

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4480410号  
(P4480410)

(45) 発行日 平成22年6月16日 (2010. 6. 16)

(24) 登録日 平成22年3月26日 (2010. 3. 26)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 65/00 (2006. 01)

C O 8 L 65/00

C O 8 K 5/18 (2006. 01)

C O 8 K 5/18

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

H O 1 L 29/78 6 1 8 B

H O 1 L 21/368 (2006. 01)

H O 1 L 21/368 L

H O 1 L 21/336 (2006. 01)

H O 1 L 29/78 6 1 8 A

請求項の数 17 (全 44 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-24878 (P2004-24878)  
 (22) 出願日 平成16年1月30日 (2004. 1. 30)  
 (65) 公開番号 特開2005-154709 (P2005-154709A)  
 (43) 公開日 平成17年6月16日 (2005. 6. 16)  
 審査請求日 平成19年1月24日 (2007. 1. 24)  
 (31) 優先権主張番号 特願2003-373723 (P2003-373723)  
 (32) 優先日 平成15年10月31日 (2003. 10. 31)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000006747  
 株式会社リコー  
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
 (74) 代理人 100070150  
 弁理士 伊東 忠彦  
 (72) 発明者 秋山 善一  
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
 会社リコー内  
 (72) 発明者 匂坂 俊也  
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
 会社リコー内  
 (72) 発明者 山賀 匠  
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
 会社リコー内

最終頁に続く

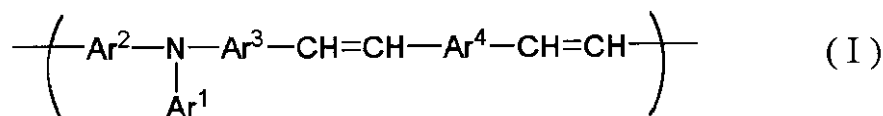
(54) 【発明の名称】 有機半導体材料および有機薄膜トランジスタ並びにその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (I) で示される繰り返し単位を有する重合体と、下記一般式 (II) で示される化合物からなる混合物を含有することを特徴とする有機半導体材料。

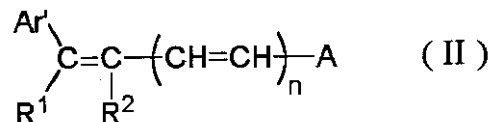
【化 1】



10

〔式 (I) 中、Ar<sup>1</sup> は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基を表し、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup> はそれぞれ独立に置換もしくは無置換の、単環式、非縮合多環式または縮合多環式芳香族炭化水素基の 2 価基を表す。Ar<sup>4</sup> はベンゼン、チオフェン、ビフェニル、アントラセンの 2 価基を表し、これらは置換基を有していてもよい。〕

## 【化 2】

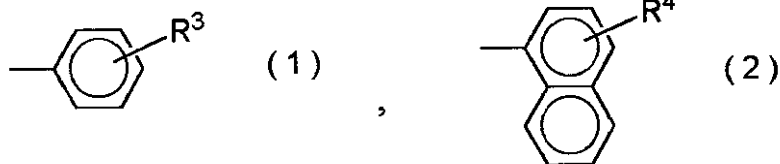


10

〔式 (II) 中、 $n$  は 0 または 1 の整数、 $\text{Ar}'$  は置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $\text{R}^1$  は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基あるいは置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $\text{R}^2$  は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基あるいは置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $\text{Ar}'$  と  $\text{R}^1$  は共同で環を形成してもよい。

$\text{A}$  は下記一般式 (1)、(2) で示される基、9 - アントリル基または置換もしくは無置換のカルバゾリル基を表す。

## 【化 3】

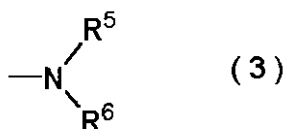


20

式 (1) (2) 中、 $\text{R}^3$  および  $\text{R}^4$  は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、又は下記一般式 (3) で示される基を表す。

30

## 【化 4】



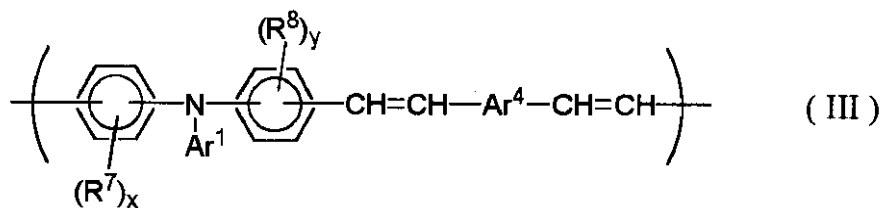
40

式 (3) 中、 $\text{R}^5$  および  $\text{R}^6$  は置換もしくは無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基を表し、 $\text{R}^5$  および  $\text{R}^6$  は同一でも異なってもよく、 $\text{R}^5$  および  $\text{R}^6$  は互いに結合して環を形成してもよい。

## 【請求項 2】

前記一般式 (I) で示される繰り返し単位が、下記一般式 (III) で示される繰り返し単位であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機半導体材料。

## 【化 5】



10

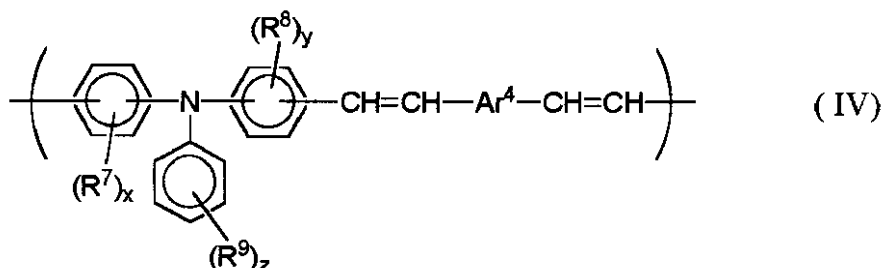
〔式(III)中、 $\text{Ar}^1$ は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基を表し、 $\text{Ar}^4$ はベンゼン、チオフェン、ピフェニル、アントラセンの2価基を表し、これらは置換基を有していてもよい。 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $x$ 、 $y$ はそれぞれ独立に0から4の整数を表し、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。〕

## 【請求項3】

前記一般式(III)で示される繰り返し単位が、下記一般式(IV)で示される繰り返し単位であることを特徴とする請求項2に記載の有機半導体材料。

20

## 【化 6】



30

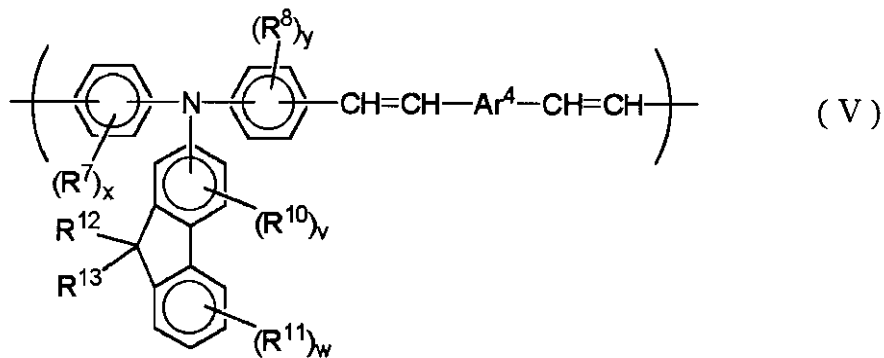
〔式(IV)中、 $\text{Ar}^4$ はベンゼン、チオフェン、ピフェニル、アントラセンの2価基を表し、これらは置換基を有していてもよい。 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $\text{R}^9$ はハロゲン原子、置換もしくは無置換の、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基から選択される基を表す。 $x$ 、 $y$ はそれぞれ独立に0から4の整数を表し、 $z$ は0から5の整数を表し、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。〕

40

## 【請求項4】

前記一般式(III)で示される繰り返し単位が、下記一般式(V)で示される繰り返し単位であることを特徴とする請求項2に記載の有機半導体材料。

## 【化 7】



10

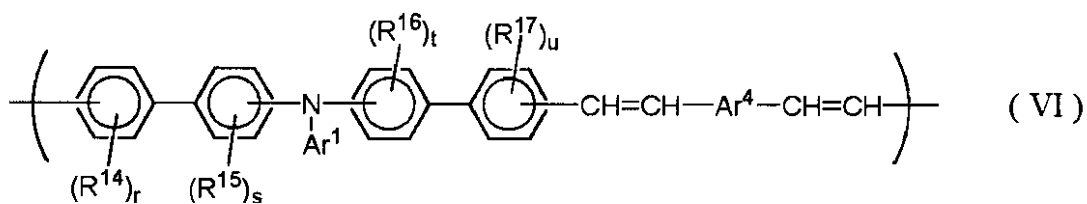
〔式(V)中、 $Ar^4$ はベンゼン、チオフェン、ビフェニル、アントラセンの2価基を表し、これらは置換基を有していてもよい。 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表す。 $v$ は0から3の整数を表し、 $w$ 、 $x$ 、 $y$ はそれぞれ独立に0から4の整数を表し、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。〕

20

## 【請求項 5】

前記一般式(I)で示される繰り返し単位が、下記一般式(VI)で示される繰り返し単位であることを特徴とする請求項1に記載の有機半導体材料。

## 【化 8】



30

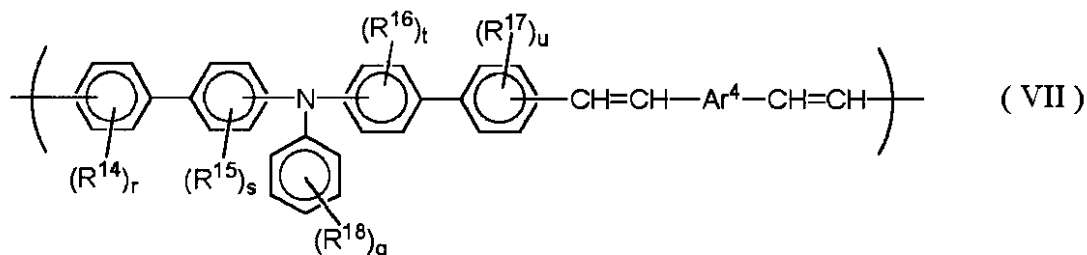
〔式(VI)中、 $Ar^1$ は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基を表し、 $Ar^4$ はベンゼン、チオフェン、ビフェニル、アントラセンの2価基を表し、これらは置換基を有していてもよい。 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $r$ 、 $s$ 、 $t$ 、 $u$ はそれぞれ独立に0から4の整数を表し、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。〕

40

## 【請求項 6】

該一般式(VI)で示される繰り返し単位が、下記一般式(VII)で示される繰り返し単位であることを特徴とする請求項5に記載の有機半導体材料。

## 【化 9】



10

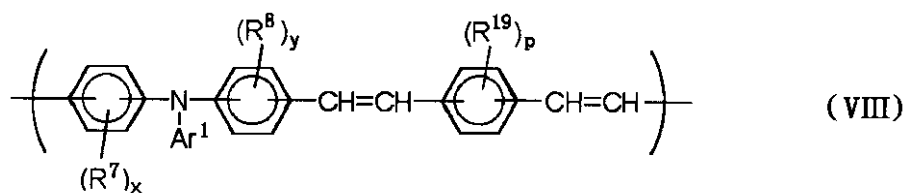
〔(VII)式中、 $Ar^4$ はベンゼン、チオフエン、ビフェニル、アントラセンの2価基を表し、これらは置換基を有していてもよい。 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $q$ は0から5の整数を表し、 $r$ 、 $s$ 、 $t$ 、 $u$ はそれぞれ独立に0から4の整数を表し、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。〕

20

## 【請求項 7】

前記一般式(I)で示される繰り返し単位が、下記一般式(VIII)で示される繰り返し単位であることを特徴とする請求項1に記載の有機半導体材料。

## 【化 10】



30

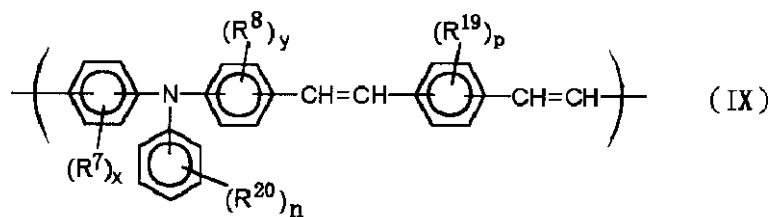
〔式(VIII)中、 $Ar^1$ は置換または無置換の芳香族炭化水素基を表し、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^{19}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $p$ 、 $x$ 、 $y$ はそれぞれ独立に0から4の整数を表し、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^{19}$ が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。〕

## 【請求項 8】

40

前記一般式(VIII)で示される繰り返し単位が、下記一般式(IX)で示される繰り返し単位であることを特徴とする請求項7に記載の有機半導体材料。

## 【化 1 1】



10

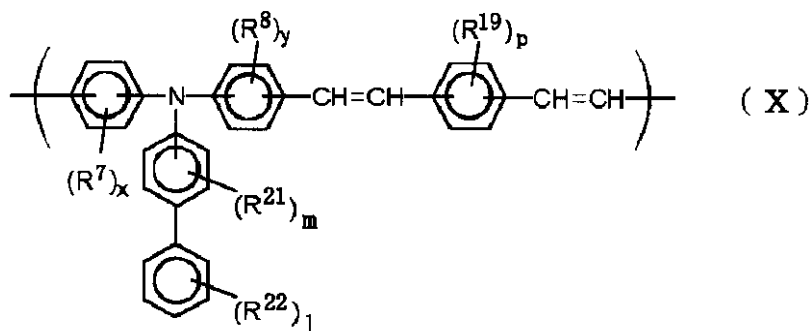
〔式 (IX) 中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$  はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $n$  は 0 から 5 の整数を示し、 $p$ 、 $x$ 、 $y$  はそれぞれ独立に 0 から 4 の整数を表し、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$  が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。〕

## 【請求項 9】

前記一般式 (VII) で示される繰り返し単位が、下記一般式 (X) で示される繰り返し単位であることを特徴とする請求項 7 に記載の有機半導体材料。

20

## 【化 1 2】



30

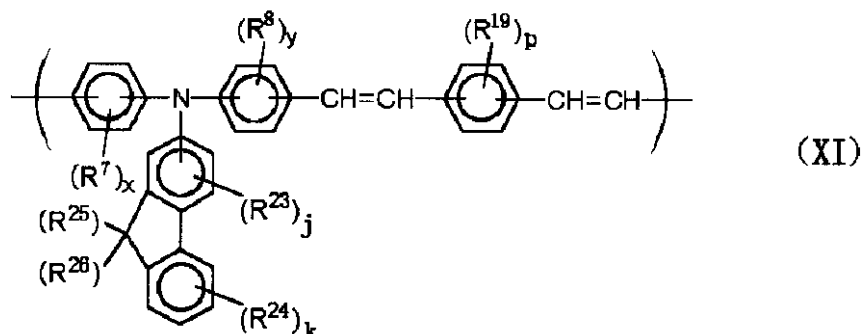
〔式 (X) 中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$  はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $1$  は 0 から 5 の整数を示し、 $m$ 、 $p$ 、 $v$ 、 $x$ 、 $y$  はそれぞれ独立に 0 から 4 の整数を表し、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$  が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。〕

40

## 【請求項 10】

前記一般式 (VII) で示される繰り返し単位が、下記一般式 (XI) で示される繰り返し単位であることを特徴とする請求項 7 に記載の有機半導体材料。

## 【化 1 3】



10

〔式中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換で、直鎖または分岐鎖のアルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $j$ は0から3の整数を示し、 $k$ 、 $p$ 、 $x$ 、 $y$ はそれぞれ独立に0から4の整数を表し、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。〕

20

## 【請求項 1 1】

前記一般式 (I)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IX)、(X)、又は (XI) で示される繰り返し単位において、該繰り返し単位が少なくとも一つの炭素数 2 ~ 18 の置換または無置換で直鎖または分岐鎖の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基を有することを特徴とする請求項 1 ~ 10 いずれかに記載の有機半導体材料。

## 【請求項 1 2】

請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の有機半導体材料と、該有機半導体材料を通じて電流を流すための対をなす電極を設けてなる構造体と、第三の電極とからなることを特徴とする有機薄膜トランジスタ。

30

## 【請求項 1 3】

前記第三の電極が、該構造体に絶縁体を介して設けられていることを特徴とする請求項 1 2 に記載の有機薄膜トランジスタ。

## 【請求項 1 4】

請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の一般式 (I)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IX)、(X)、又は (XI) で示される繰り返し単位を有する重合体と、請求項 1 に記載の一般式 (II) で示される化合物からなる混合物を含有する有機半導体材料の溶液を塗布した後、溶媒を乾燥させて有機半導体層を形成する工程を含むことを特徴とする有機薄膜トランジスタの製造方法。

## 【請求項 1 5】

前記有機半導体層を、表面エネルギーが 25 mN/m 以上 40 mN/m 以下の値を持つゲート絶縁膜上に積層することを特徴とする請求項 1 4 に記載の有機薄膜トランジスタの製造方法。

40

## 【請求項 1 6】

前記ゲート絶縁膜がシランカップリング処理により表面改質されたものであることを特徴とする請求項 1 5 に記載の有機薄膜トランジスタの製造方法。

## 【請求項 1 7】

請求項 1 4 ~ 1 6 のいずれかの製造方法により得られることを特徴とする有機薄膜トランジスタ。

## 【発明の詳細な説明】

50

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、有機半導体材料、該有機半導体材料からなる層を有する有機薄膜トランジスタ、及びその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

有機活性層を備えた電界効果型薄膜トランジスタ(TFT)は、シリコンベースTFTの安価な代替品として近年大きな注目を集めてきている。有機材料を用いてデバイスを構成することにより、印刷法、スピンコート法、浸漬法などの湿式法により簡便に回路を形成することが可能となる。すなわちシリコンベースTFTの製造プロセスで必要とされるコストのかかる工程を経ることなくデバイスを製造することが可能であり、製造コストの大幅なコストダウンや大面積化等が期待される。加えて有機材料ベースのデバイスの利点には機械的フレキシビリティ、軽量化という点も挙げられる。現状、有機材料はキャリアの移動度の観点からは無機半導体材料の性能には及ばないものの、これらの利点により、有機半導体デバイスは大きな注目を集めている。

10

## 【0003】

有機TFTの構成とその動作について説明する。図1(A)(尚、図1(A)は本発明の有機薄膜トランジスタの構成例であるが、材料以外の構造に関する説明を、図1(A)を借りて説明する)は、代表的な有機TFTの断面図である。図1(A)中の一対の電極(ソース電極およびドレイン電極)の間に電圧をかけると、有機半導体層を通じてソース電極とドレイン電極の間に電流が流れる。この際、絶縁層により有機半導体層と隔てられたゲート電極に電圧を印加すると、電界効果によって有機半導体層の電導度が変化し、したがってソース・ドレイン電極間に流れる電流を変調することができる。これは絶縁層に近接する有機半導体層内の蓄積層の幅がゲート電圧によって変化し、チャンネル断面積が変化するためであると考えられている。

20

## 【0004】

このような有機TFTの半導体材料としては、例えば低分子材料ではペンタセン(非特許文献1)、フタロシアニン(非特許文献2)、フラレン(特許文献1、非特許文献3)、アントラジチオフェン(特許文献2)、チオフェンオリゴマー(特許文献3、非特許文献4)、ビスジチエノチオフェン(非特許文献5)などが、また高分子材料ではポリチオフェン(非特許文献6)、ポリチエニレンビニレン(非特許文献7)、ポリアリールアミン(特許文献4)などの幾つかの材料が提案されている。

30

## 【0005】

上記の材料は、TFTデバイス用の有機半導体として魅力的なキャリア移動度を有している。しかし、商用としての有機半導体を用いたTFTデバイスに適用するには、これらの材料を幾つかの点で改良することが求められている。例えば、ペンタセンは約 $1\text{ cm}^2/\text{Vs}$ の移動度を有すると報告されている。しかし、ペンタセンは溶媒に難溶性であり、ペンタセンのフィルムを溶液から形成することは困難である。また、ペンタセンは、酸素を含有する雰囲気下では経時酸化する傾向があり、酸化に対して不安定である。同様にフタロシアニン、フラレンなども溶媒への溶解性が低く、一般に真空蒸着法を用いて半導体層を作製せねばならず、製造工程の低コスト化、大面積化等の有機ベースのデバイスに特徴的な恩恵を享受することができない。加えて、これら材料には基板の変形によって膜の剥がれ、割れ等が生じる場合があるという問題もある。

40

## 【0006】

また、湿式塗工が可能である材料としてポリアルキルチオフェン系材料(App1. Phys. Lett., 69, 4108, 1996.)、が注目されているが、デバイスのオンオフ比が低いことや、酸化されやすく特性が経時変化してしまうという欠点を有する。またポリアリールアミン系材料(特許文献4)なども提案されているが、さらなる高移動度化が求められている。

## 【0007】

50



以上のように、幾つかの材料がTFT用の有機半導体材料として提案されているものの、必要とされる全ての特性を満たした有機半導体材料は未だに得られていないのが現状である。好ましい有機半導体材料においては、良好なトランジスタ特性を示すことに加えて、良好なフィルムがウェットプロセスにより作製され得るような溶媒への溶解性を示し、加えて耐酸化性をはじめとする保存安定性が求められる。

【特許文献1】特開平8-228034号公報

【特許文献2】特開平11-195790号公報

【特許文献3】特許第3145294号公報

【特許文献4】特願2003-35582号

【特許文献5】特願2003-307561号公報

10

【特許文献6】特願2003-185402号

【特許文献7】特公平2-24864号公報

【特許文献8】特公平3-39306号公報

【特許文献9】特公平4-66023号公報

【非特許文献1】Synth. Met., 51, 419, 1992

【非特許文献2】Appl. Phys. Lett., 69, 3066, 1996

【非特許文献3】Appl. Phys. Lett., 67, 121, 1995

【非特許文献4】Chem. Mater., 4, 457, 1998

【非特許文献5】Appl. Phys. Lett., 71, 3871, 1997

【非特許文献6】Appl. Phys. Lett., 69, 4108, 1996.

20

【非特許文献7】Appl. Phys. Lett., 69, 4108, 1996.

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明はこれら問題を解決するためになされたもので、ウェットプロセスによる簡便な方法で素子を作製でき、キャリア移動度が高く、オンオフ比の大きい良好なトランジスタ特性を示し、かつ経時変化しにくい安定な有機半導体材料、該有機半導体材料を用いた有機薄膜トランジスタ、及びその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

30

本発明者らは上記目的を達成するため鋭意検討した結果、特定の構造を有する重合体と低分子化合物の混合物を有機TFTの半導体層として用いることが上記目的に対して有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

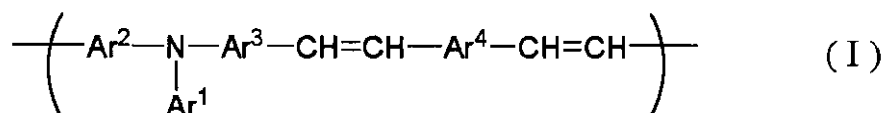
すなわち本発明によれば、以下に示す有機半導体材料、有機薄膜トランジスタ、及びその製造方法が提供される。

(1) 下記一般式(I)で示される繰り返し単位を有する重合体と、下記一般式(II)で示される化合物からなる混合物を主成分とすることを特徴とする有機半導体材料。

【0011】

【化14】

40



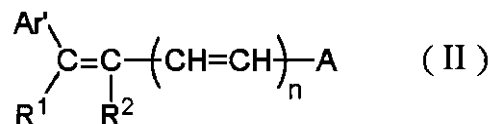
〔式(I)中、Ar<sup>1</sup>は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基を表し、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>

50

はそれぞれ独立に置換もしくは無置換の、単環式、非縮合多環式または縮合多環式芳香族炭化水素基の2価基を表す。Ar<sup>4</sup>はベンゼン、チオフェン、ピフェニル、アントラセンの2価基を表し、これらは置換基を有していてもよい。]

【0012】

【化15】



10

〔式(II)中、nは0または1の整数、Ar'は置換もしくは無置換のアリール基を表し、R<sup>1</sup>は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基あるいは置換もしくは無置換のアリール基を表し、R<sup>2</sup>は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基あるいは置換もしくは無置換のアリール基を表し、Ar'とR<sup>1</sup>は共同で環を形成してもよい。]

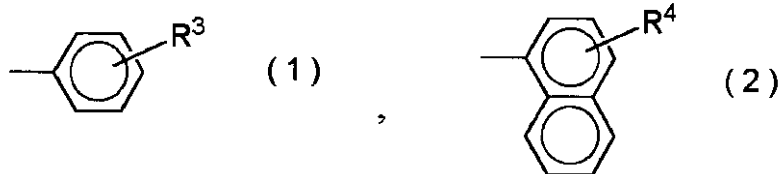
【0013】

Aは下記一般式(1)、(2)で示される基、9-アントリル基または置換もしくは無置換のカルbazリル基を表す。

20

【0014】

【化16】

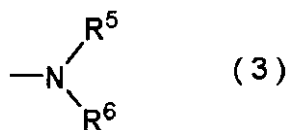


30

式(1)(2)中、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、又は下記一般式(3)で示される基を表す。

【0015】

【化17】



40

式(3)中、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は置換もしくは無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基を表し、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は同一でも異なってもよく、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は互いに結合して環を形成してもよい。]

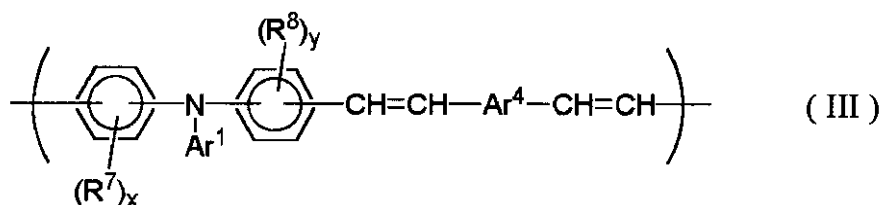
(2) 前記一般式(I)で示される繰り返し単位が、下記一般式(III)で示される繰

50

り返し単位であることを特徴とする前記(1)に記載の有機半導体材料。

【0016】

【化18】



10

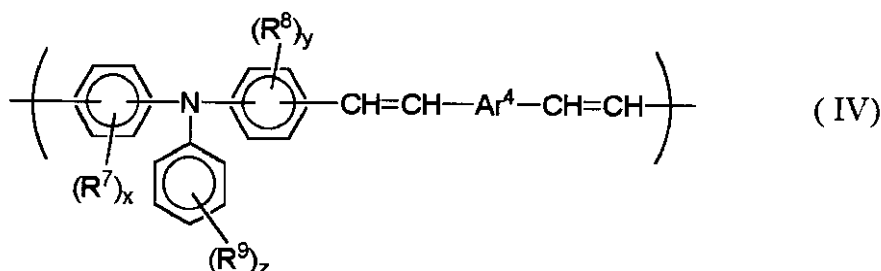
〔式(III)中、 $Ar^1$ は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基を表し、 $Ar^4$ はベンゼン、チオフェン、ピフェニル、アントラセンの2価基を表し、これらは置換基を有していてもよい。 $R^7$ 、 $R^8$ はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $x$ 、 $y$ はそれぞれ独立に0から4の整数を表し、 $R^7$ 、 $R^8$ が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。〕

20

(3) 前記一般式(III)で示される繰返し単位が、下記一般式(IV)で示される繰返し単位であることを特徴とする前記(2)に記載の有機半導体材料。

【0017】

【化19】



30

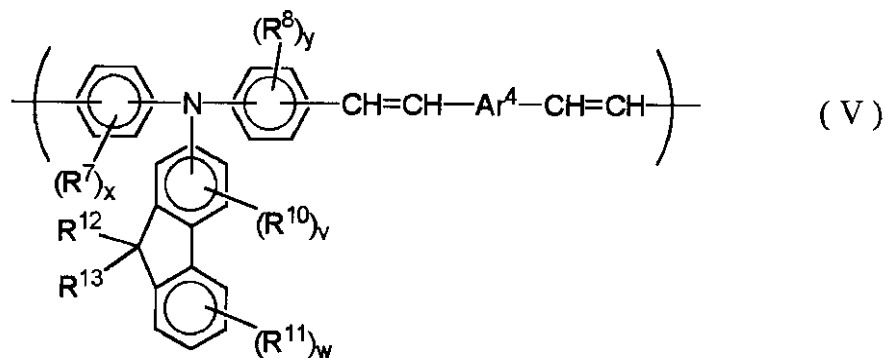
〔式(IV)中、 $Ar^4$ はベンゼン、チオフェン、ピフェニル、アントラセンの2価基を表し、これらは置換基を有していてもよい。 $R^7$ 、 $R^8$ はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $R^9$ はハロゲン原子、置換もしくは無置換の、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基から選択される基を表す。 $x$ 、 $y$ はそれぞれ独立に0から4の整数を表し、 $z$ は0から5の整数を表し、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。〕

40

(4) 前記一般式(III)で示される繰返し単位が、下記一般式(V)で示される繰返し単位であることを特徴とする前記(2)に記載の有機半導体材料。

【0018】

【化 2 0】



10

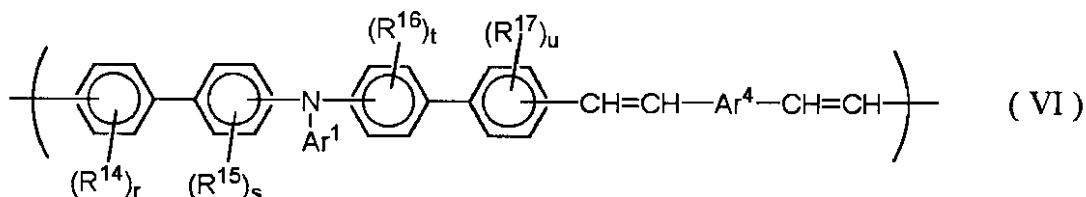
〔式(V)中、 $Ar^4$ はベンゼン、チオフェン、ビフェニル、アントラセンの2価基を表し、これらは置換基を有していてもよい。 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表す。 $v$ は0から3の整数を表し、 $w$ 、 $x$ 、 $y$ はそれぞれ独立に0から4の整数を表し、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。〕

20

(5) 前記一般式(I)で示される繰り返し単位が、下記一般式(VI)で示される繰り返し単位であることを特徴とする前記(1)に記載の有機半導体材料。

【0019】

【化 2 1】



30

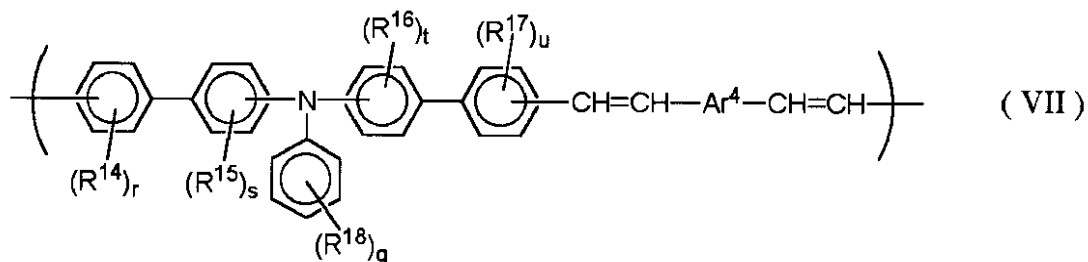
〔式(VI)中、 $Ar^1$ は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基を表し、 $Ar^4$ はベンゼン、チオフェン、ビフェニル、アントラセンの2価基を表し、これらは置換基を有していてもよい。 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $r$ 、 $s$ 、 $t$ 、 $u$ はそれぞれ独立に0から4の整数を表し、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。〕

40

(6) 該一般式(VI)で示される繰り返し単位が、下記一般式(VII)で示される繰り返し単位であることを特徴とする前記(5)に記載の有機半導体材料。

【0020】

【化 2 2】



10

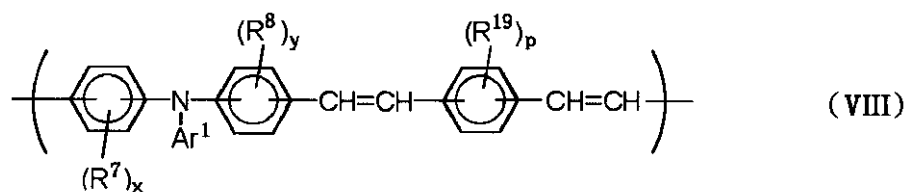
〔(VII)式中、 $\text{Ar}^4$ はベンゼン、チオフェン、ビフェニル、アントラセンの2価基を表し、これらは置換基を有していてもよい。 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^{17}$ 、 $\text{R}^{18}$ はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $q$ は0から5の整数を表し、 $r$ 、 $s$ 、 $t$ 、 $u$ はそれぞれ独立に0から4の整数を表し、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^{17}$ 、 $\text{R}^{18}$ が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。〕

20

(7) 前記一般式(I)で示される繰り返し単位が、下記一般式(VIII)で示される繰り返し単位であることを特徴とする前記(1)に記載の有機半導体材料。

【0021】

【化 2 3】



30

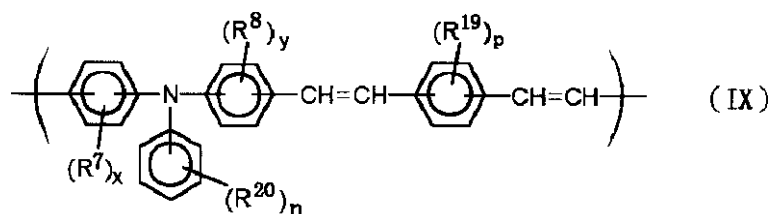
〔式(VIII)中、 $\text{Ar}^1$ は置換または無置換の芳香族炭化水素基を表し、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^{19}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $p$ 、 $x$ 、 $y$ はそれぞれ独立に0から4の整数を表し、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^{19}$ が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。〕

40

(8) 前記一般式(VIII)で示される繰り返し単位が、下記一般式(IX)で示される繰り返し単位であることを特徴とする前記(7)に記載の有機半導体材料。

【0022】

【化 2 4】



10

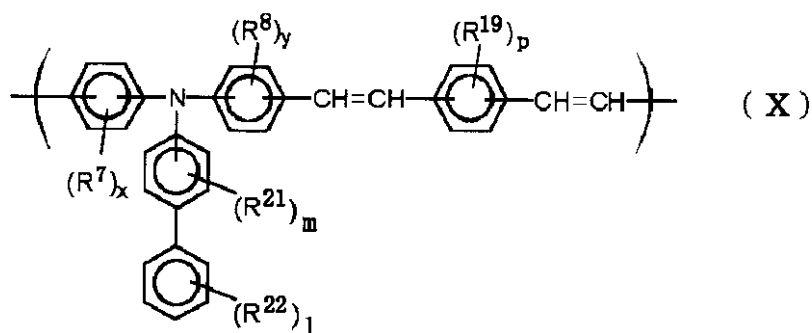
〔式 (IX) 中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$  はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $n$  は 0 から 5 の整数を示し、 $p$ 、 $x$ 、 $y$  はそれぞれ独立に 0 から 4 の整数を表し、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$  が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。〕

(9) 前記一般式 (VII) で示される繰り返し単位が、下記一般式 (X) で示される繰り返し単位であることを特徴とする前記 (7) に記載の有機半導体材料。

【0023】

【化 2 5】

20



30

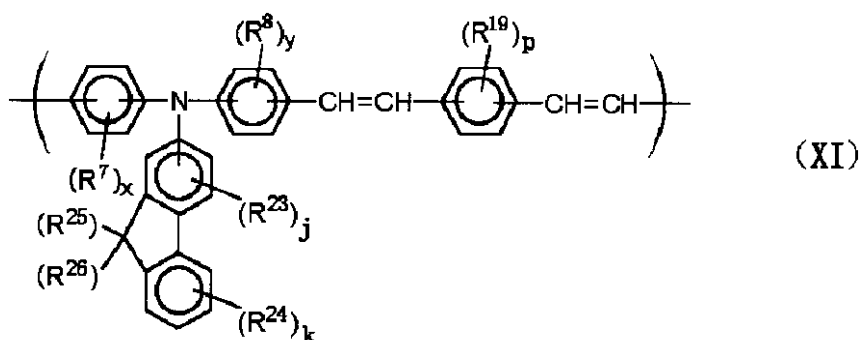
〔式 (X) 中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$  はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $l$  は 0 から 5 の整数を示し、 $m$ 、 $p$ 、 $v$ 、 $x$ 、 $y$  はそれぞれ独立に 0 から 4 の整数を表し、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$  が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。〕

(10) 前記一般式 (VIII) で示される繰り返し単位が、下記一般式 (XI) で示される繰り返し単位であることを特徴とする前記 (7) に記載の有機半導体材料。

40

【0024】

## 【化 2 6】



10

〔式中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換で、直鎖または分岐鎖のアルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $j$ は0から3の整数を示し、 $k$ 、 $p$ 、 $x$ 、 $y$ はそれぞれ独立に0から4の整数を表し、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。〕

(11) 前記一般式(I)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IX)、(X)、又は(XI)で示される繰り返し単位において、該繰り返し単位が少なくとも一つの炭素数2～18の置換または無置換で直鎖または分岐鎖の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基を有することを特徴とする前記(1)～(10)いずれかに記載の有機半導体材料。

20

(12) 前記(1)～(10)のいずれかに記載の有機半導体材料と、該有機半導体材料を通じて電流を流すための対をなす電極を設けてなる構造体と、第三の電極とからなることを特徴とする有機薄膜トランジスタ。

(13) 前記第三の電極が、該構造体に絶縁体を介して設けられていることを特徴とする前記(12)に記載の有機薄膜トランジスタ。

(14) 前記(1)～(10)のいずれかに記載の一般式(I)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IX)、(X)、又は(XI)で示される繰り返し単位を有する重合体と、前記(1)に記載の一般式(II)で示される化合物からなる混合物を主成分とする有機半導体材料の溶液を塗布した後、溶媒を乾燥させて有機半導体層を形成する工程を含むことを特徴とする有機薄膜トランジスタの製造方法。

30

(15) 前記有機半導体層を、表面エネルギーが25 mN/m以上40 mN/m以下の値を持つゲート絶縁膜上に積層することを特徴とする前記(14)に記載の有機薄膜トランジスタの製造方法。

(16) 前記ゲート絶縁膜がシランカップリング処理により表面改質されたものであることを特徴とする前記(15)に記載の有機薄膜トランジスタの製造方法。

40

(17) 前記(14)～(16)のいずれかの製造方法により得られることを特徴とする有機薄膜トランジスタ。

## 【発明の効果】

## 【0025】

請求項1～10の構成により、コストパフォーマンスに優れ、移動度、オンオフ比、環境耐性に優れた有機半導体材料が提供される。

## 【0026】

請求項11の構成により、従来公知のペンタセン、フタロシアニン材料では不可能であった溶媒への良好な溶解性が得られ、湿式成膜技術にて簡便に製造できるコストパフォーマンスに優れた有機半導体材料が提供される。

50

## 【 0 0 2 7 】

請求項 1 2 の構成により、コストパフォーマンスに優れ、移動度、オンオフ比、環境耐性に優れた有機薄膜トランジスタが提供される。

## 【 0 0 2 8 】

請求項 1 3 の構成により、湿式成膜技術にて簡便に製造できる為にコストパフォーマンスに優れ、かつ良好な特性を示す優れた絶縁ゲート型の電界効果型有機薄膜トランジスタの提供が可能となる。

## 【 0 0 2 9 】

請求項 1 4 ~ 1 6 の構成により、良好な特性を示す優れた有機薄膜トランジスタのコストパフォーマンスに優れた湿式製造方法が提供される。

10

## 【 発明を実施するための最良の形態 】

## 【 0 0 3 0 】

次に、本発明を添付の図面に沿って詳細に説明する。

## 【 0 0 3 1 】

図 1 ( A )、( B )、( C )、( D ) は本発明に係る有機 T F T の構造を表す概略図の一例である。本発明に係る有機 T F T の有機半導体層は、特定の繰り返し単位を有する重合体と特定の化合物からなる混合物を主成分とする有機半導体材料からなる。デバイスには空間的に分離されたゲート電極、ソース電極、ドレイン電極が設けられており、ゲート電極と有機半導体層の間には絶縁層が設けられている。T F T デバイスはゲート電極への電圧の印加により、ソース電極とドレイン電極の間の有機半導体層内を流れる電流がコン

20

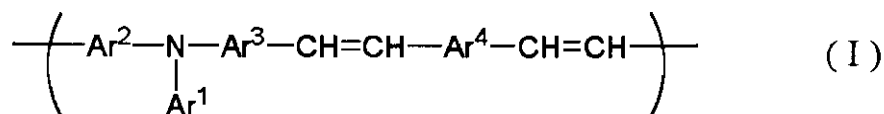
## 【 0 0 3 2 】

即ち、本発明のデバイスにおいては、有機半導体層（以下、活性層とも記載する）を構成する有機半導体材料は下記一般式（ I ）で示される繰り返し単位を有する重合体を第一の成分とする。

## 【 0 0 3 3 】

## 【 化 2 7 】

30



〔式（ I ）中、 $\text{Ar}^1$  は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基を表し、 $\text{Ar}^2$ 、 $\text{Ar}^3$  はそれぞれ独立に置換もしくは無置換の、単環式、非縮合多環式または縮合多環式芳香族炭化水素基の 2 価基を表す。 $\text{Ar}^4$  はベンゼン、チオフェン、ビフェニル、アントラセンの 2 価基を表し、これらは置換基を有していてもよい。〕

40

上記重合体は、芳香環上に置換基を有していてもよい。溶解性の向上の観点からはアルキル基やアルコキシ基、アルキルチオ基などが挙げられる。これら置換基の炭素数が増加すれば溶解性はより向上するが、その反面キャリア移動度は低下してしまうため、溶解性が損なわれない範囲で所望の特性が得られるような置換基を選択することが好ましい。その場合の好適な置換基の例としては炭素数が 1 ~ 2 5 のアルキル基、アルコキシ基及びアルキルチオ基が挙げられる。更に好適には、炭素数が 2 ~ 1 8 のアルキル基、アルコキシ基及びアルキルチオ基が挙げられる。これらの置換基は同一のものを複数導入してもよいし、異なるものを複数導入してもよい。また、これらのアルキル基、アルコキシ基及びアルキルチオ基は、さらにハロゲン原子、シアノ基、フェニル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、または炭素数 1 ~ 1 2 の直鎖、分岐鎖もしくは環状のアルキル基、アルコキシ

50



基あるいはアルキルチオ基で置換されたフェニル基を含有していてもよい。

【0034】

アルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*t*-ブチル基、*s*-ブチル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、3,7-ジメチルオクチル基、2-エチルヘキシル基、トリフルオロメチル基、2-シアノエチル基、ベンジル基、4-クロロベンジル基、4-メチルベンジル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を一例として挙げることができ、アルコキシ基、アルキルチオ基としては上記アルキル基の結合位に酸素原子または硫黄原子を挿入してアルコキシ基、アルキルチオ基としたものが一例として挙げられる。

10

【0035】

上記重合体は、アルキル基やアルコキシ基、アルキルチオ基の存在により、溶媒への溶解性がさらに向上する。これらの材質において溶解性を向上させることは、フィルムの湿式成膜過程の製造許容範囲が大きくなることから重要である。例えば塗工溶媒の選択枝の拡大、溶液調製時の温度範囲の拡大、溶媒の乾燥時の温度及び圧力範囲の拡大となり、これらプロセスビリティの高さにより、結果的に高純度で均一性の高い高品質な薄膜が得られる可能性が高くなる。

【0036】

前記一般式(I)における置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基 $Ar^1$ としては単環基、多環基(縮合多環基、非縮合多環基)の何れでもよく、一例として以下のものを挙げることができる。例えばフェニル基、ナフチル基、ピレニル基、フルオレニル基、アズレニル基、アントリル基、トリフェニレニル基、クリセニル基、ビフェニル基、ターフェニル基などが挙げられ置換もしくは無置換の、単環式、非縮合多環式または縮合多環式芳香族炭化水素 $Ar^2$ 、 $Ar^3$ としては、一例として上記芳香族基の二価基が挙げられる。

20

【0037】

また、これら芳香族炭化水素基は以下に示す置換基を有していてもよい。

(1) ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基。

(2) 炭素数1~25の直鎖または分岐鎖の、アルキル基またはアルコキシ基。これらはさらにハロゲン原子、シアノ基、フェニル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルチオ基で置換されていてもよい。

30

(3) アリールオキシ基。(アリール基としてフェニル基、ナフチル基を有するアリールオキシ基が挙げられる。これらは、ハロゲン原子を置換基として含有してもよく、炭素数1~25の直鎖または分岐鎖の、アルキル基またはアルコキシ基あるいはアルキルチオ基を含有してもよい。具体的には、フェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、4-メチルフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、4-クロロフェノキシ基、6-メチル-2-ナフチルオキシ基等が挙げられる。)

(4) アルキルチオ基又はアリールチオ基。(アルキルチオ基又はアリールチオ基としては、具体的にはメチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基、*p*-メチルフェニルチオ基等が挙げられる。)

(5) アルキル置換アミノ基。(具体的には、ジエチルアミノ基、*N*-メチル-*N*-フェニルアミノ基、*N,N*-ジフェニルアミノ基、*N,N*-ジ(*p*-トリル)アミノ基、ジベンジルアミノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、ユロリジル基等が挙げられる。)

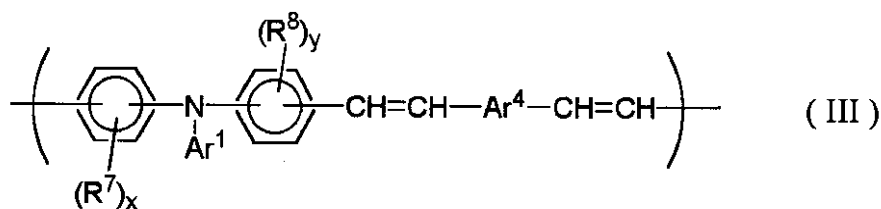
40

(6) アシル基。(アシル基としては、具体的にはアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、マロニル基、ベンゾイル基等が挙げられる。)

上記一般式(I)に示される繰り返し単位を含む重合体のうち、より好ましい第一の様態は下記一般式(III)で表される繰り返し単位を含む重合体である。

【0038】

## 【化 2 8】



10

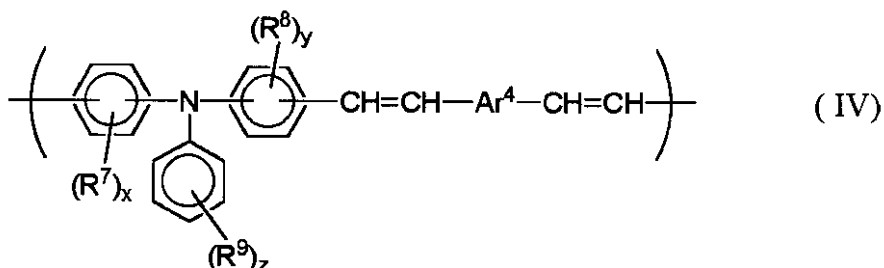
〔式(III)中、 $\text{Ar}^1$ は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基を表し、 $\text{Ar}^4$ はベンゼン、チオフェン、ビフェニル、アントラセンの2価基を表し、これらは置換基を有していてもよい。 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $x$ 、 $y$ はそれぞれ独立に0から4の整数を表し、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基への置換基については前記一般式(I)と同様である。〕

上記一般式(III)に示される繰り返し単位を含む重合体のうち、さらに好ましい第一の態様は下記一般式(IV)で表される繰り返し単位を有する重合体である。

20

## 【0039】

## 【化 2 9】



30

〔式(IV)中、 $\text{Ar}^4$ はベンゼン、チオフェン、ビフェニル、アントラセンの2価基を表し、これらは置換基を有していてもよい。 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $\text{R}^9$ はハロゲン原子、置換もしくは無置換の、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基から選択される基を表す。 $z$ は0から5の整数を表し、 $x$ 、 $y$ はそれぞれ独立に0から4の整数を表し、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基への置換基については前記一般式(I)と同様である。〕

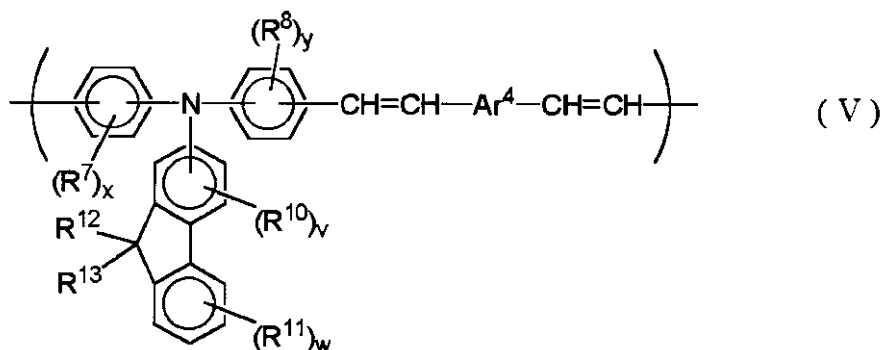
40

## 【0040】

上記一般式(III)に示される繰り返し単位を含む重合体のうち、さらに好ましい第二の態様は下記一般式(V)で表される繰り返し単位を含む重合体である。

## 【0041】

【化 3 0】



10

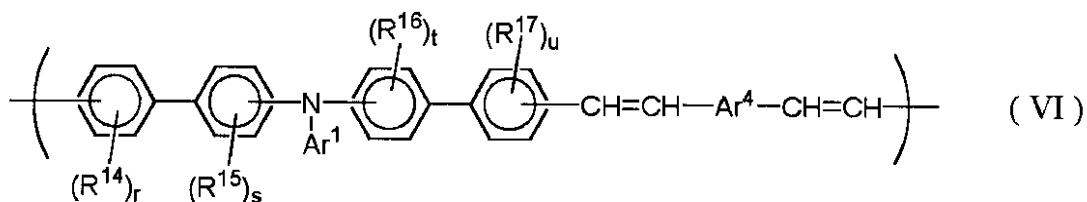
〔式(V)中、 $\text{Ar}^4$ はベンゼン、チオフェン、ピフェニル、アントラセンの2価基を表し、これらは置換基を有していてもよい。 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表す。 $v$ は0から3の整数を表し、 $w$ 、 $x$ 、 $y$ はそれぞれ独立に0から4の整数を表し、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基への置換基については前記一般式(I)と同様である。〕

20

上記一般式(I)に示される繰り返し単位を含む重合体のうち、より好ましい第二の態様は下記一般式(VI)で表される繰り返し単位を含む重合体である。

【0042】

【化 3 1】



30

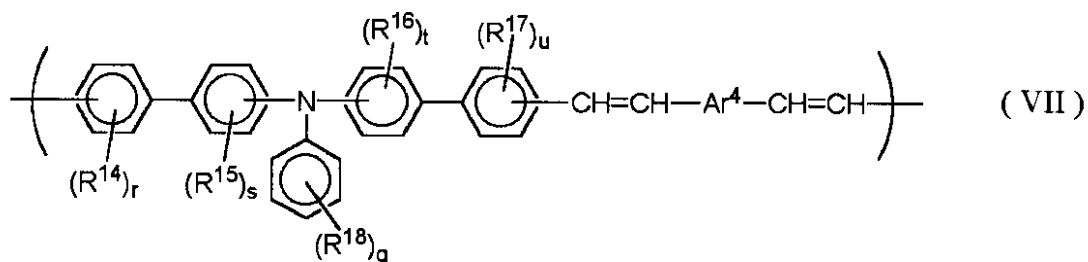
〔式(VI)中、 $\text{Ar}^1$ は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基を表し、 $\text{Ar}^4$ はベンゼン、チオフェン、ピフェニル、アントラセンの2価基を表し、これらは置換基を有していてもよい。 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^{17}$ はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $r$ 、 $s$ 、 $t$ 、 $u$ はそれぞれ独立に0から4の整数を表し、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^{17}$ が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基への置換基については前記一般式(I)と同様である。〕

40

また、上記一般式(VI)に示される繰り返し単位を含む重合体のうち、さらに好ましい第一の態様は下記一般式(VII)で表される繰り返し単位を含む重合体である。

【0043】

## 【化 3 2】



10

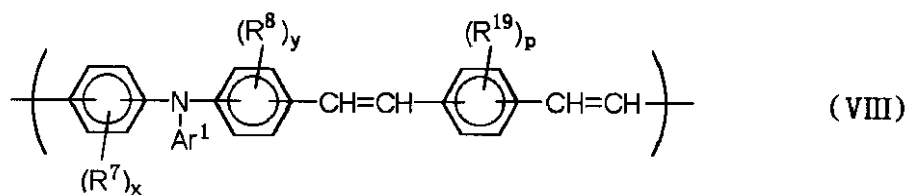
〔式(VII)中、 $Ar^4$ はベンゼン、チオフエン、ビフェニル、アントラセンの2価基を表し、これらは置換基を有していてもよい。 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $q$ は0から5の整数を表し、 $r$ 、 $s$ 、 $t$ 、 $u$ はそれぞれ独立に0から4の整数を表し、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基への置換基については前記一般式(I)と同様である。〕

20

上記一般式(I)に示される繰り返し単位を含む重合体のうち、さらに好ましい具体的態様は下記一般式(VIII)で表される繰り返し単位を含む重合体である。

## 【0044】

## 【化 3 3】



30

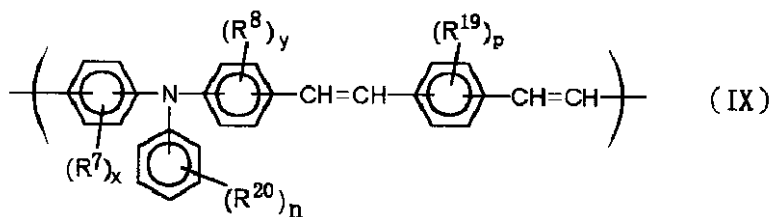
〔式(VIII)中、 $Ar^1$ は置換または無置換の芳香族炭化水素基を表し、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^{19}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $p$ 、 $x$ 、 $y$ はそれぞれ独立に0から4の整数を表し、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^{19}$ が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。〕

上記一般式(VIII)に示される繰り返し単位を含む重合体のうち、より好ましい第一の態様は下記一般式(IX)で示される繰り返し単位を含む重合体である。

40

## 【0045】

## 【化 3 4】



10

〔式 (IX) 中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$  はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $n$  は 0 から 5 の整数を示し、 $p$ 、 $x$ 、 $y$  はそれぞれ独立に 0 から 4 の整数を表し、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$  が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。〕

アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基への置換基については前記一般式 (I) と同様である。

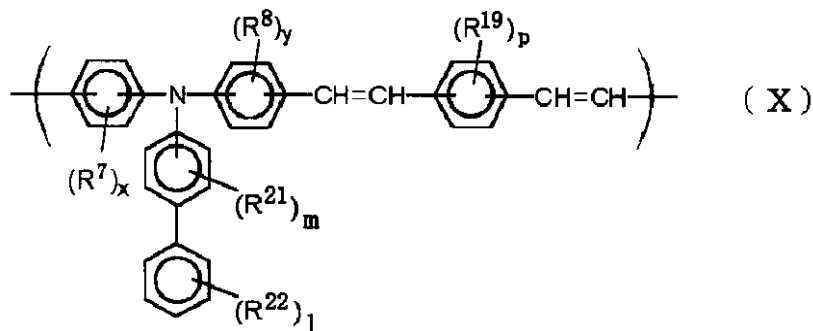
## 【0046】

上記一般式 (VIII) に示される繰り返し単位を含む重合体のうち、より好ましい第二の態様は下記一般式 (X) で示される繰り返し単位を含む重合体である。

20

## 【0047】

## 【化 3 5】



30

〔式 (X) 中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$  はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $1$  は 0 から 5 の整数を示し、 $m$ 、 $p$ 、 $v$ 、 $x$ 、 $y$  はそれぞれ独立に 0 から 4 の整数を表し、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$  が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。〕

40

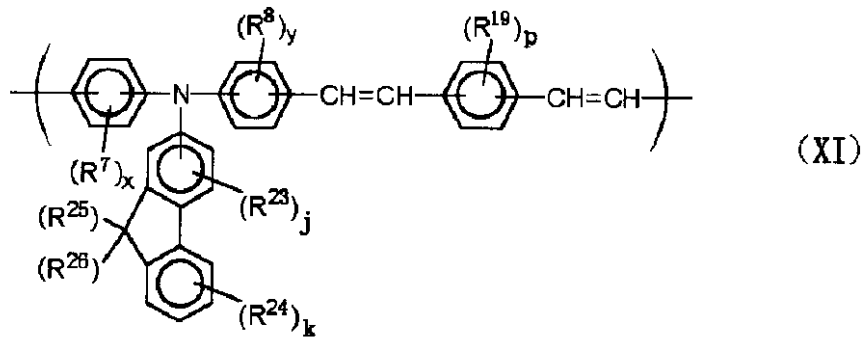
アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基への置換基については前記一般式 (I) と同様である。

## 【0048】

上記一般式 (VIII) に示される繰り返し単位を含む重合体のうち、より好ましい第三の態様は下記一般式 (XI) で示される繰り返し単位を含む重合体である。

## 【0049】

【化 3 6】



10

〔式中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換で、直鎖または分岐鎖のアルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $j$ は0から3の整数を示し、 $k$ 、 $p$ 、 $x$ 、 $y$ はそれぞれ独立に0から4の整数を表し、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。〕

20

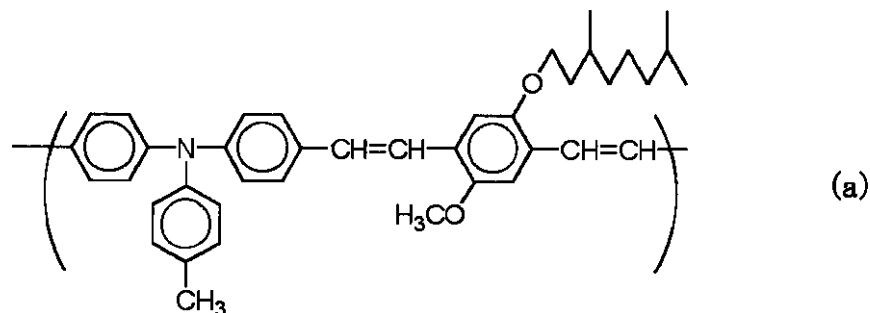
アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基への置換基については前記一般式(Ⅰ)と同様である。

【0050】

以下に、本発明における一般式(Ⅰ)で表される、重合体の繰り返し単位の実例を列挙する。なおこれら具体例は本発明を制限的に提示しているものでも、限定する意図で開示しているものでもない。

【0051】

【化 3 7】

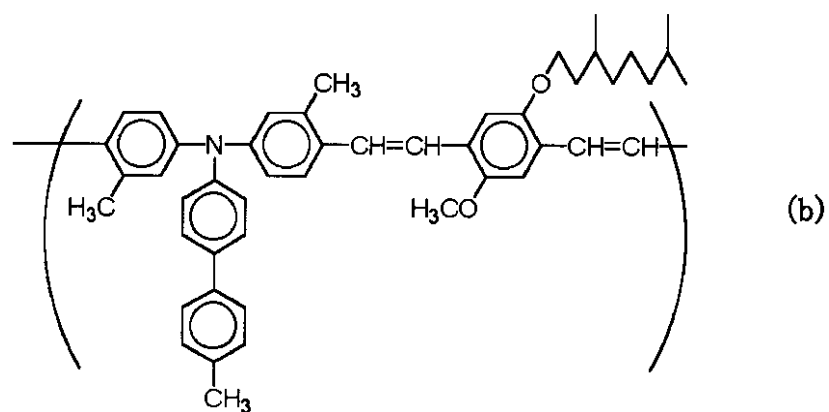


30

40

【0052】

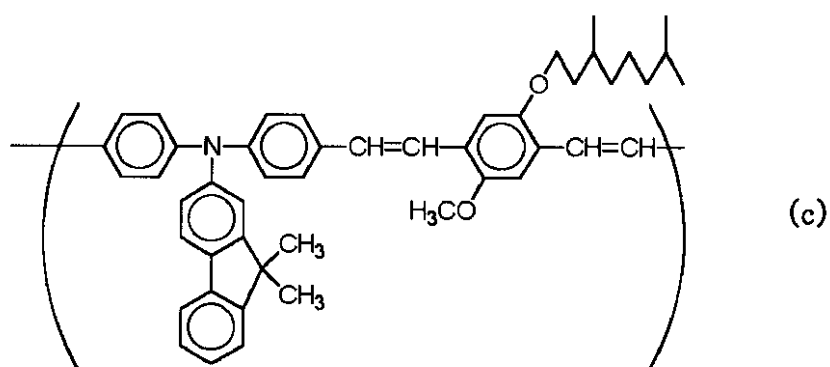
【化 3 8】



10

【 0 0 5 3】

【化 3 9】

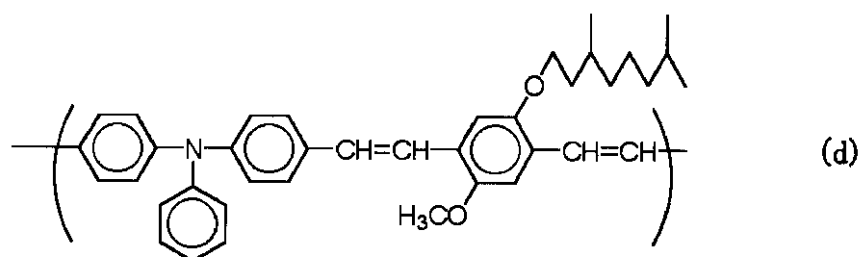


20

30

【 0 0 5 4】

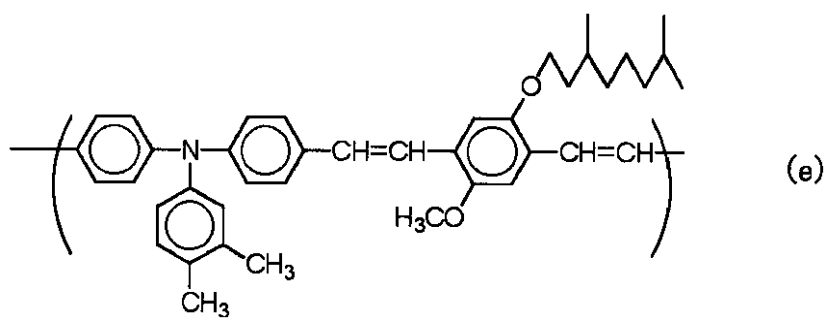
【化 4 0】



40

【 0 0 5 5】

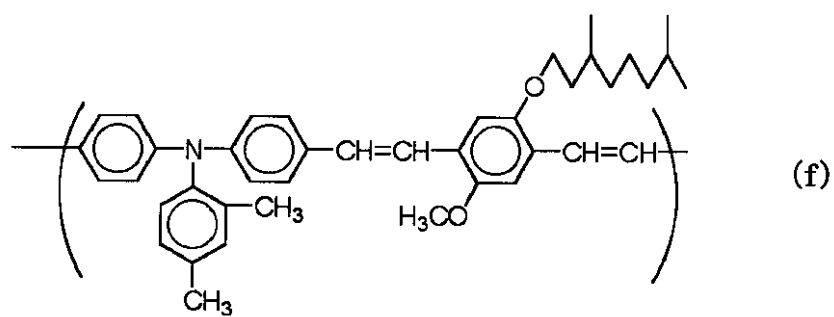
【化 4 1】



10

【 0 0 5 6】

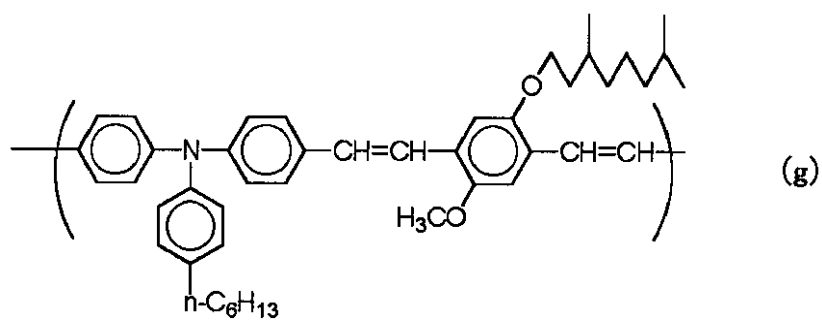
【化 4 2】



20

【 0 0 5 7】

【化 4 3】



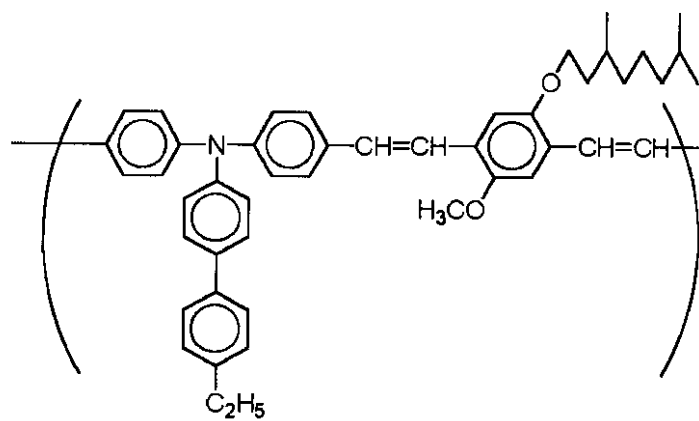
30

40

【 0 0 5 8】



【化 4 4】

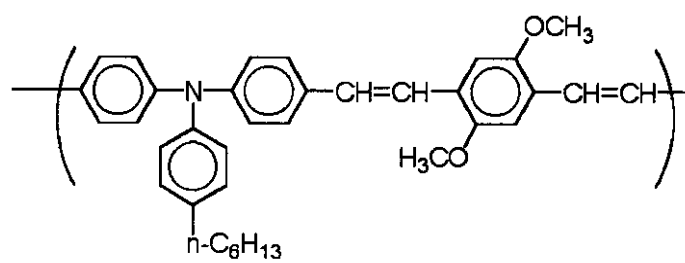


(h)

10

【 0 0 5 9】

【化 4 5】



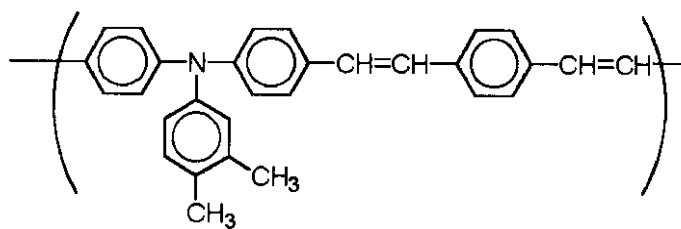
(i)

20

30

【 0 0 6 0】

【化 4 6】

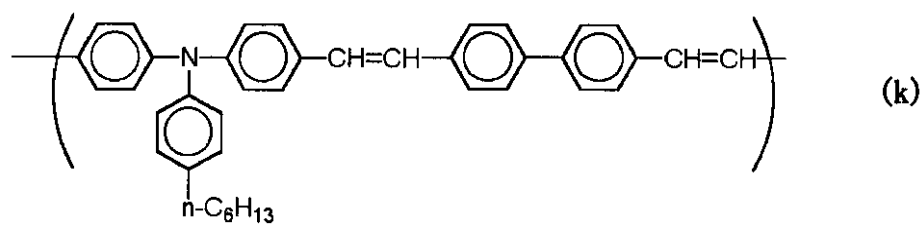


(j)

40

【 0 0 6 1】

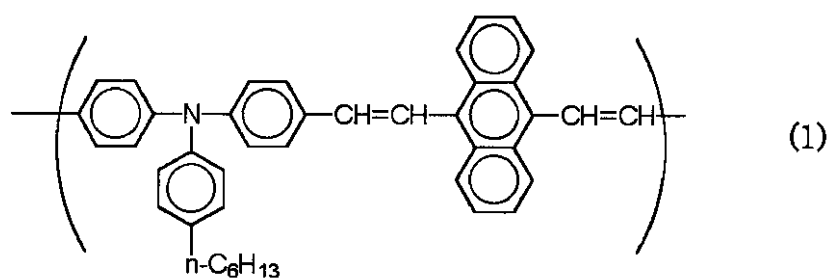
【化 4 7】



10

【 0 0 6 2】

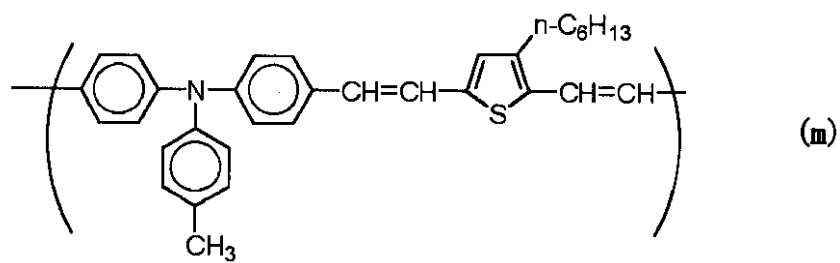
【化 4 8】



20

【 0 0 6 3】

【化 4 9】

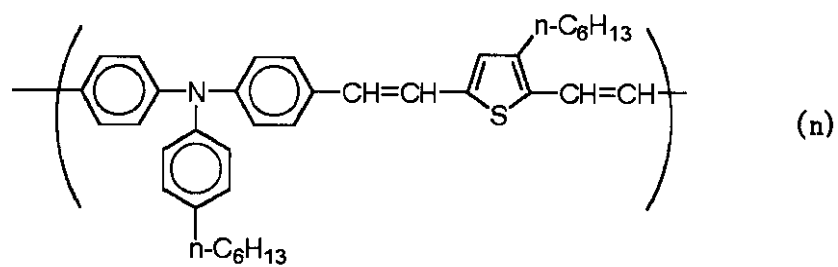


30

40

【 0 0 6 4】

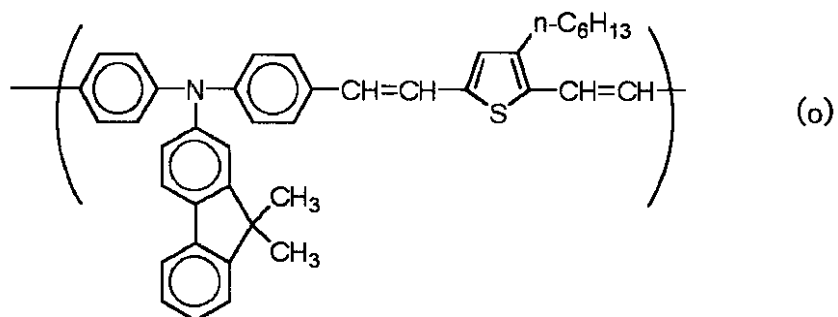
【化 5 0】



10

【 0 0 6 5】

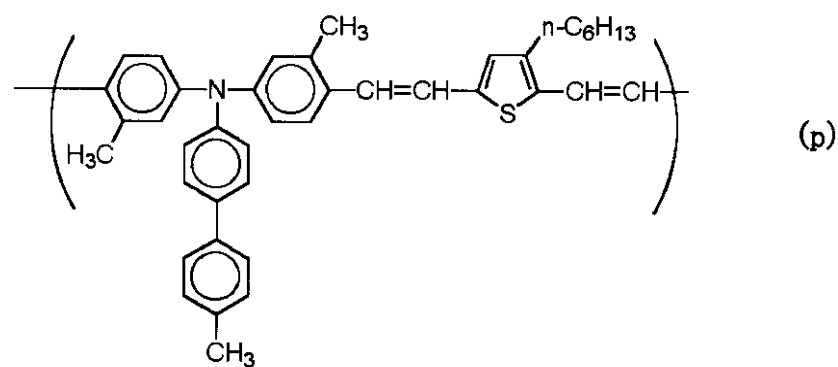
【化 5 1】



20

【 0 0 6 6】

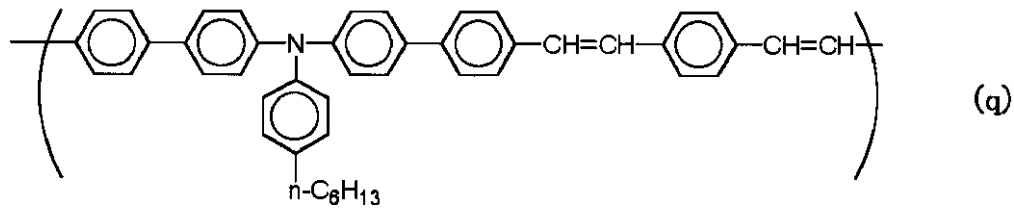
【化 5 2】



40

【 0 0 6 7】

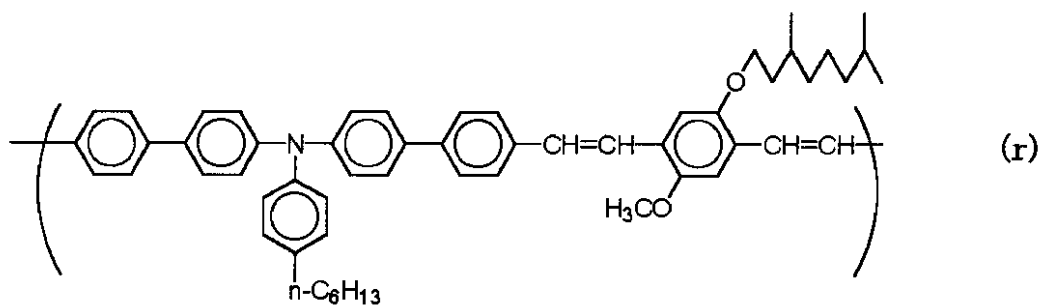
【化 5 3】



10

【 0 0 6 8】

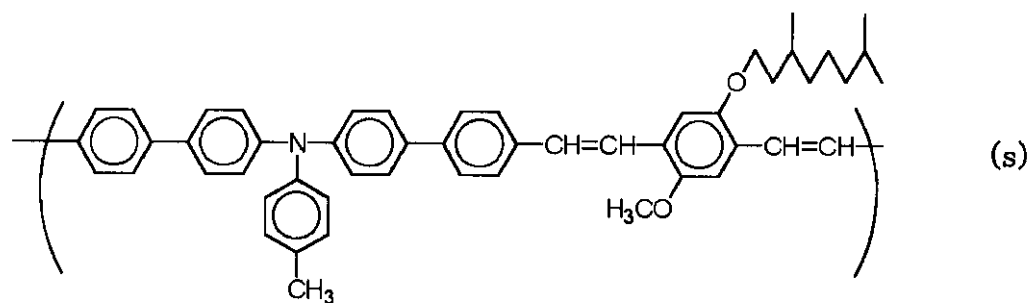
【化 5 4】



20

【 0 0 6 9】

【化 5 5】



40

上記一般式 (I)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IX)、(X)、及び (XI) に示される繰り返し単位を含む重合体の製造方法は、例えばアルデヒドとホスホネートを用いた Wittig-Horner 反応、アルデヒドとホスホニウム塩を用いた Wittig 反応、ビニル置換体とハロゲン化物を用いた Heck 反応、アミンとハロゲン化物を用いた Ullmann 反応などを用いることができ、公知の方法により製造可能である。特に Wittig-Horner 反応および Wittig 反応は反応操作の簡便さから有効である。

【 0 0 7 0】

50

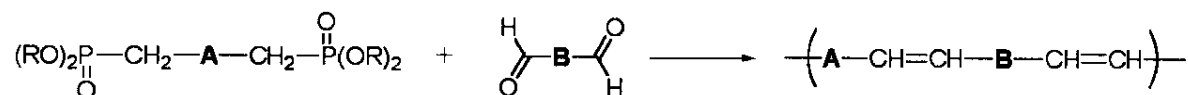
一例として Wittig - Horner 反応を用いた本発明における重合体の製造方法について説明する。

【 0 0 7 1 】

本発明における重合体は、下記の反応式で示されるように、ホスホン酸エステル化合物およびアルデヒド化合物が化学量論的に等しく存在する溶液と、その 2 倍モル量以上の塩基を混合させることにより重合反応が進行し、得ることができる。

【 0 0 7 2 】

【 化 5 6 】



10

本発明のアリールアミン重合体を製造する場合には、例えば、A としてアリールアミン部位、B として  $Ar^4$  の組み合わせのモノマーを用いるか、または A として  $Ar^4$ 、B としてアリールアミン部位の組み合わせのモノマーを用いればよい。

20

【 0 0 7 3 】

上記ジアルデヒド化合物は、公知の種々の反応により合成することが可能である。例として下記 Vilsmeier 反応、

【 0 0 7 4 】

【 化 5 7 】



30

あるいは、アリールリチウム化合物と、DMF、N - ホルミルモルホリン、N - ホルミルピペリジン等をはじめとするホルミル化剤との下記反応、

【 0 0 7 5 】

【 化 5 8 】

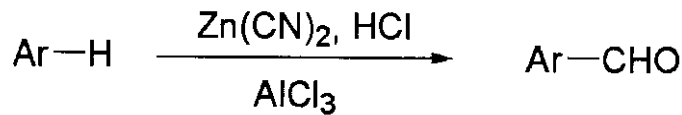


40

あるいは、下記 Gatterman 反応、

【 0 0 7 6 】

【化59】

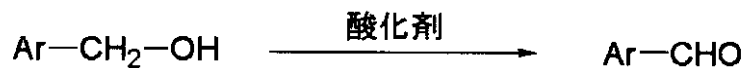


10

あるいは、下記ヒドロキシメチル化合物の各種酸化反応、

【0077】

【化60】



20

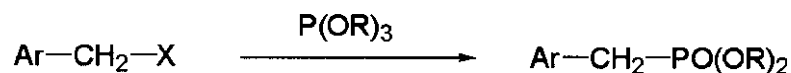
等を一例として挙げることができ、これら反応を用いてジアルデヒド化合物を合成することができる。

【0078】

また、上記ホスホン酸ジエステル化合物についても、公知の種々の反応により合成することが可能であるが、下記Michaelis-Arbuzov反応が特に容易である。

【0079】

【化61】



30

(式中、Xはハロゲンである。)

なお、本発明で用いられる上記重合体の具体的な製造方法は、特願2003-307561号および特願2003-185402号にその詳細が記載されている。

【0080】

40

上記一般式(I)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IX)、(X)及び(XI)に示される繰り返し単位を有する重合体の好ましい分子量はGPCによるポリスチレン換算数平均分子量で1000~1000000であり、より好ましくは2000~500000である。分子量が小さすぎる場合にはクラックの発生等成膜性が悪化し実用性に乏しくなる。また分子量が大きすぎる場合には、一般の有機溶媒への溶解性が悪くなり、溶液の粘度が高くなって塗工が困難になり、やはり実用上問題になる。

【0081】

上記重合体は種々の一般的有機溶媒、例えばジクロロメタン、テトラヒドロフラン、クロロホルム、トルエン、ジクロロベンゼン及びキシレン等に対し良好な溶解性を示す。

50

【 0 0 8 2 】

本発明のデバイスにおける有機半導体層を構成する有機半導体材料は下記一般式（ⅠⅠ）で示される化合物を第二の成分とする。

【 0 0 8 3 】

【化 6 2 】



10

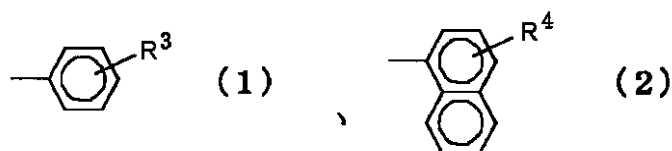
〔式（ⅠⅠ）中、 $n$ は0または1の整数、 $\text{Ar}'$ は置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $\text{R}^1$ は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基あるいは置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $\text{R}^2$ は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基あるいは置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $\text{Ar}'$ と $\text{R}^1$ は共同で環を形成してもよい。

$\text{A}$ は9-アントリル基または置換もしくは無置換のカルbazリル基、下記一般式（1）（2）で示される基を表わす。

20

【 0 0 8 4 】

【化 6 3 】

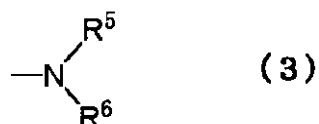


30

式（1）（2）中、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、または下記一般式（3）で示される基を表す。

【 0 0 8 5 】

【化 6 4 】



40

式（3）中、 $\text{R}^5$ および $\text{R}^6$ は置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $\text{R}^5$ および $\text{R}^6$ は同一でも異なってもよく、 $\text{R}^5$ および $\text{R}^6$ は互いに結合して環を形成してもよい。

【 0 0 8 6 】

一般式（ⅠⅠ）の具体例としては、4-ジフェニルアミノスチルベン、4-ジ-p-トリルアミノスチルベン、4'-ジフェニルアミノ-p-フェニルスチルベン、4'-ジ-

50

p - トリルアミノ - - フェニルスチルベン、9 - スチリリアントラセン、3 - スチリル - 9 - エチルカルバゾール、1, 1 - ジフェニル - 4 - ジエチルアミノフェニル - 1, 3 - ブタジエン、5 - [ 4 - (ジ - p - トリルアミノ) ベンジリデン ] - 5 H - ジベンゾ [ a , d ] シクロヘプタン、5 - [ 4 - (ジ - p - トリルアミノ) ベンジリデン ] - 5 H - ジベンゾ [ a , d ] シクロヘプテン等が挙げられるが、これらの列挙は本発明に用いられる化合物を制限的に提示している訳でも、これらに限定する意図で開示している訳でもない。なお、本発明で用いられる一般式 ( I I ) で表される化合物の具体例は、特公平 2 - 2 4 8 6 4 号公報、特公平 3 - 3 9 3 0 6 号公報、特公平 4 - 6 6 0 2 3 号公報にその詳細が記載されている。

#### 【 0 0 8 7 】

10

本発明の有機半導体層を形成する為には、一般式 ( I ) で示される繰り返し単位を有する重合体と、一般式 ( I I ) で示される化合物を適当な溶剤、例えばジクロロメタン、テトラヒドロフラン、クロロホルム、トルエン、ジクロロベンゼン及びキシレン等に溶解あるいは分散して適当な濃度の溶液を作製し、これを用いて湿式成膜法により半導体薄膜を作製することができる。

#### 【 0 0 8 8 】

有機半導体層を形成するための湿式成膜法としては、スピンコート法、ディッピング法、ブレード塗工法、スプレー塗工法、キャスト法、インクジェット法、印刷法等の公知の湿式成膜技術によって作製することができる。これら各種成膜法に対し、上記記載の溶媒種から適切な溶媒が選択される。

20

#### 【 0 0 8 9 】

有機半導体層における一般式 ( I I ) で示される化合物の割合は、一般式 ( I ) で示される繰り返し単位を有する重合体 1 0 0 重量部に対し 0 . 0 1 から 1 0 0 0 0 重量部が好ましく、好適には 1 から 1 0 0 0 重量部が好ましく、さらに好適には 5 から 3 0 0 重量部が好ましい。

#### 【 0 0 9 0 】

本発明に係る有機半導体材料は、固体もしくは溶液の状態では、空気中でも実質的に酸化されることはない。

#### 【 0 0 9 1 】

本発明の有機 T F T において、上記重合体にて形成される有機半導体材層は、図 1 ( A ) ~ ( D ) に示す様にいずれの構造においても有機半導体層はソース電極およびドレイン電極に挟まれるようになっている。有機半導体層の厚みは、均一なフィルム ( 即ち、材質のキャリア輸送特性に悪影響を及ぼすギャップやホールがない薄膜 ) が形成されるような厚みに選択される。有機半導体層の厚みは、約 2 0 0 n m ~ 約 5 n m が好ましく、特に約 1 0 0 n m ~ 約 5 n m が好適である。

30

#### 【 0 0 9 2 】

本発明の有機 T F T は、通常、ガラス、シリコン、プラスチックよりなる基板に形成される。デバイスにフレキシビリティ、軽量、安価等の特性が所望される場合、通常はプラスチック基板が用いられる。また、図 1 ( A ) 、 ( B ) に示すトランジスタ構造の場合には、導電性の基板を用いることにより、ゲート電極を兼ねる事が可能である。

40

#### 【 0 0 9 3 】

また絶縁層はゲート電極及び半導体層の間に配置される。好適な絶縁材は当業者には周知である。例えば、酸化シリコン、窒化シリコン、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸化チタン等の無機系材料や、またはフレキシビリティ、軽量、安価なデバイスが所望される場合にはポリイミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルフェノール、ポリエステル、ポリエチレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリパラキシリレン、ポリアクリロニトリル、シアノエチルプルラン等をはじめとする高分子化合物や、各種絶縁性 L B 膜等の種々の有機系材料が挙げられ、これらの材料を 2 つ以上合わせて用いてもよい。特に材料は限定しないが、導電率が低いものが好ましい。

#### 【 0 0 9 4 】

50



これら絶縁層の作製法としては特に制限はなく、たとえばCVD法、プラズマCVD法、プラズマ重合法、蒸着法、スピンコーティング法、ディッピング法、印刷法、インクジェット法、およびLB法などが挙げられ、いずれも使用可能である。また、シリコンをゲート電極と基板を兼ねて用いる場合にはシリコンの熱酸化により得られる酸化シリコンが好適である。

【0095】

本発明のデバイスは、3つの空間的に分離された電極（ソース、ドレイン、ゲート電極）を有する。ゲート電極は、絶縁層と接触している。各電極は周知の従来技術を用いて基板上に形成される。

【0096】

ソース電極、ドレイン電極、ゲート電極の材質としては、導電性材料であれば特に限定されず、白金、金、銀、ニッケル、クロム、銅、鉄、錫、アンチモン、鉛、タンタル、インジウム、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、およびこれらの合金や、インジウム・錫酸化物等の導電性金属酸化物、あるいはドーピング等で導電率を向上させた無機および有機半導体、たとえばシリコン単結晶、ポリシリコン、アモルファスシリコン、ゲルマニウム、グラファイト、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリチエニレンビニレン、ポリパラフェニレンビニレン等が挙げられる。ソース電極およびドレイン電極は、上記導電性物質の中でも半導体層との接触面においてオーミックに接続されるものが好ましい。

【0097】

以下、前記一般式(I)、(III)~(XI)のいずれかで示される繰り返し単位を含有する重合体と、及び前記一般式(II)で示される化合物を主成分とする有機半導体材料を用いた有機薄膜トランジスタの製造方法、及びそれにより得られる有機薄膜トランジスタに関して、詳細に説明する。

【0098】

本発明の有機薄膜トランジスタの有機半導体膜は湿式法にて成膜される。

【0099】

具体的には、前記一般式(I)、(III)~(XI)のいずれかで示される繰り返し単位を有する重合体と、前記一般式(II)で示される化合物を主成分とする有機半導体材料の溶液を塗布した後、溶媒を乾燥させることによって形成させることができる。

【0100】

上記有機半導体層は、表面エネルギーが25mN/m以上40mN/m以下の値を持つゲート絶縁膜(層)上に積層することが好ましく、ゲート絶縁膜の表面エネルギーが上記範囲の場合が、有機半導体層のスピンコーティングによる成膜性、閾値電圧特性等の点で好ましい。

【0101】

ここで上記表面エネルギーは、ジスマンプロット法により求められるものである。該ジスマンプロット法とはジスマン氏が行なった溶液と固体表面との接触角から表面エネルギーを求める方法である。

【0102】

即ち、表面張力の異なる各種溶液を用い、それぞれ固体表面での接触角を測定する。表面張力を横軸に、接触角の角度の余弦( $\cos$ )を縦軸にプロットすると、直線関係が得られる。直線を外挿し、 $\cos = 1$ (交点)を与える横軸(表面張力値)をその固体の臨界表面張力(または限界表面張力)と呼び、固体表面が液体に対して濡れやすいか否か(濡れ性)を定量化するときに使われる。

【0103】

本発明では、この臨界表面張力を単に固体表面の表面エネルギーという。

【0104】

湿式法はスピンコーティング、孔版印刷、オフセット印刷、インクジェット印刷法などの周知の印刷法にて成膜して良い。

10

20

30

40

50

## 【0105】

スピンコーティングは回転による遠心力を用い、基板に塗膜を得る方法である。

## 【0106】

これには以下の問題点がある。

## 【0107】

i) 回転により、回転体（基板）と空気界面での相対的な位置変化にともなう、いわゆる風の影響により、溶媒の急激な乾燥が生じ、均一な塗布成膜が出来ない。

従って、カップスピン法にて成膜するのが好ましい。

## 【0108】

ii) カップスピン法は、次の工程（１）、（２）により行なう方法である。（１）カップ（容器）の底面に、基板を固定し、コーティング溶液を配置させる。（２）その後、容器を密閉し（蓋をする）、容器ごと回転し、成膜する。

10

## 【0109】

iii) このカップスピンの利点は、密閉空間内では、回転体と空気の相対的な位置変化が生じず、風の影響を受けない。また、溶媒蒸気で密閉空間が飽和され、急激な乾燥を防げる。

## 【0110】

本発明の有機半導体材料のスピンコート法による成膜には、特にこのカップスピン法が好ましい。

## 【0111】

20

有機半導体膜の表面粗さとトランジスタ性能には関係があり、平坦な均一膜ほど移動度（トランジスタ材料物性）が向上する。

## 【0112】

各種、成膜条件により、表面粗さと移動度を調べたところ、P V 値で1 nm以下の平坦な膜が好適であった。

## 【0113】

表面粗さの測定法（定義）は、次の工程（１）、（２）により行なう方法である。（１）操作型プローブ顕微鏡（AFM）を用い、走査領域0.5 μm×0.5 μmの範囲で、表面形状を測定。（２）ベースライン補正後、走査領域の最大高さ、最小低さの差をP V 値（peak to valley：山谷差）とし、この値で膜の平坦さを定量化する。

30

## 【0114】

また塗膜の乾燥による成膜では、用いる有機溶媒により、膜の平坦さが影響されることを見出した。

## 【0115】

有機溶媒として重要な性質は、下記のものなどが挙げられる。

## 【0116】

- ・溶質との溶解性
- ・表面張力
- ・粘度
- ・蒸気圧（沸点）

40

各種、有機溶媒を用い、成膜後の平坦性を測定したところ、テトラヒドロフラン（THF）がもっとも平坦な膜を与えることを見出した。

## 【0117】

さらに、溶媒の乾燥過程を考慮すると、1成分溶媒より、多成分溶媒にすることで、溶媒の蒸発状態を制御することが出来、本発明ではTHFを主成分とし、他の溶媒を第2の成分として添加することによって良好な結果を得ることができる。

## 【0118】

さらに塗膜はポストバーク処理することで、膜内に残存する溶媒が無くなる。残存溶媒は半導体性能に影響を与える。

## 【0119】

50

そして、残存溶媒の積極的な除去として、加熱乾燥法がある。

【0120】

本発明の有機半導体材料は加熱温度と移動度の関係から、処理温度を余り高くすることは好ましくなく、これら材料では、150 以下の処理温度で乾燥させることが望ましい。

【0121】

トランジスタの性能評価について図2、3を用いて説明する。

【0122】

このグラフは、後述の重合体Aと化合物aの混合試料を有機半導体層とする有機TFTに関するものである。

10

【0123】

有機半導体の電界効果移動度は、以下の式を用いて算出する。

【0124】

$$I_{ds} = \mu C_{in} W (V_g - V_{th})^2 / 2L$$

(ただし、 $C_{in}$ はゲート絶縁膜の単位面積あたりのキャパシタンス、 $W$ はチャネル幅、 $L$ はチャネル長、 $V_g$ はゲート電圧、 $I_{ds}$ はソース・ドレイン電流、 $\mu$ は移動度、 $V_{th}$ はチャネルが形成し始めるゲートの閾値電圧である。)

具体的には、ソース・ドレイン間に-20Vを印加して、ゲート電圧を10から-20V挿引した時の、ソース・ドレイン電流を測定する。

【0125】

20

上記条件で測定されたソース・ドレイン電流の平方根をゲート電圧に対しプロットして直線近似を行う。近似曲線においてソース・ドレイン電流の平方根が0Aになるゲート電圧値を $V_{th}$ と定義する(図3)。

【実施例】

【0126】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

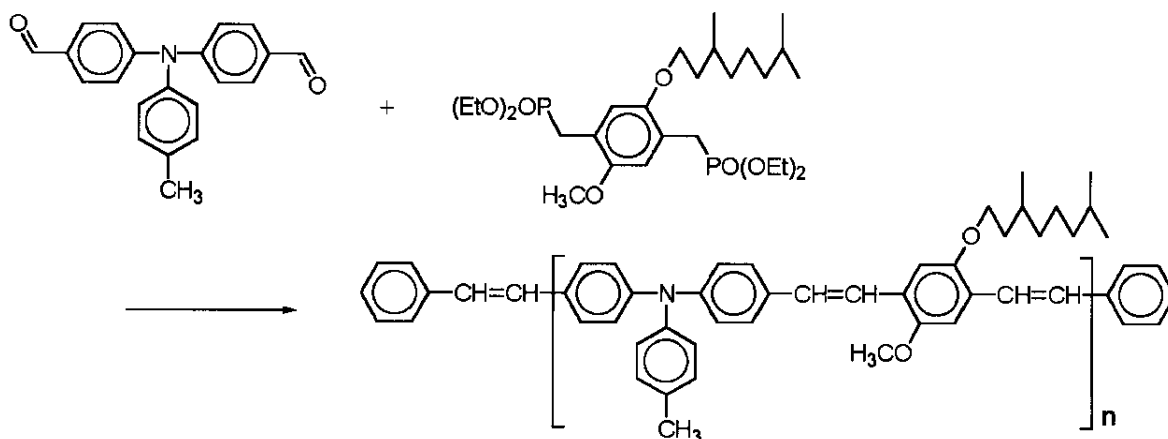
【0127】

合成例1(重合体1の合成)

【0128】

【化65】

30



40

100ml 四つ口フラスコに、上記のジアルデヒド0.852g(2.70mmol)及びジホスホネート1.525g(2.70mmol)を入れ、窒素置換してテトラヒドロフラン75mlを加えた。この溶液にカリウムt-ブトキシドの1.0mol dm<sup>-3</sup>

50

テトラヒドロフラン溶液 6.75 ml (6.75 mmol) を滴下し室温で 2 時間撹拌した後、ベンジルホスホン酸ジエチル及びベンズアルデヒドを順次加え、さらに 2 時間撹拌した。酢酸およそ 1 ml を加えて反応を終了し、溶液を水洗した。溶媒を減圧留去した後テトラヒドロフラン及びメタノールを用いて再沈澱による精製を行ない、重合体 1 を 1.07 g 得た。収率 73%。

【0129】

元素分析値 (計算値) ; C : 84.25% (84.02%) , H : 8.20% (7.93%) , N : 2.33% (2.45%) 。

【0130】

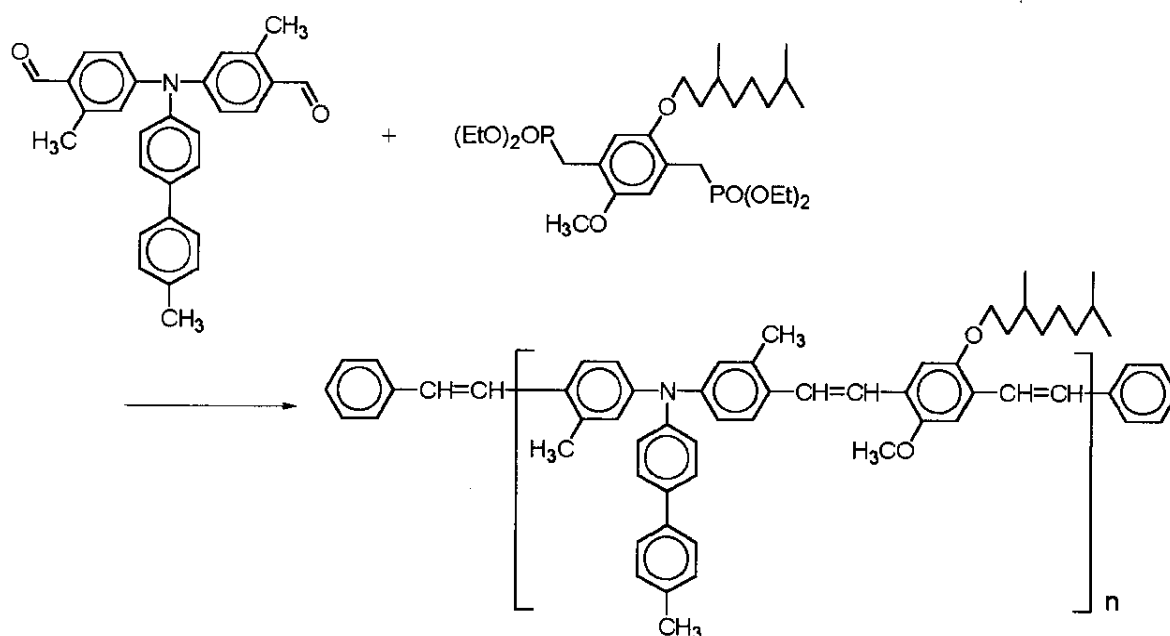
示差走査熱量測定から求めたガラス転移温度は 117 であった。GPC により測定したポリスチレン換算の数平均分子量は 8500、重量平均分子量は 20000 であった。

【0131】

合成例 2 (重合体 2 の合成)

【0132】

【化 66】



合成例 1 と同様の操作を行ない、上記ジアルデヒド 419.5 mg (1.00 mmol) 及びジホスホネート 564.5 mg (1.00 mmol) から重合体 2 を 518.3 mg 得た。収率 62%。

【0133】

元素分析値 (計算値) ; C : 85.18% (85.55%) , H : 8.03% (7.63%) , N : 2.10% (2.08%) 。

【0134】

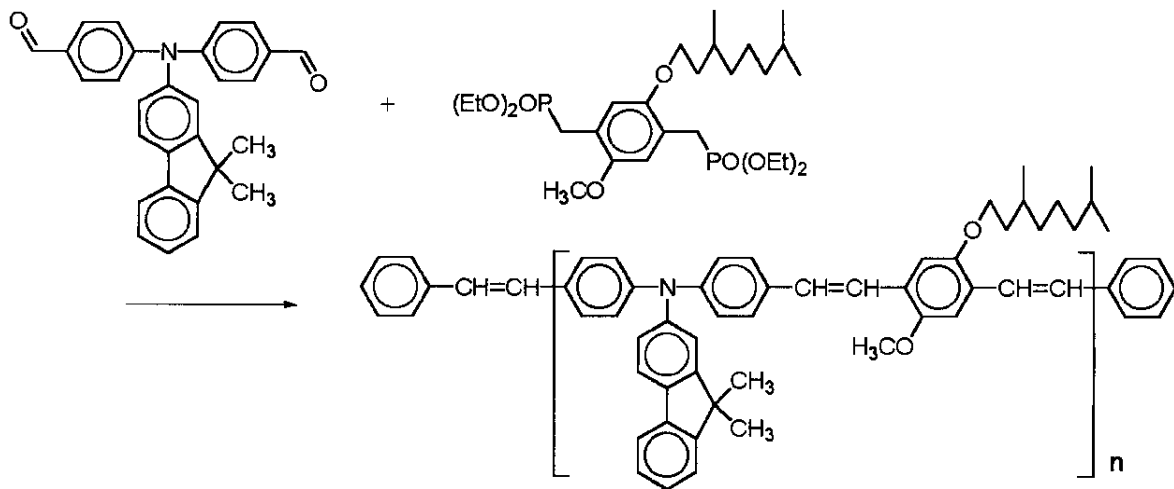
示差走査熱量測定から求めたガラス転移温度は 133 であった。GPC により測定したポリスチレン換算の数平均分子量は 39200、重量平均分子量は 116000 であった。

【0135】

合成例 3 (重合体 3 の合成)

【0136】

## 【化 6 7】



合成例 1 と同様の操作を行ない、上記ジアルデヒド 1.00 g (2.40 mmol) 及びジホスホネート 1.35 g (2.40 mmol) から重合体 3 を 1.32 g 得た。収率 82%。

## 【0137】

元素分析値 (計算値) ; C : 85.33% (85.55%), H : 7.86% (7.63%), N : 2.30% (2.08%)。

## 【0138】

示差走査熱量測定から求めたガラス転移温度は 152 であった。GPC により測定したポリスチレン換算の数平均分子量は 44400、重量平均分子量は 118000 であった。

## 【0139】

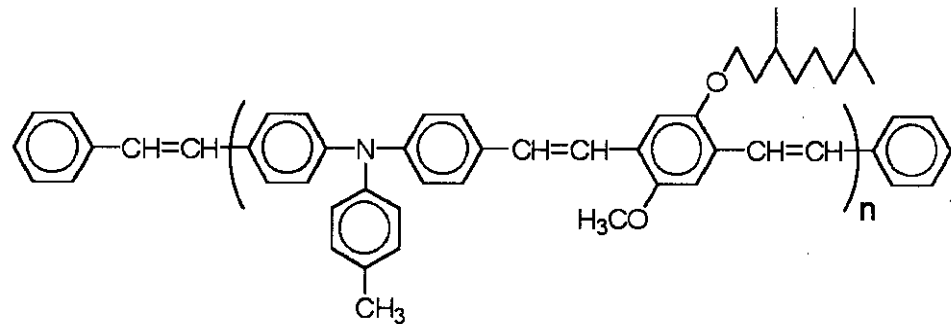
## 実施例 1

下記重合体 A (重量平均分子量 109100、数平均分子量 27100) 90 重量部および、下記化合物 a 10 重量部からなる混合物の 10 wt% のテトラヒドロフラン溶液を調製した。この溶液を A1 電極が蒸着された PET 基板上にブレード塗工し、120 で 30 分乾燥して膜厚およそ 10 μm の薄膜を作製した。さらにこの半導体フィルム上に金を蒸着してサンドイッチセルを作製した。このセルを用いてタイムオブフライト法により有機半導体材料のキャリア移動度を測定した。結果を図 4 に示す。

## 【0140】

【化 6 8】

重合体 A

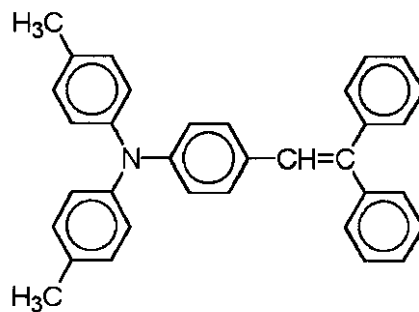


10

【 0 1 4 1】

【化 6 9】

化合物 a



20

30

実施例 2

重合体 A 80 重量部、および化合物 a 20 重量部からなる混合物を用いた以外は実施例 1 と同様の方法によりキャリア移動度を測定した。結果を図 4 に示す。

【 0 1 4 2】

実施例 3

重合体 A 70 重量部、および化合物 a 30 重量部からなる混合物を用いた以外は実施例 1 と同様の方法によりキャリア移動度を測定した。結果を図 4 に示す。

【 0 1 4 3】

実施例 4

重合体 A 60 重量部、および化合物 a 40 重量部からなる混合物を用いた以外は実施例 1 と同様の方法によりキャリア移動度を測定した。結果を図 4 に示す。

【 0 1 4 4】

実施例 5

重合体 A 50 重量部、および化合物 a 50 重量部からなる混合物を用いた以外は実施例 1 と同様の方法によりキャリア移動度を測定した。結果を図 4 に示す。

【 0 1 4 5】

比較例 1

重合体 A のみの 10 wt % のテトラヒドロフラン溶液を用いた以外は実施例 1 と同様の方法によりキャリア移動度を測定した。結果を図 4 に示す。

50

## 【 0 1 4 6 】

図 4 から明らかなように、重合体 A と化合物 a の混合試料（実施例 1 ～ 5 ）は、何れも重合体 A のみ（比較例 1 ）の試料と比較して、何れの電界強度においても高速なキャリア移動度を示した。また化合物 a のみの試料では、重合体 A よりも低い値であり、本発明における両材料の混合により好特性が得られることが示された。

## 【 0 1 4 7 】

## 実施例 6

重合体 A および化合物 a の混合材料を用いて図 1（A）に示される構造の薄膜デバイスを作製した。p - ドープされてゲートとして作用するシリコン基板表面を熱酸化して SiO<sub>2</sub> の絶縁層を 50 nm 形成した後、酸化膜を片面だけ除去し、除去した面に Al を蒸着してゲート電極とした。次に該 SiO<sub>2</sub> の絶縁層上にチャネル長 40 μm、チャネル幅 10 mm となるようにソース電極およびドレイン電極の Au / Cr 膜を蒸着した。引き続き、重合体 A および化合物 a の混合材料（重合体 A を 60 重量部、化合物 a を 40 重量部）の 1.0 wt % のトルエン溶液をスピンコートして乾燥することにより膜厚約 20 nm 有機半導体層を作製した。

## 【 0 1 4 8 】

このようにして作製した有機 TFT のトランジスタ特性を図 5 に示す。図 5 から明らかなように、作製したデバイスは良好なトランジスタ特性を示した。

## 【 0 1 4 9 】

また、下記の式を用いて有機半導体の電界効果移動度を算出した。

## 【 0 1 5 0 】

$$I_{ds} = \mu C_{in} W (V_g - V_{th})^2 / 2L$$

（ただし、 $C_{in}$  はゲート絶縁膜の単位面積あたりのキャパシタンス、 $W$  はチャネル幅、 $L$  はチャネル長、 $V_g$  はゲート電圧、 $I_{ds}$  はソースドレイン電流、 $\mu$  は移動度、 $V_{th}$  はチャネルが形成し始めるゲートのしきい値電圧である。）

作製した TFT の移動度は  $3.01 \times 10^{-3}$  (cm<sup>2</sup> / Vsec) の高移動度であった。

## 【 0 1 5 1 】

またオンオフ比 ( $V_g = -20$  V で  $V_{ds} = -20$  V の場合に観測された  $I_{ds}$  と  $V_g = 0$  V で  $V_{ds} = -20$  V の場合に観測された  $I_{ds}$  の比) は  $2.6 \times 10^4$  であり、優れた値であった。以上のように、作製した有機 TFT は優れた特性を示した。

## 【 0 1 5 2 】

また環境性評価、即ちこの素子の（1）作製直後の電気特性評価、及び、（2）1 週間大気中に放置後の電気特性評価を行った。（1）における値と、（2）における値の比（2）/（1）を取り、この値を変動比として評価した。その結果、オン電流の変化率は 1.00、また、オンオフ比の変化率は 1.00 であり耐環境性に優れていた。

## 【 0 1 5 3 】

## 実施例 7

重合体 A および化合物 a の混合材料を用いて図 1（B）に示される構造の薄膜デバイスを作製した。p - ドープされてゲートとして作用するシリコン基板表面を熱酸化して SiO<sub>2</sub> の絶縁層を 50 nm 形成した後、酸化膜を片面だけ除去し、除去した面に Al を蒸着してゲート電極とした。次に該 SiO<sub>2</sub> の絶縁層上に、重合体 A および化合物 a の混合材料（重合体 A を 60 重量部、化合物 a を 40 重量部）の 1.0 wt % のトルエン溶液をスピンコートして乾燥することにより膜厚約 20 nm の有機半導体層を作製した。乾燥した後、有機半導体層上にチャネル長 40 μm、チャネル幅 10 mm のソース・ドレイン電極の Au を蒸着した。

## 【 0 1 5 4 】

このようにして作製した有機 TFT のトランジスタ特性を測定したところ、実施例 6 とほぼ同じ結果であり、作製した有機 TFT はキャリア移動度、オンオフ比、耐環境性に優れた特性を示した。

## 【0155】

## 比較例2

有機半導体層として重合体Aのみを用いた以外は実施例6と同様の方法により、図1(A)に示される構造の薄膜デバイスを作製した。作製した有機TFETのトランジスタ特性を図6に示す。作製した有機TFETにおける移動度は $1.20 \times 10^{-4} \text{ (cm}^2/\text{Vs)}$ であった。またオンオフ比は $1.5 \times 10^3$ であり、実施例6、7には劣る性能であった。

## 【0156】

## 比較例3

有機半導体層としてポリ-3-ヘキシルチオフェンを用いた以外は実施例7と同様の方法により、図1(B)に示される構造の薄膜デバイスを作製した。作製した有機TFETにおける移動度は $7.76 \times 10^{-5} \text{ (cm}^2/\text{Vs)}$ であった。また、オフ電流( $V_g = 0 \text{ V}$ の場合の $I_{ds}$ )が大きい為に、オンオフ比は10程度であった。この素子の耐環境性評価を実施例6と同様に実施した。その結果オン電流の変化率は0.80、またオンオフ比の変化率は0.62であり、移動度、オンオフ比、耐環境性ともに本発明に劣る結果であった。

## 【0157】

## 実施例8

重合体Aおよび化合物aの混合材料を用いて図1(B)に示される構造の薄膜デバイスを作製した。p-ドーピングされてゲートとして作用するシリコン基板表面を熱酸化して $\text{SiO}_2$ の絶縁層を50nm形成した後、酸化膜を片面だけ除去し、除去した面にAlを蒸着してゲート電極とした。次に該 $\text{SiO}_2$ の絶縁層上に、重合体Aおよび化合物aの混合材料(重合体Aを60重量部、化合物aを40重量部)の1.0wt%のTHF/pキシレン(80/20)混合溶液にて塗布液を調整し、スピンコートして乾燥することにより膜厚30nmの有機半導体層を作製した。乾燥した後、有機半導体層上にチャネル長40μm、チャネル幅10mmのソース・ドレイン電極のAuを蒸着した。

## 【0158】

また、下記の式を用いて有機半導体の電界効果移動度を算出した。

## 【0159】

$$I_{ds} = \mu C_{in} W (V_g - V_{th})^2 / 2L$$

(ただし、 $C_{in}$ 、 $W$ 、 $L$ 、 $V_g$ 、 $I_{ds}$ 、 $\mu$ 、 $V_{th}$ は実施例6において定義したものと同一である。)

作製したTFETはデプレッションモードで動作し、移動度は $1.04 \times 10^{-3} \text{ (cm}^2/\text{Vs)}$ の高移動度であった。

## 【0160】

また環境性評価、即ちこの素子の(1)作製直後の電気特性評価、及び、(2)1週間大気中に放置後の電気特性評価を行った。(1)における値と、(2)における値の比(2)/(1)を取り、この値を変動比として評価した。その結果、オン電流の変化率は1.00、また、オンオフ比の変化率は1.00であり耐環境性に優れていた。

## 【0161】

## 実施例9

重合体Aおよび化合物aの混合材料を用いて図1(A)に示される構造の薄膜デバイスを作製した。p-ドーピングされてゲートとして作用するシリコン基板表面を熱酸化して $\text{SiO}_2$ の絶縁層を50nm形成した後、酸化膜を片面だけ除去し、除去した面にAlを蒸着してゲート電極とした。次に該 $\text{SiO}_2$ の絶縁層上にチャネル長40μm、チャネル幅10mmとなるようにソース電極およびドレイン電極のAu/Cr膜を蒸着した。引き続き、重合体Aおよび化合物aの混合材料(重合体Aを60重量部、化合物aを40重量部)の1.0wt%のTHF/pキシレン(80/20)混合溶液にて塗布液を調整し、スピンコートして乾燥することにより膜厚30nm有機半導体層を作製した。

## 【0162】



このようにして作製した有機 T F T のトランジスタ特性を測定したところ、実施例 8 とほぼ同じ結果であり、作製した有機 T F T はキャリア移動度、オンオフ比、耐環境性に優れた特性を示した。

【 0 1 6 3 】

比較例 4

有機半導体層として重合体 A のみを用いた以外は実施例 8 と同様の方法により、有機 T F T を作製した。作製した有機 T F T における移動度は  $2.70 \times 10^{-5} \text{ (cm}^2/\text{Vs)}$  であり、実施例 8、9 には劣る性能であった。

【 0 1 6 4 】

有機半導体層としてポリ - 3 - ヘキシルチオフェンを用いた以外は実施例 9 と同様の方法により、図 1 ( A ) に示される構造の薄膜デバイスを作製した。作製した有機 T F T における移動度は  $7.76 \times 10^{-5} \text{ (cm}^2/\text{Vs)}$  であった。また、オフ電流 ( $V_g = 0 \text{ V}$  の場合の  $I_{ds}$ ) が大きい為に、オンオフ比は 10 程度であった。この素子の耐環境性評価を実施例 6 と同様に実施した。その結果オン電流の変化率は 0.80、またオンオフ比の変化率は 0.62 であり、移動度、オンオフ比、耐環境性ともに本発明のものに比較して劣る結果であった。

【 0 1 6 5 】

実施例 10

ゲート絶縁膜を H M D S 処理し、重合体 A および化合物 a の混合材料を用いて実施例 8 記載の方法で T F T を作製した。ただし、有機半導体溶液はトルエン 80 %、パラキシレン 20 % 使用した。

【 0 1 6 6 】

このようにして作製した有機 T F T はエンハンスメントモードで動作した。これはトランジスタ駆動上、大変好適になる ( 結果は図 2 )。移動度は  $3.01 \times 10^{-3} \text{ (cm}^2/\text{Vs)}$  であった。

【 0 1 6 7 】

H M D S 処理時間、その後の熱処理温度を変化させ、さらにオクタドデシルトリクロロシランなどの表面改質剤を用いて、表面エネルギーの適正範囲を検討した。

【 0 1 6 8 】

表面エネルギーはジスマンプロットから求め、標準試験溶液として、水、グリセリン、ホルムアミド、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールを用いて評価した。表面エネルギーが  $25 \text{ mN/m}$  より低い場合、スピンコーティングによる成膜が出来ず ( 塗布液がはじかれる )、 $40 \text{ mN/m}$  を超える場合では、閾値電圧は正 ( デプレッションモード ) で好ましくなく、良好な結果を与える表面エネルギーは  $25 \text{ mN/m}$  以上、 $40 \text{ mN/m}$  以下の範囲であった。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 1 6 9 】

【 図 1 】 本発明における有機トランジスタの 4 種類の構成例の模式図である。

【 図 2 】 トランジスタの性能評価を説明するためのグラフである。

【 図 3 】 図 2 に示すトランジスタの特性を別の表示方法で示したグラフである。

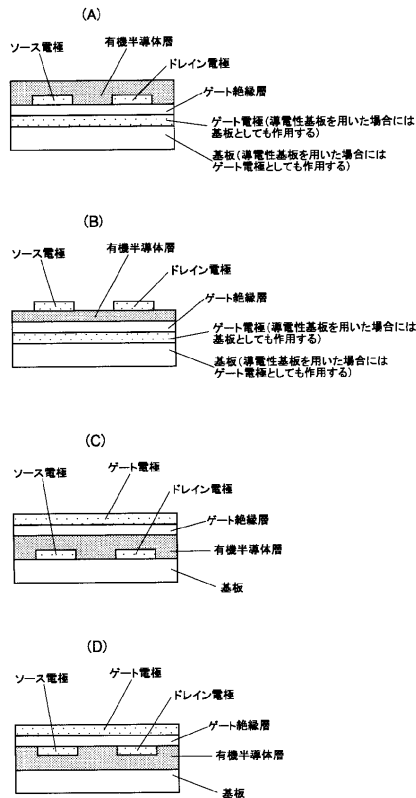
【 図 4 】 実施例 1 ~ 5 および比較例 1 で測定されたキャリア移動度を示すグラフである。

【 図 5 】 実施例 6 で作製された有機薄膜トランジスタのトランジスタ特性を示すグラフである。

【 図 6 】 比較例 2 で作製された有機薄膜トランジスタのトランジスタ特性を示すグラフである。

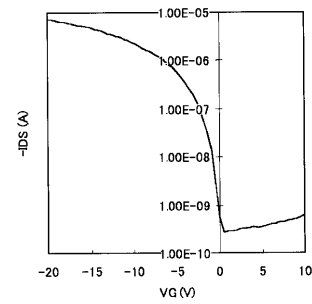
【図 1】

本発明における有機トランジスタの4種類の構成例の模式図



【図 2】

トランジスタの性能評価を説明するためのグラフ



$V_{DS} = -20V$  における T F T 特性  
(グラフ中、 $V_G = -20V$  での  $I_{DS}$  値がオン電流になる。)

【図 3】

図2に示すトランジスタの特性を別の表示方法で示したグラフ

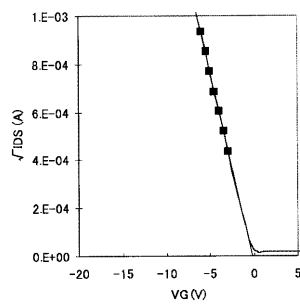
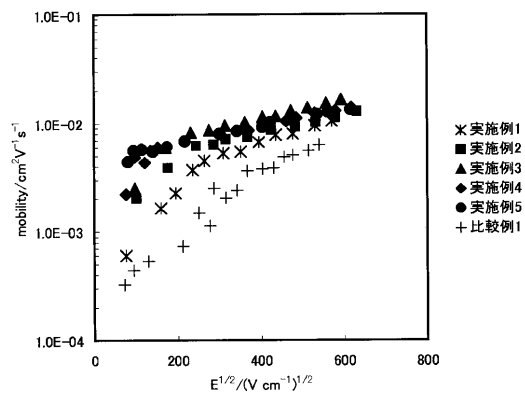


図3の縦軸を平方根に変換しプロットしたもの。  
(直線近似をして、x 軸交点を閾値電圧 ( $V_{th}$ ) と定義する。)

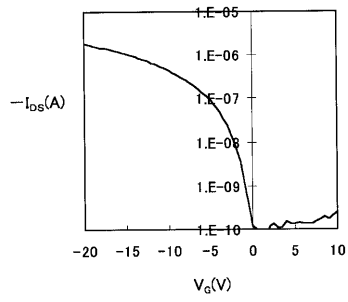
【図 4】

実施例1～5および比較例1で  
測定されたキャリア移動度を示すグラフ



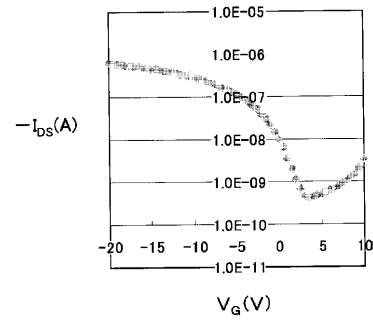
【図 5】

実施例6で作製された  
有機薄膜トランジスタのトランジスタ特性を示すグラフ



【図 6】

比較例2で作製された  
有機薄膜トランジスタのトランジスタ特性を示すグラフ



---

 フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
       H 0 1 L 51/05 (2006.01) H 0 1 L 29/78 6 1 7 T  
                                   H 0 1 L 29/28

(72)発明者 岡田 崇  
           東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内  
 (72)発明者 佐々木 正臣  
           東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内  
 (72)発明者 鳥居 昌史  
           東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内  
 (72)発明者 中山 義宣  
           東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内  
 (72)発明者 河村 慎一  
           東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

審査官 阪野 誠司

(56)参考文献 特表 2 0 0 2 - 5 1 5 0 7 8 ( J P , A )  
               特開平 1 0 - 3 1 0 6 3 5 ( J P , A )  
               特公平 0 4 - 0 6 6 0 2 3 ( J P , B 2 )  
               特開 2 0 0 3 - 3 0 1 1 1 6 ( J P , A )  
               国際公開第 0 3 / 0 8 0 7 3 2 ( W O , A 1 )  
               特開 2 0 0 3 - 1 1 0 1 1 0 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
       C 0 8 L 6 5 / 0 0