

様式第 2 号（第 2 条第 2 項関係）

部局長確認欄

2010 年 11 月 30 日

学 長 様

（所 長）

学部等

理学系研究科

分野・学科・研究室等

分子科学専攻・理論化学

職・氏名

教授 小関史朗 印

連絡先

内線 4121

E-mail

shiro@c.s.osakafu-u.ac.jp

21 世紀科学研究所継続申請書

大阪府立大学 21 世紀科学研究機構運営要領第 2 条第 2 項の規定により、21 世紀科学研究所の継続について、資料を添えて申請します。

記

研究所の名称： 分子エレクトロニクスデバイス研究所（所長：小関史朗）

当初の設置期間：2008 年 7 月 1 日 ～ 2011 年 3 月 31 日

継続による設置期間： 2014 年 3 月 31 日まで

継続の理由：研究所設置の当初の目的を達成するためにその継続を必要とする。  
加えて、グループ間の共同研究が芽生えてきており、今後大きな成果が期待できるためにも継続が必要であるとの合意が得られた。

添付資料：「研究所名」の活動報告を記した書類（別紙のとおり）



大阪府立大学 21世紀研究所

「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)

# 2010 年度報告書

(継続申請用)

所長 小関 史朗

2010 年 11 月 30 日

# 目 次

## 1．体制について

## 2．活動状況

（１）運営委員会

（２）研究会

（３）成果発表状況

（４）共同研究

## 3．今後の予定

（１）研究会

（２）外部資金獲得に向けて

（３）共同研究

## 4．その他（添付資料など）

研究会ポスター・要旨など

2008 年度報告書

2009 年度報告書



## 1. 体制について

2010 年 10 月 31 日時点の研究所代表者を含む研究員を以下に示す。客員教授と客員研究員を含む合計 12 名により組織されている。

1	所属	理学系研究科分子科学専攻
	職・氏名	教授・小関史朗
	連絡先	(内) 4121, 072-254-9702, 居室: A13-402
	E-mail	shiro@c.s.osakafu-u.ac.jp
2	所属	理学系研究科分子科学専攻
	職・氏名	准教授・麻田俊雄
	連絡先	(内) 4122, 072-254-9722, 居室: A13-403
	E-mail	asada@c.s.osakafu-u.ac.jp
3	所属	大学院工学研究科 電子・数物系専攻
	職・氏名	教授・内藤裕義
	連絡先	(内) 2284, 072-254-9266, 居室: B11-302
	E-mail	naito@pe.osakafu-u.ac.jp
4	所属	大学院工学研究科 電子・数物系専攻
	職・氏名	助教・小林隆史
	連絡先	(内) 2256, 072-254-9266, 居室: B11-301
	E-mail	tkobaya@pe.osakafu-u.ac.jp
5	所属	大学院工学研究科 電子・数物系専攻
	職・氏名	助教・永瀬 隆
	連絡先	(内) 2278, 072-254-9266, 居室: B11-301
	E-mail	nagase@pe.osakafu-u.ac.jp
6	所属	大学院工学研究科 物質・化学系専攻 応用化学分野
	職・氏名	教授・水野一彦
	連絡先	(内) 5885, 072-254-9289, 居室: B5-6C68
	E-mail	mizuno@chem.osakafu-u.ac.jp
7	所属	大学院工学研究科 物質・化学系専攻 応用化学分野
	職・氏名	准教授・池田 浩
	連絡先	(内) 5882, 072-254-9389, 居室: B5-6C65
	E-mail	ikeda@chem.osakafu-u.ac.jp
8	所属	大学院工学研究科 物質・化学系専攻 応用化学分野
	職・氏名	教授・中澄博行
	連絡先	(内) 5798, 072-254-9320, 居室: B5-5A07
	E-mail	nakazumi@chem.osakafu-u.ac.jp

9	所属	大学院工学研究科 物質・化学系専攻 応用化学分野
	職・氏名	准教授・八木繁幸
	連絡先	(内) 5796, 072-254-9324, 居室: B5-6A05
	E-mail	yagi@chem.osakafu-u.ac.jp
10	所属	大学院工学研究科 物質・化学系専攻 応用化学分野
	職・氏名	助教・前田壮志
	連絡先	(内) 5796, 072-254-9324, 居室: B5-6A05
	E-mail	t_maeda@chem.osakafu-u.ac.jp
11	所属	独立行政法人 物質・材料研究機構
	職・氏名	客員教授・韓礼元
	連絡先	029-859-2747
	E-mail	han.liyuan@nims.go.jp
12	所属	チッソ石油化学株式会社
	職・氏名	客員研究員・松下武司
	連絡先	0436-21-5671
	E-mail	t.matsushita@chisso.co.jp

## 2. 2010 年度活動状況

### (1) 運営委員会

第 23 回昼食会議	日時	4 月 21 日 (水)	12:00～13:00
第 24 回昼食会議	日時	5 月 19 日 (水)	12:00～13:00
第 25 回昼食会議	日時	7 月 21 日 (水)	12:00～13:00
第 26 回昼食会議	日時	9 月 22 日 (水)	12:00～13:00
第 27 回昼食会議	日時	10 月 26 日 (火)	12:00～13:00
第 28 回昼食会議	日時	1 月 25 日 (火)	12:00～13:00 予定
第 29 回昼食会議	日時	3 月開催予定	

## (2) 研究会

## 【21世紀科学研究機構】21世紀科学研究所 活動報告会

場 所 大阪府立大学なかもずキャンパス C10 棟 512 会議室

日 時 平成 22 年 5 月 28 日 (金) 15 時より

## 【第 7 回研究会】有機 EL の現状と今後

場 所 大阪府立大学中之島サテライト講義室

日 時 平成 22 年 6 月 11 日 (金) 午後 2 時より

主 催 大阪府立大学分子エレクトロニクスデバイス研究所

共 催 大阪府立大学ニュー・フロンティア材料研究会

## プログラム

2:00 ～ 2:10 開会のごあいさつ 内藤 裕義

2:10 ～ 3:10 “有機 EL の基礎と最近の話題” 森 竜雄 (名古屋大学)

3:10 ～ 4:10 “有機 EL の光取り出しの基礎と最近の話題”

三上 明義 (金沢工業大学)

4:20 ～ 5:20 “有機 EL 照明の最近の話題” 菰田 卓哉 (パナソニック電工)

5:20 ～ 5:30 閉会のごあいさつ 小関 史朗

(参加者 83 名)

## 【第 8 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

日 時 平成 22 年 11 月 12 日 (金) 午後 1 時半より

主 催 大阪府立大学分子エレクトロニクスデバイス研究所

共 催 大阪府立大学ニュー・フロンティア材料研究会

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

## プログラム

1:30 ～ 1:40 “開会のごあいさつ” 水野 一彦 (工学研究科)

1:40 ～ 2:00 “電子輸送材料に用いられる Alq3/LiF 層の構造及び電子輸送効率の理論的研究”, 太田健一 (理学系研究科・麻田研)

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

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

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

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

- 3:30 ~ 3:50 “高分子電界発光素子におけるリン光性白金錯体とホスト高分子とのエキシプレックス形成”, 重広龍矢 (工学研究科・中澄研)
- 3:50 ~ 4:10 “ビスシクロメタル化イリジウム錯体の発光特性に及ぼすジケトナート補助配位子の効果”, 井川茂 (工学研究科・中澄研)
- 4:10 ~ 4:30 “フルオレン共重合体薄膜における光劣化観察”  
中川将紀 (工学研究科・内藤研)
- 4:30 ~ 4:50 “指数関数型の裾準位を有する有機半導体薄膜のインピーダンスの理論的解析”, 猪飼亮太 (工学研究科・内藤研)
- 4:50 ~ 5:10 “塗布型有機トランジスタの周波数応答: セルフアライン法を用いた寄生容量の低減とインピーダンス分光”,  
八田英之 (工学研究科・内藤研)
- 5:20 ~ ポスター発表および懇親会  
~ 8:00 “閉会のごあいさつ” 小関 史朗 (理学系研究科)  
(参加者 53 名)

### (3) 成果発表状況

#### 【総説・学術論文】

- 1) "Ab Initio Electron Correlated Studies on the Intracuster Reaction of  $\text{NO}^+(\text{H}_2\text{O})_n \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-2}(\text{HONO})$  ( $n=4$  and  $5$ )", T. Asada, S. Koseki, and M. Nagaoka. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *accepted*.
- 2) “Tetra-Hydrides of the Third-Row Transition Elements: Spin-Orbit Coupling Effects on the Stability of Rhenium Tetra-hydride”, S. Koseki, T. Hisashima, T. Asada, A. Toyota, and N. Matsunaga. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 174112-1~9.
- 3) “Ultrafast Radiationless Transition Pathways through Conical Intersections in Photo-Excited 9H-Adenine”, W. M. I. Hassen, W. C. Chung, N. Shimakura, S. Koseki, H. Kono, and Y. Fujimura, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 5317–5328.
- 4) "Field-effect transistor characteristics and microstructure of regioregular poly (3-hexylthiophene) on alkylsilane self-assembled monolayers prepared by microcontact printing", T. Kushida, T. Nagase, and H. Naito, *Organic Electronics*, **2010**, *11*, 1323-1326.
- 5) "Photoinduced Absorption in P3HT/PCBM Bulk Heterostructures", K. Kinoshita, T. Kobayashi, T. Nagase, and H. Naito, *Materials Science Forum*, **2010**, 658, 503-506.
- 6) "Device characteristics of short-channel polymer field-effect transistors", T. Hirose, T. Nagase, T. Kobayashi, R. Ueda, A. Otomo, and H. Naito, *Appl. Phys. Lett* **97**, **2010**, 083301.
- 7) "Drastic Improvement in Wettability of 6,13-Bis(triisopropylsilyl)ethynyl)pentacene by Addition of Silica Nanoparticles for Solution-Processable Organic Field-Effect Transistors", 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.
- 8) "Low-Temperature Processable Organic-Inorganic Hybrid Gate Dielectrics for Solution-Based Organic Field-Effect Transistors", T. Nagase, T. Hamada, K. Tomatsu, S. Yamazaki, T. Kobayashi, S. Murakami, K. Matsukawa, and H. Naito, *Advanced Materials* **22**, **2010**, 4706-4710.
- 9) “Electroabsorption study of ordered polyfluorene thin films: Origin of oscillatory structure near the bottom of the continuum state,” T. Endo, S. Ikame, T. Kobayashi, T. Nagase, S. Murakami, and H. Naito, *Physical Review B* **81**, **2010**, 075203.

- 10) "Photovoltaic properties of bisazomethine dye thin films," T. Hosokai, T. Aoyama, T. Kobayashi, A. Nakao, S. Matsumoto, *Chemical Physics Letter* **487**, **2010**, 77-80.
- 11) "Synthesis and Crystallochromy of 1,4,7,10-Tetraalkyltetracenes: Tuning of Solid-State Optical Properties of Tetracenes by Alkyl Side-Chain Length," C. Kitamura, Y. Abe, T. Ohara, A. Yoneda, T. Kawase, T. Kobayashi, H. Naito, and T. Komatsu, *Chemistry A European Journal*, **2010**, 16, 890-898.
- 12) "1,4,7,10-Tetraisoalkyltetracenes: Tuning of Solid-State Optical Properties and Fluorescence Quantum Yields by Peripheral Modulation," C. Kitamura, H. Tsukuda, A. Yoneda, T. Kawase, T. Kobayashi, H. Naito, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 3033-3040.
- 13) "Synthesis, Optical Properties, and Crystal Structure of 1,4-Dipropyltetracene," C. Kitamura, C. Matsumoto, A. Yoneda, T. Kobayashi, H. Naito, T. Komatsu, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 2571-2575.
- 14) 「有機エレクトロニクス概論」 小林隆史、永瀬 隆、内藤裕義、日本接着学会誌、**2010**、46、309-315.
- 15) "1,4,5,8-Tetra-n-butylanthracene," C. Kitamura, H. Tsukuda, T. Kawase, T. Kobayashi, and H. Naito, **2010**, *Acta Cryst. E66*, o2565.
- 16) "1,4,5,8-Tetraisopropylanthracene," C. Kitamura, H. Tsukuda, T. Kawase, T. Kobayashi, and H. Naito, **2010**, *Acta Cryst. E66*, o2222.
- 17) "Effective Rotational Viscosity of Vertical Alignment Nematic Liquid Crystal Cells" Y. Iwata, H. Naito, H. Ichinose, M. Klasen-Memmer, K. Tarumi, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **2010**, 516, 228-232.
- 18) "Selective Photochemical Monoalkylation of Active Methylene Compounds by Alkenes. A Green Pathway for Carbon-Carbon Bond Formation", Ohashi, M.; Nakatani, K.; Maeda, H.; Mizuno, K. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2010**, 214(2&3), 161-170.
- 19) "Intramolecular Polar Addition Reactions of Active Methylene Moieties to Aryl Substituted Alkenes via Photoinduced Electron Transfer", Ohashi, M.; Nakatani, K.; Maeda, H.; Mizuno, K. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51(42), 5537-5539.
- 20) "Diastereoselective Protonation on Radical Anion in the Photoallylation and Photoreduction of 1,1-Dicyano-2-methyl-3-phenyl-1-butene by Allyltrimethylsilane", Maeda, H.; Nishitsuji, N.; Mizuno, K. *Res. Chem. Intermed.* **2010**, 36(5), 577-585.
- 21) "Chemistry of Vinylidenecyclopropanes", Shi, M.; Shao, L.-X.; Lu, J.-M.; Wei, Y.; Mizuno, K.; Maeda, H. *Chem. Rev.* **2010**, 110(10), 5883-5913.
- 22) "X-ray-Triggered Thermoluminescence and DFT Characterization of gem-Diphenyltrimethylenemethane Biradical", Ikeda, H.; Matsui, Y.; Akimoto, I.; Kan'no, K.; Mizuno, K., *Aust. J. Chem.* **2010**, 63, 1342-1347.
- 23) "Contrasting Intermolecular and Intramolecular Exciplex Formation of a 1,4-Dicyano-2-methylnaphthalene-N,N-Dimethyl-p-toluidine Dyad", Imoto, M.; Ikeda, H.; Fujii, T.; Taniguchi, H.; Tamaki, A.; Takeda, M.; Mizuno, K., *Org. Lett.* **2010**, 12, 1940-1943.
- 24) "Effects of Magnesium Salts on Photoinduced Electron Transfer Reaction between Ammonia, 2,5-Dimethyl-2,4-hexadiene, and 9-Cyanoanthracene", Ohashi, M.; Kano, Y.; Ikeda, H.; Mizuno, K., *Tetrahedron* **2010**, 66, 3770-3774.
- 25) "Colorimetric and Fluorometric Sensing of the Lewis Acidity of a Metal Ion by Metal-ion Complexation of Imidazo[1,2-a]pyrazin-3(7H)-ones", Hirano, T.; Sekiguchi, T.; Hashizume, D.; Ikeda, H.; Maki, S.; Niwa, H., *Tetrahedron* **2010**, 66, 3842-3848.
- 26) "Synthesis and Photoluminescence Properties of  $\pi$ -Extended Fluorene Derivatives: The First Example of a Fluorescent Solvatochromic Nitro-group-

- containing Dye with a High Fluorescence Quantum Yield”, Kotaka, H.; Konishi, G.; Mizuno, K., *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 181-184.
- 27) “Control of the CT Interaction between Electron-donor and -acceptor Moieties of a 1,4-Dicyanonaphthalene-arene dyad for Intermolecular Exciplex or Excimer Formation in Crystals”, Imoto, M.; Ikeda, H.; Ohashi, M.; Takeda, M.; Tamaki, A.; Taniguchi, H.; Mizuno, K., *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 5877-5880.
- 28) “Direct Synthesis of Functional Novolacs and Their Polymer Reactions”, Konishi, G.-i.; Tajima, T.; Kimura, T.; Tojo, Y.; Mizuno, K.; Nakamoto, Y., *Polym. J.* **2010**, *42*, 443-449.
- 29) “Synthesis of Silyl-Functionalized Oligothiophene-Based Polymers with Bright Blue-Light-Emission and High Refractive Index”, Asai, K.; Konishi, G.; Sumi, K.; Mizuno, K., *J. Organomet. Chem.* **2011**, *in press*.
- 30) “Photodimerization and Photooxygenation of 9-Vinylcarbazole Catalyzed by Titanium Dioxide and Magnesium Perchlorate”, Maeda, H.; Yamamoto, M.; Nakagawa, H.; Mizuno, K., *Chinese Chem. Lett.* **2010**, *21*, 365-368.
- 31) “Pure Red Electrophosphorescence from Polymer Light-emitting Diodes Doped with Highly Emissive Bis-cyclometalated Iridium(III) Complexes”, S. Yagi (8 人, 2 番目), *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1972-1978.
- 32) “White Electroluminescence Obtained from a Polymer Light-emitting Diode Containing Two Phosphorescent Iridium(III) Complexes in an Emitting Layer”, S. Yagi (7 人, 2 番目), *J. Jpn. Soc. Colour Mater.* **2010**, *83*, 207-214.
- 33) “Pure Red Electroluminescence from Novel Heteroleptic Cyclometalated Platinum(II) Emitters Embedded in Polyvinylcarbazole”, S. Yagi (8 人, 2 番目), *Synth. Met.*, **2010**, *160*, 615-620.
- 34) “Photoluminescent Properties of Heteroleptic Cyclometalated Platinum(II) Complexes Bearing 1,3-Bis(3,4-dibutoxyphenyl)propane-1,3-dione as an Ancillary Ligand”, S. Yagi (7 人, 2 番目). *J. Luminescence*, **2010**, *130*, 217-221.
- 35) “溶液塗布型有機 EL 素子の高効率化に向けた新規りん光材料の開発”, 八木繁幸 (2 人, 筆頭), *化学工業* **2010**, *61*, 553-559.

#### 【国際学会発表等】

- 1) “Photodegradation Dynamics of Polyfluorene Derivative Studied by Means of Photoluminescence Spectroscopy”, M. Nakagawa, T. Kobayashi, T. Nagase, and H. Naito, *The 31st International Congress on Imaging Science*: May, **2010**, Beijing, China.
- 2) “High-mobility Organic Field-effect Transistors Based on Soluble Small Molecules Dispersed Polymers”, S. Wakuta, H. Hatta, M. Yoshikawa, T. Nagase, T. Kobayashi, M. Ikeda, K. Takimiya, and H. Naito, *The 31st International Congress on Imaging Science*: May, **2010**, Beijing, China.
- 3) “Poly (3-hexylthiophene)-Based Field-Effect Transistors with Silsesquioxane Gate Insulators”, K. Tomatsu, T. Hamada, T. Nagase, S. Yamazaki, T. Kobayashi, S. Murakami, K. Matsukawa, and H. Naito, *The 31st International Congress on Imaging Science*: May, **2010**, Beijing, China.
- 4) “Photodegradation Dynamics of Polyfluorene Derivative Studied by Means of Photoluminescence Spectroscopy”, M. Nakagawa, T. Kobayashi, T. Nagase, and H. Naito, *The 31st International Congress on Imaging Science*, May, **2010**, Beijing, China.
- 5) “Photodegradation of Polyfluorene Studied by Means of Photoluminescence Spectroscopy”, M. Nakagawa, T. Kobayashi, T. Nagase, and H. Naito, *International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010*, July, **2010**, Kyoto, Japan.

- 6) "Localized-state distributions in P3HT/PCBM bulk heterojunctions", H. Hase, K. Nishida, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, *International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010* (ICSM 2010) 8P-203, July, **2010**, Kyoto.
- 7) "Simultaneous Determination of Anchoring Energy and Elastic Constants of Nematic Liquid Crystal Cells with Negative Dielectric Anisotropy", K. Iwaya, M. Oka, H. Naito, H. Ichinose, M. Klasen-Memmer, and K. Tarumi, *23rd International Liquid Crystal Conference* P-2.177, July, **2010**, Kraków, Poland.
- 8) "Determination of Leslie Viscosity Coefficients of Nematic Liquid Crystals with Negative Dielectric Anisotropy from Transient Current Using a Genetic a", M. Oka, K. Iwaya, Y. Iwata, H. Naito, M. Inoue, H. Ichinose, M. Klasen-Memmer and K. Tarumi, *23rd International Liquid Crystal Conference* P-2.176, July, **2010**, Kraków, Poland.
- 9) "High mobility anisotropy in polymer field-effect transistors", T. Endo, T. Kobayashi, T. Nagase, and H. Naito, *International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010*, July, **2010**, Kyoto, Japan.
- 10) "Improvement of Wettability of Soluble Organic Semiconductors by Silica Nanoparticle Addition for Solution-Processable Organic Transistors", S. Yamazaki, T. Hamada, S. Tokai, M. Yoshikawa, T. Nagase, T. Kobayashi, Y. Michiwaki, S. Watase, M. Watanabe, K. Matsukawa, and H. Naito, *The Seventeenth International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices*, July, **2010**, Tokyo, Japan
- 11) "Linear and Nonlinear Spectroscopy in Polyfluorene", H. Naito, *The 9th International Conference on Excitonic and Photonic Processes in Condensed and Nano Materials*, July, **2010**, Australia (招待講演).
- 12) "Localized-state distributions and charge carrier mobilities of organic bulk heterojunction solar cells", H. Naito, *4th International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications*, August, **2010**, Budapest (招待講演).
- 13) "Wettability Improvement by Silica Nanoparticle Addition in Solution-Processed TIPS-Pentacene Field-Effect Transistors", S. Yamazaki, T. Hamada, S. Tokai, M. Yoshikawa, T. Nagase, T. Kobayashi, Y. Michiwaki, S. Watase, M. Watanabe, K. Matsukawa and H. Naito, *2010 International Conference on Solid State Devices and Materials* (SSDM 2010), September, **2010**, Tokyo, Japan.
- 14) "Temperature Dependence of Charge Transport in Polythiophene-Based Field-Effect Transistors", M. Yoshikawa, T. Banno, T. Nagase, T. Kobayashi, S. Murakami and H. Naito, *2010 International Conference on Solid State Devices and Materials* (SSDM 2010), September, **2010**, Tokyo, Japan.
- 15) "Frequency Response of Polymer Field-Effect Transistors Fabricated by a Self-Aligned Method", H. Hatta, Y. Miyagawa, T. Nagase, T. Kobayashi, S. Murakami, M. Watanabe, K. Matsukawa, and H. Naito, *The 2010 International Conference on Solid State Devices and Materials* (SSDM 2010) P-10-16, September, **2010**, Tokyo, Japan.
- 16) "Numerical Simulation of Contact Resistance in Organic Field-Effect Transistors", S. Nishigami, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, *The 2010 International Conference on Solid State Devices and Materials* (SSDM 2010) , September, **2010**, Tokyo, Japan.
- 17) "Simultaneous Determination of Elastic Constants and Anchoring Energy of Nematic Liquid Crystal Cells from Capacitance-Voltage Measurement", K. Iwaya, H. Naito, H. Ichinose, M. Klasen-Memmer, and K. Tarumi, *The 3rd International Symposium on the Manipulation of Advanced Smart Materials* P4, September, **2010**, Osaka, Japan.
- 18) "Effective Rotational Viscosity of Vertical Alignment Nematic Liquid Crystal Cells with Negative Dielectric Anisotropy", K. Iwaya, H. Naito, H. Ichinose, M.

- Klasen-Memmer, and K. Tarumi, *The 3rd International Symposium on the Manipulation of Advanced Smart Materials* P5, September, **2010**, Osaka, Japan.
- 19) “Leslie Viscosity Coefficients of Nematic Liquid Crystals with Negative Dielectric Anisotropy Determined from Transient Current Analysis Using a Genetic Algorithm”, M. Oka, K. Iwaya, H. Naito, M. Inoue, H. Ichinose, M. Klasen-Memmer, K. Tarumi, *The 3rd International Symposium on the Manipulation of Advanced Smart Materials* P5, September, **2010**, Osaka, Japan. Invited
  - 20) “Opto-electronic devices fabricated by printing technology: light emitting diodes, thin film transistors and solar cells”, H. Naito, *17th International Conference on Ternary and Multinary Compounds*, September, **2010**, Baku (招待チュートリアル講演).
  - 21) “Drastic improvement of wettability of TIPS-pentacene by silica nanoparticles addition for solution-processable organic transistors”, T. Nagase, S. Yamazaki, T. Hamada, S. Tokai, M. Yoshikawa, T. Kobayashi, Y. Michiwaki, S. Watase, M. Watanabe, K. Matsukawa, and H. Naito, *Plastic Electronics Conference & Exhibition 2010*, October, Dresden, Germany.
  - 22) “Frequency response of solution-processed organic field-effect transistors with self-aligned electrode configurations”, H. Hatta, Y. Miyagawa, T. Nagase, T. Kobayashi, S. Murakami, M. Watanabe, K. Matsukawa, and H. Naito, *Plastic Electronics Conference & Exhibition 2010*, 138, October, Dresden, Germany.
  - 23) “Electrical characteristics of short-channel organic field-effect transistors based on solution-processable organic semiconductors”, T. Nagase, T. Hirose, T. Kobayashi, R. Ueda, A. Otomo, and H. Naito, *Plastic Electronics Conference & Exhibition 2010*, October, Dresden, Germany.
  - 24) “A study of localized-state distributions in P3HT:PCBM blend solar cells by Impedance Spectroscopy”, H. Hase, R. Ikai, T. Nagase, T. Kobayashi and H. Naito, *The 9th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME)*, December, **2010**, Hyogo.
  - 25) “Temperature Dependence of Leslie Viscosity Coefficients of Nematic LC with Negative Dielectric Anisotropy Determined from Transient Current Using a Genetic Algorithm”, M. Oka, K. Iwaya, Y. Iwata, H. Naito, M. Inoue, H. Ichinose, M. Klasen-Memmer, K. Tarumi, *The 17th International display workshops (IDW'10)* LCTp3-6, December, **2010**, Fukuoka, Japan.
  - 26) “An Organic Radical Light-emitting Diode Based on the Thermoluminescence from the Excited Biradical”, Hiroshi Ikeda, *International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010: ICSM2010* (**2010** 年 7 月, 京都).
  - 27) “Thermoluminescence from the Excited Biradical: A Study Intended to the Development of New OLED”, Yasunori Matsui, Hiroshi Ikeda, and Kazuhiko Mizuno, *International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010: ICSM2010* (**2010** 年 7 月, 京都).
  - 28) “Organic Radical Light-emitting Diode: A New Device Utilizing Triplet-Triplet Thermoluminescence of the Excited Trimethylenemethane Biradical”, Hiroshi Ikeda (招待講演), *The 5th Heron Island Conference on Reactive Intermediates and Unusual Molecules: Synthesis and Mechanism: Heron 5* (**2010** 年 7 月, オーストラリア・ヘロン島).
  - 29) “Substituent Effects on Luminescent Properties of Diaroylmethanoboron Difluorides”, Hiroshi Ikeda, Yuichi Yoshimoto, and Kazuhiko Mizuno, *XXIII IUPAC Symposium on Photochemistry* (**2010** 年 7 月, イタリア・フェラーラ).
  - 30) “Fluorescence Properties of Diaroylmethanoboron Difluorides in the Solid State”, Hiroshi Ikeda, Yuichi Yoshimoto, Kazuhiko Mizuno, *XXIII IUPAC Symposium on Photochemistry* (**2010** 年 7 月, イタリア・フェラーラ).



- 31) “Photo- and Electrochromic Properties of Tetrathienylethene”, Hiroshi Ikeda, Azusa Sakai, Akinori Kawabe, Hayato Namai, and Kazuhiko Mizuno, *The 6th International Symposium on Organic Photochromism: ISOP 2010* (2010 年 10 月, 横浜).
- 32) “Photo- and Electrochromic Behavior of Tetrakis[(N-methylpyridyl)theinyl] ethane”, Akinori Kawabe, Hiroshi Ikeda, and Kazuhiko Mizuno, *The 6th International Symposium on Organic Photochromism: ISOP 2010* (2010 年 10 月, 横浜).
- 33) “Hexaphenylbiimidazolyl (HPBI)-fused 1,5-Hexadiene: A Probe into the Reaction Mechanism of the Cope Rearrangement”, Kazuki Matsuo, Hiroshi Ikeda, and Kazuhiko Mizuno, *Japanese-French Joint Seminar -Innovations in Photochromism* (2010 年 10 月, 横浜).
- 34) “Reversible Intramolecular [2+2] Photocycloaddition of Phenanthrene–ethylene Dyad”, Yosuke Nakanishi, Hiroshi Ikeda, and Kazuhiko Mizuno, *Japanese-French Joint Seminar -Innovations in Photochromism* (2010 年 10 月, 横浜).
- 35) “Electron-Transfer Reaction of 2,2-Diphenylmethylene-cyclopropane Triggered by Double Laser Excitation”, Yasunori Matsui, Hiroshi Ikeda, Kazuhiko Mizuno, *The Sixth International Symposium on Integrated Synthesis: ISIS-6* (2010 年 10 月, 神戸).
- 36) “Substituent Effects on Fluorescent Properties of Diaroylemethanoboron Difluorides in Crystalline States”, Hiroshi Ikeda, H. Yuichi Yoshimoto, and Kazuhiko Mizuno, *The Sixth International Symposium on Integrated Synthesis: ISIS-6* (2010 年 10 月, 神戸).
- 37) “Intra- and Intermolecular Exciplex Formation of 1,4-Dicyanonaphthalene–Arene Dyads in Solution and Crystals”, Mitsutaka Imoto, Hiroshi Ikeda, and Kazuhiko Mizuno (Invited), *The 7th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience: 2010 KJFP* (2010 年 10 月, 韓国・大邱).
- 38) “Photo- and Electrochromic Behavior of Tetrakis[(N-methylpyridinium)thienyl] ethane”, Akinori Kawabe, Hiroshi Ikeda, and Kazuhiko Mizuno, *The 7th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience: 2010 KJFP* (2010 年 10 月, 韓国・大邱).
- 39) “Photo- and Thermoluminescence of Excited Biradical with Two p-Spaces: Spectroscopic Studies for “Organic Radical Light-emitting Diode””, Hiroshi Ikeda, Yasunori Matsui, and Kazuhiko Mizuno, 文部科学省科学研究費 新学術領域研究「高次 $\pi$ 空間の創発と機能開発」第2回国際シンポジウム (2010 年 11 月, 京都) .
- 40) “Molecular Geometry and Through-space and -Bond Interaction of 1,4-Diaryl butane-1,4-diyl Radical Cation”, Naoki Umemoto, Hiroshi Ikeda, Takahiro Kanei, Nobuyuki Kato, and Kazuhiko Mizuno, 文部科学省科学研究費 新学術領域研究「高次 $\pi$ 空間の創発と機能開発」第2回国際シンポジウム (2010 年 11 月, 京都) .
- 41) “Observation of Radical Cation Possessing One-Electron  $\sigma$ -Bond Generated by Photoinduced Electron-Transfer Reaction”, Hiroshi Ikeda, Naoya Asada, Mitsuhiro Oshima, and Kazuhiko Mizuno, 文部科学省科学研究費 新学術領域研究「高次 $\pi$ 空間の創発と機能開発」第2回国際シンポジウム (2010 年 11 月, 京都) .
- 42) “Untitled”, Kazuhiko Mizuno, *6th Asian Photochemistry Conference 2010* (2010 年 11 月, ニュージーランド・ウエリントン) .
- 43) “Regioselective intramolecular photocycloaddition of 1-cyanonaphthalenes bearing alkenyl and alkynyl groups”, Kazuhiko Mizuno (Invited lecture), *2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies: PACIFICHEM 2010*

(2010 年 12 月, アメリカ・ホノルル).

- 44) “Thermoluminescence originating from the singlet excited state of 1,4-diaryl cyclohexane-1,4-diyls: a potentially general strategy for the observation of short-lived biradicals”, Hayato Namai, Hiroshi Ikeda, Yosuke Hoshi, Kazuhiko Mizuno (Invited lecture), *2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies: PACIFICHEM 2010* (2010 年 12 月, アメリカ・ホノルル).
- 45) “Organic Radical Light-Emitting Diodes (ORLED) Inspired by a Thermoluminescence Phenomenon of the Excited Triplet Trimethylenemethane Biradical”, Hayato Namai, Hiroshi Ikeda, Yosuke Hoshi, Nobuyuki Kato, Yoshii Morishita, Kazuhiko Mizuno, *2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies: PACIFICHEM 2010* (2010 年 12 月, アメリカ・ホノルル).
- 46) “Selective Observation of Tetramethyleneethane-type Biradical and Radical Cation Intermediates on Laser Flash Photolysis”, Kano Yusuke, Ikeda Hiroshi, Ochiai Koshiro, Takahashi Yasutake Mizuno Kazuhiko, *2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies: PACIFICHEM 2010* (2010 年 12 月, アメリカ・ホノルル).
- 47) “Substituent Effects on Emissions of Trimethylenemethane Biradicals”, Yasunori Matsui, Hiroshi Ikeda, Hayato Namai, Toshiki Sera, Kazuhiko Mizuno, *2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies: PACIFICHEM 2010* (2010 年 12 月, アメリカ・ホノルル).
- 48) “Thermoluminescence of the Excited Triplet Trimethylenemethane Biradical”, Yasunori Matsui, Hiroshi Ikeda, Kazuhiko Mizuno, *2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies: PACIFICHEM 2010* (2010 年 12 月, アメリカ・ホノルル).
- 49) “Thermoluminescence of Trimethylenemethane Biradicals”, Hiroshi Ikeda, Yasunori Matui, and Kazuhiko Mizuno (Invited lecture), *The 2nd International Forum on Photoenergy Future (IFPF)* (2010 年 12 月, アメリカ・ホノルル).
- 50) “Highly Emissive Red Phosphorescent Iridium(III) Complexes Applicable to Solution-Processed OLED”, Shigeyuki Yagi, Hidetaka Tsujimoto, Hotaka Asuka, Shigeru Ikawa, Takeshi Maeda, Hiroyuki Nakazumi, Yoshiaki Sakurai. *The 9th International Symposium on Functional  $\pi$ -electron Systems ( $F\pi$ -9)*, May 2010, Georgia Institute of Technology, Atlanta, USA.
- 51) “Squarylium Dye-based Non-covalent Fluorescent Probes and Their Complex Formation with Human Serum Albumin”, Keita Iehara, Noriko Iwata, Takeshi Maeda, Shigeyuki Yagi, Hiroyuki Nakazumi, *Christa L. Colyer. The 9th International Symposium on Functional  $\pi$ -electron Systems ( $F\pi$ -9)*, May 2010, Georgia Institute of Technology, Atlanta, USA.

#### 【学会発表等】

- 1) “Spin-Orbit Coupling Constants in Transition Elements and Their Ions”, 小関史朗, Mark S. Gordon. 第 13 回理論化学討論会 **1P31**, 2010 年 5 月, 北海道大学, 札幌.
- 2) “強レーザー場中におけるエタノール分子の超高速水素マイグレーションの理論的研究”, 布村拓也, 山口亜希子, 小関史朗, 河野裕彦, 藤村勇一, 島倉紀之. 第 13 回理論化学討論会 **2P23**, 2010 年 5 月, 北海道大学, 札幌.
- 3) “光励起したチミン, ウラシルにおける無放射失活過程の理論的研究”, 伊藤悠太, 山口亜希子, 小関史朗, 藤村勇一, 河野裕彦, 島倉紀之. 第 13 回理論

化学討論会 **1P07**, 2010 年 5 月, 北海道大学, 札幌.

- 4) “分子エレクトロニックデバイス研究所”, 小関史朗. 大阪府立大学 21 世紀科学研究機構出版記念講演会, 2010 年 5 月, 大阪府立大学, 堺.
- 5) “QM/MM 法を用いた Trypsin-BPTI における触媒反応経路最適化に関する理論的研究”, 麻田俊雄, 竹中規雄, 小谷野哲之, 長岡正隆, 小関史朗. 第 4 回分子科学討論会 **1P081**, 2010 年 9 月, 大阪大学, 大阪.
- 6) “南極成層圏雲表面における塩素分子生成の反応メカニズムの理論的解析”, 岡島利幸, 麻田俊雄, 小関史朗. 第 4 回分子科学討論会 **1P105**, 2010 年 9 月, 大阪大学, 大阪.
- 7) “有機 EL に用いられるイリジウム錯体の燐光過程の理論的解析”, 鎌田尚也, 麻田俊雄, 小関史朗. 第 4 回分子科学討論会 **1P117**, 2010 年 9 月, 大阪大学, 大阪.
- 8) “電子輸送材料に用いられる Alq3/LiF 層の構造及び電子輸送効率の理論的研究”, 太田健一, 麻田俊雄, 小関史朗. 第 4 回分子科学討論会 **1P133**, 2010 年 9 月, 大阪大学, 大阪.
- 9) “多電子系の断熱・非断熱応答の自然軌道解析”, 河野裕彦, 加藤毅, 小山田隆行, 小関史朗. 第 4 回分子科学討論会 **2P116**, 2010 年 9 月, 大阪大学, 大阪.
- 10) “9-メチルグアニン-水和物の電子状態とその性質”, 伊藤悠太, 浅見祐也, 三枝洋之, 小関史朗, 河野裕彦, 島倉紀之. 第 4 回分子科学討論会 **3P097**, 2010 年 9 月, 大阪大学, 大阪.
- 11) “赤色系発光材料に用いられる白金錯体の発光メカニズムに関する理論的解析”, 鍵田侑希, 麻田俊雄, 小関史朗. 第 4 回分子科学討論会 **3P111**, 2010 年 9 月, 大阪大学, 大阪.
- 12) “QM / MM 法による青色発光材料の開発を目的としたイリジウム錯体の平衡構造およびスペクトル解析に関する理論的研究”, 浜村秀平, 麻田俊雄, 小関史朗. 第 4 回分子科学討論会 **3P117**, 2010 年 9 月, 大阪大学, 大阪.
- 13) “電子輸送材料に用いられる Alq3/LiF 層の構造及び電子輸送効率の理論的研究”, 太田健一, 麻田俊雄, 小関史朗. 分子エレクトロニックデバイス研究所・第 8 回研究会, 2010 年 11 月, 大阪府立大学, 堺.
- 14) “白金錯体を用いた赤色系発光材料の置換基および配位子効果の理論的解析”, 鍵田侑希, 麻田俊雄, 小関史朗. 分子エレクトロニックデバイス研究所・第 8 回研究会, 2010 年 11 月, 大阪府立大学, 堺.
- 15) “有機 EL に用いられるイリジウム錯体の燐光過程の理論的解析”, 鎌田尚也, 麻田俊雄, 小関史朗. 分子エレクトロニックデバイス研究所・第 8 回研究会, 2010 年 11 月, 大阪府立大学, 堺.
- 16) “QM/MM 法による青色発光材料の開発を目的としたイリジウム錯体の平衡構造およびスペクトル解析に関する理論的研究”, 浜村秀平, 麻田俊雄, 小関史朗. 分子エレクトロニックデバイス研究所・第 8 回研究会, 2010 年 11 月,

大阪府立大学，堺．

- 17) “南極成層圏雲表面における塩素分子生成の反応メカニズムの理論的解析”，岡島利幸，麻田俊雄，小関史朗．分子エレクトロニックデバイス研究所・第8回研究会，2010年11月，大阪府立大学，堺．
- 18) “セルフアライン法を用いて作製した塗布型有機トランジスタの特性評価” 八田英之，宮川雄飛，永瀬隆，小林隆史，村上修一，内藤裕義．第105回日本画像学会年次大会 47-50, 2010年6月，東京．
- 19) “有機電界効果トランジスタにおけるキャリア輸送の温度依存性評価”，吉川真史，伴野拓也，永瀬隆，小林隆史，村上修一，内藤裕義．第105回日本画像学会年次大会，2010年6月9-11日，東京．
- 20) “ポリフルオレン薄膜における光劣化に関する考察”，中川将紀，小林隆史，永瀬隆，内藤裕義．有機EL討論会第10回例会，2010年6月17日－18日，東京．
- 21) “トップゲート型有機高分子電界効果トランジスタの配向特性および電氣的安定性”，遠藤歳幸，小林隆史，永瀬隆，内藤裕義．第268回電気材料技術懇談会，7月14日，2010，大阪．
- 22) “塗布型トップゲート有機電界効果トランジスタ－高移動度，高動作安定性の実現－”，遠藤歳幸，永瀬隆，小林隆史，内藤裕義，2010年電子情報通信学会エレクトロニクスソサイエティ大会，9月14日，2010，大阪．
- 23) “水平配向および垂直配向液晶セルにおける弾性定数とアンカリングエネルギー同時評価”，岩屋圭太，内藤裕義，一ノ瀬秀男，Melanie Klasen-Memmer，樽見和明，第71回応用物理学会学術講演会，15a-M-6，2010年9月，長崎．
- 24) “静電容量測定によるネマティック液晶の弾性定数およびアンカリングエネルギー同時評価”，岩屋圭太，内藤裕義，一ノ瀬秀男，Melanie Klasen-Memmer，樽見和明，2010年日本液晶学会討論会 PA44，2010年9月，福岡．
- 25) “ネガ型ネマティック液晶の粘性係数の温度依存性”，岡 将来，岩田 洋典，内藤 裕義，井上 勝，一ノ瀬秀男，Klasen Memmer Melanie，樽見 和明，2010年日本液晶学会討論会，2010年9月，福岡．
- 26) “色素増感太陽電池におけるインピーダンス分光-負のキャパシタンスと再結合過程-”，長谷紘行，永瀬隆，小林隆史，柳田真利，佐藤宗英，韓礼元，内藤裕義，2010年秋季第71回応用物理学会学術講演会 14a-R-11，2010年9月，長崎．
- 27) “変調分光法によるバルクヘテロ型太陽電池のキャリアダイナミクス”，新家渉，小林隆史，永瀬隆，内藤裕義，2010年秋季第71回応用物理学会学術講演会 14p-R-8，2010年9月，長崎．
- 28) “遺伝的アルゴリズムを用いたバルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池の物性パラメータの評価”，西田孝平，長谷紘行，永瀬隆，小林隆史，内藤裕義，2010年秋季第71回応用物理学会学術講演会 14p-R-10，2010年9月，長崎．
- 29) “セルフアライン法により作製した塗布型有機トランジスタのインピーダンス分光”，八田英之，宮川雄飛，永瀬隆，小林隆史，村上修一，渡辺充，松川

公洋, 内藤裕義, 2010 年秋季第 71 回応用物理学会学術講演会, 2010 年 9 月, 長崎.

- 30) “Glassy 相,  $\beta$  相, 結晶相ポリフルオレン配向膜の FET 特性”, 遠藤歳幸、永瀬隆、小林隆史、内藤裕義, 2010 年秋季第 71 回応用物理学会学術講演会, 2010 年 9 月 14 日, 長崎.
- 31) “塗布型ベンゾチエノベンゾチオフェンを用いたトップゲート型 FET”, 遠藤歳幸、永瀬隆、小林隆史、瀧宮和男、池田征明、内藤裕義, 2010 年秋季第 71 回応用物理学会学術講演会, 2010 年 9 月, 長崎.
- 32) “塗布型有機電界効果トランジスタにおけるナノ粒子分散効果”, 吉川真史, 山崎沙織, 永瀬隆, 濱田崇, 小林隆史, 道脇良樹, 渡瀬星児, 渡辺充, 松川公洋, 内藤裕義, 2010 年秋季第 71 回応用物理学会学術講演会, 2010 年 9 月, 長崎.
- 33) “有機電界効果トランジスタの接触抵抗解析”, 西上修平, 永瀬隆, 小林隆史, 内藤裕義, 2010 年秋季第 71 回応用物理学会学術講演会, 2010 年 9 月, 長崎.
- 34) “フルオレン共重合体薄膜における光劣化に関する考察”, 中川将紀, 小林隆史, 永瀬隆, 内藤裕義, 有機 EL 討論会第 11 回例会, 2010 年 11 月 1 日–2 日, 愛知.
- 35) “可溶性ベンゾチエノベンゾチオフェンを用いたトップゲート型有機トランジスタの特性再現性と動作安定性”, 遠藤歳幸, 永瀬隆, 小林隆史, 瀧宮和男, 池田征明, 内藤裕義, 薄膜材料デバイス研究会 第 7 回研究集会 PB44, 11 月 5–6 日, 2010, 奈良.
- 36) “塗布型有機電界効果トランジスタにおけるシリカナノ粒子分散効果”, 吉川真史, 永瀬隆, 山崎沙織, 小林隆史, 道脇良樹, 渡瀬星児, 渡辺充, 松川公洋, 内藤裕義, 薄膜材料デバイス研究会 第 7 回研究集会, 2010 年 11 月 5-6 日, 奈良.
- 37) “セルフアライン法で作製した塗布型有機トランジスタ”, 村上修一, 八田英之, 永瀬隆, 小林隆史, 内藤裕義, 平成 22 年度 大阪府立産業技術総合研究所・研究発表会, 講演予稿集 C-16, 2010 年 11 月, 大阪.
- 38) “指数関数型の裾準位を有する有機半導体薄膜のインピーダンスの理論的解析”, 猪飼亮太, 永瀬隆, 小林隆史, 内藤裕義, 分子エレクトロニックデバイス研究所第 8 回研究会, 2010 年 11 月 12 日, 大阪.
- 39) “塗布型有機トランジスタの周波数応答: セルフアライン法を用いた寄生容量の低減とインピーダンス分光”, 八田英之, 宮川雄飛, 永瀬隆, 小林隆史, 村上修一, 渡辺充, 松川公洋, 内藤裕義, 分子エレクトロニックデバイス研究所 第 8 回研究会, 2010 年 11 月, 大阪.
- 40) “フルオレン共重合体薄膜における光劣化観察”, 中川将紀, 小林隆史, 永瀬隆, 内藤裕義, 分子エレクトロニックデバイス研究所第 8 回研究会, 2010 年 11 月 12 日, 大阪.
- 41) “ベンゾチエノベンゾチオフェン誘導体を用いたトップゲート型有機電界効

果トランジスタ”，望月文雄，遠藤歳幸，小林隆史，永瀬隆，瀧宮和男，池田  
 証明，内藤裕義，平成 22 年電気関係学会関西連合大会，2010 年 11 月 13-14  
 日，立命館大学，滋賀。

- 42) “指数関数型の裾準位を有する有機半導体薄膜のインピーダンスの周波数依  
 存性—解析解—”，甲田直也，猪飼亮太，永瀬隆，小林隆史，内藤裕義，平成  
 22 年電気関係学会関西連合大会，2010 年 11 月 13-14 日，立命館大学，滋賀。
- 43) “Open-Circuit Voltage Decay 法による TiO<sub>2</sub> 膜厚が色素増感太陽電池の電子寿  
 命に及ぼす影響の解析”，田島昇一，長谷紘行，永瀬隆，小林隆史，柳田真利，  
 佐藤宗英，韓礼元，内藤裕義，平成 22 年電気関係学会関西連合大会，2010 年  
 11 月 13-14 日，立命館大学，滋賀。
- 44) “セルフアライン法による塗布型有機電界効果トランジスタの作製と周波数  
 特性評価”，高木謙一郎，八田英之，永瀬隆，小林隆史，村上修一，渡辺充，  
 松川公洋，内藤裕義，平成 22 年電気関係学会関西連合大会，2010 年 11 月 13-14  
 日，立命館大学，滋賀。
- 45) “ホテルの光にヒントを得た新規発光デバイス —熱ルミネッセンスの偶然の  
 発見から「有機ラジカル EL」までの物語—”，池田 浩（招待講演），第 99  
 回光生命科学研究セミナー・第 106 回生物有機化学・草津セミナー（2010  
 年 4 月，草津）。
- 46) “新規テトラチエニルエテンによる二方向性フォトクロミズムと両性エレクト  
 ロクロミズム”，池田 浩，文部科学省科学研究費 特定領域研究「フォト  
 クロミズムの攻究とメカニカル機能の創出」平成 22 年度第 1 回領域会議（2010  
 年 5 月，東京）。
- 47) “新規テトラチエニルエテンによる二方向性フォトクロミズムと両性エレクト  
 ロクロミズム”，池田 浩，文部科学省科学研究費 特定領域研究「フォト  
 クロミズムの攻究とメカニカル機能の創出」平成 22 年度第 1 回領域会議（2010  
 年 5 月，東京）。
- 48) “光電子移動化学におけるラジカルカチオンとビラジカル —計算化学で分か  
 ること—”，池田 浩（招待講演），富士通計算化学セミナー2010（2010 年 6 月，  
 千葉）。
- 49) “有機光化学における電子移動と逆電子移動，そして反応性中間体”，池田 浩  
 （招待講演），第 6 回有機電子移動化学若手の会（2010 年 6 月，堺）。
- 50) “一電子  $\sigma$  結合を有する 1,2-ジアリールエタン型ラジカルカチオンの観測”，  
 池田 浩，浅田直哉，大島光博，水野一彦，第 34 回有機電子移動化学討論会  
 （2010 年 6 月，堺）。
- 51) “熱ルミネッセンスとダブルレーザー法によるトリメチレンメタンビラジカ  
 ルの発光特性”，松井康哲，池田 浩，秋元郁子，神野賢一，水野一彦，第 34  
 回有機電子移動化学討論会（2010 年 6 月，堺）。
- 52) “メチレンシクロプロパンの熱ルミネッセンスにおけるナフチル基の置換位  
 置の効果”，池田 浩，瀬良俊樹，生井準人，水野一彦，第 34 回有機電子移

動化学討論会 (2010 年 6 月, 堺).

- 53) “安定アリルラジカルの合成・光電流測定および DFT 評価”, 池田 浩, 重森 実, 遠藤歳幸, 内藤裕義, 水野一彦.
- 54) “光励起および電子移動応答型テトラキス(N-メチルピリジニウム)テトラチエニルエテンの合成”, 川邊晶文, 池田 浩, 水野一彦, 第 34 回有機電子移動化学討論会 (2010 年 6 月, 堺).
- 55) “1,4-ジアリールブタン-1,4-ジイルラジカルカチオンの分子構造と軌道相互作用”, 池田 浩, 梅本直希, 兼井貴弘, 水野一彦, 第 34 回有機電子移動化学討論会 (2010 年 6 月, 堺).
- 56) “メチレンシクロブタノンラジカルカチオンの位置選択的開裂反応の DFT 法による評価”, 狩野佑介, 池田 浩, 田中太, 水野一彦, 第 34 回有機電子移動化学討論会 (2010 年 6 月, 堺).
- 57) “有機光化学反応に魅せられて”, 水野一彦 (招待講演), 第 32 回光化学若手の会 (2010 年 7 月, 仙台).
- 58) “一電子 $\sigma$ 結合を有する 1,2-ジアリールエタン型ラジカルカチオンの観測”, 浅田直哉, 第 32 回光化学若手の会 (2010 年 7 月, 仙台).
- 59) “フォトおよびエレクトロクロミズムを示す新規クロミック分子の開発”, 大垣拓也, 第 32 回光化学若手の会 (2010 年 7 月, 仙台).
- 60) “安定アリルラジカルの半導体特性と DFT 評価”, 重森 実, 第 32 回光化学若手の会 (2010 年 7 月, 仙台).
- 61) “フェナントレンーエチレン連結ダイアドの可逆的分子内[2+2]光環化付加反応”, 中西陽祐, 第 32 回光化学若手の会 (2010 年 7 月, 仙台).
- 62) “ペプチド鎖で連結した 1-シアノナフタレンーアネトールダイアドの合成と光反応性”, 長山喜紀, 第 32 回光化学若手の会 (2010 年 7 月, 仙台).
- 63) “安定アリルラジカルの半導体特性と DFT 評価”, 池田 浩, 重森 実, 遠藤歳幸, 内藤裕義, 水野一彦, 文部科学省科学研究費 新学術領域研究「高次 $\pi$ 空間の創発と機能開発」第 2 回若手研究会 (2010 年 7 月, つくば).
- 64) “ねじれた $\pi$ 空間を利用する革新的「有機ラジカル EL」の創製”, 池田 浩, 文部科学省科学研究費 新学術領域研究「高次 $\pi$ 空間の創発と機能開発」第 4 回公開シンポジウム (2010 年 7 月, つくば).
- 65) “1,4-ジシアノ-2-メチルナフタレンーN,N-ジメチル-p-トルイジン連結 Dyad の分子間および分子内エキシプレックスの生成”, 井本充隆, 池田 浩, 狩野佑介, 谷口久次, 玉置晃弘, 竹田元則, 水野一彦, 2010 年光化学討論会 (2010 年 9 月, 千葉).
- 66) “ウミホタル生物発光体構造を利用した蛍光色素: アミドピラジン配位ホウ素誘導体”, 八谷聡二郎, 稲垣貴之, 橋爪大輔, 池田浩, 水野一彦, 牧昌次郎, 丹羽治樹, 平野誉, 2010 年光化学討論会 (2010 年 9 月, 千葉).
- 67) “フェナントレンーエチレン連結ダイアドの可逆的分子内[2+2]光環化付加反応”, 中西 陽祐, 池田 浩, 水野一彦, 2010 年光化学討論会 (2010 年 9 月,

千葉).

- 68) “光誘起電子移動反応により発生する一電子 $\sigma$ 結合を有したラジカルカチオンの観測”, 池田 浩, 浅田直哉, 大島光博, 水野一彦, 2010 年光化学討論会 (2010 年 9 月, 千葉).
- 69) “励起三重項トリメチレンメタンビラジカルの発光特性”, 松井康哲, 池田 浩, 水野一彦, 2010 年光化学討論会 (2010 年 9 月, 千葉).
- 70) “メチレンシクロプロパンの熱ルミネッセンスにおけるナフチル基の置換位置の効果”, 池田 浩, 瀬良俊樹, 生井準人, 水野一彦, 2010 年光化学討論会 (2010 年 9 月, 千葉).
- 71) “2 位および 4 位にシンナミル基を有する 1-シアノナフタレン誘導体の分子内光環化付加反応とフェニル基上の置換基効果”, 塩谷恒平, 前多 肇, 水野一彦, 2010 年光化学討論会 (2010 年 9 月, 千葉).
- 72) “ペプチド鎖で連結した 1-シアノナフタレン-アネトールダイアドの合成と光反応性”, 長山喜紀, 池田 浩, 水野一彦, 第 21 回基礎有機化学討論会 (2010 年 9 月, 名古屋).
- 73) “メチレンシクロブタノンラジカルカチオンの開裂反応における位置選択性の DFT 法による評価”, 狩野佑介, 池田 浩, 田中 太, 水野一彦, 第 21 回基礎有機化学討論会 (2010 年 9 月, 名古屋).
- 74) “安定アリルラジカルの半導体特性と DFT 評価”, 池田 浩, 重森 実, 遠藤歳幸, 内藤裕義, 水野一彦, 第 21 回基礎有機化学討論会 (2010 年 9 月, 名古屋).
- 75) “電子移動反応により発生する一電子 $\sigma$ 結合を有したラジカルカチオンの観測”, 池田 浩, 浅田直哉, 大島光博, 水野一彦, 第 21 回基礎有機化学討論会 (2010 年 9 月, 名古屋).
- 76) “ジアロイルメタナートボロンジフロリドの固体状態における蛍光特性”, 吉本裕一, 池田 浩, 水野一彦, 第 21 回基礎有機化学討論会 (2010 年 9 月, 名古屋).
- 77) “シリル基を導入したジアロイルメタナートボロンジフロリドの固体状態における蛍光特性”, 池田 浩, 吉本裕一, 水野一彦, 第 57 回有機金属化学討論会 (2010 年 9 月, 八王子).
- 78) “ピレン誘導体及びそのルイス酸錯体の光物理的性質”, 小西玄一, 仁子陽輔, 川内 進, 水野一彦, 第 57 回有機金属化学討論会 (2010 年 9 月, 八王子).
- 79) “鈴木-宮浦カップリングを利用した高効率蛍光色素の合成と有機液晶レーザーへの応用”, 隅健太郎, 内村 真, 渡辺 陽, 渡辺順次, 竹添秀男, 水野一彦, 小西玄一, 第 57 回有機金属化学討論会 (2010 年 9 月, 八王子).
- 80) “新しいケイ素含有光学材料の合成と評価”, 猪狩匡人, 浅井健吾, 水野一彦, 小西玄一, 第 57 回有機金属化学討論会 (2010 年 9 月, 八王子).
- 81) “有機ビラジカルの熱ルミネッセンスの発見と有機ラジカル E L の開拓”, 池田 浩 (招待講演), 筑波大学大学院 講演 (2010 年 11 月, つくば).



- 82) “2 位および 4 位にシンナミル基を有する 1-シアノナフタレン誘導体の分子内光環化付加反応とフェニル基上の置換基効果”, 塩谷恒平, 前多 肇, 水野一彦, 第 30 回有機合成若手セミナー (2010 年 11 月, 堺).
- 83) “テトラキス[(N-メチルピリジニウム)チエニル]エテンのフォトおよびエレクトロクロミック挙動”, 川邊晶文, 池田 浩, 水野一彦, 第 30 回有機合成若手セミナー (2010 年 11 月, 堺).
- 84) “[2,2]パラシクロファン骨格を含むボロン錯体の合成と光学特性評価”, 池田 浩, 村岡峻祐, 吉本裕一, 水野一彦, 第 30 回有機合成若手セミナー (2010 年 11 月, 堺).
- 85) “有機ボロン錯体の固体発光と結晶構造”, 吉本裕一, 池田 浩, 水野一彦, 第 19 回有機結晶シンポジウム (2010 年 11 月, 大阪).
- 86) “安定アリルラジカルのキャリア移動特性と電子構造”, 池田 浩, 重森 実, 遠藤歳幸, 内藤裕義, 水野一彦, 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 第 8 回研究会 (2010 年 11 月, 堺).
- 87) “1-および 2-ナフチルメチレンシクロプロパン誘導体の熱発光特性”, 池田 浩, 瀬良俊樹, 生井準人, 水野一彦, 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 第 8 回研究会 (2010 年 11 月, 堺).
- 88) “ジアロイルメタナートボロンジフロリド錯体の固体中の蛍光特性”, 池田 浩, 吉本裕一, 酒井敦史, 水野一彦, 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 第 8 回研究会 (2010 年 11 月, 堺).
- 89) “励起三重項トリメチレンメタンビラジカルの発光特性”, 松井康哲, 池田 浩, 水野一彦, 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 第 8 回研究会 (2010 年 11 月, 堺).
- 90) “テトラキス[(N-メチルピリジニウム)チエニル]エテンのフォトおよびエレクトロクロミック特性の評価”. 川邊晶文, 池田 浩, 水野一彦, 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 第 8 回研究会 (2010 年 11 月, 堺).
- 91) “フェナントレン-エチレン連結体可逆的分子内[2+2]光環化付加反応”, 中西陽祐, 池田 浩, 水野一彦, 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 第 8 回研究会 (2010 年 11 月, 堺).
- 92) “有機 $\pi$ ラジカルの熱ルミネッセンスと有機 EL への応用 –新しいフルオロファの提言–”, 池田 浩, 第 4 回有機 $\pi$ 電子系シンポジウム (2010 年 11 月, 神戸).
- 93) “ビス (ジチエニルエテニル) チオフェンの合成と光および電気化学特性”, 池田 浩, 大垣拓也, 水野一彦, 第 4 回有機 $\pi$ 電子系シンポジウム (2010 年 11 月, 神戸).
- 94) “有機ボロン錯体の固体発光と結晶構造”, 池田 浩, 吉本裕一, 村岡峻祐, 水野一彦, 第 37 回有機典型元素化学討論会 (2010 年 11 月, 室蘭).
- 95) “[2,2]パラシクロファン骨格を含むボロン錯体の結晶構造と光学特性評価”,

- 池田 浩，村岡峻祐，吉本裕一，水野一彦，日本エネルギー学会関西支部第55回研究発表会・石油学会関西支部第19回研究発表会(2010年11月，神戸).
- 96) “有機ラジカルELの開発を志向した新規有機光電子移動反応”，池田浩（受賞講演，有機合成化学協会関西支部賞受賞講演会（2010年11月，大阪）.
- 97) “熱ルミネッセンスと「有機ラジカルEL」——ラジカルカチオンから励起ビラジカルを生む逆電子移動の有効利用——”，池田 浩（招待講演），大阪市立大学大学院 講演（2010年11月，大阪）.
- 98) “有機EL用りん光性有機金属錯体の開発”（依頼講演），八木繁幸．大阪府立大学／りそなグループ技術懇親会，2010年7月，大阪府立大学，大阪．
- 99) “ヒト血清アルブミンとの錯形成におけるスクアリリウム系色素の置換基効果”，岩田典己，前田壮志，八木繁幸，中澄博行．2010年度色材研究発表会 **04B01**，2010年11月，タワーホール船堀，東京．
- 100) “三脚型スクアリリウム色素の二光子吸収特性”，有川茂樹，前田壮志，八木繁幸，中澄博行，松山哲也，和田健司，堀中博道．2010年度色材研究発表会 **04B02**，2010年11月，タワーホール船堀，東京．
- 101) “種々のアンカー基を有するスクアリリウム系色素の開発と色素増感太陽電池への応用”，鬼頭永，前田壮志，中尾英和，八木繁幸，中澄博行．2010年度色材研究発表会 **04B04**，2010年11月，タワーホール船堀，東京．
- 102) “新規ベンゾチオフェンスクアリリウム系共重合体色素の開発と薄膜太陽電池への応用”，大森拓也，辻澤拓也，前田壮志，八木繁幸，中澄博行．2010年度色材研究発表会 **04B05**，2010年11月，タワーホール船堀，東京．
- 103) “単一発光層からなるりん光性白色高分子電界発光素子の高効率化”，飛鳥穂高，八木繁幸，井川茂，前田壮志，中澄博行，櫻井芳昭．2010年度色材研究発表会 **04B07**，2010年11月，タワーホール船堀，東京．
- 104) “共役ジケトナート補助配位子を有するシクロメタル化白金錯体の高分子電界発光素子中における発光挙動”，重広龍矢，八木繁幸，前田壮志，中澄博行，櫻井芳昭．2010年度色材研究発表会 **04B08**，2010年11月，タワーホール船堀，東京．
- 105) “種々のジケトナート補助配位子を有するりん光性ビスシクロメタル化イリジウム錯体の発光特性”，井川茂，八木繁幸，前田壮志，中澄博行，櫻井芳昭．2010年度色材研究発表会 **05A17**，2010年11月，タワーホール船堀，東京．

#### （４）共同研究

有機デバイスの動作メカニズム解明関連で5件（内藤研究室）

内藤研究室と水野・池田研究室間での共同研究を開始した．

小関・麻田研究室と中澄・八木研究室間での共同研究室を開始した．

#### （５）特許，新聞発表など

【発明の名称】電界効果トランジスタおよびその製造方法

出願番号：特願 2 0 1 0 － 1 8 6 4 2 8 （内藤研究室）

### 3. 今後の予定

#### （1）運営委員会

昼食会として毎月 1 回以上の開催を予定している.

#### （2）研究会

第 9 回研究会 平成 23 年 6 月の予定.

第 10 回研究会 平成 23 年 11 月の予定.

#### （3）外部資金獲得に向けて

- ・ JST さきがけ（増原宏 研究総括）「光の利用と物質材料・生命機能」領域に応募.（1 件，不採択）
- ・ JST CREST（玉尾皓平 研究総括）「元素戦略を基軸とする物質・材料の革新的機能の創出」領域に応募中（1 件）
- ・ JST 先端的低炭素化技術開発事業に応募中（1 件）.
- ・ 科学研究費補助金・基盤 B（一般）を応募中（2 件）.

#### （4）共同研究

- ・ 研究組織内の共同研究を継続し，論文発表等をめざす.
- ・ あらゆる場においてチャンスを利用し，提携することを目的に活動を行う.

### 4. その他

運営委員会議事録，研究会ポスターおよび要旨などを添付.



添付資料

21世紀研究所 「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)

第23回昼食会・議事録（案）

日時 4月21日（水）12:00～13:00

場所 B5棟，6B-37会議室

出席者 内藤教授，池田准教授，小関

1. 協議事項

- 平成21年度報告書作成  
5月28日（金）に所長会議と報告会（各研究所20分程度）  
（本の出版記念も兼ねる）

- 第7回研究会

テーマ：有機ELの今後

場所：中之島サテライト

日時：6月11日（金）

講師：森竜雄（名古屋大学）

三上明義（金沢工業大学）

菰田卓哉（こもだ・たくや）（パナソニック電工）

講演依頼書は必要に応じて送付済み（内藤先生）

前回参加者への告知（小関より）

ポスターの張り出し（小関より21c機構へ依頼）

- 今後について

研究費の申請：JST-A-Step?

執筆活動：

第8回研究会（2010年11月 日）シーズ発掘（学生の発表）

2. 次回昼食会

第24回（5月19 or 26日（水）12:00～13:00）

第25回（6月 日（水）12:00～13:00）

21世紀研究所 「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)

第24回昼食会・議事録（案）

日時 5月19日（水）12:00～13:00

場所 B5棟，6B-37会議室

出席者 内藤教授，池田准教授，八木准教授，小関

1. 協議事項

●研究所所長会議と報告会—5月28日（金）（本の出版記念も兼ねる）

●第7回研究会

テーマ：有機ELの今後

場所：中之島サテライト

日時：6月11日（金）

講師：森竜雄（名古屋大学）

三上明義（金沢工業大学）

菰田卓哉（こもだ・たくや）（パナソニック電工）

講演依頼書は必要に応じて送付済み（内藤先生）

ポスターの張り出し（小関より21c機構へ依頼済み）

要旨？

前回参加者への告知（小関より）

●今後について

研究費の申請：JST-A-Step → 難しい.

執筆活動：

第8回研究会 2010年11月5日（金）

テーマ：シーズ発掘（各研究室2～3名の学生の発表）

15分発表，5分質疑...

学術交流会館（小関が予約）

2. 次回昼食会

第25回（7月21日（水）12:00～13:00）

第26回（9月 日（水）12:00～13:00）

21世紀研究所 「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)

第25回昼食会・議事録（案）

日時 7月21日（水）12:00～13:00

場所 B5棟，6B-37会議室

出席者 内藤教授，池田准教授，八木准教授，小関

1. 協議事項

●研究所所長会議と報告会—5月28日（金）（本の出版記念も兼ねる）

●第8回研究会

第8回研究会 2010年11月12日（金）

テーマ：シーズ発掘（各研究室2～3名の学生の発表）

15分発表，5分質疑...

人選：小関 G－太田，（鍵田 or 鎌田？）

池田 G－重森，

八木 G－

内藤 G－

学術交流会館（小関が予約）

●機能性有機材料開発研究センターと本研究所継続について

●今後について

研究費の申請：JST-A-Step → 難しい.

科研費 B – 2011年度は小関？

科研費 A – 池田先生の継続は難しい.

執筆活動：

2. 次回昼食会

第25回（9月22日（水）12:00～13:00）

第26回（10月 日（水）12:00～13:00）



21世紀研究所 「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)

第26回昼食会・議事録（案）

日時 9月22日（水）12:00～13:00

場所 B5棟，6B-37会議室

出席者 内藤教授，池田准教授，八木准教授，小関

1. 協議事項

●第8回研究会 2010年11月12日（金）

テーマ：シーズ発掘（各研究室2～3名の学生の発表）

15分発表，5分質疑...

人選：小関 G－ 太田，鍵田

池田 G－ 重森，瀬良

八木 G－ 井川，重広，飛鳥

内藤 G－ 中川，猪飼，和久田

ポスター：各グループ4～5名程度.

学術交流会館（小関が予約済み）

口頭およびポスターのタイトル：9月末までに回覧.

要旨：10月29日（金）まで. 小関へ提出.

●科研費申請書類

基盤 B → 小関：3名に連携研究者として参加依頼.

低炭素 → 池田？

●本研究所継続申請について

所長は？

広報活動は？ 府大・市大の連合フェアの参加は取りやめ.

●今後について

研究費の申請：

執筆活動：

2. 次回昼食会（前期は水曜日開催，後期は火曜日開催）

第27回（10月26日（火）12:00～13:00）

第28回（12月 日（火）12:00～13:00）

21世紀研究所 「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)

第27回昼食会・議事録（案）

日時 10月26日（火）12:00～13:00

場所 B5棟，6B-37会議室

出席者 内藤教授，池田准教授，八木准教授，小関

1. 協議事項

●第8回研究会 2010年11月12日（金）

テーマ：シーズ発掘（各研究室2～3名の学生の発表）

場所：学術交流会館（小関が予約済み）

Program: 15分発表，5分質疑...

ポスター発表（ポスター賞の表彰）

口頭発表およびポスター発表の要旨を10月29日まで.

●科研費申請書類

基盤B → 小関：3名に連携研究者として参加依頼.

CREST, 低炭素 → 池田（基盤Bも申請）

●本研究所継続申請について

申請書の準備. 4月より間なく継続する方向で.

●近畿経済産業局HPに掲載.

●今後について

研究費の申請：

執筆活動：

2. 次回昼食会（前期は水曜日開催，後期は火曜日開催）

第28回（1月25日（火）12:00～13:00）

第29回（3月 日（火）12:00～13:00）



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7回 研究会 有機ELの現状と今後

場 所 大阪府立大学中之島サテライト講義室

地下鉄御堂筋線淀屋橋駅より徒歩5分

<http://www.osakafu-u.ac.jp/lifelong/extension/satellite.html>

日 時 平成22年 6月11日(金)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

### プログラム

2:00 ~ 2:10 開会のごあいさつ 内藤 裕義

2:10 ~ 3:10 “有機ELの基礎と最近の話題”

森 竜雄 (名古屋大学)

3:10 ~ 4:10 “有機ELの光取り出しの基礎と最近の話題”

三上 明義 (金沢工業大学)

(休憩)

4:20 ~ 5:20 “有機EL照明の最近の話題”

菰田 卓哉 (パナソニック電工)

5:20 ~ 5:30 閉会のごあいさつ 小関 史朗

なお、参加は無料です。



# 分子エレクトロニックデバイス研究所

(The Research Institute for Molecular Electronic Devices)

## 設置目的

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

## 研究員

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

## 活動内容

### 平成 20 年度

共催の研究会：9月8日（月）午後3時より

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

第1回研究会 10月10日（金）午後1時より

“分子エレクトロニックデバイス開発にむけて”

—分子設計からデバイス評価まで—

大阪府立大学学術交流会館多目的ホール：参加者 72 名

第2回研究会 1月30日（金）午後1時より

“有機トランジスタの最近の進展”

大阪府立大学中之島サテライト講義室：参加者 50 名

### 平成 21 年度

第3回研究会 6月1日（月）午後1時より

“有機太陽電池の今後と展望” —機能性  $\pi$  電子系の基礎と応用—

大阪府立大学中之島サテライト講義室

大阪府立大学産学官連携フェア 2009 2009年9月28日

分子エレクトロニックデバイス研究所の紹介

大阪産業創造館

第4回研究会 10月6日（火）16:00～17:00 （第20回応用化学セミナー）

Biocidal Conjugated Polyelectrolytes: Scope, Mechanisms, and Applications

Prof. David G. Whitten (University of New Mexico)

大阪府立大学 B5 棟-1B-38

第5回研究会 11月13日（金）午後1時より

“RIMED シーズ発掘講演会”

大阪府立大学学術交流会館多目的ホール

第6回研究会 3月23日午前11時より

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

Prof. Philip Boudjouk (North Dakota State University)

大阪府立大学 B11 棟 201 号室

### 平成 22 年度

第7回研究会 6月11日（金）午後2時より

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）予定.

“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

## RIMED 第 7 回研究会

### 開催趣旨

工学研究科 内藤裕義

有機発光ダイオードあるいは有機 EL は、有機半導体薄膜に電子、正孔を注入することにより発光を得るもので、ディスプレイや照明への応用が期待されている。すでに、国内では有機 EL テレビや PDA、携帯電話のメインディスプレイに応用されているが、テレビや PDA は生産中止となってしまうている。有機 EL テレビの XEL-1 を見ていると、確かに画質や動画表示特性は液晶テレビに比べて格段に優れている。しかし、液晶テレビの低価格化が有機 EL テレビの実用化への大きな障壁になっている。

一方で、テレビに比べると製作プロセスが簡単となる有機 EL 照明に注目が集まっている。薄く、軽く、フレキシブル、かつ、発光色制御が可能である光源は、全く新しい機能を備えた照明となり、我々の生活を一変させる可能性がある。有機 EL 照明の寿命や電力効率が向上し、市販レベルになれば、照明デザイナーが新しい照明の価値を創出する段階になるはずである。

このような背景の下、有機 EL 研究で著名な先生方をお招きし、有機 EL 照明を意識した基礎から実際に至る研究会を企画した。まず、森先生に有機 EL の基礎について最近の話題も含めたお話をいただく。今一度、有機 EL の基礎を復習する機会としたい。次いで、三上先生に有機 EL の光取り出し効率について実験、理論両面からお話をいただく。一昔前は光取り出し効率はざっくり 20% という話があり、この値のみが詳細な考察なしで一人歩きしていた感がある。緻密な光波伝播のモデルを駆使すれば正確に光取り出し効率が予測できることを学びたい。最後に、菰田先生から有機 EL 照明の基本、現状、将来をお話いただき、有機 EL 照明と有機 EL ディスプレイの考え方の違いを学び、今後の展開への礎としたい。

# 有機 EL の基礎と最近の話題

森 竜雄

名古屋大学大学院工学研究科電子情報システム専攻

tmori@nuee.nagoya-u.ac.jp

## 1. はじめに -有機 EL の魅力 -

1987 年にコダック社のタン博士とヴァンスライク氏が積層型有機発光素子を発表した[1]。それ以前にも蛍光を有する有機材料を利用し、電圧を印加することにより電界発光を生じさせることにより発光させることを種々報告されてきた[2-9]。その中にはタン博士と同様な積層型の構造を持つものもあった[8]。しかしながら、駆動電圧が高かったり、電流が十分流れなかったりするうえ十分な発光強度が得られていなかった。日本ではかつての有機電界発光素子と区別することもあり、タン博士以後の有機発光素子を有機 EL と呼んで区別することが多い。そのため、無機 EL というすでに存在している発光デバイスと対に語られたために、両者の誤った比較論がなされることも少なくなかった。しかしながら、タン博士の論文には *organic electroluminescent diode* とあり、本来は有機発光ダイオード(LED)と呼ぶべきデバイスである。比較すべきは本来半導体 LED である。タン博士らの改善した点は、正孔輸送材料と呼ばれるキャリア輸送材料と組み合わせた、非晶質膜構造となるアルミキノリノール錯体(Alq3)を利用した、有機膜との密着性を高めた Mg:Ag 合金を利用したことである。タン博士らは第二報では PL 量子効率が低い Alq3 に対してレーザー用色素であるクマリン色素やスチリル色素の共蒸着を利用した色素ドーピング法を開発し、発光色を変えたり、効率を改善できることを示した[10]。安達らはかつて利用されてきた多結晶化しやすい材料も多層構造を用いることにより有機 EL に利用できることを示した[11]。この三つの報告でほぼ有機 EL の原理的な内容は含まれるが、あと導電性高分子を利用した報告を加えれば良いと思われる[12]。なお、比較的初心者にもわかりやすく有機 EL の基礎的な内容をまとめた拙著があるのでそれを参照されたい[13]。

有機 EL の主要な特徴は

- ・薄型軽量 基板によりフレキシブル可能
- ・面発光体
- ・高速応答

などが挙げられる。特に有機 EL をディスプレイ構成素子に利用した場合には、暗所においても明所においても画質が非常に鮮明であるために究極のディスプレイと呼ばれる所以である。

## 2. 有機 EL の基礎と発光原理

〈2・1〉有機 EL 材料と素子構造 有機 EL 材料には、PL を有する材料が用いられるが、分子量が小さい低分子量材料（通常低分子材料、低分子 EL(図 4)）と高分子材料（通常高分子 EL(図 2)）がある。両者の違いは単に分子量の違いというより、同構造異分子量材料をヘテロ材料と見なすか、ホモ材料と見なすかという違いが重要である。高分子材料はモノマー単位の繰り返しであるが、真空蒸着を行うと分解してしまい性能が著しく低下するので、キャスト法で作成される。しかしながら、高分子材料の中で主鎖骨格に  $\pi$  電子共役系を含む共役系高分子は PL を有する導電性高分子とみなせる。一般的に導電性高分子は可溶性が乏しいことが多いので、可溶性を高めるためにアルキル基などの置換基が導入されており、スピンキャスト法、印刷法（インクジェット法を含む）などが実現できる。有機 EL 用共役系高分子には、ポリパラフェニレンビニレン誘導体(PPV)、ポリフルオレン誘導体(PF)などがある。高分子材料には主鎖骨格にビニル基を用いたような非共役系高分子もあるが、これは導電部位や発光部位を官能基として有するものであり、可溶性が高い。もっとも



ポピュラーなものはポリビニルカルバゾール(PVCz)であるが、最近では燐光発光部位を持つ高分子材料も開発されている[15]。

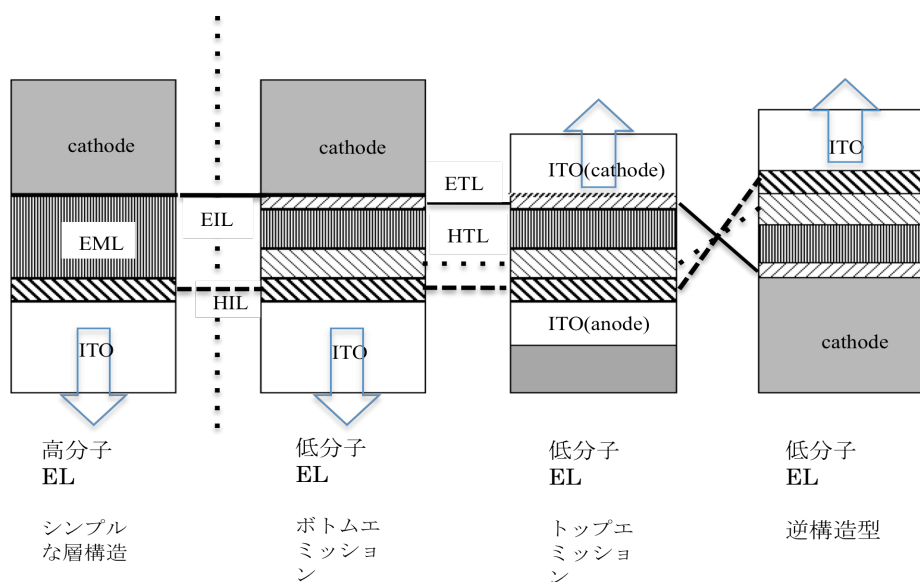


図1 典型的な有機EL素子の構造

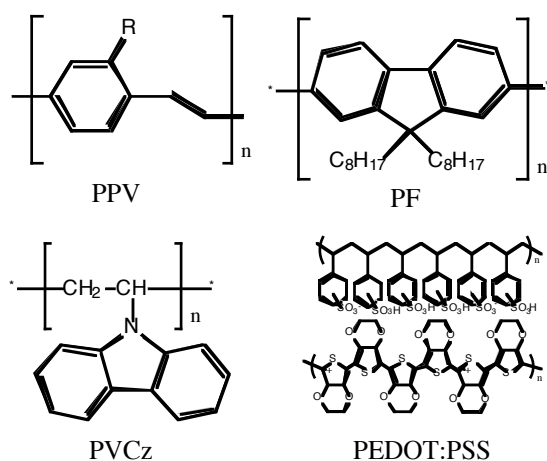


図2 導電性高分子の例

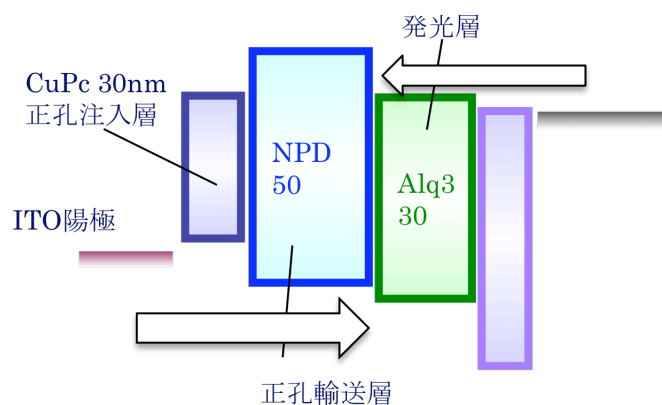


図3 有機EL素子のエネルギーダイアグラム

図1に示すように有機EL素子の素子構造は単純な多層構造である。タン博士らが報告した素子構造はもっともシンプルな正孔輸送層と発光層を組み合わせたものであった。高分子ELでは、キャスト法を利用する。それゆえ上部層を形成する際に下部層を溶解させる恐れがあるために、多層構造が形成させにくいので、正孔注入層+発光層というシンプルな構造で作成される。この正孔注入層にはPEDOT:PSSが用いられ、この導電粒子を水に分散させたものを膜形成した後アニールして利用する。低分子ELではドライプロセスであるので、膜構造が損なわれることがない。それゆえ、正孔注入層(HI)、正孔輸送層(HT)、発光層(Em)、電子輸送層(ET)、正孔阻止層(HB)、電子注入層と機能分離が進んだ。中には正孔輸送層や発光層を二層にしたり、最適なパフォーマンスが発揮できるようにより複雑な構造が提案されている報告も少なくない。また安定性や寿命を改善するために、混合層の導入や有機アロイ法が有効である[16,17]。

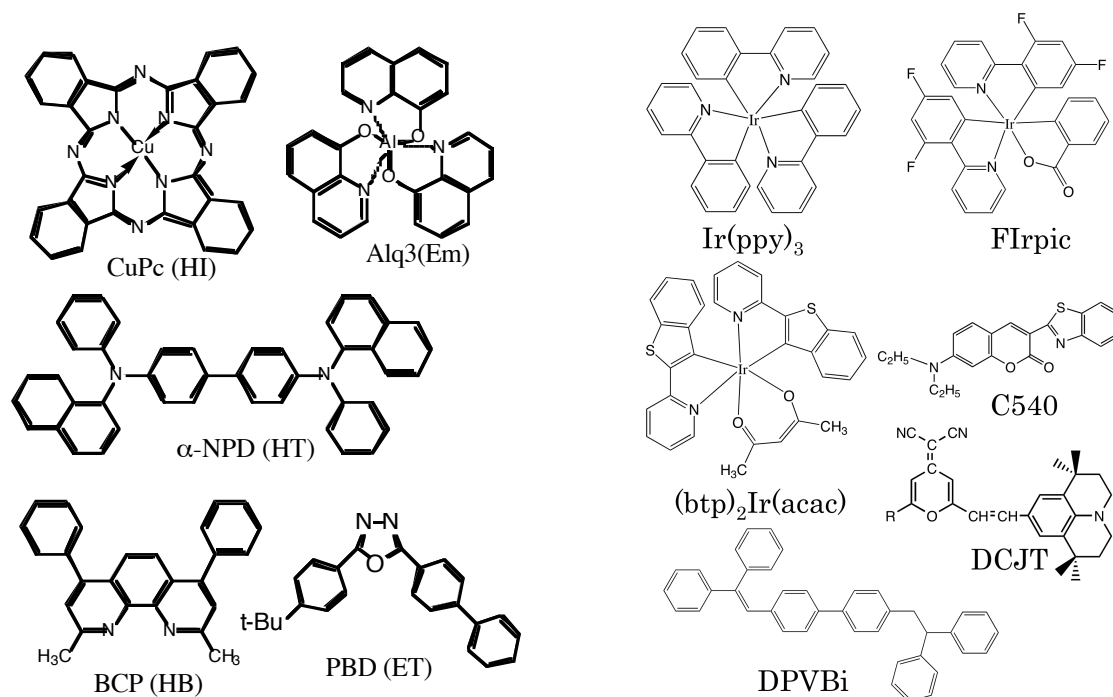


図4 典型的な有機 EL 材料

有機 EL は光を取り出す必要があるため、少なくとも一方は透明電極である必要がある。光の取出は基板側から取り出すボトムエミッション方式と成膜側から取り出すトップエミッション方式がある。通常基板側を正孔注入側とするが、電子注入側とする逆構造型もある。透明電極には酸化インジウム(ITO)が用いられることが一般的であるが、導電性が高く透明性がよい ITO は数百℃の基板加熱が必要である。ディスプレイでは、開口率が高くなるトップエミッション方式が主流であるため、透明電極の形成が重要である。陰極金属には、電子注入の障壁を下げるために仕事関数の低い金属が利用されるが、低仕事関数を持った金属は活性であり水や酸素に弱い。初期の有機 EL の劣化要因の一つであった。

**〈2・2〉 有機 EL の発光原理** 有機 EL の発光原理は、両電極から注入された正孔と電子が再結合することで発光する。注入された正孔と電子の割合が1対1の時のほうがもっとも電流に対する効率がよい。再結合に寄与した電流成分と素子に流れた全電流の比をキャリアバランス因子と呼ぶ。無機半導体と異なり、有機分子での再結合は励起子という励起状態を形成し、励起子が失活する際に発光する。キャリア再結合により、スピン多重度の異なる一重項励起子と三重項励起子が1対3の割合で生成する。一重項励起子からの発光を蛍光、三重項励起子からの発光を燐光と呼ぶ。励起子生成割合からわかるように、燐光の方が高い効率を得られるが、スピン禁制により三重項励起子の寿命は一重項励起子よりもかなり長いので熱による無放射失活になりやすい。しかしながら、重金属を中心金属に持つ金属錯体の中には、一重項励起状態を三重項励起状態に項間交差させて、常温で100%燐光を生じる材料がある。こうした材料を利用すれば高効率の有機 EL が実現できる。一般的に光励起された励起子が光を放射する割合を PL 量子効率と呼ぶ。有機膜から素子中を流れた電子数と同数のフォトンが取り出せた(内部量子効率 100%の状態)としても、実際には透明電極や基板の外に光を取り出さなければならない。この光外部取出効率が効率を低下させる要因である。特に光学的な工夫をしていないボトムエミッション型の光取出効率は 20%程度である。この場合には蛍光材料を利用して他のパラメータが最大値を採ったとしても外部量子効率は5%程度になることを示唆する。完全転換燐光材料では 20%まで上昇する。外部量子効率  $\eta_{\text{ext}}$  は次式で表すことができる。

$$\eta_{ext} = a \cdot \eta_{int} = a \cdot \phi_{PL} \cdot \phi_{exc} \cdot \gamma \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $a$  は光外部取出効率、 $\phi_{int}$  は内部量子効率、 $\phi_{PL}$  は PL 量子効率、 $\phi_{exc}$  は励起子生成効率、 $\gamma$  はキャリアバランス因子である。なお、有機 EL の外部量子効率は電流が増加すると低下する傾向 (roll-off 現象) があり、特に効率の高い燐光材料に顕著である。そのため高輝度領域では燐光材料と蛍光材料の外部量子効率にほとんど差がなくなるということも珍しくない。

### 3. 有機 EL の最近の話題

〈3・1〉ディスプレイ 1997 年に有機 EL 表示素子を実用化したのは、パイオニア株式会社で、車載の FM レシーバーの文字表示用である。この 1997 年には、出光興産のもっとも得意な青色有機 EL をバックに作成し、緑や赤の色変換層 (Color Conversation Material: CCM) を発光前面に形成して利用するという方式を発表した。色変換 (CCM) 方式と呼ばれるカラーディスプレイ作成法である。この方式の最大の特徴は、色変換層は液晶と同様な印刷で事前に形成した後に、青色発光層のみを形成するだけで、フルカラーが実現できるという点である。出光興産はこの方式を利用して、最初のカラーディスプレイを作成しました。

1998 年には、パイオニア株式会社が RGB 並置方式によるフルカラーディスプレイを開発しました。パイオニアが作成したディスプレイはパッシブマトリクス (PM) 方式だが、三洋電機株式会社はアクティブマトリクス (AM) 方式を目指していた。三洋電機はコダックと組んで、岐阜県安八町に SK ディスプレイの工場を造り、有機 EL パネルを生産した。試作品に関しては、2000 年頃より各地の展示会で展示されており、AM 方式で約 2 インチの有機 EL パネルが製品に組み込まれたのは、2003 年 3 月コダックのデジタルカメラ、LS633 であった。このとき三洋電機が採用した方式は、RGB 並置方式ではなく、TDK と同様な白色 EL を利用した RGB フィルタ方式でした。三洋電機が燃え尽きる最後の灯火のように自社製品に有機 EL パネルを搭載した製品が、2006 年 2 月に発売されたデジタルムービーカメラ Xacti DMX-HD1 である。2.2 インチの有機 EL パネルが搭載されたが、この有機 EL パネルは輝度を向上させるために、白色有機 EL を光源に用いているが、従来の RGB 方式ではなく、白色部分のそのまま一部残した RGBW 方式を採用した。

小型のディスプレイとは異なる中型・大型の試作品は、2001 年 CEATEC でソニー株式会社が 12 インチと 13 インチの有機 EL ディスプレイを展示した。ソニーは駆動回路を基板側に組み込める開口率の大きいトップエミッション方式を採用している。2002 年 4 月の EDEX では、4 月 1 日に設立されたばかりの東芝松下ディスプレイテクノロジー (当時、現東芝モバイルディスプレイ) が 17 インチの有機 EL ディスプレイを展示した。これは低分子材料を利用した真空蒸着ではなく、インクジェットで作製された。2003 年には、ソニーが 24 インチの有機 EL ディスプレイを SID で発表した。この 24 インチのパネルは 12 インチのパネルを 4 枚貼り合わせて作成して実現した。13→17→24 インチとパネルが大きくなってきましたが、2004 年 5 月にセイコーエプソン株式会社が 40 インチの有機 EL パネルを発表した。エプソン株式会社は小型のものをインクジェット方式により作成したものを展示してきましたが、ここでは大画面化の可能性を証明した。

有機 EL を研究してきた日本企業で、研究をやめてしまった企業には、NEC、三洋電機、スタンレー電気、豊田織機などがある。日本企業が有機 EL の開発を中止した際に日本から人材や技術が韓国に流出した。それらの技術をベースにより、サムスン SDI は 2003 年には 15.5 インチの有機 EL パネルを、2007 年 12 月に 31 インチのパネルを発表した。サムスン電子は 2004 年 14.1 インチ、2005 年 1 月には 21 インチ、同年 5 月には 40 インチの有機 EL パネルを作成した。この 40 インチの有機 EL パネルは、TFT 基板も 1 枚で作成し、真空蒸着で作成された。しかしながら、モバイル用ではないフラットパネルとしてはソニーが 2007 年 11 月に 11 インチの有機 EL テレビ XEL-1 を

世界で初めて発売した。スーパートップエミッション方式やレーザー転写方式などが利用されている。その後、他社においても有機 EL パネルの商品化が何度か情報として流れたが、2009 年現在まだ実現していない。液晶ディスプレイでは、LED の利用により均一バックライトという概念から、局所バックライトという概念に切り替わりつつある。そうすると液晶ディスプレイの消費電力や画質向上が大幅に改善される。有機 EL の大画面化という問題には、鮮明な画像という高付加価値より低コスト化という高い壁が立ちふさがっている。

〈3・2〉照明 照明の基本は白色光であるが、有機 EL での白色光の作り方は、

- ・ブロードな EL スペクトルを有する単独材料を利用
- ・青と黄のように補色関係にある発光材料を利用
- ・青緑赤などの三色以上の発光材料を利用

することで実現できる。特に有機材料の EL スペクトルは無機材料と異なり、比較的半値幅が広くブロードなので、補色を利用した発光でもかなり良好な白色が得られる。実際に多くの白色(発光)有機 EL の文献を整理した文献を参照されたい[18,19]。こうした有機 EL を照明光源として利用する場合の特徴について、まとめたのが表 1 である。

有機 EL は面発光体であるが、同様な面発光体として前述の無機 EL がある。しかしながら、有機 EL や半導体 LED が注入型 EL に基づく電界発光であるのに対して、無機 EL は真性 EL に基づく電界発光である。しかも無機 EL では連続的な発光には 100V 以上の電圧と数 kHz の高周波が必要である。現在でも高輝度とは言えない状況であるが、高級乗用車のフットライトなどに利用されている。通常の照明は、白熱電球と蛍光灯である。昨今のエネルギー問題において、白熱電球は目の敵にされているが、その低価格は魅力の一つである。一方、蛍光灯は効率の高さと長寿命が魅力であり、価格も決して高価ではない。しかしながら、蛍光灯は、ガス放電に伴い水銀原子の励起失活により UV 光を発生させ、それを蛍光体で可視光に変換させることにより照明光とする。それゆえ、原理上照明光には UV 光を含むので、貴重な美術品の照明には使用しづらい(もちろん美術品の照明には UV 光をカットしたランプが用いられるが、これがよく「照明を落として展示しています」という理由となる)。また廃棄の場合には、当然水銀の環境汚染を考慮しなければならない。例えば現在は蛍光灯に変わるようなものは見つかっていないので、RoHS 規制などでは例外として認められているものの代替品が存在すれば、直ちに規制の対象となろう。また、白熱電球も蛍光灯も共にガラス管であるので、災害時には破損ガラスの問題も生じる。半導体 LED はその高輝度と寿命の長さが特筆すべきであるが、如何せん照明に利用する場合には点光源を並べることになるので、価格が高価であった。しかしながら、LED の作製法はすでに確立しており、装置を導入すればチップ作製まで自動化されている。そのため、現在急速に低価格が進むと共に、爆発的に各所で普及しつつある。そう

表 1 有機 EL と他の照明用光源との比較

	有機 EL	白熱電球	蛍光灯	半導体 LED
発光原理	電界発光	黒体放射	放電	電界発光
効率 [lm/W]	60-80	10-20	60-100	80-100
価格	?	安	普通	少し高
寿命[時間]	?	～1,000	～10,000	>40,000
その他	UV 光無 熱線無 面光源	UV 光無 熱線有 ガラス管	UV 光含む 水銀有り ガラス管	UV 光無 点光源 指向性有り

した中で有機 EL は、その発光効率は蛍光灯に迫るほど急速に改善してきた。発光スペクトルは完全な可視光のみである。特に平面性を活かしたデザイン照明、単純な平板照明による室内天井の改善など他の照明用光源と一線を画している。価格と寿命に関しては今後の検討課題と言えるが、2010 年には Lumiotec よりサンプル出荷が始まった。

有機エレクトロニクス研究所からは洞爺湖サミットにおいて有機 EL 照明 F-Light、シャンデリアが出展された。有機 EL 照明の

魅力や実力が非常に高いことを証明した。しかし、有機エレクトロニクス研究所は 2010 年 3 月末において、残念なことに解散してしまった。GE は Role-to-Role での作成を目指しており、ライティングペーパーを色変換方式によって実用化しようとしている[20]。これは青色の有機 EL をベースに、黄色の蛍光体を表面に別途塗布した層を設けることにより、青色光の一部を黄色光に変換することにより、単独発光材料で白色を実現する。基本的に作製法は単純であるので、量産性に富むと考えられる。効率 120 lm/W, \$40/m<sup>2</sup> を達成可能であるとしている。

照明に関しても、LED が非常に大量に生産され、また安価に供給される体制ができつつある。確かに LED は点光源で、有機 EL は拡散光源であるが、技術的な改善と低価格化の波にさらされる前に、どこまで製品として認知されるかが問題であると考ええる。

#### 参考文献

- (1) C. W. Tang and Van Slyke: "Organic electroluminescent diode", *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987)
- (2) M. Pope, H. P. Kallman, P. Magnante: "Electroluminescence in organic crystals", *J. Chem., Phys.*, **38**, pp.2042-2043 (1963)
- (3) W. Hwang and K. C. Kao: "On the theory of filamentary double injection and electroluminescence in molecular crystals", *J. Chem. Phys.*, **60** pp. 3845-3855 (1974)
- (4) G. G. Roberts, M. McGinnity, W. A. Barlow, P. S. Vincett: "Electroluminescence, photoluminescence and electroabsorption of a lightly substituted anthracene langmuir film", *Sol. Stat. Comm.*, **32**, pp.683-686 (1979)
- (5) P. S. Vincett, W. A. Barlow, R. A. Hann, G. G. Roberts: "Electrical conduction and low voltage blue electroluminescence in vacuum-deposited organic films", *Thin Solid Films*, **94**, pp/171-183 (1982)
- (6) R. H. Partridge: "Electroluminescence from polyvinylcarbazole: 1. Carbazole cations", *Polymer*, **24**, pp.733-738 (1983)
- (7) R. H. Partridge: "Electroluminescence from polyvinylcarbazole: 2. Polyvinylcarbazole films containing antimony pentachloride", *Polymer*, **24**, pp.739-747 (1983)
- (8) R. H. Partridge: "Electroluminescence from polyvinylcarbazole: 3. Electroluminescent devices", *Polymer*, **24**, pp.748-754 (1983)
- (9) R. H. Partridge: "Electroluminescence from polyvinylcarbazole: 4. Electroluminescent using higher work function cathodes", *Polymer*, **24**, pp.755-762 (1983)
- (10) C. W. Tang, S.A.VanSlyke and C. H. Chen: "Electroluminescence of doped organic thin films" *J. Appl. Phys.*, **65**, 3610-3616 (1989).
- (11) C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, S. Saito: "Electroluminescence in organic films with three-layer structure", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, pp.L269-L271 (1988)
- (12) J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley\*, A. R. Brown\*, R. N. Marks\*, K. Mackay\*, R. H. Friend\*, P. L. Burns† & A. B. Holmes: "Light-emitting diodes based on conjugated polymers", *Nature*, **347**, pp.539-541 (1990)
- (13) 森 竜雄: 「トコトンやさしい有機 EL の本」, 日刊工業新聞社 (2008)
- (14) M. Suzuki, S. Tokito, F. Sato, T. Igarashi, K. Kondo, T. Koyama, T. Yamaguchi: "Highly efficient polymer light-emitting devices using ambipolar phosphorescent polymers", *Appl. Phys., Lett.*, **86**, 103507 (2005)
- (15) M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest: "Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence", *Appl. Phys. Lett.*, **75**, pp.4-6 (1999)
- (16) T. Mori, H. Tsuge, T. Mizutani: "Enhancement of Electroluminescence Efficiency for Organic Light-Emitting-Diodes Due to the Introduction of a Co-Evaporated Layer", *J. Phys.D*, **32**, L65-L69 (1999).
- (17) T. Mori, S. Oda, N. Ooishi, Y. Masumoto: "Polycrystallization of vaporized hole-transport materials for organic light-emitting diodes and its suppression using organic alloy method", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, pp. 5954-5959 (2007)
- (18) T. Mori, Y. Masumoto, T. Itoh: "Control of electroluminescence spectra using hole-blocking layer for white organic light-emitting diodes", *J. Photopolym. Sci. Techn.*, **21**, pp.173-180 (2008)
- (19) 森 竜雄: 「有機 EL の白色化手法と照明応用の今後」月刊ディスプレイ, **15** No.5 (2010) pp.59-64.
- (20) A. R. Duggal, D. F. Foust, W. F. Nealon, C. M. Heller: "Fault-tolerant, scalable organic light-emitting device architecture", *Appl. Phys., Lett.*, **82**, pp.2580-2582 (2003)

# 有機ELの光取り出しの基礎と最近の話題

三上 明義

金沢工業大学 工学部 情報通信工学科

〒921-8501 石川県石川郡野々市町扇が丘 7-1

mikami@neptune.kanazawa-it.ac.jp

## 1. はじめに

近年、有機ELの高効率化・低消費電力化が著しく、ディスプレイおよび固体照明への応用を目指した研究開発が活発化している。既に燐光材料を用いた赤色および緑色発光においては素子内部の電子-光変換効率(内部量子効率)が100%に近く<sup>1)</sup>、外部量子効率は光取り出し効率に律速され、20~25%に留まっている。有機分子からの双極子放射は、界面方向の波数ベクトルに対して、外部放射光、基板伝搬光、薄膜導波光、表面プラズモンおよび電子-正孔対生成の順に散逸する。これらの解析には光線光学~波動光学~電磁光学~近接場光学の知見と計算手法が必要であり、有機ELの光学現象はまだ十分には理解されていない。本講演では有機EL素子内部で発生している様々な光学現象について述べると共に、光取り出し効率の改善を目的とした高効率デバイス設計技術について紹介する。

## 2. 有機EL素子内部の光学現象

有機ELは1/4光学波長程度の積層薄膜で構成されており、有機層、電極、基板などの境界面および内部における光学的効果(反射、干渉、吸収)に基づく輝度、発光スペクトルおよびそれらの角度依存性の変動が顕著である。電子の波動性に起因した電子場の量子化あるいは局在化は光の回折限界以下である~10nm程度の空間領域で顕著に現れるが、有機ELの光学的効果は誘電体多層膜(~ $\lambda/4$ )、微小共振器(~ $\lambda/2$ )、フォトニクス結晶(~ $\lambda$ )などと同様に、光学波長に比べて少し短い領域で生じる電磁場の量子化であり、特別な場合を除いて伝播光の境界条件の範囲で記述できる。しかし、励起された電気双極子モーメントが金属電極と波長程度に近い場合、エバネッセント波の散逸に起因するエネルギー移動が無視できない。従って、有機分子からの放射場は界面に平行な波数ベクトル成分に対して、ホモジニアス波の伝搬に基づく外部放射光、基板伝搬光、薄膜導波光、およびエバネッセント波に起因する表面プラズモン共鳴および電子-正孔対生成に散逸する。それらの様子を図1および図2に示す。ここで外部放射光は光線光学に基づいて計算できるが、基板伝搬光はガラス材、保護層、吸湿層などの厚膜を対象とするため、非コーヒーレントな波動光学が用いられ、薄膜導波光はフルベクトル計算を用いた電磁光学で記述される。また、表面プラズモン共鳴は金属電子へのトンネルエネルギーを扱う近接場光学が対象となる。有機ELの光学現象は広範囲であり、それらを統一的に扱える光学理論は存在せず、各々の解析手法の組み合わせに依存している。このため、有機EL素子内部の光学現象を正確に理解すると共に、優れた発光特性を実現するためのマイクロ構造の光学設計が重要である。

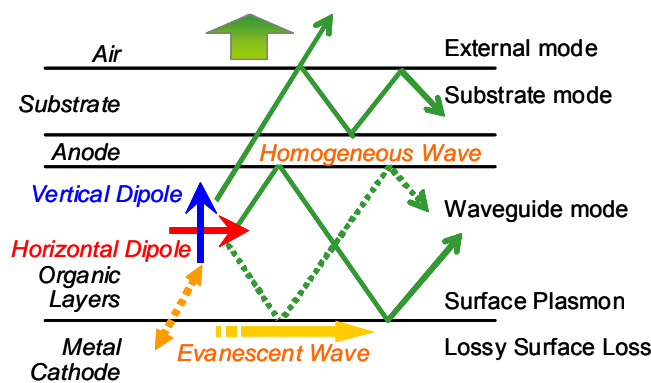


図1. 有機EL素子の光学モード分布

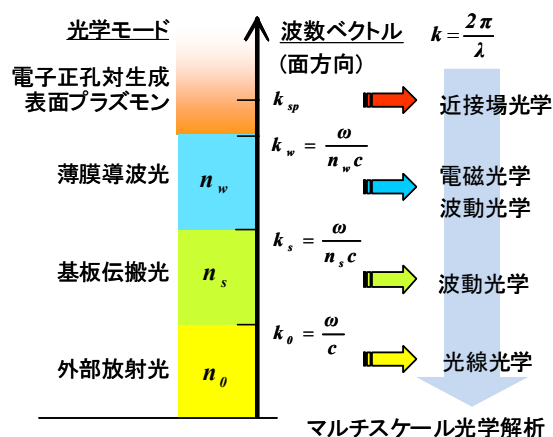


図2 光学モードとマルチスケール解析の関係

## 3. エバネッセントモードと表面プラズモン損失

二層構造有機EL素子(ITO/NPB/Alq<sub>3</sub>/Al)について、発光層の界面方向の平面波数ベクトル( $k_h$ )に対する放射強度依存性、即ち双極子放射場のパワースペクトルを、Alq<sub>3</sub>膜厚  $d=50, 100$  および  $150\text{nm}$  として計算した結果を図3に示す。励起双極子はAlq<sub>3</sub>/NPB界面に位置するものとし、水平( $\mu_h$ )および垂直( $\mu_v$ )モーメントに分けて計算した。発光波長は510nmとした。なお、平面波数ベクトルは大気の波数で規格化しており、従ってグラフの横軸は各層の屈折率に対応している。膜厚  $d=50\text{nm}$  における  $\mu_v$  モーメントの放射分布では、 $k_h=1.86$  付近に強い表面プラズモンポール(SPP)および薄膜導波光に起因する弱いTM波が認められるが、外部放射光



( $k_h < 1$ )は殆ど存在していない。一方、 $\mu_h$  モーメントでは、 $k_h=1.52$  付近に比較的強い TE 波が観察されるが、SSP は殆ど消失し、外部放射( $k_h < 1$ )および基板伝搬光( $1 < k_h < 1.52$ )が支配的である。即ち、外部放射光は主として  $\mu_h$  モーメントで構成されており、 $\mu_v$  モーメントからの放射光の殆どは表面プラズモン共鳴により失活している。同図(b),(c)に見られるように、SSP 強度は  $\text{Alq}_3$  膜厚に対してほぼ指数関数的に減少し、膜厚 150nm 以上では殆ど消失する。同時に薄膜導波光および基板伝搬光強度が増大する傾向が認められ、近接場光のホモジニアス波への転換が生じている。詳細は略するが、SSP 強度は膜厚に依存するだけでなく、各薄膜層の複素屈折率に強く依存する。金属層での表面プラズモン損失は広角度域の p 偏光成分の著しい低下の原因となることから、光取り出し効率の改善では対応が必要となる。多層薄膜構造の最適化により、殆ど消失させることも可能である<sup>2)</sup>。

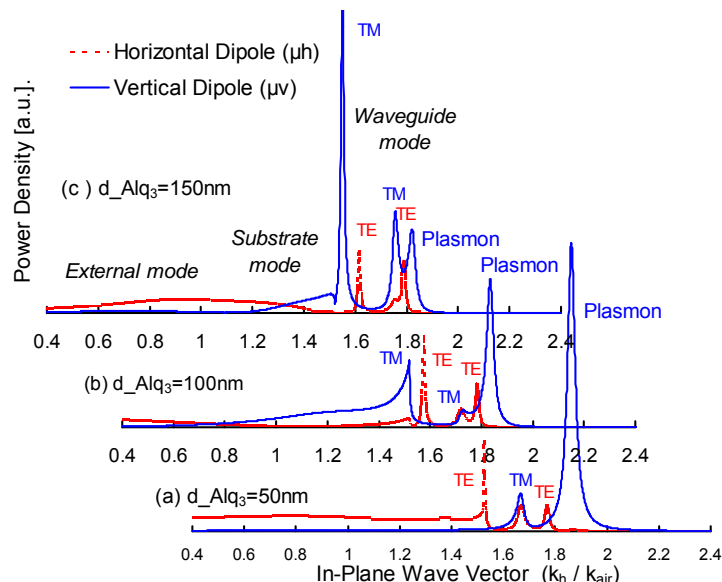


図 3. 水平および垂直双極子放射強度の平面波数ベクトル依存性 (パワースペクトル)  
 $\text{Alq}_3$  膜厚: (a) 50nm (b) 100nm (c) 150nm

#### 4. ホモジニアスモードの光学エネルギー分布

代表的な燐光緑色有機 EL 素子について、光学モード分布を計算した一例を図 4 に示す。素子構成は図 5 に示すように、陰極側から順に  $\text{Al}/\text{LiF}/\text{Bu-PBD}/\text{CBP}:\text{Ir}(\text{ppy})_3/\text{NPB}/\text{PEDOT}:\text{PSS}/\text{ITO}$  とした。光学計算では s 偏光、p 偏光およびランダム偏光に対して、光学モードの電子輸送層(ETL)の膜厚依存性を計算により求めた。外部モード(光取り出し効率)は ETL 膜厚に対して周期的に変動し、ランダム偏光では膜厚 50nm 付近で最大値 25%を示す。このときの基板モードおよび薄膜導波モードはそれぞれ 34%および 41%である。

同様な解析手法を用い、代表的な素子構成(a)~(d)に対する光学モード分布を計算し、光取り出し効率の限界値を推定した<sup>3)</sup>。

(a) デュアルエミッション構造(TOLED)、(b) ボトムエミッション構造(B.E.)

(c) トップエミッション構造(T.E.)、(d) マイクロキャビティ構造(M.C.)

ここで素子構成は  $\text{ITO}/\text{有機層}/\text{Al}$  とし、M.C.構造では  $\text{Ag}/\text{ITO}/\text{有機層}/\text{Ag}$ (半透過)とした。また、有機層には 2 層構成  $\text{CBP}:\text{Ir}(\text{ppy})_3/\text{Bu-PBD}$  および 4 層構成  $\text{PEDOT}:\text{PSS}/\text{NPB}/\text{CBP}:\text{Ir}(\text{ppy})_3/\text{Bu-PBD}$  を用いた。有機層を 2 層および 4 層とした(a)~(d)の計 8 種類の構造について、光取り出し効率の最大値( $E_{\text{out}}$ )の計算結果を図 3 に示す。光学計算には波動光学理論に基づく自作ソフトウェア(FROLED)を含めて、光線追跡法、FDTD 法、近接場計算を取り入れた統合システムを利用した。光学計算は  $\mu_h$ ,  $\mu_v$  双極子モーメントの放射強度を 1:1 としたランダム配向を仮定し、s 偏光、p 偏光およびランダム偏光に対して求めた。材料の光学定数は波長分散を含めて実測値を使用した。s,p 平均値の  $E_{\text{out}}$  に着目すれば、B.E.構造の場合、2 層および 4 層ではそれぞれ 24%および 27%、T.E.構造では同 29%および 32%であり、積層数が増せば  $E_{\text{out}}$  は向上する。また、T.E.構造の方が B.E.構造より約 20%高い。特に T.E.構造の s 偏光は 45%を示し、p 偏光の 22%の約 2 倍である。更に M.C.構造の  $E_{\text{out}}$  は s,p 平均では 35%と高い値を示すが、2 層と 4 層の差異は消失する。むしろ、p 偏光成分の  $E_{\text{out}}$  が顕著に増大し、結果として s,p 平均を高めている。

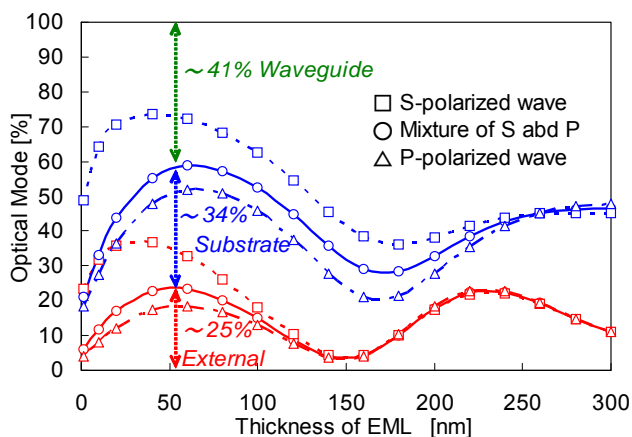


図 4 光学モード分布の基板屈折率依存性

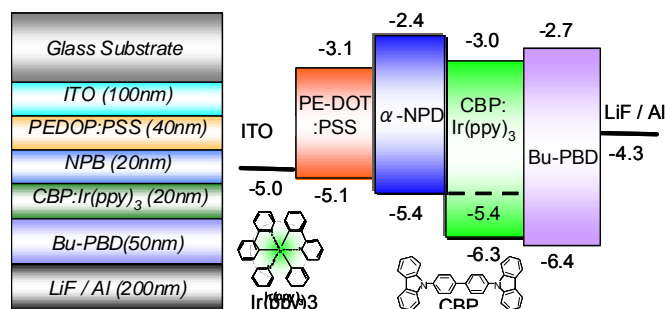


図 5. 実験および光学計算に用いた燐光緑色有機 EL 素子の基本構造

詳細な解析結果から、M.C.構造における効率の向上は、基板伝搬光の外部放射光への転換に加えて、放射パターンの前面指向性が強まり、本来、横伝搬して失活する薄膜導波光の発生が抑制されるためと考えられる。特に、この現象はp偏光の光取り出し効果に有効なため、M.C.構造ではs,p両偏光共に高効率を得られる。また、有機層の積層数の増大が光取り出し効率を高めるのは、積層界面の屈折率段差が弱いキャビティ効果を生じ、前面への指向性の増大が外部放射光の比率を高めるためである。

これらの計算結果を踏まえ、図5に示した燐光緑色EL素子を実際に試作したところ、外部量子効率24.5%、パワー効率96-lm/Wの緑色発光が得られ、光学計算の妥当性を示す結果が得られた。この値は図4に示した計算結果と良く合致している。

## 5. 光取り出し効率の向上化技術

光取り出し効率の向上は損失要因である薄膜導波モードおよび基板モードを外部モードに転換することに帰着する。素子構成の設計変更は電気的特性の低下を招く可能性があるため、有機層や透明電極の光学特性の微調整では大幅な改善は期待できない。このため、積層設計に基づく導波モードの制御、回折効果、光散乱、無反射構造などを利用した光取り出し効率の改善が提案されている。表1にそれらの特徴をまとめた。

### 5.1 マイクロレンズ

波長に比べて十分に大きなマイクロレンズを基板表面に形成することで、基板モード光の一部を外部に取り出すことができる。マイクロレンズのピッチを20 $\mu\text{m}$ 程度としたとき、光線追跡法によるシミュレーション結果から頂角90°のピラミッド型レンズが最も改善効果が見られる。プラスチックレンズアレイを貼り付けた白色パネルの試作では、正面輝度で約1.7倍、全光束で約1.4倍の改善が得られている<sup>4)</sup>。技術課題として、発光の”にじみ効果”による高精細表示の視認性の低下が挙げられるが、有機EL照明用に適している。

### 5.2 サブ波長周期構造

回折限界以下のピッチサイズで半波長程度の深さをもつサブ波長の周期構造を形成することで、基板の反射率を極めて小さくできる。可視光領域では0.1%程度が実現されており、波長依存性も少ない。無反射基板はナノプリント法などの微細加工技術により作製されており、大型化、高スループットが進んでいる。但し、全反射の臨界角以上の入射角に対する改善効果は期待できない。

### 5.3 回折格子

波長と同程度のピッチサイズで2次元的な周期構造を形成し、背面反射光の回折現象を利用することで基板モード光を外部に取り出すことができる<sup>5)</sup>。特定の波長に対する効率改善に有効であるが、波長依存性や角度依存性の改善が課題である。

### 5.4 表面プラズモンによる電場増強効果

有機層内の双極子放射場と金属層との表面プラズモン共鳴を利用し、励起子の放射確率の改善が行われている<sup>6)</sup>。金属表面に二次元表面凹凸格子を形成し、回折効果により表面プラズモンモードが伝搬光に転換され、発光は金属薄膜を通して外部に放射される。励起子が金属薄膜の片側の界面の表面プラズモンを励起し、更に、このプラズモンが反対側の界面の表面プラズモンを励起する。二次元格子ではすべての方向に伝搬する表面プラズモンが共鳴透過現象に寄与するため、大幅な効率改善が期待できる。量子収率の低い燐光材料などの高効率化が期待される。

表1. 光取り出し向上化技術とその特徴

	高効率化	視角特性	波長選択	にじみ	プロセス	備考
マイクロレンズ	△	○	○	△	○	
サブ波長・周期構造	○	△	○	○	×	ナノインプリント
回折格子	○	×	×○	○	×	薄膜内周期構造
表面プラズモン	○	×	×	○	△	輻射効率の改善
$\mu$ キャビティ	△	×	△	○	△	CFとの併用
光散乱層	△	○	○	×	○	簡便な照明用途
低屈折率層	△	○	○	○	○	多孔質層の形成
高屈折率層	○	○	○	△	△	レンズ、散乱層と併用

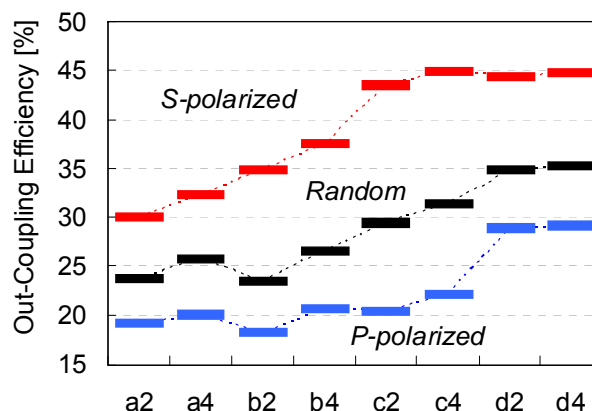


図6 光取り出し効率のデバイス構造依存性  
(a)デュアルエミッション(b)ボトムエミッション(c)トップエミッション(d)マイクロキャビティ(数字は有機層数)



## 5.5 マイクロキャビティ

発光層を対向する反射電極および半透過膜で挟み、多重光干渉効果を利用して発光の指向性が制御できる。高屈折層と低屈折率層を周期的に積層した誘電体多層膜でも可能である。マイクロキャビティ効果は光取り出し効率を改善する他、発光スペクトルの半値幅の低減による色純度の改善、特定波長に対する発光強度の増大、外光反射の低減によるコントラスト比の改善にも有効である<sup>7)</sup>。但し、発光強度の波長依存性および角度依存性を補償する工夫が必要である。

## 5.6 光散乱

ガラス基板の内部に屈折率の異なる微粒子を分散させ、光散乱効果により、基板モードの一部を外部モードに転換できる。微粒子としてシリカ、ホリスチレン、金属粒子などの様々な材料が提案されており、ミュー散乱、局在プラズモン効果などにより基板内部での光閉じ込めを低減している。最近、気泡を分散したガラス層(屈折率 1.8、厚さ 20  $\mu$ m)を用いることで強い光散乱が生じ、効率は約 1.8 倍に改善されている<sup>8)</sup>。

## 5.7 低屈折率層

薄膜層の光学膜厚を可視光のカットオフ波長よりも薄くすると共に、素子を低屈折率基板上に形成することで薄膜内の導波光が消失すると共に、基板モード損失をなくし、その結果として外部発光モードの増大が期待できる。低屈折率( $n=1.1$ )の多孔質材料であるシリカエアロゲル層( $d=3\mu\text{m}$ )をガラス基板と ITO 透明電極の間に挿入した有機 EL 素子が試作提案されている。Alq<sub>3</sub> を発光層とした二層構成の蛍光有機 EL 素子において、約 1.6 倍の効率改善が報告されている<sup>9)</sup>。

## 5.8 高屈折率層

基板の屈折率を有機層と同程度に高くすると、薄膜導波モードほぼ消失し、基板モードに転換される。計算では基板モードと外部モードの合算比率は 80%と高い。屈折率 2.0 のガラス基板上に形成した 2 層構成の有機 EL 素子について、半球レンズを通して観察した外部量子効率、従来基板と比べて約 2 倍に改善される。基板モードを外外部に取り出す方法としては、簡便なマイクロレンズや光散乱層が使用できる(図 10(e))。光散乱層として、耐環境性に優れた酸化チタンの多孔質層をウェットプロセスで形成し、光取り出し効率を改善した報告がある<sup>16)</sup>。また、高屈折基板とレンズ効果を組み合わせ、Ir(ppy)<sub>3</sub> 燐光材料を用いた低分子系有機 EL において、パワー発光効率 210-lm/W、外部量子効率が約 60%の緑色発光が得られている<sup>10)</sup>。

## 5.9 横伝搬型色変換方式

薄膜に閉じ込められた伝搬光を発光層に並置した色変換蛍光膜で表面発光に変換する横結合型色変換方式 SC<sup>3</sup>M(Side-Coupling Color Changing Method)が提案されている。青色発光を示す有機 EL セルの間隙に橙色の色変換層を配置し、青色光から橙光を得ることで白色発光を実現している。従来の表面結合型色変換方式(CCM)では青色表面光の一部を変換するために、青色励起光と比較してエネルギー効率は 1 より低くなる欠点があった。SC<sup>3</sup>M 方式では外部に放出されない薄膜損失光を利用しているために、このエネルギー効率を 1 以上にすることが可能であり、外部量子効率 5%の青色 EL を用いて、約 8%の白色発光が得られている<sup>11)</sup>。

## 6. まとめ

光取り出し効率の上限値は素子構造や薄膜の積層設計に依存し、マイクロキャビティ効果を利用したトップエミッション構造では約 35%程度が期待できる。これまで、薄膜モードを外外部モードに直接転換するキャビティ構造、表面プラズモン、回折格子、低屈折率層、色変換方式、また、基板モードを介して外部モードへ転換するマイクロレンズ、光散乱層、サブ波長周期構造などが検討されている。いずれの方式を利用するかは、発光効率、視角特性、波長選択性、表示のにじみ、プロセスコストなどを考慮した用途別の検討になる。現在、有機 EL 開発では大画面高精細ディスプレイ、次世代固体照明、フレキシブルディスプレイの実現に向けた複数の国家プロジェクトが進められている。それらは、有機 EL が有する省エネルギー、省マテリアル、省スペースへの期待であり、高効率化技術は重要課題のひとつである。今後、有機 EL の光学効果の詳細が明らかにされ、外部量子効率を 2~3 倍に高めることができれば、その応用は拡大するものと思われ、その観点からも広範囲でシームレスな光学設計手法が重要な役割を果たすものと考えられる。

## 参考文献

- 1) C.Adachi, M.A.Baldo, M.E.Thompson and S.R.Forrest, Appli. Phys.Lett. 77, p.904 (2000)
- 2) 三上明義、安川晃司、小柳貴裕、有機 EL 討論会第 10 回例会、投稿中 2010 年 6 月
- 3) 小柳貴裕、三上明義、有機 EL 討論会第 6 回例会、p.41, S8-1 (2008)
- 4) N. Sone and Y. Kawakami, Proc. 10th Int. Disp. Workshop, p.1297 (2003)
- 5) S.Okutani, N.Kamimura, H.Sano, T.Sawatani, D.Fujita, T.Takehara, K.Sunohara, M.Kobayashi, N.Ibaragi, Technical Paper of SID'07, p.173 (2007)
- 6) J.Feng, T.Okamoto and S.Kawata, Opt. Lett., 30, p.2302 (2005)
- 7) T.Urabe, SID'07 Digests of Tech. Papers, S13-1 (2007)
- 8) N.Nakamura, N.Fukumoto, N.Wada, Y.Aoki, K.Maeda, Technical Paper of SID'09, p.603 (2009)
- 9) T. Tsutsui, M. Yahiro and H. Yokogawa, Advanced Materials, 13, p.1149, (2001)
- 10) A.Mikami, Proceedings of 16th IDW'09, Miyazaki, OLED2-2, pp.447-450 (2009)
- 11) A.Mikami, Y.Iida and Y.Nishita, Proceedings of 12th IDW'05, S3-2, p.613 (2005)

## 有機EL照明の最近の話題

パナソニック電工株式会社  
先行技術開発研究所  
菰田 卓哉

### 1. はじめに

白色有機ELの効率や寿命の改善が進み、次世代照明光源としての有力な候補になりつつある。特に、高効率化による省エネルギー性だけではなく、水銀を用いない、環境にやさしい照明デバイスとして注目を集めている。しかしながら、実用的な照明という観点からは、照明としての更なる特性の向上や諸特性のバランスの取れたデバイスの開発が求められている。たとえば、照明には、存在を認識させるための明るさがあればいい照明と、存在物の色を認識するための照明の二つの役割があるが、前者はトンネル灯などに代表される光の量を中心に特性追求したもの、後者としては、家庭やオフィスで使われる一般照明、美術館照明などの高品質照明というものである。有機ELにまず求められるのは、後者の高品質照明であると考えられ、いわゆる演色性 (Colour Rendering Index : CRI) が非常に重要な特性となる。省エネルギーはこれからの電気機器には当然の性能であり、それに加えて、前述の高CRIや長寿命といった特性が求められていると考えるべきである。さらに、このような高性能デバイスをどのように安く安定して生産するかということが産業上きわめて重要であり、「研究室で出来た芸術品」といわれることのないような生産方式の開発も合わせて進めていく必要がある。

このような観点に基づき、2007年9月から2010年3月までの期間、NEDOからの委託事業である「有機発光機構を用いた高効率照明技術の開発」をパナソニック電工、出光興産、タツモの三社で受託し、鋭意開発を進めてきた。このプロジェクトは、高演色かつ高効率な白色有機デバイスの開発とそのデバイスを生産できるプロセス技術の確立の二つの目的を持つという、今までに余り例を見ない特徴を持ったものであった。

本稿では、このプロジェクトで得られた成果を中心に、最新の有機EL照明技術の現状と将来展望について概説する。

### 2. 高演色性マルチユニット白色有機ELパネル

#### 2-1. デバイス構造

マルチユニット有機ELデバイスは高輝度と長寿命を同時に実現することが出来るデバイス構造としてよく知られており、特に照明応用に適している。しかしながら、複数の薄膜が積層された構造であることに由来する光学干渉効果のため、色調の角度依存性が観察されることがある。我々は、高品質な高CRI白色発光デバイスを得るため、また、製造のやりやすさや諸特性の再現性を考慮して、青色蛍光発光ユニットと赤/緑燐光発光ユニットの2つのユニットを積層した構造を採用した。

図1に開発した2ユニット白色有機ELデバイスの模式構造を示す。高演色性を実現するために、ピーク波長が460nm以下の非常に深い青色発光をする蛍光材料を開発し、青の発光ユニットに用いた。緑と赤の混色層には高効率な燐光発光材料を用いた。燐光発光ドーパントの特性を十分引き出すために、ワイドバンドギャップを持ち、かつ、高T1レベルを持つ高い移動度を持った輸送材料やホスト材料を選択した。これにより、高効率・低駆動電圧を実現した。上下のユニットを結合するための中間層は、ホールと電子がそれぞれの輸送層に注入できる特性を持つ材料を選択している。また、ITO上に最初に形成するホール注入層には、塗布によって形成するものを選択した。本層は、高効率・低電圧駆動を実現するだけでなく、ITO電極の表面の欠陥などをカバーする役割も果たす。

最近、ENERGY STAR から、固体照明に必要とされる基準特性(Requirements for Solid State Lighting Luminaires, Eligibility Criteria)が示された。色の角度依存性の範囲は、CIE 1976 (u',v')色座標上で0.004以内と定められている。これは通常よく使用されるCIE 1931 (x,y)色座標上では概ね0.01以内に相当する値である。図2に一般的なマルチユニット有機ELデバイスと、今回開発した高演色性マルチユニット有機ELデバイスの角度依存性の一例を示す。我々は、新たに光学設計した構造を採用することによって、

マルチユニット構造にもかかわらず、角度依存性を上述の 0.01 以内に飛躍的に小さく抑えることに成功した。この技術を採用して試作した白色有機 EL デバイスの特性を表 1 に示す。このとき試作したデバイスは、色温度が 4,590 K、CRI が 95 で、発光色の位置はちょうど黒体輻射線上である。電力効率は 37 lm/W であり、輝度 1,000 cd/m<sup>2</sup>での推定半減寿命は 40,000 時間以上と推定され、これらの特性を同時に満たすことが可能になった。このように非常にバランスの取れた特性を有するデバイスは、今まで報告された内でも最高の性能のものであると考えられる。

## 2-2. 高信頼性封止技術

照明用有機 EL パネルにとって、温度上昇を抑えることは重要な課題のひとつである。特に、欠陥などにより部分的に電流集中が起こり、その部分が異常に温度上昇した場合には破壊に至ることもある。以前に熱伝導層、金属板などからなる放熱封止構造が有機 EL 照明用として開発されており、高輝度発光に適することが報告されている。今回我々が開発した封止構造は、有機材料／無機材料の積層保護層、湿度吸収層、熱輸送層、熱放射層を持った金属箔から構成されたものであり、トータルの厚みは 0.2 mm 以下である。図 3 に概念図を示す。これにより、高輝度領域でも均一な発光を可能とし、安定な点灯状態を維持することが出来るようになった。比較的大面積である 8 cm x 8 cm 角の発光面積を持った白色有機 EL パネルに形成した場合、5,000 cd/m<sup>2</sup>程度の輝度で点灯し続けても安定かつ均一な発光特性を示すことを確認している。また、点灯せずに保管した場合の長期性能保持（長期間保管）も可能である。推定保管寿命は 80,000 時間以上である。

## 2-3. 白色有機 EL の発光状態

図 4 に、開発した電球色と白色有機 EL パネルの点灯時の様子を示す。トータル厚み 1 mm 以下の薄型有機 EL パネルから高品質な白色発光が得られていることがわかる。このパネルの平均演色評価数は 95 であり、色温度は約 3,300 K と約 4,600 K である。

## 3. 省資源型有機 EL 製造技術

有機 EL 照明を広く普及させるためには、電球や蛍光灯のような既存の照明光源に対しても、コスト競争力を持てるようにならなければならない。そのためには、製造プロセスも劇的に進化・改善されなければならない。本プロジェクトにおいては、この点も十分視野に入れインラインの塗布・蒸着ハイブリッド型の方式を採用し、早期に実用化・立ち上げできるように、生産性と材料の使用率の向上を図った省資源型・環境配慮型のプロセス開発を合わせて行った。

### 3-1. 高速薄膜塗布プロセス

ダイ・スリットコート方式は、薄膜形成プロセスとして広く知られたもののひとつであり、ディスプレイ用のカラーフィルターや反射防止用のフィルム用の薄膜作製に広く用いられている。これは、ダイ・スリットコート方式が、高速、かつ、高材料使用効率で、安定に塗布が可能な方式だからである。ダイ・スリットコートシステムの一例を図 5 に示す。

有機 EL で要求される極薄膜を高速で塗布することは、通常のダイ・スリットコーティング方式では非常に困難である。よって、現状の装置そのままでは有機 EL に適用できるような塗布性能をもったプロセス特性を得ることは出来ない。このため、本プロジェクトでは有機 EL に適用できる、高速・薄膜ダイ・スリットコーティング技術を開発した。開発に当たっては、塗布に用いる材料インクの挙動解析のため、in-situ でのスローモーションビデオ観察や、CAD を用いた流体ダイナミクスシミュレーションを実施した。これにより、塗布中の塗布液のメニスカスの挙動が極めて大きな役割を果たしていることがわかった。たとえば、メニスカスが不安定になると、塗布している薄膜が不均一になることなどである。このような解析により得られた知見を元に、ダイの形状や基板を設置するステージの動作システムなどに新たな改良を加えた。また、塗布した薄膜を均一に乾燥させるための乾燥装置も開発した。この様にして、高速・薄膜均一塗布が可能な塗布乾燥一体型装置を実現した。

A4 サイズのガラス基板 (210 mm x 300 mm) に塗布用ホール輸送材料を 200 mm/s の塗布スピードで塗布・乾燥させ、膜厚が 30 nm ± 3 % の精度で形成されていることを確認した。その後、この上に発光

層などを形成しデバイスを作製したところ、良好な発光特性を有する有機 EL デバイスが得られ、本装置が実際に有機 EL デバイス作製に適用できることが示された。

### 3-2. 高速・高材料使用効率蒸着プロセス

ホットウォール蒸着源とは、加熱された筒状の壁が、蒸着源であるるつぼと基板の間に存在するシステムである。るつぼで蒸気になった有機材料は、筒状の壁面に弾性衝突したり、吸着したものが再度蒸発したりということを繰り返しながら基板に導かれる。このように自律的に蒸着材料が方向付けられることにより、材料の使用効率は約 70% に達し、蒸着レートも 2 nm/s と比較的速い結果がすでに得られていた。しかしながら、よりハイスピードな蒸着レートや高い材料使用効率、さらには、長時間の連続蒸着での安定性などがさらに求められるようになった。

長州産業株式会社との共同研究と精密なコンピュータシミュレーションによって、改良されたホットウォールシステムを実現することができた。より高い蒸着均一性や蒸着レートがコントロールできるバルブを兼ね備えた蒸着源である。試作した蒸着源は、A 4 サイズ基板 (210 mm x 300 mm) 一面に対して、8 nm/s という、従来の蒸着技術と比較して 10 倍も高速な蒸着速度の下でも、 $\pm 3\%$  という膜厚精度を実現することが出来た。さらに、今回開発したシステムは、蒸着スピードを、0 nm/s から 10 nm/s の範囲で、たいへん精度のよいリニアリティでもってコントロールできる。以上述べたホットウォール蒸着システムを搭載したインライン蒸着システムもあわせて開発した。

## 4. 世界の有機 EL 照明の現状

2010 年 4 月にドイツのフランクフルトにおいて世界最大の照明関連の展示会といわれる、Light & Building 2010 が開催された。ここでは、数多くの有機 EL を用いた照明提案が発表された。照明の世界的企業である、フィリップス、オスラムはもとより、数多くの照明デザイン会社や振興企業がさまざまな提案を行っていた。今後有機 EL 照明が急速に進展していく前兆だと考えられ、一層開発が加速するものと考えられる。

## 5. 結論

このプロジェクトでは、高い演色性を持ち高効率で長寿命の白色有機 EL パネルを、短波長の青色蛍光材料で構成されたユニットと、赤・緑の蛍光材料で構成されたユニットの 2 ユニットからなる、光学的に設計された 2 層マルチユニット構造で実現した。高放熱性能と高い防湿性能を有する高信頼性封止構造を用いて安定的な高輝度発光と長時間の保管寿命を実現することも出来た。また、極薄膜を形成するための高速塗布技術を、in-situ での高速度カメラによる解析とコンピュータシミュレーションを援用することにより開発した。さらに、シミュレーション技術を活用して、高性能ホットウォール技術を開発することによって、高速蒸着、高材料使用効率を実現しつつレートコントロール性をも備えた蒸着システムを開発できた。

## 6. 謝辞

本稿に述べた結果の一部は、冒頭に述べたとおり、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) からの委託事業により生み出されたものである。共同受託した出光興産 (株)、タツモ (株)、共同研究企業である長州産業 (株) からのデータ・材料提供に感謝申し上げます。また、さまざまな材料を供給いただいた数多くの皆様、とりわけ新日鐵化学 (株)、日産化学 (株)、Universal Display Corporation に感謝申し上げます。学術的な観点からは、青山学院大学の重里教授、東京大学の山口教授、山形大学の城戸教授はじめ、たくさんの先生方にたいへん有益なご助言・ご指導を賜った。ここに感謝の意を表します。

## 7. 参考文献

- [1] T. Nakayama, K. Hiya, K. Furukawa, and H. Ohtani, "Development of Phosphorescent White OLED with Extremely High Power Efficiency and Long Lifetime," SID 2007 Int. Symp. Digest Tech. Papers 38, 1018 (2007).
- [2] B. D'Andrade, J. Esler, C. Lin, M. Weaver, and J. Brown, "Extremely Long Lived White Phosphorescent Organic Light Emitting Device with Minimum Organic Materials," SID 08 Digest, 940 (2008).

- [3] N. Ide and T. Komoda, "High-performance OLEDs and their application to lighting," *Proc. SPIE Optics and Photonics*, Vol. 7051, 705119-1 (2008).
- [4] B. W. D'Andrade, J. Esler, C. Lin, V. Adamovich, S. Xia, M. S. Weaver, R. Kwong, and J. J. Brown, "102 lm/W White Phosphorescent OLED," *IDW'08, OLED1-4L*, 143 (2008).
- [5] K. Nishimura, Y. Kawamura, T. Kato, M. Numata, M. Kawamura, T. Ogiwara, H. Yamamoto, T. Iwakuma, Y. Jinde, and C. Hosokawa, "New Green and Red Phosphorescent Host Materials for Highly-efficient and Long-lifetime OLEDs," *SID09 Digest*, 310 (2009).
- [6] J. Kido, T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, and A. Yokoi, "High Efficiency Organic EL Devices having Charge Generation Layers," *SID03 Digest* 964 (2003).
- [7] Birstock, J., He, G., Murano, S., Werner, A. and Zeika, O., "White Stacked OLED with 35 lm/W and 100,000 Hours Lifetime at 1000 cd/m<sup>2</sup> for Display and Lighting Applications," *SID 2008 Int. Symp. Digest Tech. Papers* 39, 822 (2008).
- [8] L. S. Liao, W. K. Slusarek, T.K. Hatwar, M.L. Ricks, and D. L. Comfort, "Tandem Organic Light-Emitting Diode using Hexaazatriphenylene Hexacarbonitrile in the Intermediate Connector," *Adv. Mater.*, 20, 324 (2008).
- [9] Y-S. Tyan, Y. Rao, X. Ren, R. Kesel, T. R. Cushman, W. J. Begley, and N. Bhandari, "Tandem Hybrid White OLED Devices with Improved Light Extraction," *SID09 Digest*, 895 (2009).
- [10] M. Horii, Y. Jinde, S. Tanaka, A. Ogawa, Y. Kawakami, Y. Naito, "White Multi-Photon Emission OLED without Optical Interference," *IDW' 04, OLED3-2*, 1293 (2004).
- [11] H. Tsuji, N. Ito, N. Ide, and T. Komoda, "Multi-Unit White OLED with High CRI and High Efficiency for Lighting Application," *IDW' 08, OLED3-2*, 165 (2008).
- [12] Energy Star Program Requirements for Solid State Lighting Luminaires, Eligibility Criteria – Version 1.1 (2008).
- [13] A. Oda, "Recent Progress in Organic LEDs," *PPS-22, SP7.K1* (2006).
- [14] M. S. Carvalho, and H. S. Khesghi, "Low-Flow Limit in Slot Coating: Theory and Experiments," *Fluid Mechanics and Transport Phenomena* 46, 1907 (2000).
- [15] T. Nishimori, Y. Kondo, Y. Kishi, S. Maki, E. Matsumoto, Y. Yanagi, J. Kido, "The High Growth Rates and High-Efficiency Materials Vapor Deposition for Organic EL Layers," *Ext. Abst. 63th Autumn Meeting, Jpn. Soc. Appl. Phys.*, 1166 (2002).
- [16] E. Matsumoto, S. Maki, Y. Yanagi, T. Nishimori, Y. Kondo, Y. Kishi, J. Kido, "The High Growth Rates and High-Efficiency Materials Vapor Deposition for Organic EL Layers," *SID03 Digest*, 1423 (2003).



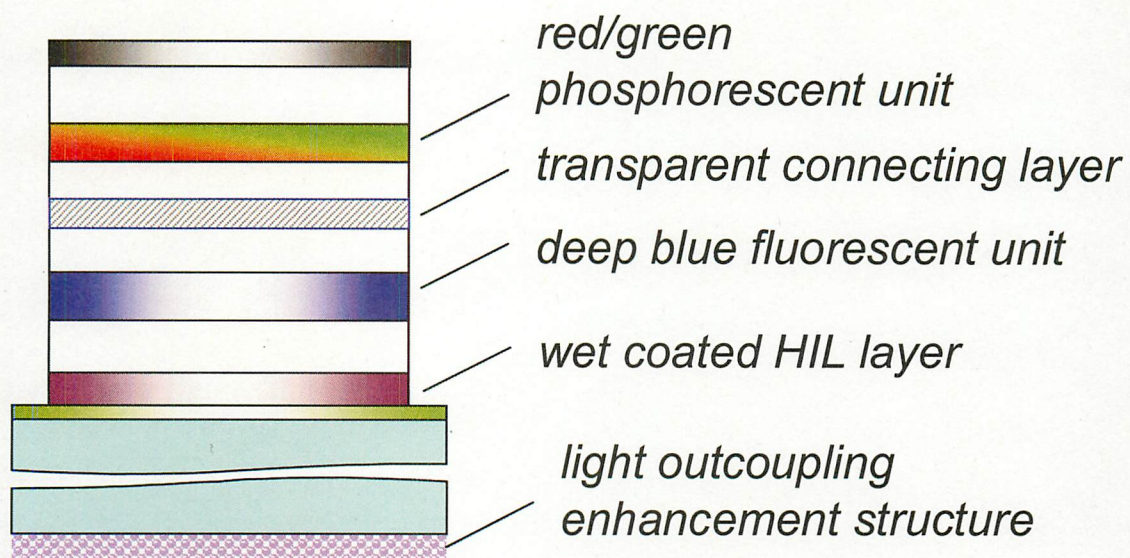


図1 開発した二層タイプのマルチユニット構造白色有機ELデバイスの模式構造

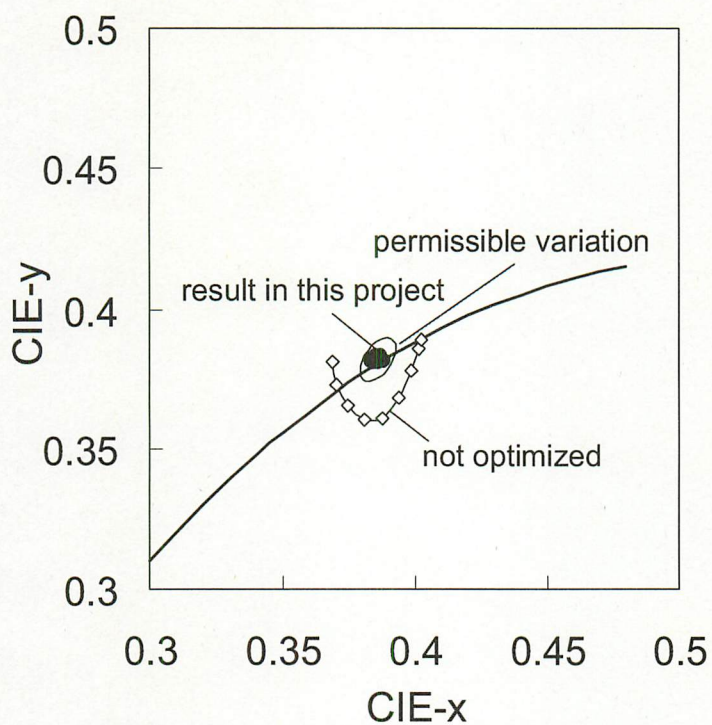


図2 有機EL素子の角度依存性の一例



表1. 開発した2層マルチユニット型有機EL素子の特性

Color rendering index	95
Color temperature	4,590 K
CIE chromaticity coordinates (x,y)	(0.36, 0.36)
Luminous efficacy	37 lm/W (at 1,000 cd/m <sup>2</sup> )
	47 lm/W (at 100 cd/m <sup>2</sup> )
Half decay lifetime at 1,000 cd/m <sup>2</sup>	>40,000 h (estimated)

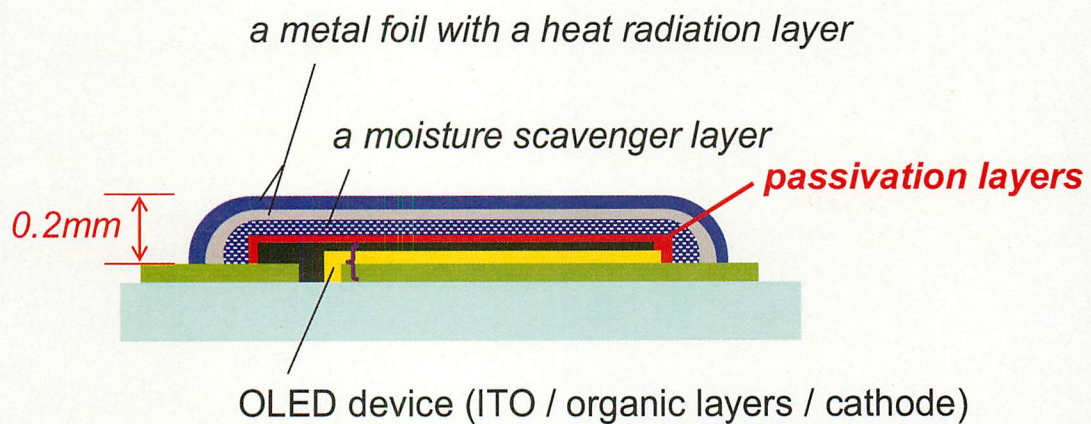


図3 開発した有機ELの放熱構造の概念図



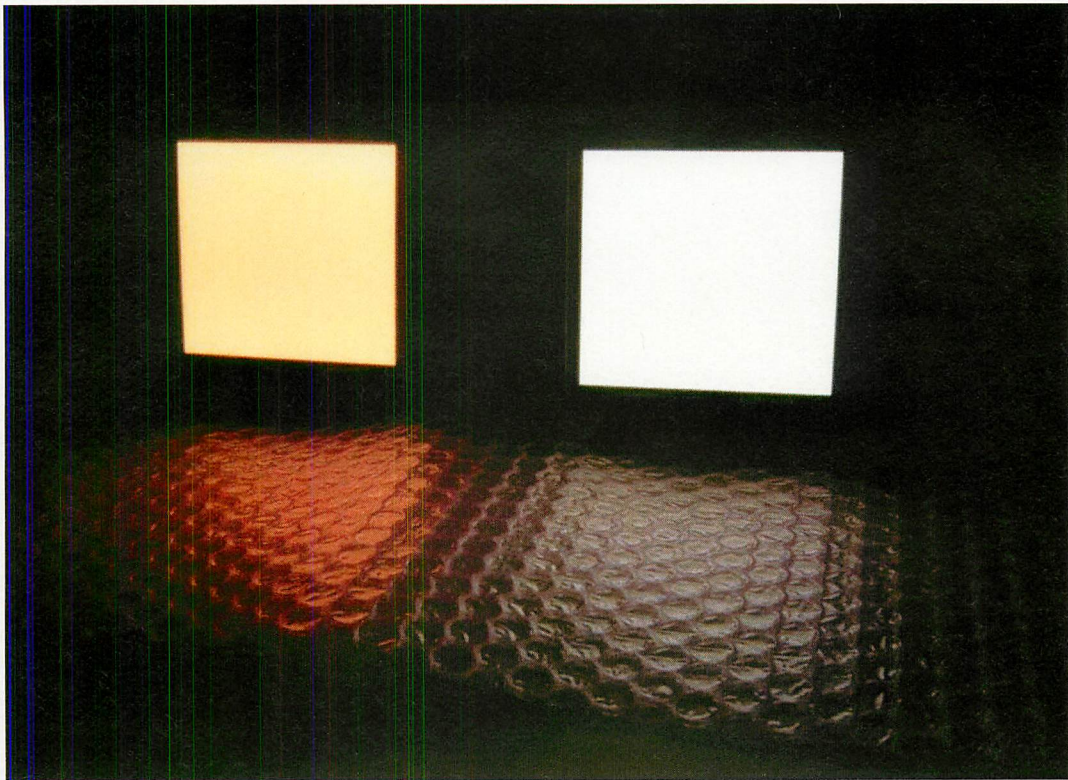


図4 パナソニック電工が開発した電球色と白色有機ELパネルの点灯時の様子

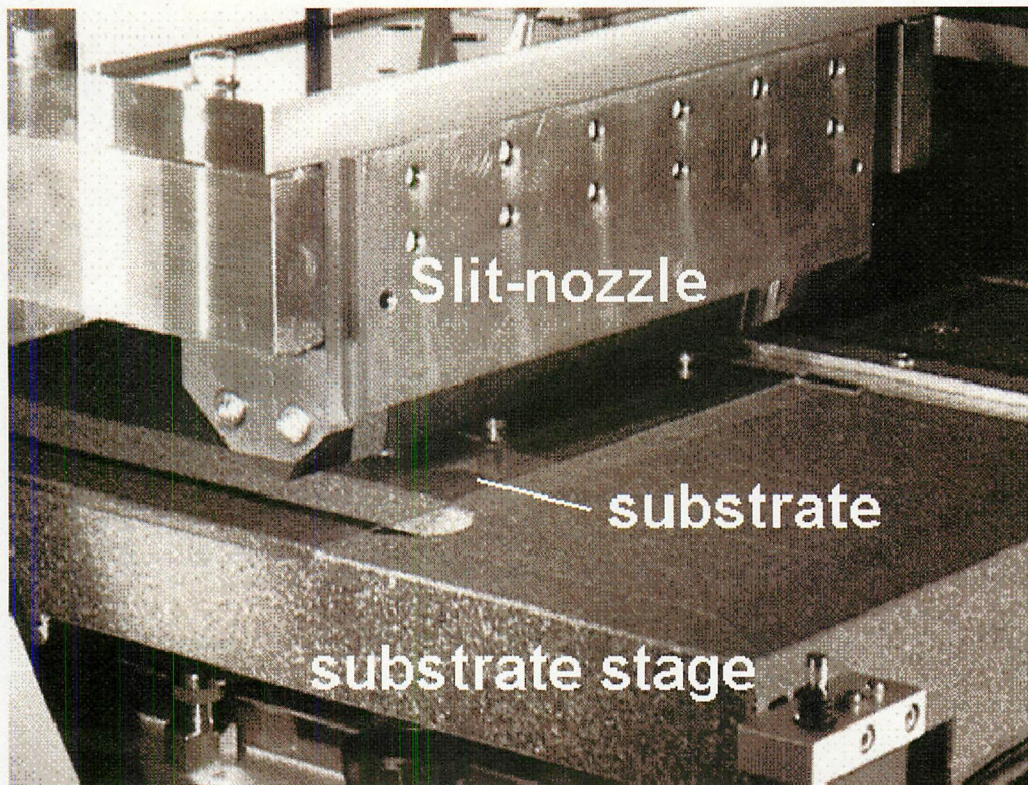


図5 開発されたダイ・スリットコートシステムの一例





---

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://www.osakafu-u.ac.jp/affiliate/21science/823.html">http://www.osakafu-u.ac.jp/affiliate/21science/823.html</a> <a href="http://fock.c.s.osakafu-u.ac.jp/~shiro/RIMED/index.html">http://fock.c.s.osakafu-u.ac.jp/~shiro/RIMED/index.html</a>
第7回研究会 実行委員	内藤裕義（工学研究科） 小関史朗（理学系研究科・所長） 池田 浩（工学研究科） 八木繁幸（工学研究科）
発行日	2010年6月11日
問い合わせ先	ホームページを参照してください.

---



大阪府立大学 21世紀科学研究機構

「分子エレクトロニックデバイス研究所」

The Research Institute for Molecular Electronic Devices

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

## 第8回 研究会 RIMEDシーズ発掘講演会

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

**場 所** 大阪府立大学学術交流会館・多目的ホール

地下鉄御堂筋線なかもず駅より徒歩15分

**日 時** 平成22年 11月12日(金)午後 1 時半より

**主 催** 大阪府立大学分子エレクトロニックデバイス研究所

**共 催** 大阪府立大学ニュー・フロンティア材料研究会

### 【プログラム】

1:30 ~ 1:40 “開会のごあいさつ” 内藤裕義（工学研究科）

1:40 ~ 2:00 “電子輸送材料に用いられるAlq3/LiF 層の構造及び電子輸送効率の理論的研究”  
太田健一（理学系研究科・麻田研究室）

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

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

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

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

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

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

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

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

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

5:20 ~ ポスター発表および懇親会

~ 8:00 “閉会のごあいさつ” 小関 史朗（理学系研究科）



# 分子エレクトロニックデバイス研究所

(The Research Institute for Molecular Electronic Devices)

## 設置目的

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

## 研究員

小関 史朗	理学系研究科・教授（分子科学専攻）	(研究所長)
内藤 裕義	工学研究科・教授（電子・数物系専攻）	
中澄 博行	工学研究科・教授（物質・化学系専攻）	
水野 一彦	工学研究科・教授（物質・化学系専攻）	
麻田 俊雄	理学系研究科・准教授（分子科学専攻）	
池田 浩	工学研究科・准教授（物質・化学系専攻）	
八木 繁幸	工学研究科・准教授（物質・化学系専攻）	
小林 隆史	工学研究科・助教（電子・数物系専攻）	
永瀬 隆	工学研究科・助教（電子・数物系専攻）	
前田壮志	工学研究科・助教（物質・化学系専攻）	
韓 礼元	物質・材料研究機構 (次世代太陽電池センター・センター長)	(客員教授)
松下武司	チッソ石油化学（株）	(客員研究員)

## 活動内容

### 平成 20 年度

共催の研究会：9月8日（月）午後3時より

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

第1回研究会 10月10日（金）午後1時より

“分子エレクトロニックデバイス開発にむけて”

—分子設計からデバイス評価まで—

大阪府立大学学術交流会館多目的ホール：参加者 72 名

第2回研究会 1月30日（金）午後1時より

“有機トランジスタの最近の進展”

大阪府立大学中之島サテライト講義室：参加者 50 名

### 平成 21 年度

第3回研究会 6月1日（月）午後1時より

“有機太陽電池の今後と展望”

—機能性  $\pi$  電子系の基礎と応用—

大阪府立大学中之島サテライト講義室

第4研究会 10月6日（火）午後4時より

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

第5回研究会 11月13日（金）

“RIMED シーズ発掘講演会”

大阪府立大学学術交流会館多目的ホール

第6回研究会 3月23日（火）

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

P. Boudjouk, North Dakota State University, USA

### 平成 22 年度

第7回研究会 6月11日（金）

“有機 EL の現状と今後”

大阪府立大学中之島サテライト講義室

第8回研究会 11月12日（金）

“RIMED シーズ発掘講演会”

大阪府立大学学術交流会館多目的ホール

### 平成 23 年度

第9回研究会（計画中）

## RIMED 第8回研究会

### 開催主旨

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

(記・内藤裕義 (大阪府立大学))

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

## 及び電子輸送効率の理論的研究

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

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

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

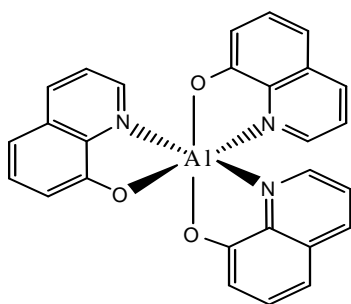


Fig.1 *mer*-Alq<sub>3</sub> 分子の構造

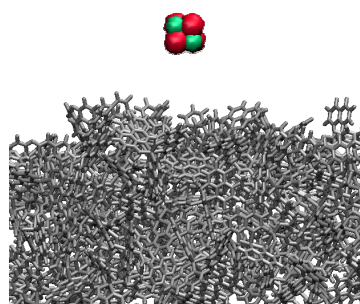


Fig.2 MD シミュレーションのスナップショット

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



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

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

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

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

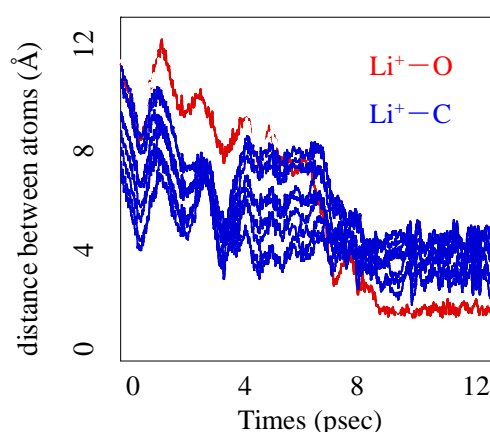


Fig.3 MD 中の時間経過における原子間距離

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

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

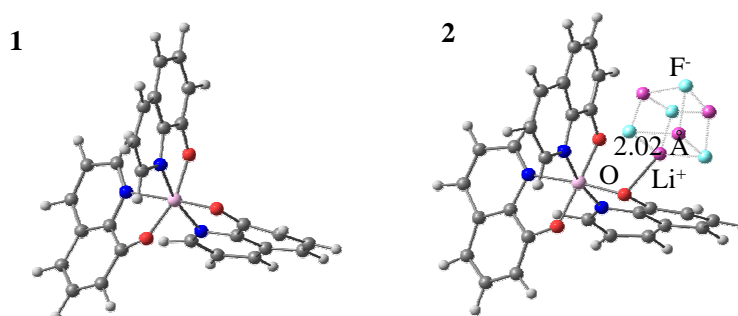


Fig.4 電子移動速度定数の解析に用いた Alq<sub>3</sub> のモデル構造

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

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

Table 1. 電子移動速度定数  $k(e)$  とそれに関わる物理量

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

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

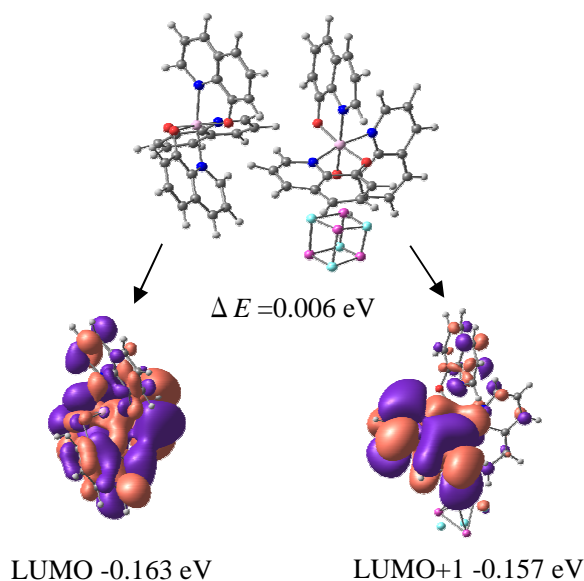


Fig.5 (LiF)<sub>4</sub> が配位した Alq<sub>3</sub> 分子対を構成する各分子の軌道エネルギー

#### 【参考文献】

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



# 白金錯体を用いた赤色系発光材料の置換基および配位子効果の理論的解析

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

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

## 【序論】

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

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

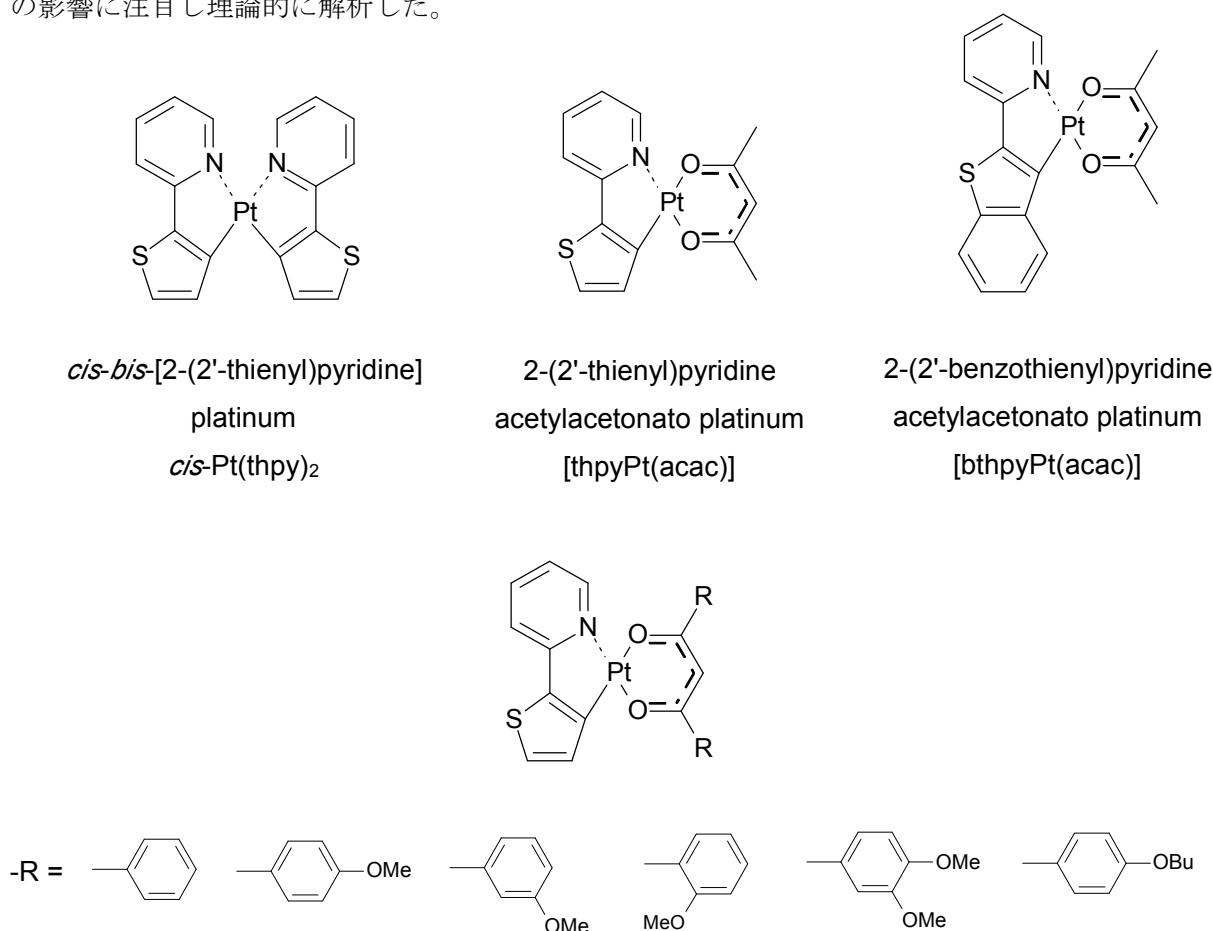


図 1 研究対象とした燐光発光が期待される白金錯体

### 【計算方法】

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

### 【結果と考察】

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

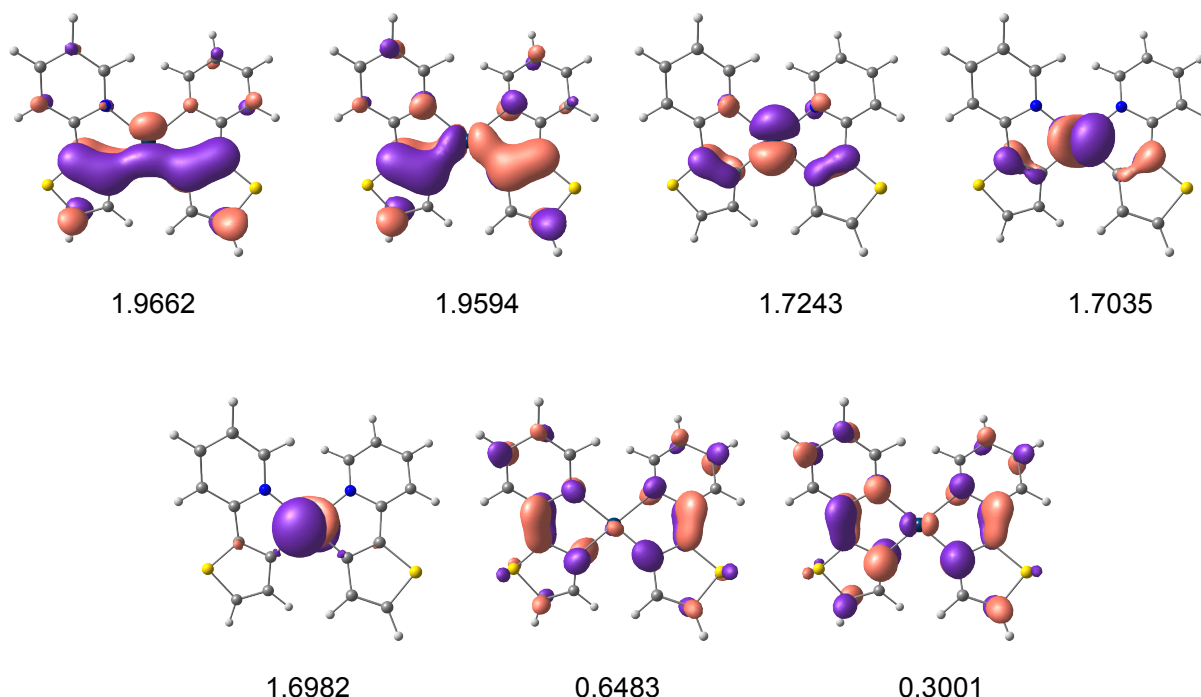


図 2 *cis*-Pt(thpy)<sub>2</sub> における MCSCF 自然軌道  
数字は占有数

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

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

表 1 MCSCF+SOCI 法と TD-DFT 法による発光波長の比較

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

unit: nm

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

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

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

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

#### 【参考文献】

- [1] Samuel W. Thomas III.; Koushik Venkatesan.; Peter Müller.; Timothy M. Swager *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16641-16648.
- [2] Brooks, J.; Babayan, Y.; Lamansky, S.; Djurovich, P. I.; Tsyba, I.; Bau, R.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3055.
- [3] M. W. Schmidt.; K. K. Baldridge.; J. A. Boatz.; S. T. Elbert.; M. S. Gordon.; J. H. Jensen.; S. Koseki.; N. Matsunaga.; K. A. Nguyen.; S. Su.; T. L. Windus.; M. Dupuis.; J. A. Montgomery Jr. *J. Comput. Chem.* **14** (1993) 1347.
- [4] Matsushita, T.; Asada, T.; Koseki, S *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 13295.
- [5] Tsujimoto, H.; Yagi, S.; Honda, Y.; Terao, H.; Maeda, T.; Nakazumi, H.; Sakurai, Y. *J. Lumin.* **2010**, *130*, 217.



# 安定アリルラジカルのキャリア移動特性と電子構造

(<sup>1</sup> 阪府大院工・<sup>2</sup> 阪府大分子エレクトロニックデバイス研)  
池田 浩<sup>1,2</sup> ○重森 実<sup>1</sup>・遠藤歳幸<sup>1</sup>・内藤裕義<sup>1,2</sup>・水野一彦<sup>1,2</sup>

【序】有機ラジカルは一般的に不安定な反応中間体である。しかし、大気中で安定に存在するもの (Fig. 1) もいくつか報告されており、近年このような安定な有機ラジカルが有機デバイス材料として注目されている。その理由は、有機ラジカルが SOMO (Fig. 2) を有することに起因する酸化還元電位の低さや、長波長部での発光・吸収、そして様々な多重度をとるといった、閉殻種とは異なる特徴をもつためである。このような特徴を活かした有機デバイスの研究の例として、有機ラジカル電池を始め、有機ラジカル太陽電池、有機ラジカル EL<sup>1,2</sup> など、すでにいくつか報告されているが、材料として用いられているラジカルの種類は現状では限られている。そこで本研究では、新たなデバイス材料として、安定アリルラジカルである  $\alpha,\gamma$ -ビスジフェニレン- $\beta$ -フェニルアリルラジカル (**1**<sup>•</sup>) や、さらに共役系を拡張したピラジカル **2**<sup>••</sup> に着目し、有機デバイスへの応用に必要な基礎物性の評価を行った (Chart 1)。

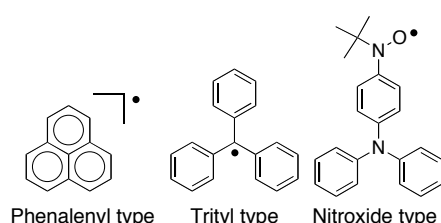


Fig. 1. Skeletons of stable organic radical.

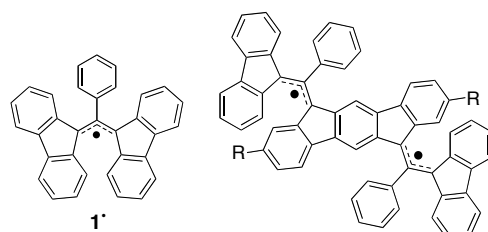
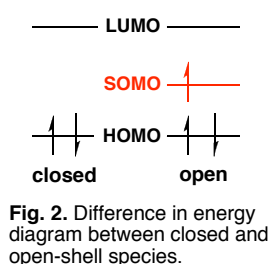


Chart 1. Structures of stable radical

【結果と考察】文献<sup>3</sup>を参考に合成した基質 **1**<sup>•</sup> をベンゼンから再結晶すると、1 : 1 でベンゼンを包摂した、金属光沢のある緑色結晶 (**1**<sup>•</sup> · C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) が得られた。基質 **1**<sup>•</sup> · C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> の安定性は <sup>1</sup>H NMR, UV-vis 吸収スペクトルの経時変化により評価し、結晶状態、溶液状態とともに安定であることを確認した。

電気化学特性の評価としてアセトニトリル溶液での基質 **1**<sup>•</sup> · C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> のサイクリックボルタンメトリーを行った。その結果、基質 **1**<sup>•</sup> · C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> の可逆的酸化還元波が観測され、酸化還元電位がそれぞれ  $E_{1/2}^{ox} = +0.77$ ,  $E_{1/2}^{red} = -0.36$  V vs SCE であり、ともに一般的な閉殻種に比べ、低い値を示した (Fig. 3)。

キャリア移動特性の評価として、基質 **1**<sup>•</sup> · C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> の薄膜での UV-vis 吸収スペクトルと光電流 (Photocurrent : PC) の測定<sup>4</sup>を行ったところ、**1**<sup>•</sup> · C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> の半導体特性が確認された (Fig. 4)。また、スピコート法により基質 **1**<sup>•</sup> · C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> を有機半導体として用いたボトムゲート-トップコンタクト型の FET 素子を作成し、その特性の評価を行った結果、移動度は  $\mu_{FET} = 6.3 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/Vs と低い値であり、再現性

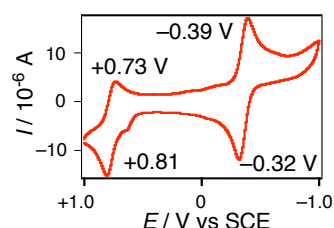


Fig. 3. Cyclic voltammogram for **1**<sup>•</sup> · C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> in CH<sub>3</sub>CN containing *n*-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> (0.1 M).

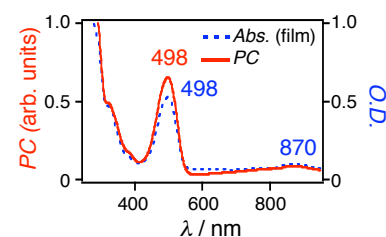


Fig. 4. Wavelength dependence of PC in **1**<sup>•</sup> · C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.

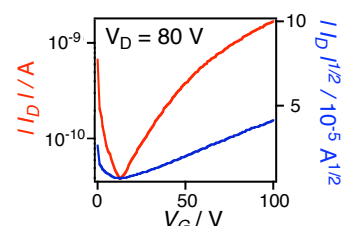


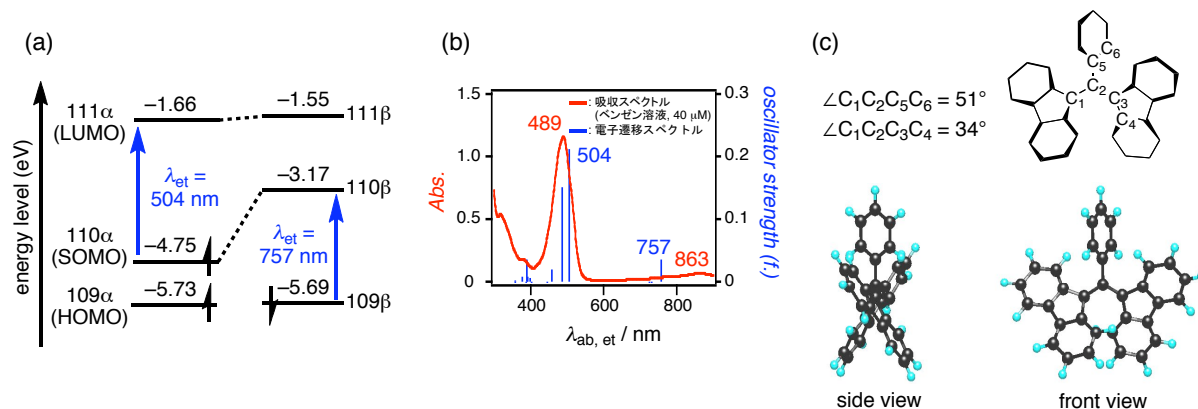
Fig. 5.  $\square$  Transfer characteristics of **1**<sup>•</sup> · C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> under nitrogen atmosphere.



が得られなかったものの、n型駆動することを確認した (Fig. 5).

次に基質 **1'** の分子構造、電子構造の評価として、時間依存密度汎関数理論 (TD-DFT) 計算を行った (Fig. 6). まず、分子軌道と電子遷移スペクトルの計算を行った. これらの結果より、基質 **1'** の吸収スペクトルの帰属を行ったところ、Fig. 6(c)においてそれぞれ 498 nm の吸収が SOMO–LUMO 遷移, 863 nm の吸収が HOMO–SOMO 遷移に帰属されることがわかった.

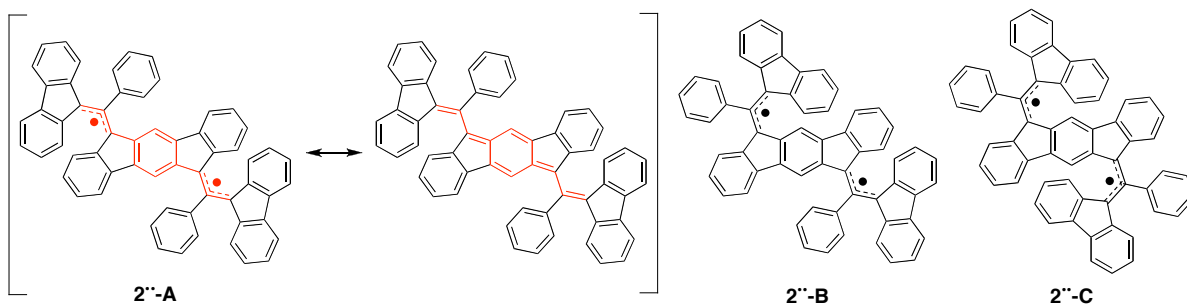
また、基質 **1'** の最安定構造を計算した結果、二つのフルオレン環およびベンゼン環がそれぞれ捻れて平面性の低い構造をとることがわかった. この結果より、上述の低い移動度  $\mu_{\text{FET}}$  の原因は、基質 **1'** の低い平面性のために薄膜でのパッキングが悪くなり、分子間での電子移動が困難なためだと考察した.



**Fig. 6.** TD-DFT calculation of **1'** using UB3LYP/6-31G(d). (a) Energy diagram, (b) UV-vis absorption spectrum (red, 40 mM C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> solution) and calculated electronic transition spectrum (blue), and (c) the most stable structure.

そこで、新たなラジカル分子として基質 **2''-A** を設計した (Chart 2). 基質 **2''-A** は閉殻の共鳴構造の寄与があるため、基質 **1'** に比べて平面性が向上し、薄膜中でのパッキングの向上が期待される. また、基質 **2''-A** は側鎖のフルオレン環、ベンゼン環の位置関係により、他に二つの構造異性体 (**2''-B**, **2''-C**) が存在し、さらに、一重項ビラジカロイドとなる可能性も秘めており、デバイス材料としてだけでなく、構造化学的にも非常に興味深い.

現在は基質 **2''** の合成中であり、合成後は FET, さらには磁性材料への応用を検討していく. また、溶解性の確保のため基質 **2''** に *n*-オクチル基を導入した基質 **3''** も合成する予定である.



**Chart 2.** Structure of novel biradical **2''**.

## 【参考文献】

1. Namai, H.; Ikeda, H.; Hoshi, Y.; Kato, N.; Morishita, Y.; Mizuno, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9032–9036.
2. Ikeda, H. *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2008**, *21*, 327–332.
3. Kuhn, R.; Neugebauer, F. A. *Monatsh. Chem.* **1964**, *95*, 3–23.
4. Eley, D. D.; Jones, K. W.; Litter, G. J. F.; Willis, M. R. *Trans. Farad. Soc.* **1967**, *63*, 902–910.

## 1-および 2-ナフチルメチレンシクロプロパン誘導体の熱発光特性

(<sup>1</sup> 阪府大院工・<sup>2</sup> 阪府大分子エレクトロニックデバイス研・<sup>3</sup> 東北大院理)

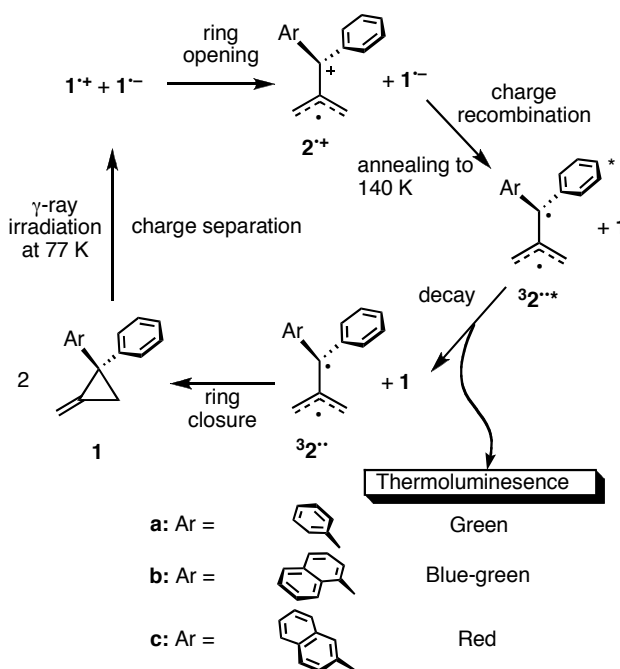
池田 浩<sup>1,2</sup>・瀬良俊樹<sup>1</sup>・生井準人<sup>3</sup>・水野一彦<sup>1,2</sup>

【序】 我々はこれまでに、2,2-ジフェニルメチレンシクロプロパン (**1a**, Scheme 1) の低温マトリクスに対する  $\gamma$  線 (または X 線) 照射と昇温により、緑色の熱発光 (熱ルミネッセンス, Thermoluminescence; TL) が観測されることを報告した.<sup>1-4</sup> 発光種は励起三重項トリメチレンメタン (TMM) 型ビラジカル (**32a<sup>\*\*\*</sup>**) であり、これは  $\gamma$  線照射による電荷分離とその後の異性化によって生じたイオン対 (**2a<sup>+</sup>** + **1a<sup>-</sup>**) における電荷再結合によって生ずる。

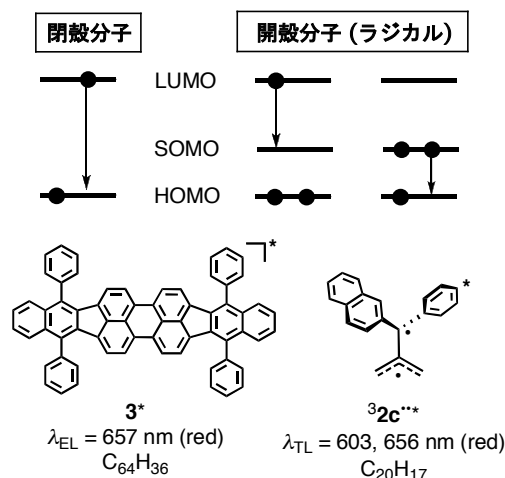
また我々は **32c<sup>\*\*\*</sup>** が発光する有機 EL 素子の作製にも成功している。<sup>1</sup> これはラジカルを発光種とする点で、全く新しいタイプの有機 EL であり、我々は“有機ラジカル EL (Organic Radical Light-Emitting Diode; ORLED)” という新概念を提唱した。<sup>3</sup> 一般に、赤色発光を芳香族炭化水素で発現するには、ペリレン誘導体 (**3**, Scheme 2) のように、炭素数 60 程度まで  $\pi$  共役を拡張する必要がある。<sup>5</sup> 一方 **32c<sup>\*\*\*</sup>** は、炭素数 20 にもかかわらず、**3\*** と同等の赤色発光を発現する。その理由は、通常の閉殻分子の発光が LUMO-HOMO 遷移に基づくのに対し、開殻分子 (ラジカル) の発光はエネルギーギャップの小さい LUMO-SOMO 遷移あるいは SOMO-HOMO 遷移に基づくためである。このように **32<sup>\*\*\*</sup>** は長波長発光が容易に実現できる新たな発光材料としての応用が期待できるので、その発光特性に与える置換基の効果の解明が望まれる。

そこで本研究では **1** の TL に対するナフチル基の置換位置の効果に関する知見を得るべく、一方のアリール基をナフチル基で置換した 1-および 2-ナフチルメチレンシクロプロパン誘導体 **1b** および **1c** の熱発光特性を調べた。その結果、ナフチル基の置換位置の違いだけで両者の発光波長が大きく異なるという興味深い結果が得られたので報告する。

【結果と考察】 基質 **1b** の 5 mM のメチルシクロヘキサン (MCH) 溶液を調製後、freeze-pump-thaw サイクルによって脱気した。この低温マトリクスを 77 K で調製後に  $\gamma$  線を照射し、これを昇温すると、発光極大  $\lambda_{TL} = 479, 516$ , および 555 nm を持つ青緑色の TL が観測された (Fig. 1a)。一方、**1c** の同様なマトリクスでは、 $\lambda_{TL} = 603$  および 656 nm に発光極大を持つ赤色の TL が観測された (Fig. 1b)。これらの発光種は対応する励起三重項 TMM ビラジカル **32b<sup>\*\*\*</sup>** と



Scheme 1. A mechanism for TL of **1**.



Scheme 2. (Top) Difference in energy diagram between closed and open-shell species. (Bottom) The examples of aromatic hydrocarbons.

$^3\mathbf{2c}^{**}$  であり、ナフチル基の置換位置が異なるだけで 100 nm 以上も発光波長が異なる点で大変興味深い。

本研究では、 $^3\mathbf{2}^{**}$  のナフチル基の置換位置の効果を明らかにするには、前駆体  $\mathbf{2}^{+}$  のそれを明らかにする必要があると考えた。そこで次に、 $\mathbf{2}^{+}$  の過渡吸収特性について知見を得るべく、光誘起電子移動条件下、レーザーフラッシュフォトリシス (LFP,  $\lambda_{\text{pulse}} = 355$  nm) を行った。その結果、 $\mathbf{2b}^{+}$  の吸収は 379 および 553 nm に、 $\mathbf{2c}^{+}$  の吸収は 453 および 553 nm に観測され、両者の間で長波長側の吸収帯はほぼ同じであるが、短波長側の吸収帯は大きく異なっていることがわかった (Fig. 2)。

本研究ではさらに、 $\mathbf{2}^{+}$  の主たるクロモフォア (発色団) であると考えられ、しかも閉殻種である  $\mathbf{5}^{+}$  でナフチル基の置換位置の効果を明らかにするのが、理論的評価を加えるのに好都合であると考えた。実際に  $\mathbf{5b}^{+}$ ,  $\mathbf{5c}^{+}$  を超強酸  $\text{FSO}_3\text{H}$  中で発生させると、その吸収スペクトル (358, 532 nm および 438, 536 nm) は、 $\mathbf{2b}^{+}$ ,  $\mathbf{2c}^{+}$  の過渡吸収スペクトルと酷似していた。そこで次に  $\mathbf{5}^{+}$  の密度汎関数理論 (DFT) 計算を行った。分子軌道に注目すると (Fig. 4), これらの長波長側の吸収はいずれも HOMO  $\rightarrow$  LUMO 遷移に基づくことが示唆された。一方、 $\mathbf{5b}^{+}$  の短波長側の吸収は HOMO-3  $\rightarrow$  LUMO の遷移に、 $\mathbf{5c}^{+}$  の短波長側の吸収は HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO の遷移に、それぞれ基づくことが示された。恐らく、 $\mathbf{2}^{+}$  で観測された 1-ナフチル置換体と 2-ナフチル置換体の吸収の違いは、 $\mathbf{5}^{+}$  と同じ現象に基づくものと考えられる。

本発表ではさらに  $\mathbf{5}^{+}$  の DFT 計算に関する考察も踏まえ、 $^3\mathbf{2b-c}^{**}$  および  $\mathbf{2b-c}^{+}$  におけるナフチル基の置換位置の効果について議論する。

#### 【文献】

- (1) Namai, H.; Ikeda, H.; Hoshi, Y.; Mizuno, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9032–9036.
- (2) Namai, H.; Ikeda, H.; Hoshi, Y.; Kato, N.; Morishita, Y.; Mizuno, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7396–7398.
- (3) Ikeda, H. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **2008**, *21*, 327–332.
- (4) Ikeda, H.; Matsui, Y.; Namai, H.; Akimoto, I.; Kan'no, K.; Mizuno, K. *Aust. J. Chem.* **2010**, 1342–1347.
- (5) Debad, J.D.; Morris, J.C.; Lynch, V.; Magnus, P.; Bard, A.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2374–2379.

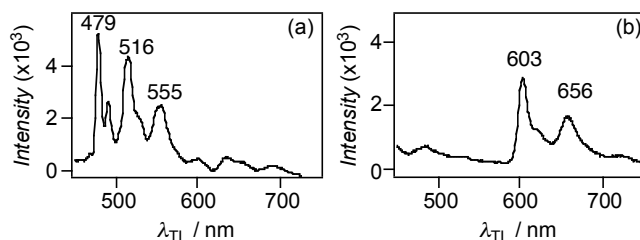


Fig. 1. TL spectra of (a)  $^3\mathbf{2b}^{**}$  and (b)  $^3\mathbf{2c}^{**}$ .

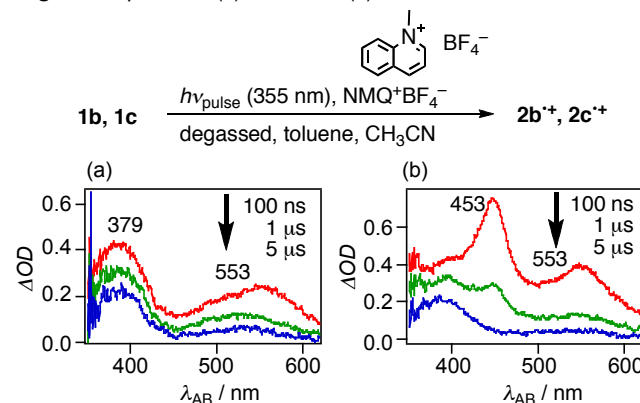


Fig. 2. Transient absorption spectra of (a)  $\mathbf{2b}^{+}$  and (b)  $\mathbf{2c}^{+}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

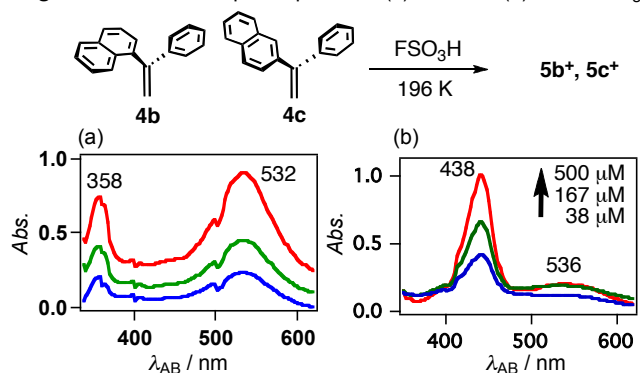


Fig. 3. UV-Vis absorption spectra of (a)  $\mathbf{5b}^{+}$  and (b)  $\mathbf{5c}^{+}$  (1 mM in dry  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) in  $\text{FSO}_3\text{H}$  at 196 K.

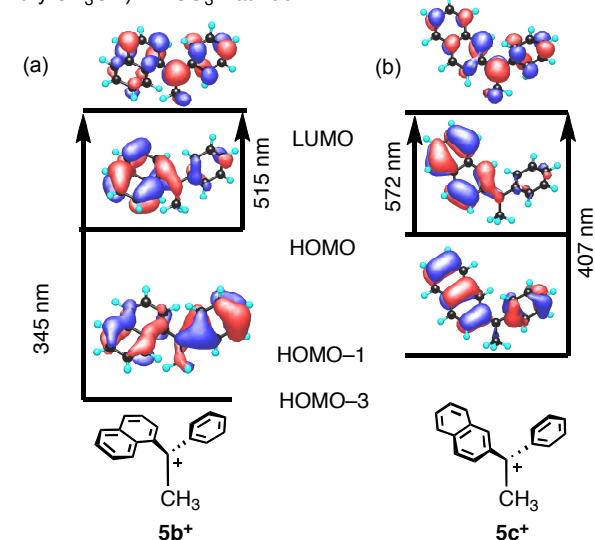


Fig. 4. Schematic representation of the MOs of (a)  $\mathbf{5b}^{+}$  and (b)  $\mathbf{5c}^{+}$  associated with the calculated electronic transitions. [UB3LYP/6-31G(d,p)].

# 混合型高分子白色電界発光素子における電子輸送材料の影響

阪府大院工・阪府産技総研\*

○飛鳥穂高・八木繁幸・井川茂・前田壮志・中澄博行・櫻井芳昭\*

## 1. 緒言

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

## 2. 実験 : PLED および WPLED の作製

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

を、陰極として Al (250 nm) を順次真空蒸着で製膜し、光硬化性樹脂を用いて乾燥剤とともにキャビティガラス中に封止した。発光層の製膜以降の工程はグローブボックス中、アルゴン下で行った。

## 3. 結果と考察

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

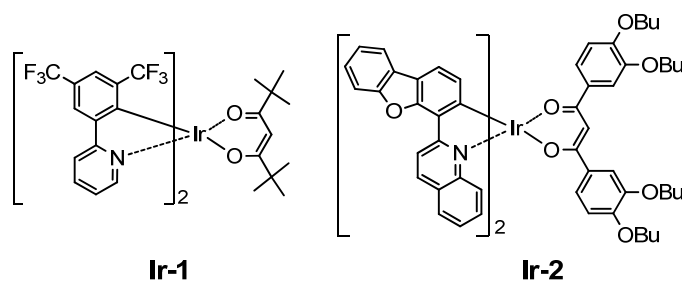
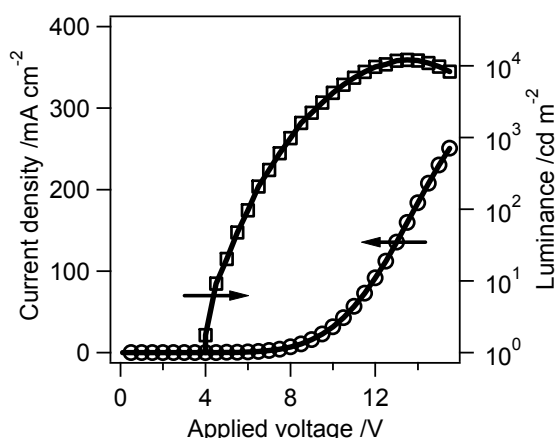


Fig. 1. Structures of **Ir-1** and **Ir-2**.

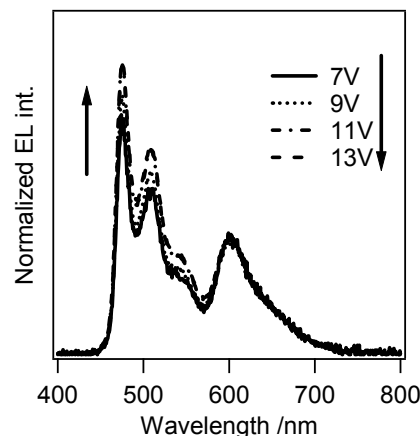
Table 1. EL performance of PLEDs containing **Ir-1** or **Ir-2**.

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

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



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



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

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

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

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

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

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

## 参考文献

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

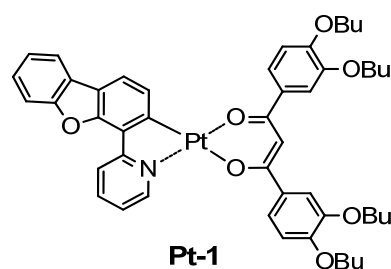
# 高分子電界発光素子におけるリン光性白金錯体と ホスト高分子とのエキシプレックス形成

阪府大院工・阪府産技総研\*

○重広龍矢・八木繁幸・前田壮志・中澄博行・櫻井芳昭\*

## 1. 緒 言

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



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

## 2. 実 験

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

## 3. 結果と考察

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

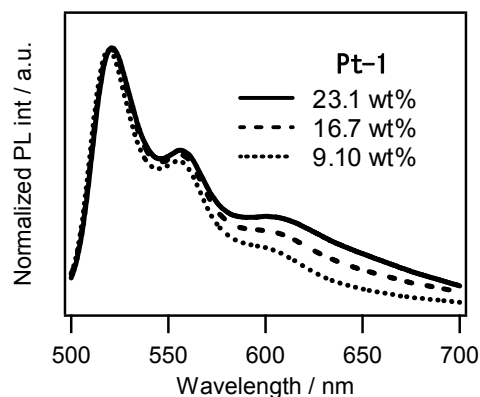


図 1 PVCz 薄膜中における **Pt-1** の PL スペクトル。発光強度は 520 nm で規格化した。

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

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

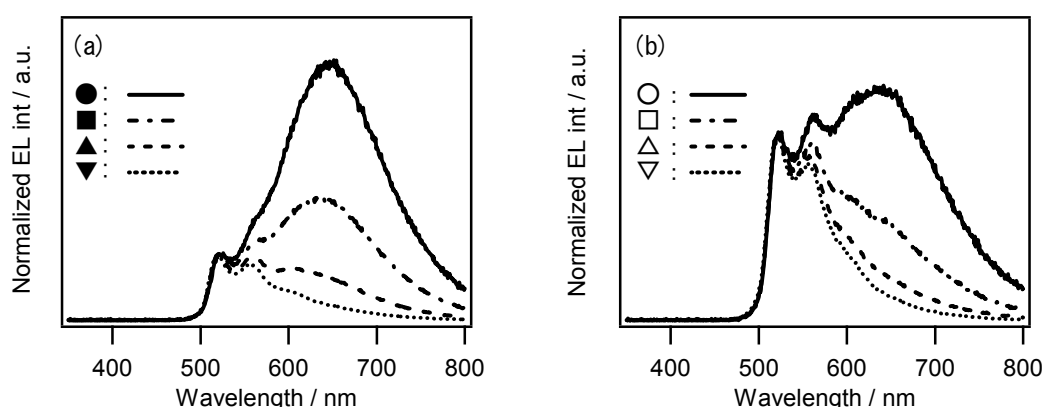


図 2 **Pt-1** をドーピングした PLED の EL スペクトルの濃度変化. (a) PBD を共ドーピングした PLED (● : 23.5 wt%、■ : 18.8 wt%、▲ : 13.3 wt% ▼ : 7.12 wt%)、および、PBD を未ドーピングの PLED (○ : 28.5 wt% □ : 23.1 wt% △ : 16.7 wt% ▽ : 9.08 wt%). 発光強度は 520 nm における発光強度を基準に規格化した。

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

#### 参考文献

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

# ビスシクロメタル化イリジウム錯体の発光特性に及ぼす

## ジケトナート補助配位子の効果

阪府大院工、阪府産技総研\*

○井川茂、八木繁幸、前田壮志、中澄博行、櫻井芳昭\*

### 1. 緒 言

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

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

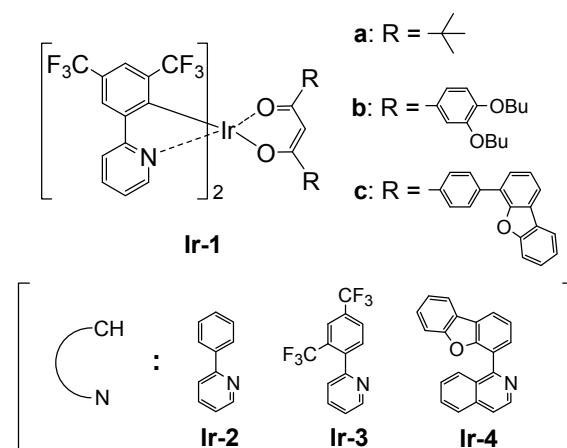
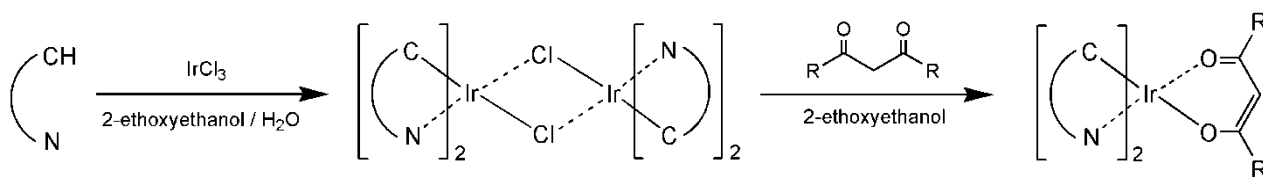


Fig. 1. Structures of **Ir-1 – Ir-4**

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

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



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



### 3. 結果と考察

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

黄緑色発光を示す **Ir-3a** についても同様に、 $O^{\wedge}O$  配位子が発光特性に及ぼす影響を調べたところ、**Ir-3a** から **Ir-3b** では発光スペクトルの変化がほとんど起こらず、

**Ir-3c** においても  $\lambda_{PL}$  はわずか 25 nm の長波長化しか起こらなかった (Fig. 2C)。また、赤色発光を示す **Ir-4** のような系に関しては、 $O^{\wedge}O$  配位子による発光スペクトルの変化は全く起こらなかった (Fig. 2D)。

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

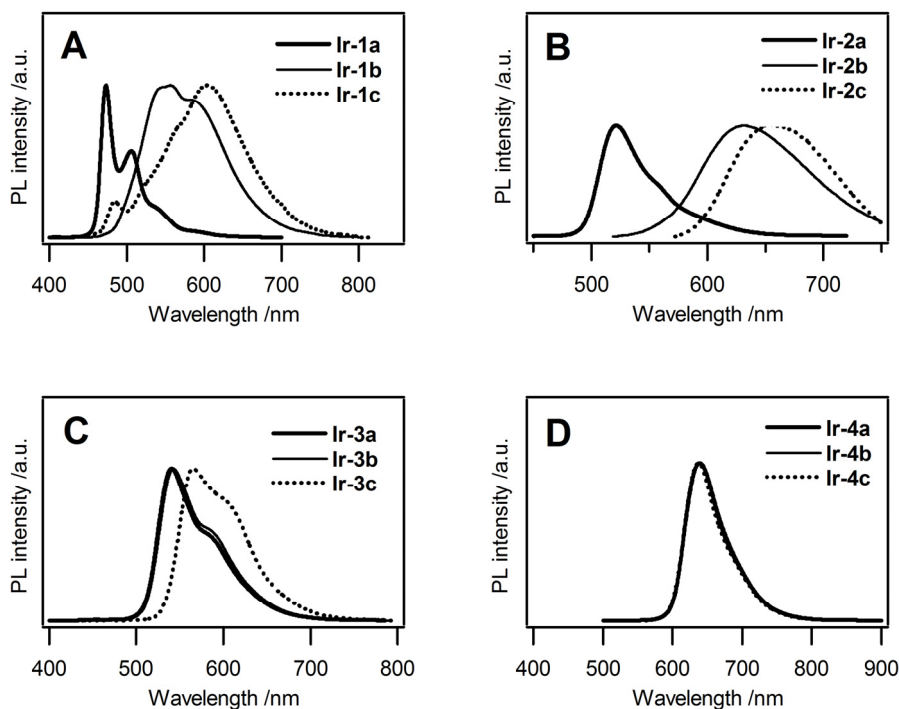


Fig. 2. Photoluminescence spectra of **Ir-1–Ir-4** in toluene at rt.

### 参考文献

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

# フルオレン共重合体薄膜における光劣化観察

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

<sup>A</sup>大阪府立大学大学院 工学研究科 電子・数物系専攻,

<sup>B</sup>大阪府立大学 分子エレクトロニクスデバイス研究所

## 1. はじめに

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

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

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

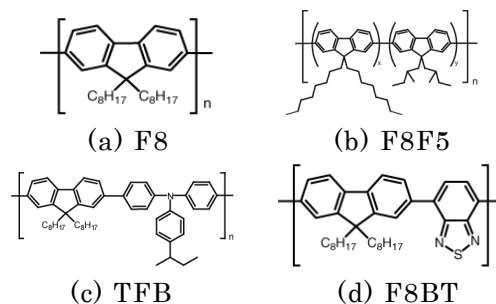


図 1 化学構造式

## 2. 実験方法

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

各サンプルに同様の熱処理を行っている。

### 3. 結果と考察

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

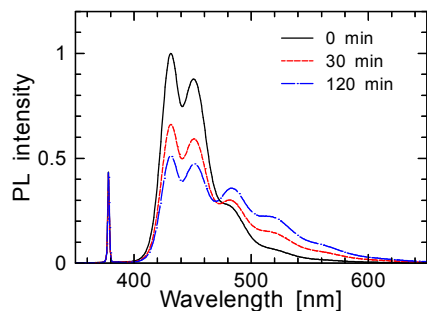


図 2 封止した F8F5 薄膜の紫外光照射による蛍光スペクトルの変化

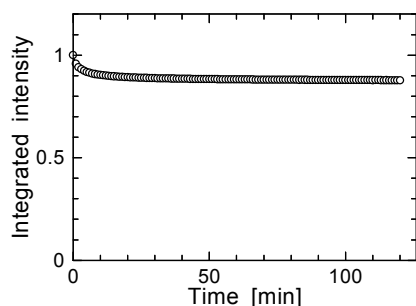


図 3 発光の積分強度の時間変化

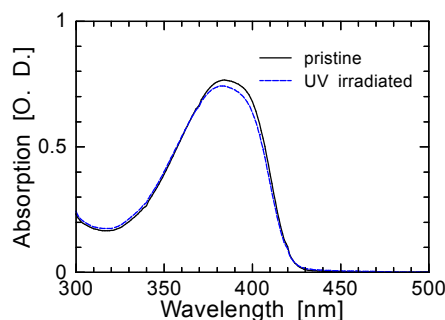


図 4 吸収スペクトルの変化

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

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

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

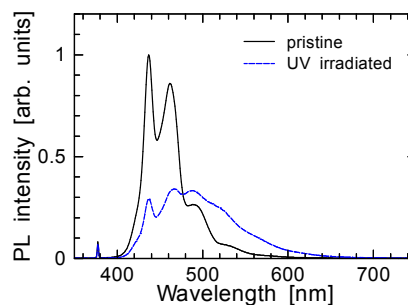


図 5 封止した F8F5 厚膜の紫外光照射による蛍光スペクトルの変化

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

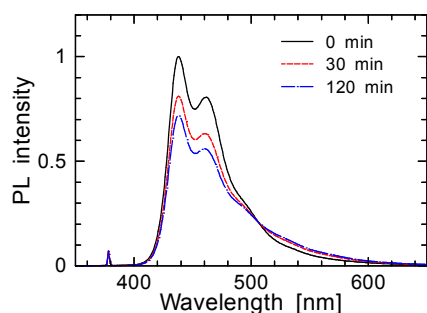


図 6 封止した TFB 薄膜の紫外光照射による蛍光スペクトルの変化

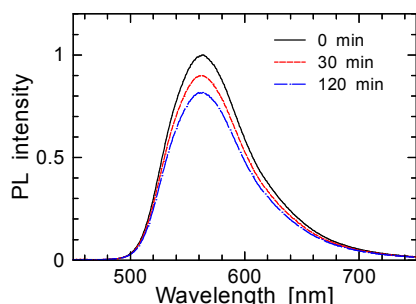


図 7 封止した F8BT 薄膜の紫外光照射による蛍光スペクトルの変化

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

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

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

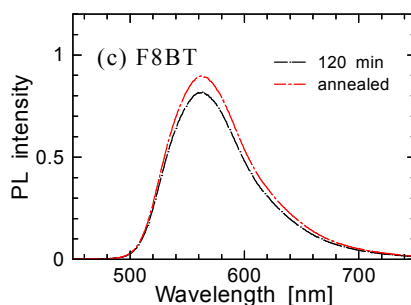
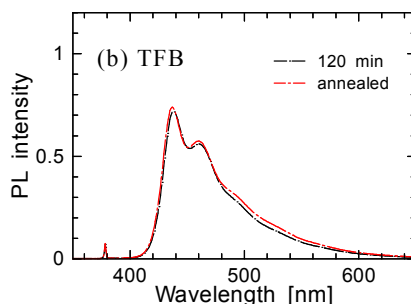
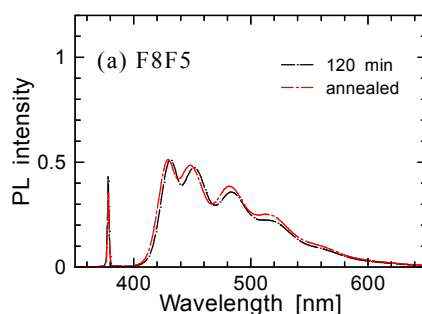


図 8 劣化後の各サンプルに熱処理を施す影響

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

#### 4. まとめ

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

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

## 5. 謝辞

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

## 文 献

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

# 指数関数型の裾準位を有する有機半導体薄膜のインピーダンスの理論的解析

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

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

## 1. はじめに

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

## 2. 理論

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### 3. 数値計算

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

#### 4. まとめ

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

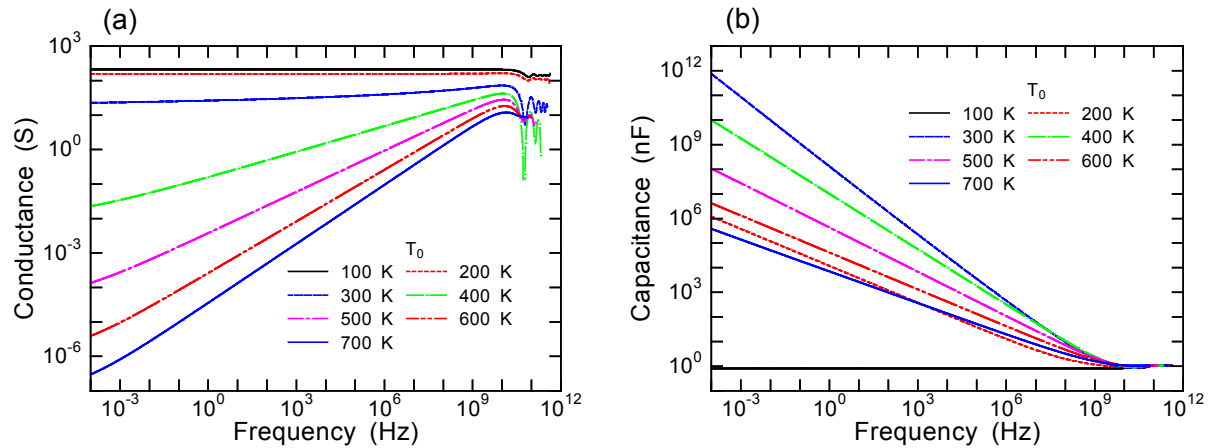


図 1 指数関数分布を仮定し、式(6)から数値計算した(a)コンダクタンス、(b)キャパシタンスの周波数依存性

表 1 数値計算に用いた物理量

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

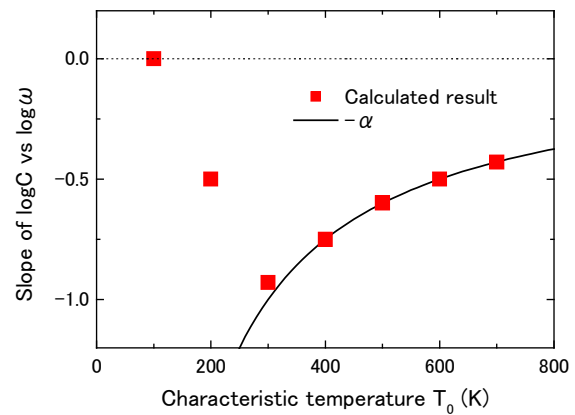


図 2 キャパシタンスの周波数依存性の低周波領域における傾きの特性温度依存性

#### 参考文献

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





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

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

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

hatta@pe.osakafu-u.ac.jp

## 1. はじめに

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

FET 素子の高周波領域における遮断周波数は一般に次式で与えられる。

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

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

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

## 2. 素子作製及び実験

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

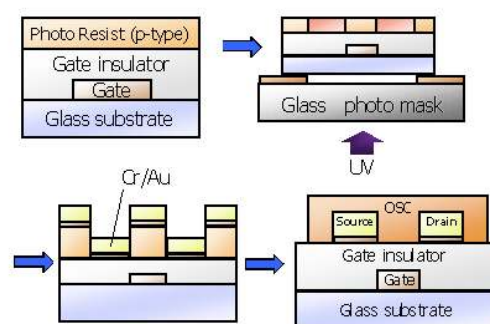


Fig. 1 Fabrication process by a self-aligned method

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

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

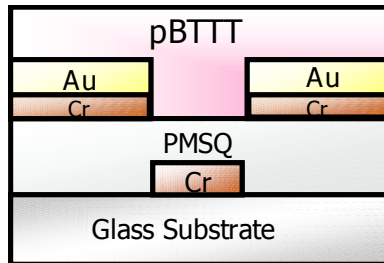


Fig. 2 Device structure of pBTTT FET with self-aligned electrodes

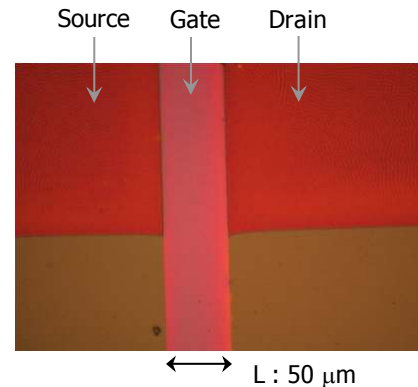


Fig. 3 Optical microscope image of pBTTT FET fabricated by self-aligned method

### 3. 結果及び考察

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

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

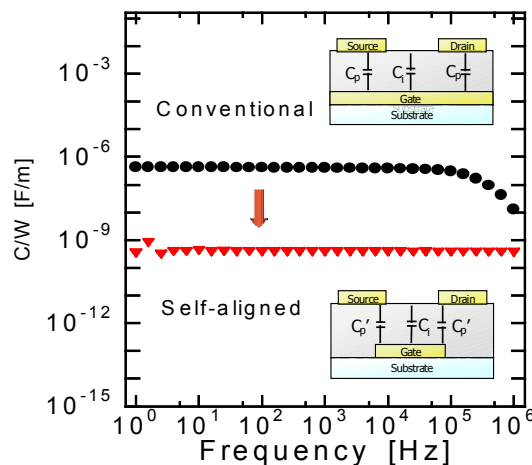


Fig. 4 Frequency dependence of capacitance between source-drain and gate electrodes of the OFET electrode structures fabricated by self-aligned and conventional methods

Table. 1 Electrical performance of pBTTT FETs

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

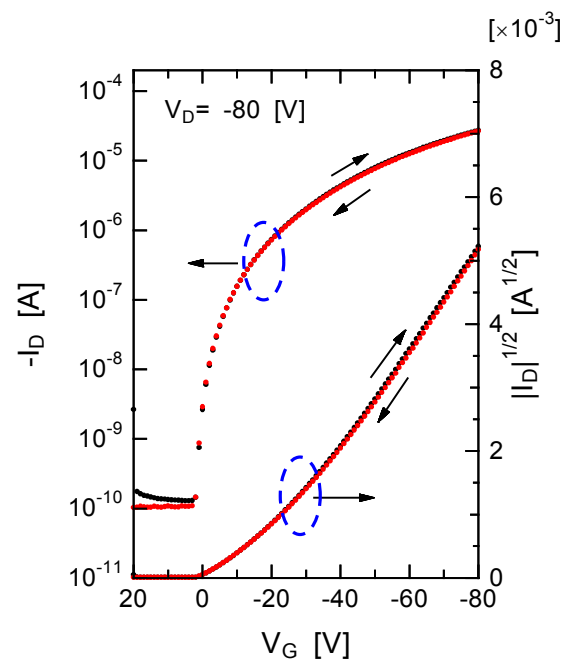


Fig. 5 Transfer characteristics of pBTTT FET fabricated with the self-aligned method

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

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

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

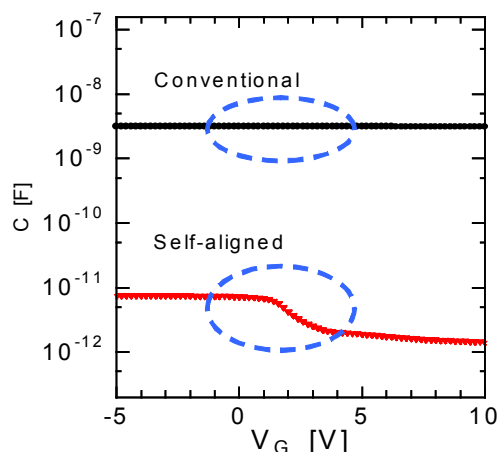


Fig. 6 Capacitance-voltage ( $C$ - $V$ ) characteristics of pBTTF FETs fabricated by self-aligned and conventional methods

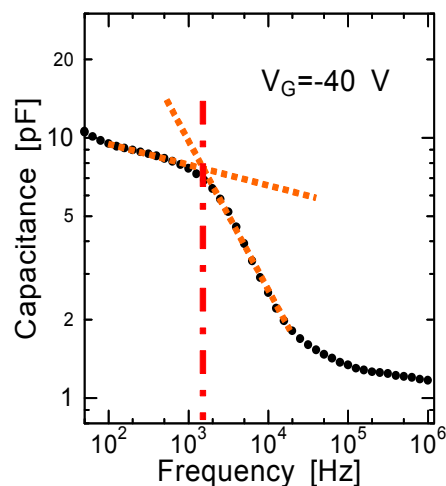


Fig. 7 Capacitance-frequency ( $C$ - $f$ ) characteristics of pBTTF FETs fabricated by self-aligned method

#### 4. 結論

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

#### 参考文献

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

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



ポスター発表

要旨

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

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

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

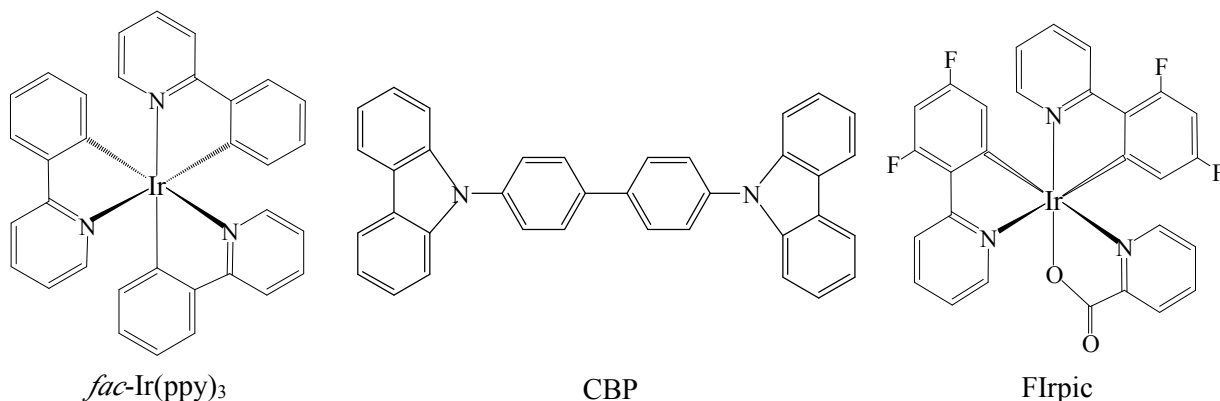


図1  $\text{fac-Ir}(\text{ppy})_3$  と CBP、FIrpic の構造

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

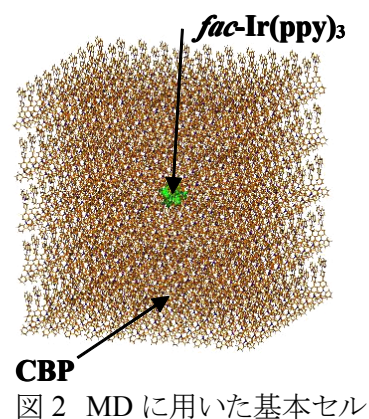


図2 MD に用いた基本セル



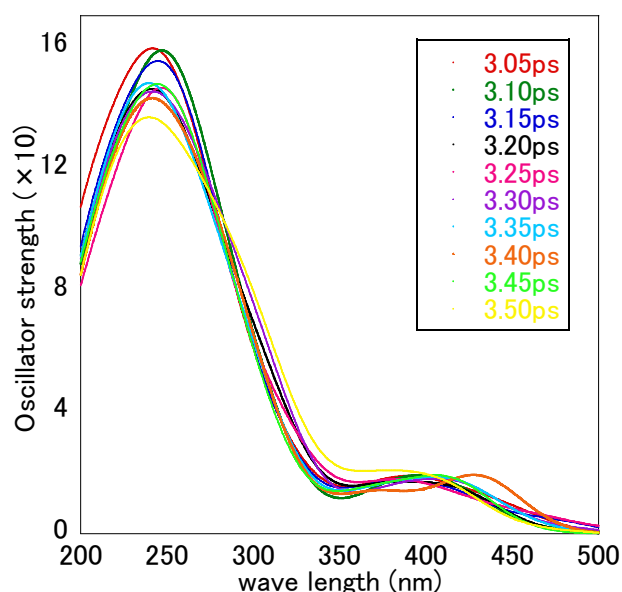
LanL2DZ 基底関数による MP2、TD-DFT および CASSCF 波動関数を用いた。また新たな青色発光錯体を設計するために、Flrpic およびその誘導体について基底状態の構造最適化を B3LYP/LanL2DZ 法で行った。

【結果と考察】 シミュレーションの構造から、アモルファス層中の Ir(ppy)<sub>3</sub> 分子の周りには 11 個前後の CBP が配位していることが明らかになった。また Ir(ppy)<sub>3</sub> と CBP が parallel displacement(PD)型および T-shape 型の配向を有するときに、分子間相互作用が大きく、全エネルギーが安定化している<sup>2</sup>ことが明らかになった。そこでまず、Ir(ppy)<sub>3</sub> と CBP の分子間相互作用が Ir(ppy)<sub>3</sub> の幾何学的構造および吸収波長に与える影響を解析した。シミュレーション結果から、Ir(ppy)<sub>3</sub> の幾何学的構造の変化は、主にフェニルピリジン環のねじれに帰着される。B3LYP/LanL2DZ 法で構造最適化した Ir(ppy)<sub>3</sub> を用いて吸収波長の計算を行い解析した結果、400nm 付近において実験値<sup>3</sup>に類似したピークが得られたが、長波長側におけるショルダーは再現できなかった。シミュレーションから得られた Ir(ppy)<sub>3</sub> の幾何学的構造を用いて同様の計算を行った結果、構造最適化した Ir(ppy)<sub>3</sub> と比べてややレッドシフトしショルダーにピークを持つ構造<sup>4</sup>が出現した。(図 3) このことから実験のスペクトルに見られるショルダーは熱揺らぎによるフェニルピリジン環のねじれが原因であると考えられる。また相互作用の強い分子対について吸収波長の計算を行った結果、相互作用の弱い分子対に比べて 400nm 付近におけるスペクトルにより大きな変化が見られた。これは Ir(ppy)<sub>3</sub> の HOMO、LUMO 近辺の分子軌道が CBP の  $\pi$  軌道と相互作用することで影響を受けた事が原因と考えられる。以上より、構造の熱揺らぎやホスト分子との分子間相互作用によって、Ir 錯体の HOMO、LUMO 近辺の分子軌道が強い影響を受け、スペクトルが変化することが明らかになった。現在、MD 中の構造を用いて d- $\pi^*$ 遷移を考慮した CASSCF 計算による発光スペクトルの計算を実行中である。詳細は当日報告する。

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

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

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



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

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

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

[4] 第 3 回分子科学討論会 3P137

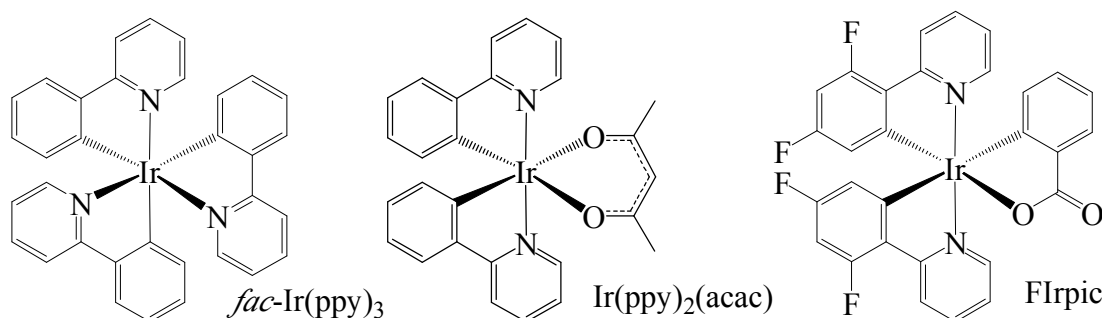
# 有機 EL に用いられるイリジウム錯体の発光過程の理論的解析

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

## 序論

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

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

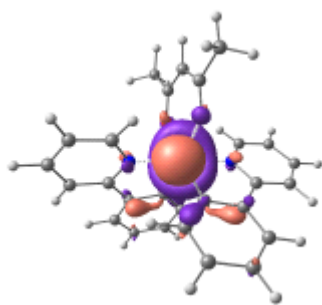


## 計算方法

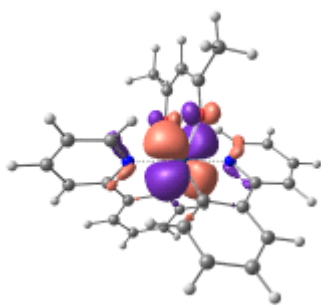
基底状態における幾何学的構造は、hybrid DFT のひとつである B3LYP 法を用いて最適化した。最低励起三重項状態の幾何学的構造は、U-B3LYP 法を用いて最適化した。基底関数には effective core potential (ECP) 基底関数系のひとつである SBKJC 基底を用い、分極関数を追加した。また、基底状態とエネルギー的に低い幾つかの一重項および三重項状態を同じ近似レベルの波動関数を用いて表すために、平均化 MCSCF 法を用いた。この方法により求めた MCSCF 分子軌道を用いて second-order configuration interaction (SOC)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

## 結果と考察

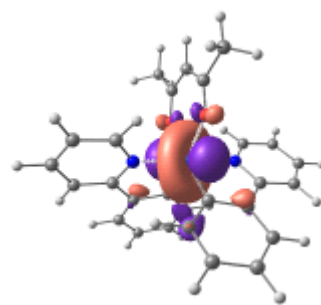
基底状態と最低三重項状態の最適化構造の変位 root-mean square displacement (RMSD) を求めた。*fac*-Ir(ppy)<sub>3</sub> では RMSD が 0.06 Å と非常に小さい。他の (ppy)<sub>2</sub>Ir(acac) と FIrpic の RMSD はそれぞれ 0.25 Å, 0.11 Å となり *fac*-Ir(ppy)<sub>3</sub> と比較すると基底状態と最低三重項状態の最適化構造の変化が大きいことが明らかになった。図 1 に Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac) に対して得られた自然軌道を示し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



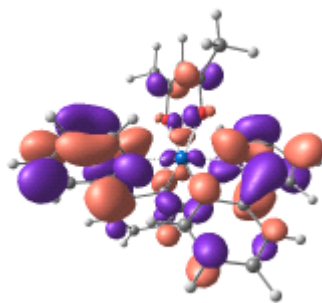
MO83 (a, 1.6840)



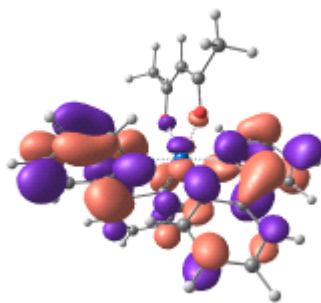
MO84 (b, 1.6837)



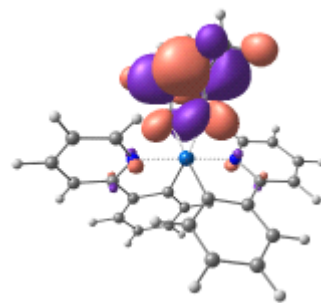
MO85 (a, 1.6834) HOMO



MO86 (a, 0.3165) LUMO



MO87 (b, 0.3165)



MO88 (a, 0.3160)

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

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

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

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

## 参考文献

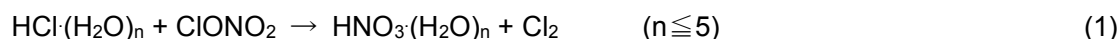
[1] T. Matsushita *et al*, J. Phys. Chem. C, **2007**, *111*, 6897-6903

# 南極成層圏雲表面における塩素分子生成の

## 反応メカニズムの理論的解析

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

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



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

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

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

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

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

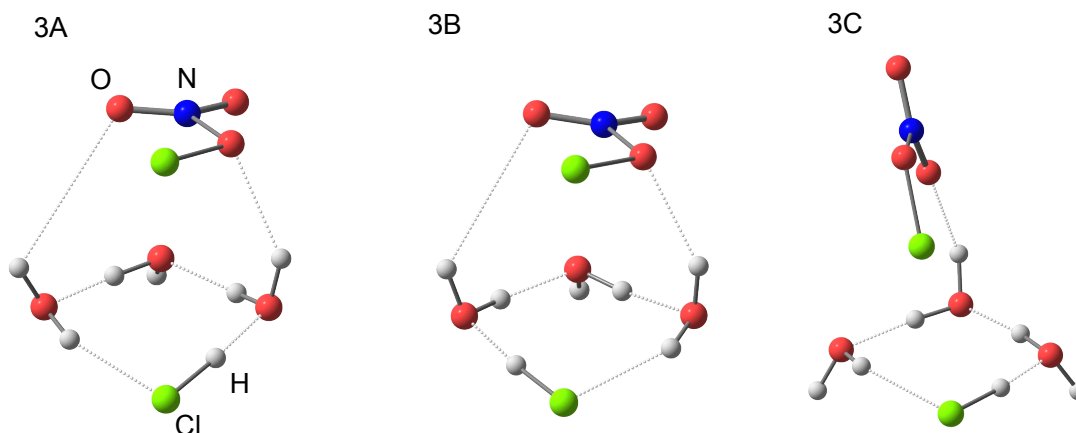


図 1.  $\text{HCl} \cdot \text{ClONO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$  クラスタにおける安定な異性体構造

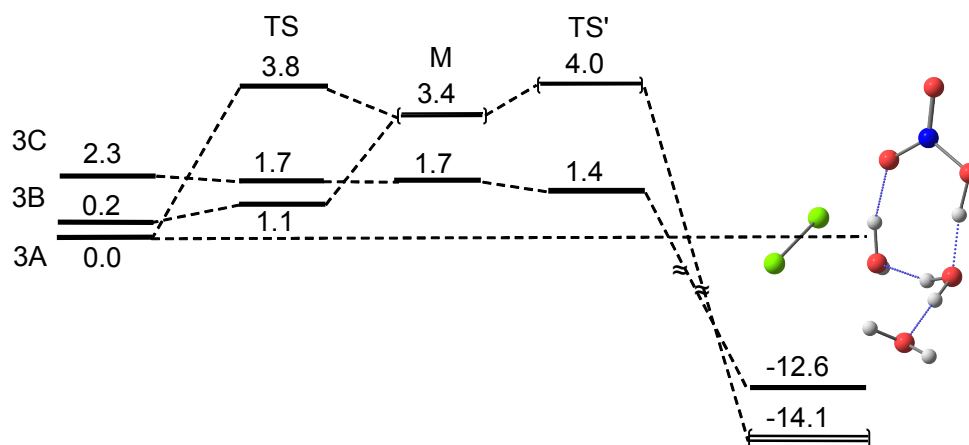


図 2. MP2/aug-cc-pVTZ//MP2/6-311++G(2d, p)法を用いて得られた  $\text{HCl} \cdot \text{ClONO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$  クラスタにおける 3 種類の反応経路

#### 【参考文献】

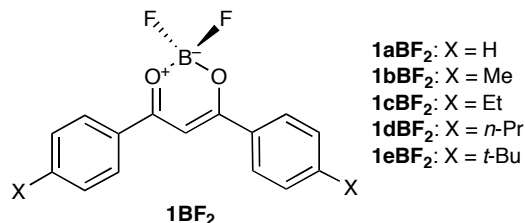
- [1]Jonathan P. McNamara *et al*, J. Phys. Chem. A., 2000, 104, 4030-4044
- [2]Kikyung Nam *et al*, J. Chem. Phys., 2009, 130, 144310
- [3]第 90 春季年会（大阪） 1PC004

# ジアロイルメタナートボロンジフロリド錯体の固体中の蛍光特性

(<sup>1</sup> 阪府大院工・<sup>2</sup> 阪府大院工エレクトロニックデバイス研)

池田 浩<sup>1,2</sup>・吉本裕一<sup>1</sup>・酒井敦史<sup>1</sup>・水野一彦<sup>1,2</sup>

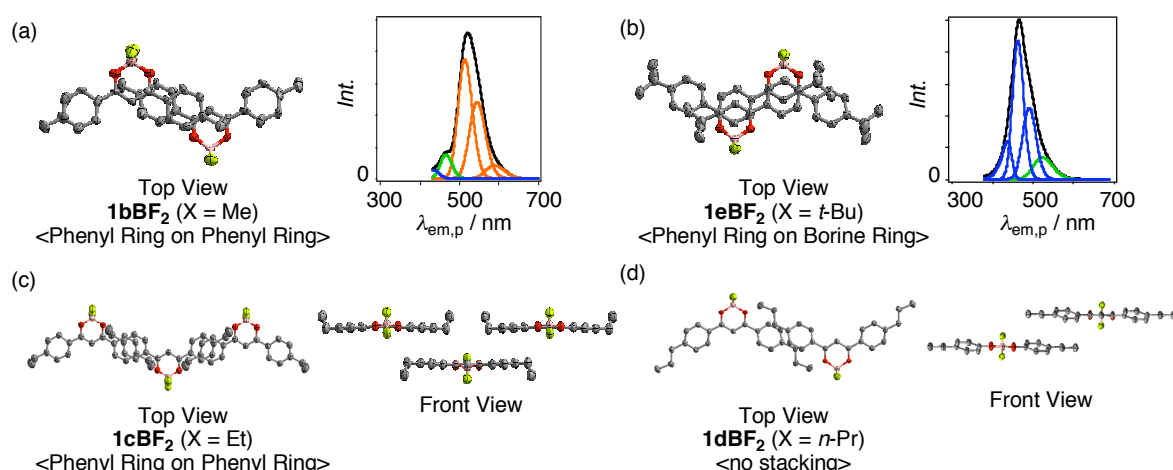
【序】 近年、有機ホウ素錯体は有機 EL などの固体蛍光材料として注目を集めているが<sup>1,2</sup>、結晶構造(分子配列)と発光挙動の関係には未だ不明な点が多い。この解明のため、我々は最近、ジベンゾイルメタナートボロンジフロリド (**1aBF<sub>2</sub>**) の Ph 基のパラ位における立体的置換基効果を検討した。その結果、X 線結晶構造解析では、**1BF<sub>2</sub>** は全てカラム状構造を



とり、母体 **1aBF<sub>2</sub>**、および嵩高さが小さい Me 基をもつ **1bBF<sub>2</sub>** は<Phenyl Ring on Phenyl Ring>のパッキング (Fig. 1a) が存在するのにに対し、嵩高い *t*-Bu 基をもつ **1eBF<sub>2</sub>** は<Phenyl Ring on Borine Ring>のパッキング (Fig. 1b) であることが分かった。また、結晶状態の蛍光スペクトルの波形分解の結果、**1aBF<sub>2</sub>**、および **1bBF<sub>2</sub>** では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“多分子励起錯体 (multimolecular excited complex)”が発光するのにに対し、**1eBF<sub>2</sub>** では前者二つのみが発光し、多分子励起錯体は存在しない、ということが示唆された。即ち、**1BF<sub>2</sub>** の結晶状態の発光挙動は置換基の立体的な嵩高さによって制御されている可能性が高い<sup>3</sup>。

そこで本研究では、さらなる知見を得るために Me 基と *t*-Bu 基の中間の嵩高さをもつ Et 基、および *n*-Pr 基を置換した **1cBF<sub>2</sub>**、および **1dBF<sub>2</sub>** を新たに合成し、結晶状態での蛍光特性に対する立体的置換基効果を検討した。

【結果と考察】 X 線結晶構造解析より、Et 置換体 **1cBF<sub>2</sub>** はカラム状構造とは全く異なる構造 (Fig. 1c) ではあるが、<Phenyl Ring on Phenyl Ring>のパッキングが存在していた。一方、*n*-Pr 置換体 **1dBF<sub>2</sub>** ではカラム状構造と異なる構造 (Fig. 1d) である上に、上述のようなパッキングも無かった。現在、結晶状態の蛍光スペクトルの波形分解を行っており、発表では新たな結晶構造 (分子配列) と発光挙動の関係について詳しく議論する。



**Fig. 1.** Crystal structures and wave deconvolution of the fluorescence spectra in crystalline state of **1b-eBF<sub>2</sub>**. The blue, green, and red lines in the wave deconvolution stand for the excited monomer, excimer, and "multimolecular excited complex", respectively.

## References

- (1) Ono, K.; Yoshikawa, K.; Saito, K. *et al. Tetrahedron* **2007**, 63, 9354–9358.
- (2) Mirochnik, A. G.; Karasev, V. E. *et al. Luminescence* **2007**, 22, 195–198.
- (3) 吉本裕一, 池田浩, 水野一彦. 2010 年基礎有機化学討論会. 講演要旨集 1P09.





# 励起三重項トリメチレンメタンビラジカルの発光特性

(<sup>1</sup> 阪府大院工・<sup>2</sup> 阪府大分子エレクトロニックデバイス研)

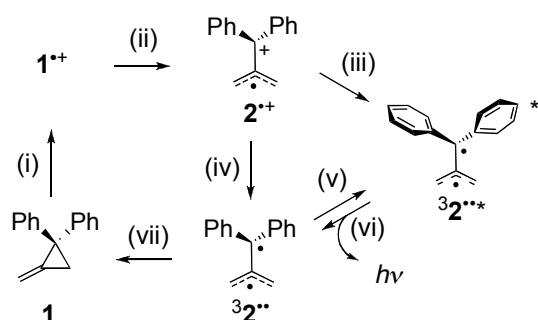
○松井康哲<sup>1</sup>・池田浩<sup>1,2</sup>・水野一彦<sup>1,2</sup>

【序】我々は最近、メチレンシクロプロパン (**1**, Scheme 1) を含む低温マトリクスへのガンマ線照射・昇温によって誘起される、励起三重項トリメチレンメタンビラジカル ( $^3\mathbf{2}^{**}$ ) の緑色熱ルミネッセンス (TL) を報告した。<sup>1,2</sup> この  $^3\mathbf{2}^{**}$  は、ガンマ線照射による電子移動 (ET) で生ずる、 $\mathbf{2}^{+}$  と  $\mathbf{1}^{\cdot-}$  の電荷再結合 (CR) により生成する。しかし、ガンマ線照射法には、照射施設の少なさ、長い照射時間などの問題があったため、本研究ではガンマ線照射ではなく X 線照射法<sup>3</sup> とダブルレーザー法による TMM ビラジカルの発光を検討し、その特性の評価を行った。

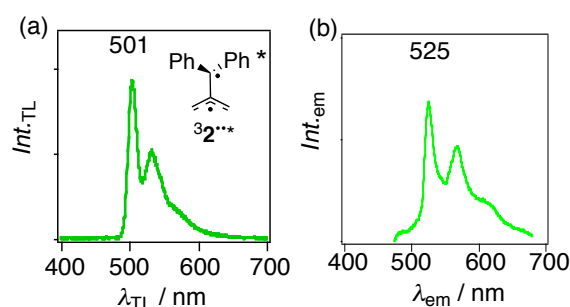
【実験、結果および考察】基質 **1** の 20 mM メチルシクロヘキサン (MCH) マトリクスを脱気・封管・凍結により調製し、1 時間の X 線照射を行った後に昇温すると、緑色発光が観測された ( $\lambda_{\text{TL}} = 501$  nm, Fig. 1a)。この発光は、以前の  $\gamma$  線照射による TL と酷似しており、X 線照射によっても  $^3\mathbf{2}^{**}$  の TL が観測されることが明らかとなった。

次に、**1** のダブルレーザー法による  $^3\mathbf{2}^{**}$  の観測を、室温・ジクロロメタン溶液中、光増感剤 (Sens) として *N*-メチルキノリニウムテトラフルオロボレート ( $\text{NMQ}^+\text{BF}_4^-$ ) を用いて検討した。第一レーザー ( $t = 0$  ns,  $\lambda_{\text{ex}}^1 = 355$  nm) により電子移動反応を誘起し、350 nm 付近に過渡吸収をもつ  $^3\mathbf{2}^{**}$  を発生させた。その 500 ns 後に第二レーザー ( $\lambda_{\text{ex}}^2 = 355$  nm) を照射すると、525 nm 付近に発光スペクトルが観測された (Fig. 1b)。この発光波長は、 $\gamma$  線・X 線による  $^3\mathbf{2}^{**}$  の TL におけるそれとはやや異なるが、その原因として、増感剤との相互作用や溶媒効果、温度効果などが考えられるが、現在検討中である。

発表では、密度汎関数理論 (DFT) 計算による  $^3\mathbf{2}^{**}$  の分子構造及び電子構造についても議論する。



**Scheme 1.** Plausible mechanisms for the TL [(i) charge separation, (ii) ring opening, (iii) CR, (vi) emission, (vii) ring closing] and double laser flash photolysis [(i) ET with  $\text{NMQ}^{+}$  on 1<sup>st</sup> excitation, (ii) ring opening, (iv) CR with  $\text{NMQ}^{\cdot-}$ , (v) 2<sup>nd</sup> excitation, (vi) emission, (vii) ring closing].



**Fig. 1.** Emission spectra of  $^3\mathbf{2}^{**}$  obtained by (a) annealing of an X-irradiated MCH matrix of **1**, and (b) double laser flash photolysis of **1** using  $\text{NMQ}^+\text{BF}_4^-$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

## References

- Ikeda, H.; Mizuno, K. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9032–9036.
- Ikeda, H. *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2008**, *21*, 327–332.
- Ikeda, H.; Matsui, Y.; Akimoto, I.; Kan’no, K.; Mizuno, K. *Aust. J. Chem.* **2010**, *63*, 1342–1347.



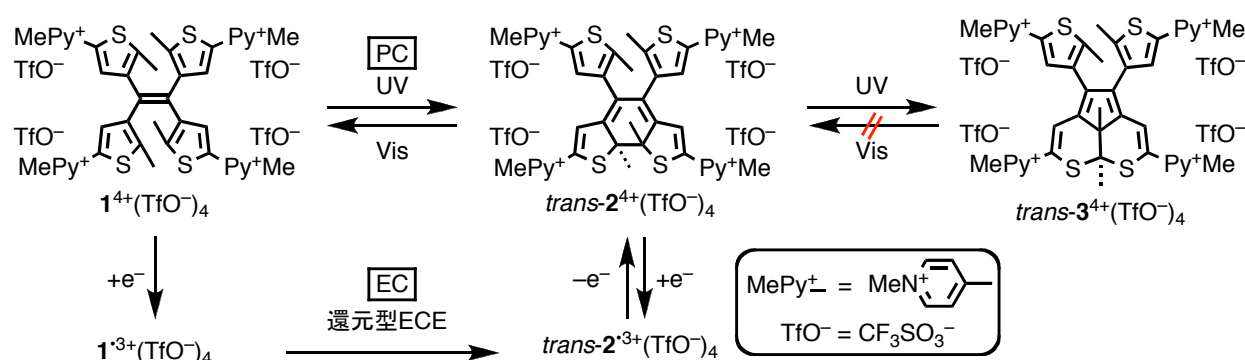


# テトラキス[(*N*-メチルピリジニウム)チエニル]エテンの フォトおよびエレクトロクロミック特性の評価

(阪府大院工<sup>1</sup>・阪府大分子エレクトロニックデバイス研<sup>2</sup>)

○川邊晶文<sup>1</sup>・池田 浩<sup>1,2</sup>・水野一彦<sup>1,2</sup>

【序】 当研究室では、一分子でフォトクロミズム (PC) とエレクトロクロミズム (EC) を示す分子としてテトラキス(3-チエニル)エテンを合成し、その特性を検討してきた<sup>1</sup>。この化合物には、溶液中で PC は確認されるが単結晶中では確認されないという問題点があり、それは単結晶中で光反応を示さない *parallel* 構造をとるためであった。そこで本研究では、クーロン反発によって単結晶中で光反応を示す *antiparallel* 構造をとる分子としてテトラキス[(*N*-メチルピリジニウム)チエニル]エテンのトリフルオロメタンスルホン酸塩 [ $1^{4+}(\text{TfO}^-)_4$ ] を合成し、その PC と EC の評価を行った。基質  $1^{4+}(\text{TfO}^-)_4$  に起こりうるフォトおよびエレクトロクロミック挙動をスキーム 1 に示す。



【結果と考察】 基質  $1^{4+}(\text{TfO}^-)_4$  は対応するテトラピリジル体のメチル化反応により、薄緑色粉末として得られた。PM3 計算の結果によれば、 $1^{4+}$  の最も安定なコンフォーマーは光反応性をもつ *antiparallel* 構造 (図 1) であることが示唆された。しかし、 $1^{4+}(\text{TfO}^-)_4$  の単結晶にハロゲンランプ (> 400 nm) を照射しても、光反応は進行しなかった。その理由としては、 $1^{4+}$  の環化の際の反応点距離が長い (4 Å 以上) こと、あるいは環化の際の分子歪み、および結晶歪みが大きいことが考えられ、今後 X 線結晶構造解析により確認する予定である。

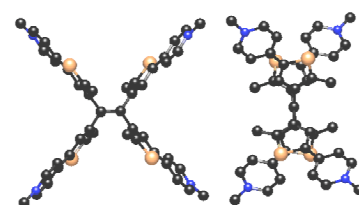


図 1. PM3 計算で *antiparallel* 構造に最適化された  $1^{4+}$  の分子構造

単結晶中とは対照的に、 $1^{4+}(\text{TfO}^-)_4$  の  $\text{CH}_3\text{CN}$  溶液 ( $\lambda_{\text{ab}} = 335, 374 \text{ nm}$ ) に紫外光 (335 nm) を照射すると、 $\text{trans-}2^{4+}(\text{TfO}^-)_4$  の吸収 ( $\lambda_{\text{ab}} = 650 \text{ nm}$ ) が観測され、溶液の色は薄緑から濃緑へと変化した。しかし、この溶液に可視光 (650 nm) を照射しても、この吸収は減衰せずに  $\text{trans-}3^{4+}(\text{TfO}^-)_4$  に帰属される吸収 ( $\lambda_{\text{ab}} = 657 \text{ nm}$ ) が観測され、期待する  $1^{4+}(\text{TfO}^-)_4$  への戻り反応は確認できなかった。

基質  $1^{4+}(\text{TfO}^-)_4$  の  $\text{CH}_3\text{CN}$  溶液中でのエレクトロクロミック挙動については、サイクリックボルタンメトリーで検討した、電極還元により  $1^{4+}(\text{TfO}^-)_4$  は  $\text{trans-}3^{4+}(\text{TfO}^-)_4$  を生成することが判明したが、予想した一電子還元で生成した  $1^{3+}(\text{TfO}^-)_4$  経由 (スキーム 1) の他に、二電子還元で生成した  $1^{2+}(\text{TfO}^-)_4$  経由の可能性があり、現在、詳細な反応機構の解明を検討している。

## 【参考文献】

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

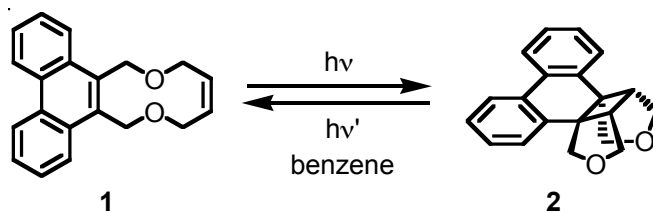


# フェナントレン-エチレン連結体の 可逆的分子内[2+2]光環化付加反応

(阪府大院工<sup>1</sup>・阪府大分子エレクトロニックデバイス研<sup>2</sup>)

○ 中西陽祐<sup>1</sup>・池田 浩<sup>1,2</sup>・水野一彦<sup>1,2</sup>

【序】 [2+2]光環化付加反応は最も基本的な光反応の一つであり、反応効率や可逆性を自在に制御できればスイッチング機能への応用が期待される。しかし、これまで数多く報告されてきた芳香環とアルケンの[2+2]光環化付加反応は、可逆性が十分ではなく、副反応が競争することで効率が低下する、といった問題があった。そこで本研究では、2つのエーテル部によりフェナントレンとエチレンを連結した基質 **1** を新たに合成し、分子内[2+2]光環化付加反応およびその逆反応を検討した。



【実験結果と考察】 基質 **1** のベンゼン溶液にアルゴン雰囲気下、Pyrex フィルター (>280 nm)を用いて高圧水銀灯により紫外光照射すると融点 222–223 °C の生成物が収率 81%で得られ、<sup>1</sup>H NMR 等のスペクトルデータから、その構造を化合物 **2** と同定した。同条件下、基質 **1** および **2** の重ベンゼン溶液を紫外光照射すると、**1** と **2** は光定常状態を形成するということが<sup>1</sup>H NMR の積分比から確認された (**1**:**2** ~ 17:83, Table)。

次に、キセノンランプを用いて **1**, **2** のベンゼン溶液に 296 nm の紫外光照射を行ったところ、吸収スペクトルの経時変化から 278, 292, 309 nm に等吸収点を有することがわかった。これは **1** および **2** の直照反応において副反応がなく、可逆的に反応が進行したことを示している。このとき、光定常状態比は **1**:**2** ~ 18:82 であった (Table)。また、励起波長を 315 nm にすると、同様の等吸収点が観測され、**1**:**2** ~ 80:20 の光定常混合物を与えた。

以上の結果から、**1** および **2** の光反応では可逆的かつ定量的に反応が進行することが見出され、励起波長をわずかに変えることにより、光定常状態比が大きく変化することがわかった。

Table. Photostationary mixtures of **1** and **2**

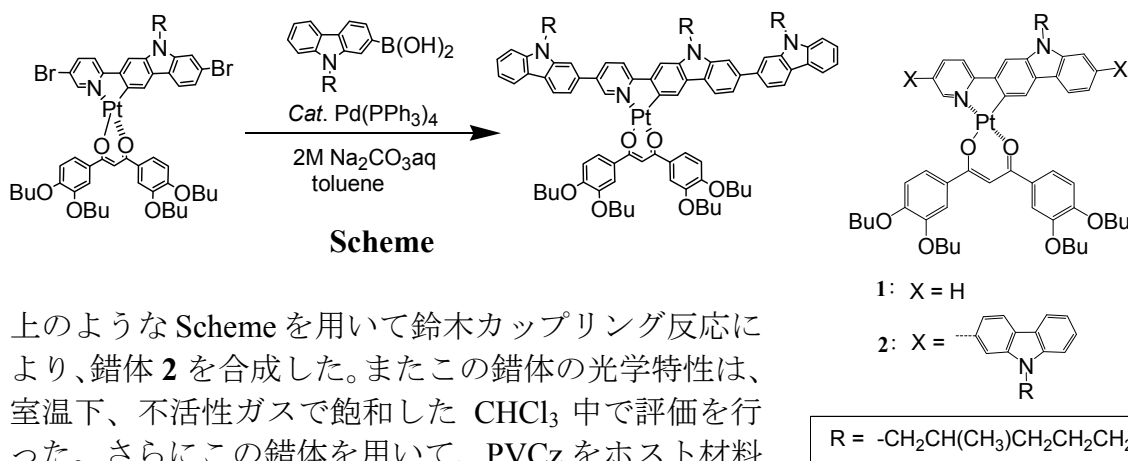
$\lambda_{\text{ex}}$ / nm	Relative yield %	
	<b>1</b>	<b>2</b>
> 280	17	83
296	18	82
315	80	20



## 1. 目的

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

## 2. 実験及び方法



上のような Scheme を用いて鈴木カップリング反応により、錯体 **2** を合成した。またこの錯体の光学特性は、室温下、不活性ガスで飽和した  $\text{CHCl}_3$  中で評価を行った。さらにこの錯体を用いて、PVCz をホスト材料とした PLED 素子を作製し、その EL 特性について検討した。PLED の素子構造は以下の通りである：ITO (150 nm)/ PEDOT:PSS (40 nm)/ PVCz:PBD:Dye (100 nm)/ CsF (1 nm)/ Al(250 nm).有機層はスピンコート法で、無機層は蒸着により製膜した。

## 3. 結果及び考察

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

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

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

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



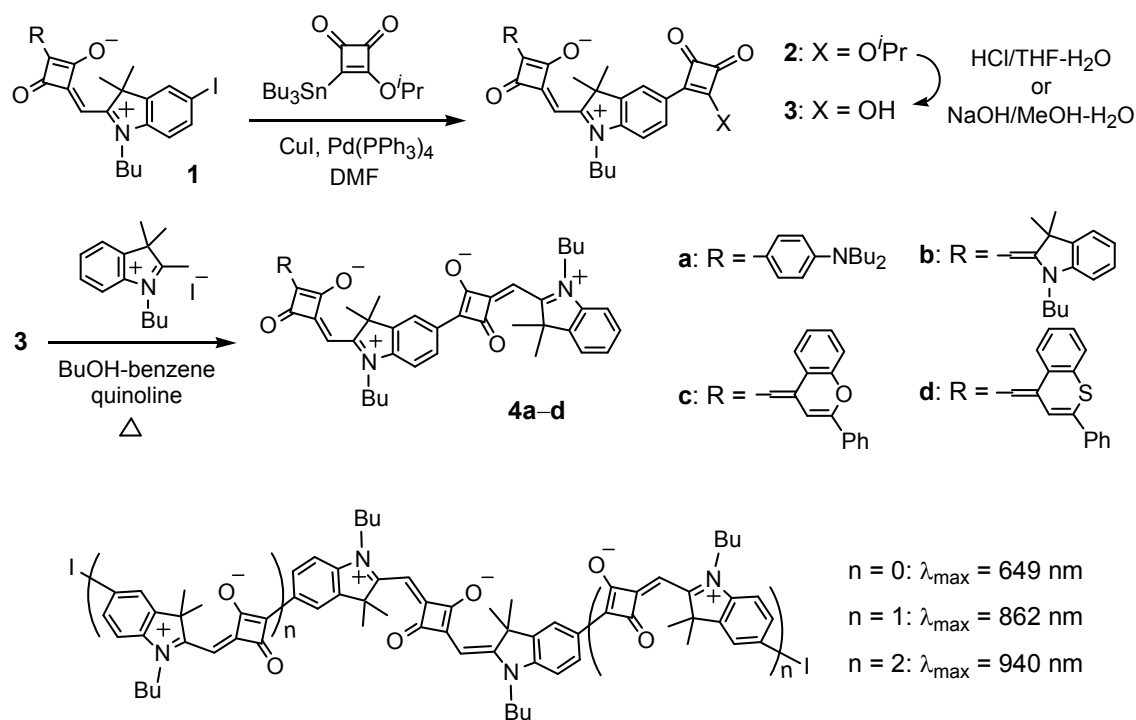
# Synthesis of Novel Squarylium Oligomers Having Extensively $\pi$ -Conjugated Structures

Shigeyuki Yagi, Yuuki Nakasaku, Takeshi Maeda and Hiroyuki Nakazumi

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

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

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



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





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

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

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

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

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

## 1. はじめに

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

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

## 2. 実験

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

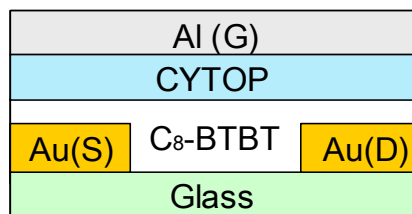


図 1. トップゲート型 C<sub>8</sub>-BTBT FET のデバイス構造。

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

## 3. 結果および考察

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

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

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

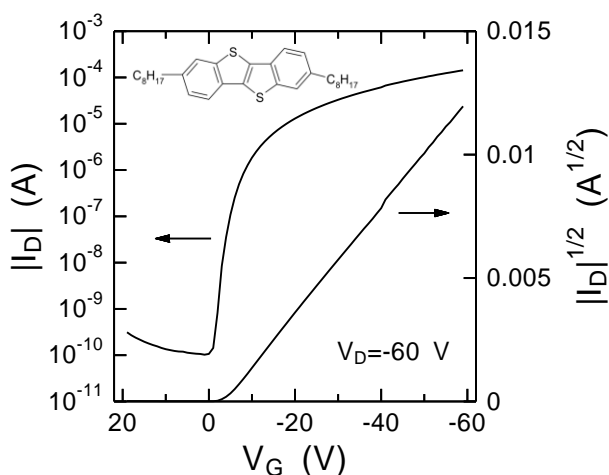


図 2. トップゲート型 C8-BTBT FET の伝達特性. 挿入図: C8-BTBT の分子構造.

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

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

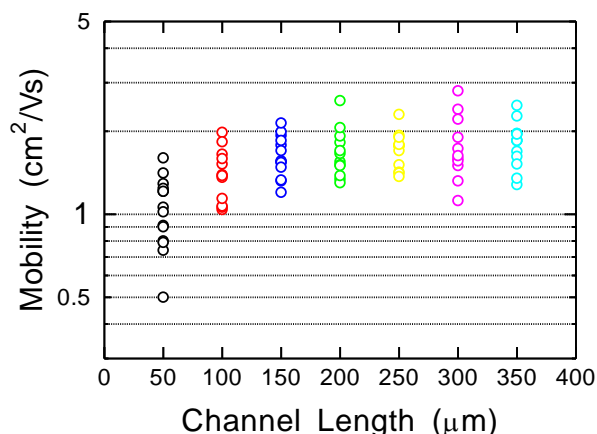


図 3. トップゲート型 C8-BTBT FET における電界効果移動度のチャンネル長依存性.

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

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

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

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

#### 参考文献

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

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

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

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

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

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

## 1. はじめに

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

## 2. 実験

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

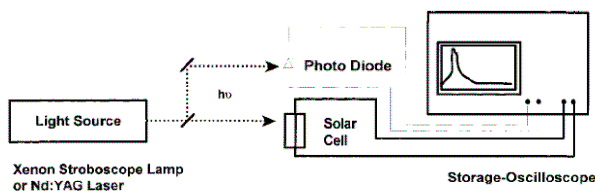


図1 OCVD の測定系

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

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

## 3. 結果および考察

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

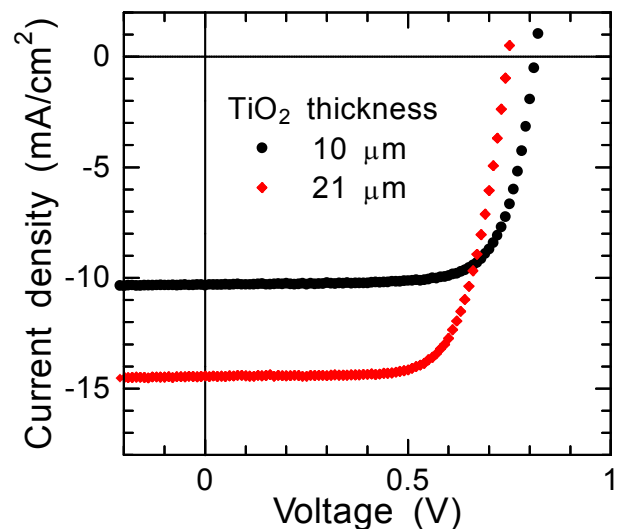


図2 光照射下 (100 mW/cm<sup>2</sup>) における DSSC の  $I-V$  特性。

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

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

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

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

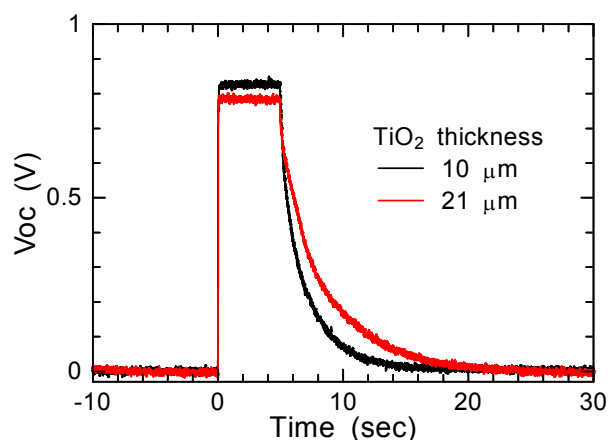


図3 DSCにおける開放電圧の時間減衰曲線。

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

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

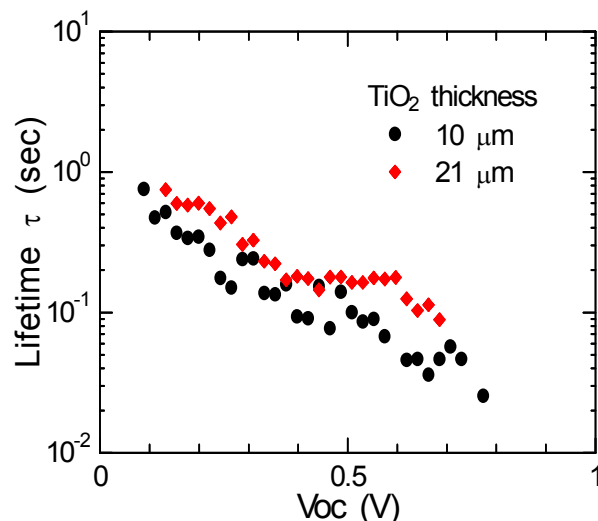


図4 (1)式より算出したDSCの電子寿命の開放電圧依存性。

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

#### 参考文献

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

---

発 行	大阪府立大学 21世紀科学研究機構 分子エレクトロニクスデバイス研究所 <a href="http://www.osakafu-u.ac.jp/affiliate/21science/823.html">http://www.osakafu-u.ac.jp/affiliate/21science/823.html</a> <a href="http://fock.c.s.osakafu-u.ac.jp/~shiro/RIMED/index.html">http://fock.c.s.osakafu-u.ac.jp/~shiro/RIMED/index.html</a>
第8回研究会 実行委員	内藤裕義（工学研究科） 小関史朗（理学系研究科・所長） 池田 浩（工学研究科） 八木繁幸（工学研究科）
発行日	2010 年 11 月 12 日
問い合わせ先	ホームページを参照してください.

---