# **Material Matters**<sup>™</sup>



Volume 7, Number 1

## 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

オリゴチオフェン、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



#### はじめに

2012年の*Material Matters*<sup>™</sup>第1号は、高性能有機電子デバイス を特集してお届けします。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



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

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。

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-コミュニティーとして共に進化し、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

25

## 目 次

精密ナノ粒子

#### 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田	

容量と価格は sigma-aldrich.com/japan をご覧下さい

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、収載の品目、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)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。

はじ

めに

#### **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 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ワイ 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2。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3。

#### 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.; Birckner, Eckhard; Tozlu, Cem; Pivrikas, Almantas; Ramil, Alberto Montaigne; Sariciftci, Niyazi Serdar Advanced Functional Materials 2010, 20, 4152.

Spiro-2CBP, 97%

![](_page_2_Picture_11.jpeg)

9,9'-(9,9'-Spirobi[9H-fluorene]-2,7-diyl)bis-9H-carbazole  $[924899\text{--}38\text{--}7] \quad \mathsf{C}_{49}\mathsf{H}_{30}\mathsf{N}_2 \quad \mathsf{FW} \ 646.78$ 

′54889-1G	
′54889-5G	

#### 製品紹介ページー覧

<b>発光材料</b>	8
(有機金属錯体発光材料、ドーパント)	
ホール輸送材料	9
(p型ホール輸送用オリゴマー、ポリマー化合物)	
スクアライン化合物	11
(有機太陽電池用スクアライン誘導体)	
有機太陽電池用ドナー材料	16
(有機太陽電池用オリゴマー、ポリマー、金属錯体化合物)	
有機太陽電池用ドナー / アクセプター材料	17
(有機太陽電池用ポリマー化合物新製品)	
有機太陽電池用アクセプター材料	17
(フラーレン誘導体化合物)	

ドーパントおよび導電性材料18
(OFET、OPV用有機半導体化合物)
Organic Conductive Inkキット
(プリンテッドエレクトロニクス用導電性インク)
OPV、OLED、OFET用合成中間体 23 23
(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)
ナノ材料
(光エレクトロニクスデバイス用金属、酸化物ナノ材料)
透明導電性基板材料
(ITO、FTO透明導電性基板)
自己組織化材料
(自己組織化用チオール、ホスホン酸、シラン化合物)

1 g

5 g

## 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

![](_page_3_Picture_1.jpeg)

Evgueni Polikarpov, Asanga B. Padmaperuma Applied Materials Science Group, Pacifi c 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>24</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エネルギーダイヤグラムです。

![](_page_3_Figure_7.jpeg)

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ヤグラムは、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67。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。

sigma-aldrich.com/japan

![](_page_4_Figure_1.jpeg)

![](_page_4_Figure_2.jpeg)

PO22

![](_page_4_Figure_3.jpeg)

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					—————————————————————————————————				
	——— Fre	om CV ————		———— From PL ————		DFT			TD-DFT ———	
	E <sub>HOMO</sub> <sup>a)</sup>	ELUMO b)	<b>E</b> <sub>T</sub> <sup>c)</sup>	Es d)	E <sub>HOMO</sub>	ELUMO	E <sub>T</sub> <sup>f)</sup>	<b>Е</b> т <sup>g)</sup>	Es h)	
HM-A18	-5.59	-2.56	2.8	3.4	-5.19	-0.77	3	3.1	3.9	
PO129	-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-A56	-5.94	-2.91	2.99	3.4	-5.58	-1.19	3.2	3.2	3.8	
HM-A66	-5.72	-2.68	2.8	3.29	-1.03	-5.34	3	3.2	3.9	
HM-A86	-5.51	-2.69	2.82	3.4	-1.08	-5.27	3	3	3.8	
DHM-A25	-5.37	-2.46	2.6	3.3	-0.95	-5.14	3	3	3.8	
HM-A2117	-5.44	-2.52	2.78	3.4	-5.15	-0.77	3	3	3.8	
PO2217	-5.9	-2.72	2.99	3.4	-5.5	-1.04	3.3	3.2	3.8	

**a)**  $E_{HOMO} = -1.4 * E_{ox} - 4.6 eVを用いて酸化電位から計算した値<sup>10</sup>、$ **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B3YLP/6-31G\*で得られた値、**f)**文献から推測<sup>29</sup>、**g)**T<sub>1</sub> ← S<sub>0</sub>最低遷移エネルギー、**h)**S<sub>1</sub> ← S<sub>0</sub>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、  $E_{HOMO} = -5.1 \text{ eV}, E_{LUMO} = -1.7 \text{ eV})^5$ 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)が減少してしまいます(**図3**)。

![](_page_5_Figure_1.jpeg)

![](_page_5_Figure_2.jpeg)

#### 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「selfexchange transfer process」で表されます。正孔輸送の過程は M + M<sup>+</sup>  $\rightarrow$  M<sup>+</sup> + Mで表され、Mは電荷移動中の中性種、M<sup>+</sup>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。

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

図4に示すように、E<sub>(0)</sub><sup>1</sup>およびE<sub>(1)</sub><sup>2</sup>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<sub>(1)</sub><sup>1</sup>、E<sub>(0)</sub><sup>2</sup>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。

![](_page_5_Figure_9.jpeg)

図4 エネルギーー反応座標(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。

![](_page_5_Figure_12.jpeg)

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

高効率青色有機EL

a D

m / j a p

0 0

ے

sigma-aldr

#### 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、をもたらすものでな 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。

**Host Materials** 

![](_page_6_Figure_4.jpeg)

ETL Materials

![](_page_6_Figure_6.jpeg)

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。

![](_page_6_Figure_9.jpeg)

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)

	<b>E</b> <sub>HOMO</sub>	ELUMO	Hole			Electron			ET
			λ <sub>1</sub>	λ <sub>2</sub>	$\lambda_{(hole)}$	λ <sub>1</sub>	λ <sub>2</sub>	$\lambda_{electron}$	
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

7

#### 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) Koech, 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.; Koech, 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), Pacifi c Northwest National Laboratory, Richland, Washington 99352-0999, USA. A modifi ed 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.
- (24) Hutchinison, G. R., Rather, M. A., Marks, T. J. J. Am. Chem. Soc. 2003, 127, 2539.
  (25) Nelsen, S. F.; Trieber, D. A.; Ismagilov, 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.; Zoombelt, A. P.; Bao, Z.; Aspuru-Guzik, A. *Nat. Commun.* **2011**, 2:437 doi: 10.1038/ncomms1451.
- Aonuma, M.; Oyamada, 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	Duvita	UV Data	Dred No.
Tris[2-phenylpyridinato-C <sup>2</sup> ,N]iridium(III), sublimed grade (Ir(ppy) <sub>3</sub> )		~97%	$\lambda_{abs}$ 282 nm $\lambda_{max}$ 305/507 nm in chloroform	694924-250MG
Tris[2-(4,6-difluorophenyl)pyridinato-C <sup>2</sup> , <i>N</i> ] iridium(III) (Ir(Fppy) <sub>3</sub> )		96%	$\lambda_{abs}$ 347 nm $\lambda_{max}$ 290/480 nm in chloroform	682594-250MG
Tris[1-phenylisoquinoline-C <sup>2</sup> ,N]iridium(III), sublimed grade (lr(piq) <sub>3</sub> )	r (	~99%	$\lambda_{abs}$ 324 nm $\lambda_{max}$ 324/615 nm in THF	688118-250MG
Tris[2-(benzo[b]thiophen-2-yl)pyridinato-C³,N] iridium(III) (fac-Ir(btpy) <sub>3</sub> )	S N s	96%	$\lambda_{abs}$ 324 nm $\lambda_{max}$ 330/595 nm in chloroform	680877-250MG
Dichlorotetrakis(2-(2-pyridinyl)phenyl) diiridium(III) ([(ppy) <sub>2</sub> IrCI] <sub>2</sub> )		≥95% (HPLC)	-	658383-100MG 658383-500MG
Bis(8-hydroxy-2-methylquinoline)-(4-phenyl phenoxy)aluminum (BAlq)		95%	$\lambda_{\rm abs}$ 259 nm $\lambda_{\rm max}$ 334, 477 nm in THF	704571-5G
Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum, sublimed grade (Alq <sub>3</sub> )		99.995% trace metals basis	$\lambda_{abs}$ 259 nm $\lambda_{max}$ 390/519 nm	697737-1G 697737-5G

ALDRICH

a D

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

Name	Structure	Purity	UV Data	Prod. No.
Tris(2,2'-bipyridyl-d <sub>a</sub> )ruthenium(II) hexafluorophosphate	$\begin{array}{c} D \\ D \\ D \\ D \\ D \\ N \\ D \\ D \\ N \\ D \\ N \\ N$	95%	-	652407-100MG
Platinum octaethylporphyrin (PtOEP)	$\begin{array}{c} (H_{3} H_{3}C) \\ H_{0}C \\ H_{0}C$	98% Dye Content	λ <sub>abs</sub> 381 nm	673625-100MG
Copper(II) phthalocyanine, triple-sublimed grade (CuPc)	$\left(\begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\$	>99.99% trace metals basis	$\lambda_{abs}$ 678 nm $\lambda_{max}$ 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 をご覧ください。

Name	Structure	Purity	Prod. No.
DH-FTTF (5,5'-Bis(7-hexyl-9/H-fluoren-2-yl)-2,2'-bithiophene	C4H3-{}_{C}+{}_{	-	754064-250MG
DBP (Dibenzo{[[,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(9/f-carbazol-9-yl)benzene; mCP)		97%	701874-5G
4,4'-Bis(N-carbazolyI)-1,1'-biphenyl (4,4'-Bis(9-carbazolyI)-1,1'- biphenyl; CBP) sublimed grade		99.9% trace metals basis	699195-1G 699195-5G
Bathocuproine (BCP)		99.99% trace metals basis	699152-500MG 699152-5G
3-(Biphenyl-4-yl)-5-(4- <i>tert</i> -butylphenyl)-4-phenyl-4H-1,2,4-triazole (TAZ)		97%	685720-1G
3,5-Bis(4- <i>tert</i> -butylphenyl)-4-phenyl-4H-1,2,4-triazole	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	97%	685682-1G
<i>N,N</i> -Diphenyl- <i>N,N</i> -di- <i>p</i> -tolylbenzene-1,4-diamine		~97%	663263-1G 663263-5G

	Bi
	P
山口	SC
郊率	Po
·青色有幽	
	Pi di
用材	
材料のデザ	P
インコンセ	P
プ	P
ト 	(1
理論	
三日	P

1,3,5-Tris(2-(9-ethylcabazyI-3)ethylene)benzene (TECEB)		~97%	661732-500MG
4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (DCBP)		97%	660124-1G 660124-5G
Bathophenanthroline (BPhen)		97%	133159-500MG 133159-1G
Poly(thiophene-3-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-2,5-diyl), sulfonated olution (Plexcore® OC RG-1100)	HO-S Ko-S K	-	699799-25ML
Poly(thiophene-3-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-2,5-diyl), sulfonated olution (Plexcore® OC RG-1200)	HO-S K K K K K K K K K K K K K	-	699780-25ML
Poly[(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl)- <i>alt</i> -(benzo[2,1,3]thiadiazol-4,8- diyl]] (F8BT) average M <sub>n</sub> 10,000-20,000	CgH17 CgH17 N <sub>S</sub> N	-	698687-250MG
Poly(3-decyloxythiophene-2,5-diyl)	$\left[ \left( \left( S \right)_{n}^{OCH_{2}(CH_{2})_{B}CH_{3}} \right)_{n} \right]_{n}$	-	693391-500MG
Poly[(9,9-dihexylfluoren-2,7-diyl)-co-(anthracen-9,10-diyl)]	$\begin{array}{c} H_{3}C\\ \\ H_{3}C\\ \\ H_{3}C\\ \end{array} \rightarrow \left[ \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\$	-	685712-500MG
Poly[(9,9-dihexylfluoren-2,7-diyl)- <i>co-</i> (9-ethylcarbazol-2,7-diyl)]  PFH-EC)	$\begin{array}{c} H_{0}C\\ \\ H_{0}C\\ \end{array} \\ \left. \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\$	-	685704-500MG
Poly[tris(2,5-bis(hexyloxy)-1,4-phenylenevinylene)- <i>alt-</i> [1,3-phenylenevinylene)] (PTDPV)	$OC_{e}H_{13}$ $OC_{e}H_{13}$ $OC_{e}H_{13}$ $OC_{e}H_{13}$ $OC_{e}H_{13}$ $OC_{e}H_{13}$	-	664936-500MG
Poly(2-vinylcarbazole)		-	649287-500MG
<sup>2</sup> oly(2,5-di(3,7-dimethyloctyloxy)cyanoterephthalylidene)	$H_{3}C \xrightarrow{OH_{3}} H_{3}C \xrightarrow{CH_{3}} H_{3}C \xrightarrow{CH_{3}} H_{3}C \xrightarrow{OH_{3}} H_{3$	-	646571-250MG
Poly(2,5-didodecylphenylene-1,4-ethynylene)	$H_{3}C-C = C - C + C + C + C + C + C + C + C + C +$	-	637009-500MG
	н = сн <sub>2</sub> (сH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> СH <sub>3</sub>		

Structure

Purity

Prod. No.

sigma-aldrich.com/japan

Name

![](_page_10_Picture_0.jpeg)

# 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)とを組み合わせて用いた場合、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3。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SO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)4。

![](_page_10_Figure_4.jpeg)

図1A) ITO/MoO<sub>3</sub>(80 Å)/SQs(85 ± 5 Å)/C<sub>60</sub>(400 Å)/3,4,9,10-perylenetetracarboxylic 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(/)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

- 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.

SIGMA-ALDRICH®

(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-(N,N-diphenylamino)-2,6-dihydroxyphenyl] squaraine (DPSQ)		757233-1G
2,4-bis[4-(N,N-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

![](_page_11_Picture_1.jpeg)

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12。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3.4。共役ポリマー5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2.0~3.0 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>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67。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8。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10。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11,12。

![](_page_11_Figure_5.jpeg)

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 13-19。 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。

a D

![](_page_12_Figure_0.jpeg)

![](_page_12_Figure_2.jpeg)

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<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DMF reflux 12 h: C) CHCl<sub>3</sub>, RT, 12 h: D) Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, THF/H<sub>2</sub>O, 70<sup>o</sup>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、ブ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 piancol 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くてはなりません。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ため、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。

![](_page_12_Figure_8.jpeg)

**図2A)** 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

![](_page_13_Picture_1.jpeg)

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

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 +  $E_q(E_q$ 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。

![](_page_13_Figure_4.jpeg)

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(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)/DPP含有化合物:[6,6]-phenyl C<sub>71</sub>butyric acid methyl ester (PC<sub>71</sub>BM)/AI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 典型的な電流密度一電圧(*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 <sub>sc</sub> (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<sub>cc</sub>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、 $V_{oc} \simeq (1/e) \times$ (|HOMO<sub>donor</sub>|-|LUMO<sub>acceptor</sub>|) - 0.3 で表されます<sup>22</sup>。したがって、 HOMO準位が近い化合物1と3では、同様のVacを示し、化合物2 のHOMO準位は高いため、Vocが低くなります。Jsc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」。 はより高くなります。そのため、化合物1のJsc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Jsc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 かという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/PC71BMと化合物 3/PC71BM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/PC71BM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<sub>RMS</sub>)からも、化合物2/ PC71BM混合膜(RRMS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/PC71BM 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。が低下すると考えられます。

![](_page_13_Picture_11.jpeg)

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/PC71BM、(B) 化合物 2/PC71BM、(C) 化合物 3/PC71BM、スキャンのサイズは2 $\mu$ m × 2 $\mu$ m。

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、Jsc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

a p

Ε

0

. ح

ma-aldr

sigı

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なため、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23。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<sub>3</sub>C<sub>6</sub>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24。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<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>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 cm2V-1s-1 に達します。

![](_page_14_Figure_3.jpeg)

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.; Belionne, 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.; Mu"llen, K. J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 2605.
- (7) Yuen, J. D.; Fan, J.; Seifter, J.; Lim, B.; Hufschmid, 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. Konne, M.: Denk, B.: Waldauf, C. Hagger, A. L. P.
- (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 をご覧ください。

Name	Structure	Purity	Properties	Prod. No.
Poly(3,4-ethylenedioxythiophene), bis-poly(ethyleneglycol), lauryl termi- nated, contains p-toluenesulfonate as dopant (Aedotron <sup>™</sup> P3-NM; PEDOT:PEG)	$c_{ij}u_{\alpha}^{0} \sim o[\sim 0]_{\sim} o \sim o = \left[ \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \end{array}{} \\ \end{array}{} \\ \end{array}{} \\ \begin{array}{c} \end{array}{} \\ \end{array}{} \\ \begin{array}{c} \end{array}{} \\ \end{array}{} \\ \begin{array}{c} \end{array}{} \\ \end{array}{} \\ \end{array}{} \\ \begin{array}{c} \end{array}{} \\ \end{array}{} \\ \end{array}{} \\ \begin{array}{c} \end{array}{} \\ \end{array}{} \\ \begin{array}{c} \end{array}{} \\ \end{array}{} \\ \end{array}{} \\ \begin{array}{c} \end{array}{} \\ \end{array}{} \\ \begin{array}{c} \end{array}{} \\ \end{array}{} \\ \end{array}{} \\ \begin{array}{c} \end{array}{} \\ \end{array}{} \\ \end{array}{} \\ \begin{array}{c} \end{array}{} \\ \end{array}{} \\ \end{array}{} \\ \end{array}{} \\ \end{array}{} \\ \end{array}{} \\ \begin{array}{c} \end{array}{} \\ \end{array}{} \end{array}{} \\ \end{array}{} \\ \end{array}{} \end{array}{} \end{array}{} \\ \end{array}{} \\ \end{array}{} \end{array}{} \\ \end{array}{} \\ \end{array}{} \end{array}{} \end{array}{} \\ \end{array}{} \\ \end{array}{} \\ \end{array}{} \\ \end{array}{} \end{array}{} \end{array}{} \\ \end{array}{} \end{array}{} \end{array}{} \\ \end{array}{} \\ \end{array}{} \end{array}{} \\ \end{array}{} \\ \end{array}{} \end{array}{} \\ \end{array}{} \end{array}{} \end{array}{} \\ \end{array}{} \end{array}{} \end{array}{} \\ \end{array}{} \end{array}{} \end{array}{} \\ \end{array}{} \end{array}{} \\ \end{array}{} \\ \end{array}{} \end{array}{} \end{array}{} \\{} \end{array}{} \\{} \end{array}{} \end{array}{} \\{} \end{array}{} \\{} \end{array}{} \end{array}{} \\{} \end{array}{} \end{array}{} \\{} \end{array}{} $ {} \\{} \\{} \end{array}{} \\{} \end{array}{} {} \\{} \end{array}{} \\{} \end{array}{} \\{} \end{array}{} {} \\{} \end{array}{} \\{} \end{array}{} \\{} \end{array}{} \\{} \end{array}{} \\{} \\{} \end{array}{} \\{} \end{array}{} {} \\{} \\{} \end{array}{} {} \\{} \\{} \end{array}{} {} \\{} {} \\{} \end{array}{} {} \\{} \\{} \end{array}{} {} \\{} \\{} \end{array}{} {} {} \\{} \\{} \end{array}{}{} \\{} \\{} \end{array}{} {} \\{} \end{array}{}{} \\{} \end{array}{}{} \\{} \\{} \end{array}{}{} \\{} {} \\{} {}{}{}{}{}{}{}{}{}{}{}{}{}	-	0.7 wt. % (dispersion in nitro- methane)	736295-25G
Poly(3,4-ethylenedioxythiophene), bis-poly(ethyleneglycol), lauryl termi- nated, contains perchlorate as dopant (Aedotron™ C3-PC, PEDOT)	$c_{\mu\mu\nu\sigma} \circ \sim \circ [ - \circ ]_{\gamma} \circ \sim \sim \left[ \begin{array}{c} & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & & \\ & & & \\$	-	0.8 wt. % (dispersion in propylene carbonate)	736287-25G
Polypyrrole- <i>block</i> -poly(caprolactone) (Biotron PP-NM; PCL-block-PPy)	$\begin{bmatrix} 0 & & & \\ 0 $	-	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)	$\left\{ \begin{array}{c} CH_{2}(CH_{2})_{n}CH_{3}\\ \end{array} \right\}_{n}$	99.995% trace metals basis	electronic grade, average M <sub>n</sub> 30,000-60,000	698997-250MG 698997-1G 698997-5G
Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl), >95% head-to-tail regioregular (HNMR) (P3HT; Plexcore® OS 1100)	$\left\{ \begin{array}{c} OH_{2}(OH_{2})AOH_{0} \\ S \end{array} \right\}_{n}^{OH_{2}(OH_{2})AOH_{0}}$	99.995% trace metals basis	electronic grade, average M <sub>n</sub> 15,000-45,000	698989-250MG 698989-1G 698989-5G
Poly(3-octylthiophene-2,5-diyl), regioregular (P3OT)	$\left[ \sqrt{s} \right]_{n}^{CH_2(CH_2)_0CH_3}$	99.995% trace metals basis	electronic grade, average M <sub>n</sub> ~25,000	682799-250MG
Poly(3-dodecylthiophene-2,5-diyl), regioregular (P3DDT)	CH2(CH2)roCH3	99.995% trace metals basis	electronic grade, average M <sub>w</sub> ~27,000	682780-250MG
FTTF	ST S	-	-	754056-250MG
SMDPPO	C4H15 - S - S - S - S - C4H13 C4H15 - S - S - S - S - S - S - C4H13 C4H15 - S - S - S - S - S - S - C4H13	>98%		753920-250MG
SMDPPEH	$\begin{array}{c} H_{0}C \\ \hline \\ C_{0}H_{13} - S_{0} + S_{0$	>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-biphenylyl)-2,2'-bithiophene		97%	-	695947-1G
5,5""'' -Dihexyl-2,2':5',2":5",2"':5"', 2"":5"",2""' -sexithiophene (DH6T)	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	>90%	-	633216-500MG
a-Sexithiophene (Sexithiophene, 6T)	S S S S S S	~97%	-	594687-1G
Di-tetrabutylammonium <i>cis</i> -bis(isothio- cyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxy- lato)ruthenium(II) (N-719 dye) *	$\begin{array}{c} & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & &$	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
cis-Bis(isothiocyanato)(2,2'-bipyridyl-4,4'- dicarboxylato)(4,4'-di-nonyl-2'-bipyridyl) ruthenium(ll) (Z-907 dye) *	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> (CH <sub></sub>	95%, NMR	λ <sub>max</sub> = 295, 314, 531 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	Mw	Prod. No.
PCBTDPP	$\begin{bmatrix} c_{\mu} c_{\mu} c_{\nu} \\ c_{\mu} c_{\nu} \\ c_{\mu} c_{\nu} \\ c_{\mu} c_{\nu} \\ c_{\mu} \\ c_{\mu$	10,000-50,000	754048-100MG
PSIF-DBT	$\left[ \left( \begin{array}{c} c \\ s \\ c \\$	10,000-80,000	754021-100MG
PFO-DBT	$\left\{ \begin{array}{c} c_{\mu} c_$	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

Name	Structure	Purity	Prod. No.
[5,6]-Fullerene-C <sub>70</sub>		≥99%, HPLC	709476-250MG
C <sub>60</sub> Pyrrolidine tris-acid	HO O OH HO O OH HO O	97% (HPLC)	709085-100MG
$C_{60}$ Pyrrolidine tris-acid ethyl ester		97% (HPLC)	709093-250MG
[6,6]-Phenyl C <sub>61</sub> butyric acid methyl ester (PCBM)	ana	>99.9%	684457-100MG
		>99.5%	684449-100MG 684449-500MG
		>99%	684430-1G
[6,6]-Thienyl C <sub>61</sub> butyric acid methyl ester ([60]ThPCBM)	S - To.	≥99%	688215-100MG
[6,6]-Phenyl-C <sub>61</sub> butyric acid octyl ester (PCBO)	CoHr	≥99%	684481-100MG
[6,6]-Phenyl-C <sub>61</sub> butyric acid butyl ester (PCBB)	Concerne Con	>97%	685321-100MG 685321-1G
[6.6] Diphenyl $C_{\mathrm{c2}}$ bis(butyric acid methyl ester) (mixture ofi somers) (Bis[60]PCBM)	- Contraction of the second se	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 をご覧ください。

Name	Structure	Purity	Prod. No.
6,13-Bis((triethylsilyl)ethynyl)pentacene (TES pentacene)	$H_{9}C \xrightarrow{I_{1}} CH_{9}$	≥99%, HPLC	739278-100MG 739278-500MG
6,13-Bis(triisopropylsilylethynyl)pentacene (TIPS pentacene)	$\begin{array}{c c} H_3C \subset CH_3 \\ H_3C \leq S_1 \\ H_3C \leq S_1 \\ H_3C \leq CH_3 \\ H_3C \leq CH_3 \\ H_3C \leq CH_3 \end{array} \qquad $	≥99%, HPLC	716006-250MG 716006-1G
Pentacene, sublimed grade	~~~~~	≥99.995% trace metals basis	698423-500MG
		≥99.9% trace metals basis	684848-1G

sigma-aldrich.com/japan

Name	Structure	Purity	Prod No
TES-ADT (5,11-Bis(triethylsilylethynyl)anthradithiophene)		>99%, HPLC	754102-100MG
	₩ H <sub>1</sub> C−− <sup>Si</sup> H <sub>2</sub> C <sup>2</sup> CH <sub>3</sub>		
diF-TES-ADT (2,8-Difluoro-5,11-bis(triethylsilylethynyl)anthra- dithiophene)		>99%, HPLC	754099-100MG
ADT (Anthra[2,3- <i>b</i> :6,7- <i>b</i> <sup>-</sup> ]dithiophene)		-	754080-250MG
9,10-Bis[(triisopropylsilyl)ethynyl]anthracene (TIPS-anthracene)	$ \underset{\substack{\mu \in \mathbf{P}r \\ \mu \in \mathbf{P}r \\ \mu \in \mathbf{P}r \\ \mu \in \mathbf{P}r }}{\overset{\mu \in \mathbf{P}r \\ \mu \in \mathbf{P}r \\ \mu \in \mathbf{P}r \\ \mu \in \mathbf{P}r }} \overset{\mu \in \mathbf{P}r \\ \overset{\mu \in \mathbf{P}r \\ \mu \in$	>99%	731439-250MG 731439-1G
Benz[b]anthracene, sublimed grade (Tetracene)		99.99% trace metals basis	698415-1G
1,3,5-Tris(2-thienyl)benzene	⟨s ↓s	97%	750042-1G
1,3-Dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benzoimidazole (DMBI)	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	97%	741418-1G
N,N'-Di-[(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl]-1,1'-biphenyl)-4,4'-dia- mine (NPD)		96%	734594-5G
13,6-N-Sulfinylacetamidopentacene		97%	666025-100MG 666025-500MG
Pentacene-N-sulfinyl- <i>tert</i> -butylcarbamate	C S S S S S S S S S S S S S S S S S S S	99% (HPLC)	699306-100MG 699306-500MG
<i>N,N'-</i> Dipentyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide (PTCDI-CS)		98%	663921-500MG
<i>N,N'-</i> Dioctyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide	C <sub>g</sub> H <sub>17</sub> N	98%	663913-1G
N,N'-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

![](_page_18_Picture_7.jpeg)

## 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

![](_page_19_Picture_1.jpeg)

![](_page_19_Picture_2.jpeg)

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>12</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 のコストを比較的低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>34</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>56</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>78</sup>。

![](_page_19_Figure_7.jpeg)

## 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オ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9.10。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 便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。

x L <sub>S</sub> Y	Ste	$ \begin{array}{c} p \\ 1 \end{array} \left[ \begin{array}{c} & & \\ M \\ & \\ 1 \end{array} \right] \left[ \begin{array}{c} & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & $	x L <sub>S</sub> M	$\left] \xrightarrow{\text{Step 2}} + \right.$	s s s the
Method	<mark>Х,</mark> Ү	Step 1	M (ratio 1:2)	Step 2	HT Regioregularity
McCullough	H, Br	i) LDA/THF, -40 °C, 40 min ii) MgBR <sub>2</sub> •OEt <sub>2</sub> (ZnCl <sub>2</sub> ), -60 to -40 °C, 40 min	MgBr (ZnCl) (~98:~2) <sup>a</sup>	Ni(dppp)Cl <sub>2</sub> , -5 to 25 °C, 18 hr	98-100%
Rieke	Br, Br	Zn*/THF, -78 °C to rt, 4 h	ZnBr (90:10)	Ni(dppe)Cl <sub>2</sub> , 0 °C to rt, 24 hr	97-100%
GRIM	Br, Br	R'MbX' <sup>b</sup> /THF, rt or reflux, 1 hr	MgX' (~85:~15)	Ni(dppp)Cl <sub>2</sub> , rt or reflux, < hr	>99%

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

高

U

.com/jap

. ح

sigma-aldric

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、π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修飾した基板上に注入し、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π-π 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。

![](_page_20_Figure_5.jpeg)

図2A) 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\_c)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14。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 ガラス基板上にス 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10µm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<sub>ac</sub>)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、短絡電密度 (J<sub>ac</sub>)が57%増加しました。

![](_page_20_Figure_9.jpeg)

**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。未端基が官能基化 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、π-π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)。

![](_page_20_Figure_12.jpeg)

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

![](_page_21_Figure_1.jpeg)

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 中に加えた場合には、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6A) 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) 多重鎖らせんの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の発展において、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 れるはずです。単結晶材料の作製によって固体分子半導体のもつ 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.; Saricitftci, 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.; Bäuerla, 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.

高

a D

a p

Ε

0 0

c

sigma-aldr

100 nn

200 m

## 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 をご覧ください。

#### Thiopehene Derivatives

Name	Structure	Purity	Prod. No.
2,5-Dibromo-3,4-dihexylthiophene	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> Br/CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> Br/Br	97%	752541-1G 752541-5G
3,4-Dihexylthiophene (3,4-Bis- <i>n</i> -hexyl thiophene)	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> S	97%	751871-5G
3,3'-Dibromo-5,5'-bis(trimethylsilyl)-2,2'-bithiophene	$\begin{array}{c} H_3C\\H_3C-Si\\H_3C\\H_3C\\B_{\rm F}\end{array} & \\ \end{array} \xrightarrow{{\rm Br}} \begin{array}{c} {\rm Br}\\{\rm S}\\{\rm S}\\{\rm S}\\{\rm C}\\{\rm H}_3\\{\rm C}\end{array} \\ \\ {\rm S}\\{\rm C}\\{\rm H}_3\\{\rm C}\end{array} \\ \\ {\rm S}\\{\rm S}\\{\rm S}\\{\rm C}\\{\rm H}_3\\{\rm C}\\{\rm S}\\{\rm S}\\{$	~96% (GC)	751456-1G 751456-5G
5,5'-Bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophene	$\begin{array}{c c} H_3C & \swarrow & CH_3 \\ H_3C & Sn - CH_3 \\ H_3C & CH_3 \end{array}$	97%	750085-1G 750085-5G
2,5-Bis(trimethylstannyl)-thieno[3,2- <i>b</i> ]thiophene	$\underset{\substack{H_3C-Sn-}{H_9C}}{\overset{H_3C-Sn-}{\underset{H_3C}{\overset{S}{\underset{S}}}}} \underset{S}{\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{\overset{Sn-CH_3}{\underset{H_3}{\underset{S}}}}}$	-	741027-1G 741027-5G
5-Bromo-5'-hexyl-2,2'-bithiophene	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> S Br	98%	739375-1G 739375-5G
2,5-Bis(trimethylstannyl)thiophene	$\begin{array}{c} H_3C\\ H_3C\cdot Sn\\ H_3C\cdot Sn\\ H_3\\ H_3\\ H_3\\ H_3\end{array} \begin{array}{c} CH_3\\ CH_3\\ H_3\\ H_3\\ H_3\\ H_3\\ H_3\\ H_3\\ H_3\\ $	97%	738891-1G 738891-5G
5,5'-Diiodo-2,2'-bithiophene	I S I	>97%	737429-1G 737429-5G
3,3',5,5'-Tetrabromo-2,2'-bithiophene	Br Br Br	97%	734608-5G
3,3'-Dibromo-2,2'-bithiophene	Br Br	97%	733725-1G 733725-5G
4,7-Bis(2-bromo-5-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole	Br S Br	≥99.0%, HPLC	732435-1G
EDOT carboxylic acid	ОН	95%	729167-500MG
2-Bromo-3-octylthiophene	$\bigcup_{S}^{CH_{S}(CH_{2})_{B}CH_{3}}_{Br}$	97%	714550-5G
Thieno[3,2-b]thiophene	\$IS	95%	702668-1G 702668-5G
3,3" -Dihexyl-2,2':5',2" :5",2" -quaterthiophene (DH-4T)	S C <sub>e</sub> H <sub>13</sub> C <sub>e</sub> H <sub>13</sub>	95%	694460-1G
4,7-Dibromobenzo[c]-1,2,5-thiadiazole	Br N Br	95%	693847-1G 693847-5G
3,3''' -Didodecyl-2,2':5',2'':5'',2''' – quaterthiophene	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CH <sub>2</sub> S CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CH <sub>3</sub>	97%	691631-500MG
3,4-Dimethoxythiophene	H <sub>3</sub> CO_OCH <sub>3</sub>	97%	668257-5G
5,5'-Dibromo-2,2'-bithiophene	Br S S Br	99%	515493-1G 515493-5G
5-Bromo-2,2'-bithiophene	[s→s] <sub>Br</sub>	96%	522856-1G
2-Bromo-3-hexylthiophene	CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	97%	691925-1G 691925-5G
2,5-Dibromo-3-hexylthiophene	CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> Br	97%	456373-5G 456373-25G

バルク供給/スケールアップのご相談は…

Name	Structure	Purity	Prod. No.
9-Ethyl-9H-carbazole-3-boronic acid pinacol ester	Hac CHa G CHa N CHa	>97%	731757-1G
9-Methyl-9H-carbazole-3-boronic acid pinacol ester	$(\mathbf{r}_{i}) = (\mathbf{r}_{i}) = ($	95%	729590-1G
9,9-Dimethylfluorene-2-boronic acid pinacol ester (FL-BE)	$ \begin{array}{c} & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & $	95%	729280-1G
4-(Diphenylamino)phenylboronic acid pinacol ester		95%	723614-1G 723614-5G
9,10-Anthracenediboronic acid bis(pinacol) ester	$\begin{array}{c} H_{0}C CH_{5} \\ H_{0}C \\ G_{0}D \\ \\ G_{0}D \\ \\ G_{0}D \\ \\ G_{0}D \\ \\ H_{0}C \\ H_{0}C \\ H_{0}C \\ \\ H_{0}C \\ \\ H_{0}C \\ \\ H_{0}C \\ \\ H_{0}D \\ \\ \end{array}$	97%	724750-1G
4,4'-Biphenyldiboronic acid bis(neopentyl) ester	$\begin{array}{c} {}^{H_3C} \hspace{5cm} \swarrow \hspace{5cm} \overset{O}{=} \hspace{5cm} O$	97%	704318-1G
2,1,3-Benzothiadiazole-4,7-bis(boronic acid pinacol ester)	$\begin{array}{c} \begin{array}{c} H_{0C} \subset H_{5} \\ H_{0}C \longrightarrow CH_{5} \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ $	95%	702803-1G
2,2'-Bithiophene-5,5'-diboronic acid bis(pinacol) ester	H <sub>3</sub> C V-B H <sub>3</sub> C V-CH <sub>3</sub> H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub> H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub> H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	97%	647020-1G 647020-5G
2,2'-Bithiophene-5-boronic acid pinacol ester	$ \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\$	-	578878-1G 578878-5G

#### Carbazole and TPA Derivatives

Name	Structure	Purity	Prod. No.
N-(4-Formylphenyl)carbazole		97%	750050-5G
3,6-Dibromo-9-ethylcarbazole	Br, CH3 Br	98%	731951-1G
3,6-Dibromo-9-phenylcarbazole	Br, Br	98%	731773-1G
4-Bromo-4',4" -dimethyltriphenylamine		97%	751219-1G 751219-5G
N <sup>1</sup> ,N <sup>4</sup> -Bis(4-butylphenyl)benzene-1,4-diamine	H <sub>9</sub> CCH <sub>9</sub>	97%	688061-1G
4,4'-Dibromotriphenylamine		96%	679917-1G 679917-5G
Tris(4-formylphenyl)amine		97%	679658-500MG 679658-5G

▲ ALDRICH<sup>\*</sup> Materials Selence sigma - aldrich.com/japan

## 光エレクトロニクス用精密ナノ粒子

![](_page_24_Picture_1.jpeg)

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:nanoparticle)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、その物理的形状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ます。

![](_page_24_Picture_8.jpeg)

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 surfaceplasmon resonance)を利用する目的で 金ナノ粒子を陽極バッファー層中に組み込み、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。

![](_page_24_Figure_12.jpeg)

図2A) 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>/AI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。

#### 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。

![](_page_25_Figure_2.jpeg)

図3A) 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/<sub>0</sub>とソース-ドレイン電圧V<sub>0</sub>の関係を、ゲート電圧 V<sub>6</sub>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 子に起因する電気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>。

![](_page_25_Figure_5.jpeg)

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±7Vの場合、電圧の変化は1.64 Vでした。

![](_page_25_Figure_9.jpeg)

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±6V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用精密ナノ粒子

## 光エレクトロニクス一蛍光ナノ結晶

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ため、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**)。

![](_page_26_Figure_4.jpeg)

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。Cytodiagnostics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

- (a) Link, S.; El-Sayed, M. A. Int. Rev. Phys. Chem. 2000, 19, 409.
   (b) Scaff ardi, L. B.; Pellegri, 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.; Ditlbacher, H.; Kreibig, 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. Inora. Chem. 2000, 39, 2258.
- Mirkin, C. A. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2258.
   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.; Staff ord, 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.
   Yang, J.; You, J.; Chen, C.-C.; Hsu, W.-C.; Tan, H.-R.; Zhang, X.; Hong, Z.; Yang, Y. *ACS Nano* 2011, *5*, 6210.
- 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.

光エレクトロニクス用精密ナノ粒子

## ナノ材料

ナノ材料の最新製品情報は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, $\sim$ 5.5E+13 particles/mL	5 nm	741949-25ML 741949-100ML
		stabilized suspension in citrate buffer, ~ 6.0E+12 particles/mL	10 nm	741957-25ML 741957-100ML
		stabilized suspension in citrate buffer, ~ 7.2E+11 particles/mL	20 nm	741965-25ML 741965-100ML
		stabilized suspension in citrate buffer, ~ 1.8E+11 particles/mL	30 nm	741973-25ML 741973-100ML
		stabilized suspension in citrate buffer, ~ 7.2E+10 particles/mL	40 nm	741981-25ML 741981-100ML
		stabilized suspension in citrate buffer, ~ 3.5E+10 particles/mL	50 nm	742007-25ML 742007-100ML
		stabilized suspension in citrate buffer, $\sim$ 1.9E+10 particles/mL	60 nm	742015-25ML 742015-100ML
		stabilized suspension in citrate buffer, $\sim$ 7.8E+9 particles/mL	80 nm	742023-25ML 742023-100ML
		stabilized suspension in citrate buffer, $\sim$ 3.8E+9 particles/mL	100 nm	742031-25ML 742031-100ML
		stabilized suspension in citrate buffer, $\sim$ 3.6E+9 particles/mL	150 nm	742058-25ML 742058-100ML
		stabilized suspension in citrate buffer, $\sim$ 1.9E+9 particles/mL	200 nm	742066-25ML 742066-100ML
		stabilized suspension in citrate buffer, ~ 7.1E+8 particles/mL	250 nm	742074-25ML 742074-100ML
			stabilized suspension in citrate buffer, $\sim$ 4.5E+8 particles/mL	300 nm
		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 752568-100ML
		reactant free; stabilized suspension in 0.1 mM PBS	10 nm	752584-25ML 752584-100ML
		reactant free; stabilized suspension in 0.1 mM PBS	20 nm	753610-25ML 753610-100ML
		reactant free; stabilized suspension in 0.1 mM PBS	30 nm	753629-25ML 753629-100ML
		reactant free; stabilized suspension in 0.1 mM PBS	40 nm	753637-25ML 753637-100ML
		reactant free; stabilized suspension in 0.1 mM PBS	50 nm	753645-25ML 753645-100ML
		reactant free; stabilized suspension in 0.1 mM PBS	60 nm	753653-25ML 753653-100ML
		reactant free; stabilized suspension in 0.1 mM PBS	80 nm	753661-25ML 753661-100ML
		reactant free; stabilized suspension in 0.1 mM PBS	100 nm	753688-25ML 753688-100ML

#### Gold Nanorods, Gold Nanowires

Name	Formula	Properties	Diameter	Prod. No.
Gold nanorods Au	Au	absorption/780 nm, dispersion in H <sub>2</sub> O	10 nm	716812-25ML
		absorption/808 nm, dispersion in $H_2O$	10 nm	716820-25ML
		absorption/850 nm, dispersion in H <sub>2</sub> O	10 nm	716839-25ML
		absorption/550 nm, dispersion in $H_2O$	25 nm	716847-25ML
		absorption/600 nm, dispersion in H <sub>2</sub> O	25 nm	716855-25ML
		absorption/650 nm, dispersion in $H_2O$	25 nm	716863-25ML
		amine terminated, absorption/808 nm, dispersion in $H_2O$	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)	
Fold microrods		dispersion in H <sub>2</sub> O	200 nm	716960-10ML
			1,000 nm (long)	
old nanowires		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
			6.000 nm (long)	

Name	Formula	Properties	Particle Size	Prod. No.
Silver, dispersion Ag (Silverjet DGH-55LT- 25C)	Ag	nanoparticle, for printing on polyimide films, 50-60 wt. % in tetradecane	≤10 nm	736503-25G 736503-100G
		nanoparticle, for printing on plastic films, 30-35 wt. % in triethylene glycol monomethyl ether	≤50 nm	736465-25G 736465-100G
		nanoparticle, for printing on ITO and glass, 30-35 wt. % in triethylene glycol monoethyl ether	≤50 nm	736481-25G 736481-100G
Silver nanoparticle ink (SunTronic® Silver)		20 wt. % (dispersion in ethanol and ethanediol)	<150 nm (DLS)	719048-5ML 719048-25ML
Silver nanowires	-	0.5% in isopropanol (suspension), diam. $\times$ L: 60 nm $\times$ 10 $\mu m$	-	739421-25ML
		0.5% in isopropanol (suspension), diam. $ imes$ L: 115 nm $ imes$ 30 $\mu$ m	-	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) particle size <100 nm (DLS)	721077-100G
Zinc oxide, dispersion (NanoSunguard™ in butyl acetate)	ZnO	nanoparticles, avg. part. size <35 nm (APS) particle size <110 nm (DLS)	721093-100G
Zinc oxide, dispersion (NanoSunguard™ in butyl glycol)	ZnO	nanoparticles, avg. part. size <35 nm (APS) particle size <120 nm (DLS)	721107-100G
Zinc oxide, dispersion (NanoSunguard™ in ethanol II)	ZnO	nanoparticles, avg. part. size <35 nm (APS) 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
			639303-5EA
	60	1 ft × 1 ft × 7 mil	749729-1EA
			749729-5EA
	100	1 ft × 1 ft × 5 mil	639281-1EA
			639281-5EA
	100	1 ft × 1 ft × 7 mil	749737-1EA
			749737-5EA
	200	1 ft × 1 ft × 5 mil	749745-1EA
			749745-5EA
	200	1 ft × 1 ft × 7 mil	749753-1EA
			749753-5EA
	250	1 ft × 1 ft × 5 mil	749761-1EA
			749761-5EA
	250	1 ft × 1 ft × 7 mil	749788-1EA
			749788-5EA
	300	1 ft × 1 ft × 5 mil	749796-1EA
			749796-5EA
	300	1 ft × 1 ft × 7 mil	749818-1EA
			749818-5EA
Indium tin oxide coated glass slide, rectangular, ITO	8 – 12	75 × 25 × 1.1 mm	578274-10PAK
			578274-25PAK
	15 - 25	75 × 25 × 1.1 mm	636916-10PAK
			636916-25PAK
	30 - 60	75 × 25 × 1.1 mm	636908-10PAK
			636908-25PAK
	70 – 100	75 × 25 × 1.1 mm	576352-10PAK
			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
			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	7	50 × 50 × 2.2 mm	735140-5EA
glass slide, FTO, TEC 7	7	100 × 100 × 2.3 mm	735159-5EA
	7	300 × 300 × 2 mm	735167-1EA
Fluorine doped tin oxide coated	8	50 × 50 × 3 mm	735175-5EA
glass slide, FTO, TEC 8	8	100 × 100 × 3 mm	735183-5EA
	8	300 × 300 × 3.2 mm	735191-1EA
Fluorine doped tin oxide coated	10	50 × 50 × 3 mm	735205-5EA
glass slide, FTO, TEC 10	10	100 × 100 × 3 mm	735213-5EA
	10	300 × 300 × 3 mm	735221-1EA
Fluorine doped tin oxide coated	13	50 × 50 × 2.2 mm	735248-5EA
glass slide, FTO, TEC 15	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:safcjp@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 をご覧ください。

#### **Alkane Thiols**

Name	Structure	Purity	Prod. No.
S-(3-Azidopropyl)thioacetate	N3 CH3	-	752320-1G
1,9-Nonanedithiol	HSCH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> SH	99%	748900-1G
3-Amino-1-propanethiol hydrochloride	H <sub>2</sub> N SH HCI	95%	739294-250MG
6-Amino-1-hexanethiol hydrochloride	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> SH · HCI	>90%	733679-500MG
[11-(Methylcarbonylthio)undecyl]tri(ethylene glycol) acetic acid	$H \overset{O}{\longrightarrow}_{SCH_2(CH_2)_3CH_2O} \left[ \phantom{aaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaa$	95%	725579-250MG
[11-(Methylcarbonylthio)undecyl]hexa(ethylene glycol) methyl ether	$\overset{O}{\underset{H_3C}{\leftarrow}}_{S^{*}CH_2(CH_2)_0CH_2(OCH_2CH_2)_0OCH_3}$	96%	725560-250MG
1,6-Hexanedithiol (DMH)	SHCH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> SH	99.5%	725382-1G
12-Mercaptododecanoic acid NHS ester	HSCH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> U	97%	723061-500MG
6-(Ferrocenyl)hexanethiol (FHT)	CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> SH Fe	-	682527-250MG
11-(Ferrocenyl)undecanethiol	Fe CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>2</sub> SH	95%	738905-250MG
(11-Mercaptoundecyl)hexa(ethylene glycol) (MUHEG)	HO ( O ) OCH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>2</sub> SH	90%	675105-250MG
8-Mercaptooctanoic acid (MOA)	HSCH <sub>2</sub> (CH <sub>2)5</sub> CH <sub>2</sub> OH	95%	675075-1G
12-Mercaptododecanoic acid (MDA)	HSCH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>2</sub> OH	96%	675067-1G
6-Mercaptohexanoic acid (MHA)	HSOH	90%	674974-1G
1-Hexadecanethiol	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> CH <sub>2</sub> SH	99%	674516-500MG
(11-Mercaptoundecyl)tetra(ethylene glycol) (MUTEG)	HSCH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>2</sub> O	95%	674508-250MG
Bis(10-carboxydecyl)disulfide	О НО <sup>Ц</sup> СН <sub>2</sub> (СН <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> СН <sub>2</sub> -S-S-CH <sub>2</sub> (СН <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>2</sub> ОН	99%	674451-250MG
16-Mercaptohexadecanoic acid (MHDA)	HSCH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>13</sub> CH <sub>2</sub> OH	99%	674435-250MG
11-Mercaptoundecanoic acid (MUDA)	HSCH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>2</sub> OH	99%	674427-500MG
Dihexadecyl disulfide	S-CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> CH <sub>3</sub> S-CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> CH <sub>3</sub>	99%	674419-500MG
1,16-Hexadecanedithiol	HSCH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> CH <sub>2</sub> SH	99%	674400-100MG
11-Amino-1-undecanethiol hydrochloride (MUAM; AUT)	HSCH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> · HCI	99%	674397-50MG
Diundecyl disulfide	$\substack{SCH_2(CH_2)_3CH_3\\SCH_2(CH_2)_9CH_3}$	99%	674303-250MG
1,11-Undecanedithiol	HSCH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>2</sub> SH	99%	674281-250MG
1-Nonanethiol	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> SH	99%	674273-250MG
Bis(11-hydroxyundecyl) disulfide	HOCH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>2</sub> SSCH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>2</sub> OH	99%	674257-250MG
11-Mercapto-1-undecanol (MUD)	HSCH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>2</sub> OH	99%	674249-250MG
4-(6-Mercaptohexyloxy)benzyl alcohol	HSCH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> O	-	673560-50MG
Triethylene glycol mono-11-mercaptoundecyl ether	HSCH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>2</sub> O	95%	673110-250MG

sigma-aldrich.com/japan

Name	Structure	Purity	Prod. No.
2-Ethylhexanethiol	H <sub>3</sub> C <sup></sup> SH CH <sub>3</sub>	97%	669148-25G 669148-100G
1 <i>H</i> ,1 <i>H,2H,</i> 2 <i>H</i> -Perfluorodecanethiol	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH	97%	660493-5G 660493-25G
11-Mercaptoundecanoic acid (MUDA)	HSCH <sub>2</sub> (CH <sub>2)8</sub> CH <sub>2</sub> OH	95%	450561-5G 450561-25G

#### **Aromatic Thiols**

Name	Structure	Purity	Prod. No.
9-Fluorenylmethylthiol (FmSH)	SH	97%	748889-250MG 748889-1G
9-Mercaptofluorene	SH	97% (GC)	748870-1G
1-Naphthalenethiol	SH	99%	724742-5G
Biphenyl-4,4'-dithiol (BPDT)	нѕ{_}-sн	95%	673099-1G

#### Phosphonic Acids and Silanes

Name	Structure	Purity	Prod. No.
4-Nitrobenzylphosphonic acid	O P-OH OH	97%	754439-1G
1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> -Perfluorododecyltrichlorosilane	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SiCl <sub>3</sub>	97%	729965-1G 729965-5G
6-Phosphonohexanoic acid (PHA)	HO-P-OH	97%	693839-1G
16-Phosphonohexadecanoic acid	о но-Р-Сн <sub>2</sub> (Сн <sub>2</sub> ) <sub>13</sub> Сн <sub>2</sub> он	97%	685801-1G
(12-Phosphonododecyl)phosphonic acid	о но- <sup>р</sup> -Сн <sub>2</sub> (Сн <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> Сн <sub>2</sub> -р-Он о́н о́н	97%	685437-1G
11-Phosphonoundecanoic acid	о но-Р-Сн₂(Сн₂)вСн₂ он	96%	678031-1G
11-Mercaptoundecylphosphoric acid (MDPA)	о HSCH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>2</sub> O-Р-ОН о́н	95%	674311-50MG
1 <i>H,1H,2H,2H</i> -Perfluorooctyltriethoxysilane	$\overset{F}{\underset{F}{\overset{F}}} \overset{F}{\underset{F}{\overset{F}}} \overset{F}{\underset{F}{\overset{F}}} \overset{F}{\underset{F}{\overset{F}}} \overset{F}{\underset{F}{\overset{F}}} \overset{F}{\underset{F}{\overset{F}}} \overset{O}{\underset{F}{\overset{O}}} \overset{O}{\underset{C}{\overset{O}{\overset{O}}}} \overset{O}{\underset{O}{\overset{O}{\overset{O}{\overset{O}{O}}}} \overset{O}{\underset{O}{\overset{O}{\overset{O}{O}}} \overset{O}{\underset{O}{\overset{O}{O}}} \overset{O}{\underset{O}} \overset{O}{O}} \overset{O}{\underset{O}} \overset{O}{O}} \overset{O}{\underset{O}{O}} \overset{O}{\underset{O}} \overset{O}{O} \overset{O}{O}} \overset{O}{O} \overset{O}{O}} \overset{O}{O} \overset{O}{O} \overset{O}{O}} \overset{O}{O} \overset{O}{O}} \overset{O}{O} \overset{O}}{O} \overset{O}{O}} \overset{O}{O} \overset{O}{O} \overset{O}{O}} \overset{O}{O} \overset{O}}{O} \overset{O}{O} \overset{O}{O}} \overset{O}{O} \overset{O}{O} \overset{O}{O} \overset{O}{O} \overset{O}{O}} \overset{O}{O} \overset{O}{O} \overset{O}}{O} \overset{O}{O} \overset{O}{O} \overset{O}{O} \overset{O}{O} \overset{O}}{O} \overset{O}{O} \overset{O}{{O}} \overset{O}{O} \overset{O}{O} \overset{O}{{O}} \overset{O}{{O}} \overset{O}{{O}} \overset{O}{{O}} {O}}{{O}} \overset{O}{{O}} \overset{O}{{O}} \overset{O}{{O}} \overset{O}{{O}} \overset{O}{{O}} {O} {O} {O} {O}} {O} {O} {O}} {O} {O} {O} {O} {O} {O}} {O} {O}} {O} {O} {O} {O} {O} {O}} {O} {O} {O} {O} {O} {O}} {O} {O} {O} {O} {O} {O} {O} {O$	98%	667420-5G 667420-25G

![](_page_31_Picture_0.jpeg)

Material Matters

![](_page_31_Picture_1.jpeg)

## 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

工ネルギー材料

## 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) 希土類化合物(6-2)
- ●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)
- ●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

![](_page_31_Picture_25.jpeg)

## 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 へ電子メールにてご連絡ください。

©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. Aeroxide is a registered trademark of Evonik Degussa GmbH. Dyesol is a registered trademark of Plextonics, Inc. Rieke is a registered trademark of Plextonics, 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. NanoSunguard 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 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、収載の品目、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)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。

![](_page_31_Picture_31.jpeg)

## 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

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

SAJ1436 2012 5

![](_page_31_Picture_38.jpeg)