



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12回 研究会 RIMEDシーズ発掘講演会

場 所 大阪府立大学学術交流会館・多目的ホール(地下鉄御堂筋線なかもず駅より徒歩15分)
日 時 平成 24年 11月 5日(月)午後 1 時半より
主 催 大阪府立大学分子エレクトロニックデバイス研究所
共 催 大阪府立大学ニュー・フロンティア材料研究会
参加費 無料

【プログラム】

“開会のごあいさつ” 池田 浩(工学研究科)

1:30 ~ 2:30 特別講演 北村 千寿(兵庫県立大学大学院工学研究科准教授)

“側鎖によるアセン分子の固体光物性制御”

(休憩)

2:40 ~ 2:55 櫻井 耕司(理学系研究科)

“リチウムイオン電池に用いられる電解液の分解反応に関する理論的研究”

2:55 ~ 3:10 山本 惇司(工学研究科)

“光反応を用いた新規チオフエン縮環型多環芳香族化合物の一段階合成”

3:10 ~ 3:25 松井 康哲(工学研究科)

“有機ラジカルELの鍵となる励起ビラジカルのダブルレーザー法による発生”

(休憩)

3:35 ~ 3:50 宮崎 美帆(工学研究科)

“新規黄色ビスシクロメタル化イリジウム錯体による白色OLEDの演色性の改良”

3:50 ~ 4:05 重広 龍矢(工学研究科)

“ジピリドフェナジン骨格を有する新規発光材料の合成と特性”

4:05 ~ 4:20 高木 謙一郎(工学研究科)

“トップゲート構造を有する塗布型有機薄膜トランジスタのデバイス特性”

4:20 ~ 4:35 寺田 洋介(工学研究科)

“光誘導吸収測定による負荷を接続したバルクヘテロ接合太陽電池の評価”

4:40 ~ 6:00 ポスター発表および懇親会

6:00 ~ ポスター賞の発表および閉会のごあいさつ

分子エレクトロニックデバイス研究所

(The Research Institute for Molecular Electronic Devices)

設置目的

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

研究員

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

活動内容（第 1 期）

平成 20 年度

共催の研究会：9 月 8 日（月）午後 3 時より

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

第 1 回研究会 10 月 10 日（金）午後 1 時より

“分子エレクトロニックデバイス開発にむけて”

—分子設計からデバイス評価まで—

大阪府立大学学術交流会館多目的ホール：参加者 72 名

第 2 回研究会 1 月 30 日（金）午後 1 時より

“有機トランジスタの最近の進展”

大阪府立大学中之島サテライト講義室：参加者 50 名

平成 21 年度

第 3 回研究会 6 月 1 日（月）午後 1 時より

“有機太陽電池の今後と展望”

—機能性 π 電子系の基礎と応用—

大阪府立大学中之島サテライト講義室

第 4 研究会 10 月 6 日（火）午後 4 時より

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

第 5 回研究会 11 月 13 日（金）

“RIMED シーズ発掘講演会”

大阪府立大学学術交流会館多目的ホール

第 6 回研究会 3 月 23 日（火）

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

P. Boudjouk, North Dakota State University, USA

平成 22 年度

第 7 回研究会 6 月 11 日（金）

“有機 EL の現状と今後”

大阪府立大学中之島サテライト講義室

第 8 回研究会 11 月 12 日（金）

“RIMED シーズ発掘講演会”

大阪府立大学学術交流会館多目的ホール

活動内容（第2期）

平成23年度

第9回研究会 6月22日（水）

“有機太陽電池材料の最近の動向”

大阪府立大学中之島サテライト講義室

特別研究会 8月31日（水）

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

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

大阪府立大学サイエンスホール（A12棟）

特別研究会 9月27日（火）

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

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

会場 B11棟 Room 201

第10回研究会 12月6日（火）

“RIMED シーズ発掘講演会”

大阪府立大学学術交流会館多目的ホール

特別講演会 2月17日（金）

演題 *Control of the Speed for Guest Release from Supramolecular Systems.*

Insights from Studies on the Dynamics of Host-guest Complexes

Prof. Cornelia Bohne (University of Victoria, Canada)

会場 B5棟-1B-33

平成24年度

特別講演会 7月6日（金）

演題 *フラグメント分子軌道法に依る巨大分子量子化学計算*

Dr. Dmitri Fedorov (産業技術総合研究所)

会場 A5棟 3階 305号室

第11回研究会 7月20日（金）

“有機薄膜太陽電池の最近の動向”

大阪府立大学学術交流会館多目的ホール

特別講演会 7月27日（金）

演題 *ポルフィリンの分子構造と観測される分光学的，電気化学的性質の相関*

小林 長夫 教授 (東北大学大学院理学研究科)

会場 B5棟-1B-33

特別講演会 9月4日（火）

演題 *Electron and Hydrogen Transfer in Organic Photochemical Reactions*

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

会場 B5棟-1B-39

第 12 回研究会 11 月 5 日（月）
“RIMED シーズ発掘講演会”
大阪府立大学学術交流会館多目的ホール

平成 25 年度

第 13 回研究会（計画中，6 月ごろ）

第 14 回研究会（計画中，11 月ごろ）
“RIMED シーズ発掘講演会”
大阪府立大学学術交流会館多目的ホール

RIMED 第 12 回研究会

開催主旨

分子エレクトロニックデバイス研究所・定例の研究会において、それぞれの研究成果を口頭およびポスターにて発表させていただきます。今回は、兵庫県立大学より北村先生を招聘し、より活発な討論を促し、産学連携による共同研究のシーズ発掘の場を設けます。

(記・小関 史朗 (大阪府立大学))

特別講演

要旨

側鎖によるアセン分子の固体光物性制御

(兵庫県立大院工) 北村千寿

ポリチオフェンはポリマー骨格の剛直性と強い分子間相互作用によって有機溶媒に不溶であるが、3位にアルキル側鎖を導入したポリ(3-ヘキシルチオフェン)は良好な溶解性を示すことが知られるなど、側鎖としてのアルキル基の意義はこれまで「溶解性の向上」の役割を果たすことが中心にみなされてきた。さらに、溶液のスペクトル測定を行った場合、アルキル側鎖の長さは光物性にほとんど影響を及ぼさないことは常識であった。有機半導体材料として近年着目を浴びているアセン分子の周囲に系統的に長さを変えたアルキル側鎖の導入を行うことはこれまで誰も行なっておらず、我々のグループが初めてその合成を行った。側鎖をもつアセン分子を実際に手にとってみると、特に固体状態で興味深い光物性の結果が得られることがわかってきた。本講演において、側鎖を有するアセン分子(アントラセン・テトラセン・ペンタセン)について有機合成・分子構造・分子配列・固体光物性に関する一連の結果を発表する。

側鎖を有するアントラセン

アントラセンは青色蛍光を発することで知られる。アントラセンの配列の違いにより固体の蛍光量子収率が変調されることが藤内先生らにより初めて発表された(Chem. Commun. **2005**, 1839)。ほぼ同時期に1,4,5,8-テトラアルキルアントラセン(**1a-f**: R = CH₃ to C₆H₁₃)の合成法を開発することができ、その結晶構造と固体の蛍光特性について調べた(Figure 1)。アルキル鎖はジグザグ平面を形成すること、ジグザグ平面はアントラセン環に対し共平面か垂直かのどちらかしかとりえずアルキル側鎖のコンホメーションはたった三種類しかないことを見つけた。アントラセン環の

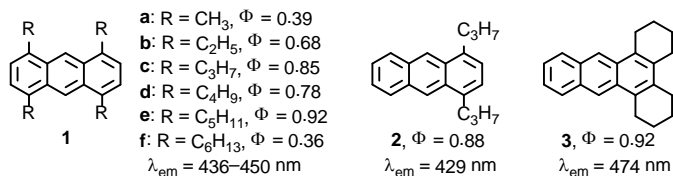


Figure 1. Solid-state optical properties of substituted anthracenes.

配列は、**1a,1b** で herringbone 構造、**1c-f** で slipped-parallel 構造となり、アルキル鎖長で分子配列の劇的な変化が起こることがわかった。また、固体の絶対蛍光量子収率(Φ)はアルキル鎖長によって異なり、**1b-e** で Φ > 0.6 となった。アントラセン環の配列の仕方と結晶の剛直性が量子収率の高さに起因しているのではないかと考えた。

分子の対称性を下げたアントラセンとして、1,4-ジプロピルアントラセン(**2**)とシクロヘキサンが縮環したアントラセン **3** を次に調べた。結晶中の **2** と **3** の分子配列は大きく異なった。すなわち、**2** は herringbone 構造であったが、**3** はスタッキング方向にアンチパラレル配列を行った slipped-parallel 構造をとり、しかもπ-overlapを有していた。**3**は分子長軸方向にμ = 1.1 Dの双極子モーメントを有しており(**2**に対してはμ = 1.1 D)、双極子モーメントを打ち消すような恰好となっていた。**3**のπ-overlapの効果は蛍光極大波長(λ_{em})に現れ、**3**においてλ_{em} = 474 nmのアルキル置換アントラセンの中で最も長波長側に発光する結果となった。

側鎖を有するテトラセン

テトラセンは有機半導体として重要な分子であるが、アルキル置換テトラセンはク

ロモフォアとして大変興味深いことを発見した。すなわち、アルキル基の鎖長・形状・置換位置の違いにより固体の色調が黄から赤色に変化した (Figure 2)。1,4,7,10-テトラアルキルアントラセン (**4a–f**: R = CH₃ to C₆H₁₃) は、ブチル体 **4d** が黄と赤の二種類の多形が存在したのを除いて、1つのアルキル鎖長につき一種類の固体の色調を示した (**4a**, **4c**, **4e** がオレンジ色、**4b**, **4d** が黄色、**4d**, **4f** が赤色)。側鎖が変わることにより固体の色調が変わる現象はペリレンビスイミド顔料においても知られ、”crystallochromy” と BASF チームによって命名された (Acta Cryst. 1989, B45, 69)。これはクロモフォアの配列に違いにより分子間相互作用が変化するためと解釈される。X 線結晶構造解析の結果、同じアルキル鎖長のアントラセン **1a–f** と同様にアルキル側鎖のコンホメーションはたった三種類しかないこと、また同じアルキル側鎖のコンホメーションを有する分子はよく似た分子配列をとることがわかった。H 会合体や J 会合体の説明でよく用いられる Kasha の点双極子近似二分子モデルを用いて結晶中の原子座標を使って計算を行うと、黄色体 **4b**, **4d** でエネルギーがブルーシフト、それ以外ではレッドシフトする結果が得られ大まかには実験結果を反映することがわかった。

アルキル鎖を積極的に改変すれば色調を変化させることができると考え、分子の対称性を下げた 1,4-ジプロピルテトラセン (**5**) を合成した。テトラプロピル体 **4c** と同系のオレンジ色であったが分子配列は大きく異なっていた。

側鎖の分岐構造を採り入れた 1,4,7,10-テトライソアルキルテトラセン (**6a–c**: R = *i*-C₃H₇ to *i*-C₅H₁₁) を作ったところ、色調変化のみならず (**6a** が黄色、**6b** が赤色、**6c** が黄味を帯びたオレンジ色) 固体の蛍光量子収率が多く変動した。**6a** が $\Phi = 0.90$ 、**6b** が $\Phi = 0.42$ 、**6c** が $\Phi = 0.18$ とイソアルキル基の長さが短いほど顕著な増加が見られた。テトラセン誘導体の中で **6a** は世界最高の量子収率を示した。イソプロピル基の剛直性と分子配列の剛直性が高い量子収率を生み出した原因でないかと考えた。

アルキル置換位置の効果を見るために、2,3-ジアルキルテトラセン (**7a–d**: R = C₃H₇ to C₆H₁₃) と 2,3,8,9-テトラアルキルテトラセン (**8a–d**: R = C₃H₇ to C₆H₁₃) を合成したが、アルキル鎖長による大きな変化は見られず、**7a–d** は主としてオレンジ色、一方 **8a–d** は黄色と、置

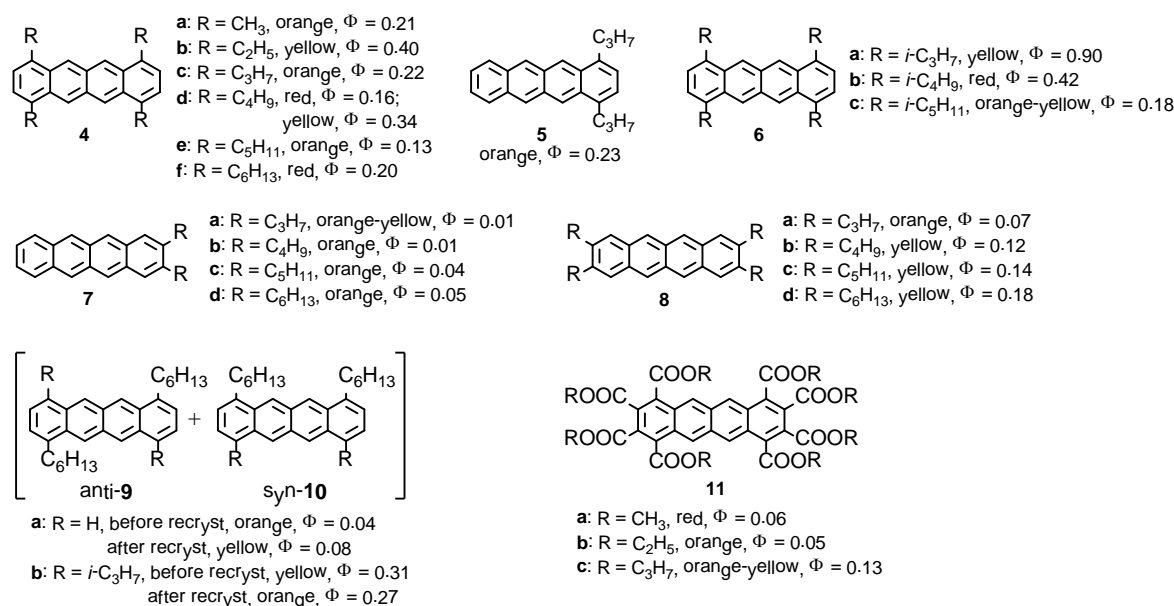


Figure 2. Solid-state optical properties of substituted tetracenes.

換様式の系によって色調が異なる結果となった。**7a-d** と **8a-d** は結晶性が低く単結晶を得るのが困難であった。オルト位の関係にアルキル側鎖がある場合アルキル鎖が複雑なコンホメーションとなってしまう、大きな分子構造の違いが生じなかったためと考えられた。

1,4,7,10-テトラアルキルアントラセンの合成法を改良すると側鎖が異なった位置に存在する二種類の混合物 (**anti-9** と **syn-10**; **a**: $R = H$, **b**: $R = i-C_3H_7$) が得られるので、混合物の挙動を調べた。エーテルを用いた再結晶の前後で色調が変わることを見つけた (**anti-9a/syn-10a**: 再結晶前, オレンジ色 → 再結晶後, 黄色; **anti-9b/syn-10b**: 再結晶前, 黄色 → 再結晶後, オレンジ色)。合成直後はほぼ 1:1 の組成になっていると思われるが再結晶後は結晶性の良いどちらかの異性体の比率が高まるため色の変化起こると考えた。再結晶後の固体をエーテル溶液から自然蒸発を行うと単結晶が得られたので X 線結晶構造解析を行うと、両方とも **anti-9** であることが判明した。ただし、分子配列は微妙に異なっており、**anti-9a** は staircase-parallel 構造をとり、**anti-9b** は brickwall-parallel 構造を形成していた。

アルキル基以外の置換基でも固体の色調変化が起こるかを調べるために 8 個のエステル基を有するテトラセン (**11a-c**: $R = CH_3$ to C_3H_7) を合成した。**11a** が赤色、**11b** がオレンジ色、**11c** が黄色味を帯びたオレンジ色と色調の違いが観察された。X 線結晶構造解析よりエステルアルキル鎖が長くなるほど平均テトラセン間距離が離れていき、それと共に分子間相互作用が弱くなっていったためと考えられた。**11a** では π -overlap が認められた。

側鎖を有するペンタセン

ペンタセンは有機半導体の中心と言える分子であり多数の誘導体の報告例があるが、中心のベンゼン環に対する官能化が大半であった。アントラセンとテトラセンで一番外側のベンゼン環にアルキル鎖を導入してきた経緯から 1,4,8,11-テトラアルキル-6,13-ジフェニルペンタセン (**12a**: $R = CH_3$; **12b**: $R = C_3H_7$) について調べた (Figure 3)。

両方の化合物とも深青紫色であり見た目には区別がつかなかったが、固体の吸収端 (λ_{edge}) が **12a** で 680 nm、**12b** で 650 nm と異なっていた。

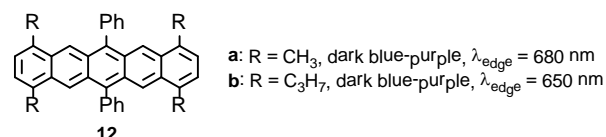


Figure 3. Solid-state optical properties of substituted pentacenes.

X 線結晶構造解析から **12a** は π -overlap のある herringbone 構造、一方 **12b** は π -overlap のない slipped-parallel 構造と分子配列の違いがわかり、これが物性の違いをもたらすことがわかった。

参考文献

- 1) 置換アントラセンの結果: (a) C. Kitamura *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2007**, 474, 119–135. (b) C. Kitamura *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, 81, 754–756. (c) C. Kitamura *et al.*, *Acta Cryst.* **2010**, E66, o2565. (d) C. Kitamura *et al.*, *X-ray Struct. Anal. Online* **2010**, 26, 65–66..
- 2) 置換テトラセンの結果: (a) C. Kitamura *et al.*, *CrystEngComm* **2007**, 9, 644–647. (b) C. Kitamura *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 890–898. (c) C. Kitamura *et al.*, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 2571–2575; (d) C. Kitamura *et al.*, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 3033–3040 (Cover Picture). (e) C. Kitamura *et al.*, *Chem. Lett.* **2011**, 40, 58–59. (f) C. Kitamura *et al.*, *Heterocycles*, **2011**, 83, 1621–1629. (g) C. Kitamura *et al.*, *Acta Cryst.* **2011**, E67, o2611. (h) C. Kitamura *et al.*, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 6653–6655. (i) Review: C. Kitamura, *The Chemical Records*, in press.
- 3) 置換ペンタセンの結果: (a) C. Kitamura *et al.*, *Chem. Lett.* **2009**, 38, 600–601. (b) C. Kitamura *et al.*, *Chem. Lett.* **2010**, 39, 771–773 (Editor's Choice).

口頭発表

要旨

リチウムイオン電池に用いられる電解液の分解反応に関する理論的研究

(阪府大院理¹, RIMED²) ○櫻井耕司¹, 麻田俊雄^{1,2}, 小関史朗^{1,2}

【序論】

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

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

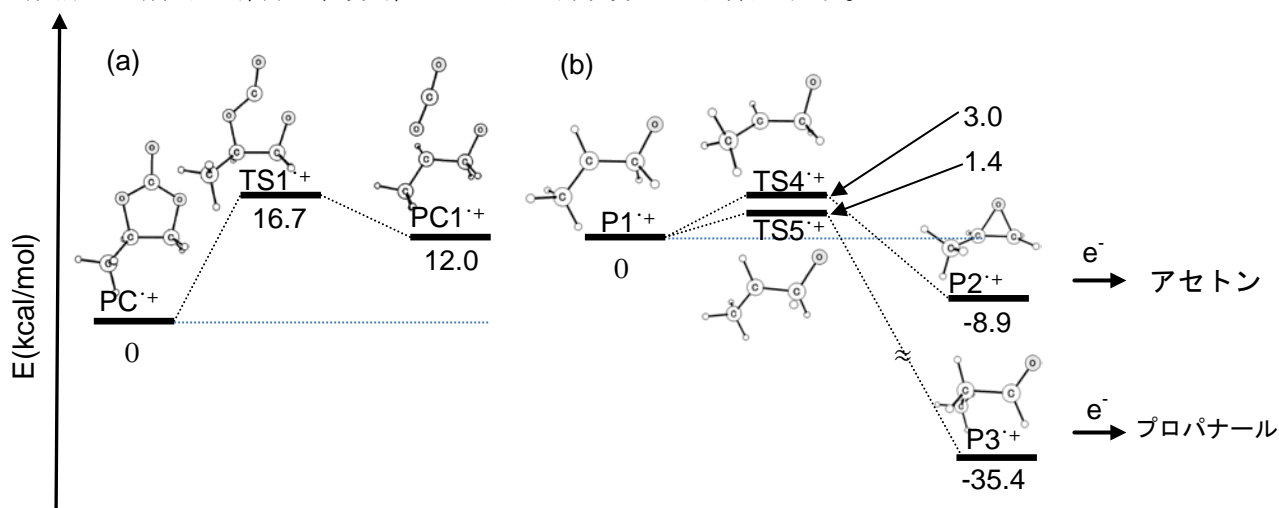


図1 真空中における PC の分解反応の反応機構(M06-2X/6-311++G(d,p))

(a) 二酸化炭素分子の脱離過程, (b) 異性化反応

【計算方法】

PC カチオンラジカル 1 分子の周りに溶媒として 670 個の中性 PC 分子と電解質 LiPF₆ 70 個を配置したものを基本セルとした。平衡構造を 5 ns 間の定圧 MM MD シミュレーションを用いて作成し、反応経路の最適化には QM/MM シミュレーションを行った。QM 領域には M06-2X/6-311G(d) 法を、MM 領域には Amber 99 力場を用いた。また、自由エネルギー面上での反応経路の最適化には Free Energy Gradient (FEG) 法¹と Nudged Elastic Band (NEB) 法を組み合わせた FEG-NEB 法を用いた。FEG 法では QM 領域の自由エネルギー勾配 $\partial A(r_{QM})/\partial r_{QM}$ は QM 原子に関するエネルギー勾配 $\partial E(r_{QM}, r_{MM})/\partial r_{QM}$ の MM 領域のアンサンブル平均から次式に従って計算することができる。

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

なお、MD シミュレーションには Amber-gaussian interface¹を用いた。

【結果と考察】

PC 分子の分解反応に関するモデル系として、すでに純粋な PC 溶媒に対する QM/MM シミュレーションにより得られた自由エネルギー面上の分解反応経路を解析してきた (図 3)。その結果、溶媒効果により TS1¹⁺ の反応障壁が 11.6 kcal/mol と真空中の値 16.7 kcal/mol と比べてかなり低くなる結果となった。これは反応の進行に伴い TS 付近で分子の双極子モーメントが大きくなり、溶媒からの安定化を強く受けることに起因していることを明らかにした。

一方、分解反応に溶媒中の電解質に由来する PF₆⁻ が直接影響する可能性について近年報告がなされた³。そこで PF₆⁻ イオンが分解反応に与える影響を解析した。PC¹⁺ に対して PF₆⁻ イオンが付加すると PC からプロトンが脱離した構造² (図 4) が得られる。

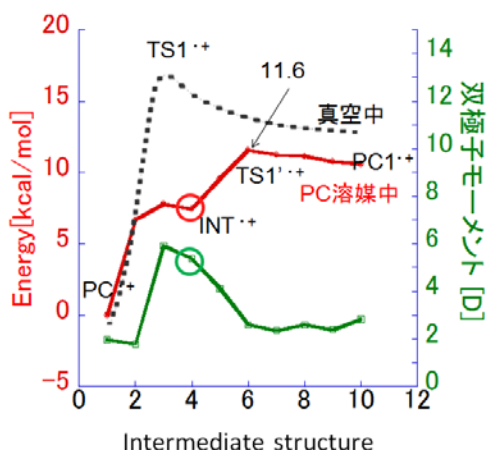
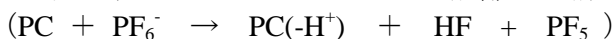


図 3 PC 溶媒中におけるの自由エネルギーおよび双極子モーメントの変化

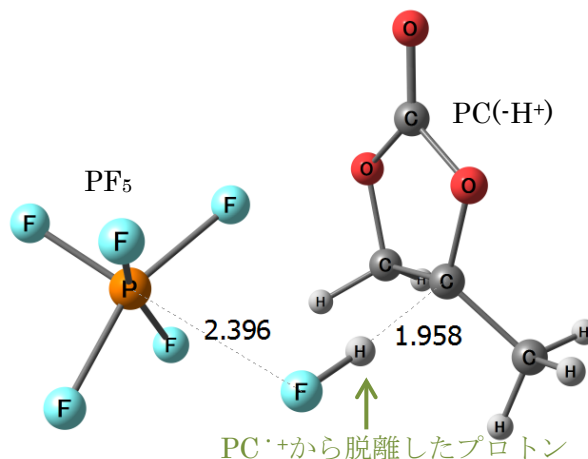


図 4 PCM//M06-2X/6-311++G(d,p) 計算から得られた脱プロトン化反応の生成物の三分子会合体

真空中および PC 溶媒中における脱プロトン化反応に伴う自由エネルギー変化を表 1 に示す。脱プロトン化反応により生成する三分子会合体は PC 溶媒中で 8.6 kcal/mol 自由エネルギーが安定化する。また生成した三分子が解離した構造の自由エネルギーは -21.8 kcal/mol となり、後者のほうが自由エネルギー的に有利であることが明らかとなった。これは分子間の相互作用が弱くなることによりエントロピーが増加し自由エネルギーが低くなるためだと考えられる。

以上の結果をもとに三分子 (PC(-H⁺), HF, PF₅) が解離したモデルに基づいて電解液分解反応を解析し、純粋な PC 溶媒中の結果と比較検討した。詳細は当日発表する。

表 1 脱プロトン化反応に対する相対自由エネルギー

反応物 (PC ⁺ + PF ₆ ⁻)		生成物 (PC(-H ⁺) + HF + PF ₅)	
		三分子会合体	解離構造
真空中	0.0	-106.6	-115.5
PC 溶媒中	0.0	-8.6	-21.8

(kcal/mol)

【文献】

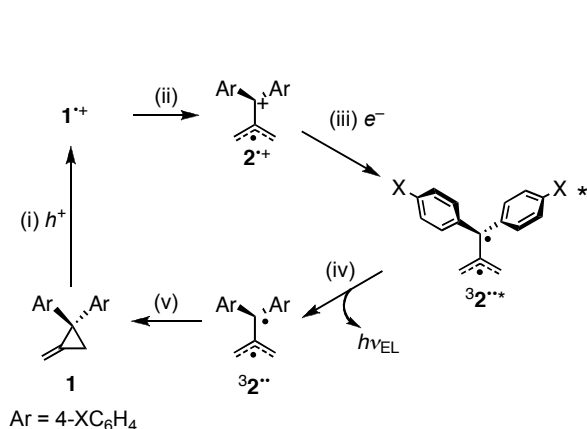
1. M. Nagaoka, N. Okuyama-Yoshida, and T. Yamabe, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 8202 (1998).
2. 櫻井耕司ら, 第 15 回 理論化学討論会仙台 ポスター 2P25.
3. Xing, L.; Borodin, O.; Smith, G. D.; Li, W. *J. Phys. Chem. A* **115**, 13896 (2011).

有機ラジカル EL の鍵となる励起ビラジカルの ダブルレーザー法による発生

(¹ 阪府大院工・² 阪府大分子エレクトロニックデバイス研)

○松井康哲¹・太田英輔^{1,2}・池田 浩^{1,2,*}

【序】最近、電界効果トランジスタ、太陽電池、二次電池、有機 EL などの有機エレクトロニクス材料として有機ラジカルが多くの注目を集めている。特に、有機ラジカルを発光子として有機 EL デバイスに利用すると、(1) 小さな分子からの長波長発光の実現、(2) 材料の低コスト化、(3) 高い内部量子効率の実現、という三つの利点が考えられる。実際に、我々はジアリールメチレンシクロプロパン(**1**, Scheme 1)を有機 EL の発光層にドーブすると、デバイス中での電子移動反応と電荷再結合(CR)により、励起三重項トリメチレンメタン(TMM)ビラジカル(³**2**^{***})が発生し、発光するという「有機ラジカル EL (ORLED)」¹⁻⁴を試作し、報告した。しかし、その発光種である³**2**^{***}の発光量子収率など、詳細な発光特性は明らかになっていなかった。そこで本研究では、TMM 誘導体の発光特性を正確に評価するため、三重項増感部としてベンゾフェノン(BP)部を導入した基質 **3** (Fig. 1)のダブルレーザーフラッシュフォトリシス(LFP)により、対応する³**4**^{***}を発生させ、時間分解吸収・発光分光測定を行った。基質 **3** は、光励起($h\nu^1$)後の速やかな項間交差により三重項状態³**3**となった後、環開裂により基底ビラジカル³**4**^{**}を与えらる。次に³**4**^{**}を選択的に光励起($h\nu^2$)できれば、励起ビラジカル³**4**^{***}が発生し、発光($h\nu_{PL}$)が観測されと考えられる。



Scheme 1. A plausible mechanism for ORLED of **1**: (i) hole injection from anode, (ii) ring opening, (iii) CR with e⁻ from cathode, (iv) fluorescence, and (v) ring closure.

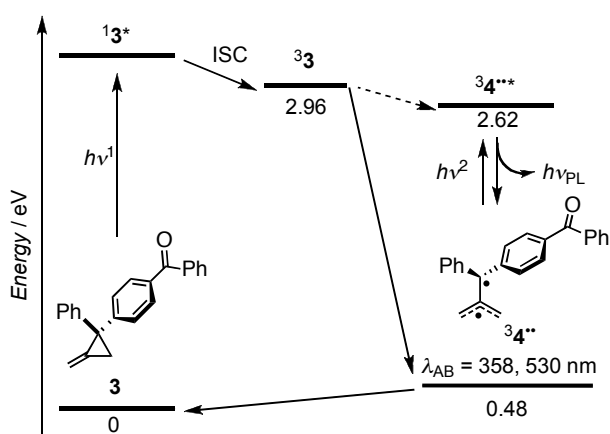


Fig. 1. A possible energy diagram for a two-color two-laser flash photolysis of **3**. Energy levels were determined by emission wavelengths or DFT calculations.

【実験、結果および考察】基質 **3** のメチルシクロヘキサン(MCH)溶液中における紫外可視吸収スペクトルでは、BPと同様に n, π^* 遷移に基づく弱い吸収帯が $\lambda_{AB} = 340$ nm に観測された(Fig. 2a)。一方で、フォトルミネッセンス(PL)スペクトルでは、BPは77 Kにおいて $\lambda_{EM} = 419$ nm に強い燐光を示すのに対し(Fig. 2b, 黒線)、**3**のBP部の燐光は著しく消光され、 $\lambda_{EM} = 575$ nm に新たな発光バンドを示すという、大きく異なる結果となった(Fig. 2b, 青線)。発光波長の比較から、この発光は³**4**^{***}に帰属されることがわかり、低温マトリクス中においても**3**の光励起により³**4**^{**}が発生していることが示唆された。基質 **3** のベンゼン溶液を用いて、室温中でシングル LFP($\lambda_{EX} = 355$ nm)による過渡吸収スペクトルを測定すると、励起三重項種³**3**のBP部の吸収($\lambda_{AB} \sim 530$ nm)は観測されず、³**4**^{**}に帰属される吸収が $\lambda_{AB} = 362$ nm に観

測された (Fig. 3a). このことは, $^3\mathbf{3} \rightarrow ^3\mathbf{4}^{**}$ の開環反応が室温・溶液中では非常に速く進行することを示唆している. 加えて, $^3\mathbf{4}^{**}$ は $\tau = 6.8 \mu\text{s}$ で減衰し, ダブル LFP における第二レーザー照射に十分な寿命をもつことがわかった.

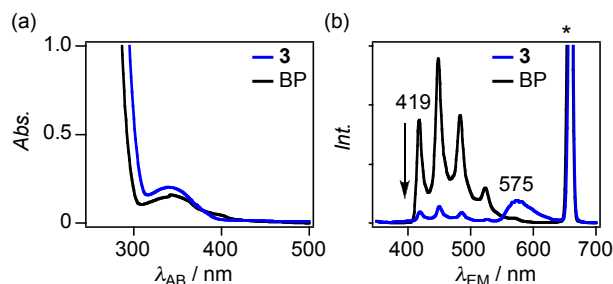


Fig. 2. (a) UV-vis absorption and (b) PL spectra of **3** and BP (in MCH, 1 mM) at rt and 77 K, respectively ($\lambda_{\text{EX}} = 340 \text{ nm}$).

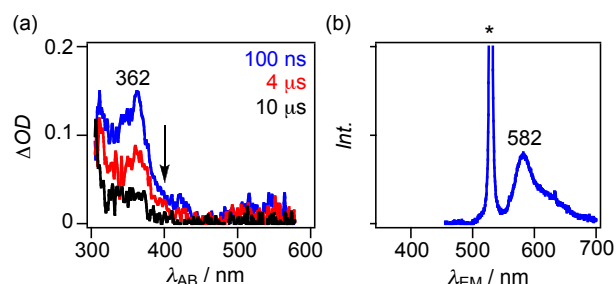


Fig. 3. (a) Transient absorption spectra upon single LFP (355 nm) and (b) transient emission spectra upon double LFP of **3** in C_6H_6 (1 mM) at rt. *Excitation light.

PL 波長および密度汎関数理論 (UB3LYP/cc-pVDZ) 計算の結果からエネルギーダイアグラム (Fig. 1) を作成すると, 励起ビラジカル $^3\mathbf{4}^{**}$ のエネルギー準位は $^3\mathbf{3}$ のそれよりも低く, $\mathbf{3}$ は $^3\mathbf{4}^{**}$ の消光剤とはならないことが示唆された. 一方で, $^3\mathbf{3}$ から直接的に $^3\mathbf{4}^{**}$ が生成することもエネルギー論的には可能であることが示唆された. 実際に, $\mathbf{3}$ のベンゼン溶液への 355 nm レーザー照射によっても, $^3\mathbf{4}^{**}$ に帰属できる $\lambda_{\text{EM}} = 580 \text{ nm}$ の発光が観測された (Fig. 4a). しかし, その発光強度は励起光強度に比例せずその二乗に比例したため (Fig. 4b), 1 パルス内での段階的 1 色 2 光子過程により $^3\mathbf{4}^{**}$ が発生し, 発光が観測されていると結論づけた.

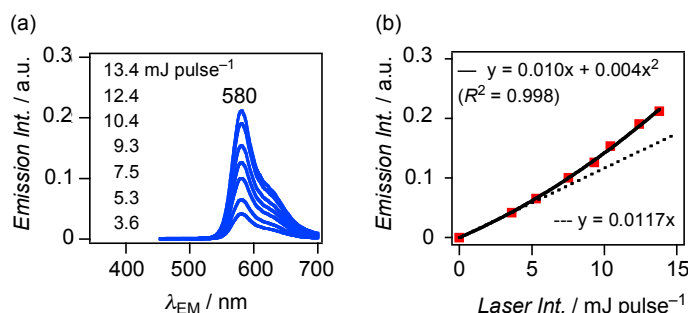


Fig. 4. (a) Emission spectra upon 355-nm LFP of **3** in C_6H_6 (1.0 mM). (b) Relationship between excitation and emission intensities.

2 色 2 光子を用いたダブル LFP においては, 第 1 レーザー ($h\nu^1$, $\lambda_{\text{EX}} = 355 \text{ nm}$) 照射の約 $2 \mu\text{s}$ 後における第 2 レーザー励起 ($h\nu^2$, $\lambda_{\text{EX}} = 532 \text{ nm}$) により $^3\mathbf{4}^{**}$ を選択的に励起すると, $^3\mathbf{4}^{**}$ の発光が $\lambda_{\text{EM}} = 582 \text{ nm}$ に観測された (Fig. 3b). ビラジカル $^3\mathbf{4}^{**}$ の蛍光量子収率 ϕ_{F} は, のローダミン B のエタノール溶液を基準 ($\phi_{\text{F}} = 0.618$) とした相対法を用いて, $\phi_{\text{F}}(^3\mathbf{4}^{**}) = 0.02$ と決定した. 蛍光寿命 (τ_{F}) は非常に短いため, 今回用いた $\text{fwhm} = 8 \text{ ns}$ のレーザーでは決定できなかったが, より短パルスのレーザーを用いれば決定可能である.

発表では, $^3\mathbf{4}^{**}$ の量子化学計算の結果を含む反応機構の詳細についても述べる.

【参考文献】

- [1] Namai, H.; Ikeda, H.; Mizuno, K. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9032–9036.
- [2] Ikeda, H. *Photopolym. Sci. Technol.* **2008**, 21, 327–332.
- [3] 池田 浩, *未来材料* **2008**, 8, 10–16.
- [4] 松井康哲, 水野一彦, 池田 浩, *有機合成化学協会誌* **2012**, 70, 434–441.

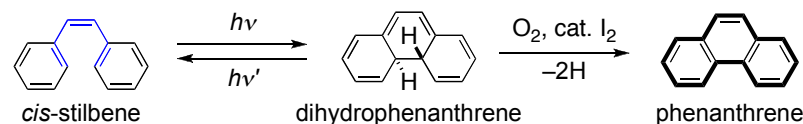
光反応を用いた新規チオフエン縮環型多環芳香族化合物の一段階合成

(¹ 阪府大院工・² 阪府大分子エレクトロニックデバイス研)

○山本 惇司¹・太田 英輔^{1,2}・水野 一彦^{1,2}・池田 浩^{1,2,*}

【序】 多環芳香族化合物の簡便な合成法の一つとして、*cis*-スチルベンの光反応 (Scheme 1) が

知られている。この反応は、1,3,5-ヘキサトリエン部における光環化によりジヒドロフェナントレンを生じ、脱気・暗所条件下では *cis*-スチルベンを再生するが、酸素お



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

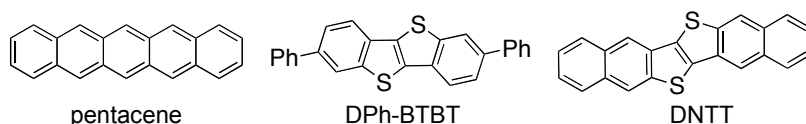
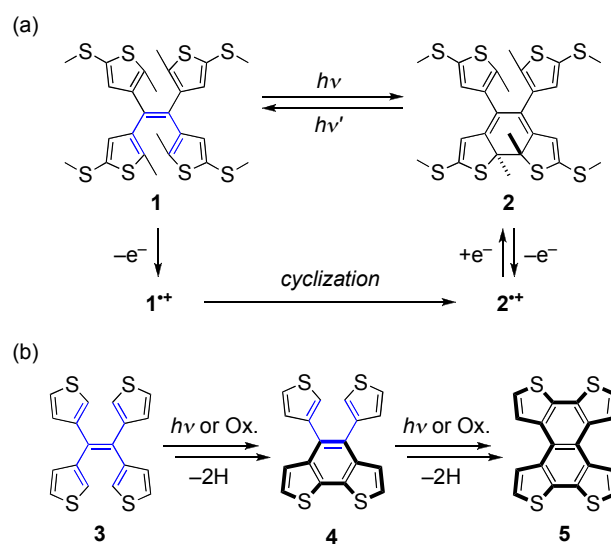


Chart 1. Polycyclic aromatic compounds.

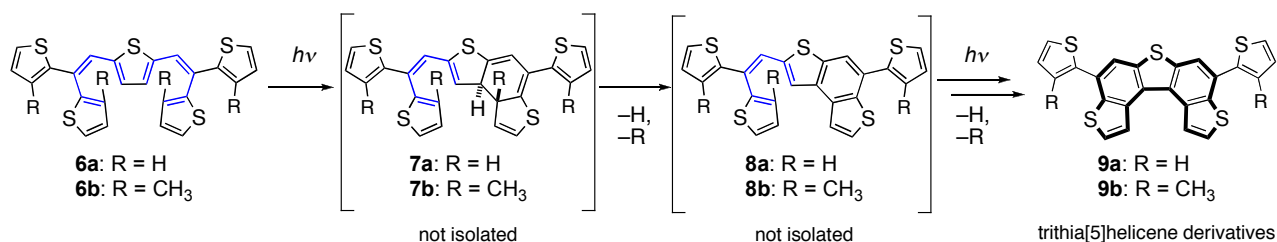
よび触媒量のヨウ素存在下では、脱水素化が進行し、フェナントレンを与える。このような多環芳香族化合物の中でも、近年、ペンタセンなどは有機電界効果トランジスタ (OFET) などの有機エレクトロニクス材として注目を集めている。特に、瀧宮らによって開発されたチオフエン縮環型多環芳香族化合物 DPh-BTBT や DNTT は優れた大気安定性やキャリア移動度をもち、優秀な OFET 特性を示す (Chart 1)¹。

一方、当研究室では *cis*-スチルベンの光反応をモチーフに、1,3,5-ヘキサトリエン骨格を有するテトラチエニルエテン誘導体の閉環反応について研究を行ってきた。その結果、テトラチエニルエテン **1** は光励起や電子移動による閉環によって、**2** を与えることが判明した (Scheme 2a)²⁻⁴。また、**1** の母体である **3** でも、光励起だけでなく酸化剤を用いた電子移動により、閉環および脱水素化が進行し、チオフエン縮環化合物 **4**, **5** を与えることが分かった (Scheme 2b)⁵。

そこで本研究では、1,3,5-ヘキサトリエン骨格を二つ有するビス(ジチエニルエテン)チオフエン誘導体 **6** を合成し、その光反応性を検討した。その結果、**6** は中間体 **7**, **8** を経由して新規チオフエン縮環型多環芳香族化合物であるトリチア[5]ヘリセン誘導体 **9** を一段階で与えることが分かった (Scheme 3)。

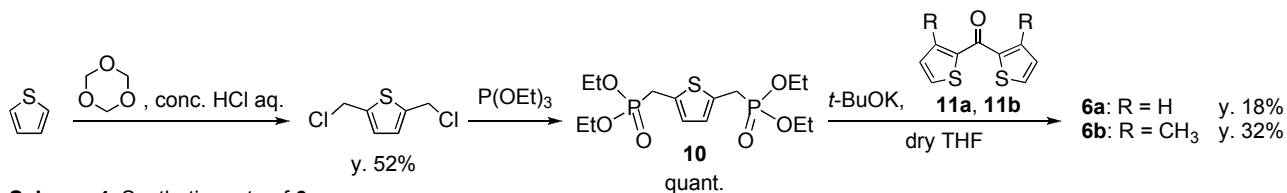


Scheme 2. Photo- and electrochemical reactions of tetrathienylethene derivatives **1** (a) and **3** (b).



Scheme 3. Photoreaction of bis(dithienylethenyl)thiophene **6**.

【結果と考察】 初めに、チオフェンを出発原料として Arbuzov 反応を行い、リン酸エステル **10** を合成した。その後、ジチエニルケトン **11a**, **11b** とカリウム *tert*-ブトキシドを用いた Horner–Wadsworth–Emmons 反応によって対応する **6a**, **6b** を得た (Scheme 4)。



Scheme 4. Synthetic route of **6**.

次に、**6a**, **6b**のCDCl₃溶液 (10 mM) に光照射 [高圧水銀灯 (> 313 nm), 25時間] し、直接光照射反応の経時変化を¹H NMRで追跡したところ、対応するトリチア[5]ヘリセン誘導体**9a**, **9b**がそれぞれ低収率で生成した (Table1, Entry 1,2). そこで更なる反応性の向上を目指し、増感剤

-クロラニル (*p*-CA) の存在下、**6a**, **6b**のC₆D₆溶液 (10 mM) に光を照射 (高圧水銀灯, 15時間) し、光誘起電子移動 (PET) 反応を同様に追跡した (Figure 1). その結果、**6b**の場合のみ、直接光照射反応よりも効率良く**9b**を得ることができた (Table 1, Entry 3,4). 基質**6b**のPET反応では、反応点のメチル基はヘキサトリエン部の閉環の後に脱離するものの、反応初期に生成する**6b**⁺の安定化に寄与する効果があり、効率良く**9b**を与えるものと考えられる。また同様の反応は、増感剤を*o*-CAやアントラキノン (AQ) に変更した場合でも進行することが確かめられた (Table 1, Entry 5–8).

なお、発表では**6a**, **6b**の光反応の詳細に加えて、それらの電気化学的特性やトリチア[5]ヘリセン誘導体**9b**の物性についても述べる。

Table 1. Photoreaction of **6**

$6a \text{ or } 6b + \text{Sens.} \xrightarrow[hv (>313 \text{ nm})^a]{\text{Air, Solv.}}$ 9a or 9b					
Entry	Subs.	Sens.	Subs.	Conv. / %	Yield ^b / %
1	6a	–	CDCl ₃	45	14
2	6b	–	CDCl ₃	100	39
3	6a	<i>p</i> -CA	C ₆ D ₆	26	15
4	6b	<i>p</i> -CA	C ₆ D ₆	100	60
5	6a	<i>o</i> -CA	C ₆ D ₆	66	26
6	6b	<i>o</i> -CA	C ₆ D ₆	100	50
7	6a	AQ	C ₆ D ₆	54	19
8	6b	AQ	C ₆ D ₆	100	Complex mixture

^aLight source: high pressure mercury lamp. Irradiation time: 25 h in CDCl₃ or 15 h in C₆D₆. ^bYields of **9a** and **9b** were determined by ¹H NMR analyses.

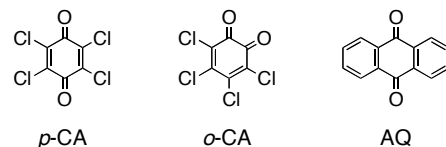


Chart 2. Sensitizers used for photoreaction of **6**.

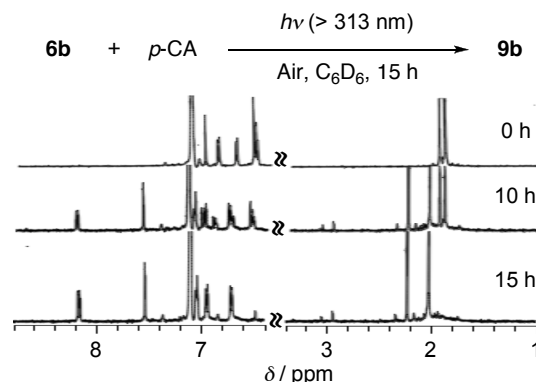


Figure 1. Time-dependent changes of ¹H NMR spectra observed for photoreaction of **6b** in the presence of *p*-CA in C₆D₆.

【参考文献】

- (1) Yamamoto, T.; Takimiya, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2224–2225.
- (2) Ikeda, H.; Sakai, A.; Namai, H.; Kawabe, A.; Mizuno, K. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8338–8342.
- (3) Ikeda, H.; Sakai, A.; Kawabe, A.; Namai, H.; Mizuno, K. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4972–4976.
- (4) Ikeda, H.; Kawabe, A.; Sakai, A.; Namai, H.; Mizuno, K. *Res. Chem. Intermed.* **2009**, *35*, 893–908.
- (5) 岸上奈央, 池田 浩, 水野一彦, 他, 日本化学会第 90 春季年会(2010)講演予稿集, 2PA-048.

新規黄色ビスシクロメタル化イリジウム錯体による白色 OLED の演色性の改良

阪府大院工、阪府産技総研*

○宮崎美帆、八木繁幸、前田壮志、中澄博行、櫻井芳昭*

1. 緒言

白色 OLED は、蛍光灯に代替する次世代照明機器への応用に向けて盛んに研究されている。我々はこれまでに、補色関係にある青緑色と赤橙色の同時発光を利用した二色発光型白色りん光 OLED について報告した [1]。しかしながら、高い演色性を示す白色発光を得るためには、三色発光型の素子構成が必要である。本研究では、高演色性三色発光型白色 OLED の創製を目指し、新規黄色りん光材料として芳香族ジケトンナート ($O^{\wedge}O$)

補助配位子を有するビスシクロメタル化イリジウム錯体 **Ir-1a-c** (Fig. 1) を開発する。ビスシクロメタル化イリジウム錯体の発光色は主に、シクロメタル化 ($C^{\wedge}N$) 配位子により調整されるが、我々は $O^{\wedge}O$ 配位子も錯体の発光色に影響を与えることを報告している [2]。そこで、高効率青緑色発光を示す **Ir-2** (Fig. 1) の $O^{\wedge}O$ 配位子をジベンゾイルメタナートに変換して発光波長を長波長化させ、高効率黄色発光の実現を目指す。また、 $O^{\wedge}O$ 配位子には異なる数のメトキシ基を導入し、発光波長の微調整を試みる。

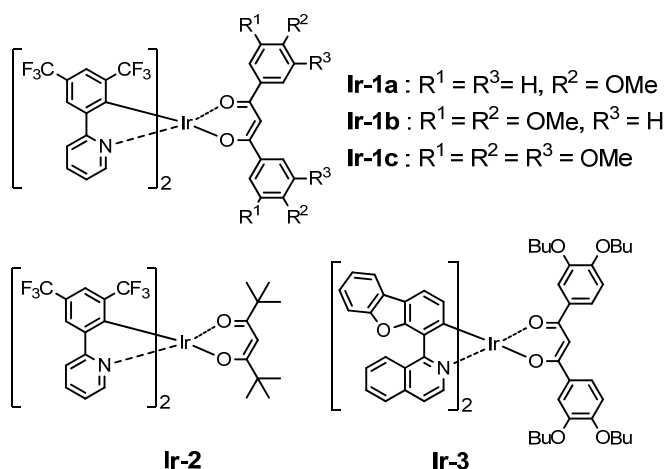


Fig. 1. Structures of **Ir-1a-c**, **Ir-2** and **Ir-3**.

2. 実験

Ir-1a-c は、前駆体である μ -クロロ架橋イリジウム二量体とそれぞれに対応するジケトンとの反応によって合成した [2]。発光 (PL) 特性は、 CH_2Cl_2 中 293 K 下、および PMMA 薄膜中室温下で測定した。ポリビニルカルバゾール (PVCz) をホストとする高分子系 OLED (PLED) の構成は、ITO (150 nm, 陽極)/PEDOT:PSS (40 nm)/発光層 (100 nm)/CsF (1 nm)/Al (230 nm, 陰極) とした。なお、**Ir-1** を発光材料に用いる場合、発光層組成は PVCz : OXD-7 : **Ir-1** = 10 : 3.0 : 0.4 (wt/wt/wt) とした。白色 PLED には、青色りん光材料 FIrpic および当研究室で開発した赤色りん光材料 **Ir-3** (Fig. 1) に加えて **Ir-1** を混合し、これらの比率を最適化して発光層にドープした。

3. 結果と考察

Fig. 2 に **Ir-1** の CH_2Cl_2 中、293 K 下の PL スペクトルを示す。**Ir-1a** と **Ir-1b** はともに 560 nm 付近と 590 nm 付近に 2 つの発光極大 (λ_{PL}) を有する黄色発光を与えたが、**Ir-1c** では $\lambda_{PL} = 604$ nm の橙色発光を与えた。すなわち、 $O^{\wedge}O$ 配位子を脂肪族系から芳香族系に変換することで発光波長の長波長化が認められた。また、発光波長は、 $O^{\wedge}O$ 配位子のメトキシ基の数を増やすことによっても長波長化した。PL 量子収率 (Φ_{PL}) は、 $O^{\wedge}O$ 配位子のメトキシ基の増加にともない 0.21 から 0.068 まで減少した。一方 PMMA 薄膜中では、いずれの錯体も溶液中に比べて λ_{PL} が短波長化し、514 nm から 534 nm

の緑から黄色の発光を与えたが、これはリジドクロミズムによると考えられる。また、 Φ_{PL} は溶液中に比べて大幅に向上し、0.477 から 0.629 となった。電界発光特性については、**Ir-1a** および **Ir-1b** をドーパントとして作製した PLED において、それぞれ 546 nm および 548 nm に発光極大を有する黄緑色の電界発光が認められた。**Ir-1c** については、**Ir-1a** や **Ir-1b** よりもわずかに長波長化し、558 nm に黄色発光を与えた。

作製した白色 PLED の電界発光スペクトルおよび素子特性をそれぞれ、Fig. 3 および Table 1 に示す。まず、PMMA 薄膜中で最も高い Φ_{PL} を示した **Ir-1b** を用いて白色 PLED を作製したところ (**WPLED-1b**)、Flrpic : **Ir-1b** : **Ir-3** = 0.6 : 0.145 : 0.03 (wt/wt/wt) のときに純白色に最も近い CIE 色度座標 (0.331, 0.422) が得られ (Fig. 3)、その平均演色評価数 (CRI) は 79.2 であった。次に、単色 PLED の発光色から優れた演色性を示すことを期待して、**Ir-1c** を用いて白色 PLED (**WPLED-1c**) を作製した。その結果、Flrpic : **Ir-1c** : **Ir-3** = 0.6 : 0.109 : 0.03 (wt/wt/wt) のときに、**WPLED-1b** とほぼ同様の色度座標 (0.334, 0.425) の白色光を与えたが、CRI は 78.1 とやや低下し、素子性能も低下した。これは、**Ir-1c** の PMMA 薄膜中における Φ_{PL} (0.477) が、**Ir-1b** の Φ_{PL} (0.629) に比べて小さいことによると考えられる。以上のように、青色および赤色りん光材料に加えて **Ir-1b** および **Ir-1c** を用いて三色型白色 PLED を作製することによって、高い演色性を示す白色電界発光を得ることに成功した。

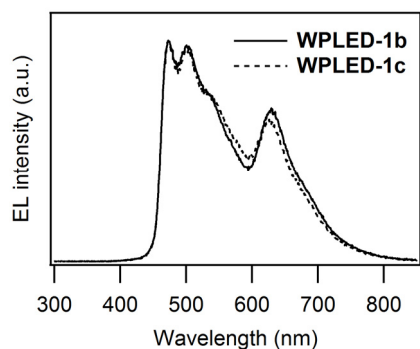


Fig. 3. EL spectra of **WPLED-1b** and **-1c**.

Table 1. Device performance of White PLEDs.

	WPLED-1b	WPLED-1c
$V_{\text{turn-on}} / \text{V}$	4.0	4.0
$L_{\text{max}} / \text{cd m}^{-2}{}^a$	7440 (@15.0 V)	5660 (@14.0 V)
$\eta_j / \text{cd A}^{-1}{}^a$	10.08 (@9.5 V)	6.62 (@10.0 V)
$\eta_p / \text{lm W}^{-1}{}^a$	3.95 (@8.0 V)	2.17 (@9.0 V)
$\eta_{\text{ext}} / \%{}^a$	5.20 (@8.0 V)	3.21 (@10.0 V)
CIE, CRI ^b	(0.331, 0.422), 79.2	(0.334, 0.425), 78.1

^a Value for the maximum performance. ^b Obtained at L_{max} .

- [1] Yagi, S. *et al. J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **2010**, 83, 207–214.
- [2] Yagi, S. *et al. Dyes and Pigm.*, **2012**, 95, 695–705.
- [3] Yagi, S. *et al. J. Organomet. Chem.*, **2010**, 695, 1972–1978.

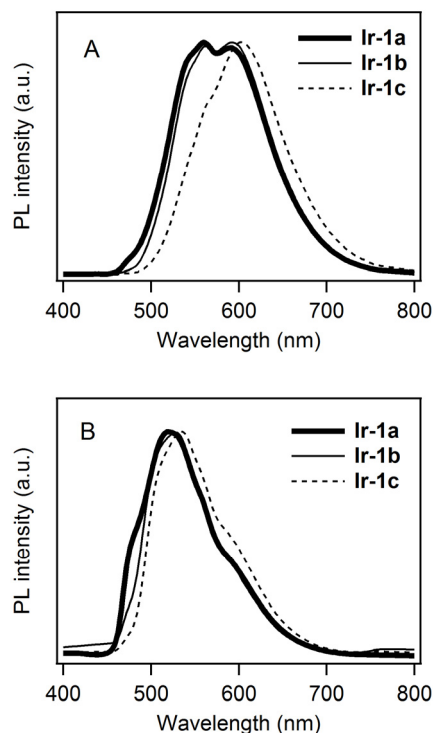


Fig. 2. PL spectra of **Ir-1** in CH_2Cl_2 at 293 K (A) and in PMMA film at rt (B).

ジピリドフェナジン骨格を有する新規発光材料の合成と特性

阪府大院工・阪府産技総研*

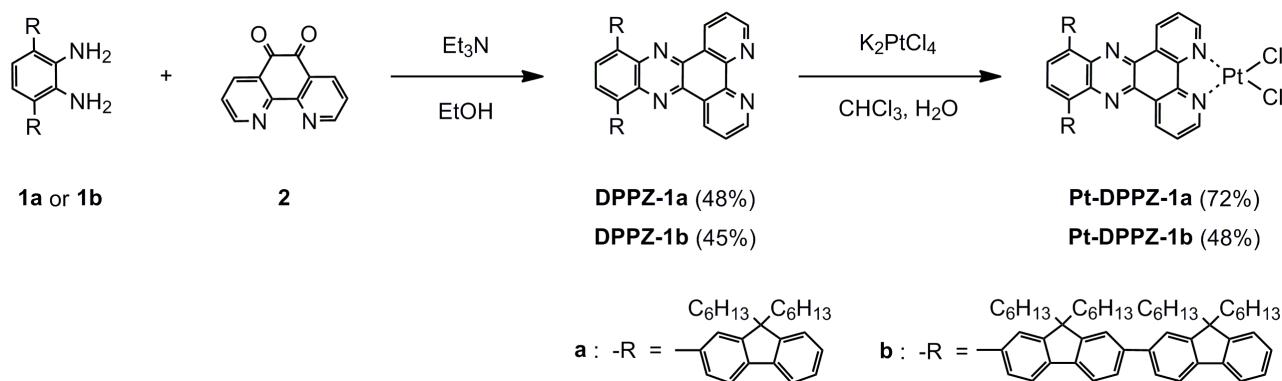
○重広龍矢・八木繁幸・前田壮志・中澄博行・櫻井芳昭*

1. 緒 言

有機 EL 素子や有機太陽電池などに代表される有機エレクトロニクス・デバイスは、フレキシブル化や低コスト作製などの観点から、近年大きな注目を集めている。有機エレクトロニクス材料の中でもとりわけ強発光性 π 共役化合物は、発光デバイスへの応用が期待されることから、新規材料の開発が活発に行われている [1]。本研究では、ジピリド[3,2-*a*:2',3'-*c*]フェナジン (dppz) 骨格の 10 位と 13 位に種々の π 電子系原子団を導入した新規 π 共役化合物 **DPPZ-1** を合成し、それらのジクロロメタン中ならびに高分子電界発光素子 (PLED) 中における発光特性について検討した。また、dppz 骨格の金属配位能を利用して、**DPPZ-1** を配位子とする新規白金 (II) 錯体 **Pt-DPPZ-1** の合成および発光特性についても検討する。

2. 合 成

DPPZ-1 および **Pt-DPPZ-1** の合成をスキーム 1 に示す。3,6-位に π 電子系原子団を有する 1,2-ジアミノベンゼン **1a** および **1b** とジオキサソフェナントロリン **2** との脱水縮合によって、**DPPZ-1a** を収率 48%、**DPPZ-1b** を収率 45% で得た。なお、 π 電子系原子団として、**DPPZ-1a** ではフルオレニル基を、**DPPZ-1b** ではビフルオレニル基を用いた。さらに、**DPPZ-1a** および **DPPZ-1b** をテトラクロロ白金酸カリウムと反応させることによって、**Pt-DPPZ-1a** および **Pt-DPPZ-1b** をそれぞれ 72% ならびに 48% の収率で得た。



スキーム 1. **DPPZ-1** および **Pt-DPPZ-1** の合成。

3. 結果と考察

ジクロロメタン中、室温下における **DPPZ-1** と **Pt-DPPZ-1** の UV-vis 吸収および発光 (PL) スペクトルを、図 1 と図 2 にそれぞれ示す。また、表 1 には各化合物の吸収ならびに PL 特性をまとめた。まず、吸収スペクトルにおいて、近紫外領域に配位子中心の π - π^* 遷移に由来する吸収が、400–600 nm 付近に比較的小さなモル吸光係数 (ϵ_{abs}) を有する吸収がそれぞれ認められた。この長波長側の吸収を明らかにするために、**DPPZ-1a** のモデル分子について分子軌道計算を行ったところ、HOMO ではフルオレン系 π 共役部位の寄与が大きい

のに対し、LUMO では dppz 部位の寄与が大きいことが示唆された。このことから、400–600 nm 付近の吸収は分子内電荷移動 (ICT) 遷移に由来するものと考えられる。一方、発光スペクトルに関しては、**DPPZ-1a** では 559 nm に発光極大 (λ_{PL}) をもつ黄色発光が得られ、**DPPZ-1b** では 594 nm の橙色発光が得られた。このことから、dppz 部位に導入した π 電子系原子団の π 共役拡張に伴って、発光波長が長波長化することがわかった。これらの発光量子収率 (Φ_{PL}) は 0.84 および 0.78 といずれも高い値であった。さらに、**Pt-DPPZ-1a** および **Pt-DPPZ-1b** の発光スペクトルを測定したところ、ともに λ_{PL} が 600 nm を超える赤色発光を与え、**DPPZ-1** に白金 (II) が配位することによって約 50 nm の発光波長の長波長化が認められた。なお、**Pt-DPPZ-1** の発光は **DPPZ-1** と同様に、ナノ秒オーダーの発光寿命 (τ_{PL}) を有することから蛍光であると考えられ、分子軌道計算の結果も考慮すると、白金 (II) の配位によって ICT が促進され、発光波長の長波長化がおこるものと考えられる。

次に、ポリビニルカルバゾール (PVCz) をホストに用い、**DPPZ-1** および **Pt-DPPZ-1** を発光材料としてドーブした PLED を作製した。PLED の構造は以下の通りである：ITO (陽極, 150 nm)/ PEDOT:PSS (40 nm)/ 発光層 (80 nm)/ CsF (1.0 nm)/ Al (陰極, 250 nm)。なお、発光層の組成は PVCz: PBD (電子輸送材料): 発光材料 = 100: 18: 0.7 (mol/ mol/ mol, PVCz はモノマー単位の数に換算) とした。各 PLED に電圧を印加すると、**DPPZ-1a** を用いた素子では緑色、**Pt-DPPZ-1a** を用いた素子では橙色の電界発光がそれぞれ得られた。よって、PLED における電界発光は、溶液中の発光に比べ、短波長化することがわかった。

表 1. ジクロロメタン中における各化合物の UV-vis 吸収および PL 特性

化合物	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$ ($\log \epsilon_{\text{abs}}$)	$\lambda_{\text{PL}} / \text{nm}$	Φ_{PL}	$\tau_{\text{PL}} / \text{ns}$
DPPZ-1a	318 (4.84), 387 (3.97), 441 (3.88)	559	0.84	13.7
DPPZ-1b	344 (5.22), 448 (4.26)	594	0.78	9.56
Pt-DPPZ-1a	318 (4.90), 407 (4.05), 475 (3.89)	615	0.45	11.4
Pt-DPPZ-1b	346 (5.17), 493 (4.05)	638	0.24	5.58

参考文献

[1] Zhang M., Xue S., Dong W., Wang Q., Fei T., Gu C., Ma Y. *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 3923.

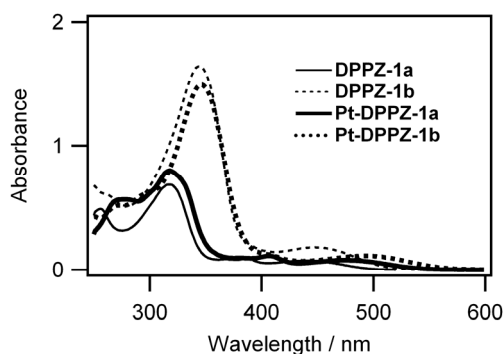


図 1. 各化合物の UV-vis 吸収スペクトル.

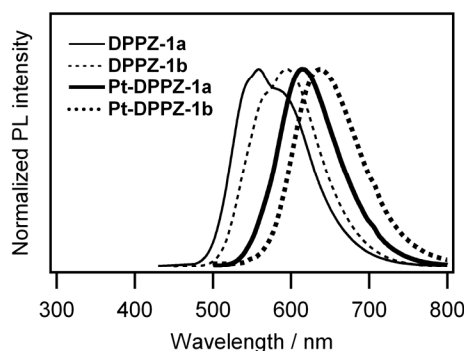


図 2. 各化合物の PL スペクトル.

トップゲート構造を有する塗布型有機薄膜トランジスタのデバイス特性

高木謙一郎^(1,*)、永瀬 隆^(1,2)、小林隆史^(1,2)、内藤裕義^(1,2)

Kenichiro Takagi^(1,*), Takashi Nagase^(1,2), Takashi Kobayashi^(1,2), and Hiroyoshi Naito^(1,2)

(1) 大阪府立大学大学院工学研究科電子・数物系専攻 〒599-8531 大阪府堺市中区学園町 1-1
Department of Physics and Electronics, Osaka Prefecture University,

1-1 Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai 599-8531

(2) 大阪府立大学分子エレクトロニックデバイス研究所 〒599-8531 大阪府堺市中区学園町 1-1
The Research Institute for Molecular Electronic Devices, Osaka Prefecture University,
1-1 Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai 599-8531

要約 これまでに我々は代表的な高分子半導体である poly(3-hexylthiophene) (P3HT) を用いたトップゲート型有機電界効果トランジスタ (OFET) のキャリア輸送特性を評価し、自発的に高い秩序構造が P3HT 薄膜表面に形成されることで高いキャリア移動度を示すことを明らかにした。本研究では、比誘電率の異なる塗布型ゲート絶縁膜を有するトップゲート型 P3HT FET 及びアモルファス高分子半導体を用いた OFET の作製し、キャリア輸送特性におけるゲート絶縁膜双極子の影響を調べた。P3HT FET では絶縁膜界面近傍での P3HT 分子の高い配向性によって、絶縁膜双極子に起因した電界効果移動度の低下が抑制されることが分かった。また、塗布型ゲート絶縁膜を有するトップゲート P3HT FET では、バイアスストレスに対する高い動作安定性を示すことが分かった。

1. はじめに

塗布形成可能な有機電界効果トランジスタ (OFET) を用いることにより、大面積かつフレキシブルな薄膜トランジスタ回路の低コストプロセスでの実現が期待されている。OFET におけるキャリア輸送は有機半導体層とゲート絶縁膜と界面の僅か数 nm の領域で行われるため[1]、界面における有機分子の配向性やパッキングが電気特性を大きく左右する。特に可溶性有機半導体を用いた塗布型 OFET では、基板に疎水化処理を施すことで半導体薄膜の結晶性や配向性が改善され、電界効果移動度が大きく向上することが知られている[2-4]。従って、塗布型 OFET の性能向上において、基板の表面エネルギー制御は極めて重要となっている。

これまでに我々は、代表的な可溶性高分子半導体である poly(3-hexylthiophene) (P3HT) のスピント膜を半導体層として用いた OFET において、P3HT 薄膜の表面及び基板界面のキャリア輸送特性を評価し、薄膜表面ではより高い電界効果移動度を示すことを報告した[5]。また、P3HT 薄膜表面をチャネル層として有するトップゲート型 OFET では、基板表面エネルギーやゲート絶縁膜の種類に依らずに高い電界効果移動度を示すことを報告し、これらが P3HT 層表面での自発的な高い秩序構造の形成に起因したものであることを示唆した[6,7]。

本研究では、トップゲート P3HT FET における高移動度の起源を探ることを目的とし、典型的なアモルファス性高分子半導体である poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine] (PTAA) を用いたトップゲート型 OFET を作製し、有機半導

体の配向性及びゲート絶縁膜の比誘電率のキャリア輸送特性に与える影響について考察した。さらに、異なる塗布型ゲート絶縁膜を有するトップゲート型 P3HT FET におけるゲートバイアスストレスに対する動作安定性を評価し、塗布型 OFET にトップゲート構造を用いる有効性を検証した。

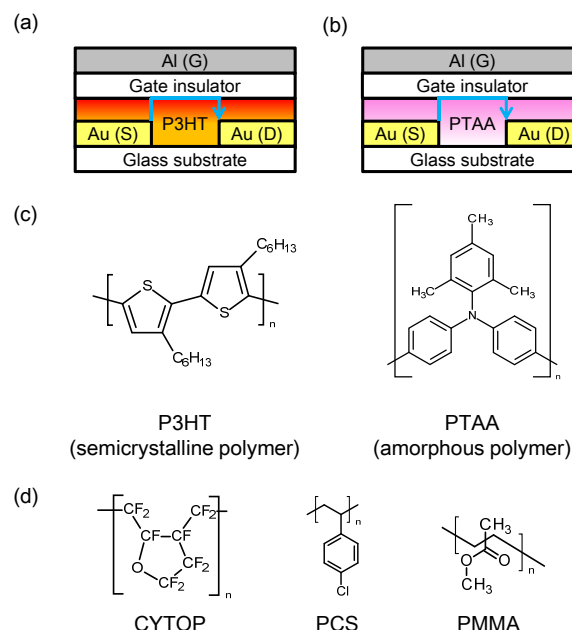


Fig. 1 Device structures of (a) P3HT and (b) PTAA OFETs with a top-gate configuration. Chemical structures of (c) organic semiconductors and (d) polymer gate insulating materials used in this study.

2. 素子作製

図1に本研究で作製したトップゲート OFET のデバイス構造及び有機半導体とゲート絶縁材料の化学構造を示す。ゲート絶縁材料には、異なる誘電率を有する塗布型絶縁膜である CYTOP、poly(4-chloro styrene) (PCS) 及び poly(menthylmethacrylate) (PMMA) を用いた。比誘電率 k はそれぞれ 2.1、3.2、3.9 である。

OFET 作製における基板にはガラス基板を用い、基板上にフォトリソグラフィ及びリフトオフ法によりソース・ドレイン Cr/Au 電極を形成した。有機溶媒及び UV/O₃ により洗浄した電極基板上にクロロベンゼンに溶解した P3HT または PTAA をスピコートし、ホットプレート上で乾燥させた後、塗布型ゲート絶縁膜をスピコートした。乾燥後、最後に絶縁膜上に Al ゲート電極を真空蒸着により形成することで、トップゲート型 OFET を作製した。

3. 結果および考察

図 2(a)、2(b)に異なる塗布型ゲート絶縁膜を有するトップゲート型 P3HT FET 及びトップゲート型 PTAA FET の伝達特性をそれぞれ示す。PTAA FET のドレイン電流はゲート絶縁膜の比誘電率の増加とともに減少するが、P3HT FET ではゲート絶縁膜に依らずに高いドレイン電流を示していることが分かる。また、両方の素子においてゲート電圧の繰返し走査による伝達特性のヒステリシスが殆ど見られないことが分かる。これは、本研究で用いたゲート絶縁膜が水酸基 (OH 基) を有さないことに主に起因しており、トップゲート構造を用いることで動作不安定性を改善できることが分かった。

図 3 にトップゲート型 P3HT FET 及び PTAA FET における電界効果移動度をゲート絶縁膜の比誘電率に対してプロットしたものを示す。P3HT FET の電界効果移動度は比誘電率に殆ど依存せず高い値を示すが、PTAA FET の移動度は比誘電率の増加によって大幅に減少していることが分かる。この様な比誘電率増加による移動度低下は、OFET で一般的に観測されている現象であり、ゲート絶縁膜に存在する分子双極子に起因した有機半導体層の局在準位分布のエネルギー幅の増加 (ダイポールディスオーダーモデル)[8] によって説明されている。一方、トップゲート型 P3HT FET における高い電界効果移動度は半導体/絶縁膜界面近傍で P3HT 分子がキャリア輸送に有利な edge on 配向していることを強く示唆しており、この様な高い分子配向性がダイポールディスオーダーによる局在準位の拡がりや抑制しているものと考えられる。即ち、絶縁膜近傍で P3HT 分子が edge on 配向することで、キャリア輸送が行われる共役骨格とゲート絶縁膜中の分子双極子との距離がヘキシル側鎖によって保たれることで、ダイポールディスオーダーの影響が弱くなり、比誘電率増加による移動度低下が抑制されたものと考えられる。この様なダイポールディスオーダーにおける距

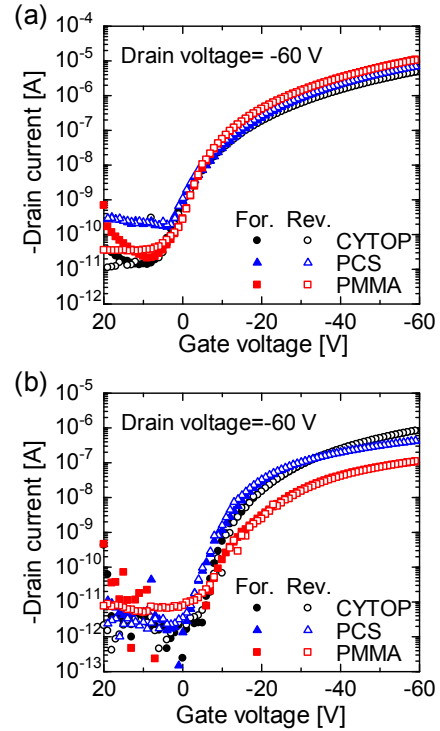


Fig. 2 Transfer characteristics of (a) top-gate P3HT FETs and (b) top-gate PTAA FETs with different polymer gate insulators.

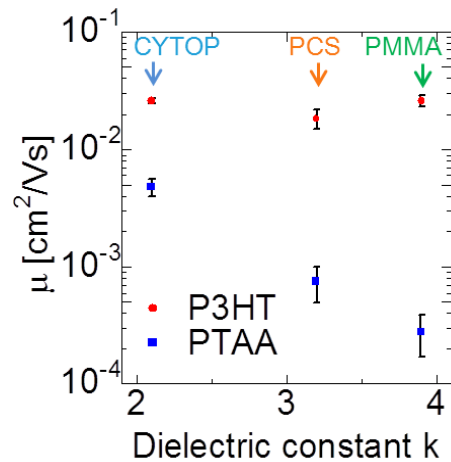


Fig. 3 The dependence of field-effect mobilities of top-gate P3HT and PTAA FETs on the relative dielectric constant of gate insulators.

離依存性は数値計算によっても明らかにされている[9]。

図 4(a)に CYTOP 絶縁膜を有するトップゲート型 P3HT FET にゲート電圧 -60 V を 1 万秒印加した際の伝達特性の変化を示す。各絶縁膜を有する P3HT FET におけるしきい値電圧シフト ΔV_{th} を図 4(b)に示す。 ΔV_{th} の大きさはゲート絶縁膜の種類に依存するものの、1 万秒のストレス印加に対して -2 V 未満であった。これらの ΔV_{th} は SiO₂ 絶縁膜を有

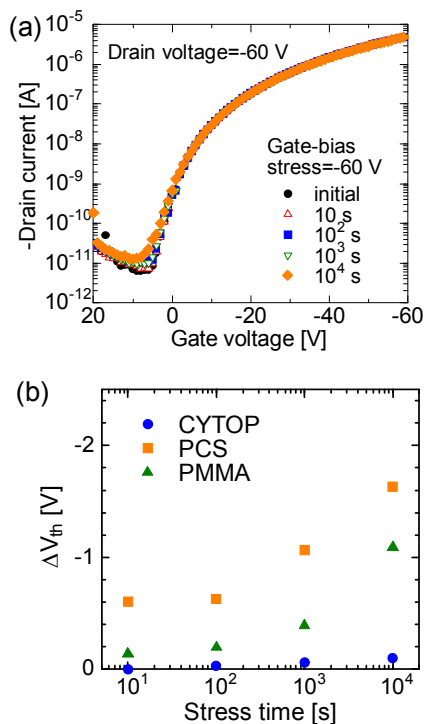


Fig. 4 (a) Transfer characteristics of top-gate P3HT FET with CYTOP gate insulators before and after applying gate-bias stress of -60 V for 10, 10^2 , 10^3 , 10^4 s. (b) Threshold voltage shifts of P3HT TFTs with various polymer gate insulators as a function of stress time.

するボトムゲート型 OFET において報告されている値[4,10,11]よりも小さく、トップゲート型 P3HT FET では高い動作安定性が得られることが分かった。

4. まとめ

本研究では、有機半導体として P3HT 及びアモルファス性の PTAA を用いたトップゲート型 OFET を作製し、キャリア輸送特性に対するゲート絶縁膜の比誘電率の依存性を調べた。PTAA FET のキャリア移動度は比誘電率の増加に対して低下するが、P3HT FET では比誘電率に依存せずに高い移動度を示すことが分かった。P3HT FET における誘電率に依存しない移動度は、絶縁膜界面近傍における P3HT 分子の高い配向性に由来した共役骨格と分子双極子のアルキル側鎖を介したダイポールディスオーダーの抑制に起因したものであると考えられる。また、トップゲート P3HT FET はバイアスストレスに対して高い電氣的安定性を有することが分かった。

これらの結果は、誘電率の高いゲート絶縁材料を用いると共に長鎖アルキルを持つ有機半導体を用いることで、トップゲート構造に特徴的な高移動度、高安定性を保ちつつ、駆動電圧の低い有機 FET の作製が可能であることを示唆している。

謝辞

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

参考文献

- [1] G. Horowitz, J. Mater. Res. **19**, 1946 (2004).
- [2] D. H. Kim, Y. D. Park, Y. Jang, H. Yang, Y. H. Kim, J. I. Han, D. G. Moon, S. Park, T. Chang, C. Chang, M. Joo, C. Y. Ryu, and K. Cho, Adv. Func. Mater. **15**, 77 (2005).
- [3] R. J. Kline, M. D. McGehee, and M. F. Toney, Nature Mater. **5**, 222 (2006).
- [4] T. Nagase, T. Hamada, K. Tomatsu, S. Yamazaki, T. Kobayashi, S. Murakami, K. Matsukawa, and H. Naito, Adv. Mater. **22**, 4706 (2010).
- [5] T. Kushida, T. Nagase, and H. Naito, Appl. Phys. Lett., **98**, 063304 (2011).
- [6] 高木, 永瀬, 小林, 串田, 内藤, 第 59 回応用物理学関連連合講演会講演予稿集, 12-289 (2011).
- [7] 高木, 永瀬, 小林, 串田, 内藤, 薄膜材料デバイス研究会第 8 回研究集会講演予稿集, 242-244 (2011).
- [8] J. Veres, S. D. Ogier, S. W. Leeming, D. C. Cupertino, and S. M. Khaffaf, Adv. Funct. Mater. **13**, 199 (2003).
- [9] T. Richards, M. Bird, and H. Sirringhaus, J. Chem. Phys. **128**, 234905 (2008).
- [10] K. Suemori, S. Uemura, M. Yoshida, S. Hoshino, N. Takada, T. Kodzasa, and T. Kamata, Appl. Phys. Lett. **91**, 192112 (2007).
- [11] S. D. Wang, T. Minari, T. Miyadera, Y. Aoyagi, and K. Tsukagoshi, Appl. Phys. Lett. **92**, 063305 (2008).

光誘導吸収測定による負荷を接続したバルクヘテロ接合太陽電池の評価

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

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

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

はじめに：近年、有機バルクヘテロ接合太陽電池が盛んに研究されている。その特性は太陽電池内部のキャリアの振る舞いに大きく依存する。キャリアの振る舞いについて解析する手法の一つとして我々は変調分光法的一种である光誘導吸収（Photoinduced Absorption: PIA）測定法を用い、実デバイスにおけるキャリア寿命や移動度の評価を行ってきた[1,2]。本研究では、太陽電池に負荷を接続した状態で測定を行うことで、最大出力点を含む開放条件から短絡条件までの間の様々な動作点におけるキャリアの緩和過程を調べたので、その結果を報告する。

実験：測定には ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al 構造のデバイス（光電変換効率 3.0 %）を用いた。半導体層の膜厚は 80 nm 程度である。変調分光のポンプ光には 488 nm の青色レーザーを用い、プローブ光は 680 nm にセットし、結晶化したポリチオフェンにできる正キャリア（ホールポーラロン）に注目して測定を行った。負荷には金属皮膜抵抗を用いた。

結果及び考察：負荷を接続したときの PIA 信号の変調周波数特性を Fig. 1 に示す。励起光強度は 100 mW/cm^2 である。ここでは簡単のためプローブ光の変化分のうち、ポンプ光に対し位相が 90 度遅れた直交成分のみを示す。直交成分のピーク周波数 f はキャリア寿命 τ と $\tau = (2\pi f)^{-1}$ という関係があり、またピークの数だけ種類の異なるキャリアが存在していることを意味する。負荷を接続することで短絡状態におけるピーク周波数よりも低周波数側にピークが現れた（Fig. 1 の下矢印）。PIA 信号の励起光強度依存性から高周波数側のピークはフリーキャリア、低周波数側に現れたピークはトラップキャリア由来のものあることが分かっている。トラップキャリア由来のピークは負荷を小さくするに従ってより高周波数側にシフト（短寿命化）しているが、これは P3HT バルクに生じるポテンシャルの傾きが緩やかになり、デトラップに要する時間が短くなるためだと考えられる。また、最大出力点に対応する負荷を接続した場合（1.7 k Ω ）、ピークが一つしか観測されなかった。これはフリーキャリアの走行時間とトラップキャリアの寿命が近くなり、それらのピークが重畳してしまうためだと考えられる。このように、光誘導吸収測定は任意の動作点におけるキャリアの緩和過程を調べられる有力な評価手法である。

参考文献：[1] T. Kobayashi *et al.*, Appl. Phys. Express **4**, 126602 (2011). [2] 寺田 他:第 27 回秋応物 2a-L-2 (2011).

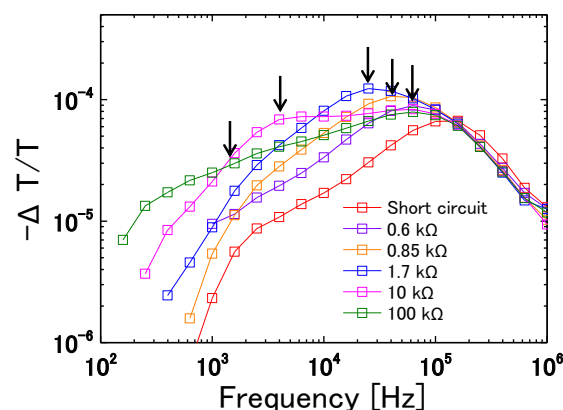


Fig. 1 Modulation frequency dependence of PIA signals of a bulk heterojunction solar cell

ポスター発表

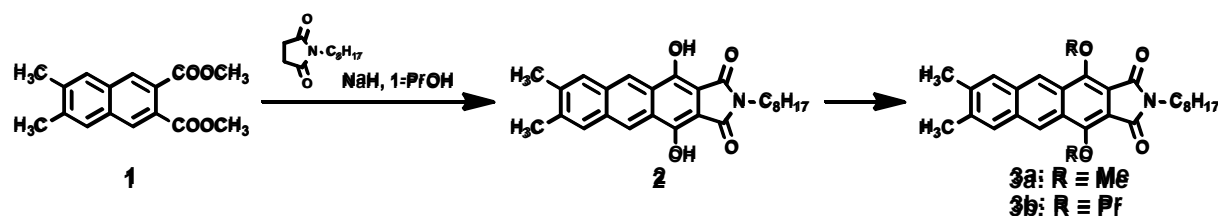
要旨

1,4-ジヒドロキシアントラセン-2,3-ジカルボキシイミド誘導体：エーテル化による固体蛍光特性の変化

(兵庫県大院工¹・阪府大院工²) ○植木政成¹・北村千寿¹・川瀬 毅¹・小林隆史²・内藤裕義²

【緒言】最近、芳香族カルボキシイミド誘導体が、高い電子親和力、電荷移動度、安定性を示すことから有機電子材料として興味をもたれている。ナフタレンジエステルと *N*-置換コハク酸イミドとの縮合により、1,4-ジヒドロキシアントラセン-2,3-ジカルボキシイミド(**2**)の合成を Murray らの方法を用いて行った (*Synthesis* **1996**, 1180-1182)。**(2)**のエーテル化を行うと、固体状態での蛍光量子収率の変化が見られた。今回、合成および物性についての報告を行う。

【結果と考察】**2** およびエーテル化した誘導体 **3a**, **3b** を Scheme 1 に従って合成した。



Scheme 1. Synthesis of **2**, **3a** and **3b**

2,3a,3b はいずれも黄色固体として単離された。溶液中のスペクトルの波形と量子収率は **3a** と **3b** ではほぼ同じであったが **2** とは異なった (Table 1)。これは **2** の分子内水素結合の存在が原因と考えられる。固体状態では、最大蛍光波長 (λ_{em}) は **2** が 532 nm、**3a** が 531 nm、**3b** が 527 nm と溶液中の波長と比べて大きな変化はなかった。また、**2** は蛍光を発しなかったが、アルキル鎖が伸びるにつれて蛍光量子収率 (Φ_{FL}) が **3a** は 18%、**3b** は 36% と増加する傾向が見られた (Figure 1)。**2** の X 線結晶構造解析から独立 2 分子構造であり、芳香環に対しほぼ垂直方向に伸びている *N*-オクチル基が 2 種類存在することがわかった (1 分子の構造, Figure 2)。パッキングはカラム方向に芳香環のアンチパラレル型配列をしており π -オーバーラップ構造をとっていた。CV から酸化側には波形が見られなかったが、還元側には擬可逆的な波形が見られ、還元状態が安定であることが示唆された。

Table 1. UV-Vis absorption and fluorescence data

Compd	Absorption	Fluorescence	
		Solution	Solid
	λ_{max} / nm (log ϵ)	λ_{em} / nm (Φ_{FL})	λ_{em} / nm (Φ_{FL})
2	400 (3.52), 424 (3.62)	445, 469 (0.13)	532 (<0.01)
3a	394 (4.05), 417 (4.14)	434, 457 (0.76)	531 (0.18)
3b	395 (4.10), 418 (4.18)	435, 459 (0.71)	495, 527 (0.36)

1) Excited at 355 nm. 2) Excited at 377 nm. 3) Fluorescence quantum yields were determined with 9,10-diphenylanthracene as the standard. 4) Absolute quantum yields in the solid state, which were measured with an integrating sphere. 5) 8.44×10^{-5} M in MeOH. 6) 4.49×10^{-5} M in CH_2Cl_2 . 7) 4.89×10^{-5} M in CH_2Cl_2 .

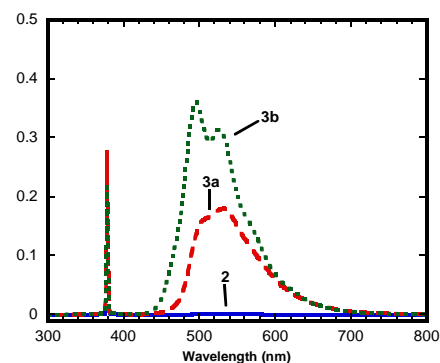


Figure 1. PL spectra in the solid state

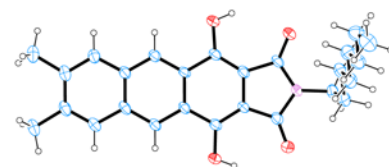
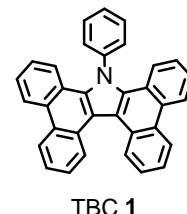


Figure 2. Molecular structure of **2**

9,10-ジブロモフェナンスレンの合成とその発光挙動

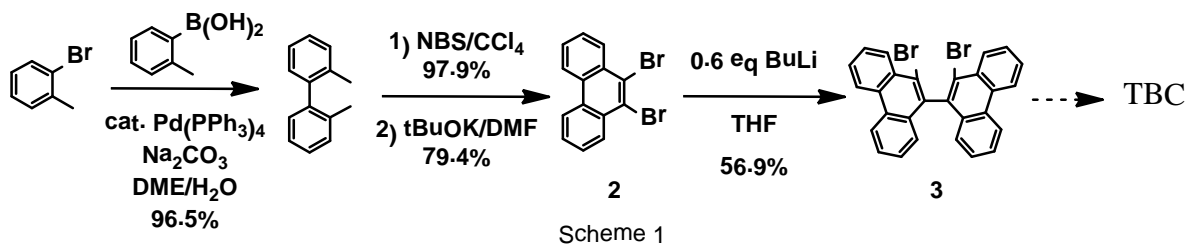
(兵庫県立大院工) ○横田るり・北村千寿・川瀬 毅

【諸言】電荷移動材料や光電材料として有用なカルバゾールの π 拡張体であるテトラベンゾカルバゾール誘導体(TBC)**1**の合成を検討している。その重要な合成中間体として9,10-ジブロモフェナンスレン**2**が必要となったが、**2**はフェナンスレンの直接臭素化によって得られる二臭素化体の複雑な混合物から分離する以外の方法は知られていなかった。今回、新たな**2**の有効な合成法を確立したので発表する。また、得られた**2**は結晶状態でオレンジ色の発光を示すことがわかった。非常に大きなStokesシフトを示す特異な発光について調べた結果も報告する。



【結果と考察】

検討の結果、 σ ブロモトルエンから鈴木カップリングを用いてビフェニルとし、テトラ臭素化・塩基による結合生成により、高収率で**2**を得ることができた(Scheme 1)。現在、**2**から**3**を経てTBCの合成を試みている。



また、**2**の結晶にUVランプを照射すると、オレンジ色($\lambda_{em} = 580\text{nm}$)の発光が見られた。**2**は溶液中では弱い青色蛍光($\lambda_{em} = 400\text{nm}$)を示すのみであった。**2**は低温マトリックス中で強い燐光を発する($\lambda_{em} = 520\text{nm}$)化合物であり、室温固体燐光ではないかと考えたことからこの発光現象について検討した。最終的に**2**の発光寿命が5.9 nsであることからエキシマー発光であるという結論に至った。類似体でもこの発光が見られるかどうか調査するため、3,6-ジブロモフェナンスレン**4**、9,10-ジヨードフェナンスレン**5**と比較した。**4**の固体発光は弱く、**5**は発光を示さない。X線結晶構造解析によると、ヘリングボーン構造をとる**4**とは異なり、**2**と**5**のパッキング構造はよく似ており(Figure 1)、発光挙動の違いを説明することは困難であった。

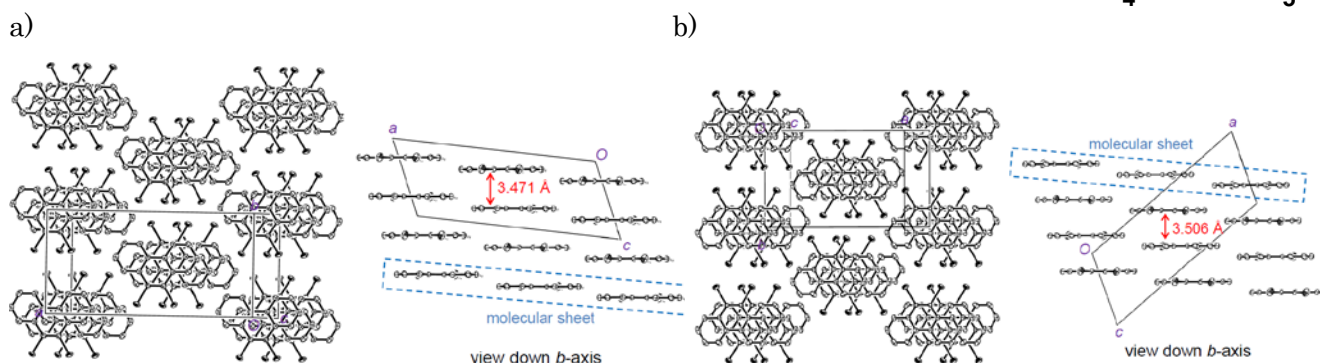
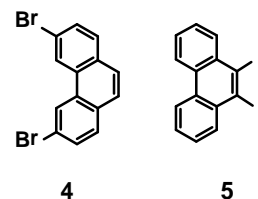
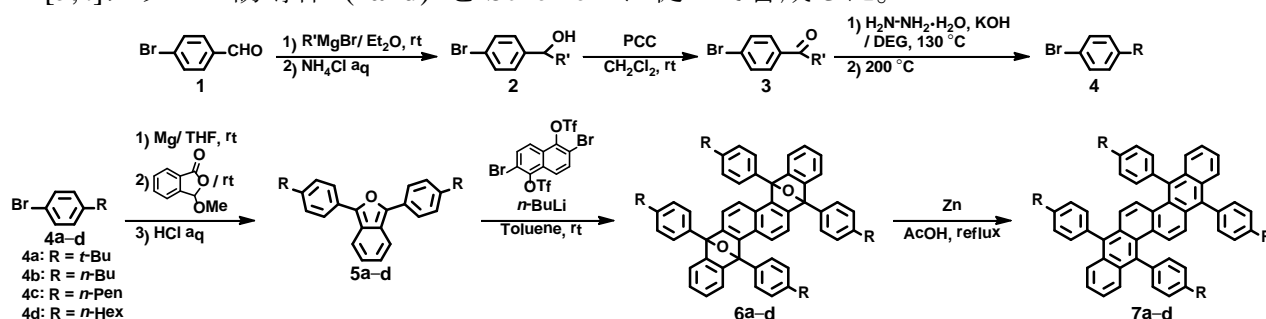


Figure 1. Molecular Packings of a) **2** and b) **5**.

5,8,13,16-テトラフェニルジベンゾ[*b,k*]クリセン上のアルキル基の固体光物性に及ぼす効果

(兵庫県大院工¹・阪府大院工²・阪大院工³) ○東根浩二¹・北村千寿¹・川瀬 毅¹・小林隆史²・内藤裕義²・佐伯昭紀³・関 修平³

置換基の鎖長・形状・置換位置に依存してアルキル置換テトラセンの固体光物性が変化することを見出した。この原因として、分子配列の違いに基づいた分子間相互作用の影響が現れたためと考えた。ここで、アルキル置換基の変調により固体の光物性が変化する現象が普遍的であるかどうかを検証するために、新しい π 骨格としてジベンゾ[*b,k*]クリセン環を選び5,8,13,16位のフェニル基上のアルキル側鎖の効果を調査した。5,8,13,16-テトラフェニルジベンゾ[*b,k*]クリセン誘導体 (**7a-d**) を Scheme 1 に従って合成した。



Scheme 1

7a は黄色粉末固体、**7b** はオレンジ色の結晶、**7c** と **7d** は黄色の針状結晶として得られた。**7a-d** のジクロロメタン中の溶液吸収・蛍光スペクトルは同一の波形となり、蛍光量子収率もほぼ同一の値を示した ($\Phi_F = 0.59 \sim 0.72$)。固体状態における吸収スペクトルを測定した結果、**7a-d** の吸収端 (λ_{edge}) はそれぞれ **7a**: 510 nm、**7b**: 543 nm、**7c**: 528 nm、**7d**: 527 nm となり、**7b** のみ長波長側に吸収を持つことが分かった。固体蛍光スペクトルの最大発光波長 (λ_{em}) がそれぞれ **7a**: 542 nm、**7b**: 586 nm、**7c**: 566 nm、**7d**: 530 nm となり溶液状態とは異なる結果となった。また固体の蛍光量子収率 (Φ_F) は **7a** が 27%、**7b** が 69%、**7c** が 20%、**7d** が 44% となり **7b** が最高値を示した。**7b-d** について X 線結晶構造解析を行ったところ **7b-d** は全て 7, 15 位の水素原子とフェニル基間の分子内立体反発によってクリセン骨格がねじれた構造を持つことがわかった。これらの分子は全て slipped-parallel スタッキングをとった。スタッキング方向に **7c** と **7d** は π -オーバーラップがあったが、**7b** には π -オーバーラップがなかった。**7b** の構造的特徴と固体の蛍光量子収率の高さが対応していると考えられる。時間分解マイクロ波伝導度法 (TRMC) の結果についてもあわせて発表する予定である。

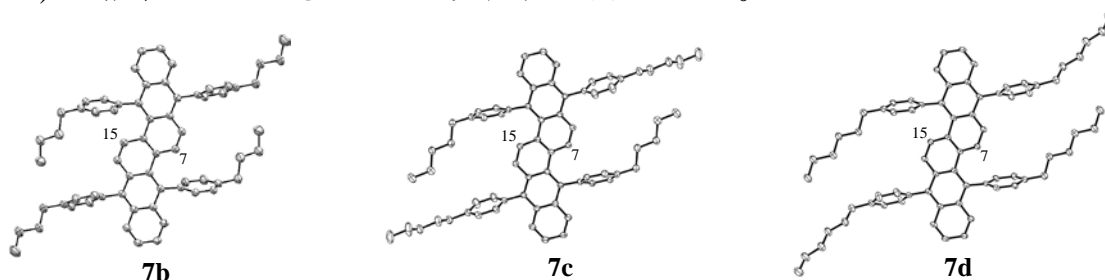


Figure 1. Molecular structures of **7b**, **7c** and **7d**.

2,2-ビス(4'-クロロフェニル)-1-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

(¹ 阪府大院工・² 阪府大分子エレクトロニックデバイス研)

○高永幸佑¹・古田 卓¹・太田英輔^{1,2}・水野一彦^{1,2}・内藤裕義^{1,2}・池田 浩^{1,2,*}

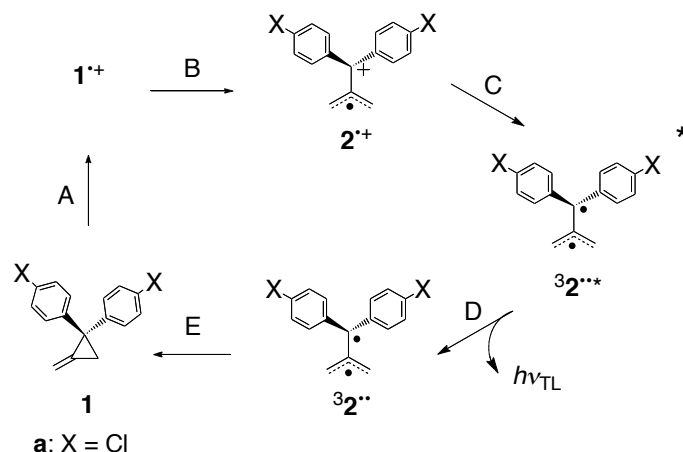
【序】 従来の有機 EL の発光材料には、蛍光材料では内部量子効率が高く、燐光材料ではレアメタルを用いるためコストが高いといった問題点があった。これに対し当研究室では、有機 EL の発光層にメチレンシクロプロパン (**1**, Scheme 1) をドーピングし、電圧印加することで生じる励起三重項トリメチレンメタンビラジカル (${}^3\mathbf{2}^{**}$) を発光材料に用いた、有機ラジカル EL (Organic Radical Light-Emitting Diode: ORLED) を報告した^{1,2}。ORLED には、

- (1) 小さな分子からの長波長発光
- (2) 材料の低コスト化
- (3) 高い内部量子効率

という三つの利点が考えられる。本研究では、Cl 誘導体 (**1a**) を用いたデバイスを新たに作成した。

【実験、結果および考察】 空气中で ITO 基板に UV 光を約 1 時間照射することにより UV/O₃ 洗浄を行った。次に、スピンコート法により空气中で PEDOT-PSS の製膜を行い、150 °C のホットプレート上

で 30 分間焼成した。発光層 (**1a**-PVK) の製膜は、窒素雰囲気下でスピンコート法により行った。発光層を製膜した ITO 基板を窒素雰囲気下で LiF を 0.8 nm、次いで Al を 40 nm の厚さで真空蒸着した。この素子の EL スペクトルを測定したところ、 $\lambda_{EL} = 450$ nm 付近の PVK 由来の発光に加えて、580, 600 nm 付近に新たな発光バンドが観測された (Fig. 1a)。これらの発光は、熱ルミネッセンス (TL) 実験で観測された ${}^3\mathbf{2}^{**}$ の TL 発光波長 ($\lambda_{TL} = 525, 552$ nm, Fig. 1b) に比較的近いので、 ${}^3\mathbf{2}^{**}$ 由来のピークであると考えられる。



Scheme 1. Mechanism for EL of **1**: A = hole injection from anode, B = ring opening, C = electron injection from cathode, D = T-T fluorescence, E = ring closure.

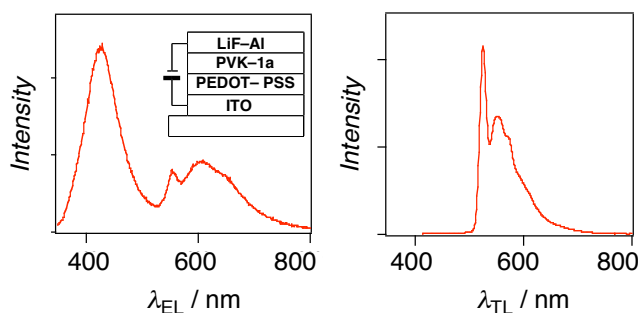


Fig. 1. (a) EL spectrum of ORLED containing **1a** and PVK at room temperature (inset: device structure). (b) TL spectrum observed during annealing of γ -irradiated MCH matrix of **1a** at 77–130 K.

【参考文献】

- (1) Namai, H.; Ikeda, H.; Mizuno, K. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9032–9036.
- (2) Ikeda, H. *Photopolym. Sci. Technol.* **2008**, *21*, 327–332.

ドナー・アクセプター連結ダイアドの 溶液および結晶状態におけるエキシプレックス発光

(セイカ¹・阪府大院工²・和歌山精化工業³・阪府大 RIMED⁴) 井本充隆¹○小林仁志²・
松井康哲²・玉置晃弘¹・竹田元則³・太田英輔^{2,4}・水野一彦^{2,4}・池田 浩^{2,4,*}

【序】ドナー (D)・アクセプター (A) 連結ダイアドの溶液中における励起状態の挙動については古くから関心がもたれており、近年では、結晶状態における発光挙動などに関する研究がなされている。本研究では D 部である置換ベンゼンと、A 部である 1,4-ジシアノナフタレンをエーテル鎖で連結したダイアド **1** (Chart 1) を合成し、その溶液中および結晶状態における発光特性を評価した。その結果、**1** は溶液中で D-A 間での電荷移動 (CT) 相互作用により分子内エキシプレックス由来の発光を示した。一方、結晶状態では、ダイアドの CT 性の大小、および結晶構造の違いを反映して、A 部の発光、または分子間エキシプレックスの発光を示すことを見出した。これらの結果から我々は、固体発光性物質の新たな設計指針として、“エキシプレックス発光性有機結晶”を提案した^{1,2}。

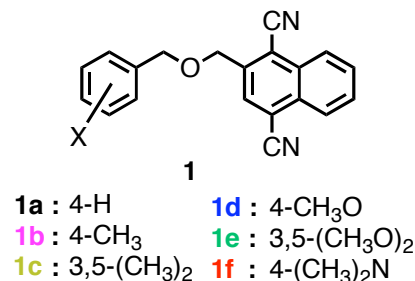


Chart 1. Structures of **1a-f**.

【結果と考察】ダイアド **1a-f** のシクロヘキサン溶液はいずれも無色であり、A 部由来の吸収をそれぞれ 320 nm 付近に示した。これらの溶液を 320 nm 光で励起したところ、典型的な分子内エキシプレックスの発光がそれぞれ観測された。

ダイアド **1a-e** の結晶は無色であったが、**1f** の結晶は CT 吸収により赤色であった。KBr 中、粉末状態の **1** を 320 nm 光で励起した際の蛍光スペクトル測定を行い (Fig. 1)、さらに、X 線単結晶構造解析行って (Fig. 2)、各ダイアドの発光挙動と結晶構造との相関を調べた。その結果、CT 性の比較的小さい **1a**, **1b** では、1,4-ジシアノ-2-メトキシメチルナフタレンの発光極大と、ほぼ一致した発光極大が観測された ($\lambda_{FL} = 405$ nm) ため、これらの固体発光を A 部の発光と帰属した。一方、比較的小さい CT 性の大きい 4 位置置換体 (**1d**, **1f**) の発光は **1a**, **1b** よりも長波長側に観測され ($\lambda_{FL} = 456$ nm, 567 nm)、結晶構造において D 部と A 部とが交互に積層していることから (Fig. 2a)、これらの発光を固体分子間エキシプレックスの発光と帰属した。

興味深いことに、3,5 位二置換体である **1c**, **1e** の結晶構造は D 部同士、A 部同士が積層したカラム構造 (Fig. 2b) であるにもかかわらず、それらの固体発光はそれぞれの CT 性に応じて長波長領域に観測された ($\lambda_{FL} = 434$ nm, 488 nm)。この結果から、**1c**, **1e** の固体発光は、結晶中に存在する A 部のカラムと、それに隣接する D 部のカラムの間での CT 相互作用に起因する、固体カラム間エキシプレックスの発光であると帰属した。

固体状態でエキシプレックス発光を示す **1c-f** の蛍光量子収率 ϕ_{FL} は、それぞれ 0.10, 0.39, 0.06, 0.09 であった。固体発光の ϕ_{FL} の値を決める要因として、ダイアドのもつ CT 性と、結晶構造とが重要であると考えられるが、実際に、中程度の CT 性をもち、D 部と A 部が交互積層した結晶構造をとる **1d** は、この系において最も強い固体発光を示しており、“エキシプレックス発光性有機結晶”になりうるということが分かった。

【参考文献】

- [1] Imoto, M. Ikeda, H. Mizuno, K. *et al. Org. Lett.* **2010**, 12, 1940–1943.
- [2] Imoto, M. Ikeda, H. Mizuno, K. *et al. Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 5877–5880.

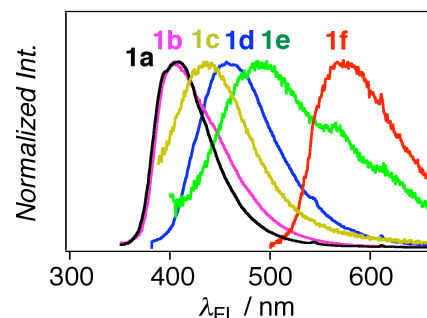


Fig. 1. Normalized fluorescence spectra of **1a-f** in KBr (**1** / KBr = 1 / 300 mg, $\lambda_{EX} = 320$ nm).

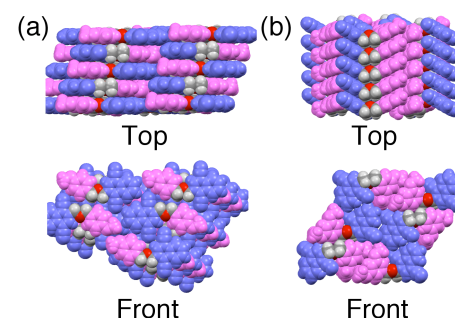


Fig. 2. Packing structures of (a) **1d** and (b) **1e**. D part and A part are displayed in pink and blue, respectively.

ジアロイルメタナートボロンジフロリド誘導体の 溶液および固体状態における白色発光特性

(¹ 阪府大院工・² 阪府大分子エレクトロニックデバイス研)

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

【序】 近年、照明材料への応用の観点から、白色発光現象を示す有機化合物が注目を集めている。その従来例の多くは二種類以上の発光材の混合によるものであり、単一化合物での報告例は少ない。一方、我々はこれまでに、有機発光材としてジベンゾイルメタナートボロンジフロリド (**1aBF₂**) に注目し^{1,2}、アリール基のパラ位に様々な置換基を導入した誘導体の発光特性を評価してきた。本研究では、イソプロピル誘導体 **1bBF₂** およびイソブチル誘導体 **1cBF₂** が、KBr 中および CH₂Cl₂ 中においても白色発光を示すことを見出したので報告する³。

【結果と考察】 基質 **1bBF₂** の KBr 中における蛍光特性を評価したところ、極大蛍光波長は $\lambda_{FL} = 523$ nm であり、CIE 色度座標上で (x, y) = (0.29, 0.38) と白色に近い発光が観測された (Fig. 1, square)。そこで、この発光に関してさらなる知見を得るため、**1bBF₂** の CH₂Cl₂ 中での蛍光に対する濃度効果の検討を行った。低濃度状態 (1×10^{-7} M) では、**1bBF₂** は $\lambda_{FL} = 411, 459$ nm の青色発光を示した。これとは対照的に、高濃度状態 (2×10^{-1} M) では強度の大きな $\lambda_{FL} = 558$ nm の発光バンドが新たに観測され、その発光色は黄色となった。基質 **1bBF₂** の発光色は濃度上昇に応じて連続的に変化し、興味深いことに、 1×10^{-1} M では CIE 色度座標上において (0.34, 0.40) の白色発光となった (Fig. 1, dots)。

白色発光を示した濃度での蛍光スペクトルの波形分解を行ったところ、その発光は励起モノマー由来の 411 nm, 459 nm の二つのバンド、およびエキシマー由来の 558 nm のバンドの三つにより構成されていることがわかった (Fig. 2)。つまり、基質 **1bBF₂** の発光は、低濃度状態では励起モノマー発光のみにより構成されているが、濃度の上昇に伴いエキシマー発光の割合が増加し、特定濃度では青色と黄色の発光が適度な存在比となって、白色発光が観測されるものと考えられる。

当日は発光に対する濃度効果の詳細を、イソブチル誘導体 **1cBF₂** の結果も交えて詳しく発表する。

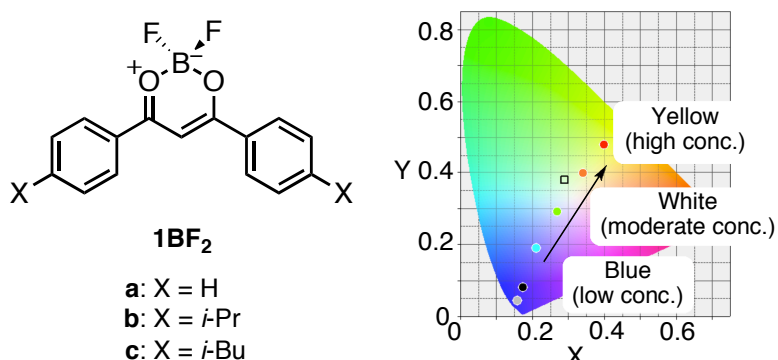


Fig. 1. CIE chromaticity diagrams for fluorescence ($\lambda_{EX} = 380$ nm) of **1bBF₂** in KBr (square) and in CH₂Cl₂ (dots) at 294 K.

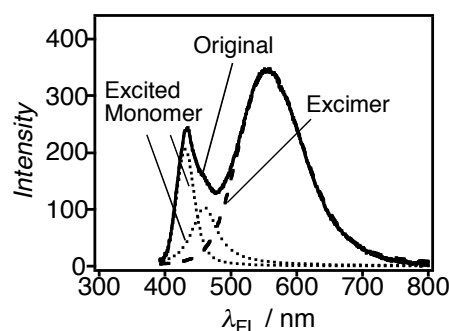


Fig. 2. Fluorescence spectrum ($\lambda_{EX} = 380$ nm) of **1bBF₂** in CH₂Cl₂ (1×10^{-1} M) at 294 K and its deconvoluted spectra.

【参考文献】

- [1] Ono, K.; Yoshikawa, K.; Tsuji, Y.; Yamaguchi, H. *et al. Tetrahedron* **2007**, *63*, 9354–9358.
- [2] Mirochnic, A.; Karasev, V. E.; Fedorenko, E. V. *et al. Luminescence* **2007**, *22*, 195–198.
- [3] Sakai, A.; Tanaka, M.; Ohta, E.; Yoshimoto, Y.; Mizuno, K.; Ikeda, H. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 4138–4141.

ジ(2-チエニル)ケトン誘導体の蛍光発光現象： 結晶構造との相関と置換基効果

(¹ 阪府大院工・² 阪府大分子エレクトロニックデバイス研)

○富依勇佑¹・太田英輔^{1,2}・水野一彦^{1,2}・池田 浩^{1,2,*}

【緒言】 ジアリールケトンの代表例であるベンゾフェノン¹は溶液および固体状態で、全く蛍光を発せずに燐光を発する¹。また、その類縁体で標題化合物であるジ(2-チエニル)ケトン (**1a**) も、溶液状態で全く蛍光を発せず、わずかに燐光を発するにすぎない²。しかし、本研究において **1a** の発光特性を精査したところ、上記の報告に反して **1a** がわずかながら蛍光を発すること、さらに、チエニル基の 5 位にチオアルコキシ基やアルコキシ基を導入すると発光挙動が劇的に変化し、**1b–g** が燐光ではなく、明確に蛍光を発することを見出したので報告する。

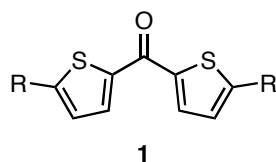


Chart 1. Chemical structures of **1**.

R	R
a : H	g : OMe
b : SMe	h : Me
c : SEt	i : ⁿ Hex
d : S ⁿ Bu	j : C≡CSiMe ₃
e : S ⁿ Hex	k : Br
f : SPh	

【結果と考察】 母体 **1a** のアセトニトリル溶液 (1×10^{-5} M) を調製し、308 nm の光で励起すると、400 nm 付近に極大をもつ蛍光が観察された (Fig. 1)。興味深いことに、チオアルコキシ基やアルコキシ基 (SMe 基, SEt 基, SⁿBu 基, SⁿHex 基, SPh 基, OMe 基) を有する **1b–g** の蛍光強度は、**1a** と比べ大きく増大し、さらに、その蛍光波長は長波長シフト (480–500 nm) することがわかった (Fig. 1)。また固体状態においては、**1a** からは蛍光が観測されなかったのに対し、**1b–g** からは明確な蛍光が観測され (Fig. 2)、その量子収率は、溶液中に比べ劇的に増大することがわかった。これはジ(2-チエニル)ケトン骨格由来の蛍光が固体状態で観測された初めての例である。これとは対照的に、他の電子供与基 (Me 基, ⁿHex 基) や電子求引基 (C≡CSiMe₃ 基, Br 基) を有する **1h–k** では、このような蛍光効率の大幅な向上はみられなかった。以上の結果から、溶液および固体状態において、**1b–g** の蛍光発光には置換基の単なる電子供与能だけでなく、O 原子および S 原子のなんらかの特性が重要な役割を担っていると考えられる。

なお、これらの発光が蛍光であることは、**1b, 1c** の空気飽和シクロヘキサン溶液は室温で 420 nm 付近に発光するが、その脱気溶液はこれに加えて新たに 550 nm 付近にも発光する、という実験事実から支持される。すなわち、後者は寿命測定や温度効果等の結果から判断して室温燐光、前者はアセトニトリル溶液の 480–500 nm の発光に対応する蛍光と考えられる。

以上、本研究では、単純なジアリールケトンでは非常に珍しい蛍光発光現象を見出した。発表では、X 線結晶構造解析 (Fig. 3) や密度汎関数理論、核磁気共鳴法、赤外分光法から検討した分子構造に対する置換基効果の結果をふまえ、特に **1c** を中心に発光特性と結晶構造の相関を述べる。

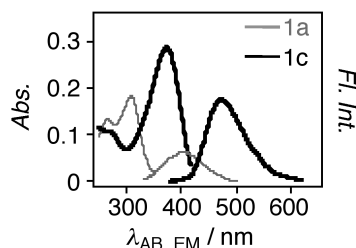


Fig. 1. Absorption (left) and emission (right) spectra of **1a** ($\lambda_{\text{EX}} = 308$ nm) and **1c** (365 nm) in MeCN (1×10^{-5} M).

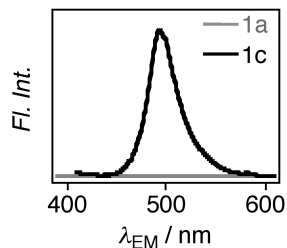


Fig. 2. Emission spectra of **1a** ($\lambda_{\text{EX}} = 319$ nm) and **1c** (365 nm) in the crystalline states.

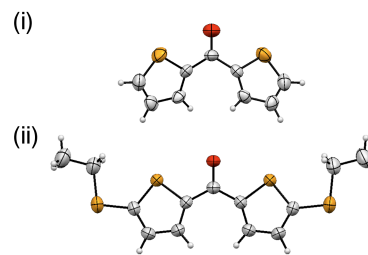


Fig. 3. Molecular structures of **1a** (i) and **1c** (ii) in the crystalline states.

【参考文献】

- [1] Yuan, W. Z.; Tang, B. Z. *et al. J. Phys. Chem. C*. **2010**, *114*, 6090–6099.
- [2] Becker, R. S.; Favaro, G.; Poggi, G.; Romani, A. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1410–1417.

色素増感太陽電池への応用を志向した 2,3,4,5-テトラ(2-チエニル)シクロペンタジエノンの合成

(¹ 阪府大院工・² 阪府大分子エレクトロニックデバイス研)

松尾一貴¹ ○堀 智博¹・太田英輔^{1,2}・水野一彦^{1,2}・池田 浩^{1,2,*}

【序】 色素増感太陽電池 (DSC) において、レアメタルを使用しない有機系色素の開発¹が盛んである。しかし、可視領域のみならず、近赤外領域の光をも吸収する色素を用いたDSCの報告例は少なく、変換効率も十分でない。そこで本研究では、DSCへの応用を志向し、2,3,4,5-テトラ(2-チエニル)シクロペンタジエノン (**1**) の光化学特性および酸化還元特性を評価した。

【結果と考察】 基質**1**のメチルシクロヘキサン (MCH) 溶液の吸収スペクトルでは、以前の報告²と同じく300–900 nmに幅広い吸収を示した (Fig. 1)。サイクリックボルタンメトリーでは、+1.08 V (vs SCE) に不可逆な酸化波が、および -0.64 Vに可逆な還元波がそれぞれ観測された (Fig. 2)。DFT計算で見積もったHOMO–LUMOレベル (Fig. 3) を考え合わせると、**1**のLUMOから酸化チタンの伝導体への電子注入、およびヨウ素による**1**の還元が充分起こることがわかる。以上の結果から、酸化波が不可逆であるためラジカルカチオン状態における分解が懸念されるものの、**1**がDSCの色素骨格として有用であることが示された。現在、チエニル基の5位に置換基を導入することでラジカルカチオン状態の副反応が抑制され、かつ高い電子供与性と酸化チタンへの吸着能をもつよう設計した誘導体 (**2**) の合成を進めている。

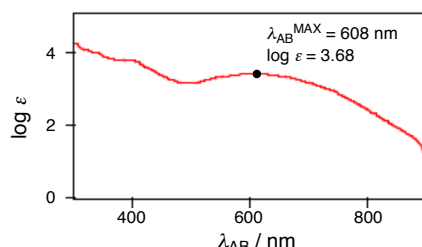
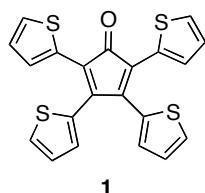


Fig. 1. Absorption spectrum of **1** in MCH.

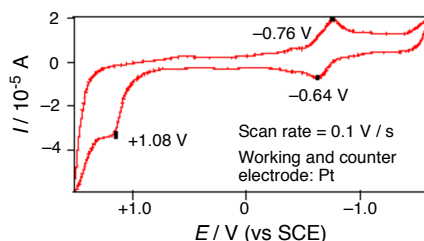
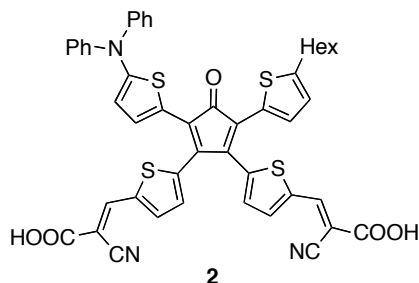


Fig. 2. Cyclic voltammogram of **1** in CH₃CN containing 0.1 M Et₄NClO₄.

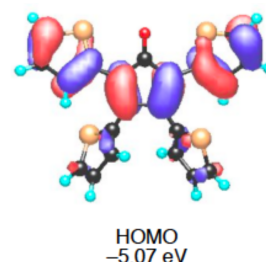
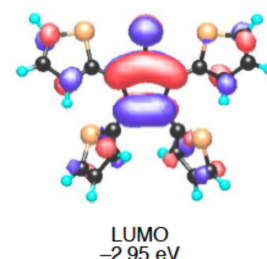


Fig. 3. Distribution of the HOMO and LUMO of **1** calculated by using DFT method [B3LYP/6-31G(d,p)].

【参考文献】

- [1] Pettersson, H. *et al. Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595–6663.
- [2] Kawase, T. *et al. Chem. Lett.* **1994**, *23*, 1333–1336.

Fig. 2. PL spectra of **Pt-1–Pt-5** in deaerated CH₂Cl₂ at rt. [Pt complex] = 4.0 μM.

の拡張は、発光特性にほとんど影響を与えないと考えられる。また、**Pt-2** および **Pt-3** の発光特性に関して、**Pt-1** のフルオレニル基側にフルオレン骨格を伸長した **Pt-2** では、**Pt-1** に比べて 26 nm の λ_{PL} の長波長化が認められたのに対し、ピリジン側にフルオレン骨格を伸長した **Pt-3** では **Pt-1** より 48 nm の長波長化が観測された。

以上のことから、フルオレン骨格はピリジン側に伸長した方が、長波長化への寄与が大きいことがわかった。

次に、これら錯体を発光材料とする高分子系 OLED (以下、PLED) を作製し、素子特性を評価した。素子構造は ITO (anode, 150 nm)/ PEDOT:PSS (40 nm)/ 発光層 (120 nm)/ CsF (1.0 nm)/ Al (cathode, 250 nm) であり、発光層の組成比は PVCz: PBD: 白金錯体 = 100: 16.4: 1.41 (mol/ mol/ mol、PVCz はモノマー単位に換算) とした。なお、PEDOT:PSS 層と発光層はスピンコート法で、CsF 層と Al 層は真空蒸着法でそれぞれ積層した。作製した PLED の電界発光 (EL) スペクトルを Fig. 3 に示す。また、各素子特性を Table 2 にまとめた。**Pt-1** を含む素子では 541 nm に、**Pt-4**、**Pt-5** を含む素子ではそれぞれ 598、601 nm に電界発光が認められ、**Pt-1**–**Pt-5** のいずれの素子についてもジクロロメタン中の PL と同様の EL スペクトルが得られた。また、フルオレン骨格の伸長に伴い輝度、発光効率などの素子特性の低下が見られた。これは錯体の Φ_{PL} の低下が反映されたものと考えられ、電界発光特性においても **Pt-4** から **Pt-5** への顕著な変化は認められなかった。

Table 1. UV-vis absorption and PL properties of **Pt-1**–**Pt-5**

Compd	λ_{abs} /nm ^a	λ_{PL} /nm ^a	τ_{PL} / μs ^a	Φ_{PL} ^a
Pt-1	258, 327, 404, 421	540, 585	7.11	0.264
Pt-2	256, 349, 408, 429	566, 609	7.31	0.125
Pt-3	344, 421, 439	588, 627	7.32	0.134
Pt-4	267, 357, 427, 446	599, 639	6.31	0.103
Pt-5	366, 430, 449	603, 645	6.36	0.107

^aMeasured for Ar-saturated CH₂Cl₂ solutions at rt.

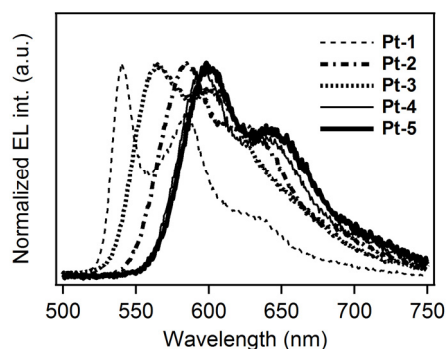


Fig. 3. EL spectra of PLEDs containing **Pt-1**–**Pt-5** as emitting dopants.

Table 2. EL performance of PLEDs containing **Pt-1**–**Pt-5**

Parameter	Pt-1	Pt-2	Pt-3	Pt-4	Pt-5
L_{max} /cd m ⁻² (@V) ^a	1910 (14.5)	1750 (15.0)	1430 (14.5)	579 (15.5)	543 (15.0)
η_j /cd A ⁻¹ (@V) ^b	6.39 (10.0)	3.26 (9.0)	3.29 (9.0)	0.56 (9.0)	0.52 (9.0)
η_p /lm W ⁻¹ (@V) ^c	2.10 (9.5)	1.14 (9.0)	1.15 (9.0)	0.20 (8.5)	0.18 (9.0)
η_{ext} /% (@V) ^d	2.02 (10.0)	1.13 (9.5)	1.59 (9.0)	0.34 (8.5)	0.34 (9.0)
CIE (x, y) ^e	(0.46, 0.51)	(0.52, 0.45)	(0.57, 0.42)	(0.60, 0.38)	(0.60, 0.37)
λ_{EL} /nm ^f	541, 584	564, 600	591, 622	598, 639	601, 642

^aMaximum luminance. ^bLuminance efficiency. ^cPower efficiency. ^dExternal quantum efficiency. ^eCIE coordinates. ^fEmission maximum wavelength.

同一シクロメタル化配位子を有するりん光性ビスシクロメタル化イリジウム錯体を

発光共ドーパントに用いた高分子白色有機EL素子の作製

阪府大院工、阪府産技総研*

井川茂、八木繁幸、前田壮志、中澄博行、櫻井芳昭*

1. 緒言

白金(II)やイリジウム(III)を中心金属とするりん光性有機金属錯体は、スピン - 軌道相互作用に基づく効率的な項間交差により、電界励起下では理論上 100%の内部量子効率を達成できるため、有機EL用発光材料として注目されている[1]。我々はこれまでに、アリールピリジン型のシクロメタル化(C^N)配位子とジケトナート(O^O)補助配位子から構成される強発光性ビスシクロメタル化イリジウム錯体(以下、(C^N)₂Ir(O^O))の合成とりん光OLEDへの応用について検討してきた。一般的に(C^N)₂Ir(O^O)の発光色調は C^N 配位子によって制御され、 O^O 配位子が発光色調に影響を及ぼすという報告例は少ない。しかしながら我々は、Ir-1やIr-2(図1)の発光特性に対する O^O 配位子の効果を調べたところ、 O^O 配位子の π 共役系を拡張すると発光色調が著しく変化することを見出した[2]。すなわち、Ir-1およびIr-2を発光ドーパントとする高分子電界発光素子(それぞれ、PLED-1およびPLED-2)ではともに、脂肪族系 O^O 配位子から芳香族系 O^O 配位子に変換することによって約100 nmの長波長化が得られた。本研究では、これらIr-1およびIr-2の特異な発光特性を利用して、同一 C^N 配位子を有する二種類の(C^N)₂Ir(O^O)を用いた高分子白色電界発光素子(WPLED)の作製について報告する。

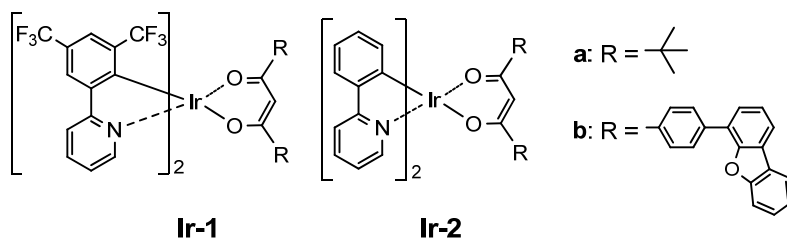


図1. Ir-1-Ir-2の構造.

2. 実験

本研究におけるWPLEDとして、Ir-1aとIr-1bを発光ドーパントに用いたWPLED-1、また、Ir-2aとIr-2bを用いたWPLED-2を作製した。WPLEDの作製法を以下に示す。まず、PEDOT:PSS(40 nm、ホール注入材料)を塗布したITOガラス基板の上に、電子輸送材料(OXD-7)と二種類の発光ドーパントを共ドーブしたPVCz(ホール輸送性ホスト材料)からなる発光層(100 nm)をスピンコート法で製膜した。続いて、電子注入材料としてCsF(1.0 nm)を、さらには陰極としてAl(250 nm)を順次真空蒸着し、WPLEDを作製した。なお、各発光層の組成比は、発光層内でのエネルギー移動を考慮して、WPLED-1ではPVCz:OXD-7:Ir-1a:Ir-1b = 10:3.0:1.2:0.084 (wt/wt/wt/wt)、WPLED-2ではPVCz:OXD-7:Ir-2a:Ir-2b = 10:3.0:1.2:1.8 (wt/wt/wt/wt)とした。

3. 結果と考察

表1にWPLED-1とWPLED-2の素子性能を示す。WPLED-1では4.0 Vを閾電圧として発光が始まり、13.5 Vにおいて最大輝度は6680 cd m⁻²に達した。また、WPLED-2においても、閾電圧

9.5 V を境に発光が開始し、18.5 V において最大輝度 143 cd m^{-2} が得られた。WPLED-1 と比較して、WPLED-2 の素子性能の低下が著しいのは、主として Ir-2b の発光量子収率が低いことに起因すると考えられる。このことは、WPLED-2 における Ir-2b の Ir-2a に対する添加比 (1.5, wt/wt) が、WPLED-1 における Ir-1b の Ir-1a に対する添加比 (0.07, wt/wt) に比べて著しく大きいことから支持される。

最大輝度時における WPLED-1 および WPLED-2 の電界発光 (EL) スペクトルを図 2 に示す。いずれのスペクトルも、共ドープしたそれぞれの発光材料の EL スペクトルを足し合わせた波形となっており、可視領域を幅広く覆うスペクトル形状となった。このときの WPLED-1 の CIE 色度座標 (CIE (x, y)) の値は(0.33, 0.46)であり、得られた電界発光は暖色系の白色発光となった。一方、WPLED-2 では青色領域の発光が乏しいために CIE (x, y) は(0.48, 0.49)となり、橙色に相当する電界発光が得られた。

結果として、WPLED-1 では同一 C^N 配位子を有する二種類の (C^N)₂Ir(O[^]O) によって白色電界発光が得られたが、平均演色評価数 (CRI) の値は 58 と低く、白色発光としての演色性は照明用白色光源に比べるとはるかに劣る。これは、図 2A からわかるように、WPLED-1 においては赤色領域 (> 600 nm) での発光が弱いためであると考えられる。そこで、WPLED-1 に純赤色発光材料を新たに添加して、三色発光型白色発光素子 WPLED-3 を作製したところ、CIE (x, y) = (0.38, 0.44) の白色発光が得られ、CRI の値も 82 まで大幅に改善された。

表 1. WPLED-1-WPLED-2 の素子性能.

	WPLED-1	WPLED-2
$V_{\text{turn-on}}$ (V) ^a	4.0	9.5
L_{max} (cd m ⁻²) ^b	6680 (13.5) ^c	143 (18.5) ^c
η_j (cd A ⁻¹) ^b	10.4 (10.0) ^c	0.439 (16.5) ^c
η_p (lm W ⁻¹) ^b	3.7 (7.5) ^c	0.092 (13.5) ^c
η_{ext} (%) ^b	4.0 (10.0) ^c	0.26 (16.0) ^c
CIE (x, y), CRI ^d	(0.33, 0.46), 58	(0.48, 0.49), 67

^a1 cd m⁻² 到達時の電圧 (V). ^b 最大値. ^c 各値が得られたときの電圧 (V). ^d 最大輝度時の値.

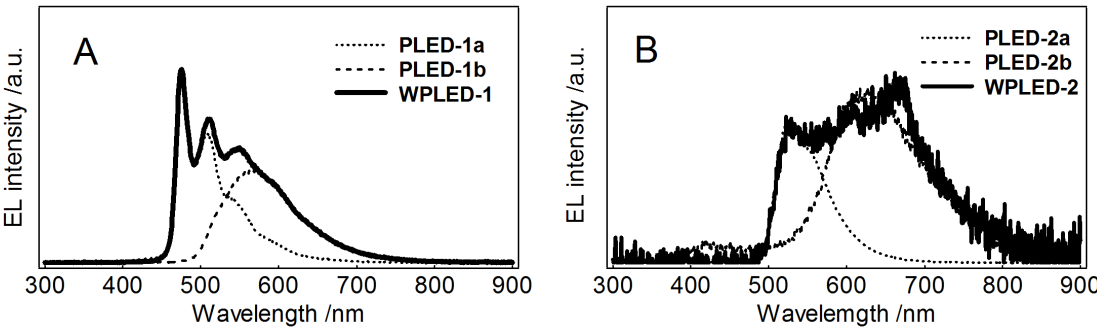


図 2. WPLED-1 (A)および WPLED-2 (B)の EL スペクトル.

4 . 参考文献

- [1] M. A. Baldo *et al.*, *Nature*, **395**, 151 (1998).
- [2] 井川茂ら、2012 年度色材研究発表会講演要旨集、16A12.

溶液塗布型りん光 OLED 用ホストを指向した 新規カルバゾール三量体の合成とその応用

阪府大院工

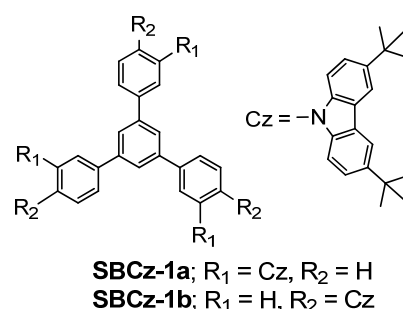
○船越弘志・井川茂・八木繁幸・前田壮志・中澄博行

1. 緒言

りん光材料を発光ドーパントとする有機電界発光素子 (OLED) では、高い三重項準位 (T_1) を有するホスト材料が求められる。すなわち、ホスト材料の T_1 をりん光材料よりも高く保つことで、りん光材料からホスト材料への逆エネルギー移動が抑制され、優れた素子性能が期待できる [1]。また、OLED の作製方法も実用化に向けて重要であり、低コストな溶液塗布法への展開が期待されている。溶液塗布型 OLED には従来、高分子ホスト材料が用いられるが、精製が容易でかつ安定した性能を与える低分子ホスト材料の溶液塗布型素子への応用が期待されている。そこで本研究では、高い T_1 を有し、ホール輸送性に優れた低分子ホスト材料としてスターバースト型カルバゾール三量体 **SBCz-1** を合成し、溶液塗布型りん光 OLED への応用について検討した。

2. 方法

SBCz-1a および **SBCz-1b** は、3,6-*tert*-ブチル-9*H*-カルバゾールを出発原料としてそれぞれ 3 段階で合成した。UV-vis 吸収スペクトルおよび発光スペクトル測定は、トルエン中室温下で行い、りん光スペクトル測定は 2-MeTHF ガラスマトリックス中、77 K 下で行った。また、サイクリックボルタンメトリーは電解質に過塩素酸テトラブチルアンモニウムのジクロロメタン溶液を、参照電極に銀・塩化銀を、作用極・対極に白金を用いて



測定した。本研究における OLED の作製については、まず ITO ガラス基板上に PEDOT:PSS (ホール注入材料) をスピスコート法によって製膜し、さらに、**SBCz-1a** もしくは **SBCz-1b** (ホスト材料)、ビス (4,6-ジフルオロフェニル-*N*, *C*²) イリジウム ピコリナート (FIrpic) (発光材料)、OXD-7 (電子輸送材料) の混合物からなる発光層をスピスコート法で製膜した。その後、CsF (電子注入材料) および Al 陰極を真空蒸着法で積層し、最後に作製した素子をキャビティガラス内に UV 硬化樹脂を用いて封止した。OLED の構造は以下のとおりである: ITO (anode, 150 nm)/ PEDOT:PSS (40 nm)/ **SBCz-1**:FIrpic:OXD-7 (85 nm)/ CsF (1.0 nm)/ Al (cathode, 250 nm)。なお、発光層の組成は、**SBCz-1**:FIrpic:OXD-7 = 8.5:1.2:3.0 (wt/wt/wt) である。

3. 結果

表 1 に **SBCz-1a** および **SBCz-1b** の HOMO (E_{HOMO}) および LUMO 準位 (E_{LUMO})、ならびに三重項準位 (T_1) を示す。HOMO 準位は、サイクリックボルタモグラムの酸化サイクルにおける立ち上がり電位から算出した。また、LUMO 準位は、HOMO 準位と UV-vis スペクトルの吸収端から見積もった HOMO-LUMO ギャップ (ΔE) から算出した。 T_1 は、りん光スペクトルの最大発光波長から見積もった。**SBCz-1a**、**SBCz-1b** とともに、-5.5 eV を超える深い HOMO 準位と 3.3 eV を超える広

い ΔE を有することがわかった。さらに、**SBCz-1a** および **SBCz-1b** の T_1 はそれぞれ 2.79 eV、2.74 eV となり、青色りん光材料である Flrpic の T_1 (2.65 eV) [2] よりも高い。よって、**SBCz-1** をホストとし、Flrpic を発光材料とする青色りん光 OLED では、ホストからの効率的なホール輸送、発光材料からホストへの電子移動のブロック、さらには発光中心からホストへの逆エネルギー移動の抑制が達成され、効率的な電界発光を与えることが期待できる。

SBCz-1a および **SBCz-1b** をホストとして用いた OLED の最大輝度 (L_{\max}) 発光時の EL スペクトルを図 1 に示す。また、**SBCz-1a**、**SBCz-1b**、および代表的な高分子ホスト材料であるポリビニルカルバゾール (PVCz) のそれ

ぞれをホストとした OLED の開始電圧 ($V_{\text{turn-on}}$)、 L_{\max} 、1000 cd m^{-2} 発光時の電流効率 (η_j)、電力効率 (η_p) を表 2 に示す。図 1 の EL スペクトルから、**SBCz-1a** および **SBCz-1b** をホストとした OLED は、CIE 色度座標がそれぞれ (0.20, 0.39)、(0.21, 0.43) である電界発光を与え、Flrpic 由来の青色発光が得られた。このことから、ホスト材料である **SBCz-1** から Flrpic への効率的なエネルギー移動が示唆された。また、**SBCz-1a** をホストとした OLED は **SBCz-1b** をホストとした OLED よりも L_{\max} 、 η_j 、 η_p の全てにおいて優れた素子性能を示した。これは、**SBCz-1a** が **SBCz-1b** よりも広い ΔE と高い T_1 を有することに起因すると考えられる。

さらに PVCz をホストとした OLED と比較したところ、**SBCz-1a** をホストとした OLED は PVCz による OLED と同程度の L_{\max} を与え、 η_j 、 η_p も近い値を示した。以上より、**SBCz-1a** は低分子でありながらも、高分子ホスト材料に匹敵する性能を有することがわかった。

表 1. **SBCz-1** の HOMO・LUMO 準位と T_1 準位

Compd	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	$\Delta E/\text{eV}$	T_1/eV
SBCz-1a	-5.60	-2.12	3.48	2.79
SBCz-1b	-5.56	-2.20	3.36	2.74

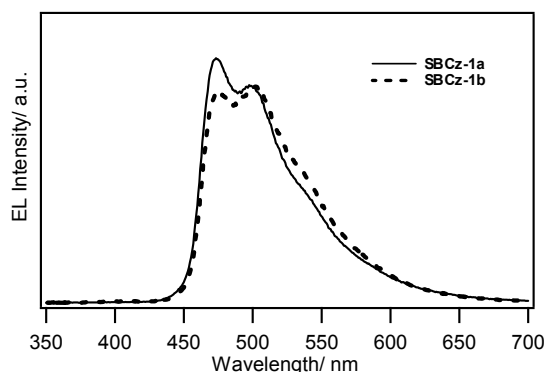


図 1. **SBCz-1** をホストに、Flrpic を発光材料に用いた OLED の EL スペクトル.

表 2. OLED の素子特性

Host	$V_{\text{turn-on}}/\text{V}^a$	$L_{\max}/\text{cd m}^{-2}$	$\eta_j/\text{cd A}^{-1}{}^b$	$\eta_p/\text{lm W}^{-1}{}^b$
SBCz-1a	5.0	11600 (16.5) ^c	7.99	2.51
SBCz-1b	4.5	6390 (12.5) ^c	3.64	1.46
PVCz	4.0	11000 (15.0) ^c	11.0	3.64

^a1 cd m^{-2} 発光時の電圧. ^b1000 cd m^{-2} 発光時の値.

^c L_{\max} が得られた電圧.

参考文献

- [1] Tokito, S. *et al. Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83, 569-571.
- [2] Shin, P.-I. *et al. Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 3514-3520.

有機・無機ハイブリッドLEDの動作メカニズムの解明

Investigation of Operating Mechanism of

Hybrid Organic-Inorganic Light-Emitting Diodes

大阪府大院工¹, RIMED² ○古田 卓¹, 小林 隆史^{1,2}, 永瀬 隆^{1,2}, 内藤 裕義^{1,2}

Osaka Pref. Univ.¹, The Research Institute for Molecular Electronic Device²

°Suguru Furuta¹, Takashi Kobayashi^{1,2}, Takashi Nagase^{1,2}, Hiroyoshi Naito^{1,2}

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

はじめに 有機・無機ハイブリッドLED (HOILEDs) [1]は電極およびキャリア注入層に金属酸化物を用いることで、従来の素子に比べ動作安定性が向上する素子を実現することができる。これまで我々は、HOILEDsの動作原理を解明すべく、電場変調吸収分光やインピーダンス分光測定を適用して、エネルギーバンド図や素子の動作状態における等価回路の決定を行った [2]。本報告では HOILEDs の動作原理についての知見を深めるべく、キャリアバランスや駆動劣化に関する検討を行ったので報告する。

実験 ITO ガラス基板上に、電子注入層としてTiO₂をスプレー法により製膜し、450℃で加熱処理を行った。発光層には無水トルエン溶媒からスピコート法により製膜したPoly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole) (F8BT)を用いた。乾燥後、正孔注入層としてMoO₃を、陽極としてAuをそれぞれ蒸着した。素子構造は、ITO/TiO₂ (40 nm)/F8BT (100 nm)/MoO₃ (10 nm)/Au (40 nm)であり、素子面積は5 mm²である。なお、素子作製後に封止を施した。電気的特性、光学的特性およびインピーダンス分光測定は室温、大気中で行った。

結果と考察 Figure 1に直流印加電圧3.6 VにおけるインピーダンスのCole-Coleプロットを示す。この印加電圧では素子は発光しており、Cole-Coleプロットの低周波域 (Fig. 1の第4象限)において誘導成分が観測された。この誘導成分は慣習的に負の静電容量と呼ばれ、複注入により生じることが分かっている [2]。負の静電容量の絶対値および発光効率の印加電圧依存性から低電圧域において発光層には正孔が過剰に存在しているためキャリアバランスが悪く、発光効率は低い。印加電圧の増加に伴い、電子の注入が促進されキャリアバランスが向上し発光効率は増加した。一方、負の静電容量

については発光効率の増加に対してその絶対値は減少しており、この両者の間に強い相関が見いだせる。

50 mA/cm²で12 hr定電流駆動させた素子は、発光強度が初期強度から半減しており、駆動前後におけるインピーダンスのCole-ColeプロットをFig. 2に示す。駆動後は低周波域における誘導成分が増加していた。これは素子の駆動劣化によりキャリアバランスが悪化したためであると考えられる。当日は、HOILEDsの詳細な駆動劣化の解析結果を議論する。

謝辞 本研究で用いた試料を提供して頂いた住友化学株式会社に深く感謝いたします。

文献 [1] K. Morii *et al.*, Appl. Phys. Lett. **89**, 183510 (2006). [2] 古田 他, 春季第59回応用物理学会講演予稿集, 17p-F7-15 (2012). [3] H. H. P. Gommans *et al.*, Phys. Rev. B **72**, 235204 (2005).

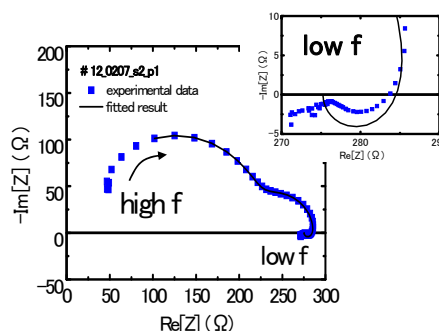


Fig. 1 Z plot at $V_{dc}=3.6$ V (The inset shows the inductive behavior in low frequency region)

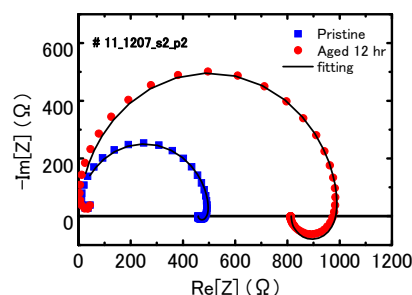


Fig. 2 Z plot for pristine and aged devices at $V_{dc} = 5.0$ V.

ベンゾチエノベンゾチオフェンを用いた塗布型有機トランジスタの高性能化 トップゲート構造における半導体層平坦化

大阪府大¹, 大阪府大分子エレクトロニックデバイス研², 広島大³, 日本化薬(株)⁴, 九大 OPERA⁵

○木村 友¹, 望月文雄¹, 永瀬 隆^{1,2}, 小林隆史^{1,2}, 瀧宮和男³, 池田征明^{4,5}, 内藤裕義^{1,2}

Osaka Pref. Univ.¹, RIMED², Hiroshima Univ.³, Nippon Kayaku Co., Ltd.⁴, OPERA, Kyushu Univ.⁵

○Y. Kimura¹, F. Mochizuki¹, T. Nagase^{1,2}, T. Kobayashi^{1,2}, K. Takimiya³, M. Ikeda^{4,5}, and H. Naito^{1,2}

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

1. はじめに

可溶性の低分子系半導体ベンゾチエノベンゾチオフェン誘導体 (C₈-BTBT) は極めて高い電界効果移動度を示すことから大きな注目を集めている。これまでに我々はスピンコート成膜による C₈-BTBT FET において、トップゲート・ボトムコンタクト (TGBC) 構造を用いることで高移動度、低閾値電圧、高い動作安定性が実現できることを報告した[1]。TGBC 構造はキャリア注入特性の改善やソース・ドレイン電極の微細化に対する優位性を持つが、半導体層の平坦化や薄膜化が難しいという問題がある。そこで本研究では、埋め込み型のソース・ドレイン電極を形成し、平坦な半導体層を有するトップゲート型 C₈-BTBT FET の作製を行ったので報告する。

2. 実験

図1に素子作製プロセスを示す。ガラス基板上に架橋剤 poly(melamine-co-formaldehyde) を添加した PVP (Poly(4-vinylphenol)) 溶液をスピンコートし、熱硬化させた [図 1 (a)]。フォトリソグラフィによりレジスト構造を形成した後 [図 1(b)], PVP 層をプラズマエッチングにより除去した [図 1(c)]。その後、ソース・ドレイン電極として Cr/Au を真空蒸着し [図 1 (d)], リフトオフすることで埋め込み型の電極基板を作製した [図 1 (e)]。作製した基板上に C₈-BTBT 溶液 (クロロベンゼン溶媒 2 wt%) をスピンコートし、乾燥させた後、CYTOP 絶縁膜をスピンコート法により成膜し、最後に Al ゲート電極を真空蒸着した [図 1 (f)]。

3. 結果及び考察

図2および図3に埋め込み型のソース・ドレイン電極を有するトップゲート C₈-BTBT FET および通常の Cr/Au 電極を有する素子の伝達特性および出力特性をそれぞれ示す。埋め込み電極を有する素子の伝達特性は殆どヒステリシスを示さず、通常の電極を有する素子と同様に高い動作安定性が得られることが分かった。また、長チャネル領域 ($L=250\text{ }\mu\text{m}$) のオンオフ比は 10^7 以上、電界効果移動度は最大で $4.9\text{ cm}^2/\text{Vs}$ を示し、図3の素子に比べて高い特性を示すことが分かった。当日は両素子の接触抵抗やチャネル移動度の違いについても議論を行う予定である。

参考文献 [1] T. Endo, T. Nagase, T. Kobayashi, K. Takimiya, M. Ikeda, and H. Naito, Appl. Phys. Express **3**, 121601 (2010).

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

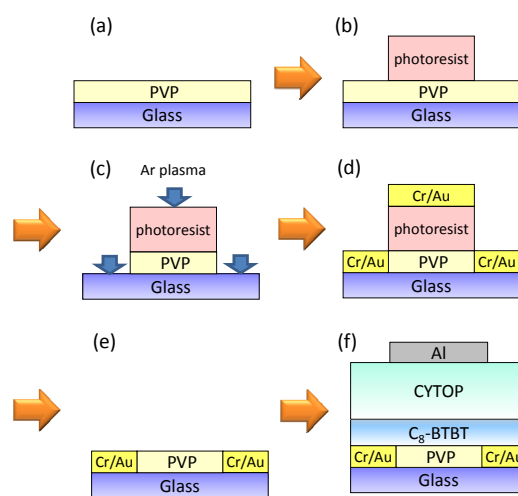


Fig. 1. Fabrication process of top-gate C₈-BTBT FETs with embedded source/drain electrodes.

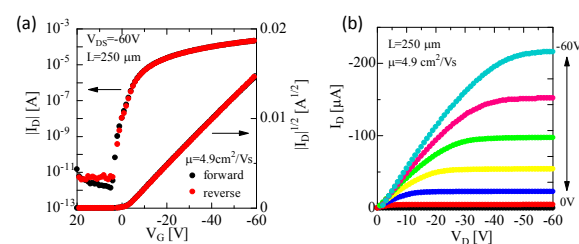


Fig. 2. (a) Transfer and (b) output characteristics of top-gate C₈-BTBT FET with embedded electrodes.

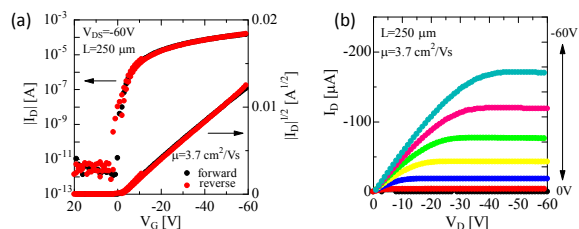


Fig. 3. (a) Transfer and (b) output characteristics of top-gate C₈-BTBT FET with conventional electrodes.

短チャネル塗布型有機薄膜トランジスタの電荷注入層挿入による移動度改善

¹大阪府大, ²大阪府大分子エレクトロニックデバイス研, ³広島大, ⁴日本化薬(株), ⁵九大 OPERA
○望月 文雄¹, 宮田 洋佑¹, 永瀬 隆^{1,2}, 小林 隆史^{1,2}, 瀧宮 和男³, 池田 征明^{4,5}, 内藤 裕義^{1,2}
¹Osaka Pref. Univ., ²RIMED, ³Hiroshima Univ., ⁴Nippon Kayaku Co., Ltd., ⁵OPERA, Kyushu Univ.
○F. Mochizuki¹, Y. Miyata¹, T. Nagase^{1,2}, T. Kobayashi^{1,2}, K. Takimiya³, M. Ikeda^{4,5}, and H. Naito^{1,2}
E-mail: mochizuki@pe.osakafu-u.ac.jp

1. はじめに 可溶性低分子系半導体である C₈-BTBT (2,7-dioctylbenzothieno[2,3-b]benzothiophene)[1]は、非常に高い正孔移動度を示すことから近年注目を集めている。これまでに我々はスピコート法を用いてトップゲート構造を有する塗布型 C₈-BTBT FET[2]を作製し、半導体層形成の溶媒を最適化することで、長チャネル素子で 4 cm²/Vs を超える電界効果移動度が達成できることを示した[3]。しかし、高移動度を有する素子では、短チャネル化に伴いチャネル抵抗が減少し、接触抵抗の影響が相対的に大きくなることで、電界効果移動度が著しく低下する[2]。接触抵抗の主な原因としては、Au の仕事関数と C₈-BTBT の HOMO 間のエネルギー差や、ソース/ドレイン(S/D)電極と基板の境界における半導体膜の構造の乱れが考えられる。本研究では、トップゲート型 C₈-BTBT FET の正孔注入層として MoO₃ を使用することで接触抵抗の低減を試みたので報告する。

2. 実験 図1にトップゲート型 C₈-BTBT FET の模式図を示す。ガラス基板上に MoO₃ 注入層を有する S/D 電極として、MoO₃(密着層)/Au(電極)/MoO₃(注入層)を真空蒸着により形成した。MoO₃ 注入層の厚さは 1 nm から 5 nm とした。続いて半導体溶液の基板に対する濡れ性向上のため UV/O₃ 処理を行った。その後、基板の上にスピコート法により各種の有機溶剤に溶解した C₈-BTBT を塗布した後、ゲート絶縁膜としてフッ素系高分子である CYTOP をスピコートにより製膜した。最後に Al ゲート電極を真空蒸着することで、トップゲート型 C₈-BTBT FET を作製した。また比較として、通常の Cr/Au の S/D 電極を有する素子も作製した。

3. 結果および考察 図2にチャネル長 5 μm の素子での電界効果移動度及び接触抵抗の MoO₃ 膜厚依存性を示す。MoO₃ 注入層を 1 nm 挿入した素子における移動度は 0.3 cm²/Vs となり、注入層を挿入しない素子に比べて向上することが分かった。電界効果移動度は MoO₃ の膜厚に対して明確な依存性を示し、1 nm を超えると移動度が低下する傾向がみられた。これは、MoO₃ が比較的高い抵抗を有することで、絶縁層としての影響が正孔のドーピング効果を上回り、MoO₃ 膜厚の増加により接触抵抗が増加するためであると考えられる。

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

参考文献 [1] H. Ebata, T. Izawa, E. Miyazaki, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Kuwabara, and T. Yui, J. Am. Chem. Soc. **129**, 15732 (2007). [2] T. Endo, T. Nagase, T. Kobayashi, K. Takimiya, M. Ikeda, and H. Naito, Appl. Phys. Express **3**, 121601 (2010). [3] 望月他, 第 59 回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集, 12-267 (2011).

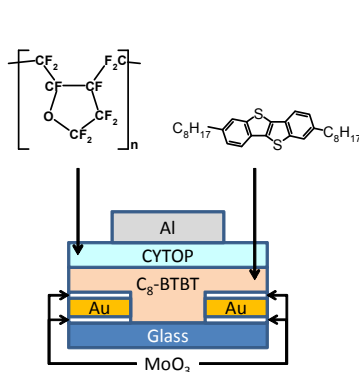


図 1 Schematic diagram of fabricated top-gate C₈-BTBT FETs with MoO₃ layers

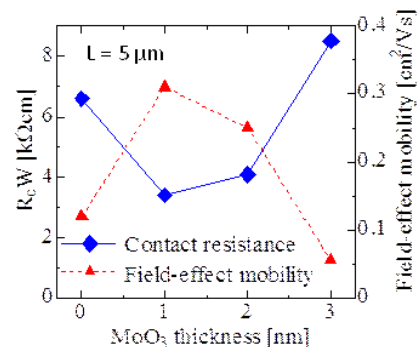


図 2 MoO₃ thickness dependence of field-effect mobility and contact resistance of top-gate C₈-BTBT FETs.

インピーダンス分光による有機薄膜太陽電池の移動度評価

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

○甲田 直也¹, 小林 隆史^{1,2}, 永瀬 隆^{1,2}, 内藤 裕義^{1,2,3}

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

○N. Kouda¹, T. Kobayashi^{1,2}, T. Nagase^{1,2}, and H. Naito^{1,2,3}

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

はじめに：近年、バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池における光電変換効率の向上が著しい。しかし、動作機構は未解明な部分が多く、このためキャリア移動度などの電子物性に関する知見は有機薄膜太陽電池特性を解明する上で重要である。インピーダンス分光(IS)法は素子の膜厚が100 nm 程度でもキャリア移動度が測定可能であり、有機薄膜太陽電池の移動度評価に適した手法である。我々は IS 法により poly(3-hexylthiophene) (P3HT)と[6,6]-pheynl C₆₀ butyric acid methyl ester (PCBM)を混合したバルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池の電子・正孔移動度を評価した[1]。本研究では IS 法により電力変換効率の異なる P3HT:PCBM 有機薄膜太陽電池における電子・正孔移動度について評価した結果を報告する。

実験：ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al 構造の素子を作製し、低温プローバ Desert Cryogenics TTP4 及び Thermal Block SB-LN2PS を用いて真空中で 340 K から 100 K まで温度を変化させながら IS 測定を行った。IS 測定には Solartron 1260 型インピーダンスアナライザおよび 1296 型誘電率測定インターフェイスを用い、暗状態下で行った。

結果：IS 法ではコンダクタンスの周波数特性で現れる走行時間効果からキャリア移動度を算出することができる。差分コンダクタンス $\omega\Delta G = \omega[G - G_1(\omega \rightarrow \infty)]$ の周波数特性における最も低周波側のピーク周波数 f_{\max} と走行時間 t_t の間には $f_{\max} = 0.48t_t^{-1}$ の関係があり、この関係から移動度が決定できる[2]。図 1 に電力変換効率(η)1.5 %の素子における $\omega\Delta G$ の周波数特性を示す。同図において 190 K から 210 K の間における低周波側の f_{\max} と高周波側の f_{\max} から算出した電子・正孔移動度の温度依存性を図 2 に示す。同図には $\eta=3.3\%$, 3.0 %, 1.5%の素子における電子・正孔移動度、 $\eta=2.5\%$, 2.1 %, 0.9%の素子における正孔移動度も示してある。300 Kにおいて電子移動度は $5 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、正孔移動度は $1 \sim 6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と求まった。以上より、電力変換効率の異なる素子において電子移動度に大きな変化は見られなかったが、正孔移動度は電力変換効率に比例して増大することが分かった。当日は光誘導吸収(PIA)によるキャリア寿命評価も踏まえ P3HT:PCBM 有機薄膜太陽電池の電力変換効率と輸送特性との相関について議論する予定である。

参考文献：[1]甲田 他, 第 59 回春期応物 講演予稿集, 12-442 (2012) [2] T. Okachi, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 8965 (2008).

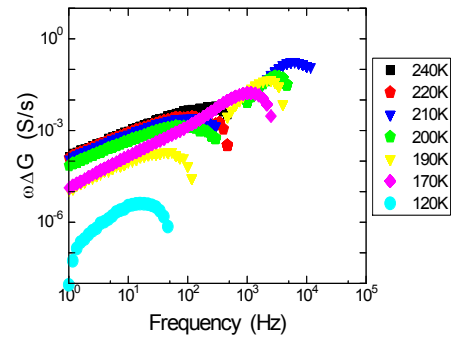


Fig. 1. Frequency dependence of $\omega\Delta G$ of P3HT:PCBM bulk heterojunction solar cells at different temperatures.

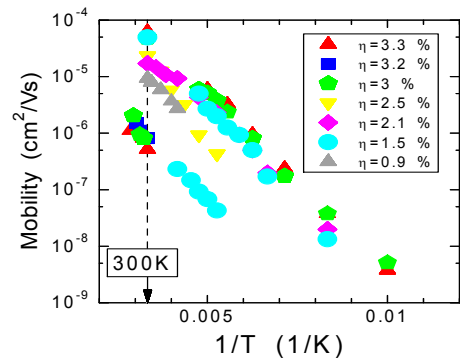


Fig. 2. Temperature dependence of electron and hole mobilities of P3HT:PCBM bulk heterojunction solar cells.

電子拡散モデルによる TC0 レス色素増感太陽電池の解析

Theoretical Study of Back Contact Dye-sensitized Solar Cells based on an electron diffusion model

○田島 昇一¹, 永瀬 隆^{1,2,4}, 小林 隆史^{1,2,4}, 柳田 真利^{3,4}, 韓 礼元^{2,3,4}, 内藤 裕義^{1,2,4}

¹大阪府大院工, ²大阪府大分子エレクトロニックデバイス研, ³物材機構, ⁴JST-CREST

○S. Tajima¹, T. Nagase^{1,2,4}, T. Kobayashi^{1,2,4}, M. Yanagida^{3,4}, L. Han^{2,3,4}, H. Naito^{1,2,4}

¹Osaka Pref. Univ., ²RIMED, ³NIMS, ⁴JST-CREST

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

1. はじめに

Back Contact 型 DSC (BCDSC) は作製の際に ITO を使用しないことから、従来型の DSC (Front Contact 型) に比べ低コスト、高効率な素子を実現することが出来る[1]。しかし、最大変換効率は従来型の Front Contact 型の 7 割程度にとどまっている(8.0 %)[2]。これまで我々は二つの構造の効率の違いを酸化チタン中の電子拡散によって説明し、電子拡散長 L の大きさが効率の違いに大きく寄与していることを見出した[3]。本報告では電子拡散モデルから DSC の電流電圧特性および変換効率を計算し、二つの構造の違いについて考察したので報告する。

2. 解析

DSC と BCDSC において電流電圧特性は電子拡散モデルから次式で表すことができる。

$$J = J_{\text{light}} - \frac{qDn_0 \sinh(\frac{d}{L})}{L \cosh(\frac{d}{L})} (e^{qV/kTm} - 1) \quad (1)$$

ただし、 J_{light} は光電流、 D は酸化チタン中の拡散係数、 n_0 は暗状態の電子密度、 d は酸化チタン層の膜厚、 L は電子拡散長、 m は理想ダイオード因子である。 J_{light} は Front Contact と Back Contact の場合で値が異なりそれぞれ (2), (3) 式で表すことができる[3]。

$$J_{\text{light}}(\text{FC}) = q\Phi \frac{\left[-L\alpha \cosh(\frac{d}{L}) + \sinh(\frac{d}{L}) + L\alpha \exp(-\alpha d) \right] L\alpha}{(1 - L^2\alpha^2) \cosh(\frac{d}{L})} \quad (2)$$

$$J_{\text{light}}(\text{BC}) = q\Phi \frac{\left[L\alpha \cosh(\frac{d}{L}) + \sinh(\frac{d}{L}) - L\alpha \exp(\alpha d) \right] L\alpha \exp(-\alpha d)}{(1 - L^2\alpha^2) \cosh(\frac{d}{L})} \quad (3)$$

α は吸収係数、 Φ は光強度である。Table. 1 に示す物理量を用い、電子拡散長 L を変化させて DSC の電流電圧特性および変換効率を計算した。

Table. 1 Physical quantities of DSC

D [cm^2s^{-1}]	n_0 [cm^{-3}]	d [μm]	m	Φ [mW/cm^2]
1.00E-05	1.00E+17	20	2.5	100

3. 結果および考察

拡散長 L を変化させた際の変換効率を Fig. 2 に示す。同図から、電子拡散長が同じである場合、Back Contact 構造は Front Contact に比べ効率が低いことが分かる。

次に計算した電流電圧特性($\eta = 10$ % のとき)を Fig. 1 に示す。このとき電子拡散長 L は Front Contact の場合は $8.6 \mu\text{m}$ であるのに比べ、Back Contact の場合は $13.3 \mu\text{m}$ であり Front Contact 型よりも大きな電子拡散長が必要であることがわかった。

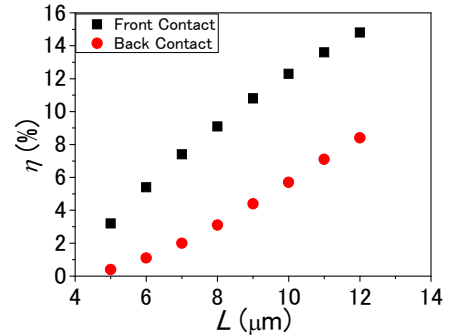


Fig. 1 J - V characteristics of DSC and BCDSC

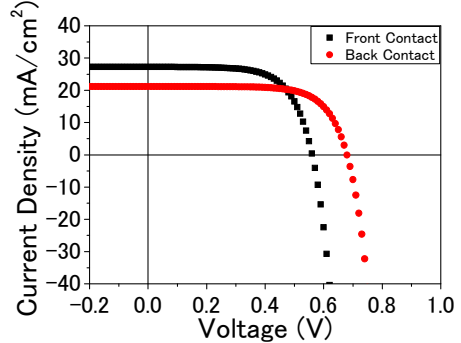


Fig. 2 Dependence of electron diffusion length on power conversion efficiency DSC and BCDSC

参考文献

- [1] N. Fuke *et al.* Jpn. J. Appl. Phys. **46**, 420 (2007).
- [2] N. Fuke *et al.* J. Appl. Phys. **104**, 64307(2008).
- [3] 田島 他, 春季第 59 回応用物理学会 講演予稿集, 16p-GP9-8 (2012).

発 行	大阪府立大学 21 世紀科学研究機構 分子エレクトロニクスデバイス研究所 http://fock.c.s.osakafu-u.ac.jp/~shiro/RIMED/index.html
第 12 回研究会 実行委員	内藤裕義（工学研究科） 小関史朗（理学系研究科・所長） 池田 浩（工学研究科） 八木繁幸（工学研究科）
発行日	2012 年 11 月 5 日
問い合わせ先	ホームページを参照してください.
