

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011年5月5日(05.05.2011)

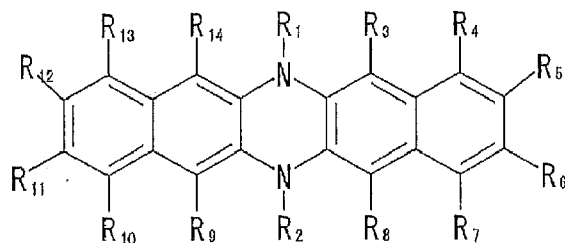
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/052285 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 241/38 (2006.01) H01L 51/30 (2006.01)
H01L 29/786 (2006.01) H01L 51/42 (2006.01)
H01L 51/05 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/064023
- (22) 国際出願日: 2010年8月19日(19.08.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-247786 2009年10月28日(28.10.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について):
シャープ株式会社(SHARP KABUSHIKI KAISHA)
[JP/JP]; 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町
2番22号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊藤 哲二
(ITOH, Tetsuji). 青森 繁(AOMORI, Shigeru).
- (74) 代理人: 特許業務法人原謙三国際特許事務所
(HARAKENZO WORLD PATENT & TRADE-
MARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋2
丁目北2番6号 大和南森町ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: NOVEL COMPOUND, FIELD-EFFECTIVE TRANSISTOR, SOLAR CELL, METHOD FOR PRODUCING SAID COMPOUND, FIELD-EFFECTIVE TRANSISTOR, AND SOLAR CELL, COMPOSITION FOR ORGANIC SEMICONDUCTOR LAYER, AND COMPOSITION FOR P-TYPE SEMICONDUCTOR LAYER

(54) 発明の名称: 新規な化合物、電界効果トランジスタ及び太陽電池ならびにこれらの製造方法、有機半導体層用組成物、ならびにp型半導体層用組成物



(1)

(57) Abstract: Disclosed is a novel compound represented by formula (1), which can be used as an organic semiconductor material. (In the formula, R₁ and R₂ respectively and independently represent optionally substituted C₁₋₂₀ aliphatic hydrocarbon groups, and R₃ to R₁₄ respectively and independently represent hydrogen atoms, halogen atoms or optionally substituted aliphatic hydrocarbon groups or aromatic hydrocarbon groups.)

(57) 要約: 本発明に係る化合物は、下記式(1) (上記式(1)において、R₁及びR₂は、それぞれ独立して置換されていてもよい炭素数1~20の脂肪族炭化水素基を表し、R₃~R₁₄は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、または置換されていてもよい脂肪族炭化水素基もしくは芳香族炭化水素基を表す)であるため、有機半導体材料として用いることができる新規な化合物を提供できる。

WO 2011/052285 A1

明 細 書

発明の名称：

新規な化合物、電界効果トランジスタ及び太陽電池ならびにこれらの製造方法、有機半導体層用組成物、ならびに p 型半導体層用組成物

技術分野

[0001] 本発明は、新規な有機半導体化合物、及びこれを備えた半導体デバイスに関する。

背景技術

[0002] 電界効果トランジスタ（FET）などの半導体デバイスの活性層に用いる有機半導体材料として、これまで正孔輸送特性を有する各種の化合物が知られている。

[0003] 例えば、特許文献 1 には、有機半導体装置の半導体層にペンタセンを用いることが記載されている。また、特許文献 2 には、電界効果型トランジスタの半導体層に用いる高分子有機半導体として、ポリ（3-オクキルチオフェン）が記載されている。また、非特許文献 1 には、有機 FET デバイスの半導体層としてジヒドロジアザペンタセン（DHDAp）を用いることが記載されている。さらに、特許文献 3 には、有機発光デバイスの正孔輸送層として用いる、いくつかの縮合多環芳香族複素環化合物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国公開特許公報「特開 2001-94107 号公報（2001 年 4 月 6 日公開）」

特許文献2：日本国公開特許公報「特開平 6-177380 号公報（1994 年 6 月 24 日公開）」

特許文献3：米国特許出願第 2005/0014018 A1 号明細書（2005 年 1 月 20 日公開）

非特許文献

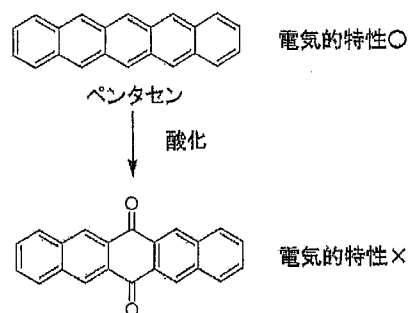
[0005] 非特許文献1: Chem. Mater. 2009, 21, 1400

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1及び2に記載された有機半導体材料は、大気雰囲気下の環境では酸化されやすく不安定である。したがって、これらの材料を用いた半導体デバイスは、材料が容易に劣化するため特性が低下しやすいという問題がある。例えば、引用文献1に記載されたペンタセンは、以下のように酸化され、電気的特性が劣化する。

[0007] [化1]



[0008] また、ペンタセンのような縮環化合物、非特許文献1に記載されたDHDAPなどは、溶解性が悪いため、半導体層として製膜させる際に一般的に真空プロセスである蒸着法を用いる必要があり、コストがかかってしまう。

[0009] また、特許文献3には、有機発光デバイスに使用する縮合多環芳香族複素環化合物が記載されているものの、種々の半導体デバイスに使用できる新規な有機半導体材料の開発が強く望まれている。

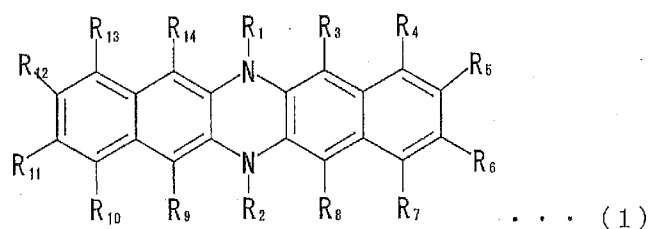
[0010] そこで、本発明の目的は、有機半導体材料として用いることができる新規な化合物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、上記課題を鑑み鋭意検討した結果、ジヒドロジアザペンタセン骨格の中心窒素に脂肪族炭化水素基を導入した化合物について、耐酸化性が高く、かつ溶解性が良好であることを見出し、本発明を完成させた。

[0012] すなわち、本発明に係る化合物は、下記式(1)

[0013] [化2]



[0014] (上記式 (1) において、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立して置換されていてもよい炭素数 1 ～ 20 の脂肪族炭化水素基を表し、 $R_3 \sim R_{14}$ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、または置換されていてもよい炭素数 1 ～ 20 の脂肪族炭化水素基もしくは芳香族炭化水素基を表す) である。

[0015] また、本発明に係る電界効果トランジスタは、上述した本発明に係る化合物のいずれかを含む有機半導体層を備える。

[0016] また、本発明に係る電界効果トランジスタの製造方法は、上述した本発明に係る化合物のいずれかを含む有機半導体層を備える電界効果トランジスタの製造方法であって、上記化合物を含む組成物を用いて浸漬、スピコート法、キャスト法、インクジェット法、または印刷法のいずれかによって上記有機半導体層を形成するステップを含み、上記組成物は、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、ジクロロメタン、及びクロロホルムからなる群より選択される少なくとも 1 つを含む。

[0017] また、本発明に係る太陽電池は、上述した本発明に係る化合物のいずれかを含む p 型半導体層を備える。

[0018] また、本発明に係る太陽電池の製造方法は、上述した本発明に係る化合物のいずれかを含む p 型半導体層を備える太陽電池の製造方法であって、上記化合物を含む組成物を用いて浸漬、スピコート法、キャスト法、インクジェット法、または印刷法のいずれかによって上記 p 型半導体層を形成するステップを含み、上記組成物は、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、ジクロロメタン、及びクロロホルムからなる群より選択される少なくとも 1 つを含む。

[0019] また、本発明に係る太陽電池は、 p 型半導体材料と n 型半導体材料とを含む有機半導体層を備えており、上記 p 型半導体材料は、上述した本発明に係る化合物のいずれかを含むものであってもよい。

[0020] また、本発明に係る電界効果トランジスタの有機半導体層用組成物は、上述した本発明に係る化合物のいずれかを含むものである。

[0021] また、本発明に係る太陽電池の p 型半導体層用組成物は、上述した本発明に係る化合物のいずれかを含むものである。

[0022] また、本発明に係る太陽電池の有機半導体層用組成物は、 p 型半導体材料と n 型半導体材料とを含み、上記 p 型半導体材料は、上述した本発明に係る化合物のいずれかを含むものである。

発明の効果

[0023] 本発明は、有機半導体材料として用いることができる新たな化合物を提供できる。

[0024] 本発明の他の目的、特徴、及び優れた点は、以下に示す記載によって十分分かるであろう。また、本発明の利点は、添付図面を参照した次の説明で明白になるであろう。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]化合物1の溶液についての調製直後と1週間後とにおける吸収強度を示す図である。

[図2]本発明を適用し得る電界効果トランジスタの要部を示す断面図である。

[図3]図3の(a)～図3の(e)は、本発明を適用し得る電界効果トランジスタの作製工程を示す断面図である。

[図4]本発明の一実施例における有機薄膜トランジスタのゲート電圧(V_g)ードレイン電流(I_d)特性を示すグラフである。

[図5]本発明を適用し得る電界効果トランジスタの他の例の要部を示す断面図である。

[図6]図6の(a)～図6の(d)は、本発明を適用し得る電界効果トランジスタの他の例の作製工程を示す断面図である。

[図7]本発明を適用し得る電界効果トランジスタの他の例の要部を示す断面図である。

[図8]図8の(a)～図8の(f)は、本発明を適用し得る電界効果トランジスタの他の例の作製工程を示す断面図である。

[図9]本発明を適用し得る電界効果トランジスタの他の例の要部を示す断面図である。

[図10]図10の(a)～図10の(e)は、本発明を適用し得る電界効果トランジスタの他の例の作製工程を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0026] [1. 本発明に係る化合物]

本発明に係る化合物は、上記式(1)で表される。すなわち、本発明に係る化合物は、ジヒドロジアザペンタセン骨格を有している。

[0027] 上記式(1)において、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立して炭素数1～20の脂肪族炭化水素基を表す。脂肪族炭化水素基としては、飽和又は不飽和の、直鎖、分岐又は環状の脂肪族炭化水素基が挙げられる。ここで、飽和又は不飽和の直鎖又は分岐の脂肪族炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*i*so-ブチル基、アリール基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基、*n*-ステアリル基、*n*-ブテニル基等が挙げられる。また、環状の脂肪族炭化水素基としてはシクロアルキル基等が挙げられ、シクロアルキル基としては、例えばシクロヘキシル基、シクロペンチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基等の炭素数3～12のものが挙げられる。

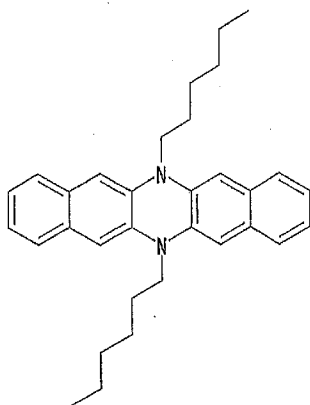
[0028] 上記式(1)における R_1 及び R_2 が表す脂肪族炭化水素基は、置換されていてもよい。置換基としては、例えばハロゲン原子、ヒドロキシル基、メルカプト基、ニトロ基、アルコキシル基、アルキル置換アミノ基、アリール置換アミノ基、非置換アミノ基、アリール基、アシル基等が挙げられる。

[0029] なお、 R_1 と R_2 とは、同じであってもよいし、異なってもよい。

- [0030] 上記式（１）において、 $R_3 \sim R_{14}$ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、または炭素数１～２０の脂肪族炭化水素基もしくは芳香族炭化水素基を表す。
- [0031] $R_3 \sim R_{14}$ が表す脂肪族炭化水素基としては、 R_1 及び R_2 に採用され得る脂肪族炭化水素基と同じものを挙げることができる。
- [0032] $R_3 \sim R_{14}$ が表す芳香族炭化水素基としては、例えばフェニル基、ピリジル基、フリル基、チエニル基、セレノチエニル基、ナフチル基、アントラニル基等が挙げられる。
- [0033] $R_3 \sim R_{14}$ が表す脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基は、置換されていてもよく、置換基としては、 R_1 及び R_2 が表す脂肪族炭化水素基に採用され得る置換基と同じものを挙げることができる。
- [0034] 本発明に係る化合物は、上記式（１）中、 R_1 及び R_2 がそれぞれ独立して置換されていてもよい炭素数６～２０の脂肪族炭化水素基であり、 $R_3 \sim R_{14}$ が水素原子であることが好ましい。また、 R_1 及び R_2 が n -ヘキシル基であることが好ましい。すなわち、本発明に係る化合物は、下記式（２）であることが好ましい。

[0035] [化3]

化合物 1



[0036] [2. 本発明に係る化合物の製造方法]

本発明に係る化合物の製造方法の一例として、上記式（２）で表される化

合物 1 の合成方法を、後述する実施例 2 に示す。本発明に係る化合物の合成方法は、後述する実施例 2 に示す合成方法に特に限定されないが、この合成方法を利用すれば、上記式 (1) で表される種々の化合物を合成することが可能である。例えば、出発原料を、対応するものに変えることにより、後述する実施例 2 に示す合成方法を利用して、上記式 (1) で表される化合物を合成することができる。

[0037] また、本発明に係る化合物の製造方法の他の例としては、後述する実施例 2 に示す合成方法において、中間体 1 から化合物 1 を合成する際に、水素化ナトリウム (NaH) の代わりにブチルリチウム (BuLi) を用いる方法等が挙げられる。

[0038] [3. 本発明に係る化合物の用途]

本発明に係る化合物は、電界効果トランジスタ、太陽電池等の有機電子デバイスの半導体層材料として使用できる。すなわち、本発明は、上述した化合物を半導体層に含む、電界効果トランジスタ、及び太陽電池を提供する。また、本発明は、上述した化合物を含む、電界効果トランジスタの有機半導体層用組成物、及び太陽電池の p 型半導体層用組成物を提供する。

[0039] < 3-1. 電界効果トランジスタ >

本発明に係る電界効果トランジスタの一実施形態について説明する。

[0040] (電界効果トランジスタの構成)

まず、本実施形態における電界効果トランジスタの構成について図 2 を参照して説明する。図 2 は、本発明を適用し得る電界効果トランジスタの要部を示す断面図である。

[0041] 電界効果トランジスタは、図 2 に示すように、基板 1 上に、ゲート電極 2、ゲート絶縁膜 3、及びソース電極 4 / ドレイン電極 5 をこの順で備え、ソース電極 4 / ドレイン電極 5 を覆うように有機半導体層 6 が設けられている。すなわち、この電界効果トランジスタは、基板 1 上にゲート電極 2 と、ゲート電極 2 を覆うように設けられたゲート絶縁膜 3 と、ゲート絶縁膜 3 上に設けられたソース電極 4 及びドレイン電極 5 とを備えており、有機半導体層

6は、ソース電極4及びドレイン電極5を覆うように設けられている、ボトムゲート・ボトムコンタクト型のトランジスタ構造を有する。

[0042] 上述した構成の電界効果トランジスタを製造する方法の一例を、後述する実施例3に示す。本発明に係る電界効果トランジスタは、実施例3に記載した方法などを用いて製造することができる。

[0043] なお、本発明を適用し得る電界効果トランジスタの構成は、上述したものに限られない。例えば、

(1) 基板上にゲート電極、ゲート絶縁膜及びソース／ドレイン電極をこの順で備え、ソース／ドレイン電極間のゲート絶縁膜上に有機半導体層を備えた構成、

(2) 基板上に有機半導体層及びソース／ドレイン電極をこの順で備え、ソース／ドレイン電極間の有機半導体層上にゲート絶縁膜及びゲート電極をこの順で備えた構成、

(3) 基板上にゲート電極、ゲート絶縁膜、有機半導体層及びソース／ドレイン電極をこの順で備えた構成、

(4) 基板上にソース／ドレイン電極を備え、ソース／ドレイン電極を覆うように有機半導体層及びゲート絶縁膜をこの順で備え、ゲート絶縁膜上にゲート電極を備えた構成、

などが挙げられる。

[0044] すなわち、本発明に係る電界効果トランジスタは、例えば、図5に示す構成であってもよい。図5は、本発明を適用し得る電界効果トランジスタの他の例の要部を示す断面図である。図5に示す電界効果トランジスタは、基板1上にゲート電極2と、当該ゲート電極2を覆うように設けられたゲート絶縁膜3と、ソース電極4と、ドレイン電極5とを備えており、有機半導体層6がゲート絶縁膜3上に設けられており、ソース電極4及びドレイン電極5が有機半導体層6上に接するように設けられている、トップコンタクト型構造である。

[0045] ここで、有機半導体層6の膜質は、有機半導体層6の下にある層（下地）

の影響を受ける可能性がある。図2に示すようなボトムコンタクト型構造の場合、有機半導体層6は、ゲート絶縁膜3上に設けられた部分と、ソース電極4及びドレイン電極5上に設けられた部分とにより構成される。したがって、それぞれの部分の膜質が異なってしまうおそれがあり、その特性を低下させてしまう可能性がある。

[0046] 一方、図5に示すトップコンタクト型構造の場合、有機半導体層6はゲート絶縁膜3上に設けられた部分のみにより構成される。したがって、均一な膜質を有する有機半導体層6を形成することができ、安定した半導体特性を示す電界効果トランジスタを得ることができる。

[0047] また、ゲート絶縁膜3上にソース電極4及びドレイン電極5を形成する場合には、これらを形成する際にゲート絶縁膜3にダメージを与えたり、残差等が生じたりする場合がある。しかし、トップコンタクト型構造であれば、ゲート絶縁膜3にダメージ、残差等が生じることがないため、これらの影響を受けることなく、有機半導体層6とゲート絶縁膜3との界面を良好に形成することができる。

[0048] 以下、本実施形態の電界効果トランジスタの各構成要素について具体的に説明する。

[0049] (有機半導体層6)

有機半導体層6は、上述した本発明に係る化合物を含んでいる。有機半導体層6は、本発明に係る化合物を含む組成物が塗布されて形成されたものであってもよく、例えば後述する有機半導体層用組成物を用いて、浸漬、キャスト法、スピコート法、インクジェット法等を用いた印刷法等の低コストの薄膜形成法を用いて形成することが可能である。すなわち、本実施形態に係る電界効果トランジスタの製造方法は、上述した本発明に係る化合物のいずれかを含む組成物、好ましくは後述する有機半導体層用組成物を用いて浸漬、スピコート法、キャスト法、インクジェット法、または印刷法のいずれかによって有機半導体層6を形成するステップを含むものであってもよい。

- [0050] また、有機半導体層 6 は、真空蒸着法などを用いて、化合物を蒸着させて形成させたものであってもよい。
- [0051] また、後述するように、本発明に係る化合物は耐酸化性が高い。したがって、本発明に係る化合物を含む有機半導体層 6 は、大気中で安定に動作することが可能な有機半導体素子を提供することができる。
- [0052] また、有機半導体層 6 は、親水性の膜上に設けられていることが好ましい。親水性の膜とは、その表面が親水性を有する膜をさす。例えば、有機半導体層 6 がゲート絶縁膜 3 上に形成される場合、親水性の膜は、ゲート絶縁膜 3 上に設けられていてもよいし、ゲート絶縁膜 3 自身をさすものであってもよい。すなわち、ゲート絶縁膜 3 は、その表面が親水性となるように構成され、親水性の膜を構成するものであってもよい。また、有機半導体層 6 がソース電極 4 及びドレイン電極 5 の上に形成される場合（例えばボトムゲート・ボトムコンタクト型の場合）、親水性の膜は、ソース電極 4 及びドレイン電極 5 の上に設けられていてもよい。そして、これらの親水性の膜上に有機半導体層 6 が設けられることが好ましい。
- [0053] 親水性の膜がゲート絶縁膜 3 上に設けられる場合、またはゲート絶縁膜 3 が親水性の膜を構成する場合には、親水性の膜としては、例えば金属酸化絶縁物、親水性ポリマーなどを用いることができる。金属酸化絶縁物としては、シリコン酸化膜、酸化アルミニウム膜等が挙げられる。また、親水性ポリマーとしては、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール等が挙げられる。等を用いることができる。
- [0054] また、親水性の膜がソース電極 4 及びドレイン電極 5 の上に設けられる場合には、親水性の膜は、例えば、親水基を表面に有する膜であってもよい。親水基としては、例えば水酸基、アミノ基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基などが挙げられる。このような親水性の膜は、例えばソース電極 5 及びドレイン電極 5 の表面を処理して修飾（以下、「表面修飾」ともいう。）する方法などによって、形成することができる。表面修飾する方法の例については、後述する実施例にて示す。

[0055] 親水性の膜を設けることにより、有機半導体層 6 を均一に形成させることができ、特に、後述する有機半導体層用組成物を塗布して有機半導体層 6 を形成する場合に有利な効果を得ることができる。

[0056] (ゲート電極 2、ソース電極 4 / ドレイン電極 5)

ゲート電極 2 の材料としては、特に限定されず、通常ゲート電極として用いるような公知の材料を使用できる。具体的には、金、白金、銀、銅、アルミニウム、タンタル、ドーパシリコン等の低抵抗な金属材料、PEDOT / PSS のような有機導電体等を用いることができる。

[0057] ソース電極 4 / ドレイン電極 5 の材料としては、有機半導体層用組成物の最高被占有分子軌道 (HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital) レベル、又は最低未占有分子軌道 (LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital) レベルに近い材料を使用できる。HOMO レベルに近い材料としては、例えば、金、白金、銀、又はこれらを含む合金等の比較的仕事関数が高い金属、ITO、酸化亜鉛 (ZnO) などの透明酸化物導電体、PEDOT : PSS などの有機導電体などを挙げることができる。他方、LUMO レベルに近い材料としては、例えばアルミニウム、チタン、アルカリ金属、又はこれらを含む合金等の比較的仕事関数が低い金属などが挙げられる。

[0058] また、ソース電極 4 / ドレイン電極 5 の表面は、有機分子等により修飾されていてもよい。

[0059] 各電極の膜厚は、特に限定されるものではなく、通常トランジスタに使用される膜厚 (例えば金属電極の場合は 30 ~ 200 nm など) であればよく、場合に応じて適宜調整されることが好ましい。各電極の製造方法としては、例えば、蒸着、スパッタ、塗布等が挙げられ、用いる材料に応じて適宜選択することが好ましい。

[0060] (ゲート絶縁膜 3)

ゲート絶縁膜 3 の材料としては、誘電率が高く、薄膜形成においてピンホールの欠陥が少ないものが好ましい。誘電率が高いものであれば、電界効果トランジスタの閾値を低くできる。また、ゲート絶縁膜 3 の膜厚は、薄いも

のが好ましく、これにより電界効果トランジスタの閾値電圧を低減できる。さらに、薄膜形成においてピンホールの欠陥が少ないものであれば、ゲート絶縁膜 3 の機能が低下しないため、良好な機能を有する電界効果トランジスタとすることが可能となる。

[0061] このような材料としては、例えばシリコン酸化膜、シリコン窒化膜、五酸化タンタル膜、酸化アルミニウム膜等の無機絶縁膜、ポリイミド膜、パリレン膜、ポリビニルフェノール膜等の有機絶縁膜などが挙げられる。

[0062] ゲート絶縁膜 3 の膜厚は、単位面積あたりの静電容量が大きいものであることが望ましく、ゲート絶縁膜 3 に用いる材料が有する比誘電率、絶縁性等に応じて適宜選択されることが好ましく、例えば 50 ~ 300 nm から選択されることが好ましい。これにより、電界効果トランジスタの閾値電圧を低減することができる。

[0063] また、ゲート絶縁膜 3 にシリコン酸化膜、シリコン窒化膜等を用いる場合、有機半導体層と接する表面をシランカップリング剤などで処理することが好ましい。これによって、ゲート絶縁膜に接する有機半導体層の結晶のグレインを大きくし、有機半導体素子の移動度を向上させることが可能になる。

[0064] ゲート絶縁膜 3 の製造方法としては、例えば、蒸着、スパッタ、塗布等が挙げられ、用いる材料に応じて適宜選択することが好ましい。

[0065] < 3-2. 電界効果トランジスタの有機半導体層用組成物 >

本発明に係る電界効果トランジスタの有機半導体層用組成物は、電界効果トランジスタの有機半導体層の材料として用いるための組成物であり、上述した本発明に係る化合物を含んでいる。有機半導体層用組成物は、本発明に係る化合物を 0.5 ~ 5 重量% にて含むことが好ましい。また、用いる溶媒としては、クロロホルム、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、ジクロロメタン等が挙げられ、なかでもトルエンが好ましい。

[0066] このような有機半導体層用組成物を用いれば、電界効果トランジスタの有機半導体層を、印刷法、キャスト法、スピンコート法等の低コストの成膜方

法により成膜させることができる。したがって、真空装置等が不要なため、電界効果トランジスタの製造コストを低減させることが可能となる。なお、後述するように、本発明に係る化合物は溶媒に可溶なため、上述したような有機半導体層用組成物を容易に作製することができる。

[0067] < 3 - 3. 太陽電池 >

次に、本発明に係る太陽電池について説明する。

[0068] (太陽電池の構成)

本発明に係る太陽電池（有機太陽電池）の構成の一実施形態としては、例えば、アノード電極及びカソード電極からなる一对の電極と、当該一对の電極間に設けられた、 p - n 接合した p 型半導体層及び n 型半導体層とにより構成されたものなどが挙げられる。

[0069] p 型半導体層は、上述した本発明に係る化合物を含んでいる。 p 型半導体層は、本発明に係る化合物を含む組成物が塗布されて形成されたものであってもよく、例えば後述する p 型半導体層用組成物を用いて、浸漬、キャスト法、スピンコート法、インクジェット法等を用いた印刷法等の低コストの薄膜形成法を用いて形成することが可能である。すなわち、本実施形態に係る太陽電池の製造方法は、上述した本発明に係る化合物のいずれかを含む組成物、好ましくは後述する p 型半導体層用組成物を用いて浸漬、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法、または印刷法のいずれかによって上記 p 型半導体層を形成するステップを含むものであってもよい。

[0070] また、 p 型半導体層は、真空蒸着法などを用いて、化合物を蒸着させて形成させたものであってもよい。

[0071] また、 p 型半導体層は、親水性の膜上に設けられていることが好ましい。親水性の膜としては、上述した電界効果トランジスタに用いる親水性の膜と同様のものを例示することができ、また同様の効果を得ることができる。

[0072] なお、後述するように、本発明に係る化合物は耐酸化性が高い。したがって、本発明に係る化合物を含む p 型半導体層は、大気中で安定に動作することが可能な有機半導体素子を提供することができる。

[0073] n型半導体層の材料としては、フラーレンもしくはフラーレン誘導体、またはフッ素化したフタロシアニンなどを用いることができる。また、アノード電極の材料としては、透明電極であるITOまたはPEDOT:PSSなどが挙げられる。また、カソード電極の材料としては、銀、アルミニウムなどが挙げられる。

[0074] また、本発明に係る太陽電池の他の実施形態としては、p型半導体材料とn型半導体材料とを含む有機半導体層を備えるものであってもよく、例えば有機薄膜太陽電池などであってもよい。このp型半導体材料は、本発明に係る化合物を含むものである。有機半導体層は、例えば後述する太陽電池の有機半導体層用組成物を用いて、上述したp型半導体層の形成方法と同じ方法により形成することができる。

[0075] <3-4. p型半導体層用組成物>

本発明に係る太陽電池のp型半導体層用組成物は、上述したような構成の太陽電池におけるp型半導体層の材料として用いるための組成物であり、上述した本発明に係る化合物を含んでいる。p型半導体層用組成物は、本発明に係る化合物を0.5～5重量%にて含むことが好ましい。また、用いる溶媒としては、クロロホルム、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、ジクロロメタン等が挙げられ、なかでもトルエンが好ましい。

[0076] このようなp型半導体層用組成物を用いれば、太陽電池のp型半導体層を、印刷法、キャスト法、スピンコート法等の低コストの成膜方法により成膜させることができる。したがって、真空装置等が不要なため、太陽電池の製造コストを低減させることが可能となる。なお、後述するように、本発明に係る化合物は溶媒に可溶なため、上述したようなp型半導体層用組成物を容易に作製することができる。

[0077] <3-5. 太陽電池の有機半導体層用組成物>

太陽電池の有機半導体層用組成物は、上述したような太陽電池の有機半導体層を形成するための組成物であり、p型半導体材料とn型半導体材料とを

含むものである。p型半導体材料としては、本発明に係る化合物を含むものであり、この化合物のみからなるものであってもよい。n型半導体材料としては、上述したn型半導体層の材料として例示したものを挙げることができる。

[0078] 有機半導体層用組成物は、p型半導体材料を0.5～5重量%にて含むことが好ましい。また、n型半導体材料を0.5～5重量%にて含むことが好ましい。また、用いる溶媒としては、クロロホルム、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、ジクロロメタン等が挙げられ、なかでもトルエンが好ましい。

[0079] このような有機半導体層用組成物を用いれば、上述したように、太陽電池の有機半導体層を低コストの成膜方法により成膜させることができるので、太陽電池の製造コストを低減させることが可能となる。

[0080] [4. 付記事項]

なお、本発明に係る化合物では、上記式(1)中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立して置換されていてもよい炭素数6～20の脂肪族炭化水素基を表し、 $R_3 \sim R_{14}$ は水素原子を表すことが好ましい。

[0081] また、上記式(1)中、 R_1 及び R_2 がn-ヘキシル基であってもよい。

[0082] また、本発明に係る電界効果トランジスタでは、上記有機半導体層が親水性の膜上に設けられていることが好ましい。

[0083] また、本発明に係る電界効果トランジスタでは、ゲート電極と、当該ゲート電極を覆うように設けられたゲート絶縁膜と、ソース電極と、ドレイン電極とを備えており、上記有機半導体層は、上記ゲート絶縁膜上に設けられており、上記ソース電極及び上記ドレイン電極は、上記有機半導体層上に接するように設けられていることが好ましい。

[0084] また、本発明に係る電界効果トランジスタでは、ゲート電極と、当該ゲート電極を覆うように設けられたゲート絶縁膜と、当該ゲート絶縁膜上に設けられたソース電極及びドレイン電極とを備えており、上記有機半導体層は、上記ソース電極及び上記ドレイン電極を覆うように設けられていることが好

ましい。

[0085] また、本発明に係る電界効果トランジスタでは、上記有機半導体層は、上述した本発明に係る化合物のいずれかが塗布されて形成されたものであることが好ましい。

[0086] また、本発明に係る電界効果トランジスタでは、上記有機半導体層は、上述した本発明に係る化合物のいずれかが蒸着されて形成されたものであることが好ましい。

[0087] また、本発明に係る電界効果トランジスタの製造方法では、上記組成物がトルエンを含むことが好ましい。

[0088] また、本発明に係る太陽電池では、上記 p 型半導体層が親水性の膜上に設けられていることが好ましい。

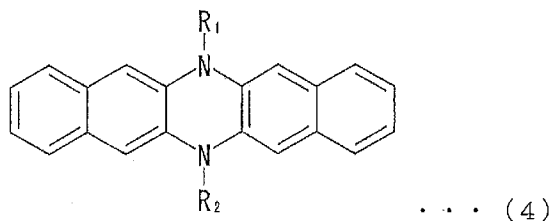
[0089] また、本発明に係る太陽電池では、上記 p 型半導体層は、上述した本発明に係る化合物のいずれかが塗布されて形成されたものであることが好ましい。

[0090] また、本発明に係る太陽電池では、上記 p 型半導体層は、上述した本発明に係る化合物のいずれかが蒸着されて形成されたものであることが好ましい。

[0091] また、本発明に係る太陽電池の製造方法では、上記組成物がトルエンを含むことが好ましい。

[0092] また、本発明に係る化合物は、下記式（4）

[0093] [化4]



[0094] （上記式（4）において、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立して置換されていて、もよい炭素数 1 ～ 20 の脂肪族炭化水素基を表す）

の化合物であってもよい。

[0095] 本発明は上述した実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能である。すなわち、請求項に示した範囲で適宜変更した技術的手段を組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

[0096] 以下に実施例を示し、本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。もちろん、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることはいうまでもない。

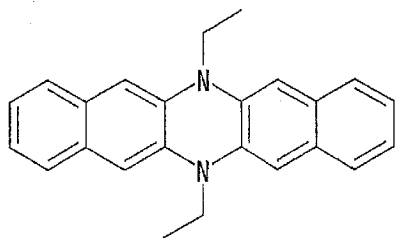
実施例

[0097] 〔実施例 1〕

本実施例 1 では、下記式 (3) に示す化合物 2 について、DFT 法 (B3LYP/6-31G*) による分子軌道計算を行い、最高被占有分子軌道 (HOMO)、及び最低非占有分子軌道 (LUMO) のレベルを算出した。

[0098] [化5]

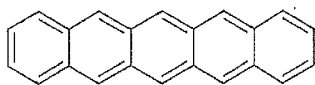
化合物 2



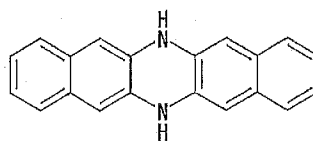
... (3)

[0099] その結果を、下記ペンタセン及びDHDA Pについての結果とともに表 1 に記載した。

[0100] [化6]



ペンタセン



DHDA P

[0101]

[表1]

DFT法 (B3LYP/6-31G*) による分子軌道計算 (単位は eV)

対象分子	HOMO	LUMO	LUMO-HOMO
化合物 2	-4.55	-0.91	3.64
ペンタセン	-4.60	-2.39	2.21
DHDAP	-4.62	-0.96	3.66

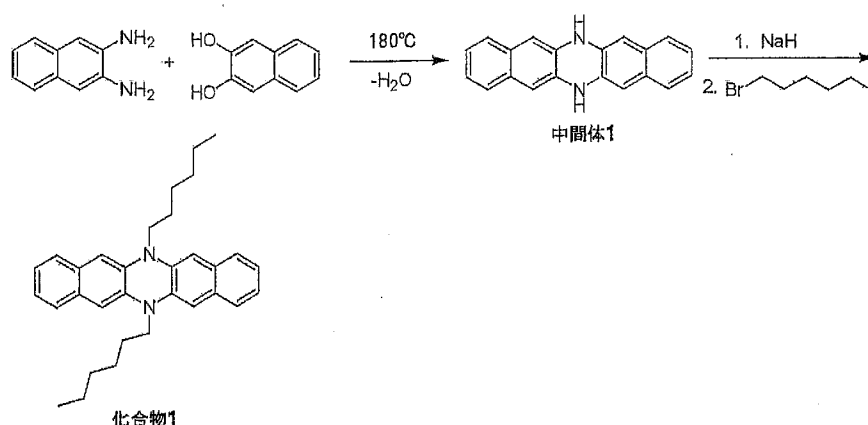
[0102] 分子軌道計算の結果、化合物 2、ペンタセン、及び DHDAP の HOMO レベルは、いずれも -4.6 eV 付近であり大きな差は見られなかった。したがって、化合物 2 は、ペンタセンと同等のイオン化ポテンシャルを有するものであることが示唆された。

[0103] なお、化合物 2 のような HOMO レベルであれば、例えばソース／ゲート電極に ITO (仕事関数は約 4.8 eV) 又は金 (仕事関数は約 5 eV) 等を用いる電界効果トランジスタの有機半導体層として用いれば、ホール (正孔) 注入が容易になると予想された。

[0104] [実施例 2]

次に、実施例 2 として、下記反応式 (I) により、上記式 (2) で表される化合物 1 を合成した。以下にその合成方法を説明する。

[0105] [化7]



... (I)

[0106] (中間体 1 の合成)

まず、化合物 1 の合成中間体 (中間体 1) として、DHDAP を合成した。

[0107] 窒素雰囲気下、2,3-ジヒドロキシナフタレン (0.93 g、5.8 mmol)

mol : 和光純薬工業（株）から入手）と、2, 3-ナフタレンジアミン（0. 93 g、5. 8 mmol : 和光純薬工業（株）から入手）とをよく混合し、180℃で1時間加熱した。得られた生成物をアセトンで洗浄し、窒素雰囲気下でDMFから再結晶することにより中間体1を1. 08 g 得た（収率66%）。

[0108] （化合物1の合成）

次に、中間体1から化合物1を合成した。

[0109] 中間体1（0. 42 g、1. 5 mmol）の無水DMF（15 ml）溶液に水素化ナトリウム（60%、0. 13 g、3. 1 mmol）を少しずつ加えた。室温において2時間おいた後、1-ブロモヘキサン（0. 5 g、3 mmol）を加え、さらに2時間攪拌した。減圧下で溶媒を留去し、残渣を塩化メチレンで抽出し、溶媒留去後の残渣をヘキサンから再結晶することにより化合物1を0. 28 g（収率41%）得た。化合物1は、黄色結晶であり、吸湿性がなく、また、空気中において劣化せず、安定な化合物であった。

[0110] 合成した化合物1の吸収スペクトル（吸収ピーク波長 $\lambda_{\max}$ 及びモル吸光係数 ϵ ）を測定した。また、大気中における光電子分光法（SC-2）によるHOMOレベル（イオン化ポテンシャル）を測定した。これらの結果を、ペンタセンについての結果とともに表2に示す。

[0111] [表2]

吸収スペクトル測定結果

対象分子	吸収スペクトル	光電子分光法 HOMO (eV)
	$\lambda_{\max} (\epsilon)$ in CH_2Cl_2	
化合物1	422 nm ($\log \epsilon = 4.58$)	-4.89
ペンタセン	575 nm	-5.0

[0112] なお、表2に示したペンタセンについての結果は、吸収スペクトルに関しては参考文献1（J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 2225.）より引用し、HOMOレベルに関しては参考文献2（Jpn. J. Appl. Phys. 2005, 44, 561.）より引用したものである。

[0113] 化合物1の吸収波長は、ペンタセンよりも短波長側に大きくシフトしてお

り、HOMO—LUMOギャップはペンタセンよりもかなり大きいことを示している。また、大気中における光電子分光法により測定した化合物1のHOMOレベルは、ペンタセンとほぼ同じ値を示した。これらの結果は、実施例1における分子軌道計算の傾向とよく一致していた。したがって、化合物1は、ペンタセンと同等のイオン化ポテンシャルを有するものであることが示された。

[0114] 次に、化合物1の空気酸化に対する安定性を評価した。空気飽和の状態とした塩化メチレンを溶媒として化合物1の溶液を調製し、暗所に放置した。調製直後から、放置して1週間後までの吸収スペクトルを測定することによって、化合物1の溶液における吸収強度の経時変化を追跡した（上記参考文献1を参照）。

[0115] 化合物1の溶液についての調製直後と1週間後とにおける吸収強度を図1に示す。化合物1の溶液の吸収強度は、調製直後と、暗所に放置してから1週間後とでは、違いが全く見られなかった。なお、ペンタセンについては、このような条件下で24時間放置すると、その吸収強度がほとんど消失することが報告されている（上記参考文献1）。したがって、化合物1は、空気酸化に対する安定性がペンタセンよりも著しく高いことが示された。

[0116] 以上のように、本発明に係る化合物は、HOMOレベルが充分高いため、良好な電気的特性を保持していることが示された。また、ペンタセンと比較して耐酸化性が高く、大気雰囲気下の環境でも安定であることが示された。したがって、本発明に係る化合物を半導体材料として用いることにより、電気的特性が安定かつ良好な半導体デバイスを提供することができる。

[0117] また、合成した化合物1は、溶媒への溶解性が良好であった。したがって、化合物1を半導体デバイスの半導体層のための組成物に用いる場合には、半導体層の製膜を行う際、塗布法等の低コストの方法を選択することができる。

[0118] また、上述した化合物1の合成方法のように、本発明に係る化合物は、市販試薬から容易に合成することができる。

[0119] 〔実施例 3〕

本実施例 3 では、図 2 に示す電界効果トランジスタと同様の構成の有機薄膜トランジスタを作製し、その特性評価を行った。すなわち、本実施例において作製した有機薄膜トランジスタの構造は、上述したように、基板 1 上に、ゲート電極 2、ゲート絶縁膜 3、及びソース電極 4 / ドレイン電極 5 をこの順で備え、ソース電極 4 / ドレイン電極 5 を覆うように有機半導体層 6 が設けられたものである。

[0120] 本実施例における有機薄膜トランジスタの作製方法について図 3 の (a) ~ 図 3 の (e) を参照して説明する。図 3 の (a) ~ 図 3 の (e) は、本発明を適用し得る電界効果トランジスタの作製工程を示す断面図である。

[0121] まず、図 3 の (a) に示すように、基板 1 上にゲート電極 2 を作製した。基板 1 としてガラス基板（コーニング社製、E a g l e 2 0 0 0、0.5 mm 厚）を用いた。また、ゲート電極 2 として、アルミニウム (A l) に対して 10% のシリコン (S i) を添加した A l S i 合金を用いた。この A l S i 合金からなる金属ターゲットを用いたスパッタリング法により、基板 1 上に、A l S i 合金からなる金属膜を膜厚 40 nm にて形成した。続いて、フォトリソグラフィおよびエッチング法により、この A l S i 合金からなる金属膜を所望のパターンに形成することによって、図 3 の (a) に示すゲート電極 2 を形成した。

[0122] 次に、図 3 の (b) に示すようにゲート絶縁膜 3 を形成した。ゲート絶縁膜 3 として酸化シリコン膜 (S i O₂) を用いた。スパッタ法により、ゲート電極 2 上に酸化シリコン膜を膜厚 300 nm にて成膜することによって、ゲート絶縁膜 3 を形成した。

[0123] 続いて、リフトオフ法を用いてソース電極 4 及びドレイン電極 5 を形成するために、図 3 の (c) に示すように開口部を有したフォトレジスト膜 7 を形成した。フォトレジスト膜 7 として、リフトオフプロセス用のネガ型フォトレジスト（日本ゼオン社製、Z P N 1 1 5 0）を用いた。スピンコート法により、ゲート絶縁膜 3 上に膜厚 4 μm のレジスト膜を形成した後、フォト

リソグラフィ法を用いて、露光及び現像工程を行うことにより所望の開口部を有するフォトレジスト膜 7 を形成した。

[0124] 次に、図 3 の (d) に示すようにソース電極 4 及びドレイン電極 5 を形成した。真空蒸着法によって、フォトレジスト膜 7 上にクロム (Cr) からなる密着層 (図示せず) 及び金 (Au) からなる金属膜を成膜した。具体的には、密着層として 2 nm の Cr 膜を成膜した後、膜厚 40 nm の Au 膜を続けて成膜した。Au 膜を成膜した後、ゲート絶縁膜 3 上のフォトレジスト膜 7 及びその上に形成された不要な Au 膜 / Cr 膜を除去するために、アセトン等の有機溶媒中に浸漬するリフトオフ工程を行った。作製したソース電極 4 とドレイン電極 5 との間隔 (チャネル長) は $20\text{ }\mu\text{m}$ であり、対向する電極の長さ (チャネル幅) は $1000\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0125] 次に、図 3 の (e) に示すように、有機半導体層 6 を形成した。有機半導体層 6 としては、実施例 2 において合成した化合物 1 を含む有機半導体層用組成物を用いた。有機半導体層用組成物としては、クロロホルムを溶媒とした、濃度 0.5 wt % の化合物 1 の溶液を用いた。ソース電極 4、ドレイン電極 5 及びこれらに挟まれたゲート絶縁膜 3 上に、ディスペンサ (図示せず) を用いて有機半導体層用組成物の溶液を滴下し、飽和クロロホルム雰囲気下で緩やかに乾燥させるキャスト法を用いて有機半導体層 6 を形成させた。有機半導体層 6 の膜厚は約 40 nm であった。

[0126] 以上のようなプロセスによって作製した有機薄膜トランジスタを用いて、ゲート電圧 (V_g) - ドレイン電流 (I_d) 特性を測定した。その結果を図 4 に示す。図 4 は、本発明の一実施例における有機薄膜トランジスタのゲート電圧 (V_g) - ドレイン電流 (I_d) 特性を示すグラフである。本実施例における有機薄膜トランジスタは、図 4 に示すように、良好なトランジスタ特性を示した。このときの電界効果移動度は、 $1.15 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。

[0127] [実施例 4]

本実施例 4 では、図 5 に示す電界効果トランジスタと同様の構成の有機薄

膜トランジスタを作製した。すなわち、本実施例において作製した有機薄膜トランジスタの構造は、図5に示すように、基板1上にゲート電極2と、当該ゲート電極2を覆うように設けられたゲート絶縁膜3と、有機半導体層6とをこの順で備え、有機半導体層6上にソース電極4及びドレイン電極5が設けられたものである。

[0128] 本実施例における有機薄膜トランジスタの作製方法について図6の(a)～図6の(d)を参照して説明する。図6の(a)～図6の(d)は、本発明を適用し得る電界効果トランジスタの他の例の作製工程を示す断面図である。

[0129] まず、図6の(a)に示すように、基板1上にゲート電極2を作製した。基板1としてガラス基板（コーニング社製、Eagle 2000、0.5mm厚）を用いた。また、ゲート電極2として、アルミニウム（Al）に対して10%のシリコン（Si）を添加したAlSi合金を用いた。このAlSi合金からなる金属ターゲットを用いたスパッタリング法により、基板1上に、AlSi合金からなる金属膜を膜厚40nmにて形成した。続いて、フォトリソグラフィおよびエッチング法により、このAlSi合金からなる金属膜を所望のパターンに形成することによって、図6の(a)に示すゲート電極2を形成した。

[0130] 次に、図6の(b)に示すようにゲート絶縁膜3を形成した。ゲート絶縁膜3として酸化シリコン膜（SiO₂）を用いた。スパッタ法により、ゲート電極2上に酸化シリコン膜を膜厚300nmにて成膜することによって、ゲート絶縁膜3を形成した。

[0131] 次に、図6の(c)に示すように、有機半導体層6を形成した。有機半導体層6としては、実施例2において合成した化合物1を含む有機半導体層用組成物を用いた。有機半導体層用組成物としては、トルエンを溶媒とした、濃度0.5wt%の化合物1の溶液を用いた。ゲート絶縁膜3上に、スピコート法（回転数1500rpm）を用いて有機半導体層6を形成させた。有機半導体層6の膜厚は約40nmであった。

[0132] 次に、図6の(d)に示すようにソース電極4及びドレイン電極5を形成した。有機半導体層6上に、所定の開口部を有する金属マスク（図示せず）を介して真空蒸着法によって膜厚40nmのAu膜を成膜した。作製したソース電極4とドレイン電極5との間隔（チャネル長）は50 μ mであり、対向する電極の長さ（チャネル幅）は1000 μ mであった。

[0133] 【実施例5】

本実施例5では、図7に示す電界効果トランジスタと同様の構成の有機薄膜トランジスタを作製した。図7は、本発明を適用し得る電界効果トランジスタの他の例の要部を示す断面図である。図7に示すように、本実施例において作製した有機薄膜トランジスタの構造は、基板1上に、ゲート電極2と、当該ゲート電極2を覆うように設けられたゲート絶縁膜3と、ソース電極4／ドレイン電極5と、ソース電極4／ドレイン電極5の表面に設けられた表面修飾層8（親水性の膜）と、有機半導体層6とをこの順で備えたものである。

[0134] ゲート絶縁膜3として、親水性の酸化シリコン膜（SiO₂）を用いた。これにより、本実施例におけるゲート絶縁膜3は、親水性の膜として機能する。したがって、本実施例における有機半導体層6は、親水性の膜として機能する、ゲート絶縁膜3と表面修飾層8との上に設けられている。

[0135] 表面修飾層8は、表面に親水性の置換基を有する膜であり、ソース電極4及びドレイン電極5を表面修飾することによって形成した。

[0136] 本実施例における有機薄膜トランジスタの作製方法について図8の(a)～図8の(f)を参照して説明する。図8の(a)～図8の(f)は、本発明を適用し得る電界効果トランジスタの他の例の作製工程を示す断面図である。

[0137] まず、図8の(a)に示すように、基板1上にゲート電極2を作製した。基板1としてガラス基板（コーニング社製、Eagle 2000、0.5mm厚）を用いた。また、ゲート電極2として、アルミニウム（Al）に対して10%のシリコン（Si）を添加したAlSi合金を用いた。このAlSi

i 合金からなる金属ターゲットを用いたスパッタリング法により、基板 1 上に、A l S i 合金からなる金属膜を膜厚 4 0 n m にて形成した。続いて、フォトリソグラフィーおよびエッチング法により、この A l S i 合金からなる金属膜を所望のパターンに形成することによって、図 8 の (a) に示すゲート電極 2 を形成した。

[0138] 次に、図 8 の (b) に示すようにゲート絶縁膜 3 を形成した。ゲート絶縁膜 3 として酸化シリコン膜 (S i O ₂) を用いた。スパッタ法により、ゲート電極 2 上に酸化シリコン膜を膜厚 3 0 0 n m にて成膜することによって、ゲート絶縁膜 3 を形成した。

[0139] 続いて、リフトオフ法を用いてソース電極 4 及びドレイン電極 5 を形成するために、図 8 の (c) に示すように開口部を有したフォトレジスト膜 7 を形成した。フォトレジスト膜 7 として、リフトオフプロセス用のネガ型フォトレジスト (日本ゼオン社製、Z P N 1 1 5 0) を用いた。スピンコート法により、ゲート絶縁膜 3 上に膜厚 4 μ m のレジスト膜を形成した後、フォトリソグラフィー法を用いて、露光及び現像工程を行うことにより所望の開口部を有するフォトレジスト膜 7 を形成した。

[0140] 次に、図 8 の (d) に示すようにソース電極 4 及びドレイン電極 5 を形成した。真空蒸着法によって、フォトレジスト膜 7 上にクロム (C r) からなる密着層 (図示せず) 及び金 (A u) からなる金属膜を成膜した。具体的には、密着層として 2 n m の C r 膜を成膜した後、膜厚 4 0 n m の A u 膜を続けて成膜した。A u 膜を成膜した後、ゲート絶縁膜 3 上のフォトレジスト膜 7 及びその上に形成された不要な A u 膜 / C r 膜を除去するために、アセトン等の有機溶媒中に浸漬するリフトオフ工程を行った。作製したソース電極 4 とドレイン電極 5 との間隔 (チャネル長) は 2 0 μ m であり、対向する電極の長さ (チャネル幅) は 1 0 0 0 μ m であった。

[0141] 次に、図 8 の (e) に示すように、表面修飾層 8 を形成させた。ソース電極 4 及びドレイン電極 5 を形成させた基板を 2 - アミノエタンチールのエタノール溶液 (1 0 m g / m L) に 5 時間浸し、その後、イソプロピルアルコ

ールにより洗浄し、乾燥窒素気流にて乾燥させることによって、表面修飾層 8 を形成させた。これにより、ソース電極 4 及びドレイン電極 5 の表面は親水性となった。

[0142] 次に、図 8 の (f) に示すように、有機半導体層 6 を形成した。有機半導体層 6 としては、実施例 2 において合成した化合物 1 を含む有機半導体層用組成物を用いた。有機半導体層用組成物としては、トルエンを溶媒とした、濃度 0.5 wt % の化合物 1 の溶液を用いた。ソース電極 4 及びドレイン電極 5 上の表面修飾層 8 上と、これらに挟まれたゲート絶縁膜 3 上とに、ディスペンサ（図示せず）を用いて有機半導体層用組成物の溶液を滴下し、飽和クロロホルム雰囲気下で緩やかに乾燥させるキャスト法を用いて有機半導体層 6 を形成させた。有機半導体層 6 の膜厚は約 40 nm であった。

[0143] [実施例 6]

本実施例 6 では、図 9 に示す電界効果トランジスタと同様の構成の有機薄膜トランジスタを作製した。図 9 は、本発明を適用し得る電界効果トランジスタの他の例の要部を示す断面図である。図 9 に示すように、本実施例において作製した有機薄膜トランジスタの構造は、基板 1 上にゲート電極 2 と、当該ゲート電極 2 を覆うように設けられたゲート絶縁膜 3 と、親水性ポリマー層 9（親水性の膜）と、有機半導体層 6 とをこの順で備え、有機半導体層 6 上にソース電極 4 及びドレイン電極 5 が設けられたものである。

[0144] 本実施例では、有機半導体層 6 は、ゲート絶縁膜 3 上に形成された、親水性の膜として機能する親水性ポリマー層 9 上に設けられている。

[0145] 本実施例における有機薄膜トランジスタの作製方法について図 10 の (a) ~ 図 10 の (e) を参照して説明する。図 10 の (a) ~ 図 10 の (e) は、本発明を適用し得る電界効果トランジスタの他の例の作製工程を示す断面図である。

[0146] まず、図 10 の (a) に示すように、基板 1 上にゲート電極 2 を作製した。基板 1 としてガラス基板（コーニング社製、Eagle 2000、0.5 mm 厚）を用いた。また、ゲート電極 2 として、アルミニウム (Al) に対

して10%のシリコン（Si）を添加したAlSi合金を用いた。このAlSi合金からなる金属ターゲットを用いたスパッタリング法により、基板1上に、AlSi合金からなる金属膜を膜厚40nmにて形成した。続いて、フォトリソグラフィおよびエッチング法により、このAlSi合金からなる金属膜を所望のパターンに形成することによって、図10の（a）に示すゲート電極2を形成した。

[0147] 次に、図10の（b）に示すようにゲート絶縁膜3を形成した。ゲート絶縁膜3として酸化シリコン膜（SiO₂）を用いた。スパッタ法により、ゲート電極2上に酸化シリコン膜を膜厚300nmにて成膜することによって、ゲート絶縁膜3を形成した。

[0148] 次に、図10の（c）に示すように親水性ポリマー層9を形成した。親水性ポリマーであるポリビニルアルコールの濃度10wt%の水溶液を用いて、スピンコート法により、ゲート絶縁膜3上に親水性ポリマー層9を形成した。

[0149] 次に、図10の（d）に示すように、有機半導体層6を形成した。有機半導体層6としては、実施例2において合成した化合物1を含む有機半導体層用組成物を用いた。有機半導体層用組成物としては、トルエンを溶媒とした、濃度0.5wt%の化合物1の溶液を用いた。親水性ポリマー層9上に、スピンコート法（回転数1500rpm）を用いて有機半導体層6を形成させた。有機半導体層6の膜厚は約40nmであった。

[0150] 次に、図10の（e）に示すようにソース電極4及びドレイン電極5を形成した。有機半導体層6上に、所定の開口部を有する金属マスク（図示せず）を介して真空蒸着法によって膜厚40nmのAu膜を成膜した。作製したソース電極4とドレイン電極5との間隔（チャンネル長）は50μmであり、対向する電極の長さ（チャンネル幅）は1000μmであった。

[0151] 発明の詳細な説明の項においてなされた具体的な実施形態または実施例は、あくまでも、本発明の技術内容を明らかにするものであって、そのような具体例にのみ限定して狭義に解釈されるべきものではなく、本発明の精神と

次に記載する請求の範囲内で、いろいろと変更して実施することができるものである。

産業上の利用可能性

[0152] 本発明に係る化合物は、電界効果トランジスタ、太陽電池等の半導体デバイスに好適に利用できる。

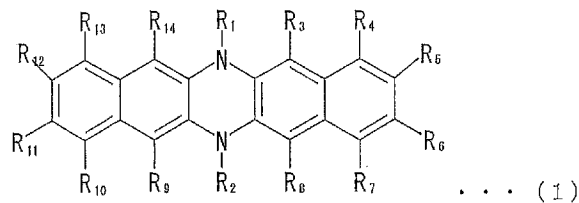
符号の説明

- [0153]
- | | |
|---|-----------------|
| 2 | ゲート電極 |
| 3 | ゲート絶縁膜 |
| 4 | ソース電極 |
| 5 | ドレイン電極 |
| 6 | 有機半導体層 |
| 8 | 表面修飾層（親水性の膜） |
| 9 | 親水性ポリマー層（親水性の膜） |

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）

[化1]



（上記式（１）において、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立して置換されていてもよい炭素数１～２０の脂肪族炭化水素基を表し、 $R_3 \sim R_{14}$ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、または置換されていてもよい炭素数１～２０の脂肪族炭化水素基もしくは芳香族炭化水素基を表す）

の化合物。

[請求項2] 上記式（１）中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立して置換されていてもよい炭素数６～２０の脂肪族炭化水素基を表し、 $R_3 \sim R_{14}$ は水素原子を表す、請求項１に記載の化合物。

[請求項3] 上記式（１）中、 R_1 及び R_2 が n -ヘキシル基である、請求項２に記載の化合物。

[請求項4] 請求項１～３のいずれか１項に記載の化合物を含む有機半導体層を備えることを特徴とする電界効果トランジスタ。

[請求項5] 上記有機半導体層が親水性の膜上に設けられていることを特徴とする請求項４に記載の電界効果トランジスタ。

[請求項6] ゲート電極と、当該ゲート電極を覆うように設けられたゲート絶縁膜と、ソース電極と、ドレイン電極とを備えており、

上記有機半導体層は、上記ゲート絶縁膜上に設けられており、

上記ソース電極及び上記ドレイン電極は、上記有機半導体層上に接するように設けられていることを特徴とする請求項４または５に記載の電界効果トランジスタ。

- [請求項7] ゲート電極と、当該ゲート電極を覆うように設けられたゲート絶縁膜と、当該ゲート絶縁膜上に設けられたソース電極及びドレイン電極とを備えており、
- 上記有機半導体層は、上記ソース電極及び上記ドレイン電極を覆うように設けられていることを特徴とする請求項4または5に記載の電界効果トランジスタ。
- [請求項8] 上記有機半導体層は、上記化合物が塗布されて形成されたものであることを特徴とする請求項4～7のいずれか1項に記載の電界効果トランジスタ。
- [請求項9] 上記有機半導体層は、上記化合物が蒸着されて形成されたものであることを特徴とする請求項4～7のいずれか1項に記載の電界効果トランジスタ。
- [請求項10] 請求項1～3のいずれか1項に記載の化合物を含む有機半導体層を備える電界効果トランジスタの製造方法であって、
- 上記化合物を含む組成物を用いて浸漬、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法、または印刷法のいずれかによって上記有機半導体層を形成するステップを含み、
- 上記組成物は、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、ジクロロメタン、及びクロロホルムからなる群より選択される少なくとも1つを含むことを特徴とする電界効果トランジスタの製造方法。
- [請求項11] 上記組成物がトルエンを含むことを特徴とする請求項10に記載の電界効果トランジスタの製造方法。
- [請求項12] 請求項1～3のいずれか1項に記載の化合物を含むp型半導体層を備えることを特徴とする太陽電池。
- [請求項13] 上記p型半導体層が親水性の膜上に設けられていることを特徴とする請求項12に記載の太陽電池。
- [請求項14] 上記p型半導体層は、上記化合物が塗布されて形成されたものであ

ることを特徴とする請求項 1 2 または 1 3 に記載の太陽電池。

[請求項15] 上記 p 型半導体層は、上記化合物が蒸着されて形成されたものであることを特徴とする請求項 1 2 または 1 3 に記載の太陽電池。

[請求項16] 請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の化合物を含む p 型半導体層を備える太陽電池の製造方法であって、

 上記化合物を含む組成物を用いて浸漬、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法、または印刷法のいずれかによって上記 p 型半導体層を形成するステップを含み、

 上記組成物は、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、ジクロロメタン、及びクロロホルムからなる群より選択される少なくとも 1 つを含むことを特徴とする太陽電池の製造方法。

[請求項17] 上記組成物がトルエンを含むことを特徴とする請求項 1 6 に記載の太陽電池の製造方法。

[請求項18] p 型半導体材料と n 型半導体材料とを含む有機半導体層を備えており、

 上記 p 型半導体材料は、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の化合物を含むことを特徴とする太陽電池。

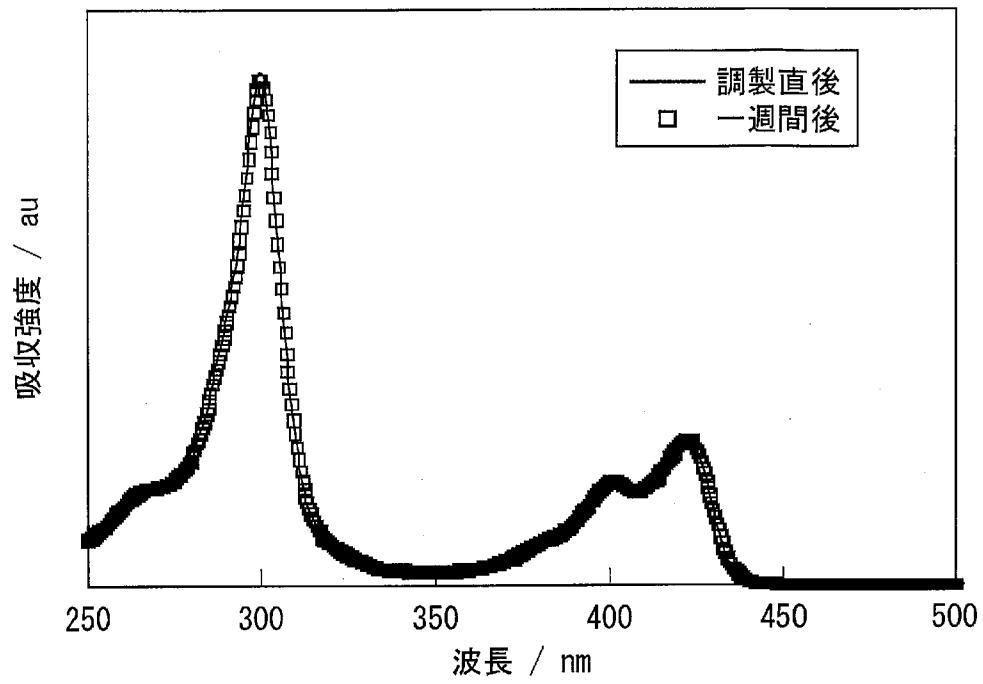
[請求項19] 請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の化合物を含む、電界効果トランジスタの有機半導体層用組成物。

[請求項20] 請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の化合物を含む、太陽電池の p 型半導体層用組成物。

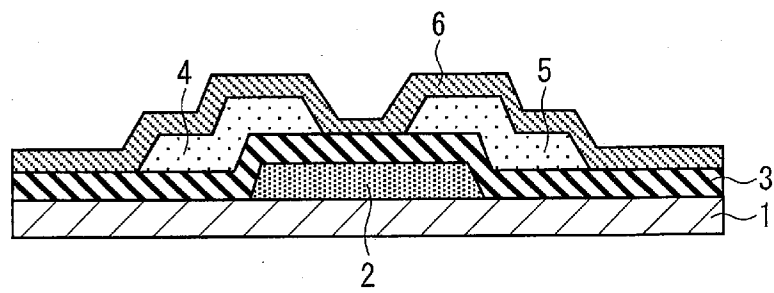
[請求項21] p 型半導体材料と n 型半導体材料とを含み、

 上記 p 型半導体材料は、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の化合物を含むものである、太陽電池の有機半導体層用組成物。

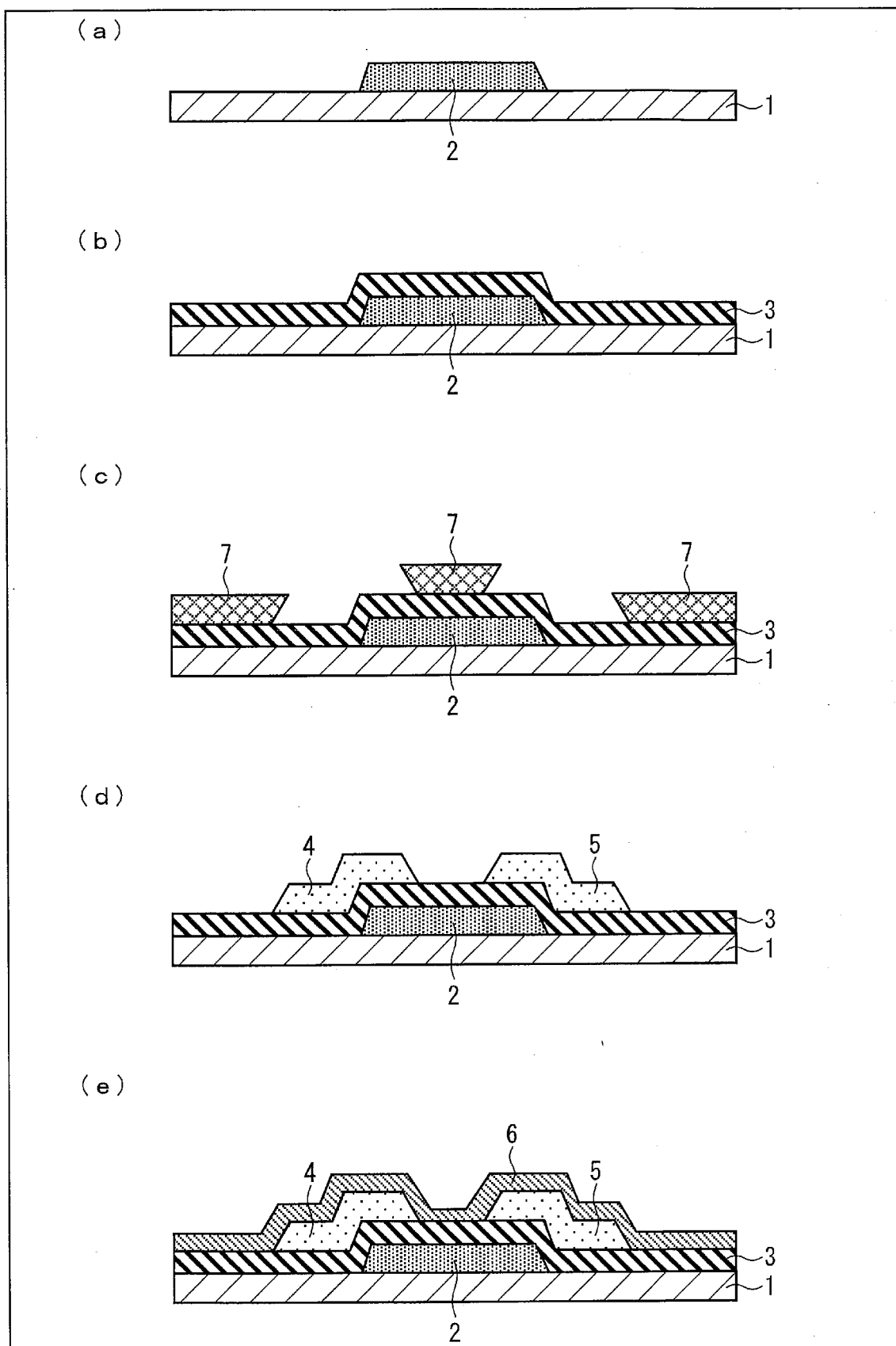
[図1]



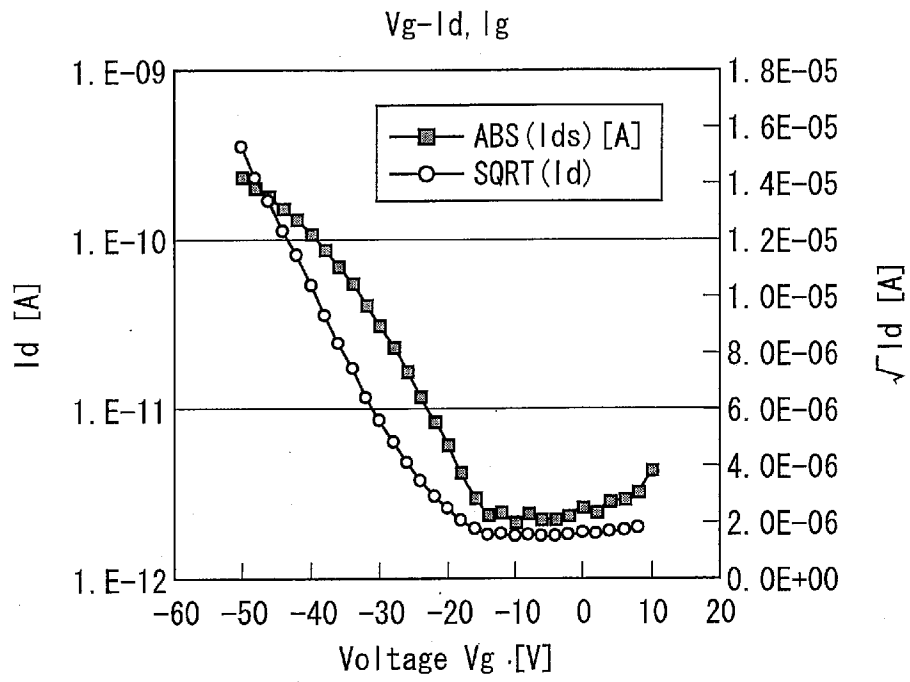
[図2]



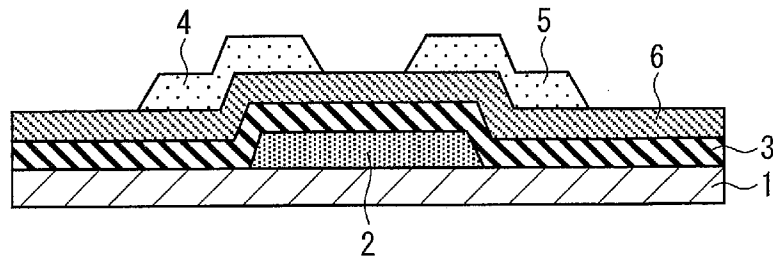
[図3]



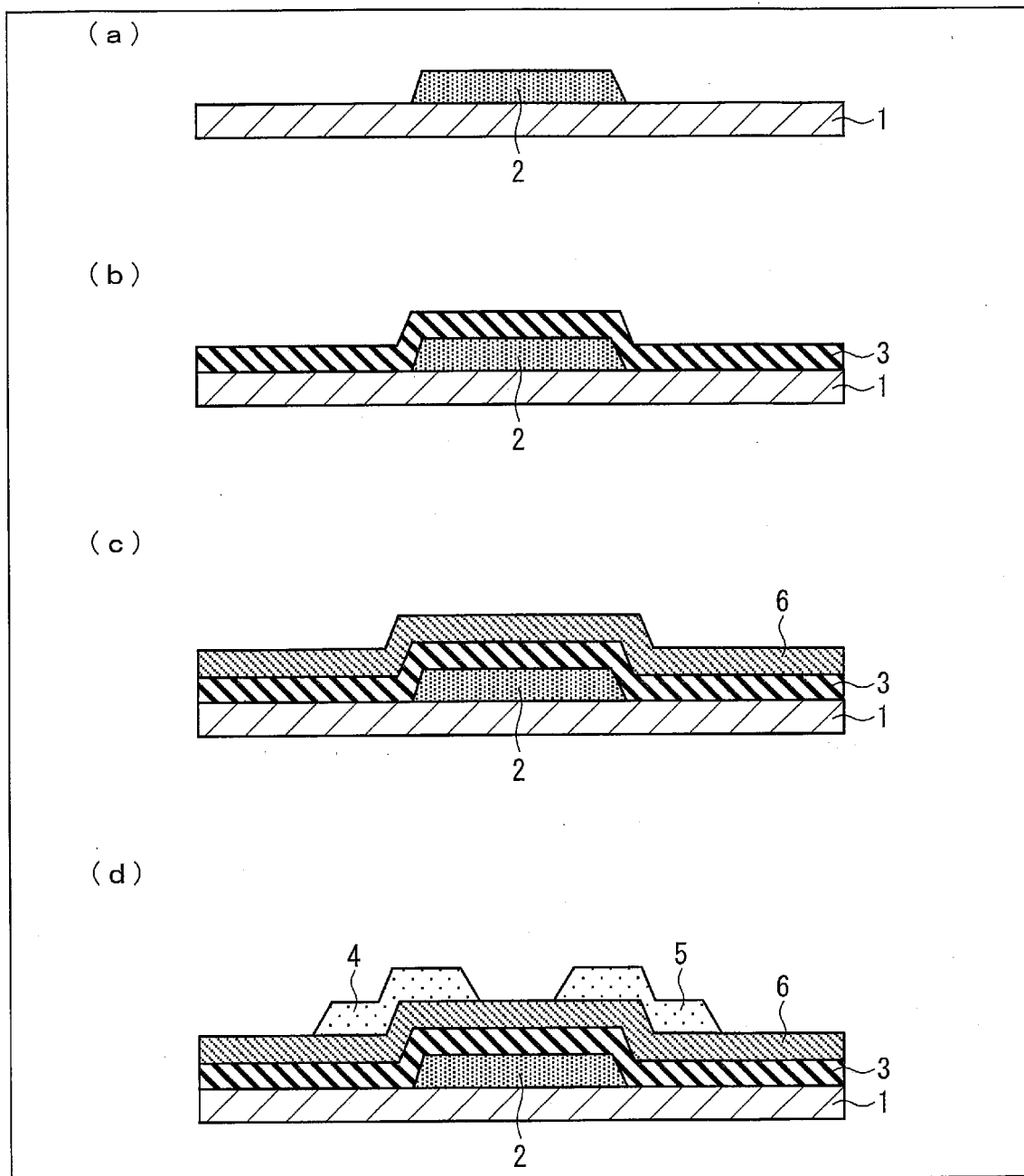
[図4]



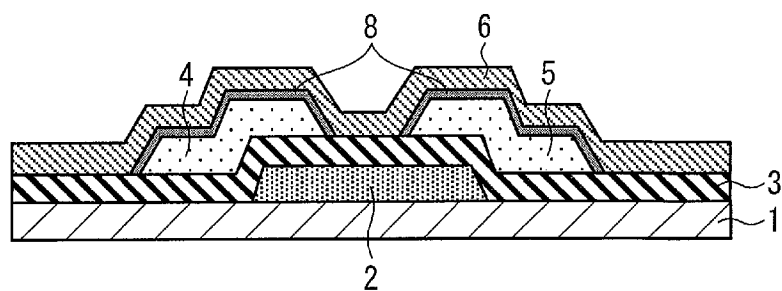
[図5]



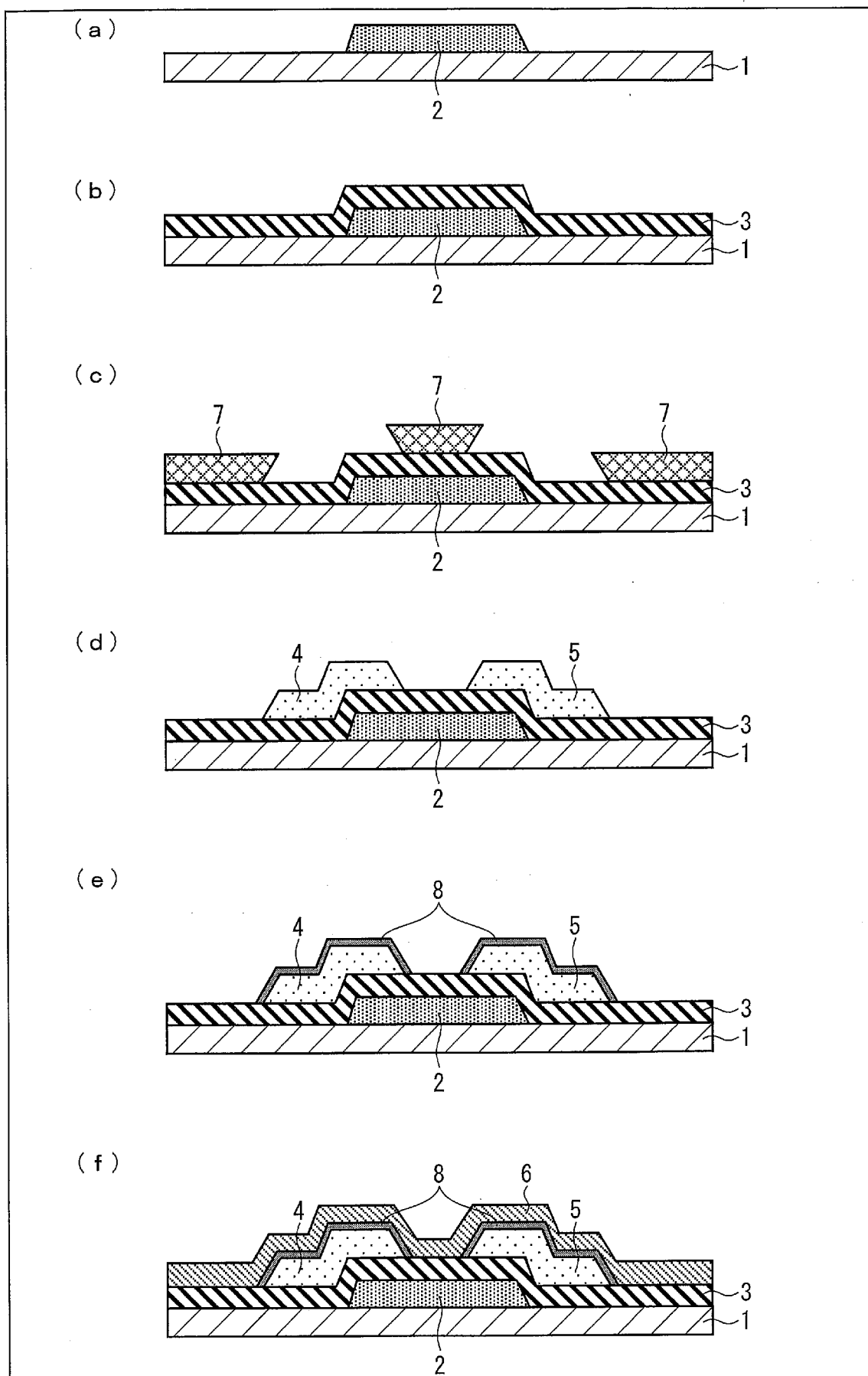
[図6]



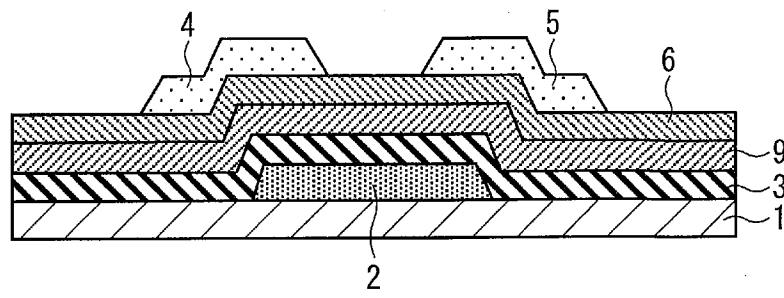
[図7]



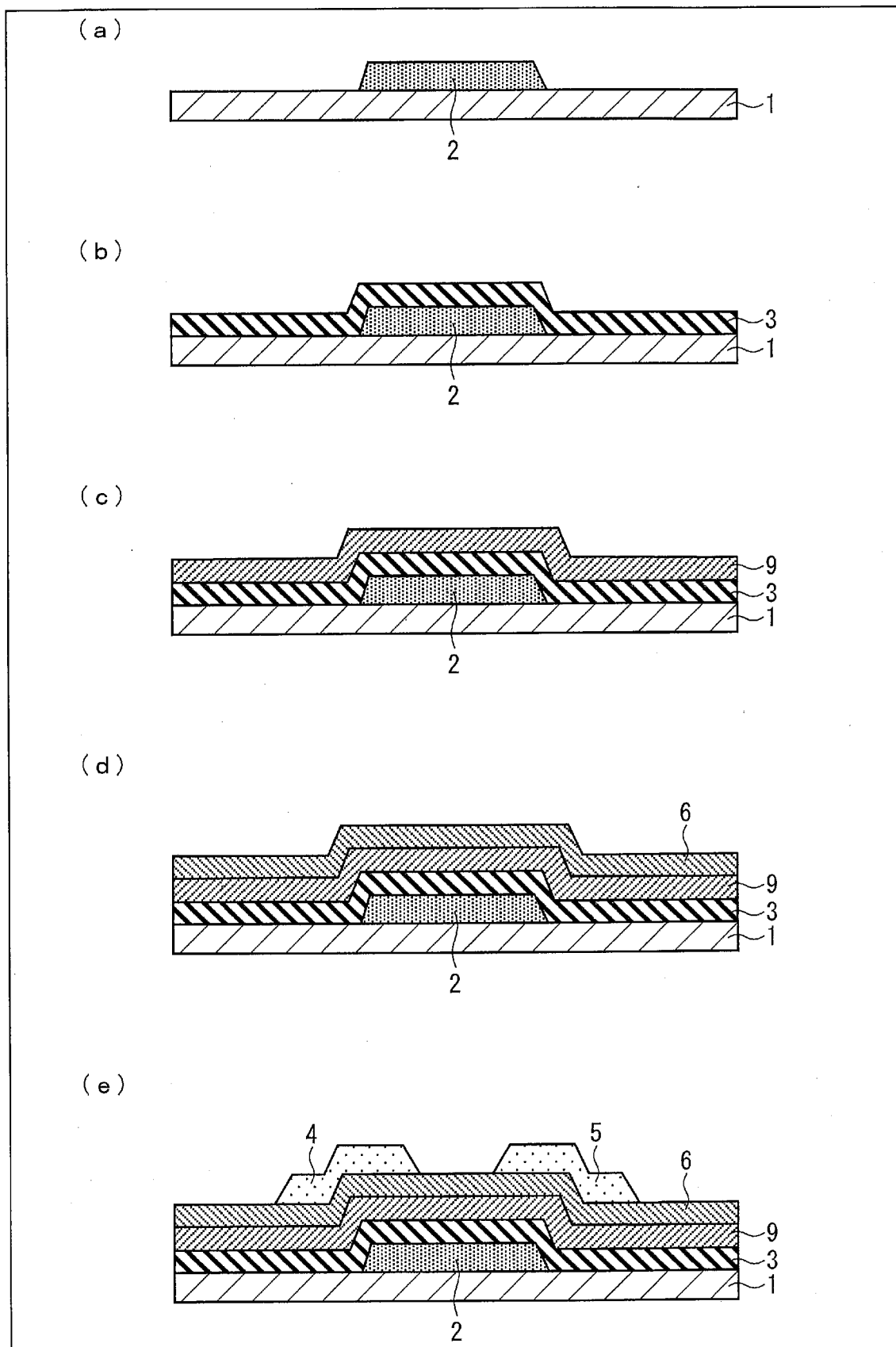
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/064023

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D241/38(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i,
H01L51/30(2006.01)i, H01L51/42(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D241/38, H01L29/786, H01L51/05, H01L51/30, H01L51/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN), JSTPLUS (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	KONDO, K. et al, Synthesis and electrochemical analysis of N-substituted pyrrole compounds, Journal of Electroanalytical Chemistry, 1992, Vol.333, No.1-2, p.143-51, page 146, line 4	1, 2 3-21
X A	SCHUSTER, G.B. et al, Photophysics of N,N-dimethyldihydrophenazine and benzoannelated analogs. Structurally dependent excited-state hierarchy, Journal of Physical Chemistry, 1980, Vol.84, No.14, p.1841-3, p.1841, DMBI	1, 2 3-21



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 September, 2010 (09.09.10)

Date of mailing of the international search report
21 September, 2010 (21.09.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/064023

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	SCHMIDT, S.P. et al, Chemiluminescence of dimethyldioxetanone. Unimolecular generation of excited singlet and triplet acetone. Chemically initiated electron-exchange luminescence, the primary light generating reaction, Journal of the American Chemical Society, 1980, Vol.102, No.1, p.306-14, p.308, Figure 2	1, 2 3-21
A	TANG, Q. et al, A Meaningful Analogue of Pentacene: Charge Transport, Polymorphs, and Electronic Structures of Dihydrodiazapentacene, Chemistry of Materials, 2009, Vol.21, No.7, p.1400-1405	1-21
A	JP 2008-98453 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 24 April 2008 (24.04.2008), (Family: none)	1-21
A	JP 2006-335720 A (Asahi Kasei Corp.), 14 December 2008 (14.12.2008), (Family: none)	1-21
A	JP 2006-335719 A (Asahi Kasei Corp.), 14 December 2006 (14.12.2006), (Family: none)	1-21
A	JP 2001-94107 A (Hitachi, Ltd.), 06 April 2001 (06.04.2001), (Family: none)	1-21
A	US 2008/0121873 A1 (KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.), 29 May 2009 (29.05.2009), & GB 2434918 A & WO 2006/059486 A1	1-21
A	US 2005/0014018 A1 (Eastman Kodak Co.), 20 June 2005 (20.06.2005), (Family: none)	1-21

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07D241/38 (2006.01) i, H01L29/786 (2006.01) i, H01L51/05 (2006.01) i, H01L51/30 (2006.01) i, H01L51/42 (2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07D241/38, H01L29/786, H01L51/05, H01L51/30, H01L51/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus/REGISTRY (STN), JSTPlus (JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	KONDO, K. et al, Synthesis and electrochemical analysis of N-substituted pyrrole compounds, Journal of Electroanalytical Chemistry, 1992, Vol.333, No.1-2, p.143-51 p.146, 第 4 行	1, 2 3 - 2 1

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 9 . 0 9 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 9 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

瀬下 浩一

4 P

9 2 8 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 9 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	SCHUSTER,G.B. et al, Photophysics of N,N-dimethyldihydrophenazine and benzoannelated analogs. Structurally dependent excited-state hierarchy, Journal of Physical Chemistry, 1980, Vol.84, No.14, p.1841-3 p.1841, DMBI	1 , 2 3 - 2 1
X A	SCHMIDT,S.P. et al, Chemiluminescence of dimethyldioxetanone. Unimolecular generation of excited singlet and triplet acetone. Chemically initiated electron-exchange luminescence, the primary light generating reaction, Journal of the American Chemical Society, 1980, Vol.102, No.1, p.306-14 p.308, Figure 2	1 , 2 3 - 2 1
A	TANG,Q. et al, A Meaningful Analogue of Pentacene: Charge Transport, Polymorphs, and Electronic Structures of Dihydrodiazapentacene, Chemistry of Materials, 2009, Vol.21, No.7, p.1400-1405	1 - 2 1
A	JP 2008-98453 A (東洋インキ製造株式会社) 2008.04.24, (ファミリーなし)	1 - 2 1
A	JP 2006-335720 A (旭化成株式会社) 2008.12.14, (ファミリーなし)	1 - 2 1
A	JP 2006-335719 A (旭化成株式会社) 2006.12.14, (ファミリーなし)	1 - 2 1
A	JP 2001-94107 A (株式会社日立製作所) 2001.04.06, (ファミリーなし)	1 - 2 1
A	US 2008/0121873 A1 (KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.) 2009.05.29, & GB 2434918 A & WO 2006/059486 A1	1 - 2 1
A	US 2005/0014018 A1 (Eastan Kodak Company) 2005.06.20, (ファミリーなし)	1 - 2 1