

21世紀研究所：本の執筆

第 # 章 分子サイズの電気回路 —分子設計・合成から評価まで—

小関史朗^{1,2}, 池田 浩^{1,3}, 八木繁幸^{1,3}, 内藤裕義^{1,3}

¹ 分子エレクトロニックデバイス研究所, *The Research Institute for Molecular Electronic Devices (RIMED)*

² 理学系研究科, *Graduate School of Science*

³ 工学研究科, *Graduate School of Engineering*

ホームページ : <http://www.21c.osakafu-u.ac.jp/823/>

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

1. 序

近年の電子デバイスの微細化は著しく急速に達成され、ナノサイズの世界に突入した。しかしながら、その微細化技術も限界に達しており、この限界を打破するには、分子サイズの電気回路（電子デバイス）の開発が望まれている。本研究所では、理論による分子設計から材料設計・合成・解析・評価、デバイス設計・評価に至る全工程を包括する研究者が集結し、起業を目指して研究を推進している。本章では、設立1周年を過ぎた研究所の現状について述べ、今後の展望を明確にし、将来に期待される成果について言及する。

2. 研究の概要と組織

第1の研究対象は、集結した研究者の共通テーマである有機 EL 薄膜材料である。これを用いた Flat Panel Display (FPD)は、液晶ディスプレイの次の世代を担う表示機器と期待され、主立った企業の研究所や他大学と同様に本大学においても複数の研究室において有機薄膜材料およびデバイスの開発に取り組んでいる。発光波長の適正化、高効率化、長寿命化、低コスト化や大面積化、そして軽量化を目指して様々な試みがなされているが、長寿命化および低コスト化にはまだま

だ問題がある。これらの問題を速やかに解決するために、本学において目立った研究成果を発表している研究グループを集結し組織化したのが本研

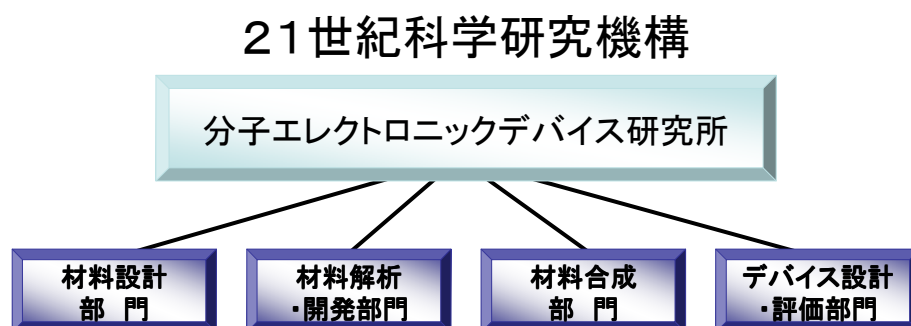


図 2-1. 研究所の組織図

研究所である．定期的に研究会を開催し情報交換を行うことにより，各グループの研究進展を促すとともに共同研究としての発展を目指している．次節では，本研究所を構成する4つの研究部門の現状と期待される成果についてそれぞれ紹介する．なお，本研究所は11名の研究員からなる：

- 1) 材料設計部門：小関史朗（理学系研究科教授・所長），麻田俊雄（理学系研究科准教授），松下武司（理学系研究科客員研究員・チッソ石油化学（株）），
- 2) 材料解析・開発部門：水野一彦（工学研究科教授），池田 浩（工学研究科准教授），
- 3) 材料合成部門：中澄博行（工学研究科教授），八木繁幸（工学研究科准教授），前田壮志（工学研究科助教），
- 4) デバイス設計・評価部門：内藤裕義（工学研究科教授），小林隆史（工学研究科助教），永瀬 隆（工学研究科助教）．

以下，各部門の研究内容について個別に概説する．

3. 研究内容と期待される研究成果

3-1. 材料設計部門：分子設計と集合体の理論計算によるシミュレーション

材料を構成する分子の設計は量子化学計算法（文献1）を用いて行うことができる．材料となる分子の化学的・物理的特性を量子化学計算により求め，その結果をもとに適切な特性を有する分子を設計する．その際，量子化学計算法自体の信頼性を把握しておくことも重要である．量子化学計算は近似を用いて実行されるために，100%信頼できる結果を必ずしも導かない．特に有機金属錯体の電子状態に関する量子化学計算結果の信頼性はまだ比較的低く，適切な計算法を選択するとともに

その結果の信頼性を十分考慮に入れて計算結果を解釈しなければならない．

以下に，有機EL分子として最もポピュラーなPt(thpy)₂およびIr(ppy)₃（図3-1-1）を取り上げて量子化学計算法を用いた研究の現状について述べる（文献3, 4, 5）．

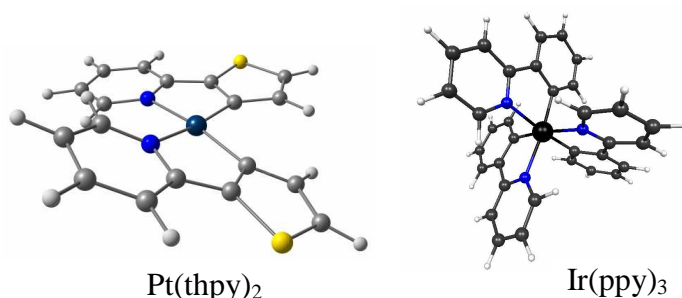


図 3-1-1. 白金錯体とイリジウム錯体

よく知られているように有機金属錯体の電子状態は，複数の電子状態がエネルギー的に低く極めて接近しているために，それぞれの電子状態を適切に記述することは比較的難しい．近年，多くの理論研究や実験研究において密度汎関数法（Density Functional Theory (DFT)）

(文献 6) による計算結果が実験結果の解釈に用いられるようになったが、有機金属錯体に対して密度汎関数法を用いる場合には注意が必要である。特に、基底状態と電荷移動状態を密度汎関数法により記述する場合には近似のバランスを取ることが必要であり、計算結果の解釈には注意を要する。多くの場合には目的に応じて適切な汎関数を選択する必要がある。我々の研究では、各電子状態の特性およびそれらの間の相互作用を明瞭に取り扱うために、多くの計算量が必要とされるが、密度汎関数法よりも信頼性が高い multi-configuration self-consistent field followed by multi-reference configuration interaction (MCSCF+MRCI) 法 (文献 7)、すなわち静的電子相関効果を考慮した波動関数に動的電子相関効果を変分的に付加する方法を用いた。なお、数値計算の大きな負荷を避けるために、内殻電子を関数で置き換えた effective core potential (ECP) 基底関数系のひとつである SBKJC+p 基底 (文献 8) を用いた (紙面の都合上、詳細は省略する)。この方法により求めた波動関数を用いて、異なるスピン多重度を有する電子状態間のスピン軌道相互作用 (文献 9) や同一スピン多重度を有する電子状態間の非断熱相互作用 (文献 10) を明瞭に考慮し、項間交差や内部転換による無輻射遷移確率や蛍光・燐光の輻射遷移確率を見積もり、発光スペクトルの形状を予測することができる (文献 11)。今までの我々の研究では、多数の振動モードを有する系における無輻射遷移確率の見積もりは困難であるため、輻射遷移確率の理論計算のみから予測される発光スペクトルを得た (図 3-1-2)。今後、輻射遷移確率と比較しうるだけの信頼度を持つ無輻射遷移確率を見積もり、その結果をもとに燐光消光の起こりにくい分子の設計を試みる。

輻射遷移確率から予測されたスペクトルのピークの波長は実験結果と比較して相対的に短いが、発光スペクトルの形状は実験結果と矛盾しない。以上の良好な結果に基づいて、より適切な材料分子を設計すべく研究を進めている。この目的を達するためには、

- 1) 有機金属錯体の中心金属の置換、
- 2) 配位子の置換、
- 3) 配位子への置換基導入

の 3 つの選択肢があげられる。材料の毒性および合成の難しさから中心金属 Ir/Pt を他の重金属元素で置き換えるのは現状では難しい。本部門では 2) および 3) に重点をおいて研究を進めている。

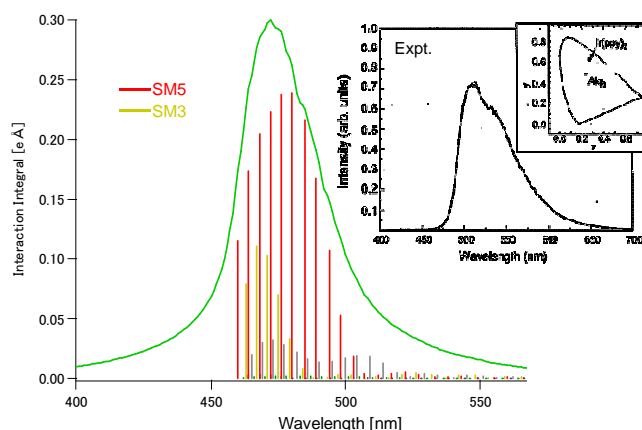


図 3-1-2. 理論計算により予測された燐光スペクトル

近年の理論計算では、分子単体の量子化学計算に加えて分子集合体のふるまいをシミュレートすることができるようになった。それゆえ、薄膜中の振る舞いについての知見を得るために、薄膜をモデル化した量子化学計算

的手法である quantum mechanics/molecular mechanics molecular dynamics (QM/MM MD) simulation 法（文献 12）を

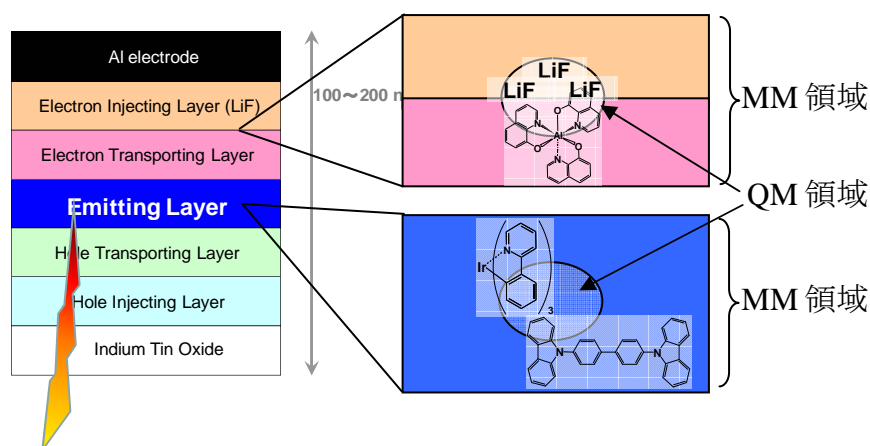


図 3-1-3. 有機 EL デバイスの模式図と QM/MM 計算のためのモデル化

用いた計算も実行している。発光分子である Ir 錯体を量子化学計算により取り扱い、周辺を取り囲む分子を古典的分子動力学法により取り扱い、Ir 錯体の燐光発光波長およびその強度に与える影響を解析中である。

3-2. 材料解析・開発部門：有機ラジカルを用いた次世代 EL デバイスの提案と設計

本部門では、有機ラジカルを用いた次世代の新規素子技術、特に有機 EL 素子の創製を目標としている。有機 EL 素子における現在の最大課題は、耐久性の向上である。従って、有機物の化学反応性は、最も回忌すべきであると一般には考えられている。更に言えば、有機

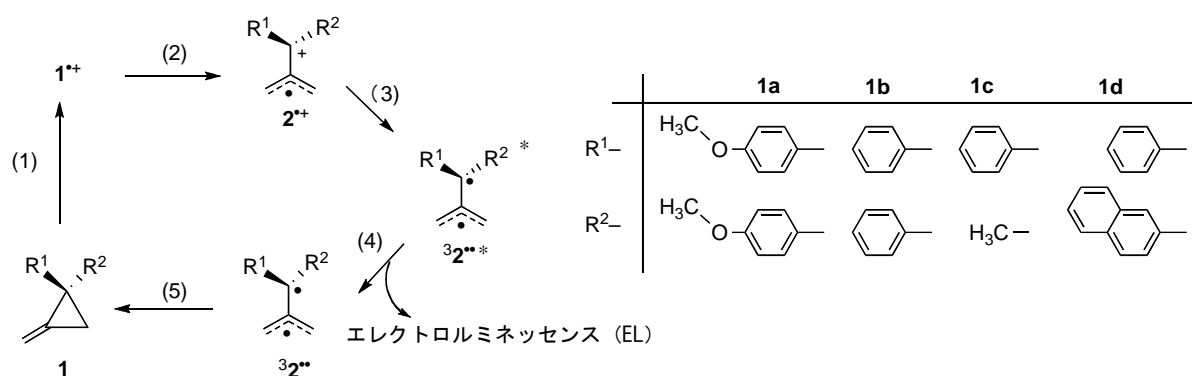


図 3-2-1. メチレンシクロプロパン (1) を用いた「有機ラジカル EL」の機構：(1) 電圧印加によるラジカルカチオン ($1^{\cdot+}$, 基質ホール) の生成, (2) $1^{\cdot+}$ の開環によるトリメチレンメタン (TMM) 型ラジカルカチオン ($2^{\cdot+}$, 異性化ホール) の生成, (3) $2^{\cdot+}$ に対する電荷注入による励起 TMM 型ビラジカル ($3^{2\cdot+}$, 励起子) の発生, (4) $3^{2\cdot+}$ から基底ビラジカル ($3^{2\cdot}$) への失活とそれに伴う三重項—三重項蛍光発光 (エレクトロルミネッセンス), (5) $3^{2\cdot}$ の開環による基質 1 の再生。

EL 素子の発光材料に化学反応を持ち込むことは、専門家からすれば全くの非常識的アプローチであり、もちろん前例はまったくない、しかし、本研究では、図 3-2-1 に示すメチレンシクロプロパン (1) の電子移動メチレンシクロプロパン転位を用いてそれを取替えて行い、特徴ある「有機ラジカル EL」を試作することに成功した (文献 13-16)。その特徴とは、(1) 長波長発光の簡易実現、(2) 内部量子効率の飛躍的増大、(3) 耐久性向上のための新機構、の三点である。本節では、これら「有機ラジカル EL」の特徴 (1) ~ (3) とその作成結果を以下にて簡単に解説する。

(1) 長波長発光の簡易実現 一般に芳香族炭化水素を用いた有機 EL 素子の場合、長波長発光が実現しにくい。その実現のために従来用いられている方法は、Ir 錯体などの燐光の利用、 π 共役が大きな化合物の利用、励起状態での構造変化 (大きなストークスシフト) の利用であるが、本研究では、これらに代わるもう一つの方法として、ラジカル構造を持つ小さな分子系の利用を提唱する。即ち、一般にアントラセンなどの閉殻種の場合、電子遷移は HOMO-LUMO 間で起こるが、ラジカルのような開殻種の場合には、電子遷移は

HOMO-SOMO 間、あるいは

SOMO-LUMO 間で起こり、その小さなエネルギー差のために、閉殻種に比べて発光は長波長にシフトする (図 3-2-2)。わかりやすい例としては、励

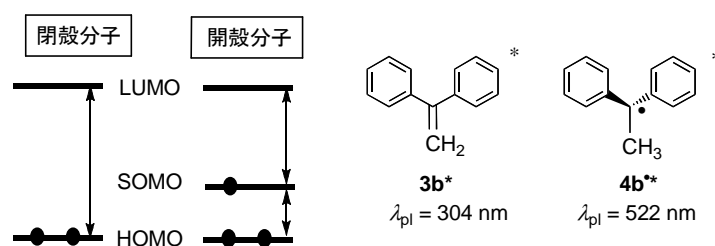


図 3-2-2. 閉殻種および開殻種の電子遷移の概念図とその一例

起 1,1-ジフェニルエチレン ($3b^*$) と

構造がよく似た励起 1,1-ジフェニルエチルラジカル ($4b^*$) が挙げられる。前者は 304 nm に、後者はそれよりも 200 nm 以上長波長の 522 nm にそれぞれの蛍光が観測される。もちろん $4b^*$ は過渡的な中間体でこれを定常的に生成することができないが、基質 **1** は、 $4b^*$ を部分構造としてもつ $2b^*$ を反応により繰り返し生成することができる。

(2) 内部量子効率の飛躍的増大

よく知られるように、有機 EL の発光として取り出すことができるのは、電荷再結合で生じた 25% の励起一重項状態からのスピン許容一重項 \rightarrow 一重項遷移に伴う蛍光のみであり、残り 75% で生成する励起三重項

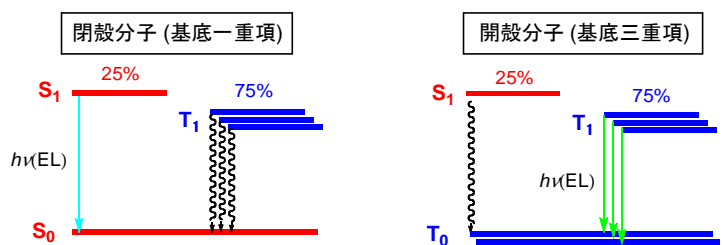


図 3-2-3. 基底一重項および基底三重項分子の電子遷移の違いの概念図

状態のエネルギーは無駄になっている (図 3-2-3)。しかし、基底三重項であるビラジカルを用いた場合には、これとは対照的に、75%生ずる励起三重項状態からの三重項→三重項遷移がスピン許容となり、これに伴う蛍光が有機 EL に利用できる。

(3) 耐久性向上のための新機構 素子の耐久性低下の原因として問題になる化学反応は、いわば「悪玉」化学反応である。

しかし、**1** の転位のように、ラジカルカチオン状態 ($1^{+\bullet}$) で化学反応して別のラジカルカチオン ($2^{+\bullet}$) や励起ビラジカル ($3^{2+\bullet}$)、基底ビラジカル ($3^{2\bullet}$)、になっても、発光後に元の基質 (**1**) に戻れば、何ら問題はない (図 3-2-1)。

このように「善玉」化学反応を利用することは、耐久性向上の一つの鍵になるはずである。図 3-2-4 には従来の有機 EL (左) と「有機ラジカル EL」(右) の違いを模式的に示した。

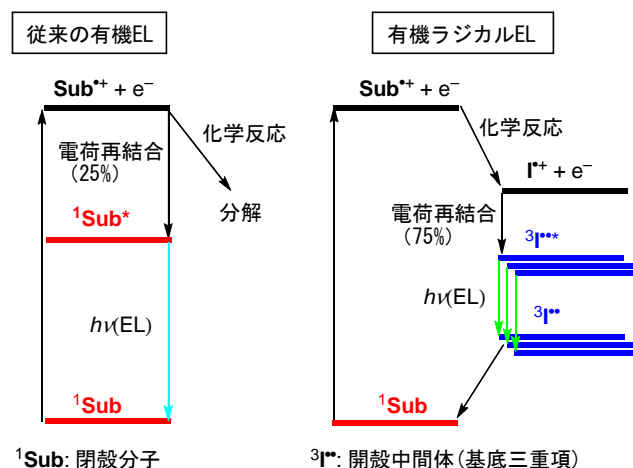


図 3-2-4. 閉殻種 ($1S_0$) を用いた従来の有機 EL (左) と別の閉殻種 ($1S_0$) から発生させた三重項開殻種 ($3I^*$) を用いた「有機ラジカル EL」(右) の違いを示す概念図

以上の期待のもとに、我々は一電子移動後に化学反応を起こす **1d** をドーブした「有機ラジカル EL」素子の試作を行い、そのエレクトロルミネッセンスの観測に成功した (図 3-2-5)。即ち、有機 EL 素子というデバイスの中で、励起ビラジカル $2d^{+\bullet}$ が発生し、励起子として機能している。発光の実体は、 $2d^{+\bullet}$ の上半分の骨格にあたる 1-フェニル-1-(2-ナフチル)メチルラジカル部の励起状態であり、下半分のアリルラジカル部は発光には直接関与しない。しかし、アリルラジカル部は発光後の結合生成に関与し、基質 **1d** の再生という重要な役割を担っている。このように「有機ラジカル EL」は、必要なときにだけ、発光種である励起有機

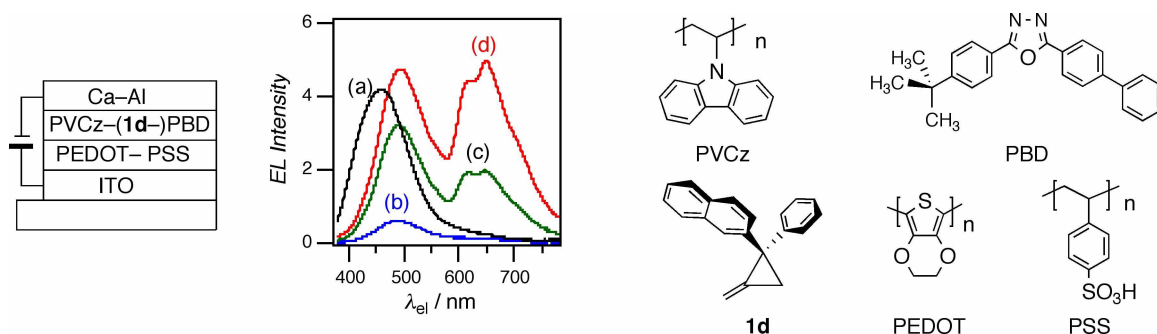


図 3-2-5. 基質 **1d** を含む 2 層系有機 EL 素子 (左) とその EL スペクトル (右)
[(a) **1d** 無, 15 V, (b) **1d** 有, 10 V, (c) **1d** 有, 15 V, (d) **1d** 有, 20 V]

ビラジカルを化学反応により発生させる，いわばオンデマンド型のデバイスである．

現状の「有機ラジカル EL」では，印加電圧の高さやそれに起因する耐久性の低さなどにまだ問題点があるが，その特徴のうち，少なくとも（１）長波長発光の簡易実現，（３）耐久性向上のための新機構は実際に確認され，もはや空想上の素子ではない．「有機ラジカル EL」としては，高分子に組み込んだメチレンシクロプロパンや，化学反応性がない安定ラジカルを用いることも可能であり，多様な展開が今後に期待される（文献 17,18）．

3-3. 材料合成部門：塗布型有機 EL 材料の現状と今後

塗布型デバイスを基本とし，低コストな印刷技術を利用して有機デバイスの設計を行う．

有機 EL 素子は一般的に，ITO 陽極／ホール注入・輸送層／発光層／電子注入・輸送層／金属陰極からなるナノ積層構造を有する．RGB 発光の有機 EL 素子を組み合わせることでフルカラー表示が可能となり，実際，携帯電話のディスプレイやテレビとして有機 EL 素子は製品化されるまでに至った（文献 19）．また，RGB 三原色や補色関係にある二色の発光を同時に取り出すことで白色光を得ることができ，照明用光源への応用が可能となる（文献 20,21）．いずれの場合も，高精細パターニングや大面積素子化といった技術的課題に加え，製造プロセスの低コスト化の実現が求められている．こうした観点から，印刷技術を基盤とする溶液塗布法による素子作製に期待が寄せられており，従来の真空蒸着法による素子作製からの技術シフトが進みつつある．

我々は溶液塗布法によって作製可能な有機 EL 素子，特に燐光素子を指向して，新規有機金属錯体の開発を行っている．重金属イオンを中心金属とする錯体の発光は，強いスピン－軌道相互作用によって三重項状態からの失活による発光，すなわち，燐光が主となる．よって，これら錯体の S_1 - T_1 間の項間交差を考慮すると，燐光型有機 EL 素子では理論上 100% の内部量子効率が実現できる．特に，シクロメタラート型配位子を有する Pt(II) 錯体（文献 22）や Ir(III) 錯体（文献 23）は発光量子収率も高く，精力的に研究が進められている．しかしながら，これら有機金属錯体には有機溶剤への溶解性に乏しいものが多く，そのため溶液塗布型素子の作製に向けた新たな材料設計が必要である．

我々は，Pt(II) 錯体や Ir(III) 錯体を中心に溶液塗布型 EL 用りん光材料の開発を進めている．ここでは，Pt(II) 錯体についての研究成果を紹介する．溶液塗布型素子用 Pt(II) 錯体の分子設計を図 3-3-1 に示すが，アリールピリジン型 (C^N) 配位子とジケトン型 (O^O) 配位子を有するシクロメタラート Pt(II) 錯体を基本骨格として，新規燐光材料 **Pt-1** を検討した（文献 24）． C^N 配位子は π - π^* および MLCT の遷移に影響し，発光色を調節する役割を果たすが，

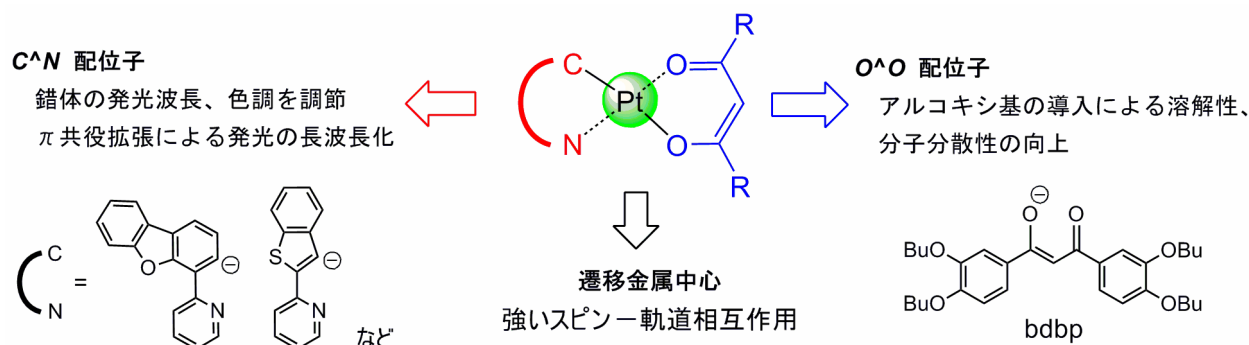


図 3-3-1. 溶液塗布型有機 EL 素子を指向した燐光性 Pt(II)錯体の分子設計.

我々は特に π 共役拡張型 C[^]N 配位子を用いて緑～赤色燐光材料の開発を目指した. 通常, O[^]O 配位子として脂肪族ジケトンが用いられるが, 有機溶剤への溶解性および高分子ホストへの分子分散性を向上させるため, 4 つのブトキシ基を導入したジベンゾイルメタン型配位子 (bdbp) を新たに設計した.

錯体 **Pt-1** の発光特性の例として, 図 3-3-2 に **Pt-1a-c** の CHCl₃ 中室温下におけるフォトルミネッセンス (以下, PL) スペクトルを示す. これら錯体の発光色は C[^]N 配位子に大きく依存する. **Pt-1a** は 518 nm に緑色発光が示すが, **Pt-1b** では発光波長は 568 nm まで長波長シフトし, 橙色の発光を示す. C[^]N 配位子の π 共役系を拡張した **Pt-1c** は 615 nm に発光極大を示し, 赤色燐光材料として有用である. PL の発光寿命を測定したところ, サブマイクロ～マイクロ秒の発光寿命が観測されることから, **Pt-1** はいずれも燐光性である. **Pt-1a** は比較的高い PL 量子収率 ($\Phi_{\text{PL}} = 0.59$, CHCl₃ 中室温下) を示すが, 発光の長波長化に伴って PL 量子収率は低下し, **Pt-1b** では $\Phi_{\text{PL}} = 0.38$, **Pt-1c** では $\Phi_{\text{PL}} = 0.10$ となった. O[^]O 配位子の発光特性への影響を検討するために, 脂肪族ジケトン O[^]O 配位子に用いた参照化合物を

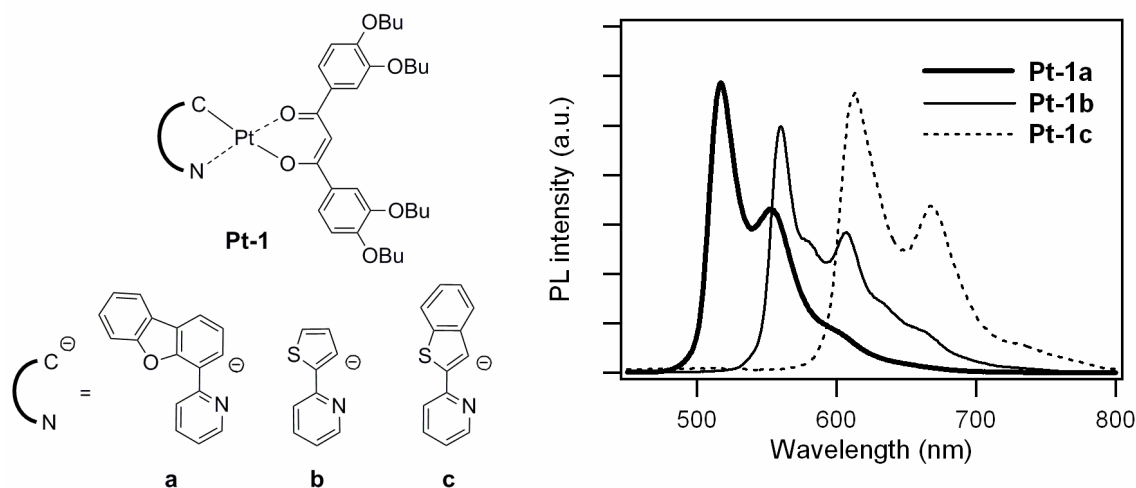


図 3-3-2. 錯体 **Pt-1a-c** の構造と CHCl₃ 中室温下における PL スペクトル.

Pt-1a-c それぞれについて合成し、それらの PL 特性について調べたところ、PL スペクトルは **Pt-1a-c** と全く一致した。このことから、発光色は bdbp 配位子にはほとんど影響を受けず、 C^N 配位子に依存することがわかった。一方、光物理過程に着目すると、bdbp 配位子によって PL 量子収率の向上ならびに発光寿命の減少がもたらされ、有機 EL 素子の量子効率の向上ならびに三重項-三重項消滅の低減が期待できる。

溶液塗布プロセスによって作製される有機 EL 素子は、製膜性のよい高分子材料を中心に開発されている（文献 25）。我々は、上述の Pt(II) 錯体 **Pt-1** を用いて色素分散型高分子 EL 素子（以下、PLED）を作製し、それらの EL 特性を評価した（文献 26）。作製した PLED の構造を図 3-3-3 に示す。ホスト高分子としてポリ(9-ビニルカルバゾール)（以下、PVCz）を用い、電子輸送材料として PBD をドーピングした。正孔注入層には PEDOT:PSS を、電子注入層には CsF をそれぞれ用いた。発光層の組成は、PVCz:PBD:**Pt-1** = 10:1.5:1.0 (wt/wt/wt) とし、有機層（正孔注入層および発光層）の製膜はスピコート法によって行った。錯体 **Pt-1** はいずれも PVCz に高度に分子分散し、PVCz および PBD とともにスピコートした有機薄膜は均質なものであった。錯体 **Pt-1a** を用いて作製した PLED では、最大輝度 17500 cd m^{-2} の緑色発光 (CIE (x, y) = (0.39, 0.58)) が得られ、EL スペクトルは概ね PL スペクトルと一致した。**Pt-1b** および **Pt-1c** を用いた PLED についても PL 発光に対応した EL スペクトルが観測され、それぞれ橙色 (CIE (x, y) = (0.54, 0.46)) および赤色 (CIE (x, y) = (0.67, 0.33)) の発光が認められた。しかしながら、PL 量子収率と同様に、EL の長波長化にともなって輝度は低下し、**Pt-1c** を用いた素子では最大でも 2000 cd m^{-2} 程度であった。また、**Pt-1c** は良好な赤色 EL 発光を与えることから、今後、このような赤色燐光材料の PL 量子収率の向上が課題である。

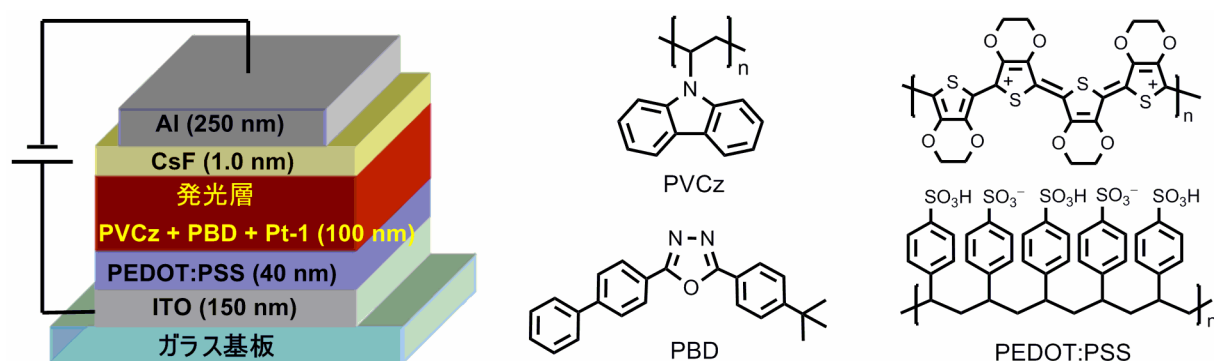


図 3-3-3. PLED の素子構成と各部材の構造。

以上、溶液塗布型有機 EL 素子の作製に適した燐光材料として、新規なシクロメタラート Pt(II) 錯体 **Pt-1** の開発とそれらを燐光ドーパントとする PLED の作製について述べたが、bdbp

配位子を用いることで溶液塗布による素子作製が簡便化するとともに、PL 量子収率の向上、発光寿命の短縮など、有機 EL への応用に有利な特性を付与することができた。現段階では、PLED の素子の駆動電圧も高く（発光開始電圧；4-5 V）、電力効率・外部量子効率も良好ではない。今後、高効率化に向けて、発光材料に適したキャリア輸送材料の開発も含め、新たな素子構造について検討する。また、実デバイス化に向けた印刷製造プロセスの開発、特に、印刷用インクの開発へと展開したい。

3-4. デバイス設計・評価部門：

塗布プロセスによる有機デバイスの作製とデバイス特性評価

塗布プロセスの特長は、低コスト、大面積、フレキシブル、軽量の有機デバイス構築にある。しかし、塗布プロセスは塗れば良いという簡単なものでなく、極めて精緻な製膜環境の制御が必要である。これが、フレキシブルエレクトロニクス、プリンティッドエレクトロニクスの進展の鍵となる。従って、塗布プロセスの確立は重要な課題であるが、半導体やゲート絶縁膜などの材料が異なれば最初からプロセスを再構築する必要があり、新材料が開発される度に新しいプロセスを構築する必要がでてくる。

本部門では、有機トランジスタ、有機発光ダイオード、有機薄膜太陽電池などの有機デバイス作製を行い、これらデバイスの特性評価を通じて、デバイス動作メカニズムを理解し、高効率、長寿命のデバイス作製を目指している。

有機薄膜トランジスタは有機デバイスの中で、もっともプロセスが複雑である。また、構造もトップゲート構造、ボトムゲート構造、さらに、ソース、ドレイン電極の配置によりトップ電極構造、ボトム電極構造がある。一般的には、プロセスが簡単であるボトムゲート、ボトム電極構造が採用される。従って、このデバイス構造では、フレキシブル基板上へのゲート電極のパターン化、ゲート絶縁膜の製膜、ソース、ドレイン電極のパターン化、有機半導体の製膜、パッシベーション膜の製膜のプロセス工程が必要となる。すでに、有機半導体としては多くの材料が合成され、評価されているが、フレキシブル基板上で動作するトランジスタにとって不可欠な塗布型ゲート絶縁膜はあまり活発には研究されていない。塗布型ゲート絶縁膜には

- (1) 柔軟性 ・・・フレキシブル基板上に製膜
- (2) 有機溶剤への耐性 ・・・有機半導体の塗布
- (3) 低い硬化温度 (<180 °C) ・・・プラスチック基板上への塗布
- (4) 耐熱性 (>120 °C) ・・・有機半導体層の熱処理

- (5) 表面フラットネス ($< 1 \text{ nm}$)・・・電界効果移動度はフラットネスに依存
- (6) 低い表面エネルギー・・・絶縁膜上に塗布する半導体の結晶性向上
- (7) 低い水酸基 (OH 基) 密度・・・界面電子トラップの低減
- (8) 電気絶縁性 ($> 10^{14} \text{ } \Omega \text{ cm}$)
- (9) 低いイオン性不純物濃度 ($< 10^{14} \text{ cm}^{-3}$)・・・トランジスタの安定動作

などの特性が要求される. 一見簡単そうに見えるゲート絶縁膜であるが要求される機能は数多い. これらの要求を満たすゲート絶縁膜として有機-無機ハイブリッド材料である poly(methylsilsequioxane) (PMSQ) を開発した. このゲート絶縁膜上に半導体層として regioregular poly(3-hexylthiophene) (P3HT)を製膜し, トランジスタ特性を評価した. 極めて良好なトランジスタ特性を示し, かつ, 極めてその特性が安定していることを見出した. さらに, ゲート絶縁膜の誘電率や表面エネルギーを制御することにも成功している. 加えて光パターンニングが可能なゲート絶縁膜も合成している(文献 27). これらの諸特性を有する PMSQ ゲート絶縁膜はフレキシブルエレクトロニクス, プリンティッドエレクトロニクスにとって不可欠である.

このような材料で作製したトランジスタの特性を詳細に解析できるよう, インピーダンス分光により界面状態密度, トランスファーライン法により電極抵抗の測定を行っている. これにより, ゲート絶縁膜の界面準位を評価し, ゲート絶縁膜の可否を判断するとともにデバイスシミュレーションに必要な物理量を決定し, デバイスシミュレーションを通してデバイス動作機構を明確にすることができる. さらに, 極低温プローバーを用いた有機トランジスタ特性を測定することにより, 電界効果移動度の温度依存性を評価することができる. これにより, 現在でもよく理解されていない低温における電荷輸送のメカニズムを明らかにすることができる.

有機発光ダイオード, 有機太陽電池はダイオードであるため, 有機薄膜トランジスタに比べるとプロセスは簡単である. いずれも, 高分子系半導体を用いる場合に限るとデバイス構造は陽極 (酸化インジウムスズ), 陽極バッファ層, 高分子層, 陰極となる. ここで, 有機太陽電池では高分子層は P3HT と [6,6]phenyl C61 butyric acid methyl ester (PCBM) との混合層で, 高分子層内で飛躍的に電荷生成効率を向上させるために提案されたバルクヘテロ接合と呼ばれている. このバルクヘテロ接合では P3HT と PCBM がミクロスケールで相分離して光照射により生成された励起状態からの電荷発生を促進するとともに, 陽極, 陰極への電荷輸送パスが自己組織的に形成されている. 混合して塗布するだけでこのような機能性を有する高分子層が形成される.

一般に有機太陽電池は未だ研究室での開発レベルで、材料探索が主に進められている。特に高効率化を目指した low band-gap polymer と呼ばれる 1.4 eV 付近にエネルギーバンドギャップがあるポリマーの開発が盛んである。本部門では、主にバルクヘテロ接合のドリフト移動度、局在状態、キャリア寿命などの特性評価を行い、太陽電池特性との比較を通じてデバイス動作メカニズムを明らかにしつつある（文献 28）。

一方、有機発光ダイオードは、実用化の前段階にあり、関心は素子寿命の向上にある。これには劣化解析が重要で、本部門では非破壊検査であるインピーダンス分光を駆使して、有機発光ダイオードの等価回路解析、ドリフト移動度、局在状態、キャリアバランスの解析から素子劣化の各段階で、その物性変化を把握することを目指している（文献 29）。

有機デバイスの特性評価の後、特性を再現できるデバイスシミュレーション手法を確立する。これにより、有機半導体の物性を入力物性値することにより、様々なデバイス構造をコンピュータの中で構築することができ、新規なデバイス構造の特性を予想することにより、飛躍的にデバイス開発効率を高めることができる。あわせて、高効率、高機能な有機デバイス構築のために必要となる有機半導体の物性を合成グループ、分子設計グループに提示することにより飛躍的に材料開発効率も向上させる可能性がある。

4. 今後の展望

前節において紹介きたしたように、最先端の研究技術を有する 4 つの部門が集結したのが本研究所である。当面のターゲットは有機 EL 発光材料の研究であり、新規材料の開発を目的として研究を進めている。残念ながら、フラットパネルデバイスとしての有機 EL 材料は周知のとおり主にコストおよび寿命の点に問題を残しており、現在普及している液晶パネルに置き換わるにはまだ時間かかりそうである。それゆえ、本研究所の役割は重要となると我々は考えている。また、近々に製品化される有機 EL デバイスとしては、面発光の特性を生かした照明がある。点発光の LED との棲み分けにより、間接照明など面発光の特性を生かした照明器具として量産に向けて準備ができています。このような照明機器としても寿命や発光色等の問題は残っており、研究すべき問題点は多数残っている。本研究所では、このような表示デバイスに加えて、照明を含めた種々の発光デバイスの開発を視野に入れて研究を進めていく。加えて、前節で述べたように有機 EL 材料開発の技術は、類似した有機トランジスタ、有機太陽電池や有機二次電池、電子ペーパー、RFID タグ（RF = radio frequency）、そしてタッチパネルへの応用を目的とした有機物を用いたセンサー駆動回路などの材料開発にも適用できるので、これらを次のターゲットとして研究開発を進めている。本研究所で

は、このように社会の需要に柔軟に対応し、開発研究を推進する準備があり、企業との共同研究は大きなウエイトを占めている。

5. 文献

1. 例えば, 藤永茂著“分子軌道法”, 岩波書店 (1980) ; F. Jensen, “Introduction to Computational Chemistry” (Wiley New York, 1999).
2. T. Matsushita, T. Asada, and S. Koseki, *J. Phys. Chem. A* **110**, 13295–13302 (2006).
3. T. Matsushita, T. Asada, S. Koseki, “Relativistic study on emission mechanism in tris(2-phenylpyridine) iridium”. *J. Phys. Chem. C* **111**, 6897–6903 (2007).
4. S. Koseki, T. Asada, T. Matsushita, “Theoretical study on phosphorescent materials for organic electro-luminescent devices”. *J. Comp. Theo. Nanosci.*, **6**, 1352–1360 (2009).
5. T. Asada, S. Hamamura, T. Matsushita, and S. Koseki, “Theoretical Study on the Absorption Spectra of fac-Ir(ppy)₃ in the Amorphous Phase of Organic Electro-Luminescent Devices”, *Research on Chemical Intermediates*, **2009**, in press.
6. R. G. Parr and W. Yang, “Density-Functional Theory of Atoms and Molecules”, Oxford Science Publications, New York (1989).
7. M. W. Schmidt and M. S. Gordon, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **49**, 233 (1998).
8. W. J. Stevens and M. Krauss, *Chem. Phys. Lett.* **86**, 320 (1982); W. J. Stevens, H. Basch, and M. Krauss, *J. Chem. Phys.* **81**, 6026 (1984); W. J. Stevens, H. Basch, M. Krauss, and P. Jasien, *Can. J. Chem.* **70**, 612 (1992); T. R. Cundari and W. J. Stevens, *J. Chem. Phys.* **98**, 5555 (1993).
9. B. A. Hess, C. M. Marian, and S. D. Peyerimhoff, in “Modern Electronic Structure Theory”, Part I, edited by D. R. Yarkony (World Scientific, Singapore, 1995), p. 152; C. M. Marian, in “Problem Solving in Computational Molecular Science”, edited by S. Wilson and G. H. F. Diercksen (Kluwer Academic, Dordrecht, 1997), p. 291; K. Balasubramanian, “Relativistic Effects in Chemistry”, Part A and B (Wiley, New York, 1997); C. M. Marian, in “Reviews in Computational Chemistry”, edited by K. B. Lipowitz and D. B. Boyd (Wiley-VCH, New York, 2001), Vol. 17, p. 99.
10. D. R. Yarkony, in “Conical Intersections”, edited by W. Domcke, D. R. Yarkony, and H. Köppel (World Scientific, New Jersey, 2004), Chap. 3, p. 129; H. Köppel, W. Domcke and, L. S. Cederbaum, *Adv. Chem. Phys.* **57**, 59 (1984).
11. M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, and J. A. Montgomery, Jr. “General Atomic and Molecular Electronic Structure System (GAMESS)”, *J. Comp. Chem.*, **14**, 1347-1363 (1993).
12. T. Asada, S. Nagase, K. Nishimoto, S. Koseki, “Molecular dynamics simulation study on

- stabilities and reactivities of NADH cytochrom b5 reductase". *J. Phys. Chem. B* **112**, 5718–5727 (2008).
13. Namai, H.; Ikeda, H.; Hoshi, Y.; Kato, N.; Morishita, Y.; Mizuno, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9032–9036. "Thermoluminescence and a New Organic Light-Emitting Diode (OLED) Based on Triplet-Triplet Fluorescence of the Trimethylenemethane (TMM) Biradical".
 14. Ikeda, H. *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2008**, *21*, 327–332. "An Organic Radical Light-Emitting Diode Based on the Fluorescence Emission of a Trimethylenemethane Biradical" (Review)
 15. 池田 浩, *光化学, 光化学協会* **2008**, *38*, 204–208.
"ビラジカルを経由する光誘起電子移動反応, 熱発光, そして有機EL"
 16. 池田 浩, *未来材料, エヌ・ディー・エス* **2008**, *8*, 10–16.
"熱発光を示す励起ビラジカルの発見と「有機ラジカルEL」の開拓".
 17. 池田 浩, *化学工業, 化学工業社* **2009**, *60*, 743–747.
"光誘起電子移動反応と熱ルミネッセンス –基底および励起ビラジカルを生み出す逆電子移動過程–"
 18. Namai, H.; Ikeda, H.; Hoshi, Y.; Mizuno, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7396–7398.
Thermoluminescence Originating from the Singlet Excited State of 1,4-Diarylcyclohexane-1,4-diyls: A Potentially General Strategy for the Observation of Short-Lived Biradicals"
 19. 城戸淳二著, 「有機 EL のすべて」; 日本実業出版社, 2003.
 20. Chen, K. O.; Shinar, J. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 1738.
 21. Sun, Y.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 263503.
 22. Brooks, J.; Babayan, Y.; Lamansky, S.; Djurovich, P. I.; Tsyba, I.; Bau, R.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3055.
 23. Lamansky, S.; Djurovich, P.; Murphy, D.; Abdel-Razzaq, F.; Kwong, R.; Tsyba, I.; Bortz, M.; Mui, B.; Bau, R.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1704.
 24. Tsujimoto H.; Yagi, S.; Honda, Y.; Terao, H.; Maeda, T.; Nakazumi, H.; Sakurai Y. *J. Luminescence*, in press.
 25. 大西敏博, 小山珠美著, 「高分子 EL 材料 –光る高分子の開発–」; 高分子学会編; 共立出版, 2004.
 26. Tsujimoto H.; Yagi, S.; Honda, Y.; Terao, H.; Maeda, T.; Sakurai Y.; Nakazumi, H., submitted.
 27. 村上修一, 濱田 崇, 戸松賢治, 上田祐輔, 山崎沙織, 永瀬 隆, 小林隆史, 松川公洋, 内藤裕義, 大阪府立産業技術総合研究所報告, 79-84 (2008).
[http://tri-osaka.jp/syoho/TRI22\(2008\)79.pdf](http://tri-osaka.jp/syoho/TRI22(2008)79.pdf)
 28. 長谷紘行, 内藤裕義, “有機薄膜太陽電池の最新技術Ⅱ”, シーエムシー出版, 297-308

(2009).

29. 岡地崇之, 内藤裕義, “有機 EL 技術開発の最前線 一高輝度・高精細・長寿命化・ノウハウ集一”, 三上明義 監修, 技術情報協会, 184-196 (2008).