

(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2010-67817

(P2010-67817A)

(43) 公開日 平成22年3月25日(2010.3.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<i>H O 1 L 51/30 (2006.01)</i>	H O 1 L 29/28 2 5 O H	5 F 1 1 O
<i>H O 1 L 29/786 (2006.01)</i>	H O 1 L 29/78 6 1 8 B	
<i>H O 1 L 51/05 (2006.01)</i>	H O 1 L 29/28 1 0 0 A	
<i>H O 1 L 51/40 (2006.01)</i>	H O 1 L 29/28 3 1 0 J	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2008-233093 (P2008-233093)	(71) 出願人	000006747
(22) 出願日	平成20年9月11日 (2008. 9. 11)		株式会社リコー
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号
		(74) 代理人	100105681
			弁理士 武井 秀彦
		(74) 代理人	100119437
			弁理士 吉村 康男
		(72) 発明者	堀内 保
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
			会社リコー内
		(72) 発明者	有賀 保
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
			会社リコー内

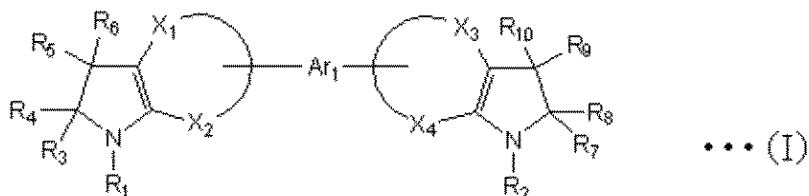
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電界効果トランジスタ

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】溶解性に優れ、空気安定性を有する有機半導体を用いることにより、安定性の高い有機薄膜、並びに高い移動度、高いON/OFF比を有する有機薄膜トランジスタを提供する。

【解決手段】有機半導体層を具備する有機電界効果トランジスタにおいて、前記有機半導体層が下記一般式で示される化合物を含むことを特徴とする有機電界効果トランジスタ。



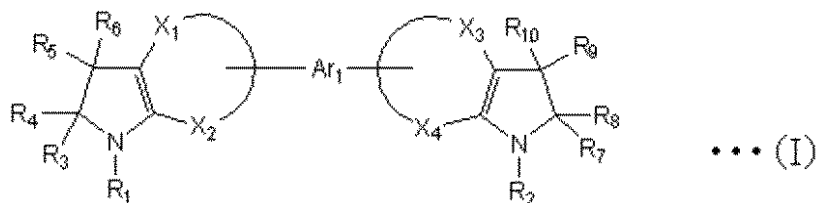
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機半導体層を具備する有機電界効果トランジスタにおいて、前記有機半導体層が下記一般式 (I) で示される化合物を含むことを特徴とする有機電界効果トランジスタ。

【化 1】



10

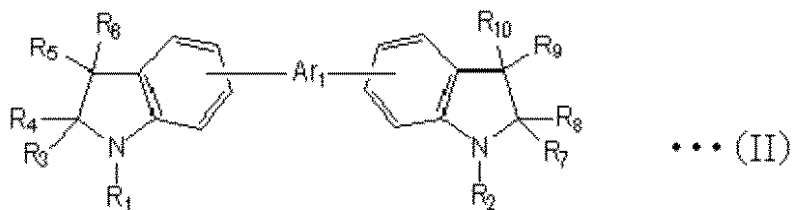
(式中、 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環残基を表す。 $R_3 \sim R_{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環残基を表す。 Ar_1 は置換基を有していてもよい2価のアリーレン基、ヘテロ環残基、アルキレン基、を表す。 $X_1 \sim X_4$ は置換基を有していてもよい2価のアルキレン基、アリーレン基、ヘテロ環残基、硫黄原子、酸素原子、モノ置換アミノ基を表し、 X_1 と X_2 、 X_3 と X_4 で環状構造を形成する。)

20

【請求項 2】

前記一般式 (I) で示される化合物が、下記一般式 (II) で示される化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の有機電界効果トランジスタ。

【化 2】



30

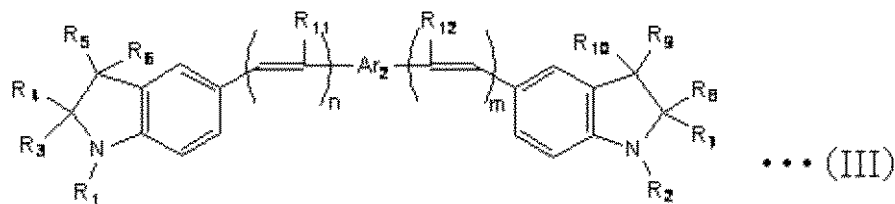
(式中、 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環残基を表す。 $R_3 \sim R_{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環残基を表す。 Ar_1 は置換基を有していてもよい2価のアリーレン基、ヘテロ環残基、アルキレン基、を表す。)

【請求項 3】

前記一般式 (II) で示される化合物が、下記一般式 (III) で示される化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の有機電界効果トランジスタ。

40

【化 3】



(式中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立に、置換基を有していてもよいアルキル基、アラルキ

50

ル基、アリール基、ヘテロ環残基を表す。 $R_3 \sim R_{10}$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環残基を表す。 Ar_2 は置換基を有していてもよい2価のアルキレン基、アリーレン基、ヘテロ環残基を表す。 R_{11} 、 R_{12} はそれぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基、ヘテロ環残基を表す。 n 、 m は1～3の整数を表す。)

【請求項4】

有機半導体層と、この有機半導体層を通じて電流を流すための対をなす電極を設けてなる構造体と、第三の電極とからなる有機電界効果トランジスタにおいて、有機半導体層が前記一般式(I)～(III)で示される化合物であることを特徴とする有機電界効果トランジスタ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高移動度、良好なON/OFF比を有する有機半導体を用いた有機電界効果トランジスタに関するものであり、特に表示デバイスやIC等のエレクトロニクス分野に有用な有機電界効果トランジスタに関するものである。

【背景技術】

【0002】

電界効果トランジスタは、電圧入力によって発生させた電界により電流を制御するトランジスタのことであり、ソース電極とドレイン電極の他にゲート電極が設けられている。ゲート電極に電圧を印加すると電界が生じ、ソース電極とドレイン電極間を流れる電子(あるいはホール)の流れを任意にせき止めて電流を制御することができるものである。電界効果トランジスタは、単なるトランジスタ(バイポーラトランジスタ)に比べて小型化が容易であり、集積回路などを構成する素子としてよく用いられている。特に、電界効果トランジスタの中でも金属酸化膜半導体(Metal oxide semiconductor)の構造をもったMOS型電界効果トランジスタ(MOSFET)は、論理回路の素子としてデジタル回路の多くに使用されているものである。このような電界効果トランジスタの特性は、デバイス中の半導体のキャリア移動度、絶縁体層の静電容量、ソース/ドレイン電極間距離や幅、絶縁体層の膜厚等によって決定されるが、特に高い移動度を有する半導体が求められている。

【0003】

半導体材料の中でも、シリコンを代表とする無機半導体材料は、製造時に高温を必要とし、またフォトリソグラフィやエッチングによる半導体層のパターニング、更に高真空での製造プロセスが必要であり、高価な装置と多数の工程を要するために生産コストが高くなってしまふ。

【0004】

近年、有機半導体材料を利用した有機電子デバイスに関する研究開発が盛んである。有機半導体材料は、印刷法、スピンコート法等のウェットプロセスによる簡便な方法による薄膜形成が可能であり、従来の無機半導体材料を利用した半導体デバイスと比し、製造プロセス温度を低温化できるという利点がある。これにより、シリコントランジスタでは困難とされるプラスチック基板上への薄膜形成が可能となり、ディスプレイ等のエレクトロニクスデバイスの軽量化、低コスト化、更にプラスチック基板のフレキシビリティを活かした用途等の多様な展開が期待できる。更に、有機半導体材料を溶解し、溶液の塗布や印刷法によるプロセスを用いることによって、無機半導体材料では困難であった大面積のデバイス作製も期待されている。有機半導体材料はバリエーションが豊富であり、容易に分子構造を変化させることが可能なため、異なる機能を組み合わせることによって様々な特性を有するデバイス作製が期待できる。

【0005】

これまでに、有機半導体材料としてペンタセン等のアセン系材料が報告されている(例えば、特許文献1や非特許文献1)。このペンタセンを有機半導体層として利用した有機

10

20

30

40

50

薄膜トランジスタは、比較的高移動度であることが報告されているが、これらアセン系材料は汎用溶媒に対し極めて溶解性が低いため、これらアセン系材料をトランジスタにおける活性層として薄膜化する際には、真空蒸着工程が必須である。従って、前述したような塗布や印刷などの簡便なプロセスで薄膜を形成できるという有機半導体材料への期待に応えることができない。また、溶解性が比較的高いアセン系材料であるルブレンの単結晶を用いることによって非常に高い移動度が報告されているが、溶液キャストでの成膜では単結晶構造を有しておらず、また、十分な移動度は得られていないため、簡便なプロセスであるとは言いがたい（非特許文献2）。更に、これらペンタセンやルブレン等のアセン系材料は、空気によって容易に酸化され、酸化体や二量体等へ容易に転化し、その結果、トランジスタ特性の劣化が知られており、取り扱いが困難な材料である。

10

【0006】

また、高分子有機半導体材料として、ポリ（3-アルキルチオフェン）（非特許文献3～5）が報告されている。これらのポリチオフェン系材料は、位置選択的なアルキル基の導入により、低いながらも溶解性を有するため、真空蒸着工程を経ず、塗布や印刷で薄膜化が可能である。しかしながら、例えばポリ（3-アルキルチオフェン）は、イオン化ポテンシャルが低く、酸化されやすいため、これを半導体層として利用したトランジスタは大気中での動作が不安定であった。また、ポリマー中の共役系を切断するように工夫されたチエノ[2,3-b]チオフェンを導入することによって酸化安定性を向上させた化合物（特許文献2）は、酸化に対する安定性は向上されているが、共役系を切断しているために十分なキャリア移動度やON/OFF比が得られにくいという問題があった。

20

【0007】

一方、ペンタセン（非特許文献6～8）、オリゴチオフェン（非特許文献9）、ポルフィリン（非特許文献10）等の前駆体を塗布し、その後加熱等により製膜する研究も報告されている。しかしながら、例えば非特許文献6記載のペンタセン前駆体の場合、この前駆体からはテトラクロロベンゼン分子が脱離するため、系外へ除去することが困難であることが予想され、また、テトラクロロベンゼンの毒性が懸念される。オリゴチオフェン前駆体の場合も同様に、脱離したカルボン酸の系外への除去が困難である。ポルフィリンの場合、脱離するものはエチレンガスであるため系外への除去は容易であるが、エチレンガスは空気中での爆発限界が低く（下限2.7vol% 上限36vol%）、また引火点もきわめて低い（-136℃）ため爆発火災に対する危険性が大きい。また、これら前駆体から作製された薄膜は、脱離に伴って体積変化を生じるためクラックが発生しやすく、安定した特性が得られにくいという欠点も持っている。

30

【0008】

また、キャリア移動度と保存性の両立を目的として、ヘテロ原子を含む縮合環を用いた有機半導体材料およびトランジスタが提案されている（特許文献3）。しかし、これらは溶解性が乏しいため、簡便なプロセスを有するための溶解性と、空気安定性、十分なキャリア移動度やON/OFF比を満たすような材料は得られていない。

【0009】

一方、インドリン環というヘテロ環を有する化合物が電子写真感光体用の電荷輸送材料として（特許文献4）、または色素増感太陽電池の増感色素として報告されている（非特許文献11、12）。しかしながら、これらはインドリン骨格にバルキーな置換基が直接結合しているため結晶性が低く、薄膜を作製すると非晶質を形成しやすいため、移動度の向上を望むことは困難であった。また、有機EL素子における青色純度を解決するための発光物質あるいは電荷輸送材料としても報告されているが（特許文献5）、有機電界効果トランジスタとしての検討は行なわれてきていない。

40

【0010】

従って、有機電界効果トランジスタ用の有機半導体材料として、溶媒へ高濃度で溶解し、かつ十分なキャリア移動度、ON/OFF比を有し、更に溶液状態での安定性を有する、新規な有機半導体材料の開発が待望されている。

【0011】

50

【特許文献 1】特開平 5 - 0 5 5 5 6 8 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 5 - 0 7 6 0 3 0 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 5 - 2 0 6 7 5 0 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 0 - 2 1 9 6 7 7 号公報

【特許文献 5】特開平 6 - 0 0 9 9 5 1 号公報

【0 0 1 2】

【非特許文献 1】Appl. Phys. Lett., 1854, Vol.72(1998)

【非特許文献 2】Science, 1644, Vol.303(2004)

【非特許文献 3】Appl. Phys. Lett., 4108, Vol.69(1996)

【非特許文献 4】Synth. Metals., 84, Vol.269(1997)

10

【非特許文献 5】Chem. Mater., 1299, Vol.9(1997)

【非特許文献 6】J. Appl. Phys., 2136, Vol.79(1996)

【非特許文献 7】Adv. Mater., 480, Vol.11(1999)

【非特許文献 8】J. Am. Chem. Soc., 8812, Vol.124(2002)

【非特許文献 9】J. Am. Chem. Soc., 1596, Vol.126(2004)

【非特許文献 1 0】Appl. Phys. Lett., 2085, Vol.84(2004)

【非特許文献 1 1】Chem. Commun., 3036(2003)

【非特許文献 1 2】J. Am. Chem. Soc., 12218, Vol.126(2004)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0 0 1 3】

本発明は、溶解性に優れ、空気安定性を有する有機半導体を用いることにより、安定性の高い有機薄膜、並びに高い移動度、高い ON/OFF 比を有する有機薄膜トランジスタを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0 0 1 4】

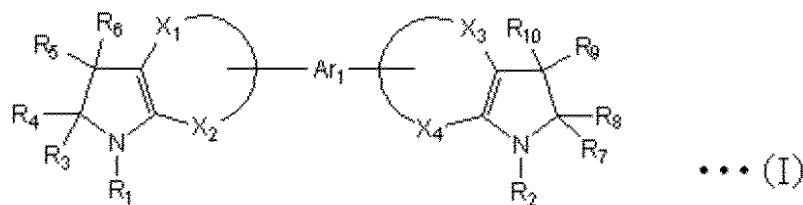
本発明は、下記 (1) ~ (4) によって解決される。

(1) 有機半導体層を具備する有機電界効果トランジスタにおいて、前記有機半導体層が下記一般式 (I) で示される化合物を含むことを特徴とする有機電界効果トランジスタ。

【0 0 1 5】

30

【化 1】



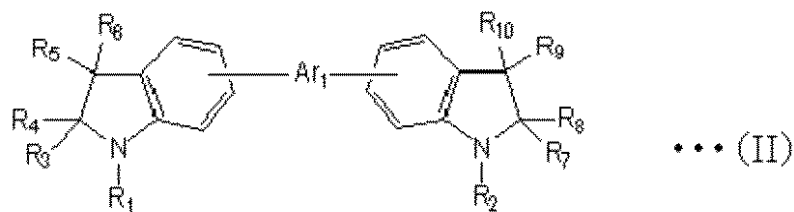
(式中、 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環残基を表す。 $R_3 \sim R_{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環残基を表す。 Ar_1 は置換基を有していてもよい 2 価のアリーレン基、ヘテロ環残基、アルキレン、を表す。 $X_1 \sim X_4$ は置換基を有していてもよい 2 価のアルキレン基、アリーレン基、ヘテロ環残基、硫黄原子、酸素原子、モノ置換アミノ基を表し、 X_1 と X_2 、 X_3 と X_4 で環状構造を形成する。)

40

(2) 前記一般式 (I) で示される化合物が、下記一般式 (II) で示される化合物であることを特徴とする前記 (1) に記載の有機電界効果トランジスタ。

【0 0 1 6】

【化 2】

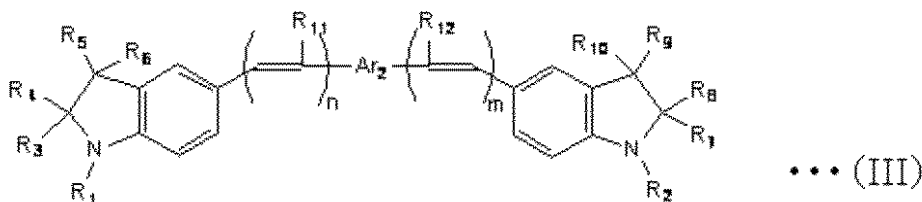


(式中、 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環残基を表す。 $R_3 \sim R_{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環残基を表す。 Ar_1 は置換基を有していてもよい 2 価のアリーレン基、ヘテロ環残基、アルキレン基、を表す。)

(3) 前記一般式 (II) で示される化合物が、下記一般式 (III) で示される化合物であることを特徴とする前記 (1) に記載の有機電界効果トランジスタ。

【0017】

【化 3】



(式中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立に、置換基を有していてもよいアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環残基を表す。 $R_3 \sim R_{10}$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環残基を表す。 Ar_2 は置換基を有していてもよい 2 価のアルキレン基、アリーレン基、ヘテロ環残基を表す。 R_{11} 、 R_{12} はそれぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基、ヘテロ環残基を表す。 n 、 m は 1 ~ 3 の整数を表す。)

(4) 有機半導体層と、この有機半導体層を通じて電流を流すための対をなす電極を設けてなる構造体と、第三の電極とからなる有機電界効果トランジスタにおいて、有機半導体層が前記一般式 (I) ~ (III) で示される化合物であることを特徴とする有機電界効果トランジスタ。

【発明の効果】

【0018】

以下、詳細かつ具体的な説明から明らかなように、本発明の電界効果トランジスタによれば、特定構造の有機半導体材料を用いることにより、電界効果トランジスタにおけるホール移動度の向上を実現することができる。また、湿式成膜法により電界効果トランジスタが製造できるため、コストパフォーマンスに優れており、長期安定性や耐久性も良好とすることができるという極めて優れた効果を奏するものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

[有機半導体材料]

本発明の有機半導体材料の構造について説明する。本発明の有機半導体材料の構造は、下記一般式 (I) で示される。

【0020】

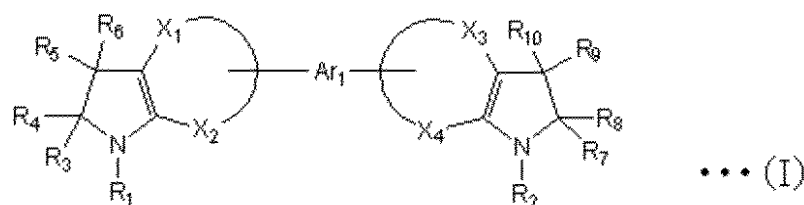
10

20

30

40

【化 4】



【 0 0 2 1 】

10

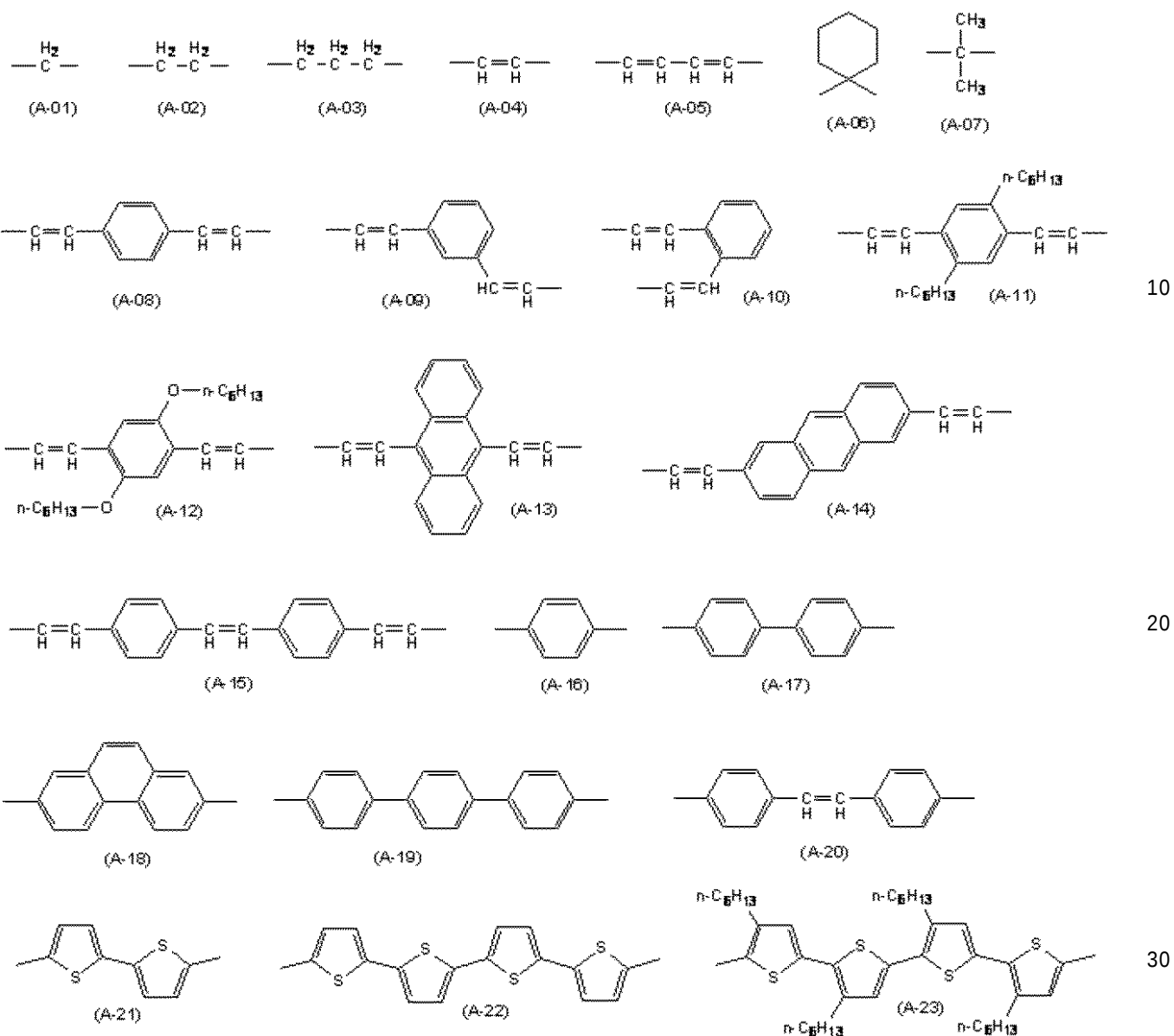
上記一般式 (I) において、 R_1 、 R_2 の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 t -ブチル基、 s -ブチル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、3,7-ジメチルオクチル基、2-エチルヘキシル基、トリフルオロメチル基、2-シアノエチル基、ベンジル基、4-クロロベンジル基、4-メチルベンジル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-メトキシエチル基、2-クロロエチル基、4-ブromo- n -ブチル基等のアルキル基、フェニル基、 p -トリル基、4- n -オクチルフェニル基、1-ナフチル基、3-メトキシフェニル基、2-クロロフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、4-ビフェニル基、1-インデン基、2-(9,9-ジメチル)フルオレニル等のアリール基、2-フリル基、2-チエニル基、3- n -ヘキシル-2-チエニル基、2-ピリジル基等のヘテロ環残基を挙げることができる。アルキル基の場合、上記一例に挙げたように分岐鎖を導入してもよいが、結晶のパッキングに悪影響を及ぼす恐れもあるため、より好ましくは直鎖の導入が好ましい。 $R_3 \sim R_{10}$ の具体例としては、水素原子、上述のアルキル基、上述のアリール基、上述のヘテロ環残基を挙げることができる。 Ar_1 の具体例は、二価のアルキレン基、二価のアリーレン基、二価のヘテロ環残基を挙げることができ、より詳細には、下記 (A-01) ~ (A-39) に記載のものを挙げることができる。 $X_1 \sim X_4$ の具体例としては、メチレン基、1,2-エチレン基、1,2-ビニレン基、1,1-シクロヘキセニル基等の二価のアルキレン基、1,2-フェニレン、1,4-フェニレン等の二価のアリーレン基、2,5-チエニレン基等の二価のヘテロ環残基、硫黄原子、酸素原子、 N -メチルアミノ基、 N -エチルアミノ基、 N -(2-エチルヘキシル)アミノ基、 N -(4-メトキシフェニル)アミノ基等のモノ置換アミノ基を挙げることができ、 X_1 と X_2 、 X_3 と X_4 で環状構造を形成するものである。形成する環状構造の具体例としては下記 (B-01) ~ (B-25) のものを挙げることができる。また、上記の何れのものにおいても、炭素-炭素二重結合はシス体であってもトランス体であっても構わない。

20

30

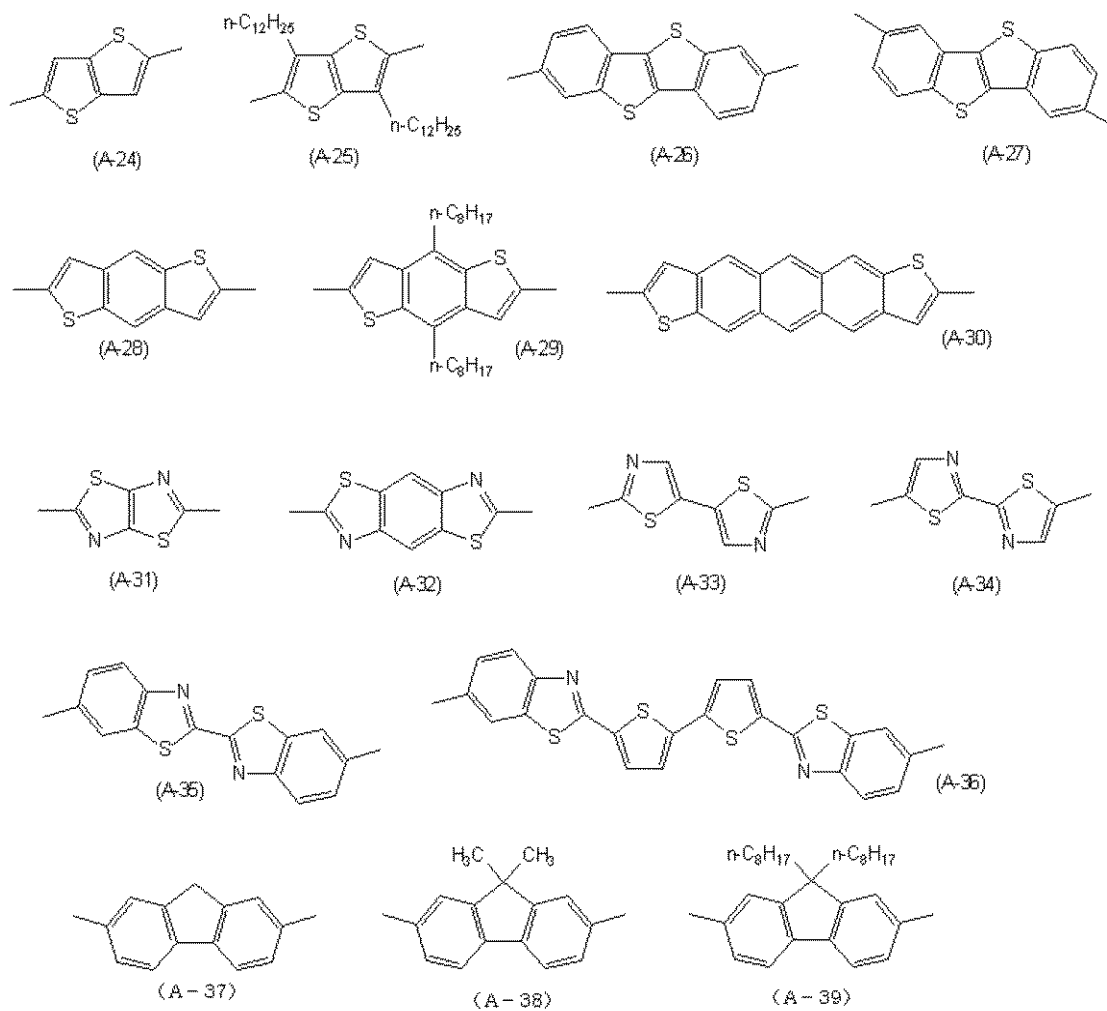
【 0 0 2 2 】

【化 5】



【 0 0 2 3 】

【化 6】



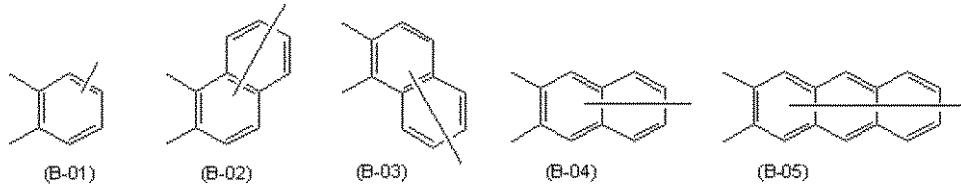
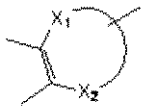
10

20

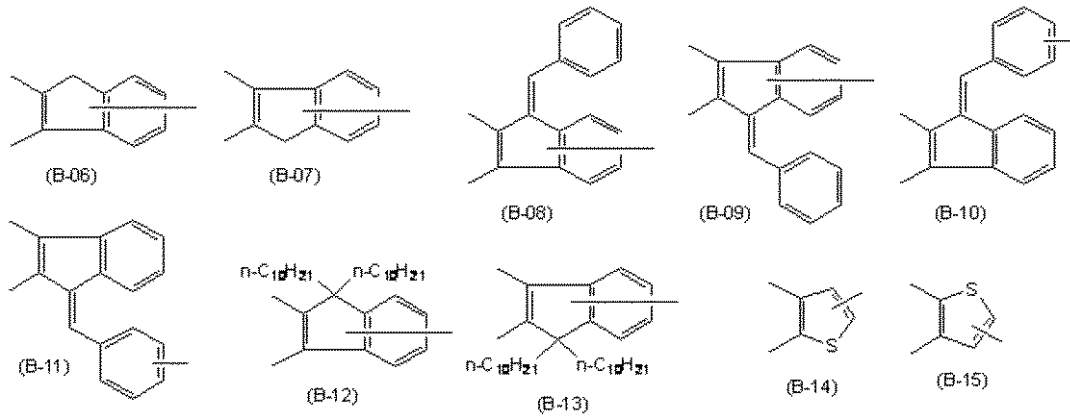
【 0 0 2 4 】

30

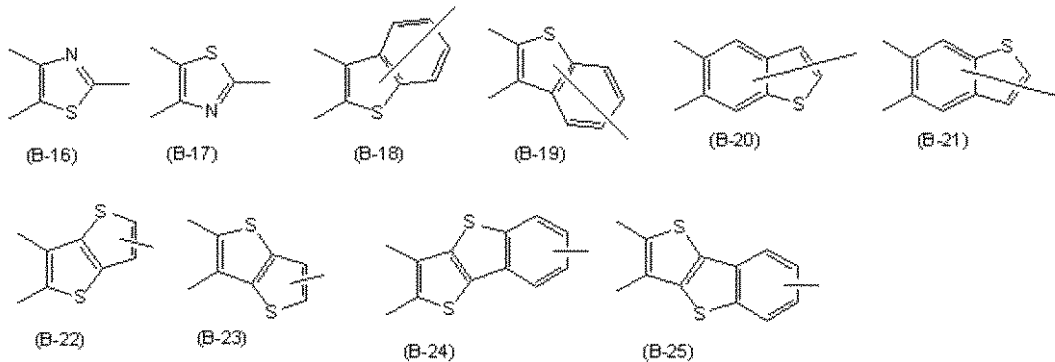
【化 7】



10



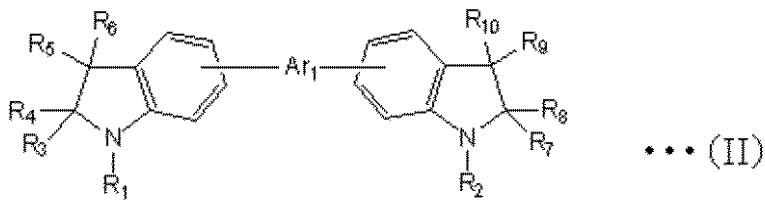
20



30

【 0 0 2 5 】

【化 8】



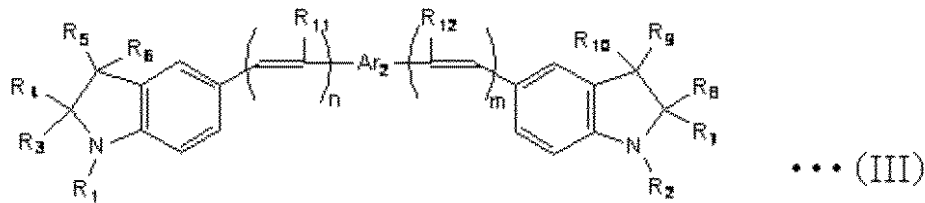
【 0 0 2 6 】

40

上記一般式 (II) において、 R_1 、 R_2 の具体例は、上述のアルキル基、上述のアリール基、上述のヘテロ環残基を挙げることができる。 $R_3 \sim R_{10}$ の具体例は、水素原子、上述のアルキル基、上述のアリール基、上述のヘテロ環残基を挙げることができる。 Ar_1 の具体例としては、二価のアルキレン基、二価のアリーレン基、二価のヘテロ環残基を挙げることができ、より詳細には、上記 (A-01) ~ (A-39) に記載のものを挙げることができる。)

【 0 0 2 7 】

【化 9】



【 0 0 2 8 】

10

一般式 (I I I) において、 R_1 、 R_2 の具体例は、上述のアルキル基、上述のアリール基、上述のヘテロ環残基を挙げることができる。 $R_3 \sim R_{10}$ の具体例は、水素原子、上述のアルキル基、上述のアリール基、上述のヘテロ環残基を挙げることができる。 Ar_1 の具体例としては、二価のアルキレン基、二価のアリレン基、二価のヘテロ環残基を挙げることができ、より詳細には、上記 (A - 0 1) ~ (A - 3 9) に記載のものを挙げることができる。 R_{11} 、 R_{12} の具体例は、水素原子、上述のアルキル基、上述のアリール基、上述のヘテロ環残基を挙げることができる。

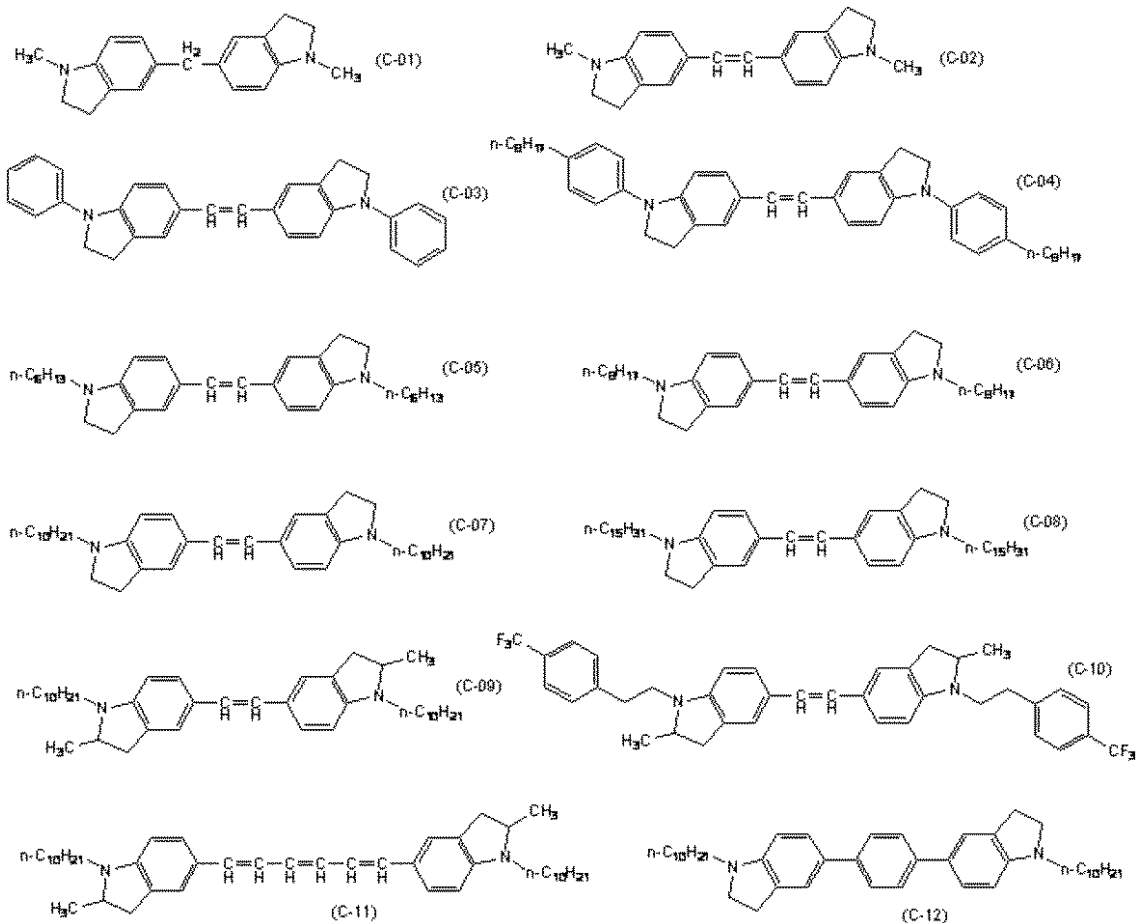
【 0 0 2 9 】

次に、本発明の有機半導体材料の具体例を例示化合物 (C - 0 1) ~ (C - 3 5) に示すが、これらは一例を示すものであり、意図的に限定しているものではない。

20

【 0 0 3 0 】

【化 1 0】

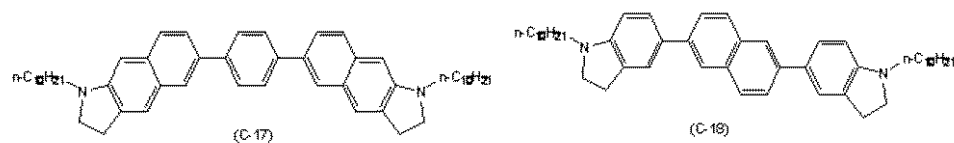
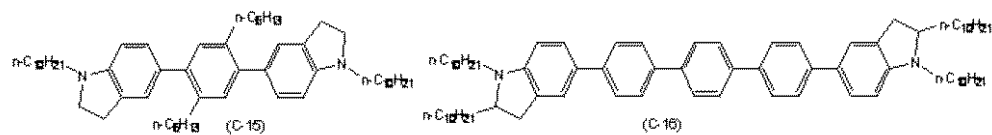


30

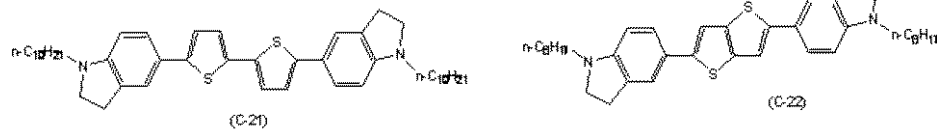
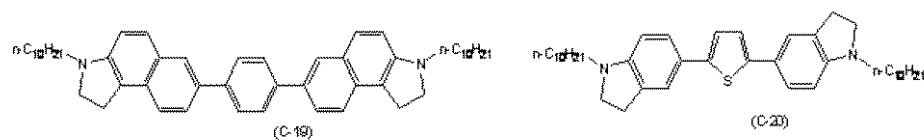
40

【 0 0 3 1 】

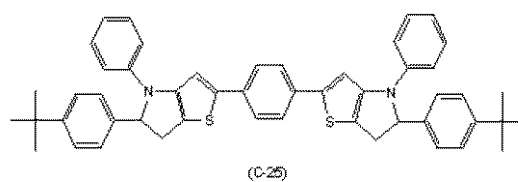
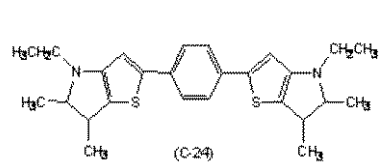
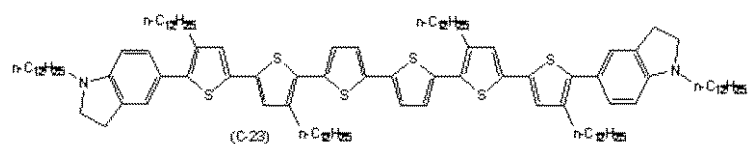
【化 1 1】



10



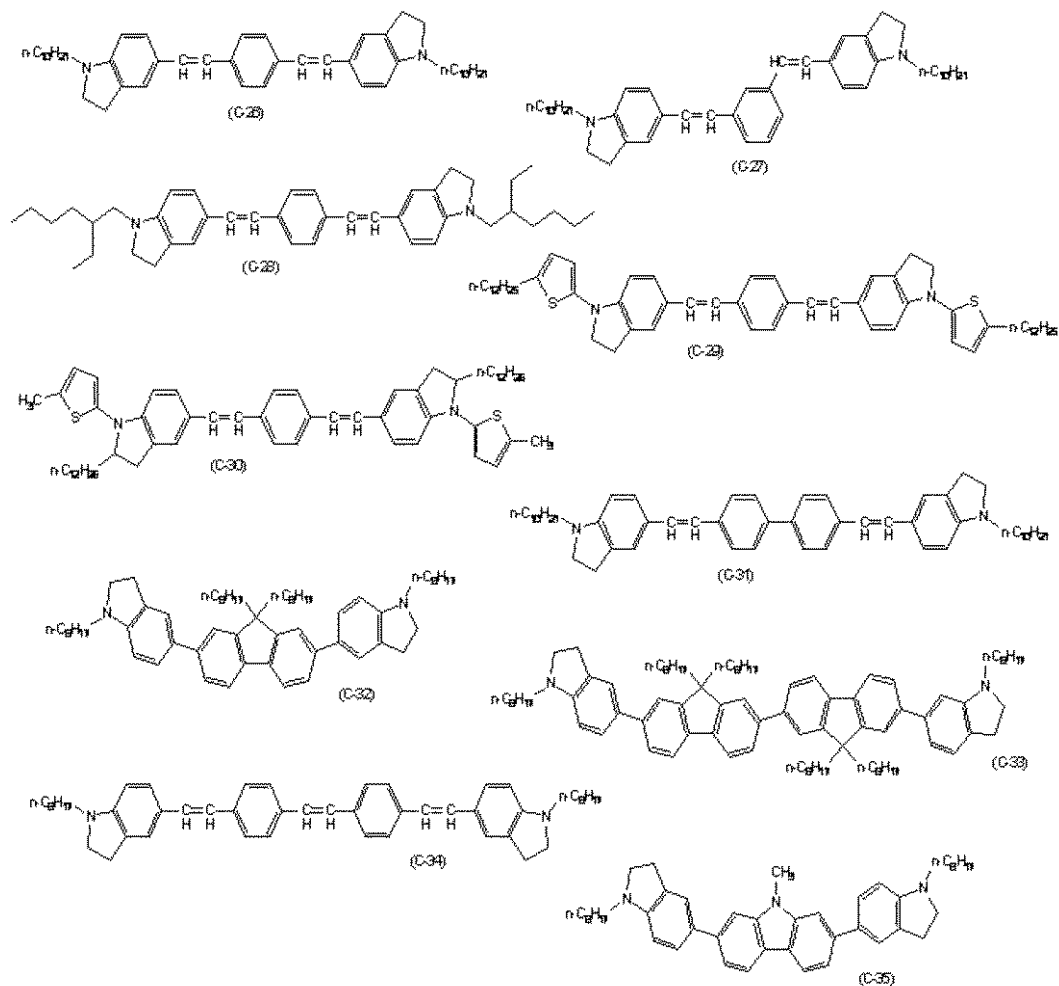
20



30

【 0 0 3 2 】

【化 1 2】



10

20

30

40

【0033】

〔有機半導体層の製膜〕

本発明の有機電界効果トランジスタにおいて、半導体層の形成方法としては、真空蒸着、MBE (Molecular Beam Epitaxy) 法、スパッタリング法、レーザー蒸着法、気相成長法などによる基板上への形成方法、並びに適切な溶媒に溶解した溶液を基板上へ塗布する方法が挙げられる。MBE 法や真空蒸着法における半導体層の形成条件としては、基板温度は室温から 120 の範囲が好ましい。基板温度が低温であるとアモルファス状の薄膜が形成されやすく、また、120 を超えると薄膜の表面平滑性が低下してしまう。また、気相成長法の場合は、基板温度は室温から 200 の範囲が好ましい。成膜速度としては、0.01 nm/分から 100 nm/秒の範囲が好ましい。0.01 nm/分以下では結晶性が低下しやすく、100 nm/秒を超えると薄膜の表面平滑性が低下してしまう。真空蒸着に際しての、容器の真空度、蒸着源と基板との距離は特に限定されるものではないが、一般的な真空度としては $10^{-4} \sim 10^{-3}$ Pa 程度で行なわれ、より高真空である方が望ましい。

【0034】

一方、溶液の塗布方法としては、スプレーコート法、スピンコート法、ブレードコート法、ディップコート法、キャスト法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法、インクジェット法、ディスペンス法、オフセット、印刷、グラビア印刷、凸版印刷、スクリーン印刷等の印刷法等が挙げられ、材料に応じて適切な製膜方法と、適切な溶媒が選択される。製膜方法は 1 種類の方法で行なっても構わないが、複数の方法を組み合わせ、積層しても構わない。

50

【 0 0 3 5 】

有機半導体を溶解する溶媒としては、有機半導体材料を溶解して適切な濃度の溶液が調製できるものであれば特に制限はないが、具体的には *n* - ヘキサン、*n* - オクタン等の鎖状炭化水素系溶媒、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の環状炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等の鎖状エーテル系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジオキサン等の環状エーテル系溶媒、ギ酸エチル、酢酸エチル、酢酸イソブチル等のエステル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、プロモホルム、1, 2 - ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素系溶媒、トルエン、キシレン、メシチレン、*o* - ジクロロベンゼン、ニトロベンゼン等の芳香族系溶媒、ピリジン、キノリン、*N* - メチルピロリドン等のヘテロ環系溶媒、*N*, *N* - ジメチルホルムアミド、*N*, *N* - ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒、2 硫化炭素、ジメチルスルホキシド、スルホラン等を挙げることができ、特にエーテル系溶媒、芳香族系溶媒、ハロゲン系溶媒が好ましく、単独あるいは2 種以上の混合溶媒として用いることができる。

【 0 0 3 6 】

上述の溶液は、必要に応じて分散剤や界面活性剤等を加えることもできる。分散剤の具体例としては、ポリスチレン、スチレン - アクリロニトリル共重合体、スチレン - ブタジエン共重合体、スチレン - 無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアリレート樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラル、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ - *N* - ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂等の熱可塑性または熱硬化性樹脂が挙げられる。界面活性剤としては、ノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、これらのうち特に、フッ素系界面活性剤が好ましく使用される。

【 0 0 3 7 】

また、本発明においては、上述の溶液に酸化防止剤を添加することができる。その酸化防止剤としては、2, 6 - ジ - *t* - ブチル - *p* - クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2, 6 - ジ - *t* - ブチル - 4 - エチルフェノール、ステアシル - β - (3, 5 - ジ - *t* - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート、2, 2' - メチレン - ビス - (4 - メチル - 6 - *t* - ブチルフェノール)、2, 2' - メチレン - ビス - (4 - エチル - 6 - *t* - ブチルフェノール)、4, 4' - チオビス - (3 - メチル - 6 - *t* - ブチルフェノール)、4, 4' - ブチリデンビス - (3 - メチル - 6 - *t* - ブチルフェノール)、1, 1, 3 - トリス - (2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - *t* - ブチルフェニル) ブタン、1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス (3, 5 - ジ - *t* - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) ベンゼン、テトラキス - [メチレン - 3 - (3', 5' - ジ - *t* - ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、ビス [3, 3' - ビス (4' - ヒドロキシ - 3' - *t* - ブチルフェニル) ブチリックアジド] クリコ - ルエステル、トコフェロール類等のフェノール系化合物、*N* - フェニル - *N*' - イソプロピル - *p* - フェニレンジアミン、*N*, *N*' - ジ - *sec* - ブチル - *p* - フェニレンジアミン、*N* - フェニル - *N* - *sec* - ブチル - *p* - フェニレンジアミン、*N*, *N*' - ジ - イソプロピル - *p* - フェニレンジアミン、*N*, *N*' - ジメチル - *N*, *N*' - ジ - *t* - ブチル - *p* - フェニレンジアミン等のパラフェニレンジアミン系化合物、2, 5 - ジ - *t* - オクチルヒドロキノン、2, 6 - ジドデシルヒドロキノン、2 - ドデシルヒドロキノン、2 - ドデシル - 5 - クロロヒドロキノン、2 - *t* - オクチル - 5 - メチルヒドロキノン、2 - (2 - オクタデセニル) - 5 - メチルヒドロキノン等のヒドロキノン系化合物、ジラウリル - 3, 3' - チオジプロピオネート、ジステアシル - 3, 3' - チオジプロピオネート、ジテトラデシル - 3, 3' - チオジプロピオネート等の有機硫黄系化合物、トリフェニルホスフィン、トリ (ノニルフェニル) ホスフィン、トリ (ジノニルフェニル) ホスフィン、トリクレジルホスフィン、トリ (2, 4 - ジブチルフェノキシ) ホスフィン等の有機

10

20

30

40

50

燐系化合物が挙げられる。

【0038】

溶液塗布によって得た有機半導体層は、塗布後溶媒を除去するために乾燥処理を行なうことが好ましい。乾燥温度としては、室温から300の範囲が好ましく、50から250の範囲がより好ましい。50以下では有機溶媒を除去することが難しく、250以上では有機物によっては昇華したり分解したりする恐れがあるためである。乾燥時間としては5分から120時間の範囲が好ましく、10分から6時間がより好ましい。乾燥雰囲気は、真空中で行なっても構わないし、酸素、窒素、アルゴンあるいは空気中で乾燥しても構わない。

【0039】

また、より高性能な半導体層を得るために、半導体層に外部応力やアニール処理を加えても構わない。外部応力としては、ラビング処理、磁場や電場による配向処理などが挙げられる。ラビング処理としては、ラビング布などを用いて表面に圧力を加えながら、所定方向に擦ることによって行なわれ、擦られた配向膜の表面には、多数の微細な傷が所定方向に延びるように形成され、この傷の延びる方向に配向させることができる方法である。この時、加熱しながらラビング処理を施してもよい。磁場配向処理としては、強磁場中に静置することにより配向処理を行なうものであり、磁力としては1テスラから10テスラの範囲が好ましく、処理時間に特に制限はない。この時加熱してもよく、加熱温度としては室温から300の範囲が好ましく、50から200の範囲がより好ましい。電場配向としては、コロナポーリング法と平行平板の電極に電界を印加する電界ポーリング法等を用いることができる。

【0040】

また、アニール処理としては基板等の材質に依存するが、室温から300の範囲が好ましく、50から300の範囲がより好ましい。アニール雰囲気は、酸素雰囲気、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、又は空気で行なってもよいし、有機溶媒雰囲気、例えば該重合体が溶解できる溶媒にさらしても構わない。有機溶媒の蒸気にさらすことで、有機半導体材料の分子運動を促進し、好ましい有機膜を得ることができる。アニール時間は材料の凝集速度に応じて適宜設定できるもので、特に限定されるものではないが、1分から1200時間の範囲が好ましく、10分から120分の範囲がより好ましい。これらの処理は、特に液晶性を有する半導体に対して効果が高い。

【0041】

本発明の有機膜および有機薄膜トランジスタにおいて、有機半導体層の膜厚としては、特に制限されるものではないが、1 μ m以下の厚みが好ましく、1から300nmの範囲がより好ましい。また、半導体層は有機半導体層のキャリア輸送特性に悪影響を及ぼすギャップやホールがない均一な膜厚であることがより好ましい。

【0042】

[基板]

支持体はその目的用途において選択することができ、表面処理の有無に関わらず、例えば、石英基板、ガラス基板、シリコン基板、インジウム-スズ酸化物(ITO)基板、フッ素ドープ酸化スズ(FTO)基板等の透明導電性基板、あるいはポリエチレンテレフレート(PET)、PEN、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリカーボネート(PC)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリビニルフェノール(PVP)、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリイミド(PI)、ポリスチレン(PS)等から構成されたプラスチック基板あるいは雲母を挙げることができ、特に平滑な面を有する基板が好ましい。

【0043】

[ゲート電極]

本発明の有機薄膜トランジスタに用いられるゲート電極、導電性材料であれば特に限定されず、白金、金、銀、鉄、コバルト、モリブデン、ニッケル、クロム、パラジウム、銅、鉄、錫、アンチモン、鉛、タンタル、タングステン、チタン、インジウム、アルミニウ

10

20

30

40

50

ム、亜鉛、マグネシウム等、およびこれらの合金やITO、FTO等の導電性金属酸化物、あるいはドーピング等で導電率を向上させた無機および有機半導体、例えば、シリコン単結晶、ポリシリコン、アモルファスシリコン、ゲルマニウム、グラファイト、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリエニレンビニレン、ポリパラフェニレンビニレン、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が挙げられる。

【0044】

また、特に銀、金、白金電極等に対しては、一端をメルカプト基で修飾された直鎖状炭化水素、あるいは芳香族炭化水素のように、電極と化学的に結合を形成し得る官能基を有する化合物によって、電極表面を皮膜してもよい。皮膜する方法はメルカプト化合物を溶解した有機溶媒に浸漬等の方法による方法、メルカプト化合物をガス状にして電極と接触する方法等が挙げられる。あるいは、ゲート電極の表面をシラノール誘導体（シランカップリング剤）により修飾することで、ゲート絶縁層を形成することもできる。

10

【0045】

電極の形成方法としては、これらを構成する材料にも依るが、物理的気相成長法（PVD法）、化学的気相成長法（CVD法）、スピンコート法、スクリーン印刷法、インクジェット印刷法、オフセット印刷法、グラビア印刷法等の各種印刷法、エアドクタコーター法、ブレードコーター法、ロッドコーター法、ナイフコーター法、スクイズコーター法、リバースロールコーター法、トランスファーロールコーター法、グラビアコーター法、キスコーター法、キャストコーター法、スプレーコーター法、スリットオリフィスコーター法、カレンダーコーター法、浸漬法といった各種コーティング法、スタンプ法、リフトオフ法、ゾル-ゲル法、電着法、シャドウマスク法、メッキ法、スプレー法を挙げることができる。必要に応じてパターンニング技術と組合せることができる。この中で、特にPVD法が好ましく、電子ビーム加熱法、抵抗加熱法、フラッシュ蒸着等の真空蒸着法、プラズマ蒸着法、2極スパッタリング法、直流スパッタリング法、直流マグネトロンスパッタリング法、高周波スパッタリング法、マグネトロンスパッタリング法、イオンビームスパッタリング法、バイアススパッタリング法等のスパッタリング法、DC（direct current）法、RF法、多陰極法、活性化反応法、電界蒸着法、高周波イオンプレーティング法、反応性イオンプレーティング法等のイオンプレーティング法を挙げることができる。

20

【0046】

30

[絶縁膜]

本発明の有機電界効果トランジスタにおいて用いられる絶縁膜には、種々の絶縁膜材料を用いることができる。例えば、酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸化チタン、酸化タンタル、酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム、酸化バナジウム、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウムストロンチウム、ジルコウム酸化チタン酸バリウム、ジルコニウム酸チタン酸鉛、チタン酸鉛ランタン、チタン酸ストロンチウム、フッ化バリウムマグネシウム、タンタル酸ニオブ酸ビスマス、トリオキサイドイットリウム等の無機系絶縁材料、あるいは、ポリエチレンテレフテレート（PET）、PEN、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリカーボネート（PC）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリビニルフェノール（PVP）、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリイミド（PI）、ポリスチレン（PS）、ポリエステル、ポリエチレン、ポリフェニレンスルフィド、無置換またはハロゲン原子置換ポリパラキシリレン、ポリアクリロニトリル、シアノエチルブルラン等の高分子化合物を用いることができる。これらは単独で用いてもよいが、2種以上の混合物、あるいは積層構造として用いても構わない。また、これらの絶縁性材料の形状は、微粒子であっても膜状であってもよく、更に微粒子を含む膜状であっても構わない。これらの絶縁性材料は、誘電率が高く、導電率が低いものが好ましい。

40

【0047】

上記材料を用いた絶縁膜層の作製方法としては、例えば、CVD法、プラズマCVD法、プラズマ重合法、蒸着法等のドライプロセスや、上述のウェットプロセスによる方法（

50

例えば、スプレーコート法、スピンコート法、ディップコート法、インクジェット法、キャスト法、ブレードコート法、パーコート法、各種印刷法等)、または、ゾル-ゲル法、電着法等が挙げられる。

【0048】

ゾル-ゲル法とは、出発物質、加水分解に必要な水(空気中の水分でも構わない)、溶媒としてのアルコール、触媒としての塩基または酸を混合した均質溶媒を作製し、得た溶液を場合によっては加熱することで加水分解や重縮合反応を起こさせることにより、酸化物の微粒子や高分子が分散したゾルを、更に反応を進めて粒子が繋がったゲルを得る方法である。特にSi、Ti、Zr、Al、V、Ta、Hf、Ba、La、Srの酸化物が好ましく、その前駆体である有機金属化合物としては、各種金属のアルコキシド、酢酸塩、硫酸塩、アセチルアセトナートなどのキレートが好ましい。ゾル溶液は前記有機金属化合物とアミン化合物、あるいは前記有機金属化合物と酸を用いて作製される。この時用いられるアミン化合物としては、エタノールアミン、ジエチレントリアミン、ヘキサメチレンテトラミン、ポリエチレンジアミンなどが好ましく、酸としては、塩酸、酢酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸、リン酸、硝酸などが好ましい。溶媒としてはエタノール、イソプロピルアルコール、2-メトキシエタノール等のアルコール系溶媒が好ましいが、アセトンやアセトニトリル、テトラヒドロフラン等の水溶性有機溶媒や、先のアルコール溶液と混合しても構わない。ゾル溶液を作製する際の加熱温度としては特に制限されるものではないが、40以上が好ましく、60以上がより好ましい。加水分解に用いられる水は、加熱前後でゾル溶液に添加しても構わないし、溶媒に含有されているもの、あるいはゾル溶液を塗布後、静置することで空気中の水分と徐々に加水分解される方法を用いても構わない。上述の方法で塗布した薄膜は、そのまま用いてもよいが、100以上で加熱することがより好ましく、200以上で加熱することが特に好ましい。加熱する時間に制限はないが、5分以上が好ましく、10分以上がより好ましい。

10

20

【0049】

また、ゲート電極の表面を酸化あるいは窒化することによって形成しても構わない。ゲート電極の表面を酸化する方法としては、酸素プラズマ等を用いた酸化法や陽極酸化法を挙げることができる。また、ゲート電極の表面を窒化する方法としては、窒素プラズマを用いた窒化法を挙げることができる。

30

【0050】

[有機半導体/絶縁膜界面修飾]

本発明の有機電界効果トランジスタにおいて、絶縁膜と有機半導体層の接着性を向上、ゲート電圧の低減、リーク電流低減等の目的で、これらの層間に有機薄膜を設けてもよい。有機薄膜は有機半導体層に対し、化学的影響を与えなければ、特に限定されないが、例えば、有機分子膜や高分子薄膜等が利用できる。有機分子膜としては、オクタデシルトリクロロシランやヘキサメチルジシラザン等を具体的な例としたカップリング剤を挙げることができる。また、高分子薄膜としては、上述の高分子系絶縁膜材料を利用することができ、これらが絶縁膜の一種として機能していてもよい。更に、この高分子系絶縁膜材料から得た薄膜を、ラビング等の外部応力により、異方性処理を施していても構わない。

40

【0051】

[ソース/ドレイン電極]

本発明の有機電界効果トランジスタに用いられるソース電極、ドレイン電極としては、前述のゲート電極で挙げたものを使用することができる。電極の形成方法としては、前述のゲート電極の形成方法と同様のものを挙げることができる。また、銀、金、白金電極等に対しては、特に、ボトムコンタクト型におけるコンタクト抵抗の低減を目的として、一端をメルカプト基で修飾された直鎖状炭化水素、あるいは芳香族炭化水素のように、電極と化学的に結合を形成し得る官能基を有する化合物、あるいは酸化モリブデン等の金属酸化物によって、電極表面を皮膜してもよい。皮膜する方法としては、メルカプト化合物の場合、メルカプト化合物を溶解した有機溶媒に浸漬等の方法による方法、メルカプト化合物をガス状にして電極と接触する方法等が挙げられる。金属酸化物の場合、前述のPVD

50

法、ゾル - ゲル法、電着法、メッキ法等を挙げることができる。また、電極として用いられる材料は、均一な薄膜状であっても、微粒子から構成されていても構わない。微粒子の場合、その大きさに特に制限はない。

【 0 0 5 2 】

[引き出し電極、保護層]

また、本発明の有機電界効果トランジスタは、必要に応じて各電極からの引き出し電極を設けることができる。

【 0 0 5 3 】

本発明の有機電界効果トランジスタは、大気中でも安定に駆動するものであるが、機械的破壊からの保護、水分やガスからの保護、またはデバイス集積の都合上、必要に応じて保護層を設けることもできる。その保護層としては、有機材料、あるいは無機材料の何れであってもよい。有機材料による保護成分としては、特に硬化性樹脂が好ましく、硬化性樹脂としては、熱硬化性樹脂、電子線硬化性樹脂、紫外線硬化性樹脂等を挙げることができる。熱硬化性樹脂の場合、架橋剤を含む液を塗工、成膜後に加熱することで架橋させる。熱硬化性樹脂の具体例としては、エポキシ樹脂、尿素樹脂、キシレン - ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、フェノール樹脂、フェノキシ樹脂、飽和ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、およびポリオール樹脂等を挙げることができる。また、これらの熱硬化性樹脂に使用される硬化剤は、有機酸類、アミン類、イソシアネート類、エポキシ類、フェノール類等を挙げることができるが、熱硬化性樹脂の種類により好適な反応性のものを選定すればよい。電子線硬化性樹脂や紫外線硬化性樹脂の場合の具体例としては、ビニル基、スチリル基、アクリル基、メタクリル基等のエチレン性不飽和結合を有する化合物を挙げることができる。これらの化合物の電子線や紫外線による硬化を効率よく進めるために、トリクロロアセトフェノン、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル、ベンジルジメチルケタール等の光反応開始剤を併用することもできる。無機材料による保護成分としては、酸化ケイ素などを挙げることができ、CVD法などで形成することができる。

【 0 0 5 4 】

[応用デバイス]

本発明の有機電界効果トランジスタは、液晶、有機EL、電気泳動等のディスプレイ装置の駆動や各種電子機器に用いる場合、支持体に多数の有機電界効果トランジスタを集積した回路としてもよく、切断して個別化し、ディスクリート部品として用いてもよい。ICタグ等のデバイスとしては、本発明の有機電界効果トランジスタを集積化したICを利用することが可能である。また、本発明の電界効果型トランジスタに用いられる有機半導体が吸収する可視光部の光を利用することにより、光センサ等としても動作させることも可能である。

【実施例】

【 0 0 5 5 】

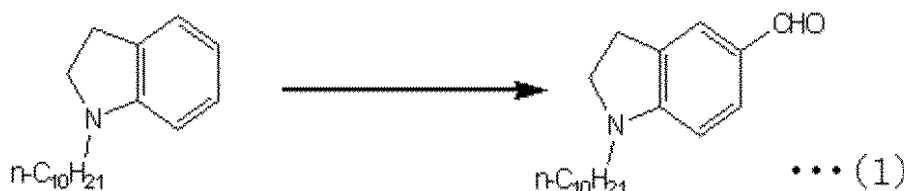
以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、これら実施例によって制限されるものではない。

【 0 0 5 6 】

(合成例 1)

【 0 0 5 7 】

【化 1 3】



10

20

30

40

50

【 0 0 5 8 】

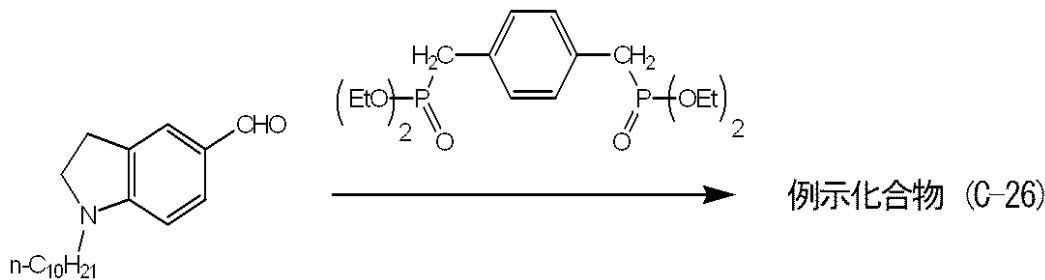
N, N - ジメチルホルムアミド (9 . 6 7 g) をフラスコに入れ、氷浴上で冷却しながら攪拌。オキシ塩化リン (1 0 . 3 3 g) を 1 5 分かけて滴下。滴下終了後、1 時間同温で攪拌を続ける。次いで、N - n - デシルインドリン (1 0 . 9 7 g) を溶かした D M F (5 g) 溶液を 1 5 分かけて滴下。滴下終了後、反応温度を室温へ昇温。4 . 5 時間同温で攪拌を続ける。反応液を水酸化ナトリウム水溶液 (約 3 0 0 m l) に注ぎ込み、3 0 分攪拌した後、有機成分を酢酸エチルで抽出。硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧濃縮。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製 (展開溶媒 : トルエン / 酢酸エチル = 9 / 1) し、目的物を 1 1 . 6 1 g 得た。黄色オイル状。

【 0 0 5 9 】

(合成例 2)

【 0 0 6 0 】

【 化 1 4 】



【 0 0 6 1 】

上記アルデヒド (4 . 9 8 g) と上記フォスフォネート (2 . 9 9 g) を N, N - ジメチルホルムアミド (1 0 0 m l) に溶解し、室温で攪拌しながらカリウム - t - ブトキシド (2 . 3 3 g) を 3 0 分かけて加える。3 0 分後、反応を停止し、反応液をイオン交換水 (3 0 0 m l) に注ぎ込む。有機成分を酢酸エチルで抽出。硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製 (展開溶媒 : トルエン単独) 。2 . 5 5 g の結晶を得た (収率 5 0 . 0 %) 。更に、2 - プロパノールと酢酸エチルの混合溶媒で再結晶し、1 . 8 4 g の黄色結晶を得た。融点 1 2 4 . 0 ~ 1 2 4 . 5 、収率 3 6 . 1 % 。I R チャートを図 2 に示す。

【 0 0 6 2 】

(実施例 1)

[F E T 評価]

あらかじめ、3 0 m m の p - ドープされたシリコン基板表面を熱酸化して S i O ₂ の絶縁膜を 2 0 0 n m 形成した後、片面だけレジスト膜 (東京応化製 : T S M R 8 8 0 0) で覆い、もう片面をフッ酸により酸化膜を除去した。次いで、この熱酸化膜を除去した面にアルミニウムを 3 0 0 n m 蒸着した。その後、レジスト膜をアセトンで除去し、有機電界効果トランジスタ評価用基板を作製した。

上記方法にて作製した有機電界効果トランジスタ評価用基板上に、実施例で合成した重合体を用いて、下記の有機電界効果トランジスタを作製した。

例示化合物 (C - 2 2) 0 . 5 w t % のクロロホルム溶媒からなる溶液を基板上にスピコートして乾燥することにより、膜厚 3 0 n m の有機半導体層を作製した。次いで、チャンネル長 3 0 μ m 、チャンネル幅 1 0 m m となるように、金を蒸着することにより膜厚 1 0 0 n m のソース電極およびドレイン電極を形成し、有機電界効果トランジスタを作製した。

【 0 0 6 3 】

これら作製した有機電界効果トランジスタは、図 1 (A) の構造を有し、支持体として用いた p - ドープされたシリコン基板は下部に設けたアルミニウム薄膜とともにゲート電極として作用する。このように作製した有機電界効果トランジスタの特性である電界効果移動度を測定した。

10

20

30

40

50

【0064】

なお、有機電界効果トランジスタの電界効果移動度の算出には、以下の式を用いた。

【0065】

【数1】

$$I_{ds} = \mu C_{in} W (V_g - V_{th})^2 / 2L \quad \dots (1)$$

【0066】

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

10

【0067】

作製した有機電界効果トランジスタを、熱処理することなく、自然乾燥のため12時間アルゴンガス雰囲気下で放置し、電界効果移動度を測定した。その結果は、 $4.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ であった。ON/OFF比($V_{ds} = -20 \text{ V}$ 、 $V_g = -20 \text{ V}$ における I_{ds} と、 $V_{ds} = -20 \text{ V}$ 、 $V_g = 10 \sim -20 \text{ V}$ の範囲内で観測された最小の I_{ds} の比)は 5.1×10^5 で、閾値電圧は -0.02 V であった。以上のように、作製した有機TFTは非常に優れた特性を示した。

(実施例2)

【0068】

実施例1における例示化合物(C-26)の代わりに、例示化合物(C-29)に変更した以外は、実施例1と同様にして有機電界効果トランジスタを作製し、電界効果移動度を測定した。その結果は、 $6.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ であった。ON/OFF比は 3.4×10^5 で、閾値電圧は -0.05 V であった。以上のように、作製した有機TFTは非常に優れた特性を示した。

20

【0069】

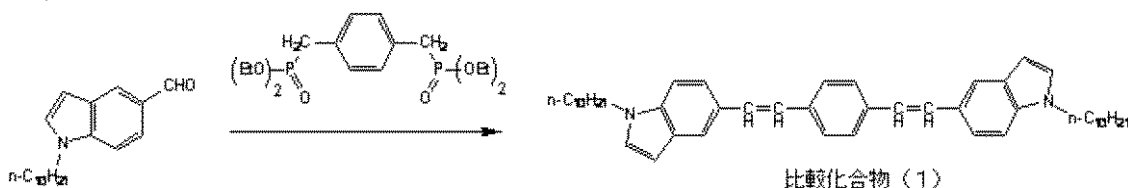
(比較例1)

比較化合物として下記に示す比較化合物(1)の合成例を示す。

【0070】

【化15】

30



【0071】

上記アルデヒド(1.12g)と上記フォスフォネート(0.67g)をN,N-ジメチルホルムアミド(20ml)に溶解し、室温で攪拌しながらカリウム-t-ブトキシド(0.53g)を40分かけて加える。1時間後、反応を停止し、反応液をイオン交換水(200ml)に注ぎ込む。有機成分を酢酸エチルで抽出。硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製(展開溶媒: n-ヘキサン/トルエン = 1/1)。得た結晶を2-メトキシエタノールで再結晶し、0.54gの黄色結晶を得た。融点 $174.0 \sim 175.0$ 、収率47.6%。IRチャートを図3に示す。

40

【0072】

実施例1における例示化合物(C-26)の代わりに、比較例化合物(1)に変更した以外は、実施例1と同様にして有機電界効果トランジスタを作製し、電界効果移動度を測定した。その結果、移動度は、 $1.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 、ON/OFF比は 4×10^3 で、閾値電圧は -38 V であり、本発明の化合物に比較して低い特性であった。

【0073】

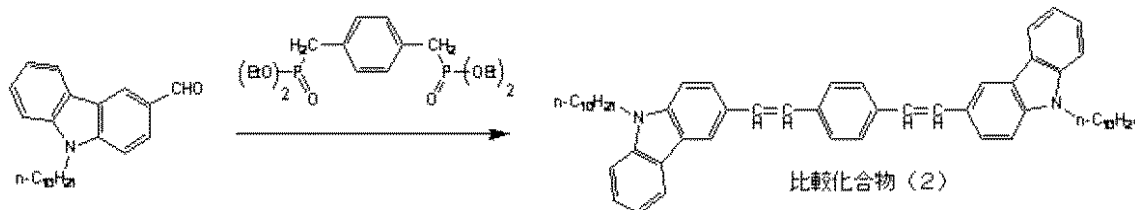
50

(比較例 2)

比較化合物(2)の合成例を示す。

【0074】

【化16】



10

【0075】

上記アルデヒド(2.59g)と上記フォスフォネート(1.33g)をN,N-ジメチルホルムアミド(50ml)に溶解し、室温で攪拌しながらカリウム-t-ブトキシド(1.03g)を40分かけて加える。1時間後、反応を停止し、反応液をイオン交換水(200ml)に注ぎ込む。析出した結晶を濾取し、水で2回、メタノールで1回洗浄。得た結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製(展開溶媒:トルエン単独)。更に、2-メトキシエタノールで再結晶し、1.75gの黄色結晶を得た。融点191.5~192.5、収率67.1%。IRチャートを図4に示す。

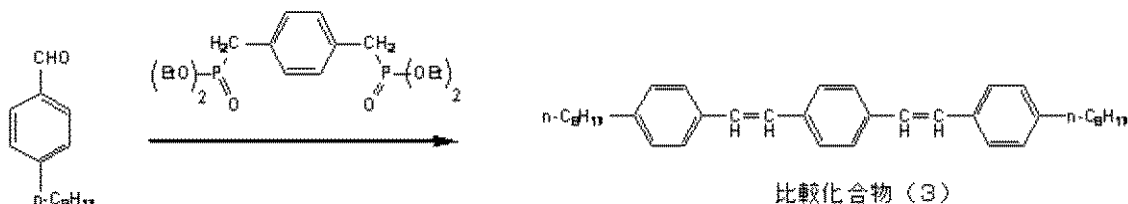
【0076】

実施例1における例示化合物(C-26)の代わりに、比較例化合物(2)に変更した以外は、実施例1と同様にして有機電界効果トランジスタを作製し、電界効果移動度を測定した。その結果、移動度は、 $2.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、ON/OFF比は 3×10^3 で、閾値電圧は-35Vであり、本発明の化合物に比較して低い特性であった。

20

【0077】

(比較例 3)



30

【0078】

上記アルデヒド(3.67g)と上記フォスフォネート(2.67g)をN,N-ジメチルホルムアミド(30ml)に溶解し、室温で攪拌しながらカリウム-t-ブトキシド(2.80g)を30分かけて加える。1時間後、反応を停止し、反応液をイオン交換水(200ml)に注ぎ込む。有機成分をジクロロメタンで抽出。硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製(展開溶媒:トルエン単独)。得た結晶をメタノール洗浄し、3.17gの淡黄色結晶を得た。融点224.0~227.0、収率88.6%。IRチャートを図5に示す。

【0079】

実施例1における例示化合物(C-26)の代わりに、比較例化合物(3)に変更した以外は、実施例1と同様にして有機電界効果トランジスタを作製し、電界効果移動度を測定した。その結果、移動度は、 $4.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、ON/OFF比は 4×10^2 で、閾値電圧は-39Vであり、本発明の化合物に比較して低い特性であった。

40

【0080】

(実施例 3)

実施例3として、実施例1と同様にして作製した素子を、熱処理として60で6時間、アルゴン雰囲気下でアニール処理した。得られた有機電界効果トランジスタの測定結果を表1に示す。

【0081】

50

(実施例 4 ~ 6)

実施例 4 ~ 6 として、表 1 に示す例示化合物、表 1 に示すアニール温度を行なった以外は実施例 3 と同様にして有機電界効果トランジスタを作製した。アニール時間は全て 6 時間である。測定結果を表 1 に示す。

【0082】

【表 1】

	例示化合物	アニール温度	移動度 (cm^2/Vs)	ON/OFF 比
実施例 3	C-26	60°C	6.6×10^{-4}	4.3×10^5
実施例 4	C-26	70°C	6.3×10^{-4}	4.1×10^5
実施例 5	C-29	60°C	6.9×10^{-4}	3.2×10^5
実施例 6	C-29	70°C	6.7×10^{-4}	2.8×10^5

10

【0083】

20

(実施例 7)

例示化合物 (C-22) 0.5 wt % のクロロホルム溶媒からなる溶液を基板上にスピコートして乾燥して作製した有機半導体層を、真空蒸着 ($2.4 \times 10^{-4} \text{ Pa}$) によって作製した有機半導体層に変更した以外は、実施例 1 と同様にして素子を作製し特性を評価した。その結果、移動度は、 $6.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、ON/OFF 比は 2.4×10^5 で、閾値電圧は -0.15 V と優れた特性を示した。

【0084】

(実施例 8)

実施例 1 と同一条件で作製した有機電界効果トランジスタ評価用基板上に、金を蒸着することにより膜厚 100 nm、チャネル長 10 μm 、チャネル幅 40 mm のソース電極およびドレイン電極を形成し、その上に例示化合物 (C-22) 0.5 wt % のクロロホルム溶媒からなる溶液をスピコートして自然乾燥して有機電界効果トランジスタを作製した。この有機電界効果トランジスタは図 1 (B) の構造を有しているものである。実施例 1 と同様にして特性を評価した結果、移動度は、 $6.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、ON/OFF 比は 1.9×10^5 で、閾値電圧は -0.1 V と優れた特性を示した。

30

【0085】

以上のように、本発明の有機電界効果トランジスタは、インドリン骨格を有する有機半導体を用いることにより、高い移動度と良好な ON/OFF 比を有するデバイスを得ることができる。これは、インドリン骨格の高い平面性によって分子間距離が小さくなっているためだと思われる。

40

【図面の簡単な説明】

【0086】

【図 1】本発明における有機電界効果トランジスタの概略図である。

【図 2】例示化合物 (C-22) の IR スペクトルである。

【図 3】比較化合物 (1) の IR スペクトルである。

【図 4】比較化合物 (2) の IR スペクトルである。

【図 5】比較化合物 (3) の IR スペクトルである。

【符号の説明】

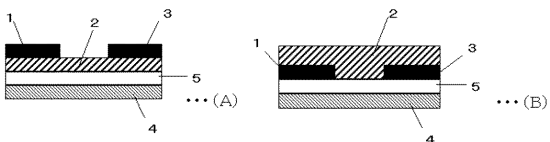
【0087】

[図 1]

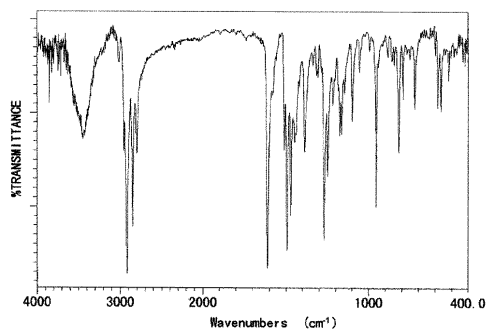
50

- 1 有機半導体層
- 2 ソース電極
- 3 ドレイン電極
- 4 ゲート電極
- 5 ゲート絶縁膜

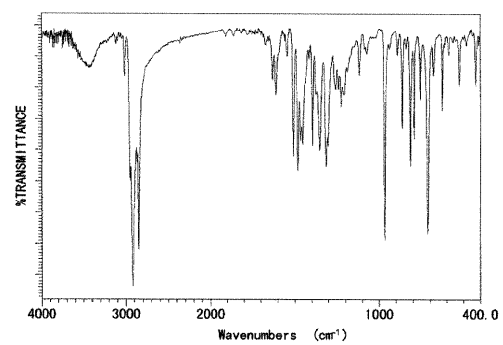
【図1】



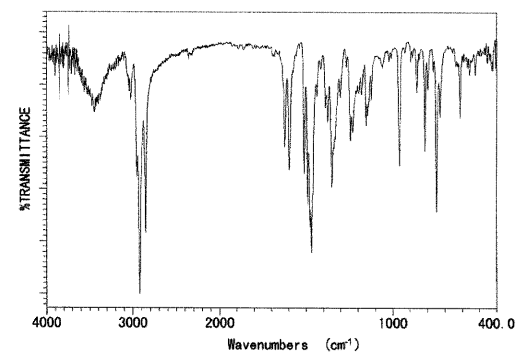
【図2】



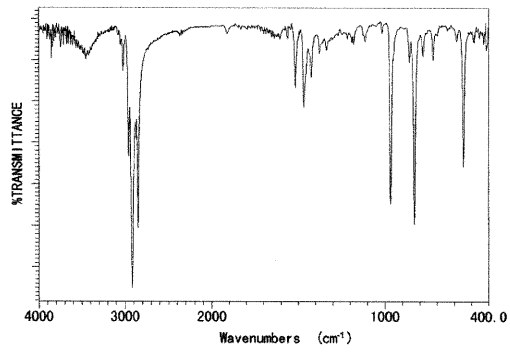
【図3】



【図4】



【 図 5 】



 フロントページの続き

- (72)発明者 生野 弘
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
- (72)発明者 加藤 拓司
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
- (72)発明者 匂坂 俊也
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
- (72)発明者 岡田 崇
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
- (72)発明者 山本 諭
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
- (72)発明者 折戸 武志
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
- (72)発明者 後藤 大輔
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
- (72)発明者 松本 真二
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
- (72)発明者 毛利 匡貴
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
- (72)発明者 鳥居 昌史
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

F ターム(参考) 5F110 AA01 AA05 AA16 BB01 BB09 CC03 CC07 DD01 DD02 DD03
DD05 EE01 EE02 EE03 EE04 EE06 EE07 EE08 EE09 EE43
EE44 EE45 FF01 FF02 FF03 FF22 FF23 FF24 FF26 FF27
FF29 FF30 GG05 GG06 GG25 GG28 GG29 GG42 GG43 GG44
GG58 HK01 HK02 HK03 HK04 HK06 HK07 HK08 HK09 HK10
HK14 HK16 HK32 HK33 HK34 NN02 NN23 NN27 NN33 NN35
QQ14