

令和 2 年 6 月 10 日現在

機関番号：34416

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06036

研究課題名(和文) 高発光性と高移動度を両立させた発光デバイス材料の創製

研究課題名(英文) Creation of Emissive Device Materials with High Luminescence and High Mobility

研究代表者

矢野 将文 (Yano, Masafumi)

関西大学・化学生命工学部・准教授

研究者番号：10330177

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：臭素原子を有するDNF-V誘導体を設計し、グラムスケールで合成・単離・精製することに成功した。種々のピリジル基を有するDNF-V誘導体を効率的に合成した。この検討で得られた知見を元にして非対称のパイ系を有する誘導体(DNF-L, DNT-L)を検討した。これらの分子はアモルファスシリコンに匹敵する移動度、非常に低い閾値電圧を持つ塗布型有機トランジスタ材料の分子設計が示された。本研究を通じた検討で、アルキル基を全く持たない縮環パイ系化合物であっても、パイ系のつながり方を適切に設計すれば、塗布型有機トランジスタ材料に求められる溶解度の条件を十分に満たせることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究および以前の研究で得られた知見を元にDNF-L, DNT-Lを設計・合成し、大スケールで得ることができた。従来の有機半導体分子は溶解度を賦与させるために長鎖アルキル基を導入することが一般的であったが、本研究において、必ずしもそれは必要でなく、パイ系のネットワークをうまくコントロールすれば、導電性を賦与するパイ系しか持たない分子でも十分な移動度が得られることを示した。これは今後の有機半導体の分子設計において重要な知見であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：DNF-V derivatives with bromine atoms were synthesized and purified on a gram scale. Success. DNF-V derivatives with various pyridyl groups were efficiently synthesized. Based on the findings obtained in this study, asymmetric DNF-L and DNT-L were designed and synthesized. These molecules have mobility comparable to that of amorphous silicon, very low threshold voltage. In this study, it was found that even fused pi compounds without any alkyl groups can satisfy the solubility requirement for organic transistor materials by designing an appropriate way to link the pi system.

研究分野：構造有機化学

キーワード：有機半導体 p型半導体 非対称パイ系 溶解性 移動度 分子設計

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機トランジスタ(OFET)と有機EL素子(OLED)を融合した有機発光トランジスタ(OLET)は、発光部と駆動回路を一体化させることで、有機ELディスプレイの作製プロセスの単純化・低コスト化が期待される基本素子である。有機発光トランジスタ材料の開発は、2003年のHeppらのテトラセンを用いた報告(参考文献1)以降、国内外で活発に研究がなされているにもかかわらず、他の有機エレクトロニクス材料と比べて極端に材料の種類が少なく、開発が遅れている。OLETに用いられる有機半導体材料に求められる特性は、固体状態での高い発光性に加えて、正孔と電子移動度がバランスよく、高い移動度を有することである。しかしながら、高い発光効率と高いキャリア移動度の両立は難しい。高い発光効率の実現は、濃度消光を回避するために隣接する分子との距離は離れている方がよく、また、高い移動度を実現には、できるだけ分子間は近い方がよい。このように、トレードオフの関係にある材料設計指針がOLET分野の有機半導体材料開発が極端に遅れている最大の原因である。これまで報告されているOLET材料はOFET材料で高性能を示すルブレンをはじめ、ピレンやBT3Pなどのオリゴチオフェンなどである(図1)。様々な骨格が用いられていることからわかるように、本分野のための有機半導体材料の分子設計指針は未だ確立されているとは言い難い。高性能OLETを実現するためには、新しい発想に基づくパイ電子系分子群の設計指針の提案とその指針に基づいた材料群の開発が急務である。

2. 研究の目的

発光有機デバイス材料の開発は国内外の研究者により活発に研究されているにもかかわらず、他の有機エレクトロニクス材料と比べて極端に材料の種類が少なく、開発が遅れている。これは1) 高キャリア移動度、2) 高発光効率の2つを同時に満たす材料が求められているためであり、全く新しい観点からの分子デザインに基づく分子群の創製が不可欠であった。研究代表者らによって見出されたV字型およびN字型骨格であるDNF-VとDNBDF-Nは、これらの条件を同時に満たす稀有な分子である。このように、DNF-VとDNBDF-N骨格は非常にOLET材料として有望であるが、「なぜこれらの分子群が高い移動度と高発光効率を有するのか」、を研究代表者が専門とする有機合成化学・構造有機化学を機動力として、研究分担者、連携研究者の協力のもと、実験と理論の両軸から明らかにすることが本研究の学術的な特色であり、独創的な点でもある。本研究を通して得られる知見は、OLET分野の起爆剤になり、本分野の発展に大きく貢献できると予想される。

3. 研究の方法

本研究では、「高発光性と高移動度を両立させた発光デバイス材料の創製」のために研究戦略として、これまで培った知見に基づき、伝導を司るユニット検討、印刷プロセスに不可欠なユニット検討、の2本柱で研究を遂行する。具体的には、【伝導を司るユニット検討】(1) DNF-VおよびDNBDF-Nの骨格にアール基を導入した誘導体の合成、精製検討、構造解析、固体発光特性評価、(2)(1)で得られる一連の化合物のキャリア(ホールと電子)移動度評価、(3)(2)で得られた結果に対する計算科学による解釈を行う。(1)から(3)で得られる結果に基づき【印刷プロセスに不可欠なユニット検討】として、高発光性かつ高移動度を持つ材料に対するアルキル基(鎖長)による印刷プロセス性の付与と発光デバイスへの展開などを取り組む。

4. 研究成果

非対称のπ系を有する誘導体(DNF-L, DNT-L)の効率的合成法およびその基礎物性について検討した。これらの合成にも、我々が開発した効率的合成法が適用可能であり、安価にグラムスケールでの合成が可能であることが示された。DNF-L, DNT-L骨格の自己集合挙動をコントロールする要因を明らかにするために、これらの結晶構造を明らかにした。さらに基礎物性を検討し、DNF-L, DNT-Lが一般の有機溶媒に対して、非常に高い溶解度を持っていることを明らかにした。これは従来の化合物(DNF-V, DNT-V)と比較して、100倍以上の向上であり、塗布プロセスを用いる有機半導体分子に必要な溶解度向上の分子設計方針が明らかになった。非対称のπ系を有する誘導体(DNF-L, DNT-L)の結果を取りまとめ学術論文として発表した。これらの分子はアモルファスシリコンに匹敵する移動度、非常に低い閾値電圧を持つ塗布型有機トランジスタ材料の分子設計が示された。このふたつの分子の検討で、アルキル基を全く持たない縮環π系化合物であっても、π系のつながり方を適切に設計すれば、塗布型有機トランジスタ材料に求められる溶解度の条件を十分に満たせることが明らかになった。

以前の研究課題(印刷プロセス可能な高性能有機発光トランジスタ材料の創製:平成26~28年度)および本研究課題を通して蓄積してきた知見を活用して、種々のカルコゲン原子を有したジグザグ形有機トランジスタ材料の合成研究を行った。今年度は、アルキル基、アリール基などを持たない無置換体の合成ルートの開発を行った。合成ルートの選定には、これまでの研究を通して明らかにしてきた知見を盛り込み、高収率で目的化合物が得られる方法を開発した。続いて、これらの化合物を昇華精製し、単結晶構造を明らかにした。興味深いことにカルコゲン元素の種類によって、パッキング構造が劇的に変化することが示された。今後は、これらの無置換体に種々のアルキル基を導入した誘導体の物性の検討を行う予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Toshihiro Okamoto, Hiroaki Dosei, Masato Mitani, Yoshinori Murata, Hiroyuki Ishii, Ken-ichi Nakamura, Masakazu Yamagishi, Masafumi Yano, and Jun Takeya	4. 巻 7
2. 論文標題 Oxygen- and Sulfur-bridged L-shaped π -Conjugated Molecules: Synthesis, Aggregated Structures, and Charge Transporting Behavior	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Asian J. Org. Chem	6. 最初と最後の頁 2309-2314
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ajoc.201800403	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Akito Yamamoto, Yoshinori Murata, Chikahiko Mitsui, Hiroyuki Ishii,* Masakazu Yamagishi, Masafumi Yano, Hiroyasu Sato, Akihito Yamano, Jun Takeya, and Toshihiro Okamoto	4. 巻 5
2. 論文標題 Zigzag-Elongated Fused π -Electronic Core: A Molecular Design Strategy to Maximize Charge-Carrier Mobility	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Advanced Science	6. 最初と最後の頁 1700317
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/advs.201700317	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Chikahiko Mitsui, Masakazu Yamagishi, Ryoji Shikata, Hiroyuki Ishii, Takeshi Matsushita, Katsumasa Nakahara, Masafumi Yano, Hiroyasu Sato, Akihito Yamano, Jun Takeya, and Toshihiro Okamoto	4. 巻 90
2. 論文標題 Oxygen- and sulfur-bridged bianthracene v-shaped organic semiconductors	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 931-938
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20170030	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Chikahiko Mitsui, Hiroaki Tsuyama, Ryoji Shikata, Yoshinori Murata, Hiroyuki Kuniyasu, Masakazu Yamagishi, Hiroyuki Ishii, Akito Yamamoto, Yuri Hirose, Masafumi Yano, Takeyuki Suzuki, Hiroyasu Sato, Akihito Yamano, Tetsuya Watanabe, Yoshihisa Usami, Jun Takeya, Toshihiro Okamoto	4. 巻 5
2. 論文標題 High performance solution crystallized thin-films transistors based on V-shaped thieno[3,2-f:4,5-f']bis[1]benzothiophene semiconductors	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 1903-1909
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C6TC04721A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yu Craig P., Kimura Ryoya, Kurosawa Tadanori, Fukuzaki Eiji, Watanabe Tetsuya, Ishii Hiroyuki, Kumagai Shohei, Yano Masafumi, Takeya Jun, Okamoto Toshihiro	4. 巻 21
2. 論文標題 Air-Stable Benzo[c]thiophene Diimide n-Type -Electron Core	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 4448 ~ 4453
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.9b01239	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yano Masafumi, Inada Yoshinori, Hayashi Yuki, Yajima Tatsuo, Mitsudo Koichi, Kashiwagi Yukiyasu	4. 巻 49
2. 論文標題 Photo- and Redox-active Benzofuran-appended Triphenylamine and Near-infrared Absorption of Its Radical Cation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 685 ~ 688
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1246/cl.200161	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 神谷友輔・沢辺千鶴・三谷真人・熊谷翔平・矢野将文・竹谷純一・岡本敏宏
2. 発表標題 鎖長の異なる直鎖アルキル基を有する硫黄架橋V字型ピナフタレン分子群の合成と電荷輸送特性
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 北村浩輝・三谷真人・熊谷翔平・矢野将文・竹谷純一・岡本敏宏
2. 発表標題 アルキル基を有するチオフェン-ベンゼン交互縮環V字型分子群の合成、基礎物性と電荷輸送特性
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岡本 敏宏, 村田 祥典, 山元 明人, 石井 宏幸, 山岸 正和, 矢野 将文, 佐藤 寛泰, 山野 昭人, 竹谷 純一
2. 発表標題 クリセノジチオフェン骨格を有する新規有機半導体分子 群のキャリア輸送特性
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 岡本敏宏, 四方良二, 三津井親彦, 山岸正和, 石井宏幸, 矢野将文, 佐藤寛泰, 山野昭人, 竹谷純一
2. 発表標題 酸素および硫黄架橋V字型半導体: 単結晶トランジスタとバンド構造
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 岡本 敏宏, 脇本 貴裕, 安中 辰朗, 池田 大次, 山岸 正和, 矢野 将文, 黒澤 忠法, 竹谷 純一
2. 発表標題 溶液プロセス可能なp 型ジチエノ[3,2-b:2',3' -f]チエピン骨格を有する有機半導体材料: 合成、集合体構造および塗布型有機トランジスタへの応用
3. 学会等名 第28回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 岡本敏宏, 福崎英治, 脇本貴裕, 黒澤忠法, 矢野将文, 佐藤寛泰, 山野昭人, 渡邊哲也, 宇佐美由久, 竹谷純一
2. 発表標題 ベンゾ[c]チオフェンジイミド骨格を有する新規n型有機半導体材料
3. 学会等名 第28回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	田村 宏之 (Tamura Hiroyuki) (60390655)	東京大学・先端科学技術研究センター・特任准教授 (12601)	
研究 分担者	岡本 敏宏 (Okamoto Toshihiro) (80469931)	東京大学・大学院新領域創成科学研究科・准教授 (12601)	
連携 研究者	竹谷 純一 (Takeya Junichi) (20371289)	東京大学・新領域創成科学研究科・教授 (12601)	
連携 研究者	長谷川 美貴 (Hasegawa Miki) (70306497)	青山学院大学・理工学部・教授 (32601)	