、ラセン反転の速度は酸化剤のない溶媒に溶解させた場合に比べて 450 倍も遅くなり、CD の半減期は -10°C で 44 時間にも達した (**Fig. 6**)。さらに我々は、酸化種のラジカルカチオンを塩として単離することに成功し、X 線結晶構造解析によりその構造を詳細に検討したところ、ラセンのピッチは中性体に比べて $0.2\text{--}0.3\text{ \AA}$ 短くなっていることを明らかにすることができた。この現象は、電子を取り去ることでベンゼン環の π スタッキングが強められた結果であると考えられる。高密度に電子を含有するラセン分子の堅さが、 π 電子の出し入れによって制御可能であるという新規な現象は、応答機能材料に新たなデザインコンセプトをもたらすものと期待している^[9]。

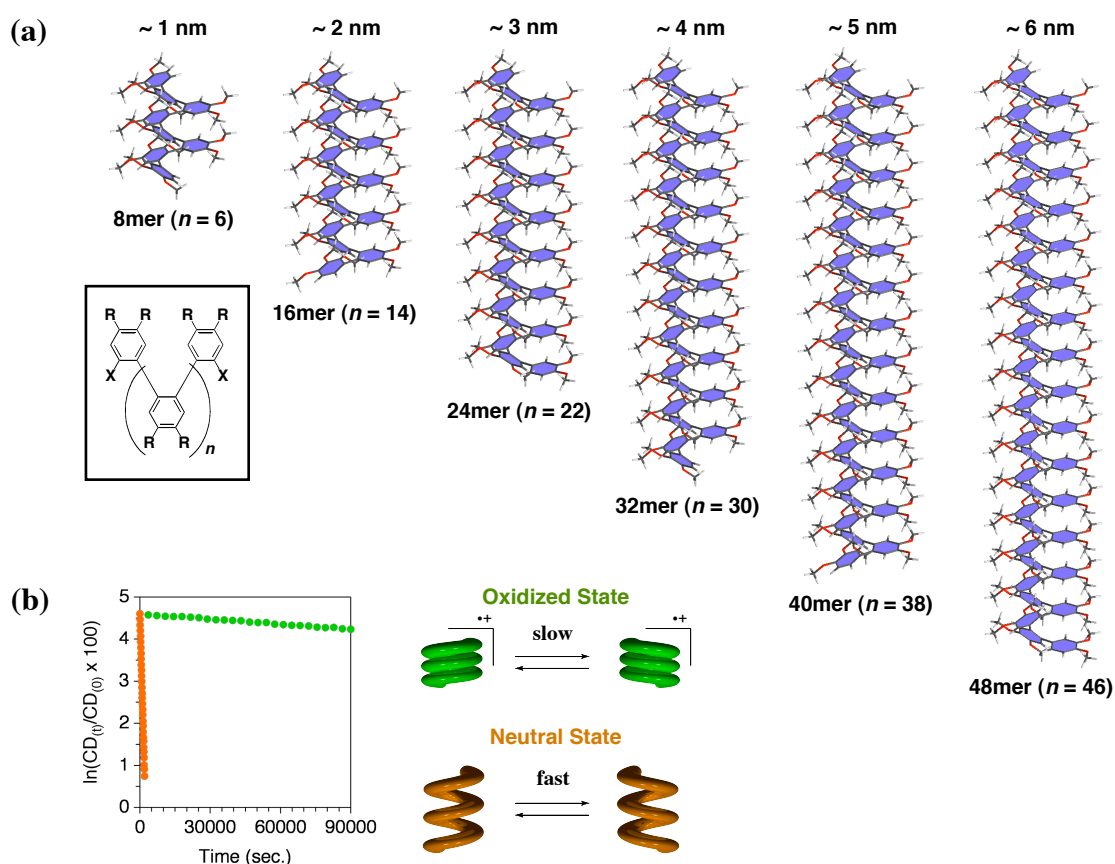


Fig. 6. (a) 合成したオルトフェニレン (8, 16, 24, 32, 40, 48 量体) および, (b) オルトフェニレン 8 量体の溶液中での CD スペクトル減衰挙動 (橙: 中性, 緑: 酸化体)。

謝辞: 本研究は北海道大学大学院理学研究科および理化学研究所で行われたものです。研究の遂行にあたり御指導頂きました北海道大学 鈴木孝紀教授, 東京工業大学 福島孝典教授, 東京大学 相田卓三教授に深く御礼申し上げます。

References. [1] T. Suzuki, E. Ohta *et al. Synlett* (account) **6**, 851 (2007). [2] H. Hiroki, E. Ohta *et al. J. Org. Chem.* **68**, 6605 (2003). [3] E. Ohta, H. Higuchi *et al. Org. Biomol. Chem.* **3**, 3024 (2005). [4] E. Ohta, T. Nehira *et al. Tetrahedron Lett.* **49**, 777 (2008). [5] G. Wittig and G. Lehmann, *Chem. Ber.* **90**, 875 (1957). [6] E. Ibuki, S. Ozasa, and K. Murai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **48**, 1868 (1975). [7] A. J. Blake *et al. Tetrahedron Lett.* **39**, 9093 (1998). [8] J. L. Ormsby *et al. Tetrahedron* **64**, 11370 (2008). [9] E. Ohta, H. Satoh *et al. Nature Chem.* **3**, 68 (2011).

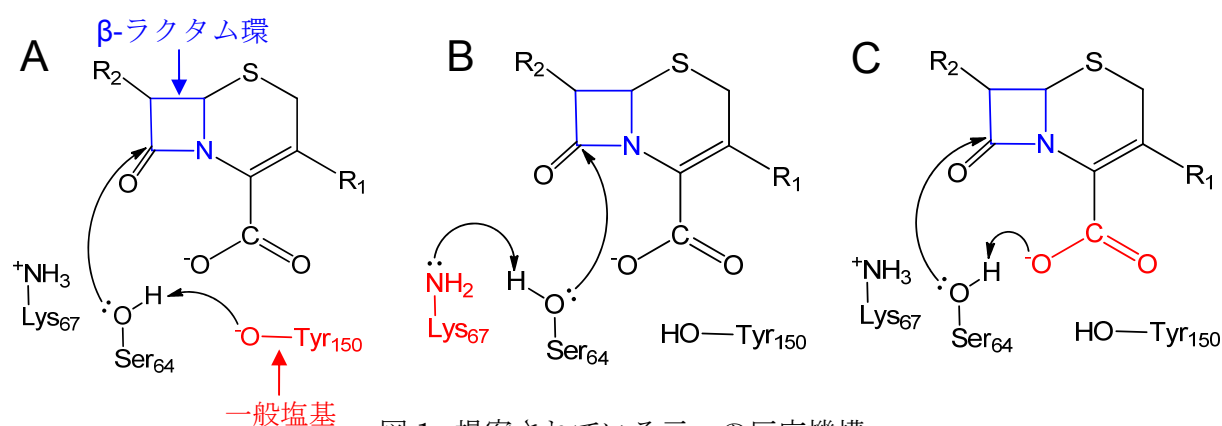
口頭発表

要旨

QM/MM 法を用いた Class C β -ラクタマーゼにおけるアシル化反応の理論的解析

(阪府大院理*, RIMED**) ○岡島 利幸*, 麻田 俊雄*, **, 小関 史朗*, **

[序論] Class C β -ラクタマーゼは、セファロスポリン系抗生剤の β -ラクタム環を加水分解することで耐性を引き起こす酵素であり、セリン β -ラクタマーゼに分類される。この耐性機構はアシル化反応と脱アシル化反応からなる。現在、Ser 残基側鎖のプロトンを引き抜く一般塩基として活性中心付近の Tyr や Lys 残基の側鎖または基質のカルボキシル基が提案されているが、詳細な反応機構は明らかになっていない (図 1)。そこで本研究では基質としてセファロチンを持つ Class C β -ラクタマーゼに対して自由エネルギー面上のアシル化反応の反応経路を検討したので報告する。



[計算方法] Class C β -ラクタマーゼの初期構造には、X 線結晶構造解析から報告されている PDB コード 1KVL¹ の構造を用いた。その構造の周りに 11484 分子の水分子を配位させ、活性中心内のセファロチン (CLS) と Ser 残基の側鎖を QM 領域、その他を MM 領域とした。次に、溶媒和した系の自由エネルギー面上における反応経路を得るために、free energy gradient (FEG) 法² と nudged elastic band (NEB) 法を組み合わせた FEG-NEB 法を用いた。なお、QM/MM MD シミュレーションの QM 領域には RHF/6-31G(d) を適用し、MM 領域には Amber99 力場パラメータを採用した。

[結果] 一般に Tyr や Lys は、pH7 の条件下でともにプロトン化した状態で存在していることから Ser 残基側鎖のプロトンを引き抜く可能性は低いと考えられる。そこで、ここでは基質である CLS のカルボキシル基が一般塩基としての役割を果たすアシル化反応の反応経路 (図 1C) に着目した。FEG-NEB 法を適用する前の準備段階として、真空中の *ab initio* MO 計算によって得られたアシル化反応の経路と、その相対エネルギーを図 2 に示す。HF/6-31G(d) 法で最適化を行った結果、遷移状態が三つ存在した。この反応は三段階反応で進行し、一段階目の R から M1 への反応は、セリン側鎖のプロトン移動反応と、 β -ラクタム環中のカルボニル炭素への求核反応、二段階目の M1 から M2 への反応は、 β -ラクタム環の開環反応で、三段階目の M2 から P1 への反応は、 β -ラクタム環中の窒素原子へのプロトン移動反応であった。一段階目の反応はエネルギー障壁が最も大きく 31.5 kcal/mol とる律速段階と結論できる。一

方、B3LYP 法や MP2 法を用いると反応障壁は三つ存在するものの、各障壁はそれぞれ大きく低下し、報告されている Class C β -ラクタマーゼのアシル化反応の実験値³ 24.0 kcal/mol よりも低い結果を得た (図 2 参照)。

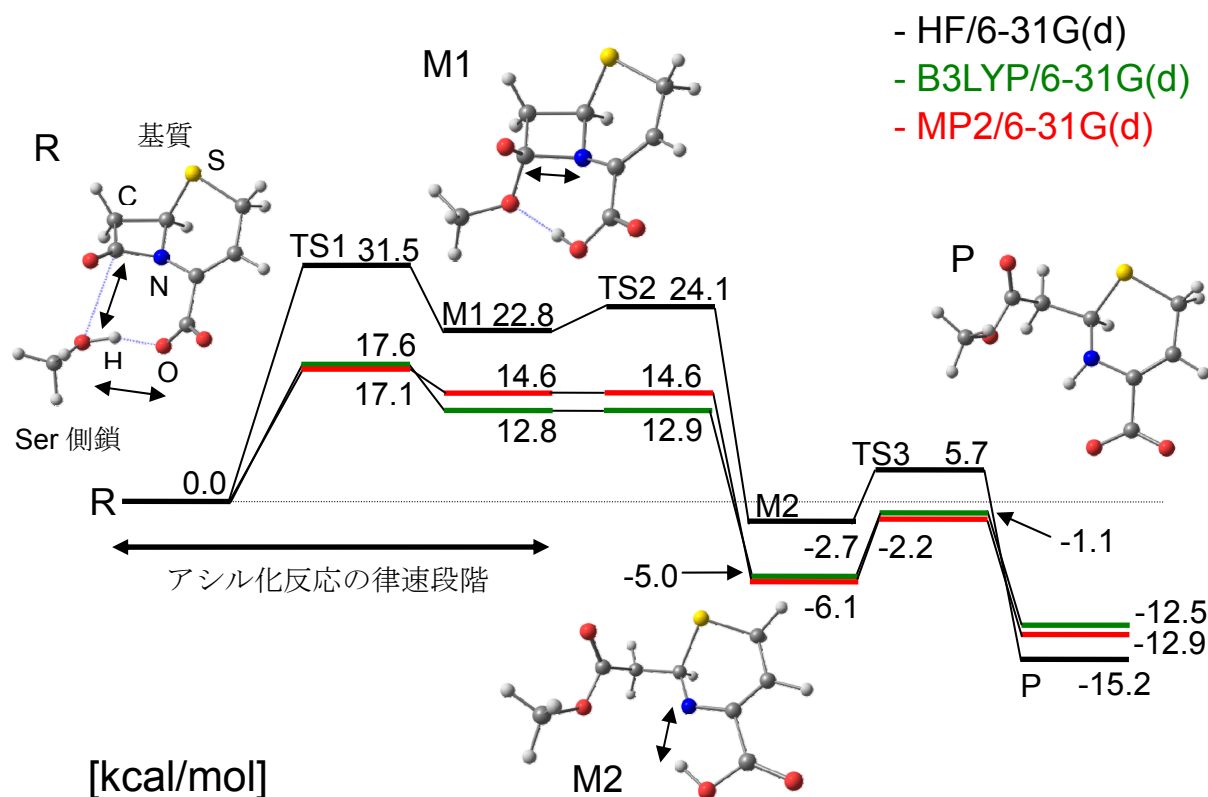


図 2. 真空中の *ab initio* MO 法を用いて得られたアシル化反応の反応経路

次に、アシル化反応の律速段階である R から M1 への反応経路に対して FEG-NEB 法を用いて最適化し、B3LYP/6-31G(d) 法を用いて、この反応経路に沿った自由エネルギー変化を計算した。その結果、Ser 側鎖の水酸基から CLS のカルボキシル基へのプロトン移動反応に最も高い遷移状態が存在し、その後四面体型中間体が生成されることが明らかになった。この遷移状態の活性化自由エネルギーは 25.7 kcal/mol であり、実験値 24.0 kcal/mol と近い値を得た。従って、一般塩基としての役割を果たすのは、CLS のカルボキシル基である可能性が高いと結論できる。他の反応機構を含めた詳細については、当日報告する。

- [文献] 1. Beadle, B.M., Trehan, I., and Focia, P.J., *Structure*. **10**, 413-424 (2002).
 2. Nagaoka, M., Okuyama-Yoshida, N., and Yamabe, T., *J.Phys.Chem.A*. **102**, 8202 (1998).
 3. Galleni, M., Amicosante, G., and Frere, J.M., *Biochem. J.* **255**, 123-129 (1988).

青色燐光イリジウム錯体に関する理論的研究

(阪府大院理 *, RIMED **) ○鎌田 尚也*, 麻田 俊雄^{*,**}, 小関 史朗^{*,**}

【序論】

有機 EL 素子において蛍光を用いるよりも燐光を用いることでより高い発光効率を得られるということは知られている。常温で強い燐光を発し、速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励起状態間において強いスピン軌道相互作用 (Spin-orbit coupling (SOC)) 効果が生じる必要がある。本研究の目的は、有機 EL 素子の燐光材料として用いられるイリジウム錯体の発光過程を理論的に解析し、効率の高い青色燐光材料を理論的に設計することである。配位子として 2-phenylpyridin (ppyH) を 2 つ持つイリジウム錯体と 2-(2,4-difluorophenyl)pyridine (dfppyH) を 2 つ持つイリジウム錯体に着目し、残るもうひとつの配位子を ppy¹、dfppy、piclinato (pic)、acetylacetonato (acac) としたときの燐光波長の変化^{2,3}とその原因を調査し、燐光材料としてより適切なイリジウム錯体を提案する。

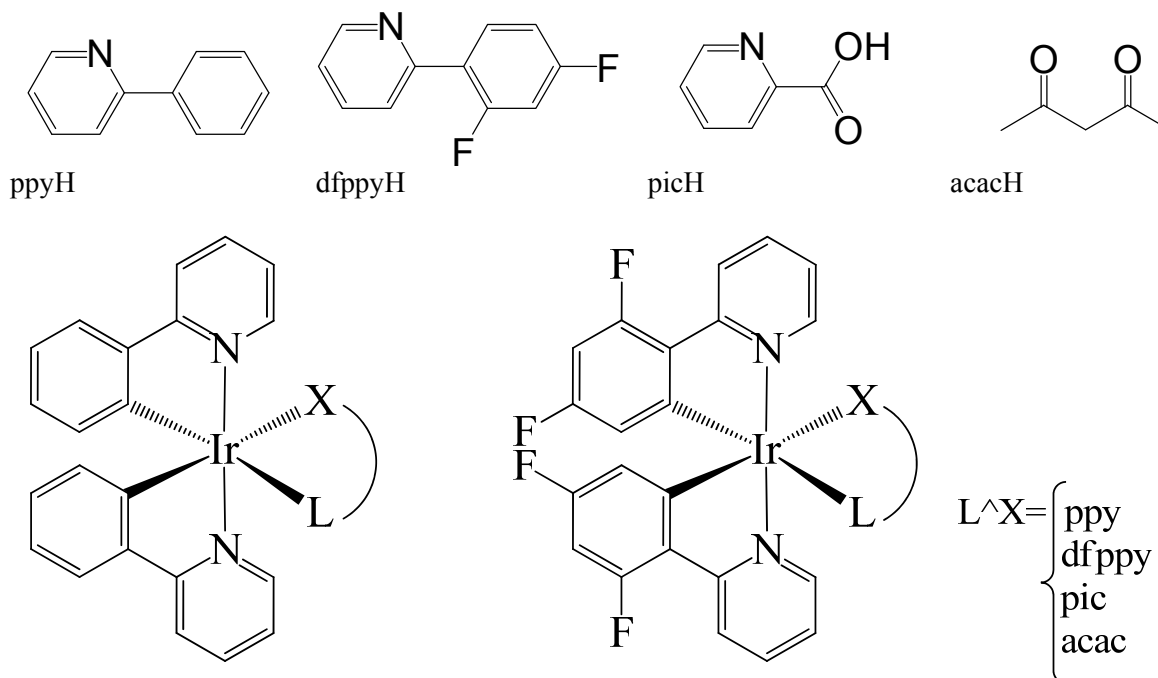


図 1: 考慮した錯体

【計算方法】

各錯体の基底状態と最低三重項状態の構造最適化は B3LYP/SBKJC+p 法により実行した。基底状態とエネルギー的に低い幾つかの励起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、10 個の一重項状態と 9 個の三重項状態の平均化 multi-configuration self-consistent field (MCSCF) 法を用いた。この方法により求めた分子軌道を用いて 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。これら全ての計算には GAMESS を用いた。

【結果】

本研究では SM 状態をエネルギーが低い順に SM0, SM1, SM2, … と命名する。Ir(ppy)₂(acac) の SM1~SM3 状態の主成分は断熱近似における T₁ である。表 2 より基底状態 SM0 との間の遷移双極子モーメント (TDM) が大きい SM2 状態からの遷移により発光を起していると解釈できる。この発光のピーク波長は 485 nm (20613 cm⁻¹) と計算され、実測値 (516 nm) より 30 nm ほど短い。より信頼できる波動関数を用いることで実測値に近い値が得られるものと期待される。

Ir(dfppy)₂(acac)では、より短い波長の発光が予測された (418 nm, 23914 cm⁻¹)。すなわち、フッ素置換により発光のピーク波長は 70 nm ほど短波長シフトすると予測された。これは実験値の傾向と矛盾しない。acac を pic に置換することにより Flrpic となるが、この置換により発光のピーク波長が 30 nm ほど長くなる。

緑色発光材料として知られている Ir(ppy)₃ の発光波長の実測値は 515 nm であるのに対し、本計算方法で求めると 463 nm と得られ 50 nm ほど短い。Ir(ppy)₃ と Ir(ppy)₂(acac)を比較すると、ppy を acac に置換することで僅かに長波長シフトすることが確認できた。また、その時の TDM は大きくなるという結果を得た。これは ppy より acac の方がイリジウム原子との相互作用が小さく、ppy とイリジウム原子の距離が近くなり ppy の π 軌道とイリジウム原子の d 軌道との相互作用が大きくなり、ppy の π 軌道とイリジウム原子の d 軌道間の遷移確率が大きくなったためと考えられる。

さらに、pic 配位子を用いた際の結果もふまえ、より短波長でさらに効率の高いイリジウム錯体の設計を行う予定である。詳細な結果については当日発表する。

表 1. Ir(ppy)₃ の各 Spin-Mixed states の SM0 とエネルギー差と TDM、断熱近似成分

SM state	ΔE ^{*1}	TDM ^{*2}	Character	
SM0	0		S ₀ (¹ A)	0.98
SM1 (2)	21595	0.070	T ₁ (³ E)	0.52
			T ₃ (³ A)	0.17
SM2	21661	0.013	T ₁ (³ E)	0.27
			T ₁ (³ E)	0.27
			T ₃ (³ A)	0.24
			S ₄ (¹ A)	0.16
SM3 (2)	21670	0.107	T ₄ (³ E)	0.22
			T ₂ (³ A)	0.20
			T ₁ (³ E)	0.17
			T ₁ (³ E)	0.17
SM4	21695	0.004	T ₂ (³ A)	0.57
SM5 (2)	21833	0.725	T ₂ (³ A)	0.26
			S ₂ (¹ A)	0.23

^{*1} cm⁻¹ ^{*2} e·bohr

表 2. Ir(ppy)₂(acac) の各 Spin-Mixed states の SM0 とエネルギー差と TDM、断熱近似成分

SM state	ΔE ^{*1}	TDM ^{*2}	Character	
SM0	0		S ₀ (¹ A)	0.97
SM1	20504	0.033	T ₁ (³ B)	0.67
			T ₃ (³ A)	0.18
SM2	20612	0.425	T ₁ (³ B)	0.67
			T ₃ (³ A)	0.19
SM3	20779	0.013	T ₁ (³ B)	0.71
SM4	21079	1.081	S ₁ (¹ B)	0.57
			T ₃ (³ A)	0.22
SM5	21875	0.013	T ₂ (³ A)	0.64
SM6	21999	0.036	T ₂ (³ A)	0.58
SM7	22031	0.893	T ₂ (³ A)	0.66
SM8	23208	0.174	S ₂ (¹ A)	0.34
			T ₅ (³ B)	0.16
			T ₆ (³ A)	0.16

^{*1} cm⁻¹ ^{*2} e·bohr

表 3. Ir(dfppy)₂(acac) の各 Spin-Mixed states の SM0 とエネルギー差と TDM、断熱近似成分

SM state	ΔE ^{*1}	TDM ^{*2}	Character	
SM0	0		S ₀ (¹ A)	0.98
SM1	23767	0.088	T ₁ (³ A)	0.44
			T ₃ (³ B)	0.18
SM2	23881	0.033	T ₂ (³ B)	0.34
			T ₁ (³ A)	0.23
			T ₃ (³ B)	0.15
SM3	23914	0.635	T ₁ (³ A)	0.42
SM4	23982	0.088	S ₁ (¹ B)	0.24
			T ₁ (³ A)	0.23
			T ₃ (³ B)	0.23
			T ₂ (³ B)	0.15
SM5	24160	0.045	T ₂ (³ B)	0.45
SM6	24357	0.699	T ₁ (³ A)	0.26
			T ₂ (³ B)	0.23

^{*1} cm⁻¹ ^{*2} e·bohr

【参考文献】

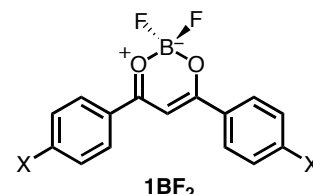
- [1] T. Matsushita; T. Asada; S. Koseki. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 6897-6903.
- [2] 鎌田尚也、麻田俊雄、小関史朗. 分子科学討論会 2010. 講演番号 1P117.
- [3] 鎌田尚也、麻田俊雄、小関史朗. 第 14 回理論化学討論会. 講演番号 1P18.

置換基の立体サイズに依存する有機ボロン錯体の結晶構造と固体発光特性

(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)

○酒井敦史¹・吉本裕一¹・水野一彦^{1,2}・池田 浩^{1,2}

【序】 近年, 有機ボロン錯体, 特に, ジアロイルメタナートボロンジフロリド (**1BF₂**) は, 合成が簡便であり, 溶液状態, 固体状態で蛍光を発することから, 有機発光材料として注目を集めている¹. 例えば, Mirochnik らは母体 **1aBF₂** の特異な蛍光特性について報告している². 基質 **1aBF₂** の固体状態では, 蛍光スペクトルの極大蛍光波長が溶液状態に比べて長波長シフトしており, 彼らはこれを分子が無限にスタッキングした結晶全体からの発光に由来する, エキシマー, あるいはそれ以上の分子間の相互作用に関連



- | | |
|---------------------|--------------------------|
| a: X = H | e: X = <i>i</i> -Pr |
| b: X = Me | f: X = <i>n</i> -Bu |
| c: X = Et | g: X = <i>t</i> -Bu |
| d: X = <i>n</i> -Pr | h: X = SiMe ₃ |

する特異な発光種によるものと主張している. しかし, その発光種の詳細は明らかではなく, 蛍光特性と結晶構造の関係について未だ不明な点が多い. そこで本研究では, 母体 **1aBF₂** に加え, 種々のアルキル基を有する誘導体 (**1b-hBF₂**) の立体的置換基効果を検討した. その結果, 蛍光特性と結晶構造の相関が明らかになったので報告する.

【結果・考察】 有機ボロン錯体 **1BF₂** の吸収, 蛍光特性の測定結果を Table 1 に示す. CH₂Cl₂ 中と KBr 中において, 誘導体 (**1b-hBF₂**) の吸収スペクトル (λ_{AB}) と拡散反射スペクトル (λ_{DR}) の変化はほとんどなかった. 一方, CH₂Cl₂ 中の蛍光スペクトルの極大蛍光波長 ($\lambda_{EM,S}$) はすべての誘導体 (**1b-hBF₂**) でほぼ 410 nm 付近にあるのに対し, 結晶状態のそれら ($\lambda_{EM,C}$) は置換基によって 450 nm から 529 nm の範囲で変化した. すなわち, 置換基の立体的な変化は溶液状態の蛍光挙動には影響しないのに対し, 結晶状態のそれには大きく影響することが明らかになった.

発光特性に関するさらなる知見を得るために, **1BF₂** の蛍光スペクトルの波形分解と蛍光寿命測定による発光種の帰属をおこなった. 結晶状態の蛍光スペクトルの波形分解の結果, 嵩が高い置換基をもつ

1g-hBF₂ の発光は, 溶液

状態で観測される励起モ

ノマーやエキシマーと同

様の発光種で構成されて

いた. 一方, 母体 **1aBF₂**

および嵩が低い置換基を

もつ **1b-eBF₂** の発光では,

これらに加え, より長波

Table 1. Absorption and Fluorescence Properties of **1BF₂** in CH₂Cl₂ and in the Crystalline State

1BF₂	X	Absorption				Fluorescence			
		CH ₂ Cl ₂		KBr		CH ₂ Cl ₂		Crystalline State	
		λ_{AB} nm	log ϵ	λ_{DR} nm	K-M	$\lambda_{EM,S}$ nm	$\Phi_{EM,S}$	$\lambda_{EM,C}$ nm	$\Phi_{EM,C}$
a	H	380	4.65	400	0.05	398	0.20	529	0.26
b	Me	391	4.70	414	0.08	414	0.81	518	0.40
c	Et	391	4.70	411	0.03	411	0.83	476	0.32
d	<i>n</i> -Pr	381	4.82	384	0.10	412	0.90	456	0.46
e	<i>i</i> -Pr	380	4.85	398	0.16	411	0.99	500	0.17
f	<i>n</i> -Bu	387	4.74	387	0.20	413	0.99	450	0.71
g	<i>t</i> -Bu	392	4.70	397	0.04	411	0.81	467	0.46
h	SiMe ₃	390	4.69	402	0.07	409	0.66	469	0.27

長側に新たな発光種が存在することがわかった。さらに、蛍光寿命測定の結果、**1g-hBF₂** の発光では励起モノマーおよびエキシマー由来の二つの寿命が算出されたのに対し、**1aBF₂** および **1b-eBF₂** の発光ではこれらに加えて第三の寿命 (*e.g.* τ_f = 1.9, 6.3, and 15.9 ns for **1bBF₂**) が算出され、しかもそれは励起モノマーおよびエキシマーの寿命よりも長かった。本研究ではこの新たな発光種を三分子以上が関与する「励起マルチマー」(Fig. 1) として帰属し、置換基の嵩高さによって結晶状態の発光種が制御されることを提唱した。

これらの蛍光特性の変化は結晶中の分子間相互作用に依存すると考え、X 線単結晶構造解析をおこなったところ、**1g-hBF₂** は分子間のベンゼン環とジオキサボリン環が重なりあう構造で積層しており、ベンゼン環同士の重なりが無いのに対し、**1aBF₂** および **1b-eBF₂** ではベンゼン環同士が重なりあう構造で積層していることがわかった (Fig. 2)。また、**1BF₂** 分子の面間距離は 3.4~3.9 Å であったが発光特性との相関は得られなかった。すなわち、置換基の嵩高さによって結晶構造が制御されており、これが発光挙動の違いとなって現れていると推定される。さらに、密度汎関数理論 (DFT) 計算で得られた一分子の **1BF₂** の分子軌道を結晶構造の重なり方と比較すると、「励起マルチマー発光」がある **1aBF** と **1b-eBF₂** では三分子以上にわたってベンゼン環の軌道の位相が揃う配置をとっていることがわかった (Fig. 3)。

以上をまとめると、**1BF₂** の置換基の嵩高さは結晶構造のみならず、結晶構造中の分子間相互作用を介して蛍光特性、つまり発光種も制御していると考えられる。本発表では、上記のどちらの重なりもとらない結晶構造をもつ **1BF₂** の発光特性に加え、**1BF₂** のメカノクロミックルミネッセンスも併せて報告する。

【参考文献】

1. Ono, K.; Yoshikawa, K.; Tsuji, Y.; Yamaguchi, H.; Uozumi, R.; Tomura, M.; Taga, K.; Saito, K. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 9354–9358.
2. Mirochnik, A. G.; Fedorenko, E. V.; Kryavyi, V. G.; Bukvetskii, B. V.; Karasev, V. E. *J. Fluorescence* **2006**, *16*, 279–286.

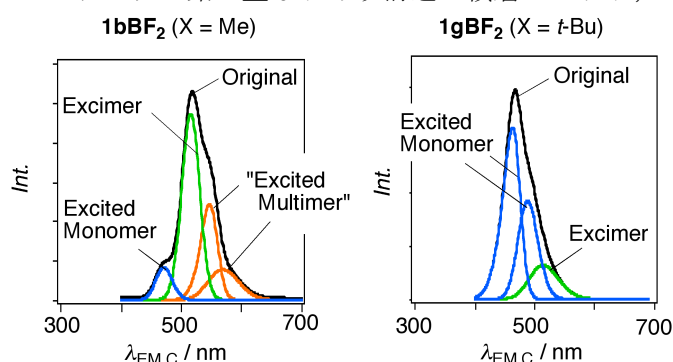


Fig. 1. Wave deconvolution of the fluorescence spectra of **1bBF₂** (X = Me) and **1gBF₂** (X = t-Bu) in the crystalline states.

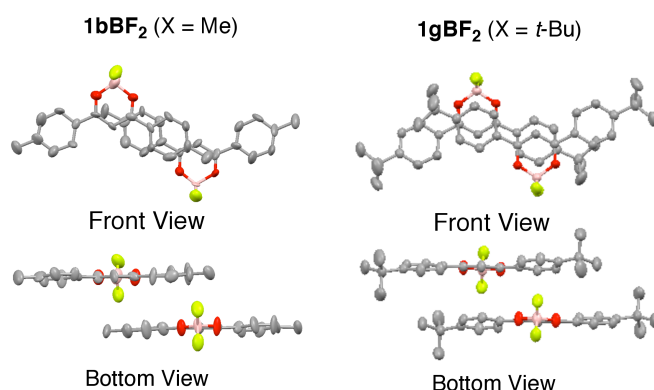


Fig. 2. Crystal structures of **1bBF₂** (X = Me) and **1gBF₂** (X = t-Bu).

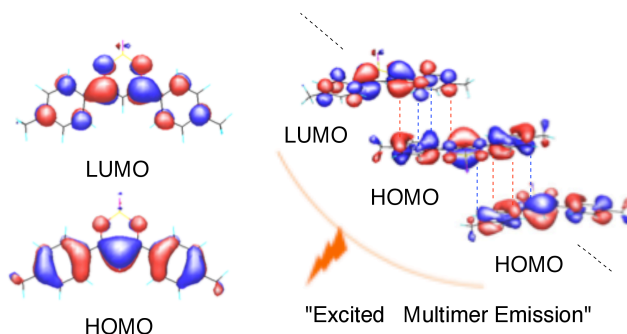


Fig. 3. Molecular orbitals and intermolecular interactions of **1bBF₂** (X = Me).

光反応を利用したチオフェン縮環型多環芳香族化合物の合成

(¹ 阪府大院工・² 阪府大分子エレクトロニックデバイス研)

○大垣拓也¹・水野一彦^{1,2}・池田 浩^{1,2}

【序】近年、ペンタセンやピセンなどの多環芳香族化合物は、有機電界効果トランジスタ (OFET) や有機超伝導体の有機エレクトロニクス分野において優れた性質を示すことから注目されている¹。また、チオフェン縮環型多環芳香族化合物である DNTT はチオフェンの特性を活かし、安定な OFET 材料として優れた特性を示すことが明らかにされている (Chart 1)²。このような多環芳香族化合物の合成法の一つとして *cis*-スチルベンの光環化反応を利用したフェナントレン合成法がよく知られている (Scheme 1)。*cis*-スチルベンの光照射によってジヒドロフェナントレン (DHP) が生成する第 1 段階は脱気下で可逆的であり、我々はこの反応を応用して、*cis*-1,2-ジチエニルエテン骨格を有するテトラチエニルエテン **1** のフォトクロミズムとエレクトロクロミズムに関する研究を行ってきた (Scheme 2a)³。

さらに、DHP からフェナントレンを生成する第 2 段階は不可逆的な脱水素化反応であり、この反応を利用することでテトラチエニルエテン **3** の光環化反応あるいは酸化剤を用いた酸化的環化反応を利用したチオフェン縮環型多環芳香族化合物 **4** を合成した (Scheme 2b)⁴。

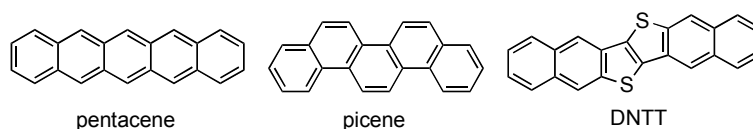
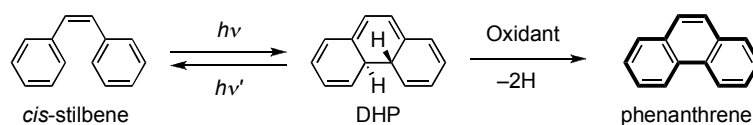
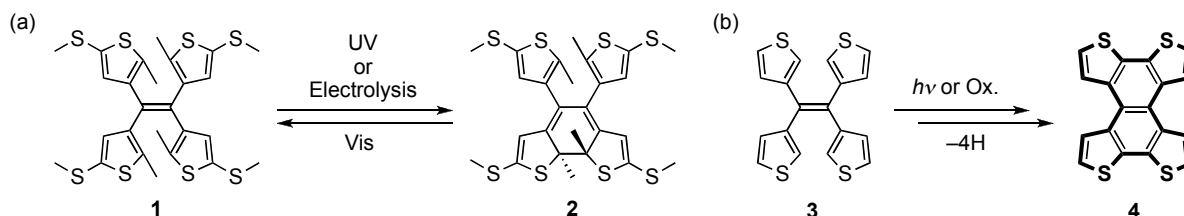


Chart 1. Polycyclic aromatics

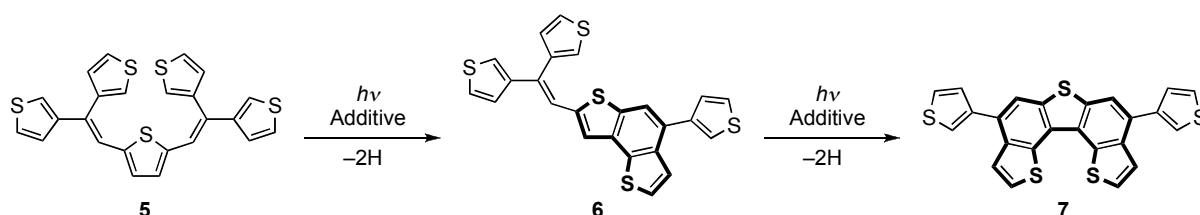


Scheme 1. Synthesis of phenanthrene using photocyclization of *cis*-stilbene.



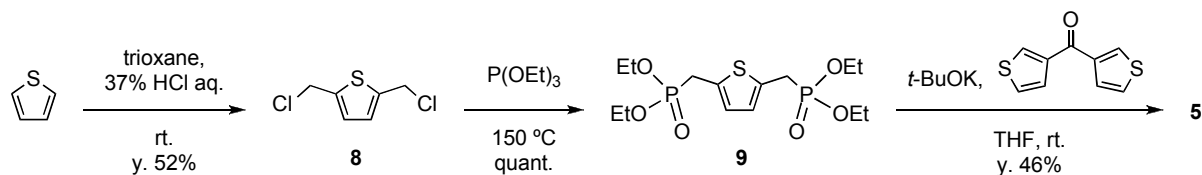
Scheme 2. Photo- and electrochemical reactions of tetrathienylethene derivatives.

そこで本研究では、光反応性部位として *cis*-1,2-ジチエニルエテン骨格を分子内に二つ有する 2,5-ビス(ジチエニルエテニル)チオフェン **5** の光環化反応を利用して、新規チオフェン縮環型多環芳香族化合物である 4,8-ビス(3-チエニル)チエノ[2,3-*g*:5,4-*g'*]ビス[1]ベンゾチオフェン (**7**) の合成を行った (Scheme 3)。



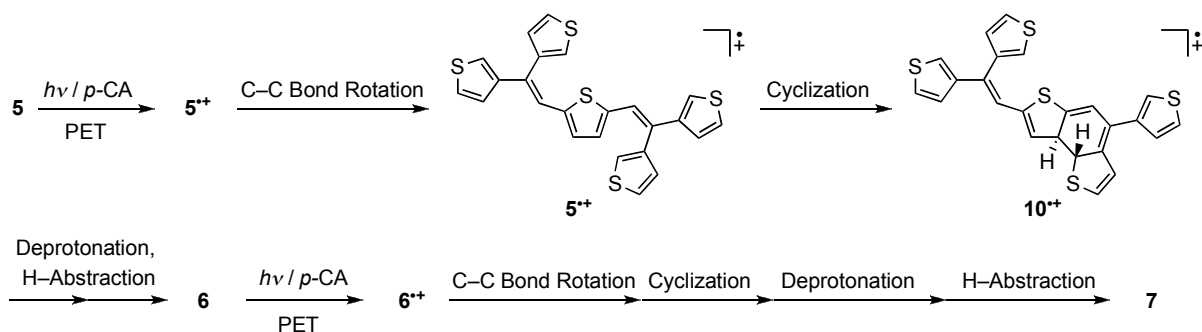
Scheme 3. Synthesis of **7** using photocyclization reaction of **5**.

【結果と考察】基質 **5** はチオフエンを出発原料として 2,5-ビス(クロロメチル)チオフエン (**8**), リン酸エステル **9** を得たのち, ビス(3-チエニル)ケトンとの Horner-Wadsworth-Emmons 反応により合成した (Scheme 4).



Scheme 4. Synthetic route of **5**.

基質 **5** の CDCl_3 溶液に 250 W Rayonet ランプ (350 nm) を用いて直接光照射を 2 時間行ったところ, **7** は収率 13% でしか得られなかった. しかし, 同様の条件において *p*-クロラニルを添加剤として光照射すると **7** が収率 67% で生成した. 基質 **7** の生成はヨウ素, *o*-クロラニル, アントラキノン共存下での光照射においても見られたが, その収率はいずれも *p*-クロラニルの場合に比べ低く, それぞれ 40, 34, 25% であった. *p*-クロラニル共存下での反応は Scheme 5 に示す光誘起電子移動 (PET) 機構で進行していると考えられる.



Scheme 5. A possible mechanism for photogeneration of **7** from **5**.

得られた縮環化合物 **7** の紫外可視吸収スペクトルでは 290 および 347 nm に極大吸収波長を示し, 蛍光スペクトルでは 408 nm に極大発光波長を示した (Fig. 1a). また, **7** のサイクリックボルタンメトリーを測定したところ $E_{\text{ap}} = +1.17$ V に酸化波が観測された (Fig. 1b). 吸収特性から **7** はペンタセンのようなアセン系とは異なり, ピセンなどのフェナセン系と同様に広い HOMO-LUMO ギャップをもつことがわかった.

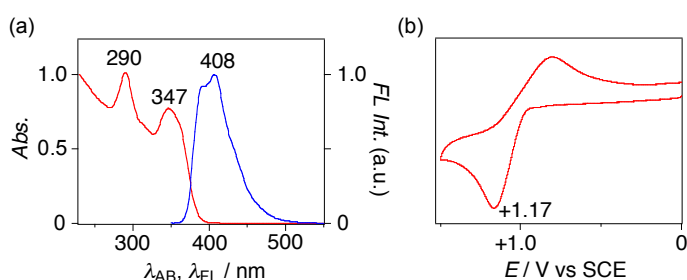


Figure 1. (a) UV-Vis absorption spectra (red line) and fluorescence spectra (blue line) of **7** in CH_2Cl_2 (2.5×10^{-5} M). (b) Cyclic voltammogram of **7** in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NBF_4), Pt electrode, scan rate: 100 mV s^{-1} .

【参考文献】 (1) Kambe, T.; Ikeda, N.; Okamoto, H.; Yamaji, M.; Kubozono, Y. *et al. Nature* **2010**, 464, 76–79. (2) Yamamoto, T.; Takimiya, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 2224–2225. (3) (a) Ikeda, H.; Sakai, A.; Mizuno, K. *et al. Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 8338–8342. (b) Ikeda, H.; Sakai, A.; Mizuno, K. *et al. Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 4972–4976. (c) Ikeda, H.; Kawabe, A.; Mizuno, K. *et al. Res. Chem. Intermed.* **2009**, 35, 893–908. (4) 岸上奈央; 池田 浩; 水野一彦 他, 日本化学会第 90 春季年会講演予稿集, **2010**, 2PA-048.

オリゴフルオレン骨格をシクロメタル化配位子に組み込んだ りん光性白金(II)錯体の合成と発光特性

大阪府立大学大学院工学研究科
物質・化学系専攻応用化学分野

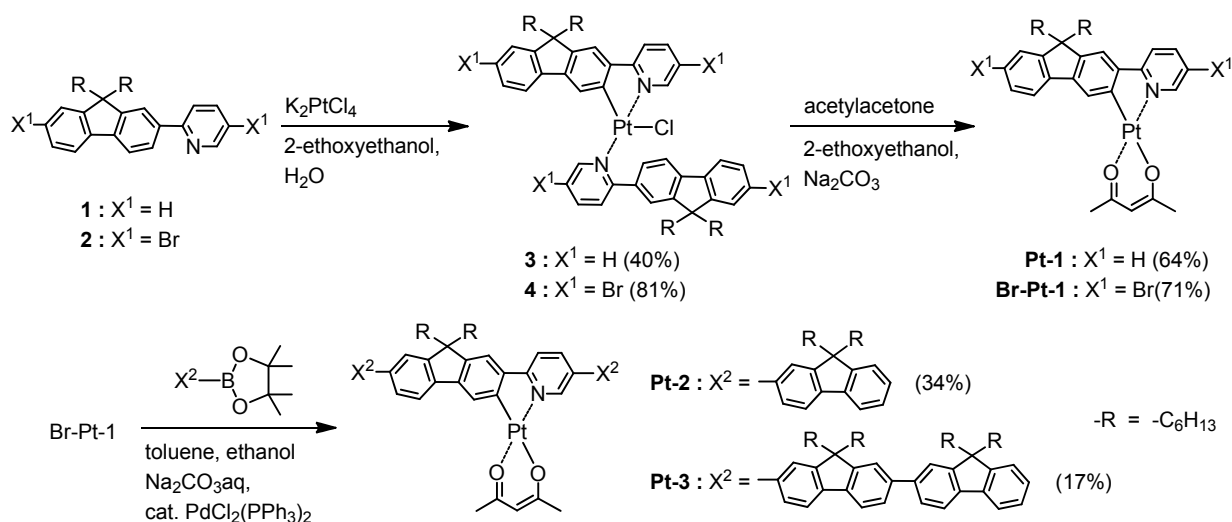
高田 智成

1. 緒言

有機 EL 素子 (OLED) は、自発光、高速応答、軽量などの特徴を有しており、次世代の薄型ディスプレイや照明機器への応用が進められている。さらなる OLED の普及には、現行の素子に比べてさらなる効率の改善や素子作製コストの低減が求められる。OLED の高効率化の指針として、りん光材料の利用が挙げられる。OLED でのキャリア再結合では、スピン統計則に従って 25% の一重項励起子と 75% の三重項励起子が生成する。このため、蛍光材料による OLED では内部量子効率は最大 25% であるが、りん光材料による OLED では項間交差を考慮すると最大 100% の内部量子効率を実現できる。また、素子作製の低コスト化には、従来の真空蒸着法に代わり、印刷技術による溶液塗布法が有効である。本研究では、RGB 三原色のうち赤色発光を与える強発光性りん光材料の開発を目的として、シクロメタル化配位子にオリゴフルオレン骨格を組み込んだ新規白金(II)錯体 **Pt-1-Pt-3** の合成と発光特性、さらには、**Pt-1-Pt-3** を発光ドーパントとして用いた高分子電界発光素子 (PLED) における電界発光特性について報告する。

2. 合成

Pt-1-Pt-3 の合成を Scheme 1 に示す。まず、**Pt-1** は、既報に従って **1** から **3** を経て 2 段階で合成した [1]。また、**Pt-2** および **Pt-3** は、**2** から **4** を経て合成した **Br-Pt-1** と 9,9'-ジヘキシルフルオレンおよび 9,9,9',9'-テトラヘキシル-2,2'-ビフルオレンのボロン酸エステルとの鈴木カップリング反応によってそれぞれ得た。**Pt-1-Pt-3** はいずれもクロロホルムやトルエンなどの有機溶媒に対して高い溶解性を示し、溶液塗布型 OLED への応用に適している。



Scheme 1.

3. 結果と考察

ジクロロメタン中、室温下での **Pt-1–Pt-3** の UV-vis 吸収および発光 (PL) スペクトルを Fig. 1 に示す。また、これら錯体の光学特性を Table 1 にまとめた。いずれの錯体もスピン許容遷移から発光極大 (λ_{PL}) までの Stokes シフトが 100 nm 以上であり、 μsec オーダーの発光寿命 (τ_{PL}) を示すことから、観測された発光はりん光であると考えられる。**Pt-1** については、 $\lambda_{\text{PL}} = 540 \text{ nm}$ 、発光量子収率 $\Phi_{\text{PL}} = 0.264$ の黄色発光が認められたが、**Pt-2** では、配位子の π 共役系の拡張によって発光は赤橙色までシフトし ($\lambda_{\text{PL}} = 599 \text{ nm}$)、 Φ_{PL} の低下が認められた ($\Phi_{\text{PL}} = 0.103$)。一方、**Pt-3** では、さらなる π 共役系の拡張にもかかわらず、**Pt-2** と同様の赤橙色発光 ($\lambda_{\text{PL}} = 603 \text{ nm}$) が観測された。 Φ_{PL} についても **Pt-2** とほぼ同じ値であることから、**Pt-2** から **Pt-3** へのシクロメタル化配位子の π 共役系の拡張は、発光特性にほとんど影響を与えないと考えられる。

次に、これら錯体を発光材料とする PLED を作製し、素子特性評価を行なった。素子構造は ITO (anode, 150 nm)/ PEDOT:PSS (40 nm)/ 発光層 (120 nm)/ CsF (1.0 nm)/ Al (cathode, 250 nm) であり、発光層の組成比は PVCz: PBD: 白金錯体 = 100: 16: 1.4 (mol/ mol/ mol、PVCz はモノマーユニットのモル数で換算) とした。なお、PEDOT:PSS 層および発光層はスピンコート法で、CsF 層および Al 層は真空蒸着法でそれぞれ積層した。作製した PLED の素子特性を Table 2 に示す。**Pt-1** を含む素子では 541 nm に、**Pt-2**、**Pt-3** を含む素子ではそれぞれ 598、601 nm に電界発光極大が認められ、いずれの素子についてもジクロロメタン中の発光と同様の電界発光スペクトルが得られた。また、フルオレン骨格の伸長に伴い輝度、発光効率などの素子特性の低下が見られた。これは錯体の Φ_{PL} の低下が反映されたものと考えられ、電界発光特性においても **Pt-2** から **Pt-3** への顕著な変化は認められなかった。

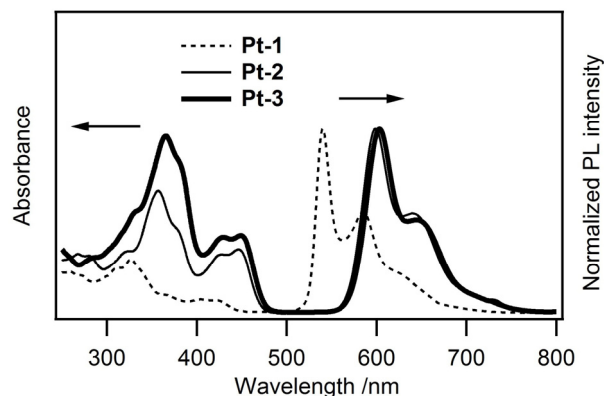


Fig 1. UV-vis absorption and PL spectra of **Pt-1–Pt-3** in deaerated CH_2Cl_2 at rt. [Pt complex] = 4.0 μM .

Table 1. UV-vis absorption and PL properties of **Pt-1–Pt-3**

Compd	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}^a$	$\lambda_{\text{PL}} / \text{nm}^a$	$\tau_{\text{PL}} / \mu\text{s}^a$	Φ_{PL}^a
Pt-1	258, 327, 404, 421	540, 585	7.11	0.264
Pt-2	267, 357, 427, 446	599, 639	6.31	0.103
Pt-3	366, 430, 449	603, 645	6.36	0.107

^aMeasured for Ar-saturated CH_2Cl_2 solutions at rt.

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

Parameter	Pt-1	Pt-2	Pt-3
$V_{\text{turn-on}} / \text{V}$	5.5	6.5	6.5
$L_{\text{max}} / \text{cd m}^{-2} (@\text{V})$	1850 (14.5)	579 (15.5)	543 (15.0)
$\eta_j / \text{cd A}^{-1} (@\text{V})$	3.19 (8.0)	0.56 (9.0)	0.52 (9.0)
$\eta_p / \text{lm W}^{-1} (@\text{V})$	1.25 (8.0)	0.20 (8.5)	0.18 (9.0)
$\eta_{\text{ext}} / \%$ (@V)	1.00 (8.0)	0.34 (8.5)	0.34 (9.0)
$J / \text{A cm}^{-2} (@\text{V})$	204 (14.0)	188 (14.0)	185 (14.0)
CIE (x, y) ^a	(0.46, 0.51)	(0.60, 0.38)	(0.60, 0.37)
$\lambda_{\text{EL}} / \text{nm}^a$	541, 584	598, 639	601, 642

^a Obtained at the voltage which yields the maximum luminance.

[1] M. E. Thompson, *et al.*, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3055-3066.

ビナフタレン系ビスーカルバゾール誘導体をモノマーに用いた OLED 用ホストポリマーの合成

大阪府立大学大学院工学研究科
物質・化学系専攻応用化学分野

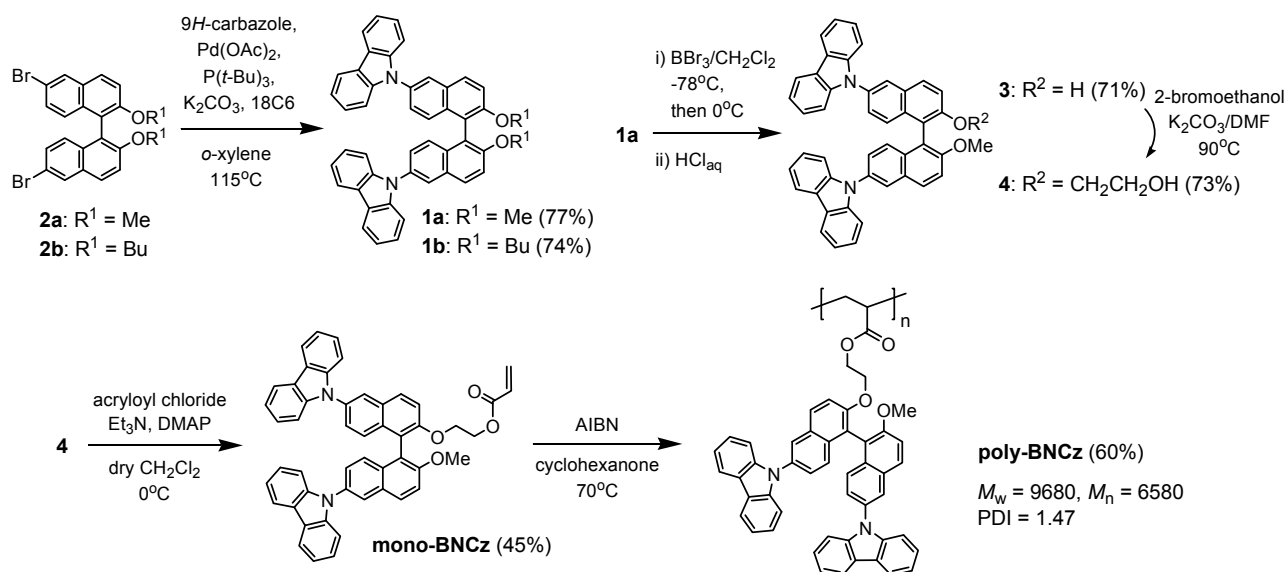
大上 俊彦

1. 緒 言

有機電界発光素子 (OLED) は有機薄膜積層による自発光素子であり、面発光、超薄型 (<1 μm) などの特徴を有する。近年、OLED を基盤技術とする薄型ディスプレイや照明機器の開発が注目されている。OLED の作製方法は、真空蒸着法と溶液塗布法に大別できる。真空蒸着法では数 nm レベルの超薄膜が得られるが有機低分子に材料が限定され、大面積素子の作製が困難である。一方、溶液塗布法は材料利用効率に優れ、大面積素子の量産にも適している。溶液塗布型 OLED には通常、ポリビニルカルバゾール (PVCz) などのポリマー系ホストが用いられるが、類縁ホスト材料の報告例は少ない。高効率 OLED を得るには発光材料の特性や素子構成によってホストの電子物性を微調節する必要があり、新規ポリマー系ホスト材料の開発は不可欠である。本研究では、ホストの基盤骨格としてビナフタレン系ビスーカルバゾール **1** を選択し、これに重合官能基を付与してポリマー化することで、新規な溶液塗布型 OLED 用ホストポリマー **poly-BNCz** の開発を試みた。

2. 合 成

poly-BNCz の合成を Scheme 1 に示す。まず、常法によって得た **2a** および **2b** と 9*H*-カルバゾールとの Buchwald-Hartwig 型カップリング反応によって **1a** および **1b** を得た。次に、ビナフタレン骨格の 2-位へ重合官能基を導入するために三臭化ホウ素を用いて **1a** を **3** へと変換し、続いて 2-ブロモエタノールと反応させて **4** を得た。さらに、**4** を塩化アクリロイルと反応させることによってモノマーユニットである **mono-BNCz** を得た後、**mono-BNCz** のラジカル重合を試みた。アゾイソブチロ



Scheme 1.

ニトリル (AIBN) を重合開始剤とし、シクロヘキサノン中、70°C、窒素雰囲気下にて 48 時間かけて **mono-BNCz** (モノマー濃度 ; 0.48 M) を反応させたところ、**poly-BNCz** が白色固体として得られた (収率 60%)。再沈殿による精製後、GPC で分析したところ、重量平均分子量 (M_w) は 9680、数平均分子量 (M_n) は 6580、多分散度 (PDI、 M_w/M_n) は 1.47 であった。

3. 結果と考察

UV-vis 吸収スペクトルとサイクリックボルタモグラムから得られた **poly-BNCz** の HOMO、LUMO 準位 (E_{HOMO} および E_{LUMO}) はそれぞれ -5.60 eV、-2.31 eV であり、**1b** との比較からこれらの物性値はモノマー単位の電子構造に由来することがわかった。PVCz の E_{HOMO} が -5.80 eV、 E_{LUMO} が -2.20 eV であることを考慮すると、**poly-BNCz** は OLED 用ホストとして機能することが示唆された。

次に、実際に **poly-BNCz** をホストに用いて高分子電界発光素子 (PLED) を作製し、素子特性評価を行った。PLED の素子構造を **Fig. 1** に示す。本研究では、発光材料として緑色りん光材料である $\text{Ir}(\text{mppy})_3$ を、電子輸送材料として PBD をそれぞれ **poly-BNCz** をホストとする発光層にドーピングした。なお、発光層組成は、**poly-BNCz**: PBD: $\text{Ir}(\text{mppy})_3$ = 10:3.0:1.2 (wt/wt/wt) とした。**Fig. 2A** には、作製した PLED の電圧 (V) - 輝度 (L) - 電流密度曲線 (J) を示す。 L - V および J - V 曲線の形状から、PLED は半導体特性を示すことがわかった。PLED への電圧の印加に伴い、9.5 V において電流と発光の立ち上がりが認められ、24.5 V において最大輝度 $L_{\text{max}} = 1470 \text{ cd m}^{-2}$ が得られた。PLED の電界発光スペクトルを **Fig. 2B** に示すが、得られた発光は CIE 色度座標で $(x, y) = (0.36, 0.59)$ を示す緑色発光であり、 $\text{Ir}(\text{mppy})_3$ の溶液中での発光スペクトルと同様のスペクトルを与えた。よって、得られた電界発光は確かに $\text{Ir}(\text{mppy})_3$ に由来するものであり、**poly-BNCz** はりん光ドーパントを用いた PLED のホスト材料として機能することがわかった。なお、電流効率 (η_p)、電力効率 (η_p)、および外部量子効率 (η_{ext}) の最大値はそれぞれ、 2.77 cd A^{-1} (@15.5 V)、 0.57 lm W^{-1} (@15.0 V)、および 0.83% (@16.0 V) であった。

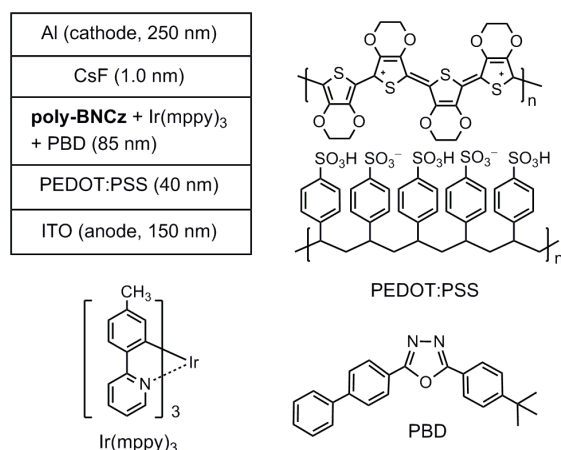


Fig. 1. Structure of PLED fabricated in this study.

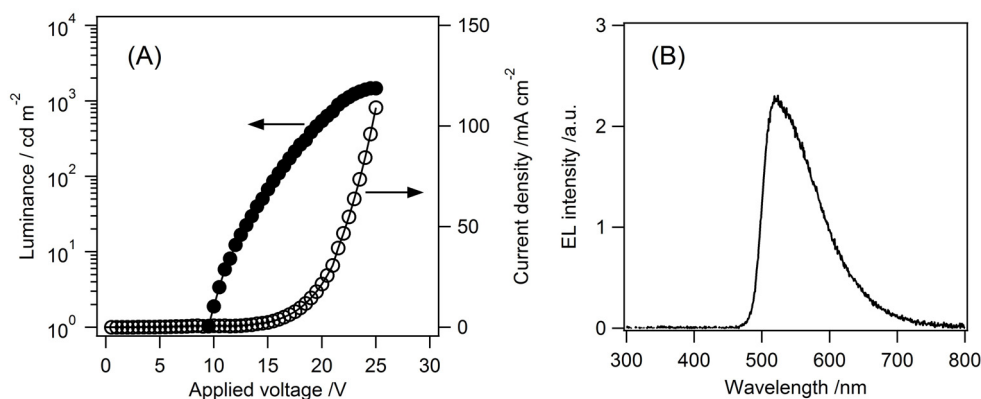


Fig. 2. J - L - V profiles (A) and EL spectrum (B) of **poly-BNCz**-based PLED containing $\text{Ir}(\text{mppy})_3$.

塗布型有機トランジスタの薄膜表面、基板界面における キャリア輸送特性

○高木 謙一郎¹, 永瀬 隆^{1,2}, 小林 隆史^{1,2}, 串田 尚³, 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帝人 融合技術研究所

takagi@pe.osakafu-u.ac.jp

1. はじめに

有機半導体は塗布や印刷等の溶液プロセスで薄膜を形成することが可能である。したがって有機半導体を用いたデバイス (例えば有機トランジスタ、有機太陽電池、有機 EL 等) は、最終的にはいわゆる R2R プロセスによる作製が可能であると考えられ、製造コストの大幅な低減が期待されている。またそれに付随し、フレキシブルかつ軽量であることや、大面積なデバイスの作製が可能であるといったメリットを有するために応用面でも様々な可能性が考えられており、例えばフレキシブルディスプレイ、低コスト電子タグ、有機 EL 照明等の実現に向けた研究が近年盛んに行われている。しかし、デバイス毎の特性ばらつき、動作不安定性、大気劣化等の幾つかの課題があり、新規材料の開発と共に作製プロセスの更なる改善が求められている。

有機電界効果トランジスタ (OFET) において、そのキャリア輸送は有機半導体層とゲート絶縁膜の界面の僅か数 nm の領域で行われるため[1]、界面における有機分子の配向性やパッキングが電気特性を大きく左右する。特に、可溶性有機半導体を用いた塗布型 OFET では、半導体薄膜の結晶性や配向性は基板の表面エネルギーに強く依存し、基板表面を自己組織化単分子膜 (SAM: self-assembled monolayer) を用いて疎水化処理し、表面エネルギーを低下させることで電界効果移動度が大きく増加することが知られている[2]。従って、塗布型 OFET の性能向上において、基板の表面エネルギー制御は極めて重要となる。一方、poly(3-hexylthiophene) (P3HT) 等の可溶性有機半導体では、その自己組織性に由来し、薄膜表面と基板界面では異なる分子配向を有することが報告されている[3]。これまでに我々はマイクロコン

タクトプリント法を用いて、P3HT 薄膜の表面及び基板界面におけるキャリア輸送特性を系統的に調べ、P3HT 表面では高い電界効果移動度を示すことを報告した[4]。

本研究では、様々な基板表面エネルギーを有するダブルゲート型の P3HT FET を作製し、基板界面の P3HT 分子の配向やパッキングの状態に依らず、薄膜表面においては基板界面に比べて高い常にキャリア移動度を示すことを明らかにした。また、異なる数種類のゲート絶縁膜を用いてトップゲート型 P3HT FET を作製し、トップゲート型では絶縁膜に依らずに高い電界効果移動度が得られることが分かったので報告する。

2. 素子作製及び実験

図 1 に本研究で作製した P3HT FET のデバイス構造の模式図を、図 2 に用いた有機半導体及びゲート絶縁材料の化学構造を示す。トップゲート型及びダブルゲート型 P3HT FET の基板には、それぞれガラス基板、 n^+ -Si/SiO₂ ウェハを用いた。基板上にフォトリソグラフィによりソース・ドレイン Au 電極を形成し、有機溶媒及び UV/O₃ により洗浄した。ダブルゲート型 P3HT FET においては、

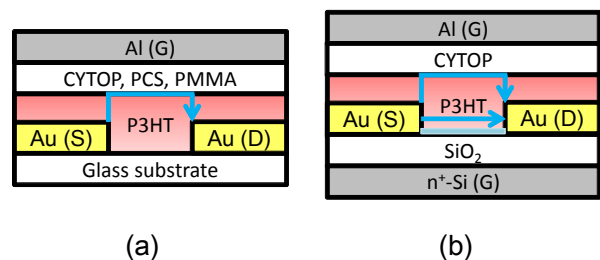


Fig. 1 Device structures of P3HT FETs with (a) top-gate and (b) double-gate configurations.

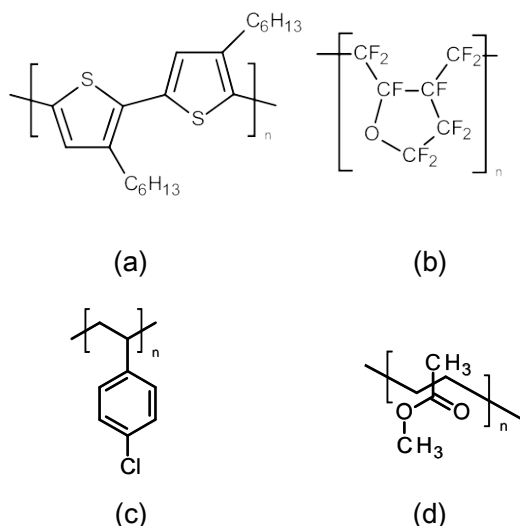


Fig. 2 Molecular architectures of (a) P3HT, (b) CYTOP, (c) PCS, and (d) PMMA.

更に hexamethyldisilazane (HMDS) または octadecyltrichlorosilane (ODTS) により SAM 処理を施すことで、基板の表面エネルギーを変化させた。各基板上に無水クロロベンゼンに溶解した P3HT をスピコートし、乾燥させた後、塗布型ゲート絶縁膜をスピコートした。乾燥後、最後に絶縁膜上に Al ゲート電極を真空蒸着により形成した。塗布型ゲート絶縁膜には CYTOP、poly(4-chlorostyrene) (PCS), poly(methylmethacrylate) (PMMA) を用いた。また比較のために、 n^+ -Si/SiO₂ ウェハを用いてボトムゲート/トップコンタクト型 P3HT FET を作製した。P3HT 上のソース・ドレイン Au 電極の形成はメタルマスクを用いた真空蒸着により行った。

作製した P3HT FET 素子の FET 測定には Keithley 6430 及び 2400 ソースメータを用い、N₂ で充填したグローブボックス内で行った。

3. 結果及び考察

まず基板の表面エネルギーの違いが P3HT 表面でのキャリア移動度を与える影響を調べるため、ダブルゲート構造 P3HT FET におけるトップゲート・ボトムゲートモードの移動度評価を行った。図 3 に両モードでの電界効果移動度の基板の水接触角依存性を示す。基板界面をチャンネルとするボトムゲートモードでは表面エネルギーが低下する(水接触角が増加する)と過去の報告[2]と同様に結晶性の向上に由来した移動度の増加が見ら

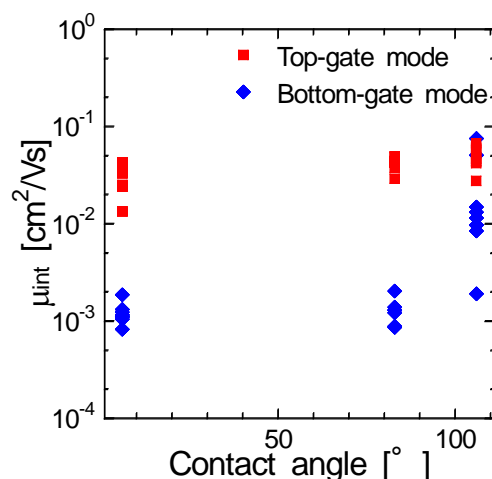


Fig. 3 Dependence of channel mobilities in top-gate and bottom-gate modes on substrate surface energies (water contact angles).

れた。一方、トップゲートモードでは基板表面エネルギーに依存せずに常に高い移動度を示すことが分かった。これは基板界面での分子配向が P3HT 表面での分子配向に殆ど影響を与えないことを示唆しており、大気が強い疎水性を有することで、気体/P3HT 溶液界面での分子の自己組織化が促進されるためであると考えられる[4]。また、図 4 に示すように P3HT 薄膜表面の構造が基板表面エネルギーの大きさにより変化しないことを原子間力顕微鏡 (AFM) 観察により確認した。

次に薄膜表面でのキャリア輸送に対するトップゲート絶縁膜の種類の影響を調べた。図 5 にトップゲート型 P3HT FET (絶縁膜: PMMA) 及びボトムゲート型の P3HT FET (絶縁膜: SiO₂) の典型的な伝達特性を示す。トップゲート型ではボトムゲート型に比べて、ドレイン電流が大きく向上し、ヒステリシスが大幅に低減されることが分かった。これは、P3HT 薄膜の表面と基板界面では分

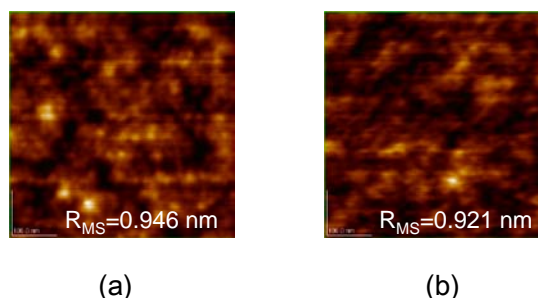


Fig. 4 AFM images of P3HT thin films on (a) UV/O₃ and (b) ODTS treated substrates.

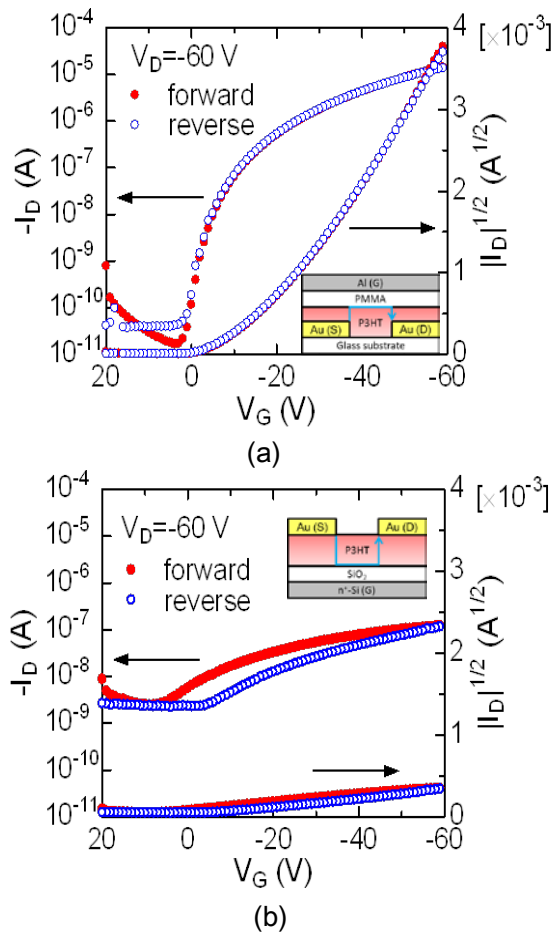


Fig. 5 Transfer characteristics of P3HT FETs with (a) top-gate and (b) bottom-gate configurations.

子配向が大きく異なり、薄膜表面では移動度低下や動作不安定性を引き起こすキャリアトラップが非常に少ないことを示唆している。

図 6 に異なる絶縁膜を有するトップゲート型 P3HT FET とボトムゲート型素子の電界効果移動度を比較したものを示す。トップゲート型素子はいずれの絶縁膜を用いた場合でもボトムゲート型に比べて 2 桁以上高い電界効果移動度を示すことが分かった。以上の結果は、トップゲート型素子における移動度向上がゲート絶縁膜に由来したものでなく、P3HT 表面において自発的に形成された配向性の高い構造に起因したものであることを明確に示している。

4. 結論

塗布プロセスにより製膜した P3HT 薄膜表面と基板界面のキャリア輸送について調べ、基板界面の P3HT 分子の配向に依らず薄膜表面で P3HT 分子の配向、パッキングが向上し、高い移動度を

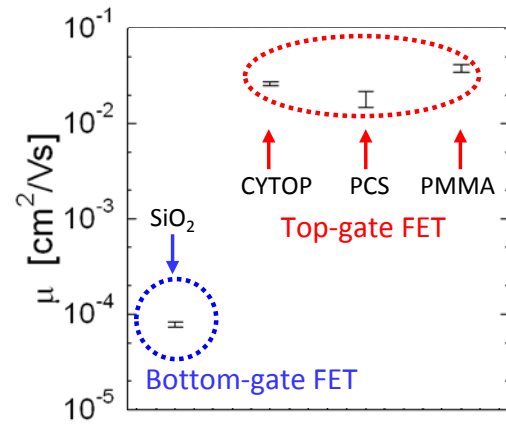


Fig. 6 Dependence of channel mobilities in top-gate and bottom-gate modes on substrate surface energies (water contact angles).

示すことが分かった。さらにトップゲート絶縁膜の種類を変えた場合においても同様に高移動度が得られることが分かった。以上の結果は塗布型 OFET においてトップゲート構造を用いることで、基板表面処理を行うことなく、更にはゲート絶縁膜の種類に依らず高移動度化が可能であることを示唆している。

参考文献

- [1] M. Kiguchi, M. Nakayama, T. Shimada, and K. Saiki, Phys. Rev. B. **71**, 035332 (2005).
- [2] T. Nagase, T. Hamada, K. Tomatsu, S. Yamazaki, T. Kobayashi, S. Murakami, K. Matsukawa, and H. Naito, Adv. Mater. **22**, 4706 (2010).
- [3] X. T. Hao, T. Hosokai, N. Mitsuo, S. Kera, K. K. Okudaira, K. Mase, and N. Ueno, J. Phys. Chem. B **111**, 10365 (2007).
- [4] T. Kushida, T. Nagase, and H. Naito, Appl. Phys. Lett., **98**, 063304 (2011).

電場変調吸収分光による P3HT : PCBM バルクヘテロ接合型有機太陽電池の解析

Electroabsorption study of P3HT:PCBM bulk heterojunction solar cells

大阪府大院工¹, 大阪府大分子エレクトロニックデバイス研², JST-CREST³

○新家 渉¹, 小林 隆史^{1,2,3}, 永瀬 隆^{1,2,3}, 内藤 裕義^{1,2,3}

Osaka Pref. Univ.¹, RIMED², JST-CREST³

○Wataru Shinke¹, Takashi Kobayashi^{1,2,3}, Takashi Nagase^{1,2,3}, Hiroyoshi Naito^{1,2,3}

E-mail: shinke@pe.osakaf-u.ac.jp

はじめに

次世代の普及型太陽電池としてバルクヘテロ接合型太陽電池が盛んに研究されている。近年、飛躍的に光電変換効率が向上したが、その動作メカニズムは未解明の部分が少ない。例えば、太陽電池素子の劣化過程や内蔵電場分布などが挙げられる。特に、生成された光キャリアの解離に大きく影響すると考えられる内蔵電場分布を解明する事は素子の性能向上にとって重要である。太陽電池と構造が類似している有機 EL 素子においては内蔵電場分布は電場変調吸収(EA)測定により解析されている^[1, 2]。一方で、太陽電池では二層構造素子でしか報告例がない^[3]。そこで、本研究ではバルクヘテロ接合型太陽電池にこの手法を適用し内蔵電場分布や光キャリアの振る舞いについて検討を行った。また、ポストアニールの有無により光電変換効率(η)の異なるサンプルを用意し、 η と内蔵電場分布との関係についても考察した。

実験

本研究ではドナー材料として

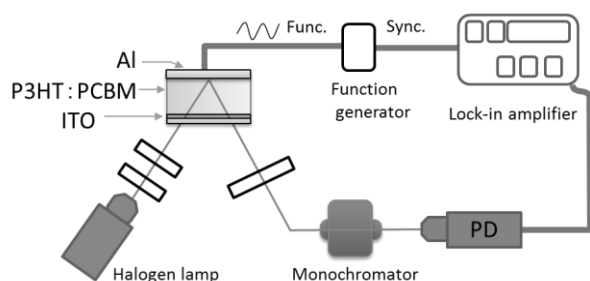


Fig. 1 Experimental setup for EA measurement

poly(3-hexylthiophene) (P3HT)、アクセプター材料として [6,6]-phenyl C₆₁ butyric acid methyl ester (PCBM)を用いたバルクヘテロ接合型太陽電池 (ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al)を不活性ガス中で作製し、封止したサンプルを用いた。比較のため 150°C で 30 分間、ポストアニールを行ったサンプル($\eta = 2.1\%$)とアニールを行っていないサンプル($\eta = 0.3\%$)を用意した。

EA 測定は光源にハロゲンランプを用い図 1 に示す測定系にて測定を行った。サンプルには外部から周波数 1 kHz の交流電場を印加し、吸収の微小変化分をロックインアンプで検出した。

EA 測定では印加交流電場と同じ周波数とその倍の周波数を検出するによって得られる情報が異なり、信号は以下の式で記述できる。

$$I_{\omega} \propto 2 \operatorname{Im} \chi^3(\lambda) E_{dc} E_{ac} \sin(\omega t) \quad \cdots(1)$$

$$I_{2\omega} \propto \frac{1}{2} \operatorname{Im} \chi^3(\lambda) E_{ac}^2 \cos(2\omega t) \quad \cdots(2)$$

ここで E_{ac} はサンプルにかかる交流電場であり E_{dc} は外部から加えたオフセット電圧と内蔵電場の和になる。このことを利用して電場分布に関する情報を得ることができる。

結果と考察

図 2 に $\eta = 2.1\%$ の太陽電池サンプルの異なるオフセット電圧における EA 測定の結果を示す。EA 信号の大きさは $E_{dc} = 0$ V (短絡状態) と $E_{dc} = 0.5$ V (開放状態) で大きく変化するが、スペクトルの形状は大きく変化しない事が分かる。

光励起された P3HT では本来、吸収のない透明領域にブリーチングの信号が現れる事が分かっている。測定で得られた

スペクトルは光誘導吸収(PIA)測定において得られるスペクトル^[4]とも類似しており、観測された EA 信号は P3HT/PCBM 界面で生成された光キャリアに由来すると考えられる。

また、図 2 に示すように 700 nm における EA 信号はオフセット電圧が開放電圧 (V_{dc}) 近傍で最大値をとる。これは生成された光キャリアが取り出されずに素子内部に蓄積しているためと考察できる。

図 4 に $\eta = 0.3 \%$ のサンプルにおける EA 測定の結果を示す。 $\eta = 2.1 \%$ サンプルとは異なり、EA 信号の大きさはオフセット電圧に依存しないが、スペクトル形状は大きく変化する。透明領域における信号は界面に蓄積した光キャリアの影響と考えられ、550 nm に現れるピークは P3HT の Bulk のシュタルクシフトによる信号と一致する^[5]。よって、 $\eta = 0.3 \%$ のサンプルの EA スペクトルは、この二つの成分が重なったものであり、それぞれの信号の大きさのオフセット電圧依存性が異なるために EA 信

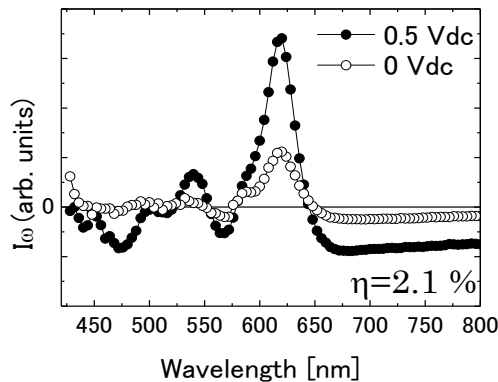


Fig. 2 EA spectra (I_{ω}) of cell with $\eta = 2.1 \%$

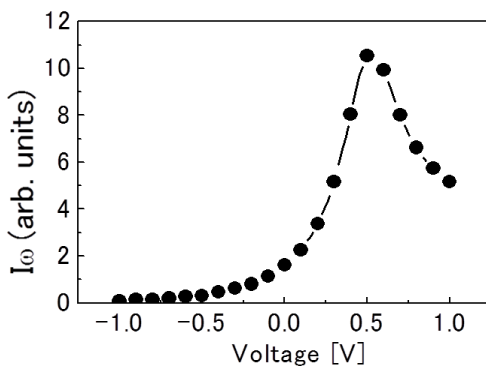


Fig. 3 Dependence of $|I_{\omega}|$ on V_{dc} (measured at 700 nm)

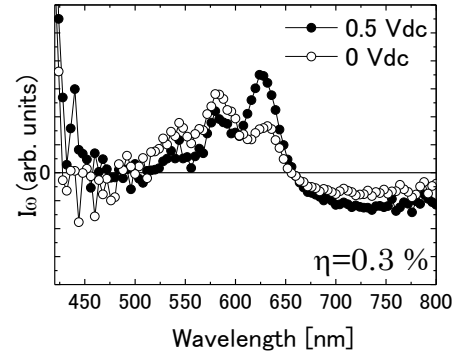


Fig. 4 EA spectra (I_{ω}) of cell with $\eta = 0.3 \%$

号のスペクトル形状も大きく変化すると考えられる。また、透明領域における信号の大きさがオフセット電圧に依存しないことから、P3HT/PCBM 界面で光キャリアは生成されるが内部に蓄積した状態で電極から取り出されていないと考えられる。さらに、 $E_{dc} = 0V$ の時、550 nm における信号が増大していることから短絡状態においては内蔵電場が P3HT の Bulk に集中的にかかっていると考察できる。

まとめ

本研究では、有機 EL 素子に対して一般的に用いられる EA 測定をバルクヘテロ接合型太陽電池に適用し、素子内部の電場分布や光キャリアの振る舞いについて検討を行った。その結果、変換効率の悪いサンプルにおいては、光キャリアは生成されるが、バルク界面に内部電場が印加されず、効率的にキャリアが取り出せない事が分かった。

参考文献.

- [1] M. C. Gather, R. Jin, J. de Mello, D. D. C. Bradley and K. Meerholz, *Appl. Phys. B* **95**, 113 (2009).
- [2] T. M. Brown, R. H. Friend, I. S. Millard, D. J. Lacey, T. Butler, J. H. Burroughes and F. Cacialli, *J. Appl. Phys.* **93**, 6159 (2003)
- [3] I. Hiromitsu, S. Maeda, A. Inoue, Y. Yoshida and S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 7241 (2007).
- [4] T. Kobayashi, K. Kinoshita, T. Nagase, and H. Naito, *Phys. Rev. B* **83**, 035305 (2011).
- [5] T. Kobayashi, T. Endo, W. Shinke, T. Nagase, S. Murakami, and H. Naito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 072601 (2011).

ポスター発表

要旨

ベンゾ[2,1-*b*:3,4-*b'*]ジチオフエンを合成ユニットとして用いた 有機 FET 材料の合成と物性

(和歌山大システム工) ○山下雄大・大須賀秀次・坂本英文

近年、電解効果トランジスタ(FET)の半導体層に有機物を用いた有機 FET の研究が盛んに行われている。良好な FET 特性を得るためには、有機分子の平面性や剛直性、強い π - π 相互作用を有することなどが不可欠であり、適切な分子設計が重要である。当研究室ではこれまでに、芳香族複素環化合物ベンゾ[1,2-*b*:4,3-*b'*]ジチオフエン(BDT)誘導体である BDT-olefindimer **1** や BDT-2T **2** の合成を行い(Figure 1)、構造や熱安定性を調べるとともに、これらの化合物を有機 FET の半導体層に応用することでその特性を明らかにしてきた。

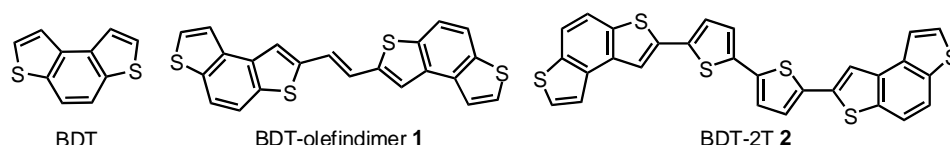
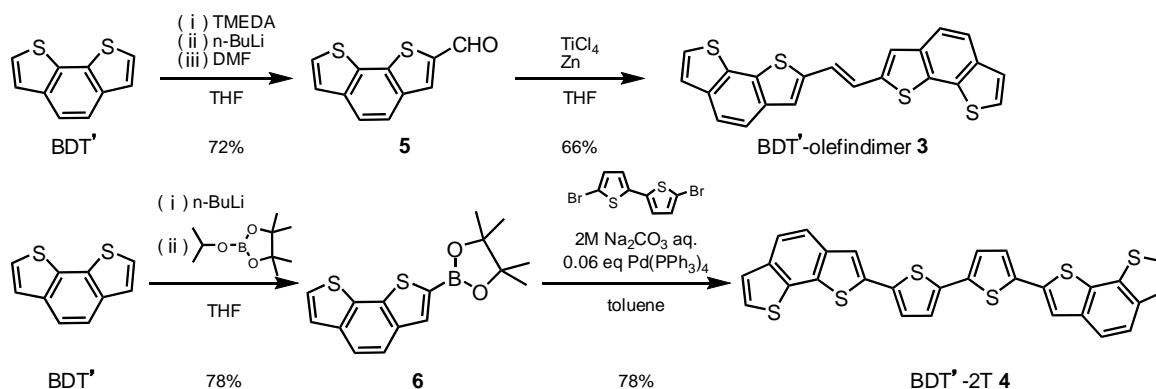


Figure 1. Structures of BDT, BDT-olefindimer **1** and BDT-2T **2**.

本研究では、BDT-olefindimer **1** や BDT-2T **2** の類似化合物として、硫黄原子の位置が異なる異性体ベンゾ[2,1-*b*:3,4-*b'*]ジチオフエン(BDT')をユニットとして用いた誘導体 BDT'-olefindimer **3** および BDT'-2T **4** の合成を行い(Scheme 1)、硫黄原子の位置が異なる異性体間で各化合物の物性がどのように変化するかを調べることを目的とした。さらに、各化合物を用いて有機 FET 素子を作製したのであわせて報告する。



Scheme 1. Syntheses of BDT'-olefindimer **3** and BDT'-2T **4**.

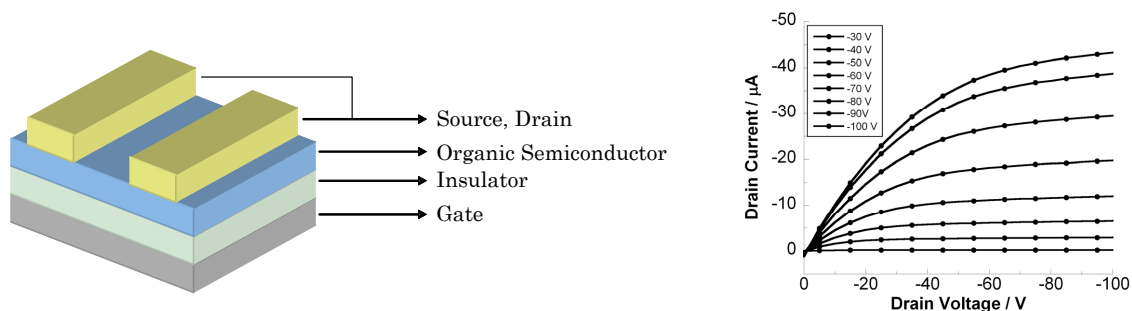


Figure 2. Structure of FET device and FET characteristics of BDT'-2T **4**.

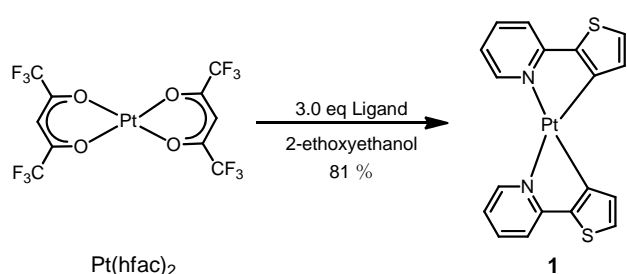
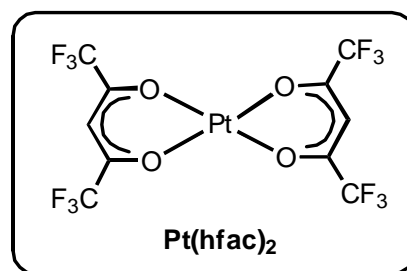
Pt(hfac)₂ を出発物質に用いた赤色りん光発光白金(II)錯体の 合成・物性および OLEDs への応用

(和歌山大システム工) ○脇阪 和幸・大須賀 秀次・坂本 英文

ディスプレイや照明の分野で液晶や蛍光灯に替わる新技術として、有機薄膜に電圧を印加することによって有機材料がエネルギーを光として放出する現象を利用した、有機エレクトロルミネッセンス(EL)が注目を集めている。イリジウムや白金などの重原子を含む錯体は高効率や長寿命などの利点があるため、これらを用いたりん光発光材料とする有機 EL 素子の研究が盛んに行われている。

これまでに我々は、ビス(ヘキサフルオロアセチルアセトナト)白金(II)錯体 Pt(hfac)₂ を出発物質として用いると、従来の報告例と比較して、フェニルピリジン誘導体を配位子とする白金(II)錯体が、容易にかつ高収率で合成できることを明らかにしてきた。Pt(hfac)₂ の配位子であるヘキサフルオロアセチルアセトンは、高い電子求引性を持つ CF₃ 基を有するために白金から脱離しやすく、他の配位子に置換されやすい特徴がある。

本研究では、フェニル基をチオフェン環に置き換えたピリジルチオフェン誘導体を配位子に用いて、発光波長をより長波長シフトさせた白金(II)錯体の合成に成功した。また、これらの化合物の各種物性及び有機 EL 素子特性も評価したので合わせて報告する。



Scheme 1 錯体 1 の合成経路

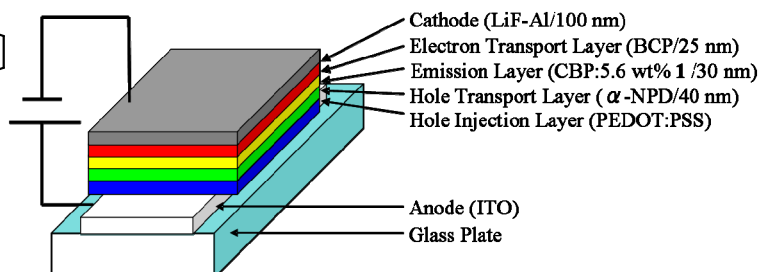


Figure 1 作製した有機 EL 素子構造

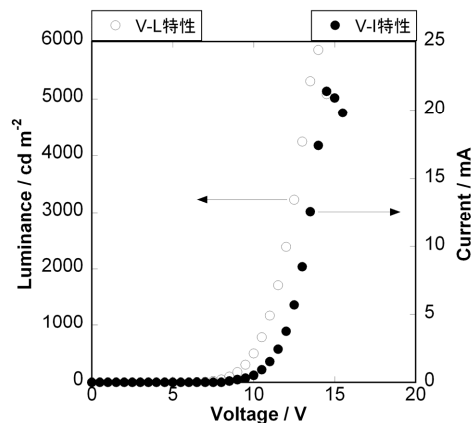
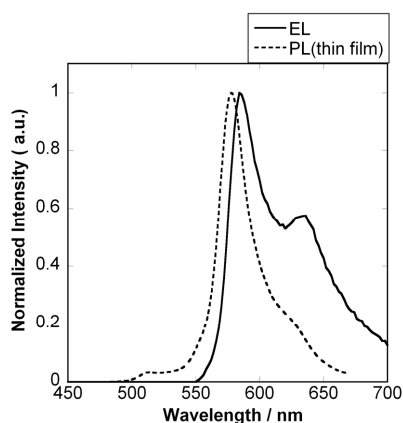
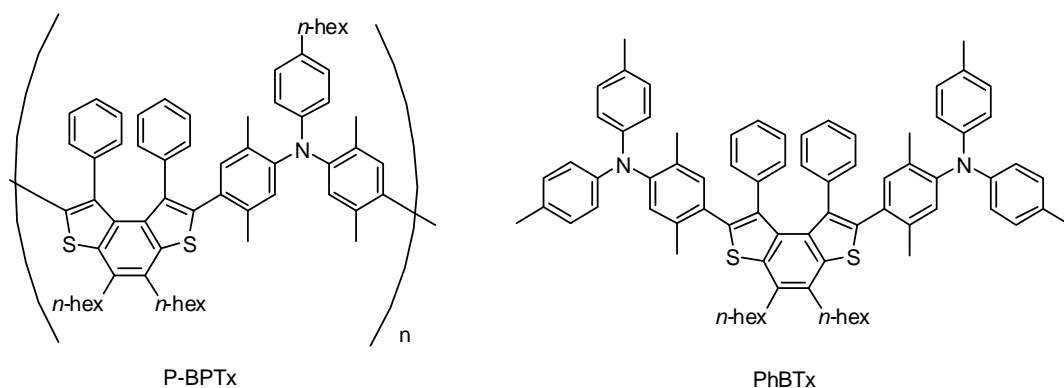


Figure 2 錯体 1 の EL 及び PL スペクトル及び I-V-L 特性

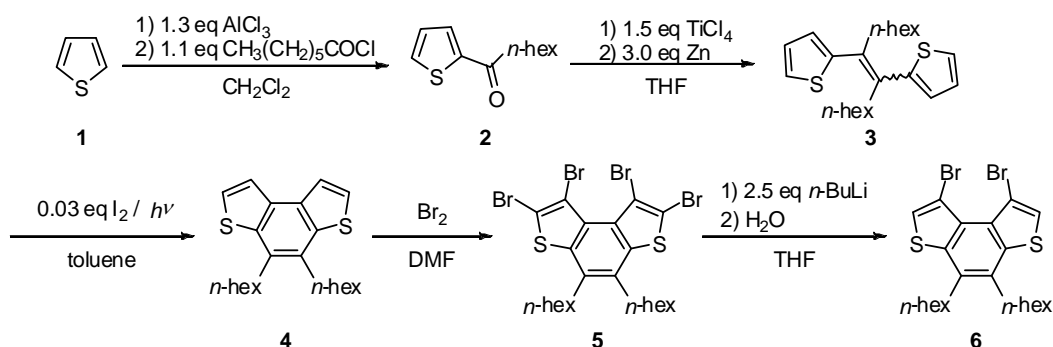
多置換ベンゾジチオフエン誘導体の合成方法の検討と物性評価

(和歌山大システム工) ○道端 潤・日夏 雅子・大須賀 秀次・坂本 英文

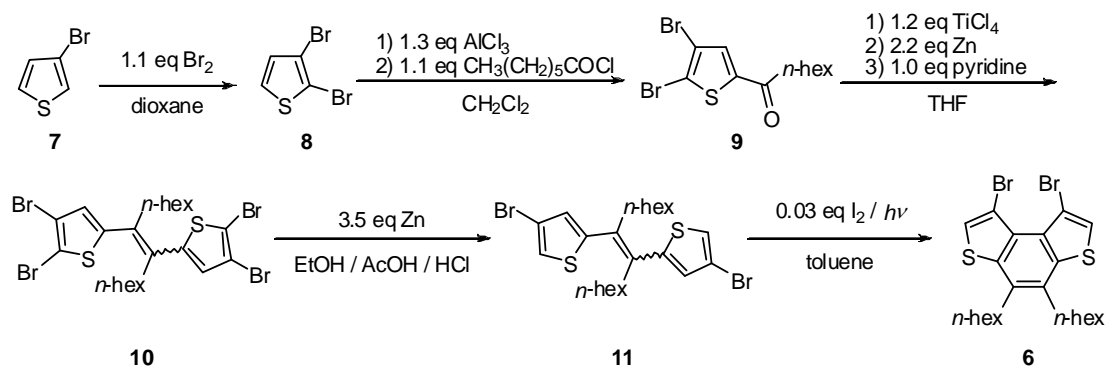
有機エレクトロルミネッセンス(EL)は蛍光物質に電圧を印加すると発光する現象で、電界発光とも呼ばれている。これまでに、高い熱安定性を持つベンゾジチオフエン誘導体が溶液状態において強い蛍光を示す一方で、高い平面性による分子間相互作用のために、薄膜では消光したり、発光波長が長波長シフトすることを明らかにしてきた。また、ベンゾジチオフエン誘導体と正孔輸送能力を持つトリフェニルアミン誘導体とを共重合させ、分子間相互作用を抑制した一連の高分子系発光材料を合成して検討を行った結果、六置換ベンゾジチオフエンコポリマー**P-BPTx**から白色に発光する有機EL素子が得られた。そこで、低分子系白色発光材料への応用を目的とし、六置換ベンゾジチオフエン誘導体**PhBTx**を合成して、有機EL素子を作製したところ、この素子からも白色発光が得られた。



しかし、**P-BPTx**や**PhBTx**を合成するために化合物**4**のテトラブロモ化を行ったところ、反応が完全には進行せず、ジブロモ体およびトリブロモ体も生成し、テトラブロモ体**5**の単離が困難となった。



そこで本研究では、先にブロモ基を導入した上で光環化反応を行ってベンゾジチオフエン骨格を形成する、以下の経路で合成の検討を行った。詳細についてはポスターで報告する。



イミダゾフェナンスリジン系配位子を有する 青色りん光発光イリジウム錯体の合成

(和歌山大システム工) ○荒武雄次・大須賀秀次・坂本英文

有機 EL 用発光材料については、蛍光材料および燐光材料のいずれの場合でも、純色の赤色や緑色で発光する材料が、現在では多数報告されている。しかし青色の発光材料に関してはあまり報告例がなく、材料の選択肢が少数であるのが現状である。

これまでにイミダゾフェナンスリジン誘導体を配位子としたイリジウム錯体を用いた有機 EL 素子が報告されており、最大発光波長 475 nm、CIE 色度座標(0.15, 0.21)のスカイブルーの発光で、半減寿命 300 時間(10 mA/cm², 450 cd/m²)であった。そこでこの配位子を参考に、イミダゾフェナンスリジンのベンゼン環をチオフェン環に置き換えた配位子を合成し、錯体の物性について調べた。

以下の図に示すように、3-チオフェンアルデヒドを出発物質として、Stille カップリングを含む 8 ステップで配位子の合成に成功した。既存のイミダゾフェナンスリジン錯体の合成と同様に Ir(acac)₃ を用いた合成を試みたが、目的化合物は得られず、配位子が回収された。これは配位子の一部が六員環から五員環に変わることによって結合部位間が開き、配位能が低下したためではないかと考えられる。そこで現在、塩化イリジウム(III)を出発物質としてジクロロダイマーを経由した合成経路による合成を行っている。詳細はポスターにて発表する。

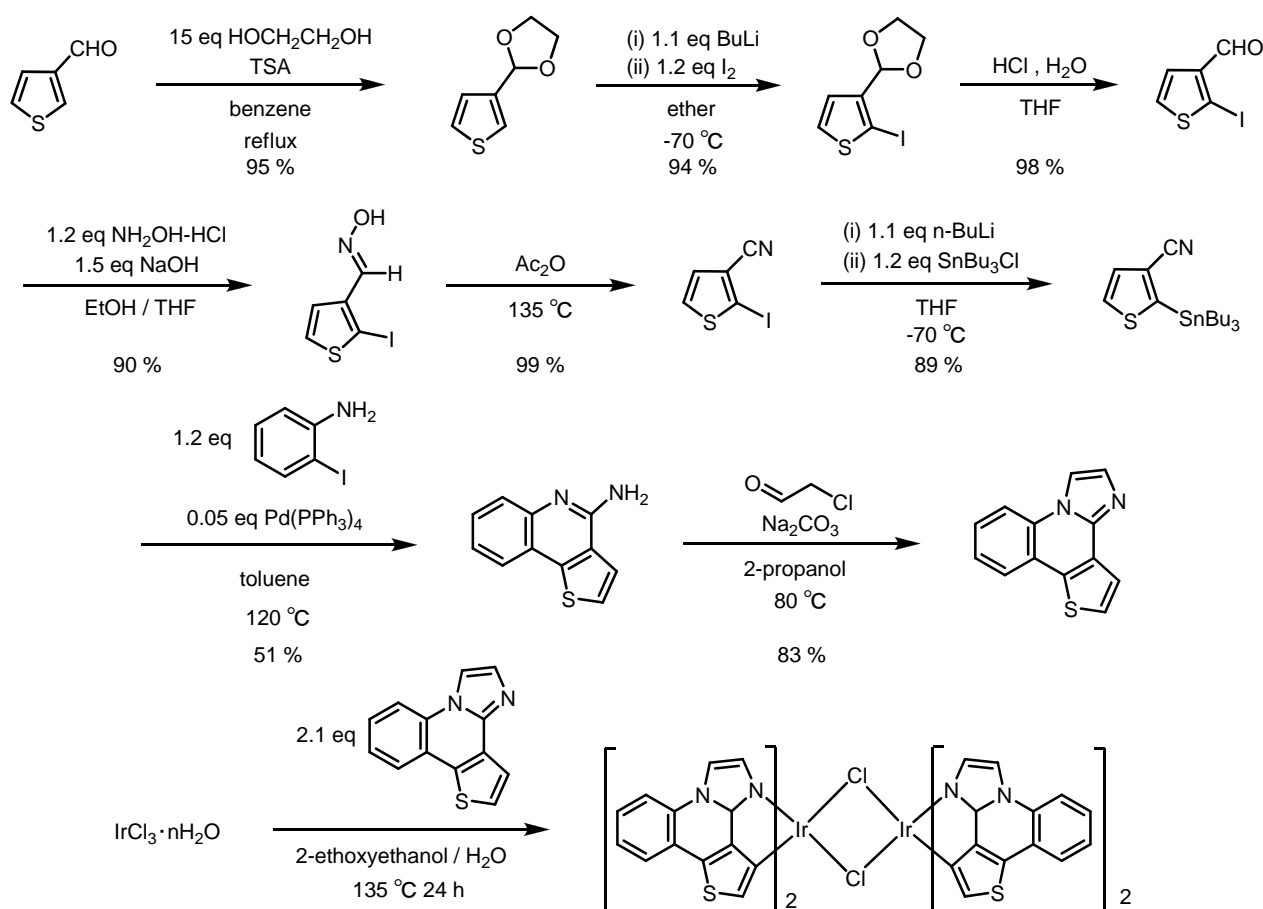


図 1 イミダゾフェナンスリジン系配位子および Ir 錯体の合成経路

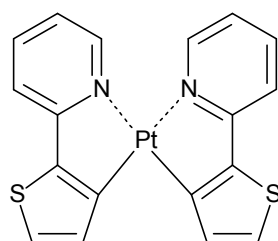
白金錯体を用いた赤色燐光発光材料の理論設計

(阪府大院・理¹, RIMED²) ○鍵田 侑希¹, 麻田 俊雄^{1,2}, 小関 史朗^{1,2}

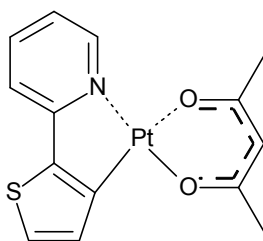
【序論】

この 20 年の間に、燐光発光有機遷移金属錯体の分野の研究は、光学素子装置や光電子装置に対する幅広い有用性により、ますます盛んになった。特に、有機 EL 素子については次世代ディスプレイとしての期待が大きい。ディスプレイとして実用化されているが、より色純度が高い有機発光材料が望まれている。Pt(II) 錯体は室温で燐光発光する化合物が数多く報告されている。例えば、*cis-bis*-[2-(2'-thienyl)pyridine] platinum (*cis*-Pt(thpy)₂) 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。

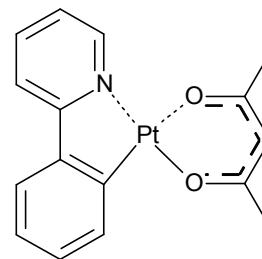
我々の研究室では、スピン軌道相互作用効果を考慮し、燐光スペクトルを理論的に予測した¹。そこで本研究では、この方法を用いて塗布型燐光材料の理論的開発を試みる。その第一段階として、橙色発光材料である *cis*-Pt(thpy)₂ を親分子とし、一方の thpy を有機溶剤への溶解性およびホスト高分子材料への分子分散性の向上効果のある置換基に置換しやすい acetylacetonato (acac) に置換することによる発光波長の変化を調査し、さらに配位子への置換基導入による影響を理論的に解析した^{2,3}。さらに、これらの結果をもとに、より適切な赤色燐光発光材料を提案する。



cis-Pt(thpy)₂



thpyPt(acac)



ppyPt(acac)

【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。各電子状態を記述する分子軌道は multi-configuration self-consistent field (MCSCF) 法により求めた。なお、その活性空間には、Pt の 5 つの d 軌道および配位子の 2 つの π^* 軌道を主成分とする軌道を含めた。基底状態、metal-to-ligand charge-transfer (MLCT) 状態および ligand-to-ligand charge-transfer (LLCT) 状態を含めた 10 状態に対して平均化 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 法の外部空間には、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。すべての計算には GAMESS プログラムを用いた。

【結果と考察】

各錯体の S₀ 状態と T₁ 状態における thpy 配位子と Pt との結合距離を比較すると、T₁ 状態の時

の方が短くなる傾向が見られた。また、片方の配位子 **thpy** を **acac** または **ppy** で置換しても、もう一方の **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、配位子の分子面がわずかに変位する程度である。

表 1 ～ 3 に *cis*-Pt(**thpy**)₂、*thpy*Pt(**acac**)、*ppy*Pt(**acac**)の発光エネルギー、遷移モーメントの結果を示した。*cis*-Pt(**thpy**)₂の発光は SM2 状態から起こっていると考えられ、これは実験結果と矛盾しない。*thpy*Pt(**acac**)の **thpy** の π 共役系を拡張することで発光波長は長波長シフトすることは知られている。我々の結果から、溶解性を高めるアルコキシ基をジケトン型配位子に導入した場合、波長はほとんど変化せず、溶解性のみを高めることが明らかになった。配位子置換および配位子への置換基導入による影響の詳細は当日発表する。

表 1. *cis*-Pt(**thpy**)₂の各 spin-mixed state 間における
発光エネルギー、遷移モーメントおよび特性

	$\Delta E[\text{cm}^{-1}]$	TDM[D]	character	CI coefficient
SM0			S ₀	0.99
SM1	17462	0.0052	T ₁	0.81
			T ₃	0.14
SM2	17465	0.1007	T ₁	0.81
			T ₃	0.13
SM3	17765	0.4321	T ₁	0.92
			S ₂	0.07
SM4	19045	0.5091	T ₂	0.56
			T ₃	0.28
			S ₁	0.14
SM5	19499	0.0321	T ₂	0.76
			T ₃	0.15
SM6	19781	0.7025	T ₂	0.87
SM7	20465	0.9333	S ₁	0.39
			T ₂	0.34
			T ₃	0.27

表 2. *thpy*Pt(**acac**)の各 spin-mixed state 間における
発光エネルギー、遷移モーメントおよび特性

	$\Delta E[\text{cm}^{-1}]$	TDM[D]	character	CI coefficient
SM0			S ₀	0.99
SM1	18854	0.0098	T ₁	0.91
			T ₂	0.09
SM2	18855	0.0422	T ₁	0.91
			T ₂	0.09
SM3	18961	0.2729	T ₁	0.95
			S ₂	0.04
SM4	22019	1.0713	T ₂	0.61
			S ₁	0.29
SM5	22918	0.0021	T ₂	0.61
			T ₃	0.32
SM6	23627	1.0037	T ₂	0.57
			T ₃	0.16
			S ₁	0.15
SM7	24104	0.9973	S ₂	0.53
			T ₃	0.45

表 3. *ppy*Pt(**acac**)の各 spin-mixed state 間における
発光エネルギー、遷移モーメントおよび特性

	$\Delta E[\text{cm}^{-1}]$	TDM[D]	character	CI coefficient
SM0	20010	0.0196	S ₀	0.99
SM1	20182	0.5846	T ₁	0.43
			T ₂	0.50
SM2	20600	0.1779	T ₁	0.60
			T ₂	0.39
SM3	20663	0.1652	T ₁	0.65
			S ₁	0.32
SM4	21928	0.0226	T ₂	0.66
			T ₃	0.25
SM5	22192	0.1525	T ₁	0.42
			T ₃	0.45
SM6	23681	0.3558	T ₃	0.57
			T ₁	0.22
			S ₁	0.21
SM7	24444	1.0930	S ₂	0.50
			T ₃	0.32

[参考文献]

- [1] Matsushita, T.; Asada, T.; Koseki, S *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 13295.
- [2] 鍵田侑希, 麻田俊雄, 小関史朗 第 8 回研究会 RIMED シーズ発掘講演会.
- [3] 鍵田侑希, 麻田俊雄, 小関史朗 第 14 回理論化学討論会. 講演番号 1P301
- [4] 鍵田侑希, 麻田俊雄, 小関史朗 分子科学討論会 2010. 講演番号 3P111

QM/MM 法を用いたリチウムイオン電池における

電解液の酸化分解反応に関する理論的研究

(阪府大院理*,RIMED**) ○櫻井耕司*, 麻田俊雄***, 小関史朗***

【序論】

リチウムイオン電池は他の電池に比べ高容量、高電圧で、携帯電話やノートパソコンなどの電子機器に広く用いられており、負極に金属リチウムを含むため電解液としては非プロトン性の有機溶媒が用いられている。リチウムイオン電池の電解液のひとつである propylene carbonate(PC)は電池の充電中に正極付近で二酸化炭素を発生して酸化的に分解されることが報告されており、電池の性能劣化の一因となっている。

そこで、本研究では量子化学計算と力場計算を組み合わせた quantum mechanical/molecular mechanical molecular dynamics (QM/MM MD) シミュレーションを行い、PC の分解反応の機構を理論的に解析した。

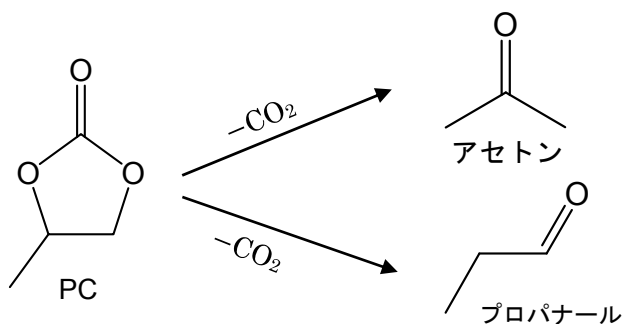


図1 PC の酸化的分解反応

【計算方法】

PC カチオンラジカル1分子の周りに溶媒として787個の中性PC分子と対イオンPF₆⁻を配置したものを基本セルとし、平衡構造を得るため、周期境界条件を課して5 ns間の定圧MM MD シミュレーションを行った。MM シミュレーションにより得られた最終構造からさらに60 psのQM/MM MD シミュレーションを行った。QM/MM MD シミュレーションのQM領域には中心のPCカチオンラジカルー分子を選びB3LYP/6-31G(d)法を適用した。周りの溶媒分子をMM領域とし、力場にはgeneral amber force fieldを用いた。また、自由エネルギー面上での反応経路の最適化には自由エネルギー勾配を求めるFree Energy Gradient (FEG) 法¹と化学反応のエネルギー最小経路を見つけるnudged elastic band (NEB) 法を組み合わせたFEG-NEB法を用いた。FEG法ではQM領域の自由エネルギー勾配 $\partial A(r_{QM})/\partial r_{QM}$ はQM原子に関するエネルギー勾配 $\partial E(r_{QM}, r_{MM})/\partial r_{QM}$ のMM領域のアンサンブル平均から次式に従って計算することができる。

$$\frac{\partial A(r_{QM})}{\partial r_{QM}} = \left\langle \frac{\partial E(r_{QM}, r_{MM})}{\partial r_{QM}} \right\rangle_{r_{MM}}$$

なお、MD シミュレーションにはAmber-gaussian interfaceを用いた²。

【結果と考察】

はじめに、真空中における分解反応の反応機構を解析した。PC の分解反応は二酸化炭素の脱離過程と異性化過程からなる二段階反応で、前者は図 2(a) に示す経路が最もエネルギー障壁の低い反応経路として得られた。また後者は図 2(b) に示す通り $P2^+$ を経由してアセトンと $P3^+$ を経由してプロパナールを生成する経路の 2 つの経路があり、後者が 1.6 kcal/mol だけ反応障壁が低いことを明らかにした。

MM MD シミュレーションで作成した平衡構造を解析した結果、セルの密度は 1.25 g/cm^3 、また PC の平均二乗変位は $4.9 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ となりそれぞれ実験値³ 1.21 g/cm^3 および $5.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ とよく一致した。QM/MM MD シミュレーションと FEG-NEB 法により PC の分解反応に対する自由エネルギー面上の反応経路を解析した。(図 3) 溶媒の効果を考慮した結果遷移状態 $TS4^+$ における反応障壁が 5.3 kcal/mol と真空中の結果と比べて高くなった。これは反応物 $P1^+$ の双極子モーメントが遷移状態 $TS4^+$ に比べると大きく (表 1) 溶媒による安定化が大きいためと考えられる。これに対して遷移状態 $TS5^+$ における反応障壁は 1.4 kcal/mol と真空中の結果と比べて大きな変化はなかった。同様に、遷移状態 $TS5^+$ の双極子モーメントが反応物 $P1^+$ に近いことから説明できる。詳細は当日発表する。

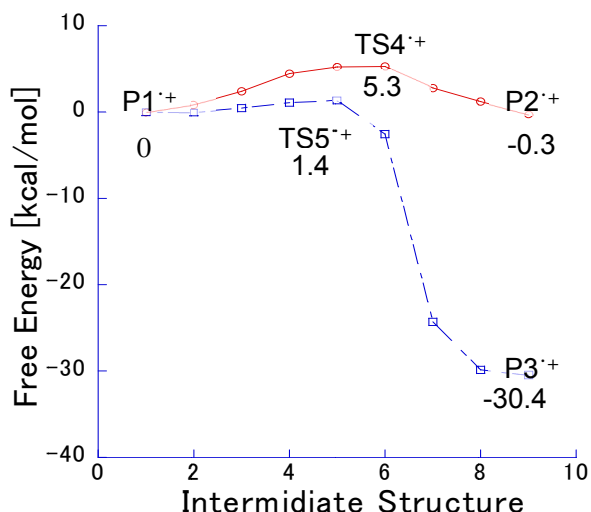


表 1 各構造の双極子モーメント(D)

P1 ⁺	TS4 ⁺	P2 ⁺	TS5 ⁺	P3 ⁺
4.49	2.86	1.77	3.89	1.72

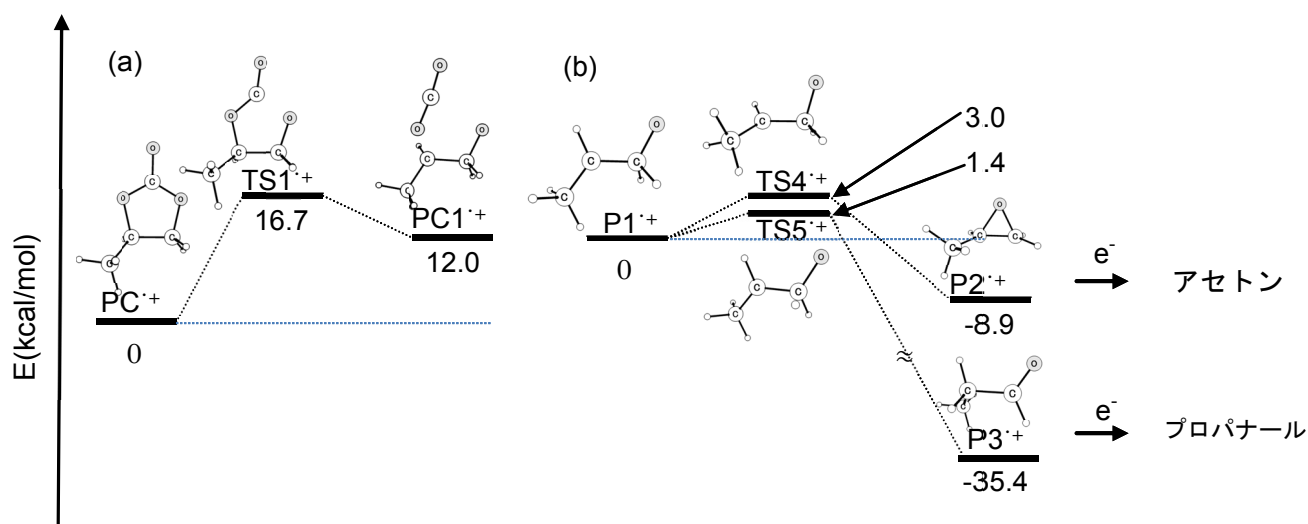


図 2 真空中における PC の分解反応の反応機構(M06-2X/6-311++G(d,p))
(a) 二酸化炭素分子の脱離過程, (b) 異性化反応

【文献】

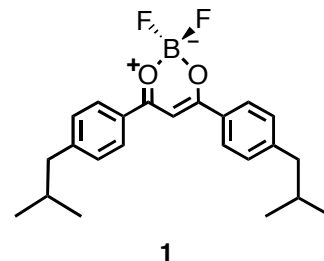
1. M. Nagaoka, N. Okuyama-Yoshida, and T. Yamabe, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 8202 (1998).
2. T. Okamoto, K. Yamada, Y. Koyano, T. Asada, N. Koga, and M. Nagaoka, *J. Comp. Chem.*, **32** 932 (2010)
3. K. Kondo, M. Sano, and A. Hiwara, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 5040 (2000)

ジアロイルメタナートボロンジフロリド誘導体の 白色発光特性

(阪府大工¹・阪府大院工²・阪府大分子エレクトロニックデバイス研³)

○田中未来¹・酒井敦史²・吉本裕一²・太田英輔^{2,3}・水野一彦^{2,3}・池田 浩^{2,3,*}

【序】 近年、照明材料としての応用への期待から、有機化合物の白色発光現象が注目を集めている。これまでの報告例の多くは、様々な波長の発光を呈する数種化合物の混合物を用いたものであり、単一化合物で白色発光を示す例は限られている。一方、我々はこれまでに、有機発光材料としてジアロイルメタナートボロンジフロリド^{1,2}に注目し、アリール基のパラ位に様々な置換基を導入した誘導体の発光特性を評価してきた。その結果、イソブチル基を導入した基質 **1** の高濃度溶液が白色発光を示すことが分かったので報告する。



【結果と考察】 基質 **1** の 1×10^{-5} M および 1×10^{-3} M のトルエン溶液を 371 nm の光で励起したところ、430 nm 付近の発光のみを示した (Fig. 1a). しかし、 1×10^{-1} M のトルエン溶液では、発光効率が低下するものの、430 nm 付近の発光に加えて 550 nm 付近に新たな発光が観測され、結果として発光波長は可視光領域のほぼ全体に及んだ (Fig. 1b). この発光の色度座標は $X = 0.26$, $Y = 0.27$ であり、**1** が高濃度トルエン溶液中で白色発光を示すことが分かった (Fig. 2). 基質 **1** は、低濃度のトルエン溶液中では励起モノマー

由来の発光のみを示すが、濃度が高くなると分子間相互作用がはたらき、複数分子が関与する励起種が形成されるためにより長波長領域でも発光するものと考えられる。また、X 線結晶構造解析で判明した結晶中での **1** のパッキングは、強い分子間相互作用の存在が期待される積層構造 (Fig. 3) を有しているにも関わらず、この結晶は白色発光を示さなかった。基質 **1** の白色発光挙動は、従来の例と異なり低分子・メタルフリー・単一化合物からの発光という優れた特徴を有する。詳しい発光機構は未解明であるが、多分子が関与する励起種からの発光が結晶中よりも高濃度溶液中で効率よく観察される点で興味深い。

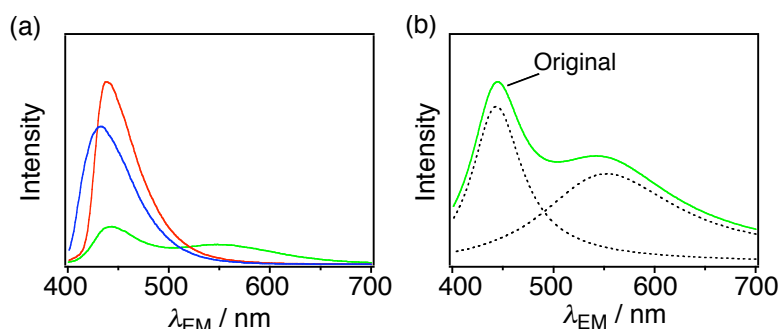


Fig. 1. (a) Fluorescence spectra of **1** in toluene ($\lambda_{EX} = 371$ nm, blue: 1×10^{-5} M, red: 1×10^{-3} M, green: 1×10^{-1} M). (b) Wave deconvolution of fluorescence spectra of **1** in toluene (1×10^{-1} M).

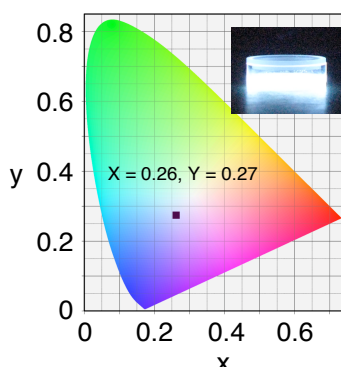


Fig. 2. CIE chromaticity diagram and photograph (inset) of emission of **1** in toluene (1×10^{-1} M).

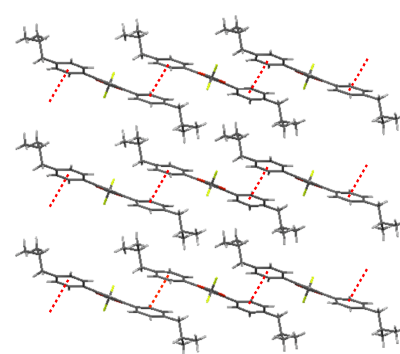


Fig. 3. Packing structure of **1** determined by X-ray crystallographic analysis.

【References】

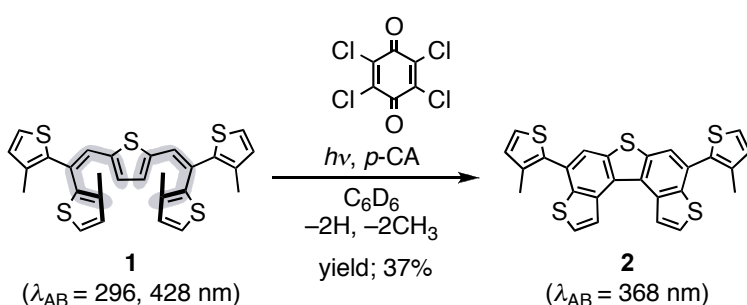
- (1) Ono, K.; Yoshikawa, K.; Saito, K. *et al. Tetrahedron* **2007**, 63, 9354–9358.
- (2) Mirochnic, A. G.; Karasev, V. E. *et al. Luminescence* **2007**, 22, 195–198.

ビス(ジチエニルエテニル)チオフェン誘導体の 特異な光反応性

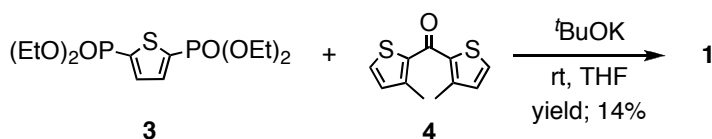
(¹ 阪府大院工, ² 阪府大分子エレクトロニックデバイス研)

○山本 惇司¹・水野一彦^{1,2}・池田 浩^{1,2,*}

【序】当研究室では以前、光および電気化学的刺激に応答するテトラ(3-チエニル)エテン誘導体を報告した¹⁻³。本研究ではその骨格を拡張し、新たな刺激応答性分子骨格を探索すべく、新規化合物ビス(ジチエニルエテニル)チオフェン誘導体 **1** を設計・合成し、その光反応性を調べた。その結果、**1** の光反応では閉環の後にメチル基の脱離が進行し、チオフェン縮環化合物 **2** を与えることが分かった (Scheme 1)。



Scheme 1. Photoreaction of **1** in the presence of *p*-CA in C₆D₆.



Scheme 2. Synthesis of **1**.

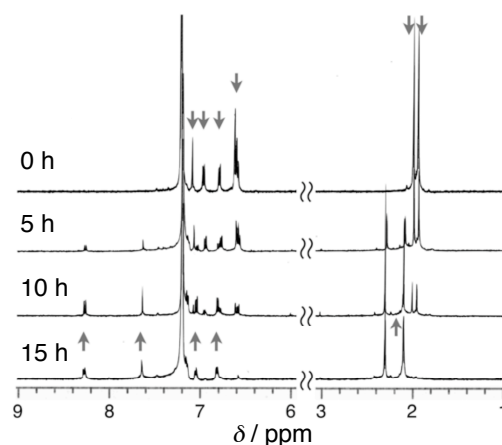


Figure. Time-dependent changes of ¹H NMR spectra observed for photoreaction of **1** in the presence of *p*-CA in C₆D₆.

【結果・考察】基質 **1** は、リン酸エステル **3**、ジチエニルケトン **4** とカリウム *tert* ブトキシドを用いた Horner–Wadsworth–Emmons 反応 (Scheme 2) によって合成した (収率 14%, 橙色針状晶, 融点 112–115 °C)。

p-クロラニル (*p*-CA) の存在下、**1** の C₆D₆ 溶液に光照射 (高圧水銀灯; 313, 365, 436 nm) を行い、¹H NMR で反応を追跡したところ (Figure), メチル基が脱離した縮環化合物 **2** を得た (転換率 100%, 収率 37%, 黄色結晶, 融点 254–255 °C)。この反応では、**1** と増感剤である *p*-CA の間で光誘起電子移動によって **1**^{•+} が生じた後、二箇所のヘキサトリエン部における閉環が起こり、脱メチル化が進行したと考えられる。また、溶媒を CDCl₃ に、増感剤を *o*-CA やアントラキノンに変更した場合でも同様に、光反応による脱メチル化の進行を確認した。

発表では、**1** の光反応の詳細に加えて、電気化学的挙動、生成物 **2** の光化学的性質についても述べる。

参考文献

- Ikeda, H.; Sakai, A.; Namai, H.; Kawabe, A.; Mizuno, K. *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 8338–8342.
- Ikeda, H.; Sakai, A.; Kawabe, A.; Namai, H.; Mizuno, K. *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 4972–4976.
- Ikeda, H.; Kawabe, A.; Sakai, A.; Namai, H.; Mizuno, K. *Res. Chem. Intermed.* **2009**, 35, 893–908.

種々のジケトナート補助配位子を有するりん光性ビスシクロメタル化 イリジウム(III) 錯体を発光材料とする高分子電界発光素子の作製

大阪府立大学大学院工学研究科
物質・化学系専攻応用化学分野

井川 茂

1. 緒 言

りん光性有機金属錯体は、項間交差を利用することで、電界励起下で 100%の内部量子効率を達成することが理論上可能であり、有機 EL 用発光材料として注目されている [1]。我々はこれまでに、シクロメタル化 (C^N) 配位子とジケトナート (O^O) 補助配位子から構成される強発光性ビスシクロメタル化イリジウム錯体 (C^N)₂Ir(O^O) の合成とりん光 OLED への応用について検討してきた。一般的に (C^N)₂Ir(O^O) の発光色調は C^N 配位子によって制御され、 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。しかしながら、我々は、**Ir-1–Ir-4** (Fig. 1) について発光特性への O^O 配位子の効果を検討したところ、**Ir-1** および **Ir-2** において、 O^O 配位子の π 共役系を拡張すると、発光色調が著しく変化することを見出した [2]。本研究では、**Ir-1–Ir-4** を発光材料に用いてポリビニルカルbazool (PVCz) をホストとする高分子電界発光素子 (PLED) を作製し、 O^O 配位子が PLED の電界発光特性に与える影響について検討した。

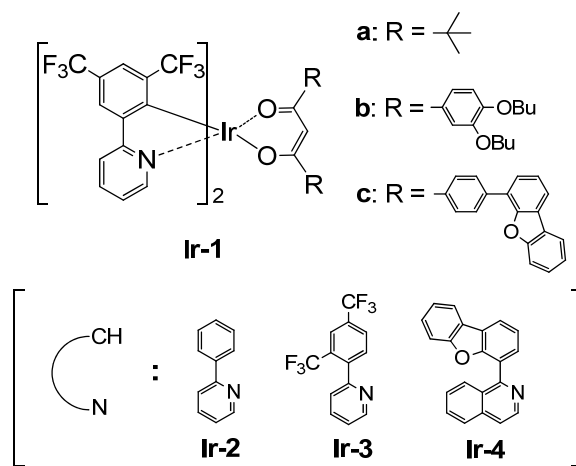


Fig. 1. Structures of Ir-1–Ir-4.

2. 実験

PLED は、**Ir-1–Ir-4** を発光材料に用いて、溶液塗布法により作製した。まず、PEDOT:PSS (40 nm、ホール注入材料) を塗布した ITO ガラス基板上に、オキサジアゾール誘導体 (PBD、電子輸送材料) と発光材料とをドープした PVCz (ホール輸送性ホスト材料) からなる発光層 (100 nm、PVCz:PBD:発光材料 = 1:0.3:0.04, wt/wt/wt) をスピコート法で製膜した。続いて、電子注入材料である CsF (1.0 nm) を、さらには陰極として Al (250 nm) を順次真空蒸着することで PLED を作製した。なお、作製した PLED は用いた発光材料である **Ir-1–Ir-4** に対応させて、**PLED-1–PLED-4** とする。

3. 結果と考察

Fig. 2 に **PLED-1** および **PLED-2** の電界発光 (EL) スペクトルを示す。**PLED-1a** では青緑色の発光が認められ、475 nm に発光極大 (λ_{EL}) を示した (Fig. 2A)。一方、**PLED-1b** では、**PLED-1a** に比べて発光の長波長化が起こり、 $\lambda_{EL} = 547$ nm となった。**PLED-1c** についても発光の長波長シフトが認められたが、そのシフト幅は **PLED-1b** の場合に比べて大きな値となった ($\lambda_{EL} = 569$ nm)。同様の傾向は **PLED-2** においても認められ、発光材料の O^O 配位子の π 共役系が拡張されるにつれて電界発光波長の長波長化が認められた。すなわち、 $\lambda_{EL} = 527$ nm に緑色発光を示す **PLED-2a** に

比べて、**PLED-2b** では 70 nm の長波長化 ($\lambda_{\text{EL}} = 597 \text{ nm}$) が、また、**PLED-2c** では、99 nm の長波長化 ($\lambda_{\text{EL}} = 626 \text{ nm}$) が起こることがわかった (Fig. 2B)。

以上のように、**PLED-1** および **PLED-2** では、 $O^{\wedge}O$ 配位子の π 共役系の拡張に依存して電界発光の長波長シフトが起こるという結果が得られたが、これらのシフト幅は発光材料の溶液中のスペクトルから予測される値よりも狭い[2]。実際、Table 1 に示すように、トルエン溶液中において、**Ir-1** では **Ir-1a** ($\lambda_{\text{PL}} = 473 \text{ nm}$) から **Ir-1c** ($\lambda_{\text{PL}} = 604 \text{ nm}$) まで 130 nm の長波長化が起こり、また、**Ir-2** では **Ir-2a** ($\lambda_{\text{PL}} = 521 \text{ nm}$) から **Ir-2c** ($\lambda_{\text{PL}} = 661 \text{ nm}$) まで 140 nm の長波長化が起こる。この電界発光と溶液中の発光との違いの要因を明らかにするために、**Ir-1** および **Ir-2** についてポリメタクリル酸メチル (PMMA) 薄膜中における発光スペクトルを評価した。その結果、**Ir-1a**、**Ir-1b**、**Ir-1c** の発光波長はそれぞれ、 $\lambda_{\text{PL}} = 474$ 、528、540 nm となり、長波長化のシフト幅は溶液中に比べ抑制された。**Ir-2** についても同様に長波長シフトが抑制されることから、これらのスペクトル挙動に対する $O^{\wedge}O$ 配位子の効果は PVCz や PMMA などの高分子薄膜中に特有であることがわかった。

一方、**PLED-1a**、**PLED-2a** よりも長波長側に発光を示す **PLED-3a** ($\lambda_{\text{EL}} = 546 \text{ nm}$; 黄色発光)、**PLED-4a** ($\lambda_{\text{EL}} = 643 \text{ nm}$; 赤色発光) についても、 $O^{\wedge}O$ 配位子が PLED の電界発光特性に及ぼす影響を調べたところ、**PLED-3**、**PLED-4** 共に $O^{\wedge}O$ 配位子による発光スペクトルの変化は認められず、また、トルエン溶液中との発光波長のシフトもほとんど起こらなかった。すなわち、 $C^{\wedge}N$ 配位子が専ら発光特性を制御する **Ir-3** や **Ir-4** のような黄色～赤色りん光錯体では、それらの発光特性は媒体にほとんど影響を受けないものと考えられる。

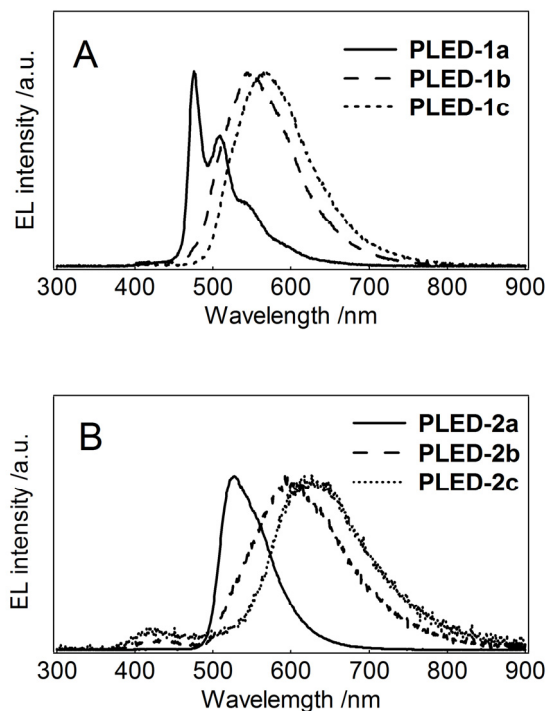


Fig. 2. EL spectra of **PLED-1** (A) and **PLED-2** (B).

Table 1. EL and PL properties of **Ir-1** and **Ir-2**.

Complex	Emission wavelength /nm		
	PL (toluene, rt)	PL (PMMA)	EL (PLED)
Ir-1a	473	474	475
Ir-1b	557	528	547
Ir-1c	604	540	569
Ir-2a	521	519	527
Ir-2b	633	600	597
Ir-2c	661	600	626

4. 参考文献

- [1] M. A. Baldo *et al.*, *Nature*, **395**, 151 (1998).
- [2] S. Ikawa *et al.*, *2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies*, 1564.

純赤色りん光性白金(II)錯体の合成および溶液塗布型有機電界発光素子への応用

大阪府立大学大学院工学研究科
物質・化学系専攻応用化学分野

重広 龍矢

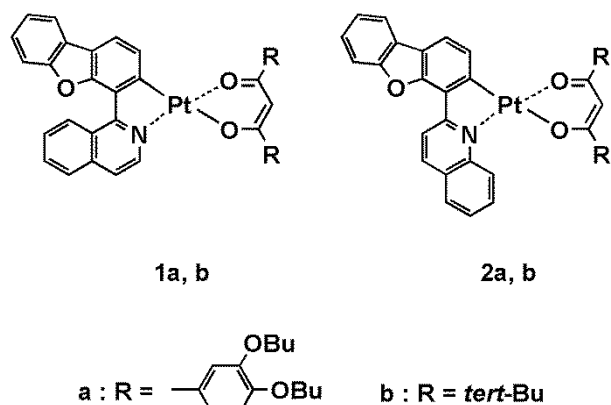
1. 緒 言

有機電界発光 (EL) 素子は面発光、高速応答などの利点を有しており、次世代薄型ディスプレイや白色照明として注目されている。発光材料にりん光材料を用いた有機 EL 素子では、理論上、蛍光材料の 4 倍の内部量子収率が可能であることから、白金(II)やイリジウム(III)を中心金属とするりん光性有機金属錯体が積極的に研究されている。当研究室ではこれまでに、 π 共役系を拡張した C^N 配位子を用いて、赤色りん光性白金錯体 **1** および **2** を開発した[1]。しかし、一般的に赤色りん光錯体は無放射失活を起こしやすく発光量子収率が低いため、その報告例は少なく、良好な発光特性を示す構造は限られている[2, 3]。本研究では、**1** および **2** の溶液中ならびにポリマー薄膜中における光学特性、さらにはこれら錯体を発光材料とする高分子電界発光素子 (以下、PLED) の EL 特性について報告する。

2. 方 法

錯体 **1** および **2** は、それぞれに対応する 1-アリールイソキノリンもしくは 2-アリールキノリンからなる白金単核錯体と各ジケトン類を用いて、文献に従って合成した[4]。UV-vis 吸収および発光 (PL) スペクトルの測定はクロロホルム中、もしくはポリメタクリル酸メチル (以下、PMMA) 薄膜中において、不活性ガス雰囲気下、室温にて行った。錯体 **1** および **2** を発光材料に用いた PLED は、スピスコート法によって作製した。

実際には、陽極である ITO ガラス基板上に、PEDOT:PSS 層 (ホール注入材料)、および、白金錯体 (発光材料) とオキサジアゾール誘導体 PBD (電子輸送材料) を共ドープしたポリビニルカルバゾール (以下、PVCz) (ホール輸送性ホスト材料) からなる発光層をスピスコート法で順次製膜し、その後、CsF 層 (電子注入材料) および Al 陰極を真空蒸着法で積層した。なお、PLED の構造は以下のとおりである: ITO (anode, 150 nm)/ PEDOT:PSS (40 nm)/ PVCz:PBD:**1** (or **2**) (120 nm)/ CsF (1.0 nm)/ Al (cathode, 250 nm)。



3. 結 果

表 1 にクロロホルム溶液中における各錯体の UV-vis 吸収ならびに PL 特性を示す。また、図 1 には **1a** および **2a** の溶液中における PL スペクトル、ならびに、これら錯体を含む PLED の最大輝度 (L_{\max}) での EL スペクトルを示す。**1a** の UV-vis 吸収スペクトルにおいて 461 nm に吸収極大 (λ_{abs}) が観測された。この吸収はモル吸光係数の値が $4170 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ であることから、金属中心から配位子への電荷移動である MLCT 遷移に由来すると考えられる。その

他の錯体においても 407-461 nm に MLCT 遷移由来と考えられる吸収が確認された。また、PL において、錯体 **1** では 616-617 nm に、錯体 **2** では 592-593 nm に発光極大 (λ_{PL}) がそれぞれ認められ。各錯体における PL 発光寿命 (τ_{PL}) がマイクロ秒オーダーであることから、観測された PL はりん光であると考えられる。さらに、PL 量子収率 (Φ_{PL}) では、**1a** ($\Phi_{\text{PL}} = 0.12$) が **1b** ($\Phi_{\text{PL}} = 0.06$) の 2 倍の値を示し、赤色りん光としては比較的高い値を示した。一方、ジケトン配位子の異なる **1a**、**1b** および **2a**、**2b** を比較したところ、それぞれほぼ同様の PL スペク

トルが認められたことから、発光波長は主として C^N 配位子に依存することがわかった。なお、PMMA 薄膜中の PL スペクトルにおいても溶液中と同じ傾向が見られ、発光波長は C^N 配位子に依存すると考えられる。

表 1. クロロホルム溶液中における各白金錯体の UV-PL 特性

錯体	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{PL}} / \text{nm}$	$\tau_{\text{PL}} / \mu\text{s}$	Φ_{PL}
1a	276, 312, 358, 372, 461	617, 660	0.939	0.12
1b	263, 313, 372, 407, 456	616, 664	0.979	0.06
2a	297, 354, 368, 392, 458	593, 617	1.79	0.37
2b	295, 351, 367, 413, 453	592, 620	1.58	0.42

表 2 に、各錯体を発光材料に用いた PLED の EL 特性を示す。印加電圧 16- 17 V 付近で最大輝度を与える EL 発光が得られ、PL とほぼ同様の発光極大 (λ_{EL}) が認められた。発光色の CIE 表色系色度は、**1a**、**1b** いずれを用いた場合も(0.67, 0.33) であり、全米テレビジョン放送方式標準化委員会によって定められる標準赤色の色度と同じであった。また、輝度および効率の違いは、溶液中における Φ_{PL} の差異に起因すると考えられる。以上の結果から、赤色白金錯体としては高い Φ_{PL} を有する **1a** は溶液塗布型素子に適した赤色りん光材料として有用であることが分かった。

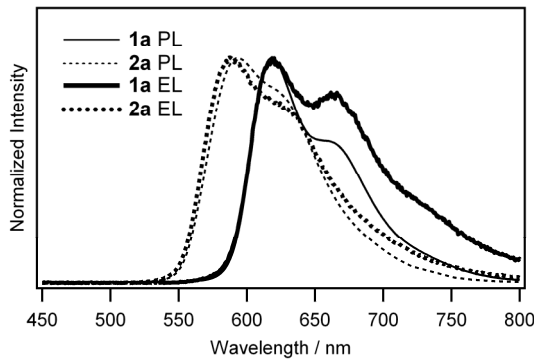


図 1. **1a** および **2a** の PL、EL スペクトル

表 2. PLED 中における錯体 **1** および **2** の EL 特性

錯体	$\lambda_{\text{EL}} / \text{nm}$	$L_{\text{max}} / \text{cdm}^{-2}$	CIE (x, y)
1a	619, 662	1332 (at 17.5V)	(0.67, 0.33)
1b	615, 655	885 (at 16.5 V)	(0.67, 0.33)
2a	587, 621	6282 (at 16.5 V)	(0.59, 0.41)
2b	583, 621	6187 (at 16.0 V)	(0.58, 0.42)

参考文献

- [1] Yagi, S. *et al. J. Organomet. Chem.*, **2010**, 695, 1972-1978.
- [2] 乾祐巳、辻元英孝、八木繁幸、中澄博行、櫻井芳昭、日本化学会第 88 回春季年会講演予稿集、3L6-44 (2008).
- [3] Tsuboyama A. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12791.
- [4] Yagi, S. *et al. J. Lumin.* **2010**, 130, 217.

遺伝的アルゴリズムを用いた負の誘電率異方性を有する ネマティック液晶の誘電率異方性および粘性係数評価

○岡 将来¹, 内藤 裕義^{1,2}, 井上 勝³,
一ノ瀬 秀男⁴, Melanie Klasen-Memmer⁵, 樽見 和明⁵
大阪府大院工¹, 大阪府立大分子エレクトロニックデバイス研究所²,
東陽テクニカ³, メルク株式会社⁴, メルク KGaA⁵
E-mail: m_oka@pe.osakafu-u.ac.jp

1.はじめに

ネマティック液晶には 5 つの独立な Leslie 粘性係数 α_i ($i=1, 2, \dots, 5$)が存在し, α_i は液晶表示素子の応答特性を支配する重要な物理量である[1]. 負の誘電率異方性を有するネマティック液晶の α_i を測定する手法として, 垂直配向液晶セルに流れる過渡電流の実験結果と解析解との最小二乗フィッティングによる粘性係数測定法が提案されている[2]. 従来の粘性係数測定法では, ネマティック液晶の誘電率異方性が既知である必要があり, 誘電率異方性が未知である場合, 粘性係数を決定できない.

本報告では, 負の誘電率異方性を有するネマティック液晶の過渡電流解析により α_i のみならず, 誘電率異方性についても同時決定が可能であることを示す.

2.実験

測定用試料には, 負の誘電率異方性を有するネマティック液晶である Mix.A (メルク株式会社)を透明電極付ガラス基板によるサンドウィッチ型セル(セル厚 56.8 μm , 電極面積 1.13 cm^2)に封入した垂直配向液晶セルを用いた. 253 K, 273 K, 293 K, 313 K, 333 K においてステップ電圧 300 V を印加した際に垂直配向液晶セルに流れる過渡電流は過渡電流測定装置(LCM-2, 東陽テクニカ)を用いて測定した. 253 K においてステップ電圧 300 V を印加した際に垂直配向セルに流れる過渡電流の実験結果を図 1 黒線に示す.

3.結果と考察

過渡電流の解析解に対して実験結果との最小二乗フィッティングを行い, 測定温度における Mix.A の誘電率異方性および Leslie 粘性係数を決定した. 253 K における誘電率異方性および Leslie 粘性係数を同時決定したフィッティング結果を図 1 赤線, 誘電率異方性を固定した(誘電率異方性は誘電測定により決定した)フィッティング結果を図 1 青線に示す. 最小二乗フィッティングに遺伝的アルゴリズムを用いたところ, 経験的に初期値を決める必要がなく, 最小二乗フィッティングを行うことができた. 従来の粘性係数測定法では, 253 K における過渡電流の実験結果と解析解との波形が一致せず, Leslie 粘性係数決定が困難であったが, 誘電率異方性もフィッティング物理量としたフィッティング波形(図 1 赤線)は実験結果と

よく一致し, 誘電率異方性および Leslie 粘性係数を決定できた. フィッティングにより得られた Leslie 粘性係数を図 2 に示す. 測定温度範囲で各粘性係数はアレニウス型の依存性を示し, 他の負の誘電率異方性を有する液晶における粘性係数の温度依存性と定性的に一致した[3].

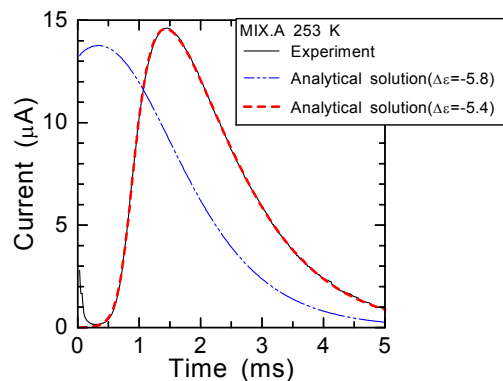


図 1 253 K における Mix.A を封入した垂直配向液晶セルに流れる過渡電流の実験結果およびフィッティング波形.

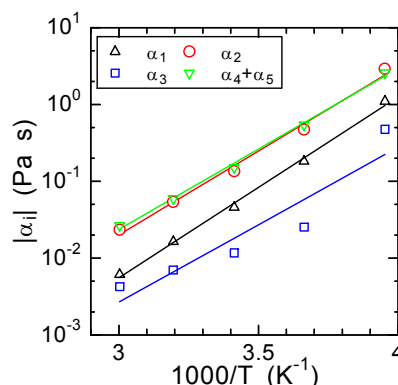


図 2 Mix.A の Leslie 粘性係数の温度依存性.

参考文献

- [1] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals* (Oxford University Press, Oxford, 1993), 2nd ed.
- [2] 内藤裕義, 岩田洋典, 樽見和明, M. Klasen-Memmer, 一ノ瀬秀男, 井上勝, 特許 3984264 (2007).
- [3] H. Kneppel, F. Schneider and N. K. Sharma, J. Chem. Phys. **77**, 3203 (1982).

遺伝的アルゴリズムを用いた有機電界効果トランジスタの物理量評価

◎吉川 真史¹, 岡 将来¹, 西上 修平¹, 永瀬 隆^{1,2}, 小林 隆史^{1,2}, 内藤 裕義^{1,2}

¹大阪府大院工, ²大阪府大分子エレクトロニックデバイス研

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

1. はじめに

有機電界効果トランジスタ (OFET) におけるソース・ドレイン電極間の抵抗はチャネル抵抗とソース・ドレイン電極/有機半導体界面に形成される接触抵抗に分けられる。接触抵抗はキャリアの注入を妨げ、出力電流の低下や閾値電圧の増加等を招くため、その低減は OFET の実用化において重要な課題である。接触抵抗の評価には一般に TLM (transmission line method)[1]、四端子法[2]、KFM (Kelvin probe force microscopy)[3]等の方法が用いられるが、特別な電極パターンや測定装置、長時間の測定を要する。一方、より簡便に接触抵抗を算出する方法として、OFET の伝達特性曲線の微分成分を解析する方法が提案されている[4,5]。この方法では、主に電界効果移動度のゲート電圧依存性を考慮しているが、実際には接触抵抗もゲート電圧に強く依存するということが TLM 測定により明らかにされている[6-9]。

本研究では、電界効果移動度、及び接触抵抗についてゲート電圧依存性を考慮し、OFET の伝達特性曲線に対する最小二乗フィッティングにより簡便に接触抵抗を算出する方法を検討し、遺伝的アルゴリズムの導入により従来の最小二乗フィッティングの短所である初期値依存性の低減を図った。

2. 評価方法と実験

電界効果移動度 μ 、及び接触抵抗 R_p はゲート電圧に対してべき乗の依存性を示すことが複数報告されているため[6-9]、以下のように仮定した。

$$\mu = \mu_0 (V_G - V_T)^{\gamma_{ch}} \quad (1)$$

$$R_p = \frac{R_{p1}}{(V_G - V_T)^{\gamma_p}} + R_{p0} \quad (2)$$

式(1)、(2)を考慮すると、グラジュアル・チャネル近似による線形領域のドレイン電流は次式で与えられる。

$$I_D = \frac{\frac{\mu_0 C W}{L} (V_G - V_T)^{\gamma_{ch}+1} V_D}{1 + \frac{\mu_0 C W}{L} \left\{ \frac{R_{p1}}{(V_G - V_T)^{\gamma_p}} + R_{p0} \right\} (V_G - V_T)^{\gamma_{ch}+1}} \quad (3)$$

ただし、 C はゲート絶縁膜の単位面積当たりの静電容量、 W 、 L はそれぞれチャネル幅、チャネル長、 V_T は閾値電圧である。式(3)を解析解として、最小二乗フィッティングにより物理量 μ_0 、 V_T 、 γ_{ch} 、 γ_p 、 R_{p0} 、 R_{p1} を算出した。

本研究における最小二乗フィッティングは局所探索法である Levenberg-Marquardt アルゴリズムに発見的手法である遺伝的アルゴリズムを組み合わせたものである。Levenberg-Marquardt アルゴリズムは非線形最小二乗問題を解く上で有力だが、適切な初期値を経験的に定める必要があり、初期値の選び方によっては発散したり局所解に収束したりする場合がある。よって、Levenberg-Marquardt アルゴリズムのみによる最小二乗フィッティングは、特性の異なる OFET の物理量算出には不適切である。

遺伝的アルゴリズムは、生物の進化過程を模倣した探索アルゴリズムであり、交叉、突然変異等の操作を行い新しい個体 (探索点) を生成し、最適解を発見する手法である。遺伝的アルゴリズムは従来の Levenberg-Marquardt アルゴリズム等と比較すると、一点探索ではなく多点探索であり、決定論的規則ではなく確率的規則に従うので、局所解に収束する可能性を低減した大域的探索が可能となる。

本研究では、まず遺伝的アルゴリズムによる大域的な探索を行い、算出された物理量を初期値として、Levenberg-Marquardt アルゴリズムによる局所的な探索を行い最終的な最適解とした。

今回、評価した素子は octadecyltrichlorosilane (ODTS) を用いて表面処理を施した SiO_2 をゲート絶縁膜として用い、半導体として poly(3-hexylthiophene) (P3HT) を用いたボトムゲート、トップコンタクト型 OFET である。なお、本研究で検討した方法の有効性を調べるため、異なるチャネル長を有した素子を作製し、TLM 測定も行った。

3. 結果と考察

作製した素子の伝達特性の実験結果と式(3)に基づくフィッティング結果を図 1 に示す。また、表 1 に TLM 測定、及び最小二乗フィッティングより算出された物理量を示す。最小二乗フィッティングに関しては、TLM 測定より算出された物

理量を初期値として Levenberg-Marquardt アルゴリズムのみを用いて実行したもの (LM) と、遺伝的アルゴリズム (GA) により算出された物理量を初期値として LM アルゴリズムを実行したもの (GA-LM) を示した。表 1 の S の値より、GA の導入により精度が向上することが分かる。

図 2 に、算出された物理量を用いて式(1)、(2)より描いた電界効果移動度、及び接触抵抗のゲート電圧依存性を示す。LM は TLM 測定の結果と非常によく一致している。これは初期値に TLM 測定より算出された物理量を用いているため妥当な結果といえるが、初期値を変化させると正常なゲート電圧依存性を描けないことがあった。一方、GA-LM では大域的な探索区間を扱っているにも拘らず、TLM 測定の結果とほぼ同様の結果が得られた。

4. 結論

OFET の接触抵抗を簡便に算出する方法として、Levenberg-Marquardt アルゴリズムに遺伝的アルゴリズムを組み合わせた最小二乗フィッティングによる物理量の算出方法を検討した。Levenberg-Marquardt アルゴリズムのみによる最小二乗フィッティングでは、初期値の選び方によっては最適解が得られなかったが、遺伝的アルゴリズムの導入により初期値に対する依存性を低減でき、算出された接触抵抗は TLM 測定による結果と概ね一致した。

謝辞

本研究は、総合科学技術会議により制度設計された最先端研究開発支援プログラムにより、日本学術振興会を通して助成されたものです。

参考文献

- [1] D. J. Gundlach, L. Zhou, J. A. Nichols, P. V. Necliudov, M. S. Shur, and T. N. Jackson, *J. Appl. Phys.* **100**, 024509 (2006).
- [2] P. V. Pesavento, R. J. Chesterfield, C. R. Newman, and C. D. Frisbie, *J. Appl. Phys.* **96**, 7312 (2004).
- [3] L. Bürgi, T. J. Richards, R. H. Friend, and H. Sirringhaus, *J. Appl. Phys.* **94**, 6129 (2003).
- [4] D. Natali, L. Fumagalli, and M. Sampietro, *J. Appl. Phys.* **101**, 014501 (2007).
- [5] G. Horowitz, P. Lang, M. Mottaghi, and H. Aubin, *Adv. Mater.* **14**, 1069 (2004).
- [6] K. -D. Jung, Y. C. Kim, B. -J. Kim, B. -G. Park, H. Shin, and J. D. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 3174 (2008).
- [7] J. Zaumseil, K. W. Balwin, and J. A. Rogers, *J. Appl. Phys.* **93**, 6117 (2003).

- [8] B. H. Hamadani and D. Natelson, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 443 (2004).
- [9] F. Dinellia, M. Murgia, F. Biscarini, D. M. De Leeuw, *Synth. Metals* **146**, 373 (2004).

Table 1. Physical quantities of OFET obtained by TLM and fitting Eq. (3) to the experimental data in Fig. 2 using LM and GA-LM methods.

	TLM	LM	GA-LM
μ_0 (cm ² /Vs)	1.51×10^{-2}	1.48×10^{-2}	1.27×10^{-2}
V_T (V)	-6.58	-5.84	-0.62
γ_{ch}	0.38	0.37	0.47
γ_p	1.95	1.94	2.66
R_{p0} (Ω)	6.39×10^4	7.78×10^4	1.96×10^5
R_{p1} (Ω)	3.74×10^8	3.94×10^8	9.82×10^9

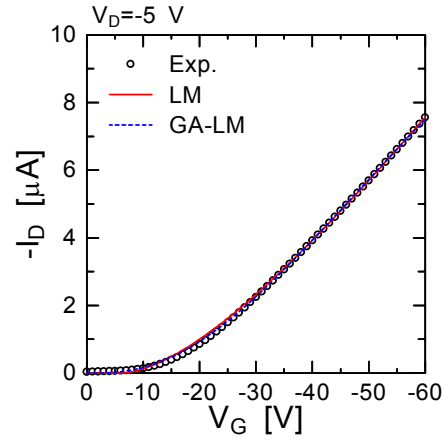


Fig. 1. Transfer characteristics of P3HT FET on ODTs-treated SiO₂ dielectrics. The solid and dashed lines show the fitted results using Eq. (3) with the LM method and the GA-LM method, respectively.

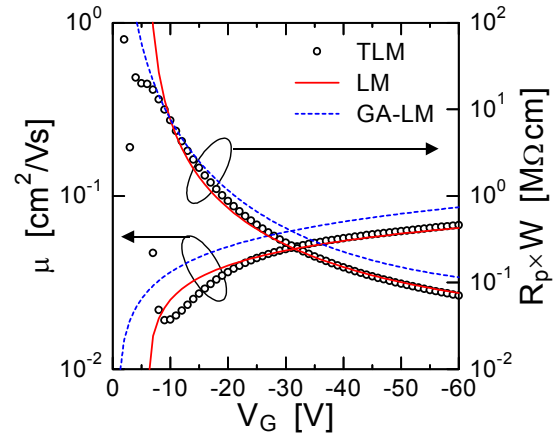


Fig. 2. Gate-bias dependence of channel mobility and contact resistance determined by TLM (circles) and least-squares fitting (solid line: LM, dashed line: GA-LM).

光誘導吸収測定により調べた P3HT:PCBM バルクヘテロ接合太陽電池における電子物性評価

○寺田 洋介¹, 小林 隆史^{1,2}, 永瀬 隆^{1,2}, 内藤裕義^{1,2,3}

¹大阪府立大院工, ²大阪府立大学 分子エレクトロニックデバイス研, ³JST-CREST

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

1. はじめに

バルクヘテロ接合太陽電池はドナー性およびアクセプタ性を有する有機半導体を混合し、基板上に塗布することで作製できる。製法が簡単でローコスト、フレキシブルといった特徴を持つため近年盛んに研究されている[1]。その電力変換効率は年々向上しているが[2]、有機半導体のキャリアの挙動に関しては未解明な所が多い。太陽電池の電力変換効率にはキャリア寿命や移動度といった物性値が大きく関わっており、キャリア寿命が長く、移動度が高くなればより多くのキャリアを外部回路に取り出すことができる。従って効率の向上にはこれらの物理量を正確に求めるが必要となる。本研究では光誘導吸収(Photoinduced Absorption: PIA)測定により、実際に駆動している有機薄膜太陽電池におけるキャリア寿命と移動度の決定を行ったので、その結果を報告する。

2. 実験

図1にPIA測定の実験系を示す。PIA測定は変調分光法的一种であり、変調させたポンプ光によるプローブ光の変化量を検出する測定法である。マイクロ秒からミリ秒に至る比較的長い時間領域において高い感度を持つ。そのためキャリア密度が低くなり、信号強度の減少する短絡回路条件でもS/N良く測定を行うことができる。ポンプ光には405 nmの青色レーザーを用い、変調周

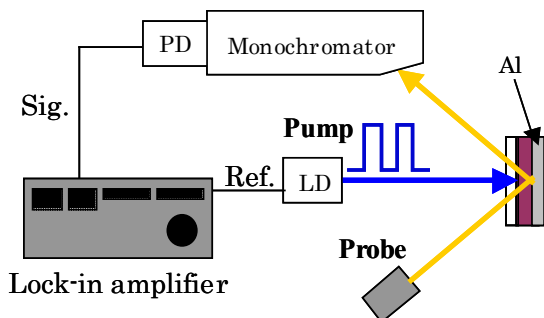


図1 PIAの実験系

波数を100 Hz ~1 MHzの範囲で変化させた。また、プローブ光はITO側から入射させてAl電極で反射した成分を検出した。ポンプ光によるプローブ光の変化量はわずかなので、その検出にはロックインアンプを用いた。また、ドナー材料としてpoly(3-hexylthiophene) (P3HT)、アクセプタ材料には[6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM)を用い、クロロベンゼン溶媒に重量比1:0.8で混合した溶液をスピコートすることでITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al構造のデバイスを作製した。P3HT:PCBM半導体層の膜厚は120 nm程度で、光電変換効率は2.3%であった。

3. 結果および考察

図2に実際のデバイスで得られたPIAスペクトルを示す。1.24 eVと1.9 eVにピークが存在し、1.24 eVはP3HTの正のキャリアであるPolaron (P)の、1.9 eVは結晶化したP3HTに非局在化した正のキャリアであるDelocalized Polaron (DP)の吸収に対応する[3]。このように実際の太陽電池においてもPIAスペクトルがS/N良く測定できることが分かる。

キャリア輸送にはPよりも比較的自由に動けるキャリアであるDPが主に寄与していると考えられるので、以下ではDPについてのみ述べる。図3は1.82 eVにおけるPIA信号の変調周波数依存性である。ここではプローブ光の変化分のう

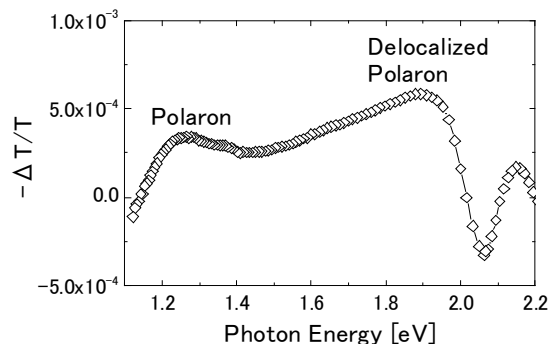


図2 PIA スペクトル

ちポンプ光の変調と同相の成分(in phase: in)および位相が 90 度遅れた成分(out of phase: out)を区別して示した。なお、この時のポンプ光の励起光強度は $100\text{mW}/\text{cm}^2$ である。図 3 中の記号は測定結果、実線は Cole-Cole 型の緩和関数の和によるフィッティング結果を表し、四角が開放状態、丸が短絡状態に対応している。開放状態から短絡状態にすることで信号強度が減少し、直交成分のピークが高周波数側に移動することが分かる。直交成分はキャリア寿命に対応する周波数にピークを持つため開放状態から短絡状態にすることでキャリア寿命が短くなっていることが分かる。また、キャリア寿命は開放状態で $4\text{ }\mu\text{s}$ 、短絡状態で $2\text{ }\mu\text{s}$ 程度であった。また、励起光強度を変化させた測定も行っており、それによりキャリアの走行時間を見積り、移動度を算出することができる[4]。詳細については当日発表する。

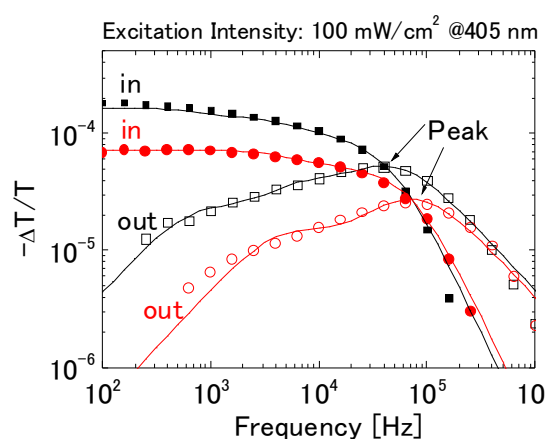


図 3 PIA 信号の変調周波数依存性

参考文献

- [1] C. Brabec, V. Dyakonov, and U. Scherf: Organic Photovoltaics (Wiley-VCH, Weinheim 2008).
- [2] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S. -T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Rai, and L. Yu, Adv. Mater. **22**, 1 (2010).
- [3] R. Österbacka, C. P. An, X. M. Jiang, and Z. Z. Verdeny, Science **287**, 83 (2000).
- [4] T. Kobayashi, Y. Terada, T. Nagase, and H. Naito, Manuscript in preparation

スピコート法により作製した多結晶 C₈-BTBT FET におけるデバイス特性の溶媒依存性

○望月 文雄¹, 木村 友², 永瀬 隆^{1,2,3}, 小林 隆史^{1,2,3},

瀧宮 和男⁴, 池田 征明^{5,6}, 内藤 裕義^{1,2,3}

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

⁴広島大院工, ⁵日本化薬(株), ⁶九州大 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) はフレキシブルかつ軽量の薄膜トランジスタ回路を低コスト、大面積で作製可能であるという特徴を有することから、フレキシブルディスプレイや電子タグ等への応用が期待されている。OFET の実用化に向けて、近年、溶液プロセスを用いて製膜できる塗布型の有機半導体の研究開発が活発化している。特に可溶性の低分子系半導体であるベンゾチエノベンゾチオフェン誘導体 (C₈-BTBT) は、スピコート法等の簡易な製膜法においても高い結晶性を有する薄膜を形成でき、水素化アモルファスシリコンを凌ぐ高い電界効果移動度を示すことから大きな注目を集めている[1]。

これまでに我々は、トップゲート構造を用いることで、C₈-BTBT スピコート膜を有する OFET において、最大で 2.8 cm²/Vs の電界効果移動度が得られ、加えて低い閾値電圧、高い動作安定性が実現できることを明らかにした[2]。また、半導体製膜における溶媒を変えることで、更なる高移動度化が可能であることを示した[3]。本研究では、特に高沸点溶媒を用いてスピコート法により作製した C₈-BTBT FET において 4 cm²/Vs を超える高い電界効果移動度が得られることが分かったので報告する。

2. 実験

図 1 に本研究で作製したトップゲート型 C₈-BTBT FET のデバイス構造の模式図を示す。ガラス基板を有機溶媒で洗浄した後、ソース・ドレイン電極として Cr/Au を真空蒸着法により形成した。続いて、半導体溶液の基板に対する塗れ性を向上させるため、UV/O₃ 洗浄を行い、その後、溶媒として高い沸点を有するクロロベンゼン (131 °C) 及びシクロヘキサン (156 °C) を用いた C₈-BTBT 溶液を基板上にスピコート法により塗布し、乾燥させた。塗布型ゲート絶縁膜として、CYTOP をスピコート法により製膜し、最後にゲート電極として Al を真空蒸着した。

3. 結果及び考察

図 2 にシクロヘキサン溶媒を用いて作製したトッ

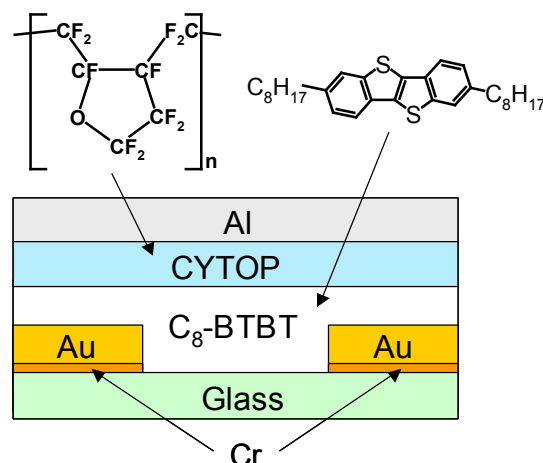


図 1. トップゲート型 C₈-BTBT FET のデバイス構造。

プゲート型 C₈-BTBT FET の出力特性 (ドレイン電流 I_D -ドレイン電圧 V_D 特性) 及び伝達特性 (I_D -ゲート電圧 V_G 特性) を示す。シクロヘキサン溶媒を用いて作製した C₈-BTBT FET は、これまでのクロロホルム溶媒を用いた素子[2]と同様に、良好な立ち上がり特性を示し、低い閾値電圧を有することが分かった。電界効果移動度 μ 及び閾値電圧 V_T をグラジュアル近似に基づいた以下の式から伝達特性より算出した。

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

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である。表 1 に C₈-BTBT 製膜における有機溶媒の種類、その沸点、その際に得られた電界効果移動度の最高値及び閾値電圧の平均値を示す。クロロベンゼン及びシクロヘキサンを溶媒として用いた C₈-BTBT FET の電界効果移動度は、最大で 4.1 cm²/Vs (チャネル長 L : 300 μ m) と得られ、高沸点溶媒を用いることにより、移動度の向上が可能であることが分かった。

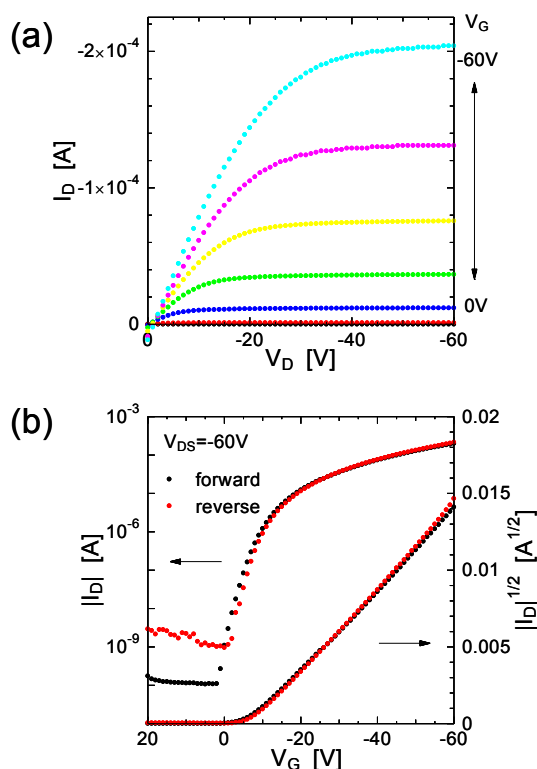


図 2. シクロヘキサン溶媒を用いて作製した C_8 -BTBT FET の (a) 出力特性及び (b) 伝達特性

図3に各溶媒を用いてスピコートした C_8 -BTBT薄膜表面の偏光顕微鏡写真を示す。クロロホルム溶媒では微小なグレインが多数見られるが、クロロベンゼン溶媒やシクロヘキサノン溶媒ではグレインの大きさが増大することが分かった。以上より、高沸点溶媒を用いた際の電界効果移動度の上昇は、溶媒の揮発速度が低下することで、製膜中にグレイン成長が促進されたことに由来していると考えられる。

謝辞

本研究は、総合科学技術会議により制度設計された最先端研究開発支援プログラムにより、日本学術振興会を通して助成されたものです。

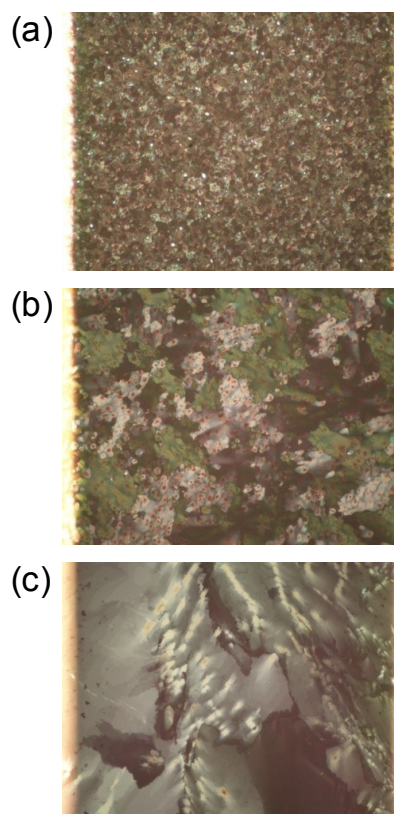


図 3. (a) クロロホルム溶媒、(b) クロロベンゼン溶媒及び (c) シクロヘキサノン溶媒を用いてスピコートした C_8 -BTBT 薄膜の偏光顕微鏡像

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. Endo, T. Nagase, T. Kobayashi, K. Takimiya, M. Ikeda, and H. Naito, Appl. Phys. Express **3**, 121601 (2010).
- [3] 望月他, 第 58 回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集, 12-328 (2011).

表 1. C_8 -BTBT 製膜時の溶媒の種類と沸点、得られた電界効果移動度の最高値と閾値電圧の平均値

Solvent	Boiling point [°C]	Maximum mobility [cm^2/Vs]	Average threshold voltage [V]
Chloroform	61	2.8	-1.5
Chlorobenzene	131	4.1	-8.2
Cyclohexanone	156	4.1	-8.8

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://fock.c.s.osakafu-u.ac.jp/~shiro/RIMED/index.html
第 10 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	2011 年 12 月 6 日
問い合わせ先	ホームページを参照してください.
