

機関番号：13903

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20550037

研究課題名 (和文) 環境に調和した有機トランジスタ作製プロセスの開発

研究課題名 (英文) STUDIES ON AN ECOLOGICAL FILM-FORMATION TECHNOLOGY
IN THE STUDY OF ORGANIC SEMICONDUCTORS

研究代表者

小野 克彦 (ONO KATSUHIKO)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：20335079

研究成果の概要 (和文)：本研究では、有機トランジスタの作製法として、空気中の酸素と太陽光エネルギーを利用した溶液プロセスの開発を目指した。ジチエニルペンタセンは、太陽光により溶存酸素と反応して酸素付加体を与えた。この反応はほぼ定量的に進行するが、その反応速度定数は置換基の種類に依存していた。得られた酸素付加体に UV 光を照射するとペンタセン誘導体が再生した。この脱酸素反応が薄膜で進行することを調査し、環境調和型プロセスの構築を検討した。

研究成果の概要 (英文)：The exposure of solutions of 6,13-dithienylpentacenes to sunlight in air afforded their endoperoxides. The solutions and thin films of the endoperoxides were irradiated with UV light to reproduce the 6,13-dithienylpentacenes. These conversions are of interest as an ecological film-formation technology in the study of organic semiconductors.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

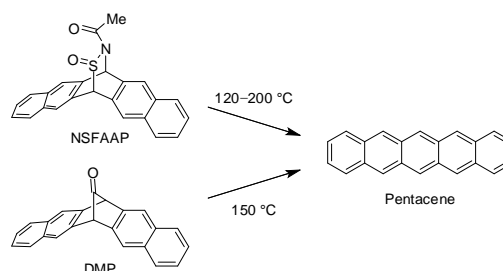
科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：有機導体、半導体物性、構造・機能材料、先端機能デバイス、環境技術

1. 研究開始当初の背景

有機トランジスタの開発において、ペンタセン前駆体の合成研究が注目されている。これは、溶液プロセスに適した半導体材料の開発がこの分野で強く求められているためである。スキーム 1 に示す NSFAAP は、Afzali らによって開発されたペンタセン前駆体である (*J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8812)。この溶液から作製した薄膜を窒素雰囲気下 120–200 °C で 5–15 分間加熱処理すると、ペンタセン薄膜が生成する。同様にシリコン基板上にペンタセンを製膜してトランジスタを作製すると、高い半導体移動度 (文献値 0.8

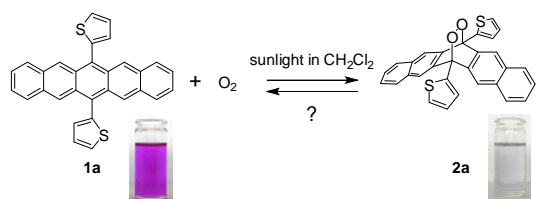
$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) が観測された。また、DMP は Wu と Chow らによって開発されたペンタセ



スキーム 1. ペンタセン前駆体の熱分解反応：NSFAAP と DMP

ン前駆体である (*Chem. Commun.* **2007**, 1065)。これを 150 °C で加熱処理すると定量的にペンタセンが生成した。DMP では、熱分解時に放出されるガスが一酸化炭素だけである点の特徴である。

一方、Nuckolls らはジチエニルペンタセン **1a** を合成し (スキーム 2)、真空蒸着法で製膜した素子で高い半導体移動度 ($0.10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) を報告した (*J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1340)。我々は時を同じくして化合物 **1a** を合成していたため、新たに溶液プロセスへの展開を考えた。光存在下でペンタセン類が溶存酸素と反応して酸素付加体 (例えば **2a**) を与えることは古くから知られていた。そこで、これをペンタセン前駆体 (**2a**) の合成反応に利用することを考案した。この反応では、空気中の酸素が反応試薬として、太陽光が光源として使用できる。また、逆反応で無害な酸素だけが放出される利点もある。つまり、この酸素付加体 **2a** をペンタセン誘導体 **1a** の前駆体に利用できれば、環境に調和したトランジスタ作製プロセスが完成する。本研究課題では、以下に示す調査を行った。



スキーム 2. ジチエニルペンタセン **1a** と酸素付加体 **2a** の変換反応

2. 研究の目的

本研究では、ジチエニルペンタセン類と酸素との光付加反応について速度論を用いて解析する。これにより光付加反応を制御している構造因子を明らかにし、付加体合成に関する基礎データを収集する。また、酸素付加体の単結晶 X 線構造解析を行い、分子構造を調査する。さらに、UV 光や熱による酸素付加体の分解反応を調べ、ペンタセン誘導体の効率的な発生方法を探索する。特に溶液プロセスでは、薄膜での変換反応がカギとなる。そこで、これについて詳細に調べる。一方、酸素付加体の分子構造が分解反応に及ぼす要因を考察し、塗布型有機半導体を目指した分子設計指針を得る。

3. 研究の方法

(1) スキーム 2 で見られるように、ペンタセン骨格に由来する紫色が酸素付加により消失する。この反応過程を調査するためにペンタセン誘導体の UV-vis スペクトルを測定し、

経時変化から一次反応速度定数 (k) を求めた。また、置換基の種類と k との相関を調査した。

(2) ペンタセン誘導体と酸素との光付加反応を $^1\text{H NMR}$ スペクトルで追跡し、変換率を調べた。また、スケールアップにおいて太陽光を用いた光付加反応を行い、酸素付加体を単離した。

(3) 酸素付加体の分子構造を調査するために単結晶 X 線構造解析を行った。特に、酸素原子とチオフェン環との分子内空間配置に着目し、置換基の種類による効果を調べた。

(4) X 線構造解析で得られた分子座標を用いて B3LYP/6-31G(d) 分子軌道計算を行い、生成熱を求めた。同じ組成から成る酸素付加体の生成熱を比較することで、置換基の種類によるひずみエネルギーを評価した。

(5) 酸素付加体の脱酸素反応を調査した。NMR チューブ内に酸素付加体の重水素化デカリン溶液を調製し、アルゴンで脱気置換した。これに UV 光 (波長 254 nm, 15 W × 6) を 10 分間照射して $^1\text{H NMR}$ スペクトルを測定した。内部標準を使って原料と生成物のピーク面積比から収率を算出した。熱による脱酸素反応は次の様に行った。NMR チューブ内で重水素化デカリン溶液を調製し、これを 170 °C で 10 分間加熱した。 $^1\text{H NMR}$ スペクトルを測定して収率を算出した。

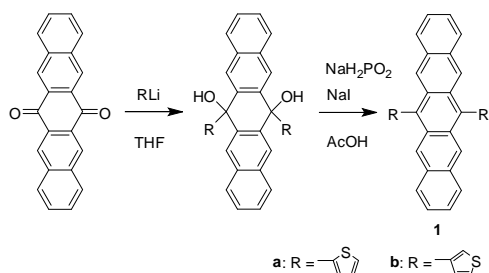
(6) 薄膜状態での脱酸素反応を調査した。酸素付加体のジクロロメタン溶液をガラス基板上に塗布して薄膜を作製した。これに UV ランプ (波長 254 nm, $610 \mu\text{W cm}^{-2}$) を 8 分間照射した。その後、ジクロロメタンに溶解して UV-vis スペクトルを測定した。ペンタセン骨格に由来する 450–650 nm の吸収帯を調査した。

(7) チオフェンの代わりにビチオフェンを置換基とする化合物 **1c** を合成した。この電子物性や酸素付加反応を調査し、化合物 **1a** と比較した。これにより、 π 電子系が拡張した影響を調べた。

4. 研究成果

(1) 化合物 **1a, b** をスキーム 3 に示す方法で合成した。どちらも紫色結晶として得た (**1a**: 融点 $> 300 \text{ }^\circ\text{C}$, **1b**: 融点 $> 296 \text{ }^\circ\text{C}$)。これらの UV-vis スペクトルを図 1 に示した。450–650 nm の波長領域でペンタセン骨格の特徴的な吸収帯が観測された。これらの溶液を室内灯の下で放置するとペンタセン骨格の吸収帯が減少し、20 分間後にこれらの吸収帯がほぼ消失した。この退色速度は一次反応速度式に従い、速度定数 (k) は $1.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (**1a**) と $2.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (**1b**) であった。この現象はペン

タセンと溶存酸素との光付加反応に基づいており、溶存酸素の濃度が大過剰なため一次反応として観測された。



スキーム 3. ジチエニルペンタセン **1a,b** の合成経路

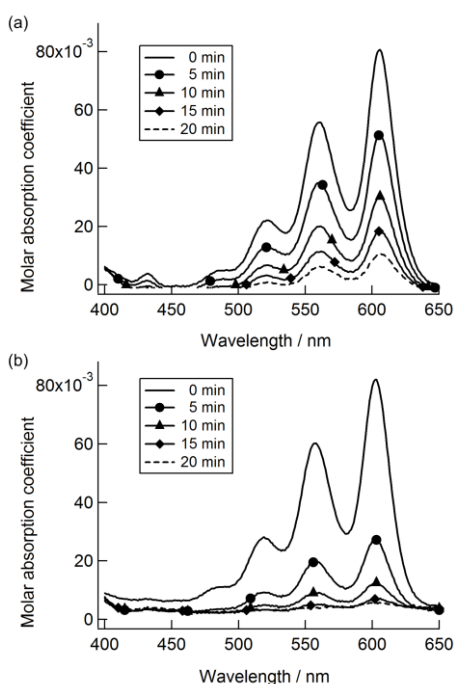


図 1. 光存在下における UV-vis 吸収スペクトルの経時変化： (a) **1a**, (b) **1b**

(2) ^1H NMR スペクトルで **1a,b** の反応を追跡した結果、酸素付加体が単一物質として生成した (スキーム 2)。これは、光酸素付加反応が定量的 (収率 100%) に進行することを示している。そこで、試料 100 mg を含むジクロロメタン溶液 (100 mL) をパイレックス容器に入れ、太陽光に二時間暴露した。この結果、酸素付加体 **2a,b** を収率 81% と 80% でそれぞれ単離した。

(3) 酸素付加体 **2a,b** の分子構造を調査するために X 線構造解析を行った。ベンゼンあるいはトルエンから再結晶することで、測定に良好な単結晶を得た。化合物 **2a** の分子構造を図 2a に示した。チオフェンの硫黄原子が酸素原子を両側から挟み込んだ構造が観察され

た。また、 $\text{S}\cdots\text{O}$ 接触 (2.71, 2.78 Å) はファンデルワールス半径の和 (3.32 Å) よりも小さく、二つのチオフェン環は少し傾いていた。一方、化合物 **2b** では、二つの構造 (図 2b,c) のディスオーダーとして解析された。両者とも二つのチオフェン環が両側から酸素原子を挟んでおり、 $\text{C}\cdots\text{O}$ 接触 (2.62–2.69 Å) が観測された。この $\text{C}\cdots\text{O}$ 距離はファンデルワールス半径の和 (3.22 Å) よりも接近しているが、化合物 **2b** の方がチオフェン環の傾き角は小さかった。この結果、化合物 **2a** は **2b** と比較して大きなひずみエネルギーを保有していると考えられる。

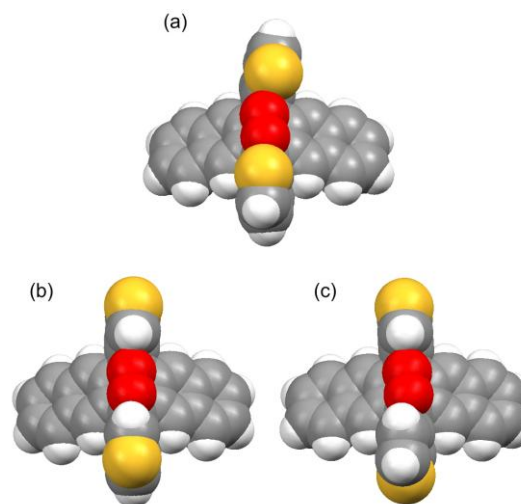


図 2. X 線構造解析による分子構造 (空間充填モデル)： (a) 化合物 **2a**, (b, c) 化合物 **2b** のディスオーダー構造

(4) 上述したひずみエネルギーを調査する目的で、B3LYP/6-31G(d)分子軌道計算を行った。化合物 **2a** と **2b** の生成熱を算出し、両者の値を比較した。この結果、**2a** の方が **2b** と比べて $9.00 \text{ kcal mol}^{-1}$ あるいは $8.47 \text{ kcal mol}^{-1}$ だけ不安定であり、**2a** は大きなひずみエネルギーを保有することが分かった。光酸素付加反応で **1a** の速度定数 (k) が **1b** の値より小さい原因として、このひずみエネルギーが考えられる。

(5) 酸素付加体の脱酸素反応を調査した。化合物 **2a** のデカリン溶液をアルゴンで脱気置換したのち、これに UV 光 (波長 254 nm) を 10 分間照射した。溶液の色が無色から紫色に変化し、ペンタセン **1a** が生成した。 ^1H NMR による解析から、 $\text{2a} \rightarrow \text{1a}$ の変換率は 44% であった。また、**2a** のデカリン溶液を 170°C で 10 分間加熱した場合、**1a** が収率 30% で生成した。一方、**2b** の溶液に UV 光を照射した場合、変換率は 14% であった。この結果、**2a** は **2b** と比較して脱酸素反応が進行しやすい。

脱酸素反応の変換率を改善するには、ひずみエネルギーの高い酸素付加体を分子設計することが重要と考えられる。

(6) 溶液プロセスで半導体層を作製する場合、薄膜で **2**→**1** の脱酸素反応が進行する必要がある。そこで、酸素付加体の塗布薄膜を作製し、UV ランプ（波長 254 nm）を 8 分間照射した。これを UV-vis スペクトルで調べた結果、**2a,b** どちらの場合も **1a,b** のペンタセン骨格に由来する吸収帯が観測された（図 3）。現在、薄膜での変換率を調査中であり、溶液中の値と比較検討する予定である。

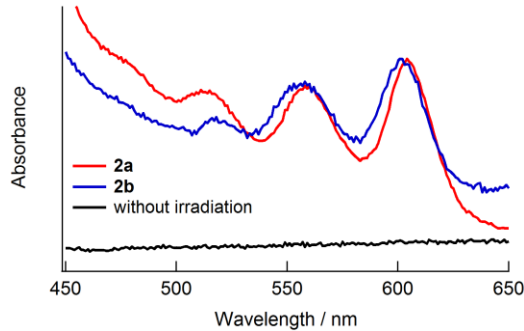
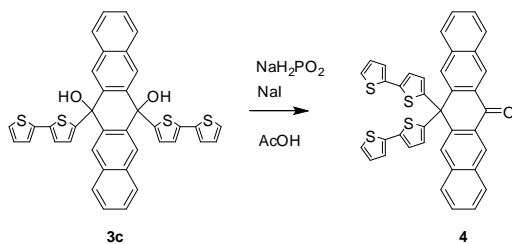
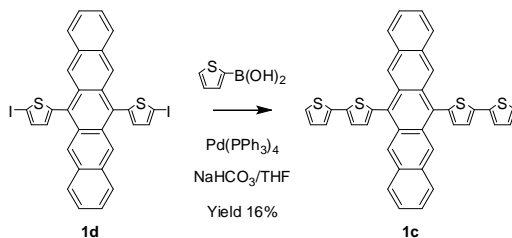


図 3. 酸素付加体 **2a,b** の薄膜に UV 光を照射した後の UV-vis 吸収スペクトル：照射後の **2a** (—) と **2b** (—)、照射前の **2a** (—)

(7) 置換基の π 電子系を拡張する目的で、ピチオフェンを置換したペンタセン誘導体 (**1c**) の合成研究を行った。この合成経路はスキーム 3 と同様にジオール体 **3c** を経由して **1c** を作製するものであった。しかし、ピチエニル基の転位反応が生じて化合物 **4** が得られた（スキーム 4）。そこで、スキーム 5 のようにペンタセン **1d** を合成し、これとホウ素試薬とのスズキ反応で目的物質 **1c** を得た。



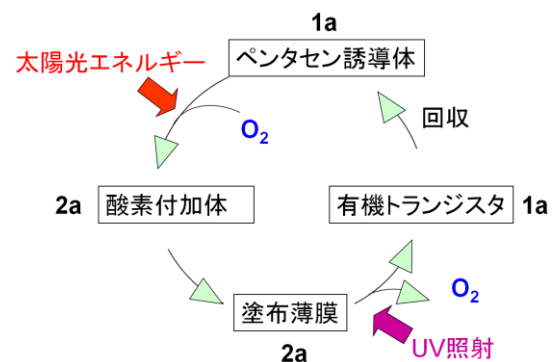
スキーム 4. 拡張ペンタセン誘導体 **1c** の合成時に生じた **3c**→**4** の転位反応



スキーム 5. 拡張ペンタセン誘導体 **1c** の合成

化合物 **1c** の UV-vis 吸収スペクトルにおいて、ペンタセン骨格に由来する吸収帯が観測された。この極大値は **1a** の値とほぼ同じ波長領域で観測された。一方、光存在下でスペクトル強度の経時変化を調査した結果、一次反応速度定数 (k) $7.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ を得た。この値は **1a** の 24 分の 1 に相当し、 π 電子系が拡張することで光酸素付加反応が大幅に遅くなった。現在、**1c** の酸素付加体 (**2c**) の単離を試みており、**2a** と同様に UV 光による分解反応を調べる予定である。

(8) 本研究課題について、これまでの成果を以下にまとめる。これらの結果は、スキーム 6 に示す「環境調和型トランジスタ作製サイクル」として、溶液プロセスの要素技術になる。ペンタセン誘導体 **1** は、光存在下で溶存酸素と反応して酸素付加体 **2** を与えた。この光反応は定量的に進行するが、その一次反応速度定数 (k) は置換基の種類に依存して変化した。化合物 **1a,b** では、太陽光の照射により酸素付加体 **2a,b** が高収率で単離された。酸素付加体 **2a,b** のデカリン溶液に UV 光を 10 分間照射すると、ペンタセン **1a,b** がそれぞれ収率 44% と 14% で発生した。さらに、化合物 **2a,b** は有機溶媒への溶解度が高く、塗布法で薄膜を作製することができた。この薄膜に UV 光を 8 分間照射すると、ペンタセン **1a,b** が生成した。この薄膜でトランジスタ特性が発現するか確認すべき課題は残されている。仮に、UV 光による脱酸素反応が良好に進行すれば、空気中の酸素と太陽光エネルギーを使ってペンタセン誘導体を循環させるサイクルができる。今後、ひずみエネルギーが高い酸素付加体を開発するなど改良を重ね、環境に調和した有機トランジスタ作製プロセスの完成を目指す。



スキーム 6. 環境調和型トランジスタ作製サイクル

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 13 件)

- ① K. Ono, A. Nakashima, Y. Tsuji, T. Kinoshita, M. Tomura, J. Nishida, and Y. Yamashita, "Synthesis and Properties of Terthiophene and Bithiophene Derivatives Functionalized by BF₂ Chelation: A New Type of Electron Acceptor Based on Quadrupolar Structures" *Chem.-Eur. J.* **2010**, *16*, 13539–13546. 査読有
- ② K. Ono, T. Yamaguchi, and M. Tomura, "Structure and Photovoltaic Properties of (*E*)-2-Cyano-3-[4-(diphenylamino)phenyl]-acrylic Acid Substituted by *tert*-Butyl Groups" *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 864–866. 査読有
- ③ K. Ono, J. Hashizume, H. Yamaguchi, M. Tomura, J. Nishida, and Y. Yamashita, "Synthesis, Crystal Structure, and Electron-Accepting Property of the BF₂ Complex of a Dihydroxydione with a Perfluorotetracene Skeleton" *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4326–4329. 査読有
- ④ K. Ono, O. Tokura, and M. Tomura, "(3*Z*,3'*Z*)-3,3'-(Ethane-1,2-diylidene)bis-[isobenzofuran-1(3*H*)-one]" *Acta Crystallogr.* **2009**, *E65*, o2118. 査読有
- ⑤ K. Ono, K. Tsukamoto, and M. Tomura, "5,5'-Di-4-pyridyl-2,2'-(5-*tert*-butyl-*m*-phenylene)bis(1,3,4-oxadiazole)" *Acta Crystallogr.* **2009**, *E65*, o1873. 査読有
- ⑥ K. Ono, K. Nakagawa, and M. Tomura, "1,4-Bis[(3,5-dimethoxyphenyl)ethynyl]benzene" *Acta Crystallogr.* **2009**, *E65*, o346. 査読有
- ⑦ K. Ono, K. Tsukamoto, R. Hosokawa, M. Kato, M. Suganuma, M. Tomura, K. Sako, K. Taga, and K. Saito, "A Linear Chain of Water Molecules Accommodated in a Macrocyclic Nanotube Channel" *Nano Lett.* **2009**, *9*, 122–125. 査読有
- ⑧ K. Ono, H. Yamaguchi, K. Taga, K. Saito, J. Nishida, and Y. Yamashita, "Synthesis and Properties of BF₂ Complexes to Dihydroxydiones of Tetracene and Perylene: Novel Electron Acceptors Showing n-Type Semiconducting Behavior" *Org. Lett.* **2009**, *11*, 149–152. 査読有
- ⑨ K. Ono, M. Tomura, and K. Saito, "5,5-Bis(4-methoxyphenyl)-2,8-bis[3-(trifluoromethyl)phenyl]-5*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dipyridine" *Acta Crystallogr.* **2008**, *E64*, o2183. 査読有
- ⑩ K. Ono, K. Tsukamoto, M. Tomura, and K. Saito, "1,4-Bis[(2,6-dimethoxyphenyl)ethynyl]benzene" *Acta Crystallogr.* **2008**, *E64*, o1069. 査読有
- ⑪ K. Ono and K. Saito, "Chemistry and

Applications of 4,5-Diazafluorenes" *Heterocycles* **2008**, *75*, 2381–2413. 査読有

- ⑫ K. Ono, H. Ito, A. Nakashima, M. Uemoto, M. Tomura, and K. Saito, "Synthesis and Properties of Naphthalene Trimers Linked by 1,3,4-Oxadiazole Spacers" *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 5816–5819. 査読有
- ⑬ K. Ono, T. Hiei, M. Tajika, K. Taga, K. Saito, M. Tomura, J. Nishida, and Y. Yamashita, "Synthesis of 6,13-Dithienyl-pentacenes by Photolysis of Their Endoperoxides" *Lett. Org. Chem.* **2008**, *5*, 522–526. 査読有

〔学会発表〕 (計 34 件)

- ① 橋詰純子, 他「BF₂ キレートしたキナクリドンキノン誘導体の合成と性質」日本化学会第91春季年会、2011年3月27日、神奈川大学.
- ② 中島章裕, 他「1,3-ジケトンホウ素錯体を電子アクセプタユニットに用いたチオフェン類の合成と性質」日本化学会第91春季年会、2011年3月27日、神奈川大学.
- ③ 橋詰純子, 他「BF₂ キレートしたキナクリドンキノン誘導体の合成と性質」第41回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2010年11月7日、豊橋技術科学大学.
- ④ 中島章裕, 他「オリゴチオフェン骨格を有する BF₂ 錯体の合成と物性」第41回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2010年11月7日、豊橋技術科学大学.
- ⑤ 橋詰純子, 他「BF₂ キレートしたキナクリドンキノン誘導体の合成と性質」第21回基礎有機化学討論会、2010年9月10日、名古屋大学.
- ⑥ 小野克彦, 他「ジフルオロボロンによるチオフェン誘導体の機能化と n 型有機半導体の開発」第21回基礎有機化学討論会、2010年9月10日、名古屋大学.
- ⑦ 橋詰純子, 他「BF₂ でキレートしたキナクリドンキノン誘導体の合成と性質」日本化学会第90春季年会、2010年3月26日、近畿大学.
- ⑧ 中島章裕, 他「1,3-ジケトンホウ素錯体を電子アクセプタユニットに用いたオリゴチオフェンの合成と性質」日本化学会第90春季年会、2010年3月26日、近畿大学.
- ⑨ Akihiro Nakashima, *et al.* 「Synthesis and Properties of Terthienyl and Bithienyl Compounds Functionalized by BF₂ Chelation: New Electron Acceptors of Boron Complexes」IKCOC-11、2009年11月10日、京都.

- ⑩ Junko Hashizume, *et al.* 「Synthesis, Crystal Structure, and Electron-Accepting Properties of BF_2 Complexes of Dihydroxydiones with Tetracene Skeletons」 IKCOC-11、2009年11月10日、京都.
- ⑪ 中島章裕, 他「オリゴチオフェン骨格を有する BF_2 錯体の合成と物性」第40回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2009年11月8日、岐阜大学.
- ⑫ 橋詰純子, 他「テトラセン骨格を有する BF_2 錯体の合成と n 型半導体特性」第40回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2009年11月8日、岐阜大学.
- ⑬ 小野克彦, 他「超分子ナノチューブに包接された水一次元ネットワークの構造と性質」第20回基礎有機化学討論会、2009年9月29日、群馬大学.
- ⑭ Katsuhiko Ono, *et al.* 「A Linear Chain of Water Molecules Accommodated in a Macrocyclic Nanotube Channel」 ISNA-13、2009年7月21日、ルクセンブルク.
- ⑮ 塚本健一, 他「マクロサイクルの自己組織化による超分子ナノチューブの合成と光学的特性」日本化学会第89春季年会、2009年3月29日、日本大学.
- ⑯ 中島章裕, 他「1,3-ジケトンホウ素錯体を電子アクセプタユニットに用いたオリゴマーの合成と性質」日本化学会第89春季年会、2009年3月29日、日本大学.
- ⑰ 山口裕之, 他「 BF_2 でキレートしたパーフルオロナフタセン誘導体の合成と性質」日本化学会第89春季年会、2009年3月27日、日本大学.
- ⑱ 中川剛基, 他「1,4-ビス[(ジメトキシフェニル)エチニル]ベンゼンの結晶構造」第19回基礎有機化学討論会、2008年10月5日、大阪大学.
- ⑲ 山口裕之, 他「 BF_2 でキレートしたパーフルオロテトラセン誘導体の合成と性質」第19回基礎有機化学討論会、2008年10月3日、大阪大学.
- ⑳ 塚本健一, 他「マクロサイクルの自己組織化による超分子ナノチューブの作製」第19回基礎有機化学討論会、2008年10月3日、大阪大学.

その他 14 件

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

[その他]

研究室ホームページ

<http://www.ach.nitech.ac.jp/~physchem/>

ono/index.htm

研究者データベースシステム

http://researcher.nitech.ac.jp/html/84_ja.html

6. 研究組織

(1)研究代表者

小野 克彦 (ONO KATSUHIKO)
名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：20335079
(H21→H22)

斉藤 勝裕 (SAITO KATSUHIRO)
名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：00089096
(H20)

(2)研究分担者

小野 克彦 (ONO KATSUHIKO)
名古屋工業大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：20335079
(H20)