

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6456122号
(P6456122)

(45) 発行日 平成31年1月23日 (2019. 1. 23)

(24) 登録日 平成30年12月28日 (2018. 12. 28)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 L 51/30 (2006. 01)
HO 1 L 51/05 (2006. 01)
HO 1 L 27/10 (2006. 01)
HO 1 L 29/786 (2006. 01)

HO 1 L 29/28 2 2 O A
HO 1 L 29/28 1 0 O B
HO 1 L 29/28 2 5 O H
HO 1 L 27/10 4 4 9
HO 1 L 29/78 6 1 8 B

請求項の数 8 (全 34 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-239127 (P2014-239127)
(22) 出願日 平成26年11月26日 (2014. 11. 26)
(65) 公開番号 特開2015-109442 (P2015-109442A)
(43) 公開日 平成27年6月11日 (2015. 6. 11)
審査請求日 平成29年11月22日 (2017. 11. 22)
(31) 優先権主張番号 14/098, 330
(32) 優先日 平成25年12月5日 (2013. 12. 5)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 596170170
ゼロックス コーポレーション
XEROX CORPORATION
アメリカ合衆国 コネチカット州 068
51-1056 ノーウォーク メリット
7 201
(74) 代理人 110001210
特許業務法人 Y K I 国際特許事務所
(72) 発明者 イリアン・ウー
カナダ国 オンタリオ州 エル6エイチ
0シー6 オークビル テイラーウッド・
ドライブ 2394

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子デバイス

(57) 【特許請求の範囲】

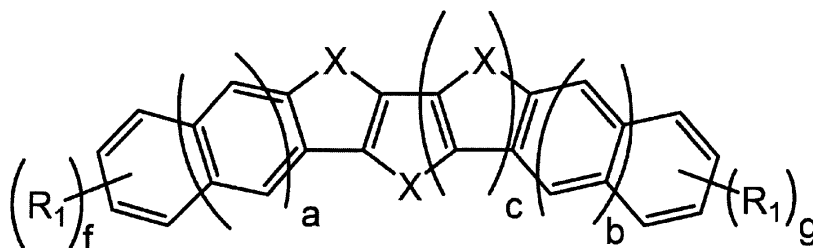
【請求項 1】

基板、半導体層、誘電層、第1の電極、第2の電極および第3の電極を含み、
前記第1の電極および第2の電極は、半導体層と接触し、
前記半導体層が、有機半導体および光応答性ポリマーを含み、
前記誘電層は、前記半導体層、前記第1の電極および前記第2の電極から、前記第3の
電極を分離する、
電子デバイス。

【請求項 2】

前記有機半導体が、式 (I) :

【化 1】



式 (I)

の化学構造を有する化合物であり、

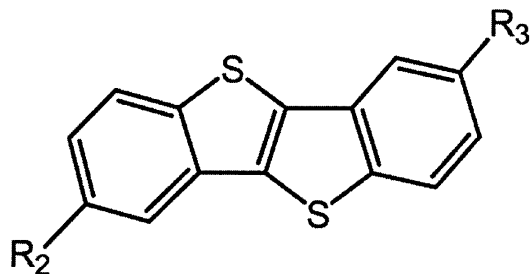
式中、各 R_1 が、アルキル、置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル、置換アルキニル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アルキルチオ、トリアルキルシリル、アルデヒド、シアノおよびハロゲンから独立して選択され、 f および g が、そのそれぞれのフェニル環またはナフチル環上の R_1 側鎖の数であり、独立して、0 ~ 6 の整数であり、 X が、O、S および Se からなる群から選択され、ならびに、 a 、 b および c は、独立して、0 または 1 である、請求項 1 記載の電子デバイス。

【請求項 3】

前記有機半導体が、式 (II) :

10

【化 2】



式 (II)

20

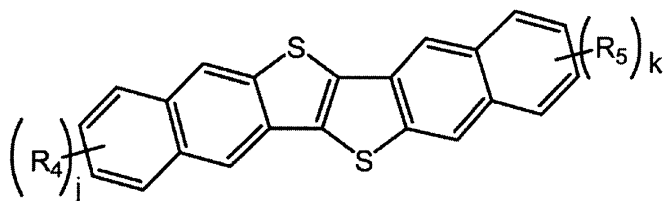
の化学構造を有し、

式中、 R_2 および R_3 が、アルキル、置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル、置換アルキニル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アルキルチオ、トリアルキルシリル、アルデヒド、シアノおよびハロゲンから独立して選択される、請求項 2 記載の電子デバイス。

【請求項 4】

前記有機半導体が、式 (IV) :

【化 3】



式 (IV)

30

の化学構造を有し、

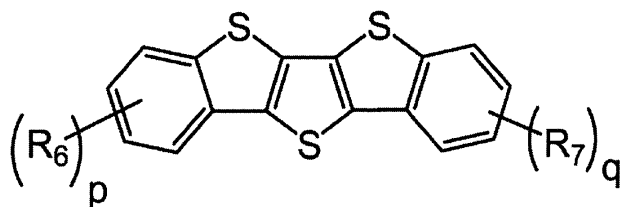
式中、各 R_4 および R_5 が、アルキル、置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル、置換アルキニル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アルキルチオ、トリアルキルシリル、アルデヒド、シアノおよびハロゲンから独立して選択され、ならびに、 j および k が、独立して、0 ~ 6 の整数である、請求項 2 記載の電子デバイス。

40

【請求項 5】

前記有機半導体が、式 (V) :

【化 4】



式 (V)

の化学構造を有し、

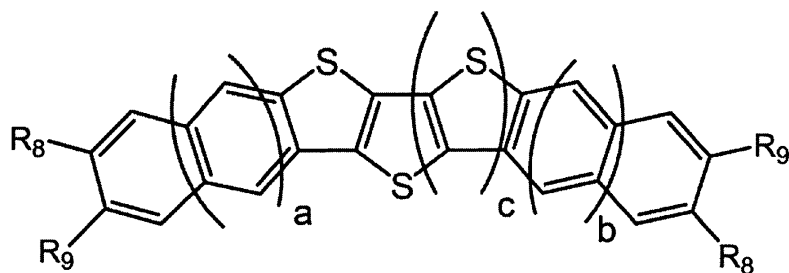
式中、各 R_6 および R_7 が、アルキル、置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル、置換アルキニル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アルキルチオ、トリアルキルシリル、アルデヒド、シアノおよびハロゲンから独立して選択され、ならびに、 p および q が、独立して、0 ~ 4 の整数である、請求項 2 記載の電子デバイス。

10

【請求項 6】

前記有機半導体が、式 (VI) :

【化 5】



式 (VI)

20

の化学構造を有し、

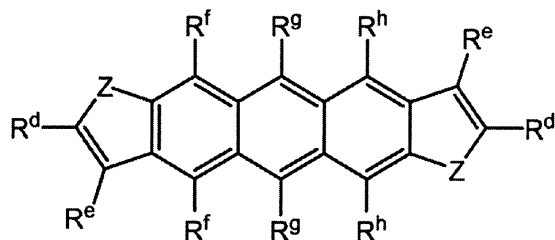
式中、 R_8 および R_9 が、アルキル、置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル、置換アルキニル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アルキルチオ、トリアルキルシリル、アルデヒド、シアノおよびハロゲンから独立して選択される、請求項 2 記載の電子デバイス。

30

【請求項 7】

前記有機半導体が、式 (VII) :

【化 6】



式 (VII)

40

の化学構造を有し、

式中、 R^d から R^h が、アルキル、置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル、置換アルキニル、トリアルキルシリルアルキニル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アルキルチオ、トリアルキルシリル、アルデヒド、シアノおよびハロゲンから独立して選択され、ならびに、 Z が、O、S、Se および $-CH=CH-$ からなる群から選択される、請求項 1 記載の電子デバイス。

【請求項 8】

前記光応答性ポリマーが、アゾベンゼン基、スピロピラン基、クマリン基、シンナメー

50

ト基、ジチアゾリルアリーレン基、ジアリールエテン基、スチルベン基および芳香族シッフ塩基基からなる群から選択される光応答性部分を含む、請求項 1 記載の電子デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

電子メモリデバイスは、一般的には、半導体系集積回路として実行される。半導体メモリは、ランダムアクセスの特性を有する。前記特性は、任意のメモリ位置へのアクセスに同じ量の時間がかかることを意味する。このため、データは、任意のランダム順序において、効率的にアクセスされ得る。半導体メモリは、他の種類のデータストレージより、非常に速いアクセス時間も有する。1 バイトのデータは、通常、数ナノ秒内に、半導体メモリに書き込まれることができ、または、同半導体メモリから読み出されることができる。

10

【0003】

半導体メモリデバイスでは、データは、1 つ～複数のトランジスタからなるメモリセルと呼ばれる回路に保存される。各トランジスタは、一般的には、基板、電気導電性のゲート、ソースおよびドレインの電極、前記ソースおよびドレインの電極から前記ゲート電極を分離する電気絶縁性のゲート誘電層、ならびに、前記ゲート誘電層と接触し、前記ソースおよびドレインの電極をブリッジする半導体層から構成される。

20

【0004】

メモリは、揮発性または不揮発性と分類され得る。揮発性メモリ、例えば、DRAM は、前記メモリチップへの電力が遮断された場合、その保存されたデータを失う。不揮発性メモリ（例えば、フラッシュメモリ）は、期間中にそれに保存されたデータを保存する。揮発性の DRAM は、短い保存期間を有する。業界標準は、64 ミリ秒毎、すなわち、1 秒あたりに 10 回より多くリフレッシュすることを求めている。これは、非常に強力で、オーバーヘッドな要求をもたらす。フラッシュメモリは、10,000 回の書き込み/削除サイクルまでのサイクルライフを有することができ、DRAM と比較して、比較的より遅い書き込み/削除速度を有し、動作に高い電圧（1.5 V より高い）を必要とするが、それに書き込まれたデータの 10 年以上の良好な保存を有する。フラッシュメモリの密度が向上した場合、信頼性の問題が、クロストークおよびライフサイクルが限定されることにより生じる。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

シリコン系エレクトロニクスのいくつかの欠点は、その硬直性と、製造用の高温の必要性を含む。これらの特性は、可撓性の基板、例えば、プラスチック、布および紙上におけるこのようなデバイスの使用を妨げる。

【0006】

フラッシュメモリより速い書き込み/消去速度および長いサイクルライフを有し、DRAM より長い保存期間を有する不揮発性メモリを使用する、メモリデバイスを開発することが望まれるであろう。このようなデバイスは、従来のマイクロエレクトロニクスにおける複数の用途を有するであろう。さらに、このようなデバイスを、可撓性で、印刷可能な方式で提供することは、低コストの非シリコン電子デバイスに有用であろう。より長いデータ保存期間は、電力消費も低減するであろう。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

本願は、種々の実施形態において、データ処理および保存用の高密度な不揮発性メモリを提供するメモリデバイスを開示する。メモリデバイスは、可撓性基板上に製造されることができ、半導体層を含む。半導体層は、有機半導体（化合物またはポリマー）および光

50

応答性ポリマーを含み得る。または、半導体層は、有機半導体（化合物またはポリマー）およびスピロピランでない光応答性化合物を含み得る。最後に、半導体層は、有機半導体（化合物またはポリマー）、スピロピランでない光応答性化合物および非光応答性ポリマーを含み得る。

【0008】

本願明細書の種々の実施形態において、基板、有機半導体および光応答性ポリマーを含む半導体層、半導体層と接触している第1の電極および第2の電極、第3の電極、第1の電極および第2の電極から第3の電極を分離する誘電層を含む電子デバイスが開示される。

【0009】

有機半導体は、化合物または半導体ポリマーであり得る。

【0010】

一部の実施形態では、有機半導体は、本願明細書に記載の式(I)の化学構造を有する化合物である。より具体的な実施形態では、有機半導体は、本願明細書に記載の式(II)、(III)、(IV)、(V)または(VI)の化学構造を有し得る。それらは、式(I)の範囲内にある。

【0011】

一部の実施形態では、有機半導体は、本願明細書に記載の式(VII)の化学構造を有する化合物である。より具体的な実施形態では、有機半導体は、本願明細書に記載の式(VIII)または(IX)の化学構造を有し得る。それらは、式(VII)の範囲内にある。

【0012】

光応答性ポリマーは、アゾベンゼン基、スピロピラン基、クマリン基、シンナメート基、ジチアゾリルアリーレン基、ジアリールエテン基、スチルベン基および芳香族シッフ塩基基からなる群から選択される光応答性部分を含み得る。

【0013】

具体的な実施形態では、光応答性部分は、本願明細書に記載の式(A)の化学構造を有する。より具体的な実施形態では、光応答性ポリマーは、本願明細書に記載の式(G)のモノマーを含む。

【0014】

光応答性ポリマーは、コポリマーであり得る。式(G)のモノマーは、コポリマーの約1モル%~約50モル%であり得る。より具体的な実施形態では、光応答性ポリマーは、本願明細書にさらに記載のように、式(a)の化学構造を有する。光応答性ポリマーに対する有機半導体の重量比は、約25:75~約95:5であり得る。具体的な実施形態では、有機半導体は、約1.2~約3.5 eVのバンドギャップを有する。

【0015】

電子デバイスは、半導体層を照射するのに適合している光源をさらに含むメモリデバイスであり得る。具体的な構造では、基板は、透明であり、光源は、基板を通して半導体層を照射する。

【0016】

有機半導体のHOMOレベルと光応答性ポリマーのHOMOレベルとの間の差は、一部の具体的な実施形態では、0.5 eVより低い。

【0017】

本願明細書の実施形態において、基板、半導体層と接触している第1の電極および第2の電極であって、半導体層が、有機半導体およびスピロピラン化合物でない光応答性化合物を含む電極、ならびに、半導体層、第1の電極および第2の電極から、第3の電極を分離する誘電層を含む電子デバイスが開示される。

【0018】

有機半導体は、場合によって半導体ポリマーでもある。または、有機半導体が化合物であり、半導体は、非光応答性ポリマーをさらに含む。

10

20

30

40

50

【0019】

有機半導体のHOMOレベルと光応答性化合物のHOMOレベルとの間の差は、通常、 0.5 eV より低い。

【0020】

本願明細書では、メモリデバイスを使用する方法であって、メモリデバイスが、(i)基板、(ii)半導体層と接触している第1の電極および第2の電極であって、半導体層が、(A)有機半導体および(B)(a)光応答性ポリマーまたは(b)スピロピラン化合物でない光応答性化合物のいずれかを含む電極、ならびに、(iii)半導体層ならびに第1および第2の電極から、第3の電極を分離する誘電層を含む方法が開示される。方法は、光源により半導体層を照射して、電流を増加させ、デバイスを第1の状態から第2の状態にデバイスをスイッチさせる工程、ならびに、ゲートバイアスを第1の値から第2の値に変化させ、ついで、第1の値に戻して、デバイスを第2の状態から第1の状態にスイッチさせる工程であって、第2の値が第1の値より高い絶対量を有する工程を含む。

10

【0021】

メモリデバイスは、第1の電極と第2の電極との間における、約 -5 V ～約 -60 V の電圧で動作され得る。第3の電極バイアスの第1の値は、約 0 V ～約 -5 V である。

【0022】

光源が、 400 nm ～ 190 nm の max を有する紫外光である、請求項29記載の方法。

【0023】

20

本願明細書の実施形態では、有機半導体(化合物またはポリマー)および光応答性材料(化合物またはポリマー)を含む半導体組成物であって、光応答性材料が、スピロピラン化合物でない半導体組成物も開示される。

【図面の簡単な説明】

【0024】

下記は、図面の簡単な説明である。説明は、本願明細書に開示の例示の実施形態を説明する目的のために表され、実施形態を限定することを目的としていない。

【0025】

【図1】図1は、本開示によるTFETの第1の実施形態の図である。

【図2】図2は、本開示によるTFETの第2の実施形態の図である。

30

【図3】図3は、本開示によるTFETの第3の実施形態の図である。

【図4】図4は、本開示によるTFETの第4の実施形態の図である。

【図5】図5は、有機半導体化合物および光応答性ポリマーを1:1の重量比で含む本開示のデバイスについての、2つの曲線(UV照射有りおよび無し)を示す電流対電圧のグラフである。上記2つの曲線は、非常に異なる。

【図6】図6は、UV照射による「書き込み」ならびに、大きなゲートバイアスの印加および除去による「消去」のメモリ効果を説明する、電流対時間のグラフである。

【図7】図7は、非光応答性ポリマーおよび有機半導体化合物を含むコントロールについての、2つの曲線(UV照射有りおよび無し)を示す電流対電圧のグラフである。

【図8】図8は、ポリマー、非光応答性化合物および有機半導体化合物を含むコントロールについての、2つの曲線(UV照射有りおよび無し)を示す電流対電圧のグラフである。

40

【図9】図9は、ポリマーおよび非光応答性化合物を含むコントロールについての、2つの曲線(UV照射有りおよび無し)を示す電流対電圧のグラフである。

【図10】図10は、 -5 V の s/d 電圧および 0 V のゲートバイアスにおける、「書き込み」および「消去」を示す電流対時間のグラフである。

【図11】図11は、 -20 V の s/d 電圧および 0 V のゲートバイアスにおける、「書き込み」および「消去」を示す電流対時間のグラフである。

【図12】図12は、 -60 V の s/d 電圧および 0 V のゲートバイアスにおける、「書き込み」および「消去」を示す電流対時間のグラフである。

50

【図 13】図 13 は、 -5 V の s/d 電圧および -2 V のゲートバイアスにおける、「書き込み」および「消去」を示す、電流対時間のグラフである。

【図 14】図 14 は、 -20 V の s/d 電圧および -2 V のゲートバイアスにおける、「書き込み」および「消去」を示す電流対時間のグラフである。

【図 15】図 15 は、 -60 V の s/d 電圧および -2 V のゲートバイアスにおける、「書き込み」および「消去」を示す、電流対時間のグラフである。

【図 16】図 16 は、 -5 V の s/d 電圧および -5 V のゲートバイアスにおける、「書き込み」および「消去」を示す電流対時間のグラフである。

【図 17】図 17 は、 -20 V の s/d 電圧および -5 V のゲートバイアスにおける、「書き込み」および「消去」を示す、電流対時間のグラフである。

10

【図 18】図 18 は、 -60 V の s/d 電圧および -5 V のゲートバイアスにおける、「書き込み」および「消去」を示す電流対時間のグラフである。

【図 19】図 19 は、非光応答性ポリマーバインダーと共に有機半導体化合物および光応答性化合物を $10:1$ の重量比で含む本開示のデバイスについての、2つの曲線（UV 照射有りおよび無し）を示す電流対電圧のグラフである。2つの曲線は、非常に異なる。

【図 20】図 20 は、図 19 のデバイスについての、 -60 V の s/d 電圧および -5 V のゲートバイアスにおける「書き込み」および「消去」を示す、電流対時間のグラフである。

【図 21】図 21 は、図 5 のデバイスについての電流対時間のグラフである。

【図 22】図 22 は、図 19 のデバイスについての電流対時間のグラフである。

20

【発明を実施するための形態】

【0026】

本開示は、半導体層、誘電層および3つの電極（ゲート、ソース、ドレイン）を有する電子デバイスに関する。この電子デバイスは、メモリデバイスとして使用され得る。電子デバイスの半導体層は、2種類の構造のうちの1つを有し得る。一方の構造では、半導体層は、有機半導体および光応答性ポリマーを含む。他方の構造では、半導体層は、有機半導体および、スピロピランでない光応答性化合物を含み、非光応答性ポリマーバインダーを含む場合もある。両構造における有機半導体は、化合物またはポリマーであり得る。

【0027】

メモリデバイスは、薄膜トランジスタ（TFT）の構成に類似するが、異なって挙動する。メモリデバイスは、3つのターミナル（すなわち、電極）を有する。ソース電極とドレイン電極との間の電流または抵抗は、「読み込まれ」得る。電流/抵抗は、光源により半導体層を照射することにより、「低い」状態にスイッチされ得る。電流/抵抗は、ゲートバイアス電圧を変化させ、ついで、ゲートバイアス電圧をその元の大きさに戻すことにより、「高い」状態にスイッチされ得る。高い on/off 比および非常に再現性の読み込み/消去状態が、この構造を使用して取得され得る。このメモリデバイスは、メモリチップのメモリセルに使用される薄膜トランジスタ構成の形式であり得る。

30

【0028】

図 1 は、本開示のメモリデバイスについての底設ゲート底部接触構成を説明する。デバイス 10 は、ゲート電極 18 およびゲート誘電層 14 と接触している基板 16 を含む。ここでは、ゲート電極 18 は、基板 16 の頂上に描かれているが、ゲート電極は、基板内の窪みに配置されることもできる。ゲート誘電層 14 は、ソース電極 20、ドレイン電極 22 および半導体層 12 から、ゲート電極 18 を分離する。半導体層 12 は、ソース電極 20 およびドレイン電極 22 上ならびに同電極間に広がる。半導体は、ソース電極 20 およびドレイン電極 22 間のチャネル長を有する。光源 24 は、ソース電極 20 とドレイン電極 22 との間の半導体層 12 を照射可能なように配置される。

40

【0029】

図 2 は、本開示のメモリデバイスについての底設ゲート上部接触構成を説明する。デバイス 30 は、ゲート電極 38 およびゲート誘電層 34 と接触している基板 36 を含む。半導体層 32 は、ゲート誘電層 34 の上面に位置し、それによりゲート電極から分離される

50

。ついで、ソース電極 40 およびドレイン電極 42 は、半導体層 32 の上面に位置する。光源 44 は、ソース電極 40 とドレイン電極 42 との間の半導体層 32 を照射可能なように配置される。

【0030】

図 3 は、本開示のメモリデバイスについての底設ゲート底部接触構成を説明する。デバイス 50 は、ゲート電極としても機能する基板 56 を含む。基板は、ゲート誘電層 54 と接触している。半導体層 52 は、ゲート誘電層 54 上面に位置し、それにより、ゲート電極から分離される。ついで、ソース電極 60 およびドレイン電極 62 は、半導体層 52 の上面に位置する。光源 64 は、ソース電極 60 とドレイン電極 62 との間の半導体層 52 を照射可能なように配置される。

10

【0031】

図 4 は、本開示のメモリデバイスについての上部ゲート上部接触構成を説明する。デバイス 70 は、ソース電極 80、ドレイン電極 82 および半導体層 72 と接触している基板 76 を含む。半導体層 72 は、ソース電極 80 およびドレイン電極 82 上ならびに同電極間に広がる。ゲート誘電層 74 は、半導体層 72 上面にある。ゲート電極 78 は、ゲート誘電層 74 上面にあり、半導体層 72 と接触していない。光源 84 は、ソース電極 80 とドレイン電極 82 との間の半導体層 72 を照射可能なように配置される。ここで、基板 76 は、透明であり、光源 84 は、基板を通して半導体層 72 を照射する。

【0032】

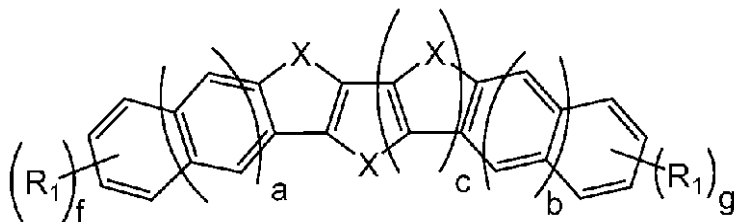
上記のように、上記半導体層は、有機半導体を含む。有機半導体は、有機半導体化合物または半導体ポリマーであり得る。

20

【0033】

任意の適切な有機半導体が使用され得る。実施形態では、有機半導体化合物は、式 (I) :

【化 1】



式 (I)

30

の化学構造を有し得る。

式中、各 R_1 は、アルキル、置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル、置換アルキニル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アルキルチオ、トリアルキルシリル、アルデヒド、シアノ (- CN) およびハロゲンから独立して選択され、 f および g は、そのそれぞれのフェニル環またはナフチル環上の R_1 側鎖の数であり、独立して、0 ~ 6 の整数であり、 X は、O、S および Se からなる群から選択され、ならびに、 a 、 b および c は、独立して、0 または 1 である。この点について、 a または b が 0 である場合、化合物の外側部分は、4 つまでの側鎖を有し得るフェニル環であろう。 a または b が 1 である場合、化合物の外側部分は、6 つまでの側鎖を有し得るナフチル環であろう。

40

【0034】

「アルキル」の用語は、もっぱら、完全に飽和されている炭素原子および水素原子から構成される基を意味する。アルキル基は、直鎖状、分岐鎖状または環状であり得る。文脈に応じて、基は、一価または二価であり得る。

【0035】

「アルケニル」の用語は、もっぱら、少なくとも 1 つの炭素 - 炭素二重結合を含む、炭素原子および水素原子から構成される基を意味する。文脈に応じて、基は、一価または二

50

価であり得る。

【 0 0 3 6 】

「アルキニル」の用語は、もっぱら、少なくとも1つの炭素 - 炭素三重結合を含む、炭素原子および水素原子から構成される基を意味する。文脈に応じて、基は、一価または二価であり得る。

【 0 0 3 7 】

「アリール」の用語は、もっぱら、炭素原子および水素原子から構成される芳香族基を意味する。アリールが炭素原子の数値範囲に関連して記載される場合、置換されている芳香族基を含むと解釈されるべきでない。例えば、「6 ~ 10 個の炭素原子を含むアリール」の表現は、フェニル基（6 個の炭素原子）またはナフチル基（10 個の炭素原子）のみを意味すると解釈されるべきであり、メチルフェニル基（7 個の炭素原子）を含むと解釈されるべきでない。文脈に応じて、基は、一価または二価であり得る。

10

【 0 0 3 8 】

「ヘテロアリール」の用語は、炭素原子、水素原子および1つ以上のヘテロ原子から構成される芳香族基を意味する。炭素原子およびヘテロ原子は、基の環または骨格に存在する。ヘテロ原子は、O、S および N から選択される。例示となるヘテロアリール基としては、チエニルおよびピリジニルがあげられる。文脈に応じて、基は、一価または二価であり得る。

【 0 0 3 9 】

「アルコキシ」の用語は、酸素原子に付着されるアルキル基、すなわち、 $-O-C_nH_{2n+1}$ を意味する。

20

【 0 0 4 0 】

「アルキルチオ」の用語は、硫黄原子に付着されるアルキル基、すなわち、 $-S-C_nH_{2n+1}$ を意味する。

【 0 0 4 1 】

「トリアルキルシリル」の用語は、ケイ素原子に付着される3つのアルキル基を有する四価のケイ素原子から構成される基、すなわち、 $-Si(R)_3$ を意味する。3つのアルキル基は、同じでもよいし、または、異なってもよい。アルキル基は、置換されていてもよいし、または、非置換でもよい。

【 0 0 4 2 】

30

「アルデヒド」の用語は、式 $-CO-R$ の基を意味する。式中、R は、水素またはアルキルである。

【 0 0 4 3 】

「シアノ」の用語は、式 $-CN$ の基を意味する。

【 0 0 4 4 】

「ハロゲン」の用語は、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素を意味する。

【 0 0 4 5 】

「置換」の用語は、命名された基上の少なくとも1つの水素原子が、別の官能基、例えば、ハロゲン、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ および $-SO_3H$ により置換されていることを意味する。例示となる置換されているアルキル基は、パーハロアルキル基であり、アルキル基における1つ以上の水素原子が、ハロゲン原子、例えば、フッ素、塩素、ヨウ素および臭素により置換されている。前述の官能基の他にも、アリールまたはヘテロアリーの基も、アルキルまたはアルコキシにより置換され得る。例示となる置換されているアリール基としては、メチルフェニルおよびメトキシフェニルがあげられる。例示となる置換されているヘテロアリール基としては、ドデシルチエニルがあげられる。

40

【 0 0 4 6 】

一般的には、アルキルおよびアルコキシの基は、それぞれ独立して、1 ~ 30 個の炭素原子を含む。同様に、アリール基は、独立して、6 ~ 30 個の炭素原子を含む。

【 0 0 4 7 】

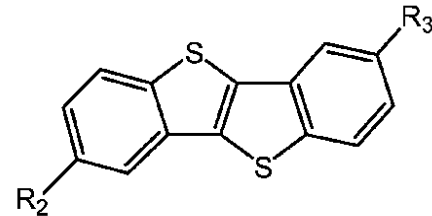
a、b および c が 0 であり、X が硫黄であり、f および g がそれぞれ 1 である場合、式

50

(I) の分子は、二置換 - [1] ベンゾチエノ [3 , 2 - b] ベンゾチオフエンとしても正式に知られている。(f および g がそれぞれ 0 である場合の) [1] ベンゾチエノ [3 , 2 - b] ベンゾチオフエン部分は、本願明細書において、「 B T B T 」と省略され得る。例えば、これらの限定により、式 (I) の半導体化合物は、二置換 - B T B T と意味され得る。

【 0 0 4 8 】

具体的な実施形態では、二置換 - B T B T 化合物は、式 (I I) :



式 (I I)

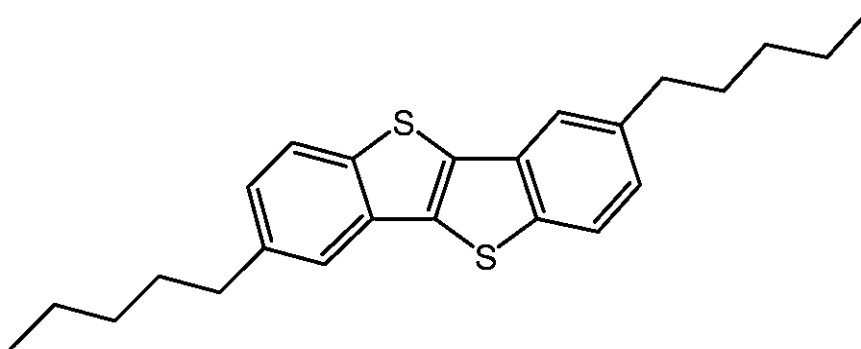
の化学構造を有する。

式中、 R_2 および R_3 は、アルキル、置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル、置換アルキニル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アルキルチオ、トリアルキルシリル、アルデヒド、シアノおよびハロゲンから独立して選択される。この化学構造は、式 (I) において、a、b および c が 0 であり、X が硫黄であり、f および g がそれぞれ 1 である場合に取得される。

【 0 0 4 9 】

式 (I I) のより具体的な実施形態では、 R_2 および R_3 は、アルキルおよび置換アルキルから独立して選択される。1つの具体的な実施形態では、上記化合物は、式 (I I - a) :

【 化 3 】



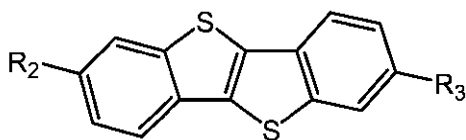
式 (I I - a)

の化学構造を有する。

【 0 0 5 0 】

他の具体的な実施形態では、二置換 - B T B T 化合物は、式 (I I I) :

【 化 4 】



式 (I I I)

の化学構造を有する。

式中、 R_2 および R_3 は、アルキル、置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、ア

10

20

30

40

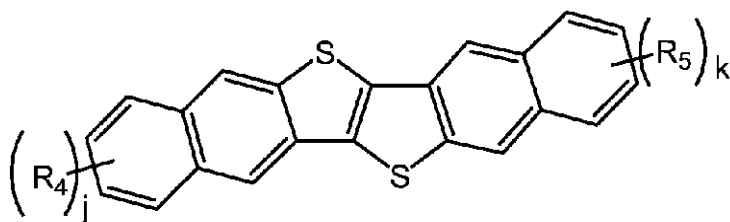
50

ルキニル、置換アルキニル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アルキルチオ、トリアルキルシリル、アルデヒド、シアノおよびハロゲンから独立して選択される。この化学構造も、式(Ⅰ)において、 a 、 b および c が0であり、 X が硫黄であり、 f および g がそれぞれ1である場合に取得される。

【0051】

さらに他の実施形態では、式(Ⅰ)の有機半導体化合物は、式(Ⅳ)：

【化5】



式(Ⅳ)

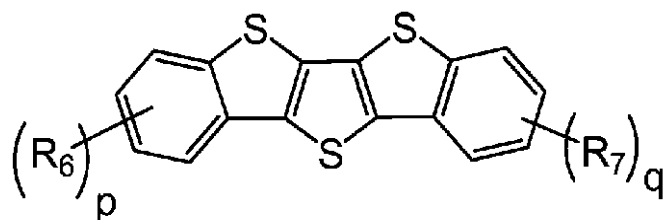
の化学構造を有する。

式中、各 R_4 および R_5 は、アルキル、置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル、置換アルキニル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アルキルチオ、トリアルキルシリル、アルデヒド、シアノおよびハロゲンから独立して選択され、ならびに、 j および k は、独立して、0～6の整数である。この化学構造は、式(Ⅰ)において、 $a = b = 1$ 、 $c = 0$ 、 X が硫黄である場合に取得される。

【0052】

さらに他の実施形態では、式(Ⅰ)の有機半導体化合物は、式(Ⅴ)：

【化6】



式(Ⅴ)

の化学構造を有する。

式中、各 R_6 および R_7 は、アルキル、置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル、置換アルキニル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アルキルチオ、トリアルキルシリル、アルデヒド、シアノおよびハロゲンから独立して選択され、ならびに、 j および k は、独立して、0～4の整数である。この化学構造は、式(Ⅰ)において、 $a = b = 0$ 、 $c = 1$ 、 X が硫黄である場合に取得される。

【0053】

さらに他の実施形態では、式(Ⅰ)の有機半導体化合物は、式(Ⅵ)：

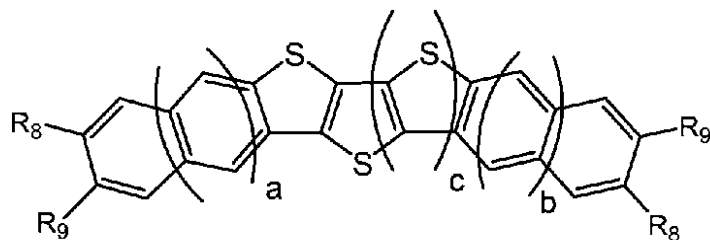
10

20

30

40

【化 7】



式 (VI)

の化学構造を有する。

10

式中、 R_8 および R_9 が、アルキル、置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル、置換アルキニル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アルキルチオ、トリアルキルシリル、アルデヒド、シアノおよびハロゲンから独立して選択される。この化学構造は、式 (I) において、 $f = g = 2$ 、 X が硫黄である場合に取得される。

【0054】

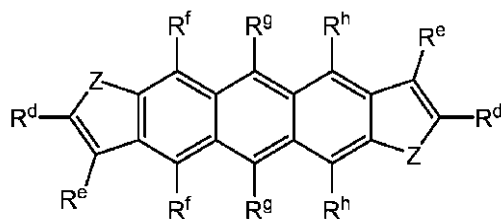
式 (VI) の具体的な実施形態では、 R_8 は、ハロゲンまたはシアノであり、 R_9 は、アルキル、置換アルキル、アルケニル、置換アルケニルまたはアルデヒドである。他の実施形態では、 R_9 は、ハロゲンまたはシアノであり、 R_8 は、アルキル、置換アルキル、アルケニル、置換アルケニルまたはアルデヒドである。

20

【0055】

他の実施形態では、有機半導体化合物は、式 (VII) :

【化 8】



式 (VII)

30

の化学構造を有する。

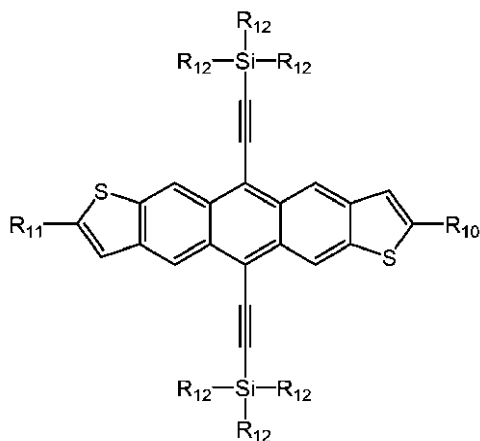
式中、 R^d から R^h は、アルキル、置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル、置換アルキニル、トリアルキルシリルアルキニル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アルキルチオ、トリアルキルシリル、アルデヒド、シアノおよびハロゲンから独立して選択され、ならびに、 Z は、 O 、 S 、 Se および $-CH=CH-$ からなる群から選択される。 Z が硫黄 (S) である場合、この化合物は、アントラ [2, 3 - b : 6, 7 - b] ジチオフェンとして知られる。 Z が $-CH=CH-$ である場合、この化合物は、ペンタセンである。

【0056】

40

より具体的な実施形態では、式 (VII) の有機半導体化合物は、式 (VIII) :

【化 9】



式 (VII I)

10

の化学構造を有する。

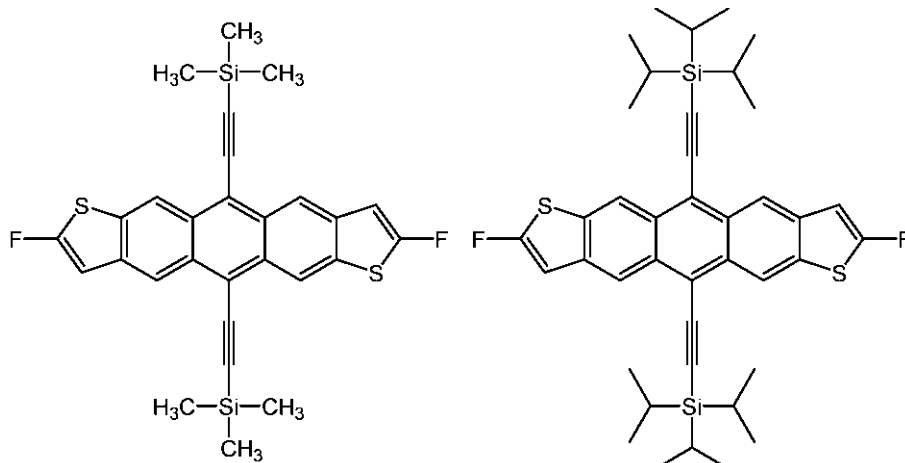
式中、R₁₀ から R₁₁ は、アルキル、置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル、置換アルキニル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アルキルチオ、トリアルキルシリル、アルデヒド、シアノおよびハロゲンから独立して選択され、ならびに、R₁₂ は、アルキルまたは置換アルキルである。式 (VII I) において、Z が硫黄であり、R^e = R^f = R^h = 水素、R^g がトリアルキルシリルエチニルである場合、この化学構造が取得される。

20

【0057】

式 (VII I) の2つの具体的な実施形態は、以下の式 (VII I - a) および (VII I - b) において説明される。

【化10】



式 (VII I - a)

式 (VII I - b)

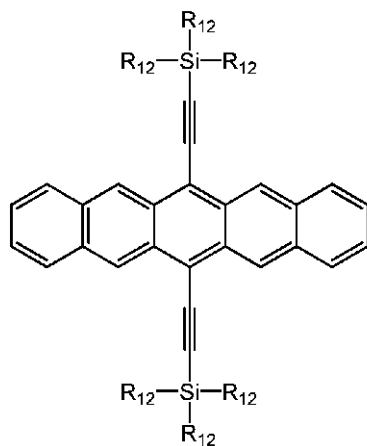
30

40

【0058】

他の具体的な実施形態では、式 (VII I) の有機半導体化合物は、式 (IX) :

【化 1 1】



式 (IX)

10

の化学構造を有する。

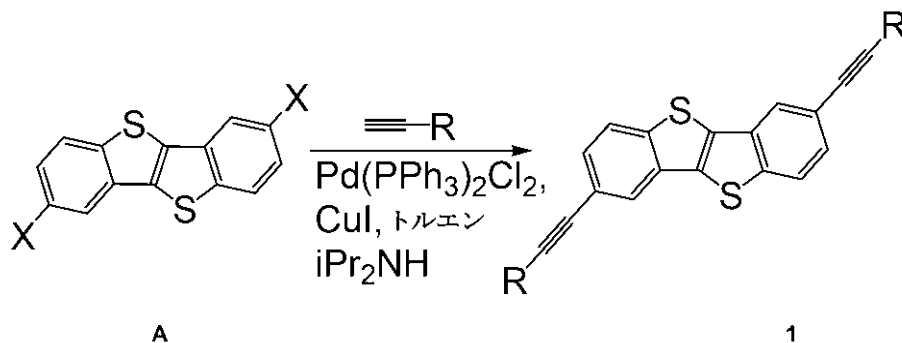
R_{12} は、アルキルまたは置換アルキルである。式 (VII) において、 Z が $-CH=CH-$ であり、 $R^e = R^f = R^h =$ 水素、 R^g がトリアルキルシリルエチニルである場合、この化学構造が取得される。

【0059】

20

当該分野において公知の種々の方法が、本願明細書に開示の有機半導体化合物を製造するのに使用され得る。例えば、式 (II) の化合物を製造する方法は、3, 8 - ジハロ - BTBT A を、アルキンと反応させて、3, 8 - ジアルキン - 1 - イル - BTBT 1 を形成することを含む。この最初の反応は、以下に説明される。

【化 1 2】



30

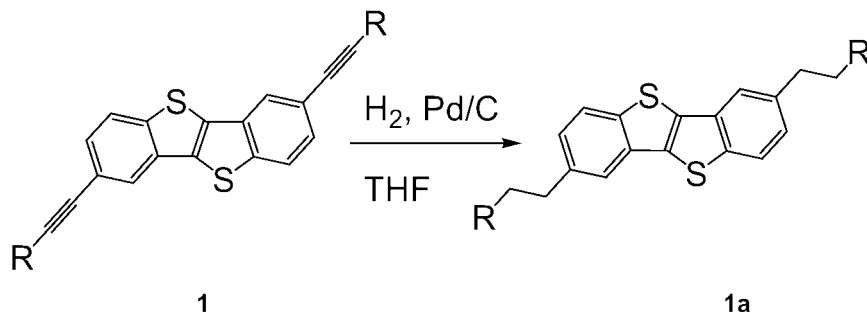
式中、 X は、ハロゲンであり、 R は、アルキルであり、 $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ は、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)クロリド、 CuI は、ヨウ化銅であり、 iPr_2NH は、ジイソプロピルアミンである。ここで示されるように、2つの R 基は、同一である。なお、ただし、2つの R 基は、例えば、 X 基の1つにおけるブロック/保護基を使用し、第1のアルキンによる第1の反応を行って、保護されていない X 基を変換し、ブロック/保護基を除去し、ついで、その後に、第2の異なるアルキンによる第2の反応を行うことにより、異ならせることができる。

40

【0060】

次に、3, 8 - ジアルキン - 1 - イル - BTBT 1 は、以下に示されるように、3, 8 - ジアルキル - [1]ベンゾチエノ[3, 2-b]ベンゾチオフェン 1a に還元され得る。

【化 1 3】

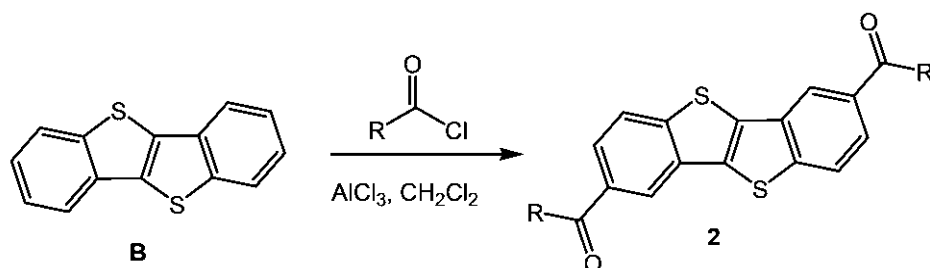


式中、Pd/Cは、カーボンにおけるパラジウム触媒であり、THFは、テトラヒドロフランである。類似の反応が、他の可能性のあるR_a置換基について行われ得る。

【0061】

化合物1aを調製するための方法は、[1]ベンゾチエノ[3,2-b]ベンゾチオフェンコアBを、三塩化アルミニウムの存在下において、置換されている酸塩化物と反応させて、3,8-ジケトンルBTBT2を形成することも含む。

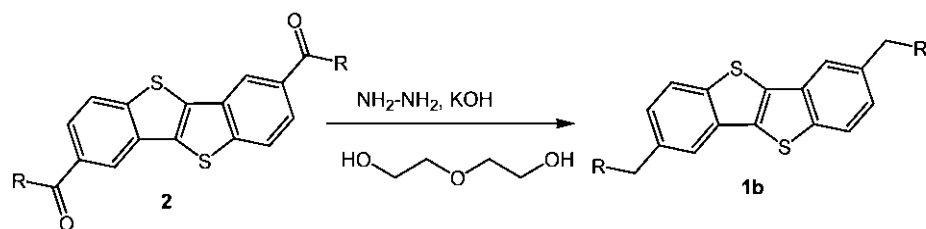
【化 1 4】



【0062】

次に、ジアルデヒドBTBT2は、ジエチレングリコール中において、水酸化カリウムの存在下においてヒドラジンを使用する改良Wolff-Kishner還元を使用して脱酸素される。これにより、3,8-ジアルキル-[1]ベンゾチエノ[3,2-b]ベンゾチオオフェン1bが形成される。

【化 1 5】



この2-工程法は、短いR置換基(C₂-C₈)について、特に有効である。

【0063】

または、半導体層における有機半導体は、半導体ポリマーであり得る。このようなポリマーは、当該分野において公知であり、例えば、ポリ(トリアリールアミン)、ポリチオフェン、ポリ(p-フェニレンビニレン)、ピリピロール、ポリアニリン、ポリフルオレン、ポリピレン、ジケトピロロピロールコポリマーおよびポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)を含む。米国特許第7,932,344号および8,558,109号に開示される半導体ポリマーは、使用され得る一部のポリマーを説明し、参照することにより本願明細書に完全に組み込まれる。

【0064】

有機半導体は、約1.2~約3.5 eV、例えば、約1.8~約3.5 eVまたは約2.0~約3.5 eVのバンドギャップを有し得る。一部の実施形態では、有機半導体は、

10

20

30

40

50

約 2.5 (500 nm 未満の吸光度) ~ 約 3.5 eV の広いバンドギャップを有し得る。有機半導体は、結晶質または液晶の構造を有する。具体的な実施形態では、式 (I) または (VII) の半導体化合物は、電磁スペクトルにおける可視領域 (すなわち、390 nm ~ 750 nm) において無色である。無色の半導体は、その大きなバンドギャップによる優れた安定性を提供するだけでなく、透明なデバイス用途についての透明性の利点も提供する。本開示において、無色の半導体は、半導体層中の光応答性材料の光応答性部分に到達する光子に対する優れた透過性を提供する。

【0065】

有機半導体の他にも、半導体層は、光応答性材料も含む。光応答性材料は、光応答性化合物として、または、光応答性ポリマー中に存在してもよい。光応答性部分は、光応答性材料の一部である。「光応答性」の用語は、部分が外部刺激、例えば、適切な波長での照射に対する暴露に基づいて、可逆性の構造変化を受けるであろう部分を意味する。一部の具体的な実施形態では、照射は、約 190 nm ~ 約 1090 nm の波長を有するレーザを使用して行われる。より具体的には、照射は、400 ナノメートル ~ 190 ナノメートルの最大波長 (λ_{max}) を有する紫外光のものである。半導体層およびその中の光応答性材料を照射するための光源は、当該分野において公知の任意の構造、例えば、発光ダイオード (LED)、光導波路、白熱電球、ランプ等であり得る。一部の実施形態では、照射は、パルスレーザを使用して行われる。他の実施形態では、照射は、連続波 (CW) レーザを使用して行われる。具体的な実施形態では、光応答性材料は、照射に対する暴露に基づいて、cis-trans 異性化を受ける。

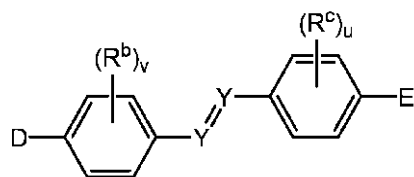
【0066】

実施形態では、光応答性化合物は、スピロピラン化合物以外の任意の化合物であり得る。例えば、光応答性化合物は、アゾベンゼン、クマリン、シンナメート、ジチアゾリルアリレン、ジアリールエテン、スチルベンまたは芳香族シッフ塩基であり得る。

【0067】

アゾベンゼン、スチルベンまたは芳香族シッフ塩基は、一般的には、式 (A) :

【化 16】



式 (A)

の化学構造により表される。

各 R^b および R^c は、アルキル、置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル、置換アルキニル、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アルキルチオ、トリアルキルシリル、アルデヒド、シアノ、ハロゲン、ヒドロキシル、アミノ、チオールまたはニトロから独立して選択され、 u および v は、独立して、0 ~ 4 の整数であり、 D は、電子供与基であり、 E は、電子受容体基であり、ならびに、各 Y は、独立して、 N または CH である。

【0068】

両方の Y が窒素である場合、式 (A) は、アゾベンゼンである。両方の Y が CH である場合、式 (A) は、スチルベンである。一方の Y が窒素であり、他方の Y が CH である場合、式 (A) は、芳香族シッフ塩基である。アゾベンゼンの例は、染料である Disperse Red 1 である。

【0069】

「ヒドロキシル」の用語は、式 -OH の基を意味する。

【0070】

「アミノ」の用語は、式 -NR¹R² の基 (式中、 R^1 および R^2 は、独立して、水素

またはアルキルである。)または、式 $N^+ R^1 R^2 R^3$ の基(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、独立して、水素またはアルキルである。)を意味する。この第2の基は、「アンモニウム」イオンとも呼ばれることに留意されたい。アミノ基は、二価、すなわち、 $-(N R^1)-$ でもあり得る。

【0071】

「チオール」の用語は、式 $-SH$ の基を意味する。

【0072】

「ニトロ」の用語は、式 $-NO_2$ の基を意味する。

【0073】

電子供与基は、高い電子密度を有する。例示となる電子供与基は、ヒドロキシル、アミノ、アルコキシ、アルキル、アリール、ビニルおよびそれらの組み合わせを含む。電子受容体基は、低い電子密度を有する。例示となる電子受容体基は、ハロゲン、アルデヒド、カルボキシル、パーフルオロアルキル、シアノ、ニトロ、スルフィニル、スルホニルおよびそれらの組み合わせを含む。水素は、電子供与体または電子受容体のいずれかと考えられ得る。

10

【0074】

「カルボキシル」の用語は、式 $-CO-OR$ の基を意味する。式中、 R は、水素またはアルキルである。

【0075】

「スルフィニル」の用語は、式 $-SO-X$ の基を意味する。式中、 X は、ハロゲンである。

20

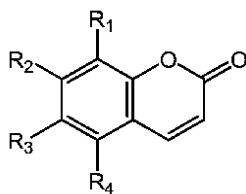
【0076】

「スルホニル」の用語は、式 $-SO_2-X$ の基を意味する。式中、 X は、ハロゲンである。

【0077】

クマリンは、式(B)：

【化17】



式(B)

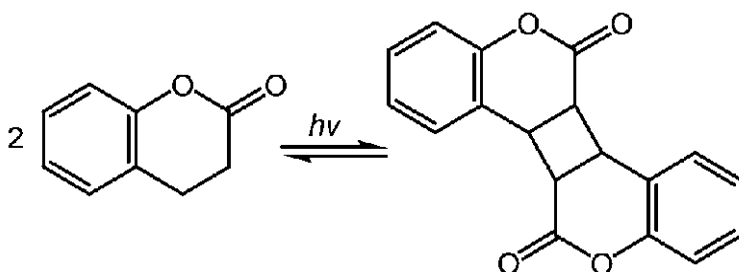
30

の化学構造により表され得る。

R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、独立して、水素、アルキル、置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル、置換アルキニル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アルキルチオ、トリアルキルシリル、アルデヒド、シアノ、ハロゲン、ヒドロキシル、アミノ、チオールまたはニトロであるか、または、 R 基は、互いにまとまって環を形成し得る。照射に対する暴露に基づいて、2つのクマリン基が、以下に説明されるように、架橋されるであろう。

40

【化18】

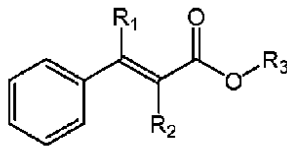


50

【 0 0 7 8 】

シンナメートは、式 (C) :

【 化 1 9 】



式 (C)

の化学構造により表され得る。

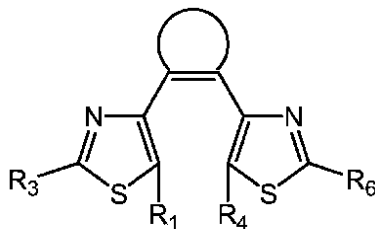
10

R_1 、 R_2 および R_3 は、独立して、水素、アルキル、置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル、置換アルキニル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アルキルチオ、トリアルキルシリル、アルデヒド、シアノ、ハロゲン、ヒドロキシル、アミノ、チオールまたはニトロであるか、または、 R 基は、互いにまとまって環を形成し得る（特に、 R_2 および R_3 ）。クマリンと同様に、シンナメートは、照射に基づく 2 + 2 環化反応を受け得る。

【 0 0 7 9 】

ジチアゾリルアリーレンは、式 (D) :

【 化 2 0 】



式 (D)

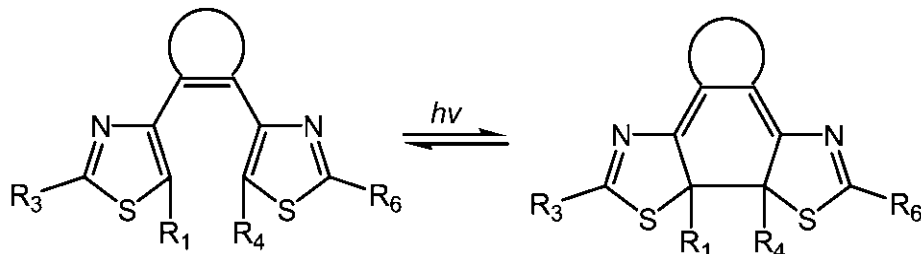
20

の化学構造により表され得る。

R_1 、 R_3 、 R_4 および R_6 は、独立して、水素、アルキル、置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル、置換アルキニル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アルキルチオ、トリアルキルシリル、アルデヒド、シアノ、ハロゲン、ヒドロキシル、アミノ、チオールまたはニトロであるか、または、 R 基は、互いにまとまって環を形成し得る。照射に対する暴露に基づいて、二重結合が、以下に説明されるように、再構成されるであろう。

30

【 化 2 1 】

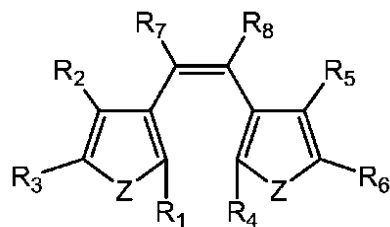


40

【 0 0 8 0 】

ジアリールエテンは、式 (E) :

【化 2 2】

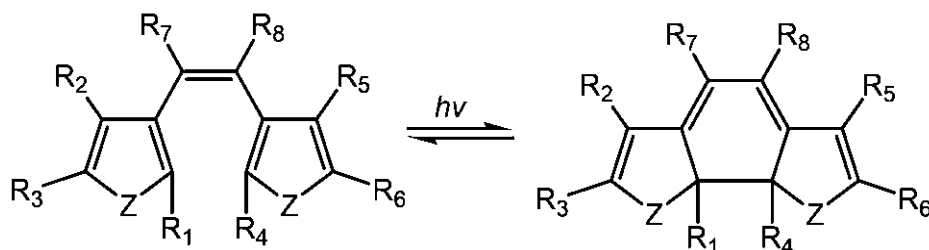


式 (E)

の化学構造により表され得る。

Z は、独立して、O、S または NR であり、ならびに、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 および R_8 は、独立して、水素、アルキル、置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル、置換アルキニル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アルキルチオ、トリアルキルシリル、アルデヒド、シアノ、ハロゲン、ヒドロキシル、アミノ、チオールまたはニトロであり、ならびに、2 つの隣接する R 基は、互いにまとまって環を形成し得る。例えば、 R_2 および R_3 がフェニル環を形成し得ること、ならびに、 R_5 および R_6 がフェニル環を形成し得ることが、特に考慮される。好ましい実施形態では、 R_7 および R_8 が、環を形成する。照射に対する暴露に基づいて、二重結合が、以下に説明されるように、再構成されるであろう。

【化 2 3】



【0081】

光応答性材料が光応答性ポリマーである場合、光応答性部分は、通常、ペンダント基（すなわち、側鎖）として存在する。言い換えると、光応答性ポリマーは、それに付着されたペンダント基を有する骨格を含み、ペンダント基は、可逆性の構造的変化を受けるであろう部分を含む。光応答性ポリマーは、その中に有機半導体化合物が分散されるマトリクスを形成すると考えられ得る。具体的な実施形態では、光応答性ポリマーは、照射に対する暴露に基づく *cis-trans* 異性化を受けるペンダント基を含む。他の実施形態では、光応答性部分は、光応答性ポリマーの骨格に存在する。例えば、このような光応答性ポリマーは、*Macromolecules*, 2004, vol 37, pp 6090 および *Macromolecules*, 2001, vol 34, pp. 7822 に開示される。

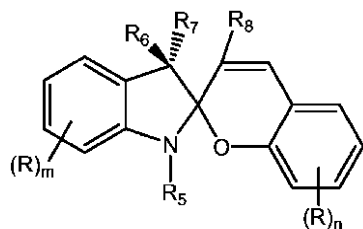
【0082】

光応答性ポリマーにおいて、光応答性部分は、アゾベンゼン基、スピロピラン基、クマリン基、シンナメート基、ジチアゾリルアリーレン基、ジアリールエテン基、スチルベン基および芳香族シッフ塩基基からなる群から選択され得る。これらの基は、上記式 (A) ~ (E) に示される通りである。ただし、R 基の 1 つは、ポリマー骨格に対する結合を含む。

【0083】

スピロピラン基は、式 (F) :

【化 2 4】



式 (F)

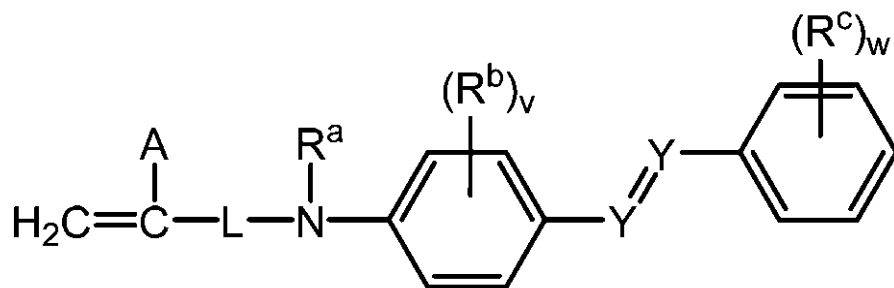
の化学構造を有する。

式中、 R_5 、 R_6 、 R_7 および R_8 は、独立して、水素、アルキル、置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル、置換アルキニル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アルキルチオ、トリアルキルシリル、アルデヒド、シアノ、ハロゲン、ヒドロキシル、アミノ、チオールまたはニトロであり、各 R は、水素を除く R_5 についての上記と同じ基から独立して選択される。 m および n は、独立して、0 ~ 4 の整数である。 R 基の 1 つは、ポリマー骨格に対する結合を形成するのである。

【0084】

より具体的な実施形態では、光応答性ポリマーは、式 (G) :

【化 2 5】



式 (G)

のモノマーを含む。

式中、 A は、水素、アルキルまたはハロゲンであり、 L は、二価の結合であり、 R^a は、水素またはアルキルであり、各 R^b および R^c は、アルキル、置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル、置換アルキニル、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アルキルチオ、トリアルキルシリル、アルデヒド、シアノ、ハロゲン、ヒドロキシル、アミノ、チオールまたはニトロから独立して選択され、 v は、0 ~ 4 の整数であり、 w は、0 ~ 5 の整数であり、ならびに、各 Y は、独立して、 N または CH である。

【0085】

「二価の結合」の用語は、2 種類の非水素原子による単結合を形成し得る、それらの 2 種類の原子がままとまっている、任意の部分の意味する。二価の結合は、種々の基の組み合わせ、例えば、エステル ($-CO-O-$) 基とアルキル基との組み合わせから形成される。例示となる二価の結合は、 $-CO-O-(CH_2)_m-$ であり、 m は、1 ~ 6 の整数である。

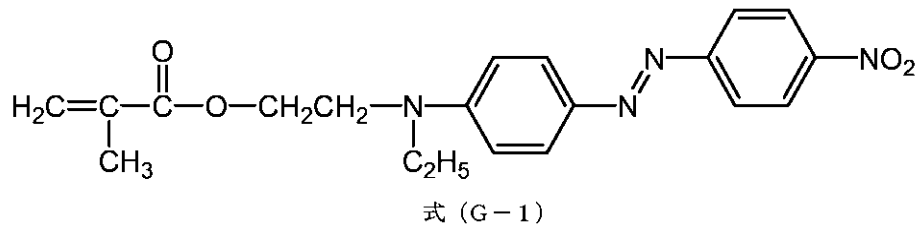
【0086】

式 (G) のモノマーは、ビニル基により重合化を受けるであろう。 Y の同一性に応じて、ペンダント基は、スチルベン基またはアゾベンゼン基のいずれかを含むであろう。基は、照射に基づく *cis-trans* 異性化を受け得る。具体的な実施形態では、 Y は窒素である。すなわち、ペンダント基は、アゾベンゼン基を含む。

【0087】

具体的な例は、式 (G - 1) のモノマーであり、モノマーは、D i s p e r s e R e d 1 メタクリレートとしても公知である。

【化 2 6】



10

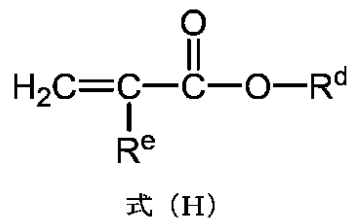
【 0 0 8 8 】

光応答性ポリマーは、コポリマーまたはジポリマーであり得る。本願明細書における「コポリマー」の用語は、2つ以上のモノマーを有するポリマーを意味するのに使用される。一方、「ジポリマー」の用語は、2つのモノマーのみを有するポリマーを意味するのに使用される。式 (G) のモノマーは、コポリマーの約 1 モル % ~ 約 5 0 モル %、例えば、コポリマーの約 5 ~ 約 1 5 モル % であり得る。

【 0 0 8 9 】

より具体的な実施形態では、光応答性ポリマーは、式 (G) のモノマーと共にアクリレートコモノマーを含む。アクリレートモノマーは、式 (H) :

【化 2 7】



20

の化学構造を有する。

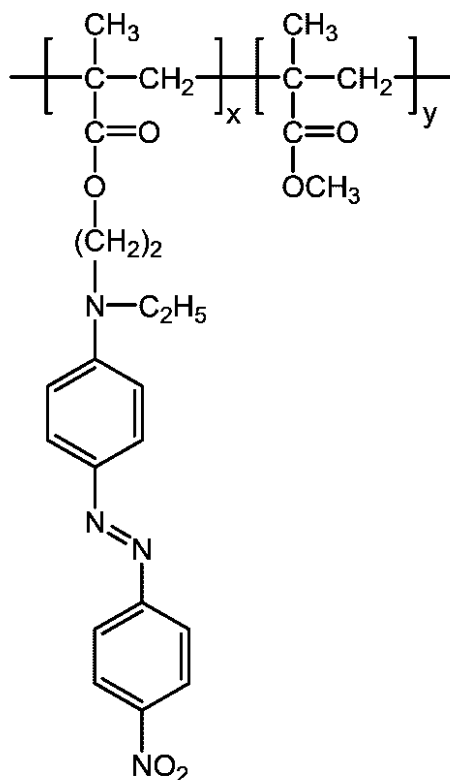
式中、R^d は、アルキルであり、および、R^e は、水素、アルキルまたはハロゲンである。例示のコモノマーとしては、メチルメタクリレートおよびメチルアクリレートがあげられる。

30

【 0 0 9 0 】

1つの例示となる光応答性ポリマーは、以下の式 (a) に説明されるように、D i s p e r s e R e d 1 メタクリレートとメチルメタクリレートのコポリマーである。

【化 2 8】



式 (a)

式中、 x および y は、各モノマーのモル分率であり、それぞれは、0 と 1 との間の値を有する（排他的）。より具体的な実施形態では、 x は、約 0.05 ～ 約 0.15 であり、 y は、約 0.85 ～ 約 0.95 である。 $x : y$ のモル比は、約 1 : 19 ～ 約 3 : 17 であることができ、一部の実施形態では、約 1 : 10 である。

【0091】

光応答性ポリマーは、ポリスチレン標準を使用するゲルろ過クロマトグラフィー（GPC）に基づいて測定される場合、2,000 ～ 約 2,000,000、例えば、約 4,000 ～ 約 1,000,000 の重量平均分子量を有し得る。半導体層における光応答性ポリマーに対する有機半導体化合物の重量比は、約 25 : 75 ～ 約 95 : 5、例えば、約 25 : 75 ～ 約 75 : 25 であり得る。

【0092】

具体的な実施形態では、半導体層は、上記のように、有機半導体化合物および光応答性ポリマーを含む。他の具体的な実施形態では、半導体層は、上記のように、有機半導体ポリマーおよびスピロピランでない光応答性化合物を含む。有機半導体化合物および光応答性化合物の両方が使用される場合、非光応答性ポリマー樹脂が、通常、バインダーとして含まれるが、任意である。例示となる非光応答性ポリマー樹脂としては、アクリレート、例えば、ポリ（メチルメタクリレート）およびポリスチレン等があげられる。

【0093】

具体的な実施形態では、有機半導体の HOMO レベルと光応答性ポリマーの HOMO レベルとの間の差は、0.5 eV より低く、好ましくは、0.3 eV 未満である。同様に、具体的な実施形態では、有機半導体の HOMO レベルと光応答性化合物の HOMO レベルとの間の差は、0.5 eV より低く、好ましくは、0.3 eV 未満である。

【0094】

半導体層は、有機半導体（化合物またはポリマー）、光応答性部分（化合物またはポリマー）ならびに、両方が溶解可能な溶媒を含む半導体溶液から形成され得る。溶液に使用される例示となる溶媒は、塩素化溶媒、例えば、クロロベンゼン、クロロトルエン、ジクロロベンゼン、ジクロロエタン、クロロホルム、トリクロロベンゼン等、アルコールおよ

10

20

30

40

50

びジオール、例えば、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、ヘキサンジオール等、炭化水素または芳香族炭化水素、例えば、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、デカリン、キシレン、エチルベンゼン、テトラヒドロナフタレン、メチルナフタレン、メシチレン、トリメチルベンゼン等、ケトン、例えば、アセトン、メチルエチルケトン等、アセテート、例えば、エチルアセテート、ピリジン、テトラヒドロフラン等を含み得る。

【0095】

有機半導体および光応答性部分（化合物およびポリマー）は、半導体溶液の約0.05～約20重量パーセント、例えば、半導体溶液の約0.1～約10重量パーセント、または、半導体溶液の約1～約5重量パーセントである。光応答性ポリマーの分子量がより高い場合、溶液の粘度がより高くなるであろうことに留意されたい。これは、溶液堆積技術、例えば、インクジェット印刷およびスピンコーティングを使用して、均質な半導体層を形成する場合に役立ち得る。

10

【0096】

半導体層は、当該分野において公知の従来のプロセスを使用して、メモリデバイスに形成され得る。実施形態では、半導体層は、溶液堆積技術を使用して形成される。例示となる溶液堆積技術としては、スピンコーティング、ブレードコーティング、ロッドコーティング、ディップコーティング、スクリーン印刷、インクジェット印刷、スタンピング、ステンシル印刷、スクリーン印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷等があげられる。

【0097】

堆積された後に、半導体溶液は、場合により、（例えば、乾燥またはアニーリングにより）有機半導体の融点より低い高温で熱的に処理される。例えば、熱処理は、200 未満、150 未満または100 未満の温度で行われ得る。

20

【0098】

半導体溶液を使用して形成される半導体層は、深さ約5ナノメートル～約1000ナノメートル、例えば、深さ約20ナノメートル～約100ナノメートルであり得る。特定の構成、例えば、図1および図4に示される構成では、半導体層は、ソース電極およびドレイン電極を完全に覆う。

【0099】

本願明細書に記載の半導体層を使用するメモリデバイスは、図2を参照して下記のように動作し得る。2つの電極（ソースおよびドレイン）は、半導体層に接触しており、これらの2つの電極間の抵抗／電流が読み取られる。抵抗は、UV光による照射により、第1もしくは「元の」状態から、第2もしくは「活性化」状態にスイッチされ得る。元の状態では、抵抗は高く、電流は低い。活性化状態では、抵抗は低く、電流は高い。「高い」および「低い」のこれらの値は、互いに相対的であり、絶対参照に基づいていない。

30

【0100】

電流は、照射に基づいて、実質的に向上するであろう。デバイスは、光源が遮断される時点で、活性化状態のままであろう。活性化状態において、ゲートバイアスは、第1の値を有するであろう。第1の値は、比較的低く、0Vと約-5Vとの間である。大きな電圧、例えば、-20V～-60Vの第2の値の印加に基づいて、電流がさらに増加する中間状態が存在するであろう。ついで、ゲートバイアス電圧が第1の値に戻る場合、バイアスは、元の状態に戻るであろう。ゲートバイアス電圧の第2の値は、ゲートバイアス電圧の第1の値より大きい絶対量を有する。

40

【0101】

理論に拘束される訳ではないが、強力な供与体 - 受容体光応答性部分が、半導体層中に電荷捕捉部位を形成すると考えられる。高いゲートバイアスにおいて、電荷キャリアは、ポリマーのアゾベンゼン／スチルベン部分周囲に捕捉される。照射に基づいて、（より低いエネルギーのtrans状態からより高いエネルギーのcis状態への）異性化および光揮発作用が、放出される電荷キャリアを生じさせ、高い電流をもたらすであろう。

【0102】

メモリデバイスは、種々の条件で動作され得る。例えば、デバイスは、約-5V～約-

50

60Vのソース/ドレイン電圧で動作され得る。ゲートバイアスは、約0V～約-5Vであり得る。

【0103】

メモリデバイスは、薄膜トランジスタに非常に類似し、半導体層に加えて、一般的に、基板、任意のゲート電極、ソース電極、ドレイン電極および誘電層を含む。

【0104】

基板は、制限されず、シリコン、ガラス板、プラスチックのフィルムもしくはシート等の材料から構成され得る。構造的に可撓性のデバイス用に、プラスチック基材、例えば、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミドのシート等が好ましくあり得る。基材の厚みは、約10マイクロメートル～10ミリメートル以上であり得る。例示となる厚みは、特に可撓性のプラスチック基材については、約50～約100マイクロメートルであり、硬直な基板、例えば、ガラスまたはシリコンについては、約0.5～約10ミリメートルである。基板は、不透明でもよいし、または、紫外光が基板を通して通過し得るように透明であり得る。

【0105】

誘電層は、一般的には、無機材料の膜、有機ポリマーの膜または有機-無機複合材の膜であり得る。誘電層として適切な無機材料の例としては、酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸化アルミニウム、チタン酸バリウム、チタン酸バリウムジルコニウム等があげられる。適切な有機ポリマーの例としては、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリ(ビニルフェノール)、ポリイミド、ポリスチレン、ポリメタクリレート、ポリアクリレート、エポキシ樹脂等があげられる。誘電層の厚みは、使用される材料の比誘電率により決まり、例えば、約10ナノメートル～約500ナノメートルであり得る。誘電層は、導電性を有し得る。すなわち、例えば、1cmあたりに約 10^{-12} シーメンス(S/cm)未満であり得る。誘電層は、当該分野において公知の従来のプロセス、例えば、ゲート電極を形成するのに記載されたそれらのプロセスを使用して形成される。

【0106】

誘電層は、表面改質剤により表面改質され得る。半導体層は、この改質された誘電層表面と直接接触され得る。接触は、完全にでもよいし、または、部分的でもよい。この表面改質は、誘電層と半導体層との間に、界面層を形成すると考えられ得る。例示となる表面改質剤としては、有機シラン、例えば、ヘキサメチルジシラザンおよびオクチルトリクロロシランがあげられる。

【0107】

ゲート電極は、電氣的に導電性の材料から構成される。それは、薄い金属膜、導電性ポリマー膜、導電性インクもしくはペーストから製造された導電性膜または基板自体、例えば、重度にドーパされたシリコンであり得る。ゲート電極材料の例としては、制限されず、アルミニウム、金、銀、クロム、インジウムスズ酸化物、導電性ポリマー、例えば、ポリスチレンスルホン酸ドーパポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(PSS-PEOT)ならびに、カーボンブラック/グラファイトから構成される導電性インク/ペーストがあげられる。ゲート電極は、真空蒸発、金属もしくは導電性金属酸化物のスパッタリング、従来のリトグラフィーおよびエッチング、化学蒸着、スピンコーティング、キャストリングもしくは印刷または他の堆積プロセスにより調製され得る。ゲート電極の厚みは、例えば、金属膜について約10～約200ナノメートル、および、導電性ポリマーについて約1～約10マイクロメートルの範囲である。ソース電極およびドレイン電極として使用するのに適した典型的な材料としては、ゲート電極材料のもの、例えば、アルミニウム、金、銀、クロム、亜鉛、インジウム、導電性金属酸化物、例えば、亜鉛-ガリウム酸化物、インジウムスズ酸化物、インジウム-アンチモン酸化物、導電性ポリマーおよび導電性インクがあげられる。ソース電極およびドレイン電極の典型的な厚みは、例えば、約40ナノメートル～約1マイクロメートルであり、例えば、より具体的な厚みは、約100～約400ナノメートルである。

【0108】

ソース電極およびドレイン電極として使用するのに適した典型的な材料としては、ゲート電極材料のもの、例えば、金、銀、ニッケル、アルミニウム、プラチナ、導電性ポリマーおよび導電性インクがあげられる。具体的な実施形態では、電極材料は、低い接触抵抗を提供する。典型的な厚みは、例えば、約40ナノメートル～約1マイクロメートルであり、より具体的な厚みは、約100～約400ナノメートルである。

【0109】

本開示のデバイスは、半導体チャネルを含む。半導体チャネルの幅は、例えば、約5マイクロメートル～約5ミリメートルであり、具体的なチャネルの幅は、約100マイクロメートル～約1ミリメートルであり得る。半導体チャネルの長さは、例えば、約1マイクロメートル～約1ミリメートルであり、より具体的なチャネルの長さは、約5マイクロメートル～約100マイクロメートルであり得る。

10

メモリデバイスの種々の構成要素は、任意の順序で基板上に堆積され得る。ただし、一般的には、ゲート電極および半導体層は両方とも、ゲート誘電層と接触しているべきである。さらに、ソース電極およびドレイン電極は両方とも、半導体層と接触しているべきである。「任意の順序で」の表現は、連続的で同時の形成を含む。例えば、ソース電極およびドレイン電極は、同時にまたは連続的に形成され得る。基材「上(on)」または「上(upon)」の用語は、その表面上にある層および構成要素用の底面または支持体である場合に、基材に関する種々の層および構成要素を意味する。言い換えれば、構成要素は全て、基板上にあるが、それらは、基板に全てが直接接触している訳ではない。例えば、誘電層および半導体層の両方が、基板上にあるが、一方の層は、他方の層より基板により近い。得られたTFETは、良好な可動性および良好な電流on/off比を有する。

20

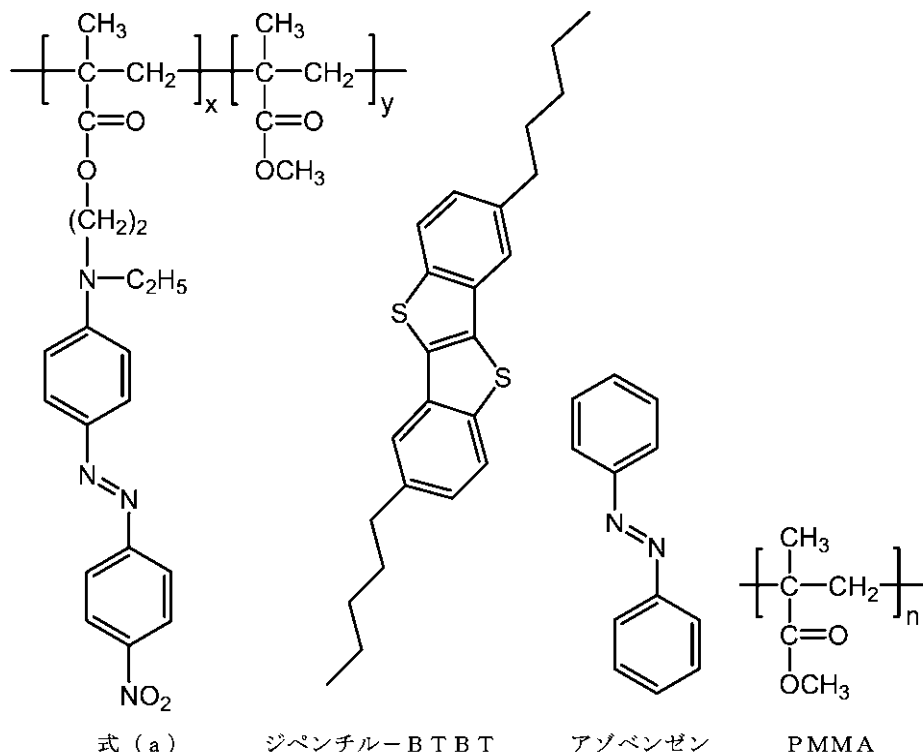
【実施例】

【0110】

実施例では、種々の材料を研究した。それらは、以下に説明されるように、式(a)のコポリマー、3,8-ジペンチル-BTBT、アゾベンゼンおよびポリ(メチルメタクリレート)(PMMA)を含む。上記コポリマーにおいて、上記アゾベンゼンの繰り返し単位は、上記コポリマーの約10モル%であった(すなわち、 $x \sim 0.10$)。コントロールとして、アゾベンゼン化合物およびPMMAを使用した。

【化29】

30



40

50

【 0 1 1 1 】

実施例 1

メモリデバイスを、有機薄膜トランジスタに類似する方法で製造した。200 nm 酸化ケイ素層を有する N - ドープされたシリコンを、基板として使用した。酸化ケイ素層の表面を、自己組織化単層を生じる HMDS で改質した。クロロベンゼン溶媒における、1.0 重量% ジペンチル - BTBT および、1.0 重量% (a) のポリマーを含む、半導体組成物を調製した。半導体組成物を、改質された HMDS 層の表面上に、3000 rpm でスピコートし、厚さ約 50 ナノメートル (nm) の半導体層を形成した。基板 / 半導体層を、70 °C の真空オーブンにおいて、30 分間乾燥させた。金のソースおよびドレイン電極を、シャドウマスクを通して、半導体層上に蒸着した。デバイスは、90 マイクロメートルのチャネル長 (ソース / ドレイン電極間の間隔) を有し、1 ミリメートル (mm) のチャネル幅 (電極の長さ) を有した。

10

【 0 1 1 2 】

デバイスを、-60 V のドレイン電圧を印加し、+20 V ~ -60 V のゲート電圧をスweepすることにより、標準的なトランジスタモードで動作させた。図 5 を参照して、デバイスを、約 -50 V のゲート電圧でターンオンした。約 -40 V ~ 0 V の低いゲート電圧では、電流は、非常に低かった。半導体層を UV 光により照射することに基づき、電流が、特に低いゲートバイアスにおいて劇的に増加した。したがって、デバイスは、(矢印で示した) 低いゲートバイアスまたはゲートバイアス無しにおいて、「書き込む」ための UV 光による照射により、および、双安定状態を「消去する」ための大きなゲートバイアスを印加することにより、「on」と「off」との状態の間をスイッチ可能であろう。

20

【 0 1 1 3 】

図 6 は、メモリモードにおいて動作するデバイスを示す。ゲートバイアス無しおよび -20 V の読み取り電圧において、デバイスは、初めは、off 状態であり、 10^{-11} A 未満の非常に低い電流を有した (ゼロ秒付近の時間)。おおよそ 25 秒における UV 光による照射に基づき、デバイスがターンオンされ、電流が、 $> 10^{-5}$ の on / off 比で、 10^{-6} A に劇的に増加した。UV 光を、約 40 秒で遮断した。電流は、高いままであった ($\sim 10^{-6}$ A)。電流の低い減衰が観察された。おおよそ 50 秒における -60 V の大きなゲートバイアスを印加することに基づき、電流がさらに増加した中間状態が観察された。このプロセスは、UV 照射効果を消去した。ゲートバイアスを、約 70 秒において 0 に戻した時点で、デバイスは、その元の低い電流状態に戻った。これを繰り返し、グラフは、非常に再現可能な on / off 挙動を示す。全ての測定を、大気条件で行ったことに留意されたい。デバイスは、数千回のサイクルについての書き込みおよび消去に基づいて、数週間安定であった。

30

【 0 1 1 4 】

-40 V の大きなゲートバイアスおよび -2 V の低いゲートバイアスを使用した場合、ならびに、-20 V の大きなゲートバイアスおよび -5 V の低いゲートバイアスを使用した場合、同じ挙動が生じた (示さず)。

【 0 1 1 5 】

コントロール実験を、結果が光起電力効果 (すなわち、光に対する暴露に基づいて生成された電流) のみによるのかどうかを決定するのに行った。ジペンチル - BTBT を、P MMA ポリマーと、1 : 1 の重量比で混合した。デバイスを、UV 照射の有り無しにおいて、I - V 曲線を測定することにより試験した。図 7 は、その結果を示す。UV 光による照射により、ターンオン電圧におけるわずかなシフトが生じ、低いゲート電圧において、電流がわずかに増加したが、曲線は、光応答性ポリマーを使用する系とは劇的に異なっていた。図 5 と図 7 とを比較する。これにより、メモリ効果が単に光起電力効果によらないことが示された。

40

【 0 1 1 6 】

次に、アゾベンゼン化合物を、(実施例 1 におけるポリマーと比較して同じ量のアゾベ

50

ンゼンを取得するために、) PMMA およびジベンチル - BTBT と、45 : 5 : 50 の PMMA : アゾベンゼン : BTBT の重量比で混合し、試験した。結果を、図 8 に示す。UV 光による照射に基づいて、ターンオン電圧は、正の状態の方向に(すなわち、右側に)シフトし、電流は、低いゲートバイアスにおいて増加した。しかしながら、シフトの大きさおよび電流増加は、光応答性ポリマーを使用する系より、非常に小さかった。図 5 と図 8 とを比較する。これにより、光応答性材料が必要であり、光応答性材料の設計が on / off 比に影響を及ぼすことが示された。アゾベンゼン部分を含むポリマーを使用することは、ただ化合物としてアゾベンゼンを使用することより効果的であった。

【0117】

最後のコントロール実験は、式(a)のポリマーを、ジベンチル - BTBT を使用せずに、PMMA と 1 : 1 の重量比で使用することとした。その結果を、図 9 に示す。UV 照射に応じた電流変調は存在しなかった。これにより、有機半導体化合物が、メモリ効果を得るのに必要とされることが示された。

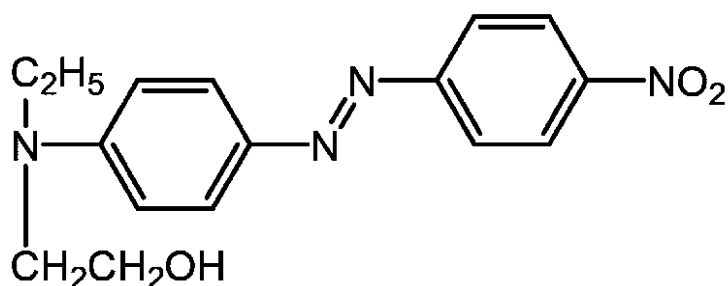
【0118】

実施例 1 のメモリデバイスを、種々の条件、例えば、約 - 5 ~ 約 - 60 V のソース/ドレイン電圧および約 0 ~ 約 - 5 V のゲートバイアスにおいて動作させた。この点について、ソース/ドレイン電圧を、ソース電極とドレイン電極との間で測定し、ゲートバイアス電圧を、ソース電極とゲート電極との間で測定する。これらの条件の種々の組み合わせについての I - V 曲線を、図 10 - 18 に示す。全ての場合において、高い電流 on / off 比および非常に再現可能な on / off 挙動が達成されることができ、非常に堅牢な動作条件を示した。

【0119】

図 8 に示した結果に基づいて、さらなる試験を、Disperse Red 1、PMMA およびジベンチル BTBT の、5 : 45 : 50 の重量比での組み合わせにより行った。Disperse Red 1 は、以下に説明される。

【化 30】



Disperse Red 1

【0120】

デバイスを、- 60 V のドレイン電圧を印加すること、および、+ 20 V ~ - 60 V のゲート電圧をスweepすることにより、UV on および UV off よって動作させた。その結果は、図 19 に示され、図 5 に示したそれらに匹敵する。したがって、デバイスは、(矢印で示した)低いゲートバイアスまたはゲートバイアス無しにおいて、「書き込む」ための UV 光による照射により、および、双安定状態を「消去する」ための大きなゲートバイアスを印加することにより、「on」と「off」との状態の間をスイッチ可能であろう。

【0121】

ついで、デバイスを、- 60 V のソース/ドレイン電圧および - 5 V のゲートバイアスにより動作させた。I - V 曲線は、図 20 に示され、高い on / off 電流比および再現性の両方を示す。

【0122】

図 21 は、図 5 に対応する性能を有する、50 : 50 の重量比における、ジベンチル -

B T B Tおよび式 (a) のポリマーを含む半導体層についての電流対時間のグラフである。図 2 2 は、Disperse Red 1、PMMAおよびジペンチル - B T B Tを、5 : 4 5 : 5 0 の重量比で含む半導体層についての電流対時間のグラフである。両方のデバイスを、- 6 0 V のソース/ドレイン電圧および - 5 V のゲートバイアスで動作させた。

【 0 1 2 3 】

図 2 1 は、半導体化合物および光応答性ポリマーの系が、3 0 分を超える長い期間にわたる電流の遅い減衰を有する、長い保存期間を有する。この長い保存は、メモリ用途に望ましい。一方、半導体化合物および光応答性化合物を含む系は、図 2 2 におけるその元の状態への速やかな電流減衰により見られるように、非常に短い保存期間を示した。この系は、D R A M 型の用途に使用され得る。または、この系は、メモリデバイスよりむしろ、光学センサデバイスとして使用され得る。

【 0 1 2 4 】

上記開示および他の特徴および機能の改変またはその代替手段が、多くの他の種々のシステムまたは用途に組み合わせられ得ることを理解されたい。それらにおける種々の現在の思いがけないまたは予測しない代替手段、修飾、改変または改善は、その後に当業者によりなされ、下記の特許請求の範囲に包含されることも意図される。

10

【 図 1 】

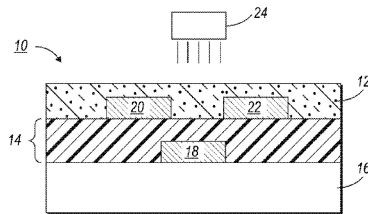


図 1

【 図 3 】

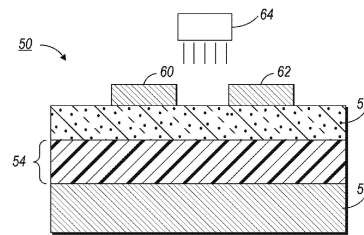


図 3

【 図 2 】

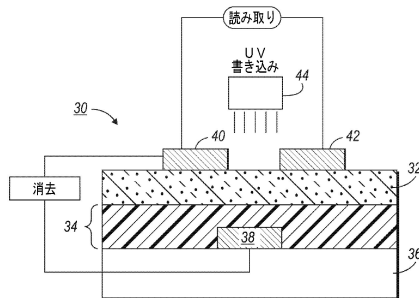


図 2

【 図 4 】

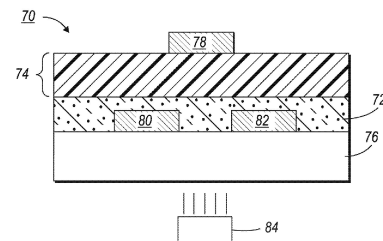


図 4

【図5】

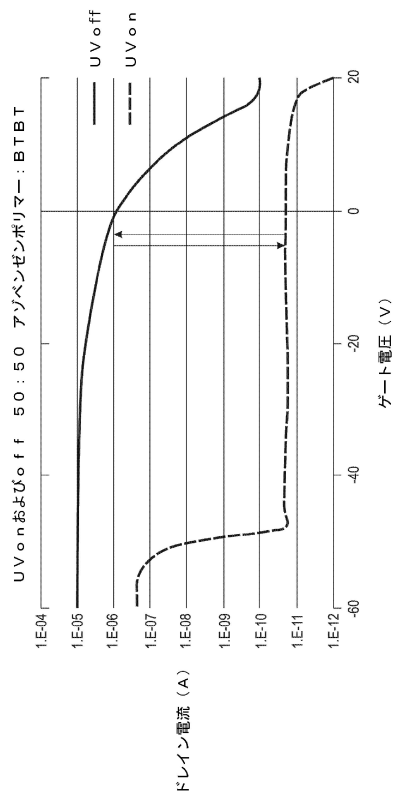


図5

【図6】

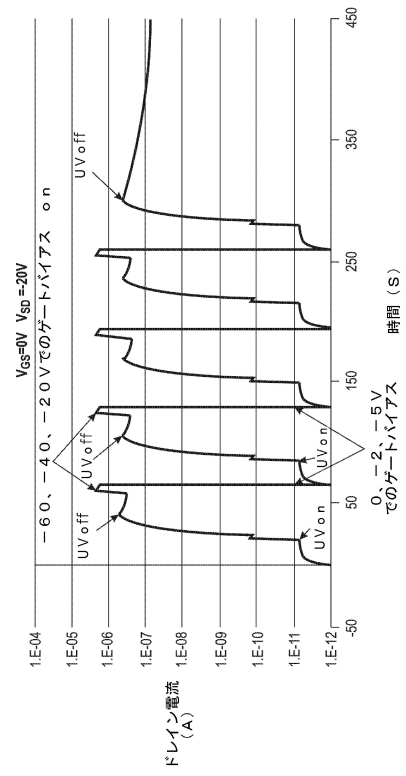


図6

【図7】

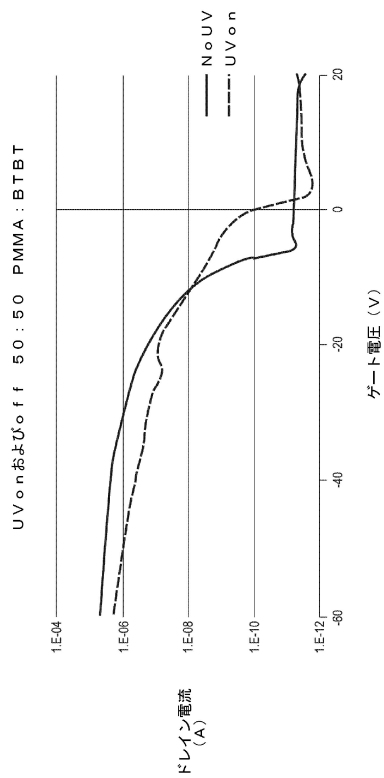


図7

【図8】

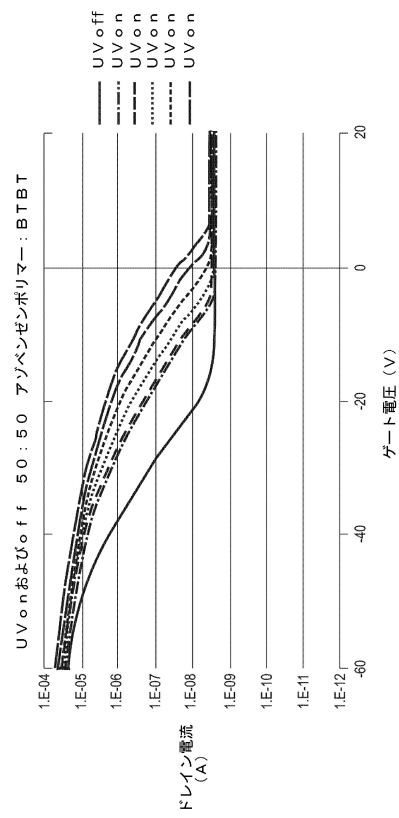


図8

【図 9】

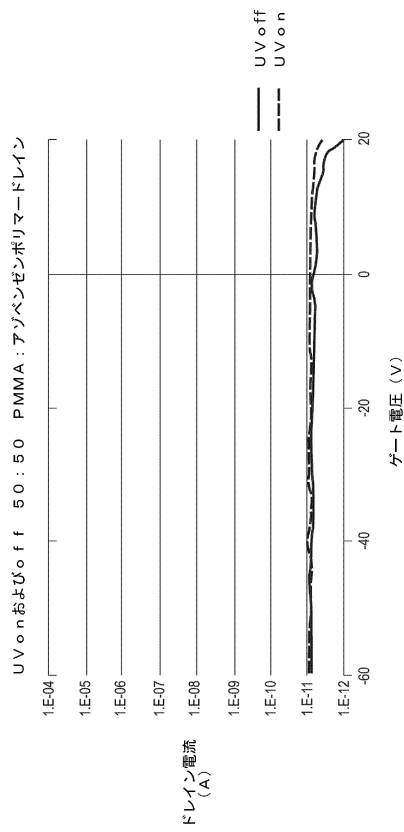


図 9

【図 10】

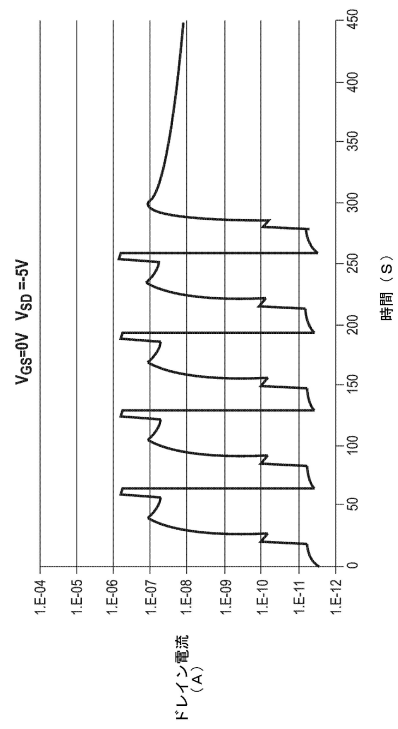


図 10

【図 11】

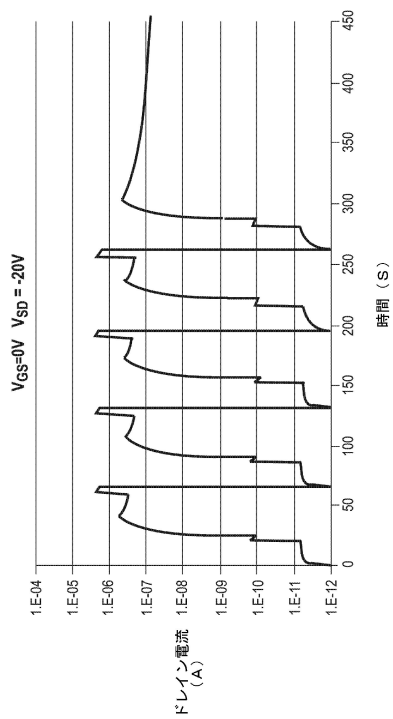


図 11

【図 12】

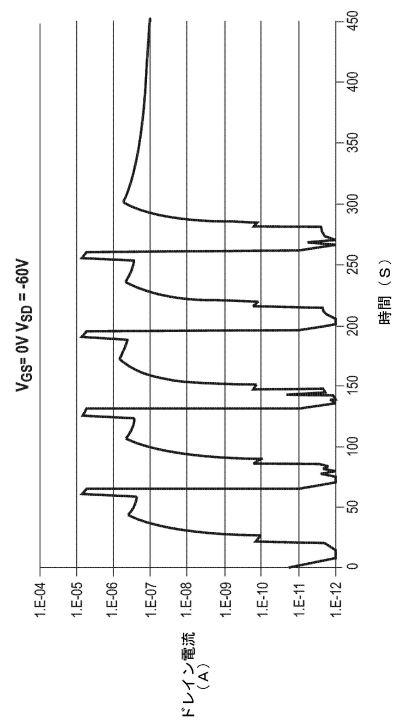


図 12

【図 13】

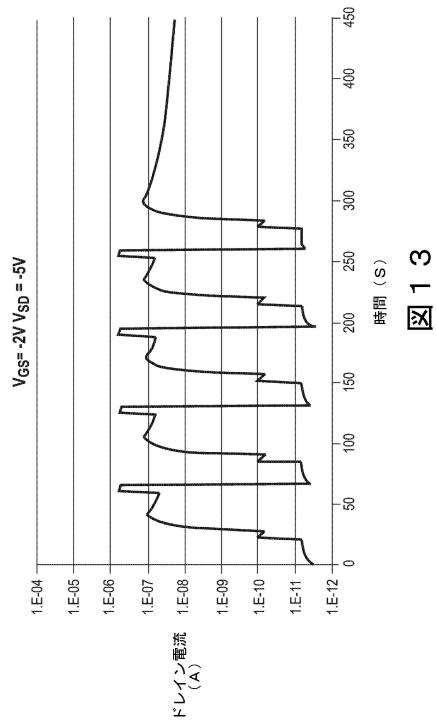


図 13

【図 14】

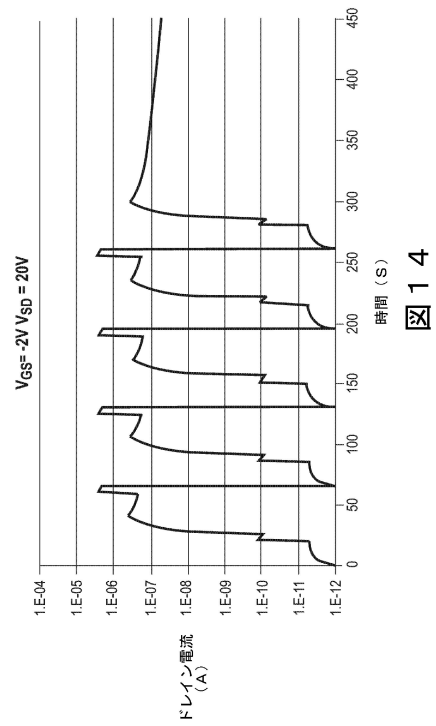


図 14

【図 15】

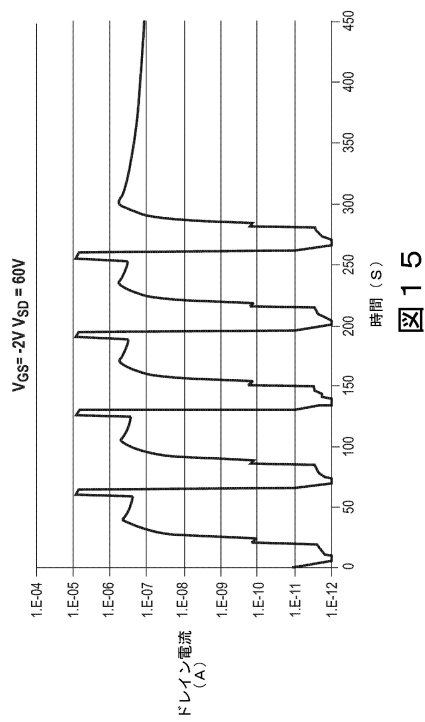


図 15

【図 16】

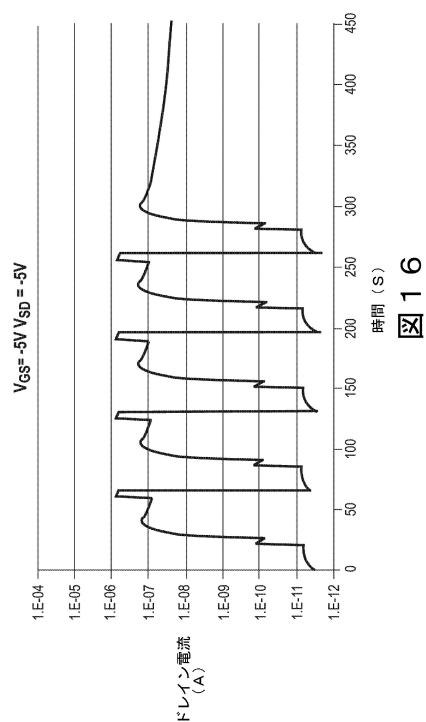
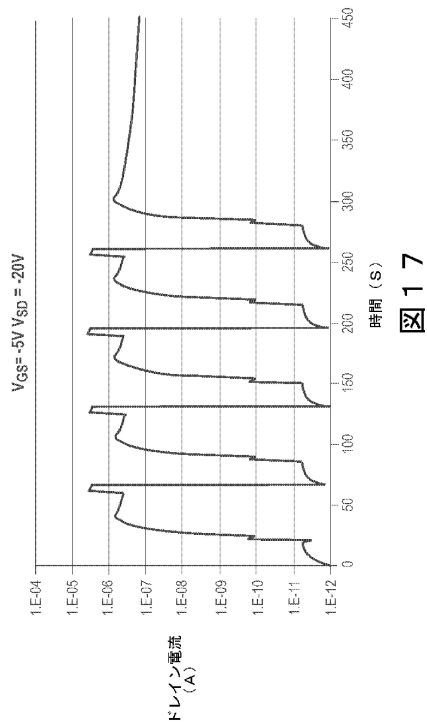
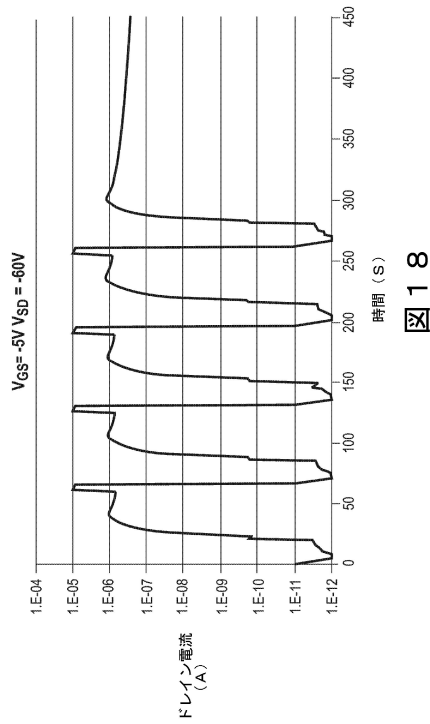


図 16

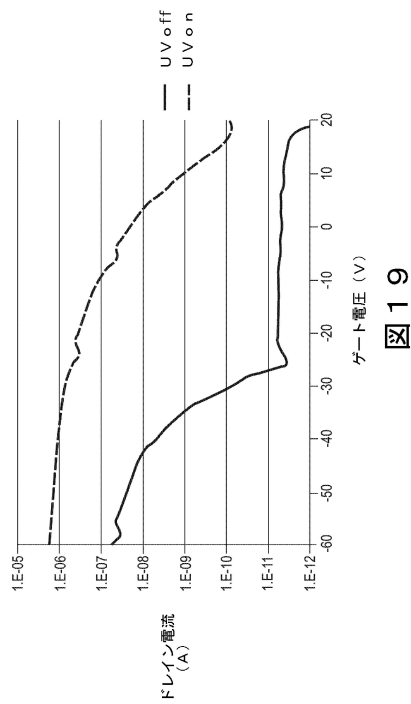
【図 17】



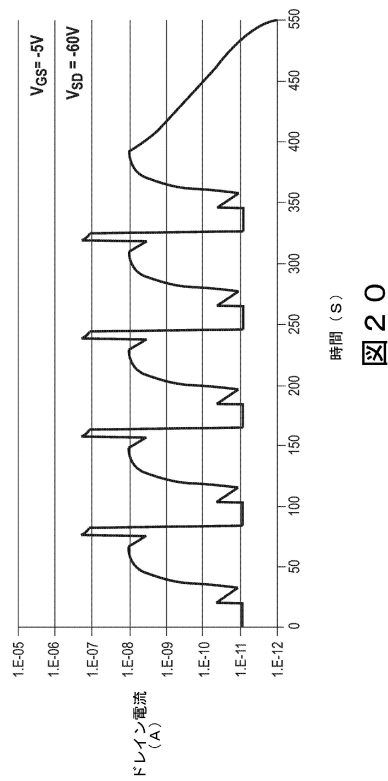
【図 18】



【図 19】



【図 20】



【図 2 1】

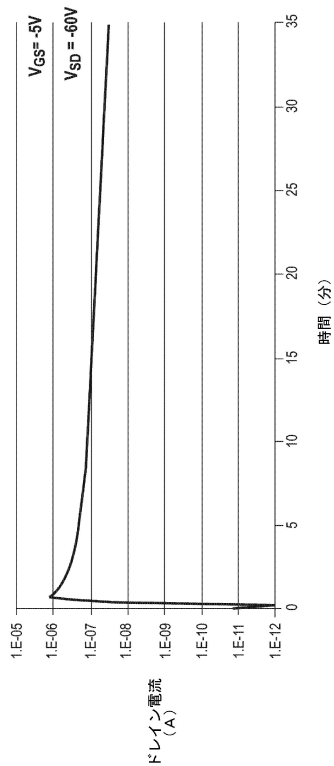


図 2 1

【図 2 2】

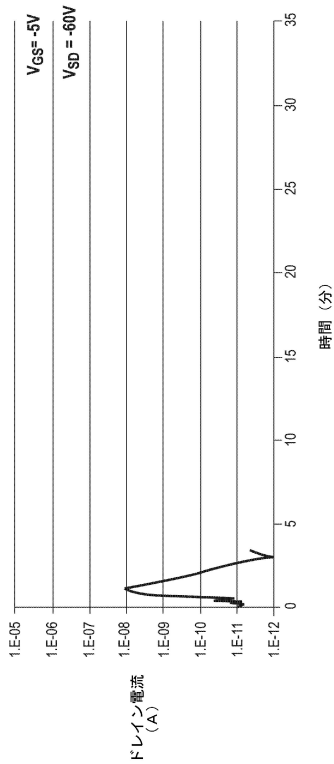


図 2 2

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 L 29/78 6 1 3 B

(72)発明者 チャド・スミスソン
カナダ国 オンタリオ州 エム6エイチ 3ダブリュ3 トロント セント・クラレンス・アベ
ニュー 3 3 4

(72)発明者 シピン・チュ
カナダ国 オンタリオ州 エル9エイチ 4エル9 ダンダス グラント・ブールバード 1 1 1

審査官 岩本 勉

(56)参考文献 特開2014-236138(JP,A)
特開2007-27366(JP,A)
特開2005-93921(JP,A)
Ishiguro, Yasushi, et.al, Optical switching of carrier transport in polymeric transistors with photochromic spiropyran molecule, Journal of Materials Chemistry C, 英国, Royal Society of Chemistry, 2013年 3月 8日, vol.1, pp. 3012-3016, DOI:10.1039/c3tc30130c
Hayakawa, Ryoma, et.al, Optically and Electrically Driven Organic Thin Film Transistors with Diarylethene Photochromic Channel Layers, ACS Applied Materials & Interfaces, 米国, American Chemical Society, 2013年 4月 2日, vol.5, pp.3625-3630, DOI:10.1021/am400030z

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 L 5 1 / 0 0
H 0 1 L 2 7 / 1 0
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)