

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-183308

(P2017-183308A)

(43) 公開日 平成29年10月5日(2017.10.5)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)
H O 1 L 51/30 (2006.01)		H O 1 L 29/28	2 5 O H		5 F 1 1 O
H O 1 L 51/05 (2006.01)		H O 1 L 29/28	1 O O A		5 F 1 5 1
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 21/336 (2006.01)		H O 1 L 29/78	6 1 8 A		
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 15 頁) 最終頁に続く					

(21) 出願番号 特願2016-63142 (P2016-63142)
 (22) 出願日 平成28年3月28日 (2016.3.28)

(71) 出願人 000006644
 新日鉄住金化学株式会社
 東京都千代田区外神田四丁目14番1号
 (74) 代理人 100132230
 弁理士 佐々木 一也
 (74) 代理人 100088203
 弁理士 佐野 英一
 (74) 代理人 100100192
 弁理士 原 克己
 (74) 代理人 100198269
 弁理士 久本 秀治
 (74) 代理人 100082739
 弁理士 成瀬 勝夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機半導体材料及び有機半導体デバイス

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高い電荷移動性及び大気安定性を有する有機半導体材料を提供する。

【解決手段】 本発明の有機半導体材料は、中央にベンゼン環を有し、ピリジン環にアルケニル基が結合した構造を両端に有し、そのアルケニル基の置換基として電子求引性のシアノ基を導入することで、分子全体に電荷移動に関与するπ電子軌道が広がり、また、従来π電子軌道を深くするために必要であった電子求引性基であるフッ素やトリフルオロメチル基等を付与することなく、π電子軌道のエネルギー準位は深くすることができる。

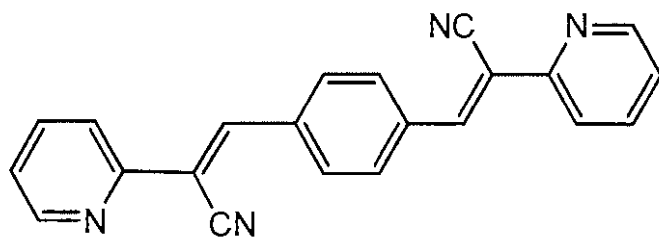
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

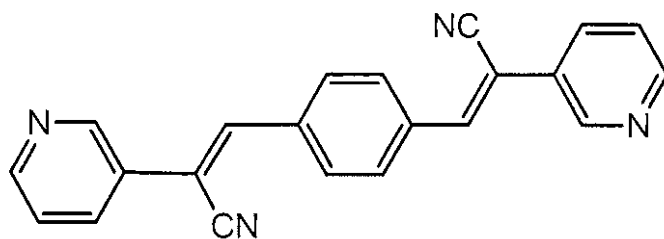
下記一般式（１）～（３）のいずれかで示される化合物を含むことを特徴とする有機半導体材料。

【化 1】



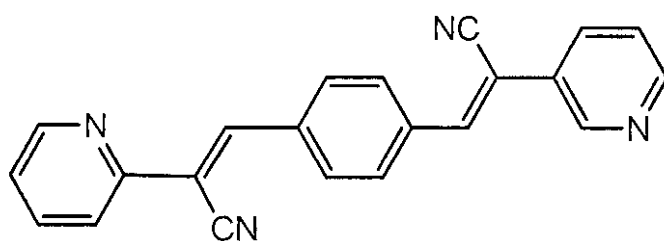
(1)

10



(2)

20



(3)

30

【請求項 2】

請求項 1 に記載の有機半導体材料を含有することを特徴とする有機半導体膜。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の半導体材料を、沸点が 50 以上の有機溶剤に溶解し、濃度 0.01 ~ 10 wt % の溶液とし、これを 30 ~ 溶剤の沸点よりも 20 以下の温度範囲で加熱した基板に塗布して、溶媒を乾燥することを特徴とする有機半導体膜の製造方法。

【請求項 4】

請求項 2 に記載の有機半導体膜を用いることを特徴とする有機半導体デバイス。

【請求項 5】

請求項 2 に記載の有機半導体膜を半導体層に用いることを特徴とする有機薄膜トランジスタ。

40

【請求項 6】

請求項 2 に記載の有機半導体膜を半導体層に用いることを特徴とする有機光起電力素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定の含窒素共役系アルケニル化合物を含む有機半導体材料、この有機半導体材料を用いた有機半導体膜の製造方法、及びこの有機半導体材料を使用して得られる有

50

機電界効果トランジスタ等の有機半導体デバイスに関するものである。

【背景技術】

【0002】

一般に、無機半導体材料のシリコンを用いる半導体素子では、その薄膜形成において、高温プロセスと高真空プロセスが必須である。高温プロセスを要することから、シリコンをプラスチック基板上等に薄膜形成することができないため、半導体素子を組み込んだ製品に対して、可とう性の付与や、軽量化を行うことは困難であった。また、高真空プロセスを要することから、半導体素子を組み込んだ製品の面積化と低コスト化が困難であった。

【0003】

そこで、近年、有機半導体材料を有機電子部品として利用する有機半導体デバイス、例えば、有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子、有機機電界効果トランジスタ素子、有機CMOS回路、有機薄膜太陽電池などに関する研究がなされている。これら有機半導体材料は、無機半導体材料に比べて、作製プロセス温度を著しく低減できるため、プラスチック基板上等に形成することが可能となる。さらに、溶媒への溶解性が大きく、かつ、良好な成膜性を有する有機半導体材料を用いることにより、真空プロセスを要さない塗布法、例えば、インクジェット装置等を用いて薄膜形成が可能となり、結果として、無機半導体材料であるシリコンを用いる半導体素子では困難であった面積化と低コスト化の実現が期待される。このように、有機半導体材料は、無機半導体材料と比べて、面積化、可とう性、軽量化、低コスト化等の点で有利であるため、これらの特性を生かした有機半導体製品への応用、例えば、情報タグ、電子人工皮膚シートやシート型スキャナー等の面積センサー、液晶ディスプレイ、電子ペーパーおよび有機ELパネル等のディスプレイなどへの応用が期待されている。

【0004】

上述の広範な用途が期待されている有機半導体デバイスに用いられる有機半導体材料は、有機半導体材料中で電荷が移動する事によって特性が発現する。また、移動する電荷の種類によって、2種に分けられる。すなわち、正の電荷である正孔が移動するP型有機半導体材料、及び負の電荷である電子が移動するN型有機半導体材料である。P型有機半導体材料、N型有機半導体材料のいずれにおいても、高い電荷移動度が要求される。また、有機半導体材料では、大気中でも半導体機能を安定に発現することも課題である。一般に有機半導体材料は、半導体中で輸送される正電荷（正孔）や負電荷（電子）などの電荷と、酸素分子や水分子との相互作用のため、有機半導体デバイスの特性が大気中では急速に劣化する問題を有していた。

【0005】

この対策として、有機半導体材料の最高被占軌道エネルギー準位及び最低空軌道エネルギー準位の制御による大気安定性の向上、半導体材料の π 共役構造の拡張による電荷移動特性向上、可溶性官能基導入による溶媒可溶性の付与などの検討がされてきた。その結果、P型半導体材料としてポリアセン類や複素環芳香族誘導体が開発されてきた（特許文献1、非特許文献1、2）。近年では、更なる高移動度化並びに駆動安定化に向けて、成膜プロセスも含めた検討が行われている。

【0006】

一方、N型有機半導体材料の分野では、前述の検討が進められてはいるものの、溶液法に適用できる材料としては、ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド誘導体やフラーレン（C60）誘導体などに注力されており、未だ有用な材料開発には至っていなかった。例えば、ナフタレンテトラカルボン酸ジイミドやフラーレン自体、高い電荷移動度が報告されているが、大気下では不安定である。また、ナフタレンテトラカルボン酸ジイミドやフラーレンの誘導体化による大気安定性向上が報告されているが、電荷移動度が低下している（非特許文献3）。

【0007】

近年では、N型有機半導体材料としてシアノスチリル誘導体が開発されており、シアノ

10

20

30

40

50

スチリル誘導体を半導体として用いたデバイスで、大気下での高い電子移動度が報告されている（非特許文献 4、特許文献 2）。

また、含窒素シアノスチリル誘導体が合成され、その分子構造が詳細に解析されているが、半導体特性や半導体デバイスとしての有効性については全く開示されていない（非特許文献 5、6）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献 1】WO2003/016599

【特許文献 2】特許第5553185号

10

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献 1】Org. Lett., Vol.4, 15(2002)

【非特許文献 2】J. Am. Chem. Soc., 129 (51), 15732(2007)

【非特許文献 3】Chem. Rev., Vol.107, 1066(2007)

【非特許文献 4】J. Mater. Chem., 20, 6472 (2010)

【非特許文献 5】Chemical Papers 64 (3) 360-367 (2010)

【非特許文献 6】Chemical Papers 68 (2) 272-282 (2014)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0010】

本発明は、こうした背景技術の状況下、高い電荷移動性、及び大気安定性を有する有機半導体材料及びそれを使用した有機半導体素子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】

【0011】

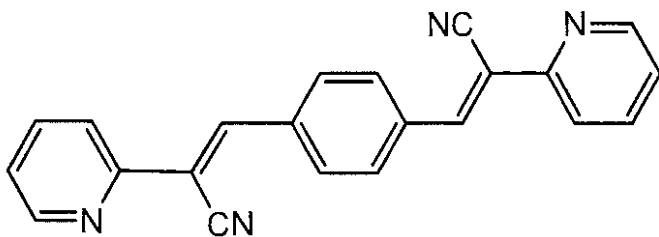
本発明者らは、鋭意検討した結果、特定の含窒素共役系アルケニル化合物が有機半導体材料として、高い電荷移動性、及び大気安定性を有することを見出し、これを有機半導体素子に使用することで、高特性の有機半導体素子が得られることを見出し、本発明に到達した。

【0012】

30

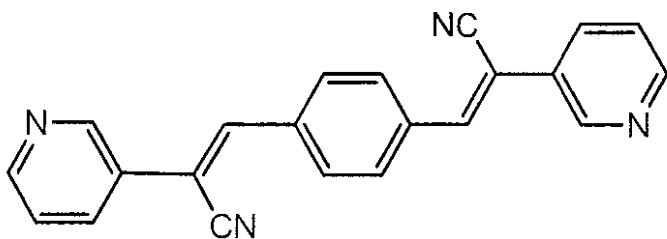
本発明は、下記一般式（1）～（3）のいずれかで示される化合物を含むことを特徴とする有機半導体材料である。

【化 1】



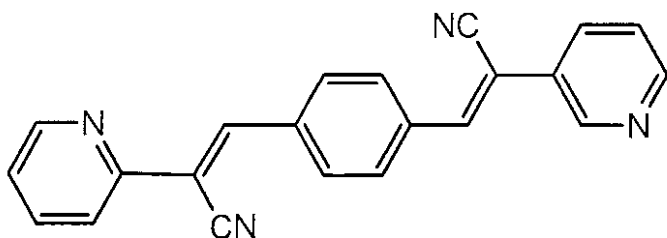
(1)

10



(2)

20



(3)

【0013】

また、本発明は、上記の有機半導体材料を含有することを特徴とする有機半導体膜である。また、本発明は、上記の有機半導体材料を特定の有機溶媒に溶解した溶液を塗布した後、乾燥することを特徴とする有機半導体膜の製造方法である。

【0014】

また、本発明は、上記の有機半導体材料を用いることを特徴とする有機半導体デバイスである。上記の有機半導体デバイスが、有機電界効果トランジスタ（OFET）素子、有機相補型回路素子、又は有機光起電力素子のいずれかであることが好ましい。

【発明の効果】

【0015】

本発明の有機半導体材料は、中央にベンゼン環を有し、ピリジン環にアルケニル基が結合した構造を両端に有し、そのアルケニル基の置換基として電子求引性のシアノ基を導入することで、分子全体に電荷移動に関与する π 電子軌道が広がり、また、従来 π 電子軌道を深くするために必要であった電子求引性基であるフッ素やトリフルオロメチル基等を付与することなく、 π 電子軌道のエネルギー準位は深くすることができる。そのため、高い電荷移動特性、大気安定性を発現する。従って、本発明の有機半導体材料として好ましいため、これを用いた有機半導体デバイスは、高い特性を発現することが可能となる。例えば、有機電界効果トランジスタ、有機薄膜太陽電池、有機相補型回路、情報タグ、電子人工皮膚シートやシート型スキャナー等の大面積センサー、液晶ディスプレイ、電子ペーパーおよび有機ELパネル等のディスプレイ等への応用が考えられ、その技術的価値は大きいものである。

40

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図 1】本発明の有機電界効果トランジスタ素子の一例を示した模式断面図を示す。

【図 2】本発明の有機電界効果トランジスタ素子の他例を示した模式断面図を示す。

50

【図 3】本発明の有機電界効果トランジスタ素子の他例を示した模式断面図を示す。

【図 4】本発明の有機電界効果トランジスタ素子の他例を示した模式断面図を示す。

【図 5】本発明の有機薄膜太陽電池の一例を示した模式断面図を示す。

【図 6】本発明の有機薄膜太陽電池の他例を示した模式断面図を示す。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明の有機半導体材料は、一般式(1)～(3)のいずれかで示される化合物を含むものであり、この化合物を50wt%以上含有していることが好ましく、より好ましくは90wt%以上含有していることが良い。有機半導体材料中に一般式(1)～(3)のいずれかの化合物とともに含まれる成分としては、有機半導体材料としての性能を損なわない範囲であれば特に限定されるものではないが、電荷輸送性化合物からなる有機半導体材料であることが良い。

10

【0018】

次に、本発明の有機半導体材料を含有する有機半導体膜を備える有機半導体デバイスについて、有機電界効果トランジスタ素子(OFE T素子)を例にとって、図1～図4に基づいて説明する。

【0019】

図1、図2、図3及び図4は、本発明の有機半導体材料を適用できるOFE T素子の実施形態を例示するものであり、いずれもOFE T素子の構造を示す模式的断面図である。

【0020】

20

図1に示すOFE T素子は、基板1の表面上にゲート電極2を備え、ゲート電極2上には絶縁膜層3が形成されており、絶縁膜層3上にはソース電極5及びドレイン電極6が設けられ、さらに有機半導体層4が形成されている。

【0021】

図2に示すOFE T素子は、基板1の表面上にゲート電極2を備え、ゲート電極2上には絶縁膜層3が形成され、その上に有機半導体層4が形成されており、有機半導体層4上にはソース電極5及びドレイン電極6が設けられている。

【0022】

図3に示すOFE T素子は、基板1の表面上にソース電極5及びドレイン電極6が設けられ、有機半導体層4、絶縁膜層3を介して最表面にゲート電極2が形成されている。

30

【0023】

図4に示すOFE T素子は、基板1の表面上に有機半導体層4、ソース電極5及びドレイン電極6が設けられ、絶縁膜層3を介して最表面にゲート電極2が形成されている。

【0024】

基板1に用いられる材料としては、例えば、ガラス、石英、酸化アルミニウム、サファイア、窒化珪素、炭化珪素等のセラミックス基板、シリコン、ゲルマニウム、ガリウム砒素、ガリウム燐、ガリウム窒素等半導体基板、ポリエチレンテレフタレート、ポリナフタレンテレフタレート等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール共重合体、環状ポリオレフィン、ポリイミド、ポリアミド、ポリスチレン等の樹脂基板等が挙げられる。基板の厚さは、約10 μ m～約2mmとすることができるが、特に可撓性のプラスチック基板では、例えば約50～約100 μ mがよく、剛直な基板、例えばガラスプレート又はシリコンウェーハなどでは約0.1～約2mmとすることができる。

40

【0025】

ゲート電極2は、金属薄膜、導電性ポリマー膜、導電性のインキ又はペーストから作った導電性膜などであってもよく、あるいは、たとえば重度にドーブしたシリコンのように、基板そのものをゲート電極とすることができる。ゲート電極の材料の例としては、アルミニウム、銅、ステンレス、金、クロム、nドーブ又はpドーブされたシリコン、インジウムスズ酸化物、導電性ポリマー、例えばポリスチレンスルホン酸をドーブしたポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)、カーボンブラック/グラファイトを含む導電性イ

50

ンキノペースト、又はポリマーバインダの中にコロイド状の銀を分散させたもの等を例示できる。

【0026】

ゲート電極2は、真空蒸着、金属又は導電性金属酸化物のスパッタリング、導電性ポリマー溶液又は導電性インキのスピンコート、インクジェット、スプレー、コーティング、キャストリング等を用いることにより作成できる。ゲート電極2の厚さは、たとえば、約10nm～10μmの範囲が好ましい。

【0027】

絶縁膜層3は一般に、無機材料膜又は有機ポリマー膜とすることができる。絶縁膜層3として好適な無機材料の例としては、酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸化アルミニウム、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコニウムバリウム等が例示できる。絶縁膜層3として好適な有機化合物の例としては、ポリエステル類、ポリカーボネート類、ポリ(ビニルフェノール)、ポリイミド類、ポリスチレン、ポリ(メタクリレート)類、ポリ(アクリレート)類、ポリフッ化ビニリデンやCYTOP等のフッ素樹脂、又はエポキシ樹脂などがある。また、有機材料中に無機材料を分散して絶縁層膜として使用してもよいし、無機材料と有機材料を積層して使用してもよい。絶縁膜層の厚さは、使用する絶縁材料の誘電率によって異なるが、例えば約10nm～10μmである。

【0028】

絶縁膜層を形成する手段としては、例えば、真空蒸着法、CVD法、スパッタリング法、レーザー蒸着法等のドライ成膜法や、スピンコート法、ブレードコート法、スクリーン印刷、インクジェット印刷、スタンプ法等のウェット製膜法が挙げられ、材料に応じて使用できる。

【0029】

ソース電極5及びドレイン電極6は、後述する有機半導体層4に対して低抵抗なオーミック接触を与える材料から作ることができる。ソース電極5及びドレイン電極6として好ましい材料としては、ゲート電極2に好ましい材料として例示したものを用いることができる。例えば、金、ニッケル、アルミニウム、白金、導電性ポリマー及び導電性インキなどがある。ソース電極5及びドレイン電極6の厚さは、典型的には、例えば約40nm～約10μm、より好ましくは厚さが約10nm～1μmである。また、ソース及びドレイン電極と有機半導体層との間の電荷移動障壁低減を目的として、ソース及びドレイン電極の表面を電荷移動障壁低減材により処理を行なってもよい。電荷移動障壁低減材としては、例えば4-ジメチルアミノベンゼンチオールを用いることができる。

【0030】

ソース電極5及びドレイン電極6を形成する手段としては、例えば、真空蒸着法、スパッタ法、塗布法、熱転写法、印刷法、ゾルゲル法等が挙げられる。製膜時又は製膜後、必要に応じてパターニングを行うのが好ましい。パターニングの方法として、例えば、フォトリソグラフィーのパターニングとエッチングを組み合わせたフォトリソグラフィー法等が挙げられる。また、インクジェット印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷の印刷法、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法等や、これら手法を複数組み合わせた手法を利用し、パターニングすることも可能である。

【0031】

有機半導体層4は、一般式(1)～(3)のいずれかで示される化合物を含む半導体材料を用いる。有機半導体層を形成する手段としては、例えば、真空蒸着法、CVD法、スパッタリング法、レーザー蒸着法等のドライ成膜法や、基板上に溶液や分散液を塗布した後に、溶媒や分散媒を除去することで薄膜を形成するウェット成膜法が挙げられる。

【0032】

一般式(1)～(3)のいずれかで示される化合物は、多様な有機溶媒への溶解性に優れるため、ウェット成膜法が好ましく適用できる。ウェット成膜法としては、スピンコート法、ドロップコート法、ブレードコート法、スクリーン印刷、インクジェット印刷、スタンプ法、ダイコート法、キャピラリーコート法、エッジキャスト法などが例示できる。

例えばスピンコート法を用いる場合、本発明の有機半導体材料を適切な溶媒に溶解させることにより、濃度が0.01wt%～10wt%の溶液を調製した後、基板1に形成した絶縁膜層3上に有機半導体材料溶液を滴下し、次いで毎分500～6000回転で5～120秒処理することにより行われる。

【0033】

溶媒としては、本発明の有機半導体材料が有する各溶媒に対する溶解度と製膜後の膜質によって選択されるが、例えば、水、メタノールに代表されるアルコール類、トルエンに代表される芳香族炭化水素類、ヘキサンやシクロヘキサン等に代表される脂肪族炭化水素類、ニトロメタンやニトロベンゼン等の有機ニトロ化合物、テトラヒドロフランやジオキサン等の環状エーテル化合物、アセトニトリルやベンゾニトリル等のニトリル系化合物、アセトンやメチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル等のエステル類、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、スルホラン、N-メチルピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン等に代表される非プロトン性極性溶媒等から選ばれる溶媒を用いることができる。また、これらの溶媒は2種類以上を組合せて用いることもできる。

500～6000回転で5～120秒処理することにより行われる。

【0034】

また、これらウェット成膜法は、基板を加熱しながら成膜を行うことで、本発明の有機半導体材料の溶解度や溶媒の乾燥速度、乾燥方向を制御することもできる。有機半導体層は、電荷移動をしやすい状態が好ましく、分子が一定方向に並んだ配向膜で形成されることがより好ましい。そのため、有機半導体層成膜手法としては配向膜が形成される手法がより好ましく、具体的には、本発明の有機半導体材料を、沸点が50以上の有機溶剤に溶解し、濃度0.01～10wt%の溶液を、30～溶剤の沸点よりも20以下の温度範囲で加熱した基板に塗布して、乾燥する方法等があげられる。

【0035】

上述の方法により、本発明の有機半導体材料を用いた有機電界効果トランジスタ素子を作成することが可能である。得られた有機電界効果トランジスタ素子では、有機半導体層がチャネル領域を成しており、ゲート電極に印加される電圧でソース電極とドレイン電極の間に流れる電流が制御されることによってオン/オフ動作する。

【0036】

また、単一の有機電界効果トランジスタの組み合わせから成る素子、例えば有機相補型トランジスタ等も、本発明の有機電界効果トランジスタに含まれる。

【0037】

本発明の有機半導体材料を用いた有機半導体デバイスの別の好適態様の一つとして、有機光起電力素子が挙げられる。具体的には、基板上に、正極、有機半導体層及び負極を有する有機光起電力素子（有機薄膜太陽電池）であって、有機半導体層が上述した本発明の有機半導体材料を含む有機半導体デバイスである。

【0038】

本発明の有機半導体材料を適用できる有機光起電力素子の構造例について、図面を参照しながら説明する。

【0039】

図5は本発明に用いられる一般的な有機光起電力素子の構造例を示す断面図であり、7は基板、8は正極、9は有機半導体層、10は負極を各々表わす。また、図6は有機半導体層が積層されている場合の構造例を示す断面図であり、9-aはP型有機半導体層、9-bはN型有機半導体層である。

【0040】

基板は、特に限定されず、例えば、従来公知の構成とすることができ。機械的、熱的強度を有し、透明性を有するガラス基板や透明性樹脂フィルムを使用することが好ましい。透明性樹脂フィルムとしては、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタアクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ナイロン、ポ

10

20

30

40

50

リエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリエーテルサルフォン、テトラフルオロエチレン - パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリビニルフルオリド、テトラフルオロエチレン - エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオリド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリプロピレン等が挙げられる。

【 0 0 4 1 】

電極材料としては、一方の電極には仕事関数の大きな導電性素材、もう一方の電極には仕事関数の小さな導電性素材を使用することが好ましい。仕事関数の大きな導電性素材を用いた電極は正極となる。この仕事関数の大きな導電性素材としては金、白金、クロム、ニッケルなどの金属のほか、透明性を有するインジウム、スズなどの金属酸化物、複合金属酸化物（インジウム錫酸化物（ITO）、インジウム亜鉛酸化物（IZO）など）が好ましく用いられる。ここで、正極に用いられる導電性素材は、有機半導体層とオーミック接合するものであることが好ましい。さらに、後述する正孔輸送層を用いた場合においては、正極に用いられる導電性素材は正孔輸送層とオーミック接合するものであることが好ましい。

10

【 0 0 4 2 】

仕事関数の小さな導電性素材を用いた電極は負極となるが、この仕事関数の小さな導電性素材としては、アルカリ金属やアルカリ土類金属、具体的にはリチウム、マグネシウム、カルシウムが使用される。また、錫や銀、アルミニウムも好ましく用いられる。さらに、上記の金属からなる合金や上記の金属の積層体からなる電極も好ましく用いられる。また、負極と電子輸送層の界面にフッ化リチウムやフッ化セシウムなどの金属フッ化物を導入することで、取り出し電流を向上させることも可能である。ここで、負極に用いられる導電性素材は、有機半導体層とオーミック接合するものであることが好ましい。さらに、後述する電子輸送層を用いた場合においては、負極に用いられる導電性素材は電子輸送層とオーミック接合するものであることが好ましい。

20

【 0 0 4 3 】

有機半導体層は、本発明の有機半導体材料を含む。すなわち、式（１）～（３）のいずれかで表される化合物を含む有機半導体材料を用いる。本発明の有機半導体材料は、P型有機半導体材料（以下P型有機材料ともいう）、N型有機半導体材料（以下N型有機材料ともいう）又は両者に使用される。例えば、一般式（１）～（３）のいずれかで示される化合物を２種以上使用し、そのうち、１種以上をP型有機材料成分とし、他の１種以上をN型有機材料成分とすることができる。また、P型有機材料又はN型有機材料の一方のみに、一般式（１）～（３）のいずれかで示される化合物を有機半導体材料成分として含むこともできる。

30

【 0 0 4 4 】

式（１）～（３）で表される化合物を含む有機半導体材料は、P型有機材料又はN型有機材料として機能するが、N型有機半導体材料として用いることが好ましい。

【 0 0 4 5 】

有機半導体層は、式（１）～（３）のいずれかで表される化合物を含む有機半導体材料を少なくとも１つ含んで形成され、例えば、式（１）で表される有機半導体材料を含むN型有機材料と、公知又は新規のP型有機材料から構成される。

40

【 0 0 4 6 】

図５に示す構造例の有機光起電力素子の場合、P型有機材料とN型有機材料は混合されていることが好ましく、P型有機材料とN型有機材料が分子レベルで相溶しているか、相分離していることが好ましい。この相分離構造のドメインサイズは特に限定されるものではないが通常１nm以上５０nm以下のサイズである。また、図６に示す構造例のP型有機材料とN型有機材料が積層されている有機光起電力素子の場合、P型有機材料を有する層が正極側、N型有機材料を有する層が負極側であることが好ましい。有機半導体層は５nm～５００nmの厚さが好ましく、より好ましくは３０nm～３００nmである。積層

50

されている場合は、本発明の半導体材料をN型有機材料に使用した場合、N型有機材料を有する層は上記厚さのうち1nm~400nmの厚さを有していることが好ましく、より好ましくは15nm~150nmである。

【0047】

P型有機材料としては、例えばポリチオフェン系重合体、ベンゾチアジアゾール-チオフェン系誘導体、ベンゾチアジアゾール-チオフェン系共重合体、ポリ-p-フェニレンビニレン系重合体、ポリ-p-フェニレン系重合体、ポリフルオレン系重合体、ポリピロール系重合体、ポリアニリン系重合体、ポリアセチレン系重合体、ポリチエニレンビニレン系重合体などの共役系重合体や、H₂フタロシアニン(H₂Pc)、銅フタロシアニン(CuPc)、亜鉛フタロシアニン(ZnPc)などのフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジフェニル-1,1'-ジアミン(TPD)、N,N'-ジナフチル-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジフェニル-1,1'-ジアミン(NPD)などのトリアリールアミン誘導体、4,4'-ジ(カルバゾール-9-イル)ピフェニル(CBP)などのカルバゾール誘導体、オリゴチオフェン誘導体(ターチオフェン、クウォーターチオフェン、セキシチオフェン、オクチチオフェンなど)などがあげられる。

【0048】

N型有機材料は、式(1)~(3)のいずれかで表される化合物を含む有機半導体材料を単独で用いてもよいし、他のN型有機材料を混合して用いてもよい。他のN型有機材料としては、例えば1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボキシリックジアンハイドライド(NTCDA)、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボキシリックジアンハイドライド(PTCDA)、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボキシリックビスベンズイミダゾール(PTCBI)、N,N'-ジオクチル-3,4,9,10-ナフチルテトラカルボキシジイミド(PTCDI-C₈H)、2-(4-ピフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(PBD)、2,5-ジ(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール(BND)などのオキサゾール誘導体、3-(4-ピフェニル)-4-フェニル-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,2,4-トリアゾール(TAZ)などのトリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、ホスフィンオキサイド誘導体、フラレン化合物(C₆₀、C₇₀、C₇₆、C₇₈、C₈₂、C₈₄、C₉₀、C₉₄を始めとする無置換のものと、[6,6]-フェニル C₆₁ ブチリックアシッドメチルエステル([6,6]-PCBM)、[5,6]-フェニル C₆₁ ブチリックアシッドメチルエステル([5,6]-PCBM)、[6,6]-フェニル C₆₁ ブチリックアシッドヘキシルエステル([6,6]-PCBH)、[6,6]-フェニル C₆₁ ブチリックアシッドドデシルエステル([6,6]-PCBD)、フェニル C₇₁ ブチリックアシッドメチルエステル(PC₇₀BM)、フェニル C₈₅ ブチリックアシッドメチルエステル(PC₈₄BM)など)、カーボンナノチューブ(CNT)、ポリ-p-フェニレンビニレン系重合体にシアノ基を導入した誘導体(CN-PPV)などがあげられる。

【0049】

本発明の有機光起電力素子では、正極と有機半導体層の間に正孔輸送層を設けてもよい。正孔輸送層を形成する材料としては、ポリチオフェン系重合体、ポリ-p-フェニレンビニレン系重合体、ポリフルオレン系重合体などの導電性高分子や、フタロシアニン誘導体(H₂Pc、CuPc、ZnPcなど)、ポルフィリン誘導体などのP型半導体特性を示す低分子有機化合物が好ましく用いられる。特に、ポリチオフェン系重合体であるポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)やPEDOTにポリスチレンスルホネート(PSS)が添加されたものが好ましく用いられる。正孔輸送層は5nm~600nmの厚さが好ましく、より好ましくは30nm~200nmである。

【0050】

また、本発明の有機光起電力素子は、有機半導体層と負極の間に電子輸送層を設けてもよい。電子輸送層を形成する材料として、特に限定されるものではないが、上述のN型有

10

20

30

40

50

機材料（NTCDA、PTCDA、PTCDI-C₈H、オキサゾール誘導体、トリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、ホスフィンオキサイド誘導体、フラーレン化合物、CNT、CN-PPVなど）のようにN型半導体特性を示す有機材料が好ましく用いられる。電子輸送層は5nm～600nmの厚さが好ましく、より好ましくは30nm～200nmである。

【0051】

また、本発明の有機光起電力素子は、1つ以上の中間電極を介して2層以上の有機半導体層を積層（タンデム化）して直列接合を形成してもよい。例えば、基板／正極／第1の有機半導体層／中間電極／第2の有機半導体層／負極という積層構成を挙げることができる。このように積層することにより、開放電圧を向上させることができる。なお、正極と第1の有機半導体層の間、および、中間電極と第2の有機半導体層の間に上述の正孔輸送層を設けてもよく、第1の有機半導体層と中間電極の間、および、第2の有機半導体層と負極の間に上述の正孔輸送層を設けてもよい。

10

【0052】

有機半導体層の形成には、スピンコート塗布、ブレードコート塗布、スリットダイコート塗布、スクリーン印刷塗布、パーコーター塗布、鋳型塗布、印刷転写法、浸漬引き上げ法、インクジェット法、スプレー法、真空蒸着法など何れの方法を用いてもよく、膜厚制御や配向制御など、得ようとする有機半導体層特性に応じて形成方法を選択すればよいが、本発明の有機半導体材料を用いる場合は、スピンコート塗布、ブレードコート塗布、スリットダイコート塗布、スクリーン印刷塗布、パーコーター塗布、鋳型塗布、印刷転写法、浸漬引き上げ法、インクジェット法、スプレー法等のウェット成膜法が好ましく適用できる。

20

【0053】

本発明の有機半導体デバイスは、本発明の有機半導体材料を用いたものである。有機半導体デバイスとしては、有機電界効果トランジスタ、又は有機光起電力素子であることが好ましい。

【実施例】

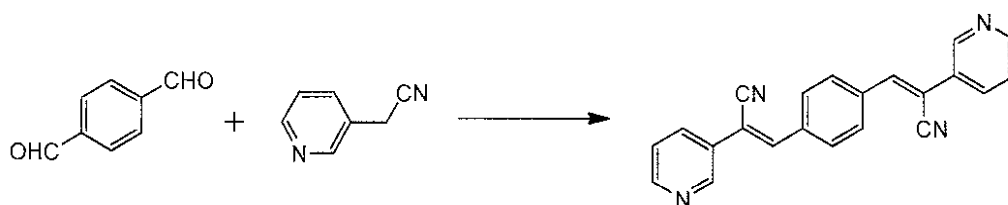
【0054】

合成例 1

「化合物（2）の合成」

30

【化 2】



化合物（2）

窒素雰囲気下の50mlフラスコに3-ピリジンアセトニトリル473mg（4mmol）、テレフタルアルデヒド268mg（2mmol）、エタノール5ml、DMF15mlを入れて溶液とし、これにナトリウムエトキシド14mg（0.2mmol）をエタノール1mlに溶かした溶液を室温下マグネチックスターラーで攪拌しながら滴下した。滴下後、さらに2時間攪拌を行ったのち、メタノールを加え結晶を吸引ろ過した。得られた結晶をメタノールでよく洗浄してからデシケーター中で真空乾燥して粗生成物を得た。得られた粗生成物を、クロロホルムから再結晶することで黄色結晶の化合物（2）を得た。収量535mg（収率80%）、Mass（FAB⁺）m/z = 334（M⁺）であった。

40

【0055】

合成例 2、3

上記合成例1と同様な手法で、化合物（1）、及び化合物（3）を得た。

【0056】

50

実施例 1

「有機トランジスタ素子作製」

本発明の有機半導体材料の特性を、図 2 に示す構成の有機電界効果トランジスタを作成し、評価を行った。まず、300 nm の熱酸化膜付きシリコンウェハ (n ドープ) をゲート電極およびゲート絶縁膜とし、その酸化膜表面に CYTOP を 3000 rpm で 120 秒スピンコートした。この膜の表面に、真空蒸着法 (蒸着条件: 減圧 4.0×10^{-6} torr 程度) により、化合物 (2) を膜厚が約 50 nm となる条件で成膜して、有機半導体層を形成した。更に、この有機半導体層の表面上に、シャドウマスクを用いて、真空蒸着法により Au からなる、膜厚が約 50 nm のソース電極及びドレイン電極を形成することで、有機電界効果トランジスタを作製した。なお、形成したソース電極及びドレイン電極のチャンネル長 (L) は 20 μ m、チャンネル幅 (W) が 2 mm であった。

10

【0057】

「評価」

得られた有機薄膜トランジスタのソース・ドレイン電極間に 100 V の電圧を印加し、真空下 (10^{-5} torr 以下) にて、ゲート電圧を -20 V から 100 V の範囲で変化させ、それぞれの有機薄膜トランジスタの出力特性及び伝達特性を評価した。その結果、素子作成後の測定で、 1.0×10^{-1} $\text{cm}^2 \cdot \text{Vs}$ の電子移動度が得られた。

【0058】

実施例 2

実施例 1 において、化合物 (2) の代わりに、化合物 (1) を使用した他は同様の操作を行い、有機電界効果トランジスタを作製した。得られた素子について、実施例 1 と同様にトランジスタ特性を評価したところ、 0.8×10^{-1} $\text{cm}^2 \cdot \text{Vs}$ の電子移動度が得られた。

20

【0059】

実施例 3

実施例 1 において、化合物 (2) の代わりに、化合物 (3) を使用した他は同様の操作を行い、有機電界効果トランジスタを作製した。得られた素子について、実施例 1 と同様にトランジスタ特性を評価したところ、 0.9×10^{-1} $\text{cm}^2 \cdot \text{Vs}$ の電子移動度が得られた。

30

【0060】

実施例 4

有機半導体層をウェット成膜にて形成した図 2 に示す構成の有機電界効果トランジスタを作成し、評価を行った。約 300 nm の厚みの熱成長酸化ケイ素層を有するシリコンウェハ (n ドープ) を、硫酸・過酸化水素水溶液で洗浄し、イソプロピルアルコールで煮沸した後、乾燥した。得られた熱成長酸化ケイ素層を有するシリコンウェハ (n ドープ) をホットプレート上で 80 $^{\circ}\text{C}$ に加熱し、その上から、化合物 (2) のクロロベンゼン (沸点 132 $^{\circ}\text{C}$) 溶液 0.5 wt % を滴下し、溶媒を乾燥させることで、有機半導体層を形成した。ソース電極およびドレイン電極の形成は、実施例 1 と同様の操作を行い、有機電界効果トランジスタを作製した。得られた素子を実施例 1 と同様にトランジスタ特性を評価したところ、 1.5×10^{-1} $\text{cm}^2 \cdot \text{Vs}$ の電子移動度が得られた。

40

【0061】

実施例 5

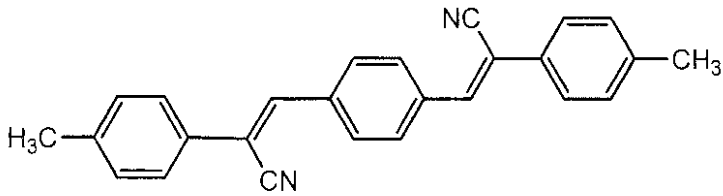
実施例 4 でトランジスタ特性評価を行った有機薄膜トランジスタ素子を大気暴露し、大気下にて特性評価を行ったところ、 1.2×10^{-1} $\text{cm}^2 \cdot \text{Vs}$ の電子移動度が得られた。

【0062】

比較例 1

実施例 1 において、化合物 (2) の代わりに、比較化合物 (1) を使用した他は同様の操作を行い、有機電界効果トランジスタを作製した。

【化 3】



比較化合物 (1)

得られた素子を実施例 2 と同様にトランジスタ特性を評価したところ、電界効果による電流上昇が観測されなかった。そのため、電子移動度を測定できなかった。

【0063】

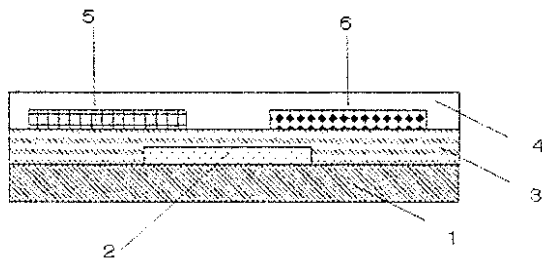
実施例 1 ～ 5 と比較例 1 の比較により、本発明の有機半導体材料を用いた有機電界効果トランジスタが高い特性を有し、かつ大気中でも安定的に駆動することが明らかとなった。

【符号の説明】

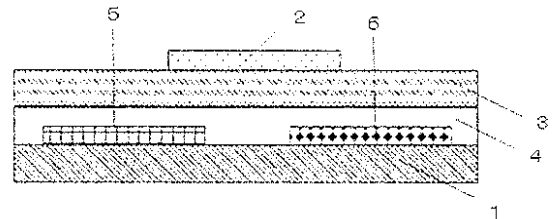
【0064】

- 1 有機電界効果トランジスタ用基板
- 2 ゲート電極、3 絶縁層
- 4 有機半導体
- 5 ソース電極、6 ドレイン電極
- 7 有機光起電力素子用基板
- 8 正極
- 9 有機半導体層
- 9 - a 電子供与性有機半導体層、9 - b 電子受容性有機半導体層
- 10 負極

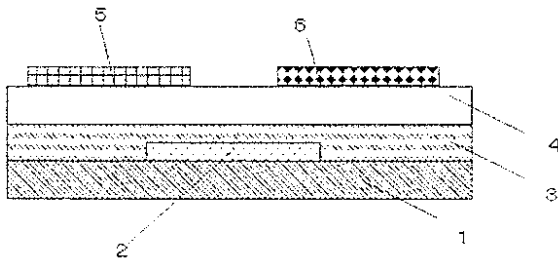
【図 1】



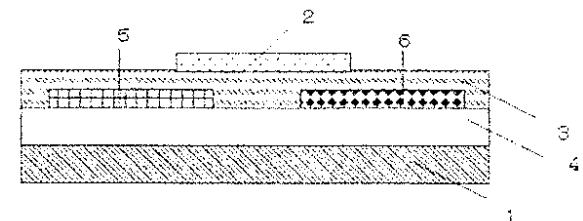
【図 3】



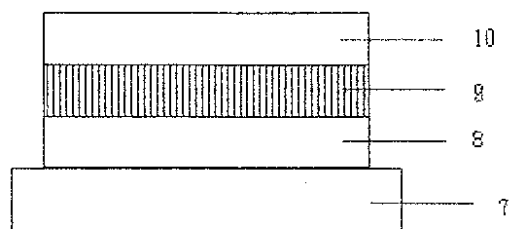
【図 2】



【図 4】



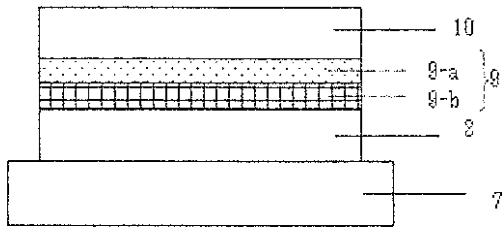
【図 5】



10

20

【図 6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
H 0 1 L 51/46 (2006.01) H 0 1 L 31/04 1 5 4 C

(72)発明者 長浜 拓男
東京都千代田区外神田四丁目 1 4 番 1 号 新日鉄住金化学株式会社内

(72)発明者 川田 敦志
東京都千代田区外神田四丁目 1 4 番 1 号 新日鉄住金化学株式会社内

F ターム(参考) 5F110 AA01 AA14 CC01 CC03 CC05 CC07 DD01 DD02 DD03 DD04
DD05 EE01 EE02 EE03 EE08 EE42 EE43 EE44 FF01 FF02
FF03 FF23 FF27 FF28 FF29 GG05 GG06 GG25 GG28 GG29
GG42 GG43 GG44 GG57 HK01 HK02 HK03 HK32 HK33 HK42
5F151 AA11