

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-254818

(P2013-254818A)

(43) 公開日 平成25年12月19日(2013.12.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 51/30 (2006.01)	HO 1 L 29/28 2 5 O G	4 C O 7 1
HO 1 L 51/05 (2006.01)	HO 1 L 29/28 1 O O A	4 J O 3 2
HO 1 L 29/786 (2006.01)	HO 1 L 29/78 6 1 8 B	5 F 1 1 0
CO 7 D 495/04 (2006.01)	HO 1 L 29/28 2 5 O H	
CO 8 G 61/12 (2006.01)	CO 7 D 495/04 1 O 1	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-128894 (P2012-128894)
 (22) 出願日 平成24年6月6日(2012.6.6)

(出願人による申告)平成22年度 独立行政法人科学技術振興機構 産学イノベーション加速事業「戦略的イノベーション創出推進」 産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

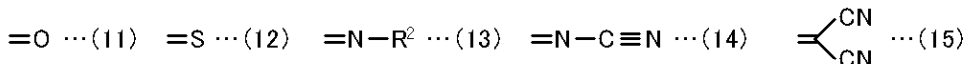
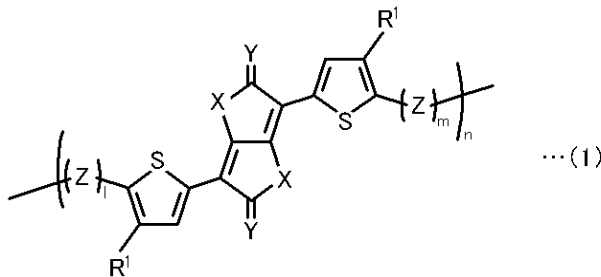
(71) 出願人 504136568
 国立大学法人広島大学
 広島県東広島市鏡山1丁目3番2号
 (74) 代理人 100095407
 弁理士 木村 満
 (74) 代理人 100138955
 弁理士 末次 涉
 (74) 代理人 100109449
 弁理士 毛受 隆典
 (72) 発明者 尾坂 格
 広島県東広島市鏡山一丁目4番1号 国立大学法人広島大学大学院工学研究院内
 (72) 発明者 瀧宮 和男
 広島県東広島市鏡山一丁目4番1号 国立大学法人広島大学大学院工学研究院内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機半導体材料及び有機半導体材料用中間体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 キャリヤ移動度の良好な有機半導体材料を提供する。

【解決手段】 有機半導体材料は、式1で表される。式1中、R¹は水素、アルキル基又はアルキル基の末端に官能基を有する置換基、Xは酸素、硫黄又はセレン、Yは式11~15で表される基のいずれか、Zは芳香環、l及びmは0以上の整数、nは正の実数を表す。また、式13中、R²はアルキル基を表す。有機半導体材料は、チエノチオフェンジオン等のユニットを備えており、このユニットは電子欠損性(アクセプター性)の縮合環であり、良好な電子移動度及びホール移動度を示す。

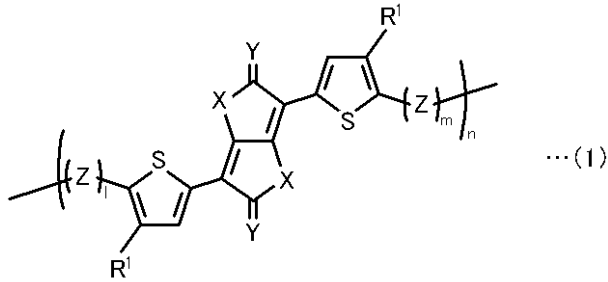


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 1 で表される、
ことを特徴とする有機半導体材料。

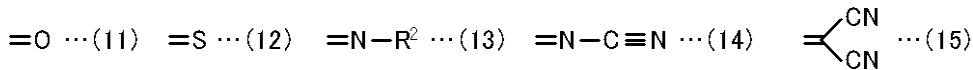
【化 1】



10

(式 1 中、 R^1 は水素、アルキル基又はアルキル基の末端に官能基を有する置換基、 X は酸素、硫黄又はセレン、 Y は式 1-1 ~ 1-5 で表される基のいずれか、 Z は芳香環、 l 及び m は 0 以上の整数、 n は正の実数を表す。)

【化 2】



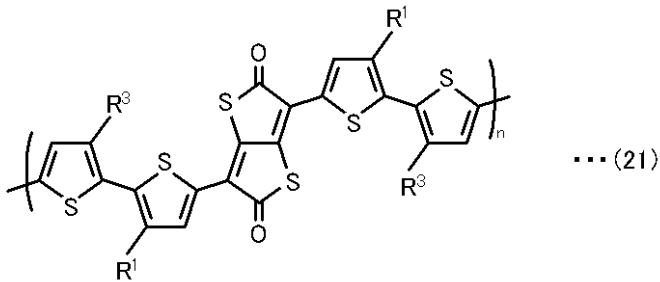
20

(式 1-3 中、 R^2 はアルキル基を表す。)

【請求項 2】

式 2-1 で表される、
ことを特徴とする請求項 1 に記載の有機半導体材料。

【化 3】



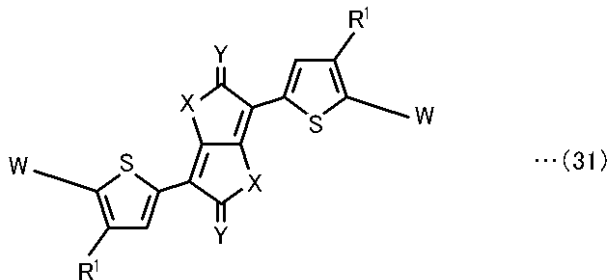
30

(式 2-1 中、 R^1 及び n は上記式 1 と同義であり、 R^3 は、 R^1 が水素以外の置換基のとき水素であり、 R^1 が水素のときアルキル基又はアルキル基の末端に官能基を有する置換基である。)

【請求項 3】

式 3-1 で表される、
ことを特徴とする有機半導体材料用中間体。

【化 4】



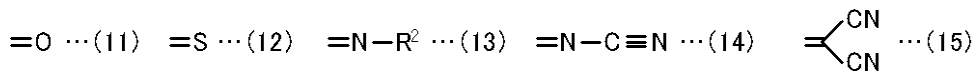
40

(式 3-1 中、 W は水素、ハロゲン、ホウ酸、ホウ酸エステル、トリアルキルスズ、ハロゲン化亜鉛又はハロゲン化マグネシウム、 R^1 は水素、アルキル基又はアルキル基の末端に

50

官能基を有する置換基、Xは酸素、硫黄又はセレン、Yは式11~15で表される基のいずれかを表す。)

【化5】



(式13中、R²はアルキル基を表す。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機半導体材料及び有機半導体材料用中間体に関する。

【背景技術】

【0002】

有機半導体は無機半導体に比べてキャリア移動度で劣るものの、無機半導体にはない特徴を持っている。有機半導体の特徴として、軽い、薄い、柔軟性がある、印刷法やスピンコート法等のウェットプロセスによる簡便な方法を利用できる、大面積化が容易である、などが挙げられる。このような特性から、有機半導体材料の研究が盛んに行われている。

【0003】

チエノチオフェンジオンは、電子欠損性(アクセプター性)の縮合環であるため、ドナー・アクセプター型骨格を有する半導体ポリマー、すなわちn型半導体ポリマー、両極性半導体ポリマー、或いはp型半導体ポリマーのユニットとして有用視されている。チエノチオフェンジオンやその類似構造の骨格を有する有機半導体材料として、例えば、非特許文献1、2などが挙げられる。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献1】Shiyan Chen, Altan Bolag, Jun-ichi Nishida, and Yoshiro Yamashita; "n-Type Field-effect Transistors Based on Thieno[3,2-b]thiophene-2,5-dione and the Bis(dicyanomethylene) Derivatives"; Chemistry Letters 2011, 40, 998-1000

【非特許文献2】Yuning Li, Prashant Sonar, Samarendra P. Singh, Mui Siang soh, Martin van Meurs, and Jozel Tan; "Annealing-Free high-Mobility Diketopyrrolopyrrole-Quaterthiophene Copolymer for Solution-Processed Organic Thin Film Transistors"; Journal of the American Chemical Society 2011, 133, 2198-2204

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

有機半導体材料には、ホール移動度或いは電子移動度のキャリア移動度が良好であることが要求され、更なるキャリア移動度の向上が望まれている。

【0006】

本発明は上記事項に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、キャリア移動度の良好な有機半導体材料及び有機半導体材料用中間体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の第1の観点に係る有機半導体材料は、式1で表される、ことを特徴とする。

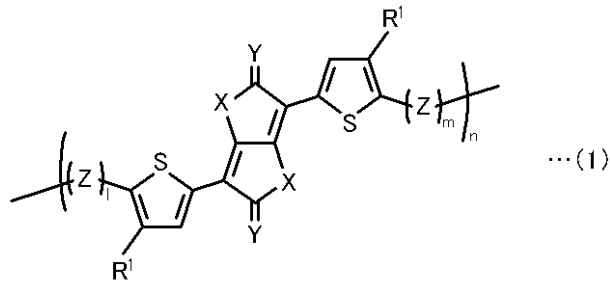
10

20

30

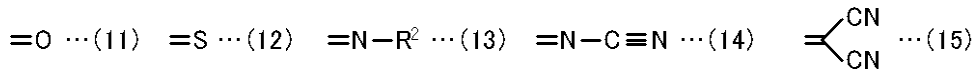
40

【化 1】



(式 1 中、 R^1 は水素、アルキル基又はアルキル基の末端に官能基を有する置換基、 X は酸素、硫黄又はセレン、 Y は式 1 1 ~ 1 5 で表される基のいずれか、 Z は芳香環、 l 及び m は 0 以上の整数、 n は正の実数を表す。)

【化 2】

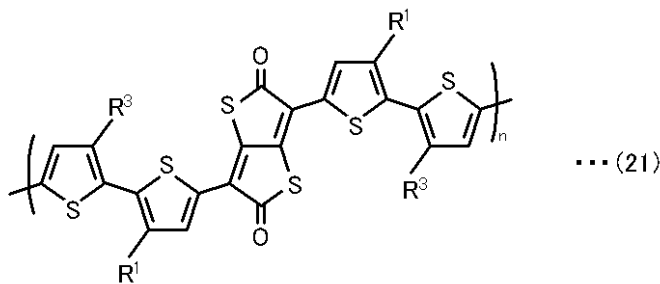


(式 1 3 中、 R^2 はアルキル基を表す。)

【0008】

また、式 2 1 で表されることが好ましい。

【化 3】

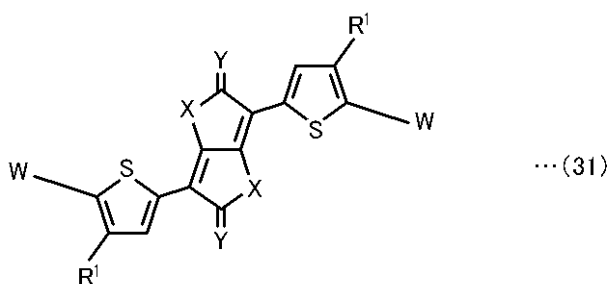


(式 2 1 中、 R^1 及び n は上記式 1 と同義であり、 R^3 は、 R^1 が水素以外の置換基のとき水素であり、 R^1 が水素のときアルキル基又はアルキル基の末端に官能基を有する置換基である。)

【0009】

本発明の第 2 の観点に係る有機半導体材料用中間体は、
式 3 1 で表される、
ことを特徴とする。

【化 4】



(式 3 1 中、 W は水素、ハロゲン、ホウ酸、ホウ酸エステル、トリアルキルスズ、ハロゲン化亜鉛又はハロゲン化マグネシウム、 R^1 は水素、アルキル基又はアルキル基の末端に官能基を有する置換基、 X は酸素、硫黄又はセレン、 Y は式 1 1 ~ 1 5 で表される基のいずれかを表す。)

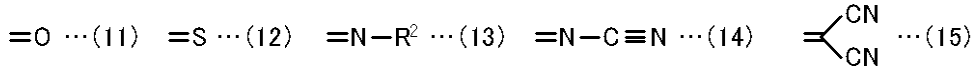
10

20

30

40

【化 5】



(式 13 中、 R^2 はアルキル基を表す。)

【発明の効果】

【0010】

本発明に係る有機半導体材料は、チエノチオフェンジオン等のユニットを備えており、このユニットは電子欠損性（アクセプター性）の縮合環であり、良好な電子移動度及びホール移動度を示す。また、有機半導体材料は、上記のユニットにチオフェン環が結合していること、また結合したチオフェン環が可溶性基としてアルキル基又はアルキル基の末端に官能基を有する置換基を有する場合、可溶性基は上記のユニットと離れた側に結合していることから、立体障害が緩和される。これにより、有機半導体材料の平面性が保たれるので、有機半導体材料を用いて有機半導体層を形成した際の結晶性が高まり、良好なキャリア移動度を示す。

10

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図 1】実施例で作製したボトムゲート・トップコンタクト型のトランジスタ素子の構造を示す断面図である。

【図 2】トランジスタ素子 P1B の伝達特性を示すグラフ（図 2（A））、出力特性を示すグラフ（図 2（B））である。

20

【図 3】実施例で作製したトップゲート・ボトムコンタクト型のトランジスタ素子の構造を示す断面図である。

【図 4】トランジスタ素子 P1T の伝達特性を示すグラフ（図 4（A））、出力特性を示すグラフ（図 4（B））である。

【図 5】トランジスタ素子 P1T の伝達特性を示すグラフ（図 5（A））、出力特性を示すグラフ（図 5（B））である。

【図 6】トランジスタ素子 P2B の伝達特性を示すグラフ（図 6（A））、出力特性を示すグラフ（図 6（B））である。

【図 7】トランジスタ素子 P2T の伝達特性を示すグラフ（図 7（A））、出力特性を示すグラフ（図 7（B））である。

30

【図 8】トランジスタ素子 P2T の伝達特性を示すグラフ（図 8（A））、出力特性を示すグラフ（図 8（B））である。

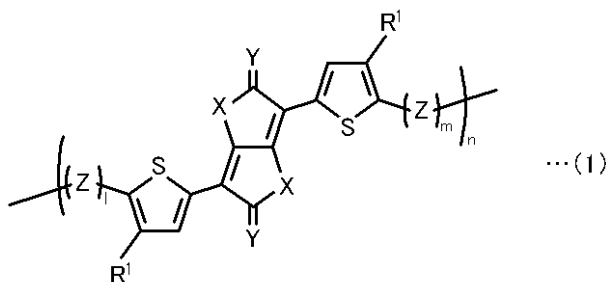
【発明を実施するための形態】

【0012】

(有機半導体材料)

本実施の形態に係る有機半導体材料は、式 1 で表される。

【化 6】



40

【0013】

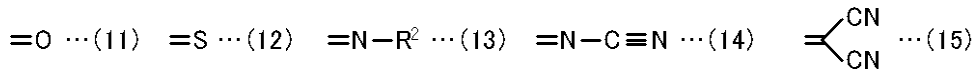
式 1 中、X は酸素、硫黄又はセレンである。

【0014】

また、式 1 中、Y は式 11 ~ 15 で表される基のいずれかである。

50

【化7】



【0015】

また、式1中、 R^1 は水素、アルキル基又はアルキル基の末端に官能基を有する置換基であり、好ましくはアルキル基である。アルキル基は分岐していても分岐していなくてもよい。アルキル基により、式1で表される有機半導体材料は、有機溶媒へ可溶性が高まる。このため、有機半導体材料を有機溶媒に溶解させてスピンコート法等のウエットプロセスを利用し、有機半導体層の形成を容易に行える。

10

【0016】

また、式1中、Zは芳香環である。芳香環として複素芳香環であることが好ましく、複素芳香族五員環であることがより好ましい。複素芳香族五員環として、チオフェン、セレンフェンなどのカルコゲノフェンが挙げられる。また、l及びmは0以上の整数を表す。複素芳香族五員環は、 R^1 がアルキル基又はアルキル基の末端に官能基を有する置換基の場合、上記置換基による立体障害を緩和する機能を果たすものであり、1つ以上結合していることが好ましい。また、複素芳香族五員環は、 R^1 が水素の場合、式1で表される有機半導体材料の有機溶媒への可溶性を高めるため、置換基を有することが好ましく、置換基としてはアルキル基又はアルキル基の末端に官能基を有する置換基が好ましい。

20

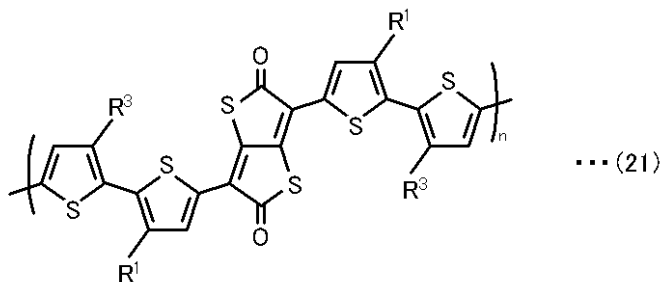
【0017】

また、式1中、nは正の実数を表し、式1で表される化合物が低分子化合物、高分子化合物のいずれであってもよい。

【0018】

上記式1で表される有機半導体材料として、例えば、式21で表される化合物が挙げられる。式21中、 R^1 およびnは、式1と同義であり、 R^3 は、 R^1 が水素以外の置換基のとき水素であり、 R^1 が水素のときアルキル基又はアルキル基の末端に官能基を有する置換基である。

【化8】



30

【0019】

有機半導体材料は、チエノチオフェンジオン等のユニットを備えており、このユニットは電子欠損性（アクセプター性）の縮合環である。このため、有機半導体材料は、ドナー・アクセプター型の骨格を有する半導体であり、良好な電子移動度及びホール移動度を示し、n型半導体（電子輸送性半導体）、両極性半導体（アンビポーラー性半導体）、或いはp型半導体（ホール輸送性半導体）として有用である。

40

【0020】

また、上記のユニットにチオフェン環が結合していること、またチオフェン環にアルキル基などの置換基を有する場合、置換基は上記のユニットと離れた側に結合していること、また、更にはアルキル基を有するチオフェン環に複素芳香族五員環などの芳香環が結合していることから、立体障害が緩和される。このため、有機半導体材料の平面性が保たれ、有機半導体材料を用いて有機半導体層を形成した際の結晶性が高くなり、良好なキャリア移動度を示すことになる。

【0021】

50

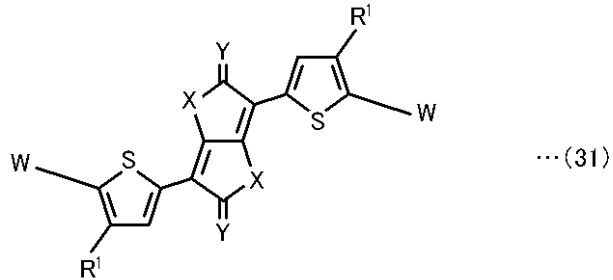
したがって、この有機半導体材料を用いて、薄膜有機トランジスタや薄膜太陽電池等への応用が可能である。

【0022】

(有機半導体材料用中間体)

本実施の形態に係る有機半導体材料用中間体は、式31で表される。

【化9】



10

【0023】

式31中、Wは、水素、塩素、臭素等のハロゲン、ホウ酸、ホウ酸エステル、トリアルキルスズ、ハロゲン化亜鉛、ハロゲン化マグネシウムのいずれかを表す。また、X、Y及びR¹は、上述した式1と同義である。

【0024】

有機半導体材料用中間体は両端にハロゲン等を備えているため、カップリング反応等を応用して重合させることで、式1で表される有機半導体材料を容易に合成することが可能になる。

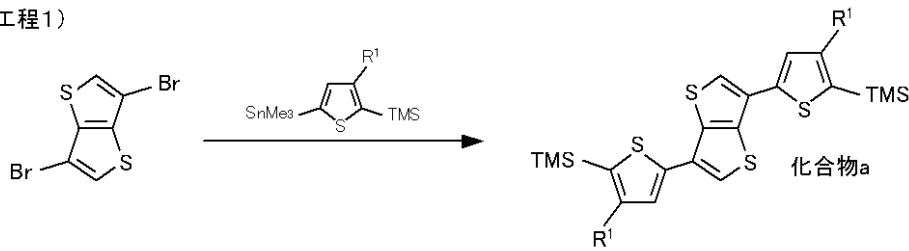
20

【0025】

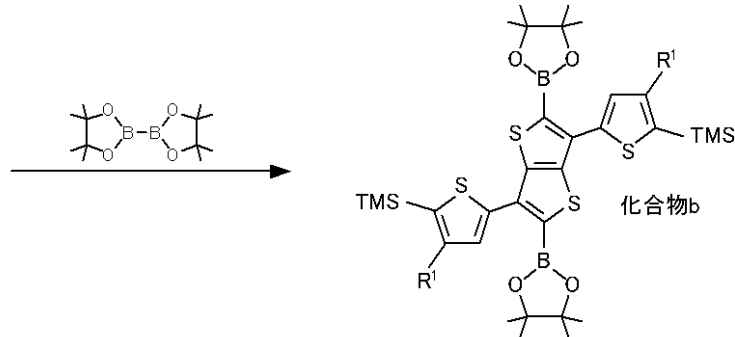
上述した有機半導体材料並びに有機半導体材料用中間体は、例えば、下記反応式に示すように、工程1～工程5を経由して合成することができる。

【化10】

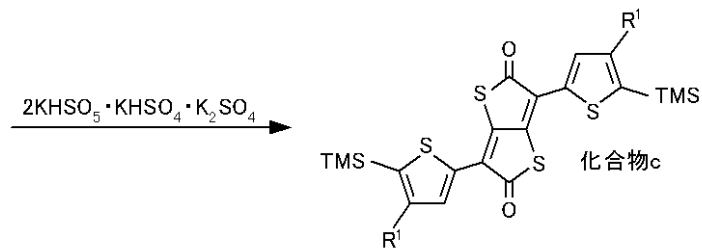
(工程1)



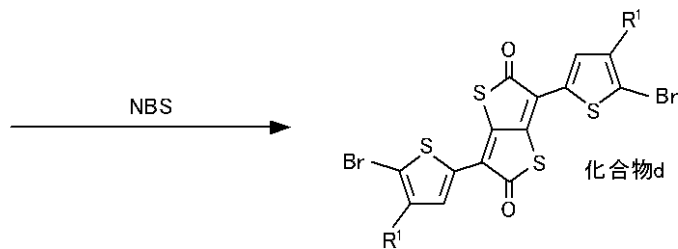
(工程2)



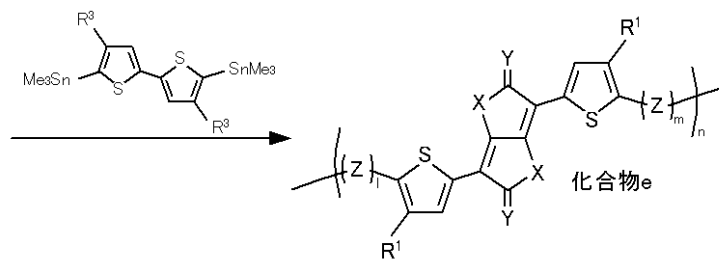
(工程3)



(工程4)



(工程5)



【0026】

まず、上記の工程1の反応式にて示すように、3,6-ジブロモチエノチオフェン等のジハロゲノチエノチオフェンと2-トリメチルスタニル-4-アルキル-5-トリメチルシリルチオフェン等のアルキル基を有するカルコゲノフェンとを反応させる。チエノチオフェンのハロゲンがアルキル基を有するチオフェンに置換され、化合物aが合成される。

【0027】

続いて、上記の工程2の反応式にて示すように、化合物aとビス(ピナコラト)ジボロンやビス(ネオペンチルグリコラト)ジボロン、ビス(ヘキシレングリコラト)ジボロン、ビス(カテコラト)ジボロンなどのジボロン酸エステルとを反応させる。チエノチオフェンの2位及び5位に位置する炭素と水素との結合が切断され、同位置にボロン酸エステ

10

20

30

40

50

ル基が結合し、化合物 b が合成される。なお、ジボロン酸エステルとの反応では、C H 活性化触媒を添加して行うとよい。

【 0 0 2 8 】

続いて、上記の工程 3 の反応式にて示すように、化合物 b と $2 \text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 等の酸化剤との反応により、化合物 b のチエノチオフェンの 2 位及び 5 位に結合したボロン酸エステルを酸化させる。これにより、チエノチオフェンの 2 位及び 5 位にカルボニル基が結合した化合物 c が得られる。

【 0 0 2 9 】

続いて、N - ブロモスクシンイミド (N - B r o m o s u c c i n i m i d e : N B S) 等のハロゲン化剤でハロゲン化を行う。トリメチルシリル (T M S) 基をハロゲンに置換し、化合物 d (有機半導体材料用中間体) を合成する。なお、式 3 1 において、W が臭素以外の他のハロゲン、水素、ホウ酸、ホウ酸エステル、ハロゲン化亜鉛、ハロゲン化マグネシウムである有機半導体材料用中間体を得る場合、公知の手法により化合物 c の T M S 基或いは化合物 d の臭素を他の基に置換すること、或いは置換された水素をさらに置換することで合成し得る。

10

【 0 0 3 0 】

続いて、得られた有機半導体材料用中間体と 5 , 5 - ビス (トリメチルスタニル) - 2 , 2 - ピチオフェンなどの置換基を有するカルコゲノフェンとを反応させる。これにより、化合物 e (有機半導体材料) を重合して得ることができる。

【 0 0 3 1 】

なお、式 1 において X がセレンである有機半導体を得る場合、上記の工程 1 において、ジハロゲノチエノチオフェンの代わりにジハロゲノセレノロセレノフェンを用いることで合成し得る。

20

【 0 0 3 2 】

また、式 1 において X が酸素である有機半導体を得る場合、「Gerald Pittenden, Neil A. Pegg and Ronald W. Kenyon; Synthesis of Grevillins, Novel Pyrandione Pigments of Fungi. Biogenetic Interrelationships between Grevillins, Pulvinic Acids, Terphenylquinones and Xylerythrins; Journal of Chemical Society PERKIN TRANS, 1, 1991」に開示の手法を応用し、上記の工程 3 における化合物 c に相当する化合物を得て、上記の工程 4、工程 5 を行うことで合成し得る。

30

【 0 0 3 3 】

また、式 1 において Y が式 1 2 ~ 1 5 で表される有機半導体材料を合成する場合、工程 3 以降において、チエノチオフェンの 2 位及び 5 位に結合しているカルボニル基を公知の手法によって式 1 2 ~ 1 5 で表される基へと官能基化を行うことで合成できる。

【 実施例 】

【 0 0 3 4 】

以下、実施例に基づき、有機半導体材料の合成、有機半導体材料を用いた有機薄膜トランジスタの特性について説明する。

【 0 0 3 5 】

(化合物 1 の合成)

窒素雰囲気下、三口フラスコに 3 , 6 - ジブロモチエノ [3 , 2 - b] チオフェン (2 . 5 4 g , 8 . 5 2 m m o l)、2 - トリメチルスタニル - 4 - (2 - オクチルドデシル) - 5 - トリメチルシリルチオフェン (1 2 . 8 g , 2 1 . 3 m m o l)、Pd (P P h ₃) ₄ (0 . 3 9 g , 0 . 3 4 m m o l)、N , N - ジメチルホルムアミド (D M F) (1 2 0 m L) を加えて、1 0 0 で 1 2 時間攪拌した。

40

室温まで冷却した後、反応溶液をフッ化カリウム溶液に注ぎ、さらにクロロホルムを 1 0 0 m L 加えた。

抽出したクロロホルム溶液を水 1 0 0 m L で 3 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。

クロロホルムを減圧除去した後、ヘキサンを移動相とするシリカゲルカラムクロマトグ

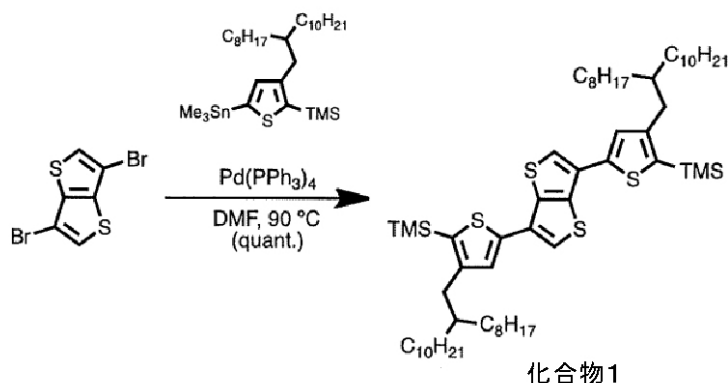
50

ラフィーにて分離精製し、化合物 1 (9 . 4 2 g) を黄色液体として得た。

【 0 0 3 6 】

上記の反応式を以下に示す。

【 化 1 1 】



10

【 0 0 3 7 】

得られた化合物 1 の測定結果を以下に記す。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): (ppm) 7.51 (s, 2 H), 7.30 (s, 2 H), 2.61 (d, 4H, $J=7.30$), 1.71 (m, 2H), 1.26 (m, 64H), 0.87(m, 12H), 0.38 (m, 18 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): (ppm) 150.60, 140.47, 137.44, 133.11, 128.71, 127.66, 121.49, 39.39 ~ 0.66

20

【 0 0 3 8 】

(化合物 2 の合成)

窒素雰囲気下、三口フラスコに化合物 1 (4 . 0 g , 3 . 9 mmol)、ビス(ピナコラト)ジボロン(2 . 2 g , 8 . 6 mmol)、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ジ- μ -メトキシジイリジウム(I) (258 mg , 0 . 39 mmol)、4,4'-ジ-tert-ブチル-2,2'-ジピリジル化合物(209 mg , 0 . 78 mmol)、およびシクロヘキサン 80 mL を入れ、遮光下にて約 6 時間還流攪拌した。

室温まで冷却後、クロロホルムを加えて、飽和食塩水で抽出した。

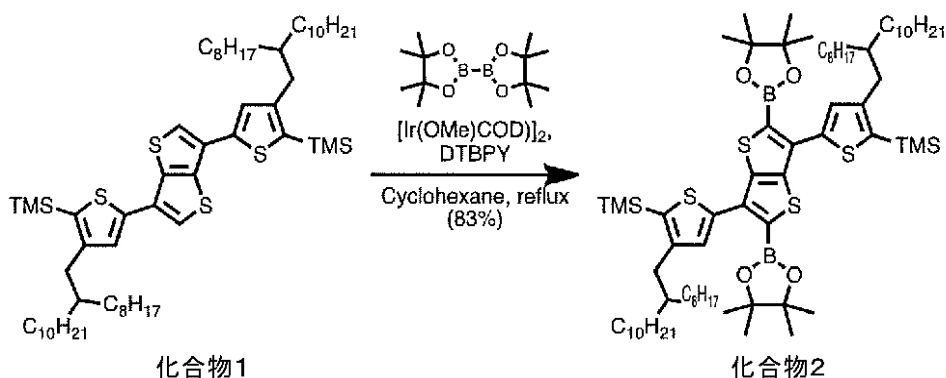
ヘキサン:ジクロロメタン(1:1)を移動相とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて分離精製し、化合物 2 (4 . 08 g) を黄色液体として得た。

30

【 0 0 3 9 】

上記の反応式を以下に示す。

【 化 1 2 】



40

【 0 0 4 0 】

得られた化合物 2 の測定結果を以下に記す。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): (ppm) 7.62 (s, 2 H), 2.60 (d, 4H, $J=9.05$), 1.36 (s, 2 4H), 1.71 (m, 2H), 1.25 (m, 64H), 0.87(m, 12H), 0.38 (m, 18 H)

【 0 0 4 1 】

50

(化合物3の合成)

窒素雰囲気下、三口フラスコに化合物2 (3.76 g, 3.0 mmol)、THF 120 mL、アセトン 50 mL、水 30 mL を入れ、遮光下にて攪拌した。さらに、Oxone (登録商標、デュポン株式会社製) (14.6 g, 24.0 mmol) を加えて、室温にて3時間攪拌した。

ヒドロサルファイトナトリウム水溶液を加えた後、クロロホルムで抽出した。

有機層を飽和食塩水および水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。

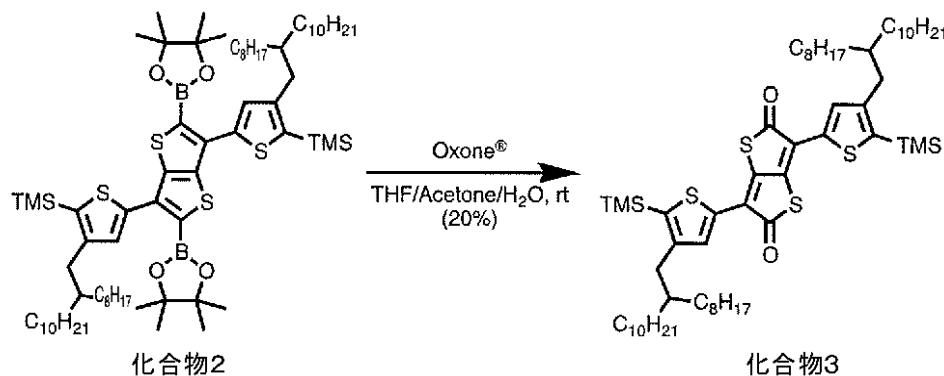
有機溶媒を除去した後、ヘキサン：ジクロロメタン (9 : 1) を移動相とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて分離精製し、化合物3 (0.64 g) を赤色固体として得た。

10

【0042】

上記の反応式を以下に示す。

【化13】



20

【0043】

得られた化合物3の測定結果を以下に記す。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 500 MHz): (ppm) 7.68 (s, 2 H), 2.60 (d, 4H, J=7.35), 1.71 (m, 2 H), 1.24 (m, 64H), 0.87 (m, 12H), 0.37 (m, 18 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃, 500 MHz): (ppm) 187.04, 150.39, 146.75, 141.05, 134.72, 132.86, 126.00, 38.85 ~ 13.70

【0044】

30

(化合物4の合成)

窒素雰囲気下、三口フラスコに化合物3 (0.45 g, 0.42 mmol)、N-ブロモスクシンイミド (NBS) (0.15 g, 0.84 mmol)、テトラヒドロフラン (THF) (50 mL) を入れ、遮光下にて12時間攪拌した。

反応液に水を加えた後、クロロホルムで抽出した。

有機層を飽和食塩水および水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。

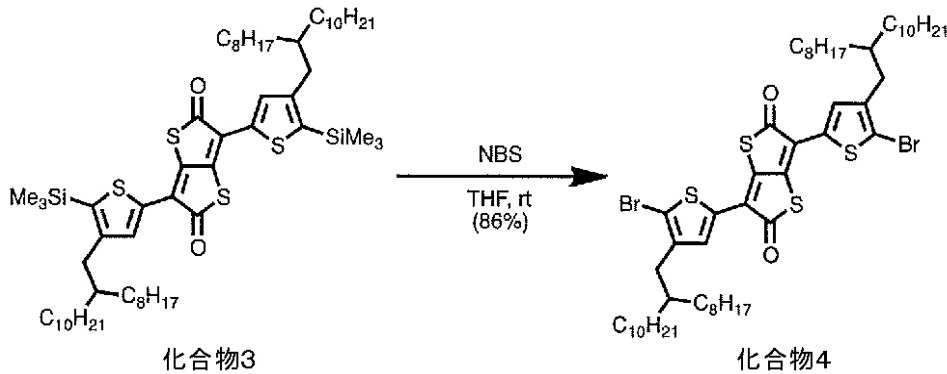
有機溶媒を除去した後、ヘキサン：ジクロロメタン (9 : 1) を移動相とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて分離精製し、化合物4 (0.38 g) を赤色固体として得た。

【0045】

40

上記の反応式を以下に示す。

【化14】



10

【0046】

得られた化合物4の測定結果を以下に記す。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): (ppm) 7.34 (s, 2 H), 2.53 (d, 4H, $J=7.15$), 1.71 (m, 2 H), 1.25 (m, 64H), 0.87 (m, 12H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): (ppm) 186,87, 146.62, 143.00, 131.67, 131.18, 125.81, 117.86, 3848 ~ 14.14

【0047】

(高分子化合物P1の合成)

化合物4(0.105 g, 0.1 mmol)、5,5'-ビス(トリメチルスタニル)-2,2'-ピチオフェン(49 mg, 0.1 mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (3.5 mg, 0.003 mmol)、トルエン(5 mL)を反応バイアルに入れて密封し、マイクロウェーブ反応装置を用いて、180 で40分間反応させた。

室温まで冷却した後、反応液を塩酸/メタノール(200 mL/5 mL)溶液に注ぎ込み、5時間攪拌した。

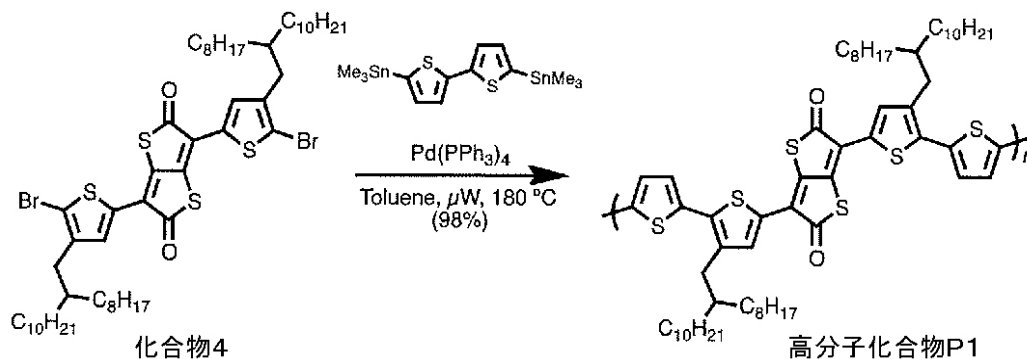
沈殿した固体をろ取り、ソックスレー抽出器を用いてメタノール、ヘキサン、クロロホルムで洗浄した後、クロロベンゼンで抽出した。

濃縮した溶液をメタノールに注ぎ込み、化合物P1(100 mg)を濃紫色の固体として得た。(数平均分子量42, 200、重量平均分子量95, 900、分散度2.3)

【0048】

上記の反応式を以下に示す。

【化15】



40

【0049】

(高分子化合物P2の合成)

上記の化合物1の合成における2-トリメチルスタニル-4-(2-オクチルドデシル)-5-トリメチルシリルチオフェンの代わりに、2-トリメチルスタニル-4-(2-デシルテトラデシル)-5-トリメチルシリルチオフェンを用いる以外、上記の化合物1の合成~化合物4の合成と同様にして化合物5を得た。

そして、化合物4の代わりに化合物5を用い、高分子化合物P1の合成と同様にして、化合物P2(108 mg)を濃紫色の固体として得た。(数平均分子量15200、重量

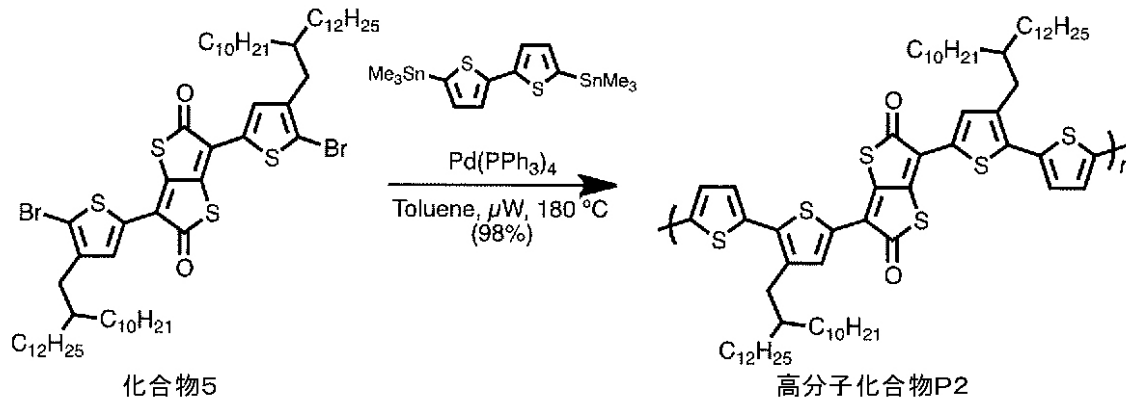
50

平均分子量 4 2 7 0 0、分散度 2 . 8)

【 0 0 5 0 】

上記の反応式を以下に示す。

【 化 1 6 】



10

【 0 0 5 1 】

(高分子化合物 P 1 を用いたボトムゲート・トップコンタクト型トランジスタ素子の評価)

図 1 に示す構造のトランジスタ素子を作製した。

まず、ゲート電極となる 200 nm 厚のシリコン酸化膜を有する高濃度にドーピングされた n - 型シリコン基板を十分洗浄した後、n - 型シリコン基板のシリコン酸化膜表面をパーフルオロデシルトリエトキシシラン (F D T S) でシラン処理した。

高分子化合物 P 1 をオルトジクロロベンゼンに溶解して 3 g / L の溶液を調製し、メンブランフィルターでろ過した後、上記表面処理した n - 型シリコン基板上にスピンコート法で約 50 nm 厚の高分子化合物 P 1 薄膜を作製した。

この薄膜を窒素雰囲気下にて、200 °C で 30 分加熱した。

高分子化合物 P 1 薄膜上に金を真空蒸着し、ソース電極及びドレイン電極を形成した。このようにして、チャンネル長 50 μm、チャンネル幅 1 . 5 mm のボトムゲート・トップコンタクト型トランジスタ素子を作製した。以下、このトランジスタ素子をトランジスタ素子 P 1 B と記す。

20

30

【 0 0 5 2 】

作製したトランジスタ素子 P 1 B に、ゲート電圧 V_g を 20 ~ - 60 V、ソース・ドレイン間電圧 V_d を 0 ~ - 60 V に変化させてトランジスタ特性を測定した。図 2 (A) に伝達特性、図 2 (B) に出力特性を示す。これらの特性から、ホール移動度は $0 . 35 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 、電流のオン・オフ比は 10^5 と算出された。

【 0 0 5 3 】

(高分子化合物 P 1 を用いたトップゲート・ボトムコンタクト型トランジスタ素子の評価)

図 3 に示す構造のトランジスタ素子を作製した。

ソースおよびドレイン電極となる、50 nm の金をパターンニングしたガラス基板を十分洗浄した。

高分子化合物 P 1 をオルトジクロロベンゼンに溶解して 3 g / L の溶液を作製し、メンブランフィルターでろ過した後、上記表面処理したガラス基板上にスピンコート法により約 50 nm 厚の高分子化合物 P 1 薄膜を作製した。

この薄膜を窒素雰囲気下にて、200 °C で 30 分加熱した。

次にゲート絶縁膜として CYTOP (登録商標、旭硝子株式会社製) を 200 nm 塗布し、さらにゲート電極としてアルミニウムを真空蒸着して、チャンネル長 50 μm、チャンネル幅 3 mm のソース電極、ドレイン電極を有するトップゲート・ボトムコンタクト型トランジスタ素子を作製した。以下、このトランジスタ素子をトランジスタ素子 P 1 T と記す。

40

50

【 0 0 5 4 】

作製したトランジスタ素子 P 1 T に、ゲート電圧 V_g を $20 \sim -100$ V、ソース・ドレイン間電圧 V_d を $0 \sim -60$ V に変化させてトランジスタ特性を測定した。図 4 (A) に伝達特性、図 4 (B) に出力特性を示す。これらの特性から、ホール移動度は $0.034 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 、電流のオン・オフ比は 10^4 と算出された。

【 0 0 5 5 】

また、トランジスタ素子 P 1 T に、ゲート電圧 V_g を $-20 \sim 100$ V、ソース・ドレイン間電圧 V_d を $0 \sim 60$ V に変化させてトランジスタ特性を測定した。図 5 (A) に伝達特性、図 5 (B) に出力特性を示す。これらの特性から、電子移動度は $0.13 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 、電流のオン・オフ比は 5×10^4 と算出された。

10

【 0 0 5 6 】

(高分子化合物 P 2 を用いたボトムゲート・トップコンタクト型トランジスタ素子の評価)

高分子化合物 P 1 の代わりに高分子化合物 P 2 を用い、高分子化合物 P 2 薄膜を 300 で 30 分加熱した以外は、上記と同様にしてボトムゲート・トップコンタクト型トランジスタ素子を作製した。以下、このトランジスタ素子をトランジスタ素子 P 2 B と記す。

【 0 0 5 7 】

作製したトランジスタ素子 P 2 B に、ゲート電圧 V_g を $20 \sim -60$ V、ソース・ドレイン間電圧 V_d を $0 \sim -60$ V に変化させてトランジスタ特性を測定した。図 6 (A) に伝達特性、図 6 (B) に出力特性を示す。これらの特性から、ホール移動度は $0.51 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 、電流のオン・オフ比は 10^6 と算出された。

20

【 0 0 5 8 】

(高分子化合物 P 2 を用いたトップゲート・ボトムコンタクト型トランジスタ素子の評価)

高分子化合物 P 1 の代わりに高分子化合物 P 2 薄膜を 300 で 30 分加熱した以外は、高分子化合物 P 2 を用いた素子と同様にトップゲート・ボトムコンタクト型トランジスタ素子を作製した。以下、このトランジスタ素子をトランジスタ素子 P 2 B と記す。

【 0 0 5 9 】

作製したトランジスタ素子 P 2 B に、ゲート電圧 V_g を $20 \sim -100$ V、ソース・ドレイン間電圧 V_d を $0 \sim -60$ V に変化させてトランジスタ特性を測定した。図 7 (A) に伝達特性、図 7 (B) に出力特性を示す。これらの特性から、ホール移動度は $0.037 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 、電流のオン・オフ比は 10^5 と算出された。

30

【 0 0 6 0 】

また、トランジスタ素子 P 2 B に、ゲート電圧 V_g を $-20 \sim 100$ V、ソース・ドレイン間電圧 V_d を $0 \sim 60$ V に変化させてトランジスタ特性を測定した。図 8 (A) に伝達特性、図 8 (B) に出力特性を示す。これらの特性から、電子移動度は $0.069 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 、電流のオン・オフ比は 10^5 と算出された。

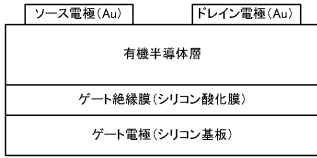
【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 6 1 】

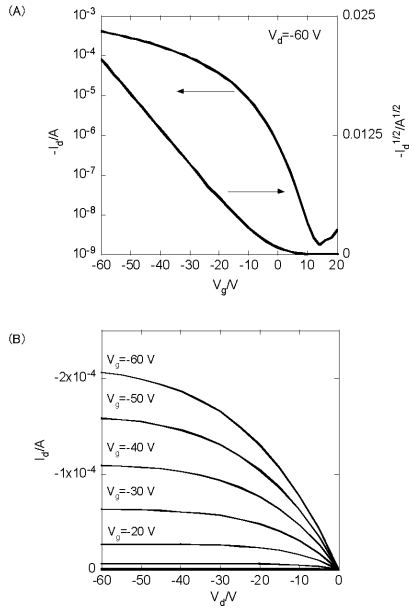
有機半導体材料は、良好なキャリア移動度を示すので、有機薄膜トランジスタや有機薄膜太陽電池等への利用が可能である。

40

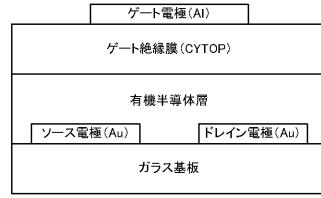
【 図 1 】



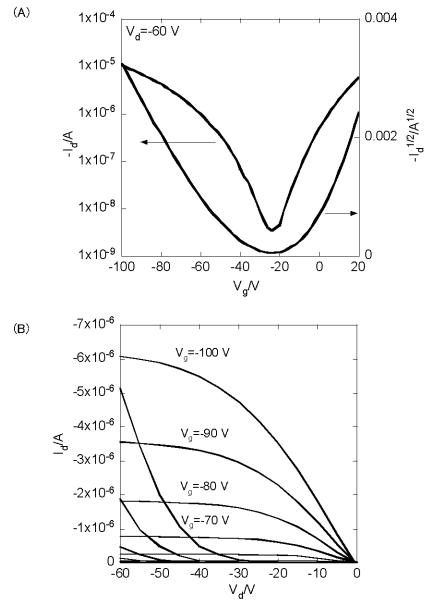
【 図 2 】



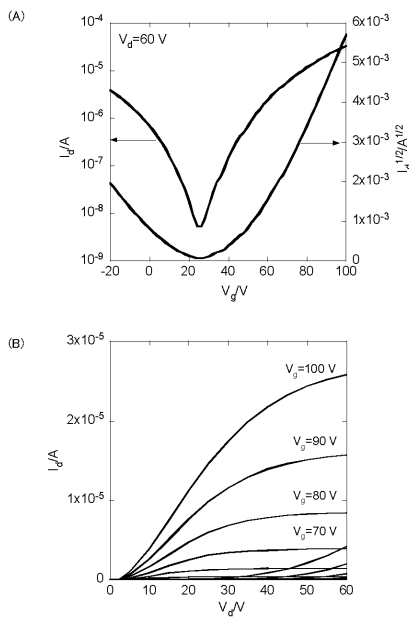
【 図 3 】



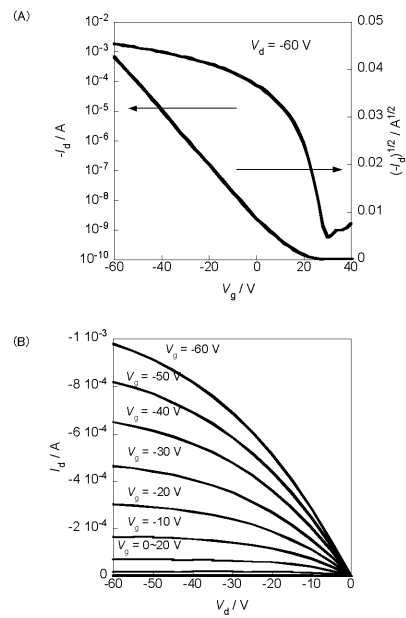
【 図 4 】



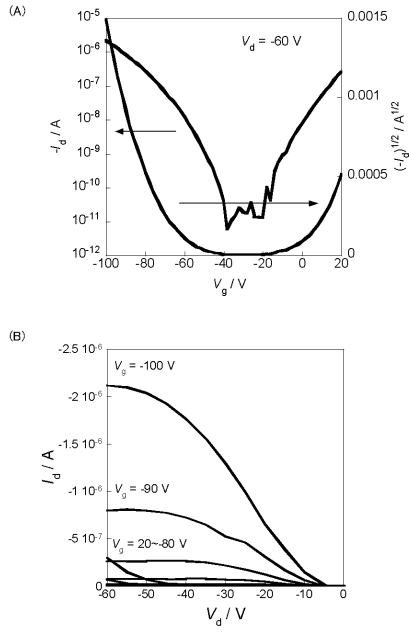
【 図 5 】



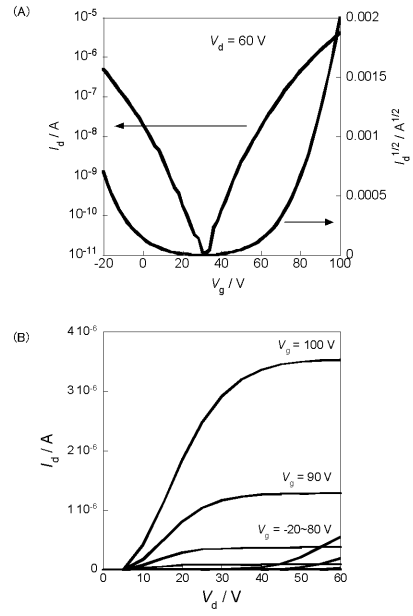
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 G 61/12

Fターム(参考) 4C071 AA01 BB01 CC21 DD04 EE13 FF23 GG04 HH08 KK01
4J032 BA02 BA04 BA05 BB03 BB09 BC02 BC12 CG01
5F110 AA01 CC05 CC07 DD02 DD05 DD13 EE03 EE08 EE43 FF01
FF02 FF23 GG05 GG25 GG28 GG29 GG42 HK02 HK32

【要約の続き】

【選択図】なし