

(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2005-294588

(P2005-294588A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005. 10. 20)

(51) Int. Cl.⁷

H O 1 L 51/00

H O 1 B 1/12

H O 1 L 29/786

H O 5 B 33/14

F I

H O 1 L 29/28

H O 1 B 1/12

H O 5 B 33/14

H O 1 L 29/78

F

A

6 1 8 B

テーマコード (参考)

3 K O O 7

5 F 1 1 O

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号

特願2004-108528 (P2004-108528)

(22) 出願日

平成16年3月31日 (2004. 3. 31)

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(74) 代理人 100117226

弁理士 吉村 俊一

(72) 発明者 前田 博己

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 富野 健

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 菅原 繁

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

最終頁に続く

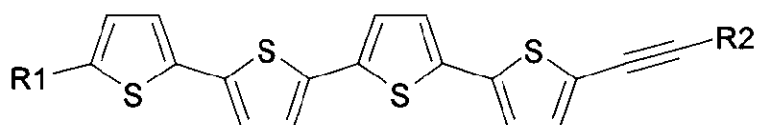
(54) 【発明の名称】 有機半導体材料、有機半導体構造物及び有機半導体装置

(57) 【要約】

【課題】 少なくとも常温を含む広い温度範囲で液晶相を示すと共に、高い電荷移動度の発現を可能にする有機半導体材料及び有機半導体構造物並びに有機半導体装置を提供する。

【解決手段】 下記化学式1で表されるクォーターチオフェン骨格を有する有機半導体材料により、上記課題を解決する。式中、R1はC1～C20のアルキル基又は水素であり、R2はC1～C20のアルキル基又は水素である。本発明の有機半導体構造物は、少なくとも-40～+90の温度範囲で高次のスメクティック液晶相を有する有機半導体層を備え、且つその有機半導体層は少なくとも常温領域で $10^{-1} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 以上の電荷移動度を有する。

【化1】

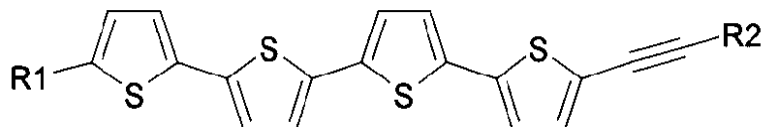


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化学式 1 で表されるクォーターチオフエン骨格を有する有機半導体材料であって、式中、R 1 は C 1 ～ C 2 0 のアルキル基又は水素であり、R 2 は C 1 ～ C 2 0 のアルキル基又は水素であることを特徴とする有機半導体材料。

【化 1】

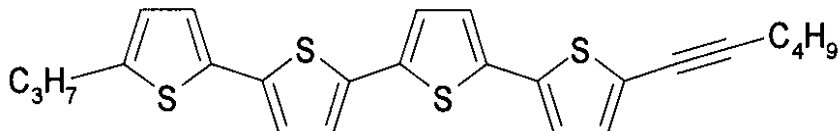


10

【請求項 2】

前記クォーターチオフエン骨格を有する有機半導体材料が下記化学式 2 で表されることを特徴とする請求項 1 に記載の有機半導体材料。

【化 2】



【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の有機半導体材料からなる有機半導体層を有する有機半導体構造物であって、前記有機半導体層は、少なくとも常温領域で高次のスメクティック液晶相を有することを特徴とする有機半導体構造物。

20

【請求項 4】

少なくとも基板、ゲート電極、ゲート絶縁層、有機半導体層、ドレイン電極、及びソース電極を有する有機半導体装置であって、前記有機半導体層が、請求項 1 に記載の有機半導体材料で形成されていることを特徴とする有機半導体装置。

【請求項 5】

前記有機半導体層が、少なくとも常温領域で $10^{-1} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 以上の電荷移動度を有することを特徴とする請求項 4 に記載の有機半導体装置。

【請求項 6】

請求項 3 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の有機半導体構造物の、有機トランジスタ、有機 EL 素子、有機電子デバイス又は有機太陽電池としての使用。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも常温を含む広い温度範囲で液晶相を示す有機半導体材料、有機半導体構造物及び有機半導体装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、有機半導体材料を用いた有機半導体構造物についての研究が注目され、各種のデバイスへの応用が期待されている。そうした応用として、フレキシブルディスプレイ装置等に利用可能な薄膜トランジスタ（有機 TFT ともいう。）、発光素子、太陽電池等が研究対象となっている。

40

【0003】

有機半導体構造物が実用レベルで利用されるためには、広い使用温度範囲において高い電荷移動度を示すことが必要であると共に、広い面積で均一且つ柔軟な分子配向薄膜が作製されることが必要である。したがって、常温を含む広い使用温度範囲（ $-40 \sim +90$ 程度）で液晶相を示すと共に、その液晶相が高い電荷移動度を有していることが望ましい。

【0004】

50

従来においては、例えば、フェニルベンゾチアゾール誘導体等の棒状（ロッド状）の液晶性材料が液晶状態で高い電荷移動度を示すことが報告されている（例えば、非特許文献 1 を参照）。しかし、この液晶性材料は、比較的高い温度で液晶性を示すが、常温を含む広い使用温度範囲（ $-40 \sim +90$ 程度）では液晶性を示さないものであった。

【非特許文献 1】M.Funahashi and J.Hanna, Jpn.J.Appl.Phys., 35,L703-L705(1996)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上述したように、従来の有機半導体材料においては、少なくとも常温を含む広い温度範囲で液晶相を示す有機半導体材料が少ないことから、そのような液晶性有機半導体材料が望まれていると共に、常温を含む広い温度範囲で高い電荷移動度の発現を可能にする有機半導体材料の開発及びその材料を用いた有機半導体構造物が望まれている。

10

【0006】

本発明は、上述した従来の要請に応えるべくなされたものであって、その目的は、少なくとも常温を含む広い温度範囲で液晶相を示すと共に、高い電荷移動度の発現を可能にする有機半導体材料及びその有機半導体材料からなる有機半導体構造物並びに有機半導体装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

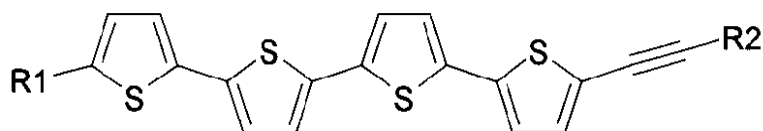
【0007】

上記目的を達成するための本発明の有機半導体材料は、下記化学式 1 で表されるクォーターチオフエン骨格を有する有機半導体材料であって、式中、 R_1 は $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基又は水素であり、 R_2 は $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基又は水素であることを特徴とする。

20

【0008】

【化 1】



【0009】

この発明の有機半導体材料は、少なくとも常温を含む広い温度範囲（ $-40 \sim +90$ 程度）で液晶相を示すと共に、高い電荷移動度の発現を可能にすることができる。

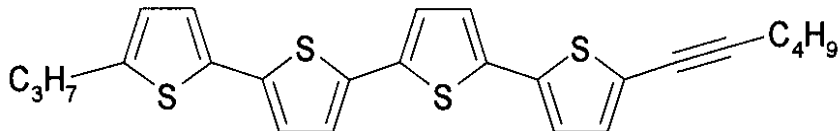
30

【0010】

本発明の有機半導体材料は、上記本発明の有機半導体材料において、前記クォーターチオフエン骨格を有する有機半導体材料が下記化学式 2 で表されることを特徴とする。

【0011】

【化 2】



40

【0012】

この発明の有機半導体材料は、少なくとも $-40 \sim +90$ の範囲で高次のスメクティック液晶相を示すことができると共に、この有機半導体材料で有機半導体層を構成すれば $10^{-1} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 以上の電荷移動度を示すことができる。

【0013】

上記目的を達成する本発明の有機半導体構造物は、上記本発明の有機半導体材料からなる有機半導体層を有するものであって、前記有機半導体層は、少なくとも常温領域で高次のスメクティック液晶相を有することを特徴とする。この発明によれば、有機半導体層が少なくとも常温領域で高次のスメクティック液晶相を有するので、広い面積で均一且つ柔

50

軟な分子配向薄膜となり、フレキシブルディスプレイ装置等に利用可能な薄膜トランジスタ等のデバイスに応用することができる。

【0014】

上記目的を達成する本発明の有機半導体装置は、少なくとも基板、ゲート電極、ゲート絶縁層、有機半導体層、ドレイン電極、及びソース電極を有するものであって、前記有機半導体層が、上述した本発明の有機半導体材料で形成されていることを特徴とする。また、本発明の有機半導体装置は、前記有機半導体層が、少なくとも常温領域で $10^{-1} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 以上の電荷移動度を有することを特徴とする。この発明によれば、広い使用温度範囲において高い電荷移動度を示すので、実用レベルで利用することができる。

【0015】

また、本発明は、上述した本発明の有機半導体構造物を、有機トランジスタ、有機EL素子、有機電子デバイス又は有機太陽電池として使用する。

【発明の効果】

【0016】

本発明の有機半導体材料によれば、少なくとも $-40 \sim +90$ の範囲で高次の液晶相を有していると共に、この有機半導体材料で有機半導体層を構成すれば $10^{-1} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 以上の電荷移動度を示すことができる。

【0017】

さらに、本発明の有機半導体構造物によれば、構成する有機半導体層が少なくとも常温を含む広い使用温度範囲で高次のスメクティック液晶相を有するので、広い面積で均一且つ柔軟な分子配向薄膜となり、フレキシブルディスプレイ装置等に利用可能な薄膜トランジスタ等のデバイスに応用することができる。

【0018】

また、本発明の有機半導体装置は、広い使用温度範囲（約 $-40 \sim +90$ ）において高い電荷移動度を示すので、実用レベルで利用することができる。その結果、フレキシブルディスプレイ装置等に利用可能な薄膜トランジスタ、発光素子、太陽電池等に使用可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下、本発明の有機半導体材料、有機半導体構造物及び有機半導体装置について説明する。

【0020】

（有機半導体材料）

本発明の有機半導体材料は、上記化学式1で表されるクォーターチオフエン骨格を有するものであって、式中、R1はC1～C20のアルキル基又は水素であり、R2はC1～C20のアルキル基又は水素である。なお、R1及びR2のアルキル基は、直鎖でも分岐鎖であってもよい。

【0021】

本発明の有機半導体材料は、少なくとも常温を含む広い温度範囲（ $-40 \sim +90$ ）で高次の液晶相を示すことができる。高次の凝集状態を示す液晶相は、結晶相でみられる電荷移動障壁となる結晶粒界が存在しないので、高い電荷移動度を実現可能な有機半導体層を形成することができる。

【0022】

本発明においては、具体的には、上記化学式2で表される化合物が挙げられる。この有機半導体材料は、後述する有機半導体構造物を高次の液晶層で構成することができ、 $10^{-1} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 以上の高い電荷移動特性を示すことができる。

【0023】

（有機半導体構造物）

本発明の有機半導体構造物は、上記の有機半導体材料からなる有機半導体層を有するものであり、その有機半導体層は、少なくとも常温領域で高次のスメクティック液晶相を有

10

20

30

40

50

している。

【0024】

本発明の有機半導体構造物において、有機半導体層を形成する例えば上記化学式2の有機半導体材料は、DSC（示差走査型熱量計：Differential Scanning Calorimeter）測定によれば、例えば昇温過程ではおよそ210で液晶相から等方相に相転移し、降温過程ではおよそ209で等方相から液晶相に相転移する。また、液晶相から結晶相への相転移は、およそ-120まで起こらないことが本発明者らによって確認されている。

【0025】

有機半導体層は、本発明の有機半導体材料を配向させることにより形成される。配向手段としては、有機半導体材料を、例えばポリイミド系材料からなる液晶配向層上に積層したり、微少な凹凸を表面に有した硬化性樹脂からなる液晶配向層上に積層することにより行うことができる。

【0026】

上述した有機半導体材料は、液晶状態を維持する温度以上において流動性を有するので、その状態で塗布することができる。こうした方法によれば、優れた電荷移動特性を有する大面積の有機半導体層を極めて容易に形成することができる。このときの塗布方法としては、各種の塗布方法および印刷方法を適用できる。

【0027】

本発明の有機半導体構造物は、第一の態様として基板、液晶配向層、有機半導体層を順次積層したものを挙げることができ、第二の態様として、基板、有機半導体層、液晶配向層を順次積層したものを挙げることができ、第三の態様として、基板、液晶配向層、有機半導体層、液晶配向層を順次積層したものを挙げることができる。本発明においては、有機半導体層を、配向処理を施した層と接する形態となるように構成することによって、有機半導体材料を構成する液晶相に高い配向性を付与することができる。

【0028】

以上説明したように、本発明の有機半導体構造物は、少なくとも常温を含む広い温度範囲で高次の液晶相を示す有機半導体材料からなる有機半導体層を含むので、その有機半導体層は、液晶としての柔軟性を保持する均一な分子配向薄膜として使用することができる。また、その有機半導体層は、広い温度範囲において、高次の液晶相を示すので、分子性結晶相に近い形態の密なパッキング構造を実現することができ、 $10^{-1} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 以上の高い電荷移動特性を示すことができる。その結果、例えば薄膜トランジスタや電界効果型トランジスタ等の半導体層への応用が期待できる。

【0029】

（有機半導体装置）

本発明の有機半導体装置101は、図1に示すように、少なくとも基板11、ゲート電極12、ゲート絶縁層13、有機半導体層14、ドレイン電極15及びソース電極16で構成される。この有機半導体装置101は、有機半導体層14が、上述した本発明の有機半導体構造物を構成する有機半導体材料で形成されている。

【0030】

構成の一例としては、基板11上に、ゲート電極12、ゲート絶縁層13、配向した有機半導体層14、ドレイン電極15とソース電極16、保護膜17の順に構成される逆スタガー構造、又は、基板11上に、ゲート電極12、ゲート絶縁層13、ドレイン電極15とソース電極16、有機半導体層14、保護膜（図示しない。）の順に構成されるコプラナー構造、を挙げることができる。こうした構成からなる有機半導体装置101は、ゲート電極12に印加される電圧の極性に応じて、蓄積状態又は空乏状態の何れかで動作する。以下、有機半導体装置の構成部材について詳細に説明する。

【0031】

（基板）

基板11は、絶縁性の材料であれば広い範囲の材料から選択することができる。例えば、ガラス、アルミナ焼結体などの無機材料、ポリイミド膜、ポリエステル膜、ポリエチレ

ン膜、ポリフェニレンスルフィド膜、ポリパラキシレン膜等の各種の絶縁性材料を挙げることができる。特に、高分子化合物からなる膜を用いると、軽量でフレキシブルな有機半導体装置を作製することができるので、極めて有用である。なお、本発明で適用される基板 11 の厚さは、 $25\text{ }\mu\text{m} \sim 1.5\text{ mm}$ 程度である。

【0032】

(ゲート電極)

ゲート電極 12 は、ポリアニリン、ポリチオフェン等の有機材料からなる電極又は導電性インキを塗布して形成した電極であることが好ましい。これらの電極は、有機材料や導電性インキを塗布して形成できるので、電極形成プロセスが極めて簡便となるという利点がある。塗布法の具体的な手法としては、スピンコート法、キャスト法、引き上げ法、転写法、インクジェット法等が挙げられる。 10

【0033】

なお、電極として金属膜を形成する場合には、既存の真空成膜法を用いることができ、具体的には、マスク成膜法又はフォトリソグラフ法を用いることができる。この場合には、金、白金、クロム、パラジウム、アルミニウム、インジウム、モリブデン、ニッケル等の金属、これら金属を用いた合金、ポリシリコン、アモルファスシリコン、錫酸化物、酸化インジウム、インジウム・錫酸化物 (ITO) 等の無機材料を、電極形成用の材料として挙げることができる。また、これらの材料を 2 種以上併用してもよい。

【0034】

ゲート電極の膜厚は、その材質の導電率によるが、 $50 \sim 1000\text{ nm}$ 程度であることが好ましい。ゲート電極の厚さの下限は、電極材料の導電率及び下地基板との密着強度によって異なる。ゲート電極の厚さの上限は、後述のゲート絶縁層及びソース・ドレイン電極対を設けた際に、下地基板とゲート電極の段差部分におけるゲート絶縁層による絶縁被覆が十分で、かつその上に形成する電極パターンに断線を生ぜしめないことが必要である。特に、可とう性がある基板を使用した場合には、応力のバランスを考慮する必要がある。 20

【0035】

(ゲート絶縁層)

ゲート絶縁層 13 は、上記のゲート電極 12 と同じように、有機材料を塗布して形成したものであることが好ましく、使用される有機材料としては、ポリクロロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリオキシメチレン、ポリビニルクロライド、ポリフッ化ビニリデン、シアノエチルプルラン、ポリメチルメタクリレート、ポリサルフォン、ポリカーボネート、ポリイミド等を挙げることができる。塗布法の具体的な手法としては、スピンコート法、キャスト法、引き上げ法、転写法、インクジェット法等が挙げられる。なお、CVD 法等の既存パターンプロセスを用いて形成してもよく、その場合には、 SiO_2 、 SiN_x 、 Al_2O_3 等の無機材料が好ましく使用される。また、これらの材料を 2 種以上併用してもよい。 30

【0036】

有機半導体装置の移動度は電界強度に依存するので、ゲート絶縁層の膜厚は、 $50 \sim 300\text{ nm}$ 程度であることが好ましい。このときの絶縁耐圧は、 2 MV/cm 以上であることが望ましい。 40

【0037】

(ドレイン電極及びソース電極)

ドレイン電極 15 及びソース電極 16 は、仕事関数の大きい金属で形成されることが好ましい。その理由としては、後述する液晶性有機半導体材料は、電荷を輸送するキャリアがホールであることから、有機半導体層 14 とオーミック接触していることが必要となるからである。ここでいう仕事関数とは、固体中の電子を外部に取り出すのに必要な電位差であり、真空準位とフェルミ準位とのエネルギー差として定義される。好ましい仕事関数としては、 $4.6 \sim 5.2\text{ eV}$ 程度であり、具体的には、金、白金、透明導電膜 (インジウム・スズ酸化物、インジウム・亜鉛酸化物等) 等が挙げられる。透明導電膜は、スパッ 50

タリング法、電子ビーム（EB）蒸着法で形成することができる。

【0038】

なお、本発明で適用されるドレイン電極15及びソース電極16の厚さは、50～100nm程度である。

【0039】

（有機半導体層）

有機半導体層14は、上述した本発明の有機半導体材料により形成された層である。形成される有機半導体層14は、少なくとも常温を含む広い温度範囲において液晶相を呈し、欠陥のない均一な大面積の有機半導体層を形成することができるという特徴的な効果がある。また、有機半導体層14の奏する電荷輸送速度は $10^{-1} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 以上となる。有機半導体層14がこうした高い電荷輸送速度を有することにより、例えば有機薄膜トランジスタの駆動電圧の低減に寄与したり、応答速度の向上に寄与できるという利点がある。

10

【0040】

なお、有機半導体材料を形成する被形成面がゲート絶縁層又は基板である場合には、そのゲート絶縁層又は基板をラビング処理することにより、配向処理膜と、ゲート絶縁層又は基板とを一体のものとすることができる。

【0041】

（層間絶縁層）

有機半導体装置101には、層間絶縁層を設けることが望ましい。層間絶縁層は、ゲート絶縁層13上にドレイン電極15及びソース電極16を形成する際に、ゲート電極12の表面の汚染を防ぐことを目的として形成される。したがって、層間絶縁層は、ドレイン電極15及びソース電極16を形成する前にゲート絶縁層13の上に形成される。そして、ソース電極15及びドレイン電極16が形成された後においては、チャンネル領域上方に位置する部分を完全に除去又は一部を除去するように加工される。除去される層間絶縁層領域は、ゲート電極12のサイズと同等であることが望ましい。

20

【0042】

材料としては、 SiO_2 、 SiN_x 、 Al_2O_3 等の無機材料や、ポリクロロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリオキシメチレン、ポリビニルクロライド、ポリフッ化ビニリデン、シアノエチルプルラン、ポリメチルメタクリレート、ポリスルホン、ポリカーボネート、ポリイミド等の有機材料が挙げられる。

30

【0043】

（有機半導体装置の他の態様）

本発明の有機半導体装置においては、その構成として、(i)基板／ゲート電極／ゲート絶縁層（液晶配向層を兼ねる。）／ソース・ドレイン電極／液晶性有機半導体層（／保護層）、(ii)基板／ゲート電極／ゲート絶縁層／ソース・ドレイン電極／液晶配向層／液晶性有機半導体層（／保護層）、(iii)基板／ゲート電極／ゲート絶縁層（液晶配向層を兼ねる）／液晶性有機半導体層／ソース・ドレイン電極／（保護層）、(iv)基板／ゲート電極／ゲート絶縁層（液晶配向層を兼ねる）／液晶性有機半導体層／ソース・ドレイン電極がパターンニングされた基板（保護層を兼ねる）、(v)基板／ソース・ドレイン電極／液晶性有機半導体層／ゲート絶縁層（液晶配向層を兼ねる）／ゲート電極／基板（保護層を兼ねる）、(vi)基板（配向層を兼ねる）／ソース・ドレイン電極／液晶性有機半導体層／ゲート絶縁層／ゲート電極／基板（保護層を兼ねる）、又は、(vii)基板／ゲート電極／ゲート絶縁層／ソース・ドレイン電極／液晶性有機半導体層／基板（配向層を兼ねる）、とすることもできる。

40

【0044】

こうした有機半導体装置においては、本発明の有機半導体材料を用いることによって、塗布方式で有機半導体層を容易に形成することができる。

【実施例】

【0045】

50

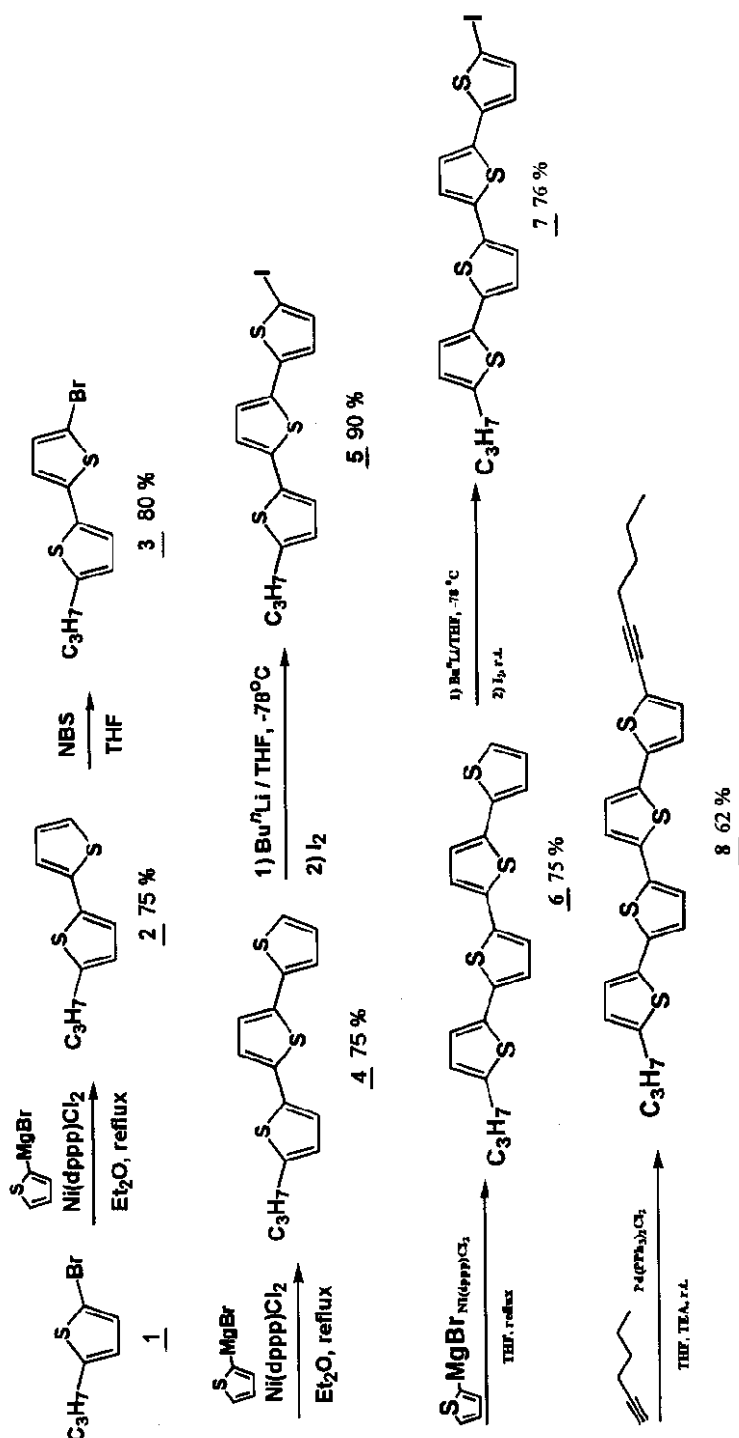
以下に、本発明についてさらに詳しく説明する。

【 0 0 4 6 】

< クォーターチオフエン誘導体の合成 >

【 0 0 4 7 】

【 化 3 】



【 0 0 4 8 】

(2-propylthiopheneの合成)

先ず、thiophene 10ml(0.125mol, 1.2eq)を三口フラスコに入れ、A r 置換を行なった。これに、T H F 30mlを加えて攪拌した後、 -78°C まで冷却した。これに、2.6molのnB uLi 40ml(0.104mol, 1eq)を滴下した。滴下後、1時間攪拌した後、 0°C まで温度を戻した。これに3-bromopropane 10.4ml(0.104mol, 1eq)を滴下した。滴下後、1時間攪拌した後、室温まで温度を戻し、更に12時間攪拌した。これをジエチルエーテルで抽出し、p H

10

20

30

40

50

7 まで水洗した後、 Na_2SO_4 で脱水した。 Na_2SO_4 をろ過して除いた後、溶媒を留去した。これをシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、目的物である 2-propylthiophene を得た（実際には蒸留。沸点 75 15mmHg）。収量約 12g、収率約 90%。

【0049】

（1：2-bromo-5-propylthiophene の合成）

次に、得られた 2-propylthiophene 10g (0.079mol, 1eq) を三口フラスコに入れ、Ar 置換を行なった。これに THF 100ml を加えて撹拌した後、0 まで冷却した。これに NBS 15.5g (0.087mol, 1.1eq) を直接加えた。その後、室温に戻し、12 時間撹拌した。これに 10% 炭酸ナトリウム水溶液を 20ml 加え、ジエチルエーテルで抽出し、pH 7 まで水洗した後、 Na_2SO_4 で脱水した。 Na_2SO_4 をろ過して除いた後、溶媒を留去した。これをシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、目的物である 2-bromo-5-propylthiophene（化学反応式中の 1）を得た。収量約 14g、収率約 85%。

10

【0050】

（2：5-propyl-2,5'-bitiophene の合成）

次に、得られた 2-bromo-5-propylthiophene 12g (0.056mol, 1eq)、 Ni(dppp)Cl_2 0.08g (0.148mmol, 0.0025eq) を三口フラスコに入れ、Ar 置換を行なった。これに、ジエチルエーテル 100ml を加えて撹拌した（反応液 α ）。これとは別の容器で、Mg 1.87g (0.077mol, 1.38eq) を三口フラスコに入れ、Ar 置換を行なった。これにジエチルエーテル 50ml を加え、撹拌した。これに、2-bromothiophene 11.4g (0.07mol, 1.25eq) をジエチルエーテル 50ml で希釈した溶液を滴下した。滴下後、2 時間 reflux させた後、放冷した（反応液 β ）。0 に冷却した反応液 α に、反応液 β を滴下した。滴下後、2 時間撹拌した後、12 時間 reflux させた。これを 0 まで冷却し、2N-HCl 70ml を滴下した。滴下後、室温に戻し、2 時間撹拌した。これをジエチルエーテルで抽出し、 Na_2CO_3 水溶液で pH 7 まで水洗した後、 Na_2SO_4 で脱水した。 Na_2SO_4 をろ過して除いた後、溶媒を留去した。これをシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、目的物である 5-propyl-2,2'-bitiophene（化学反応式中の 2）を得た。収量約 9g、収率約 75%。

20

【0051】

（3：5-bromo-5'-propyl-2,2'-bitiophene の合成）

次に、得られた 5-propyl-2,2'-bitiophene 8g (0.038mol, 1eq) を三口フラスコに入れ、Ar 置換を行なった。これに THF 100ml を加えて撹拌した後、0 まで冷却した。これに NBS 7.4g (0.042mol, 1.1eq) を直接添加した。その後、室温に戻し、12 時間撹拌した。これに 10% 炭酸ナトリウム水溶液を加え、ジエチルエーテルで抽出し、pH 7 まで水洗した後、 Na_2SO_4 で脱水した。 Na_2SO_4 をろ過して除いた後、溶媒を留去した。これをシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、目的物である 5-bromo-5'-propyl-2,2'-bitiophene（化学反応式中の 3）を得た。収量約 8.8g、収率約 80%。

30

【0052】

（4：5-propyl-2,2':5',2''-terthiophene の合成）

次に、得られた 5-bromo-5'-propyl-2,2'-bitiophene 8g (0.028mol, 1eq)、 Ni(dppp)Cl_2 0.04g (0.07mmol, 0.0025eq) を三口フラスコに入れ、Ar 置換を行なった。これに、ジエチルエーテル 100ml を加えて撹拌した（反応液 α ）。これとは別の容器で、Mg 0.94g (0.0385mol, 1.38eq) を三口フラスコに入れ、Ar 置換を行なった。これにジエチルエーテル 50ml を加え、撹拌した。これに、2-bromothiophene 5.7g (0.035mol, 1.25eq) をジエチルエーテル 50ml で希釈した溶液を滴下した。滴下後、2 時間 reflux させた後、放冷した（反応液 β ）。0 に冷却した反応液 α に、反応液 β を滴下した。滴下後、2 時間撹拌した後、12 時間 reflux させた。これを 0 まで冷却し、2N-HCl 30ml を滴下した。滴下後、室温に戻し、2 時間撹拌した。これをクロロホルムで抽出し、 Na_2CO_3 水溶液で pH 7 まで水洗した後、 Na_2SO_4 で脱水した。 Na_2SO_4 をろ過して除いた後、溶媒を留去した。これをシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、目的物である 5-propyl-2,2':5',2''-terthiophene（化学反応式中の 4）を得た。収量約 6g、収率約 75%。

40

【0053】

50

(5 : 5-propyl-5'' -iode-2,2' :5' ,2'' -terthiopheneの合成)

次に、得られた5-propyl-2,2' :5' ,2'' -terthiophene 5g(17mmol, 1eq)を三口フラスコに入れ、A r 置換を行なった。これに、T H F 100mlを加えて攪拌した後、- 7 8 °Cまで冷却した。これに、2.6MのnBuLi 7.8ml(20.4mmol, 1.2eq)を滴下した。滴下後、1時間攪拌した後、0 °Cまで温度を戻した。これにI₂ 6.47g(25.5mmol, 1.5eq)を直接添加した。滴下後、1時間攪拌した後、室温まで温度を戻し、更に12時間攪拌した。これをクロロホルムで抽出し、p H 7まで水洗した後、Na₂ SO₄ で脱水した。Na₂ SO₄ をろ過して除いた後、溶媒を留去した。これをシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、目的物である5-propyl-5'' -iode-2,2' :5' ,2'' -terthiophene (化学反応式中の 5)を得た。収量約6.4g、収率約90%。

10

【 0 0 5 4 】

(6 : 5-propyl-2,2' :5' ,2'' :5'' ,2''' -quaterthiopheneの合成)

先ず、M g 0.94g(0.0385mol, 1.9eq)にT H F 200mlを加え、攪拌した。そこに2-bromothiophene 5.7g(0.035mol, 1.75eq) を滴下し2時間還流した。その後、反応溶液を0 °Cに冷却し、Ni(dppp)Cl₂ 0.04g(0.07mmol, 0.0035eq)、5-propyl-5'' -iode-2,2' :5' ,2'' -terthiophene 8.2g(20.0mmol, 1eq)を加え、10時間還流した。その後、これを0 °Cまで冷却し、2N-HCl 30mlを滴下した。滴下後、室温に戻し、2時間攪拌した。これをクロロホルムで抽出し、Na₂ CO₃ 水溶液でp H 7まで水洗した後、Na₂ SO₄ で脱水した。Na₂ SO₄ をろ過して除いた後、溶媒を留去した。これをシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、目的物である5-propyl-2,2' :5' ,2'' :5'' ,2''' -quaterthiophene (化学反応式中の 6)を得た。収量約6g、収率約75%。

20

【 0 0 5 5 】

(7 : 5-propyl-5'' ' -iode- 2,2' :5' ,2'' :5'' ,2''' -quaterthiophene の合成)

次に、得られた5-propyl-2,2' :5' ,2'' :5'' ,2''' -quaterthiophene 5g(13.4mmol, 1eq)を三口フラスコに入れ、A r 置換を行なった。これに、T H F 200mlを加えて攪拌した後、- 7 8 °Cまで冷却した。これに、2.6molのnBuLi 6.2ml(16.1mmol, 1.2eq)を滴下した。滴下後、1時間攪拌した後、0 °Cまで温度を戻した。これにI₂ 5.1g(20.1mmol, 1.5eq)を直接添加した。滴下後、1時間攪拌した後、室温まで温度を戻し、更に12時間攪拌した。これをクロロホルムで抽出し、p H 7まで水洗した後、Na₂ SO₄ で脱水した。Na₂ SO₄ をろ過して除いた後、溶媒を留去した。これをシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、目的物である5-propyl-5'' ' -iode- 2,2' :5' ,2'' :5'' ,2''' -quaterthiophene (化学反応式中の 7)を得た。収量約5g、収率約76%。

30

【 0 0 5 6 】

(8 : 5-propyl-(5'' ' -hexyl-1-yne)-2,2' :5' ,2'' :5'' ,2''' -quaterthiophene の合成)

次に、得られた5-propyl-5'' ' -iode- 2,2' :5' ,2'' :5'' ,2''' -quaterthiophene 4.5g(9.0mmol, 1eq) 、Pd(PPh₃)Cl₂ 0.032g(0.045mmol, 0.005eq)、CuI 0.0085g(0.045mmol, 0.005eq)を三口フラスコに入れ、A r 置換を行なった。これに、T H F 200ml、T E A 5ml、1-hexyne 1.48g(18mmol, 2eq)を加えて、5時間攪拌した。これをジエチルエーテルで抽出し、水洗した後、Na₂ SO₄ で脱水した。Na₂ SO₄ をろ過して除いた後、溶媒を留去した。これをシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、目的物である本発明に係る5-propyl-(5'' ' -hexyl-1-yne)-2,2' :5' ,2'' :5'' ,2''' -quaterthiophene (化学反応式中の 8)を得た。収量約2.5g、収率約62%。

40

【 0 0 5 7 】

(N M R データ)

こうして得られたクォーターチオフエン誘導体である5-propyl-(5'' ' -hexyl-1-yne)-2,2' :5' ,2'' :5'' ,2''' -quaterthiopheneについてのN M R データは以下のとおりである。

【 0 0 5 8 】

δ =0.95(3H, t, J=8.0Hz), 1.02(3H, t, J=8.0Hz), 1.50(2H, m), 1.61(2H, m), 1.69(2H, m),

50

2.48(2H,t,J=6.7Hz), 2.82(2H,t,9.3Hz), 6.83(1H,d,J=3.7Hz), 6.99(4H,m), 7.0(2H,s), 7.1(1H,d,J=3.2) in CDCl_3

【0059】

<相系列>

得られたクォーターチオフエン誘導体である5-propyl-(5'''-hexyl-1-yne)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophene(化学反応式中の8)は、DSC測定によれば、昇温過程においては約210.2で吸熱ピークが見られ、降温過程においては約208.7で発熱ピークが見られた。得られたクォーターチオフエン誘導体を注入したガラスセルを使って偏光顕微鏡によるテクスチャー観察を行なったところ、昇温過程で吸熱ピークを示した210前後で液晶相から等方相に相転移するのが確認され、降温過程で発熱ピークを示した209前後で等方相から液晶相に相転移した。また、液晶相から結晶相への相転移は、-120まで起こらなかった。なお、このクォーターチオフエン誘導体について、X線回折測定を行ったところ、少なくとも常温において、スメクティック相特有の長距離秩序を示すことが確認された。

10

【0060】

<電荷移動度測定>

得られたクォーターチオフエン誘導体である5-propyl-(5'''-hexyl-1-yne)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophene(化学反応式中の8)を、ITO(インジウム錫オキシド)電極付きガラスセルに注入し、ホットプレート上で図2に示す装置を用いた過渡光電流測定(TOF法)により電荷移動度を測定した。このクォーターチオフエン誘導体は常温でスメクティック相を示しており、正孔電荷移動度は常温で $1 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ であった。なお、過渡光電流測定は、本実施例では波長337nmの N_2 パルスレーザーにより試料を励起する方法を用いた。図2中、符号201は N_2 パルスレーザーであり、符号301は試料であり、符号401はデジタルオシロスコープである。

20

【0061】

従来の液晶性有機半導体材料では常温を含む温度範囲で高い電荷移動度を示すものはないが、本発明に係るクォーターチオフエン誘導体は、常温を含む温度範囲で $1 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 程度の高い電荷移動度を示すことが確認された。

【0062】

以上説明したように、本発明に係るクォーターチオフエン誘導体は、少なくとも-40~+90の使用温度範囲で高次の凝集状態をとる液晶相を示し、しかも、高速電荷輸送も確認できた。本発明に係るクォーターチオフエン誘導体を有機トランジスタへ応用した際には、従来のチオフエン骨格材料と同等以上の特性を示すのみならず、液晶性由来の結晶粒界による電荷輸送能の劣化が室温を含む広い温度範囲で起こり難いという点で優れている。

30

【図面の簡単な説明】

【0063】

【図1】本発明の有機半導体装置の一例を示す断面図である。

【図2】過渡光電流測定(TOF法)の概略図である。

【符号の説明】

40

【0064】

101 有機半導体装置

11 基板

12 ゲート電極

13 ゲート絶縁層

14 高分子有機半導体層

15 ドレイン電極

16 ソース電極

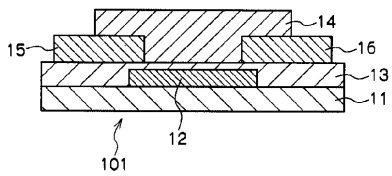
201 N_2 パルスレーザー

301 試料

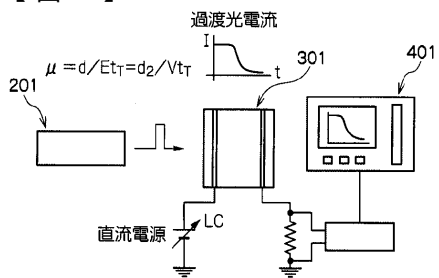
50

4 0 1 デジタルオシロスコープ

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 舟橋 正浩

神奈川県相模原市淵野辺 1 - 1 3 - 6 クレストウィステリア 3 0 1

(72)発明者 半那 純一

神奈川県横浜市緑区上山 2 丁目 2 9 番 1 2 号

F ターム(参考) 3K007 BA06 DB03 GA00

5F110	AA01	AA30	BB01	CC03	CC05	CC07	DD01	DD02	EE01	EE02
	EE03	EE04	EE06	EE07	EE08	EE09	EE14	EE42	FF01	FF02
	FF03	FF27	FF29	GG05	GG06	GG42	HK02	HK07	HK32	HK33
	NN02	NN22	NN23	NN24	NN27	QQ06				