

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5216279号
(P5216279)

(45) 発行日 平成25年6月19日 (2013. 6. 19)

(24) 登録日 平成25年3月8日 (2013. 3. 8)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 51/30 (2006. 01)

H O 1 L 29/28 2 5 O F

H O 1 L 51/05 (2006. 01)

H O 1 L 29/28 1 O O A

H O 1 L 51/40 (2006. 01)

H O 1 L 29/28 3 1 O J

H O 1 L 29/786 (2006. 01)

H O 1 L 29/78 6 1 8 B

H O 1 L 51/42 (2006. 01)

H O 1 L 31/04 D

請求項の数 10 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-216855 (P2007-216855)
(22) 出願日 平成19年8月23日 (2007. 8. 23)
(65) 公開番号 特開2009-54606 (P2009-54606A)
(43) 公開日 平成21年3月12日 (2009. 3. 12)
審査請求日 平成22年2月24日 (2010. 2. 24)

(73) 特許権者 306037311
富士フイルム株式会社
東京都港区西麻布2丁目26番30号
(74) 代理人 100115107
弁理士 高松 猛
(74) 代理人 100151194
弁理士 尾澤 俊之
(74) 代理人 100164758
弁理士 長谷川 博道
(72) 発明者 北村 哲
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
富士フイルム株式会社内
(72) 発明者 林 誠之
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
富士フイルム株式会社内
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機半導体材料、該材料を含む膜、有機電子デバイス及び赤外色素組成物

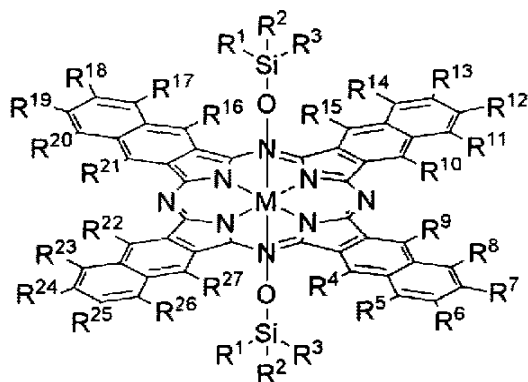
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表されるナフトロシアニン誘導体からなることを特徴とする有機半導体材料。

一般式(1)

【化1】



10

(式中、MはSi、Ge、Snのいずれかであり、 $R^1 \sim R^3$ は炭素数1～8の直鎖アルキル基又は炭素数3～6の分岐アルキル基を表す。ただし、 $R^1 \sim R^3$ のうち少なくとも

20

一つは分岐アルキル基である。 $R^4 \sim R^7$ は水素原子を表す。)

【請求項 2】

$R^1 \sim R^3$ の3つの置換基が、異なる2種類以上から選ばれることを特徴とする請求項1に記載の有機半導体材料。

【請求項 3】

$M = Si$ であることを特徴とする請求項1又は2に記載の有機半導体材料。

【請求項 4】

請求項1～3のいずれか1項に記載の有機半導体材料を少なくとも1種含むことを特徴とする膜。

【請求項 5】

前記膜が真空蒸着法により成膜されたことを特徴とする請求項4に記載の膜。

【請求項 6】

前記膜が溶液塗布法により成膜されたことを特徴とする請求項4に記載の膜。

【請求項 7】

請求項1～3のいずれか1項に記載の有機半導体材料を用いたことを特徴とする有機電子デバイス。

【請求項 8】

前記有機電子デバイスが有機トランジスタであることを特徴とする請求項7に記載の有機電子デバイス。

【請求項 9】

前記有機電子デバイスが有機光電変換素子であることを特徴とする請求項7に記載の有機電子デバイス。

【請求項 10】

請求項1～3のいずれか1項に記載のナフトロシアニン誘導体を含むことを特徴とする赤外色素組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は特定の構造を有するナフトロシアニン誘導体からなる有機半導体材料、該材料を含む膜、該材料を用いた有機電子デバイス、特に、有機光電変換素子、有機トランジスタ及び赤外色素組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

有機半導体材料を用いたデバイスは、従来のシリコンなどの無機半導体材料を用いたデバイスと比べて簡単なプロセスにより製造でき、さらに分子構造を変化させることで容易に材料特性を変化させることが可能であるため材料のバリエーションが豊富であり、無機半導体材料ではなし得なかったような機能や素子を実現することが可能になると考えられ、近年盛んに研究されている。有機半導体材料を用いたデバイスの例としては、有機半導体材料を光電変換材料として用いた、有機薄膜太陽電池や固体撮像素子などの光電変換素子や有機トランジスタが挙げられる(非特許文献1)。

【0003】

溶液プロセスにより成膜が可能な有機半導体材料を用いれば、シリコンなどの無機半導体材料を用いた素子と比べて、低温、低コストで大面積の素子を作製できる可能性がある。このような特性を生かした有機薄膜太陽電池の研究としてこれまでに、例えば、ポリチオフェン誘導体P3HT(ポリ(3-ヘキシルチオフェン))とフラーレン誘導体PCBM([6,6]-フェニル-C61-酪酸メチルエステル)からなる混合膜を溶液プロセスにより成膜し、光電変換層として用いた例が報告されているが、シリコンを用いた素子に光電変換性能が及ばず、さらなる性能の向上が求められている。有機薄膜太陽電池のエネルギー変換効率が低い原因の一つとしては、太陽から照射される光に対し、用いている材料の光吸収および光電変換可能な波長領域が狭く、特に長波長領域(赤外領域)の光を利

10

20

30

40

50

用できていないことが挙げられる（非特許文献2）。このため、溶液プロセスにより成膜可能で赤外領域に感度を有する有機光電変換材料が求められている。

【0004】

一方、固体撮像素子の分野では、シリコンを用いた撮像素子では赤外領域の感度が低く、またシリコンなどの無機半導体材料を用いた場合にはバンドギャップのエネルギー分に相当する波長より短波長な領域の光を全て吸収してしまい、赤外光だけを光電変換することはできない。有機半導体材料では特定の波長域の光だけを光電変換することが可能であり、この性質を生かした可視光の積層構造固体撮像素子が開示されている（特許文献1～3）。同様に赤外光だけを光電変換することが可能な光電変換膜が得られれば、先の固体撮像素子と積層することで、同一時刻、同一点で可視光情報と赤外情報をサンプリングすることが可能になり、画像情報の合成、処理が容易で高性能、高機能なデバイスが得られると考えられる。固体撮像素子の用途では大面積化や低コストプロセスであることよりもS/N比などの素子性能面での要求が非常に高いため、不純物が混入しにくく他の機能膜との多層構造をとりやすい真空プロセスによる成膜が適している。以上より、真空プロセスにより成膜可能で赤外光のみに感度を有する有機光電変換材料が求められている。

10

【0005】

赤外色素として知られている材料は加熱により熱分解する材料が多く、真空プロセスにより成膜可能な赤外色素はごく限られている。真空プロセスにより成膜可能な赤外色素としてピストリヘキシルシリルシリコンナフタロシアニンが知られているが、有機半導体材料として用いるためには固体膜中での分子間相互作用が非常に弱く、キャリア輸送能にさらなる改善が求められていた（非特許文献3、特許文献4）。

20

【特許文献1】特開2003-234460号公報

【特許文献2】特開2003-332551号公報

【特許文献3】特開2005-268609号公報

【特許文献4】特開昭63-5093号公報

【非特許文献1】「進化する有機半導体」エヌ・ティー・エス（2006年刊

【非特許文献2】上原赫・吉川暹監修「有機薄膜太陽電池の最新技術」シーエムシー出版（2005年刊行）第1～8頁

【非特許文献3】Journal of the American Chemical Society, 106, 7404-7414（1984年）

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記技術的背景に鑑みてなされたものであり、その目的は、真空プロセスおよび溶液プロセスのいずれによっても成膜可能で、安定性が高く、赤外領域において光吸収および光電変換特性を示す高性能な有機半導体材料、およびこれを用いた高性能な各種有機電子デバイス（特に光電変換素子、有機トランジスタ）を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の上記目的は、以下の手段によって解決された。

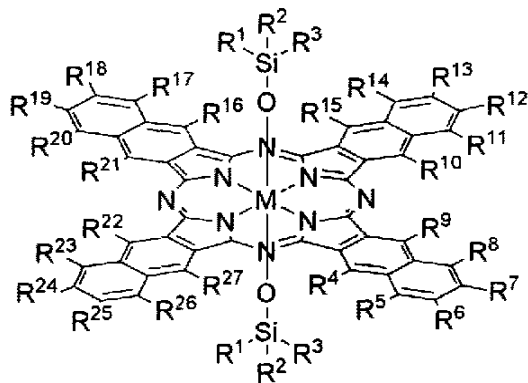
40

[1]

下記一般式(1)で表されるナフタロシアニン誘導体からなることを特徴とする有機半導体材料。

一般式(1)

【化 1 0 1】



10

(式中、MはSi、Ge、Snのいずれかであり、 $R^1 \sim R^3$ は炭素数1～8の直鎖アルキル基又は炭素数3～6の分岐アルキル基を表す。ただし、 $R^1 \sim R^3$ のうち少なくとも一つは分岐アルキル基である。 $R^4 \sim R^{27}$ は水素原子を表す。)

[2]

$R^1 \sim R^3$ の3つの置換基が、異なる2種類以上から選ばれることを特徴とする[1]に記載の有機半導体材料。

[3]

M = Siであることを特徴とする[1]又は[2]に記載の有機半導体材料。

20

[4]

[1]～[3]のいずれか1項に記載の有機半導体材料を少なくとも1種含むことを特徴とする膜。

[5]

前記膜が真空蒸着法により成膜されたことを特徴とする[4]に記載の膜。

[6]

前記膜が溶液塗布法により成膜されたことを特徴とする[4]に記載の膜。

[7]

[1]～[3]のいずれか1項に記載の有機半導体材料を用いたことを特徴とする有機電子デバイス。

30

[8]

前記有機電子デバイスが有機トランジスタであることを特徴とする[7]に記載の有機電子デバイス。

[9]

前記有機電子デバイスが有機光電変換素子であることを特徴とする[7]に記載の有機電子デバイス。

[1 0]

[1]～[3]のいずれか1項に記載のナフトロシアニン誘導体を含むことを特徴とする赤外色素組成物。

40

なお、本発明は上記[1]～[1 0]に関するものであるが、参考のためその他の事項についても記載した。

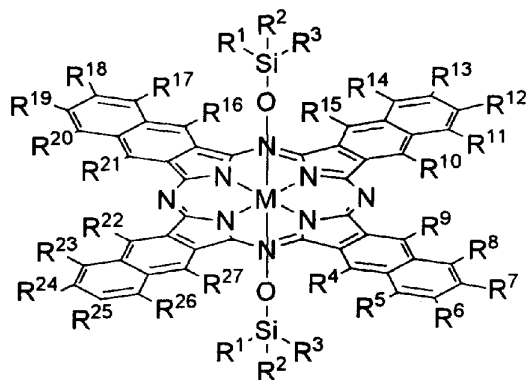
【 0 0 0 8 】

(1)、 下記一般式(1)で表されるナフトロシアニン誘導体からなることを特徴とする有機半導体材料。

一般式(1)

【 0 0 0 9 】

【化 1】



10

【0010】

(式中、MはSi、Ge、Snのいずれかであり、 $R^1 \sim R^3$ は水素原子以外の置換基を表す。ただし、 $R^1 \sim R^3$ の全てが同一の直鎖アルキル基になることはない。 $R^4 \sim R^7$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。)

(2)、 $R^1 \sim R^3$ のうち少なくとも一つが分岐アルキル基、アルコキシ基、芳香族炭化水素基、芳香族ヘテロ環基のいずれかであることを特徴とする(1)に記載の有機半導体材料。

(3)、 $R^1 \sim R^3$ の3つの置換基が、異なる2種類以上から選ばれることを特徴とする(1)または(2)に記載の有機半導体材料。

20

(4)、 $M = Si$ であることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載の有機半導体材料。

(5)、 $R^4 \sim R^7$ が全て水素原子であることを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載の有機半導体材料。

(6)、(1)～(5)のいずれかに記載の有機半導体材料を少なくとも1種含むことを特徴とする膜。

(7)、前記膜が真空蒸着法により成膜されたことを特徴とする(6)に記載の膜。

(8)、前記膜が溶液塗布法により成膜されたことを特徴とする(6)に記載の膜。

(9)、(1)～(5)のいずれかに記載の有機半導体材料を用いたことを特徴とする有機電子デバイス。

30

(10)、前記有機電子デバイスが有機トランジスタであることを特徴とする(9)に記載の有機電子デバイス。

(11)、前記有機電子デバイスが有機光電変換素子であることを特徴とする(9)に記載の有機電子デバイス。

(12)、(1)～(5)のいずれかに記載のナフトロシアニン誘導体を含むことを特徴とする赤外色素組成物。

【発明の効果】

【0011】

本発明により、真空プロセスおよび溶液プロセスのいずれによっても成膜可能で、キャリア輸送性が高く、赤外領域において光吸収および高い光電変換特性を示す有機半導体材料が提供され、さらにこれらを含む膜、および各種の高性能な電子デバイス(特に光電変換素子、有機トランジスタなど)が提供される。また、本発明の有機半導体材料は昇華精製、再結晶、各種クロマトグラフィーなどの幅広い精製方法を適用できるため、高純度化しやすいという点でも優れている。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下に本発明を詳細に説明する。

【0013】

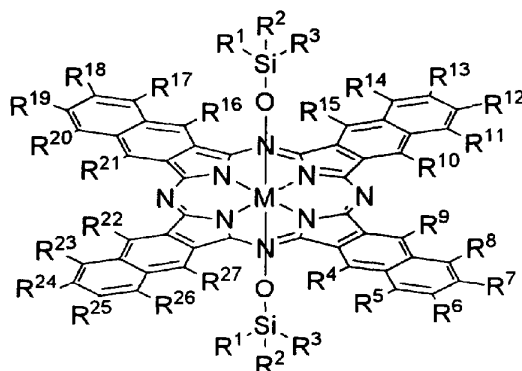
一般式(1)で表されるナフトロシアニン誘導体について説明する。

50

一般式 (1)

【 0 0 1 4 】

【 化 2 】



10

【 0 0 1 5 】

$R^1 \sim R^3$ は水素原子以外の置換基、 $R^4 \sim R^{27}$ は水素原子または置換基を表す。これらの置換基はいかなるものでもよいが、例としては後述の置換基Wを挙げることができる。

【 0 0 1 6 】

置換基Wとしてはハロゲン原子、アルキル基（シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、トリシクロアルキル基を含む）、アルケニル基（シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基を含む）、アルキニル基、アリール基、複素環基（ヘテロ環基といっても良い）、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アンモニオ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルおよびアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキルおよびアリールスルフィニル基、アルキルおよびアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリールおよびヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、ホスホノ基、シリル基、ヒドラジノ基、ウレイド基、ボロン酸基（ $-B(OH)_2$ ）、ホスファト基（ $-OPO(OH)_2$ ）、スルファト基（ $-OSO_3H$ ）、その他の公知の置換基が挙げられる。

20

30

【 0 0 1 7 】

さらに詳しくは、Wは、下記の (1) ~ (4 8) などを表す。

【 0 0 1 8 】

(1) ハロゲン原子

例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子

40

【 0 0 1 9 】

(2) アルキル基

直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルキル基を表す。それらは、(2 - a) ~ (2 - e) なども包含するものである。

【 0 0 2 0 】

(2 - a) アルキル基

好ましくは炭素数 1 から 30 のアルキル基（例えばメチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、t - ブチル、n - オクチル、エイコシル、2 - クロロエチル、2 - シアノエチル、2 - エチルヘキシル）

【 0 0 2 1 】

50

(2 - b) シクロアルキル基

好ましくは、炭素数 3 から 30 の置換または無置換のシクロアルキル基（例えば、シクロヘキシル、シクロペンチル、4 - n - ドデシルシクロヘキシル）

【 0 0 2 2 】

(2 - c) ビシクロアルキル基

好ましくは、炭素数 5 から 30 の置換もしくは無置換のビシクロアルキル基（例えば、ビシクロ [1 , 2 , 2] ヘプタン - 2 - イル、ビシクロ [2 , 2 , 2] オクタン - 3 - イル）

【 0 0 2 3 】

(2 - d) トリシクロアルキル基

好ましくは、炭素数 7 から 30 の置換もしくは無置換のトリシクロアルキル基（例えば、1 - アダマンチル）

【 0 0 2 4 】

(2 - e) さらに環構造が多い多環シクロアルキル基

なお、以下に説明する置換基の中のアルキル基（例えばアルキルチオ基のアルキル基）はこのような概念のアルキル基を表すが、さらにアルケニル基、アルキニル基も含むこととする。

【 0 0 2 5 】

(3) アルケニル基

直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルケニル基を表す。それらは、(3 - a) ~ (3 - c) を包含するものである。

【 0 0 2 6 】

(3 - a) アルケニル基

好ましくは炭素数 2 から 30 の置換または無置換のアルケニル基（例えば、ビニル、アリル、プレニル、ゲラニル、オレイル）

【 0 0 2 7 】

(3 - b) シクロアルケニル基

好ましくは、炭素数 3 から 30 の置換もしくは無置換のシクロアルケニル基（例えば、2 - シクロペンテン - 1 - イル、2 - シクロヘキセン - 1 - イル）

【 0 0 2 8 】

(3 - c) ビシクロアルケニル基

置換または無置換のビシクロアルケニル基、好ましくは、炭素数 5 から 30 の置換もしくは無置換のビシクロアルケニル基（例えば、ビシクロ [2 , 2 , 1] ヘプト - 2 - エン - 1 - イル、ビシクロ [2 , 2 , 2] オクト - 2 - エン - 4 - イル）

【 0 0 2 9 】

(4) アルキニル基

好ましくは、炭素数 2 から 30 の置換もしくは無置換のアルキニル基（例えば、エチニル、プロパルギル、トリメチルシリルエチニル基）

【 0 0 3 0 】

(5) アリール基

好ましくは、炭素数 6 から 30 の置換もしくは無置換のアリール基（例えばフェニル、p - トリル、ナフチル、m - クロロフェニル、o - ヘキサデカノイルアミノフェニル、フェロセニル）

【 0 0 3 1 】

(6) 複素環基

好ましくは、5 または 6 員の置換もしくは無置換の、芳香族もしくは非芳香族の複素環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基であり、さらに好ましくは、炭素数 3 から 50 の 5 もしくは 6 員の芳香族の複素環基である。

（例えば、2 - フリル、2 - チエニル、2 - ピリミジニル、2 - ベンゾチアゾリル。なお、1 - メチル - 2 - ピリジニオ、1 - メチル - 2 - キノリニオのようなカチオン性の複素

10

20

30

40

50

環基でも良い)

【 0 0 3 2 】

(7) シアノ基

【 0 0 3 3 】

(8) ヒドロキシ基

【 0 0 3 4 】

(9) ニトロ基

【 0 0 3 5 】

(1 0) カルボキシ基

【 0 0 3 6 】

(1 1) アルコキシ基

好ましくは、炭素数 1 から 3 0 の置換もしくは無置換のアルコキシ基 (例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、t - ブトキシ、n - オクチルオキシ、2 - メトキシエトキシ)

【 0 0 3 7 】

(1 2) アリールオキシ基

好ましくは、炭素数 6 から 3 0 の置換もしくは無置換のアリールオキシ基 (例えば、フェノキシ、2 - メチルフェノキシ、4 - t - ブチルフェノキシ、3 - ニトロフェノキシ、2 - テトラデカノイルアミノフェノキシ)

【 0 0 3 8 】

(1 3) シリルオキシ基

好ましくは、炭素数 3 から 2 0 のシリルオキシ基 (例えば、トリメチルシリルオキシ、t - ブチルジメチルシリルオキシ)

【 0 0 3 9 】

(1 4) ヘテロ環オキシ基

好ましくは、炭素数 2 から 3 0 の置換もしくは無置換のヘテロ環オキシ基 (例えば、1 - フェニルテトラゾール - 5 - オキシ、2 - テトラヒドロピラニルオキシ)

【 0 0 4 0 】

(1 5) アシルオキシ基

好ましくはホルミルオキシ基、炭素数 2 から 3 0 の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数 6 から 3 0 の置換もしくは無置換のアリールカルボニルオキシ基 (例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、ピバロイルオキシ、ステアロイルオキシ、ベンゾイルオキシ、p - メトキシフェニルカルボニルオキシ)

【 0 0 4 1 】

(1 6) カルバモイルオキシ基

好ましくは、炭素数 1 から 3 0 の置換もしくは無置換のカルバモイルオキシ基 (例えば、N, N - ジメチルカルバモイルオキシ、N, N - ジエチルカルバモイルオキシ、ホルホリノカルボニルオキシ、N, N - ジ - n - オクチルアミノカルボニルオキシ、N - n - オクチルカルバモイルオキシ)

【 0 0 4 2 】

(1 7) アルコキシカルボニルオキシ基

好ましくは、炭素数 2 から 3 0 の置換もしくは無置換アルコキシカルボニルオキシ基 (例えばメトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ、t - ブトキシカルボニルオキシ、n - オクチルカルボニルオキシ)

【 0 0 4 3 】

(1 8) アリールオキシカルボニルオキシ基

好ましくは、炭素数 7 から 3 0 の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基 (例えば、フェノキシカルボニルオキシ、p - メトキシフェノキシカルボニルオキシ、p - n - ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ)

【 0 0 4 4 】

10

20

30

40

50

(1 9) アミノ基

好ましくは、アミノ基、炭素数 1 から 3 0 の置換もしくは無置換のアルキルアミノ基、炭素数 6 から 3 0 の置換もしくは無置換のアニリノ基（例えば、アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、アニリノ、N-メチル-アニリノ、ジフェニルアミノ）

【 0 0 4 5 】

(2 0) アンモニオ基

好ましくは、アンモニオ基、炭素数 1 から 3 0 の置換もしくは無置換のアルキル、アリール、複素環が置換したアンモニオ基（例えば、トリメチルアンモニオ、トリエチルアンモニオ、ジフェニルメチルアンモニオ）

【 0 0 4 6 】

(2 1) アシルアミノ基

好ましくは、ホルミルアミノ基、炭素数 1 から 3 0 の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数 6 から 3 0 の置換もしくは無置換のアリールカルボニルアミノ基（例えば、ホルミルアミノ、アセチルアミノ、ピバロイルアミノ、ラウロイルアミノ、ベンゾイルアミノ、3, 4, 5 - トリ - n - オクチルオキシフェニルカルボニルアミノ）

【 0 0 4 7 】

(2 2) アミノカルボニルアミノ基

好ましくは、炭素数 1 から 3 0 の置換もしくは無置換のアミノカルボニルアミノ（例えば、カルバモイルアミノ、N, N - ジメチルアミノカルボニルアミノ、N, N - ジエチルアミノカルボニルアミノ、モルホリノカルボニルアミノ）

【 0 0 4 8 】

(2 3) アルコキシカルボニルアミノ基

好ましくは、炭素数 2 から 3 0 の置換もしくは無置換アルコキシカルボニルアミノ基（例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、t - ブトキシカルボニルアミノ、n - オクタデシルオキシカルボニルアミノ、N - メチル-メトキシカルボニルアミノ）

【 0 0 4 9 】

(2 4) アリールオキシカルボニルアミノ基

好ましくは、炭素数 7 から 3 0 の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基（例えば、フェノキシカルボニルアミノ、p - クロロフェノキシカルボニルアミノ、m - n - オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ）

【 0 0 5 0 】

(2 5) スルファモイルアミノ基

好ましくは、炭素数 0 から 3 0 の置換もしくは無置換のスルファモイルアミノ基（例えば、スルファモイルアミノ、N, N - ジメチルアミノスルホニルアミノ、N - n - オクチルアミノスルホニルアミノ）

【 0 0 5 1 】

(2 6) アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基

好ましくは、炭素数 1 から 3 0 の置換もしくは無置換のアルキルスルホニルアミノ、炭素数 6 から 3 0 の置換もしくは無置換のアリールスルホニルアミノ（例えば、メチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ、2, 3, 5 - トリクロロフェニルスルホニルアミノ、p - メチルフェニルスルホニルアミノ）

【 0 0 5 2 】

(2 7) メルカプト基

【 0 0 5 3 】

(2 8) アルキルチオ基

好ましくは、炭素数 1 から 3 0 の置換もしくは無置換のアルキルチオ基（例えばメチルチオ、エチルチオ、n - ヘキサデシルチオ）

【 0 0 5 4 】

10

20

30

40

50

(2 9) アリールチオ基

好ましくは、炭素数 6 から 3 0 の置換もしくは無置換のアリールチオ (例えば、フェニルチオ、p - クロロフェニルチオ、m - メトキシフェニルチオ)

【 0 0 5 5 】

(3 0) ヘテロ環チオ基

好ましくは、炭素数 2 から 3 0 の置換または無置換のヘテロ環チオ基 (例えば、2 - ベンゾチアゾリルチオ、1 - フェニルテトラゾール - 5 - イルチオ)

【 0 0 5 6 】

(3 1) スルファモイル基

好ましくは、炭素数 0 から 3 0 の置換もしくは無置換のスルファモイル基 (例えば、N - エチルスルファモイル、N - (3 - ドデシルオキシプロピル) スルファモイル、N , N - ジメチルスルファモイル、N - アセチルスルファモイル、N - ベンゾイルスルファモイル、N - (N ' - フェニルカルバモイル) スルファモイル)

【 0 0 5 7 】

(3 2) スルホ基

【 0 0 5 8 】

(3 3) アルキルもしくはアリールスルフィニル基

好ましくは、炭素数 1 から 3 0 の置換または無置換のアルキルスルフィニル基、6 から 3 0 の置換または無置換のアリールスルフィニル基 (例えば、メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、フェニルスルフィニル、p - メチルフェニルスルフィニル)

【 0 0 5 9 】

(3 4) アルキルもしくはアリールスルホニル基

好ましくは、炭素数 1 から 3 0 の置換もしくは無置換のアルキルスルホニル基、6 から 3 0 の置換もしくは無置換のアリールスルホニル基、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、フェニルスルホニル、p - メチルフェニルスルホニル)

【 0 0 6 0 】

(3 5) アシル基

好ましくは、ホルミル基、炭素数 2 から 3 0 の置換もしくは無置換のアルキルカルボニル基、炭素数 7 から 3 0 の置換もしくは無置換のアリールカルボニル基、炭素数 4 から 3 0 の置換もしくは無置換の炭素原子でカルボニル基と結合しているヘテロ環カルボニル基 (例えば、アセチル、ピバロイル、2 - クロロアセチル、ステアロイル、ベンゾイル、p - n - オクチルオキシフェニルカルボニル、2 - ピリジルカルボニル、2 - フリルカルボニル)

【 0 0 6 1 】

(3 6) アリールオキシカルボニル基

好ましくは、炭素数 7 から 3 0 の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基 (例えば、フェノキシカルボニル、o - クロロフェノキシカルボニル、m - ニトロフェノキシカルボニル、p - t - ブチルフェノキシカルボニル)

【 0 0 6 2 】

(3 7) アルコキシカルボニル基

好ましくは、炭素数 2 から 3 0 の置換もしくは無置換アルコキシカルボニル基 (例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、t - ブトキシカルボニル、n - オクタデシルオキシカルボニル)

【 0 0 6 3 】

(3 8) カルバモイル基

好ましくは、炭素数 1 から 3 0 の置換もしくは無置換のカルバモイル (例えば、カルバモイル、N - メチルカルバモイル、N , N - ジメチルカルバモイル、N , N - ジ - n - オクチルカルバモイル、N - (メチルスルホニル) カルバモイル)

【 0 0 6 4 】

(3 9) アリールおよびヘテロ環アゾ基

10

20

30

40

50

好ましくは、炭素数 6 から 30 の置換もしくは無置換のアリールアゾ基、炭素数 3 から 30 の置換もしくは無置換のヘテロ環アゾ基（例えば、フェニルアゾ、p - クロロフェニルアゾ、5 - エチルチオ - 1 , 3 , 4 - チアジアゾール - 2 - イルアゾ）

【0065】

(40) イミド基

好ましくは、N - スクシンイミド、N - フタルイミド

【0066】

(41) ホスフィノ基

好ましくは、炭素数 2 から 30 の置換もしくは無置換のホスフィノ基（例えば、ジメチルホスフィノ、ジフェニルホスフィノ、メチルフェノキシホスフィノ）

10

【0067】

(42) ホスフィニル基

好ましくは、炭素数 2 から 30 の置換もしくは無置換のホスフィニル基（例えば、ホスフィニル、ジオクチルオキシホスフィニル、ジエトキシホスフィニル）

【0068】

(43) ホスフィニルオキシ基

好ましくは、炭素数 2 から 30 の置換もしくは無置換のホスフィニルオキシ基（例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ）

【0069】

(44) ホスフィニルアミノ基

好ましくは、炭素数 2 から 30 の置換もしくは無置換のホスフィニルアミノ基（例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ、ジメチルアミノホスフィニルアミノ）

20

【0070】

(45) ホスフォ基

【0071】

(46) シリル基

好ましくは、炭素数 3 から 30 の置換もしくは無置換のシリル基（例えば、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリイソプロピルシリル、t - ブチルジメチルシリル、フェニルジメチルシリル）

【0072】

(47) ヒドラジノ基

好ましくは炭素数 0 から 30 の置換もしくは無置換のヒドラジノ基（例えば、トリメチルヒドラジノ）

【0073】

(48) ウレイド基

好ましくは炭素数 0 から 30 の置換もしくは無置換のウレイド基（例えば N , N - ジメチルウレイド）

【0074】

また、2つのWが共同して環を形成することもできる。このような環としては芳香族、または非芳香族の炭化水素環、または複素環や、これらがさらに組み合わされて形成された多環縮合環が挙げられる。例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フルオレン環、トリフェニレン環、ナフタセン環、ビフェニル環、ピロール環、フラン環、チオフエン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ビリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフエン環、イソベンゾフラン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサンテン環、フェノキサチイン環、フェノチアジン環、およびフェナジン環が挙げられる。

40

【0075】

50

上記の置換基Wの中で、水素原子を有するものは、これを取り去りさらに上記の基で置換されていても良い。そのような置換基の例としては、 $-\text{CONHSO}_2-$ 基（スルホニルカルバモイル基、カルボニルスルファモイル基）、 $-\text{CONHCO}-$ 基（カルボニルカルバモイル基）、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$ 基（スルフォニルスルファモイル基）が挙げられる。より具体的には、アルキルカルボニルアミノスルホニル基（例えば、アセチルアミノスルホニル）、アリールカルボニルアミノスルホニル基（例えば、ベンゾイルアミノスルホニル基）、アルキルスルホニルアミノカルボニル基（例えば、メチルスルホニルアミノカルボニル）、アリールスルホニルアミノカルボニル基（例えば、p-メチルフェニルスルホニルアミノカルボニル）が挙げられる。

【0076】

$R^4 \sim R^{27}$ のうち、8個以上が水素原子である場合が好ましく、16個以上が水素原子である場合がより好ましく、全てが水素原子である場合が最も好ましい。 $R^4 \sim R^{27}$ の置換基としては炭素数1～6の直鎖または分岐アルキル基から選ばれることが好ましく、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基のいずれかから選ばれることがより好ましい。二つ以上の $R^4 \sim R^{27}$ が共同して環を形成してもよく、その中で特に R^6 および R^7 、 R^{12} および R^{13} 、 R^{18} および R^{19} 、 R^{24} および R^{25} で共同してベンゼン環を形成している場合が好ましい。

【0077】

本発明では、有機半導体としての特性を保持しつつ、良好な真空プロセス適性および溶液プロセス適性を有することが好ましい。良好な真空プロセス適性を付与するためには、熱分解しにくい構造とすること、分子量をできるだけ小さくし、適度に分子間相互作用を弱め、気化しやすい構造とすることが重要である。また、良好な溶液プロセス適性を付与するためには、適度に分子間相互作用を弱めること、およびO、S、Nなどのヘテロ元素を導入することなどが効果的である。

このような観点からは、 $R^1 \sim R^3$ のうち少なくとも一つが、分岐アルキル基であることが好ましく、より好ましくは炭素数3～6の分岐アルキル基であり、さらに好ましくはi-プロピル基、i-Bu基、s-Bu基、t-Bu基のいずれかである。また、 $R^1 \sim R^3$ のうち少なくとも一つが、アルコキシ基である場合も好ましく、より好ましくは炭素数1～6のアルコキシ基であり、さらに好ましくはメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、t-ブトキシ基のいずれかである。また、 $R^1 \sim R^3$ のうち少なくとも一つが、芳香族炭化水素基または芳香族ヘテロ環基である場合も好ましく、より好ましくは炭素数2～12の芳香族炭化水素基または芳香族ヘテロ環基であり、さらに好ましくはフェニル基、ナフチル基、ピリジル基、キノリニル基、チオフェニル基のいずれかであり、特に好ましくは置換または無置換のフェニル基である。また、 $R^1 \sim R^3$ が異なる2種類以上の置換基から選ばれる場合も好ましく、この場合、異なる2種類以上の置換基はいかなるものでもよいが、少なくとも一つが直鎖または分岐のアルキル基（好ましくは炭素数1～8のもの、より好ましくは炭素数1～4のもの）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～8のもの、より好ましくは炭素数1～4のもの）、芳香族炭化水素基または芳香族ヘテロ環基（好ましくは炭素数2～12のもの、より好ましくは炭素数2～10のもの）のいずれかであることが好ましく、少なくとも二つがこれらの中から選ばれることがより好ましく、三つともがこれらの中から選ばれることが特に好ましい。

【0078】

中心金属Mとしては、Siである場合が特に好ましい。

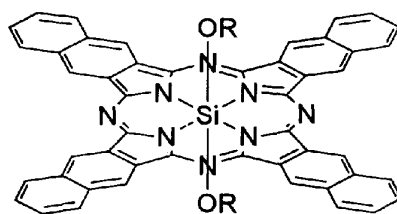
【0079】

以下に本発明の化合物の具体例を示すが、本発明は以下の例に限定されるものではない。

【0080】

【化 3】

化合物 1 ~ 15



10

| | R | | |
|-------|---|-------|---|
| 化合物1 | $\text{Si}(\text{i-Pr})_3$ | 化合物11 | Si (cyclohexyl) |
| 化合物2 | $\text{Si}(\text{i-Bu})_3$ | 化合物12 | Si (phenyl) |
| 化合物3 | SiPh_3 | 化合物13 | Si (2,3,4,5-tetrafluorophenyl) |
| 化合物4 | $\text{Si}(\text{OEt})_3$ | 化合物14 | $\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{CN}$ |
| 化合物5 | $\text{Si}(\text{O}t\text{-Bu})_3$ | 化合物15 | $\text{Si}-(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ |
| 化合物6 | $\text{Si}\left(\text{O}-\text{isobutyl}\right)_3$ | | |
| 化合物7 | $\text{Si}(\text{NMe}_2)_3$ | | |
| 化合物8 | Si (tert-butyl) | | |
| 化合物9 | Si (isopropyl) | | |
| 化合物10 | $\text{Si}(\text{i-Pr})_2\text{-}n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ | | |

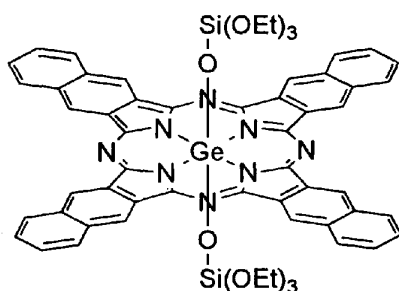
20

30

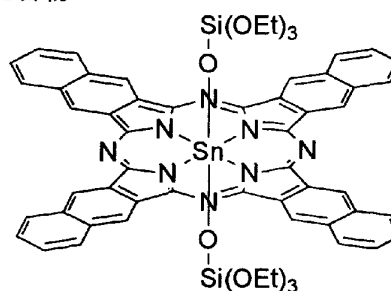
【 0 0 8 1 】

【化 4】

化合物 16

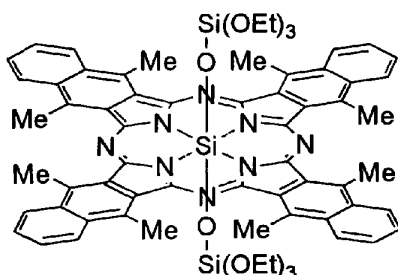


化合物 17

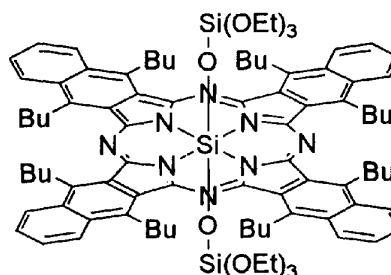


10

化合物 18

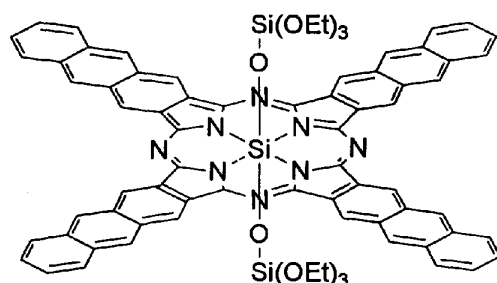


化合物 19



20

化合物 20



30

【 0 0 8 2 】

(合成法)

本発明の化合物のナフトロシアニン環形成反応は、白井汪芳、小林長夫編・著「フタロシアニン - 化学と機能 -」(アイピーシー社、1997年刊)の第1~62頁、廣橋亮、坂本恵一、奥村映子編「機能性色素としてのフタロシアニン」(アイピーシー社、2004年刊)の第29~77頁に準じて行うことができる。

【 0 0 8 3 】

ナフトロシアニン誘導体の代表的な合成方法としては、これらの文献に記載のワイラー法、フタロニトリル法、リチウム法、サブフタロシアニン法、および塩素化フタロシアニン法などが挙げられる。本発明のナフトロシアニン環形成反応において、いかなる反応条件を用いても良い。環形成反応においては、ナフトロシアニンの中心金属となる種々の金属を添加することが好ましいが、中心金属を持たないナフトロシアニン誘導体を合成後に、所望の金属を導入しても良い。反応溶媒としては、いかなる溶媒を用いても良いが、好ましくは高沸点の溶媒である。また、環形成反応促進のために、酸または塩基を用いることが好ましく、特に塩基を用いることが好ましい。最適な反応条件は、目的とするナフトロシアニン誘導体の構造により異なるが、上記の文献に記載された具体的な反応条件を参考に設定することができる。

40

【 0 0 8 4 】

上記のナフトロシアニン誘導体の合成に使用する原料としては、無水ナフタル酸、ナフ

50

タルイミド、ナフタル酸およびその塩、ナフタル酸ジアミド、ナフタロニトリル、1,3-ジイミノベンゾイソインドリンなどの誘導体を用いることができる。これらの原料は公知のいかなる方法で合成しても良い。

【0085】

以下で本発明のシリコンナフタロシアニン誘導体からなる有機半導体材料について、さらに詳細に説明する。

【0086】

(有機半導体材料の説明)

本発明における有機半導体材料とは、半導体の特性を示す有機材料のことである。無機材料からなる半導体と同様に、正孔をキャリアとして伝導するp型(ホール輸送性)有機半導体と、電子をキャリアとして伝導するn型(電子輸送性)有機半導体がある。有機半導体中のキャリアの流れやすさはキャリア移動度 μ で表される。移動度は高い方がよく、 $10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上であることが好ましく、 $10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上であることがより好ましい。移動度は電界効果トランジスタ(FET)素子を作製したときの特性や飛行時間計測(TOF)法により求めることができる。

【0087】

(成膜方法)

本発明の化合物を基板上に成膜する方法はいかなる方法でも良いが、真空プロセスあるいは溶液プロセスにより成膜することが可能であり、いずれも好ましい。真空プロセスによる成膜の具体的な例としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、分子ビームエピタキシー(MBE)法などの物理気相成長法あるいはプラズマ重合などの化学気相蒸着(CVD)法が挙げられ、真空蒸着法を用いることが特に好ましい。溶液プロセスによる成膜とは、ここでは有機化合物を溶解させることができる溶媒中に溶解させ、その溶液を用いて成膜する方法をさす。具体的には、キャスト法、ブレードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、ディッピング(浸漬)コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法、インクジェット法、スピンコート法、Langmuir-Blodgett(LB)法などの通常の方法を用いることができ、キャスト法、スピンコート法、およびインクジェット法を用いることが特に好ましい。

【0088】

(塗布条件)

溶液プロセスを用いて基板上に成膜する場合、層を形成する材料を適当な有機溶媒(例えば、ヘキサン、オクタン、デカン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、1-メチルナフタレン、1,2-ジクロロベンゼンなどの炭化水素系溶媒、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒、例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、テトラクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロトルエンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミルなどのエステル系溶媒、例えば、メタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコールなどのアルコール系溶媒、例えば、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソールなどのエーテル系溶媒、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドン、1-メチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルフォキサイドなどの極性溶媒)および/または水に溶解、または分散させて塗布液とし、各種の塗布法により薄膜を形成することができる。その塗布液中の本発明の化合物の濃度は、好ましくは、0.1~80質量%、より好ましくは0.1~10質量%とすることにより、任意の厚さの膜を形成できる。

【0089】

溶液プロセスで成膜するためには、上記で挙げた溶媒などに材料が溶解することが必要であるが、単に溶解するだけでは不十分である。通常、真空プロセスで成膜する材料でも

10

20

30

40

50

、溶媒にある程度溶解させることができる。しかし、溶液プロセスでは、材料を溶媒に溶解させて塗布した後で、溶媒が蒸発して薄膜が形成する過程があり、溶液プロセス成膜に適さない材料は結晶性が高いものが多いため、この過程で結晶化してしまい良好な薄膜を形成させることが困難である。本発明の化合物は、このような結晶化が起こりにくい点でも優れている。

【0090】

成膜の際に樹脂バインダーを用いることも可能である。この場合、層を形成する材料とバインダー樹脂とを前述の適当な溶媒に溶解させ、または分散させて塗布液とし、各種の塗布法により薄膜を形成することができる。樹脂バインダーとしては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、ポリシロキサン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの絶縁性ポリマー、およびこれらの共重合体、ポリビニルカルバゾール、ポリシランなどの光伝導性ポリマー、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリパラフェニレンビニレンなどの導電性ポリマーを挙げることができる。樹脂バインダーは、単独で使用してもよく、あるいは複数併用しても良い。薄膜の機械的強度を考慮するとガラス転移温度の高い樹脂バインダーが好ましく、電荷移動度を考慮すると極性基を含まない構造の樹脂バインダーや光伝導性ポリマー、導電性ポリマーが好ましい。この樹脂バインダーは使わない方が有機半導体の特性上好ましいが、目的によっては使用することもある。この場合の樹脂バインダーの使用量は、特に制限はないが、本発明の化合物からなる膜中、好ましくは0.1～30質量%で用いられる。

【0091】

成膜の際、基板を加熱または冷却してもよく、基板の温度を変化させることで膜質や膜中での分子のパッキングを制御することが可能である。基板の温度としては特に制限はないが、0 から200 の間であることが好ましい。

【0092】

(電子デバイスの説明)

本発明で用いる電子デバイスはいかなるものでも良いが、薄膜の層構造を有するエレクトロニクス要素を用いたデバイスとすることが好ましい。本発明のエレクトロニクス要素を用いた有機電子デバイスとしては、例えば、有機トランジスタ、有機光電変換素子、有機電界発光素子、ガスセンサ、有機整流素子、有機インバータ、情報記録素子が挙げられる。有機光電変換素子は光センサ用途(固体撮像素子)、エネルギー変換用途(太陽電池)のいずれにも用いることができる。好ましくは、有機光電変換素子、有機トランジスタ、有機電界発光素子であり、さらに好ましくは有機光電変換素子、有機トランジスタである。以下、これらのものの好ましい態様について、代表的なものを図面を用いて詳しく説明するが、本発明はこれらの態様に限定されるものではない。

【0093】

(電界効果トランジスタの素子構成)

図1は、本発明のエレクトロニクス要素を用いた有機電界効果トランジスタ素子の構造を概略的に示す断面図である。図1のトランジスタは積層構造を基本構造として有するものであり、最下層に基板11(例えば、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリエチレンテレフタレート(PET)などのポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム、セラミック、シリコン、石英、ガラスなど)を配置し、その上面の一部に電極12を設け、さらに該電極を覆い、かつ電極以外の部分で基板と接するように絶縁体層13を設けている。さらに絶縁体層13の上面に有機半導体層14を設け、その上面の一部に2つの電極15aと15bとを隔離して配置している。電極12、電極15a、および電極15bの構成材料は、例えば、Cr、Al、Ta、Mo、Nb、Cu、Ag、Au、Pt、Pd、In、NiあるいはNdなどの金属材料やこれらの合金材料、あるいはカーボン材料、導電性高分子などの既知の導電性材料であれば特に制限することなく使用できる。なお、図1の構成はトップコンタクト型素子と呼ばれるが、電極15aと15bが有機半導体層の下

部にあるボトムコンタクト型素子も好ましく用いることができる。

【0094】

ゲート幅（チャンネル幅） W とゲート長（チャンネル長） L に特に制限はないが、これらの比 W/L が10以上であることが好ましく、20以上であることがより好ましい。

【0095】

各層の厚さに特に制限はないが、より薄いトランジスタとする必要がある場合には、例えばトランジスタ全体の厚さを $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ とすることが好ましく、そのために各層の厚さを $10 \sim 400 \text{ nm}$ とすることが好ましく、電極の厚さを $10 \sim 50 \text{ nm}$ とすることが好ましい。

【0096】

絶縁層を構成する材料は必要な絶縁効果が得られれば特に制限はないが、例えば、二酸化ケイ素、窒化ケイ素、ポリエステル絶縁材料、ポリカーボネート絶縁材料、アクリルポリマー系絶縁材料、エポキシ樹脂系絶縁材料、ポリイミド絶縁材料、ポリパラキシリレン樹脂系絶縁材料などが挙げられる。絶縁層13の上面は表面処理がなされていてもよく、例えば、二酸化ケイ素表面をヘキサメチルジシラザン（HMDS）やオクタデシルトリクロロシラン（OTS）の塗布により表面処理した絶縁層を好ましく用いることができる。

【0097】

（封止）

素子を大気や水分から遮断し、素子の保存性を高めるために、素子全体を金属の封止缶やガラス、窒化ケイ素などの無機材料、パリレンなどの高分子材料などで封止しても良い。

【0098】

図2は本発明のエレクトロニクス要素を用いた有機光電変換素子の構造を概略的に示す断面図である。図2の素子は積層構造を有するものであり、最下層に基板21（例えば、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリエチレンテレフタレート（PET）などのポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム、セラミック、シリコン、石英、ガラスなど）を配置し、その上面に電極層22を設け、さらにその上層としてp型有機半導体および/またはn型有機半導体を含む層23を設け、さらにその上面に電極層24を設けている。電極層22や24とp型有機半導体および/またはn型有機半導体を含む層23との間には、表面の平滑性を高めるバッファ層、ホールまたは電子の電極からの注入を促進するキャリア注入層、ホールまたは電子を阻止するキャリアブロック層、あるいはこれらのうち2つ以上の機能を兼ね備えた層などの中間層を設けてもよい。中間層に用いる材料としてはいかなる材料でもよいが、例えば、ホール輸送性の有機材料としては、ポリチオフェンなどの導電性高分子、トリアリールアミン誘導体、チオフェン誘導体など、電子輸送性の有機材料としては、アルミキノリン錯体、チアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、シロール誘導体、ナフタレンテトラカルボン酸誘導体、ペリレンテトラカルボン酸誘導体など、無機材料としては、フッ化リチウムなどの無機誘電体、酸化リチウムなどの金属酸化物などを好ましく用いることができる。

【0099】

電極層22として用いる材料は、可視光または赤外光を透過し、導電性を示すものであれば特に制限はない。可視光または赤外光の透過率は、60%以上であることが好ましく、80%以上であることがより好ましく、90%以上であることが最も好ましい。そのような材料としては、ITO、IZO、 SnO_2 、ATO（アンチモンドープ酸化スズ）、 ZnO 、AZO（アルドープ酸化亜鉛）、GZO（ガリウムドープ酸化亜鉛）、 TiO_2 、FTO（フッ素ドープ酸化スズ）などの透明導電性酸化物が好ましく、プロセス適性や平滑性の観点からITOまたはIZOが特に好ましい。

【0100】

電極層24として用いる材料は、導電性を示すものであれば特に制限はないが、光利用効率を高める観点からは、光反射性の高い材料が好ましく、特に好ましいのはAl、Pt、W、Au、Ag、Ta、Cu、Cr、Mo、Ti、Ni、Pd、Znである。

10

20

30

40

50

【 0 1 0 1 】

(膜厚)

有機半導体層の膜厚は、電子デバイスの種類などにより特に制限はないが、好ましくは $5\text{ nm} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $20\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ である。

【 0 1 0 2 】

(封止)

素子の保存性を高めるためには、素子全体を金属の封止缶やガラス、窒化ケイ素などの無機材料、パリレンなどの高分子材料などで封止し、素子を大気や水分から遮断することが好ましい。

【 0 1 0 3 】

光電変換素子をエネルギー変換用途の太陽電池として用いる場合、太陽光を効率良く吸収し、エネルギー変換効率を高めるために、 600 nm 以上の長波長域まで、特に好ましくは 700 nm 以上の近赤外領域まで光を吸収し、光電変換する材料を用いることが好ましい。また、固体撮像素子用の赤外光電変換材料として用いる場合には、光未照射時の電流（暗電流）値と光照射時の電流（光電流）の差（ S/N 比）が大きい材料を用いることが好ましい。本発明の化合物は、 800 nm 以上の長波長域まで吸収を有し、高い S/N 比で光電変換する点で好ましい。

【 0 1 0 4 】

光電変換素子を固体撮像素子用途で用いる場合には、電極層 22 と電極層 24 の間にバイアス電圧が印加される。このバイアス電圧は、光電変換膜 23 で発生した電荷のうち、電子が一方の電極に移動し、正孔が他方の電極に移動するように、その極性が決められている。バイアス電圧は、その値を下部電極と上部電極間の距離で割った値が、 $1.0 \times 10^4\text{ V/cm} \sim 1.0 \times 10^7\text{ V/cm}$ の間となるようにすることが好ましく、さらに好ましくは $1.0 \times 10^4\text{ V/cm} \sim 1.0 \times 10^6\text{ V/cm}$ の間である。このバイアス電圧により、電極に電荷を効率的に移動させ、この電荷に応じた信号を外部に取り出すことが可能となっている。

【 0 1 0 5 】

[実施例]

以下に本発明を実施例に基づき詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、化合物 3、4、5、及び 11 を用いた実施例は、「参考例」と読み替えるものとする。

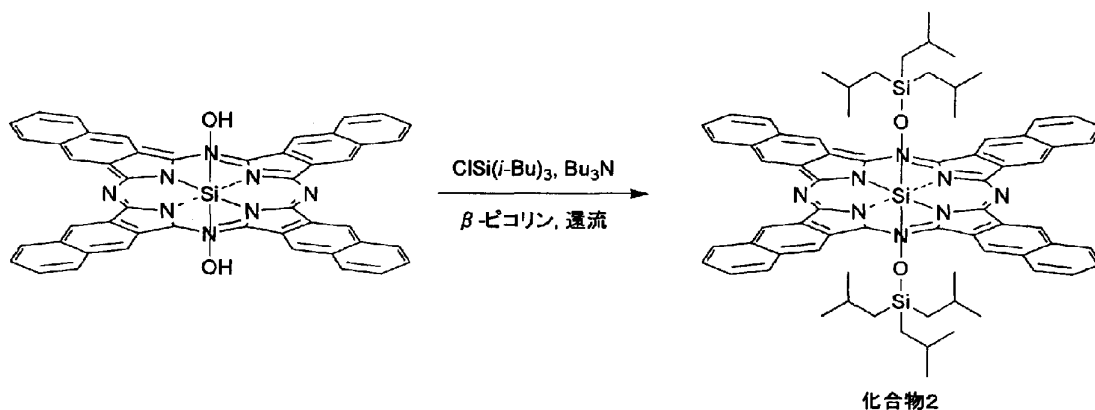
【 0 1 0 6 】

(合成例)

[化合物 2 の合成]

【 0 1 0 7 】

【 化 5 】



【 0 1 0 8 】

シリコンジヒドロキシナフタロシアニン (1 . 0 g、1 . 2 9 m m o l)、クロロトリ
イソブチルシラン (4 . 4 m L)、トリブチルアミン (4 . 0 m L)、および - ピコリ
ン (1 4 0 m L) を混合し、窒素雰囲気下で 2 時間加熱還流した。反応溶液を室温まで冷
却した後、水 (1 0 0 m L) / エタノール (1 0 0 m L) 混合溶媒に投入すると緑色粉末
が析出した。エタノールでよく洗浄した後、カラムクロマトグラフィー (N H シリカ、展
開溶媒トルエン) により原点成分を取り除き、トルエンから再結晶することで、金属光沢
のある緑色結晶として化合物 2 (0 . 8 2 g、収率 5 4 %) を得た。H P L C 測定により
、得られた化合物 2 の純度が 9 9 % 以上であることを確認した。

^1H NMR (CDCl_3 , 4 0 0 M H z) = 1 0 . 1 2 (s , 8 H) , 8 . 6 8 (d d , 8 H) , 7 . 9 3 (d d , 8 H) , - 0 . 4 0 (d , 3 6 H) , - 0 . 4 9 ~ - 0 . 6 0 (m , 6 H) , - 2 . 0 0 p p m (d , 1 2 H) 。

【 0 1 0 9 】

[その他の化合物の合成]

化合物 2 の合成法に準じて化合物 1、化合物 3、化合物 4、化合物 5、化合物 6、化合
物 8、化合物 9、化合物 1 0、化合物 1 1、化合物 1 2、化合物 1 3、化合物 1 4 を合成
した。 ^1H NMR 測定結果を以下に示す。

【 0 1 1 0 】

[化合物 1]

^1H NMR (CDCl_3 , 4 0 0 M H z) = 1 0 . 1 2 (s , 8 H) , 8 . 6 8 (d d , 8 H) , 7 . 9 4 (d d , 8 H) , - 0 . 9 0 (d , 3 6 H) , - 1 . 6 0 ~ - 1 . 7 0 p p m (q , 6 H) 。

[化合物 3]

^1H NMR (CDCl_3 , 4 0 0 M H z) = 9 . 9 2 (s , 8 H) , 8 . 6 8 (d d , 8 H) , 7 . 9 6 (d d , 8 H) , 6 . 5 9 (d d , 6 H) , 6 . 2 4 (d d , 1 2 H) , 5 . 1 3 p p m (d , 1 2 H) 。

[化合物 4]

^1H NMR (CDCl_3 , 4 0 0 M H z) = 1 0 . 1 2 (s , 8 H) , 8 . 6 7 (d d , 8 H) , 7 . 9 4 (d d , 8 H) , 1 . 6 0 (q , 1 2 H) , - 0 . 1 9 p p m (t , 1 8 H) 。

[化合物 5]

^1H NMR (CDCl_3 , 4 0 0 M H z) = 1 0 . 1 2 (s , 8 H) , 8 . 6 7 (d d , 8 H) , 7 . 9 4 (d d , 8 H) , - 0 . 2 2 p p m (s , 5 4 H) 。

[化合物 6]

^1H NMR (CDCl_3 , 4 0 0 M H z) = 1 0 . 1 2 (s , 8 H) , 8 . 6 7 (d d , 8 H) , 7 . 9 4 (d d , 8 H) , 1 . 7 2 ~ 1 . 5 0 (m , 6 H) , 0 . 6 0 ~ 0 . 4 2 (m , 6 H) , 0 . 2 0 ~ 0 . 1 1 (m , 1 2 H) , 0 . 1 1 ~ - 0 . 0 8 (m , 3 6 H) , - 0 . 3 8 ~ - 0 . 4 9 (m , 1 8 H) 。

[化合物 8]

^1H NMR (CDCl_3 , 4 0 0 M H z) = 1 0 . 1 2 (s , 8 H) , 8 . 6 8 (d d , 8 H) , 7 . 9 4 (d d , 8 H) , - 0 . 9 1 (s , 1 8 H) , - 1 . 8 2 p p m (s , 1 2 H) 。

[化合物 9]

^1H NMR (CDCl_3 , 4 0 0 M H z) = 1 0 . 1 4 (s , 8 H) , 8 . 6 9 (d d , 8 H) , 7 . 9 4 (d d , 8 H) , - 0 . 5 9 ~ - 0 . 6 9 (q , 2 H) , - 0 . 8 4 (d , 1 2 H) , - 1 . 2 2 (s , 1 2 H) , - 2 . 5 8 p p m (s , 1 2 H) 。

[化合物 1 0]

^1H NMR (CDCl_3 , 4 0 0 M H z) = 1 0 . 1 2 (s , 8 H) , 8 . 6 7 (d d , 8 H) , 7 . 9 3 (d d , 8 H) , 1 . 1 0 ~ 0 . 9 7 (m , 4 H) , 0 . 8 6 ~ 0 . 7 0 (m , 1 0 H) , 0 . 6 9 ~ 0 . 5 7 (m , 4 H) , 0 . 3 2 ~ 0 . 0 9 (m , 8 H) , - 0 . 6 4 ~ - 0 . 7 9 (m , 4 H) , - 0 . 9 5 ~ - 1 . 1 1 (m , 2 4 H)

, - 1.59 ~ - 1.74 (m, 4H), - 2.09 ~ - 2.21 ppm (m, 4H)。

[化合物11]

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) = 10.13 (s, 8H), 8.68 (dd, 8H), 7.94 (dd, 8H), 0.90 ~ 0.80 (m, 2H), 0.60 ~ 0.49 (m, 4H), 0.10 ~ - 0.12 (m, 8H), - 0.53 ~ 0.63 (m, 2H), - 1.31 ~ - 1.50 (m, 4H), - 1.80 ~ - 1.95 (m, 2H), - 2.59 ppm (s, 12H)。

[化合物12]

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) = 10.07 (s, 8H), 8.62 (dd, 8H), 7.95 (dd, 8H), 6.59 (dd, 6H), 6.24 (dd, 12H), 5.13 (d, 12H), - 2.22 ppm (s, 12H)。

[化合物13]

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) = 10.07 (s, 8H), 8.62 (dd, 8H), 7.95 (dd, 8H), - 2.00 ppm (s, 12H)。

[化合物14]

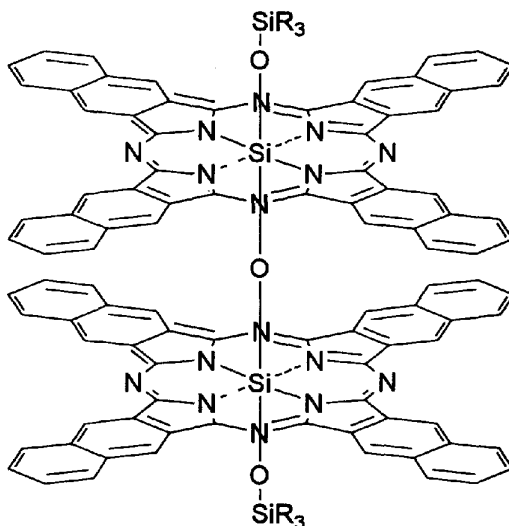
= 10.12 (s, 8H), 8.68 (dd, 8H), 7.94 (dd, 8H), 0.92 (t, 4H), - 0.58 ~ - 0.72 (m, 4H), - 1.68 ~ - 1.80 (m, 4H), - 2.47 ppm (s, 12H)。

【0111】

化合物8、化合物9、化合物10、化合物11などでは以下の(化6)に示すような二量体が副生し、この場合、 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) にて = 9.4 (s)、9.0 (dd)、8.3 (dd) に二量体由来するシグナルが検出されるが、昇華精製などの方法で取り除くことができる。

【0112】

【化6】



【実施例1】

【0113】

本発明の化合物1、化合物2、化合物3、化合物4、化合物10、化合物11、比較化合物1 (ピストリヘキシルシリルシリコンナフトロシアニン、Aldrichより購入し、昇華精製したもの) を用いて、各化合物のクロロホルム溶液 (いずれも濃度 $1 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$) の吸収スペクトルおよび真空蒸着 (いずれも $4 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下の真空度) により作製した各化合物の固体膜の吸収スペクトル、イオン化ポテンシャル I_p を測定した。また、固体膜の吸収長波長端から見積もったエネルギーギャップ $E_g (\text{eV})$ と I_p から、電子親和力 $E_a = I_p + E_g$ の関係により $E_a (\text{eV})$ を求め

た。吸収スペクトルは吸収スペクトルは紫外可視分光光度計（島津製作所製、MPC-2200/UV-2400）を用いて測定した。I_pは理研計器製大気中光電子分光装置AC-2により測定した。

本発明の化合物はいずれも溶解性が高いため溶液プロセス適性があり、真空蒸着性も良好であることが分かった。溶液および固体膜の吸収_{max}、_{max}のシフト幅（エネルギーに換算したもの）、固体膜のイオン化ポテンシャルI_pおよび電子親和力E_aを表1に示す。

本発明の化合物はいずれも比較化合物1と比べて固体膜の吸収波長が長波長であり、比較化合物1より長波長に吸収を示す赤外色素として利用できることが分かった。また、いずれも固体膜中での極大吸収波長のシフト幅が比較化合物1と比べて大きいことから、固体膜中での分子間相互作用が大きいことが分かった。

表1

【0114】

【表1】

| 化合物 | 溶液λ _{max} (nm) | 固体膜λ _{max} (nm) | シフト幅(eV) | I _p (eV) | E _a (eV) |
|--------|-------------------------|--------------------------|----------|---------------------|---------------------|
| 化合物1 | 773 | 818 | 0.088 | 5.3 | 3.9 |
| 化合物2 | 772 | 808 | 0.068 | 5.3 | 3.8 |
| 化合物3 | 782 | 818 | 0.070 | 5.1 | 3.7 |
| 化合物4 | 779 | 825 | 0.089 | 4.9 | 3.5 |
| 化合物10 | 773 | 809 | 0.071 | 5.5 | 4.0 |
| 化合物11 | 772 | 817 | 0.088 | 5.2 | 3.8 |
| 比較化合物1 | 772 | 805 | 0.066 | 5.3 | 3.8 |

【実施例2】

【0115】

本発明の化合物1、化合物2、化合物4、実施例1に記載の比較化合物1〔（ピストリヘキシルシリルシリコンナフタロシアニン、Aldrichより購入後、昇華精製したもの）〕、比較化合物2〔（ピストリエチルシリルシリコンナフタロシアニン、既報の文献に従って合成し、昇華精製したもの）〕（各1mg）を1,2-ジクロロベンゼン（1mL）に溶解させ、この溶液を120℃に加熱したFET特性測定用基板上にキャストすることで、厚さ1μm以下の厚みが均一なFET特性測定用試料を得た（比較化合物2では溶媒への溶解性が低いため、均一膜を得ることができなかった）。FET特性測定用基板としては、図3に示したものを使用した。ソースおよびドレイン電極としてくし型に配置されたクロム/金（ゲート幅W=100000μm、ゲート長L=100μm）、絶縁膜としてSiO₂（膜厚200nm）を備えたボトムコンタクト構造のシリコン基板を用いた。FET特性はセミオートブローパー（ベクターセミコン製、AX-2000）を接続した半導体パラメータアナライザー（Agilent製、4156C）を用いて常圧・窒素雰囲気下（グローブボックス中）で測定した。FET特性を調べたところ、本発明の化合物1、化合物2および化合物4は良好なp型の半導体特性を示した（図4、表2参照）。ドレイン電流I_dを表わす式 $I_d = (w/2L) \mu C_i (V_g - V_{th})^2$ （式中、Lはゲート長、Wはゲート幅、C_iは絶縁層の単位面積当たりの容量、V_gはゲート電圧、V_{th}は閾値電圧）を用いて算出したキャリア移動度μ（表では「移動度」と表示）を表2に示す。これに対して比較化合物1および比較化合物2は全くFET特性を示さなかった。

表2

【0116】

【表 2】

| 化合物 | 特性 | 移動度 (cm^2/Vs) |
|--------|------|---------------------------------|
| 化合物1 | p型 | 1.0×10^{-5} |
| 化合物2 | p型 | 3.4×10^{-6} |
| 化合物4 | p型 | 1.2×10^{-5} |
| 比較化合物1 | 動作せず | — |
| 比較化合物2 | 動作せず | — |

【実施例 3】

10

【0117】

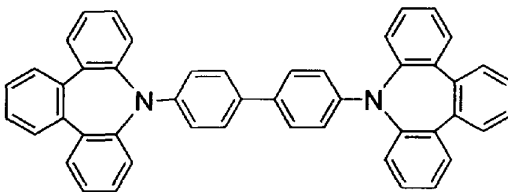
I T O 基板上にバッファ層兼電子ブロッキング材料として下記のトリアリールアミン化合物 A を 100 nm 、光電変換材料として本発明の化合物（化合物 2、化合物 3、化合物 5、化合物 10）または比較化合物（比較化合物 1、比較化合物 2）を 25 nm 、ホールブロッキング材料として下記の Al q を 50 nm 、順次真空蒸着し、さらにスパッタ法により I T O を 5 nm 成膜して上部電極を形成し、最後に金属封止管を用いて窒素雰囲気下で封止することで光電変換素子を作製した。各膜厚は水晶振動子により確認した。光電変換特性の測定は、キセノンランプ（浜松ホトニクス社製、L 2195）を光源とした白色光（ $0.05 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ）を、直径 1.5 mm の照射範囲で照射しながら、ソースメータ（Keithley 社製、6430）を備えた分光感度測定装置（住友重機械アドバンストマシナリー社製）を用いて行った。暗電流値が $3 \text{ nA}/\text{cm}^2$ となる外部電圧を印加したときの外部量子効率 $\text{max}(\%)$ （ max での値）を表 3 に示す。本発明の化合物はいずれも比較化合物 1 および比較化合物 2 よりも S / N 比の高い光電変換特性を示すことが分かった。

20

【0118】

【化 7】

トリアリールアミン化合物 A

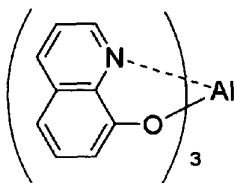


30

【0119】

【化 8】

Al q



40

【0120】

表 3

【0121】

【表 3】

| 光電変換材料 | 外部量子効率max(%) |
|--------|--------------|
| 化合物2 | 12 |
| 化合物3 | 13 |
| 化合物5 | 4 |
| 化合物10 | 19 |
| 比較化合物1 | 3 |
| 比較化合物2 | 1 |

【0122】

10

以上のように本発明の化合物は真空プロセス適性および溶液プロセス適性を兼ね備え、赤外領域で光吸収および高い光電変換特性を示し、良好なキャリア輸送特性を示すため、各種有機電子デバイスに適用可能であることが分かった。

【図面の簡単な説明】

【0123】

【図1】本発明の有機電界効果トランジスタ素子の構造を概略的に示す断面図である。

【図2】本発明の有機光電変換素子の構造を概略的に示す断面図である。

【図3】本発明で用いたFET特性測定用基板を示す図である。

【図4】本発明の化合物4のFET特性((a)ドレイン電圧 - ドレイン電流特性(b)ゲート電圧 - 100V印加時のドレイン電圧 - ドレイン電流特性)を示す図である。

20

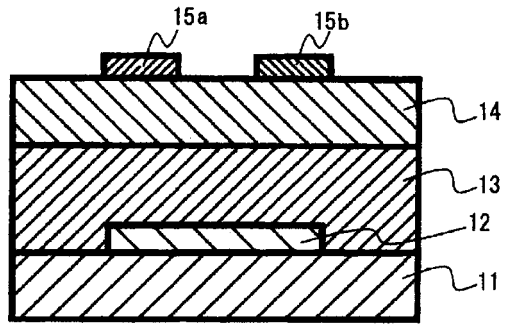
【符号の説明】

【0124】

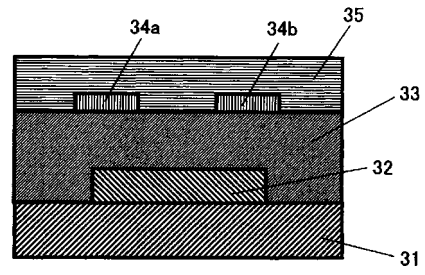
- 11 基板
- 12 電極
- 13 絶縁体層
- 14 有機物層(半導体有機物層)
- 15a、15b 電極
- 21 基板
- 22 電極
- 23 光電変換層
- 24 電極
- 31 基板
- 32 電極
- 33 絶縁体層
- 34a、34b 電極
- 35 有機物層(半導体有機物層)

30

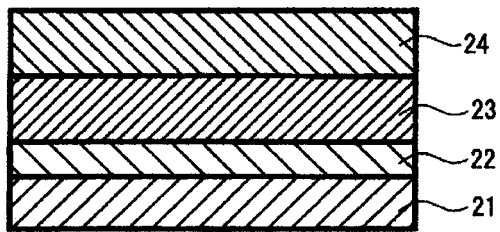
【図 1】



【図 3】

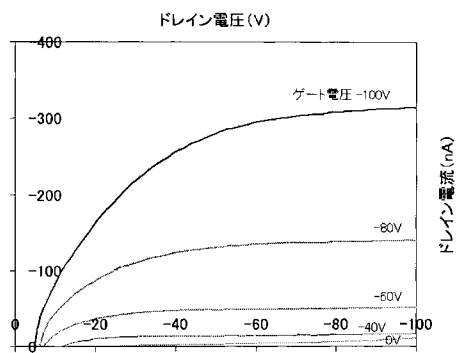


【図 2】

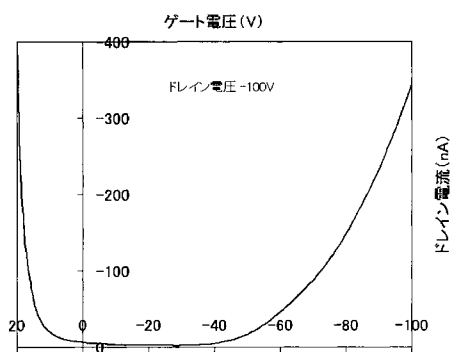


【図 4】

(a)



(b)



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 B 47/04 (2006.01) H 0 1 L 31/08 T
C 0 9 B 47/04

(72)発明者 野村 公篤
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内

審査官 鈴木 聡一郎

(56)参考文献 国際公開第2006/009050(WO,A1)
特開平11-074003(JP,A)
特開平07-331237(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
H 0 1 L 21/336
H 0 1 L 27/28
H 0 1 L 29/786
H 0 1 L 31/04-31/042
H 0 1 L 31/052
H 0 1 L 31/06
H 0 1 L 51/00
H 0 1 L 51/05-51/42
H 0 1 L 51/50
H 0 5 B 33/00-33/28
C 0 9 B 47/04
CAplus/REGISTRY(STN)