

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)

2008 年度報告書

所長 小関 史朗

2009 年 3 月 23 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

研究会要旨など

1. 体制について

2008 年 7 月 1 日発足時の研究所代表者を含む研究員を以下に示す。 1 名の客員研究員を含む合計 11 名より組織した。

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) 2770, 072-254-9702, 居室: A2-2116S
	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) 2768, 072-254-9722, 居室: A2-2117S
	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	助教・前多 肇
	連絡先	(内) 5890, 072-254-9294, 居室: B5-6C73
	E-mail	maeda-h@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	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
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	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
11	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. 活動状況

(1) 運営委員会

- | | | |
|---------|-----|---------------------------|
| 第1回会議 | 日 時 | 7月14日(月) 13:30～15:00 |
| | 場 所 | 工学部 B5 棟 6C-67 室 |
| | 出席者 | 中澄・水野・内藤・池田・小関 |
| | テーマ | 研究所設置許可報告と今後の方針について |
| 臨時会議 | 日 時 | 9月10日(水) 16:00～ |
| | 場 所 | 理学部会議室 |
| | 出席者 | 八木・内藤・池田・小関 |
| | テーマ | 日本 COLMO との面談, 外部資金獲得に向けて |
| 第2回会議 | 日 時 | 10月10日(金) 11:00～12:00 |
| | 場 所 | 理学部会議室 |
| | 出席者 | 八木・内藤・池田・小関 |
| | テーマ | 第1回研究会について |
| 第3回会議 | 日 時 | 11月14日(金) 17:30～21:00 |
| | 場 所 | 理学部会議室 |
| | 出席者 | 内藤・池田・八木・阿部(産官連携機構)・小関 |
| | テーマ | 第2回研究会について, 外部資金獲得に向けて |
| 第1回昼食会議 | 日 時 | 11月25日(火) 12:00～13:00 |
| | 場 所 | B 5 棟, 6B-37 会議室 |
| | 出席者 | 内藤・池田・八木・小関 |
| | テーマ | 第2・3回研究会について |
| 第2回昼食会議 | 日 時 | 12月09日(火) 12:00～13:00 |
| | 場 所 | B 5 棟, 6B-37 会議室 |
| | 出席者 | 池田・八木・小関 |
| | テーマ | 第2・3回研究会について |
| 第3回昼食会議 | 日 時 | 1月13日(火) 12:00～13:00 |
| | 場 所 | B 5 棟, 6B-37 会議室 |
| | 出席者 | 内藤・池田・八木・小関 |
| | テーマ | 第2・3回研究会について |
| 第4回昼食会議 | 日 時 | 1月27日(火) 12:00～13:00 |
| | 場 所 | B 5 棟, 6B-37 会議室 |
| | 出席者 | 内藤・池田・八木・小関 |
| | テーマ | 第2・3回研究会について, その他 |
| 第5回昼食会議 | 日 時 | 2月10日(火) 12:00～13:00 |
| | 場 所 | B 5 棟, 6B-37 会議室 |
| | 出席者 | 池田・八木・小関 |
| | テーマ | 第3回研究会について, その他 |

- 第 6 回昼食会議 日 時 2 月 24 日（火） 12:00～13:00
 場 所 B 5 棟, 6B-37 会議室
 出席者 内藤・池田・八木・小関
 テーマ 第 3・4 回研究会について, その他
- 第 7 回昼食会議 日 時 3 月 24 日（火） 12:00～13:00
 場 所 B 5 棟, 6B-37 会議室
 出席者 内藤・池田・八木・小関
 テーマ 第 3・4 回研究会について, その他

（ 2 ） 研 究 会

【共催の研究会】 9 月 8 日（月） 1 5 : 0 0 ～

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

問合先・世話人：内藤 裕義

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

【第 1 回研究会】 “分子エレクトロニックデバイス開発にむけて”

ー 分子設計からデバイス評価まで ー

主催：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

共催：大阪府立大学 ニュー・フロンティア材料研究会

近年のデバイス開発には分子レベルでの研究が必須となりました．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ます．分子レベルでの理論設計および解析，そして実際の合成および解析，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しました．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します．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します．設立趣旨をご理解いただき，協力者を募ることを目的とし研究会を開催します．多くの皆様のご参加をお待ちしています．

プログラム

- 1:00 ～ 1:10 “研究所設立の趣旨” 小関 史朗
- 1:10 ～ 2:00 “量子化学計算に基づく材料設計の提案”
 小関 史朗 （大阪府立大学大学院理学系研究科・教授）
- 2:00 ～ 2:50 “有機ラジカル EL：反応性励起ラジカルを用いた
 発光デバイスの新概念”

- 池田 浩（大阪府立大学大学院工学研究科・准教授）
- 3:00 ～ 3:50 “溶液塗布型有機 EL 素子への応用に向けた
りん光性有機金属錯体の開発”
- 八木 繁幸（大阪府立大学大学院工学研究科・准教授）
- 3:50 ～ 4:40 “有機 EL 素子のデバイス物理とデバイス評価”
- 内藤 裕義（大阪府立大学大学院工学研究科・教授）
- 4:40 ～ 5:00 “21 世紀科学研究機構について”
- 中西 繁光（大阪府立大学理事）

日 時 平成 20 年 10 月 10 日（金）午後 1 時より

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

南海高野線中百舌鳥駅より徒歩 15 分

南海高野線白鷺駅より徒歩 7 分

参加費無料，懇親会費無料

ホームページ <http://fock.c.s.osakafu-u.ac.jp/~shiro/RIMED/20081010/>

【第 2 回研究会】“有機トランジスタの最近の進展”

主催：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

共催：大阪府立大学 ニュー・フロンティア材料研究会

最近、有機トランジスタに関する関心が高まっています。有機トランジスタはフレキシブルな基板の上にも作製でき、しかもインクジェット法やマイクロコンタクトプリンティング法などの低コストを実現する印刷法で半導体デバイスが作製可能です。フレキシブルな基板や曲面にもトランジスタを直接作製できることから、フレキシブル有機 EL ディスプレイ、電子ペーパー、RFID タグなどの実現のほか、いままでにはなかった全く新しい応用分野が拓ける可能性があります。

このような背景の下、この分野でご活躍中の先生方をお招きし、有機トランジスタの半導体材料、ゲート絶縁膜材料、有機トランジスタの高性能化、有機単結晶トランジスタについてご講演いただく予定です。半導体、絶縁体材料からトランジスタ動作、有機半導体の上限を知る意味での有機単結晶半導体のトランジスタ特性を半日で知ることができる有意義な機会と思います。みなさまのご参加をお待ち申し上げます。

プログラム

1:00 ～ 1:10 開会のごあいさつ 内藤 裕義

1:10 ～ 2:00 “高性能有機 FET に向けた有機半導体の分子設計”

山下 敬郎 (東京工業大学)

2:00 ~ 2:50 “フレキシブルディスプレイ実現のための有機 T F T の高性能化”

時任 静士 (日本放送協会 放送技術研究所)
(休憩)

3:10 ~ 4:00 “有機単結晶トランジスタのキャリア伝導”

竹谷 純一 (大阪大学)

4:00 ~ 4:50 “塗布型ゲート絶縁膜の開発と塗布型 FET の特性”

永瀬 隆 (大阪府立大学)

なお, ご参加は無料です.

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

日 時 平成 21 年 1 月 30 日 (金) 午後 1 時より

ホームページ <http://fock.c.s.osakafu-u.ac.jp/~shiro/RIMED/20090130/>

(3) 成果発表状況

【総説・学術論文】

- “Tetra-Hydrides of the Third-Row Transition Elements: Spin-Orbit Coupling Effects on Geometrical Deformation in WH_4 and OsH_4 ”, Taka-aki Hisashima, Takeshi Matsushita, Toshio Asada, Shiro Koseki, and Azumao Toyota. *Theoret. Chem. Acc.*, **2008**, 120, 85-94 for the special issue of Prof. Mark S. Gordon.
- “Theoretical Study of Environmental Effects for Proton Transfer Reaction Through the Peptide Bond in a Model System”, Toshio Asada, Tadayoshi Takahashi, and Shiro Koseki. *Theoret. Chem. Acc.*, **2008**, 120, 263-271 for the special issue of Prof. Mark S. Gordon.
- “Spin-Orbit Coupling Effects in Di-Hydrides of Third-Row Transition Elements”, Shiro Koseki (invited). *Computational Methods in Sciences and Engineering, Theory and Computation: Old Problems and New Challenges*, edited by George Maroulis and Theodore Simos, **2008**, CP963, Vol. 1, page 257-267.
- “Molecular Dynamics Simulation Study on Stabilities and Reactivities of NADH Cytochrome B5 Reductase”, Toshio Asada, Shigeru Nagase, Kichisuke Nishimoto, and Shiro Koseki. *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, 5718-5727
- “Simulation Study of Interactions and Reactivities between NADH Cytochrome b5 Reductase and Cytochrome b5”, Toshio Asada, Shigeru Nagase, Kichisuke Nishimoto, and Shiro Koseki. *J. Molecular Liquids*, **2009**, *accepted*.
- “Phosphorescent Materials for Organic Electro-Luminescent Devices”, Shiro Koseki, Toshio Asada, and Takeshi Matsushita. *J. Comp. Theoret. Nanoscience*, **2009**, *in press*.
- “Theoretical Study on the Absorption Spectra of fac-Ir(ppy)_3 in the Amorphous

Phase of Organic Electro-Luminescent Devices”, Toshio Asada, Syuhei Hamamura, Takeshi Matsushita, and Shiro Koseki. *Res. Chem. Int.*, **2009**, *accepted*.

- “Determination of localized-state distributions in organic light-emitting diodes by impedance spectroscopy”, T. Okachi, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito. *Appl. Phys. Lett.* 94, 043301 (2009).
- “Determination of charge-carrier mobility in organic light-emitting diodes by impedance spectroscopy in presence of localized states”, T. Okachi, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito. *Jpn. J. Appl. Phys.* 47, 8965-8972 (2008).
- “Fabrication and Characterization of 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. *Jpn. J. Appl. Phys.* 47, 3196-3199 (2008).
- “Effects of Fluid Flow on Electric-Field-Induced Director Reorientation in Homogeneous and Homeotropic Nematic Liquid Crystal Cells, Probed by Transient Current Measurements”, Y. Iwata, H. Naito, M. Inoue, H. Ichinose, M. Klasen-Memmer, and K. Tarumi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 47, 8230-8235 (2008).
- “Preparation and Dielectric Property of Photo-Curable Polysilsesquioxane Hybrids”, T. Hamada, T. Nagase, M. Watanabe, S. Watase, H. Naito and K. Matsukawa. *J. Photo. Sci. and Tech.* 21, 319-320 (2008).
- “Study on a Facile Synthesis, Crystal Structure, and the Solid-State Fluorescence of Dicyclohexane-Annelated Anthracene”, C. Kitamura, C. Matsumoto, N. Kawatsuki, A. Yoneda, K. Asada, T. Kobayashi, and H. Naito. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 6, 754–756 (2008).
- “Correlation between the crystallization of polyfluorene and the surface free energy of substrates”, T. Kobayashi, H. Uda, T. Nagase, M. Watanabe, K. Matsukawa, H. Naito. *Thin Solid Films* 517, 1340-1342 (2008).
- “Effects of Viscosities on the Transient Current in Homeotropic Nematic Liquid Crystal Cells”, Y. Iwata, H. Naito, M. Inoue, H. Ichinose, M. Klasen-Memmer, and K. Tarumi. *Thin Solid Films* 517, 1417-1420 (2008).
- “Measurement of Viscosities from the Transient Current of Nematic Liquid Crystals with Negative Dielectric Anisotropy”, Y. Iwata, H. Naito, M. Inoue, H. Ichinose, M. Klasen-Memmer, and K. Tarumi. *Thin Solid Films* 517, 1421-1423 (2008).
- “Equivalent circuits of polymer light-emitting diodes with hole-injection layer studied by impedance spectroscopy”, T. Okachi, T. Nagase, T. Kobayashi and H. Naito. *Thin Solid Films* 517, 1327-1330 (2008).
- “Influence of injection barrier on the determination of charge-carrier mobility in organic light-emitting diodes by impedance spectroscopy”, T. Okachi, T. Nagase, T. Kobayashi and H. Naito. *Thin Solid Films* 517, 1331-1334 (2008).
- “Anisotropic optical properties of aligned α -phase polyfluorene thin films”, T. Endo,

- T. Kobayashi, T. Nagase, and H. Naito. *Thin Solid Films* 517, 1324-1326 (2008).
- “A study of α - and β -phase poly(9,9-dioctylfluorene) by electroabsorption spectroscopy”, T. Endo, S. Ikame, Y. Suzuki, T. Kobayashi, S. Murakami, and H. Naito. *Thin Solid Films* 516, 2537-2540 (2008).
 - “Analysis of time-of-flight transient photocurrent in organic semiconductors with coplanar-blocking-electrodes configuration”, T. Yoshikawa, T. Nagase, T. Kobayashi, S. Murakami, H. Naito. *Thin Solid Films* 516, 2595-2599 (2008).
 - “Device characteristics in polymer field-effect transistors with poly(methyl silsesquioxane) gate insulators”, K. Tomatsu, T. Hamada, S. Yamazaki, T. Nagase, T. Kobayashi, S. Murakami, K. Matsukawa, and H. Naito. *Proceedings of Pan-Pacific Imaging Conference*, 372 (2008).
 - “Effect of Surface Energy of Gate Insulators on Polymer Field-Effect Transistor Performance”, K. Tomatsu, A. Kanehara, H. Uda, T. Hamada, T. Nagase, T. Kobayashi, S. Murakami, M. Watanabe, K. Matsukawa, and H. Naito. *Extended Abstracts of the 2008 International Conference on Solid State Devices and Materials*, 614 (2008).
 - “Impedance Spectroscopy of Metal-Insulator-Polymer Semiconductor Diodes”, Y. Miyagawa, T. Yoshikawa, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito. *Extended Abstracts of the 2008 International Conference on Solid State Devices and Materials*, 602-603 (2008).
 - “Localized-State Distributions in Polymer Transistors Studied by a Field-Effect Method”, T. Banno, K. Tomatsu, T. Nagase, T. Kobayashi and H. Naito. *Extended Abstracts of the 2008 International Conference on Solid State Devices and Materials*, 608-609 (2008).
 - “Fabrication of poly (3-hexylthiophene) field-effect transistors with poly(methylsilsesquioxane) gate dielectrics on plastic substrates”, S. Yamazaki, T. Hamada, K. Tomatsu, Y. Ueda, T. Nagase, T. Kobayashi, S. Murakami, K. Matsukawa, and H. Naito. *Digest of Technical Papers of Active-Matrix Flatpanel Display and Devices*, 149 (2008).
 - “Leslie Viscosity Coefficients of Nematic LCs with Negative Dielectric Anisotropy Determined by Transient Current Technique”, Y. Iwata, H. Naito, M. Inoue, H. Ichinose, M. Klasen-Memmer, and K. Tarumi. *Proceedings of the 15th International Display Workshops*, 515-518 (2008).
 - “Impedance spectroscopy of multilayer organic light-emitting diodes”, Y. Terao, K. Kawaguchi, M. Nishiura, H. Kimura, T. Saito, M. Ichikawa, T. Okachi, and H. Naito. *Proceedings of the 15th International Display Workshops*, 979-982 (2008).
 - “Chemical design of polysilsesquioxane as a gate insulator for organic thin-film transistors”, T. Hamada, S. Yamazaki, T. Nagase, K. Tomatsu, Y. Ueda, M. Watanabe, S. Watase, T. Tamai, T. Kobayashi, S. Murakami, H. Naito, and K. Matsukawa.

Proceedings of the 15th International Display Workshops, 1665-1668 (2008).

- “Simultaneous determination of localized-state distributions and charge-carrier mobility in organic light-emitting diodes by impedance spectroscopy”, T. Okachi, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito. *Proceedings of the 15th International Display Workshops*, 1021-1024 (2008).
- “有機薄膜太陽電池の基礎データとその測定法”，長谷 紘行，内藤 裕義. 有機薄膜太陽電池の最新技術Ⅱ, 297-308 (2009).
- “有機 EL 技術開発の最前線 - 高輝度・高精細・長寿命化・ノウハウ集 -” 岡地崇之，内藤裕義 (三上明義 監修). pp. 184-196 技術情報協会 (2008).
- “電気化学測定／解析 テクニク & 事例集 —電池／キャパシタ／めっき／腐食／センサー”，岡地崇之，内藤裕義. pp. 603-618 情報機構 (2009).
- “Squarylium Dyes and Related Compounds”, Shigeyuki Yagi and Hiroyuki Nakazumi. *Top. Heterocycl. Chem.*, Vol. 14, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp.133-181 (2008).
- “Colorimetric Sensing of Metal Ions by Bis(spiropyran) Podands. Towards Naked-eye Detection of Alkaline Earth Metal Ions”, Shigeyuki Yagi, Shingo Nakamura, Daisuke Watanabe, and Hiroyuki Nakazumi. *Dyes and Pigm.*, 2009, 80 (1), 98-105.
- “Homohelicity-Enriched Zinc Bilinone Dimers with Chiral Aliphatic Spacers. Synthesis and Application to Chiral Induction of a Nematic Liquid Crystal”, Shigeyuki Yagi, Katsushi Hamakubo, Shigeru Ikawa, Hiroyuki Nakazumi, and Tadashi Mizutani. *Tetrahedron*, 2008, 64 (46), 10598-10604.
- “様々な分野で応用可能な広範囲波長領域の光を吸収するスクアリリウム系機能性色素”，中澄博行，八木繁幸. *有機合成化学協会誌*, 2008, 66 (5), 477-487.
- “Columnar Mesophases from Half-Discoid Platinum Cyclometalated Metallomesogens”, Koushik Venkatesan, Paul H. Kouwer, Shigeyuki Yagi, Peter Müller, and Timothy M. Swager. *J. Mater. Chem.*, 2008, 18, 400-407.
- “Synthesis and Optical Properties of Bissquarylium Dyes Bearing Arene and Thiophene Spacers”, Shigeyuki Yagi, Taishi Ohta, Nobuo Akagi, and Hiroyuki Nakazumi. *Dyes and Pigm.*, 2008, 77 (3), 525-536.
- “Novel Sulfur-selenium Exchange in Ethylenedioxy- and Ethylenedithio-dithiadiselenafulvalenedithiolates”, Toshiki Hayashi, Xunwen Xiao, Y Yamaji, Hideki Fujiwara, Toyonari Sugimoto, and Hiroyuki Nakazumi. *Chem. Lett.*, 2008, 37 (4), 428-429.
- “Direct Identification of Various Copper Phthalocyanine Pigments in Automotive Paints and Paint Smears by Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry”, Tadashi Mukai, Hiroyuki Nakazumi, Shin-ichirou Kawabata, Masaru Kusatani, Seita Nakai, and Sadao Honda. *J. Forensic Sci.* 2008, 53 (1), 107-115.

- “Photochromic Behavior of Tetrathienylethene In Condensed Systems. Attempts to Control 1,2-Dyotropic Rearrangement of the Closed Isomer”, Hiroshi Ikeda, Akinori Kawabe, Azusa Sakai, Hayato Namai, and Kazuhiko Mizuno, *Res. Chem. Intermed.* 2009, 35, accepted.
- “Experimental and Computational Studies on the Dipole Moments of Annulated-Tropones and 1,4-Polyacenequinones”, Mitsutaka Kudoh, Takehiko Satoh, Hiroshi Ikeda, Tomoo Nakazawa, Ttutomu Miyashi, Shigeyoshi Katagiri, and Susumu Sudoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2009, 82, 70–75.
- “The Reaction Mechanism for the High Quantum Yield of the Cypridina (Vargula) Bioluminescence Supported by Chemiluminescence of 6-Aryl-2-methylimidazo [1,2-a]pyrazin-3(7H)-ones (Cypridina Luciferin Analogues)”, Takashi Hirano, Yuto Takahashi, Hiroyui Kondo, Shojiro Maki, Satoshi Kojima, Hiroshi Ikeda, and Haruki Niwa, *Photochem. Photobiol. Sci.* 2008, 7, 197–207.
- “Photochromic Properties of Tetrakis(2-methylthien-3-yl)ethene and its Tetrakis(methylthio) Derivative”, Hiroshi Ikeda, Azusa Sakai, Akinori Kawabe, Hayato Namai, and Kazuhiko Mizuno, *Tetrahedron Lett.* 2008, 49, 4972–4976.
- “An Organic Radical Light-Emitting Diode Based on the Fluorescence Emission of a Trimethylenemethane Biradical”, Hiroshi Ikeda, *J. Photopolym. Sci. Technol.* 2008, 21, 327–332.
- “The Facile Generation of a Tetramethyleneethane Type Radical Cation and Biradical Utilizing a 3,4-Di(□-styryl)furan and a Photoinduced ET and Back ET Sequence”, Teruyo Ikeda, Hiroshi Ikeda, Yasutake Takahashi, Masafumi Yamada, Kazuhiko Mizuno, Shozo Tero-Kubota, and Seigo Yamauchi, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 2466–2472.
- “熱発光を示す励起ビラジカルの発見と「有機ラジカル EL」の開拓”, 池田浩, *未来材料*, 2008, 8, 10–16.
- “ビラジカルを経由する光誘起電子移動反応、熱発光、そして有機 EL”, 池田浩, *光化学*, 2008, 38, 204–208.
- “UV Absorption and Fluorescence Properties of Fused Aromatic Hydrocarbons Having Trimethylsilyl, Trimethylgermyl, and Trimethylstannyl Groups”, Hajime Maeda, Hideki Ishida, Yohtaro Inoue, Abdrisit Merpuge, Tomohiro Maeda, Kazuhiko Mizuno, *Res. Chem. Intermed.* 2009, 35, accepted.
- “Asymmetric induction in an intramolecular [2+2] photocycloaddition within chirally modified zeolite supercages”, Hajime Maeda, Takahiro Okumura, Yasuharu Yoshimi, Kazuhiko Mizuno, *Tetrahedron: Asymmetry* 2009, 20, in press.
- “Regioselectivity of Selenium-Mediated Carbonylation of Organolithium Compounds with Carbon Monoxide”, Shin-ichi Fujiwara, Akira Nishiyama, Kazuhiro Okada, Hajime Maeda, Tsutomu Shin-ike, Noboru Sonoda, Nobuaki Kambe, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* 2009, in press.

- “Photoinduced Tandem Three-Component Coupling of Propanedinitrile, 2,5-Dimethylhexa-2,4-diene, and Cyanoarenes”, Maki Ohashi, Keisuke Nakatani, Hajime Maeda, Kazuhiko Mizuno, *J. Org. Chem.* 2008, 73, 8348-8351.
- “Photochemical Monoalkylation of Propanedinitrile by Electron-Rich Alkenes”, Maki Ohashi, Keisuke Nakatani, Hajime Maeda, Kazuhiko Mizuno, *Org. Lett.* 2008, 10, 2741-2743.
- “Lariat-Crown Ether Based Fluorescence Sensors for Heavy Metal Ions”, Hajime Maeda, David L. Tierney, Patrick S. Mariano, Mainak Banerjee, Dae Won Cho, Ung Chan Yoon, *Tetrahedron* 2008, 64, 5268-5278.
- “Fluorescent Polymer Particles Incorporating Pyrene Derivatives”, Toshiyuki Tamai, Mitsuru Watanabe, Hajime Maeda, Kazuhiko Mizuno, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2008, 46, 1470-1475.
- “DNA の光損傷はフェムト秒オーダーで進行する”, 前多肇, 化学, 2008, 63, 58-59.

【国際学会発表等】

- “Spin-orbit Coupling Effects in Rhenium Tetra-Hydride”, Shiro Koseki, Taka-aki Hisashima, and Toshio Asada. *Second International Conference on Molecular Theory for Real System*, Institute for Molecular Science, Okazaki, August **2008**.
- “Simulation study of the structure and biochemical activities of cytochrome b5 reductase”, Toshio Asada, Kichisuke Nishimoto, and Shiro Koseki. *Second International Conference on Molecular Theory for Real System*, Institute for Molecular Science, Okazaki, August **2008**.
- “Spin-orbit Coupling Effects in Rhenium Tetra-Hydride”, Shiro Koseki, Taka-aki Hisashima, and Toshio Asada. *World Association on Theory-Oriented Chemistry*, Sidney Australia, September **2008**.
- “Theoretical Study of the Electron Transferase Activity of Cytochrome b5 Reductase”, Toshio Asada, Kichisuke Nishimoto, and Shiro Koseki. *World Association on Theory-Oriented Chemistry*, Sidney Australia, September **2008**.
- “Photoluminescence properties of thin films of low-molecular-weight poly(3-hexylthiophene)”, K. Kinoshita, T. Kobayashi, T. Nagase, and H. Naito. *2nd International Symposium on the Manipulation of Advanced Smart Materials* (Hyogo, Japan, May, 2008).
- “Correlation between field-effect mobility and surface energy of gate insulators in organic field-effect transistors”, K. Tomatsu, A. Kanehara, H. Uda, T. Hamada, T. Nagase, T. Kobayashi, S. Murakami, M. Watanabe, K. Matsukawa, and H. Naito. *2nd International Symposium on the Manipulation of Advanced Smart Materials* (Hyogo, Japan, May, 2008).
- “Electrical characteristics of polymer field-effect transistors with

poly(methylsilsesquioxane) gate dielectrics on plastic substrates”, S. Yamazaki, T. Hamada, K. Tomatsu, Y. Ueda, T. Nagase, T. Kobayashi, S. Murakami, K. Matsukawa, and H. Naito. *2nd International Symposium on the Manipulation of Advanced Smart Materials* (Hyogo, Japan, May, 2008).

- “Measurement of Viscosities from Transient Current of Nematic Liquid Crystals with Negative Dielectric Anisotropy”, Y. Iwata, H. Naito, M. Inoue, H. Ichinose, M. Klasen-Memmer, and K. Tarumi. *2nd International Symposium on the Manipulation of Advanced Smart Materials* (Hyogo, Japan, May, 2008).
- “Effects of Viscosities on Transient Current in Homeotropic Nematic Liquid Crystal Cells”, Y. Iwata, H. Naito, M. Inoue, H. Ichinose, M. Klasen-Memmer, and K. Tarumi. *2nd International Symposium on the Manipulation of Advanced Smart Materials* (Hyogo, Japan, May, 2008).
- “Anisotropic optical properties of aligned beta-phase polyfluorene thin films”, T. Endo, T. Kobayashi, T. Nagase, and H. Naito. *2nd International Symposium on the Manipulation of Advanced Smart Materials* (Hyogo, Japan, May, 2008).
- “Equivalent circuits of polymer light-emitting diodes with hole-injection layer studied by impedance spectroscopy”, T. Okachi, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito. *2nd International Symposium on the Manipulation of Advanced Smart Materials* (Hyogo, Japan, May, 2008).
- “Influence of injection barrier on the determination of charge-carrier mobility in organic light-emitting diodes by impedance spectroscopy”, T. Okachi, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito. *2nd International Symposium on the Manipulation of Advanced Smart Materials* (Hyogo, Japan, May, 2008).
- “Determination of localized-state distributions in organic field-effect transistors by a field-effect method”, T. Banno, K. Tomatsu, T. Nagase, T. Kobayashi, H. Naito. *2nd International Symposium on the Manipulation of Advanced Smart Materials* (Hyogo, Japan, May, 2008).
- “Correlation between crystallization of polyfluorene thin films and surface free energy of substrates”, T. Kobayashi, H. Uda, T. Nagase, and H. Naito. *2nd International Symposium on the Manipulation of Advanced Smart Materials* (Hyogo, Japan, May, 2008).
- “Impedance spectroscopy of polythiophene-based metal-insulator-semiconductor diodes”, Y. Miyagawa, T. Yoshikawa, T. Nagase, T. Kobayashi, H. Naito. *2nd International Symposium on the Manipulation of Advanced Smart Materials* (Hyogo, Japan, May, 2008).
- “Determination of localized-state distributions in polymer semiconductors for organic field-effect transistors by transient photoconductivity measurement”, A. Kanehara, N. Watanabe, T. Banno, T. Nagase, T. Kobayashi, H. Naito. *2nd International Symposium on the Manipulation of Advanced Smart Materials* (Hyogo, Japan, May, 2008).

Japan, May, 2008).

- “Synthesis of photo-curable polysilsesquioxane and application for organic thin film transistor”, T. Hamada, K. Tomatsu, T. Nagase, T. Kobayashi, M. Watanabe, S. Watase, H. Naito, and K. Matsukawa. *The 15th International Symposium on Organosilicon Chemistry* (Jeju, Korea, June, 2008).
- “Preparation of high dielectric polysilsesquioxanes for gate insulating materials for organic-TFT”, K. Matsukawa, T. Hamada, S. Yamazaki, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito. *The 15th International Symposium on Organosilicon Chemistry* (Jeju, Korea, June, 2008).
- “Device characteristics in polymer field-effect transistors with poly(methyl silsesquioxane) gate insulators”, K. Tomatsu, T. Hamada, S. Yamazaki, T. Nagase, T. Kobayashi, S. Murakami, K. Matsukawa, and H. Naito. *Pan-Pacific Imaging Conference '08* (Tokyo, Japan, June, 2008).
- “Influence of Leslie Viscosity Coefficients on Response Time of Homeotropic Nematic Liquid Crystal Cells”, Y. Iwata, H. Naito, M. Klasen-Memmer, and K. Tarumi. *22nd International Liquid Crystal Conference* (Jeju, Korea, June, 2008).
- “Measurement of Viscosity Coefficients of Nematics with Negative Dielectric Anisotropy”, Y. Iwata, H. Naito, M. Inoue, H. Ichinose, M. Klasen-Memmer, and K. Tarumi. *22nd International Liquid Crystal Conference* (Jeju, Korea, June, 2008).
- “Determination of Viscosity Coefficients of Nematic Liquid Crystals with Negative Dielectric Anisotropy”, Y. Iwata, H. Naito, M. Inoue, H. Ichinose, M. Klasen-Memmer, and K. Tarumi. *The 4th Japanese-Italian Workshop on Liquid Crystals* (Nara, Japan, July, 2008).
- “Emission Gain Narrowing in Fluorescence Dye-Doped Polymer Dispersed Liquid Crystals”, H. Harada, M. Nakatsu, and H. Naito. *The 4th Japanese-Italian Workshop on Liquid Crystals* (Nara, Japan, July, 2008).
- “Fabrication of poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors with poly(methylsilsesquioxane) gate dielectrics on plastic substrates”, S. Yamazaki, T. Hamada, K. Tomatsu, Y. Ueda, T. Nagase, T. Kobayashi, S. Murakami, K. Matsukawa, and H. Naito. *The 15th International workshop on Active-Matrix Flatpanel Display and Devices* (Tokyo, Japan, July, 2008).
- “Effect of Surface Energy of Gate Insulators on Electrical Performance of Polymer Field-Effect Transistors”, K. Tomatsu, A. Kanehara, H. Uda, T. Hamada, T. Nagase, T. Kobayashi, S. Murakami, M. Watanabe, K. Matsukawa, and H. Naito. *The 8th International Symposium on Functional π -Electron Systems* (Graz, Austria, July, 2008).
- “Electrical Characterization of Conjugated Molecular Wires using Nanogap Electrodes”, T. Nagase, H. Naito, T. Terui, K. Gamo, M. M. Matsushita, and T. Sugawara. *The 8th International Symposium on Functional π -Electron Systems*

(Graz, Austria, July, 2008).

- “Effect of Surface Energy of Gate Insulators on Polymer Field-Effect Transistor Performance”, K. Tomatsu, A. Kanehara, H. Uda, T. Hamada, T. Nagase, T. Kobayashi, S. Murakami, M. Watanabe, K. Matsukawa, and H. Naito. *The 2008 International Conference on Solid State Devices and Materials* (Tsukuba, Japan, September, 2008).
- “Impedance Spectroscopy of Metal-Insulator-Polymer Semiconductor Diodes”, Y. Miyagawa, T. Yoshikawa, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito. *The 2008 International Conference on Solid State Devices and Materials* (Tsukuba, Japan, September, 2008).
- “Localized-State Distributions in Polymer Transistors Studied by a Field-Effect Method”, T. Banno, K. Tomatsu, T. Nagase, T. Kobayashi and H. Naito. *The 2008 International Conference on Solid State Devices and Materials* (Tsukuba, Japan, September, 2008).
- “Electrical Characteristics of Short-Channel Polymer Field-Effect Transistors”, T. Hirose, T. Nagase, T. Kobayashi, R. Ueda, A. Otomo and H. Naito. *The IEEE Nanotechnology Materials and Device Conference 2008* (Kyoto, Japan, October, 2008).
- “Polymer Field-Effect Transistors with High-k Polysilsesquioxane Gate Insulators”, Y. Ueda, T. Hamada, K. Tomatsu, T. Nagase, T. Kobayashi, S. Murakami, K. Matsukawa, and H. Naito. *The IEEE Nanotechnology Materials and Device Conference 2008* (Kyoto, Japan, October, 2008).
- “Electrical Measurement of Conjugated Molecular Wires using Nanogap Electrodes”, T. Nagase, H. Naito, T. Terui, K. Gamo, M. M. Matsushita, and T. Sugawara. *The IEEE Nanotechnology Materials and Device Conference 2008* (Kyoto, Japan, October, 2008).
- “Chemical Design of Polysilsesquioxane as a Gate Insulator for Organic Thin-Film Transistors”, T. Hamada, S. Yamazaki, T. Nagase, K. Tomatsu, Y. Ueda, M. Watanabe, S. Watase, T. Tamai, T. Kobayashi, S. Murakami, H. Naito, K. Matsukawa (Invited). *The 15th International display workshops (IDW'08)* (Niigata, Japan, December, 2008).
- “Leslie Viscosity Coefficients of Nematic LCs with Negative Dielectric Anisotropy Determined by Transient Current Technique”, Y. Iwata, H. Naito, M. Inoue, H. Ichinose, M. Klasen-Memmer, and K. Tarumi. *The 15th International display workshops (IDW'08)* (Niigata, Japan, December, 2008).
- “Simultaneous determination of localized-State distributions and charge-carrier mobility in organic light-emitting diodes by impedance spectroscopy”, T. Okachi, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito. *The 15th International display workshops (IDW'08)* (Niigata, Japan, December, 2008).

- “Impedance spectroscopy of multilayer organic light-emitting diodes”, Y. Terao, K. Kawaguchi, M. Nishiura, H. Kimura, T. Saito, M. Ichikawa, T. Okachi, and H. Naito. *The 15th International display workshops (IDW'08)* (Niigata, Japan, December, 2008).
- “Weak Anchoring of Nematic Liquid Crystals on Photoinduced Surface Relief Gratings of Organic Polysilane”, T. Nanba, H. Naito, K. Matsukawa, and A. Sugimura. *8th International Conference on Nano-Molecular Electronics* (Kobe, Japan, December, 2008).
- “Electrical characteristics of polymer field-effect transistors with nanometer channel lengths”, T. Hirose, T. Nagase, T. Kobayashi, R. Ueda, A. Otomo and H. Naito. *8th International Conference on Nano-Molecular Electronics* (Kobe, Japan, December, 2008).
- “Impedance spectroscopy measurements of charge carrier mobility in CBP films doped with Ir(ppy)₃”, S. Ishihara, T. Okachi, and H. Naito. *8th International Conference on Nano-Molecular Electronics* (Kobe, Japan, December, 2008).
- “Determination of localized-state distributions in organic transistors by field-effect method”, T. Banno, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito. *8th International Conference on Nano-Molecular Electronics* (Kobe, Japan, December, 2008).
- “Degradation of polymer light-emitting diodes probed by impedance spectroscopy”, T. Okachi, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito. *Fifth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics* (Miyazaki, Japan, March, 2009).
- “Crystallization and optical properties of low molecular weight poly(3-hexylthiophene)”, K. Kinoshita, T. Kobayashi, T. Nagase, and H. Naito. *Fifth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics* (Miyazaki, Japan, March, 2009).
- “Suppression of G-band in fluorenone-containing polyfluorene”, E. Nakamoto, T. Kobayashi, T. Nagase, and H. Naito. *Fifth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics* (Miyazaki, Japan, March, 2009).
- “Unsymmetrical Squarylium Dyes for Near-infrared Dye-sensitized Solar Cell Applications”, Hiroyuki Nakazumi (Invited Lecture). *The 8th International Symposium on Functional pi-Electron Systems (Fpi-8)*, July 2008, Graz University of Technology, Austria.
- “Phosphorescent Platinum(II) Complexes Applicable to Polymer Light-Emitting Diode”, Shigeyuki Yagi, Hidetaka Tsujimoto, Hiroto Terao, Yuji Inui, Yuichiro Honda, Hiroyuki Nakazumi, Yoshiaki Sakurai, and Hisayoshi Shiozaki. *The 8th International Symposium on Functional pi-Electron Systems (Fpi-8)*, July 2008, Graz University of Technology, Austria.
- “Unsymmetrical Squarylium Dyes for Near-infrared Dye-sensitized Solar Cell Applications”, Hiroyuki Nakazumi (Invited Lecture). *The 21th IUCr Satellite*

Meeting, “*Molecular Crystals Exhibiting Exotic Functions*”, Aug. 2008, Senri-Life Science Center, Osaka, Japan.

- “Synthesis and Structures of Novel Heteroleptic Platinum(II) Complexes Bearing 2-Arylpyridine and 5-(2-Pyridyl)-1,2,4-triazole Ligands”, Shigeyuki Yagi, Taiki Sugino, Hidetaka Tsujimoto, and Hiroyuki Nakazumi. The 21th IUCr Satellite Meeting, “*Molecular Crystals Exhibiting Exotic Functions*”, Aug. 2008, Senri-Life Science Center, Osaka, Japan.
- “An Organic Radical Light-Emitting Diode based on the Fluorescence Emission of a Trimethylenemethane Biradical”, Hiroshi Ikeda (依頼講演). 25th International Conference of Photopolymer Science and Technology (ICPST-25), 2008 年 6 月, 千葉大学, 千葉.
- “Thermoluminescence and an Organic Radical Light-Emitting Diode Based on Triplet-Triplet Fluorescence of the Trimethylenemethane Biradical” Hiroshi Ikeda (招待講演). 日本学術振興会・二国間交流事業共同研究「電子環状反応における電子・核相関運動の量子動力学シミュレーションによる解明」, ベルリン自由大学・理論, 物理, 及び有機化学特別合同コロキウム, 2008 年 10 月, ベルリン自由大学, ベルリン・ドイツ.
- “Development of Fluorescent Materials and Control of Photochemical Reactions Using Organosilicon Compounds”, Hajime Maeda (受賞講演). Post Symposium of The 15th International Symposium on Organosilicon Chemistry (Post ISOS XV), 2008 年 6 月 1-6 日, ホテルメトロポリタン高崎, 高崎.
- “Fluorescence Properties of Silylethynyl naphthalenes”, Kazuhiko Mizuno (招待講演), The 15th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials & Molecular Electronics (SIEMME 15), 2008 年 9 月 18-21 日, Dalian, China.
- “Novel Intramolecular Photocyclization of Naphthalene Derivatives”, Kazuhiko Mizuno (基調講演), The 2008 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, 2008 年 9 月 25-28 日, Jeju, Korea.
- “Photoinduced Three-Component Coupling Reactions of Cyanoarenes, Propanedinitrile, and 2,5-Dimethylhexa-2,4-diene”, Kazuhiko Mizuno (招待講演), The 5th Asian Photochemistry Conference (5th APC), 2008 年 11 月 1-4 日, Beijing, China.
- “Construction of Polycyclic Compounds by Use of Intramolecular Photocycloaddition of Naphthalene Derivatives”, Kazuhiko Mizuno (招待講演), The 9th International Symposium on Organic Reactions (ISOR-2008), 2008 年 11 月 20-25 日, Chiayi, Taiwan.
- “Highly Emissive Organosilicon Compounds”, Kazuhiko Mizuno (招待講演), International Conference on Powering a Greener Future: Nanomaterials for Solar Energy Conversion (Solar'09), 2009 年 1 月, Luxor, Egypt.

【学会発表等】

- “Spin-orbit Coupling in Rhenium Tetra-hydrides”, 久島孝昭, 麻田俊雄, 小関史朗. 第 10 回理論化学討論会, 2P26, 2008 年 5 月, 慶応大学, 横浜.
- “有機 EL 材料分子の理論的設計の試み”, 小関史朗 (依頼講演). 近畿化学協会コンピュータ部会第 72 回例会, 2008 年 6 月, 大阪科学技術センタ, 大阪.
- “量子化学計算プログラム GAMESS を用いた理論研究: Spin-Orbit Coupling Effects”, 小関史朗 (依頼講演). 新化学研究協会, 2008 年 8 月, 新化学研究協会会議室, 東京都 (神田).
- “Spin-orbit Coupling Effects in Rhenium Tetra-Hydrides”, 久島孝昭, 麻田俊雄, 小関史朗. 第 2 回分子科学討論会, 2P103, 2008 年 9 月, 九州大学, 福岡.
- “有機 EL 化合物の燐光および電荷移動度に関する理論的研究”, 松下武司, 近藤正一, 室本和美, 小関史朗, 麻田俊雄. 第 2 回分子科学討論会, 2P104, 2008 年 9 月, 九州大学, 福岡.
- “電子転移酵素シトクロム b5 の活性に関する理論的研究”, 麻田俊雄, 西本吉助, 小関史朗. 第 2 回分子科学討論会, 2P112, 2008 年 9 月, 九州大学, 福岡.
- “Photostability of 9H-Adenine: Role of conical intersections of the low-lying singlet excited states”, Hassan Walid MI, Chung Wilfredo Credo, 島倉紀之, 小関史朗, 河野裕彦, 藤村勇一. 第 2 回分子科学討論会, 3P141, 2008 年 9 月, 九州大学, 福岡.
- “量子化学計算に基づく材料設計の提案”, 小関史朗. 分子エレクトロニクスデバイス研究所・第 1 回研究会, 2008 年 10 月, 大阪府立大学, 堺.
- “有機 EL 燐光材料の理論的設計”, 小関史朗. 特定領域研究会・公開シンポジウム, 2008 年 12 月, 北海道大学, 札幌.
- “有機 EL 燐光材料の理論的設計”, 小関史朗 (依頼講演). 次世代スーパーコンピュータプロジェクト, ナノ分野グランドチャレンジ研究開発ナノ統合拠点分子科学WG 連続研究会, 2009 年 1 月, 分子科学研究所, 岡崎.
- “有機-無機ハイブリット材料を用いた有機 TFT の作製とそのトランジスタ特性”, 濱田崇, 戸松賢治, 永瀬隆, 村上修一, 内藤裕義, 松川公洋. 第 57 回高分子学会年次大会 (5 月, 横浜).
- “塗布型有機電界効果トランジスタの基本特性 ～ポリマー絶縁膜の開発～”, 戸松賢治, 濱田崇, 山崎沙織, 永瀬隆, 小林隆史, 村上修一, 松川公洋, 内藤裕義. 第 244 回電気材料技術懇談会 (6 月, 大阪).
- “光硬化性ポリシスセスキオキサンハイブリッドの作製とその誘電特性”, 濱田崇, 永瀬隆, 渡辺充, 渡瀬星児, 内藤裕義, 松川公洋. 第 25 回国際フォトポリマーコンファレンス (6 月, 千葉).
- “Poly(3-hexylthiophene)電界効果トランジスタの接触抵抗”, 戸松賢治, 永瀬隆, 小林隆史, 内藤裕義. 第 69 回応用物理学会学術講演会 (9 月, 愛知).

- “ポリフルオレン β 相薄膜の電場変調スペクトルの電界強度依存性”，遠藤歳幸，小林隆史，永瀬隆，村上修一，内藤裕義．第 69 回応用物理学会学術講演会（9 月，愛知）．
- “ナノチャネル高分子電界効果トランジスタの電気特性評価”，廣瀬偉志，永瀬隆，小林隆史，上田里永子，大友明，内藤裕義．第 69 回応用物理学会学術講演会（9 月，愛知）．
- “垂直配向ネマティック液晶セルの電場応答における粘性係数の影響”，岩田洋典，内藤裕義，Melanie Klasen-Memmer，樽見和明．第 69 回応用物理学会学術講演会（9 月，愛知）．
- “フルオレン-フルオレノン共重合体における蒸気処理による G-band の抑制”，中本英美，小林隆史，永瀬隆，内藤裕義．第 69 回応用物理学会学術講演会（9 月，愛知）．
- “インピーダンス分光による有機 EL 素子の局在準位分布評価”，岡地崇之，永瀬隆，小林隆史，内藤裕義．第 69 回応用物理学会学術講演会（9 月，愛知）．
- “有機高分子 MIS ダイオードのインピーダンス分光法による界面準位の評価”，宮川雄飛，永瀬隆，小林隆史，濱田崇，松川公洋，内藤裕義．第 69 回応用物理学会学術講演会（9 月，愛知）．
- “電界効果法による局在準位分布評価：界面化学修飾の効果”，伴野拓也，戸松賢治，永瀬隆，小林隆史，内藤裕義．第 69 回応用物理学会学術講演会（9 月，愛知）．
- “高誘電率ポリシルセスキオキサゲート絶縁膜を用いたポリマートランジスタの作製と評価”，上田祐輔，濱田崇，戸松賢治，永瀬隆，小林隆史，村上修一，松川公洋，内藤裕義．第 69 回応用物理学会学術講演会（9 月，愛知）．
- “有機電界効果トランジスタの局在準位密度分布：界面化学修飾効果”，金原彰範，渡邊直樹，永瀬隆，小林隆史，内藤裕義．第 69 回応用物理学会学術講演会（9 月，愛知）．
- “フルオレン-フルオレノン共重合体の光励起状態の緩和過程”，中本英美，小林隆史，永瀬隆，内藤裕義．有機エレクトロニクス研究会（9 月，神戸）．
- “過渡電流の解析解による負の誘電率異方性を有するネマティック液晶の粘性係数測定法”，岩田洋典，内藤裕義，井上勝，一ノ瀬秀男，Melanie Klasen-Memmer，樽見和明．2008 年 日本液晶学会討論会（9 月，京都）．
- “有機高分子 MIS ダイオードのインピーダンス分光法 II”，宮川雄飛，吉川威雄，永瀬隆，小林隆史，内藤裕義．STARC シンポジウム 2008（9 月，神奈川）．
- “有機電界効果トランジスタの微分法による接触抵抗評価”，戸松賢治，永瀬隆，小林隆史，内藤裕義．薄膜材料デバイス研究会 第 5 回研究集会（10 月，奈良）．
- “有機 EL 素子のデバイス物理とデバイス評価ーインピーダンス分光法を用いた有機 EL 素子の動作解析ー”，岡地崇之，内藤裕義．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 1 回研究会（10 月，

大阪).

- “飽和閾値法による垂直配向ネマティック液晶セルの界面アンカリング強度測定”， 岩屋圭太， 佐々木義一， 岩田洋典， 一ノ瀬秀男， 内藤裕義． 平成 20 年度電気関係学会関西支部連合大会 (11 月， 京都).
- “有機—無機ハイブリッド型ゲート絶縁膜を用いた高分子トランジスタの電気特性”， 木野雅史， 戸松賢治， 濱田崇， 山崎沙織， 永瀬隆， 小林隆史， 村上修一， 松川公洋， 内藤裕義． 平成 20 年度電気関係学会関西支部連合大会 (11 月， 京都).
- “有機高分子 MIS 素子のインピーダンス分光：作製プロセスの最適化”， 猪飼亮太， 宮川雄飛， 永瀬隆， 小林隆史， 内藤裕義． 平成 20 年度電気関係学会関西支部連合大会 (11 月， 京都).
- “インピーダンス分光による局在準位が存在する有機 EL 素子の移動度測定”， 長谷紘行， 岡地崇之， 永瀬隆， 小林隆史， 内藤裕義． 平成 20 年度電気関係学会関西支部連合大会 (11 月， 京都).
- “ナノチャネル有機電界効果トランジスタの電気伝導特性”， 和久田翔悟， 廣瀬偉志， 永瀬隆， 小林隆史， 上田里永子， 大友明， 内藤裕義． 平成 20 年度電気関係学会関西支部連合大会 (11 月， 京都).
- “ナノギャップ電極による共役系分子ワイヤーの電気伝導特性評価”， 永瀬隆， 内藤裕義， 照井通文， 蒲生健次， 久保田徹， 松下未知雄， 菅原正． 平成 20 年度電気関係学会関西支部連合大会 (11 月， 京都).
- “インピーダンス分光による移動度と局在準位分布の同時評価”， 岡地崇之， 永瀬隆， 小林隆史， 内藤裕義． 有機 EL 討論会 第 7 回例会 (11 月， 石川).
- “有機電界効果トランジスタの界面化学修飾効果と局在準位密度分布”， 金原彰範， 永瀬隆， 小林隆史， 内藤裕義． 第 102 回日本画像学会研究討論会 (11 月， 京都).
- “フルオレン—フルオレノン共重合体における蛍光特性と相変化”， 中川将紀， 中本英美， 小林隆史， 永瀬隆， 内藤裕義． 第 19 回光物性研究会 (12 月， 大阪).
- “ポリフルオレン□相薄膜の電場変調吸収スペクトルに現れる振動構造の起源”， 遠藤歳幸， 小林隆史， 永瀬隆， 村上修一， 内藤裕義． 第 19 回光物性研究会 (12 月， 大阪).
- “塗布型ゲート絶縁膜の開発と塗布型 FET の特性”， 永瀬隆， 濱田崇， 小林隆史， 松川公洋， 内藤裕義． 大阪府立大学ニューフロンティア材料研究会 第 215 回講演会 (2009 年 1 月， 大阪).
- “ナノギャップ電極作製と有機単分子分光”， 永瀬隆， 内藤裕義， 照井通文， 松下未知雄， 菅原正． 第 251 回電気材料技術懇談会 (2009 年 2 月， 大阪).
- “1,4,5,8 位にアルキル基を持つアントラセンの合成と固体の光物性”， 佃英樹， 北村千寿， 川瀬毅， 小林隆史， 内藤裕義． 日本化学会第 89 春季年会 (2009 年 3 月， 千葉).

- “1,7 位および 1,10 位にアルキル鎖を持つテトラセンの合成と性質”，加野宏之，佃英樹，北村千寿，川瀬毅，小林隆史，内藤裕義．日本化学会第 89 春季年会（2009 年 3 月，千葉）．
- “5-t-ブチル-2,3-ジシアノ-6-[4-(ジメチルアミノ)スチリル]ピラジンの三つの結晶変態における構造物性相関”，江藤亮平，佐藤佐織，松本真哉，馬場本(堀口)絵未，安井英子，高村則夫，小林隆史，内藤祐義，城始勇．日本化学会第 89 春季年会（2009 年 3 月，千葉）．
- “有機高分子 MIS ダイオードのインピーダンス分光法による界面準位の評価 II”，宮川雄飛，伴野拓也，永瀬隆，小林隆史，濱田崇，松川公洋，内藤裕義．第 56 回応用物理学関係連合講演会（2009 年 3 月，茨城）．
- “蛍光測定によるポリフルオレンの光劣化の実時間観測”，中川将紀，中本英美，小林隆史，永瀬隆，内藤裕義．第 56 回応用物理学関係連合講演会（2009 年 3 月，茨城）．
- “電場変調分光法によるポリフルオレン薄膜の三次非線形感受率”，遠藤歳幸，小林隆史，永瀬隆，村上修一，内藤裕義．第 56 回応用物理学関係連合講演会（2009 年 3 月，茨城）．
- “Poly(3-hexylthiophene)の結晶性と長寿命励起状態の光誘起吸収観察”，木下敬太，小林隆史，永瀬隆，内藤裕義．第 56 回応用物理学関係連合講演会（2009 年 3 月，茨城）．
- “インピーダンス分光によるポリフルオレン系 EL 材料の局在準位分布評価”，長谷紘行，岡地崇之，前田和政，永瀬隆，小林隆史，内藤裕義．第 56 回応用物理学関係連合講演会（2009 年 3 月，茨城）．
- 「りん光性白金（II）錯体を発光ドーパントとする高分子電界発光素子の開発」，辻元英孝，八木繁幸，寺尾洋人，中澄博行，櫻井芳昭，嵯峨根史洋．日本化学会第 88 春季年会．2008 年 03 月，立教大学池袋キャンパス，東京．
- 「りん光性白金（II）錯体の発光特性におけるジケトン配位子の影響」，寺尾洋人，辻元英孝，八木繁幸，中澄博行，櫻井芳昭．日本化学会第 88 春季年会，2008 年 03 月，立教大学池袋キャンパス，東京．
- 「赤色発光を指向した π 共役拡張型配位子を有するりん光性白金（II）錯体の開発」，乾 祐巳，辻元英孝，八木繁幸，中澄博行，櫻井芳昭．日本化学会第 88 春季年会，2008 年 03 月，立教大学池袋キャンパス，東京．
- 「蛍光色素を発光ドーパントとする高分子電界発光素子の開発」，八木繁幸，辻元英孝，寺尾洋人，中澄博行，飯沼芳春，長谷知行，櫻井芳昭．日本化学会第 88 春季年会，2008 年 03 月，立教大学池袋キャンパス，東京．
- 「らせん型非環状テトラピロール亜鉛錯体による液晶の不齐誘起」，井川茂，八木繁幸，中澄博行，水谷義．日本化学会第 88 春季年会，2008 年 03 月，立教大学池袋キャンパス，東京．
- 「近赤外色素増感太陽電池に応用される非対称型オリゴスクアリリウム色素の合成」，島直 輝，作田敦，八木繁幸，中澄博行．日本化学会第 88 春季年会，

2008 年 03 月，立教大学池袋キャンパス，東京．

- 「近赤外領域に増感効果を示す有機太陽電池のセルの最適化」，一ノ瀬裕一，八木繁幸，中澄博行．日本化学会第 88 春季年会，2008 年 03 月，立教大学池袋キャンパス，東京．
- 「ポリマーブレンド系薄膜型太陽電池の特性に及ぼすポリ(3-置換チオフェン)の分子量分布の影響」，辻澤拓也，八木繁幸，中澄博行，中山佳則，渕上智弘，桑村勝二．日本化学会第 88 春季年会，2008 年 03 月，立教大学池袋キャンパス，東京．
- 「優れた耐湿潤性を指向したアゾ系二色性色素の合成」，赤木伸生，辻澤拓也，八木繁幸，中澄博行．日本化学会第 88 春季年会，2008 年 03 月，立教大学池袋キャンパス，東京．
- 「有機 EL 用りん光性金属錯体」，八木繁幸．技術情報協会セミナー，2008 年 07 月，ほくとピア，東京．
- 「有機太陽電池を指向したスクアリリウム系近赤外増感色素の開発（１）」，一ノ瀬裕一，八木繁幸，中澄博行．2008 年色材研究発表会，2008 年 09 月，名古屋市工業研究所，大阪．
- 「有機太陽電池を指向したスクアリリウム系近赤外増感色素の開発（２）」，島直輝，八木繁幸，中澄博行．2008 年色材研究発表会，2008 年 09 月，名古屋市工業研究所，大阪．
- 「りん光性白金（Ⅱ）錯体を用いた高分子電界発光素子の EL 特性評価」，辻元英孝，寺尾洋人，八木繁幸，中澄博行，櫻井芳昭，汐崎久芳．2008 年色材研究発表会，2008 年 09 月，名古屋市工業研究所，大阪．
- 「P3HT-PCBM 系バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池の高効率化」，辻澤拓也，八木繁幸，中澄博行，中山佳則，空中一之，桑村勝二．2008 年色材研究発表会，2008 年 09 月，名古屋市工業研究所，大阪．
- 「高分子電界発光素子への応用を指向したりん光性白金錯体の開発」，八木繁幸．2008 年光化学討論会．2008 年 09 月，大阪府立大学，大阪．
- 「テトラシアノアントラキノン誘導体をアクセプターとする有機太陽電池用増感色素の開発」，中尾英和，一ノ瀬裕一，八木繁幸，中澄博行．2008 年光化学討論会，2008 年 09 月，大阪府立大学，大阪．
- 「蛍光色素を発光ドーパントとする高分子電界発光素子の開発」，長谷知行，高田篤史，峯真知子，飯沼芳春，八木繁幸，中澄博行，辻元英孝，櫻井芳昭．2008 年光化学討論会，2008 年 09 月，大阪府立大学，大阪．
- 「溶液塗布型有機 EL 素子への応用に向けたりん光性有機金属錯体の開発」，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 1 回研究会，2008 年 10 月，大阪府立大学，大阪．
- 「P3HT/PCBM 系バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池の特性におよぼす色素添加の影響」，辻澤拓也，八木繁幸，中澄博行，中山佳則，桑村勝二，内田真規子，空中一之．日本化学会第 89 春季年会，2009 年 03 月，日本大学理工学

部船橋キャンパス，千葉．

- 「色素増感太陽電池の高性能化を目指したスクアリリウム系色素の開発」，島直輝，八木繁幸，中澄博行．日本化学会第 89 春季年会，2009 年 03 月，日本大学理工学部船橋キャンパス，千葉．
- 「色素増感太陽電池用フタロシアニン系増感色素の開発」，一ノ瀬裕一，八木繁幸，中澄博行，長谷知行，高田篤史，峯真知子，飯沼芳春．日本化学会第 89 春季年会，2009 年 03 月，日本大学理工学部船橋キャンパス，千葉．
- 「1-(ジベンゾフラン-4-イル)イソキノリンを配位子とする新規赤色りん光性イリジウム(III)錯体の合成と光学特性」，八木繁幸，飛鳥穂高，辻元英孝，乾 祐巳，中澄博行，櫻井芳昭．日本化学会第 89 春季年会，2009 年 03 月，日本大学理工学部船橋キャンパス，千葉．
- 「1-(ジベンゾフラン-4-イル)イソキノリンを配位子とする新規赤色りん光性イリジウム(III)錯体の電界発光特性」，辻元英孝，飛鳥穂高，乾 祐巳，八木繁幸，中澄博行，櫻井芳昭．日本化学会第 89 春季年会，2009 年 03 月，日本大学理工学部船橋キャンパス，千葉．
- “新概念・有機ラジカル EL の発見と可能性”池田浩（依頼講演）．都市エリア産学官連携促進事業（発展型）和歌山県北部エリア 第 1 回技術研究会「有機機能性材料研究会」，2008 年 6 月，和歌山県民文化会館，和歌山．
- “新概念・有機ラジカル EL の発見と可能性”，池田浩（依頼講演）．都市エリア産学官連携促進事業（発展型）和歌山県北部エリア 有機 EL 研究会，2008 年 7 月，和歌山大学，和歌山．
- “新概念・有機ラジカル EL の発見と可能性”池田浩（依頼講演）．第 3 回「高校生のための大学フェア・大阪」，2008 年 7 月，大阪府教育センター，大阪．
- “有機ラジカル EL：光誘起電子移動反応と熱発光からの新アプローチ”，池田浩（依頼講演）．第 57 回高分子討論会，2008 年 9 月，大阪市立大学，大阪．
- “有機ラジカル EL:反応性励起ラジカルを用いた発光デバイスの新概念”，池田浩（招待講演）．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 1 回研究会，2008 年 10 月，大阪府立大学，堺．
- “ラジカルと光電デバイス：光電子移動化学から，熱発光，「有機ラジカル EL」への新展開”池田 浩（招待講演）．日立化成工業株式会社 山崎事業所講演会，2008 年 12 月，日立化成工業株式会社山崎事業所，日立．
- “励起ビラジカルを用いた新規発光素子（有機ラジカル EL）ーダブレットラジカルカチオンとシングレットおよびトリプレットビラジカルの物質変換ー”，池田浩（招待講演）．分子研研究会 「ビラジカル化学とその展望」，2008 年 3 月，分子科学研究所，岡崎．
- “超分子的包接環境場におけるラジカル型中間体 ーゼオライトによる捕捉と有機 EL への応用ー”，池田浩（招待講演）．日本化学会第 89 春季年会 実行委員会企画(中長期テーマ)，2008 年 3 月，日本大学理工学部船橋キャンパス，船橋．

- 水野研究室にて学会発表を合計約 50 件（省略）。以下，招待講演のみ掲載。
- “光誘起電子移動を用いる高効率・高選択的な有機光化学反応の開発”，前多 肇（受賞講演）。第 32 回有機電子移動化学討論会，2008 年 6 月 26-27 日，近畿大学，東大阪。
- “フタルイミド-シラン連結系の光誘起電子移動反応による大環状化合物の合成”，前多 肇（依頼講演）。第 30 回光化学若手の会，2008 年 6 月 27-29 日，国民宿舎マリンテラスあしや，福岡。
- “高効率・高選択的な光炭素-炭素結合形成反応”，水野一彦（招待講演），北陸先端科学技術大学院大学第 6 回マテリアルサイエンス研究科セミナー，2008 年 7 月 8 日，北陸先端科学技術大学院大学，石川。
- “有機ケイ素化合物の蛍光特性”，水野一彦（招待講演）。都市エリア産学官連携促進事業（発展型）平成 20 年度成果発表会，2009 年 2 月 13 日，大阪産業創造館，大阪。

（４）共同研究

八木准教授がこの研究所を通して企業との共同研究提携に至った。

3. 今後の予定

（１）研究会

第 3 回研究会 平成 21 年 6 月 1 日を予定。テーマは“太陽電池”

第 4 回研究会 平成 21 年 10 月を予定。各研究室の学生発表を予定。

（２）外部資金獲得に向けて

NEDO や新学術領域への申請を検討中。

（３）共同研究

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

研究会ポスターおよび要旨などを添付。



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1回 研究会

“分子エレクトロニックデバイス開発にむけて” ー 分子設計からデバイス評価まで ー

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
南海高野線中百舌鳥駅より徒歩15分
南海高野線白鷺駅より徒歩7分

日 時 平成20年10月10日(金)午後 1 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

- 1:00 ~ 1:10 “研究所設立の趣旨” 小関史朗
- 1:10 ~ 2:00 “量子化学計算に基づく材料設計の提案”
小関 史朗 (大阪府立大学大学院理学系研究科・教授)
- 2:00 ~ 2:50 “有機ラジカルEL: 反応性励起ラジカルを用いた発光デバイスの新概念”
池田 浩 (大阪府立大学大学院工学研究科・准教授)
- 3:00 ~ 3:50 “溶液塗布型有機EL素子への応用に向けたりん光性有機金属錯体の開発”
八木 繁幸 (大阪府立大学大学院工学研究科・准教授)
- 3:50 ~ 4:40 “有機EL素子のデバイス物理とデバイス評価”
内藤 裕義 (大阪府立大学大学院工学研究科・教授)
- 4:40 ~ 5:00 “21世紀科学研究機構について”
中西 繁光 (大阪府立大学理事)

参加費無料, 懇親会費無料

(終了後, 簡単な懇親会をサロンにて開催いたします. ご自由にご参加ください)



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1回 研究会

“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 —

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
南海高野線中百舌鳥駅より徒歩15分
南海高野線白鷺駅より徒歩7分

日 時 平成 20 年 10 月 10 日(金)午後 1 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

- 1:00 ～ 1:10 “研究所設立の趣旨” 小関史朗
- 1:10 ～ 2:00 “量子化学計算に基づく材料設計の提案”
小関 史朗（大阪府立大学大学院理学系研究科・教授）
- 2:00 ～ 2:50 “有機ラジカル EL：反応性励起ラジカルを用いた
発光デバイスの新概念”
池田 浩（大阪府立大学大学院工学研究科・准教授）
- 3:00 ～ 3:50 “溶液塗布型有機 EL 素子への応用に向けた
りん光性有機金属錯体の開発”
八木 繁幸（大阪府立大学大学院工学研究科・准教授）
- 3:50 ～ 4:40 “有機 EL 素子のデバイス物理とデバイス評価”
内藤 裕義（大阪府立大学大学院工学研究科・教授）
- 4:40 ～ 5:00 “21 世紀科学研究機構について”
中西 繁光（大阪府立大学理事）

参加費無料，懇親会費無料

（終了後，簡単な懇親会をサロンにて開催いたします．ご自由にご参加ください）

有機 EL 材料分子の理論的設計の試み

小関史朗（大阪府立大学大学院理学系研究科教授）

1. 序論

近年、遷移金属錯化合物の光物理的・光化学的性質に関する研究は様々な分野で注目を集めている。特に第3系列遷移元素からなる錯化合物は有機 EL (electro-luminescence) デバイスの材料候補として注目を集め、それらの錯化合物を用いて発光効率の向上とともに発光波長の適正化や長寿命化を目指した材料設計が盛んに行われている。

従来、有機 EL の発光としては励起一重項状態からの蛍光が利用されてきた。しかし、電氣的励起によって統計的に3倍生成すると期待される三重項状態からの燐光を利用することができれば、蛍光素子の約4倍の効率にて発光することが期待できる¹⁻⁷。なぜなら、三重項状態は3つの副準位を有し、Hund 則に従えば対応する一重項状態よりもエネルギー的に低く、一重項状態からの高速な項間交差が起こり短時間にすべて三重項励起子となれば、内部量子収率 (η_{int}) は原理的に100%に到達すると期待されるからである。実際、Ir 錯化合物を燐光材料として有機 EL の発光層に注入することによって、 $\eta_{\text{int}} \sim 100\%$ が得られたという報告がある⁷。これに対して、生成する75%の三重項励起子が一重項励起子に変化することは期待できないため、蛍光を利用する限りは $\eta_{\text{int}} \leq 25\%$ しか期待できない。

2. 発光デバイスの種類と燐光材料

コンパクトで軽量であることから、表示デバイスとして CRT (cathode ray tube) の代わりに液晶ディスプレイを用いるようになって久しい。液晶ディスプレイとほぼ同時期に提案された自己発光型の表示ディスプレイである PDP (plasma display panel), FED (field emission display), LED (light emitting diode) や EL は表示応答時間が短く、良好なコントラストを持つと期待できる。PDP は既に製品化されているが、小型化と消費電力の低下に大きな障壁を持つ。それに対して表示ディスプレイとしての FED, LED や EL は、一部製品化されたもののまだ開発段階にあり、今後の発展に期待ができる。

一般の理解に従えば、PDP と FED は電子の衝突による発光であり、LED は電子と正孔の再結合による発光である。EL は、電子衝突による発光である無機 EL と電子と正孔の再結合による発光である有機 EL に分けることができる。後者の場合、上述のように発光として燐光を用いることが望ましいことは古くから知られていた。しかしながら、室温で高い燐光量子収率を有する材料を単純な有機化合物から見つけ出すことは難しい。これは燐光過程がスピン禁制遷移であることに由来する。それゆえ、大きなスピン軌道相互作用 (spin-orbit coupling = SOC) によりスピン禁制を破り大きな遷移確率を与える重元素を含む化合物に注目が集まるのは当然であろう。実際のところ、Ir 錯化合物や Pt 錯化合物のような遷移金属錯化合物が有機 EL の高効率化および実用化を目指す上での最有力材料であることは良く知られている⁸。

3. 発光過程の理論的取り扱い

蛍光・燐光過程に関する理論的取り扱いは既に確立されている⁹。また、消光をもたらすエネルギー緩和（無輻射過程）もまた多数の理論的な取り扱い手法が提案されている¹⁰。しかしながら、実際の材料分子の発光過程に適用する際には様々な問題が生じる。

3-1. 波動関数の信頼性

蛍光・燐光過程および消光過程を記述するためには、材料分子の基底状態だけではなく電子的励起状態の波動関数も同程度の信頼度で求める必要がある。任意の分子の基底状態の波動関数は、*ab initio* 分子軌道法を用いて非常に高い信頼度で求めることができるようになった。しかしながら、電子的励起状態の波動関数を同程度の信頼度で求めるためには、一般に膨大な計算量が必要とされ、しばしば実行不可能となる。特に、Metal-Ligand Charge-Transfer (MLCT) 状態のように基底状態と異なる電子的特性を有する状態を同程度の信頼性で記述することは非常に難しい。それゆえ我々の研究では、各電子状態の最適化構造を Hartree-Fock 法や密度汎関数法レベルの簡単な方法¹¹により求め、各幾何学的構造において必要とされる電子状態を表す共通の分子軌道（一組の分子軌道）を状態平均化 multiconfiguration self-consistent field (MCSCF) 法により求めた。これらの分子軌道を用いて

動的電子相関効果を考慮した波動関数により電子遷移過程を記述した．動的相関効果を考慮する方法としては，変分法に基づく multi-reference configuration interaction 法 (MRCI)¹²，多配置参照摂動法 multi-reference (or many-body) perturbation theory (MRPT or MBPT)¹² をあげることができる．我々の研究では，MRCI 法のひとつである SOCI 法¹³を用いた．しかしながら，これらの波動関数は厳密な波動関数ではない．一般に平均化 MCSCF 法を用いて得られる励起エネルギーは過大評価される傾向がある．それゆえ，実際に実験データと比較する場合にはこの点も考慮する必要がある．

3-2. 発光過程

蛍光過程はスピン許容遷移である．蛍光過程を記述するためには，励起一重項状態と基底状態の電子波動関数 $|S_1\rangle$ ， $|S_0\rangle$ およびそれらの間の電子遷移確率を見積もる必要がある．双極子近似のもとで，遷移確率は遷移双極子モーメント (transition dipole moment = TDM) の自乗に比例する．TDM は通常 length form $\mu_{10} = \langle S_1 | \hat{q} | S_0 \rangle$ を用いて求められるが，本来は光と分子の相互作用を表す AP 項に由来する velocity form $\langle S_1 | \partial / \partial q | S_0 \rangle$ を用いて求めるべきである．

$$\mu_{10} = \langle S_1 | \hat{q} | S_0 \rangle = -\frac{\hbar^2}{m(E_1 - E_0)} \left\langle S_1 \left| \frac{\partial}{\partial q} \right| S_0 \right\rangle \quad \begin{array}{l} (m: \text{電子の質量}) \\ (q: \text{電子の座標}) \end{array}$$

平均化 MCSCF 法によって求めた 1 組の分子軌道を用いるため，電子波動関数 $|S_1\rangle$ と $|S_0\rangle$ の間の直交性が保たれており，TDM 積分を計算することは容易である．しかしながら，これらの波動関数は厳密ではないため，length form の TDM より求めた振動子強度

$$f_{\text{length}} = \frac{2m(E_1 - E_0)}{3\hbar^2 e^2} |\mu_{10}|^2 = \frac{2m(E_1 - E_0)}{3\hbar^2 e^2} \left| \langle S_1 | \hat{q} | S_0 \rangle \right|^2$$

と velocity form の TDM より求めた振動子強度

$$f_{\text{velocity}} = \frac{2\hbar^2}{3e^2 m(E_1 - E_0)} \left| \left\langle S_1 \left| \frac{\partial}{\partial q} \right| S_0 \right\rangle \right|^2$$

には比較的大きな誤差が生じる¹⁴．とはいえ得られた振動子強度の大小は観測される発光強度と比例し，実験結果の解釈に十分用いることができる．

燐光過程を記述するためには，最低三重項状態の波動関数 $|T_1\rangle$ を求めることが必要であるが，励起一重項状態の場合よりも容易であり，上述と同様に MCSCF+MRCI あるいは MRPT 法を用いて比較的良く記述することができる．しかしながら，燐光過程はスピン禁制遷移であり，最低三重項状態と基底状態の間の TDM $\langle T_1 | \hat{q} | S_0 \rangle$ はスピン関数が直交するために常に零となり，燐光過程を記述することはできない．燐光過程を記述するには，一重項・三重項相互作用を表す SOC 効果を考慮する必要がある．SOC 効果は，相対論的效果のスピン依存部分の中で最も重要であり，電子の軌道角運動量と電子スピンとの相互作用に起因する．Dirac-Hartree-Fock (Dirac-Coulomb-Breit) 方程式¹⁵⁻²³を展開し簡略化した二成分ハミルトン演算子には，電子スピンの依存しない Darwin 項と mass-velocity 項，電子スピンの依存する SOC 項および spin-spin coupling 項などが含まれる．異なるスピン多重度を有する電子状態間の相互作用は次のような SOC 項によって記述することができる：

$$H_{\text{so}} = \frac{\Omega^2}{2} \left\{ \sum_{\alpha} \sum_{i}^{\text{Nuc}} \frac{Z(\alpha)}{q_{i\alpha}^3} (\hat{q}_{i\alpha} \times \hat{p}_i) \cdot \hat{s}_i - \sum_{i,j}^{\text{els}} \left(\frac{\hat{q}_{ij} \times \hat{p}_i}{q_{ij}^3} \right) \cdot (\hat{s}_i + 2\hat{s}_j) \right\}$$

Ω : 微細構造定数， $Z(\alpha)$: 核電荷， \hat{q} : 電子の座標， \hat{p} : 電子の運動量， \hat{s} : 電子スピン演算子
これは Breit-Pauli 型ハミルトン演算子^{24,25}と呼ばれ，電子スピンの昇降演算子 \hat{s}_+ ， \hat{s}_- を含む．これらの演算子はスピン多重度の異なる状態間の相互作用を導く．もちろん， H_{so} には同一スピン多重

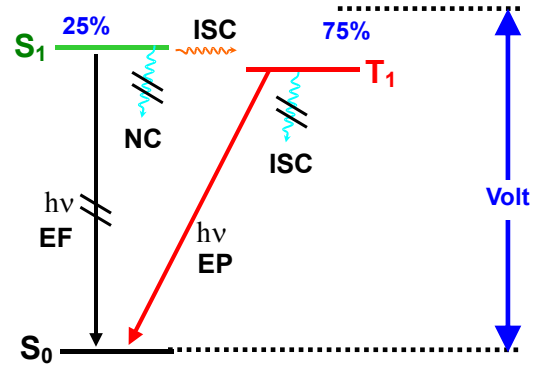


図 1. Decay processes. ISC = intersystem crossing, NC = non-adiabatic coupling, EF = electro-fluorescence, and EP = electro-phosphorescence.

度を有する状態間の相互作用も含まれる．断熱近似の範囲内で波動関数を求め， H_{so} により断熱状態間の相互作用を見積もり，燐光強度を予測することができる²⁶⁻³⁵．

燐光過程の遷移確率：平均化 MCSCF 法により求めた一重項状態と三重項状態の波動関数を $|S_n\rangle$ および $|T_m\rangle$ とすると，これらを用いて相互作用積分 $\langle S_n | H_{so} | T_m \rangle$ を見積もることができる．SOC 行列を対角化することにより特定のスピン多重度をもたないスピン混合状態（spin-mixed (SM) state）が得られる．これら SM 状態は二重群³⁶によって分類することができる．解説を簡単にするために，五重項以上の高次の多重度を有する電子状態との相互作用を無視できるとすると， n 番目の SM 状態の波動関数は次式で表すことができる：

$$|SM_n\rangle = \sum_k a_k^n |S_k\rangle + \sum_\ell b_\ell^n |T_\ell\rangle \quad (a_k^n, b_\ell^n \text{ は係数})$$

熱力学的に安定な分子では，基底状態と電子的励起状態のエネルギー差が比較的大きく，それゆえ SOC による基底状態と電子的励起状態の間の相互作用を無視することができ， $|SM_0\rangle \sim |S_0\rangle$ と近似してもよい．一方，励起状態間のエネルギー差は比較的小さく，それらの間の SOC 相互作用は無視できない．それゆえ，基底状態とエネルギー的に低い励起 SM 状態との間の TDM は次式で表すことができる：

$$\langle S_0 | q | SM_n \rangle \sim \sum_k a_k^n \langle S_0 | q | S_k \rangle + \sum_\ell b_\ell^n \langle S_0 | q | T_\ell \rangle = \sum_k a_k^n \langle S_0 | q | S_k \rangle = \sum_k a_k^n \mu_{0k}$$

従って，エネルギー的に低い励起 SM 状態が一重項状態成分をどの程度有するかによって発光確率の大小が決まる．ここで，解釈の上で問題が残る：励起 SM 状態の主電子配置（最も大きな相互作用係数 a_k^n および b_ℓ^n を有する電子配置）が一重項の場合は蛍光，主電子配置が三重項の場合に燐光と解釈するのが一般的であろう．しかし，主電子配置が三重項であっても一重項成分の合計が三重項成分の合計よりも大きい場合 $\left(\sum_k |a_k^n|^2 > \sum_\ell |b_\ell^n|^2 \right)$ が生じる．この状態からの発光を蛍光とするか燐光と解釈するかについては議論の余地が残るであろう．

有機金属錯化合物のように大きな分子では，多数の核振動モードを有する．残念ながら，分子が大きくなればなるほど考慮すべき振動モードの数が急激に増加し，すべての振動モードを明瞭に考慮することは困難である．それゆえ，我々の研究では次のような近似を用いた：基底状態から電子的励起状態への幾何学的構造の変位を Q_v で表しひとつの振動モードとして扱い，他の振動モードはすべて調和的であり，振動数変化および変位を無視できると仮定した．構造変位モード Q_v に沿う振動波動関数を $|\chi_\alpha^{SMn}\rangle$ (α は振動の量子数) とすると，電子的励起状態 $|SM_n\rangle$ から基底状態 $|SM_0\rangle \sim |S_0\rangle$ への発光確率は，

$$P_{SM_n \rightarrow S_0}^\alpha(E) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_\beta \left| \langle \chi_\alpha^{SMn} | \langle SM_n | q | S_0 \rangle | \chi_\beta^{S_0} \rangle \right|^2 \rho_{S_0}(E - (E_\alpha^{SMn} - E_\beta^{S_0}))$$

で表すことができる．ただし， $|\chi_\beta^{S_0}\rangle$ は基底状態における振動波動関数（量子数 β ）であり， $\rho_{S_0}(\epsilon)$ は基底状態のエネルギー ϵ における状態密度を表す．共鳴発光のみ ($\rho_{S_0}(\epsilon) = \delta(\epsilon)$) を考慮すれば，電子的励起状態の振動準位 $|\chi_\alpha^{SMn}\rangle$ から基底状態の振動準位 $|\chi_\beta^{S_0}\rangle$ への発光強度は次式で表すことができる：

$$I_{SM_n \rightarrow S_0}^{\alpha\beta} = \left| \langle \chi_\alpha^{SMn} | \langle SM_n | q | S_0 \rangle | \chi_\beta^{S_0} \rangle \right|^2 = \left| \langle \chi_\alpha^{SM} | \sum_k a_k^n \mu_{k0} | \chi_\beta^{S_0} \rangle \right|^2.$$

μ_{k0} は核座標に依存し，係数 a_k^n は SOC 行列を対角化することで求めることができる．このように，発光強度は TM と SOC を用いて比較的容易に得ることができる．もちろん，発光は熱失活過程と競合するので，有機 EL 材料分子の効率を考察するためには熱失活の難易についても考察しなければならない．

3-3. 熱失活：内部転換と項間交差

熱失活過程として考慮しなければならないものとしては次のような過程があげられる：蛍光過程に対して，(a) 最低励起一重項状態から基底状態への内部転換，(b) 三重項状態への項間交差，また，

燐光過程に対して、(c) 最低三重項状態から基底状態への項間交差が競合する．内部転換は電子と核振動の相互作用，いわゆる非断熱相互作用（non-adiabatic coupling = NC）あるいは振動電子相互作用（vibronic coupling = VC）によって記述することができる：

$$\text{NC} = \langle S_1 | \partial / \partial Q | S_0 \rangle \quad \text{あるいは} \quad \text{VC} = \langle S_1 | \partial H / \partial Q | S_0 \rangle$$

厳密な波動関数を用いることができれば，Hellman-Feynman の定理によりこれらは同等であることを示すことができる：

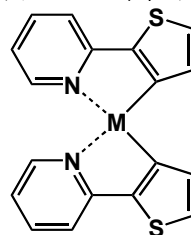
$$\left\langle S_1 \left| \frac{\partial}{\partial Q} \right| S_0 \right\rangle = - \frac{1}{E_1 - E_0} \left\langle S_1 \left| \frac{\partial H}{\partial Q} \right| S_0 \right\rangle$$

実際の分子では多数の振動モードが存在し，分子対称性を満たすすべての振動モードについてこれらの相互作用項を求めることが必要となるが，多数の振動モードを有する大きな分子では困難である．我々の研究では前述と同様に，始状態から終状態への核変位に沿う振動のみを明瞭に考慮し，他の振動モードはすべて調和的であると仮定した．NC 積分は量子化学計算プログラム Molpro^{37(b)}により求めた（未発表）．

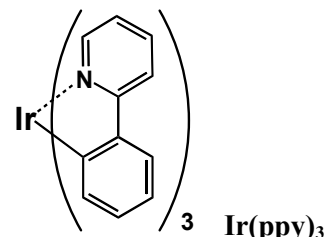
一方，項間交差は SOC によって引き起こされる．例えば， $\text{SOC}_{11} = \langle S_1 | H_{\text{so}} | T_1 \rangle$ や $\text{SOC}_{10} = \langle T_1 | H_{\text{so}} | S_0 \rangle$ を見積もる必要がある．すなわち，項間交差の難易は SOC 積分の大きさと始状態と終状態の間の振動波動関数の重なり大きさにより決まる．なお，SOC 積分は TDM と同様に核座標依存性を有するが，量子化学計算プログラム GAMESS^{37(a),38} を用いて位相空間の任意の座標において求めることができる．しかしながら，発光過程と異なり，熱失活過程では余剰エネルギーの取り扱い方法が難しい．発光過程では余剰エネルギーが光エネルギーとして放出されるのに対し，熱失活過程ではほとんどの余剰エネルギーが振動エネルギーなどに分配される．従って，発光過程と同様にひとつの振動モードのみを明瞭に考慮しただけでは熱失活速度を正しく評価することはできず，発光速度と直接比較することができない．直接比較するためには，すべての振動モードを熱浴などで近似し，余剰エネルギーが分配される速度を見積もる必要があるだろう．

3-4. 燐光材料分子の計算例：Pt 錯化合物と Ir 錯化合物

我々は，燐光材料として良く知られている Pt 錯化合物と Ir 錯化合物について理論計算を実行し，これらの錯化合物が燐光材料分子として適する原因を報告した³⁹．詳細は論文を参考してほしい．いずれの分子についても，燐光過程を説明でき，上述の手法が材料設計に利用することができることを示すことができた．



$\text{M}(\text{thpy})_2$
[M=Pd, Pt]



3 Ir(ppy)₃

4. デバイス中での振る舞い：周辺分子との相互作用

近年は周辺(ホスト)分子から中心(ゲスト)分子への効果を取り入れる理論的手法として QM/MM 法⁴⁰が多く用いられるようになった．有機 EL の燐光分子は，ホスト材料にドープされたうえで発光層として利用される．それゆえ，上述のような錯化合物単体の電子状態に関する理論計算だけではなく，ホスト分子からの影響を取り入れたゲスト（燐光）分子に関する QM/MM 計算も有用な情報を導くと期待できる．

我々の研究では，発光材料分子である Ir 錯化合物の周りにホスト分子と利用される 4,4'-bis(carbazol-9-yl)-2,2'-biphenyl (CBP) を配置し QM/MM 計算を実行中である．ホスト分子が発光材料分子に与える影響を見積もり，材料分子の設計に利用していく予定である．さらに，有機 EL の発光層に至るまでの電子注入層・輸送層の振る舞い，そして正孔注入層・輸送層にも適用し，デバイス全体の設計に役立てていく予定である．

5. 今後の展望

実験による新規材料設計には多大な費用と時間を要し，リスクのあるものである．これに対して，本解説で述べてきた理論計算による設計は多少信頼性が劣るものの安価な計算機を用いることにより低コストで実行できる．少なくとも理論計算によりターゲットを絞り，実験費用を削減することができる．理論計算結果に基づいて，励起一重項状態より最低三重項状態への項間交差が速く，

熱失活よりも発光の速い分子, すなわち, 最低励起一重項状態と最低三重項状態間の交換積分が小さく (エネルギー差が小さく), 最低三重項状態は基底状態とは電子的特性が異なる分子を設計する. 特に励起状態が MLCT 状態あるいは Ligand-Metal Charge-Transfer (LMCT) 状態であれば, この条件を満たす可能性が高い. 設計した分子を実際に合成し, 材料としての化学的特性を検証する. この方法により時間と費用を大幅に削減できるものと期待される.

さらに QM/MM 法を適用することにより, 有機 EL の発光層だけではなく, その層に電子および正孔をもたらす注入および輸送層を含めたデバイス全体の設計にも適切な情報を与えていくことができるものと期待される.

【謝辞】 本研究は, 松下武司 (チッソ石油化学) および麻田俊雄 (大阪府立大学) と共同にて遂行している. また, 文部科学省科学研究費補助金・特定領域研究 “実在系の分子理論” によりサポートされている.

【参考文献】 (1) Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nature (London)* **1998**, *395*, 151. (2) Baldo, M. A.; Lamansky, S.; Burrows, P. E.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 4. (3) Adachi, C.; Baldo, M. A.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 904. (4) Adachi, C.; Baldo, M. A.; Forrest, S. R.; Lamansky, S.; Thompson, M. E.; Kwong, R. C. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 1622. (5) Adachi, C.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Bull. Am. Phys. Soc.* **2001**, *46*, 863. (6) Grushin, V. V.; Herron, N.; LeCloux, D. D.; Marshall, W. J.; Petrov, V. A.; Wang, Y. *Chem. Commun.* **2001**, 1494. (7) Adachi, C.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 5048. (8) Klessinger, M. M. J. *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*. (VCH Publishers, New York, **1995**). (9) 例えば, (a) 長倉三郎編, 岩波講座現代化学 12 “光と分子” (上・下), 岩波書店, 1979. (b) Louisell, W. H. “Quantum Statistical Properties of Radiation”, John Wiley & Sons, 1973. (10) (a) 安積徹ら, 化学の領域増刊, 1975, 108, 65. (b) Fong, F. K. “Radiationless Processes”, *Topics in Applied Physics* founded by Lotsch, H. K. V., Springer-Verlag Berlin, 1976, Vol. 15. (11) Parr, R. G.; Yang, W. “Density-Functional Theory of Atoms and Molecules”, Oxford Science Publications, 1989. (12) Jensen, F. “Introduction to Computational Chemistry”, John Wiley & Sons, 1999. (13) Lengfield III, B. A.; Jafri, J. A.; Phillips, D. H.; Bauschlicher Jr., C. W. *J. Phys. Chem.* **1981**, *74*, 6849. (14) Koseki, S.; Gordon, M. S. *J. Mol. Spectrosc.* **1987**, *123*, 392. (15) (a) Pyykkö, P. *Adv. Quantum Chem.* **1978**, *11*, 353. (b) Pyykkö, P.; Desclaux, J. P. *Acc. Chem. Res.* **1978**, *12*, 276. (16) Kellogg, C. B. **1997**, private communication. (17) Almlof, J.; Groppen, O. *Supercomputer Institute Research Report UMSI 95/110*, **1995**. (18) Quiney, H. M.; Skaane, H.; Grant, I. P. *Adv. Quantum Chem.* **1999**, *32*, 1. (19) Autschbach, J.; Schwarz, W. H. E. *Theo. Chem.* **2000**, *104*, 82. (20) Yanai, T.; Iikura, H.; Nakajima, T.; Ishikawa, Y.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 8267. (21) Yanai, T.; Nakajima, T.; Ishikawa, Y.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 10122. (22) Kędziera, D. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 074109. (23) Wolf, A.; Reiher, M. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 064102. (24) Marian, C. *Thesis* (Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität), **1981**. (25) (a) Furlani, T. R. *Thesis* (State University of New York, Buffalo), **1984**. (b) Furlani, T. R.; King, H. F. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 5577. (26) Krauss, M.; Stevens, W. J. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1984**, *35*, 357. (27) Ishiguro, E.; Kabori, M. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1967**, *22*, 263. (28) (a) Yabushita, S.; Morokuma, K. *Chem. Phys. Lett.* **1968**, *153*, 517. (b) Morokuma, K.; Yamashita, K.; Yabushita, S. *Supercomputer Algorithms for Reactivity, Dynamics and Kinetics of Small Molecules*; A. Lagana, Ed.; Academic Press: New York, **1989**; p 37. (29) Walker, T. E. H.; Richards, W. G. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 1311. (30) (a) Langhoff, S. R. *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*, 1708. (b) Langhoff, S. R.; Kern, C. W. *Applications of Electronic Structure Theory*; Schaefer, H. F., 111, Ed.; Plenum Press: New York, **1977**; Chapter 10. (c) Langhoff, S. R. *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 2379. (31) (a) Wadt, W. R. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *89*, 245. (b) Cohen, J. S.; Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 2955. (32) (a) Koseki, S.; Schmidt, M. W.; Gordon, M. S. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 10768. (b) Koseki, S.; Gordon, M. S.; Schmidt, M. W.; Matsunaga, N. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12764. (c) Koseki, S.; Schmidt, M. W.; Gordon, M. S. *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 10430. (d) Koseki, S.; Fedorov, D. G.; Schmidt, M. W.; Gordon, M. S. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 8262. (33) (a) Koseki, S.; Ishihara, Y.; Umeda, H.; Fedorov, D. G.; Gordon, M. S. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 785. (b) Koseki, S.; Ishihara, Y.; Umeda, H.; Fedorov, D. G.; Schmidt, M. W.; Gordon, M. S. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 4707. (c) Koseki, S.; Matsushita, T.; Gordon, M. S. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 2560. (34) Koseki, S. *The Proceedings of International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering* **2007**. (35) (a) Hisashima, T.; Matsushita, T.; Asada, T.; Koseki, S. *Theoret. Chem. Acc.*, accepted. (b) Hisashima, T.; Asada, T.; Koseki, S. *in preparation*. (36) 例えば, 犬井鉄郎, 田辺行人, 小野寺嘉孝著, 応用群論, 1976, 裳華房. (37) 例えば, (a) GAMESS (<http://www.msg.chem.iastate.edu/gameess/>). (b) Molpro (http://www.molpro.net/info/current/molpro_manual). (c) Molcas (<http://www.teokem.lu.se/molcas/>) など. (38) Schmidt, M. W.; Baldrige, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery Jr., J. A. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347. (39) (a) Matsushita, T.; Asada, T.; Koseki, S. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 13295. (b) Matsushita, T.; Asada, T.; Koseki, S. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 6897. (40) Lin, H.; Truhlar, D. G. *Theoret. Chem. Acc.* **2007**, *117*, 185.

熱発光を示す励起ビラジカルの発見と 有機ラジカルELの開拓

池田 浩 Hiroshi IKEDA

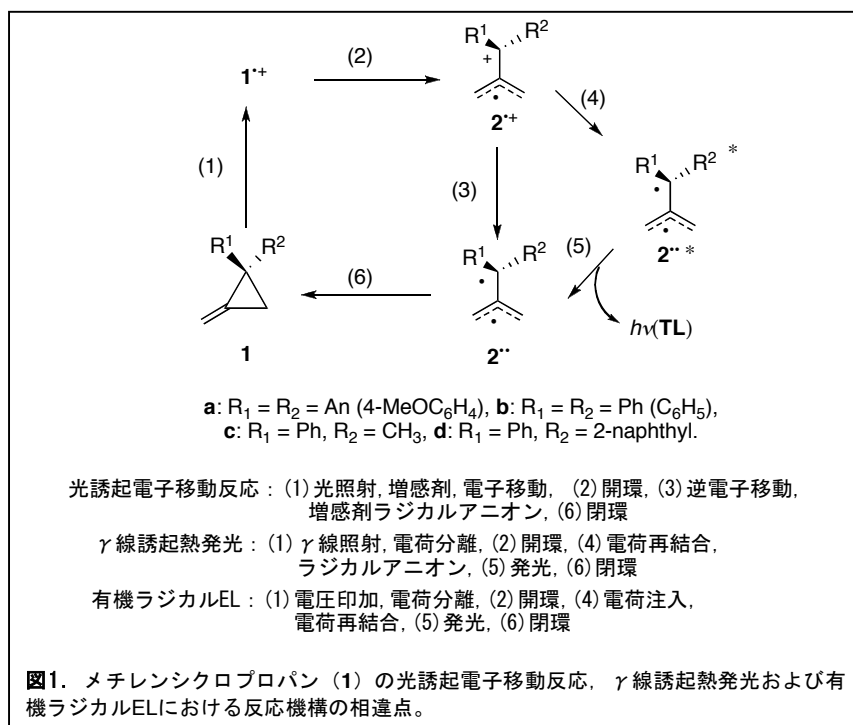
大阪府立大学 大学院工学研究科 物質・化学系専攻 応用化学分野 准教授

最近我々は、偶然にも励起ビラジカルの熱発光現象を見出し、さらにこれを有機エレクトロルミネッセンス (EL) に応用することに成功した。我々の有機EL素子は、1) 長波長発光の簡易実現、2) 内部量子効率の飛躍的増大、3) 耐久性向上のための新機構、という3点の特徴をもつ。これらは従来型有機ELの諸問題を解決しうる新概念であることから、我々はこれを「有機ラジカルEL」と名付けた。ここで紹介する熱発光、有機ラジカルELの原点は、光誘起電子移動反応にあり、逆電子移動 (あるいは電荷再結合) を基礎としているのが共通の特徴である。

1. はじめに¹⁾

有機ラジカルは一般に反応中間体として知られる化学種で、例えば炭素-炭素単結合の均等開裂やカルボカチオンの還元、あるいはカルボアニオンの酸化で生成する。また、一分子内にラジカルサイトが二つある化学種は、ビラジカルとよばれ、熱および光転位反応における中間体としても認識されている。有機ラジカルは、長年、その特異な電子構造や分子構造がもたらす高い反応性や基礎的物性に興味をもたれてきた。しかし、最近では有機ラジカル電池や色素増感太陽電池など、有機ラジカルを応用したデバイス研究が注目されている。

一方、最近我々は、2,2-ジアリールメチレンシクロプロパン (**1**, 図1) から誘導される励起トリメチレンメタン (TMM) ビラジカル (**2^{••}**) の熱発光 (Thermoluminescence, TL)^{2,5)} を偶然に見出したことから⁶⁾、有機エレクトロルミネッセンス (EL) の研究に足を踏み入れた。我々の有機EL素子は、1) 長波長発光の簡易実現、2) 内部量子効率の飛躍的増大、3) 耐久性向上のための新機構、という三つの特徴をもつ。これらは従来型有機EL素子の諸問題を解決しうる新概念であることから、我々はこの有機EL素子を「有機ラ



ジカルEL」と名付けた。実はメチレンシクロプロパン**1**の熱発光、有機ラジカルELの原点は光誘起電子移動反応^{7,8)}にあり、いずれも逆電子移動 (あるいは電荷再結合) を基礎としている。そこで、本レビューでは、それらを順に概説していく。

2. 光誘起電子移動反応

光誘起電子移動反応とは一般に電子受容性の増感剤を光励起し、生じた励起増感剤と電子供与性基質との (前向き) 一電子移動で開始される反応で

ある。狭義では、単にこの一電子移動過程や、その逆反応である逆電子移動過程までを指し、広義ではこれによって誘起される物質変換反応全体を指す。本レビューで主役となる 2,2-ビス(4-メトキシフェニル)メチレンシクロプロパン (**1a**) の縮退転位の場合は後者の例である。その機構⁸⁾ は図1に示す様に、光励起された増感剤と**1a**との電子移動により、まずラジカルカチオン**1a^{•+}**が生成する。次に速やかな開環反応よりTMM型中間体 (**2a^{•+}**) が生成する。中間体**2a^{•+}**は増感剤ラジカルアニ

オンとの逆電子移動によりビラジカル $2a^{\bullet}$ に変換され、最後に速やかな閉環反応により **1a** を再生する。我々はこの機構を「ラジカルカチオン閉環—ビラジカル閉環機構」と名付けた。

反応の鍵は、電子移動反応でありながら中間体としてラジカルカチオン $2a^{+}$ のみならずビラジカル $2a^{\bullet}$ が存在し、 $2a^{+}$ が逆電子移動過程で $2a^{\bullet}$ に変換されていることである。中間体の存在の実証と構造の解析は、酸素あるいはテトラシアノエチレンを用いた中間体の捕捉実験などの有機化学的手法と、CIDNP法、レーザーフラッシュフォトリシスに伴うナノ秒時間分解過渡吸収分光法およびESR法、あるいは密度汎関数理論(DFT) 計算などの物理化学的手法の両者をもってなされた。

例えば、 $2a^{+}$ の過渡吸収はアセトニトリル中 $\lambda_{ab} = 494 \text{ nm}$ に観測され、それは部分骨格であるビス (4-メトキシフェニル) エチルカチオン ($3a^{+}$) の吸収 $\lambda_{ab} = 484 \text{ nm}$ と極似していた (図2)。また、 $2a^{+}$ のESRではアリルラジカル部のメチレン水素の超微細結合定数 ($a_H = 1.380, 1.438 \text{ mT}$) が、部分骨格である母体アリルラジカル (4^{\bullet}) のそれら ($a_H = 1.393, 1.483 \text{ mT}$) とほぼ同じであった。これらの実験事実は、 $2a^{+}$ の構造が母体TMM (図3) から類推される平面構造とは全く異なることを示している。即ち、ジアリールメチルカチオン部とアリルラジカル部の間には電子的な相互作用がほとんど無く、 $2a^{+}$ の構造は極端に捻れている (図3)。DFT計算 (UB3LYP/cc-pVDZ) からは、捻れ角が $\theta = 48.8^\circ$ と算出された⁹⁾。即ち、分子構造としては大きな捻れ構造、電子構造としては局在型構造が強く示唆された。

同様に $2a^{\bullet}$ についても捻れ構造と局在型構造が示唆された。例えば、 $2a^{\bullet}$

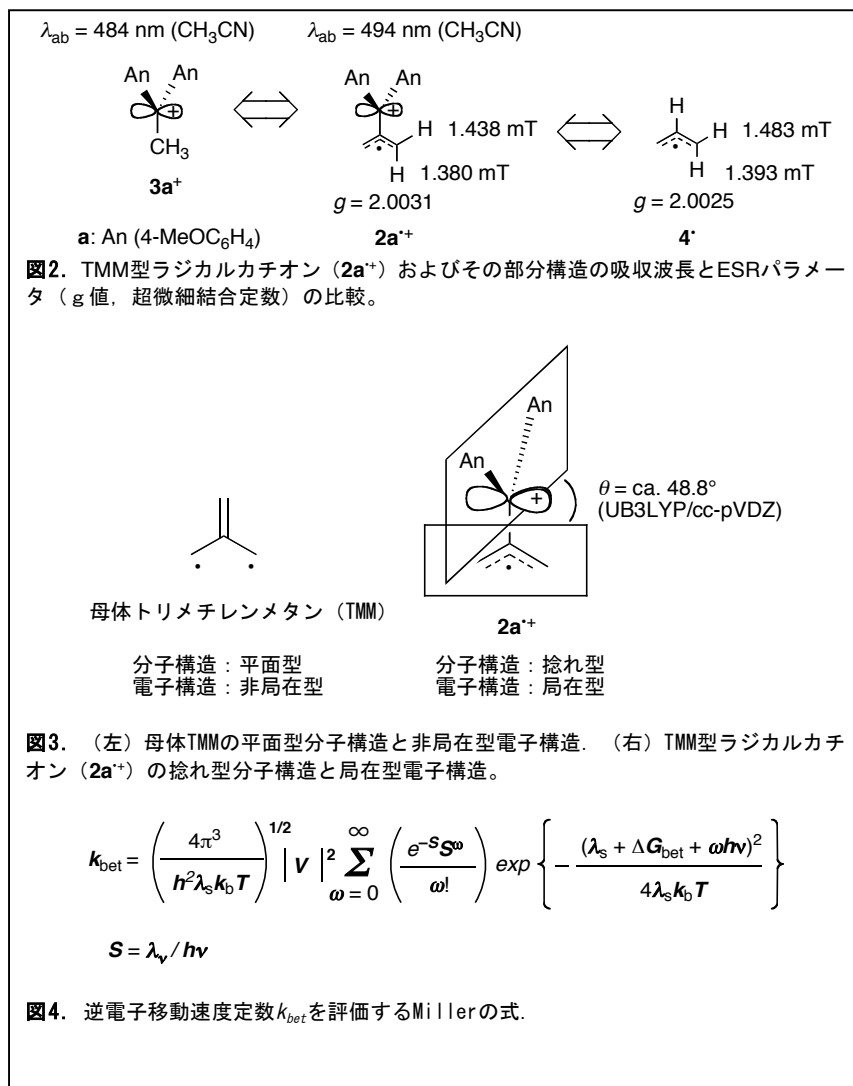


図3. (左) 母体TMMの平面型分子構造と非局在型電子構造. (右) TMM型ラジカルカチオン ($2a^{+}$) の捻れ型分子構造と局在型電子構造。

$$k_{bet} = \left(\frac{4\pi^3}{h^2 \lambda_s k_b T} \right)^{1/2} \left| V \right|^2 \sum_{\omega=0}^{\infty} \left(\frac{e^{-S} S^\omega}{\omega!} \right) \exp \left\{ - \frac{(\lambda_s + \Delta G_{bet} + \omega \hbar \nu)^2}{4 \lambda_s k_b T} \right\}$$

$$S = \lambda_\nu / \hbar \nu$$

図4. 逆電子移動速度定数 k_{bet} を評価するMillerの式。

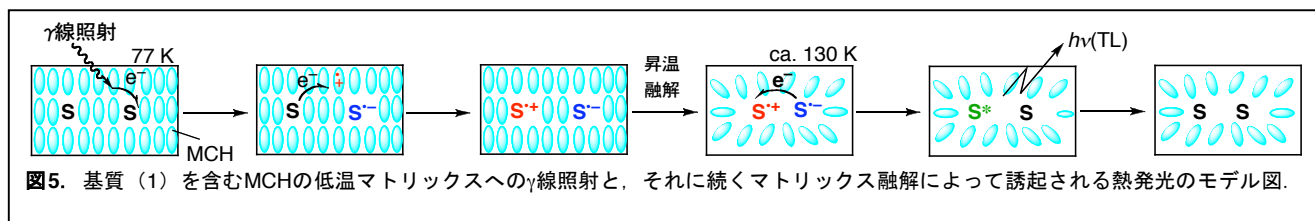
の過渡吸収はアセトニトリル中 $\lambda_{ab} = 350 \text{ nm}$ に観測され、それは部分骨格であるビス (4-メトキシフェニル) エチルラジカル ($3a^{\bullet}$) の吸収 $\lambda_{ab} = 350 \text{ nm}$ と酷似していた。また、 $2a^{\bullet}$ のESRではゼロ磁場分裂パラメータ ($|D/hc| = 0.0116 \text{ cm}^{-1}$) が、平面構造をとる母体TMMのそれ ($|D/hc| = 0.024 \text{ cm}^{-1}$) と比較して小さい値であった。これらの実験事実は、 $2a^{\bullet}$ のジアリールメチルラジカル部とアリルラジカル部の相互作用がかなり小さく、 $2a^{\bullet}$ が捻れた分子構造と局在化した電子構造を取っていることを示唆する。また、ESRのCurieプロット解析から $2a^{\bullet}$ は基底三重項であることが示唆された。

ラジカルカチオンがビラジカルに変

換される系で、両者が様々な物理化学的手法で多角的に検証されるのは本系が初めてである。さらに本系では、問題の逆電子移動過程の自由エネルギー変化 (ΔG_{bet}) についても光音響熱測定法の結果なども考慮して評価し、9,10-ジシアノアントラセン増感の場合には約 -21 kcal/mol であることを示した。即ち、逆電子移動過程は発エルゴン反応であり、その速度定数 k_{bet} を、Marcus理論を用いたMillerの式 (図4) から $1.0 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ と推定した。これらにより、逆電子移動は効率よく、しかも高速で起きていることが確実となった。

3 熱発光

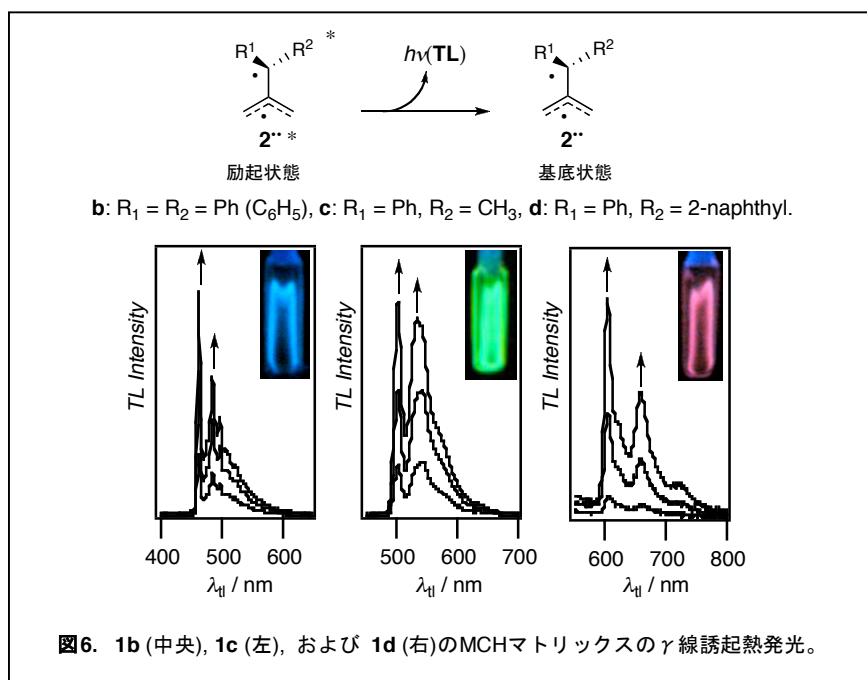
3.1 熱発光の原理



熱発光とは、加熱あるいは自然昇温によって誘起される発光現象である^{2,5)}。化学における熱発光の典型例は、サンプルを含む低温マトリックスに γ 線を照射し、それを昇温した時に見られる発光である(図5)。この場合、 γ 線照射により有機ラジカルカチオンとラジカルアニオンが同時に、しかも等量生成する。次に昇温するとマトリックスが緩み、これらラジカルイオンが拡散し始めて逆電子移動(電荷再結合)を起こす。これにより励起種が発生し、それが基底状態に失活するときに発光する。

3.2 メチレンシクロプロパンの熱発光

2,2-ジフェニルメチレンシクロプロパン(1b)の熱発光²⁾について説明しよう。まず、メチルシクロヘキササン(MCH)を溶媒とし、スプラジル製の平型脱気セルを用いて1bのマトリックスを液体窒素温度77 Kで調製した。次に⁶⁰Coを線源として、このマトリックスに液体窒素中で γ 線照射した。その結果、紫外可視吸収スペクトルでは、440および500 nmにそれぞれ $2b^{+*}$ と $2b^{-*}$ に帰属される吸収が観測された。最後に液体窒素からセルを抜き出すことによって、マトリックスを昇温すると図6(中央)に示す緑色の熱発光($\lambda_{\text{el}} = 501, 533 \text{ nm}$)が観測された。これは種々の検討、特に励起1,1-ジフェニルエチルラジカルの光励起発光($3b^{+*}$, 図7, $\lambda_{\text{pl}} = 522, 551 \text{ nm}$)と比較して、励起三重項TMMビラジカル($^32b^{+*}$)が基底三重項状態に失活する際の蛍光発光と帰



属された(図1)。なお、フェニル・メチル体(1c)では青の、フェニル・2-ナフチル体(1d)では赤の発光が観測され、1bと併せて基本三原色の発光観測に成功した(図6)。

興味深いことに、ラジカルカチオンのみを選択的に与える*n*-ブチルクロライドに溶媒を変えると、 $2b^{+*}$ の吸収は観測されるが、昇温しても熱発光は観測されない^{10a)}。また、ラジカルアニオンのみを選択的に与えるメチルテトラヒドロフランを用いた時は $2b^{-*}$ の吸収は観測されるが、熱発光は全く起きない^{10b)}。これらの実験事実は、熱発光にはラジカルカチオンとラジカルアニオンの両者が必要不可欠であることを示している。本系の場合、ラジカルカチオンとしては $1b^{+*}$ と $2b^{+*}$ 、ラジカルアニオンとしては $1b^{-*}$ と $2b^{-*}$ を生成していると考えられ、その組合せから4通りのラジカルイオンペア($1b^{+*}, 1b^{-*}$),

($1b^{+*}, 2b^{-*}$), ($2b^{+*}, 1b^{-*}$), ($2b^{+*}, 2b^{-*}$)が考えられる。エネルギー論的考察から、このうち、前者3組は電荷再結合により $2b^{+*}$ を発生できるが、最後の組だけはその発生過程が吸エルゴニックで $2b^{+*}$ を発生できず、発光に寄与しない。

4. 有機ラジカルEL

4.1 熱発光と有機ELの共通点

上述の熱発光現象は、ラジカルカチオンとラジカルアニオンの電荷再結合で生成した励起種からの発光である。したがって、正孔と電子の電荷再結合で生ずる励起種からの発光を利用する有機ELと機構上、密接に関連している。大きな違いは、ラジカルカチオン(正孔)とラジカルアニオン(電子)の発生の仕方とそれらが生ずる環境だけと言っても過言ではない(表1)。

では、もし1の熱発光が有機ELに応用できたならば、発光種は何であろう

表1. 光誘起電子移動反応, 熱反応および有機ELの相違点							
種別	温度領域	媒体	イオン化の方法	イオン化で生成する化学種の呼称	逆電子移動(電荷再結合)の相手	逆電子移動(電荷再結合)で生成する化学種あるいは状態の呼称	発光
光誘起電子移動反応	室温	溶液	励起増感剤との電子移動	ラジカルカチオン	増感剤のラジカルアニオン	基底状態	発光しない
熱発光	77〜130 K	有機マトリックス	γ 線照射	ラジカルカチオン	基質ラジカルアニオン	励起状態	熱発光
有機EL	室温	固体ポリマー	電圧印加	ホール	陰極からの電子	励起子	エレクトロルミネッセンス

か？ もちろんそれは励起三重項TMMビラジカル ($^3\text{T}^{**}$) のはずである。しかし、このように化学反応を用いて発光性ラジカルを生成し、有機ELデバイスを作成した例は全くない。なぜなら、このような化学反応は、現在の最大課題である有機EL素子の耐久性を低下させる一番の原因であり、回避すべきものであると一般には考えられているからである。即ち、有機EL素子の発光材料に化学反応を持ち込むことは、専門家からすれば全くの非常識的アプローチと言えよう。

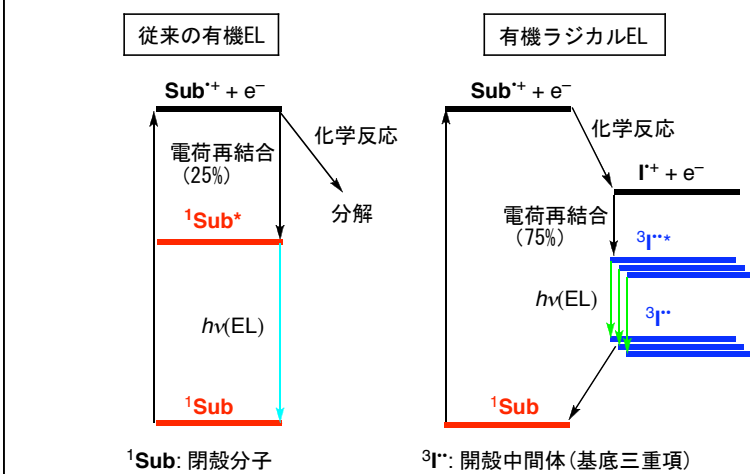
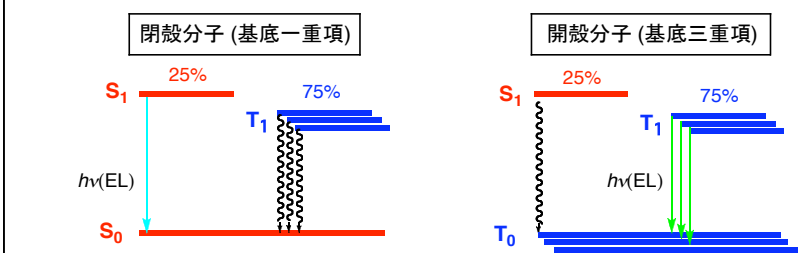
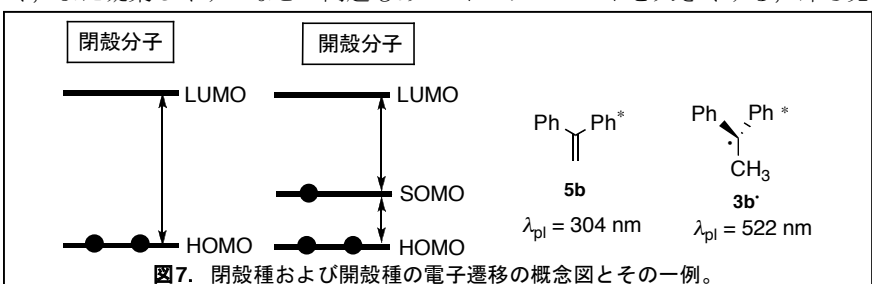
4.2 有機ラジカルELのメリット

それでは、 $^2\text{T}^{**}$ のような発光性ビラジカルを生成する化学反応を用いた有機ラジカルELには何のメリットが期待できるのであろうか？ 筆者らが考えるに、1) 長波長発光の簡易実現、2) 内部量子効率の飛躍的増大、3) 耐久性向上のための新機構の三点が挙げられる。次にこれを順次説明する。

1) 長波長発光の簡易実現：一般に炭化水素（閉殻種）を用いた有機EL素子の場合、長波長発光が実現しにくい。長波長発光の実現のために、従来用いられている方法は、主に三つある。一つ目はIr錯体などのリン光材料を用いる方法で、内部量子効率が高いこともあって魅力的な手法である。二つ目は単純に大きな π 共役系化合物を用いる方法である。即ち、ベンゼンを多数縮環させ、HOMO-LUMO間のエ

ネルギー差を小さくするのであるが、このような分子の合成は困難なことが多く、また凝集しやすいなどの問題もある。

三つ目は、小さな分子系で励起状態での構造変化を利用する方法で、ストークスシフトを大きくする、即ち発



光波長を長波長化させるものもある。しかし、この方法で、励起状態での構造変化を予測し、制御することは一般には難しい。一例として、励起状態分子内プロトン移動 (Excited State Intramolecular Proton Transfer) を起こす分子の有機EL素子への応用が提案されているが、実際にはその例はまだ少ない。

筆者らはこれらに変わるもう一つの方法として、ラジカル構造を持つ小さな分子系の利用を提唱する。一般にアントラセンなどの閉殻種の場合、電子遷移はHOMO-LUMO間で起こる。一方、ラジカルのような開殻種の場合には、電子遷移はHOMO-SOMO間、あるいはSOMO-LUMO間で起こり、その小さなエネルギー差のために、閉殻種に比べて発光は長波長にシフトする (図7)。例えば、1,1-ジフェニルエチレン (**5b**, 図7) は $\lambda_{\text{pl}} = 304 \text{ nm}$ (MCH中) に発光するが、構造がよく似た**3b**^{*}は、 $\lambda_{\text{pl}} = 522 \text{ nm}$ に発光極大をもち、200 nmも長波長シフトする。なお、このような単純な有機ラジカルそのものを有機EL素子に利用することはもちろんできない。なぜなら、いずれも短寿命の高反応性中間体で、定常的に存在することはないからである。

2) 内部量子効率の飛躍的増大: これはスピン多重度に関連する問題である。よく知られるように、有機ELで用いられるのは、電荷再結合で生じた25%の励起一重項状態からの一重項—一重項遷移に伴う蛍光で、残り75%の励起三重項状態は、そのエネルギーを無駄にしている (図8)。この問題は、昨今のIr錯体の開発で解決しつつあるが、炭化水素系有機物を発光材料として扱う限り、宿命的問題として残る。しかし、基底三重項であるビラジカルを用いたら、どうであろうか。上記と

は対照的に、75%生ずる励起三重項状態からの三重項—三重項遷移がスピン許容となり、これに伴う蛍光が有機ELに利用できるはずである。

3) 耐久性向上のための新機構: 素子の耐久性低下の原因として、しばしば発光材料の望まざる分解反応が挙げられる。いわば”悪玉”化学反応であり、特にラジカルカチオン状態などから多く起きるものと推定される。しかし、**1**の縮退転位の様に、ラジカルカチオン状態 (**1**⁺) で化学反応して別のラジカルカチオン (**2**⁺) やビラジカル (**3**²⁺)、励起ビラジカル (**3**^{2*}) になっても、発光後に元の基質 (**1**) に戻れば、何ら問題はない (図1)。この様に”善玉”化学反応を利用することは、耐久性向上の一つの鍵になるはずである。図9には従来の有機EL (左) と有機ラジカルEL (右) の違いを模式

4.3 メチレンシクロプロパンを用いた有機ラジカルEL素子の作成

以上の期待のもとに、我々は一電子移動後に化学反応を起こす**1**をドーブした有機ラジカルEL素子とドーブしない有機EL素子を作成し、その発光性能を比較検討した。図10左に示すのは、電子輸送および発光層としてポリ(*N*-ビニル)カルbazool (PVK) と2-(4-ビフェニル)-5-(4-*t*-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール (PBD) を用いた単純な二層系有機EL素子である。このELスペクトルでは、 $\lambda_{\text{el}} = 460 \text{ nm}$ 付近にPVK由来の発光が見られた (図10(a))。一方、**1d**を20%ドーブした有機ラジカルEL素子のELスペクトルでは、電圧を印加するにつれ617及び650 nmに新しい発光帯が、

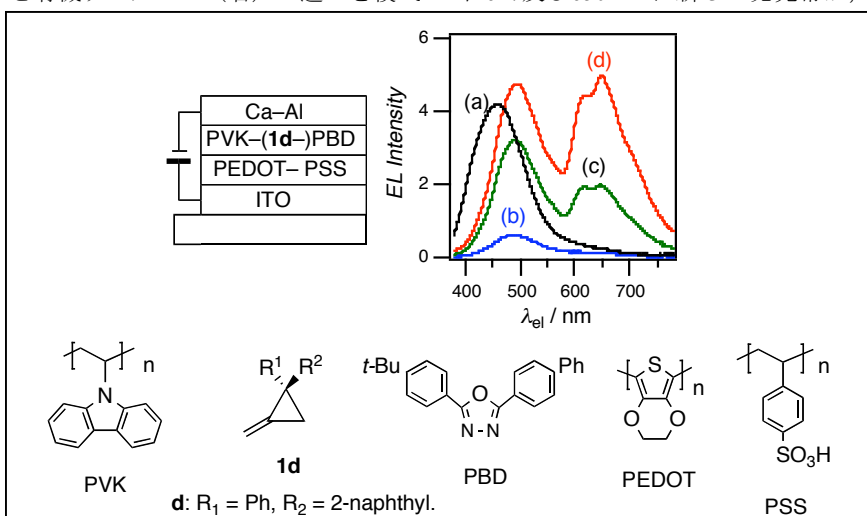


図10. **1b**を含む2層系有機EL素子 (左) とそのELスペクトル (右) [(a) **1b** 無, 15 V. (b) 有, 10 V, (c) 有, 15 V, (d) 有, 20 V]。

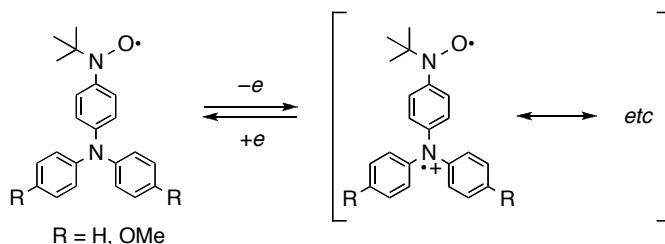


図11. 有機EL素子においてホール輸送層として使われるアリールアミン共役系安定ニトロキシドラジカル。

PVK由来の発光 (460–500 nm付近) と共に現れた。これは**1d**の熱発光実験で観測された熱発光帯603及び656 nmに酷似していた。これらの実験事実は、有機EL素子というデバイスの中でも、また室温という高温においても、励起TMMビラジカル**2d**^{••}*が発生し、励起子として機能していることを示している。

5. 未来に向けて

有機ラジカルを有機ELに応用する試みは、山形大学・城戸淳二教授のグループと早稲田大学・西出宏之教授のグループで見られ、いずれも安定 (非反応性) ニトロキシドラジカルをホール輸送層に利用している (図11)。従って、化学反応を用いて、反応性有機ラジカル (正確にはビラジカル) を発生させ、それを励起子として利用する本研究の「有機ラジカルEL」は、これらの研究と一線を画するものである。

上述の様に、「有機ラジカルEL」は現状ではまだ耐久性の低さや印加電圧の高さなどに問題点があるが、その特徴のうち、少なくとも1) 長波長発光の簡易実現、3) 耐久性向上のための新機構は実際に確認され、もはや空想上の素子ではない。本研究ではほとんど発光しない基質から発光性励起 (ビ) ラジカルを化学反応で発生させ、発光後は再び化学反応を用いて基質を再生させた。「有機ラジカルEL」としては、この他にも化学反応性がない安定ラジカルを用いることも可能であり、多様

な展開が今後に期待される。

謝辞

本研究は東北大学と大阪府立大学で行ったものであり、宮仕勉名誉教授、上田実教授、並びに水野一彦教授に感謝する。また、実際の研究にあたった諸氏、特に熱発光の発見に至った生井準人博士 (当時東北大学大学院生、現JSR) と有機ラジカルELの作成に携わった星陽介博士 (日立化成工業) に厚く感謝する。彼らの貢献無くしては今回の研究は全くなり得ない。また、本研究の遂行に当たって財政的支援を頂いた文部科学省、日本科学技術振興機構、並びに泉科学技術振興財団、池谷科学技術振興財団、松籟科学技術振興財団、およびマツダ財団にも厚く御礼申し上げる。

【脚注および文献】

- 1) 本レビューは、著者の最近の論文²⁾、解説³⁾、総説⁴⁾をもとに、さらに加筆したものである。
- 2) H. Namai, H. Ikeda, Y. Hoshi, N. Kato, Y. Morishita, and K. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 9032 (2007).
- 3) 池田 浩, ビラジカルを経由する光誘起電子移動反応、熱発光、そして有機EL, 光化学協会, **38**, 204 (2008).
- 4) H. Ikeda, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **21**, 327 (2008).
- 5) C. Deniau, A. Dérouté, F. Kieffer, and J. Rigaut, *J. Lumin.* **3**, 325 (1971).
- 6) 読売新聞夕刊 2007年11月26日 (月) SCIENCE WALK あの瞬間「遊び心が光を生んだー有機EL 長寿命の新素材開発ー」
- 7) (a) Y. Takahashi, T. Miyashi, and T. Mukai, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 6511 (1983). (b) T. Miyashi, Y. Takahashi, T. Mukai, H. D. Roth, and M. L. M. Schilling, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 1079 (1985). (c) T. Miyashi, M. Kamata, and T. Mukai, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 2755 (1986). (d) T. Miyashi, Y. Takahashi, K. Yokogawa, and T. Mukai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 175 (1987).
- 8) (a) H. Ikeda, T. Nakamura, T. Miyashi, J. L. Goodman, K. Akiyama, S. Tero-Kubota, A. Houmam, and D. D. M. Wayner, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 5832 (1998). (b) H. Ikeda, K. Akiyama, Y. Takahashi, T. Nakamura, S. Ishizaki, Y. Shiratori, H. Ohaku, J. L. Goodman, A. Houmam, D. D. M. Wayner, S. Tero-Kubota, and T. Miyashi, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 9147 (2003).
- 9) H. Namai, H. Ikeda, N. Kato, and K. Mizuno, *J. Phys. Chem. A* **111**, 4436 (2007).
- 10) (a) H. Ikeda, H. Namai, N. Kato, and T. Ikeda, *Tetrahedron Lett.* **47**, 1857 (2006). (b) H. Ikeda, H. Namai, N. Kato, and T. Ikeda, *Tetrahedron Lett.* **47**, 1501 (2006).



池田 浩 Hiroshi Ikeda

大阪府立大学大学院工学研究科物質・化学系専攻 准教授
略歴: 1985年、東北大学理学部化学科 卒業。1990年、同大学院理学研究科 博士課程後期課程化学専攻 修了、理学博士。
1990年 同教養部化学科 助手。1993年 同理学部化学科 助手。1995年 同大学院理学研究科化学専攻 助手。2006年 大阪府立大学大学院工学研究科物質・化学系専攻 助教授。
2007年より現職。この間、日本学術振興会 特別研究員 (1989～1990年)、米国Rochester大学およびNSF Center for Photoinduced Charge Transfer 博士研究員 (1994年)、米国 Rutgers・New Jersey州立大学客員研究員 (2000年)、九州大学 (2007年)、首都大学東京 客員准教授 (2007年～2008年)。
専門: 有機化学、有機光化学、電子移動化学、発光化学
著書: 光応用技術・材料事典 (産業技術サービスセンター, 2006) など、いずれも共著。

溶液塗布型有機 EL 素子への応用に向けたりん光性有機金属錯体の開発

大阪府立大学大学院工学研究科 八木 繁幸

1. はじめに

近年、照明や表示機器に応用可能な次世代デバイスとして有機電界発光（以下、有機 EL）素子が注目されている。有機 EL 素子是有機薄膜の積層構造からなる素子であり、自発光で明るく、また軽量かつ薄型であるため、機能性のみならず意匠性も備えている。有機化合物の EL 現象の発見は 1960 年代にまで遡るが、実用的な有機 EL 素子は 1980 年代後半に見出されはじめ[1]、開発研究の歴史は比較的浅い。有機 EL 素子は一般的に、ITO 陽極／ホール注入・輸送層／発光層／電子注入・輸送層／金属陰極といった構造を有する。有機 EL 素子の発光色は発光層中に含まれる色素の発光色と一致し、赤・緑・青色といった三原色を組み合わせることによってフルカラー表示が可能となる。また、三原色を同一素子から発光させると白色光を取り出すことができ、白色光源への応用が可能となる。このような観点から、三原色のそれぞれについて発光性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 2 つに大きく分類される。1 つは真空蒸着法による素子作製であり、もう 1 つは溶液塗布法によるものである。前者は均一な有機薄膜を形成できるため、古くから行われてきた方法であるが、各部材が昇華性を有する有機化合物に限定されることや実際に素子に蒸着される量が少なく非経済的であることから、高コストな素子作製方法であり、特に大面積の素子には不向きである。一方、スピンコーティングやインクジェットプリンティングによる溶液塗布法は、簡便な工程に加え、使用できる有機材料も幅広く利用効率も高いため、生産性の大幅な向上が期待できる。よって、溶液塗布法は、照明および光源を用途とする単色大面積素子の作製に適しており、照明機器や汎用家電製品・各種表示機器のバックライト光源としての有機 EL 製品の普及に大きく寄与すると考えられる。

以上の研究開発動向を背景に、我々は、溶液塗布法による有機 EL 素子の開発に応用可能な、遷移金属錯体を構造基盤とする新規りん光性発光材料の開発を行っている。ここでは、我々のりん光性材料の開発と、これらの材料を発光ドーパントに用いた色素分散型高分子 EL 素子の開発における最近の成果について、 π 共役拡張型配位子を有する白金(II)錯体を中心に述べる。

2. 溶液塗布型 EL 用りん光性有機金属錯体の分子設計

遷移金属錯体を母骨格とする発光材料の多くは、強いスピナー軌道相互作用のために三重項励起状態からの失活による発光が主となり、りん光性である。光励起の場合、初期過程としてまず一重項励起状態 (S_1) が生成し、その後に基底状態への放射・無放射失活と三重項励起状態 (T_1) への項間交差が競争的に起こることから、りん光の量子収率は各過程の相対的な速度に依存する。一方、有機 EL のような電界励起の場合、スピン統計則に従って S_1 と

T_1 が 1 対 3 の割合で生成するため、 S_1-T_1 間の項間交差を考慮すると理論的には 100% の内部量子効率可以实现できる。このような観点から、近年、りん光性発光材料を用いた有機 EL 素子の開発が注目を集めているが[2]、金属錯体には有機溶剤への溶解性に乏しいものが多く、そのため溶液塗布法による有機 EL 素子作製に適した材料の開発が重要である。

我々は、白金(II)およびイリジウム(III)系有機金属錯体を中心に溶液塗布型 EL 用りん光性材料の開発を進めている。分子設計概念を図 1 に示すが、アリールピリジン型配位子(以下、 C^N 配位子)とジケトン型配位子(以下、 O^O 配位子)が結合した Thompson タイプのシクロメタル化錯体を基本骨格として[3]、新規りん光材料の開発を検討した。6 配位型のイリジウム(III)錯体は、2 つの C^N 配位子と 1 つの O^O 配位子によって構成され、4 配位型の白金(II)錯体は、 C^N 配位子と O^O 配位子がそれぞれ 1 つずつ結合した構造を有する。遷移金属中心は強いスピン-軌道相互作用によって三重項励起状態の形成を促すため、室温でのりん光発光をもたらす。 C^N 配位子は配位子中心および金属から配位子への電荷移動 (MLCT) のエネルギー準位に大きく影響するため、発光色を調節する役割を果たす。我々は特に、 π 共役系を拡張した C^N 配位子を用いることによって、高発光性の緑～赤色りん光材料の開発を目指した。また、 O^O 配位子としては通常、アセチルアセトンやジピバロイルメタンなどの脂肪族ジケトンが用いられるが、有機溶剤への溶解性およびホスト高分子材料への分子分散性を向上させるために、4 つのアルコキシ基を導入したジベンゾイルメタン誘導体 **L $^{O^O}$ -1** を新たに設計した。

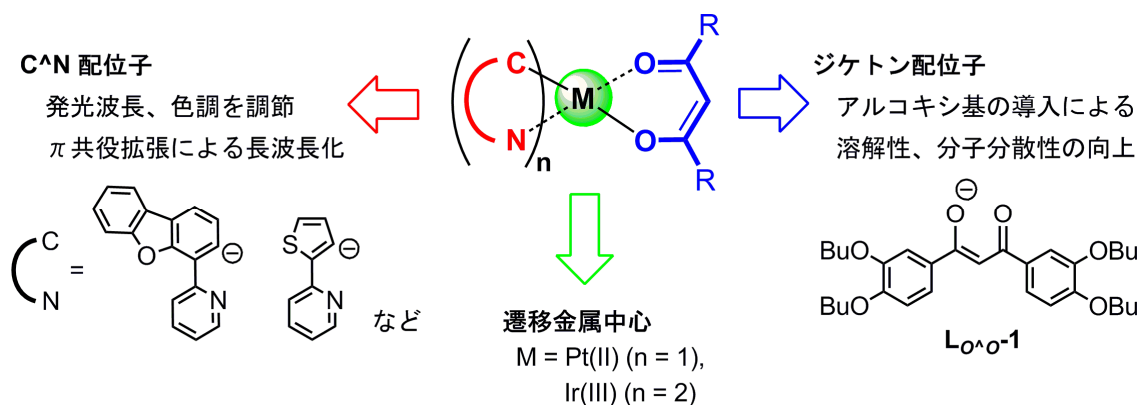
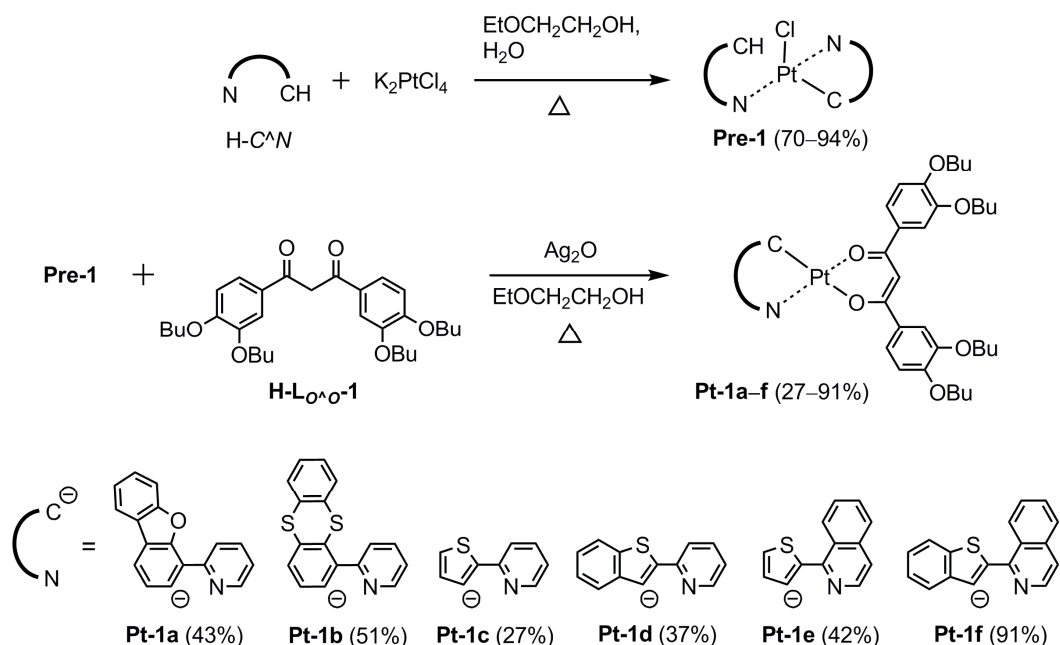


図 1. りん光性有機金属錯体の分子設計.

3. りん光性白金(II)錯体の合成と PL 特性

スキーム 1 に白金(II)錯体 **Pt-1** の合成を示す。 C^N 配位子としての一連のアリールピリジンおよびアリールイソキノリン誘導体は、パラジウム触媒を用いた Suzuki-Miyaura クロスカップリング反応によって市販の試薬から比較的高収率で合成することができ、これらの物質と K_2PtCl_4 とを反応させることによって、中間体である白金(II)単核錯体 **Pre-1** が得られる。一方、 O^O 配位子に相当するジケトン **H-L $^{O^O}$ -1** は、3,4-ジブトキシ安息香酸エステルおよび

3,4-ジブトキシアセトフェノンの交差クライゼン縮合によって容易に得られる。最終的には、単核錯体 **Pre-1** と **H-L^{o^o}-1** を反応させることによって白金(II)錯体 **Pt-1** が得られる。これら新規白金(II)錯体は有機溶剤に高い溶解性を示し、例えば、**Pt-1a** はクロロホルムに対して 0.16 M の溶解度を示した。



スキーム 1. 白金(II)錯体 **Pt-1** の合成。

白金(II)錯体 **Pt-1** の溶液中での発光特性の例として、図 2 に錯体 **Pt-1a** と **Pt-1d** のクロロホルム中、25℃における電子吸収スペクトルおよび発光 (PL) スペクトルを示す。シクロメタル化白金(II)錯体の電子吸収では通常、250-350 nm 付近に C^N 配位子の π-π* 遷移が、また、それよりも低エネルギー側に MLCT 遷移がそれぞれ観測されるが、**Pt-1** では O^oO 配位子の π-π* 遷移が低エネルギー側に現れ、MLCT 遷移と重なっていると考えられる。発光スペクトルでは、**Pt-1a** は 518 nm に、**Pt-1d** は 615 nm にそれぞれ発光極大を示し、大きな Stokes シフトが認められた。発光寿命測定を行ったところ、いずれもサブマイクロ秒オーダーの発光寿命が観測された。このような発光特性はいずれもりん光発光に特徴的なものであることから、錯

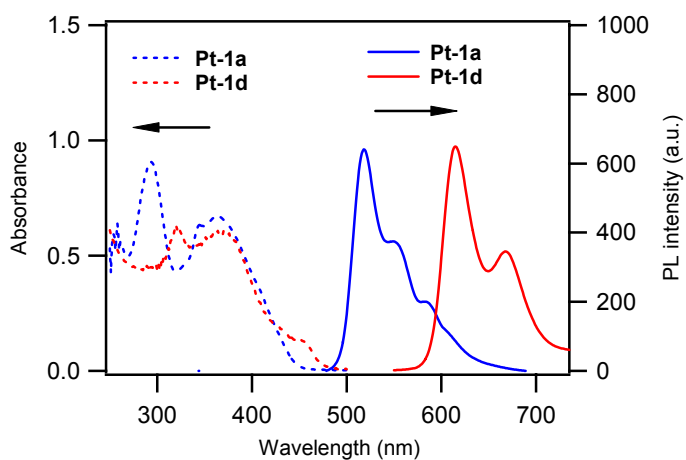


図 2. 錯体 **1a** および **1d** のクロロホルム中、25℃における電子吸収スペクトルと発光スペクトル。

体 **Pt-1a** および **Pt-1d** はともにりん光性であることが明らかとなった。合成したすべての錯体の発光特性を表 1 に示すが、他の錯体についても同様な Stokes シフトと発光寿命が得られたことから、**Pt-1** はいずれもりん光性である。これら白金(II)錯体の発光色は C[^]N 配位子に大きく依存する。**Pt-1a** および **Pt-1b** はともに 518 nm に発光極大を示し、緑色の発光が認められた。C[^]N 配位子のアリール基の部分をチオフェン環に置換した **Pt-1c** では発光波長は 568 nm まで長波長シフトし、橙色の発光が認められた。**Pt-1c** の C[^]N 配位子の π 共役系をさらに拡張することによってさらなる発光の長波長化が期待できる。実際、**Pt-1d** および **Pt-1e** はともに 600 nm 以上に発光極大を示し、赤色りん光ドーパントとして有用である。しかしながら、**Pt-1f** のように π 共役系を拡張しすぎると、可視領域でのりん光発光は観測されず、近赤外発光を示す。**Pt-1a-c** は比較的高い量子収率を有するが、発光波長の長波長化にともなって量子収率は低下し、赤色発光錯体 **Pt-1d** および **Pt-1e** では 0.10 以下となった。O[^]O 配位子の発光特性への影響を検討するために、ジピバロイルメタンを O[^]O 配位子に用いた参照白金(II)錯体を **Pt-1** のそれぞれについて合成し、それらの発光特性について調べたところ、これら参照白金(II)錯体の発光波長は **1a-1f** と一致した。このことから、**L^o_o-1** は錯体の発光色にはほとんど影響を及ぼさず、発光色調は主として C[^]N 配位子に依存することがわかった。しかしながら、光物理過程に着目すると、発光量子収率の向上ならびに発光寿命の減少が認められ、これらの結果は、有機 EL 素子への応用において量子効率の向上および三重項-三重項消滅の低減を期待させるものである。

表 1. 白金(II)錯体 **Pt-1** の発光特性 (クロロホルム中、25°C).

Compd	Pt-1a	Pt-1b	Pt-1c	Pt-1d	Pt-1e	Pt-1f
PL $\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	518	518	558	615	658	708
PL lifetime $\tau_{\text{PL}}/\mu\text{s}$	0.28	0.44	2.3	0.56	0.63	2.8
Quant. yield Φ_{PL}	0.59	0.43	0.38	0.10	0.06	0.02

4. りん光性白金(II)錯体を発光ドーパントに用いた色素分散型高分子 EL 素子

溶液塗布法による有機 EL 素子は薄膜形成が可能な高分子材料を中心に開発が進められている[4]。高分子系材料は、低分子系に比べて物理的強度が高く、塗布によって簡便に素子を成膜できる。さらに、蒸着法による低分子型有機 EL 素子における結晶化の問題や、高精細大型パネルの製造プロセスの難しさなどは、高分子分散溶液を用いたインクジェット法やロールツーロール法等の印刷プロセスを採用することによって克服することが可能である。高分子型 EL 素子 (以下、PLED) には、導電性高分子型および色素分散型の 2 種類がある。前者は、ポリフェニレンビニレンなどの共役系高分子そのものを電界発光させる単層型素子であ

る。一方、後者は、非共役系高分子に発光材料を均一分散させた単層型素子である。後者の素子では、ホスト高分子に分子分散することが可能な発光材料の利用によって、青から赤までの各色、さらには白色まで実現できる。我々は、上述の白金(II)錯体を用いて色素分散型 PLED を作製し、それらの EL 特性について評価した。

作製した PLED の構造を図 3 に示す。PLED 発光層のホスト高分子として、ホール輸送性に優れたポリ(9-ビニルカルバゾール) (PVCz, Mw = 25,000) を用い、りん光ドーパントには **Pt-1a**、**Pt-1c**、および **Pt-1d** を用いた。また、発光層にはキャリア再結合を促すために電子輸送性材料として PBD を混合し、正孔注入層には PEDOT:PSS を、電子注入層にはフッ化リチウムをそれぞれ用いた。錯体 **Pt-1** はいずれも PVCz に高度に分子分散するため、PVCz および PBD とともにスピニングした有機膜は均質なものであった。

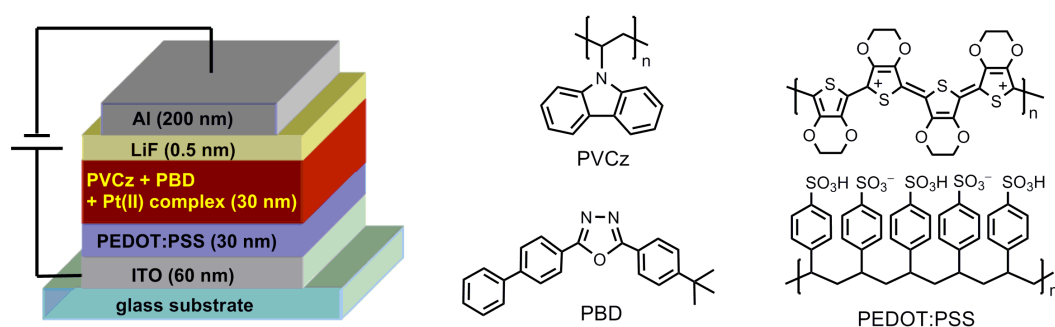


図 3. 色素分散型高分子 EL 素子の構造.

錯体 **Pt-1a** を用いて作製した PLED では、12 V から黄緑色の発光 (発光ピーク: 518 nm, 556 nm) が始まり、26 V で 2750 cd/m² の最大輝度が得られた。EL スペクトルはおおよそ PL スペクトルと一致しており、PVCz の蛍光成分や **Pt-1a** の凝集によるエキシマー発光成分は観測されなかった。作製した PLED の素子性能に関するデータを表 2

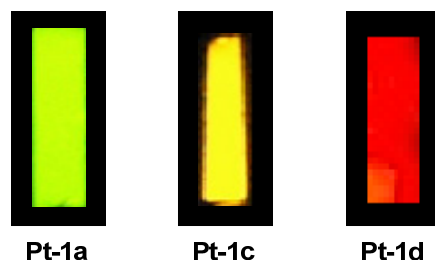


図 4. **Pt-1** を用いた PLED の EL 発光.

表 2. 白金(II)錯体 **Pt-1** を用いた PLED の素子特性.

	Pt-1a	Pt-1c	Pt-1d
Light turn-on voltage (V)	12	13	16
Voltage (V)	26	22	22
Maximum luminance (cd/m ²)	2750	1170	200
Power efficiency (lm/W)	0.15	0.11	0.009
Luminous efficiency (cd/A)	1.26	0.72	0.06
External quantum efficiency (%)	0.37	0.31	0.06
CIE coordinates (x, y)	(0.35, 0.60)	(0.54, 0.45)	(0.63, 0.35)

に、また、素子の発光状態を図 4 にそれぞれ示す。**Pt-1c** および **Pt-1d** を用いて作製した PLED についても PL 発光に対応した EL スペクトルが観測され、それぞれオレンジ色および赤色の EL 発光が認められた。しかしながら、PL 発光における量子収率の場合と同様に、EL 発光波長の長波長化に伴って発光輝度の低下が認められ、**Pt-1d** を用いた素子では最大でも 200 cd/m² の輝度しか得られなかった。**Pt-1d** を用いた素子では、色度座標からも比較的良好な赤色発光が得られていることから、今後、このような赤色りん光材料における発光量子収率の向上が課題である。

5. おわりに

溶液塗布法による有機 EL 素子作製に適したりん光性有機金属錯体の開発を目的として、アリアルピリジン系配位子とジケトン型配位子からなる白金(II)錯体 **Pt-1** を新規合成した。従来の Thompson 型錯体と比較した場合、**L^oσ-1** の利用は発光波長に影響を及ぼさないが、PL 量子収率の向上、りん光寿命の減少など、有機 EL への応用に有利な特性を与えた。**Pt-1** を用いて色素分散型 PLED を作製したところ、高分子発光層は均質な薄膜を与え、**Pt-1** は高度に分子分散していることが示唆された。作製した PLED の電界発光特性を調べたところ、PL に対応したりん光性 EL が観測され、凝集によるエキシマー発光は認められないことから、**Pt-1** はりん光ドーパントとして溶液塗布型 EL 素子に応用可能である。しかしながら、今回の素子構造では十分な発光が得られる電圧が高いことから、省電力で高輝度の発光を得るためにも駆動電圧の低減化が今後の課題となる。また、高輝度赤色 EL の実現に向けて、**C[^]N** および **O[^]O** 配位子の分子設計の修正も今後の開発における検討課題として挙げられる。

6. 参考文献

1. (a) Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *App. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913, (b) Baldo, M. A.; Lamansky, S.; Burrows, P. E.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R.; *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 4, (c) Liao, L. S.; Klubek, K. P.; Tang, C.W. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 167, など.
2. *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*; Yersin, H., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2007.
3. Brooks, J.; Babayan, Y.; Lamansky, S.; Djurovich, P. I.; Tsyba, I.; Bau, R.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3055.
4. 大西敏博, 小山珠美著, 「高分子 EL 材料 ー光る高分子の開発ー」; 高分子学会編; 共立出版, 2004.

有機EL素子のデバイス物理とデバイス評価
—インピーダンス分光法を用いた有機EL素子の動作解析—
岡地 崇之, 内藤 裕義
Takayuki OKACHI, Hiroyoshi NAITO

大阪府立大学大学院工学研究科電子・数物系専攻
Department of Physics & Electronics, Osaka Prefecture University

1. はじめに

インピーダンス分光(IS)法は微小正弦波電圧信号を素子に印加し、その応答電流信号の振幅と位相からインピーダンスを算出し、印加微小正弦波電圧信号の周波数の関数としてインピーダンススペクトルを得る測定法である。IS 測定では、有機半導体層および電極/半導体界面層等のインピーダンスを時定数の違いにより分離することができ、有機 EL 素子の等価回路や移動度をはじめとする様々な物理量を決定することが可能となる。これらの知見は、駆動回路設計や動作解析、劣化解析に有用である。すでに、poly(2-methoxy,5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene) (MEH-PPV) [1,2]、poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV) [2-6]、poly(9,9-dioctylfluorene) (F8) [7,8]、tris(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq₃) [9] など[10-12]による有機 EL において IS 測定が行われており、そのインピーダンススペクトルが報告されてきた。

IS 測定では、等価回路、キャリア移動度、キャリア再結合時間、トラップ分布やイオン不純物濃度等の物理量が決定できると考えられるが、本稿では主に IS 測定による等価回路、キャリア移動度、トラップ分布の測定について述べる。このような評価法は、有機 EL 素子の劣化解析にも有効であると思われる。

移動度を測定する方法としては、IS 測定の他に、Time-of-flight (TOF)法[13]、Dark injection (DI) transient 法[14-17]、空間電荷制限電流(space-charge-limited current: SCLC)の I - V 特性から求める方法、時間分解 EL スペクトル測定[18]等がある。しかし、TOF、DI 法は、走行時間を良好な S/N 比の下で測定するため、実際の有機 EL 素子の発光層と比較してかなり厚い膜厚の試料が必要となる。有機半導体では、膜厚の違いによって、電子物性や光物性が変化するため[19]、実際の素子と同程度の膜厚で測定を行うべきである。SCLC 法では、実際の素子構造での測定は難しく、移動度の電界依存性が得られない等の欠点がある。さらに、時間分解 EL スペクトル測定は移動度の正確な評価には不向きである。一方、IS 測定は、実際の有機 EL 素子の移動度が測定でき、移動度の電界依存性も測定できる。有機半導体中のキャリア輸送現象はスモールポーラロンやダイポールディスオーダーなど[20]との関連で興味深い課題である。

有機 EL 素子のトラップ分布は主に熱刺激電流で測定されているようである[21-23]。しかし、熱刺激電流では液体窒素温度程度の低温から室温までの熱スキャンの必要があり、これが、素子に機械的なダメージを与えてしまう可能性がある。また、熱刺激電流測定では、一定の昇温速度下で試料に流れる微小直流電流を測定する必要がある。IS 測定によるトラップ分布測定であると、室温付近の測定で良く、lock-in 検出を行うため微小信号を S/N 比良く測定することができる。

2. インピーダンス分光 (IS)

IS 法では電子素子に微小正弦波電圧信号 [$V = V_0 \exp(i\omega t)$] を与え、その応答電流信号 [$I = I_0 \exp\{i(\omega t + \phi)\}$] の電流振幅と位相差より素子内の半導体バルク層や電極/半導体界面層のインピーダンス ($Z = V/I$) を求めることができる。

印加電圧信号の周波数をパラメータとし、得られたインピーダンスを複素平面上に表示したものを Cole-Cole プロットと呼ぶ。インピーダンスより、基本的な伝達関数であるモジュラス、アドミタンス、誘電率を得ることができる [24, 25]。この四つの伝達関数から、解析目的に適した伝達関数が選択される。本稿では、実軸から抵抗成分がわかるインピーダンス (Z) プロット、容量成分の逆数になるモジュラス (M) プロットを用いた。IS の解析では、Cole-Cole プロットの軌跡から素子の等価回路を推定し、その等価回路から計算した Cole-Cole プロットの軌跡と測定データとを一致させ等価回路を決定することが一般的である。

IS 測定にはソーラトロン 1260 型インピーダンスアナライザおよび 1296 型誘電率測定インターフェイスを用いた。直流電圧に $30 \text{ mV}_{\text{rms}} \sim 100 \text{ mV}_{\text{rms}}$ の交流 (周波数範囲は 10 mHz から 10 MHz) を重畳した。

3. 等価回路

・単一電荷注入機構

発光閾値電圧以下における F8 単層構造有機 EL 素子 (素子構造 ITO(indium tin oxide)/F8/LiF/Ca/Al) の Z プロット、 M プロット を図 1 (a)(b) に示す。いずれにおいても $R \cdot C$ 並列回路で表される一つの半円を描いた。この $R \cdot C$ 並列回路は、 C が F8 の誘電率、膜厚から推定される静電容量と一致することから F8 バルク層を表していることがわかる。あわせて、電極/F8 界面層は存在しないことがわかる (F8 バルク層と異なる時定数を有する界面層が存在すれば、これに起因する半円が観測されるはずである)。

Z プロットより印加電圧を増加させると、抵抗値が減少することがわかる。これは電圧増加に伴う空間電荷の形成、あるいは、移動度の増加に伴う抵抗の減少によると考えられる。また、 M プロットより静電容量の値が一定となることがわかる。

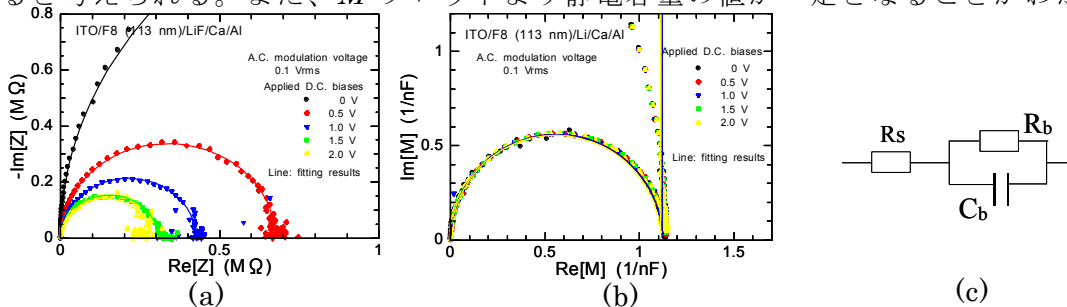


図1 ITO/F8/LiF/Ca/Al有機EL素子の発光しきい値電圧以下における(a)Z plot、(b)M plot、(c)等価回路. (a), (b)中の実践は(c)に示す等価回路によるフィッティング結果.

Z プロットでは電極抵抗(電極の抵抗、 90Ω)だけ半円が右にシフトし、 M プロットでは電極抵抗は半円に接する線分となる。これらの結果から、発光閾値電圧以下では図 1 (c)に示す等価回路で表されることがわかった。なお、図 1 (a)(b)中の実践は、図 1 (c)の等価回路から計算したインピーダンスを表示したものである。

発光閾値電圧以下では、有機 EL 素子からの発光が観測されないため、電子、正孔のいずれか一方のみが注入されている。従って、発光閾値電圧以下の測定結果を単一電荷注入 (single injection) モデルにより考察する。解析には、電流の式、ポアソンの式、電流連続の式を用い、拡散電流および捕獲準位の存在を無視した[26]。

$$J(x,t) = q\rho(x,t)\mu E(x,t) + \varepsilon \frac{\partial E(x,t)}{\partial t} \quad (1)$$

$$\frac{\partial E(x,t)}{\partial x} = \frac{q\rho(x,t)}{\varepsilon} \quad (2)$$

$$\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial J(x,t)}{\partial x} \quad (3)$$

微小信号解析においては電流密度、電界、キャリア密度を次式で与えることができる。

$$\begin{aligned} J(t) &= J_{dc} + J_1(t) \\ E(x,t) &= E_{dc}(x) + E_1(x,t) \\ \rho(x,t) &= \rho_{dc}(x) + \rho_1(x,t) \end{aligned} \quad (4)$$

これより微小電流信号は一次の微小項までで近似すると、次式で与えられる。

$$J_1(t) = q\mu\rho_{dc}(x)E_1(x,t) + \varepsilon\mu E_{dc}(x) \frac{\partial E_1(x,t)}{\partial x} + \varepsilon \frac{\partial E_1(x,t)}{\partial t} \quad (5)$$

これをフーリエ変換すると、

$$J_1(\omega) = q\mu\rho_{dc}(x)E_1(x,\omega) + \varepsilon\mu E_{dc}(x) \frac{\partial E_1(x,\omega)}{\partial x} + i\omega\varepsilon E_1(x,\omega) \quad (6)$$

ここで、直流成分のみを考えると、(7)(8)式が得られる。

$$E_{dc}(x) = \frac{2\sqrt{d}}{t_i\mu} x^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

$$\rho_{dc}(x) = \frac{\varepsilon\sqrt{d}}{qt_i\mu} x^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

(7)(8)式を(6)式に代入すると、(9)式が得られる。

$$J_1(\omega) = \frac{\varepsilon\sqrt{d}}{t_i} x^{\frac{1}{2}} E_1(x,\omega) + \frac{2\varepsilon\sqrt{d}}{t_i} x^{\frac{1}{2}} \frac{\partial E_1(x,\omega)}{\partial x} + i\omega\varepsilon E_1(x,\omega) \quad (9)$$

これを $E_1(x,\omega)$ について解くと、

$$E_1(x,\omega) = \frac{J_1(\omega)}{i\omega\varepsilon} \left[1 - \frac{\sqrt{d}}{i\omega t_i} x^{\frac{1}{2}} \left\{ 1 - \exp\left(\frac{-i\omega t_i}{\sqrt{d}} x^{\frac{1}{2}}\right) \right\} \right] \quad (10)$$

よって微小電圧信号は

$$V_1(\omega) = \int_0^d E_1(x,\omega) dx = \frac{J_1(\omega)}{i\omega\varepsilon} \left[d - \frac{2d}{i\omega t_i} - 2d \left\{ \frac{1}{\omega t_i} \right\}^2 \{1 - \exp(-i\omega t_i)\} \right] \quad (11)$$

$\theta = \omega t_t$ とすれば、微小信号に対するアドミタンスは $Y_1 = J_1/V_1$ より、

$$Y_1(\theta) = \frac{\varepsilon}{t_t d} \left(\frac{\theta^3}{2i\{1 - \exp(-i\theta)\} + 2\theta - i\theta^2} \right) \quad (12)$$

(12)式より、コンダクタンスとサセプタンスは、

$$Y_1 = G_1 + jB_1 \quad (13)$$

$$G_1 = \frac{g\theta^3}{6} \frac{\theta - \sin \theta}{(\theta - \sin \theta)^2 + \left(\frac{\theta^2}{2} + \cos \theta - 1 \right)^2} \quad (14)$$

$$B_1 = \omega C_1 = \frac{g\theta^3}{6} \frac{\frac{\theta^2}{2} + \cos \theta - 1}{(\theta - \sin \theta)^2 + \left(\frac{\theta^2}{2} + \cos \theta - 1 \right)^2} \quad (15)$$

である。single injection の場合の等価回路は R - C 並列回路になることが分かる。これは、IS 測定より決定した、ITO/F8/LiF/Ca/Al 有機 EL 素子の発光しきい値電圧以下における等価回路と良く一致する(図 1(c)) [7]。ここで $g = 9 \varepsilon \mu V_0 / 4d^3$ は微分コンダクタンス、 $\theta (= \omega t_t)$ は走行角である。上述の結果から、発光閾値電圧以下における等価回路定数には移動度の情報が含まれていることがわかる。

(14)(15)式より、コンダクタンス、キャパシタンスの周波数特性を図示すると、図 2 のようになる。高周波域から低周波域に向かって、コンダクタンスは増加し、キャパシタンスは減少していることが分かる。これは、微小電圧信号により注入されたキャリアによる空間電荷が微小交流電圧に完全には追従できず、電流に位相遅れが生じるからである。高周波域においては、注入キャリアは、交流電界に追従できず、1/2 周期の間に対向電極に到達することができないため、幾何容量が測定される。コンダクタンスに関しても、同様の理由により変化が生じている。これを走行時間効果(transit-time effect)と呼ぶ[26]。

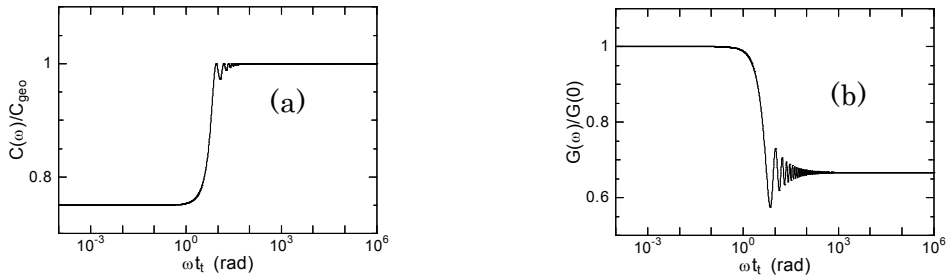


図2 単一電荷注入機構の(a)コンダクタンス、(b)キャパシタンスの周波数特性

・複注入機構

発光閾値電圧以上における F8 単層構造有機 EL 素子の Z プロットを図 3(a)に示す。低周波域 (図 3(a)の第四象限) において誘導成分が観測された[7,8,10]。これにより発光閾値電圧以上での等価回路は発光閾値電圧以下の等価回路に誘導成分を

表す二つの R - L 直列成分を並列に加え、図 3(b)のように決定した。図 3(a)中の実線で示すように、図 3(b)から求めたインピーダンスは実験結果と良く一致することがわかる。

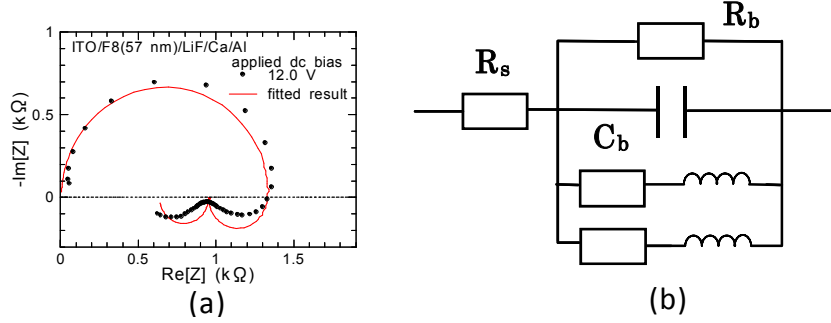


図3 ITO/F8/LiF/Ca/Al有機EL素子の発光閾値電圧以上における (a)Z plot、(b)等価回路．(a)中の実線は(b)に示す等価回路によるフィッティング結果．

発光閾値以上では、有機 EL 素子から発光が観測されるため、複注入が生じている。解析には、上述同様、電流の式、ポアソンの式、電流連続の式を用い、拡散電流および捕獲準位の存在を無視した[26,27]。解析の結果、

$$Y_1 = \frac{1}{Z_1} \approx \frac{1}{R_0 \left[1 + \frac{3}{4} \left(\frac{\Theta}{\tau} \right) \right]} + \frac{1}{R_0 + j\omega\tau R_0} + \frac{9}{8} j\omega C_0 + \frac{1}{\frac{4}{3} \left(\frac{\tau}{\Theta} \right) R_0 + \frac{4}{9} j\omega \left(\frac{\tau}{\Theta} \right) \pi R_0} \quad (16)$$

なる素子のアドミタンスが得られた。ここで、 τ は再結合時間、 $R_0 = V_0/I_0$ は直流信号に対する抵抗、 $\Theta = 3R_0C_0/2$ である。上式は、実験により決定した図 3(b)の等価回路と良く一致する。上式を実験結果に一致させることにより再結合時間を決定することが可能である。

図 3 (b)のインダクタンス成分は、再結合速度が大きくなると消滅し、再結合速度が小さくなると出現する[10,28]。著者らの ATLAS を用いたシミュレーションによれば、Langevin 再結合を仮定しても、このインダクタンス成分は検出されなくなる。従って、インダクタンス成分の大きさは、再結合速度と密接な関係があり、有機 EL 素子でインダクタンス成分が検出されるか否かで、キャリアバランスが取れているか否かの尺度にもなるのではないかと考えている。

図 1 (c)，3 (b)のような等価回路が決定できれば、素子を駆動劣化させた後に、どのように等価回路の成分が変化するか、あるいは、新しい界面層などが形成されるかなどの知見を得ることができる。これにより、素子内の劣化箇所を同定することが可能となる。

4. 移動度評価

IS 測定による移動度決定法としては、走行時間効果によるサセプタンスの変化量に見られる極大値から走行時間を求める方法が、PPV 有機 EL 素子 において報告されている[5,6]。この移動度評価法を概説したのち、我々が提案した移動度評価法について述べる。

- ・ 走行時間効果によるサセプタンスの極大値からの移動度評価法（ $-\Delta B$ 法）[5,6]
single injection モデルにおいて

$$-\Delta B = \omega(C_1 - C_{geo}) \quad (17)$$

の周波数特性を(15)式を用いて図示すると、図 4(a)のようになる。ここで最も低周波側で $-\Delta B$ が極大となる周波数と走行時間との間には

$$t_t \approx 0.72 f_{\max}^{-1} \quad (18)$$

の関係があるので、インピーダンス測定より、 $-\Delta B$ の周波数特性をプロットすれば、走行時間（すなわち、移動度）を算出することができる。

- ・ 走行時間効果によるコンダクタンス変化からの移動度評価法（ $\omega \Delta G$ 法）[29]

走行時間効果はキャパシタンスだけでなく、コンダクタンスにも観測されるので、これを利用して移動度を測定することができる。single injection モデルにおいて

$$\omega \Delta G = \omega(G_1 - G_{l(\theta \rightarrow \infty)}) \quad (19)$$

の周波数特性を(14)式を用いて図示すると、図 4(b)のようになる。最も低周波側で $\omega \Delta G$ が極大となる周波数と走行時間との間には

$$t_t \approx 0.48 f_{\max}^{-1} \quad (20)$$

の関係があるので、走行時間を測定し、移動度を算出することができる。

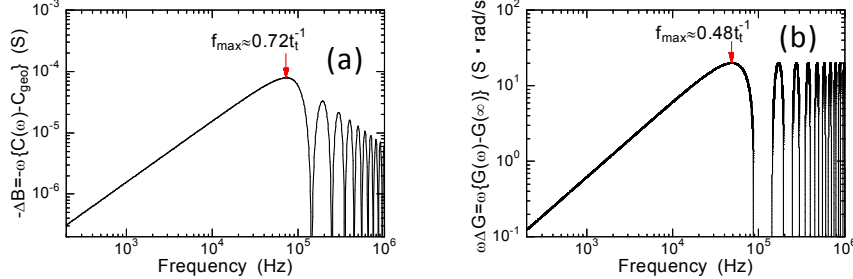


図4 単一電荷注入機構における(a) $-\Delta B$ および (b) $\omega \Delta G$ の周波数特性

上述の $-\Delta B$ 法、 $\omega \Delta G$ 法では、single injection モデル[(14)、(15)式](オーム性の接触)を前提としている。しかし、有機半導体への接触で理想的なオーム性である電極材料はなく、注入障壁がある場合が一般的である。勿論、有機半導体への注入現象には不明なところが多く[30]、これ自体、大きな研究テーマと思えるが、Schottky型の注入過程を仮定し、移動度決定における注入障壁の影響を考察してみた。その結果、 $-\Delta B$ においては注入障壁が約 0.2 eV より大きくなると走行時間効果による極大点が観測されなくなるが、 $\omega \Delta G$ においては約 0.4 eV まで走行時間効果による極大点が観測された。従って、 $-\Delta B$ 法よりも我々が提案した $\omega \Delta G$ 法の方が、より注入障壁の影響を受けにくく、正確な移動度評価に適することがわかる。

本稿で IS 測定を行った F8 において、 $-\Delta B$ 、 $\omega \Delta G$ の周波数依存性を調べたが、 $-\Delta B$ にピークは見いだせなかった。この原因は、注入障壁が 0.4 eV より大きいことが主因と考えられる。PPV で示されたように、注入障壁が比較的小さな有機 EL 素子では、 $-\Delta B$ の周波数依存性から移動度を決定することができ、劣化過程の追跡

が可能となる。しかし、得られた移動度が電子によるものか、正孔によるものかは IS 測定からでは判定できない(事前に電子オンリー素子、正孔オンリー素子で電子、正孔の移動度を調べておく必要がある)。

上述の移動度決定の理論的背景は、トラップのない単一電荷注入機構である。このため、トラップが存在すると式(18)、(20)によって移動度が評価できるかどうか吟味しておく必要がある。禁制帯中で連続分布したトラップがある場合の単一電荷注入時のアドミタンスは次式で与えられる [31]。なお、ここでは電子の注入を考えているが、正孔に関しても同様の結果となる。

$$Z = 6\psi R_i \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k+3} \frac{\Gamma(\psi+1)}{\Gamma(\psi+k+2)} \left(\frac{\psi}{\delta} \right)^k (-i\theta)^k \quad (21)$$

ここで $\theta (= \omega t_i)$ は走行角、 R_i は低周波域における抵抗であり、次式で与えられる。

$$R_i = \frac{4}{9} \frac{d^3}{\varepsilon \delta \mu_0 V_{dc} S} \quad (22)$$

ここで S は素子面積、 μ_0 は微視的移動度である。また ψ , δ はトラップに関するパラメータであり、次式で与えられる。

$$\delta = \left\{ 1 + \int_{E_v}^{E_c} \frac{\gamma_c(E)}{\gamma_t(E)} dE \right\}^{-1} \quad (23)$$

$$\psi(\omega) = \left\{ 1 + \int_{E_v}^{E_c} \frac{\gamma_c(E)}{\gamma_t(E) + i\omega} dE \right\} \left\{ 1 + \int_{E_v}^{E_c} \frac{\gamma_c(E)}{\gamma_t(E)} dE \right\}^{-1} \quad (24)$$

ここで $\kappa [= \nu \exp\{-(E_c - E)/kT\}]$ はエネルギー準位 E に存在するトラップの離脱率、 $\gamma_c [= N_t(E) S_t(E) v_{th}]$ はエネルギー準位 E に存在するトラップの放出率、 E_c , E_v はそれぞれ伝導帯下端、価電子帯上端であり、最低空準位 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital: LUMO) および最高被占準位 (Highest Occupied Molecular Orbital: HOMO) に対応する。 $\nu (= N_c S_t(E) v_{th})$ は離脱周波数、 $N_t(E)$ はトラップ分布、 N_c はバンド端における有効状態密度、 $S_t(E)$ は捕獲断面積、 v_{th} はキャリアの熱速度である。指数関数分布したトラップを仮定し、特性温度 150 K から 700 K まで変化させたところ、図 5 に示すキャパシタンス、コンダクタンスの周波数特性を得ることができた。特性温度が低い場合はトラップがない場合と類似な振る舞いを示すが、特性温度が測定温度以上になると顕著な振動構造は見られなくなる。図 5 から求めた $-\Delta B$ 、 $\omega \Delta G$ の周波数依存性を図 6 に示す。図 6 中には極大値を見出すことができ、式(18)、(20)から求めた移動度はドリフト移動であることを示すことができた[33]。従って、分布したトラップがある場合でも移動度の測定が $-\Delta B$ 法、 $\omega \Delta G$ 法により行えることが分かった。

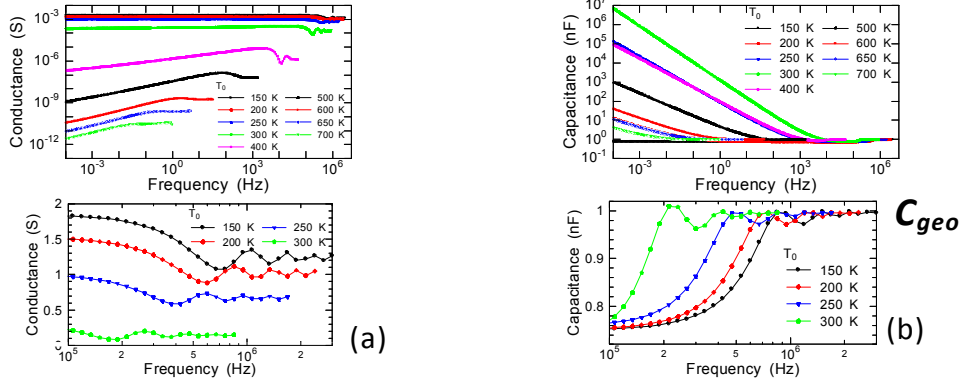


図5 指数関数型の局在準位を考慮した単一電荷注入機構の(a) コンダクタンスおよび (b) キャパシタンスの周波数特性

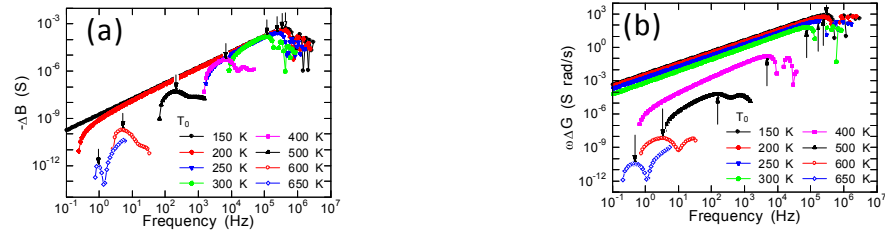


図6 指数関数型の局在準位を考慮した単一電荷注入機構の(a) $-\Delta B$ および (b) $\omega \Delta G$ の周波数特性

5. トラップ分布評価

特性温度が大きくなると、図 5 から明らかとなり、低周波になるほどキャパシタンスは大きくなり、コンダクタンスは小さくなる。これは、トラップに関する情報が低周波域の特性に反映されており、これらの特性を解析することによりトラップ分布が算出できることを意味している。

低周波域、 $\theta \ll 1$ 、では、(24)式の第一項が支配的になる[32]。これより、トラップ分布は、

$$N_t(E_0) = \frac{2\omega}{S_t v_{th} \delta k T \pi} \left\{ \frac{2R_i G(\omega) - 1}{(2R_i \omega C(\omega))^2 + (2R_i G(\omega) - 1)^2} - \delta \right\} \quad (25)$$

あるいは

$$N_t(E_0) = \frac{2R_i \omega}{S_t v_{th} k T \delta} \frac{\partial}{\partial \omega} \left\{ \frac{\omega^2 C(\omega)}{(2R_i \omega C(\omega))^2 + (2R_i G(\omega) - 1)^2} \right\} \quad (26)$$

で与えられる。なお、

$$E_c - E_0 = kT \ln(v / \omega)$$

である。数値計算で(25)(26)式の妥当性を吟味したところ、(26)式の方が(25)式に比べエネルギー分解能が高いことが分かった。すなわち、指数関数分布した裾準位の特性温度が(25)式では T 、(26)式では $T/2$ 以上なら正確に評価できることが示せた。ここで、 T は測定温度である。図 5 から(25)式、(26)式を用いて計算した結果を図 7 に示しておく。(26)式はエネルギー分解能が高いもののデータの微分操作が必要で、これには、少し数値的テクニックが必要である。反面、(25)式は比較的容易に

状態密度を計算することができるため、エネルギー分解能を高くとる必要がない時には有用である。

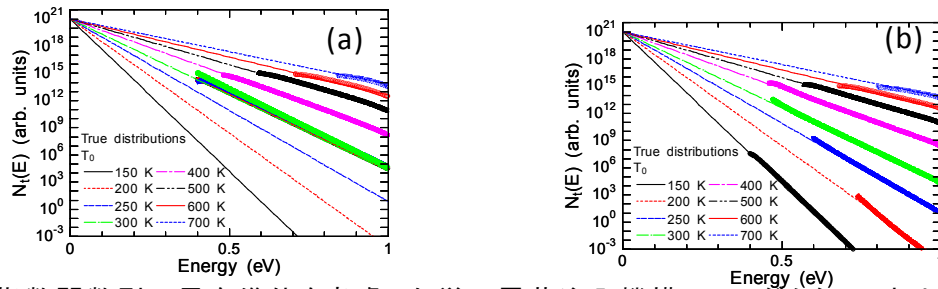


図7 指数関数型の局在準位を考慮した単一電荷注入機構のコンダクタンスおよびキャパシタンスの周波数特性から(a) (25)式および(b) (26)式を用い算出した局在準位密度。

移動度評価と同様に、電子オンリー素子、正孔オンリー素子を作製することができれば、伝導帯および価電子帯の裾準位を評価することが可能である。

6. おわりに

有機 EL 素子の等価回路が、single injection モデルおよび複注入モデル説明できることを示せた。

single injection モデルの枠内での IS 測定による移動度評価法としては、 $-\Delta B$ 法が報告されてきたが、新たに $\omega \Delta G$ 法を提案した。これらの移動度評価法の得失を評価したところ、 $\omega \Delta G$ 法は、 $-\Delta B$ 法に比べ注入障壁の影響を受けにくく、正確な移動度を測定できることが分かった。また、トラップ分布も IS により評価できることを示した。

IS は非破壊検査であるため、有機 EL 素子の劣化過程を追跡することができる。等価回路の変化、移動度の変化、トラップ分布などの情報により劣化機構が解明され、素子寿命が一段と向上することが期待される。

謝辞

本研究をご支援いただいた住友化学株式会社に感謝いたします。本研究の一部は日本学術振興会 科学研究費補助金のご援助をいただいた。

参考文献

- [1] I. H. Campbell, D. L. Smith, and J. P. Ferraris, Appl. Phys. Lett. **66**, 3030 (1995).
- [2] M. G. Harrison, J. Grüner, and G. C. W. Spencer, Syn. Metals. **76**, 71 (1996).
- [3] M. Meier, S. Karg, and W. Riess, J. Appl. Phys. **82**, 4 (1997).
- [4] H. C. F. Martens, H. B. Brom, and P. W. M. Blom, Phys. Rev. B **60**, R8489 (1999).
- [5] H. C. F. Martens, W. F. Pasveer, H. B. Brom, J. N. Huiberts, and P. W. M. Blom, Phys. Rev. B **63**, 125328 (2001).
- [6] I. N. Hulea, R. F. J. van der Scheer, H. B. Brom, B. M. W. Langeveld-Voss, A. van Dijken, and K. Brunner, Appl. Phys. Lett. **83**, 1246 (2003).
- [7] H. Azuma, T. Okachi, N. Watanabe, T. Kobayashi, and H. Naito, Proceedings

- of The 12th International Display Workshops in conjunction with Asia Display 2005, 760 (2005).
- [8] T. Okachi, H. Azuma, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, Proceedings of The 13th International Display Workshops 2006, OLEDp-17 (2006).
 - [9] S. Berleb, and W. Brutting, Phys. Rev. B **89**, 286601-1 (2002).
 - [10] H. H. P. Gommans, M. Kemerink, and R. A. J. Janssen, Phys. Rev. B **72**, 235204 (2005).
 - [11] S. W. Tsang, S. K. So, and J. B. Xu, J. Appl. Phys. **99**, 013706 (2006).
 - [12] D. Poplavskyy, and F. So, J. Appl. Phys. **99**, 033707 (2006).
 - [13] M. Redecker, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, and E. P. Woo, Appl. Phys. Lett. **74**, 1400 (1999).
 - [14] D. Poplavskyy and J. Nelson, J. Appl. Phys. **93**, 341 (2003).
 - [15] D. Poplavskyy, J. Nelson, and D. D. C. Bradley, Appl. Phys. Lett. **83**, 707 (2003).
 - [16] D. Poplavskyy, W. Su, and F. So, J. Appl. Phys. **98**, 014501 (2005).
 - [17] R. U. A. Khan,dy and D. D. C. Bradley, M A. Webster, J. L. Auld, and A. B. Walker, Appl. Phys. Lett. **84**, 921 (2004).
 - [18] S. C. Tse, H. H. Fong, and S. K. So, J. Appl. Phys. **94**, 2033 (2003).
 - [19] H. Azuma, K. Asada, T. Kobayashi, and H. Naito, Thin Solid Films **509**, 182 (2006).
 - [20] S. Baranovski, *Charge transport in disordered solids* (John Wiley & Sons, 2006).
 - [21] T. Mori, S. Miyake, and T. Mizutani, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 4120 (1995).
 - [22] A. G. Werner, J. Blochwitz, M. Pfeiffer, and K. Leo, J. Appl. Phys. **90**, 123 (2001).
 - [23] M. Nakahara, M. Minagawa, T. Oyamada, T. Tadokoro, H. Sasabe, and C. Adachi, Jpn. J. Appl. Phys. **46** L636 (2007).
 - [24] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, *Impedance spectroscopy* (Wiley-Interscience, New York, 2005)
 - [25] 内藤, 応用物理, **76**, 1252 (2007)
 - [26] K. C. Kao, and W. Hwang, *Electrical transport in solids* (Pergamnon Press, Oxford, 1981).
 - [27] R. Baron, and J. W. Mayer, *Semiconductors and semimetals; Volume 6 Injection Phenomena* (Academic Press, New York, 1970).
 - [28] A. Pitarch, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, and H. J. Bolink, J. Appl. Phys. **100**, 084502 (2006).
 - [29] T. Okachi, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, Proceedings of The 14th International Display Workshops 2007, OLEDp-31 (2007)
 - [30] 内藤, 応用物理, **69**, 1227 (2000).
 - [31] D. Dascalu, Int. J. Electron. **21**, 183 (1966).
 - [32] D. Dascalu, Solid-State Electron. **11**, 491 (1968).
 - [33] T. Okachi, and H. Naito, submitted.



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2回 研究会

“有機トランジスタの最近の進展”

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21年 1月30日(金)午後 1 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

1:00 ～ 1:10 開会のごあいさつ 内藤 裕義

1:10 ～ 2:00 “高性能有機FETに向けた有機半導体の分子設計”
山下 敬郎(東京工業大学)

2:00 ～ 2:50 “フレキシブルディスプレイ実現のための有機TFTの
高性能化”

時任 静士(日本放送協会 放送技術研究所)

(休憩)

3:10 ～ 4:00 “有機単結晶トランジスタのキャリア伝導”
竹谷 純一(大阪大学)

4:00 ～ 4:50 “塗布型ゲート絶縁膜の開発と塗布型FETの特性”
永瀬 隆(大阪府立大学)

なお, ご参加は無料です.

高性能有機FETに向けた有機半導体の分子設計

(東京工業大学大学院総合理工学研究科) 山下 敬郎

有機電界効果トランジスタ（OFET）は軽量、フレキシブル、低コスト、大面積化が可、特性のチューニングが容易などの特長から、近年、注目を集めている。しかしながら、低いキャリア移動度、大気中での不安定性など改善すべき点が多々ある。有機FETは、ソース電極からドレイン電極へキャリア（電子または正孔）を移動させるための通路となる活性層（チャンネル層）が有機半導体で構成される（図1）。通常、OFETは薄膜で作製されるが、微結晶薄膜であり、物性は半導体分子の結晶構造と強い相関がある。トランジスタ性能の指標となるキャリア移動度は分子間の相互作用の強さに依存することから、高い移動度を実現するためには強い分子間相互作用を有する半導体分子を設計することが重要である。従来、ペンタセンやチオフェンオリゴマーがp型のFET特性を示す代表的な化合物であり、その誘導体が多数報告されている。これに対し、n型半導体の種類は限定されており、一般的にその性能はp型に比べて劣る。

この分野のブレークスルーには活性層に用いる高いキャリア移動度の有機半導体の開発が不可欠である。我々はテトラシアフルバレン（TTF）誘導体、ヘテロ環オリゴマーなどの特異なヘテロ環化合物を用いた革新的な分子により高いキャリア移動度の実現を目指した研究を行っている。本講演ではTTF誘導体とヘテロ環オリゴマーを用いたFETデバイスの開発研究において、分子構造とFET特性の関係を述べ、高性能有機FETのための分子設計の指針を示したい。

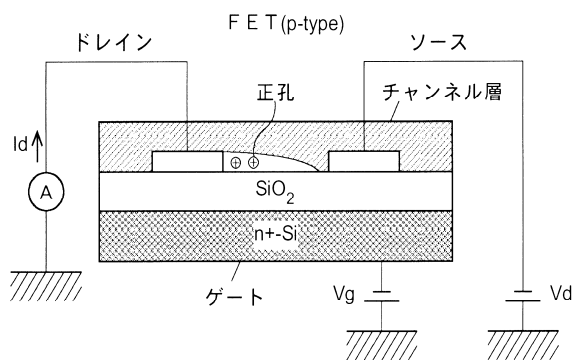


図1. 有機FETの構造

1) TTF誘導体

TTF誘導体は、有機伝導体のドナー成分として有名であるが、容易に自己集合する性質は、高特性を示すOFETにおける有機半導体としても期待出来る。我々は芳香環およびピラジン環等のヘテロ環を縮合したTTF誘導体が高いホール移動度のFETを与えることを報告している。ジナフトTTFの薄膜FETは、 $0.42\text{cm}^2/\text{Vs}$ の高い移動度を示した。¹⁾多環芳香族化合物は電子間反発のためにヘリングボーン型の結晶構造を取り易い。しかし、分子間の相互作用の点では、ヘリングボーン構造よりも π スタック構造が有利と考えられる。TTF誘導体においても、ジベンゾTTFならびにジナフトTTFは、ヘリングボーン構造を取る。これに対し、電子受容性のキノキサリン環を縮合したTTF誘導体**1a**は、 π スタック構造を取った。これは電子供与性のTTF骨格と電子受容性のキノキサリン環の間の分子間電荷移動相互作用のためと考えられる。**1a**は $0.2\text{cm}^2/\text{Vs}$ のホール移動度を示し、ジナフトTTFよりも電子ドナー性が減少するために酸素に対しての安定性

が増加した。¹⁾ハロゲンを置換した **1b, c** は、さらに電子ドナー性が低下し、これらの FET デバイスは n-型特性を示した。²⁾ 電子移動度は両者とも $0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$ と高い。これらは n-型特性を示す TTF 誘導体の最初の例である。**1b, c** の結晶構造は、図 2、3 に示したように共に π スタック構造を取っている。フッ素置換体 **1b** が重なりの良いスタック構造を取っている (図 2) のに対し、クロル置換体 **1c** では立体障害をさけるために、1/2 分子ずれて積層した構造となっている (図 3)。**1c** の構造は 2 次元的なカラム構造であることは注目される。また、**1b, c** 共にカラム間に S \cdots S の短い接触が観察され、ヘテロ原子間の相互作用が期待される。一方、ヘテロ環を非対称に縮環した TTF 誘導体 **2a, b** は、**1a** と類似の LUMO 準位を持ち、p-型特性を示した (移動度 **1a**; $0.2\text{cm}^2/\text{Vs}$, **1b**; $0.64\text{cm}^2/\text{Vs}$)。この結果は FET の極性が有機半導体のフロンティア軌道エネルギーで決定されることを示しており、置換基で極性を制御できることを示している。また、ホール移動度の $0.64\text{cm}^2/\text{Vs}$ は、これまで TTF 誘導体の薄膜デバイスで報告された中で最高の移動度である。

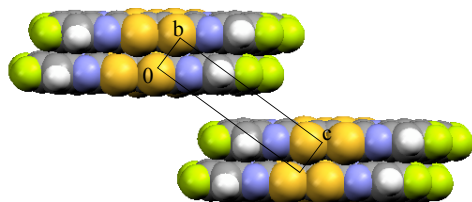
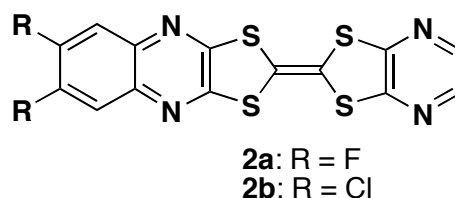
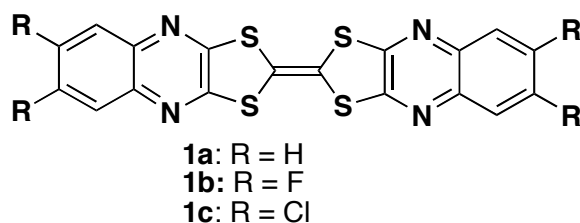


図 2. **1b** の結晶構造

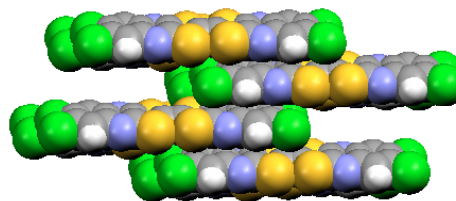


図 3. **1c** の結晶構造

2) ヘテロ環オリゴマー

アントラセン誘導体 **3a** は p-型 FET を与えたが、トリフルオロメチルフェニル置換体 **3b** からはアントラセン誘導体としては初めての n-型 FET ($3 \times 10^{-3}\text{cm}^2/\text{Vs}$, on/off 10^4) が得られた。³⁾ この結果は末端置換基で FET 特性を制御できることを示している。**3b** の電子移動度がそれ程高く無いことは、フェニル基間の立体障害で 2 面角が 32.2° と非平面構造をしているためと考えられる。そこで、平面構造が期待されるヘテロ環をトリフルオロメチルフェニル基で置換した **4** を合成した。**4** を用いた FET デバイスを作成したところ、移動度が $0.3\text{cm}^2/\text{Vs}$ (on/off 10^6) の n-型 FET を作成できた。⁴⁾ この移動度は n-型有機 FET の移動度としては今までに報告されている最も高いクラスに属する。トリフルオロメチルフェニル基は Pd 触媒を用いた Suzuki カップリング反応を使うことで容易に導入出来ることから、n-型半導体を開発するための重要なユニットであることが分かった。**4** の結晶構造は図 4 に示したように π スタック構造であり、カラム間に短い S \cdots S 接

触が見られる。他のチアゾロチアゾール誘導体の結晶構造解析の結果と合わせて、この二環性ヘテロ環は π -スタック構造を与え易いことが示唆された。さらに、 π 電子系コアをビスチアゾールとした **5** は、完全な平面分子であり、図 5 に示した 2 次元カラム構造をしている。これを用いた F E T は OTS 処理した SiO_2 基板を用いることにより電子移動度として $1.83 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の高い値を示した。表面を AFM で観察するとテラス状の層構造が観測され、この構造の生成が高い移動度を与えた理由と考えられる。⁵⁾

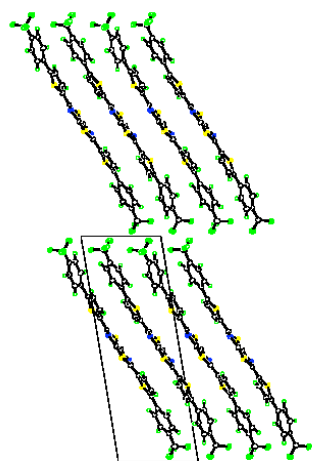
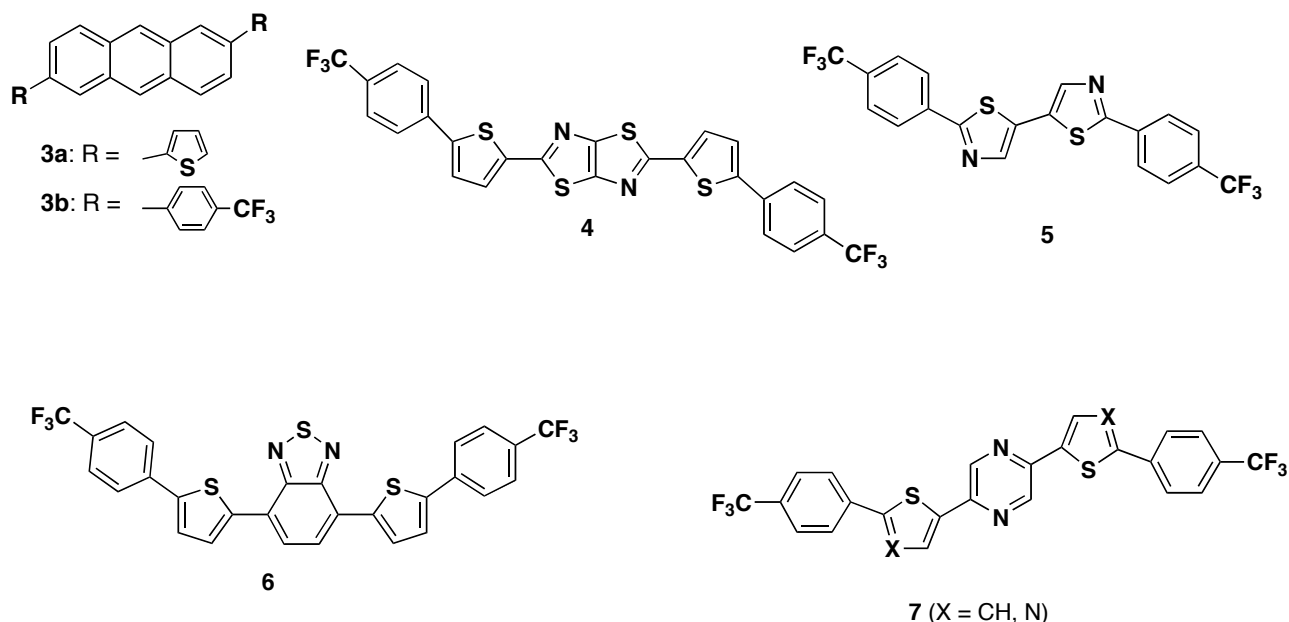


図 4. 4 の結晶構造

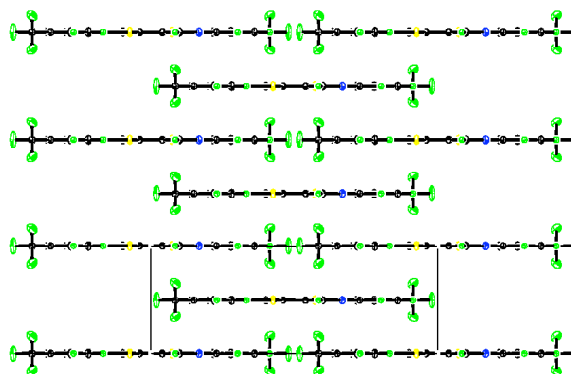


図 5. 5 の結晶構造

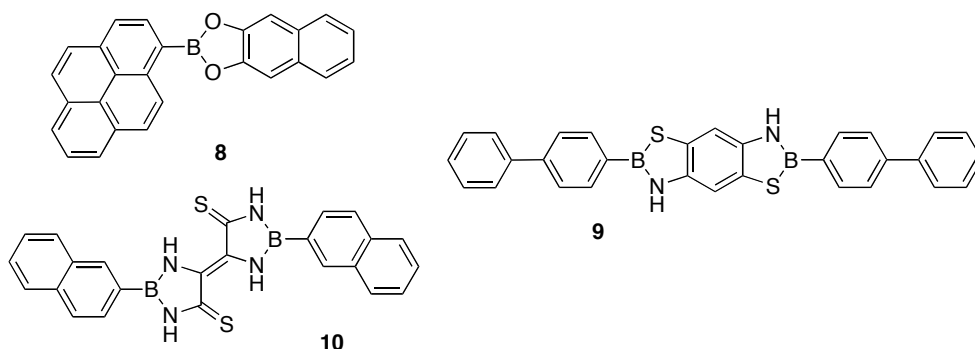
しかし、これらの F E T デバイスでは閾値が 55–78 V と高く、実用化のためには閾値の低下が必要であった。閾値の低下を目的にチアゾロチアゾール誘導体 **4** を半導体として用いたデバイスの構造を検討して、デバイス構造と F E T 特性の関係を調べた。⁶⁾ デバイス構造を変えることで閾値を 1/3 まで小さく出来たが、さらなる減少には新規の半導体を開発することが必要である。

この目的で電子親和性の大きい分子 **6** を新規に設計、合成した。ベンゾチアゾール環は

キノイド構造のために高い電子受容性を有する。期待した通り、**6** の F E T デバイスは 3 V (移動度 $0.19 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) の非常に小さい閾値を示した。⁷⁾ また、**6** のデバイスは発光性を示し、発光強度がゲート電圧に強く依存する発光 F E T デバイスを作製できた。従来、n-型の発光 F E T はほとんど知られていないが、小さな HOMO-LUMO ギャップのためにホール注入が出来て **6** が発光特性を示したと考えられる。さらに、**6** の S 原子を Se 原子に変えた分子を合成した。Se に変えることで、電子受容性が強まり、HOMO-LUMO ギャップが縮小することが判明した。特にチオフェン環をセレノフェン環に置換することで電子移動度が向上し、閾値の低下が観測された。これはセレノフェン環の導入で分子間の相互作用が増大したためと考えられる。

一方、新規な n-型半導体として、ピラジン環をコアとして有するヘテロ環化合物 **7** を設計した。ピラジン環は電子受容性の環であり、平面構造を与えることが期待される。実際に **7** は良好な性能の n-型の F E T デバイスを与え、その特性は電子受容性のチアゾール置換体 (X = N) の方がチオフェン置換体 (X = CH) より優れていた。⁸⁾

最近、新規な半導体としてボロンを含むヘテロ環を含む π 共役系を開発した。化合物 **8**、**9** の F E T デバイスは p-型特性を示したが、**8** はボロン酸エステルを F E T デバイスに応用した最初の例である。⁹⁾ さらにボロン酸エステルとジチオキサミドの反応で得られる **10** は p-型と n-型の両方を示す ambipolar F E T を与えた。



References

- 1) Naraso, J. Nishida, S. Ando, J. Yamaguchi, K. Itaka, H. Koinuma, H. Tada, S. Tokito, and Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 10142 (2005).
- 2) Naraso, J. Nishida, D. Kumaki, S. Tokito, and Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 9598 (2006).
- 3) S. Ando, J. Nishida, E. Fujiwara, H. Tada, Y. Inoue, S. Tokito, and Y. Yamashita, *Chem. Mater.* **17** (6) 1261 (2005).
- 4) S. Ando, J. Nishida, H. Tada, Y. Inoue, S. Tokito, and Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (15) 5336 (2005).
- 5) S. Ando, R. Murakami, J. Nishida, H. Tada, Y. Inoue, S. Tokito, and Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 14996 (2005).
- 6) D. Kumaki, S. Ando, S. Shimono, Y. Yamashita, T. Umeda, and S. Tokito, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 053506 (2007).
- 7) T. Kono, D. Kumaki, J. Nishida, T. Sakanoue, M. Kakita, H. Tada, S. Tokito, and Y. Yamashita, *Chem. Mater.*, **19**, 1218 (2007).
- 8) T. Kojima, J. Nishida, S. Tokito, H. Tada, and Y. Yamashita, *Chem. Commun.*, 1430 (2007).
- 9) T. Kojima, J. Nishida, S. Tokito, and Y. Yamashita, *Chem. Lett.*, **37**, 1122 (2008).

有機 TFT の高性能化とフレキシブルディスプレイへの応用

時任 静士
Shizuo Tokito

NHK 放送技術研究所 材料・デバイス
〒157-8510 東京都世田谷区砧 1 - 10 - 11
NHK Science & Technical Research Laboratories,
1-10-11 Kinuta, Setagaya-ku, Tokyo 157-8510
tokito.s-eu@nhk.or.jp

1. はじめに

有機半導体の薄膜を用いた有機薄膜トランジスタ (TFT: thin-film transistor)¹⁾の特長は、従来のシリコントランジスタに比べて、低温で大面積に作製できるため大幅に安くできる可能性がある。作製工程が簡単でかつ低温で作製できるため、作製に必要なエネルギーが小さく環境負荷が小さいとも言える。また、薄いプラスチックフィルム上に作製できるため、これまでにない柔軟で軽量の電子デバイスへの応用が期待されている。

本稿では、まず、低分子有機半導体としてペンタセン、高分子半導体としてポリチオフェン誘導体²⁾を用いた有機 TFT の高性能化について述べる。特に、ゲート絶縁膜の表面状態が半導体薄膜の結晶性、移動度、大気安定性にどう影響を与えるかについて述べる。最後に、フレキシブルディスプレイへの応用例を紹介する。

2. 有機 TFT の高性能化

2.1. 基板表面処理

有機半導体が接するゲート絶縁層表面の処理としては、UV 光・オゾン処理やプラズマ処理、自己組織化単分子膜 (SAM: Self-assembled monolayer) や非常に薄い絶縁性高分子膜の形成などの被覆処理がある。特に、SAM 形成は有機 TFT の高移動度化の方法として一般的に行われるようになっている。しかし、その条件等は研究者によってまちまちで、統一されていないのが現状である。代表的な SAM 材料としては、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) やオクタトリクロロシラン (OTS) などのシランカップリング剤がある。例えば、基板として SiO_2 (200nm) 付のシリコン基板 (高ドーパ) を用いた場合、OH 基で覆われた SiO_2 表面に OTS の塩素基が H_2O を介して反応し、同時に横方向で隣接 OTS 間での結合反応も進行することで単分子層を形成する。ここで重要なことは、水分量が制御された環境下で行うことである。Wang らによって、過剰な水分がある条件では均一な SAM は形成されず不均一な膜になっていることが AFM 観測から報告されている³⁾。表面にメチル基が表れる一様で均一な単分子構造 (ultra-smooth SAM) を形成するには水分の少ない環境が重要である。

筆者らの実験では、熱酸化膜 (SiO_2) が形成された高ドーパシリコン基板を注意深くピラニア洗浄した後、水分が 1ppm 程度に制御されたグローブボックス内で溶液に浸漬することで行っている⁴⁾。HMDS と

OTS、末端がフェニル基の β -フェネチルトリクロロシラン (β -PTS) での処理時間 (浸漬時間) と水に対する接触角の関係を詳細に調べた。未処理 SiO_2 表面は接触角が 0° 付近で水に対する濡れ性が非常に大きい。シランカップリング剤での処理とともに接触角が大きくなり、表面エネルギーが小さくなる方向へ変化する。この変化は表面に SAM が形成されていく様子を定性的に示しており、被覆率 100% の SAM 膜を形成するには数時間以上の処理時間が必要であることが分かった。最終的に到達する接触角は SAM の種類で若干異なり、HMDS では 90° 、OTS では 103° 、 β -PTS で 80° となった。具体的な表面エネルギーを Owens-Wendt 法によって求めると、OTS で 16 mN/m 、HMDS で 26 mN/m 、 β -PTS で 36 mN/m が得られた。SAM によって下地基板の表面エネルギーを制御できることが分かる。

2.2. 低分子型有機 TFT

ここでは、最も良く知られたペンタセンでのトランジスタ特性を例にとって、その高性能化の指針について述べる。まず、未処理基板と OTS 処理基板で作製したトップコンタクト型有機 TFT の特性の違いを示す。ペンタセン薄膜の厚みは 50 nm で、電極には Au を用い、チャンネル長が $50 \mu\text{m}$ 、チャンネル幅が $1000 \mu\text{m}$

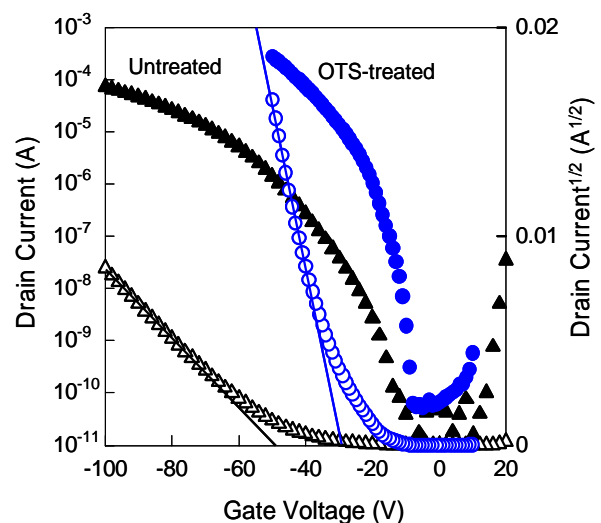


図1. ゲート絶縁膜表面を OTS 処理したペンタセン TFT の伝達特性

である。図 1 に示すように、OTS 処理によって明瞭なドレイン電流の増大が観測され、 $V_g = -40V$ で $10^{-4} A/cm^2$ を越える。飽和領域から求めた未処理基板での電界効果移動度が $0.21 cm^2/Vs$ であるのに対し、OTS 処理では $4.0 cm^2/Vs$ の高移動度が得られた。閾値は $-48V$ から $-30V$ まで低下した。電流 on/off 比も on 領域での電流増大で 10^6 に改善されている。実験室レベルでの単体デバイスではあるがゲート絶縁層表面の SAM 形成によって a-SiTFT 以上の性能が実現できることが分かる。また、他の SAM の場合でも類似の結果が得られる。HMDS と β -PTS 処理の場合の移動度はそれぞれ $1.8 cm^2/Vs$ と $1.6 cm^2/Vs$ 、閾値は約 $-20V$ であった。

ペンタセンのような多結晶性薄膜の電荷輸送は結晶粒界での移動度が律側となるため、一般には結晶粒サイズが大きいほど移動度は高くなると理解されている。実際に未処理基板と HMDS 処理基板でのペンタセン膜の原子間力顕微鏡 (AFM) 像 ($5 \times 5 \mu m$) を観察すると、未処理基板の場合、サイズが $1 \mu m$ 以下のデンドライト状の結晶粒であるのに対し、HMDS 処理の場合は $2 \mu m$ レベルの大きな結晶粒となっている。当然ながら、ソースからドレイン電極間 (チャネル) で粒界数が少ないほど移動度が高いとの解釈と矛盾しない。また、 β -PTS や OTS 処理の場合も大きい結晶粒の成長が AFM 観察から確認される。結晶粒内のペンタセンはほぼ直立し分子間がヘリオンボーン構造でスタックした配向をとっていることが X 線回折などから分かっている。このような直立した分子配向はペンタセンに限らず高い移動度を示す多くの有機半導体で観察される。

結晶粒サイズの違いは何によって引き起こされるのだろうか。結晶性薄膜の場合、初期層の成長様式がその上の膜成長を支配することは容易に想像つく。そのため初期層の成長様式と基板表面との相互作用を議論する必要がある。特に表面エネルギーは重要となる。表面エネルギーが小さいほど基板表面に飛来してきた有機分子は表面で表面運動 (マイグレーション) することになる。薄膜の成長様式は飛来してきた分子同士の相互作用、基板との相互作用、基板温度の影響を受ける。表面エネルギーが小さい場合、分子は表面運動が活発に起こり、より安定な構造をとるため、結晶粒の成長が促進されることができると考える。逆に、表面エネルギーが大きく、基板との相互作用が強いと、核密度が高まり、結晶粒が小さくなる。一般には、表面エネルギーが小さいほど、結晶粒が大きく成長し、高い移動度が実現できると考えるべきである。前述した、移動度の序列：

未処理 < β -PTS < HMDS < OTS の結果はこの解釈と矛盾しない。

トップコンタクト型とボトムコンタクト型 (図 2) では、トランジスタ特性が異なることが知られている。一般に、真空蒸着法によって半導体薄膜上に電極を形成するトップコンタクト型の方が接触抵抗が小さく特性は良好である。ボトムコンタクトでは、フォトリソプロセスで形成したソースとドレイン電極上に半導体薄膜を形成するため良好な接触を取ることが困難と推測される。Au を電極に用いる場合、Au と下地の密着性を高めるため Cr や Ti が薄く挿入

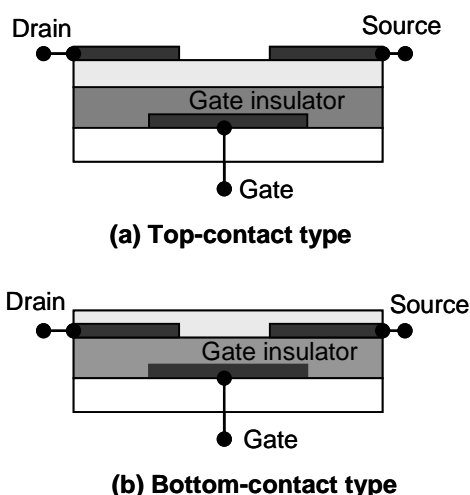


図 2. トップコンタクトとボトムコンタクト型有機 TFT の構造

される。Au 電極上は表面エネルギー非常に大きいため結晶粒の成長も小さい。以上、前述した注入障壁以外に、ゲートとソース電極端部分での半導体結晶粒との接触の度合いが接触抵抗を支配していると考えるのが妥当である。実際、ボトムコンタクト型でのペンタセン TFT の移動度は $0.15 cm^2/Vs$ とかなり低く、HMDS 処理により $0.25 cm^2/Vs$ まで向上するが、それでもトップコンタクト型の $1.8 cm^2/Vs$ には及ばない。ソース電極からの正孔注入は端面から起こるため密着層である Ti 膜厚が薄いほど Au から有機半導体層の高導電性領域への直接的な注入が起こりやすくなり接触抵抗が小さくなるとの報告がある⁵⁾。筆者らは、この問題に対して、電荷注入層を導入することを行った⁶⁾。仕事関数が大きくペンタセン膜への正孔注入が容易と予測される酸化モリブデン (MoO_x) をゲート絶縁層と Au 電極の間に薄く (約 $2 nm$) 挿入した。 MoO_x は SiO_2 との密着性にも優れているため、密着層としての働きもある。その結果、大幅な動作電圧の低減を確認し、閾値電圧が $-13V$ から $-0.2V$ まで低下した。Gated-TML 法で接触抵抗を測定したところ、 $13 M\Omega cm$ が $240 K\Omega cm$ ($@V_g = -10V$) まで低下していることが分かった。その結果、飽和領域の移動度は $0.13 cm^2/Vs$ から $0.42 cm^2/Vs$ まで改善した。この方法は HOMO 準位の深い p 型有機半導体の評価や実際のディスプレイ応用に有効である。

2.3. 高分子型 TFT

高分子系の有機半導体は溶液からの塗布法によって薄膜作製ができるといった低分子系に勝る作製プロセス上の優位性がある。塗布法としては、古典的な印刷法に加えて最近注目されているインクジェット法などが挙げられる。代表的な高分子半導体としてはポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) が最も広く研究されている⁷⁾。しかし、得られる移動度は $10^{-2} cm^2/Vs$ 程度である。高分子系の場合も真空蒸着法で成膜する低分子系と同様に SAM の効果が明確に

観測される。高分子薄膜の場合、チオフェン環面が基板に対して立った状態（Edge-on 状態）で配列した結晶領域とその間のアモルファス領域からなる。この結晶領域は基板に平行方向（面内）での π -スタックが形成され電荷輸送に適した構造をとる⁷⁾。しかし、その移動度は低分子系のペンタセンに比べて2桁ほど低い。これは、高分子であるがゆえのアモルファス領域の存在が原因と考えられる。いかに高分子鎖の結晶性を高めるかが課題である。

最近、明確な液晶性を示すポリチオフェン誘導体、ポリ(2,5-ビス(3-アルキルチオフェン-2-イル)チエノ[3,2-b]チオフェン)(PBTtT)で $0.3 \sim 0.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の

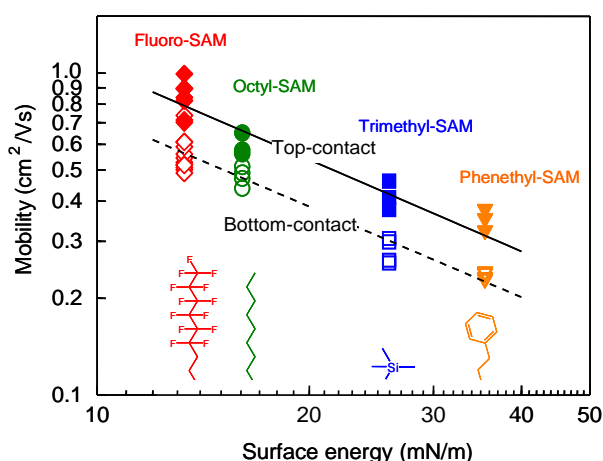


図3. 高分子TFTにおける表面エネルギーと移動度の関係

高い移動度が報告された¹¹⁾。チオフェン環の間に平面性が高い剛直なチエノチオフェン構造を導入することで強い液晶性を示す。しかし、一方では、溶媒に対する溶解性に問題を抱えていた。筆者らはこのPBTtT系でアルキル鎖の長い炭素数16のPB16TtTを用いてゲート絶縁層表面とデバイス性能の関係を詳細に研究した^{8,9)}。前述した β -PTS、HMDS、OTS、さらにフルオロアルキル鎖を有するFluoro-OTSをSAM形成の処理剤として用いた。基板のSAM形成と高分子薄膜の液晶相温度(150 $^{\circ}\text{C}$)での熱処理を行うことで、非常に結晶性の高い薄膜となることがX線回折やAFM観察から分かった。その高分子TFTでは、明瞭な表面エネルギーと移動度の関係が見出され(図3)、表面エネルギーが小さいほど高い移動度が得られた。この結果は表面エネルギーが小さいほど基板との相互作用が弱いため、液晶性に基づく分子間の相互作用が強くなり、チオフェン環が立ったEdge-on状態をとると推測される。Fluoro-OTSの場合、移動度としてトップレベルの $1.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、電流on/off比としては 10^7 が得られた。

3. 安定性の問題

有機TFTの安定性や信頼性はどうであろうか。特に、大気中での安定性について述べてみる。 SiO_2 ゲート絶縁層の表面にSAMを形成していない未処理基板の場合、そのトランジスタ特性は雰囲気の影響を

強く受ける¹⁰⁾。真空中の場合は2000回の連続駆動を行っても殆ど移動度の低下や閾値の変化は起こらない。本質的には非常に安定であると言える。しかし、一旦、通常の大気に曝すと著しい特性の悪化が観測される。一体、この変化は何か原因しているのか。筆者らは、ペンタセンの有機TFTで、酸素と水分の影響を分離した実験を行った。図4に示すように、乾燥窒素の場合は、真空中と同様に閾値シフトは殆ど起こらない。一方、乾燥酸素、あるいは水分

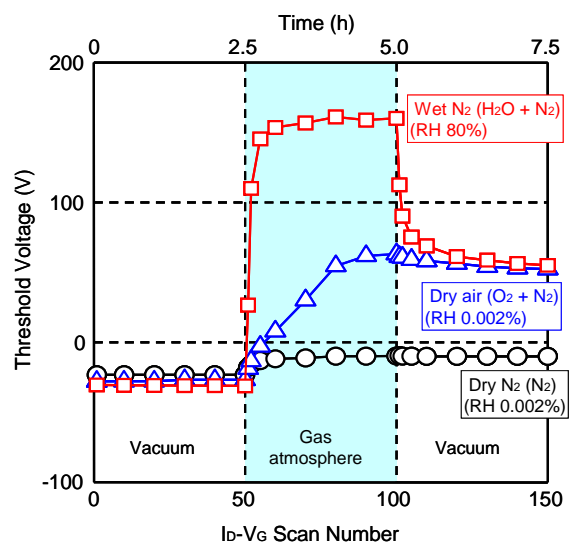


図4. ペンタセンTFTの閾値電圧における雰囲気の影響

を含む窒素を導入した場合、大幅な閾値シフトが観測された。特に、水分の場合に顕著である。現象としてはプラス側へのシフトであるため、内部に何等かの電界が誘起されていると考えることができる。一方、SAM形成することでOH基を排除した場合、このようなシフトは著しく小さくなる。他の報告例等を参考にすると、 Si-OH からの H^+ の脱離による Si-O^- の形成がその原因と推測される。ただ、その生成過程については殆ど報告例がない。筆者らの実験結果からすると、酸素や水分がOH基と反応して Si-O^- が生成したと考えるのが妥当である。では、酸素と水分とではどう違うのか。その違いとして、酸素雰囲気下の場合、単に暴露するだけでは変化は起こらず、動作を繰り返すことでシフト量が増える傾向がある。つまり、電荷(電流)が反応に関与していることを示している。

酸素の効果を調べるために、数種類の有機半導体を用いて、類似の実験を行った。酸素に対して閾値シフトを示したのはHOMO準位が5.26eVよりも深い半導体であった。例えば、DNNT(5.3eV)や2A(5.4eV)は大気安定性を示した。HOMOが深い場合、有機半導体から O_2 への電子移動が引き金となって電気化学反応が進行し、結果として Si-O^- が生成していると推測することができる。

以上の結果から、水分が関与した閾値シフトは半導体そのものには関係なく、界面の問題である。一方、酸素が関与したシフトは半導体のHOMO準位が関

係する。また、この場合、酸素ドーピングの効果が生じるため、off 電流の増加も観測される。ゲート絶縁膜との界面の OH 基を排除して、HOMO 準位が 5.2eV 以上の有機半導体を用いれば、大気中での安定性に優れた有機 TFT が実現できることになる。

また、ゲート電極へ電圧を連続して印加するゲートストレスに関しても OH 基の排除が効果的である。極端な例として、OH 基を含まないフッ素系高分子をゲート絶縁層に用いると全くと言ってよいほど、その変化は起こらない。大気中で 10^4 秒間ゲートストレスをかけ続けた後のシフト量はわずか 1.1V であった。これは、a-SiTFT での報告例を凌ぐ安定性である¹¹⁾。

4. フレキシブルディスプレイへの応用

有機 TFT の代表的な応用先として電子ペーパーを含めたフレキシブルディスプレイのバックプレーンがある。ここでは、筆者らが進めている 6 インチの有機 EL ディスプレイの例を紹介する。ペンタセンを



図 5. 当所で試作した 6 インチフレキシブル有機 TFT 駆動 EL ディスプレイ

半導体層に用い、ゲート絶縁層に陽極酸化法で作製する 5 酸化タンタル (Ta_2O_5) を用いた有機 TFT アレイ^{12,13)}をポリエチレンナフタレート (PEN) 上にフォトリソプロセスで形成し、その上に有機 EL 画素をインクジェット法あるいは真空蒸着法で形成した。ペンタセンを用いれば理想的な条件下では $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ レベルの移動度可以实现できるが、ゲート絶縁層表面がレジスト剤や現像液に曝され、有機半導体自体もプラズマ等のダメージを受けるため、実際のディスプレイパネルでは大幅に性能が低下する。しかし、試作プロセスを最適化、特に、 Ta_2O_5 ゲート絶縁層をドライクリーニングと HMDS 処理することや、ペンタセン層の微細化の際に 2 重保護層を用いたドライエッチングを行うことで、パネル内での性能として平均移動度が $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、電流 on/off 比が 10^5 を確保できている。この能力であれば、発光効率の高いリン光有機 EL 素子を駆動可能である。図 5 に 6 インチフレキシブルディスプレイの動画表示の写真を示す。

フレーム周波数 60Hz で、カラーの動画表示に成功した。ゲートスキャン電圧は 15V で、電源電圧は 10V である。動画表示状態で繰り返し湾曲させても表示品質の低下は認められなかった。有機 TFT がプラスチック基板を用いたフレキシブルディスプレイの実現に有用であることが立証できている。

5. おわりに

数年前まで基礎研究の対象でしかなかった有機トランジスタは、実験室レベルではあるがアモルファスシリコンを超える性能まで達し、真剣にその応用が模索されている。無論、特性の再現性、寿命のような信頼性の問題、製造法の問題など多くの課題を抱えているが、有機 EL の場合と同様に、材料研究、デバイス研究、メカニズム研究の進展とともに、さらなる移動度の向上、信頼性の確保、製造プロセスの確立が進むと予測する。有機半導体を利用したエレクトロニクスの新分野の創生と発展に大いに期待したい。

参考文献

- [1] C. D. Dimitrakopoulos and D. J. Masscaro, J. IBM & Dev., **45**, no.1, (2001)1.
- [2] I. McCulloch, M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, I. MacDonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, R. Wagner, W. Zhang, M. L. Chabinye, R. J. Kline, M. D. McGehee, and M. F. Toney, Nat. Mater. **5** (2006) 328.
- [3] L. L. Chua, J. Zaumseil, J. F. Chang, E. C. W. Ou, P. K. H. Ho, H. Sirringhaus, R. H. Friend, Nature, **434** (2005) 194.
- [4] Y. Wang and M. Lieberman, Langmuir **19** (2003) 1159.
- [5] N. Yoneya, M. Noda, N. Hirai, K. Nomoto, M. Wada, and J. Kasahara, Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 4663.
- [6] D. Kumaki, T. Umeda, and S. Tokito, Appl. Phys. Lett. **92** (2008) 013301.
- [7] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, and D. M. deLeeuw, Nature **401** (1999) 685.
- [8] T. Umeda, D. Kumaki, and S. Tokito, J. Appl. Phys. **101** (2007) 054517.
- [9] T. Umeda, D. Kumaki, and S. Tokito, J. Appl. Phys., in press.
- [10] D. Kumaki, T. Umeda, and S. Tokito, Appl. Phys. Lett. **92** (2008) 093309.
- [11] T. Umeda, D. Kumaki, and S. Tokito, Organic Electronics, **9** (2008) 545.
- [12] Y. Iino, Y. Inoue, Y. Fujisaki, H. Fujikake, H. Sato, M. Kawakita, S. Tokito, H. Kikuchi, Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) 299.
- [13] M. Mizukami, N. Hirohata, T. Iseki, K. Ohtawara, T. Tada, S. Yagyu, and Abe, T. Suzuki, Y. Fujisaki, Y. Inoue, S. Tokito, and T. Kurita, IEEE Electron Device Lett. **27** (2006) 249.

有機単結晶トランジスタのキャリア伝導

大坂大学理学研究科

竹谷純一

はじめに

有機発光(EL)デバイスを利用したディスプレイがすでに商品化にまで至り、有機エレクトロニクスへの関心が益々高まっている。その中で有機トランジスタは、ディスプレイの発光制御デバイスなどの回路制御素子を低価格供給する次世代技術として期待されているが、論理演算素子などのさらに広範な応用を実現するためには、現在報告されている以上の素子性能が望まれる。当グループでは、一般に用いられる有機多結晶薄膜の代わりに薄膜状の有機半導体単結晶を用いることにより、有機材料本来の電子伝導性能を追及している。有機半導体単結晶では、有機分子がほぼ完全な周期性をもって配列しているため、高分子薄膜における構造の不規則性や低分子多結晶薄膜における結晶粒界の影響が排除された、より理想的なトランジスタ特性が得られると期待される。実際、有機単結晶トランジスタでは、薄膜トランジスタよりも 1 桁高い $20\text{-}40\text{ cm}^2/\text{Vs}$ に達するキャリア移動度が得られた。このように、単結晶材料を用いたより理想的なトランジスタ素子を用いることにより、有機半導体材料のもつ本来の伝導性能を引き出し、有機トランジスタの最高性能を引き出すことが可能となっている¹⁻⁹⁾。

薄膜状有機単結晶

まず、有機トランジスタ用の半導体層として、薄膜状のルブレノ単結晶を、Physical Vapor Transport 法により作製した。図 1 のように管状電気炉内に温度差をつけて、高温部で昇華させた分子をアルゴンガスフローによって低温部に送り、結晶化する。温度とフローレートを調節することによって、厚さ $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の薄膜状の小型単結晶(数百 μm 角程度)を多数成長することができる。得られた結晶の透過 X 線回折スポットを図 2 に示す。図 3 のルブレノ単結晶の構造を反映した回折スポットが得られ、実際に単一ドメインの単結晶が得られていることが分かる。現在、基板上に小型単結晶を敷き詰める方法も検討中であるが、以下には 1 枚の薄膜状結晶をあらかじめ電極を構成した SiO_2 基板上に注意深く貼り付けることによって作製したデバイスについて述べる。

高移動度の有機単結晶トランジスタ

高移動度のキャリア伝導を実現するため、単結晶成長を繰り返すことによって結晶の純度を高めるとともに、ドライプロセスによってアルキルシラン自己組織化単分子膜を SiO_2 絶縁膜上にコートした。自己組織化単分子膜は、 SiO_2 絶縁膜の欠陥による半導体表面のキャリアトラップによる悪影響を軽減する効果があり、より理想的なキャリア伝導が期待できる。負のゲート電圧を加えてキャリアが注入され

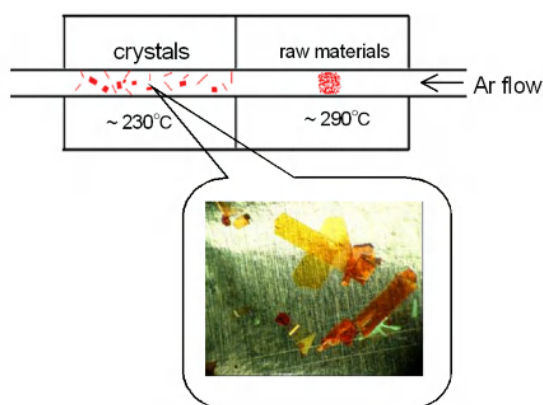


図 1 Physical Vapor Transport 法による
薄片状ルブレン単結晶の成長

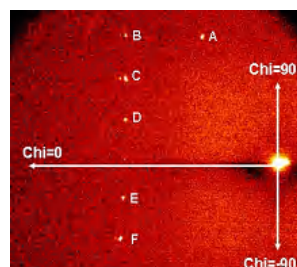


図 2 薄片状ルブレン結晶の
透過 X 線回折スポット

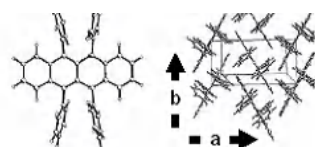


図 3 ルブレンの分子構造と結晶構造

るに従って増える伝導度の増加率からキャリアの移動度を求めると、最大 $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に達することが示された⁷⁾。

有機単結晶トランジスタ研究の役割は、有機半導体中に導入されるキャリアの伝導メカニズムの詳細を明らかにし、更なるトランジスタ性能の向上のための指針を得ることにもある。講演では、有機トランジスタのホール効果についても紹介し、高移動度の単結晶トランジスタにおいてはキャリアが分子間にも広がって“バンド伝導”が実現していることを示す³⁾。電界効果によってキャリアを導入しても、分子内に閉じ込められて隣の分子に“ホッピング”によってしか移動できないとすると、有機トランジスタの移動度の限界は $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度になってしまうので、“バンド伝導”が実現していることはこの上限を超えた高移動度有機トランジスタが実現できる根拠を得られたことになる。

様々な新しい有機半導体分子材料が開発されていく中で、結晶粒界などの外部要因を排除した有機分子材料本来のキャリア伝導特性を評価するために、単結晶トランジスタを利用する研究が利用される。講演の最後には、有機単結晶トランジスタとしては大気中で動作する *n* 型トランジスタやイオン液体との固体液体界面を利用した新型トランジスタ構造についても紹介する¹⁰⁾。

1) J. Takeya, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **94**, 5800 (2003). 2) J. Takeya, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5078 (2004).

3) J. Takeya, *et al.*, *Jap. J. Appl. Phys. (Express Letters)* **44**, L1393 (2005). 4) J. Takeya, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 112102 (2006). 5) K. Yamada, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 122110 (2006). 6) K. Yamada, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 072102 (2007). 7) J. Takeya *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 102120 (2007). 8) J. Takeya *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 196804 (2007). 9) M. Yamagishi, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 182117 (2007). 10) T. Uemura *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 263305 (2008).

塗布型ゲート絶縁膜の開発と塗布型 FET の特性

○永瀬 隆^{1,2,3,*}, 濱田 崇^{1,3}, 小林隆史^{1,2,3}, 松川公洋^{3,4}, 内藤裕義^{1,2,3}

¹ 大阪府立大学 大学院工学研究科, ² 大阪府立大学 分子エレクトロニックデバイス研究所,
³ JST イノベーションプラザ大阪, ⁴ 大阪市立工業研究所

*E-mail: nagase@pe.osakafu-u.ac.jp

1. はじめに

有機電界効果トランジスタ (OFET) は、アクティブマトリックスディスプレイや電子ペーパー、RFID タグ等の低コストフレキシブルエレクトロニクスへの応用が期待されている。特に、スピコート法や印刷法などの溶液プロセスにより作製できる塗布型 OFET は、OFET のフレキシブル化や更なる低コスト化、大面積化が可能であり、近年、研究開発が活発化している。塗布型 OFET を実現するためには、高いキャリア移動度を有する塗布型有機半導体材料の開発だけでなく、より高い性能を有する塗布型ゲート絶縁膜の開発が極めて重要となる。

OFET の塗布型ゲート絶縁膜としては、これまでに poly(methylmethacrylate) (PMMA) [1] や polyimide[2]、poly(vinylphenol) (PVP) [3-7]、poly(vinylalcohol) (PVA) [8]等の様々な絶縁性ポリマーが検討されてきた[9,10]。しかしながら、PMMA に代表される熱可塑性ポリマーは、形成後の薄膜が塗布型有機半導体の製膜に対して十分な耐性を有さないために、OFET に一般的に用いられるボトムゲート構造への適用が困難であるという問題がある。このため、塗布型 OFET の作製においては polyimide や PVP、PVA 等の熱硬化性の塗布型ゲート絶縁膜が不可欠となるが、これらの材料は一般に硬化温度が高く、polyethylene naphthalate (PEN)、polycarbonate (PC) 等の通常のプラスチック基板上への形成が困難であるという課題がある。プラスチック基板上に溶液プロセスによりフレキシブル OFET を作製するためには、より低い硬化温度 (180 °C 未満) で製膜できる塗布型ゲート絶縁膜の開発が必要となる。一方、ゲート絶縁膜の物性は、OFET のデバイス特性や動

作安定性を大きく左右することが知られている。これは、OFET におけるキャリア伝導が主に有機半導体とゲート絶縁膜との界面近傍で行われることに起因しており、移動度やしきい値電圧、オンオフ比などの基礎特性はゲート絶縁膜の表面構造や表面エネルギーに大きく依存する[8,10]。また、ヒステリシスやバイアスストレス等の OFET における動作不安定性がゲート絶縁膜の電氣的・化学的特性に大きく関与していることが近年盛んに報告されている[3,12-16]。従って、より高い性能を有する塗布型ゲート絶縁膜は、OFET の低コスト化やフレキシブル化のみならず、OFET の性能向上を図る上で極めて重要となる。

我々は OFET の塗布型ゲート絶縁膜として、有機-無機ハイブリッド材料である poly(methylsilsesquioxane) (PMSQ) (図 1) に着目し、より低い熱処理温度で製膜が可能な塗布型ゲート絶縁膜の開発を行った[17-24]。PMSQ はゾルゲル法により容易に合成が可能であり、製膜後の熱処理によりシラノール基 (Si-OH) 同士が架橋することで硬化し、電氣的・化学的に安定な絶縁膜を形成できるという特長を有する。また、側鎖基を容易に変えることができるため、絶縁膜の表面エネルギーや誘電特性等の制御や高機能化が可能である

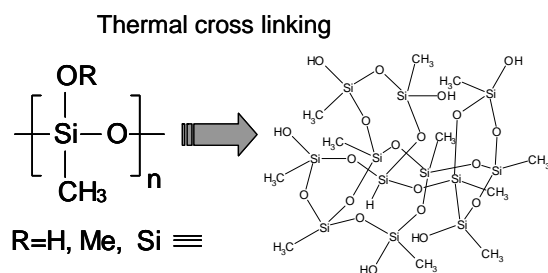


図 1. Poly(methylsilsesquioxane) (PMSQ) の化学構造。

[20-24]。この様な優れた特徴から、OFET におけるゲート絶縁膜としてこれまでに幾つかの研究報告が行われている[25-28]。しかしながら、PMSQ 膜の硬化には一般に高い熱処理温度が必要であり、残留した未架橋のシラノール基によりリーク電流[25,27]やヒステリシス[28]が生じ、OFET の特性を低下させるという問題があった。本講演では、我々が開発した低温硬化型の PMSQ 及びその高機能化、PMSQ 薄膜をゲート絶縁膜として用いた塗布型 OFET の特性について紹介する。

2. PMSQ の合成とその特性

PMSQ の合成は、図 2 に示す様に、溶媒として propylene glycol monomethyl ether acetate (PGMEA)、触媒としてギ酸を用い、methyltrimethoxysilane をゾルゲル法により加水分解・重縮合させることで行った。この際、PMSQ に含まれるシラノール基の量を減少させるために、ゾルゲル反応における溶媒の種類や水の含有量等の合成条件を検討し、低温焼成が可能な PMSQ の合成を得た[17,18]。

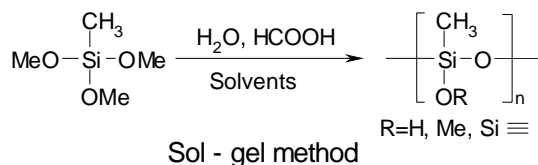


図 2. PMSQ の合成スキーム。

PMSQ の製膜はスピコート法により行った。PMSQ 溶液を基板上に塗布し、ポットプレート上で大気中、150 °C にて 1 時間焼成することで硬化させた。焼成前後の PMSQ 膜の FTIR スペクトルを図 3 に示す。吸収スペクトルにおける 902 cm⁻¹、1030 cm⁻¹、1270 cm⁻¹ における吸収帯はそれぞれ Si-OH、Si-O-Si、Si-CH₃ の吸収に起因する。図より、150 °C の熱処理によりシラノール基 (Si-OH) による吸収が完全に消失し、一方でシロキサン結合 (Si-O-Si) による吸収強度が顕著に増加していることが分かる。これは、シラノール基の架橋反応によってシロキサン結合が形成されていることを明確に示しており、本研究で合成した PMSQ が 150 °C 程度の低い焼成温度でも硬化が可能であることを示している。硬化した PMSQ 膜は、クロロホルム、トルエン、キシレン等の有機溶媒に対して溶解せずに高い化学的安定性を有するた

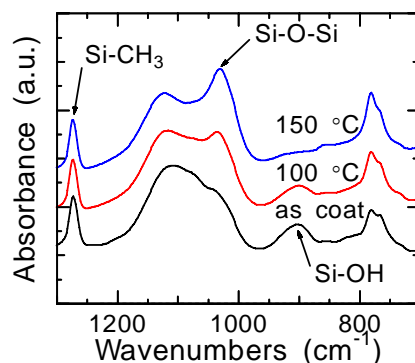


図 3. PMSQ 膜の焼成前後の FTIR スペクトル。

め、溶液プロセスによる OFET の作製への適用が可能である。

PMSQ 膜の電気特性評価には、ガラス基板上に形成した Al/PMSQ 膜/Al のサンドイッチ型素子を用いた。誘電特性及び絶縁特性はそれぞれインピーダンスアナライザ及びエレクトロメーターを用い、真空中で評価した。結果をそれぞれ図 4、図 5 に示す。図 4 より、PMSQ 膜の比誘電率は 10 mHz から 100 kHz までの幅広い周波数において、ほぼ一定値の 4 程度を示し、また、測定温度に殆ど依存していないことが分かる。これは、開発した PMSQ 膜のイオン性不純物の濃度が極めて低いことを示している。図 5 より、PMSQ 膜は極めて低いリーク電流値を示し、また、3 MV/cm を超える高い絶縁耐性を有し、PVP[7]等の他の塗布型絶縁膜と比べて高い絶縁耐性を有することが分かった。これは、開発した PMSQ 膜の低い残留シラノール濃度や不純物濃度に由来するものと考えられる。以上の結果より、PMSQ 膜は塗布型ゲート絶縁膜として優れた電気特性を有することが分かった。

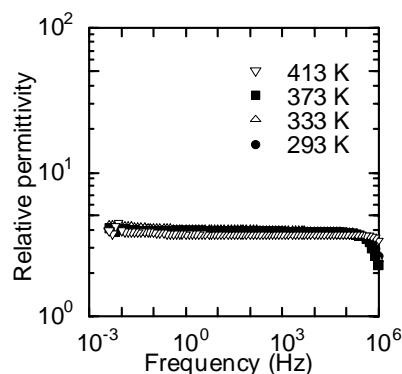


図 4. PMSQ 膜の比誘電率の周波数依存性。

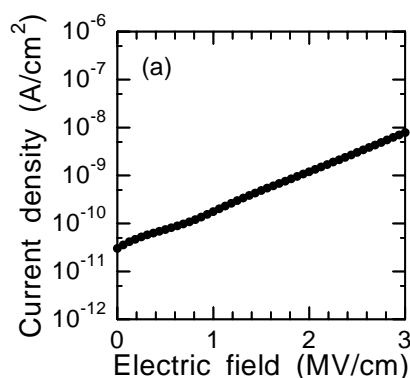


図5. PMSQ膜の絶縁特性. 膜厚は330 nm程度.

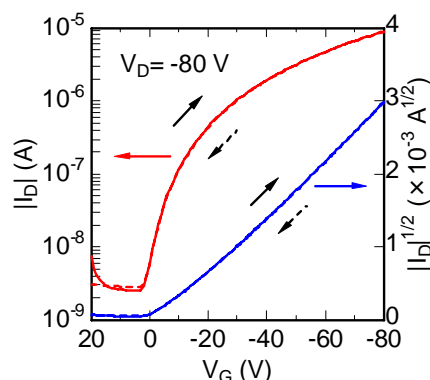


図7. PMSQ 上の P3HTFET の伝達特性.

2. PMSQ 膜を用いた P3HT FET の電気特性

PMSQ 薄膜のゲート絶縁膜としての性能を調べるために、塗布型有機半導体として regioregular poly(3-hexylthiophene) (P3HT) を用い、ボトムゲート・トップコンタクト型 FET を作製した。ITO 基板上に形成した PMSQ ゲート絶縁膜上に P3HT トルエン溶液をスピコートし、ソース・ドレイン Au 電極を真空蒸着することで OFET 素子を作製した。また、比較として、表面に熱酸化 SiO₂ を有する Si 基板上に形成した素子も作製した。なお、FET 測定は大気の影響を避けるために、グローブボックス内で行った。

図6に PMSQ 及び SiO₂ 上に作製した P3HT FET の出力特性を示す。図より、PMSQ を用いた素子は良好な FET 特性を示し、また、SiO₂ 上の FET と比較して高いドレイン電流を示していることが分かる。伝達特性から決定した移動度は、PMSQ 上で $7.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を示し、SiO₂ 上の移動度 ($1.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) に比べて4倍程度上昇することが分かった。これは PMSQ の表面エネルギー (27.7

mJ/m²) が SiO₂ (43.3 mJ/m²) と比べて低いために、絶縁膜表面での P3HT 膜の結晶性が向上するためであると考えられる。PMSQ の低い表面エネルギーは、表面におけるメチル基と低い OH 基の密度に由来する。この様な基板表面処理による移動度の向上は、octadecyltrichlorosilane (OTS) 等のシランカップリング剤による SiO₂ 表面処理において良く知られており[9,11]、PMSQ 膜では表面処理効果により移動度向上が可能であることが分かった。また、PMSQ 膜を用いては、PC 等のプラスチック基板上への P3HT FET の作製が可能であり、ガラス基板上と同様に良好な FET 特性を示すことが分かった[19]。

図7に PMSQ 上の P3HT FET の伝達特性を示す。PMSQ を用いた素子では、ゲート電圧の走査に対してヒステリシスを全く示さないことが分かった。OFET におけるヒステリシス現象は SiO₂ 表面における OH 基への電子トラッピングに起因するものと考えられており[14,15]、表面処理剤により、

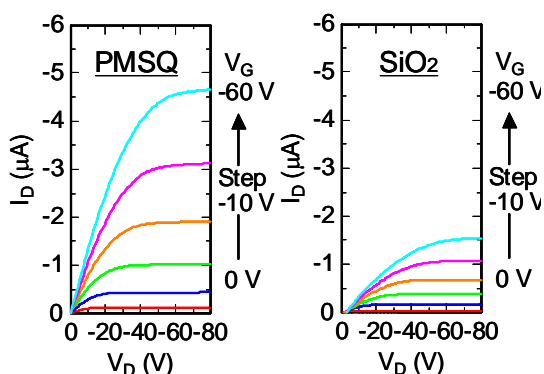


図6. PMSQ、SiO₂ 上の P3HT FET の出力特性.

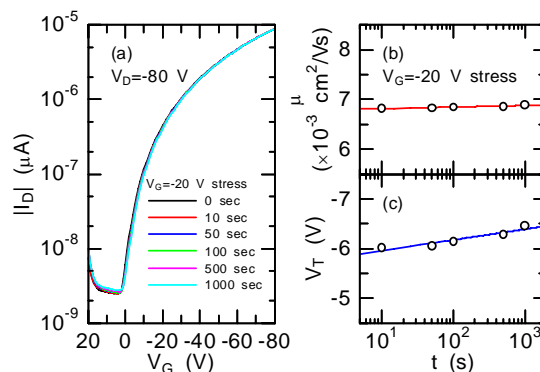


図8. PMSQ 上の P3HT FET の伝達特性、移動度、しきい値電圧のゲートストレス特性.

OH 基を末端することで低減されることが報告されている[16]。PMSQ 絶縁膜におけるヒステリシスの減少は、PMSQ 表面におけるシラノール基 (Si-OH) の密度が極めて低いことに起因していると考えられる。

図 8 にゲート電圧ストレスに対する P3HT FET の伝達特性、移動度及びしきい値電圧の変化を示す。ゲート電圧ストレスに対して、伝達特性や移動度は殆ど変化せず、また、しきい値電圧は 1000 秒間の印加に対して 0.5 V 程度とこれまでの報告 [12,29] と比べて非常に小さく、極めて安定な特性を示すことが分かった。OFET におけるバイアスストレスについては未だ不明な点が多いが、近年、絶縁膜表面における可動性の双極子がしきい値電圧シフトの原因になることが報告されている [13]。PMSQ によるバイアスストレスの減少は PMSQ 表面では OH 基の様な双極子が極めて少なく安定な表面構造を有することに起因していると考えられる。以上の結果から PMSQ は OFET の塗布型ゲート絶縁膜として非常に高い性能を持つことが分かった。

4. PMSQ 絶縁膜の表面エネルギー制御

OFET の特性は有機半導体/ゲート絶縁膜界面の大きく影響を受けるため、ゲート絶縁膜の表面エネルギー制御は OFET の特性を向上させる上で極めて重要である。また絶縁膜の表面エネルギー制御は、塗布型有機半導体膜の製膜性や濡れ性の制御等のプロセス面においても重要となっている。PMSQ では、熱硬化前においては未反応のシラノール基を有するため、シランカップリング剤による表面処理が可能である[21]。

図 9 に OTS 溶液に浸漬した PMSQ 膜における

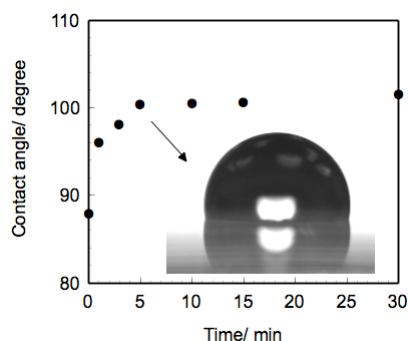


図 9. PMSQ 膜の OTS 処理に対する水接触角の処理時間依存性。

表 1. 様々なシランカップリング剤で表面処理した PMSQ 膜の水接触角。

	Silane-coupling agent	C.A./ degree
none	—	89
HTS	$\text{Cl}-\text{Si}(\text{Cl})_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	96
DTS	$\text{Cl}-\text{Si}(\text{Cl})_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	98
OTS	$\text{Cl}-\text{Si}(\text{Cl})_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	100
PTS	$\text{Cl}-\text{Si}(\text{Cl})_2-\text{C}_6\text{H}_5$	93
EOS	$\text{Cl}-\text{Si}(\text{Cl})_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_6\text{OCH}_3$	82

水接触角の浸漬時間依存性を示す。PMSQ の表面処理は、塗布後 80 °C で乾燥させた PMSQ 膜を OTS トルエン溶液に浸漬することで行った。図より、PMSQ 膜の水接触角 (89 °) は、OTS への浸漬時間と共に増加し、100 ° 程度の高い値を示していることが分かる。異なる分子構造を有するシランカップリング剤で同様に表面処理を行った結果を表 1 に示す。シランカップリング剤を変えることで PMSQ 膜の水接触角は大きく変化し、特に親水性のエチレンオキシ基を有する EOS では未処理 PMSQ よりも小さな水接触角を示し、表面処理により PMSQ 膜の表面エネルギーを幅広く制御できることが分かった。OTS 処理した PMSQ ゲート絶縁膜を用いて P3HT FET の特性を評価したところ、移動度は未処理 PMSQ 膜に比べて増加し、移動度向上が可能であることが分かった。

5. PMSQ 絶縁膜の高誘電率化

OFET の実用化に向けて、駆動電圧の低減化は重要な課題である。OFET の低駆動電圧化には、ゲート絶縁膜の薄膜化、または高誘電率化が必要となるが、塗布型ゲート絶縁膜はピンホール等の影響により数十 nm レベルでの製膜は一般に困難である。このため、ゲート絶縁膜の高誘電率化は有効な手段となるが、高誘電率を有した塗布型絶縁膜は一般に合成が難しく、開発があまり進んでいない。PMSQ は他の高分子材料に比べて、側鎖基を容易に導入できるという特長を有し、誘電率制御が可能である。

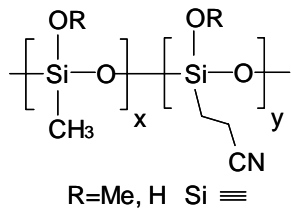


図 10. CN-PMSQ の化学構造.

PMSQ の高誘電率化は PMSQ に大きな極性を有するシアノエチル基を導入することで行った (図 10)。高誘電率 PMSQ は、メチル基とシアノエチル基をそれぞれ有するアルコキシシランをゾルゲル法により共重合することで合成した[23,24]。メチル基のみから成る PMSQ 膜の比誘電率が 4 程度であるのに対し、シアノエチル基を有する PMSQ (CN-PMSQ) の比誘電率はシアノエチル基の導入比の増加に伴って増加し、14 程度の極めて高い比誘電率を示すことが分かった。このような高い比誘電率を有する高分子としてこれまでに cyanoethylpullulan[30]や cyanoethylated poly(vinyl alcohol)[31]の報告されているが、前者はリーク電流の影響が大きく、単一の絶縁膜での OFET 作製が困難であることが報告されている[32]。

図 11 に CN-PMSQ 及び PMSQ を用いて作製した P3HT FET の出力特性を示す。図より、CN-PMSQ 膜を用いることで PMSQ 膜に比べ、ドレイン電流が大きく増加していることが分かる。これは、比誘電率の増加によりゲート電圧により誘起されるキャリア量が増加するためであり、CN-PMSQ 膜を用いることで OFET の低電圧駆動が可能であることが分かった。

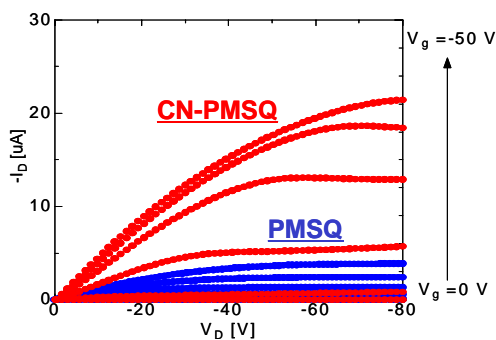


図 11. CN-PMSQ 及び PMSQ 上の P3HTFET の出力特性.

6. PMSQ 絶縁膜の光パターニング

OFET による薄膜回路を形成するためには、コンタクトホール形成等のゲート絶縁膜のパターニングが必要となる。PMSQ では感光性の側鎖基を導入することで、ゲート絶縁膜の光パターニングも可能となる[21]。感光性 PMSQ の合成は感光性のアクリル基とメチル基をそれぞれ有するアルコキシシランをゾルゲル法により共重合させることで行った (図 12)。図 13 に感光性 PMSQ を用いて光パターニングした 250 μm のラインアンドスペースの一例を示す。光パターニングにおいては、光ラジカル剤を添加した感光性 PMSQ を基板上にスピコート、80 $^{\circ}\text{C}$ で乾燥させた膜にマスクを通して UV 光を照射した。UV 光を照射するとアクリル基同士が光重合し、2-プロパノール等の有機溶媒に不溶となり、ネガ型の光パターニングが可能である。

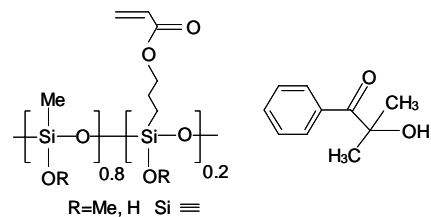


図 12. 光硬化性 PMSQ 及び光ラジカル剤の化学構造.

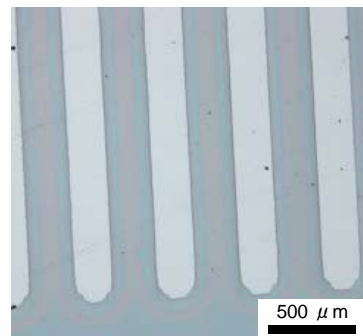


図 13. 光硬化性 PMSQ を用いてパターニングしたラインアンドスペース.

7. まとめ

塗布型 OFET における塗布型ゲート絶縁膜として、プラスチック基板への製膜が可能な低温硬化型の PMSQ (poly(methylsilsequioxane))の開発を行った。開発した PMSQ は 150 $^{\circ}\text{C}$ での硬化が可能であり、形成した PMSQ 薄膜は高い電気特性を有

することが分かった。**PMSQ**を用いた塗布型**P3HT FET**では、移動度やヒステリシスやバイアスストレス特性の不安定性が改善されることが分かった。これは、**PMSQ**膜の有する低いシラノール基の密度に由来すると考えられる。また、**PMSQ**を高機能化することで、ゲート絶縁膜の表面エネルギー制御、高誘電率化、光パターンニングが可能であることを示した。以上の結果から **PMSQ** は **OFET** のゲート絶縁膜として極めて高い特性を持ち、塗布型 **FET** の作製に有望な材料であることが分かった。

謝辞

本研究は、科学技術振興機構 (**JST**) イノベーションプラザ大阪の育成研究により行われた。本研究に際して多くのご協力を頂いた、渡辺充博士、渡瀬星児博士、玉井聡行博士 (大阪市立工業研究所)、村上修一博士 (大阪府立産業技術総合研究所)、山崎沙織氏 (シチズンホールディングス株式会社)、戸松賢治氏、上田祐輔氏 (大阪府立大学) の関係者各位に感謝致します。

参考文献

- [1] J. A. Rogers, Z. Bao, A. Makhija, and P. Braun, *Adv. Mater.* **11**, 741 (1999).
- [2] C. D. Sheraw, D. J. Gundlach, and T. N. Jackson: *Mater. Res. Soc. Sym. Proc.* **558** 403, (2000).
- [3] H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, G. Schmid, and W. Radlik, *J. Appl. Phys.* **92**, 5259 (2002).
- [4] S. Y. Yang, S. H. Kim, K. Shin, H. Jeon, and C. E. Park, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 173507 (2006).
- [5] D. K. Hwang, K. Lee, J. H. Kim, S. Im, J. H. Park, and E. Kim: *Appl. Phys. Lett.* **89**, 093507 (2006).
- [6] S. C. Lim, S. H. Kim, J. B. Koo, J. H. Lee, C. H. Ku, Y. S. Yang, and T. Zyung, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 173512 (2007).
- [7] S. Y. Yang, S. H. Kim, K. Shin, H. Jeon, and C. E. Parka, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 173507 (2006).
- [8] D. -W. Park, C. A. Lee, K. -D. Jung, B. -G. Park, H. Shin, and J. D. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 263507 (2006).
- [9] J. Veres, S. Ogier, G. Lloyd, and D. D. Leeuw: *Chem. Mater.* **16**, 4543 (2004).
- [10] A. Facchetti, M. -H. Yoon, T. J. Marks, *Adv. Mater.* **17**, 1705 (2005).
- [11] A. Salleo, M. L. Chabinyc, M. S. Yang, and R. A. Street, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4383 (2002).
- [12] K. Suemori, S. Uemura, M. Yoshida, S. Hoshino, N. Takada, T. Kodzasa, and T. Kamata, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 192112 (2007).
- [13] K. Suemori, M. Taniguchi, S. Uemura, M. Yoshida, S. Hoshino, N. Takada, T. Kodzasa, and T. Kamata, *Appl. Phys. Exp.* **1**, 061801 (2008).
- [14] G. Gu, M. G. Kane, J. E. Doty, and A. H. Firester, *Appl. Phys. Lett. Appl. Phys. Lett.* **87**, 243512 (2005).
- [15] L. -L. Chua, J. Zaumseil, J. -F. Chang, E. C. -W. Ou, P. K. -H. Ho, H. Sirringhaus, and R. H. Friend, *Nature* **434**, 194 (2005). **87**, 243512 (2005).
- [16] W. J. Kim, C. S. Kim, S. J. Jo, S. W. Lee, S. J. Lee, and H. K. Baik, *Electrochem. Solid-State Lett.* **10**, H1 (2007).
- [17] T. Hamada, K. Tomatsu, T. Nagase, T. Kobayashi, S. Murakami, M. Watanabe, H. Naito, and K. Matsukawa, *Proceedings of the 14th International Display Workshops*, p. 599 (2007).
- [18] K. Tomatsu, T. Hamada, T. Nagase, S. Yamazaki, T. Kobayashi, S. Murakami, K. Matsukawa, and H. Naito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 3196 (2008).
- [19] S. Yamazaki, T. Hamada, K. Tomatsu, Y. Ueda, T. Nagase, T. Kobayashi, S. Murakami, K. Matsukawa, and H. Naito, *Thin Solid Films* **517**, 1343 (2008).
- [20] T. Hamada, T. Nagase, T. Kobayashi, K. Matsukawa, and H. Naito, *Thin Solid Films* **517**, 1335 (2008).
- [21] T. Hamada, T. Nagase, M. Watanabe, S. Watase, H. Naito and K. Matsukawa, *Journal of Photopolymer Science and Technology* **21**, 319 (2008).
- [22] T. Hamada, S. Yamazaki, T. Nagase, K. Tomatsu, Y. Ueda, M. Watanabe, S. Watase, T. Tamai, T. Kobayashi, S. Murakami, H. Naito, and K. Matsukawa, *Proceedings of The 15th International Display Workshops*, p. 1665 (2008).
- [23] 濱田 崇, 戸松賢治, 山崎沙織, 上田祐輔, 永瀬 隆, 小林隆史, 村上修一, 松川公洋, 内藤裕義, 第 55 回応用物理学関連連合講演会講演予稿集, p. 1404 (2008).
- [24] Y. Ueda, T. Hamada, K. Tomatsu, T. Nagase, T. Kobayashi, S. Murakami, K. Matsukawa, and H. Naito, *Abstracts of The 2nd IEEE Nanotechnology Materials and Device Conference*, p. 217 (2008).
- [25] Z. Bao, V. Kuck, J. A. Rogers, and M. A. Paczkowski, *Adv. Funct. Mater.* **12**, 526 (2002).
- [26] Y. Wu, P. Liu, and S. Ong, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 013505 (2006).
- [27] S. Jeong, D. Kim, S. Lee, B.-K. Park, and J. Moon, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 092101 (2006).
- [28] S. Jeong, D. Kim, B.-K. Park, S. Lee, and J. Moon, *Nanotechnology* **18**, 025204 (2007).
- [29] S. D. Wang, T. Minari, T. Miyadera, Y. Aoyagi, and K. Tsukagoshi, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 063305 (2008).
- [30] G. Horowitz, F. Deloffre, F. Garnier, R. Hajlaoui, M. Hmyene and A. Yassar: *Synth. Met.* **54**, 435 (1993).
- [31] S. H. Kim, S. Y. Yang, K. Shin, H. Jeon, J. W. Lee, K. P. Hong, and C. E. Parka, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 183516 (2006).
- [32] T. Onoue, I. Nakamura, Y. Sakabe, T. Yasuda, and T. Tsutsui, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L770 (2006).