(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2008-535794
(P2008-535794A)
(43)公表日　平成20年9月4日(2008.9.4)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C07D 333/22	(2006.01)	C07D 333/22		4C023
H01L 29/786	(2006.01)	H01L 29/78	618B	4H039
H01L 51/05	(2006.01)	H01L 29/28	100A	5F110
H01L 51/30	(2006.01)	H01L 29/28	250H	
C07D 333/28	(2006.01)	C07D 333/28		

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 40 頁）　最終頁に続く

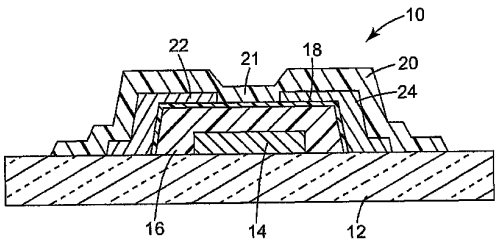
(21)出願番号　特願2008-500736 (P2008-500736)
(86)(22)出願日　平成18年2月23日 (2006.2.23)
(85)翻訳文提出日　平成19年10月23日 (2007.10.23)
(86)国際出願番号　PCT/US2006/006545
(87)国際公開番号　WO2006/098859
(87)国際公開日　平成18年9月21日 (2006.9.21)
(31)優先権主張番号　11/075,978
(32)優先日　平成17年3月9日 (2005.3.9)
(33)優先権主張国　米国 (US)
(31)優先権主張番号　11/076,268
(32)優先日　平成17年3月9日 (2005.3.9)
(33)優先権主張国　米国 (US)

(71)出願人　599056437
スリーエム　イノベイティブ　プロパティズ　カンパニー
アメリカ合衆国　５５１３３－３４２７
ミネソタ州，セント　ポール，スリーエム　センター　ポスト　オフィス　ボックス　３３４２７
(74)代理人　100099759
弁理士　青木　篤
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100087413
弁理士　古賀　哲次
(74)代理人　100111903
弁理士　永坂　友康

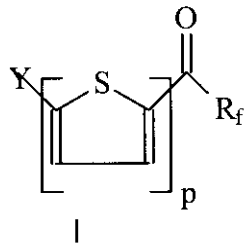
最終頁に続く

(54)【発明の名称】ペルフルオロエーテルアシルオリゴチオフェン化合物を含有する半導体

(57)【要約】
ペルフルオロエーテルアシルオリゴチオフェン化合物、好ましくはα，ω－ビス－ペルフルオロエーテルアシルオリゴチオフェン化合物を含む半導体層を備える半導体デバイスが記載される。さらに、ペルフルオロエーテルアシルオリゴチオフェン化合物、好ましくはα，ω－ビス（２－ペルフルオロエーテルアシルオリゴチオフェン化合物を含有する半導体層を堆積する工程を有する、半導体デバイスを製造する方法が記載される。

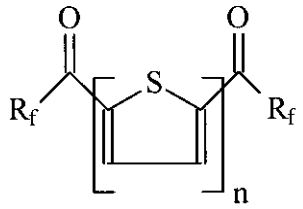


【特許請求の範囲】
【請求項１】
式：
【化１】



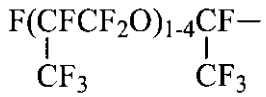
I

を有し、上式中、Ｙが水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、およびアリール基またはペルフルオロエーテルアシル基であり、ｐが少なくとも１であり、R_fがペルフルオロエーテル基である、化合物。
【請求項２】
式：
【化２】

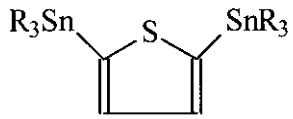


を有し、上式中、各R_fが独立にペルフルオロエーテル基であり、ｎが少なくとも１である、請求項１に記載の化合物。
【請求項３】
各R_fがペルフルオロアルコキシアルキレン基またはペルフルオロポリエーテル基である、請求項２に記載の化合物。
【請求項４】
各R_fが式：
$R_f^1-O-(R_f^2)_x-(R_f^3)-$
に相当し、上式中、R^1_fがペルフルオロアルキル基を表し、R_f^2が、１～４個の過フッ素化炭素原子を有するペルフルオロアルキレンオキシ基またはこのようなペルフルオロアルキレンオキシ基の混合物からなる過フッ素化ポリアルキレンオキシ基を表し、R_f^3がペルフルオロアルキレン基を表し、ｘが０～２５である、請求項２に記載の化合物。
【請求項５】
各R_f^2が独立に、－CF_2－CF_2－Ｏ－、－ＣＦ（CF_3）－CF_2－Ｏ－、－CF_2－ＣＦ（CF_3）－Ｏ－、－CF_2－CF_2－CF_2－Ｏ－、－CF_2－Ｏ－、－ＣＦ（CF_3）－Ｏ－、および－CF_2－CF_2－CF_2－CF_2－Ｏ－から選択される、請求項４に記載の化合物。
【請求項６】
各R_f^3が独立に、－CF_2－CF_2－、－ＣＦ（CF_3）－CF_2－、－CF_2－ＣＦ（CF_3）－、－CF_2－CF_2－CF_2－、－CF_2－Ｏ－、－ＣＦ（CF_3）－、および－ＣＦ

$_2$－ＣＦ$_2$－ＣＦ$_2$－ＣＦ$_2$－から選択される、請求項４に記載の化合物。
【請求項７】
ｘが１～４である、請求項４に記載の化合物。
【請求項８】
各Ｒ$_f$がＲ$_f^1$－Ｏ－［ＣＦ（ＣＦ$_3$）－ＣＦ$_2$Ｏ］$_x$－ＣＦ（ＣＦ$_3$）－であり、上式中、Ｒ$_f^1$がペルフルオロアルキル基であり、ｘが少なくとも１である、請求項２に記載の化合物。
【請求項９】
Ｒ$_f^1$が１～６個の炭素原子を有する過フッ素化アルキル基を表す、請求項４に記載の化合物。
【請求項１０】
ｎが３～６である、請求項２に記載の化合物。
【請求項１１】
Ｒ$_f$が
【化３】

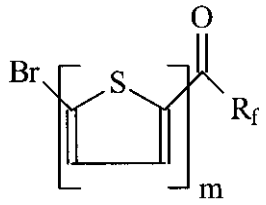


である、請求項２に記載の化合物。
【請求項１２】
ａ．ビス－トリアルキルスタンニル（オリゴ）チオフェンを
ｂ．２－ハロ－５－ペルフルオロエーテルアシルチオフェンまたは５－ハロ－５’－ペルフルオロエーテルアシルオリゴチオフェンと、
ｃ．パラジウム触媒の存在下で
反応させる工程を含む、請求項２に記載の化合物を調製する方法。
【請求項１３】
式
【化４】

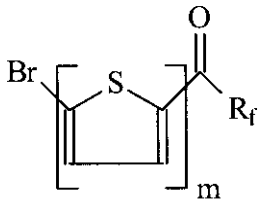


のビス－トリアルキルスタンニルチオフェン［上式中、各Ｒが低級アルキル基から選択される］を
式：

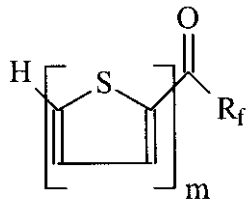
【化５】



の２－ハロ－５－ペルフルオロエーテルアシルチオフェン［上式中、ｍが１～３であり、R_fがペルフルオロエーテル基である］と、
ｃ）パラジウム触媒の存在下で
反応させる工程を含む、請求項１２に記載の方法。
【請求項１４】
式
【化６】

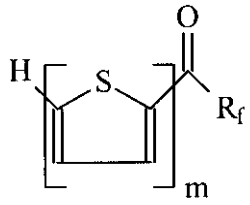


の化合物が、
式：
【化７】



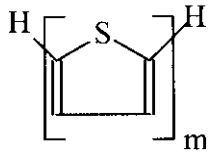
の化合物［各ｍが２～３であり、R_fがペルフルオロエーテル基である］を臭素化することによって調製される、請求項１３に記載の方法。
【請求項１５】
式

【化８】



の化合物が、ルイス酸触媒の存在下で式：

【化９】



のオリゴチオフェン化合物をアルキルリチウム化合物で処理し、その後に、チエニルアニオンを式R_f－ＣＯ－ＯＲ（式中、R_fが過フッ素化エーテル基であり、Ｒがアルキル基である）の過フッ素化エーテルエステルでクエンチすることによって調製され、上式中、ｍが１～３である、請求項１４に記載の方法。

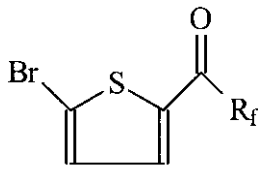
【請求項１６】

前記ルイス酸触媒が三フッ化ホウ素エーテラートである、請求項１５に記載の方法。

【請求項１７】

式

【化１０】



の化合物が、ルイス酸触媒の存在下で２，５－ジハロチオフェンをアルキルリチウム化合物で処理し、その後に、チエニルアニオンを式R_f－ＣＯ－ＯＲ（式中、R_fが過フッ素化エーテル基であり、Ｒがアルキル基である）の過フッ素化エーテルエステルでクエンチすることによって調製され、上式中、ｍが１～３である、請求項１４に記載の方法。

【請求項１８】

半導体層が、請求項１～１１のいずれか一項に記載の式の化合物を含む、ｎチャネル半導体デバイス。

【請求項１９】

前記半導体層に隣接した導電層、誘電体層、またはそれらの組合せをさらに含む、請求項１８に記載の半導体デバイス。

【請求項２０】

前記半導体デバイスが有機薄膜トランジスタを含む、請求項１８に記載の半導体デバイス。

【請求項２１】
前記半導体層と接触したソース電極およびドレイン電極をさらに含み、前記ソース電極および前記ドレイン電極が、前記半導体層の表面の領域によって分離されている、請求項１８に記載の半導体デバイス。
【請求項２２】
前記半導電層の１つの表面に隣接した導電層と、前記半導電層の反対側の表面に隣接した誘電体層とをさらに含む、請求項１８に記載の半導体デバイス。
【請求項２３】
ゲート電極を提供する工程と、
ゲート誘電体層を前記ゲート電極の表面上に堆積する工程と、
前記ゲート電極の反対側の前記ゲート誘電体層に隣接した、請求項１～１１のいずれか一項に記載の式の化合物を含む半導体層を作製する工程と
を含む、有機薄膜トランジスタを作製する方法。
【請求項２４】
前記ゲート誘電体層の反対側にある前記半導体層の表面上にソース電極およびドレイン電極を配置し、前記ソース電極および前記ドレイン電極が前記半導体層の前記表面上の領域において互いに分離される工程をさらに含む、請求項２３に記載の方法。
【請求項２５】
表面処理層を前記ゲート誘電体層と前記半導体層との間に堆積する工程をさらに含む、請求項２３に記載の方法。
【請求項２６】
ゲート電極を提供する工程と、
ゲート誘電体層を前記ゲート電極の表面上に堆積する工程と、
前記ゲート電極の反対側の前記ゲート誘電体層に隣接してソース電極およびドレイン電極を配置し、前記ソース電極および前記ドレイン電極が、前記ゲート誘電体層の上の領域によって分離される工程と、
前記ソース電極の表面上に、前記ドレイン電極の表面上に、および前記ソース電極と前記ドレイン電極との間の領域に、請求項１～１１のいずれか一項に記載の化合物を含む半導体層を作製する工程と
を含む、有機薄膜トランジスタを作製する方法。
【請求項２７】
第１の金属が前記半導体の第１の表面と接触しており、第２の金属が前記半導体層の第２の表面と接触している、請求項１８のデバイスを含むショットキーダイオード。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、半導体デバイスを提供し、およびペルフルオロエーテルアシルオリゴチオフェン化合物を含有する半導体層を備える半導体デバイスを製造する方法を提供する。
【背景技術】
【０００２】
従来より、無機材料は半導体産業を支配している。例えば、ヒ化シリコンおよびヒ化ガリウムが半導体材料として使用されており、二酸化シリコンが絶縁材料として使用されており、アルミニウムおよび銅などの金属が電極材料として使用されている。しかしながら、近年、半導体デバイス中で従来の無機材料ではなく有機材料を使用することを目指す研究の試みが増えている。他の利点のなかでも、有機材料の使用によって、電子デバイスの製造コストを低くすることができる場合があり、大きいエリアの適用を可能にする場合があり、ディスプレイバックプレーンまたは集積回路のためのフレキシブル回路支持体の使用を可能にする場合がある。
【０００３】
様々な有機半導体材料が考えられており、最も一般的であるのは、テトラセンおよびペ

ンタセン、ビス（アセニル）アセチレン、およびアセン－チオフェン、チオフェンまたはフルオレン単位を含有するオリゴマー材料、およびレジオレギュラーポリ（３－アルキルチオフェン）などのポリマー材料によって例示される縮合芳香環化合物である。これらの有機半導体材料の少なくともいくつかは、非晶質シリコンをベースとしたデバイスのそれらと同等であるかまたはよりすぐれている電荷担体移動度、オン／オフ電流比、および閾値下電圧などの性能特性を有する。

【０００４】

チオフェンの化学的性質およびチオフェン環の化学安定性は、分子ベースのエレクトロニクスおよびフォトニクスにおいてチオフェン材料の使用の可能性を示す。特に、α，α’－共役チオフェンオリゴマー（ｎＴ）およびポリマー（ポリチオフェン－ＰＴ）は、有機薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）の半導性要素として非常に関心の的となっている。このようなデバイスおよび関連構造物において有用であるために、有機材料は、デバイスを「オン」に切り替える、ゲート電極バイアスによって形成された正孔または電子（それぞれ、ｐ－またはｎ型半導体）のチャネルを支持しなければならない。さらに、材料の電荷移動度は、「オフ」状態よりも何オーダーも多くソース－ドレイン・導電（ｓｏｕｒｃｅ－ｄｒａｉｎ　ｏｎ－ｃｏｎｄｕｃｔｉｏｎ）を増加させるために十分に大きくなければならない。チャネルの電荷担体の密度は、ゲート電極に印加された電圧によって変えられる。

【０００５】

米国特許第６，５８５，９１４号明細書（マークス（Ｍａｒｋｓ）ら）には、ｎ型半導体として挙動し、約０．０１ｃｍ^2／ＶｓのＦＥＴ移動度を有する薄膜トランジスタを製造するために使用できるα，ω－ジペルフルオロアルキルセキシチオフェン蒸着膜が記載されている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

α，ω－ビス－ペルフルオロエーテルアシルオリゴチオフェン化合物などの新規なペルフルオロエーテルアシル（オリゴ）チオフェン化合物が提供される。さらに、これらの化合物を調製する新規な方法が提供される。これらの化合物は、例えば、薄膜トランジスタなどの電子デバイスのｎチャネル半導体層として有用である。有用な有機ｎ型半導体化合物、組成物および／または材料に関連する先行技術に伴う少なからぬ数の問題および欠陥がある。このような材料、組成物、層および／または薄膜堆積の複合物および集積回路に組み込むことができる薄膜トランジスタおよび関連デバイスの製造と組み合わせて有用な関連の適用に対する必要性が明らかにされている。したがって、１つまたは複数の作製方法と共に新規なおよび有用なｎ型有機材料を提供することが本発明の目的である。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

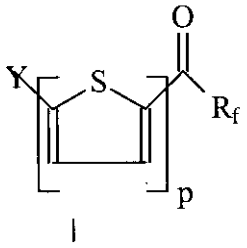
半導体デバイスおよび半導体デバイスの製造方法が提供される。より具体的に、半導体デバイスは、少なくとも１つのペルフルオロエーテルアシルオリゴチオフェン化合物、好ましくは少なくとも１つのα，ω－ビス－ペルフルオロエーテルアシルオリゴチオフェン化合物を含有する半導体層を備える。

【０００８】

新規な化合物を式

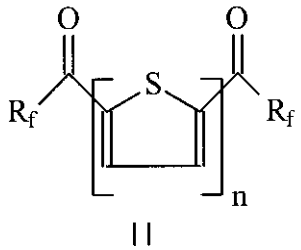
【０００９】

【化１】



I

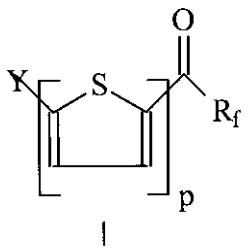
【００１０】
によって表すことができ、上式中、Ｙが水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基またはペルフルオロエーテルアシル基であり、ｐが少なくとも１、好ましくは少なくとも２であり、Ｒ$_f$がペルフルオロエーテル基である。
【００１１】
好ましい化合物は、式ＩＩ：
【００１２】
【化２】



II

【００１３】
のα，ω－ビス－ペルフルオロエーテルアシルオリゴチオフェン化合物であり、上式中、各Ｒ$_f$がペルフルオロエーテル基であり、ｎが少なくとも１、好ましくは少なくとも２、より好ましくは３～６である。通常の用語法を用いて、連続したチオフェン環は、式ＩおよびＩＩに示されるように、共有結合によって接続される。１つの態様において、式ＩまたはＩＩのα，ω－ビス－ペルフルオロエーテルアシルオリゴチオフェン化合物を含有する半導体層を備える半導体デバイスが提供される。
【００１４】
別の態様において、半導体デバイスを作製する方法が提供される。この方法は、式ＩＩの化合物を含有する半導体層を作製する工程を必要とする。半導体層はしばしば、蒸着技術を用いて形成される。
【００１５】
半導体デバイスを作製する方法のいくつかは、有機薄膜トランジスタを作製する方法である。１つのこのような方法は、ゲート電極を提供する工程と、ゲート誘電体層を前記ゲート電極の表面上に堆積する工程と、前記ゲート電極の反対側の前記ゲート誘電体層の表面に隣接した半導体層を作製する工程と、前記ゲート誘電体層の反対側にある前記半導体層の表面上にソース電極およびドレイン電極を配置する工程とを必要とする。前記ソース電極および前記ドレイン電極が前記半導体層の前記表面上の領域において互いに分離される。前記半導体層は、式ＩまたはＩＩの化合物を含有する。

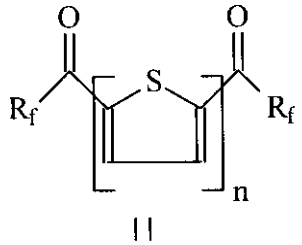
【００１６】
有機薄膜トランジスタを作製するさらに別の方法は、ゲート電極を提供する工程と、ゲート誘電体層を前記ゲート電極の表面上に堆積する工程と、前記ゲート電極の反対側の前記ゲート誘電体層に隣接してソース電極およびドレイン電極を配置し、前記ソース電極および前記ドレイン電極が、前記ゲート誘電体層の上の領域によって分離される工程と、前記ソース電極上に、前記ドレイン電極上に、および前記ソース電極と前記ドレイン電極との間の領域に半導体層を作製する工程とを必要とする。前記半導体層は、式ＩまたはＩＩの化合物を含有する。
【００１７】
本発明の上記の要旨は、本発明の各々開示された実施態様または全ての実施について記載することを意図しない。以下の図面、詳細な説明および実施例は、これらの実施態様をより詳しく例示する。本発明は様々な改良および別の形態が可能であるが、その詳細は図面において例示され、詳細に記載される。しかしながら、本発明は、記載された特定の実施態様に本発明を限定するものではないことは、理解されるはずである。一方、本発明は、本発明の精神および範囲内にある全ての改良、等価物、および代替物に及ぶものとする。
【００１８】
本発明は、添付した図面と併せて本発明の様々な実施態様の以下の詳細な説明を考察してより完全に理解され得る。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１９】
新規なペルフルオロエーテルアシル（オリゴ）チオフェン化合物が提供される。前記新規な化合物は一般式：
【００２０】
【化３】



Ｉ

【００２１】
であり、上式中、Ｙが水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、およびアリール基またはペルフルオロエーテルアシル基であり、ｐが少なくとも１、好ましくは少なくとも２であり、R_fがペルフルオロエーテル基である。
【００２２】
好ましいα，ω－ビス－ペルフルオロエーテルアシルオリゴチオフェン化合物が提供される。前記新規な化合物は、一般式：
【００２３】

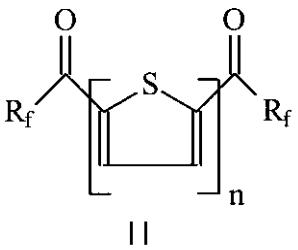
【化４】



（II）

【００２４】
であり、上式中、各R_fがペルフルオロエーテル基であり、およびｎが少なくとも２である。
【００２５】
本発明は、半導体デバイスを提供し、およびペルフルオロエーテルアシル（オリゴ）チオフェン化合物を含有する半導体層を備える半導体デバイスを作製する方法を提供する。適したチオフェン基には、２～６個の連続的に連結したチオフェン環を有するチオフェン基を含める。
【００２６】
定義
本明細書中で用いられるとき、用語「ａ」、「ａｎ」、および「ｔｈｅ」は「少なくとも１つの」と交換可能に用いられ、記載される要素の１つまたは複数を意味する。
【００２７】
「アルキル」は、１～約１２個の炭素原子を有する飽和一価炭化水素基または３～約１２個の炭素原子を有する分岐状飽和一価炭化水素基、例えば、メチル、エチル、１－プロピル、２－プロピル、ペンチル等を意味する。
【００２８】
「アルキレン」は、１～約１２個の炭素原子を有する飽和二価炭化水素基または３～約１２個の炭素原子を有する分岐状飽和二価炭化水素基、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、２－メチルプロピレン、ペンチレン、ヘキシレン等を意味する。
【００２９】
「アルキレンオキシ」は、アルキレン基が酸素原子を末端とする以外、アルキレンについて上に与えられた意味を本質的に有する、例えば、－CH_2CH_2O－、－$CH_2CH_2CH_2O$－、－$CH_2CH_2CH_2CH_2O$－、－$CH_2CH(CH_3)CH_2O$－等。
【００３０】
用語「アリール」は、フェニルなどの単一環、またはナフチルまたはアントリルなどの多縮合環を有する一価不飽和芳香族炭素環基を指す。
【００３１】
本明細書中で用いられるとき、用語「オリゴチオフェン」は、連続した２位置において共有結合によって連結した少なくとも２つのチオフェン反復単位を有するオリゴマーを指す。「（オリゴ）チオフェン」は、１つのチオフェン環を有するチオフェン化合物および２つ以上のチオフェン環を有するオリゴマーチオフェン化合物（オリゴチオフェン）を包含するものとする。
【００３２】
「ペルフルオロアルキル」は、アルキル基の水素原子の全てまたは本質的に全てがフッ素原子によって置換されていること以外、「アルキル」について上に与えられた意味を本質的に有し、炭素原子の数は１～約１２であり、例えば、ペルフルオロプロピル、ペルフルオロブチル、ペルフルオロオクチル等である。

【００３３】
「ペルフルオロアルキレン」は、アルキレン基の水素原子の全てまたは本質的に全てがフッ素原子によって置換されていること以外、「アルキレン」について上に与えられた意味を本質的に有し、例えば、ペルフルオロプロピレン、ペルフルオロブチレン、ペルフルオロオクチレン等である。
【００３４】
「ペルフルオロアルキルオキシ」は、アルキオキシ（ａｌｋｙｏｘｙ）基の水素原子の全てまたは本質的に全てがフッ素原子によって置換されていること以外、「アルキルオキシ」について上に与えられた意味を本質的に有し、炭素原子の数は３～約１２であり、例えば、CF_3CF_2O-、$CF_3CF_2CF_2CF_2O-$、$C_3F_7CF(CF_3)O-$等である。
【００３５】
「ペルフルオロアルキレンオキシ」は、アルキレンオキシ基の水素原子の全てまたは本質的に全てがフッ素原子によって置換されていること以外、「アルキレンオキシ」について上に与えられた意味を本質的に有し、例えば、$-CF_2O-$、$-CF_2CF_2O-$、$-CF_2CF(CF_3)O-$等である。
【００３６】
「ペルフルオロエーテル」は、２～約５０個の炭素原子および少なくとも１個のエーテル酸素原子を有する飽和過フッ素化一価アルキル基であり、例えば、$CF_3CF_2OCF_2-$、$CF_3CF_2CF_2CF_2OCF_2CF_2-$、$CF_3CF(CF_3)OCF_2CF_2OCF_2CF_2-$、$CF_3CF(CF_3)O-[CF(CF_3)-CF_2O]_n-CF(CF_3)-$等である。「ペルフルオロエーテル」は、ペルフルオロモノエーテルおよびペルフルオロポリエーテルを包含する。
【００３７】
半導体デバイス
式
【００３８】
【化５】



II

【００３９】
の化合物を含有する半導体層を有する半導体デバイスが提供され、上式中、各R_fがペルフルオロエーテル基であり、ｎが少なくとも２、好ましくは３～６である。R_fはモノエーテルまたはポリエーテル、すなわち、一価ペルフルオロアルコキシアルキレン基または一価ペルフルオロポリエーテル基であってもよい。
【００４０】
式ＩおよびＩＩのフッ素化エーテルのペルフルオロヘテロアルキル基R_fは好ましくは、式：
$R_f^1-O-(R_f^2)_x-(R_f^3)-$　　（ＩＩＩ）
に相当し、上式中、R_f^1が、１～１０個の炭素原子、好ましくは１～６個の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基を表し、$(R_f^2)_x$が、１～１０個の過フッ素化炭素原子、

好ましくは１～６個の炭素原子を有するペルフルオロアルキレンオキシ基R_f^2からなるペルフルオロポリアルキレンオキシ基を表し、R_f^3が、１～１０個の過フッ素化炭素原子、好ましくは１～６個の炭素原子を有するペルフルオロアルキレン基を表し、ｘが０～２５、好ましくは少なくとも１、より好ましくは１～４である。式（ＩＩＩ）のペルフルオロアルキルおよびペルフルオロアルキレン基は、直鎖または分岐状であってもよい。典型的なペルフルオロアルキル基は$CF_3-CF_2-CF_2-$である。例えば、R_f^3は$-CF_2-$または-ＣＦ（CF_3）－である。

【００４１】

ペルフルオロアルキル基R_f^1の例には、CF_3-CF_2-、$CF_3-CF(CF_3)-$、$CF_3-CF_2-CF_2-$、CF_3-、$CF_3-CF_2CF_2-CF(CF_3)-$、$CF_3-CF_2CF(C_3F_7)-$、$CF_3-CF(C_3F_7)CF_2-$、および$CF_3-CF_2-CF_2-CF_2-$などがある。

【００４２】

過フッ素化ポリアルキレンオキシ基R_f^2のペルフルオロアルキレンオキシ基の例には、$-CF_2-CF_2-O-$、$-CF(CF_3)-CF_2-O-$、$-CF_2-CF(CF_3)-O-$、$-CF_2-CF_2-CF_2-O-$、$-CF_2-O-$、$-CF(CF_3)-O-$、および$-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-O-$などがある。

【００４３】

ペルフルオロアルキレン基R_f^3の例には、$-CF_2-CF_2-$、$-CF(CF_3)-CF_2-$、$-CF_2-CF(CF_3)-$、$-CF_2-CF_2-CF_2-$、$-CF_2-$、$-CF(CF_3)-$、および$-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-$などがある。

【００４４】

ペルフルオロアルキレンオキシ基R_f^2は、同じペルフルオロアルキレンオキシ単位または異なったペルフルオロアルキレンオキシ単位の混合物から成ってもよい。ペルフルオロアルキレンオキシ基が異なったペルフルオロアルキレンオキシ単位から成るとき、それらは、不規則構造、交互構造において存在してもよく、またはそれらはブロックとして存在してもよい。ペルフルオロポリアルキレンオキシ基の典型的な例には、$-[CF_2-CF_2-O]_n-$、$-[CF(CF_3)-CF_2-O]_n-$、$-[CF_2CF_2-O]_i-[CF_2O]_j-$および$-[CF_2-CF_2-O]_l-[CF(CF_3)-CF_2-O]_m-$などがあり、ｎは１～２５の整数であり、およびｉ、ｌ、ｍおよびｊは各々、１～２５の整数である。

【００４５】

特定の実施態様において、フッ素化ポリエーテルR_fは、以下の式（ＩＶ）：

$R_f^1-O-[CF(CF_3)-CF_2O]_x-CF(CF_3)-$　　（ＩＶ）

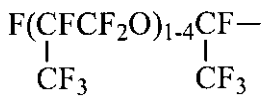
に相当し、上式中、R_f^1は過フッ素化アルキル基、例えば、１～６個の炭素原子を有する直鎖または分岐状過フッ素化アルキル基を表し、ｘは、０～２５、好ましくは少なくとも１、より好ましくは１～４の整数である。式（ＩＶ）に相当する好ましい過フッ素化ポリエーテル基は、$CF_3-CF(CF_3)-O-[CF(CF_3)-CF_2O]_x-CF(CF_3)-$であり、ｘは１～４の整数である。このペルフルオロポリエーテルをヘキサフルオロプロピレンオキシドのオリゴマー化から誘導することができる。

【００４６】

好ましいペルフルオロエーテル基R_fは、ヘキサフルオロプロピレンオキシド（ＨＦＰＯ）から誘導されたダイマー、トライマーおよびテトラマーであり、構造：

【００４７】

【化６】

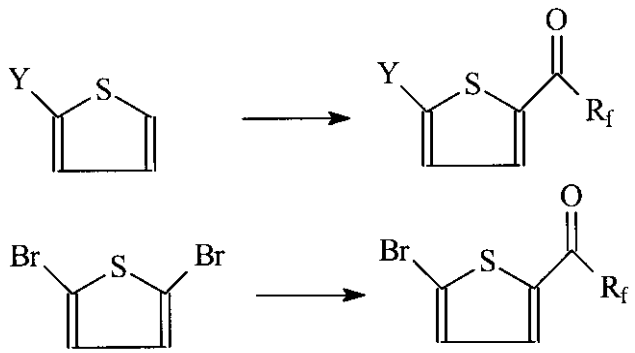


【００４８】
に相当する。
【００４９】
相当する酸、酸ハロゲン化物およびエステルは、本技術分野に公知である、ヘキサフルオロプロピレンオキシドのオリゴマー化、またはヘキサフルオロプロピレンの酸化オリゴマー化から調製されてもよい。これらの化合物の多くは、サウスカロライナ州、コロンビアのマトリックス・サイエンティフィック（Ｍａｔｒｉｘ　Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ，　Ｃｏｌｕｍｂｉａ，ＳＣ）から市販されている。
【００５０】
式（ＩＶ）の化合物は、例えばヘキサフルオロプロピレンオキシドのオリゴマー化によって得られ、ペルフルオロポリエーテルカルボニルフルオリドをもたらす。このカルボニルフルオリドは、当業者に公知の反応によって酸、またはエステルに変換されてもよい。次に、カルボニルフルオリドまたはアシルフルオリド、酸、またはそれから誘導されたエステルをさらに反応させて公知のアシル化手順によって所望のペルフルオロエーテル基をオリゴチオフェン化合物に導入してもよい。例えば、米国特許第６，１２７，４９８号明細書または米国特許第３，５３６，７１０号明細書には、所望のアシル部分を有する式（ＩＶ）の化合物を製造するのに適した方法が記載されている。
【００５１】
過フッ素化ポリエーテルの調製のための材料および手順に関するさらなる詳細は、例えば、米国特許第３，２４２，２１８号明細書（ミラー（Ｍｉｌｌｅｒ））、米国特許第３，３２２，８２６号明細書（ムーア（Ｍｏｏｒｅ））、米国特許第３，２５０，８０８号明細書（ムーアら）、米国特許第３，２７４，２３９号明細書（セルマン（Ｓｅｌｍａｎ））、米国特許第３，２９３，３０６号明細書（ＬｅＢｌｅｕら）、米国特許第３，８１０，８７４号明細書（ミッチ（Ｍｉｔｓｃｈ）ら）、米国特許第３，５４４，５３７号明細書（ブレイス（Ｂｒａｃｅ））、米国特許第３，５５３，１７９号明細書（バートレット）、米国特許第３，８６４，３１８号明細書（カポリチオ（Ｃａｐｏｒｉｃｃｉｏ）ら）、米国特許第４，３２１，４０４号明細書（ウイリアムズ（Ｗｉｌｌｉａｍｓ）ら）、米国特許第４，６４７，４１３号明細書（サブ（Ｓａｖｕ））、米国特許第４，８１８，８０１号明細書（ライス（Ｒｉｃｅ）ら）、米国特許第４，４７２，４８０号明細書（オルソン（Ｏｌｓｏｎ））、米国特許第４，５６７，０７３号明細書（ラーソン（Ｌａｒｓｏｎ）ら）、米国特許第４，８３０，９１０号明細書（ラーソン）、米国特許第５３６２９１９号明細書（コステロ（Ｃｏｓｔｅｌｌｏ））米国特許第５５７８２７８号明細書（フォール（Ｆａｌｌ））および米国特許第５，３０６，７５８号明細書（ペレリット（Ｐｅｌｌｅｒｉｔｅ））に見出すことができる。パトリシア・Ｍ・サブ（Ｐａｔｒｉｃｉａ　Ｍ．Ｓａｖｕ）著、Ｆｌｕｏｒｉｎａｔｅｄ　Ｈｉｇｈｅｒ　Ｃａｒｂｏｘｙｌｉｃ　Ａｃｉｄｓ，　１１　Ｋｉｒｋ－Ｏｔｈｍｅｒ　Ｅｎｃｙｃｌｏｐｅｄｉａ　ｏｆ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ　５５１－５８（第４版、１９９４年）もまた、参照のこと。
【００５２】
式Ｉのペルフルオロエーテルアシル（オリゴ）チオフェン化合物（Ｙはペルフルオロエーテルアシル基ではない）を以下のように調製してもよい。（BF_3－Et_2Oなどのルイス酸触媒の存在下で）チオフェン（Ｙ＝Ｈ）をアルキルリチウム試薬で処理し、その後に

、ペルフルオロエーテルエステルでアシル化してモノペルフルオロエーテルアシル化合物を製造してもよい。相当する５－アルキルまたは５－アリール化合物（Ｙ＝アルキルまたはアリール）は、（本技術分野に公知であるような）２－アルキルまたは２－アリールチオフェンから出発し、その後に、アシル化および場合により臭素化を行う類似経路によって調製されてもよい。相当する２－ブロモ－５－ペルフルオロエーテルアシル化合物は、２，５－ジブロモチオフェンをモノアシル化して２－ブロモ－５－ペルフルオロエーテルアシル化合物を直接に製造することによって調製されてもよい。

【００５３】

【化７】

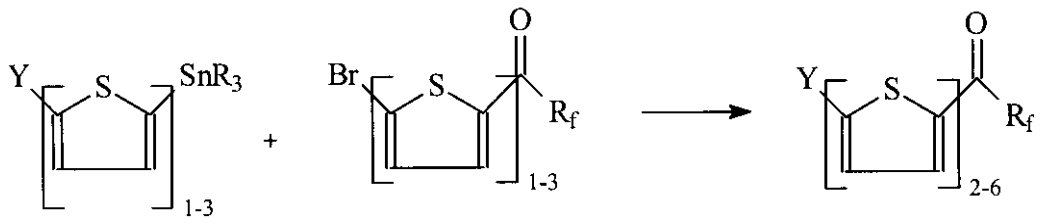


【００５４】

より高いチオフェン化合物（ＹがＨ、ハロゲン、アルキルまたはアリールである）は、以下の一般スキームによってチエニルスタナンとα－ブロモ－ω－ペルフルオロエーテルアシルチオフェンとのスティルカップリングによって調製されてもよい。

【００５５】

【化８】



【００５６】

式ＩＩの好ましいα，ω－ビス－ペルフルオロエーテルアシルオリゴチオフェン化合物は、スティルカップリング反応による反応スキームＡによって調製されてもよい。概して、オリゴチオフェンは、ビス（トリアルキルスタンニル）チオフェン（例えば２，５－ビス（トリアルキルスタンニル）チオフェンまたは５，５’－ビス（トリアルキルスタンニル）ビチオフェン）を２－ペルフルオロエーテルアシル５－ハロチオフェン（または５－ペルフルオロエーテルアシル５’－ハロビチオフェン）と、パラジウム触媒の存在下で反応させることによって調製されてもよい。

【００５７】

２－ハロ－５－ペルフルオロエーテルアシルチオフェン（式ＶＩのかかる化合物）または５－ハロ－５’－ペルフルオロエーテルアシルビチオフェン（式Ｘのかかる化合物）をビス（トリアルキルスタンニル）化合物（すなわち、式ＶまたはＶＩＩＩ、式中、Ｒはア

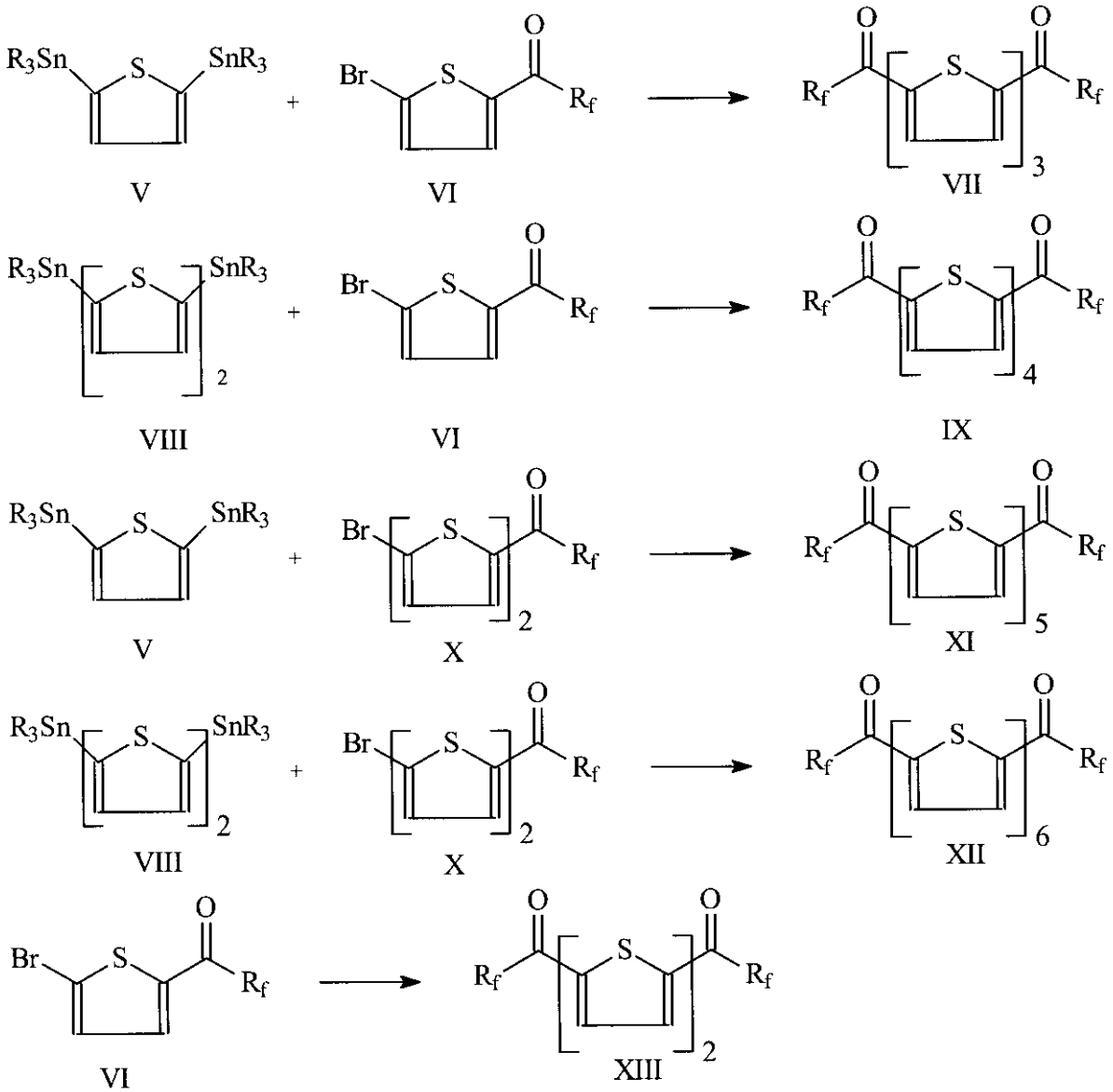
ルキル基である）と反応させてα，ω－ビス（２－ペルフルオロエーテルアシルオリゴチオフェン（すなわち、式ＶＩＩ、ＩＸ、ＸＩまたはＸＩＩ）を形成することができる。スティルカップリング反応は、ファリーナ・Ｖ．（ＦａｒｉｎａＶ．）およびクリシュナマーシィ，Ｖ．（Ｋｒｉｓｈｎａｍｕｒｔｈｙ，Ｖ．）著、Ｏｒｇａｎｉｃ Ｒｅａｃｔｉｏｎｓ、Ｌ．Ａ．パケット（Ｌ．Ａ．Ｐａｑｕｅｔｔｅ）編、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ（Ｊｏｈｎ Ｗｉｌｅｙ ａｎｄ Ｓｏｎｓ）、１９９７年、ｖｏｌ．５０、１～６５２ページに概説されるように行われてもよい。反応生成物は、真空昇華などによるいずれかの公知の方法によって半導体銘柄材料に精製されてもよい。

【００５８】

反応スキームＡ

【００５９】

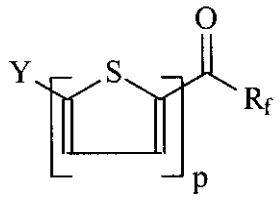
【化９】



【００６０】

式ＶおよびＶＩＩＩのビス－トリアルキルスタンニルチオフェン化合物は公知である。Ｙ．ウェイ（Ｙ．Ｗｅｉ）ら著、Ｃｈｅｍ．Ｍａｔｅｒ．Ｖｏｌ．８、１９９６年、２６５９～２６６６ページを参照することができる。

【００６１】
式ＶＩのモノアシル化合物は、２，５－ジハロチオフェンをアルキルリチウム化合物で処理して２－ブロモ－５－リチオチオフェンを製造し、その後に、三フッ化ホウ素エーテラートの存在下で過フッ素化エーテルエステル（または等価物）と反応させることによって製造されてもよい。この方法は所望の生成物Ｖを高収率で生じ、銅酸塩を形成した後に過フッ素化アシル化合物と反応させるなどの他の公知の方法よりも優れていることがわかった。
【００６２】
モノアシルビチオフェン化合物Ｘは、最初に（ｉｎ　ｓｉｔｕ生成された）５－リチオ－２，２’－ビチオフェンを過フッ素化エーテルエステル（または等価物）と、三フッ化ホウ素エーテラートの存在下で）反応させる工程と、その後に、Ｎ－ブロモスクシンイミドなどによって臭素化する工程を含む二段階合成によって調製されてもよい。
【００６３】
化合物ＶＩおよびＸに関して、５－ハロ－５’－ペルフルオロエーテルアシルチオフェン化合物は、本発明のビス－ペルフルオロエーテルチオフェン化合物の調製において有用である。このような新規な化合物は、一般式：
【００６４】
【化１０】

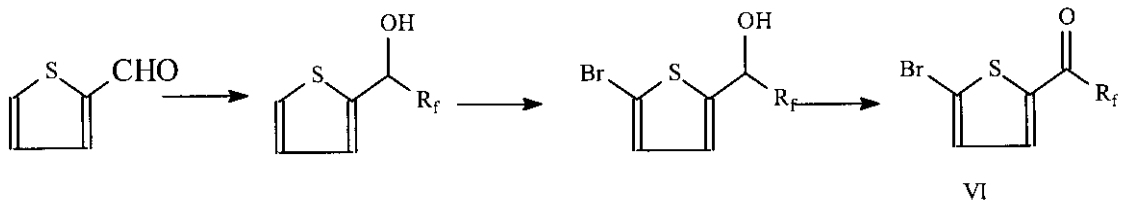


【００６５】
であり、上式中、ＹがＨ、ハロゲン、アリールまたはアルキル基であり、R_fがペルフルオロエーテル基であり、ｐが１～６である。ｐが２以上である化合物は、式ＶＩまたはＸの化合物をモノ－トリアルキルスタンニルチオフェンまたはモノ－トリアルキルスタンニルビチオフェンとスティルカップリング反応させ、その後に、末端チオフェン環のω－５位置のハロゲン化によって調製されてもよい。
【００６６】
式ＸＩＩＩのビチオフェン化合物は、ポートノイ（Ｐｏｒｔｎｏｙ）、Ｊ．Ｏｒｇ．Ｃｈｅｍ、ｖｏｌ．３２、１９６７年、ｐｐ　２３３～４ページに記載された手順によって５－ブロモ－２－チエニルマグネシウムブロミドおよびペルフルオロエーテル酸ハロゲン化物をカップリングすることによって調製されてもよい。ウルマン（Ｕｌｌｍａｎ）カップリング反応もまた、有用である場合がある。
【００６７】
不斉α，ω－ビス－ペルフルオロエーテルアシルオリゴチオフェン（すなわち、異なったペルフルオロエーテルアシル基を有するオリゴチオフェン）は、例えば、異なったR_f基を有する式ＶＩまたはＸの化合物の混合物を使用することによって調製されてもよいが、生成物の混合物が生じる。反応スキームの各々に対して、好ましいブロモ置換チオフェンが示されるが、他のハロゲン化物も使用されてもよい。
【００６８】
他の合成方法を用いてα，ω－ビス－ペルフルオロエーテルアシルオリゴチオフェン化合物を調製することができる。例えば、チオフェン－２－アルデヒドをペルフルオロエーテル有機金属化合物（ｉｎ　ｓｉｔｕ生成されたR_f－Ｌｉなど）と反応させて、示されたアルコールを製造してもよい。これは、５位置において臭素化され、その後に、ヒドロ

キシル基の、ケトンへの酸化が行われてもよい。米国特許第６，６０８，３２３号明細書および米国特許第６，５８５，９１４号明細書（マークス（Ｍａｒｋｓ）ら）に記載された一般的方法を参照してもよい。

【００６９】

【化１１】



VI

【００７０】

本発明の化合物は、ｎチャネル半導体として用いられてもよい。α，ω－ビス－ペルフルオロエーテルアシルオリゴチオフェン化合物を含有する半導体層が半導体デバイスのどのタイプに含有されてもよい。半導体デバイスは、例えば、Ｓ．Ｍ．セー（Ｓ．Ｍ．Ｓｚｅ）著、Ｐｈｙｓｉｃｓ ｏｆ Ｓｅｍｉｃｏｎｄｕｃｔｏｒ Ｄｅｖｉｃｅｓ、第２版、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ（Ｊｏｈｎ Ｗｉｌｅｙ ａｎｄ Ｓｏｎｓ）、ニューヨーク（１９８１年）によって記載されている。このようなデバイスは、整流器、トランジスタ（ｐ－ｎ－ｐ、ｎ－ｐ－ｎなどの多くのタイプ、および薄膜トランジスタがある）、光導電体、電流リミッタ、サーミスタ、ｐ‐ｎ接合、電界効果ダイオード、ショットキーダイオード等を備えてもよい。

【００７１】

半導体デバイスは、回路を形成するために用いられるトランジスタ、トランジスタのアレイ、ダイオード、コンデンサ、埋め込みコンデンサ、およびレジスタなどの部品を備えることができる。また、半導体デバイスは、電子機能を果たす回路のアレイを備えることができる。これらのアレイ、または集積回路の例は、インバータ、発振器、シフトレジスタ、およびロジックである。これらの半導体デバイスおよびアレイの適用には、高周波識別装置（ＲＦＩＤ）、スマートカード、ディスプレイバックプレーン、センサー、メモリデバイス等がある。

【００７２】

各半導体デバイスは、式ＩまたはＩＩの化合物を有する半導体層を含有する。半導体層を導電性層、誘電体層、またはそれらの組合せと組み合わせて半導体デバイスを形成することができる。半導体デバイスを公知の方法、例えば、ピーター・ヴァン・ザント（Ｐｅｔｅｒ Ｖａｎ Ｚａｎｔ）著、Ｍｉｃｒｏｃｈｉｐ Ｆａｂｒｉｃａｔｉｏｎ、第４版、ＭｃＧｒａｗ－Ｈｉｌｌ、ニューヨーク（２０００年）に記載された方法によって作製または製造することができる。

【００７３】

半導体デバイスのいくつかは有機薄膜トランジスタである。有機薄膜トランジスタ１０の１つの実施態様が図１Ａに示される。有機薄膜トランジスタ（ＯＴＦＴ）１０は、任意の基板１２、任意の基板１２上に配置されたゲート電極１４、ゲート電極１４上に配置されたゲート誘電体材料１６、ゲート誘電体層１６上に配置された任意の表面処理層１８、ソース電極２２、ドレイン電極２４、およびソース電極２２とドレイン電極２４との両方と接触している半導体層２０を備える。ソース電極２２およびドレイン電極２４が半導体層２０の表面上の領域において互いに分離される（すなわち、ソース電極２２はドレイン電極２４と接触しない）。ソース電極とドレイン電極との間に配置される半導体層の一部は、チャネル２１と称される。チャネルは、ゲート電極１４、ゲート誘電体層１６、および任意の表面処理層１８の上に配置される。半導体層２０は、ゲート誘電体層１６または

表面処理層１８と接触する。

【００７４】

有機薄膜トランジスタの第２の実施態様が図１Ｂに示される。このＯＴＦＴ１００は、任意の基板１２上に配置されたゲート電極１４、ゲート電極１４上に配置されたゲート誘電体層１６、ゲート誘電体層１６上に配置された任意の表面処理層１８、半導体層２０、および半導体層２０上に配置されたソース電極２２およびドレイン電極２４を備える。この実施態様において、半導体層２０はゲート誘電体層１６とソース電極２２およびドレイン電極２４の両方との間にある。半導体層２０は、ゲート誘電体層１６または任意の表面処理層１８と接触することができる。ソース電極２２およびドレイン電極２４は、半導体層２０の表面上の領域において互いに分離される（すなわち、ソース電極２２は、ドレイン電極２４と接触しない）。チャネル２１は、ソース電極２２とドレイン電極２４との間に配置される半導体層の一部である。チャネル２１は、ゲート電極１４、ゲート誘電体層１６、および任意の表面処理層１８の上に配置される。

【００７５】

図１Ａおよび図１Ｂにおいて示された半導体デバイス構造の運転において、電圧をドレイン電極２４に印加することができる。しかしながら、ソース電極２２に対して、正電圧が同じくゲート電極１４に印加されなければ、電荷（すなわち、電流）はソース電極２２に流されない。すなわち、電圧がゲート電極１４に印加されなければ、半導体層２０のチャネル２１は非導電状態のままである。電圧をゲート電極１４に印加したとき、チャネル２１は導電性になり、電荷がチャネル２１を通ってソース電極２２からドレイン電極２４に流れる。

【００７６】

基板１２はしばしば、製造、試験、および／または使用中にＯＴＦＴを支持する。場合により、基板は、ＯＴＦＴの電気的機能を提供することができる。例えば、基板の裏側は電気的接触を提供することができる。有用な支持材料には、無機ガラス、セラミック材料、ポリマー材料、充填剤入りポリマー材料（例えば、繊維強化ポリマー材料）、金属、紙、織または不織布、被覆または非被覆金属箔、またはそれらの組合せなどがあるがそれらに限定されない。適したポリマー基板には、アクリル系誘導体、エポキシ、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリケトン、ポリノルボルネン、ポリフェニレンオキシド、ポリ（エチレンナフタレート）、ポリ（エチレンテレフタレート）、ポリ（フェニレンスルフィド）、ポリ（エーテルエーテルケトン）、例えばポリ（オキシ－１，４－フェニレンオキシ－１，４－フェニレンカルボニル－１，４－フェニレン）等がある。

【００７７】

ゲート電極１４は、導電性材料の１つまたは複数の層を含有することができる。例えば、ゲート電極は、ドープトシリコン材料、金属、合金、導電性ポリマー、またはそれらの組合せを含有することができる。適した金属および合金には、アルミニウム、クロム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金、タンタル、チタン、インジウムスズ酸化物（ＩＴＯ）またはそれらの組合せなどがあるがそれらに限定されない。典型的な導電性ポリマーには、ポリアニリンまたはポリ（３，４－エチレンジオキシチオフェン）／ポリ（スチレンスルホネート）などがあるがそれらに限定されない。いくつかの有機薄膜トランジスタにおいて、同じ材料がゲート電極機能と基板の支持機能との両方を提供することができる。例えば、ドープトシリコンは、ゲート電極と基板との両方として機能することができる。

【００７８】

ゲート誘電体層１６はゲート電極１４上に配置される。このゲート誘電体層１６は、ゲート電極１４をＯＴＦＴデバイスの残りの部分から電気絶縁する。ゲート誘電体のための有用な材料には、例えば、無機誘電体材料、ポリマー誘電体材料、またはそれらの組合せなどがある。ゲート誘電体は、適した材料の単一層または多層であってもよい。単一または多層誘電体の各層は、１つまたは複数の誘電体材料を含有することができる。

【００７９】

典型的な無機誘電体材料には、ストロンチエート、タンタレート、チタネート、ジルコ

ネート、酸化アルミニウム、酸化シリコン、酸化タンタル、酸化チタン、窒化シリコン、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムバリウム、チタン酸ジルコン酸バリウム、セレン化亜鉛、硫化亜鉛、酸化ハフニウム等がある。さらに、これらの材料の合金、組合せ、および多層をゲート誘電体層１６のために用いることができる。

【００８０】

典型的なポリマー誘電体材料には、ポリイミド、パリレンＣ、架橋ベンゾシクロブテン、シアノエチルプルラン、ポリビニルアルコール等がある。例えば、Ｃ．Ｄ．シェロー（Ｃ．Ｄ．Ｓｈｅｒａｗ）ら著、“Ｓｐｉｎ－ｏｎ ｐｏｌｙｍｅｒ ｇａｔｅ ｄｉｅｌｅｃｔｒｉｃ ｆｏｒ ｈｉｇｈ ｐｅｒｆｏｒｍａｎｃｅ ｏｒｇａｎｉｃ ｔｈｉｎ ｆｉｌｍ ｔｒａｎｓｉｓｔｏｒｓ”, Ｍａｔｅｒｉａｌｓ Ｒｅｓｅａｒｃｈ Ｓｏｃｉｅｔｙ Ｓｙｍｐｏｓｉｕｍ Ｐｒｏｃｅｅｄｉｎｇｓ、ｖｏｌ．５５８、４０３～４０８ページ（２０００年）、Ｍａｔｅｒｉａｌｓ Ｒｅｓｅａｒｃｈ Ｓｏｃｉｅｔｙ、米国、ペンシルベニア州、ウォーレンデール（Ｗａｒｒｅｎｄａｌｅ，ＰＡ，ＵＳＡ）、および米国特許第５，３４７，１４４号明細書（Ｇａｒｎｉｅｒ）を参照のこと。

【００８１】

他の典型的な有機ポリマー誘電体には、２００３年５月８日に出願された米国特許出願第１０／４３４，３７７号明細書に開示されているようなシアノ官能性スチレンコポリマーなどのシアノ官能性ポリマーがある。これらのポリマー材料のいくつかは溶液からコートされてもよく、架橋されてもよく、光パターン化されてもよく、高い熱安定性を有することができ（例えば、約２５０℃の温度まで安定している）、低い加工温度を有することができ（例えば、約１５０℃未満または約１００℃未満）、可撓性基板と親和性であることができ、またはそれらの組合せであってもよい。

【００８２】

有機誘電体材料として使用可能な典型的なシアノ官能性ポリマーには、架橋目的のためにメタクリレート官能基を付加することによっておよびシアノ官能基を結合することによって改質されたスチレンマレイン酸無水物コポリマー、ビス（２－シアノエチル）アクリルアミドとアクリル化ポリスチレンマクロマーとの反応生成物、４－ビニルベンジルシアニドから形成されたポリマー、４－（２，２’－ジシアノプロピル）スチレンから形成されたポリマー、４－（１，１’，２－トリシアノエチル）スチレンから形成されたポリマー、および４－（ビス－（シアノエチル）アミノエチル）スチレンから形成されたポリマー、および４－ビニルベンジルシアニドおよび４－ビニルベンジルアクリレートから形成されたコポリマーなどがあるがそれらに限定されない。

【００８３】

有機薄膜トランジスタは、ゲート誘電体層１６と有機半導体層２０の少なくとも一部との間に配置された任意の表面処理層１８を備えることができる。いくつかの実施態様において、任意の表面処理層１８は、ゲート誘電体層と半導体層との間の境界面として役立つ。表面処理層は、自己組織化単層またはポリマー材料であってもよい。

【００８４】

適した自己組織化単層表面処理層は、例えば、米国特許第６，４３３，３５９Ｂ１号明細書（ケリーら）に開示されている。典型的な自己組織化単層を１－ホスホノ－２－エチルヘキサン、１－ホスホノ－２，４，４－トリメチルペンタン、１－ホスホノ－３，５，５－トリメチルヘキサン、１－ホスホノクタン、１－ホスホノヘキサン、１－ホスホノヘキサデカン、１－ホスホノ－３，７，１１，５－テトラメチルヘキサデカン等から形成することができる。

【００８５】

表面処理層のための有用なポリマーおよびコポリマーは通常、室温において無極性、ガラス状固体である。この層のポリマー材料は典型的に、バルクで測定されたガラス転移温度（T_g）が少なくとも２５℃、少なくとも５０℃、または少なくとも１００℃である。適したポリマー表面処理層は、例えば、米国特許出願公開第２００３／０１０２４７１Ａ１号明細書（ケリー（Ｋｅｌｌｅｙ）ら）および米国特許第６，６１７，６０９号明細書

（ケリーら）に記載されている。

【００８６】

典型的なポリマー表面処理層は、ポリスチレン、ポリフルオレン、ポリノルボルネン、ポリ（１-ヘキセン）、ポリ（メチルメタクリレート）、ポリ（アセナフチレン）、ポリ（ビニルナフタレン）、ポリ（ブタジエン）、およびポリ（ビニルアセテート）を含有することができる。他の典型的なポリマー表面処理層は、α－メチルスチレン、４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン、２－メチルスチレン、３－メチルスチレン、４－メチルスチレン、４－（ホスホノメチル）スチレン、ジビニルベンゼン、およびそれらの組合せから誘導されたポリマーまたはコポリマーを含有することができる。表面処理層のためのさらに他の有用なポリマー材料の例には、ポリ（ジメチルシロキサン）、ポリ（ジメチルシロキサン－ｃｏ－ジフェニルシロキサン）、ポリ（メチルフェニルシロキサン－ｃｏ－ジフェニルシロキサン）、ポリ（ジメチルシロキサン－ｃｏ－メチルフェニルシロキサン）等がある。

【００８７】

表面処理層はしばしば、４００オングストローム（Å）より小さい最大厚さを有する。例えば、表面処理層は、２００Åより小さく、１００Åより小さく、または５０Åより小さくてもよい。表面処理層は概して、少なくとも約５Å、少なくとも約１０Å、または少なくとも２０Åの厚さを有する。厚さは、エリプソメトリーなどの公知の方法によって定量することができる。

【００８８】

ソース電極２２およびドレイン電極２４は、金属、合金、金属化合物、導電性金属酸化物、導電性セラミック、導電性分散体、および導電性ポリマー、例えば、金、銀、ニッケル、クロム、バリウム、白金、パラジウム、アルミニウム、カルシウム、チタン、インジウムスズ酸化物（ＩＴＯ）、フッ素スズ酸化物（ＦＴＯ）、アンチモンスズ酸化物（ＡＴＯ）、インジウム亜鉛酸化物（ＩＺＯ）、ポリ（３，４－エチレンジオキシチオフェン）／ポリ（スチレンスルホネート）、ポリアニリン、他の導電性ポリマー、それらの合金、それらの組合せ、およびそれらの多層であってもよい。これらの材料には、本技術分野に公知であるように、ｎ型半導体材料と共に使用するために適しているものがあり、ｐ型半導体材料と共に使用するために適しているものもある。

【００８９】

薄膜電極（例えば、ゲート電極、ソース電極、およびドレイン電極）は、物理蒸着（例えば、熱的蒸発またはスパッタリング）、インクジェット印刷等の本技術分野に公知のいずれかの手段によって提供することができる。これらの電極のパターン化は、シャドウマスキング、加法フォトリソグラフィ、減法フォトリソグラフィ、印刷、マイクロコンタクトプリンティング、およびパターンコーティングなどの公知の方法によって行うことができる。

【００９０】

ペルフルオロエーテルアシルオリゴチオフェン化合物を含有する半導体デバイスは、ペンタセンを含有する半導体デバイスなどの公知の有機半導体デバイスと同等である電荷担体移動度および電流オン・オフ比などの性能特性を有する傾向がある。例えば、約１ｃｍ^2／ボルト－秒のｎチャネル移動度および約１０^{5}より大きいオン・オフ比を有する半導体デバイスを作製することができる。

【００９１】

別の態様において、半導体デバイスを作製する方法が提供される。前記方法は、式ＩまたはＩＩのペルフルオロエーテルアシルオリゴチオフェン化合物（ｎは好ましくは３～６である）を含有する半導体層を作製する工程を必要とする。半導体層は通常、蒸着方法を用いて形成される。

【００９２】

半導体デバイスを作製するいくつかの典型的な方法において、方法は、式ＩまたはＩＩのペルフルオロエーテルアシルオリゴチオフェン化合物を含有する半導体層を作製する工

程と、半導体層に隣接した誘電体層、導電性層、またはそれらの組合せを堆積する工程とを必要とする。本明細書中で用いられるとき、用語「隣接した」は、第２の層の近くに配置される第１の層を指す。第１の層はしばしば、第２の層に接触するが、別の層を第１および第２の層の間に配置することができる。作製または堆積の特定の順序は必要ではないが、しかしながら、半導体層はしばしば、誘電体層、導電性層、またはそれらの組合せなどの別の層の表面上に作製される。

【００９３】

半導体デバイスを作製する１つの典型的な方法は、有機薄膜トランジスタを提供する。前記方法は、式ＩまたはＩＩのペルフルオロエーテルアシルオリゴチオフェン化合物を含有する半導体層を作製する工程と、ソース電極およびドレイン電極が半導体層の表面上の領域において分離される（すなわち、ソース電極がドレイン電極と接触しない）ようにソース電極およびドレイン電極を前記半導体層の表面上に配置する工程とを有する。前記方法は、ゲート誘電体層、ゲート電極、および任意の表面処理層を提供する工程をさらに有することができる。

【００９４】

より具体的に、有機薄膜トランジスタは、ゲート電極を提供する工程と、ゲート誘電体層を前記ゲート電極の表面上に堆積する工程と、前記ゲート誘電体層に隣接した半導体層を作製する工程と（すなわち、ゲート誘電体がゲート電極と半導電層との間に配置される）、前記ゲート誘電体層の反対側にある前記半導体層の表面上にソース電極およびドレイン電極を配置する工程とによって作製することができる。前記ソース電極および前記ドレイン電極は前記半導体層の前記表面上の領域において互いに分離される。

【００９５】

この方法の１つの実施態様において、半導体デバイスの様々な層が以下の順に配置される：ゲート電極、ゲート誘電体層、半導体層、およびソース電極およびドレイン電極を含有する層。別の実施態様において、半導体デバイスの様々な層が以下の順に配置される：ゲート電極、ゲート誘電体層、表面処理層、半導体層、およびソース電極およびドレイン電極を含有する層。ソース電極は、これらの実施態様においてドレイン電極と接触しない。すなわち、ソース電極およびドレイン電極は、半導体デバイスの表面上の領域において互いに分離される。半導体層の１つの表面はソース電極およびドレイン電極の両方と接触し、半導体層の反対側の表面はゲート誘電体層または表面処理層と接触する。

【００９６】

図１Ｂに例示された有機薄膜トランジスタは、基板を提供する工程と、ゲート電極を基板上に堆積する工程と、前記ゲート電極が前記基板とゲート誘電体層との間に配置されるようにゲート誘電体層を前記ゲート電極の表面上に堆積する工程と、表面処理層を、前記ゲート電極の反対側の前記ゲート誘電体層の表面に適用する工程と、前記ゲート誘電体層の反対側の前記表面処理層の表面上に半導体層を作製する工程と、ポリマー処理層の反対側にある前記半導体層の表面上にソース電極およびドレイン電極を配置する工程とによって作製することができる。前記ソース電極および前記ドレイン電極は前記半導体層の前記表面上の領域において互いに分離される。前記ソース電極と前記ドレイン電極との間の分離領域が前記半導体層中のチャネルを画定することができる。

【００９７】

別の有機薄膜トランジスタは、ゲート電極を提供する工程と、ゲート誘電体層を前記ゲート電極の表面上に堆積する工程と、ソース電極およびドレイン電極がゲート誘電体層の上の領域において互いに分離されるようにゲート誘電体材料に隣接したソース電極およびドレイン電極を配置する工程と、ソース電極上、ドレイン電極上、およびソース電極とドレイン電極との間の領域に堆積される半導体層を作製する工程とによって作製することができる。半導体層は、ソース電極とドレイン電極との両方に接触する。ソース電極とドレイン電極との間の領域に配置される半導体層の一部が、チャネルを画定する。

【００９８】

この方法の１つの実施態様において、半導体デバイスの様々な層は以下の順に配置され

る：ゲート電極、ゲート誘電体層、ソース電極およびドレイン電極を含有する層、および半導体層。別の実施態様において、半導体デバイスの様々な層は以下の順に配置される：ゲート電極、ゲート誘電体層、表面処理層、ソース電極およびドレイン電極を含有する層、および半導体層。これらの実施態様においてソース電極はドレイン電極に接触しない。半導体層の一部は、ソース電極とドレイン電極との間に延在することができる。

【００９９】

図１Ａに例示された有機薄膜トランジスタは、基板を提供する工程と、ゲート電極を前記基板上に堆積する工程と、前記ゲート電極が前記基板とゲート誘電体層との間に配置されるようにゲート誘電体層を前記ゲート電極の表面上に堆積する工程と、前記ゲート電極の反対側の前記ゲート誘電体層の表面に表面処理層を適用する工程と、２つの電極が領域において互いに分離されるようにソース電極およびドレイン電極をポリマー処理層の表面上に配置する工程と、半導体層をソース電極上、ドレイン電極上、およびソース電極とドレイン電極との間の領域に作製する工程とによって作製することができる。半導体層はソース電極およびドレイン電極の両方に接触する。ソース電極とドレイン電極との間の領域に配置される半導体層の一部が半導体層のチャネルを画定する。

【０１００】

有機薄膜トランジスタまたは集積回路などの他の半導体デバイスを可撓性の再位置調整可能なポリマーアパーチャマスクを用いて作製することができる。この技術は、半導体デバイスの層、または層の一部を画定するパターンで形成された多数のポリマーアパーチャマスクを通して材料を連続的に堆積する工程を必要とする。このようなポリマーアパーチャマスクの使用は、米国特許出願公開第２００３／００９４９５９－Ａ１号明細書、米国特許出願公開第２００３／０１５０３８４－Ａ１号明細書、米国特許出願公開第２００３／０１５２６９１－Ａ１号明細書、および米国特許出願公開第２００３／０１５１１１８－Ａ１号明細書にさらに記載されている。

【０１０１】

再位置調整可能なポリマーアパーチャマスクはしばしば、５～５０マイクロメートルまたは１５～３５マイクロメートルの厚さを有する。アパーチャマスクの様々な堆積アパーチャは通常、１０００マイクロメートル未満、５０マイクロメートル未満、２０マイクロメートル未満、１０マイクロメートル未満、またはさらに５マイクロメートル未満の幅を有する。これらのサイズのアパーチャは、集積回路のための小さな回路要素を形成するのに特に有用である。さらに、堆積アパーチャ間の１つまたは複数の間隙は典型的に１０００マイクロメートル未満、５０マイクロメートル未満、２０マイクロメートル未満、または１０マイクロメートル未満であり、小さな回路要素を形成するのに同じく有用である。アパーチャマスクは、１センチメートル、２５センチメートル、１００センチメートル、またはさらに５００センチメートルより大きい幅のパターンを有することができる。これらの幅を有するパターンは、表面積にわたって様々な回路を形成するのに有用でありうる。

【０１０２】

様々なレーザー融蝕技術を用いて堆積アパーチャのパターンを有するポリマーアパーチャマスクの形成を容易にすることができる。さらに、伸長技術および他の技術を用いて可撓性ポリマーアパーチャマスクの整列を容易にすることができる。さらに、大きな幅にわたって広がるパターンを備えるマスクを使用するのに特に有用でありうるアパーチャマスクのたるみを制御する方法を用いてもよい。

【０１０３】

本技術分野に公知の他の方法を用いて半導体デバイスを作製することができる。これらの方法には、例えば、金属シャドウマスク、フォトリソグラフィおよび／またはエッチング、およびインクジェット、スクリーン印刷、グラビア印刷などの印刷方法等がある。

【０１０４】

アパーチャマスクの使用を必要とするいくつかの方法において、半導体デバイス（例えば、集積回路）は、このようなデバイスを形成するために典型的に用いられるエッチング

またはフォトリソグラフィ工程のいずれも必要とせずに、アパーチャマスク堆積技術だけを用いて形成することができる。前記技術は、液晶ディスプレイなどの電子ディスプレイのための回路要素および高周波識別（ＲＦＩＤ）回路などの低コスト集積回路を形成するのに特に有用である場合がある。さらに、このような技術は、有機半導体を組み込む集積回路の製造において有利である場合があり、典型的に、フォトリソグラフィまたは他の湿潤化学的方法と両立しない。

【実施例】

【０１０５】

本発明の目的および利点は以下の非限定的な実施例においてさらに説明されるが、これらの実施例に記載された特定の材料およびそれらの量、ならびに他の条件および詳細は、本発明を不当に限定すると解釈されるべきではない。

【０１０６】

全ての反応を窒素下で行った。融点を２０℃／分の増加率でN_2下でＤＳＣ分析によって定量し、開始温度とピーク最大との間の範囲として記録する。ＬＥＣＯ９３２ＣＨＮＳ元素分析器（ミシガン州、セントジョセフのＬＥＣＯコーポレーション（ＬＥＣＯ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ，Ｓｔ．Ｊｏｓｅｐｈ，ＭＩ））を用いて燃焼分析を実施した。赤外線スペクトルは、ＫＢｒと共に加圧されたペレットを用いて記録された。アプライド・バイオシステムズ社（Ａｐｐｌｉｅｄ Ｂｉｏｓｙｓｔｅｍｓ Ｉｎｃ．）のＤＥ／ＳＴＲＭＡＬＤＩ／ＴＯＦ質量分析計（カリフォルニア州、フォスターシティー（Ｆｏｓｔｅｒ Ｃｉｔｙ，ＣＡ）のアプライド・バイオシステムズ社）を用いて陽イオン質量分析を行った。試料の希釈$CHCl_3$溶液を母材を用いずにプローブ先端上に直接に堆積した。^{1}Hおよび^{19}F ＮＭＲスペクトルは、特に記載しない限り、それぞれ、２００ＭＨｚおよび１８８ＭＨｚにおいてd_6－アセトン中で集められた。内部テトラメチルシランおよびフルオロトリクロロメタンを０．０ｐｐｍを基準とした。カラムクロマトグラフィーのためのシリカゲルをアルドリッチ（Ａｌｄｒｉｃｈ）（ウィスコンシン州、ミルウォーキー（Ｍｉｌｗａｕｋｅｅ，ＷＩ）、メルク（Ｍｅｒｃｋ）、銘柄９３８５、２３０～４００メッシュ、６０Å）から購入した。テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）およびジエチルエーテル（Et_2O）をナトリウム／ベンゾフェノンケチルから蒸留した。Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）を窒素下で$MgSO_4$から真空蒸留し、アルドリッチから無水銘柄として購入する。全ての他の溶剤を得られたまま使用した。ビチオフェン、２，５－ジブロモチオフェン、３－ブロモチオフェン、ホウ素トリフルオリドジエチルエーテラート、三塩化アルミニウム、ｎ－ブチルリチウム（ヘキサン中１．６Ｍまたは２．５Ｍ）、Ｎ－ブロモスクシミド（ＮＢＳ）、およびジメチルアミンボランをアルドリッチから購入した。ＮＢＳを温水から再結晶化し、使用前に真空下で乾燥させた。ペルフルオロ（２，５－ジメチル－３，６－ジオキサノナン）酸メチルエステル（ＨＦＰＯトライマーカルボメトキシレート）、メチル３，６－ジオキサデカノエート、およびメチル３，６，９－トリオキサデカノエートをマトリックス・サイエンティフィック（Ｍａｔｒｉｘ Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ）（サウスカロライナ州、コロンビア（Ｃｏｌｕｍｂｉａ，ＳＣ））から購入し、受け入れられたまま使用した。テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（０）をマサチューセッツ州、ニューバリーポートのストレム・ケミカルズ（Ｓｔｒｅｍ Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ，Ｎｅｗｂｕｒｙｐｏｒｔ，ＭＡ）から購入した。５，５’－ビス（トリ－ｎ－ブチルスタンニル）－２，２’－ビチオフェンおよび５，５’－ビス（トリ－ｎ－ブチルスタンニル）チオフェンを、Ｙ．ウェイ（Ｙ．Ｗｅｉ）、Ｙ．ヤンド（Ｙ．Ｙａｎｄ）、およびＪ．－Ｍイェー（Ｊ．－Ｍ Ｙｅｈ）著、Ｃｈｅｍ．Ｍａｔｅｒ、８、２６５９－２６６６（１９９６年）によって公開された手順を用いて合成した。

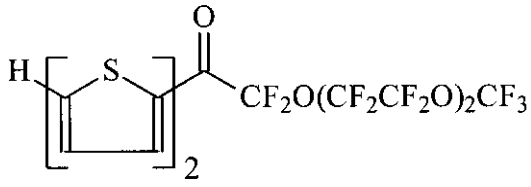
【０１０７】

実施例１

５－ペルフルオロ（３，６，９－トリオキサデカノイル）－２，２’－ビチオフェン

【０１０８】

【化１２】



【０１０９】

ＢｕＬｉのヘキサン溶液（１０．１８ｍＬ、１６．３ｍｍｏｌ）をビチオフェン（２．７１ｇ、１６．３ｍｍｏｌ）の低温（-７０℃）ＴＨＦ溶液（２５０ｍＬ）に滴下した。３０分後、$CF_3(OC_2F_4)_2OCF_2CO_2Me$（７．６６ｇ、１６．４ｍｍｏｌ）および$BF_3$・$OEt_2$（２．５ｍＬ、１９．６ｍｍｏｌ、１．２ｅｑ）を連続して添加し、混合物を-７０℃において９０分攪拌した。数ｍＬの飽和NH_4Cl（ａｑ）を入れ、混合物を室温に昇温し、および揮発性材料を減圧下で除去した。Et_2O（４００ｍＬ）およびブライン（２５０ｍＬ）を入れ、反応物を激しく攪拌した。

【０１１０】

混合物をセライトパッドを通して濾過し、およびコハク有機化合物（ａｍｂｅｒ　ｏｒｇａｎｉｃ）を２×１００ｍＬのブラインで洗浄し、$MgSO_4$で乾燥し、濾過した。溶剤をストリッピングし、材料をシリカゲル上に吸着した。未精製生成物をカラムクロマトグラフィーによって精製して（ヘキサン／ＥｔＯＡｃ、０%-３%）６．３８ｇ（７０%）の黄色い生成物をもたらした。Ｍｐ（ΔＨ）：５０-５３℃（５１Ｊ／ｇ）．ＩＲ：１６８４（ν_{CO}）、１５０５ｗ、１４５０ｍ、１４２３ｗ、１２２９ｓ、１１９３ｓ、１１３９ｓ、１１０３ｓ、１０７７ｓ、９０６ｍ、８６９ｍ、８４２ｍ、８０３ｍ、７４１ｍ、７０６ｓ、６８２ｍ、６１９ｗ、５４６ｗ、５２２ｗ、５０８ｗ、４５３ｗｃｍ$^{-1}$．^{1}Ｈ　ＮＭＲ：δ７．２２（ｄｄ、Ｊ＝５．１Ｈｚ、３．８Ｈｚ、５’－Ｈ）、７．５６（ｄ、Ｊ＝４．３Ｈｚ、３－Ｈ）、７．６７（ｄｄ、Ｊ＝３．７Ｈｚ、１．１Ｈｚ、４’－Ｈ）、７．７３（ｄｄ、Ｊ＝５．１Ｈｚ、１．１Ｈｚ、３’－Ｈ）、８．０１（ｄｔ、Ｊ＝４．３Ｈｚ、１．７Ｈｚ、４－Ｈ）．^{19}Ｆ　ＮＭＲ：δ-５５．０３（ｔ、Ｊ＝９．０Ｈｚ、CF_3）、-７４．４３（ｍ、８－ライン、$COCF_2$）、-８７．５０（ｍ、５ライン、CF_2）、-８８．１６（ｂｒ、２CF_2基）、-９０．１９（ｑ、Ｊ＝９．４Ｈｚ、CF_2OCF_3）．$C_{15}H_5F_{13}O_4S_2$の分析計算値：Ｃ、３２．１５、Ｈ、０．９０、Ｓ、１１．４５．実測値：Ｃ、３２．２、Ｈ、０．９、Ｓ、１１．６．

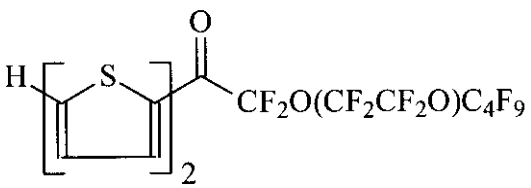
【０１１１】

実施例２

５－ペルフルオロ（３，６－ジオキサデカノイル）－２，２’－ビチオフェン

【０１１２】

【化１３】



【０１１３】

この化合物を実施例１と同様に調製した。低温ＴＨＦ（２５０ｍＬ、-７０℃）中のＢｕＬｉ（３６．７５ｍＬ、５８．８ｍｍｏｌ）およびビチオフェン（９．７５ｇ、５８．６ｍｍｏｌ）の反応物を３０分間攪拌し、その後に、$C_4F_9OC_2F_4OCF_2CO_2Me$（３０．２ｇ、６５．７ｍｍｏｌ）およびBF_3OEt_2（９．０ｍＬ、７１ｍｍｏｌ）を連続して添加した。

【０１１４】

材料をクロマトグラフィによって精製して１８．７ｇ（５４％）の黄色い生成物をもたらした。Ｍｐ（ΔＨ）：５０-５３℃（４５Ｊ／ｇ）．ＩＲ：１６６６ｍ（ν_{CO}）、１５０４ｗ、１４４８ｍ、１３０９ｍ、１２３３ｓ、１２０２ｓ、１１５３ｓ、１０８１ｍ、１０２７ｍ、９９３ｍ、８５１ｗ、８３７ｗ、８０２ｍ、７６３ｗ、７５２ｗ、８０２ｍ、７６３ｗ、７５２ｗ、７２１ｍ、７１０ｍ、６５４ｗ、６１６ｗ、５３２ｗ、４６０ｗｃｍ$^{-1}$．^{1}Ｈ　ＮＭＲ：δ７．２０（ｄｄ、Ｊ＝５．１７Ｈｚ、３．８Ｈｚ、５’－Ｈ）、７．５３（ｄ、Ｊ＝４Ｈｚ、３－Ｈ）、７．６４（ｄｄ、Ｊ＝４Ｈｚ、１Ｈｚ、４’－Ｈ）、７．６９（ｄｄ、Ｊ＝５．１Ｈｚ、１．１Ｈｚ、３’－Ｈ）、７．９８（ｄｔ、Ｊ＝４．２Ｈｚ、１．６Ｈｚ、４－Ｈ）．^{19}Ｆ　ＮＭＲ：δ-７４．４６（ｔ、Ｊ＝１２．２Ｈｚ、CF_3）、-８０．８８（ｂｒ、$COCF_2O$）、-８３．０８（ｂｒ、OCF_2CF_2O）、-８７．６０（’ｔ’、Ｊ＝１２．０Ｈｚ、－OCF_2CF_2O）、-８８．０５（’ｔ’、Ｊ＝１２．７Ｈｚ、$OCF_2C_3F_7$）、-１２６．１４（ｍ、$CF_2CF_2CF_2CF_3$）．$C_{16}H_5F_{15}O_3S_2$の分析計算値：Ｃ、３２．３３、Ｈ、０．８５、Ｓ、１０．７９．実測値：Ｃ、３２．１、Ｈ、０．８、Ｓ、１０．９．

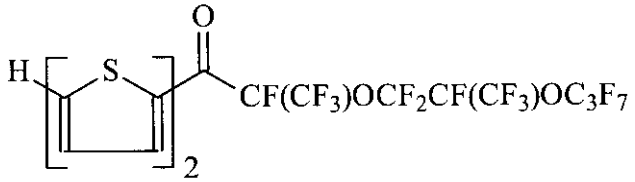
【０１１５】

実施例３

５－ペルフルオロ（２，５－ジメチル－３，６－ジオキサノナノイル）－２，２’－ビチオフェン

【０１１６】

【化１４】



【０１１７】

この化合物を実施例１と同様に調製した。２５０ｍＬの低温ＴＨＦ中のビチオフェン（７．９０ｇ、４７．５ｍｍｏｌ）、ＢｕＬｉ（４７．６ｍｍｏｌ）、ＨＦＰＯトライマーカルボメトキシレート（２６．７ｇ、５２．２ｍｍｏｌ）、およびBF_3OEt_2（７．０ｍＬ、５５ｍｍｏｌ）の間の反応が２４．８ｇ（８１％）の生成物をもたらした。Ｍｐ（ΔＨ）：３７-４０℃３７（Ｊ／ｇ）．ＩＲ：１６６６ｓ（ν_{CO}）、１５０４ｗ、１４４９ｓ、１３１０ｓ、１２３３ｓ、１２０２ｖｓ、１１５３ｓ、１０８１ｍ、１０２７ｍ、９９３ｓ、８９７ｗ、８５０ｍ、８３７ｍ、８０２ｓ、７６３ｍ、７５２ｍ、７２１ｍ、７１０ｓ、６５４ｍ、６１６ｍ、５３２ｍ、４５６ｗｃｍ$^{-1}$．^{1}Ｈ　ＮＭＲ：δ７．２３（ｄｄ、Ｊ＝４．０Ｈｚ、５．０Ｈｚ、５’－Ｈ）、７．５９（ｄ、Ｊ＝４．４Ｈｚ、３－Ｈ）、７．７０（ｄｄ、Ｊ＝３．８Ｈｚ、１．２Ｈｚ、４’－Ｈ）、７．７４（ｄｄ、Ｊ＝５．２Ｈｚ、１．２Ｈｚ、３’－Ｈ）、８．１６（’ｔ’、Ｊ＝４．０Ｈｚ、４－Ｈ）．^{19}Ｆ　ＮＭＲ：δ-７６．８ｔｏ－８２．１（ｍ、$4FOCF_2CF(CF_3)OCF_2$－）、-７９．８（ｓ、３Ｆ、CF_2CFCF_3）、-８１．１（ｓ、６Ｆ、$COCFCF_3$およびCF_2CF_3）、-１２９．２（ｂｒｍ、１Ｆ、$COCFCF_3$）、-１２９．２（ｓ

、２Ｆ、ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_3$）、-１４４．６（ｂｒｍ、１Ｆ、ＯＣＦ$_2$ＣＦＣＦ$_3$Ｏ）。^{19}Ｆ　ＮＭＲデータにおいて多数の共振が、フッ素化基の不斉中心のためにペアとして観察される。Ｃ$_{17}$Ｈ$_5$Ｆ$_{17}$Ｏ$_3$Ｓ$_2$の分析計算値：Ｃ、３１．６９、Ｈ、０．７８、Ｓ、９．９５．実測値：Ｃ、３１．３、Ｈ、０．８、Ｓ、９．９．

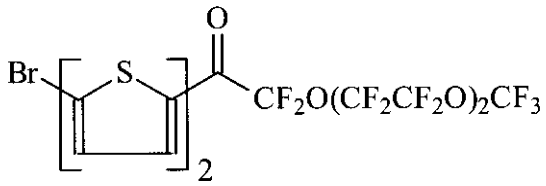
【０１１８】

実施例４

５－ブロモ－５’－ペルフルオロ（３，６，９－トリオキサデカノイル）－２，２’－ビチオフェン

【０１１９】

【化１５】



【０１２０】

ＮＢＳ（２．５０ｇ、１３．３２ｍｍｏｌ）を、ＤＭＦ（２５０ｍＬ）と５－ペルフルオロ（３，６，９－トリオキサデカノイル）－２，２’－ビチオフェン（６．２２ｇ、１１．１ｍｍｏｌ）との攪拌された混合物に添加し、アルミニウム箔で覆った。溶液を一晩攪拌し、５００ｍＬのブライン中に注ぎ、Ｅｔ$_2$Ｏ（５００ｍＬ）およびヘキサン（２５０ｍＬ）で抽出した。黄色い抽出物を分離し、１００ｍＬのブライン、１００ｍＬの水で洗浄し、ＭｇＳＯ$_4$で乾燥し、濾過した。

【０１２１】

濾液を濃縮した後に、一晩-１５℃において冷却し、５．３２ｇ（７５％）の明るい黄色の生成物をもたらした。Ｍｐ（ΔＨ）：７８－８１℃（４７Ｊ／ｇ）．ＩＲ：１６７７ｓ（ν_{CO}）、１５０９ｗ、１４５２ｍ、１４２１ｍ、１２３１ｓ、１１９１ｓ、１１５３ｓ、１１０４ｓ、１０７６ｓ、９０６ｍ、８９１ｍ、８６１ｍ、８３７ｗ、７９１ｍ、７４０ｍ、７１４ｍ、６８３ｍ、６４８ｗ、５４５ｗ、５２３ｗ、５１０ｗ、４５７ｗｃｍ$^{-1}$．^{1}Ｈ　ＮＭＲ：δ７．３０（ｄ、Ｊ＝４．０Ｈｚ、３’－Ｈ）、７．５１（ｄ、Ｊ＝４．０Ｈｚ、４－Ｈ）、７．５６（ｄ、Ｊ＝４．３Ｈｚ、３－Ｈ）、８．０２（ｄｔ、Ｊ＝４．３Ｈｚ、１．４Ｈｚ、４’－Ｈ）．^{19}Ｆ　ＮＭＲ：δ-５５．０３（ｔ、Ｊ＝９．２Ｈｚ、ＣＦ$_3$）、-７４．４９（ｍ、ＣＯＣＦ$_2$）、-８７．４９（ｍ、ＣＦ$_2$）、-８８．１５（ｂｒ２ＣＦ$_2$基）、-９０．１９（ｑ、Ｊ＝８．１Ｈｚ、ＣＦ$_2$ＯＣＦ$_3$）．Ｃ$_{15}$Ｈ$_4$ＢｒＦ$_{13}$Ｏ$_4$Ｓ$_2$の分析計算値：Ｃ、２８．１９、Ｈ、０．６３、Ｓ、１０．０３．実測値：Ｃ、２８．２、Ｈ、０．４、Ｓ、１０．１．

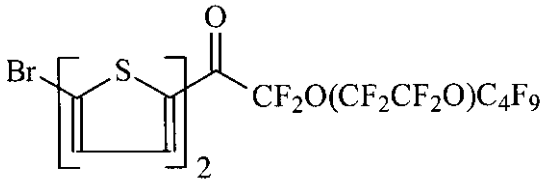
【０１２２】

実施例５

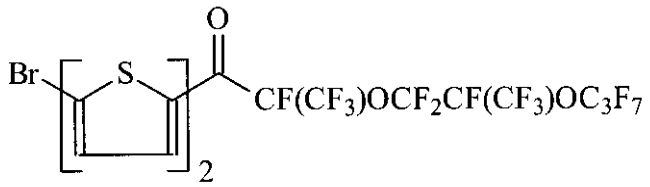
５－ブロモ－５’－ペルフルオロ（３，６－ジオキサデカノイル）－２，２’－ビチオフェン

【０１２３】

【化１６】



【０１２４】
５－ペルフルオロ（３，６－ジオキサデカノイル）－２，２’－ビチオフェン（１７．２０ｇ、２８．９４ｍｍｏｌ）のＤＭＦ溶液（２００ｍＬ）にＮＢＳ（６．７０ｇ、３７．６ｍｍｏｌ）を入れ、箔で覆って一晩攪拌した。生成物の橙色の結晶が溶液．Et_2O（２００ｍＬ）から沈殿し、およびブライン（２００ｍＬ）を反応物に添加し、溶液を分液漏斗内で洗浄した。有機層を分離し、３×２００ｍＬのブラインで洗浄した。
【０１２５】
前記有機層を$MgSO_4$で乾燥し、濾過し、揮発性材料を減圧下で除去して１８．６３ｇ（９６％）の黄色い生成物をもたらした。未精製生成物をＮＭＲ分光分析法によって清浄にし、さらなる反応において直接に使用した。Ｍｐ（ΔＨ）：８６-８９℃（４９Ｊ／ｇ）、８２℃においての吸熱変化（ｅｎｄｏｔｈｅｒｍｉｃ　ｔｒａｎｓｉｔｉｏｎ）が第１の走査においてだけ存在した。ＩＲ：１６７１ｓ、１５０８ｗ、１４４６ｓ、１４２０ｗ、１３３７ｗ、１３１２ｍ、１２９０ｗ、１２１９ｓ、１１９２ｓ、１１４４ｓ、１１１４ｍ、１０８２ｍ、９７５ｗ、９５４ｗ、９０１ｗ、８９１ｗ、８６０ｗ、８２１ｗ、７８８ｍ、７３６ｗ、７１４ｗ、６９３ｗ、６８４ｗ、６４９ｗ、５９７ｗ、５４３ｗ、５０９ｗ、４５７ｗ、４０９ｗｃｍ$^{-1}$．^{1}Ｈ　ＮＭＲ：δ７．３０（ｄ、Ｊ＝４．０Ｈｚ、３’－Ｈ）、７．５１（ｄ、Ｊ＝４．０Ｈｚ、４－Ｈ）、７．５６（ｄ、Ｊ＝４．３Ｈｚ、３－Ｈ）、８．０２（ｄｔ、Ｊ＝４．３Ｈｚ、１．６Ｈｚ、４’Ｈ）．^{19}Ｆ　ＮＭＲ：δ-７４．２０（ｔ、Ｊ＝１２Ｈｚ、CF_3）、-８０．７６（ｍ、$COCF_2O$）、-８２．９９（ｍ、OCF_2CF_2O）、-８７．５２（ｍ、OCF_2CF_2O）、-８７．９７、（ｍ、$OCF_2C_3F_7$）、-１２６．０９（ｂｒｍ、$OCF_2C_2F_4CF_3$）．
【０１２６】
実施例６
５－ブロモ－５’－ペルフルオロ（２，５－ジメチル－３，６－ジオキサノナノイル）－２，２’－ビチオフェン
【０１２７】
【化１７】



【０１２８】
この化合物を実施例５で用いた手順と同じ手順を用いて調製し、１６．１ｇ（９４％）の黄色い生成物をもたらした。Ｍｐ（ΔＨ）：５１-５５℃（３４Ｊ／ｇ）．ＩＲ：１６６１ｓ（ν_{CO}）、１５０５ｗ、１４４８ｓ、１４２１ｍ、１２９９ｓ、１２３７ｖｓ、１

２０３ｓ、１１４９ｓ、１０８１ｓ、１０２９ｓ、９９４ｓ、８８４ｍ、８３５ｍ、８１４ｍ、７９０ｓ、７５２ｗ、７４３ｗ、７２３ｍ、７０５ｍ、６５１ｍ、６１５ｍ、５３２ｍ、４５８ｍｃｍ$^{-1}$．$_{1}$Ｈ　ＮＭＲ：δ７．３０（ｄ、Ｊ＝３．８Ｈｚ、３’－Ｈ）、７．５３（ｄ、Ｊ＝４．０Ｈｚ、４－Ｈ）、７．５７（ｄ、Ｊ＝４，４Ｈｚ、３－Ｈ）、８．１５（’ｔ’、Ｊ＝４．０Ｈｚ、４’－Ｈ）．^{19}Ｆ　ＮＭＲ：δ-７６．７～-８２．１（ｍ、４Ｆ、ＯＣＦ２）、-７９．４（ｓ、３Ｆ、ＣＦ$_3$）、-８１．１（ｓ、６Ｆ、ＣＦ$_3$）、-１２９．０（ｍ、１Ｆ、ＣＦ）、-１２９．２（ｍ、２Ｆ、ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_3$）、-１４４．７（ｍ、１Ｆ、ＣＦ）．^{19}Ｆデータにおいて多数の共振がフッ素化末端基の２つの不斉中心のためにペアとして観察される。Ｃ$_{17}$Ｈ$_4$ＢｒＦ$_{17}$Ｏ$_3$Ｓ$_2$の分析計算値：Ｃ、２８．２３、Ｈ、０．５６、Ｓ、８．８７．実測値：２８．６、Ｈ、１．１、９．１．

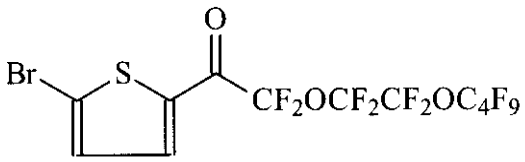
【０１２９】

実施例７

２－ブロモ－５－ペルフルオロ（３，６－ジオキサデカノイル）－チオフェン

【０１３０】

【化１８】



【０１３１】

ＢｕＬｉ（３．７ｍＬ、９．３ｍｍｏｌ）をＴＨＦ（４０ｍＬ）と２，５－ジブロモチオフェン（１．０ｍＬ、８．９ｍｍｏｌ）との低温（-７０℃）混合物に滴下した。-７０℃において４０分後、Ｃ$_4$Ｆ$_9$ＯＣ$_2$Ｆ$_4$ＯＣＦ$_2$ＣＯ$_2$Ｍｅ（４．１ｇ、８．９ｍｍｏｌ）およびＢＦ$_3$ＯＥｔ$_2$（１．３ｍＬ、１０．３ｍｍｏｌ）が連続的に添加され、透明な無色の混合物を薄黄色にした。一晩攪拌した後、揮発性材料を減圧下で除去した。

【０１３２】

残りの液体を１００ｍＬエーテルで抽出し、２×１００ｍＬブラインで洗浄し、ＭｇＳＯ$_4$で乾燥し、透明な橙色液体にストリッピングした。シリカゲル上のカラムクロマトグラフィーによる精製によって黄色い液体をもたらし、真空下で乾燥させて３．８０ｇ（７３％）もたらした。より大規模な調製（７１ｇの理論収量）によって、蒸留（ｂｐ５５－５６℃、０．１ｍｍトール）によって精製した後に３７．８ｇ（５３％）の透明な生成物をもたらした、７．７ｇのプレカットが５０～５５℃から集められ、それは約６３％の生成物／３７％のＣ$_4$Ｈ$_3$ＳＣＯＲ$_f$であった、１．１ｇのポストカットは９１％の生成物および９％のＣ$_4$ＨＢｒ$_2$ＳＣＯＲ$_f$であった。ＩＲ（ニート、ＫＢｒプレート）：１７０１ｃｍ$_{-1}$（ｓ、ν$_{CO}$）．^{1}Ｈ　ＮＭＲ：δ７．５２（ｄ、Ｊ＝４．４Ｈｚ、３－Ｈ）、７．９１（ｄｔ、Ｊ＝４．４、１．４Ｈｚ、４－Ｈ）．^{19}Ｆ　ＮＭＲ：δ-７４．７９（ｍ、ＣＦ$_3$）、-８０．８７（ｍ、ＣＯＣＦ$_2$Ｏ）、-８３．０７（ｍ、ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$Ｏ）、-８７．６１（ｍ、ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$Ｏ）、-８８．０５（ｍ、ＯＣＦ$_2$Ｃ$_3$Ｆ$_7$）、-１２６．１（ｍ、ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_3$）．

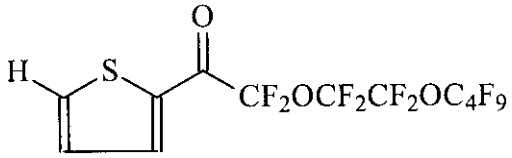
【０１３３】

実施例８

２－ペルフルオロ（３，６－ジオキサデカノイル）－チオフェン

【０１３４】

【化１９】

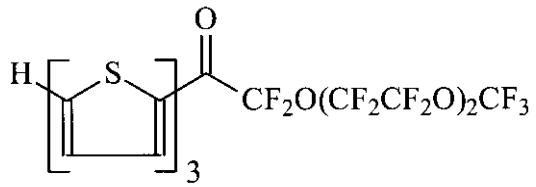


【０１３５】
ＢｕＬｉ（７．８ｍＬ、１２．５ｍｍｏｌ）をＴＨＦ（５０ｍＬ）とチオフェン（１．０ｍＬ、１２．５ｍｍｏｌ）との低温（-６５℃）混合物に添加した。透明な無色の溶液を室温に昇温し、-６５℃に冷却し、$C_4F_9OC_2F_4OCF_2CO_2Me$（５．８４ｇ、１２．７ｍｍｏｌ）およびBF_3（OEt_2）（１．９ｍＬ、１５ｍｍｏｌ）を連続的に添加した。この黄色い溶液を２時間低温で撹拌し、次に２ｍＬの飽和NH_4Cl（ａｑ）と混合した。揮発性材料を減圧下で除去し、残留物を５０ｍＬヘキサンで抽出した。

【０１３６】
前記溶液を濾過し、$MgSO_4$で乾燥し、再び濾過し、ストリッピングして、ＮＭＲ分光分析法によって清浄であった透明な橙色液体５．５３ｇ（８６％）をもたらした。ＩＲ：１７００cm^{-1}（ｓ、ν_{CO}）．^1H ＮＭＲ：δ７．４１（ｄｄ、Ｊ＝６．０Ｈｚ、４．０Ｈｚ、５－Ｈ）、８．０８（ｍ、３－Ｈ）、８．３３（ｄｄ、Ｊ＝４．９Ｈｚ、１．１Ｈｚ、４－Ｈ）．^{19}F ＮＭＲ：δ-７４．９３（ｍ、CF_3）、-８０．９１（ｍ、OCF_2O）、-８３．１２（ｍ、OCF_2CF_2O）、-８７．６７（ｍ、OCF_2CF_2O）、-８８．１１（ｍ、$OCF_2C_3F_7$）、-１２６．１８（ｍ、$CF_2CF_2CF_2CF_3$）．

【０１３７】
実施例９
５－ペルフルオロ（３，６，９－トリオキサデカノイル）－２，２’：５’，２’’－ターチオフェン

【０１３８】
【化２０】



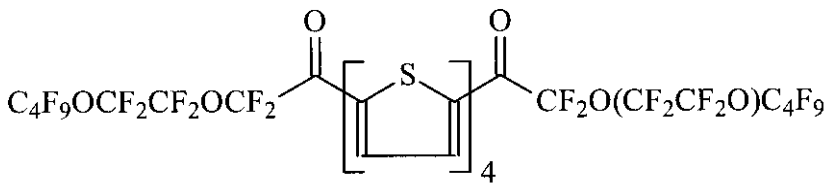
【０１３９】
窒素下で、容器に２，２’：５’，２’’－ターチオフェン（８７８ｍｇ、３．５３ｍｍｏｌ）および無水ＴＨＦ（７５ｍＬ）を充填した。溶液を-７８℃に冷却し、^nBuLi（２．２ｍＬ、３．５ｍｍｏｌ）をシリンジによって徐々に添加した。混合物を３０分間低温で撹拌し、次にメチル３，６，９－トリオキサデカノエート（１．０ｍＬ、３．８ｍｍｏｌ、１．１ｅｑ）およびBF_3OEt_2（０．５４ｍＬ、４．３ｍｍｏｌ、１．２ｅｑ）を連続的に添加した。-７８℃においてさらに９０分後、飽和NH_4Cl（ａｑ）（２０ｍＬ）を添加し、混合物を周囲温度に昇温し、エーテル（１００ｍＬ）および水（５０ｍＬ）でさらに希釈した。水性相を分離し、黄緑色の有機相を２×１００ｍＬのブラインで洗浄し、$MgSO_4$で乾燥し、濾過した。

【０１４０】
５％のＥｔＯＡｃ／残余がヘキサンを用いるＴＬＣ（ガラス上のSiO_2）による分析は、R_f＝０．４５を有する主反応生成物を示した。有機溶液を濃縮し、シリカゲル上に吸着し、ヘキサン溶離剤を用いてカラムクロマトグラフィー（シリカゲル／ヘキサン、１．２５ｉｎ×１０ｉｎ）によって精製して、１．０３ｇ（４５％）の明るい橙色の生成物をもたらした。^{1}Ｈ　ＮＭＲ：ｄ７．１５（ｄｄ、Ｊ＝５．２Ｈｚ、３．６Ｈｚ）、７．３７（ｄ、Ｊ＝４．０Ｈｚ）、７．４４（ｄｄ、Ｊ＝３．６Ｈｚ、１．２Ｈｚ）、７．５５（ｄｄ、Ｊ＝５．２Ｈｚ、１．２Ｈｚ）、７．５９（ｄ、Ｊ＝４．０Ｈｚ）、７．６５（ｄ、Ｊ＝４．０Ｈｚ）、８．０２（ｄｔ、$^3J_{HH}$＝４．０Ｈｚ、$^5J_{HF}$＝１．６Ｈｚ）．^{19}Ｆ　ＮＭＲ：ｄ-５４．９（ｔ、Ｊ＝９．４Ｈｚ、CF_3）、-７４．３（ｍ、$COCF_2$）、-８７．４（ｍ、CF_2）、-８８．１（ｂｒ、$2CF_2$－基）、-９０．１（ｑ、Ｊ＝９．４Ｈｚ、CF_2OCF_3）．

【０１４１】
実施例１０

５，５’’’－ビス［ペルフルオロ（３，６－ジオキサデカノイル）］－２，２’：５’，２’’：５’’，２’’’－クウォーターチオフェンの合成

【０１４２】
【化２１】



【０１４３】
窒素雰囲気下で、容器に連続的に２－ブロモ－５－ペルフルオロ（３，６－ジオキサデカノイル）チオフェン（３．２４ｇ、５．４８ｍｍｏｌ）、乾燥ＤＭＦ（３０ｍＬ）、５，５’－ビス（トリ－ｎ－ブチルスタンニル）－２，２’－ビチオフェン（２．０４ｇ、２．７４ｍｍｏｌ）、およびＰｄ（PPh_3）$_4$（６３ｍｇ、０．０５５ｍｍｏｌ）を入れた。混合物に２０分間、窒素を通気し、次に８５℃において一晩攪拌した。反応混合物をＥｔＯＡｃ（１００ｍＬ）とCH_2Cl_2（１００ｍＬ）との混合物に移し、攪拌し、次に１０～２０μｍのガラスフィルターフリット中に注いで生成物を単離した。赤色の固体をメタノール（１００ｍＬ）でフリット上で洗浄し、一晩空気乾燥させて２．２８ｇ（７０％）をもたらした。

【０１４４】
ＯＴＦＴにおいて用いられる材料を少なくとも２回昇華させた。典型的な実験において、１．０１ｇを連続昇華（ｔｒａｉｎ　ｓｕｂｌｉｍａｔｉｏｎ）システムに充填した。Ｐ＝３×１０$^{-6}$トールにして、ソース領域を２４０℃に上昇させ、生成物領域を１８０℃にした。生成物はこの時点でソースに溶融されたが、可動的でなかった。ソース領域および生成物領域をそれぞれ、２８０℃および２２０℃に上昇させ、昇華は３０分で行われた。ごくわずかな膜だけがソースに残っていた。生成物領域から８８４ｍｇ（８７％の投入）が単離された。ＴＧＡ：２７１℃において１％ｗｔの損失、２８５℃において５％ｗｔの損失、９８８℃において残留物なし。ＤＳＣ（２０℃／分）：１８５℃（-７１Ｊ／ｇ）、可逆的な融点。ＭＡＬＤＩ－ＴＯＦ質量分析法は、ｍ／ｚ１１８６１２００（M^+）の豊富なピーク、およびＭ＋１（７６％）、Ｍ＋２（５５％）、Ｍ＋３（２２％）、およびＭ＋４（８％）のピークを含有する分子イオン同位体クラスターを示した。

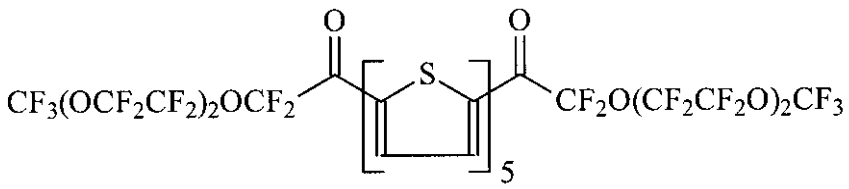
【０１４５】

実施例１１

５，５’’’’’－ビス［ペルフルオロ（３，６，９－トリオキサデカノイル）］－２，２’：５’，２’’：５’’，２’’’：５’’’，２’’’’－キンケチオフェンの合成

【０１４６】

【化２２】



【０１４７】

窒素下で、容器にＰｄ（ＰＰｈ$_3$）$_4$（６５ｍｇ、０．０５６ｍｍｏｌ、０．５モル％／共役部位）、５－ブロモ－５’－ペルフルオロ（３，６，９－トリオキサデカノイル）－２，２’－ビチオフェン（３．５４ｇ、５．５４ｍｍｏｌ）、ＤＭＦ（４０ｍＬ）、および５，５’－ビス（トリ－ｎ－ブチルスタンニル）チオフェン（１．８３ｇ、２．７６ｍｍｏｌ）を入れた。混合物に２０分間、窒素を通気し、および次に９０℃において２０時間攪拌した。赤色の混合物を室温に冷却し、固体を１０～２０μｍのフィルターフリット上で集め、２×６０ｍＬのイソプロパノールで洗浄し、一晩空気乾燥させて２．３４ｇ（７１％）の未精製の赤紫の生成物をもたらした。

【０１４８】

材料を３１５℃のソース温度（材料が溶融される）および１８０℃の生成物採集領域でＰ＝４×１０$^{-6}$トールにおいて材料を連続昇華して２．２３ｇ（６７％）の赤－紫の生成物をもたらした。生成物を、デバイスの作製前にもう１回昇華した。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（６００ＭＨｚ、ｄ$_4$－ｏ－ジクロロベンゼン、１００℃）：データ収集の間に用いられた高い温度のために（材料は非常に低い溶解度を有する）、広い一重項が５の化学的に等価でないプロトンの各々について観察された、d７．７９、７．１６、７．１０、７．０６、７．０４。^{19}Ｆ　ＮＭＲ（５６４ＭＨｚ、ｄ$_4$－ｏ－ジクロロベンゼン、１００℃）：データは、予備実施例１および４に記載されたデータと同じだった。ＭＡＬＤＩ－ＴＯＦ質量分析法は、ｍ／ｚ１２００（Ｍ$^+$）の豊富なピーク、およびＭ＋１（６５％）、Ｍ＋２（４５％）、Ｍ＋３（２０％）、およびＭ＋４（１０％）のピークを含有する分子イオン同位体クラスターを示した。

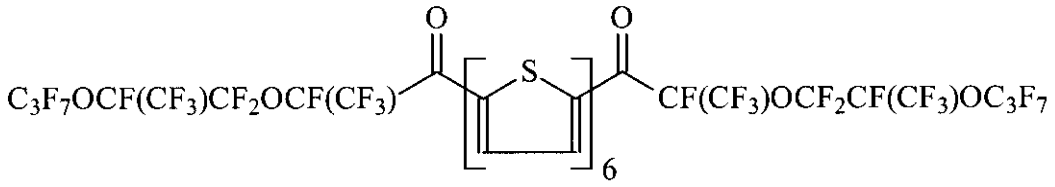
【０１４９】

実施例１２

５，５’’’’’’－ビス［ペルフルオロ（２，５－ジメチル－３，６－ジオキサノナノイル）］－２，２’：５’，２’’：５’’，２’’’：５’’’，２’’’’：５’’’’，２’’’’’：５’’’’’，２’’’’’’－セキシチオフェンの合成

【０１５０】

【化２３】



【０１５１】
窒素雰囲気下で、容器に連続的に５－ブロモ－５’－ペルフルオロ（２，５－ジメチル－３，６－ジオキサノナノイル）－２，２’－ビチオフェン（３．４９ｇ、４．８３ｍｍｏｌ）、乾燥ＤＭＦ（７５ｍＬ）、５，５’－ビス（トリ－ｎ－ブチルスタンニル）－２，２’－ビチオフェン（１．８０ｇ、２．４２ｍｍｏｌ）、およびＰｄ（ＰＰｈ$_3$）$_4$（３０ｍｇ、０．０２６ｍｍｏｌ）を入れた。混合物に３０分間、窒素を通気し、次に１００℃において５時間攪拌した。赤色のｐｐｔが混合物に形成された。溶液を室温に冷却し、次にさらに氷水槽で冷却した。溶液を１０～２０μｍのガラスフィルターフリット中に注ぎ、赤色の固体をメタノール（１００ｍＬ）、ヘキサン（１００ｍＬ）で洗浄し、次に一晩、空気乾燥した。収量：２．７９ｇ、８０％。ＯＴＦＴにおいて使用される材料を少なくとも２回、昇華した。

【０１５２】
１つの実験において、９９４ｍｇの材料を連続昇華システムに充填し、Ｐ＝２×１０$^{-6}$トール、ソース温度３２０℃、および２４０℃の生成物領域で昇華した。材料は、揮発して生成物領域に移動する前にソースにおいて溶融した。９１８ｍｇ（投入量の９２％）が単離された。

【０１５３】
ＩＲ分光分析法（ＫＢｒペレット、ν_{CO}＝１６６３ｃｍ$^{-1}$）、燃焼分析、および高解像度質量分析法は、提案された構造と一致した。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ、ｄ$_6$－アセトン、内部ＴＭＳは０ｐｍを基準とする）：δ８．１８（ｍ、１Ｈ）、７．７１（ｄ、Ｊ＝４Ｈｚ、１Ｈ）、７．６２（ｄ、Ｊ＝４Ｈｚ、１Ｈ）、７．４４（’ｄ’、Ｊ＝４Ｈｚ、２Ｈ）、７．３８（ｄ、Ｊ＝４Ｈｚ、１Ｈ）。ＴＧＡ：３６５℃において１％ｗｔの損失、３８１℃において５％ｗｔの損失、９８８℃において残留物なし。ＤＳＣ（２０℃／分）：１５０℃（-１７Ｊ／ｇ）、２１８℃（-２Ｊ／ｇ）、可逆的な融点。^{19}Ｆ　ＮＭＲデータは、予備実施例３および６のデータと実質的に同じであった。^{19}Ｆデータにおいて多数の共振が、フッ素化末端基の２つの不斉中心のためにペアとして観察される。ＩＲ（ＫＢｒ）：１６６３ｓ（ν_{CO}）、１４３６ｓ、１２３６ｖｓ、１２０２ｓ、１１５１ｓ、１０７９ｍ、１０２９ｍ、９９４ｓ、９８１ｍ、７９０ｍｃｍ$^{-1}$。

【０１５４】
生成物のＴＨＦ溶液による高性能液体クロマトグラフィ（ＨＰＬＣ）を、大気圧化学イオン化（ＡＰＣＩ）源を備えたアギレント・モデル（Ａｇｉｌｅｎｔ　Ｍｏｄｅｌ）ＬＣ／ＭＳＤ四極質量分析計を用いて実施した。試料溶液をＴＨＦ／水（１：１）の移動相に注入し、約２走査／秒の走査速度において１，０００～２，０００ダルトンの質量範囲についてデータを収集した。スペクトル中の唯一の有意なイオンはｍ／ｚ１４５１、ｍ／ｚ１４５２、およびｍ／ｚ１４５３に見られ、１，４５０の分子量を有する化合物に相当し、提案された生成物と一致した。

【０１５５】
実施例１３
ＯＴＦＴの製造および試験
裏側に５ｋÅのアルミニウムおよび表側に１．５ｋÅのスパッタされたＡｌ$_2$Ｏ$_3$を有す

る、シリコン・バレー・マイクロエレクトロニクス（Ｓｉｌｉｃｏｎ Ｖａｌｌｅｙ Ｍｉｃｒｏｅｌｅｃｔｒｏｎｉｃｓ）（カリフォルニア州、サンノゼ（Ｓａｎ Ｊｏｓｅ，ＣＡ））から得られたドープトシリコン＜１００＞ウエハ上にＯＴＦＴを製造した。ポリ（α－メチルスチレン）（ＧＰＣによって平均Ｍｗ約１００，３００）の０．１ｗｔ％溶液を、スピンコーティング（２０秒間５００ｒｐｍ、その後に、４０秒間２０００ｒｐｍ）によってトルエンから表面に適用した。試料を１１０℃の炉内に置き、スピンコーティング後に３０分間、焼成した。得られたポリマー層は、単一ビーム楕円偏光法によって測定されたとき、約１００Åであった。上に記載されたペルフルオロアシルチオフェンの薄膜（約６００Å）を≦５×１０$^{-6}$トールの圧力で物理蒸着によって堆積した。次に、試料を別の真空チャンバに移動させ、そこで金ソース－ドレインコンタクト（６００Å）を、ポリマーシャドウマスクを通して有機膜上に蒸着した。

【０１５６】

図２は、半導体層において５，５’’’’－ビス［ペルフルオロ（３，６－ジオキサデカノイル）］－２，２’：５’，２’’：５’’，２’’’－クウォーターチオフェンを用いて製造された薄膜トランジスタ（実施例１０）の特性決定データ（I_D－V_G伝達曲線から計算された$I_D^{1/2}$対V_G曲線）を示す。データは飽和状態にあり、各場合においてドレイン電圧（V_D）は最大ゲート電圧（V_G）に等しい。デバイスを１０$^{-6}$トールの真空下で測定した。データは、ゲート電圧の負から正（-／＋）および正から負（＋／-）走査の両方についてプロットされる。飽和電子移動度（μ_e）は、標準金属酸化物半導体電界効果トランジスタ（ＭＯＳＦＥＴ）の式（セー，Ｓ．Ｍ．（Ｓｚｅ，Ｓ．Ｍ．）著、Ｐｈｙｓｉｃｓ ｏｆ Ｓｅｍｉｃｏｎｄｕｃｔｏｒ Ｄｅｖｉｃｅｓ、第２版、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ（Ｊｏｈｎ Ｗｉｌｅｙ ＆ Ｓｏｎｓ）：ニューヨーク（Ｎｅｗ Ｙｏｒｋ）、１９８１年を参照のこと）を用いて示されたポイントにおいて$I_D^{1/2}$対V_Gトレースの傾きから計算された。図２に示されたデバイスについて、移動度は、負から正V_G走査について１．８ｃｍ^2／Ｖｓであり、正から負走査について２．６ｃｍ^2／Ｖｓであった。同じウエハ上の他のデバイスのさらに別のデータを表１に示す。

【０１５７】

図３は、半導体層において５，５’’’’－ビス［ペルフルオロ（３，６，９－トリオキサデカノイル）］－２，２’：５’，２’’：５’’，２’’’：５’’’，２’’’’－キンケチオフェンを用いて製造された薄膜トランジスタ（実施例１１）の$I_D^{1/2}$対V_G曲線を示す。デバイスを製造し、上記したように試験した。表２は、同じウエハ上の他のデバイスのさらに別のデータを記載する。

【０１５８】

本発明のｎチャネル半導体オリゴチオフェンを用いる薄膜トランジスタに関して、得られた移動度の値は、ｎチャネル有機半導体材料について今までに記録された最も高い値であり、ペンタセンなどのｐ－チャネル半導体と性能において同等である。

【０１５９】

【表１】

表１
5,5’’’-ビス[ペルフルオロ(3,6-ジオキサデカノイル)]-2,2’:5’,2’’:5’’,2’’’-クウォーターチオフェンを用いて製造されたデバイスのためのさらに別のデータ(実施例10)

試験#および走査方向		nチャネル移動度 (cm^2/Vs)
1	-/+	1.3
	+/-	測定されなかった
2	-/+	測定されなかった
	+/-	1.7
3	-/+	測定されなかった
	+/-	1.6
4	-/+	1.6
	+/-	測定されなかった
5	-/+	1.7
	+/-	測定されなかった
6	-/+	1.7
	+/-	測定されなかった
7	-/+	1.7
	+/-	1.8
8	-/+	1.6
	+/-	測定されなかった

【０１６０】
【表２】

表２
5,5’’’’-ビス[ペルフルオロ(3,6,9-トリオキサデカノイル)]-2,2’:5’,2’’:5’’,2’’’:5’’’,2’’’’:5’’’’,2’’’’’-キンケチオフェンを用いて製造されたデバイスのためのさらに別のデータ (実施例11)

試験#および走査方向		nチャネル移動度 (cm^2/Vs)
1	-/+	0.47
	+/-	0.89
2	-/+	0.34
	+/-	1.1
3	-/+	0.40
	+/-	1.7
4	-/+	0.40
	+/-	1.1
5	-/+	0.46
	+/-	1.1

【図面の簡単な説明】
【０１６１】
【図１Ａ】典型的な有機薄膜トランジスタの断面図である。

【図１Ｂ】典型的な有機薄膜トランジスタの断面図である。
【図２】実施例１０のオリゴチオフェン半導体を用いる半導体デバイスの性能のグラフである。
【図３】実施例１１のオリゴチオフェン半導体を用いる半導体デバイスの性能のグラフである。

【図１Ａ】

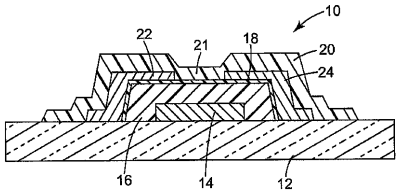


FIG. 1A

【図１Ｂ】

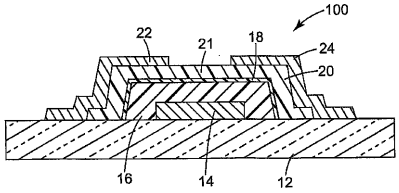


FIG. 1B

【図２】

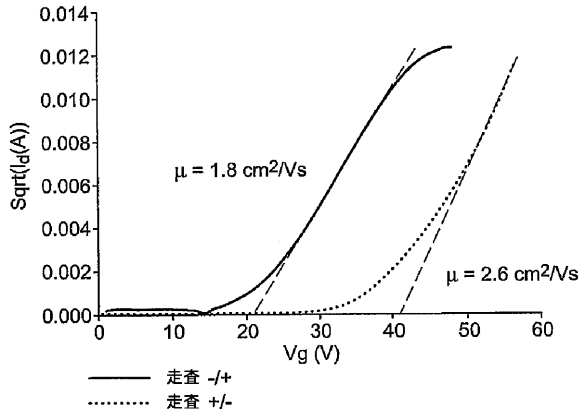


FIG. 2

【図３】

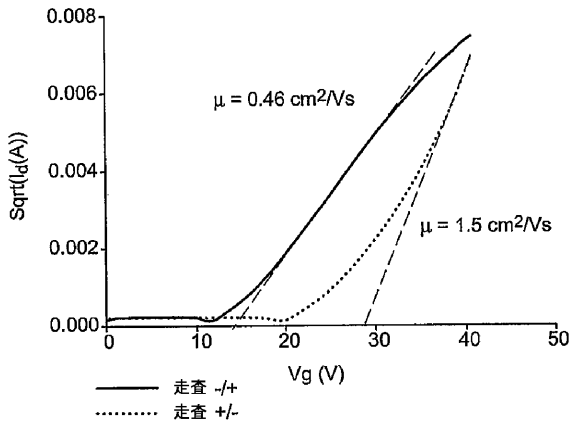

0.008
0.006
0.004
0.002
0.000
Sqrt(I_d(A))
μ = 0.46 cm²/Vs
μ = 1.5 cm²/Vs
0
10
20
30
40
50
Vg (V)
走査 -/+
走査 +/-

FIG. 3

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2006/006545

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G61/12 C07D333/22 C07D333/28 H01L51/00

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)
C08G C07D H01L

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, BEILSTEIN Data, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MYUNG-HAN YOON, SARA A. DIBENEDETTO, ANTONIO FACCHETTI, TOBIN J. MARKS: "Organic Thin-Film Transistors Based on Carbonyl-Functionalized Qaterthiophenes: High Mobility N-Channel Semiconductors and Ambipolar Transport" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 127, 15 January 2005 (2005-01-15), pages 1348-1349, XP002385661 the whole document	1-27
A	US 5 306 758 A (PELLERITE ET AL) 26 April 1994 (1994-04-26) cited in the application claims 6-9	1-27

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [X] 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 document 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	Date of mailing of the international search report
16 June 2006	29/06/2006

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Meier, S

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2006/006545

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 393 263 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 24 October 1990 (1990-10-24) cited in the application claims 1-7	1-27

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2006/006545

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5306758 A	26-04-1994	AU 632869 B2	14-01-1993
		AU 6669890 A	20-06-1991
		BR 9006319 A	24-09-1991
		CA 2030221 A1	15-06-1991
		DE 69025151 D1	14-03-1996
		DE 69025151 T2	19-09-1996
		EP 0433070 A2	19-06-1991
		ES 2081949 T3	16-03-1996
		JP 3009744 B2	14-02-2000
		JP 3258863 A	19-11-1991
		KR 178513 B1	01-04-1999
EP 0393263 A	24-10-1990	US 4830910 A	16-05-1989

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
Ｃ０７Ｂ 61/00	*(2006.01)*	Ｃ０７Ｂ 61/00	３００	

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ガーラック，クリストファー ピー.
アメリカ合衆国，ミネソタ ５５１３３－３４２７，セント ポール，ポスト オフィス ボックス ３３４２７，スリーエム センター
(72)発明者 エンダー，デイビッド エー.
アメリカ合衆国，ミネソタ ５５１３３－３４２７，セント ポール，ポスト オフィス ボックス ３３４２７，スリーエム センター
(72)発明者 ボーゲル，デニス イー.
アメリカ合衆国，ミネソタ ５５１３３－３４２７，セント ポール，ポスト オフィス ボックス ３３４２７，スリーエム センター

Ｆターム(参考) 4C023 BA05
4H039 CA42 CD20
5F110 AA05 AA30 CC03 CC07 DD01 DD02 DD05 EE01 EE02 EE04
EE06 EE07 EE08 FF01 FF02 FF03 FF09 FF36 GG05 GG42
GG57 HK01 HK02 HK04 HK06 HK07 HK21 HK32 HK33 QQ02
QQ03 QQ06