



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14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25年 11月7日(木)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】

- 2:00 ~ 2:05 開会のごあいさつ 池田 浩(工学研究科)
- 2:05 ~ 3:00 特別講演 山田 容子(奈良先端科学技術大学院大学教授)  
光エネルギー変換材料を指向した $\pi$ 共役拡張化合物の合成研究  
(休憩)
- 3:10 ~ 3:25 山本 惇司(工学研究科)  
光および電子移動環化反応を用いたテトラチエノナフタレンの合成と基礎物性評価
- 3:25 ~ 3:40 高永 幸佑(工学研究科)  
ダブルレーザー法によるトリメチレンメタンビラジカルが発光解析と有機ELへの応用
- 3:40 ~ 3:55 宮崎 美帆(工学研究科)  
カルバゾールを導入したデンドロンを有する新規ビスクロメタル化イリジウム(III)  
錯体の合成と非ドーブ型OLEDへの応用
- 3:55 ~ 4:10 岡村 奈生己(工学研究科)  
新規クロメタル化白金(II)錯体を単一発光ドーパントとする高演色性白色電界  
発光素子の作製  
(休憩)
- 4:20 ~ 4:35 高木 謙一郎(工学研究科)  
異なるアルキル側鎖長を有する有機高分子を用いたトップゲート型電界効果  
トランジスタのデバイス特性
- 4:35 ~ 4:50 木村 友(工学研究科)  
埋め込み電極による低電圧駆動化可能な塗布型有機電界トランジスタ
- 4:50 ~ 5:05 高田 政志(工学研究科)  
負の静電容量の挙動に着目した有機EL素子の劣化解析
- 5:10 ~ ポスター発表および懇親会  
~ 6:00 ポスター賞の表彰式・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）	
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—

会場 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”

会場 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—

会場 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”

会場 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”

会場 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”

会場 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”

会場 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）

“Panta rhei – Electronic Fluxes during Pericyclic Reactions –”

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

会場 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）

“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”

会場 大阪府立大学学術交流会館多目的ホール

特別講演会 2月17日（金）

“Control of the Speed for Guest Release from Supramolecular Systems.

Insights from Studies on the Dynamics of Host-guest Complexes”

Prof. Cornelia Bohne (University of Victoria, Canada)

会場 B5棟-1B-33

### 平成24年度

特別講演会 7月6日（金）

“フラグメント分子軌道法に依る巨大分子量子化学計算”

Dr. Dmitri Fedorov (産業技術総合研究所)

会場 A5棟3階305号室

第11回研究会 7月20日（金）

“有機薄膜太陽電池の最近の動向”

会場 大阪府立大学学術交流会館多目的ホール

特別講演会 7月27日（金）

“ポルフィリンの分子構造と観測される分光学的、電気化学的性質の相関”

小林 長夫 教授 (東北大学大学院理学研究科)

会場 B5棟-1B-33

特別講演会 9月4日（火）

“Electron and Hydrogen Transfer in Organic Photochemical Reactions”

Prof. Dr. Norbert Hoffmann (*University of Reims, France*)

会場 B5棟-1B-39

第12回研究会 11月5日(月)

“RIMED シーズ発掘講演会”

会場 大阪府立大学学術交流会館多目的ホール

特別講演会 12月21日(金)

“シクロブタジエン：炭素とケイ素のちがい”

松尾 司 准教授(近大理工)

“反応活性なシリレンおよびゲルミレン錯体”

橋本久子 准教授(東北大院理)

会場 13:30-15:30 B5 棟-6B-31

## 平成25年度

特別講演会 7月2日(火)

“Display の最近の動向と 2013 SID Topics” 雲梯 隆夫(技術コンサルタント)

会場 B4 棟-中会議室

第13回研究会 7月19日(金) 午後2時より

“有機エレクトロニクスを指向した新規材料開発”

会場 大阪府立大学 I-site なんば

共催の講演会 10月10日(木)

“太陽電池の最近の動向”

会場 大阪府立大学 I-site なんば

第14回研究会 11月7日(木) 午後2時より

“RIMED シーズ発掘講演会”

会場 大阪府立大学学術交流会館多目的ホール

## 活動内容(第3期)

### 平成26年度

第15回研究会(計画中, 6月ごろ)

第16回研究会(計画中, 11月ごろ)

“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

特別講演

要旨

# 光エネルギー変換材料を指向した $\pi$ 共役拡張化合物の合成研究

(奈良先端大物質)○山田 容子

## Synthetic studies of $\pi$ -expanded aromatic compounds toward photoenergy conversion materials

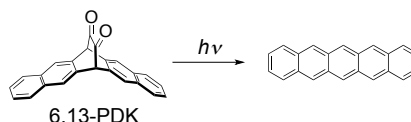
(Nara Institute of Science and Technology) YAMADA, Hiroko

【序】我々はこの10年間、光あるいは熱エネルギーをトリガーとする芳香環化反応による  $\pi$  共役拡張化合物の合成反応を用いて、1. 光反応による新規アセン型有機半導体材料の合成と有機電子デバイスへの応用; 2. 熱変換前駆体法による新規ポルフィリノイドの合成と機能開拓、に関する研究を展開してきた。

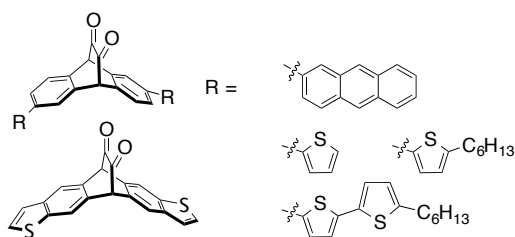
### 【結果】

#### 1. 光反応による新規アセン型有機半導体材料の合成と有機電子デバイスへの応用

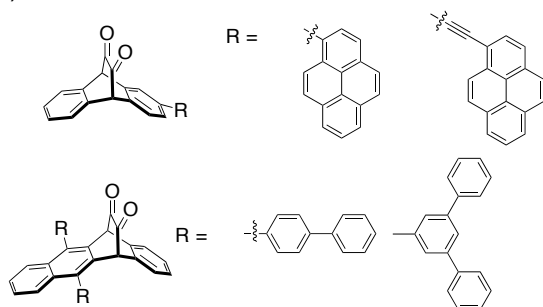
ペンタセンは低分子有機半導体のベンチマークとして注目される優れた有機電子材料である。しかし溶媒に難溶で、かつ大気下で不安定なため、蒸着によるデバイス作成が一般的であり、安価で大面積のデバイス作製のために溶液プロセスの開発が求められていた。我々は溶媒に易溶な 6,13- $\alpha$  ジケトペンタセン(**6,13-PDK**)に光照射することで定量的にペンタセンに変換できる反応を見いだした。この反応は溶液・薄膜・結晶中でも進行し、**6,13-PDK** の溶液塗布と光変換により作製したペンタセンの有機薄膜トランジスタは  $0.86 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  のホール移動度を達成した。また本光反応は、通常の合成ルートでは困難な置換アセン類の合成、塗布型低分子有機半導体材料・潜在性発光材料の開発にも応用可能であることを見いだした(Figure 1)。



#### (a) Precursors of printable semiconducting materials      (b) Acenes with electron-withdrawing groups



#### (c) Latent fluorescent materials



#### (d) Precursors of anthraporphyrins

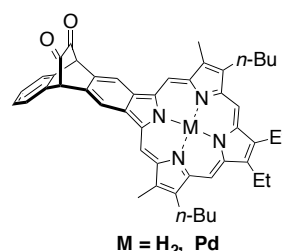


Figure 1. Various acene precursors and acene derivatives

## 2. 熱変換前駆体法による新規ポルフィリノイドの合成と機能開拓

熱変換前駆体法は、加熱によるビスクロ(2.2.2)オクタジエン(BCOD)骨格の逆 Diels-Alder 反応により合成の最終段階で  $\pi$  共役を拡張できるため、通常の有機合成法では合成困難な難溶な芳香族化合物や、不安定な  $\pi$  共役拡張色素の合成に適している。我々は本反応を利用して、これまでに報告例のなかった  $\pi$  共役拡張ポルフィリンの合成、ピロール3つからなる新規 [14]トリフィリン(2.1.1)及びその金属錯体の開発や、ベンゾポルフィリンの構造異性体であるベンゾポルフィセンの合成と薄膜結晶構造制御に関する研究を展開している。トリフィリン(2.1.1)は、環状1価三座配位子として様々な金属イオンに配位可能であり、今後の機能開拓が期待される(Figure 2)。またポルフィセン類はその電子構造より有機薄膜太陽電池の材料として期待される(Figure 3)。さらにBCOD骨格を利用して、これまでに報告例のなかったドデカ置換ポルフィセンの合成にも成功した。

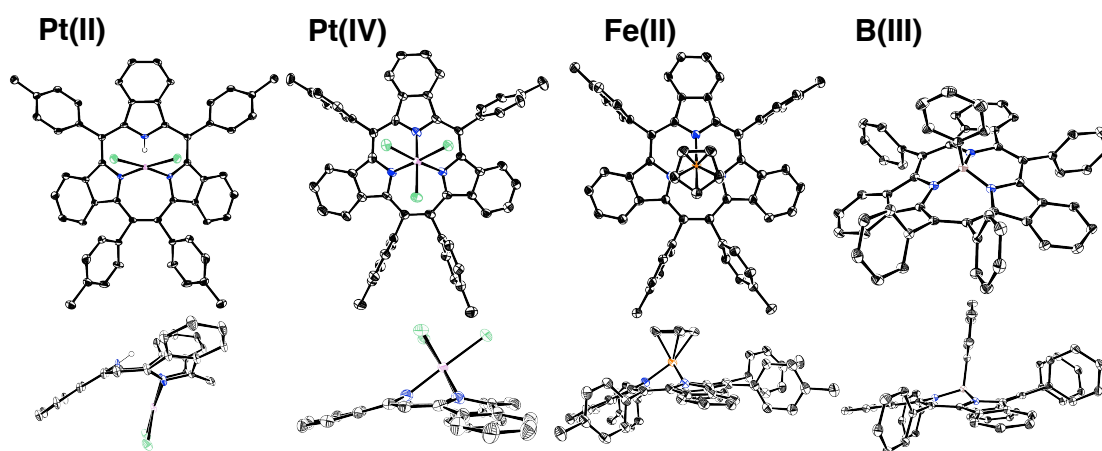


Figure 2 X-ray single crystal structures of various metal complexes of triphyrin(2.1.1).

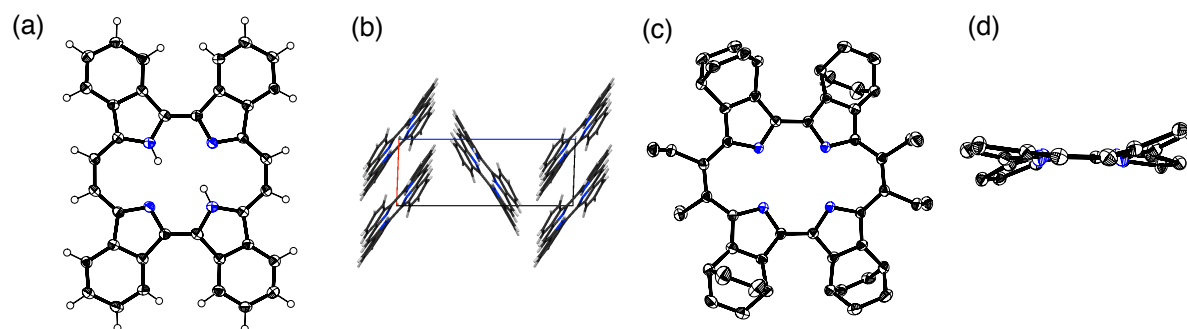


Figure 3 (a) Top view and (b) packing structure of tetrabenzoporphycene and (c) top and (d) side views of dodeca-substituted porphycene.

### 【謝辞】

本研究は、愛媛大学及び奈良先端科学技術大学院大学で行われたものであり、愛媛大学小野昇名誉教授、宇野英満教授、奥島鉄雄准教授、森重樹助教、山下裕子博士、奈良先端大荒谷直樹准教授、葛原大軌助教、鈴木充朗特任助教、勝田修平博士、Xue Zhaoli 博士及び研究をともにを行った学生の皆様に深く感謝致します。また、共同研究者である山形大学中山健一准教授、千葉大学矢貝史樹准教授、新潟大学生駒忠昭教授、関西学院大学増尾貞弘准教授、大阪大学福住俊一教授、大久保敬特任准教授、神戸大学上田裕清教授、三崎雅裕博士、南京大学沈珍教授及び関係各位に深く感謝致します。



口頭発表

要旨

# 光および電子移動環化反応を用いたテトラチエノナフタレンの合成と基礎物性評価

(<sup>1</sup> 阪府大院工・<sup>2</sup> 阪府大工・<sup>3</sup> 阪府大 RIMED)

○山本惇司<sup>1</sup>・岸上奈央<sup>1</sup>・塚原典宏<sup>2</sup>・富依勇佑<sup>1</sup>・太田英輔<sup>1,3</sup>・  
水野一彦<sup>1,3</sup>・池田 浩<sup>1,3,\*</sup>

【序】 有機電界効果トランジスタ (OFET) は、従来のシリコントランジスタに比べ、軽量、フレキシブル、低コスト、低温で大面積化が可能であるといった特長から、近年、注目を集めている。OFET の標準的材料として、p 型でキャリア移動度の高いペンタセン (Chart 1)<sup>1</sup> がある。しかしペンタセンは OFET 材料としては酸素に対する安定性に問題があるため、新規 OFET 材料の開発が求められている。例えば、瀧宮らによって開発されたチオフェン縮環型多環芳香族化合物 DPh-BTBT や DNTT は優れた大気安定性やキャリア移動度をもち、優秀な OFET 特性を示すことから、これらを用いたデバイス開発などの研究が盛んに行われている<sup>2,3</sup>。

多環芳香族化合物の簡便な合成法の一つとして、*cis*-スチルベン型の光環化反応 (Scheme 1) が知られている<sup>4</sup>。この反応は、1,3,5-ヘキサトリエン部における光環化によりジヒドロフェナントレン (DHP) を生じ、脱気・暗所条件下では *cis*-スチルベンを再生するが、酸素および触媒量のヨウ素存在下では、不可逆な脱水素化が進行し、フェナントレンを与える。

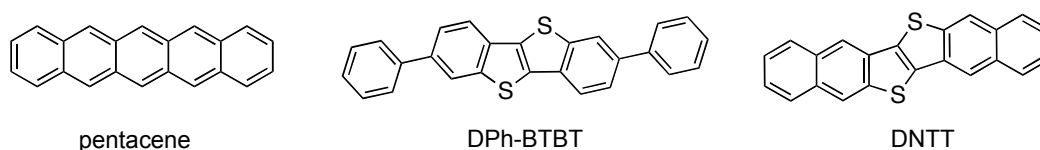
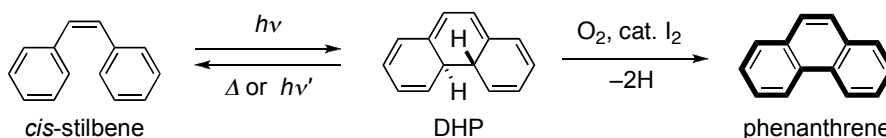
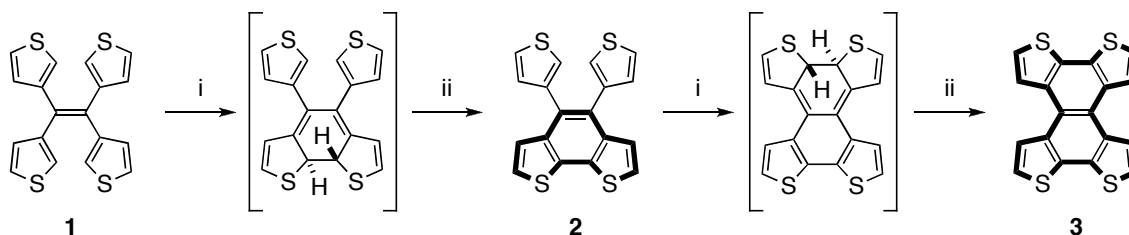


Chart 1. Polycyclic aromatic compounds.



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

そこで本研究では、1,3,5-ヘキサトリエン骨格を二つ有するテトラ(3-チエニル)エテン (1, Scheme 2) の光および電子移動環化反応と続く脱水素反応を用いて、新規  $\pi$  電子系であるテトラチエノナフタレン (3) を合成し、その基礎物性を評価した<sup>5</sup>。



Scheme 2. Syntheses of 2 and 3 using (i) photocyclization and electron-transfer cyclization reactions followed by (ii) dehydrogenation reactions.



【結果と考察】 初めに、3-ブロモチオフェンを出発原料として、ジ(3-チエニル)ケトンを合成し、その McMurry カップリング反応により **1** を得た。

次に、基質 **1** の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液 (10 mM) 中で  $\text{FeCl}_3$  を反応させ、電子移動環化反応を検討したところ、転換率 100%, 収率 40% で **2** (淡黄色結晶, 融点 220–225 °C) が生成したが, **3** (無色針晶, 融点 > 300 °C) は収率 3% でしか生成しなかった。一方, 触媒量の  $\text{I}_2$  存在下, **1** の  $\text{CHCl}_3$  溶液 (47 mM) に光照射 [Rayonet ランプ ( $\lambda_{\text{EX}} = 350 \text{ nm}$ ), 18 時間] し, 直接光照射反応を検討したところ, 転換率 94%, 収率 23% で **3** が生成し, **2** はごく少量しか生成しなかった。さらに, 増感剤 *p*-クロラニル (*p*-CA) の存在下, **1** の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液 (6.9 mM) に光照射 (Rayonet ランプ, 14 時間) し, 光誘起電子移動反応を検討したところ, 転換率 100%, 収率 77% で **3** のみが生成した。したがって, **3** の合成法としては, 単純な電子移動や直接光照射よりも, 光誘起電子移動を利用する方が優れていることが分かった。

基質 **3** の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液を大気下, 室温・暗所中で 48 時間放置したところ, その吸収スペクトルは変化せず, **3** は溶液状態で大気安定性を有することが分かった (Fig. 1a)。また, サイクリックボルタメトリで測定した **3** の酸化電位  $E_{\text{ap}} = +1.35 \text{ V}$  vs SCE は OFET 材料である DPh-BTBT のそれ ( $E_{\text{ap}} = +1.32 \text{ V}$ )<sup>2</sup> に近い値だった。さらに **3** の X 線結晶構造解析を行ったところ, 強い  $\pi$ - $\pi$  相互作用の発現により, **3** は結晶状態で分子間距離が 3.45 Å であるカラムナー構造を形成することが分かった (Fig. 1b)。これらの結果より, **3** は優れた OFET 特性を有するチオフェン縮環化合物の基本骨格として期待される。

なお, 発表では, **1** の光および電子移動環化反応の詳細に加えて, **2** の基礎物性についても述べる。

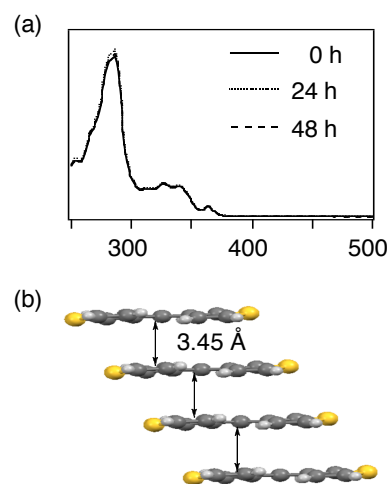
**Table 1.** Photocyclization and Electron-Transfer Cyclization Reactions of **1**

$1 \xrightarrow[hv \text{ or Oxidant}]{} 2 \xrightarrow[hv \text{ or Oxidant}]{} 3$					
$\lambda_{\text{EX}}$ , Additive or Oxidant	Solv.	Time / h	Conv. / %	Yield / %	
				<b>2</b>	<b>3</b>
$\text{FeCl}_3$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , $\text{CH}_3\text{NO}_2$	1	100	41	3
350 nm, $\text{I}_2$	$\text{CHCl}_3$	18	94	19	7
> 313 nm, $\text{I}_2$	$\text{CHCl}_3$	24	100	trace	23
350 nm, <i>p</i> -CA	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	14	100	0	77

a) **1**, 0.30 mmol; anhydrous  $\text{FeCl}_3$ , 1.5 mmol (5.0 eq);  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 30 mL, 0 °C.

b) **1**, 0.28 mmol;  $\text{I}_2$ , 0.2  $\mu\text{mol}$  ( $7 \times 10^{-4}$  eq);  $\text{CHCl}_3$ , 6 mL, rt.

c) **1**, 0.27 mmol; *p*-CA, 0.54 mmol (2 eq);  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 40 mL, rt.



**Fig. 1.** (a) Time course of the UV-vis absorption spectra of **3** in aerated  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  for 48 h and (b) the columnar crystal packing structure of **3**.

## 【参考文献】

- (1) Payne, M. M.; Delcamp, J. H.; Parkin, S. R.; Anthony, J. E. *Org. Lett.* **2004**, 6, 1609–1612.
- (2) Takimiya, K.; Ebata, H.; Sakamoto, K.; Izawa, T.; Otsubo, T.; Kunugi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12604–12605.
- (3) Yamamoto, T.; Takimiya, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 2224–2225.
- (4) Mallory, F. B.; Mallory, C. W. *Org. React.* **1984**, 30, 1–456.
- (5) Yamamoto, A.; Ohta, E.; Kishigami, N.; Tsukahara, N.; Tomiyori, Y.; Sato, H.; Matsui, Y.; Kano, Y.; Mizuno, K.; Ikeda, H. *Tetrahedron Lett.* **2013**, 54, 4049–4053.

# ダブルレーザー法によるトリメチレンメタンビラジカルの発光解析と有機 EL への応用

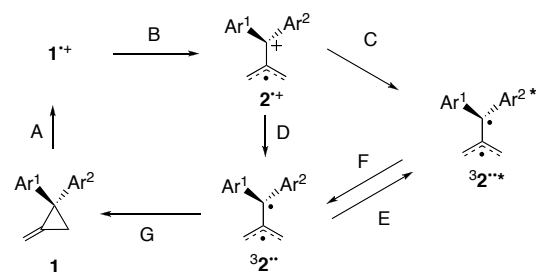
(阪府大院工<sup>1</sup>・阪府大 RIMED<sup>2</sup>)

○高永幸佑<sup>1</sup>・古田 卓<sup>1</sup>・松井康哲<sup>1</sup>・太田英輔<sup>1,2</sup>・水野一彦<sup>1,2</sup>・内藤裕義<sup>1,2</sup>・池田 浩<sup>1,2,\*</sup>

【緒言】 トリメチレンメタン (TMM) は励起三重項状態から蛍光を発する珍しい化学種であるため、多くの興味もたれている。本研究では、1-ナフチル体 **3a**<sup>••</sup> の発生方法としてダブルレーザーフラッシュフォトリシス (DLFP) 法を用いた (スキーム 1)。すなわち、第一レーザーによる基質 **1a** の光誘起電子移動 (PET) 反応で基底状態の **3a**<sup>••</sup> を生成させた後、速やかに第二レーザー励起を行って **3a**<sup>•••</sup> を発生させ、その発光の観測を試みた。また、*p*-クロロフェニル体 **3b**<sup>••</sup> を発光材として用いた有機ラジカル EL (ORLED) の素子の試作も行った。

【結果と考察】 <DLFP 法> ジクロロメタン中、増感剤として *N*-メチルキノリニウムテトラフルオロボレート (NMQ<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>)、補増感剤としてトルエンをそれぞれ用いて **1a** の DLFP を行った。第一レーザー ( $\lambda_{\text{EX}} = 355$  nm) を照射し、過渡吸収スペクトルを測定したところ、**2a**<sup>+</sup> ( $\lambda_{\text{AB}} = 521$  nm) および **3a**<sup>••</sup> ( $\lambda_{\text{AB}} = 385$  nm) に帰属される過渡吸収が観測された (図 1a)。また、その 1  $\mu$ s 後に第二レーザー ( $\lambda_{\text{EX}} = 355$  nm) を照射すると、**3a**<sup>••</sup> に由来する発光ピークが 470 nm 付近に観測された (図 1b)。

<ORLED の試作> 基質 **1b** が 10 wt% ドープされたポリビニルカルバゾール (PVK) を発光層として、LiF を陰極に用いた有機 EL 素子を作成した (図 2a)。この素子の EL スペクトルを測定したところ、 $\lambda_{\text{EL}} = 400$  nm 付近の PVK 由来の発光に加えて、 $\lambda_{\text{EL}} = 600$  nm 付近に新たな発光バンドが観測された (図 2b)。また陰極を、電子注入におけるエネルギー障壁の小さい Ca に変更したところ、素子の駆動電圧が低下し (図 2c)、 $\lambda_{\text{EL}} = 600$  nm 付近の発光の EL 発光強度が増大することがわかった (図 2b)。我々は当初  $\lambda_{\text{EL}} = 600$  nm 付近の発光を **3b**<sup>••</sup> と帰属したが、PVK 単膜における素子を作成したところ、高電圧下において  $\lambda_{\text{EL}} = 600$  nm 付近に発光バンドが観測された (図 2d)。このことから  $\lambda_{\text{EL}} = 600$  nm 付近の発光バンドの帰属については現在検討中である。



スキーム 1. 【DLFP】 A: PET 反応, B: 閉環, D: 逆電子移動, E: 励起光照射, F: 蛍光発光, G: 閉環。【ORLED】 A: 正孔注入, B: 閉環, C: 電荷再結合, F: 蛍光発光, G: 閉環。  
a: Ar<sup>1</sup> = 1-Np, Ar<sup>2</sup> = Ph, b: Ar<sup>1</sup> = Ar<sup>2</sup> = *p*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>。

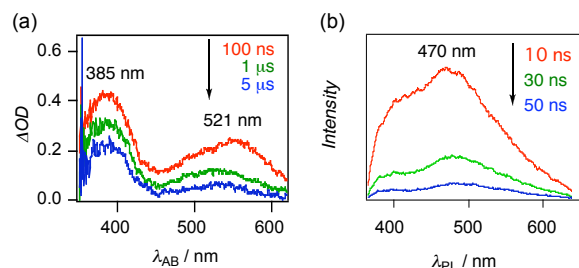


図 1. (a) 第一レーザーの照射後に観測された **3a**<sup>••</sup> の過渡吸収スペクトルおよび (b) 第二レーザーの照射後に観測された **3a**<sup>•••</sup> の発光スペクトル。

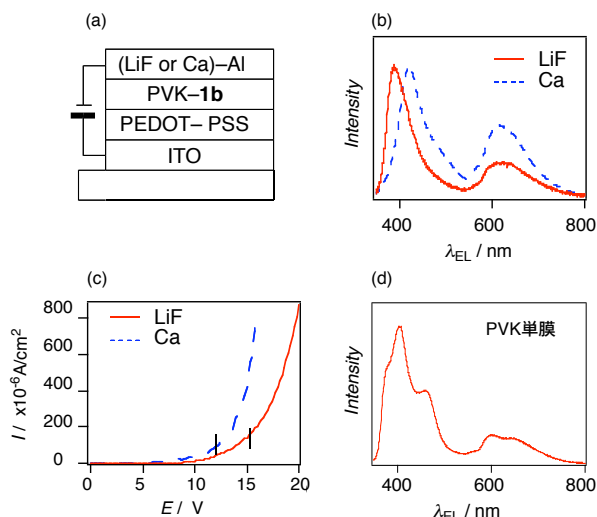


図 2. 基質 **1b** を用いた ORLED の (a) 素子構造, (b) EL スペクトル, (c) J-V 特性と (d) PVK 単膜素子の EL スペクトル。

[1] Namai, H.; Ikeda, H.; Hoshi, Y.; Kato, N.; Morishita, Y.; Mizuno, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9032–9036.

[2] Ikeda, H. *Photopolym. Sci. Technol.* **2008**, *21*, 327–332.

[3] Matsui, Y.; Kawahara, D.; Ohta, E.; Ikeda, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*, 7064–7069.



カルbazoolを導入したデンドロンを有する新規ビスシクロメタル化イリジウム(III)錯体の合成と  
非ドーブ型 OLED への応用

大阪府立大学大学院工学研究科  
○宮崎美帆・八木繁幸・前田壮志・中澄博行

Synthesis of Novel Bis-cyclometalated Iridium(III) Complexes Bearing Carbazole-appended Dendrons  
and Application to Non-doped OLED

Miho Miyazaki, Shigeyuki Yagi, Takeshi Maeda, Hiroyuki Nakazumi

Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University

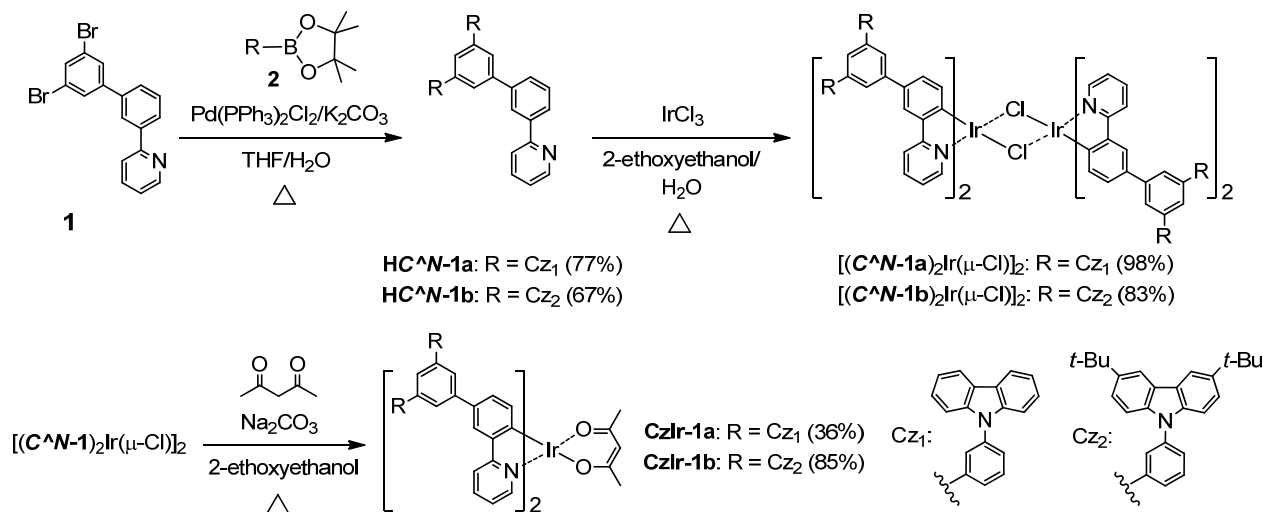
As phosphorescent materials for OLEDs, dendron-attached organoiridium(III) complexes have so far been developed, because the dendrons keep the iridium(III) cores apart to reduce their intermolecular contact leading to non-radiative decay. We report synthesis and photo- and electroluminescent properties of novel bis-cyclometalated iridium(III) complexes attached with carbazole-based dendrons. Using one of these complexes, a non-doped OLED was fabricated, emitting green electrophosphorescence with maximum luminance of 725 cd m<sup>-2</sup>.

## 1. 緒 言

非ドーブ型OLED用発光材料として、りん光性イリジウム錯体をコアにもつデンドリマー型発光材料がこれまでに報告されている [1, 2]。これらの錯体では、デンドロンによって錯体コア間の距離を制御し、消光につながる分子間相互作用を抑制することができる。そこで我々は、高効率な非ドーブ型りん光OLEDの作製を目指して、新規デンドリマー型イリジウム錯体**CzIr-1** (Scheme 1) を設計した。デンドロンへのカルbazool導入によってホール輸送能が期待でき、また、デンドロン末端のカルbazool部位にアルキル基を導入することで、非ドーブ型素子に向けた成膜性を調整することができる。今回、**CzIr-1**の合成と発光特性について検討し、また、当該錯体を用いた非ドーブ型OLEDの作製を試みた。

## 2. 実 験

Scheme 1 に **CzIr-1** の合成を示す。まず、3-ブロモフェニルボロン酸から3段階で合成した **1** とカルbazool誘導体から2段階で合成した **2** を鈴木カップリングによって反応させ、**HC<sup>^</sup>N-1** を得た。次に、



Scheme 1. Synthesis of **CzIr-1**.

**HC<sup>^</sup>N-1** と  $\text{IrCl}_3$  を反応させて  $\mu$ -クロロ架橋イリジウム二量体 $[(\text{C}^{\wedge}\text{N-1})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2]$ を得た後、アセチルアセトンと反応させることで、**CzIr-1**を得た（収率：**CzIr-1a**, 36%；**CzIr-1b**, 85%）。

発光（PL）特性は、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液および固体薄膜について、不活性ガス雰囲気下、室温にて測定した。**CzIr-1b** を発光層とする OLED は、溶液塗布法によって作製した。すなわち、PEDOT:PSS（ホール注入材料）をスピコートした ITO ガラス基板上に、発光層として **CzIr-1b** のみ、または PBD（電子輸送材料）との混合物をスピコートで成膜した後、CsF（電子注入材料）および Al を順次真空蒸着した。素子構造は ITO（陽極, 150 nm）/ PEDOT:PSS（40 nm）/ 発光層（101–143 nm）/ CsF（1.0 nm）/ Al（陰極, 230 nm）であり、発光層の組成は、**CzIr-1b**:PBD = 10:0、10:3、10:6、または 10:9 (wt/wt) とした。

### 3. 結 果

Fig. 1 に **CzIr-1b** の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中および固体薄膜での PL スペクトルを示す。**CzIr-1a** と **CzIr-1b** とはいずれも、526 nm に発光極大（ $\lambda_{\text{PL}}$ ）をもつ緑色発光を示した。一方、OLED 作製時のインク溶剤であるクロロホルムに対して、**CzIr-1a** は難溶性を示したが、**CzIr-1b** では高い溶解性を示した。よって、カルバゾール上のアルキル置換基は、PL スペクトルには影響を及ぼさず、溶剤への溶解性に大きく影響することがわかった。そこで、OLED 発光層としての有用性を検討するために、**CzIr-1b** のスピコート薄膜について、成膜性と発光特性を評価した。その結果を Table 1 に示す。**CzIr-1b** のみの薄膜では、溶液中と同様な PL スペクトルを示したが（Fig. 1）、PL 量子収率（ $\Phi_{\text{PL}}$ ）は 0.1 以下であり、膜の平均表面粗さ（ $R_a$ ）も比較的大きな値（11.4 nm）であった。一方、PBD をドープしたところ、ドープ量が増すにつれて  $\Phi_{\text{PL}}$  は 0.28 まで向上し、 $R_a$  も 1.1 nm まで改善された。

次に、**CzIr-1b** を発光層に用いて作製した OLED の電界発光（EL）特性を Table 2 に示す。発光層が **CzIr-1b** のみの場合、**CzIr-1b** の発光に相当する緑色の EL が最大輝度（ $L_{\text{max}}$ ）725  $\text{cd m}^{-2}$  で得られ、非ドープ型 OLED を作製することができた。また、PBD をドープしたところ、ドープ濃度の増加に伴って素子性能は大幅に向上し、**CzIr-1b**:PBD = 10:9 (wt/wt) の場合に最も優れた素子性能が得られた（最大電力効率  $\eta_{\text{p max}}$  : 4.71  $\text{lm W}^{-1}$ ）。これは、**CzIr-1b** のみではホール過多であるが、PBD の添加によってキャリアバランスが改善されたためであると考えられる。

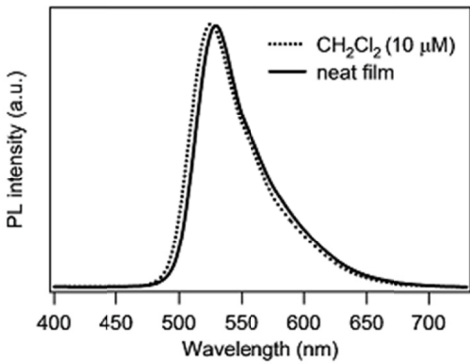


Fig. 1. PL spectra of **CzIr-1b** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and neat film at rt.

Table 1. PL and film-forming properties of **CzIr-1b**-PBD blended film

<b>CzIr-1b</b> :PBD (wt/wt)	$\lambda_{\text{PL}}$ /nm	$\Phi_{\text{PL}}$	膜厚/nm	$R_a$ /nm
10:0	530	0.09	111	11.4
10:3	530	0.16	101	6.8
10:6	530	0.18	128	2.6
10:9	530	0.28	143	1.1

Table 2. EL properties of OLEDs using **CzIr-1b**-PBD blended film as an emitting layer

<b>CzIr-1b</b> :PBD (wt/wt)	$\lambda_{\text{PL}}$ /nm	$L_{\text{max}}$ / $\text{cd m}^{-2}$	$\eta_{\text{p max}}$ / $\text{lm W}^{-1}$
10:0	532	725 (19.0) <sup>a</sup>	0.44 (5.0) <sup>a</sup>
10:3	530	4780 (18.5) <sup>a</sup>	1.09 (9.0) <sup>a</sup>
10:6	531	11900 (22.0) <sup>a</sup>	3.53 (6.0) <sup>a</sup>
10:9	534	11300 (27.5) <sup>a</sup>	4.71 (12.0) <sup>a</sup>

<sup>a</sup> The voltages at which  $L_{\text{max}}$  or  $\eta_{\text{p max}}$  was obtained.

[1] Iguchi, N. *et al. Org. Electron.* **2009**, 10, 465.

[2] Ding, J. *et al. Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 2754.

Fabrication of Single-doped White Organic Light-emitting Diodes with High Color Rendering Properties  
Containing a Cyclometalated Platinum(II) Complex

Naoki Okamura, Shigeyuki Yagi, Takeshi Maeda, Hiroyuki Nakazumi

Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University

A series of platinum(II) complexes bearing a substituent at the 5' position of the cyclometalated ligand were prepared and their excimer emission behavior was investigated. Introduction of a benzoyl group had a considerable effect to yield excimer emission in a PMMA film. Combining 4',6'-difluoro substituents with 5'-benzoyl allowed us to obtain a blue-emitting complex, that efficiently exhibits excimer emission. Using this blue-emitting complex as a single phosphorescent dopant, a poly(9-vinylcarbazole)-based organic light-emitting diode was fabricated. Controlling the ratio of the monomer and excimer emission, we obtained white electroluminescence with high color rendering properties (CIE (0.36, 0.42), CRI = 79).

## 1. 緒言

白色 OLED (WOLED)は室内照明やディスプレイのバックライトとしての応用が期待されている。白色電界発光を得るためには可視光領域を広く覆う発光が必要であり、通常二種類もしくは三種類の発光ドーパント錯体が用いられる [1]。一方、シクロメタル化白金(II)錯体のモノマー発光とエキシマー発光を組み合わせることで、単一発光ドーパントを用いた WOLED を作製することができる [2]。本研究では単一発光ドーパントを用いた WOLED を作製するため、著しいエキシマー発光を示す新規白金錯体の創成を試みた。そしてその白金錯体を単一発光ドーパントとして用いた OLED を作製し、高い演色を示す白色発光が得られたため、報告する。

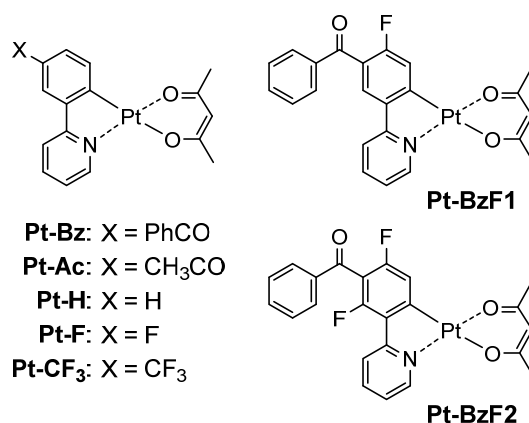


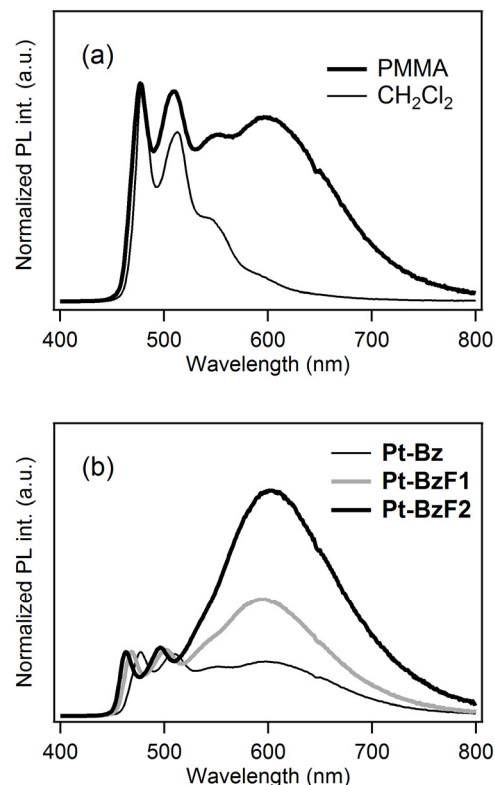
Fig. 1. Structures of cyclometalated platinum(II) complexes **Pt-X**.

## 2. 実験

既報 [3] に従って Fig. 1 に示す一連のシクロメタル化白金(II)錯体 **Pt-X** を合成した。そして脱酸素雰囲気下において CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中ならびに PMMA 薄膜中での発光 (PL) スペクトルを測定し、モノマー発光に対するエキシマー発光の相対強度を比較した。**Pt-BzF2** を用いた OLED は、ITO (陽極, 150 nm, 10 Ω/sq) 基板上に PEDOT:PSS (ホール注入材料, 40 nm) および発光層 (100 nm) をスパインコートし、続いてフッ化セシウム (電子注入材料, 1 nm)、アルミニウム (陰極, 250 nm) を順次真空蒸着して作製した。発光層は **Pt-BzF2**、OXD-7 (電子輸送材料) 及び PVCz (ホール輸送性ホスト材料) を x : 3.0 : 10 (wt/wt/wt) で混合して作製し、x を 0.50 から 2.0 まで変化させた。

### 3. 結果と考察

**Pt-X** について PL 特性を調べたところ、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中ではいずれの錯体についてもモノマー発光のみが観測され、導入した置換基によって 475 から 499 nm に発光極大 ( $\lambda_{\text{PL}}$ ) が観測された。一方、PMMA 薄膜中では **Pt-Bz** と **Pt-Ac** についてのみ、600 nm 付近に顕著なエキシマー発光が観測され (Fig. 2a)、ドーパ濃度の増大に従ってより顕著になった。次に青色のモノマー発光を目指し、**Pt-Bz** にフルオロ基を導入した **Pt-BzF1** および **Pt-BzF2** を合成した。すると  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中において、これらのモノマー発光は **Pt-Bz** ( $\lambda_{\text{PL}} = 479$  nm) に比べてそれぞれ 10 および 14 nm の青色シフトを示した。また、PMMA 薄膜中では溶液中よりも発光量子収率の大幅な増加が見られ (Table 1)、フルオロ基の増加につれてエキシマー発光が顕著になった (Fig. 2b)。 **Pt-BzF2** は青色領域にモノマー発光を、赤色領域にエキシマー発光を示したため、**Pt-BzF2** を単一ドーパントとする WOLED の作製を行った。 **Pt-BzF2** のドーパ濃度を変化させてエキシマー発光の比率を最適化したところ、 $\text{PVCz} : \text{OXD-7} : \text{Pt-BzF2} = 10 : 3.0 : 0.90$  (wt/wt/wt) において CIE 色度座標(0.36, 0.42)、平均演色評価数 79 の高演色性白色発光が得られた。



**Fig. 2.** PL spectra of (a) **Pt-Bz** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10  $\mu\text{M}$ ) and PMMA film (0.20 mmol/g) and (b) **Pt-Bz**, **Pt-BzF1**, and **Pt-BzF2** in PMMA films (0.20 mmol/g).

**Table 1.** PL data of **Pt-Bz**, **Pt-BzF1**, and **Pt-BzF2** at rt

Compound	In $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (10 $\mu\text{M}$ )		In PMMA film (0.20 mmol/g)	
	$\lambda_{\text{PL}}/\text{nm}$	$\Phi_{\text{PL}}$	$\lambda_{\text{PL}}/\text{nm}$	$\Phi_{\text{PL}}$
<b>Pt-Bz</b>	479, 513	0.12	477, 510, 596	0.47
<b>Pt-BzF1</b>	469, 502	0.09	468, 501, 595	0.46
<b>Pt-BzF2</b>	465, 497	0.03	463, 496, 603	0.53

### 4. 参考文献

- [1] (a) Tsujimoto, H.; Yagi, S.; Ikawa, S.; Asuka, H.; Maeda, T.; Nakazumi, H.; Sakurai, Y. *Jpn. Soc. Colour Mater.* **2010**, 83, 207. (b) Ikawa, S.; Yagi, S.; Maeda, T.; Nakazumi, H. *Phys. Status Solidi C*. **2012**, 9, 2553.
- [2] (a) D'Andrade, B. W.; Brooks, J.; Adamovich, V.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1032. (b) Williams, E. L.; Haavisto, K.; Li, J.; Jabbour, G. E. *Adv. Mater.* **2007**, 19, 197.
- [3] (a) Tsujimoto, H.; Yagi, S.; Honda, Y.; Terao, H.; Maeda, T.; Nakazumi, H.; Sakurai, Y. *J. Lumin.* **2010**, 130, 217.



# 異なるアルキル側鎖長を有する有機高分子を用いた トップゲート型電界効果トランジスタのデバイス特性

高木謙一郎<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>  
Kenichiro Takagi<sup>(1,\*)</sup>, Takashi Nagase<sup>(1,2)</sup>, Takashi Kobayashi<sup>(1,2)</sup>, and Hiroyoshi Naito<sup>(1,2)</sup>

- (1) 大阪府立大学大学院工学研究科電子・数物系専攻 〒599-8531 大阪府堺市中区学園町 1-1  
Department of Physics and Electronics, Osaka Prefecture University,  
1-1 Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai 599-8531
- (2) 大阪府立大学分子エレクトロニックデバイス研究所 〒599-8531 大阪府堺市中区学園町 1-1  
The Research Institute for Molecular Electronic Devices, Osaka Prefecture University,  
1-1 Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai 599-8531

**要約** 塗布型有機半導体として代表的な poly(3-alkylthiophene) (P3AT) の電界効果移動度はボトムゲート型電界効果トランジスタ (FET) 構造によって調べられている。それらの結果によると、移動度は P3AT のアルキル側鎖が長くなるにつれて著しく低下する。しかし、トップゲート構造によるデバイス特性の詳細な報告はこれまでのところなされていない。本研究では側鎖長の異なる P3AT を用いてトップゲート FET を作製し、そのデバイス特性の評価を行った。トップゲート P3AT FET では簡便な作製プロセスにも関わらず、P3AT 分子の自己凝集が促進され、ボトムゲート構造に比べて移動度が大きく向上した。また、アルキル鎖長に依らず高い移動度を持つことが分かった。最後に動作安定性の評価を行ったところ、トップゲート P3AT FET は水素化アモルファスシリコン薄膜トランジスタに匹敵する高い安定性を示した。

## 1. はじめに

塗布型有機高分子半導体の代表的な材料として、regioregular poly(3-alkylthiophene) (P3AT) が挙げられる。これはアルキル側鎖が head-to-tail に位置した構造を持ち、高秩序な共役構造を形成することが知られている [1]。特にヘキシル側鎖を持つ poly(3-hexylthiophene) (P3HT) は塗布型有機高分子半導体としては初めて電界効果移動度  $0.1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  を達成し [2-4]、各種有機デバイスにおいて有望な材料であると期待されている。

P3AT の電界効果トランジスタ (FET) における移動度は、ボトムゲート構造 (図 1 (a)) により調べられている。ゲート絶縁層 ( $\text{SiO}_2$ ) 表面に対して疎水化処理を施さない場合において、移動度の値は低く、P3AT のアルキル鎖長が長くなるほど、大きく低下する [5-8]。これはアルキル側鎖がチャネル方向に伸びた構造をとり、キャリアの輸送を妨げるためであるとしている。一方、octadecyltrichlorosilane (ODTS) などのシランカップリング剤を  $\text{SiO}_2$  表面に修飾し、表面エネルギーを低下させた場合においては、移動度は  $10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  を超える高い値を示し、アルキル鎖長に依存せず一定の値を示すことが報告されている [9]。これは表面処理により P3AT の自己凝集によるラメラ構造の形成が促進されるためであるとしている。

しかしながら、このような高移動度化の手法には、表面エネルギーの低い絶縁層上に均一な半導体層を形成することが困難である作製プロセス

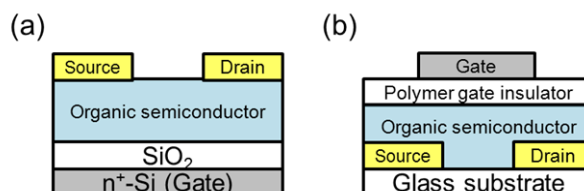


Fig. 1 Device structures of (a) bottom-gate and (b) top-gate organic FETs.

上の欠点がある [10]。これを塗れ性が悪いと言う。

一方、トップゲート構造 (図 1 (b)) を用いた P3AT の移動度評価はこれまでのところ詳細に調べた報告はない。本研究ではアルキル鎖長の異なる P3AT を用いてトップゲート FET を作製し、そのデバイス特性を評価した。トップゲート P3AT FET は表面エネルギーの高い (つまり塗れ性の良い) 基板を用いた簡便な作製プロセスにも関わらず、アルキル鎖長に依らず  $10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  程度の高い移動度を示した。さらには、ゲート絶縁層の誘電率にも依存せず高移動度を示すことが分かった。これらの結果は、トップゲート FET のチャネル領域である P3AT 薄膜表面において高秩序な自己凝集構造を形成することを示している。また、ゲートバイアスストレスに対する安定性を評価したところ、現在液晶ディスプレイのバックプレーンに用いられている水素化アモルファスシリコン薄膜トランジスタに匹敵する高い安定性を示した。高性能な FET を作製するためにはトップゲート構造を用いることが有効であ



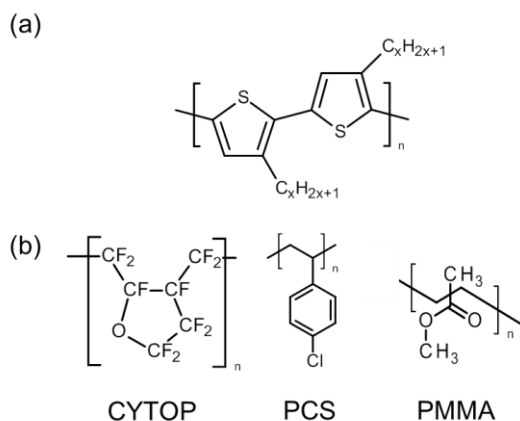


Fig. 2 Chemical structures of (a) P3AT and (b) polymer gate insulating materials used in this study.

ることが分かった。

## 2. 素子作製

図1に本研究で作製した有機トランジスタのデバイス構造、図2に有機半導体とゲート絶縁材料の化学構造を示す。有機半導体 P3AT としては、P3HT (炭素数  $x=6$ )、poly(3-octylthiophene) : P3OT ( $x=8$ )、poly(3-decylthiophene) : P3DT ( $x=10$ ) を用いた。トップゲート FET のゲート絶縁材料には、異なる誘電率を有する塗布型絶縁材料である CYTOP、poly(4-chlorostyrene) (PCS) 及び poly(methylmethacrylate) (PMMA) を用いた。比誘電率はそれぞれ、2.1、3.2、3.9 である。

トップゲート FET にはガラス基板を用い、フォトリソグラフィによりソース・ドレイン Cr/Au 電極を形成した。有機溶媒により洗浄した後、UV/O<sub>3</sub> 処理を施すことで基板の表面エネルギーを高め、半導体溶液の塗れ性を向上させた。その基板上に無水クロロベンゼンに溶解した P3AT をスピコートし、ホットプレート上で乾燥させた後、ゲート絶縁膜をスピコートした。乾燥後、絶縁膜上に Al ゲート電極を真空蒸着により形成することで、トップゲート型 FET を作製した。

比較のためにボトムゲート FET も作製した。基板には熱酸化 SiO<sub>2</sub> を有する高ドープ Si ウェハを用いた。UV/O<sub>3</sub> 処理あるいは ODS 処理を施した SiO<sub>2</sub> 表面上に P3AT をスピコートした。ホットプレート上で乾燥させた後、真空蒸着により半導体層上部にソース・ドレイン Au 電極を形成した。

## 3. 結果および考察

図3に代表として CYTOP ゲート絶縁層を有するトップゲート P3AT FET の特性を示す。伝達特性は  $10^5$ - $10^6$  の高い on/off 比を示し、ゲート電圧の掃引方向の違いによるヒステリシスも無視できるほど小さい。出力特性は明確に飽和特性を示し、典型的な p 型の特性が得られた。

図4に伝達特性から得られた CYTOP ゲート絶縁

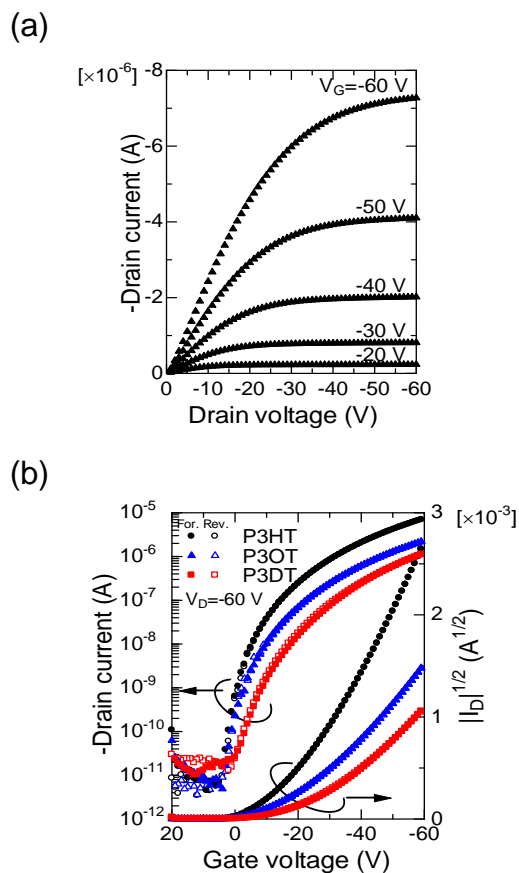


Fig. 3 (a) Output characteristics of the top-gate P3HT FET with a CYTOP layer and (b) transfer characteristics of top-gate P3HT, P3OT, and P3DT FETs with CYTOP gate insulator layers.

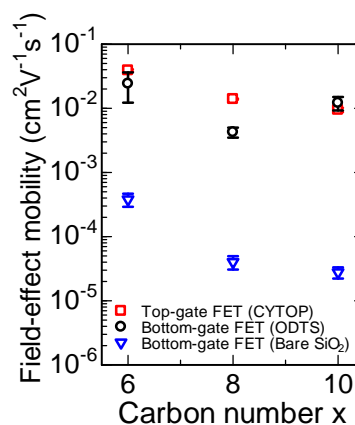


Fig. 4 Field-effect mobilities of top-gate and bottom-gate P3AT FETs as a function of alkyl chain length.

層を有するトップゲート FET とボトムゲート FET の移動度を、P3AT のアルキル鎖の炭素数に対してプロットしたものを示す。UV/O<sub>3</sub> 処理により作製したボトムゲート FET においては、移動度の値は低く、アルキル鎖長が  $x=6$  から  $x=10$  にかけて 1 桁以

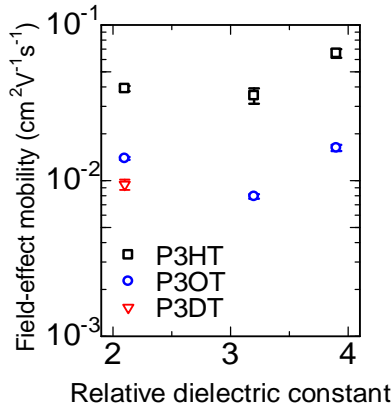


Fig. 5 Field-effect mobilities of top-gate P3AT FETs as a function of relative dielectric constant of gate insulating layers.

上低下した。これは先行研究の結果と一致する [5-8]。一方、トップゲート FET においては、いずれの P3AT の場合でも  $10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  程度の高い移動度を示した。これらは ODTS 等の表面処理により作製したボトムゲート FET と同程度の値であり [2 - 4, 11, 12]、塗れ性の高い基板を用いても高移動度化が可能であることが分かった。これらはトップゲート FET のチャネル領域である P3AT 薄膜表面において、アルキル鎖長に依らず P3AT 分子の自己凝集が促進され、高い結晶構造が形成されたためであると考えられる。

トップゲート P3AT FET における高移動度化の起源を探るために、誘電率の異なるゲート絶縁層を用いて FET を作製した。図 5 にトップゲート FET の移動度をゲート絶縁層の比誘電率に対してプロットしたものを示す。一般に、アモルファス有機半導体を用いた FET においては、ゲート絶縁層の比誘電率の増加に伴い、移動度が著しく減少することが知られている [13]。これは、ゲート絶縁層/半導体界面におけるランダム配向した絶縁体双極子によるエネルギー乱れの影響が原因であると考えられている。誘電率が高いほどエネルギー乱れの影響が大きくなり、半導体の局在準位の分布幅が広がり、キャリアトラッピングが増大する [13]。

図 5 の結果から、トップゲート P3AT FET の移動度は、文献 [13] の結果と大きく異なり、ゲート絶縁層の誘電率に依存しないことが分かった。この結果は P3AT 薄膜表面において P3AT 分子が edge on 配向していることを強く示唆しており、この様な高い分子配向性がランダム配向した絶縁体双極子による局在準位分布の広がりを抑制しているものと考えられる。即ち、絶縁層/P3AT 界面近傍で P3AT 分子が edge on 配向し、キャリア輸送が行われる共役骨格とゲート絶縁膜中の分子双極子との距離がアルキル側鎖によって離れることで、絶縁体双極子による影響が小さくなり、誘電率増加による移動度低下が抑制されたものと考えられる。

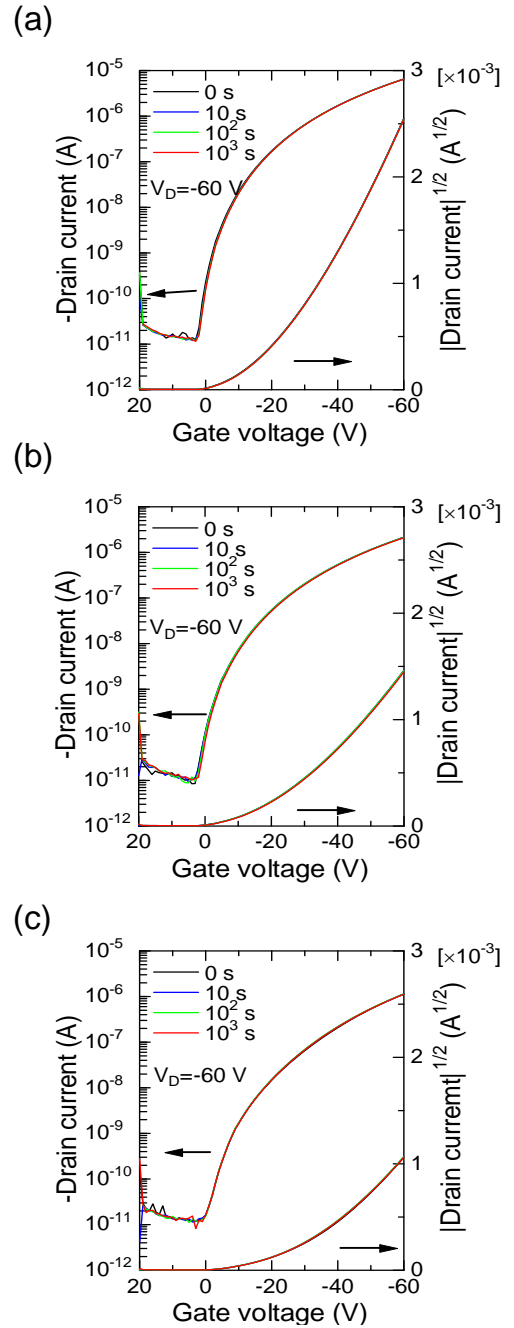


Fig. 6 Transfer characteristics of top-gate (a) P3HT, (b) P3OT, and (c) P3DT FETs with CYTOP gate insulator layers before and after gate bias stress of  $V_G = -60 \text{ V}$  for 10,  $10^2$ ,  $10^3$  s.

双極子によるエネルギー乱れの影響が距離によって低減されることは数値計算によっても明らかにされている。絶縁層として PMMA を想定した場合、局在準位分布の広がりは 1 nm 以上離れると無視できるほど小さくなる [14]。ヘキシル基の長さがおおよそ 1 nm 程度であるため。図 5 の誘電率に依存しない移動度の結果は妥当である。

トップゲート P3AT FET のゲートバイアスストレスに対する安定性を評価した。図 6 に CYTOP 絶縁膜を有するトップゲート P3AT FET にゲート電

圧 $-60\text{ V}$ を $10^3$ 秒印加した前後の伝達特性の変化を示す。いずれのFETにおいても伝達特性はほとんど変化せず、閾値電圧の変化量はP3HT、P3OT、P3DTを用いたFETにおいて、それぞれ $-0.06\text{ V}$ 、 $0.2\text{ V}$ 、 $0.3\text{ V}$ であった。これらは報告されているボトムゲート有機FETに比べて小さい値である[12, 15, 16]。更には現在液晶ディスプレイのバックプレーンに用いられている水素化アモルファスシリコン薄膜トランジスタと同程度、あるいはそれに比べて小さく[17, 18]、極めて高い安定性を持つことが分かった。

#### 4. まとめ

アルキル鎖長の異なるP3ATを用いてトップゲートFETを作製し、そのデバイス特性を評価した。トップゲートP3AT FETは表面エネルギーの低い(塗れ性の高い)基板を用いた簡便なプロセスにより、 $10^{-2}\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ の高い移動度を達成できることが分かった。誘電率の異なるゲート絶縁層を有するトップゲートFETにおいても同様に高い移動度を示したことから、これらの高移動度化は絶縁層界面においてP3AT分子がedge on配向をとることに起因するものであることが分かった。また、トップゲートP3AT FETはゲートバイアスストレスに対しても極めて安定であり、アモルファスシリコン薄膜トランジスタに匹敵する高い動作安定性をもつことが分かった。これらの結果は、トップゲート構造を用いることがデバイスの高性能化のために有効であることを示している。

#### 謝辞

本研究の一部は、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。また、科学研究費補助金 基盤研究(B) (23360140) および新学術領域研究「元素ブロック高分子材料の創出」(24102011)の助成を受けた。関係者各位に深く感謝いたします。

#### 参考文献

- [1] R. D. McCullough, *Adv. Mater.* **10** (1998) 93.
- [2] Z. Bao, A. Dodabalapur, A. J. Lovinger, *Appl. Phys. Lett.*, **69** (1996) 4108.
- [3] H. Sirringhaus, N. Tessler, and R. H. Friend, *Science*, **280** (1998) 1741.
- [4] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, and D. M. de Leeuw, *Nature* **401** (1999) 685.
- [5] K. Kaneto, W. Y. Lim, W. Takashima, T. Endo and M. Rikukawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) L872.
- [6] Y. D. Park, D. H. Kim, Y. Jang, J. H. Cho, M. Hwang, H. S. Lee, J. A. Lim, and K. Cho, *Org. Electron.* **7** (2006) 514.
- [7] A. Babel and S. A. Jenekhe, *Synth. Met.* **148** (2005) 169.
- [8] Z. Bao, Y. Feng, A. Dodabalapur, V. R. Raju, and A. J. Lovinger, *Chem. Mater.* **9** (1997) 1299.
- [9] G. Sauve, A. E. Javier, R. Zhang, J. Liu, S. A. Sydlik, T. Kowalewski, and R. D. McCullough, *J. Mater. Chem.* **20** (2010) 3195.
- [10] S. Yamazaki, T. Hamada, T. Nagase, S. Tokai, M. Yoshikawa, T. Kobayashi, Y. Michiwaki, S. Watase, M. Watanabe, K. Matsukawa, and H. Naito, *Appl. Phys. Express* **3** (2010) 091602.
- [11] R. J. Kline, M. D. McGehee, and M. F. Toney, *Nature Mater.* **5** (2006) 222.
- [12] T. Nagase, T. Hamada, K. Tomatsu, S. Yamazaki, T. Kobayashi, S. Murakami, K. Matsukawa, and H. Naito, *Adv. Mater. (Weinheim Ger.)* **22** (2010) 4706.
- [13] J. Veres, S. D. Ogier, S. W. Leeming, D. C. Cupertino, and S. M. Khaffaf, *Adv. Funct. Mater.* **13** (2003) 199.
- [14] T. Richards, M. Bird, and H. Sirringhaus, *J. Chem. Phys.* **128** (2008) 234905.
- [15] K. Suemori, S. Uemura, M. Yoshida, S. Hoshino, N. Takada, T. Kodzasa, and T. Kamata, *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 192112.
- [16] S. D. Wang, T. Minari, T. Miyadera, Y. Aoyagi, and K. Tsukagoshi, *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 063305.
- [17] F. R. Libsch and J. Kanicki, *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 1286.
- [18] N. -B. Choi, D. -W. Kim, H. -S. Seo, C. -D. Kim, H. Kang, M. -J. Kim, and I. -J. Chung, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** (2007) 1333.

# 埋め込み電極による低電圧駆動化可能な塗布型有機電界トランジスタ

大阪府大院<sup>1</sup>, 大阪府大分子エレクトロニックデバイス研<sup>2</sup>, 広島大院<sup>3</sup>, 日本化薬(株)<sup>4</sup>,

○木村 友<sup>1</sup>, 永瀬 隆<sup>1,2</sup>, 小林隆史<sup>1,2</sup>, 瀧宮和男<sup>3</sup>, 池田征明<sup>4</sup>, 内藤裕義<sup>1,2</sup>

Osaka Pref. Univ.<sup>1</sup>, RIMED<sup>2</sup>, Hiroshima Univ.<sup>3</sup>, Nippon Kayaku Co., Ltd.<sup>4</sup>,

○Y. Kimura<sup>1</sup>, T. Nagase<sup>1,2</sup>, T. Kobayashi<sup>1,2</sup>, K. Takimiya<sup>3</sup>, M. Ikeda<sup>4</sup>, and H. Naito<sup>1,2</sup>

E-mail: [kimura@pe.osakafu-u.ac.jp](mailto:kimura@pe.osakafu-u.ac.jp)

## 1. はじめに

低分子半導体ベンゾチエノベンゾチオフェン誘導体(C<sub>8</sub>-BTBT)は極めて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。これまでに我々はトップゲート・ボトムコンタクト構造において埋め込み型のソース/ドレイン電極を形成することで、半導体層の平坦化、薄膜化が可能であることを報告した[1]。更なる FET の高性能化には低電圧駆動が求められる。そこで、本研究では埋め込み電極を用いることで、半導体層、絶縁層を薄膜化し、低電圧駆動が可能な FET の作製を行ったので、報告する。

## 2. 実験

図1に埋め込み電極を有するトップゲート型 C<sub>8</sub>-BTBT FET の素子構造を示す。埋め込み電極の作製は、ガラス基板上に形成した熱硬化 PVP (poly(4-vinylphenol)) 層をフォトリソグラフィ及びドライエッチングを用いてパターンニングし、その後、Cr/Au を真空蒸着することで行った。作製した基板の上に C<sub>8</sub>-BTBT 溶液 (クロロベンゼン溶媒 0.5 wt%) をスピコートし (膜厚は 40 nm 以下)、乾燥後、CYTOP 溶液(3 wt%)をスピコートにする(膜厚は 100 nm 以下)ことで、それぞれ半導体層及びゲート絶縁膜を形成した。最後に Al を真空蒸着し、ゲート電極を作製した。

## 3. 結果及び考察

図2に埋め込み型のソース/ドレイン電極を用いて半導体層及び絶縁層の薄膜化を行ったトップゲート型 C<sub>8</sub>-BTBT FET の伝達特性を示す。ドレイン電圧が-10V において得られた FET 特性(チャネル長 L=75 μm)はオンオフ比は 10<sup>6</sup> 程度となり、良好な特性が得られた。また、電界効果移動度は 2.5 cm<sup>2</sup>/Vs が得られ、低電圧においても高い移動度が得られることが分かった。電極の段差が影響しない埋め込み電極を用いることで、半導体層、絶縁層を薄膜化することが可能となり、低電圧駆動デバイスが実現できた。当日はアレイ型の電極への応用に関しても報告する予定である。

## 参考文献

[1] 木村他、第 59 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 12-303 (2012).

**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。また本研究の一部は、科学研究費補助金及び新学術領域研究「元素ブロック高分子材料の創出」の助成を受けた。

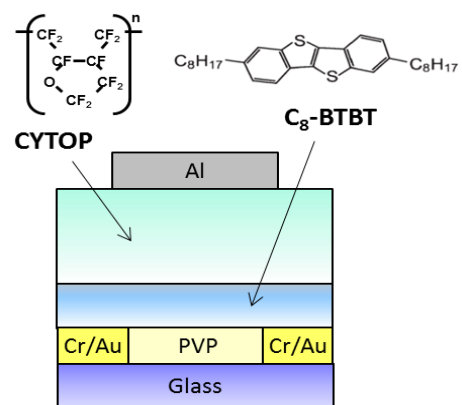


Fig. 1. Device structure of C<sub>8</sub>-BTBT FETs with embedded source-drain electrodes.

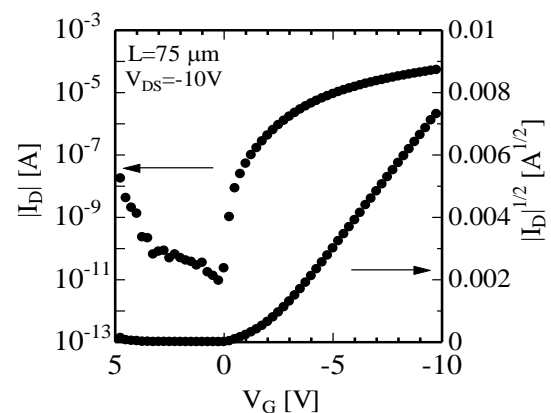


Fig. 2. Transfer characteristics of top-gate C<sub>8</sub>-BTBT FET with embedded electrodes.

# 負の静電容量の挙動に着目した有機 EL 素子の劣化解析

## Degradation mechanisms of organic light-emitting diodes : two different frequency dependences of negative capacitance before and after degradation

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

○高田 政志<sup>1</sup>, 古田 卓<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>

Osaka Pref. Univ.<sup>1</sup>, RIMED<sup>2</sup> ○M. Takata<sup>1</sup>, S. Furuta<sup>1</sup>, T. Nagase<sup>1,2</sup>, T. Kobayashi<sup>1,2</sup>, and H. Naito<sup>1,2</sup>

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

【はじめに】 有機 EL 素子において、動作機構の解明、特に劣化メカニズムの解析はデバイスの長寿命化において不可欠である。有機 EL 素子のインピーダンス測定において、静電容量が負となる現象が報告されているが[1]、その挙動が劣化の前後で大きく変化することを見出している(Fig. 1)。すなわち、劣化の前後における静電容量の周波数特性に着目すると、低周波域において、

(1) 劣化に伴い、負の静電容量の絶対値が減少[2]

(2) 劣化に伴い、負の静電容量の絶対値が増加[3]

する場合を見出している。本研究では、負の静電容量とデバイスの劣化メカニズムの関係を、デバイスシミュレーションにより明らかにすることを目的とした。

【解析】 数値計算は、デバイスシミュレーションソフトウェア ATLAS を用い、電流連続の式およびポアソンの式を自己無撞着に解くことにより行った。

【結果】 電子・正孔の移動度比( $\mu_n/\mu_p$ )変化時における静電容量の周波数特性を Fig. 2 に示す。ただし、単層構造の有機 EL 素子を想定し、電子・正孔の移動度和( $\mu_n+\mu_p$ ) および、再結合定数を固定した。また、注入障壁及び局在準位は存在しないものとした。低周波域では、電子・正孔の移動度バランスを崩していくと、負の静電容量の絶対値は小さくなり、やがて負の静電容量は現れなくなった。このとき、正孔の単電荷デバイスとして機能していると考えられる。

Fig. 3 に、移動度のバランスが取れた状態( $\mu_n/\mu_p=1$ )で、再結合定数を変化させた場合の静電容量の周波数特性を示す。再結合定数がランジュバン定数( $\gamma_L$ )以上の場合、活性層に注入された電荷はすべて再結合するため、負の静電容量は観測されない。一方、再結合定数が $\gamma_L$ より小さい場合、再結合定数が小さくなるに従い、低周波域において観測される負の静電容量の絶対値が大きくなることが分かった。従って、電荷が活性層にて再結合せず、対向電極に到達することで、負の静電容量が観測されるものと考えられる。以上より、負の静電容量の挙動に着目することで、デバイスの劣化原因を定性的に説明できることが分かった。

### 【参考文献】

- [1] H. H. P. Gommans, M. Kemerink, and R. A. J. Janssen, Phys. Rev. B **72**, 235204 (2005).
- [2] 岡地崇之. 大阪府立大学, 博士学位論文, 2009.
- [3] Y. Terao, et al., Proc. 15th Int. Display Workshops, 2008, p979.

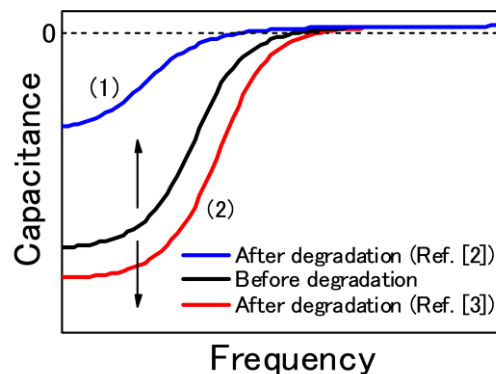


Fig. 1 Illustration of capacitance frequency characteristics before and after degradation [2,3]

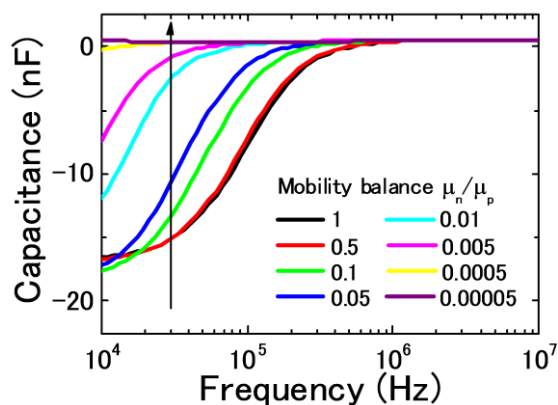


Fig. 2 Capacitance frequency characteristics with various values of mobility balance  $\mu_n/\mu_p$

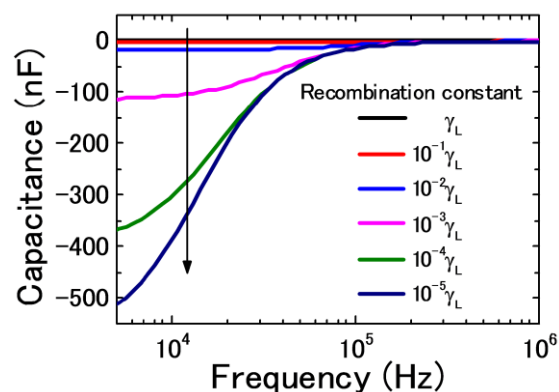


Fig. 3 Capacitance frequency characteristics with various recombination constants



ポスター発表

要旨



# ジケトピロロピロール連結ポルフィセンの合成

(奈良先端大物質) ○岡部拓也・葛原大軌・鈴木充朗・荒谷直樹・山田容子

## 【緒言】

ポルフィセンはポルフィリンの構造異性体として Vogel らによって報告され、ポルフィリンに比べて対称性が低いため近赤外域に吸収を持つことが知られている[1]。長方形の配位サイトを持ち金属と錯体を形成するが、ポルフィリンに比べて配位サイトが狭く錯体を形成しにくいいため、フリーベースのままで金属を用いたカップリング反応を行うことが可能である。ポルフィセンは 320 nm - 420 nm の Soret 帯と 550 nm - 650 nm の Q 帯の 2 つの吸収帯を持つが 420 nm - 550 nm の領域には吸収がほとんどない。そこで、ポルフィセンを太陽電池材料として用いることを目的として、ポルフィセンの吸収を補完できる 400 nm - 500 nm の吸収をもつジケトピロロピロール(DPP)を連結させたポルフィセンを合成した。本発表では DPP 連結ポルフィセンの合成法とその物性について報告を行う。

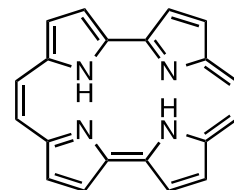
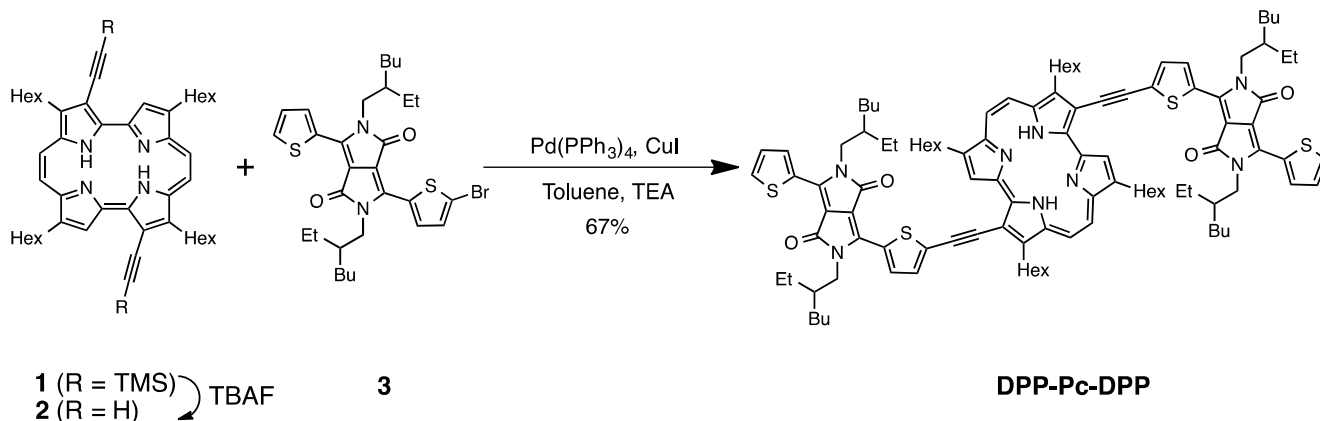


Figure 1. Porphycene

## 【結果と考察】

DPP 連結ポルフィセンの合成を Scheme 1 に示す。ジチエニルポルフィセン **1** とブromo DPP **3** を菌頭カップリングによって反応させたところ DPP 連結ポルフィセン(DPP-Pc-DPP) を 67%の収率で得た。



Scheme 1. Synthesis of diketopyrrolopyrrole-linked porphycene

DPP-Pc-DPP の UV-Vis スペクトルをクロロホルム中で測定した。(Figure 2.) その結果、**1** に比べて Q 帯のモル吸光係数が 2 倍以上大きくなり、幅広い吸収が見られた。

本発表では DPP-Pc-DPP の分光特性や電気化学特性を詳細に報告する。

参考文献; [1] Vogel, E.; Köcher, M.; Schmickler, H.; Lex, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1986**, 25, 257-259.

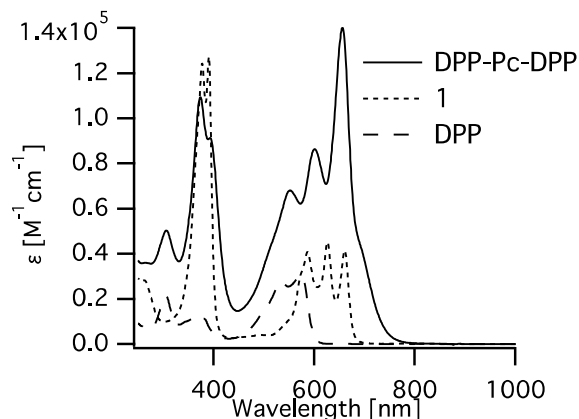


Figure 2. UV-Vis spectra in CHCl<sub>3</sub>



# ベンゾチアゾール置換ベンゾポルフィリンの合成と物性

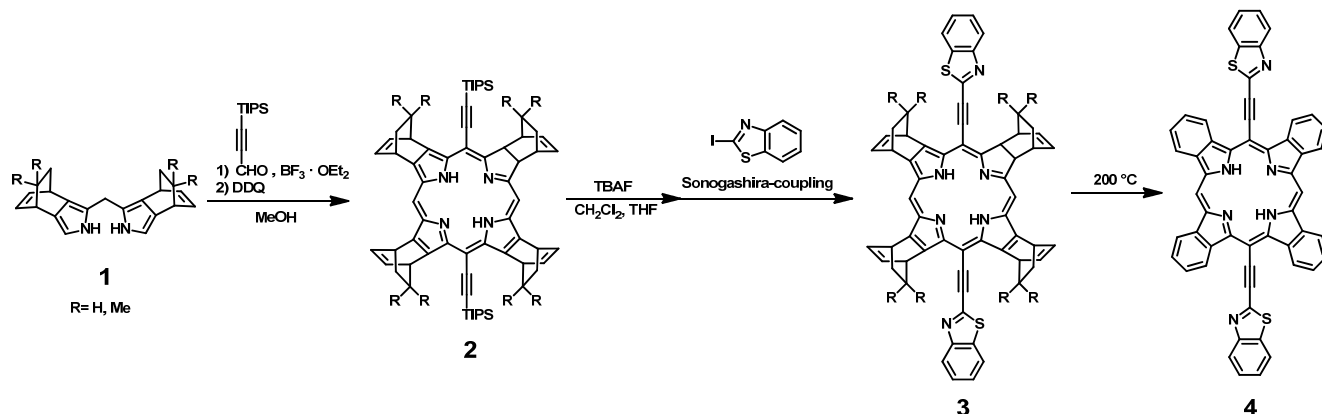
(奈良先端大物質<sup>1</sup>・山形大院理工<sup>2</sup>・JST CREST<sup>3</sup>・有機エレクトロニクス研究センター<sup>4</sup>)  
○高橋功太郎<sup>1</sup>・山田直也<sup>2</sup>・葛原大軌<sup>1</sup>・荒谷直樹<sup>1</sup>・中山健一<sup>2,3,4</sup>・山田容子<sup>1,3</sup>

## 【緒言】

優れた半導体特性を示すテトラベンゾポルフィリン (BP) は、平面性が高く、有機溶媒に不溶なため精製や取扱いが困難であり、置換基を導入した誘導体の合成例は少ない。1998 年、加熱することで定量的に BP へと変換することができる可溶性のビシクロ[2.2.2]オクタジエン縮環ポルフィリン (CP) が報告され (Figure 1)<sup>1</sup>, 有機薄膜トランジスタや有機薄膜太陽電池の p 型材料として研究が盛んに行われている。

## 【本論】

本研究では、無置換の BP よりも優れた有機薄膜太陽電池材料を合成するため、BP に置換基を導入することで HOMO 準位の低下と吸収の長波長化を目指した。置換基を導入することで溶解性の低下が懸念されたため、R にメチル基を導入した CP 誘導体<sup>2</sup>の合成も併せて行った。



Scheme 1. Synthesis of 2-ethynylbenzothiazole substituted tetrabenzoporphyrin 4

まず[2+2]ポルフィリン合成法によって 5,15 位に TIPS(トリイソプロピルシリル)-エチニル基が置換された **2** を得た。 **2** の TIPS 基を脱保護、菌頭クロスカップリング反応によってベンゾチアジアゾールが結合した CP **3** を得た後、200 °C で加熱することでベンゾチアジアゾール結合 BP **4** を得た。本発表では、BP **4** の合成と物性の詳細を報告する。

References: (1) S. Ito *et al.*, *Chem. Commun.*, **1998**, 1661; (2) T. Okujima *et al.*, *Tetrahedron* **2008**, 2405

## A Synthesis and physical properties of benzothiazole substituted benzoporphyrin

Kohtaro Takahashi<sup>1</sup>, Naoya Yamada<sup>2</sup>, Daiki Kuzuhara<sup>1</sup>, Naoki Aratani<sup>1</sup>, Ken-ichi Nakayama<sup>2,3,4</sup> and Hiroko Yamada<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology, <sup>2</sup>Department of Organic Device Engineering, Yamagata University, <sup>3</sup>CREST, JST, <sup>4</sup>ROEL

# 塗布型有機太陽電池への応用を志向した光変換型アセン誘導体の合成

(奈良先端大物質<sup>1</sup>・山形大院理工<sup>2</sup>・山形大 ROEL<sup>3</sup>・JST-CREST<sup>4</sup>) ○山本泰平<sup>1</sup>・山口祐二<sup>2,3</sup>・鈴木充明<sup>1</sup>・中山健一<sup>2,3,4</sup>・山田容子<sup>1,4</sup>

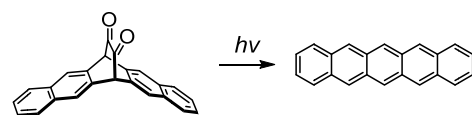
## 【緒言】

ペンタセンに代表されるアセン化合物は良好な半導体特性を示す一方で、一般的な有機溶媒へ難溶性であり、塗布法による有機半導体デバイスへの応用が困難である。そこで、我々は光照射によって元のアセンに変換する可溶性 $\alpha$ -ジケトン型前駆体に着目した。前駆体の溶液を塗布した後、光照射によってアセンに変換する「光変換前駆体法」を利用し、塗布法によるアセンの有機半導体デバイスへの応用を報告してきた[1]。その中で、**DTAntDK** を p 型半導体、PC[71]BM

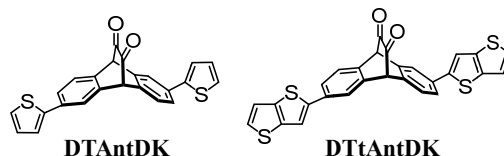
を n 型半導体として用いた p-i-n 型有機太陽電池素子を光前駆体法で作製し、変換効率 1.66% を示すことを報告している[2]。本研究では高効率化のために、チオフェンよりも高い結晶性、電気特性を示すとされているチエノチオフェン[3]を導入した **DTtAntDK** を合成し、有機太陽電池材料への応用を検討した。

## 【結果と考察】

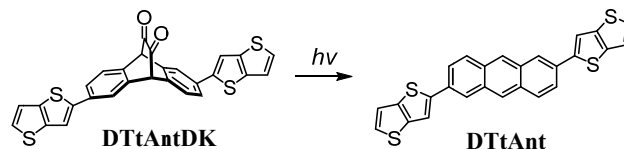
**DTtAntDK** のトルエン溶液に 468 nm の波長の光を照射したところ、UV-vis スペクトルにおいて 325 nm および 339 nm のアントラセン由来の吸収が増加した。また、同様の光照射を重クロロホルム溶液中で行い、経時変化を <sup>1</sup>H NMR で測定した結果、ビスクロ骨格由来の 5.1 ppm のピークが消失した(**Figure 2a, b**)。これらの結果より、光照射によって **DTtAntDK** が **DTtAnt** へ変換していることが示唆された。**DTtAntDK** を用いた有機太陽電池素子の特性についても報告する。また、**DTAntDK** の吸収波長領域を拡張した新規前駆体の合成も行ったので合わせて報告する予定である。



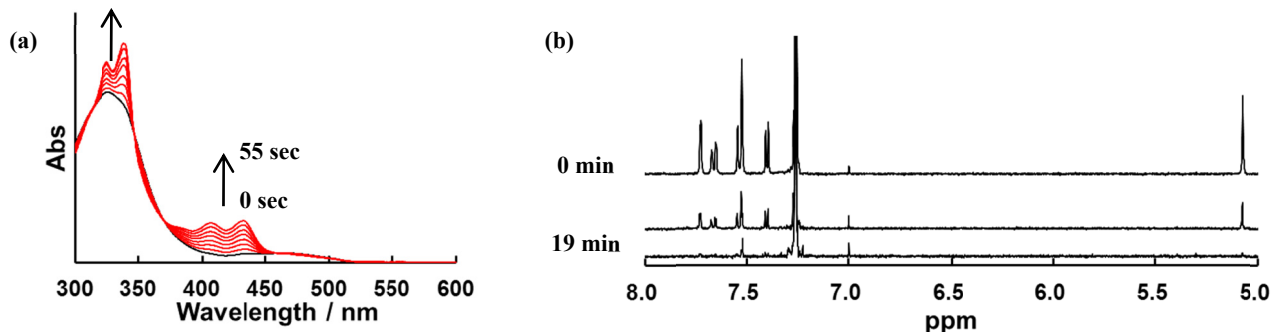
**Scheme 1.** Photoconversion of  $\alpha$ -diketone precursor to parent acenes.



**Figure 1.** Structure of DTAntDK and DTtAntDK.



**Scheme 2.** Photoconversion of **DTtAntDK** to **DTtAnt**.



**Figure 2.** Conversion of **DTtAntDK** to **DTtAnt** by photoirradiation (a) in toluene monitored by UV-vis spectra (b) in  $\text{CDCl}_3$  monitored by  $^1\text{H}$  NMR.

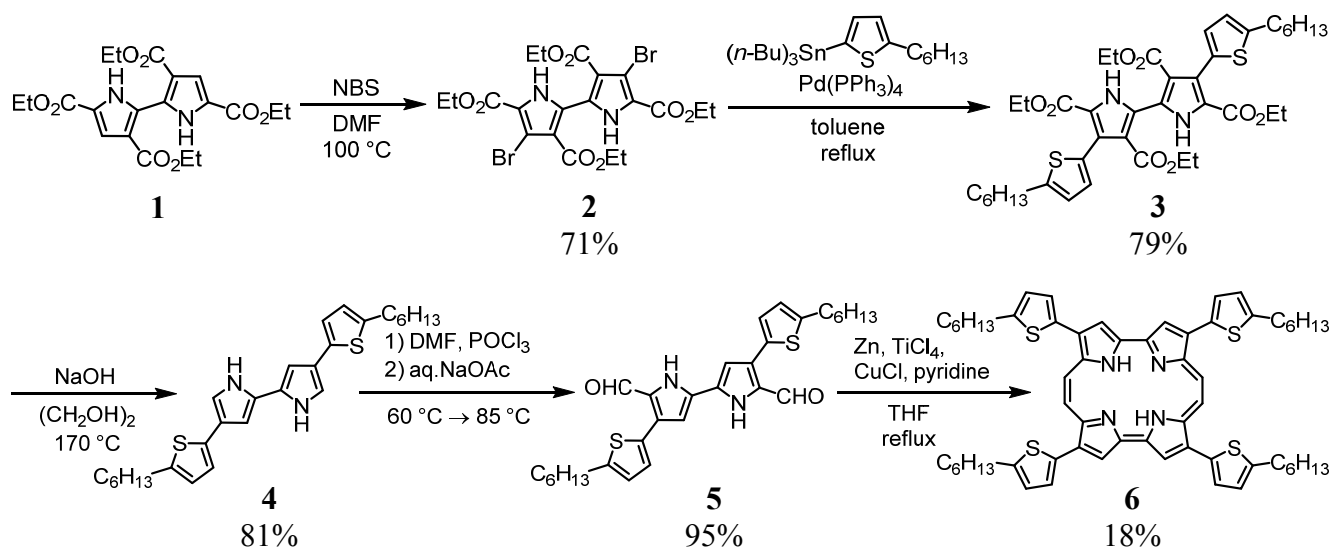
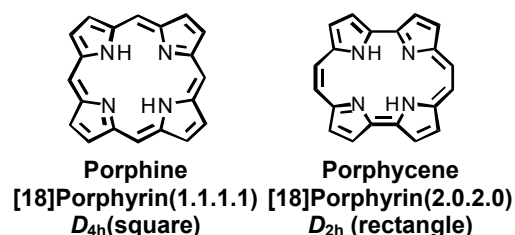
参考文献： [1] M. Suzuki et al. *J. Photochem. and Photobiol. C*. **2013**, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2013.10.003. [2] 山口祐二 他 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会 19a-C6-7. [3] P. Liu et al, *Chem. Mater.*, **2009**, 21, 2727–2732

# アリール基を有するポルフィセンの合成と物性

(奈良先端大物質<sup>1</sup>・JST CREST<sup>2</sup>) ○中岡晴河<sup>1</sup>・葛原大軌<sup>1</sup>・荒谷直樹<sup>1</sup>・山田容子<sup>1,2</sup>

ポルフィセンはポルフィリンの構造異性体であり、 $18\pi$  電子系芳香族化合物である。その特徴として、対称性の低下によって LUMO が低下し、HOMO-LUMO ギャップが小さくなるため近赤外領域に強い吸収を示す事が知られている。また高い平面性を有するため、有機電子材料として有用な特性を示す事が期待される。そこで本研究では、2,7,12,17 位にアリール基を有するポルフィセン誘導体の新たな合成法を開発し、その基本物性を明らかにする事を目的とした。

新たに開発した合成ルートを Scheme 1 に示す。まず、プロピオン酸エチルより 3 段階で合成したビピロールテトラエステル体 **1** を NBS で臭素化し、4,4'-ジブロモビピロール **2** を合成した。これを Stille カップリングによりチエニル基を有するビピロール **3** へと誘導し、脱炭酸と Vilsmeier-Haack 反応を経てジホルミル体 **5** とした。最後に McMurry カップリングさせることでチエニル基を有するポルフィセン **6** の合成に成功した。この合成法では、鍵中間体であるジブロモ体 **2** のクロスカップリング反応により、様々なアリール基を有するポルフィセンの合成が期待される。本発表では合成したポルフィセン誘導体の分光・電気化学特性及び結晶構造についても併せて報告する。



Scheme 1 Synthetic route of thienyl-substituted porphycene

## Synthesis and Properties of Aryl Substituted Porphycenes

Haruka Nakaoka<sup>1</sup>, Daiki Kuzuhara<sup>1</sup>, Naoki Aratani<sup>1</sup> and Hiroko Yamada<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology, <sup>2</sup>CREST, JST

## アモルファス相中におけるシロールと Alq3 の電子移動度の理論的解析

(<sup>1</sup> 阪府大院理、<sup>2</sup>RIMED) ○前田 昂太郎<sup>1</sup>、麻田 俊雄<sup>1,2</sup>、小関 史朗<sup>1,2</sup>

Theoretical study of electron mobility in amorphous phase of silole and Alq3 molecules  
(Osaka Prefecture Univ.) Kotaro Maeda, Toshio Asada, Shiro Koseki

【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大型ディスプレイやスマートフォン、照明などに利用されている。これらの素子の電子輸送層に提案されている分子として、シロール分子がある。シロール分子とは、シクロペンタジエンの飽和炭素原子を Si 原子に置き換えた五員環からなる誘導体の総称である。電子輸送層の電子輸送効率が向上すれば、有機 EL ディスプレイの発光効率の向上につながる。シロール分子の一例として提案されている PyPySPyPy (図 1) は、優れた電子輸送効率と安定性を有することが報告されている。<sup>1,2</sup> ここでは、QM/MM MD シミュレーションおよび Marcus 理論を用いて、PyPySPyPy のアモルファス相中における電子移動度の理論的解析を行ったので報告する。

【計算方法】 343 個の PyPySPyPy 分子を含む基本セルを作成し、周期境界条件を適用した力場の MD シミュレーションを実行しアモルファス状態のモデル系を作成した。(図 2)

PyPySPyPy には 2 つの安定な異性体が存在する。1 つは trans-cis-cis-trans(tcct)型で、もう 1 つは trans-cis-trans-trans(tctt)型である。モデル系はこれらの異性体のエネルギー差を考慮して、ボルツマン分布から、tcct264 個および tctt79 個を含むように作成した。

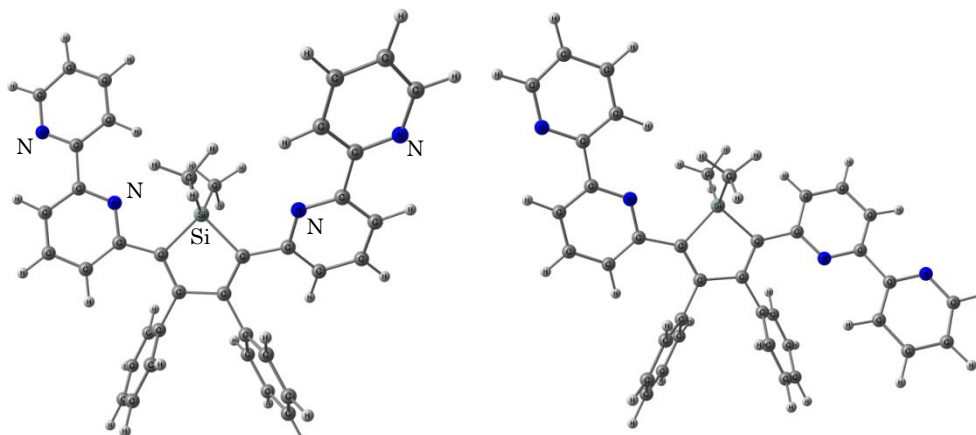


図 1 PyPySPyPy の構造異性体 (左)tcct 型、(右)tctt 型

続く QM/MM MD シミュレーションは、QM 領域に M06/6-31G、MM 領域に Amber99 力場を適用し、温度 300K のもと、10ps について実行した。得られた構造に対して、分子間相互作用と電荷移動積分の計算を行った。

電荷移動速度は次に示す Marcus の式を用いた。

$$k = \frac{2}{\hbar} \frac{t^2}{\sqrt{4\pi \lambda k_B T}} \exp \left\{ -\frac{(\Delta G + \lambda)^2}{4\lambda k_B T} \right\} \quad (1)$$

$\lambda$  は再配置エネルギーで、電子が移動した際に生じる構造変形エネルギーを表しており、 $t$  は電荷移動積分、 $\Delta G$  は自由エネルギー変化、 $k_B$  はボルツマン定数、 $\hbar$  はプランク定数、および  $T$  は温度である。<sup>3</sup>

【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、最近接原子間距離が 5Å 以内に存在する分子が 14 個見つかった。この中で、分子間相互作用が -10.0kcal/mol 以下のものは 3 個存在した。(図 3) これらは主に  $\pi$ - $\pi$  スタッキングおよび T 型の相互作用で説明することができる。

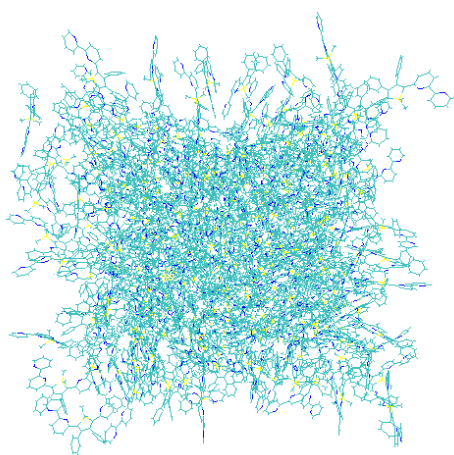


図 2 MD シミュレーションのスナップショット

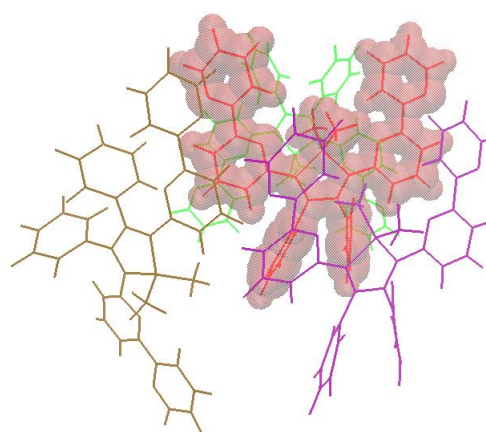


図 3 分子間相互作用が-10.0kcal/mol 以下をとる 3 個の分子

また、これらの分子間相互作用が大きい分子対について電荷移動積分を計算したところ、LUMO と LUMO の組み合わせ以外に、LUMO と LUMO+1 等、エネルギー準位が高い非占有軌道との組み合わせのほうが電子移動積分が大きく、電子移動に大きく寄与する可能性があるものが見つかった。

電子移動度の値は、式(1)で示したとおり、電荷移動積分の他に再配置エネルギーおよび自由エネルギー変化が含まれる。これらについても現在解析中であり、詳細は当日に発表する。

#### 【参考文献】

1. H. J. Son, W. S. Han, K. R. Wee, *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 8964-8973
2. S. Yin, Y. Yin, Q. Li, *J. Phys. Chem.*, A 2006, 110, 7138-7143
3. E. F. Valeev, V. Coropceanu, D. A. da Silva Filho et al., *Chem. Rev.*, 2007 107 926.

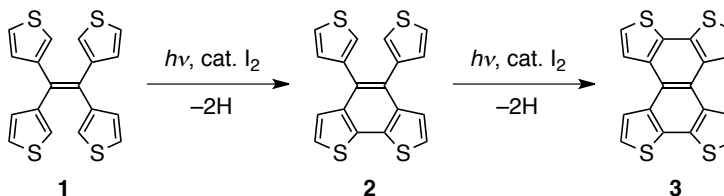
# 光環化反応を利用したチオフェン縮環型多環芳香族化合物の合成

(<sup>1</sup> 阪府大院工・<sup>2</sup> 阪府大 RIMED)

○大垣拓也<sup>1</sup>・山本惇司<sup>1</sup>・太田英輔<sup>1,2</sup>・水野一彦<sup>1,2</sup>・池田 浩<sup>1,2,\*</sup>

【序】 近年、多環芳香族化合物、とりわけチオフェン縮環多環芳香族は、有機電界効果トランジスタ (OFET) などの有機エレクトロニクス分野において注目されている<sup>1</sup>。

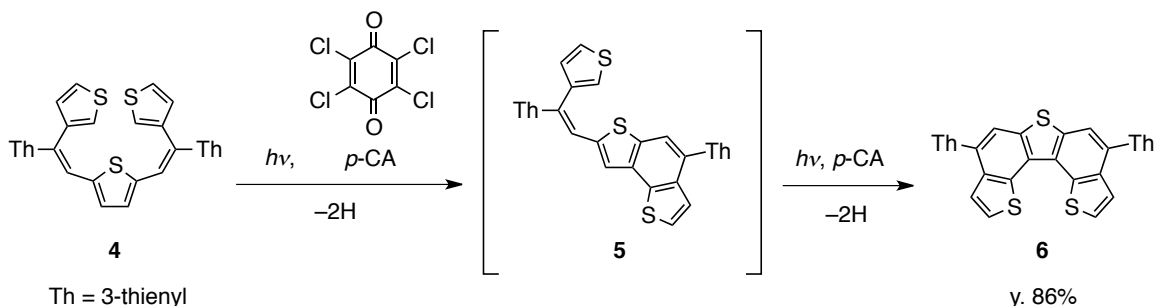
当研究室では最近、テトラ(3-チエニル)エテン (**1**, Scheme 1) の光環化反応によるチオフェン縮環化合物 **2** および **3** の合成について報告した<sup>2</sup>。しかしながら、立体障害の大きい四置換エテンである前駆体 **1** の合成の困難さが課題となっていた。そこで、本研究では **1** のテトラチエニルエテン骨格より立体障害の小さなトリチエニルエテン部位を有する 2,5-ビス[2,2-ジ(3-チエニル)エテニル]チオフェン (**4**, Scheme 2) の光環化反応を利用して、新規トリチア[5]ヘリセン **6** の合成を行った。



**Scheme 1.** Synthesis of **2** and **3** using photocyclization–dehydrogenation sequences starting with **1**.

【結果と考察】 前駆体 **4** はチオフェンを出発物質として、全 3 段階で比較的容易に合成した。まず、**4** の 10 mM CDCl<sub>3</sub> 溶液に Rayonet ランプ ( $\lambda_{\text{EX}} = 350 \text{ nm}$ ) を用いて、8 時間直接光照射を行ったところ、**6** は転換率 100%、収率 13% でしか得られなかった。そこで、種々の添加剤共存下での **4** の光反応を検討した。その結果、*p*-クロラニル (*p*-CA) 共存下で、**4** の 10 mM CDCl<sub>3</sub> 溶液に高圧水銀灯 ( $\lambda_{\text{EX}} > 313 \text{ nm}$ ) を用いて、50 分間光照射すると、**6** が転換率 100%、収率 86% で生成することが分かった。このことから、**6** の生成において、**4** と *p*-CA との間での光誘起電子移動反応が鍵段階であること、また、*p*-CA はアクセプターとしてだけでなく、脱水素化剤としても働いていることが示唆された。

本発表では、**4** の光環化反応機構の詳細と生成物 **6** の各種物性についても議論する。



**Scheme 2.** Synthesis of **6** using photocyclization–dehydrogenation sequences starting with **4** in the presence of a stoichiometric amount of *p*-CA.

## 【参考文献】

- (1) Takimiya, K.; Shinamura, S.; Osaka, I.; Miyazaki, E. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4347–4370.
- (2) Yamamoto, A.; Ohta, E.; Kishigami, N.; Tsukahara, N.; Tomiyori, Y.; Sato, H.; Matsui, Y.; Kano, Y.; Mizuno, K.; Ikeda, H. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 4049–4053.



## [2.2]パラシクロファン骨格を有する ジアロイルメタナートボロンジフロリド誘導体の結晶構造と光学特性

(<sup>1</sup> 阪府大院工・<sup>2</sup> 阪府大 RIMED) ○田中未来<sup>1</sup>・村岡峻祐<sup>1</sup>・酒井敦史<sup>1</sup>・  
太田英輔<sup>1,2</sup>・水野一彦<sup>1,2</sup>・池田 浩<sup>1,2,\*</sup>

【序】 ジアロイルメタナートボロンジフロリド **1** は、溶液中のみでなく固体状態でも蛍光を示すことから、固体蛍光材料として注目されている (Chart 1)<sup>1</sup>。我々は、**1** の発光特性に関する研究において、溶液中では、濃度上昇に伴って発光ドメインが励起モノマーからエキシマーへと変化し、同時に発光色も、青から白を経て黄色へと変化することを明らかにした<sup>2</sup>。また、結晶状態では置換基のかさ高さにより、分子間のベンゼン環の重なり方が制御されることで発光種も変化し、励起モノマーやエキシマーだけでなく、三分子以上が関与する「励起マルチマー」が形成されることを指摘した<sup>3</sup>。しかし、これまでの研究は対称に置換基を導入した誘導体に限られており、非対称のものは未検討であった。そこで本研究では、[2.2]パラシクロファン骨格を **1** に非対称に置換した **2** (Chart 2) を合成し、関連体 **3**, **4** と比較しつつ、**2** の結晶構造と光学特性を評価した。

【結果と考察】  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中における蛍光特性を比較したところ、**2**, **3** はそれぞれ  $\lambda_{\text{FL}} = 546 \text{ nm}$ ,  $430 \text{ nm}$  に極大をもつ蛍光を示し、**2** の方が約  $100 \text{ nm}$  長波長シフトしていた (Fig. 1, 破線)。密度汎関数理論計算より、**1** と同様に **3** の HOMO および LUMO は分子全体に非局在化しているが、**2** の HOMO はシクロファン上に、LUMO は母骨格上に局在化していることがわかった。このことから、**2** は光励起により電荷移動型の励起状態を形成することが示唆され、そのため、**3** に比べて長波長シフトした蛍光を示したと考えられる。次に、結晶中での蛍光スペクトルを測定したところ (Fig. 1, 実線)、**2**, **3** はそれぞれ  $\lambda_{\text{FL}} = 515$  および  $481 \text{ nm}$  に極大をもつ蛍光を示した。 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中と比較して、**1** と同様に **3** の蛍光は結晶状態の方が  $50 \text{ nm}$  長波長シフトするが、興味深いことに、**2** は結晶状態の方が  $30 \text{ nm}$  短波長シフトすることがわかった。X 線結晶構造解析から、**1** と同様に **3** には分子間でベンゼン環の重なりが存在するが、**2** ではシクロファン骨格のかさ高さのため重なりが存在しないことがわかった (Fig. 2)。このため、**2** では複数分子が関与する発光種が形成されず、**3** の結晶のように  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中に比べ長波長シフトした蛍光を示さないものと考えられる。

発表当日は、ボロン錯体 **2**, **3** の結晶構造と光学特性の詳細を、関連体 **4** も交えて議論する。

Chart 1.

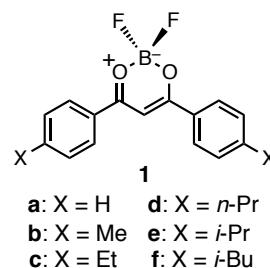


Chart 2.

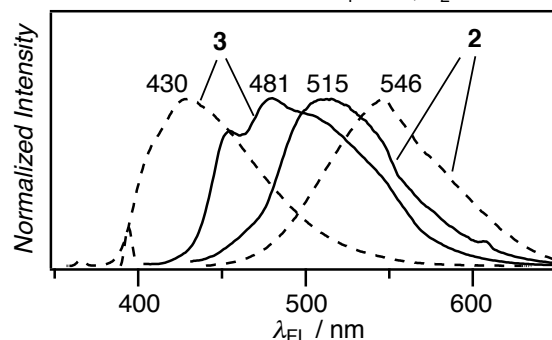
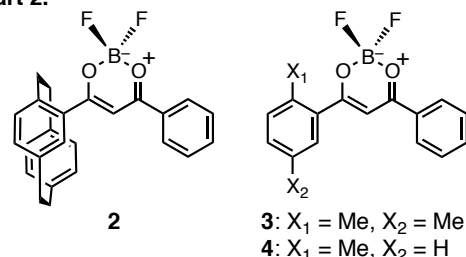


Fig. 1. Fluorescence spectra of **2** and **3** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (dashed) and in the crystalline state (solid).

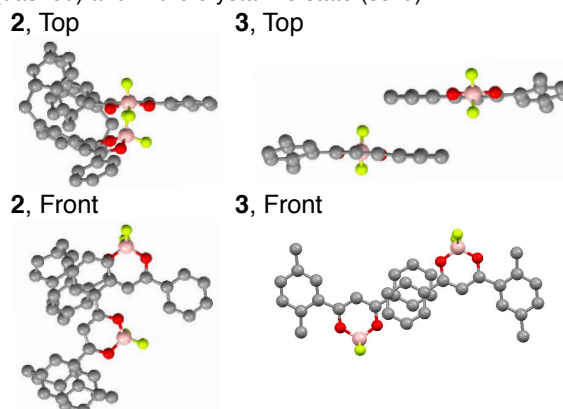


Fig. 2. Packing structures of **2** (left) and **3** (right) determined by X-ray crystallographic analyses.

1) Mirochnik, A. G. *et al. J. Fluoresc.* **2006**, *16*, 279–286.

2) Sakai, A.; Tanaka, M.; Ohta, E.; Yoshimoto, Y.; Mizuno, K.; Ikeda, H. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 4138–4141.

3) Tanaka, M.; Ohta, E.; Sakai, A.; Yoshimoto, Y.; Mizuno, K.; Ikeda, H. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 4380–4384.

# 14 族ヘテロール縮環型シクロオリゴチエニレン： 電子的性質の理論化学的検討と合成研究

(<sup>1</sup>阪府大院工・<sup>2</sup>阪府大RIMED) O青木 徹<sup>1</sup>・太田英輔<sup>1,2</sup>・池田 浩<sup>1,2,\*</sup>

【序】 14 族ヘテロールの一つであるシロール (図 1a, X = Si) は, シリレン部の  $\sigma^*$  軌道とブタジエン部の  $\pi^*$  軌道の間に  $\sigma^*-\pi^*$  共役が生ずる (図 1b) ため, シクロペンタジエンと比較して LUMO のエネルギー準位 ( $E_{\text{LUMO}}$ ) が著しく低い<sup>1</sup>. この性質を利用したシロールを基盤とする電子輸送材料が, 近年注目を集めている<sup>2,3</sup>. 本研究では他の 14 族ヘテロールでも同様に  $E_{\text{LUMO}}$  の低下が期待できるのではないかと考え, シクロオリゴチエニレン **1**, **2** を Si, Ge, および Sn で架橋した **3a-c**, **4a-c** (図 2) を設計した. 発表ではこれらの最安定構造ならびに  $E_{\text{LUMO}}$  の理論化学的評価と, 合成の検討について結果を報告する.

【実験, 結果および考察】 まずゲルマノール (図 1a, X = Ge) とスタンノール (X = Sn) について密度汎関数理論 (Density Functional Theory; DFT) 計算を行ったところ, これらはいずれも  $\sigma^*-\pi^*$  共役を発現し,  $E_{\text{LUMO}}$  が著しく低いことが示唆された. 次に Si 架橋体 **3a** と **4a** の DFT 計算を行ったところ, それらの最安定構造はそれぞれボウル型, 平面型であり, いずれも LUMO には  $\sigma^*-\pi^*$  共役が発現していた (図 3). その結果, **3a** と **4a** の  $E_{\text{LUMO}}$  はそれぞれ -1.90 eV, -1.45 eV と, 架橋のない **1**, **2** の  $E_{\text{LUMO}}$  (-1.15 eV, -0.71 eV) に比べていずれも 0.75 eV ほど低下していることがわかった. Ge や Sn で架橋した **3b-c**, **4b-c** についても同様に  $E_{\text{LUMO}}$  の低下が期待される.

そこで次に **3**, **4** の合成を検討した. はじめに, チオフェンを出発物質とする既知の方法により前駆体 **1**, **2** を合成した<sup>4,5,6</sup>. 続いて **3a**, **4a** の合成を, **1**, **2** の *t*-BuLi によるリチオ化と続く  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  による処理によって検討したが, これらはまだ得られていない. 生成物の <sup>1</sup>H NMR, FAB-mass, IR の各種スペクトルでは, シラノール誘導体 ( $\text{R}'_3\text{Si}-\text{OH}$ ) が観測された. これは, **1**, **2** の Si 架橋は進行したものの, その生成物が系中で分解した結果であると考えられる.

現在, **1** と **2** の Ge および Sn 架橋による **3b-c** と **4b-c** の合成を検討中である.

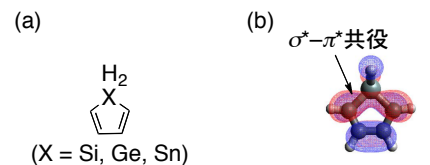


図1. (a)14族ヘテロール, (b) シロールの LUMOの分布 (B3LYP/6-31G\*).

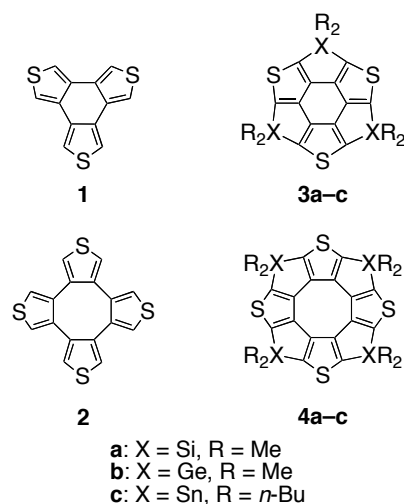


図2. 基質**1-4**の構造式.

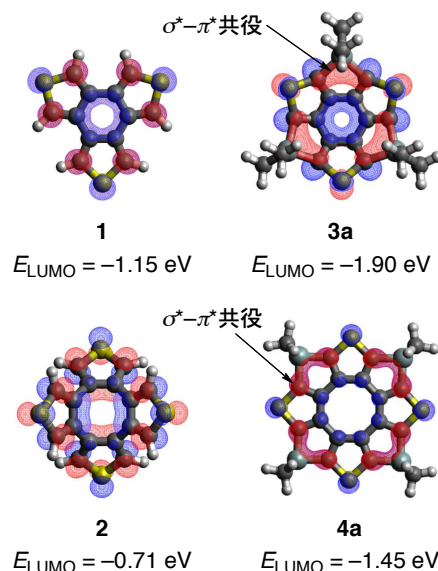


図3. 基質**1**, **2**, **3a**, および**4a**の最適化構造と LUMOの分布 (B3LYP/6-31G\*).

【参考文献】 (1) Yamaguchi, S.; Tamao, K. *J. Syn. Chem. Jpn.* **1998**, 56, 500–510. (2) Kim, W.; Pililis, L. C *et al. Chem Mater.* **2004**, 16, 4681–4686. (3) Chan, K. L.; Mckiernan, M. J. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7662–7663. (4) Honciuc, A.; Metzger, R. M. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 8310–8319. (5) Zhou, Z.-H.; Yamamoto, T. *J. Organomet. Chem.* **1991**, 414, 119–127. (6) Partra, A.; Wijsboom, Y. H. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8814–8818.



# ナフト縮環部を有する 48 $\pi$ 系シクロドデカチエニレンの合成研究

(阪府大院工<sup>1</sup>・阪府大 RIMED<sup>2</sup>)    ○大和田琢磨<sup>1</sup>・太田英輔<sup>1,2</sup>・池田 浩<sup>1,2,\*</sup>

【序】 48 $\pi$ 系のシクロドデカチエニレン (図 1a, 太線部) は, 反芳香族性に基づく低い HOMO-LUMO ギャップ ( $\Delta E_{H-L}$ )<sup>1</sup> が予測されている興味深い化合物であるが, 誘導体を含め研究例は数少ない. そこで本研究では, 溶解性の向上を期待してジヘキシルナフト縮環部を導入した新規 48 $\pi$ 系シクロドデカチエニレン **1a** (図 1a) の合成とその密度汎関数理論 (density functional theory; DFT) 計算による評価を行った.

【実験, 結果及び考察】 簡便化のため基質 **1a** からヘキシル基を除いた母骨格 **1b** の DFT 計算によれば, **1b** はやや歪 (ゆが) んだ平面構造をしており, またその  $\Delta E_{H-L}$  の値は 2.52 eV と非環状オリゴチエニレンなどの構造類縁体<sup>1</sup> に比べ, 低い値であった (図 1b). また, (非) 芳香族性の判断の指標となる NICS(0) 値は +1.0 と算出された. 従って, 基質 **1** は低い  $\Delta E_{H-L}$  を実現する 48 $\pi$ 系反芳香族化合物であることが期待される.

スキーム 1 に示す経路に従って, **1a** の合成に着手した. 出発原料を **2** として 3 段階で **5** を合成し, 塩化鉄 (III) による 6 $\pi$ 電子環状反応により **6** を得て, **6** のチオフェン部の a 位のジブromo化により, **7** を合成した. 現在, カップリングによるボロン酸エステル **8** の合成の途上である.

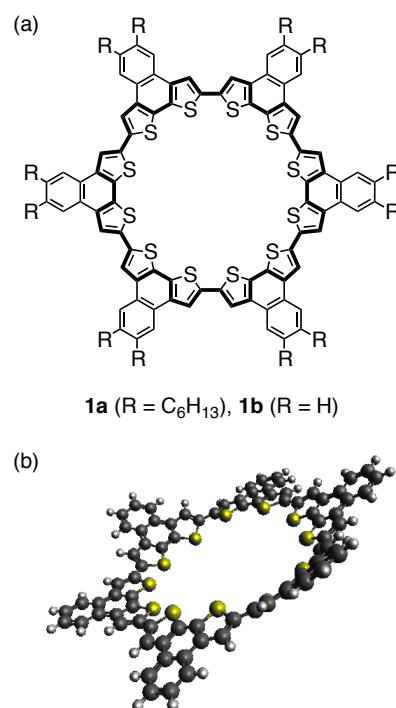
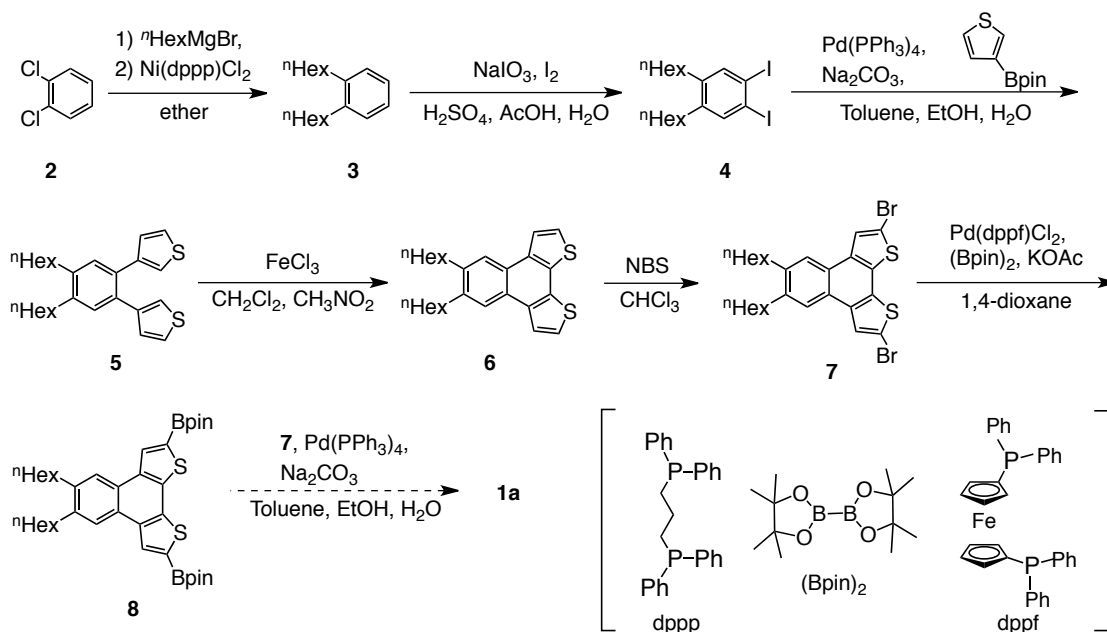


Fig. 1. (a) Structural formula of substrate **1**. (b) Optimized structure of **1b** calculated by using DFT method [B3LYP/6-31G\*\*].



【参考文献】 1. Zade, S. S.; Bendikov, M. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2972–2981.

2. Zhou, Q.; Carroll, P. J.; Swager, T. M. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1294–1301.

# 分子間エネルギー移動反応により引き起こされる メチレンシクロプロパン誘導体の「励起状態C-C結合開裂—発光」

(<sup>1</sup>阪府大院工・<sup>2</sup>阪府大RIMED)

○木戸大希<sup>1</sup>・松井康哲<sup>1</sup>・太田英輔<sup>1,2</sup>・池田 浩<sup>1,2,\*</sup>

【序】 これまでに当研究グループではメチレンシクロプロパン (MCP) 類から発生する励起三重項トリメチレンメタン (TMM) 類の熱ルミネッセンスの観測, およびこの励起三重項 TMM を発光子とした革新的な「有機ラジカル EL」について報告してきた<sup>1,2</sup>.

この励起 TMM の発光特性を評価するため, 従来ではダブルレーザーフラッシュフォトリシス (DLFP) により起こる光誘起電子移動反応を利用した研究が行われていたが, アクセプターとの電子移動消光による励起 TMM の失活に問題があり, 正確な蛍光量子収率 ( $\Phi_{FL}$ ) 及び蛍光寿命 ( $\tau_{FL}$ ) の値の決定には至らなかった. そこで本研究では, 三重項を経由した MCP 転位を用いることで従来の問題を解決できるものと考え, 2,2-ビス(4-ビフェニル)-1-メチレンシクロプロパン (**1**, Fig. 1) を合成し, そのベンゾフェノン (BP) 増感三重項エネルギー移動 (ET) 反応を検討した. その結果, 励起 TMM ( $^3\mathbf{2}^{**}$ ) の  $\Phi_{FL}$ ,  $\tau_{FL}$  を決定することに成功しただけでなく, 予期しないことに,  $^3\mathbf{1}^*$  から直接  $^3\mathbf{2}^{**}$  が発生し, その発光が観測される「励起状態 C-C 結合開裂—発光」系が見出された.

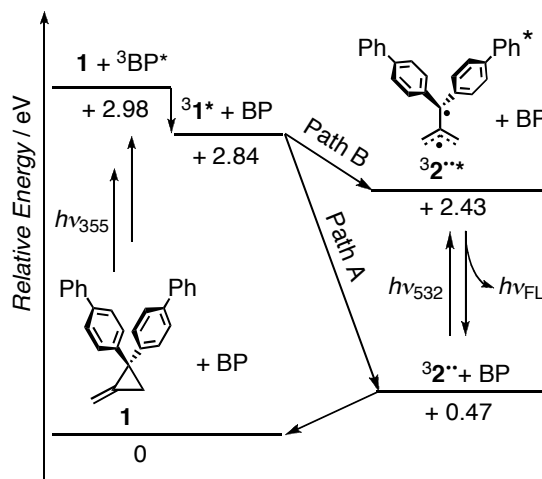


Fig. 1. An energy diagram for BP-sensitized ET reaction of **1**.

【実験, 結果および考察】 ET 過程の可能性を検証するため, ベンゼン中における  $^3\text{BP}^*$  の **1** による消光速度定数を求めると,  $k_q = 2.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  となり, これはベンゼン中の拡散律速速度定数の約 1/5 程度であることから,  $^3\text{BP}^*$  から **1** への効率のよい ET が確認できた.

次に, **1** と BP のベンゼン溶液に, レーザー光 (355 nm) を照射したところ, 530 nm に現れた過渡吸収が速やかに減衰するとともに 379 nm の過渡吸収が増大した (Fig. 2). これは  $^3\text{BP}^*$  ( $\lambda_{AB} = 530 \text{ nm}$ ) から **1** への ET で生成した  $^3\mathbf{1}^*$  の開環反応により, 中間体  $^3\mathbf{2}^{**}$  ( $\lambda_{AB} = 379 \text{ nm}$ ) が発生したことを示している (Fig. 1, Path A). 時間依存密度汎関数理論計算では, 480 nm 付近に  $^3\mathbf{2}^{**}$  の禁制遷移が示唆されたため,  $^3\text{BP}^*$  が消失した後でも 530 nm 付近に  $^3\mathbf{2}^{**}$  の禁制遷移の過渡吸収が存在すると推測される. そこで第一レーザー照射の 4  $\mu\text{s}$  後に第二レーザー (532 nm) を照射したところ, 635 nm に発光が観測された. この発光は, 系中に存在する他のどの化合物の発光とも波長が異なるため,  $^3\mathbf{2}^{**}$  からの蛍光と帰属した. また,  $^3\mathbf{2}^{**}$  の  $\Phi_{FL}$  を, ローダミン B の  $\Phi_{FL}$  を基準とした相対法を用いて約 0.029, 時間変化解析により  $^3\mathbf{2}^{**}$  の  $\tau_{FL}$  を約 130 ns と決定した.

さらに興味深いことに, 第一レーザー照射のみでも 635 nm にピークをもつ発光スペクトルが観測された (Fig. 3). この結果より  $^3\mathbf{1}^*$  から直接  $^3\mathbf{2}^{**}$  が発生する経路も示唆され (Fig. 1, Path B), この反応系が, 数少ない「励起状態 C-C 結合開裂—発光」系であることが明らかとなった.

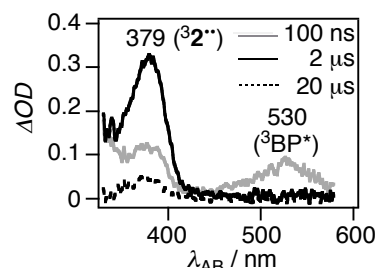


Fig. 2. Transient absorption spectra observed upon LFP of  $\text{C}_6\text{H}_6$  containing **1** and BP.

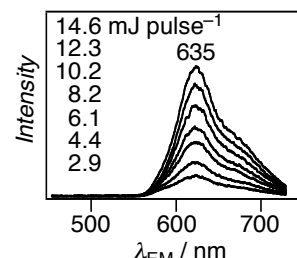


Fig. 3. Transient emission spectra of  $^3\mathbf{2}^{**}$  observed upon LFP of  $\text{C}_6\text{H}_6$  containing **1** and BP.

## 【参考文献】

- 1) Namai, H.; Ikeda, H.; Mizuno, K. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9032–9036.
- 2) Matsui, Y.; Kawahara, D.; Ohta, E.; Ikeda, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 7064–7069.

# $\pi$ 共役拡張型配位子を有する有機イリジウム(III)錯体の合成と発光特性

大阪府立大学大学院工学研究科

井川 茂・八木 繁幸・前田 壮志・中澄 博行

有機イリジウム錯体に代表されるりん光性有機金属錯体は蛍光色素と異なり、電界励起において理論上 100%の内部量子効率期待できることから、有機 EL 用発光材料として注目されている。有機イリジウム錯体の発光特性は、一般的にアリールピリジン類からなるシクロメタル化( $C^N$ )配位子によって調整される。本研究では、 $C^N$  配位子の $\pi$ 共役を系統的に拡張させた錯体 **Ir-1a-e** (Fig. 1) を合成し、 $C^N$  配位子が発光特性に与える影響について検討する。

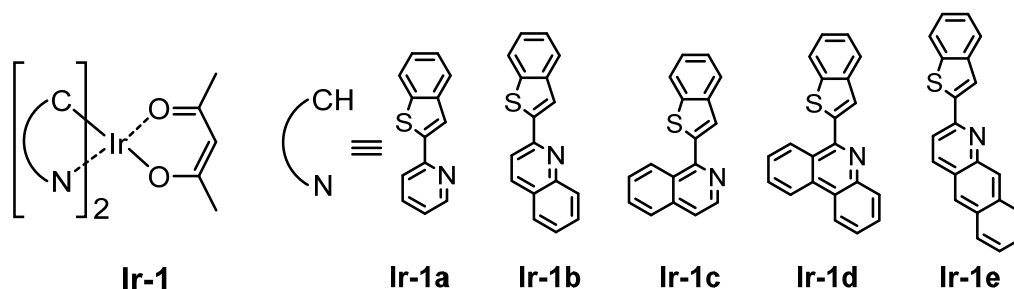


Fig. 1. Structures of **Ir-1a-e**.

Thompson 型ビスシクロメタル化イリジウム錯体と同様の構造をもつ **Ir-1a-e** は、既報に従って合成した [1]。Fig. 2 に  $CH_2Cl_2$  溶液中、298 K 下におけるこれら錯体の発光 (PL) スペクトルを示すが、 $C^N$  配位子の $\pi$ 共役系の拡張に伴って最大発光極大波長( $\lambda_{PL}$ )が 614 nm (**Ir-1a**)から 744 nm (**Ir-1e**)まで長波長化した。発光寿命 ( $\tau_{PL}$ )を評価したところ、 $\tau_{PL}$  値は 0.68–1.8  $\mu\text{sec}$  の一成分で観測され、得られた発光はりん光であることがわかった。また、発光量子収率( $\Phi_{PL}$ )を測定したところ、**Ir-1a-e** でそれぞれ 0.15、0.25、0.11、0.26、0.082 となり、特に **Ir-1d** では、 $\lambda_{PL} = 714$  nm と近赤外領域で発光するにもかかわらず比較的高い  $\Phi_{PL}$  を示した。本発表では、**Ir-1a-e** をりん光ドーパントに用いた高分子 EL 素子(PLED)の電界発光特性についても議論する。

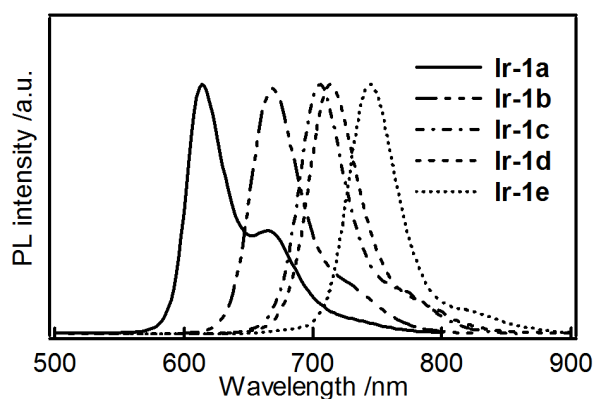
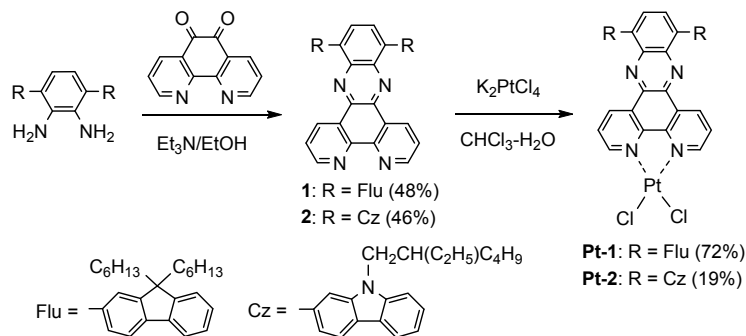


Fig. 2. PL spectra of **Ir-1a-e** (10  $\mu\text{M}$ ).

[1] Lamansky, S. *et al. Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1704.

【序】ドナー部位とアクセプター部位によって構成される  $\pi$  共役化合物はしばしば、強い分子内電荷移動 (ICT) に基づく特異的な光吸収・発光特性を示す。本研究では、ジピリド[3,2-*a*:2',3'-*c*]フェナジン (以下、ジピリドフェナジン) をアクセプター部位とし、その 10 位および 13 位に一連のドナー性原子団を導入した D-A-D 型  $\pi$  共役化合物を合成し、その発光特性について検討した。

【実験】ジピリドフェナジンをアクセプター部位とする一連の D-A-D 型  $\pi$  共役化合物は、Scheme 1 に従って合成した。これら化合物の紫外可視吸収 (UV-vis) および発光 (PL) スペクトルに関して、溶液サンプルは脱酸素処理を施した後に測定し、PMMA 薄膜サンプルは不活性ガス雰囲気下で測定した。



Scheme 1. Synthesis of dipyrrophenazine-based D-A-D molecules.

【結果と考察】化合物 **1** と **2** のトルエン中における UV-vis スペクトルを測定したところ、315 nm 付近にドナー性原子団由来の強い吸収帯が観測され、また、440 nm 付近に比較的弱い吸収帯が認められた。DFT 計算から、後者の遷移はドナー性原子団を含む共役鎖からジピリドフェナジンへの ICT に基づく遷移であることが示唆された。一方、PL スペクトル (トルエン中) では、**1** と **2** ともに黄緑色蛍光を示し、発光極大 ( $\lambda_{\text{PL}}$ ) はそれぞれ 555 nm および 539 nm であった。これらの化合物はいずれも、0.95 以上の高い PL 量子収率 ( $\Phi_{\text{PL}}$ ) を示した (**1**,  $\Phi_{\text{PL}} = 0.99$ ; **2**,  $\Phi_{\text{PL}} = 0.95$ )。 **1** と **2** の PL は溶媒効果を受け、溶媒の極性によって  $\lambda_{\text{PL}}$  が著しく変化する。例えば、Fig. 1 に示すように、**1** の  $\lambda_{\text{PL}}$  はヘキサン中で 519 nm であるが、極性の増大に伴って赤色シフトを示し、DMSO 中では 596 nm にまで達した。この PL の溶媒依存性は、**1** と **2** の最低励起状態が ICT 遷移に基づくことを示唆するものである。 **1** と **2** の PMMA 薄膜中における PL 特性についても検討したところ、溶液中に比べて  $\Phi_{\text{PL}}$  は低下するが比較的高い効率で蛍光を与えることがわかった。

さらに我々は、**1** と **2** が白金 (II) と錯形成することで得られる錯体 **Pt-1** と **Pt-2** の PL 特性についても検討した。これら化合物のトルエン中における  $\lambda_{\text{PL}}$  はそれぞれ 589 nm ( $\Phi_{\text{PL}} = 0.21$ ) および 600 nm ( $\Phi_{\text{PL}} = 0.38$ ) であり、**1** と **2** に比べてそれぞれ 34 nm および 61 nm の赤色シフトが認められた。**Pt-1** と **Pt-2** の PL 寿命はともにナノ秒オーダーであることから、得られた PL は蛍光であると考えられる。よって、白金 (II) はりん光を引き起こす重原子としてではなくルイス酸として機能し、ICT を促進していることが示唆された。

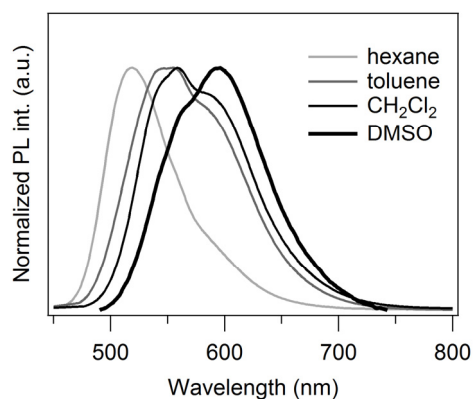


Fig. 1. Photoluminescence spectra of **1** in various solvents.



# 塗布可能なジナフトチエノチオフェン前駆体を用いた 有機電界効果トランジスタの高移動度化

## Improvement of Field-Effect mobility of Organic Field-Effect Transistors using a solution-processable DNTT Precursor

大阪府立大<sup>1</sup>, 大阪府立大 分子エレクトロニックデバイス研<sup>2</sup>, 帝人融合技研<sup>3</sup>

○阿部聡一郎<sup>1</sup>, 永瀬 隆<sup>1,2</sup>, 木村 友<sup>1</sup>, 小林隆史<sup>1,2</sup>, 濱口梓<sup>3</sup>, 池田吉紀<sup>3</sup>, 内藤裕義<sup>1,2</sup>

Osaka Pref. Univ.<sup>1</sup>, RIMED<sup>2</sup>, Teijin Ltd.<sup>3</sup>,

○S. Abe<sup>1</sup>, T. Nagase<sup>1,2</sup>, Y. Kimura<sup>1</sup>, T. Kobayashi<sup>1,2</sup>, A. Hamaguchi<sup>3</sup>, Y. Ikeda<sup>3</sup>, H. Naito<sup>1,2</sup>

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

**1. はじめに** ジナフトチエノチオフェン (DNTT) [1]に*N*-フェニルマレイミドを付加した DNTT 前駆体 (図 1[2]) は、有機溶剤に溶解性を示し、塗布成膜後の熱変換から DNTT 薄膜が可能となる。スピンコート膜を用いたトップコンタクト型有機 FET において、 $0.1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  程度の電界効果移動度が報告されている[2]。しかし、実用化に際しては、ソース/ドレイン (S/D) 電極の微細化に有利なボトムコンタクト構造での高移動度化が求められる。そこで本研究では、DNTT 前駆体を用いたボトムコンタクト型有機 FET の高移動度化を目的とし、自己組織化単分子膜 (SAM) を用いた電極/半導体界面修飾の効果を調べた。

**2. 実験** 図 1 に本研究における素子構造を示す。 $n^+$ -Si/SiO<sub>2</sub> 基板上に Cr/Au の S/D 電極を形成した後、Au/DNTT 間のホール注入障壁を低減させるため、Au 電極表面を pentafuororothiophenol (PFTP) で SAM 処理した。クロロホルムに溶解した DNTT 前駆体をドロップキャストした後、200 °C 程度で熱処理し、DNTT 膜を形成した。この際、DNTT 前駆体膜上に CYTOP 塗布膜を積層した状態で熱処理を行うことで、PFTP 処理電極と DNTT との接触が改善できることが分かった。

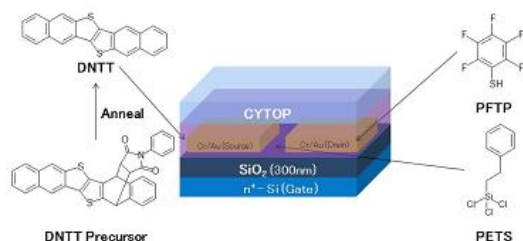


Fig. 1. Device structure of bottom-contact OFETs based on the soluble DNTT precursor fabricated in this study.

**3. 結果及び考察** 図 2(a)及び 2(b)にそれぞれ CYTOP 層を有さない素子と有する素子の電極境界近傍の偏光顕微鏡像を示す。PFTP 処理電極における針状結晶の形成が CYTOP 層を用いるこ

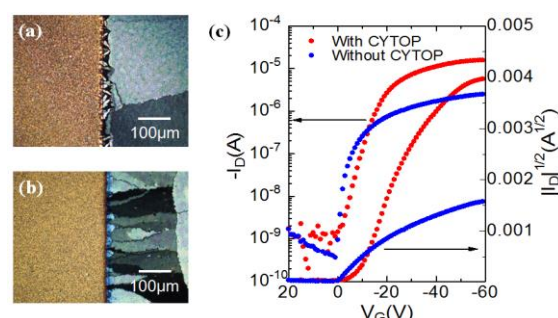


Fig. 2. Polarized optical microscope images of regions around PFTP-treated Au electrodes for bottom-contact DNTT FET fabricated (a) without and (b) with CYTOP layers. (c) Transfer characteristics of both DNTT FETs.

とで抑制されていることが分かる。これは、CYTOP 積層によって結晶成長が二次元方向に制限されることで、基板と電極での結晶成長の違いが緩和されたためであると考えられる。図 2(c)に各素子の伝達特性を示す。CYTOP 層を有する素子では、電極/半導体界面の SAM 処理による効果が得られ、最大で  $0.35 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  までの移動度向上が可能であることが分かった。更に、図 3 に示す様に、CYTOP 層を有する素子では短チャネル化の際にドメイン境界を減少させることが可能であることが分かった。詳細については、当日報告する。

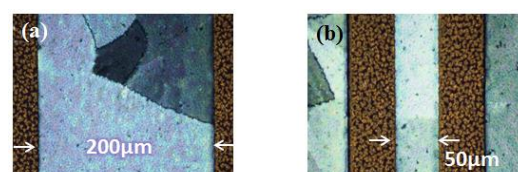


Fig. 3. Polarized optical microscope images of devices with channel lengths of (a) 200 μm and (b) 50 μm.

**謝辞** 本研究にご協力いただきました日本化薬株式会社に深く感謝いたします。

**参考文献** [1] T. Yamamoto and K. Takimiya, J. Am. Chem. Soc. **129**, 2224 (2007). [2] Y. Ikeda, T. Negishi, S. Ohmori, T. Shiro, and K. Takimiya, Proc. International Display Workshops, 1701 (2010).

# インピーダンス分光による狭バンドギャップ有機薄膜太陽電池における負の静電容量の解析

## Analysis of negative capacitance in PTB7:PC<sub>71</sub>BM bulk heterojunction solar cells by impedance spectroscopy

大阪府大工<sup>1</sup>, 大阪府大分子エレクトロニックデバイス研<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup>

○大面 隆範<sup>1</sup>, 小林 隆史<sup>1,2</sup>, 永瀬 隆<sup>1,2</sup>, 内藤 裕義<sup>1,2,3</sup>

Osaka Pref. Univ.<sup>1</sup>, RIMED<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup>

○T.Otsura<sup>1</sup>, T. Kobayashi<sup>1,2</sup>, T. Nagase<sup>1,2</sup>, and H. Naito<sup>1,2,3</sup>

E-mail: [otsura@pe.osakafu-u.ac.jp](mailto:otsura@pe.osakafu-u.ac.jp)

はじめに：近年、溶媒プロセスで作製可能なバルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池(OSC)が注目されており、低コストなエネルギーを生み出せる次世代の太陽電池技術として認識されつつある。しかし、動作機構に不明なところが多く、OSCの電子物性に関する知見は有機薄膜太陽電池特性を解明する上で重要である。インピーダンス分光(IS)法はコンダクタンスやキャパシタンス等の物理量の周波数応答が測定可能である。負の静電容量(Negative Capacitance : NC)とは、有機デバイスの活性層を抵抗とコンデンサーの並列回路として等価回路定数を求めると、低周波数域で静電容量が負になる現象である。複注入時で再結合速度が低下するとNCが出現することが報告されている[1]。OSCでは再結合速度が低い方がOSCの電力変換効率(PCE)が向上すると考えられる。本研究ではIS法により、thieno[3,4-b]thiophene and benzodithiophene (PTB7)をドナーに、[6,6]-phenyl- C<sub>71</sub>-butyric acid methyl ester (PC<sub>71</sub>BM)をアクセプターとして作製したバルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池のNCと移動度バランスおよびPCEの関係を調べた結果について報告する。

**実験：**ITO/PEDOT:PSS/PTB7:PC<sub>71</sub>BM/Ca/Al 構造の素子を作製した。作製したOSCの100mW/cm<sup>2</sup>、AM1.5の疑似太陽光下でのPCEは4.4%—7.1%であった。IS測定にはSolartron 1260型インピーダンスアナライザおよび1296型誘電率測定インターフェイスを用い、暗状態下で行った。

**結果及び考察：**Fig.1に異なるPCEを有するOSCの静電容量の周波数依存性を示す。ここではNCを議論するため $f_{NC}$ を指標とした。 $f_{NC}$ は静電容量が負となる周波数である。Fig.2にPCEと $f_{NC}$ の関係を示す。Fig.2より、PCEと $f_{NC}$ には相関があることが分かった。PCEは移動度バランスと相関があることから[2]、 $f_{NC}$ も移動度バランスに依存すると考えられる。当日は、 $f_{NC}$ 、移動度バランスおよびPCEの関係についてデバイスシミュレーション結果を交えて議論する予定である。

[1] 岡地崇之 (2009) 大阪府立大学院博士論文

[2] 大面他, 第60回春季応物予稿集 29a-G18-6

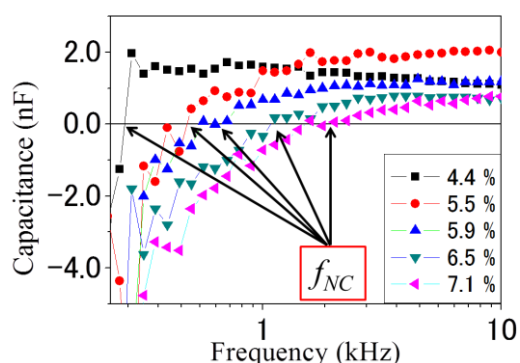


Fig.1 Frequency dependence of capacitance of PTB7:PC<sub>71</sub>BM OSCs with different PCE.

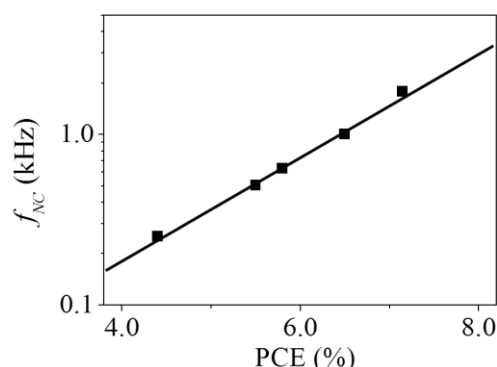


Fig.2 A plot of  $f_{nc}$  vs PCE PTB7:PC<sub>71</sub>BM OSCs

# 塗布型有機トランジスタのキャリア輸送機構： 輸送エネルギーモデルによる電界効果移動度温度依存性の解析

Carrier Transport Mechanism in Solution-Processed Organic Transistors:

Analysis of the temperature dependence of the field-effect mobility by a transport-energy model

大阪府立大<sup>1</sup>, 大阪府立大分子エレクトロニックデバイス研<sup>2</sup>, 広島大<sup>3</sup>, 日本化薬株式会社<sup>4</sup>

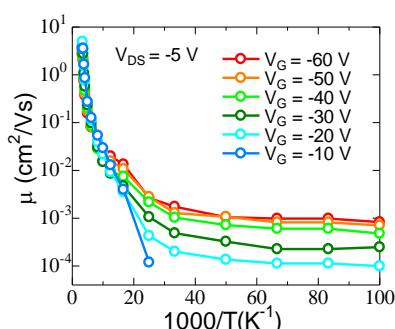
○岡田 純<sup>1</sup>, 永瀬 隆<sup>1,2</sup>, 小林隆史<sup>1,2</sup>, 瀧宮和男<sup>3</sup>, 池田征明<sup>4</sup>, 内藤裕義<sup>1,2</sup>

Osaka Pref. Univ.<sup>1</sup>, RIMED<sup>2</sup>, Hiroshima Univ.<sup>3</sup>, Nippon Kayaku Co., Ltd.<sup>4</sup>,

○J. Okada<sup>1</sup>, T. Nagase<sup>1,2</sup>, T. Kobayashi<sup>1,2</sup>, K. Takimiya<sup>3</sup>, M. Ikeda<sup>4</sup>, H. Naito<sup>1,2</sup>

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

**1. はじめに** これまでに我々は多結晶有機薄膜を用いた有機電界効果トランジスタ (OFET) のキャリア輸送機構を解明することを目的とし、塗布型低分子半導体ジオクチルベンゾチエノベンゾチオフェン (C<sub>8</sub>-BTBT) [1]を用いた OFET の電界効果移動度の温度依存性を報告した [2]。C<sub>8</sub>-BTBT FET の線形移動度は、図 1 に示す様にアレニウス型の温度依存性を示し、低温領域ではその活性化エネルギーが徐々に減少し、強いゲート電圧依存性が現れる。特に低温領域のキャリア輸送は、熱励起が困難になることで、HOMO 準位近傍の移動度端を介したキャリア輸送よりも局在準位間のホッピング輸送が重要になると考えられる。そこで本研究では、OFET のキャリア輸送におけるホッピング輸送の影響を明らかにすることを目的とし、ホッピング移動度の温度依存性を数値計算によって評価した。

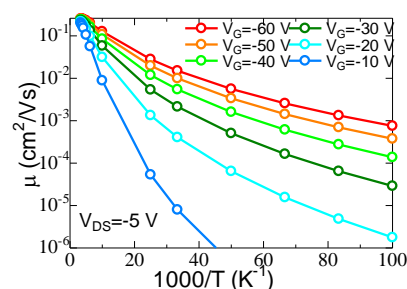


**Fig. 1.** Temperature dependence of linear field-effect mobility at different gate voltages obtained from top-gate OFETs with spin-coated C<sub>8</sub>-BTBT thin films.

**2. 数値計算** ホッピング輸送では、低温領域では局在準位間の輸送が支配的になることで、輸送エネルギー位置は温度依存性を示す。これらの影響を考慮するため、Arkhipov らにより提案されている実効的輸送エネルギーに基づいたホッピング輸送モデル[3]を用いた。局在準位分布として非晶質

有機半導体に典型的なガウス分布を仮定し、輸送エネルギー及び移動度の温度依存性を数値計算した。

**3. 結果及び考察** 図 2 に数値計算により得られた各ゲート電圧におけるキャリア移動度の温度依存性を示す。輸送エネルギーは温度低下とともに深いエネルギー領域に遷移し、それに伴い移動度の温度変化が緩やかになることが分かった。また、低温領域ではゲート電圧に対する依存性が強くなり、実験結果と同様の振る舞いを示すことが分かった。以上の結果は、OFET の低温領域におけるキャリア輸送過程において、ホッピング輸送における輸送エネルギーの存在が重要であることを示唆している。



**Fig. 2.** Temperature dependence of carrier mobility at different gate voltages calculated using the hopping transport model for a Gaussian localized-state distribution.

**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。また本研究の一部は科研費補助金及び新学術領域研究「元素ブロック高分子材料の創出」の助成を受けた。

**参考文献** [1] H. Ebata *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **129**, 15732 (2007). [2] 岡田他, 第60回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿集, 12-314 (2013). [3] V. I. Arkhipov *et al.*, Appl. Phys. Lett. **82**, 3245 (2003).

# 光誘導吸収測定による P3HT:PCBM バルクヘテロ接合太陽電池のキャリア輸送過程の解明

## Carrier transport process in P3HT:PCBM bulk-heterojunction organic solar cells

### studied using photoinduced absorption spectroscopy

大阪府大工<sup>1</sup>, 分子エレクトロニックデバイス研<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup>

○砂原 智徳<sup>1</sup>、寺田 洋介<sup>1</sup>、小林 隆史<sup>1,2</sup>、永瀬 隆<sup>1,2</sup>、内藤 裕義<sup>1,2,3</sup>

Osaka Pref. Univ.<sup>1</sup>, RIMED<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup>

T. Sunahara<sup>1</sup>, Y. Terada<sup>1</sup>, T. Kobayashi<sup>1,2</sup>, T. Nagase<sup>1,2</sup>, and H. Naito<sup>1,2,3</sup>

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

はじめに：キャリア寿命やキャリア移動度は太陽電池の電荷取り出し効率を決定する主要な物理量であり、これらを正確に評価することは、デバイスの性能向上を図る上で非常に重要である。有機薄膜太陽電池の場合、キャリア寿命やキャリア移動度がデバイス作製条件に大きく依存するため、完成した実デバイスを用いて評価することが不可欠である。これまで我々は、変調分光法の一つである光誘導吸収測定を用いて、実デバイスにおけるホール寿命やホール移動度の決定を行ってきた[1,2]。今回は、同じく実デバイスに適用できる開放起電力減衰測定と過渡光電流測定も行い、それらの測定結果を比較検討することにより、バルクヘテロ接合太陽電池のキャリア輸送過程についてより詳細に調べたので、その結果について報告する。

**実験：**測定には ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al 構造のデバイス(変換効率は約 3.5%)を用いた。光誘導吸収測定のポンプ光には 488nm の青色レーザーを用いた。プローブ光は 680nm にセットし、結晶化したポリチオフェンにできるホールに注目して測定を行った。また開放起電力減衰と過渡光電流は、青色レーザーとオシロスコープを用いて測定した。

**結果及び考察：**図 1 には開放起電力減衰測定の結果を示す。光照射をオフにした後の開放電圧は 3 つの指数関数の和で表せるような減衰曲線を描き、見積もられる寿命は数 10 $\mu$ s と数 ms であった (もうひとつの成分はその中間の寿命を持ち、励起光強度に依存する)。図 2 には同一のサンプルで測定した光誘導吸収測定の結果を示す。励起光強度依存性から 100mW/cm<sup>2</sup> におけるフリーキャリアの寿命は 3 $\mu$ s、その近傍に位置するトラップキャリアの寿命は 30 $\mu$ s と見積もられる。さらにこれより低周波数側に数 ms の寿命を持つトラップキャリアがいることが分かっている[3]。よって開放電圧の時間減衰は主にこれらのトラップキャリアによって決まっていることが分かる。過渡光電流測定の結果からも同様に 3 つの特徴的な寿命が見積もられ、そのうちの一つは光誘導吸収測定から見積もられるホールの走行時間 (0.6 $\mu$ s) に対応していることが分かった。詳細については当日報告する。

**参考文献：**[1] T. Kobayashi *et al.*, APEX 4, 126602 (2011).

[2] 寺田 他：第 59 回春応物 16p-GP9-4 (2012).

[3] 小林 他：第 57 回春応物 18p-ZL-4 (2010).

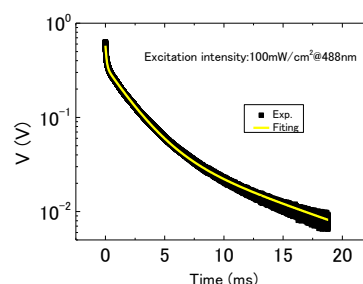


Fig.1  $V_{oc}$  decay curve and a fitted result

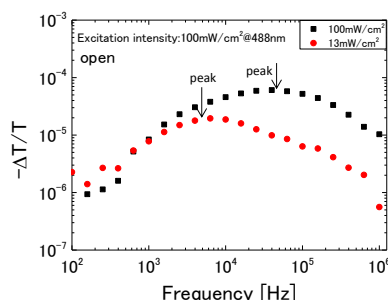


Fig.2 Modulation frequency dependence of a photoinduced absorption signal



# 定常・パルス光励起による TADF 材料薄膜の発光強度の温度依存性

## On temperature dependence of photoluminescence by CW and pulse excitation in a thermally activated delayed fluorescence emitter

大阪府大工<sup>1</sup>, 大阪府大分子エレクトロニックデバイス研<sup>2</sup>, 九大 OPERA<sup>3</sup>, 九大 WPI-I<sup>2</sup>CNER<sup>4</sup>

○丹羽 顕嗣<sup>1</sup>, 小林 隆史<sup>1,2</sup>, 永瀬 隆<sup>1,2</sup>, 合志 憲一<sup>3,4</sup>, 安達 千波矢<sup>3,4</sup>, 内藤 裕義<sup>1,2</sup>

Osaka Pref. Univ.<sup>1</sup>, RIMED<sup>2</sup>, OPERA, Kyushu Univ.<sup>3</sup>, WPI-I<sup>2</sup>CNER, Kyushu Univ.<sup>4</sup>

○Akitsugu Niwa<sup>1</sup>, Takashi Kobayashi<sup>1,2</sup>, Takashi Nagase<sup>1,2</sup>, Kenichi Goushi<sup>3,4</sup>, Chihaya Adachi<sup>3,4</sup>, Hiroyoshi Naito<sup>1,2</sup>

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

### はじめに

一重項励起状態と三重項励起状態のエネルギーギャップ ( $\Delta E_{ST}$ ) が小さい熱活性化遅延蛍光 (TADF) 材料では、室温でも逆項間交差が起こるため、三重項励起状態を遅延蛍光として有効に利用することができ、新しい有機 EL の発光体として注目されている[1]。

このような新しい材料系において、励起状態の緩和過程を定量的に理解することは、材料開発の指針を得る上で重要である。我々は前回、CW レーザーで発光量子効率 (PLQE) の温度依存性を測定すると、低温域で熱活性が抑制され PLQE が急激に減少することを報告し (図 1 (a)参照)、またこの温度依存性から  $\Delta E_{ST}$  を見積もる手法について提案した[3]。一方、パルスレーザーを用いて PLQE の温度依存性を測定すると、特定の温度で急激に低下するような様子は見られず、温度上昇とともに、ゆるやかに増大していく様子が観測される[2]。しかし光源の性質によってこのような違いが現れる原因は明らかではない。そこで本研究では実験および計算により、この違いの原因を明らかにすることを試みた。

### 実験

本研究では TADF 材料として 1,2,3,5-tetrakis(carbazol-9-yl)-4,6-dicyanobenzene (4CzIPN) を用い[1]、ホスト材料 1,3-bis(9-carbazolyl) benzene (m-CP) に 5wt% ドープした薄膜をスピコート法により製膜した。発光測定には He-Cd レーザー ( $\lambda = 325$  nm)、Nd:YAG レーザー ( $\lambda = 355$  nm)、CCD 分光器を用い、室温から極低温 (6.5 K) における発光強度を測定した。

### 結果および考察

図 1 には、CW レーザーとパルスレーザーを励起光源に用いた場合の発光強度 (PLQE) の温度依存性を示す。図 1(b)では、蒸着膜同様に[2]、スピコート膜でも直線

的な変化が確認された。次に一重項励起状態  $n(t)$  と三重項励起状態  $m(t)$  についてレート方程式をたて、解析解から得られた緩和レートをを用いて[3]、三重項励起状態密度の変化について調べた。その結果、CW レーザーの場合は、三重項励起状態密度が 100K 以下で 2 桁程度増大するのに対し、パルスレーザーの場合は三重項励起状態密度の最大値は数%~数十%しか変化しないことが分かった。すなわち、パルスレーザーの結果では、三重項-三重項対消滅の影響がそれほど深刻には作用しないため、結果として逆項間交差が抑制されても急激な発光効率の低下につながらないことが分かった。

### 参考文献

- [1] A. Endo *et al.*, Adv. Mater., **21**, 4802 (2009).
- [2] H. Uoyama *et al.*, Nature, **492**, 234 (2012).
- [3] 丹羽 他: 第 60 回春応物 29p-G13-6 (2013).

### 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。

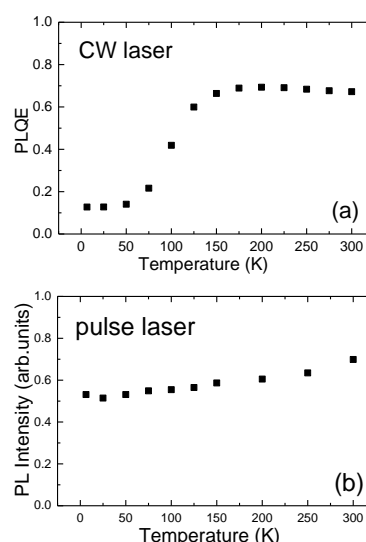


Fig. 1 Temperature dependence of PLQE of 5wt% 4CzIPN:m-CP thin films measured with (a) a CW laser (b) a pulse laser

---

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 <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 14 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	2013 年 11 月 7 日
問い合わせ先	ホームページを参照してください.

---