(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117794888 A
(43)申请公布日 2024.03.29

(21)申请号 202280052583.5
(22)申请日 2022.06.22
(30)优先权数据
2021-128935 2021.08.05 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.01.26
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/024968 2022.06.22
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/013273 JA 2023.02.09
(71)申请人 松下知识产权经营株式会社
地址 日本大阪府
(72)发明人 安藤达人 林敬祐 松泽伸行 前岛宏行
(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
专利代理师 张毅群
(51)Int.Cl.
C07C 15/20(2006.01)
H10K 85/60(2023.01)
H10K 10/46(2023.01)
H01L 29/786(2006.01)
C07D 495/04(2006.01)
C07D 333/50(2006.01)

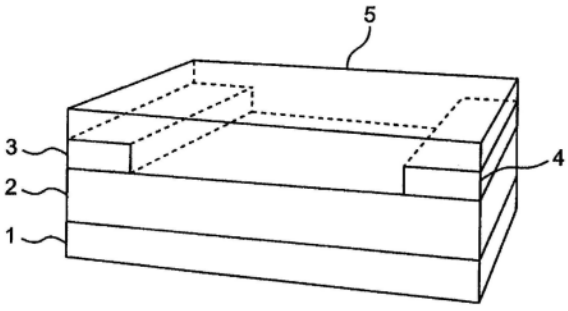
权利要求书2页 说明书23页 附图1页

(54)发明名称

稠环化合物、半导体材料和电子器件

(57)摘要

本发明的稠环化合物C具有包含多个单环式芳香族环M的稠环F。稠环F中，单环式芳香族环M的数量为11。11个单环式芳香族环M中，噻吩环的数量为2以下。稠环F包含2个并四苯结构。本发明的一个方式中的半导体材料S包含稠环化合物C。本发明的一个方式中的电子器件10包含半导体材料S。



10

CN 117794888 A

1.一种稠环化合物,其具有包含多个单环式芳香族环的稠环,

所述稠环中,所述单环式芳香族环的数量为11,

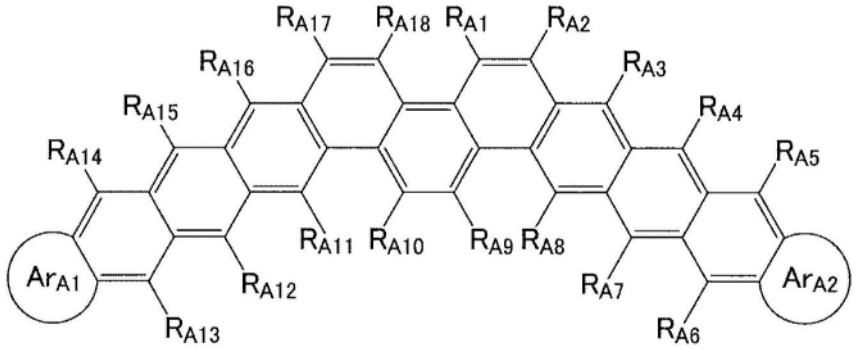
11个所述单环式芳香族环中,噻吩环的数量为2以下,

所述稠环包含2个并四苯结构。

2.根据权利要求1所述的稠环化合物,其中,11个所述单环式芳香族环各自独立地为苯环或噻吩环。

3.根据权利要求1或2所述的稠环化合物,其中,所述稠环具有线性结构。

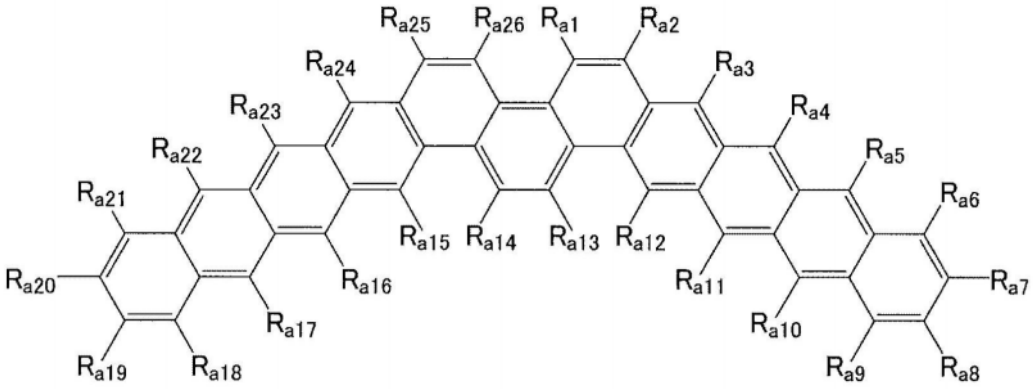
4.根据权利要求1～3中任一项所述的稠环化合物,其由下述式(I)表示,



(I)

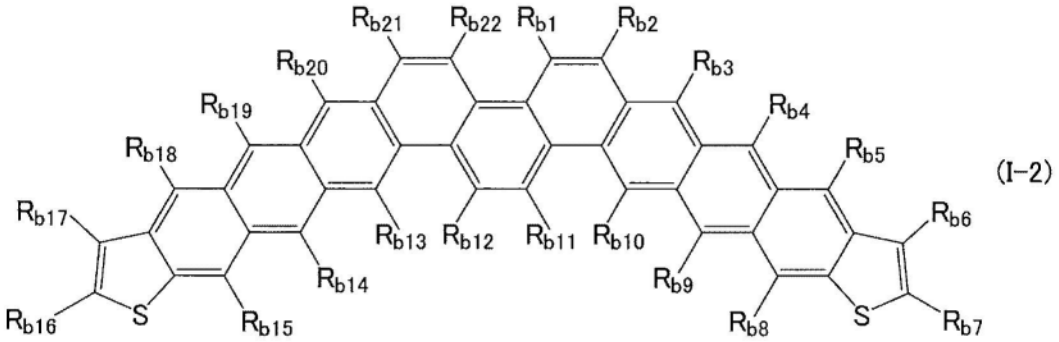
所述式(I)中,R_{A1}～R_{A18}各自独立地为氢原子或烃基,Ar_{A1}和Ar_{A2}各自独立地为任选具有取代基的苯环或任选具有取代基的噻吩环。

5.根据权利要求1～4中任一项所述的稠环化合物,其由下述式(I-1)、下述式(I-2)、下述式(I-3)、下述式(I-4)或下述式(I-5)表示,



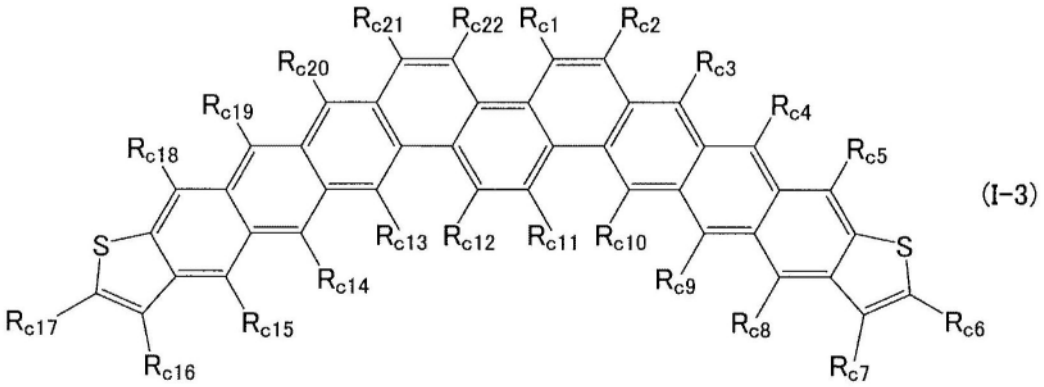
(I-1)

所述式(I-1)中,R_{a1}～R_{a26}各自独立地为氢原子或烃基,



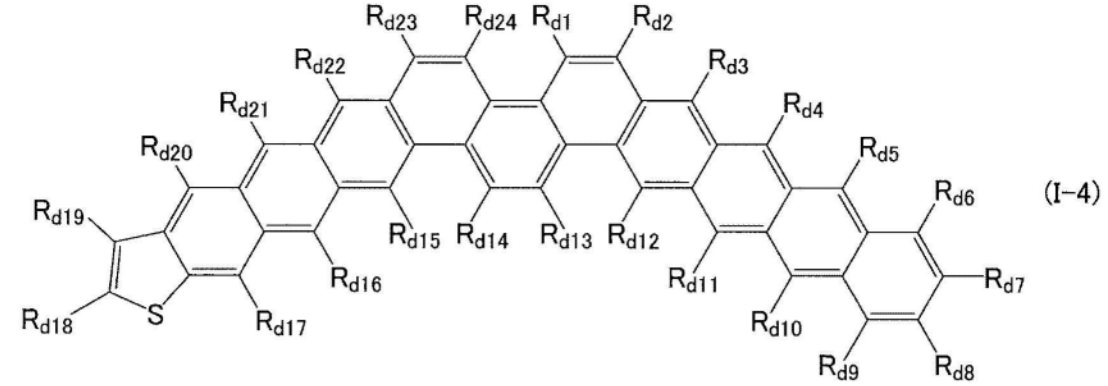
(I-2)

所述式(I-2)中,R_{b1}～R_{b22}各自独立地为氢原子或烃基,



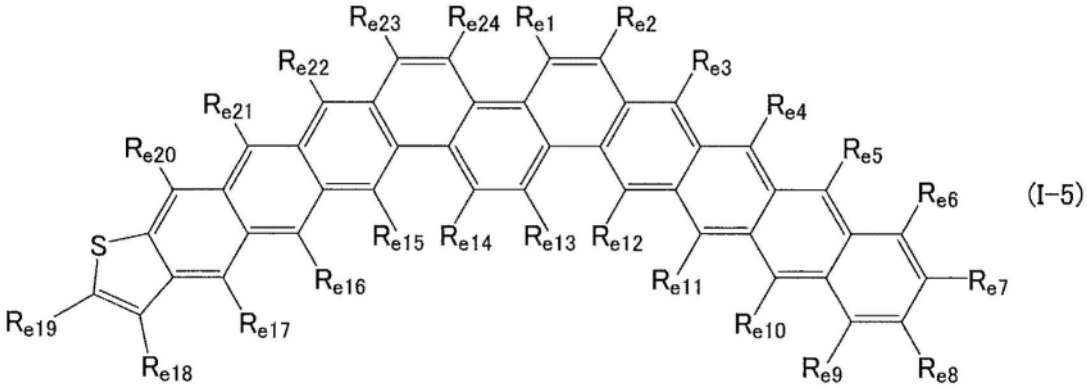
(I-3)

所述式(I-3)中,R_{c1}～R_{c22}各自独立地为氢原子或烃基,



(I-4)

所述式(I-4)中,R_{d1}～R_{d24}各自独立地为氢原子或烃基,



(I-5)

所述式(I-5)中,R_{e1}～R_{e24}各自独立地为氢原子或烃基。

6.根据权利要求1～5中任一项所述的稠环化合物,其中,所述稠环具有C_{2V}的对称性。

7.一种半导体材料,其包含权利要求1～6中任一项所述的稠环化合物。

8.一种电子器件,其包含权利要求7所述的半导体材料。

9.一种电子器件,其具备:

源电极;

漏电极;

栅电极;以及

包含权利要求7所述的半导体材料的半导体膜。

稠环化合物、半导体材料和电子器件

技术领域

[0001] 本发明涉及稠环化合物、半导体材料和电子器件。

背景技术

[0002] 近年来,提出了许多使用由有机材料形成的半导体膜的电子器件,其研究开发盛行。作为电子器件,例如可举出薄膜晶体管(TFT:thin film transistor)。在本发明中,有时将半导体膜称为半导体层。通过将有机材料用于半导体层,能够得到各种优点。例如,在将无机非晶硅等无机材料用于基底的以往的无机薄膜晶体管中,在其制作时需要350℃~400℃左右的温度下的加热工艺。另一方面,有机TFT可以通过50℃~200℃左右的低温下的加热工艺来制造。因此,根据有机TFT,能够在塑料膜等耐热性低的基底上制作元件。此外,在使用有机材料的情况下,还有可以使用旋涂法、喷墨法、印刷法等简便的方法来形成半导体层的优点。根据这些方法,能够以低成本制造具有大面积的器件。

[0003] 作为用于判断TFT的性能的指标之一,可举出半导体层的载流子迁移率。为了提高有机TFT中的有机半导体层的载流子迁移率,进行了大量的研究。例如,在专利文献1~4等中进行了着眼于用于形成有机半导体层的有机材料的研究。详细而言,在专利文献1~3中公开了具有2个噻吩环与2个~7个其他单环式芳香族环稠合而成的结构的稠环噻吩分子。在专利文献4中公开了具有4个噻吩环与4个~9个其他单环式芳香族环稠合而成的结构的稠环噻吩分子。根据具有良好特性的有机半导体和有机半导体膜,能够提高电子器件的性能。因此,用于进一步提高有机半导体和有机半导体膜的特性的研究是必要的。

[0004] 关于作为p型有机半导体材料发挥功能的稠环噻吩分子,可举出苯并噻吩并-苯并噻吩(BTBT)、二萘并噻吩并噻吩(DNTT)等。这些稠环噻吩分子作为显示较大的载流子迁移率的材料而为人所知晓。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第2017/150474号

[0008] 专利文献2:国际公开第2016/152889号

[0009] 专利文献3:日本专利第6318452号公报

[0010] 专利文献4:欧洲专利申请公开第3050887号说明书

发明内容

[0011] 发明要解决的课题

[0012] 寻求适合于半导体材料的新型稠环化合物。

[0013] 用于解决课题的手段

[0014] 本发明的一个方式中的稠环化合物具有包含多个单环式芳香族环的稠环,

[0015] 上述稠环中,上述单环式芳香族环的数量为11,

[0016] 11个上述单环式芳香族环中,噻吩环的数量为2以下,

[0017] 上述稠环包含2个并四苯结构。

[0018] 发明效果

[0019] 本发明提供适合于半导体材料的新型稠环化合物。

附图说明

[0020] 图1是表示使用了本发明的稠环化合物的电子器件的一个例子的结构示意图。

[0021] 图2是表示使用了本发明的稠环化合物的电子器件的另一个例子的结构示意图。

具体实施方式

[0022] (作为本发明的基础的见解)

[0023] 根据本发明人等的研究,以往的稠环噻吩分子的载流子迁移率不能说是足够大的。因此,使用以往的稠环噻吩分子难以得到工作速度足够大的电子器件。作为一个例子,BTBT、DNTT等稠环噻吩分子的空穴迁移率最大为5～10cm^2/Vs左右。在使用具有这种程度的空穴迁移率的稠环噻吩分子的情况下,在具有10μm的栅极长度的元件中,只能得到1MHz左右的工作速度。此外,即使在使用将栅极长度调整为约1μm的元件的情况下,也只能得到10MHz左右的工作速度。需要说明的是,约1μm的栅极长度相当于使用涂布法能够实现的栅极长度的下限值。因此,在需要100MHz左右的工作速度的RF-ID(Radio Frequency Identifications:射频识别)的领域中,要求具有更大的载流子迁移率的有机半导体材料。

[0024] 作为大幅有助于载流子迁移率的物理量,已知有再取向能量。再取向能量是依赖于单分子的元素配置和单分子的立体形状的物理量。详细而言,再取向能量表示与在多个分子间载流子跳跃传导时的分子的结构变形相伴的能量的变化量。再取向能量越小,则存在半导体材料的载流子迁移率越提高的趋势。通过载流子迁移率得到了提高的半导体材料,能够实现具有大的工作速度的电子器件。

[0025] 本发明人等进行了深入研究,结果新发现了在具有特定稠环的化合物中存在再取向能量足够小的趋势,从而完成了本发明的稠环化合物。

[0026] (本发明的一个方式的概要)

[0027] 本发明的第1方式的稠环化合物具有包含多个单环式芳香族环的稠环,

[0028] 上述稠环中,上述单环式芳香族环的数量为11,

[0029] 11个上述单环式芳香族环中,噻吩环的数量为2以下,

[0030] 上述稠环包含2个并四苯结构。

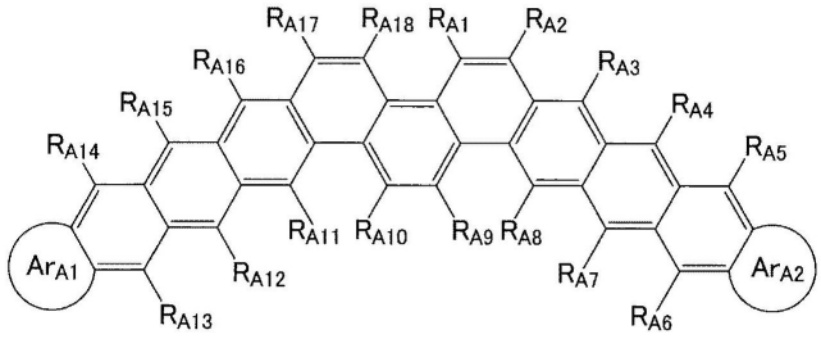
[0031] 根据第1方式,关于稠环化合物,存在再取向能量足够小、载流子迁移率大的趋势。可以说该稠环化合物适合于半导体材料。

[0032] 在本发明的第2方式中,例如,在第1方式的稠环化合物中,11个上述单环式芳香族环可以各自独立地为苯环或噻吩环。

[0033] 在本发明的第3方式中,例如,在第1或第2方式的稠环化合物中,上述稠环可以具有线性结构。

[0034] 在本发明的第4方式中,例如,第1～第3方式中任一项的稠环化合物可以由下述式(I)表示。

[0035] 【化学式1】

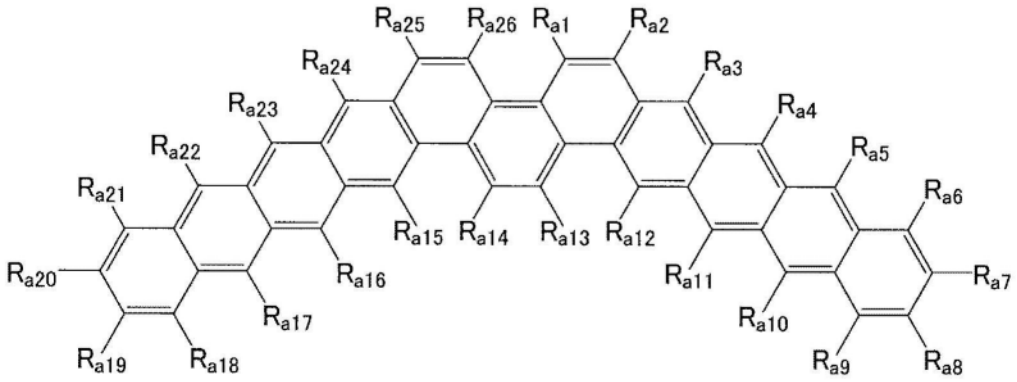
[0036] 

(I)

[0037] 上述式(I)中,R_{A1}～R_{A18}各自独立地为氢原子或烃基,Ar_{A1}和Ar_{A2}各自独立地为可以具有取代基的苯环或可以具有取代基的噻吩环。

[0038] 在本发明的第5方式中,例如,第1～第4方式中任一项的稠环化合物可以由下述式(I-1)、下述式(I-2)、下述式(I-3)、下述式(I-4)或下述式(I-5)表示。

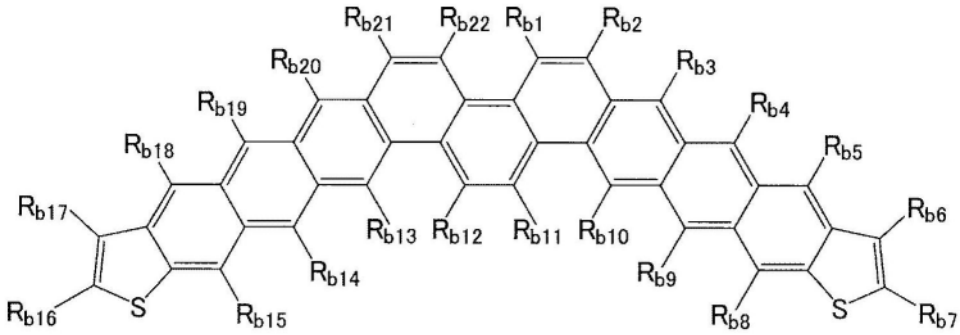
[0039] 【化学式2】

[0040] 

(I-1)

[0041] 上述式(I-1)中,R_{a1}～R_{a26}各自独立地为氢原子或烃基。

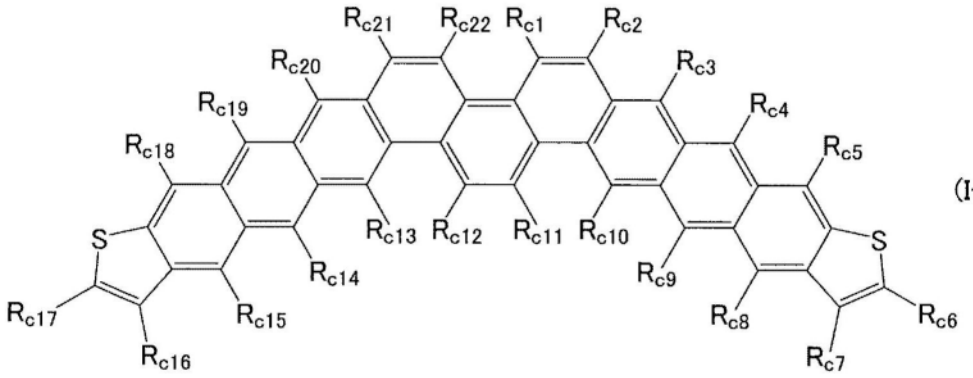
[0042] 【化学式3】

[0043] 

(I-2)

[0044] 上述式(I-2)中,R_{b1}～R_{b22}各自独立地为氢原子或烃基。

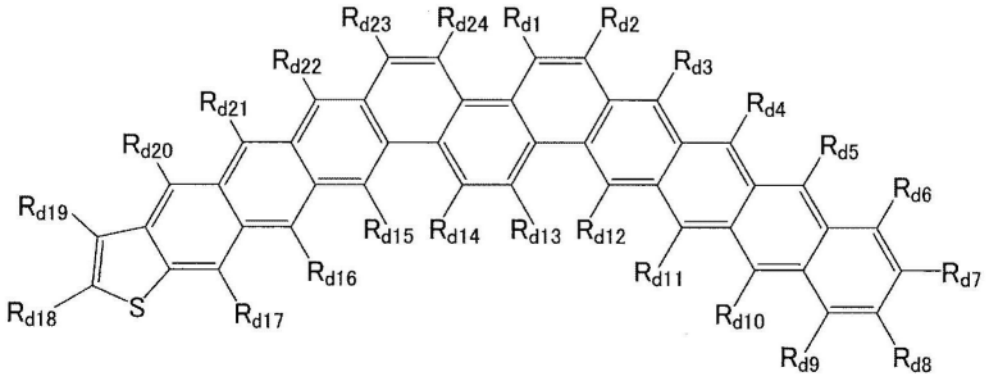
[0045] 【化学式4】

[0046] 

(I-3)

[0047] 上述式(I-3)中,R_{c1}～R_{c22}各自独立地为氢原子或烃基。

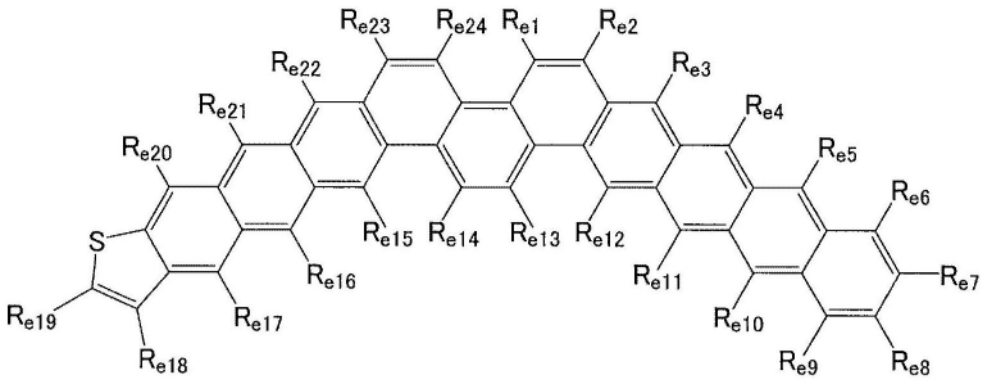
[0048] 【化学式5】

[0049] 

(I-4)

[0050] 上述式(I-4)中,R_{d1}～R_{d24}各自独立地为氢原子或烃基。

[0051] 【化学式6】

[0052] 

(I-5)

[0053] 上述式(I-5)中,R_{e1}～R_{e24}各自独立地为氢原子或烃基。

[0054] 第2～第5方式的稠环化合物可以适合于半导体材料。

[0055] 在本发明的第6方式中,例如,在第1～第5方式中任一项的稠环化合物中,上述稠环可以具有C_{2V}的对称性。

[0056] 第6方式的稠环化合物具有能够容易地合成的趋势。

[0057] 本发明的第7方式的半导体材料包含第1～第6方式中任一项的稠环化合物。

[0058] 根据第7方式,存在半导体材料的载流子迁移率大的趋势。

[0059] 本发明的第8方式的电子器件包含第7方式的半导体材料。

[0060] 根据第8方式,存在电子器件的工作速度大的趋势。

[0061] 本发明的第9方式的电子器件具备:

[0062] 源电极;

[0063] 漏电极;

[0064] 栅电极;以及

[0065] 包含第7方式的半导体材料的半导体膜。

[0066] 根据第9方式,存在电子器件的工作速度大的趋势。

[0067] 以下,参照附图对本发明的实施方式进行说明。本发明并不限定于以下的实施方式。

[0068] (稠环化合物的实施方式)

[0069] 本实施方式的稠环化合物C具有包含多个单环式芳香族环M的稠环F。稠环F中,单环式芳香族环M的数量为11。11个单环式芳香族环M中,噻吩环的数量为2以下。稠环F包含2个并四苯结构。

[0070] 单环式芳香族环M是指具有芳香族性的1个环结构。在本发明中,有时将单环式芳香族环M简称为“芳香族环M”。芳香族环M典型的是包含碳原子。芳香族环M可以仅由碳原子构成,也可以与碳原子一起包含硫原子等杂原子。芳香族环M的碳原子数没有特别限定,为4以上且10以下。作为芳香族环M的具体例,可举出苯环和噻吩环。

[0071] 11个芳香族环M可以各自独立地为苯环或噻吩环。作为一个例子,稠环F可以由11个苯环构成,也可以由1个噻吩环和10个苯环构成,还可以由2个噻吩环和9个苯环构成。

[0072] 在本实施方式中,通过使稠环F中所含的噻吩环的数量为2以下,从而存在稠环化合物C具有足够大的载流子迁移率的趋势。此外,通过使稠环F中所含的噻吩环的数量为2以下、且构成稠环F的芳香族环M的数量为11,从而存在稠环化合物C具有足够大的载流子迁移率的趋势。如后所述,稠环化合物C典型地可以用作p型半导体材料。因此,在本发明中,关于稠环化合物C,有时将载流子迁移率称为空穴迁移率。

[0073] 在稠环F中,11个芳香族环M稠合。在本发明中,“芳香族环M稠合”是指相邻的2个芳香族环M共有2个碳原子和在这些碳原子之间形成的共价键。

[0074] 稠环F例如具有线性结构。在本发明中,“稠环F具有线性结构”是指在稠环F中,11个芳香族环M不分支地排列成1根线状。即,构成稠环F的全部芳香族环M各自仅与相邻的1个或2个芳香族环M稠合。在具有线性结构的稠环F中,不存在与相邻的3个以上的芳香族环M稠合的芳香族环M。假设存在1个与相邻的3个以上的芳香族环M稠合的芳香族环M的情况下,也可以视为该稠环F不具有线性结构而是具有支链结构。

[0075] 在具有线性结构的稠环F中,11个芳香族环M可以不排列成直线状。例如,稠环F可以具有弯曲结构。在本发明中,“稠环F具有弯曲结构”是指在稠环F中,一部分芳香族环M以折弯的方式排列。

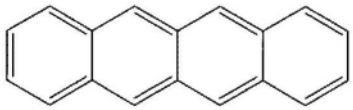
[0076] 在具有线性结构的稠环F中,存在于末端的2个芳香族环M分别仅与相邻的1个芳香族环M稠合。存在于末端的2个芳香族环M可以各自独立地为苯环或噻吩环。在存在于末端的芳香族环M为噻吩环的情况下,该噻吩环可以以共有二位的碳原子和三位的碳原子的方式与相邻的1个芳香族环M稠合,也可以以共有四位的碳原子和五位的碳原子的方式与相邻的1个芳香族环M稠合。通常,噻吩环中的一位的原子为硫原子。

[0077] 在具有线性结构的稠环F中,存在于末端的2个芳香族环M以外的其他芳香族环M分别与相邻的2个芳香族环M稠合。在其他芳香族环M为苯环的情况下,该苯环可以以共有一位

的碳原子和二位的碳原子的方式与相邻的一个芳香族环M稠合,并且以共有三位的碳原子和四位的碳原子的方式与相邻的另一个芳香族环M稠合,也可以以共有四位的碳原子和五位的碳原子的方式与相邻的另一个芳香族环M稠合,还可以以共有五位的碳原子和六位的碳原子的方式与相邻的另一个芳香族环M稠合。

[0078] 如上所述,稠环F包含2个并四苯结构。并四苯结构由下述式(1)表示。需要说明的是,在稠环F的2个并四苯结构中,构成并四苯结构的苯环彼此不重复。

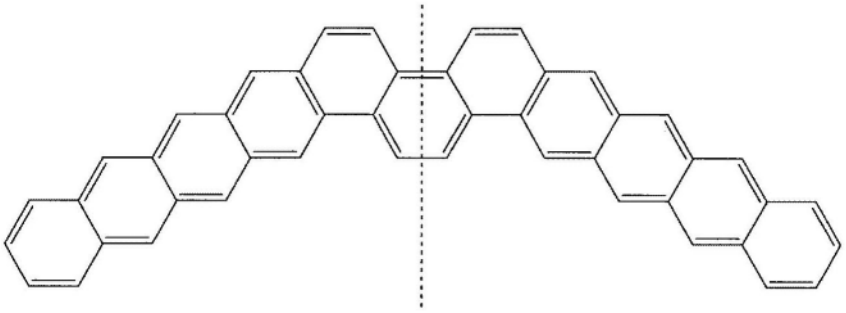
[0079] 【化学式7】

[0080]  (1)

[0081] 在本实施方式中,通过使稠环F具有2个并四苯结构,从而存在稠环化合物C具有足够大的载流子迁移率的趋势。

[0082] 稠环F可以具有对称性,也可以不具有对称性。从能够容易地合成稠环化合物C、能够降低制造成本、并且能够进一步提高稠环化合物C的空穴迁移率的观点出发,稠环F可以具有C_{2V}的对称性。“稠环F具有C_{2V}的对称性”是指稠环F具有2次旋转对称轴,并且具有与该旋转对称轴平行的对称面。在本发明中,有时将旋转对称轴称为稠环F的主轴。作为具有C_{2V}的对称性的稠环F,例如可举出下述式(2)所示的结构。式(2)中,虚线表示旋转对称轴。在旋转对称轴的位置,对称面在与纸面垂直的方向上延伸。

[0083] 【化学式8】

[0084]  (2)

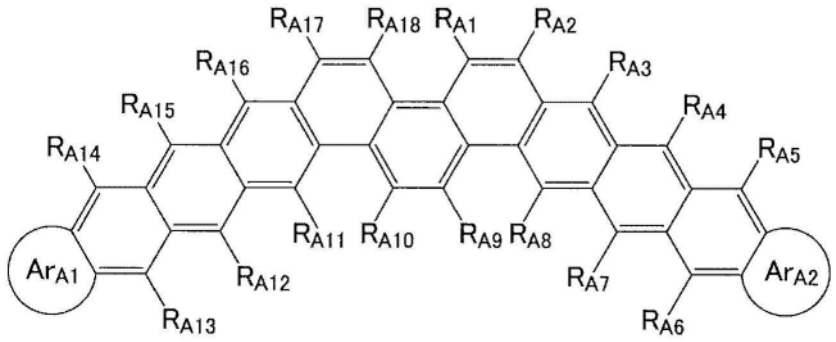
[0085] 稠环化合物C中,在稠环F上连接有氢原子或取代基。与稠环F连接的取代基没有特别限定。该取代基例如不含杂原子。取代基的具体例为烃基。烃基的碳原子数没有特别限定,例如为1以上且20以下。烃基可以为直链状,也可以为支链状,还可以为环状。作为烃基,可举出烷基、芳基等。

[0086] 烷基的碳原子数可以为1以上且20以下,也可以为1以上且10以下,还可以为3以上且8以下。作为烷基,可举出甲基、乙基(Et)、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基(i-Bi)、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基等。

[0087] 芳基的碳原子数可以为6以上且18以下,也可以为6以上且12以下。作为芳基,可举出苯基(Ph)、萘基、4-联苯基、3-联苯基、2-联苯基等。

[0088] 稠环化合物C例如由下述式(I)表示。式(I)所示的稠环化合物C与后述的式(II)所示的稠环化合物C相比,存在具有小的再取向能量的趋势。

[0089] 【化学式9】

[0090] 

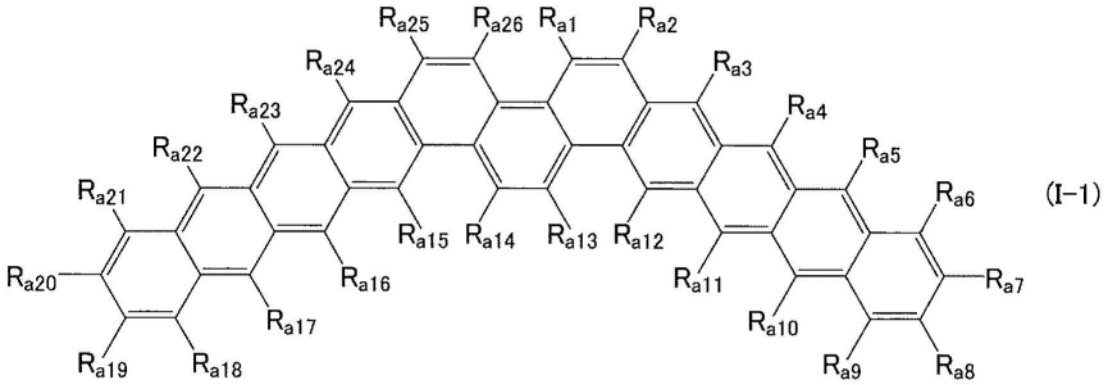
(I)

[0091] 式(I)中,R_{A1}～R_{A18}各自独立地为氢原子或烃基。作为烃基,可举出上述烃基。

[0092] 式(I)中,Ar_{A1}和Ar_{A2}各自独立地为可以具有取代基的苯环或可以具有取代基的噻吩环。苯环和噻吩环的取代基的具体例为烃基。作为烃基,可举出上述烃基。

[0093] 稠环化合物C可以由下述式(I-1)表示。

[0094] 【化学式10】

[0095] 

(I-1)

[0096] 式(I-1)中,R_{a1}～R_{a26}各自独立地为氢原子或烃基。作为烃基,可举出上述烃基。式(I,1)所示的稠环化合物C为具备具有线性结构的稠环F的稠合多环烃。在该稠环化合物C中,稠环F具有C_{2V}的对称性。

[0097] 从进一步提高稠环化合物C在有机溶剂中的溶解性和稠环化合物C的空穴迁移率的观点出发,选自R_{a1}～R_{a26}中的至少1个可以为烷基或芳基。R_{a1}～R_{a26}可以各自独立地为氢原子、碳原子数1以上且20以下的烷基、或碳原子数6以上且18以下的芳基。作为烷基和芳基,可举出上述烷基和芳基。将式(I-1)中的R_{a1}～R_{a26}的组合的具体例示于下述表1。表1中,化合物的项目表示具有特定的R_{a1}～R_{a26}的稠环化合物C的简称。

[0098] 【表1】

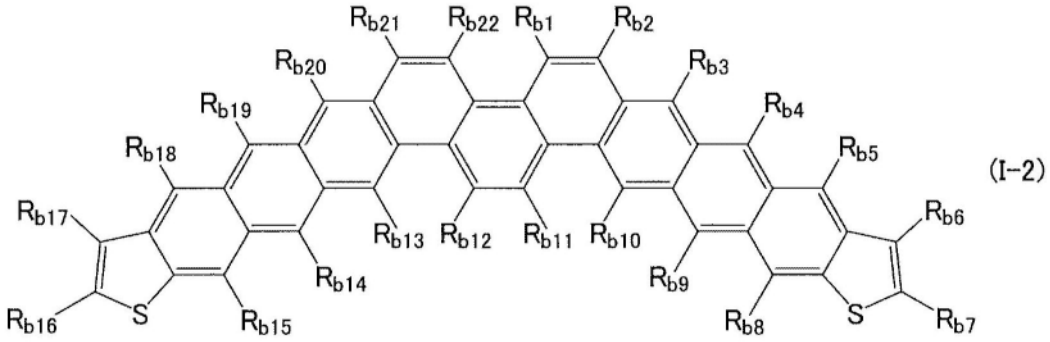
[0099]

化合物	R_{a1}	R_{a2}～R_{a6}	R_{a7}	R_{a8}	R_{a9}	R_{a10}	R_{a11}	R_{a12}～R_{a18}	R_{a19}	R_{a20}	R_{a21}～R_{a26}
i-1	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
i-2	Ph	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
i-3	H	H	Ph	H	H	H	H	H	H	H	H
i-4	H	H	H	4-联苯基	H	H	H	H	H	H	H
i-5	H	H	H	H	Et	H	H	H	H	H	H
i-6	H	H	H	H	H	H	Et	H	H	H	H
i-7	H	H	i-Bi	H	H	H	H	H	H	H	H
i-8	H	H	Ph	H	H	H	H	H	H	Ph	H
i-9	H	H	H	Et	H	H	H	H	Et	H	H

[0100] 稠环化合物C可以由下述式(I-2)表示。

[0101] 【化学式11】

[0102]



(I-2)

[0103] 式(I-2)中,R_{b1}～R_{b22}各自独立地为氢原子或烃基。作为烃基,可举出上述烃基。式(I-2)所示的稠环化合物C为具备具有线性结构的稠环F的稠环噻吩分子。在该稠环化合物C中,稠环F具有C_{2V}的对称性。

[0104] 从进一步提高稠环化合物C在有机溶剂中的溶解性和稠环化合物C的空穴迁移率的观点出发,选自R_{b1}～R_{b22}中的至少1个可以为烷基或芳基。R_{b1}～R_{b22}可以各自独立地为氢原子、碳原子数1以上且20以下的烷基、或碳原子数6以上且18以下的芳基。作为烷基和芳基,可举出上述烷基和芳基。将式(I-2)中的R_{b1}～R_{b22}的组合的具体例示于下述表2。表2中,化合物的项目表示具有特定的R_{b1}～R_{b22}的稠环化合物C的简称。

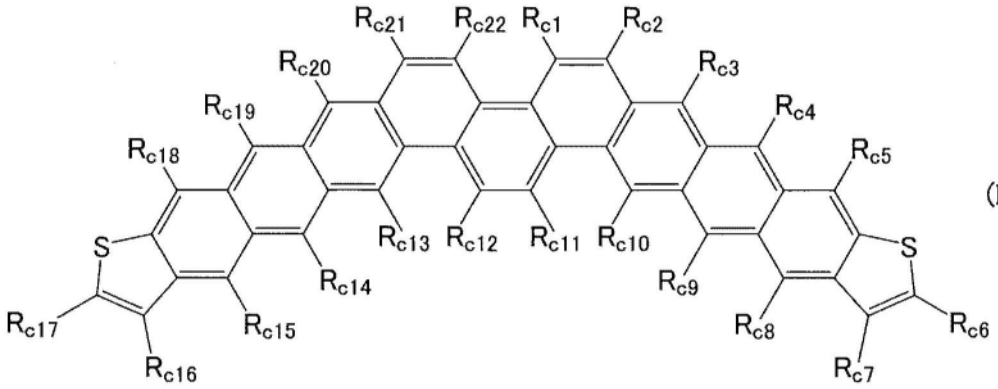
[0105] 【表2】

[0106]

化合物	R_{b1}～R_{b5}	R_{b6}	R_{b7}	R_{b8}～R_{b15}	R_{b16}	R_{b17}	R_{b18}～R_{b22}
ii-1	H	H	H	H	H	H	H
ii-2	H	Et	H	H	H	Et	H
ii-3	H	H	Ph	H	Ph	H	H

[0107] 稠环化合物C可以由下述式(I-3)表示。

[0108] 【化学式12】

[0109] 

(I-3)

[0110] 式(I-3)中,R_{c1}～R_{c22}各自独立地为氢原子或烃基。作为烃基,可举出上述烃基。式(I-3)所示的稠环化合物C为具备具有线性结构的稠环F的稠环噻吩分子。在该稠环化合物C中,稠环F具有C_{2V}的对称性。

[0111] 从进一步提高稠环化合物C在有机溶剂中的溶解性和稠环化合物C的空穴迁移率的观点出发,选自R_{c1}～R_{c22}中的至少1个可以为烷基或芳基,也可以为烷基。R_{c1}～R_{c22}可以各自独立地为氢原子、碳原子数1以上且20以下的烷基、或碳原子数6以上且18以下的芳基。作为烷基和芳基,可举出上述烷基和芳基。将式(I-3)中的R_{c1}～R_{c22}的组合的具体例示于下述表3。表3中,化合物的项目表示具有特定的R_{c1}～R_{c22}的稠环化合物C的简称。

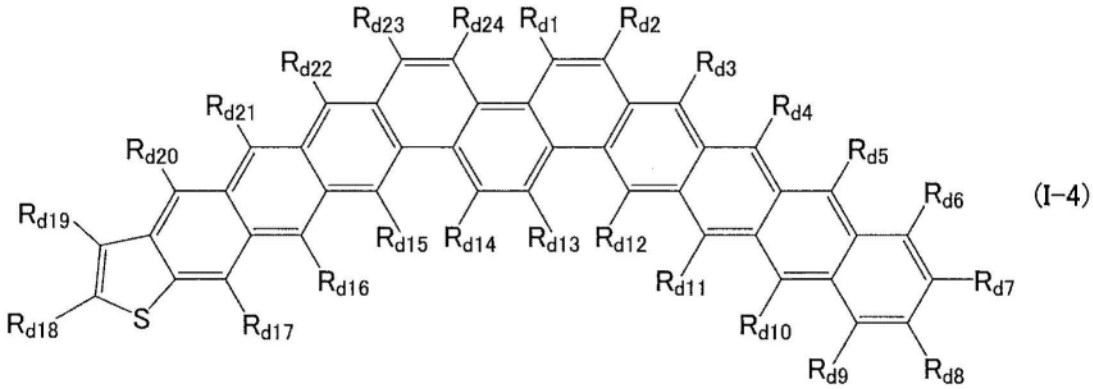
[0112] 【表3】

[0113]

化合物	R_{c1}～R_{c5}	R_{c6}	R_{c7}	R_{c8}～R_{c15}	R_{c16}	R_{c17}	R_{c18}～R_{c22}
iii-1	H	H	H	H	H	H	H
iii-2	H	H	Et	H	Et	H	H
iii-3	H	Ph	H	H	H	Ph	H

[0114] 稠环化合物C可以由下述式(I-4)表示。

[0115] 【化学式13】

[0116] 

(I-4)

[0117] 式(I-4)中,R_{d1}～R_{d24}各自独立地为氢原子或烃基。作为烃基,可举出上述烃基。式

(I-4)所示的稠环化合物C为具备具有线性结构的稠环F的稠环噻吩分子。在该稠环化合物C中,稠环F不具有对称性。

[0118] 从进一步提高稠环化合物C在有机溶剂中的溶解性和稠环化合物C的空穴迁移率的观点出发,选自R_{d1}~R_{d24}中的至少1个可以为烷基或芳基,也可以为烷基。R_{d1}~R_{d24}可以各自独立地为氢原子、碳原子数1以上且20以下的烷基、或碳原子数6以上且18以下的芳基。作为烷基和芳基,可举出上述烷基和芳基。将式(I-4)中的R_{d1}~R_{d24}的组合的具体例示于下述表4。表4中,化合物的项目表示具有特定的R_{d1}~R_{d24}的稠环化合物C的简称。

[0119] 【表4】

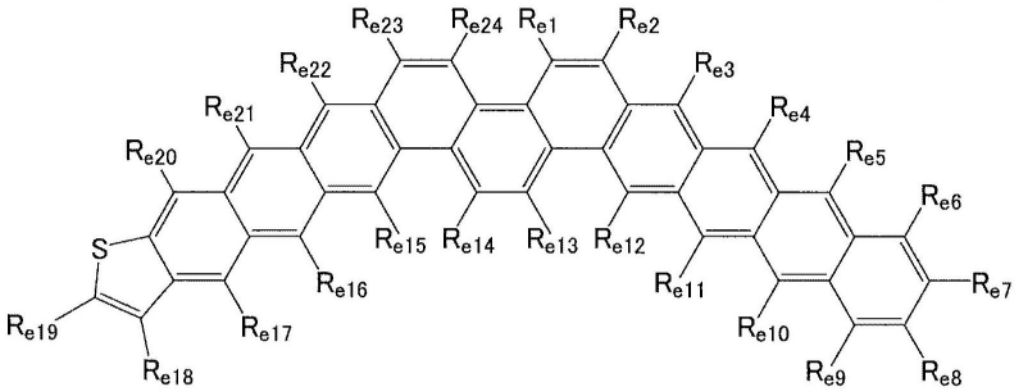
[0120]

化合物	R_{d1} ~ R_{d24}
iv-1	H

[0121] 稠环化合物C可以由下述式(I-5)表示。

[0122] 【化学式14】

[0123]



(I-5)

[0124] 式(I-5)中,R_{e1}~R_{e24}各自独立地为氢原子或烃基。作为烃基,可举出上述烃基。式(I-5)所示的稠环化合物C为具备具有线性结构的稠环F的稠环噻吩分子。在该稠环化合物C中,稠环F不具有对称性。

[0125] 从进一步提高稠环化合物C在有机溶剂中的溶解性和稠环化合物C的空穴迁移率的观点出发,选自R_{e1}~R_{e24}中的至少1个可以为烷基或芳基,也可以为烷基。R_{e1}~R_{e24}可以各自独立地为氢原子、碳原子数1以上且20以下的烷基、或碳原子数6以上且18以下的芳基。作为烷基和芳基,可举出上述烷基和芳基。将式(I-5)中的R_{e1}~R_{e24}的组合的具体例示于下述表5。表5中,化合物的项目表示具有特定的R_{e1}~R_{e24}的稠环化合物C的简称。

[0126] 【表5】

[0127]

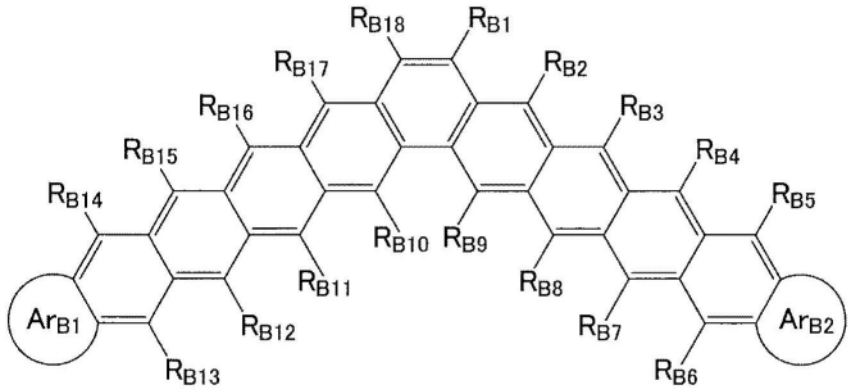
化合物	R_{e1} ～ R_{e24}
v-1	H

[0128] 稠环化合物C可以由式(I-1)、式(I-2)、式(I-3)、式(I-4)或式(I-5)表示,也可以由式(I-1)、式(I-2)或式(I-3)表示。由式(I-1)、式(I-2)或式(I-3)所示的稠环化合物C具有稠环F的对称性高、能够容易地合成的趋势。

[0129] 稠环化合物C可以由下述式(II)表示。

[0130] 【化学式15】

[0131]



(II)

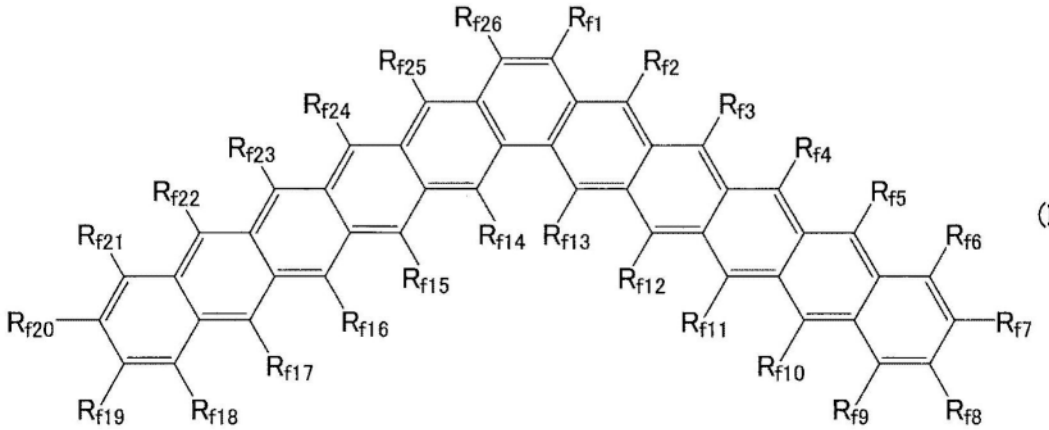
[0132] 式(II)中,R_{B1}～R_{B18}各自独立地为氢原子或烃基。作为烃基,可举出上述烃基。

[0133] 式(II)中,Ar_{B1}和Ar_{B2}各自独立地为可以具有取代基的苯环或可以具有取代基的噻吩环。苯环和噻吩环的取代基的具体例为烃基。作为烃基,可举出上述烃基。

[0134] 稠环化合物C可以由下述式(II-1)表示。

[0135] 【化学式16】

[0136]



(II-1)

[0137] 式(II-1)中,R_{f1}～R_{f26}各自独立地为氢原子或烃基。作为烃基,可举出上述烃基。式(II-1)所示的稠环化合物C为具备具有线性结构的稠环F的稠合多环烃。在该稠环化合物C中,稠环F具有C_{2V}的对称性。

[0138] 从进一步提高稠环化合物C在有机溶剂中的溶解性和稠环化合物C的空穴迁移率的观点出发,选自R_{f1}～R_{f26}中的至少1个可以为烷基或芳基。R_{f1}～R_{f26}可以各自独立地为氢

原子、碳原子数1以上且20以下的烷基、或碳原子数6以上且18以下的芳基。作为烷基和芳基，可举出上述烷基和芳基。将式(II-1)中的R_{f1}～R_{f26}的组合的具体例示于下述表6。表6中，化合物的项目表示具有特定的R_{f1}～R_{f26}的稠环化合物C的简称。

[0139] 【表6】

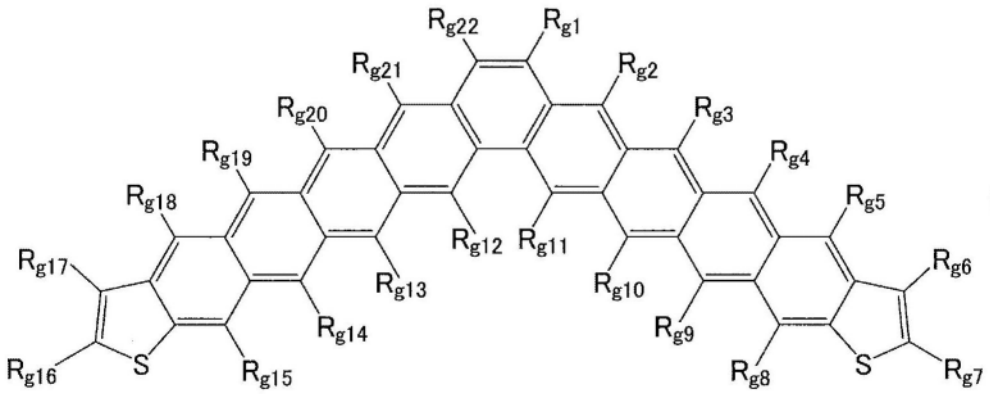
[0140]

化合物	R_{f1}～R_{f26}
vi-1	H

[0141] 稠环化合物C可以由下述式(II-2)表示。

[0142] 【化学式17】

[0143]



(II-2)

[0144] 式(II-2)中，R_{g1}～R_{g22}各自独立地为氢原子或烃基。作为烃基，可举出上述烃基。式(II-2)所示的稠环化合物C为具备具有线性结构的稠环F的稠环噻吩分子。在该稠环化合物C中，稠环F具有C_{2v}的对称性。

[0145] 从进一步提高稠环化合物C在有机溶剂中的溶解性和稠环化合物C的空穴迁移率的观点出发，选自R_{g1}～R_{g22}中的至少1个可以为烷基或芳基。R_{g1}～R_{g22}可以各自独立地为氢原子、碳原子数1以上且20以下的烷基、或碳原子数6以上且18以下的芳基。作为烷基和芳基，可举出上述烷基和芳基。将式(II-2)中的R_{g1}～R_{g22}的组合的具体例示于下述表7。表7中，化合物的项目表示具有特定的R_{g1}～R_{g22}的稠环化合物C的简称。

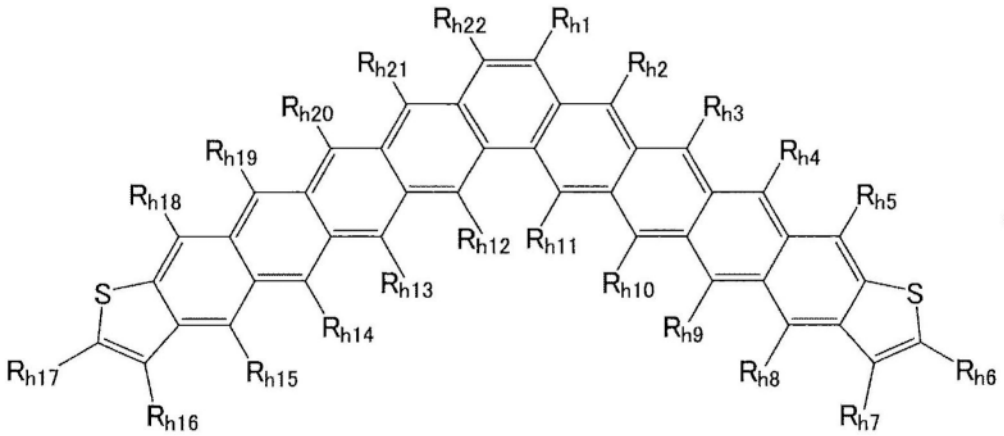
[0146] 【表7】

[0147]

化合物	R_{g1}～R_{g22}
vii-1	H

[0148] 稠环化合物C可以由下述式(II-3)表示。

[0149] 【化学式18】

[0150] 

(II-3)

[0151] 式(II-3)中,R_{h1}～R_{h22}各自独立地为氢原子或烃基。作为烃基,可举出上述烃基。式(II-3)所示的稠环化合物C为具备具有线性结构的稠环F的稠环噻吩分子。在该稠环化合物C中,稠环F具有C_{2v}的对称性。

[0152] 从进一步提高稠环化合物C在有机溶剂中的溶解性和稠环化合物C的空穴迁移率的观点出发,选自R_{h1}～R_{h22}中的至少1个可以为烷基或芳基,也可以为烷基。R_{h1}～R_{h22}可以各自独立地为氢原子、碳原子数1以上且20以下的烷基、或碳原子数6以上且18以下的芳基。作为烷基和芳基,可举出上述烷基和芳基。将式(II-3)中的R_{h1}～R_{h22}的组合的具体例示于下述表8。表8中,化合物的项目表示具有特定的R_{h1}～R_{h22}的稠环化合物C的简称。

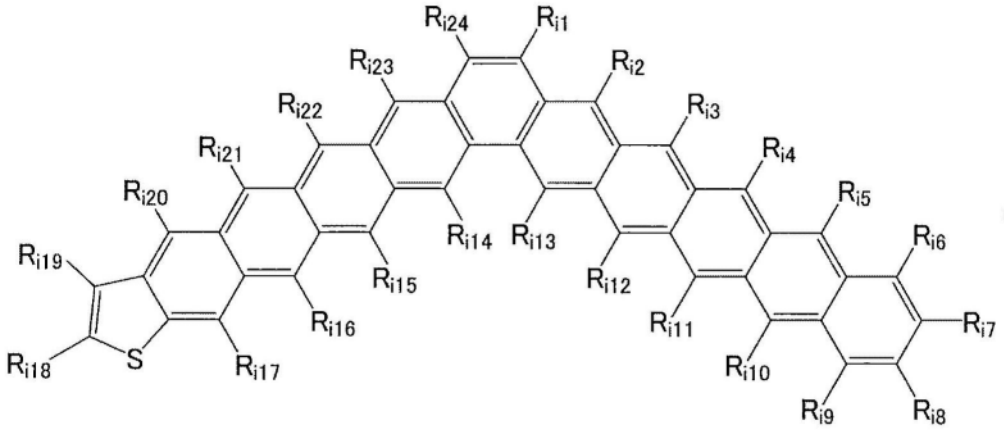
[0153] 【表8】

[0154]

化合物	R_{h1} ～ R_{h22}
viii-1	H

[0155] 稠环化合物C可以由下述式(II-4)表示。

[0156] 【化学式19】

[0157] 

(II-4)

[0158] 式(II-4)中,R_{i1}～R_{i24}各自独立地为氢原子或烃基。作为烃基,可举出上述烃基。式(II-4)所示的稠环化合物C为具备具有线性结构的稠环F的稠环噻吩分子。在该稠环化合物C中,稠环F不具有对称性。

[0159] 从进一步提高稠环化合物C在有机溶剂中的溶解性和稠环化合物C的空穴迁移率的观点出发,选自R_{i1}~R_{i24}中的至少1个可以为烷基或芳基,也可以为烷基。R_{i1}~R_{i24}可以各自独立地为氢原子、碳原子数1以上且20以下的烷基、或碳原子数6以上且18以下的芳基。作为烷基和芳基,可举出上述烷基和芳基。将式(II-4)中的R_{i1}~R_{i24}的组合的具体例示于下述表9。表9中,化合物的项目表示具有特定的R_{i1}~R_{i24}的稠环化合物C的简称。

[0160] 【表9】

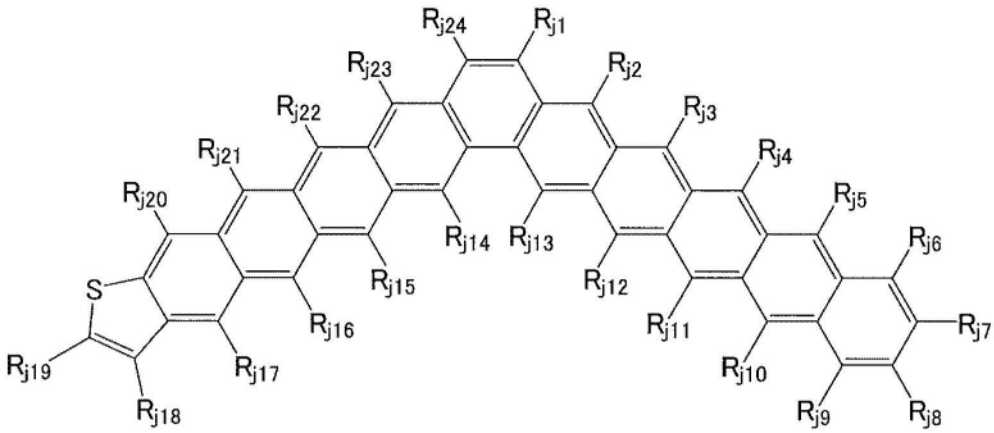
[0161]

化合物	R_{i1} ~ R_{i24}
ix-1	H

[0162] 稠环化合物C可以由下述式(II-5)表示。

[0163] 【化学式20】

[0164]



(II-5)

[0165] 式(II-5)中,R_{j1}~R_{j24}各自独立地为氢原子或烃基。作为烃基,可举出上述烃基。式(II-5)所示的稠环化合物C为具备具有线性结构的稠环F的稠环噻吩分子。在该稠环化合物C中,稠环F不具有对称性。

[0166] 从进一步提高稠环化合物C在有机溶剂中的溶解性和稠环化合物C的空穴迁移率的观点出发,选自R_{j1}~R_{j24}中的至少1个可以为烷基或芳基,也可以为烷基。R_{j1}~R_{j24}可以各自独立地为氢原子、碳原子数1以上且20以下的烷基、或碳原子数6以上且18以下的芳基。作为烷基和芳基,可举出上述烷基和芳基。将式(II-5)中的R_{j1}~R_{j24}的组合的具体例示于下述表10。表10中,化合物的项目表示具有特定的R_{j1}~R_{j24}的稠环化合物C的简称。

[0167] 【表10】

[0168]

化合物	R_{j1} ~ R_{j24}
x-1	H

[0169] [稠环化合物的制造方法]

[0170] 稠环化合物C可以通过使用市售的化合物作为原料,组合进行卤化反应、菌头偶联

反应等公知的反应来合成。在由于反应而产生副产物的情况下,可以通过柱色谱等公知的方法进行分离操作和纯化操作。

[0171] [稠环化合物的鉴定方法]

[0172] 本发明的稠环化合物C可以通过元素分析、质谱分析法和^{13}C-NMR进行鉴定。即,通过元素分析来确定构成1分子稠环化合物C的原子的数量的比率。通过质谱分析法来确定稠环化合物C的分子量。基于这些结果,能够确定稠环化合物C的分子式。进而,通过对由^{13}C-NMR得到的各峰的化学位移量进行分析,能够确定稠环化合物C的结构式。通过这些方法,还能够确定取代基的种类和取代基的位置。

[0173] [稠环化合物的特性]

[0174] 在本实施方式的稠环化合物C中,存在再取向能量足够小、载流子迁移率大的趋势。关于稠环化合物C,基于空穴的移动的再取向能量没有特别限定,例如为0.10eV以下,可以为0.08eV以下,也可以为0.07eV以下,还可以为0.06eV以下。稠环化合物C的再取向能量的下限值没有特别限定,例如为0.04eV。

[0175] 需要说明的是,相当于载流子迁移率的电荷的跳跃速率(日文:ホッピングレート)可以通过以下的式(F1)算出。式(F1)在David R.Evans et al,Organic Electronics,2016,Vol.29,p.50.等中被报道。

[0176] 【数学式1】

[0177] $$\kappa = \frac{\pi H^2}{\hbar\sqrt{\pi\lambda k_B T}} \exp\left(-\frac{\lambda}{4k_B T}\left(1+\frac{\Delta G}{\lambda}\right)\right) \quad (F1)$$

[0178] 式(F1)中,κ为电荷的跳跃速率(hopping rate)。ΔG为伴随电荷移动的自由能的变化量。λ为马库斯理论中的再取向能量。H为分子彼此之间的电子偶联。k_B为玻尔兹曼常数。T为温度。$\hbar$ (hbar)为普朗克常数。

[0179] 再取向能量为依赖于单分子的元素配置和单分子的立体形状的物理量。详细而言,再取向能量表示与在多个分子间载流子跳跃传导时的分子的结构变形相伴的能量的变化量。再取向能量大幅有助于电荷的输送速度,存在其值越小则载流子迁移率越提高的趋势。再取向能量与载流子迁移率非常相关在Shigeyoshi Sakaki et al,J.Phys.Chem.A,1999,Vol.103,p.5551-5556.等中被报道。

[0180] 再取向能量λ使用E(neutral state in neutral geometry)、E^*(neutral state in ionic geometry)、$E_\pm$(ionic state in ionic geometry)和$E_\pm^*$(ionic state in neutral geometry)这4点的能量的值,由以下的式(F2)定义。

[0181] 【数学式2】

[0182] $$\lambda = (E_\pm^* - E_\pm) + (E^* - E) \quad (F2)$$

[0183] 再取向能量λ例如可以通过密度泛函法算出。在该计算中,可以利用Gaussian09等公知的软件。此时,作为泛函,可以使用B3LYP。作为基函数,可以使用6-31G(d,p)。

[0184] [稠环化合物的用途]

[0185] 本发明的稠环化合物C存在具有优异的载流子迁移率的趋势。因此,稠环化合物C适合于半导体材料。本发明从其另一方面提供包含稠环化合物C的半导体材料S。稠环化合物C例如具有优异的空穴迁移率。包含这样的稠环化合物C的半导体材料S例如可以用作p型

半导体材料。在本发明中,有时将包含稠环化合物C的半导体材料S称为分子系有机半导体材料或碳系空穴输送材料。

[0186] 包含本发明的稠环化合物C的半导体材料S可以用于电子器件。本发明从其另一方面提供一种包含半导体材料S的电子器件。详细而言,电子器件具备包含半导体材料S的半导体膜。在本发明中,有时将电子器件称为电子元件。通过将稠环化合物C用于电子器件,能够提高电子器件的频率特性。作为电子器件的具体例,可举出晶体管。

[0187] (电子器件的实施方式)

[0188] 图1是表示使用了本发明的稠环化合物C的电子器件的一个例子的结构示意图。如图1所示,电子器件10具备栅电极1、源电极3、漏电极4和半导体膜5。电子器件10可以进一步具备栅极绝缘膜2。电子器件10中,半导体膜5包含半导体材料S。图1的电子器件10典型地为晶体管。详细而言,图1示出了晶体管的基本结构。

[0189] 栅电极1例如为板状,支撑栅极绝缘膜2、源电极3、漏电极4和半导体膜5。栅极绝缘膜2位于栅电极1之上,被覆栅电极1的主面。栅极绝缘膜2可以被覆栅电极1的主面整体。

[0190] 源电极3和漏电极4分别为例如带状。源电极3和漏电极4以相互不接触的方式位于栅极绝缘膜2之上。在源电极3和漏电极4之间形成有空间。源电极3和漏电极4分别与栅极绝缘膜2接触。源电极3和漏电极4分别从栅电极1的1对端面中的一个端面延伸至另一个端面。

[0191] 半导体膜5与栅极绝缘膜2、源电极3和漏电极4分别接触。详细而言,半导体膜5被覆在源电极3和漏电极4之间露出的栅极绝缘膜2的表面,并且分别被覆源电极3和漏电极4。半导体膜5填埋存在于源电极3和漏电极4之间的空间。

[0192] 栅电极1的材料只要是在电子器件的领域中作为电极材料使用的材料就没有特别限定。栅电极1的材料例如为金属。作为栅电极1的材料,可举出硅、金、铜、镍、铝等。

[0193] 栅极绝缘膜2的材料只要具有电绝缘性就没有特别限定。作为栅极绝缘膜2的材料,可举出金属氧化物、金属氮化物、高分子材料等。作为金属氧化物,可举出SiO_2等硅氧化物、Ta_2O_5等钽氧化物、Al_2O_3等铝氧化物、TiO_2等钛氧化物、Y_2O_3等钇氧化物、La_2O_3等镧氧化物等。作为金属氮化物,可举出Si_3N_4等硅氮化物等。作为高分子材料,可举出环氧树脂、聚酰亚胺(PI)树脂、聚苯醚(polyphenylene ether,PPE)树脂、聚亚苯基氧化物树脂(polyphenylene oxide,PPO)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)树脂等。

[0194] 作为源电极3和漏电极4的材料,可举出对于栅电极1而在上文中叙述的材料。

[0195] 如上所述,半导体膜5包含半导体材料S。详细而言,半导体膜5为包含稠环化合物C的p型半导体膜。半导体膜5中的稠环化合物C的含有率没有特别限定,例如为0.1质量%以上,可以为1质量%以上。从提高空穴迁移率的观点出发,稠环化合物C的含有率可以为10质量%以上,也可以为50质量%以上,还可以为100质量%。

[0196] 半导体膜5可以进一步包含稠环化合物C以外的其他材料。作为其他材料,可举出富勒烯、苝二酰亚胺、聚噻吩、稠环化合物C以外的其他稠环噻吩分子等。

[0197] 半导体膜5可以通过真空蒸镀法、涂覆法等公知的方法形成。在通过真空蒸镀法形成半导体膜5的情况下,通过仅使用稠环化合物C作为蒸镀材料,能够形成稠环化合物C的含有率为100质量%的半导体膜5。

[0198] (电子器件的变形例)

[0199] 图2是表示使用了本发明的稠环化合物C的电子器件的另一个例子的结构示意图。

如图2所示,电子器件11具备栅电极17、源电极13、漏电极14和半导体膜15。电子器件11可以进一步具备基底基板12和栅极绝缘膜16。电子器件11中,半导体膜15包含半导体材料S。图2的电子器件11典型地为晶体管。详细而言,图2示出了晶体管的另一基本结构。

[0200] 基底基板12例如为板状,支撑源电极13、漏电极14、半导体膜15、栅极绝缘膜16和栅电极17。基底基板12例如具有绝缘层。基底基板12可以具有硅片和位于硅片之上的绝缘层。基底基板12中,绝缘层可以被覆硅片的主面整体。

[0201] 源电极13和漏电极14分别为例如带状。源电极13和漏电极14以相互不接触的方式位于基底基板12之上。在源电极13和漏电极14之间形成有空间。源电极13和漏电极14分别与基底基板12接触,详细而言,与基底基板12的绝缘层接触。源电极13和漏电极14分别从基底基板12的1对端面中的一个端面延伸至另一个端面。

[0202] 半导体膜15与基底基板12、源电极13和漏电极14分别接触。详细而言,半导体膜15被覆在源电极13和漏电极14之间露出的基底基板12的表面,并且分别被覆源电极13和漏电极14。半导体膜15与基底基板12的绝缘层接触。半导体膜15填埋存在于源电极13和漏电极14之间的空间。

[0203] 栅极绝缘膜16位于半导体膜15之上,被覆半导体膜15的主面。栅极绝缘膜16可以被覆半导体膜15的主面整体。

[0204] 栅电极17例如为带状。栅电极17位于栅极绝缘膜16之上,与栅极绝缘膜16接触。栅电极17从基底基板12的1对端面中的一个端面延伸至另一个端面。在俯视电子器件11时,栅电极17位于源电极13和漏电极14之间。

[0205] 基底基板12的绝缘层的材料只要具有电绝缘性就没有特别限定。作为绝缘层的材料,可举出金属氧化物、金属氮化物、高分子材料等。作为金属氧化物,可举出SiO_2等硅氧化物、Ta_2O_5等钽氧化物、Al_2O_3等铝氧化物、TiO_2等钛氧化物、Y_2O_3等钇氧化物、La_2O_3等镧氧化物等。作为金属氮化物,可举出Si_3N_4等硅氮化物等。作为高分子材料,可举出环氧树脂、聚酰亚胺(PI)树脂、聚苯醚(PPE)树脂、聚亚苯基氧化物树脂(PPO)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)树脂等。

[0206] 作为源电极13和漏电极14的材料,只要是在电子器件的领域中作为电极材料使用的材料就没有特别限定。源电极13和漏电极14的材料例如为金属。作为源电极13和漏电极14的材料,可举出硅、金、铜、镍、铝等。

[0207] 如上所述,半导体膜15包含半导体材料S。详细而言,半导体膜15为包含稠环化合物C的p型半导体膜。半导体膜15中的稠环化合物C的含有率没有特别限定,例如为0.1质量%以上,可以为1质量%以上。从提高空穴迁移率的观点出发,稠环化合物C的含有率可以为10质量%以上,也可以为50质量%以上,还可以为100质量%。

[0208] 半导体膜15可以进一步包含稠环化合物C以外的其他材料。作为其他材料,可举出富勒烯、苝二酰亚胺、聚噻吩、稠环化合物C以外的其他稠环噻吩分子等。

[0209] 栅极绝缘膜16的材料只要具有电绝缘性就没有特别限定。作为栅极绝缘膜16的材料,可举出对于基底基板12的绝缘层而在上文中叙述的材料。

[0210] 作为栅电极17的材料,可举出对于源电极13和漏电极14而在上文中叙述的材料。

[0211] 实施例

[0212] 以下,通过实施例进一步详细地说明本发明。需要说明的是,以下的实施例是一个例子,本发明不限定于以下的实施例。

[0213] <实验例1>

[0214] 对于二萘并噻吩并噻吩(DNTT)、表1的化合物(i-1)～化合物(i-9)、表2的化合物(ii-1)～化合物(ii-3)、表3的化合物(iii-1)～化合物(iii-3)、表4的化合物(iv-1)、表5的化合物(v-1)、表6的化合物(vi-1)和表7的化合物(vii-1),计算基于空穴的移动的再取向能量。已知DNTT是具有大空穴迁移率的p型有机半导体材料。再取向能量的计算基于上述式(F2),通过密度泛函法进行。详细而言,使用作为计算软件的Gaussian09来计算再取向能量。此时,作为泛函,使用B3LYP。作为基函数,使用6-31G(d,p)。将结果示于表11。

[0215] 【表11】

[0216]

化合物	再取向能量 [eV]
DNTT	0.12
i-1	0.056
i-2	0.055
i-3	0.057
i-4	0.058
i-5	0.057
i-6	0.058
i-7	0.057
i-8	0.057
i-9	0.057
ii-1	0.058
ii-2	0.058
ii-3	0.062
iii-1	0.059
iii-2	0.057
iii-3	0.058
iv-1	0.058
v-1	0.058
vi-1	0.074
vii-1	0.074

[0217] 根据表11可知,与DNTT相比,本发明的稠环化合物C显示出足够低的再取向能量。

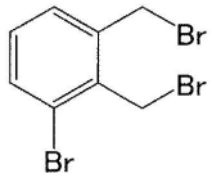
如上所述,再取向能量与空穴迁移率非常相关。详细而言,再取向能量与空穴迁移率呈现负相关。根据表11的结果,推断本发明的稠环化合物C具有比DNTT大的空穴迁移率。由此,可以说稠环化合物C适合于半导体材料。

[0218] <实验例2>

[0219] (化合物(i-1)的制造)

[0220] 通过以下的方法来合成化合物(i-1)。首先,制备市售的包含1-溴-2,3-二甲基苯和溴代琥珀酰亚胺的四氯甲烷溶液。将该溶液在室温下保持1.5小时,由此能够得到下述式(3)所示的化合物。

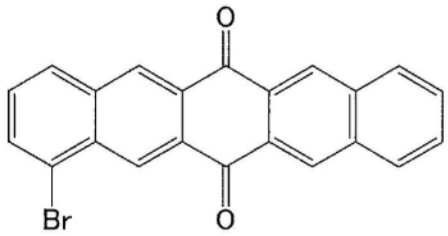
[0221] 【化学式21】

[0222] 

(3)

[0223] 接下来,向所得到的化合物中加入1,4-蒽醌和碘化钾,在N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中、110℃下保持20小时,由此能够得到下述式(4)所示的化合物。

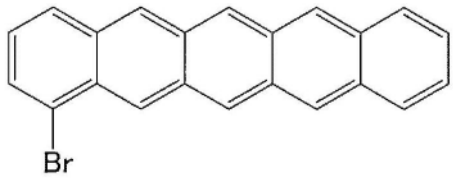
[0224] 【化学式22】

[0225] 

(4)

[0226] 接下来,向所得到的化合物中加入铝、四溴甲烷和氯化汞(II),在环己醇中于100℃下保持3天左右。进一步加入盐酸和乙醇,在100℃下保持2小时,由此能够得到下述式(5)所示的化合物A。

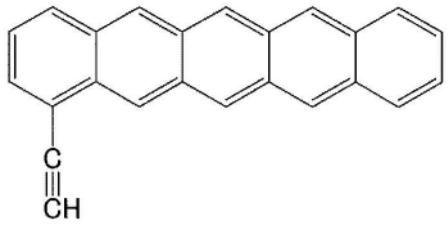
[0227] 【化学式23】

[0228] 

(5)

[0229] 接下来,向上述化合物A中加入三甲基甲硅烷基乙炔、二异丙基胺、CuI和$PdCl_2(PPh_3)_2$,在四氢呋喃中回流24小时。进一步向所得到的混合液中加入氟化钾和甲醇,回流12小时,由此能够得到下述式(6)所示的化合物。

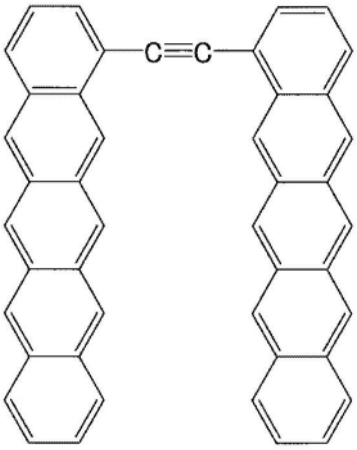
[0230] 【化学式24】

[0231] 

(6)

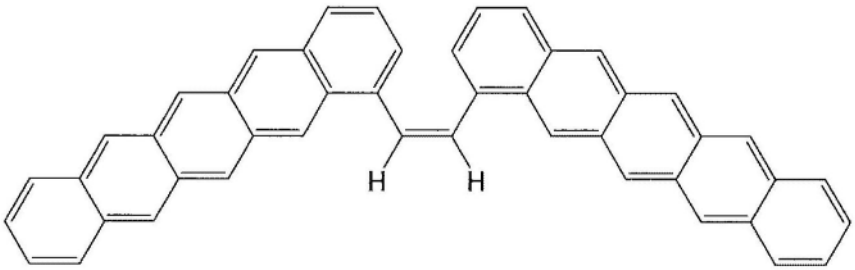
[0232] 接下来,向式(6)所示的化合物中加入式(5)所示的化合物A、三乙胺、CuI、Pd$(PPh_3)_4$和DI-μ-iododicopper,在DMF中、于55℃下保持,由此能够得到下述式(7)所示的化合物。

[0233] 【化学式25】

[0234]  (7)

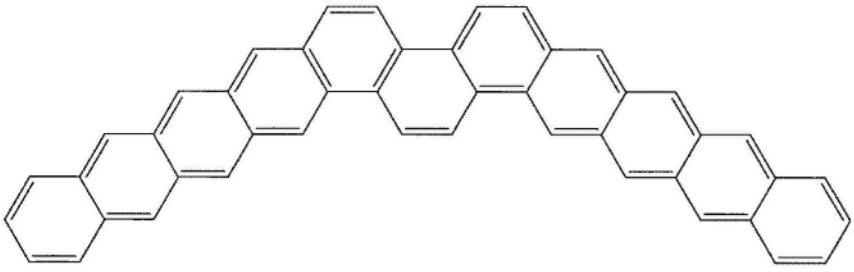
[0235] 接下来,向所得到的化合物中加入$PdCaCo_3$和$Pd(OCOCH_3)_2$和喹啉,在氢气氛下、乙酸乙酯中,在室温下保持1小时,由此能够得到下述式(8)所示的化合物。

[0236] 【化学式26】

[0237]  (8)

[0238] 接下来,向所得到的化合物加入碘,在氧气氛下、甲苯中、室温下保持6分钟,由此能够得到下述式(9)所示的化合物(i-1)。

[0239] 【化学式27】

[0240]  (9)

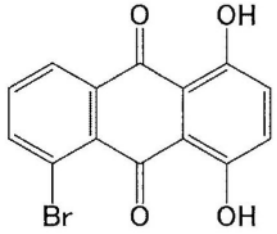
[0241] 化合物(i-1)通过元素分析、质谱分析法和^{13}C-NMR进行了鉴定。在元素分析中,碳原子的数量与氢原子的数量之比为C:H=23:13。在质谱分析中,分子量为578.7。

[0242] <实验例3>

[0243] (化合物(ii-1)的制造)

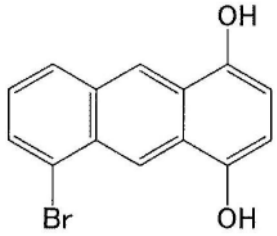
[0244] 通过以下的方法合成了化合物(ii-1)。首先,在市售的1-溴蒽醌中加入$Ph(OAc)_2$和二氯(对甲基异丙苯)钌(II),在无水三氟乙酸中、80℃下保持12小时,由此能够得到下述式(10)所示的化合物。

[0245] 【化学式28】

[0246]  (10)

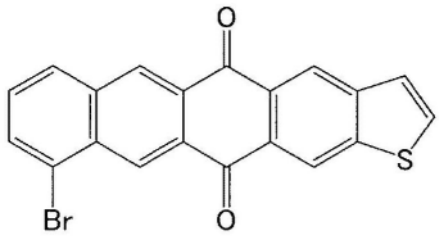
[0247] 接下来,向所得到的化合物中加入连二亚硫酸钠,在二氧六环中、室温下保持一晚左右,由此能够得到下述式(11)所示的化合物。

[0248] 【化学式29】

[0249]  (11)

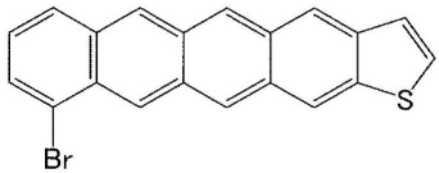
[0250] 接下来,向所得到的化合物中加入2,3-噻吩二甲醛和氢氧化钠,在乙醇、水和四氢呋喃的混合溶液中,在室温下保持1小时,由此能够得到下述式(12)所示的化合物。

[0251] 【化学式30】

[0252]  (12)

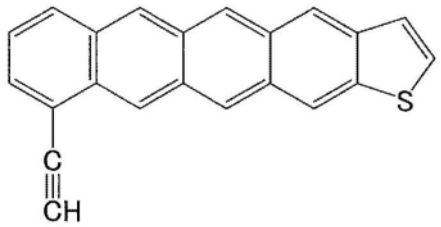
[0253] 接下来,向所得到的化合物中加入硼氢化钠,在四氢呋喃中于60℃下保持一天以上。进一步加入盐酸和氯化锡(II),在60℃下保持1小时,由此能够得到下述式(13)所示的化合物B。

[0254] 【化学式31】

[0255]  (13)

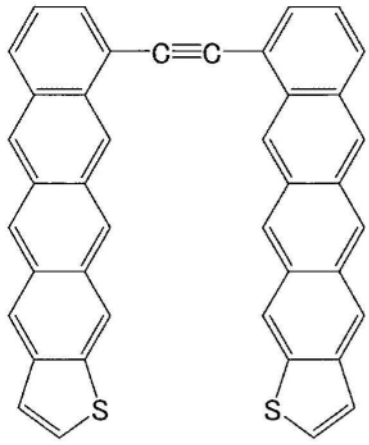
[0256] 接下来,向上述化合物B中加入三甲基甲硅烷基乙炔、哌啶、CuI和$PdCl_2(PPh_3)_2$,在四氢呋喃中、120℃下保持2.5小时。进一步向所得到的混合液中加入碳酸钾、氯化锡和甲醇,在室温下保持40分钟,由此能够得到下述式(14)所示的化合物。

[0257] 【化学式32】

[0258]  (14)

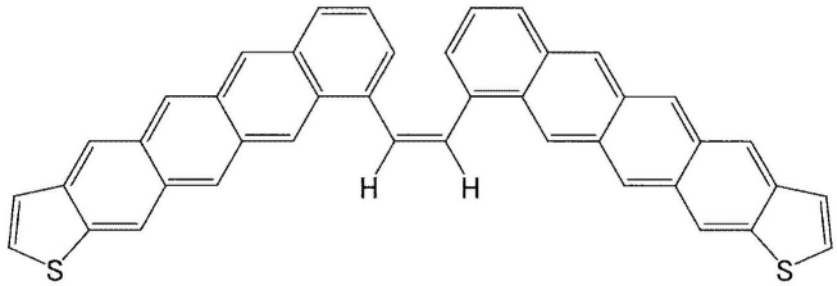
[0259] 接下来,向式(14)所示的化合物中加入式(13)所示的化合物B、三乙胺、CuI和$PdCl_2(PPh_3)_2$,在DMF中、130℃下保持16小时,由此能够得到下述式(15)所示的化合物。

[0260] 【化学式33】

[0261]  (15)

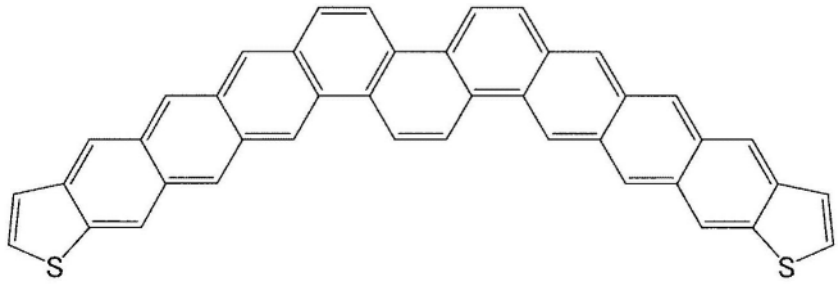
[0262] 接下来,向所得到的化合物中加入氢氧化钾和乙酸钯,在DMF中、145℃下保持6小时,由此能够得到下述式(16)所示的化合物。

[0263] 【化学式34】

[0264]  (16)

[0265] 接下来,向所得到的化合物中加入氯化铁(III),在$MeNO_2$和CH_2Cl_2的混合溶液中,在室温下保持1小时,由此能够得到下述式(17)所示的化合物(ii-1)。

[0266] 【化学式35】

[0267]  (17)

[0268] 化合物(ii-1)通过元素分析、质谱分析法和^{13}C-NMR进行鉴定。在元素分析中,碳原子的数量、氢原子的数量和硫原子的数量之比为C:H:S=21:11:1。在质谱分析中,分子量为

590.756。

[0269] 产业上的可利用性

[0270] 本发明的稠环化合物C存在具有优异的载流子迁移率的趋势。因此,稠环化合物C适合于半导体材料。特别是,稠环化合物C作为p型半导体材料是有用的。包含稠环化合物C的半导体材料S可以用于电子器件。通过将稠环化合物C用于电子器件,能够提高电子器件的频率特性。作为电子器件的具体例,可举出晶体管。

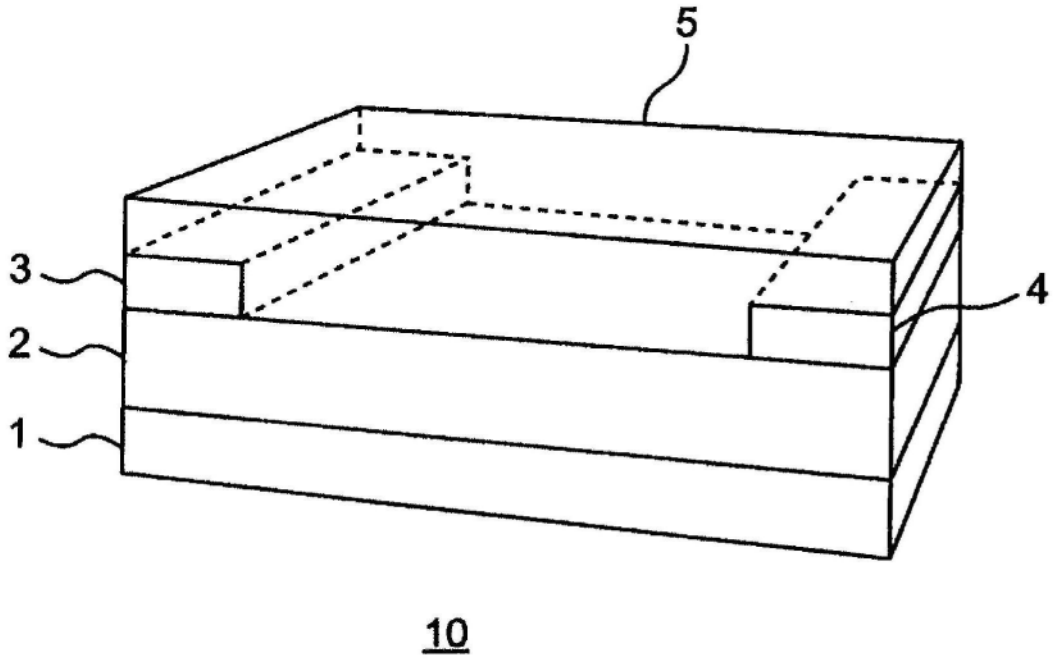


图1

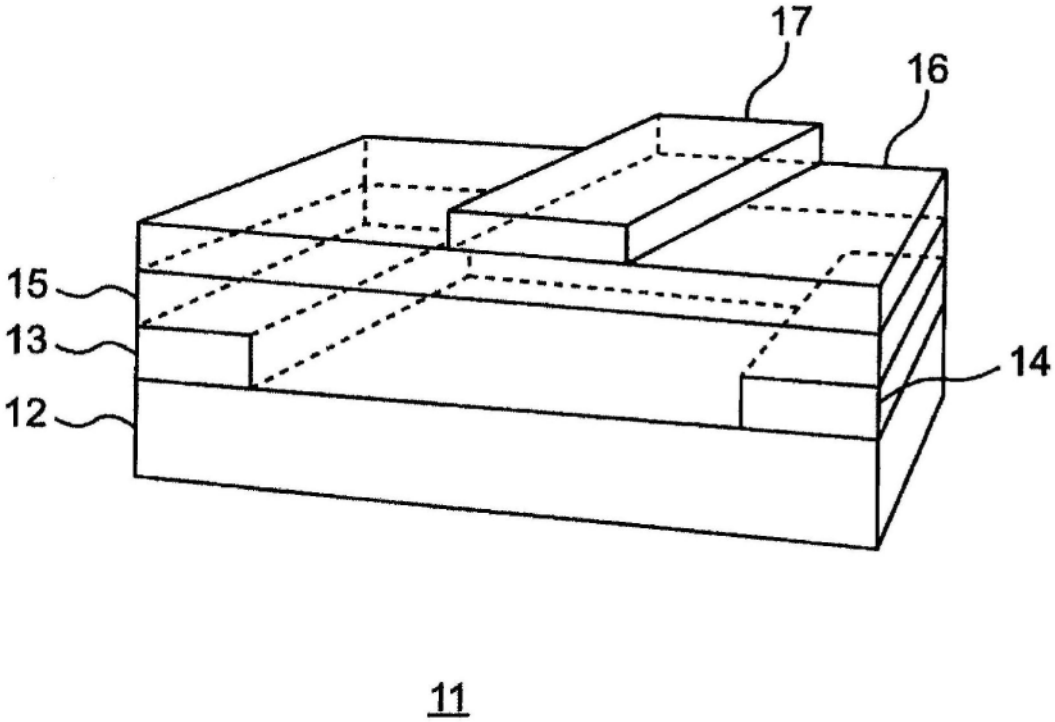


图2