

機関番号：12601

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2008～2009

課題番号：20750100

研究課題名（和文） 高性能電荷輸送材料を指向したヘテロアセンの合成と配列制御

研究課題名（英文） Synthesis and Arrangement Control of Heteroacenes
for High-performance Charge-transporting Materials

研究代表者

中野 幸司（NAKANO KOJI）

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号：70345099

研究成果の概要（和文）：高性能電荷輸送材料を開発することを目的に、電荷輸送を担うユニットとしてヘテロアセンに着目し、その効率的な合成法開発と分子配列制御について検討した。その結果、ベンゼン環とフラン環、およびベンゼン環、フラン環、ホスホール環が縮環した各種ヘテロアセンの合成に成功した。また、置換基の導入によって固体状態でのパッキング構造を制御することに成功した。また、置換基を導入することによってヘテロアセンに液晶性を付与することに成功し、液晶状態を利用した分子配列制御によって移動度が向上することを確認した。

研究成果の概要（英文）：Synthesis and arrangement control of heteroacenes were investigated in order to develop high-performance charge-transporting materials. A variety of heteroacenes composed of benzene/furan rings and benzene/furan/phosphole rings were successfully synthesized. In addition, molecular arrangement in the solid state was controlled by introducing appropriate substituents. Furthermore, heteroacenes with liquid-crystal nature were developed. Molecular arrangement via liquid-crystalline state was found to be effective for higher charge-carrier mobility.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能性物質

キーワード：有機半導体・光物性・自己組織化・ π 共役系・ヘテロール・アセン

1. 研究開始当初の背景

ベンゼン環5つが直線状に縮環したペンタセンを半導体とした有機電界効果トランジスタ（FET）は、アモルファスシリコンに匹敵する高い電界効果移動度を示す。しかし、(1) HOMO-LUMOギャップが小さく光酸化安定性が低い、(2) 溶解性が低く、有機物の特徴を活かした塗布によるデバイス作成には不向き、という問題がある。したがって、

これらの問題を解消し、かつより高い電荷移動度を示す新材料の開発が望まれている。

研究代表者は、遷移金属触媒をもちいたカルバゾール・ジベンゾフラン骨格構築法を開発してきた。また、上記反応を応用してピロール環やフラン環を含む平面 π 共役分子ヘテロアセンを合成することに成功している。縮環骨格にヘテロ原子を導入するとペンタセンなどの対応する炭化水素アセンに比べ

て HOMO-LUMO ギャップが大きいため、酸化安定性が向上することが知られており、良好な電荷移動度を示す物質も報告されている。また、研究代表者が合成したヘテロアセンも、酸化安定性に優れ、とくにフラン環を導入した分子ほど酸化安定性が増すことを明らかにしている。

2. 研究の目的

- (1) 様々なヘテロールとベンゼン環とが縮環した各種ヘテロアセンの効率的合成法の開発
- (2) 各ヘテロ原子が諸物性に及ぼす影響の解明
- (3) 置換基が固体状態でのパッキング構造に及ぼす影響の解明、ならびに電荷輸送特性向上のための分子配列制御法の確立

3. 研究の方法

(1) 各種ヘテロアセンの合成

ヘテロールとしてフラン環やホスホール環などに着目する。ヘテロアセンとしては、特にベンゼン環2つとヘテロール2つが縮環した4環性ヘテロアセン、およびベンゼン環3つとヘテロール2つが縮環した5環性ヘテロアセンに着目する。各種分光測定や有機電界効果トランジスタ特性の評価をおこない、ヘテロ原子および置換基の効果を明らかにする。

(2) ヘテロアセンの分子配列制御

置換基の効果によって、ヘテロアセン骨格を電荷輸送に有利なヘリンボーン状および cofacial 状に配列させる。特に、置換基導入位置としては、分子長軸方向および分子短軸方向に置換基を導入する。結晶構造解析や顕微鏡観察などによって分子配列構造を解明し、置換基効果を見極める。また、分子配列制御による電荷輸送特性向上について検討する。

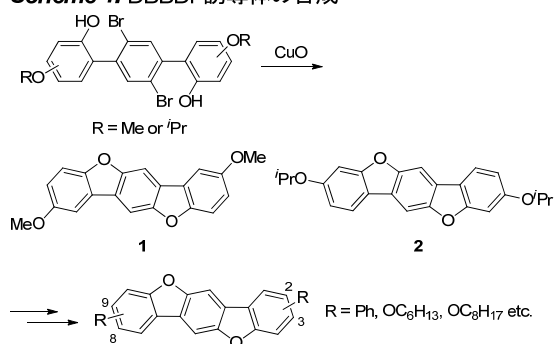
4. 研究成果

① ジベンゾ[*d,d'*]ベンゾ[1,2-*b*:4,5-*b'*]ジフラン(DBBDF)誘導体の合成

これまでに合成に成功している DBBDF の合成法改良に成功した (Scheme 1)。対応するテルフェニルに酸化銅を作用させることで、2,8 位にメトキシ基が置換した DBBDF 誘導体 **1** および 3,9 位にイソプロポキシ基が置換した DBBDF 誘導体 **2** を合成できた。従来の DBBDF 合成法では、炭素-酸素結合生成反応でパラジウム触媒をもちいていたが、今回酸化銅をもちいることでも同様の反応が進行した。酸化銅は等量以上必要であるが、反応後の除去の容易さならびにコストの点から従来法に比べて有利である。ここで得られた DBBDF 誘導体は、さらに様々な誘導体へ変換可能であり、長鎖アルコキシ基やアリール基が置換した DBBDF を合成することに

も成功した。

Scheme 1. DBBDF誘導体の合成



合成した各種 DBBDF 誘導体の HOMO および LUMO エネルギー準位 (E_{HOMO} , E_{LUMO}) ならびに HOMO-LUMO エネルギー差 (E_g) を Table 1 に示す。いずれの DBBDF 誘導体もペンタセンに比べるとより低い HOMO エネルギー準位と大きな HOMO-LUMO エネルギー差を持ち、酸素による酸化を受けにくいと考えられる。また無置換体と比較すると、アルコキシ置換体では HOMO エネルギー準位の上昇と HOMO-LUMO エネルギー差の減少が確認された。これは酸素原子上の非共有電子対が共役系に寄与しているためであると考えられる。それに対しフェニル基置換体では、HOMO エネルギー準位は低下し、HOMO-LUMO エネルギー差は減少した。これはフェニル基が共役系の拡張と同時に電子求引基として働いていることを示唆している。

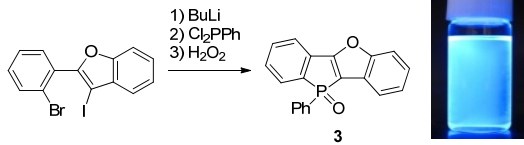
Table 1. DBBDF誘導体のエネルギー準位

	E_g / eV	E_{HOMO} / eV	E_{LUMO} / eV
2,8-MeO	3.34	-5.68	-2.34
2,8-C ₆ H ₁₃ O	3.32	-5.46	-2.14
3,9-C ₈ H ₁₇ O	3.31	-5.59	-2.28
2,8-Ph	3.38	-5.91	-2.53
無置換DBBDF	3.50	-5.78	-2.28
ペンタセン	2.21	-4.60	-2.39

② ベンゾホスホロ[3,2-*b*]ベンゾフラン(BPBF)誘導体の合成

ホスホール環を縮環骨格に組み込むことができる。したがって、ホスホール環の導入は、電子輸送材料の設計として有用である。今回、ホスホール環をもつ新たな分子として、ベンゾホスホロ[3,2-*b*]ベンゾフラン (BPBF) 誘導体 **3** の合成に成功した (Scheme 2)。

Scheme 2. BPBF誘導体の合成



得られた BPBF **3** は溶液中において、341 nm に最長極大吸収波長をもち、428 nm に極大を持つ蛍光を示す。その蛍光量子収率は 84% と高いことがわかった。また、固体状態での蛍光量子収率も 87% と高いことがわかった。これは、大きな Stokes シフトによるものと考えている。

③ DBBDF 誘導体の分子配列制御

分子長軸方向、すなわち 2,8 位にデシル基 2 つが置換した DBBDF 誘導体が、単結晶中においてアセン平面を向かい合わせるように (cofacial) パッキングすることがわかった (Figure 1)。これは、無置換の DBBDF がヘリンボーンパッキングすることと対照的であり、アセン平面の配列制御に向けた重要な知見である。

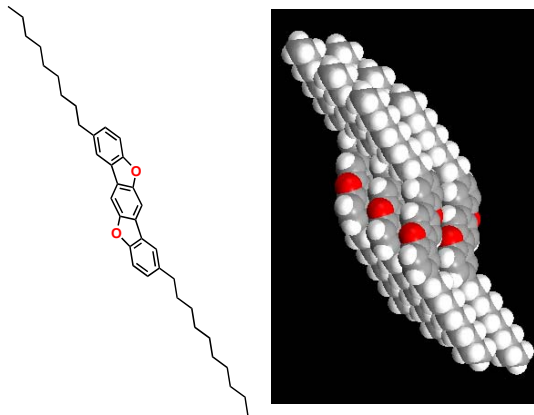


Figure 1. 2,8 位にオクチル基が置換した DBBDF 誘導体のパッキング構造

2,8 位または 3,9 位に長鎖アルコキシ基が置換した DBBDF 誘導体に関して示差走査熱量測定 (DSC) をおこなった。2,8 位にアルコキシ基を持つ誘導体では等方相と結晶相間での相転移が起こったのみであったが、3,9 位置換体では複数の相転移が確認された (Figure 2a)。そこで各温度で偏光顕微鏡観察をおこなったところ、3,9 位置換体では液晶相を形成していることがわかった (Figure 2b)。液晶性を示した 3,9 位にオクチルオキシ基が置換した DBBDF 誘導体を持ちて、トップコンタクト型の FET 素子を作成した。真空蒸着膜をもちいた場合には、 $0.42 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $V_{\text{th}} = -28 \text{ V}$, $\text{on/off} = 1.3 \times 10^5$ という FET 特性を得た (Table 2)。次に、120 °C で 12 時間、真空蒸着膜を加熱処理し、その

後ソース・ドレイン電極を蒸着して FET 素子を作成した。その結果、加熱処理をしていない場合に比べて FET 特性が向上した ($0.56 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $V_{\text{th}} = -11 \text{ V}$, $\text{on/off} = 1.0 \times 10^6$)。原子間力顕微鏡 (AFM) で薄膜の表面観察をおこなうと、加熱処理前は荒かった表面が、処理後は平滑となっていることが確認できた。また、AFM 観察および薄膜の X 線回折 (XRD) 測定より、DBBDF 誘導体は基板に対して分子長軸方向が垂直になるように配列し、層状構造を形成していることがわかった。以上のことから、高温での加熱処理によって配列制御されてより良質な薄膜が形成され、DBBDF 骨格間の相互作用がソース・ドレイン間での電荷輸送がより有利になったためと考えている。

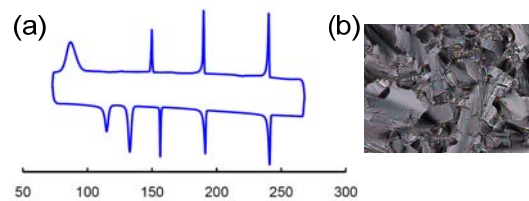


Figure 2. 3,9 位にオクチルオキシ基が置換した DBBDF 誘導体の (a) DSC 測定と (b) 偏光顕微鏡観察 (冷却過程, 230 °C)

Table 2. DBBDF をもちいた FET 素子の評価

ゲート絶縁層	熱処理条件	移動度 / $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	V_{th} / V	on/off
HMDS/SiO ₂	熱処理無し	4.2×10^{-2}	-28	1.3×10^5
	120 °C, 12 h	5.6×10^{-2}	-11	1.0×10^6
SiO ₂	熱処理無し	1.0×10^{-2}	-29	6.3×10^5
	120 °C, 12 h	2.9×10^{-2}	-17	2.2×10^6
SiO ₂	熱処理無し	9.0×10^{-6}	-16	22
	120 °C, 12 h	4.5×10^{-6}	-4.2	2.9×10^2

分子配列制御を目的に、分子短軸方向に置換基を導入した DBBDF 誘導体の合成について検討した (Scheme 3)。6,12 位にヨウ素が置換した DBBDF 誘導体から様々なクロスカップリング反応によって、中央のベンゼン環にアリール基やアルキニル基 2 つが置換した誘導体 **4**, **5**, さらにポリマー **6** を合成することができた。DBBDF 誘導体 **4**, **5** では、無置換体と同等の低い HOMO エネルギー準位を保ちながら、HOMO-LUMO エネルギー差が小さくなった (Table 3)。これは、 π 共役系が拡張したとともに、各置換基が電子求引性基として働いたことを示唆している。

各 DBBDF 誘導体の X 線結晶構造解析をおこなったところ、いずれも DBBDF 骨格がその π 共役平面を向かい合わせるように配列した cofacial パッキングを形成することがわかった (Figure 3)。これは、無置換体ではへ

リンボーンパッキングを形成するのは対照的であり、分子短軸方向への置換基導入が、電荷輸送に有利な cofacial 配列を誘起するのに有効な手法であることを示すものである。

Scheme 3. 6,12位に置換基を持つDBBDF誘導体の合成

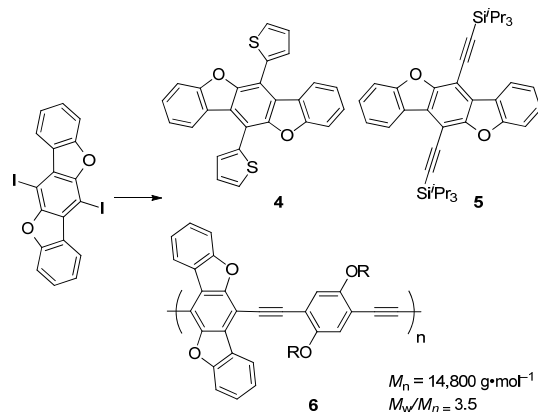
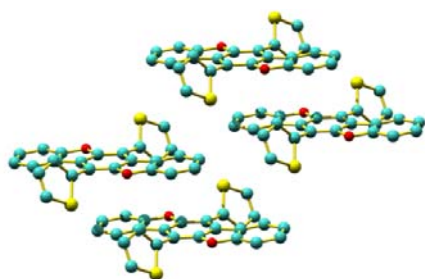


Table 3. DBBDF誘導体のエネルギー準位

	E_g / eV	E_{HOMO} / eV	E_{LUMO} / eV
4	3.10	-5.66	-2.56
5	3.10	-5.92	-2.82
無置換DBBDF	3.50	-5.78	-2.28

(a)



(b)

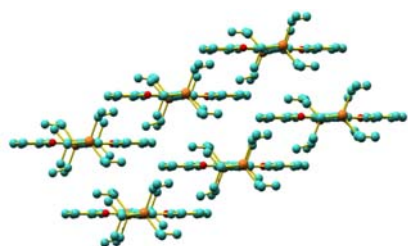


Figure 3. DBBDF 誘導体の X 線結晶構造解析 [(a) 4; (b)

5

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

① Koji Nakano, Motonobu Takahashi, Keiko Kawaguchi, Kyoko Nozaki, Synthesis of π -conjugated copolymer with dibenzo[*d,d'*]benzo[1,2-*b:4,5-b'*]difuran unit in the main chain, 査読有り, *Synthetic Metals*, **2009**, 159, 939–942.

[学会発表] (計 1 8 件)

① Koji Nakano, Synthesis of Dibenzo[*d,d'*]benzo[1,2-*b:4,5-b'*]difurans and Their Application to Organic FET, The 8th International Symposium on Functional π -Electron Systems, 2008 年 7 月 22 日, グラーツ (オーストリア)

② Koji Nakano, Synthesis and Properties of Heteroacenes Containing Furan Rings, 18th Iketani Conference, 2008 年 10 月 21 日, 淡路夢舞台国際会議場 (淡路)

③ 中野幸司, ジベンゾ[*d,d'*]ベンゾ[1,2-*b:4,5-b'*]ジフラン誘導体の合成と物性, 日本化学会第 89 春季年会, 2009 年 3 月 29 日, 日本大学船橋キャンパス (船橋)

④ Koji Nakano, Synthesis of Dibenzo[*d,d'*]benzo[1,2-*b:4,5-b'*] difurans and π -Conjugated Polymers with the Heteroacene Framework, 13th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, 2009 年 7 月 21 日, ルクセンブルグ (ルクセンブルグ大公国)

⑤ 中野幸司, ヘテロアセン骨格を主鎖に有する π 共役高分子の合成, 第 58 回高分子討論会, 2009 年 9 月 17 日, 熊本大学黒髪キャンパス (熊本)

⑥ 中野幸司, ホスホロ[3,2-*b*]フラン骨格が縮環した縮合多環芳香族化合物の合成と物性, 日本化学会第 90 春季年会 2010 年 3 月 26 日 近畿大学本部キャンパス (東大阪)

⑦ Koji Nakano, Synthesis of Dibenzo[*d,d'*]benzo[1,2-*b:4,5-b'*] difurans and Their Application to Organic Semiconductors, The 9th International Symposium on Functional π -Electron Systems, 2010 年 5 月 25 日, アトランタ (アメリカ合衆国)

⑧ Koji Nakano, Synthesis and Properties of Dibenzo[*d,d'*]benzo[1,2-*b:4,5-b'*] difuran Derivatives, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010, 2010 年 7 月 6 日, 京都国際会議場 (京都)

⑨ 中野幸司, ジベンゾ[*d,d'*]ベンゾ[1,2-*b:4,5-b'*]ジフランをコアとする新材料設計, 第 59 回高分子討論会, 2010 年 9 月 17 日, 北海道大学高等教育機能開発総合センター (札幌)

[図書] (計 2 件)

① 中野幸司, 野崎京子, 次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能 (分担執筆: 第 11 章 縮合多環芳香族ユニットを主鎖にもつ

新規 π 共役系高分子の創製), シーエムシー出版, 2009年, 83-87ページ.

②中野幸司, 野崎京子, 低分子有機半導体の高性能化 (分担執筆: 第2章第1節「低分子有機半導体の合成」), サイエンス&テクノロジー, 2009年, 117-136ページ.

[その他]

<http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/nozakilab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中野 幸司 (NAKANO KOJI)
東京大学・大学院工学系研究科・助教
研究者番号: 70345099

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし