

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550162

研究課題名（和文） 新規な含窒素複素環化合物を活用した有機エレクトロニクスの研究

研究課題名（英文） Research of organic electronics using novel nitrogen heterocyclic compounds

研究代表者

西田 純一（NISHIDA JUNICHI）

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・助教

研究者番号：70334521

研究成果の概要（和文）：

本研究では、アミン系縮合剤の優れた反応性を利用して新規な含窒素複素環化合物の創出を行った。窒素原子を含んだ π 共役化合物は強い電子供与性または受容性を示し、分極構造に由来した特異な物性及び分子間相互作用を与える。これらの酸化還元電位測定及び発光特性を含めた基礎溶液物性を検討し、さらに長所を生かした有機デバイスの作製を行った。窒素原子とホウ素原子を含むジアザボロール誘導体が電界効果トランジスタ(FET)の p-型の半導体として活用できることを明らかにした。ジアザボロールをキノンと縮環させることで、平面三配位ホウ素骨格を含んだ n-型半導体の開発に成功した。ジケトピロロピロール誘導体が、水素結合のネットワークを形成する場合に電子輸送性が改善されることを明らかにした。C=N 二重結合を有するジインデノピラジンジオン誘導体が強い電子受容性を示し、素子の駆動電圧の小さい n-型 FET 特性を与えた。トリフルオロメチル基が導入された非対称型のフェニルイミド化合物が対称心のない結晶構造を与え、機械的刺激により発光するトリボルミネッセンスを示すことを見出した。

研究成果の概要（英文）：

In this work, novel nitrogen heterocyclic compounds were designed and synthesized for application to organic electronic devices. π -Conjugated compounds having nitrogen atoms have good electron-donating or accepting properties and afford unique physical properties and intramolecular interactions owing to polarized structures. Optical and electrochemical properties in solution and solid state were investigated. Organic electronic devices were prepared by using these compounds. Diazaboroles containing nitrogen and boron atoms work as p-type semiconductors in Field-Effect Transistors (FET). Diazaboroles fused with a quinone unit work as n-type semiconductors in FET devices. Dioxapyrrolopyrrole derivatives show good electron-transporting properties, when they form hydrogen-bonding networks. Diindenopyrazinedione derivatives with C=N double bonds have low LUMO energy level and give low threshold voltages of FET characteristics. N-Phenylimide derivatives with a trifluoromethylphenyl group at the phenyl group form noncentrosymmetric molecular arrangement and show triboluminescence (TL).

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2011年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
年度			0
年度			0
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：有機半導体デバイス・有機合成化学

1. 研究開始当初の背景

有機発光素子(OLED)、有機電界効果トランジスタ(OFET)、有機太陽電池等の有機デバイスを主軸とした有機エレクトロニクスの研究が注目されている。有機デバイスは、軽量化、安価な製造プロセス、フレキシブル化が容易、資源の制約が少ない等の利点を有しており、資源が少ない日本が最も力を注ぐべき研究の一つと考えられる。これらの有機エレクトロニクスを支えているのは有機化合物（特に π 電子化合物）であり、これらの基礎的な研究及び新規な化合物の創出が有機デバイスの将来発展に必要であると考えられる。

一方、有機デバイスへの応用を志向した有機 π 電子化合物の分子設計に典型元素（B, N, O, S, P, Se 等）を巧みに利用した研究が国内外で注目されている。代表的な有機半導体であるペンタセンは通常化学反応に不安定であるが、その縮環型の骨格構造に硫黄原子[JACS., 2007, 129, 2224] もしくは、窒素原子[JACS., 2007, 129, 9125] を導入させた化合物は高い化学的安定性を有する優れた半導体として働くことが報告されている。また典型元素を導入することで電気化学的に活性化有機化合物を容易に合成することが可能であり、典型元素を利用した新規な化合物の開発は有機化学の大きな柱の一つに成長している。このような背景の下で、申請者らは窒素原子が可能にする特異な π 電子構造の開拓を行い、高性能な有機デバイスを実現することを研究目的とした。

2. 研究の目的

典型元素を巧みに利用した有機 π 電子化合物の開発とそれらを用いた有機エレクトロニクス研究が注目を集めている。炭素間の骨格形成反応と相補的に、典型元素を土台とした縮合反応によって新規な π 電子骨格を創出することができる。本研究では、アミン系縮合剤の優れた反応性を利用して新規な含窒素複素環化合物の創出を行う。窒素原子を含んだ π 共役系は強い電子供与性または受容性を示し、分極構造に由来した独自の分子間相互作用を与える。これらの化合物の基礎物性を検討し、さらに長所を生かした有機デバイスの作製を行う。素子特性評価には主にOFETを用い、その特性改善を図ると共に、OLEDや有機太陽電池への応用も合わせて検討する。

3. 研究の方法

本研究ではアミン系縮合剤の優れた反応性を利用して、窒素を含んだ新規な複素環化合物を創出することを計画する。特に、(1)含窒素共役系の特徴の一つである電子受容性を利用した極限まで低いLUMOレベルを有する化合物の開発、(2)アミン系縮合剤とホウ素やリン等の他の典型元素を反応させた新規な複素環化合物の開発、(3)電気化学的に活性化キノイド型の化合物に窒素原子を導入した化合物の合成、(4)含窒素複素環の反応を土台とした π 電子ネットワークと環状化合物の合成を行う。酸化還元電位測定を含めた溶液物性の検討を行い、さらに単結晶のX線構造解析から得られる分子配列情報と固体

物性との相関について研究する。OFET デバイスを作製して、薄膜でのキャリア移動度評価を行い、さらに閾値電圧、大気安定性についての考察を行う。

4. 研究成果

本研究では、アミン系縮合剤の優れた反応性を利用して新規な含窒素複素環化合物の創出を行った。窒素原子を含んだ π 共役化合物は強い電子供与性または受容性を示し、分極構造に由来した特異な物性及び分子間相互作用を与えるが、これらの化合物の酸化還元電位測定及び発光特性を含めた基礎溶液物性を検討し、さらに長所を生かした有機デバイスの作製を行った。窒素原子とホウ素原子を含んだジアザボロール環を有する複素環化合物を合成し、これらが非常に高い分子平面性と対称性を有することをX線結晶構造解析から明らかにしている。分子はヘリングボーン型に配列し、固体状態で強く青色に発光する。これらの化合物を用いて電界効果トランジスタ (FET) を作成し、比較的に高いホール移動度の p-型の半導体として働くことを初めて見出し、論文として報告した。一方、ジアザボロールをキノンと縮環させることで、平面三配位ホウ素骨格を含んだ n-型半導体の開発に成功した。これらの化合物は固体中水素結合を利用した整ったネットワークを形成していたが、電子輸送のパスの形成のために重要であると考えられた。水素結合のネットワークはジケトピロロピロール骨格が導入された化合物でも観察された。加熱することで水素結合を形成する化合物を設計し、電子輸送性が改善されることを報告した。C=N 二重結合有する含窒素複素環化合物は電子受容性を示すが、インデノフルオリンジオンの中心のベンゼン環を含窒素のピ

ラジン環に置き換えたジインデノピラジンジオン構造を有する化合物はより強い電子受容性を示し、素子の駆動電圧の小さい優れた n-型 FET 特性を与えた。非対称型のフェニルイミド化合物を用いた研究では、トリフルオロメチル基が導入された化合物が対称心のない結晶構造を与え、これらの化合物が機械的刺激によった発光するトリボルミネセンスを示すことを見出し、論文として報告した。

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 18 件) すべて査読有。

1) T. Kono, T. N. Murakami, J. Nishida, Y. Yoshida, K. Hara, Y. Yamashita, Synthesis and Photo-Electrochemical Properties of Novel Thienopyrazine and Quinoxaline Derivatives, and Their Dye-Sensitized Solar Cell Performance, *Org. Electronics*, **13**(12), 3097-3101, (2012).

DOI: 10.1016/j.orgel.2012.09.005

2) S. Chen, Y. Zhao, A. Bolag, J. Nishida, Y. Liu, Y. Yamashita, Solution-processed and Air-stable n-Type Organic Thin-Film Transistors Based on Thiophenefused Dicyanoquinonediimine (DCNQI) Derivative, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **4**(8), 3994-4000, (2012).

DOI: 10.1021/am300822z

3) Y. Suna, J. Nishida, Y. Fujisaki, Y. Yamashita, Ambipolar Behavior of Hydrogen-Bonded Diketopyrrolopyrrole-thiophene Cooligomers Formed from Their Soluble Precursors, *Org. Lett.*, **14**(13), 3356-3359, (2012).

DOI: 10.1021/ol3013364

4) J. Nishida, S. Tsukaguchi, Y. Yamashita, Synthesis, Crystal Structure and Properties of 6,12-Diaryl Substituted Indeno[1,2-b]fluorenes, *Chem. Eur. J.*, **18**(29), 8964-8970 (2012).

DOI: 10.1002/chem..201200591

5) H. Chiba, J. Nishida, Y. Yamashita, Tetracyanoanthraquinodimethanes Having Biaryl Substituents: Synthesis, Crystal Structures, and Physical Properties, *Chem. Lett.*, **41**(5), 482-484, (2012).

DOI: 10.1246/cl.2012.482

6) H. Nakayama, J. Nishida, N. Takada, H. Sato, Y. Yamashita, Crystal Structures and Triboluminescence Based on Trifluoromethyl and Pentafluorosulfanyl Substituted Asymmetric N-Phenyl Imide Compounds, *Chem. Mater.*, **24**(4), 671-676 (2012).

DOI: 10.1021/cm202650u

7) A. Bolag, J. Nishida, K. Hara, Y. Yamashita, Enhanced performance of dye-sensitized solar cells with novel 2,6-diphenyl-4*H*-pyranilidene dyes, *Org. Electronics*, **13**, 425-431 (2012).

DOI: 10.1016/j.orgel.2011.11.020

8) C. Wang, J. Nishida, M. R. Bryce, Y. Yamashita, Synthesis, Characterization, and OFET and OLED Properties of π -Extended Ladder-Type Heteroacenes Based on Indolodibenzothiophene, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **85**(1), 136-143, (2012).

DOI: 10.1246/bcsj.20110255

9) J. Nishida, H. Deno, S. Ichimura, T.

Nakagawa, Y. Yamashita, Preparation and n-type FET characteristics of substituted diindenopyrazinediones and bis(dicyanomethylene) derivatives, *J. Mater. Chem.*, **22**(10), 4483-4490, (2012).

DOI: 10.1039/C2JM14955A

10) J. Nishida, T. Fujita, Y. Fujisaki, S. Tokito, Y. Yamashita, Diazaboroles with quinone units: hydrogen bonding network and n-type FETs involving a three-coordinate boron atom, *J. Mater. Chem.*, **21**(41), 16442-16447, (2011).

DOI: 10.1039/C1JM12650D

11) S. Chen, A. Bolag, J. Nishida, Y. Yamashita, n-Type Field-effect Transistors Based on Thieno[3,2-b]thiophene-2,5-dione and the Bis(dicyanomethylene) Derivatives, *Chem. Lett.*, **40**(9), 998-1000, (2011).

DOI: 10.1246/cl.2011.998

12) Y. Suna, J. Nishida, Y. Fujisaki, Y. Yamashita, Synthesis and n-Type Field-effect Transistor Characteristics of Dioxopyrrolopyrrole Derivatives, *Chem. Lett.*, **40**(8), 822-824, (2011).

DOI: 10.1246/cl.2011.822

13) A. Bolag, J. Nishida, K. Hara, Y. Yamashita, Dye-Sensitized Solar Cells Based on Novel Diphenylpyran Derivatives, *Chem. Lett.*, **40**(5), 510-511, (2011).

DOI: 10.1246/cl.2011.510

14) T. Kojima, D. Kumaki, J. Nishida, S. Tokito, Y. Yamashita, Organic Field-effect Transistors Based on Novel Organic Semiconductors Containing Diazaboroles, *J. Mater. Chem.*, **21**(18), 6607-6613, (2011).

DOI: 10.1039/C1JM00002K

15) N. Borjigin, J. Nishida, S. Tokito, L. Theogarajan, Y. Yamashita, n- and p-Channel field-effect transistors based on diquinoxalinoTTF derivatives, *Synthetic Metals*, **160**(21-22), 2323-2328, (2010).

DOI: 10.1016/j.synthmet.2010.09.005

16) J. Nishida, T. Masuko, Y. Cui, K. Hara, H. Shibuya, M. Ihara, T. Hosoyama, R. Goto, S. Mori, Y. Yamashita, Molecular Design of Organic Dye toward Retardation of Charge Recombination at Semiconductor/Dye/Electrolyte Interface: Introduction of Twisted π -Linker, *J. Phys. Chem. C*, **114**(41), 17920-17925, (2010).

DOI: 10.1021/jp912047u

17) Y. Lu, A. Bolag, J. Nishida, Y. Yamashita, Synthesis and characterization of 1,3,2-diazaborole derivatives for organic thin-film transistor applications, *Synthetic Metals*, **160**(17-18), 1884-1891, (2010).

DOI: 10.1016/j.synthmet.2010.07.004

18) K. Shoji, J. Nishida, D. Kumaki, S. Tokito, Y. Yamashita, Synthesis and FET characteristics of phenylene-vinylene and anthracene-vinylene compounds containing cyano groups, *J. Mater. Chem.*, **20**(31), 6472-6478, (2010).

DOI: 10.1039/C0JM00715C

[学会発表] (計 45 件)
本人が発表した主要なものを 9 件記載。

1) 長谷川弘侑, 西田純一, 高田徳幸, 山下敬郎, チオフェン置換されたトリフルオロメチルフェニルイミド化合物の性質とトリボル

ミネッセンス、電気化学会第 80 回大会、2013 年 3 月 29-31 日、仙台

2) 西田純一, 中山光, 永山裕樹, 長谷川弘侑, 大山将史, 長峰巧弥, 高田徳幸, 佐藤寛泰, 山下敬郎, 非対称化合物の合成と光学特性、第 23 回基礎有機化学討論会、2012 年 9 月 19-21 日、京都

3) Jun-ichi Nishida, Hironori Deno, Satoru Ichimura, Tomohiro Nakagawa, Yoshiro Yamashita, Preparation, properties and FET characteristics of diindenopyrazinediones and related compounds, 2012 International Conference on Flexible and Printed Electronics (**2012ICFPE**), September 6-8, 2012, Tokyo

4) 西田純一, 塚口晋吾, 山下敬郎, アリール置換されたインデノフルオレン誘導体の合成、結晶構造と物性、第 21 回有機結晶シンポジウム、2012 年 11 月 8-10 日、横浜

5) 西田純一, 有機 π 電子化合物の分子配列制御と固体薄膜物性に関する研究、2011 年電気化学秋季大会(依頼講演)、平成 23 年 9 月 9-11 日、新潟

6) Jun-ichi Nishida, Satoru Ichimura, Hironori Deno, Tomohiro Nakagawa, Yoshiro Yamashita, Preparation, physical properties and FET characteristics of diindenopyrazinediones and related compounds, 10th International Symposium on Organic Reactions (**ISOR10**), November 21-24, 2011, Tokyo

7) Jun-ichi Nishida, Takahiro Kojima, Tomohiro Fujita, Yinxiang Lu, Yoshihide Fujisaki, Shizuo Tokito, Yoshiro Yamashita, Preparation, physical properties and FET characteristics of planar π -conjugated molecules containing diazaborole and quinone units, 10th International Symposium of functional pi-electron systems (**F π 10**), October 13-17, 2011, Beijing, China

8) 西田純一, 小島崇寛, 呂銀祥, 藤田智博,

藤崎好英, 時任静士, 山下敬郎、ジアゾボロー
ル及びジアザボリニン誘導体で架橋された
平面 π 電子化合物の物性と半導体的性質、第
37回有機典型元素化学討論会、2010年11月
25-27日, 室蘭

9) Jun-ichi Nishida, Kohei Shoji, Daisuke
Kumaki, Shizuo Tokito, Yoshiro Yamashita、
Synthesis and n-type FET characteristics of
phenylene-vinylene compounds containing cyano
groups、The International Conference on Science
and Technology of Synthetic Metals
(**ICSM-2010**)、July 4-9, 2010、Kyoto

[その他]

ホームページ等

「山下研究室のホームページによるこそ」

<http://www.echem.titech.ac.jp/~yamashita/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西田 純一 (NISHIDA JUNICHI)
東京工業大学・大学院総合理工学研究科・
助教
研究者番号：70334521

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

山下 敬郎 (YAMASHITA YOSHIRO)
東京工業大学・大学院総合理工学研究科・
教授
研究者番号：90116872