

(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
2012 年 11 月 22 日(22.11.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/157474 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 311/78 (2006.01) H01L 51/30 (2006.01)
H01L 21/336 (2006.01) H01L 51/40 (2006.01)
H01L 29/786 (2006.01) H01L 51/42 (2006.01)
H01L 51/05 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/061809
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 9 日(09.05.2012)
- (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 2011-108815 2011 年 5 月 13 日(13.05.2011) JP
特願 2011-253845 2011 年 11 月 21 日(21.11.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について):
シャープ株式会社(Sharp Kabushiki Kaisha) [JP/JP];
〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番
2 2 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊藤 哲二
(ITOH Tetsuji) [JP/—]. 青森 繁(AOMORI Shigeru)
[JP/—].
- (74) 代理人: 船山 武, 外(FUNAYAMA Takeshi et al.);
〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2
号 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

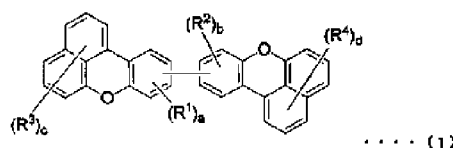
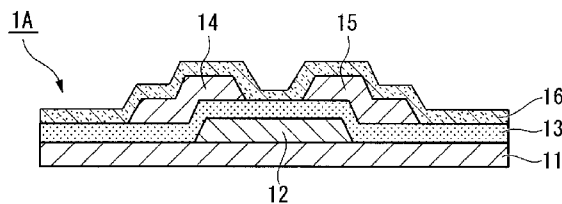
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: COMPOUND, FIELD EFFECT TRANSISTOR, METHOD FOR MANUFACTURING FIELD EFFECT TRANSISTOR, SOLAR CELL, ORGANIC LIGHT-EMITTING ELEMENT, COMPOSITION, ARRAY FOR DISPLAY DEVICES, AND DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 化合物、電界効果トランジスタ及びその製造方法、太陽電池、有機発光素子、組成物、表示装置用アレイ並びに表示装置

[図1]



(57) Abstract: A compound represented by general formula (1) (wherein R¹-R⁴ and a-d are respectively as defined in claim 1); a field effect transistor which is provided with an organic semiconductor layer that contains the compound; and an array for display devices, which is provided with the field effect transistor as a switching element.

(57) 要約: 下記一般式(1)で表される化合物(式中、R¹~R⁴、a~dはそれぞれ請求項1に記載の意味を表す。);かかる化合物を含む有機半導体層を備えた電界効果トランジスタ;かかる電界効果トランジスタをスイッチング素子として備えた表示装置用アレイ。



WO 2012/157474 A1

明 細 書

発明の名称：

化合物、電界効果トランジスタ及びその製造方法、太陽電池、有機発光素子、組成物、表示装置用アレイ並びに表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、新規の化合物、この化合物を用いた電界効果トランジスタ及びその製造方法、並びにこの化合物を用いた太陽電池、有機発光素子、電界効果トランジスタの有機半導体層用組成物、太陽電池の有機半導体層用組成物、有機発光素子のキャリア輸送層用組成物、表示装置用アレイ及び表示装置に関する。

本願は、2011年5月13日に、日本に出願された特願2011-108815号及び2011年11月21日に、日本に出願された特願2011-253845に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] ユビキタス情報社会を迎え、情報端末としてフレキシブル、軽量、かつ安価なデバイスが求められている。さらに、このような情報端末としてのアプリケーションを想定した場合、大量生産のみならず、様々なユーザーの要求に対して迅速にカスタマイズできるデバイスやプロセスが必要となる。こうしたデバイスやプロセスは、従来からあるシリコン系デバイス技術の延長ではその要望に十分に対応できない。そこで近年、このような要望に応え得る技術として、有機材料を半導体等に用いた電子デバイス技術の研究が盛んに行われている。その中でも、有機半導体材料を用いた有機トランジスタ（OFET）、有機発光ダイオード（OLED）、有機太陽電池などの有機電子デバイスが注目され、すでに実用化が始まっている。

[0003] 電界効果トランジスタ（FET）などの半導体デバイスの活性層に用いる有機半導体材料としては、これまでに正孔輸送特性を有する各種の化合物が知られている。

例えば、特許文献1には、有機半導体装置の半導体層にペンタセンを用いることが開示されている。また、特許文献2には、電界効果トランジスタの半導体層に用いる高分子有機半導体として、ポリ（3-オクチルチオフェン）が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2001-94107号公報

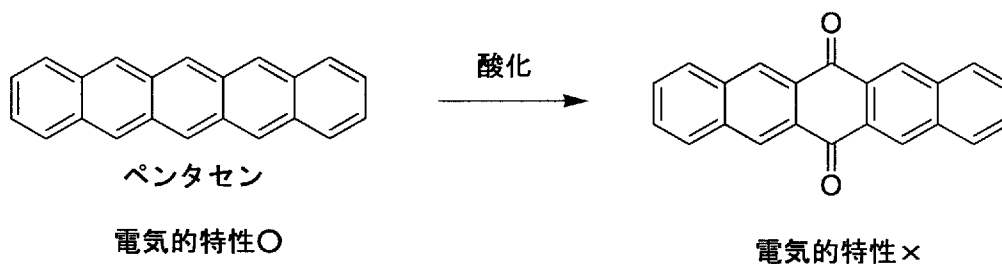
特許文献2：特開平6-177380号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、特許文献1及び2で開示されている有機半導体材料は、大気雰囲気下で酸化され易く、不安定であるため、これら材料を用いた半導体デバイスは、特性が低下し易い。例えば、引用文献1で開示されているペンタセンは、イオン化ポテンシャルが小さく、大気中では以下に示すように容易に酸化され、その結果、電気的特性が低下してしまう。

[0006] [化1]



このような大気雰囲気下で不安定な有機半導体材料をデバイスに用いる場合、耐環境性を高めるために、保護膜を設けることが考えられる。例えば、シリコン酸化膜、アルミナ膜、窒化シリコン膜、エポキシ樹脂フィルム等をデバイス表面に積層させて、保護膜を設ける技術が開示されている（特開2005-191077号公報）。しかし、このような保護膜を用いても、大気中の酸素や水分に対して有機半導体層を十分には保護できず、また、有機半導体層にダメージを与えることなく保護膜を形成するための材料や、この

ような保護膜の形成方法は従来知られていない。

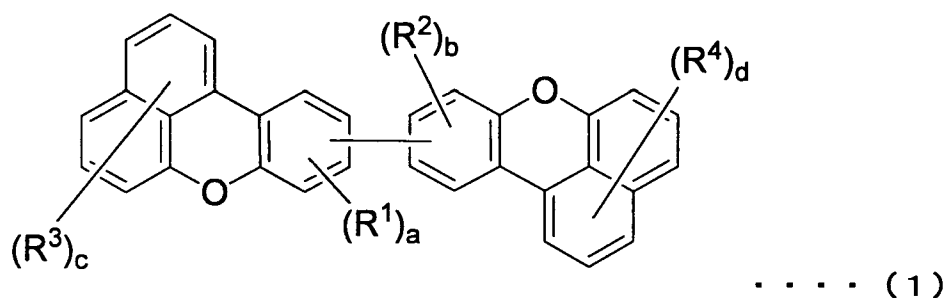
このように、安価でかつ優れた特性を有する半導体デバイスを製造するためには、デバイスの製造過程から製造後に至るまで、大気雰囲気下での安定性が高い有機半導体材料が必要となるが、これまでに提案されている有機半導体材料は、実用的な安定性及び電気的特性を共に有しているとは言えない。

[0007] 本発明の態様は上記事情に鑑みてなされたものであり、大気雰囲気下での安定性が高く、有機半導体材料として好適な新規化合物、並びにこの化合物を用いた半導体デバイス及び表示装置を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の一態様は、下記一般式（１）で表される化合物を提供する。

[化2]



（式中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、メルカプト基、ニトロ基、アミノ基、置換基を有していない芳香族基、置換基を有している芳香族基、置換基を有していないアルコキシ基、置換基を有しているアルコキシ基、置換基を有していない芳香族オキシ基、置換基を有している芳香族オキシ基、置換基を有していないアルキル置換アミノ基、置換基を有しているアルキル置換アミノ基、置換基を有していない芳香族置換アミノ基、置換基を有している芳香族置換アミノ基、置換基を有していないアシル基、置換基を有しているアシル基、置換基を有していない炭素数1～20の脂肪族炭化水素基である。 a および b はそれぞれ独立に0～

3の整数を示す。cおよびdはそれぞれ独立に0～6の整数を示す。 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ複数ある場合、それらは同一でも異なってもよい。）

[0009] また、本発明の一態様における化合物において、前記 $R^1 \sim R^4$ が水素原子である化合物であってもよい。

[0010] また、本発明の他の態様は、かかる化合物を含む有機半導体層を備えた電界効果トランジスタを提供する。

[0011] また、本発明の他の態様における電界効果トランジスタは、ゲート電極、ゲート絶縁膜、ソース電極、ドレイン電極及び有機半導体層を備え、前記有機半導体層が、前記ゲート絶縁膜を介して前記ゲート電極と対向するように設けられており、前記ソース電極及びドレイン電極が、前記有機半導体層上に接するように設けられている電界効果トランジスタであってもよい。

[0012] また、本発明の他の態様における電界効果トランジスタは、ゲート電極、ゲート絶縁膜、ソース電極、ドレイン電極及び有機半導体層を備え、前記有機半導体層が、前記ゲート絶縁膜を介して前記ゲート電極と対向するように設けられており、前記有機半導体層が、前記ソース電極及びドレイン電極上を覆うように設けられている電界効果トランジスタであってもよい。

[0013] また、本発明の他の態様における電界効果トランジスタは、前記有機半導体層が、前記化合物が蒸着されて形成されたものである電界効果トランジスタであってもよい。

[0014] また、本発明の他の態様における電界効果トランジスタは、前記有機半導体層が、前記化合物を含む組成物が塗布されて形成された電界効果トランジスタであってもよい。

[0015] また、本発明のさらに他の態様は、かかる化合物を含む有機半導体層を備えた電界効果トランジスタの製造方法であって、前記化合物を含む組成物を用いて浸漬法、塗布法及び印刷法のいずれかによって前記有機半導体層を形成することを含み、前記組成物は、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、ジクロロメタン及びクロロホルムからなる群より選択される少なくとも一種を含む電界効果トランジスタの製造方法を提

供する。

[0016] また、本発明のさらに他の態様は、かかる化合物を含む有機半導体層を備えた太陽電池を提供する。

[0017] また、本発明のさらに他の態様における太陽電池は、前記有機半導体層が、前記化合物が蒸着されて形成されたものである太陽電池であってもよい。

[0018] また、本発明のさらに他の態様における太陽電池は、前記有機半導体層が、前記化合物を含む組成物が塗布されて形成されたものである太陽電池であってもよい。

[0019] また、本発明のさらに他の態様は、p型半導体材料とn型半導体材料とを含む有機半導体層を備え、前記p型半導体材料及びn型半導体材料の少なくとも一方が、かかる化合物を含む太陽電池を提供する。

[0020] また、本発明のさらに他の態様は、かかる化合物を含むキャリア輸送層を備えた有機発光素子を提供する。

[0021] また、本発明のさらに他の態様における有機発光素子は、前記キャリア輸送層が、前記化合物が蒸着されて形成されたものである有機発光素子であってもよい。

[0022] また、本発明のさらに他の態様における有機発光素子は、前記キャリア輸送層が、前記化合物を含む組成物が塗布されて形成されたものである有機発光素子であってもよい。

[0023] また、本発明のさらに他の態様は、かかる化合物を含む電界効果トランジスタの有機半導体層用組成物を提供する。

[0024] また、本発明のさらに他の態様は、かかる化合物を含む太陽電池の有機半導体層用組成物を提供する。

[0025] また、本発明のさらに他の態様は、p型半導体材料とn型半導体材料とを含み、前記p型半導体材料及びn型半導体材料の少なくとも一方が、かかる化合物を含む太陽電池の有機半導体層用組成物を提供する。

[0026] また、本発明のさらに他の態様は、かかる化合物を含む有機発光素子のキャリア輸送層用組成物を提供する。

[0027] また、本発明のさらに他の態様は、かかる電界効果トランジスタをスイッチング素子として備えた表示装置用アレイを提供する。

[0028] また、本発明のさらに他の態様は、画像信号を発生して出力する画像信号出力部と、前記画像信号に基づいて電流又は電圧を発生する駆動部と、発生した前記電流又は電圧により発光する発光部と、を備えた表示装置であって、前記発光部が、かかる有機発光素子を含む表示装置を提供する。

発明の効果

[0029] 本発明の態様によれば、大気雰囲気下での安定性が高く、有機半導体材料として好適な新規化合物、並びに該化合物を用いた半導体デバイス及び表示装置を提供できる。

図面の簡単な説明

[0030] [図1]第一の実施形態に係る電界効果トランジスタの要部を例示する概略断面図である。

[図2]第一の実施形態に係る他の電界効果トランジスタの要部を例示する概略断面図である。

[図3]第二の実施形態に係る電界効果トランジスタの要部を例示する概略断面図である。

[図4]第二の実施形態に係る他の電界効果トランジスタの要部を例示する概略断面図である。

[図5]第三の実施形態に係る電界効果トランジスタの要部を例示する概略断面図である。

[図6]第四の実施形態に係る電界効果トランジスタの要部を例示する概略断面図である。

[図7]第五の実施形態に係る電界効果トランジスタの要部を例示する概略断面図である。

[図8]第六の実施形態に係る電界効果トランジスタの要部を例示する概略断面図である。

[図9A]図1に示す電界効果トランジスタの製造方法を説明するための概略断

面図である。

[図9B]図1に示す電界効果トランジスタの製造方法を説明するための概略断面図である。

[図9C]図1に示す電界効果トランジスタの製造方法を説明するための概略断面図である。

[図9D]図1に示す電界効果トランジスタの製造方法を説明するための概略断面図である。

[図9E]図1に示す電界効果トランジスタの製造方法を説明するための概略断面図である。

[図10A]図3に示す電界効果トランジスタの製造方法を説明するための概略断面図である。

[図10B]図3に示す電界効果トランジスタの製造方法を説明するための概略断面図である。

[図10C]図3に示す電界効果トランジスタの製造方法を説明するための概略断面図である。

[図10D]図3に示す電界効果トランジスタの製造方法を説明するための概略断面図である。

[図10E]図3に示す電界効果トランジスタの製造方法を説明するための概略断面図である。

[図10F]図3に示す電界効果トランジスタの製造方法を説明するための概略断面図である。

[図11A]図5に示す電界効果トランジスタの製造方法を説明するための概略断面図である。

[図11B]図5に示す電界効果トランジスタの製造方法を説明するための概略断面図である。

[図11C]図5に示す電界効果トランジスタの製造方法を説明するための概略断面図である。

[図11D]図5に示す電界効果トランジスタの製造方法を説明するための概略断面図である。

面図である。

[図12A]図6に示す電界効果トランジスタの製造方法を説明するための概略断面図である。

[図12B]図6に示す電界効果トランジスタの製造方法を説明するための概略断面図である。

[図12C]図6に示す電界効果トランジスタの製造方法を説明するための概略断面図である。

[図12D]図6に示す電界効果トランジスタの製造方法を説明するための概略断面図である。

[図13]本発明の態様に係る太陽電池の要部を例示する概略断面図である。

[図14]本発明の態様に係る他の太陽電池の要部を例示する概略断面図である。

。

[図15A]図13に示す太陽電池の製造方法を説明するための概略断面図である。

。

[図15B]図13に示す太陽電池の製造方法を説明するための概略断面図である。

。

[図15C]図13に示す太陽電池の製造方法を説明するための概略断面図である。

。

[図15D]図13に示す太陽電池の製造方法を説明するための概略断面図である。

。

[図16]本発明の態様に係る有機発光素子の要部を例示する概略断面図である。

。

[図17A]図16に示す有機発光素子の製造方法を説明するための概略断面図である。

[図17B]図16に示す有機発光素子の製造方法を説明するための概略断面図である。

[図17C]図16に示す有機発光素子の製造方法を説明するための概略断面図である。

[図17D]図 1 6 に示す有機発光素子の製造方法を説明するための概略断面図である。

[図17E]図 1 6 に示す有機発光素子の製造方法を説明するための概略断面図である。

[図17F]図 1 6 に示す有機発光素子の製造方法を説明するための概略断面図である。

[図17G]図 1 6 に示す有機発光素子の製造方法を説明するための概略断面図である。

[図18A]本発明の態様に係る表示装置用アレイの要部を例示する平面図である。

[図18B]本発明の態様に係る表示装置用アレイの要部を例示する拡大平面図である。

[図18C]本発明の態様に係る表示装置用アレイの要部を例示する図 1 8 B の C - C' 線における断面図である。

[図18D]本発明の態様に係る表示装置用アレイの要部を例示する図 1 8 B の D - D' 線における断面図である。

[図19A]本発明の態様に係る表示装置用アレイにおける有機半導体装置の製造方法を説明するための概略断面図である。

[図19B]本発明の態様に係る表示装置用アレイにおける有機半導体装置の製造方法を説明するための概略断面図である。

[図19C]本発明の態様に係る表示装置用アレイにおける有機半導体装置の製造方法を説明するための概略断面図である。

[図19D]本発明の態様に係る表示装置用アレイにおける有機半導体装置の製造方法を説明するための概略断面図である。

[図19E]本発明の態様に係る表示装置用アレイにおける有機半導体装置の製造方法を説明するための概略断面図である。

[図20A]本発明の態様に係る表示装置の要部を例示する平面図である。

[図20B]本発明の態様に係る表示装置の要部を例示する 1 画素の等価回路図で

ある。

[図20C]本発明の態様に係る表示装置の要部を例示する1画素の平面図である。

[図21]実施例1の化合物(1-1)の溶液について、溶液調製直後と静置一ヶ月後における吸収強度の測定結果を示す図である。

[図22]実施例1の化合物(1-2)の溶液について、溶液調製直後と静置一ヶ月後における吸収強度の測定結果を示す図である。

[図23A]本発明の態様に係る表示装置の製造方法を説明するための1画素の平面図である。

[図23B]本発明の態様に係る表示装置の製造方法を説明するための1画素の平面図である。

[図23C]本発明の態様に係る表示装置の製造方法を説明するための1画素の平面図である。

[図23D]本発明の態様に係る表示装置の製造方法を説明するための1画素の平面図である。

[図23E]本発明の態様に係る表示装置の製造方法を説明するための1画素の平面図である。

[図23F]本発明の態様に係る表示装置の製造方法を説明するための1画素の平面図である。

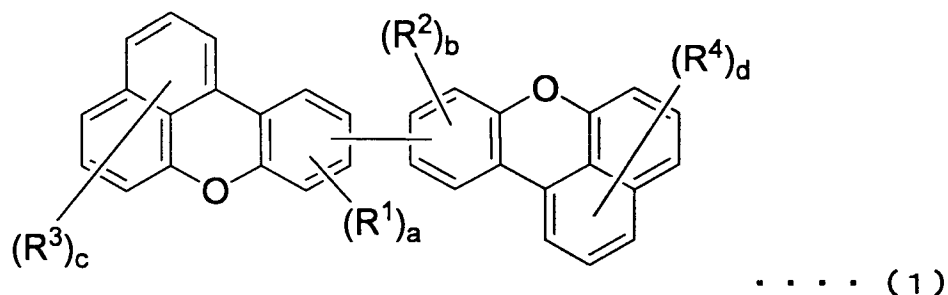
発明を実施するための形態

[0031] <化合物>

本実施形態に係る化合物は、下記一般式(1)で表され(以下、化合物(1)と略記する)、ビ(ベンゾ[k, l]キサテン)骨格を有する。

[0032]

[化3]



(式中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、メルカプト基、ニトロ基、アミノ基、置換基を有していない芳香族基、置換基を有している芳香族基、置換基を有していないアルコキシ基、置換基を有しているアルコキシ基、置換基を有していない芳香族オキシ基、置換基を有している芳香族オキシ基、置換基を有していないアルキル置換アミノ基、置換基を有しているアルキル置換アミノ基、置換基を有していない芳香族置換アミノ基、置換基を有している芳香族置換アミノ基、置換基を有していないアシル基、置換基を有しているアシル基、置換基を有していない炭素数1～20の脂肪族炭化水素基、または置換基を有している炭素数1～20の脂肪族炭化水素基である。 a および b はそれぞれ独立に0～3の整数を示す。 c および d はそれぞれ独立に0～6の整数を示す。 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ複数ある場合、それぞれが独立しており、それらは同一でも異なってもよい。)

[0033] 式中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、メルカプト基、ニトロ基、アミノ基、置換基を有していない芳香族基、置換基を有している芳香族基、置換基を有していないアルコキシ基、置換基を有しているアルコキシ基、置換基を有していない芳香族オキシ基、置換基を有している芳香族オキシ基、置換基を有していないアルキル置換アミノ基、置換基を有しているアルキル置換アミノ基、置換基を有していない芳香族置換アミノ基、置換基を有している芳香族置換アミノ基、置換基を有していないアシル基、置換基を有しているアシル基、置換基を有していない炭素数1～20の脂肪族炭化水素基、または置換基を有している炭素数1～20

の脂肪族炭化水素基である。

R¹～R⁴における前記脂肪族炭化水素基は、飽和脂肪族炭化水素基及び不飽和脂肪族炭化水素基のいずれでもよく、直鎖状、分岐鎖状及び環状のいずれでもよい。

[0034] 前記直鎖状又は分岐鎖状の飽和脂肪族炭化水素基（アルキル基）としては、炭素数が1～20であればよく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、1-メチルブチル基、*n*-ヘキシル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、2, 2-ジメチルブチル基、2, 3-ジメチルブチル基、*n*-ヘプチル基、2-メチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、2, 2-ジメチルペンチル基、2, 3-ジメチルペンチル基、2, 4-ジメチルペンチル基、3, 3-ジメチルペンチル基、3-エチルペンチル基、2, 2, 3-トリメチルブチル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基等が例示できる。

前記直鎖状又は分岐鎖状の不飽和脂肪族炭化水素基としては、炭素数が2～20であればよく、ビニル基（エテニル基）、アリル基（2-プロペニル基）、1-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基等、前記直鎖状又は分岐鎖状の飽和脂肪族炭化水素基において、一つ以上の炭素原子間の単結合（C—C）が、不飽和結合である二重結合（C=C）又は三重結合（C≡C）に置換されたものが例示でき、不飽和結合の数及び位置は特に限定されない。

[0035] 前記環状の脂肪族炭化水素基（脂環式炭化水素基）は、炭素数が3～20であればよく、単環状及び多環状のいずれでもよい。

前記環状の飽和脂肪族炭化水素基（シクロアルキル基）としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シク

ロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、トリシクロデシル基、アダマンチル基、テトラシクロドデシル基、イソボルニル基、ノルボルニル基等が例示できる。

前記環状の不飽和脂肪族炭化水素基としては、前記環状の飽和脂肪族炭化水素基において、一つ以上の炭素原子間の単結合 ($C-C$) が、不飽和結合である二重結合 ($C=C$) 又は三重結合 ($C\equiv C$) に置換されたものが例示でき、不飽和結合の数及び位置は特に限定されない。

[0036] $R^1 \sim R^4$ における芳香族基は、単環状及び多環状のいずれでもよく、芳香族炭化水素基（アリール基）及び芳香族複素環式基（ヘテロアリール基）のいずれでもよい。

$R^1 \sim R^4$ における前記アリール基としては、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4-プロピルフェニル基、4-ブチルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-アントリル基等が例示できる。

$R^1 \sim R^{18}$ における前記ヘテロアリール基は、芳香族環を構成する原子としてヘテロ原子を有するものであれば特に限定されず、前記ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、セレン原子等が例示できる。好ましいヘテロアリール基としては、ピリジル基、フリル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、チエノチエニル基、セレノチエニル基等が例示できる。

[0037] $R^1 \sim R^4$ におけるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 n -ブトキシ基等、 $R^1 \sim R^4$ における前記アルキル基が酸素原子に結合した一価の基が例示できる。

[0038] $R^1 \sim R^4$ における芳香族オキシ基（アリールオキシ基及びヘテロアリールオキシ基）としては、フェノキシ基、1-ナフトキシ基、2-ナフトキシ基等、 $R^1 \sim R^4$ における前記芳香族基が酸素原子に結合した一価の基が例示できる。

[0039] $R^1 \sim R^4$ におけるアルキル置換アミノ基としては、アミノ基 ($-NH_2$) の

一つ又は二つの水素原子がアルキル基で置換された一価の基が例示でき、この時のアルキル基は、 $R^1 \sim R^4$ における前記アルキル基と同様である。そして、二つの水素原子がアルキル基で置換されたアミノ基（ジアルキルアミノ基）の場合、これら二つのアルキル基は、互いに同一でも異なってもよい。

[0040] $R^1 \sim R^4$ における芳香族置換アミノ基（アリール置換アミノ基及びヘテロアリール置換アミノ基）としては、アミノ基（ $-NH_2$ ）の一つ又は二つの水素原子が芳香族基で置換された一価の基が例示でき、この時の芳香族基は、 $R^1 \sim R^4$ における前記芳香族基と同様である。そして、二つの水素原子が芳香族基で置換されたアミノ基の場合、これら二つの芳香族基は、互いに同一でも異なってもよい。例えば、これら二つの芳香族基は、アリール基及びヘテロアリール基の組み合わせであっても良い。

[0041] $R^1 \sim R^4$ におけるアシル基は、オキソ酸から一つ以上のヒドロキシル基（ $-OH$ ）が除去された基であり、前記オキソ酸はカルボン酸であることが好ましく、アルキル基又は芳香族基がカルボニル基（ $-C(=O)-$ ）に結合した一価の基が例示できる。この時のアルキル基及び芳香族基は、 $R^1 \sim R^4$ における前記アルキル基及び芳香族基と同様である。

[0042] $R^1 \sim R^4$ におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が例示できる。

[0043] $R^1 \sim R^4$ における前記芳香族基、アルコキシ基、芳香族オキシ基、アルキル置換アミノ基、芳香族置換アミノ基、アシル基及び炭素数1～20の脂肪族炭化水素基は、一つ以上の水素原子が置換基で置換されていてもよく、すべての水素原子が置換基で置換されていてもよい。

[0044] 例えば、前記脂肪族炭化水素基が有する好ましい置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；ヒドロキシル基；メルカプト基；ニトロ基；アミノ基；アルコキシ基；芳香族基；アルキル置換アミノ基；芳香族置換アミノ基；アシル基等が例示できる。また、前記芳香族基が有する好ましい置換基としては、アルキル基が例示できる。置換

基で置換される水素原子の位置及び数は、特に限定されない。そして、置換基が複数の場合、これら複数の置換基は互いに同一でも異なってもよい。すなわち、すべての置換基が同一でもよいし、すべての置換基が異なってもよく、一部の置換基だけが異なってもよい。

[0045] $R^1 \sim R^4$ における前記置換基としてのアルコキシ基、芳香族基、アルキル置換アミノ基、芳香族置換アミノ基、アシル基及びアルキル基は、それぞれ上記の $R^1 \sim R^4$ として説明したものと同様である。

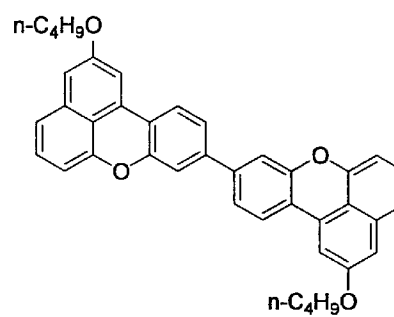
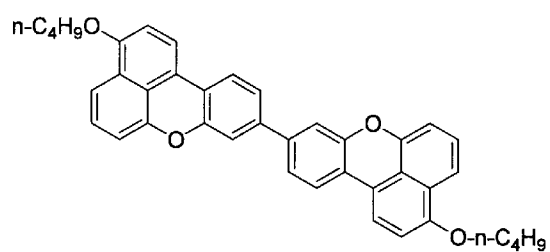
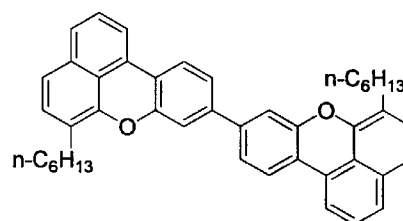
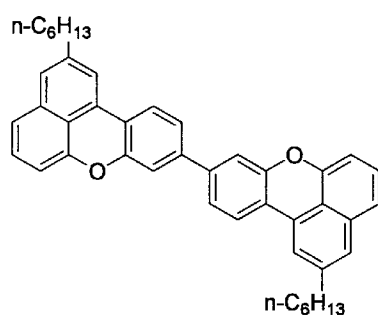
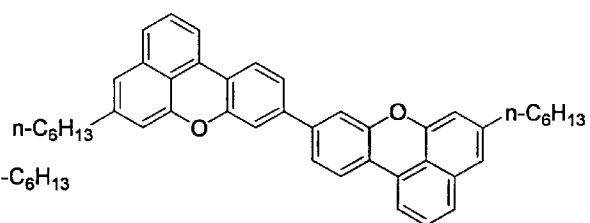
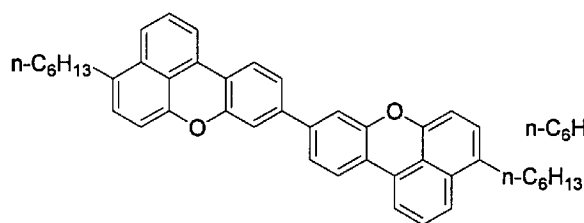
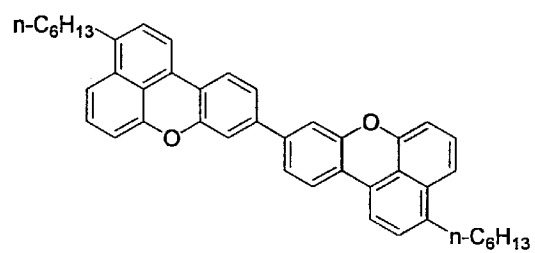
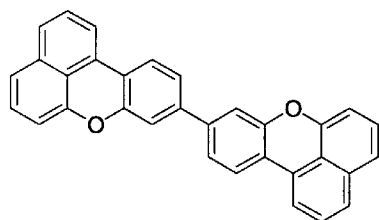
[0046] $R^1 \sim R^4$ のうち、 R^1 及び R^2 は、それぞれ水素原子であることが好ましい。このような化合物(1)は、 R^1 及び R^2 に嵩高い基が存在しないことで、二つのベンゾキサンテン骨格同士の立体反発が抑制され、これら骨格同士を結合している炭素原子間の結合(C-C)を軸とする分子のねじれが抑制されるので、化合物(1)の分子全体に π 電子共役系がより大きく広がる。

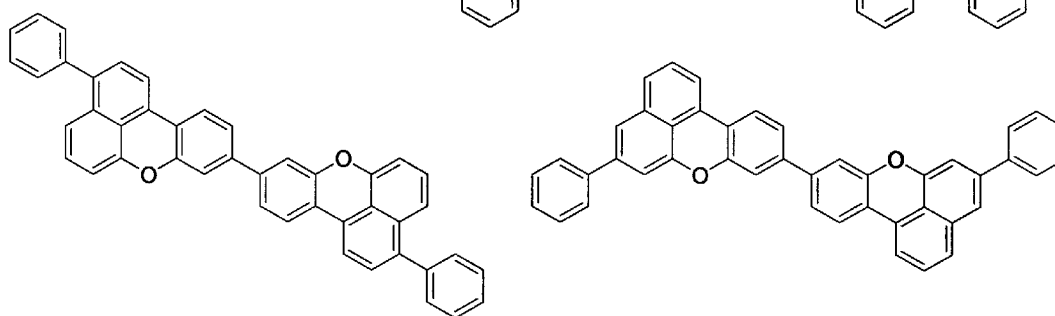
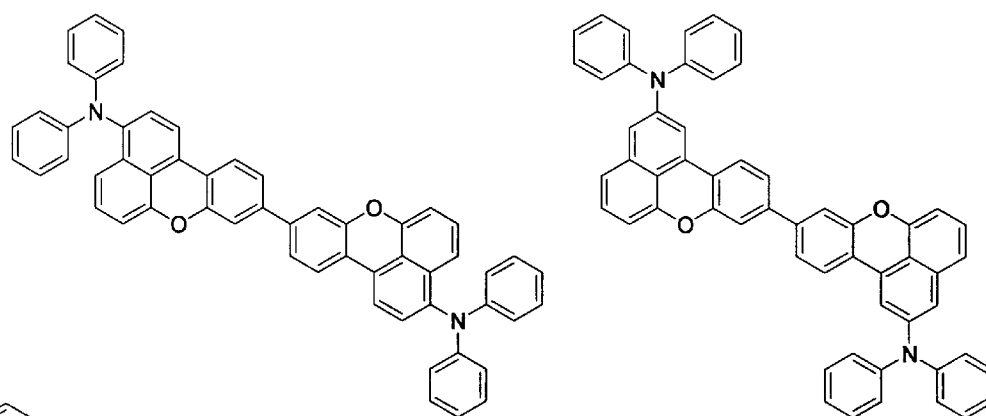
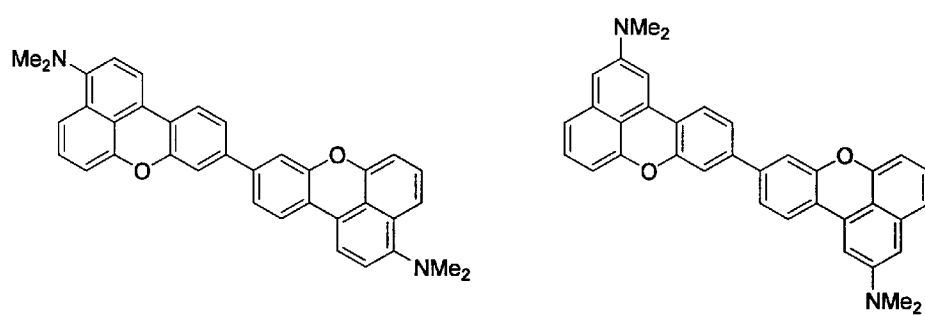
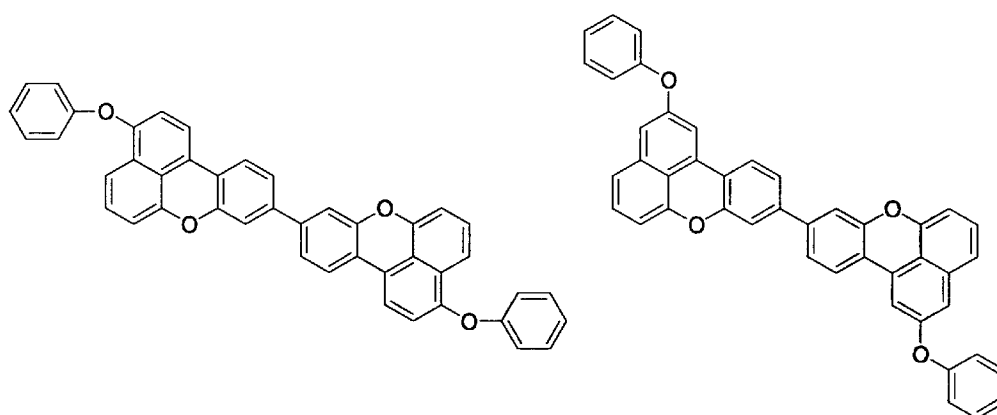
[0047] $R^1 \sim R^4$ がそれぞれ複数ある場合(つまりaおよびbが2~3、cおよびdが2~6の場合)、それぞれが独立であり、それぞれは同一であっても異なってもよい。すなわち、aが3である場合、すべての R^1 が同一でもよいし、すべての R^1 が異なってもよく、一つの R^1 だけが異なってもよい。

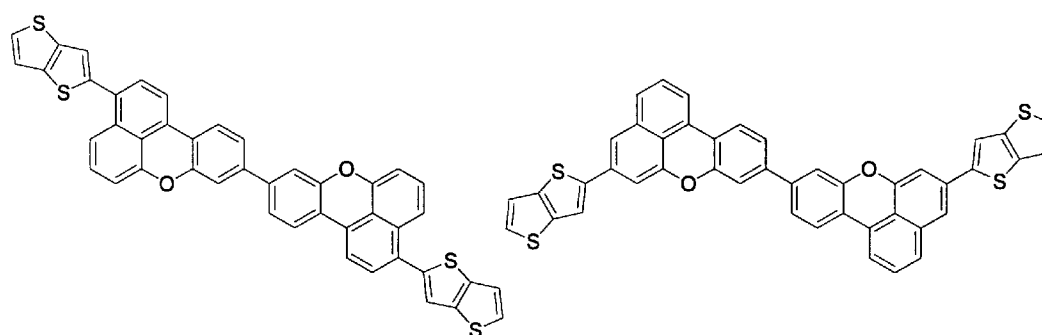
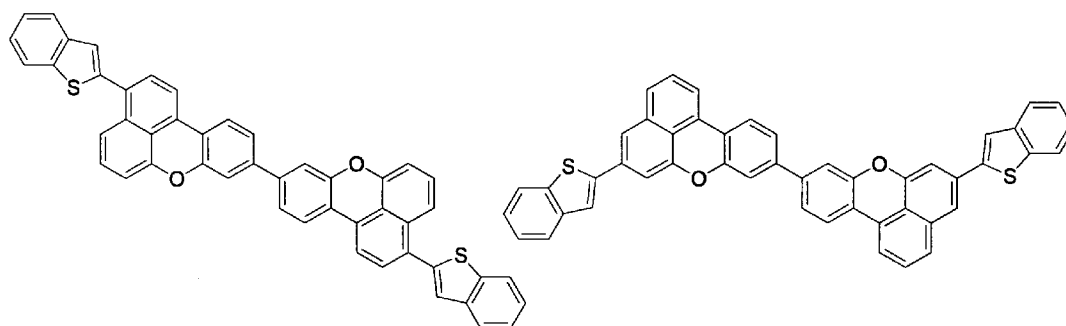
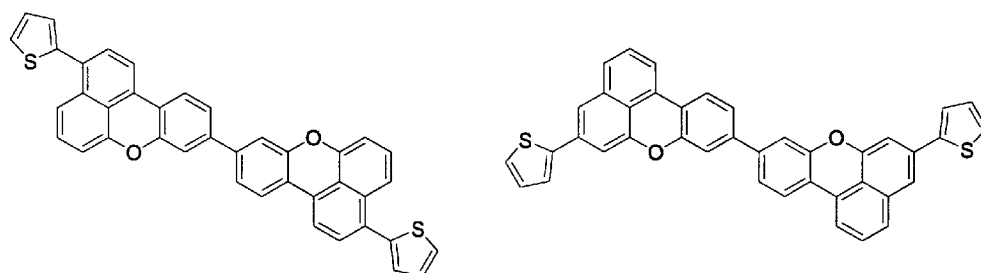
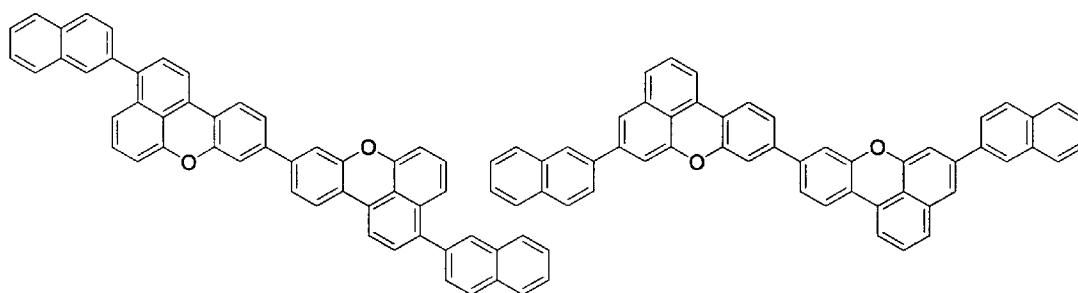
[0048] 好ましい化合物(1)の具体例を以下に示すが、化合物(1)はこれらに限定されるものではない。

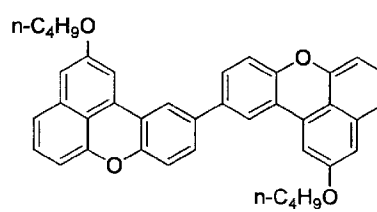
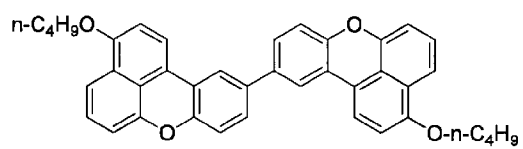
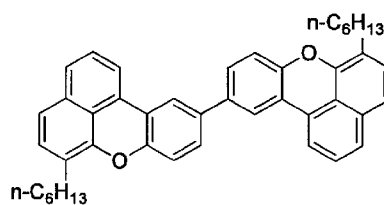
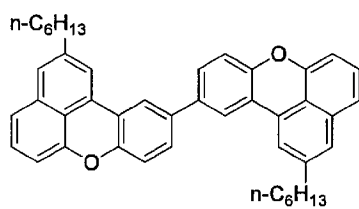
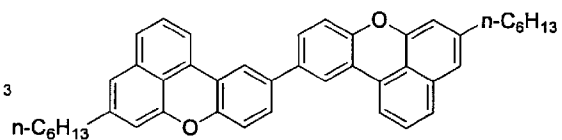
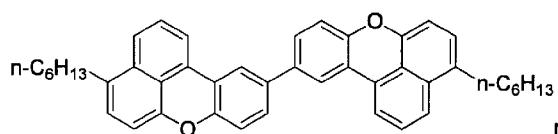
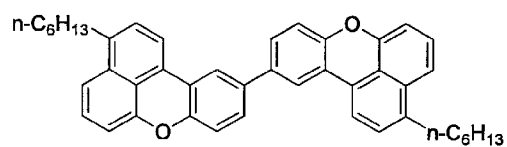
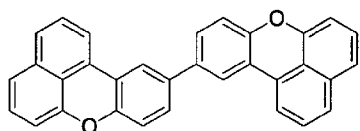
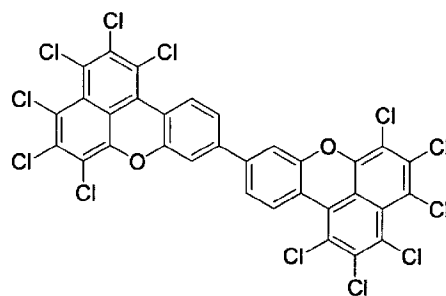
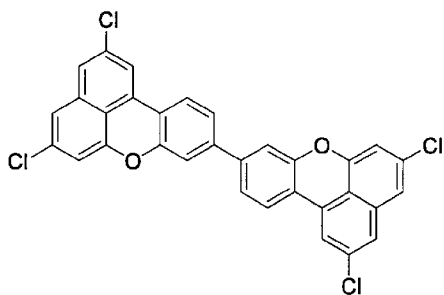
[0049]

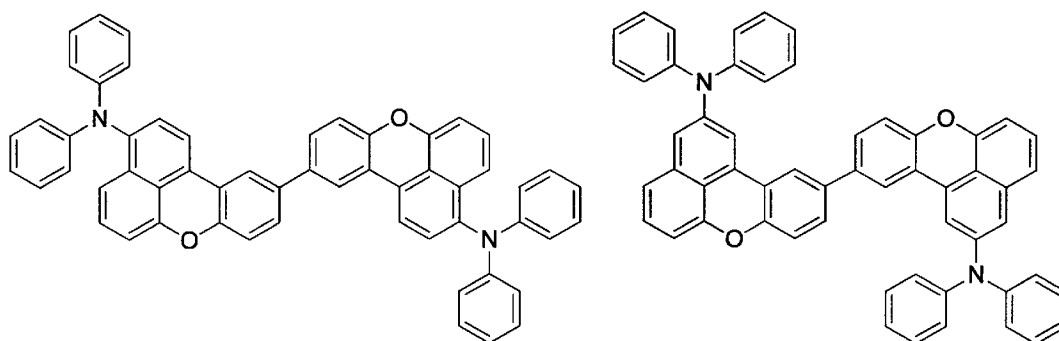
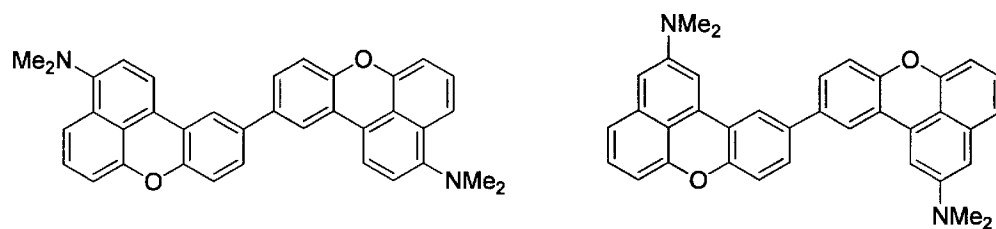
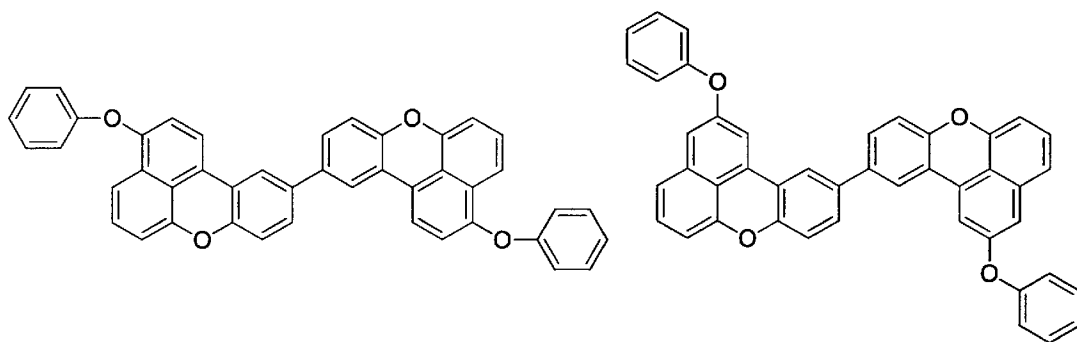
[化4]

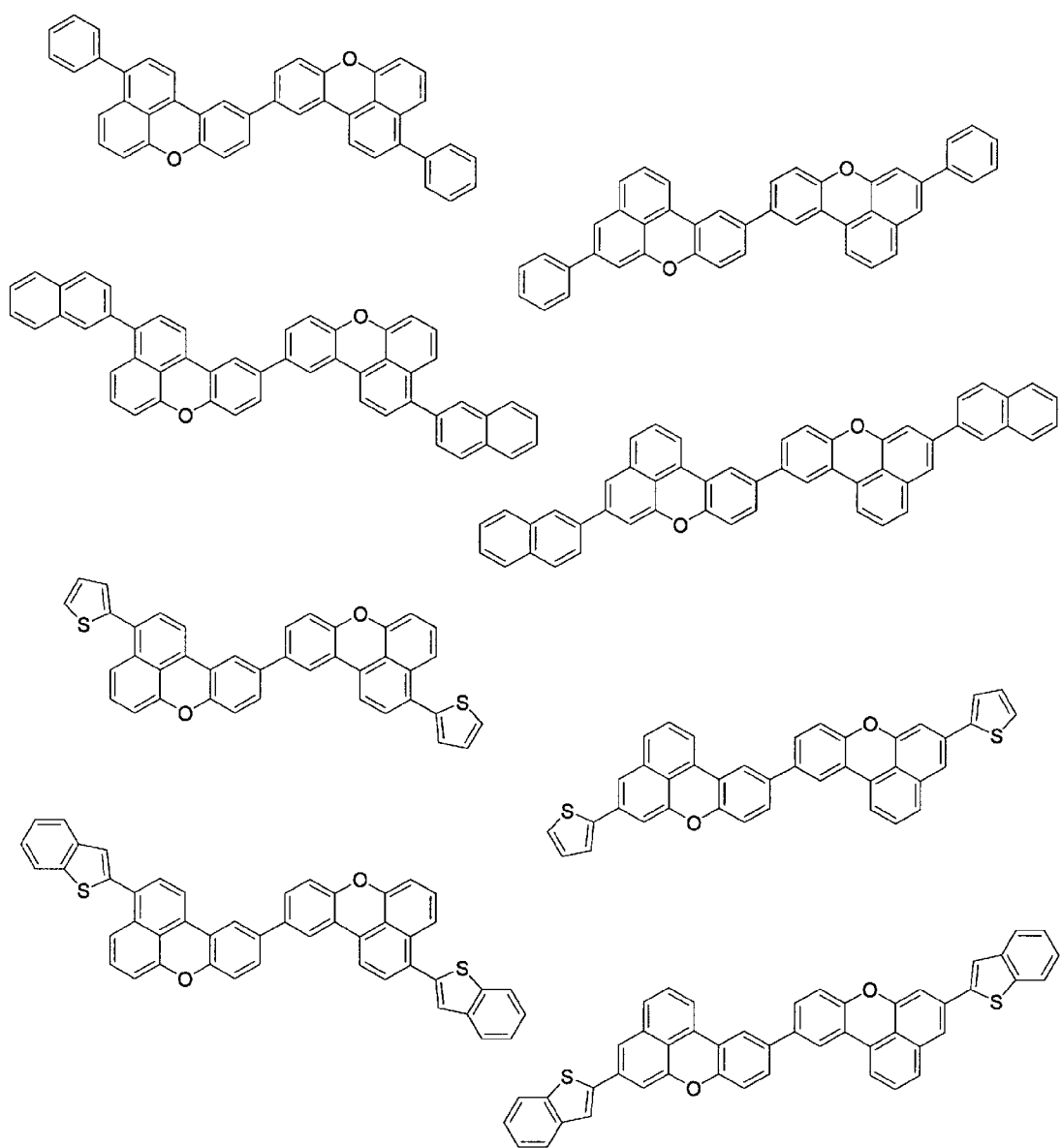


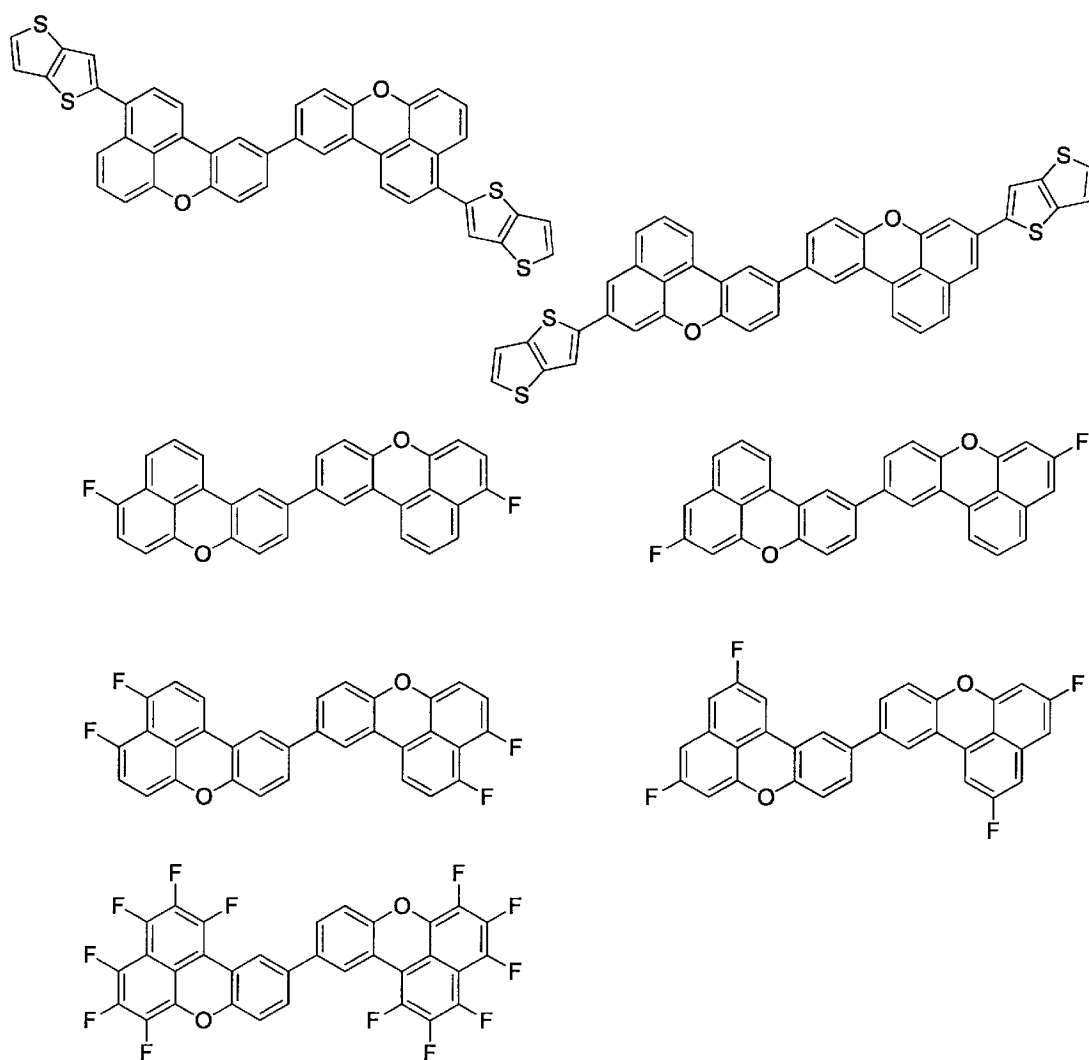


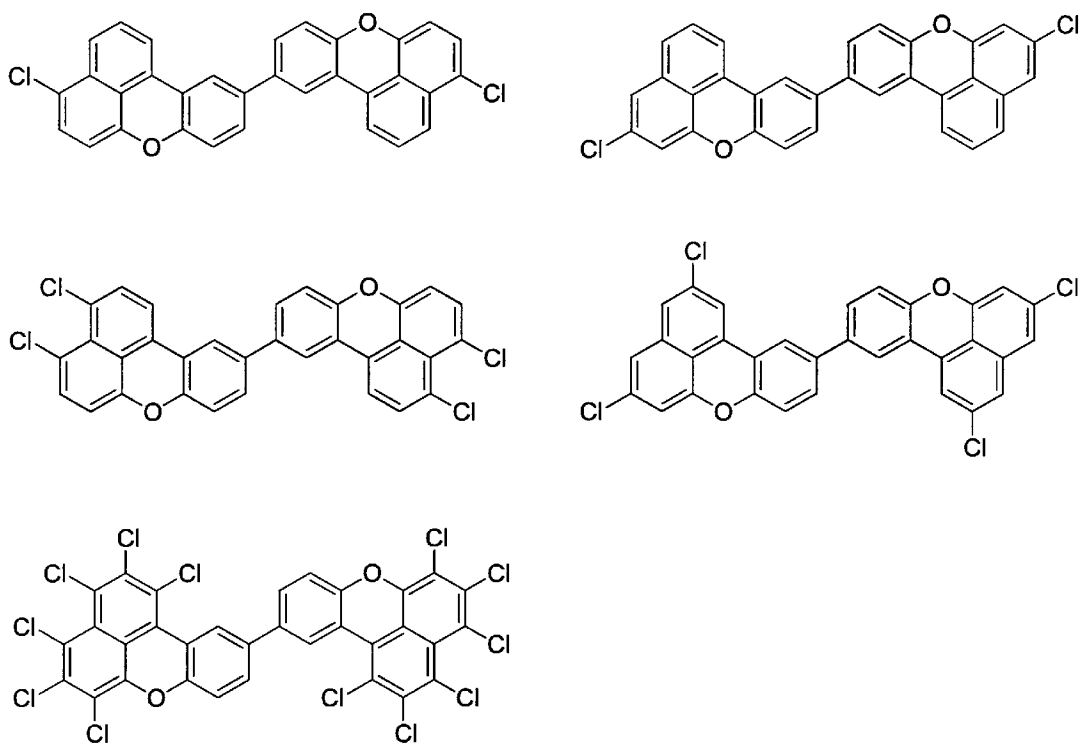






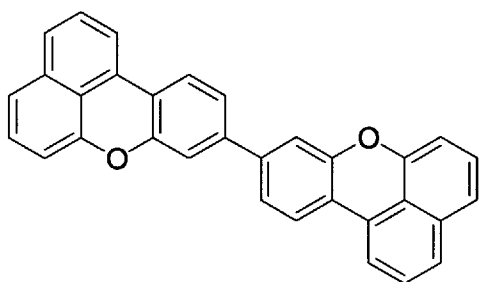




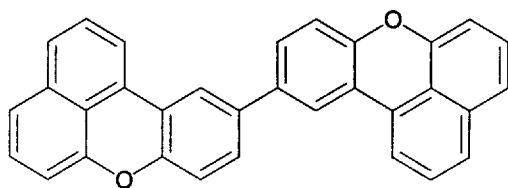


[0050] これらのなかでも化合物（１）としては、下記式（１－１）及び式（１－２）で表されるものが特に好ましい。すなわち、前記一般式（１）においては、 $R^1 \sim R^4$ がすべて水素原子であることが特に好ましい。

[0051] [化5]



・・・（１－１）



・・・（１－２）

[0052] 化合物（１）は、耐酸化性が高いなど、大気雰囲気下でも安定である。し

たがって、後述するように、電界効果トランジスタ、太陽電池、有機発光素子等の有機電子デバイス（半導体デバイス）の有機半導体材料として、特に好適である。

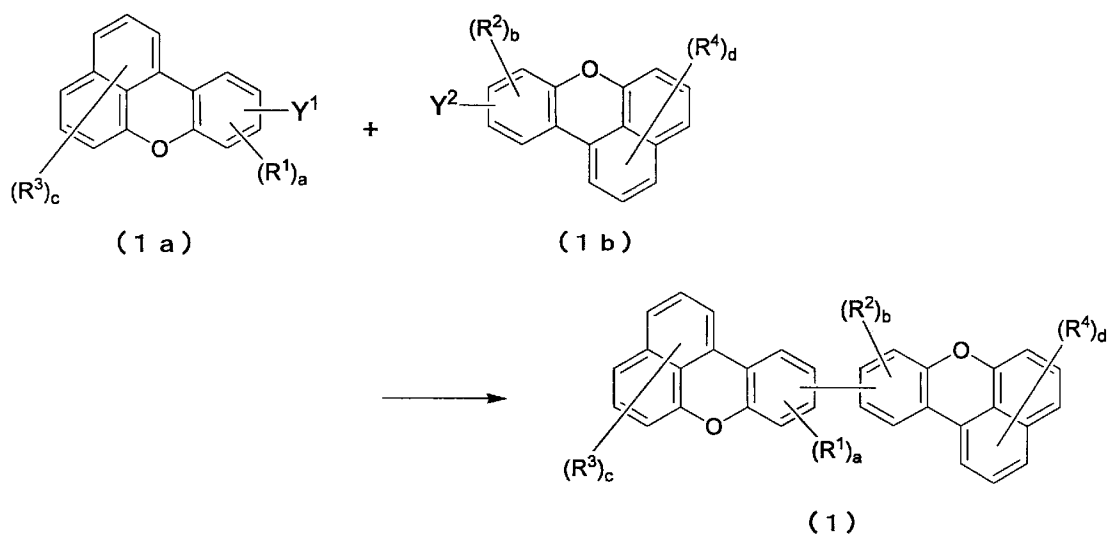
化合物（１）の耐酸化性が高いのは、主骨格をビ（ベンゾ〔k, l〕キサテン）骨格とすることで、HOMOレベルが低下したことによると推測される。

また、化合物（１）は、分子内における π 電子共役系の広がりが大きく、有機薄膜を形成した時に、隣接する分子との間で大きな分子間相互作用が現れると推測され、キャリア移動度が高い。

[0053] [化合物（１）の製造方法]

化合物（１）は、例えば、下記一般式（１a）で表される化合物（以下、化合物（１a）と略記する）と、下記一般式（１b）で表される化合物（以下、化合物（１b）と略記する）とを用いてカップリング反応させ、化合物（１）を合成する工程（以下、化合物（１）合成工程と略記する）を有する方法により製造できる。

[0054] [化6]



（式中、 $R^1 \sim R^4$ は前記と同様であり； Y^1 及び Y^2 はそれぞれ独立してハロゲン原子、トリフルオロメチルスルホニルオキシ基又は一般式「 $-B(O$

$X)_2$ (式中、 X は水素原子又はアルキル基であり、二つの X は互いに同一でも異なってもよく、二つの X が共にアルキル基である場合、これら二つの X が相互に結合して環を形成していても良い。)」で表される基であり、 Y^1 及び Y^2 のいずれか一方が一般式「 $-B(OX)_2$ 」で表される基である場合、他方はハロゲン原子である。)

[0055] 式中、 $R^1 \sim R^4$ は、前記一般式(1)における $R^1 \sim R^4$ と同様である。

式中、 Y^1 及び Y^2 はそれぞれ独立してハロゲン原子、トリフルオロメチルスルホニルオキシ基($CF_3S(=O)_2-O-$)又は一般式「 $-B(OX)_2$ 」(式中、 X は水素原子又はアルキル基であり、二つの X は互いに同一でも異なってもよく、二つの X が共にアルキル基である場合、これら二つの X が相互に結合して環を形成していても良い。)」で表される基であり、 Y^1 及び Y^2 のいずれか一方が前記一般式「 $-B(OX)_2$ 」で表される基である場合、他方はハロゲン原子である。

Y^1 及び Y^2 におけるハロゲン原子は、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子であることが好ましい。

X におけるアルキル基は、直鎖状又は分岐鎖状であることが好ましく、炭素数が1～6であることが好ましい。また、二つの X が共にアルキル基である場合、これら二つの X が相互に結合して、これら二つの X と、これら二つの X が結合している酸素原子と、かかる酸素原子が結合しているホウ素原子とで環を形成していてもよく、かかる環は単環状及び多環状のいずれでもよい。

[0056] 化合物(1a)及び(1b)として同じものを使用する場合には、例えば、 Y^1 及び Y^2 を共にハロゲン原子とし、金属銅の存在下、ホモカップリング反応(ウルマン(Ullmann)反応)を行うことで、または、 Y^1 及び Y^2 を共にトリフルオロメチルスルホニルオキシ基とし、金属亜鉛やニッケル化合物等の存在下、ホモカップリング反応を行うことで、それぞれ化合物(1)を合成できる。

[0057] 化合物(1a)及び(1b)として異なるものを使用する場合には、例え

ば、 Y^1 及び Y^2 のいずれか一方を前記一般式「 $-B(OX)_2$ 」で表される基とし、他方をハロゲン原子として、パラジウム化合物やニッケル化合物等の金属触媒の存在下、クロスカップリング反応（鈴木－宮浦カップリング（Suzuki-Miyaura coupling）反応）を行うことで、化合物（１）を合成できる。

[0058] 化合物（１a）として合成品を用いる場合には、例えば、後述する実施例で示すように、対応する１－ナフトール類とジハロゲン化ベンゼン類とを、パラジウム触媒存在下で反応させ、化合物（１a）を合成する工程を有する方法により、化合物（１a）を製造できる。化合物（１b）も同様の方法で製造できる。

[0059] 化合物（１）合成工程での反応条件は、化合物（１）の生成量が最大となるように調節すればよいが、 $60^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ で $5 \sim 36$ 時間反応させる条件が例示できる。反応は、溶媒を使用して行ってもよく、無溶媒で行ってもよい。溶媒は、使用原料と反応しないものであれば、特に限定されない。また、反応は、不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

[0060] また、化合物（１a）及び（１b）として異なるものを使用する場合、これら化合物の使用量は、化合物（１a）：化合物（１b）のモル比が $7 : 3 \sim 3 : 7$ であることが好ましい。金属触媒の使用量は、例えば、化合物（１a）及び（１b）の総量に対して、 $0.5 \text{モル}\% \sim 5 \text{モル}\%$ とすることが好ましく、定法に従って、リガンドや塩基等を併用することが好ましい。

[0061] 反応終了後は、必要に応じて後処理を行い、生成物である化合物（１）を取り出せばよい。ここで、「後処理」とは、ろ過、濃縮、抽出、脱水、 pH 調整等の操作を指し、これら操作のいずれか一つを単独で、又は二つ以上を組み合わせればよい。

化合物（１）合成工程後の化合物（１）の取り出しは、濃縮、結晶化、カラムクロマトグラフィー、減圧下での昇華精製等の操作で行えばよく、必要に応じて、カラムクロマトグラフィー、結晶化、抽出、溶媒による結晶の攪拌洗浄等の操作を一回以上繰り返して、精製を行ってもよい。

[0062] 化合物（１ a）及び（１ b）、並びに化合物（１）等は、核磁気共鳴分光法（ ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR）等の公知の手法で構造を確認できる。

[0063] <有機薄膜用組成物>

前記化合物（１）は、有機薄膜の形成に好適である。例えば、前記化合物（１）と有機溶媒とを含む有機薄膜用組成物は、以下に示す有機半導体層、キャリア輸送層等を構成する有機薄膜の形成に用いられる。

[0064] （１）電界効果トランジスタの有機半導体層用組成物

本実施形態に係る電界効果トランジスタの有機半導体層用組成物は、前記化合物（１）を含む。

化合物（１）は、例えば、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ の一部又はすべてが、芳香族基若しくは脂肪族炭化水素基等であるか、又はこれら基を有するなど、疎水性基であることにより、有機溶媒に対する溶解性がより高くなる。したがって、化合物（１）を溶媒に溶解させた、本実施形態の有機半導体層用組成物は容易に調製でき、かかる組成物を用いることにより、電界効果トランジスタの有機半導体層を、浸漬法、塗布法、印刷法等の簡便な方法で形成できる。有機半導体層は、後述するように、真空蒸着法等により、化合物（１）を蒸着させて形成することもできるが、上記のように真空装置等を用いずに簡便に成膜することで、電界効果トランジスタの製造コストを大幅に低減できる。

[0065] 本実施形態の有機半導体層用組成物は、溶媒成分として、トルエン等の炭化水素；ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素を含むことが好ましい。

[0066] また、有機半導体層用組成物は、溶媒成分以外に、化合物（１）のみを含むものでもよいし、化合物（１）以外の成分を含むものでもよい。ただし、溶媒成分以外のすべての成分に占める化合物（１）の比率は、90質量%以上であることが好ましく、100質量%である（化合物（１）のみを含む）ことがより好ましい。

[0067] 有機半導体層用組成物に含まれる化合物（１）は、一種でもよいし、二種以上でもよい。二種以上である場合、その組み合わせ及び比率は、目的に応

じて適宜設定すればよい。

有機半導体層用組成物は、化合物（１）の含有量が０．２質量％～５質量％であることが好ましい。

[0068] （２）太陽電池の有機半導体層用組成物

本実施形態に係る太陽電池の有機半導体層用組成物は、前記化合物（１）を含み、用途が異なること以外は、上記の電界効果トランジスタの有機半導体層用組成物と同様である。例えば、化合物（１）を溶媒に溶解させた、本実施形態の有機半導体層用組成物は容易に調製でき、かかる組成物を用いることにより、太陽電池の有機半導体層を簡便な方法で形成できる。

[0069] また、本実施形態に係る有機半導体層用組成物は、p型半導体材料とn型半導体材料とを含み、前記p型半導体材料及び／又はn型半導体材料が、前記化合物（１）を含む。かかる組成物は、バルクヘテロ接合型太陽電池の有機半導体層を形成するためのものであり、化合物（１）を溶媒に溶解させた本実施形態の有機半導体層用組成物も容易に調製できるので、上記の電界効果トランジスタの有機半導体層用組成物と同様に、太陽電池の有機半導体層を簡便な方法で形成できる。

[0070] 太陽電池の有機半導体層は、後述するように、真空蒸着法等により、化合物（１）を蒸着させて形成することもできるが、上記のように真空装置等を用いずに簡便に成膜することで、太陽電池の製造コストを大幅に低減できる。

[0071] 前記p型半導体材料及び／又はn型半導体材料は、化合物（１）のみからなるものでもよいし、化合物（１）以外の成分を含むものでもよい。ただし、前記半導体材料に占める化合物（１）の比率は、９０質量％以上であることが好ましく、１００質量％である（化合物（１）のみからなる）ことがより好ましい。

前記半導体材料に含まれる化合物（１）は、一種でもよいし、二種以上でもよい。二種以上である場合、その組み合わせ及び比率は、目的に応じて適宜設定すればよい。

[0072] 前記化合物（１）以外のｎ型半導体材料は、後述する太陽電池におけるｎ型半導体層の材質として例示したものが挙げられ、好ましいものとして具体的には、フラーレン；〔６，６〕－フェニルＣ６１酪酸メチルエステル（ＰＣＢＭ）等のフラーレン誘導体；フタルイミド環を構成している一つ以上の水素原子がフッ素原子で置換されたフッ素化フタロシアニン等が例示できる。前記フッ素化フタロシアニンは、フタルイミド環を構成しているすべての水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい。

[0073] 有機半導体層用組成物は、溶媒成分として、トルエン等の炭化水素；ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素を含むことが好ましい。

[0074] 有機半導体層用組成物は、前記ｐ型半導体材料の含有量が０．２質量％～５質量％であることが好ましい。そして、同様に前記ｎ型半導体材料の含有量が０．２質量％～５質量％であることが好ましい。

[0075] （３）有機発光素子のキャリア輸送層用組成物

本実施形態に係る有機発光素子のキャリア輸送層用組成物は、前記化合物（１）を含み、用途が異なること以外は、上記の電界効果トランジスタの有機半導体層用組成物と同様である。例えば、化合物（１）を溶媒に溶解させた、本実施形態のキャリア輸送層用組成物は容易に調製でき、かかる組成物を用いることにより、有機発光素子のキャリア輸送層を簡便な方法で形成できる。

[0076] ＜電界効果トランジスタ＞

本実施形態に係る電界効果トランジスタは、化合物（１）を含む有機半導体層を備える。そして、かかる有機半導体層を備えたこと以外は、従来の電界効果トランジスタと同様の構成とすることができる。ここでは、化合物（１）は、主にｐ型半導体として利用されるが、例えば、 $R^1 \sim R^{18}$ の一部又はすべてが、フッ素原子であるか、又はフッ素原子を有するなど、電子吸引力が高い基である場合、あるいは電極の材料の選択によっては、化合物（１）をｎ型半導体として機能させることも可能である。以下、図面を参照しながら

ら説明する。

[0077] 図 1 は、第一の実施形態に係る電界効果トランジスタの要部を例示する概略断面図である。

ここに示す電界効果トランジスタ 1 A は、基板 1 1 上に、ゲート電極 1 2、ゲート絶縁膜 1 3、ソース電極 1 4、ドレイン電極 1 5 及び有機半導体層 1 6 が積層され、概略構成されている。より具体的には、基板 1 1 上の一部にゲート電極 1 2 が設けられ、さらにゲート電極 1 2 を覆うように、基板 1 1 上にゲート絶縁膜 1 3 が設けられている。そして、ゲート絶縁膜 1 3 上には、ソース電極 1 4 及びドレイン電極 1 5 が離間して設けられている。さらにソース電極 1 4 及びドレイン電極 1 5 上を覆うように、ゲート絶縁膜 1 3 上に有機半導体層 1 6 が設けられている。有機半導体層 1 6 は、ゲート絶縁膜 1 3 を介してゲート電極 1 2 と対向するように設けられている。なお、有機半導体層 1 6 の配置形態はここに示すものに限定されず、少なくとも、離間して設けられた前記ソース電極 1 4 及びドレイン電極 1 5 間の領域に、ゲート絶縁膜 1 3 を介してゲート電極 1 2 と対向するように設けられていればよい。このように有機半導体層 1 6 が配置された電界効果トランジスタとしては、後述する表示装置用アレイの図 1 8 における有機半導体装置 4 2 に備えられたものが例示できる。電界効果トランジスタ 1 A は、ボトムゲート・ボトムコンタクト型のトランジスタ構造を有する。

[0078] 基板 1 1 の材質は、デバイスの構成及び性能等に応じて適宜選択できる。例えば、ガラス；石英；シリコン単結晶；多結晶シリコン；アモルファスシリコン；ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリエーテルサルホン（PES）、ポリテトラフルオロエチレン等の絶縁性の高分子化合物等が例示できる。

基板 1 1 は一種の材質からなる単層構造でもよいし、二種以上の材質が積層された複数層構造でもよい。

[0079] ゲート電極 1 2 の材質は特に限定されず、本実施形態に関わる分野で通常使用されるものでよい。具体的には、金、白金、銀、銅、アルミニウム、タ

ンタル、ドーパシリコン等の低抵抗の金属；3，4－ポリエチレンジオキシチオフェン（以下、PEDOTと略記する）／ポリスチレンサルフォネイト（以下、PSSと略記する）等の有機導電体等が例示できる。

[0080] 前記有機半導体層をp型半導体とする場合、ソース電極14及びドレイン電極15の材質としては、これらの仕事関数が、有機半導体層用組成物の最高占有分子軌道（HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital）レベルに近いものが例示できる。そして、前記有機半導体層をn型半導体とする場合、ソース電極14及びドレイン電極15の材質としては、これらの仕事関数が、最低非占有分子軌道（LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital）レベルに近いものが例示できる。

仕事関数が有機半導体層用組成物のHOMOレベルに近い材質としては、金、白金、銀、又はこれらの一種以上を含む合金等の比較的工作関数が高い金属；インジウム・スズ酸化物（ITO）、酸化亜鉛（ZnO）等の透明酸化物導電体；PEDOT／PSS等の有機導電体が例示できる。

[0081] 仕事関数が有機半導体層用組成物のLUMOレベルに近い材質としては、アルミニウム、チタン、アルカリ金属、又はこれらの一種以上を含む合金等の比較的工作関数が低い金属等が例示できる。前記アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等が例示できる。

[0082] ソース電極14及びドレイン電極15は、密着層（図示略）を介してゲート絶縁膜13上に形成してもよい。密着層の材質としては、クロム等が例示できる。

[0083] ゲート電極12、ソース電極14、ドレイン電極15の膜厚は、特に限定されず、通常のトランジスタにおける膜厚であればよく、目的に応じて適宜調節することが好ましい。例えば、材質が金属である場合には、30nm～200nmであることが好ましい。

これら電極は、材質に応じて、例えば、蒸着、スパッタ、塗布等で成膜できる。

[0084] また、ソース電極 14、ドレイン電極 15 等の電極の表面に、自己集合単分子膜 (self-assembled monolayer: SAM) からなる表面修飾層を形成することで、電極表面の表面エネルギーを低下させることができる。これにより、電極表面上における有機半導体材料の結晶成長若しくは結晶配列、又は有機半導体材料の電極に対する濡れ性等を改善できる。たとえば、金電極の表面は、アルカンチオール等を用いて表面修飾することが好ましい。

[0085] ゲート絶縁膜 13 の材質は、誘電率が高く、薄膜形成時にピンホール等が生じにくいものが好ましい。誘電率が高いことで、電界効果トランジスタの閾値をより低減できる。また、薄膜形成時にピンホール等を少なくすることで、ゲート絶縁膜 13 の機能低下が抑制され、特性がより良好な電界効果トランジスタが得られる。

このような材質の膜としては、酸化シリコン膜、窒化シリコン膜、五酸化タンタル膜、酸化アルミニウム膜等の無機絶縁膜；ポリイミド膜、パリレン膜、ポリビニルフェノール膜等の有機絶縁膜等が例示できる。

ゲート絶縁膜 13 の膜厚は、単位面積あたりの静電容量が大きくなるように設定することが好ましい。また、膜厚を薄くすることで、電界効果トランジスタの閾値電圧をより低減できる。そして、ゲート絶縁膜 13 の膜厚は、材質の比誘電率、絶縁性等に応じて適宜調節することが好ましく、例えば、50 nm～300 nmであることが好ましい。このようにすることで、単位面積あたりの静電容量を大きくでき、かつ電界効果トランジスタの閾値電圧を低減できる。

ゲート絶縁膜 13 は、材質に応じて、例えば、蒸着、スパッタ、塗布等で成膜できる。

[0086] ゲート絶縁膜 13 を酸化シリコン膜、窒化シリコン膜等とする場合には、その有機半導体層 16 と接する表面をシランカップリング剤等で処理することが好ましい。このようにすることで、ゲート絶縁膜 13 に接する有機半導体層 16 の膜質が向上し、有機半導体素子の移動度をより向上させることで

きる。また、リーク電流が少なくなる。

[0087] 有機半導体層 16 は、化合物 (1) を含む。そして、例えば、上記の有機半導体層用組成物を用いて、浸漬法、塗布法、印刷法等の低コストの薄膜形成法で形成されたものであってもよく、真空蒸着法等で化合物 (1) が蒸着されて形成されたものであってもよい。

有機半導体層 16 の膜厚は、5 nm ~ 500 nm であることが好ましい。

上記のように化合物 (1) は耐酸化性が高い。したがって、化合物 (1) を含む有機半導体層 16 は、大気雰囲気下で安定である。

[0088] 電界効果トランジスタ 1A においては、さらに、少なくとも有機半導体層 16 上に保護膜が設けられていてもよい。保護膜を設けることにより、有機半導体層 16 を酸素や水分などによる浸食から保護できるので、電界効果トランジスタ 1A は、さらに安定した半導体特性を示す。

[0089] 図 2 に示す電界効果トランジスタ 1A' は、図 1 に示す電界効果トランジスタにおいて、有機半導体層 16 上の全面が保護膜 17 で覆われたものである。

保護膜 17 は、有機膜及び無機膜のいずれでもよい。

有機膜の材質としては、ポリパリレン（パラキシリレン系ポリマー）；エポキシ樹脂；アクリル樹脂；ポリパラキシレン；ポリパーフルオロオレフィン、ポリパーフルオロエーテル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン等のフッ素系高分子；ポリイミド等が例示できる。

無機膜の材質としては、金属窒化物、金属酸化物、炭素、シリコン等が例示できる。より具体的には、SiN、AlN、GaN等の窒化物；SiO、Al₂O₃、Ta₂O₅、ZnO、GeO等の酸化物；SiON等の酸化窒化物；SiCN等の炭化窒化物等が例示でき、前記金属はケイ素であることが好ましい。

保護膜 17 は、単層構造及び多層構造のいずれでもよい。

[0090] 図 3 は、第二の実施形態に係る電界効果トランジスタの要部を例示する概

略断面図である。なお、図3において、図1に示すものと同様の構成要素には、図1の場合と同様の符号を付し、その詳細な説明は省略する。これは、以降の図においても同様である。

ここに示す電界効果トランジスタ1Bは、ソース電極14及びドレイン電極15の表面に表面修飾層18が設けられ、表面修飾層18に有機半導体層16が接するように構成された点以外は、図1に示す電界効果トランジスタ1Aと同様である。表面修飾層18は、例えば、ソース電極14及びドレイン電極15の表面に表面修飾剤を作用させることで形成でき、有機分子及び無機分子のいずれから構成されていてもよい。この場合の好ましい表面修飾材としては、ドデカンチオール等のアルキルチオールが例示できるが、これらに限定されない。

表面修飾層18が設けられることで、ソース電極14及びドレイン電極15の表面エネルギーを低下させることができる。これにより、これら電極表面上における有機半導体材料の結晶成長若しくは結晶配列、又は有機半導体材料のこれら電極に対する濡れ性等を改善できる。その結果、有機半導体層16の膜質がより均一になり、特に、上記の有機半導体層用組成物を塗布して有機半導体層16を形成する場合に、顕著な上記効果が得られる。

[0091] 図3においては、ソース電極14及びドレイン電極15の表面に表面修飾層18が設けられた例を示しているが、表面修飾層を設ける位置はこれに限定されない。例えば、図1及び3に示すように、有機半導体層16がゲート絶縁膜13上に形成される場合には、表面修飾層がゲート絶縁膜13上に別途設けられていてもよい。

図4に示す電界効果トランジスタ1B'は、図1に示す電界効果トランジスタにおいて、ゲート絶縁膜13上のうち、ソース電極14及びドレイン電極15が設けられていない部位に、表面修飾層18が設けられ、表面修飾層18に有機半導体層16が接するように構成されたものである。電界効果トランジスタ1B'においては、電界効果トランジスタ1Aに対する電界効果トランジスタ1Bと同様に、有機半導体層16の膜質がより均一になる。ま

た、界面トラップの減少や密着性向上の効果も得られる。

[0092] 表面修飾層 18 を形成するための表面修飾剤としては、例えば、酸化物系のゲート絶縁膜に対して使用するものであれば、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）、オクチルトリクロロシラン（OTS）、7-オクテニルトリクロロシラン（VTS）、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチルトリクロロシラン（FTS）、ベンジルトリクロロシラン（BTS）等のシラン系材料が例示できるが、これらに限定されない。

[0093] 図5は、第三の実施形態に係る電界効果トランジスタの要部を例示する概略断面図である。

ここに示す電界効果トランジスタ 1C は、基板 11 上に、ゲート電極 12、ゲート絶縁膜 13、有機半導体層 16、ソース電極 14 及びドレイン電極 15 が積層され、概略構成されている。より具体的には、基板 11 上の一部にゲート電極 12 が設けられている。さらにゲート電極 12 を覆うように、基板 11 上にゲート絶縁膜 13 が設けられ、ゲート絶縁膜 13 上に有機半導体層 16 が設けられている。そして、有機半導体層 16 上には、ソース電極 14 及びドレイン電極 15 が離間して設けられている。有機半導体層 16 は、ゲート絶縁膜 13 を介してゲート電極 12 と対向するように設けられている。電界効果トランジスタ 1C は、トップコンタクト型のトランジスタ構造を有する。

[0094] 有機半導体層 16 の膜質は、有機半導体層 16 の直下にある層（下地）の影響を受ける可能性がある。例えば、図1に示すようなボトムゲート・ボトムコンタクト型の電界効果トランジスタ（電界効果トランジスタ 1A）の場合、有機半導体層 16 は、これと接するゲート絶縁膜 13、ソース電極 14 及びドレイン電極 15 の影響を受けて、それぞれと接する部位において膜質が変化する可能性がある。

これに対して、図5に示すようなトップコンタクト型構造の電界効果トランジスタ（電界効果トランジスタ 1C）の場合には、有機半導体層 16 がすべてゲート絶縁膜 13 上に形成されているので、有機半導体層 16 の膜質が

より均一となり、電界効果トランジスタは一層安定した半導体特性を示す。

さらに、図5に示すようなトップコンタクト型構造の電界効果トランジスタ（電界効果トランジスタ1C）の場合には、ソース電極14及びドレイン電極15を有機半導体層16上に形成するので、例えば、製造時にゲート絶縁膜13に与えるダメージや、残渣等の発生を低減できる。その結果、ゲート絶縁膜13と有機半導体層16との界面を、より良好な状態とすることができる。

[0095] 電界効果トランジスタ1Cは、ソース電極14、ドレイン電極15及び有機半導体層16の積層順が異なる点以外は、電界効果トランジスタ1Aと同様である。したがって、例えば、ソース電極14及びドレイン電極15を覆うように、有機半導体層16上に保護膜が設けられていてもよい。

[0096] 図6は、第四の実施形態に係る電界効果トランジスタの要部を例示する概略断面図である。

ここに示す電界効果トランジスタ1Dは、ゲート絶縁膜13の表面に表面修飾層18が設けられている点以外は、図5に示す電界効果トランジスタ1Cと同様である。すなわち、電界効果トランジスタ1Dにおいては、有機半導体層16が表面修飾層18に接している。このようにすることで、電界効果トランジスタ1Aに対する電界効果トランジスタ1Bと同様に、有機半導体層16の膜質をより均一にすることができる。また、界面トラップの減少や密着性向上の効果も得られる。

表面修飾層18は、図4におけるものと同様である。

[0097] 本実施形態に係る電界効果トランジスタは、図1～6に示すものに限定されず、これらの構成の一部が変更されたものでもよい。例えば、以下に示すものが挙げられる。

(1) 図7に例示するように、基板11上に有機半導体層16が設けられ、有機半導体層16上に、ソース電極14及びドレイン電極15が離間して設けられ、ソース電極14及びドレイン電極15間の有機半導体層16上に、ゲート絶縁膜13及びゲート電極12がこの順で設けられた電界効果トラ

ンジスタ 1 E（第五の実施形態）。

（I I）図 8 に例示するように、基板 1 1 上にソース電極 1 4 及びドレイン電極 1 5 が離間して設けられ、ソース電極 1 4 及びドレイン電極 1 5 上を覆うように、基板 1 1 上に有機半導体層 1 6 が設けられ、有機半導体層 1 6 上にゲート絶縁膜 1 3 が設けられ、ゲート絶縁膜 1 3 上の一部にゲート電極 1 2 が設けられた電界効果トランジスタ 1 F（第六の実施形態）。

[0098] 上述の実施形態に係る電界効果トランジスタは、有機半導体層が大気雰囲気下で安定なので、同様に大気雰囲気下で、長期間に渡り安定に動作可能である。

上述の実施形態に係る電界効果トランジスタは、例えば、以下の方法で製造できる。

まず、図 1 に示す電界効果トランジスタ 1 A の製造方法について説明する。図 9 A ～図 9 E は、電界効果トランジスタ 1 A の製造方法を説明するための概略断面図である。

[0099] 基板 1 1 上に、ゲート電極 1 2 を構成する材質からなる膜を形成し、フォトリソグラフィー及びエッチングにより、前記膜を所望のパターンに形成して、図 9 A に示すように、基板 1 1 上の所定箇所にゲート電極 1 2 を形成する。膜の形成方法としては、スパッタリング法が例示できる。

[0100] 次いで、図 9 B に示すように、ゲート電極 1 2 を覆うように基板 1 1 上にゲート絶縁膜 1 3 を形成する。ゲート絶縁膜 1 3 の形成方法としては、スパッタリング法が例示できる。

[0101] 次いで、ゲート絶縁膜 1 3 上に、スピコート法等により、レジスト膜を形成した後、フォトリソグラフィー法で露光及び現像を行うことにより、図 9 C に示すように、所定のパターンのフォトレジスト膜 9 0 を形成する。フォトレジスト膜 9 0 は、ソース電極 1 4 及びドレイン電極 1 5 を形成するためのものであり、これらの形状に対応して開口部を有する。

次いで、フォトレジスト膜 9 0 を覆うように、ゲート絶縁膜 1 3 上にソース電極 1 4 及びドレイン電極 1 5 の材質からなる金属膜を形成し、フォトレ

ジスト膜 90 を除去することにより、図 9 D に示すように、ゲート絶縁膜 13 上の所定の箇所にソース電極 14 及びドレイン電極 15 を形成する。この時、前記金属膜を形成する前に、フォトレジスト膜 90 を覆うように、ゲート絶縁膜 13 上に密着層（図示略）を形成しておき、この密着層上に前記金属膜を形成してもよい。密着層の材質としては、クロム等の金属が例示できる。前記金属膜、密着層の形成方法としては、真空蒸着法が例示できる。フォトレジスト膜 90 の除去により、この上に形成された前記金属膜、さらに密着層を形成した場合には、この密着層も、フォトレジスト膜 90 とともに除去される。フォトレジスト膜 90 の除去方法としては、基板 11 をアセトン等の有機溶媒中に浸漬するリフトオフ法が例示できる。

[0102] 次いで、図 9 E に示すように、ソース電極 14 及びドレイン電極 15 を覆うように、ゲート絶縁膜 13 上に有機半導体層 16 を形成する。有機半導体層 16 は、例えば、化合物（1）を含む、上記の電界効果トランジスタの有機半導体層用組成物をゲート絶縁膜 13 上に載せることで、さらに、必要に応じて溶媒を乾燥除去することで形成できる。前記組成物を用いて有機半導体層 16 を形成する方法としては、浸漬法；キャスト法、スピンコート法等の塗布法；インクジェット法、マイクロコンタクト印刷法、反転オフセット印刷法、フレキソ印刷法、平版印刷法、凹版印刷法等の印刷法が例示できる。また、有機半導体層 16 は、真空蒸着法等により、化合物（1）を蒸着させて形成してもよい。

[0103] 上記工程を行うことで、図 1 に示す電界効果トランジスタ 1 A が得られる。この時、さらに、有機半導体層 16 上に保護膜 17 を形成することで、図 2 に示す電界効果トランジスタ 1 A' が得られる。

[0104] 次に、図 3 に示す電界効果トランジスタ 1 B の製造方法について説明する。図 10 A ～ 図 10 F は、電界効果トランジスタ 1 B の製造方法を説明するための概略断面図である。

図 9 A ～ 図 9 D を参照して説明した方法と同様の方法で、図 10 A ～ 図 9 D に示すように、ゲート絶縁膜 13 上の所定の箇所にソース電極 14 及びド

レイン電極 15 を形成する。

[0105] 次いで、図 10E に示すように、ソース電極 14 及びドレイン電極 15 の表面に表面修飾剤を作用させて、表面修飾層 18 を形成する。

[0106] 次いで、図 10F に示すように、表面修飾されたソース電極 14 及びドレイン電極 15 を覆うように、ゲート絶縁膜 13 上に有機半導体層 16 を形成する。有機半導体層 16 の形成方法は、電界効果トランジスタ 1A の場合と同様である。

[0107] 上記工程を行うことで、図 3 に示す電界効果トランジスタ 1B が得られる。この時、さらに、有機半導体層 16 上に保護膜を形成してもよい。

図 4 に示す電界効果トランジスタ 1B' は、例えば、図 10E において、ソース電極 14 及びドレイン電極 15 の表面に代えて、ゲート絶縁膜 13 上のうち、ソース電極 14 及びドレイン電極 15 が設けられていない部位に表面修飾剤を作用させて、表面修飾層 18 を形成すること以外は、上記の電界効果トランジスタ 1B の製造方法と同様の方法で製造できる。

[0108] 次に、図 5 に示す電界効果トランジスタ 1C の製造方法について説明する。図 11A～図 11D は、電界効果トランジスタ 1C の製造方法を説明するための概略断面図である。

基板 11 上に、ゲート電極 12 を構成する材質からなる膜を形成し、フォトリソグラフィ及びエッチングにより、前記膜を所望のパターンに形成して、図 11A に示すように、基板 11 上の所定箇所にゲート電極 12 を形成する。膜の形成方法としては、スパッタリング法が例示できる。

[0109] 次いで、図 11B に示すように、ゲート電極 12 を覆うように基板 11 上にゲート絶縁膜 13 を形成する。ゲート絶縁膜 13 の形成方法としては、スパッタリング法が例示できる。

[0110] 次いで、図 11C に示すように、ゲート絶縁膜 13 上に有機半導体層 16 を形成する。有機半導体層 16 は、例えば、化合物 (1) を含む前記有機半導体層用組成物をゲート絶縁膜 13 上に載せることで、さらに、必要に応じて溶媒を乾燥除去することで形成できる。前記組成物を用いて有機半導体層

16を形成する方法としては、浸漬法；キャスト法、スピンコート法等の塗布法；インクジェット法、マイクロコンタクト印刷法、反転オフセット印刷法、フレキソ印刷法、平版印刷法、凹版印刷法等の印刷法が例示できる。また、有機半導体層16は、真空蒸着法等により、化合物(1)を蒸着させて形成してもよい。

[0111] 真空蒸着法を用いて化合物(1)の有機半導体層16を形成させる場合、基板の温度がデバイスの特性に大きく影響する。基板表面が十分に低温に保たれていると、蒸着によって基板表面に到達した分子はそのまま凝着され、非晶質膜となりやすい。一方、基板が一定温度以上であると、表面を分子が拡散し、それらはより安定な位置でとどまり、核形成および薄膜成長する。すなわち、蒸着時の基板温度の上昇に伴い、分子の表面拡散が促進され、結晶核は成長し、より大きくなるとともに結晶性が向上し、デバイスの特性をより良好なものとすることができる。

[0112] 次いで、有機半導体層16上に、所定の開口部を有する金属マスク（図示せず）を介して真空蒸着法等により、図11Dに示すように、ソース電極14及びドレイン電極15を形成する。

[0113] 上記工程を行うことで、図5に示す電界効果トランジスタ1Cが得られる。この時、さらに、ソース電極14及びドレイン電極15を覆うように有機半導体層16上に保護膜を形成してもよい。

[0114] 次に、図6に示す電界効果トランジスタ1Dの製造方法について説明する。図12A～図12Dは、電界効果トランジスタ1Dの製造方法を説明するための概略断面図である。

図11Aを参照して説明した方法と同様の方法で、図12Aに示すように、基板11上の所定箇所にゲート電極12を形成する。

[0115] 次いで、図12Bに示すように、ゲート電極12を覆うように基板11上にゲート絶縁膜13を形成する。ゲート絶縁膜13の形成方法としては、スパッタリング法が例示できる。さらに、ゲート絶縁膜13の表面に表面修飾剤を作用させて、表面修飾層18を形成する。表面修飾層18は、表面修飾

剤の蒸気をゲート絶縁膜 13 の表面に接触させる方法、表面修飾剤を含む溶液中にゲート絶縁膜 13 が形成された基板 11 を浸漬する方法、表面修飾剤を含む溶液をゲート絶縁膜 13 の表面にスピコート法で塗布する方法等で形成できる。

[0116] 次いで、図 12C に示すように、表面修飾層 18 上に有機半導体層 16 を形成する。有機半導体層 16 は、図 11C を参照して説明した方法と同様の方法で形成できる。表面修飾層 18 上で、有機半導体層 16 の膜質はより均一となる。

[0117] 次いで、図 12D に示すように、有機半導体層 16 上に、ソース電極 14 及びドレイン電極 15 を形成する。ソース電極 14 及びドレイン電極 15 は、図 11D を参照して説明した方法と同様の方法で形成できる。

[0118] 上記工程を行うことで、図 6 に示す電界効果トランジスタ 1D が得られる。この時、さらに、ソース電極 14 及びドレイン電極 15 を覆うように有機半導体層 16 上に保護膜を形成してもよい。

[0119] <太陽電池>

本実施形態に係る太陽電池は、前記化合物 (1) を含む有機半導体層を備える。そして、かかる有機半導体層を備えたこと以外は、従来の太陽電池と同様の構成とすることができる。ここでは、化合物 (1) は、主に p 型半導体として利用されるが、例えば、 $R^1 \sim R^{18}$ の一部又はすべてが、フッ素原子であるか、又はフッ素原子を有するなど、電子吸引性が高い基である場合には、化合物 (1) を n 型半導体として機能させることも可能である。以下、図面を参照しながら説明する。

[0120] 図 13 は、本実施形態に係る太陽電池の要部を例示する概略断面図である。

ここに示す太陽電池 2A は、ガラス基板 21 上に、アノード電極 22、p 型半導体層 24、n 型半導体層 25 及びカソード電極 23 がこの順に積層され、概略構成されている。すなわち、ガラス基板 21 上に、アノード電極 22 及びカソード電極 23 からなる一対の電極と、この一対の電極間に挟持さ

れた、p n接合したp型半導体層24及びn型半導体層25と、が設けられたものである。

- [0121] p型半導体層24は、前記化合物(1)を含む。そして、例えば、上記のp型半導体層用組成物を用いて、浸漬法、塗布法、印刷法等の低コストの薄膜形成法で形成されたものであってもよく、真空蒸着法等で化合物(1)が蒸着されて形成されたものであってもよい。

p型半導体層24の膜厚は、5 nm～500 nmであることが好ましい。

上記のように化合物(1)は耐酸化性が高い。したがって、化合物(1)を含むp型半導体層24は、大気雰囲気下で安定である。

- [0122] n型半導体層25の材質としては、上記のn型半導体材料で例示したフラーレン、フラーレン誘導体、フッ素化フタロシアニン等が例示できる。

n型半導体層25の膜厚は、5 nm～500 nmであることが好ましい。

- [0123] アノード電極22の材質としては、透明電極であるITO、有機導電体であるPEDOT/PSS等が例示できる。

アノード電極22の膜厚は、10 nm～500 nmであることが好ましい。

- [0124] カソード電極23の材質としては、銀、アルミニウム等が例示できる。

カソード電極23の膜厚は、10 nm～500 nmであることが好ましい。

- [0125] また、本実施形態に係る太陽電池は、p型半導体材料とn型半導体材料とを含む有機半導体層を備え、前記p型半導体材料及び／又はn型半導体材料が、前記化合物(1)を含む。すなわち、いわゆるバルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池である。図14は、かかる太陽電池の要部を例示する概略断面図である。

ここに示す太陽電池2Bは、ガラス基板21上に、アノード電極22、有機半導体層26及びカソード電極23がこの順に積層され、概略構成されている。すなわち、ガラス基板21上に、アノード電極22及びカソード電極23からなる一対の電極と、この一対の電極間に挟持された有機半導体層2

6と、が設けられたものである。

有機半導体層 26 は、例えば、上記の太陽電池の有機半導体層用組成物を用いて、太陽電池 2A における p 型半導体層 24 の場合と同様の方法で形成できる。

[0126] 本実施形態に係る太陽電池は、有機半導体層が大気雰囲気下で安定なので、同様に大気雰囲気下で、長期間に渡り安定に動作可能である。

[0127] 本実施形態に係る太陽電池は、例えば、以下の方法で製造できる。

図 15A～図 15D は、太陽電池 2A の製造方法を説明するための概略断面図である。

まず、図 15A に示すように、ガラス基板 21 上に、ノード電極 22 を形成する。アノード電極 22 の形成方法としては、スパッタリング法が例示できる。

[0128] 次いで、図 15B に示すように、アノード電極 22 上に p 型半導体層 24 を形成する。p 型半導体層 24 は、例えば、化合物 (1) を含む、上記の p 型半導体層用組成物をアノード電極 22 上に載せることで、さらに、必要に応じて溶媒を乾燥除去することで形成できる。前記組成物を用いて p 型半導体層 24 を形成する方法は、電界効果トランジスタの製造時に、有機半導体層用組成物を用いて有機半導体層を形成する方法と同様であり、浸漬法；キャスト法、スピコート法等の塗布法；インクジェット法、マイクロコンタクト印刷法、反転オフセット印刷法、フレキソ印刷法、平版印刷法、凹版印刷法等の印刷法が例示できる。また、p 型半導体層 24 は、真空蒸着法等により、化合物 (1) を蒸着させて形成してもよい。

[0129] 次いで、図 15C に示すように、p 型半導体層 24 上に n 型半導体層 25 を形成する。n 型半導体層 25 の形成方法としては、真空蒸着法が例示できる。

次いで、図 15D に示すように、n 型半導体層 25 上にカソード電極 23 を形成する。カソード電極 23 の形成方法としては、真空蒸着法が例示できる。

上記工程を行うことで、図 1 5 D に示す太陽電池 2 A が得られる。この時、さらに、カソード電極 2 3 上に保護膜を形成してもよい。この保護膜は、上記の電界効果トランジスタにおいて用いるものと同様でよい。

[0130] なお、ここでは p 型半導体層 2 4 として、前記化合物 (1) を含むものについて説明したが、前記化合物 (1) を含まないものとする場合には、p 型半導体層 2 4 は公知のものでよい。また、ここでは n 型半導体層 2 5 として、公知の材質からなるものについて説明したが、前記化合物 (1) を含むものとしてもよく、この場合の n 型半導体層 2 5 は、上記の化合物 (1) を含む p 型半導体層 2 4 の場合と同様の方法で形成できる。

[0131] <有機発光素子>

本実施形態に係る有機発光素子は、前記化合物 (1) を含むキャリア輸送層を備える。そして、かかるキャリア輸送層を備えたこと以外は、従来の有機発光素子と同様の構成とすることができる。ここでは、化合物 (1) は、主に p 型半導体（正孔輸送層用の材料）として利用されるが、例えば、R¹～R¹⁸の一部又はすべてが、フッ素原子であるか、又はフッ素原子を有するなど、電子吸引性が高い基である場合には、化合物 (1) を n 型半導体（電子輸送層用の材料）として機能させることも可能である。以下、図面を参照しながら説明する。

[0132] 図 1 6 は、本実施形態に係る有機発光素子の要部を例示する概略断面図である。

ここに示す有機発光素子 3 A は、ガラス基板 3 1 上に、アノード電極 3 2、有機エレクトロルミネッセンス（以下、有機 EL と略記する）部 3 4 及びカソード電極 3 3 がこの順に積層され、概略構成されている。すなわち、ガラス基板 3 1 上に、アノード電極 3 2 及びカソード電極 3 3 からなる一対の電極と、この一対の電極間に挟持された有機 EL 部 3 4 と、が設けられたものである。

[0133] アノード電極 3 2 及びカソード電極 3 3 は、それぞれ、上記の太陽電池におけるアノード電極及びカソード電極と同様のものである。

[0134] 有機EL部34は、アノード電極32側からカソード電極33側へかけて、正孔注入層34a、正孔輸送層34b、発光層34c、電子輸送層34d及び電子注入層34eがこの順に積層され、概略構成されている。

正孔注入層34a、正孔輸送層34b、発光層34c、電子輸送層34d、電子注入層34eは、それぞれ単層構造及び多層構造のいずれであってもよい。

[0135] 正孔輸送層34bは、前記化合物(1)を含む。そして、例えば、上記のキャリア(正孔)輸送層用組成物を用いて、浸漬法、塗布法、印刷法等の低コストの薄膜形成法で形成されたものであってもよく、真空蒸着法等で化合物(1)が蒸着されて形成されたものであってもよい。

正孔輸送層34bの膜厚は、5nm～500nmであることが好ましい。

上記のように化合物(1)は耐酸化性が高い。したがって、化合物(1)を含む正孔輸送層34bは、大気雰囲気下で安定である。

[0136] 正孔注入層34aにおいて、正孔注入輸送材料は、有機EL用又は有機光導電体用として公知のものでよい。好ましい正孔注入輸送材料としては、酸化バナジウム(V_2O_5)、酸化モリブデン(MoO_3)等の酸化物や無機p型半導体材料；ポリアニリン(PANI)、ポリアニリン-樟脳スルホン酸(PANI-CSA)、3,4-ポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンサルフォネイト(PEDOT/PSS)、ポリ(トリフェニルアミン)誘導体(Poly-TPD)、ポリビニルカルバゾール(PVCz)、ポリ(p-フェニレンビニレン)(PPV)、ポリ(p-ナフタレンビニレン)(PNV)等の高分子材料等が例示できる。

また、正孔注入層34aに適用する正孔注入輸送材料としては、アノード電極からの正孔の注入及び輸送をより効率よく行う観点から、正孔輸送層34bに適用する正孔注入輸送材料よりも、最高被占分子軌道(HOMO)のエネルギー準位が低い材料が好ましい。

正孔注入層34aの膜厚は、1nm～500nmであることが好ましい。

[0137] 発光層34cの材質は、有機EL用の公知のものでよく、例えば、低分子

発光材料及び高分子発光材料等に分類できる。

前記低分子発光材料の好ましいものとしては、4, 4'-ビス(2, 2'-ジフェニルビニル)-ビフェニル(DPVB_i)等の芳香族ジメチリデン化合物；5-メチル-2-[2-[4-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)フェニル]ビニル]ベンゾオキサゾール等のオキサジアゾール化合物；3-(4-ビフェニルイル)-4-フェニル-5-tert-ブチルフェニル-1, 2, 4-トリアゾール(TAZ)等のトリアゾール誘導体；1, 4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン等のスチリルベンゼン化合物；フルオレノン誘導体；4, 4'-N, N'-ジカルバソル-ビフェニル(CBP)等のカルバゾール誘導体等の蛍光性有機材料等が例示できる。また、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(Ir(PPY)₃)等の燐光性材料等も例示できる。

前記高分子発光材料の好ましいものとしては、ポリ(2-デシルオキシ-1, 4-フェニレン)(DO-PPP)等のポリフェニレンビニレン誘導体；ポリ(9, 9-ジオクチルフルオレン)(PDAF)等のポリスピロ誘導体等が例示できる。

発光層34cの膜厚は、5nm～500nmであることが好ましい。

[0138] 電子輸送層34d及び電子注入層34eにおいて、電子注入輸送材料は、有機EL用又は有機光導電体用として公知のものでよい。好ましい電子注入輸送材料としては、n型半導体である無機材料、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、チオピラジンジオキsid誘導体、ベンゾキノン誘導体、ナフトキノン誘導体、アントラキノン誘導体、ジフェノキノン誘導体、フルオレノン誘導体、ベンゾジフラン誘導体、(8-ヒドロキシキノリンアルミニウム)(Alq₃)等の低分子材料；ポリ(オキサジアゾール)(Poly-OXZ)、ポリスチレン誘導体(PSS)等の高分子材料が例示できる。特に、電子注入材料としては、フッ化リチウム(LiF)、フッ化バリウム(BaF₂)等のフッ化物；酸化リチウム(Li₂O)等の酸化物等が例示できる。

また、電子注入層 3 4 e に適用する電子注入輸送材料としては、カソード電極からの電子の注入及び輸送をより効率よく行う観点から、電子輸送層 3 4 d に適用する電子注入輸送材料よりも、最低非占有分子軌道 (LUMO) のエネルギー準位が高い材料が好ましい。そして、電子輸送層 3 4 d に適用する電子注入輸送材料としては、電子注入層 3 4 e に適用する電子注入輸送材料よりも、電子の移動度が高い材料が好ましい。

電子輸送層 3 4 d の膜厚は、5 nm ~ 500 nm であることが好ましい。また、電子注入層 3 4 e の膜厚は、0.1 nm ~ 100 nm であることが好ましい。

[0139] 本実施形態に係る有機発光素子は、図 16 に示すものに限定されず、その構成の一部が変更されたものでもよい。例えば、有機 EL 部 3 4 の構成を以下のようにしたものが挙げられる。

(i) アノード電極 3 2 側からカソード電極 3 3 側へかけて、正孔輸送層、発光層及び電子輸送層がこの順に積層された有機 EL 部。

(i i) アノード電極 3 2 側からカソード電極 3 3 側へかけて、正孔注入層、正孔輸送層、発光層及び電子輸送層がこの順に積層された有機 EL 部。

(i i i) アノード電極 3 2 側からカソード電極 3 3 側へかけて、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、正孔防止層及び電子輸送層がこの順に積層された有機 EL 部。

(i v) アノード電極 3 2 側からカソード電極 3 3 側へかけて、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、正孔防止層、電子輸送層及び電子注入層がこの順に積層された有機 EL 部。

(v) アノード電極 3 2 側からカソード電極 3 3 側へかけて、正孔注入層、正孔輸送層、電子防止層、発光層、正孔防止層、電子輸送層及び電子注入層がこの順に積層された有機 EL 部。

[0140] 前記正孔防止層及び電子防止層は、有機 EL 用として公知のものでよい。

[0141] 本実施形態に係る有機発光素子は、正孔輸送層が大気雰囲気下で安定なので、同様に大気雰囲気下で、長期間に渡り安定に動作可能である。

[0142] 本実施形態に係る有機発光素子は、例えば、以下の方法で製造できる。

図 1 7 A～図 1 7 G は、有機発光素子 3 A の製造方法を説明するための概略断面図である。

まず、図 1 7 A に示すように、ガラス基板 3 1 上にアノード電極 3 2 を形成する。アノード電極 3 2 の形成方法としては、スパッタリング法が例示できる。

[0143] 次いで、図 1 7 B に示すように、アノード電極 3 2 上に正孔注入層 3 4 a を形成する。正孔注入層 3 4 a の形成方法としては、スピコート法が例示できる。

次いで、図 1 7 C に示すように、正孔注入層 3 4 a 上に正孔輸送層 3 4 b を形成する。正孔輸送層 3 4 b は、例えば、化合物 (1) を含む、上記のキャリア (正孔) 輸送層用組成物を正孔注入層 3 4 a 上に載せることで、さらに、必要に応じて溶媒を乾燥除去することで形成できる。正孔輸送層用組成物を用いて正孔輸送層 3 4 b を形成する方法は、電界効果トランジスタの製造時に、有機半導体層用組成物を用いて有機半導体層を形成する方法と同様であり、浸漬法；キャスト法、スピコート法等の塗布法；インクジェット法、マイクロコンタクト印刷法、反転オフセット印刷法、フレキソ印刷法、平版印刷法、凹版印刷法等の印刷法が例示できる。また、正孔輸送層 3 4 b は、真空蒸着法等により、化合物 (1) を蒸着させて形成してもよい。

[0144] 次いで、図 1 7 D に示すように、正孔輸送層 3 4 b 上に発光層 3 4 c を形成する。発光層 3 4 c の形成方法としては、真空蒸着法が例示できる。

[0145] 次いで、図 1 7 E に示すように、発光層 3 4 c 上に電子輸送層 3 4 d を形成する。電子輸送層 3 4 d の形成方法としては、真空蒸着法が例示できる。

[0146] 次いで、図 1 7 F に示すように、電子輸送層 3 4 d 上に電子注入層 3 4 e を形成する。電子注入層 3 4 e の形成方法としては、真空蒸着法が例示できる。

[0147] 次いで、図 1 7 G に示すように、電子注入層 3 4 e 上にカソード電極 3 3 を形成する。カソード電極 3 3 の形成方法としては、真空蒸着法が例示でき

る。

上記工程を行うことで、図 1 6 に示す有機発光素子 3 A が得られる。

[0148] なお、ここでは正孔輸送層 3 4 b として、前記化合物 (1) を含むものについて説明したが、前記化合物 (1) を含まないものとする場合には、正孔輸送層 3 4 b は、有機 EL 用の公知のものでよい。また、ここでは電子輸送層 3 4 d として、有機 EL 用又は有機光導電体用として公知の材質からなるものについて説明したが、前記化合物 (1) を含むものとしてもよく、この場合の電子輸送層 3 4 d は、上記の化合物 (1) を含む正孔輸送層 3 4 b の場合と同様の方法で形成できる。

[0149] <表示装置用アレイ>

本実施形態に係る表示装置用アレイは、前記電界効果トランジスタをスイッチング素子として備える。そして、かかる電界効果トランジスタを備えたこと以外は、従来の表示装置用アレイと同様の構成とすることができる。本実施形態に係る表示装置用アレイは、前記電界効果トランジスタを備えたことで、高速動作が可能となる。

以下、図面を参照しながら説明する。

[0150] 図 1 8 A ~ 図 1 8 C は、本実施形態に係る表示装置用アレイの要部を例示する概略図である。図 1 8 A は、表示装置用アレイの要部を例示する平面図である。図 1 8 B は、表示装置用アレイの要部における有機半導体装置 4 2 の拡大平面図である。図 1 8 C は、図 1 8 B の C - C' 線における断面図である。図 1 8 D は、図 1 8 B の D - D' 線における断面図である。

ここに示す表示装置用アレイ 4 A は、図 1 に示す電界効果トランジスタ 1 A を備えた有機半導体装置 4 2 をマトリクス状に配置することで、画像表示装置の駆動用アレイとして用いたものである。ただし、電界効果トランジスタ 1 A としては、有機半導体層 1 6 がソース電極 1 4 及びドレイン電極 1 5 間のゲート絶縁膜 1 3 上のみに形成されたものを用いている。

表示装置用アレイ 4 A は、透明な基板 1 1 上に設けられたゲート配線 4 0、ソース配線 4 1、画素電極 4 3、及びこれらに電氣的に接続された電界効

果トランジスタ 1 A を備えた有機半導体装置 4 2 から概略構成されている。ゲート配線 4 0 は、図 1 におけるゲート電極 1 2 を構成するとともに、ゲート電極 1 2 への接続配線ともなっている。

そして、ゲート配線 4 0 上にゲート絶縁膜 1 3 を介してソース電極 1 4 及びドレイン電極 1 5 が離間して設けられ、さらにソース電極 1 4 及びドレイン電極 1 5 間のゲート絶縁膜 1 3 上に、有機半導体層 1 6 が設けられている。また、ドレイン電極 1 5 は、画素電極 4 3 と接続され、駆動用アレイとして構成されている。

[0151] 有機半導体装置 4 2 は、例えば、ソース配線 4 1 及び画素電極 4 3 を形成する工程を有すること以外は、電界効果トランジスタ 1 A の場合と同様の方法で製造できる。具体的には、以下の通りである。図 1 9 A ～図 1 9 E は、有機半導体装置 4 2 の製造方法を説明するための概略断面図である。

まず、図 9 A ～図 9 C を参照して説明した方法と同様の方法で、図 1 9 A ～図 1 9 E に示すように、基板 1 1 上にゲート配線 4 0 (ゲート電極 1 2)、ゲート絶縁膜 1 3 を順次形成し、次に所定のパターンのフォトリソ膜 9 0 を形成する。ゲート絶縁膜 1 3 は、ゲート配線 4 0 の表面を覆い、基板 1 1 上の全面を覆うように形成し、次いで所定のパターンにエッチングする。

次いで、図 9 D を参照して説明した方法と同様の方法で、図 1 9 D に示すように、ソース電極 1 4 及びドレイン電極 1 5 を形成する。さらに、ソース電極 1 4 に接触するようにソース配線 4 1 を、ドレイン電極 1 5 に接触するように画素電極 4 3 を、それぞれゲート絶縁膜 1 3 上に形成する。ソース配線 4 1 及び画素電極 4 3 は、例えば、銀 (A g) 等の金属を材質とし、各種印刷法により形成できる。なお、画素電極 4 3 は、有機発光素子 3 A のアノード電極 3 2 又はカソード電極 3 3 と同じの材料で構成されていてもよい。また、表示装置アレイ 4 A を液晶表示装置に用いる場合は、透明電極である I T O 等を用いてもよい。

次いで、図 9 E を参照して説明した方法と同様の方法で、図 1 9 E に示す

ように、ゲート絶縁膜 13 上に有機半導体層 16 を形成する。ただし、ここでは、金属マスクを用いる方法等により、ソース電極 14 及びドレイン電極 15 間のゲート絶縁膜 13 上のみに有機半導体層 16 を形成する。

上記工程を行うことで、有機半導体装置 42 が得られる。

そして、得られた有機半導体装置 42 をマトリクス状に配置することで、表示装置用アレイ 4A が得られる。

[0152] ここでは、電界効果トランジスタとして電界効果トランジスタ 1A を用いた例を示しているが、その他の電界効果トランジスタも用いることができ、その構成に応じて、有機半導体装置の構成を調節すればよい。

本実施形態に係る表示装置用アレイは、例えば、液晶表示装置や有機 EL 表示装置等の画像表示装置の駆動用として好適である。

[0153] <表示装置>

本実施形態に係る表示装置は、画像信号出力部と、駆動部と、発光部と、を備える。画像信号出力部は、画像信号を発生して出力する。駆動部は、前記画像信号に基づいて電流又は電圧を発生する。発光部は、発生した前記電流又は電圧により発光する。前記発光部は、前記有機発光素子である。そして、かかる有機発光素子を備えたこと以外は、従来の表示装置と同様の構成とすることができる。

本実施形態に係る表示装置は、前記有機発光素子を備えたことで、良好な発光特性が得られる。

以下、図面を参照しながら説明する。

[0154] 図 20A～図 20C は、本実施形態に係る表示装置の要部を例示する概略図である。図 20A は、表示装置の要部を例示する平面図である。図 20B は、表示装置の 1 画素の等価回路図である。図 20C は、表示装置の 1 画素の平面図である。

ここに示す表示装置 5A は、本実施形態に係る有機発光素子 3 を有機 EL 表示装置の素子として用いた有機 EL 表示装置である。

表示装置 5A においては、複数の走査線（ゲート配線）50 と、複数の信

号線（ソース配線）５１とが縦横に配されたマトリクスが形成されており、それぞれの交差点近傍に１つの画素が設けられた画素アレイが形成されている。画素アレイの周囲領域には、走査線５０に接続された走査線駆動回路（ゲートドライバ）５５と、信号線５１に接続された信号線駆動回路（ソースドライバ）５６が、それぞれ配置されている。そして、前記走査線駆動回路５５及び信号線駆動回路５６には、画像表示を行うためのタイミング信号やＲＧＢ輝度信号等の画像信号を供給するためのコントローラ５７が接続されている。さらに、前記走査線駆動回路５５及び信号線駆動回路５６には、走査線５０及び信号線５１に与える信号電圧を供給するための電源回路５９が接続されている。コントローラ５７には、表示装置５Ａに対して外部より水平・垂直同期信号や画像信号を与えるための外部処理装置５８が接続されている。

表示装置５Ａを構成する画素アレイの１画素は、図２０Ｂに示すように、スイッチング用トランジスタ５２、駆動用トランジスタ５３、保持容量５４、有機発光素子３（有機ＥＬ素子）からなる画素部を備える。スイッチング用トランジスタ５２は、走査線５０及び信号線５１に接続されている。駆動用トランジスタ５３は、画素を駆動する。駆動用トランジスタ５３に有機発光素子３（有機ＥＬ素子）からなる画素部が接続されている。有機発光素子３は、駆動電流又は電圧により発光する。

スイッチング用トランジスタ５２及び駆動用トランジスタ５３は、例えば、一般的な多結晶シリコンを半導体として用いたトランジスタ等で構成できる。以下、多結晶シリコンを半導体として用いてスイッチング用トランジスタ５２及び駆動用トランジスタ５３を作成する方法について、図２２Ａ～図２２Ｆを参照して説明する。

[0155] 基板上に、ＣＶＤ（Chemical Vapor Deposition）等によりアモルファスシリコン膜を形成した後、例えばエキシマレーザーを用いたレーザーアニール法や固相成長法等を用いて、図２３Ａに示すようにポリシリコン膜１００を形成する。ポリシリコン膜１００の膜厚は、例

例えば80nmである。

[0156] 図23Bに示すように、フォトリソグラフィーとエッチングにより、ポリシリコン膜100をパターニングし、スイッチング用トランジスタ52及び駆動用トランジスタ53のチャネル領域となるアイランド状のポリシリコン膜101、102を形成する。

[0157] 図23Cに示すように、アイランド状のポリシリコン膜101、102上に、ゲート絶縁膜として酸化シリコン(SiO₂)膜(図示せず)を形成する。ゲート絶縁膜の厚さは、例えば100nmである。続いて、基板上にゲート電極を形成するための金属膜を形成し、フォトリソグラフィーとエッチングによりチャネル領域上にゲート電極103、104を形成する。ゲート電極103、104を形成する金属としては、一般的に用いられるTa、Al、Mo等の金属、またはその合金を用いることができる。ゲート電極103、104の厚さは、例えば300nmである。次に、ゲート電極103、104をマスクとして、アイランド状ポリシリコン膜101、102のソースおよびドレイン部分に不純物イオンを導入し、レーザーアニール等により活性化を行う。これにより、アイランド状のポリシリコン膜101、102のソース及びドレイン部分を低抵抗化する。例えば、p型の不純物イオンとしてホウ素(B)をイオン注入した後、レーザー活性化によって、ソース及びドレイン部分の低抵抗化を行う。

[0158] ポリシリコン膜101、102のソース及びドレイン部分上に位置するゲート絶縁膜に、フォトリソグラフィーとエッチングを用いてコンタクトホールを形成する。続いて、ゲート絶縁膜およびコンタクトホール上に、金属膜を形成する。この金属膜をフォトリソグラフィーとエッチングを用いてパターニングし、図23Dに示すように信号線51、電源線V_{dd}及びソース電極105、106を形成する。本実施形態の画素構造では、電源線V_{dd}の一部は、後に述べるキャパシタ54の電極を兼ねている。金属膜としては、例えば、抵抗の低いAlやAl-Si合金などを用いることができる。

[0159] 続いて、基板全面に層間絶縁膜(図示せず)を形成した後、スイッチング

用トランジスタ 52 及び駆動用トランジスタ 53 のゲート電極 103、104、ドレイン電極が形成される部分に、フォトリソグラフィーとエッチングを用いてコンタクトホールを形成する。層間絶縁膜としては、例えば酸化シリコン膜や窒化シリコン膜を用いることができる。層間絶縁膜の厚さは、例えば 400 nm である。次に、基板全面に金属膜を形成した後、フォトリソグラフィーとエッチングによりこの金属膜をパターニングして、図 23E に示すように走査線 50、スイッチング用トランジスタ 52 のドレイン電極 107、及びキャパシタ 54 の対向電極を形成する。この金属膜としては、抵抗の低い Al-Si 合金などを用いることができる。これにより、スイッチング用トランジスタ 52 のゲート電極 103 は、走査線 50 と電氣的に接続される。また、駆動用トランジスタ 53 のゲート電極 104 は、スイッチング用トランジスタ 52 のドレイン電極 107 と電氣的に接続される。スイッチング用トランジスタ 52 のドレイン電極 107 の一部は、電源線 V_{dd} の延長された一部分と層間絶縁膜を介して重ね合わせられ、キャパシタ 54 を形成する。

[0160] 次に、駆動用トランジスタ 53 のドレイン電極として、ITO からなる画素電極 108 を形成する。画素電極 108 は、有機発光素子 3 のアノード電極 32 である。

有機発光素子 3 としては、図 16 に示す有機発光素子 3A をはじめとして、実施形態に係る素子であれば、いずれも用いることができる。以上により表示装置 5A が構成されている。

実施例

[0161] 以下、具体的実施例により、本発明の態様についてより詳細に説明する。ただし、本発明の態様は以下に示す実施例に何ら限定されるものではない。

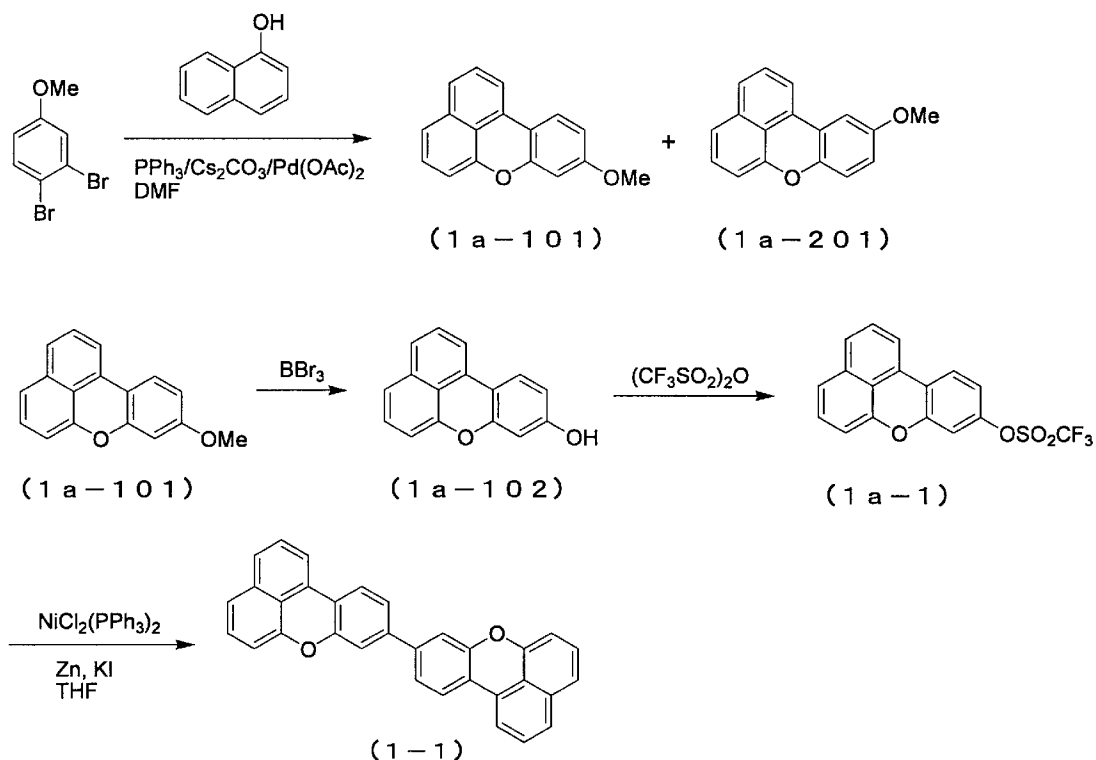
[0162] <化合物 (1) の製造>

[実施例 1]

下記手順に従い、化合物 (1a) として下記一般式 (1a-1) で表される化合物 (以下、化合物 (1a-1) と略記する) を用いて、化合物 (1)

として下記一般式（１－１）で表される化合物（以下、化合物（１－１）と略記する）を製造した。

[0163] [化7]



（式中、P hはフェニル基であり、A cはアセチル基である。）

[0164] （化合物（１ a - 1 0 1）及び化合物（１ a - 2 0 1）の製造）

3，４－ジブロモアニソール（１３．３ｇ、０．０５ｍｏｌ）、１－ナフトール（７．２ｇ、０．０５ｍｏｌ）、トリフェニルホスフィン（P P h₃）（２．６２ｇ、０．０１ｍｏｌ）、炭酸セシウム（C s₂C O₃）（６５．２ｇ、０．２ｍｏｌ）及び無水N，N－ジメチルホルムアミド（DMF）（５０ｍＬ）の混合物に、２０分間乾燥窒素ガスをバブリングした。これに酢酸パラジウム（P d（O A c）₂）（５６１ｍｇ、２．５ｍｍｏｌ）を加え、窒素ガス雰囲気下、１５０℃で２日間攪拌した。得られた反応液に水を加え、ジクロロメタンで抽出し、溶媒留去後の残渣を、シリカゲル充填剤を用いたカラムクロマトグラフィー（n－ヘキサン：ジクロロメタン＝５：１、体積比）による精製、及びGPC精製を行うことにより、白色固体として化合物（１ a - 1 0 1）（９－メトキシベンゾ〔k，l〕キサンテン）及び化

物 (1 a - 2 0 1) (1 0 - メトキシベンゾ [k, l] キサンテン) を得た。
。

[0165] 化合物 (1 a - 1 0 1) 及び化合物 (1 a - 2 0 1) は、 ^1H -NMR スペクトル及び ^{13}C -NMR スペクトルによってその構造を確認した。

化合物 (1 a - 1 0 1) : ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.86 (s, 3H, OCH_3), 6.63 (d, $J = 2.63$ Hz, 1H, Ar), 6.69 (dd, $J = 8.72, 2.63$ Hz, 1H, Ar), 6.89 (dd, $J = 5.98, 2.69$ Hz, 1H, Ar), 7.30-7.40 (m, 3H, Ar), 7.48 (d, $J = 6.43$ Hz, 1H, Ar), 7.50 (d, $J = 8.26$ Hz, 1H, Ar), 7.73 (d, $J = 8.72$, 1H, Ar); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 55.43, 101.43, 107.68, 112.97, 113.58, 119.82, 121.09, 123.74, 124.09, 127.21, 127.32, 134.94, 151.09, 153.05, 160.98

化合物 (1 a - 2 0 1) : ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.87 (s, 3H), 6.86 (dd, $J = J = 8.92, 2.94$ Hz, 1H), 6.90 (dd, $J = 6.98, 1.72$ Hz, 1H), 7.04 (d, $J = 9.03$ Hz, 1H), 7.30-7.37 (m, 3H), 7.41 (dd, $J = 8.13, 7.42$ Hz, 1H), 7.53 (dd, $J = 7.25, 0.73$ Hz, 1H), 7.57 (dd, $J = 8.28, 0.73$, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 55.87, 106.83, 107.89, 114.14, 116.26, 118.13, 119.54, 121.07, 121.52, 125.92, 127.12, 127.29, 127.43, 135.09, 146.42, 151.26, 155.70

[0166] (化合物 (1 a - 1 0 2) の製造)

化合物 (1 a - 1 0 1) (220 mg、0.9 mmol) の無水ジクロロメタン溶液 (5 mL) に三臭化ホウ素 (404 mg、1.6 mmol) を 0°C で加え、その後、室温において6時間攪拌した。これを水に加え、塩化メチレンで抽出し、溶媒留去後の残渣を、シリカゲル充填剤を用いてカラム精製 (ジクロロメタン) することにより中間体 2 を白色固体 (収率 97%) とし得た。

[0167] 化合物 (1 a - 1 0 2) は、 ^1H -NMR スペクトル及び ^{13}C -NMR スペクトルによってその構造を確認した。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 4.87 (s, 1H, OH), 6.58 (d, $J = 2.60$ Hz, 1H, Ar), 6.61 (dd, $J = 8.56, 2.60$ Hz,

1H, Ar), 6.89 (dd, $J = 5.68, 3.02$ Hz, 1H, Ar), 7.31–7.40 (m, 3H, Ar), 7.48 (d, $J = 6.52$ Hz, 1H, Ar), 7.51 (d, $J = 8.21$ Hz, 1H, Ar), 7.71 (d, $J = 8.56$, 1H, Ar); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 103.07, 107.85, 111.62, 112.22, 113.42, 120.12, 120.28, 124.26, 124.78, 127.04, 127.57, 127.99, 134.75, 150.56, 152.53, 159.65

[0168] (化合物 (1 a – 1) の製造)

化合物 (1 a – 1 0 2) (200 mg、0.8 mmol) 及びトリエチルアミン (250 μL) の無水ジクロロメタン溶液 (5 mL) に無水トリフルオロ酢酸 (380 mg、1.8 mmol) を0℃で加え、その後、室温において12時間攪拌した。これを水に加え、塩化メチレンで抽出し、溶媒留去後の残渣を、シリカゲル充填剤を用いてカラム精製 (n -ヘキサン:ジクロロメタン = 1 : 1) することにより中間体3を淡黄色固体 (収率96%) として得た。

化合物 (1 a – 1) は、 ^1H -NMRスペクトル及び ^{13}C -NMRスペクトルによってその構造を確認した。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.93 (dd, $J = 5.02, 3.65$ Hz, 1H, Ar), 6.94–7.03 (m, 2H, Ar), 7.34–7.44 (m, 3H, Ar), 7.58 (d, $J = 7.23$ Hz, 1H, Ar), 7.61 (d, $J = 8.92$ Hz, 1H, Ar), 7.86 (d, $J = 9.52$, 1H, Ar); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 108.40, 110.50, 114.91, 116.17, 118.68 (q, $J = 320.83$ Hz, CF_3), 120.60, 121.29, 121.30, 124.24, 125.29, 126.64, 127.25, 127.45, 149.61, 150.25, 152.79

[0169] (化合物 (1 – 1) の製造)

化合物 (1 a – 1) (146 mg、0.4 mmol) ビストリフェニルホスフィンニッケル (II) クロライド (26 mg、0.04 mmol)、ヨウ化カリウム (266 mg、1.6 mmol)、亜鉛粉末 (523 mg、8 mmol)、及び無水テトラヒドロフラン (5 mL) の混合物を、70℃で12時間攪拌した。これを水に加え、塩化メチレンで抽出し、溶媒留去後の残渣を減圧下昇華精製 (300℃/2 Pa) することにより化合物 (2) を黄色固体 (収率30%) として得た。

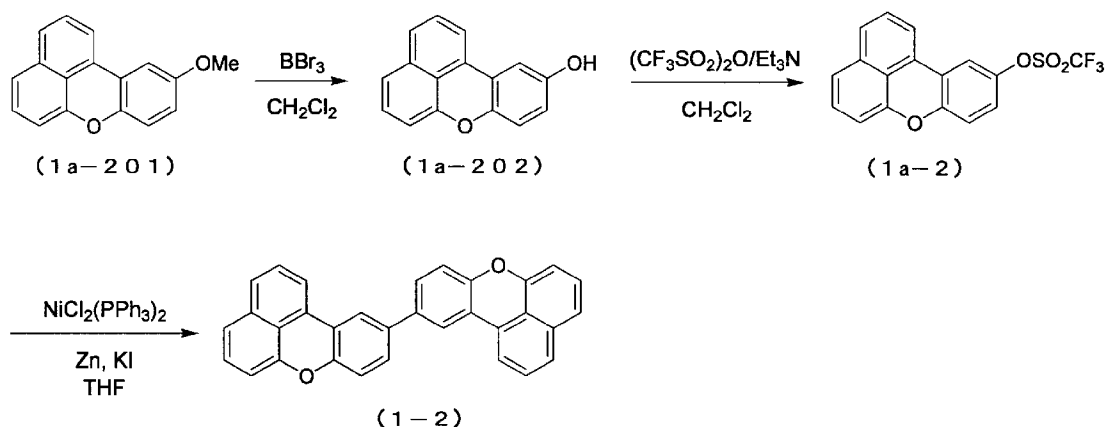
化合物（１－１）は、 ^1H -NMRスペクトル、及び高分解能エレクトロスプレーイオン化質量分析（HR-ESI-MS）によって、その構造を確認した。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.95 (dd, $J = 6.40, 2.27$ Hz, 2H, Ar), 7.33-7.36 (m, 4H, Ar), 7.39-7.44 (m, 6H, Ar), 7.58 (d, $J = 8.21$ Hz, 2H, Ar), 7.63 (d, $J = 7.18$ Hz, 2H, Ar), 7.90 (d, $J = 8.03$, 2H, Ar); HR-ESI-MS m/z calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{19}\text{O}_2$ (M+H) 435.1385, found 435.1392

[0170] [実施例 2]

下記手順に従い、前記化合物（１ a）として下記式（１ a－２）で表される化合物（以下、化合物（１ a－２）と略記する）を用いて、化合物（１）として下記式（１－２）で表される化合物（以下、化合物（１－２）と略記する）を製造した。化合物（１ a－２）は、実施例 1 において合成した化合物（１ a－２ 0 1）、及び下記式（１ a－２ 0 2）で表される化合物（以下、化合物（１ a－２ 0 2）と略記する）を経由する方法で製造した。

[0171] [化 8]



（式中、Me はメチル基であり、Et はエチル基であり、Ph はフェニル基であり、Ac はアセチル基である。）

[0172] （化合物（１ a－２ 0 2）の製造）

化合物（１ a－２ 0 1）（695 mg、2.8 mmol）の無水ジクロロメタン溶液（10 mL）に、三臭化ホウ素（ BBr_3 ）（1.4 g、5.6 mmol）を 0°C で加え、その後、室温において 3 時間攪拌した。これを水に

加え、塩化メチレンで抽出し、溶媒留去後の残渣を、シリカゲル充填剤を用いたカラムクロマトグラフィー（ジクロロメタン）により精製することで、化合物（1 a - 2 0 2）（9-ヒドロキシベンゾ [k, l] キサンテン）を白色固体として得た（収率 9 8 %）。

[0173] 化合物（1 a - 2 0 2）は、 ^1H -NMR スペクトルによってその構造を確認した。

^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ : 6.81 (dd, $J = 8.72, 2.74$ Hz, 1H, Ar), 6.95 (dd, $J = 4.35, 4.35$ Hz, 1H, Ar), 7.03 (d, $J = 8.78$ Hz, 1H, Ar), 7.35 (d, $J = 2.77$ Hz, 1H, Ar), 7.39 (d, $J = 4.23$ Hz, 1H, Ar), 7.41 (d, $J = 3.97$ Hz, 1H, Ar), 7.48 (dd, $J = 7.78, 7.78$ Hz, 1H, Ar), 7.65 (d, $J = 2.52$ Hz, 1H, Ar), 7.67 (d, $J = 4.06$ Hz, 1H, Ar), 9.49 (s, 1H, OH); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 107.82, 108.46, 114.72, 117.93, 118.03, 119.63, 120.45, 120.65, 125.89, 126.52, 127.72, 127.89, 134.75, 144.45, 150.60, 153.84

[0174] （化合物（1 a - 2）の製造）

化合物（1 a - 2 0 2）（6 4 0 m g、2. 7 m m o l）及びトリエチルアミン（7 6 0 μL ）の無水ジクロロメタン溶液（1 5 m L）に、トリフルオロメタンスルホン酸無水物（ $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ ）（1. 5 4 m g、5. 5 m m o l）を 0 °C で加え、その後、室温において 1 2 時間攪拌した。これを水に加え、塩化メチレンで抽出し、溶媒留去後の残渣を、シリカゲル充填剤を用いたカラムクロマトグラフィー（ n -ヘキサン：ジクロロメタン = 1 : 1、体積比）により精製することで、化合物（1 a - 1）（9-トリフルオロメタンスルホンニルベンゾ [k, l] キサンテン）を淡黄色固体として得た（収率 9 6 %）。

[0175] 化合物（1 a - 1）は、 ^1H -NMR スペクトル及び ^{13}C -NMR スペクトルによってその構造を確認した。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.91 (dd, $J = 4.37, 4.37$ Hz, 1H), 7.09 (d, $J = 8.92$ Hz, 1H), 7.14 (dd, $J = 8.99, 2.77$ Hz, 1H), 7.35 (s, 1H), 7

.36 (d, $J = 1.05$ Hz, 1H), 7.41 (dd, $J = 8.12, 7.39$ Hz, 1H), 7.51 (dd, $J = 7.34, 0.98$ Hz, 1H), 7.62 (dd, $J = 8.30, 0.98$ Hz, 1H), 7.65 (d, $J = 2.70$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 108.40, 115.06, 115.66, 118.81, 120.47, 121.16, 122.25, 122.63, 125.27, 126.99, 127.22, 127.54, 134.77, 145.08, 150.34, 151.37

[0176] (化合物 (1-2) の製造)

化合物 (1a-2) (800 mg、2.18 mmol)、ビストリフェニルホスフィンニッケル (II) クロライド ($\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$) (288 mg、0.44 mmol)、ヨウ化カリウム (2.9 g、17.4 mmol)、亜鉛粉末 (5.7 g、87.2 mmol)、及び無水テトラヒドロフラン (THF) (5 mL) の混合物を、80°C で 24 時間攪拌した。その後、これを水に加え、クロロホルムで抽出し、溶媒留去後の残渣を減圧下昇華精製 (300°C / 2 Pa) することにより、化合物 (1-1) を淡黄色固体として得た (収率 27%)。

[0177] 化合物 (1-2) は、 ^1H -NMR スペクトル、及び高分解能エレクトロスプレーイオン化質量分析 (HR-ESI-MS) によって、その構造を確認した。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.93-7.00 (m, 2H), 7.19 (d, $J = 8.32$ Hz, 2H), 7.35-7.40 (m, 2H), 7.46 (dd, $J = 7.38, 8.21$ Hz, 2H), 7.53 (dd, $J = 8.42, 2.19$ Hz, 2H), 7.61 (dd, $J = 8.21, 0.63$ Hz, 2H), 7.73 (d, $J = 7.12$, 2H), 8.05 (d, $J = 2.19$, 2H)

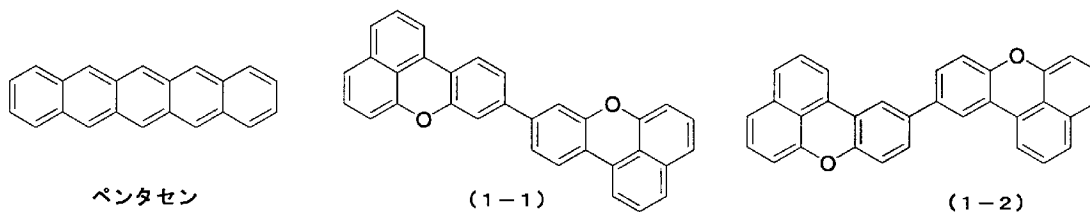
HR-ESI-MS m/z : 435.1385 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$, Calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{O}_2$, 434.1307.

[0178] <化合物 (1) の物性評価>

化合物 (1-1) 及び (1-2) と下記ペンタセンについて、DFT 法 (B3LYP/6-31G*) による第一原理計算を行い、最高被占有分子軌道 (HOMO) 及び最低非占有分子軌道 (LUMO) のレベルを算出した。結果を表 1 に示す。

[0179]

[化9]



[0180] [表1]

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	HOMO-LUMOギャップ (eV)
化合物(1-1)	-5.05	-1.68	3.37
化合物(1-2)	-5.03	-1.35	3.68
ペンタセン	-4.61	-2.50	2.11

[0181] 表1に示すように、第一原理計算の結果、化合物(1-1)及び(1-2)はペンタセンよりもHOMOレベルが低く、大きなイオン化ポテンシャルを有すること、すなわち、化合物(1-1)はペンタセンよりも耐酸化性が高いことを示していた。また、HOMO-LUMOギャップ(HOMO-LUMO間のエネルギー差)が小さい場合には、化合物の安定性が低下することが知られており、化合物(1-1)と(1-2)がペンタセンよりもHOMO-LUMOギャップがそれぞれ1.26 eV、1.57 eVも大きいことから、化合物(1-1)及び(1-2)が安定性に優れることが示された。

なお、化合物(1-1)及び(1-2)のようなHOMOレベルであれば、例えば、ソース電極及びゲート電極が金(仕事関数は約5 eV)である電界効果トランジスタの有機半導体層として化合物(1-1)及び(1-2)を用いれば、正孔(ホール)注入が可能である予想された。

[0182] 次に、化合物(1-1)及び(1-2)の空気酸化に対する安定性を評価した。

すなわち、空気飽和の状態とした塩化メチレンを溶媒として化合物(1-

1) 及び (1-2) の溶液を調製し、暗所で静置した。そして、溶液調製直後から静置一ヶ月後まで、紫外-可視 (UV-Vis) 分光の吸収スペクトルを測定することによって、化合物 (1-1) 及び (1-2) の溶液について、吸収強度の経時変化を追跡した。この時、文献1「J. Am. Chem. Soc., 2007, 129, 2225.」を参照した。溶液調製直後と暗所静置一ヶ月後における吸収強度の測定結果を図21に示す。

図21に示すように、化合物 (1-1) 及び (1-2) の溶液の吸収強度は、調製直後と、暗所静置一ヶ月後とでは、全く違いが見られなかった。なお、ペンタセンについては、このような条件下で24時間静置すると、その溶液の吸収強度がほとんどゼロになることが文献1で報告されている。したがって、化合物 (1-1) 及び (1-2) は、空気酸化に対する安定性がペンタセンよりも顕著に高いことが確認できた。

[0183] また、化合物 (1-1) 及び (1-2) の吸収スペクトル ($\lambda_{\max}$ in CH_2Cl_2) を測定し、大気中光電子分光法 (AC-2) によるイオン化ポテンシャル (HOMOレベル) を測定した。これらの結果を、ペンタセンの結果と共に表2に示す。なお、吸収スペクトルの値は、最長波長のピークのものを示し、ペンタセンの吸収スペクトルは、上記の文献1「J. Am. Chem. Soc., 2007, 129, 2225.」より引用し、イオン化ポテンシャルは文献2「Jpn. J. Appl. Phys. 2005, 44, 561.」より引用した。

[0184] [表2]

	吸収スペクトル (nm)	イオン化ポテンシャル (eV)
化合物 (1-1)	398	5.5
化合物 (1-2)	390	5.6
ペンタセン	575	5.0

[0185] 表2に示すように、化合物(1-1)及び(1-2)は、ペンタセンよりも短波長側に吸収スペクトルが観測された。また、化合物(1-1)及び(1-2)は、ペンタセンよりもイオン化ポテンシャルが大きく、HOMOレベルがペンタセンよりも0.5 eV~0.6 eV程度低いことを示していた。これらの結果は、上記の第一原理計算の結果とよく一致していた。

[0186] 以上のように、化合物(1-1)及び(1-2)は、代表的な有機半導体材料であるペンタセンよりも耐酸化性が高く、大気雰囲気下でも安定であることが確認できた。化合物(1-1)及び(1-2)を半導体材料として用いることにより、電気的特性が安定な半導体デバイスを提供できる。また、実施例1及び2で化合物(1-1)及び(1-2)について示すように、化合物(1)は、市販品の原料を用いても容易に製造でき、実用性が高い。

[0187] <電界効果トランジスタの製造>

[実施例3]

図11A~図11Dを参照して説明した製造方法により、図5に示す電界効果トランジスタ1Cを製造した。より具体的には、以下の通りである。

基板11としては、ガラス基板(コーニング社製、Eagle 2000、厚さ:0.5 mm)を用いた。

ゲート電極12の材質は、アルミニウム(Al)に対して10%のシリコン(Si)を添加したAlSi合金とした。そして、このAlSi合金からなる金属ターゲットを用いたスパッタリング法により、基板11上に、AlSi合金からなる膜厚40 nmの金属膜を形成した。この金属膜のパターニングは、フォトリソグラフィー及びエッチングで行った。

ゲート絶縁膜13の材質は、酸化シリコン(SiO₂)とし、スパッタリング法により、膜厚300 nmの酸化シリコン膜を形成した。

有機半導体層16は、膜厚を約40 nmとし、実施例1で製造した化合物(1-1)を用いて、真空蒸着法で成膜することにより形成した。

ソース電極14及びドレイン電極15の材質は金(Au)とし、金属マスクを介して真空蒸着法により、膜厚40 nmのAu膜を形成した。この時、

ソース電極 14 及びドレイン電極 15 間の距離（チャネル長）は $50\ \mu\text{m}$ であり、対向する電極の長さ（チャネル幅）は $1000\ \mu\text{m}$ であった。

[0188] 以上のように作製した有機トランジスタは、p 型のトランジスタ素子としての特性を示した。有機トランジスタの電流－電圧（I－V）特性の飽和領域から、電荷移動度を求め、測定結果を第 1 表に示した。

[0189] [実施例 4]

図 12A～図 12D を参照して説明した製造方法により、図 6 に示す電界効果トランジスタ 1D を製造した。より具体的には、以下の通りである。

基板 11 としては、ガラス基板（コーニング社製、Eagle 2000、厚さ： $0.5\ \text{mm}$ ）を用いた。

ゲート電極 12 の材質は、アルミニウム（Al）に対して 10% のシリコン（Si）を添加した AlSi 合金とした。そして、この AlSi 合金からなる金属ターゲットを用いたスパッタリング法により、基板 11 上に、AlSi 合金からなる膜厚 $40\ \text{nm}$ の金属膜を形成した。この金属膜のパターニングは、フォトリソグラフィー及びエッチングで行った。

ゲート絶縁膜 13 の材質は、酸化シリコン（ SiO_2 ）とし、スパッタリング法により、膜厚 $300\ \text{nm}$ の酸化シリコン膜を形成した。

表面修飾層 18 は、ゲート絶縁膜 13 を形成した基板 11 を、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）雰囲気の中で（ 150°C ）に 30 分間置くことで形成した。

有機半導体層 16 は、膜厚を約 $40\ \text{nm}$ とし、実施例 1 で製造した化合物（1-1）を用いて、真空蒸着法で成膜することにより形成した。

ソース電極 14 及びドレイン電極 15 の材質は金（Au）とし、金属マスクを介して真空蒸着法により、膜厚 $40\ \text{nm}$ の Au 膜を形成した。この時、ソース電極 14 及びドレイン電極 15 間の距離（チャネル長）は $50\ \mu\text{m}$ であり、対向する電極の長さ（チャネル幅）は $1000\ \mu\text{m}$ であった。

[0190] 以上のように作製した有機トランジスタは、p 型のトランジスタ素子としての特性を示した。有機トランジスタの電流－電圧（I－V）特性の飽和領

域から、電荷移動度を求め、測定結果を第2表に示した。

[0191] [実施例5]

実施例3において、有機半導体層の形成に際して、基板を100℃に加熱した以外は、実施例3に記載の方法により、有機トランジスタを作製した。

[0192] [実施例6]

実施例4において、有機半導体層の形成に際して、基板を100℃に加熱した以外は、実施例4に記載の方法により、有機トランジスタを作製した。

[0193] [実施例7]

実施例3において、有機半導体層の形成に際して、例示化合物番号1-1の化合物を使用する代わりに、例示化合物番号1-2の化合物を使用した以外は、実施例3に記載の方法により、有機トランジスタを作製した。

[0194] [実施例8]

実施例4において、有機半導体層の形成に際して、例示化合物番号1-1の化合物を使用する代わりに、例示化合物番号1-2の化合物を使用した以外は、実施例4に記載の方法により、有機トランジスタを作製した。

[0195] [実施例9]

実施例5において、有機半導体層の形成に際して、例示化合物番号1-1の化合物を使用する代わりに、例示化合物番号1-2の化合物を使用した以外は、実施例5に記載の方法により、有機トランジスタを作製した。

[0196] [実施例10]

実施例6において、有機半導体層の形成に際して、例示化合物番号1-1の化合物を使用する代わりに、例示化合物番号1-2の化合物を使用した以外は、実施例6に記載の方法により、有機トランジスタを作製した。

[0197]

[表3]

デバイス	化合物	表面修飾材	基板温度	電荷移動度 ($\text{cm}^2/\text{Vs} \cdot \text{sec}$)
実施例 3	1-1	なし	室温	$< 1.00 \times 10^{-5}$
実施例 4	1-1	HMD S	室温	4.50×10^{-5}
実施例 5	1-1	なし	100℃	9.24×10^{-5}
実施例 6	1-1	HMD S	100℃	2.47×10^{-3}
実施例 7	1-2	なし	室温	$< 1.00 \times 10^{-5}$
実施例 8	1-2	HMD S	室温	1.23×10^{-5}
実施例 9	1-2	なし	100℃	4.24×10^{-5}
実施例 10	1-2	HMD S	100℃	1.49×10^{-3}

[0198] 表3より、本発明の態様における有機トランジスタは、p型のトランジスタ素子としての特性を示したが、デバイスの作成プロセスによって電荷移動度が大きく異なる。特に、特定の組み合わせ、すなわち、絶縁膜上に表面修飾剤（HMD S）処理を施した基板を用い、蒸着時に基板加熱を行うことで、高い電荷移動度を有する有機トランジスタを作成することができる。また、これらの有機トランジスタは大気雰囲気下でも安定に動作し、大気中に置いてから1ヶ月後の測定においても、著しい特性の低下は見られなかった。

[0199] [実施例 11]

図9A～図9Eを参照して説明した製造方法により、図1に示す電界効果トランジスタ1Aを製造した。より具体的には、以下の通りである。

基板11としては、ガラス基板（コーニング社製、Eagle 2000、厚さ：0.5mm）を用いた。

ゲート電極12の材質は、アルミニウム（Al）に対して10%のシリコン（Si）を添加したAlSi合金とした。そして、このAlSi合金からなる金属ターゲットを用いたスパッタリング法により、基板11上に、AlSi合金からなる膜厚40nmの金属膜を形成した。この金属膜のパターンニングは、フォトリソグラフィー及びエッチングで行った。

ゲート絶縁膜 13 の材質は、酸化シリコン (SiO_2) とし、スパッタリング法により、膜厚 300 nm の酸化シリコン膜を形成した。

フォトレジスト膜 90 は、膜厚を 4 μm とし、リフトオフプロセス用のネガ型フォトレジスト (日本ゼオン社製、ZPN1150) を用いて、スピコート法により成膜した後、フォトリソグラフィー法で形成した。

真空蒸着法によって、膜厚 2 nm のクロム (Cr) からなる密着層、及び膜厚 40 nm の金 (Au) からなる金属膜を順次成膜し、アセトン等の有機溶媒中に基板 11 を浸漬するリフトオフ法により、フォトレジスト膜 90 及びその上に形成された不要な Au 膜 / Cr 膜を除去して、ソース電極 14 及びドレイン電極 15 を形成した。この時、ソース電極 14 及びドレイン電極 15 間の距離 (チャネル長) は 20 μm であり、対向する電極の長さ (チャネル幅) は 1000 μm であった。

有機半導体層 16 は、膜厚を約 40 nm とし、実施例 1 で製造した化合物 (1-1) を用いて、真空蒸着法で成膜することにより形成した。

[0200] 上記工程を経て製造した電界効果トランジスタ 1A は、前記実施例のトランジスタと同様に、大気雰囲気下でも安定に動作し、大気中に置いてから 1 ヶ月後においても、著しい特性の低下は見られなかった。

[0201] [実施例 12]

図 10A ~ 図 10F を参照して説明した製造方法により、図 3 に示す電界効果トランジスタ 1B を製造した。より具体的には、以下の通りである。

基板 11 としては、ガラス基板 (コーニング社製、Eagle 2000、厚さ: 0.5 mm) を用いた。

ゲート電極 12 の材質は、アルミニウム (Al) に対して 10% のシリコン (Si) を添加した AlSi 合金とした。そして、この AlSi 合金からなる金属ターゲットを用いたスパッタリング法により、基板 11 上に、AlSi 合金からなる膜厚 40 nm の金属膜を形成した。この金属膜のパターニングは、フォトリソグラフィー及びエッチングで行った。

ゲート絶縁膜 13 の材質は、酸化シリコン (SiO_2) とし、スパッタリン

グ法により、膜厚300nmの酸化シリコン膜を形成した。

フォトレジスト膜90は、膜厚を4 μ mとし、リフトオフプロセス用のネガ型フォトレジスト（日本ゼオン社製、ZPN1150）を用いて、スピコート法により成膜した後、フォトリソグラフィー法で形成した。

真空蒸着法によって、膜厚2nmのクロム（Cr）からなる密着層、及び膜厚40nmの金（Au）からなる金属膜を順次成膜し、アセトン等の有機溶媒中に基板11を浸漬するリフトオフ法により、フォトレジスト膜90及びその上に形成された不要なAu膜／Cr膜を除去して、ソース電極14及びドレイン電極15を形成した。この時、ソース電極14及びドレイン電極15間の距離（チャンネル長）は20 μ mであり、対向する電極の長さ（チャンネル幅）は1000 μ mであった。

表面修飾層18は、ソース電極14及びドレイン電極15を形成した基板11を、ドデカンチオールのエタノール溶液（10mg/mL）に1時間浸漬し、次いで、イソプロピルアルコールで洗浄して、乾燥窒素気流下で乾燥させることにより形成した。

有機半導体層16は、膜厚を約40nmとし、実施例1で製造した化合物（1-1）を用いて、真空蒸着法で成膜することにより形成した。

[0202] 上記工程を経て製造した電界効果トランジスタ1Bは、前記実施例のトランジスタと同様に、大気雰囲気下でも安定に動作し、大気中に置いてから1ヶ月後においても、著しい特性の低下は見られなかった。

[0203] [実施例13]

有機半導体層16を、化合物（1-1）を用いた真空蒸着法により形成する代わりに、化合物（1-1）を含む有機半導体層用組成物を用いてスピコート法により形成したこと以外は、実施例5と同様の方法で電界効果トランジスタ1Aを製造した。この時の有機半導体層用組成物は、クロロホルムを溶媒として、化合物（1-1）の濃度が0.5質量%となるように調製した。この有機半導体層用組成物を、スピコート法（回転数1500rpm）により塗布した後、飽和クロロホルム雰囲気下で緩やかに乾燥させること

で、膜厚約40nmの有機半導体層16を形成した。

得られた電界効果トランジスタ1Aは、前記施例のトランジスタと同様に、大気雰囲気下でも安定に動作し、大気中に置いてから1ヶ月後においても、著しい特性の低下は見られなかった。

[0204] [実施例14]

図9A～図9Eを参照して説明した製造方法により、図2に示す電界効果トランジスタ1A'を製造した。すなわち、実施例5と同様の方法で有機半導体層16を形成した後、さらに、ラボコーターPDS2010（商品名、日本パリレン社製）を用いて、保護膜17として膜厚500nmのパリレンC膜を有機半導体層16上に形成することで、電界効果トランジスタ1A'を製造した。

得られた電界効果トランジスタ1A'は、前記施例のトランジスタと同様に、大気雰囲気下でも安定に動作し、大気中に置いてから1ヶ月後においても、著しい特性の低下は見られなかった。

[0205] <太陽電池の製造>

[実施例15]

図15A～図15Dを参照して説明した製造方法により、図13に示す太陽電池2Aを製造した。より具体的には、以下の通りである。

アノード電極22としては、膜厚150nmのITO膜を、スパッタリング法により形成した。

p型半導体層24は、膜厚を約40nmとし、実施例1で製造した化合物(1-1)を用いて、真空蒸着法で成膜することにより形成した。

n型半導体層25としては、膜厚50nmのパーフルオロフタロシアニンからなる膜を、真空蒸着法により形成した。

カソード電極23としては、膜厚100nmのアルミニウム(Al)膜を、真空蒸着法により形成した。

得られた太陽電池2Aは、大気雰囲気下でも安定に動作し、大気中に置いてから1ヶ月後においても、著しい特性の低下は見られなかった。

[0206] <有機発光素子の製造>

[実施例 16]

図 17A～図 17G を参照して説明した製造方法により、図 16 に示す有機発光素子 3A を製造した。より具体的には、以下の通りである。

アノード電極 32 としては、膜厚 150 nm の ITO 膜を、スパッタリング法により形成した。

正孔注入層 34a は、PEDOT/PSS (Bytron-P、バイエル社製) をスピコート法 (回転数 1500 rpm) でアノード電極 32 上に載せることで形成し、膜厚を約 50 nm とした。

正孔輸送層 34b は、膜厚を約 40 nm とし、実施例 1 で製造した化合物 (1-1) を用いて、真空蒸着法で成膜することにより形成した。

発光層 34c は、正孔輸送層 34b 上に、4,4'-N,N'-ジカルバソルービフェニル (CBP) 及びトリス (2-フェニルピリジン) イリジウム ($\text{Ir}(\text{PPY})_3$) を、それぞれ異なる蒸着源から共蒸着させる真空蒸着法によって形成した。形成した発光層 34c 中の $\text{Ir}(\text{PPY})_3$ の濃度は、6.5 質量%であった。また、膜厚は 40 nm であった。

電子輸送層 34d は、発光層 34c 上にトリス (8-ヒドロキシキノリンアルミニウム) (Alq_3) を真空蒸着させることで形成し、膜厚を 40 nm とした。

電子注入層 34e は、電子輸送層 34d 上に酸化リチウム (Li_2O) を真空蒸着させることで形成し、膜厚を 0.5 nm とした。

カソード電極 33 は、電子注入層 34e 上にアルミニウム (Al) を真空蒸着させることで形成し、膜厚を 150 nm とした。

得られた有機発光素子 3A は、 $\text{Ir}(\text{PPY})_3$ からの発光が認められた。また、大気雰囲気下でも安定に動作し、大気中に置いてから 1 ヶ月後においても、著しい特性の低下は見られなかった。

[0207] <表示装置用アレイの製造>

[実施例 17]

図19A～図19Eを参照して説明した有機半導体装置の製造方法を用いて、図18Aに示す表示装置用アレイ4Aを製造した。より具体的には、以下の通りである。

基板11としては、ガラス基板（コーニング社製、Eagle 2000、厚さ：0.5mm）を用いた。

ゲート配線40の材質は、アルミニウム（Al）に対して10%のシリコン（Si）を添加したAlSi合金とした。そして、このAlSi合金からなる金属ターゲットを用いたスパッタリング法により、基板11上に、AlSi合金からなる膜厚40nmの金属膜を形成した。この金属膜のパターニングは、フォトリソグラフィー及びエッチングで行った。

ゲート絶縁膜13の材質は、酸化シリコン（SiO₂）とし、スパッタリング法により、膜厚300nmの酸化シリコン膜を形成した。

フォトレジスト膜90は、膜厚を4μmとし、リフトオフプロセス用のネガ型フォトレジスト（日本ゼオン社製、ZPN1150）を用いて、スピンコート法により成膜した後、フォトリソグラフィー法で形成した。

真空蒸着法によって、膜厚2nmのクロム（Cr）からなる密着層、及び膜厚40nmの金（Au）からなる金属膜を順次成膜し、アセトン等の有機溶媒中に基板11を浸漬するリフトオフ法により、フォトレジスト膜90及びその上に形成された不要なAu膜／Cr膜を除去して、ソース電極14及びドレイン電極15を形成した。この時、ソース電極14及びドレイン電極15間の間隔（チャンネル長）は20μmであり、対向する電極の長さ（チャンネル幅）は1000μmであった。

ソース配線41及び画素電極43は、Agインクを反転印刷し、180℃で焼成することにより、厚さ50nmで所望のパターンに形成した。

有機半導体層16は、膜厚を約40nmとし、実施例1で製造した化合物（1-1）を用いた、金属マスクを介した真空蒸着法で成膜することにより形成した。

そして、得られた有機半導体装置42をマトリクス状に配置して、表示装

置用アレイ 4 A とした。

[0208] <表示装置の製造>

[実施例 18]

図 23 A ~ 23 F を参照して説明した製造方法により、図 16 に示す有機発光素子 3 A を有機 EL 表示装置の素子として用い、図 20 A に示す表示装置 5 A を製造した。有機発光素子 3 A は、実施例 9 と同様の方法で製造した。より具体的には、以下の通りである。

[0209] 基板上に、CVD によりアモルファスシリコン膜を形成した後、エキシマレーザーを用いたレーザーアニール法を用いて、厚さ 80 nm のポリシリコン膜 100 を形成した。

[0210] フォトリソグラフィーとエッチングにより、ポリシリコン膜 100 をパターンニングし、スイッチング用トランジスタ 52 及び駆動用トランジスタ 53 のチャネル領域となるアイランド状のポリシリコン膜 101、102 を形成した。

[0211] アイランド状のポリシリコン膜 101、102 上に、ゲート絶縁膜として厚さ 100 nm の酸化シリコン (SiO₂) 膜 (図示せず) を形成した。続いて、基板上にモリブデン膜を形成し、フォトリソグラフィーとエッチングによりチャネル領域上に厚さ 300 nm のゲート電極 103、104 を形成した。次に、ゲート電極 103、104 をマスクとして、アイランド状のポリシリコン膜 101、102 のソース及びドレイン部分に p 型の不純物イオンとしてホウ素 (B) をイオン注入した後、レーザー活性化を行い、ソース及びドレイン部分の低抵抗化を行った。

[0212] アイランド状のポリシリコン膜 101、102 のソース及びドレイン部分上に位置するゲート絶縁膜に、フォトリソグラフィーとエッチングを用いてコンタクトホールを形成した。続いて、ゲート絶縁膜およびコンタクトホール上に、アルミニウム膜を形成した。アルミニウム膜をフォトリソグラフィーとエッチングを用いてパターンニングし、信号線 51、電源線 V_{dd} 及びソース電極 105、106 を形成した。本実施例の画素構造では、電源線 V_d

dの一部は、後に述べるキャパシタ54の電極を兼ねている。

[0213] 続いて、基板全面に層間絶縁膜として400nmの酸化シリコン膜（図示せず）を形成した後、スイッチング用トランジスタ52及び駆動用トランジスタ53のゲート電極103、104、ドレイン電極が形成される部分に、フォトリソグラフィーとエッチングを用いてコンタクトホールを形成した。次に、基板全面にAl-Si合金膜を形成した後、フォトリソグラフィーとエッチングによりこのAl-Si合金膜をパターニングして、走査線50、スイッチング用トランジスタ52のドレイン電極107、及びキャパシタ54の対向電極を形成した。スイッチング用トランジスタ52のドレイン電極107の一部と、電源線V_{dd}の延長された一部分と、層間絶縁膜により、キャパシタ54を形成した。

[0214] 次に、駆動用トランジスタ53のドレイン電極として、ITOからなる画素電極108を形成した。画素電極108は、有機発光素子3のアノード電極32である。この後、実施例16で説明した有機EL部を順次、マスク蒸着を用いて画素電極108上に形成することで、駆動用トランジスタ53に電氣的に接続された有機発光素子3Aを形成した。

以上のようにして、有機発光素子3Aを有機EL表示装置の素子として用い、図20Aに示す表示装置5Aを製造した。

産業上の利用可能性

[0215] 本発明の態様は、電界効果トランジスタ、太陽電池、有機発光素子等の半導体デバイスに利用可能である。

符号の説明

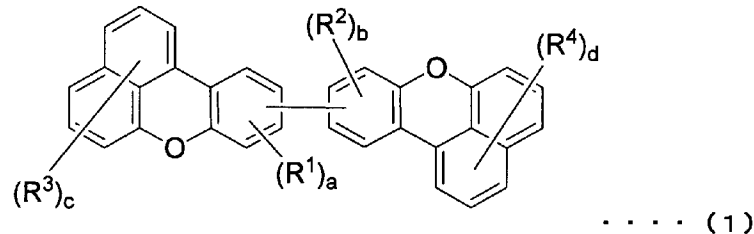
[0216] 1A, 1A', 1B, 1B', 1C, 1D, 1E, 1F・・・電界効果トランジスタ、11・・・基板、12・・・ゲート電極、13・・・ゲート絶縁膜、14・・・ソース電極、15・・・ドレイン電極、16・・・有機半導体層、2A, 2B・・・太陽電池、21・・・ガラス基板、22・・・アノード電極、23・・・カソード電極、24・・・p型半導体層、25・・・n型半導体層、26・・・有機半導体層、3, 3A・・・有機発光素子、

3 1 . . . ガラス基板、3 2 . . . アノード電極、3 3 . . . カソード電極
、3 4 b . . . 正孔輸送層、3 4 c . . . 発光層、4 A . . . 表示装置用ア
レイ、4 0 . . . ゲート配線、5 A . . . 表示装置、5 5 . . . 走査線駆動
回路（ゲートドライバ）、5 6 . . . 信号線駆動回路（ソースドライバ）、
5 7 . . . コントローラ

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表される化合物。

[化1]



（式中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、メルカプト基、ニトロ基、アミノ基、置換基を有していない芳香族基、置換基を有している芳香族基、置換基を有していないアルコキシ基、置換基を有しているアルコキシ基、置換基を有していない芳香族オキシ基、置換基を有している芳香族オキシ基、置換基を有していないアルキル置換アミノ基、置換基を有しているアルキル置換アミノ基、置換基を有していない芳香族置換アミノ基、置換基を有している芳香族置換アミノ基、置換基を有していないアシル基、置換基を有しているアシル基、置換基を有していない炭素数1～20の脂肪族炭化水素基、または置換基を有している炭素数1～20の脂肪族炭化水素基である。 a および b はそれぞれ独立に0～3の整数を示す。 c および d はそれぞれ独立に0～6の整数を示す。 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ複数ある場合、それらはそれぞれが独立しており、互いに同一でも異なってもよい。）

[請求項2] 前記 $R^1 \sim R^4$ が水素原子である請求項1に記載の化合物。

[請求項3] 請求項1に記載の化合物を含む有機半導体層を備える電界効果トランジスタ。

[請求項4] ゲート電極、ゲート絶縁膜、ソース電極、ドレイン電極及び有機半導体層を備え、

前記有機半導体層が、前記ゲート絶縁膜を介して前記ゲート電極と

対向するように設けられており、

前記ソース電極及びドレイン電極が、前記有機半導体層上に接するように設けられている請求項3に記載の電界効果トランジスタ。

[請求項5] ゲート電極、ゲート絶縁膜、ソース電極、ドレイン電極及び有機半導体層を備え、

前記有機半導体層が、前記ゲート絶縁膜を介して前記ゲート電極と対向するように設けられており、

前記有機半導体層が、前記ソース電極及びドレイン電極上を覆うように設けられている請求項3に記載の電界効果トランジスタ。

[請求項6] 前記有機半導体層が、前記化合物が蒸着されて形成されたものである請求項3に記載の電界効果トランジスタ。

[請求項7] 前記有機半導体層が、前記化合物を含む組成物が塗布されて形成されたものである請求項3に記載の電界効果トランジスタ。

[請求項8] 請求項1に記載の化合物を含む有機半導体層を備えた電界効果トランジスタの製造方法であって、

前記化合物を含む組成物を用いて浸漬法、塗布法及び印刷法のいずれかによって前記有機半導体層を形成することを含み、

前記組成物は、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、ジクロロメタン及びクロロホルムからなる群より選択される少なくとも一種を含む電界効果トランジスタの製造方法。

[請求項9] 請求項1に記載の化合物を含む有機半導体層を備える太陽電池。

[請求項10] 前記有機半導体層が、前記化合物が蒸着されて形成されたものである請求項9に記載の太陽電池。

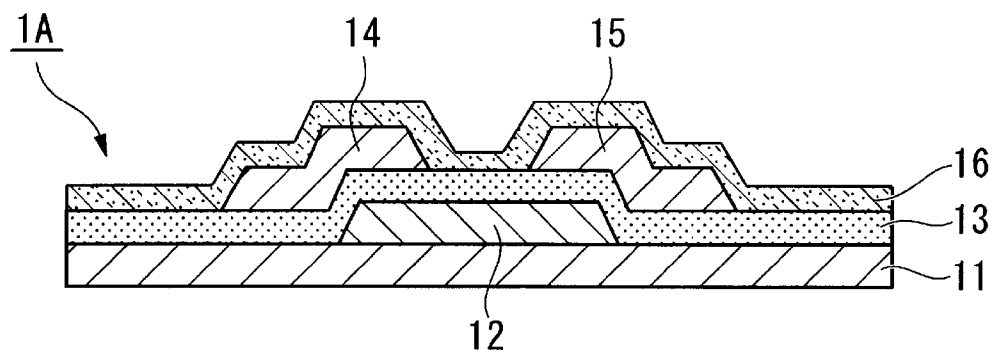
[請求項11] 前記有機半導体層が、前記化合物を含む組成物が塗布されて形成されたものである請求項9に記載の太陽電池。

[請求項12] p型半導体材料とn型半導体材料とを含む有機半導体層を備え、

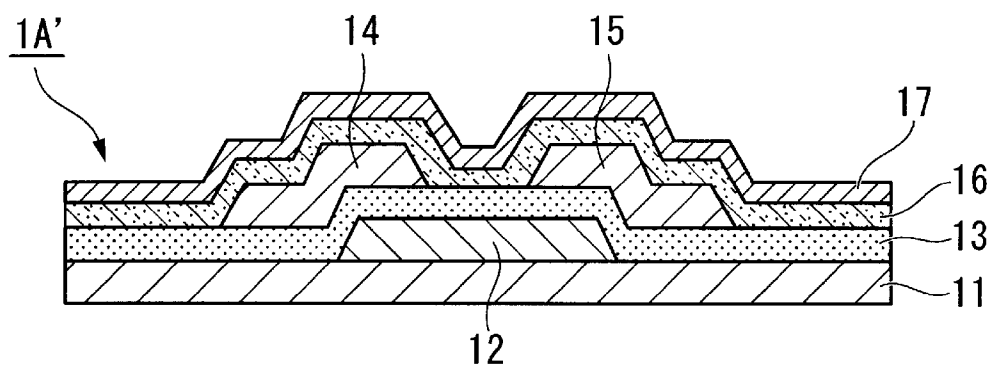
前記p型半導体材料及びn型半導体材料の少なくとも一方が、請求項1に記載の化合物を含む太陽電池。

- [請求項13] 請求項1に記載の化合物を含むキャリア輸送層を備える有機発光素子。
- [請求項14] 前記キャリア輸送層が、前記化合物が蒸着されて形成されたものである請求項13に記載の有機発光素子。
- [請求項15] 前記キャリア輸送層が、前記化合物を含む組成物が塗布されて形成されたものである請求項13に記載の有機発光素子。
- [請求項16] 請求項1に記載の化合物を含む電界効果トランジスタの有機半導体層用組成物。
- [請求項17] 請求項1に記載の化合物を含む太陽電池の有機半導体層用組成物。
- [請求項18] p型半導体材料とn型半導体材料とを含み、
前記p型半導体材料及びn型半導体材料の少なくとも一方が、請求項1に記載の化合物を含む太陽電池の有機半導体層用組成物。
- [請求項19] 請求項1に記載の化合物を含む有機発光素子のキャリア輸送層用組成物。
- [請求項20] 請求項3に記載の電界効果トランジスタをスイッチング素子として備える表示装置用アレイ。
- [請求項21] 画像信号を発生して出力する画像信号出力部と、前記画像信号に基づいて電流又は電圧を発生する駆動部と、発生した前記電流又は電圧により発光する発光部と、を備えた表示装置であって、
前記発光部が、請求項13に記載の有機発光素子を含む表示装置。

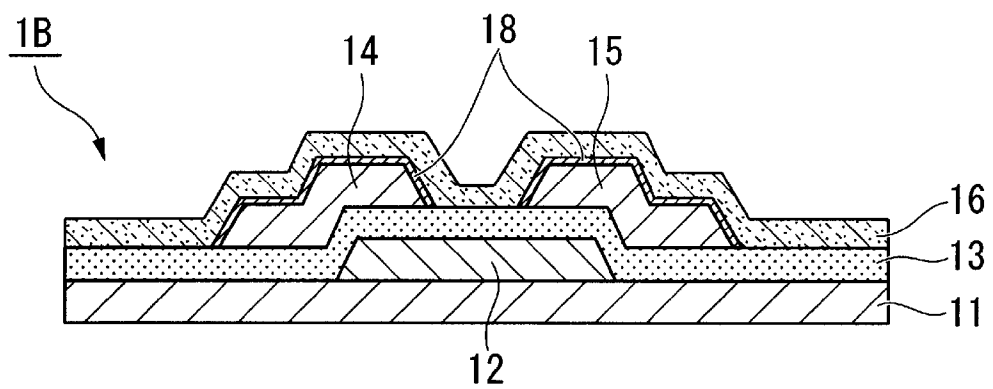
[図1]



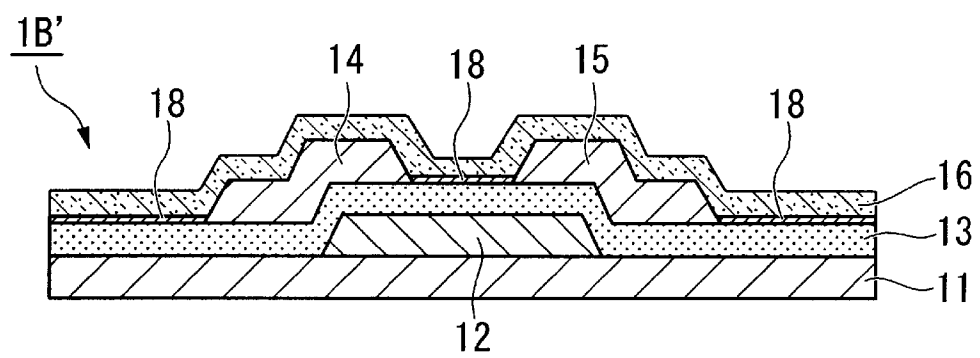
[図2]



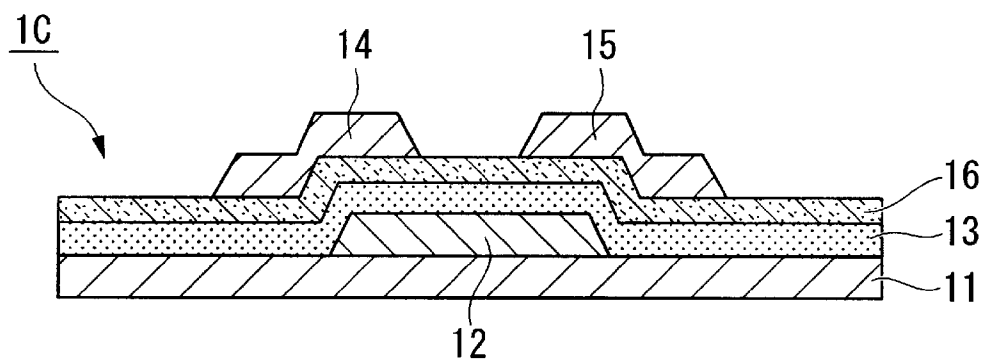
[図3]



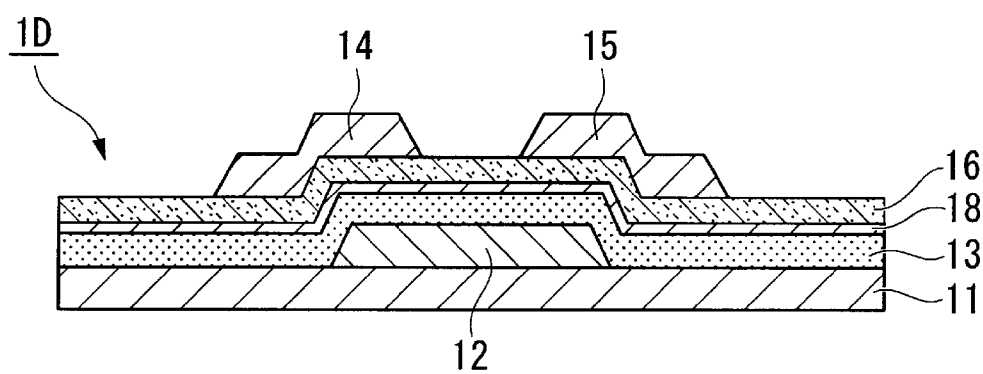
[図4]



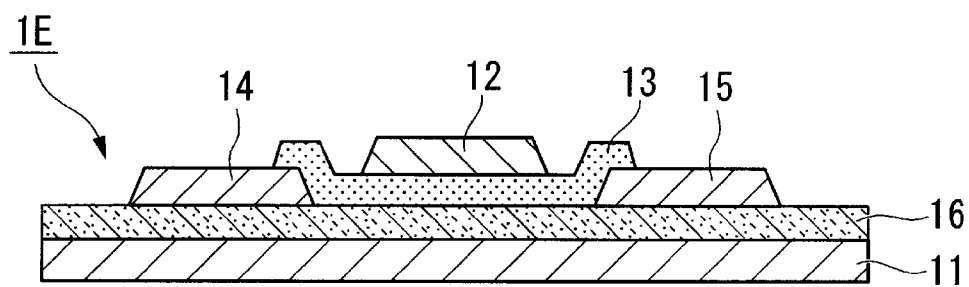
[図5]



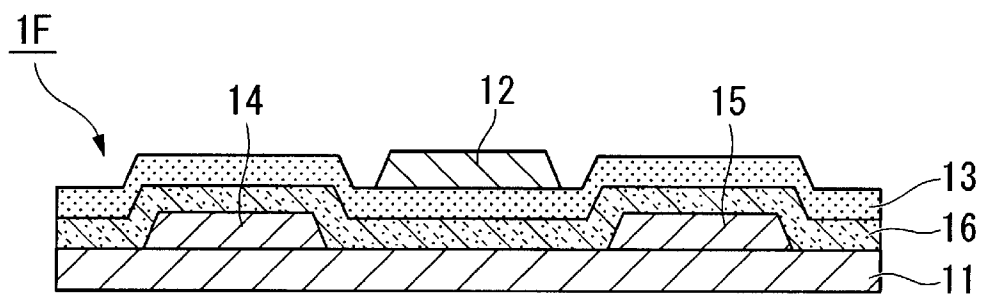
[図6]



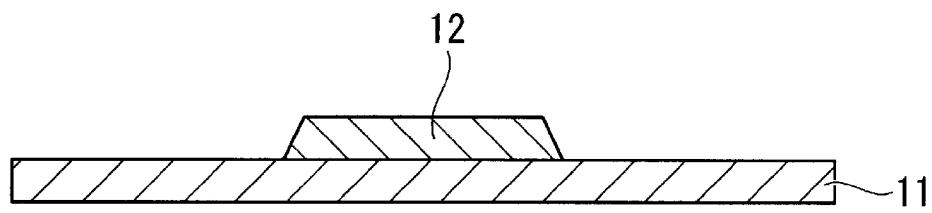
[図7]



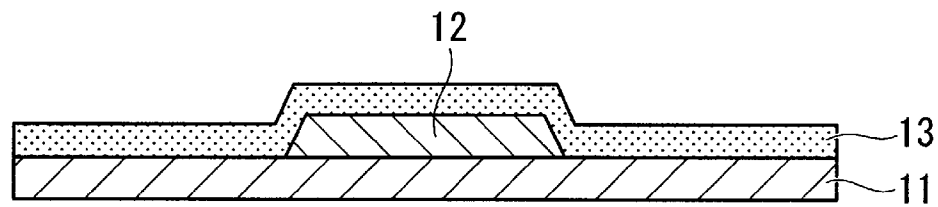
[図8]



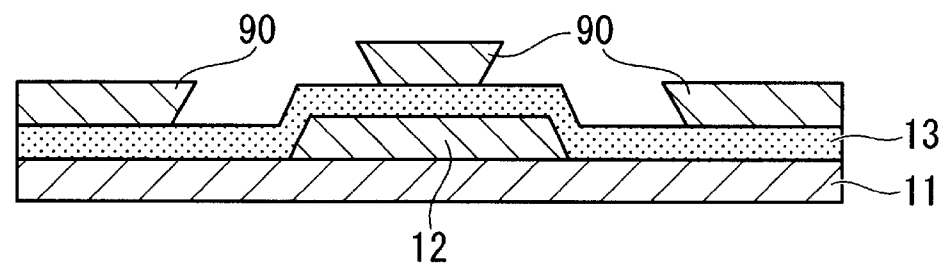
[図9A]



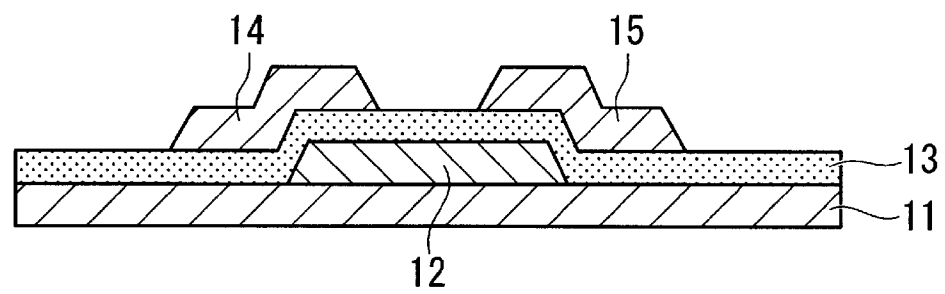
[図9B]



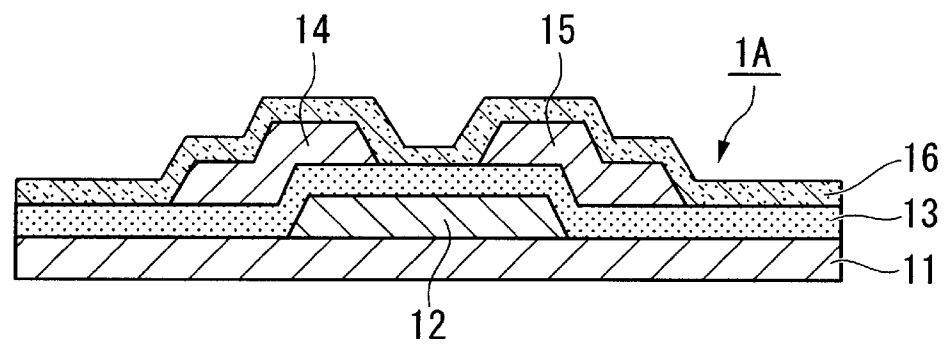
[図9C]



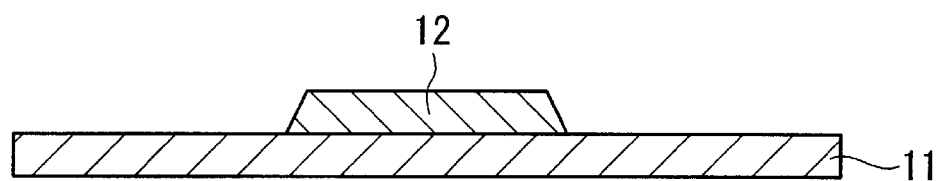
[図9D]



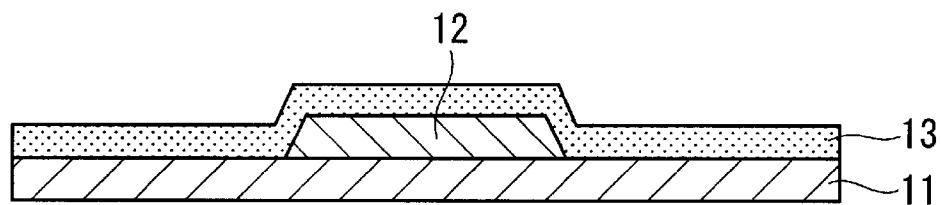
[図9E]



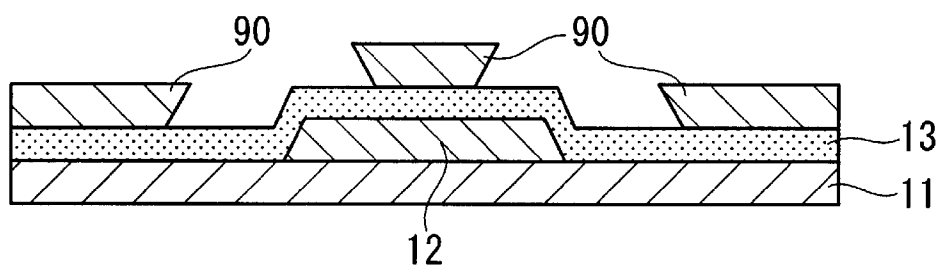
[図10A]



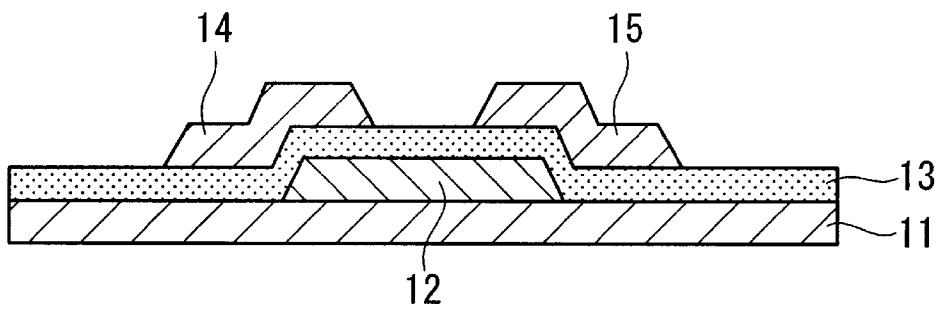
[図10B]



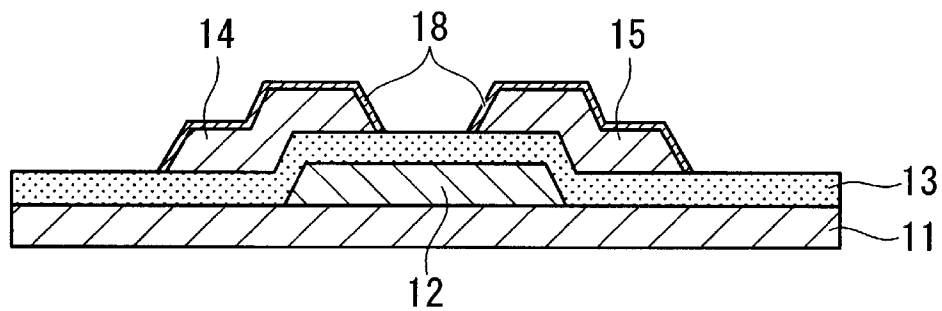
[図10C]



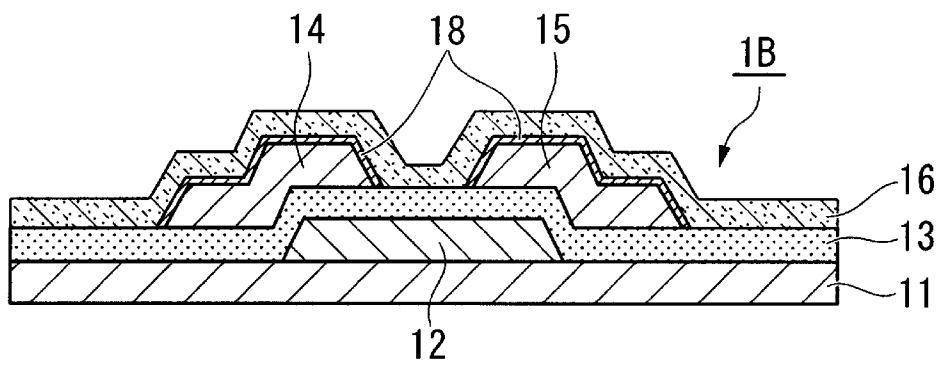
[図10D]



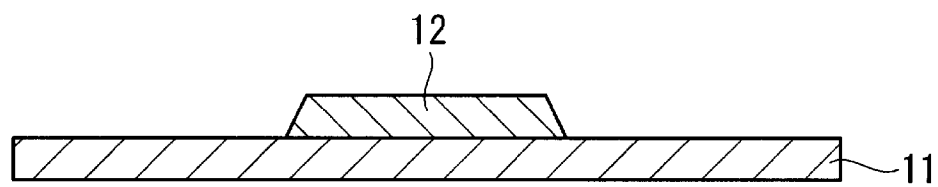
[図10E]



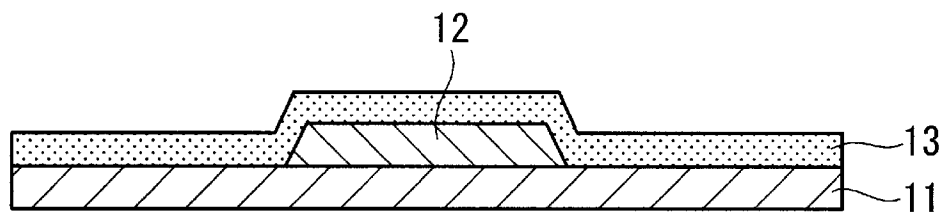
[図10F]



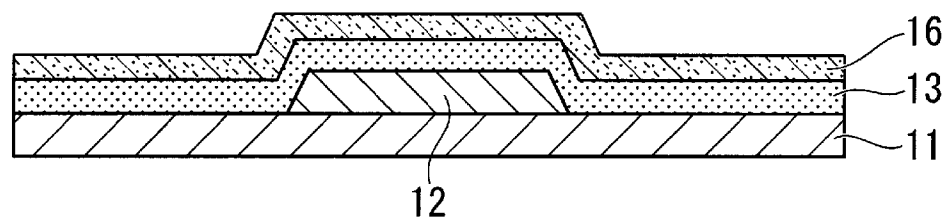
[図11A]



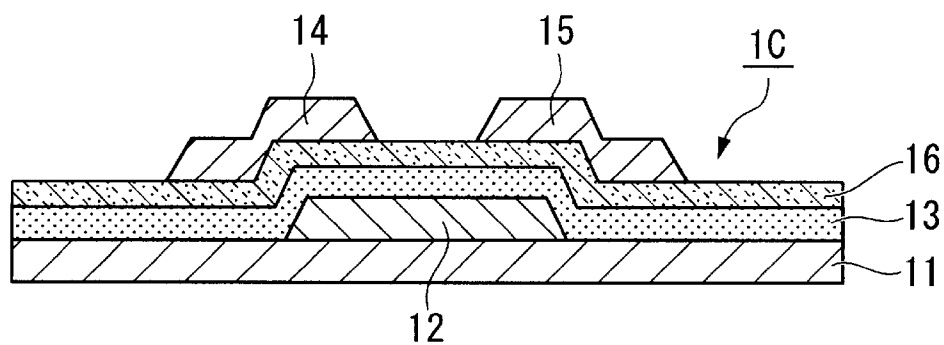
[図11B]



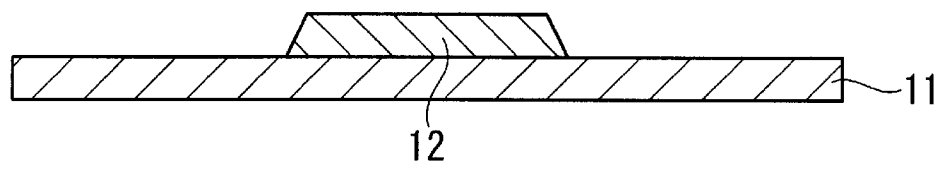
[図11C]



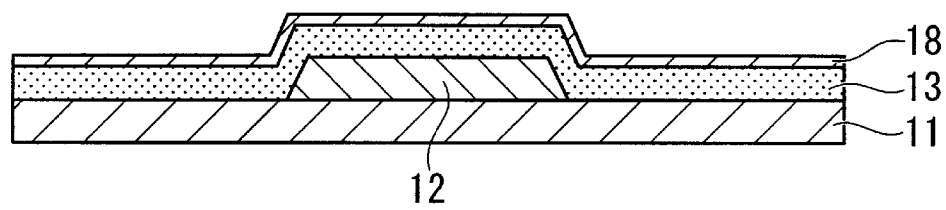
[図11D]



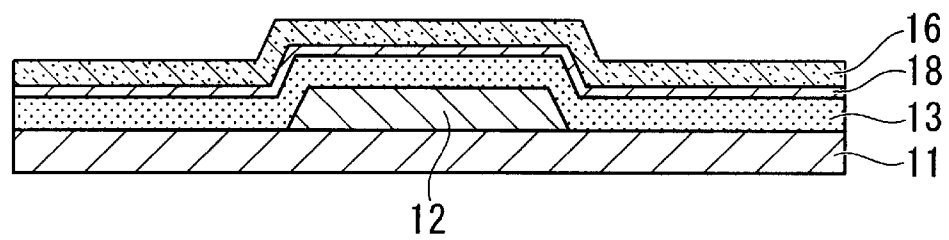
[図12A]



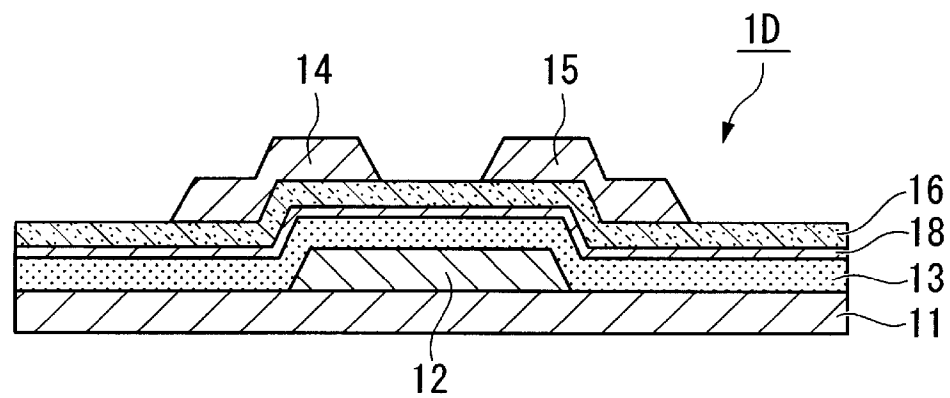
[図12B]



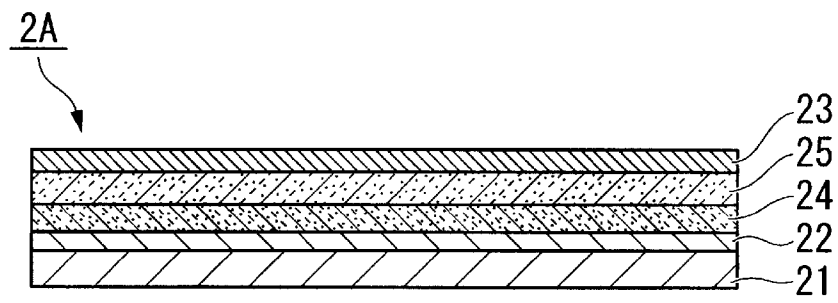
[図12C]



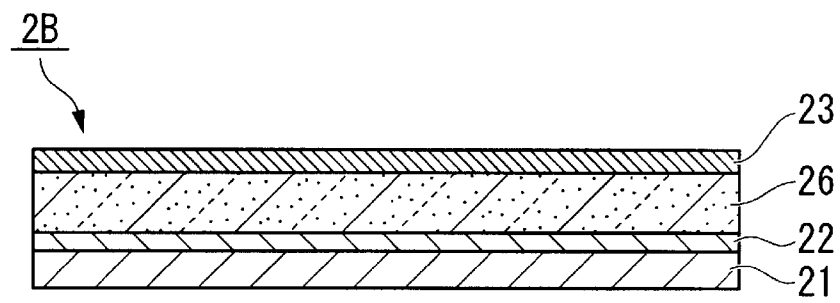
[図12D]



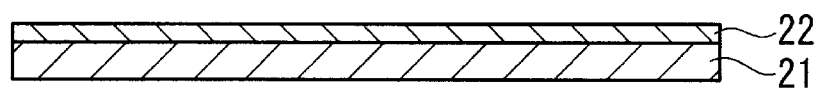
[図13]



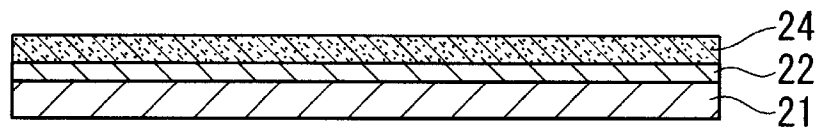
[図14]



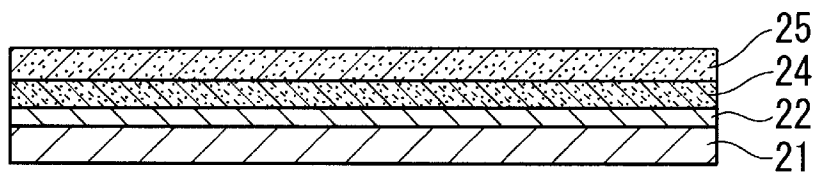
[図15A]



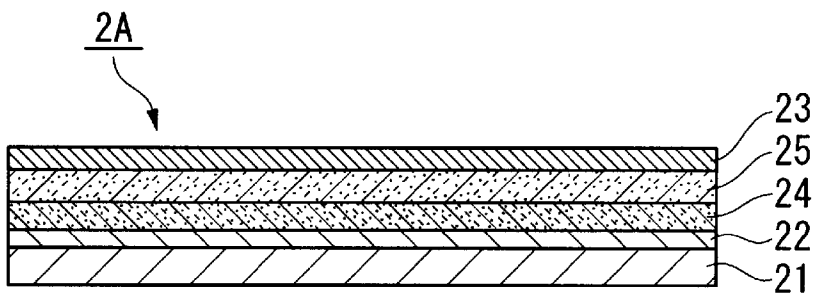
[図15B]



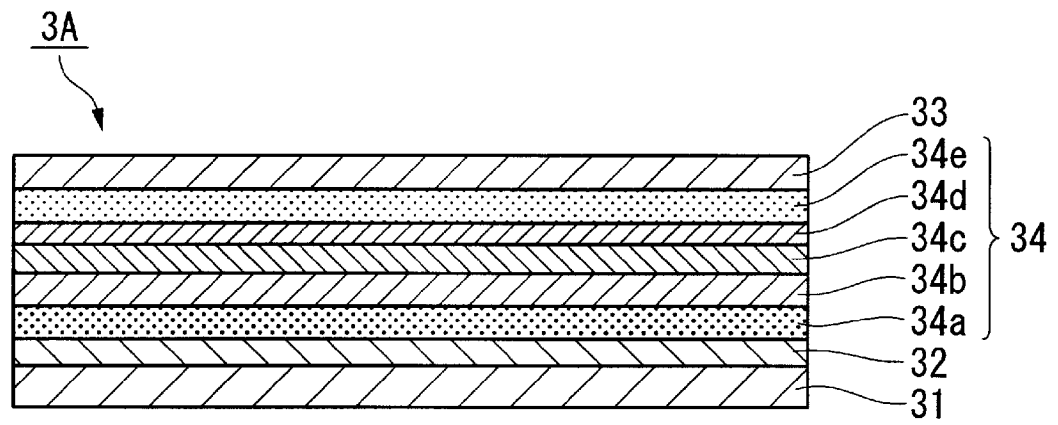
[図15C]



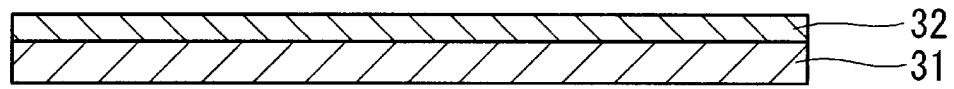
[図15D]



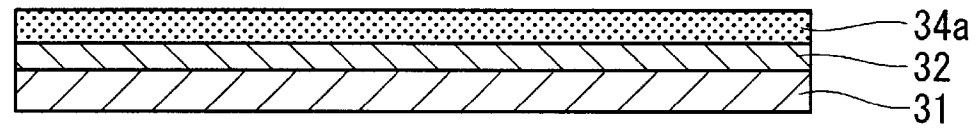
[図16]



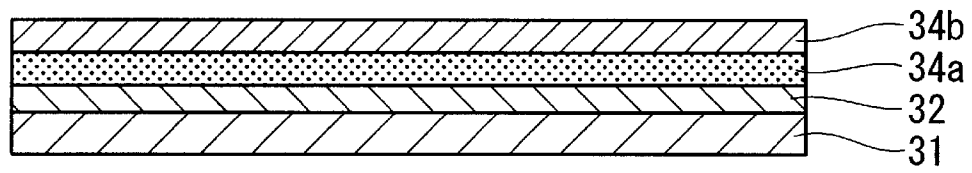
[図17A]



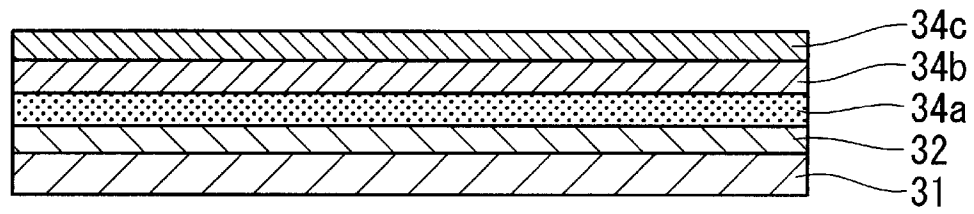
[図17B]



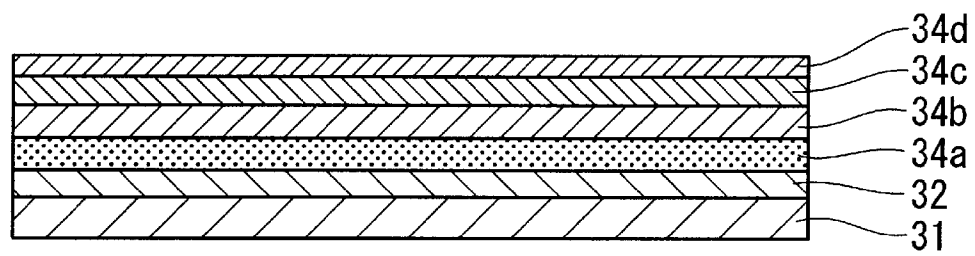
[図17C]



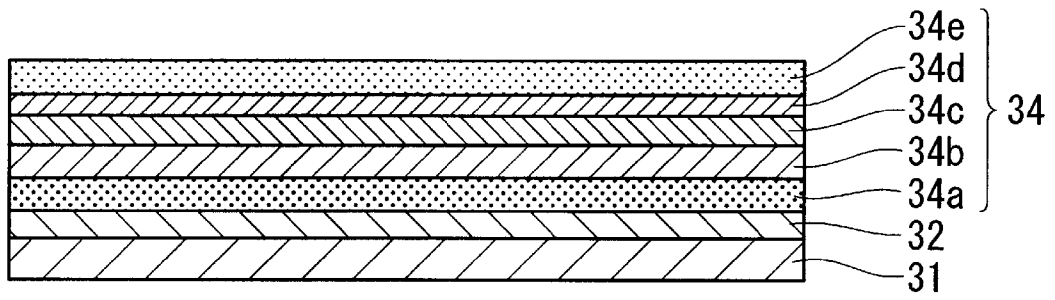
[図17D]



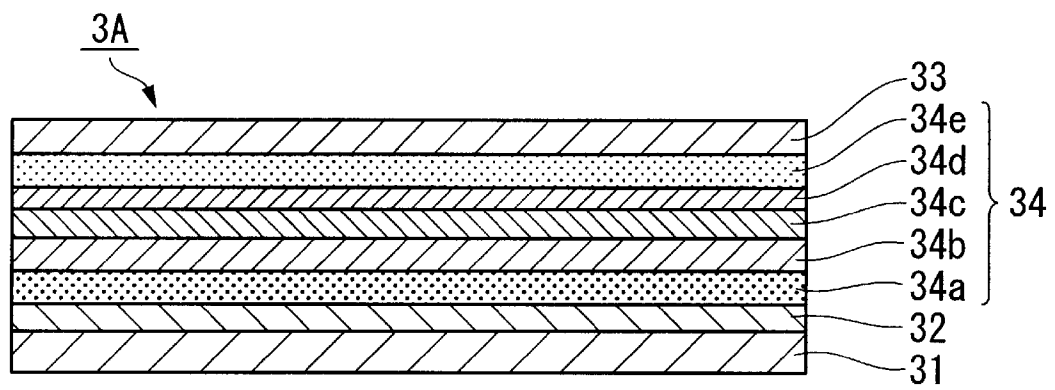
[図17E]



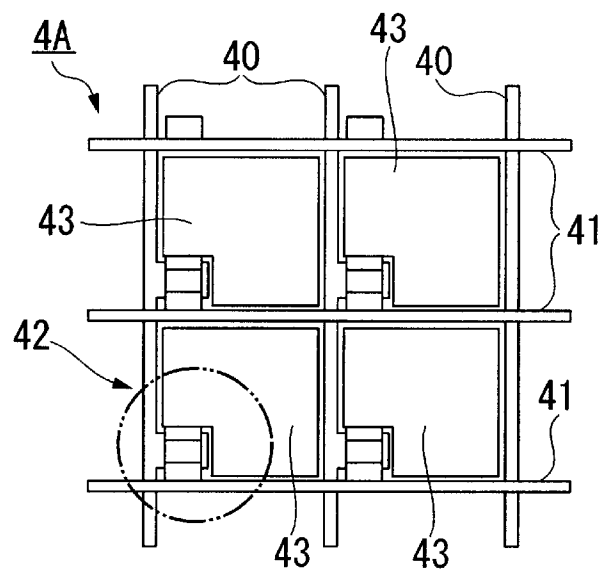
[図17F]



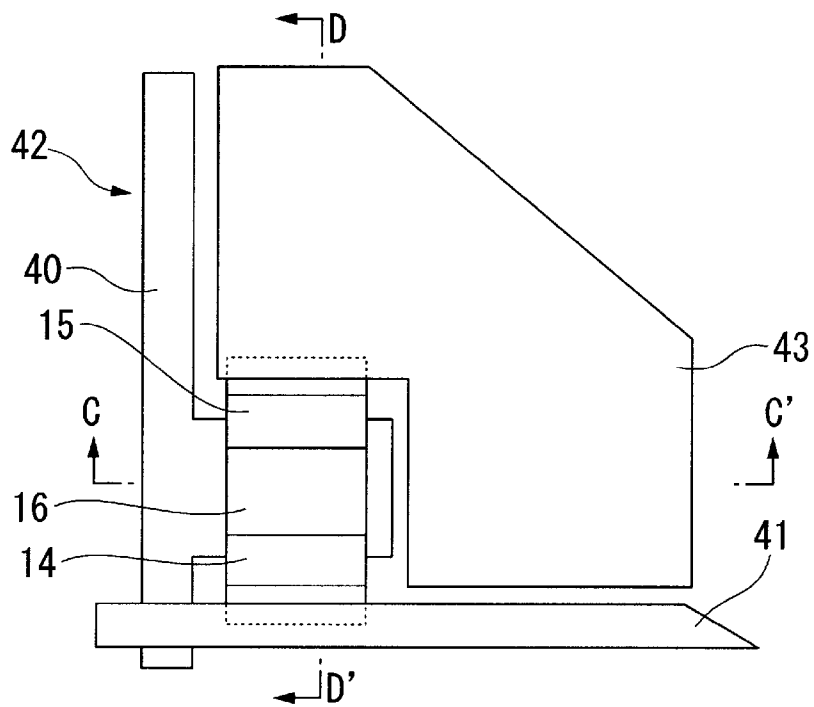
[図17G]



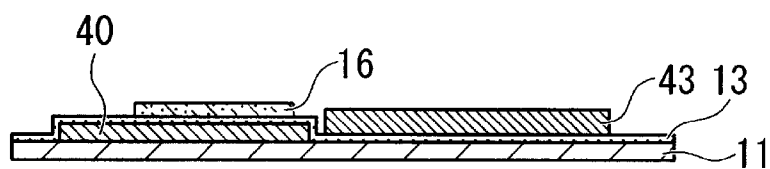
[図18A]



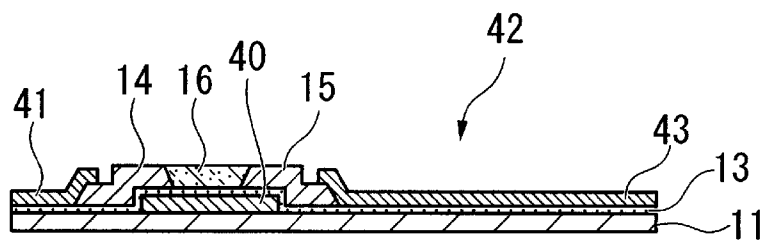
[図18B]



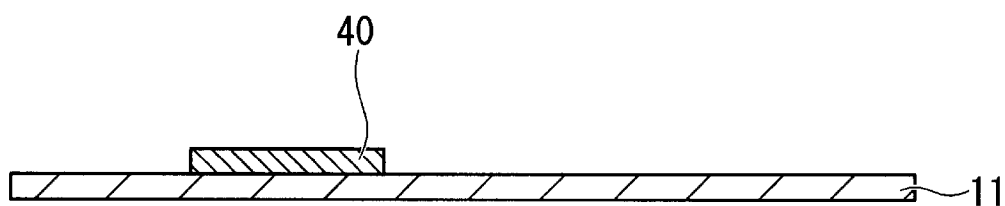
[図18C]



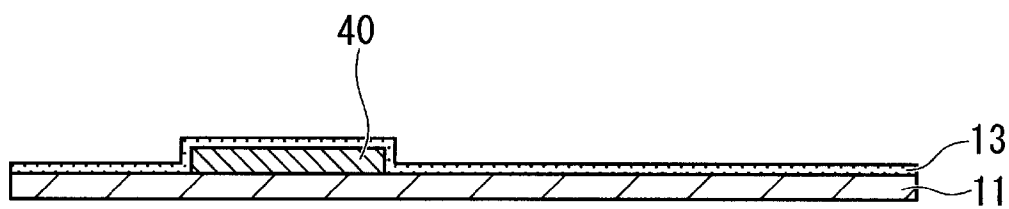
[図18D]



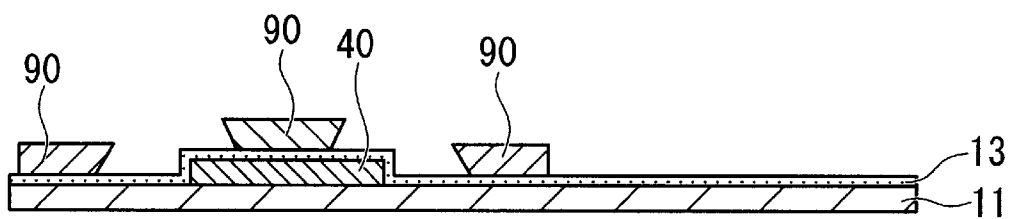
[図19A]



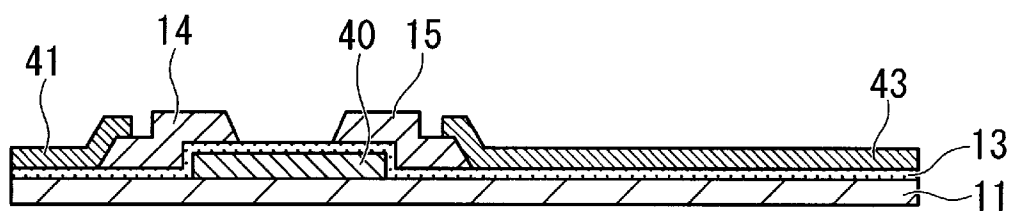
[図19B]



[図19C]



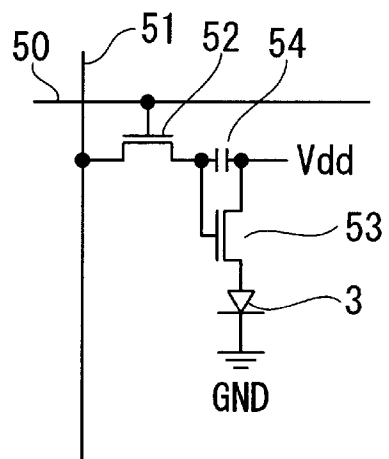
[図19D]



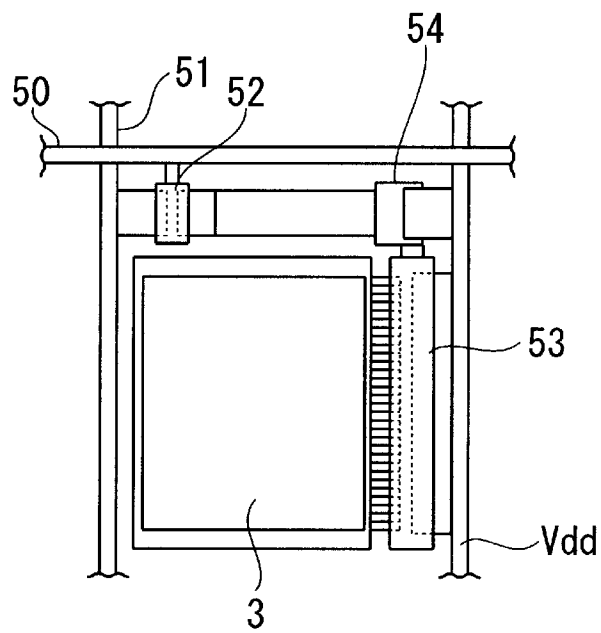
A cross-sectional view of a semiconductor device 42. The device is built on a substrate 11. A thin layer 13 is formed on the substrate. A layer 41 is formed on the substrate, with a central portion 40 that is recessed. A layer 14 is formed on the top surface of the central portion 40. A layer 16 is formed on the top surface of the central portion 40, and a layer 15 is formed on the top surface of the central portion 40. A layer 43 is formed on the top surface of the central portion 40. A layer 13 is formed on the top surface of the central portion 40, and a layer 11 is formed on the top surface of the central portion 40.

Figure 5A is a block diagram of a system 5A. It includes a grid 50 with rows 51. A horizontal bar 56 is positioned above the grid. A vertical bar 55 is positioned to the right of the grid. A block 57 is connected to the top of the grid and the horizontal bar 56. A block 58 is connected to block 57 via a double-headed arrow. A block 59 is connected to the right side of the grid and the vertical bar 55. Arrows indicate data flow from the grid to the horizontal bar 56 and from the vertical bar 55 to the horizontal bar 56.

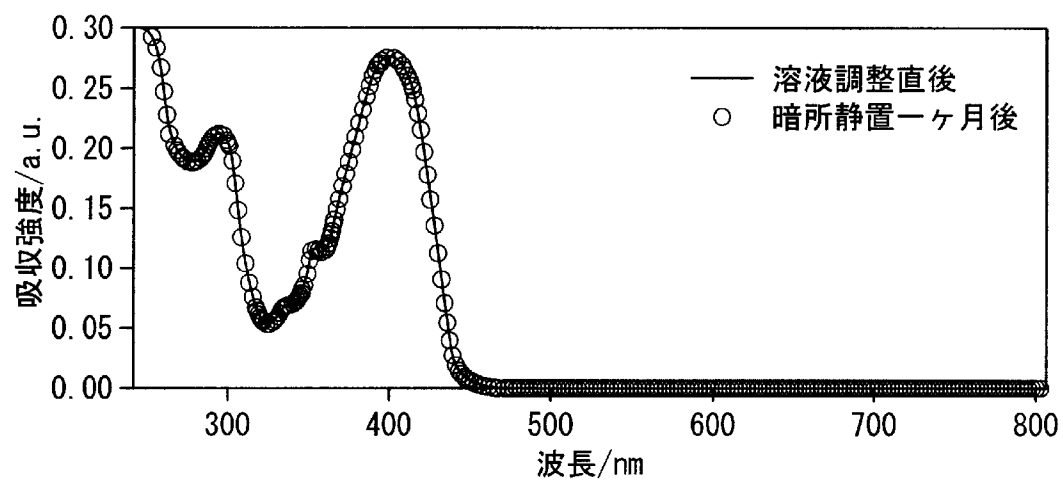
[図20B]



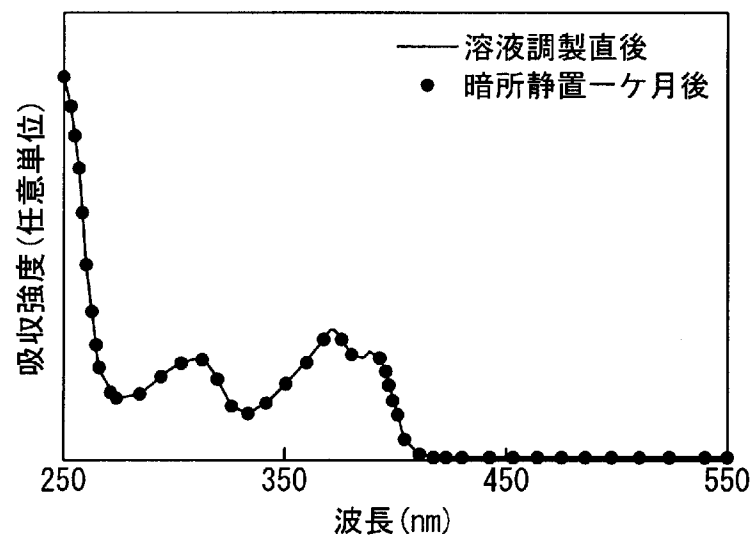
[図20C]



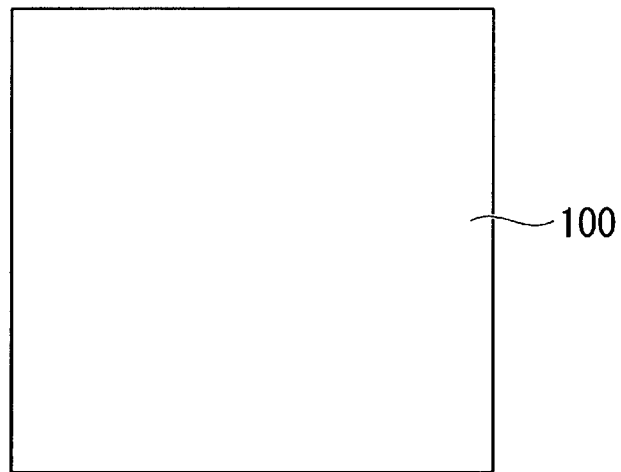
[図21]



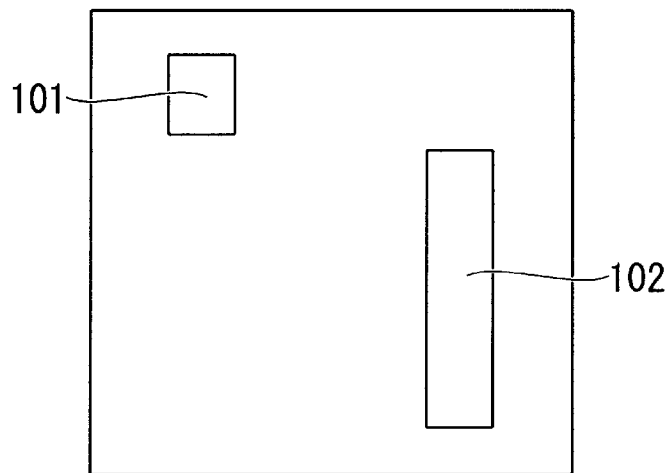
[図22]



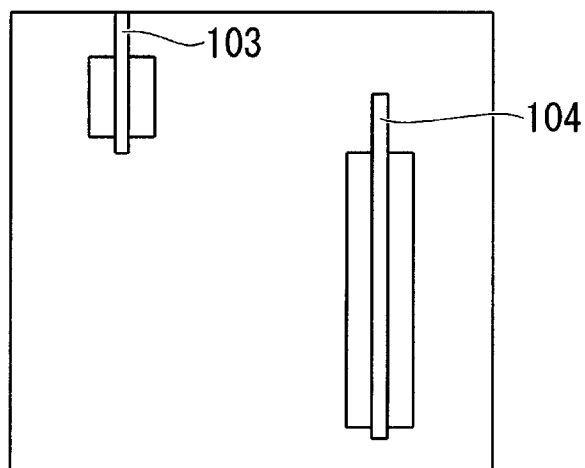
[図23A]



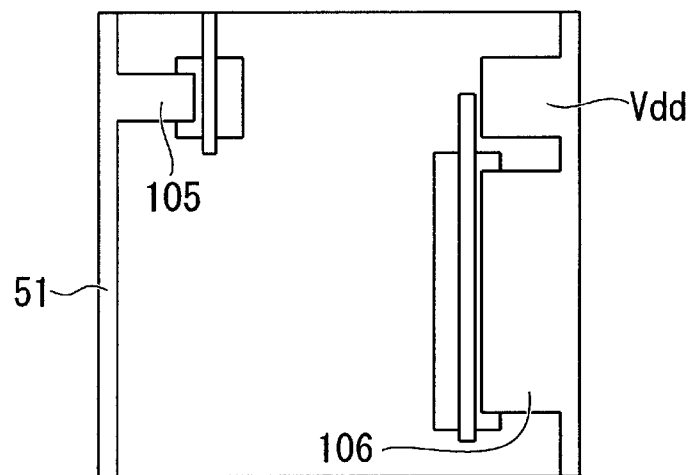
[図23B]



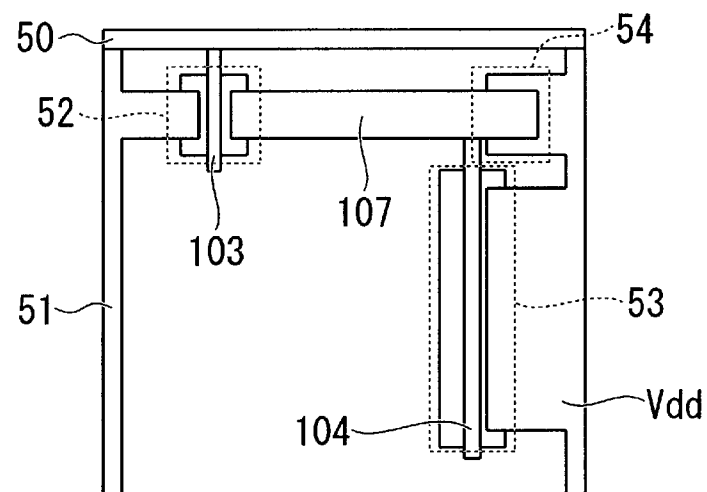
[図23C]



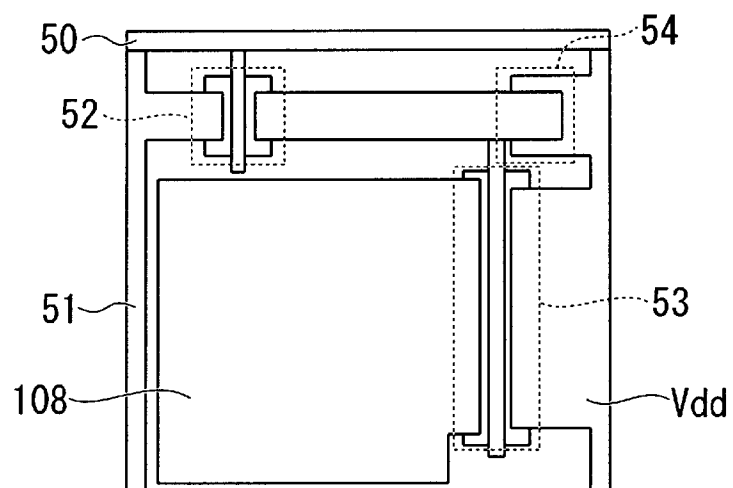
[図23D]



[図23E]



[図23F]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/061809

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D311/78(2006.01)i, H01L21/336(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i,
H01L51/05(2006.01)i, H01L51/30(2006.01)i, H01L51/40(2006.01)i, H01L51/42
(2006.01)i, H01L51/50(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)

C07D311/78, H01L21/336, H01L29/786, H01L51/05, H01L51/30, H01L51/40,
H01L51/42, H01L51/50

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-225864 A (Yamamoto Chemicals, Inc.), 07 October 2010 (07.10.2010), entire text; particularly, claims; compounds 61 to 72, 105 to 111; examples (Family: none)	1-21



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 July, 2012 (04.07.12)

Date of mailing of the international search report
17 July, 2012 (17.07.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07D311/78(2006.01)i, H01L21/336(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i, H01L51/30(2006.01)i, H01L51/40(2006.01)i, H01L51/42(2006.01)i, H01L51/50(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 (I P C))

Int.Cl. C07D311/78, H01L21/336, H01L29/786, H01L51/05, H01L51/30, H01L51/40, H01L51/42, H01L51/50

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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)

CAplus/REGISTRY (STN)

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
X	JP 2010-225864 A (山本化成株式会社) 2010.10.07, 全文、特に特許請求の範囲、化合物 61-72, 105-111、実施例 (ファミリーなし)	1-21

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 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

の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

0 4 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

三上 晶子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 9 2

4 P

4 0 4 2