

研究課題別評価書

1. 研究課題名
有機導電性化合物の光による高効率合成

2. 氏名
山田 容子

3. 研究のねらい

有機材料は、通常用いられる無機材料(シリコン)と比べ、プラスチックフィルム上に薄膜作成し、機械的フレキシビリティ、軽量性、耐衝撃性、薄型性などの特性を実現でき、またその機能が分子構造にあるため、製造工程を簡略化し、溶液プロセスで短期間に低コストで薄膜作成できるという利点をもつ。そのため、半導体特性を示す有機化合物が、有機電界効果トランジスタ(OFET)、有機薄膜太陽電池などの新デバイスの基礎材料として注目されている。ペンタセンは $1.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 以上という高い電荷移動度を持つため、有機トランジスタの材料として、

また薄膜における結晶構造や界面構造と導電特性との関連等、基礎的知見を得るために盛んに研究されているが、有機溶媒への溶解度が極めて低いためコストの高い真空蒸着を必要とする。そこで溶解度を改善するための手段として、置換基の導入による溶解度向上及び、可溶性前駆体で溶液塗布した後、熱でペンタセンへと変換する熱変換型前駆体法が報告されている。

2005年に我々はペンタセンのジケトン前駆体に光照射することで溶液中あるいは薄膜中で定量的にペンタセンへと変換する反応を報告した。光変換反応を利用するため、プラスチック基板などにもデバイスを作ることができ、またパターンニングも可能になる。また、脱離基が2つのCO分子であるため、薄膜中に残存せず、分子量が小さいために変換時の膜の収縮も小さいことが予想され、既存の前駆体法よりも優れた電荷移動度の達成が期待された。そこでこのジケトン前駆体の溶液塗布と光変換による有機薄膜デバイスの作成、及びその特性評価を目的に研究を行った。また本光反応を様々なアセンやポルフィリン類の合成へと応用し、新規 π 共役拡張化合物の合成や発光材料の開発に展開した。



図1 ペンタセンジケトンからペンタセンへのトルエン中での光反応

4. 研究成果

(1) ペンタセンジケトンの溶液塗布と光反応によるペンタセン有機薄膜トランジスタの作成と性能評価

ペンタセンジケトン溶液をスピコートした後、120°Cに加熱しながら光照射してOFET素子を作成し、その電荷移動度を測定したところ、電荷移動度 $0.34 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、on/off比 2.0×10^6 を達成した(*Jpn J. Appl. Phys.*, **2009**, *48*, 051505/1-5)。この値はMullenやIBMグループにより報告された熱変換型前駆体法と同等以上の結果であった。また、蒸着法が苦手とするボトムコンタクトで素子を作成したところ、電荷移動度 $1.9 \times 10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、on/off比 2.4×10^5 の値を達成した(図2)。いずれの場合もアモルファス性の前駆体薄膜から結晶性薄膜が得られていることをXRDや光学顕微鏡、AFMで観察し確認した。結晶成長が基板に左右される蒸着法では苦手とされるボトムコンタクト型で、トップコンタクト型に匹敵する性能を示した(光化学討論会 2009)。

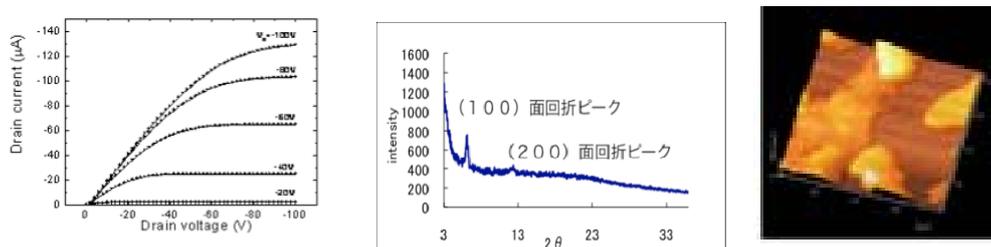
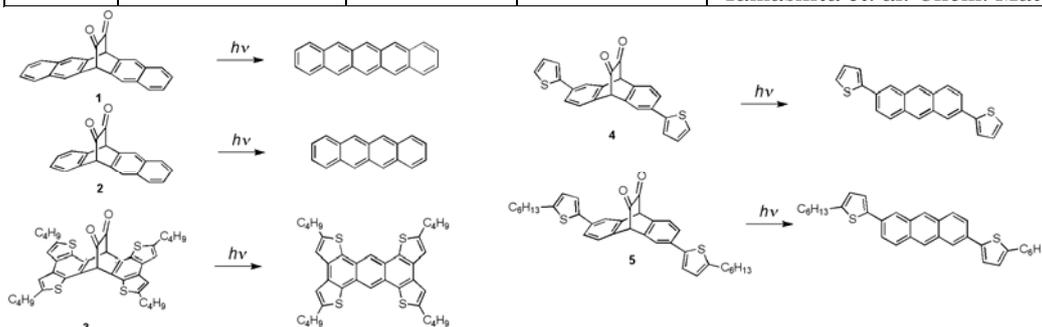


図2 ペンタセンジケトンの溶液塗布と光照射により作成した(Left)ボトムコンタクトFETのI-V曲線: $\mu = 1.9 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$; $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} = 2.4 \times 10^5$; (Center) XRDスペクトル; 及び(Right)溶液塗布により作成したペンタセン薄膜のAFM.

またペンタセンに加え、ナフタセン、アントラセン誘導体においても同様に素子を作成し、電荷移動度を測定したところ、蒸着法で作成された素子には劣るものの、OFET特性が観測された(表1)。石英基板上に前駆体法で作成した薄膜について、時間分解マイクロ波吸収伝導度測定法(TRMC法)による電荷移動度を評価したところ、ペンタセンで $9 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、ナフタセンとアントラセン誘導体でいずれも $0.8 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 以上の電荷移動度を示した(光化学討論会 2009)。

表1 合成したジケトン前駆体とトップコンタクト型 FET 特性および TRMC 法による移動度

前駆体	移動度/ $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	On/Off 比	$\Sigma\mu / \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (TRMC 法)	蒸着法による移動度/ $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$
1	4.7×10^{-2} (0.34)	1.4×10^6	5	>1.0
2	3.4×10^{-3}	5.1×10^5	2	0.072 Suzuki et. al. <i>Angew. Chem.</i> 2003
3	1.4×10^{-4}	7.8	1(9)	0.012 (R = C_6H_{13}) Wen-Jun Liu, et al. <i>Org. Lett.</i> 2007
4	3.6×10^{-5}	4.2	0.9	0.063 Meng et. al. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2005
5	6.4×10^{-5}	8.2×10^3	0.8	0.50 Meng et. al. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2005 Yamashita et. al. <i>Chem. Mater.</i> 2005



(2) ジケトン前駆体の発光材料への応用

置換アセン類は優れた発光材料として有機 EL の分野などで利用されている。我々はピレン連結アントラセンのジケトン前駆体が、光変換型の潜在性発光材料として優れていることを見いだした。ジケトン前駆体ではほとんどピレンの発光が見られないのに対し、ピレンを光励起すると、効率よくジケトン部位へのエネルギー移動が起こり、それに続くジケトンの脱離反応が起こった(図3)。光反応の量子収率は3%であった。ピレン連結アントラセンでは、86%以上の高い量子収率でピレンからの発光が観測された(日本化学会第 88 回春季年会(2008))。

一方、有機 EL の分野では、置換ナフタセン類が広く用いられている。我々は、前駆体法を利用して、発光材料置換ナフタセンのジケトン前駆体の合成と、アセンへの光変換に成功した(図4)(日本化学会第 90 回春季年会(2010))。

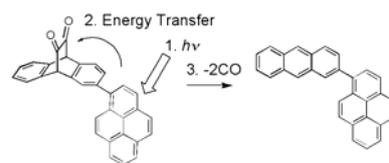


図3 ピレン連結アントラセン前駆体の光反応

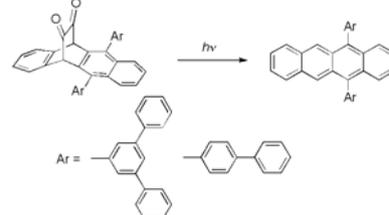
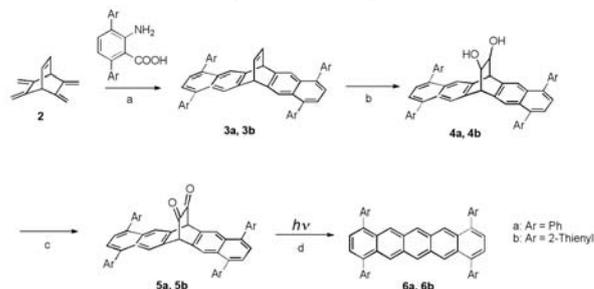


図4 発光性ナフタセン誘導体前駆体の光反応

(3) ジケトン前駆体を利用した新規アセン類の合成法の開発

ペンタセンは溶解度が低く、ペンタセンの誘導体化は限られた位置に限定されているのが現状である。我々は、光変換型前駆体法を利用して、1,4,8,11 位に置換基を有するペンタセン置換体の合成に成功した(図5)(*Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 1397-1400)。光反応による前駆体から置換ペンタセンへの吸収スペクトルの変化を図6に示す。この種のペンタセンは 6,13 位が無置換のため酸化されやすく不安定であり、これまでほとんど報告例がなかった。また熱反応を利用した前駆体法では、反応温度が高すぎるためペンタセンが得られないが、本手法では、最終段階に室温でペンタセン構造へと変換可能なため、合成が可能になった。



(a) Isoamyl nitrite, *dry*-THF, 60 °C to reflux, 1.5 h; DDQ, *dry*-CH₂Cl₂, rt, overnight; **3a**: 54%; **3b**: 58%; (b) OsO₄, NMO, THF, rt, overnight; **4a**: 73%; **4b**: 63%; (c) *dry*-DMSO, TFAA, Et₃N, *dry*-CH₂Cl₂, -60 °C, 1.5 h; **5a**: 45%; **5b**: 63%; (d) hn (460 nm), **6a**: quant.; **6b**: quant.

図5 1,4,8,11 置換ペンタセンの合成

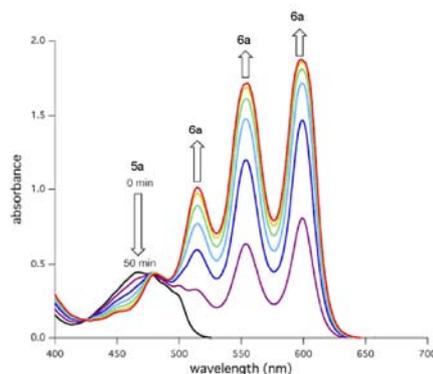


図6 1,4,8,11 フェニル置換ペンタセンのトルエン中アルゴン雰囲気下での光反応における吸収スペクトルの変化

(4) ポルフィリン類ジケトン前駆体の合成と光反応メカニズムの解明

ベンゾポルフィリンは優れた有機半導体として知られており、熱変換型前駆体を用いた溶液塗布法の開発が愛媛大で報告されている。光変換型前駆体法をポルフィリン類に応用するために、まずモノアンストラポルフィリン(H₂P-mA)及びそのパラジウム錯体(PdP-mA)のジケトン前駆体(H₂P-DK及びPdP-DK)を合成し、光反応の詳細なメカニズムを検討した(図7)(*J. Mater. Chem.* **2010**, DOI:10.1039/B923220F)。

Soret 帯(410nm)及び Q 帯(540nm)に光を照射したところ、アンストラポルフィリンへの変換に成功した。PdP-DK の光反応の量子収率は、Soret 帯励起の場合、トルエン中で0.54%、ベンズニトリル中で 0.027%と大きく異なった。その反応メカニズムを詳細に検討したところ、ベンズニトリル中ではポルフィリンの励起一重項状態からジケトン部位への電子移動が競争的に起こり、トルエン中に比べ脱離反応が遅くなることを明らかにした。

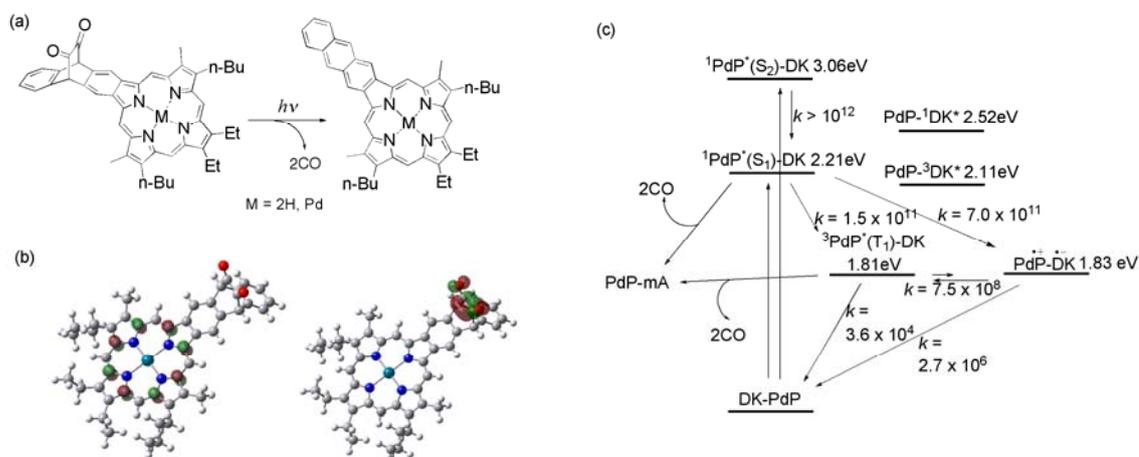


図7 (a)ポルフィリンジケテンの光反応; (b) B3LYP/3-21G(*)レベルで計算された PdP-DK の HOMO 及び LUMO の電子分布; (c) PdP-DK のベンゾニトリル中の光反応メカニズム

5. 自己評価

本研究は、

- ① 光変換型ジケテン前駆体を利用した有機デバイスの作成と性能評価
 - ② ジケテン前駆体を利用した、新規化合物の合成法の開発
- の2本立てで行ったので、それぞれについて評価する。

① 光変換型ジケテン前駆体を利用した有機デバイスの作成と性能評価

今回合成したアセン前駆体は、いずれも光反応により導電性アセン薄膜へと変換することができ、デバイス作成の新しい手法を提案することに成功した。ジケテン前駆体の溶液塗布と光照射によるアセンへの変換では、芳香環の数、置換基の位置と構造などの化合物の構造に加え、表面処理法、光照射とアニリングでコントロールされる薄膜結晶状態など、様々なファクターが特性に絡んでおり、それぞれの化合物における薄膜作成法を最適化するには至らなかった。今回の研究により、前駆体法は蒸着法とは異なるものであり、これまでに蓄積された蒸着法で蓄積されたノウハウが必ずしも溶液塗布法には応用できないため、より詳細な条件検討が実用化には必要である。一方蒸着法では特性の出にくいボトムコンタクト型でトップコンタクト型に匹敵する OFET 特性がでるなど、蒸着法にはない長所を有することも明らかとなった。

さらにさまざまなアセン系発光材料の可溶性前駆体としても活用可能であることを見いだした。これら難溶性発光材料の前駆体の合成と光変換に成功し、今後の新しい研究展開の糸口となった。

② ジケテン前駆体を利用した、新規化合物の合成法の開発

アセンジケテン前駆体が、 π 共役拡張アセン類の優れた合成ツールとして有効であることを見いだした。例えば 1,4,8,11 位置換ペンタセンは、大気安定性に劣るためこれまで合成報告例がなかったが、本光反応を利用することで、合成に成功した。また、我々の報告した合成法を利用して、Neckers のグループがヘキサセン、ヘプタセンの合成に初めて成功したことも、本手法が π 共役拡張アセン類に有効であることを示している。

一方ジケテン部位の100倍以上の強い吸収を有するポルフィリン類に応用しても、同様に本光反応が起こることが確認できた。このことは、今後ベンゾポルフィリンやフタロシアニンのような有機半導体化合物や、 π 共役拡張ポルフィリン類の合成にも適用できることを示しており、今後さらに広く展開可能である。

6. 研究総括の見解

有機半導体デバイスの研究開発において、高純度の薄膜形成技術の確立は必須の課題であり、特に難溶性アセン類の湿式成膜は難度の高い課題である。山田研究者はペンタセンのジケトン前駆体への光照射により、薄膜中で定量的にペンタセンへ変換できることを見だし、さきがけ研究においてはジケトン前駆体法を様々なアセン類やポルフィンリン類へ拡張し、有機半導体デバイスの性能向上を図るとともに、新規 π 共役拡張化合物の合成や機能材料創製へ展開することを目指した。ペンタセン、ナフタセン、アントラセン誘導体等についてジケトン前駆体法を適用して薄膜調製を行い、実際に電界効果トランジスタの特性を調べ、既存の方法によるものを越える性能を得るまでには至らないものの、本手法の有用性を実証することに成功した。更に薄膜調製法やデバイス作製法にデバイス専門家の技術を加えれば、実用化を視野に入れた有望な技術に発展すると期待される。又、ジケトン前駆体法は新規の難溶性発光材料の合成に有用であること、 π 共役拡張アセン類の合成には優れた手法であることを示したことは大きな成果である。

今後、ジケトン前駆体の合成技術を駆使して、新規の有機半導体化合物の開拓を行い、有機半導体デバイスに利用可能な多くのアセン系新規有機半導体が創製されることを期待したい。

7. 主な論文等

A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

①論文

1. H. Yamada, D. Kuzuhara, K. Ohkubo, T. Takahashi, T. Okujima, H. Uno, N. Ono, S. Fukuzumi, Synthesis and photochemical properties of a-diketoporphyrins as precursors for p-expanded porphyrins. *J. Mater. Chem.* **2010**, DOI:10.1039/B923220F.
2. H. Yamada, T. Okujima, and N. Ono, Organic semiconductors based on small molecules with thermally or photochemically removable groups (Review) *Chem. Commun.* **2008**, 2957-2974.
3. S. Katsuta, H. Yamada, T. Okujima, H. Uno, Photochemical synthesis of tetraaryl-substituted pentacenes, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 1397-1400.
4. H. Yamada, E. Kawamura, S. Sakamoto, Y. Yamashita, T. Okujima, H. Uno, N. Ono. Effective photochemical synthesis of an air-stable anthracene-based organic semiconductor from its diketone precursor. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 7501-7504.

②特許

研究期間累積件数: 1件

発明者: 榎本 茜、菊池憲裕、小野 昇、宇野英満、中島容子(山田容子)。

発明の名称: 半導体素子の製造方法

出願人: キヤノン株式会社、国立大学法人愛媛大学

出願日: 平成19年8月31日

③受賞

1. 有機合成化学協会中国四国支部 奨励賞 2009年
2. 第1回丸山記念研究奨励賞 2010年

④著書

1. 小野 昇, 山田容子, 低分子有機半導体材料の開発 『有機薄膜太陽電池の高効率化と耐久性向上』分担執筆, サイエンス&テクノロジー株式会社 2009年
2. 小野 昇, 山田容子, 荒牧晋司 変換型半導体材料の開発とその応用 『低分子有機半導体の高性能化』分担執筆, サイエンス&テクノロジー株式会社 2009年

⑤ 招待講演

1. 山田容子, 山下裕子; 小野 昇, Highly effective photochemical synthesis of organic semiconductors

- 2007 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience 2007年11月22-25日, 韓国慶州
2. 山田容子, 有機低分子半導体の光による高効率合成とデバイスへの応用
SORST シンポジウム(2) フレキシブルデバイス/マテリアルの未来像 2009年2月12-13日
東京(コクヨホール)
 3. 山田容子, 小野 昇, 塗布型低分子半導体の開発とエレクトロニクスへの応用
2009年電子情報通信学会大会 2009年3月17-20日 松山(愛媛大)
 4. 山田容子, 溶液塗布型低分子有機半導体材料の開発
CREST 有機太陽電池シンポジウム 2009年7月13日 京都(京都大)
 5. H. Yamada, J. Hashizume, T. Kusunoki, K. Nakayama, T. Okujima, N. Ono, H. Uno, Carrier
Mobilities of Acene Films Prepared by Solution Process of Their Photo-Convertible
 α -Diketone Precursors
IKCOC-112009年11月9-13日 Rihga Royal Hotel Kyoto (京都)

⑥ 国際会議

1. Hiroko Yamada, Yuko Yakmashita, Hiroo Kawano, Tetsuo Okujima, Hidemitsu Uno, Noboru Ono
Photochemical synthesis of semiconducting acene compounds from diketone precursors
国際有機電子移動化学シンポジウム (ISOTEC2007) 2007年1月7-10日 神奈川(慶応大学)
2. Hiroko Yamada, Yuko Yamashita, Hiroo Kawano, Noboru Ono, Photochemical synthesis of acene
compounds for organic electronics from diketone precursors (poster)
XXIII International Conference on Photochemistry; 2007年7月29日-8月3日, Cologne, Germany
3. Yuko Yamashita, Hiroko Yamada, Noboru Ono, Synthesis and photochemistry of diketone precursor
of tetracene
XXIII International Conference on Photochemistry; 2007年7月29日-8月3日, Cologne, Germany
4. Daiki Kuzuhara, Tetsuro Takahashi, Hiroko Yamada, Noboru Ono Synthesis and photocleavage
reaction of diketone precursor of anthraporphyrin (poster)
2007 Korea-Japan symposium on Frontier Photoscience 2007年11月22-25日, Hundai Hotel
Gyeongju Korea

⑦ 国内会議

1. 山下裕子・奥島鉄雄・山田容子・小野昇、有機導電性アセン類の光化学による合成
第87回日本化学会春季年会 2007年3月25-28日 大阪(関西大)
2. 谷本泰志・山田容子・小野昇、ピレン連結アントラセンの α ジケトン前駆体の合成と物性
日本化学会第88回春季年会 2008年3月26-30日 東京(立教大学)
3. 勝田修平・山田容子、ノナセンの合成研究
日本化学会第89回春季年会, 2009年3月27-30日 船橋(日本大学)
4. 山田容子・橋詰純平・河野裕郎・楠貴博・本庄義人・関 修平・中山健一・小野昇・宇野英満、
光変換型前駆体を利用した溶液塗布によるアセン薄膜の作成と伝導度特性、
2009年光化学討論会 2009年9月16-18日 桐生市市民文化会館
5. 勝田修平・山田容子・宇野英満・奥島鉄雄、光反応を用いた置換ペンタセンの合成と物性
2009年光化学討論会 2009年9月16-18日 桐生市市民文化会館

B. 本研究課題に関連した成果で主なもの

①論文

1. A. Masumoto, Y. Yamashita, S. Go; T. Kikuchi, H. Yamada, T. Okujima, N. Ono, H. Uno, Organic
Thin-Film Transistor from a Pentacene Photo Precursor, *Jpn J. Appl. Phys.* **2009**, *48*, 051505/1-5.

②特許

発 明 者: 山田容子、奥島鉄雄、小野 昇、葛原 大軌

発明の名称: ポルフィセン及びその製造法、フィルム、半導体材料、蛍光色素並びに太陽電池

出 願 人: 三菱化学株式会社、国立大学法人愛媛大学

出 願 日: 平成20年9月25日

③著書

1. 小野 昇, 山田容子, 奥島鉄雄, Synthesis of Porphyrins Fused with Aromatic Rings. The Porphyrin Handbook **2010**, in press.