

令和 4 年 6 月 3 日現在

機関番号：14603

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15261

研究課題名(和文)15族元素を用いた高移動度有機半導体の開発

研究課題名(英文)Development of high mobility organic semiconductors with 15 group elements

研究代表者

松尾 恭平(Matsuo, Kyohei)

奈良先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・助教

研究者番号：00778904

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：従来の硫黄原子を含むチエノアセンに代わる新たな有機半導体骨格として、リン原子を組み込んだホスファアセンの合成に取り組んだ。検討の結果、五環式のホスファアセンの合成に成功した。X線結晶構造解析の結果、骨格の平面性は高く、期待通り典型的なパイスタックによる密な積層構造をとることが明らかになり、有機半導体として働くことが予想された。またリンを炭素に置き換えた比較化合物よりも高い電子受容性を持つことが明らかになり、今後n型有機半導体の開発にも有望であることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機電界効果トランジスタはフレキシブルディスプレイやウェアラブルデバイスなどを駆動する有機エレクトロニクス素子として欠かせないものであるが、実用化に向けては電子を輸送するn型半導体の電荷移動度の向上が課題となっている。本研究では、電荷移動度の向上に重要な高周期元素を導入しつつ電子受容性の高い骨格を構築する新しい方法として、従来の硫黄原子に代わりリン原子に着目した分子設計を提案した。

研究成果の概要(英文)：A pentacyclic phosphaacene incorporating a phosphorus atom was synthesized as a new organic semiconductor framework. X-ray crystallographic analysis revealed that its highly planar molecular structure and typical pi-stacking in crystal lattice suitable for OFET materials. In addition, its higher electron accepting ability than that of a carbon substituted analogue is promising for the application to the n-type organic semiconductors.

研究分野：有機化学

キーワード：有機半導体 有機電界効果トランジスタ リン

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年の有機半導体材料開発においては硫黄やセレンといった高周期 16 族(カルコゲン)元素が重要な役割を果たしてきた。これらの元素は有機半導体分子を構成する炭素原子に比べて原子軌道が空間的に広がっているため、固体中の分子間の軌道の重なりが増大に貢献しており、それにより電荷輸送特性の向上につながっていると考えられてきた。そのため、高い電荷移動度が求められる有機電界効果トランジスタ(OFET)材料では、硫黄を含むヘテロ芳香環のチオフェンを導入することが最も基本的な分子設計指針の一つになっている。一方、OFET 材料開発において、p 型に比べて n 型材料の開発は遅れており、その移動度の向上は喫緊の課題となっている。チオフェンは電子豊富な芳香環であるため、チオフェンを導入したチエノアセン類は基本的に p 型有機半導体として働き、強力な電子求引基を導入しなければ、n 型半導体として機能することは稀である。そのためチオフェンの導入は高移動度 n 型材料の実現に適しておらず、新たな分子設計指針の探索が強く望まれていた。

2. 研究の目的

これまでチエノアセンが注目されてきた主な理由として、チオフェン環の化学的安定性や合成・修飾が容易な点は重要であるものの、分子間相互作用の増大に関しては、他の高周期元素でも実現できるはずである。異なる高周期元素を用いることで従来の n 型材料の課題を解決する新しい有機半導体材料を開発できないかと考えた。本研究ではカルコゲン以外の元素でも有機半導体の移動度を向上させることができないかと考え、15 族元素であるリン原子を用いた高移動度有機半導体の開発を目的とした。

3. 研究の方法

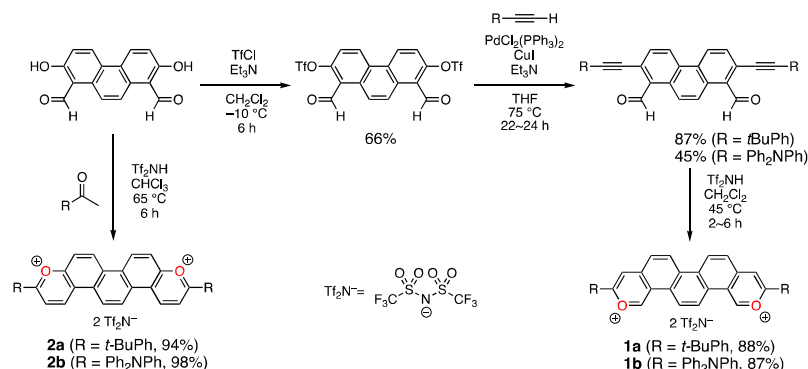
リン原子が硫黄原子のように電荷移動度を向上させる役割を果たすためには、その配位数が重要であると考えた。すなわちリン原子が通常より低配位の二配位構造をとりさえすれば、硫黄原子と同様に、高周期元素同士が近接し原子軌道の空間的な重なりが増大し、有効な伝導パスが形成できる。そこで比較的安定なリンの低配位化合物であるヘテロ芳香環ホスフィニンを導入した縮合多環式分子ホスファアセンの合成に取り組んだ。合成アプローチとして、(1)ピリリウム骨格を中間体とした合成と(2)ジアリールメタン中間体のハロゲン-リチウム交換反応を用いる合成の二つを検討した。

4. 研究成果

(1) 二つのピリリウム環を組み込んだ高電子受容性ヘテロアセンの合成

ホスフィニン環の代表的な合成法として、酸素原子を含むヘテロ芳香環であるピリリウム塩にリン試薬を作用させる反応が知られている。そこでピリリウム環を組み込んだヘテロアセンを合成し、それを中間体として目的のホスファアセンの合成に取り組んだ。

フェナントレン誘導体に対して、以下のスキーム 1 の反応を行うことにより、酸素原子の位置が異なるヘテロアセン **1a** と **2a** を合成した。得られた化合物に対してリン試薬としてトリス(トリメチルシリル)ホスフィンを作用させたものの、剛直な骨格や有機溶媒への溶解性の低さなどが問題となり、反応中間体としては上手く機能せず、ホスファアセンへの変換は進行しなかった。



スキーム 1. 二つのピリリウム環を組み込んだヘテロアセンの合成

一方、サイクリックボルタンメトリー測定により、得られた化合物の電気化学特性を評価したところ、第一還元電位は **1a** で -0.27 V 、**2a** で -0.34 V と低く、高い電子受容性を有することが明らかになった。そこで、新たに電子供与基であるジフェニルアミノフェニル基を導入した誘導体 **1b** と **2b** を合成した。合成した分子はドナー-アクセプター-ドナー型の電子構造をとり分子内電荷移動遷移に由来する吸収を可視光の長波長領域に示し、ジクロロメタン溶液中における最長吸収波長は **1b** と **2b** でそれぞれ 636 nm と 629 nm であった(図 1)。

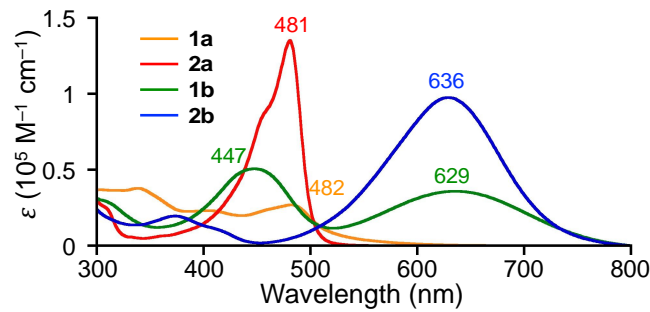
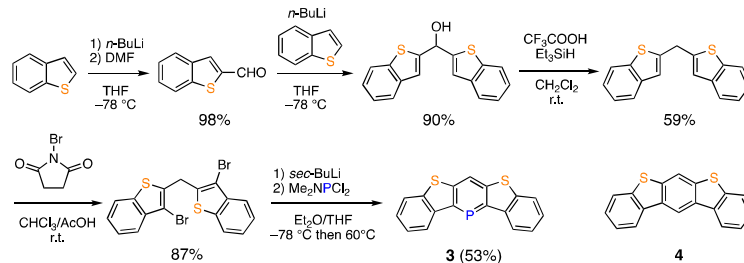


図 1. 化合物 1a, 2a, 1b, 2b の紫外可視吸収スペクトル

得られた骨格 1 と 2 は酸素原子の位置の違いのみで、吸収スペクトルの波形や HOMO-LUMO ギャップが大きく変化した。量子化学計算の結果、酸素原子の位置によって分子中央の骨格の電荷分布が変化し、それによって周辺置換基からの電子供与による共鳴安定化の効果が増減しており、その違いが電子構造に大きな影響を与えていることが明らかになった。

(2) ホスファアセンの合成

ピリリウム環を経由する合成ではリン原子を導入することが困難であったため、ハロゲン-リチウム交換反応により有機金属中間体を調整し、リン試薬を作用させる手法でホスファアセンを合成することとした。市販の 1-ベンゾチオフェンを出発原料として 5 段階の反応で 5 環式のホスファアセン 3 を合成した(スキーム 2)。化合物 3 の ^{31}P NMR 測定の結果、167 ppm と低磁場に特徴的なシグナルを示し、ホスフィニウム環が形成していることを確認した。またリン原子導入の効果を調べるため、比較化合物 4 も別途合成した。



スキーム 2. ホスファアセンの合成

単結晶 X 線構造解析の結果、3 は期待通り平面性の高い構造を有していた(図 2a)。またパッキング構造において、パイスタッキングによる密な積層構造をとることが明らかになり、OFET 材料としての応用に期待がもてる結果を示した(図 2b)。

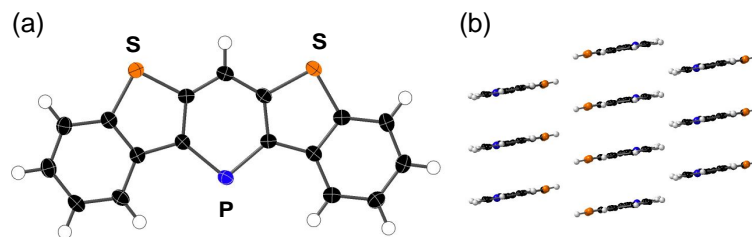


図 2. 化合物 3 の X 線結晶構造解析 (a)トップビュー (b)パッキング構造

またサイクリックボルタンメトリー測定の結果から、3 は比較化合物 4 よりも HOMO-LUMO ギャップが減少し、特に LUMO の安定化が顕著であった。すなわちホスファアセンは一般的なチエノアセンに比べて高い電子受容性を持つ傾向にあると考えられ、今後 n 型有機半導体の開発にも有望であることが示唆された。

合成した化合物を用いてシリコン基板上に薄膜の作製を行ったところ、ディップコート法により連続的な薄膜を得ることができた。またドロップキャスト法により、トランジスタ素子作製に適した板状の単結晶を作成することができた。しかし作製した薄膜および単結晶に対して、真空蒸着法により金を電極として成膜した電界効果トランジスタ素子の作製を試みたが、化合物の熱安定性が低く、薄膜および単結晶の相転移が確認され電荷輸送特性の評価には至らなかった。

た。

当初の目的である有機半導体特性の評価には至らなかったものの、OFET 材料として期待できるホスファアセンの合成に成功した。今後は材料の熱安定性を鑑みて素子構造を変えて半導体特性の評価を進めるとともに、置換基の導入による熱安定性の向上も行う予定である。また誘導体の合成法の確立にも取り組み、電子求引基を導入することで高移動度 n 型有機半導体の開発を目指す。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Matsuo Kyohei, Toda Natsuki, Aratani Naoki, Yamada Hiroko	4. 巻 23
2. 論文標題 Synthesis and Properties of the Doubly Oxonium-Embedded Picones as Electron-Deficient Polycyclic Aromatic Hydrocarbons	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 3986 ~ 3990
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.1c01188	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 Kano Haruka, Matsuo Kyohei, Hayashi Hironobu, Kato Kosaku, Yamakata Akira, Yamada Hiroko, Aratani Naoki	4. 巻 2021
2. 論文標題 Buckyball as an Electron Donor in a Dyad of C60 and Xanthene Dye	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 European Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 3377 ~ 3381
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejoc.202100276	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 Uehara Keiji, Kano Haruka, Matsuo Kyohei, Hayashi Hironobu, Fujiki Michiya, Yamada Hiroko, Aratani Naoki	4. 巻 5
2. 論文標題 Mirror Image Cofacial Coronene Dimers Characterized by CD and CPL Spectroscopy: A Twisted Bilayer Nanographene	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ChemPhotoChem	6. 最初と最後の頁 974 ~ 978
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cptc.202100166	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 Zhu Juanjuan, Hayashi Hironobu, Chen Meng, Xiao Chengyi, Matsuo Kyohei, Aratani Naoki, Zhang Lei, Yamada Hiroko	4. 巻 10
2. 論文標題 Single crystal field-effect transistor of tetrabenzoporphyrin with a one-dimensionally extended columnar packing motif exhibiting efficient charge transport properties	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 2527 ~ 2531
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1TC03547A	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 該当する

1. 著者名 Sugano Yuki, Matsuo Kyohei, Hayashi Hironobu, Aratani Naoki, Yamada Hiroko	4. 巻 25
2. 論文標題 Synthesis of 10,20-substituted tetrabenzo-5,15-diazaporphyrin copper complexes from soluble precursors	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Porphyrins and Phthalocyanines	6. 最初と最後の頁 1186 ~ 1192
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/S1088424621501194	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 Morimoto Hirofumi, Matsuo Kyohei, Hayashi Hironobu, Yamada Hiroko, Aratani Naoki	4. 巻 51
2. 論文標題 Facile Post-synthesis and Redox Behavior of -Expanded Ferrocene and ansa-Ferrocene	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 428 ~ 430
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.220011	査読の有無 無
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0件

〔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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------