

# アセンオリゴマーの合成と 有機トランジスタへの応用

伊藤 歌奈女

博士（理学）

総合研究大学院大学

数物科学研究科

構造分子科学専攻

平成14年度

（2002）

# 目次

## 第1章 序論

1.1 緒言	1
1.2 トランジスタの種類と機能	2
1.3 FETの構造と動作原理	3
1.4 FETに用いられる有機半導体	5
1.5 本研究の目的	9
文献	10
表 1.1 - 1.2	11
図 1.1 - 1.3	13

## 第2章 ナフタレンオリゴマーの合成と性質

2.1 緒言	16
2.2 ナフタレンオリゴマーの合成	18
2.3 ナフタレンオリゴマーの性質	19
2.4 ナフタレンオリゴマー薄膜のX線回折	20
2.5 結論	21
2.6 実験	22
文献	25
表 2.1	26
図 2.1 - 2.7	27

### 第 3 章 アントラセンオリゴマーの合成、性質、およびトランジスタ特性

3.1 緒言	34
3.2 アントラセンオリゴマーの合成	36
3.3 アントラセンオリゴマーの性質	39
3.4 アントラセンオリゴマーのトランジスタ特性	41
3.5 アントラセンオリゴマー薄膜の X 線回折	43
3.6 アントラセンオリゴマー薄膜の AFM による観察	45
3.7 結論	46
3.8 実験	47
文献	55
表 3.1 - 3.2	56
図 3.1 - 3.23	58

### 第 4 章 まとめ

発表論文	83
謝辞	84

# 第1章 序論

## 1.1 緒言

物質は電気抵抗の観点から見れば、導体、絶縁体、半導体の 3 種類に分類できる。銅などの金属で代表される導体の抵抗値は  $10^{-4} \Omega \text{ cm}$  以下であり、アルミナ、テフロンなどに代表される絶縁体では、 $10^6 \Omega \text{ cm}$  以上の電気抵抗を示す。半導体の場合、電気抵抗値はこれらの間になる<sup>1</sup>。このような電気抵抗の大きな違いは、物質の中を自由に動き回れる電荷（キャリア）が存在するかどうかによる。金属では  $1 \text{ cm}^3$  中に  $10^{22}$  個程度の自由に動き回れる電子が存在するが、絶縁体では  $10^{10}$  個以下とほとんど存在しない。半導体では、不純物の導入(ドーピング)によりキャリア密度を制御できるため(シリコンの場合  $10^{10} - 10^{20}$ )、電気抵抗を大きく変化できる。導体や絶縁体は電気を流したり、阻止したりすることはできるが、その抵抗値は一定で変えることはできない。純粋な半導体は低温では本来絶縁体であり、電気伝導に寄与できるキャリアは存在しない。しかし、ドーピングにより自由に動ける電子(n型)やホール(p型)を与えることが可能で、このn型とp型の組み合わせで整流や増幅などの機能を発現できる。

有機物はそのほとんどが絶縁体であるが、一部の $\pi$ 電子系化合物では、ドーピングによりキャリアを与えると金属並みの抵抗値を示すものがある。テトラチアフルバレンに代表される有機電導体やポリアセチレンに代表される導電性高分子がその例である。一方、有機半導体では、中性分子の薄膜に高電圧をかけたり、単結晶に高電圧をかけ光を当てたりするとキャリアが注入され電気が流れる。ラジカルカチオン(ホール)を生じるものを有機p型半導体、ラジカルアニオン(電子)を生じるものを有機n型半導体という。

有機エレクトロルミネッセンス(EL)発光素子が最近実用化され、有機半導体を使った薄膜素子が大きな関心を集めている。その中で、次のターゲットとして最も注目されてい

るものが有機トランジスタである。シリコンベースのトランジスタに比べ低温で作成でき、ガラス基板以外のプラスチック基板が使用できる。このため、有機 EL 素子との組み合わせにより、紙のように薄くフレキシブルな全有機ディスプレイが製造可能である。また、可溶性の有機トランジスタ材料を使えば、印刷あるいはインクジェットで安価で大量に素子を作成できるため、使い捨ての IC タグなどに応用できる。しかしながら、これらを実現できるような性能の優れた有機トランジスタ材料はほとんど知られておらず、その基礎研究の必要性が高い。

## 1.2 トランジスタの種類と機能<sup>2,3</sup>

シリコンをベースにしたトランジスタには、pn 接合トランジスタ ( Bipolar Transistor ) および電界効果トランジスタ ( Field-Effect Transistor : FET ) の 2 種類がある ( 表 1.1 )。主な機能としては、1) 微弱な電気信号を増幅、2) 微小な電流で大きな電流をオン オフするスイッチングが挙げられる。バイポーラトランジスタは、エミッタ、ベース、コレクタの 3 領域からなり、n 型と p 型の組み合わせにより npn 構造と pnp 構造の 2 種類がある。キャリアとして電子とホールを両方を同時に使う。高速動作に適し、高周波増幅や超高速の演算および信号処理に向いている。一方、FET はゲート電極、酸化物絶縁体、半導体の Metal-Oxide-Semiconductor (MOS) 構造とソースおよびドレイン電極からなる。キャリアとしては n 型では電子を使い、p 型ではホールを使用する。構造が平面的であるため集積回路を構成しやすく、IC 化に適している。n 型 MOSFET と p 型 MOSFET を相補的に組み合わせたものを CMOS (complementary MOS) FET と呼び、消費電力が小さく高速動作が可能のため、LSI などに使用されている。

FET には、単結晶シリコン MOSFET、アモルファスシリコン薄膜トランジスタ (Thin-Film Transistor: TFT)、および多結晶シリコン TFT の 3 種類がある ( 表 1.2 )。単結

晶シリコンは、多結晶シリコンの熔融・徐冷により単結晶を育成し、ウエハを切り出すことにより得られる。電子移動度は  $500 \text{ cm}^2/\text{V s}$  に達し、LSI などの高速スイッチングに用いられる。しかしながら、単結晶シリコン MOSFET は、シリコンウエハの大きさで面積が制限される上、透明度に問題があるので、ディスプレイの基板としては不向きである。薄膜トランジスタは大面積化が可能なので、ディスプレイの用途に適している<sup>4</sup>。アモルファスシリコンは、シランガスと水素ガスのプラズマ CVD 法によりガラス基板上に作成される。アモルファスシリコン TFT の電子移動度は  $0.2 - 1 \text{ cm}^2/\text{V s}$  と低いが、液晶画素のスイッチング素子としては十分使用できる。アモルファスシリコンの場合、ホール移動度が極端に小さいため、もっぱら n 型 FET として利用される。最近、盛んに開発が進んでいるのが低温多結晶シリコン TFT である。多結晶シリコンは、アモルファスシリコンのレーザーアニールによる結晶化で得られ、電子移動度は  $100 - 200 \text{ cm}^2/\text{V s}$  と高い。ホール移動度も十分高いため CMOS 構成が可能であり、液晶画素のスイッチング素子だけでなく周辺駆動回路にも使える。これは液晶のガラス基板上に駆動回路が内蔵できるため、小型化、特にモバイル用に向いている。

### 1.3 FET の構造と動作原理

FET のアイデアは 1930 年代に提案されたが、それが実現されたのはバイポーラトランジスタより遅い 1960 年代に入ってからである。Si 表面を熱酸化して  $\text{SiO}_2$  絶縁膜を形成する技術の開発が実用化を可能にした。図 1.1 に(a) n 型 FET と(b) p 型 FET の構造を示した。ゲート電極と半導体の間に絶縁体をはさんだキャパシタにゲート電圧 ( $V_G$ ) をかけると、絶縁体に接した半導体界面で電荷が誘起される。これにより半導体中のキャリア濃度が増加し、半導体の導電率が変化する。したがって、半導体中に流れる電流はゲート電圧によって制御することができる。キャリアを流し出すほうの電極をソース、キャリアを吸い込

むほうの電極をドレイン、キャリアが流れる部分をチャンネルという。n 型半導体の場合、電子によってチャンネルが形成されるので、これを n チャンネルと呼び、電流はドレインからソースへ流れる。この電流をドレイン電流 ( $I_D$ )、ソース ドレイン間の電圧をドレイン電圧 ( $V_D$ ) と言う。一方、p 型半導体の場合、電圧、電流の向きが逆になり、ホールにより p チャンネルが形成され、ソースからドレインに電流が流れる。

FET のドレイン電流 ドレイン電圧特性について、n 型を例に取り説明する。図 1.2 (a) のように、電子は n チャンネルを通過してソースからドレインへ流れるが、ドレイン電圧が小さいとき、ドレイン電流はドレイン電圧に比例して増加する。この部分を線形領域と呼び、図 1.2 のプロットの(a)にあたる。ドレイン電圧が増加すると、絶縁体に加えられている電圧はドレインに近づくほど小さくなるため、チャンネル中の電子濃度は図 1.2 (b) のようにドレインに近いほど低くなる。このため、ドレイン電圧を増すとチャンネルの電気抵抗が高くなり、プロットの(b)のようにドレイン電流の増加は小さくなる。さらにドレイン電圧を増加すると、図 1.2 (c) のようにドレイン付近でチャンネルの厚みがゼロになる。この状態をピンチオフと呼ぶ。この部分の電気抵抗は極めて高いため、これ以上ドレイン電圧を高くしても、ピンチオフの領域が大きくなるだけでドレイン電流は増加しない。プロットの(c)にあたるこの部分を飽和領域とよぶ。ゲート電圧が大きくなると ( $V_{G1} < V_{G2}$ )、チャンネル中のキャリア密度が高くなり、ドレイン電流の立ち上がりは大きくなる。また、ピンチオフしにくいいため、飽和ドレイン電流も大きくなる。

実際に、FET のゲート電圧を一定の割合で変えていった場合、図 1.3 (a) のようなドレイン電流 ドレイン電圧特性が得られる。このときの飽和領域におけるドレイン電流 ( $I_{DS}$ ) は、以下のようなゲート電圧の 2 次関数として表される。

$$I_{DS} = \frac{WC_i\mu}{2L}(V_G - V_T)^2$$

$W$ はチャンネル幅、 $L$ はチャンネル長、 $C_i$ は絶縁体の単位面積当たりの容量、 $\mu$ はキャリア移動度である。 $V_T$ はしきい値電圧といい、ドレイン電流が流れ始めるゲート電圧を示している。FETを増幅回路などに使う場合には、飽和領域の部分を使用するので、この式は実用上重要である。図 1.3 (b)のように、飽和ドレイン電流の絶対値の平方根をゲート電圧に対してプロットすると  $V_T$ を起点とする直線が得られ、その傾きから材料のキャリア移動度を求めることができる。

液晶や EL ディスプレーへの応用を考えた場合、画素の点灯をドレイン電流で行うので、ある程度大きな電流値を得る必要がある。このためには、素子構造としてチャンネル幅  $W$ を大きく、チャンネル長  $L$ を短く、 $C_i$ を大きくするため絶縁体膜を薄くする必要がある。しかしながら、これらの値には制限があるので、できるだけキャリア移動度 $\mu$ の大きな半導体材料を開発する必要がある。キャリア移動度が大きいほど小さなゲート電圧で大きな電流増幅が得られ、また、動作速度も向上する。

#### 1.4 FET に用いられる有機半導体<sup>5</sup>

最初の有機 FET は 1986 年に三菱電機の肥塚らによって、電解重合で得られたポリチオフェンを p 型半導体として使い作成された<sup>6</sup>。移動度は  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V s}$  と小さいが、有機材料で初めてトランジスタとしての動作が観測された。ゲート電極としては n 型にドーピングされた低抵抗のシリコン基板、絶縁体としてはシリコン酸化膜 ( $\text{SiO}_2$ )、ソースおよびドレイン電極に金電極を使用した。この組み合わせは、現在でもスタンダードとして使用されている。その後、1992 年にフランスの Garnier らは、チオフェンのオリゴマーを真空蒸着した薄膜を使い FET を作成した。彼らは、6 量体オリゴマーであるセキシチオフェンで  $0.027 \text{ cm}^2/\text{V s}$  という高いホール移動度を見出した<sup>7</sup>。チャート 1.1 にあるように、現在までに  $0.01 \text{ cm}^2/\text{V s}$  以上の高い移動度をもつ低分子モノマーやオリゴマーの有機 FET が報告されてい

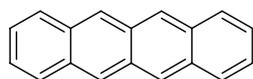
る。テトラセン<sup>8</sup>やペンタセン<sup>9</sup>のようなアセン類、チオフェンオリゴマー<sup>10</sup>、オリゴパラフェニレン<sup>11</sup>、フタロシアニン<sup>12</sup>、BTQBT<sup>13</sup>などがその例である。これらの分子に共通する点は、平面で結晶性が高いことである。また、酸化電位が 1.5 V (vs SCE) 以下で、比較的容易にラジカルカチオンを与える $\pi$ 電子系ドナー分子である。

アモルファスシリコンと同レベルの  $10^{-1}$  cm<sup>2</sup>/V s オーダーの移動度をもつ有機 p 型半導体はわずかししか知られていない。現在のところ、最も高い移動度を記録しているのはペンタセンである。SiO<sub>2</sub> 絶縁膜をオクチルシリルトリクロリドで処理して表面をアルキル化した基板や、有機ポリマーを絶縁体として使用したものでは、未処理の SiO<sub>2</sub> より高い移動度が報告されている。

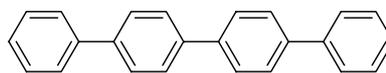
高分子系では、溶液から半導体薄膜が作成される。ポリ(3-ヘキシルチオフェン)<sup>14</sup>や 9,9-ジオクチルフルオレンとビスチオフェンの共重合体<sup>15</sup>で高い移動度が報告されている。

高い性能をもった有機 n 型半導体を開発することは、有機 p 型半導体との組み合わせによる pn 接合や CMOSFET を構築する上で重要である。有機 n 型半導体としては、電子親和力が大きく比較的容易にアニオンラジカルを与え、結晶性の高い平面分子が求められる。しかしながら、有機 p 型半導体に比べその数は少ない。チャート 1.2 にあるように、C<sub>60</sub><sup>16</sup>、パーフルオロフタロシアニン銅<sup>17</sup>、セキシチオフェンのジパーフルオロヘキシル体<sup>18</sup>、ナフタレンおよびペリレンのテトラカルボキシジイミド<sup>19</sup>が知られている。0.1 cm<sup>2</sup>/V s 以上の高い電子移動度が報告されているものは、ナフタレンおよびペリレンのテトラカルボキシジイミドのみである。

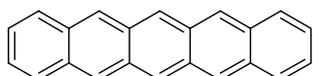
チャート 1.1 有機 p 型半導体の例 ( 数値は SiO<sub>2</sub>/Si 基板でのホール移動度 )



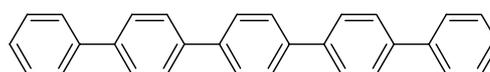
**Tetracene**  
0.01



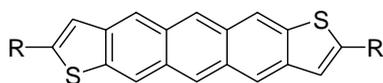
**p-Quaterphenyl**  
0.01



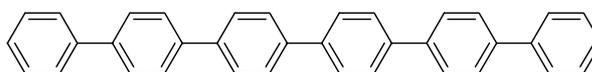
**Pentacene**  
0.7



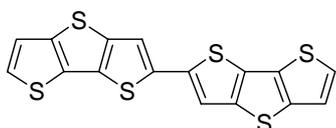
**p-Quinquephenyl**  
0.04



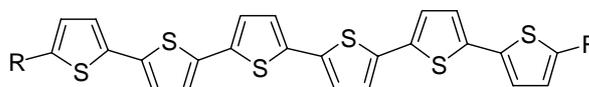
**Anthradithiophene**  
0.09 (R = H)  
0.15 (R = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)



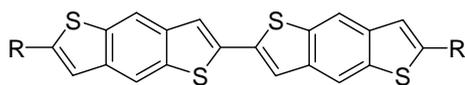
**p-Sexiphenyl**  
0.07



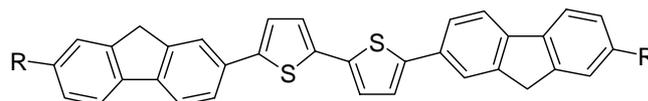
**Bis(dithienothiophene)**  
0.05



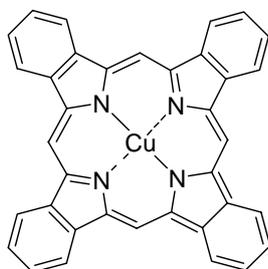
**α-Sexithiophene**  
0.03 (R = H)  
0.06 (R = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)



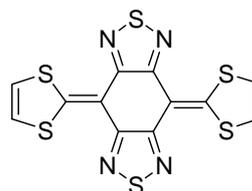
**Bis(benzodithiophene)**  
0.04 (R = H)  
0.02 (R = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)



**FTTF**  
0.08 (R = H)  
0.11 (R = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)

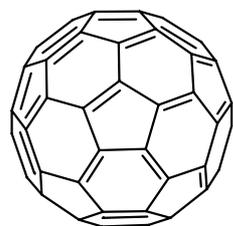


**Copper Phthalocyanine**  
0.02

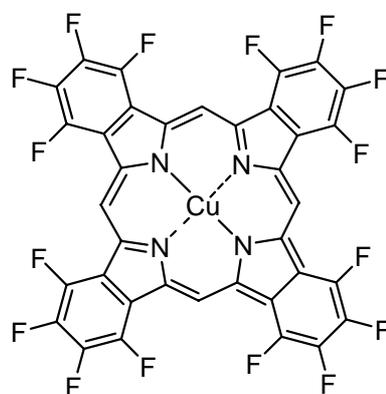


**BTQBT**  
0.015  
(ultrahigh vacuum: 0.2)

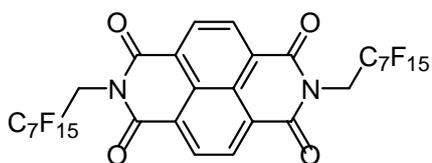
チャート 1.2 有機 n 型半導体の例 ( 数値は SiO<sub>2</sub>/Si 基板での電子移動度 )



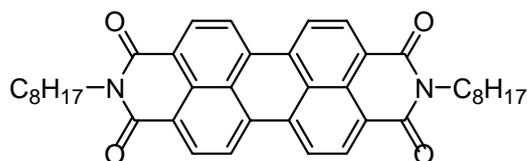
**C<sub>60</sub>**  
**0.08**



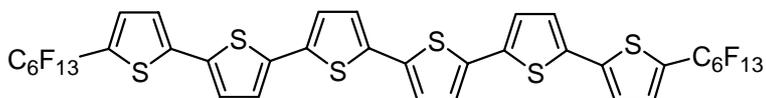
**F16CuPc**  
**0.03**



**NTCDI-C8F**  
**0.1**



**PTCDI-C8H**  
**0.6**



**DFH-6T**  
**0.02**

## 1.5 本研究の目的

本研究の目的は、有機トランジスタに適した安定な新規 p 型半導体を開発し、アモルファスシリコンに匹敵する高い移動度を実現することである。有機半導体の設計と合成、デバイス評価、解析の一連の系統だった研究によって、より最適な分子構造およびデバイス構造の構築を目指す。

続く第 2 章、第 3 章ではアセンオリゴマーの合成と性質を明らかにし、これらの新材料を p 型半導体として使った有機トランジスタの作成と評価について述べる。

## 文献

- 1) 逢坂哲彌, 山崎陽太郎, 奥戸雄二, 「半導体の化学」, 朝倉書店 (1996).
- 2) 國岡昭夫, 上村喜一, 「新版基礎半導体工学」, 朝倉書店 (1996).
- 3) Sze, S. M. *Semiconductor Device, Physics and Technology*; John Wiley & Sons: New York, 2002.
- 4) 松本正一編, 「液晶ディスプレイ技術—アクティブマトリックス LCD—」, 産業図書 (1996) .
- 5) 最近の総説: Dimitrakopoulos, C. D.; Malenfant, P. R. L. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99-117.
- 6) Tsumura, A.; Koezuka, H.; Ando, T. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *49*, 1210-1212.
- 7) Horowitz, G.; Peng, X. Z.; Fichou, D.; Garnier, F. *Synth. Met.* **1992**, *51*, 419-424.
- 8) Gundlach, D. J.; Nichols, J. A.; Zhou, L.; Jackson, T. N. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2925-2927.
- 9) (a) Gundlach, D. J.; Lin, Y.-Y.; Jackson, T. N.; Nelson, S. F.; Schlom, D. G. *IEEE Electron Device Lett.* **1997**, *18*, 87-89. (b) Lin, Y.-Y.; Gundlach, D. J.; Nelson, S. F.; Jackson, T. N. *IEEE Electron Device Lett.* **1997**, *18*, 606-608.
- 10) (a) Katz, H. E.; Bao, Z.; Gilat, S. L. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 359-369. (b) Garnier, F.; Yassar, A.; Hajlaoui, R.; Horowitz, G.; Deloffre, F.; Servet, B.; Ries, S.; Alnot, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8716-8721. (c) Meng, H.; Bao, Z.; Lovinger, A. J.; Wang, B.-C.; Muijsce, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9214-9215.
- 11) Gundlach, D. J.; Lin, Y.-Y.; Jackson, T. N.; Schlom, D. G. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 3853-3855.
- 12) Bao, Z.; Lovinger, A. J.; Dodabalapur, A. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 3066-3068.
- 13) (a) Xue, J.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 3714-3716. (b) Takada, M.; Graaf, H.; Yamashita, Y.; Tada, H. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2002**, *41*, L4-L6.
- 14) Bao, Z.; Dodabalapur, A.; Lovinger, A. J. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 4108-4110.
- 15) Sirringhaus, H.; Wilson, R. J.; Friend, R. H.; Inbasekaran, M.; Wu, W.; Woo, E. P.; Grell, M.; Bradley, D. D. C. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 406-408.
- 16) Haddon, R. C.; Perel, A. S.; Morris, R. C.; Palstra, T. T. M.; Hebard, A. F.; Fleming R. M. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 121-123.
- 17) Bao, Z.; Lovinger, A. J.; Brown, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 207-208.
- 18) Facchetti, A.; Deng, Y.; Wang, A.; Koide, Y.; Sirringhaus, H.; Marks, T. J.; Friend, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4547-4551.
- 19) (a) Katz, H. E.; Lovinger, A. J.; Johnson, J.; Kloc, Ch.; Siegrist, T.; Li, W.; Lin, Y.-Y.; Dodabalapur, A. *Nature* **2000**, *404*, 478-481. (b) Malenfant, P. R. L.; Dimitrakopoulos, C. D.; Gelorme, J. D.; Kosbar, L. L.; Graham, T. O. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2517-2519.

表 1.1 トランジスタの種類

種類	キャリア	構造	用途
pn 接合トランジスタ (Bipolar Transistor)	電子とホール	エミッタ、ベース、コレクタの3領域からなる npn 構造と pnp 構造	高周波増幅、超高速演算、および信号処理
電界効果トランジスタ (Field-Effect Transistor)	電子またはホール	ゲート電極、絶縁体、半導体の MOS 構造にソースおよびドレイン電極、n 型と p 型	IC

表 1.2 FET の種類

FET	半導体の作成法	電子移動度 ( $\text{cm}^2/\text{V s}$ )	用途
単結晶シリコン MOSFET	多結晶シリコンの溶融・徐冷 による単結晶の育成、ウエハ の切出し	500	LSI
アモルファスシリコン TFT	シランガスと水素ガスのプラズマ CVD によりガラス基板上に作成	0.2–1.0	液晶画素のスイッチング素子
多結晶シリコン TFT	アモルファスシリコンのレーザーアニールによる結晶化	100–200	液晶画素のスイッチング素子および周辺駆動回路

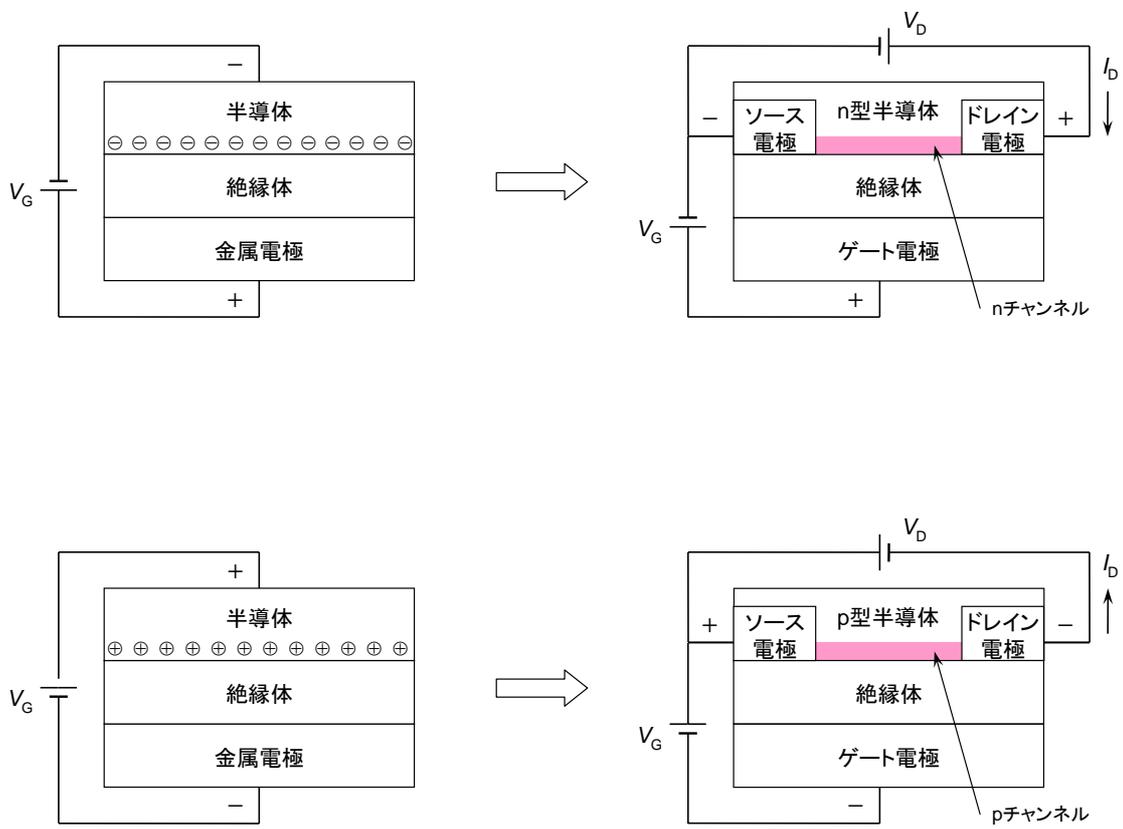


図 1.1 FET の構造と動作原理

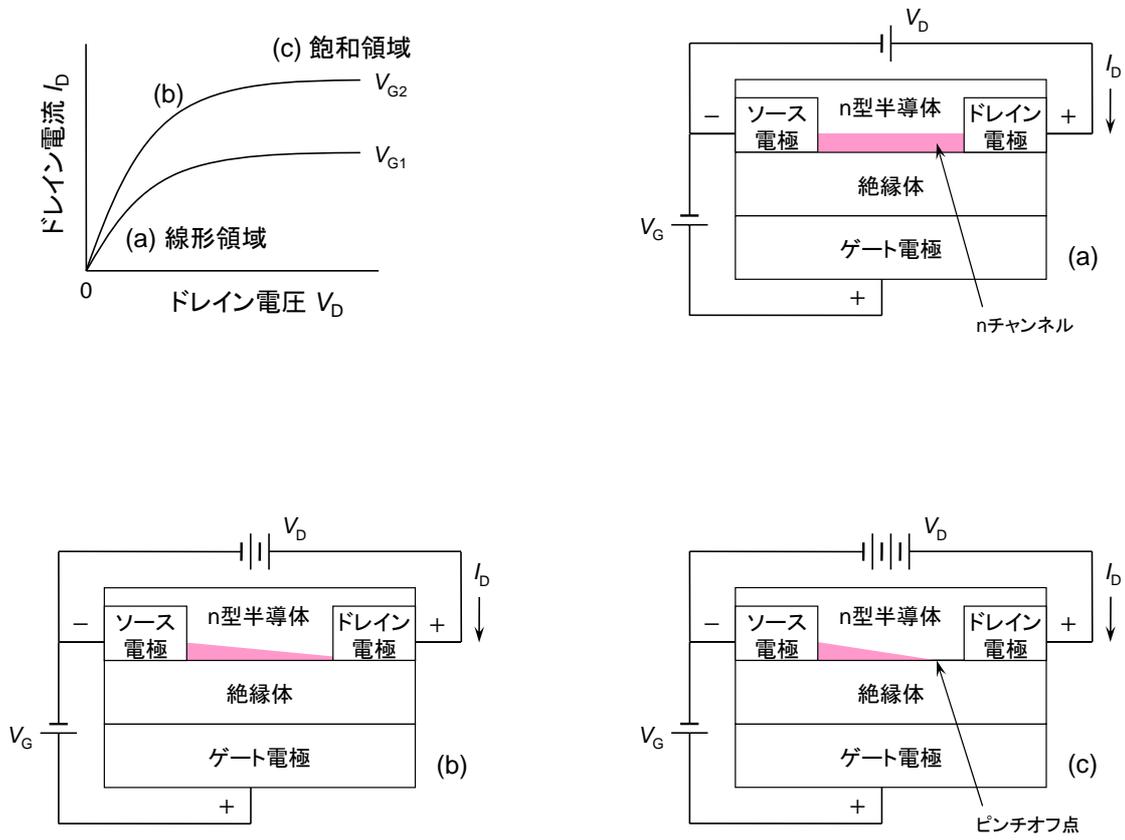


図 1.2 FET のピンチオフ現象とドレイン電流 ドレイン電圧特性

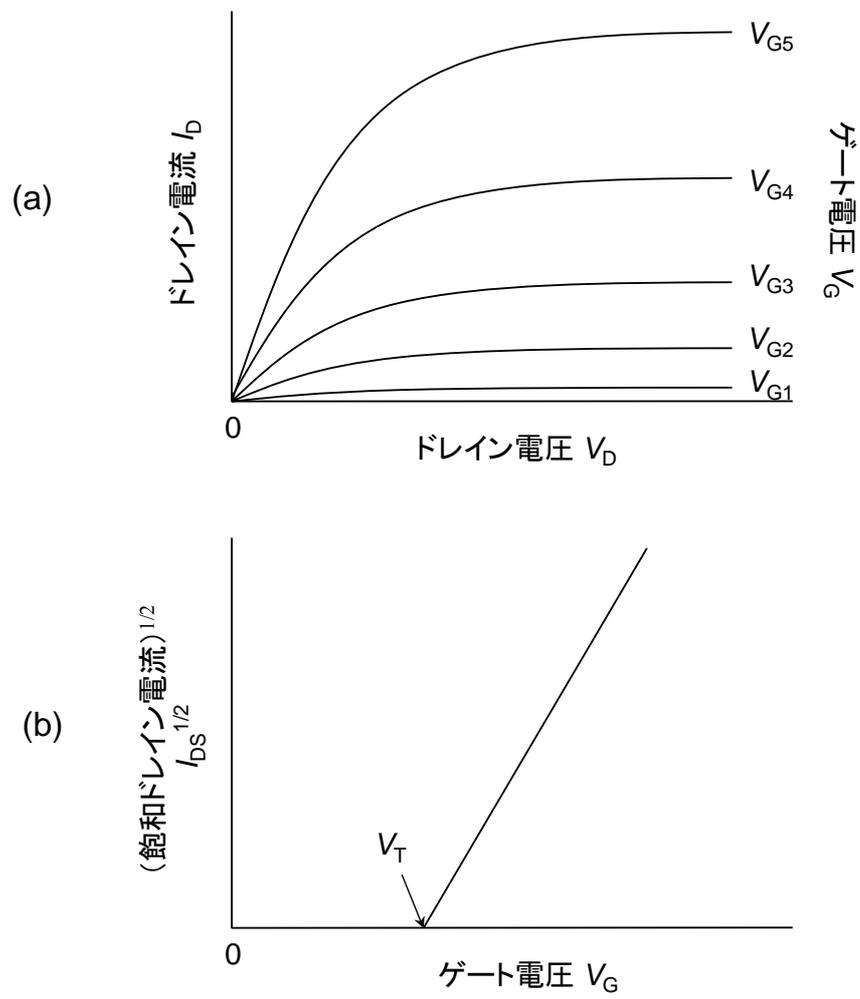


図 1.3 飽和ドレイン電流とゲート電圧の関係

## 第 2 章 ナフタレンオリゴマーの合成と性質

### 2.1 緒言

ナフタレンやアントラセンに代表されるアセン類は、過去 50 年間有機フォトコンダクターとして広く研究されてきた<sup>1</sup>。ナフタレン単結晶のキャリア移動度は time-of-flight 法により測定され、300 K で  $0.9 \text{ cm}^2/\text{V s}$  の高いホール移動度を示した<sup>2</sup>。このため、ナフタレンは有機 FET の p 型半導体として良い候補となりうるが、今のところ FET 動作は観測されていない。最近、テトラセンの有機 FET が実現し、ホール移動度は  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板上で  $0.01 \text{ cm}^2/\text{V s}$  の値を示した<sup>3</sup>。すべての有機 FET の中で最も高いホール移動度を示す化合物はペンタセンであり、 $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板上で  $0.7 \text{ cm}^2/\text{V s}$ 、オクチルシリルトリクロライドで処理した  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板上では、 $1.5 \text{ cm}^2/\text{V s}$  の移動度が報告されている<sup>4</sup>。

チャート 2.1 にあるような直線状[n]アセン類の HOMO エネルギーレベルは、n の増加とともに著しく上昇し、p 型半導体層と絶縁体の界面にできるラジカルカチオンの生成が容易になる。さらに、拡張した電子系により固体状態での分子間相互作用が増大し、より高い移動度を示すことが期待できる。しかしながら、アセン系の問題点は、n が大きくなるにしたがって化学的に不安定になることである。電子系を拡張するもう一つの方法として、低次のアセンのオリゴマー化も有効な方法であると考えられる。そのひとつの候補として、チャート 2.2 のようなオリゴ(2,6-ナフチレン)が挙げられる。2,6 位での置換は、最も拡張された共役系と最大限の平面性を保持することが期待される。

本章では、2,6-トリナフチレン(3N) および 2,6-テトラナフチレン(4N)の合成と性質について述べる。

チャート 2.1 直線状[n]アセン類

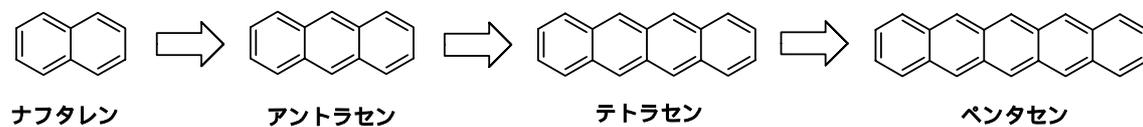
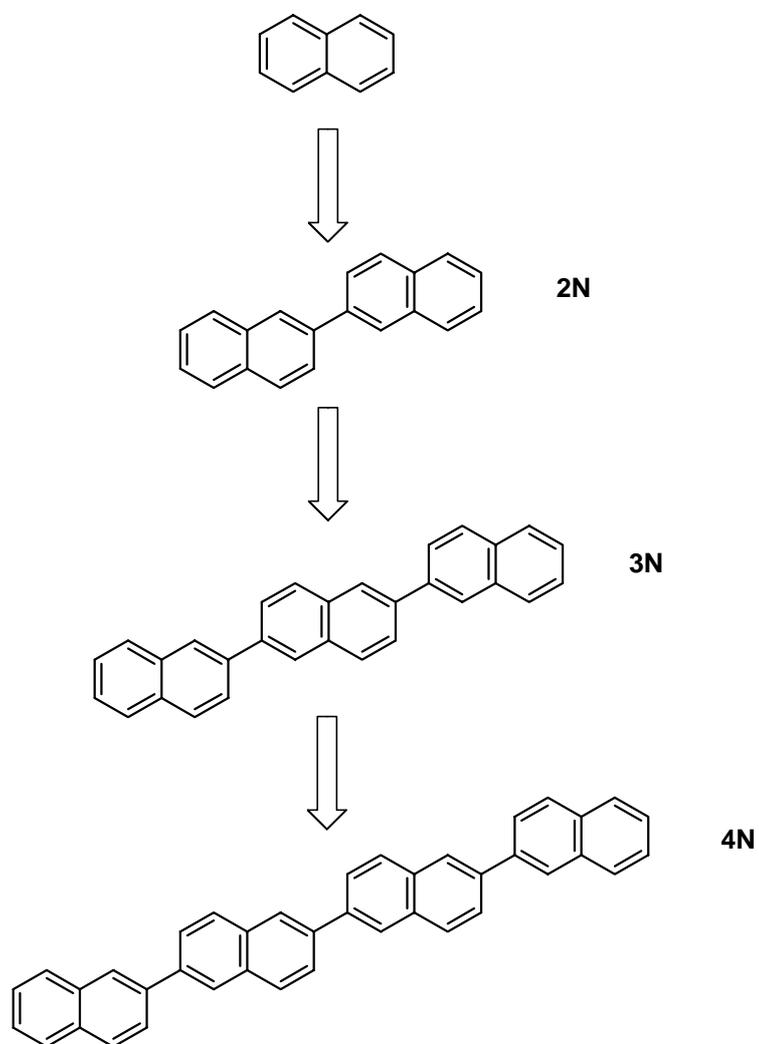


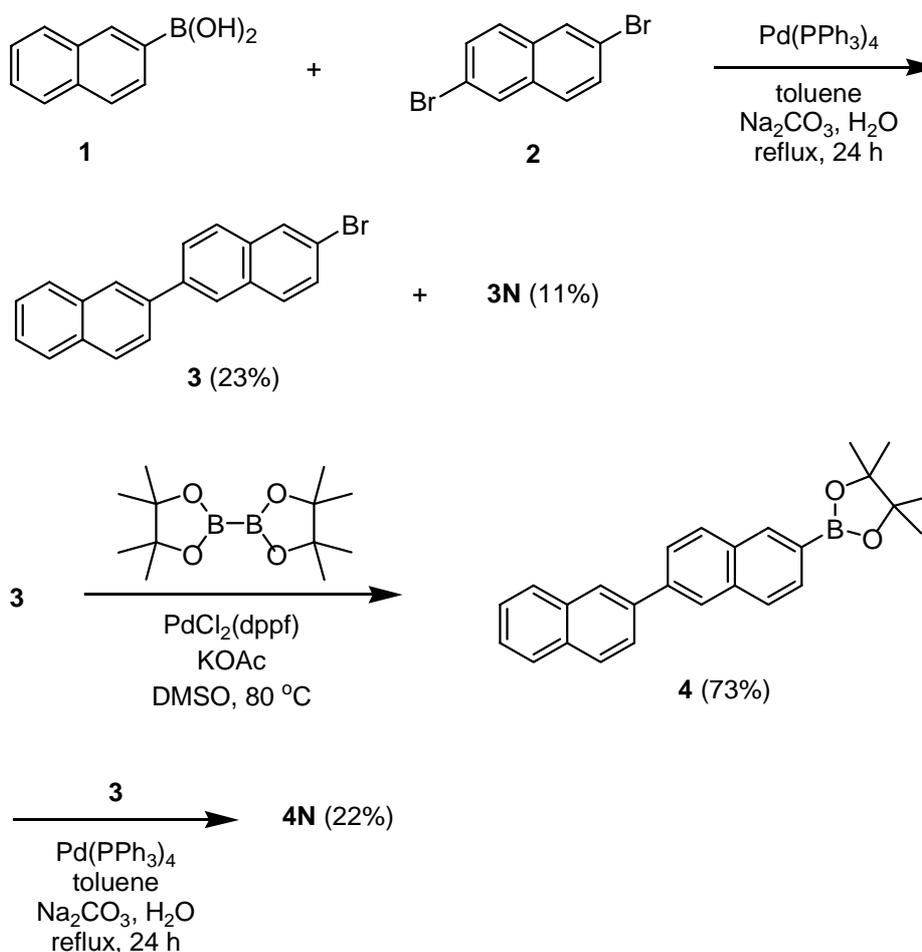
チャート 2.2 ナフタレンオリゴマーアプローチ



## 2.2 ナフタレンオリゴマーの合成

ナフタレンオリゴマーは、パラジウム触媒を使った Suzuki カップリング反応により合成した<sup>5</sup>。スキーム 2.1 に示したように、0 価のテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム触媒存在下、2,6-ジブロモナフタレン (2) に対して 1 当量の 2-ナフチルボロン酸 (1) を反応させた。その結果、1 付加体である 3 と 2 付加体である 3N をそれぞれ 23 % と 11 % で得た。3 は 2 価のパラジウム存在下、ビス(ピナコラト)ジボロンによりボロン酸エステル 4 に 73 % 収率で変換された<sup>6</sup>。3 と 4 の Suzuki カップリング反応により 4N を 22 % で得た。

スキーム 2.1 3N および 4N の合成



## 2.3 ナフタレンオリゴマーの性質

ナフタレンオリゴマーはトレインサブプリメーション法により精製し<sup>7</sup>、無色の結晶として 3N および 4N が得られた。3N は 1,2-ジクロロベンゼンなどの芳香族系の溶媒にわずかに溶けるが、4N は有機溶媒にほとんど不溶である。3N および 4N の構造は、質量分析と元素分析により決定した。示差熱分析 (DSC) による測定で、3N は 297 °C に融解、277 °C に結晶化による鋭いピークを示した (図 2.1)。同様に、4N は 357 °C に融解、338 °C に結晶化による鋭いピークが現われ、高い結晶性であることが示された。

図 2.2 にナフタレンオリゴマーの 1,2-ジクロロベンゼン中での紫外吸収スペクトルを示した。2N、3N、4N と 共役系が伸びるにつれ最大吸収は 309、331、346 nm と長波長シフトした。ナフタレンオリゴマーの最大紫外吸収を ZINDO/DI 法により計算し、実測値とプロットしたところ非常に良い直線関係が得られた (図 2.3)。吸収端から求めた HOMO-LUMO ギャップは、2N、3N、4N でそれぞれ 3.67、3.39、3.25 eV であった。

ナフタレンオリゴマーは、溶液または固体状態で強い蛍光を示す。図 2.4 に示したように、クロロホルム中では 2N、3N、4N で最大蛍光波長が 356、373、388 nm と長波長シフトし、スペクトルのブロード化も見られた。ナフタレンの場合、エキシマーによる発光が見られるが、オリゴマーでは観測されなかった。ナフタレンオリゴマーの固体での蛍光スペクトルを図 2.5 に示した。結晶のモルフォロジーの違いでスペクトルの形は異なるものの、発光の中心波長は 2N、3N、4N で約 400、430、450 nm と長波長シフトした。

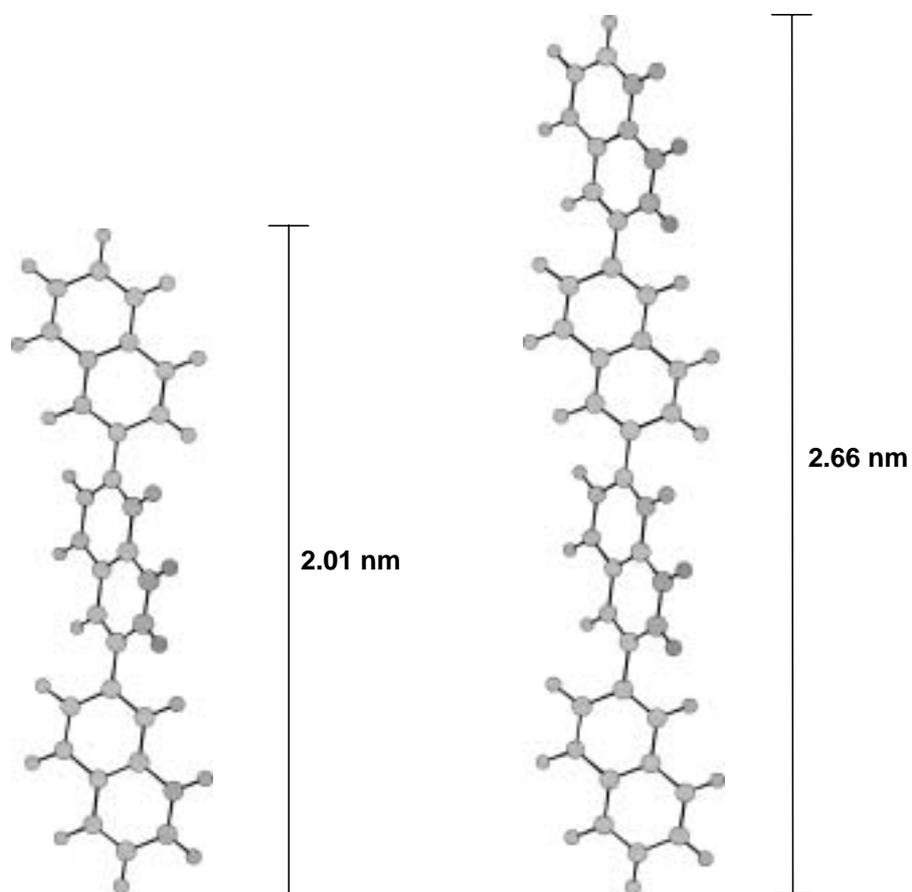
表 2.1 に紫外吸収端、最大蛍光波長、および PM3 法から求めた HOMO-LUMO ギャップをまとめた。すべてにおいて、ナフタレン > 2N > 3N > 4N > アントラセンの順でギャップが減少した。

## 2.4 ナフタレンオリゴマー薄膜のX線回折

真空蒸着により SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に 3N および 4N の薄膜を形成し、X 線回折測定を行った。真空蒸着時の基板温度は室温、100、150 °C に設定した。3N の場合、室温および 100 °C でピークが観測された。図 2.6 にあるように、100 °C では 6 次までの高次のピークが見られた。第 1 次ピークから求められた層間距離は 1.96 nm であった。PM3 法による計算では、最も長い分子軸の末端に存在する二つの水素原子の距離は 2.01 nm であった(チャート 2.3)。計算による分子長より X 線回折による層間距離のほうが短いため、分子は基板に対して垂直よりわずかに傾いていると考えられる。一方、4N 薄膜の X 線回折では、基板温度 100 および 150 °C で鋭いピークが見られた。図 2.7 のように基板温度 150 °C で蒸着した薄膜では、8 次までの高次ピークが観測され、層間距離は 2.57 nm と計算された。また、弱いサブピークが存在し、その層間距離は 2.73 nm であった。PM3 法による計算では分子長が 2.66 nm であり、大部分の分子は基板上垂直よりわずかに傾いているが、一部には垂直に立っているものも混在している可能性がある。

3N および 4N の FET を室温から 150 °C の基板温度でそれぞれ作成した。しかしながら、これらの素子で FET 動作を確認することはできなかった。現在、さらに素子構造や諸条件を検討し、ナフタレンオリゴマーの有機 FET 化を試みている。

チャート 2.3 3N および 4N の PM3 により最適化した分子構造



## 2.5 結論

オリゴ(2,6-ナフチレン)の3量体、4量体である3Nおよび4Nを、パラジウム触媒を使った Suzuki カップリング反応で合成した。これらのナフタレンオリゴマーは可視部に吸収をもたないため無色の結晶である。溶液状態では青紫色、固体状態では青色の強い蛍光を示す。真空蒸着によって作成した薄膜は高い結晶性を示し、 $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板に垂直より少し傾いて立っている。3N および 4N の FET を種々の基板温度で作成したが、今のところ FET 動作は観測されていない。

## 2.6 実験

### 測定

融点は、Büchi社製融点測定器B-540を用いて測定した。<sup>1</sup>H NMRスペクトルの測定は、JEOL社製JNM-LA500スペクトルメーター (<sup>1</sup>H NMR : 500 MHz) を用い、化学シフト $\delta$ 値 (ppm) はテトラメチルシランを標準物質とした。EI質量分析スペクトルは、島津社製GCMS-QP5050Aを使用し、70 eVで測定した。紫外可視吸収スペクトルは、日本分光製V-570分光光度計で測定し、光路長1 cmの石英セルを用いた。溶媒としてスペクトル用1,2-ジクロロベンゼンを使用した。蛍光スペクトルは、日本分光製FP-6600分光蛍光光度計より得られ、光路長1 cmの石英セルを用いて測定を行った。溶媒はスペクトル用クロロホルムを用いた。示差走査熱量測定(Differential Scanning Calorimeter: DSC)はTA Instruments DSC 2920を用い、アルゴン(50 mL/min)雰囲気下、10 °C/minで測定を行った。薄層クロマトグラフィー(TLC)は、メルク社製シリカゲル60 F254を用いた。フラッシュカラムクロマトグラフィーは、富士シリシアFL60Dを使用した。

### 試薬

2-ナフチルボロン酸、ビス(ピナコラト)ジボロン、PdCl<sub>2</sub>(dppf)(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)、および脱水DMSOはシグマ・アルドリッチ社製のものを、2,6-ジプロモナフタレンはランカスター製のものをそのまま用いた。テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)、トルエン、および酢酸カリウムはナカライテスク社製のものを精製せず使用した。

## 合成

6-ブロモ-[2,2']ピナフタレニル (3) および[2,2';6',2'']ターナフタレン (3N), 500 ml の三口フラスコに、2-ナフチルボロン酸 (3.00 g, 17.5 mmol) と 2,6-ジブromoナフタレン (5.00 g, 17.5 mmol) を入れ、トルエン (200 ml) を加えて溶かし、そこへ 1M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (35 ml) を加えた。溶液に 5 分間アルゴンを通し脱気した。そこへテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (607 mg, 0.525 mmol) 加え、さらにアルゴン置換した。溶液を 24 時間還流後、室温まで冷やした。3N を含む沈殿物をろ過し、純水、エタノール、熱トルエンで洗った。有機層を分離し、水層をトルエンで抽出し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を除去した。昇華精製の結果、874mg の 2,6-ジブromoナフタレン (0.1 torr, 150 °C) と 1.61g の 3 (0.1 torr, 180 °C) を得た。3 をエタノールから再結晶し、無色の結晶 1.35 g (23 %) 得た。3: Mp 177–178 °C; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 7.49–7.55 (m, 2H), 7.59 (dd, *J* = 1.95 and 8.75 Hz, 1H), 7.80 (d, *J* = 8.55 Hz, 1H), 7.85–7.94 (m, 5H), 7.96 (d, *J* = 8.55 Hz, 1H), 8.05 (d, *J* = 1.70 Hz, 1H), 8.14 (dd, *J* = 1.50 and 11.0 Hz, 2H); MS (EI) *m/z* 332, 334 (M<sup>+</sup>, 100, 96.6), 253 (M<sup>+</sup> – Br, 26.5), 252 (M<sup>+</sup> – HBr, 54.0). Anal. Calcd. for C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>Br: C, 72.09; H, 3.93. Found: C, 72.55; H, 4.03.

3N は昇華精製し (0.1 torr, 250 °C) 無色の結晶として 700 mg (11%) を得た。これをさらにトレインサブレーション (290 °C) した。Mp 287–288 °C; MS (EI) *m/z* 380 (M<sup>+</sup>, 100). Anal. Calcd for C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>: C, 94.70; H, 5.30. Found: C, 94.77; H, 5.24.

2-[2,2']ピナフタレニル-6-イル-4,4,5,5-テトラメチル-[1,3,2]ジオキサボロラン (4), 100 ml の三口フラスコにアルゴン雰囲気下で、3 (950 mg, 2.85 mmol) ビス(ピナコラト)ジボロン (797 mg, 3.13 mmol) PdCl<sub>2</sub>(dppf)(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (70 mg, 0.086 mmol) および酢酸カリウム (882 mg, 9.00 mmol) を入れ、さらに脱水 DMSO (20 ml) を加え、80 °C、24 時間攪拌した。室温まで冷やし、純水を加え、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> で抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を除去した。これを *n*-hexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4:1) を展開溶媒としたシ

リカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、無色の結晶として **4** (790 mg, 73 %)を得た。Mp 134–135 °C;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1.42 (s, 12H), 7.51 (m, 6H), 7.87–8.01 (m, 8H), 8.17 (d,  $J = 9.50$  Hz, 2H), 8.41 (s, 1H); MS (EI)  $m/z$  380 ( $\text{M}^+$ , 100). Anal. Calcd for  $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{BO}_2$  C, 82.12; H, 6.63. Found: C, 82.24; H, 6.90.

**[2,2';6';2'';6'';2''']クオーターナフタレン (4N)**, 100 ml の三口フラスコに、**3** (600 mg, 1.80 mmol) および **4** (684 mg, 1.80 mmol) を入れ、トルエン (20 ml) を加えて溶かし、そこへ 1M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (4 ml) を加えた。溶液に 5 分間アルゴンを通し脱気した。そこへテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (62 mg, 0.05 mmol) 加え、さらにアルゴン置換した。溶液を 2 日間還流後、室温まで冷やした。得られた沈殿物をろ過し、純水、エタノール、熱トルエン、および熱 1,2-ジクロロベンゼンでよく洗った。トレインサブリメーション (380 °C) により精製し、無色の結晶として **4N** (200 mg, 22 %)を得た。Mp 351–352 °C; MS (EI)  $m/z$  506, 507, 508 ( $\text{M}^+$ , 100, 40.9, 7.5), 253 ( $\text{M}^{2+}$ , 63.8). Anal. Calcd for  $\text{C}_{40}\text{H}_{26}$ : C, 94.83; H, 5.17. Found: C, 94.76; H, 5.13.

## 文献

- 1) Borsenberger, P. M.; Weiss, D. S. *Organic Photoreceptors for Xerography*; Marcel Dekker: New York, 1998; pp 234-242.
- 2) (a) Pope, M.; Swenberg, C. E. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*; Oxford University Press: New York, 1999. (b) Warta, W.; Karl, N. *Phys. Rev. B* **1985**, *32*, 1172-1182.
- 3) Gundlach, D. J.; Nichols, J. A.; Zhou, L.; Jackson, T. N. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2925-2927.
- 4) (a) Gundlach, D. J.; Lin, Y.-Y.; Jackson, T. N.; Nelson, S. F.; Schlom, D. G. *IEEE Electron Device Lett.* **1997**, *18*, 87-89. (b) Lin, Y.-Y.; Gundlach, D. J.; Nelson, S. F.; Jackson, T. N. *IEEE Electron Device Lett.* **1997**, *18*, 606-608.
- 5) Miyaura, N. *Top. Curr. Chem.* **2002**, *219*, 11-59.
- 6) Ishiyama, T.; Murata, M.; Miyaura, N. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508-7510.
- 7) Wagner, H. J.; Loutfy, R. O.; Hsiao, C.-K. *J. Mater. Sci.* **1982**, *17*, 2781-2791.

表 2.1 実験および計算から求めたナフタレンオリゴマーとアントラセンの HOMO-LUMO ギャップ

化合物	紫外吸収端から求めた	最大蛍光波長から求	PM3 から求めた
	HOMO-LUMO ギャップ (eV)	めた HOMO-LUMO ギャップ (eV)	HOMO-LUMO ギャップ (eV)
ナフタレン	3.92 <sup>a</sup>	3.73	8.30
2N	3.67	3.48	7.92
3N	3.39	3.32	7.72
4N	3.25	3.20	7.62
アントラセン	3.20	3.08	7.43

<sup>a</sup> CHCl<sub>3</sub> 中で測定した値

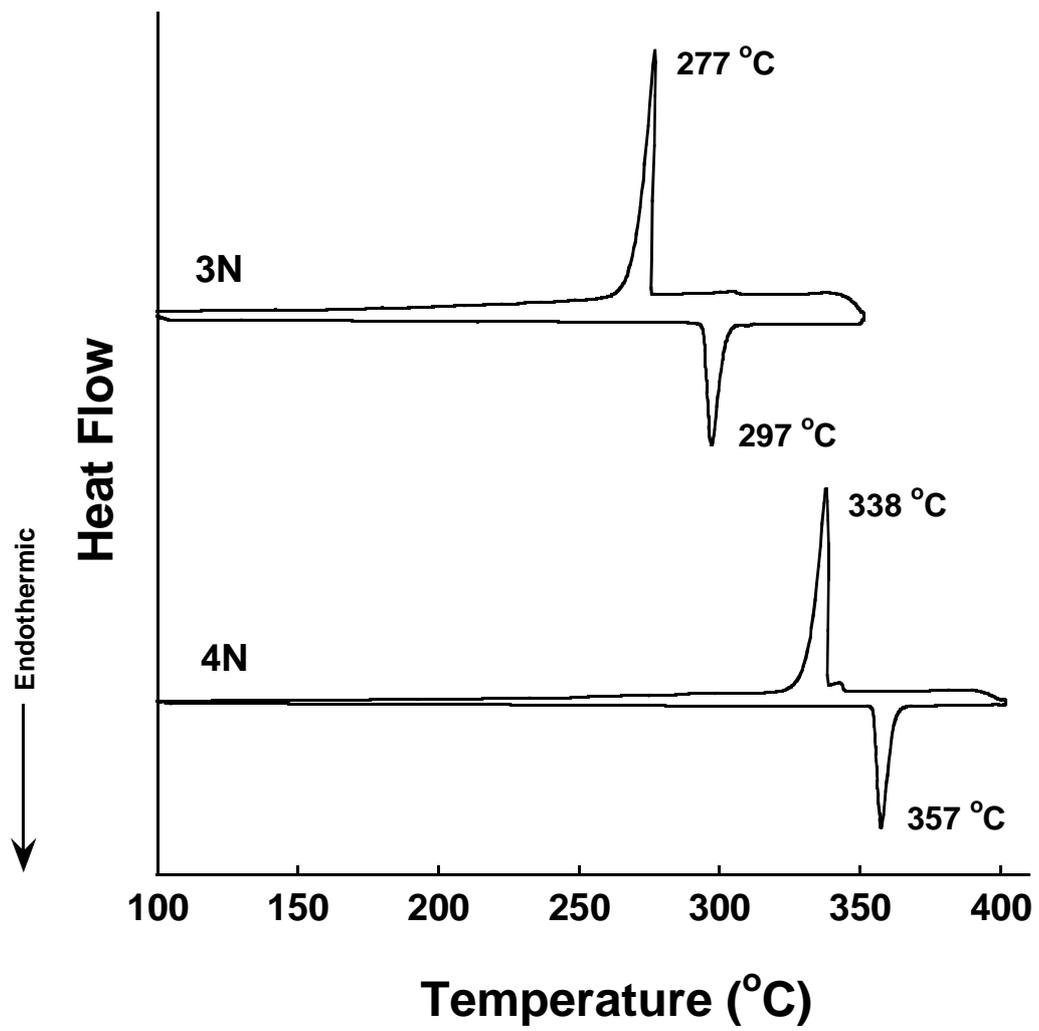


図 2.1 3N および 4N の示差熱分析

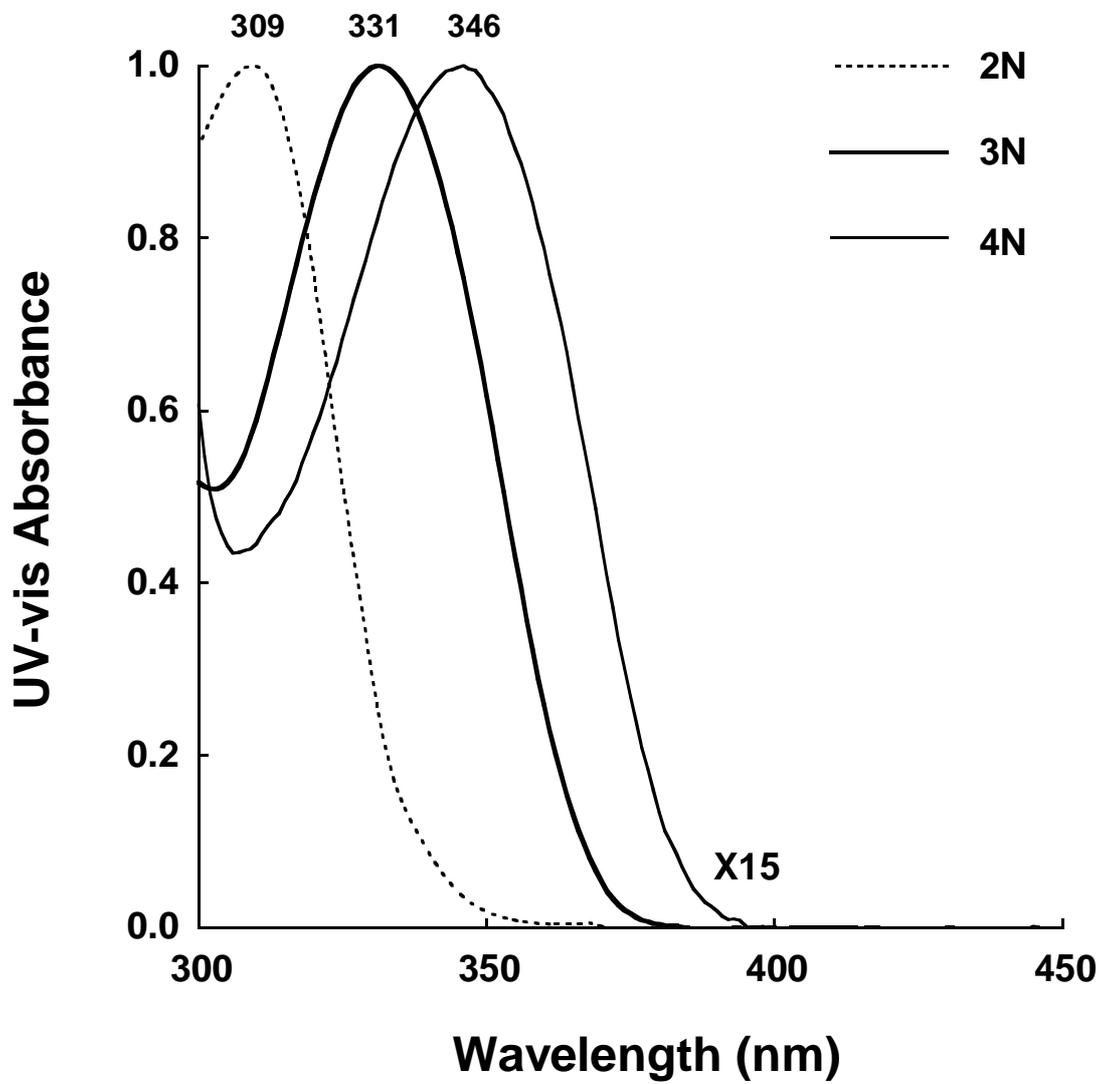


図 2.2 ナフタレンオリゴマーの 1,2 - ジクロロベンゼン中での紫外吸収スペクトル

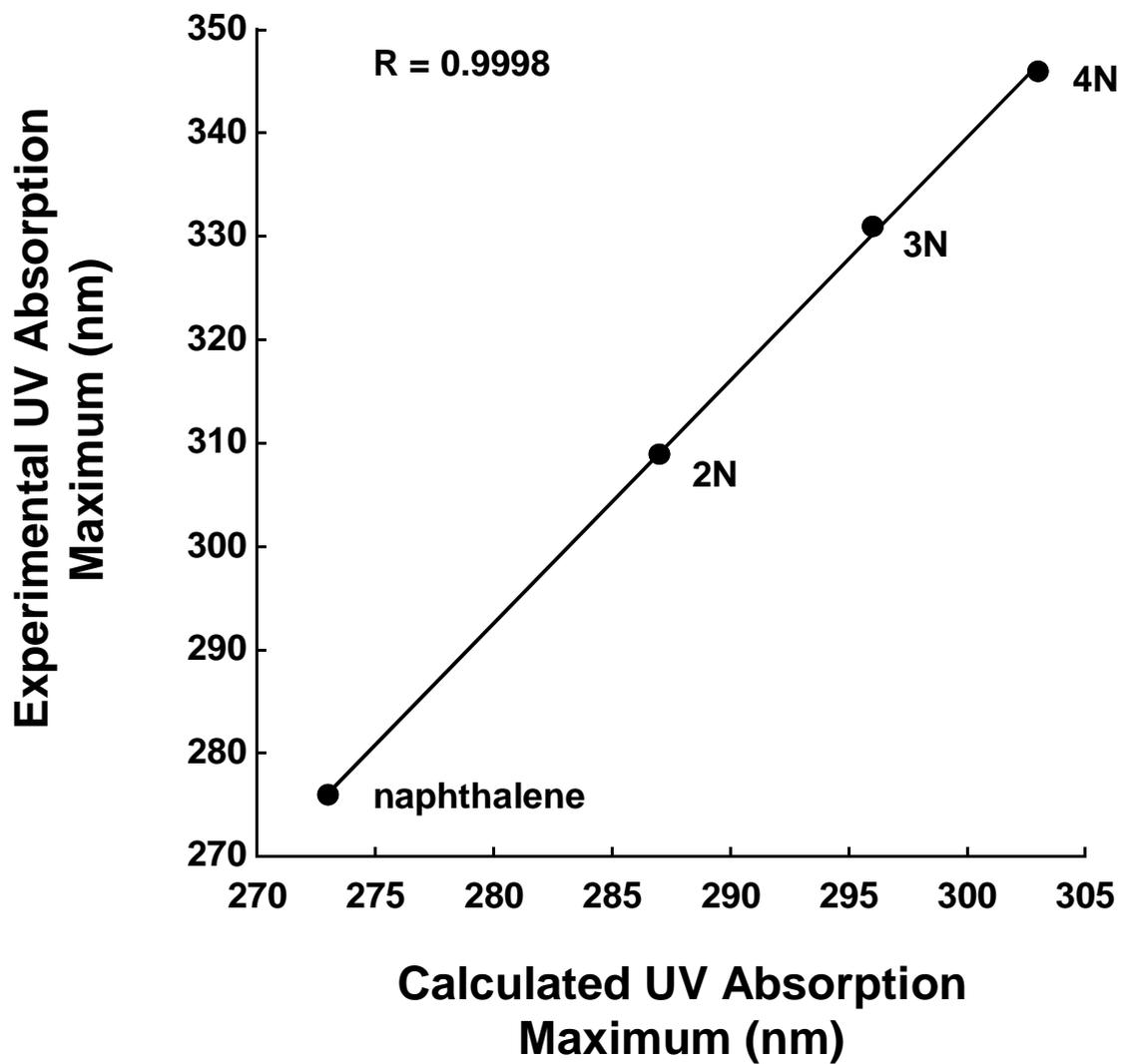


図 2.3 ナフタレンオリゴマーの最大紫外吸収の ZINDO/DI 法による

計算値と実験値のプロット

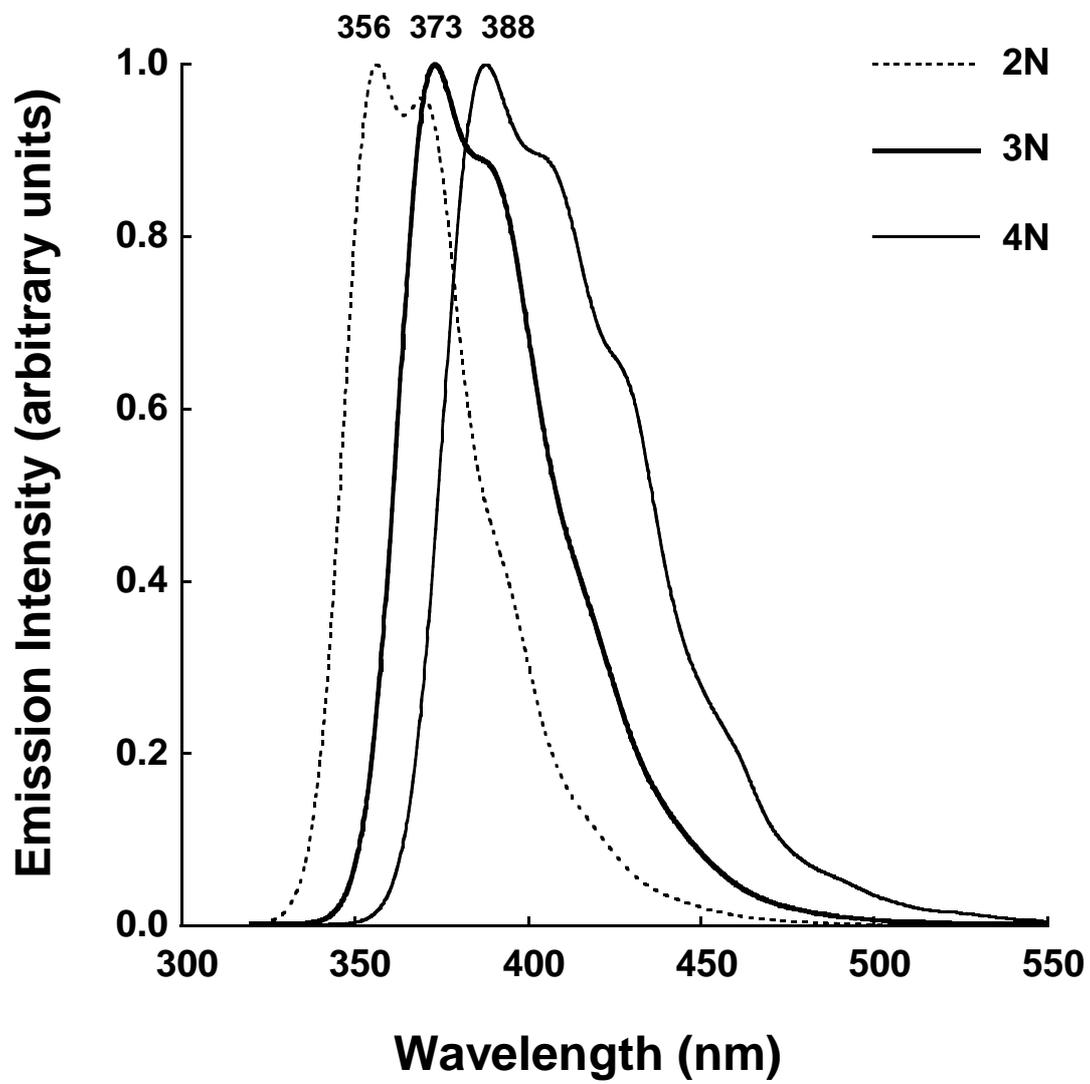


図 2.4 ナフタレンオリゴマーのクロロホルム中での蛍光スペクトル

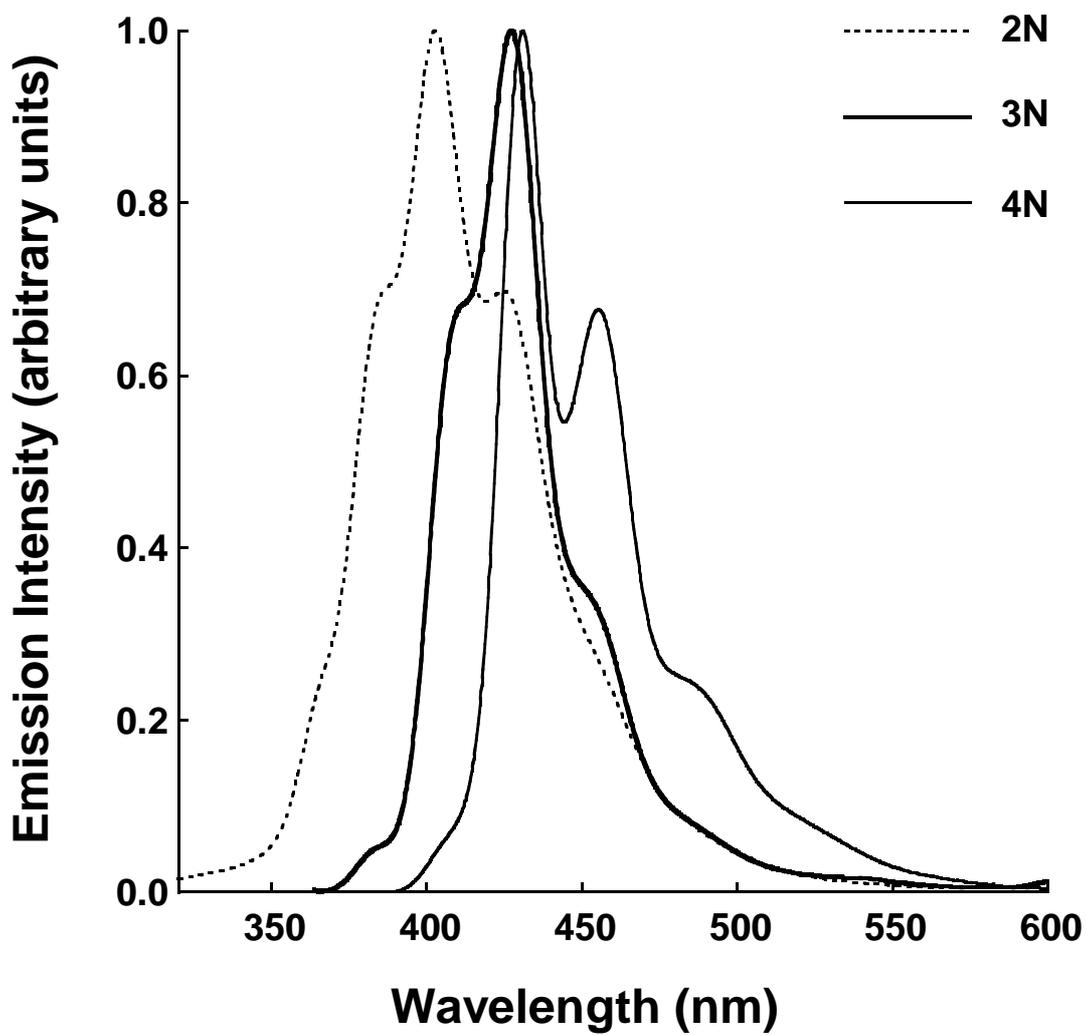


図 2.5 ナフタレンオリゴマーの固体での蛍光スペクトル

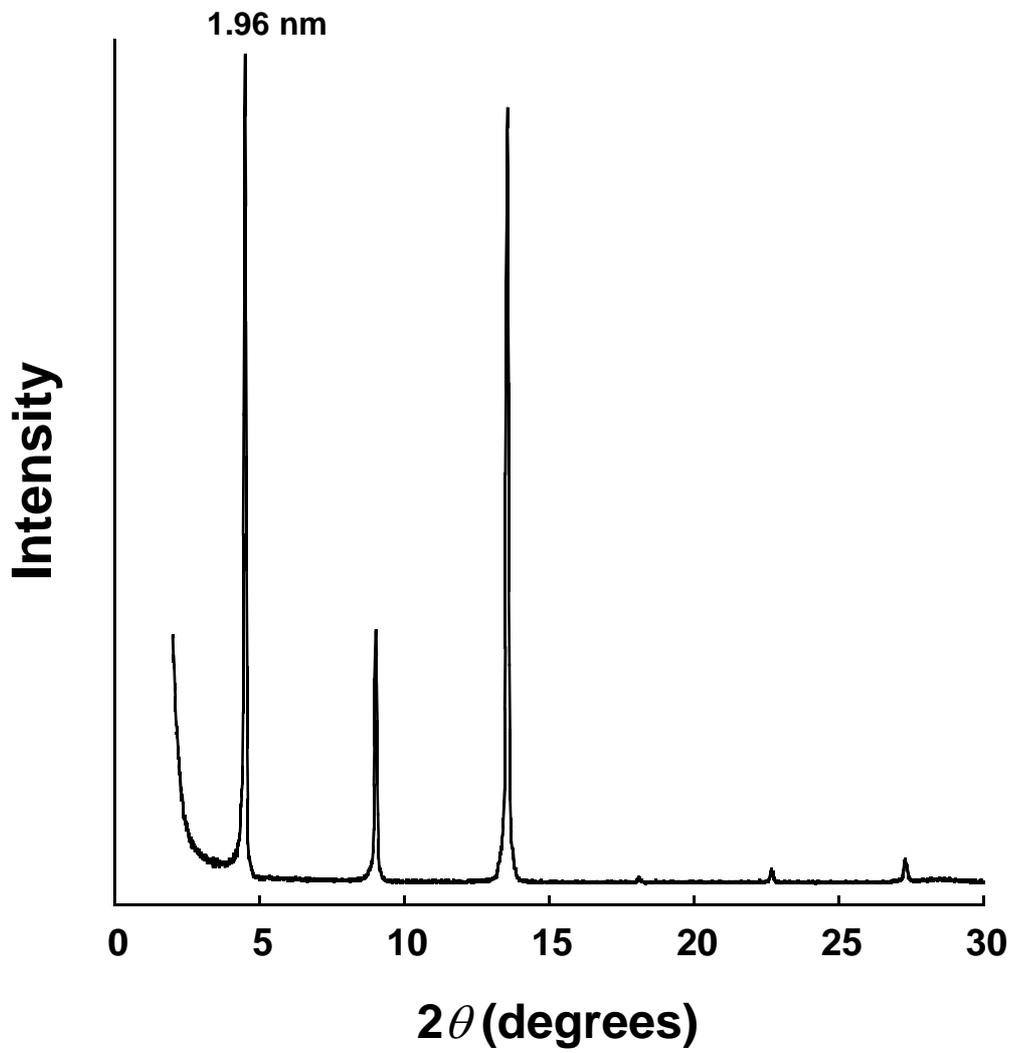


図 2.6 SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に 100 °C で蒸着した 3N 薄膜の X 線回折パターン

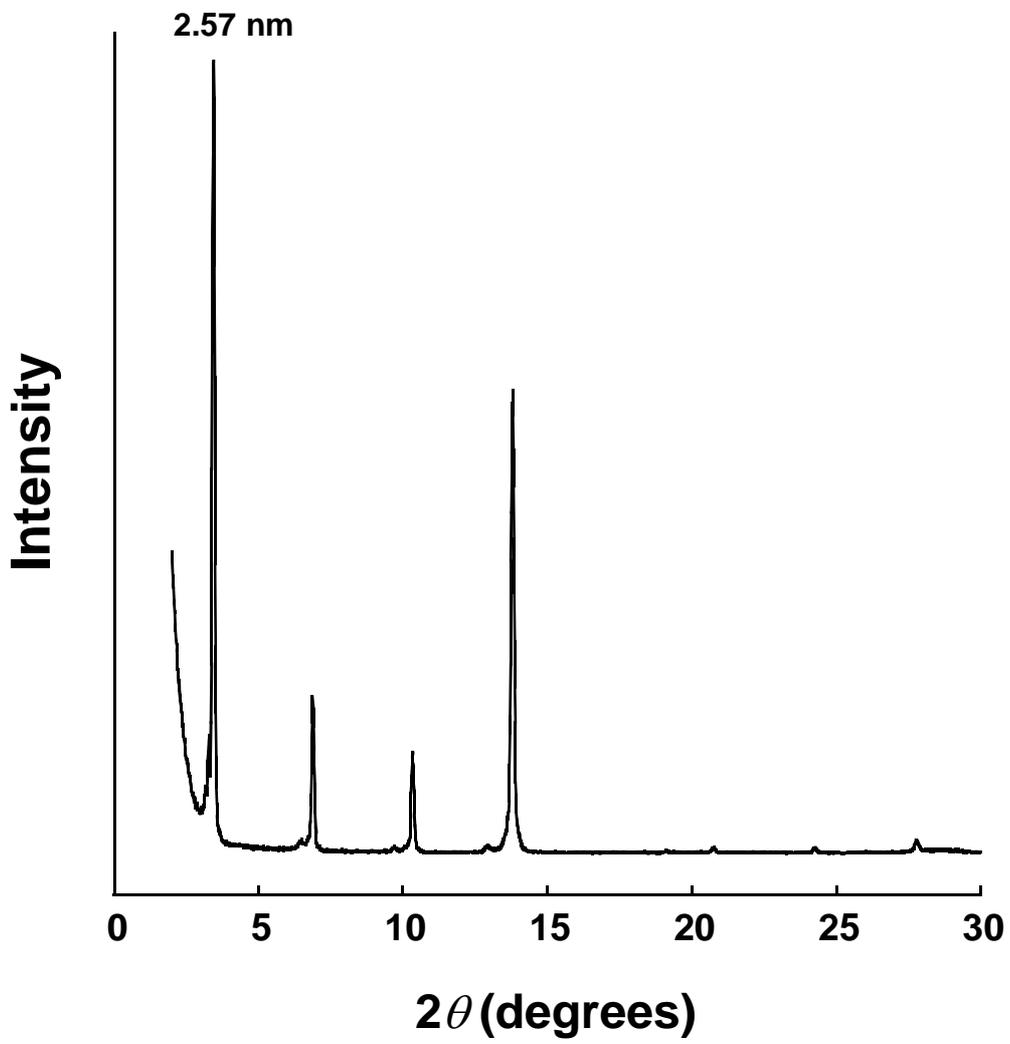


図 2.7 SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に 150 °C で蒸着した 4N 薄膜の X 線回折パターン

# 第 3 章 オリゴアントラセンの合成、性質、 およびトランジスタ特性

[本章に直接関連する発表論文]

“*Oligo(2,6-Anthrylene)s: Acene-Oligomer Approach for Organic Field-Effect Transistors*”, Kaname Ito, Toshiyasu Suzuki, Youichi Sakamoto, Daisuke Kubota, Youji Inoue, Fumio Sato, and Shizuo Tokito, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1159-1162.

## 3.1 緒言

前章で述べたようにナフタレンオリゴマーは種々の条件検討にも変わらず、FET 動作を示さなかった。そこで、ナフタレンよりひとつ大きなアセンであるアントラセンをオリゴマー化することを考えた。これにより、HOMO エネルギーレベルを上げ、ホールの注入および生成を容易にすることが期待できる。さらに、共役系が拡張することにより分子間の $\pi$ - $\pi$ 相互作用が増大し、ホールの輸送性を高める可能性がある。また、アントラセン単結晶の time-of-flight によるキャリア移動度測定は数多く行われており、300 K で  $3 \text{ cm}^2/\text{V s}$  の高いホール移動度が報告されている<sup>1</sup>。今回、チャート 3.1 にあるようなオリゴ(2,6-アンスリレン)の二量体と三量体である 2A および 3A を設計し、合成を行った<sup>2</sup>。また、アルキル基同士の自己組織化を利用し分子間の $\pi$ - $\pi$ 相互作用を増加させるため<sup>3</sup>、2A、3A に二つヘキシル基を付けた誘導体 DH-2A および DH-3A の合成も行った。さらに、これらの化合物を用いた有機トランジスタを作成し、その結果について詳細な検討を行った。

チャート 3.1 アントラセンオリゴマーアプローチ

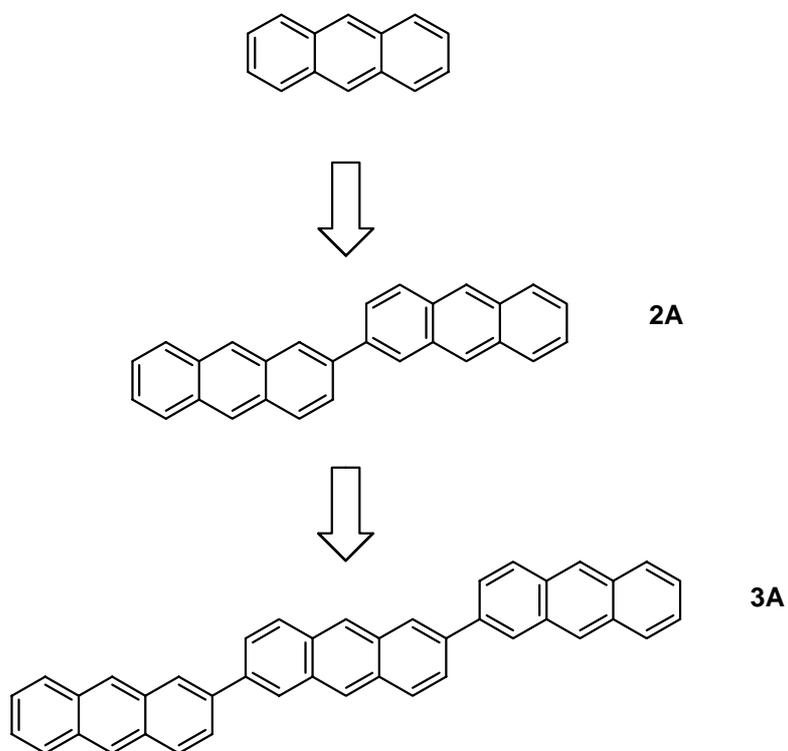
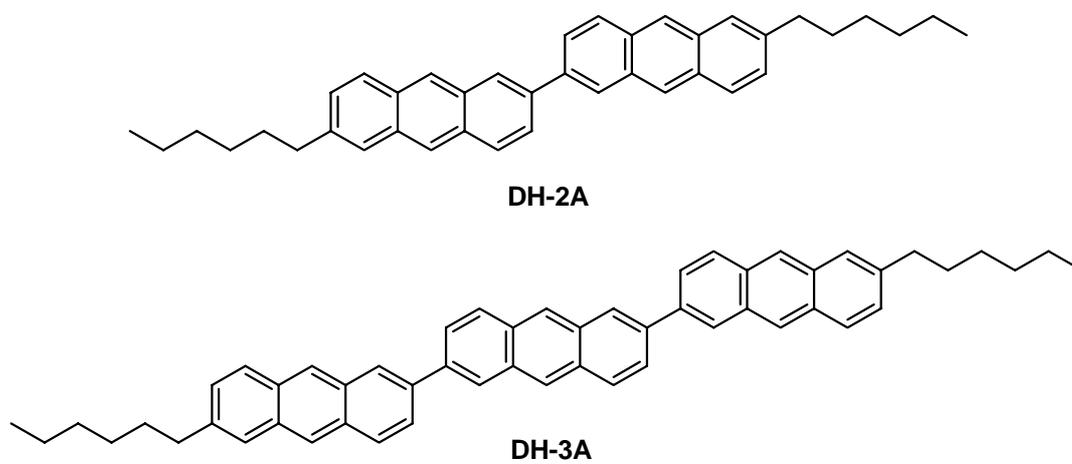


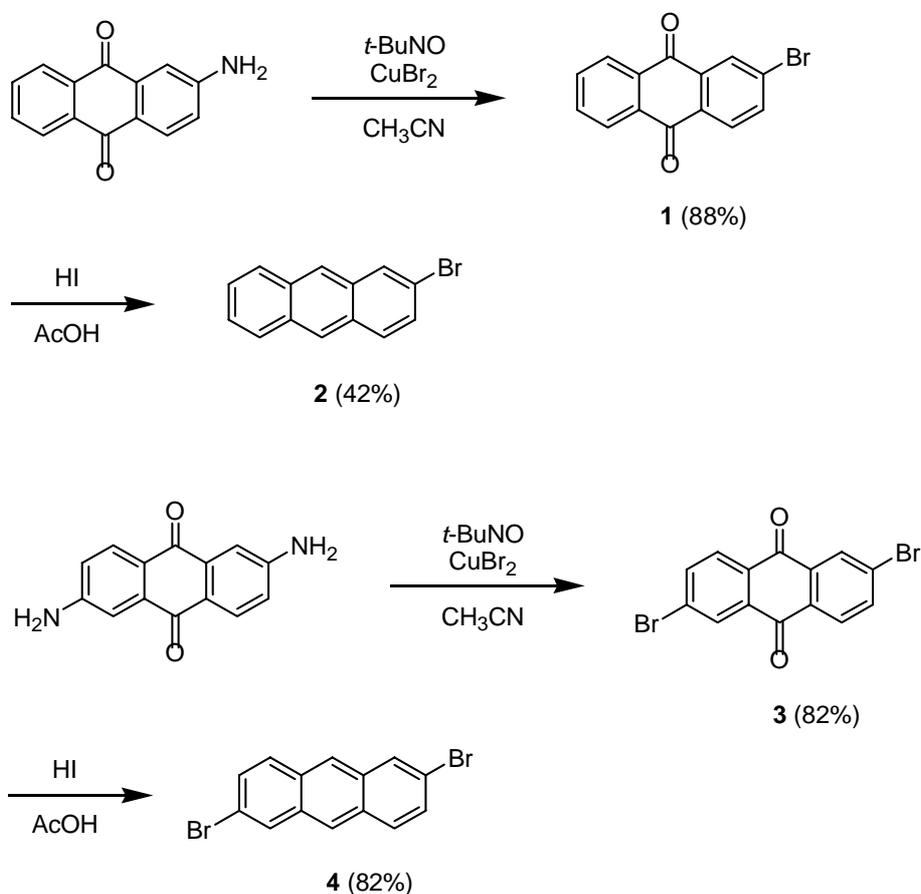
チャート 3.2 2A および 3A のジヘキシル誘導体



## 3.2 アントラセンオリゴマーの合成

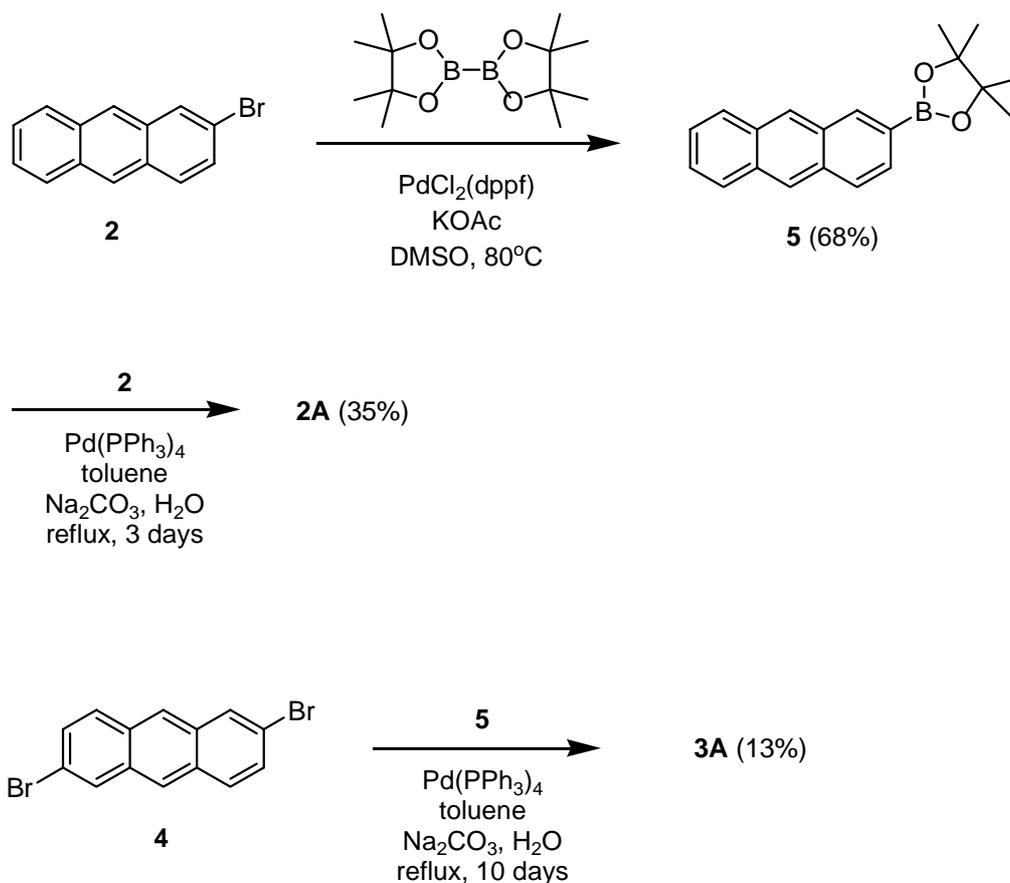
アントラセンオリゴマーの出発原料となる 2-ブロモアントラセン (2) は、2-アミノアントラキノン を Sandmeyer 反応により 2-ブロモアントラキノン (1) に変換し<sup>4</sup>、これを酢酸中ヨウ化水素酸により還元して得られた(スキーム 3.1)<sup>5</sup>。2,6-ジブロモアントラセン(4)も同様に、2,6-ジアミノアントラキノンを出発原料とし、2,6-ジブロモアントラキノン(3)を経由して合成した<sup>2</sup>。2 および 4 は、副生成物として分離不可能な少量の 2-ヨードアントラセンおよび 2-ブロモ-6-ヨードアントラセンをそれぞれ含むが、そのまま次の反応に使った。

スキーム 3.1 2-ブロモアントラセンと 2,6-ジブロモアントラセンの合成



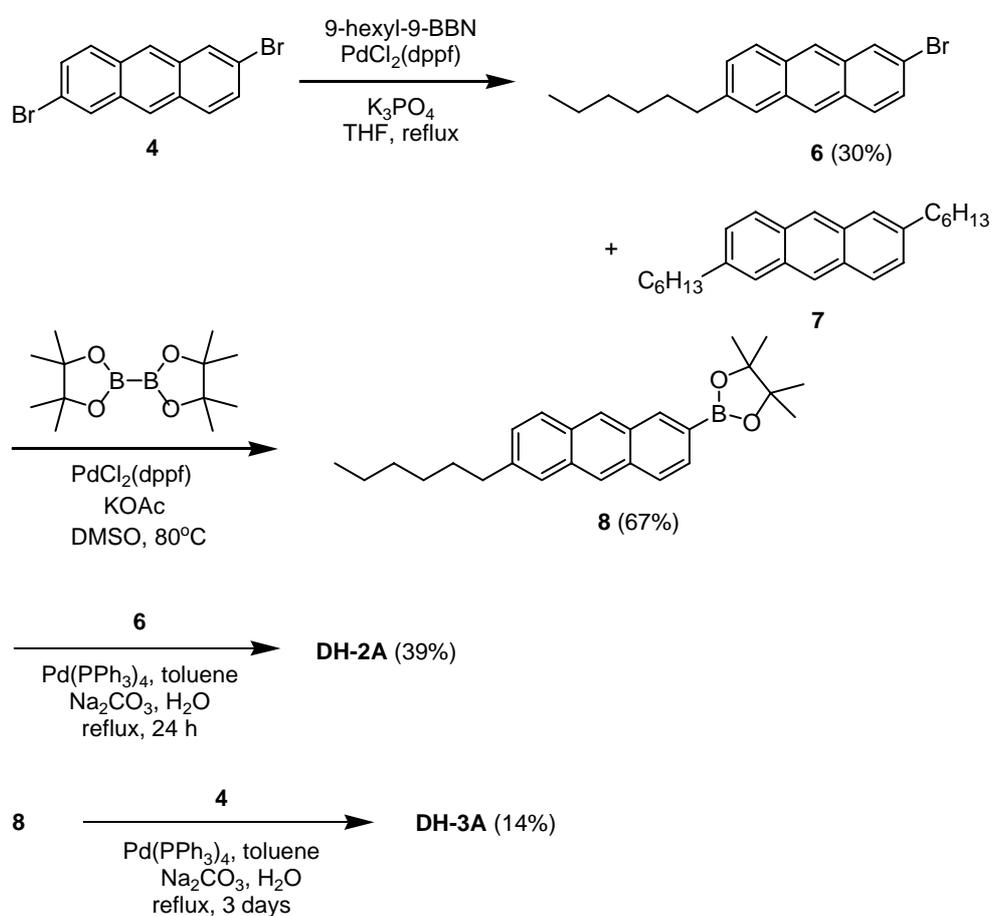
アントラセンオリゴマーは、パラジウム触媒を使った Suzuki カップリング反応により合成した。スキーム 3.2 に示したように、2 は PdCl<sub>2</sub>(dppf)存在下、ビス(ピナコラト)ジボロンによりボロン酸エステル 5 に 68%収率で変換された。2 と 5 を 0 価のパラジウム触媒存在下、Suzuki カップリング反応を行い、35%収率で 2A を得た。同様に、ジブロモ体 4 と 2 当量の 5 との Suzuki カップリング反応により、3A を 13%収率で得た。副生成物として脱ハロゲン化による 2A が多量に得られたが、これが低い収率の原因であると考えられる。脱ハロゲン化は Suzuki カップリングにおける副反応の一つであり、いくつかの例が報告されている<sup>6</sup>。

スキーム 3.2 2A および 3A の合成



DH-2A および DH-3A は、スキーム 3.3 に従い合成した。1-ヘキセンと 9-BBN より系中で発生させた 9-ヘキシル-9-BBN と 4 を PdCl<sub>2</sub>(dppf)存在下でカップリング反応を行うことにより 7、2-ブromo-6-ヘキシルアントラセン (6) を 30%収率で得た。6 は副生成物である 2,6-ジヘキシルアントラセン (7) と出発原料である 4 との混合物であるが、このままボロン酸エステルへ変換した。フラッシュカラムクロマトグラフィーで精製することにより、8 を純品として 67%収率で得た。6 と 8 との Suzuki カップリング反応により、DH-2A を 39%収率で得た。同様、4 と 2 当量の 8 との Suzuki カップリング反応により、DH-3A を 14%収率で得た。この時、脱ブromo化による副生成物として 2A のモノヘキシル体の生成が多量に見られた。

### スキーム 3.3 DH-2A および DH-3A の合成



### 3.3 アントラセンオリゴマーの性質

アントラセンオリゴマーはトレインサブレーション法により精製し、2A、3A、DH-2A、およびDH-3Aを明るい黄色結晶として得た。2AおよびDH-2Aはわずかに1,2-ジクロロベンゼンのような芳香族系の溶媒に溶けるが、3AおよびDH-3Aは有機溶媒にほとんど不溶である。アントラセンオリゴマーの構造は、質量分析と元素分析により決定した。図3.1に3A、図3.2にDH-3AのMALDI-TOF質量分析の結果を示した。3Aは $M^+$ によるピークのみで、フラグメンテーションによるピークを全く示さなかった。一方、DH-3Aはアルキル鎖のフラグメンテーションによるピーク、特に $C_5H_{11}$ および $C_6H_{13}$ の脱離が多量に見られた。DSC測定において2Aは374 °Cに融解、344 °Cに結晶化による鋭いピークが観察され、高い結晶性を持つことを示した(図3.3)。同様に3Aでは490 °Cに融解、467 °Cに結晶化による鋭いピークが観測され、高い耐熱性を示した。DH-2AおよびDH-3Aは熱に対して不安定であり、融解する前に分解が見られた。これは質量分析の結果から、アルキル基の熱に対する不安定さによるものと考えられる。

アントラセンおよびアセンオリゴマーの1,2-ジクロロベンゼン中での紫外可視吸収スペクトルの結果を図3.4に示した。3Aは溶媒に不溶であるため測定できなかった。アントラセン、2AおよびDH-2A、DH-3Aと共役系が伸びるほど、吸収端の長波長シフトが観測された。また、DH-2Aは2Aと比較してわずかに長波長シフトが観測された。吸収端から計算されたHOMO-LUMOギャップはアントラセン、2A、DH-2A、DH-3Aで3.20、2.95、2.90、2.76 eVであった。

アントラセンオリゴマーは、溶液および固体状態で強い蛍光が観測された。図3.5にクロホルム中でのアントラセンオリゴマーの蛍光スペクトルを示した。アントラセン、2A、DH-2A、3A、DH-3 (403、431、436、447、454 nm)の順で最大蛍光波長が長波長シフトした。この場合も紫外可視吸収スペクトルの結果と同様に、アルキル基による長波長シ

フトが観測された。図 3.6 にアントラセンオリゴマーの PM3 法による HOMO および LUMO エネルギー準位を示した。アルキル基の電子供与性により HOMO、LUMO とともにエネルギー準位が上昇する。しかしながら、LUMO の上昇値は HOMO の上昇値より小さいため、結果として DH-2A および DH-3A の HOMO-LUMO ギャップは、2A および 3A のそれらより減少する。この計算結果は、紫外可視吸収および蛍光スペクトルにおけるジヘキシル体の長波長シフトと一致している。図 3.7 にアントラセンオリゴマーの PM3 による HOMO-LUMO ギャップとクロロホルム中での最大蛍光エネルギーのプロットを示した。両者の間で良好な直線関係が見られた。固体状態では図 3.8 に示したように、2A および DH-2A は 500 nm に中心を持つ青緑色、3A および DH-3A は 530 nm に中心を持つ緑色の強い蛍光が観測された。

図 3.9 に DH-2A の 1,2-ジクロロベンゼン中でのサイクリックボルタンメトリー (CV) の結果を示した。フェロセン フェロセニウムイオンを基準として、0.69 V に可逆な酸化波が観測された。微分パルスボルタンメトリー (DPV) では、モノカチオンおよびジカチオンに対応する酸化ピークが 0.69 および 0.99 V に観測された。また、- 2.40 V に還元ピークが観測された。比較として、テトラセンの CV 測定を行ったところ、可逆の酸化波が 0.52 V に、可逆の還元波が - 2.12 V に観測された。このため、DH-2A はテトラセンよりイオン化ポテンシャルが高く、電子供与性が低いことがわかった。

表 3.1 に、紫外可視吸収端、最大発光波長、および PM3 法により求めた HOMO-LUMO ギャップをまとめた。すべてにおいて、アントラセン > 2A > DH-2A > 3A > DH-3A > テトラセンの順でギャップが減少した。また、図 3.10 に PM3 法によるアセンおよびアセンオリゴマーの HOMO および LUMO エネルギー準位を示した。これらの実験および計算結果から、アントラセンオリゴマーの HOMO-LUMO ギャップはオリゴマー化が進むにつれ飽和していき、最終的にテトラセンのそれより小さくなることはないと予想される。

### 3.4 アントラセンオリゴマーのトランジスタ特性

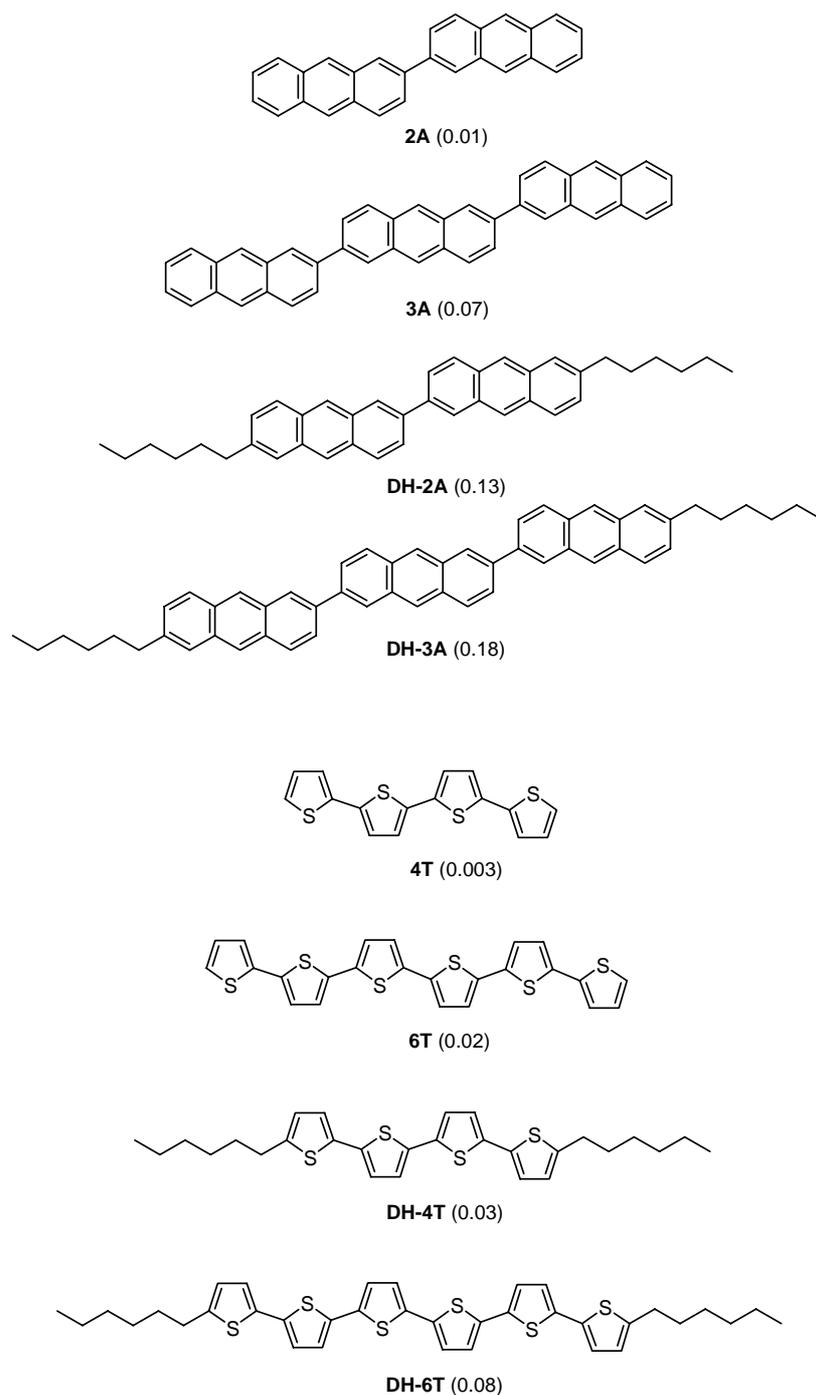
2A、3A、DH-2A、およびDH-3AのFETは、図3.11に示したようなトップコンタクト構造を採用した。基板には導電率の高いn型シリコンウエハーを使用し、これをゲート電極とした。この上に熱酸化により酸化シリコン絶縁膜400 nm設け、これを絶縁層とした。さらに、この上にアントラセンオリゴマーの薄膜を50 nm真空蒸着した。さらにメタルマスクを有機層の上に置き、金を蒸着してソースおよびドレイン電極を形成した。チャンネル幅は1 mm、チャンネル長は100  $\mu\text{m}$ 、 $W/L$ は10である。

表3.2のように、2Aは基板温度50から70  $^{\circ}\text{C}$ で作成したときにFET動作を示した。ホール移動度は、50  $^{\circ}\text{C}$ における0.0031  $\text{cm}^2/\text{V s}$ から70  $^{\circ}\text{C}$ における0.013  $\text{cm}^2/\text{V s}$ まで上昇した。オン オフ比は $10^3 - 10^4$ であった。図3.12に基板温度70  $^{\circ}\text{C}$ で蒸着した2Aの種々のゲート電圧下におけるドレイン電流とドレイン電圧のプロットを示した。ゲート電圧の上昇とともに飽和ドレイン電流が増加し、安定なトランジスタ特性をもっている。3AのFETは、基板温度100 - 175  $^{\circ}\text{C}$ でトランジスタ動作を示し、2AのFETより高いホール移動度(0.031 - 0.072  $\text{cm}^2/\text{V s}$ )および高いオン オフ比( $10^4 - 10^5$ )を示した(図3.13)。2Aおよび3Aにジヘキシル基を付けることで、ホール移動度は劇的に向上した。DH-2AのFETでは、基板温度70  $^{\circ}\text{C}$ で0.13  $\text{cm}^2/\text{V s}$ という高い移動度が観測された(図3.14)。DH-3AのFETにおいては、基板温度100 - 150  $^{\circ}\text{C}$ で3Aより移動度が小さくなっているが、基板温度175  $^{\circ}\text{C}$ で0.18  $\text{cm}^2/\text{V s}$ という今回合成したアントラセンオリゴマーの中で最も高い移動度を記録した(図3.15)。

チャート3.3にまとめたように、アントラセンオリゴマーでは2A < 3A < DH-2A < DH-3Aの順で移動度が上昇している。興味深いことに、2Aから3Aへ $\pi$ 共役系が伸びることよりも、DH-2Aのアルキル基による自己集積化の効果のほうが大きい。比較のために、チオフェンオリゴマー-4Tおよび6Tとそのジヘキシル体DH-4TおよびDH-6Tの構造と移動度を載せ

た<sup>8</sup>。移動度に関しては、アントラセンオリゴマーのほうがはるかに高い。チオフェンオリゴマーでも  $4T < 6T < DH-4T < DH-6T$  の順で移動度が増加し、アントラセンオリゴマーと同じ傾向を示している。

チャート 3.3 アントラセンオリゴマーとチオフェンオリゴマーの構造と移動度の比較

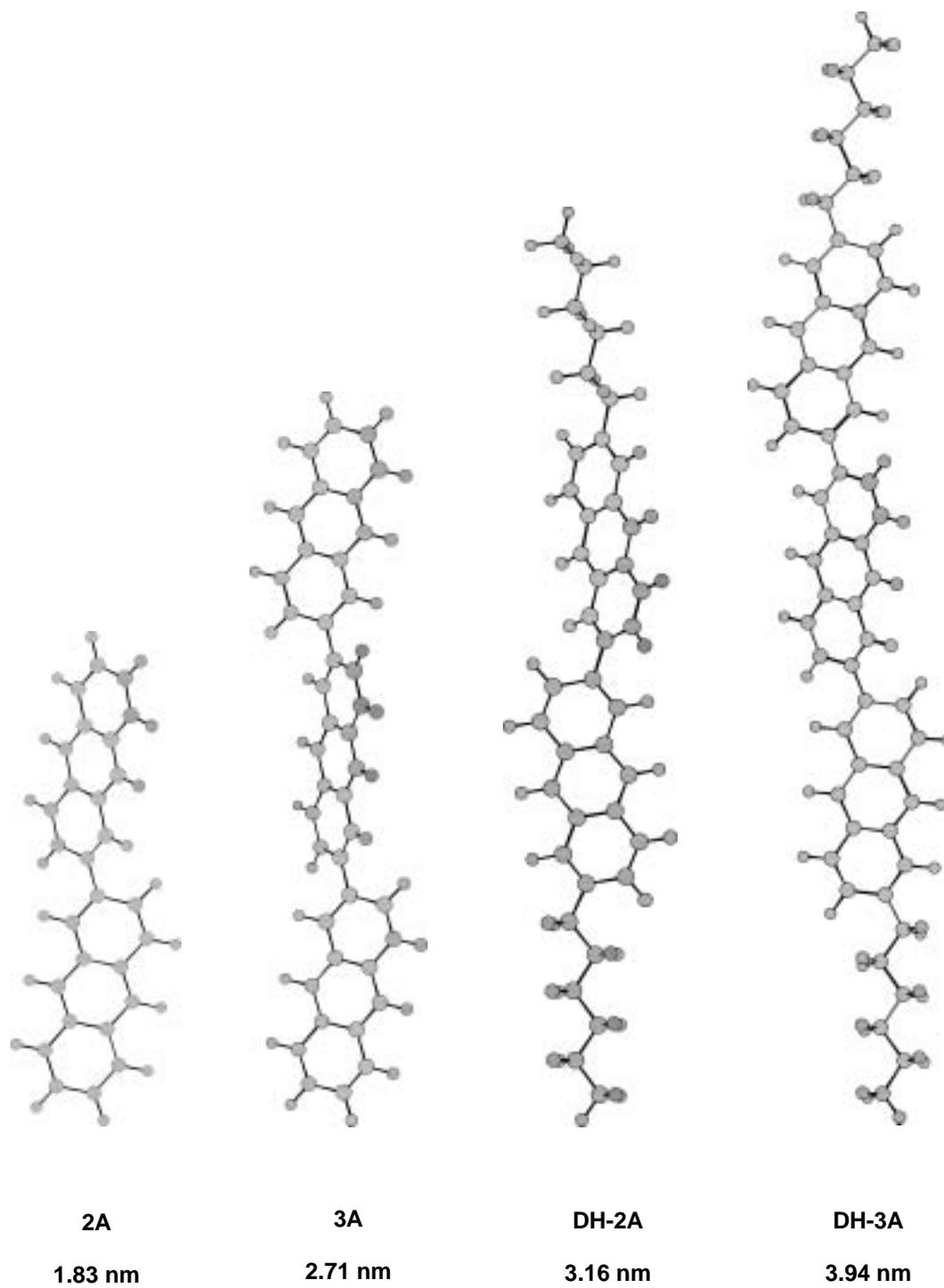


### 3.5 アントラセンオリゴマー薄膜のX線回折

アントラセンオリゴマーのX線回折は、SiO<sub>2</sub>/Si基板上に真空蒸着した薄膜を使い測定した。図 3.16 にあるように、2A では室温から 70 °C の基板温度で 6 次までの高次ピークが観測され、高い結晶性を持つことがわかった。第 1 次ピークから計算された層間距離は 1.94 nm であった。PM3 法による最も長い分子軸の末端に存在する二つの水素原子の距離は 1.83 nm である (チャート 3.4)。従って、2A は基板上で垂直に立っていると考えられる。同様に、3A は基板温度 150 °C で 6 次までの高次ピークが観測され、層間距離は 2.84 nm と計算された (図 3.17)。PM3 法による二つの水素原子の距離は 2.71 nm であり、3A も基板上垂直に立っている。図 3.18 に基板温度 70 °C で蒸着した DH-2A 薄膜の X 線回折の結果を示した。6 次までの高次ピークが観測され、層間距離は 3.20 nm であった。PM3 法による最もアルキル基が伸びた場合の分子長は 3.16 nm であるので、DH-2A も基板に対して垂直に立っていると考えられる。

DH-3A の場合、前の三つのオリゴマーとは異なった結果を示した。興味深いことに、基板温度を 100、150、175 °C と上げていくと、層間距離が 3.52、3.64、3.73 nm と増加していくことがわかった。基板温度 175 °C で蒸着した DH-3A 薄膜の X 線回折では、4 次までの高次ピークが観測された (図 3.19)。PM3 法による分子長は 3.94 nm であり、層間距離は分子長より短くなっている。この結果から、DH-3A 分子は図 3.20 (a) のように基板に対して垂直より傾いているか、図 3.20 (b) のように分子は基板に対して垂直であるが、ヘキシル鎖が層間で一部重なっている二通りの可能性がある。

チャート 3.4 アントラセンオリゴマーの PM3 により最適化した分子構造



### 3.6 アントラセンオリゴマー薄膜の AFM による観察

基板温度が室温で作成された 2A 薄膜は、X 線回折で 6 次までの高次ピークが観測されたにもかかわらず、トランジスタ動作を示さなかった。この原因を探るため、原子間力顕微鏡 (AFM) を用い 2A 薄膜の表面観察を行った。使用した薄膜は、SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に室温から 70 °C の基板温度で真空蒸着した。図 3.21 に示したように、室温では島状構造が枝分かれしながら 3 次元的に成長し、デンドライトを形成する。そして、それらが合体することにより連続した膜になる。結晶粒径は 0.5 μm 程度と小さく、AFM 像の断面プロファイルによれば、表面のラフネスも 20 nm 以上と大きい。また、ステップが 2.0 nm の連続したテラスが観察され、X 線回折から求められた層間距離の 1.94 nm に近く、一分子による層を形成している。基板温度を 60 °C に上げた場合、水平方向での成長が速くなるため結晶粒径は 2 μm 程度と大きくなり、広いテラスが観測された (図 3.22)。断面プロファイルでも、ステップが 2.0 nm の一分子による層状構造が確認できた。基板温度が 70 °C の時では結晶粒径は 2 μm 以上となり、分子的に完全に平坦な表面が観察された (図 3.23)。

これらの結果から、膜質とトランジスタ特性の関係を以下のように説明できる。室温で成長した薄膜では島状の微結晶が小さく、微結晶間での欠陥も多い。このため、ドレイン電流は流れず、トランジスタ動作を示さない。基板温度を上げていくと、3 次元的な島状成長 (Volmer-Weber 型) から 2 次元的な層状成長 (Frank-van der Merwe 型) に変化していく<sup>9</sup>。この結果、微結晶のサイズが大きくなり、微結晶間での欠陥も少なくなる。これにより電気抵抗が小さくなり、より多くのドレイン電流が流れるようになる。

今後、他のオリゴマーについても AFM による薄膜表面の観察を行う予定である。

### 3.7 結論

アントラセンオリゴマー-2A および 3A とそのジヘキシル体である DH-2A および DH-3A は、パラジウムを触媒とした Suzuki カップリング反応により合成した。2A および 3A は高い耐熱性をもつが、ジヘキシル体はアルキル基により分解温度が低下した。アントラセンオリゴマーは可視部に吸収を示し、明るい黄色結晶である。溶液（青色）あるいは固体（青緑から緑色）で強い蛍光を示す。ジヘキシル体では、紫外可視吸収および蛍光スペクトルで長波長シフトが見られ、HOMO-LUMO ギャップが小さくなっていることがわかった。電気化学測定によると、アントラセンオリゴマーは比較的安定なラジカルカチオンを与えるが、酸化電位はテトラセンより高い。

ナフタレンオリゴマーと異なり、今回合成したアントラセンオリゴマーはそのすべてでトランジスタ動作が見られた。移動度は  $2A < 3A < DH-2A < DH-3A$  の順で向上した。特に、DH-3A は  $0.18 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  とアモルファスシリコンに近い移動度を持つことがわかった。酸化シリコン表面の修飾や有機ポリマーを絶縁体として用いることで、移動度のさらなる向上が期待できる。チオフェンオリゴマーは最もよく研究された有機半導体であるが、アントラセンオリゴマーはそれより優れた有機トランジスタ材料である。

2A、3A、および DH-2A の X 線回折では 6 次までの高次ピークが観測され、高い結晶性を持つことがわかった。結晶の層間距離と計算から求めた分子長の比較から、これらのオリゴマーは基板に対して垂直に立っていると予想された。一方、DH-3A 分子は基板上垂直より少し傾いて立っていると結論された。

AFM を用いた 2A 薄膜の表面観察によれば、基板温度の上昇に伴い、3 次元的な島状成長（Volmer-Weber 型）から 2 次元的な層状成長（Frank-van der Merwe 型）に変化していくことがわかった。この結果、微結晶のサイズが大きくなるとともに微結晶間での欠陥も少なくなり、より多くのドレイン電流が流れるようになる。

## 3.8 実験

### 測定

融点は、Büchi社製融点測定器B-540を用いて測定した。<sup>1</sup>H NMRスペクトルの測定は、JEOL社製JNM-LA500スペクトルメーター (<sup>1</sup>H NMR : 500 MHz) を用い、化学シフト $\delta$ 値 (ppm) はテトラメチルシランを標準物質とした。EI質量分析スペクトルは、島津社製GCMS-QP5050Aを使用し、70 eVで測定した。MALDI-TOF質量分析スペクトルの測定は、Perseptive Biosystems Voyager NESTRを用い、陽イオンモードでマトリックスとしてジスラノールを使用した。紫外可視吸収スペクトルは、日本分光製V-570分光光度計で測定し、光路長1 cmの石英セルを用いた。溶媒としてスペクトル用1,2-ジクロロベンゼンを使用した。蛍光スペクトルの測定は、日本分光製FP-6600分光蛍光光度計を用い、光路長1 cm の石英セルを使用した。溶媒はスペクトル用クロロホルムを用いた。示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimeter: DSC) はTA Instruments DSC 2920を使用し、アルゴン (50 mL/min) 雰囲気下、10 °C/minで測定を行った。CVおよびDPVは、BAS-100B/Wエレクトロケミカルアナライザーを用い、アルゴン雰囲気下、室温で測定した。溶媒の1,2-ジクロロベンゼンは、金属ナトリウムを加えて還流、蒸留したものをを用いた。指示電解質は、エタノールより再結晶した(*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>を用いた。作用電極および対極には白金を、参照電極には銀 - 塩化銀を用い、フェロセン フェロセニウムイオンを基準とした。薄層クロマトグラフィー (TLC) は、メルク社製シリカゲル60 F254を用いた。フラッシュカラムクロマトグラフィーは、富士シリシアFL60Dを使用した。

### 試薬

ヨウ化水素酸、2-アミノアントラキノン、2,6-ジアミノアントラキノン、亜硝酸 *t*-ブチル、ビス(ピナコラト)ジボロン、PdCl<sub>2</sub>(dppf)(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)、脱水 DMSO、9-BBN の 0.5 M THF 溶液、

1-ヘキセン、および無水リン酸カリウムはシグマ アルドリッチ社製のものをそのまま用いた。脱水アセトニトリルおよび脱水テトラヒドロフランは、関東化学社製を用いた。臭化銅(II)、ホスフィン酸、およびテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)は、ナカライテスク社製を精製せず使用した。

## 合成

**2-プロモアントラキノン(1) : Sandmeyer 反応を用いた合成法。** 500 mL の三口フラスコに、アルゴン雰囲気下で、無水臭化銅(II) (12.0 g, 53.8 mmol)、亜硝酸 *t*-ブチル (6.90 g, 67.2 mmol) を入れ、そこへ脱水アセトニトリル (160 mL) を加えた。混合溶液を 65 °C に加熱し、そこへ 2-アミノアントラキノン (10.0 g, 44.8 mmol) をゆっくりと少しずつ 5 分かけて加えた。気体の発生が止まったら反応溶液を室温まで冷やし、6 M HCl (500 mL) を少しずつ加えた。生じた沈殿をろ過し、純水とエタノールでよく洗った。昇華精製 (0.1 torr, 200 °C) により、黄色固体として **1** (11.3 g, 88%) を得た。更なる精製は行わず、このまま次の反応へ用いた。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 7.82–7.84 (m, 2H), 7.93 (dd, *J* = 1.95 and 8.30 Hz, 1H), 8.18 (d, *J* = 8.05 Hz, 1H), 8.30–8.33 (m, 2H), 8.44 (d, *J* = 1.95 Hz, 1H); MS (EI) *m/z* 286, 287, 288, 289 (M<sup>+</sup>, 100, 27.5, 88.4, 17.6), 258, 259, 260, 261 (M<sup>+</sup> – CO, 43.2, 9.3, 40.2, 5.8), 230, 231, 232 (M<sup>+</sup> – 2CO, 30.7, 6.9, 25.2), 207, 208 (M<sup>+</sup> – Br, 32.3, 7.9), 179, 180 (M<sup>+</sup> – Br – CO, 20.7, 5.7), 150, 151, 152 (M<sup>+</sup> – Br – 2CO, 73.9, 85.4, 15.2)。

**2-プロモアントラセン(2) : アントラキノンの還元法。** 1 L のナスフラスコに、**1** (7.90 g, 27.5 mmol)、酢酸 (600 mL)、57%ヨウ化水素酸 (60 mL)、およびホスフィン酸 (30 mL) を加え、16 時間 120 °C で反応を行った。反応溶液を室温まで冷やし、氷水 (600 mL) をゆっくり加えた。生じた沈殿をろ過し、純水とエタノールでよく洗った。エタノールから再結晶を行い、淡黄色結晶 **2** (3.00 g, 42%) を得た。これは、少量の 2-ヨードアントラセンを含み、次の反応へはこれ以上精製せず用いた。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 7.46–7.51 (m,

3H), 7.87 (d,  $J = 9.15$  Hz, 1H), 7.98–8.01 (m, 2H), 8.17 (s, 1H), 8.39 (s, 1H), 8.42 (s, 1H); MS (EI)  $m/z$  256, 258 ( $M^+$ , 45.7, 60.0), 177, 178 ( $M^+ - \text{Br}$ , 100, 26.1).

**2,6-ジプロモアントラキノン (3)**。上記の Sandmeyer 反応を用いた合成法に従い、無水臭化銅(II) (19.4 g, 86.9 mmol)、亜硝酸 *t*-ブチル (11.3 g, 109 mmol)、脱水アセトニトリル (150 mL)、および 2,6-ジアミノアントラキノン (8.60 g, 36.1 mmol) を使用した。昇華精製 (0.1 torr, 200 °C) により黄色固体として 3 (10.9 g, 82%) を得た。更なる精製は行わず、このまま次の反応へ用いた。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.94 (dd,  $J = 2.15$  and 8.25 Hz, 2H), 8.17 (d,  $J = 8.25$  Hz, 2H), 8.44 (d,  $J = 2.15$  Hz, 2H); MS (EI)  $m/z$  364, 365, 366, 367, 368, 369 ( $M^+$ , 54.2, 14.1, 92.3, 17.5, 49.7, 7.4), 336, 338, 340 ( $M^+ - \text{CO}$ , 9.3, 19.1, 9.3), 308, 310, 312 ( $M^+ - 2\text{CO}$ , 6.5, 14.7, 7.2), 285, 286, 287, 288 ( $M^+ - \text{Br}$ , 30.0, 24.6, 31.7, 23.2), 257, 258, 259, 260 ( $M^+ - \text{Br} - \text{CO}$ , 11.3, 10.0, 11.5, 9.3), 229, 230, 231, 232 ( $M^+ - \text{Br} - 2\text{CO}$ , 22.3, 13.2, 21.9, 7.2), 150, 151 ( $M^+ - 2\text{Br} - 2\text{CO}$ , 100, 31.9).

**2,6-ジプロモアントラセン (4)**。上記のアントラキノン還元法に従い、3 (4.40 g, 12.0 mmol)、酢酸 (250 mL)、57%ヨウ化水素酸 (25 mL)、およびホスフィン酸 (12 mL) を 120 °C で 5 日間反応させた。トルエンから再結晶し、淡黄色結晶として 4 (3.30 g, 82%) を得た。ここには、少量の 2-プロモ-6-ヨードアントラセンが含まれていたが、これ以上精製せず次の反応へ用いた。<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  7.70 (d,  $J = 8.85$  Hz, 2H), 8.13 (d,  $J = 8.85$  Hz, 2H), 8.46 (s, 2H), 8.67 (s, 2H); MS (EI)  $m/z$  334, 336, 337, 338, 339 ( $M^+$ , 63.0, 100, 21.4, 64.4, 10.7), 255, 257 ( $M^+ - \text{Br}$ , 27.4, 25.9), 176, 177 ( $M^+ - 2\text{Br}$ , 77.5, 16.1).

**2-アントラセン-2-イル-4,4,5,5-テトラメチル-[1,3,2]ジオキサボロラン (5) : アリールボロン酸エステルの合成法**。100 mL の三口フラスコにアルゴン雰囲気下で、2 (1.00 g, 3.89 mmol)、ビス(ピナコラト)ジボロン (1.19 g, 4.67 mmol)、PdCl<sub>2</sub>(dppf)(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (95 mg,

0.12 mmol)、および酢酸カリウム (1.15 g, 11.7 mmol) を入れ、脱水 DMSO (30 mL) をシリンジを使って加え、80 °C で 24 時間攪拌した。室温まで冷やし、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> で抽出し、有機層を MgSO<sub>4</sub> で乾燥し、溶媒を除去した。得られた個体を *n*-hexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1) を展開溶媒としたシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、淡黄色固体 **5** (806 mg, 68%) を得た。Mp 143–144 °C; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 1.38 (s, 12H), 7.46–7.48 (m, 2H), 7.78 (d, *J* = 8.55 Hz, 1H), 7.98 (d, *J* = 8.55 Hz, 1H), 8.01 (t, *J* = 8.85 Hz, 2H), 8.41 (s, 1H), 8.48 (s, 1H), 8.57 (s, 1H); MS (EI) *m/z* 303, 304, 305 (M<sup>+</sup>, 46.9, 100, 37.9), 203, 204, 205 (M<sup>+</sup> – C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O, 39.6, 84.4, 34.7). Anal. Calcd for C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>BO<sub>2</sub>: C, 78.97; H, 6.96. Found: C, 78.75; H, 7.01.

**[2,2']ピアントラセニル (2A) : Suzuki カップリング反応による合成法。** 300 mL の三口フラスコに、**2** (682 mg, 2.65 mmol) と **5** (806 mg, 2.65 mmol) を入れ、トルエン (100 mL) を加えて溶かし、さらに 1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (20 mL) を加えた。溶液に、5 分間アルゴンを通し脱気した。そこへテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (153 mg, 0.133 mmol) を加え、再び脱気を行った。3 日間還流し、室温まで冷やした。生じた沈殿をろ過し、純水、エタノール、アセトン、熱トルエンで十分に洗った。濃緑色固体を熱 1,2-ジクロロベンゼンに溶かし、ろ過した。得られた黄色のろ液を減圧下、溶媒除去した。得られた固体をトレインサブレーション (300 °C) で精製し、明るい黄色結晶として **2A** (329 mg, 35%) を得た。Mp 374 °C (DSC); MS (EI) *m/z* 354, 355 (M<sup>+</sup>, 100, 31.1), 177 (M<sup>2+</sup>, 49.7). Anal. Calcd for C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>: C, 94.88; H, 5.12. Found: C, 94.59; H, 5.34.

**[2,2';6',2']ターアントラセン (3A)。** 上記の Suzuki カップリング反応による合成法に従い、**4** (288 mg, 0.857 mmol)、**5** (600 mg, 1.97 mmol)、トルエン (300 mL)、1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (30 mL)、およびテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (114 mg, 0.0986 mmol) を使用した。10 日間還流を行い、室温まで冷やし、生じた沈殿を濾過し、純水、エタノール、アセトン、熱トルエン、熱 1,2-ジクロロベンゼンでよく洗った。濃緑色固体を熱

1,2,4-トリクロロベンゼンに溶かしてろ過した。ろ液の溶媒を除去し、得られた黄色固体をトレインサブレーション (420 °C) で精製することで明るい黄色結晶 **3A** (60 mg, 13%) を得た。Mp 490 °C (DSC); MS (MALDI-TOF)  $m/z$  530, 531, 532, 533 ( $M^+$ , 100, 75.2, 23.9, 4.3). Anal. Calcd for  $C_{42}H_{26}$ : C, 95.06; H, 4.94. Found: C, 95.02; H, 4.93.

**2-ブロモ-6-ヘキシルアントラセン(6)および 2,6-ジヘキシルアントラセン(7)**。100 mL の三口フラスコに、0 °C、アルゴン雰囲気下で 0.5 M 9-BBN の THF 溶液 (37.0 mL, 18.5 mmol) を入れ、そこへ 1-ヘキセン (1.56 g, 18.5 mmol) をゆっくり滴下し、その後室温で 6 時間攪拌した。1 L の二口フラスコに、アルゴン雰囲気下、**4** (6.20 g, 18.5 mmol)、 $PdCl_2(dppf)(CH_2Cl_2)$  (376 mg, 0.460 mmol)、および無水リン酸カリウム (5.89 g, 27.8 mmol) を加え、そこへ脱水 THF (1 L) を入れ、激しく攪拌しながら還流した。ここへ、上記の 9-hexyl-9-BBN 溶液をシリンジでゆっくり滴下した。16 時間還流し、溶媒を除去した後、ジクロロメタンで抽出し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を除去した。得られた固体を昇華精製 (0.1 torr, 200 °C) し、ヘキサン (1.8 L) からの再結晶により、37:63 の **6** と **4** の混合物 (515 mg) を与えた。ろ液を 500 mL まで濃縮し、90:10 の **6** と **4** の混合物 (525 mg) を得た。さらにろ液を 100 mL まで濃縮し、76:4:20 比の **6**、**4**、および **7** の混合物 (1.35 g) が得られた。ろ液を除去し、得られた固体のエタノール (10 mL) からの再結晶により、36:64 比の **6** と **7** の混合物 (604 mg) を与えた。**6** (1.91 g, 30%) :  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  0.89 (t,  $J=7.00$  Hz, 3H), 1.32–1.40 (m, 6H), 1.73 (m, 2H), 2.79 (t,  $J=7.95$  Hz, 2H), 7.35 (d,  $J=8.80$  Hz, 1H), 7.48 (d,  $J=9.05$  Hz, 1H), 7.73 (s, 1H), 7.85 (d,  $J=9.30$  Hz, 1H), 7.92 (d,  $J=8.80$  Hz, 1H), 8.14 (s, 1H), 8.27 (s, 1H), 8.30 (s, 1H); MS (EI)  $m/z$  340, 341, 342, 343 ( $M^+$ , 100, 26.7, 92.2, 23.7), 269, 270, 271, 272 ( $M^+ - C_5H_{11}$ , 78.1, 34.2, 76.0, 32.7), 189, 190 ( $M^+ - C_5H_{11} - Br$ , 69.9, 34.6). **7**:  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  0.89 (t,  $J=7.10$  Hz, 3H), 1.31–1.40 (m, 6H), 1.73 (m, 2H), 2.78 (t,  $J=7.80$  Hz, 2H), 7.30 (d,  $J=8.75$

Hz, 2H), 7.71 (s, 2H), 7.90 (d,  $J = 8.75$  Hz, 2H), 8.28 (s, 2H); MS (EI)  $m/z$  346, 347 ( $M^+$ , 100, 29.1), 275, 276 ( $M^+ - C_5H_{11}$ , 48.3, 13.3), 204, 205 ( $M^+ - 2C_5H_{11}$ , 30.5, 10.5).

**2-(6-ヘキシル-アントラセン-2-イル)-4,4,5,5-テトラメチル-[1,3,2]ジオキサボロラン(8)。**

上記のアリールボロン酸エステル合成法に従い、**6** (1.50 g, 4.40 mmol) を 80%含む混合物 (1.88 g)、ビス(ピナコラト)ジボロン (2.10 g, 8.27 mmol)、PdCl<sub>2</sub>(dppf)(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (180 mg, 0.220 mmol)、および酢酸カリウム (1.57 g, 16.0 mmol) に脱水 DMSO (60 mL) を加え、16 時間、80°C で攪拌した。*n*-hexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1) を展開溶媒としたフラッシュカラムクロマトグラフィーで精製し、淡黄色固体 **8** (1.15 g, 67%) を得た。Mp 134–135 °C; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 0.89 (t,  $J = 7.10$  Hz, 3H), 1.31–1.40 (m, 18H), 1.73 (m, 2H), 2.78 (t,  $J = 7.80$  Hz, 2H), 7.32 (d,  $J = 8.75$  Hz, 1H), 7.74 (s, 1H), 7.76 (d,  $J = 8.55$  Hz, 1H), 7.94 (d,  $J = 8.55$  Hz, 1H), 7.95 (d,  $J = 8.30$  Hz, 1H), 8.30 (s, 1H), 8.42 (s, 1H), 8.54 (s, 1H); MS (EI)  $m/z$  388, 389 ( $M^+$ , 100, 16.5), 317, 318 ( $M^+ - C_5H_{11}$ , 16.2, 6.0), 216, 217, 218 ( $M^+ - C_5H_{11} - C_6H_{12}O$ , 6.4, 18.6, 8.6). Anal. Calcd for C<sub>26</sub>H<sub>33</sub>BO<sub>2</sub>: C, 80.41; H, 8.56. Found: C, 80.53; H, 8.65.

**6,6'-ジヘキシル-[2,2']ピアントラセニル(DH-2A)**、**6** と **7** の比が 36:64 の混合物 (355 mg) と、**8** (146 mg, 0.376 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (22 mg, 0.019 mmol)、トルエン (15 mL)、および 1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3 mL) を用いて、上記で示した Suzuki カップリング反応を行った。溶液を 24 時間還流し、室温まで冷却後、エタノール (100 mL) を加え、生じた沈殿を濾過し、純水、エタノール、アセトンでよく洗浄した。濃緑色固体を熱トルエンに溶かしてろ過した。ろ液を除去し、得られた固体を CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> でよく洗い、トレインサブレーション (310 °C) で精製することにより明るい黄色結晶として **DH-2A** (77 mg, 39%) を得た。Mp > 320 °C (dec); MS (EI)  $m/z$  522, 523, 524 ( $M^+$ , 100,

42.7, 9.1), 451, 452 ( $M^+ - C_5H_{11}$ , 26.0, 10.3), 380, 381 ( $M^+ - 2C_5H_{11}$ , 26.2, 9.3). Anal. Calcd for  $C_{40}H_{42}$ : C, 91.90; H, 8.10. Found: C, 92.19; H, 8.02.

**6,6''-ジヘキシル-[2,2';6',2'']ターアントラセン (DH-3A)**。4 (395 mg, 1.17 mmol)、8 (1.05 g, 2.71 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(157 mg, 0.136 mmol)、トルエン (300 mL)、および 1 M  $Na_2CO_3$  (60 mL) を用いて、上記で示した Suzuki カップリング反応を行った。3 日間還流し、生じた沈殿を濾過し、純水、エタノール、熱トルエン、1,2-ジクロロベンゼンでよく洗った。黄色い固体を熱 1,2,4-トリクロロベンゼンに溶かして、ろ過した。ろ液を除去し、得られた固体をトレインサブレーション (410 °C) で精製することにより、明るい黄色結晶として DH-3A (113 mg, 14%) を得た。Mp > 420 °C (dec); MS (MALDI-TOF)  $m/z$  698, 699, 700 ( $M^+$ , 100, 65.2, 19.3), 642, 643 ( $M^+ - C_4H_9$ , 17.7, 6.1), 627, 628, 629, 630 ( $M^+ - C_5H_{11}$ , 16.4, 53.1, 23.7, 10.9), 614, 615, 616 ( $M^+ - C_6H_{13}$ , 40.0, 18.6, 5.8), 556, 557, 558, 559 ( $M^+ - 2C_5H_{11}$ , 7.1, 13.7, 25.4, 7.3), 543, 544, 545 ( $M^+ - C_5H_{11} - C_6H_{13}$ , 10.6, 17.9, 5.2). Anal. Calcd for  $C_{54}H_{50}$ : C, 92.79; H, 7.21. Found: C, 92.97; H, 6.62.

## 有機 FET の作成

有機 FET は、400 nm の厚さの酸化シリコン絶縁膜で覆われ、n 型にドーブされたシリコンウエハー上に作成した。アントラセンオリゴマー薄膜は、酸化シリコン膜上に 0.3 - 0.5 Å/s の速度で真空蒸着 ( $10^{-4}$  Pa) した。有機半導体層の厚みは 50 nm とした。昇華中、基板温度は銅ブロックの加熱により制御した。ソースおよびドレイン電極はマスクを通して半導体層上に Au を蒸着して作成した。チャンネル長 ( $W$ ) は 1 mm、チャンネル幅 ( $L$ ) は 100  $\mu$ m とした。最後に、素子を窒素雰囲気下、ガラスカバーとエポキシ樹脂により封止した。トランジスタ特性の測定は、ヒューレットパッカード製 4140A および 4140B モデルを使用し、室温で行った。

## X線回析

X線回析測定は、JEOL JDX-3530 X線回析装置で測定を行った。X線源としてグラファイトで単色化した Cu- $K\alpha$  線 ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ) を用い、加速電圧 40 kV、ビーム電流 30 mA で行った。

## AFM 測定

AFM 測定はデジタルインスツルメンツ社の NanoScope III を用い、タッピング方式で測定した。

## 文献

- 1) Karl, N.; Marktanner, J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2001**, *355*, 149-173.
- 2) ポリ(2,6-アンスリレン): Hodge, P.; Power, G. A.; Rabjohns, M. A. *Chem. Commun.* **1997**, 73-74.
- 3) (a) Katz, H. E.; Bao, Z.; Gilat, S. L. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 359-369. (b) Garnier, F.; Yassar, A.; Hajlaoui, R.; Horowitz, G.; Deloffre, F.; Servet, B.; Ries, S.; Alnot, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8716-8721. (c) Meng, H.; Bao, Z.; Lovinger, A. J.; Wang, B.-C.; Mujsce, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9214-9215.
- 4) Doyle, M. P.; Siegfried, B.; Dellaria, J. F., Jr. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 2426-2430.
- 5) Cho, B. P.; Harvey, R. G. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 5668-5678.
- 6) Miyaura, N. *Top. Curr. Chem.* **2002**, *219*, 11-59.
- 7) Oh-e, T.; Miyaura, N.; Suzuki, A. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2201-2208.
- 8) Garnier, F.; Hajlaoui, R.; Kassmi, A. E.; Horowitz, G.; Laigre, L.; Porzio, W.; Armanini, M.; Provasoli, F. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3334-3339.
- 9) 日本材料科学会編, 「新機能性薄膜」, 裳華房 (1999).

表 3.1 実験および計算から求めたアントラセンオリゴマーとテトラセンの HOMO-LUMO ギャップ

化合物	紫外可視吸収端から求めた HOMO-LUMO ギャップ (eV)	最大蛍光波長から求めた HOMO-LUMO ギャップ (eV)	PM3 から求めた HOMO-LUMO ギャップ (eV)
アントラセン	3.20	3.08	7.43
2A	2.95	2.88	6.94
DH-2A	2.90	2.84	6.91
3A	<i>a</i>	2.77	6.86
DH-3A	2.76	2.73	6.82
テトラセン	2.56	2.42 <sup>b</sup>	6.06

<sup>a</sup> 1,2-ジクロロベンゼンに不溶のため測定不可

<sup>b</sup> 第二最大蛍光波長の値

表 3.2 種々の基板温度で作成されたアントラセンオリゴマーの FET 特性

アントラセン オリゴマー	基板温度 (°C)	移動度 (cm <sup>2</sup> /V s)	オン オフ比
2A	50	0.0031	10 <sup>3</sup> - 10 <sup>4</sup>
	60	0.0088	10 <sup>3</sup> - 10 <sup>4</sup>
	70	0.013	10 <sup>3</sup> - 10 <sup>4</sup>
3A	100	0.064	10 <sup>5</sup>
	125	0.069	10 <sup>4</sup>
	150	0.072	10 <sup>4</sup> - 10 <sup>5</sup>
	175	0.031	10 <sup>4</sup>
DH-2A	70	0.11, 0.13	10 <sup>4</sup>
	90	0.040	10 <sup>4</sup>
DH-3A	100	0.027	10 <sup>4</sup>
	150	0.044	10 <sup>4</sup>
	175	0.14, 0.18	10 <sup>4</sup>

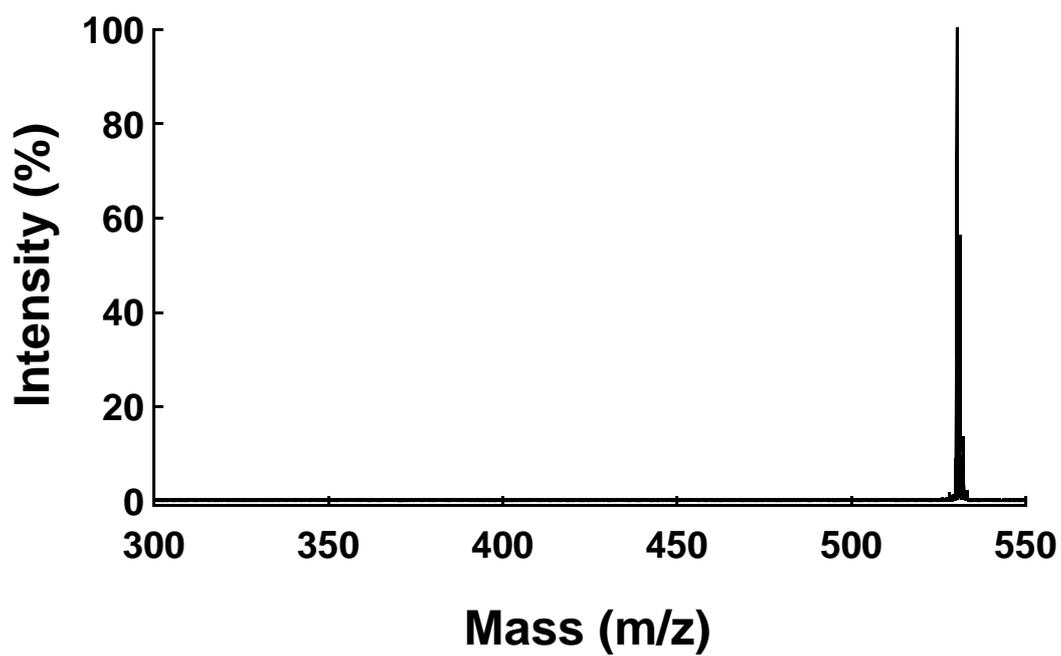
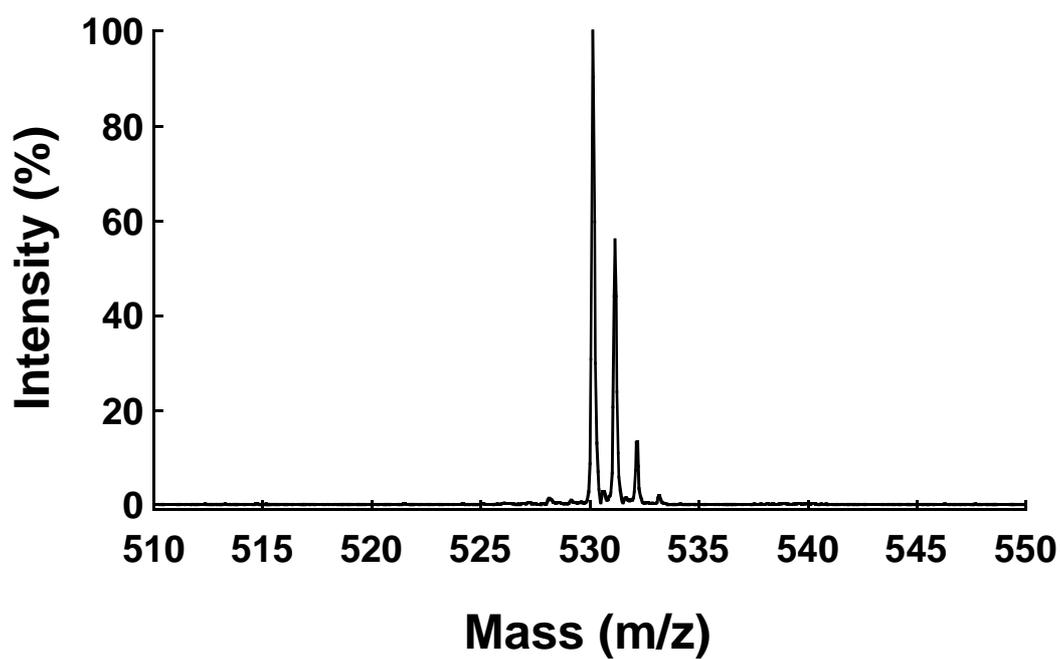


図 3.1 3A の MALDI-TOF 質量分析

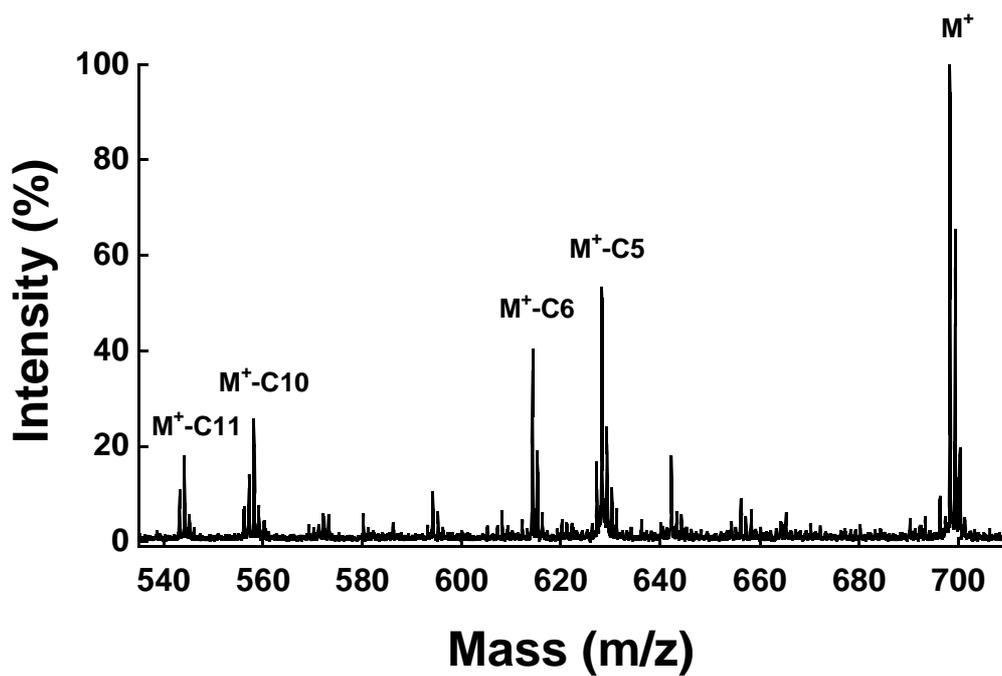
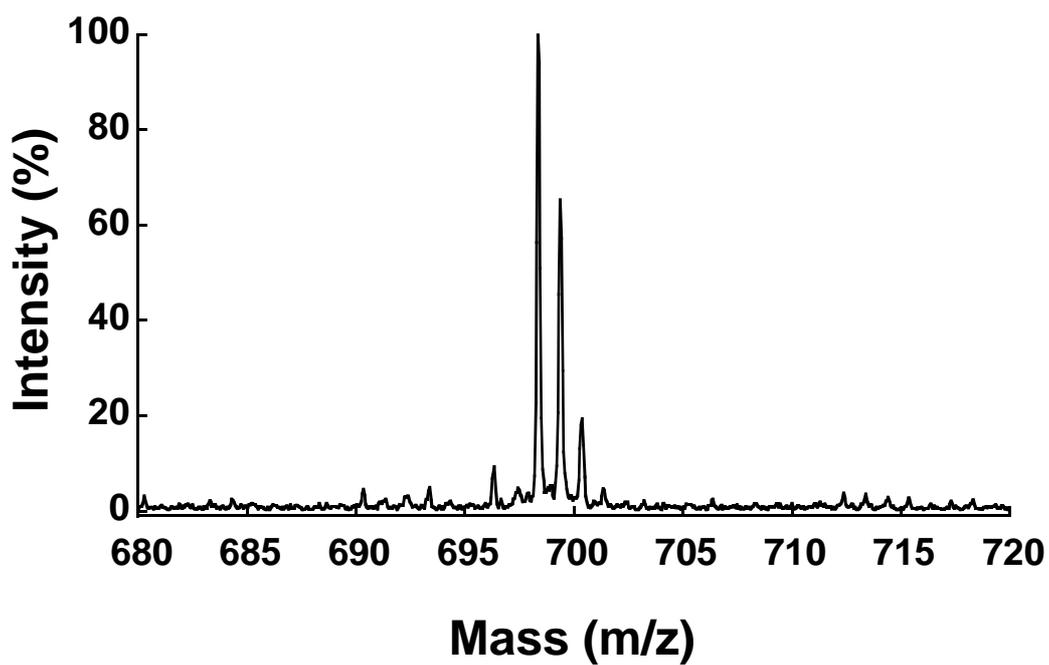


図 3.2 DH-3A の MALDI-TOF 質量分析

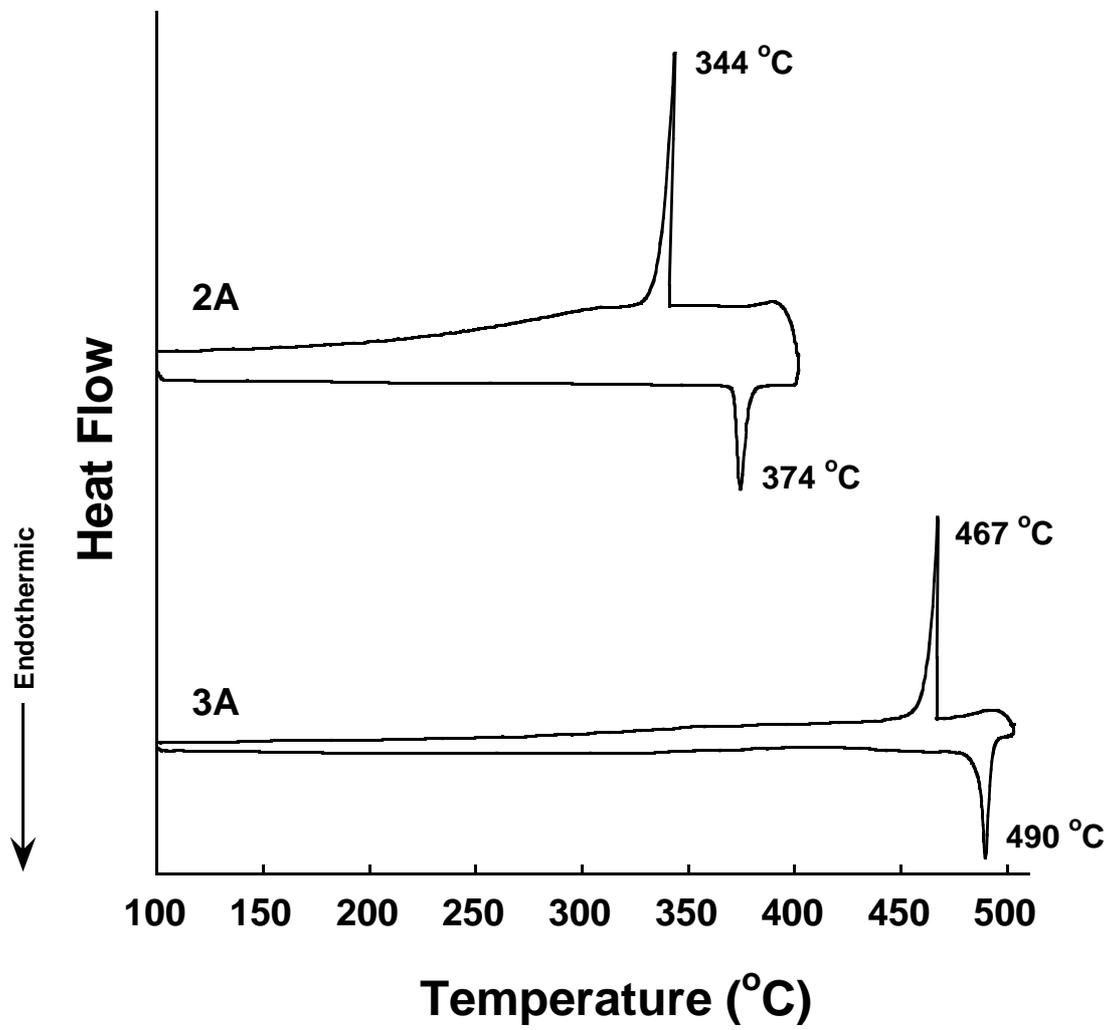


図 3.3 2A および 3A の示差熱分析

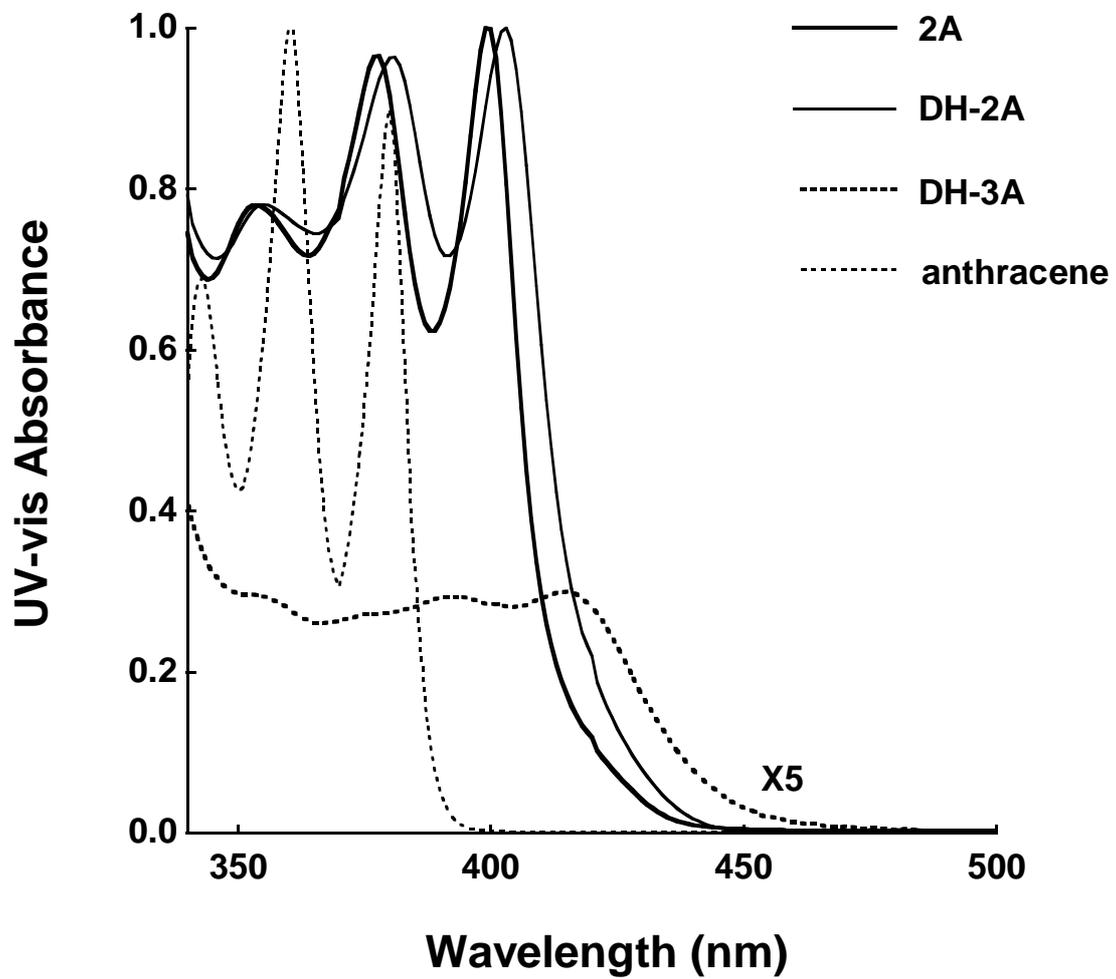


図 3.4 アントラセンとアントラセンオリゴマーの  
1,2 - ジクロロベンゼン中での紫外可視吸収スペクトル

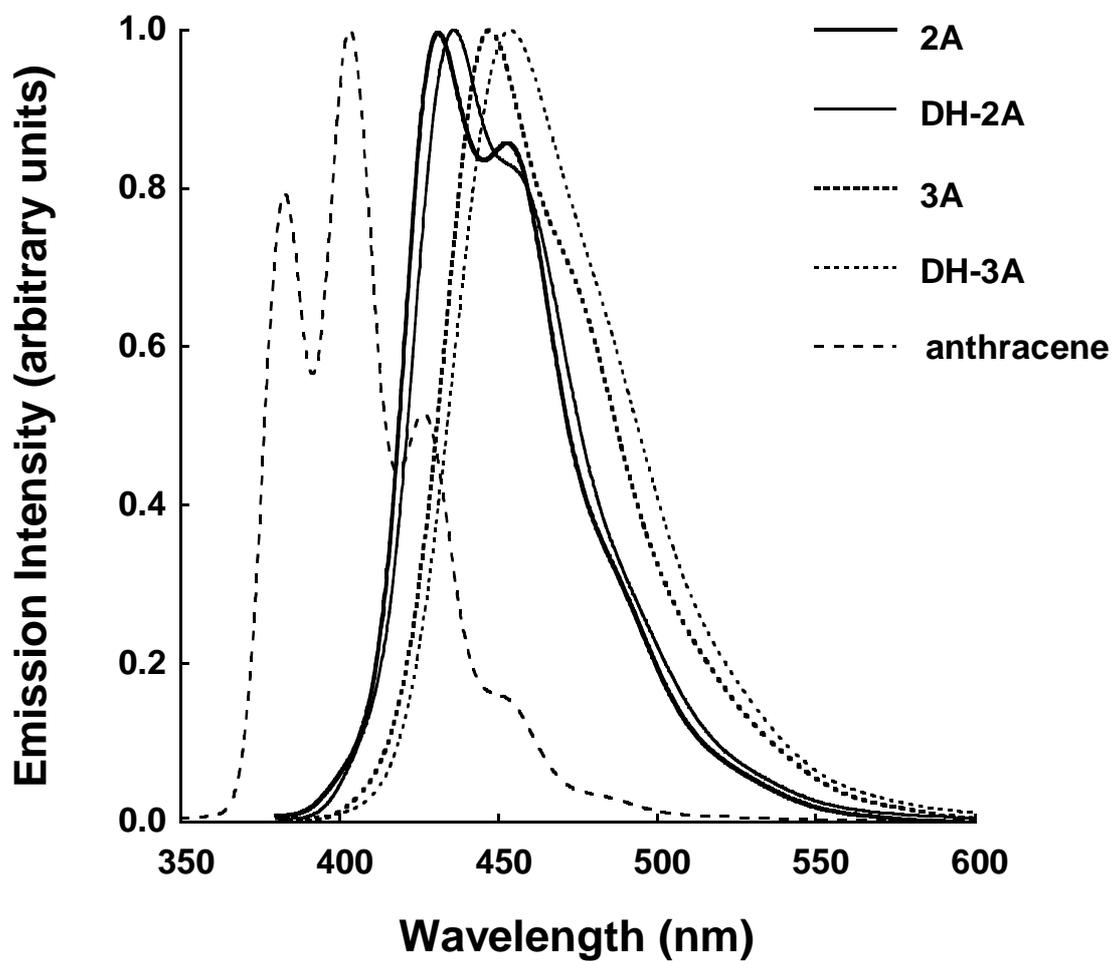


図 3.5 アントラセンとアントラセンオリゴマーの  
クロロホルム中での蛍光スペクトル

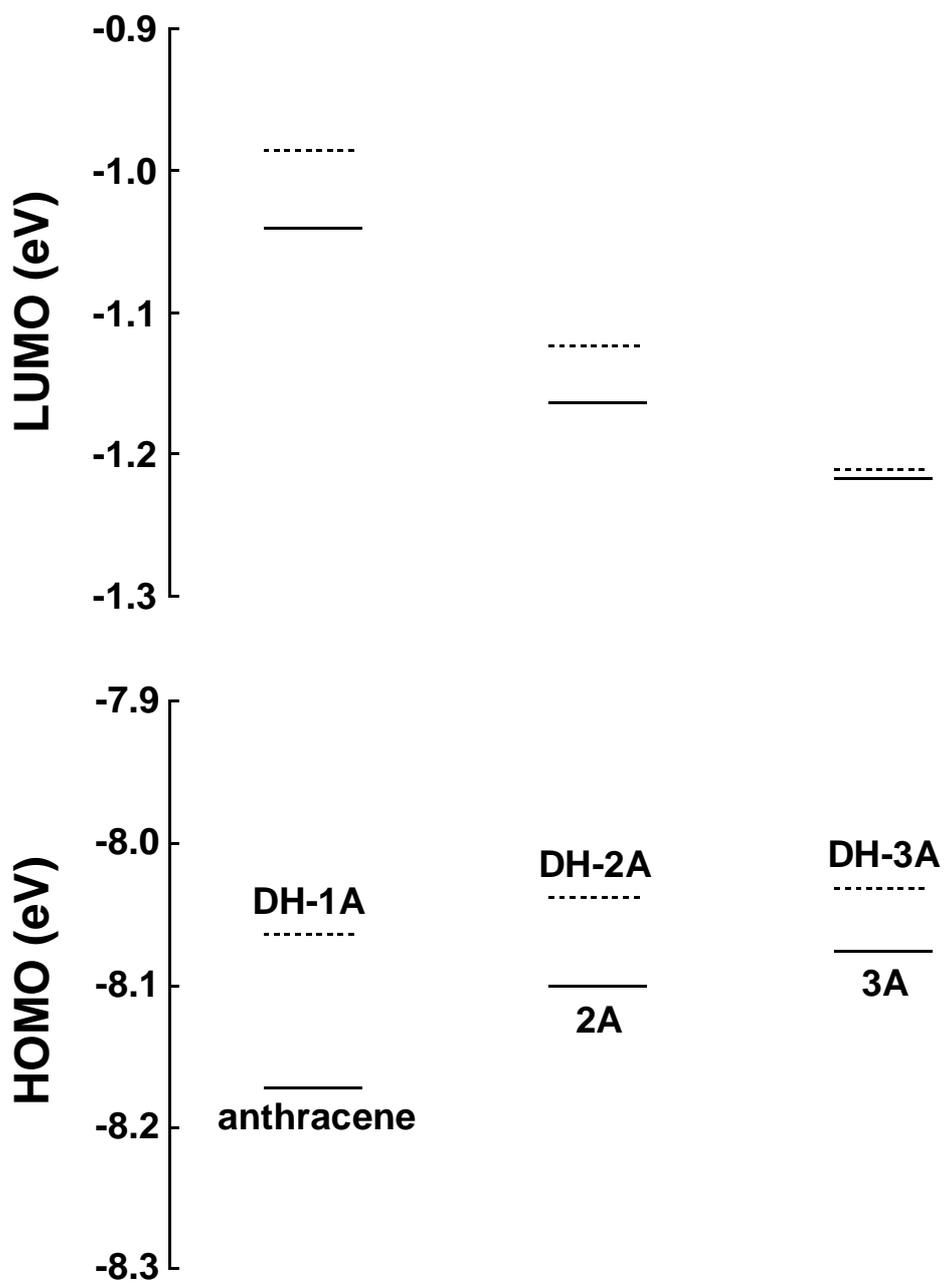


図 3.6 アントラセンオリゴマーの PM3 法による  
HOMO および LUMO エネルギー準位ダイアグラム

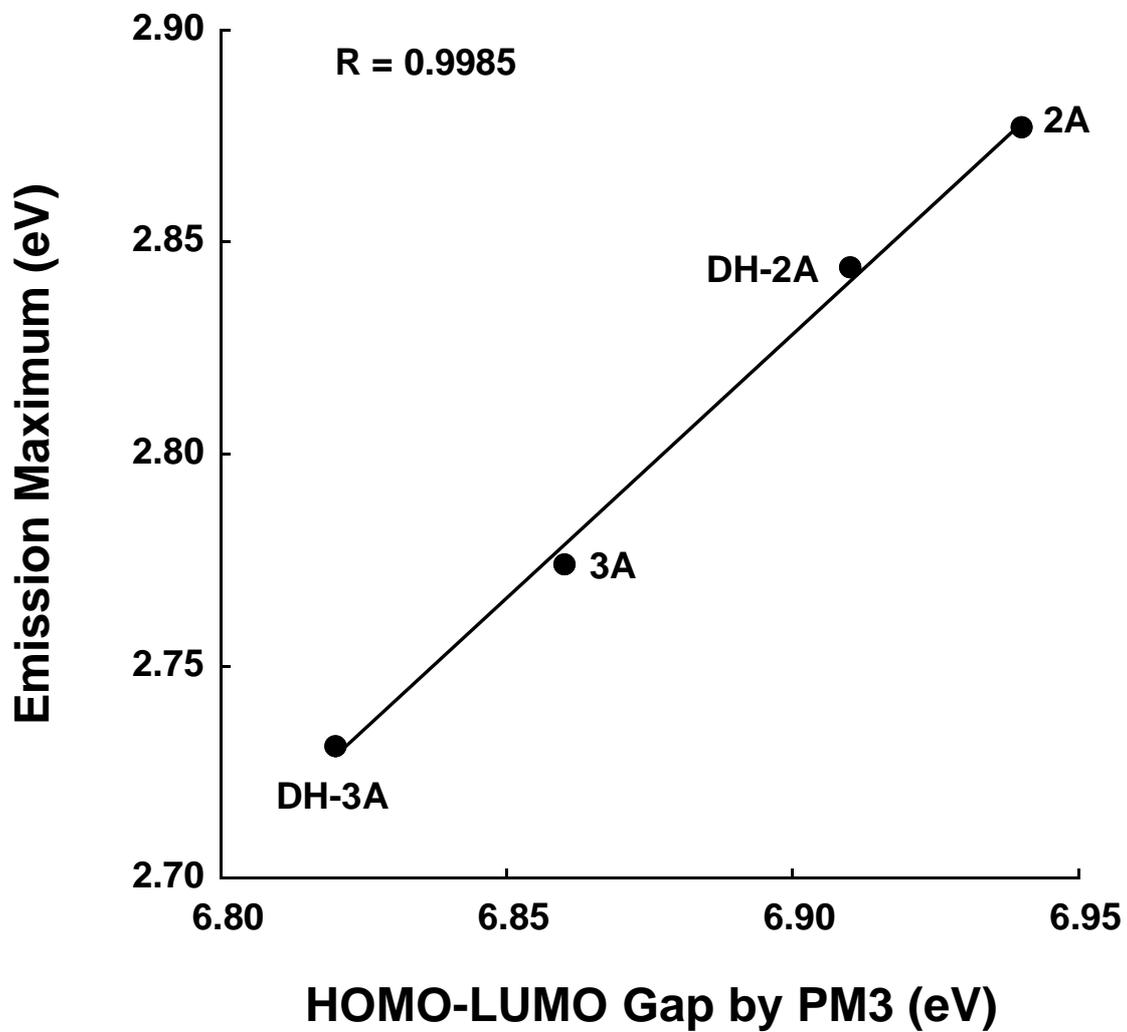


図 3.7 アントラセンオリゴマーの PM3 法による

HOMO-LUMO ギャップとクロロホルム中での最大蛍光エネルギーのプロット

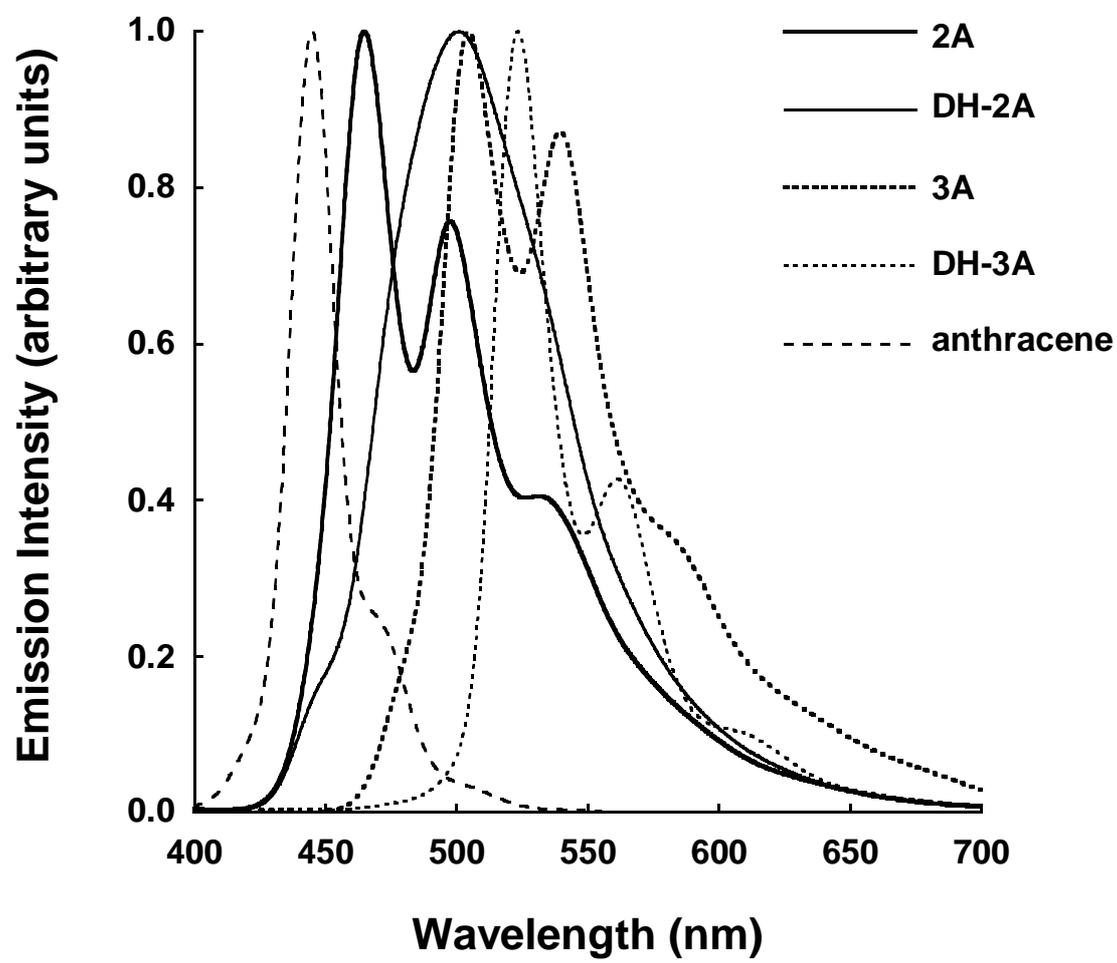


図 3.8 アントラセンとアントラセンオリゴマーの  
固体での蛍光スペクトル

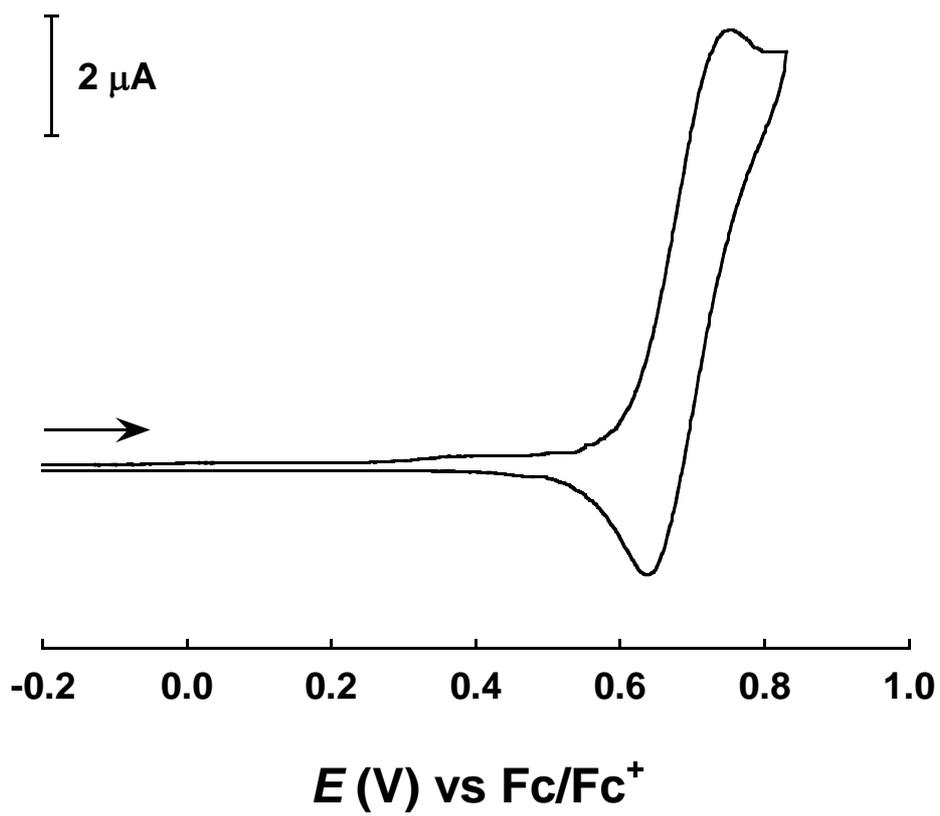


図 3.9 DH-2A の 1,2 - ジクロロベンゼン中でのサイクリックボルタンメトリー

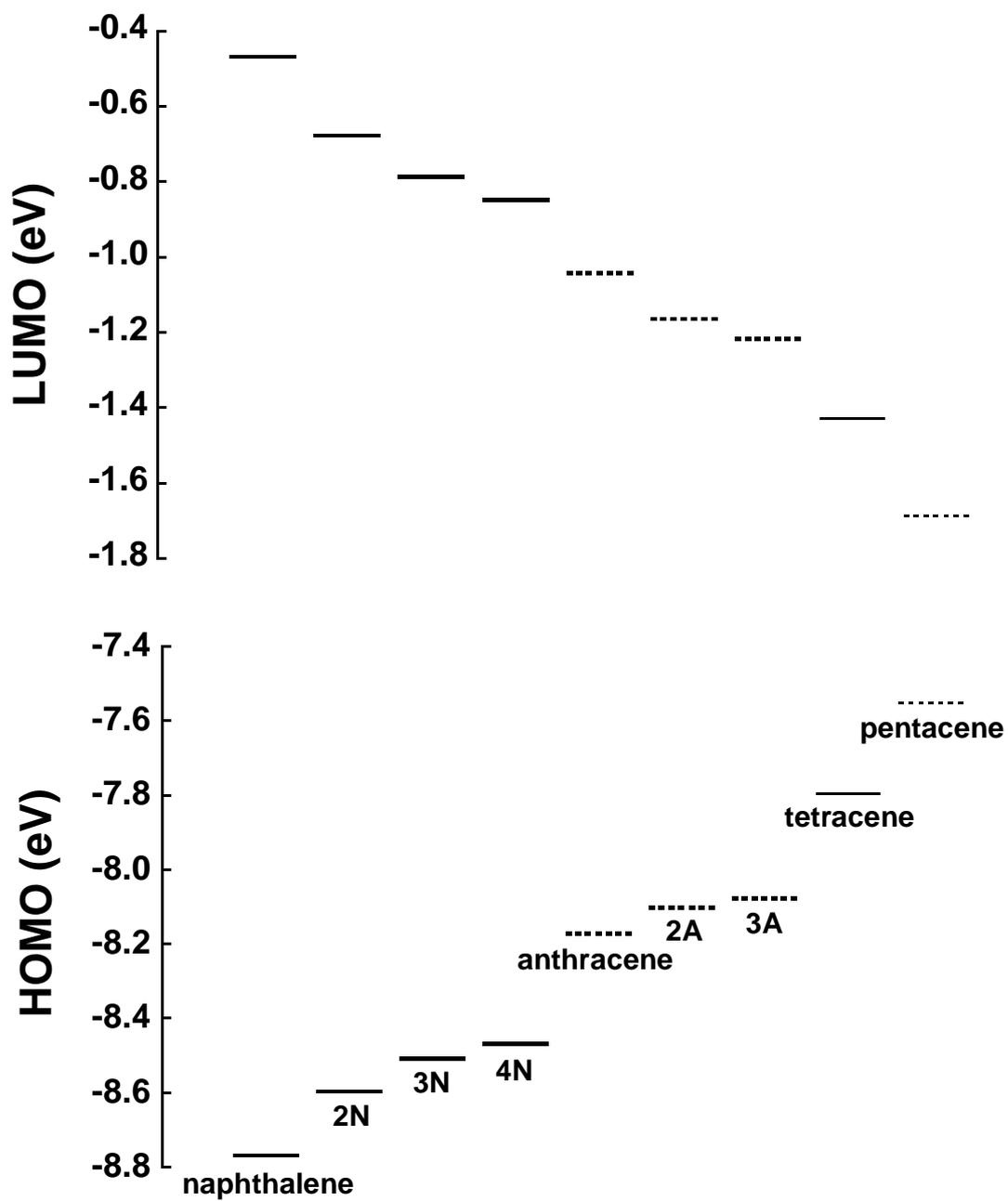


図 3.10 アセンおよびアセンオリゴマーの PM3 法による  
HOMO および LUMO エネルギー準位ダイアグラム

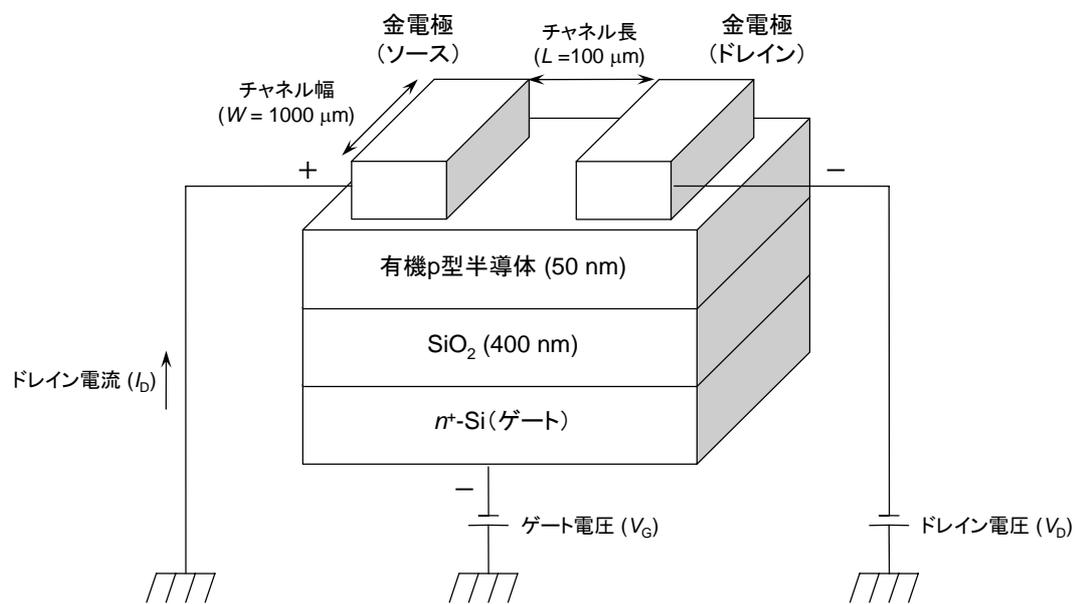


図 3.11 作成された有機 FET の構造

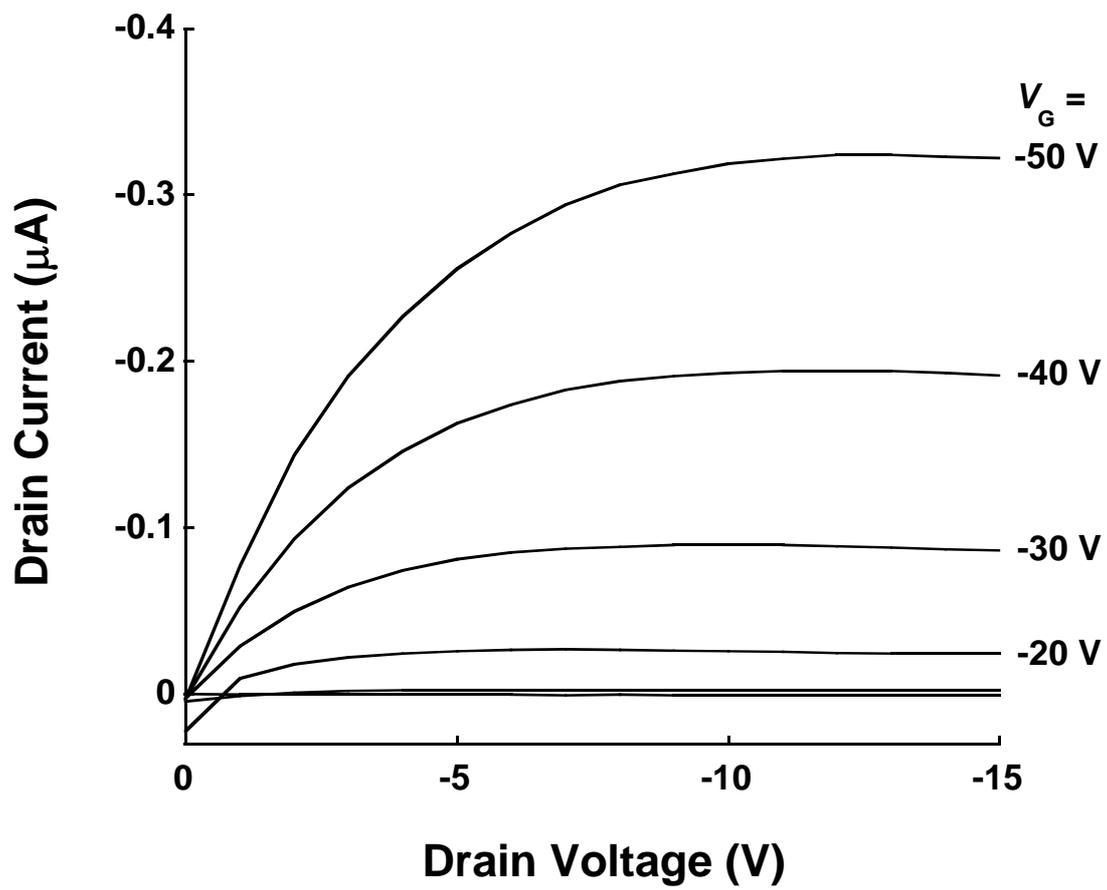


図 3.12 種々のゲート電圧下における 2A - FET (基板温度 : 70 °C) の  
ドレイン電流 - ドレイン電圧特性

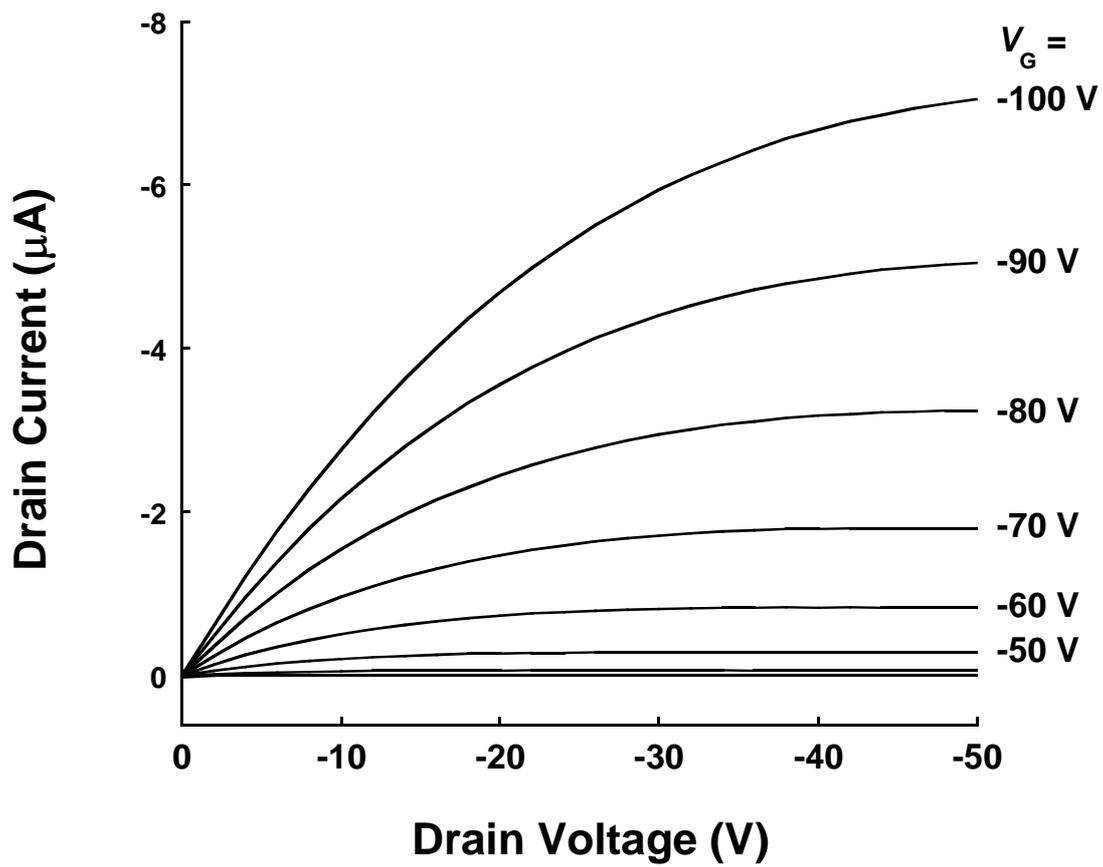


図 3.13 種々のゲート電圧下における 3A - FET (基板温度 : 150 °C) の  
ドレイン電流 - ドレイン電圧特性

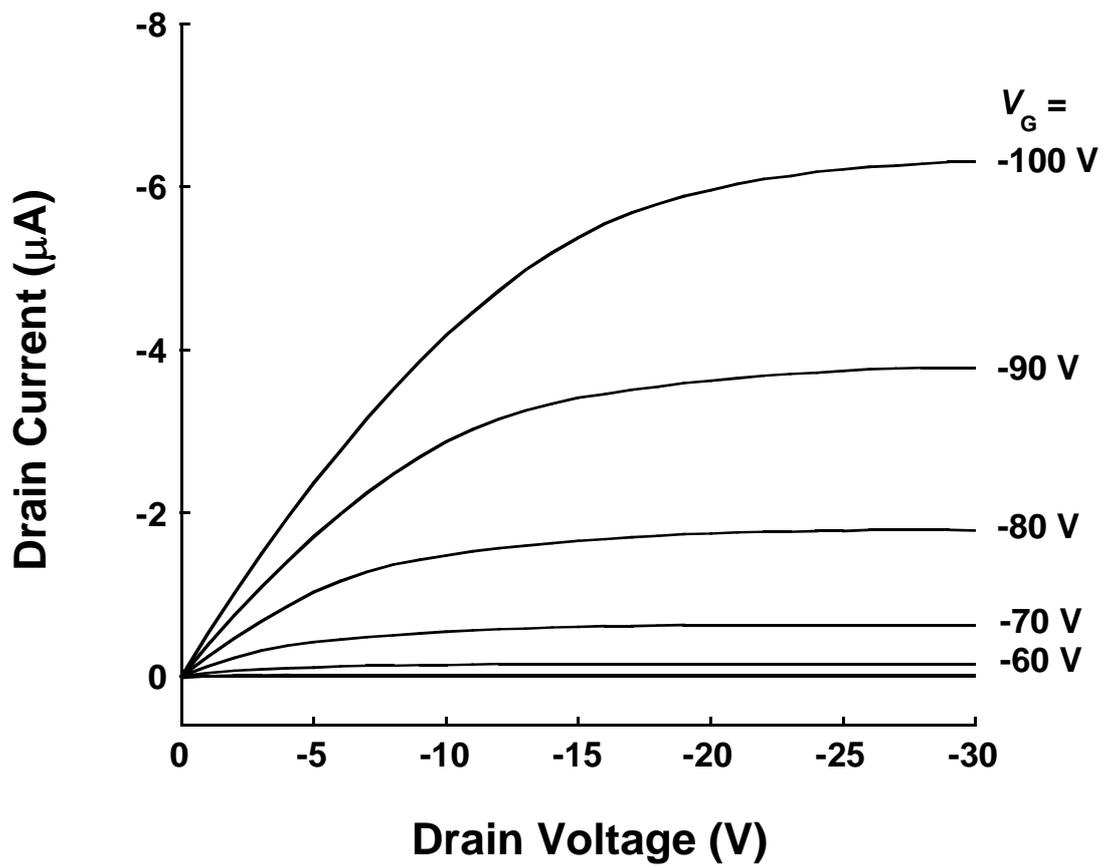


図 3.14 種々のゲート電圧下における DH-2A - FET (基板温度 : 70 °C) の  
ドレイン電流 - ドレイン電圧特性

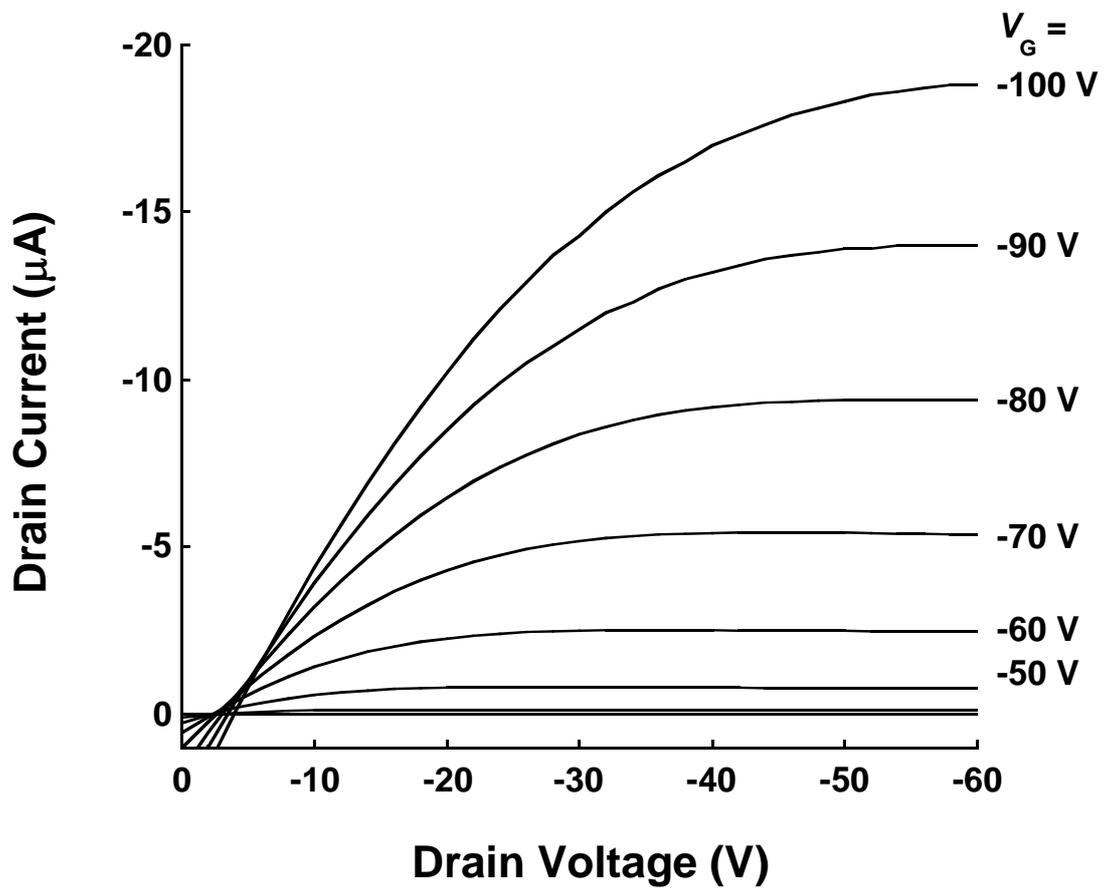


図 3.15 種々のゲート電圧下における DH-3A - FET (基板温度 :  $175^\circ\text{C}$ ) の  
ドレイン電流 - ドレイン電圧特性

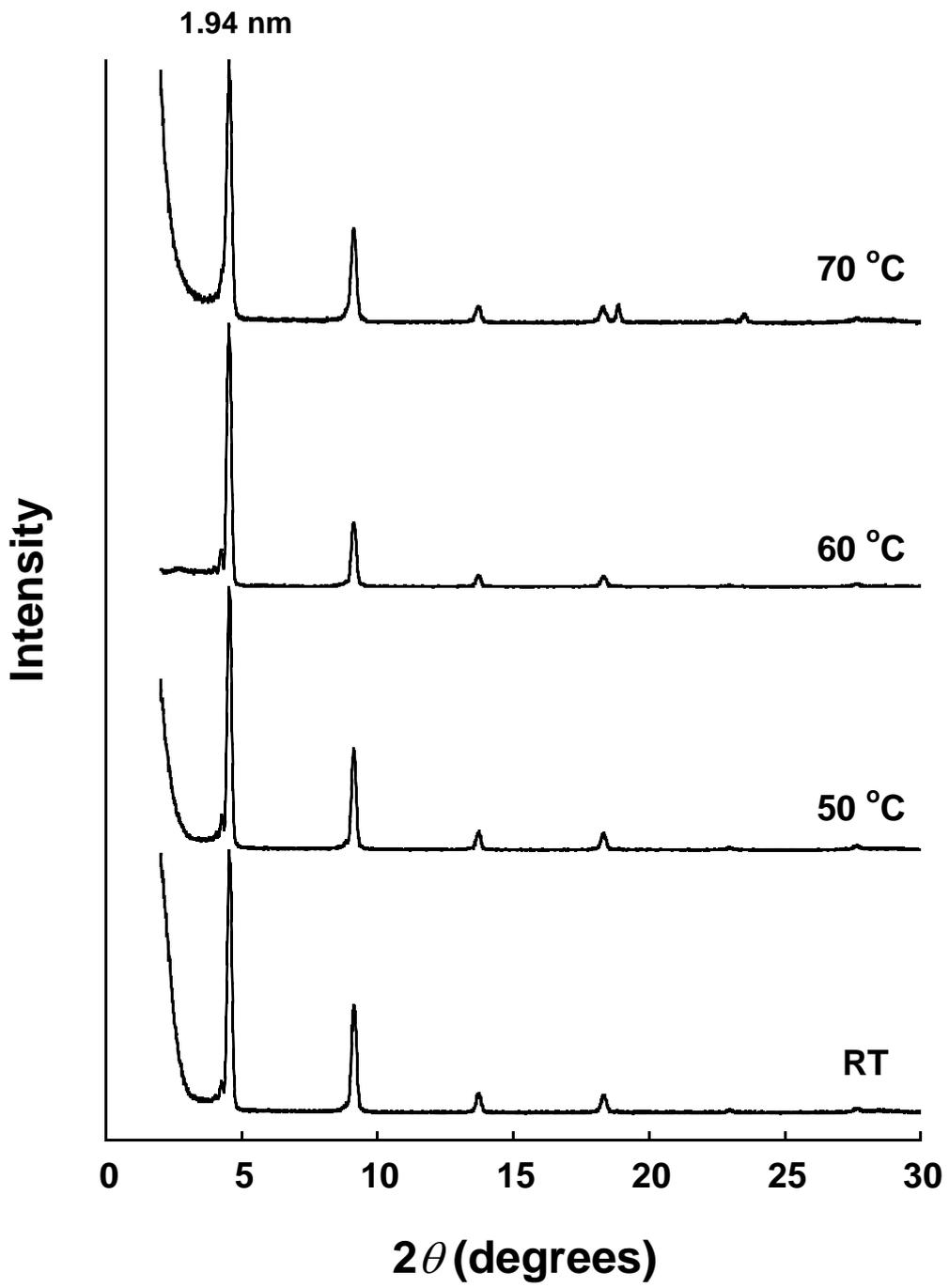


図 3.16 SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に室温から 70 °C で蒸着した 2A 薄膜の X 線回折パターン

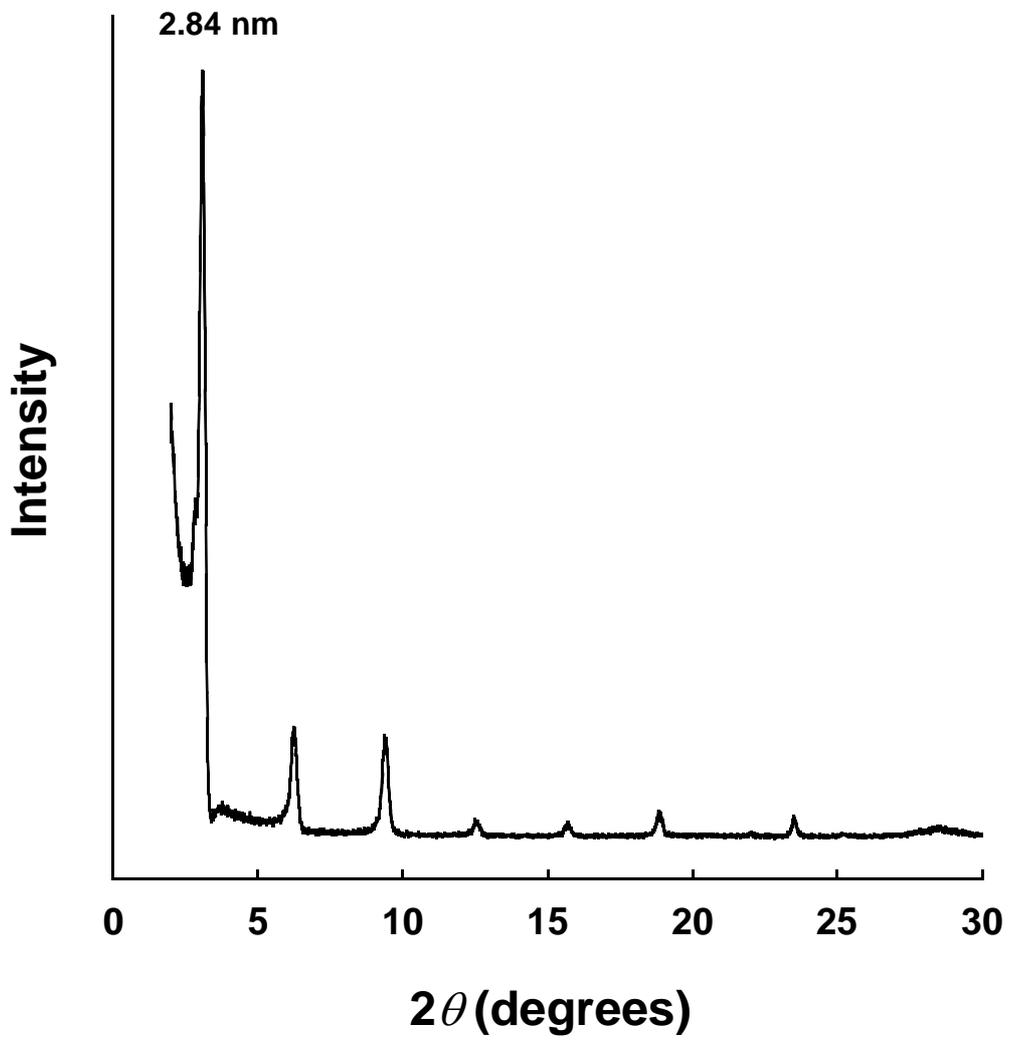


図 3.17 SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に 150 °C で蒸着した 3A 薄膜の X 線回折パターン

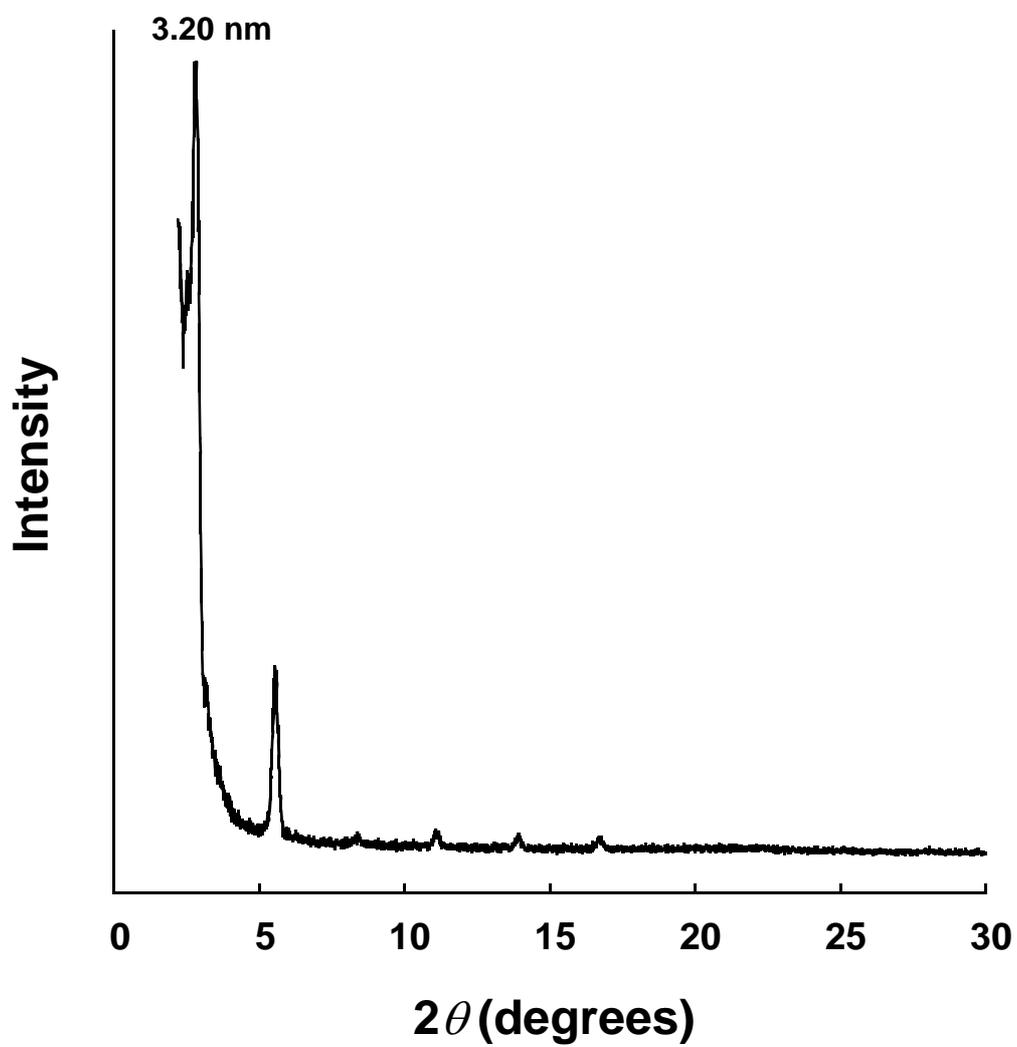


図 3.18 SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に 70 °C で蒸着した DH-2A 薄膜の X 線回折パターン

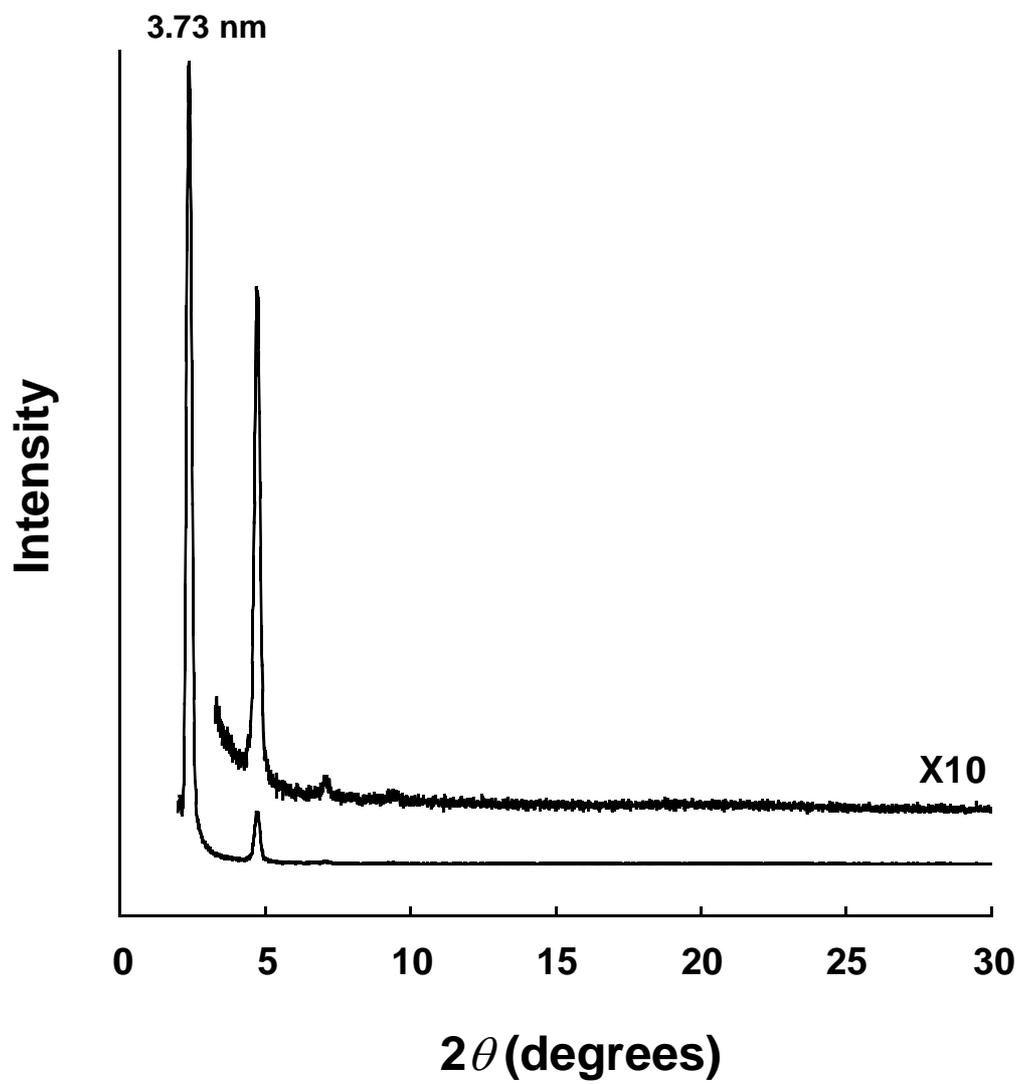


図 3.19 SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に 175 °C で蒸着した DH-3A 薄膜の X 線回折パターン

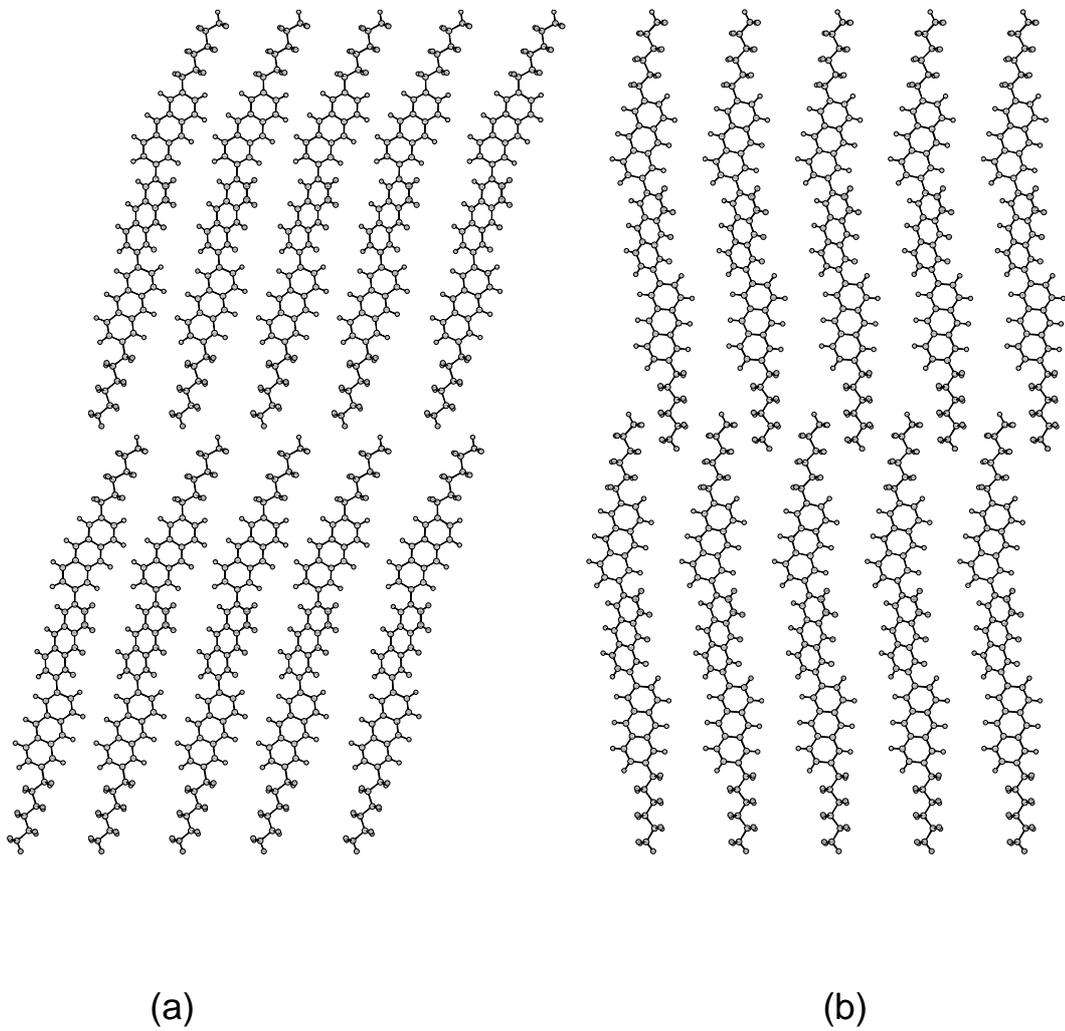


図 3.20 SiO<sub>2</sub>/Si 基板上的における DH-3A 分子の予測されるパッキングパターン :

(a) 分子が基板に対して傾いている場合 ; (b) ヘキシル鎖が層間で一部重なっている場合

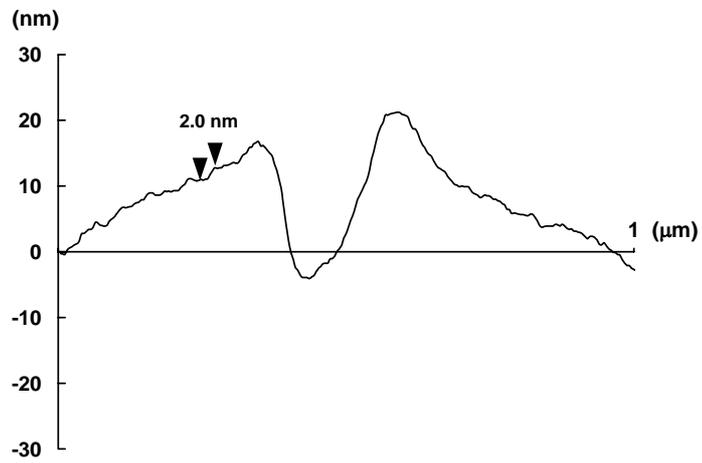
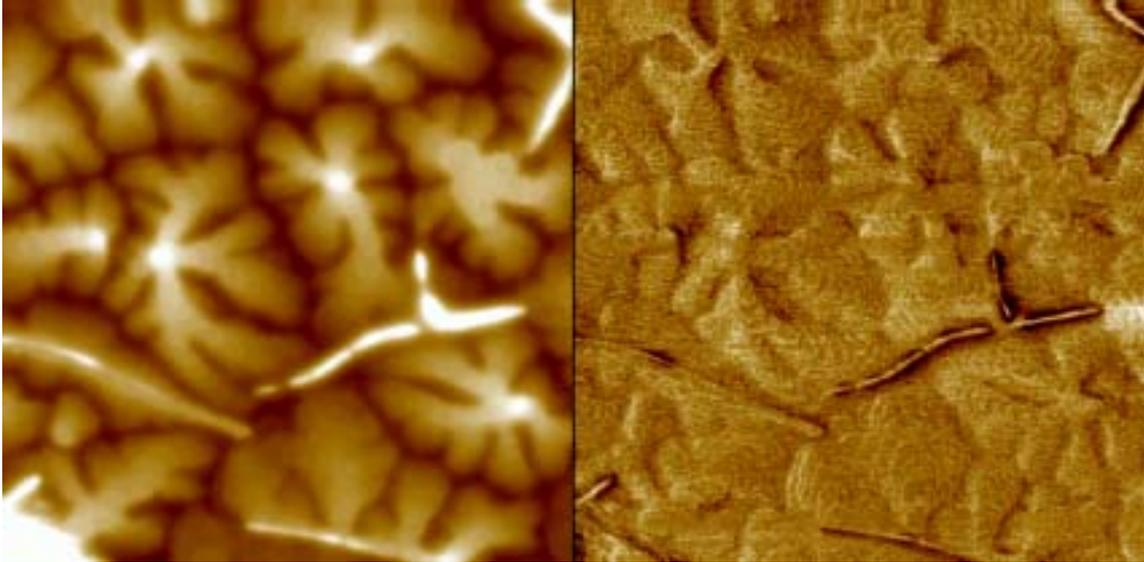


図 3.21 SiO<sub>2</sub>/Si 基板の上に室温で蒸着した 2A 薄膜の AFM 像 (2 × 2 μm<sup>2</sup>) と  
断面プロファイル

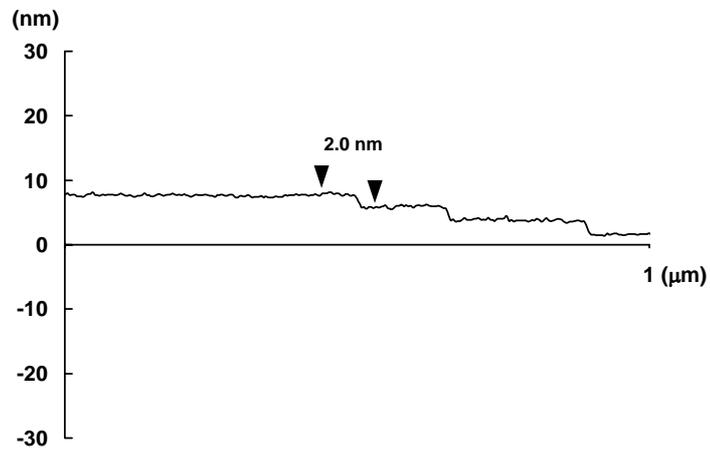
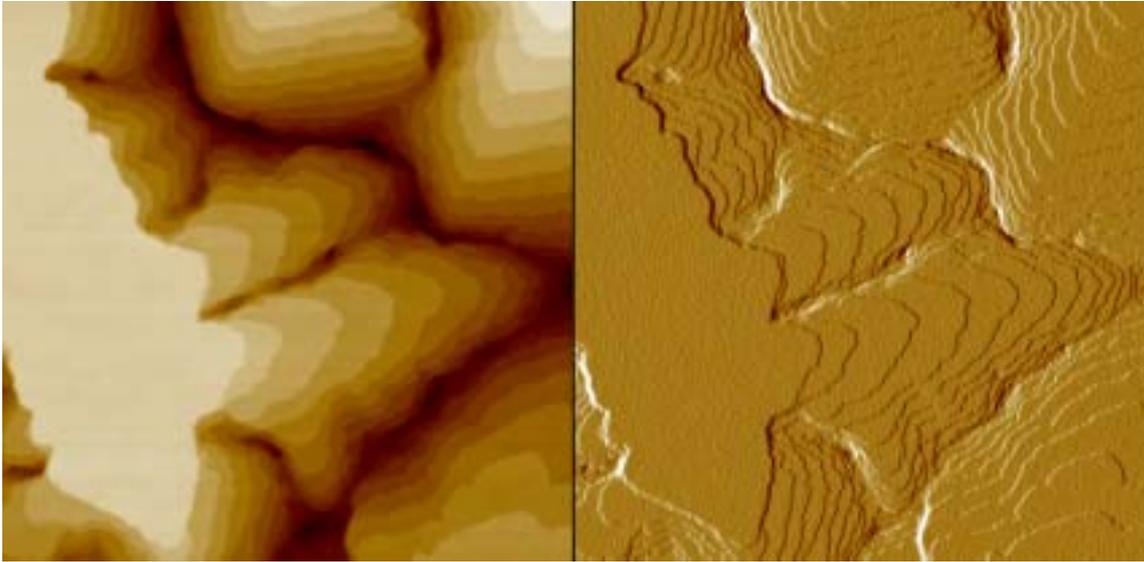


図 3.22 SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に 60 °C で蒸着した 2A 薄膜の AFM 像 (2 × 2 μm<sup>2</sup>) と  
断面プロファイル

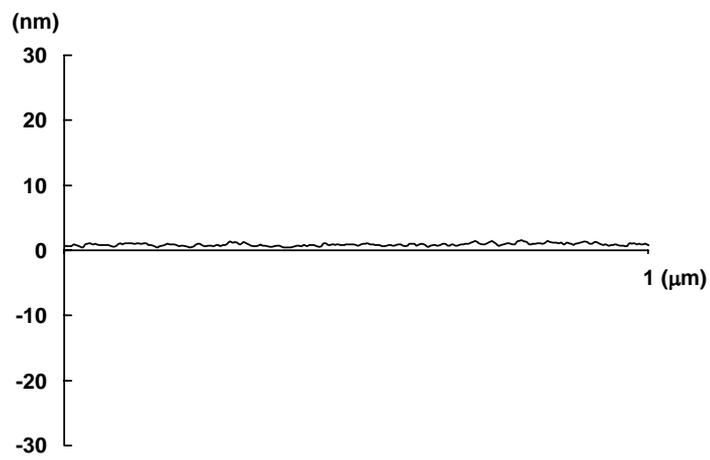
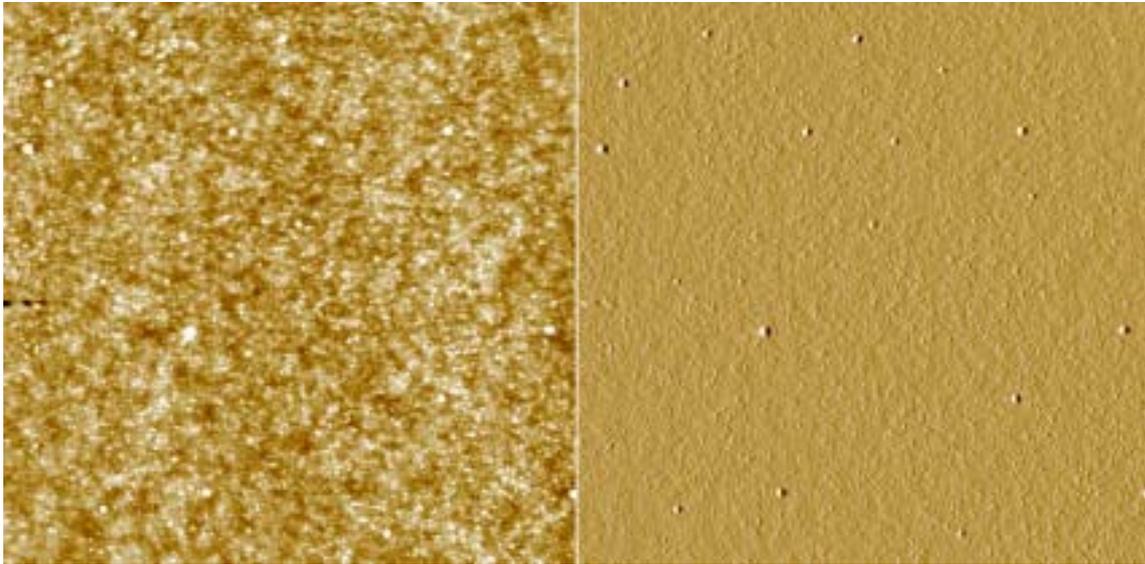


図 3.23  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板の上に  $70^\circ\text{C}$  で蒸着した 2A 薄膜の AFM 像 ( $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ) と断面プロファイル

## 第4章 まとめ

本論文では、新しいコンセプトとしてアセンオリゴマーを使った FET を提案し、アントラセンオリゴマーの FET でアモルファスシリコンに近い移動度を実現した。過去 10 年間オリゴマーを使った有機 FET の研究が続いているが、材料の観点から言えば、既知化合物とそのわずかな改良に限られている。今回新しく開発した有機トランジスタ材料についてまとめると以下ようになる。

- (1) ナフタレンオリゴマーおよびアントラセンオリゴマーは、パラジウム触媒を使用した Suzuki カップリング反応により合成した。
- (2) ナフタレンオリゴマーは無色結晶、アントラセンオリゴマーは明るい黄色結晶である。3N、4N、2A、および 3A は高い融点と耐熱性をもつが、ジヘキシル体 DH-2A および DH-3A はアルキル基により分解温度が低下した。
- (3) ナフタレンオリゴマーは溶液中で青紫色、固体で青色の強い蛍光を示す。アントラセンオリゴマーは溶液中で青色、固体で青緑から緑色の強い蛍光を示す。
- (4) 電気化学測定によると、アントラセンオリゴマーは比較的安定なラジカルカチオンを与えるが、酸化電位はテトラセンより高い。
- (5) 真空蒸着によって作成したアセンオリゴマーの薄膜は高い結晶性を示し、SiO<sub>2</sub>/Si 基板に垂直か少し傾いて立っている。
- (6) 3N および 4N の FET を種々の基板温度で作成したが、FET 動作は観測されなかった。一方、アントラセンオリゴマーではトランジスタ動作が見られ、移動度が 2A < 3A < DH-2A < DH-3A の順で向上した。特に DH-3A は 0.18 cm<sup>2</sup>/V s とアモルファスシリコンに近い移動度を持つ。
- (7) チオフェンオリゴマーは最もよく研究された有機トランジスタ材料であるが、アン

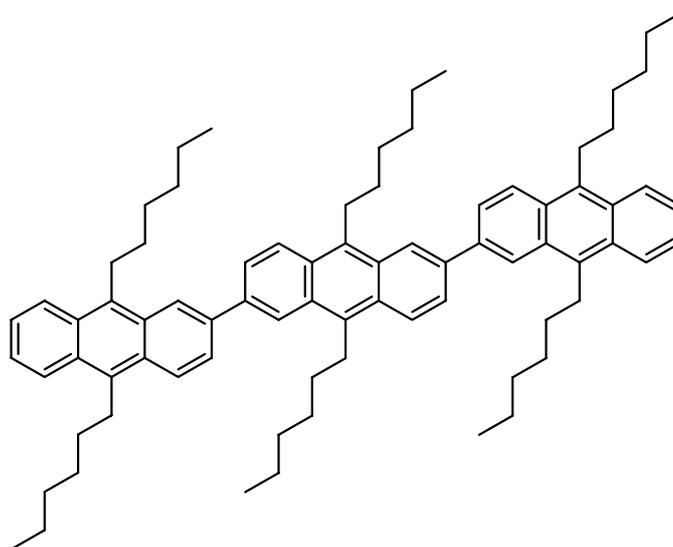
トラセンオリゴマーはそれより優れていることがわかった。

- (8) FET の移動度を上げるためには、有機半導体のイオン化電位を下げることでより薄膜の質を向上させることのほうが重要である。そのため、分子を秩序よく並べ、欠陥を少なくすることを第一に考えて分子設計する必要がある。

今後の展開として、これらの FET を実際に有機 EL 素子の駆動に使い、実用上どのような問題点があり、何を改良すべきか明らかにしたい。現時点では、いわゆる初期特性を調べているだけであり、連続使用したときの寿命や、トランジスタの周波数をどれだけ上げることができるかなど多くの課題が残っている。

もう一つの展開として、真空蒸着だけでなく、溶液からの印刷やインクジェットでの薄膜作成に向けた半導体分子の設計である。DH-2A はある程度有機溶媒に可溶であるが、質のいい薄膜を作成するためには、さらに溶解度の高い分子を作る必要がある。アントラセンオリゴマーの場合、9,10 位にアルキル基を導入できるので (チャート 4.1) 可溶性オリゴマーの合成とその FET 化も今後検討したい。

チャート 4.1



## 発表論文

- (1) “*Oligo(2,6-Anthrylene)s: Acene-Oligomer Approach for Organic Field-Effect Transistors*”, Kaname Ito, Toshiyasu Suzuki, Youichi Sakamoto, Daisuke Kubota, Youji Inoue, Fumio Sato, and Shizuo Tokito, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1159-1162.
  
- (2) “*Synthesis and Electrochemical Properties of Transition Metal Complexes of 2,2':6',2''-Terpyridine 1,1''-Dioxide*”, Kaname Ito, Toshi Nagata, and Koji Tanaka, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6331-6333.

## 謝辞

本研究は、総合研究大学院大学数物科学研究科構造分子科学専攻・分子科学研究所において行いました。この研究を進めるにあたり、本研究の詳細にわたり終始懇切丁寧に温かいご指導をしていただきました鈴木敏泰助教授に心からの謝辞を申し上げます。また、さまざまな有益なご助言、ご指導をしていただきました阪元洋一助手にも感謝します。NHK放送技術研究所の时任静士氏、井上陽司氏、久保田大輔氏には、トランジスタの作成およびその評価、薄膜の X 線回折および AFM の測定をして頂きました。ここに深く謝辞を申し上げます。

分子スケールナノサイエンスセンター・小丸忠和氏には様々なガラス細工をしていただきました。また、牧田誠二氏には元素分析および MALDI-TOF 質量分析の測定をして頂きました。ここに謝辞を申し上げます。旧分子物質開発研究センター（現分子スケールナノサイエンスセンター）の皆様方には様々なご協力をしていただき、ここに感謝の意を表します。また、錯体実験施設の田中晃二教授には終始温かい励ましをしていただきここに厚く感謝の意を申し上げます。

最後に、現在に至るまで経済的にも精神的にもあらゆる面で終始温かく見守ってくれました母、伊藤雅子と姉、伊藤綾野に深く感謝し心よりお礼申し上げます。

2003 年 1 月

伊藤 歌奈女