

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 23 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550050

研究課題名(和文) ホウ素錯体による有機 電子系の機能化と n 型半導体の開発

研究課題名(英文) SEMICONDUCTING PROPERTIES OF BORON-CHELATING BITHIOPHENE DERIVATIVES EXTENDED BY OLEFINIC AND ACETYLENIC SPACERS

研究代表者

小野 克彦 (ONO, Katsuhiko)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：20335079

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000 円、(間接経費) 1,200,000 円

研究成果の概要(和文)：我々は、有機 電子系にホウ素キレートを導入すると分極構造が誘起され電子受容性が発現することを見出した。本研究では、このコンセプトを用いて高性能な n 型有機半導体の開発を目指した。分極構造によって発生する正電荷は電子受容性の発現には必要であるが、正電荷間で生じる静電反発により 電子系が不安定になる。これを本研究の解決すべき課題と考え、ピチオフェン誘導体の改良を行った。スペーサとして二重結合や三重結合を導入し、正電荷間で生じる静電反発の減少を調査した。加水分解反応の速度論解析と電気化学測定から、二重結合をもつ分子で静電反発の大幅な減少が確認された。

研究成果の概要(英文)：Boron-chelating bithiophene derivatives containing olefinic and acetylenic spacers have synthesized in the research and development of n-type organic semiconductors. These compounds have a quadrupolar structure, in which two positive charges are delocalized on the pi-conjugated system and two negative charges are localized on each boron atom. The olefinic spacers effectively reduce the on-site Coulomb repulsion on the pi-conjugated system according to the electrochemical experiments and hydrolytic analysis. In the crystals, these molecules are stacked into a molecular column, which is assembled to form a layer-by-layer structure. The n-type semiconducting properties of the new compounds are under study.

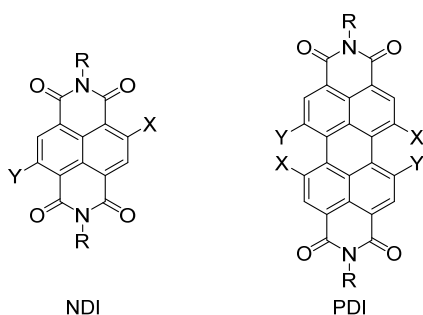
研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

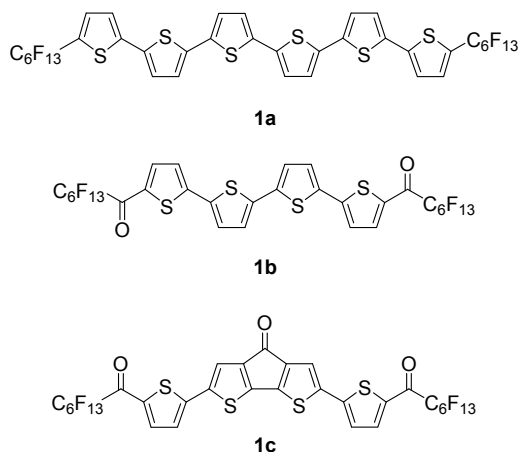
キーワード：有機導体 ホウ素 電子系 半導体物性 先端機能デバイス

### 1. 研究開始当初の背景

有機半導体の研究開発が活発に行われている。有機物質は安価で加工性が優れているため、これを電子デバイス材料として積極的に開発する社会的要請が高まっている。特に、n型有機半導体の研究はp型材料と比べて遅れていることから、近年になり注目されている。この中で最も研究が進んでいる物質は、ナフタレンとペリレンのテトラカルボキシルジイミド類 (NDI, PDI) である。Katz ら (*Nature* **2000**, *404*, 478) と Marks ら (*J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15259) は、末端置換基 R に対して大気中でのトランジスタ応答を調査した。この結果、末端置換基 R が酸素の侵入を阻害する物理的効果が明らかになった。また、X, Y に電子求引基を導入した分子ライブラリが作成され、電子的効果が考察された。この設計指針によると、大気安定性を発現するためには LUMO 準位を  $-4.0$  eV 以下にする必要がある。



一方、半導体骨格として有望なチオフェン誘導体において、LUMO 準位を制御する電子的手法により大気安定性が達成された。まず、Marks らは化合物 **1a** を合成し、チオフェン系で初めてとなる n 型半導体特性を報告した (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4547)。この研究は n 型半導体開発の火付け役となり、その後、化合物 **1b** が合成された。しかし、どちらも大気中ではトランジスタ特性は消失した。そこで、化合物 **1c** が合成され、これによって大気中での安定駆動が達成された (Marks ら *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1348)。このようにチオフェン誘導体の LUMO 準位



を効率的に低下させる手法は十分に確立されておらず、現在も高性能化と大気安定性について試行錯誤が続いている。

我々は、有機  $\pi$  電子系に  $\text{BF}_2$  キレートを導入すると分極構造が誘起され電子受容性が発現することを明らかにしてきた。この中で、ピチオフェン誘導体 **2** では高い電子受容性とともに n 型半導体特性が観測された。この手法は簡便なため n 型半導体の開発に有効である。実際に、化合物 **2** のボトムコンタクト素子で良好な性能 (移動度:  $2.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , on/off:  $1.0 \times 10^6$ ) が得られている (図 1a)。また、ゲート電圧 ( $V_g$ ) が  $40$  V 以下の範囲で、大気中と真空中の電流応答はほぼ同じであった (図 1b) (*Chem.-Eur. J.* **2010**, *16*, 13539)。以上の結果より、化合物 **2** は大気中で安定に駆動する n 型半導体としてもう一步である。この研究をさらに進展させれば、大気中で駆動する高性能な有機 n 型半導体が開発できると考え、本研究を実施した。

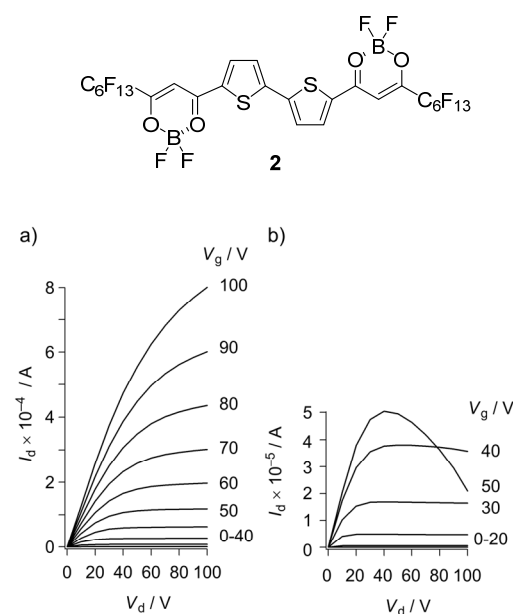
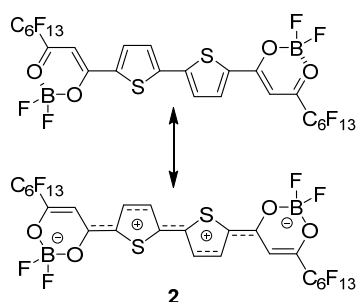


図 1. 化合物 **2** のトランジスタ特性: a) 真空中と b) 大気中で電流密度 ( $I_d$ ) - 電圧 ( $V_d$ ) 応答は、ゲート電圧  $V_g \leq 40$  V の範囲でほぼ同じだった。  $V_g > 40$  V では、伝導電子が酸素にトラップされるため、大気中では応答が消失した。

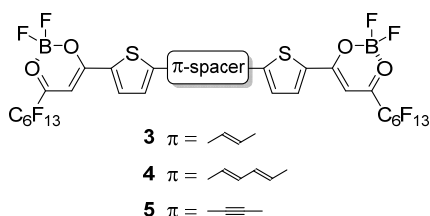
### 2. 研究の目的

本研究では、化合物 **2** のトランジスタ特性を改善するために新規物質の合成研究を行った。化合物 **2** の電子受容性は共鳴構造式で理解できる (スキーム 1)。ホウ素キレートによって発生する正電荷はピチオフェン上に非局在化し、負電荷はホウ素原子上に局在化する。このため分子は分極した構造となる。ピチオフェンに発生する正電荷は n 型半導体特性の発現に重要で不可欠であるが、正電荷間に生じる静電反発のため  $\pi$  電子系が不安

定になる。これがこの分子の解決すべき課題と考えた。本研究では、この静電反発を緩和することを目的に、ビチオフェン骨格へ $\pi$ スペーサを導入した化合物**3-5**の合成研究を行った。



スキーム1. 化合物**2**の共鳴構造式：正電荷は $\pi$ 共役系に非局在化しており、負電荷はホウ素原子上に局在化する。



### 3. 研究の方法

(1)化合物**2**の合成方法を応用し、化合物**3-5**を合成した。

(2) $\pi$ スペーサの導入効果を調査するため、紫外可視スペクトルを測定した。特に、二重結合と三重結合の導入効果を比較するとともに、吸収帯が観測される波長領域を調査した。

(3)固体と溶液中の安定性を調べた。固体状態では、熱重量分析の5%重量減少温度からホウ素キレート熱安定性を評価した。溶液状態では、紫外可視スペクトルの経時変化に着目し、ホウ素キレートの加水分解反応を追跡した。反応速度式による解析を行ったところ、化合物**2-5**で一次速度定数が得られ、これらと比較して溶媒安定性を考察した。

(4)サイクリックボルタンメトリと微分パルスボルタンメトリによる電気化学測定から還元電位を求め、目的物質の電子受容性を調査した。また、第一波と第二波の電位差から、負電荷間に生じる静電反発を見積もった。

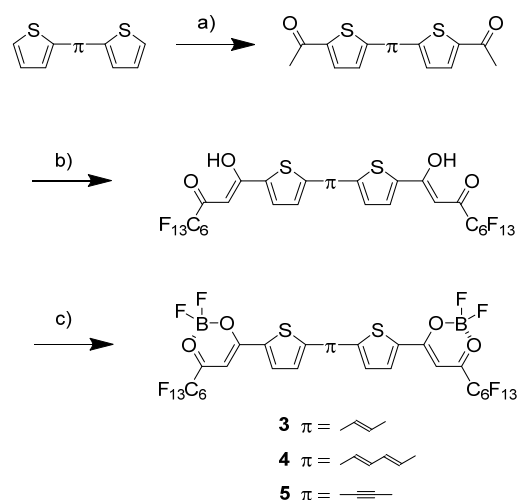
(5)上記(2)-(4)の実験データを理解するため、分子軌道計算を用いて電子的性質を考察した。この計算法として密度汎関数法を使用し、HOMOとLUMOのエネルギー準位やオービタルの分布を調査した。

(6)化合物**2**と**3**の単結晶X線構造解析を行い、分子構造と結晶構造を調べた。二重結合を導入した分子において、分子構造や分子配列で見られる変化を考察した。

(7)電界効果トランジスタの作製と評価について検討した。溶液プロセスでは溶液安定性と溶解性が足りないため、真空蒸着法を用いることに決定した。

### 4. 研究成果

(1)化合物**3-5**を合成した。a)アセチル化反応、b)クライゼン型縮合反応、c)BF<sub>2</sub>キレート形成反応を行った。それぞれの反応条件と収率をスキーム2に示した。化合物**3-5**は、いずれも赤色および暗赤色固体として単離された。



スキーム2. 化合物**3-5**の合成：試薬と条件 a)無水酢酸、リン酸、90℃；収率25-39%、b)リチウムビス(トリメチルシリル)アミド、トリデカフルオロヘプタン酸メチル、テトラヒドロフラン、室温；収率55-72%、c)三ふっ化ほう素ジエチルエーテル錯体、還流；収率79-100%。

(2)化合物**3-5**について、ジクロロメタン溶液の紫外可視スペクトルを測定した(図2)。 $\pi$ スペーサに二重結合をもつ化合物**3**と**4**で

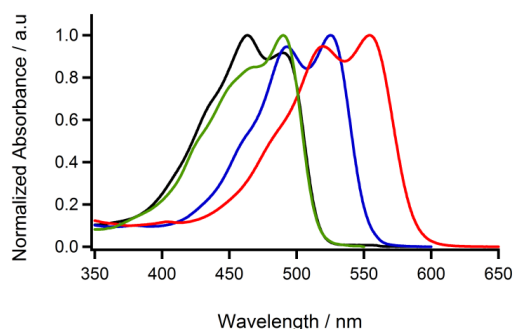


図2. 化合物**2-5**の紫外可視スペクトル：黒線**2**、青線**3**、赤線**4**、緑線**5**。

表 1. 化合物 2-5 の吸収スペクトルデータ

|   | $\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ | $E_{\text{gap}} / \text{eV}$ |
|---|------------------------------------|------------------------------|
| 2 | 490, 464                           | 2.40                         |
| 3 | 525, 493                           | 2.24                         |
| 4 | 555, 520                           | 2.11                         |
| 5 | 490, 468 sh                        | 2.41                         |

は、その吸収極大は化合物 2 からそれぞれ 35 nm と 65 nm 深色シフトした (表 1)。一方、 $\pi$  スペーサに三重結合をもつ化合物 5 では、その極大波長は化合物 2 と同じであった。この結果、化合物 3 と 4 で共役系が効果的に拡がり、これらは非常に小さい HOMO-LUMO エネルギー ( $E_{\text{gap}}$ ) をもつことが分かった。

(3) 化合物 2-5 は固体状態で大気安定性を示した。熱重量分析の結果、その 5% 重量減少温度は 230, 247, 257, 232 °C に観測され、200 °C まで熱安定性をもつことが分かった。一方、溶液中ではホウ素キレートは加水分解される (図 3a)。これは、ボロン 1,3-ジケトネート化合物の性質とともに、分子内静電反発による影響と考えられる。そこで、この反応過程を考察するために紫外可視スペクトルの経時変化を調査した。化合物 3 のスペクトル変化を図 3b に示した。時間経過とともに徐々にスペクトルが変化し、最終的に配位子のものに一致した。また、この変化を反応速度論

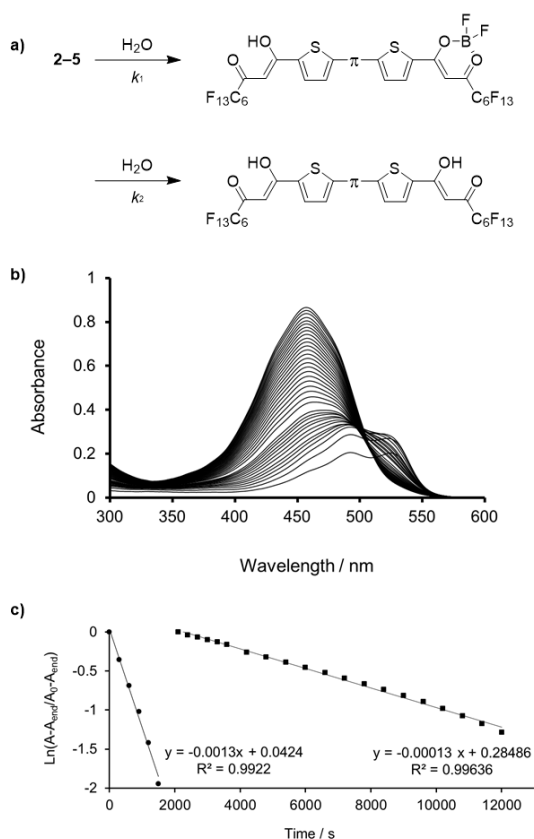


図 3. 加水分解反応: a) 反応スキーム, b) 化合物 3 の経時変化スペクトル, c) 化合物 3 の一次反応速度解析。

表 2. 加水分解における一次反応速度定数

|   | $k_1 \times 10^{-3} / \text{s}^{-1}$ | $k_2 \times 10^{-3} / \text{s}^{-1}$ |
|---|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 2 | 11.6                                 | 0.61                                 |
| 3 | 1.3                                  | 0.13                                 |
| 4 | 1.0                                  | 0.043                                |
| 5 | 8.8                                  | 1.0                                  |

で解析すると二つの直線が得られ、それぞれの傾きから一次反応速度定数  $k_1 = 0.0013 \text{ s}^{-1}$  と  $k_2 = 0.00013 \text{ s}^{-1}$  が得られた (図 3c)。化合物 2-5 に関する速度定数を表 2 にまとめた。 $k_1$  値は化合物 2 で最も大きく、 $5 > 3 > 4$  の順で減少した。特に、化合物 3 と 4 の値は小さく、化合物の安定性は増大した。これは、正電荷の静電反発が緩和されたためである (スキーム 1)。

(4) 化合物 2-5 の電子受容性を調べるため、サイクリックボルタンメトリと微分パルスボルタンメトリによる電気化学測定を行った。それぞれのボルタモグラムを図 4 に示した。化合物 2, 3, 5 では、可逆あるいは準可逆の 1 電子二段階還元波が観測された。化合物 3 では、2 電子一段階還元波が得られた。いずれも  $\pi$  スペーサの導入で第一還元電位は負側へ移動したが、その差は最大で 0.17 V であった。このため、化合物 3-5 はいずれも高い電子受容性をもつ。また、第一波と第二波の差は化合物 2 > 5 > 3 の順で減少し、化合物 4 でゼロになった。これより、化合物 4 では電子受容過程の静電反発は極めて小さいと言える。化合物 3 と 5 を比較すると化合物 3 の方が電位差は小さいため、共役効果は二重結合の方が高い。この静電反発とトランジスタの電子移動度との間に相関があるか注目される。

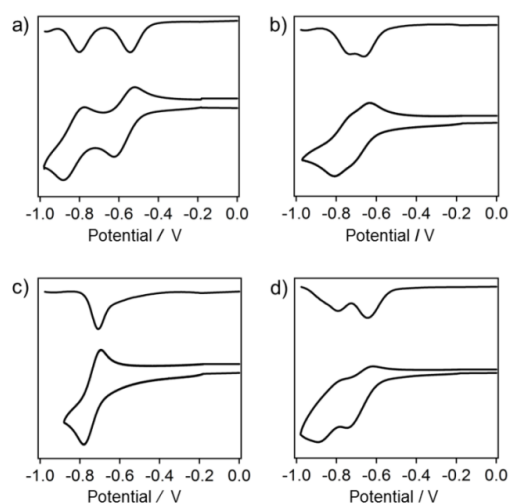


図 4. 化合物 2-5 の微分パルスボルタモグラム (上) とサイクリックボルタモグラム (下): a) 2, b) 3, c) 4, d) 5。

(5) 上記(2)-(4)における電子的性質を理解す

るため、密度汎関数法 B3LYP/6-31G(d)による分子軌道計算を行った。HOMO と LUMO のエネルギー準位を図 5 に示した。化合物 2-5 において、LUMO 準位の変化はわずかであるが、HOMO 準位は大きく変化した。特に、 $\pi$  スペーサに二重結合をもつ化合物 3 と 4 で、HOMO 準位の上昇率が大きい。これより、紫外可視スペクトルでみられた長波長シフトは HOMO 準位の上昇に基づくことが分かった。また、電気化学測定で還元電位が類似している点に関して、 $\pi$  スペーサの導入効果は LUMO 準位で小さいことが示された。HOMO と LUMO の分布はいずれも分子全体に広がっており、デバイスでの電子伝導に有効と思われる (図 6)。

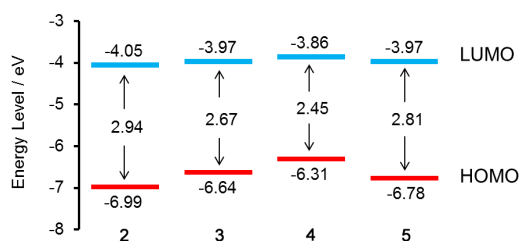


図 5. 化合物 2-5 の HOMO と LUMO のエネルギー準位図 (eV)。

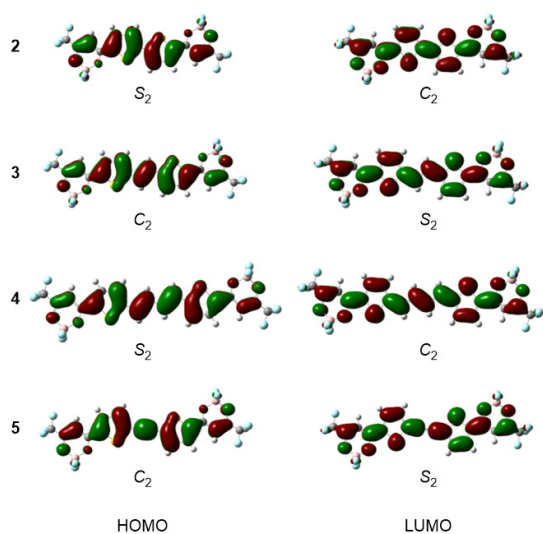


図 6. 化合物 2-5 の HOMO と LUMO の分布図。

(6) 分子構造と分子配列を調べるため、化合物 2 と 3 の単結晶 X 線構造解析を行った。化合物 3 の分子構造と結晶構造を図 7 に示した。分子構造は、ホウ素キレートを含む  $\pi$  電子系が平面であり、フルオロアルキル側鎖が  $\pi$  平面から斜めに突き出した形状であった (図 7a)。化合物 2 と酷似しており、二重結合の導入で B...B 間の距離は 1.7 Å だけ広がっていた。結晶構造は、 $\pi$  平面と側鎖が交互に積層した形状である (図 7b)。トランジスタ基板上でこうした集合体が形成されれば、 $\pi$  平面が媒

体となってソースドレイン電極間の横軸方向へ電子を流すことができる。結晶構造は化合物 2 と似ているため、良好な n 型半導体特性が期待される。

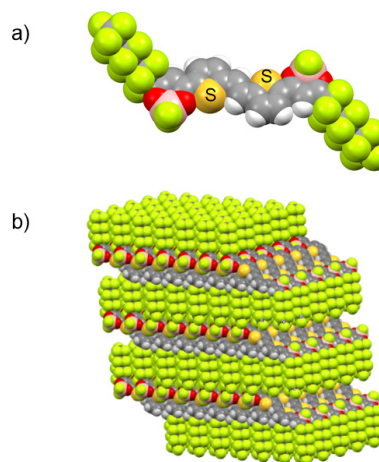


図 7. 化合物 3 の単結晶 X 線構造解析: a) 分子構造と b) 結晶構造。

(7) 電界効果トランジスタの作製と評価について検討した。現段階において、溶液プロセスでは溶液安定性と溶解性が足りないため、真空蒸着法を用いることに決めた。熱重量分析の結果をもとに昇華法で試料精製を行った。これまでに化合物 3, 5 で元素分析一致試料が得られている。化合物 2, 4 の精製試料が得られしだい、トップコンタクト素子による評価を行う。

(8) 現在までの研究成果をまとめると次のようになる。ホウ素キレートをもつピチオフェン誘導体 2 に  $\pi$  スペーサを導入した化合物 3-5 を合成した。二重結合をもつ化合物 3 と 4 では、HOMO 準位の上昇で HOMO-LUMO エネルギーが減少し、長波長領域に吸収帯が観測された。一方、三重結合をもつ化合物 5 では、化合物 2 と同様の紫外可視スペクトルが得られた。また、電気化学測定から化合物 2-5 の還元電位に大きな差はみられず、電子受容性は同程度であった。 $\pi$  電子系に発生する静電反発は、二重結合を含む  $\pi$  スペーサにより大幅に減少した。この静電反発の緩和により電子移動度が上昇するか興味深い。現在、トランジスタ用試料の作製を行っており、これを早急に済ませてトランジスタ特性を調査する予定である。 $\pi$  スペーサの導入効果で電子移動度と大気安定性が向上すると期待される。

##### 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 1 件)

① K. Ono, T. Kobayashi, Y. Sato, K. Eguchi, S.

Kato, N. Kishi, and T. Soga, "Synthesis and Donor- $\pi$ -Acceptor Properties of Polyfluorene Derivatives Containing a Phenazasiline Moiety and an Electron Acceptor" *Heterocycles* **2011**, *83*, 1977–1982. 査読有

[学会発表] (計 39 件)

- ① 小林 琢児, 他「有機薄膜太陽電池を目指した機能化 P3HT の開発」第 44 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2013 年 11 月 2 日、静岡大学.
- ② Yilihamu Yisilamu, 他「1,3-ジケトンホウ素錯体を有する拡張型ピチオフェン誘導体の合成と性質」第 43 回複素環化学討論会、2013 年 10 月 17 日、長良川国際会議場.
- ③ 依斯拉木 依力哈木, 他「拡張型ピチオフェン誘導体のホウ素キレートによる機能化と物性調査」第 24 回基礎有機化学討論会、2013 年 9 月 6 日、学習院大学.
- ④ 小林 琢児, 他「1,3-ジケトン BF<sub>2</sub> 錯体によるポリ(3-ヘキシルチオフェン-2,5-ジイル)の機能化」第 24 回基礎有機化学討論会、2013 年 9 月 5 日、学習院大学.
- ⑤ 小林 琢児, 他「1,3-ジケトン BF<sub>2</sub> 錯体を末端基に導入したポリ(3-ヘキシルチオフェン-2,5-ジイル)の合成と性質」日本化学会第 93 春季年会、2013 年 3 月 24 日、立命館大学.
- ⑥ YISILAMU, Yilihamu, 他「1,3-ジケトンホウ素錯体を有する拡張型ピチオフェン誘導体の合成と性質」日本化学会第 93 春季年会、日本化学会第 93 春季年会、2013 年 3 月 24 日、立命館大学.
- ⑦ Yilihamu Yisilamu, *et al.* 「Synthesis and Properties of  $\pi$ -Extended Bithiophene Derivatives with BF<sub>2</sub> Chelation: New Electron Acceptors for n-Type Semiconductors」IKCOC-12、2012 年 11 月 15 日、RIHGA Royal Hotel Kyoto.
- ⑧ Yilihamu Yisilamu, 他「1,3-ジケトンホウ素錯体を有する拡張型ピチオフェン誘導体の合成と性質」第 43 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2012 年 11 月 11 日、名古屋工業大学.
- ⑨ 小林 琢児, 他「ポリ(3-ヘキシルチオフェン-2,5-ジイル)の三フッ化ホウ素ドーピングによる機能化」第 43 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2012 年 11 月 10 日、名古屋工業大学.
- ⑩ 小林 琢児, 他「三フッ化ホウ素ドーピングによるポリ(3-ヘキシルチオフェン-2,5-ジイル)の機能化」第 23 回基礎有機化学討論会、2012 年 9 月 21 日、京都テルサ.
- ⑪ Yilihamu Yisilamu, 他「1,3-ジケトンホウ素錯体を有する拡張型ピチオフェン誘導体の合成と性質」第 23 回基礎有機化学討論会、2012 年 9 月 19 日、京都テル

サ.

- ⑫ 小林 祐介, 他「1,3-ジケトンホウ素錯体を有する 1,2-ジチエニルエチレン誘導体の合成と性質」日本化学会第 92 春季年会、2012 年 3 月 26 日、慶應義塾大学.
- ⑬ Yusuke Kobayashi, *et al.* 「 $\pi$ -Space Engineering on a Bithiophene Derivative with BF<sub>2</sub> Chelation: Model Compounds for BF<sub>2</sub> Integration on  $\pi$ -Conjugated Systems」ISIS-7、2011 年 10 月 10 日、Seaside Hotel Maiko Villa.
- ⑭ 小林 祐介, 他「1,3-ジケトンホウ素錯体を有する新規縮合チオフェン類の合成と性質」第 22 回基礎有機化学討論会、2011 年 9 月 22 日、つくば国際会議場.

その他 25 件

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: ねじれ構造を利用した有機半導体膜の製造方法

発明者: 小野 克彦

権利者: 国立大学法人名古屋工業大学

種類: 特許

番号: 特許願 2013-086348 号

出願年月日: 平成 25 年 4 月 17 日

国内外の別: 国内

[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](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