

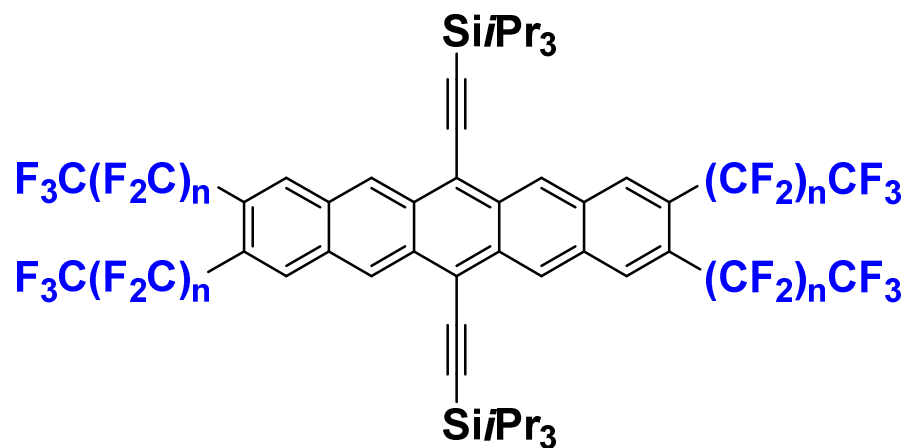
ペルフルオロアルキル基によって 多環芳香族の物性を向上

茨城大学 工学部 物質科学工学科
准教授 吾郷 友宏

2019年6月27日

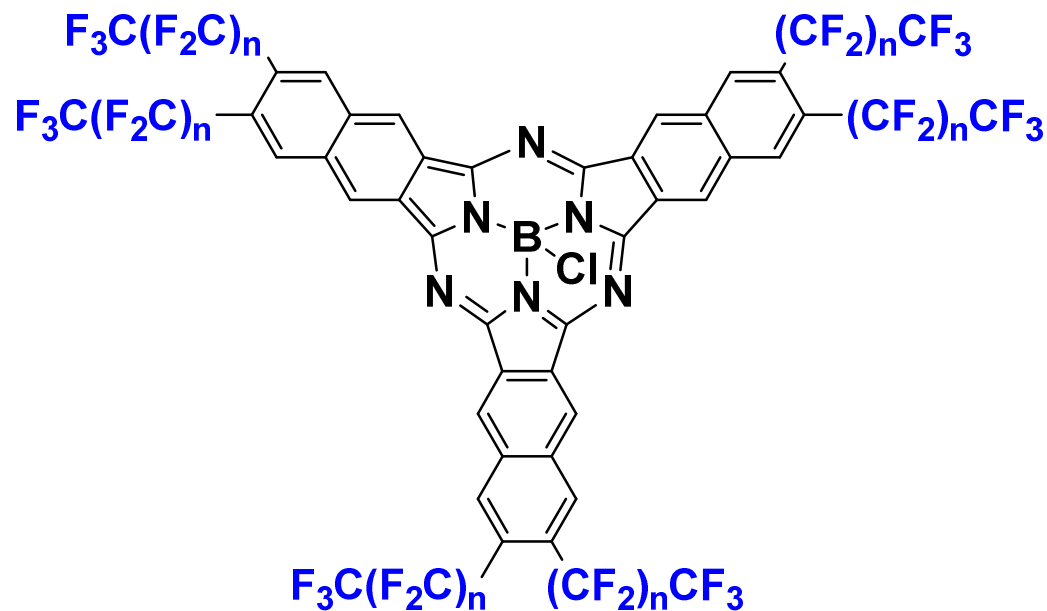
発表内容

Rf化ペンタセン



n型有機半導体材料

Rf化サブナフタロシアニン



赤色～近赤外色素

市販原料から短工程で、**ペルフルオロアルキル基 (Rf基)**が導入されたペンタセンやフタロシアニン誘導体を合成できる。

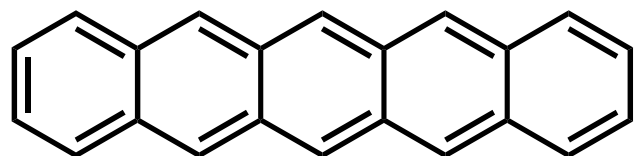
ペルフルオロアルキル(Rf)基の効果

- 化合物の安定性(耐酸化性など)の向上
Rf基の電子求引性による、HOMOの安定化
- 電子受容性の向上
LUMO(π^* 軌道)の安定化→n型特性の発現
- 溶解性の向上
特にフッ素溶剤への溶解性が向上
→塗り分けによる積層膜形成が可能

有機半導体材料の

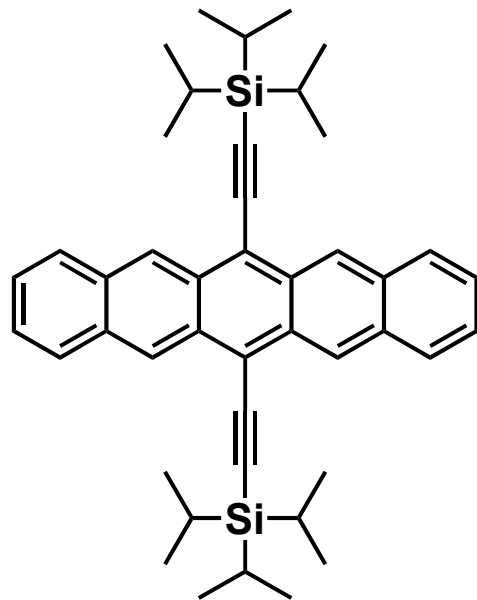
安定性、電子受容性、溶解性の向上に有効
本研究では、ペンタセンとナフタロシアニンに着目

ペンタセンの物性制御に関する研究



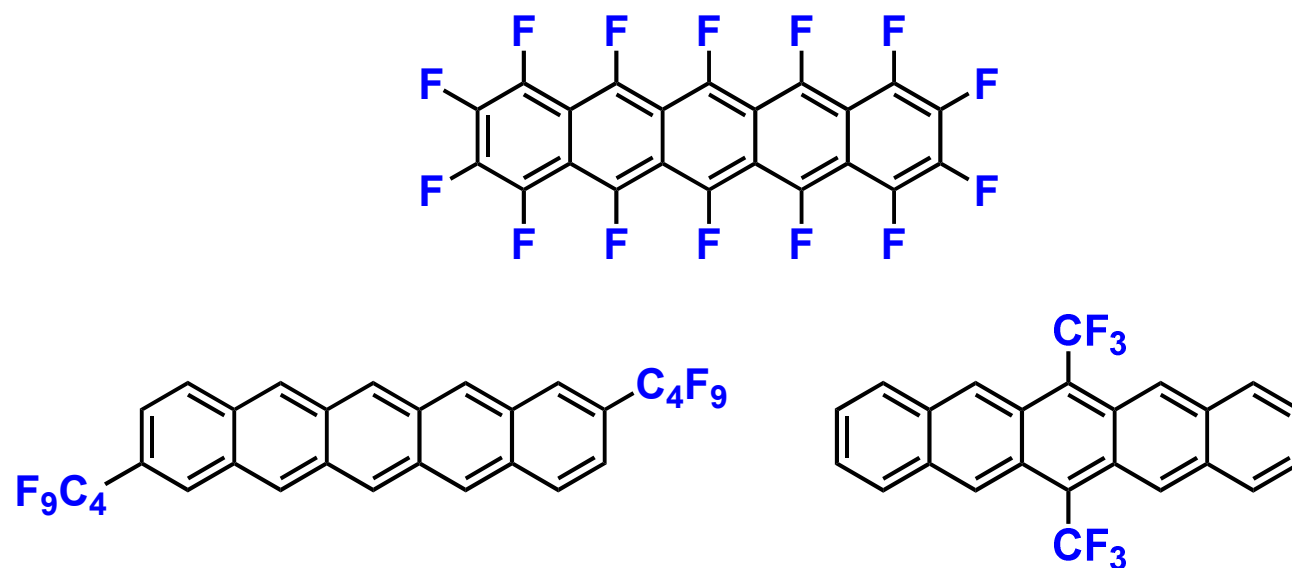
高い電荷移動度、薄膜化が容易
化学安定性、溶解性が低い

TIPSペンタセン



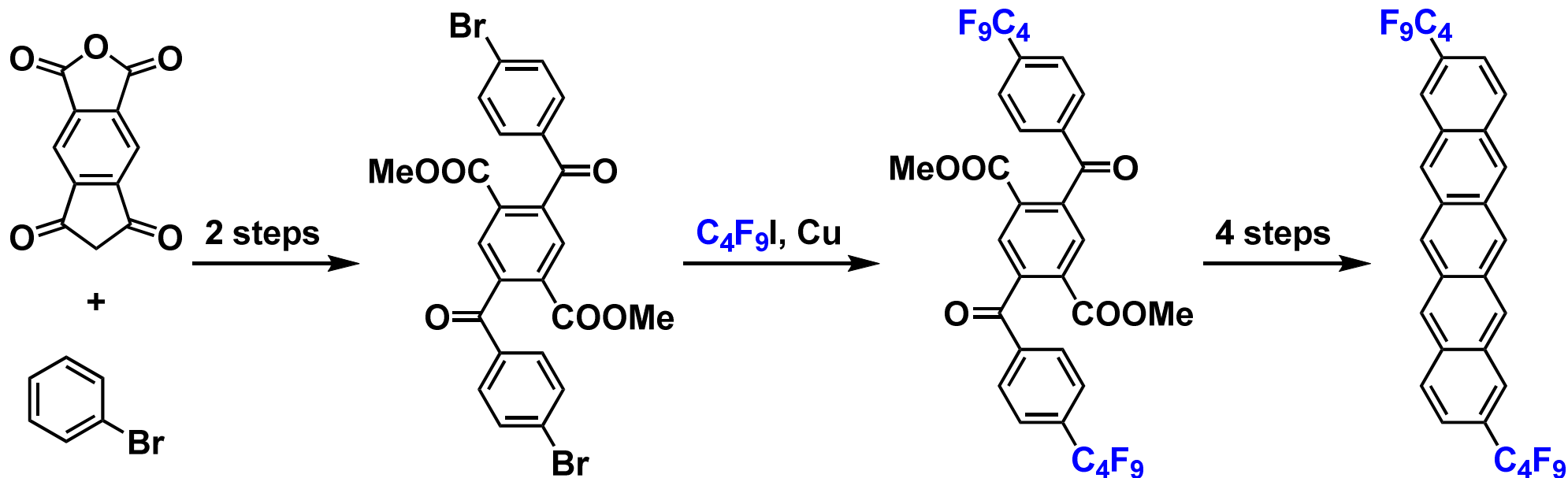
J. E. Anthony *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9482.

フッ素化ペンタセン

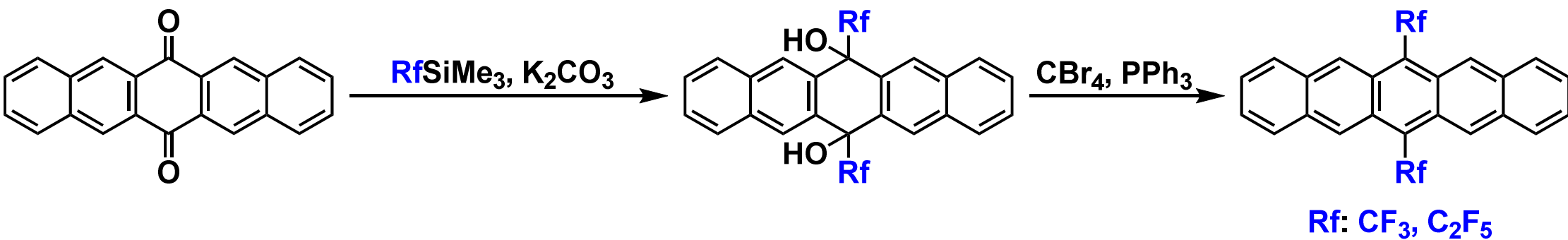


S. Tokito *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8138.
K. Ogino *et al.* *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, 81, 530.
T. Yamazaki *et al.* *Org. Biomol. Chem.* **2017**, 15, 2522.

フッ素化ペンタセンの合成

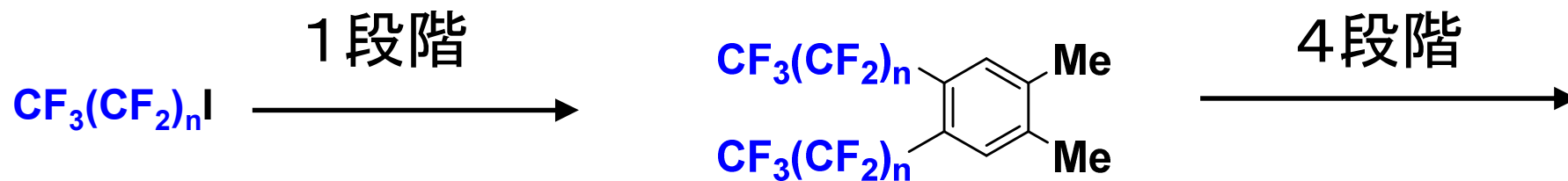


K. Ogino *et al.* *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, *81*, 530.

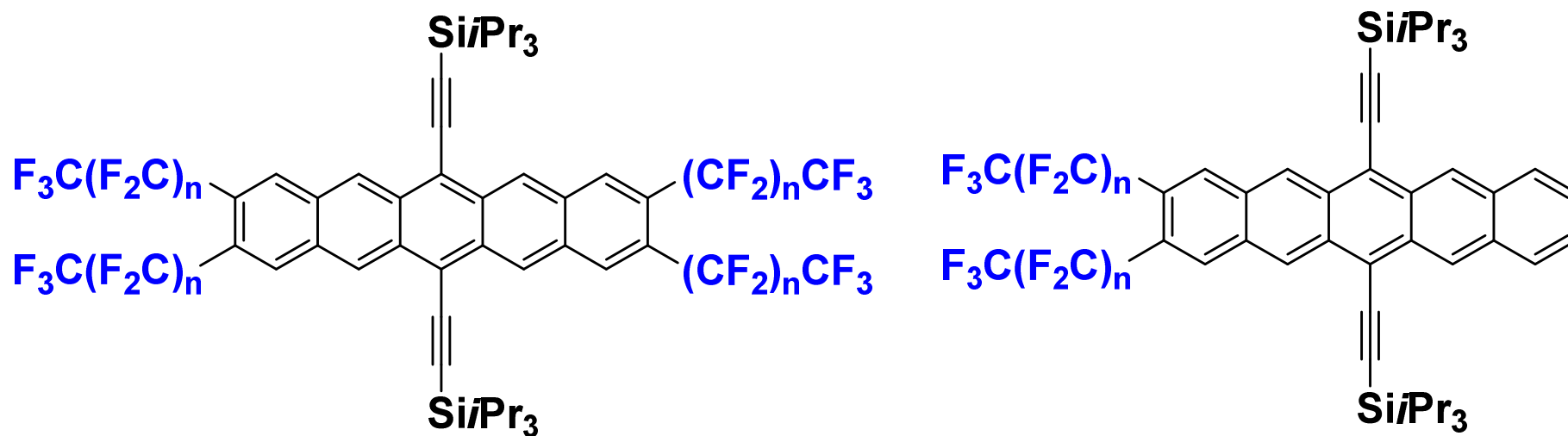


T. Yamazaki *et al.* *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 2522.

本発明の内容



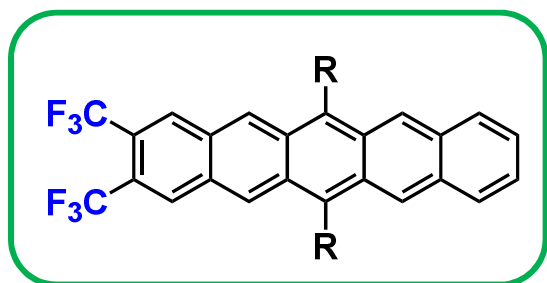
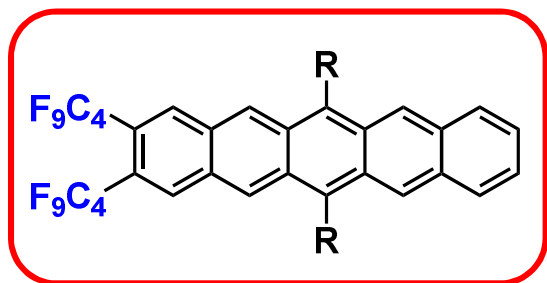
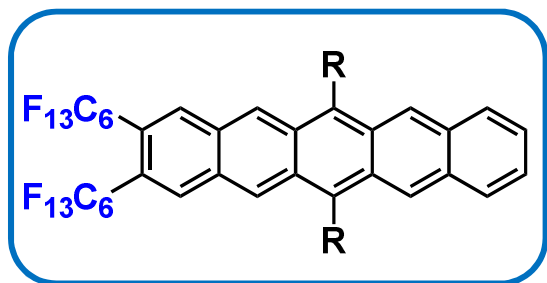
市販原料



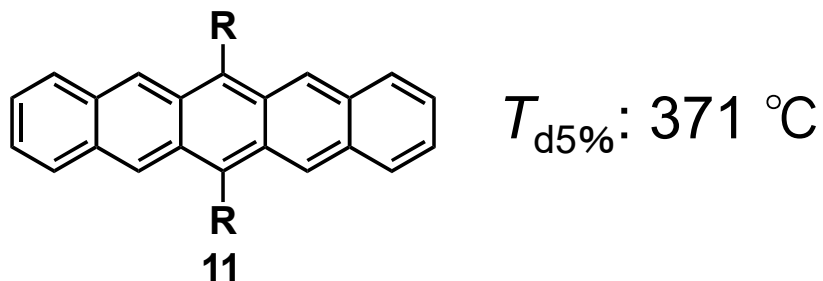
ペルフルオロアルキル化 (Rf化) ペンタセン

- ・化学安定性、
- ・耐熱性、
- ・電子受容性

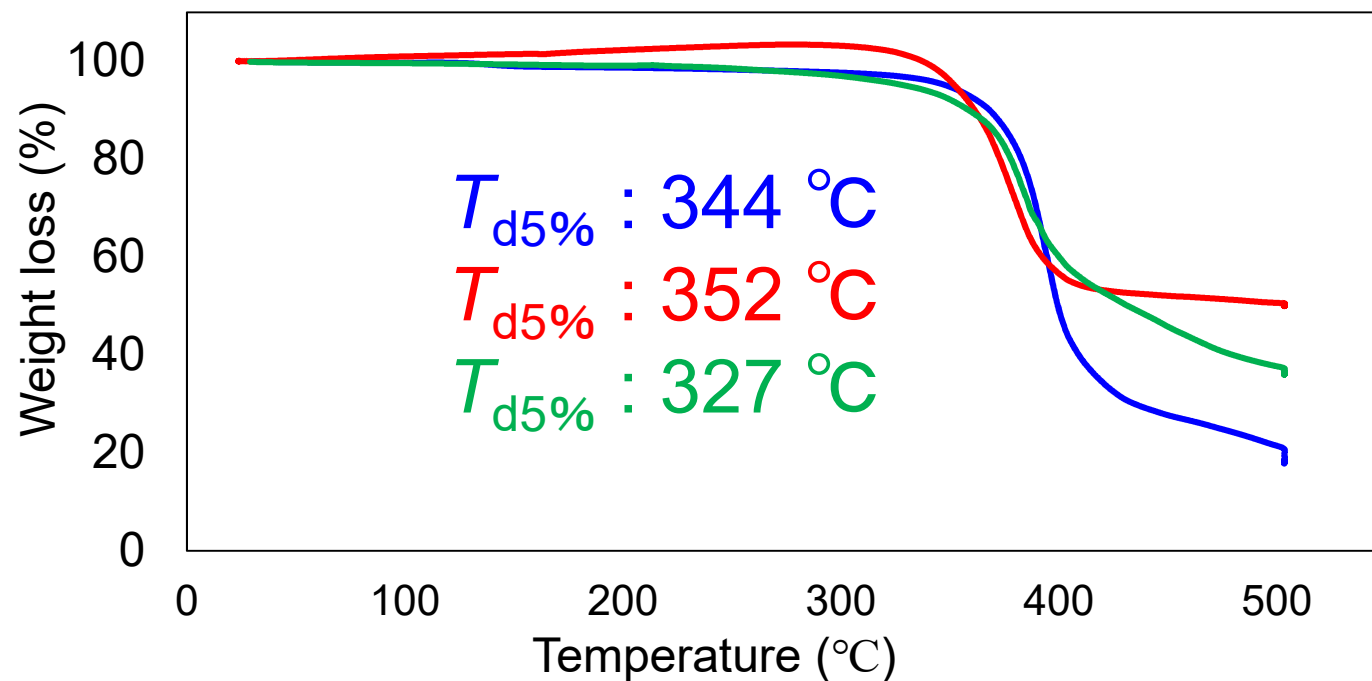
熱安定性



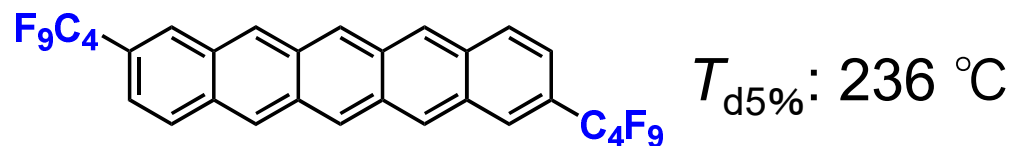
R: $iPr_3SiC\equiv C$



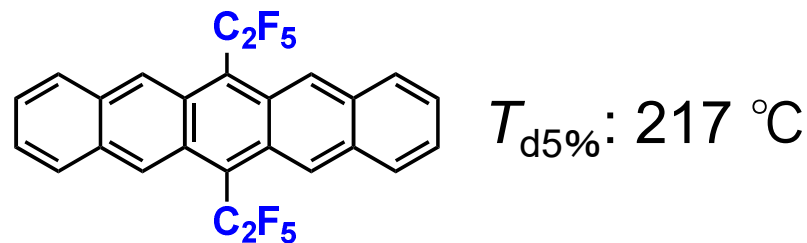
Z. Bao et al. *Macromolecules* **2008**, 41, 6977.



$T_{d5\%}$ by TGA under Ar with a heating rate of $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

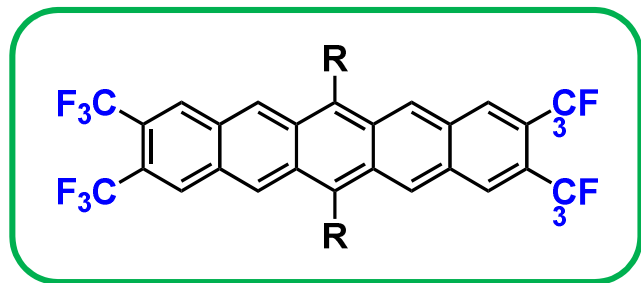
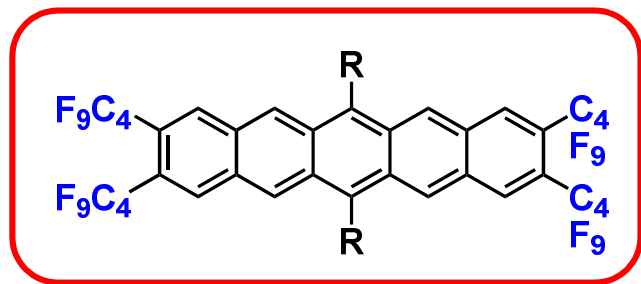
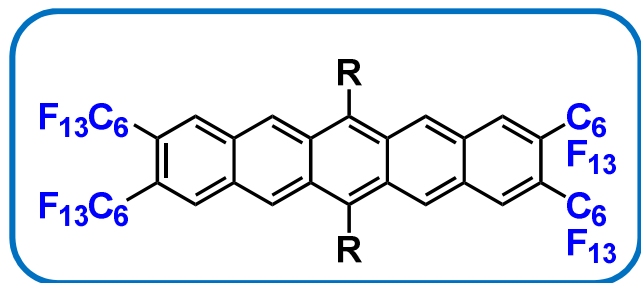


K. Ogino et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, 81, 530.

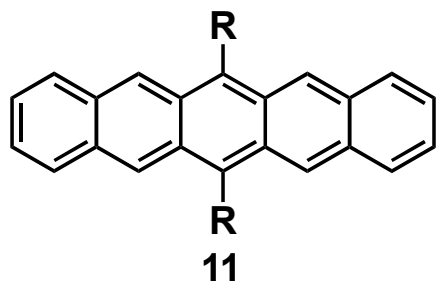


T. Yamazaki et al. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, 15, 2522.

熱安定性

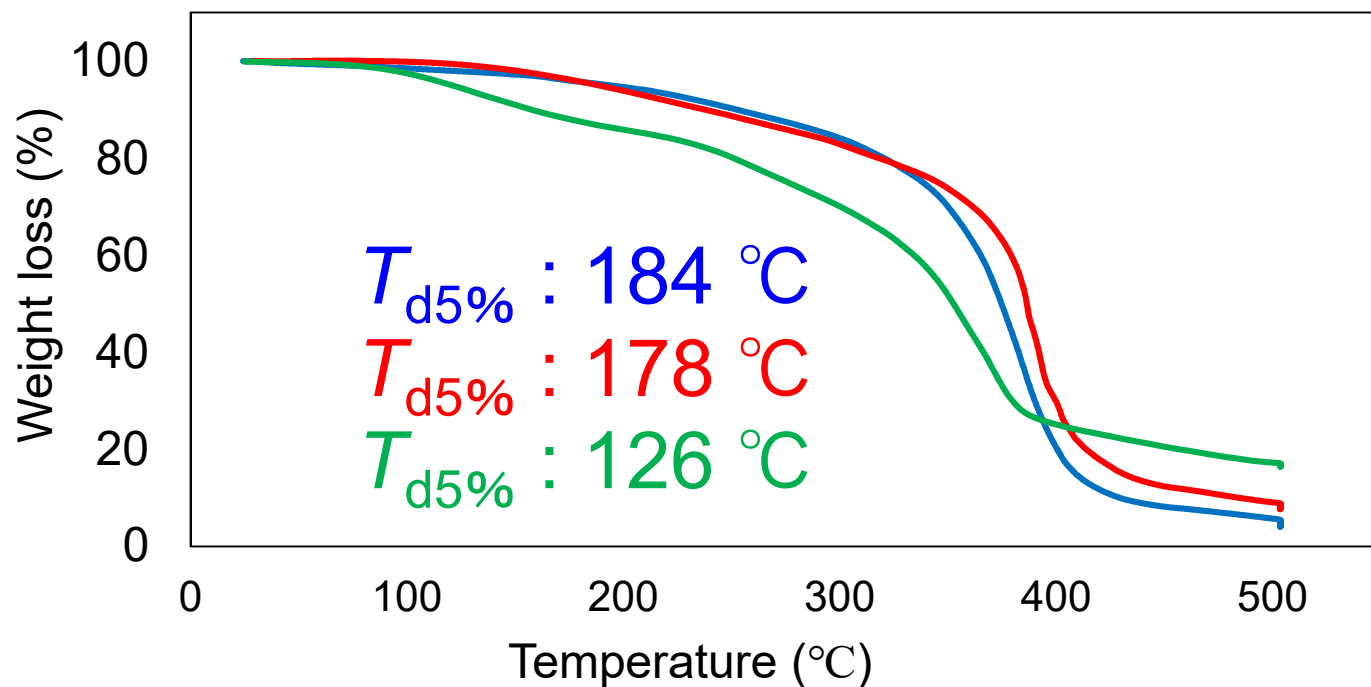


R: $i\text{Pr}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$

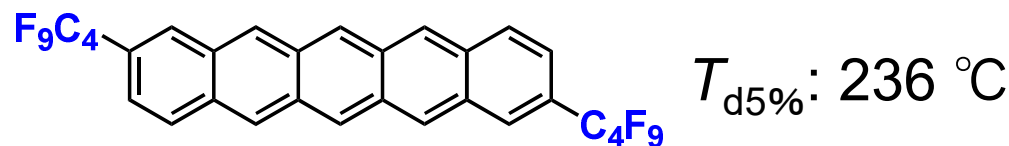


Z. Bao et al. *Macromolecules* **2008**, 41, 6977.

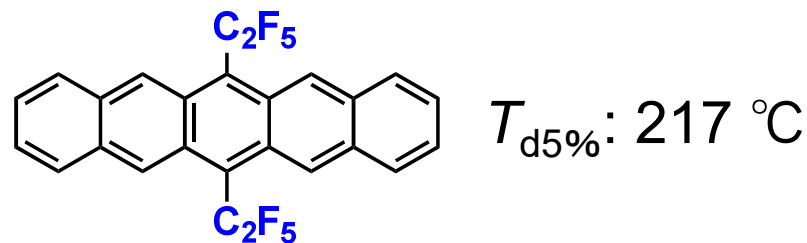
$T_{d5\%}$: 371 °C



$T_{d5\%}$ by TGA under Ar with a heating rate of 10 °C/min

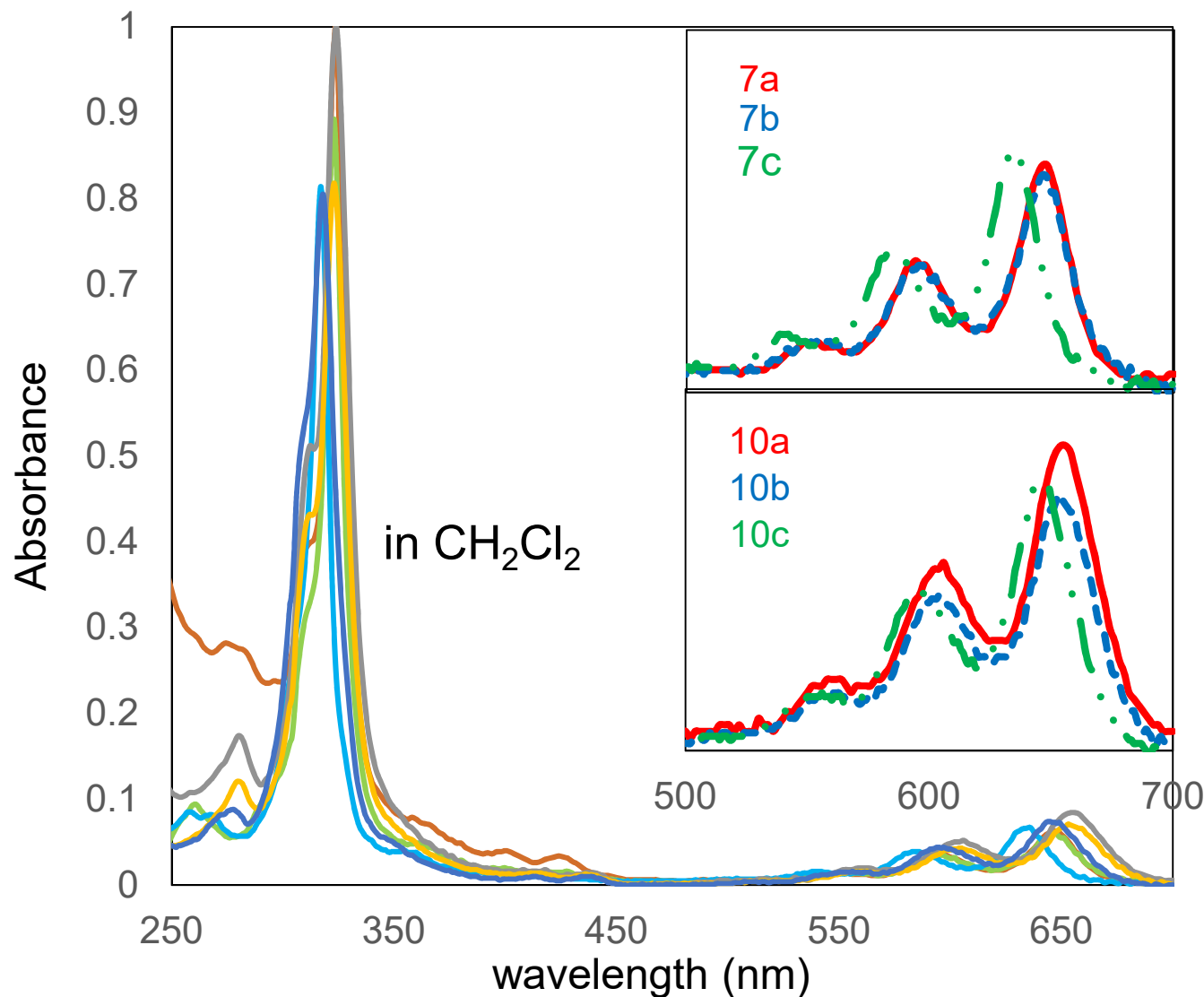


K. Ogino et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, 81, 530.

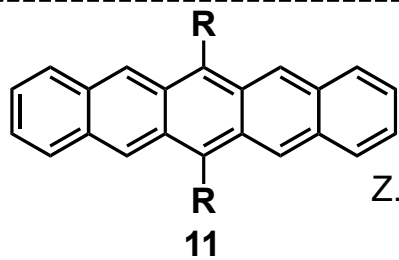
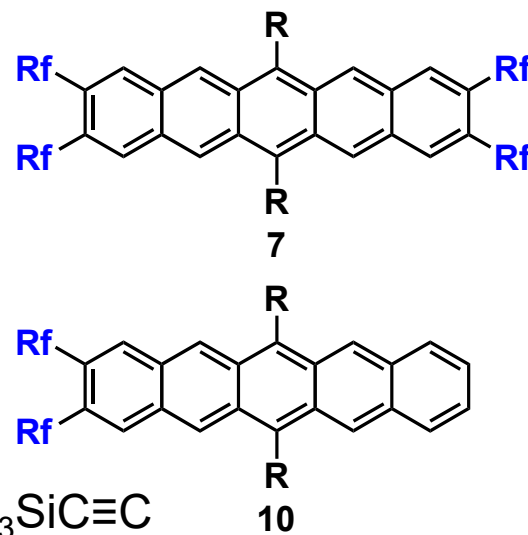


T. Yamazaki et al. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, 15, 2522.

光吸收特性



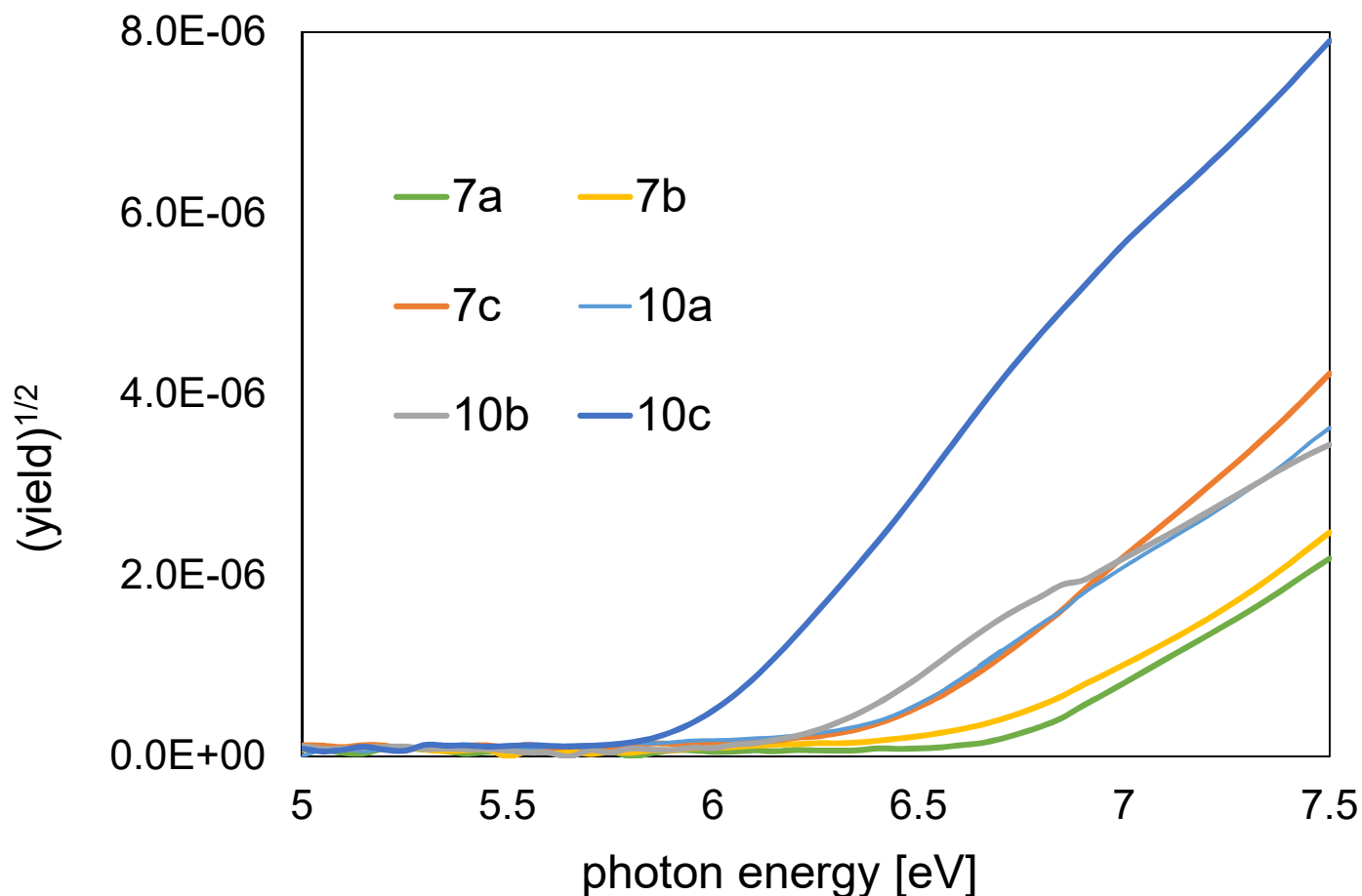
	λ_{\max} (nm)
7a (C ₆ F ₁₃)	647,594
7b (C ₄ F ₉)	647,596
7c (CF ₃)	635,586
10a (C ₆ F ₁₃)	655,606
10b (C ₄ F ₉)	653,605
10c (CF ₃)	644,595



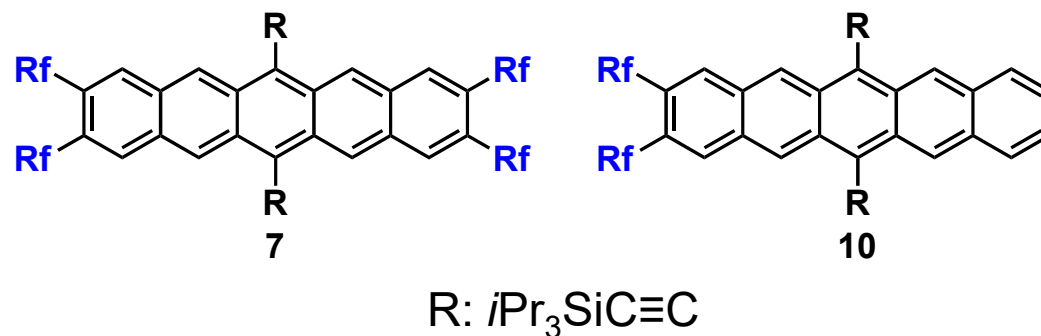
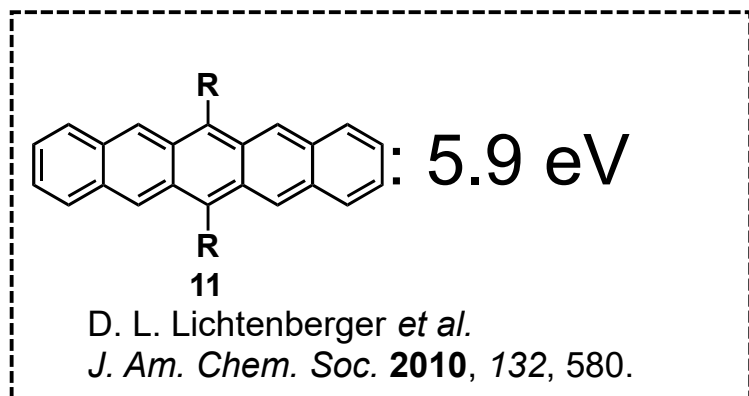
$\lambda_{\max} = 667, 649 \text{ nm}$ (o-DCB)

Z. Bao et al. *Macromolecules* **2008**, *41*, 6977.

イオン化ポテンシャル



	<i>IP</i> (eV)
7a (C ₆ F ₁₃)	6.7
7b (C ₄ F ₉)	6.6
7c (CF ₃)	6.4
10a (C ₆ F ₁₃)	6.3
10b (C ₄ F ₉)	6.2
10c (CF ₃)	6.0



従来技術とその問題点

- 導入できるフッ素置換基やRf基の制限
特殊なフッ素化原料の使用
多段階合成
導入できるRf基の数・位置に制限
- フッ素化されたペンタセンの安定性が低い
大気下、溶液中で数時間程度で分解

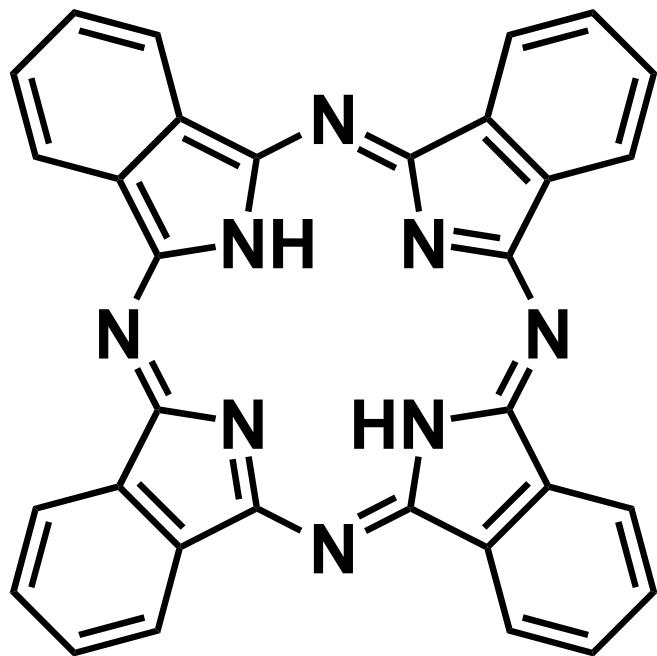
新技術の特徴・従来技術との比較

- 様々な鎖長の**Rf基**を導入したペンタセン誘導体を、市販原料から短工程で合成可能
- 多数の**Rf基**を導入可能
- **Rf化ペンタセン**の**安定性**や**電子受容性**を向上
- 電子輸送材料を始めとした、有機電子デバイスの半導体材料への利用が期待

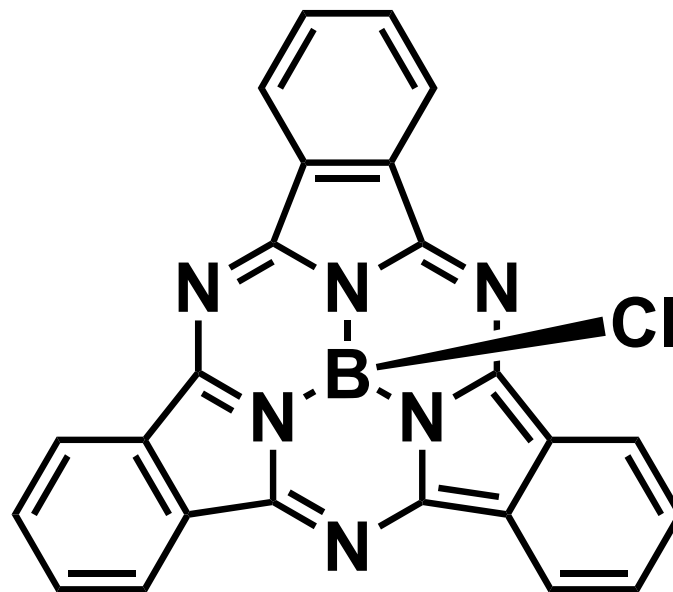
実用化に向けた課題

- ペルフルオロアルキルヨージド (RfI) の調達コスト
 → 大量合成のネックとなる可能性
 例: $C_8F_{17}I$... 25 g で 1 万円程度
- Rf基の増加に伴って耐熱性や結晶性が低下
 → 有機半導体薄膜形成が困難
 Rf基の構造、導入位置、数の再検討の必要
- ペンタセン合成の最終段階が低収率 (~10%)
 ← 既知のフッ素化ペンタセンでも見られた問題
 還元剤などの反応条件の再検討が必要

フタロシアニン、サブフタロシアニン



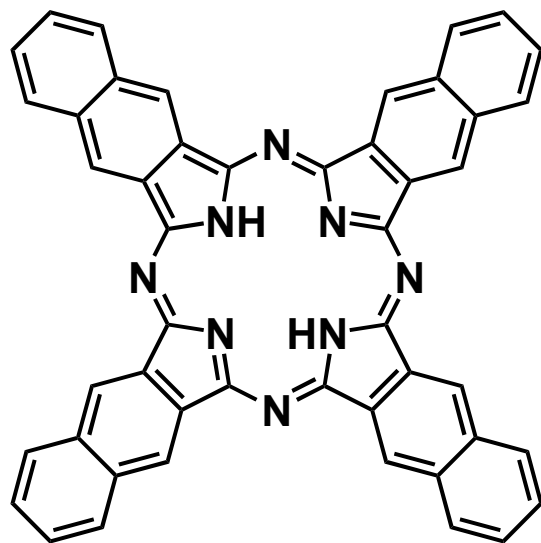
フタロシアニン (Pc)



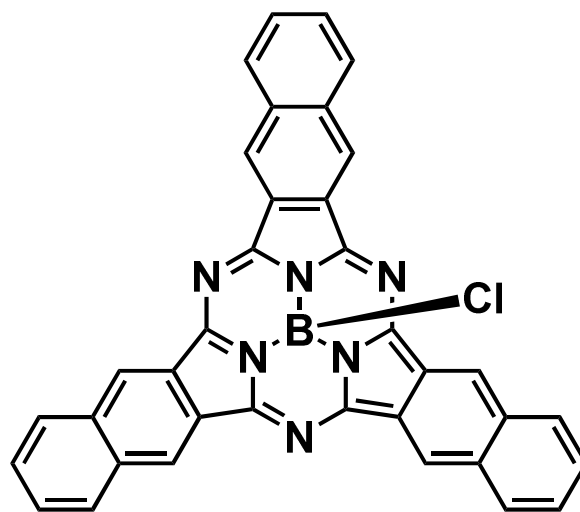
サブフタロシアニン (SubPc)

用途：有機FET、有機EL素子、光線力学療法、有機太陽電池

ナフトロシアニン



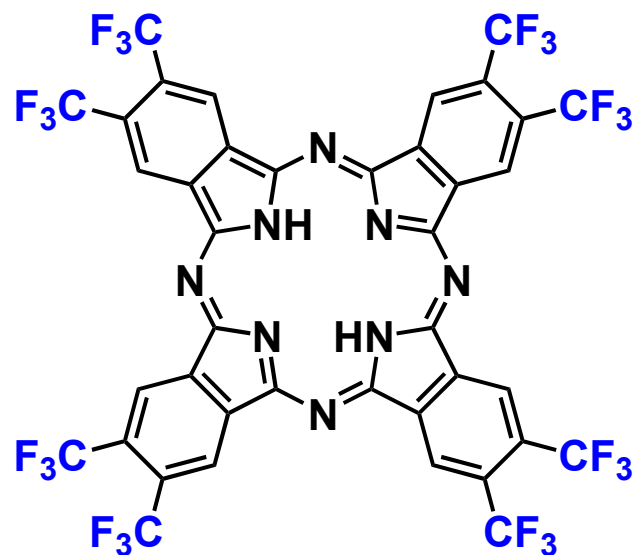
ナフトロシアニン
(Nc)



サブナフトロシアニン
(SubNc)

- ・吸収/発光の長波長化
- ・電子移動度の向上

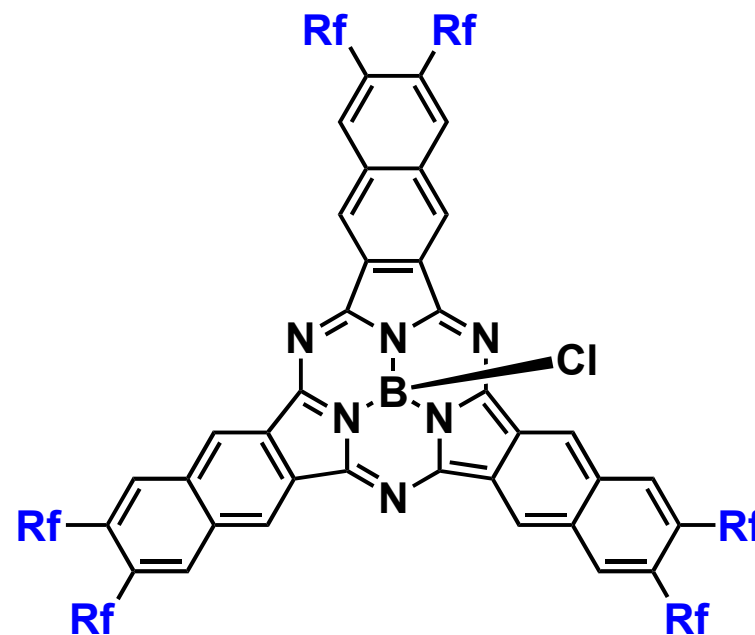
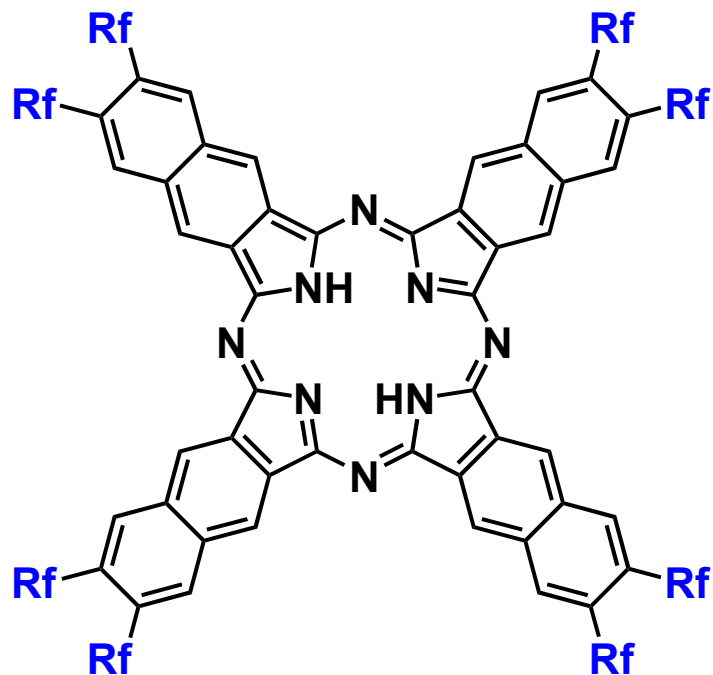
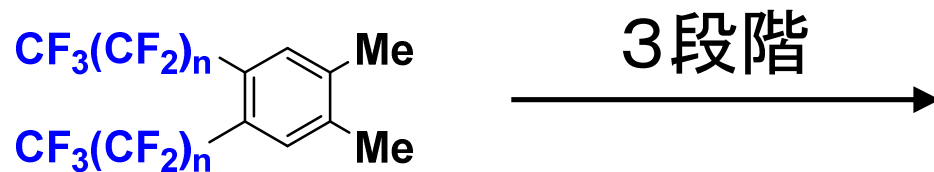
- ・低酸化耐性
- ・難溶性



溶解性、光耐久性、
電子受容性の向上

M. Hanack *et al.*, *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 351-363.

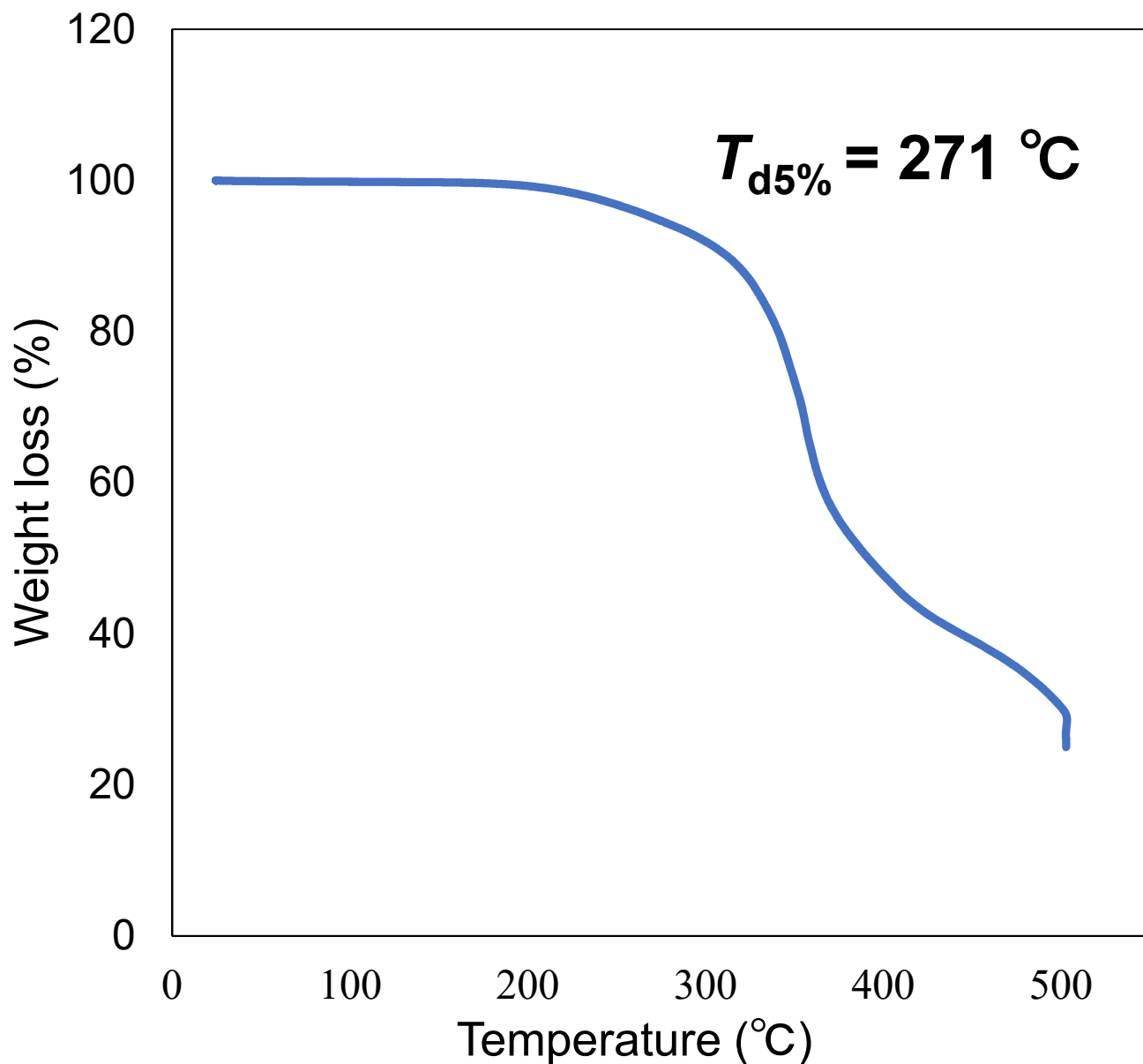
本発明の内容



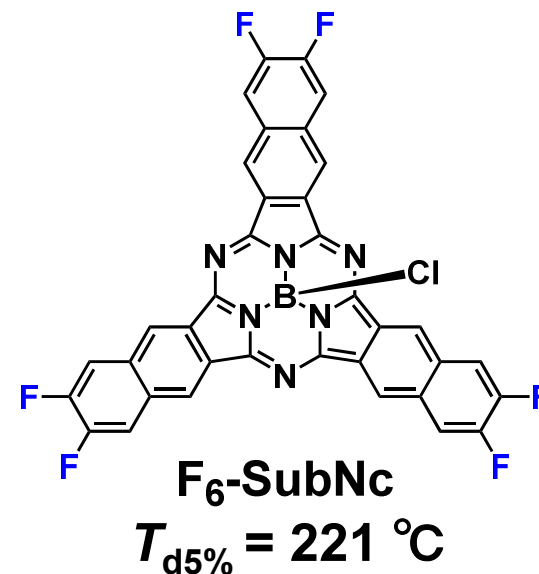
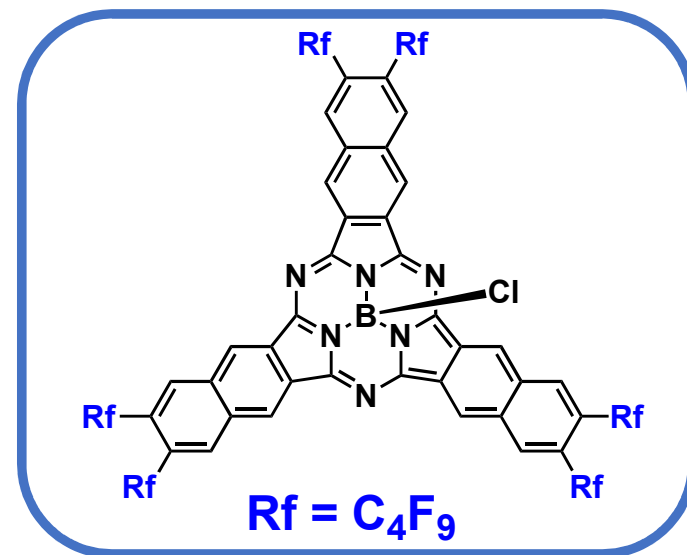
ペルフルオロアルキル化ナフタロシアニン、サブナフタロシアニン

・化学安定性 ・耐熱性 ・電子受容性

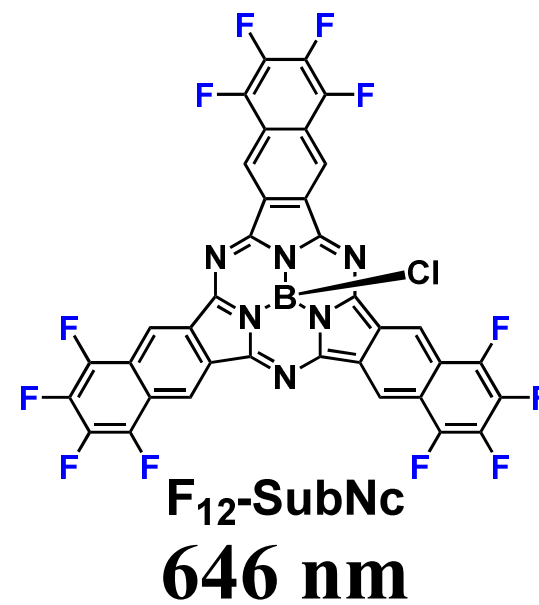
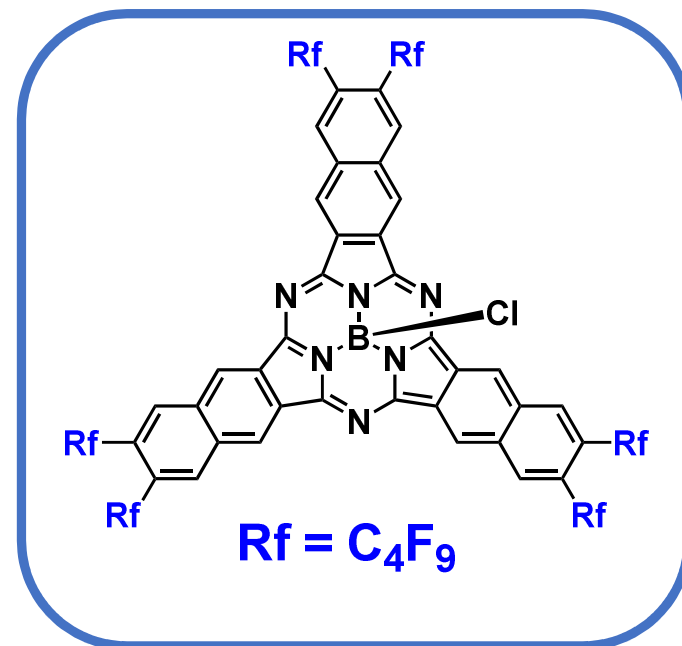
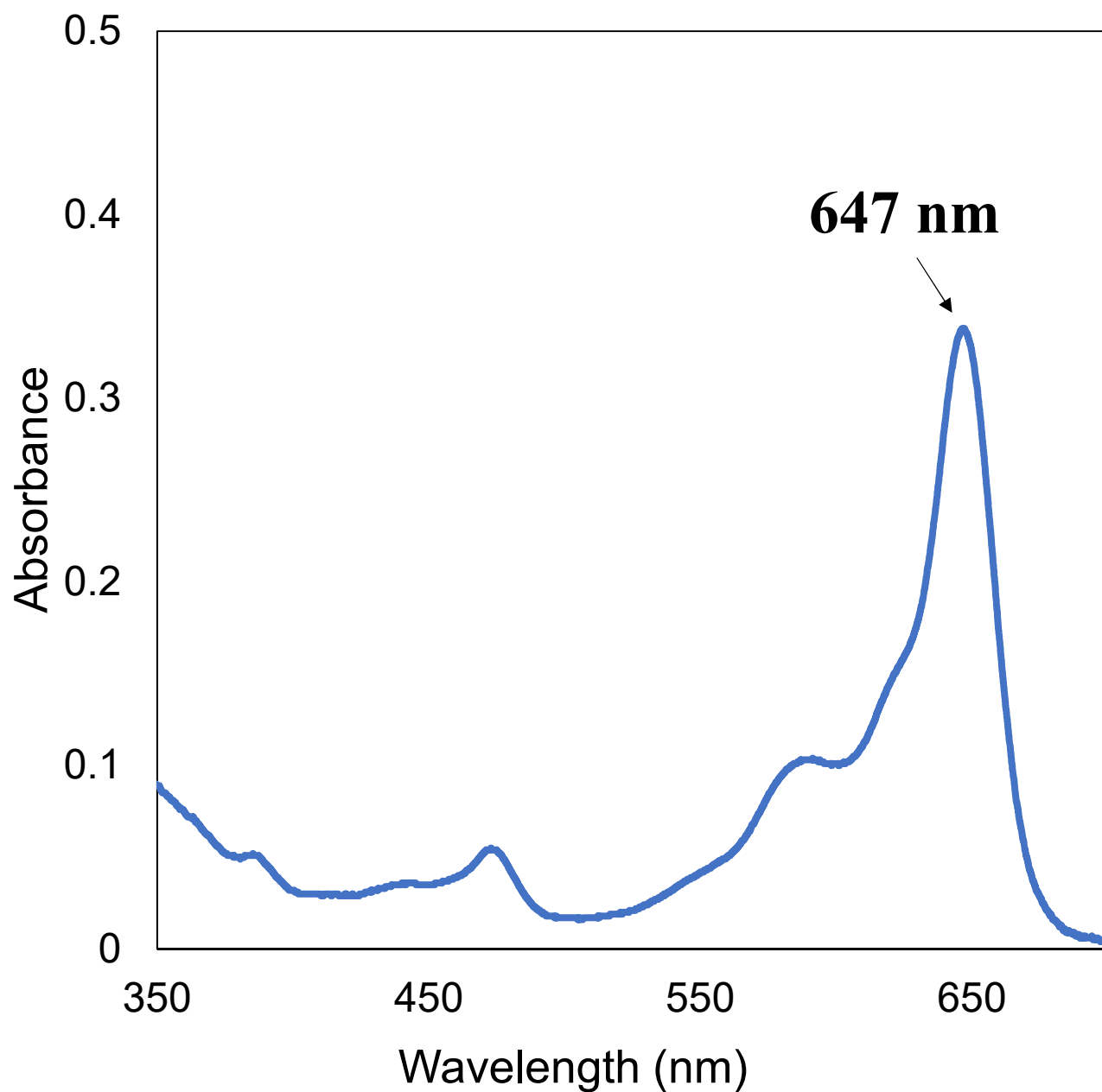
熱安定性



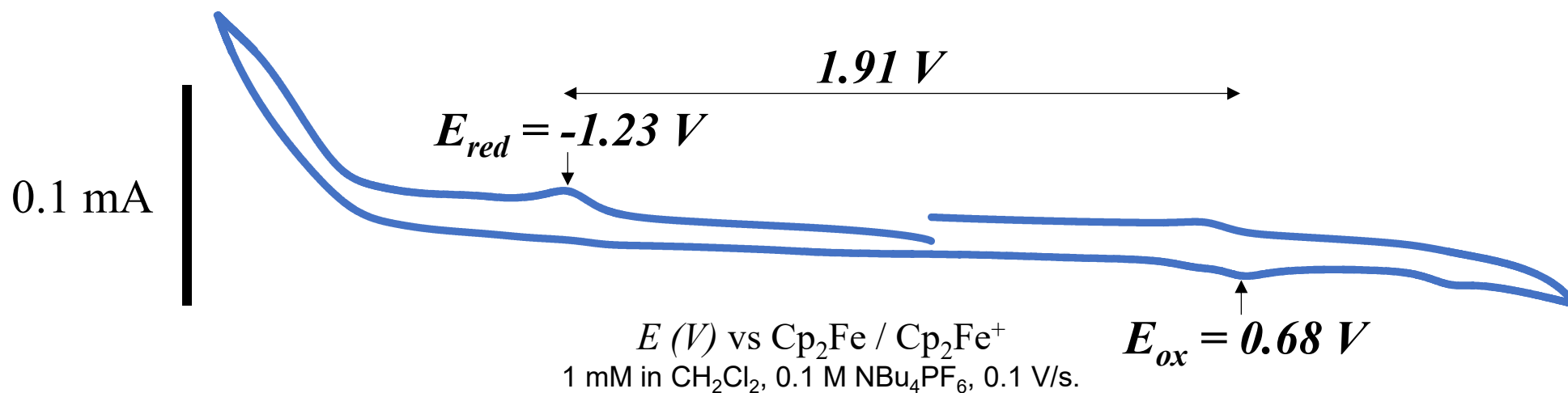
$T_{d5\%}$ by TGA under Ar with a heating rate of 10 °C/min



UV/visスペクトル



電子受容性



	$E_{ox} (V)$	$E_{red} (V)$	$E_g^{opt} (eV)$
<p>(Rf = C_4F_9)</p>	0.68	-1.23	1.89
<p>F₁₂-SubNc</p>	0.62	-1.21	1.89

従来技術とその問題点

- フッ素置換基やRf基の種類、数、位置に制限
特殊なフッ素化原料の使用
多段階合成
- 耐熱性などの安定性が不十分

新技術の特徴・従来技術との比較

- 様々な**Rf基**を導入したナフタロシアニン及びサブナフタロシアニンを、市販原料から短工程で合成可能
- 多数の**Rf基**を導入可能



電子輸送材料や太陽電池などの、有機半導体材料への利用が期待

実用化に向けた課題

- ペルフルオロアルキルヨージドのコスト
- 有機溶媒への溶解性の低下
- ナフトロシアニン合成が低収率
反応条件の再検討が必要

企業への期待

- 有機フッ素化合物の大量合成技術を持つ、企業との共同研究を希望。
- 有機半導体材料の成膜化と物性測定 of 技術を持つ、企業との共同研究を希望。

本技術に関する知的財産権

- ・ 発明の名称 :
含フッ素多環芳香族化合物、有機薄膜トランジスタ、太陽電池、電子写真感光体及び有機発光素子の製造方法
- ・ 出願番号 : 特願2018-174910
- ・ 出願人 : 茨城大学
- ・ 発明者 : 吾郷友宏、鈴木晟眞、菅野康徳、福元博基、久保田俊夫

お問い合わせ先

茨城大学

研究・産学官連携機構（日立オフィス）

知財担当

TEL: 0294-38-7281

e-mail: chizai-cd@ml.ibaraki.ac.jp