

平成21年(2009年)度 活動実績報告書 21世紀科学研究機構

部局名	21世紀科学研究機構	機構長	安保 正一（学術研究担当理事）
研究所名	分子エレクトロニック デバイス研究所	代表者名	小関 史朗
研究所整理号番号		内線	shiro@c.s.osakafu-u.ac.jp (4121)
1. 平成21年度の 活動目標	本年度は、定期的な会議および研究会の開催。 メンバー間の研究内容の相互理解と次年度以降の活動計画立案。 研究活動資金申請の準備等。		
2. 活動実績	1. コアメンバーによる会議（第8～22回） 2. 研究会を4度開催した（第3～6回）。 3. 第7回研究会を平成22年度6月に開催することにし、準備を進めた。 4. 研究活動資金の申請を行ったが、残念ながら取得できなかった。		
3. 発表した成果 （論文、雑誌、 新聞、その他）	1) 原著論文および総説：特に研究所関連とその他の区別をしていないので、総数37報と報告しておきます。詳細は平成21年度報告書を参照（あるいは各研究グループのホームページを参照）。		
	2) 同様に国際学会発表総数54件、国内発表総数172件。詳細は平成21年度報告書を参照（あるいは各研究グループのホームページを参照）。		
	3) 特許2件 名称：蛍光増白剤及びそれを用いた白色樹脂組成物。池田 浩，吉本裕一，水野一彦。出願日：平成21年7月31日。特許出願番号：特願2009-178984。 名称：化学物質発光評価方法及びその方法を実行する化学物質発光評価装置。池田 浩，松井康哲，水野一彦，秋元郁子，神野賢一。出願日：平成21年8月17日。特許出願番号：特願2009-188501		
	4) 有機EL材，発光効率4倍 -大阪府大 基礎実験 X線照射で電子分離-。池田 浩。日経産業新聞。平成21年4月7日。 世界初の有機ラジカルEL 発光効率4倍・大幅コスト低減可能。大阪府立大 池田 浩。化学工業日報。平成21年4月10日。		
	5) その他 大阪府立大学産学官連携フェア2009にて発表。 大阪府立大学21世紀科学研究機構より出版の本に寄稿（第3章）。		
4. 今後への希望	研究会開催費用の補填をお願いしたい。 企業訪問など企業との交流資金をお願いしたい。 （現在は、共催をお願いしたり、持ち出しになっているので、活動に制限がある）		
5. 継続の希望	あり		

大阪府立大学 21世紀研究所

「分子エレクトロニックデバイス研究所」

The Research Institute for Molecular Electronic Devices (RIMED)

## 2009 年度報告書

所長 小関 史朗

2010 年 4 月 28 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

研究会ポスター・要旨など

## 1. 体制について

2010年3月31日時点の研究所代表者を含む研究員を以下に示す。客員教授と客員研究員を含む合計12名により組織されている。

1	所属	理学系研究科分子科学専攻
	職・氏名	教授・小関 史朗
	連絡先	(内) 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	教授・中澄 博行
	連絡先	(内) 5798, 072-254-9320, 居室: B5-5A07
	E-mail	nakazumi@chem.osakafu-u.ac.jp

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

## 2. 2009 年度活動状況

### (1) 運営委員会

第 8 回昼食会議	日時	4 月 14 日 (火) 12:00～13:00
第 9 回昼食会議	日時	4 月 22 日 (水) 12:00～13:00
第 10 回昼食会議	日時	5 月 11 日 (月) 12:00～13:00
第 11 回昼食会議	日時	5 月 27 日 (水) 12:00～13:00
第 12 回昼食会議	日時	6 月 17 日 (水) 12:00～13:00
第 13 回昼食会議	日時	7 月 15 日 (水) 12:00～13:00
第 14 回昼食会議	日時	8 月 7 日 (水) 12:00～13:00
第 15 回昼食会議	日時	8 月 24 日 (水) 12:00～13:00
第 16 回昼食会議	日時	9 月 25 日 (金) 12:00～13:00
第 17 回昼食会議	日時	10 月 20 日 (火) 12:00～13:00
第 18 回昼食会議	日時	11 月 10 日 (火) 12:00～13:00
第 19 回昼食会議	日時	12 月 8 日 (火) 12:00～13:00
第 20 回昼食会議	日時	1 月 18 日 (月) 12:30～13:30
第 21 回昼食会議	日時	2 月 16 日 (火) 12:00～13:00
第 22 回昼食会議	日時	3 月 24 日 (水) 12:00～13:00

## (2) 研究会

【第3回研究会】有機太陽電池の今後と展望—機能性 $\pi$ 電子系の基礎と応用—

場 所 大阪府立大学中之島サテライト講義室

日 時 平成21年6月1日(月)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

共 催 大阪府立大学大学院理学系研究科

プログラム

1:00 ~ 1:10 開会のごあいさつ 内藤 裕義

1:10 ~ 2:10 “複素多環系蛍光性色素の分子配列・配向性の制御と  
色素増感太陽電池の光電変換特性” 大山 陽介(広島大学)

2:10 ~ 3:10 “色素増感太陽電池の高効率化” 韓 礼元(物質・材料研究機構)

3:30 ~ 4:30 “超高純度有機半導体を用いた高効率有機薄膜太陽電池”  
平本 昌宏(分子科学研究所)

4:30 ~ 5:30 “バルクヘテロ接合を用いた高分子系有機薄膜太陽電池”  
山成敏広, 當摩哲也, 吉田郵司(産業技術総合研究所)

ホームページ <http://fock.c.s.osakafu-u.ac.jp/~shiro/RIMED/20090601/>

【大阪府立大学産学官連携フェア 2009】

場 所 大阪産業創造館

日 時 2009年9月28日

タイトル 分子エレクトロニックデバイス研究所の紹介

【第4回研究会】第20回応用化学セミナー

場 所 大阪府立大学 B5 棟-1B-38

日 時 2009年10月6日(火) 16:00~17:00

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

後 援 大阪府立大学ニュー・フロンティア材料研究会

タ イ ト ル Biocidal Conjugated Polyelectrolytes: Scope, Mechanisms, and Applications

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

【第5回研究会】RIMED シーズ発掘講演会

場 所 大阪府立大学学術交流会館・多目的ホール

日 時 平成21年11月13日(金)午後1時半より

主 催 大阪府立大学分子エレクトロニックデバイス研究所

共 催 大阪府立大学ニュー・フロンティア材料研究会

開催趣旨 分子エレクトロニックデバイス研究所の最新の研究成果を本学大学  
院生から口頭・ポスターで発表させていただきます。産学連携による

共同研究のシーズになることを願っております。

#### プログラム

- 1:30 ～ 1:40 “開会のごあいさつ” 内藤 裕義 (工学研究科)
- 1:40 ～ 2:00 “有機 EL デバイスの理論的研究” 浜村 秀平 (理学系研究科)
- 2:00 ～ 2:20 “テトラチエニルエテンの環化による新規  $\pi$  共役システムの構築とその光および電気化学的特性の評価”  
岸上 奈央 (工学研究科)
- 2:20 ～ 2:40 “アリールエチニルシラン類の蛍光特性”  
藤井 隆行 (工学研究科)
- 2:40 ～ 3:00 “新規赤色りん光性イリジウム錯体を用いた高分子 EL 素子の作製と特性評価” 辻元 英孝 (工学研究科)
- 3:20 ～ 3:40 “オリゴカルバゾール骨格を配位子に含むりん光性白金錯体の合成と有機 EL への応用” 寺尾 洋人 (工学研究科)
- 3:40 ～ 4:00 “可溶性低分子半導体を用いた塗布型有機トランジスタの作製と評価” 和久田 翔悟 (工学研究科)
- 4:00 ～ 4:20 “P3HT:PCBM 有機薄膜太陽電池のインピーダンス分光”  
長谷 紘行 (工学研究科)
- 4:30 ～ ポスター&懇親会 (その他, 関連ポスター発表あり)
- ～ 7:00 “閉会のごあいさつ” 小関 史朗 (理学系研究科)

#### 【第 6 回研究会】Boudjouk 教授講演会

場 所： 大阪府立大学 B 1 1 棟 2 0 1 号室

日 時： 平成 2 2 年 3 月 2 3 日 午前 1 1 時～

主 催：大阪府立大学 分子エレクトロニクスデバイス研究所

協 賛：大阪府立大学 ニューフロンティア材料研究会

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

講演者 Prof. Philip Boudjouk (North Dakota State University)

#### (3) 成果発表状況

##### 【総説・学術論文】

- 1) “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**, 147, 139-144.
- 2) “Theoretical Study on Phosphorescent Materials for Organic Electro-Luminescent Devices”, Shiro Koseki, Toshio Asada, and Takeshi Matsushita. *J. Comp. Theoret. Nanoscience*, **2009**, 6, 1352-1360.
- 3) “Theoretical Study on the Absorption Spectra of *fac*-Ir(ppy)<sub>3</sub> in the Amorphous Phase of Organic Electro-Luminescent Devices”, Toshio Asada, Syuhei Hamamura,

Takeshi Matsushita, and Shiro Koseki. *Research on Chemical Intermediates*, **2009**, 35(8-9), 851-863.

- 4) "Spin-Orbit Coupling Effects in Dihydrides of Third-Row Transition Elements II. Interplay of Nonadiabatic Coupling in Dissociation Path of Rhenium Dihydride", Shiro Koseki, Noriyuki Shimakura, Yuichi Fujimura, Toshio Asada, and Hirohiko Kono. *J. Chem. Phys.* **2009**, 131, 044122-1~8.
- 5) "Ultrafast Radiationless Transition Pathways through Conical Intersections in Photo-Excited 9H-Adenine", Walid Mohamed Ibrahim Hassen, Wilfredo Credo Chung, Noriyuki Shimakura, Shiro Koseki, Hirohiko Kono, and Yuichi Fujimura, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, in press.
- 6) Regioselective photoalkylation of 2-cyano-6-methoxynaphthalene by methoxy-substituted 1,2-diarylcyclopropanes. Maeda, H.; Matsuda, S.; Mizuno, K. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2009**, 206(2), 129-133.
- 7) Multi-Input/Multi-Output Molecular Response System Based on the Dynamic Redox Behavior of 3,3,4,4-Tetraaryldihydro[5]helicene Derivatives: Reversible Formation/Destruction of Chiral Fluorophore and Modulation of Chiroptical Properties by Solvent Polarity. Suzuki, T.; Ishigaki, Y.; Iwai, T.; Kawai, H.; Fujiwara, K.; Ikeda, H.; Kano, Y.; Mizuno, K. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 9434-9441.
- 8) Synthesis and Photoluminescence Properties of  $\pi$ -Extended Fluorene Derivatives: The First Example of a Fluorescent Solvatochromic Nitro-Group-Containing Dye with a High Fluorescence Yield. Hidehiro Kotaka, Gen-ichi Konishi, Kazuhiko Mizuno. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 181-184.
- 9) Concerted Quantum Effects of Electronic and Nuclear Fluxes in Molecules. Barth, I.; Hege, H.-C.; Ikeda, H.; Kenfack, A.; Koppitz, M.; Manz, J.; Marquardt, F.; Paramonov, G. K. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 481, 118-123.
- 10) Synthesis and Solvatochromatic properties of 9-(4-Aminophenylethynyl)-10-(4-nitrophenylethynyl)anthracene. Imoto, M.; Takeda, M.; Tamaki, A.; Taniguchi, H.; Mizuno, K. *Res. Chem. Intermed.* **2009**, 35(8-9), 957-964.
- 11) Photochromic Behavior of Tetrathienylethene in Condensed Systems. Attempts to Control 1,2-Dyotropic Rearrangement of the Closed Isomer. Ikeda, H.; Kawabe, A.; Sakai, A.; Namai, H.; Mizuno, K. *Res. Chem. Intermed.* **2009**, 35(8-9), 893-908.
- 12) UV Absorption and Fluorescence Properties of Fused Aromatic Hydrocarbons Having Trimethylsilyl, Trimethylgermyl, and Trimethylstannyl Groups. Maeda, H.; Ishida, H.; Inoue, Y.; Merpuge, A.; Maeda, T.; Mizuno, K. *Res. Chem. Intermed.* **2009**, 35(8-9), 939-948.
- 13) Photodimerization and Photooxygenation of 9-Vinylcarbazole Catalyzed by Titanium Dioxide and Magnesium Perchlorate. Maeda, H.; Yamamoto, M.; Nakagawa, H.; Mizuno, K. *Chin. Chem. Lett.* **2010**, 21(3), 365-368.
- 14) Contrasting Intermolecular and Intramolecular Exciplex Formation of a



- 1,4-Dicyano-2-methylnaphthalene-N,N-Dimethyl-p-toluidine Dyad. Imoto, M.; Ikeda, H.; Fujii, T.; Taniguchi, H.; Tamaki, A.; Takeda, M.; Mizuno, K. *Org. Lett.* **2010**, *12*, in press.
- 15) Colorimetric and Fluorometric Sensing of the Lewis Acidity of a Metal Ion by Metal-ion Complexation of Imidazo[1,2-a]pyrazin-3(7H)-ones. HiraNo, T.; Sekiguchi, T.; Hashizume, D.; Ikeda, H.; Maki, S.; Niwa, H. *Tetrahedron* **2010**, *66*, in press.
  - 16) Effects of Magnesium Salts on Photoinduced Electron Transfer Reaction between Ammonia, 2,5-Dimethyl-2,4-hexadiene, and 9-Cyanoanthracene. Ohashi, M.; Kano, Y.; Ikeda, H.; Mizuno, K. *Tetrahedron* **2010**, *66*, in press.
  - 17) Photochemical Formal Alkadiene Insertion into Aromatic C-CN Bond Using Cyanide Ion as a Catalyst. Ohashi, M.; Maeda, H.; Mizuno, K. *Chem. Lett.* **2010**, *39*(4), in press.
  - 18) Direct Synthesis of Functional Novolacs and Their Polymer Reactions. G. Konishi, T. Tajima, T. Kimura, Y. Tojo, K. Mizuno, Y. Nakamoto. *Polymer Journal* **2010**, *42*, in press.
  - 19) Electroabsorption study of ordered polyfluorene thin films: Origin of oscillatory structure near the bottom of the continuum state. T. Endo, T. Kobayashi, T. Nagase, S. Murakami, and H. Naito. *Phys. Rev. B* **81**, 075203 (2010).
  - 20) Synthesis and Crystallochromy of 1,4,7,10-Tetraalkyltetracenes: Tuning of Solid-State Optical Properties of Tetracenes by Alkyl Side-Chain Length. C. Kitamura, Y. Abe, T. Ohara, A. Yoneda, T. Kawase, T. Kobayashi, H. Naito, and T. Komatsu. *Chem. A Eur. J.* **16**, 890-898 (2010).
  - 21) Impedance spectroscopy measurements of charge carrier mobility in 4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl thin films doped with tris(2-phenylpyridine) iridium. S. Ishihara, T. Okachi, and H. Naito. *Thin Solid Films* **518**, 452-456 (2009).
  - 22) Weak anchoring of nematic liquid crystals on photo-induced surface relief gratings of organic polysilane. T. Nanba, H. Naito, K. Matsukawa, A. Sugimura. *Thin Solid Films* **518**, 767-770 (2009).
  - 23) Effective Rotational Viscosity of Vertical Alignment Nematic Liquid Crystal Cells. Y. Iwata, H. Naito, H. Ichinose, M. Klasen-Memmer, K. Tarumi. *MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS* **516**, 228-232 (2010).
  - 24) The origin of anomalous optical conductivity in metallic polymers: A unified model. K. Shimakawa, H. Naito, and S. O. Kasap. *Phil. Mag. Lett.* **89**, 673-681 (2009).
  - 25) Low Refractive Index of Polysilane-Silica Nanoparticle Hybrids and Their Application for Anti-reflection Films. K. Matsukawa, Y. Matsuura, Y. Michiwaki, M. Chikaraishi, and H. Naito. *J. Photopolym. Sci. Tec.* **22**, 307-309 (2009).
  - 26) Photovoltaic properties of bisazomethine dye thin films. T. Hosokai, T. Aoyama,

- T. Kobayashi, A. Nakao, and S. Matsumoto. *Chem. Phys. Let.* 487, 77-80 (2010).
- 27) Preparation, Crystal Structure, and Solid-state Fluorescence of a CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> Solvate Crystal of 6,13-Bis(*t*-butylphenyl)-2,3,9,10-tetrapropoxypentacene. C. Kitamura, T. Naito, A. Yoneda, T. Kobayashi, H. Naito, and T. Komatsu. *Chem. Let.* 38, 600-601 (2009).
- 28) Device Characteristics of Nanoscale Organic Field-Effect Transistor. T. Nagase, T. Hirose, S. Nishigami, T. Kobayashi, R. Ueda, A. Otomo, and H. Naito. *Proceedings of The 16th International Display Workshops*, 1785-1788 (2009).
- 29) Determination of Localized-State Distributions in Polyfluorene-based Light-Emitting layer by Impedance Spectroscopy. H. Hase, T. Okachi, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito. *Proceedings of The 16th International Display Workshops 2009*, 1069-1072 (2009).
- 30) Simultaneous Determination of Anchoring Energy and Elastic Constants of Nematic Liquid Crystals by Capacitance Measurement. K. Iwaya, H. Naito, H. Ichinose, M. Klasen-Memmer, and K. Tarumi. *Proceedings of the 16th International Display Workshops*, 229-232 (2009).
- 31) 有機高分子トランジスタとアモルファスゲート絶縁膜の開発. 永瀬 隆, 濱田 崇, 山崎沙織, 小林隆史, 渡辺 充, 松川公洋, 内藤裕義. 日本学術振興会アモルファス・ナノ材料第 147 委員会 第 107 回研究会資料 14-18 (2010).
- 32) 垂直配向ネマチック液晶セルの過渡応答－フロー効果と過渡電流－. 内藤裕義、岩田洋典、井上 勝、一ノ瀬秀男、Melanie Klasen-Memmer、樽見和明. 液晶学会誌 14, 22-31 (2010).
- 33) 巻頭言. 内藤裕義. 応用物理学会 有機ナノ界面制御素子研究会討論集 Nice 2009-3,4.
- 34) “Pure Red Electroluminescence from Novel Heteroleptic Cyclometalated Platinum(II) Emitters Embedded in Polyvinylcarbazole”, Hidetaka Tsujimoto, Yoshiaki Sakurai, Shigeyuki Yagi, Yuichiro Honda, Hotaka Asuka, Hiroto Terao, and Takeshi Maeda, *Hirokyu Nakazumi, Synth. Met.*, 2010, 160 (7-8), 615-620.
- 35) “Photoluminescent Properties of Heteroleptic Cyclometalated Platinum(II) Complexes Bearing 1,3-Bis(3,4-dibutoxyphenyl)propane-1,3-dione as an Ancillary Ligand”, Hidetaka Tsujimoto, Shigeyuki Yagi, Yuichiro Honda, Hiroto Terao, Takeshi Maeda, Hirokyu Nakazumi, and Yoshiaki Sakurai, *J. Lumin.*, 2010, 130 (2), 217-221.
- 36) “Novel Freebase and Zinc Bilinone Dimers with Optically Active Peripheral Groups. Synthesis and Application to Chiral Nematic Induction in a Nematic Mesophase”, Shigeyuki Yagi, Takuro Matsunaga, Katsushi Hamakubo, and Hirokyu Nakazumi, *Res. Chem. Intermediates*, 2009, 35 (8-9), 1033-1052.
- 37) 分子サイズの電気回路－分子設計・合成から評価まで－, 小関史朗, 池田浩, 八木繁幸, 内藤裕義. 大阪府立大学 21 世紀科学研究機構, 第 3 章, **2010**.

## 【国際学会発表等】

- 1) “Theoretical Study on Phosphorescent Materials for Organic Electro-Luminescent Devices”, Shiro Koseki, Takeshi Matsushita, and Toshio Asada. *Fourth East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced materials*, **Keynote Lecture**, Osaka, Japan, June **2009**.
- 2) “Theoretical Investigations of Proton Transfer Reaction in Hydrated Nitrosonium Ions”, Toshio Asada and Shiro Koseki. *13th International Congress on Quantum Chemistry*, **C5**, Helsinki, Finland, June **2009**.
- 3) “Spin-Orbit Coupling Effects in Dihydrides of Third-Row Transition Elements II. Interplay of Nonadiabatic Coupling in Dissociation Path of Rhenium Dihydride”, Shiro Koseki, Noriyuki Shimakura, Yuichi Fujimura, Toshio Asada, and Hirohiko Kono. *13th International Congress on Quantum Chemistry*, **C67**, Helsinki, Finland, June **2009**.
- 3) “Spin-Orbit Coupling Effects in OsH<sub>4</sub>, HgH<sub>4</sub>, and ReH<sub>4</sub>”, Shiro Koseki. *The Meeting of JSPS Bilateral Joint Projects*, Freie Universität Berlin, Berlin, Nov. 24, **2009**.
- 4) “Theoretical Study on Phosphorescent Materials for Organic Electro-Luminescent Devices”, Shiro Koseki. *The Meeting of JSPS Bilateral Joint Projects*, Universität zu Köln, Köln, Nov. 27, **2009**.
- 5) “QM/MM MD Simulation of Ir(ppy)<sub>3</sub>-CBP and (LiF)<sub>4</sub>-Alq<sub>3</sub> layers in Organic Electro- Luminescent Devices”, Shuhei Hamamura, Ken-ichi Oha, Toshio Asada, Shiro Koseki, *The 3rd International Symposium on “Molecular Theory for Real Systems”*, **40**, Kyoto, Japan, Jan. **2010**.
- 6) Organic Radical Light-emitting Diode: A New Device Utilizing Triplet-Triplet Thermoluminescence of the Excited Trimethylenemethane Biradical. Hiroshi Ikeda, Hayato Namai, Yosuke Hoshi, Nobuyuki Kato, Yoshii Morishita, YasuNori Matsui, Kazuhiko MizuNo. *The Forth East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (EAS4)* 平成 21 年 6 月 2-5 日.
- 7) Synthesis and Characterization of [3.3](1,3)Pyrenophane Derivative. Rikiya Ishibashi, Hajime Maeda, Kazuhiko MizuNo. Educational Exchange Program between Zhejiang University of Technology and Osaka Prefecture University (中国浙江工业大学との学生交流教育プログラム). 平成 21 年 7 月 3 日.
- 8) Substituent Effects on Luminescent Properties of Diarylmethanoborane Difluorides in the Solid State. Hiroshi Ikeda, Yuichi Yoshimoto, Kazuhiko MizuNo. *The 18th International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds (18th ISPPCC)*. 平成 21 年 7 月 4-9 日.
- 9) Syntheses and fluorescence properties of silylethynyl-substituted naphthalenes. Kazuhiko MizuNo, Hajime Maeda, Tomohiro Maeda, Keita Minamida, Takayuki

Fujii. The 18th International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds (18th ISPPCC). 平成 21 年 7 月 4-9 日.

- 10) Photochemical Selective MoNoalkylation of Active Methylene Compounds. Maki Ohashi, Keisuke Nakatani, Hajime Maeda, Kazuhiko Mizuno. Joint Conference of The 4th International Conference on Green and Sustainable Chemistry (GSC-4) & the 2nd AsiaNoceanian Conference on Green and Sustainable Chemistry (AOC-2). 平成 21 年 8 月 20-24 日.
- 11) One-step Synthesis of Benzotriquinane Skeleton via Intramolecular Photocycloaddition of Alkenes and Alkynes to 1-Cyanonaphthalene. Kazuhiko Mizuno. International Meeting on Interdisciplinary Chemistry 2009 at Ikaho. 平成 21 年 9 月 18-19 日.
- 12) Organic Radical Light-emitting Diode: A New Device Utilizing Triplet-Triplet Thermoluminescence of the Excited Trimethylenemethane Biradical. Hiroshi Ikeda. International Meeting on Interdisciplinary Chemistry 2009 at Ikaho. 平成 21 年 9 月 18-19 日.
- 13) Photochemical MoNoalkylation of Active Methylene Compounds. Maki Ohashi, Keisuke Nakatani, Hajime Maeda, Kazuhiko Mizuno. 第 2 回 Hope ミーティング. 平成 21 年 9 月 27 日-10 月 1 日.
- 14) Intramolecular Photocycloaddition of Alkenes and Alkynes to 1-Cyanonaphthalenes. Kazuhiko Mizuno. The 6th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience (Joint Meeting with the 2009 International Conference on Frontier Photoscience and Functional Materials). 平成 21 年 10 月 30 日-11 月 3 日.
- 15) Substituent Effects on Thermoluminescence of Trimethylenemethane (TMM) Biradicals: Geometries and Electronic Structures in the Excited State. Yasunori Matsui, Hiroshi Ikeda, Hayato Namai, Kazuhiko Mizuno. The 6th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience (Joint Meeting with the 2009 International Conference on Frontier Photoscience and Functional Materials). 平成 21 年 10 月 30 日-11 月 3 日.
- 16) 1,5-Hexadiene Substituted by Hexaarylbiimidazolyl (HABI) : A Probe into the Reaction Mechanism of the Cope Rearrangement. Hiroshi Ikeda, Kazuki Matsuo, Kazuhiko Mizuno. The 6th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience (Joint Meeting with the 2009 International Conference on Frontier Photoscience and Functional Materials). 平成 21 年 10 月 30 日-11 月 3 日.
- 17) Transient Absorption Spectroscopy of Tetramethylenethane (TME)-type Biradical and Radical Cation Intermediates. Yusuke Kano, Hiroshi Ikeda, Koshiro Ochiai, Yasutake Takahashi, Kazuhiko Mizuno. The 6th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience (Joint Meeting with the 2009 International Conference on Frontier Photoscience and Functional Materials). 平成 21 年 10 月 30 日-11 月 3 日.

目.

- 18) One-step Synthesis of Benzotriquinane Skeleton via Intramolecular Photocycloaddition of Alkenes and Alkynes to Naphthalenes. Kazuhiko Mizuno, Hajime Maeda, Naoki Negoro, Kouhei Enya, and Hirofumi Mukae. The Eleventh International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-11). 平成 21 年 11 月 9-13 日.
- 19) Tandem  $\alpha$ -Monoalkylation of Propanedinitrile via Photochemical Three-Component Coupling. Maki Ohashi, Keisuke Nakatani, Hajime Maeda, and Kazuhiko Mizuno. The Eleventh International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-11). 平成 21 年 11 月 9-13 日.
- 20) Organic Radical Light-Emitting Diode (ORLED): a New OLED Inspired by Triplet-Triplet Thermoluminescence of Trimethylenemethane Biradical. Hiroshi Ikeda, Hayato Namai, Nobuyuki Kato, Yasunori Matsui, and Kazuhiko Mizuno. The Eleventh International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-11). 平成 21 年 11 月 9-13 日.
- 21) Intramolecular Photocycloaddition of Arylcyclopropanes to Naphthalene and Phenanthrene Rings. Hajime Maeda, Shoji Matsuda, Hisashi Sakurai, Kazuhiko Mizuno, and Masahito Segi. The Eleventh International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-11). 平成 21 年 11 月 9-13 日.
- 22) The Mechanism for the Thermal and Photoinduced Electron-transfer Cope Rearrangement of 1,5-Hexadienes. Hiroshi Ikeda. The Meeting of JSPS Bilateral Joint Projects at Berlin. 平成 21 年 11 月 25 日.
- 23) Thermoluminescence and an Organic Radical Light-Emitting Diode (ORLED) Based on Triplet-Triplet Fluorescence of the Trimethylenemethane Biradical. Hiroshi Ikeda. The Meeting of JSPS Bilateral Joint Projects at Berlin. 平成 21 年 11 月 27 日.
- 24) Highly Emissive Aromatic Compounds Bearing Silyethynyl Groups. Kazuhiko Mizuno. 1st International Forum on Photoenergy Future (IFPF). 平成 21 年 12 月 11-13 日.
- 25) Hammett Plot Analyses of Emission Properties of Diaryltrimethylenemethane Biradicals and Diarylethyl Radicals. Yasunori Matsui, Hiroshi Ikeda, Hayato Namai, Kazuhiko Mizuno. The 12th Kyushu International Symposium on Physical Organic Chemistry. 2009 年 12 月 15-18 日.
- 26) Creation of "Organic Radical Light-emitting Diode" Utilizing a Twisted Species with Two  $\pi$ -Spaces, Phenyl-substituted Trimethylenemethane (TMM)-type Biradical. Hiroshi Ikeda and Kazuhiko Mizuno. 1st International Symposium on Emergence of Highly Elaborated  $\pi$ -space and its Function. 平成 21 年 12 月 18-19 日.
- 27) Solid-State Fluorescence Behavior of Diarylmethanoboron Difluorides Depending on the Size of Substituents. Hiroshi Ikeda, Yuichi Yoshimoto and

Kazuhiko Mizuno. 1st International Symposium on Emergence of Highly Elaborated  $\pi$ -space and its Function. 平成 21 年 12 月 18-19 日.

- 28) Molecular Geometry and Orbital Interaction of 1,4-Diarylbiphenyl Radical Cation Generated by Photoinduced Electron-Transfer Reaction. Hiroshi IKEDA, Naoki UMEMOTO, Takahiro KANEI, Kazuhiko MIZUNO. 1st International Symposium on Emergence of Highly Elaborated  $\pi$ -space and its Function. 平成 21 年 12 月 18-19 日.
- 29) Synthesis and Crystallochromy of 1,4,7,10-Tetraalkyltetracenes: Tuning of Solid-State Optical Properties of Tetracenes by Alkyl Chain Length. C. Kitamura, Y. Abe, T. Ohara, A. Yoneda, T. Kawase, T. Kobayashi, H. Naito. Fourth East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (Osaka, Japan, June, 2009).
- 30) EXCITED-STATE STRUCTURES OF ORDERED AND DISORDERED POLYFLUORENE THIN FILMS. T. Endo, T. Kobayashi, T. Nagase, S. Murakami, and H. Naito. European Conference on Molecular Electronics 2009 (Copenhagen, Denmark, September 2009).
- 31) Downscaling of Organic Field-Effect Transistors into Sub-100 nm Regime. T. Hirose, T. Nagase, S. Nishigami, T. Kobayashi, R. Ueda, A. Otomo, and H. Naito. The 1<sup>st</sup> Asian Conference on Organic Electronics (Fukuoka, Japan, September, 2009).
- 32) Low-temperature behavior of charge transport in organic semiconductors studied by field-effect measurements. T. Banno, H. Hatta, S. Nishigami, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito. The 1<sup>st</sup> Asian Conference on Organic Electronics (Fukuoka, Japan, September, 2009).
- 33) Photodegradation dynamics of polyfluorene thin films studied by means of photoluminescence spectroscopy. M. Nakagawa, T. Kobayashi, T. Nagase, and H. Naito. The 1<sup>st</sup> Asian Conference on Organic Electronics (Fukuoka, Japan, September, 2009).
- 34) Electroabsorption study of excited-state structure in highly-ordered polyfluorene thin films. T. Kobayashi, T. Endo, T. Nagase, S. Murakami, and H. Naito. The 1<sup>st</sup> Asian Conference on Organic Electronics (Fukuoka, Japan, September, 2009).
- 35) Origin of fast response of vertically aligned nematic liquid crystal cells. H. Naito, Y. Iwata, M. Inoue, H. Ichinose, M. Klasen-Memmer and K. Tarumi. 【Invited】. Liquid Crystal & self-assembly Workshop 2009 (LCsa 2009) (Kuala Lumpur, Malaysia, October, 2009).
- 36) Device Characteristics of Short-Channel Organic Field-Effect Transistors. T. Hirose, T. Nagase, T. Kobayashi, R. Ueda, A. Otomo, and H. Naito. The 2009 International Conference on Solid State Devices and Materials (Sendai, Japan, October, 2009).
- 37) Device Characteristics of Nanoscale Organic Field-Effect Transistors. T. Nagase,

- T. Hirose, S. Nishigami, T. Kobayashi, R. Ueda, A. Otomo, and H. Naito. The 16th International display workshops (IDW'09) (Miyazaki, Japan, December, 2009).
- 38) Determination of Localized-State Distributions in Polyfluorene-based Light-Emitting layer by Impedance Spectroscopy. H. Hase, T. Okachi, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito. The 16th International display workshops (IDW'09) (Miyazaki, Japan, December, 2009).
- 39) Simultaneous Determination of Anchoring Energy and Elastic Constants of Nematic Liquid Crystals by Capacitance Measurement. K. Iwaya, H. Naito, H. Ichinose, M. Klasen-Memmer, and K. Tarumi. The 16th International display workshops (IDW'09) (Miyazaki, Japan, December, 2009).
- 40) Photoinduced absorption in P3HT/PCBM bulk heterostructure. K. Kinoshita, H. Naito, T. Kobayashi, and T. Nagase. The 11<sup>th</sup> International Symposium on Eco-Materials Processing and Design (Osaka, Japan, January, 2010).
- 41) Phosphorescent Organometallic Complexes for Solution-Processable Organic Light-Emitting Diodes, Shigeyuki Yagi, *The 4th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials*, June **2009**, Osaka.
- 42) Polymer Light-emitting Diodes using a Novel Red Phosphorescent Iridium(III) Complex as an Emitting Dopant, Hidetaka Tsujimoto, Hotaka Asuka, Yuji Inui, Shigeyuki Yagi, Hiroyuki Nakazumi, and Yoshiaki Sakurai, *The 4th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials*, June **2009**, Osaka.
- 43) Synthesis and Photoluminescent Properties of Novel Platinum(II) Complexes with Oligocarbazole-based Cyclometalated Ligands, Hiroto Terao, Hiroshige Hasegawa, Hidetaka Tsujimoto, Shigeyuki Yagi, Hiroyuki Nakazumi, and Yoshiaki Sakurai, *The 4th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials*, June **2009**, Osaka.
- 44) White Electroluminescence Obtained from a Polymer Light-emitting Diode Containing Two Phosphorescent Iridium(III) Complexes in an Emitting Layer, Shigeru Ikawa, Hotaka Asuka, Hidetaka Tsujimoto, Shigeyuki Yagi, Hiroyuki Nakazumi, Yoshiaki Sakurai, *The 4th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials*, June **2009**, Osaka.
- 45) Polymer Light-emitting Diodes using Novel Platinum(II) Complexes with Oligocarbazole-based Cyclometalated Ligands as Emitting Dopants, Hiroshige Hasegawa, Hiroto Terao, Hidetaka Tsujimoto, Shigeyuki Yagi, Hiroyuki Nakazumi, and Yoshiaki Sakurai, *The 4th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials*, June **2009**, Osaka.
- 46) Synthesis and Linear Dichroic Properties of Freebase and Zinc Bilinone Derivatives, Yuki Yamada, Shigeru Ikawa, Shigeyuki Yagi, and Hiroyuki Nakazumi, *The 4th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials*, June **2009**, Osaka.

- 47) Novel Red Phosphorescent Iridium(III) Complexes for Solution-processable Organic Light-emitting Diodes, Hotaka Asuka, Hidetaka Tsujimoto, Yuji Inui, Shigeyuki Yagi, Hiroyuki Nakazumi, and Yoshiaki Sakurai, *The 4th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials*, June **2009**, Osaka.
- 48) Development of Polymer Light-Emitting Diodes using Organic Fluorescent Dyes as Emitting Dopants, Tomoyuki Hase, Atsushi Takata, Machiko Mine, Yoshiharu Iinuma, Hidetaka Tsujimoto, Shigeyuki Yagi, Hiroyuki Nakazumi, Yoshiaki Sakurai, *The 4th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials*, June **2009**, Osaka.
- 49) Development of Phthalocyanine Dyes for Dye-Sensitized Solar Cell Applications, Tomoyuki Hase, Atsushi Takata, Machiko Mine, Yoshiharu Iinuma, Hirokazu Ichinose, Shigeyuki Yagi, Hiroyuki Nakazumi, *The 4th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials*, June **2009**, Osaka.
- 50) Influence of the Terminal Group of P3HT on the Performance of Thin-film Solar Cells, Katsuji Kuwamura, Makiko Uchida, Kazuyuki Soranaka, Yoshinori Nakayama, Takuya Tsujisawa, Shigeyuki Yagi, and Hiroyuki Nakazumi, *The 4th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials*, June **2009**, Osaka.
- 51) Synthesis and Characterization of Near-infrared Bis-squarylium Dyes Bounding as Noncovalent Labeling Fluorescent Probes to HAS, Keita Iehara, Takeshi Maeda, and Hiroyuki Nakazumi, *The 4th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials*, June **2009**, Osaka.
- 52) Noncovalent Labeling Fluorescent Probes to HSA by Using Squarylium Dyes Exhibiting Two-photon Absorption Properties, Yuuto Hamamura, Takeshi Maeda, Hiroyuki Nakazumi, Tetsuya Matsuyama, Kenji Wada, and Hiromichi Horinaka, *The 4th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials*, June **2009**, Osaka.
- 53) Development of Novel Squarylium-Sensitizing Dyes Including Tetracyanoanthraquinodimethane-Acceptor Component for Organic Solar Cell Applications, Hidekazu Nakao, Hirokazu Ichinose, Takeshi Maeda, and Hiroyuki Nakazumi, *The 4th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials*, June **2009**, Osaka.
- 54) Effect of Carboxy Groups in Squarylium Dyes on Power Conversion Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cell, Naoki Shima, Takeshi Maeda, and Hiroyuki Nakazumi, *The 4th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials*, June **2009**, Osaka.

【学会発表等】

- 1) “Spin-Orbit Coupling and Nonadiabatic Coupling in Dissociation Path of Rhenium Dihydride”, 小関史朗, 島倉紀之, 藤村勇一, 麻田俊雄, 河野裕彦. 第 12 回理



- 論化学討論会, **1P10**, 2009 年 5 月, 東京大学, 東京.
- 2) “有機 Electro-Luminescence(EL)分子の平衡構造および吸収波長に関する理論的研究”, 浜村秀平, 麻田俊雄, 小関史朗. 第 12 回理論化学討論会, **1P29**, 2009 年 5 月, 東京大学, 東京.
  - 3) “ $\text{NO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  クラスター内反応に関する理論的研究”, 麻田俊雄, 小関史朗. 第 12 回理論化学討論会, **1P30**, 2009 年 5 月, 東京大学, 東京.
  - 4) “QM/MM 計算を用いた  $\text{Alq}_3$  と LiF 界面の構造と電子状態に関する理論的研究”, 太田健一, 麻田俊雄, 小関史朗. 第 12 回理論化学討論会, **2P37**, 2009 年 5 月, 東京大学, 東京.
  - 5) “QM/MM 計算を用いた  $\text{Alq}_3$  と LiF 界面の構造と電子状態に関する理論的研究”, 小関史朗, 麻田俊雄. 特定領域研究公開シンポジウム, 2009 年 5 月, 東京大学, 東京.
  - 6) “QM/MM 計算を用いた電子輸送材料の理論的研究”, 太田健一, 麻田俊雄, 小関史朗. 第 3 回分子科学討論会, **2P105**, 2009 年 9 月, 名古屋大学, 名古屋.
  - 7) “CBP にドーピングされた  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  の平衡構造およびスペクトルに関する理論的研究”, 浜村秀平, 麻田俊雄, 小関史朗. 第 3 回分子科学討論会, **3P137**, 2009 年 9 月, 名古屋大学, 名古屋.
  - 8) “核波束法を用いた核酸塩基の光学安定性の理論的解明: 9H-アデニン”, 山口亜希子, 伊藤悠太, 布村拓也, 小関史朗, 藤村勇一, 河野裕彦, 島倉紀之. 第 3 回分子科学討論会, **4P106**, 2009 年 9 月, 名古屋大学, 名古屋.
  - 9) “Trypsin-BPTI における自由エネルギー面上でのアシル化反応に関する理論的研究”, 麻田俊雄, 竹中規雄, 小谷野哲之, 長岡正隆, 小関史朗. 第 3 回分子科学討論会, **4P128**, 2009 年 9 月, 名古屋大学, 名古屋.
  - 10) “分子サイズの電気回路—分子設計・合成から評価まで—”, 小関史朗. 産官学連携フェア 2009, 2009 年 9 月, 大阪産業創造館 4 階イベントホール, 大阪.
  - 11) “有機 EL デバイスの理論的研究”, 浜村秀平, 麻田俊雄, 小関史朗. 分子エレクトロニクスデバイス研究所・第 5 回研究会, 2009 年 11 月, 大阪府立大学, 堺 (ポスター賞受賞).
  - 12) “QM/MM 計算を用いた  $\text{Alq}_3$  と LiF 界面の構造と電子状態に関する理論的解析”, 太田健一, 麻田俊雄, 小関史朗. 分子エレクトロニクスデバイス研究所・第 5 回研究会, 2009 年 11 月, 大阪府立大学, 堺.
  - 13) “量子化学計算プログラム GAMESS を用いた研究の紹介”, 小関史朗 (依頼講演). 近畿化学協会コンピュータ部会第 77 回例会, 2010 年 1 月, 大阪科学技術センター, 大阪.
  - 14) “Ir 錯体を用いた発光材料の理論的研究”, 浜村秀平, 麻田俊雄, 小関史朗. 日本化学会年会, 2010 年 3 月, 近畿大学, 東大阪.
  - 15) “QM/MM 分子動力学シミュレーションを用いた電子輸送特性の理論的研究”, 太田健一, 麻田俊雄, 小関史朗. 日本化学会年会, 2010 年 3 月, 近畿大学,

東大阪.

- 16) “氷表面上における  $\text{HCl} + \text{ClONO}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{HNO}_3$  反応の理論的研究”, 岡島利幸, 麻田俊雄, 小関史朗. 日本化学会年会, 2010 年 3 月, 近畿大学, 東大阪.
- 17)  $\gamma$  線および X 線照射誘起による有機ビラジカルの熱ルミネッセンスと新概念「有機ラジカル EL」の開発. 池田 浩. 電気学会 C 部門 光・量子デバイス研究会. 平成 21 年 5 月 7-8 日
- 18) パルスラジオリシスとガンマ線照射法による有機電子移動反応の機構解明と新規発光システムの開拓. 池田 浩. 第 1 回量子ビーム科学研究施設研究会. 平成 21 年 6 月 19 日.
- 19) 光誘起電子移動で生ずるテトラメチレンエタン型中間体の時間分解過渡吸収の観測. 狩野佑介・池田 浩・落合鋼志郎・高橋康丈・水野一彦. 第 33 回有機電子移動化学討論会. 平成 21 年 6 月 25-26 日.
- 20) X 線照射による TMM ビラジカルの熱ルミネッセンスとその分子構造及び置換基効果. 松井康哲・池田 浩・秋元郁子・神野賢一・水野一彦. 第 33 回有機電子移動化学討論会. 平成 21 年 6 月 25-26 日.
- 21) 1,4-ジアリールブタン-1,4-ジイルラジカルカチオンの過渡吸収スペクトルおよび軌道相互作用. 池田 浩・梅本直希・兼井貴弘・水野一彦. 第 5 回有機電子移動化学若手の会. 平成 21 年 6 月 26-27 日.
- 22) テトラチエニルエテン誘導体の光化学および電気化学特性. 川邊晶文・池田 浩・岸上奈央・酒井 梓・生井準人・水野一彦. 第 5 回有機電子移動化学若手の会. 平成 21 年 6 月 26-27 日.
- 23) ナフタレン環への芳香族シクロプロパン類の分子内光環化付加反応. 前多 肇, 松田昭史, 水野一彦. 第 5 回有機電子移動化学若手の会. 平成 21 年 6 月 26-27 日.
- 24) Cope 転位の機構解明を目的とした HABI 置換型 1,5-ヘキサジエンの合成. 池田 浩, 松尾一貴, 水野一彦. 第 31 回光化学若手の会. 平成 21 年 6 月 26-28 日.
- 25) 光を用いる活性メチレン化合物、シアノアレーン、および共役ジエンの三分カップリング反応. 大橋万紀, 中谷圭佑, 前多 肇, 水野一彦. 第 31 回光化学若手の会. 平成 21 年 6 月 26-28 日.
- 26) [3.3](1,3)ピレノファン誘導体の合成と特性評価. 石橋力弥, 前多 肇, 水野一彦. 第 31 回光化学若手の会. 平成 21 年 6 月 26-28 日.
- 27) シンナミル基を有するシアノナフタレン誘導体の分子内光環化付加反応. 塩谷恒平, 前多 肇, 水野一彦. 第 31 回光化学若手の会. 平成 21 年 6 月 26-28 日
- 28) メチレンシクロプロパンの 1-ナフチル体と 2-ナフチル体の熱発光特性の比較とその有機ラジカル EL への応用. 池田 浩, 瀬良俊樹, 生井準人, 水野一彦. 第 31 回光化学若手の会. 平成 21 年 6 月 26-28 日.

- 29) ジアロイルメタナート - ボロンジフロリドの蛍光特性に対する置換基効果. 池田 浩, 吉本裕一, 水野一彦. 第 31 回光化学若手の会. 平成 21 年 6 月 26-28 日.
- 30) 励起ビラジカルが発光する「有機ラジカル E L」の開発-長波長発光, 量子効率増大, 耐久性向上, コスト低減への新提言-. 池田 浩. 高分子同友会勉強会. 平成 21 年 7 月 27 日.
- 31) ねじれた  $\pi$  空間を利用する革新的「有機ラジカル E L」の創製. 池田 浩. 文部科学省科学研究費補助金 新学術領域研究 (研究提案型) 「高次  $\pi$  空間の創発と機能開発」 第 2 回公開シンポジウム. 平成 21 年 8 月 27-28 日.
- 32) 有機  $\pi$  ラジカルカチオン系の軌道相互作用. 池田 浩, 梅本直希, 兼井貴弘, 水野一彦. 文部科学省科学研究費補助金 新学術領域研究 (研究提案型) 「高次  $\pi$  空間の創発と機能開発」 第 2 回公開シンポジウム. 平成 21 年 8 月 27-28 日.
- 33) テトラチエニルエテン型分子のフォトおよびエレクトロクロミズム. 池田 浩. 文部科学省科学研究費補助金 新学術領域研究 (研究提案型) 「フォトクロミズムの攻究とメカニカル機能の創出」 第 4 回公開シンポジウム. 平成 21 年 9 月 1-2 日.
- 34) 新規テトラチエニルエテンによる二方向性フォトクロミズムと両性エレクトロクロミズム. 池田 浩. 文部科学省科学研究費補助金 新学術領域研究 (研究提案型) 「フォトクロミズムの攻究とメカニカル機能の創出」 第 4 回公開シンポジウム. 平成 21 年 9 月 1-2 日.
- 35) Cope 転位の機構解明を志向した HABI 置換型 1,5-ヘキサジエンの合成. 池田 浩, 松尾一貴, 水野一彦. 文部科学省科学研究費補助金 新学術領域研究 (研究提案型) 「フォトクロミズムの攻究とメカニカル機能の創出」 第 4 回公開シンポジウム. 平成 21 年 9 月 1-2 日.
- 36) シリルエチニル基を有するオリゴチオフェンの合成と光学特性. 小西玄一, 隅健太郎, 浅井健吾, 水野一彦. 第 56 回有機金属化学討論会. 平成 21 年 9 月 9-11 日.
- 37) ポリアリールエチニルシラン類の光物理的特性. 藤井隆行, 南田圭太, 前多肇, 水野一彦. 第 56 回有機金属化学討論会. 平成 21 年 9 月 9-11 日.
- 38) ナフタレン誘導体の蛍光特性に及ぼすシリルエチニル基、シリルブタジニル基、およびシリルヘキサトリニル基の効果. 前多 肇, 南田圭太, 藤井隆行, 山路 稔, 千木昌人, 水野一彦. 第 56 回有機金属化学討論会. 平成 21 年 9 月 9-11 日.
- 39) 光電子移動反応によって生じた 1,4-ジアリールブタン-1,4-ジイルラジカルカチオンの分子構造と軌道相互作用. 池田 浩, 梅本直希, 兼井貴弘, 水野一彦. 2009 年光化学討論会. 平成 21 年 9 月 16-18 日.
- 40) 光誘起電子移動によって発生するテトラメチレンエタン型中間体の分光学的研究. 狩野佑介, 池田 浩, 落合鋼志郎, 高橋康丈, 水野一彦. 2009 年光化

学討論会．平成 21 年 9 月 16-18 日．

- 41) テトラチエニルエテン誘導体のフォトおよびエレクトロクロミック挙動．川邊晶文，池田 浩，岸上奈央，酒井 梓，生井準人，水野一彦．2009 年光化学討論会．平成 21 年 9 月 16-18 日．
- 42) ジアロイルメタナート-ボロンジフロリドの吸収および蛍光特性に対する置換基効果．池田 浩，吉本裕一，水野一彦．2009 年光化学討論会．平成 21 年 9 月 16-18 日．
- 43) 活性メチレン化合物、シアノアレーン、および共役ジエンの三成分光カップリング反応．大橋万紀，中谷圭佑，前多 肇，水野一彦．2009 年光化学討論会．平成 21 年 9 月 16-18 日．
- 44) 2,7 および 3,6-共役拡張型フルオレノンをも有する白色発光ポリフルオレン (PF) 誘導体の合成および光物理的性質．古館英浩，小西玄一，水野一彦．2009 年光化学討論会．平成 21 年 9 月 16-18 日．
- 45) トリメチレンメタン(TMM)ビラジカルの熱ルミネッセンス：分子構造および置換基効果．松井康哲，池田 浩，水野一彦．2009 年光化学討論会．平成 21 年 9 月 16-18 日．
- 46) 粘土鉱物との複合化により誘起されるビオロゲン誘導体の蛍光特性変化．池田 浩，高木慎介，中西佑介，今野沙紀，増井 大，嶋田哲也，立花 宏，井上晴夫，水野一彦．2009 年光化学討論会．平成 21 年 9 月 16-18 日．
- 47) [3.3](1,3)ピレノファン誘導体の合成と特性評価．石橋力弥，前多 肇，水野一彦．2009 年光化学討論会．平成 21 年 9 月 16-18 日．
- 48) 分子内光極性付加反応を利用した新規なシクロアルカン類の合成反応．中谷圭祐，大橋万紀，前多 肇，水野一彦．2009 年光化学討論会．平成 21 年 9 月 16-18 日．
- 49) アルキニル基，シリルエチニル基，およびシリルブタジイニル基をも有するペリレン誘導体の吸収・蛍光特性．前多 肇，七井泰明，山路 稔，水野一彦．2009 年光化学討論会．平成 21 年 9 月 16-18 日．
- 50) 2 位および 4 位にシンナミル基をも有する 1-シアノナフタレン誘導体の分子内光環化付加反応．塩谷恒平，前多 肇，水野一彦．2009 年光化学討論会．平成 21 年 9 月 16-18 日．
- 51) 2 位に 5-アリール-4-ペンチニル基をも有する 1-シアノナフタレン誘導体の分子内光環化付加反応．根来直樹，前多 肇，水野一彦．2009 年光化学討論会．平成 21 年 9 月 16-18 日．
- 52) 光誘起電子移動反応によるテトラメチレンエタン型ラジカルカチオンおよびそのビラジカルの選択的発生．狩野佑介，池田 浩，落合鋼志郎，高橋康丈，水野一彦．第 20 回基礎有機化学討論会．平成 21 年 9 月 28-30 日．
- 53) ジアロイルメタナート-ボロンジフロリドの溶液および固体状態での蛍光特性．池田 浩，吉本裕一，水野一彦．第 20 回基礎有機化学討論会．平成 21 年 9 月 28-30 日．

- 54) 1,4-ジアリールブタン-1,4-ジイルラジカルカチオンの分子構造と軌道相互作用. 池田 浩, 梅本直希, 兼井貴弘, 水野一彦. 第 20 回基礎有機化学討論会. 平成 21 年 9 月 28-30 日.
- 55) トリメチレンメタン (TMM) ビラジカルの熱ルミネッセンスにおける置換基効果: 励起状態における分子構造と電子構造. 松井康哲, 池田 浩, 水野一彦. 第 20 回基礎有機化学討論会. 平成 21 年 9 月 28-30 日.
- 56) アリールエチニルシラン誘導体の光物理的特性. 藤井隆行, 南田圭太, 前多肇, 水野一彦. 第 20 回基礎有機化学討論会. 平成 21 年 9 月 28-30 日.
- 57) 1-および 2-ナフチルメチレンシクロプロパン誘導体の熱発光特性. 池田 浩, 瀬良俊樹, 生井準人, 水野一彦. 第 20 回基礎有機化学討論会. 平成 21 年 9 月 28-30 日.
- 58) 1,4-ジシアノナフタレン-*N,N*-ジメチルアニリン連結 Dyad の結晶状態における分子間エキシプレックス生成. 井本充隆, 池田 浩, 藤井隆行, 谷口久次, 玉置晃弘, 竹田元則, 水野一彦. 第 20 回基礎有機化学討論会. 平成 21 年 9 月 28-30 日.
- 59) 励起ビラジカルが発光する「有機ラジカル EL」 -偶然の発見による長波長発光・量子効率増大・耐久性向上・コスト低減への新提言-. 池田 浩. チバジャパン講演会. 平成 21 年 10 月 6 日.
- 60) ねじれた  $\pi$  空間を利用する革新的「有機ラジカル EL」の創製. 池田 浩. 新学術領域研究「高次  $\pi$  空間の創発と機能開発」若手研究会 「 $\pi$  空間のこれから». 平成 21 年 11 月 6-7 日.
- 61) テトラチエニルエテンの環化による新規  $\pi$  共役システムの構築とその光および電気化学的特性の評価. 池田 浩, 岸上奈央・塚原典宏・水野一彦. 大阪府立大学 21 世紀科学研究機構 分子エレクトロニックデバイス研究所第 5 回研究会. 平成 21 年 11 月 13 日.
- 62) アリールエチニルシラン類の蛍光特性. 藤井隆行・南田圭太・前多 肇・水野一彦. 大阪府立大学 21 世紀科学研究機構 分子エレクトロニックデバイス研究所第 5 回研究会. 平成 21 年 11 月 13 日.
- 63) 1-および 2-ナフチルメチレンシクロプロパン誘導体の熱発光特性. 池田 浩, 瀬良俊樹, 生井準人, 水野一彦. 大阪府立大学 21 世紀科学研究機構 分子エレクトロニックデバイス研究所第 5 回研究会. 平成 21 年 11 月 13 日.
- 64) ジアロイルメタナート-ボロンジフロリドの吸収および蛍光特性に対する置換基効果. 池田 浩, 吉本裕一, 水野一彦. 大阪府立大学 21 世紀科学研究機構 分子エレクトロニックデバイス研究所第 5 回研究会. 平成 21 年 11 月 13 日.
- 65) トリメチレンメタン(TMM)ビラジカルの熱ルミネッセンス: 分子構造および置換基効果. 松井康哲, 池田 浩, 水野一彦. 大阪府立大学 21 世紀科学研究機構 分子エレクトロニックデバイス研究所第 5 回研究会. 平成 21 年 11 月 13 日.

- 66) 君は有機合成で熱くなれるか. 水野一彦. 第 29 回有機合成若手セミナー「明日の有機合成を担う人のために」. 平成 21 年 11 月 24 日.
- 67) Cope 転位の機構解明を志向した HABI 置換型 1,5-ヘキサジエンの合成研究. 池田 浩, 松尾一貴, 水野一彦. 第 29 回有機合成若手セミナー「明日の有機合成を担う人のために」. 平成 21 年 11 月 24 日.
- 68) 2 位および 4 位にシンナミル基を有する 1-シアノナフタレン誘導体の分子内光環化付加反応. 塩谷恒平, 水野一彦, 前多 肇. 第 29 回有機合成若手セミナー「明日の有機合成を担う人のために」. 平成 21 年 11 月 24 日.
- 69) メチレンシクロプロパン誘導体の熱ルミネッセンス. 池田 浩, 瀬良俊樹, 生井準人, 水野一彦. 第 29 回有機合成若手セミナー「明日の有機合成を担う人のために」. 平成 21 年 11 月 24 日.
- 70) ナフタレン誘導体の蛍光特性に及ぼすシリルエチニル基、シリルブタジイニル基、およびシリルヘキサトリイニル基の効果. 前多 肇, 南田圭太, 藤井隆行, 山路 稔, 千木昌人, 水野一彦. 日本化学会平成 21 年度北陸地区講演会と研究発表会. 平成 21 年 11 月 28 日.
- 71) 有機ラジカル EL: 反応性ビラジカルを用いた新概念発光素子. 池田 浩・生井準人・星 陽介・森下芳伊・加藤伸亨・水野一彦. 第 3 回有機  $\pi$  シンポジウム. 平成 21 年 12 月 4-5 日.
- 72) ジアロイルメタナート-ボロンジフロリドの固体蛍光特性. 池田 浩, 吉本裕一, 水野一彦. 第 3 回有機  $\pi$  シンポジウム. 平成 21 年 12 月 4-5 日.
- 73) 新規発光材料の開発. 水野一彦. 石油学会関西支部第 18 回研究発表会・日本エネルギー学会関西支部第 54 回研究発表会 合同研究発表会. 平成 21 年 12 月 4 日.
- 74) テトラチエニルエテンの環化反応を利用した有機トランジスタ材料の合成. 池田 浩, 岸上奈央, 塚原典宏, 水野一彦. 石油学会関西支部第 18 回研究発表会・日本エネルギー学会関西支部第 54 回研究発表会 合同研究発表会. 平成 21 年 12 月 4 日.
- 75) 1-および 2-ナフチルメチレンシクロプロパンの熱ルミネッセンス. 池田 浩, 瀬良俊樹, 生井準人, 水野一彦. 石油学会関西支部第 18 回研究発表会・日本エネルギー学会関西支部第 54 回研究発表会 合同研究発表会. 平成 21 年 12 月 4 日.
- 76) ジアロイルメタナート-ボロンジフロリドの固体蛍光に対する置換基効果. 池田 浩, 吉本裕一, 水野一彦. 第 36 回有機典型元素化学討論会. 平成 21 年 12 月 10-12 日.
- 77) テトラチエニルエテンの光および電子移動環化を利用したチオフェン縮環型ナフタレンの合成. 池田 浩, 岸上奈央, 塚原典宏, 水野一彦. 第 36 回有機典型元素化学討論会. 平成 21 年 12 月 10-12 日.
- 78) 新規テトラチエニルエテンによる二方向性フォトクロミズムと両性エレクトロクロミズム. 池田 浩. フォトクロミズム第 2 回領域会議. 平成 22 年 1

月 22 日.

- 79) 励起三重項ビラジカルが発光する「有機ラジカル E L」 — 偶然の発見による 長波長発光・量子効率増大への新提言 —. 池田 浩. 長崎県工業技術センター 平成 21 年度 材料分子設計研究会講演会 (第 2 回). 平成 22 年 1 月 26 日.
- 80) 光を用いる炭素—炭素結合形成反応. 水野一彦 (代理発表 池田 浩). 有機合成化学協会関西支部 有機合成 2 月セミナー・有機合成のニュートレンド 2010. 平成 22 年 2 月 4-5 日.
- 81) 有機ラジカル熱ルミネッセンスの発見と有機ラジカル E L の開発. 池田 浩. 有機合成化学協会関西支部 有機合成 2 月セミナー・有機合成のニュートレンド 2010. 平成 22 年 2 月 4-5 日.
- 82) 光を用いる活性メチレン化合物、シアノアレーン、および共役ジエンの三分カップリング反応. 大橋万紀・中谷圭佑・前多 肇・水野 一彦. 第 10 回 GSC シンポジウム. 平成 22 年 3 月 4-5 日.
- 83) ラジカル熱ルミネッセンスの発見から「有機ラジカル E L」の創製へ — 逆転の発想による長波長発光・量子効率増大への新提言 —. 池田 浩. 第 10 回機能性分子シンポジウム. 平成 22 年 3 月 12 日.
- 84) ねじれた  $\pi$  空間を利用する革新的「有機ラジカル E L」の創製. 池田 浩・瀬良俊樹・水野一彦. 新学術領域研究「高次  $\pi$  空間の創発と機能開発」第 3 回公開シンポジウム. 平成 22 年 3 月 15-16 日.
- 85) 励起三重項トリメチレンメタンビラジカル熱ルミネッセンス. 池田 浩・松井康哲・水野一彦. 新学術領域研究「高次  $\pi$  空間の創発と機能開発」第 3 回公開シンポジウム. 平成 22 年 3 月 15-16 日.
- 86) 安定アリルラジカル DFT 評価と光電流測定. 池田 浩・重森 実・遠藤 歳幸・内藤裕義・水野一彦. 新学術領域研究「高次  $\pi$  空間の創発と機能開発」第 3 回公開シンポジウム. 平成 22 年 3 月 15-16 日.
- 87) テトラチエニルエテンの多元応答型クロミズムを目指して. 池田 浩. 表面反応型クロモジェニック材料に関する研究会. 平成 22 年 3 月 18 日.
- 88) メチレンシクロブタノンラジカルカチオンの分岐反応に対する置換基効果の DFT 法による評価. 狩野佑介・池田 浩・田中 太・水野一彦. 日本化学会第 90 春季年会. 平成 22 年 3 月 26-29 日.
- 89) 2 位および 4 位にシンナミル基を有する 1-シアノナフタレン誘導体の分子内光環化付加反応とフェニル基上の置換基効果. 塩谷恒平・前多 肇・水野一彦. 日本化学会第 90 春季年会. 平成 22 年 3 月 26-29 日.
- 90) 1,4-ジシアノ-2-メチルナフタレン-N,N-ジメチル-p-トルイジン連結 Dyad の分子間および分子内エキシプレックスの生成. 井本充隆・池田 浩・大橋万紀・藤井隆行・狩野佑介・谷口久次・玉置晃弘・竹田元則・水野一彦. 日本化学会第 90 春季年会. 平成 22 年 3 月 26-29 日.
- 91) 1,4-ジアリールブタン-1,4-ジイルラジカルカチオンの分子構造と軌道相互作用

- 用. 池田 浩・梅本直希・兼井貴弘・水野一彦. 日本化学会第 90 春季年会. 平成 22 年 3 月 26-29 日.
- 92) アミドピラジン配位ホウ素化合物の固体蛍光性の評価. 八谷聡二郎・橋爪大輔・池田 浩・水野一彦・牧昌次郎・丹羽治樹・平野 誉. 日本化学会第 90 春季年会. 平成 22 年 3 月 26-29 日.
- 93) ジアロイルメタナート - ボロンジフロリドの固体発光特性に対する立体的置換基効果. 池田 浩・吉本裕一・水野一彦. 日本化学会第 90 春季年会. 平成 22 年 3 月 26-29 日.
- 94) 一電子  $\sigma$  結合を有する 1,4-ジフェニルビシクロ[2.2.0]ヘキサン型ラジカルカチオンの観測. 池田 浩・浅田直哉・大島光博・水野一彦. 日本化学会第 90 春季年会. 平成 22 年 3 月 26-29 日.
- 95) シンナミル基をもつフェナントレン誘導体の[2+2]分子内光環化付加反応. 西口 慧・池田 浩・水野一彦. 日本化学会第 90 春季年会. 平成 22 年 3 月 26-29 日.
- 96) テトラチエニルエテンの光および電子移動環化反応を利用した新規  $\pi$  共役系の開発. 岸上奈央・池田 浩・塚原典宏・水野一彦. 日本化学会第 90 春季年会. 平成 22 年 3 月 26-29 日.
- 97) 熱 Cope 転位の機構解明を志向した HABI 置換型 1,5-ヘキサジエンの合成と反応. 池田 浩・松尾一貴・水野一彦. 日本化学会第 90 春季年会. 平成 22 年 3 月 26-29 日.
- 98) 炭素求核剤の分子内光極性付加による環状化合物の合成. 中谷圭佑・大橋万紀・前多 肇・水野一彦. 日本化学会第 90 春季年会. 平成 22 年 3 月 26-29 日.
- 99) 2,5-ジメチル-2,4-ヘキサジエンへのアンモニアの光極性付加反応におけるマグネシウム塩の効果. 大橋万紀・狩野佑介・池田 浩・水野一彦. 日本化学会第 90 春季年会. 平成 22 年 3 月 26-29 日.
- 100) メチレンシクロプロパンの熱ルミネッセンスにおけるナフチル基の置換位置の効果; ラジカルカチオン前駆体からのアプローチ. 池田 浩・瀬良俊樹・生井準人・水野一彦. 日本化学会第 90 春季年会. 平成 22 年 3 月 26-29 日.
- 101) 光誘起電子移動によって発生するテトラメチレンエタン型中間体の分光学的研究. 池田 浩・狩野佑介・落合鋼志郎・高橋康丈・水野一彦. 第 5 回分子情報ダイナミクス. 平成 22 年 3 月 29-30 日.
- 102) 安定アリルラジカルの DFT 評価と光電流測定. 池田浩, 重森実, 水野一彦. 第 5 回分子情報ダイナミクス. 平成 22 年 3 月 29-30 日.
- 103) 励起三重項トリメチレンメタンビラジカルの熱ルミネッセンス. 松井康哲, 池田浩, 水野一彦. 第 5 回分子情報ダイナミクス. 平成 22 年 3 月 29-30 日.
- 104) Cope 転位の機構解明を志向した HABI 置換型 1,5-ヘキサジエンの合成と反応. 池田浩, 松尾一貴, 水野一彦. 第 5 回分子情報ダイナミクス. 平成 22 年 3 月 29-30 日.
- 105) 1-および 2-ナフチルメチレンシクロプロパンの熱ルミネッセンス. 池田



- 浩・瀬良俊樹・生井準人・水野一彦．第 5 回分子情報ダイナミクス．平成 22 年 3 月 29-30 日．
- 106) 一電子  $\sigma$  結合を有する 1,2-ジアリールエタン型ラジカルカチオンの観測．池田浩，浅田直哉，大島光博，水野一彦．第 5 回分子情報ダイナミクス．平成 22 年 3 月 29-30 日．
- 107) 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局在準位の評価．伴野拓也，宮川雄飛，永瀬 隆，小林隆史，内藤裕義．第 103 回日本画像学会年次大会(6 月，東京)．
- 108) 電場変調吸収分光法による  $\pi$  共役系高分子の三次非線形感受率に関する研究．遠藤歳幸，小林隆史，永瀬 隆，村上修一，内藤裕義．第 256 回電気材料技術懇談会 (7 月，大阪)．
- 109) 高機能ゲート絶縁膜を用いた有機半導体 MIS 構造の局在準位評価．宮川雄飛，内藤裕義．STARC フォーラムシンポジウム 2009 (2009 年 8 月，神奈川)．
- 110) 有機-無機ハイブリッド型高分子トランジスタの創製．永瀬 隆，濱田 崇，小林隆史，松川公洋，内藤裕義．第 70 回応用物理学会学術講演会(9 月，富山)．
- 111) ネマティック液晶の弾性定数およびアンカリングエネルギー同時測定．岩屋圭太，岩田洋典，内藤裕義，一ノ瀬秀男，Melanie Klasen-Memmer，樽見和明．第 70 回応用物理学会学術講演会 (9 月，富山)．
- 112) ポリチオフェン薄膜の三次非線形感受率に与える大気の影響．遠藤歳幸，小林隆史，永瀬 隆，村上修一，内藤裕義．第 70 回応用物理学会学術講演会 (9 月，富山)．
- 113) ナノチャネルポリマー有機トランジスタのデバイス特性制御．廣瀬偉志，永瀬 隆，西上修平，小林隆史，上田里永子，大友 明，内藤裕義．第 70 回応用物理学会学術講演会 (9 月，富山)．
- 114) P3HT/PCBM 混合薄膜の光誘起吸収．木下 敬太，小林隆史，永瀬 隆，内藤裕義．第 70 回応用物理学会学術講演会 (9 月，富山)．
- 115) FET 構造を用いた有機半導体の移動度の温度依存性評価．伴野拓也，八田英之，西上修平，永瀬 隆，小林隆史，村上修一，内藤裕義．第 70 回応用物理学会学術講演会 (9 月，富山)．
- 116) フレキシブルゲート絶縁膜を用いた有機 MIS ダイオードのインピーダンス分光．宮川雄飛，永瀬 隆，小林隆史，濱田 崇，松川公洋，内藤裕義．第 70 回応用物理学会学術講演会 (9 月，富山)．
- 117) インピーダンス分光による Poly(3-hexylthiophene)ダイオードの局在準位分布評価．長谷紘行，永瀬 隆，小林隆史，内藤裕義．第 70 回応用物理学会学術講演会 (9 月，富山)．
- 118) ポリフルオレン薄膜における 480nm 付近にピークを有する G-band 発光の観察．中川将紀，小林隆史，永瀬 隆，内藤裕義．第 70 回応用物理学会学術講演会 (9 月，富山)．
- 119) Negative capacitance と carrier balance: 有機 EL 素子の劣化解析．岡地崇之，

- 永瀬 隆, 小林隆史, 内藤裕義. 第 70 回応用物理学会学術講演会 (9 月, 富山).
- 120) 垂直配向液晶セルの有効回転粘性率. 岩屋圭太, 岩田洋典, 内藤裕義, 一ノ瀬秀男, Melanie Klasen-Memmer, 樽見和明. 2009 年 日本液晶学会討論会 (2009 年 9 月, 東京).
- 121) 蛍光測定によるポリフルオレン薄膜の光劣化過程の観察. 中川将紀, 小林隆史, 永瀬 隆, 内藤裕義. 有機エレクトロニクス研究会 (10 月, 大阪).
- 122) 電場変調吸収分光法を用いたポリフルオレン薄膜の秩序相・無秩序相の励起状態の評価. 遠藤歳幸, 小林隆史, 永瀬 隆, 村上修一, 内藤裕義. 有機 EL 討論会第 9 回例会 (11 月, 京都).
- 123) 低温硬化型有機-無機ハイブリット絶縁膜の開発と塗布型 FET の特性. 永瀬 隆, 濱田 崇, 戸松賢治, 山崎沙織, 上田祐輔, 小林隆史, 村上修一, 渡辺 充, 松川公洋, 内藤裕義. 薄膜材料デバイス研究会 第 6 回研究集会 (11 月, 京都).
- 124) 分子機能によるナノチャネル有機トランジスタの特性制御. 廣瀬偉志, 永瀬 隆, 西上修平, 小林隆史, 上田里永子, 大友 明, 内藤裕義. 薄膜材料デバイス研究会 第 6 回研究集会 (11 月, 京都).
- 125) FET 構造による有機半導体薄膜のキャリア輸送の温度依存性. 伴野拓也, 八田英之, 西上修平, 永瀬 隆, 小林隆史, 村上修一, 内藤裕義. 薄膜材料デバイス研究会 第 6 回研究集会 (11 月, 京都).
- 126) インピーダンス分光法による塗布型有機 MIS ダイオードの界面準位評価. 宮川雄飛, 永瀬 隆, 小林隆史, 濱田 崇, 松川公洋, 内藤裕義. 薄膜材料デバイス研究会 第 6 回研究集会 (11 月, 京都).
- 127) 可溶性低分子 C8-BTBT ポリマー分散膜を用いた塗布型有機トランジスタの作製と評価. 和久田翔悟, 永瀬 隆, 小林隆史, 瀧宮和男, 池田征明, 内藤裕義. 平成 21 年度電気関係学会関西支部連合大会 (11 月, 大阪).
- 128) 塗布型有機トランジスタにおける移動度と基板表面エネルギーとの相関関係. 吉川真史, 戸松賢治, 永瀬 隆, 小林隆史, 村上修一, 渡辺 充, 松川公洋, 内藤裕義. 平成 21 年度電気関係学会関西支部連合大会 (11 月, 大阪).
- 129) ネガ型ネマティック液晶の過渡電流の解析解による粘性評価. 岡 将来, 岩田洋典, 内藤裕義, 井上 勝, 一ノ瀬秀男, Melanie Klasen-Memmer, 樽見和明. 平成 21 年度電気関係学会関西支部連合大会 (11 月, 大阪).
- 130) 低温領域における有機半導体のキャリア輸送特性. 八田英之, 伴野拓也, 永瀬 隆, 小林隆史, 村上修一, 内藤裕義. 平成 21 年度電気関係学会関西支部連合大会 (11 月, 大阪).
- 131) バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池の作製と特性解析. 西田孝平, 長谷紘行, 木下敬太, 永瀬 隆, 小林隆史, 内藤裕義. 平成 21 年度電気関係学会関西支部連合大会 (11 月, 大阪).
- 132) 有機電界効果トランジスタの接触抵抗に関する考察. 西上修平, 永瀬 隆, 小林隆史, 内藤裕義. 平成 21 年度電気関係学会関西支部連合大会 (11 月, 大阪).

- 133) 可溶性低分子半導体を用いた塗布型有機トランジスタの作製と評価. 和久田翔悟, 永瀬 隆, 小林隆史, 瀧宮和男, 池田征明, 内藤裕義. 大阪府立大学 21 世紀科学研究機構 分子エレクトロニクスデバイス研究所 第 5 回研究会 (2009 年 11 月, 大阪).
- 134) P3HT:PCBM 有機薄膜太陽電池のインピーダンス分光. 長谷紘行, 永瀬 隆, 小林隆史, 内藤裕義. 大阪府立大学 21 世紀科学研究機構 分子エレクトロニクスデバイス研究所 第 5 回研究会 (2009 年 11 月, 大阪).
- 135) ポリチオフェン薄膜の非線形光学特性に与える大気の影響. 新家 渉, 遠藤歳幸, 小林隆史, 永瀬 隆, 村上修一, 内藤裕義. 第 20 回光物性研究会 (12 月, 大阪).
- 136) 光誘起吸収分光法による P3HT:PCBM 混合薄膜の励起状態観察. 時岡政貴, 木下敬太, 小林隆史, 永瀬 隆, 内藤裕義. 第 20 回光物性研究会 (12 月, 大阪).
- 137) プリントブルゲート絶縁膜を用いた有機 MIS ダイオードの界面準位. 宮川雄飛, 永瀬 隆, 小林隆史, 濱田 崇, 松川公洋, 内藤裕義. 第 104 回日本画像学会研究討論会 (12 月, 京都).
- 138) 有機高分子トランジスタとアモルファスゲート絶縁膜の開発. 永瀬 隆, 濱田 崇, 山崎沙織, 小林隆史, 渡辺 充, 松川公洋, 内藤裕義. 日本学術振興会 アモルファス・ナノ材料第 147 委員会 第 107 回研究会 (2 月, 東京).
- 139) 光誘起吸収分光法による P3HT/PCBM 混合薄膜におけるフォトキャリアのダイナミクス. 小林隆史, 木下敬太, 永瀬 隆, 内藤裕義. 第 263 回 電気材料技術懇談会 (2 月, 大阪).
- 140) 分光的手法による導電性高分子の評価. 小林隆史, 木下敬太, 永瀬 隆, 内藤裕義. 第 4 回 有機半導体の基礎科学と有機太陽電池への応用に関する研究会 (2 月, 愛知).
- 141) F8T2 配向膜 FET の電界効果移動度の異方性. 遠藤歳幸, 伴野拓也, 小林隆史, 永瀬 隆, 内藤裕義. 第 57 回応用物理学関係連合講演会 (3 月, 神奈川).
- 142) 低温領域における有機トランジスタのキャリア輸送特性. 永瀬 隆, 伴野拓也, 八田英之, 小林隆史, 村上修一, 内藤裕義. 第 57 回応用物理学関係連合講演会 (3 月, 神奈川).
- 143) 垂直配向液晶セルの有効回転粘性率と応答速度. 岩屋圭太, 岩田洋典, 内藤裕義, 一ノ瀬秀男, Melanie Klasen-Memmer. 第 57 回応用物理学関係連合講演会 (3 月, 神奈川).
- 144) 負の誘電率異方性を有するネマティック液晶の過渡電流から評価した粘性係数の温度依存性. 岡 将来, 岩田洋典, 内藤裕義, 井上 勝, 一ノ瀬秀男, Melanie Klasen-Memmer, 樽見和明. 第 57 回応用物理学関係連合講演会 (3 月, 神奈川).
- 145) ポリフルオレンにおける紫外光照射により生じた新しい発光帯. 中川将紀, 小林隆史, 永瀬 隆, 内藤裕義. 第 57 回応用物理学関係連合講演会 (3 月, 神奈川).

- 146) インピーダンス分光による P3HT:PCBM 有機薄膜太陽電池のキャリア移動度評価. 長谷紘行, 永瀬 隆, 小林隆史, 内藤裕義. 第 57 回応用物理学関係連合講演会 (3 月, 神奈川).
- 147) 有機電界効果トランジスタの界面準位とトランジスタ特性. 宮川雄飛, 永瀬 隆, 小林隆史, 濱田 崇, 松川公洋, 内藤裕義. 第 57 回応用物理学関係連合講演会 (3 月, 神奈川).
- 148) 有機薄膜トランジスタの界面トラップ密度に与える SAMs の効果. 松岡亨卓, 上田将人, 宮川雄飛, 内藤裕義. 第 57 回応用物理学関係連合講演会 (3 月, 神奈川).
- 149) セルフアライン法により作製した塗布型有機トランジスタの特性評価. 八田英之, 宮川雄飛, 永瀬 隆, 小林隆史, 村上修一, 内藤裕義. 第 57 回応用物理学関係連合講演会 (3 月, 神奈川).
- 150) デバイスシミュレーションによる有機トランジスタの接触抵抗に関する考察. 西上修平, 永瀬 隆, 小林隆史, 内藤裕義. 第 57 回応用物理学関係連合講演会 (3 月, 神奈川).
- 151) 無水化によるポリチオフェン薄膜の三次非線形感受率の増大. 新家 渉, 遠藤歳幸, 小林隆史, 永瀬 隆, 村上修一, 内藤裕義. 第 57 回応用物理学関係連合講演会 (3 月, 神奈川).
- 152) シリカナノ粒子添加による可溶性有機半導体の濡れ性改善. 山崎沙織, 濱田 崇, 東海 栄, 吉川真史, 永瀬 隆, 小林隆史, 道脇良樹, 渡瀬星児, 渡辺 充, 松川公洋, 内藤裕義. 第 57 回応用物理学関係連合講演会 (3 月, 神奈川).
- 153) P3HT:PCBM バルクヘテロ構造における励起状態寿命. 小林隆史, 木下敬太, 時岡政貴, 永瀬 隆, 内藤裕義. 第 57 回応用物理学関係連合講演会 (3 月, 神奈川).
- 154) インピーダンス分光によるポリマーダイオードの局在準位分布評価. 猪飼亮太, 永瀬 隆, 小林隆史, 内藤裕義. 第 57 回応用物理学関係連合講演会 (3 月, 神奈川).
- 155) 加熱処理によるカリックスアレーンイオンコンプレックス薄膜の VOC 雰囲気下における電気伝導特性. 林 洸一, 坂口圭祐, 宮川雄飛, 内藤裕義, 野村英作. 日本化学会第 90 春季年会 (2009 年 3 月, 大阪).
- 156) 1,4,7,10 位に直鎖および分岐アルキル鎖を有するテトラセンの合成と性質. 加野宏之, 北村千寿, 川瀬 毅, 小林隆史, 内藤裕義. 日本化学会第 90 春季年会 (2009 年 3 月, 大阪).
- 157) 高い固体蛍光量子収率を示す 17,17'-ジアルキルテトラベンゾフルオレンの合成と結晶構造. 谷川優介, 北村千寿, 川瀬 毅, 小林隆史, 内藤裕義. 日本化学会第 90 春季年会 (2009 年 3 月, 大阪).
- 158)  $\pi$  共役拡張型配位子を有する赤色りん光性イリジウム(III)錯体を用いた高分子 EL 素子の作製と特性評価, 辻元英孝、飛鳥穂高、乾祐巳、八木繁幸、中澄博行、櫻井芳昭. 2009 年度色材研究発表会 (2009 年 10 月、エル大阪).

- 159) 共役オリゴカルバゾール骨格を配位子に含むりん光性シクロメタル化白金(II)錯体の合成と電界発光特性, 寺尾洋人、辻元英孝、長谷川寛篤、八木繁幸、中澄博行、櫻井芳昭. 2009 年度色材研究発表会 (2009 年 10 月、エル大阪).
- 160) りん光性白金(II)錯体を用いた溶液塗布型 OLED におけるジケトン配位子の電界発光特性への影響, 八木繁幸、辻元英孝、寺尾洋人、中澄博行、櫻井芳昭. 2009 年度色材研究発表会 (2009 年 10 月、エル大阪).
- 161) 二色発光型りん光性白色有機 EL 素子の作製, 井川茂、辻元英孝、飛鳥穂高、八木繁幸、中澄博行、櫻井芳昭. 2009 年度色材研究発表会 (2009 年 10 月、エル大阪).
- 162) 溶液塗布型りん光性有機 EL 素子の開発と白色光源への応用, 八木繁幸 (依頼講演). 近畿化学協会機能性色素部会第 73 回例会 (2009 年 9 月、大阪科学技術センター).
- 163) ビスシクロメタル化イリジウム(III)錯体の発光特性に及ぼすジケトナート補助配位子の影響, 井川茂、飛鳥穂高、辻元英孝、前田壮志、八木繁幸、中澄博行、櫻井芳昭. 日本化学会第 90 春季年会 (2010 年 3 月、近畿大学).
- 164) 種々のジケトナート補助配位子を用いたビスシクロメタル化イリジウム(III)錯体の電界発光における色調調節, 飛鳥穂高、井川茂、辻元英孝、前田壮志、八木繁幸、中澄博行、櫻井芳昭. 日本化学会第 90 春季年会 (2010 年 3 月、近畿大学).
- 165)  $\pi$  共役拡張型配位子を有するりん光性シクロメタル化白金(II)錯体のエキシマー発光, 重広龍矢、辻元英孝、寺尾洋人、飛鳥穂高、前田壮志、八木繁幸、中澄博行、櫻井芳昭. 日本化学会第 90 春季年会 (2010 年 3 月、近畿大学).
- 166) 高効率を指向したスクアリリウム系増感色素の開発, 鬼頭 永、島 直輝、前田壮志、八木繁幸、中澄博行. 日本化学会第 90 春季年会 (2010 年 3 月、近畿大学).
- 167) バルクヘテロ接合型薄膜太陽電池への応用を指向した新規ベンゾジチオフェン-スクアリリウム複合型色素の開発, 大森拓也、辻澤拓也、前田壮志、八木繁幸、中澄博行. 日本化学会第 90 春季年会 (2010 年 3 月、近畿大学).
- 168) 三脚型スクアリリウム系色素の合成と光学特性, 有川茂樹、前田壮志、八木繁幸、中澄博行. 日本化学会第 90 春季年会 (2010 年 3 月、近畿大学).
- 169) ヒト血清アルブミン-スクアリリウム系色素錯体の錯形成に及ぼす色素分子の置換基効果, 岩田典己、島直輝、前田壮志、八木繁幸、中澄博行. 日本化学会第 90 春季年会 (2010 年 3 月、近畿大学).
- 170) アントラセン部位を有する新規スクアリリウム系色素の合成と機能性材料への応用, 濱村勇人、前田壮志、八木繁幸、中澄博行. 日本化学会第 90 春季年会 (2010 年 3 月、近畿大学).
- 171) 溶液塗布型有機 EL 素子に適したりん光材料の開発, 八木繁幸. 大阪府立大学産学官連携フェア 2009 (2009 年 9 月、大阪産業創造館).
- 172) りん光性有機金属錯体を用いた塗布型高分子電界発光素子(PLED)の開発,

八木繁幸．戦略的基盤技術高度化支援事業成果発表会（2010 年 3 月、大阪府立大学）．

（４）共同研究 今年度は成立したものはない．

（５）特許，新聞発表など

- 特許の名称：蛍光増白剤及びそれを用いた白色樹脂組成物．池田 浩，吉本裕一，水野一彦．出願日：平成 21 年 7 月 31 日．特許出願番号：特願 2009-178984．
- 特許の名称：化学物質発光評価方法及びその方法を実行する化学物質発光評価装置．池田 浩，松井康哲，水野一彦，秋元郁子，神野賢一．出願日：平成 21 年 8 月 17 日．特許出願番号：特願 2009-188501
- 有機 EL 材，発光効率 4 倍 -大阪府大 基礎実験 X 線照射で電子分離-．池田 浩．日経産業新聞．平成 21 年 4 月 7 日．
- 世界初の有機ラジカル EL 発光効率 4 倍・大幅コスト低減可能．大阪府立大 池田 浩．化学工業日報．平成 21 年 4 月 10 日．

### 3．今後の予定

（１）研究会

第 7 回研究会 平成 22 年 6 月 11 日（金）の予定．

第 8 回研究会 平成 22 年 11 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3回 研究会 有機太陽電池の今後と展望  
—機能性 $\pi$ 電子系の基礎と応用—

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 6月1日(月)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

共 催 大阪府立大学大学院理学系研究科

プログラム

1:00 ~ 1:10 開会のごあいさつ 内藤 裕義

1:10 ~ 2:10 “複素多環系蛍光性色素の分子配列・配向性の制御と  
色素増感太陽電池の光電変換特性”  
大山 陽介(広島大学)

2:10 ~ 3:10 “色素増感太陽電池の高効率化”  
韓 礼元(物質・材料研究機構)  
(休憩)

3:30 ~ 4:30 “超高純度有機半導体を用いた  
高効率有機薄膜太陽電池”  
平本 昌宏(分子科学研究所)

4:30 ~ 5:30 “バルクヘテロ接合を用いた  
高分子系有機薄膜太陽電池”  
山成敏広, 當摩哲也, 吉田郵司(産業技術総合研究所)

なお, 参加は無料です.

# 分子エレクトロニックデバイス研究所

(The Research Institute for Molecular Electronic Devices)

## 設置目的

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

## 研究員

小関 史朗	理学系研究科・教授（分子科学専攻）	(研究所長)
内藤 裕義	工学研究科・教授（電子・数物系専攻）	
中澄 博行	工学研究科・教授（物質・化学系専攻）	
水野 一彦	工学研究科・教授（物質・化学系専攻）	
麻田 俊雄	理学系研究科・准教授（分子科学専攻）	
池田 浩	工学研究科・准教授（物質・化学系専攻）	(客員研究員)
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）	
松下武司	チッソ石油化学（株）	



## 活動内容

### 平成 20 年度

共催の研究会：9 月 8 日（月）午後 3 時より

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

第 1 回研究会 10 月 10 日（金）午後 1 時より

“分子エレクトロニックデバイス開発にむけて”

—分子設計からデバイス評価まで—

大阪府立大学学術交流会館多目的ホール：参加者 72 名

第 2 回研究会 1 月 30 日（金）午後 1 時より

“有機トランジスタの最近の進展”

大阪府立大学中之島サテライト講義室：参加者 50 名

### 平成 21 年度

第 3 回研究会 6 月 1 日（月）午後 1 時より

“有機太陽電池の今後と展望”

—機能性  $\pi$  電子系の基礎と応用—

大阪府立大学中之島サテライト講義室

第 4 回研究会 10 月～11 月（予定）

“RIMED シーズ発掘講演会”

大阪府立大学理学系研究科・サイエンス棟(A14)

### 平成 22 年度

第 5 回研究会（計画中）

## RIMED 第3回研究会

### 開催主旨

地球環境の保全と省エネルギーのために、今、太陽光発電が見直されている。過去において原油高のときには太陽電池の開発研究が奨励されたが、現時点における太陽電池研究は原油価格に左右されるような一過性の現象とは考えられない。持続的な人類の生存のため、その必要性が強く認識されているためと思われる。しかし、太陽電池の発電コストは火力発電、原子力発電に比べると高く、一層の低コスト化（すなわち、高効率化）が必要である。低コスト太陽電池の主役は、有機太陽電池である。本研究会で取り上げる色素増感太陽電池はすでに電力変換効率が10%を超えている。有機薄膜太陽電池でも最近6.5%の電力変換効率が報告されている。このような背景の下、有機太陽電池の基礎についてこの分野でご活躍中の先生方に講演いただき、将来のさらなる高効率化への足がかりとしたい。

（記・内藤裕義（大阪府立大学））

## 緒言

有機色素を吸着させた  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子電極を用いる色素増感太陽電池(DSSCs)は、太陽エネルギーを電気エネルギーに直接変換する安価でクリーンな次世代太陽光発電システムとして注目されており、国内外で活発な研究開発が行われている<sup>1,2)</sup>。DSSCs の構成と原理を Fig. 1 に示す。太陽光により光励起された色素の電子は  $\text{TiO}_2$  電極の伝導帯(CB)に注入され、FTO ガラス、結線を経由して対極の Pt 電極へ移動する。酸化状態の色素が Pt 電極から酸化還元溶液( $\text{I}_3^-/\text{I}^-$ )を介して電子を受け取り基底状態に戻ることで発電する。光電変換効率の高効率化を図るためには、DSSCs の原理と構成材料の特性に適う色素の開発が重要となる。

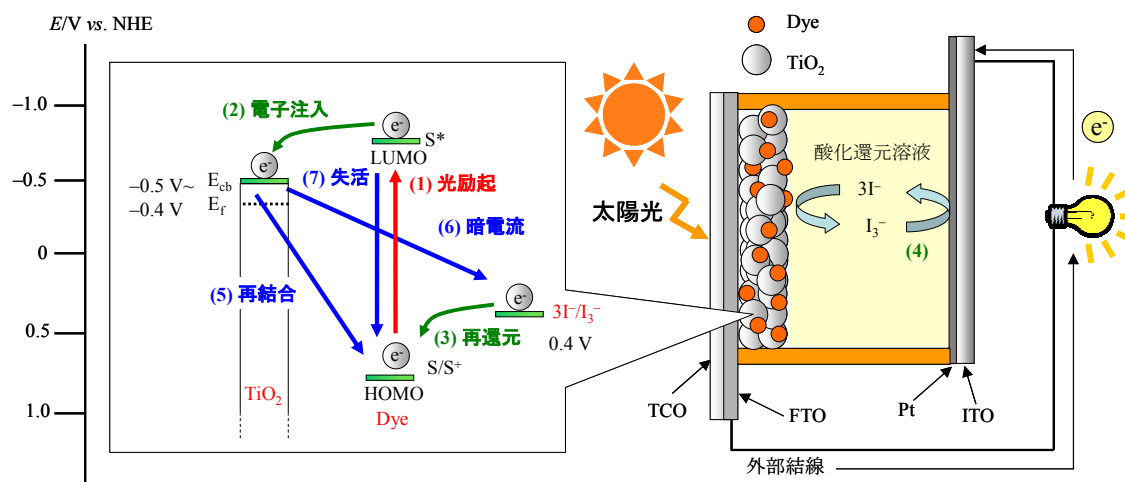


Fig. 1 A Schematic representation of the construction and the operational principle of DSSCs.

これまでに、DSSCs に関する多くの研究から、有機光増感色素の化学構造および電子構造と光電変換効率( $\eta$ )の相関性に関する知見が蓄積されてきた。DSSCs に応用された有機色素の中には、溶液中で良好な蛍光発光性を示すものもある。光励起された蛍光性色素から  $\text{TiO}_2$  電極への電子注入速度(Fig. 1 プロセス(2); ピコ秒～数百フェムト秒)と比べると、光励起された蛍光性色素の失活速度は非常に遅い(Fig. 1 プロセス(7); 数ナノ秒)。したがって、蛍光性色素から  $\text{TiO}_2$  電極への電子注入効率はほぼ 100%に近いと考えられ、蛍光性色素は DSSCs の高効率化を図る上で有望な光増感色素である。しかしながら、 $\text{TiO}_2$  電極上での凝集状態における色素の分子配列(色素間相互作用)や分子配向性は、電子注入や光電変換にとって不都合なプロセスである色素間での電子およびエネルギー移動、注入電子と色素あるいは  $\text{I}_3^-$  間での電荷の再結合に大きな影響を及ぼすため[Fig. 1 プロセス(5)と (6)]、蛍光性色素を用いた場合でも電子注入効率は低いことが多い。 $\text{TiO}_2$  電極上での色素の分子配列や配向性が DSSCs の効率に及ぼす影響の詳細については不明な点が多く、蛍

光性色素を用いた DSSCs の光電変換効率の高効率化を図るためには本点を基礎的に追究することが必要である。そこで今回、新規に開発した複素多環系蛍光性色素 **1a–1d** および **2a–2c** を用いて、TiO<sub>2</sub> 電極上での色素の分子配向や分子配列(分子間相互作用)が、DSSCs の開放電圧( $V_{oc}$ )、短絡光電流( $J_{sc}$ )、光電変換効率( $\eta$ )に及ぼす影響について調査した。さらに、TiO<sub>2</sub> 電極上での色素の凝集状態が光電変換効率に及ぼす影響を ESR 法によりダイレクトに追究することを目的として、スピンプローブに用いられる TEMPO ラジカルを分子内に導入したナフトオキサゾール系蛍光性色素 **3** を新規に合成した。以下に、得られた知見について紹介する。

### 1. TiO<sub>2</sub> 電極上での蛍光性色素の配列と光電変換効率<sup>3–6)</sup>

TiO<sub>2</sub> 電極上での色素の分子配列を様々に変化させて光電変換特性に及ぼす色素間相互作用の影響について基礎的に解明することを目的として、嵩高さの異なる置換基を導入したオキサゾール系蛍光性色素 **1a–1d** を新規に合成し(Fig. 2)、これらの色素を用いた DSSCs の特性評価を行った。置換基の嵩高さは、**1a** (R = H) < **1b** (R = Bu) < **1c** (R = Benzyl) < **1d** (R = 5-Nonyl)の順に大きくなっている。1,4-ジオキサン中における光吸収および蛍光スペクトル測定から、**1a–1d** の光吸収特性 ( $\lambda_{max}^{abs} = 408–419$  nm,  $\epsilon_{max} = 23400–28700$ )および蛍光発光特性( $\lambda_{max}^f = 507–525$  nm,  $\Phi = 0.97$ )は同程度であり、色素自身の光特性に及ぼす置換基の影響は非常に小さいことがわかった。また、**1a–1d** は強い蛍光発光性を示し、蛍光量子収率( $\Phi$ )は 0.97 であった。一方、これらの結晶(固体状態)の蛍光量子収率は、**1a** ( $\Phi < 0.01$ ) < **1b** ( $\Phi = 0.04$ ) < **1c** ( $\Phi = 0.10$ ) < **1d** ( $\Phi = 0.11$ )の順に増大した。この結果は、置換基が嵩高くなるに従って色素間相互作用が大きく緩和されて固体蛍光量子収率が増大したことを示しており、置換基の導入が分子間相互作用の制御に有効であることがわかった。**1a–1d** を用いた DSSCs を作製し、 $I$ - $V$  測定を行った結果(Fig. 3)、**1a–1d** を用いた DSSCs の  $J_{sc}$ 、 $V_{oc}$  および  $\eta$  値はほぼ同程度であった( $J_{sc} = 1.67–2.00$  mA cm<sup>-2</sup>,  $V_{oc} = 452–536$  mV,  $\eta = 0.72–0.89$  %)。また、入射単色光( $\lambda$ )当たりの

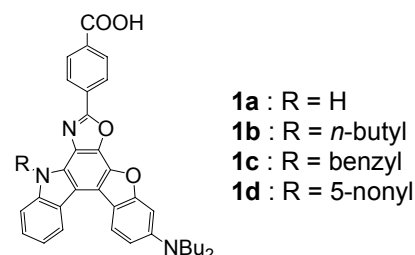


Fig. 2 Chemical structures of benzofuro[2,3-*c*]oxazolocarbazole-type fluorescent dyes **1a–1d**.

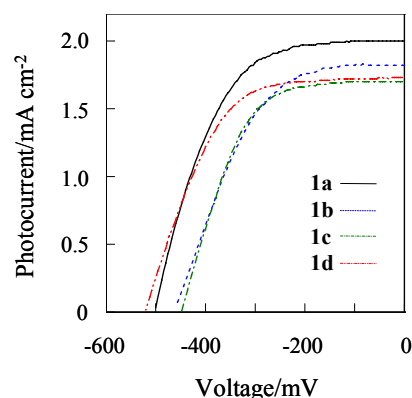


Fig. 3 Photocurrent-voltage curves of DSSCs based on **1a**, **1b**, **1c**, and **1d**.

Table 1 Photovoltaic parameters of DSSCs based on **1a–1d**

Dye	$\times 10^{16}$ molecules cm <sup>-2 a</sup>	$J_{sc}$ /mAcm <sup>-2</sup>	$V_{oc}$ /mV	$ff^c$	$\eta$ (%)
<b>1a</b>	13.9	2.00	504	0.54	0.89
<b>1b</b>	7.9	1.82	464	0.52	0.72
<b>1c</b>	2.5	1.67	452	0.60	0.74
<b>1d</b>	2.3	1.73	536	0.58	0.88

<sup>a</sup> Adsorption amount per unit area of TiO<sub>2</sub> film.

光電変換効率(Incident Photon to Current conversion Efficiency: IPCE)測定からも、**1a–1d** の最大 IPCE 値(40~45%)に大きな相違は見られなかった(Fig. 4)。一方、TiO<sub>2</sub> 電極上への色素吸着量と一分子当たりの占有面積が著しく異なっており(Table 1)、色素の最大吸着量は **1d** ( $2.3 \times 10^{16}$  molecules cm<sup>-2</sup>) < **1c** ( $2.5 \times 10^{16}$  molecules cm<sup>-2</sup>) < **1b** ( $7.9 \times 10^{16}$  molecules cm<sup>-2</sup>) < **1a** ( $13.9 \times 10^{16}$  molecules cm<sup>-2</sup>) の順に増加し、一分子当たりの占有面積は、**1a** (106 Å<sup>2</sup>) < **1b** (186 Å<sup>2</sup>) < **1c** (588 Å<sup>2</sup>) < **1d** (639 Å<sup>2</sup>) の順に大きくなっていた。**1a–1d** を吸着させた TiO<sub>2</sub> 電極の吸収スペクトルから、**1a** と **1b** の吸収末端(650nm)は、**1c** と **1d** の吸収末端(600nm)に比べて長波長シフトしていることがわかった(Fig. 4)。以上の色素吸着量、占有面積および色素吸着した TiO<sub>2</sub> 電極の吸収スペクトル測定から、TiO<sub>2</sub> 電極上で **1a** と **1b** は著しく凝集しており、一方、嵩高い置換基を導入した **1c** と **1d** は凝集状態が大きく緩和されていることがわかった。

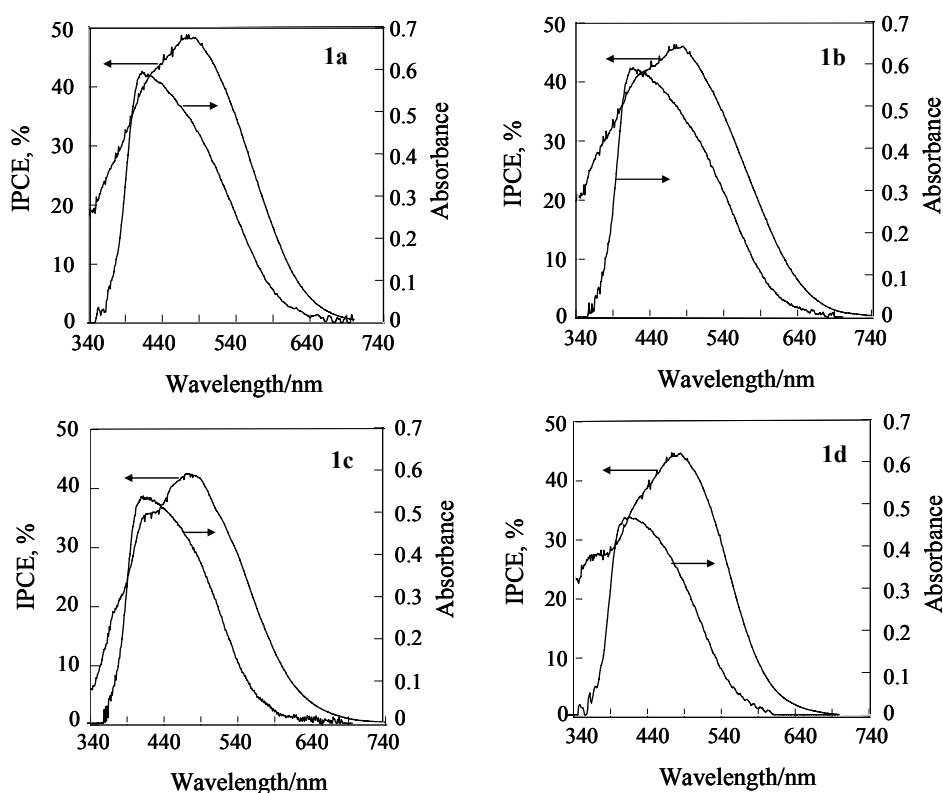


Fig. 4 Absorption spectra of the dyes adsorbed on TiO<sub>2</sub> film and the IPCE spectra for DSSCs based on the dyes; a) **1a**, b) **1b**, c) **1c**, and d) **1d**. The amounts of adsorbed dyes on TiO<sub>2</sub> film are  $13.9 \times 10^{16}$ ,  $7.9 \times 10^{16}$ ,  $2.5 \times 10^{16}$ , and  $2.3 \times 10^{16}$  molecules cm<sup>-2</sup> for **1a**, **1b**, **1c**, and **1d**, respectively.

そこで、色素の凝集(分子間相互作用)が TiO<sub>2</sub> 電極への電子注入に及ぼす影響を調べるために、色素吸着量を変化させた時の光捕集効率(Light Harvesting Efficiency: LHE)に対する IPCE のプロットを行った。Fig. 5 に示すように、**1a** では、吸収した光量の 60%程度が電子として TiO<sub>2</sub> 電極へ注入されているのに対し、**1d** では吸収した光量のほぼ 100%が電子として TiO<sub>2</sub> 電極へ注入されていることがわかった。本研究から、蛍光性色素に嵩高い置換基を導入することで TiO<sub>2</sub> 電極上での色素間相互作用が抑制され、DSSCs の光電変換効率を著しく改善できることがわかった。

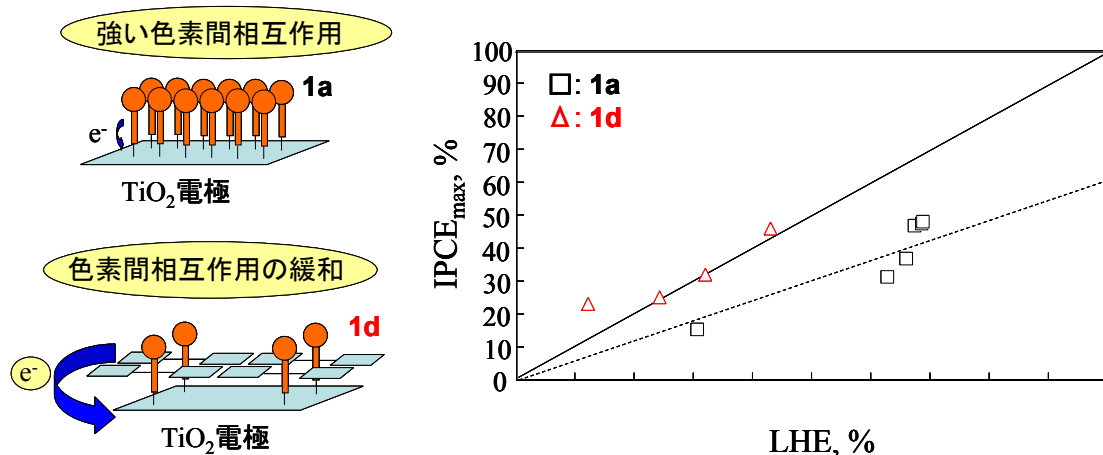


Fig. 5 Plots of  $\text{IPCE}_{\text{max}}$  against LHE for **1a** ( $\square$ ) and **1d** ( $\Delta$ ).

## 2. $\text{TiO}_2$ 電極上での蛍光性色素の配向性と光電変換効率<sup>6-9)</sup>

DSSCs の光増感剤として用いられている色素の多くは、色素骨格に共役的に結合したカルボキシル基を有している。このカルボキシル基は  $\text{TiO}_2$  電極に吸着するための固定基としてだけでなく、色素から  $\text{TiO}_2$  電極への効率的な電荷注入を促進するアクセプターとしての役割を担っていると考えられているが、その効果については不明な点が多い。本研究では、 $\text{TiO}_2$  電極上での分子配向を様々に変化させて、電子注入効率に及ぼすカルボキシル基や色素- $\text{TiO}_2$  電極間相互作用の影響を調べることを目的として、カルボキシル基の結合位置を様々に変化した新規なオキサゾール系蛍光性色素 **1a**、**2a-2c** を合成した (Fig. 6)。**1a** のカルボキシル基は色素骨格に共役的に結合しているが、**2a-2c** のカルボキシル基は色素骨格に非共役的に結合している。1,4-ジオキササン中における光吸収および蛍光スペクトル測定から、**1a** と **2a-2c** は同程度の光吸収特性 ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 416\text{--}429\text{ nm}$ ,  $\epsilon_{\text{max}} = 21500\text{--}25700$ ) および蛍光発光性

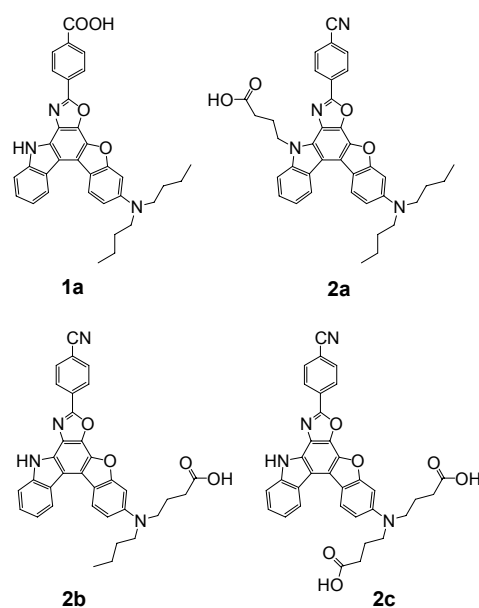


Fig. 6 Chemical structures of benzofuro[2,3-*c*]oxazolocarbazole-type fluorescent dyes **1a** and **2a-2c**.

( $\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}} = 525\text{--}541\text{ nm}$ ,  $\Phi = 0.97\text{--}0.99$ ) を示した。WinMOPAC (AM1, INDO/S 法) による理論計算から、光励起に伴って **1a** と **2a-2c** は、電子供与(ドナー)部位であるジアルキルアミノ基から電子吸引(アクセプター)部位の *p*-カルボキシフェニル基(**1a** に関して)あるいは *p*-シアノフェニル基(**2a-2c** に関して)への強い分子内電荷移動特性を示すことがわかった。**1a** と **2a-2c** を用いて作製した DSSCs に関して、IPCE 測定と電流-電圧 ( $I$ - $V$ ) 測定を行った結果、色素間で最大 IPCE 値 (Fig. 7)、 $J_{\text{sc}}$  および  $\eta$  値に大きな相違が見られた (Table 2)。色素吸着量が同程度の場合 (**1a** と **2a-2c** に対してそれぞれ

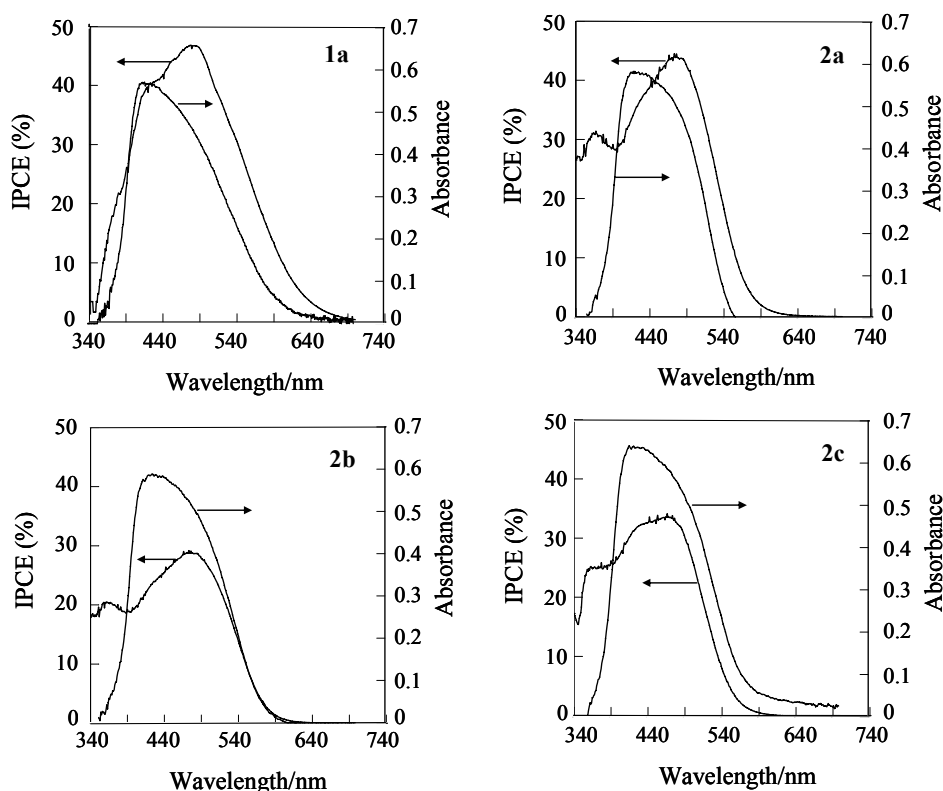


Fig. 7 Absorption spectra of the dyes adsorbed on TiO<sub>2</sub> film and the IPCE spectra for DSSCs based on the dyes **1a**, **2a**, **2b**, and **2c**. The amount of adsorbed dyes on TiO<sub>2</sub> film is  $6.8 \times 10^{16}$ ,  $4.4 \times 10^{16}$ ,  $3.9 \times 10^{16}$ , and  $6.6 \times 10^{16}$  molecules cm<sup>-2</sup> for **1a**, **2a**, **2b**, and **2c**, respectively.

れ、 $6.8 \times 10^{16}$ ,  $4.4 \times 10^{16}$ ,  $3.9 \times 10^{16}$ ,  $6.6 \times 10^{16}$  molecules cm<sup>-2</sup>), **2a** の  $J_{sc}$  と  $\eta$  値は、**1a** のものと近い値を示した (**1a**;  $J_{sc} = 2.12$  mA cm<sup>-2</sup>,  $\eta = 1.00$  %; **2a**;  $J_{sc} = 2.10$  mA cm<sup>-2</sup>,  $\eta = 1.06$  %)。一方、**2b** と **2c** の  $J_{sc}$  と  $\eta$  値は、**1a** と **2a** のものに比べて小さい値を示した (**2b**;  $J_{sc} = 0.84$  mA cm<sup>-2</sup>,  $\eta = 0.34$  %; **2c**;  $J_{sc} = 1.50$  mA

cm<sup>-2</sup>,  $\eta = 0.67$  %)。さらに、TiO<sub>2</sub> 電極に注入された電子と酸化状態の色素(カチオンラジカル)間の電荷再結合速度を調べるために、**1a**, **2a**, **2c** を吸着させた TiO<sub>2</sub> 電極の過渡吸収測定を行った。励起パルス光に色素レーザー( $\tau = 1$  ns,  $\lambda_{ex} = 480$  nm)、定常光に LED( $\lambda = 850$  nm)を用いて、電荷分離後に生成する色素カチオンラジカルの吸収の減衰を追跡した。Fig. 8 に示すように、ドナー部位(ジアルキルアミノ基)の近くにカルボキシル基を持つ **1c** の電荷の再結合は **1a** と **1b** に比べて速く、この結果は  $J_{sc}$  値と良い相関性を示した。一方、**1a** と **1b** 間で電荷再結合速度に大きな相違は見られなかった。

**Table 2** Photovoltaic performances of DSSCs based on **1a**, **2a**, **2b**, and **2c**

Dye	$\times 10^{16}$ molecules cm <sup>-2 a</sup>	$J_{sc}$ /mA cm <sup>-2</sup>	$V_{oc}$ /mV	$ff$	$\eta$ (%)
<b>1a</b>	2.5	1.30	544	0.60	0.70
	6.8	2.12	508	0.57	1.00
<b>2a</b>	2.7	1.60	550	0.58	0.84
	4.4	2.10	530	0.58	1.06
<b>2b</b>	2.9	0.80	430	0.57	0.33
	3.9	0.84	435	0.57	0.34
<b>2c</b>	2.8	0.75	485	0.57	0.34
	6.6	1.50	470	0.58	0.67

<sup>a</sup> Adsorption amount per unit area of TiO<sub>2</sub> film.

以上の結果に基づいて、**1a**, **2a**, **2c** に関して色素から  $\text{TiO}_2$  電極への電子注入のメカニズムについて考察を行った。Fig. 9 に示すように、色素が  $\text{TiO}_2$  電極上に垂直に吸着していると仮定すると、**2a** は分子構造上、アクセプターのシアノ基が  $\text{TiO}_2$  電極に接近することになる。その結果、**2a** はアクセプターであるシアノ基を介して  $\text{TiO}_2$  電極へのスムーズな電子注入が起こっていることが示唆された。一方、**1a** に関しては、色素骨格に共役的に結合したカルボキシル基を介して  $\text{TiO}_2$  電極へ電子注入が起こっていると考えられる。したがって、**2a** の高い光電変換特性は、色素のアクセプター部位であるシアノ基が  $\text{TiO}_2$  表面に接近することで効率的な電子注入が達成された結果であると考えられる。一方、ドナー部位近くにカルボキシル基を持つ **1c** では、光励起に伴い生成した色素ラジカルカチオンの正電荷は  $\text{TiO}_2$  電極近くに存在しており、その結果、電荷再結合速度が速いことが考えられた。本研究から、色素のアクセプター部位と  $\text{TiO}_2$  電極表面間での強い相互作用は電子注入効率を促進することがわかった。DSSCs の高効率化を図る上で、 $\text{TiO}_2$  電極上での色素の配向性(色素- $\text{TiO}_2$  電極間相互作用)の制御は重要であると考えられる。

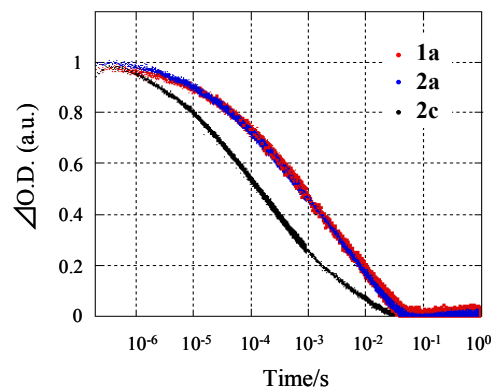


Fig. 8 Transient absorption data monitoring charge recombination dynamics for  $\text{TiO}_2$  film sensitized with **1a**, **2a**, and **2c**. Transient absorption data were collected for probe wavelength of 850 nm.

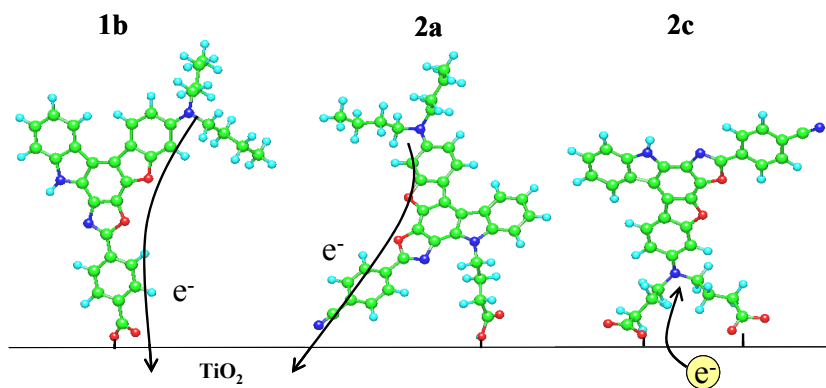


Fig. 9 Plausible configurations of **1a**, **2a**, and **2c** on  $\text{TiO}_2$  surface.

### 3. TEMPO ラジカル含有ナフトオキサゾール系蛍光性色素の凝集状態の ESR 法による評価

$\text{TiO}_2$  電極上での凝集状態における色素間相互作用を抑制することで、DSSCs の光電変換効率を著しく改善できることを先に示した。さらに、本研究では  $\text{TiO}_2$  表面に吸着した色素の凝集状態を ESR 法により分子レベルで明らかにすることを目的として、スピンプローブに用いられる TEMPO ラジカルを分子内に導入したナフトオキサゾール系蛍光性色素(**3**)を新規に合成した(Fig. 10)。



TEMPO を含有した蛍光性色素 **3** を用いることで、ESR 法から凝集状態における色素間距離に関する情報を得ることができ、DSSCs の光電変換効率に及ぼす色素凝集の影響をダイレクトに評価することができる。今回、色素凝集状態を徐々に変化させるために、色素凝集の緩和剤として一般的なコール酸を使用した。したがって本研究から、コール酸が色素凝集の緩和に及ぼす実際の影響に関しても ESR 法から明らかにできると期待した。ESR 測定に用いる TiO<sub>2</sub> 試料は以下の手順で調整した： **3** の THF 溶液( $1 \times 10^{-2}$  M)に TiO<sub>2</sub> (P-25) 粉末を加え、数時間攪拌することで色素吸着した TiO<sub>2</sub> 粉末を調製した。また、コール酸を **3** の 10 倍および 100 倍等量添加した色素溶液について同様に試料調製を行った。試料溶液中の未吸着色素を除去後、THF 溶媒中で TiO<sub>2</sub> 試料の ESR スペクトルを室温下で測定した。

**3** の THF 溶液およびコール酸添加(10 倍および 100 倍等量)溶液から調製した色素吸着 TiO<sub>2</sub> 試料の ESR スペクトルを Fig. 10 に示す。いずれの試料でも、ニトロキシドラジカルに典型的な線形が得られた。これらの線形は、TEMPO 部位のダイナミックスに加えて、THF 中での TiO<sub>2</sub> 粒子の等方的な回転拡散運動を仮定することにより説明可能である。**3** のみから調整した TiO<sub>2</sub> 試料に比べて、コール酸を添加した色素溶液から調製した TiO<sub>2</sub> 試料ではスペクトルの線幅が減少した。これは、コール酸の共吸着により、TiO<sub>2</sub> 表面の TEMPO 部位間の距離( $d$ )が増加し(凝集が緩和)、スピン-スピン緩和時間が増大したことが主な要因と考えられる。そこで、**3** のみと、**3** とコール酸を共吸着させた TiO<sub>2</sub> 電極を用いた DSSCs を作製し、IPCE スペクトルおよび  $I$ - $V$  測定を行った結果、コール酸の共吸着によって DSSCs の  $I_{sc}$ 、 $V_{oc}$  ともに大きくなり光電変換効率の向上が見られた。このことから、コール酸の共吸着は色素間の距離( $d$ )を増加させ、その結果、色素間での電子およびエネルギー移動(色素間相互作用)が抑制され、色素から TiO<sub>2</sub> 電極へ効率良く電子注入が達成されることがわかった。

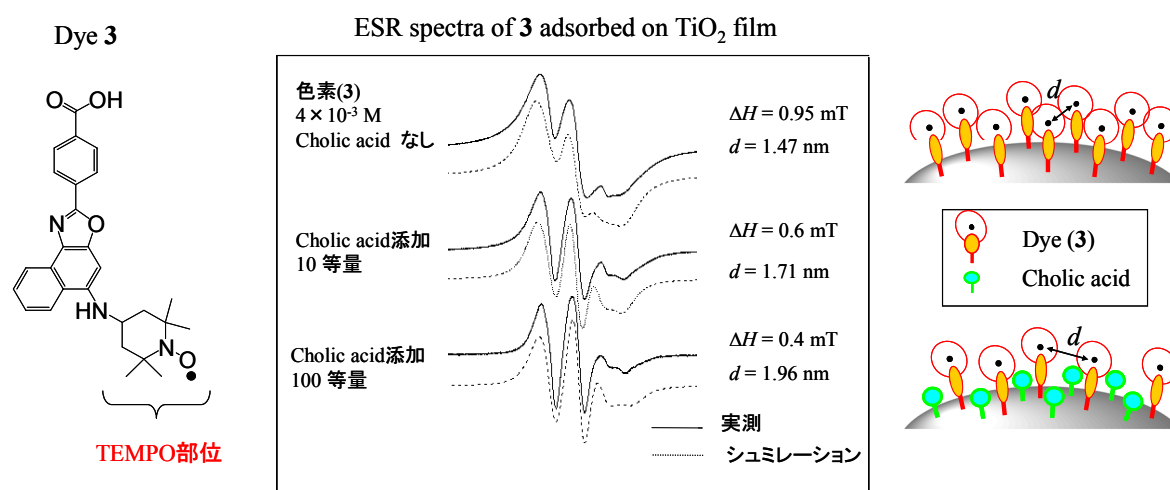


Fig. 10. ESR spectra of **3** adsorbed on TiO<sub>2</sub> film.

## まとめ

今回、新規に開発した複素多環系蛍光性色素を用いて、TiO<sub>2</sub> 電極上での凝集状態における蛍光性色素の配列や配向性は色素増感太陽電池の光電変換効率に大きな影響を及ぼすことを示した。本研究から以下の重要な知見を得ることができた: 1) 蛍光性色素のアクセプター部位が TiO<sub>2</sub> 電極に接近することで形成される色素-TiO<sub>2</sub> 電極間の強い相互作用は、電子注入効率を高める効果がある。 2) TiO<sub>2</sub> 電極上での強い色素間相互作用は色素増感太陽電池の光電変換効率を低下させる。 3) 色素骨格に嵩高い置換基を導入した固体蛍光性色素は、TiO<sub>2</sub> 電極上での強い色素間相互作用を緩和することができ、色素増感太陽電池用色素として有望である。

蛍光性色素を用いた色素増感太陽電池のさらなる高効率化を図る上で、TiO<sub>2</sub> 電極上での蛍光性色素の配列・配向性を考慮した分子設計が重要になると考えられる。

## 参考文献

- 1) 荒川裕則 監修, 色素増感太陽電池の最新技術, シーエムシー出版, **2001**.
- 2) Y. Ooyama and Y. Harima; Molecular Designs and Synthesis of Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells (Review); *Eur. J. Org. Chem.*, **2009**, in press (Published Online: April 30 2009).
- 3) Y. Ooyama and Y. Harima, *Chem. Lett.*, **2006**, 8, 902-903.
- 4) Y. Ooyama, Y. Kagawa and Y. Harima, *Eur. J. Org. Chem.*, **2007**, 22, 3613-3621.
- 5) Y. Ooyama, A. Ishii, Y. Kagawa, I. Imae and Y. Harima, *New J. Chem.*, **2007**, 31, 2076-2082.
- 6) 大山陽介, 播磨裕; 蛍光性色素の色素増感太陽電池への応用; 化学工業, **2009**, Vol. 60 (4), 286-292.
- 7) Y. Ooyama, Y. Shimada, Y. Kagawa, I. Imae and Y. Harima, *Org. Biomol. Chem.*, **2007**, 5, 2046-2054.
- 8) Y. Ooyama, Y. Shimada, Y. Yamada, Y. Kagawa, I. Imae, K. Komaguchi and Y. Harima, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, 48, 9167-9170.
- 9) Y. Ooyama, Y. Shimada, G. Ito, A. Ishii, Y. Kagawa, I. Imae, K. Komaguchi and Y. Harima, *J. Photochem. Photobiol. A*, **2009**, 203, 177-185.

## 色素増感太陽電池の高効率化

物質材料研究機構・次世代太陽電池センター 韓 礼元

地球温暖化やオゾン層破壊など、地球規模での環境保全の重要性が高まっており、化石燃料に代わるクリーンなエネルギー源として、環境負荷の少ない太陽電池が大きな注目を集めている。現在、シリコン材料を用いる太陽電池が実用化されている。しかしながら、この急激な太陽電池の普及拡大により、低価格化、シリコン原料の供給問題等の課題が生じてきた。このような背景の下、ナノサイズ酸化チタン、増感色素、ヨウ素系酸化還元種を含む電解液など、資源的な制約が少ない廉価な材料で構成される色素増感太陽電池は、高温・高真空プロセスを要しないことから、次世代太陽電池の有力な候補として位置づけられ、活発な研究開発が行われている。ここで、色素増感太陽電池の開発現状と展望について紹介する。

色素増感太陽電池は、 $\text{SnO}_2$  などの導電性透明電極 (TCO 電極)、光を吸収する役割を担う増感色素，増感色素が化学的に結合した  $\text{TiO}_2$  などの多孔質半導体電極，ヨウ化物イオン ( $\text{I}^-$ ) およびトリヨウ化物イオン ( $\text{I}_3^-$ ) を含む電解質溶液，白金または黒鉛などの触媒機能を有する対極から構成されている (図 1)。その動作原理は以下のように説明されている (図 2)。増感色素が光を吸収することで発生した光励起電子は、 $\text{TiO}_2$  電極に注入され、TCO 電極から外部回路を通して対極に移動する。一方，電子を放出して酸化状態にある増感色素は，電解液中の  $\text{I}^-$  から電子を受け取り再生される。その際， $\text{I}^-$  は  $\text{I}_2$  に酸化され，さらには過剰の  $\text{I}^-$  との結合で  $\text{I}_3^-$  の形になる。対極表面に達した  $\text{I}_3^-$  は対極からの電子によって還元され  $\text{I}^-$  を再生する。このように，色素増感太陽電池では，電子と正孔が別々の場所 ( $\text{TiO}_2$  電極，電解液) を移動して外部に取り出される。この機構は，従来の p n 接合型太陽電池とは異なっており，むしろ光合成の動作原理に似ている。

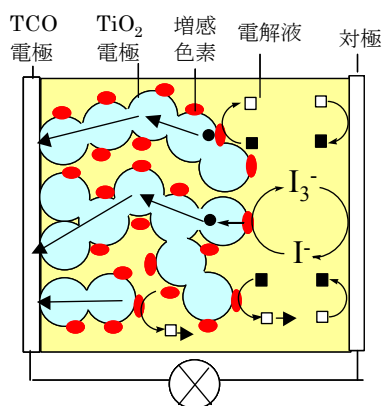


図 1 色素増感太陽電池の構造と動作原理

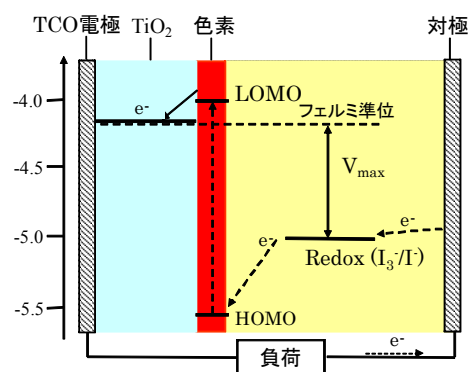


図 2 色素増感太陽電池のエネルギーダイアグラム

色素増感太陽電池の変換効率の動向を表1にまとめた。小面積セルにおいては、多くの研究機関から、10%を超える変換効率が報告されてきているが、最近では、色素増感太陽電池の特性を正確に評価されるため、国際的な標準試験機関（NREL、AIST等）で、4つの研究機関が10%以上の効率を達成している。また、実用化を目指した大面積化研究も活発になってきており、10cm角程度の面積単セルで7-8%台の変換効率を幾つかの研究機関から報告されている。最近、より実用化に近い集積モジュールにおいて、変換効率8.2%がシャープより報告されている。

表1 色素増感太陽電池の変換効率の動向

種類	効率 (%)	サイズ (cm <sup>2</sup> )	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	FF	評価機関	研究機関	報告年
小面積セル	10.4	1.004(ap)	21.8	0.729	0.652	AIST	シャープ	2005
	11.1	0.219(ap)	20.9	0.736	0.722	AIST	シャープ	2006
	10.4	0.186(ap)	20.5	0.721	0.704	NREL	EPFL	2001
	10.9	0.203(ap)	20.8	0.744	0.704	AIST	産総研	2007
	10.2	0.231(ap)	21.3	0.692	0.690	AIST	東京理科大	2006
集積セル	8.2	25.45(ap)	2.11	6.33	0.612	AIST	シャープ	2008
	3.1	589(act)	1.1	4.5	0.61	(自社)	Fh-ISE 他	2005

EPFL：スイスローザンヌ工科大学／Fh-ISE：フラウンホーファー太陽エネルギーシステム研究所（独）

(ap):aperture area／(act): active area

また、信頼性について、NEDO 未来技術プロジェクトにおいて、シリコン太陽電池の加速試験（JIS 規格 C8938）での結果、10年間相当する信頼性を有することがわかった。

しかしながら、色素増感太陽電池実用化のためには、解決すべき課題がまだたくさん存在している。真っ先に挙げられるものは、変換効率の向上である。このためには、色素増感太陽電池の動作原理の理解を深めると同時に、光吸収能の高い新規色素材料や、ヨウ素系に替わる新規電解質などの各種材料開発が必要と考えられる。そして、高効率化のみならず、大面積化、高信頼性を可能にする製造技術開発を推進していく必要があると考えられる。これらの課題を解決すべく、多くの研究者が凌ぎを削っているが、積極果敢に挑戦する研究者が更に増えていくことにより、次世代太陽電池として実用化が早期実現されることを期待する。

# 超高純度有機半導体を用いた高効率有機薄膜太陽電池

分子科学研究所 平本昌宏

**要旨：**セブンナイン C<sub>60</sub> を p-i-n 有機薄膜太陽電池に組み込むことで、5.3%の変換効率を達成した。また、Al をドーピングした ZnO(AZO)によって p-i-n セルを被覆することで、ほとんど劣化なしに 42 日間連続動作させることに成功した。

## (1) 有機半導体の超高純度化技術

有機半導体もシリコンと同じ半導体であるので、その真の性質、機能を見いだして実用デバイスに利用するには、精製によって、シリコンと言われるイレブンナイン並みに、超高純度化する技術が欠かせない。通常、有機半導体の精製は、温度勾配電気炉を用いたトレインサブレーション法によって行われる。精製したい有機半導体粉末を高温部分にセットし適切な温度勾配下で昇華させると、材料によって決まった温度部分に精製された有機半導体が析出し、軽い不純物は低温側に、重い不純物は高温部分に分離して析出するので、これを繰り返せば、有機半導体をどんどん高純度化することができる。通常、トレインサブレーションは減圧下で行われ、有機半導体は粉末の状態で析出する。それに対して、1 気圧のガスを流しながら同様の操作を行うと、炉心管内に対流が発生するために、大きな有機単結晶の形で析出でき、精製効率を格段に向上できる。C<sub>60</sub> の場合、サイズは数ミリ角に達し (図 1)、SIMS 測定によって、純度はセブンナイン (99.99999%)以上であることを確認した。

## (2) p-i-n 接合有機太陽電池への組み込み

図 1 に、セブンナイン C<sub>60</sub> を組み込んだ、p-i-n 接合セル[Ag/NTCDA (透明 n 層 : 600 nm)/C<sub>60</sub>:H<sub>2</sub>Pc(共蒸着 i 層 : 1 ミクロン)/H<sub>2</sub>Pc(p 層 : 30 nm)]の光起電力特性を示す。曲線因子(FF)の値は、共蒸着 i 層膜厚 1 ミクロンという驚くべき厚さでも低下せず、セルは黒茶色で、可視域の太陽光をほぼ 100%吸収利用できたため、20 mA/cm<sup>2</sup> 近い短絡光電流(J<sub>sc</sub>)が得られた。セルの変換効率は 5.3%で、世界的にもトップクラスである。なお、これまでの減圧下昇華精製法による低純度 C<sub>60</sub> を用いた p-i-n セルでは、共蒸着 i 層を 180 nm を越えて厚くすると、セルの内部抵抗が増大して、深刻な FF, J<sub>sc</sub> の低下が起きるため、可視光すべてを吸収利用できず、J<sub>sc</sub> は 10 mA/cm<sup>2</sup> どまりで高効率は得られない。以上の結果は、有機半導体の電子材料レベルの高純度化が、セル性能の本質的な向上にいかに重要であることを示している。

## (3) p-i-n 接合セルの 42 日間連続動作

有機固体太陽電池の実用化のためには、長期動作を実証する必要がある。今回は、p-i-n 接合セルを、透明電子輸送層として働く、Al ドープ ZnO (AZO)で被覆し、長期動作試験を行った。セル構造は、[Ag(100 nm)/AZO(50 nm)/In(20 nm)/C<sub>60</sub>(50 nm)/H<sub>2</sub>Pc:C<sub>60</sub> 共蒸着 i 層(100 nm)/H<sub>2</sub>Pc(15

nm)/ITO]である。AZO は、空気導入下( $10^{-4}$  Torr)、基板温度 $+50^{\circ}\text{C}$ において、電子ビーム蒸着によって有機薄膜上に堆積した。伝導度は  $3.7 \times 10^3 \text{ Scm}^{-1}$  で、ITO に匹敵する値が得られた。AZO は、ショート防止層として非常に有効で、面積  $1 \text{ cm}^2$  のセル (図 2) を歩留まり良く作製できた。図 3 に、高真空( $<10^{-7}$  Torr)、短絡状態光照射下での、1000 時間(42 日)動作テストの結果を示す。42 日後も、効率低下は 5%内におさまっており、ほぼ安定動作を実証できた。

## 謝辞

SIMS による有機半導体の純度決定を行っていただいた、大阪市立工業研究所、伊崎昌伸先生、大野敏信先生に感謝致します。

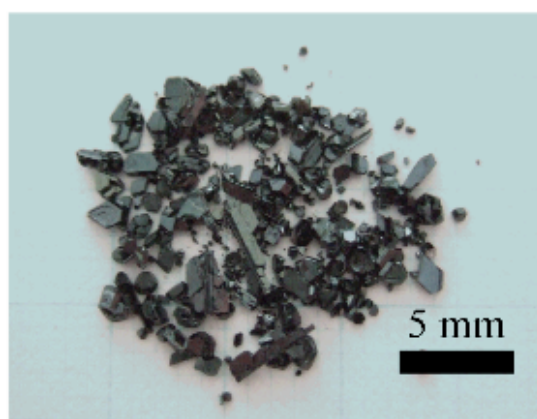


図 1 セブンナインC<sub>60</sub>単結晶の写真とそれを組み込んだp-i-nセルの特性。

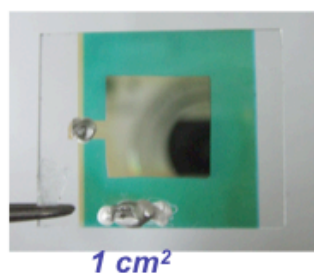
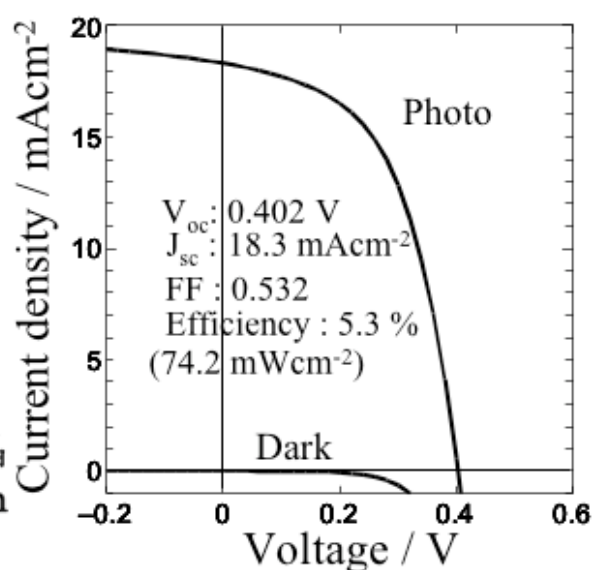
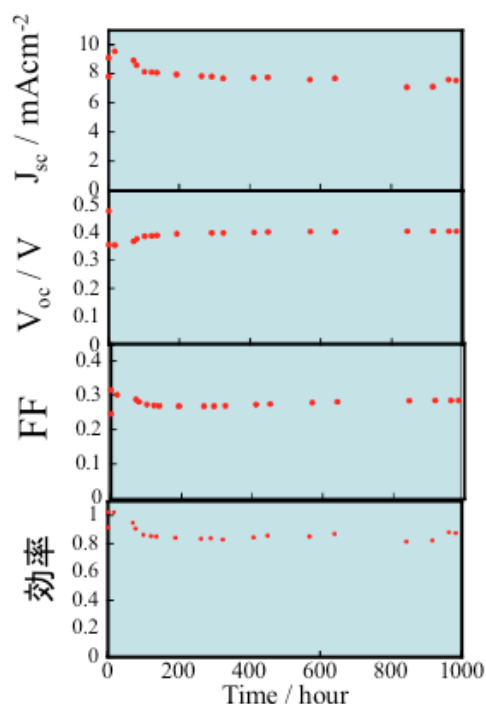


図 2 AZOで被覆したp-i-nセル(1 cm<sup>2</sup>)の写真。

図 3 AZOで被覆したp-i-nセル(0.02 cm<sup>2</sup>)の長期動作テスト結果。



# バルクヘテロ接合を用いた高分子系有機薄膜太陽電池

産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター 有機新材料チーム  
山成敏広 當摩哲也 吉田郵司

太陽光をエネルギー源とする太陽光発電システムは、二酸化炭素の排出を伴わないクリーンエネルギーとして期待されている。現在市販されている太陽電池は無機材料シリコンにより構成されたモジュールであるが、さらなる普及のためには、低コストかつ低製造エネルギーの太陽電池が必要である。今回紹介する有機薄膜太陽電池は、これら条件を満たす将来の太陽電池と期待されている。有機薄膜太陽電池の特徴は、材料と製造コストが安く、プラスチック基板を用いれば図1に示すようなフレキシブル太陽電池が作製可能なことである。また、厚さ 100nm 程度の超薄膜なのでシースルーになり、有機色素や共役ポリマーを使うのでカラフルな太陽電池になる。この有機材料は、植物の光合成に関与する色素を用いることが可能であり、まさに自然から生まれた天然環境デバイスと言える。太陽電池と言われ誰もが連想するものは市販されているシリコン系太陽電池である。この無機材料系太陽電池は、製造コストが高く、重量もあり、硬く、色は黒色または青色の太陽電池であり、有機薄膜太陽電池はこれら既成のイメージを覆す太陽電池になることを期待している。

## 有機薄膜太陽電池の進展

有機薄膜太陽電池は、低分子色素を真空蒸着した低分子系有機薄膜太陽電池と、可溶性半導体ポリマーと可溶性 n 型半導体の混合液をスピコート法により薄膜化して作製するポリマー系太陽電池に大別できる。真空蒸着の手法は、40 年以上も有機材料の光電変換現象の基礎解析の手法として単層を形成する手法として使われてきた。1986 年、C. W. Tang により異なる低分子半導体を積層して p-n 接合を形成させ、太陽電池性能を 1% まで向上することに成功し、有機材料の太陽電池への応用が検討され始めた。一方のポリマー系太陽電池では、電導性共役ポリマーの発見により同じように単層で基礎的研究が行われてきたが、大きな転換期は 1993 年の阪大吉野らのグループとノーベル賞受賞者であるアメリカ A. J. Heeger らのグループがそれぞれ報告した、n 型半導体フラーレン (C60) と p 型半導体ポリマーを混合した『バルクヘテロ接合』の開発が挙げられる。『バルクヘテロ接合』については次節で詳細を述べるが、この p 型半導体と n 型半導体を混合する手法は無機材料では考えられない手法であり、有機材料ならではのものである。このバルクヘテロ接合は、ポリマーだけではなく真空蒸着による低分子系太陽電池でも、共蒸着の

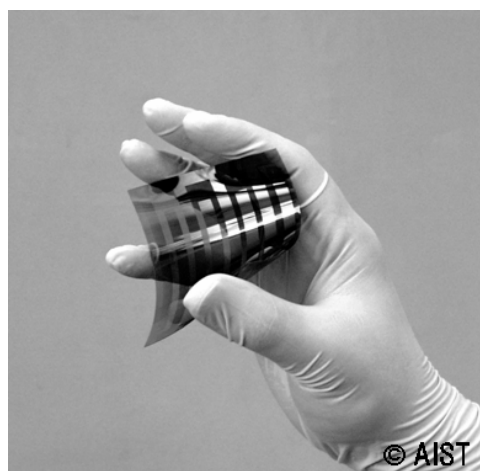


図1 有機薄膜太陽電池

手法をもちいて形成することが可能である。共蒸着の手法は 1993 年阪大平本らのグループにより開発され、ポリマー系よりも早くバルクヘテロ接合の概念を提唱しており、低分子系からバルクヘテロ接合の研究開発は始まっているのである。バルクヘテロ接合の形成により、太陽電池の高性能化が図られ、現在では 5%を超えるデバイスも報告されており注目が集まっている。

## バルクヘテロ接合とは

有機薄膜太陽電池は、厚さ 100nm つまり約 100 分子層からなる光電変換デバイスである。これは、無機材料シリコンからなる太陽電池は数  $\mu\text{m}$  であることを考えると薄くはるかに薄いデバイスである。太陽光などの光が入射すると、有機薄膜中に励起子が発生し膜中で拡散していく。電荷分離は、p 型半導体分子もしくは p 型半導体ポリマーと n 型半導体分子が分子レベルで形成する p-n 接合により行われる。励起子は p-n 接合界面で電荷分離され、分離した電子と正孔はそれぞれの電極へ移動し発電が行われる。この p-n 接合は、分子レベルの厚さ程度しか形成できず、実用化されているシリコン系の太陽電池と比較し数桁以下

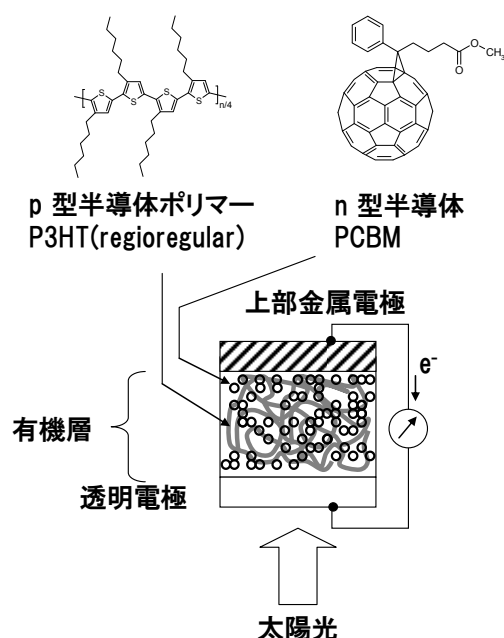


図 2 ポリマー系有機薄膜太陽電池の構造

の厚さとなる。単純に p 層と n 層を積層した p-n 接合型有機薄膜太陽電池では、太陽電池として利用可能な光電変換（光起電流）を十分に得ることができず、有機薄膜電池の高効率化には接合界面面積の増大が必要不可欠であった。その手法として取り入れられたのが図 2 に示すバルクヘテロ接合構造である。接合界面を増大させるには、接合界面構造を平面構造（2 次元）から立体構造（3 次元）にすることにより達成可能である。このような立体構造を構築するには、図 2 のように共役ネットワークや、分子同士の会合（凝集もしくは結晶化）を使いある程度の相分離を促すことが必要である。共役ネットワークや相分離ネットワークを形成することにより、電荷分離したキャリアがネットワークを通して電極までスムーズに運ぶことができ、大きな光起電流を得ることができる。

## ポリマー系有機薄膜太陽電池

スピコート法を用いるポリマー系バルクヘテロ接合デバイスは、図 2 のように p 型の共役系高分子 poly(3-hexylthiophene) (P3HT) と n 型フラーレン誘導体 (PCBM) を有機溶媒中で混合し、薄膜化することで p-n 接合界面の向上を達成している。高純度ポリマーを選択し、デバイス環境の影響を排除するため不活性ガスで充填されたグローブボックス中でデバイス作製とデバイス特性評価を行った。スピコート後のデバイスはポリマーとフラーレン誘導体が均一に分散してキャリアネットワークが不十分な状態にあるので、熱アニーリング処理によるポリマーとフラーレン誘導体の相分離を用いたキャリアネットワークの再構築を行った。ここでは、熱アニーリング処理の効果について紹介する。図 9 は擬似太



陽光 (AM 1.5G, 100mW/cm<sup>2</sup>, 1sun) を連続照射したときのデバイスの光電流の時間変化を示したものである。室素中で測定を行っているので酸素や水による劣化ではなく、熱アニーリング処理による内部構造の変化があらわれている。未熱アニーリング処理のデバイスは時間とともに光起電流が低下してしまうが、熱アニーリング処理を行うと光起電流の低下が著しく抑えられ、経時変化がなくなった。このことから、熱アニーリング処理により光電変換層の内部構造がよりスムーズにキャリア輸送が行われるように変化したと考えられる。

P3HT:PCBMブレンド型の変換効率3%台の受光面積1cm<sup>2</sup>セルを用いて、室素雰囲気中30℃での連続光照射下50時間における耐久性の評価を行ったところ、相対効率低下は約60%であった。ただし、劣化したセルは熱アニーリング処理を行うことにより相対効率低下10%以下まで性能が回復することがわかった。

劣化はV<sub>oc</sub>とフィルファクター(FF)の低下が支配的であり、J<sub>sc</sub>には顕著な低下が現れなかった。また、I-V特性の測定と同時に、IPCEスペクトルの測定も行った。劣化にともなうスペクトル形状の大きな変化はみられず、これはJ<sub>sc</sub>があまり低下しないことと矛盾しない。すなわち、光照射によって発電層内分子の分解は生じていないものと考えられる。一方、大気暴露下で同様に耐久性の評価を行ったセルでは、熱アニーリング処理でも回復不能な成分が存在したが、IPCEスペクトルの形状には大きな変化は現れなかった。したがって、この場合も発電層内分子の分解は生じていないものと考えられる。

これらの結果から、熱アニーリング処理で回復可能な劣化は、有機層中あるいは有機層/電極界面におけるキャリアトラップによって生じるものと考えられる。また、大気暴露下で生じる不可逆的な劣化は、電極やバッファ層の酸化によって生じるものと思われる。

## まとめ

有機薄膜太陽電池は分子構造が少し変化するだけで、すべての太陽電池特性、光学特性、電子物性、作製法、最適構造が変わってしまう点で大変興味深い。今後、有機材料の多様性を活かしたデバイス作りを目指して開発を進めて行きたい。

## 謝辞

共同研究者である パナソニック電気株式会社 阪井淳氏に感謝いたします。本研究は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO技術開発機構) から委託され実施したもので、関係各位に感謝する。

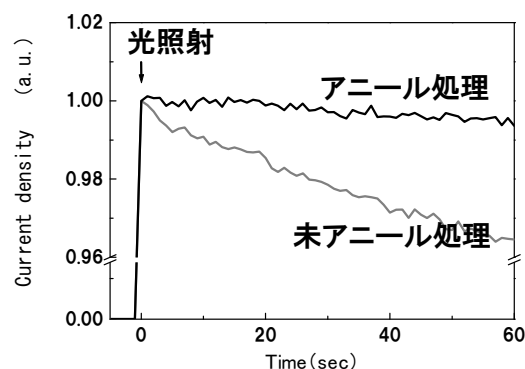


図3 ポリマー系有機薄膜太陽電池のアニール効果

---

発 行	大阪府立大学 21世紀科学研究機構 分子エレクトロニクスデバイス研究所 <a href="http://www.osakafu-u.ac.jp/affiliate/21science/823.html">http://www.osakafu-u.ac.jp/affiliate/21science/823.html</a> <a href="http://fock.c.s.osakafu-u.ac.jp/~shiro/RIMED/index.html">http://fock.c.s.osakafu-u.ac.jp/~shiro/RIMED/index.html</a>
第3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	2009 年 6 月 1 日
問い合わせ先	ホームページを参照してください.

---

# 第20回応用化学セミナー

分子エレクトロニクスデバイス研究所 第4回研究会

後援：ニュー・フロンティア材料研究会



**Prof. David G. Whitten**  
**University of New Mexico**

2009年10月6日（火）16:00～17:00

B5棟-1B-38

## **Biocidal Conjugated Polyelectrolytes: Scope, Mechanisms, and Applications**

Whitten教授は界面光電気化学のパイオニアの一人です。これまでに、ノースカロライナ大学、ロチェスター大学、ロスアラモス国立研究所、アリゾナ州立大学でそれぞれ教授を務められました。現在はニューメキシコ大学教授を務めるかたわら、Langmuir（アメリカ化学会）のEditorとしてもご活躍されています。この度、光化学協会特別賞受賞のため来日されたので、応用化学セミナーでの講演をお願いしました。なお、本セミナーは分子エレクトロニクスデバイス研究所との共催として行います。

連絡先： 水野一彦 （内線5885），池田 浩 （内線5882）



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5回 研究会 RIMEDシーズ発掘講演会

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

**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21年 11月13日(金)午後 1 時半より

**主 催** 大阪府立大学分子エレクトロニックデバイス研究所

**共 催** 大阪府立大学ニュー・フロンティア材料研究会

### 【プログラム】

- 1:30 ~ 1:40 “開会のごあいさつ” 内藤 裕義（工学研究科）
- 1:40 ~ 2:00 “有機ELデバイスの理論的研究”  
浜村 秀平（理学系研究科）
- 2:00 ~ 2:20 “テトラチエニルエテンの環化による新規 $\pi$ 共役システムの構築とその光および電気化学的特性の評価”  
岸上 奈央（工学研究科）
- 2:20 ~ 2:40 “アリールエチニルシラン類の蛍光特性”  
藤井 隆行（工学研究科）
- 2:40 ~ 3:00 “新規赤色りん光性イリジウム錯体を用いた高分子EL素子の作製と特性評価”  
辻元 英孝（工学研究科）  
(休憩)
- 3:20 ~ 3:40 “オリゴカルバゾール骨格を配位子に含むりん光性白金錯体の合成と有機ELへの応用”  
寺尾 洋人（工学研究科）
- 3:40 ~ 4:00 “可溶性低分子半導体を用いた塗布型有機トランジスタの作製と評価”  
和久田 翔悟（工学研究科）
- 4:00 ~ 4:20 “P3HT:PCBM有機薄膜太陽電池のインピーダンス分光”  
長谷 紘行（工学研究科）
- 4:30 ~       ポスター&懇親会(その他, 関連ポスター発表あり)
- ~ 7:00 “閉会のごあいさつ” 小関 史朗（理学系研究科）

なお, 参加は無料です.



# 分子エレクトロニックデバイス研究所

(The Research Institute for Molecular Electronic Devices)

## 設置目的

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

## 研究員

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

## 活動内容

### 平成 20 年度

共催の研究会：9月8日（月）午後3時より

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

第1回研究会 10月10日（金）午後1時より

“分子エレクトロニックデバイス開発にむけて”

—分子設計からデバイス評価まで—

大阪府立大学学術交流会館多目的ホール：参加者 72 名

第2回研究会 1月30日（金）午後1時より

“有機トランジスタの最近の進展”

大阪府立大学中之島サテライト講義室：参加者 50 名

### 平成 21 年度

第3回研究会 6月1日（月）午後1時より

“有機太陽電池の今後と展望”

—機能性  $\pi$  電子系の基礎と応用—

大阪府立大学中之島サテライト講義室

第4研究会 10月6日（火）午後4時より

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

第5回研究会 11月13日（金）

“RIMED シーズ発掘講演会”

大阪府立大学学術交流会館多目的ホール

### 平成 22 年度

第6回研究会（計画中）

## RIMED 第5回研究会

### 開催主旨

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

（記・内藤裕義（大阪府立大学））



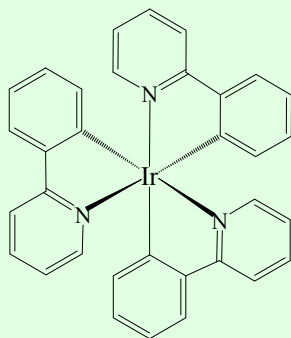
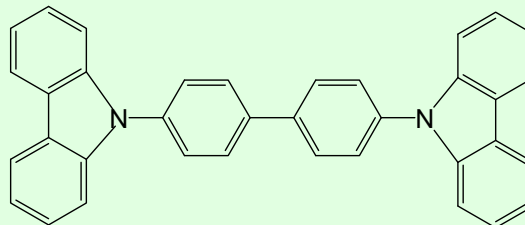
## 有機 EL デバイスの理論的研究

大阪府立大学理学系研究科

○浜村秀平、太田健一、鍵田侑希、鎌田尚也、麻田俊雄、小関史朗

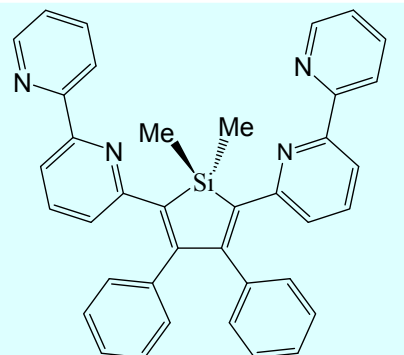
【序論】これまでに有機 EL は、応答速度の速さや面発光性、および発光効率などの利点から次世代の薄型ディスプレイとして期待され、研究開発がなされてきた。近年では、有機 EL を用いた照明機器についても注目を集めている。有機 EL 材料は、大きく分けて低分子材料と高分子材料の二つがある。低分子材料を用いる場合には、有機 EL 分子を真空蒸着して薄膜化し、積層化することでデバイスを形成する。また、積層型の有機 EL デバイスは発光特性に大きな影響をもつ電子輸送層、発光層と正孔(ホール)輸送層の3つの層を有する。電子は陰極から電子輸送層を経由して発光層へ、また正孔は陽極から正孔輸送層を経由して発光層へと流れ、これらの電子と正孔が結合することで発光が生じる。そこで各層の性能を引き上げて、より多くの電子と正孔を効率よく発光層で結合させることにより、発光デバイスとしての性能を向上させることが可能である。本研究では、Quantum Mechanics (QM)法と Molecular Mechanics (MM)法を組み合わせた QM/MM 法を用いた分子動力学(MD)シミュレーション(QM/MM MD)を行うことで、発光材料および電子輸送材料についての幾何学的構造を求め、得られた構造を用いて発光層の吸収発光スペクトルや電子輸送材料の電子的特性の理論的解析を行った。また、新たな発光材料の開発として Pt 錯体や Ir 錯体の分子設計も行っている。

発光材料

*fac*-tris(2-phenylpyridine)iridium (*fac*-Ir(ppy)<sub>3</sub>)

4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl (CBP)

電子輸送材料

*mer*-tris(8-hydroxyquinoline)aluminum  
(*mer*-Alq<sub>3</sub>)

2,5-bis(6'-(2',2''-bipyridyl))-1,1-dimethyl-3,4-diphenyl silole

図 1 発光材料や電子輸送材料として用いられる有機 EL 分子

## 【計算方法】

QM 計算には B3LYP 密度汎関数法、MM 計算には Amber99 力場を用いた。QM/MM MD を行うための初期構造として発光材料には 1 分子の *fac*-Ir(ppy)<sub>3</sub> の周囲に 548 分子の CBP を配置した基本セルを作成した。また、電子輸送材料は 123 分子の *mer*-Alq<sub>3</sub> からなる層を下方に配置し、その上に (LiF)<sub>4</sub> クラスターを配位させた基本セルを作成した。

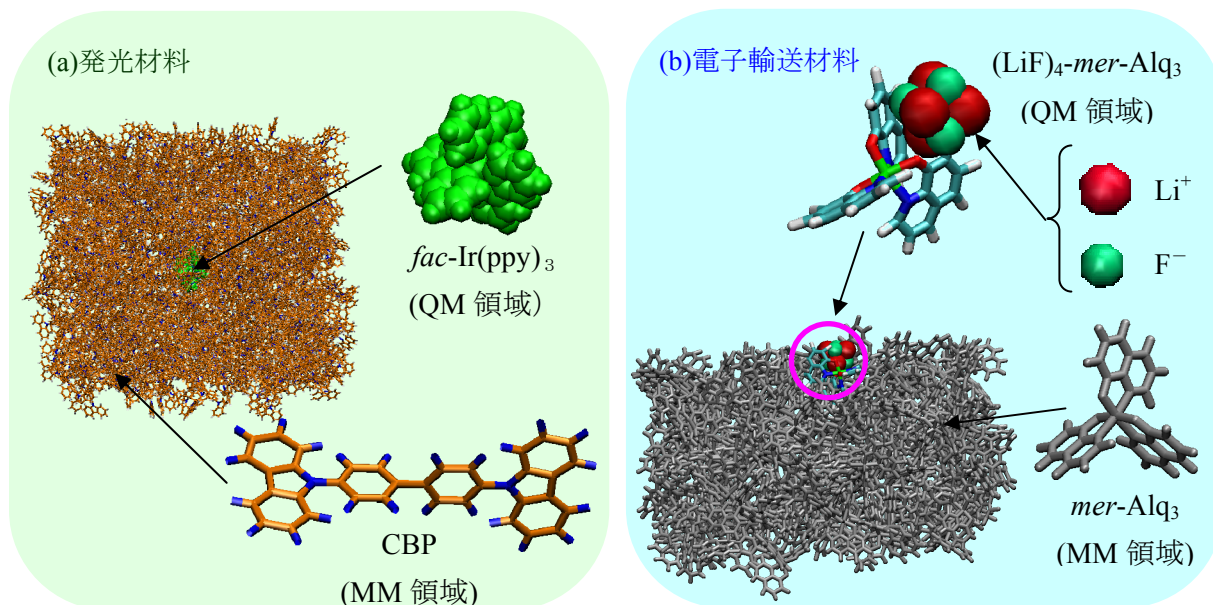


図2 MD に用いた(a)発光材料の基本セルと(b)電子輸送材料の基本セル

図2に示した基本セルを用いて MM MD シミュレーションを行い、得られた構造をもとに QM/MM MD を実行した。発光材料と電子輸送材料の QM 計算にはそれぞれ、B3LYP/LanL2DZ および B3LYP/6-31G(d)を用い、温度 300K、定積で周期的境界条件を課して行った。プログラムは Gaussian03<sup>1</sup> および GAMESS<sup>2</sup> を用いた。

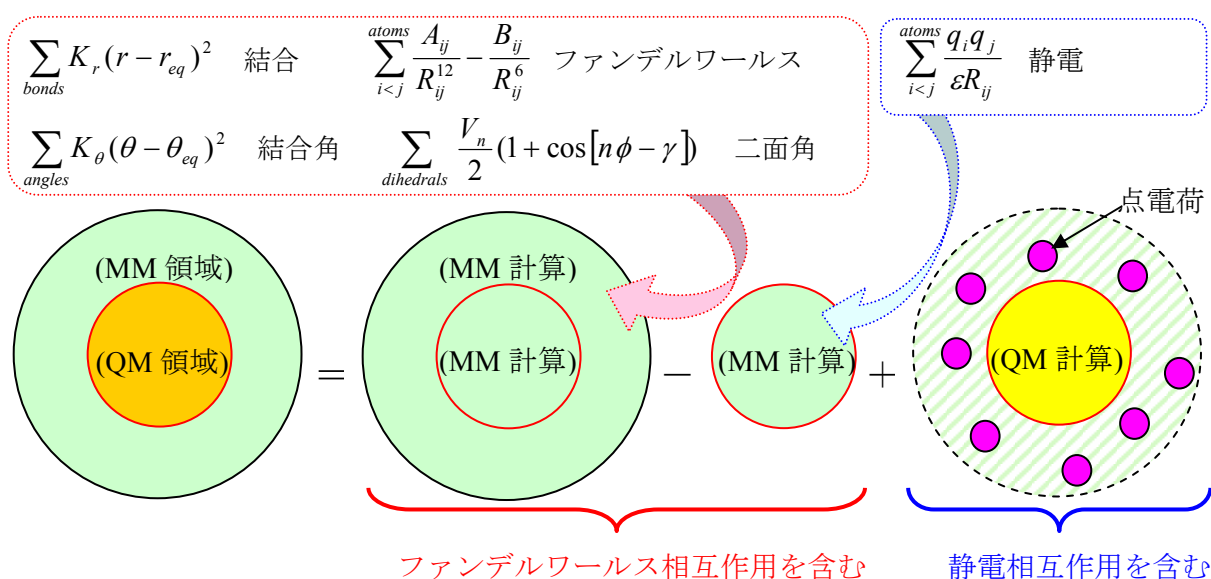


図3 QM/MM MD シミュレーションの概略図

発光過程の解析. QM/MM MD シミュレーションから得られた構造を熱平衡構造と仮定し、*fac*-Ir(ppy)<sub>3</sub> とそれに配位する CBP の 2 分子からなる分子対(図 4)を結合エネルギーおよび吸収波長の解析に用いた。結合エネルギーの解析には MP2/LanL2DZ 法を用い、Basis Set Superposition Error (BSSE)補正を行った。又、吸収波長の解析には B3LYP/LanL2DZ レベルの TD-DFT 法を、発光波長の解析には CASSCF による励起状態の計算を行った。

電子輸送過程の解析. QM/MM MD シミュレーションより得られた構造において、QM 領域の (LiF)<sub>4</sub>-*mer*-Alq<sub>3</sub> とそれに配位した 1 分子の *mer*-Alq<sub>3</sub> からなる分子クラスターを結合エネルギーおよび電荷(電子およびホール)移動速度の解析に用いた。分子クラスターの構造最適化には B3LYP/6-31G(d)法を用い、得られた構造において信頼性の高い MP2/6-31G(d)法でエネルギー計算を行った。また電荷移動速度は次の Marcus の式<sup>3</sup>に基づいて算出した。

$$k_{e(h)} = \frac{4\pi}{h} \frac{t^2}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp \frac{-(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}$$

$k_{et}$ : 電荷移動速度

$\lambda$ : 再配置エネルギー

$t$ : 電荷移動積分

## 【結果と考察】

### 1. 発光過程の解析

QM/MM MD からアモルファス層中の *fac*-Ir(ppy)<sub>3</sub> 分子の周りには 11 個前後の CBP が配位していることが明らかになった。また結合エネルギーの解析より分子間における芳香環同士が parallel displacement(PD)型または T-shape 型の配向を持つ時に大きな結合エネルギー<sup>4</sup>を持つことが明らかになった。シミュレーションにおける *fac*-Ir(ppy)<sub>3</sub> の幾何学的構造の変化は、主にフェニルピリジン環のねじれに帰着される。そこでまず、分子間相互作用が *fac*-Ir(ppy)<sub>3</sub> の幾何学的構造および吸収波長に与える影響を解析した。まず始めに、B3LYP/LanL2DZ 法によって孤立系分子として構造最適化した *fac*-Ir(ppy)<sub>3</sub> を用いて吸収波長の計算を行い解析した結果、400nm 付近において実験値<sup>5</sup>に類似したピークが得られたが、それよりも長波長側におけるショルダーは再現できなかった。一方、シミュレーションより得られた *fac*-Ir(ppy)<sub>3</sub> の幾何学的構造を用いて同様の計算を行った結果、構造最適化した *fac*-Ir(ppy)<sub>3</sub> と比べてややレッドシフトしショルダーにピークを持つ構造が出現した。このことから実験のスペクトルに見られるショルダーは、熱揺らぎによってフェニルピリジン環の平面構造が崩れたことが原因であると考えられる。また分子対について吸収波長の解析を行ったところ、結合エネルギーの大きな分子対は 350nm 付近の吸収強度が弱くなり 450~500

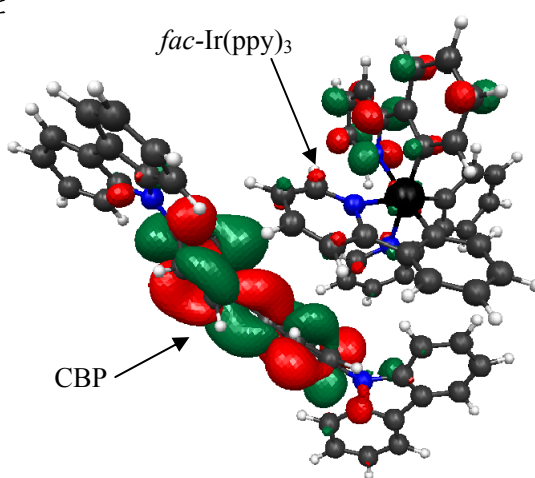


図 4 *fac*-Ir(ppy)<sub>3</sub> と CBP の MO (LUMO+2)

nm 付近のスペクトルがシフトすることが分かった。スペクトルのシフトについては分子間の芳香環同士が PD 型もしくは T-shape 型の配向をとることで HOMO または LUMO(フェニルピリジン上に広がる) 近辺が影響を受けたことによるものと考えられる。また、それは相互作用の大きな分子対において *fac*-Ir(ppy)<sub>3</sub> の HOMO、LUMO 近辺の分子軌道のいくつかは CBP 上に広がっている<sup>6</sup>が確認されたことから妥当である。以下、分子対の励起状態の計算結果に関する詳細も当日発表する。

## 2. 電子輸送過程の解析

QM/MM MD によって電子輸送層(*mer*-Alq<sub>3</sub>)と電子注入層(LiF)の界面付近で生じる可能な構造を解析した。LiF 表面から出るイオンのモデルとして cubic の(LiF)<sub>4</sub> クラスタを考えた。この時、Li<sup>+</sup>は *mer*-Alq<sub>3</sub> の酸素と配位し、さらに cubic の(LiF)<sub>4</sub> クラスタは planar となった。次に、(LiF)<sub>4</sub>-*mer*-Alq<sub>3</sub> の周りに配位する *mer*-Alq<sub>3</sub> から、最も大きな結合エネルギーをとるもう一つの分子を選択し、この *mer*-Alq<sub>3</sub> と(LiF)<sub>4</sub>-*mer*-Alq<sub>3</sub> の間の電荷(電子、ホール)移動速度を解析した。更に、同様の分子クラスターを用いて(LiF)<sub>4</sub> クラスタが配位していないときの電荷移動速度を解析し、(LiF)<sub>4</sub> クラスタが配位したときの影響について検討した。その結果、(LiF)<sub>4</sub> クラスタが配位すると *mer*-Alq<sub>3</sub> の電子移動速度は 22 パーセントに低下したが、ホール移動速度も 100 分の 1 になることがわかった。このことから LiF は電子輸送性の低下すなわち劣化の原因となるだけでなくホールブロッキングの役割を果たすことが明らかになった。

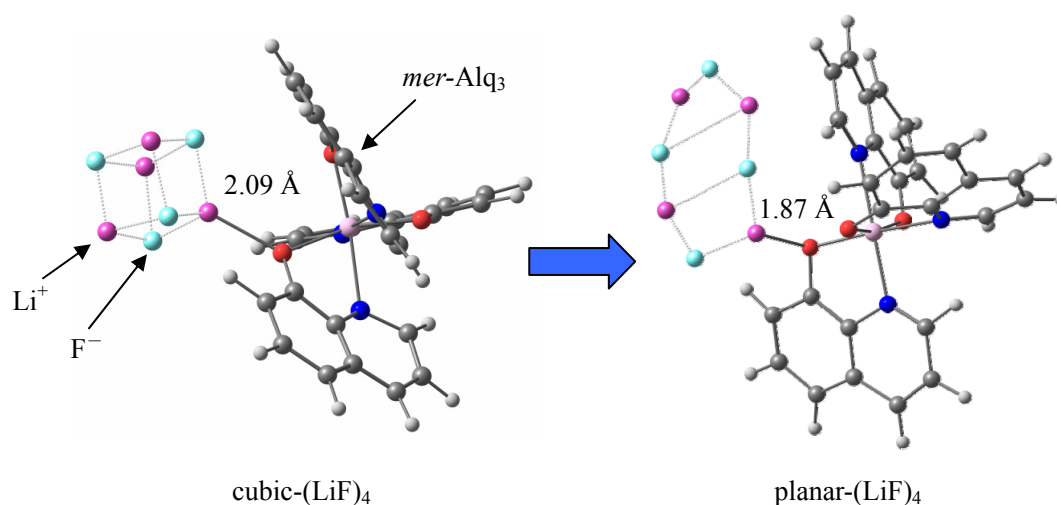


図5 *mer*-Alq<sub>3</sub> と(LiF)<sub>4</sub> クラスタ

### 【今後の展望】

すでに、Ir(ppy)<sub>3</sub> や FIrpic を始めとする発光材料やホスト材料の多くは研究<sup>7</sup>がなされてきた。発光材料は既存のドーパントとホストの組み合わせを変えることでその発光に関する特性を変えることが可能である。また、配位子にフッ素原子や新たな置換基などを導入したり、新規の配位子を用いることでも実現できると考えられる。理論的解析を行う方法は確立しつつあるので、今後はこれらの取り組みを用いて、新たな分子設計を行うつもりである。

今回は電荷移動速度を解析する際、分子クラスターの構造最適化を真空状態で行ったが、今後はQM/MM計算を用いた構造最適化を行い、分子クラスターの周りに配位する分子からの影響を受けた構造を再現することでそれぞれの分子との間の電荷移動速度を解析したいと考えている。更に、(LiF)<sub>4</sub>クラスターが planar になる原因を明らかにしたい。今後は、*mer*-Alq<sub>3</sub>だけでなく高い電子輸送性を示すと言われている silole についても同様の解析を行う予定である。

#### 【参考文献】

- (1) M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, O.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, Gaussian 03, Gaussian, Inc., Wallingford, CT (2004)
- (2) M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, Jr. *J. Comput. Chem.* **14** (1993) 1347.
- (3) V. Coropceanu, J. Cornil, D.A. da Silva, Y. Olivier, R. Silbey and J. L. Brédas, *Chem. Rev.*, **107** (2007) 926-952.
- (4) T. Janowski, P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.*, **447** (2007) 27-32.
- (5) N. Ide et al., *Thin. Solid. Films*, **509** (2006) 164-167.
- (6) S. Koseki, T. Asada, T. Matsushita, *J. Comput. Theoret. Nanoscience*, **6** (2009) 1352-1360; T. Asada, S. Hamamura, T. Matsushita, S. Koseki, *Res. Chem. Int.* **in press** (2009).
- (7) T. Matsushita, T. Asada, S. Koseki, *J. Phys. Chem. A*, **110** (2006), 13295-13302; T. Matsushita, T. Asada, S. Koseki, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007), 6897-6903.



# テトラチエニルエテンの環化による新規 $\pi$ 共役システムの構築とその光および電気化学的特性の評価

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

池田 浩<sup>1,2</sup>・岸上奈央<sup>1</sup>・塚原典宏<sup>1</sup>・水野一彦<sup>1,2</sup>

【序】 有機トランジスタは、従来のシリコントランジスタに比べ、軽量、フレキシブル、低コスト、低温で大面積化が可能であるといった特長から、近年、注目を集めている。有機トランジスタの標準的材料として、p 型でキャリア移動度の高いペンタセンがある。しかしペンタセンはトランジスタ材料としては酸素に対する安定性に問題があり、また代替材料も少ないため、新規トランジスタ材料の開発が求められている。例えば最近ではチオフェン環を導入した様々な多環芳香族化合物<sup>1,2</sup> (Chart 1) が報告されている。

多環芳香族化合物の合成法の一つに *cis*-スチルベン型の光環化反応がある (Scheme 1a)。ジヒドロフェナントレン (DHP) が生成する第 1 段階は、基質および条件によっては可逆となる。入江らのジチエニルエテン (DTE)<sup>3</sup> や、当研究室のテトラ-3-チエニルエテン<sup>4,5,6</sup> (TTE) のフォトクロミズムやエレクトロクロミズムはその好例である (Scheme 1b)。一方、DHP からフェナントレンを生成する第 2 段階は不可逆な脱水素反応であり、この反応を活かして様々な多環芳香族化合物を合成できる可能性がある。

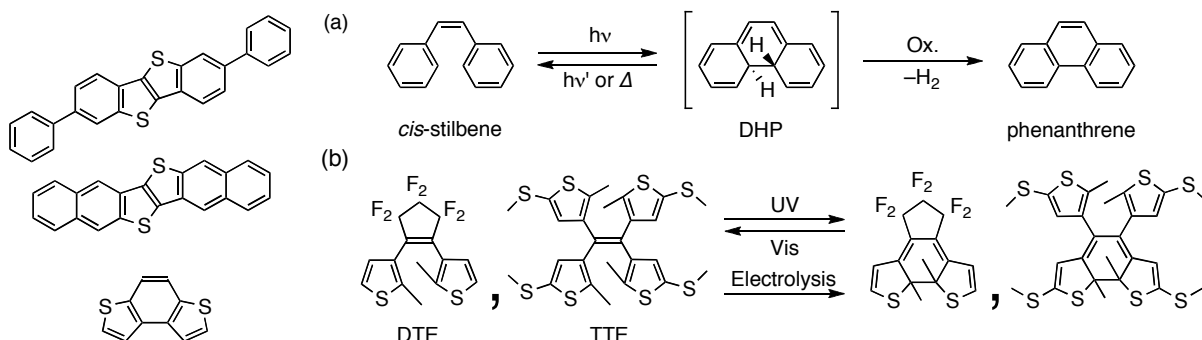
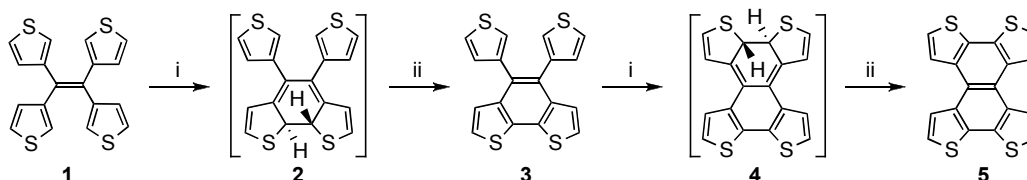


Chart 1

Scheme 1. Cyclizations of (a) *cis*-stilbene and (b) tetrathienylethene.

そこで本研究ではテトラ-3-チエニルエテン (**1**, Scheme 2) の光および電子移動反応による環化と、続く脱水素反応を用いて、新規 p 型有機トランジスタ材料の基本骨格となり得る 4,5-ジ-3-チエニルベンゾ[2,1-*b*:3,4-*b'*]ジチオフェン (**3**) およびナフト[2,1-*b*:3,4-*b'*:6,5-*b''*:7,8-*b'''*]テトラチオフェン (**5**) の合成と、その光および電気化学的特性の基礎評価を行った。



Scheme 2. Synthesis of **3** and **5** using (i) photo- and electron-transfer cyclization reaction followed by (ii) deprotonation.

【結果と考察】 基質 **1** を、3-ブロモチオフェンからジ-3-チエニルケトンを経由して合成後、その McMurry カップリング反応により合成した。基質 **1** を空気存在下、クロロホルム溶液中、Rayonet ランプ (350 nm) による照射で光反応を行うと、**5** が 45%の収率で生成した。一方、塩化メチレン溶液



中, 塩化鉄による電子移動反応を行うと, **3** が 42% の収率で生成した.

光化学的特性評価として, ジクロロメタン溶液中, **3** および **5** の紫外可視吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを測定した (Fig. 1). その結果, 紫外可視吸収スペクトルではそれぞれ 338 および 364 nm に吸収極大波長を示し, それを励起波長として蛍光スペクトルを測定したところ, 366 および 390 nm にモノマー発光を観測した. また **3** および **5** は空気存在下, 暗所で溶液中に数日間放置しても安定であることが分かった.

電気化学的特性の評価として, サイクリックボルタンメトリーによる **3** および **5** の酸化電位の測定を行ったところ, 酸化波はいずれも不可逆波であり, ピーク電位はそれぞれ  $E_{ap} = +1.35, +1.32$  V vs SCE であった (Fig. 2). 不可逆波となる原因は電解重合による  $3^{+}$  および  $5^{+}$  の分解と推定した.

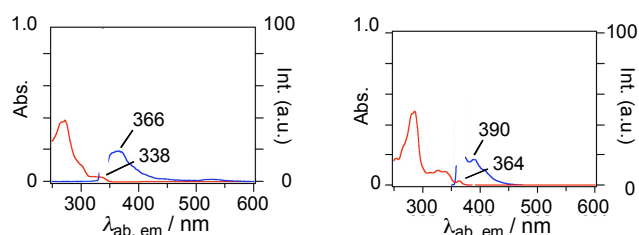
また **3** の単結晶の X 線結晶構造解析を行った結果, 結晶中での最安定構造はビシナル位のチオフェン環が同方向

を向いた *parallel* 体であった (Fig. 3a). 単結晶中では二つのジチエノベンゼン骨格間の距離が 3.68 Å となる Dyad を形成し,  $\pi$ - $\pi$  相互作用を発現することが分かった. また Dyad 間の距離は 4.76 Å となり, パッキングに影響を与えている可能性がある (Fig. 3b).

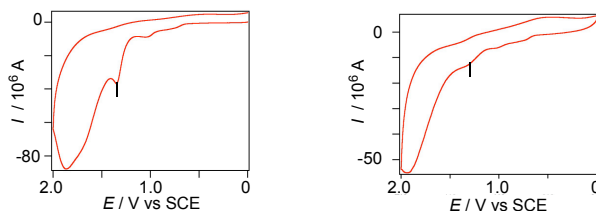
今後, 有機半導体の課題である溶解性, 電導性の向上を目指した **3** および **5** の誘導体を考え, さらには非対称テトラチエニルエテンなどの半導体材料の可能性を追求していく方針である (Chart 2).

#### 【文献】

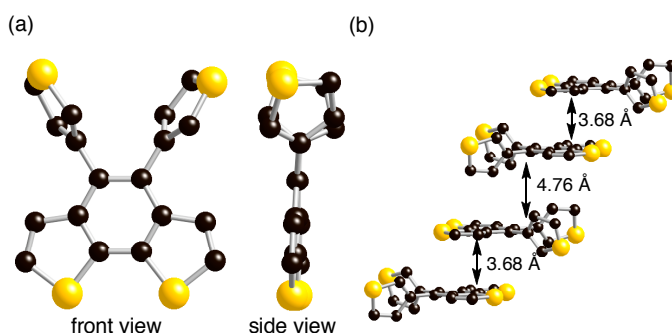
- 1) Takimiya, K.; Kunugi, Y.; Otsubo, T. *Chem Lett.* **2007**, 36, 578–583.
- 2) Akimoto, I.; Kan'no, K.; Osuga, H.; Tanaka, K. *J. Lumin.* **2005**, 112, 341–344.
- 3) Irie, M. *Chem Rev.* **2000**, 100, 1685–1716.
- 4) Ikeda, H.; Sakai, A.; Namai, H.; Kawabe, A.; Mizuno, K. *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 8338–8342.
- 5) Ikeda, H.; Sakai, A.; Kawabe, A.; Namai, H.; Mizuno, K. *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 4972–4976.
- 6) Ikeda, H.; Kawabe, A.; Sakai, A.; Namai, H.; Mizuno, K. *Res. Chem. Int.* **2009**, in press.



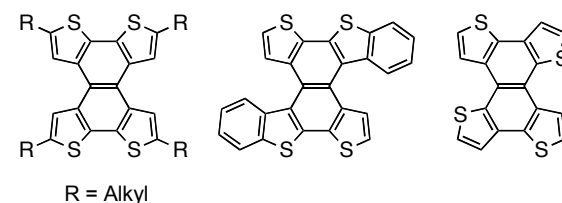
**Fig. 1.** UV-Vis (red) and fluorescence (blue) spectral of **3** and **5** in aerated  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $1.0 \times 10^{-5}$  M). Excited wavelengths of **3** and **5** were 338 and 364 nm.



**Fig. 2.** Cyclic voltammograms (scan rate, 100 mV/s) of **3** (left) and **5** (right) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  containing 0.1 M  $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ .



**Fig. 3.** ORTEP drawings of **3** [(a) molecular structure (b) crystal structures]. Hydrogen atoms are not shown for clarity.



**Chart 2**



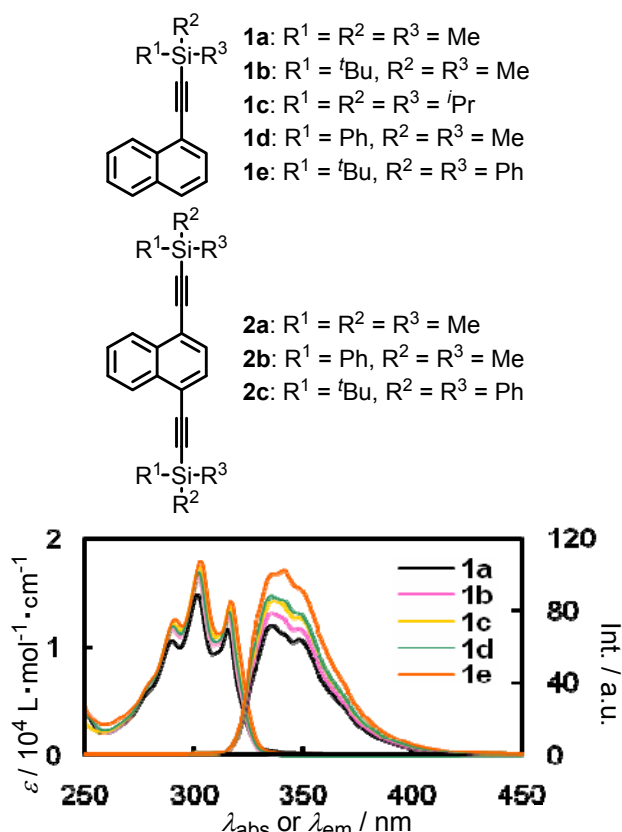
## アリールエチニルシラン類の蛍光特性

阪府大院工<sup>1</sup>・阪府大分子エレクトロニックデバイス研<sup>2</sup>・金沢大院自然科学<sup>3</sup>○藤井隆行<sup>1</sup>・南田圭太<sup>1</sup>・前多 肇<sup>3</sup>・水野一彦<sup>1,2</sup>

近年、合成化学の目覚ましい進歩により多くの発光材料が研究開発されてきた。例えば、本研究でとりあげる有機ケイ素化合物もその代表的な例の一つである。有機ケイ素化合物にはケイ素の $\sigma$ 結合と $\pi$ 結合の間で $\sigma$ - $\pi$ 共役が存在し、吸光係数や蛍光量子収率といった光物理的特性に大きな影響があることが近年報告されてきた。有名なものでは、久新、松本らのトリフェニレン類<sup>1)</sup>、唐津らのアントラセン類<sup>2)</sup>があり、いずれもシリル基の効果を見い出している。当研究室でもピレンにシリルエチニル基を1個から4個まで導入すると、吸光係数・蛍光量子収率が增大、吸収・蛍光波長が長波長シフトすることを報告した<sup>3)</sup>。しかし、依然未解明な部分も多く、特にシラペリサイクレン類<sup>4)</sup>やアリールエチニルシラン類<sup>5)</sup>の研究から示唆された、ケイ素を介した共役系の拡張については、いまだ結論は出ていない。また、問題点として、このような蛍光性化合物の多くが、実用に付される高濃度条件(固体、濃厚溶液)においては、分子間相互作用により励起状態から失活してしまうことがあげられる。

本研究では、アリールエチニルシラン類において、ケイ素上の官能基が光物理的特性にどのような影響を与えるかを調べるために、かさ高い置換基をもつ1-シリルエチニルナフタレン類 **1a-d**、1,4-ビスシリルエチニルナフタレン類 **2a-c**、および複数個のアリールエチニル基をもつフェニルエチニルシラン類 **3a-d**、1-ナフチルエチニルシラン類 **1a**、**4b-d**、4-メトキシ-1-ナフチルエチニルシラン類 **5a-d** について検討した。

まず、**1**、**2** を用いてかさ高い置換基をもつ化合物の物性評価を各種スペクトル測定から行った。**1** の希薄溶液での吸収・蛍光スペクトルでは、シリル基上の置換基を変えても吸収および蛍光波長に変化は見られなかったが、置換基がかさ高くなると吸光係数や蛍光強度が増大する傾向が見られた(Fig. 1)。また、**1**、**2** の濃度効果の検討から、自己消光の要因となる二つの現象が確認された。一つは、低濃度でも二分子や三分子の励起錯体が関与した消光過程が存在すること、二つ目は、高濃度では再吸収の影響が大きくなり、短波長側の蛍光が極端に弱くなることである。次に、担体としてKBrを用いた固体状態(粉体)の蛍光スペクトルを測定した。その結果、一置換体 **1** では、いずれ



**Figure 1.** UV-vis absorption and fluorescence spectra of **1a-e** in aerated cyclohexane (Abs. at exciting wavelength were adjusted to  $0.6 \pm 0.02$ ).

もエキシマー発光のみが観測され、二置換体 **2** では主にモノマー発光が観測された (Fig. 2)。

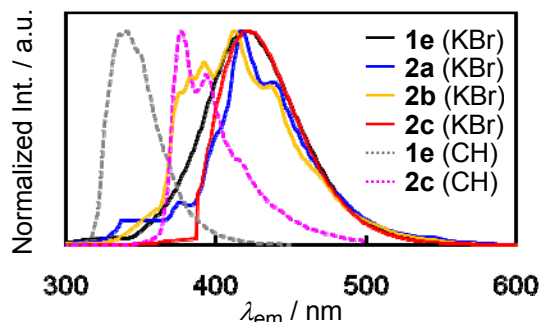
これらの結果から、ケイ素上の置換基のかさ高さによる立体障害が、分子間相互作用を弱くするので、三分子励起錯体の形成を困難となり、自己消光を緩和できることがわかった。また、シリルエチニル基のかさ高さはエキシマー形成時には立体障害の原因となり、置換数によって発光がモノマー発光かエキシマー発光かを制御できる可能性があることがわかった。

次に、ケイ素上に複数個のアリールエチニル基を導入した化合物フェニル体 **3a-d**、ナフチル体 **1a, 4b-d** (以下まとめて **4**)、メトキシナフチル体 **5a-d** を用いて、光物理的特性の評価を行った。吸収スペクトルから、フェニル体 **3**、ナフチル体 **4**、メトキシナフチル体 **5** いずれにおいてもアリールエチニル基の置換数が増加するとともに、吸光係数が増大することがわかった。同様に、蛍光スペクトルと蛍光量子収率についてはナフチル体 **4** とメトキシナフチル体 **5** では置換数の増加とともに、蛍光強度、量子収率が増大する傾向にあった (Fig. 3)。しかし、フェニル体 **3** では全く異なり、蛍光強度は二置換体までは増大したが、それ以上置換数を増やすと減少した。また、ナフチル体 **4** の蛍光寿命は置換数が増えると短寿命化していくのに対し、メトキシナフチル体 **5** のそれにはほとんど変化は見られなかった。また、ナフチル体 **4**、メトキシナフチル体 **5** の蛍光放射速度定数は、どちらも増加の傾向にはあったが、その増加の程度はナフチル体 **4** のほうがメトキシナフチル体 **5** の二倍であった。

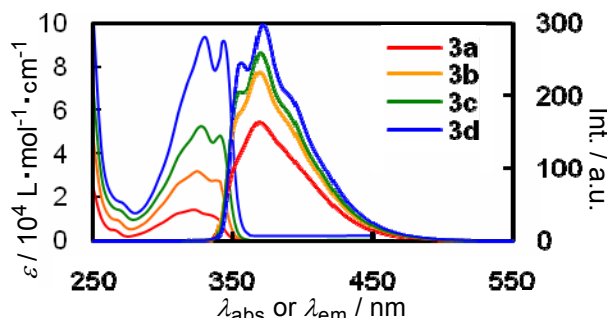
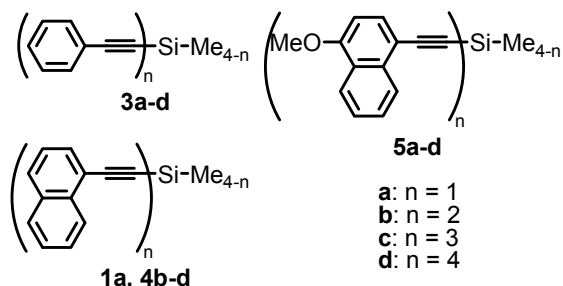
今回検討した **3**、**4**、**5** では、ケイ素上にアリールエチニル基を複数個置換しても、大きな吸収・蛍光波長の変化が見られなかった。よって、多置換アリールエチニルシラン類の発色団は一つのアリールエチニル基の  $\pi$  共役とケイ素との  $\sigma$ - $\pi$  共役までである。残りのアリールエチニル基は発色団の電子密度に影響を与える置換基であり、量子化学計算の結果より電子求引基としてはたらくものと結論した。

## 文献

- 1) S. Kyushin, H. Matsumoto, *et al.* 第 51 回有機金属化学討論会, **2004**, PA141.
- 2) T. Karatsu, A. Kitamura, *et al.* *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2005**, *18*, 65-68.
- 3) K. Mizuno, M. Inouye, *et al.* *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 824-831.
- 4) M. Unno, H. Matsumoto, *et al.* *Chem. Lett.* **2001**, 340-341.
- 5) A. Orita, J. Otera, *et al.* *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 489-498.



**Figure 2.** Fluorescence spectra of **1e** or **2a-c** dispersed in KBr (**1e** or **2a-c** / KBr = 10 mg / 600 mg) and **1e** or **2c** in aerated cyclohexane (CH,  $1.0 \times 10^{-2}$  M).



**Figure 3.** UV-vis absorption and fluorescence spectra of **5a-d** in aerated chloroform (Abs. at exciting wavelength were adjusted to  $0.3 \pm 0.02$ ).

# 新規赤色りん光性イリジウム(III)錯体を用いた 高分子 EL 素子の作製と特性評価

工学研究科物質・化学系専攻応用化学分野  
中澄研究室 辻元 英孝

## 1. 緒 言

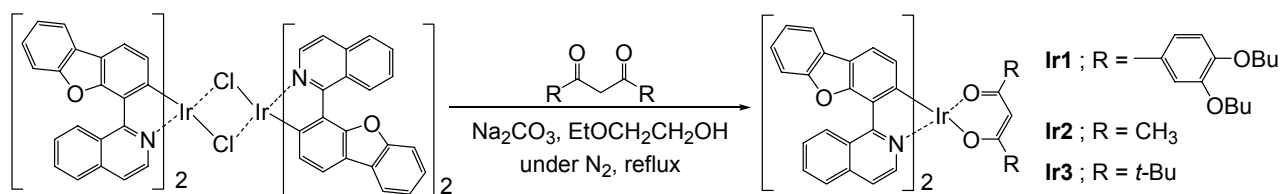
有機 EL 素子は、有機発光層でのキャリア再結合による色素の励起から発光を得るため、高効率自発光や高速応答などの特徴を有しており、次世代 FPD として期待されている。有機 EL 用発光材料には蛍光型とりん光型があるが、蛍光材料の内部量子収率の理論値が最大 25%であるのに対し、りん光材料では 100%を期待できる [1]。

我々は、スピコート法などの溶液塗布法によって低コストで素子作製が可能な色素分散型高分子 EL 素子 (PLED) に注目し、新規りん光性発光材料の開発を行ってきた [2, 3]。PLED では、高分子ホストに発光材料を分子分散させるため、有機媒体に対して高い溶解性を有する発光材料(ゲスト)が必要となる。そこで、りん光性ゲストとして C<sup>N</sup> 配位子およびジケトン配位子を有するイリジウム(III)錯体を分子設計・合成し、ジケトン配位子に複数のブトキシ基を導入することで有機溶剤に対する高い溶解性ならびに高分子ホストに対する高い分子分散性を実現してきた。ここでは、 $\pi$  共役拡張型配位子を有する赤色りん光性イリジウム(III)錯体を中心に、これらをゲストに用いた PLED の素子特性の特性について述べる。また、青色りん光錯体との組み合わせによって得られる白色 EL の可能性についても紹介したい。

## 2. 高効率発光赤色りん光性イリジウム(III)錯体 **Ir1–Ir3** の開発

### (1) **Ir1–Ir3** の合成

赤色りん光性イリジウム(III)錯体 **Ir1–Ir3** を Scheme 1 に従って合成した。C<sup>N</sup> 配位子に 1-(dibenzo[*b,d*]furan-4-yl)isoquinoline を用いたイリジウム(III) $\mu$ -クロロダイマーとジケトン (1,3-bis(3,4-dibutoxyphenyl)propane-1,3-dione (bpp)、acetylacetone (acac)、および dipivaloylmethane (dpm)) を 2-エトキシエタノール中 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 存在下反応させ、**Ir1–Ir3** を収率 57-65%で得た。



Scheme 1.

### (2) PLED の作製・特性評価

ホール注入層として PEDOT:PSS を塗布した ITO ガラス基板上に、トルエン溶液からのスピスコ

ート法によって、ポリビニルカルバゾール（PVCz）とオキサジアゾール誘導体 PBD の混合物（ホスト）とりん光性ゲストからなる発光層（PVCz:PBD:ゲスト = 1:0.3:0.04, wt/wt/wt）を製膜した。次いで、電子注入層および陰極として CsF/Al を真空蒸着した。最後に、水分や酸素による素子の劣化を防ぐために乾燥剤（MgO）を設置し、光硬化性樹脂を用いてキャビティガラス中に封止した。発光層の製膜以降の工程は、グローブボックス中 Ar 雰囲気下で行った。PLED の特性評価には、浜松ホトニクス社製 C9920-11 輝度配向特性測定装置を用いた。

**Ir1–Ir3** はトルエン中室温下でほぼ同一の発光スペクトルを示し、639 nm に発光極大が認められた。また、同条件下でこれらの発光材料の PL 量子収率を測定したところ、0.61、0.49 および 0.55 となり、溶液中での **Ir1** の PL 量子収率は **Ir2** および **Ir3** に比べてわずかながら大きな値を示した。一方、**Ir1–Ir3** を 1.5 wt% ドープしたポリメタクリル酸メチル薄膜の発光量子収率は 0.17、0.06、および 0.08 であり、**Ir1** は他の 2 つに比べて高い発光量子収率を示した。このことから、bpb ジケトン配位子は他のジケトン配位子に比べて、ポリマー薄膜中において効率のよい発光をもたらすことがわかった。

Fig.1 に **Ir1** を発光材料に用いた PLED-1 の電流密度–電圧–輝度 ( $J$ - $V$ - $L$ ) 曲線を示す。直流電圧を印加することにより、5 V から発光が開始し、16.5 V において最大輝度  $7266 \text{ cd m}^{-2}$  の、NTSC 基準であ

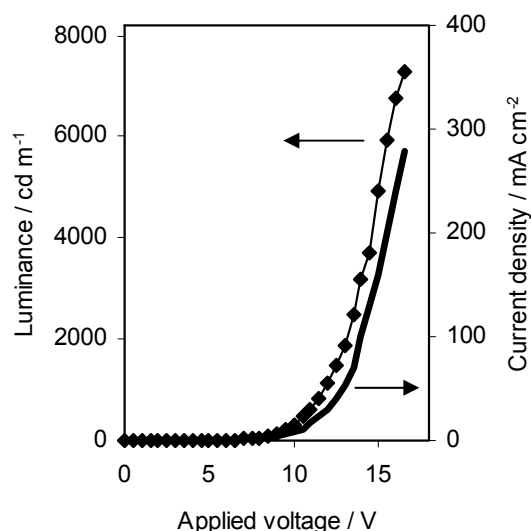


Fig. 1.  $J$ - $V$ - $L$  characteristics of PLED containing **Ir1** as an emitting dopant.

る赤色 CIE 色度 ( $x, y$ ) = (0.67, 0.33) を十分に満たす (0.68, 0.31) の鮮明な赤色発光が認められた。**Ir1–Ir3** を発光材料に用いた PLED (以下、PLED-1–PLED-3) の電界発光特性を Table 1 に示す。これらの EL 特性を比較すると、発光輝度をはじめとするいずれの EL 特性についても **Ir1** を発光材料とした PLED で最も高い値が得られ、ポリマー薄膜中での発光量子収率と同様の傾向が見られた。以上の結果から、bpb ジケトン配位子は有機媒体への溶解性を向上させるだけでなく、EL 特性の向上にも効果的であることが示唆された。

Table.1. EL performance of PLED-1–PLED-3 containing **Ir1–Ir3** as emitting dopants.

	PLED-1	PLED-2	PLED-3
$V_{\text{turn-on}} / \text{V}$	5.0	6.5	6.0
$L_{\text{max}} / \text{cd m}^{-2}$	7266 @16.5 V	4575 @16.5 V	4109 @16.5 V
$\eta_j (\text{max}) / \text{cd A}^{-1}$	3.9 @9.0 V	1.6 @10.5 V	1.9 @10.5 V
$\eta_p (\text{max}) / \text{lm W}^{-1}$	1.4 @7.5 V	0.49 @10.5 V	0.56 @10.5 V
$\eta_{\text{ext}} / \%$	6.4 @9.0 V	2.9 @10.5 V	3.3 @10.5 V
CIE ( $x, y$ )	(0.68, 0.31)	(0.68, 0.31)	(0.68, 0.31)
$\lambda_{\text{EL}} / \text{nm}$	637	639	636

### 3. 二色発光型りん光性白色高分子 EL 素子の作製

白色の電界発光を得るためには、補色関係にある 2 種、もしくは RGB の 3 種の発光材料を同時に発光させる必要がある。また、素子構造としては、これら発光材料を単一発光層中に添加するものと各色発光層を多層に積層するものが考えられる [4]。我々は、簡便な方法で作製できる白色有機 EL 素子の開発を目指して、新規合成した赤橙色りん光性イリジウム(III)錯体 **Ir4** と青緑色りん光性イリジウム(III)錯体 **Ir5** (Fig.2) とを単一発光層にドーピングした白色高分子 EL 素子(以下、WPLED)の作製を試みた。

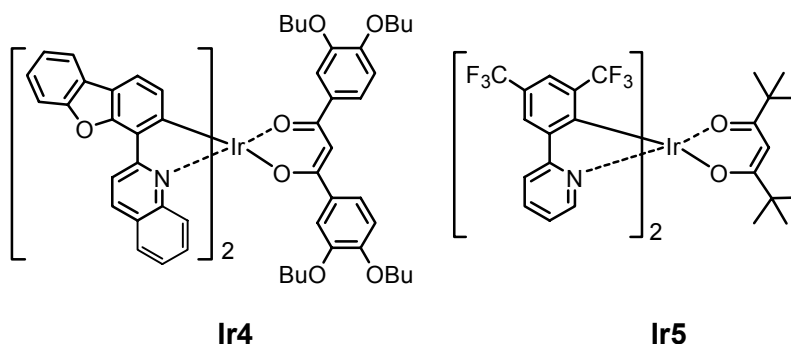


Fig. 2. Structures of iridium(III) complexes **Ir-4** and **Ir-5**.

#### (1) **Ir4** および **Ir5** の合成

**Ir4** および **Ir5** は Scheme 1 と同様の方法で合成した。 $C^{\wedge}N$  配位子に 2-(dibenzo[*b,d*]furan-4-yl)quinoline および 2-(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)pyridine を用いたイリジウム(III) $\mu$ -クロロダイマーと bpp ジケトン配位子および dpm ジケトン配位子を反応させることによって **Ir4** および **Ir5** をそれぞれ 51% および 88% の収率で得た。

#### (2) PLED の特性評価

**Ir4** および **Ir5** を発光材料に用いた PLED(以下、**PLED-4** および **PLED-5**)それぞれについて EL 特性を評価した。**PLED-4** は 4.5 V から赤橙色発光が始まり、19.5 V において  $23300 \text{ cd m}^{-2}$  の輝度が得られた。また、**PLED-5** では 4.5 V から青緑色の発光が始まり、13.0 V において最大輝度  $2600 \text{ cd m}^{-2}$  が得られた。これらの素子の EL スペクトルはともに、発光材料の PL スペクトルとほぼ同様なものであった (Fig.3,  $\lambda_{\text{EL}}$ : **PLED-4**; 610 nm, **PLED-5**; 476 nm)。以上の結果から、**Ir4** および **Ir5** を発光材料に用いることによって可視全領域において発光が得られることが示唆された。

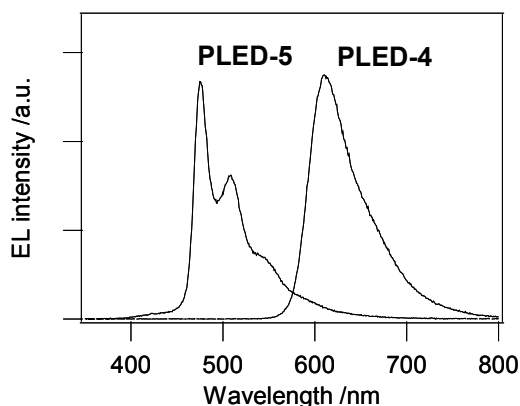
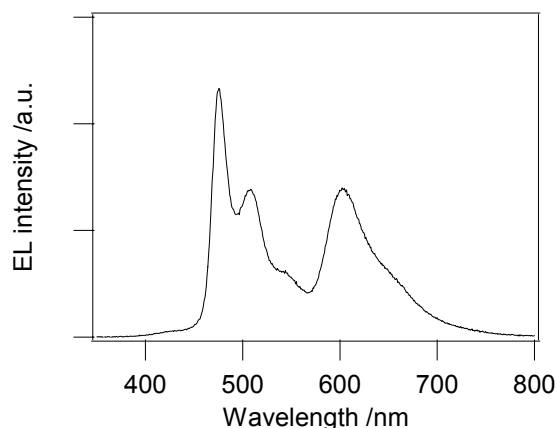


Fig. 3. EL spectra of **PLED-4** and **PLED-5**.

#### (3) WPLED の特性評価

補色関係にある **Ir4** および **Ir5** を発光材料として単一発光層中にドーピングし、WPLED を作製した。発光材料間のエネルギー移動を考慮して **Ir4** と **Ir5** の混合比率の最適化を行ったところ、**Ir5/Ir4** = 100(wt/wt)に調整した場合に Fig.4 に示すような白色の EL 発光が得られた。発光は 4.0 V から始まり、13.0 V において最大輝度  $4200 \text{ cd m}^{-2}$  が得られた。電力効率および外部量子効率の最大値はそれ

ぞれ  $2.4 \text{ lm W}^{-1}$  (6.0 V) および 2.3% (6.0 V) であり、光源用途としてはさらなる EL 特性の改善が必要である。しかしながら、色度としては CIE (x, y) = (0.36, 0.38) が得られ、理想的な白色である (0.33, 0.33) に近い値が得られた。



**Fig. 4.** EL spectrum of WPLED containing **Ir4** and **Ir5** as emitting dopants.

**Table.2.** EL performance of WPLED containing **Ir4** and **Ir5** as emitting dopants.

WPLED	
$V_{\text{turn-on}} / \text{V}$	4.0
$L_{\text{max}} / \text{cd m}^{-2}$	4200 @13.0 V
$\eta_i (\text{max}) / \text{cd A}^{-1}$	4.9 @7.0 V
$\eta_p (\text{max}) / \text{lm W}^{-1}$	2.4 @6.0 V
$\eta_{\text{ext}} / \%$	2.4 @7.0 V
CIE (x, y)	(0.36, 0.38)

#### 4. おわりに

ここでは、溶液塗布型有機 EL 素子の作製に適したりん光材料の開発を目的として、新規なビスシクロメタル化イリジウム(III)錯体の合成と、それらを用いた PLED の作製について論じた。複数のブトキシ基を導入したジベンゾイルメタン系補助配位子を用いることで、溶液塗布による素子作製が簡便化するとともに、有機 EL への応用に有利な特性を付与することができた。新規開発したりん光材料を用いて白色発光素子も作製し、CIE 色度(0.36, 0.38)の発光素子を得ることに成功した。現段階では、駆動電圧も高く、発光効率も良好ではない。今後、キャリア輸送材料などの周辺部材の開発も含め、新たな素子構造について検討する必要がある。

#### 参考文献

- [1] M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 4 (1999).
- [2] 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 回春季年会予稿集 3-L2-19 (2009).
- [3] H. Tsujimoto, S. Yagi, Y. Honda, H. Terao, T. Maeda, H. Nakazumi, and Y. Sakurai, *J. Luminescence*, in press.
- [4] J. Kido, H. Shionoya, and K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2281(1995).

## オリゴカルバゾール骨格を配位子に含むりん光性白金錯体の合成と有機 EL への応用

工学研究科 物質・化学系専攻 応用化学分野

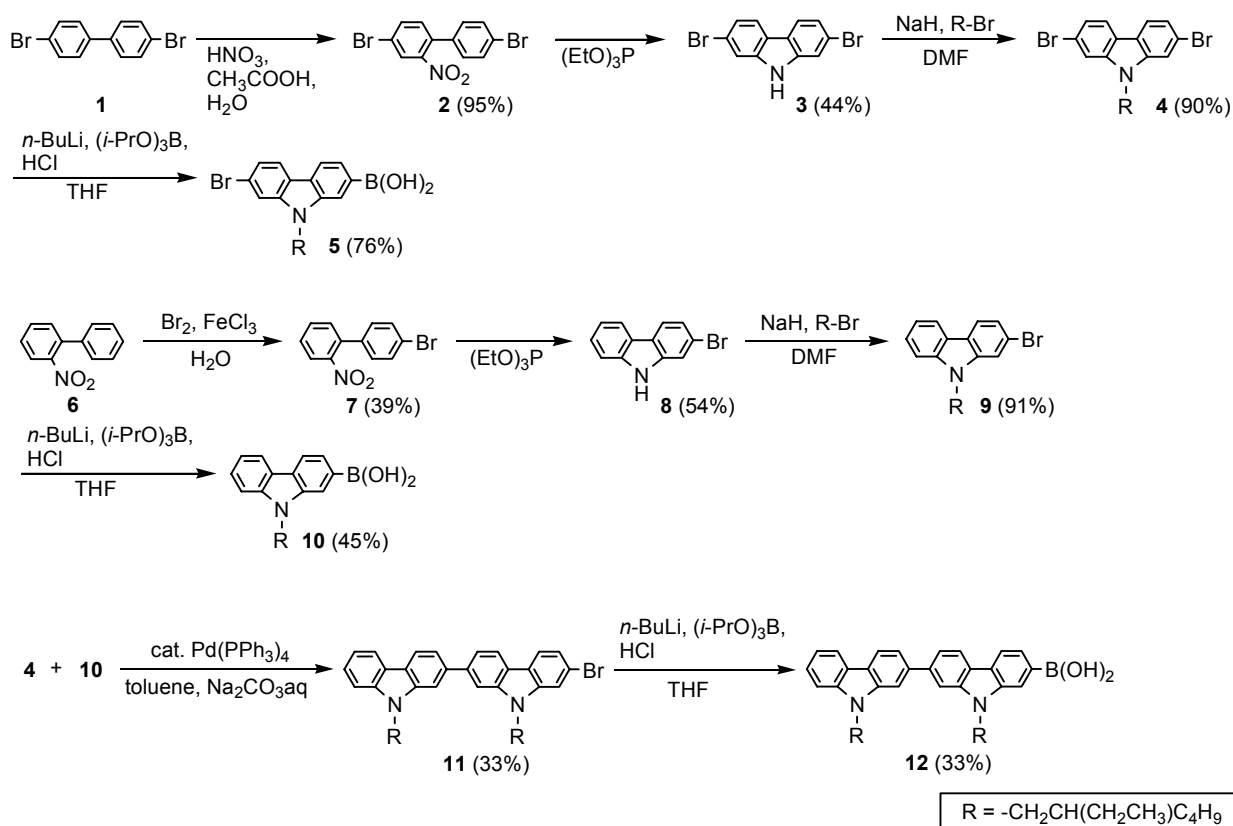
中澄研究室 寺尾洋人

## 1. 緒言

有機電界発光(有機 EL)素子は、有機発光層でのキャリア再結合による色素の励起から直接発光を得ることから高効率自発光や高速応答などの特徴を有しており、次世代の薄型ディスプレイや無機 LED に次ぐ照明素子への応用が期待されている。しかしながら、従来の真空蒸着法で作製される素子では、生産コストや素子の大面積化などの解決すべき問題点が残されている。

我々は、溶液塗布法による低コストでの素子作製が可能な高分子 EL 素子(PLED)に注目し、PLED に適した材料開発について研究を行なっている。PLED では、溶液塗布に適した高い溶解性を有する材料が必要であり、このような要件を満たすりん光材料は少ない。また、有機 EL 素子の高性能化の指針の一つとして、発光層における効率的なキャリア再結合が挙げられる。本研究では、有機溶媒への高い溶解性を持ち、かつホール輸送能と電界発光能を併せ持つ新規なりん光材料として、共役オリゴカルバゾール誘導体を配位子とするシクロメタル化白金(II)錯体を合成し、それらを発光ドーパントとして用いた PLED の EL 特性について検討した。

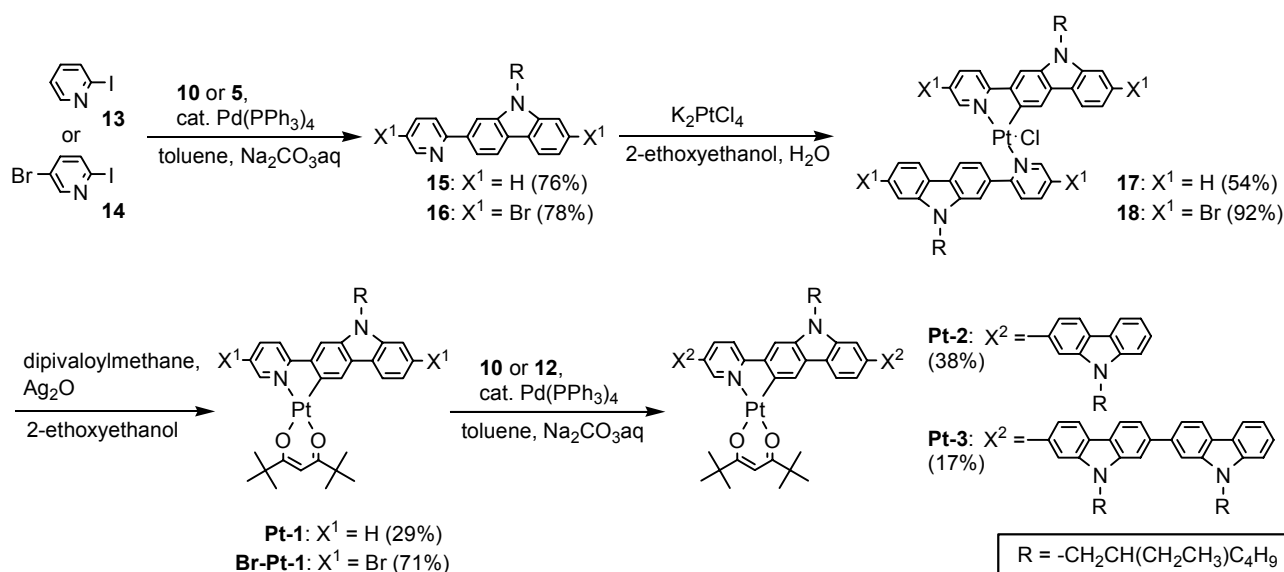
## 2. 合成



Scheme.1

まず、ホール輸送ユニットを有するりん光性白金(II)錯体の合成に必要なカルバゾール系前駆体**5**、**10**および**12**の合成をScheme 1に示す。まず、4,4'-ジブロモビフェニル**1**をニトロ化することで**2**を収率95%で得た後、亜リン酸トリエチル中にて加熱することで2,7-ジブromoカルバゾール**3**を収率44%で得た。次に、有機溶媒への溶解性を高めるために、**3**を2-エチルヘプチル基で*N*-アルキル化した**4**を収率90%で合成した[1]。こうして得た**4**に-78°C下にて*n*-BuLiを加えホウ酸イソトリプロピルを作用させた後、加水分解することでカルバゾールボロン酸誘導体**5**を収率45%で得た[2]。同様に、4-ブromoビフェニル**6**をブromo化することで**7**を収率39%で得た後、環化およびアルキル化によって*N*-アルキル化ブromoカルバゾール**9**を合成し、さらに**9**のボロン酸化によってカルバゾールボロン酸誘導体**10**を収率45%で得た[3]。一方、**4**と**10**を鈴木-宮浦クロスカップリングによって連結することでカルバゾール二量体**11**が収率33%で得られ、**11**をボロン酸化することでボロン酸修飾カルバゾール二量体**12**を収率33%で得た。

次に、シクロメタル化白金(II)錯体 **Pt-1–Pt-3** の合成を Scheme 2 に示す。2-ヨードピリジン **13** と **10** との鈴木-宮浦クロスカップリング反応によってピリジルカルバゾール **15** を収率 76%で得た後、**15** とテトラクロロ白金酸カリウムとを反応させることで白金単核錯体 **17** を収率 54%で合成した。さらに **17** とジピバロイルメタンを酸化銀存在下にて反応させることで、シクロメタル化白金(II)錯体 **Pt-1** を収率 29%で得た[4]。 **Pt-2** および **Pt-3** の合成についても Scheme 2 に示すが、まず、5-ブromo-2-ヨードピリジン **14** と **5** からピリジルカルバゾール **16** を収率 78%で得た後、白金単核錯体 **18** を経て、りん光性白金(II)錯体 **Br-Pt-1** を得た。そして **Br-Pt-1** と **10** または **12** との鈴木-宮浦クロスカップリングによって **Pt-2** および **Pt-3** をそれぞれ収率 38%および 17%で得た。



### 3. 結果と考察

Fig. 1にCHCl<sub>3</sub>中298 K下における**Pt-1–Pt-3**の紫外-可視吸収 (Uv-Vis) スペクトルおよび発光 (PL) スペクトルを示す。また、これら錯体の光学特性をTable 1にまとめた。いずれの錯体でも100 nm以上の大きなStokesシフトが観測され、これらの発光はりん光であることが示唆された。**Pt-1**は561 nmに発光極大が観測されたのに対し、カルバゾールユニットを付与した**Pt-2**では597 nmに観測され、**Pt-1**に比べ発光極大が36 nm長波長化した。また、**Pt-2**からさらにカルバゾールユニットを伸長した



**Pt-3**では、さらなる長波長化はほとんど認められず、発光極大は601 nmであった。PL量子収率は**Pt-1**で12%、**Pt-2**で11%、**Pt-3**で8%とカルバゾールユニットの数に関係なくほぼ同様な値が認められた。

次に、これら錯体を用いて PLED を作製し、EL 特性評価を行なった。素子構造は ITO (150 nm)/PEDOT:PSS (40 nm)/発光層 (100 nm)/CsF (1.0 nm)/Al (250 nm)であり、発光層の構成は PVCz: PBD: 発光材料 = 1: 0.15: 0.1 (wt/wt/wt)とした。なお、PEDOT:PSS 層および発光層はスパインコート法で、CsF および Al 層は真空蒸着法でそれぞれ積層した。作製した素子の EL スペクトルを Fig. 2 に、EL 特性を Table 2 に示す。**Pt-1** を含む素子では 565 nm に、**Pt-2**、**Pt-3** を含む素子では 599、604 nm にそれぞれ発光極大が認められた。PL スペクトルと同様にカルバゾールユニットを付与した **Pt-2** および **Pt-3** では、**Pt-1** に比べて EL スペクトルの長波長化が認められた。最大発光輝度については **Pt-1** で  $11350 \text{ cd m}^{-2}$  を得たが、カルバゾールユニットの伸長と共に輝度の低下が見られた。また、電流効率・電力効率・外部量子効率も同じ様な傾向が認められ、カルバゾールユニットの伸長にともなって EL 特性は低下した。一方で、定電圧下 (14 V) での電流密度は **Pt-1** から **Pt-3** にかけて増加することから、カルバゾールユニットの付与によってホール注入が促進されていることが示唆された。以上の結果に加え、**Pt-1-Pt-3** の PL 量子収率がほぼ同じであることを考慮すると、EL 特性の低下は過剰なホール注入によるキャリアバランスの崩れに起因すると考えられる。

以上の結果を踏まえ、電子輸送材料である PBD の添加量を増加させることによってキャリアバランスを改善させ、EL 特製の向上を試みた。PBD の添加割合を

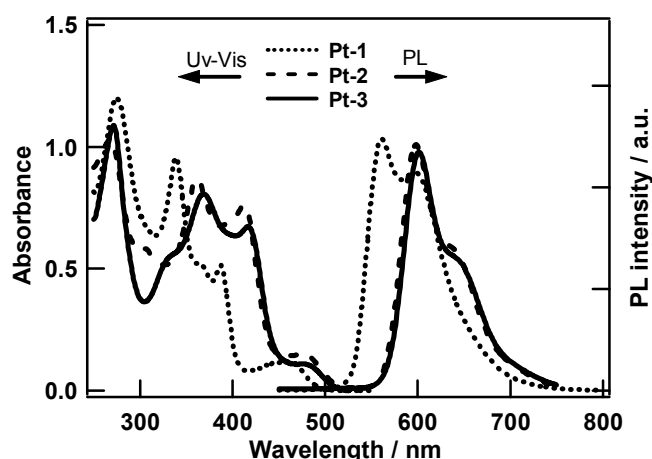


Fig. 1. Uv-Vis and PL spectra of **Pt-1-Pt-3** in  $\text{CHCl}_3$  at 298 K

Table 1. Optical properties of **Pt-1-Pt-3** in  $\text{CHCl}_3$  at 298 K

Complex	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	$\Phi_{\text{PL}}/\%$
<b>Pt-1</b>	275, 339, 388, 461	561	12
<b>Pt-2</b>	268, 362, 412, 476	597	11
<b>Pt-3</b>	272, 369, 417, 477	601	8

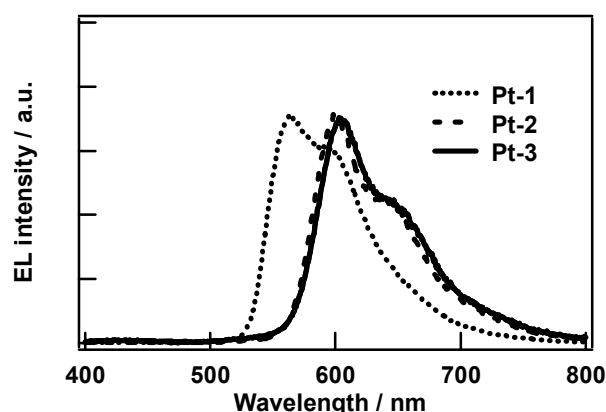


Fig. 2. EL spectra of PLEDs containing **Pt-1-Pt-3** as emitters.

Table 2. EL performance of PLEDs containing **Pt-1-Pt-3**

	<b>Pt-1</b>	<b>Pt-2</b>	<b>Pt-3</b>
$V_{\text{turn-on}}/\text{V}$	4	4	4.5
$L_{\text{max}}/\text{cd m}^{-2} (@\text{V})$	11350 (15)	3416 (15)	2040 (15.5)
$\eta_j/\text{cd A}^{-1} (@\text{V})$	14.6 (8.5)	4.9 (9)	3.3 (8)
$\eta_p/\text{lm W}^{-1} (@\text{V})$	5.4 (8.5)	1.9 (8)	1.3 (8)
$\eta_{\text{ext}}/\%$ (@V)	5.2 (8.5)	3.1 (8)	2.3 (8)
$J/\text{mA cm}^{-2} (@\text{V})$	205 (14)	214 (14)	300 (14)
CIE (x, y)	(0.51, 0.48)	(0.61, 0.38)	(0.61, 0.38)
$\lambda_{\text{EL}}/\text{nm}$	565	599	604

Table 3 に示す A, B, C および D とした素子を **Pt-1–Pt-3** について作製した。PBD 添加割合に対する最高輝度への影響を各錯体間において相対的に比べるため Fig. 3 を作成した。Fig. 3 より各錯体ともに PBD 添加量の増加にともない最高発光輝度の向上が確認された。これは、我々の予想通りキャリアバランスが改善された結果であると考えられる。また、**Pt-2** および **Pt-3** は **Pt-1** に比べ最高輝度の増加率が大きくなっていることから、これら二つの錯体は優れたホール輸送能を有していることが示唆される。

#### 4. 結論

我々はホール輸送能と電界発光能を併せ持つ新規なりん光材料として、共役オリゴカルバゾール誘導体を配位子とするシクロメタル化白金(II)錯体を合成した。

PL は **Pt-1** で 561nm、**Pt-2** で 597nm、**Pt-3** で 601nm であり、カルバゾールユニット

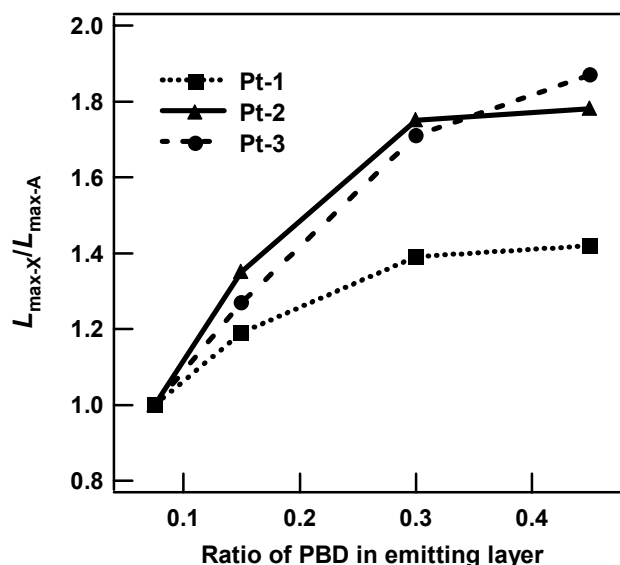
の伸長にともない長波長化が認められた。また、EL も PL とくらべ若干のレッドシフトが認められるもののほぼ同様なスペクトルを得た。EL 特性はカルバゾールユニットの伸長にともない、最高輝度・電流効率・電力効率・外部量子効率ともに低下が認められた。一方で、定電圧の電流密度は向上し、PBD 添加量の増加による最高輝度の向上が **Pt-2** および **Pt-3** において顕著に見られた。このことから、これら錯体は優れたホール輸送能を有しており、EL 特製の低下はキャリアバランスの崩れによることが示唆された。

#### 【参考文献】

- [1] Dierschke, F.; Grimsdale, A. C.; Müllen K. *Synthesis* **2003**, 2470.
- [2] Tavasli, M.; Bettington, S.; Bryce, M. R.; Batsanov, A. S.; Monkman, A. P. *Synthesis* **2005**, 1619.
- [3] Sonntag, M.; Strohriegel, P. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4736.
- [4] Brooks, J.; Babayan, Y.; Lamansky, S.; Djurovich, P. I.; Tsyba, I.; Bau, R.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3055.

**Table 3.** The construction of the emitting layer

Entry	PVCz: PBD: <b>Pt-1–Pt-3</b> (wt/wt/wt)
<b>A</b>	1 : 0.075 : 0.1
<b>B</b>	1 : 0.15 : 0.1
<b>C</b>	1 : 0.30 : 0.1
<b>D</b>	1 : 0.45 : 0.1



**Fig. 3.** Effects of the addition of PBD on  $L_{\max}$

# 可溶性低分子半導体を用いた 塗布型有機トランジスタの作製と評価

○和久田 翔悟<sup>1</sup>, 永瀬 隆<sup>1,2</sup>, 小林 隆史<sup>1,2</sup>, 瀧宮 和男<sup>3</sup>, 池田 征明<sup>4</sup>, 内藤 裕義<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>大阪府立大学 大学院工学研究科, <sup>2</sup>大阪府立大学 分子エレクトロニックデバイス研究所 (RIMED),

<sup>3</sup>広島大学 大学院工学研究科, <sup>4</sup>日本化薬 株式会社

wakuta@pe.osakafu-u.ac.jp

## 1. はじめに

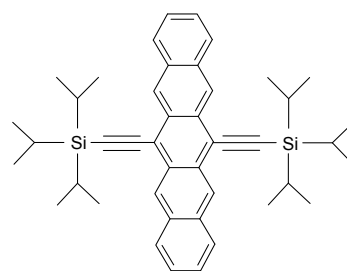
有機半導体を活性層として用いた有機電界効果トランジスタ (OFET) は、大面積回路を低温、低コストプロセスで形成できるため、フレキシブル基板上的アクティブマトリックスディスプレイや電子ペーパー、RF-ID タグ等のフレキシブルエレクトロニクスへの応用が期待されている[1]。OFET の作製法は真空プロセスと溶液プロセスに大別できる。真空蒸着により形成されるペンタセン等の低分子半導体薄膜を用いた OFET では、アモルファスシリコンの有する電界効果移動度 ( $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) が達成されており、ペンタセン OFET をバックプレーンとしたフレキシブル有機 EL ディスプレイの試作が既に一昨年に報告されている[2]。一方、溶液プロセスでは、有機半導体層をスピコートやインクジェット等の低コストな方法で形成できるプロセス上の利点があるが、蒸着膜に比べて、可溶性の有機半導体のキャリア移動度が低いという課題があった。近年、移動度  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を超える可溶性の低分子半導体が開発され、これを契機に可溶性の有機半導体を用いた塗布型 OFET に関する研究開発が活発化している。代表的な可溶性低分子半導体には、6,13-bis(triisopropyl-silyl)ethynyl-pentacene (TIPS-Pentacene) [3] や dioctylbenzothieno[3,2-b] benzothiophene (C8-BTBT) [4] (図 1) がある。

本研究で用いる C8-BTBT は有機溶剤に高い溶解性を有し、自己組織的に結晶性の高い薄膜を形成

することで、最大で  $1.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  の高い電界移動度を示し、また、深い HOMO 準位 ( $5.7 \text{ eV}$ ) を有することで極めて高い大気安定性を有する特長がある。一方、このような特性は、それぞれ、結晶グレインサイズの違いによるデバイス特性のばらつきや電極-有機半導体の間の大きな接触抵抗を生じるといった実用化に向けた課題がある。

そこで本研究では、可溶性低分子半導体 C8-BTBT を用いた OFET のデバイス性能を向上させることを目的とし、自己組織化単分子膜 (SAM) を用いた電極-有機半導体の電荷注入障壁及び絶縁性ポリマーへの分散によるデバイス特性の改善を検討した。

(a)



(b)

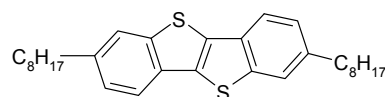


図 1：可溶性低分子半導体(a) TIPS-Pentacene 及び(b) C8-BTBT の化学構造。

ポリマー分散膜は分子分散ポリマー (molecularly doped polymer) として電子写真感光体に古くから用いられてきた系であるが、可溶性低分子半導体の分散では相分離を起こすことで層状構造を形成することが近年見出されており[5,6]、デバイス特性のばらつきや印刷プロセスにおける溶液粘度の制御や基板への濡れ性の改善が報告されている。

## 2. 実験

図2に作製した OFET のデバイス構造を示す。基板には表面に熱酸化  $\text{SiO}_2$  (300 nm) を有する  $n^+$ -Si ウェハを用いた。基板上にフォトリソグラフィ及びリフトオフ法を用いてチャンネル長 50  $\mu\text{m}$ 、チャンネル幅 3 mm の Cr/Au のソース・ドレイン電極を形成した。電極－有機半導体の電荷注入の改善には末端にチオール基を有する pentafluorothiophenol (PFTP) SAM を用いた。PFTP SAM は分子の双極子により電極仕事関数を増加させることが報告されており[7]、有機 EL[8]のホール注入層として広く用いられている。PFTP SAM 溶液に基板を浸漬することで、選択的に Au 電極上に SAM を形成した。有機溶剤で洗浄後、基板上に C8-BTBT または poly(bisphenol A carbonate) (PC) に分散した C8-BTBT (C8-BTBT: PC) をスピコート法により塗布し、乾燥させることで、ボトムコンタクト型の OFET を作製した。また比較として、Au 電極を SAM 処理しない C8-BTBT FET も作製した。FET 測定は室温下、窒素置換したグローブボックス内で行った。

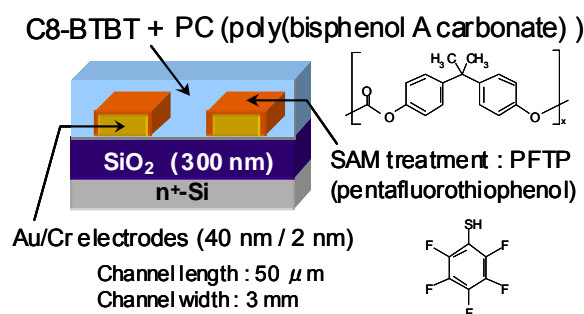


図2: デバイス構造 (ボトムコンタクト型).

## 3. 結果及び考察

図3に C8-BTBT FET において Au 電極に PFTP SAM 処理を施した素子と処理を施さない素子の伝達特性の一例を示す。図3(a)より、電極無処理の素子では閾値電圧が高く、飽和電流は 1  $\mu\text{A}$  台と低い値を示していることが分かる。これより算出した飽和領域の電界効果移動度は  $4.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  と得られた。一方、図3(b)の PFTP 処理を施した素子では、飽和電流値が 10  $\mu\text{A}$  台まで向上し、また、閾値電圧はほぼ 0 V となり、良好な立ち上がり特性を示していることが分かる。電界効果移動度は  $5.7 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  と得られ、PFTP 処理を施さない素子と比べて、2 桁以上、向上することが分かった。これは PFTP 処理を施さない素子では、Au 電極の仕事関数 (5.0 eV) が C8-BTBT の HOMO 準位 (5.7 eV) と大きく異なるために、ホール注入に対するショットキー障壁が形成されることで、大きな接触抵抗が生じるためであると考えられる。この際に見かけ上、電界効果移動度が低下することとなる。一方、PFTP 処理を施した素子では、Au の仕事関数が増加することで、電極－有機半導体界面でのホール注入障壁が低下するこ

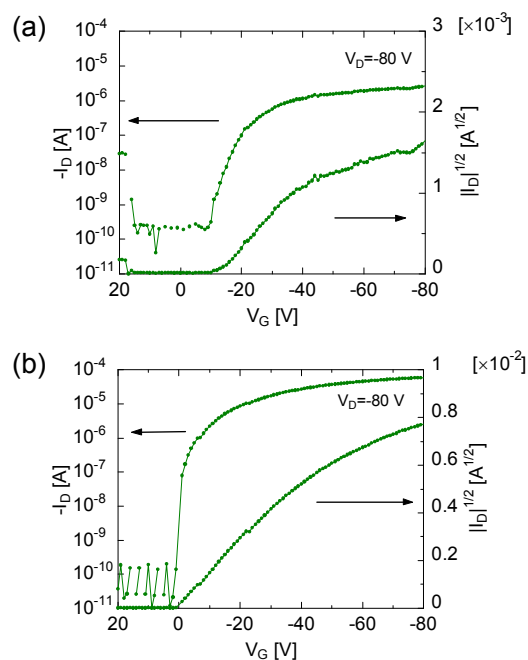


図3: C8-BTBT FET の伝達特性.

(a) 電極表面処理無し. (b) PFTP 電極表面処理.

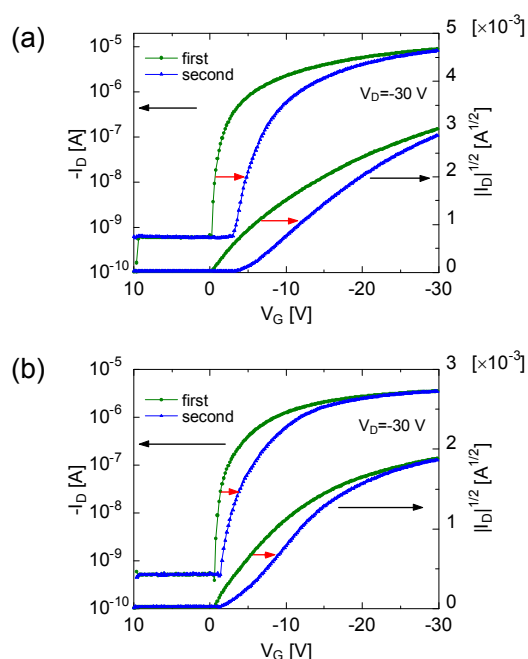


図 4 : (a) C8-BTBT FET 及び (b) C8-BTBT : PC FET の伝達特性.

とで、移動度が向上したと考えられる。電極の SAM 処理により、ボトムコンタクト構造でも良好な FET 特性を得られることが分かった。

図 4 に C8-BTBT 及び C8-BTBT:PC を半導体層に有する OFET の伝達特性を比較したものを示す。ここで、Au 電極を PFTP 処理した素子を用い、FET 特性では繰り返した際の特性も併せて測定した。C8-BTBT:PC FET では、ポリマー分散による特性の低下は殆ど見られず、C8-BTBT と同等の高い移動度 ( $0.13 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) を有し、良好な立ち上り特性を示すことが分かった。また、PC への分散により、バイアスストレスによる閾値シフトやデバイス特性のばらつきが減少することが分かった。これは、C8-BTBT と PC が膜厚方向に相分離することで[5]、 $\text{SiO}_2$  上に均質な C8-BTBT 層が形成されたためであると考えられる。

## 5. まとめ

可溶性低分子半導体 C8-BTBT を用いた OFET の

デバイス特性における電極 SAM 処理及びポリマーへの分散の影響を調べた。その結果、ボトムコンタクト型 C8-BTBT FET の電界効果移動度や閾値電圧、立ち上がり特性は電極 SAM 処理を施すことで改善されることが分かった。また、ポリマー分散膜を用いた素子では、分散していない素子に匹敵する良好な FET 特性を示し、デバイス特性のばらつきの減少やバイアスストレスの抑制等の性能向上が見られることが分かった。

## 参考文献

- [1] H. Sirringhaus, Adv. Mater. **17**, 2411 (2005).
- [2] I. Yagi, N. Hirai, M. Noda, A. Imaoka, Y. Miyamoto, N. Yoneya, K. Nomoto, J. Kasahara, A. Yumoto, and T. Urabe, Dig. Tech. Papers of SID Inter. Symp. **38**, 1753 (2007).
- [3] M. M. Payne, S. R. Parkin, J. E. Anthony, C. -C. Kuo, T. N. Jackson, J. Am. Chem. Soc. **127**, 4986 (2005).
- [4] H. Ebata, T. Izawa, E. Miyazaki, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Kuwabara, and T. Yui, J. Am. Chem. Soc. **129**, 15732 (2007).
- [5] T. Ohe, M. Kuribayashi, R. Yasuda, A. Tsuboi, K. Nomoto, K. Satori, M. Itabashi, and J. Kasahara, Appl. Phys. Lett. **93**, 053303 (2008).
- [6] J. Kang, N. Shin, D. Y. Jang, V. M. Prabhu, and D. Y. Yoon, J. Am. Chem. Soc. **130**, 12273 (2008).
- [7] I. H. Campbell, S. Rubin, T. A. Zawodzinski, J. D. Kress, R. L. Martin, D.L. Smith, N. N. Ba-rashkov, and J. P. Ferraris, Phys. Rev. **B 54**, R14321 (1996).
- [8] B. de Boer, A. Hadipour, M. M. Mandoc, T. Van Woudenberg, and P. W. M. Blom, Adv. Mater. **17**, 621 (2005).

## 謝辞

本研究は半導体理工学研究センター (STARC) の支援のもとで行われたものであり、関係者各位に深く感謝致します。



# P3HT:PCBM 有機薄膜太陽電池のインピーダンス分光

長谷紘行<sup>1</sup>, 永瀬隆<sup>1</sup>, 小林隆史<sup>1</sup>, 内藤裕義<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> 大阪府立大学大学院 工学研究科 電子・数物系専攻

<sup>2</sup> JST-CREST

## 1. はじめに

環境問題やエネルギー枯渇問題が深刻化している昨今、化石燃料に代わるクリーンエネルギー源として太陽電池が大きな注目を集めている。特に、有機薄膜太陽電池(Organic Solar Cell : OSC)はシリコン太陽電池に比べて生産コストが低い、フレキシブル、プリンタブル等の特長を有することから次世代太陽電池として近年盛んに研究が行われている。これまで、OSCは無機太陽電池に比べて励起子の束縛エネルギーが強いため室温下で自由キャリアに分離しにくく、光電変換効率は非常に低かった。しかし1986年、C. W. Tang が図1のように異なる有機半導体の p - n 接合を形成することにより、ドナー・アクセプタ界面で電荷分離が起こることを発見し、1%の光電変換効率を記録した[1]。その後、図2に示すように p 型と n 型の有機半導体を物理的に混合することでナノレベルのドナー・アクセプタ界面を層全体に存在させ、数百 nm の薄膜全体で光吸収・電荷分離を起こさせることで大きな光電流を取り出すバルクヘテロ接合型の概念が考案された[2]。この概念を導入することにより OSC の光電変換効率は現在 6.5 %まで飛躍的に向上し、現在の OSC の基本構造となっている。しかし、未だ OSC の光電変換効率はシリコン太陽電池に比べて低く、実用化に至るためには更なる光電変換効率の向上が最大の課題となっている。なお、本稿ではバルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池として一般的に用いられている p 型の共役系高分子 poly(3-hexylthiophene)(P3HT)と n 型のフラーレン誘導体[6,6]-Phenyl C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester (PCBM)を混合させた系を研究対象とした。

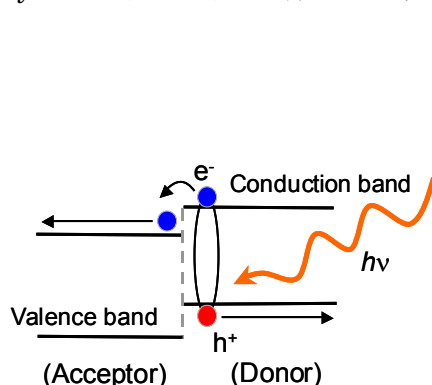


図1 有機薄膜太陽電池における電荷発生機構

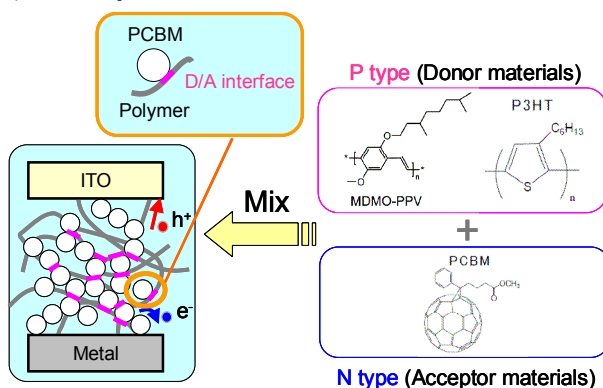


図2 バルクヘテロ接合の概念図

## 2. インピーダンス分光法

インピーダンス分光 (Impedance Spectroscopy : IS)法は直流電圧に重畳した微小正弦波電圧信号を素子に印加し、応答電流信号の振幅と位相より、インピーダンスを算出する測定方法である。交流信号の変調周波数を低周波から高周波まで幅広く変化させることでインピーダンススペクトルが得られ、素子内における各層の輸送、界面での蓄積、局在準位での捕獲・放出など時定数の異なる素過程を分離することができる。これより、素子の等価回路やキャリア移動度、再結合時間、局在準位分布等の物理量を決定することが可能である[3-6]。これら有機半導体素子の特性を決定する物理量を測定するということは、動作・劣化機構の解明に有用であると共に、特性・性能向上においても重要な指針を与える。この

IS 測定は既に OSC 素子や有機 EL(Electroluminescence) 素子 [7]、有機 MIS(Metal-Insulator-Semiconductors)素子[8]などの有機エレクトロニクス素子において用いられている。なお、測定にはインピーダンスアナライザである Solartron 1260 および誘電率測定インターフェイス 1296 を用い、10mHz—1MHz の周波数領域を測定した。

### 3. 局在準位を考慮した単電荷注入モデル

本稿では正孔オンリー素子を用いているため、ここでは素子に電子・正孔のいずれか一方のみが注入されている単電荷注入モデルを適用した。解析には、電流の式、ポアソンの式、局在準位の捕獲・放出を表すレート方程式を用いた。

$$J = qn(x,t)v(x,t) + \varepsilon \frac{\partial F(x,t)}{\partial t} \quad (1)$$

$$\frac{\partial F(x,t)}{\partial x} = \frac{qn(x,t)}{\varepsilon} \quad (2)$$

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

微小信号解析において電流、電荷量、キャリア速度、キャリア密度は直流成分と交流成分の和で与えることができ、それぞれ次式で表される。

$$I(t) = I_{dc} + I_1(t) \quad (4)$$

$$Q(x,t) = Q_{dc}(x) + Q_1(x,t) \quad (5)$$

$$v(x,t) = v_{dc}(x) + v_1(x,t) \quad (6)$$

$$n_c(x,t) = n_{c0}(x) + n_{c1}(x,t) \quad (7)$$

$$n_t(x,t,E) = n_{t0}(x,E) + n_{t1}(x,t,E) \quad (8)$$

これらの式を(1)～(3)式へ代入し計算すると、微小信号に対するインピーダンスは次式で与えられる。ただし、 $R_i$ は低周波でのインピーダンス、 $\Omega (= \omega t_i)$ は走行角、 $\gamma_c$ は局在準位への捕獲率、 $\gamma_t$ は局在準位からの放出率、 $\delta, \psi$ は局在準位に関する物理量である。

$$Z = 6\psi R_i \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k+3} \frac{\Gamma(\psi+1)}{\Gamma(\psi+k+2)} \left(\frac{\psi}{\delta}\right)^k (-j\Omega)^k \quad (9)$$

$$\delta = \left[ 1 + \int \frac{\bar{\gamma}_c(E)}{\gamma_t(E)} dE \right]^{-1}, \quad \psi(E) = \left[ 1 + \int \frac{\bar{\gamma}_c(E)}{\gamma_t(E) + j\omega} dE \right]^{-1} \left[ 1 + \int \frac{\bar{\gamma}_c(E)}{\gamma_t(E)} dE \right]^{-1} \quad (10)$$

ここで、図 3 のような指数関数型の局在準位を仮定し  $1/Z = G(\Omega) + j\omega C(\Omega)$  の関係式より静電容量およびコンダクタンスの周波数特性をプロットすると図 4 のようになる。局在準位のエネルギー幅を表す特性温度  $T_0$  が大きくなるにつれて、低周波域で静電容量が増加する様子が見られ、局在準位が低周波域の特性に反映されていることが分かる。

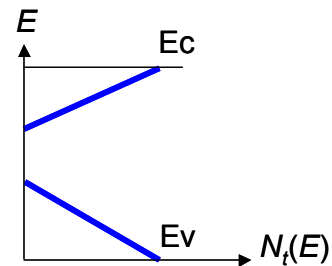


図 3 仮定した指数関数分布の局在準位



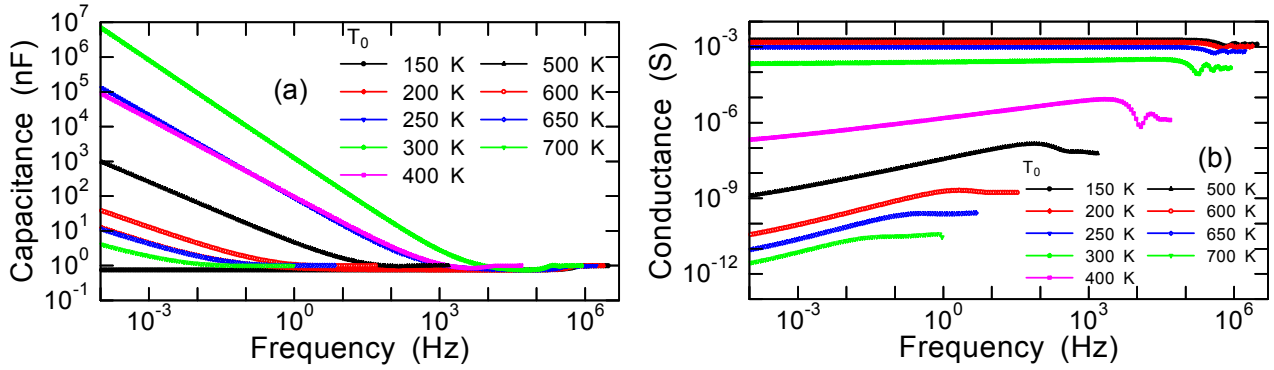


図 4 指数関数型の局在準位を考慮した単電荷注入モデルにおける(a)静電容量、(b)コンダクタンスの周波数特性

#### 4. 局在準位分布の評価

局在準位に関する情報が静電容量およびコンダクタンスの周波数特性の低周波域に反映されていることから、逆にこれらの特性から局在準位分布を算出できるものと考えられる。そのため、低周波域における(9)式の逆問題を解くことにより局在準位分布が算出できる[6]。(9)式は低周波域( $\Omega \ll 1$ )において第一項が支配的となる。これを基にして計算すると最終的に局在準位分布は(11)式または(12)式で与えられる。この式は静電容量およびコンダクタンスの周波数特性より局在準位分布が決定できることを表している。

$$N_t(E_0) = \frac{2\omega}{S_i v_{th} \pi k T \delta} \frac{\partial}{\partial \omega} \left\{ \frac{2R_i G(\omega) - 1}{(2R_i \omega C(\omega))^2 + (2R_i G(\omega) - 1)^2} - \delta \right\} \quad (11)$$

$$N_t(E_0) = \frac{2R_i \omega}{S_i v_{th} k T \delta} \frac{\partial}{\partial \omega} \left\{ \frac{\omega^2 C(\omega)}{(2R_i \omega C(\omega))^2 + (2R_i G(\omega) - 1)^2} \right\} \quad (12)$$

なお、 $E_0 - E_v = kT \ln(v/\omega)$  である。

数値計算より(11)式と(12)式の妥当性について吟味したところ、(12)式の方が(11)式に比べてエネルギー分解能が高いことが判明した[6]。そのため、本稿では(12)式を用いて局在準位分布を算出した。IS法による局在準位分布は測定や解析が簡単である、高いエネルギー分解能を有する、室温下で幅広いエネルギー領域を測定できる等、有機半導体素子における物性評価法として非常に有用である。

この手法を用いて P3HT の局在準位分布を算出すると共に、PCBM の混入や陽極バッファ層として知られる PEDOT:PSS 層の挿入、熱アニールの差異などが P3HT の局在準位分布にどのような影響を及ぼすのかについて調べた。

まず、PCBM の混入と PEDOT:PSS の挿入による影響を調べるために ITO/P3HT/Au, ITO/P3HT:PCBM/Au, ITO/PEDOT:PSS/P3HT/Au, ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Au の 4 つの正孔オンリー素子を作製した。図 5 に IS 測定より得られた静電容量およびコンダクタンスの周波数特性、図 6 にこれらの周波数特性を(12)式へ代入することより得られた局在準位分布を示す。図 6 より得られた局在準位分布は 2 つ

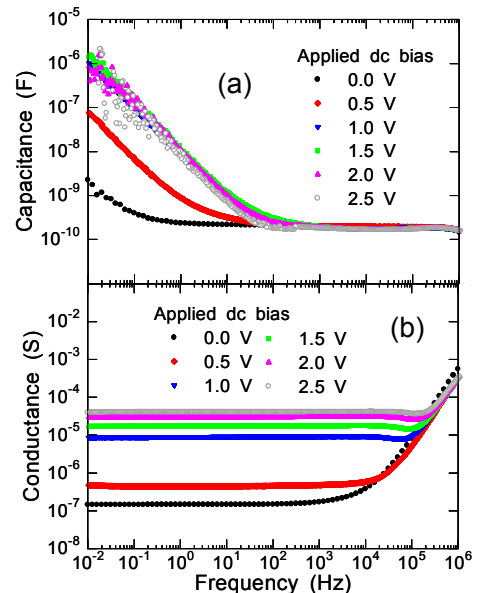


図 5 IS 測定より得られた(a)静電容量、(b)コンダクタンスの周波数特性

の指数関数分布で近似することができ、特性温度は浅いエネルギー領域で 160K、深い領域で 400K と得られた。結果として、PCBM の有無に関わらず、P3HT の局在準位分布は変化しなかった。これは図 7 に示すように PCBM の HOMO が P3HT の HOMO よりも深く、電極から注入された正孔は主に P3HT の HOMO を伝導するためと考えられる。また、図 6 より PEDOT:PSS 層の有無に関わらず、P3HT の局在準位分布は変化しないことが分かった。これは PEDOT:PSS の仕事関数が P3HT の HOMO、Au の仕事関数と同程度であることから、正孔のキャリア輸送に影響を与えないためであると考えられる。

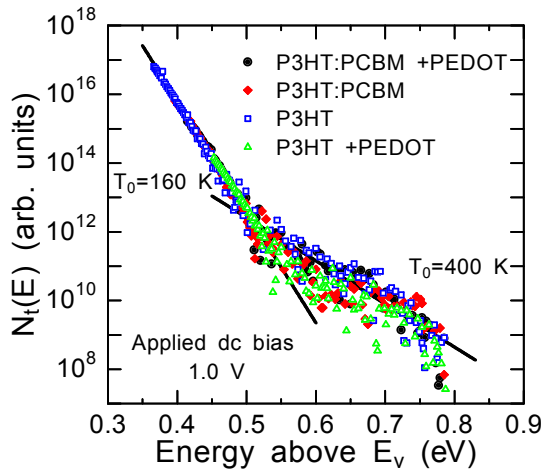


図 6 IS 測定より算出した局在準位分布

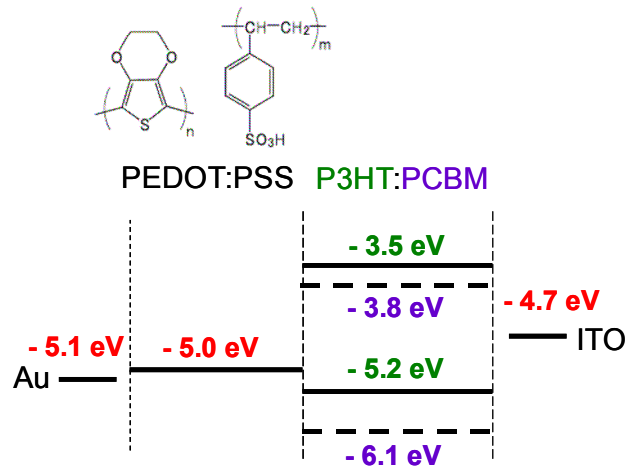
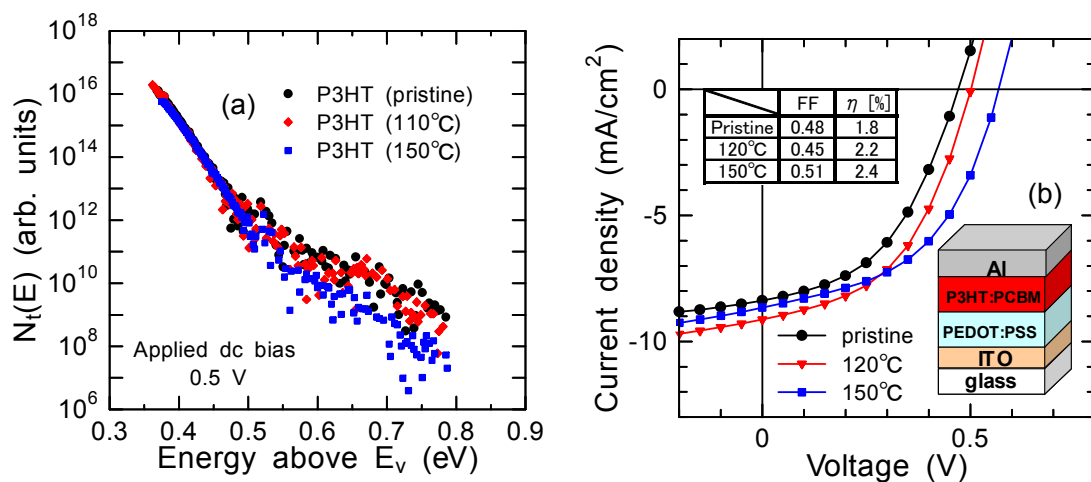


図 7 エネルギーバンド図

次に、熱アニールが局在準位分布に及ぼす影響について調べるために無処理のものと 110°C・150°C でそれぞれ熱アニールした ITO/P3HT/Au 素子を作製し、先ほどと同様に局在準位分布を算出した。図 8(a)に算出した局在準位分布を示す。無処理のものと 110°Cのものに変化は見られないが、150°Cで熱アニールしたものは局在準位密度が小さくなった。これは熱アニールにより P3HT の結晶性がよくなったためと考えられる。

また、Au 電極をアルミニウム電極に変えて、太陽電池として駆動させた場合  $I$ - $V$ 特性は図 8(b)となり、150°Cで熱アニールしたものが 2.4 %と最も高い変換効率を得た。そのため、局在準位密度が低いほど変換効率が高くなる可能性が示唆された。

図 8 (a)熱アニール温度を変化させた場合における局在準位分布、(b) $I$ - $V$ 特性

## 5. キャリア移動度の評価

有機半導体の代表的な移動度決定法として Time-of-flight (TOF) 法がある。TOF では膜厚を 1  $\mu\text{m}$  程度と厚くしなければ測定できないという欠点があり、製膜条件や膜厚により電子・光物性が異なる有機半導体において実際の膜厚のまま移動度を測定できる手法が望まれる。その点、IS 法では実際使用される膜厚(100 nm 程度)のまま移動度を測定できるメリットがある。IS 測定による移動度決定法として、走行時間効果による静電容量やコンダクタンスの変化量に見られる極大値よりキャリアが対向電極に到達する時間(走行時間) $t_t$ を算出する方法が報告されており、この移動度決定法はそれぞれ $-\Delta B$  法、 $\omega\Delta G$  法と呼ばれる[5]。走行時間効果とは、図 9 のように  $10^4 \sim 10^5$  Hz で現れる静電容量の増加やコンダクタンスの減少である。これは、微小電圧信号により注入されたキャリアが微小交流電圧に完全には追従できず、電流に位相遅れを生じることによる。

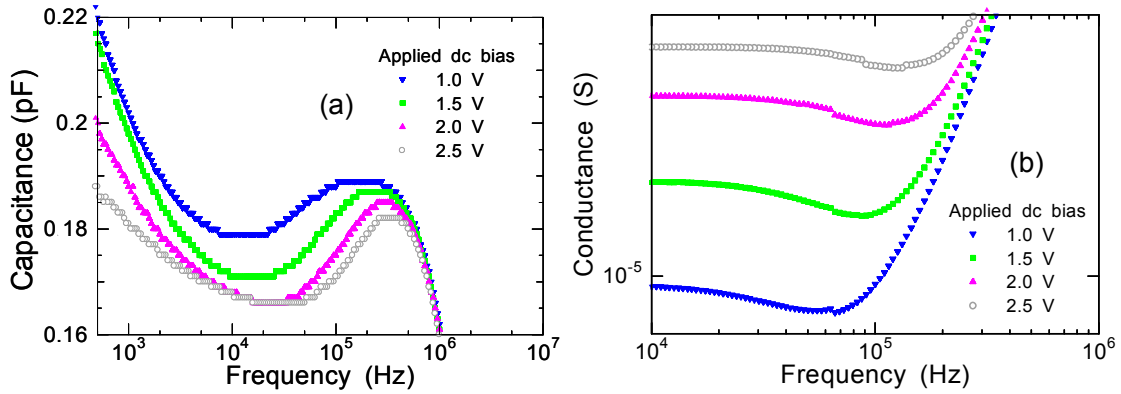


図 9 (a)静電容量、(b)コンダクタンスの周波数特性における走行時間効果。(図 5 の高周波域を拡大した図)

IS 測定より得られた静電容量の周波数特性を用いて

$$-\Delta B = -\omega(C_1 - C_{geo}) \quad (13)$$

の周波数特性をプロットすると図 10(a)のようになる。ただし、 $C_{geo}$  は素子の幾何容量である。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

$$t_t \approx 0.72 f_{\max}^{-1} \quad (14)$$

の関係があり走行時間を算出することができる。この走行時間を次式の空間電荷制限における移動度と走行時間の関係式へ代入することでキャリア移動度を決定することができる。 $(-\Delta B$  法)

$$\mu = \frac{4}{3} \frac{d^2}{t_t V_{dc}} \quad (15)$$

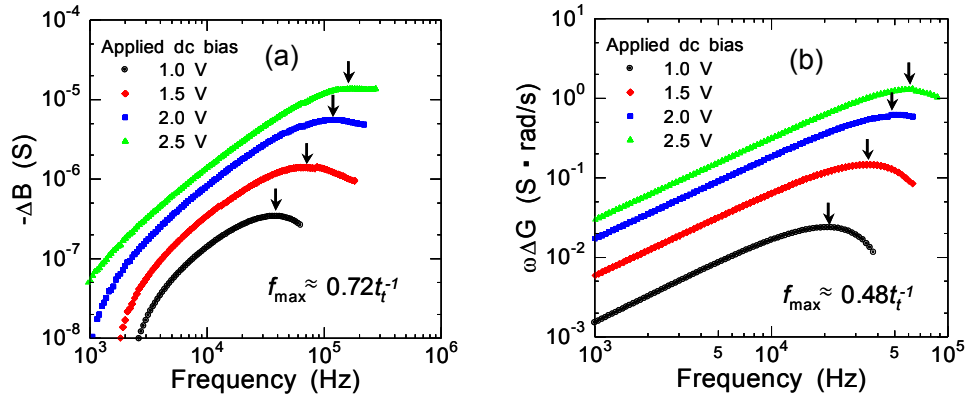
また、走行時間効果は静電容量のみならずコンダクタンスにおいても観測されることから、コンダクタンスを用いても $-\Delta B$  法の場合と同様に移動度を決定することができ、

$$\omega\Delta G = -\omega(G_1 - G_{geo}) \quad (16)$$

の周波数特性をプロットすると図 10(b)のようになり、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

$$t_t \approx 0.48 f_{\max}^{-1} \quad (17)$$

の関係がある。この走行時間と(15)式より移動度を測定することができる。 $(\omega\Delta G$  法)

図 10 (a)  $-\Delta B$ 、(b)  $\omega\Delta G$  の周波数特性

$-\Delta B$  法、 $\omega\Delta G$  法を用いて ITO/P3HT/Au 素子におけるキャリア移動度を算出した。その結果、キャリア移動度の電界依存性は図 11 のようになり、電界にほとんど依存せず約  $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  で一定となった[9]。この移動度の値は、光照射下の太陽電池の一般的な  $I-V$  関係式((18)式)を ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al 素子の  $I-V$  特性にフィッティングすることにより得られた  $\mu\tau$  積( $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{V}$ )と、光誘起吸収スペクトルから決定した寿命  $\tau$  (60  $\mu\text{s}$ )より算出した移動度の値と同程度となった。

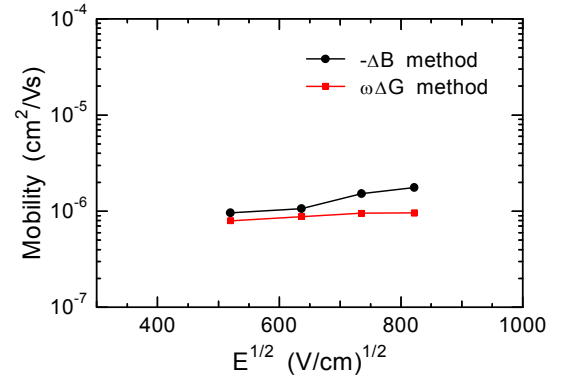


図 11 ITO/P3HT/Au 素子におけるキャリア移動度の電界依存性

$$\begin{cases} J = J_s \left\{ \exp \left[ \frac{q(V - JR_s)}{nkT} \right] - 1 \right\} + \frac{V - JR_s}{Rsh} - J_{light}^0 \cdot \eta_{cc}(V) \\ \eta_{cc}(V) = \frac{\mu\tau(V_{bi} - V)}{dm^2} \left\{ 1 - \exp \left[ -\frac{dm^2}{\mu\tau(V_{bi} - V)} \right] \right\} \end{cases} \quad (18)$$

## 8. おわりに

IS 測定により算出した P3HT の局在準位分布は PCBM の混入や PEDOT:PSS 層の挿入により影響を受けないことが分かった。また、 $150^\circ\text{C}$  で熱アニールした場合では局在準位密度が小さくなり、局在準位密度が低いほど変換効率が高くなる可能性が示唆された。加えて、キャリア移動度は約  $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  と決定でき、 $I-V$  特性より得られる  $\mu\tau$  積の移動度と同程度の値が得られた。

## 参考文献

- [1] C. W. Tang, Appl. Phys. Lett. **48**, 183 (1986)
- [2] N. S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, G. Stucky, and F. Wudl, Appl. Phys. Lett. **62**, 585 (1993)
- [3] T. Okachi, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, Thin Solid Films **517**, 1327 (2008)
- [4] T. Okachi, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, Thin Solid Films **517**, 1331 (2008)
- [5] T. Okachi, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 8965 (2008)
- [6] T. Okachi, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, Appl. Phys. Lett. **94**, 043301 (2009)
- [7] I. H. Campbell, D. L. Smith, and J. P. Ferraris, Appl. Phys. Lett. **66**, 3030 (1995)
- [8] I. Torres, D. M. Taylor, and E. Itoh, Appl. Phys. Lett. **85**, 314 (2004)
- [9] S. Greco, M. Roggenbuck, A. Opitz, and W. Brutting, Org. Electron. **7**, 276 (2006)

---

発 行	大阪府立大学 21世紀科学研究機構 分子エレクトロニクスデバイス研究所 <a href="http://www.osakafu-u.ac.jp/affiliate/21science/823.html">http://www.osakafu-u.ac.jp/affiliate/21science/823.html</a> <a href="http://fock.c.s.osakafu-u.ac.jp/~shiro/RIMED/index.html">http://fock.c.s.osakafu-u.ac.jp/~shiro/RIMED/index.html</a>
第5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	2009 年 11 月 13 日
問い合わせ先	ホームページを参照してください.

---



# Boudjouk 教授講演会

講演題目

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

日 時 : 3月23日 午前11時

場 所 : B11棟 201

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

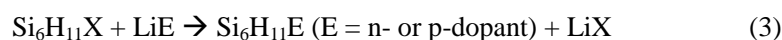
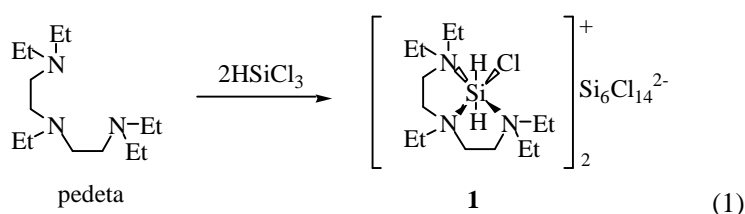
協 賛 : 大阪府立大学 ニューフロンティア材料研究会

世話人 内藤裕義

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

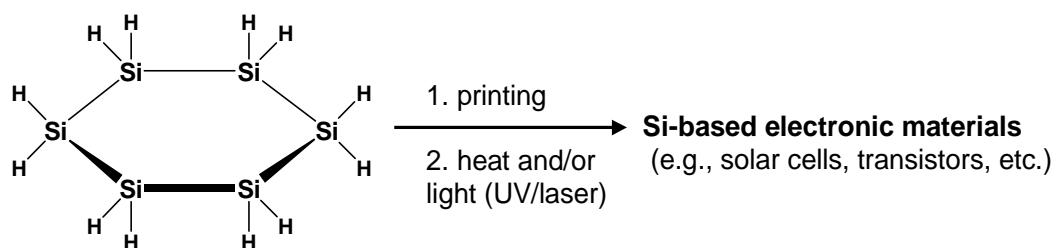
Philip Boudjouk, Xuliang Dai, Kenneth Anderson, Doug Schulz, Sijin Han, Xuliang Dai, Kostia Pokhodnya, Kendric Nelson, Seok Bong Choi and Beon-Kyu Kim  
Center for Nanoscale Science and Engineering, North Dakota State University,  
Fargo, ND 58102 USA  
E-mail: Philip.Boudjouk@ndsu.edu (Corresponding Email)

The serendipitous discovery of tetradecachlorocyclohexasilane dianion **1** was recently reported by our group at NDSU.<sup>1</sup> The dianion is isolated from a mixture of an amine template (pentaethyldiethylenetriamine, pedeta) and  $\text{HSiCl}_3$  as insoluble colorless crystals that are easily reduced to give cyclohexasilane ( $\text{Si}_6\text{H}_{12}$ ) in high yields and purity. While the product  $\text{Si}_6\text{H}_{12}$  has been shown to be useful as a liquid silane precursor to a-Si:H rectifying diodes and field effect transistors,<sup>2</sup> these initial studies show a non-uniform dopant distributions. The need for a homogeneous dopant has led our group to further develop the chemistry of cyclohexasilane. Toward that end, we have focussed on the design of molecules that contain a single dopant moiety bound to one or more  $\text{Si}_6$  ring(s). New  $\text{Si}_6\text{H}_{11}\text{E}$  compounds (where E is an n-type or p-type dopant) are being investigated (eqs. 2, 3) and initial results will be reported including the isolation of chlorocyclohexasilane,  $\text{Si}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$ . In addition, several different triamine ligand templates to for  $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}^{2-}$  salts were investigated toward optimizing the yield and ease of isolation for both the salt and the product liquid silane.



Cyclohexasilane<sup>1</sup> ( $\text{Si}_6\text{H}_{12}$ )-based inks have been used as liquid precursor to silicon-containing electronic materials. Spin-coating of  $\text{Si}_6\text{H}_{12}$ -based inks with subsequent UV light and/or thermal treatment yielded amorphous silicon (a-Si:H) films. Initial results demonstrated the formation of n-type and p-type a-Si that were used in heterojunction structures (i.e., thin a-Si films on heavily-doped Si wafer substrates).<sup>2</sup> While present ink chemistries produce a-Si:H with a high resistivity (i.e.,  $> 10^6 \Omega\cdot\text{cm}$ ), efforts are under development to address this limitation. Additionally, a new printing approach (i.e., collimated aerosol beam direct write, CAB-DW) was developed that

allows the deposition of silane-based features with linewidths  $<10\text{ }\mu\text{m}$ .<sup>3,4</sup> Assuming silicon-based materials with good electrical properties will be developed, there may be significant cost advantages associated with the ability to controllably deposit the semiconductor in a metered fashion.



- [1] "Amine-Promoted Disproportionation and Redistribution of Trichlorosilane: Formation of Tetradeca-chlorocyclohexasilane Dianion" S.-B. Choi, B.-K. Kim, P. Boudjouk, D. G. Grier, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8117
- [2] "Printed Silicon as Diode and FET Materials – Preliminary Results" S. Han, X. Dai, P. Loy, J. Lovaasen, J. Huether, J.M. Hoey, A. Wagner, J. Sandstrom, D. Bunzow, O.F. Swenson, I.S. Akhatov, D.L. Schulz, *J. Non-Cryst. Solids* (available online DOI 10.1016/j.jnoncrysol.2007.10.090).
- [3] "Collimated Aerosol Beam Deposition: Sub 5- $\mu\text{m}$  Resolution of Printed Actives and Passives" D.L. Schulz, J.M. Hoey, D. Thompson, O.F. Swenson, S. Han, J. Lovaasen, X. Dai, C. Braun, K. Keller, I.S. Akhatov, *IEEE Adv. Pack. – Proc.*, 7<sup>th</sup> Annual US Display Corporation Flexible Electronics and Displays Conference (submitted October 19, 2007).
- [4] "Aerosol flow through a long micro-capillary: collimated aerosol beam" I.S. Akhatov, J.M. Hoey, O.F. Swenson, D.L. Schulz, *Microfluid. Nanofluid.*, (available online DOI 10.1007/s10404-007-0239-3).

#### Acknowledgements

The financial support of the National Science Foundation, the Defense Micro Electronics Activity and the Department of Energy is gratefully acknowledged. . The United States Government is authorized to reproduce and distribute reprints for government purposes, notwithstanding any copyright notation thereon.