

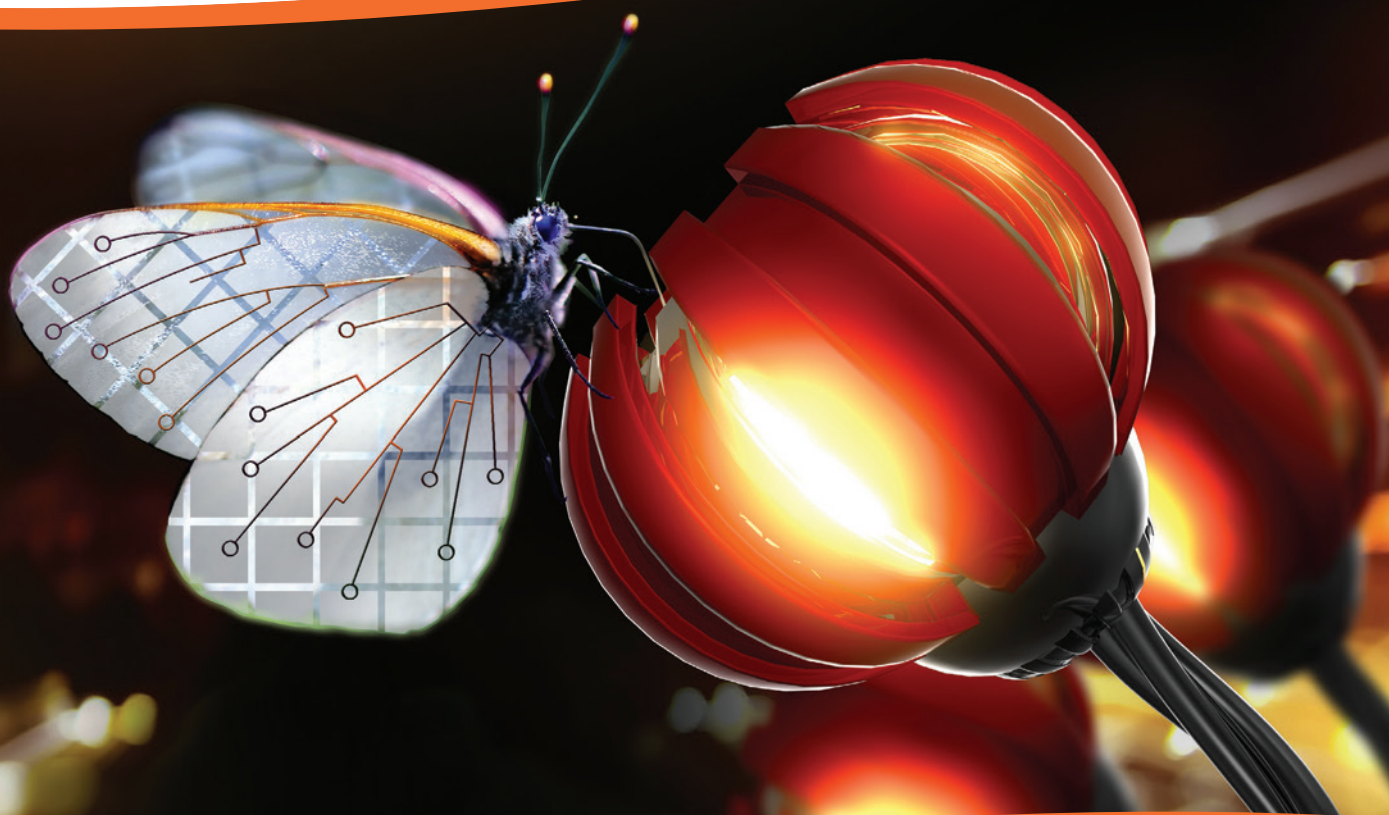
# Material Matters™

Volume 7, Number 1

**ALDRICH**  
Materials Science

## 最先端有機電子デバイス材料

OPVs, OFETs, and OLEDs



*Materials for Illuminating Technology*

高効率青色有機EL用材料の  
デザインコンセプト

ジケトピロロピロールを含む  
共役低分子化合物を用いた  
光電子デバイス

オリゴチオフエン、ポリチオ  
フェンを用いた有機半導体の  
開発

光エレクトロニクス用精密  
ナノ粒子

**SIGMA-ALDRICH®**

## はじめに

2012年の**Material Matters**™第1号は、高性能有機電子デバイスの特集をお届けします。有機EL(有機発光ダイオード、OLED)、有機太陽電池(OPV)、有機電界効果トランジスタ(OFET)などのデバイスが発見されて以降、有機電子デバイスは非常に大きな科学的関心を引き起こしてきましたが、その商業的応用の可能性に関しては懐疑的な見方もありました。しかし、今現在では高性能有機電子デバイスの実現を可能とする、優れた実績がいくつかあります。たとえば、共役ポリマーとフラーレン誘導体混合物を用いた有機太陽電池では、10年前に比べ電力変換効率が10倍近く向上しています。最適化された有機ELは、その内部量子効率が理論限界に近づきつつあります。さらに、共役ポリマーで構成されるOFETでは、非晶質シリコンと比べても遜色ないキャリア移動度が得られています。特に有機ELはすでに実用化され、ディスプレイや照明器具に用いられています。有機半導体の材料化学やデバイス工学は目覚ましく進歩し続けており、OLED、OFET、OPVデバイスの商業的成功がより確実なものとなるでしょう。



Yong Zhang, Ph.D.  
Aldrich Materials Science  
Sigma-Aldrich Co. LLC

本号では、優れた光電子デバイスを実現させた革新的材料(有機/高分子化合物、無機ナノ材料)を取り上げました。最初のレビューではAsanga B. Padmaperuma博士とEvgueni Polikarpov博士(Pacific Northwest National Laboratory)が、理論的な予測と実験による測定との相関性を用いた、機能性有機EL材料の設計プロセスについて述べています。この手法により、最適な有機EL特性に必要であると予測される電子特性をもったホストおよび電荷キャリア材料を、新たに見出すことが可能になります。次に、Thuc-Quyen Nguyen教授(University of California, Santa Barbara)が、自身のグループによって最近開発された、光電子デバイス作製用のジケトピロロピロール(DPP)系発色団を含む共役低分子化合物について解説します。材料特性の正確なコントロールという点から、高分子材料と比較した低分子材料の利点について述べられています。続いて、Alejandro L. Briseño教授とそのグループ(University of Massachusetts, Amherst)が有機エレクトロニクス用チオフェン系材料合成についての簡単な歴史にふれ、結晶性を高めることでデバイス性能をさらに向上させる新たな処理方法の重要性について紹介しています。最後に、Benny Pacheco博士とScott Kordyban博士(Cytodiagnostics, Inc.)が、明確に定義された無機ナノ材料を用いた光エレクトロニクスにおける多くの進展の中から最近の例を取り上げ、性能向上のカギが精密に制御されたナノ材料の利用にあることを述べています。

なお、本文の翻訳にあたっては、九州大学 最先端有機光エレクトロニクス研究センターの合志 憲一助教に監修していただきました。ご協力いただき誠にありがとうございました。ここに深く感謝いたします。

## 表紙について

今日の技術ノードの大半を占める従来型のシリコンや金属製の部品を凌駕するような利点、つまり、低コスト、軽量、フレキシブル、小型化をはじめとする有機/ポリマー材料がもたらす大きな進歩の実現には、高性能光エレクトロニクスデバイス用の革新的材料の開発が不可欠です。表紙の絵は、空想上の未来の世界を描いたものです。人工植物は太陽エネルギーを用いて花を咲かせ、そのエレクトロルミネセンスによる明るい光は有機電界効果トランジスタのシートでできた羽を持つ蝶を誘います。ロボットの蝶や発光する花々、そして太陽光を利用した庭園は、e-コミュニティとして共に進化し、互いに集うことでユニークでフレキシブルな応用技術が多数生み出されていきます。

# Material Matters™

Vol. 7, No. 1

## 目次

### 最先端有機電子デバイス材料

はじめに \_\_\_\_\_ 2

表紙について \_\_\_\_\_ 2

“Your Materials Matter” \_\_\_\_\_ 3

高効率青色有機EL用材料の  
デザインコンセプト：理論と  
実験の融合 \_\_\_\_\_ 4

ジケトピロロピロール(DPP)を  
含む共役低分子化合物を用いた  
光電子デバイス \_\_\_\_\_ 12

高い規則性をもつオリゴチオ  
フェン、ポリチオフェンを用いた  
有機半導体の開発 \_\_\_\_\_ 20

光エレクトロニクス用  
精密ナノ粒子 \_\_\_\_\_ 25

容量と価格は  
[sigma-aldrich.com/japan](http://sigma-aldrich.com/japan)  
をご覧ください

本カタログに掲載の製品及び情報は2012年5月現在の内容であり、掲載の品目、製品情報等は予告なく変更される場合がございます。予めご了承ください。製品のご注文に際し、価格、在庫の確認は裏表紙に記載の弊社カスタマーサービスまでお問合せください。なお、日本Webサイト([sigma-aldrich.com/japan](http://sigma-aldrich.com/japan))の製品検索でも日本円と在庫状況をご確認いただけます。

## Your Materials Matter



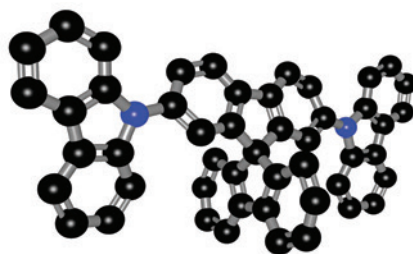
Shashi G. Jasty, Ph.D.  
Materials Science Initiative Lead

「こんな物質を探している」、「こんな製品があれば便利」といったお問い合わせやご要望はございませんか?アルドリッチでは、材料科学研究に有用な化合物の情報を募集しております。[sialjpts@sial.com](mailto:sialjpts@sial.com) までお気軽にご連絡ください。

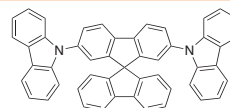
ミネソタ大学のRussel J. Holmes教授から、Spiro-2CBP (9,9'-(9,9'-spirobi[9H-fluorene]-2,7-diyl)bis-9H-carbazole, **Aldrich 製品番号: 754889**)の製品化についてのご提案を頂きました。この化合物は、高性能有機光電子デバイスで利用される両極性フィドギャップ材料として設計されています。興味深いことに、Spiro-2CBPはイオン化ポテンシャルが大きく、電子親和力が小さいと考えられています。こうしたエネルギー準位のために、有機ELのホスト材料、あるいは電荷の閉じ込めや励起子の生成を最大化する電子/励起子ブロッキング層としての可能性を持っています。さらに、化学ドーピングによってSpiro-2CBPの薄膜導電性をさらに向上させることが可能であり<sup>1</sup>、有機ELや有機太陽電池、有機レーザーへの応用が期待されます<sup>2</sup>。カルバゾール分子は高い電荷キャリア移動度を持ち、熱的、形態的、光化学的にきわめて安定していることから、これまでにホスト材料や正孔輸送材料として利用されています。*N*-位での官能基化が可能で、スピロビフルオレンなどの他のビルディングブロックと結合します<sup>3</sup>。

### References

- (1) Lehnhardt, M.; Hamwi, S.; Hoping, M.; Reinker, J.; Riedl, T.; Kowalsky, W. *Applied Physics Letters* **2010**, 96, 193301/1.
- (2) Nakanotani, Hajime; Akiyama, Seiji; Ohnishi, Dai; Moriwake, Masato; Yahiro, Masayuki; Yoshihara, Toshitada; Tobita, Seiji; Adachi, Chihaya *Advanced Functional Materials* **2007**, 17, 2328.
- (3) Usluer, Ozlem; Demic, Serafettin; Egbe, Daniel A. M.; Birkner, Eckhard; Tozlu, Cem; Pivrikas, Almantas; Ramil, Alberto Montaigne; Sariciftci, Niyazi Serdar *Advanced Functional Materials* **2010**, 20, 4152.



Spiro-2CBP, 97%



9,9'-(9,9'-Spirobi[9H-fluorene]-2,7-diyl)bis-9H-carbazole  
[924899-38-7] C<sub>49</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub> FW 646.78

|           |     |
|-----------|-----|
| 754889-1G | 1 g |
| 754889-5G | 5 g |

## 製品紹介ページ一覧

|                                                          |                                                                      |
|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| 発光材料 . . . . . 8<br>(有機金属錯体発光材料、ドーパント)                   | ドーパントおよび導電性材料 . . . . . 18<br>(OFET、OPV用有機半導体化合物)                    |
| ホール輸送材料 . . . . . 9<br>(p型ホール輸送用オリゴマー、ポリマー化合物)           | Organic Conductive Inkキット . . . . . 19<br>(プリンテッドエレクトロニクス用導電性インク)    |
| スクアライン化合物 . . . . . 11<br>(有機太陽電池用スクアライン誘導体)             | OPV、OLED、OFET用合成中間体 . . . . . 23<br>(チオフェン、カルバゾール、TPA誘導体などの合成中間体化合物) |
| 有機太陽電池用ドナー材料 . . . . . 16<br>(有機太陽電池用オリゴマー、ポリマー、金属錯体化合物) | ナノ材料 . . . . . 28<br>(光エレクトロニクスデバイス用金属、酸化物ナノ材料)                      |
| 有機太陽電池用ドナー/アクセプター材料 . . . . . 17<br>(有機太陽電池用ポリマー化合物新製品)  | 透明導電性基板材料 . . . . . 29<br>(ITO、FTO透明導電性基板)                           |
| 有機太陽電池用アクセプター材料 . . . . . 17<br>(フルーレン誘導体化合物)            | 自己組織化材料 . . . . . 30<br>(自己組織化用チオール、ホスホン酸、シラン化合物)                    |

バルク供給/スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcpj@sial.com

# 高効率青色有機EL用材料のデザインコンセプト:理論と実験の融合



Evgueni Polikarpov, Asanga B. Padmaperuma  
Applied Materials Science Group, Pacific Northwest National Laboratory  
Richland, WA 99352 USA

## はじめに

有機発光デバイス(有機EL、OLED:organic light emitting device)はその発見以降<sup>1</sup>、科学的興味の対象からフラットパネルディスプレイに応用可能な技術、そして照明市場に革命を起こす可能性を持つ技術へと発展しました。比較的短いその開発の歴史の中で有機EL技術は急速に進歩を遂げ、デバイス効率<sup>2,4</sup>は20倍以上向上し、内部量子効率の理論的限界に近づきつつあります<sup>2,4</sup>。現在、有機EL研究は製造工程、駆動回路、光抽出、全体的なコスト削減の最適化の段階へと移行しています。しかし、デバイスの耐久性と高い効率の双方が得られる有機材料、特に青色発光用有機材料の発見は、依然として大きな課題として残されています。ここでは、目標とするデバイス性能に必要な複雑な基準を満たす、機能性有機EL材料設計のための研究方法について述べます。

## 青色リン光有機EL用両極性ホスト材料の設計:理論から実験まで

有機EL材料に必要な電子的基準には、電荷輸送のタイプ、電荷移動度、界面における軌道エネルギーの位置、そして三重項励起子エネルギーがあります。**図1**は、デバイスを構成する各層の軌道エネルギー準位の位置に対する条件を示した、典型的な有機ELエネルギーダイアグラムです。

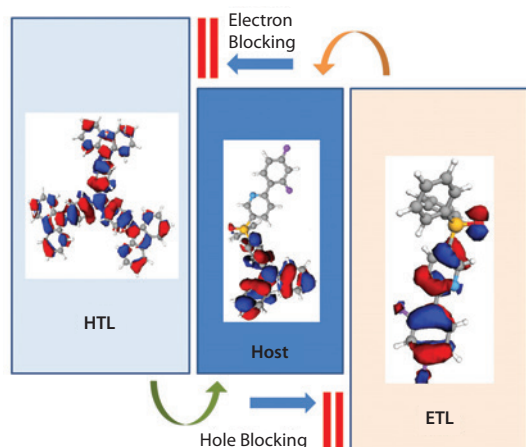


図1 有機EL材料の設計基準を表すエネルギー準位図

このエネルギーダイアグラムは、対応するホストのHOMO準位に正孔輸送層材料(HTL:hole transport layer)のHOMO準位を一致させて注入障壁を最小限にし、正孔を発光層へ確実に移動させる必要があるのに対し、ホストからHTLへの電子の移動を防ぐため、HTL-LUMOを十分に高くしなければならないことを示しています。符号は反対ですが、ホストと電子輸送層(ETL:electron transport layer)との界面にも同様のルールが存在し、LUMO準位を一致させ、ETL-HOMOは十分に深くして電荷を閉じ込める必要があります。どちらの電荷輸送層においても、材料の三重項励起子エネルギーはすべての発光材料で最も高い三重項準位より十分に高くして、発光励起子の消光を防がなくてはなりません。三重項エネルギーの制約はホスト材料についても当てはまりますが、正孔および電子輸送材料に比べれば、その条件はそれほど厳しくありません<sup>5</sup>。加えて、HTLのHOMOおよびETLのLUMOの位置は、電荷注入障壁を最小にするため、両電極の仕事関数に一致させなくてはなりません。

ある材料のエネルギー準位に対する一連の要件を満たすには、望ましい電子特性をもつビルディングブロックを用いて材料を構築していきます。多くの場合、有機EL材料の合成やデバイスグレードへの精製には、きわめて多くのリソースが必要です。適切な構造の探索にあたって、ビルディングブロックの既知の性質や化学的直感に頼ることも可能ですが、合成の前に、候補となる材料のスクリーニングを行うのが非常に効果的です。有機ELに利用可能と推測される化合物群について、そのスクリーニングと対象化合物の選定にはコンピュータ分析による化合物の電子特性の特定が必要となります。量子化学計算法によって一般的に得られる比較的大きな分子のエネルギーの絶対値が、たとえ分光学的な測定値と異なっていたとしても、こうした計算から得られる情報はきわめて重要です。たとえば、多数の材料群における電子特性の傾向は、合成に適した材料の候補を絞り込むのに用いることができます。**図2**には、このような化合物の絞込みによって得られたホスト材料のグループを示しました。これらの材料は2種類のビルディングブロックで構成されており、その組み合わせによって電子と正孔の両方の輸送特性を持つホストを得ることができます。電子輸送が関与するのは芳香族ホスフィンオキシドとピリジン、正孔輸送はカルバゾールやアリーールアミンです。計算による評価の後、材料の合成、特性評価を行い、実際のデバイスに使用します<sup>6,7</sup>。**表1**は、**図2**のホスト材料の電子特性について計算値と実験値をまとめたものです。

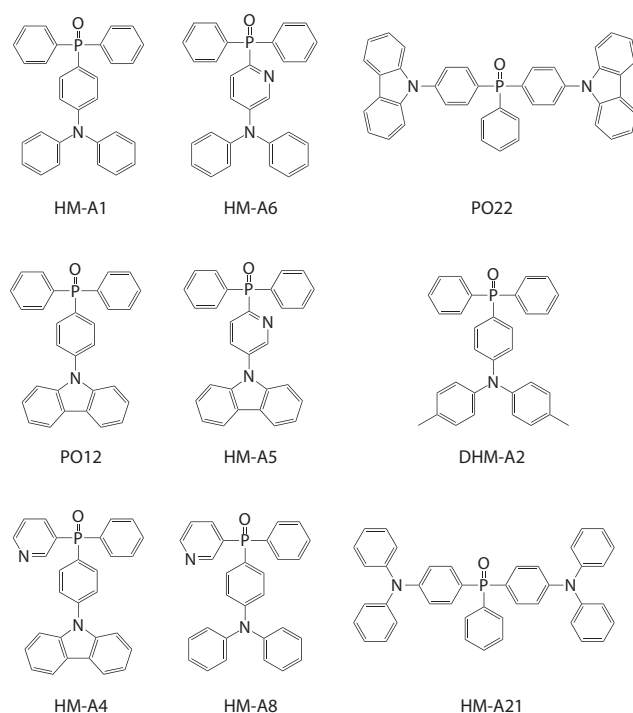


図2 官能基化ホスフィンオキシドを用いたホスト材料

表1 各ホスト材料(図2)に対する電子特性の計算値と実験値(単位はすべてeV)

|                      | Experimental                    |                                 |                              |                              | Theoretical Predictions <sup>a)</sup> |                   |                              |                              |                              |
|----------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------------------------|-------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
|                      | From CV                         |                                 | From PL                      |                              | DFT                                   |                   |                              | TD-DFT                       |                              |
|                      | $E_{\text{HOMO}}$ <sup>a)</sup> | $E_{\text{LUMO}}$ <sup>b)</sup> | $E_{\text{T}}$ <sup>c)</sup> | $E_{\text{S}}$ <sup>d)</sup> | $E_{\text{HOMO}}$                     | $E_{\text{LUMO}}$ | $E_{\text{T}}$ <sup>f)</sup> | $E_{\text{T}}$ <sup>g)</sup> | $E_{\text{S}}$ <sup>h)</sup> |
| HM-A1 <sup>8</sup>   | -5.59                           | -2.56                           | 2.8                          | 3.4                          | -5.19                                 | -0.77             | 3                            | 3.1                          | 3.9                          |
| PO12 <sup>9</sup>    | -5.94                           | -2.52                           | 2.84                         | 3.6                          | -5.45                                 | -1.03             | 3.3                          | 3.2                          | 3.8                          |
| HM-A4 <sup>6</sup>   | -5.85                           | -2.78                           | 2.99                         | 3.6                          | -5.55                                 | -1.19             | 3.2                          | 3.2                          | 3.8                          |
| HM-A5 <sup>6</sup>   | -5.94                           | -2.91                           | 2.99                         | 3.4                          | -5.58                                 | -1.19             | 3.2                          | 3.2                          | 3.8                          |
| HM-A6 <sup>6</sup>   | -5.72                           | -2.68                           | 2.8                          | 3.29                         | -1.03                                 | -5.34             | 3                            | 3.2                          | 3.9                          |
| HM-A8 <sup>6</sup>   | -5.51                           | -2.69                           | 2.82                         | 3.4                          | -1.08                                 | -5.27             | 3                            | 3                            | 3.8                          |
| DHM-A2 <sup>5</sup>  | -5.37                           | -2.46                           | 2.6                          | 3.3                          | -0.95                                 | -5.14             | 3                            | 3                            | 3.8                          |
| HM-A21 <sup>17</sup> | -5.44                           | -2.52                           | 2.78                         | 3.4                          | -5.15                                 | -0.77             | 3                            | 3                            | 3.8                          |
| PO22 <sup>17</sup>   | -5.9                            | -2.72                           | 2.99                         | 3.4                          | -5.5                                  | -1.04             | 3.3                          | 3.2                          | 3.8                          |

a)  $E_{\text{HOMO}} = -1.4 * E_{\text{ox}} - 4.6$  eVを用いて酸化電位から計算した値<sup>10</sup>, b) dicarbazole biphenyl(CBP)のLUMOを基準として還元電位から計算した値<sup>11</sup>, c) 77Kでの凍結ジクロロメタン溶液のフォトルミネッセンスから推測, d) 室温で得られた溶液の吸収スペクトルと蛍光スペクトルの交点から推測, e) 化学計算ソフトNWChem<sup>12</sup>を用いてB3LYP/6-31G\*で得られた値, f) 文献から推測<sup>29</sup>, g)  $T_1 \leftarrow S_0$  最低遷移エネルギー, h)  $S_1 \leftarrow S_0$  最低遷移エネルギー

理論的、実験的に得られたエネルギー準位の値を比較すると、計算による手法が各性質の変化の傾向を予測する上で有効であることがわかります。密度汎関数(DFT: density functional theory)法では、軌道エネルギーの値はやや大きくなります。しかし、溶液を用いる方法であるサイクリックボルタンメトリー(CV: cyclic voltammetry)で得られたエネルギーの絶対値は、実際の有機ELには存在しない溶媒と電極の相互作用が測定方法自体に含まれているため、かなり不正確です。したがって、どちらの手法にせよ単独での数値の使用には限界があるものの、一連の分子が持つエネルギー準位の相対的な位置は、ある化合物とその誘導体とを比較し、有機EL材料としての適性評価を行うには有用です。

理論的予測に基づいた実験によって、ある特定のデバイス構成において他の層に対するホスト材料の要求を満たす一連のホスト材料を合成し、実際に有機ELデバイスにて評価しました。われわれは以前、ホスフィンオキシド部分が電子輸送材料用ビルディングブロックとして利用できることを示しました<sup>13-16</sup>。ホスフィンオキシドをベースとする化合物である2,8-bis(diphenylphosphoryl)dibenzothiophene(PO15)は、優れた電子構造と比較的高い電子移動度をもことから、電子輸送材料のスタンダード化合物としています。CV法で求めたPO15のLUMOエネルギー準位は-2.85 eVであるため、図3のホスト材料の大部分とエネルギー準位を合わせることが可能です。またHOMO準位が深いために、いずれの場合でも十分に正孔をブロックできます。

一方で、1,1-bis[(di-4-tolylamino)phenyl]cyclohexane(TAPC、 $E_{\text{HOMO}} = -5.1$  eV,  $E_{\text{LUMO}} = -1.7$  eV)<sup>5</sup>は、PO22など一部のホスト材料とのエネルギー準位の位置があまり好ましくないため、発光層での電荷バランスが低下し、界面での正孔輸送障壁が増加しました。そのため、PO22などのホスト材料を用いたデバイスでは、外部量子効率(EQE: external quantum efficiency)が減少してしまします(図3)。

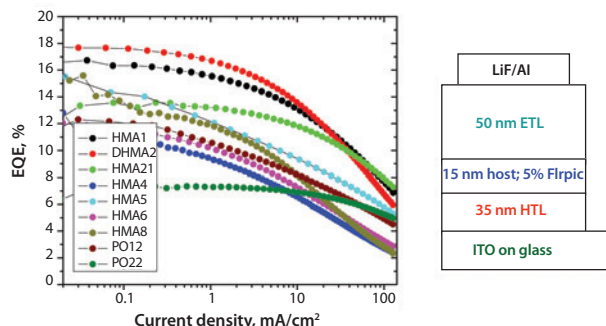


図3 各ホスト材料(表1と図2に掲載)を用いたデバイスの外部量子効率と電流密度の関係、および対応するデバイス構造

## 有機材料における電荷輸送と再配向エネルギー

エネルギー準位の位置に関する条件が満たされたとしても、ホスト内部の電荷輸送が電荷バランスに影響を与える大きな要因として残っています。発光層中の電荷バランスは、りん光デバイスの量子効率に影響を与えることがわかっており<sup>18</sup>、こうした電荷バランスを維持するために、ホスト材料は正負両方の電荷キャリアの輸送をサポートしなくてはなりません。図3に示したように、エネルギー準位の配置に加えて、ホスト材料中の輸送と発光層中の電荷バランスによってもデバイスの効率が異なってきます。

エネルギー準位の配置で決定する熱力学的効果に加え、量子化学計算の手法は有機EL材料中の電荷輸送を支配する速度論パラメータを予測する上で有効です。ここでは計算で得られた再配向エネルギー(reorganization energy)の値を用いて、高い移動度をもつ化合物ライブラリの作製を試みました。

室温における $\pi$ 共役有機材料中の電荷輸送はホッピング機構によって説明され<sup>19-21</sup>、有機ELの場合、このメカニズムは「self-exchange transfer process」で表されます。正孔輸送の過程は  $M + M^+ \rightarrow M^+ + M$  で表され、Mは電荷移動中の中性種、 $M^+$ は正孔をもつ種です。標準的なマーカス(Marcus)理論<sup>22-24</sup>を用い、正孔または電子の移動度は内部再配向エネルギー( $\lambda$ )によって支配されると仮定しました<sup>25,26</sup>。正孔および電子輸送の内部再配向エネルギーは次のように表されます。

$$\lambda_{\text{(hole/electron)}} = \lambda_1 + \lambda_2 = (E_{(1)}^1 - E_{(0)}^1) + (E_{(0)}^2 - E_{(1)}^2)$$

図4に示すように、 $E_{(0)}^1$  および  $E_{(1)}^2$  はエネルギー曲線が最小の時の中性種および荷電(カチオン/アニオン)種のエネルギーを表しています。一方、 $E_{(1)}^1$ 、 $E_{(0)}^2$  はそれぞれ、エネルギー曲線の極小値における荷電(カチオン/アニオン)種、中性種と同じ配置の時の中性種、荷電(カチオン/アニオン)種、のエネルギーを表しています。

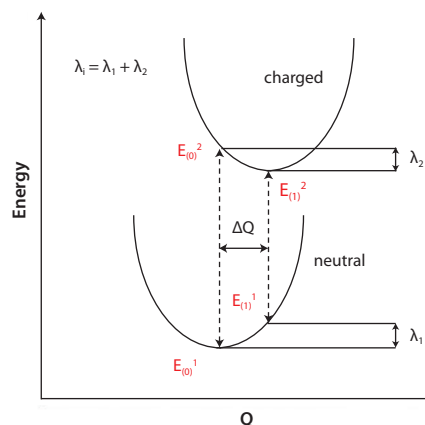


図4 エネルギー反応座標(Q)を用いた再配向エネルギー計算に関するグラフ。各表記は本文を参照のこと。

再配向エネルギーが小さいと電子輸送反応の素過程におけるエネルギー障壁を低くすることができます。このようなエネルギー障壁の低下によって電荷移動度は高くなりますが、これは既報のデータと一致しています<sup>27</sup>。一般的に使われている一連の有機EL用正孔輸送材料について、われわれの再配向エネルギー計算値と文献<sup>28</sup>から得られた正孔移動度の実験測定値との関連を図5に示しました。完全な直線的傾向とはいえませんが、再配向エネルギーが減少するにつれて電荷移動度は明らかに増加しています。このように、計算値と実験測定値の間にはよい一致が見られます。

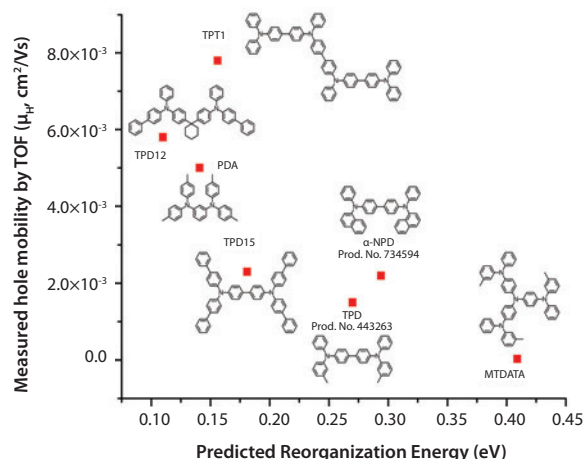


図5 一般的な有機EL正孔輸送材料のTOF(time of flight)法による移動度<sup>27</sup>と今回求めた再配向エネルギーの関係

## 事例研究：深いLUMO準位をもつホストおよび電子輸送用有機材料

次に、あらかじめ決められた電子特性をもつ一連のホスト材料、電子輸送/正孔ブロック材料をデザインするために開発された手法についてご紹介します。特定のETLに一致させる、あるいはHTLへの電子移動の可能性を減らすために、ホスト材料のLUMOを深くすることが望ましい場合があります。一方で、ETL材料が深いLUMO準位をもつ理由には、特定の陰極の仕事関数にあわせたエネルギー準位であること、あるいは、ある程度の化学的安定性をもつ化合物によるn型ドーピングの利用、などがあります。深いLUMO準位をもつホスト、ETL材料の構築は、両極性ホスト材料の設計で述べた原理に基づきます。この事例研究では、ターゲットとする化合物を構成する官能基はa) 求められる電荷輸送特性（ホストに対しては両極性、ETLに対しては電子輸送性）と b) エネルギー準位の移動を生じさせる電子効果、をもたらしものではないければなりません。図6に挙げたのは電荷輸送とLUMOエネルギー準位の条件を満たすと考えられる有望な候補材料です。

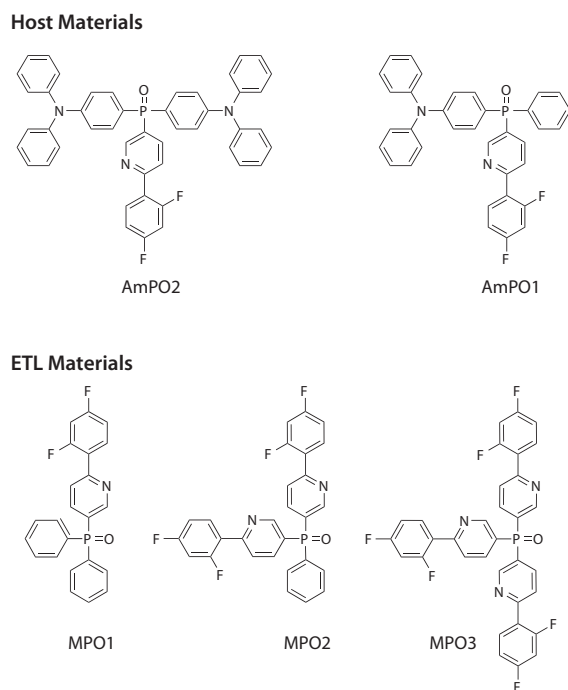


図6 ジフルオロフェニルピリジンで置換したホスフィンオキシド(Dfppy-PO)のホスト(上)とETL(下)材料

図6の各化学構造に関して、構造最適化、三重項準位の位置を見積もるための時間依存DFT分析<sup>29</sup>、再配向エネルギーの計算<sup>30</sup>によって、デバイスに関する分子特性予測を行いました。今回、電子輸送性ホスフィンオキシド、正孔輸送性アリールアミン、期待されるLUMOの移動を起こすと思われるジフルオロフェニルピリジン(Dfppy: difluorophenylpyridine)基からなる化合物を用いました。図7に示したように、分子軌道にはこの設計戦略の効果がよく現れています。

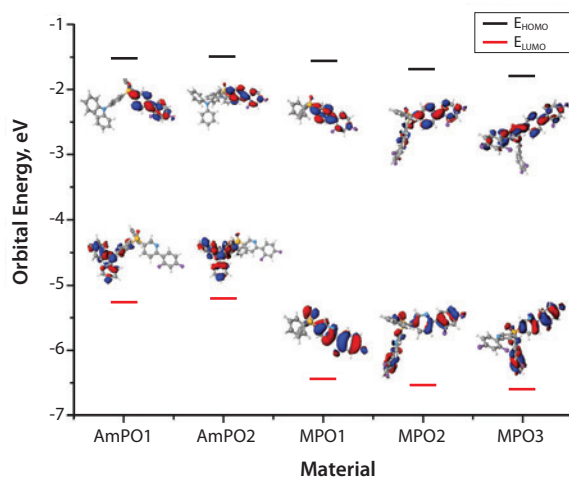


図7 Dfppy-POのホスト、ETL材料に関する計算で求めた電子密度図と軌道エネルギー

左側の2つの化合物(AmPO1とAmPO2)は両極性電荷輸送を示すホスト材料です。これらのHOMOはアリールアミンフラグメントに局在していますが、LUMOはDfppyユニットによってのみ規定されます。したがって、これら材料のLUMOの準位を深くするためには、分子全体のLUMOが、深いLUMOをもつ官能基に局在するように、官能基を選択する必要があります。図7の右側に示した3つのETL材料のLUMO準位についても、同じことが当てはまります。ホストとは異なり、ETL分子には浅いHOMO準位をもつ官能基はありません。実際、ETLのどちらの軌道もジフルオロフェニルピリジンフラグメントに局在しています。ジフルオロフェニルピリジンのHOMOエネルギーはきわめて低いことから、ここで紹介したDfppyをベースとするETLは、優れた正孔ブロック特性を持つと予測されます。Dfppy-置換ホストおよびETLに関する、電子特性の理論的予測値を表2に示しました。

表2 Dfppy-POのホスト、ETL材料に対するエネルギー準位、再配向エネルギーの計算値(単位はすべてeV)

|       | $E_{\text{HOMO}}$ | $E_{\text{LUMO}}$ | Hole        |             |                         | Electron    |             |                             | $E_{\text{T}}$ |
|-------|-------------------|-------------------|-------------|-------------|-------------------------|-------------|-------------|-----------------------------|----------------|
|       |                   |                   | $\lambda_1$ | $\lambda_2$ | $\lambda_{\text{hole}}$ | $\lambda_1$ | $\lambda_2$ | $\lambda_{\text{electron}}$ |                |
| AmPO1 | -1.52             | -5.27             | 0.1045      | 0.0976      | 0.2021                  | 0.293       | 0.251       | 0.544                       | 2.99           |
| AmPO2 | -1.49             | -5.21             | 0.0554      | 0.0536      | 0.109                   | 0.246       | 0.171       | 0.417                       | 3.01           |
| MPO1  | -1.55             | -6.46             | 0.2052      | 0.3031      | 0.5083                  | 0.259       | 0.25        | 0.509                       | 2.92           |
| MPO2  | -1.68             | -6.55             | 0.1345      | 0.1281      | 0.2626                  | 0.217       | 0.147       | 0.364                       | 2.92           |
| MPO3  | -1.79             | -6.61             | 0.143       | 0.0973      | 0.2404                  | 0.168       | 0.104       | 0.272                       | 2.92           |

## 結論

本稿では有機EL用機能性有機材料の設計に関する方法論について述べました。必要な電子特性をもたらすビルディングブロックの組み合わせによって、ホスト材料と電荷輸送材料を合成することができます。理論的予測と電気化学的、光物理学的測定データとの関係を、有機EL材料設計や候補材料の絞り込みの効率化にどのように用いるかについて、われわれの最近の研究から例を挙げてご紹介しました。

## References

- (1) Tang, C.W.; VanSlyke, S.A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
- (2) Wang, Z. B.; Helander, M. G.; Qiu, J.; Puzzo, D. P.; Greiner, M. T.; Hudson, Z. M.; Wang, S.; Liu, Z. W.; Lu, Z. H. *Nature Photonics* **2011**, doi: 10.1038/nphoton.2011.259
- (3) Reineke, S.; Lindner, F.; Schwartz, G.; Seidler, N.; Walzer, K.; Luessem, B.; Leo, K. *Nature* **2009**, *459*, 234.
- (4) Adachi, C.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 5048.
- (5) Swensen, J. S.; Polikarpov, E.; Von Ruden, A. L.; Wang, L.; Sapochak, L. S.; Padmaperuma, A. B. *Adv. Funct. Mat.* **2011**, *21*, 3250.
- (6) Koeck, P. K.; Polikarpov, E. V.; Rainbolt, J. E.; Cosimbescu, L.; Swensen, J. S.; Von Ruden, A. L.; Padmaperuma, A. B. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5534.
- (7) Polikarpov, E.; Swensen, J. S.; Cosimbescu, L.; Koeck, P.; Rainbolt, J. E.; Padmaperuma, A. B. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 053306.
- (8) Polikarpov, E.; Swensen, J. S.; Chopra, N.; So, F.; Padmaperuma, A. B. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 223304.
- (9) Sapochak, L. S.; Padmaperuma, A. B.; Cai, X.; Male, J. L.; Burrows, P. E. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 7989.
- (10) D'Andrade, B. W.; Datta, S.; Forrest, S. R.; Djurovich, P. I.; Polikarpov, E.; Thompson, M. E. *Org. Electr.* **2005**, *6*, 11.
- (11) Kolosov, D.; Adamovich, V.; Djurovich, P. I.; Thompson, M. E.; Adachi, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9945.
- (12) Bylaska, E. J. et al. "NWChem, A Computational Chemistry Package for Parallel Computer, Version 5.1" (**2007**), Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington 99352-0999, USA. A modified version.
- (13) Padmaperuma, A. S.; Sapochak, L. S.; Burrows, P. E. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2389.
- (14) Cai, X.; Padmaperuma, A. B.; Sapochak, L. S.; Vecchi, P. A.; Burrows, P. E. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 083308.
- (15) Burrows, P. E.; Padmaperuma, A. B.; Sapochak, L. S.; Djurovich, P. I.; Thompson, M. E. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 183503.
- (16) Vecchi, P. A.; Padmaperuma, A. B.; Qiao, H.; Sapochak, L. S.; Burrows, P. E. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4211.
- (17) Cosimbescu, L.; Polikarpov, E.; Swensen, J. S.; Darsell, J. T.; Padmaperuma, A. B. *Journal of SID* **2011**, *19*, 353.
- (18) Giebink, N. C.; Forrest, S. R.; *Phys. Rev. B* **2008**, *77* (23), 235215.
- (19) Hutchison, G. R.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2339.
- (20) Epstein, A. J.; Lee, W. P.; Prigodin, V. N. *Synth. Met.* **2001**, *117*, 9.
- (21) Reedijk, J. A.; Martens, H. C. F.; van Bohemen, S. M. C.; Hilt, O.; Brom, H. B.; Michels, M. A. J. *Synth. Met.* **1999**, *101*, 475.
- (22) Marcus, R. A. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 679.
- (23) Marcus, R. A. *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65*, 599.
- (24) Hutchinson, G. R.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2339.
- (25) Nelsen, S. F.; Trieber, D. A.; Ismailov, R. F.; Teki, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5684.
- (26) Nelsen, S. F.; Blomgren, F. J. *Org. Chem.* **2001**, *66*, 6551.
- (27) Sokolov, A. N.; Atahan-Evrenk, S.; Mondal, R.; Akkerman, H. B.; Sánchez-Carrera, R. S.; Granados-Focil, S.; Schrier, J.; Mannsfeld, S. C. B.; Zombeck, A. P.; Bao, Z.; Aspuru-Guzik, A. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 437 doi: 10.1038/ncomms1451.
- (28) Aonuma, M.; Oyama, T.; Sasabe, H.; Miki, T.; Adachi, C. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 183503.
- (29) Kim, D.; Salman, S.; Coropceanu, V.; Salomon, E.; Sapochak, L. S.; Kahn, A.; Bredas, J. L. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 247.
- (30) Sakanoue, K.; Motoda, M.; Sugimoto, M.; Sakaki, S. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 5551.

## 発光材料

| Name                                                                                                 | Structure | Purity                        | UV Data                                                                          | Prod. No.                    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|
| Tris[2-phenylpyridinato-C <sup>2</sup> ,N]iridium(III),<br>sublimed grade (Ir(ppy) <sub>3</sub> )    |           | ~97%                          | $\lambda_{\text{abs}}$ 282 nm<br>$\lambda_{\text{max}}$ 305/507 nm in chloroform | 694924-250MG                 |
| Tris[2-(4,6-difluorophenyl)pyridinato-C <sup>2</sup> ,N]iridium(III) (Ir(Fppy) <sub>3</sub> )        |           | 96%                           | $\lambda_{\text{abs}}$ 347 nm<br>$\lambda_{\text{max}}$ 290/480 nm in chloroform | 682594-250MG                 |
| Tris[1-phenylisoquinoline-C <sup>2</sup> ,N]iridium(III),<br>sublimed grade (Ir(piq) <sub>3</sub> )  |           | ~99%                          | $\lambda_{\text{abs}}$ 324 nm<br>$\lambda_{\text{max}}$ 324/615 nm in THF        | 688118-250MG                 |
| Tris[2-(benzo[b]thiophen-2-yl)pyridinato-C <sup>2</sup> ,N]iridium(III) (fac-Ir(btpy) <sub>3</sub> ) |           | 96%                           | $\lambda_{\text{abs}}$ 324 nm<br>$\lambda_{\text{max}}$ 330/595 nm in chloroform | 680877-250MG                 |
| Dichlorotetrakis(2-(2-pyridinyl)phenyl)diiridium(III) ([Ir(ppy) <sub>2</sub> Cl] <sub>2</sub> )      |           | ≥95% (HPLC)                   | -                                                                                | 658383-100MG<br>658383-500MG |
| Bis(8-hydroxy-2-methylquinoline)-(4-phenylphenoxy)aluminum (BAIq)                                    |           | 95%                           | $\lambda_{\text{abs}}$ 259 nm<br>$\lambda_{\text{max}}$ 334, 477 nm in THF       | 704571-5G                    |
| Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum,<br>sublimed grade (Alq <sub>3</sub> )                             |           | 99.995%<br>trace metals basis | $\lambda_{\text{abs}}$ 259 nm<br>$\lambda_{\text{max}}$ 390/519 nm               | 697737-1G<br>697737-5G       |

| Name                                                                  | Structure | Purity                     | UV Data                                          | Prod. No.    |
|-----------------------------------------------------------------------|-----------|----------------------------|--------------------------------------------------|--------------|
| Tris(2,2'-bipyridyl-d <sub>6</sub> )ruthenium(II) hexafluorophosphate |           | 95%                        | -                                                | 652407-100MG |
| Platinum octaethylporphyrin (PtOEP)                                   |           | 98% Dye Content            | $\lambda_{abs}$ 381 nm                           | 673625-100MG |
| Copper(II) phthalocyanine, triple-sublimed grade (CuPc)               |           | >99.99% trace metals basis | $\lambda_{abs}$ 678 nm<br>$\lambda_{max}$ 404 nm | 702854-500MG |

## ホール輸送材料

有機エレクトロニクス材料の最新製品情報は [www.aldrich.com/oel-jp](http://www.aldrich.com/oel-jp) をご覧ください。

| Name                                                                                             | Structure | Purity                    | Prod. No.                 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|---------------------------|---------------------------|
| DH-FTTF (5,5'-Bis(7-hexyl-9H-fluoren-2-yl)-2,2'-bithiophene)                                     |           | -                         | 754064-250MG              |
| DBP (Dibenzo[[f,f']-4,4',7,7'-tetraphenyl]diindeno[1,2,3-cd:1',2',3'-lm]perylene)                |           | >99%, HPLC                | 753939-250MG              |
| N,N'-Di-[(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl]-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (NPD; NPB)                       |           | 96%                       | 734594-5G                 |
| 1,3-Bis(N-carbazolyl)benzene (1,3-Di(9H-carbazol-9-yl)benzene; mCP)                              |           | 97%                       | 701874-5G                 |
| 4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (4,4'-Bis(9H-carbazolyl)-1,1'-biphenyl; CBP) sublimed grade |           | 99.9% trace metals basis  | 699195-1G<br>699195-5G    |
| Bathocuproine (BCP)                                                                              |           | 99.99% trace metals basis | 699152-500MG<br>699152-5G |
| 3-[Biphenyl-4-yl]-5-(4-tert-butylphenyl)-4-phenyl-4H-1,2,4-triazole (TAZ)                        |           | 97%                       | 685720-1G                 |
| 3,5-Bis(4-tert-butylphenyl)-4-phenyl-4H-1,2,4-triazole                                           |           | 97%                       | 685682-1G                 |
| N,N'-Diphenyl-N,N'-di-p-tolylbenzene-1,4-diamine                                                 |           | ~97%                      | 663263-1G<br>663263-5G    |



バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcpj@sial.com

| Name                                                                                                                       | Structure | Purity | Prod. No.                 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|--------|---------------------------|
| 1,3,5-Tris(2-(9-ethylcabazyl-3)ethylene)benzene (TECEB)                                                                    |           | ~97%   | 661732-500MG              |
| 4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (DCBP)                                                                                |           | 97%    | 660124-1G<br>660124-5G    |
| Bathophenanthroline (BPhen)                                                                                                |           | 97%    | 133159-500MG<br>133159-1G |
| Poly(thiophene-3-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-2,5-diyl), sulfonated solution (Plexcore® OC RG-1100)                         |           | -      | 699799-25ML               |
| Poly(thiophene-3-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-2,5-diyl), sulfonated solution (Plexcore® OC RG-1200)                         |           | -      | 699780-25ML               |
| Poly[(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-(benzo[2,1,3]thiadiazol-4,8-diyl)] (F8BT) average M <sub>n</sub> 10,000-20,000 |           | -      | 698687-250MG              |
| Poly(3-decyloxythiophene-2,5-diyl)                                                                                         |           | -      | 693391-500MG              |
| Poly[(9,9-dihexylfluorene-2,7-diyl)-co-(anthracene-9,10-diyl)]                                                             |           | -      | 685712-500MG              |
| Poly[(9,9-dihexylfluorene-2,7-diyl)-co-(9-ethylcarbazol-2,7-diyl)] (PFH-EC)                                                |           | -      | 685704-500MG              |
| Poly[tris(2,5-bis(hexyloxy)-1,4-phenylenevinylene)-alt-(1,3-phenylenevinylene)] (PTDPV)                                    |           | -      | 664936-500MG              |
| Poly(2-vinylcarbazole)                                                                                                     |           | -      | 649287-500MG              |
| Poly(2,5-di(3,7-dimethyloctyloxy)cyanoterephthalidene)                                                                     |           | -      | 646571-250MG              |
| Poly(2,5-di(3,7-didodecylphenylene-1,4-ethynylene)                                                                         |           | -      | 637009-500MG              |

# Highly Absorbing Squaraines and Their Application to Organic Photovoltaics

有機太陽電池 (OPV: organic photovoltaic) は低コストで軽量、柔軟性のある再生エネルギーデバイスとして有望なことから、その研究には大きな関心が集まっています。太陽電池研究で高性能 OPV を得るための重要な手法の一つが、新規材料の探索です。本稿では OPV に応用可能な高効率光吸収材料としてのスクアライン色素について解説します。

スクアラインはスクエア酸の 1,3-誘導体で、スクアリン酸の縮合化合物であり、電子の豊富な芳香族あるいは複素環化合物です。スクアライン色素の溶液は太陽光スペクトルの可視光 (赤) から近赤外 (NIR) 領域で鋭く強い吸収を示します。より重要な点はスクアライン薄膜の吸収がきわめて広範であることで、太陽光の吸収には大きな利点となります。近年、下記の表の製品をはじめとする新たな高純度スクアライン化合物が合成されています<sup>1</sup>。2,4-bis[4-(*N,N*-diisobutylamino)-2,6-dihydroxyphenyl] squaraine (SQ, **Aldrich 製品番号: 758337**) は、真空蒸着法と溶液処理法による OPV のいずれにおいても、高性能ドナー材料としての利用が可能です<sup>2</sup>。SQ と PC<sub>70</sub>BM (C<sub>70</sub>-フラーレンアクセプター) とを組み合わせる場合、5.5% という高い電力変換効率が得られていますが、これは主として高い開放電圧、大きな短絡電流密度、大きな曲線因子によるものです<sup>3</sup>。また、ジイソブチルアミノ置換基をジフェニルアミノ基で置き換えた 2,4-bis[4-(*N,N*-diphenylamino)-2,6-dihydroxyphenyl] squaraine (DPSQ, **Aldrich 製品番号: 757233**) は溶解性が改善され、溶液処理によって電荷キャリア移動度の高い OPV が作製されました。HOMO エネルギーが SQ より 0.2 eV 深い DPSQ によって、より開放電圧が高い、つまりより高いデバイス性能をもつ OPV デバイスの作製が期待されます (図 1)<sup>4</sup>。

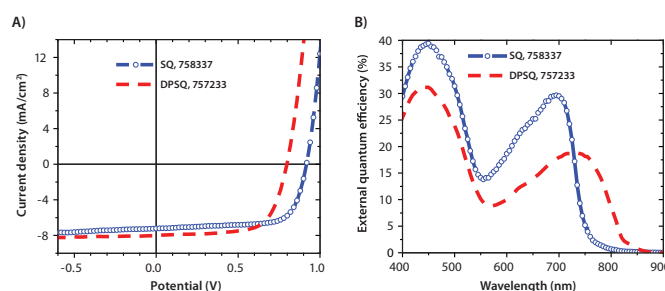
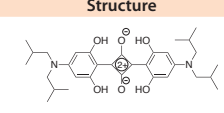
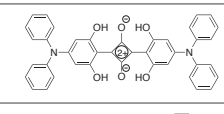
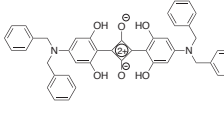


図 1 A) ITO/MoO<sub>3</sub> (80 Å)/SQs (85 ± 5 Å)/C<sub>60</sub> (400 Å)/3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic bisbenzimidazole (PTCBI, 80 Å)/Ag (1,000 Å) の構造をもつ SQ/C<sub>60</sub> と DPSQ/C<sub>60</sub> 電池 (as-cast) の 1 Sun 照射における電流密度 (*J*) と電圧 (*V*) 特性 B) 外部量子効率 (EQE) のグラフ

このように、これらのスクアライン誘導体を OPV デバイスの光吸収材料として用いた初期段階の研究では、従来のスクアライン化合物に比べて電荷キャリア移動度が向上し、開放電圧が高くなることがわかりました。現在、この低分子化合物を用いた、さらなるデバイス性能の最適化が行われています。

## References

- (1) Wang, S. Y.; Hall, L.; Diev, V. V.; Haiges, R.; Wei, G. D.; Xiao, X.; Djurovich, P. I.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E., *Chem. Mater.*, **2011**, 23, 4789.
- (2) Wang, S. Y.; Mayo, E. I.; Perez, M. D.; Griff, e, L.; Wei, G. D.; Djurovich, P. I.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E., *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, 94, 233304.
- (3) Wei, G. D.; Wang, S. Y.; Sun, K.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R., *Adv. Energy Mater.*, **2011**, 1, 184.
- (4) Wei, G. D.; Xiao, X.; Wang, S. Y.; Sun, K.; Bergemann, K. J.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R., Manuscript in preparation, **2011**.

| Description                                                                  | Structure                                                                            | Prod. No. |
|------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2,4-bis[4-( <i>N,N</i> -diisobutylamino)-2,6-dihydroxyphenyl] squaraine (SQ) |  | 758337-1G |
| 2,4-bis[4-( <i>N,N</i> -diphenylamino)-2,6-dihydroxyphenyl] squaraine (DPSQ) |  | 757233-1G |
| 2,4-bis[4-( <i>N,N</i> -dibenzylamino)-2,6-dihydroxyphenyl] squaraine (DBSQ) |  | 757268-1G |

# ジケトピロロピロール(DPP)を含む 共役低分子化合物を用いた光電子デバイス



Jianhua Liu and Thuc-Quyen Nguyen\*  
Center for Polymers and Organic Solids  
Department of Chemistry & Biochemistry  
University of California, Santa Barbara, California 93106, United States  
\*Email: quyen@chem.ucsb.edu

## はじめに

集光や電荷輸送の構成要素に有機材料を利用した発光ダイオード(LED: light-emitting diode)、太陽電池、発光型電界効果トランジスタのような光電子デバイスは、近年、産学ともに大きな関心の的となっています<sup>1,2</sup>。このように広く関心がもたれているのは、低コスト、軽量、溶液処理が可能、フレキシブル基板との親和性など、無機材料にはない有機材料特有の利点によるためです。なかでも、共役ポリマーはこれら応用に最も広く研究されてきた有機材料です<sup>3,4</sup>。共役ポリマー<sup>5</sup>もしくは低分子/フラーレン誘導体混合物を用いた有機太陽電池では、最高10%という電力変換効率(PCE: power conversion efficiency)が得られています。さらに、共役ポリマーを電荷輸送層に使った電界効果トランジスタ(FET: field effect transistor)では最高 $2.0 \sim 3.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ のキャリア移動度を示し、無機材料の中でも性能の低いアモルファスシリコンなどの材料と同等の値が得られるようになりました<sup>6,7</sup>。また、共役低分子化合物は、最もよく研究されてきたこうした材料の中でもペンタセンやその可溶性誘導体とともに、FETに利用され成功しています<sup>8</sup>。最近、可溶性共役低分子/フラーレン誘導体混合物からなる太陽電池で6.7%というPCEが達成され<sup>9</sup>、共役ポリマーを用いた有機太陽電池の性能に近づきつつあります。共役ポリマーと比較して、低分子化合物には構造が明確に定義されている点や、合成や官能基化が容易、バッチごとの変化がない、標準的な精製法が利用できる、などの利点があります<sup>10</sup>。さらに低分子化合物の結晶構造はX線による構造解析で容易に求めることができるので、新規材料設計に欠くことのできない構造と特性の関係を調べる上で有力な手段となります<sup>11,12</sup>。

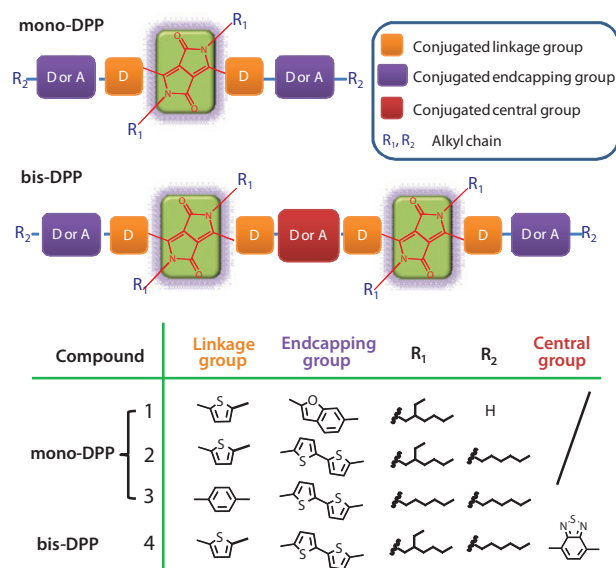
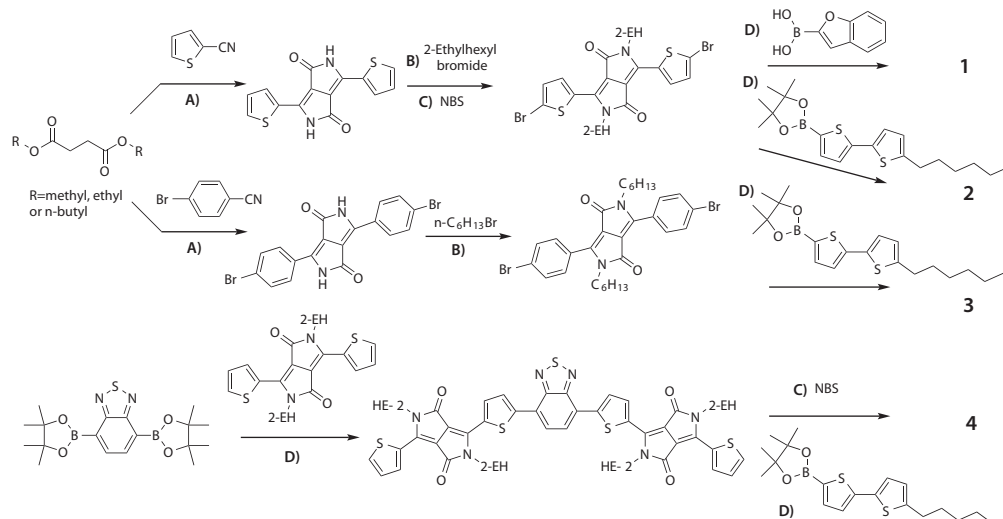


図1 mono-DPPとbis-DPP低分子化合物の一般的な分子構造(上)と、その4種類の化合物例(下)。異なるビルディングブロックをもつmono-DPP(化合物1-3)とbis-DPP(化合物4)を示しました。DとAはビルディングブロックがもつと考えられる電子ドナー(D)、電子アクセプター(A)の特性を表しています。

光電子デバイス用共役低分子化合物の合成で効果的な方法は、太陽光スペクトルの可視光領域の大半を吸収できる発光団を使って始める方法です。その発色団の1つにジケトピロロピロール(DPP: diketopyrrolopyrrole)があり、化学的に安定で合成、修飾が容易であるため、優れたビルディングブロック化合物です。図1は、われわれの実験室で合成したDPP含有低分子化合物の一般的な分子構造です。これらの化合物は、DPPユニットが1つしかないmono-DPPとDPPユニットを2つもつbis-DPPという2つのグループに分類されます。DPPのラクタム構造は電子不足であるため、チエニルやフェニル誘導体といった電子供与性官能基を連結基およびエンドキャッピング基としてDPPに組み込むことで、光学バンドギャップや最高被占分子軌道(HOMO)準位、最低空分子軌道(LUMO)準位などの特性をさらに調整します。アルキル鎖を共役骨格上に導入することで一般的な有機溶媒に対して溶解しやすくし、結晶性と特定の充填構造を変化させます。また、bis-DPP化合物の中央にある官能基(中央基)は、より材料特性を変化させる際の構造的な足がかりとなります。さらに、異なる側鎖を中央基、連結基、エンドキャッピング基と組み合わせることで、得られる材料の光電子特性を高い感度で調整することができるようになります。こうして、光電子デバイスの最適性能に必要な材料特性の調整が可能となり、多くのDPP含有誘導体がわれわれをはじめとするさまざまなグループによって合成されています<sup>13-19</sup>。有機太陽電池用(化合物1-3)とFET用(化合物4)のDPP含有共役低分子化合物の代表例を図1に示しました。



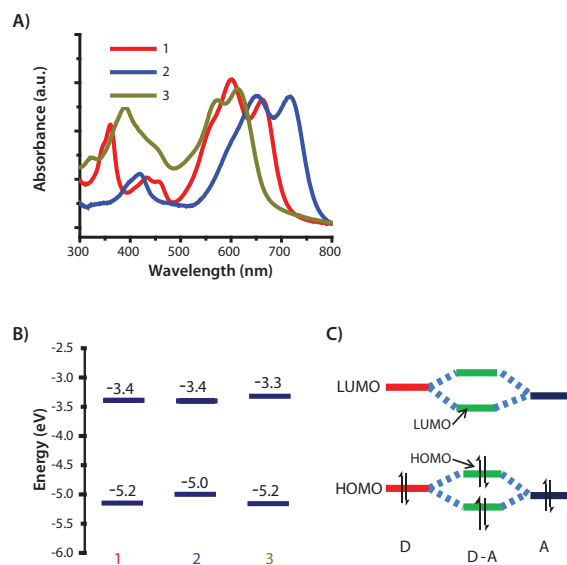
**スキーム1** DPP含有共役低分子化合物のダイバージェント合成法。A) Potassium *tert*-butoxide, 2-methyl-2-butanol, reflux 5 h; B)  $K_2CO_3$ , DMF reflux 12 h; C)  $CHCl_3$ , RT, 12 h; D)  $Pd_2(dba)_3$ ,  $K_3PO_4$ , THF/ $H_2O$ , 70°C 12 h

## 合成

図1のDPP含有低分子化合物は、スキーム1に示したダイバージェント法により合成されます。mono-DPP(化合物1-3)の合成には、DPP-連結基の生成、*N*-アルキル化、結合基の臭素化、エンドキャップ基のカップリングなど、いくつかの反応段階があります。結合基がチエニル基の場合には、チエニルニトリルとコハク酸ジエステルとの1回の反応だけでDPP-チオフェンが合成できます。生成したDPP-チオフェン前駆体は構造内に水素結合を持つため、有機溶媒に不溶です。このDPP-チオフェン前駆体を臭化アルキルで*N*-アルキル化することにより可溶化することで、これ以降の修飾が可能になります。続いて*N*-bromosuccinimide(NBS)で臭素化すると、最終的なエンドキャップ基のカップリングに必要な反応部位をもつチエニル基となります。最後にパラジウムを触媒とするSuzukiまたはStilleカップリング法により合成が完了します。結合基がフェニル基の場合、プロモベンゾニトリルを出発物質として用いることで、上記の臭素化の段階を省略できます。bis-DPPには通常、反復SuzukiまたはStilleカップリングによるダイバージェント法が使われます。化合物4を例にとると、活性ベンゾチアジアゾール(BT: benzothiadiazole)前駆体(benzothiadiazole-bis(boronic acid pinacol ester))をmono-臭化DPP-チオフェンとSuzukiカップリングにより反応させて中間化合物を合成します。次に、得られたこの中間体をNBSで臭素化し、続いてSuzukiカップリングによってエンドキャップ基と反応させることで化合物4を合成します。注意しなければならないのは、最終生成物の純度が最適なデバイス性能に大きく影響する点です。われわれの経験では、少量の不純物の存在でもデバイス性能に悪影響を与えます。したがって、高性能光電子デバイス用の共役低分子化合物の合成には、分子設計と共に適切な精製方法が必須となります。

## 有機バルクヘテロ接合型太陽電池

太陽電池で利用可能な材料は、その光吸収特性が地上の太陽光スペクトルと広い範囲で重なり合っていないとなりません。図2Aは化合物1-3のみからなる薄膜の各吸収スペクトルを示したものです。その吸収端はそれぞれ670 nm、704 nm、775 nmです。化合物2では骨格の共役長が他よりも長いので、化合物1よりも吸収端の値が大きくなります。チエニル結合基をフェニル結合基で置換すると(化合物3)、吸収端は青色側に約105 nmシフトします。化合物3の単結晶構造から、隣接するDPPとフェニル基の間でねじれた配座が確認されており、このねじれた配座によって分子の有効共役長が短くなるために、光吸収が青色側へ大きくシフトすると考えられます。



**図2 A)** 規格化したUV-Vis吸収スペクトル、**B)** 化合物1-3のHOMO/LUMOエネルギー準位、**C)** D-A分子中のドナー-アクセプター部分の分子軌道混成を単純化した図

光吸収特性の他にも、太陽電池の性能にはHOMO準位、LUMO準位が重要な役割を果たします。図2Bは3つの化合物のHOMO、LUMOエネルギーを示しています。HOMO準位は紫外光電子分光法(UPS: ultraviolet photoelectron spectroscopy)により、LUMO準位はLUMO = HOMO +  $E_g$  ( $E_g$ は薄膜のUV-Vis吸収スペクトルから推定した光学的エネルギーバンドギャップ)の関係を使って計算により求めました。化合物2のHOMO準位が最も高く(-5.0 eV)、他の2つはほぼ同じ値(-5.2 eV)です。LUMO準位はHOMO準位とは異なり、化合物3が最も高く(-3.3 eV)、他はほぼ同じ準位(-3.4 eV)です。HOMO、LUMO準位における違いは図2Cに示すように、簡単な分子軌道混成モデルを使って説明することができます。ここで取り上げたDPP含有化合物はドナー(D) - アクセプター(A)、あるいはプッシュプル構造をもち、DPPがアクセプター部分、チオフェンがドナー部分です。ドナーとアクセプター間での分子軌道混成によって、D-A分子のエネルギーバンドギャップは減少します。さらに、D-A分子のHOMO、LUMO準位はそれぞれドナー部分のHOMOとアクセプター部分のLUMOによって決まります。したがって、化合物2ではドナー部分の影響が大きい(チオフェン環がより多い)ために、そのHOMOはより高くなります。化合物1と2は同じアクセプター構造のため、LUMOの値が等しくなります。化合物3ではDPPとフェニル基間のねじれた配座のためにD-A軌道混成が減少し、化合物2に比べるとHOMOはより深く、LUMOはより高くなります。

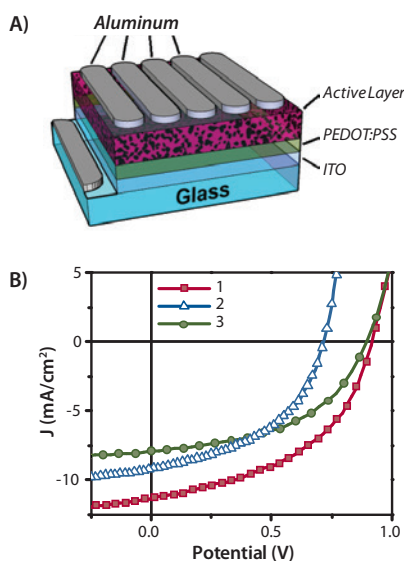


図3 A) 有機太陽電池デバイスの概略図 B) 化合物1-3をドナー、PC<sub>71</sub>BMをアクセプターに用いて作製した最適化太陽電池デバイスの一般的なJ-V曲線。(ドナー/アクセプターの質量比は60:40)<sup>13-15,20</sup>

図3Aに示すように、化合物1-3をドナー材料とする太陽電池を、ITO/Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene-sulfonate) (PEDOT:PSS)/DPP含有化合物: [6,6]-phenyl C<sub>71</sub>-butyric acid methyl ester (PC<sub>71</sub>BM)/Alという、標準的なデバイス構造で作製しました。1 Sun照射下(AM 1.5/100 mWcm<sup>-2</sup>)での典型的な電流密度-電圧(J-V)曲線を図3Bに示しました。また、関連するデバイス性能パラメータを表1に挙げました。化合物1/PC<sub>71</sub>BM混合物から作られた太陽電池デバイスは開放電圧( $V_{oc}$ )と短絡電流密度( $J_{sc}$ )が高いために、4.8%という最大電力変換効率(PCE)を示します<sup>15,20</sup>。光の強度が低い場合、PCEは5.2%に達しました<sup>21</sup>。われわれが2009年に報告したDPP材料のPCE値は、一

部の共役ポリマー太陽電池と比べると低かったものの、バルクヘテロ接合型太陽電池の代替ドナー材料として、この溶液処理可能な低分子化合物は大きな注目を集めました。2年も経たないうちにPCEが6.7%の新材料がBazanとHeeger(UCSB)により報告され<sup>9</sup>、2011年秋にボストンで開かれたMRSで三菱化学により報告された10%のPCEを示すデバイスは、塗布型の低分子化合物をベースにしたものです。

表1 最適化した太陽電池デバイスの各特性

| Compound | $V_{oc}$ (V) | $J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | FF   | PCE (%) |
|----------|--------------|--------------------------------|------|---------|
| 1        | 0.92         | 11.3                           | 0.46 | 4.8     |
| 2        | 0.75         | 9.2                            | 0.44 | 3       |
| 3        | 0.9          | 7.9                            | 0.49 | 3.4     |

バルクヘテロ接合型太陽電池の場合、 $V_{oc}$ は通常ドナー材料のHOMO準位(HOMO<sub>donor</sub>)とアクセプター材料のLUMO準位(LUMO<sub>acceptor</sub>)によって決まり、次の経験式、 $V_{oc} \approx (1/e) \times (|HOMO_{donor}| - |LUMO_{acceptor}|) - 0.3$ で表されます<sup>22</sup>。したがって、HOMO準位に近い化合物1と3では、同様の $V_{oc}$ を示し、化合物2のHOMO準位は高いため、 $V_{oc}$ が低くなります。 $J_{sc}$ については、電荷再結合や捕捉率が同等であると仮定した場合、理論的にはバンドギャップがより小さい(吸収端がより大きい)ドナー材料で $J_{sc}$ はより高くなります。そのため、化合物1の $J_{sc}$ が化合物3に比べて高い値を示すと考えられます。化合物2の $J_{sc}$ が期待されたほど高くなかった原因は、膜の形状と品質に問題があったのではないかとこの仮説を立てています。図4はこれら最適化太陽電池デバイス活性層のAFM高さイメージです。化合物1/PC<sub>71</sub>BMと化合物3/PC<sub>71</sub>BMの各混合膜はサイズ分布のよい棒状の結晶質ドメインからなるよく似た形態を示しますが、化合物2/PC<sub>71</sub>BM混合膜ではドメインが不均質で境界も不明瞭であり、良好な形態ではありません。図4に示した薄膜の二乗平均粗さ( $R_{RMS}$ )からも、化合物2/PC<sub>71</sub>BM混合膜( $R_{RMS}$ が最も高い)が薄膜の品質に問題があることがわかります。膜の形態と品質が劣る化合物2/PC<sub>71</sub>BM混合膜では、太陽電池駆動中にさまざまな再結合やトラップ過程の速度が増加するために、 $J_{sc}$ が低下すると考えられます。

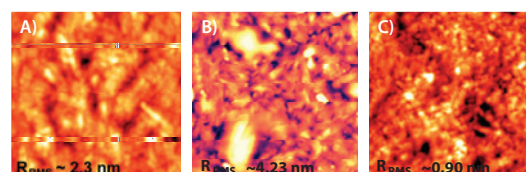


図4 最適化した太陽電池における各混合膜のタッピングモードAFMによる高さイメージ。(A) 化合物1/PC<sub>71</sub>BM、(B) 化合物2/PC<sub>71</sub>BM、(C) 化合物3/PC<sub>71</sub>BM、スキャンのサイズは2 μm × 2 μm。

最適化したデバイスの曲線因子(FF: fill factor)は0.44 ~ 0.49の範囲にあり、溶液処理型共役低分子化合物から作製した太陽電池の一般的な値で、ポリマー太陽電池(> 0.6)よりも小さい値です。全体的に見れば現在のmono-DPPから作られる太陽電池は、共役ポリマーから作られる他の最適化デバイスに比べるとFF、 $J_{sc}$ は低いのですが<sup>5</sup>、たとえば、PEDOT:PSS層の替わりに金属酸化物を用いることで、溶液処理型低分子太陽電池の曲線因子を向上させることが可能です<sup>9</sup>。また、DPP含有共役低分子太陽電池のPCEを向上させる効果的な方法と考えられるのは、共役分子のサイズを大きくすることです。これは図1に示したようなbis-DPP化合物を用いることで解決され、共役ポリマーに広く使われているdithieno[3,2-b:2'3'-d]silole(SDT)、benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene(BDT)、benzothiadiazole(BT)などの共役ビルディ

ングブロックを、bis-DPPに導入することで得られます。このように、ビルディングブロックの追加的導入が可能のため、mono-DPP化合物に比べてbis-DPP化合物はさまざまな構造をとることができます。われわれの研究室では現在、有機太陽電池のドナー材料としてbis-DPP化合物に関する系統的研究を行っており、今後報告する予定です。

## 電界効果トランジスタ

共役低分子化合物はFETの電荷輸送層として利用することもできます。その化学構造やエネルギー準位を変えることで、共役低分子の電荷輸送特性をp型あるいはn型に調整することが可能です。われわれが研究してきたDPP含有化合物では、その大半がp型輸送特性をもっています<sup>23</sup>。しかし、電子不足型の官能基の導入によってn型、あるいはアンバイポーラ特性(両極性)が得られました。図5Aはbis-DPP化合物(化合物4)の化学構造を示したもので、これは2つのDPP- $T_3C_6$ ビルディングブロックをもつBTユニットを中央基としています。BTユニットは電子不足のため、化合物4のエネルギー準位はより低く、アンバイポーラ特性があります<sup>24</sup>。ボトムゲート-トップコンタクト型のデバイス構造(図5B)を用いて、化合物4のアンバイポーラ特性を測定しました。図3C、3Dは、異なるアニール温度における一般的な輸送特性と対応するキャリア移動度を示したものです。金電極を用いて、最高で $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ のバランスの取れたキャリア移動度が得られました。バリウムなどの仕事関数の低い電極を用いると、電子、正孔の移動度はさらに向上し、最高で $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ に達します。

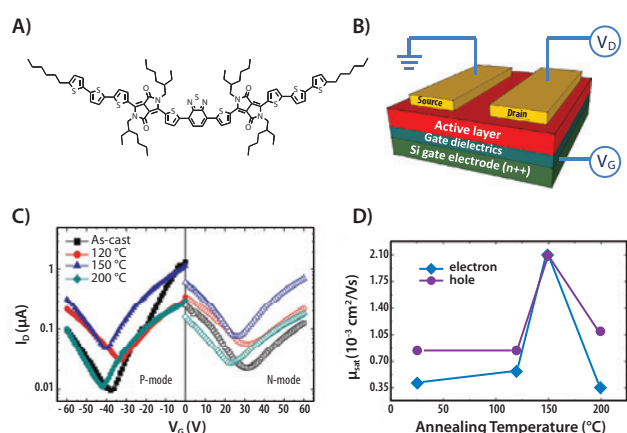


図5 A) アンバイポーラ特性を示す化合物4の化学構造 B) FETデバイス構造の概略図 C) Au トップコンタクトを用いて化合物4から作られたアニール温度の異なるFETの飽和輸送特性 D) アニール温度の関数として表したキャリア移動度測定値<sup>24</sup>

## 結論

ポリマーと同様に、共役低分子化合物も将来的に安価で軽量な光電子デバイスの開発可能性を持っています。本稿では、有機太陽電池や電界効果トランジスタ向けのDPP発色団を含んだ共役低分子化合物について、われわれの研究室で合成されたいくつかの例を簡単にご紹介しました。共役低分子化合物は、熱特性、溶解性、分子充填、光吸収、HOMO、LUMO エネルギー準位、膜形態、電荷輸送などの材料特性を比較的精密に制御することができます。このように物性を制御できるのは、中央の発色団、結合基、ヘテロ原子、エンドキャップ基、側鎖をはじめとする多くのビルディングブロックを合理的な方法で組み合わせて合成することができるためです。ビルディングブロックを用いた手法とその簡便な合成手段をあわせて利用することで、これら材料に光電子デバイスへの応用に関する大きな可能性が開かれることでしょう。

## 謝辞

ONR、NSFによる助成、および本研究に係わるすべての研究員に対して深く感謝します。

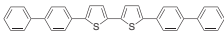
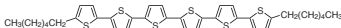
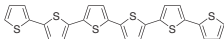
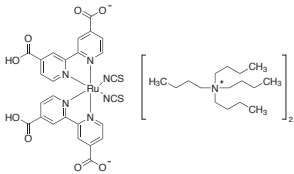
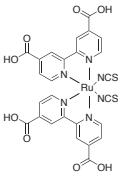
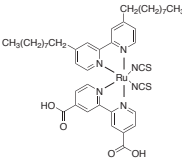
## References

- (1) Brédas, J.-L.; Beljonne, D.; Coropceanu, V.; Cornil, J. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4971.
- (2) Boudreault, P.-L. T.; Najari, A.; Leclerc, M. *Chem. Mater.* **2010**, *23*, 456.
- (3) Sirringhaus, H.; Kawase, T.; Friend, R. H.; Shimoda, T.; Inbasekaran, M.; Wu, W.; Woo, E. P. *Science* **2000**, *290*, 2123.
- (4) Dennler, G.; Scharber, M. C.; Brabec, C. J. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1323.
- (5) He, Z.; Zhong, C.; Huang, X.; Wong, W.; Wu, H.; Chen, L.; Su, S.; Cao, Y. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4636.
- (6) Tsao, H. N.; Cho, D. M.; Park, I.; Hansen, M. R.; Mavrinskiy, A.; Yoon, D. Y.; Graf, R.; Pisula, W.; Spiess, H. W.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2605.
- (7) Yuen, J. D.; Fan, J.; Seifert, J.; Lim, B.; Hufschmidt, R.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20799.
- (8) Anthony, J. E. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028.
- (9) Sun, Y.; Welch, G. C.; Leong, W. L.; Takacs, C. J.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *Nat Mater* **2012**, *11*, 44.
- (10) Walker, B.; Kim, C.; Nguyen, T.-Q. *Chem. Mater.* **2010**, *23*, 470.
- (11) Murphy, A. R.; Fréchet, J. M. J. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1066.
- (12) Usta, H.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 501.
- (13) Tamayo, A. B.; Tantiwiwat, M.; Walker, B.; Nguyen, T.-Q. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15543.
- (14) Tamayo, A. B.; Dang, X.; Walker, B.; Seo, J. H.; Kent, T.; Nguyen, T. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 103301.
- (15) Walker, B.; Tamayo, A. B.; Dang, X.; Zalar, P.; Seo, J. H.; Garcia, A.; Tantiwiwat, M.; Nguyen, T. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3063.
- (16) Mei, J.; Graham, K. R.; Stalder, R.; Tiwari, S. P.; Cheun, H.; Shim, J.; Yoshio, M.; Nuckolls, C.; Kippelen, B.; Castellano, R. K.; Reynolds, J. R. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2285.
- (17) Lee, O. P.; Yiu, A. T.; Beaujuge, P. M.; Woo, C. H.; Holcombe, T. W.; Millstone, J. E.; Douglas, J. D.; Chen, M. S.; Fréchet, J. M. J. *Advanced Materials* **2011**, *23*, 5359.
- (18) Loser, S.; Bruns, C. J.; Miyauchi, H.; Ortiz, R. P.; Facchetti, A.; Stupp, S. I.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8142.
- (19) Sonar, P.; Ng, G.; Lin, T. T.; Dodabalapur, A.; Chen, Z. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3632.
- (20) Walker, B.; Tamayo, A. B.; Duong, D. T.; Dang, X.; Kim, C.; Granstrom, J.; Nguyen, T. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 221-229.
- (21) Zhang, Y.; Dang, X.; Kim, C.; Nguyen, T. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 610-617.
- (22) Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789.
- (23) Tantiwiwat, M.; Tamayo, A.; Luu, N.; Dang, X.-D.; Nguyen, T.-Q. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17402.
- (24) Zhang, Y.; Kim, C.; Lin, J.; Nguyen, T. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 97.

## 有機太陽電池用ドナー材料

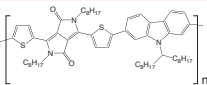
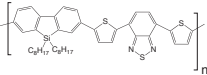
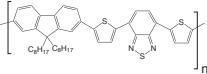
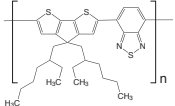
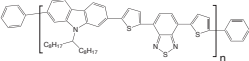
有機エレクトロニクス材料の最新製品情報は [www.aldrich.com/oel-jp](http://www.aldrich.com/oel-jp) をご覧ください。

| Name                                                                                                                                                      | Structure | Purity                     | Properties                                    | Prod. No.                              |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|----------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------|
| Poly(3,4-ethylenedioxythiophene), bis-poly(ethyleneglycol), lauryl terminated, contains <i>p</i> -toluenesulfonate as dopant (Aedotron™ P3-NM; PEDOT:PEG) |           | -                          | 0.7 wt. % (dispersion in nitromethane)        | 736295-25G                             |
| Poly(3,4-ethylenedioxythiophene), bis-poly(ethyleneglycol), lauryl terminated, contains perchlorate as dopant (Aedotron™ C3-PC, PEDOT)                    |           | -                          | 0.8 wt. % (dispersion in propylene carbonate) | 736287-25G                             |
| Polypyrrole- <i>block</i> -poly(caprolactone) (Biotron PP-NM; PCL- <i>block</i> -PPy)                                                                     |           | -                          | 0.3-0.7 wt. % (dispersion in nitromethane)    | 735817-25G                             |
| Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl), >98% head-to-tail regioregular (HNMR) (P3HT; Plexcore® OS 2100)                                                          |           | 99.995% trace metals basis | electronic grade, average $M_n$ 30,000-60,000 | 698997-250MG<br>698997-1G<br>698997-5G |
| Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl), >95% head-to-tail regioregular (HNMR) (P3HT; Plexcore® OS 1100)                                                          |           | 99.995% trace metals basis | electronic grade, average $M_n$ 15,000-45,000 | 698989-250MG<br>698989-1G<br>698989-5G |
| Poly(3-octylthiophene-2,5-diyl), regioregular (P3OT)                                                                                                      |           | 99.995% trace metals basis | electronic grade, average $M_n$ ~25,000       | 682799-250MG                           |
| Poly(3-dodecylthiophene-2,5-diyl), regioregular (P3DDT)                                                                                                   |           | 99.995% trace metals basis | electronic grade, average $M_w$ ~27,000       | 682780-250MG                           |
| FTTF                                                                                                                                                      |           | -                          | -                                             | 754056-250MG                           |
| SMDPPO                                                                                                                                                    |           | >98%                       | -                                             | 753920-250MG                           |
| SMDPEH                                                                                                                                                    |           | >98%, HPLC                 | -                                             | 753912-250MG                           |
| Dithieno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>d'</i> ]thiophene                                                                                                       |           | 97%, HPLC                  | -                                             | 710172-500MG                           |

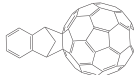
| Name                                                                                                                      | Structure                                                                         | Purity   | Properties                                        | Prod. No.    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|----------|---------------------------------------------------|--------------|
| 5,5'-Di(4-biphenyl)-2,2'-bithiophene                                                                                      |  | 97%      | -                                                 | 695947-1G    |
| 5,5'''-Dihexyl-2,2':5',2'':5'''-2'''-5'''-2'''-5'''-sexithiophene (DH6T)                                                  |  | >90%     | -                                                 | 633216-500MG |
| $\alpha$ -Sexithiophene (Sexithiophene, 6T)                                                                               |  | ~97%     | -                                                 | 594687-1G    |
| Di-tetrabutylammonium <i>cis</i> -bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II) (N-719 dye) *    |  | 95%, NMR | -                                                 | 703214-250MG |
| <i>cis</i> -Bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II) (N-3 dye) *                            |  | 95%, NMR | -                                                 | 703206-250MG |
| <i>cis</i> -Bis(isothiocyanato)(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)(4,4'-di-nonyl-2'-bipyridyl)ruthenium(II) (Z-907 dye) * |  | 95%, NMR | $\lambda_{\text{max}} = 295, 314, 531 \text{ nm}$ | 703168-250MG |

\*Dyesol® product

## 有機太陽電池用ドナー / アクセプター材料

| Name     | Structure                                                                           | M <sub>w</sub> | Prod. No.    |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------|--------------|
| PCBTDP   |  | 10,000-50,000  | 754048-100MG |
| PSiF-DBT |  | 10,000-80,000  | 754021-100MG |
| PFO-DBT  |  | 10,000-50,000  | 754013-100MG |
| PCPDTBT  |  | 7,000-20,000   | 754005-100MG |
| PCDTBT   |  | 20,000-100,000 | 753998-100MG |

## 有機太陽電池用アクセプター材料

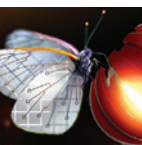
| Name | Structure                                                                           | Purity | Prod. No.    |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------------|
| ICBA |  | -      | 753955-250MG |
| ICMA |  | -      | 753947-250MG |



シケトピロピロール(PPP)を含む共役低分子化合物を用いた光電子デバイス

バルク供給 / スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcpj@sial.com



| Name                                                                                             | Structure | Purity     | Prod. No.                    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|------------|------------------------------|
| [5,6]-Fullerene-C <sub>70</sub>                                                                  |           | ≥99%, HPLC | 709476-250MG                 |
| C <sub>60</sub> Pyrrolidine tris-acid                                                            |           | 97% (HPLC) | 709085-100MG                 |
| C <sub>60</sub> Pyrrolidine tris-acid ethyl ester                                                |           | 97% (HPLC) | 709093-250MG                 |
| [6,6]-Phenyl C <sub>61</sub> butyric acid methyl ester (PCBM)                                    |           | >99.9%     | 684457-100MG                 |
|                                                                                                  |           | >99.5%     | 684449-100MG<br>684449-500MG |
|                                                                                                  |           | >99%       | 684430-1G                    |
| [6,6]-Thienyl C <sub>61</sub> butyric acid methyl ester ([60]ThPCBM)                             |           | ≥99%       | 688215-100MG                 |
| [6,6]-Phenyl-C <sub>61</sub> butyric acid octyl ester (PCBO)                                     |           | ≥99%       | 684481-100MG                 |
| [6,6]-Phenyl-C <sub>61</sub> butyric acid butyl ester (PCBB)                                     |           | >97%       | 685321-100MG<br>685321-1G    |
|                                                                                                  |           |            |                              |
| [6,6] Diphenyl C <sub>62</sub> bis(butyric acid methyl ester) (mixture of isomers) (Bis[60]PCBM) |           | 99.5%      | 704326-100MG                 |

## ドーパントおよび導電性材料

有機エレクトロニクス材料の最新製品情報は [www.aldrich.com/oel-jp](http://www.aldrich.com/oel-jp) をご覧ください。

| Name                                                          | Structure | Purity                      | Prod. No.                    |
|---------------------------------------------------------------|-----------|-----------------------------|------------------------------|
| 6,13-Bis((triethylsilyl)ethynyl)pentacene (TES pentacene)     |           | ≥99%, HPLC                  | 739278-100MG<br>739278-500MG |
| 6,13-Bis(triisopropylsilyl)ethynyl)pentacene (TIPS pentacene) |           | ≥99%, HPLC                  | 716006-250MG<br>716006-1G    |
| Pentacene, sublimed grade                                     |           | ≥99.995% trace metals basis | 698423-500MG                 |
|                                                               |           | ≥99.9% trace metals basis   | 684848-1G                    |

| Name                                                                                   | Structure | Purity                    | Prod. No.                    |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-----------|---------------------------|------------------------------|
| TES-ADT (5,11-Bis(triethylsilylethynyl)anthradithiophene)                              |           | >99%, HPLC                | 754102-100MG                 |
| diF-TES-ADT (2,8-Difluoro-5,11-bis(triethylsilylethynyl)anthradithiophene)             |           | >99%, HPLC                | 754099-100MG                 |
| ADT (Anthra[2,3-b6,7-b']dithiophene)                                                   |           | -                         | 754080-250MG                 |
| 9,10-Bis[(triisopropylsilyl)ethynyl]anthracene (TIPS-anthracene)                       |           | >99%                      | 731439-250MG<br>731439-1G    |
| Benz[ <i>b</i> ]anthracene, sublimed grade (Tetracene)                                 |           | 99.99% trace metals basis | 698415-1G                    |
| 1,3,5-Tris(2-thienyl)benzene                                                           |           | 97%                       | 750042-1G                    |
| 1,3-Dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benzimidazole (DMBI)                     |           | 97%                       | 741418-1G                    |
| <i>N,N'</i> -Di-[(1-naphthyl)- <i>N,N'</i> -diphenyl]-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (NPD) |           | 96%                       | 734594-5G                    |
| 13,6- <i>N</i> -Sulfinylacetamidopentacene                                             |           | 97%                       | 666025-100MG<br>666025-500MG |
| Pentacene- <i>N</i> -sulfinyl- <i>tert</i> -butylcarbamate                             |           | 99% (HPLC)                | 699306-100MG<br>699306-500MG |
| <i>N,N'</i> -Dipentyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide (PTCDI-C5)                        |           | 98%                       | 663921-500MG                 |
| <i>N,N'</i> -Dioctyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide                                    |           | 98%                       | 663913-1G                    |
| <i>N,N'</i> -Diphenyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide                                   |           | 98%                       | 663905-500MG                 |

## Organic Conductive Inkキット

| Name                                                                                         | Application                                                                           | Prod. No.  |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Organic conductive inks kit (OC ink system; OC ink kit; Plexcore® OC ink system)             | Organic Conductive Inks for printed electronics applications including OLED devices.  | 719102-1KT |
| Organic photovoltaic ink system (OPV ink system; Plexcore® PV ink system; Plexcore® PV 1000) | Ready-to-use organic ink system for bulk heterojunction solar cells and spin coating. | 711349-1KT |



シケトピロピロール(OPP)を含む共役低分子化合物を用いた光電子デバイス

バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcpj@sial.com

# 高い規則性をもつオリゴチオフェン、ポリチオフェンを用いた有機半導体の開発



Nicholas S. Colella, Lei Zhang, Alejandro L. Briseño\*  
Polymer Science & Engineering Department, University of Massachusetts,  
Amherst, Massachusetts 01003  
\*Email: abriseno@mail.pse.umass.edu

## はじめに

世界的なエネルギー需要が増加する一方で、化石燃料の供給には限界があるため、再生可能で低コストのエネルギー源に対する期待が高まっています。有機エレクトロニクスの照明や電力、電気回路への応用は高い将来性があり、性能も急速に向上し、アモルファスシリコンを用いた製品をすでに凌ぐものとなっています<sup>1,2</sup>。有機半導体を用いて設計されたデバイスの活性層は溶液処理が可能であり、従来のテキスタイルプリントによって印刷できるため、そのコストを比較的安く抑えることができます。

この分野が急成長している原動力となっているのは新規電子活性材料の合成です。現在、ヘテロアセンやポリチオフェンなどのπ電子共役系化合物が有機半導体研究の中心であり<sup>3,4</sup>、チオフェン、オリゴチオフェン、ポリチオフェンは、有機エレクトロニクスの開発において広く研究されています。世界中の化学者たちによる、これら化合物やその誘導体(図1)の合成法に関する研究によって<sup>5,6</sup>、チオフェンを用いた太陽電池や有機電界効果トランジスタ(OFET: organic field effect transistor)の性能はかつてないほどの伸びを見せています<sup>7,8</sup>。

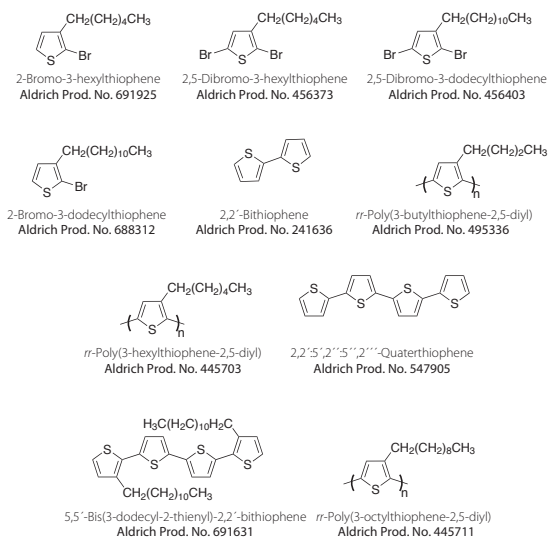


図1 主なビルディングブロック、オリゴチオフェン、およびポリマー半導体の構造

## オリゴチオフェンおよびポリチオフェンの合成

1980年に初めて置換ポリチオフェンが合成されて以来、今日まで高い関心を集めているのは、高い導電性と共に、環境的にも熱的にも安定であるといった優れた化学的、物理的性質を有しているためです。しかしながら、フレキシブルな側鎖を有するポリチオフェンの合成によって溶解性が向上するまでは、プロセス上の課題のため、その利用には限界がありました<sup>9,10</sup>。化学的、電気化学的手法のみが用いられていた初期の研究では、head-to-head (HH) や tail-to-tail (TT) といったあまり好ましくない結合が形成され、立体的にねじれた構造のポリマー骨格が得られていました。その結果、薄膜の微細構造に影響を与え、デバイス性能の低下を招いていました。1992年、McCulloughらは、98 ~ 100%のHT立体規則性をもつ regioregular ポリ(3-アルキルチオフェン)(rrP3AT)の合成法を開発しました<sup>11</sup>。また、Riekeによって開発された別の方法では、非常に反応性の高い「Rieke® 亜鉛」(Zn\*)を用いて、regioregular P3ATを合成します。1999年には、HT結合が99%を超える高い立体規則性をもつ rrP3ATを低コストで合成する方法として、グリニャールメタセシス法(GRIM)が報告されました<sup>11</sup>。GRIM法を用いると、穏やかな反応条件下で短時間かつ簡単に大量合成を行うことができます。これらの発見により、構造の明確な、多くのポリチオフェン化合物が開発されただけでなく、rrP3ATの電気的特性も劇的に向上しています。これは、骨格が平坦化されたこと、および固相での自己組織化により明確に定義された高度に組織化された三次元多結晶構造が形成されたことによるものです。これら合成法をスキーム1に示しました。こうした構造から、効果的な分子間相互作用と、固体状態におけるポリマー骨格と側鎖の超分子的規則性が生み出されることで、高い移動度がもたらされます。

| Method     | X, Y   | Step 1                                                                                                               | M<br>(ratio 1:2)                     | Step 2                                        | HT<br>Regioregularity |
|------------|--------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------|
| McCullough | H, Br  | i) LDA/THF, -40 °C, 40 min<br>ii) MgBr <sub>2</sub> ·OEt <sub>2</sub> (ZnCl <sub>2</sub> ),<br>-60 to -40 °C, 40 min | MgBr (ZnCl)<br>(~98:~2) <sup>a</sup> | Ni(dppp)Cl <sub>2</sub><br>-5 to 25 °C, 18 hr | 98~100%               |
| Rieke      | Br, Br | Zn*/THF, -78 °C to rt, 4 h                                                                                           | ZnBr<br>(90:10)<br>MgX'<br>(~85:~15) | Ni(dppe)Cl <sub>2</sub><br>0 °C to rt, 24 hr  | 97~100%               |
| GRIM       | Br, Br | R'MgX/THF, rt or reflux, 1 hr                                                                                        |                                      | Ni(dppp)Cl <sub>2</sub><br>rt or reflux, < hr | >99%                  |

a) X for intermediate, 2 is Br (not H) in this case. b) R' = Alkyl, X' = Cl, Br

スキーム1 regioregular ポリ(3-アルキルチオフェン)の合成法<sup>11</sup>。ACSの許可を得て掲載。

ポリチオフェンの合成によく用いられるもう1つの方法が、パラジウムを触媒としたクロスカップリング反応(Stille-Suzuki法)です。様々なビルディングブロック化合物を用いることで無数の分子構造が得られ、広い範囲にわたる電気的性質の調整が可能になります。しかしながら、Stille-Suzuki 重合法は分子量と多分散性の制御に限界があります<sup>11</sup>。

有機半導体材料としてのポリチオフェンを取り巻くめざましい発展と同時に、オリゴチオフェンもまた、OFETの活性半導体材料として有望視されています。明確な構造をもつ、単分散のオリゴチ

オフェンは、構造と特性との間の重要な関係を明らかにし、類似のポリマーの特性を推測する上で優れたモデル化合物です。オリゴチオフェンの合成は多段階反応ですが、欠陥のないこれらの材料は様々な官能基による修飾が容易で、 $\pi$ 共役系骨格に新規特性を付与することができます。このため、官能基化オリゴチオフェンは、第三世代の有機エレクトロニクスデバイス用最先端共役系材料と考えられています<sup>7</sup>。

## オリゴチオフェンおよびポリチオフェン単結晶を用いた電子デバイス

ポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) (Aldrich製品番号: 698989, 698997)の単結晶を用いた最初のデバイスは、2006年にChoらによって作製されました<sup>12</sup>。彼らは「self-seeding process」により、シラン処理済みシリコンの自己組織化単分子膜(SAM)上に溶液からP3HTを結晶化させました。この方法では、P3HTの過飽和溶液をSAM修飾した基板に注入し、P3HTマイクロワイヤを生成させます。さらに、SAMを誘電体として用いて、これらの微結晶からトランジスタを製造します。その結晶充填構造は、一次元(1-D)結晶が長軸に沿って3.9 Åの分子間距離で $\pi$ - $\pi$ 積層したものでした。Choらはさらに、溶媒アニール法(solvent vapor annealing)によってP3HTの単結晶を調製し、低速で制御された結晶化によってポリ(3-オクチルチオフェン) (P3OT, Aldrich製品番号: 682799)の単結晶を調製しました<sup>13</sup>。P3HT、P3OTのどちらについても、優れたキャリア移動度をもつ単結晶トランジスタが報告されています。その結果を、図2に示します。

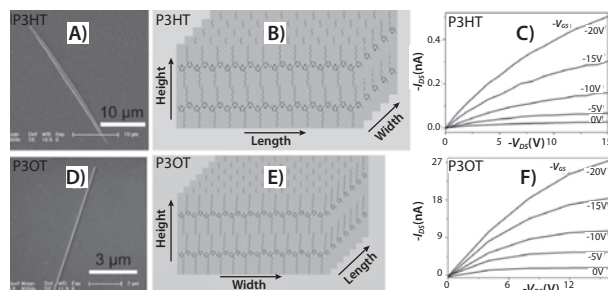


図2 A) P3HT結晶のTEM画像、B) P3HT結晶構造の概略図、C) P3HT結晶を用いたFETの出力特性、D) P3OT結晶のTEM画像、E) P3OT結晶構造の概略図、F) P3OT結晶を用いたFETの出力特性<sup>13</sup>

ポリチオフェンは、有機太陽電池(OPV)に利用されるポリマーの中でも最もよく研究されている材料の1つです。一般的には薄膜の形で研究されていますが、薄膜では粒界によって電荷輸送が制限されます。つまり、結晶子間の無秩序で非晶質な領域によって太陽電池の短絡電流密度( $J_{sc}$ )が減少し、全体の効率が制限されます。この結晶性に関する制約を克服する一般的な方法の1つが熱アニール法で、結晶子のサイズを大きくし、デバイス性能を向上させます。当然、単結晶を用いるとOPV中の電荷輸送は改善されますが、これは性能低下につながる欠陥を含まないためです。同じ概念に基づいて、Jenekheのグループはポリ(3-ブチルチオフェン) (P3BT) (Aldrich製品番号: 495336, 511420)の単結晶ナノワイヤを用いた太陽電池を作製しました<sup>14</sup>。ナノワイヤは、ゆっくり冷却することで溶液から結晶化させ、電子受容体としてよく用いられるPCBMと混合します(図3)。続いて、この混合物を正孔伝導性のPEDOT:PSS層でコートしたITOガラス基板にスピンコートします。こうして得られた太陽電池デバイスの活性層

中のナノワイヤネットワークを、TEM(透過型電子顕微鏡)およびAFM(原子間力顕微鏡)によって評価したところ、直径8~10 nm、最長10 μmの細長いナノワイヤが観察されました。これらの材料を利用した太陽電池は、P3BT/PCBM多結晶薄膜を使ったデバイスより一桁高い約3%の効率で光エネルギーを電気エネルギーへと変換しました。ナノワイヤによって電子供与体であるP3BT中の多くのトラップ状態が排除され、紫外-可視吸収の長波長側へのシフトに示されるようにHOMOの準位が低下し、開放電圧( $V_{oc}$ )はわずかに増加します。さらに、3次元ネットワーク(percolating network)によって電荷を効果的に引き抜くことができるようになった結果、曲線因子(FF)が向上し、短絡電流密度( $J_{sc}$ )が57%増加しました。

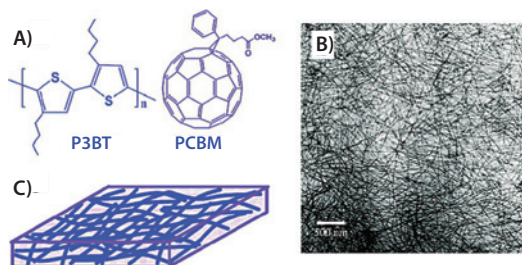


図3 A) P3BTとC<sub>61</sub>-PCBMの化学構造、B) ナノ複合材料P3BT-nw/C<sub>61</sub>-PCBM(1:1 wt%比)のTEM画像、C) P3BT/PCBM複合材料のナノワイヤネットワークの模式図

有機-無機ハイブリッドp-n接合の結晶化と集合に関する基礎的な研究も、Brisenoらによって行われています。末端基が官能基化されているP3HTとdodecylquaterthiophene(QT)とをホスホン酸でそれぞれ末端官能基化し、続いて酸化亜鉛(ZnO)ナノワイヤ上にグラフトさせることにより、コア-シェルp-n接合型ハイブリッドナノワイヤを作製しました<sup>15</sup>。この系の結晶学的特徴をTEMによって薄膜タイプと比較したところ、P3HTのシェルは結晶度がより低く、一部に非晶質のドメインが認められました(図4)。これとは対照的に、自己組織化によって単結晶化したオリゴマーは、水素結合やファンデルワールス力、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用による多層的な分子間相互作用を示しました(図5)。

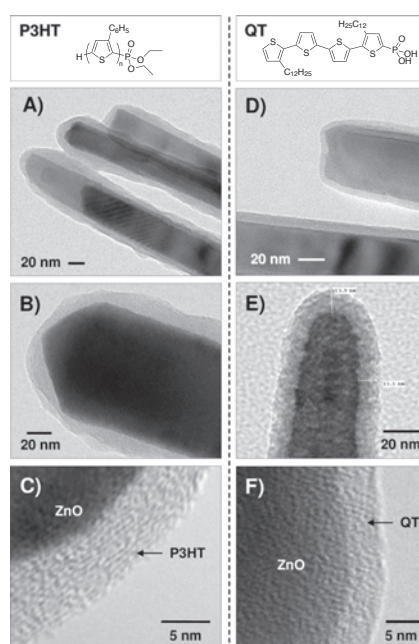


図4 ZnO/P3HTコア-シェル型ナノワイヤA~C)、ZnO/QTコア-シェル型ナノワイヤD~F)の透過型電子顕微鏡(TEM)画像

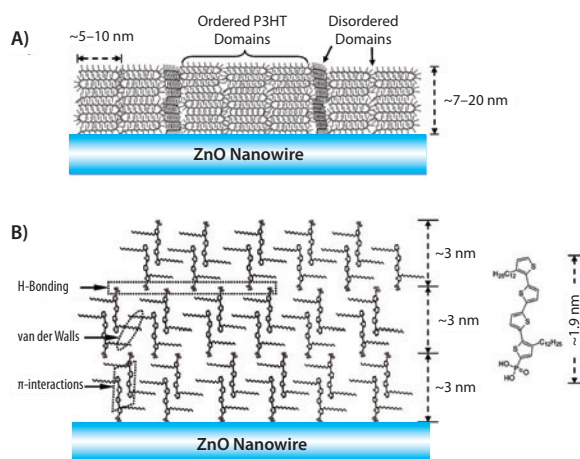


図5 A) ZnO/P3HT界面の模式図、B) ZnO/QTナノワイヤ界面における分子充填。界面での自己組織化の推進力となる3つの分子間力も示しました。

ナノスケールでの配向性の高い自己組織化を示すもう1つの例が、Leeらによって最近報告されています<sup>16</sup>。この研究では、無極性のヘキシル基と極性のトリエチレングリコール基を側鎖にもつポリチオフェン両親媒性ジブロック共重合体の形態構造を調べています。クロロホルムはどちらのブロックに対しても良溶媒ですが、メタノールなどの非溶媒を加えるとP3HTはナノワイヤとして結晶化します。しかし、トリエチレングリコール側鎖を含む親水性ポリチオフェンブロックはメタノールに可溶であるため、クロロホルム溶液にメタノールを加えると、ジブロック共重合体は結晶性凝集体を形成します。さらに、ヨウ化カリウム(KI)などの塩を添加すると、この系では広範囲で自己組織化が起こります。KIとメタノールを同時にジブロック共重合体のクロロホルム溶液に加えた場合には、超らせん状ナノワイヤが認められました。らせん構造は、トリエチレングリコール側鎖とカリウムカチオンが錯体形成して生成したものです(図6)。

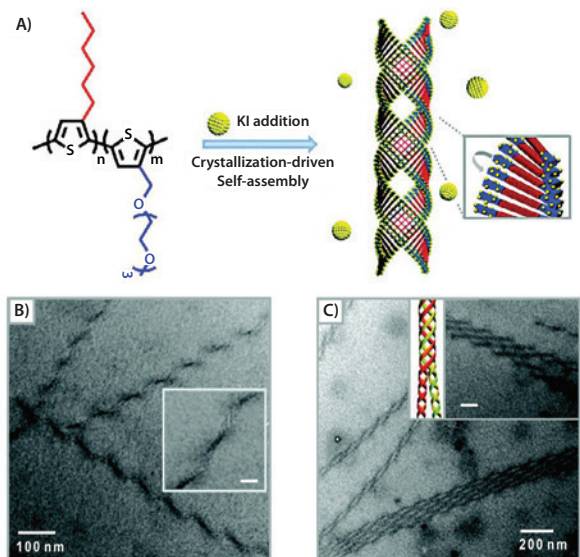


図6 A) P3HT-*b*-P3(TEG)Tジブロックコポリマーの分子構造、およびカリウムイオン存在下にて自己組織化によって結晶化し、超らせん構造を形成する様子を表した図、B) KI添加後の共重合体TEM画像。規則正しい周期をもつらせん状リボンが認められます。挿入図は拡大図(スケールバーは20 nm)、C) 多重らせんのTEM画像。挿入図は二重らせんが組み合って四重の超らせんとなっている様子を示したTEM画像と模式図(スケールバーは100 nm)。

## 結論

有機エレクトロニクス発展において、チオフェンを用いた材料は確実に今後も大きな役割を果たし続けるでしょう。そして、チオフェンオリゴマーやポリマーについて、性能や効率の改善に必要なその分子特性や電子特性、形態の性質を最適化するために、今後も新たな合成法や誘導体が開発され、様々な用途が探求されていくと思われます。さらに、新たなプロセス技術によって結晶性が向上することで、これら材料を用いたデバイス性能も改善されるはずで、単結晶材料の作製によって固体分子半導体の持つ固有の特性を研究することが可能となり、粒界やその他の形態欠陥によって性能が制約されないデバイスを製造することができるようになります。

## References

- (1) Gunes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324.
- (2) Murphy, A. R.; Fréchet, J. M. J. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1066.
- (3) Anthony, J. E. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028.
- (4) Briseno, A. L.; Mannsfeld, S. B. C.; Jenekhe, S. A.; Bao, Z.; Xia, Y. *Mater. Today* **2008**, *11*, 38.
- (5) Lim, J. A.; Liu, F.; Ferdous, S.; Muthukumar, M.; Briseno, A. L. *Mater. Today* **2008**, *11*(4), 38.
- (6) Tan, L.; Zhang, L.; Jiang, X.; Yang, X.; Wang, L.; Wang, Z.; Li, L.; Hu, W.; Shuai, Z.; Li, L.; Zhu, D. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 272.
- (7) Mishra, A.; Ma, C.; Bäuerle, P. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1141.
- (8) Zhang, L.; Tan, L.; Wang, Z.; Hu, W.; Zhu, D. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1993.
- (9) Yamamoto, T.; Sanechika, K.; Yamamoto, A. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **1980**, *18*, 9.
- (10) Sugimoto, R.; Takeda, S.; Gu, H. B.; Yoshino, K. *Chem. Express.* **1986**, *1*, 635.
- (11) Osaka, I.; McCullough, R. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1202.
- (12) Kim, D. H.; Han, J. T.; Park, Y. D.; Jang, Y.; Cho, J. H.; Hwang, M.; Cho, K. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 719.
- (13) Xiao, X.; Wang, Z.; Hu, Z.; He, T. J. *Phys. Chem. B.* **2010**, *114*, 7452.
- (14) Xin, H.; Kim, F. S.; Jenekhe, S. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5424.
- (15) Briseno, A. L.; Holcombe, T. W.; Boukai, A. I.; Garnett, E. C.; Shelton, S. W.; Fréchet, J. M. J.; Yang, P. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 334.
- (16) Lee, E.; Hammer, B.; Kim, J.-K.; Page, Z.; Emrick, T.; Hayward, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10390.

## OPV、OLED、OFET用合成中間体

有機エレクトロニクス材料の最新製品情報は [www.aldrich.com/oel-jp](http://www.aldrich.com/oel-jp) をご覧ください。

## Thiophene Derivatives

| Name                                                      | Structure | Purity       | Prod. No.               |
|-----------------------------------------------------------|-----------|--------------|-------------------------|
| 2,5-Dibromo-3,4-dihexylthiophene                          |           | 97%          | 752541-1G<br>752541-5G  |
| 3,4-Dihexylthiophene (3,4-Bis- <i>n</i> -hexyl thiophene) |           | 97%          | 751871-5G               |
| 3,3'-Dibromo-5,5'-bis(trimethylsilyl)-2,2'-bithiophene    |           | ~96% (GC)    | 751456-1G<br>751456-5G  |
| 5,5'-Bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophene               |           | 97%          | 750085-1G<br>750085-5G  |
| 2,5-Bis(trimethylstannyl)-thieno[3,2- <i>b</i> ]thiophene |           | -            | 741027-1G<br>741027-5G  |
| 5-Bromo-5'-hexyl-2,2'-bithiophene                         |           | 98%          | 739375-1G<br>739375-5G  |
| 2,5-Bis(trimethylstannyl)thiophene                        |           | 97%          | 738891-1G<br>738891-5G  |
| 5,5'-Diiodo-2,2'-bithiophene                              |           | >97%         | 737429-1G<br>737429-5G  |
| 3,3',5,5'-Tetrabromo-2,2'-bithiophene                     |           | 97%          | 734608-5G               |
| 3,3'-Dibromo-2,2'-bithiophene                             |           | 97%          | 733725-1G<br>733725-5G  |
| 4,7-Bis(2-bromo-5-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole         |           | ≥99.0%, HPLC | 732435-1G               |
| EDOT carboxylic acid                                      |           | 95%          | 729167-500MG            |
| 2-Bromo-3-octylthiophene                                  |           | 97%          | 714550-5G               |
| Thieno[3,2- <i>b</i> ]thiophene                           |           | 95%          | 702668-1G<br>702668-5G  |
| 3,3'''-Dihexyl-2,2':5',2'':2'''-quaterthiophene (DH-4T)   |           | 95%          | 694460-1G               |
| 4,7-Dibromobenzo[ <i>c</i> ]-1,2,5-thiadiazole            |           | 95%          | 693847-1G<br>693847-5G  |
| 3,3'''-Didodecyl-2,2':5',2'':2'''-quaterthiophene         |           | 97%          | 691631-500MG            |
| 3,4-Dimethoxythiophene                                    |           | 97%          | 668257-5G               |
| 5,5'-Dibromo-2,2'-bithiophene                             |           | 99%          | 515493-1G<br>515493-5G  |
| 5-Bromo-2,2'-bithiophene                                  |           | 96%          | 522856-1G               |
| 2-Bromo-3-hexylthiophene                                  |           | 97%          | 691925-1G<br>691925-5G  |
| 2,5-Dibromo-3-hexylthiophene                              |           | 97%          | 456373-5G<br>456373-25G |



高い規則性をもつオリゴチオフェン、ポリチオフェンを用いた有機半導体の開発

バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcpj@sial.com

## Boronic Acid Derivatives

| Name                                                       | Structure | Purity | Prod. No.              |
|------------------------------------------------------------|-----------|--------|------------------------|
| 9-Ethyl-9H-carbazole-3-boronic acid pinacol ester          |           | >97%   | 731757-1G              |
| 9-Methyl-9H-carbazole-3-boronic acid pinacol ester         |           | 95%    | 729590-1G              |
| 9,9-Dimethylfluorene-2-boronic acid pinacol ester (FL-BE)  |           | 95%    | 729280-1G              |
| 4-(Diphenylamino)phenylboronic acid pinacol ester          |           | 95%    | 723614-1G<br>723614-5G |
| 9,10-Anthracenediboronic acid bis(pinacol) ester           |           | 97%    | 724750-1G              |
| 4,4'-Biphenyldiboronic acid bis(neopentyl) ester           |           | 97%    | 704318-1G              |
| 2,1,3-Benzothiadiazole-4,7-bis(boronic acid pinacol ester) |           | 95%    | 702803-1G              |
| 2,2'-Bithiophene-5,5'-diboronic acid bis(pinacol) ester    |           | 97%    | 647020-1G<br>647020-5G |
| 2,2'-Bithiophene-5-boronic acid pinacol ester              |           | -      | 578878-1G<br>578878-5G |

## Carbazole and TPA Derivatives

| Name                                                                  | Structure | Purity | Prod. No.                 |
|-----------------------------------------------------------------------|-----------|--------|---------------------------|
| N-(4-Formylphenyl)carbazole                                           |           | 97%    | 750050-5G                 |
| 3,6-Dibromo-9-ethylcarbazole                                          |           | 98%    | 731951-1G                 |
| 3,6-Dibromo-9-phenylcarbazole                                         |           | 98%    | 731773-1G                 |
| 4-Bromo-4',4''-dimethyltriphenylamine                                 |           | 97%    | 751219-1G<br>751219-5G    |
| N <sup>1</sup> ,N <sup>4</sup> -Bis(4-butylphenyl)benzene-1,4-diamine |           | 97%    | 688061-1G                 |
| 4,4'-Dibromotriphenylamine                                            |           | 96%    | 679917-1G<br>679917-5G    |
| Tris(4-formylphenyl)amine                                             |           | 97%    | 679658-500MG<br>679658-5G |

# 光エレクトロニクス用精密ナノ粒子



Benny Pacheco\* and Scott Kordyban\*\*  
Product and Business Development Manager  
Cytodiagnostics, Inc.  
919 Fraser Dr, Unit 11, Burlington, ON L7L 4X8  
\*Email: bpacheco@cytodiagnostics.com  
\*\*Not pictured

## はじめに

無機ナノ材料は、大きさや形状、構造、もしくは組成の調整が可能な材料です。定義の明確なナノ材料合成方法が開発されたことで、その特有の光学的、電子的、化学的性質を制御できるようになり、幅広い分野において関心が非常に高まっています。本稿では、光エレクトロニクス用途における無機ナノ粒子 (NP: nano-particle) について、最近の研究成果をいくつか取り上げて解説します。

## 無機ナノ構造と性質

ナノ粒子の固有特性やその用途は、粒子の大きさ、形状、表面特性と密接に関係するため、ナノ粒子の精密合成に関してさまざまな研究が行われてきました。ナノ粒子 (金や銀など) の重要な性質は、その物理的形狀を変化させることで調整できます。たとえば、金のナノ球体 (図1)<sup>1</sup>、ナノロッド<sup>2</sup>、ナノプリズム<sup>3</sup>、ナノキューブ<sup>4</sup>、ナノワイヤ<sup>5</sup>などをはじめとする、様々な形状の金属ナノ粒子が示す独特の性質について、これまでに多くの研究が報告されています。光共鳴波長、消光断面積、消光に対する散乱の相対的寄与などの光学的性質は、様々な用途に合わせて調整が可能です。球状ナノ粒子では可視領域の共鳴波長が得られますが、ナノシェルやナノロッドでは共鳴は近赤外 (NIR) 領域へとシフトします。さらに、ナノシェルとナノロッドはコアとシェルの半径及びアスペクト比を、それぞれ変化させることにより、光学的性質を高めることができます。

光学的性質は、光と金属ナノ粒子表面上の電子との相互作用によるものです。特定の波長 (周波数) では、金属ナノ粒子表面の電子の集団振動によって表面プラズモン共鳴と呼ばれる現象が生じ、その結果、強い消光が起こります。この現象が生じる光の波長あるいは周波数は、ナノ粒子の大きさ、形状、表面、および凝集状態に大きく依存しています。ナノ粒子は、表面プラズモン共鳴が (特に可視光周波数領域内で) 強く見られるため、非常に優れた可視光の散乱体もしくは吸収体であるといえます。このような現象に加えて、ナノ材料の合成<sup>6</sup>や表面結合<sup>7</sup>、自己組織化<sup>8</sup>に関する研究の進展によって、光学<sup>9</sup>、光エレクトロニクス、バイオ診断<sup>10</sup>用途に適したプラズモン共鳴ナノ構造材料が利用されるようになってい

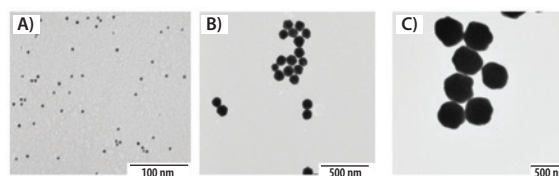


図1 Cytodiagnostics社およびAldrichより入手可能な金ナノ粒子のTEM画像。A) 5 nm (Aldrich製品番号:741949)、B) 100 nm (Aldrich製品番号:753688)、C) 400 nm (Aldrich製品番号:742090)

## 有機太陽電池(OPV)デバイス

金属ナノ粒子を使った有機太陽電池デバイスの電力変換効率 (PCE: power conversion efficiency) 向上に関しては、数多くの報告があります。2011年、UCLAのYang教授が率いる国際研究チームが金ナノ粒子を用いてOPVを作製することで、従来よりも20%高い性能が得られました (図2)<sup>11</sup>。初めてプラズモン増強型タンデム太陽電池を作製し、太陽電池におけるプラズモン効果の有用性を報告しています。また別の方法で、National Chiao Tung University (台湾) のChia-Ling Leeらは、局在表面プラズモン共鳴 (LSPR: localized surface plasmon resonance) を利用する目的で金ナノ粒子を陽極バッファ層中に組み込み、PCEを3.57%から4.2%へと向上させました<sup>12</sup>。性能向上は、金ナノ粒子近傍の電磁場が局所的に増強されたことによるものであると結論されました。

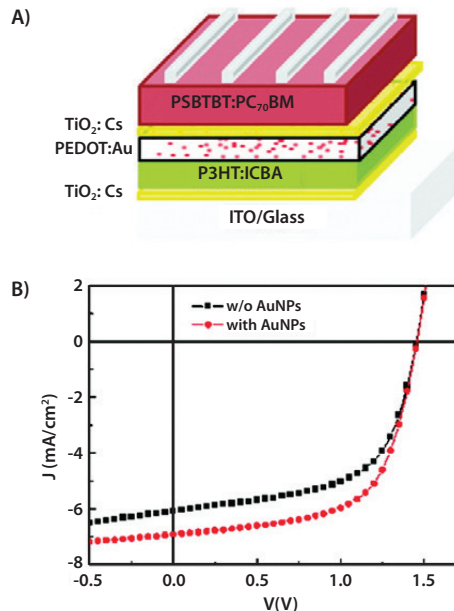


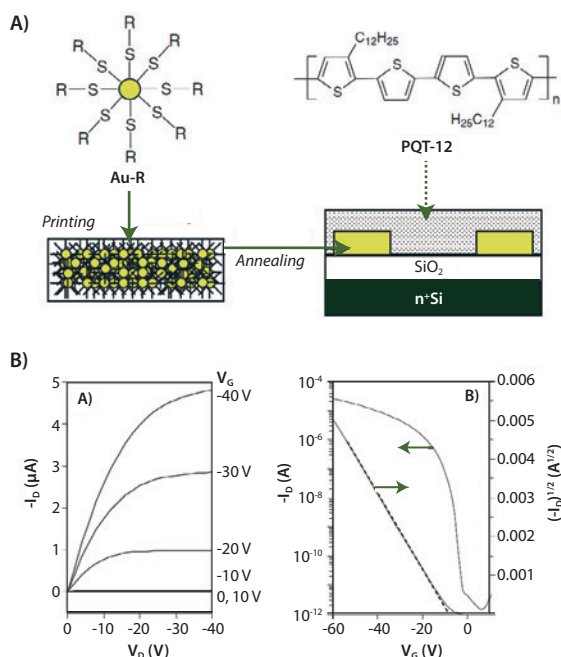
図2 A) プラズモン型ポリマータンデム太陽電池、ITO/TiO<sub>2</sub>:Cs/P3HT:IC<sub>60</sub>BA/PEDOT: Au/TiO<sub>2</sub>:Cs/PSBTBT:PC<sub>70</sub>BM/MoO<sub>3</sub>/Alの模式図。B) AM 1.5G 100 mW/cm<sup>2</sup>の照明下におけるタンデム型太陽電池のJ-V特性<sup>11</sup>。ACSの許可を得て掲載。

バルク供給/スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcpj@sial.com

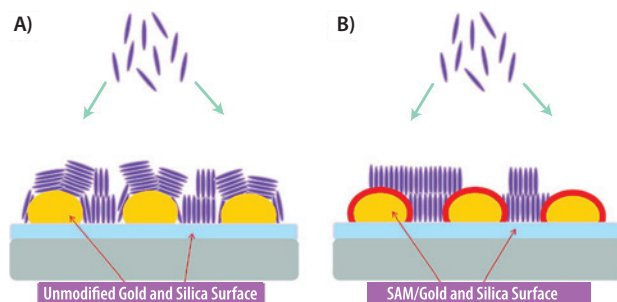
## 有機電界効果トランジスタ(OFET)/ 有機薄膜トランジスタ(OTFT)材料

有機薄膜トランジスタ(OTFT: organic thin film transistor)デバイスへの無機ナノ粒子の利用が研究されています。Xerox Research Center(カナダ)のBrian Chiangらは、**図3**に示すように、有機半導体にpolyquaterthiophene(PQT-12)を用いたボトムコンタクト型OTFTデバイスにおいて、溶液堆積法によって作製した金属ナノ粒子(主に金)による電極を使用しました<sup>13</sup>。実験操作は、市販のプラスチック基板との適合性を確保するため、低温で行われました。そのスイッチング特性は、金電極の作製に真空蒸着などの大がかりでコストの高い処理法を用いた類似のデバイスと同等であることがわかりました。



**図3 A)** 金ナノ粒子を使って金ソース/ドレイン電極をプリントし、PQT-12を半導体に用いたボトムコンタクト型OTFTの模式図。**B)** チャネル長240 μm、チャネル幅2,200 μmのソース/ドレイン電極をプリントしたOTFTにおける、ドレイン電流 $I_D$ とソース-ドレイン電圧 $V_D$ の関係を、ゲート電圧 $V_G$ の関数として示したグラフ<sup>13</sup>。

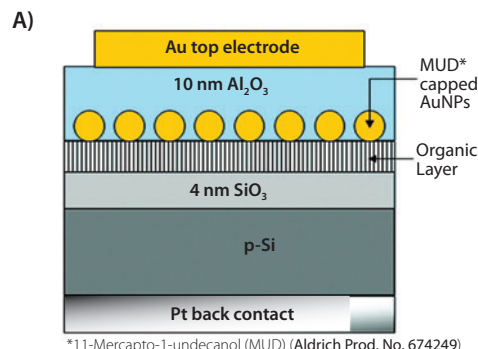
National Tsing-Hua University(台湾)のYu-Tai TaoとChiao-Wei Tsengは、ペンタセン膜を用いたOFETデバイスの伝導チャネルに、表面官能基化金ナノ粒子を組み込みました<sup>14</sup>。金ナノ粒子上の自己組織化膜が、真空蒸着させたペンタセン(Aldrich製品番号: 698423)膜の結晶度と形態に非常に大きな影響を与えることが示されましたが、これは金属とペンタセンの強い相互作用による可能性が最も高いと考えられます(**図4**)。電荷保持した金ナノ粒子に起因する電氣的双安定性が認められたことから、トランジスタ/メモリ機能における金属ナノ粒子のフローティングゲートとしての利用可能性が示されました<sup>14</sup>。



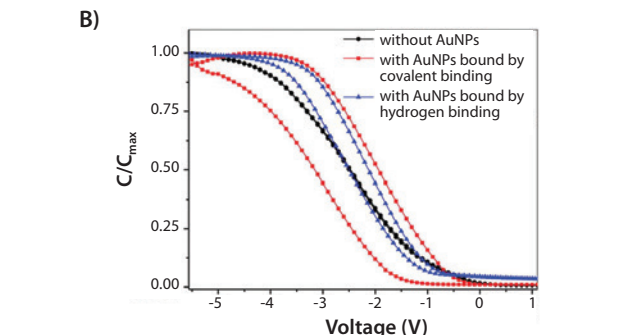
**図4 A)** 非修飾金ナノ粒子、**B)** SAM修飾金ナノ粒子、を塗布したシリコン基板上に堆積させた、ペンタセン分子の模式図<sup>14</sup>。ACSの許可を得て掲載。

## 分子エレクトロニクス/不揮発性メモリ

National University of SingaporeのSrinivasanらは、不揮発性メモリの性能向上、そして最終的にはナノ粒子を用いた電子デバイスの実現に向けて大きな一歩を踏み出しました。彼らは、表面修飾剤としてGantrezポリマーを用いたシリカ基板上に官能基化金ナノ粒子を共有結合させることで、金属-絶縁体-半導体(MIS: metal-insulator-semiconductor)デバイスを作製しています(**図5**)<sup>15</sup>。固定化ナノ粒子の安定性向上は超音波テストによって確認され、また、電界放射型走査電子顕微鏡(FESEM: field emission scanning electron microscopy)では目立った変化は認められませんでした。このMISデバイスは、非常に明瞭なサイクリックボルタンメトリー(CV)ヒステリシス曲線を示すことから、優れたメモリ効果と保持特性(最長2万秒)をもつことが示唆されます。また、スワッピング電圧が±7 Vの場合、電圧の変化は1.64 Vでした。



\*11-Mercapto-1-undecanol (MUD) (Aldrich Prod. No. 674249)



**図5 A)** 固定化Auナノ粒子を用いたMISデバイスの構造。**B)** 金ナノ粒子を用いた場合と用いない場合の、トップ電極に±6 Vのバイアスをかけて得られた100 kHzにおける規格化したC-V特性<sup>15</sup>。ACSの許可を得て掲載。

## 光エレクトロニクス—蛍光ナノ結晶

近年の急速な電子化に伴い、電子捕獲効率や記憶装置、画像表示は進歩し続けています。そのため、高性能のイメージセンサやディスプレイを低コストで効率よく大量生産することが、現在の課題となっています。こうしたニーズに応えられる有望な技術に、量子ドット(QD: quantum dot)としても知られている蛍光ナノ結晶があります。蛍光ナノ結晶はナノスケールの半導体結晶で、多くの場合、懸濁液の状態です。量子ドットからの発光は発色性(color quality)の向上が期待され、高い電力効率で駆動する上に低コストの溶液処理が可能ということもあって、産学共に非常に大きな関心が寄せられています。

蛍光ナノ結晶の特異な発光特性や吸光特性は、結晶サイズが小さいことと量子閉じ込めによるものです。単に粒子の大きさを変えるだけで、あるいはわれわれのケースではその組成を変えるだけで、バンドギャップ、発光色、吸収スペクトルを、可視光から赤外までの波長を通して調整することができます。蛍光ナノ結晶の吸収域は広いので、光検知器や太陽電池への応用が期待されています。また、発光の幅は狭いため、ディスプレイや照明、光ラベル、バーコードとして非常に有用な材料です。

Choら<sup>16</sup>は、有機および無機半導体層とCdSe/CdS/ZnS蛍光ナノ結晶とを組み合わせることで、溶液処理で作製の可能な赤色発光デバイス(LED)のアクティブマトリクス配列(大面積)を報告しています(図6)。

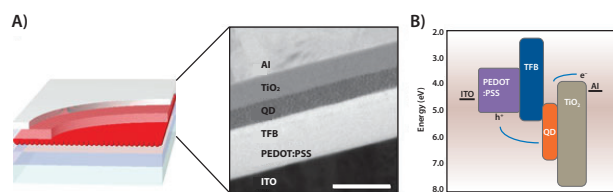


図6 A) QD-LEDのデバイス構造(左)とTEM断面像(右)。TFBはpoly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(4,4'-(N-(4-sec-butylphenyl)diphenylamine))]. スケールバーは100 nm。B) エネルギーバンド図。QDとTiO<sub>2</sub>のエネルギーバンドは、UPSおよび光吸収測定によって計測しました<sup>16</sup>。

## まとめ、今後の展望

有機および無機ナノ材料を共に用いることで、材料科学における研究課題を解決できるような画期的な成果が得られる可能性があります。商品化においては、通常、用いる有機化合物の純度や規格に細心の注意が払われますが、官能基化ナノ材料においては必ずしも当てはまりません。Cytodiagnosics社およびAldrichにおいて、正確な仕様や性質をもつナノ材料製品をご提供できるよう取り組みが進められています。高品質の無機ナノ材料は、世界中の多くの研究グループにとって必要不可欠の材料となりつつあり、材料科学分野の急速な発展に大きく貢献することでしょう。

### References

- (1) (a) Link, S.; El-Sayed, M. A. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2000**, 19, 409.  
(b) Scaffardi, L. B.; Pellegrini, N.; de Sanctis, O.; Tocho, J. O. *Nanotechnology* **2005**, 16, 158.
- (2) (a) Link, S.; El-Sayed, M. A. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 8410.  
(b) Sönnichsen, C.; Franzl, T.; Wilk, T.; von Plessen, G.; Feldmann, J.; Wilson, O.; Mulvaney, P. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 88, 077402.
- (3) Millstone, J. E.; Park, S.; Shuford, K. L.; Qin, L.; Schatz, G. C.; Mirkin, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5312.
- (4) Liu, Y.; Walker, A. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6781.
- (5) Graff, A.; Wagner, D.; Dittlbacher, H.; Kreibitz, U. *Eur. Phys. J. D* **2005**, 34, 263.
- (6) Burda, C.; Chen, X.; Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1025.
- (7) Katz, E.; Willner, I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 6042.
- (8) Mirkin, C. A. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2258.
- (9) Maier, S. A.; Kik, P. G.; Atwater, H. A.; Meltzer, S.; Harel, E.; Koel, B. E.; Requicha, A. G. *Nat. Mater.* **2003**, 2, 229.
- (10) (a) Rosi, N. L.; Mirkin, C. A. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1547.  
(b) Chen, J.; Wiley, B. J.; Li, Z.-Y.; Campbell, D.; Saeki, F.; Cang, H.; Leslie, A.; Lee, J.; Li, X.; Xia, Y. *Adv. Mater.* **2005**, 17, 2255.  
(c) Hirsch, L. R.; Stafford, R. J.; Bankson, J. A.; Sershen, S. R.; Rivera, B.; Price, R. E.; Hazle, J. D.; Halas, N. J.; West, J. L. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2003**, 100, 13549.  
(d) Chithrani, B. D.; Ghazani, A. A.; Chan, W. C. W. *Nano Lett.* **2006**, 6, 662.  
(e) Loo, C.; Lowery, A.; Halas, N.; West, J.; Drezek, R. *Nano Lett.* **2005**, 5, 709.
- (11) Yang, J.; You, J.; Chen, C.-C.; Hsu, W.-C.; Tan, H.-R.; Zhang, X.; Hong, Z.; Yang, Y. *ACS Nano* **2011**, 5, 6210.
- (12) Chen, F.-C.; Wu, J.-L.; Lee, C.-L.; Hong, Y.; Kuo, C.-H.; Huang, M.; *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 96, 013305.
- (13) Wu, Y.; Li, Y.; Ong, B. S.; Liu, P.; Gardner, S.; Chiang, B. *Adv. Mater.* **2005**, 17, 184.
- (14) Tseng, C.-W.; Tao, Y.-T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 12441.
- (15) Gupta, R. K.; Kusuma, D. Y.; Lee, P. S.; Srinivasan, M. P. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, 3, 4619.
- (16) Cho, K.-S.; Lee, E. K.; Joo, W.-J.; Jang, E.; Kim, T.-H.; Lee, S. J.; Kwon, S.-J.; Han, J. Y.; Kim, B.-K.; Choi, B. L.; Kim, J. M. *Nature Photon.* **2009**, 3, 341.



## ナノ材料

ナノ材料の最新製品情報は [www.aldrich.com/nano-jp](http://www.aldrich.com/nano-jp) をご覧ください。

### Gold Nanoparticles

| Name               | Formula | Properties                                                      | Diameter | Prod. No.                   |
|--------------------|---------|-----------------------------------------------------------------|----------|-----------------------------|
| Gold nanoparticles | Au      | stabilized suspension in citrate buffer, ~ 5.5E+13 particles/mL | 5 nm     | 741949-25ML<br>741949-100ML |
|                    |         | stabilized suspension in citrate buffer, ~ 6.0E+12 particles/mL | 10 nm    | 741957-25ML<br>741957-100ML |
|                    |         | stabilized suspension in citrate buffer, ~ 7.2E+11 particles/mL | 20 nm    | 741965-25ML<br>741965-100ML |
|                    |         | stabilized suspension in citrate buffer, ~ 1.8E+11 particles/mL | 30 nm    | 741973-25ML<br>741973-100ML |
|                    |         | stabilized suspension in citrate buffer, ~ 7.2E+10 particles/mL | 40 nm    | 741981-25ML<br>741981-100ML |
|                    |         | stabilized suspension in citrate buffer, ~ 3.5E+10 particles/mL | 50 nm    | 742007-25ML<br>742007-100ML |
|                    |         | stabilized suspension in citrate buffer, ~ 1.9E+10 particles/mL | 60 nm    | 742015-25ML<br>742015-100ML |
|                    |         | stabilized suspension in citrate buffer, ~ 7.8E+9 particles/mL  | 80 nm    | 742023-25ML<br>742023-100ML |
|                    |         | stabilized suspension in citrate buffer, ~ 3.8E+9 particles/mL  | 100 nm   | 742031-25ML<br>742031-100ML |
|                    |         | stabilized suspension in citrate buffer, ~ 3.6E+9 particles/mL  | 150 nm   | 742058-25ML<br>742058-100ML |
|                    |         | stabilized suspension in citrate buffer, ~ 1.9E+9 particles/mL  | 200 nm   | 742066-25ML<br>742066-100ML |
|                    |         | stabilized suspension in citrate buffer, ~ 7.1E+8 particles/mL  | 250 nm   | 742074-25ML<br>742074-100ML |
|                    |         | stabilized suspension in citrate buffer, ~ 4.5E+8 particles/mL  | 300 nm   | 742082-25ML                 |
|                    |         | stabilized suspension in citrate buffer, ~ 1.9E+8 particles/mL  | 400 nm   | 742090-25ML                 |
|                    |         | reactant free; stabilized suspension in 0.1 mM PBS              | 5 nm     | 752568-25ML<br>752568-100ML |
|                    |         | reactant free; stabilized suspension in 0.1 mM PBS              | 10 nm    | 752584-25ML<br>752584-100ML |
|                    |         | reactant free; stabilized suspension in 0.1 mM PBS              | 20 nm    | 753610-25ML<br>753610-100ML |
|                    |         | reactant free; stabilized suspension in 0.1 mM PBS              | 30 nm    | 753629-25ML<br>753629-100ML |
|                    |         | reactant free; stabilized suspension in 0.1 mM PBS              | 40 nm    | 753637-25ML<br>753637-100ML |
|                    |         | reactant free; stabilized suspension in 0.1 mM PBS              | 50 nm    | 753645-25ML<br>753645-100ML |
|                    |         | reactant free; stabilized suspension in 0.1 mM PBS              | 60 nm    | 753653-25ML<br>753653-100ML |
|                    |         | reactant free; stabilized suspension in 0.1 mM PBS              | 80 nm    | 753661-25ML<br>753661-100ML |
|                    |         | reactant free; stabilized suspension in 0.1 mM PBS              | 100 nm   | 753688-25ML<br>753688-100ML |

### Gold Nanorods, Gold Nanowires

| Name           | Formula | Properties                                                             | Diameter        | Prod. No.   |
|----------------|---------|------------------------------------------------------------------------|-----------------|-------------|
| Gold nanorods  | Au      | absorption/780 nm, dispersion in H <sub>2</sub> O                      | 10 nm           | 716812-25ML |
|                |         | absorption/808 nm, dispersion in H <sub>2</sub> O                      | 10 nm           | 716820-25ML |
|                |         | absorption/850 nm, dispersion in H <sub>2</sub> O                      | 10 nm           | 716839-25ML |
|                |         | absorption/550 nm, dispersion in H <sub>2</sub> O                      | 25 nm           | 716847-25ML |
|                |         | absorption/600 nm, dispersion in H <sub>2</sub> O                      | 25 nm           | 716855-25ML |
|                |         | absorption/650 nm, dispersion in H <sub>2</sub> O                      | 25 nm           | 716863-25ML |
|                |         | amine terminated, absorption/808 nm, dispersion in H <sub>2</sub> O    | 10 nm           | 716871-1ML  |
|                |         | carboxyl terminated, absorption/808 nm, dispersion in H <sub>2</sub> O | 10 nm           | 716898-1ML  |
|                |         | methyl terminated, absorption/808 nm, dispersion in H <sub>2</sub> O   | 10 nm           | 716901-1ML  |
|                |         | palladium coated, absorption/700 nm, dispersion in H <sub>2</sub> O    | 25 nm           | 716928-10ML |
|                |         |                                                                        | 73 nm (long)    |             |
|                |         | platinum coated, absorption/700 nm, dispersion in H <sub>2</sub> O     | 25 nm           | 716936-10ML |
|                |         |                                                                        | 73 nm (long)    |             |
|                |         | dispersion in H <sub>2</sub> O                                         | 200 nm          | 716960-10ML |
| Gold microrods |         |                                                                        | 1,000 nm (long) |             |
|                |         | dispersion in H <sub>2</sub> O contains CTAB as stabilizer             | 30 nm           | 716944-10ML |
|                |         |                                                                        | 4,500 nm (long) |             |
|                |         | dispersion in H <sub>2</sub> O contains CTAB as stabilizer             | 30 nm           | 716952-10ML |
| Gold nanowires |         |                                                                        | 6,000 nm (long) |             |

## Silver Nanoparticles, Silver Nanowires

| Name                                           | Formula | Properties                                                                                      | Particle Size | Prod. No.                 |
|------------------------------------------------|---------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|---------------------------|
| Silver, dispersion<br>(Silverjet DGH-55LT-25C) | Ag      | nanoparticle, for printing on polyimide films, 50-60 wt. % in tetradecane                       | ≤10 nm        | 736503-25G<br>736503-100G |
|                                                |         | nanoparticle, for printing on plastic films, 30-35 wt. % in triethylene glycol monomethyl ether | ≤50 nm        | 736465-25G<br>736465-100G |
|                                                |         | nanoparticle, for printing on ITO and glass, 30-35 wt. % in triethylene glycol monoethyl ether  | ≤50 nm        | 736481-25G<br>736481-100G |
| Silver nanoparticle ink<br>(SunTronic® Silver) |         | 20 wt. % (dispersion in ethanol and ethanediol)                                                 | <150 nm (DLS) | 719048-5ML<br>719048-25ML |
| Silver nanowires                               |         | 0.5% in isopropanol (suspension), diam. × L: 60 nm × 10 μm                                      | -             | 739421-25ML               |
|                                                |         | 0.5% in isopropanol (suspension), diam. × L: 115 nm × 30 μm                                     | -             | 739448-25ML               |

## Metal Oxide Nanoparticles

| Name                                                    | Formula          | Size                                                                       | Prod. No.   |
|---------------------------------------------------------|------------------|----------------------------------------------------------------------------|-------------|
| Titanium(IV) oxide (Aeroxide® P25)                      | TiO <sub>2</sub> | nanopowder, particle size ~21 nm                                           | 718467-100G |
| Zinc oxide, dispersion (NanoSunguard™ in water)         | ZnO              | nanoparticles, avg. part. size <35 nm (APS)<br>particle size <100 nm (DLS) | 721077-100G |
| Zinc oxide, dispersion (NanoSunguard™ in butyl acetate) | ZnO              | nanoparticles, avg. part. size <35 nm (APS)<br>particle size <110 nm (DLS) | 721093-100G |
| Zinc oxide, dispersion (NanoSunguard™ in butyl glycol)  | ZnO              | nanoparticles, avg. part. size <35 nm (APS)<br>particle size <120 nm (DLS) | 721107-100G |
| Zinc oxide, dispersion (NanoSunguard™ in ethanol II)    | ZnO              | nanoparticles, avg. part. size <35 nm (APS)<br>particle size <130 nm (DLS) | 721085-100G |

## 透明導電性基板

### Indium Tin Oxide Coated Substrates

| Product Description                                      | Surface Resistivity (Ω/sq) | L × W × Thickness (sheet) | Prod. No.                    |
|----------------------------------------------------------|----------------------------|---------------------------|------------------------------|
| Indium tin oxide coated PET (ITO-PET)                    | 60                         | 1 ft × 1 ft × 5 mil       | 639303-1EA<br>639303-5EA     |
|                                                          | 60                         | 1 ft × 1 ft × 7 mil       | 749729-1EA<br>749729-5EA     |
|                                                          | 100                        | 1 ft × 1 ft × 5 mil       | 639281-1EA<br>639281-5EA     |
|                                                          | 100                        | 1 ft × 1 ft × 7 mil       | 749737-1EA<br>749737-5EA     |
|                                                          | 200                        | 1 ft × 1 ft × 5 mil       | 749745-1EA<br>749745-5EA     |
|                                                          | 200                        | 1 ft × 1 ft × 7 mil       | 749753-1EA<br>749753-5EA     |
|                                                          | 250                        | 1 ft × 1 ft × 5 mil       | 749761-1EA<br>749761-5EA     |
|                                                          | 250                        | 1 ft × 1 ft × 7 mil       | 749788-1EA<br>749788-5EA     |
|                                                          | 300                        | 1 ft × 1 ft × 5 mil       | 749796-1EA<br>749796-5EA     |
|                                                          | 300                        | 1 ft × 1 ft × 7 mil       | 749818-1EA<br>749818-5EA     |
| Indium tin oxide coated glass slide, rectangular, ITO    | 8 – 12                     | 75 × 25 × 1.1 mm          | 578274-10PAK<br>578274-25PAK |
|                                                          | 15 – 25                    | 75 × 25 × 1.1 mm          | 636916-10PAK<br>636916-25PAK |
|                                                          | 30 – 60                    | 75 × 25 × 1.1 mm          | 636908-10PAK<br>636908-25PAK |
|                                                          | 70 – 100                   | 75 × 25 × 1.1 mm          | 576352-10PAK<br>576352-25PAK |
| Indium tin oxide coated glass slide, square, ITO         | 8 – 12                     | 25 × 25 × 1.1 mm          | 703192-10PAK                 |
|                                                          | 30 – 60                    | 25 × 25 × 1.1 mm          | 703184-10PAK                 |
|                                                          | 70 – 100                   | 25 × 25 × 1.1 mm          | 703176-10PAK                 |
| Indium tin oxide coated aluminosilicate glass slide, ITO | 5 – 15                     | 75 × 25 × 1.1 mm          | 576360-10PAK<br>576360-25PAK |

\* 1 mil = 1/1000 inch = 25.4 μm

### Fluorine doped Tin Oxide Coated Substrates

| Product Description                                      | Surface Resistivity (Ω/sq) | L × W × Thickness (sheet) | Prod. No.  |
|----------------------------------------------------------|----------------------------|---------------------------|------------|
| Fluorine doped tin oxide coated glass slide, FTO, TEC 7  | 7                          | 50 × 50 × 2.2 mm          | 735140-5EA |
|                                                          | 7                          | 100 × 100 × 2.3 mm        | 735159-5EA |
|                                                          | 7                          | 300 × 300 × 2 mm          | 735167-1EA |
| Fluorine doped tin oxide coated glass slide, FTO, TEC 8  | 8                          | 50 × 50 × 3 mm            | 735175-5EA |
|                                                          | 8                          | 100 × 100 × 3 mm          | 735183-5EA |
|                                                          | 8                          | 300 × 300 × 3.2 mm        | 735191-1EA |
| Fluorine doped tin oxide coated glass slide, FTO, TEC 10 | 10                         | 50 × 50 × 3 mm            | 735205-5EA |
|                                                          | 10                         | 100 × 100 × 3 mm          | 735213-5EA |
|                                                          | 10                         | 300 × 300 × 3 mm          | 735221-1EA |
| Fluorine doped tin oxide coated glass slide, FTO, TEC 15 | 13                         | 50 × 50 × 2.2 mm          | 735248-5EA |
|                                                          | 13                         | 100 × 100 × 2 mm          | 735256-5EA |
|                                                          | 13                         | 300 × 300 × 2.3 mm        | 735264-1EA |

バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcpj@sial.com



## 自己組織化材料

自己組織化材料の最新製品情報は [www.aldrich.com/sam-jp](http://www.aldrich.com/sam-jp) をご覧ください。

## Alkane Thiols

| Name                                                               | Structure                                                                                                                                                  | Purity | Prod. No.    |
|--------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------------|
| 5-(3-Azidopropyl)thioacetate                                       |                                                                                                                                                            | -      | 752320-1G    |
| 1,9-Nonanedithiol                                                  | $\text{HSCH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{SH}$                                                                                                         | 99%    | 748900-1G    |
| 3-Amino-1-propanethiol hydrochloride                               | $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SH} \cdot \text{HCl}$                                                                                    | 95%    | 739294-250MG |
| 6-Amino-1-hexanethiol hydrochloride                                | $\text{NH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{SH} \cdot \text{HCl}$                                                                               | >90%   | 733679-500MG |
| [11-(Methylcarbonylthio)undecyl]tri(ethylene glycol) acetic acid   |                                                                                                                                                            | 95%    | 725579-250MG |
| [11-(Methylcarbonylthio)undecyl]hexa(ethylene glycol) methyl ether |                                                                                                                                                            | 96%    | 725560-250MG |
| 1,6-Hexanedithiol (DMH)                                            | $\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{SH}$                                                                                                          | 99.5%  | 725382-1G    |
| 12-Mercaptododecanoic acid NHS ester                               |                                                                                                                                                            | 97%    | 723061-500MG |
| 6-(Ferrocenyl)hexanethiol (FHT)                                    |                                                                                                                                                            | -      | 682527-250MG |
| 11-(Ferrocenyl)undecanethiol                                       |                                                                                                                                                            | 95%    | 738905-250MG |
| (11-Mercaptoundecyl)hexa(ethylene glycol) (MUHEG)                  |                                                                                                                                                            | 90%    | 675105-250MG |
| 8-Mercaptooctanoic acid (MOA)                                      | $\text{HSCH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OH}$                                                                                      | 95%    | 675075-1G    |
| 12-Mercaptododecanoic acid (MDA)                                   | $\text{HSCH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OH}$                                                                                      | 96%    | 675067-1G    |
| 6-Mercaptohexanoic acid (MHA)                                      | $\text{HS}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OH}$                                                            | 90%    | 674974-1G    |
| 1-Hexadecanethiol                                                  | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2\text{SH}$                                                                                                        | 99%    | 674516-500MG |
| (11-Mercaptoundecyl)tetra(ethylene glycol) (MUTEG)                 | $\text{HSCH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$             | 95%    | 674508-250MG |
| Bis(10-carboxydecyl)disulfide                                      | $\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ | 99%    | 674451-250MG |
| 16-Mercaptohexadecanoic acid (MHDA)                                | $\text{HSCH}_2(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OH}$                                                                                   | 99%    | 674435-250MG |
| 11-Mercaptoundecanoic acid (MUDA)                                  | $\text{HSCH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OH}$                                                                                      | 99%    | 674427-500MG |
| Dihexadecyl disulfide                                              | $\text{S}-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$<br>$\text{S}-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$                                                 | 99%    | 674419-500MG |
| 1,16-Hexadecanedithiol                                             | $\text{HSCH}_2(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2\text{SH}$                                                                                                      | 99%    | 674400-100MG |
| 11-Amino-1-undecanethiol hydrochloride (MUAM; AUT)                 | $\text{HSCH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$                                                                                      | 99%    | 674397-50MG  |
| Diundecyl disulfide                                                | $\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$<br>$\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$                                                                       | 99%    | 674303-250MG |
| 1,11-Undecanedithiol                                               | $\text{HSCH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{SH}$                                                                                                         | 99%    | 674281-250MG |
| 1-Nonanethiol                                                      | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{SH}$                                                                                                           | 99%    | 674273-250MG |
| Bis(11-hydroxyundecyl) disulfide                                   | $\text{HOCH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{SSCH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{OH}$                                                                  | 99%    | 674257-250MG |
| 11-Mercapto-1-undecanol (MUD)                                      | $\text{HSCH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{OH}$                                                                                                         | 99%    | 674249-250MG |
| 4-(6-Mercaptohexyloxy)benzyl alcohol                               |                                                                                                                                                            | -      | 673560-50MG  |
| Triethylene glycol mono-11-mercaptoundecyl ether                   | $\text{HSCH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$                                    | 95%    | 673110-250MG |

| Name                                                                 | Structure                                                   | Purity | Prod. No.                 |
|----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------|---------------------------|
| 2-Ethylhexanethiol                                                   |                                                             | 97%    | 669148-25G<br>669148-100G |
| 1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> -Perfluorodecanethiol | $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ | 97%    | 660493-5G<br>660493-25G   |
| 11-Mercaptoundecanoic acid (MUDA)                                    |                                                             | 95%    | 450561-5G<br>450561-25G   |

## Aromatic Thiols

| Name                          | Structure | Purity   | Prod. No.                 |
|-------------------------------|-----------|----------|---------------------------|
| 9-Fluorenylmethylthiol (FmSH) |           | 97%      | 748889-250MG<br>748889-1G |
| 9-Mercaptofluorene            |           | 97% (GC) | 748870-1G                 |
| 1-Naphthalenethiol            |           | 99%      | 724742-5G                 |
| Biphenyl-4,4'-dithiol (BPDT)  |           | 95%      | 673099-1G                 |

## Phosphonic Acids and Silanes

| Name                                                                            | Structure                                                          | Purity | Prod. No.               |
|---------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|--------|-------------------------|
| 4-Nitrobenzylphosphonic acid                                                    |                                                                    | 97%    | 754439-1G               |
| 1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> -Perfluorododecyltrichlorosilane | $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ | 97%    | 729965-1G<br>729965-5G  |
| 6-Phosphonohexanoic acid (PHA)                                                  |                                                                    | 97%    | 693839-1G               |
| 16-Phosphonohexadecanoic acid                                                   |                                                                    | 97%    | 685801-1G               |
| (12-Phosphonododecyl)phosphonic acid                                            |                                                                    | 97%    | 685437-1G               |
| 11-Phosphoundecanoic acid                                                       |                                                                    | 96%    | 678031-1G               |
| 11-Mercaptoundecylphosphoric acid (MDPA)                                        |                                                                    | 95%    | 674311-50MG             |
| 1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> -Perfluorooctyltriethoxysilane   |                                                                    | 98%    | 667420-5G<br>667420-25G |





材料科学のポータルサイト

# Aldrich Materials Science Web Portal

ナノ材料/有機エレクトロニクス材料/代替エネルギー材料/  
高分子材料/無機材料/ナノエレクトロニクス材料

- 新製品情報、最新テクノロジーの解説
- ニュースレター「Material Matters™」、「材料科学の基礎」
- 製品検索（構造式、化学名、CAS 番号など）
- Web 製品カタログ
- ニュースレター、E-mail ニュース定期配信の申し込み

<http://www.aldrich.com/ms-jp>

## Material Matters™

世界の第一線研究者による最新トピックスやレビューをご紹介します

バックナンバータイトル

- ナノ材料とその合成方法(4-1)
- 有機および分子エレクトロニクス(4-3)
- 代替エネルギー 2(4-4)
- 最新高分子合成(5-1)
- 生物医学用材料(5-3)
- 代替エネルギー 3(5-4)
- ナノパターニングおよびリソグラフィ技術(6-1)
- 希土類化合物(6-2)
- 先端高分子材料(6-3)
- エネルギー材料(6-4)
- 最先端有機電子デバイス材料(7-1)

定期送付のお申し込みは下記 URL から

<http://www.aldrich.com/mscatalog-jp>

または、「Material Matters 定期送付希望」と明記の上、[sialjp@sial.com](mailto:sialjp@sial.com)へ電子メールにてご連絡ください。



定期登録者  
募集中!

©2012 Sigma-Aldrich Co. LLC. All rights reserved. SIGMA, SAFC, SIGMA-ALDRICH, ALDRICH, and SUPELCO are trademarks of Sigma-Aldrich Co. LLC, registered in the US and other countries. FLUKA is a trademark of Sigma-Aldrich GmbH, registered in the US and other countries. Material Matters is a trademark of Sigma-Aldrich Co. LLC. Aerioxide is a registered trademark of Evonik Degussa GmbH. Dyesol is a registered trademark of Dyesol Ltd. Plexcore is a registered trademark of Plextronics, Inc. Rieke is a registered trademark of Rieke Metals, Inc. SunTronic is a registered trademark of Sun Chemical, Inc. Aedotron and Boramer are trademarks of TDA Research, Inc. NanoSungard is a trademark of Buhler AG. Aldrich brand products are sold through Sigma-Aldrich, Inc. Purchaser must determine the suitability of the product(s) for their particular use. Additional terms and conditions may apply. Please see product information on the Sigma-Aldrich website at [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com) and/or on the reverse side of the invoice or packing slip.

・本カタログに掲載の製品及び情報は2012年5月1日現在の内容であり、掲載の品目、製品情報、価格等は予告なく変更される場合がございます。最新の情報は、弊社Webサイト([sigma-aldrich.com/japan](http://sigma-aldrich.com/japan))をご覧ください。  
・掲載価格は希望納入価格(税別)です。詳細は販売代理店様へご確認ください。  
・弊社の試薬は試験研究用のみを目的として販売しております。医薬品原料並びに工業用原料等としてご購入の際は、弊社ファインケミカル事業部までお問い合わせ願います。

**SIGMA-ALDRICH®**

**シグマ アルドリッチ ジャパン株式会社**

〒140-0002 東京都品川区東品川2-2-24 天王洲セントラルタワー4F

製品に関するお問い合わせは、弊社テクニカルサポートへ

TEL: 03-5796-7330 FAX: 03-5796-7335

E-mail: [sialjpts@sial.com](mailto:sialjpts@sial.com)

在庫照会・ご注文方法に関するお問い合わせは、弊社カスタマーサービスへ

TEL: 03-5796-7320 FAX: 03-5796-7325

<http://www.sigma-aldrich.com/japan>

お問い合わせは下記代理店へ