

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5522936号
(P5522936)

(45) 発行日 平成26年6月18日 (2014. 6. 18)

(24) 登録日 平成26年4月18日 (2014. 4. 18)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 51/30 (2006. 01)

H O 1 L 29/28 2 5 O H

H O 1 L 51/05 (2006. 01)

H O 1 L 29/28 1 O O A

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

請求項の数 9 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-510543 (P2008-510543)
 (86) (22) 出願日 平成18年5月3日 (2006. 5. 3)
 (65) 公表番号 特表2008-541440 (P2008-541440A)
 (43) 公表日 平成20年11月20日 (2008. 11. 20)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2006/062007
 (87) 国際公開番号 W02006/120143
 (87) 国際公開日 平成18年11月16日 (2006. 11. 16)
 審査請求日 平成21年5月1日 (2009. 5. 1)
 (31) 優先権主張番号 05104009.5
 (32) 優先日 平成17年5月13日 (2005. 5. 13)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 396023948
 チバ ホールディング インコーポレーテ
 ッド
 C i b a H o l d i n g I n c .
 スイス国, 4 0 5 7 バーゼル, クリベツ
 クシュトラーセ 1 4 1
 (74) 代理人 100078662
 弁理士 津国 肇
 (74) 代理人 100113653
 弁理士 東田 幸四郎
 (74) 代理人 100116919
 弁理士 齋藤 房幸

最終頁に続く

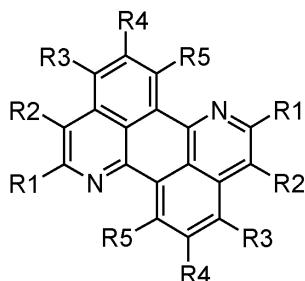
(54) 【発明の名称】 アザペリレン有機半導体を含む半導体素子又は半導体要素含有素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I

【化 1】



(I)

(式中、

隣接する残基 R 1 と R 2 、 R 3 と R 4 のそれぞれが、それらが結合する炭素原子と一緒に、飽和又は不飽和の、非置換又は置換されている、5 員もしくは 6 員炭素環又は N もしくは S 複素環を形成し；

R 5 は、O R 7 、 S R 7 、 N R 7 R 8 、非置換もしくは置換されているアルキル、非置換もしくは置換されているアルケニル、非置換もしくは置換されているアルキニル又は非

置換もしくは置換されているアリールであり；

R 7 は、H、非置換又は置換されているアルキル、非置換又は置換されているアルケニル、非置換又は置換されているアルキニル、非置換又は置換されているアリールであり；

R 8 は、H、非置換又は置換されているアルキル、非置換又は置換されているアルケニル、非置換又は置換されているアルキニル、非置換又は置換されているアリールである）のアザペリレン有機半導体を含む半導体素子又は半導体要素含有素子であって、半導体素子又は半導体要素含有素子は、ダイオード、有機電界効果トランジスタ又はダイオード及びノしくは有機電界効果トランジスタを含む素子である、半導体素子又は半導体要素含有素子。

【請求項 2】

式 I 中、

各アルキルが、O、S、COO、OCNR10、OCOO、OCONR10、NR10CNR10又はNR10（R10は、H、C₁～C₁₂アルキル、C₄～C₁₂シクロアルキルである）によって中断されていてもよいC₁～C₂₂アルキルから選択され；

各アリールが、O、N及びSから選択される1又は2個のヘテロ原子を環構造の一部として含有していてもよいC₄～C₁₈芳香族基から選択され；置換基は、存在する場合、炭素原子に結合し、C₁～C₂₂アルコキシ、C₁～C₂₂アルキル、C₄～C₁₂シクロアルコキシ、C₄～C₁₂シクロアルキル、OH、ハロゲン、フェニル、ナフチルから選択され；飽和炭素がオキシ（=O）によって置換されていてもよく、隣接する2個の置換基が、それぞれの水素原子の削減によって連結していてもよい、請求項1記載の半導体素子。

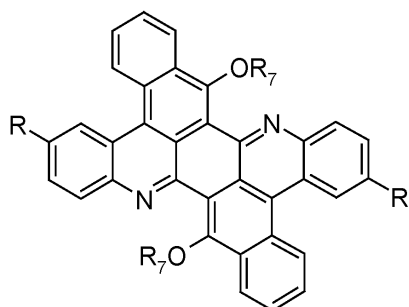
【請求項 3】

各アリールが、フェニル、ナフチル、ピリジル、テトラヒドロナフチル、フリル、チエニル、ピリル、キノリル、イソキノリル、アントラキニル、アントラシル、フェナントリル、ピレニル、ベンゾチアゾリル、ベンゾイソチアゾリル、ベンゾチエニルから選択される、請求項2記載の半導体素子。

【請求項 4】

式 I の化合物が、構造 III

【化 2】



(III)

（式中、

R は、独立して、H、ハロゲン、OH、非置換又は置換されているアルキル、非置換又は置換されているアルコキシ、非置換又は置換されているアルキルチオ、非置換又は置換されているアリールであり、

R 7 は、独立して、H、アルキル、アルケニル又はアルキニルである）に当てはまる、請求項2又は3記載の半導体素子。

【請求項 5】

R 及び R 7 の少なくとも一つが、C₄～C₂₂アルキル、C₁₀～C₂₂フェニルアルキルであるか、又は脂肪族部分がO、S、NR10、COO、OCNR10、OCOO、OCONR10、NR10CNR10によって中断されているC₄～C₂₂アルキル又はC₁₀～C₂₂フェニルアルキルである、請求項4記載の半導体素子。

【請求項 6】

R 1 ~ R 7 の少なくとも一つが炭素原子 4 個以上のアルキル又はアルキレン鎖を含む、請求項 1 の式 I のアザペリレン化合物の有機溶媒溶液を適当な基材に塗布し、前記溶媒を除去することを含む、有機半導体素子を調製する方法であって、前記有機半導体素子は、ダイオード又は有機電界効果トランジスタである、有機半導体素子を調製する方法。

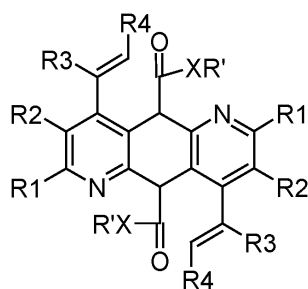
【請求項 7】

R 1 ~ R 7 の一つ又は二つが、C₄ ~ C₂₂アルキル、C₁₀ ~ C₂₂フェニルアルキルから選択される残基、又は脂肪族部分がO、S、NR₁₀、COO、OCNR₁₀、OCOO、OCONR₁₀、NR₁₀CNR₁₀によって中断されている前記残基を含む、請求項6記載の方法。

【請求項 8】

請求項 1 の有機半導体素子を調製する方法であって、式II

【化 3】


$$(II')$$

(式中、

R 1、R 2、R 3 及び R 4 は、請求項 1 の式 I で定義したとおりであり、

X は 0 であり、

R は、H、非置換又は置換されているアルキル、非置換又は置換されているアリールである)

のアザペリレン前駆体を 60 ~ 500 の範囲の温度で加熱することを含む方法。

【請求項 9】

有機電界効果トランジスタの調製又は動作のための有機半導体としての、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項で定義された式 I 又は III で示されるアザペリレンの使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本出願は、アザペリレン類を有機半導体として含む半導体素子、前記素子の調製方法、とりわけ前記方法で有用な新規なアザペリレン類及び電子素子の調製のための有機半導体としてのアザペリレン類又はその前駆体の使用に関する。

【 0 0 0 2 】

有機半導体素子、たとえば有機電界効果トランジスタ（O F E T）は、従来の無機半導体に対して数多くの利点、たとえば低コストの製造又はフレキシブル基材との適合性を約束する。特定のポリマーの他にも、数多くの縮合芳香族化合物、たとえばペンタセンが、とりわけ高い電荷担体（電界効果）移動性、高いオン／オフ電流比、低い準しきい（low sub-threshold）電位を特徴とする有用な半導電性を示すということが見いだされている。しかし、これら有利な特徴は、多くの場合、薄膜素子の調製のための蒸着の使用の必要性又は再結晶、相転移もしくは環境的影響のような影響による安定性の欠如などの要因によって損なわれる。

【 0 0 0 3 】

理想的には、有機半導体は、廉価な方法、たとえばスタンピング、スクリーンプリント及びスピンコートによる大きな面積への適用に適するために、有機溶媒に可溶性であるべきである。

【 0 0 0 4 】

有機半導体の性質を改善するために、主としてこれらの化合物の可溶性を改善するために、構造的修飾が縮合芳香族化合物に加えられた。その例は、ペンタセン（US - 2 0 0 3 - 0 1 4 4 5 2 6）、置換ペンタセン類（US - 2 0 0 3 - 0 1 0 5 3 6 5、US - 6 6 9 0 0 2 9）、ナフタレンのテトラカルボン酸ジイミド類（US - 6 2 5 2 2 4 5）又はペリレン（US - 2 0 0 2 - 0 1 6 4 8 3 5）へと熱的に再転換することができるディールス・アルダー付加化合物である。

【 0 0 0 5 】

安定で再現精度が高い電子性能特性を提供することができ、良好な電荷担体移動性を示しながらも低コスト製造を可能にする、又は溶媒処理の可能性を提供する有機半導体が必要とされている。

10

【 0 0 0 6 】

特定のテトラベンゾ - ジアザペリレン類が有機材料の着色のための顔料としての使用に提案されている（US - 5 0 2 8 6 4 3、JP - A - 6 3 - 1 9 3 9 6 0を参照）。K. Kitahara、H. Nishi、J. Heterocycl. Chem. 1988, 25, 1063は、1, 8 - ジアザ - 2, 9 - ジエトキシカルボニル - 3, 10 - ジフェニル - 2, 9 - ジヒドロ - ペンタセンのジアザペリレンへの転換を記載している。

【 0 0 0 7 】

WO 0 2 / 0 6 8 4 3 1は、有機発光ダイオード（OLED）の調製に有用であると報告されている特定のジアザペリレン類の可溶性ホウ素錯体の調製を開示している。同じ目的のための1, 7 - ジアザペリレンの使用がJP - A - 2 0 0 0 - 2 3 1 9 8 7で推奨されている。

20

【 0 0 0 8 】

今、特定の置換ジアザペリレン類が良好な半導電性を有し、よって、対応する素子における有機半導体として、ダイオード又はOLEDとしてだけでなく、特に、薄膜トランジスタ（OTFT）として有利に調製される有機電界効果トランジスタ（OFET）としても使用することができることが見いだされた。

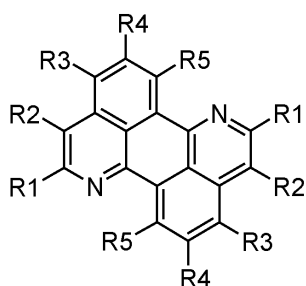
【 0 0 0 9 】

したがって、本発明の主題は、一般に、式 I

【 0 0 1 0 】

30

【 化 6 】



(I)

40

【 0 0 1 1 】

（式中、

R 1、R 2、R 3及びR 4のそれぞれは、H、非置換又は置換されているアルキル、非置換又は置換されているアルケニル、非置換又は置換されているアルキニル、非置換又は置換されているアリール、ハロゲン、Si(RH)₃、XR 6であるか；あるいはR 1とR 2、R 2とR 3、R 3とR 4の一つ以上が、それらが結合する炭素原子と一緒にあって、飽和又は不飽和の、非置換又は置換されている炭素環又は複素環を形成し；

R 5は、OR 7、SR 7、NR 7R 8、非置換又は置換されているアルキル、非置換又は置換されているアルケニル、非置換又は置換されているアルキニル又は非置換又は置換されているアリールであり；

50

R 6 は、 $\text{Si}(\text{R}11)_3$ 、非置換又は置換されているアルキル、非置換又は置換されているアルケニル、非置換又は置換されているアルキニル、非置換又は置換されているアリールであり；

R 7 は、H、非置換又は置換されているアルキル、非置換又は置換されているアルケニル、非置換又は置換されているアルキニル、非置換又は置換されているアリールであり；

X は、O、S、NR 8 であり；

R 8 は、H、非置換又は置換されているアルキル、非置換又は置換されているアルケニル、非置換又は置換されているアルキニル、非置換又は置換されているアリールである）のアザペリレン有機半導体を含む半導体素子に関する。

【0012】

10

アルキルとは、非環式の飽和した一価ヒドロカルビル基を表し；アルケニルとは、少なくとも一つの炭素 - 炭素二重結合（たとえばアリルにおける）を含有するような基を指し；同様に、アルキニルとは、少なくとも一つの炭素 - 炭素三重結合（たとえばプロパルギルにおける）を含有するような基を指す。アルケニル又はアルキニル基が2個以上の二重結合を含有する場合、これらの結合は通常、重なることはなく、たとえば - $[\text{CH}=\text{CH}-]_n$ 又は - $[\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-]_n$ （ n はたとえば2～50の範囲であってもよい）におけるように、交互に並んでいてもよい。好ましいアルキルは炭素原子1～22個を含み；好ましいアルケニル及びアルキニルは、それぞれ、炭素原子2～22個、特に炭素原子3～22個を含有する。

【0013】

20

炭素原子2個以上、特に炭素原子3個以上のアルキル部分又は別の部分の一部であるようなアルキルもしくはアルキレン部分は、ヘテロ官能基、たとえばO、S、COO、OCNR10、OCO O、CONR10、NR10CNR10又はNR10（R10は、H、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル、 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{12}$ シクロアルキルである）によって中断されていてもよい。これらの基は、これらのスペーサ基の1個以上によって中断されていることができ、各場合、1個の基が一般に1個の炭素 - 炭素結合に挿入され、ヘテロ - ヘテロ結合、たとえばO - O、S - S、NH - NHなどは起こらない；中断されたアルキルがさらに置換されているならば、置換基は一般に、ヘテロ原子に対して位置ではない。1個の基の中に - O -、- NR10 -、- S - のタイプの2個以上の中断基があるならば、多くの場合それらは同一である。

30

【0014】

よって、「アルキル」とは、どこで使用されようと、主として、特に中断されておらず、適切な場合には置換されている $\text{C}_1 \sim \text{C}_{22}$ アルキル、たとえばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、sec-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、2-エチルブチル、 n -ペンチル、イソペンチル、1-メチルペンチル、1,3-ジメチルブチル、 n -ヘキシル、1-メチルヘキシル、 n -ヘプチル、イソヘプチル、1,1,3,3-テトラメチルブチル、1-メチルヘプチル、3-メチルヘプチル、 n -オクチル、2-エチルヘキシル、1,1,3-トリメチルヘキシル、1,1,3,3-テトラメチルペンチル、ノニル、デシル、ウンデシル、1-メチルウンデシル、ドデシル、1,1,3,3,5,5-ヘキサメチルヘキシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘ

40





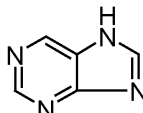
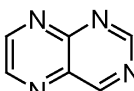

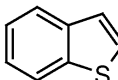
プタデシル、オクタデシルを含む。アルコキシはアルキル - O - であり；アルキルチオはアルキル - S - である。

【0015】

「アリール」とは、どこで使用されようと、主として、主にO、N及びSから選択される1個以上のヘテロ原子を環構造の一部として含有する複素環であってもよい $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ 芳香族部分を含み；炭化水素アリールの例は、主として、フェニル、ナフチル、アントラチニル、アントラセニル、フルオレニルを含む $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ であり；複素環（ $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ ）の例は、以下の表：

【0016】



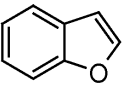
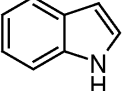
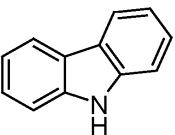
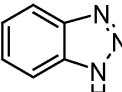


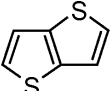
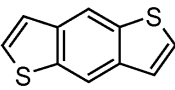
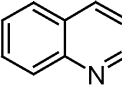
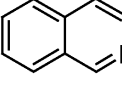
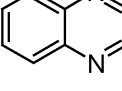
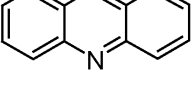
【表 1】

環構造	名称	一価の残存物
	ピリジン	ピリジル
	ピリミジン	ピリミジル
	ピリダジン	ピリダジル
	ピラジン	ピラジル
	プリン	プリニル
	プテリジン	プテリジル
	チオフェン	チオフェニル
	ベンゾチオフェン	ベンゾチオフェニル

10

20

30

	ピロール	ピリル	
	フラン	フリル	
	ベンゾフラン	ベンゾフリル,	
	インドール	インジル	10
	カルバゾール	カルバゾリル	
	ベンゾチアゾール	ベンゾチアゾリル	20
	テトラゾール	テトラゾリル	
	チアゾール	チアゾリル	
		チエノチエニル	
		ジチアインダセニル	30
		キノリル	
		イソキノリル	
		キノキサリル	40
		アクリジル	

【 0 0 1 7 】

に示すもの、及びアザナフチル、フェナントロリル、トリアジニル、テトラヒドロナフチル、チエニル、ピラゾリル、イミダゾリル、

【 0 0 1 8 】

【化 7】



【0019】

を包含し；もっとも好ましいものはフェニル、チオフェニルである。

【0020】

残基が置換されている場合、置換基は通常、炭素原子に結合し、 $C_1 \sim C_{22}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{22}$ アルキル、 $C_4 \sim C_{12}$ シクロアルコキシ、 $C_4 \sim C_{12}$ シクロアルキル、OH、ハロゲン、アリアル、たとえばフェニル及びナフチルから選択され；飽和炭素がオキシ(=O)によって置換されていてもよく；隣接する置換基が一緒に連結してたとえばラクトン、無水物又はイミド環を形成してもよい。好ましい置換基は、アルキル又はアルコキシであり；技術的に特に対象となるものは、炭素原子4個以上、特に5個以上を含有するものである(以下参照)。

10

【0021】

ハロゲンとは、I、Br、Cl又はF、好ましくはCl、F、特にFを指す。また、技術的に特に対象となるものは、過ハロゲン化残基、たとえば炭素原子1～12個のペルフルオロアルキル、たとえば CF_3 である。

【0022】

置換シリルは、好ましくは、先に定義したような非置換もしくは置換されているヒドロカルビルもしくはヒドロカルビルオキシ(置換基は、好ましくは置換シリル以外である)から選択される2個もしくは好ましくは3個の基によって、又は非置換もしくは置換されているヘテロアリアルによって置換されているSiである。Siが2個の置換基のみを有する場合、シリル基は、 $-SiH(R_2)$ のタイプであり、Rは好ましくはヒドロカルビルである。より好ましいものは、3個の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル又は $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ置換基であり、すなわち置換シリルは $Si(R_{11})_3$ (R_{11} は $C_1 \sim C_{20}$ アルキル又は $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシである)であり、特に、3個の $C_1 \sim C_8$ アルキル置換基、たとえばメチル、エチル、イソプロピル、t-ブチルもしくはイソブチル又はメトキシ、エトキシ、プロポキシである。

20

【0023】

式Iの好ましい化合物は、隣接する残基R1とR2、R3とR4それぞれが、それらが結合する炭素原子と一緒にあって、飽和又は不飽和の、非置換又は置換されている炭素環又は複素環を形成しているものであり；特に好ましいものは、非置換又は置換されている5員もしくは6員炭素環又はNもしくはS複素環である。環形の式Iの化合物によって包含されるそのような環の例は、ベンゼン、ピリジン、トリ又はテトラヒドロベンゼン(「シクロヘキサン」)、フラン、ジヒドロフラン、チオフェン、ジヒドロチオフェン、ピロール、ジヒドロピロール、シクロペンタンのタイプであり；もっとも重要なものは、6員炭素環式芳香環(ベンゼン環)ならびに5員N及び/又はS複素環式芳香環である。

30

【0024】

R5は、好ましくはOR7、SR7から選択され；炭素原子4個以上の別の置換基が存在する場合、水素であってもよい；

40

R7は、好ましくは、H、非置換又は置換されているアルキル又はアルケニル、非置換又は置換されているアリアルから選択される。

【0025】

式Iのより好ましい化合物は、隣接する残基R1とR2、R3とR4それぞれが、それらが結合する炭素原子と一緒にあって、飽和又は不飽和の炭素環式6員環又はNもしくはS複素環式5員環を形成し；

R5がOR7、SR7であり；

R7がH、非置換又は置換されているアルキルであるものである。

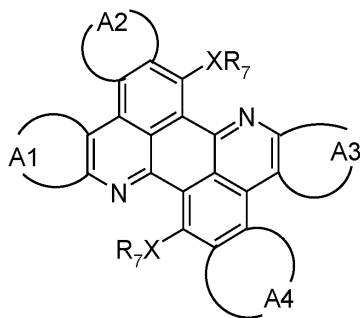
【0026】

50

そのような化合物の例は、構造II

【0027】

【化8】



10

【0028】

(式中、

A1、A2、A3及びA4は、互いに独立して、それらが結合する炭素原子と一緒にあって、非置換又は置換されている芳香族炭素環式6員環又はN及び/もしくはS複素環式5員環を完成させる橋掛け員であり、

R7は、独立して、H又は非置換又は置換されているアルキル、非置換又は置換されているアルケニル、非置換又は置換されているアルキニル、非置換又は置換されているアリールであり、

20

Xは、O、S、NR8であり；

R8は、H、非置換であるか、ハロゲンもしくはOHによって置換されているC₁～C₁₂アルキルもしくはC₃～C₁₂アルケニル又はNR10R10であり、

R10は、H、C₁～C₁₂アルキル又はC₄～C₁₂シクロアルキルである)に当てはまる。

【0029】

式IIの好ましい化合物では、R7は、式Iの好ましい化合物に関して先に定義したとおりであり；Xは、もっとも好ましくはOである。

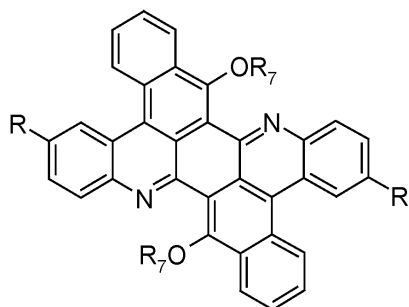
【0030】

式Iの化合物のもっとも好ましい例は、構造III

30

【0031】

【化9】



(III)

40

【0032】

(式中、

Rは、独立して、H、ハロゲン、OH、非置換又は置換されているアルキル、非置換又は置換されているアルコキシ、非置換又は置換されているアルキルチオ、非置換又は置換されているアリールであり；

R7は、独立して、H、アルキル、アルケニル又はアルキニル、特にアルキルである)に当てはまる。

【0033】

技術的に特に対象となる式Iの化合物は、OR7又はSR7としてR5を含み、(R7

50

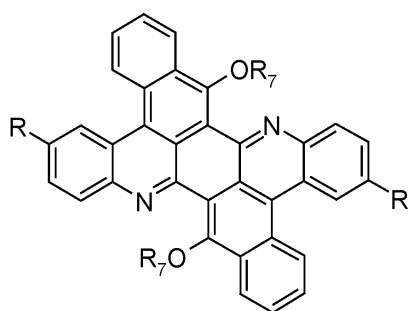
は、H、非置換又は置換されているアルキル、非置換又は置換されているアリールである)；及び/又はR₁～R₅の少なくとも一つ、特にそれらの二つ、たとえばR₂又はR₇が、炭素原子4個以上、特に5個以上のアルキル又はアルキレン鎖を含有する。そのような化合物の例は、R及びR₇の少なくとも一つ、特に両方の残基R及び/又は両方の残基R₇が、炭素原子4個以上、特に5個以上のアルキル又はアルキレン鎖を含有する上記式(III)の化合物であり；そのような残基の例は、C₄～C₂₂アルキル、C₁₀～C₂₂フェニルアルキル又は脂肪族部分がO、S、NR₁₀、COO、OCNR₁₀、OCO O、OC ONR₁₀、NR₁₀CNR₁₀、特にOによって中断されている前記残基である。

【0034】

したがって、本発明はさらに、R₁、R₂、R₃、R₄、R₆、R₇の少なくとも一つが、C₄～C₂₂アルキル、C₁₀～C₂₂フェニルアルキル又はO、S、NR₁₀、COO、OCNR₁₀、OCO O、OC ONR₁₀、NR₁₀CNR₁₀によって中断されている前記残基である上記式Iの新規な化合物、好ましくは、式III

【0035】

【化10】



(III)

【0036】

(式中、

各Rは、独立して、H、ハロゲン、OH、非置換又は置換されているアルキル、非置換又は置換されているアルコキシ、非置換又は置換されているアルキルチオ、非置換又は置換されているアリールから選択され、

各R₇は、独立して、H、アルキル、アルケニル又はアルキニル、特にアルキルから選択され、R、R₇の少なくとも一つは、C₄～C₂₂アルキル、C₁₀～C₂₂フェニルアルキル又は脂肪族部分がO、S、NR₁₀、COO、OCNR₁₀、OCO O、OC ONR₁₀、NR₁₀CNR₁₀によって中断されているC₄～C₂₂アルキル、C₁₀～C₂₂フェニルアルキルである)

の化合物に関する。

【0037】

本発明の好ましい化合物は、有機溶媒にはペンタセン又はペリレンよりも可溶性であり、したがって、経済的な溶液処理堆積法にとってより有望な候補物質である。

【0038】

本発明の化合物はまた、蛍光染料又は赤外線吸収剤として有用である。

【0039】

調製

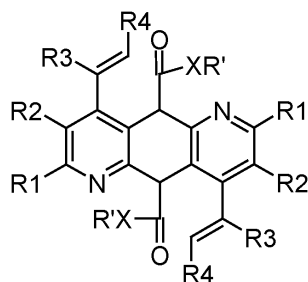
一般に、式Iの化合物は、K. Kitahara、H. Nishiによって記載されている方法(J. Heterocycl. Chem. 1988, 25, 1063)にしたがって、又はそれと同様にして得てもよい。

【0040】

式Iの好ましい化合物は、式II

【0041】

【化 1 1】



(II')

【 0 0 4 2 】

10

(式中、

R 1、R 2、R 3 及び R 4 ならびに X は、式 I に関して定義したとおりであり、特に、X は O であり、

R は、H、非置換又は置換されているアルキル、非置換又は置換されているアリールである)

の前駆体を加熱することによって好都合に得ることができる場合がある。

【 0 0 4 3 】

加熱は通常、約 6 0 ~ 5 0 0 、好ましくは約 1 0 0 ~ 3 5 0 、特に約 6 0 ~ 2 0 0 である。式 II の前駆体の薄膜を潜在的半導体として基材に塗布するもっとも好ましい方法では、転写は、1 5 0 までの温度で達成される。

20

【 0 0 4 4 】

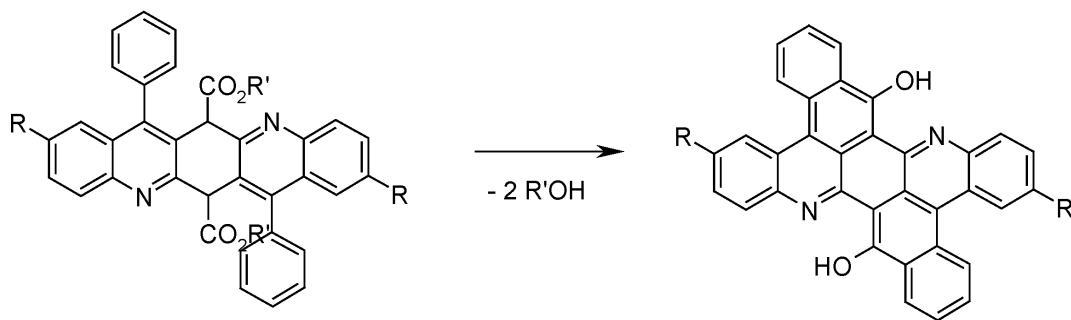
式 I の化合物はまた、D E - A - 4 0 0 5 0 5 6 に記載されている方法にしたがって、又はそれと同様にしてもよい。

【 0 0 4 5 】

たとえば、式 I の好ましい化合物の調製は、熱の適用により、反応式：

【 0 0 4 6 】

【化 1 2】



30

【 0 0 4 7 】

(R 及び R は、先に定義したとおりである)

にしたがって好都合に実施することができる。

【 0 0 4 8 】

40

R 7 が H である式 I の化合物及び式 II 又は式 III の好ましい化合物は、当該技術で公知のエーテル化、チオエーテル化又はアミノ化の方法により、R 7 が先に定義した有機残基である所望の誘導体に好都合に移すことができる場合がある。

【 0 0 4 9 】

式 II の前駆体は通常、十分に可溶性であり、したがって、従来技術、たとえば浸漬、プリント、スタンピングなどにより、特に薄膜として基材に塗布してもよい。

【 0 0 5 0 】

式 I の化合物の半導電層は、事前に調製しておいた式 II の前駆体 (潜在的半導体) の層の加熱によって調製してもよい。

【 0 0 5 1 】

50

したがって、本発明の目的は、式IIの有機溶媒可溶性前駆体の薄膜をアザペリレンに固体転換することによってアザペリレンの薄膜を調製することである。本発明のさらなる目的は、アザペリレンの前駆体を約60 ~ 約300 での低ないし中温転換によってアザペリレン化合物に転換することによって調製される、TF T素子の製造のためのアザペリレンの膜を提供することである。

【0052】

本発明のもう一つの目的は、式IIの有機溶媒可溶性前駆体の有機溶媒溶液を基材に塗布したのち溶媒を除去することにより、式IIの有機溶媒可溶性前駆体の薄膜を調製することである。

【0053】

本発明のさらに別の目的は、アザペリレン化合物の薄膜を、アザペリレン化合物膜がp型又はn型半導体チャネルとして働く薄膜トランジスタに使用することである。

【0054】

半導体素子

本発明の化合物は、半導体素子における半導体層として使用することができる。数多くのタイプの半導体素子がある。すべてに共通することは、一つ以上の半導体材料の存在である。半導体素子は、たとえば、S. M. Szeにより、Physics of Semiconductor Devices, 2.sup.nd edition (John Wiley and Sons, New York (1981)) で記載されている。このような素子としては、整流器、トランジスタ (pnp、npn及び薄膜トランジスタをはじめとして多くのタイプがある)、発光半導体素子 (たとえば有機発光ダイオード)、光伝導体、電流制限器、サーミスタ、pn接合、電界効果ダイオード、ショットキーダイオードなどがある。各半導体素子において、半導体材料は一つ以上の金属又は絶縁材と組み合わせられて素子を形成する。半導体素子は、公知の方法、たとえばPeter Van ZantによってMicrochip Fabrication, Fourth Edition (McGraw-Hill, New York (2000)) で記載されている方法によって調製又は製造することができる。

【0055】

特に有用なタイプのトランジスタ素子である薄膜トランジスタ (TF T) は一般に、ゲート電極、ゲート電極上のゲート誘電体、ソース電極及びゲート誘電体に隣接するドレイン電極ならびにゲート誘電体に隣接し、ソース及びドレイン電極に隣接する半導体層を含む (たとえば、S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, 2.sup.nd edition, John Wiley and Sons, page 492, New York (1981)を参照)。これらの部品を多様な構造に組み立てることができる。より具体的には、有機薄膜トランジスタ (OTFT) は有機半導体層を有する。

【0056】

通常、製造、試験及び/又は使用中、基材がOTFTを支持する。場合によっては、基材は、OTFTのための電氣的機能を提供することができる。有用な基材材料としては、有機材料及び無機材料がある。たとえば、基材としては、無機ガラス、セラミックフォイル、ポリマー材料 (たとえばアクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリケトン、ポリ (オキシ - 1, 4 - フェニレンオキシ - 1, 4 - フェニレンカルボニル - 1, 4 - フェニレン) (ポリ (エーテルエーテルケトン) 又はPEEKとも呼ばれる)、ポリノルボルネン、ポリフェニレンオキシド、ポリ (エチレンナフタレンジカルボキシレート) (PEN)、ポリ (エチレンテレフタレート) (PET)、ポリ (フェニレンスルフィド) (PPS)、充填材入りポリマー材料 (たとえば繊維強化プラスチック (FRP)) 及びコートされた金属フォイルを挙げることができる。

【0057】

ゲート電極は、いかなる有用な導電性材料であることができる。たとえば、ゲート電極は、ドーパされたケイ素又は金属、たとえばアルミニウム、クロム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金、タンタル及びチタンを含むことができる。また、導電性ポリマー、たとえばポリアニリン又はポリ (3, 4 - エチレンジオキシチオフェン) / ポリ (スチレンスルホネート) (PEDOT: PSS) を使用することもできる。加えて、このような材

10

20

30

40

50

料の合金、混合物及び多層を使用することもできる。一部のOTFTでは、同じ材料がゲート電極機能を提供し、かつ基材の支持機能を提供することもできる。たとえば、ドーブされたケイ素は、ゲート電極として機能し、かつOTFTを支持することができる。

【0058】

ゲート誘電体は一般にゲート電極上に設けられる。このゲート誘電体は、ゲート電極をOTFT素子の残り部分から電氣的に絶縁する。ゲート誘電体に有用な材料としては、たとえば電気絶縁性の無機材料を挙げることができる。

【0059】

ゲート誘電体に有用な材料の具体例は、ストロンチエート、タンタレート、チタネート、ジルコネート、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化タンタル、酸化チタン、窒化ケイ素、チタン酸バリウム、チタン酸バリウムストロンチウム、ジルコン酸チタン酸バリウム、セレン化亜鉛及び硫化亜鉛を含む。加えて、これらの材料の合金、混合物及び多層をゲート誘電体を使用することもできる。

【0060】

ソース電極及びドレイン電極はゲート誘電体によってゲート電極から切り離されているが、有機半導体層はソース電極及びドレイン電極の上又は下にあることができる。ソース及びドレイン電極は任意の有用な導電材料であることができる。有用な材料としては、ゲート電極に関して上記した材料の大部分、たとえばアルミニウム、バリウム、カルシウム、クロム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金、チタン、ポリアニリン、PEDOT: PSS、他の導電性ポリマー、それらの合金、それらの混合物及びそれらの多層がある。当該技術で公知であるように、これらの材料の一部はn型半導体材料との使用に適切であり、他のものはp型半導体材料との使用に適切である。

【0061】

薄膜電極（すなわち、ゲート電極、ソース電極及びドレイン電極）は、有用な手段、たとえば物理蒸着（たとえば熱蒸着又はスパッタリング）又はインクジェットプリントによって提供することができる。これらの電極のパターン付けは、公知の方法、たとえばシャドーマスキング、加法的フォトリソグラフィ、減法的フォトリソグラフィ、プリント、マイクロコンタクトプリント及びパターンコーティングによって達成することができる。

【0062】

本発明はさらに、
基材上に設けられた複数の導電性ゲート電極；
前記導電性ゲート電極上に設けられたゲート絶縁体層；
前記絶縁体層上に設けられ、前記ゲート電極に実質的に重なり合う有機半導体層、及び
前記有機半導体層上に、それぞれが前記ゲート電極それぞれと整合するように設けられた導電性ソース及びドレイン電極の複数のセット；
を含み、前記有機半導体層が式Iのアザペリレン化合物である薄膜トランジスタ素子を提供する。

【0063】

本発明はさらに、薄膜トランジスタ素子を調製する方法であって、
複数の導電性ゲート電極を基材に堆積させるステップと；
ゲート絶縁体層を前記導電性ゲート電極に堆積させるステップと；
式Iのアザペリレン化合物又は式IIのその前駆体の層を、式Iの化合物又は式IIの前駆体の前記層が前記ゲート電極に実質的に重なり合うように前記絶縁体層に堆積させるステップと；
導電性ソース及びドレイン電極の複数のセットを、前記セットそれぞれが前記ゲート電極それぞれと整合するように前記層に堆積させるステップと；及び
式IIの前駆体を使用した場合に、熱を加えて前記前駆体を式Iのアザペリレン化合物に転換し、それによって薄膜トランジスタ素子を製造するステップ
を含む方法を提供する。

【0064】

本発明のアザペリレン化合物の薄膜及びその前駆体の薄膜を調製するためには、いかなる適当な基材を使用することもできる。好ましくは、上記薄膜を調製するために使用される基材は、金属、ケイ素、プラスチック、紙、コーティング紙、布、ガラス又はコーティングガラスである。

【0065】

あるいはまた、TFTは、たとえば、アザペリレン又はその前駆体を、熱的に成長させた酸化膜層で覆われた高度にドーブされたシリコン基材に溶液堆積し、次いでソース及びドレイン電極を真空蒸着及びパターン付けすることによって製造される。最終ステップで、場合によっては素子を加熱して前駆体をアザペリレン膜に転換する。

10

【0066】

さらに別の手法では、TFTは、ソース及びドレイン電極を、熱的に成長させた酸化膜で覆われた高度にドーブされたシリコン基材に堆積し、次いでアザペリレン又はその前駆体を溶液堆積して薄膜を形成し、最後に、前駆体を使用した場合に、素子を加熱して前駆体をアザペリレンに転換することによって製造される。

【0067】

ゲート電極もまた、基材又は導電性材料、たとえば導電性ポリマー上にパターン付けされた金属ゲート電極を、溶液コーティング又は真空蒸着によって塗布される絶縁材でコートしたものであってもよい。絶縁材は、酸化物、窒化物のような材料であることもできるし、 $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ (PZT)、 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 、 $BaMgF_4$ 、 $Ba(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (BZT) が含まれるが、これらに限定されない強誘電性絶縁材の群から選択される材料であることもできるし、有機ポリマー絶縁材であることもできる。

20

【0068】

前駆体又は本アザペリレン化合物を溶解させるためには、不活性であり、材料の少なくとも一部を溶解させることができ、従来の乾燥手段（たとえば加熱、減圧、気流など）によって基材から除去することができるものであるならば、いかなる適当な溶媒を使用することができる。本発明の半導体の処理に適した有機溶媒としては、芳香族又は脂肪族炭化水素、ハロゲン化、たとえば塩素化炭化水素、エステル類、エーテル類、アミド類、たとえばクロロホルム、テトラクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、酢酸エチル、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、ジクロロベンゼン、プロピレングルコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) 及びそれらの混合物が含まれるが、これらに限定されない。そして、溶液を、スピンコーティング法、浸漬被覆法、スクリーンプリント法、マイクロコンタクトプリント法、ドクターブレード法のような方法又は当該技術で公知の他の溶液塗布技術によって基材に塗布して半導体材料又はその前駆体の薄膜を得る。

30

【0069】

好ましくは、有機半導体層の厚さは、約5～約200nmの範囲であり、特に、約10～約30nmの範囲である。

【0070】

本発明のアザペリレン化合物は、単独で又は組み合わせて、半導体素子の有機半導体層として使用することができる。層は、有用な手段、たとえば蒸着法及びプリント技術によって提供することができる。本発明の化合物の一部（たとえば十分に大きなアルキル基、たとえば2個のドデシル、ノニル又はヘキシル置換基を有するもの、特に中断されていない非分岐状のもの又は分岐状もしくは非分岐状で中断されている基、たとえばヘテロ官能基に対して位置で分岐しているアルキル）は、有機溶媒に十分に可溶性であり、溶液堆積することができる（たとえばスピンコーティング法、浸漬被覆法、インクジェットプリント法、流延法又は他の公知の技術によって）。

40

【0071】

キラルな側鎖の場合、半導体層の調製には、ジアステレオ異性的に純粋な分子の選択が好ましい。

50

【 0 0 7 2 】

本発明のアザペリレン化合物は、複数の O T F T を含む集積回路及び種々の電子製品に使用することができる。そのような製品としては、たとえば、無線周波数識別 (R F I D) タグ、フレキシブルディスプレイのバックプレーン (たとえば P C、携帯電話又は手持ち式装置に使用)、スマートカード、メモリデバイスなどがある。

【 0 0 7 3 】

以下の実施例は、例を示すためのものであり、本発明をいかなる方向にも限定するものと解釈されてはならない。室温は 2 0 ~ 2 5 の範囲の温度をいう。断りない限り、% 値は重量基準である。

実施例又はその他で使用する略号：

M：1 リットルあたりモル単位の濃度

【 0 0 7 4 】

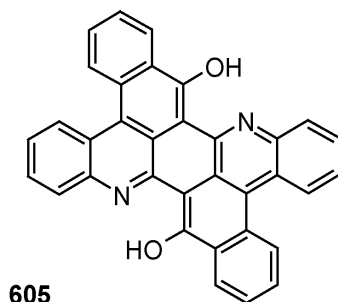
調製例

実施例 1

K. Kitahara, H. Nishi, J. Heterocycl. Chem. 1988, 25, 1063 にしたがって化合物 6 0 5 を調製した。

【 0 0 7 5 】

【 化 1 3 】



605

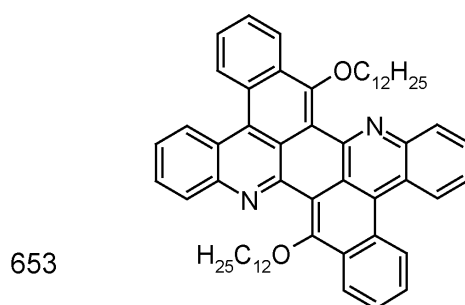
【 0 0 7 6 】

実施例 2

実施例 1 の化合物 6 0 5 4 8 7 mg 及び水素化ナトリウム 7 2 mg を、N - メチルピロリドン 1 0 ml 中、窒素下、室温で 2 時間攪拌した。続いて、1 - ブロムドデカン 7 7 1 mg を加え；攪拌を、室温で 1 8 時間、次いで 7 0 で 2 4 時間継続した。室温まで冷ました後、攪拌をさらに 1 0 分間継続する間に水 2 0 ml 及び C H C l ₃ 5 0 ml を加えた。有機相を分離し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、ろ過し、溶媒を減圧下で除去した。残渣をシリカ上でクロマトグラフィーに付し、得られた生成物を高温のエタノールから再結晶させると、式

【 0 0 7 7 】

【 化 1 4 】



653

【 0 0 7 8 】

の黄色の固体 (化合物 6 5 3) 3 9 6 mg が得られた。

【 0 0 7 9 】

【表 2】

$^1\text{H-NMR}$ (CHCl_3): 9.14-9.08 (m, 2H); 8.96 (d, 2H); 8.83-8.77 (m, 2H); 8.40 (dd, 2H); 7.84-7.76 (m, 6H); 7.73-7.66 (m, 2H); 4.30 (t, 4H); 2.18-2.02 (m, 4H); 1.70-1.55 (m, 4H); 1.47-1.20 (m, 32H); 0.90 (t, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CHCl_3): 155.4 (2C); 149.0 (2C); 145.8 (2C); 132.1 (2C); 130.5 (2C); 129.9 (2C); 128.3 (2C); 128.1 (2C); 128.0 (2C); 127.9 (2C); 127.8 (2C); 126.9 (2C); 126.5 (2C); 124.5 (2C); 123.0 (2C); 122.9 (2C); 117.5 (2C); 75.0 (2C); 32.0 (2C); 30.6 (2C); 29.7 (10C); 29.5 (2C); 26.5 (2C); 22.8 (2C); 14.2 (2C).

IR (cm^{-1}): 3060, 2917, 2849, 1580, 1570, 1488, 1470, 1449, 1430, 1397, 1371, 1321, 1298, 1225, 1207, 1188, 1147, 1109, 1077, 1036, 1018, 945, 756, 718.

10

【0080】

光物理的性質

トルエン中 1.0×10^{-4} M 溶液のスペクトルを Perkin Elmer (LS-50B) 蛍光分光計で記録すると、498 nm でピーク発光を示した。図 1 は、化合物 653 の発光及び励起スペクトルを示す。

【0081】

固体膜では、蛍光強度は抑制されてオレンジ色の発光を示した。吸収スペクトルは、325 nm で最大値を示し、420 ~ 450 nm 領域でより分解されたバンドを示した。

20

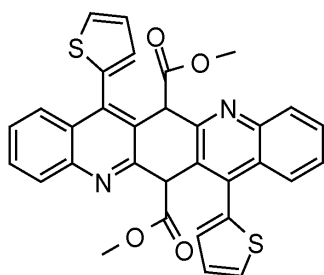
【0082】

実施例 3

エタノール 80 ml 及び 6 N 塩酸 1 ml 中ジメチル - 1, 4 - シクロヘキサジオン - 2, 5 - ジカルボキシレート 2.51 g 及び 2 - アミノフェニル - 2 - チエニルケトン 5.48 g の混合物を窒素雰囲気下で 4 時間還流させた。冷ました後、沈殿物をろ別し、エタノールで洗浄し、真空下に乾燥させると、式

【0083】

【化 15】



30

【0084】

の化合物 659 の無色の結晶 4.1 g が得られた。

【0085】

40

【表 3】

$^1\text{H-NMR}$ (CHCl_3): 8.15 (d, 2H); 7.75-7.6 (m, 4H); 7.57 (d, 2H); 7.50-7.43 (m, 2H); 7.26-7.21 (m, 2H); 7.15 (br s, 2H); 5.59 (s, 2H); 3.64 (s, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 169.6 (2C); 153.7 (2C); 147.1 (2C); 141.5 (2C); 134.4 (2C); 129.7 (2C); 129.4 (2C); 129.0 (2C); 128.0 (2C); 127.6 (2C); 127.5 (2C); 127.0 (2C); 126.5 (2C); 126.2 (2C); 54.2 (2C); 53.0 (2C).

【0086】

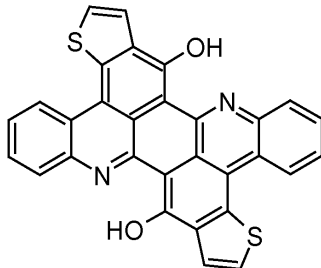
実施例 4

50

実施例 3 で合成した化合物 2 . 3 g を、真空 (0 . 1 mbar) 下、3 5 0 で 2 時間加熱した。冷ましたのち、ジクロロメタン 2 5 ml を加え、懸濁液をろ過した。粗生成物をニトロベンゼン 8 0 ml に懸濁させ、加熱して 5 分間還流し、室温まで冷まし、一晚放置した。懸濁液をろ過し、結晶化生成物をトルエン及びジクロロメタンで洗浄し、8 0 / 2 5 mbar で 1 6 時間乾燥させると、式

【 0 0 8 7 】

【 化 1 6 】



10

【 0 0 8 8 】

の化合物 6 6 0 の濃紫色の結晶 1 . 3 g が得られた。

【 0 0 8 9 】

応用例

A) 精製及び薄膜調製

20

化合物 6 0 5 を、3 ゾーン型オープン中、アルゴンをキャリアガスとして使用するトレイン昇華法によって精製した。精製した試料を真空蒸着装置 (Balzers) に導入し、0 . 1 nm/s の成長速度で昇華させた。チャンバ圧は、蒸着の開始及び終了時で一般に 6×10^{-6} Torr であった。水晶モニタによって膜厚を計測して、5 0 nm の総厚さを得た。

【 0 0 9 0 】

B) アザペンタセンベースの電界効果トランジスタ

p - Si ゲート (1 0 cm) を有するボトムゲート薄膜トランジスタ (T F T) 構造をすべての実験に使用した。厚さ 3 0 0 nm の高品質熱 S i O₂ 層が、単位面積あたり $C_i = 11$ nF/cm² キャパシタンスのゲート絶縁材として作用した。フォトリソグラフィーによってソース及びドレイン電極をゲート酸化膜上に直接パターン付けした (ボトムコンタクト構造) 。幅 $W = 2$ mm、長さ $L = 50$ μm のチャネルを画定する A u ソース / ドレイン電極を使用した。有機半導体の堆積の前に、S i O₂ 面を、1 6 0 の飽和シラン蒸気に 2 時間暴露することにより、ヘキサメチルジシラザン (H M D S) で誘導体化した。

30

【 0 0 9 1 】

トランジスタ性能

アザペンタセン薄膜トランジスタは、明確な p 型トランジスタ挙動を示した (図 2 を参照) 。飽和移動特性の平方根の直線当てはめ (図 3 を参照) から、 5×10^{-4} cm²/Vs の電界効果移動度を測定した (I E E E 規格 1 6 2 0) 。単位面積あたり 11 nF/cm² キャパシタンスの 3 0 0 nm ゲート酸化膜で、トランジスタは約 - 2 0 V のしきい電圧を示した。

【 0 0 9 2 】

トランジスタは、 $10^4 \sim 10^5$ の良好なオン / オフ電流比を示した。

40

【 図面の簡単な説明 】

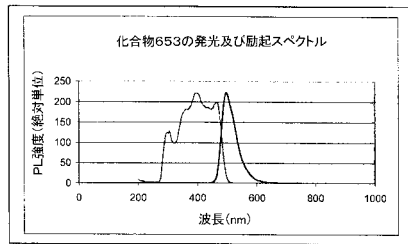
【 0 0 9 3 】

【 図 1 】 図 1 は、化合物 6 5 3 の発光及び励起スペクトルを示す。

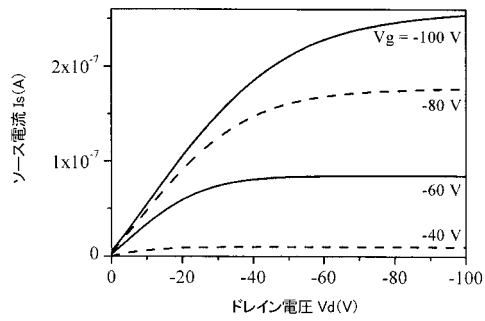
【 図 2 】 図 2 は、実施例によるアザペンタセン薄膜トランジスタのソース電流とドレイン電圧との関係を示す図である。

【 図 3 】 図 3 は、実施例によるアザペンタセン薄膜トランジスタのソース電流とゲート電圧との関係を示す図である。

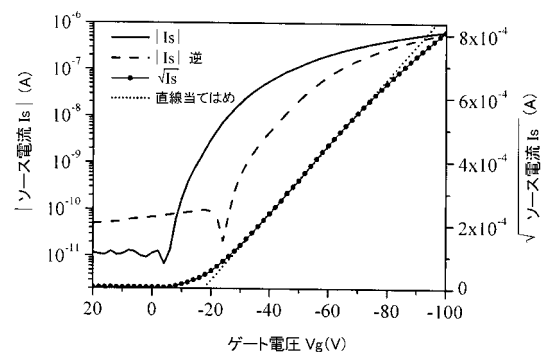
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 D 471/06 (2006.01) C 0 7 D 471/06 C S P
C 0 7 D 495/22 (2006.01) C 0 7 D 495/22
C 0 7 D 471/04 (2006.01) C 0 7 D 471/04 1 1 2 Z

(72)発明者 ビーネワルト, フランク
 フランス国、エフ - 6 8 2 2 0 ヘーゲンハイム、リュ・ドゥ・アーゲントール 6 3
 (72)発明者 シュミッドハルター, ベアト
 スイス国、ツェーハー - 4 4 1 6 ブーベンドルフ、ダーリエンシュトラッセ 2 5
 (72)発明者 ベレンズ, ウルリッヒ
 ドイツ国、7 9 5 8 9 ビンツェン、イム・ウンタヴァェルス 3 8 アー
 (72)発明者 キルナー, ハンス・イェルク
 スイス国、ツェーハー - 4 1 3 3 プラッテルン、ヴァルテンベルクシュトラッセ 3 5

審査官 塩谷 領大

(56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 2 3 1 9 8 7 (J P , A)
 特開 2 0 0 4 - 3 2 7 3 5 7 (J P , A)
 米国特許出願公開第 2 0 0 4 / 0 1 1 6 7 0 0 (U S , A 1)
 特開 2 0 0 3 - 1 0 1 1 0 4 (J P , A)
 Jin Mizuguchi , Structural and Optical Properties of 5,15-diaza-6,16-dihydroxy-tetrabenzo[b,e,k,n]perylene , Dyes and Pigments , 1 9 9 6 年 1 0 月 2 9 日 , Vol.35 No.4 , pp.347-360
 Kiyoshi Kitahara and Hisao Nishi , New Heterocyclic Compounds Derived from Diethyl 2,5-Dioxo-1,4-cyclohexanedicarboxylate and 2-Aminobenzophenone , J.Heterocyclic Chem , 1 9 8 8 年 1 月 7 日 , Vol.25(1988) , 1063-1065

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
 H 0 1 L 5 1 / 3 0
 C 0 7 D 4 7 1 / 0 4
 C 0 7 D 4 7 1 / 0 6
 C 0 7 D 4 9 5 / 2 2
 H 0 1 L 2 1 / 3 3 6
 H 0 1 L 2 9 / 7 8 6
 H 0 1 L 5 1 / 0 5
 H 0 1 L 5 1 / 4 0