

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 6 月 16 日(16.06.2011)

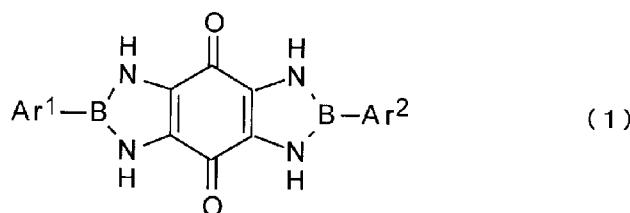
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/071017 A1

- (51) 国際特許分類:
C07F 5/02 (2006.01) H01L 51/30 (2006.01)
H01L 29/786 (2006.01) H01L 51/40 (2006.01)
H01L 51/05 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/071828
- (22) 国際出願日: 2010 年 12 月 6 日(06.12.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-278733 2009 年 12 月 8 日(08.12.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人東京工業大学(Tokyo Institute of Technology) [JP/JP]; 〒1528550 東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 番 1 号 Tokyo (JP). 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山下 敬郎 (YAMASHITA, Yoshiro) [JP/JP]; 〒2268502 神奈川県横浜市緑区長津田町 4 2 5 9 国立大学法人東京工業大学内 Kanagawa (JP). 藤田 智博 (FUJITA, Tomohiro) [JP/JP]; 〒2268502 神奈川県横浜市緑区長津田町 4 2 5 9 国立大学法人東京工業大学内 Kanagawa (JP). 杉岡 尚(SUGIOKA, Takashi) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 2 0 4 5 番地の 1 株式会社クラレ内 Okayama (JP).
- (74) 代理人: 小宮 良雄, 外(KOMIYA, Yoshio et al.); 〒1020082 東京都千代田区一番町 2 2 番地 1 一番町セントラルビルディング 3 F Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: DIAZABOROLE COMPOUND AND FIELD-EFFECT TRANSISTOR CONTAINING SAID COMPOUND

(54) 発明の名称: ジアザボロール化合物、およびそれを含有した電界効果トランジスタ



(57) Abstract: Provided is an n-type organic field-effect transistor that exhibits high electron mobility and a high current on/off ratio, wherein an organic semiconductor layer can be easily manufactured, by coating or printing, from a diazaborole compound that is useful in an organic semiconductor material and an organic semiconductor material containing said diazaborole compound. Said diazaborole compound is represented by chemical formula (1) (in which Ar¹ and Ar², which may be the same or different, represent aryl groups that may have substituents). The provided n-type organic field-effect transistor has an organic semiconductor layer, which forms a current path between a source electrode and a drain electrode, and a gate electrode, which controls the current in said current path, on top of a substrate and separated by an insulator film. The organic semiconductor layer contains the provided diazaborole compound.

(57) 要約: 有機半導体材料に有用であるジアザボロール化合物、およびそれを含有している有機半導体材料から塗布法や印刷法により簡便に有機半導体層を製膜でき、高い電子移動度と電流オン/オフ比とを示す n 型有機電界効果トランジスタを提供する。ジアザボロール化合物は、下記化学式 (1) (式中、Ar¹ および Ar² は、同一または異なり、置換基を有していてもよいアリール基である) で表されるものである。n 型有機電界効果トランジスタは、基板上で、ソース電極およびドレイン電極の間の電流路を形成している有機半導体層と、前記電流路の電流を制御しているゲート電極とが、絶縁体層で隔離されており、前記有機半導体層に、このジアザボロール化合物を含有しているものである。

明 細 書

発明の名称：

ジアザボロール化合物、およびそれを含有した電界効果トランジスタ

技術分野

[0001] 本発明は、有機半導体材料に有用であるジアザボロール化合物、およびその化合物を電子移動層とする n 型有機電界効果トランジスタに関する。

背景技術

[0002] 電界効果トランジスタは、一種類のキャリアを用いるユニポーラトランジスタの一つであり、重要なスイッチング素子や増幅素子として広く利用されているものである。その構造は、ソース電極およびドレイン電極の間の電流路を形成している半導体層と、ゲート電圧を印加して電流の流れを制御するゲート電極からその半導体層を隔離している絶縁体層とで構成されている。

[0003] この電界効果トランジスタの特性は、半導体の移動度およびオン／オフ値が重要であり、用いられる半導体、なかでも半導体材料の特性により決まる。

[0004] 従来から、アモルファスシリコンやポリシリコンなどの無機材料が半導体材料として汎用的に用いられてきた。このようなシリコンに代表される無機半導体では、高温処理されるため、電界効果トランジスタの基板としてプラスチック基板やプラスチックフィルムを用いることが困難となる。また、真空における素子作製工程を経るため、高価な製造設備を必要とし、コスト高となる。

[0005] 近年では、無機半導体に換え、有機半導体を使用した有機電界効果トランジスタが注目されており、基本的な光電子工学の観点から有機半導体材料の研究が進められている。この有機電界効果トランジスタは、有機半導体を使用することで、軽量化、フレキシブル化、大面積化が可能になるとともに、製造工程が簡易なものとなる。また、溶媒に可溶な高溶解性の有機化合物を用いることで、塗布法やインクジェット等の印刷法を用いて有機半導体を製

膜し、有機電界効果トランジスタを製造することが可能となる。

[0006] 有機半導体材料は、正の電荷を有する正孔が電流を伝える役割を担う半導体である p 型有機半導体として多数開発されてきている。既に本発明者は、3 配位型ホウ素原子を含有する複素環化合物を有機半導体材料とし、有機電子デバイスを作成している（非特許文献 1）。これらの化合物を有機半導体とした有機電界効果トランジスタは、p 型特性を示し、実用レベルの優れた正孔移動度を有する。

[0007] 一方、負の電荷を有する自由電子が電流を伝える役割を担う半導体である n 型有機半導体としては、バリエーションが少ない現状である。例えば特許文献 1 に、1 つ以上のフッ素原子を有する置換基を少なくとも 1 つ有するグラフェン誘導体である n 型の有機半導体材料が開示されている。電子求引基であるフッ素原子を有する官能基を導入することで、グラフェン骨格の特性を有した n 型半導体の材料として利用することができる。その他、n 型特性を示す半導体材料として、フタロシアニン誘導体やフラーレン誘導体も用いられている。

[0008] しかし、これらの n 型特性を示す材料は、溶解性が低いこと、合成が難しいこと、電子移動度が不十分であることなどの問題があり、実用性に乏しい。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献 1：特開 2007-19086 号公報

非特許文献

[0010] 非特許文献 1：山下 敬郎（Yoshiro Yamashita）ら、ケミストリー レターズ（Chemistry Letters）、2008 年、第 37 巻、第 11 号、p. 1122

発明の概要

発明が解決しようとする課題

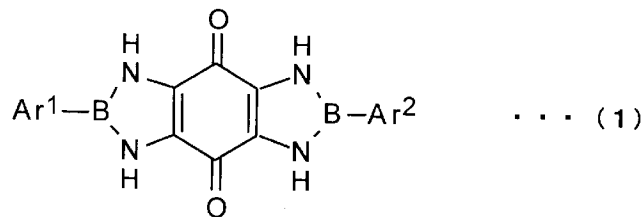
[0011] 本発明は前記の課題を解決するためになされたもので、有機半導体材料に

有用であるジアザボロール化合物、およびそれを含有している有機半導体材料から塗布法や印刷法により簡便に有機半導体層を製膜でき、高い電子移動度とオン／オフ値とを示す n 型有機電界効果トランジスタ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

[0012] 前記の目的を達成するためになされた、請求の範囲の請求項 1 に記載されたジアザボロール化合物は、下記化学式 (1)

[化1]

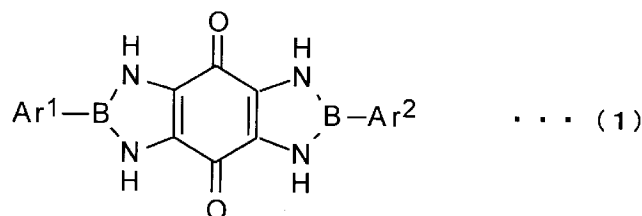


(式中、 Ar^1 および Ar^2 は、同一または異なり、置換基を有していてもよいアリール基である) で表されることを特徴とする。

[0013] 請求項 2 に記載のジアザボロール化合物は、請求項 1 に記載されたものであって、前記置換基が、直鎖、分岐または環状アルキル基の水素原子のうち 80～100%がフッ素原子で置換された炭素数 1～20 のパーフルオロアルキル基であることを特徴とする。

[0014] 請求項 3 に記載の有機半導体材料は、下記化学式 (1)

[化2]



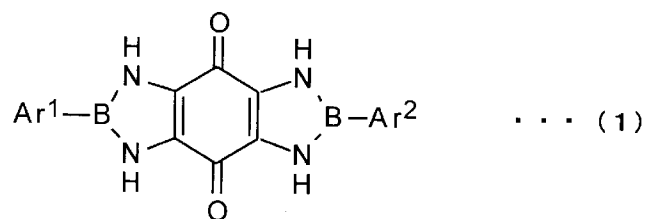
(式中、 Ar^1 および Ar^2 は、同一または異なり、置換基を有していてもよいアリール基である) で表されるジアザボロール化合物を含有していることを特徴とする。

[0015] 請求項 4 に記載の有機半導体材料は、請求項 3 に記載されたものであって

、前記置換基が、直鎖、分岐または環状アルキル基の水素原子のうち80～100%がフッ素原子で置換された炭素数1～20のパーフルオロアルキル基であることを特徴とする。

[0016] 請求項5に記載のn型有機電界効果トランジスタは、基板上で、ソース電極およびドレイン電極の間の電流路を形成している有機半導体層と、前記電流路の電流を制御しているゲート電極とが、絶縁体層で隔離されており、前記有機半導体層に、下記化学式(1)

[化3]



(式中、 Ar^1 および Ar^2 は、同一または異なり、置換基を有していてもよいアリール基である)で表されるジアザボロール化合物を含有していることを特徴とする。

発明の効果

[0017] 本発明のジアザボロール化合物は、そのジアザボロール骨格に電子求引性の置換基となるキノン骨格を有しており、有機半導体材料として有用である。

[0018] この有機半導体材料は、従来用いられてきた π 共役系にみられるような縮環化合物と異なり、ジアザボロール化合物が高い溶解性を有するため、蒸着法だけでなく塗布法やインクジェット等の印刷法により簡便に製膜することができる。

[0019] この有機半導体材料で製造したn型有機電界効果トランジスタは、高い電子移動度を示し、キャリア障壁を解消することができ、さらに高いオン/オフ値を有することができる。

[0020] またこのn型有機電界効果トランジスタは、ジアザボロール化合物の高い発光量子効率による発光性を有することができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明を適用するジアザボロール化合物を有機半導体層に含有しているトップコンタクト型のn型電界効果トランジスタの一実施例の模式断面図である。

[図2]本発明を適用するジアザボロール化合物を有機半導体層に含有しているボトムコンタクト型のn型電界効果トランジスタの別な実施例の模式断面図である。

[図3]本発明を適用するジアザボロール化合物を有機半導体層に含有しているn型電界効果トランジスタの別な実施例の模式断面図である。

符号の説明

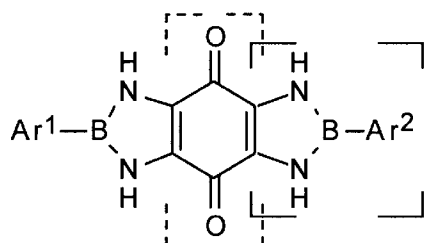
[0022] 1は有機半導体層、2はソース電極、3はドレイン電極、5は絶縁性支持基板、6はゲート電極、7は絶縁体層、10、20、30は有機電界効果トランジスタ、Lはチャネル長である。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明を実施するための形態を詳細に説明するが、本発明の範囲はこれらの形態に限定されるものではない。

[0024] 本発明のジアザボロール化合物は、下記構造式、

[化4]



で表わされ、実線鉤括弧内のドナー部であるジアザボロール骨格と、破線鉤括弧内のアクセプター部であるキノン骨格とからなるドナー・アクセプター型分子である。

[0025] 前記化学式(1)において、Ar¹、Ar²で表わされるアリール基としては、例えば、チエニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、チアゾ

リル基、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、フルオレニル基、カルバゾリル基、イミダゾリル基、ピリジル基、キノリル基、ベンズオキサゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基、カルバゾリル基、アゼピニル基などが挙げられ、さらには前記のアリール基の任意の一つまたは複数の基からなる多量体も挙げられる。それらの中でも、フェニル基、ナフチル基、チエニル基およびそれらの基からなる2～20量体がより好ましい。

[0026] これらは置換基を有していてもよく、かかる置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基等の直鎖や分岐鎖のアルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプタニル基、シクロオクタニル基、シクロノナニル基、シクロデカニル基、シクロウンデカニル基、シクロドデカニル基等のシクロアルキル基；トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基などの、上記した直鎖、分岐または環状アルキル基の水素原子のうち80～100%がフッ素原子で置換された炭素数1～20のパーフルオロアルキル基；フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等のアリール基；ピリジル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラジニル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、ピラゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾイミダゾリル基等の複素芳香環基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基等のアルコキシ基；メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基等のアルキルチオ基；フェ

ニルチオ基、ナフチルチオ基等のアリールチオ基；*tert*-ブチルジメチルシリルオキシ基、*tert*-ブチルジフェニルシリルオキシ基等の三置換シリルオキシ基；アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ブタノイルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基などのアシロキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基などのアルコキシカルボニル基；メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基等のアルキルスルフィニル基；フェニルスルフィニル基等のアリールスルフィニル基；メチルスルフォニルオキシ基、エチルスルフォニルオキシ基、フェニルスルフォニルオキシ基、メトキシスルフォニル基、エトキシスルフォニル基、フェニルオキシスルフォニル基等のスルホン酸エステル基；ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、メチルフェニルアミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基などの1級または2級のアミノ基；アセチル基、ベンゾイル基、ベンゼンスルホニル基、*tert*-ブトキシカルボニル基などで置換された、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、フェニル基などのアルキル基またはアリール基などで置換されていてもよいアミノ基；シアノ基；ニトロ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；などが挙げられる。前記の置換基の中では、パーフルオロアルキル基またはアルキル基が好ましい。前記置換基として例示したアルキル基やアルコキシ基等は、炭素数1～30であり、直鎖状であってもよく、分岐状または環状であってもよい。

[0027] $A r^1$ および $A r^2$ は、前記の置換基を別々に有することができるが、反応操作の簡便性の観点から、同じ置換基を有することが好ましい。

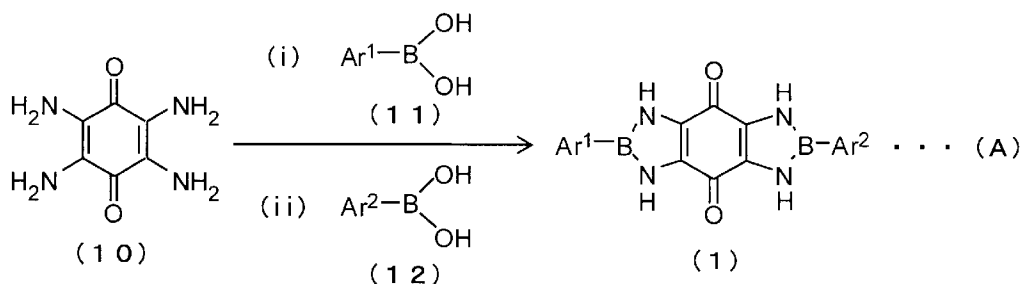
[0028] ジアザボロール化合物は、そのジアザボロール骨格中のホウ素の有する空のP軌道を、隣接する窒素の非共有電子対によりそれぞれ補っており、ホウ素が平面3配位型となるため、優れた平面性を示すものである。また、ジアザボロール化合物は、紫外可視吸収スペクトルにおいて、250～380 nmの波長領域にピークを示し、可視領域に吸収を持たない特性を有する。

[0029] このジアザボロール化合物は、その合成反応が容易であり、簡便に得られるものである。

[0030] ジアザボロール化合物の製造方法を以下に示す。

[0031] 前記化学式（１）で表わされるジアザボロール化合物は、下記化学反応式（Ａ）、

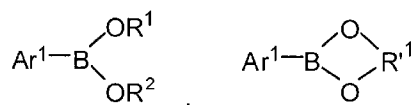
[化5]



で示されるように、2, 3, 5, 6-テトラアミノベンゾキノン（１０）と、芳香族ボロン酸化合物（１１）および（１２）とを、縮合反応させることにより好適に合成される。

[0032] 前記化学反応式（Ａ）で示される芳香族ボロン酸化合物（１１）は、下記構造式、

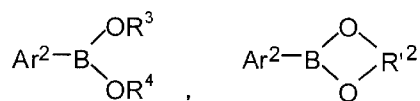
[化6]



で示されるように、 R^1 および R^2 がアルキル基であり、 R^1 が２価のアルキレン鎖である化合物であってもよい。

[0033] 同様に、芳香族ボロン酸化合物（１２）は、下記構造式、

[化7]



で示されるように、 R^3 および R^4 がアルキル基であり、 R^3 が２価のアルキレン鎖である化合物であってもよい。

[0034] 芳香族ボロン酸化合物（１１）および（１２）は、同一であってもよく、

異なってもよい。芳香族ボロン酸化合物として、具体的に、フェニルボロン酸、メチルフェニルボロン酸、エチルフェニルボロン酸、プロピルフェニルボロン酸、メトキシフェニルボロン酸、エトキシフェニルボロン酸、イソプロピルオキシフェニルボロン酸、ブロモフェニルボロン酸、クロロフェニルボロン酸、ヨードフェニルボロン酸、フルオロフェニルボロン酸、ジフルオロボロン酸、トリフルオロボロン酸、ペンタフェニルボロン酸、ニトロフェニルボロン酸、シアノフェニルボロン酸、ヒドロキシフェニルボロン酸、4-ビフェニルボロン酸、4-トリフルオロメチルフェニルボロン酸、4'-トリフルオロメチル-4-ビフェニルボロン酸、ナフチルボロン酸、ピレンボロン酸、ピリジンボロン酸、キノリンボロン酸、インドールボロン酸、チオフェンボロン酸、フランボロン酸、ベンゾフランボロン酸、ベンゾ[b]チオフェンボロン酸などが挙げられる。

[0035] 前記化学反応式(A)で示される合成方法は、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下、および溶媒の存在下において、2, 3, 5, 6-テトラアミノベンゾキノン(10)と、芳香族ボロン酸化合物(11)および(12)とを反応させると好ましい。

[0036] 前記化学反応式(A)において、用いられる溶媒としては、原料である2, 3, 5, 6-テトラアミノベンゾキノン(10)と芳香族ボロン酸化合物(11)および(12)とが反応速度に支障をきたさない程度に溶解する溶媒であることが好ましい。

[0037] かかる溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレンなどの芳香族炭化水素；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、シクロオクタンなどの脂環式炭化水素；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、アニソール、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサンなどのエーテル；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素類；ジメチルスルホキ

シド、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性極性溶媒；およびこれらの混合溶媒などが挙げられる。これらの中でも、トルエンに代表される芳香族炭化水素またはテトラヒドロフランに代表されるエーテルが好適に用いられる。

- [0038] かかる溶媒の使用量は、2, 3, 5, 6-テトラアミノベンゾキノン（10）1質量部に対して、1～500質量部であることが好ましく、3～100質量部であることがより好ましい。
- [0039] 反応温度は、0℃～200℃の範囲であるのが好ましく、反応速度の観点から50℃～200℃の範囲であるのがより好ましい。
- [0040] 反応時間は、2, 3, 5, 6-テトラアミノベンゾキノン（10）と芳香族ボロン酸化合物（11）および（12）との使用量比ならびに反応温度によっても異なるが、0.5～100時間の範囲であるのが好ましい。
- [0041] このようにして得られたジアザボロール化合物（1）は、有機化合物の単離・精製において通常行われる方法により単離・精製することができる。例えば、反応混合液に目的物が固体として析出している場合は、そのままろ過することができる。また、目的物が析出していない場合は、反応混合液をそのまま濃縮して固体を析出させ、ろ過により目的物を得ることができる。このようにして得られた目的物を、必要に応じて昇華、再結晶、蒸留、シリカゲルカラムクロマトグラフィーなどで精製することで、純度の高いジアザボロール化合物（1）を得ることができる。
- [0042] これらのジアザボロール化合物は、高い電子移動およびオン／オフ値を有するn型特性の有機半導体材料として用いることができる。
- [0043] さらに、本発明のジアザボロール化合物を含有している有機半導体材料を有機半導体層に用いることで、n型有機電界効果トランジスタを製造することができる。
- [0044] n型有機電界効果トランジスタは、基板上で、電圧が印加されるゲート電極層と、絶縁体層と、有機半導体層と、電流路となるソースドレイン電極層とが、積層されているものである。それらの各層の積層配置の違いにより

、ボトムゲート・トップコンタクト型、ボトムゲート・ボトムコンタクト型、トップゲート・ボトムコンタクト型、およびトップゲート・トップコンタクト型がある。

[0045] n型有機電界効果トランジスタの好ましい一実施例について、図1を参照しながら、詳細に説明する。

[0046] n型有機電界効果トランジスタ10は、図1に示す通り、絶縁性支持基板5上に、ゲート電極6、絶縁体層7、ジアザボロール化合物を含有している有機半導体層1、およびソース電極2とドレイン電極3とからなるソースドレイン電極層2-3が、順次積層されて、ボトムゲート・トップコンタクト型を形成している。ゲート電極6は、電流路に流れる電流を制御しており、絶縁体層7によって有機半導体層1およびソースドレイン電極層2-3から隔離されている。ソースドレイン電極層2-3は、有機半導体層1に蒸着されており、ソース電極2およびドレイン電極3の間の電流路となるチャネル領域を形成している。

[0047] n型有機電界効果トランジスタ10は、ゲート電極6に電圧を印加すると電界が生じ、ソースドレイン電極層2-3において、ソース電極2とドレイン電極3との間で電流路となるチャネル領域を形成する。そのソースドレイン電極層2-3と有機半導体層1とにおいて、ソース電極2から有機半導体層1へ電子の供給が行われ、また有機半導体層1からドレイン電極3へ電子の排出が行われ、電流が流れる。有機半導体層1と絶縁体層7のキャリア密度を変化させ、ソース電極2およびドレイン電極3の間に流れる電流量を変化させることで、トランジスタ動作が行われる。

[0048] 有機半導体層1は、本発明のジアザボロール化合物、またはそれを含有している有機半導体材料を用いて製膜し、形成されているものである。有機半導体層1は、一方の電極からもう一方の電極へ、キャリアである電子を移動させるための電子移動層である。

[0049] 有機半導体層1の膜厚は、1nm~10μm程度であると好ましく、10~500nm程度であるとより好ましい。

- [0050] 絶縁性支持基板 5 となる原材料として、具体的に、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ガラス、石英、シリコン、セラミックス、プラスチック等が挙げられる。
- [0051] 絶縁性支持基板 5 の厚みは、0.05～2mm 程度であると好ましく、0.1～1mm 程度であるとより好ましい。
- [0052] 絶縁体層 7 は、室温における電気伝導度が、 1.0 MV/cm の電界強度下においてリーク電流が 10^{-2} A/cm^2 以下のものであると好ましい。また、その比誘電率は、通常で 4.0 程度であり、高い値を示すものであると好ましい。
- [0053] 絶縁体層 7 となる原材料として、具体的に、酸化シリコン、窒化シリコン、アモルファスシリコン、酸化アルミニウム、酸化タンタル等が挙げられる。また、ポリスチレン、ポリビニルフェノール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリスルホン、（メタ）アクリル樹脂、エポキシ樹脂、シアノ基を有する炭化水素樹脂およびフェノール樹脂、ポリイミド樹脂およびポリパラキシリレン樹脂からなる群から選択される 1 種または 2 種以上の樹脂を主成分とする樹脂または樹脂組成物から形成してもよい。
- [0054] 絶縁体層 7 の膜厚は、好ましくは $50 \text{ nm} \sim 2 \mu\text{m}$ 程度であり、更に好ましくは $100 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ 程度である。
- [0055] ゲート電極 6、ソース電極 2 およびドレイン電極 3 となる原材料は、特に制限されず導電性を示すものであればよい。具体的に、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、パラジウム、テルル、レニウム、イリジウム、アルミニウム、ルテニウム、ゲルマニウム、モリブデン、タングステン、酸化スズ・アンチモン、酸化インジウム・スズ（ITO）、フッ素ドープ酸化亜鉛、亜鉛、シリコン、炭素、グラファイト、クラッシーカーボン、銀ペーストおよびカーボンペースト、リチウム、ベリリウム、ナトリウム、マグネシウム、カリウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、マンガン、ジルコニウム、ガリウム、ニオブ、ナトリ

ウム－カリウム合金、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム混合物、リチウム／アルミニウム混合物、アモルファスシリコン等が挙げられる。また、ドーピング等で導電率を向上させた、公知の導電性ポリマー、例えば、導電性ポリアニリン、導電性ポリピロール、で導電性ポリチオフェン、ポリエチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸の錯体等も好適に用いられる。

[0056] ゲート電極 6、ソース電極 2、ドレイン電極 3 の膜厚は、 $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ であると好ましく、 $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ であるとより好ましい。

[0057] また、ソース電極 2 およびドレイン電極 3 の間の距離であるチャンネル長 L は、通常では $100 \mu\text{m}$ 以下であり、 $50 \mu\text{m}$ 以下であると好ましい。一方、チャンネル幅 W は、通常では $2000 \mu\text{m}$ 以下であり、 $500 \mu\text{m}$ 以下であると好ましい。 L/W は、通常では 0.1 以下であり、 0.05 以下であると好ましい。

[0058] n 型有機電界効果トランジスタ 10 を形成する方法は、特に制限なく、従来公知の方法を用いることができる。

[0059] 有機半導体層 1 は、ジアザボロール化合物を溶媒に溶解して溶液とし、キャスト法、ディップ法、スピコート法等により塗布する方法や、真空蒸着法等により製膜することができる。

[0060] 絶縁体層 7 は、例えば、スピコートやブレードコート等の塗布法、蒸着法、スパッタ法、スクリーン印刷やインクジェットや静電荷像現像方法等の印刷法等により形成することができる。また、絶縁体の前駆物質としてモノマーを塗布した後、光を照射して硬化させることにより絶縁体を形成する光硬化樹脂を用いてもよい。

[0061] ゲート電極 6、ソース電極 2 およびドレイン電極 3 は、例えば、真空蒸着法、スパッタ法、塗布法、印刷法、ゾルゲル法等により形成することができる。更に、それらのパターニング法としては、フォトリソグラフィ法、インクジェット印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷、凸版印刷等の印刷法

、マイクロコンタクトプリンティング法等のソフトリソグラフィーの手法およびこれらの手法を複数組み合わせた手法等が挙げられる。また、レーザーや電子線等のエネルギー線を照射して材料を除去する方法等によっても形成することができる。

[0062] 次に、別の n 型有機電界効果トランジスタ 20 の一実施例を図 2 に示す。

[0063] n 型有機電界効果トランジスタ 20 は、絶縁体性基板 5 上に、ゲート電極 6、絶縁体層 7、ソース電極 2 とドレイン電極 3 とであるソースドレイン電極層 2-3、および有機半導体層 1 が、順次積層されて形成されているボトムゲート・ボトムコンタクト型である。ソースドレイン電極層 2-3 および有機半導体層 1 の配置の違いによるチャネル領域の相違点以外は、図 1 に示すものと同様である。

[0064] さらに別の n 型有機電界効果トランジスタ 30 の一実施例を図 3 に示す。

[0065] n 型有機電界効果トランジスタ 30 は、絶縁体性基板 5 上に、ソースドレイン電極層 2-3、有機半導体層 1、絶縁体層 7、およびゲート電極 6 が順次形成されているトップゲート・ボトムコンタクト型である。

[0066] なお、 n 型有機電界効果トランジスタの構造は、特に限定されず、図 1 および図 2 に示されるように有機半導体層 1 が露出している場合、その有機半導体層 1 の上に保護膜を形成しているものであってもよい。この保護膜は、有機半導体層 1 への外気の影響を最小限にすることができる。保護膜の原材料として、例えば、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン、ポリイミド、ポリビニルアルコール等のポリマーや酸化珪素、窒化珪素、酸化アルミニウム等の無機酸化物や窒化物等が挙げられる。保護膜は、塗布法や真空蒸着法等で形成することができる。

実施例

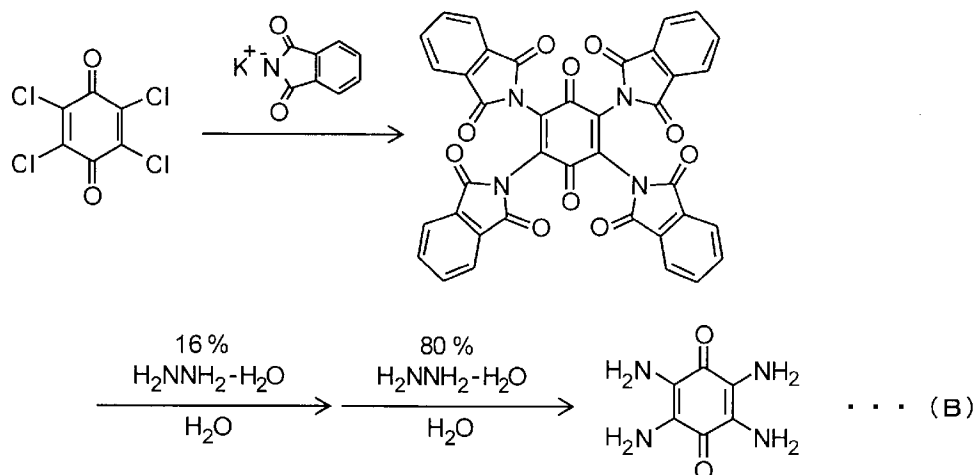
[0067] 以下、本発明の実施例を詳細に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0068] (合成例 1)

本発明のジアザボロール化合物の原料となる 2, 3, 5, 6-テトラアミ

ノベンゾキノンの合成例を下記化学反応式（B）に示す。

[0069] [化8]



[0070] 500mlのナス型フラスコにクロラニル（12.5g, 50mmol）、フタル酸イミドカリウム（40.0g, 216mmol）および脱水アセトニトリル（400ml）を加え、還流条件下、5時間加熱撹拌させた。反応液をろ過して固体をろ別し、この固体を水洗して反応中間体を得た。

次に300mlのナス型フラスコに16%のヒドラジン水溶液（200ml）と先の反応中間体を入れ、室温下で1時間撹拌させた。ろ過して得られた固体を水洗後、80%のヒドラジン水溶液（200ml）と混合し、70～80℃で1時間加熱撹拌した。反応液を熱時ろ過し、水、ジエチルエーテルで洗浄した後、減圧下乾燥することにより紫色固体である2,3,5,6-テトラアミノベンゾキノンを4.96g（収率：59%）得た。

[0071] 得られた2,3,5,6-テトラアミノベンゾキノンの赤外吸収分析（IR）の測定結果を以下に示す。

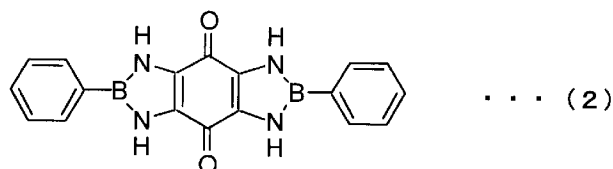
IR（KBr、 cm^{-1} ）：549, 740, 826, 892, 975, 1144, 1367, 1415, 1556, 1593, 1668, 2919, 3164, 3315, 3372.

[0072] （実施例1）

300mlのナス型フラスコにフェニルボロン酸（1.2g, 10mmol）、2,3,5,6-テトラアミノベンゾキノ（504.5mg, 3mmol）

mol)、トルエン(150ml)を加え、還流条件下、48時間加熱攪拌した。反応液を熱時ろ過し、得られた固体を減圧乾燥後、昇華精製することにより、下記化学式(2)で示される化合物を194mg(収率:19%)得た。

[0073] [化9]



[0074] 得られた化合物の質量分析、元素分析およびIR測定の結果を以下に示す。

質量分析(EI) 340 [M⁺].

元素分析(C₁₈H₁₄B₂N₄O₂):

計算値(%) C: 63.60、H: 4.15、B: 6.36、N: 16.48、O: 9.41;

実測値(%) C: 61.38、H: 4.16、N: 15.86

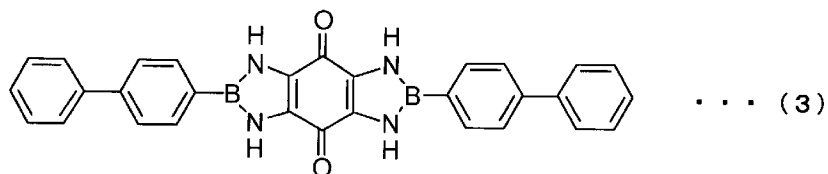
IR(KBr, cm⁻¹): 569, 633, 691, 746, 992, 1004, 1017, 1148, 1247, 1344, 1402, 1439, 1505, 1565, 1621, 3341, 3464.

[0075] (実施例2)

300mlのナス型フラスコに4-ビフェニルボロン酸(2.0g, 10mmol)、2,3,5,6-テトラアミノベンゾキノン(282mg, 1.7mmol)、トルエン(150ml)を加え、還流条件下、48時間加熱攪拌した。反応液を熱時ろ過し、得られた固体を減圧乾燥後、昇華精製することにより、下記化学式(3)で示される化合物を113mg(収率:20%)得た。

[0076]

[化10]



[0077] 得られた化合物の質量分析および元素分析の結果を以下に示す。

質量分析 (E I) 492 [M⁺].元素分析 (C₃₀H₂₂B₂N₄O₂) :

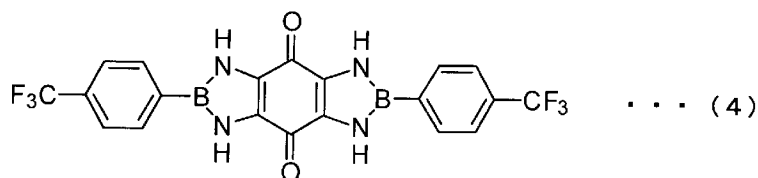
計算値 (%) C : 73.21、H : 4.51、B : 4.39、N : 11.38、O : 6.50 ;

実測値 (%) C : 70.56、H : 4.39、N : 10.79

[0078] (実施例3)

300ml のナス型フラスコに4-(4-トリフルオロメチル)フェニル
 ボロン酸 (2.0g, 10.5mmol)、2,3,5,6-テトラアミノ
 ベンゾキノン (354mg, 2.1mmol)、トルエン (150ml) を
 加え、還流条件下、48時間加熱攪拌した。反応液を熱時ろ過し、得られた
 固体を減圧乾燥後、昇華精製することにより、下記化学式 (4) で示される
 化合物を544mg (収率 : 54%) 得た。

[0079] [化11]



[0080] 得られた化合物の質量分析および元素分析の結果を以下に示す。

質量分析 (E I) 476 [M⁺].元素分析 (C₂₀H₁₂B₂F₆N₄O₂) :

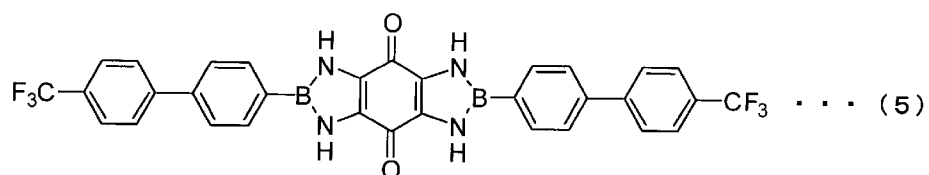
計算値 (%) C : 50.47、H : 2.54、B : 4.54、F : 23.95、N : 11.77、O : 6.72 ;

実測値 (%) C : 50.01、H : 2.43、N : 11.61

[0081] (実施例 4)

300 ml のナス型フラスコに 4-(4-トリフルオロメチルフェニル)フェニルボロン酸 (380 mg, 1.4 mmol)、2,3,5,6-テトラアミノベンゾキノン (94 mg, 0.56 mmol)、トルエン (150 ml) を加え、還流条件下、48 時間加熱攪拌した。反応液を熱時ろ過し、得られた固体を減圧乾燥後、昇華精製することにより、下記化学式 (5) で示される化合物を 27.8 mg (収率: 10%) 得た。

[0082] [化12]



[0083] 得られた化合物の質量分析および元素分析の結果を以下に示す。

質量分析 (EI) 628 [M⁺].

元素分析 (C₃₂H₂₀B₂F₆N₄O₂):

計算値 (%) C: 61.19、H: 3.21、B: 3.44、F: 18.

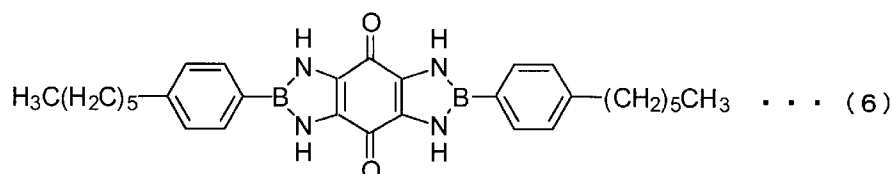
15、N: 8.92、O: 5.09;

実測値 (%) C: 60.97、H: 3.05、N: 8.81

[0084] (実施例 5)

300 ml のナス型フラスコに 4-ヘキシルフェニルボロン酸 (1.0 g, 4.9 mmol)、2,3,5,6-テトラアミノベンゾキノン (244 mg, 1.45 mmol)、トルエン (150 ml) を加え、還流条件下、48 時間加熱攪拌した。反応液を熱時ろ過し、得られた固体を減圧乾燥後、昇華精製することにより、下記化学式 (6) で示される化合物を 86 mg (収率: 12%) 得た。

[0085] [化13]



[0086] 得られた化合物の¹H核磁気共鳴スペクトル（¹H-NMR）測定および質量分析の結果を以下に示す。

¹H-NMR（CDCl₃、300MHz、TMS） δ：0.86（s，8H），1.28（s，14H），1.57（s，4H），7.16（d，4H），7.91（d，4H），9.67（s，4H）

質量分析（EI） 508 [M⁺].

[0087] （実施例6 トップコンタクト型-n型有機電界効果トランジスタ）

厚さ500μmのシリコンウェハを3.5×2.5cmの大きさに切り出し、このウェハを絶縁性支持基板5とした。この基板に、オゾン処理、またはオゾン処理後にヘキサメチルジシラザン（HMDS）もしくはオクチルトリクロロシラン（OTS）の処理をした。この処理基板上に、n型シリコンウェハを形成し、これをゲート電極6とした。このゲート電極上に、熱酸化法を用いて200nmの酸化シリコン（SiO₂）絶縁体層7を形成した。

次いで、SiO₂上に真空蒸着法を用いて、実施例1，2，4で得られた化合物を30nm蒸着し、有機半導体層1を形成した。さらに、その有機半導体層1上に、真空蒸着法を用いて、金を50nmの厚みで蒸着し（2および3）、図1で示されるトップコンタクト型のn型有機電界効果トランジスタを得た。なお、チャネル長（L）が50、75および100μm、チャネル幅（W）が1000μmとなるようにして蒸着を行った。

[0088] 得られたn型有機電界効果トランジスタについて、エレクトロメーターを用いて、ソース電極およびドレイン電極間に10～60Vの電圧を印加し、ゲート電圧を-20～100Vの範囲で変化させて、電圧-電流曲線を25℃の温度において求め、そのトランジスタ特性を評価した。トランジスタ特性は、正バイアスについてのみ観察された。このことは、得られた電界効果トランジスタがn型有機電界効果トランジスタであることを意味する。

[0089] 電界効果移動度（μ）は、ドレイン電流I_dを表わす下記式（C）を用いて算出した。

$$I_d = (W/2L) \cdot \mu \cdot C_i \cdot (V_g - V_t)^2 \cdots (C)$$

前記式 (C) において、 L はゲート長であり、 W はゲート幅である。また、 C_i は絶縁層の単位面積当たりの容量であり、 V_g はゲート電圧であり、 V_t は閾値電圧である。

[0090] また、オン／オフ比は、最大および最小ドレイン電流値 (I_d) の比より算出した。得られたトランジスタ特性評価の結果を表 1 に示す。

[0091] (実施例 7 ボトムコンタクト型 n 型有機電界効果トランジスタ)

実施例 6 と同様に形成した酸化シリコン絶縁体層 7 (膜厚 300 nm) 上にフォトリソグラフィ法を用いて楕形パターンの電極 (2 および 3) を形成した。電極の層構造は、酸化シリコン上にクロム (Cr) を膜厚 10 nm まで蒸着し、その上に金を膜厚 20 nm まで蒸着した。また、楕形パターンは、電極のチャネル長が $25\ \mu\text{m}$ 、チャネル幅が $294\ \mu\text{m}$ ($6\ \mu\text{m} \times 49$) となるようにした。

この電極 (2 および 3) を形成した酸化シリコン絶縁体層 7 に圧力 10^{-5} Pa の超真空下で基板温度を室温または 50°C 、蒸着速度 $0.1 \sim 0.3\ \text{\AA}$ で実施例 2 ~ 5 で得られた化合物を 50 nm 蒸着して有機半導体層 1 を形成し、図 2 で示されるボトムコンタクト型の n 型有機電界効果トランジスタを得た。また、塗布法の場合はクロロホルム溶液を基板にドロップキャストして製膜した。

[0092] 得られた n 型有機電界効果トランジスタについて、実施例 6 と同様にトランジスタ特性を評価した。トランジスタ特性評価の結果を表 1 に示す。

[0093]

[表1]

化合物	素子構造	基板処理	薄膜形成法	基板温度 (°C)	電子移動度 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	オン/オフ電流比	閾値電圧 (V)
実施例 1	トップ	HMD S	蒸着	室温	1.02×10^{-5}	1.2×10^5	5 5
実施例 2	トップ	HMD S	スピコート	室温	4.55×10^{-3}	3.1×10^4	5 5
	ボトム	HMD S	蒸着	室温	2.25×10^{-4}	6.9×10^4	5 3
実施例 3	ボトム	なし	蒸着	5 0	8.20×10^{-3}	2.2×10^4	2 8
	ボトム	HMD S	スピコート	5 0	9.24×10^{-3}	1.5×10^5	3 9
	ボトム	HMD S	スピコート	室温	1.47×10^{-2}	2.5×10^5	3 4
実施例 4	トップ	なし	蒸着	5 0	1.77×10^{-1}	1.2×10^5	4 0
	ボトム	HMD S	蒸着	5 0	4.29×10^{-2}	9.9×10^5	4 6
実施例 5	ボトム	HMD S	スピコート	室温	5.53×10^{-2}	2.3×10^5	3 9

[0094] 表 1 において、素子構造の表記である、トップとはトップコンタクト型、ボトムとはボトムコンタクト型を示し、基板処理の表記である、HMD S とはヘキサメチルジシラザンで処理をしたことを示す。

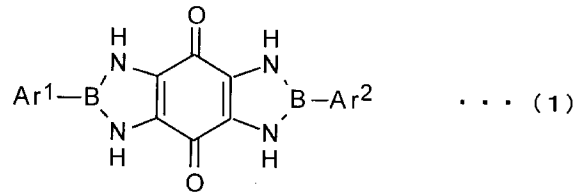
産業上の利用可能性

[0095] 本発明のジアザボロール化合物は、有機電界効果トランジスタの有機半導体材料として用いられる。

請求の範囲

[請求項1] 下記化学式（１）

[化1]

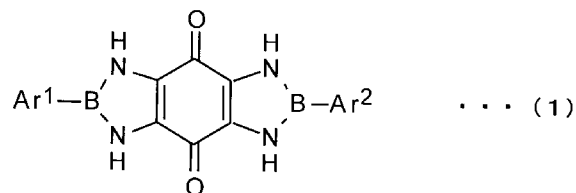


（式中、A r ¹およびA r ²は、同一または異なり、置換基を有していてもよいアリール基である）で表されることを特徴とするジアザボロール化合物。

[請求項2] 前記置換基が、直鎖、分岐または環状アルキル基の水素原子のうち80～100%がフッ素原子で置換された炭素数1～20のパーフルオロアルキル基であることを特徴とする請求項1に記載のジアザボロール化合物。

[請求項3] 下記化学式（１）

[化2]



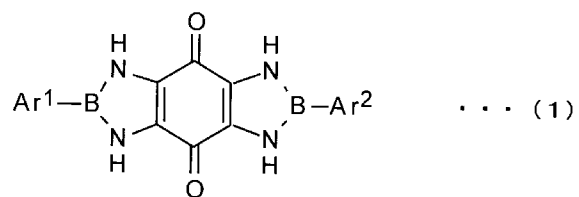
（式中、A r ¹およびA r ²は、同一または異なり、置換基を有していてもよいアリール基である）で表されるジアザボロール化合物を含有していることを特徴とする有機半導体材料。

[請求項4] 前記置換基が、直鎖、分岐または環状アルキル基の水素原子のうち80～100%がフッ素原子で置換された炭素数1～20のパーフルオロアルキル基であることを特徴とする請求項3に記載の有機半導体材料。

[請求項5] 基板上で、ソース電極およびドレイン電極の間の電流路を形成している有機半導体層と、前記電流路の電流を制御しているゲート電極と

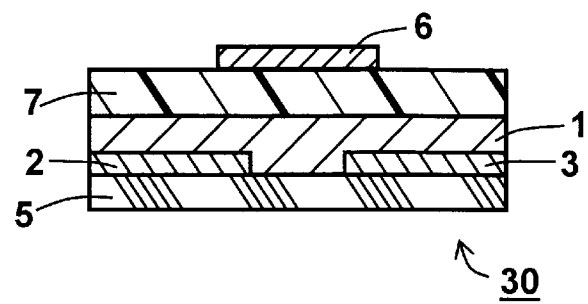
が、絶縁体層で隔離されており、前記有機半導体層に、下記化学式（1）

[化3]



（式中、A r ¹およびA r ²は、同一または異なり、置換基を有していてもよいアリール基である）で表されるジアザボロール化合物を含有していることを特徴とするn型有機電界効果トランジスタ。

Figure 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/071828

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F5/02(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i, H01L51/30(2006.01)i, H01L51/40(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07F5/02, H01L29/786, H01L51/05, H01L51/30, H01L51/40

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KOJIMA, T. et al., "Development of Organic Electronic Devices Using Boronate Esters and Related Heterocycles", Chemistry Letters, 2008, Vol.37, No.11, p.1122-1123	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

01 February, 2011 (01.02.11)

Date of mailing of the international search report

08 February, 2011 (08.02.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07F5/02(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i, H01L51/30(2006.01)i, H01L51/40(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07F5/02, H01L29/786, H01L51/05, H01L51/30, H01L51/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

CA/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	KOJIMA, T. et al., "Development of Organic Electronic Devices Using Boronate Esters and Related Heterocycles", Chemistry Letters, 2008, Vol.37, No.11, p.1122-1123	1-5

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

0 1 . 0 2 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 2 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

爾見 武志

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

4 H

9 5 4 7