

平成21年 5月31日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18550037
 研究課題名（和文） 有機導電性芳香族化合物の光による高効率合成反応の開発
 研究課題名（英文） Development of photochemical synthesis of organic semiconducting aromatic compounds
 研究代表者
 山田 容子（YAMADA HIROKO）
 愛媛大学・大学院理工学研究科・准教授
 研究者番号：20372724

研究成果の概要：

近年、ロールトゥロールやスクリーン法などの溶液プロセスにより有機半導体デバイスを作成することが求められている。我々は顔料系の低分子有機半導体を溶液塗布するための、光変換型前駆体を開発し、その光反応メカニズムや導電特性の詳細について検討した。ペンタセンでは、ジケトン前駆体の溶液塗布と光変換により作成したp型OFETで $0.34\text{cm}^2/\text{Vs}$ の電荷移動度を達成し、またポルフィリンジケトン前駆体の光変換にも成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	2,900,000	0	2,900,000
2007年度	500,000	150,000	650,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,900,000	300,000	4,200,000

研究分野：有機化学、有機光化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：有機半導体、光反応、アセン、ジケトン

1. 研究開始当初の背景

半導体特性を示す有機化合物は、有機ELディスプレイや有機電界効果トランジスタ(OFET)、有機太陽電池といった新デバイスの基礎材料として注目されている。有機材料は、通常用いられる無機材料(シリコン)と比べ、プラスチックフィルム上に薄膜作成し、機械的フレキシビリティ、軽量性、耐衝撃性、薄型性などの特性を実現できる。また、その機能が分子構造にあるため、製造工程を簡略化し、溶液プロセスで、短期間に低コストで薄膜作成できる。

有機導電性材料としては、ペンタセン、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェンなどが知られており、中でもペンタセンは $1.5\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ という高い電荷移動度を持つため、有機トランジスタの材料として、また、薄膜における結晶構造や界面構造と導電特性との関連等、基礎的知見を得るために盛んに研究されている。しかし有機溶媒への溶解度が極めて低いため誘導体へ導くのが困難であり、コストの高い真空蒸着を必要とする。

高性能のOFETを示す多くの有機分子は、大がかりな真空蒸着法を用いるものが多く、安

価で簡易なプロセスで薄膜作成するためには、可溶性の分子を用いた塗布法による薄膜化が望まれる。これまでに報告された化合物のほとんどが、

1) 置換基の導入による溶解度の向上

2) 可溶性前駆体で薄膜作成した後、加熱による逆Diels-Alder反応により難溶性導電性分子に変換

のいずれかの手法を用いている。しかし、前者は置換基の導入により薄膜構造や導電特性が影響され、必ずしも溶解度の向上が導電特性の向上には直結しない。また後者は、脱離基の分子量が比較的大きいため、脱離後も薄膜中に残存し、導電特性はペンタセンに比べて低下する傾向にある。

一方我々は、ペンタセンジケトン前駆体を光照射することにより、溶液及び薄膜中で定量的にペンタセンへと変換することを見いだした。そこでこの反応をペンタセンの光変換型前駆体として利用するべく研究を開始した。

2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ、本研究課題では、

1) 難溶性 π 拡張導電性化合物の可溶性ジケトン前駆体の合成と、光反応による導電性化合物への変換

2) ジケトン前駆体以外の、光反応可能な可溶性前駆体の開発を目的に研究を行った。

3. 研究の方法

(1) ペンタセン、テトラセン、アントラセン誘導体のジケトン前駆体を合成し、光反応のメカニズムを検討するとともに溶液塗布法により有機半導体薄膜を作成する手法を検討し、その電荷移動度を評価した。

(2) ポルフィリンのジケトン前駆体を合成し、光反応のメカニズムとフォトダイナミクスを詳細に検討した。また、このような用途に利用できるような新たな π 共役拡張色素を合成し、その基本的物性を検討した。

4. 研究成果

(1) アセン類ジケトン前駆体の合成と半導体薄膜への変換、伝導度評価

① ペンタセンジケトン前駆体の溶液塗布とそれに続く光反応によるペンタセン薄膜作成を行い、その電界効果トランジスタ特性を測定した。有機半導体層上にマスクを用いて Au のソース電極、ドレイン電極を形成し、チャンネル長 $L=50\mu\text{m}$ 、チャンネル幅 $W=3\text{mm}$ の電界効果型トランジスタ素子を作製した。この素子の I_D-V_D 曲線を図 1 に示した。電荷移動度 $\mu=0.34\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ 、 $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ 比 2.0×10^6 という結果となった。

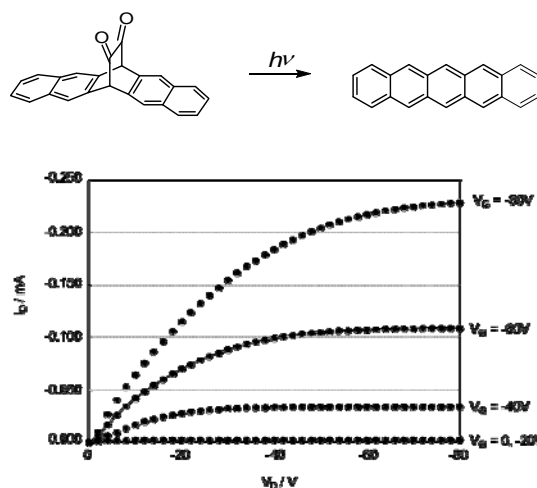


図 1 ジケトン前駆体の光反応と溶液塗布により作成した有機薄膜トランジスタの I_D/V_D プロット

② ペンタセンは酸素存在下で不安定なため、大気中で安定な種々のアセン系有機半導体のジケトン前駆体を合成し、その光反応の詳細について検討した (図 2, 3)。ペンタセンジケトンは酸素存在下で光反応すると、一重項酸素が付加する副反応が起こるが、テトラセンやアントラセン誘導体は、励起光を選択することで大気下でも定量的に変換反応を行うことができた。薄膜中での光反応についても同様である。また溶液塗布とそれに続く光反応で作成した膜において、 10^{-2} から 10^{-5} オーダーの移動度を示した。導電特性の測定は現在継続中である。

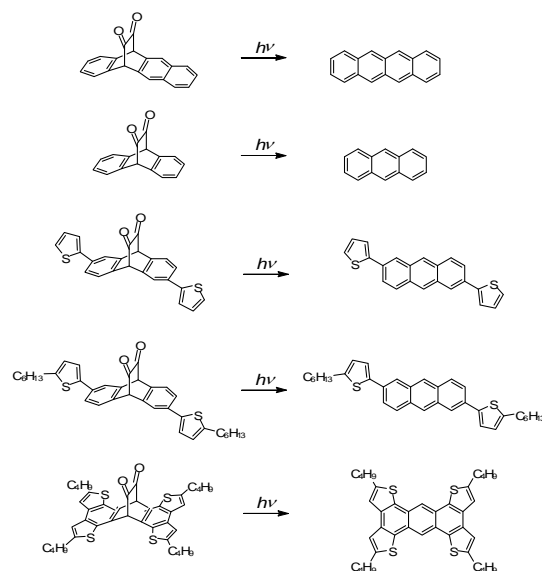


図 2 テトラセン及びアントラセン誘導体のジケトン前駆体の光反応

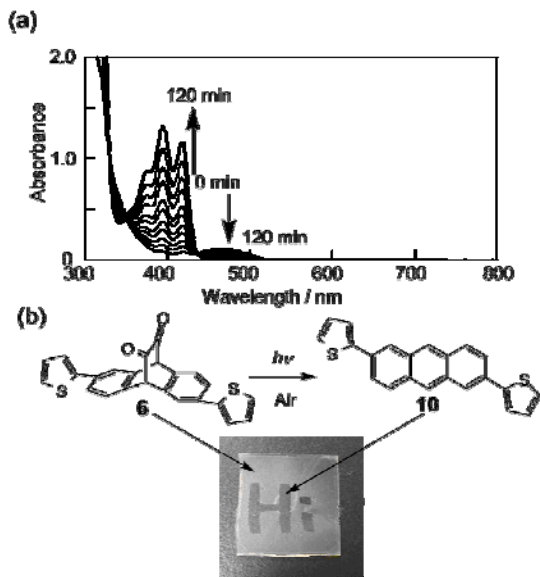


図2. (a)チオフェン連結アントラセンのジケトン前駆体のトルエン中での光反応とスピコート法により作成した薄膜の光反応. 反応はいずれも大気下.

(2) ポルフィリンのジケトン前駆体の合成と光反応

モノアンストラポルフィリンのジケトン前駆体(フリーベース体: **H₂P-DK**; 及びPd体: **PdP-DK**)を合成し, ポルフィリン部分を光励起することにより, 対応するモノアンストラポルフィリンへと変換することに成功した(スキーム2). ベンズニトリル中及びトルエン中で反応を行った結果, 光反応の量子収率は表1の様になり, トルエン中に比べ, ベンズニトリル中では反応の量子収率が低いことがわかった. 吸収及び蛍光スペクトル, 蛍光寿命, 蛍光量子収率, フェムト秒及びナノ秒過渡吸収スペクトル, サイクリックボルタンメトリー, 及びDFT計算を行い, フォトダイナミクスを詳細に検討した結果, ベンズニトリル中でのみポルフィリン部位からジケトン部位へと電子移動が競争的に起こるため光反応が遅くなることがわかった. この研究から, ポルフィリンのジケトン前駆体は低分子有機半導体の可溶性前駆体として有効であることが示唆された. (投稿中)

スキーム2

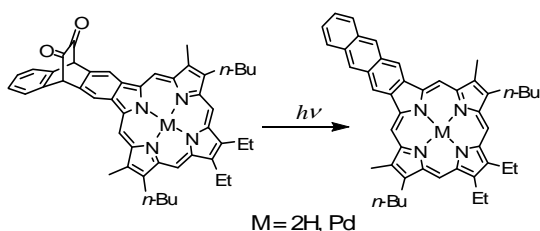


表1 光反応の量子収率

solvent	$\Phi_f / \%$			
	PhCN		TN	
excitation	Soret band	Q band	Soret band	Q band
H₂P-DK	0.029	< 0.001	0.44	< 0.001
PdP-DK	0.027	0.005	0.54	0.44

我々は, テトラアンストラポルフィリンやベンズポルフィセン, 平面型ベンズトリフィリンなど, これまでに報告例のない新しい色素の合成にも成功しており, 今後これら化合物の伝導度特性を詳細に検討し, ジケトン前駆体を組み合わせることで, さらに多くの光変換型有機薄膜半導体へと展開したい.

5. 主な発表論文等

(研究代表者, 研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 21 件)

- ① Organic Thin-Film Transistor from a Pentacene Photo Precursor, A. Masumoto; Y. Yamashita; S. Go; T. Kikuchi; H. Yamada; T. Okujima; N. Ono; H. Uno, *Jpn J. Appl. Phys.*, **2009**, 48, 051505/1-5.
- ② Synthesis, Structures, and Optical and Electrochemical Properties of Benzoporphycenes, D. Kuzuhara, J. Mack, H. Yamada, T. Okujima, N. Ono, N. Kobayashi, *Eur. J. Chem.*, 2009, in press.
- ③ Synthesis of 2,3-dihydrobenzo[1,4]dithiin-fused porphyrins, *Phosphorus*, G. Jin.; T. Okujima; Y. Hashimoto; H. Yamada; H. Uno; N. Ono, *Sulfur Silicon Relat. Elem.* 2009, in press.
- ④ Synthesis of mono-, di- and tribenzoporphyrins from their soluble precursors, T. Okujima; Y. Hashimoto; G. Jin; H. Yamada; N. Ono, *Heterocycles* **2009**, **77**, 1235-1248.
- ⑤ Absorption and Emission Properties of Acenaphthoporphyrins J. Nakamura, N. Ono, H. Yamada, T. Okujima. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2009, 505, 349-355.
- ⑥ 1-Aminoisoindoleasauseful \square -systemelongationunit T. Akiyama, H. Uoyama, T. Okujima, H. Yamada, N. Ono, H. Uno, *Tetrahedron* 2009, 65, 4345-4350.
- ⑦ A Facile One Pot Synthesis of meso-Aryl-Substituted [14]Triphyrin(2.1.1); Z.-L. Xue, Z. Shen, J. Mack, D. Kuzuhara; H. Yamada, T. Okuzima, N. Ono, X.-Z. You, N. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**, 16478-16479

- ⑧ Organic semiconductors based on small molecules with thermally or photochemically removable groups (Review) H. Yamada, T. Okujima, and N. Ono, *Chem. Commun.* **2008**, 2957-2974
- ⑨ Synthesis and Characterization of Tetraanthroporphyrins, H. Yamada, D. Kuzuhara, T. Takahashi, Y. Shimizu, K. Uota, T. Okujima, H. Uno, N. Ono *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2947-2950
- ⑩ Selective synthesis of 5-alkenyl-15-alkynyl-porphyrin and 5,15-dialkynyl-porphyrin by 2+2 acid-catalyzed condensation of dipyrromethane and TMS propynal. H. Yamada, K. Kushibe, S. Mitsuogi, T. Okujima, H. Uno, N. Ono, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4731-4733.
- ⑪ Soluble precursors of 2,3-naphthalocyanine and phthalocyanine for use in thin film transistors A. Hirao, T. Akiyama, T. Okujima, H. Yamada, H. Uno, Y. Sakai, S. Aramaki, N. Ono, *Chem. Commun.* **2008**, 4714-4716.
- ⑫ Synthesis of extremely soluble precursors of tetrabenzoporphyrins. T. Okujima, Y. Hashimoto, G. Jin, H. Yamada, H. Uno, and N. Ono, *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 2405-2411.
- ⑬ Photocurrent generation of benzoporphyrin films prepared by solution process. H. Yamada, N. Kamio, A. Ohishi, M. Kawano, T. Okujima, N. Ono. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2007**, *11*, 383-389.
- ⑭ Polycrystalline tetrabenzoporphyrin organic field-effect transistors with nanostructured channels. P. B. Shea, C. Chen, J. Kanicki, L.R. Pattison, P. Petroff, H. Yamada, N. Ono, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 233107/0-3.
- ⑮ Solution-processed polycrystalline copper tetrabenzoporphyrins thin-film transistors. P. B. Shea, L.R. Pattison, M. Kawano, C. Chen, J. Chen, P. Petroff, D. C. Martin, H. Yamada, N. Ono, J. Kanicki. *Synth. Metals*, **2007**, *157*, 190-197.
- ⑯ Synthesis of phthalocyanine fused with bicycle[2.2.2]octadienes and thermal conversion into naphthalocyanine. T. Akiyama, A. Hirao, T. Okujima, H. Yamada, H. Uno, and N. Ono, *Heterocycles*, **2007**, *74*, 835-843.
- ⑰ Effective photochemical synthesis of an air-stable anthracene-based organic semiconductor from its diketone precursor. H. Yamada, E. Kawamura, S. Sakamoto, Y. Yamashita, T. Okujima, H. Uno, N. Ono. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 7501-7504.
- ⑱ Novel one-pot synthesis of 5-alkenyl-15-alkynylporphyrins and their derivatisation to a butadiene-linked benzoporphyrin dimer. H. Yamada, K. Kushibe, T. Okujima, H. Uno, and N. Ono, *Chem. Commun.* 383-385, **2006**.
- ⑲ A New Synthesis of Tetra(quinoxalino) tetraazaporphyrin by retro Diels-Alder Reaction of a Soluble Precursor. T. Okujima, M. Kikuchi, H. Yamada, H. Uno, N. Ono, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2006**, *10*, 1197-1201.
- ⑳ Solution-processed nickel tetrabenzoporphyrin thin-film transistors. P. B. Shea, *J. Kanicki, L.R. Pattison, P. Petroff; M. Kawano, H. Yamada, N. Ono. *J. Appl. Phys.*, **2006**, *100*, 034502 0-7.
- 21 Synthesis of 4,7-Dihydro-2H-isoindole Derivatives via Diels-Alder Reaction of Tosylacetylene. T. Okujima, G. Jin, Y. Hashimoto, H. Yamada, H. Uno, N. Ono. *Heterocycles* **2006**, *70*, 619-626.
- [学会発表] (計 8 2 件)
- ① 塗布型低分子半導体の開発とエレクトロニクスへの応用 山田容子; 小野 昇 2009 年電子情報通信学会大会 (松山市, 愛媛大学) 2009.3.19
- ② 有機低分子半導体の光による高効率合成とデバイスへの応用 山田容子; SORST シンポジウム (2) フレキシブルデバイス/マテリアルの未来像 (東京, コクヨホール), 2009.2.12,13
- ③ 有機半導体の光による高効率合成とデバイスへの応用 山田容子; 第 4 回 SORST 横断デバイス物性研究会 (吹田市, 阪大) 2008.10.1
- ④ 光反応を利用した有機半導体の高効率合成と物性 山田容子 若手化学者のための化学道場 (徳島市, 眉山かんぼの宿) 2008.9.11.
- ⑤ Highly effective photochemical synthesis of organic semiconductors; Hiroko Yamada; Yuko Yamashita; Noboru Ono, 2007 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience (韓国慶州) 招待講演 2007.11.22-25.
- ⑥ Photochemical Synthesis of Organic Semiconductors Hiroko Yamada, 2th International Symposium on Integrated Molecular and Macromolecular Materials (北京) 招待講演 2007.10.25-28.
- ⑦ ジケトンポルフィリンの合成と光物性の研究 山田容子・村岸 優・葛原大軌・宇野英満・小野昇, 日本化学会第 8 9 春季年会(船橋市, 日本大学), 2009.3.27-30.
- ⑧ ノナセンの合成研究 勝田修平・山田容子 日本化学会第 8 9 春季年会 (船橋市, 日本大学), 2009.3.27-30.

- ⑨ Photochemical synthesis of acene compounds for organic electronics from diketone precursors, Hiroko Yamada, Yuko Yamashita, Hiroo Kawano, Noboru Ono, XXIII International Conference on Photochemistry; (ケルン市, ドイツ) 2007.7.29-8.3.
- ⑩ Synthesis and photochemistry of diketone precursor of tetracene, Yuko Yamashita, Hiroko Yamada, Noboru Ono, XXIII International Conference on Photochemistry; (ケルン市, ドイツ) 2007.7.29-8.3.
- ⑪ 谷本泰志・山田容子・小野昇, ピレン連結アントラセンの α ジケトン前駆体の合成と物性, 日本化学会第88回春季年会 (東京都, 立教大学) 2008.3.26-30.
- ⑫ 河野裕郎・山田容子・小野昇, アルキル鎖を持つチオフェンを導入したアントラセン可溶性前駆体の合成と物性, 日本化学会第88回春季年会 (東京都, 立教大学) 2008.3.26-30.
- ⑬ Photochemical Synthesis of Pentacene and its Derivatives, Hiroko Yamada, Yuko Yamashita, Sadaaki Sakamoto, Hidemitsu Uno, and Noboru Ono, XXIst IUPAC Symposium on Photochemistry, (京都市, 京都テルサ), 2006.4.2-7.
- ⑭ Photochemical Synthesis of Pentacene and Anthracene Derivatives, Hiroko Yamada,¹ Yuko Yamashita,¹ Emi Kawamura,¹ Sadaaki Sakamoto,¹ Hidemitsu Uno,² and Noboru Ono, The Seventh Symposium on Functional π Electron System, (大阪市 Grand Cube Osaka), 2006.5.15-20.
- ⑮ ペンタセンの光化学及び電気化学的合成 山田容子, 山下裕子, 小野昇, 大久保敬, 福住俊一, 電気化学会秋季大会, (同志社大学田辺キャンパス), 2006, 9, 14-15.
- ⑯ Photochemical synthesis of semiconducting acene compounds from diketone precursors Hiroko Yamada, Yuko Yamashita, Hiroo Kawano, Tetsuo Okujima, Hidemitsu Uno, Noboru Ono, 国際有機電子移動化学シンポジウム, (神奈川・慶応大学), 2007.1.7-10,
- ⑰ ポルフィリン連結アントラセンの α ジケトン前駆体の合成と物性 谷本泰志, 高橋哲郎, 山田容子, 小野昇, 第87回日本化学会春季年会 (吹田市, 関西大学) 2007.3.25-28

[図書] (計 3件)

- ① 山田容子, 小野昇, 低分子有機半導体材料の開発, 『有機薄膜太陽電池の高効率化と耐久性向上』(分担執筆)サイエンス&テクノロジー株式会社 2009, 123-159.

- ② 山田容子, 小野昇, 荒牧晋司, 変換型半導体材料の開発とその応用『低分子有機半導体の高性能化(仮題)』(分担執筆)サイエンス&テクノロジー株式会社 2009, In Press.
- ③ H. Yamada, T. Okujima, N. Ono, Supramolecules Based on Porphyrins *Top Heterocycl Chem* (分担執筆) Springer-Verlag 2008, 123-159.

[産業財産権]

○出願状況 (計 3件)

名称: ポルフィセン及びその製造法, フィルム, 半導体材料, 蛍光色素並びに太陽電池
発明者: 山田容子; 奥島鉄雄; 小野昇; 葛原大軌
権利者: 三菱化学株式会社・国立大学法人愛媛大学
種類: 特願
番号: 2008-245760
出願年月日: 平成20年9月25日
国内外の別: 国内

名称: 半導体素子の製造方法
発明者: 榎本 茜, 菊池憲裕, 小野昇, 宇野英満, 中島容子
権利者: キヤノン株式会社, 国立大学法人愛媛大学
種類: 特願
番号: 2007-232091
出願年月日: 平成19年8月31日
国内外の別: 国内

名称: 半導体素子の製造方法
発明者: 榎本 茜, 小野昇, 宇野英満, 中島容子
権利者: キヤノン株式会社, 国立大学法人愛媛大学
種類: 特願
番号: 2006-352555
出願年月日: 平成18年12月27日
国内外の別: 国内

[その他]

[解説記事] (2件)

- ① 前駆体を利用した溶液塗布型有機低分子半導体の開発 山田容子 化学工業 2009, 60, 4, 306-311.
- ② 可溶性前駆体の光反応による有機半導体の高効率合成 山田容子 光化学協会誌 2008, 39, 3, 209-213.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田容子 (YAMADA HIROKO)

愛媛大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：20372724

(2)研究分担者

該当無し

(3)連携研究者

該当無し