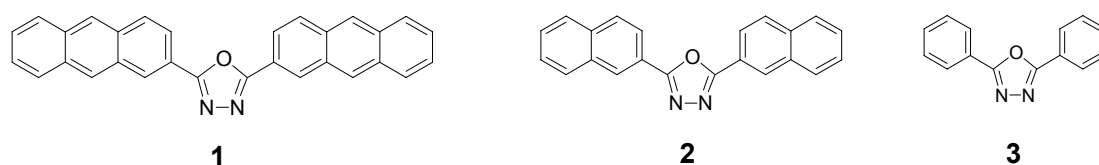


2P020

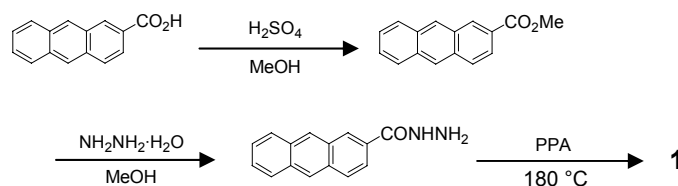
1,3,4-オキサジアゾールをクロスリンカーとする アセン二量体の合成研究

(名工大院工¹, 東工大院総理工²) ○海田昌憲¹, 小野克彦¹, 脇田真由子¹, 細川了平¹,
齋藤勝裕¹, 西田純一², 山下敬郎²

有機電界効果トランジスタ(OFET)は、無機トランジスタに比べて柔軟性に優れており、大面積および低コストプロセスが可能になると期待されている。このため、電子ペーパーやフレキシブルディスプレイなどの次世代デバイス技術として注目を集めている。有機半導体材料の研究開発において、ペンタセンやチオフェンオリゴマーなど多くの物質で高い p 型移動度を示すことが報告されている。これに対して n 型半導体材料は、パーフルオロペンタセンやフラーレン、CF₃ 基を有する複素環などに限られる。しかし、高性能なトランジスタを開発するには、p 型と同程度の n 型移動度を有する半導体材料が必要とされるため、新たな n 型半導体材料の研究開発が求められている。高いキャリア移動度を示す化合物として、結晶中で分子間に π 電子軌道の重なりをもつアセン化合物(テトラセン、ペンタセン、ヘキサセンなど)が数多く研究されている。しかし、高次のアセン化合物は不安定で、有機溶媒に難溶であるために、その取り扱いが困難である。そこで本研究では、アントラセンとナフタレンを 1,3,4-オキサジアゾールでクロスリンクしたアセン二量体 **1** と **2** を合成し、その物性を **3** とともに調査した。これらは、アセン部位が整列することで高次アセン化合物と類似の物性を示すことが予想される。さらに、オキサジアゾール部位の高い電子親和性のため、n 型半導体特性の発現に興味もたれる。



化合物 **1** の合成は Scheme 1 に示す経路で合成し、黄色結晶として得た。また、化合物 **2** も同様の経路で合成し、無色結晶として得た。これらの融点は、370.3 °C (**1**), 194-195 °C (**2**), 138-139 °C (**3**)にそれぞれ観測され、アセン部位のベンゼン環の数が増加するのに従い高い値になった。これは、結晶中で分子間の π 電子軌道の重なりが増し、分子間相互作用が強くなっていることを示唆している。



Scheme 1. Synthesis of anthracene dimer **1**.

Figure 1 に UV-vis スペクトルを示した。最大吸収波長の極大値は、402 nm (1), 317 nm (2), 281 nm (3)にそれぞれ観測され、アセン部位のベンゼン環の数に伴って長波長シフトした。また、吸収末端から HOMO-LUMO エネルギーギャップは 2.95 eV (1), 3.35 eV (2), 3.77 eV (3) と見積もられた。化合物 1 は溶解性が低いため、CV 測定を行うことはできなかったものの、化合物 2 と 3 は可逆波を示し、 -2.22 V (2)と -2.50 V (3) に還元波をそれぞれ示した。これらの結果から、アセン部位のベンゼン環が増加するのに従い、電子親和性が向上することが明らかになった。

SiO₂ 基板を絶縁膜に用いたボトム型素子において、化合物 1 の OFET 特性を評価した結果、半導体特性は観測されなかった。この理由を考察する目的で SiO₂ 基板に蒸着した薄膜の XRD 測定を行った。Figure 2 に X 線回折図を示したが、 $2\theta = 3.92^\circ$ から薄膜内部での面間距離は 2.25 nm と算出された。この値は PM3 計算によって求めた分子長 (2.18 nm) とほぼ同じであることから、化合物 1 は SiO₂ 基板上で垂直に積層して配列していることが分かった。一般に、半導体特性は基板上で分子が垂直に積層して発現すると考えられており、今回の結果では分子配列に問題がないことが明らかになった。

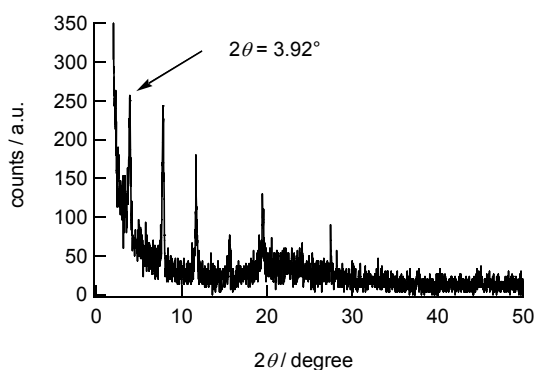


Figure 2. XRD of a thin film of **1** formed on a SiO₂ substrate.

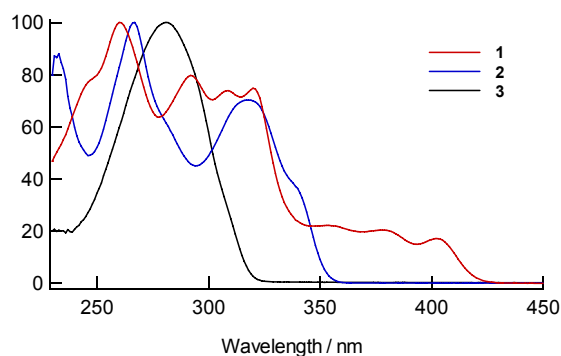


Figure 1. UV-vis spectra of **1–3** in CH₂Cl₂.

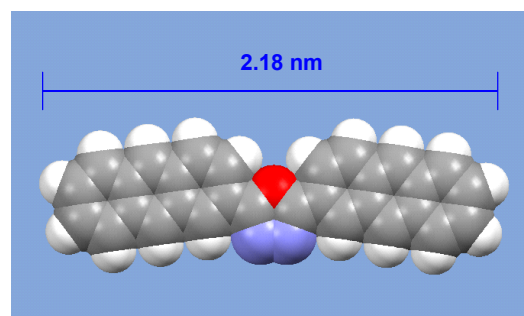


Figure 3. Molecular structure of **1** with the molecular length calculated by the NMDO-PM3 method.

以上の結果をまとめると、化合物 1 は分子間相互作用により結晶中で強い π - π スタックを形成するものの、*n* 型半導体特性を示すには電子親和性が低かったと考えられる。今後は、オキサジアゾールに代わって高い電子親和性を有する複素環をクロスリンカーに使用することにより、アセン二量体の合成研究が発展すると考えられる。