

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2015年2月5日(05.02.2015)



(10) 国際公開番号  
WO 2015/016003 A1

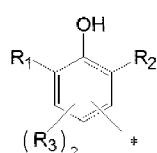
- (51) 国際特許分類:  
H01L 51/30 (2006.01) H01L 51/05 (2006.01)  
H01L 29/786 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/067906
- (22) 国際出願日: 2014年7月4日(04.07.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2013-158767 2013年7月31日(31.07.2013) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 松下 泰明(MATSUSHITA Yasuaki); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 松村 季彦(MATSUMURA Tokihiko); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 望稔, 外(WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 友泉岩本町ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

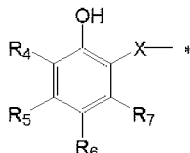
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ORGANIC SEMICONDUCTOR COMPOSITION, ORGANIC THIN FILM TRANSISTOR, ELECTRONIC PAPER AND DISPLAY DEVICE

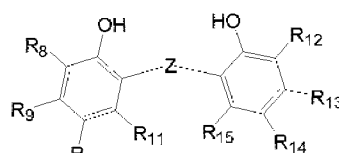
(54) 発明の名称: 有機半導体組成物、有機薄膜トランジスタ、電子ペーパー、ディスプレイデバイス



(A)



(B)



(C)

(57) Abstract: The present invention provides: an organic semiconductor composition which improves the insulation reliability of an organic thin film transistor without greatly decreasing the mobility of the organic thin film transistor; an organic thin film transistor or which is produced using this organic semiconductor composition; an electronic paper; and a display device. An organic semiconductor composition according to the present invention contains: an organic semiconductor material; and a migration inhibitor that contains a compound (X), which contains at least two groups that are selected from the group consisting of groups represented by general formula (A) and groups represented by general formula (B), and/or a compound (Y) which is represented by general formula (C).

(57) 要約: 本発明は、有機薄膜トランジスタの移動度を大きく低下させることなく、有機薄膜トランジスタの絶縁信頼性を向上させる有機半導体組成物、および、そのような有機半導体組成物を使用して作製された有機薄膜トランジスタ、電子ペーパー、および、ディスプレイデバイスを提供する。本発明の有機半導体組成物は、有機半導体材料と、一般式 (A) で表される基および一般式 (B) で表される基からなる群から選択される基を少なくとも2つ以上を含む化合物 X、並びに、一般式 (C) で表される化合物 Y のうち少なくともいずれか一方を含むマイグレーション防止剤と、を含む。



WO 2015/016003 A1

## 明 細 書

発明の名称：

有機半導体組成物、有機薄膜トランジスタ、電子ペーパー、ディスプレイデバイス

### 技術分野

[0001] 本発明は、有機半導体組成物、有機薄膜トランジスタ、電子ペーパー、および、ディスプレイデバイスに関する。

### 背景技術

[0002] 軽量化、低コスト化、柔軟化が可能であることから、液晶ディスプレイや有機ELディスプレイに用いられるTFT（薄膜トランジスタ）、RFID（RFタグ）やメモリなどの論理回路を用いる装置等に、有機半導体材料からなる有機半導体膜（有機半導体層）を有する有機半導体デバイスが利用されている。

昨今、有機薄膜トランジスタへの期待が高まるなか、有機薄膜トランジスタには、移動度（特に電界効果移動度）の向上や安定性などが求められている。

このようななか、特許文献1には、有機半導体層の酸化劣化を低減するために、酸化防止剤を含有する組成物で有機半導体層を形成した有機薄膜トランジスタが開示されている。より具体的には、特許文献1の実施例欄においては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤（長瀬産業社製：イルガノックス1076）や、2, 2'-メチレンビス（6-tert-ブチル-p-クレゾール（住友化学社製：スミライザーMDP-S））などが使用されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：特開2005-5582号公報

### 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0004] 一方、近年、有機薄膜トランジスタの性能のより一層の向上が求められており、特に、移動度を低下させることなく、ソース電極／ドレイン電極間の絶縁信頼性をより一層向上させることが求められている。

本発明者らが特許文献1で具体的に開示される上述した酸化防止剤を含む組成物を用いて有機薄膜トランジスタを作製したところ、有機薄膜トランジスタの移動度、および／または、ソース電極／ドレイン電極間の絶縁信頼性は昨今求められるレベルを満たすものではないことが明らかとなった。

[0005] そこで、本発明は、上記実情を鑑みて、有機薄膜トランジスタの移動度を大きく低下させることなく、有機薄膜トランジスタの絶縁信頼性を向上させる有機半導体組成物、および、そのような有機半導体組成物を使用して作製された有機薄膜トランジスタを提供することを目的とする。

## 課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、所定の構造式で表されるマイグレーション防止剤を有機半導体組成物に配合することで、所定の効果が得られることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明者らは、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

[0007] (1) 有機半導体材料と、

後述する一般式(A)で表される基および後述する一般式(B)で表される基からなる群から選択される基を少なくとも2つ以上を含む化合物X、並びに、後述する一般式(C)で表される化合物Yのうち少なくともいずれか一方を含むマイグレーション防止剤と、を含む有機半導体組成物。

(2) 化合物Xおよび化合物Yの分子量が3000以下である、(1)に記載の有機半導体組成物。

(3) マイグレーション防止剤が、後述する一般式(D)で表される化合物である、(1)または(2)に記載の有機半導体組成物。

(4) 一般式(D)中のLが、後述する一般式(1)～一般式(10)で

表される基からなる群から選択されるいずれか一つである、(3)に記載の有機半導体組成物。

(5) マイグレーション防止剤が化合物Xであり、

化合物X中に含まれる一般式(A)で表される基および一般式(B)で表される基の合計数が3以上である、(1)または(2)に記載の有機半導体組成物。

(6) (1)～(5)のいずれかに記載の有機半導体組成物を使用して作製される有機半導体層。

(7) (1)～(5)のいずれかに記載の有機半導体組成物を使用して作製される有機半導体層と、ソース電極と、ドレイン電極と、ゲート電極とを含む有機薄膜トランジスタ。

(8) ソース電極、ドレイン電極、および、ゲート電極からなる群から選択される少なくとも1つが銀を含む、(7)に記載の有機薄膜トランジスタ。

(9) (7)または(8)に記載の有機薄膜トランジスタを含む電子ペーパー。

(10) (7)または(8)に記載の有機薄膜トランジスタを含むディスプレイデバイス。

## 発明の効果

[0008] 本発明によれば、有機薄膜トランジスタの移動度を大きく低下させることなく、有機薄膜トランジスタの絶縁信頼性を向上させる有機半導体組成物、および、そのような有機半導体組成物を使用して作製された有機薄膜トランジスタを提供することができる。

## 図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の有機薄膜トランジスタの一態様の断面模式図である。

[図2]本発明の有機薄膜トランジスタの他の態様の断面模式図である。

## 発明を実施するための形態

[0010] 以下に、本発明の有機半導体組成物（有機半導体用組成物。有機半導体層

形成用組成物)および有機薄膜トランジスタ(有機半導体トランジスタ)の好適態様について説明する。

本発明の有機半導体組成物(以下、単に「組成物」とも称する。)は、有機半導体材料と、所定の化合物より選択されるマイグレーション防止剤(マイグレーション抑制剤)とを含有する。

本発明の従来技術と比較した特徴点は、所定の化合物より選択されるマイグレーション防止剤を使用している点が挙げられる。このマイグレーション防止剤を使用することにより、有機半導体層中におけるマイグレーション防止剤の分散性が向上するとともに、有機半導体の結晶化の阻害がより抑制され、結果として移動度と絶縁信頼性とが優れる有機薄膜トランジスタが得られる。

以下、組成物中に含まれる各成分について詳述する。まず、有機半導体材料について詳述し、その後マイグレーション防止剤について詳述する。

#### [0011] <有機半導体材料>

本発明の組成物に含有される有機半導体材料としては、有機薄膜トランジスタの有機半導体層として利用される、公知の材料が利用可能である。具体的には、6, 13-ビス(トリイソプロピルシリルエチニル)ペンタセン(TIPSペンタセン)、テトラメチルペンタセン、パーフルオロペンタセン等のペンタセン類、TES-ADT、diF-TES-ADT等のアントラジチオフェン類、DPh-BTBT、Cn-BTBT等のベンゾチエノベンゾチオフェン類、Cn-DNTT等のジナフトチエノチオフェン類、ペリキサンテノキサントレン等のジオキサアントレン類、ルブレン類、C60、PCBM等のフラーレン類、銅フタロシアニン、フッ素化銅フタロシアニン等のフタロシアニン類、P3RT、PQT、P3HT、PQT等のポリチオフェン類、ポリ[2, 5-ビス(3-ドデシルチオフェン-2-イル)チエノ[3, 2-b]チオフェン](PBTTT)等のポリチエノチオフェン類等が例示される。

#### [0012] <マイグレーション防止剤>

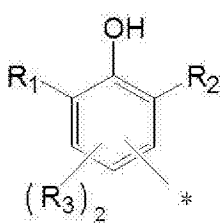
本発明の組成物に含有されるマイグレーション防止剤としては、以下の化合物Xおよび化合物Yから選択される化合物が挙げられる。

化合物X：一般式（A）で表される基および一般式（B）で表される基からなる群から選択される基を少なくとも2つ以上を含む化合物

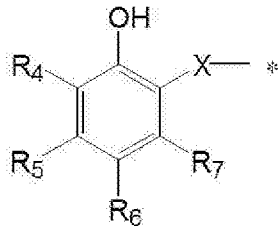
化合物Y：一般式（C）で表される化合物

以下、式中の各基について説明する。

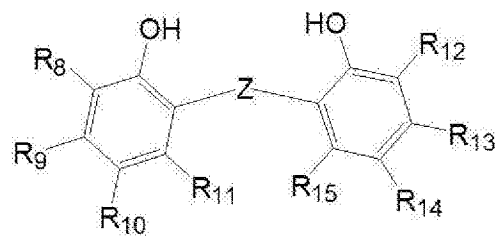
[0013] [化1]



一般式（A）



一般式（B）



一般式（C）

[0014] 一般式（A）中、 $R_1 \sim R_3$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。

置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基（シクロアルキル基を含む）、アルケニル基（シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基を含む）、アルキニル基、アリール基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、複素環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルおよびアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキルおよびアリールスルフィニル基、アルキルおよびアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリールおよび複素環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基、

またはこれらの組み合わせが挙げられる。

[0015] さらに詳しくは、置換基としては、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アルキル基〔直鎖、分岐、環状の置換または無置換のアルキル基を表す。それらは、アルキル基（好ましくは炭素数1から30のアルキル基、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*t*-ブチル、*n*-オクチル、エイコシル、2-クロロエチル、2-シアノエチル、2-エチルヘキシル）、シクロアルキル基（好ましくは、炭素数3から30の置換または無置換のシクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル、シクロペンチル、4-*n*-ドデシルシクロヘキシル）、ビスシクロアルキル基（好ましくは、炭素数5から30の置換または無置換のビスシクロアルキル基、つまり、炭素数5から30のビスシクロアルカンから水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビスシクロ〔1, 2, 2〕ヘプタン-2-イル、ビスシクロ〔2, 2, 2〕オクタン-3-イル）、さらに環構造が多いトリシクロ構造なども包含するものである。以下に説明する置換基の中のアルキル基（例えばアルキルチオ基のアルキル基）もこのような概念のアルキル基を表す。〕、

[0016] アルケニル基〔直鎖、分岐、環状の置換または無置換のアルケニル基を表す。それらは、アルケニル基（好ましくは炭素数2から30の置換または無置換のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、プレニル、ゲラニル、オレイル）、シクロアルケニル基（好ましくは、炭素数3から30の置換または無置換のシクロアルケニル基、つまり、炭素数3から30のシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、2-シクロペンテン-1-イル、2-シクロヘキセン-1-イル）、ビスシクロアルケニル基（置換または無置換のビスシクロアルケニル基、好ましくは、炭素数5から30の置換または無置換のビスシクロアルケニル基、つまり二重結合を一個持つビスシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビスシクロ〔2, 2, 1〕ヘプト-2-エン-1-イル、ビスシクロ〔2, 2, 2〕オクト-2-エン-4-イル）を包含するものである。〕、アルキニル基（好ま

しくは、炭素数2から30の置換または無置換のアルキニル基、例えば、エチニル、プロパルギル、トリメチルシリルエチニル基)、

[0017] アリール基 (好ましくは炭素数6から30の置換または無置換のアリール基、例えばフェニル、p-トリル、ナフチル、m-クロロフェニル、o-ヘキサデカノイルアミノフェニル)、複素環基 (好ましくは5または6員の置換または無置換の、芳香族または非芳香族の複素環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基であり、さらに好ましくは、炭素数3から30の5員または6員の芳香族の複素環基である。例えば、2-フラニル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリニル)、

[0018] シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基 (好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、t-ブトキシ、n-オクチルオキシ、2-メトキシエトキシ)、アリールオキシ基 (好ましくは、炭素数6から30の置換または無置換のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-t-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、2-テトラデカノイルアミノフェノキシ)、シリルオキシ基 (好ましくは、炭素数3から20のシリルオキシ基、例えば、トリメチルシリルオキシ、t-ブチルジメチルシリルオキシ)、複素環オキシ基 (好ましくは、炭素数2から30の置換または無置換の複素環オキシ基、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、アシルオキシ基 (好ましくはホルミルオキシ基、炭素数2から30の置換または無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6から30の置換または無置換のアリールカルボニルオキシ基、例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、ピバロイルオキシ、ステアロイルオキシ、ベンゾイルオキシ、p-メトキシフェニルカルボニルオキシ)、カルバモイルオキシ基 (好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のカルバモイルオキシ基、例えば、N,N-ジメチルカルバモイルオキシ、N,N-ジエチルカルバモイルオキシ、モルホリノカルボニルオキシ、N,N-ジ-n-オクチルアミノカルボニルオキシ、N-n-オク

チルカルバモイルオキシ)、アルコキシカルボニルオキシ基(好ましくは、炭素数2から30の置換または無置換アルコキシカルボニルオキシ基、例えばメトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ、*t*-ブトキシカルボニルオキシ、*n*-オクチルカルボニルオキシ)、アリーロキシカルボニルオキシ基(好ましくは、炭素数7から30の置換または無置換のアリーロキシカルボニルオキシ基、例えば、フェノキシカルボニルオキシ、*p*-メトキシフェノキシカルボニルオキシ、*p*-*n*-ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ)、

[0019] アミノ基(好ましくは、アミノ基、炭素数1から30の置換または無置換のアルキルアミノ基、炭素数6から30の置換または無置換のアニリノ基、例えば、アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、アニリノ、*N*-メチルアミノ、ジフェニルアミノ)、アシルアミノ基(好ましくは、ホルミルアミノ基、炭素数1から30の置換または無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数6から30の置換または無置換のアリールカルボニルアミノ基、例えば、ホルミルアミノ、アセチルアミノ、ピバロイルアミノ、ラウロイルアミノ、ベンゾイルアミノ、3, 4, 5-トリ-*n*-オクチルオキシフェニルカルボニルアミノ)、アミノカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のアミノカルボニルアミノ、例えば、カルバモイルアミノ、*N*, *N*-ジメチルアミノカルボニルアミノ、*N*, *N*-ジエチルアミノカルボニルアミノ、モルホリノカルボニルアミノ)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2から30の置換または無置換アルコキシカルボニルアミノ基、例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、*t*-ブトキシカルボニルアミノ、*n*-オクタデシルオキシカルボニルアミノ、*N*-メチルメトキシカルボニルアミノ)、アリーロキシカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素数7から30の置換または無置換のアリーロキシカルボニルアミノ基、例えば、フェノキシカルボニルアミノ、*p*-クロロフェノキシカルボニルアミノ、*m*-*n*-オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ)、スルファモイルアミノ基(好ましくは、炭素数0

から30の置換または無置換のスルファモイルアミノ基、例えば、スルファモイルアミノ、N、N-ジメチルアミノスルホニルアミノ、N-n-オクチルアミノスルホニルアミノ)、アルキルおよびアリールスルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1から30の置換または無置換のアルキルスルホニルアミノ、炭素数6から30の置換または無置換のアリールスルホニルアミノ、例えば、メチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ、2,3,5-トリクロロフェニルスルホニルアミノ、p-メチルフェニルスルホニルアミノ)、

[0020]メルカプト基、アルキルチオ基(好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のアルキルチオ基、例えば、メチルチオ、エチルチオ、n-ヘキサデシルチオ)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6から30の置換または無置換のアリールチオ、例えば、フェニルチオ、p-クロロフェニルチオ、m-メトキシフェニルチオ)、複素環チオ基(好ましくは炭素数2から30の置換または無置換の複素環チオ基、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、1-フェニルテトラゾール-5-イルチオ)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0から30の置換または無置換のスルファモイル基、例えば、N-エチルスルファモイル、N-(3-ドデシルオキシプロピル)スルファモイル、N、N-ジメチルスルファモイル、N-アセチルスルファモイル、N-ベンゾイルスルファモイル、N-(N'-フェニルカルバモイル)スルファモイル)、スルホ基、アルキルおよびアリールスルフィニル基(好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のアルキルスルフィニル基、6から30の置換または無置換のアリールスルフィニル基、例えば、メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、フェニルスルフィニル、p-メチルフェニルスルフィニル)、

[0021]アルキルおよびアリールスルホニル基(好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のアルキルスルホニル基、炭素数6から30の置換または無置換のアリールスルホニル基、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、フェニルスルホニル、p-メチルフェニルスルホニル)、アシル基(好

ましくはホルミル基、炭素数2から30の置換または無置換のアルキルカルボニル基、炭素数7から30の置換または無置換のアリールカルボニル基、炭素数4から30の置換または無置換の炭素原子でカルボニル基と結合している複素環カルボニル基、例えば、アセチル、ピバロイル、2-クロロアセチル、ステアロイル、ベンゾイル、p-n-オクチルオキシフェニルカルボニル、2-ピリジルカルボニル、2-フリルカルボニル)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは、炭素数7から30の置換または無置換のアリールオキシカルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル、o-クロロフェノキシカルボニル、m-ニトロフェノキシカルボニル、p-t-ブチルフェノキシカルボニル)、アルコキシカルボニル基(好ましくは、炭素数2から30の置換または無置換のアルコキシカルボニル基、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、t-ブトキシカルボニル、n-オクタデシルオキシカルボニル)、

[0022] カルバモイル基(好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のカルバモイル、例えば、カルバモイル、N-メチルカルバモイル、N,N-ジメチルカルバモイル、N,N-ジ-n-オクチルカルバモイル、N-(メチルスルホニル)カルバモイル)、アリールおよび複素環アゾ基(好ましくは炭素数6から30の置換または無置換のアリールアゾ基、炭素数3から30の置換または無置換の複素環アゾ基、例えば、フェニルアゾ、p-クロロフェニルアゾ、5-エチルチオ-1,3,4-チアジアゾール-2-イルアゾ)、イミド基(好ましくは、N-スクシンイミド、N-フタルイミド)、ホスフィノ基(好ましくは、炭素数2から30の置換または無置換のホスフィノ基、例えば、ジメチルホスフィノ、ジフェニルホスフィノ、メチルフェノキシホスフィノ)、ホスフィニル基(好ましくは、炭素数2から30の置換または無置換のホスフィニル基、例えば、ホスフィニル、ジオクチルオキシホスフィニル、ジエトキシホスフィニル)、ホスフィニルオキシ基(好ましくは、炭素数2から30の置換または無置換のホスフィニルオキシ基、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ

)、ホスフィニルアミノ基(好ましくは、炭素数2から30の置換または無置換のホスフィニルアミノ基、例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ、ジメチルアミノホスフィニルアミノ)、シリル基(好ましくは、炭素数3から30の置換または無置換のシリル基、例えば、トリメチルシリル、*t*-ブチルジメチルシリル、フェニルジメチルシリル)を表す。

[0023] 上記の官能基の中で、水素原子を有するものは、これを取り去りさらに上記の基で置換されていてもよい。そのような官能基の例としては、アルキルカルボニルアミノスルホニル基、アリールカルボニルアミノスルホニル基、アルキルスルホニルアミノカルボニル基、アリールスルホニルアミノカルボニル基などが挙げられる。その例としては、メチルスルホニルアミノカルボニル基、*p*-メチルフェニルスルホニルアミノカルボニル基、アセチルアミノスルホニル基、ベンゾイルアミノスルホニル基などが挙げられる。

[0024] なお、本明細書において「置換基」とは上記の意味を表す。

[0025] なかでも、得られる有機薄膜トランジスタの移動度および/または絶縁信頼性がより優れる点(以後、単に「本発明の効果がより優れる点」とも称する)で、 $R_1$ および $R_2$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、または、アルコキシ基であることが好ましく、炭素数1~4のアルキル基であることがより好ましい。また、本発明の効果がより優れる点で、 $R_3$ は水素原子またはアルキル基であることが好ましい。

なお、 $R_1$ と $R_2$ が両方とも水素原子であることはない。

また、式中、\*は結合位置を示す。

[0026] 一般式(B)中、 $R_4$ は置換基を表す。置換基の定義は、上述の通りである。

なかでも、本発明の効果がより優れる点で、 $R_4$ はアルキル基、または、アルコキシ基であることが好ましく、炭素数1~4のアルキル基がより好ましい。

$R_5$ ~ $R_7$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。置換基の定義は、上述の通りである。

なかでも、本発明の効果がより優れる点で、 $R_5$ および $R_7$ は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基であることが好ましい。

$R_6$ は水素原子、アルキル基、またはアルコキシ基であることが好ましく、炭素数1～4のアルキル基であることがより好ましい。

[0027] Xは、2価の連結基を表す。2価の連結基としては、例えば、直鎖状、分岐状もしくは環状の2価の脂肪族炭化水素基（例えば、炭素数1～12のアルキレン基。より具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基など）、直鎖状、分岐状もしくは環状の2価の芳香族炭化水素基（例えば、フェニレン基）、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR_{20}-$ 、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONR_{20}-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-SO_3-$ 、 $-NHCOO-$ 、 $-SO_2NR_{20}-$ 、 $-NH-CO-NH-$ 、またはこれらを複数組み合わせた基（例えば、アルキレンオキシ基、アルキレンオキシカルボニル基、アルキレンカルボニルオキシ基など）などが挙げられる。ここで、 $R_{20}$ は、水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表す。

\*は結合位置を示す。

[0028] 一般式(C)中、 $R_8$ および $R_{12}$ は、それぞれ独立に、置換基を表す。置換基の定義は、上述の通りである。

なかでも、本発明の効果がより優れる点で、 $R_8$ および $R_{12}$ は、それぞれ独立に、アルキル基またはアルコキシ基であることが好ましく、炭素数1～4のアルキル基であることがより好ましい。

$R_9$ ～ $R_{11}$ および $R_{13}$ ～ $R_{15}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。置換基の定義は、上述の通りである。

なかでも、本発明の効果がより優れる点で、 $R_9$ ～ $R_{11}$ および $R_{13}$ ～ $R_{15}$ は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。

$R_9$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{13}$ および $R_{15}$ は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基であることが好ましい。 $R_{10}$ および $R_{14}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基またはアルコキシ基であることが好ましく、炭素数1～4のアルキル

基であることがより好ましい。

[0029] Zは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR-$ 、 $-PR-$ 、 $-POR-$ 、 $-COCO-$ 、 $-NHNH-$ または $-S-S-$ を表す。

なお、Rは、水素原子または置換基を表す。置換基の定義は、上述の通りである。Rとしては、水素原子またはアルキル基が好ましい。

[0030] 化合物Xは、上述した一般式(A)で表される基および一般式(B)で表される基からなる群から選択される基を少なくとも2つ以上を含み、本発明の効果がより優れる点で、3つ以上含むことが好ましく、4つ以上含むことがより好ましい。上限は特に制限されないが、合成上の点から、12つ以下含むことが好ましく、6つ以下含むことがより好ましい。

また、本発明の効果がより優れる点で、化合物Xには一般式(A)で表される基が少なくとも含まれることが好ましく、特に、一般式(A)で表される基が上記好適範囲の数含まれることがより好ましい。

[0031] 化合物Xは、高分子化合物であっても低分子化合物であってもよい。例えば、高分子化合物としては、多分岐高分子(ハイパーブランチポリマー、デンドリマーなど)であってもよい。

化合物Xおよび化合物Yの分子量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、3000以下が好ましく、2000以下がより好ましい。下限は特に制限されないが、有機半導体材料の結晶性の点からは、330以上が好ましく、500以上がより好ましい。

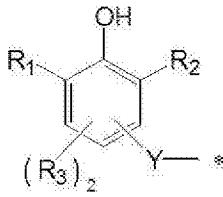
[0032] 上記マイグレーション防止剤の好適態様としては、本発明の効果がより優れる点で、一般式(D)で表される化合物が挙げられる。



一般式(D)中、 $R_x$ は、一般式(E)で表される基、および、一般式(B)で表される基からなる群から選択される基である。一般式(B)で表される基の定義は、上述の通りである。

一般式(E)で表される基中の $R_1 \sim R_3$ の定義は、一般式(A)で表される基中の各基の定義と同義である。

[0033] [化2]



一般式 (E)

[0034] 一般式 (E) 中、Y は、単結合または 2 価の連結基を表す。2 価の連結基の定義は、上述した X で表される 2 価の連結基の定義と同義である。なお、Y の好適態様としては、アルキレン基、アミド基、 $-L_{10}-L_{11}-L_{10}-$  ( $L_{10}$  : アルキレン基、 $L_{11}$  : エステル基またはアミド基) が挙げられ、該アルキレン基には  $-O-$  が含まれていてもよい。

\* は結合位置を示す。ただし、 $R_1$  と  $R_2$  が両方とも水素原子になることはない。

また、n が 2 以上の場合、複数の  $R_x$  は同一でも異なってもよい。

[0035]  $R_y$  は、水素原子または置換基を表す。置換基の定義は、上述の通りである。

なかでも、本発明の効果がより優れる点で、 $R_y$  は、水素原子、アルキル基またはアリール基であることが好ましい。m が 2 以上の場合、複数の  $R_y$  は同一でも異なってもよい。

[0036] L は、 $n+m$  価の連結基を表す。例えば、 $n+m=2$  の場合は 2 価の連結基を、 $n+m=3$  の場合は 3 価の連結基を、 $n+m=4$  の場合は 4 価の連結基、 $n+m=5$  の場合は 5 価の連結基、および、 $n+m=6$  の場合は 6 価の連結基を表す。

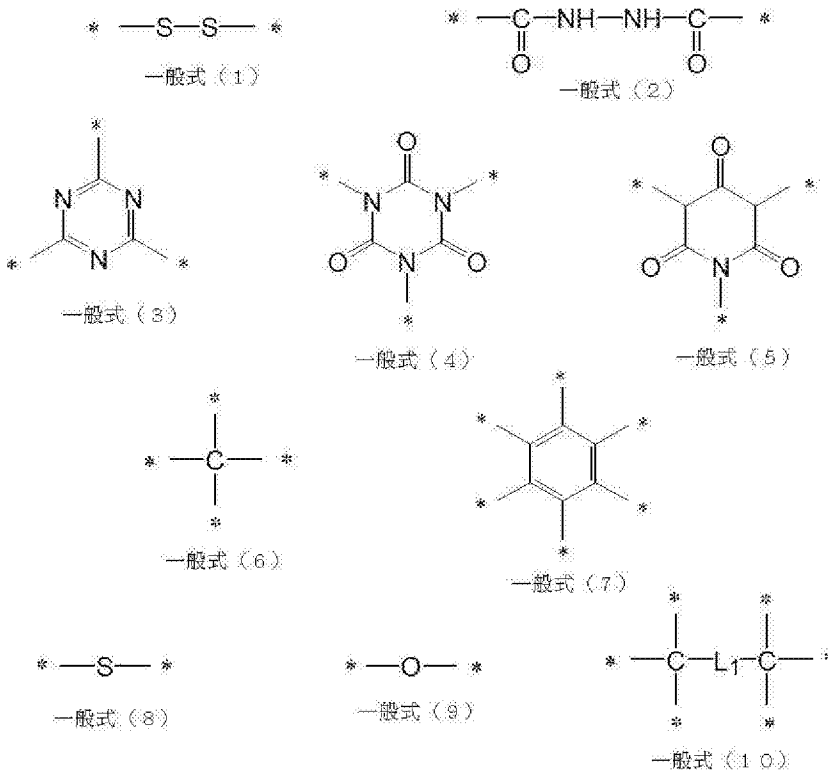
L の好適態様としては、本発明の効果がより優れる点で、一般式 (1) ~ 一般式 (10) で表される基からなる群から選択される基が挙げられる。\* は、結合位置を示す。

なお、一般式 (1)、(2)、(8) および (9) の場合は  $n+m=2$  ( $n$  は 2、 $m$  は 0) であり、一般式 (3) ~ (5) の場合は  $n+m=3$  ( $n$  は 2 ~ 3、 $m$  は 0 ~ 1) であり、一般式 (6) の場合は  $n+m=4$  ( $n$  は 2 ~

4、 $m$ は0～2)であり、一般式(7)および(10)の場合は $n+m=6$  ( $n$ は2～6、 $m$ は0～4)である。

なお、一般式(10)中、 $L_1$ は、単結合または2価の連結基を表す。2価の連結基の定義は、 $X$ で表される2価の連結基の定義と同義である。

[0037] [化3]



[0038]  $n$ は2～6の整数を表し、 $m$ は0～4の整数を表し、 $n+m \leq 6$ を満たす。

なかでも、本発明の効果がより優れる点で、 $n$ は2～4の整数を表すことが好ましい。また、 $m$ は0～2の整数を表すことが好ましく、 $m$ は0が好ましい。

$n$ と $m$ との関係の好適態様は、 $n$ は2～4の整数を表し、 $m$ は0～2の整数を表し、 $n+m \leq 4$ を満たす態様が挙げられる。

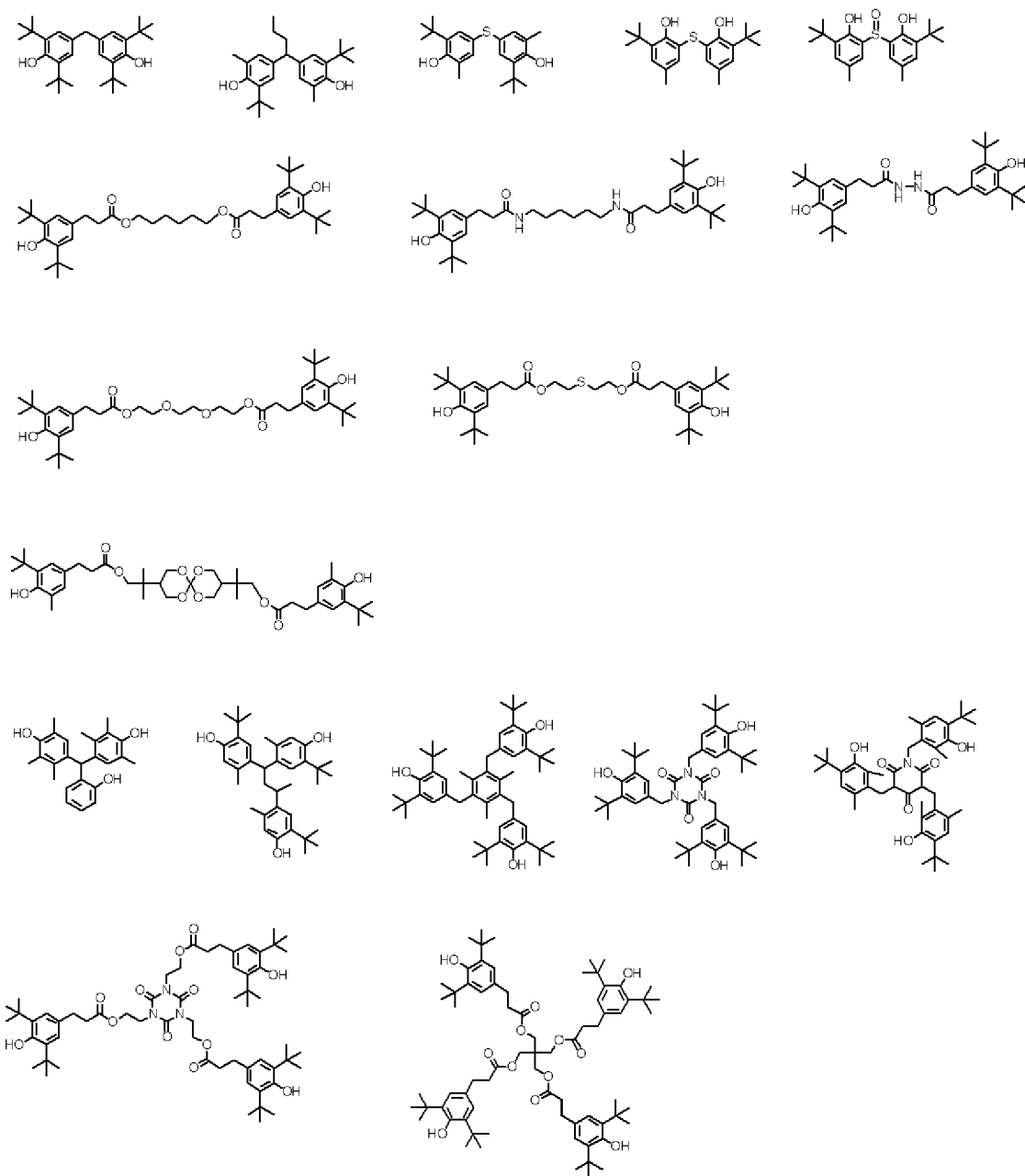
[0039] 一般式(D)で表される化合物の分子量の好適態様は、上述した化合物Xの分子量の範囲が挙げられる。

[0040] 本発明の組成物において、上述したマイグレーション防止剤の含有量は、特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、有機半導体材料10

0質量部に対して、30質量部以上であることが好ましく、50質量部以上であることがより好ましく、600質量部以下であることが好ましく、300質量部以下であることがより好ましく、200質量部以下であることがさらに好ましい。

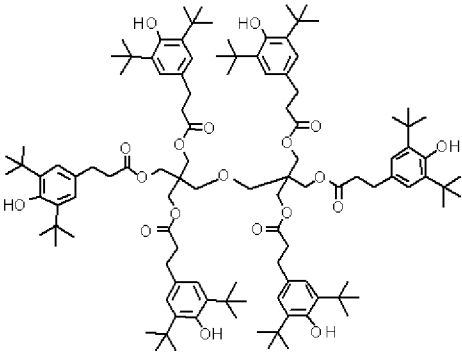
[0041] 上記マイグレーション防止剤としては、例えば、以下が例示される。

[0042] [化4]



[0043]

[化5]



[0044] 本発明の組成物は、形成される有機半導体層の均質性、結晶性の観点から、溶媒を含有するのが好ましい。

溶媒としては特に制限されないが、例えば、トルエン、キシレン、メシレン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン（テトラリン）、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、アニソールなどの芳香族化合物が好適に例示される。

[0045] 本発明の組成物は、上述のとおり、優れた特性を示すため、有機薄膜トランジスタ、有機ELおよび有機薄膜太陽電池の有機半導体層を形成する組成物として好適であり、なかでも、有機薄膜トランジスタの有機半導体層を形成する組成物として特に好適である。なお、有機薄膜トランジスタは、電子ペーパーまたはディスプレイデバイスに好適に利用される。

[0046] [有機薄膜トランジスタ]

本発明の有機薄膜トランジスタは、上述した本発明の組成物より形成される有機半導体層に用いた有機薄膜トランジスタである。なかでも、ボトムコンタクト型の有機薄膜トランジスタであることが好ましい。

[0047] 本発明の有機薄膜トランジスタの一態様について図面を参照して説明する。

図1は、本発明の有機薄膜トランジスタの一態様の断面模式図である。

図1において、有機薄膜トランジスタ100は、基板10と、基板10上に配置されたゲート電極20と、ゲート電極20を覆うゲート絶縁膜30と、ゲート絶縁膜30のゲート電極20側とは反対側の表面に接するソース電

極40およびドレイン電極42と、ソース電極40とドレイン電極42との間のゲート絶縁膜30の表面を覆う有機半導体膜50と、各部材を覆う封止層60とを備える。ここで、有機半導体層50は、上述した本発明の組成物を用いて形成されたものである。有機薄膜トランジスタ100は、ボトムコンタクト型の有機薄膜トランジスタである。

[0048] 以下、基板、ゲート電極、ゲート絶縁膜、ソース電極、ドレイン電極、有機半導体層および封止層の態様、並びに、それぞれの形成方法について詳述する。

[0049] <基板>

基板は、後述するゲート電極、ソース電極、ドレイン電極などを支持する役割を果たす。

基板の種類は特に制限されず、例えば、プラスチック基板、ガラス基板、セラミック基板などが挙げられる。なかでも、各デバイスへの適用性およびコストの観点から、ガラス基板またはプラスチック基板であることが好ましい。

プラスチック基板の材料としては、熱硬化性樹脂（例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂（例えばPET、PEN）など）または熱可塑性樹脂（例えば、フェノキシ樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリフェニレンスルホン樹脂など）が挙げられる。

セラミック基板の材料としては、例えば、アルミナ、窒化アルミニウム、ジルコニア、シリコン、窒化シリコン、シリコンカーバイドなどが挙げられる。

ガラス基板の材料としては、例えば、ソーダガラス、カリガラス、ホウケイ酸ガラス、石英ガラス、アルミケイ酸ガラス、鉛ガラスなどが挙げられる。

[0050] <ゲート電極>

ゲート電極の材料としては、例えば、金（Au）、銀、アルミニウム、銅

、クロム、ニッケル、コバルト、チタン、白金、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ナトリウム等の金属； $\text{InO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、ITO等の導電性の酸化物；ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリジアセチレン等の導電性高分子；シリコン、ゲルマニウム、ガリウム砒素等の半導体；フラーレン、カーボンナノチューブ、グラファイト等の炭素材料などが挙げられる。なかでも、金属であることが好ましく、銀、アルミニウムであることがより好ましい。

[0051] ゲート電極の厚みは特に制限されないが、20～200nmであることが好ましい。

[0052] ゲート電極を形成する方法は特に制限されないが、例えば、基板上に、電極材料を真空蒸着またはスパッタする方法、電極形成用組成物を塗布または印刷する方法などが挙げられる。また、電極をパターンニングする場合、パターンニングする方法としては、例えば、フォトリソグラフィ法；インクジェット印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷、凸版印刷等の印刷法；マスク蒸着法などが挙げられる。

[0053] <ゲート絶縁膜>

ゲート絶縁膜の材料としては、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリビニルフェノール、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリベンゾキサゾール、ポリシルセスキオキサン、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等のポリマー；二酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化チタン等の酸化物；窒化珪素等の窒化物などが挙げられる。これらの材料のうち、有機半導体層との相性から、ポリマーであることが好ましい。

ゲート絶縁膜の材料としてポリマーを用いる場合、架橋剤（例えば、メラミン）を併用するのが好ましい。架橋剤を併用することで、ポリマーが架橋されて、形成されるゲート絶縁膜の耐久性が向上する。

[0054] ゲート絶縁膜の膜厚は特に制限されないが、100～1000nmであることが好ましい。

[0055] ゲート絶縁膜を形成する方法は特に制限されないが、例えば、ゲート電極が形成された基板の上に、ゲート絶縁膜形成用組成物を塗布する方法、ゲート絶縁膜材料を蒸着またはスパッタする方法などが挙げられる。ゲート絶縁膜形成用組成物を塗布する方法は特に制限されず、公知の方法（バーコート法、スピコート法、ナイフコート法、ドクターブレード法）を使用することができる。

ゲート絶縁膜形成用組成物を塗布してゲート絶縁膜を形成する場合、溶媒除去、架橋などを目的として、塗布後に加熱（ベーク）してもよい。

[0056] <ソース電極、ドレイン電極>

ソース電極およびドレイン電極の材料の具体例は、上述したゲート電極と同じである。なかでも、金属であることが好ましく、金であることがより好ましい。

ソース電極およびドレイン電極を形成する方法は特に制限されないが、例えば、ゲート電極とゲート絶縁膜とが形成された基板の上に、電極材料を真空蒸着またはスパッタする方法、電極形成用組成物を塗布または印刷する方法などが挙げられる。パターニング方法の具体例は、上述したゲート電極と同じである。

ソース電極およびドレイン電極のチャンネル長は特に制限されないが、5～30  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。

ソース電極およびドレイン電極のチャンネル幅は特に制限されないが、10～200  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0057] <有機半導体層>

有機半導体層は、上述した本発明の有機半導体組成物を用いて形成した層である。

有機半導体層の厚みは特に制限されないが、10～200 nmであることが好ましい。

[0058] 有機半導体層を形成する方法は特に制限されないが、例えば、ゲート電極とゲート絶縁膜とソース電極とドレイン電極とが形成された基板の上に、有機

半導体組成物を塗布する方法などが挙げられる。有機半導体組成物を塗布する方法の具体例は、ゲート絶縁膜形成用組成物を塗布する方法と同じである。有機半導体組成物を塗布して有機半導体層を形成する場合、溶媒除去、架橋などを目的として、塗布後に加熱（ベーク）してもよい。

[0059] <封止層>

本発明の有機薄膜トランジスタは、耐久性の観点から、最外層に封止層を備えるのが好ましい。封止層には公知の封止剤を用いることができる。

封止層の厚みは特に制限されないが、0.2～10 μmであることが好ましい。

[0060] 封止層を形成する方法は特に制限されないが、例えば、ゲート電極とゲート絶縁膜とソース電極とドレイン電極と有機半導体層とが形成された基板上に、封止層形成用組成物を塗布する方法などが挙げられる。封止層形成用組成物を塗布する方法の具体例は、ゲート絶縁膜形成用組成物を塗布する方法と同じである。封止層形成用組成物を塗布して有機半導体層を形成する場合、溶媒除去、架橋などを目的として、塗布後に加熱（ベーク）してもよい。

[0061] また、図2は、本発明の有機薄膜トランジスタの別の態様の断面模式図である。

図2において、有機薄膜トランジスタ200は、基板10と、基板10上に配置されたゲート電極20と、ゲート電極20を覆うゲート絶縁膜30と、ゲート絶縁膜30上に配置された有機半導体膜50と、有機半導体膜50上に配置されたソース電極40およびドレイン電極42と、各部材を覆う封止層60を備える。ここで、有機半導体層50は、上述した本発明の組成物を用いて形成されたものである。有機薄膜トランジスタ200は、トップコンタクト型の有機薄膜トランジスタである。

基板、ゲート電極、ゲート絶縁膜、ソース電極、ドレイン電極、有機半導体層および封止層については上述のとおりである。

[0062] 上記では図1および2において、ボトムゲートーボトムコンタクト型の有機薄膜トランジスタ、および、ボトムゲートートップコンタクト型の有機薄

膜トランジスタの態様について詳述したが、本発明の組成物はトップゲート-ボトムコンタクト型の有機薄膜トランジスタ、および、トップゲート-トップコンタクト型の有機薄膜トランジスタにも適用できる。

## 実施例

[0063] 以下、実施例により、本発明について更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0064] 後述する実施例および比較例においては、以下に例示する有機半導体材料およびマイグレーション防止剤を使用した。

### (A) 有機半導体材料

「a-1」：TIPSペンタセン（6，13-ビス（トリイソプロピルシリルエチニル）ペンタセン、Sigma-Aldrich社製）

「a-2」：diF-TES-ADT（2，8-ジフルオロ-5，11-ビス（トリエチルシリルエチニル）アントラジチオフェン、Sigma-Aldrich社製）

「a-3」：PBTTT-C12（ポリ〔2，5-ビス（3-ドデシルチオフェン-2-イル）チエノ〔3，2-b〕チオフェン〕、Sigma-Aldrich社製）

「a-4」：P3HT（ポリ（3-ヘキシルチオフェン））、Sigma-Aldrich社製）

### (B) マイグレーション防止剤

「b-1」：IRGANOX-245（BASF社製）

「b-2」：IRGANOX-1035（BASF社製）

「b-3」：IRGANOX-1010（BASF社製）

「b-4」：特開2005-227441の段落0028に記載のDM-2と同構造を有する第二世代ポリマー（Mw：1800）。ただし、本件では上記DM-2中のV-18の代わりに、V-1を使用した。

「b-5」：特開2005-227441の段落0030に記載のDM-4と同構造を有する第四世代ポリマー（Mw：7500）

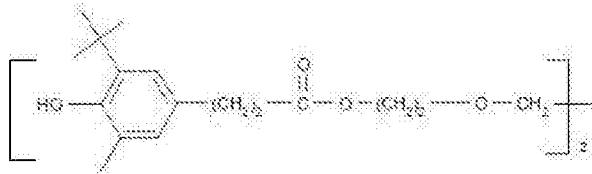
「b-6」 : IRGANOX-1076 (BASF社製)

「b-7」 : BHT (2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、和光純薬社製)

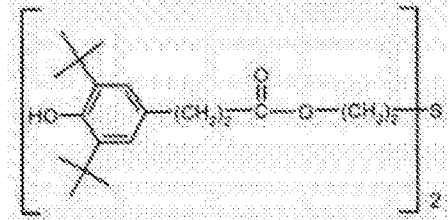
「b-8」 : IRGANOX-1330 (BASF社製)

「b-9」 : IRGANOX-3114 (BASF社製)

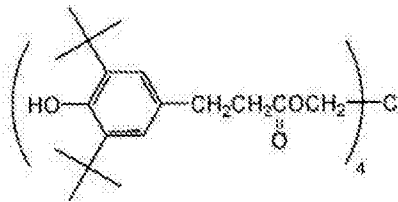
[0065] [化6]



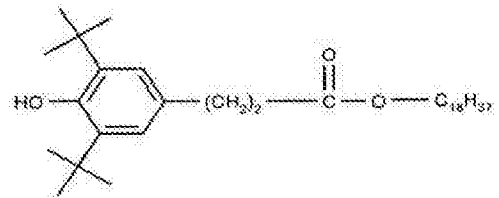
IRGANOX-245



IRGANOX-1035

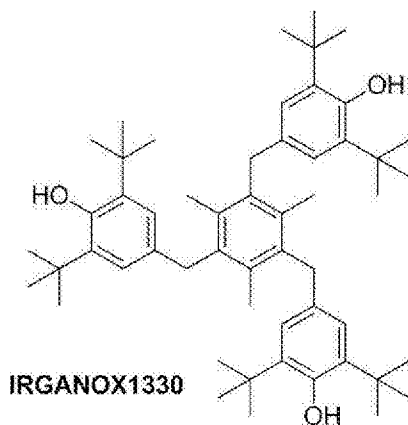


IRGANOX-1010



IRGANOX-1076

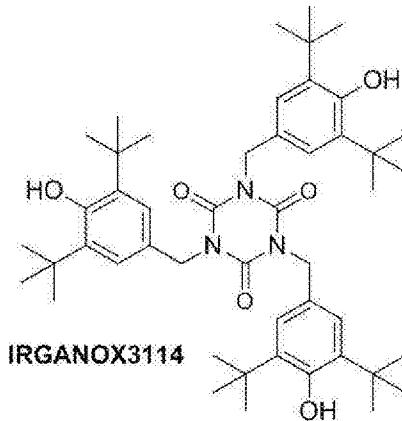
[0066] [化7]



IRGANOX1330

[0067]

[化8]



[0068] &lt;実施例 1 &gt;

(有機半導体組成物の調製)

上記有機半導体材料 a-1 と上記マイグレーション防止剤 b-1 とをトルエンに溶解させて (有機半導体材料 a-1 / マイグレーション防止剤 b-1 = 100 質量部 / 50 質量部 (w/w)、有機半導体濃度 : 1.5 質量%)、有機半導体組成物を調製した。得られた有機半導体組成物を組成物 1 とする。

[0069] (有機薄膜トランジスタの作製 (素子作製方法 1))

ガラス基板 (イーグル XG : コーニング社製) 上に、ゲート電極となる Al を蒸着した (厚み : 50 nm)。その上にゲート絶縁膜形成用組成物 (ポリビニルフェノール / メラミン = 1 質量部 / 1 質量部 (w/w) の PGMEA (プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート) 溶液 (溶液濃度 : 2 質量%)) をスピコートし、150℃で60分間ベークを行い、膜厚 400 nm のゲート絶縁膜を形成した。その上に Au をマスク蒸着し、チャンネル長 25 μm、チャンネル幅 180 μm のソース電極およびドレイン電極を形成した。その上に上記組成物 1 をスピコートし、140℃で15分間ベークを行い、厚み 100 nm の有機半導体層を形成した。その上に Cytoc CTL-107MK (AGC社製) (封止層形成用組成物) をスピコートし、140℃で20分間ベークを行い、厚み 2 μm の封止層 (最上層) を形成して、有機薄膜トランジスタ (ボトムコンタクト型) を得た。

本作製方法を素子作製方法 1 とする。

[0070] <移動度の評価>

得られた有機薄膜トランジスタの各電極と、半導体パラメータ・アナライザ（4155C、Agilent Technologies社製）に接続されたマニュアルプローバの各端子とを接続して、電界効果トランジスタ（FET）の評価を行なった。具体的には、ドレイン電流－ゲート電圧（ $I_d - V_g$ ）特性を測定することにより電界効果移動度（ $[cm^2/V \cdot sec]$ ）を算出した。算出した電界効果移動度を $\mu 1$ とする。

また、上記組成物 1 の調製と同様の手順に従って、マイグレーション防止剤を含有しない比較用組成物を調製した。次に、組成物 1 の代わりに上記比較用組成物を用いた以外は、実施例 1 の有機薄膜トランジスタの作製と同様の手順に従って、有機薄膜トランジスタを作製した。得られた有機薄膜トランジスタについて、上記 $\mu 1$ と同様の手順に従って、電界効果移動度を算出した。算出した電界効果移動度を $\mu 2$ とする。

算出した $\mu 1$ と $\mu 2$ とから $\mu 1 / \mu 2$ を求め、以下の基準に従って評価した。結果を表 1 に示す。実用上、移動度の観点から、A～Cであることが好ましく、AまたはBであることがより好ましく、Aであることがさらに好ましい。

「A」： $\mu 1 / \mu 2 \geq 0.8$

「B」： $0.8 > \mu 1 / \mu 2 \geq 0.5$

「C」： $0.5 > \mu 1 / \mu 2 \geq 0.1$

「D」： $0.1 > \mu 1 / \mu 2$

[0071] <絶縁信頼性の評価>

得られた有機薄膜トランジスタについて、EHS-221MD（エスペック社製）を用いて、以下の条件により寿命試験を行い、ソース電極／ドレイン電極間の抵抗値が $1 \times 10^5 \Omega$ になるまでの時間を測定した。測定した時間をT1とする。

・温度：60℃

- ・湿度：RH60%
- ・圧力：1.0 atm
- ・ドレイン電圧：-40V
- ・ソース電極／ドレイン電極間電圧：20V

また、上述した移動度の評価と同様の手順に従って、マイグレーション防止剤を含有しない比較用組成物を使用した有機薄膜トランジスタを作製した。得られた有機薄膜トランジスタについて、上記T1と同様の手順に従って、ソース電極／ドレイン電極間の抵抗値が $1 \times 10^5 \Omega$ になるまでの時間を測定した。測定した時間をT2とする。

算出したT1とT2からT1／T2を求め、以下の基準に従って評価した。結果を表1に示す。絶縁信頼性の観点から、A～Cであることが好ましく、AまたはBであることがより好ましく、Aであることがさらに好ましい。

「A」： $T1 / T2 \geq 5$

「B」： $5 > T1 / T2 \geq 2$

「C」： $2 > T1 / T2 > 1$

「D」： $0.1 \geq T1 / T2$

#### [0072] <実施例2>

上述した素子作製方法1の代わりに、以下の素子作製方法2を実施した以外は、実施例1と同様の手順で有機薄膜トランジスタを作製し、実施例1と同様の手順に従い、各種評価を行った。結果を表1にまとめて示す。

#### [0073] (有機薄膜トランジスタの作製(素子作製方法2))

ガラス基板(イーグルXG:コーニング製)上に、ゲート電極となるAlを蒸着した(膜厚50nm)。その上にゲート絶縁膜形成用組成物(ポリビニルフェノール/メラミン=1質量部/1質量部(w/w)のPGMEA溶液(溶液濃度:2質量%))をスピコートし、150℃で60分間バークし、膜厚400nmの絶縁膜を形成した。絶縁膜上に、調製した組成物1をスピコートし、140℃で15分間バークを行い、膜厚100nmの有機半導体層を形成した。次に、有機半導体層上にAgをマスク蒸着し、チャネ

ル長25 μm、チャネル幅180 μmのソース電極およびドレイン電極を形成した。その上にCytoc CTL-107MK (AGC社製)をスピコートし、140℃で20分間ベークし、膜厚2 μmの封止層を形成して、有機薄膜トランジスタ (トップコンタクト型) を作製した。本作製方法を素子作製方法2とする。

[0074] <実施例3~14、比較例1~3>

実施例3~14、比較例1~3に関しては、有機半導体濃度および溶剤は組成物1と同様にして、有機半導体材料a-1~a-4、マイグレーション防止剤b-1~b-9を表1に記載の混合比で混合して、各組成物を調製した。

実施例3~14、比較例1~3で得られた組成物を用いて、表1に示すように、素子作製方法1または素子作製方法2に従って、有機薄膜トランジスタを作製し、各種評価を実施した。結果を表1にまとめて示す。

なお、上記評価を実施する際、比較用組成物中の有機半導体材料として、実施例1~4、13~14ではa-1を使用し、実施例5および6ではa-2を使用し、実施例7および8ではa-3を使用し、実施例9~12ではa-4を使用した。

[0075] なお、表1中「(A) / (B) 質量比」は、「(A) 有機半導体材料」と「(B) マイグレーション防止剤」との質量比を示す。

[0076] [表1]

表1(その1)

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
組成物	(A)有機半導体材料	a-1	a-1	a-1	a-1	a-2	a-2	a-3	a-3
	(B)マイグレーション防止剤	b-1	b-1	b-2	b-3	b-3	b-3	b-1	b-1
	(A)/(B)質量比	2	2	2	2	4	1	3	0.6
素子作製方法		1	2	1	1	1	1	1	1
評価	移動度	A	A	A	A	B	A	B	A
	絶縁信頼性	B	B	B	A	B	A	B	A

[0077]

[表2]

表1(その2)

		実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	比較例1	比較例2	比較例3
組成物	(A)有機半導体材料	a-4	a-4	a-4	a-4	a-1	a-1	a-1	a-3	a-4
	(B)マイグレーション防止剤	b-3	b-3	b-4	b-5	b-8	b-9	b-6	b-7	b-7
	(A)/(B)質量比	5	1	3	3	2	2	5	20	10
素子作製方法		1	1	1	1	1	1	2	1	2
評価	移動度	B	A	A	B	A	A	D	D	D
	絶縁信頼性	A	A	B	B	A	A	B	C	C

[0078] 上記表1に示すように、本発明の組成物を使用した場合は、有機薄膜トランジスタの移動度を大きく低下させることなく、有機薄膜トランジスタの絶縁信頼性を向上させることができた。

なかでも、実施例3と4との比較から分かるように、一般式(A)で表される基および一般式(B)で表される基の合計数が3以上(好ましくは4以上)の場合、絶縁信頼性がより優れることが確認された。

また、実施例11と実施例12との比較からわかるように、分子量が300以下の場合、より移動度が優れることが確認された。

また、実施例5と6、実施例7と8、実施例9と10との比較より、(A)/(B)質量が2.0以下の場合、より発明の効果が優れることが確認された。

一方、特許文献1で具体的に開示されている酸化防止剤を使用した比較例1~3においては、移動度および/または絶縁信頼性の点において、実施例より劣っていた。

符号の説明

- [0079] 10 : 基板
- 20 : ゲート電極
- 30 : ゲート絶縁膜
- 40 : ソース電極
- 42 : ドレイン電極
- 50 : 有機半導体層

60 : 封止層

100, 200 : 有機薄膜トランジスタ

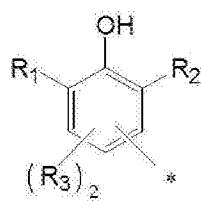
## 請求の範囲

[請求項1]

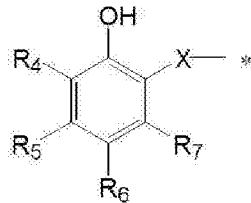
有機半導体材料と、

一般式 (A) で表される基および一般式 (B) で表される基からなる群から選択される基を少なくとも2つ以上を含む化合物X、並びに、一般式 (C) で表される化合物Yのうち少なくともいずれか一方を含むマイグレーション防止剤と、を含む有機半導体組成物。

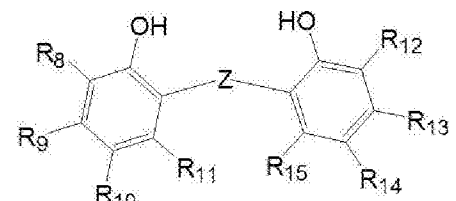
[化1]



一般式 (A)



一般式 (B)



一般式 (C)

(一般式 (A) 中、 $R_1 \sim R_3$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 $*$ は結合位置を示す。ただし、 $R_1$ と $R_2$ が両方とも水素原子になることはない。

一般式 (B) 中、 $R_4$ は置換基を表す。 $R_5 \sim R_7$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 $X$ は、2価の連結基を表す。 $*$ は結合位置を示す。

一般式 (C) 中、 $R_8$ および $R_{12}$ は、それぞれ独立に、置換基を表す。 $R_9 \sim R_{11}$ および $R_{13} \sim R_{15}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 $Z$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR-$ 、 $-PR-$ 、 $-POR-$ 、 $-COCO-$ 、 $-NH-NH-$ または $-S-S-$ を表す。 $R$ は、水素原子または置換基を表す。)

[請求項2]

前記化合物Xおよび前記化合物Yの分子量が3000以下である、請求項1に記載の有機半導体組成物。

[請求項3]

前記マイグレーション防止剤が、一般式 (D) で表される化合物である、請求項1または2に記載の有機半導体組成物。



(一般式 (D) 中、 $R_x$  は、一般式 (E) で表される基、および、前記一般式 (B) で表される基からなる群から選択される基である。n が 2 以上の場合、複数の  $R_x$  は同一でも異なってもよい。

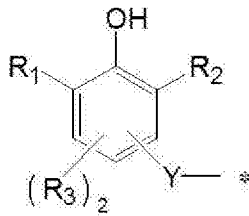
$R_y$  は、水素原子または置換基を表す。m が 2 以上の場合、複数の  $R_y$  は同一でも異なってもよい。

L は、 $n + m$  価の連結基を表す。n は 2 ~ 6 の整数を表し、m は 0 ~ 4 の整数を表し、 $n + m \leq 6$  を満たす。

一般式 (E) 中、 $R_1 \sim R_3$  は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。Y は、単結合または 2 価の連結基を表す。\* は結合位置を示す。ただし、 $R_1$  と  $R_2$  とが両方とも水素原子になることはない。

)

[化2]

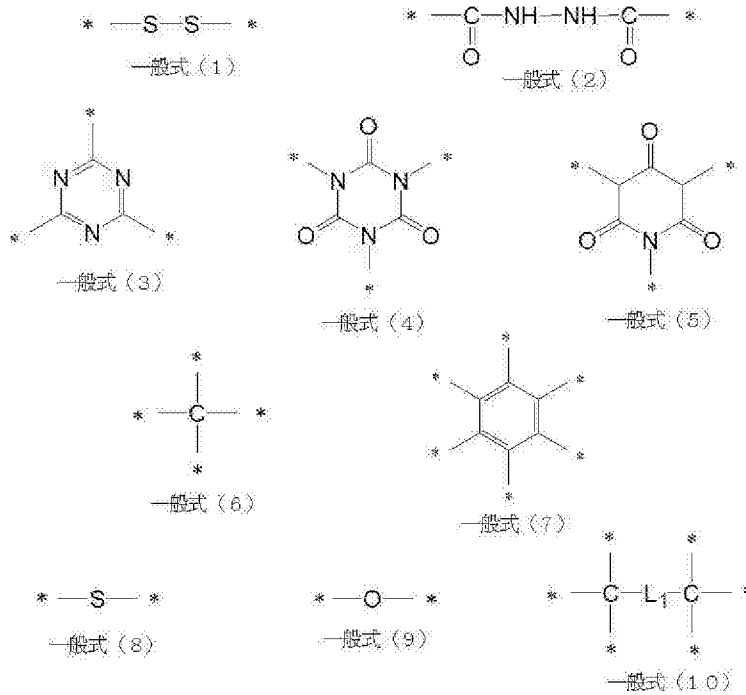


一般式 (E)

[請求項4]

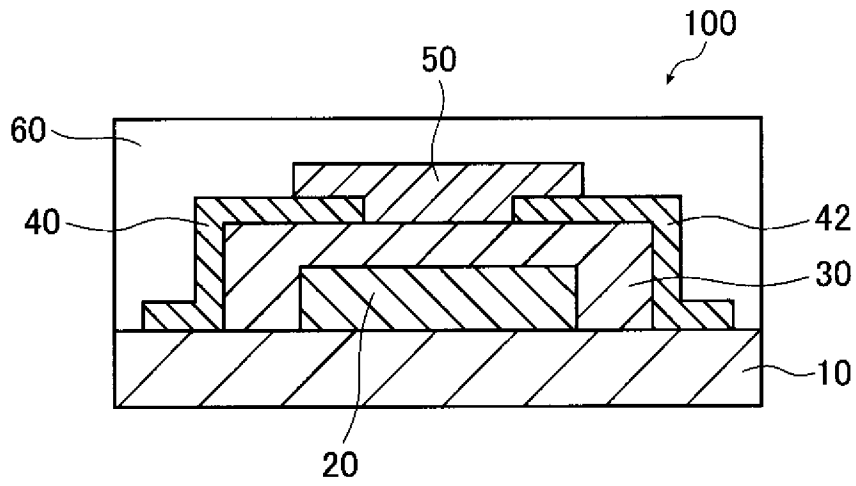
前記 L が、一般式 (1) ~ 一般式 (10) で表される基からなる群から選択されるいずれか一つである、請求項 3 に記載の有機半導体組成物。なお、一般式 (10) 中、 $L_1$  は、単結合または 2 価の連結基を表す。\* は結合位置を示す。

## [化3]

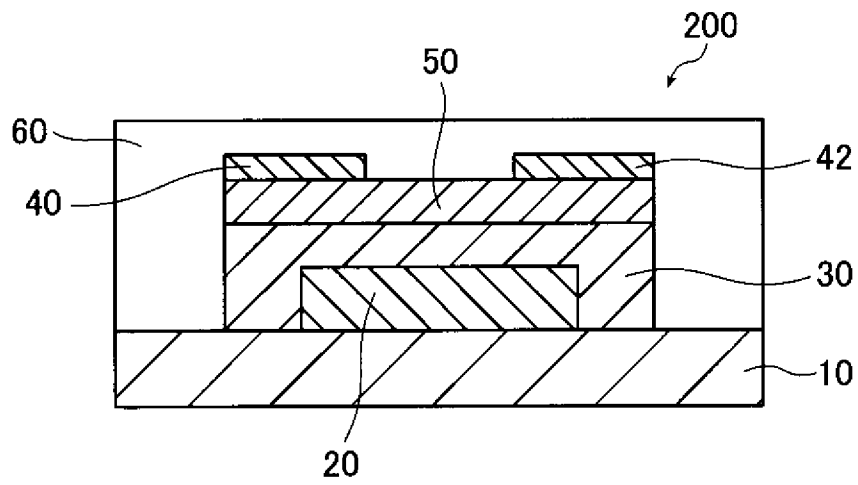


- [請求項5] 前記マイグレーション防止剤が前記化合物Xであり、  
前記化合物X中に含まれる一般式(A)で表される基および一般式(B)で表される基の合計数が3以上である、請求項1または2に記載の有機半導体組成物。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の有機半導体組成物を使用して作製される有機半導体層。
- [請求項7] 請求項1～5のいずれか1項に記載の有機半導体組成物を使用して作製される有機半導体層と、ソース電極と、ドレイン電極と、ゲート電極とを含む有機薄膜トランジスタ。
- [請求項8] 前記ソース電極、前記ドレイン電極、および、前記ゲート電極からなる群から選択される少なくとも1つが銀を含む、請求項7に記載の有機薄膜トランジスタ。
- [請求項9] 請求項7または8に記載の有機薄膜トランジスタを含む電子ペーパー。
- [請求項10] 請求項7または8に記載の有機薄膜トランジスタを含むディスプレイデバイス。

[図1]



[図2]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2014/067906

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
H01L51/30(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
H01L51/00-51/56, H01L29/786

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/157779 A1 (BASF SE), 22 December 2011 (22.12.2011), entire text; all drawings & JP 2013-538436 A & EP 2582768 A & CN 102947415 A & KR 10-2013-0120445 A	1-10
A	WO 2012/112530 A2 (E.I.DU PONT DE NEMOURS AND CO.), 23 August 2012 (23.08.2012), entire text; all drawings & JP 2014-511568 A & US 2013/0299807 A1 & EP 2676305 A & CN 103339755 A & TW 201240977 A	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 06 August, 2014 (06.08.14)	Date of mailing of the international search report 19 August, 2014 (19.08.14)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/067906

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/010791 A1 (DIC Corp.), 28 January 2010 (28.01.2010), entire text; all drawings & JP 4582430 B & US 2011/0121281 A1 & EP 2312637 A1 & CN 102105987 A & KR 10-2010-0139107 A	1-10
A	WO 2012/118174 A1 (Kyushu University et al.), 07 September 2012 (07.09.2012), entire text; all drawings & TW 201308702 A	1-10
A	JP 2009-507385 A (Osram Opto Semiconductors GmbH), 19 February 2009 (19.02.2009), entire text; all drawings & JP 4878368 B & US 2009/0114906 A1 & EP 1922322 A & WO 2007/028712 A1 & KR 10-2008-0041734 A & CN 101263147 A	1-10
A	JP 2011-187868 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology et al.), 22 September 2011 (22.09.2011), entire text; all drawings (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01L51/30(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01L51/00 - 51/56, H01L29/786		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2011/157779 A1 (BASF SE) 2011.12.22, 全文、全図 & JP 2013-538436 A & EP 2582768 A & CN 102947415 A & KR 10-2013-0120445 A	1-10
A	WO 2012/112530 A2 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 2012.08.23, 全文、全図 & JP 2014-511568 A & US 2013/0299807 A1 & EP 2676305 A & CN 103339755 A & TW 201240977 A	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <span style="margin-left: 200px;"><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</span>		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 06.08.2014	国際調査報告の発送日 19.08.2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 鈴木 聡一郎 電話番号 03-3581-1101 内線 3516	5 F   3864

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2010/010791 A1 (D I C株式会社) 2010. 01. 28, 全文、全図 & JP 4582430 B & US 2011/0121281 A1 & EP 2312637 A1 & CN 102105987 A & KR 10-2010-0139107 A	1-10
A	WO 2012/118174 A1 (国立大学法人九州大学 (外 1 名) ) 2012. 09. 07, 全文、全図 & TW 201308702 A	1-10
A	JP 2009-507385 A (オスラム オプト セミコンダクターズ ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング) 2009. 02. 19, 全文、全図 & JP 4878368 B & US 2009/0114906 A1 & EP 1922322 A & WO 2007/028712 A1 & KR 10-2008-0041734 A & CN 101263147 A	1-10
A	JP 2011-187868 A (独立行政法人産業技術総合研究所 (外 2 名) ) 2011. 09. 22, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-10