

フルオロアルキル基縮環に基づく 新しい有機 n 型半導体の開発



研究ノート

安 蘇 芳 雄^{*}, 家 裕 隆^{**}Development of Novel Organic n-Type Semiconductors
Based on Fluoroalkyl AnnulationKey Words : Organic Semiconductor, Organic Synthesis,
Fluorination Reaction, Electron Mobility

1. はじめに

共役有機化合物の特徴を活かした有機電界発光素子(OEL), 有機電界効果トランジスタ(OFET), 光電変換素子(プラスチック太陽電池)等の薄膜素子への応用研究が活発であり, 有機ELは実用化に至っている¹⁾. これらの有機エレクトロニクスでは有機薄膜中を電荷キャリアが移動することで機能するため, 有機薄膜の半導体性能が重要な要素となる。

π 電子系化合物は共役が拡張するに伴いHOMOレベルが上昇して一般的な電極材料である金の仕事関数と近くなり, ホール注入が容易になるため, 多くの共役化合物がp型半導体の性質を示す. 最近では, アモルファスシリコンを超えるFET正孔移動度を示す材料も報告されている²⁾. これに対して, 安定にn型特性を示す共役系の開発は遅れている. これは, 共役系のLUMOレベルと電極仕事関数のミスマッチや酸化種に比べて還元種が本質的に不安

定なことに起因している(p型半導体でも仕事関数の小さいCa電極を用いるとLUMOへの電子注入が容易となり, 真空中でn型FET特性を示すことが報告されている)³⁾. 従って, n型半導体材料の開発には高い電子親和性を示す共役化合物の創製が求められている. さらに, 高い移動度を達成するためには薄膜での電子輸送に適した分子配向・配列の制御が必要であり, 共役末端の置換基がしばしば重要な役割を担う. 本稿では, 筆者らのフルオロアルキル基縮環電気陰性チオフェンユニット(図1)の分子設計に基づく新しいn型半導体開発の一端を紹介する.

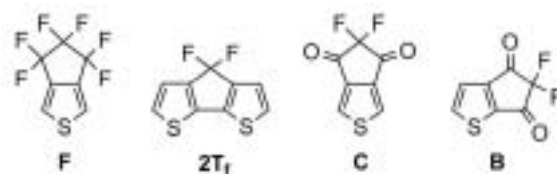


図1 電気陰性モノマーユニット



*Yoshio ASO

1953年1月生

大阪大学大学院理学研究科有機化学専攻
後期(博士)課程中途退学(1981年)
現在, 大阪大学産業科学研究所 教授
理学博士 構造有機化学・有機機能化学

TEL: 06-6879-8475

FAX: 06-6879-8479

E-mail: aso@sanken.osaka-u.ac.jp



**Yutaka IE

1973年2月生

大阪大学大学院工学研究科分子化学専攻
博士後期課程(2000年)
現在, 大阪大学産業科学研究所 助教
博士(工学) 有機合成化学・構造有機化学

TEL: 06-6879-8476

FAX: 06-6879-8479

E-mail: yutakaie@sanken.osaka-u.ac.jp

2. フルオロアルキル基縮環モノマーユニット

アルキル置換オリゴチオフェンはp型半導体として知られているが, パーフルオロアルキル基を導入するとn型OFET材料となることが報告された⁴⁾. 電子親和性の向上のためには, オリゴチオフェンの β 位に複数のフルオロアルキル基を導入することが有効と考えられるが, アルキル基より高いフルオロアルキル基の立体障害による共役の障害が深刻である. 筆者らは, β 位に5員環が縮環した長鎖オリゴチオフェンの開発研究で得られた知見に基づき⁵⁾, フルオロアルキル基を5員環縮環構造にすることでこの問題を克服できると考え, Fユニットを設計した. 多くの試行錯誤の後, ジカルボニル化合物1を出発物として, MEC-04B[®]を用いたメチ

レン部の親電子的フッ素化およびジチオアセタールの脱硫化・フッ素化の二段階のフッ素化反応によりFユニットのジプロモ体(4)の合成に成功した(図2)⁶⁾。このモノマーユニットから遷移金属触媒カップリング反応で種々の共役オリゴマーを合成することができた。

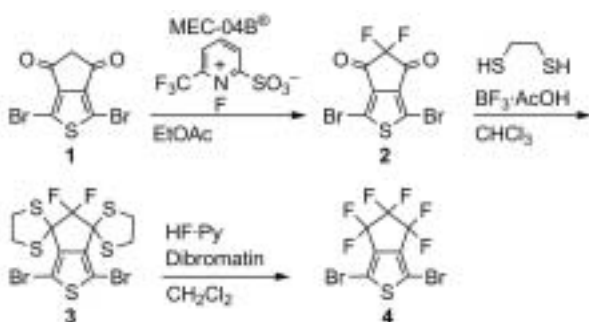


図2 二段階フッ素によるモノマーユニットFの合成

Fユニットおよびそのオリゴマーの分子軌道計算の結果、チオフェン環に隣接する、配座の固定されたC-Fの反結合性 σ^* 軌道が有効に π^* 軌道と共役して、全体のLUMOを低下させることが分かった。そこで、さらに高い平面性が期待できる電気陰性ユニットとしてピチオフエンをジフルオロメチレンで架橋した $2T_f$ を、また、共役系に隣接して強い電子求引効果を発揮するカルボニル基を導入した[c]縮環型ユニットCおよび[b]縮環末端ユニットBを設計した。ユニットCのジプロモ体(2)はF合成の中間体であり、 $2T_f$ ⁷⁾およびBは⁸⁾、対応するカルボニル誘導体から、F合成と同様のフッ素化反応で合成することができた。これらから多くの共役オリゴマーを誘導して物性とFET特性の評価を行ってきており⁹⁾、以下にそのエッセンスを紹介する。

3. 電気陰性共役オリゴマーの開発と評価

ユニットFとチオフェン(T)とを組み合わせたオリゴマー(TFT, TFTTFT)では、Fユニット数の増加によって電気化学(CV)測定で非可逆ではあるが還元波の顕著な高電位シフト(LUMOエネルギーの低下)が見られ、X線結晶構造解析では3量体より6量体の方が共役平面性が高く(図3)、共役拡張に基づく分子間の密な π スタック構造も出現することが分かった。末端基としての α -パーフルオロヘキシルチオフェン(R_f -T)と組み合わせた6量体についてボトムコンタクト型FETで評価したところ、

顕著なn型特性を示し、電子移動度は $1.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の良好な性能であった(図4)。

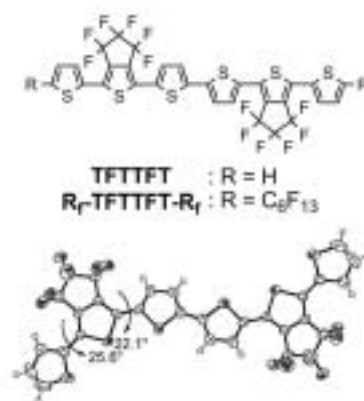


図3 TFTTFTの分子構造

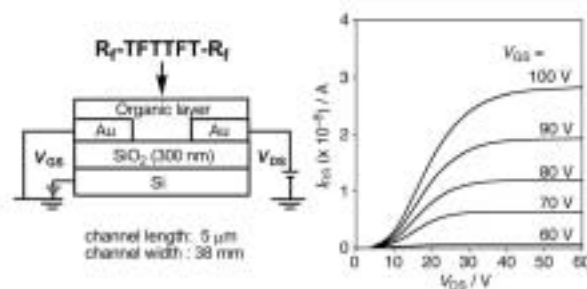


図4 ボトムコンタクト型OFET素子と R_f -TFTTFT- R_f のoutput特性

一方、ユニットFのみからなるホモオリゴマーの物性に興味を持たれたが、その合成は強い電気陰性効果の為、通常のチオフェンとは反応性が大きく異なり困難を極めた。最終的にはアニオンの酸化的カップリングを繰り返すことで6量体までの合成を達成できた¹⁰⁾。このホモオリゴマーは、期待どおり共役が阻害されることなく鎖長伸長に伴う共役拡張が認められ、特に還元電位は大きく高電位シフトして4F, 6Fの還元波は可逆となり、アニオン種が安定であることを示している(図5)。そこで、6Fについて電気化学的還元および金属ナトリウムを用いた化学的還元によるスペクトル測定を行ったところ、共役オリゴマー系ではまれなラジカルアニオン種のスペクトルを安定に観測することができた。 nF の末端への官能基の導入は困難であったためFETによる移動度評価はできなかった。そこで、金属や絶縁層との界面の状態に影響されることなく、分子本来のキャリア移動を知ることができる光過渡吸収分光測定と組み合わせ時間分解マイクロ波伝導度測定

で6Fの電子移動度を見積もったところ $2.0 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。この高い電子移動度は、低い LUMO レベル、共役系の広がり、ラジカルアニオンの高い安定性が寄与していると考えられる。

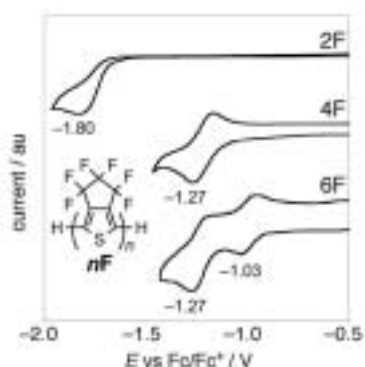


図5 ホモオリゴマー nF のサイクリックボルタモグラム

2 T_fをユニットとするオリゴマーでも、このユニットの数が増加するのに伴って、吸収スペクトルの長波長シフトと還元波(非可逆)の高電位シフトが顕著であった。X結晶構造解析で得られた分子構造は期待どおり高い平面性を示し、結晶構造ではチオフェン4個からなるオリゴマーにおいても末端にパーフルオロヘキシル基を導入することで、キャリア移動に適したスタック構造が現れた(図6)。これを用いてトップコンタクト型のFET素子で電子移動度を評価したところ $1.8 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と高い値を示し、2 T_fユニットの有用性が示された(図7)。

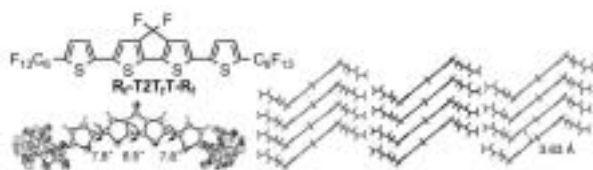


図6 R_f-T2T_fT-R_fの分子構造と結晶構造

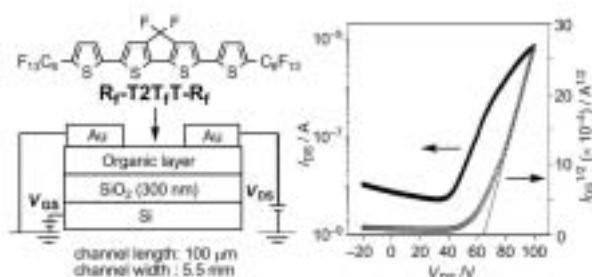


図7 トップコンタクト型 OFET 素子と R_f-T2T_fT-R_fの transfer 特性

カルボニル基を有する B および C はさらに強力な電気陰性ユニットであり、チオフェン(T)と組み合わせた3量体でも還元電位は充分に高く、BTBでは可逆な波として現れた(図8)。さらに、BCBは2段階の可逆な還元波を示し、酸化電位は観測されない。TCT、BCBの結晶構造解析では、中央Cユニットのカルボニル酸素と隣接チオフェンの硫黄原子間に短い相互作用が観測され、共役平面性は高い。また、分子間にもカルボニル酸素を介した多くの水素結合が見られ、薄膜での配列と配向の制御に適したユニットであることが示唆される。

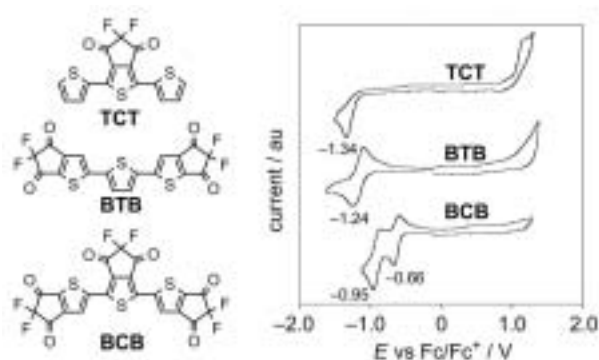


図8 TCT, BTB, BCBのサイクリックボルタモグラム

BTBがボトムコンタクト型 OFET で $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ オーダーの電子移動を示したので、中央の共役系をビチオフェンとしたBTTBの電子移動度を検討したところ、ボトムコンタクト型で $1.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、トップコンタクト型で $1.3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を示し、素子動作も安定していた。BTTBは難溶性で還元電位が測定できておらず、単結晶も得られていないため、詳細な構造は未解明ではあるが、末端Bユニットに起因する安定な還元状態と分子間の緊密なネットワークが安定な高い電子移動度に寄与していると考えられる。

4. おわりに

有機n型半導体はロジック回路を始めとして多くの有機エレクトロニクスに不可欠であり、材料開発の重要性はますます高まっている。nチャンネル OFET 評価の為に真空一貫装置を、本学基礎工学研究科多田先生のご教示で研究室に導入して2年が経過しようとしている。当初は低い電流値に悩まされたものの、物質開発研究が順調に推移してきたのは

携わった学生諸氏の努力のたまものである。現在は、大気下でも安定に動作する n 型 OFET や塗布による素子化が可能な材料も見いだされてきており、実用化のレベルに達することを期待している。

参考文献

- 1) 「第三のフラットパネルディスプレイ 動き出した有機 EL テレビ」化学と工業, **2007**, 60 (12), 1151.
- 2) J. E. Anthony, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 5028; K. Takimiya, Y. Kunugi, T. Otsubo, *Chem. Lett.* **2007**, 36, 578; A. R. Murphy, J. M. J. Fréchet, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1066.
- 3) Y. Yasuda, T. Goto, K. Fujita, T. Tsutsui, *App. Phys. Lett.* **2004**, 85, 2098; T. Yasuda, T. Tsutsui, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 402, 395.
- 4) A. Facchetti, M.-H. Yoon, C. L. Stern, G. R. Hutchison, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13480; A. Facchetti, M. Mushrush, M.-H. Yoon, G. R. Hutchison, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13859.
- 5) T. Izumi, S. Kobashi, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5286.
- 6) Y. Ie, Y. Umemoto, T. Kaneda, Y. Aso, *Org. Lett.* **2006**, 8, 5381.
- 7) Y. Ie, M. Nitani, M. Ishikawa, K.-i. Nakayama, H. Tada, T. Kaneda, Y. Aso, *Org. Lett.* **2007**, 9, 2115.
- 8) Y. Ie, Y. Umemoto, M. Okabe, T. Kusunoki, K.-i. Nakayama, Y.-J. Pu, J. Kido, H. Tada, Y. Aso, *Org. Lett.* **2008**, 10, 833.
- 9) Y. Ie, Y. Umemoto, M. Nitani, Y. Aso, *Pure Appl. Chem.* **2008**, 80, 589.
- 10) Y. Umemoto, Y. Ie, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, Y. Aso, *Org. Lett.* **2008**, 10, 1095.

