

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 16 日現在

機関番号：34416

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410254

研究課題名(和文)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

研究課題名(英文)Development of High Performance Organic Light-Emitting Transistor Materials for Print Process

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) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：有機発光トランジスタ材料として酸素架橋V字型 電子系材料を開発した。芳香環を持つPh-DNF-Vを検討し、高耐熱性、高発光性を示すことを明らかにした。さらにアモルファスシリコンに匹敵する移動度を実現した。異なるアルキル鎖長を持ったC<sub>n</sub>-DNF-Vを系統的に合成した。物性検討の結果、DNF-V骨格のどの位置に、どの程度の鎖長のアルキル基を導入すれば、どのような物性が発現するかを予測できるようになった。非対称のパイ系を有する誘導体(DNF-L, DNT-L)を検討した。これらは非常に高い溶解度を持つことを明らかにした。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。

研究成果の概要(英文)：We have developed oxygen bridged V-shaped pi-conjugated materials as promising organic light emitting transistor materials. Two types of DNF-Vs (Ph-DNF-VV and Ph-DNF-VW) were designed and synthesized. Especially, Ph-DNF-VW exhibits high carrier mobility, high thermal stability and high fluorescent quantum yield in solid state. A series of alkyl substituted DNF-Vs were systematically synthesized. Their aggregated structures and luminescence properties were examined. Two types of L-shaped pi-conjugated molecules (DNF-L and DNT-L) were designed and synthesized. These compounds exhibited notable high solubility to common solvents even though no substituent is introduced. Molecular design rules to achieve printable high performance organic light-emitting transistor materials were established.

研究分野：構造有機化学

キーワード：有機半導体 効果 V字型分子 有機トランジスタ 有機合成化学 集合体構造 発光特性 溶解度 置換基

### 1. 研究開始当初の背景

有機 FET と有機 EL を融合した有機 LET は有機 EL ディスプレイにおける駆動回路を一体化することが可能であり、作業プロセスの単純化が期待される低コストデバイスである。この上記のデバイスに用いられる有機半導体材料に求められる特性は 1) 高いキャリア移動度, 2) 高い発光効率である。しかしながら、高キャリア移動度を実現するためには強い分子間相互作用を持つことが望まれる一方、高い発光効率は、濃度消光を回避するために分子間相互作用は弱い方が好ましい。これら相容れない材料設計指針が OLET 分野の有機半導体材料の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有機 LET 材料は有機 FET 材料で高性能を示すテトラセニルブレンがあり、最近では、BP3T が報告されているが、有機 LET 材料を指向した分子設計とは言い難く、本研究分野の躍進には新しい分子の提案が急務である。

### 2. 研究の目的

本研究では有機エレクトロルミネッセンス (EL) デバイスと有機トランジスタ (FET) を融合した「有機発光トランジスタ (LET)」向けの高性能有機半導体材料として、酸素架橋 V 字型 電子系材料(DNF-V)を開発する。DNF-V は有機発光トランジスタ材料に求められる 1) 高キャリア移動度, 2) 高発光効率の条件を同時に満足できる。デバイス工学や物性物理学の研究分担者の協力を得ながら多角的に研究し、ブレイクスルーとなる有機 LET 材料の分子設計指針、大量合成法を探索・提案したい。最終的には有機化合物の特長である印刷プロセス可能な実用的材料を開発する。

### 3. 研究の方法

種々の置換基および置換パターンを持つ DNF-V 誘導体を系統的に合成する。得られた一連の誘導体の基礎物性 (溶解度, 光物性, 熱物性等) を検討する。得られる材料の評価として、蒸着膜および塗布膜 FET および LET デバイスを作製し、デバイス性能評価とデバイス構造の最適化を連続的に行う。この一連の作業を通して、新たな分子設計方針を確立し、それらは速やかに有機合成研究にフィードバックする。

### 4. 研究成果

本研究では特異な物性を有する DNF-V 骨格を用いた有機発光トランジスタ材料の開発に取り組み、「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」を最終目標とする。

芳香環を持った Ph-DNF-V に着目し、誘導体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、高価

な触媒等を使用せず、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。パイ系を拡張した Ph-DNF-VV, Ph-DNF-VW をグラムスケールで合成し、昇華精製、再結晶により徹底的に精製した。DNF-V 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、芳香環側鎖を持つ Ph-DNF-VW, -VV の結晶構造を明らかにした。フェニル基の導入位置によって、結晶構造が制御されていることが明らかになった。さらに基礎物性を検討し、Ph-DNF-VW が 300 以上の耐熱性を持っていることを明らかにした。これは従来の化合物と比較して、100 以上の向上であり、耐熱性を持たせるための分子設計方針が明らかになった。デバイス特性を検討した結果、Ph-DNF-VW を用いた単結晶貼り付けデバイスは、アモルファスシリコンに匹敵する最大  $0.70\text{cm}^2/\text{Vs}$  の移動度を示し、さらに劇的な閾値電圧の減少が明らかになった。Ph-DNF-VW は青色発光を示し、その固体状態での量子発光効率は非常に高い値 ( $F=80\%$ ) を示した。このように芳香環を導入した有機発光トランジスタ材料は、有機青色発光トランジスタの発展において、非常に有望な材料であることが示された。

種々の置換基を有する DNF-V 誘導体を効率的に合成するために、臭素原子を有する DNF-V 誘導体 (Br-DNF-VV および Br-DNF-VW) 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。通常有機合成の手法を用いることで、この臭素原子をアルキル基もしくはアリール基に容易に置換可能であることを明らかにした。この方法を用いて異なる鎖長を持った Cn-DNF-VV, Cn-DNF-VW をグラムスケールで合成した。これらの化合物が持つポテンシャルを引き出すため、昇華精製、再結晶を繰り返し、徹底的に精製した。これら各種誘導体の溶解度を詳細に検討したところ、鎖長が短い誘導体ほど高い溶解度を示した。相転移温度についても検討し、鎖長が短い誘導体ほど高い相転移温度を示した。Cn-DNF-VV 誘導体は、1wt%以上の高い溶解度および高い熱安定性を示した。一方、Cn-DNF-VW 誘導体は固体状態で高い量子発光効率を示した。本研究によって、「DNF-V 骨格のどの位置に、どの程度の鎖長のアルキル基を導入すれば、どのような物性が発現するか」を予測できるようになった。

非対称のパイ系を有する誘導体 (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。

#### 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4件)

. High performance solution crystallized thin-films transistors based on V-shapedthieno[3,2-f:4,5-f']bis[1]benzothiophene semiconductors

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

*J. Mater. Chem. C*, 2017, 5, 1903-1909

DOI: 10.1039/C6TC04721A 査読有り

. Impact of Phenyl Groups on Oxygen-Bridged V-Shaped Organic Semiconductors

Chikahiko Mitsui, Wataru Kubo, Yuji Tanaka, Masakazu Yamagishi, Tatsuro Annaka, Hiroaki Dosei, Masafumi Yano, Ken-ichi Nakamura, Daichi Iwasawa, Miki Hasegawa, Tsunayoshi Takehara, Takeyuki Suzuki, Hiroyasu Sato, Akihito Yamano, Jun Takeya, and Toshihiro Okamoto

*Chem. Lett.* 2017, 46, 338-341

DOI:10.1246/cl.161015 査読有り

. Alkylated oxygen-bridged V-shaped molecules: Impacts of substitution position and length of alkyl chains on crystal structures and fundamental properties in aggregation forms

Chikahiko Mitsui, Tatsuro Annaka, Ken-ichi Nakamura, Masato Mitani, Daisuke Hashizume, Katsumasa Nakahara, Masakazu Yamagishi, Takanari Ueno, Yuji Tanaka, Masafumi Yano, Daichi Iwasawa, Miki Hasegawa, Hiroyasu Sato, Akihito Yamano, Jun Takeya, and Toshihiro Okamoto

*Polymer Journal* 215-221, 49, 2017

doi:10.1038/pj.2016.105 査読有り

. High Performance Oxygen-bridged N-shaped Semiconductors with Stabilized Crystal Phase and Blue Luminescence

Chikahiko Mitsui, Yuji Tanaka, Shota Tanaka, Masakazu Yamagishi, Katsumasa Nakahara, Masafumi Yano, Hiroyasu Sato, Akihito Yamano, Hiroyuki Matsui, Jun Takeya and Toshihiro Okamoto

*RSC Adv.*, 28966-28969, 6, 2016.

DOI: 10.1039/C6RA00922K 査読有り

〔学会発表〕(計25件)

Masato Mitani, Yuji Aoki, Ryoji Shikata, Yoshinori Murata, Masafumi Yano, Hiroyasu Sato, Akihito Yamano, Jun Takeya, Chikahiko Mitsui, Toshihiro Okamoto

Substituent Effects on Sulfur-bridged N-shaped Semiconducting Molecules and Their Carrier Transporting Properties

日本化学会 第97春季年会

2017年03月16日~2017年03月19日

慶應義塾大学日吉キャンパス(神奈川)

Tomokatsu Kushida, Masato Mitani, Chikahiko Mitsui, Yuji Aoki, Yoshinori Murata, Ryoji Shikata, Takahiro Wakimoto,

Masafumi Yano, Jun Takeya, Toshihiro Okamoto  
Synthesis and Carrier Transporting Property of N-Shaped  $\pi$ -Conjugated Molecules Including a Pyrazine Moiety

日本化学会 第97春季年会

2017年03月16日~2017年03月19日

慶應義塾大学日吉キャンパス(神奈川)

三津井親彦・青木佑司・三谷真人・山岸正和・矢野将文・佐藤寛泰・山野昭人・竹谷純二・岡本敏宏

アルキル置換硫黄架橋 N 字型パイ共役系分子群のアルキル鎖長の偶奇効果と電荷輸送特性

第6回 CSJ 化学フェスタ 2016

2016年11月14日~2016年11月16日

タワーホール船堀(東京)

岡本敏宏・脇本貴裕・津山博昭・小柳雅史・三津井親彦・山岸正和・矢野将文・佐藤寛泰・山野昭人・福崎英治・渡邊哲也・竹谷純二

アリール基を有するチオフェン・ベンゼン交互縮環 V 字型分子群の合成と電荷輸送特性

第6回 CSJ 化学フェスタ 2016

2016年11月14日~2016年11月16日

タワーホール船堀(東京)

三津井親彦・四方良二・山岸正和・矢野将文・佐藤寛泰・山野昭人・竹谷純一・岡本敏宏

アルキルチエニル基置換チオフェン・ベンゼン交互縮環型パイ共役系分子誘導体の電荷輸送特性

第6回 CSJ 化学フェスタ 2016

2016年11月14日~2016年11月16日

タワーホール船堀(東京)

三津井親彦・村田祥典・山岸正和・矢野将文・佐藤寛泰・山野昭人・竹谷純一・岡本敏宏

アルキル置換した V 字型のチオフェン・ベン

ゼン交互縮環型パイ共役系分子誘導体の電荷輸送特性  
第6回CSJ化学フェスタ2016  
2016年11月14日~2016年11月16日  
タワーホール船堀(東京)

砺波康樹・山岸正和・井原将司・矢野将文・佐藤寛泰・山野昭人・竹谷純一・岡本敏宏・三津井親彦  
フェニル置換酸素架橋 V 字型ピナフタレン半導体の発光特性  
第6回CSJ化学フェスタ2016  
2016年11月14日~2016年11月16日  
タワーホール船堀(東京)

岡本敏宏・脇本貴裕・津山博昭・小柳雅史・三津井親彦・山岸正和・矢野将文・佐藤寛泰・山野昭人・福崎英治・渡邊哲也・竹谷純一  
アリール基を有するチオフェン-ベンゼン交互縮環 V 字型有機半導体の合成と集合体構造および有機トランジスタへの応用  
第27回基礎有機化学討論会  
2016年09月01日~2016年09月03日  
広島国際会議場(広島)

安中辰朗・三津井親彦・井原将司・山岸正和・矢野将文・岩澤大地・長谷川美貴・竹谷純一・岡本敏宏  
アルキル置換酸素架橋 V 字型半導体の集合体構造と発光特性  
第27回基礎有機化学討論会  
2016年09月01日~2016年09月03日  
広島国際会議場(広島)

岡本敏宏・三津井親彦・三谷真人・津山博昭・村田祥典・四方良二・山岸正和・矢野将文・佐藤寛泰・山野昭人・渡邊哲也・竹谷純一  
チオフェンとベンゼンが交互に縮環した V 字型化合物群: 合成と集合体構造および塗布型有機トランジスタへの応用  
第27回基礎有機化学討論会  
2016年09月01日~2016年09月03日  
広島国際会議場(広島)

三津井親彦・田中翔太・山岸正和・櫛田知克・道姓宏章・矢野将文・佐藤寛泰・山野昭人・竹谷純一・岡本敏宏  
セレン架橋 V 字型  $\pi$  共役系分子誘導体の集合体構造ならびに電荷移動特性  
第5回CSJ化学フェスタ2015  
2015年10月13日~2015年10月15日  
タワーホール船堀(東京)

三津井親彦・田中翔太・山岸正和・道姓宏章・矢野将文・佐藤寛泰・山野昭人・竹谷純一・岡本敏宏  
二置換セレン架橋 V 字型分子集合体の特異な構造変化と電荷輸送特性

第26回基礎有機化学討論会  
2015年09月24日~2015年09月26日  
愛媛大学・松山大学(愛媛)

三津井親彦・青木佑司・植林佑太郎・矢野将文・佐藤寛泰・山野昭人・竹谷純一・岡本敏宏  
モジュラー合成法による硫黄架橋 N 字型パイ共役系分子群の開発とその電荷輸送特性  
第26回基礎有機化学討論会  
2015年09月24日~2015年09月26日  
愛媛大学・松山大学(愛媛)

岡本敏宏・栢原淳・道姓宏章・中村健一・三津井親彦・田中佑治・矢野将文・高原綱吉・鈴木健之・竹谷純一  
カルコゲン架橋 L 字型有機半導体分子: 合成, 集合体構造とデバイス特性  
日本化学会第95春季年会  
2015年03月26日~2015年03月29日  
日本大学船橋キャンパス(千葉)

三津井親彦・井原将司・田中翔太・田中佑治・青木佑司・矢野将文・山岸正和・佐藤寛泰・山野昭人・竹谷純一・岡本敏宏  
アルキル置換酸素架橋 N 字型パイ共役系分子群の合成, 集合体構造ならび, 電荷輸送特性  
日本化学会第95春季年会  
2015年03月26日~2015年03月29日  
日本大学船橋キャンパス(千葉)

三津井親彦・青木佑司・吉本和美・山岸正和・武田広大・加藤哲弥・片山雅之・橋爪大輔・矢野将文・佐藤寛泰・山野昭人・竹谷純一・岡本敏宏  
高移動度を有する硫黄架橋 N 字型屈曲パイ共役系化合物群(2): デバイス熱耐久性ならび集合体構造の温度依存性  
日本化学会第95春季年会  
2015年03月26日~2015年03月29日  
日本大学船橋キャンパス(千葉)

三津井親彦・青木佑司・中村健一・佐藤寛泰・山野昭人・矢野将文・竹谷純一・岡本敏宏  
高移動度を有する硫黄架橋 N 字型屈曲パイ共役系化合物群(1): 効率の合成法とデバイス特性  
日本化学会第95春季年会  
2015年03月26日~2015年03月29日  
日本大学船橋キャンパス(千葉)

田中翔太, 三津井親彦, 井原将司, 山岸正和, 田中佑治, 矢野将文, 佐藤寛泰, 山野昭人, 竹谷純一, 岡本敏宏  
アルキル置換酸素架橋 N 字型有機半導体の固体物性と塗布プロセス性の検証  
第62回応用物理学会春季学術講演会  
2015年03月12日~2015年03月14日

東海大学湘南キャンパス(神奈川)

岡本敏宏, 道姓宏章, 久保涉, 中村健一, 三津井親彦, 矢野将文, 佐藤寛泰, 山野昭人, 竹谷純一  
カルコゲン架橋した V 字型非対称分子の合成と集合体構造  
第 25 回基礎有機化学討論会  
2014 年 09 月 06 日 ~ 2014 年 09 月 08 日  
東北大学(宮城)

岡本敏宏, 立石祥与, 中村健一, 三津井親彦, 矢野将文, 佐藤寛泰, 山野昭人, 竹谷純一  
酸素架橋 U 字型分子群の合成と集合体構造ならび発光特性  
第 25 回基礎有機化学討論会  
2014 年 09 月 06 日 ~ 2014 年 09 月 08 日  
東北大学(宮城)

②田中佑治, 植村隆文, 山岸正和, 中村健一, 矢野将文, 中原勝正, 広瀬友里, 佐藤寛泰, 山野昭人, 竹谷純一, 岡本敏宏  
酸素架橋 N 字型屈曲  $\pi$  共役系化合物群の発光特性と集合体構造ならび有機トランジスタへの応用  
第 25 回基礎有機化学討論会  
2014 年 09 月 06 日 ~ 2014 年 09 月 08 日  
東北大学(宮城)

②久保涉, 道姓宏章, 中村健一, 山岸正和, 矢野将文, 佐藤寛泰, 山野昭人, 竹谷純一, 岡本敏宏  
酸素架橋 V 字型分子のフェニル基導入による集合体構造と発光特性相関  
第 25 回基礎有機化学討論会  
2014 年 09 月 06 日 ~ 2014 年 09 月 08 日  
東北大学(宮城)

③中村健一, 田中翔太, 三津井親彦, 山岸正和, 矢野将文, 中原勝正, 佐藤寛泰, 山野昭人, 竹谷純一, 岡本敏宏  
アルキル置換酸素架橋 V 字型分子:アルキル鎖長と置換位置が及ぼす集合体構造,溶解性,発光特性  
第 25 回基礎有機化学討論会  
2014 年 09 月 06 日 ~ 2014 年 09 月 08 日  
東北大学(宮城)

④Chikahiko MITSUI, Toshihiro OKAMOTO, Masakazu YAMAGISHI, Katsumasa NAKAHARA, Hiroyuki MATSUI, Takanari UENO, Yuji TANAKA, Masafumi YANO, Junshi SOEDA, Yuri HIROSE, Hiroyasu SATO, Akihito YAMANO, Jun TAKEYA  
Facile synthesis of V-shaped oxygen-bridged binaphthalene molecules and their applications to organicfield-effect transistor  
ICSM2014  
2014 年 06 月 30 日 ~ 2014 年 07 月 05 日

Turku, Finland

⑤ Chikahiko Mitsui, Toshihiro Okamoto, Katsumasa Nakahara, Masakazu Yamagishi, Hiroyuki Matsui, Takanari Ueno, Yuji Tanaka, Masafumi Yano, Takeshi Matsushita, Junshi Soeda, Yuri Hirose, Hiroyasu Sato, Akihito Yamano, Jun Takeya  
Structures and Charge Transporting Properties of V-Shaped Oxygen-Bridged Binaphthalenes Organic Semiconductors  
MRS Spring Meeting  
2014 年 04 月 21 日 ~ 2014 年 04 月 25 日  
San Francisco, California, USA

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕  
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

岡本 敏宏 (Okamoto, Toshihiro)  
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・准教授  
研究者番号: 80469931

竹谷 純一 (Takeya, Junnichi)  
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授  
研究者番号: 20371289

(3)連携研究者 ( )

研究者番号：

(4)研究協力者 ( )