

(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
2014 年 8 月 14 日(14.08.2014)

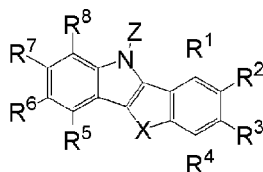


(10) 国際公開番号
WO 2014/123214 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/05 (2006.01) H01L 29/786 (2006.01)
C07D 491/048 (2006.01) H01L 51/30 (2006.01)
C07D 495/04 (2006.01) H01L 51/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/052868
- (22) 国際出願日: 2014 年 2 月 7 日(07.02.2014)
- (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 2013-022484 2013 年 2 月 7 日(07.02.2013) JP
特願 2014-020141 2014 年 2 月 5 日(05.02.2014) 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 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 高久 浩二(TAKAKU Koji); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 外山 弥(SO-TOYAMA Wataru); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 小柳 雅史(KOYANAGI Masashi); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 木下 正児(KINOSHITA Masaru); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 8 番 7 号 京橋日殖ビル 8 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, 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 THIN FILM TRANSISTOR, ORGANIC SEMICONDUCTOR THIN FILM, AND ORGANIC SEMICONDUCTOR MATERIAL

(54) 発明の名称: 有機薄膜トランジスタ、有機半導体薄膜および有機半導体材料



(1)、 — L — R : (W)

(57) Abstract: This organic thin film transistor, wherein a compound represented by general formula (1) is used in a semiconductor active layer, has high carrier mobility, and low threshold voltage variation after repeated driving {X is an S or an O atom; Z is a substituent no more than 3.7 Å in length from an N atom to the terminal; and R¹-R⁸ are hydrogen atoms or substituents. However, at least one from among R¹-R⁸ is a substituent represented by general formula (W); L is a specific divalent linking group; R is a substituted or non-substituted alkyl group having a number of carbon atoms which is equal to or greater than a specific number (the total number of carbon atoms in the alkyl group included in -L-R is four or more), an oligooxyethylene group in which the number (v) of repeating oxyethylene units is two or more, or an oligosiloxane group having two or more silicon atoms, or a substituted or non-substituted trialkylsilyl group}.

(57) 要約: 一般式 (1) で表される化合物を半導体活性層に用いた有機薄膜トランジスタは、キャリア移動度が高く、繰り返し駆動後の閾値電圧変化が小さい [X は S 又は O 原子; Z は N 原子から末端までの長さが 3.7 Å 以下の置換基; R¹~R⁸ は水素原子又は置換基。但し R¹~R⁸ のうち少なくとも 1 つが一般式 (W) で表される置換基; L は特定の 2 価の連結基; R は特定以上の炭素数の置換または無置換のアルキル基 (—L—R に含まれるアルキル基の合計炭素数は 4 以上)、オキシエチレン単位の繰り返し数 v が 2 以上のオリゴオキシエチレン基またはケイ素原子数が 2 以上のオリゴシロキサン基或いは置換または無置換のトリアルキルシリル基。]。

WO 2014/123214 A1

明 細 書

発明の名称：

有機薄膜トランジスタ、有機半導体薄膜および有機半導体材料

技術分野

[0001] 本発明は、有機薄膜トランジスタ、有機半導体薄膜および有機半導体材料などに関する。詳しくは、本発明は、ベンゾチエノインドールまたはベンゾフラノインドール構造を有する化合物、該化合物を含有する有機薄膜トランジスタ、該化合物を含有する非発光性有機半導体デバイス用有機半導体材料、該化合物を含有する有機薄膜トランジスタ用材料、該化合物を含有することを特徴とする非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液、該化合物を含有する非発光性有機半導体デバイス用有機半導体薄膜に関する。

背景技術

[0002] 有機半導体材料を用いたデバイスは、従来のシリコンなどの無機半導体材料を用いたデバイスと比較して、様々な優位性が見込まれているため、高い関心を集めている。有機半導体材料を用いたデバイスの例としては、有機半導体材料を光電変換材料として用いた有機薄膜太陽電池や固体撮像素子などの光電変換素子や、非発光性の有機トランジスタが挙げられる。有機半導体材料を用いたデバイスは、無機半導体材料を用いたデバイスと比べて低温、低コストで大面積の素子を作製できる可能性がある。さらに分子構造を変化させることで容易に材料特性を変化させることが可能であるため材料のバリエーションが豊富であり、無機半導体材料ではなし得なかったような機能や素子を実現することができる。

[0003] その中でも、有機薄膜トランジスタ、有機半導体薄膜および有機半導体材料が求められている。特許文献1および2には、ベンゾチエノインドールまたはベンゾフラノインドール構造を有するヘテロアセンの2量体を有機トランジスタに用いることが記載されており、高いキャリア移動度、大きな電流オン／オフ比を有し、保存安定性に優れた有機トランジスタを提供すること

ができると記載されている。

[0004] 一方、ベンゾチエノインドールまたはベンゾフラノインドール構造を有する化合物は、有機電界発光素子、有機光電変換素子、有機薄膜太陽電池などにも用いられている。例えば特許文献3には、ベンゾチエノインドールまたはベンゾフラノインドール構造を有し、N原子上の置換基としてN原子上の置換基としてブチル基、アリール基やヘテロアリール基などを有する化合物が記載されており、有機エレクトロルミネッセンス（有機ELまたは有機電界発光とも言う）素子のホスト材料として用いたときに、素子の発光効率を改善し、駆動安定性を十分に確保した有機EL素子を提供できると記載されている。しかしながら、特許文献3には、このような構造の化合物を有機薄膜トランジスタに用いることは記載されていなかった。

[0005] 特許文献4には、ベンゾチエノインドールまたはベンゾフラノインドール構造を有し、N原子上の置換基としてヘキシル基を有する化合物が記載されており、高い変換効率を有し、耐久性が高い有機光電変換素子、太陽電池、光センサアレイを提供できると記載されている。

また、特許文献5には、N原子上の置換基としてブチル基、ヘキシル基、フェニル基、アントラセニル基、ピレニル基、チエニル基などを有するベンゾチエノインドール誘導体が記載されており、光や酸素、熱に対して安定であり、有機薄膜太陽電池に用いたときに高効率の光電変換特性を示す化合物が記載されている。特許文献5の実施例にはN原子上の置換基としてフェニル基またはアントラセニル基を有するベンゾチエノインドール誘導体のみについて諸特性が検討されていた。

しかしながら、特許文献4および5には、これらのような構造の化合物を有機薄膜トランジスタに用いることは記載されていなかった。

[0006] さらに非特許文献1には、ベンゾチエノインドールまたはベンゾフラノインドール構造を有し、N原子上の置換基としてメチル基を有し、側鎖に $-CO_2C_2H_5$ 基を有する化合物が記載されている。非特許文献1にはこの化合物は有機感光体に代表される光導電材などに使用できると記載されていた。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2009-182034号公報

特許文献2：特開2010-177644号公報

特許文献3：国際公開WO2012/035934号

特許文献4：国際公開WO2010/041687号

特許文献5：特開2010-270084号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：Journal of Organic Chemistry, 58(19), 5209-20(1993)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 特許文献3に記載されているように芳香族複素環を含む多環縮合化合物が有機EL素子材料として有用であることは従来から知られている。しかし、有機EL素子材料として有用なものが、ただちに有機薄膜トランジスタ用半導体材料として有用であるとは言えない。これは、有機EL素子と有機薄膜トランジスタでは、有機化合物に求められる特性が異なるためである。有機EL素子では通常薄膜の膜厚方向（通常数nm～数100nm）に電荷を輸送する必要があるのに対し、有機薄膜トランジスタでは薄膜面方向の電極間（通常数 μm ～数100 μm ）の長距離を電荷（キャリア）輸送する必要がある。このため、求められるキャリア移動度が格段に高い。そのため、有機薄膜トランジスタ用半導体材料としては、分子の配列秩序が高い、結晶性が高い有機化合物が求められている。また、高いキャリア移動度発現のため、 π 共役平面は基板に対して直立していることが好ましい。一方、有機EL素子では、発光効率を高めるため、発光効率が高く、面内での発光が均一な素子が求められている。通常、結晶性の高い有機化合物は、面内の電界強度不均一、発光不均一、発光クエンチ等、発光欠陥を生じさせる原因と

なるため、有機EL素子用材料は結晶性を低くし、アモルファス性の高い材料が望まれる。このため、有機EL素子材料を構成する有機化合物を有機半導体材料にそのまま転用しても、ただちに良好なトランジスタ特性を得ることができる訳ではない。

[0010] 特許文献1に記載のヘテロアセンの2量体は、高移動度を示すヘリングボーン構造を取りにくく、高いキャリア移動度が得られない。特許文献1や2の実施例には比較的高い移動度が記載されているが、本発明者らの検討によると、記載されている化合物をBC素子（ボトム・コンタクト素子の略）に用いると $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 程度の低移動度であることがわかった。また、特許文献2に記載のヘテロアセンの2量体を用いた有機薄膜トランジスタは繰り返し駆動した場合、閾値電圧の変化が大きくなることが本発明者らの検討により明らかになった。閾値電圧の変化が大きくなると、トランジスタとしての信頼性が低下し、長期間使用することができなくなってしまうという問題があり、このような繰り返し駆動後の閾値電圧変化はこれまで知られていなかった問題である。

特許文献3や4に記載のN原子上にブチル基やヘキシル基などの置換基を有するベンゾチエノインドールまたはベンゾフラノインドール化合物は、N原子上に嵩高い置換基を有することで分子間距離が広がり、十分なHOMO軌道の重なりが得られず、高いキャリア移動度が得られないものであった。また、特許文献3や4では有機トランジスタに使用した例はなく、本発明者らが特許文献3に記載の化合物を使用して有機薄膜トランジスタを製造したところキャリア移動度が低い上に繰り返し駆動後の閾値電圧変化が大きく、特許文献4に記載の化合物を使用して有機薄膜トランジスタを製造したところキャリア移動度が低く、いずれも十分なトランジスタ特性が得られないことがわかった。

特許文献5に記載のN原子上に嵩高いアリール基の置換基を有するベンゾチエノインドール化合物は、N原子上に嵩高い置換基を有することで分子間距離が広がり、十分なHOMO軌道の重なりが得られず、高いキャリア移動

度が得られないものであった。また、特許文献5では有機トランジスタに使用した例はなく、本発明者らが特許文献5に記載されている化合物を使用して有機薄膜トランジスタを製造したところキャリア移動度が低く、十分なトランジスタ特性が得られないことがわかった。

[0011] そこで本発明者らは、このような従来技術の課題を解決するために検討を進めた。本発明が解決しようとする課題は、キャリア移動度が高く、繰り返し駆動後の閾値電圧変化が小さい有機薄膜トランジスタを提供することである。

課題を解決するための手段

[0012] 上記の課題を解決するために鋭意検討を行った結果、本発明者らは、ベンゾチエノインドールまたはベンゾフラノインドール構造を有する化合物にヘリングボーン様の分子配向を促進させる置換基を導入することで、結晶性が高く、キャリア輸送に有利な有機薄膜を形成することを見出した。N原子が無置換または嵩高くない置換基を有することでこのような化合物の分子間距離が広がり過ぎず、十分なHOMO軌道の重なりが得られ、高いキャリア移動度が得られることを見出した。

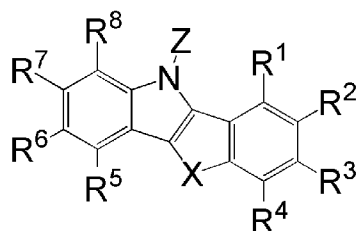
さらに、本発明者らは、特定の構造の置換基を有するベンゾチエノインドールまたはベンゾフラノインドール誘導体を半導体活性層に用いた有機薄膜トランジスタは、繰り返し駆動後の閾値電圧変化も小さいことを見出し、本発明に至った。

上記課題を解決するための具体的な手段である本発明は、以下の構成を有する。

[0013] [1] 下記一般式(1)で表される化合物を半導体活性層に含むことを特徴とする有機薄膜トランジスタ。

[化1]

一般式 (1)

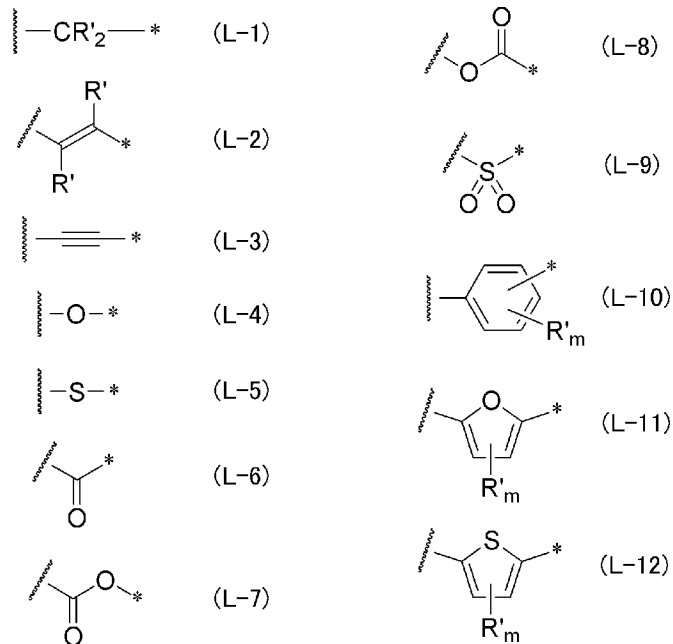


{ (一般式 (1) において、XはS原子またはO原子を表し、ZはN原子から末端までの長さが3. 7 Å以下の置換基を表す。R¹～R⁸はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。ただし、R¹～R⁸のうち少なくとも1つが下記一般式 (W) で表される置換基である。

—L—R 一般式 (W)

(一般式 (W) において、Lは下記一般式 (L-1) ～ (L-12) のいずれかで表される2価の連結基または2以上の下記一般式 (L-1) ～ (L-12) のいずれかで表される2価の連結基が結合した2価の連結基を表す。Rは置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数vが2以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が2以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、Rが表す置換または無置換のアルキル基は、Lが前記一般式 (L-1) ～ (L-3) で表される場合は炭素数2以上であり、前記一般式 (L-4) ～ (L-12) で表される場合は炭素数4以上である。また、Rが置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、Rに隣接するLが下記一般式 (L-3) で表される2価の連結基である場合に限る。)

[化2]



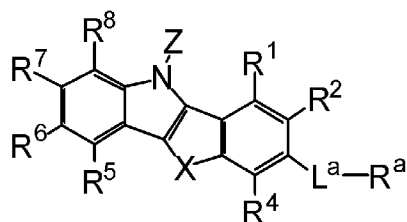
(一般式 (L-1) ~ (L-12) において、波線部分はベンゾチエノインドール、ベンゾフラノインドール骨格との結合位置を示す。一般式 (L-10) における m は 4 を表し、一般式 (L-11) および (L-12) における m は 2 を表す。一般式 (L-1)、(L-2)、(L-10)、(L-11) および (L-12) における R' はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。)

[2] [1] に記載の有機薄膜トランジスタは、前記 R²、R³、R⁶ および R⁷ のうち少なくとも 1 つが前記一般式 (W) で表される置換基であることが好ましい。

[3] [1] に記載の有機薄膜トランジスタは、前記一般式 (1) で表される化合物が、下記一般式 (2-1) または (2-2) で表される化合物であることが好ましい。

[化3]

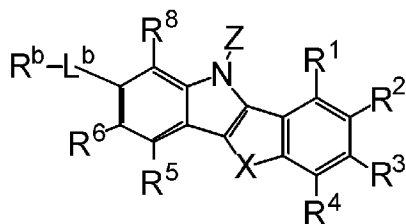
一般式 (2-1)



(一般式 (2-1) において、XはS原子またはO原子を表し、ZはN原子から末端までの長さが3.7 Å以下の置換基を表す。R¹、R²およびR⁴～R⁸はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表すが、R⁷は-L^a-R^aで表される置換基ではない。L^aは下記一般式 (L-1) ～ (L-12) のいずれかで表される2価の連結基または2以上の下記一般式 (L-1) ～ (L-12) のいずれかで表される2価の連結基が結合した2価の連結基を表し、R^aは置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数vが2以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が2以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、R^aが表す置換または無置換のアルキル基は、L^aが前記一般式 (L-1) ～ (L-3) で表される場合は炭素数2以上であり、前記一般式 (L-4) ～ (L-12) で表される場合は炭素数4以上である。また、R^aが置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、R^aに隣接するL^aが下記一般式 (L-3) で表される2価の連結基である場合に限る。)

[化4]

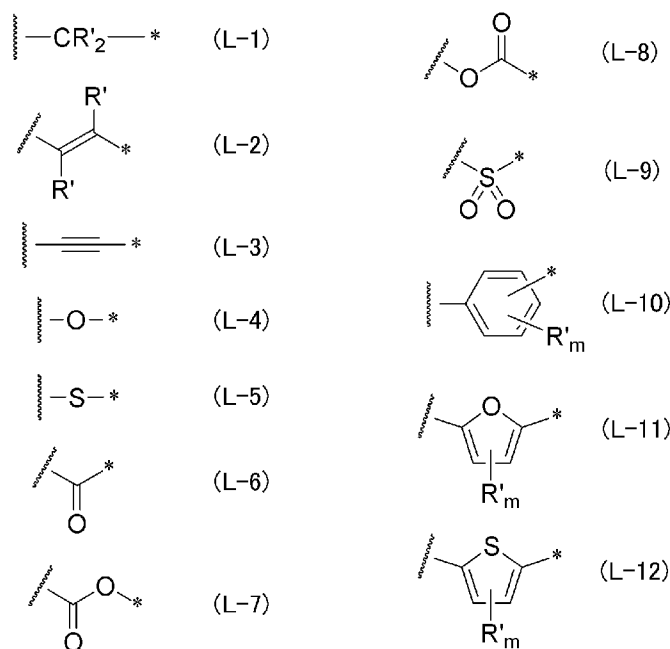
一般式 (2-2)



(一般式 (2-2) において、XはS原子またはO原子を表し、ZはN原子から末端までの長さが3.7 Å以下の置換基を表す。R¹～R⁶およびR⁸はそ

れぞれ独立に水素原子または置換基を表すが、 R^3 は $-L^b-R^b$ で表される置換基ではない。 L^b は下記一般式 (L-1) ~ (L-12) のいずれかで表される2価の連結基または2以上の下記一般式 (L-1) ~ (L-12) のいずれかで表される2価の連結基が結合した2価の連結基を表し、 R^b は置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数 v が2以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が2以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、 R^b が表す置換または無置換のアルキル基は、 L^b が前記一般式 (L-1) ~ (L-3) で表される場合は炭素数2以上であり、前記一般式 (L-4) ~ (L-12) で表される場合は炭素数4以上である。また、 R^b が置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、 R^b に隣接する L^b が下記一般式 (L-3) で表される2価の連結基である場合に限る。)

[化5]



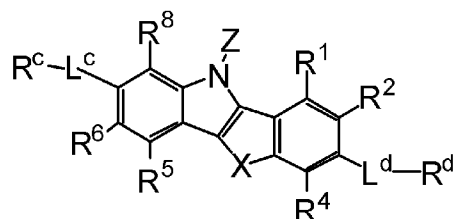
(一般式 (L-1) ~ (L-12) において、波線部分はベンゾチエノインドール、ベンゾフラノインドール骨格との結合位置を示す。一般式 (L-10) における m は4を表し、一般式 (L-11) および (L-12) における m は2を表す。一般式 (L-1)、(L-2)、(L-10)、(L-1

1) および (L-12) における R' はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。)

[4] [1] に記載の有機薄膜トランジスタは、前記一般式 (1) で表される化合物が、下記一般式 (3) で表される化合物であることが好ましい。

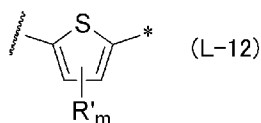
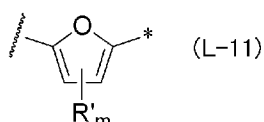
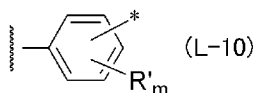
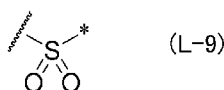
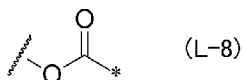
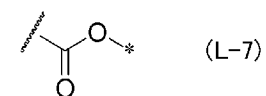
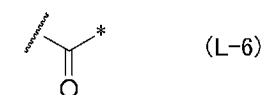
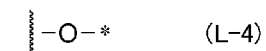
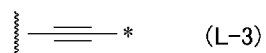
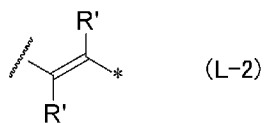
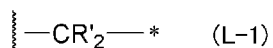
[化6]

一般式 (3)



(一般式 (3) において、XはS原子またはO原子を表し、ZはN原子から末端までの長さが3、7 Å以下の置換基を表す。R¹、R²、R⁴～R⁶およびR⁸はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、L^cおよびL^dはそれぞれ独立に下記一般式 (L-1) ～ (L-12) のいずれかで表される2価の連結基または2以上の下記一般式 (L-1) ～ (L-12) のいずれかで表される2価の連結基が結合した2価の連結基を表し、R^cおよびR^dはそれぞれ独立に置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数νが2以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が2以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、R^cまたはR^dが表す置換または無置換のアルキル基は、L^cまたはL^dが前記一般式 (L-1) ～ (L-3) で表される場合は炭素数2以上であり、前記一般式 (L-4) ～ (L-12) で表される場合は炭素数4以上である。また、R^cおよびR^dが置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、R^cまたはR^dに隣接するL^cまたはL^dが下記一般式 (L-3) で表される2価の連結基である場合に限る。)

[化7]



(一般式 (L-1) ~ (L-12) において、波線部分はベンゾチエノインドール、ベンゾフラノインドール骨格との結合位置を示す。一般式 (L-10) における m は 4 を表し、一般式 (L-11) および (L-12) における m は 2 を表す。一般式 (L-1)、(L-2)、(L-10)、(L-11) および (L-12) における R' はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。)

[5] [3] または [4] に記載の有機薄膜トランジスタは、前記一般式 (2-1)、(2-2) または (3) において、Z は水素原子、炭素数 2 以下の置換または無置換のアルキル基、炭素数 2 以下の置換または無置換のアルキニル基、炭素数 2 以下の置換または無置換のアルケニル基、あるいは、炭素数 2 以下の置換または無置換のアシル基であることが好ましい。

[6] [3] ~ [5] のいずれかに記載の有機薄膜トランジスタは、前記一般式 (2-1)、(2-2) または (3) において、R¹、R⁴、R⁵ および R⁸ がそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、炭素数 1 ~ 3 の置換または無置換のアルキル基、炭素数 2 ~ 3 の置換または無置換のアルキニル基、炭素数 2 ~ 3 の置換または無置換のアルケニル基、炭素数 1 ~ 2 の置換または無置換のアシル基であることが好ましい。

換のアルコキシ基、あるいは、置換または無置換のメチルチオ基であることが好ましい。

[7] [3] ~ [6] のいずれかに記載の有機薄膜トランジスタは、前記一般式 (2-1)、(2-2) または (3) において、 L^a 、 L^b 、 L^c および L^d が全て前記一般式 (L-1) ~ (L-3)、(L-10)、(L-11) もしくは (L-12) のいずれかで表される 2 価の連結基またはこれらの 2 価の連結基が 2 以上結合した 2 価の連結基であることが好ましい。

[8] [3] ~ [7] のいずれかに記載の有機薄膜トランジスタは、前記一般式 (2-1)、(2-2) または (3) において、 L^a 、 L^b 、 L^c および L^d が全てそれぞれ独立に前記一般式 (L-1) または (L-10) のいずれかで表される 2 価の連結基であることが好ましい。

[9] [3] ~ [8] のいずれかに記載の有機薄膜トランジスタは、前記一般式 (2-1)、(2-2) または (3) において、 R^a 、 R^b 、 R^c および R^d が全てそれぞれ独立に置換または無置換のアルキル基であることが好ましい。

[10] [3] に記載の有機薄膜トランジスタは、前記一般式 (2-1) または (2-2) において、 R^a および R^b がそれぞれ独立に分岐アルキル基であるか；

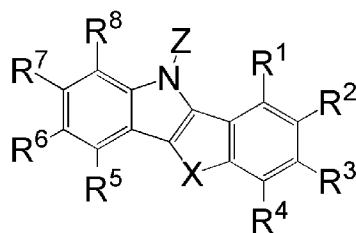
前記 L^a および L^b がそれぞれ独立に前記一般式 (L-1) で表される 2 価の連結基であり、かつ、該一般式 (L-1) で表される 2 価の連結基中の少なくとも 1 つの R' がアルキル基を表すことが好ましい。

[11] [4] に記載の有機薄膜トランジスタは、前記一般式 (3) において、 R^c および R^d がそれぞれ独立に直鎖アルキル基である（ただし、前記 L^c および L^d がそれぞれ独立に前記一般式 (L-1) で表される 2 価の連結基である場合は該一般式 (L-1) で表される 2 価の連結基中の R' は全て水素原子を表す）ことが好ましい。

[0014] [12] 下記一般式 (1) で表されることを特徴とする化合物。

[化8]

一般式 (1)

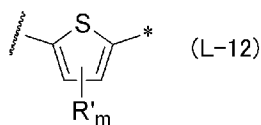
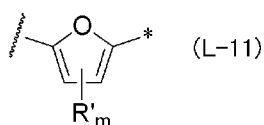
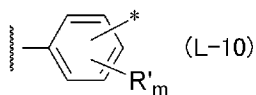
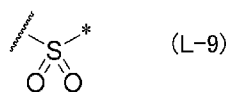
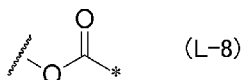
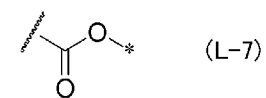
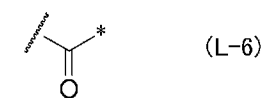
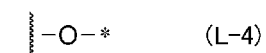
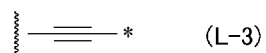
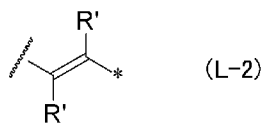
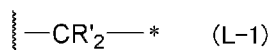


{ (一般式 (1) において、XはS原子またはO原子を表し、ZはN原子から末端までの長さが3.7 Å以下の置換基を表す。R¹～R⁸はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。ただし、R¹～R⁸のうち少なくとも1つが下記一般式 (W) で表される置換基である。

—L—R 一般式 (W)

(一般式 (W) において、Lは下記一般式 (L-1) ～ (L-12) のいずれかで表される2価の連結基または2以上の下記一般式 (L-1) ～ (L-12) のいずれかで表される2価の連結基が結合した2価の連結基を表す。Rは置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数vが2以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が2以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、Rが表す置換または無置換のアルキル基は、Lが前記一般式 (L-1) ～ (L-3) で表される場合は炭素数2以上であり、前記一般式 (L-4) ～ (L-12) で表される場合は炭素数4以上である。また、Rが置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、Rに隣接するLが下記一般式 (L-3) で表される2価の連結基である場合に限る。)

[化9]



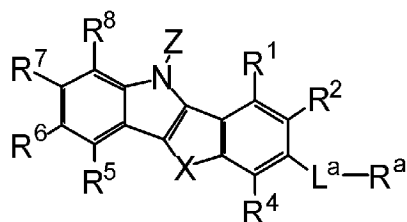
(一般式 (L-1) ~ (L-12) において、波線部分はベンゾチエノインドール、ベンゾフラノインドール骨格との結合位置を示す。一般式 (L-10) における m は 4 を表し、一般式 (L-11) および (L-12) における m は 2 を表す。一般式 (L-1)、(L-2)、(L-10)、(L-11) および (L-12) における R' はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。)

[13] [12] に記載の化合物は、前記 R²、R³、R⁶ および R⁷ のうち少なくとも 1 つが前記一般式 (W) で表される置換基であることが好ましい。

[14] [12] に記載の化合物は、前記一般式 (1) で表される化合物が、下記一般式 (2-1) または (2-2) で表される化合物であることが好ましい。

[化10]

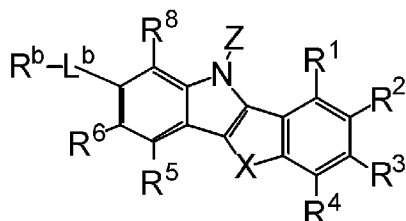
一般式 (2-1)



(一般式 (2-1) において、XはS原子またはO原子を表し、ZはN原子から末端までの長さが3.7 Å以下の置換基を表す。R¹、R²およびR⁴～R⁸はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表すが、R⁷は-L^a-R^aで表される置換基ではない。L^aは下記一般式 (L-1) ～ (L-12) のいずれかで表される2価の連結基または2以上の下記一般式 (L-1) ～ (L-12) のいずれかで表される2価の連結基が結合した2価の連結基を表し、R^aは置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数vが2以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が2以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、R^aが表す置換または無置換のアルキル基は、L^aが前記一般式 (L-1) ～ (L-3) で表される場合は炭素数2以上であり、前記一般式 (L-4) ～ (L-12) で表される場合は炭素数4以上である。また、R^aが置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、R^aに隣接するL^aが下記一般式 (L-3) で表される2価の連結基である場合に限る。)

[化11]

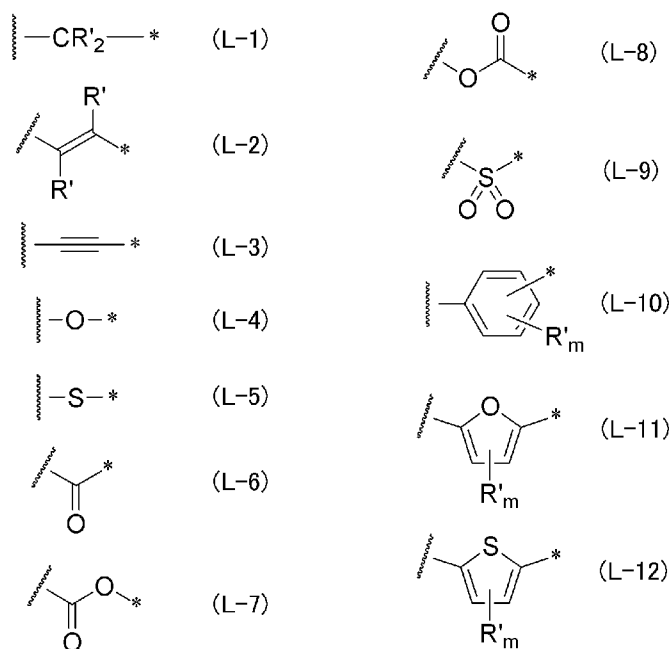
一般式 (2-2)



(一般式 (2-2) において、XはS原子またはO原子を表し、ZはN原子から末端までの長さが3.7 Å以下の置換基を表す。R¹～R⁶およびR⁸はそ

れぞれ独立に水素原子または置換基を表すが、 R^3 は $-L^b-R^b$ で表される置換基ではない。 L^b は下記一般式 (L-1) ~ (L-12) のいずれかで表される2価の連結基または2以上の下記一般式 (L-1) ~ (L-12) のいずれかで表される2価の連結基が結合した2価の連結基を表し、 R^b は置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰返し数 v が2以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が2以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、 R^b が表す置換または無置換のアルキル基は、 L^b が前記一般式 (L-1) ~ (L-3) で表される場合は炭素数2以上であり、前記一般式 (L-4) ~ (L-12) で表される場合は炭素数4以上である。また、 R^b が置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、 R^b に隣接する L^b が下記一般式 (L-3) で表される2価の連結基である場合に限る。)

[化12]



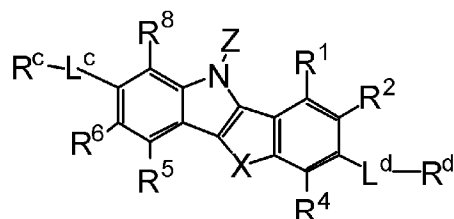
(一般式 (L-1) ~ (L-12) において、波線部分はベンゾチエノインドール、ベンゾフラノインドール骨格との結合位置を示す。一般式 (L-10) における m は4を表し、一般式 (L-11) および (L-12) における m は2を表す。一般式 (L-1)、(L-2)、(L-10)、(L-1

1) および (L-12) における R' はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。)

[15] [12] に記載の化合物は、前記一般式 (1) で表される化合物が、下記一般式 (3) で表される化合物であることが好ましい。

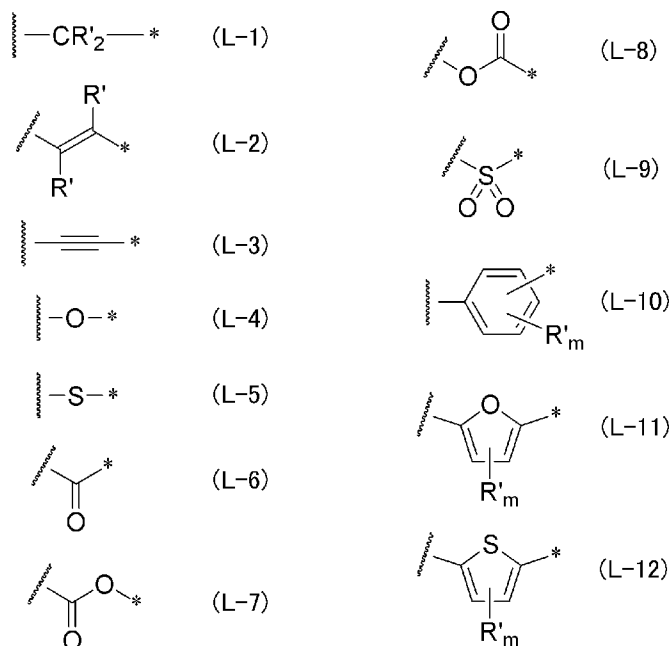
[化13]

一般式 (3)



(一般式 (3) において、XはS原子またはO原子を表し、ZはN原子から末端までの長さが3、7 Å以下の置換基を表す。R¹、R²、R⁴～R⁶およびR⁸はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、L^cおよびL^dはそれぞれ独立に下記一般式 (L-1) ～ (L-12) のいずれかで表される2価の連結基または2以上の下記一般式 (L-1) ～ (L-12) のいずれかで表される2価の連結基が結合した2価の連結基を表し、R^cおよびR^dはそれぞれ独立に置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数νが2以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が2以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、R^cまたはR^dが表す置換または無置換のアルキル基は、L^cまたはL^dが前記一般式 (L-1) ～ (L-3) で表される場合は炭素数2以上であり、前記一般式 (L-4) ～ (L-12) で表される場合は炭素数4以上である。また、R^cおよびR^dが置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、R^cまたはR^dに隣接するL^cまたはL^dが下記一般式 (L-3) で表される2価の連結基である場合に限る。)

[化14]



(一般式 (L-1) ~ (L-12) において、波線部分はベンゾチエノインドール、ベンゾフラノインドール骨格との結合位置を示す。一般式 (L-10) における m は 4 を表し、一般式 (L-11) および (L-12) における m は 2 を表す。一般式 (L-1)、(L-2)、(L-10)、(L-11) および (L-12) における R' はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。)

[16] [14] または [15] に記載の化合物は、前記一般式 (2-1)、(2-2) または (3) において、Z は水素原子、炭素数 2 以下の置換または無置換のアルキル基、炭素数 2 以下の置換または無置換のアルキニル基、炭素数 2 以下の置換または無置換のアルケニル基、あるいは、炭素数 2 以下の置換または無置換のアシル基であることが好ましい。

[17] [14] ~ [16] のいずれかに記載の化合物は、前記一般式 (2-1)、(2-2) または (3) において、R¹、R⁴、R⁵ および R⁸ がそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、炭素数 1 ~ 3 の置換または無置換のアルキル基、炭素数 2 ~ 3 の置換または無置換のアルキニル基、炭素数 2 ~ 3 の置換または無置換のアルケニル基、炭素数 1 ~ 2 の置換または無置換のア

ルコキシ基、あるいは、置換または無置換のメチルチオ基であることが好ましい。

[18] [14] ~ [17] のいずれかに記載の化合物は、前記一般式 (2-1)、(2-2) または (3) において、 L^a 、 L^b 、 L^c および L^d が全て前記一般式 (L-1) ~ (L-3)、(L-10)、(L-11) もしくは (L-12) のいずれかで表される2価の連結基またはこれらの2価の連結基が2以上結合した2価の連結基であることが好ましい。

[19] [14] ~ [18] のいずれかに記載の化合物は、前記一般式 (2-1)、(2-2) または (3) において、 L^a 、 L^b 、 L^c および L^d が全てそれぞれ独立に前記一般式 (L-1) または (L-10) のいずれかで表される2価の連結基であることが好ましい。

[20] [14] ~ [19] のいずれかに記載の化合物は、前記一般式 (2-1)、(2-2) または (3) において、 R^a 、 R^b 、 R^c および R^d が全てそれぞれ独立に置換または無置換のアルキル基であることが好ましい。

[21] [14] に記載の化合物は、前記一般式 (2-1) または (2-2) において、 R^a および R^b がそれぞれ独立に分岐アルキル基であるか；

前記 L^a および L^b が前記一般式 (L-1) で表される2価の連結基であり、かつ、該一般式 (L-1) で表される2価の連結基中の少なくとも1つの R' がアルキル基を表すことが好ましい。

[22] [15] に記載の化合物は、前記一般式 (3) において、 R^c および R^d がそれぞれ独立に直鎖アルキル基である（ただし、前記 L^c および L^d がそれぞれ独立に前記一般式 (L-1) で表される2価の連結基である場合は該一般式 (L-1) で表される2価の連結基中の R' は全て水素原子を表す）ことが好ましい。

[0015] [23] [12] ~ [22] のいずれかに記載の前記一般式 (1) で表される化合物を含有することを特徴とする非発光性有機半導体デバイス用有機半導体材料。

[24] [12] ~ [22] のいずれかに記載の前記一般式 (1) で表さ

れる化合物を含有することを特徴とする有機薄膜トランジスタ用材料。

[25] [12] ~ [22] のいずれかに記載の前記一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液。

[26] [12] ~ [22] のいずれかに記載の前記一般式(1)で表される化合物とポリマーバインダーを含有することを特徴とする非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液。

[27] [12] ~ [22] のいずれかに記載の前記一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする非発光性有機半導体デバイス用有機半導体薄膜。

[28] [12] ~ [22] のいずれかに記載の前記一般式(1)で表される化合物とポリマーバインダーを含有することを特徴とする非発光性有機半導体デバイス用有機半導体薄膜。

[29] [27] または [28] に記載の非発光性有機半導体デバイス用有機半導体薄膜は、溶液塗布法により作製されたことが好ましい。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、キャリア移動度が高く、繰り返し駆動後の閾値電圧変化が小さい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

[0017] [図1]図1は、本発明の有機薄膜トランジスタの一例の構造の断面を示す概略図である。

[図2]図2は、本発明の実施例でFET特性測定用基板として製造した有機薄膜トランジスタの構造の断面を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下において、本発明について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、代表的な実施形態や具体例に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施形態に限定されるものではない。なお、本明細書において「~」を用いて表される数値範囲は「~」前後に記載される数値を下限

値および上限値として含む範囲を意味する。

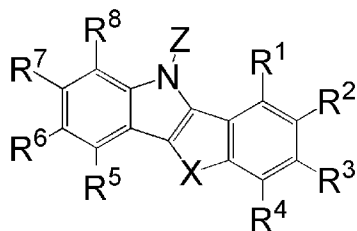
本発明において、各一般式の説明において特に区別されずに用いられている場合における水素原子は同位体（重水素原子等）も含んでいることを表す。さらに、置換基を構成する原子は、その同位体も含んでいることを表す。

[0019] [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、下記一般式（１）で表される化合物を半導体活性層に含むことを特徴とする。

[化15]

一般式（１）



{（一般式（１）において、XはS原子またはO原子を表し、ZはN原子から末端までの長さが3、7 Å以下の置換基を表す。R¹～R⁸はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。ただし、R¹～R⁸のうち少なくとも1つが下記一般式（W）で表される置換基である。

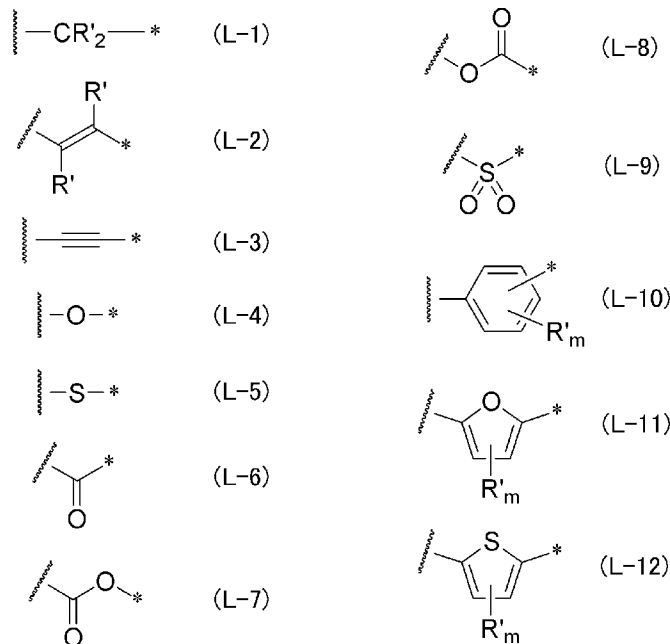
—L—R 一般式（W）

（一般式（W）において、Lは下記一般式（L-1）～（L-12）のいずれかで表される2価の連結基または2以上の下記一般式（L-1）～（L-12）のいずれかで表される2価の連結基が結合した2価の連結基を表す。

Rは置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数vが2以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が2以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、Rが表す置換または無置換のアルキル基は、Lが前記一般式（L-1）～（L-3）で表される場合は炭素数2以上であり、前記一般式（L-4）～（L-12）で表される場合は炭素数4以上である。また、Rが置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、Rに隣接するLが下記一般式（

Ｌ－３）で表される２価の連結基である場合に限る。）

[化16]



（一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１２）において、波線部分はベンゾチエノインドル、ベンゾフラノインドル骨格との結合位置を示す。一般式（Ｌ－１０）におけるｍは４を表し、一般式（Ｌ－１１）および（Ｌ－１２）におけるｍは２を表す。一般式（Ｌ－１）、（Ｌ－２）、（Ｌ－１０）、（Ｌ－１１）および（Ｌ－１２）におけるＲ' はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。）}

[0020] このような構成により、本発明の有機薄膜トランジスタは、キャリア移動度が高く、繰り返し駆動後の閾値電圧変化が小さい。

前記一般式（１）で表される化合物は、 $R^1 \sim R^8$ のうち少なくとも１つが前記一般式（Ｗ）で表される置換基を有するため、材料の溶液プロセス適性および膜中での分子配列の観点で好ましく、結晶性が高く、キャリア輸送に有利な有機薄膜を形成する半導体材料を得ることができる。これにより、キャリア移動度が高い有機薄膜トランジスタを得ることができる。なお、さらに有機薄膜トランジスタに適用できる有機薄膜の製造効率を上げ、製造コストを抑制することができ、薄膜の化学的、物理的安定性も向上する。

一方、繰り返し駆動後の閾値電圧変化が小さいためには、有機半導体材料の化学的安定性（特に耐空気酸化性、酸化還元安定性）、薄膜状態の熱安定性、空気や水分が入りこみにくい高い膜密度、電荷がたまりにくい欠陥の少ない膜質、等が必要である。前記一般式（１）で表される化合物はこれらを満足するため、繰り返し駆動後の閾値電圧変化が小さいと考えられる。すなわち、繰り返し駆動後の閾値電圧変化が小さい本発明の有機薄膜トランジスタは、半導体活性層が高い化学的安定性や膜密度等を有し、長期間に渡ってトランジスタとして有効に機能し得る。

[0021] 前記一般式（１）で表される化合物を用いた有機半導体材料は、有機薄膜の膜中でキャリア輸送に適したヘリンボーン構造をとり、二次元的な軌道の重なりを形成しやすいものと考えられる（ヘリンボーン構造がキャリア輸送に有利であることは、例えば *Adv. Mater.* 2011, 23, 4347-4370 等に記載されている）。これにより、本発明に係る化合物は、良質な膜質と高いキャリア移動度を実現することができ、有機薄膜トランジスタに好ましく用いられ得るものとなったと考えられる。

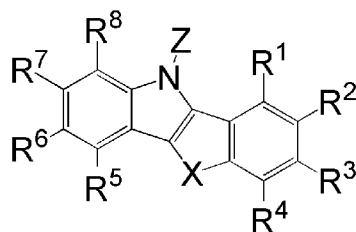
以下、本発明の化合物や本発明の有機薄膜トランジスタなどの好ましい態様を説明する。

[0022] <一般式（１）で表される化合物>

本発明の化合物は、下記一般式（１）で表されることを特徴とする。本発明の化合物は、本発明の有機薄膜トランジスタにおいて、後述の半導体活性層に含まれる。すなわち、本発明の化合物は、有機薄膜トランジスタ用材料として用いることができる。

[化17]

一般式（１）

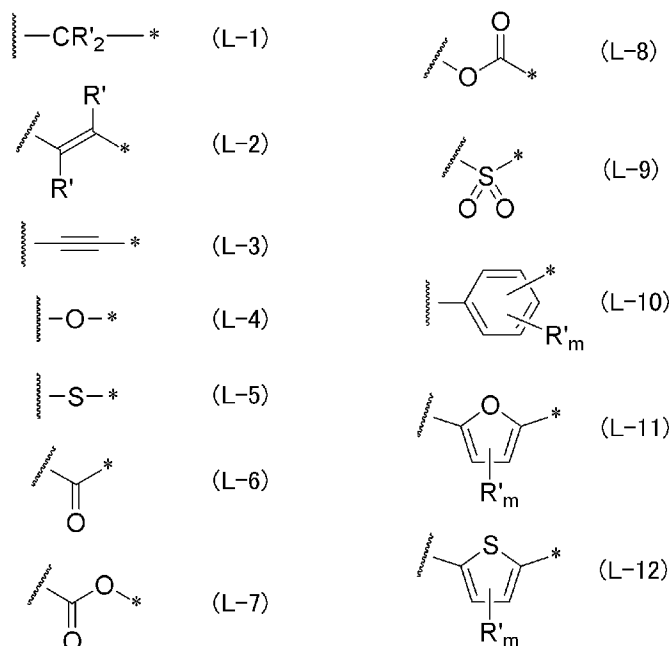


{ (一般式 (1) において、XはS原子またはO原子を表し、ZはN原子から末端までの長さが3.7 Å以下の置換基を表す。R¹～R⁸はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。ただし、R¹～R⁸のうち少なくとも1つが下記一般式 (W) で表される置換基である。

—L—R 一般式 (W)

(一般式 (W) において、Lは下記一般式 (L-1) ～ (L-12) のいずれかで表される2価の連結基または2以上の下記一般式 (L-1) ～ (L-12) のいずれかで表される2価の連結基が結合した2価の連結基を表す。Rは置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数vが2以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が2以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、Rが表す置換または無置換のアルキル基は、Lが前記一般式 (L-1) ～ (L-3) で表される場合は炭素数2以上であり、前記一般式 (L-4) ～ (L-12) で表される場合は炭素数4以上である。また、Rが置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、Rに隣接するLが下記一般式 (L-3) で表される2価の連結基である場合に限る。)

[化18]



(一般式 (L-1) ~ (L-12) において、波線部分はベンゾチエノインドール、ベンゾフラノインドール骨格との結合位置を示す。一般式 (L-10) における m は 4 を表し、一般式 (L-11) および (L-12) における m は 2 を表す。一般式 (L-1)、(L-2)、(L-10)、(L-11) および (L-12) における R' はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。) }

[0023] 一般式 (1) において、Z は N 原子から末端までの長さが 3.7 Å 以下の置換基を表す。ここで、置換基 Z の分子長とはベンゾチエノインドールまたはベンゾフラノインドール構造の N-Z 結合における N 原子から置換基 Z の末端までの長さのことを指す。構造最適化計算は、密度汎関数法 (Gaussian 03 (米ガウシアン社) / 基底関数: 6-31G*, 交換相関汎関数: B3LYP / LANL2DZ) を用いて行うことができる。一般式 (1) において、Z は N 原子から末端までの長さが 1.0 ~ 3.7 Å の置換基であることが好ましく、1.0 ~ 2.2 Å の置換基であることがより好ましい。なお、代表的な置換基の分子長としては、プロピル基は 4.6 Å、ピロール基は 4.6 Å、プロピニル基は 4.5 Å、プロペニル基は 4.6 Å、エトキシ基は 4.5 Å、メチルチオ基は 3.7 Å、エテニル基は 3.4 Å、エチル基は 3.5 Å、エチニル基は 3.6 Å、メトキシ基は 3.3 Å、メチル基は 2.1 Å、水素原子は 1.0 Å である。

一般式 (1) において、Z は水素原子、炭素数 2 以下の置換または無置換のアルキル基、炭素数 2 以下の置換または無置換のアルキニル基、炭素数 2 以下の置換または無置換のアルケニル基、炭素数 2 以下の置換または無置換のアシル基であることが好ましく、水素原子、炭素数 2 以下の置換または無置換のアルキル基であることがより好ましく、水素原子であることが特に好ましい。

Z が炭素数 2 以下の置換アルキル基を表す場合、該アルキル基がとり得る置換基としては、シアノ基、フッ素原子、重水素原子などを挙げることができ、シアノ基が好ましい。Z が表す置換アルキル基の炭素数は 1 であること

が好ましい。Zが表す炭素数2以下の置換または無置換のアルキル基としては、メチル基、エチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

Zが炭素数2以下の置換アルキニル基を表す場合、該アルキニル基がとり得る置換基としては、重水素原子などを挙げることができる。Zが表す炭素数2以下の置換または無置換のアルキニル基としては、エチニル基、重水素原子置換のエチニル基を挙げることができ、エチニルが好ましい。

Zが炭素数2以下の置換アルケニル基を表す場合、該アルケニル基がとり得る置換基としては、重水素原子などを挙げることができる。Zが表す炭素数2以下の置換または無置換のアルケニル基としては、エテニル基、重水素原子置換のエテニル基を挙げることができ、エテニルが好ましい。

Zが炭素数2以下の置換アシル基を表す場合、該アシル基がとり得る置換基としては、フッ素原子などを挙げることができる。Zが表す炭素数2以下の置換または無置換のアシル基としては、ホルミル基、アセチル基、フッ素原子置換のアセチル基を挙げることができ、ホルミル基が好ましい。

[0024] 一般式(1)において、一般式(1)において、 $R^1 \sim R^8$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。ただし、 $R^1 \sim R^8$ のうち少なくとも1つが下記一般式(W)で表される置換基である。

[0025] 前記一般式(1)で表される化合物は、前記一般式(W)で表される置換基以外のその他の置換基を有していてもよい。

前記一般式(1)の $R^1 \sim R^8$ が採りうる置換基として、ハロゲン原子、アルキル基(シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、トリ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(ヘテロ環基といってもよい)、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、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)、アンモニオ基、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、ヘテロ環チオ基、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、アリールおよびヘテロ環アゾ基、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、ホスホノ基、シリル基、ヒドラジノ基、ウレイド基、ボロン酸基 ($-B(OH)_2$)、ホスファート基 ($-OP(O)(OH)_2$)、スルファート基 ($-OSO_3H$)、その他の公知の置換基が挙げられる。

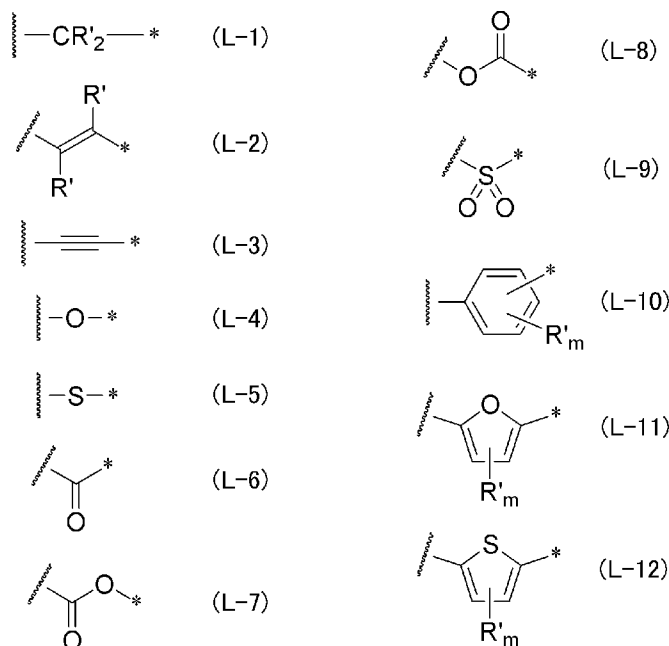
これらの中でもハロゲン原子、アルキル基およびアリール基が好ましく、フッ素原子、炭素数 1～3 のアルキル基、フェニル基がより好ましい。

前記一般式 (1) で表される化合物中において、 $R^1 \sim R^8$ のうち、前記一般式 (W) で表される置換基以外のその他の置換基の個数は 0～4 であることが好ましく、0～2 であることがより好ましく、0 であることが特に好ましい。

[0026] 次に、前記一般式 (W) で表される置換基について説明する。

[0027] 前記一般式 (W) において、L は下記一般式 (L-1) ～ (L-12) のいずれかで表される 2 価の連結基または 2 以上の下記一般式 (L-1) ～ (L-12) のいずれかで表される 2 価の連結基が結合した 2 価の連結基を表す。

[化19]



一般式（L－1）～（L－12）において、波線部分はベンゾチエノインドール、ベンゾフラノインドール骨格との結合位置を示す。一般式（L－10）におけるmは4を表し、一般式（L－11）および（L－12）におけるmは2を表す。一般式（L－1）、（L－2）、（L－10）、（L－11）および（L－12）におけるR'はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。

[0028] 前記Lが一般式（L－1）～（L－12）のいずれかで表される2価の連結基が結合した連結基を形成する場合、一般式（L－1）～（L－12）のいずれかで表される2価の連結基の結合数は2～4であることが好ましく、2または3であることがより好ましく、2であることが特に好ましい。特に、上記の一般式（L－10）～（L－12）においては、*とRの間にさらに一般式（L－1）～（L－12）のいずれかが挿入されて、前記Lが一般式（L－1）～（L－12）のいずれかで表される2価の連結基が結合した連結基が形成されてもよい。本発明では、Lが一般式（L－1）～（L－12）のいずれかで表される2価の連結基が結合した連結基を形成しないことが好ましく、すなわちLが一般式（L－1）～（L－12）のいずれかで表

される2価の連結基であることが好ましい。

[0029] 一般式 (L-1)、(L-2)、(L-10)、(L-11) および (L-12) 中の置換基 R' としては、上記の一般式 (1) の R¹~R⁸ が採りうる前記その他の置換基として例示したものを挙げることができる。

一般式 (L-1) 中の R' は、それぞれ独立に水素原子、炭素数 1~8 の置換または無置換のアルキル基であることが好ましく、炭素数 1~6 の無置換のアルキル基であることがより好ましく、炭素数 1~3 の無置換のアルキル基であることが特に好ましい。一般式 (L-1) に含まれる 4 つの R' 中、置換基の個数は 0~3 であることが好ましく、0~2 であることがより好ましく、0 または 1 であることがより好ましく、0 であることが特に好ましい。一般式 (L-1) に含まれる 4 つの R' が置換基を有する場合、一般式 (L-1) における * に隣接する炭素原子が置換基を有することが好ましい。

一般式 (L-2) 中の R' は、それぞれ独立に水素原子、炭素数 1 以上の置換または無置換のアルキル基であることが好ましく、水素原子、炭素数 1~4 の置換または無置換のアルキル基であることがより好ましく、水素原子であることが特に好ましい。

一般式 (L-10)、(L-11) および (L-12) 中の R' は、それぞれ独立に水素原子、炭素数 1 以上の置換または無置換のアルキル基、炭素数 2 以上の置換または無置換のアルケニル基、炭素数 2 以上の置換または無置換のアルキニル基、炭素数 1 以上の置換または無置換のアルコキシ基であることが好ましく、水素原子、炭素数 1~12 の置換または無置換のアルキル基、炭素数 2~12 の置換または無置換のアルケニル基、炭素数 2~12 の置換または無置換のアルキニル基、炭素数 1~12 の置換または無置換のアルコキシ基であることがより好ましく、水素原子であることが特に好ましい。

[0030] 一般式 (L-10) における m は 4 を表し、一般式 (L-11) および (L-12) における m は 2 を表す。

[0031] Lは単結合、一般式(L-1)~(L-4)、(L-6)、(L-10)、(L-11)または(L-12)で表される2価の連結基またはこれらの2価の連結基が2以上結合した2価の連結基のいずれかであることが好ましく、一般式(L-1)~(L-4)、(L-6)、(L-10)または(L-12)で表される2価の連結基またはこれらの2価の連結基が2以上結合した2価の連結基のいずれかであることがより好ましく、(L-1)~(L-3)、(L-10)、(L-11)もしくは(L-12)のいずれかで表される2価の連結基またはこれらの2価の連結基が2以上結合した2価の連結基のいずれかであることが特に好ましく、一般式(L-1)または(L-10)のいずれかで表される2価の連結基またはこれらの2価の連結基が2以上結合した2価の連結基であることがキャリア輸送性の観点からより特に好ましく、一般式(L-1)または(L-10)のいずれかで表される2価の連結基であることが化学的安定性、キャリア輸送性の観点からさらにより特に好ましい。

[0032] 前記一般式(W)において、Rは置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン基の繰り返し数vが2以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が2以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、Rが表す置換または無置換のアルキル基は、Lが前記一般式(L-1)~(L-3)で表される場合は炭素数2以上であり、前記一般式(L-4)~(L-12)で表される場合は炭素数4以上である。前記一般式(W)において、これらの中でもRは置換または無置換のアルキル基であることが好ましい。また、Rが置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、Rに隣接するLが下記一般式(L-3)で表される2価の連結基である場合に限る。

[0033] 前記一般式(W)におけるRが置換または無置換のアルキル基の場合、Lが(L-1)のときの該アルキル基は炭素数2以上であり、炭素数2~12であることが好ましく、炭素数3~10であることがキャリア移動度を高める観点からより好ましい。

前記一般式 (W) における R が置換または無置換のアルキル基の場合、L が (L - 2) または (L - 3) のときの該アルキル基は炭素数 2 以上であり、炭素数 2 ~ 12 であることが好ましく、炭素数 3 ~ 10 であることがキャリア移動度を高める観点からより好ましく、炭素数 4 ~ 9 であることがよりキャリア移動度を高める観点から特に好ましい。

前記一般式 (W) における R が置換または無置換のアルキル基の場合、L が (L - 4) ~ (L - 12) のときの該アルキル基は炭素数 4 以上であり、炭素数 4 ~ 12 であることが好ましく、炭素数 6 ~ 12 であることがキャリア移動度を高める観点からより好ましい。

なお、L が 2 以上の一般式 (L - 1) ~ (L - 12) のいずれかで表される 2 価の連結基が結合した 2 価の連結基を表す場合、上記の R が表す置換または無置換のアルキル基の炭素数の好ましい範囲は、R に隣接する一般式 (L - 1) ~ (L - 12) の種類によって定まる。

前記一般式 (1) で表される化合物は、前記一般式 (W) で表される基にアルキル基が含まれる場合、L および R の合計のアルキル基の炭素数が 4 以上であるとキャリア移動度が高くなり、L および R の合計のアルキル基の主鎖の炭素数が 4 以上であるとキャリア移動度がより高くなる。

R が採りうるアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、直鎖アルキル基であることが好ましい。R が置換基を有するアルキル基である場合の該置換基としては、ハロゲン原子などを挙げることができ、フッ素原子が好ましい。なお、R がフッ素原子を有するアルキル基である場合は該アルキル基の水素原子が全てフッ素原子で置換されてパーフルオロアルキル基を形成してもよい。

[0034] 前記一般式 (W) における R がオキシエチレン基の繰り返し数が 2 以上のオリゴオキシエチレン基の場合、R が表す「オリゴオキシエチレン基」とは本明細書中、 $-(CH_2CH_2)_vOY$ で表される基のことを言う（オキシエチレン単位の繰り返し数 v は 2 以上の整数を表し、末端の Y は水素原子または置換基を表す）。なお、オリゴオキシエチレン基の末端の Y が水素原子であ

る場合はヒドロキシ基となる。オキシエチレン単位の繰り返し数 v は 2～4 であることが好ましく、2～3 であることがさらに好ましい。オリゴオキシエチレン基の末端のヒドロキシ基は封止されていること、すなわち Y が置換基を表すことが好ましい。この場合、ヒドロキシ基は、炭素数が 1～3 のアルキル基で封止されること、すなわち Y が炭素数 1～3 のアルキル基であることが好ましく、 Y がメチル基やエチル基であることがより好ましく、メチル基であることが特に好ましい。

[0035] 前記一般式 (W) における R がケイ素原子数が 2 以上のオリゴシロキサン基の場合、シロキサン単位の繰り返し数は 2～4 であることが好ましく、2～3 であることがさらに好ましい。また、 S_i 原子には、水素原子やアルキル基が結合することが好ましい。 S_i 原子にアルキル基が結合する場合、アルキル基の炭素数は 1～3 であることが好ましく、例えば、メチル基やエチル基が結合することが好ましい。 S_i 原子には、同一のアルキル基が結合してもよく、異なるアルキル基または水素原子が結合してもよい。また、オリゴシロキサン基を構成するシロキサン単位はすべて同一であっても異なってもよいが、すべて同一であることが好ましい。

R に隣接する L が下記一般式 (L-3) で表される 2 価の連結基である場合に限り、前記一般式 (W) における R が置換または無置換のトリアルキルシリル基をとり得る。前記一般式 (W) における R が置換または無置換のトリアルキルシリル基の場合、 S_i 原子に結合するアルキル基の炭素数は 1～3 であることが好ましく、例えば、メチル基やエチル基やイソプロピル基が結合することが好ましい。 S_i 原子には、同一のアルキル基が結合してもよく、異なるアルキル基が結合してもよい。 R が置換基を有するトリアルキルシリル基である場合の該置換基としては、特に制限はない。

[0036] 前記一般式 (1) で表される化合物中において、 $R^1 \sim R^8$ のうち、前記一般式 (W) で表される置換基の個数は 1～4 であることが好ましく、1～2 であることがより好ましい。

[0037] 本発明では、前記一般式 (1) において、前記 R^2 、 R^3 、 R^6 および R^7 の

うち少なくとも1つが上記一般式（W）で表される置換基であることが溶解性およびキャリア移動度を両立する観点から好ましい。さらに、 R^2 または R^3 のいずれか、および R^6 または R^7 のいずれかの1または2箇所が置換されることが溶解性およびキャリア移動度を両立する観点からさらに好ましい。

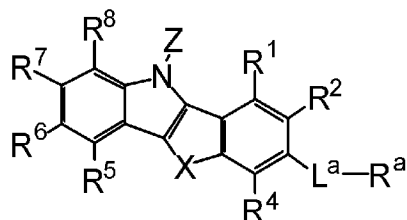
前記一般式（1）における置換位置として、これらの位置が好ましいのは、化合物の化学的安定性に優れ、HOMO準位、分子の膜中でのパッキングの観点からも好適であるためであると考えられる。特に、前記一般式（1）において、 R^2 または R^3 のいずれか、および R^6 または R^7 のいずれかの1または2箇所を置換基とすることにより、高いキャリア濃度を得ることができる。

[0038] 本発明では、前記一般式（1）で表される化合物が、下記一般式（2-1）、下記一般式（2-2）または下記一般式（3）で表される化合物であることが、溶解度を高めつつ、キャリア移動度を高める観点から好ましい。

以下において、一般式（2-1）、一般式（2-2）および一般式（3）の好ましい範囲を、この順で説明する。なお、以下の一般式（2-1）、一般式（2-2）および一般式（3）の説明中における一般式（L-1）～（L-12）において、*はそれぞれ独立に一般式（L-1）～（L-12）に隣接する R^a 、 R^b 、 R^c および R^d のいずれかとの結合位置を示す。

[0039] [化20]

一般式（2-1）



[0040] 一般式（2-1）において、XはS原子またはO原子を表し、ZはN原子から末端までの長さが3.7 Å以下の置換基を表す。 R^1 、 R^2 および $R^4 \sim R^8$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表すが、 R^7 は $-La-Ra$ で表される置換基ではない。 La は前記一般式（L-1）～（L-12）のいずれか

で表される2価の連結基または2以上の前記一般式(L-1)~(L-12)のいずれかで表される2価の連結基が結合した2価の連結基を表し、R^aは置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数vが2以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が2以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、R^aが表す置換または無置換のアルキル基は、L^aが前記一般式(L-1)~(L-3)で表される場合は炭素数2以上であり、前記一般式(L-4)~(L-12)で表される場合は炭素数4以上である。また、R^aが置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、R^aに隣接するL^aが下記一般式(L-3)で表される2価の連結基である場合に限る。

[0041] 前記一般式(2-1)において、Zの好ましい範囲は、前記一般式(1)におけるZの好ましい範囲と同様である。

前記一般式(2-1)において、R¹、R²およびR⁴~R⁸はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表すが、R⁷は-L^a-R^aで表される置換基ではない。前記一般式(2-1)において、R¹、R²およびR⁴~R⁸が表す置換基の好ましい範囲は前記一般式(1)においてR¹~R⁸が表す前記一般式(W)で表される置換基以外のその他の置換基の好ましい範囲と同様である。

前記一般式(2-1)において、L^aの好ましい範囲は、前記一般式(W)におけるLの好ましい範囲と同様である。

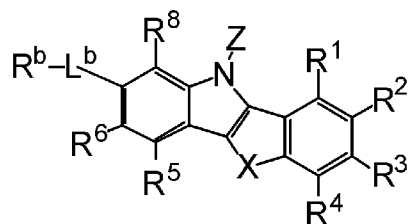
前記一般式(2-1)において、R^aの好ましい範囲は、前記一般式(W)におけるRの好ましい範囲と同様である。

これらの中でも、前記一般式(2-1)において、R^aが分岐アルキル基であるか；前記L^aが前記一般式(L-1)で表される2価の連結基であり、かつ、該一般式(L-1)で表される2価の連結基中の少なくとも1つのR'がアルキル基を表すことが、前記一般式(2-1)で表される化合物分子同士のパッキングが良好となり(複数の分子が隣り合う分子と反転して配向しやすくなり)、ヘリングボーン構造の結晶性が高まる観点から好ましい。

[0042]

[化21]

一般式 (2-2)



[0043] 一般式 (2-2) において、XはS原子またはO原子を表し、ZはN原子から末端までの長さが3.7 Å以下の置換基を表す。R¹～R⁶およびR⁸はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表すが、R³は-L^b-R^bで表される置換基ではない。L^bは前記一般式 (L-1)～(L-12)のいずれかで表される2価の連結基または2以上の前記一般式 (L-1)～(L-12)のいずれかで表される2価の連結基が結合した2価の連結基を表し、R^bは置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数vが2以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が2以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、R^bが表す置換または無置換のアルキル基は、L^bが前記一般式 (L-1)～(L-3)で表される場合は炭素数2以上であり、前記一般式 (L-4)～(L-12)で表される場合は炭素数4以上である。また、R^bが置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、R^bに隣接するL^bが下記一般式 (L-3)で表される2価の連結基である場合に限る。

[0044] 前記一般式 (2-2) において、Zの好ましい範囲は、前記一般式 (1) におけるZの好ましい範囲と同様である。

前記一般式 (2-2) において、R¹～R⁶およびR⁸はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表すが、R³は-L^b-R^bで表される置換基ではない。前記一般式 (2-2) において、R¹～R⁶およびR⁸が表す置換基の好ましい範囲は前記一般式 (1) においてR¹～R⁸が表す前記一般式 (W) で表される置換基以外のその他の置換基の好ましい範囲と同様である。

前記一般式 (2-2) において、L^bの好ましい範囲は、前記一般式 (W)

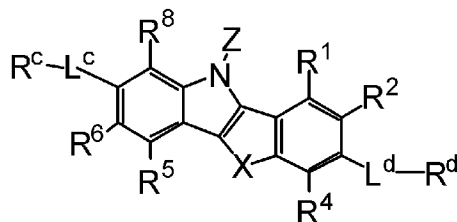
におけるLの好ましい範囲と同様である。

前記一般式(2-2)において、R^bの好ましい範囲は、前記一般式(W)におけるRの好ましい範囲と同様である。

これらの中でも、前記一般式(2-2)において、R^bが分岐アルキル基であるか；前記L^bが前記一般式(L-1)で表される2価の連結基であり、かつ、該一般式(L-1)で表される2価の連結基中の少なくとも1つのR'がアルキル基を表すことが、前記一般式(2-2)で表される化合物分子同士のパッキングが良好となり(複数の分子が隣り合う分子と反転して配向しやすくなり)、ヘリングボーン構造の結晶性が高まる観点から好ましい。

[0045] [化22]

一般式(3)



[0046] 一般式(3)において、XはS原子またはO原子を表し、ZはN原子から末端までの長さが3.7 Å以下の置換基を表す。R¹、R²、R⁴～R⁶およびR⁸はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、L^cおよびL^dはそれぞれ独立に前記一般式(L-1)～(L-12)のいずれかで表される2価の連結基または2以上の前記一般式(L-1)～(L-12)のいずれかで表される2価の連結基が結合した2価の連結基を表し、R^cおよびR^dはそれぞれ独立に置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数νが2以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が2以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、R^cまたはR^dが表す置換または無置換のアルキル基は、L^cまたはL^dが前記一般式(L-1)～(L-3)で表される場合は炭素数2以上であり、前記一般式(L-4)～(L-12)で表される場合は炭素数4以上である。また、R^cおよびR^dが置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すの

は、 R^c または R^d に隣接する L^c または L^d が下記一般式（ $L-3$ ）で表される2価の連結基である場合に限る。）

[0047] 前記一般式（3）において、 Z の好ましい範囲は、前記一般式（1）における Z の好ましい範囲と同様である。

前記一般式（3）において、 R^1 、 R^2 、 $R^4 \sim R^6$ および R^8 の好ましい範囲は、前記一般式（1）において $R^1 \sim R^8$ が表す前記一般式（ W ）で表される置換基以外のその他の置換基の好ましい範囲と同様である。

前記一般式（3）において、 L^c および L^d の好ましい範囲は、前記一般式（ W ）における L の好ましい範囲と同様である。また、 L^c および L^d は互いに同一であっても異なってもよいが、互いに同一であることが好ましい。

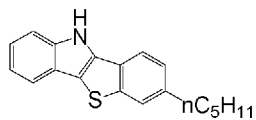
前記一般式（3）において、 R^c および R^d の好ましい範囲は、前記一般式（ W ）における R の好ましい範囲と同様である。また、 R^c および R^d は互いに同一であっても異なってもよいが、互いに同一であることが好ましい。

これらの中でも、前記一般式（3）において、 R^c および R^d がそれぞれ独立に直鎖アルキル基である（ただし、前記 L^c および L^d がそれぞれ独立に前記一般式（ $L-1$ ）で表される2価の連結基である場合は該一般式（ $L-1$ ）で表される2価の連結基中の R' は全て水素原子を表す）ことが、前記一般式（2-2）で表される化合物分子同士のパッキングが良好となり（反転せずに、同じ向きに並んで配向しやすくなり）、ヘリングボーン構造の結晶性が高まる観点から好ましい。

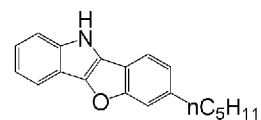
[0048] 以下に上記一般式（1）で表される化合物の具体例を以下に示すが、本発明で用いることができる一般式（1）で表される化合物は、これらの具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0049]

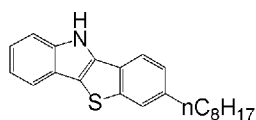
[化23]



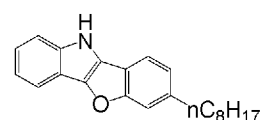
化合物 1



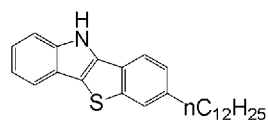
化合物 2



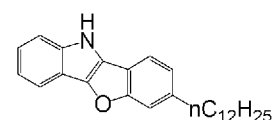
化合物 3



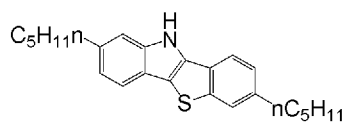
化合物 4



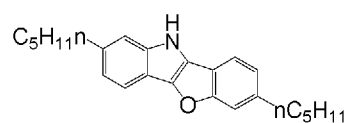
化合物 5



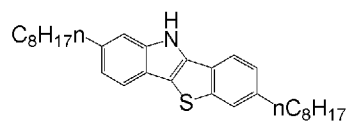
化合物 6



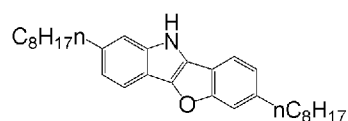
化合物 7



化合物 8



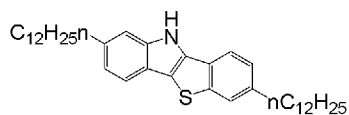
化合物 9



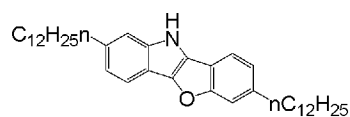
化合物10

[0050]

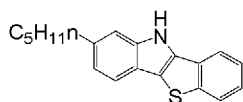
[化24]



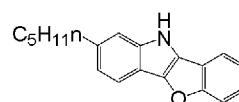
化合物 1 1



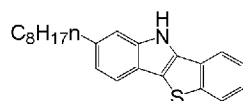
化合物 1 2



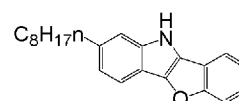
化合物 1 3



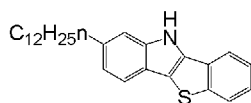
化合物 1 4



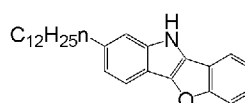
化合物 1 5



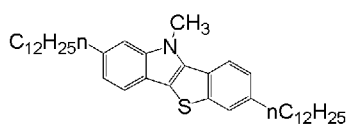
化合物 1 6



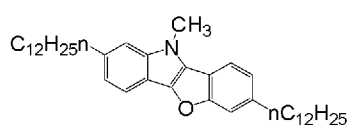
化合物 1 7



化合物 1 8



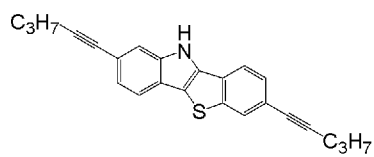
化合物 1 9



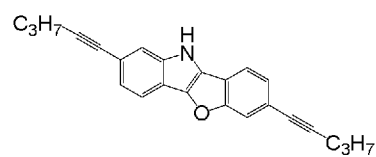
化合物 2 0

[0051]

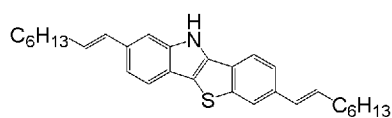
[化25]



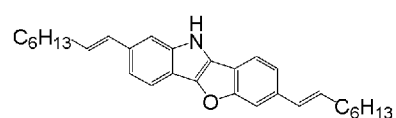
化合物 2 1



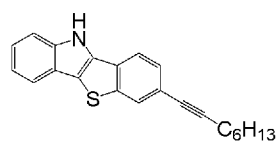
化合物 2 2



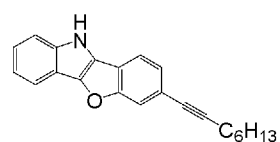
化合物 2 3



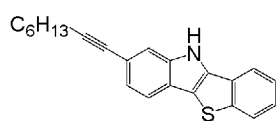
化合物 2 4



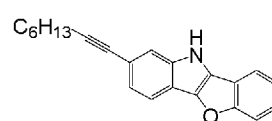
化合物 2 5



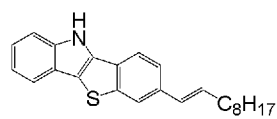
化合物 2 6



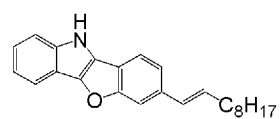
化合物 2 7



化合物 2 8



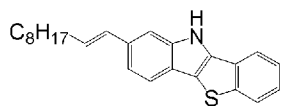
化合物 2 9



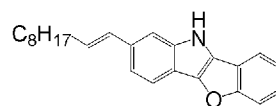
化合物 3 0

[0052]

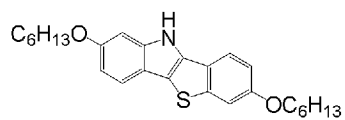
[化26]



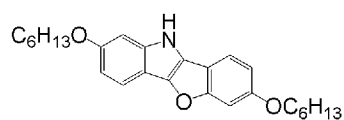
化合物 3 1



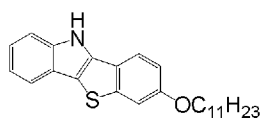
化合物 3 2



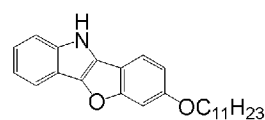
化合物 3 3



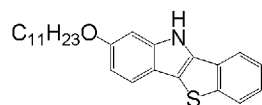
化合物 3 4



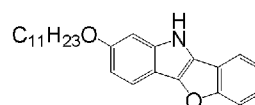
化合物 3 5



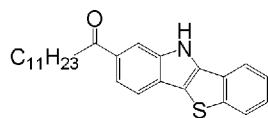
化合物 3 6



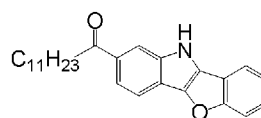
化合物 3 7



化合物 3 8



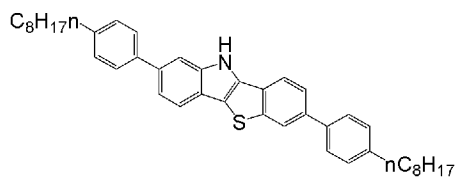
化合物 3 9



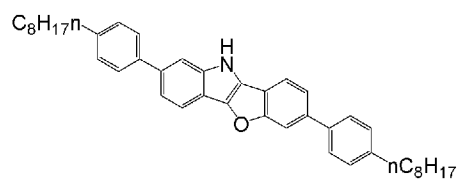
化合物 4 0

[0053]

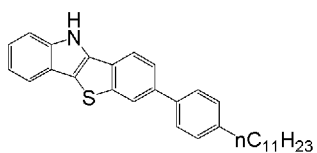
[化27]



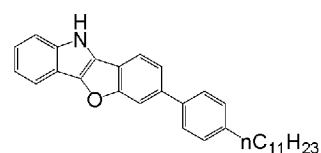
化合物 4 1



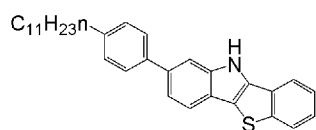
化合物 4 2



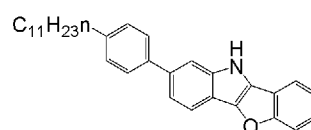
化合物 4 3



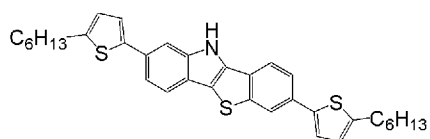
化合物 4 4



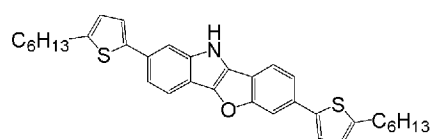
化合物 4 5



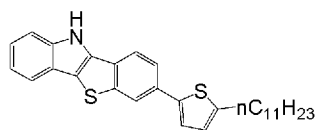
化合物 4 6



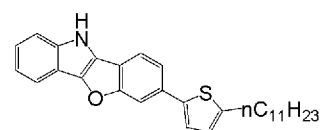
化合物 4 7



化合物 4 8



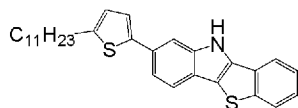
化合物 4 9



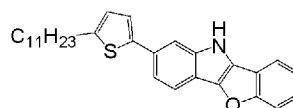
化合物 5 0

[0054]

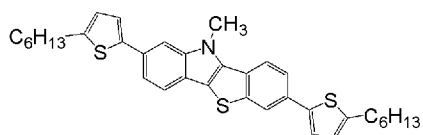
[化28]



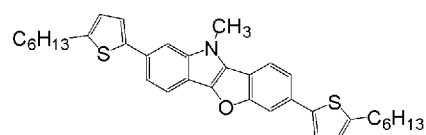
化合物 5 1



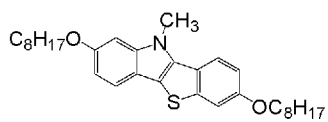
化合物 5 2



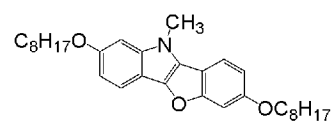
化合物 5 3



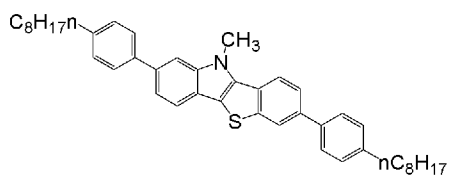
化合物 5 4



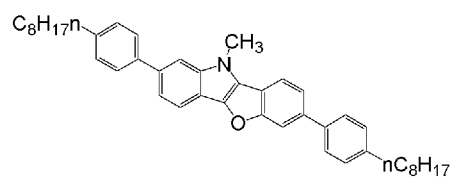
化合物 5 5



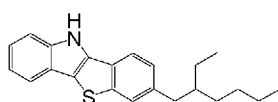
化合物 5 6



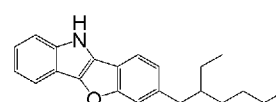
化合物 5 7



化合物 5 8



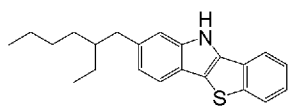
化合物 5 9



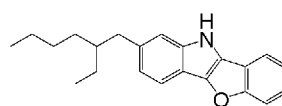
化合物 6 0

[0055]

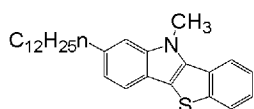
[化29]



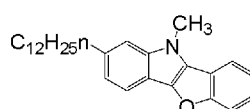
化合物 6 1



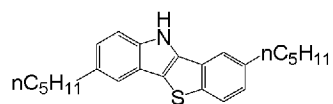
化合物 6 2



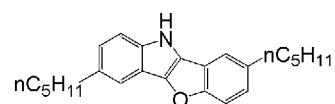
化合物 63



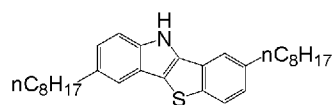
化合物 6 4



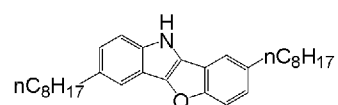
化合物 6 5



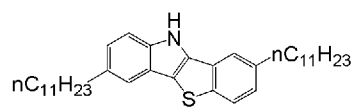
化合物 66



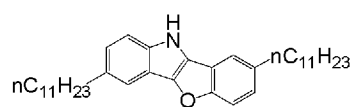
化合物 6 7



化合物 68



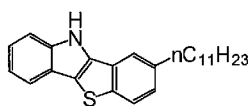
化合物 69



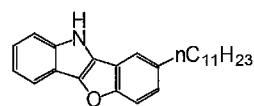
化合物 70

[0056]

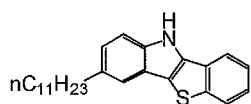
[化30]



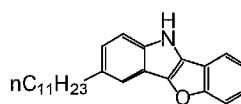
化合物 7 1



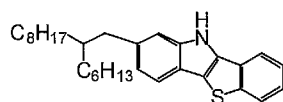
化合物 7 2



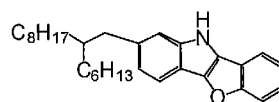
化合物 7 3



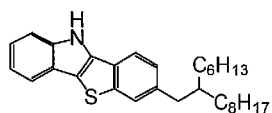
化合物 7 4



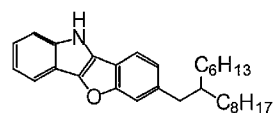
化合物 7 5



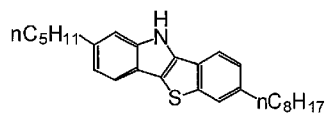
化合物 7 6



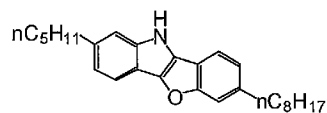
化合物 7 7



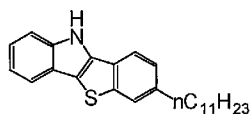
化合物 7 8



化合物 7 9



化合物 8 0



化合物 8 1

[0057] 上記一般式(1)で表される化合物は、分子量が3000以下であることが好ましく、2000以下であることがより好ましく、1000以下である

ことがさらに好ましく、850以下であることが特に好ましい。分子量を上記上限値以下とすることにより、溶媒への溶解性を高めることができるため好ましい。

一方で、薄膜の膜質安定性の観点からは、分子量は400以上であることが好ましく、450以上であることがより好ましく、500以上であることがさらに好ましい。

[0058] 前記一般式(1)で表される化合物は、特開2010-270084号公報、特開2009-182034号公報、特開2010-177644号公報、WO2012/035934号公報に記載の方法や、その他公知の反応を組み合わせて合成することができる。

ベンゾチエノインドール環またはベンゾフラノインドール環形成反応において、いかなる反応条件を用いてもよい。反応溶媒としては、いかなる溶媒を用いてもよい。また、環形成反応促進のために、酸または塩基を用いることが好ましく、特に塩基を用いることが好ましい。最適な反応条件は、目的とするベンゾチエノインドールまたはベンゾフラノインドール誘導体の構造により異なるが、上記の文献に記載された具体的な反応条件を参考に設定することができる。

[0059] 各種置換基を有する合成中間体は公知の反応を組み合わせて合成することができる。また、各置換基はいずれの中間体の段階で導入してもよい。中間体の合成後は、カラムクロマトグラフィー、再結晶等による精製を行った後、昇華精製により精製する事が好ましい。昇華精製により、有機不純物を分離できるだけでなく、無機塩や残留溶媒等を効果的に取り除くことができる。

[0060] <有機薄膜トランジスタの構造>

本発明の有機薄膜トランジスタは、前記一般式(1)で表される化合物を含む半導体活性層を有する。

本発明の有機薄膜トランジスタは、さらに前記半導体活性層以外にその他の層を含んでいてもよい。

本発明の有機薄膜トランジスタは、有機電界効果トランジスタ（Field Effect Transistor、FET）として用いられることが好ましく、ゲート・チャンネル間が絶縁されている絶縁ゲート型FETとして用いられることがより好ましい。

以下、本発明の有機薄膜トランジスタの好ましい構造の態様について、図面を用いて詳しく説明するが、本発明はこれらの態様に限定されるものではない。

[0061] （積層構造）

有機電界効果トランジスタの積層構造としては特に制限はなく、公知の様々な構造のものとすることができる。

本発明の有機薄膜トランジスタの構造の一例としては、最下層の基板の上面に、電極、絶縁体層、半導体活性層（有機半導体層）、2つの電極を順に配置した構造（ボトムゲート・トップコンタクト型）を挙げることができる。この構造では、最下層の基板の上面の電極は基板の一部に設けられ、絶縁体層は、電極以外の部分で基板と接するように配置される。また、半導体活性層の上面に設けられる2つの電極は、互いに隔離して配置される。

ボトムゲート・トップコンタクト型素子の構成を図1に示す。図1は、本発明の有機薄膜トランジスタの一例の構造の断面を示す概略図である。図1の有機薄膜トランジスタは、最下層に基板11を配置し、その上面の一部に電極12を設け、さらに該電極12を覆い、かつ電極12以外の部分で基板11と接するように絶縁体層13を設けている。さらに絶縁体層13の上面に半導体活性層14を設け、その上面の一部に2つの電極15aと15bとを隔離して配置している。

図1に示した有機薄膜トランジスタは、電極12がゲートであり、電極15aと電極15bはそれぞれドレインまたはソースである。また、図1に示した有機薄膜トランジスタは、ドレイン・ソース間の電流通路であるチャンネルと、ゲートとの間が絶縁されている絶縁ゲート型FETである。

[0062] 本発明の有機薄膜トランジスタの構造の一例としては、ボトムゲート・ボ

トムコンタクト型素子を挙げることができる。

ボトムゲート・ボトムコンタクト型素子の構成を図2に示す。図2は本発明の実施例でFET特性測定用基板として製造した有機薄膜トランジスタの構造の断面を示す概略図である。図2の有機薄膜トランジスタは、最下層に基板31を配置し、その上面の一部に電極32を設け、さらに該電極32を覆い、かつ電極32以外の部分で基板31と接するように絶縁体層33を設けている。さらに絶縁体層33の上面に半導体活性層35を設け、電極34aと34bが半導体活性層35の下部にある。

図2に示した有機薄膜トランジスタは、電極32がゲートであり、電極34aと電極34bはそれぞれドレインまたはソースである。また、図2に示した有機薄膜トランジスタは、ドレインーソース間の電流通路であるチャンネルと、ゲートとの間が絶縁されている絶縁ゲート型FETである。

[0063] 本発明の有機薄膜トランジスタの構造としては、その他、絶縁体、ゲート電極が有機半導体層の上部にあるトップゲート・トップコンタクト型素子や、トップゲート・ボトムコンタクト型素子も好ましく用いることができる。

[0064] (厚さ)

本発明の有機薄膜トランジスタは、より薄いトランジスタとする必要がある場合には、例えばトランジスタ全体の厚さを0.1～0.5 μm とすることが好ましい。

[0065] (封止)

有機薄膜トランジスタ素子を大気や水分から遮断し、有機薄膜トランジスタ素子の保存性を高めるために、有機薄膜トランジスタ素子全体を金属の封止缶やガラス、窒化ケイ素などの無機材料、パリレンなどの高分子材料や、低分子材料などで封止してもよい。

以下、本発明の有機薄膜トランジスタの各層の好ましい態様について説明するが、本発明はこれらの態様に限定されるものではない。

[0066] <基板>

(材料)

本発明の有機薄膜トランジスタは、基板を含むことが好ましい。

前記基板の材料としては特に制限はなく、公知の材料を用いることができ、例えば、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリエチレンテレフタレート（PET）などのポリエステルフィルム、シクロオレフィンポリマーフィルム、ポリカーボネートフィルム、トリアセチルセルロース（TAC）フィルム、ポリイミドフィルム、およびこれらポリマーフィルムを極薄ガラスに貼り合わせたもの、セラミック、シリコン、石英、ガラス、などを挙げることができ、シリコンが好ましい。

[0067] <電極>

（材料）

本発明の有機薄膜トランジスタは、電極を含むことが好ましい。

前記電極の構成材料としては、例えば、Cr、Al、Ta、Mo、Nb、Cu、Ag、Au、Pt、Pd、In、NiあるいはNdなどの金属材料やこれらの合金材料、あるいはカーボン材料、導電性高分子などの既知の導電性材料であれば特に制限することなく使用できる。

[0068] （厚さ）

電極の厚さは特に制限はないが、10～50nmとすることが好ましい。

ゲート幅（またはチャンネル幅）Wとゲート長（またはチャンネル長）Lに特に制限はないが、これらの比 W/L が10以上であることが好ましく、20以上であることがより好ましい。

[0069] <絶縁層>

（材料）

絶縁層を構成する材料は必要な絶縁効果が得られれば特に制限はないが、例えば、二酸化ケイ素、窒化ケイ素、PTFE、CYTOP等のフッ素ポリマー系絶縁材料、ポリエステル絶縁材料、ポリカーボネート絶縁材料、アクリルポリマー系絶縁材料、エポキシ樹脂系絶縁材料、ポリイミド絶縁材料、ポリビニルフェノール樹脂系絶縁材料、ポリパラキシリレン樹脂系絶縁材料などが挙げられる。

絶縁層の上面は表面処理がなされていてもよく、例えば、二酸化ケイ素表面をヘキサメチルジシラザン（HMDS）やオクタデシルトリクロロシラン（OTS）の塗布により表面処理した絶縁層を好ましく用いることができる。

[0070] （厚さ）

絶縁層の厚さに特に制限はないが、薄膜化が求められる場合は厚さを10～400nmとすることが好ましく、20～200nmとすることがより好ましく、50～200nmとすることが特に好ましい。

[0071] ＜半導体活性層＞

（材料）

本発明の有機薄膜トランジスタは、前記半導体活性層が前記一般式（1）で表される化合物、すなわち本発明の化合物を含むことを特徴とする。

前記半導体活性層は、本発明の化合物からなる層であってもよく、本発明の化合物に加えて後述のポリマーバインダーがさらに含まれた層であってもよい。また、成膜時の残留溶媒が含まれていてもよい。

前記半導体活性層中における前記ポリマーバインダーの含有量は、特に制限はないが、好ましくは0～95質量%の範囲内で用いられ、より好ましくは10～90質量%の範囲内で用いられ、さらに好ましくは20～80質量%の範囲内で用いられ、特に好ましくは30～70質量%の範囲内で用いられる。

[0072] （厚さ）

半導体活性層の厚さに特に制限はないが、薄膜化が求められる場合は厚さを10～400nmとすることが好ましく、10～200nmとすることがより好ましく、10～100nmとすることが特に好ましい。

[0073] [非発光性有機半導体デバイス用有機半導体材料]

本発明は、前記一般式（1）で表される化合物、すなわち本発明の化合物を含有する非発光性有機半導体デバイス用有機半導体材料にも関する。

[0074] （非発光性有機半導体デバイス）

なお、本明細書において、「非発光性有機半導体デバイス」とは、発光することを目的としないデバイスを意味する。非発光性有機半導体デバイスは、薄膜の層構造を有するエレクトロニクス要素を用いた非発光性有機半導体デバイスとすることが好ましい。非発光性有機半導体デバイスには、有機薄膜トランジスタ、有機光電変換素子（光センサ用途の固体撮像素子、エネルギー変換用途の太陽電池等）、ガスセンサ、有機整流素子、有機インバータ、情報記録素子などが包含される。有機光電変換素子は光センサ用途（固体撮像素子）、エネルギー変換用途（太陽電池）のいずれにも用いることができる。好ましくは、有機光電変換素子、有機薄膜トランジスタであり、さらに好ましくは有機薄膜トランジスタである。すなわち、本発明の非発光性有機半導体デバイス用有機半導体材料は、上述のとおり有機薄膜トランジスタ用材料であることが好ましい。

[0075] （有機半導体材料）

本明細書において、「有機半導体材料」とは、半導体の特性を示す有機材料のことである。無機材料からなる半導体と同様に、正孔をキャリアとして伝導する p 型（ホール輸送性）有機半導体と、電子をキャリアとして伝導する n 型（電子輸送性）有機半導体がある。

本発明の化合物は p 型有機半導体材料、n 型の有機半導体材料のどちらとして用いてもよいが、p 型として用いることがより好ましい。有機半導体中のキャリアの流れやすさはキャリア移動度 μ で表される。キャリア移動度 μ は高い方がよく、 $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上であることが好ましく、 $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上であることがより好ましく、 $5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上であることが特に好ましく、 $1 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上であることがより特に好ましく、 $5 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上であることがさらにより特に好ましく、 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上であることがよりさらにより特に好ましい。キャリア移動度 μ は電界効果トランジスタ（FET）素子を作製したときの特性や飛行時間計測（TOF）法により求めることができる。

[0076] [非発光性有機半導体デバイス用有機半導体薄膜]

(材料)

本発明は、上記一般式(1)で表される化合物、すなわち本発明の化合物を含有する非発光性有機半導体デバイス用有機半導体薄膜にも関する。

本発明の非発光性有機半導体デバイス用有機半導体薄膜は、前記一般式(1)で表される化合物、すなわち本発明の化合物を含有し、ポリマーバインダーを含有しない態様も好ましい。

また、本発明の非発光性有機半導体デバイス用有機半導体薄膜は、前記一般式(1)で表される化合物、すなわち本発明の化合物とポリマーバインダーを含有してもよい。

[0077] 前記ポリマーバインダーとしては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、ポリシロキサン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの絶縁性ポリマー、およびこれらの共重合体、ポリビニルカルバゾール、ポリシランなどの光伝導性ポリマー、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリパラフェニレンビニレンなどの導電性ポリマー、半導体ポリマーを挙げることができる。

前記ポリマーバインダーは、単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。

また、有機半導体材料と前記ポリマーバインダーとは均一に混合していてもよく、一部または全部が相分離していてもよいが、電荷移動度の観点では、膜中で膜厚方向に有機半導体とバインダーが相分離した構造が、バインダーが有機半導体の電荷移動を妨げず最も好ましい。

薄膜の機械的強度を考慮するとガラス転移温度の高いポリマーバインダーが好ましく、電荷移動度を考慮すると極性基を含まない構造のポリマーバインダーや光伝導性ポリマー、導電性ポリマーが好ましい。

ポリマーバインダーの使用量は、特に制限はないが、本発明の非発光性有機半導体デバイス用有機半導体薄膜中、好ましくは0～95質量%の範囲内

で用いられ、より好ましくは10～90質量%の範囲内で用いられ、さらに好ましくは20～80質量%の範囲内で用いられ、特に好ましくは30～70質量%の範囲内で用いられる。

[0078] さらに、本発明では、化合物が上述した構造をとることにより、膜質の良い有機薄膜を得ることができる。具体的には、本発明で得られる化合物は、結晶性が良いため、十分な膜厚を得ることができ、得られた本発明の非発光性有機半導体デバイス用有機半導体薄膜は良質なものとなる。

[0079] (成膜方法)

本発明の化合物を基板上に成膜する方法はいかなる方法でもよい。

成膜の際、基板を加熱または冷却してもよく、基板の温度を変化させることで膜質や膜中での分子のパッキングを制御することが可能である。基板の温度としては特に制限はないが、0℃から200℃の間であることが好ましく、15℃～100℃の間であることがより好ましく、20℃～95℃の間であることが特に好ましい。

本発明の化合物を基板上に成膜するとき、真空プロセスあるいは溶液プロセスにより成膜することが可能であり、いずれも好ましい。

[0080] 真空プロセスによる成膜の具体的な例としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、分子ビームエピタキシー(MBE)法などの物理気相成長法あるいはプラズマ重合などの化学気相蒸着(CVD)法が挙げられ、真空蒸着法を用いることが特に好ましい。

[0081] 溶液プロセスによる成膜とは、ここでは有機化合物を溶解させることができる溶媒中に溶解させ、その溶液を用いて成膜する方法をさす。具体的には、キャスト法、ディップコート法、ダイコーター法、ロールコーター法、バーコーター法、スピンコート法などの塗布法、インクジェット法、スクリーン印刷法、グラビア印刷法、フレキシグラフィ印刷法、オフセット印刷法、マイクロコンタクト印刷法などの各種印刷法、Langmuir-Blodgett(LB)法などの通常の方法を用いることができ、キャスト法、スピンコート法、インクジェット法、グラビア印刷法、フレキシグラフィ

印刷法、オフセット印刷法、マイクロコンタクト印刷法を用いることが特に好ましい。

本発明の非発光性有機半導体デバイス用有機半導体薄膜は、溶液塗布法により作製されたことが好ましい。また、本発明の非発光性有機半導体デバイス用有機半導体薄膜がポリマーバインダーを含有する場合、層を形成する材料とポリマーバインダーとを適当な溶媒に溶解させ、または分散させて塗布液とし、各種の塗布法により形成されることが好ましい。

以下、溶液プロセスによる成膜に用いることができる、本発明の非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液について説明する。

[0082] [非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液]

本発明は、前記一般式（１）で表される化合物、すなわち本発明の化合物を含有する非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液にも関する。

溶液プロセスを用いて基板上に成膜する場合、層を形成する材料を適当な有機溶媒（例えば、ヘキサン、オクタン、デカン、トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、デカリン、１－メチルナフタレンなどの炭化水素系溶媒、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒、例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、テトラクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロトルエンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミルなどのエステル系溶媒、例えば、メタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコールなどのアルコール系溶媒、例えば、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソールなどのエーテル系溶媒、例えば、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、１－メチル－２－ピロリドン、１－メチル－２－イミダゾリジノン等のアミド・イミド系溶媒、ジメチルスルフォキサイドなどのスルホキシド系溶媒、アセトニトリルなどのニトリル系溶媒）および／または水に

溶解、または分散させて塗布液とし、各種の塗布法により薄膜を形成することができる。溶媒は単独で用いてもよく、複数組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、炭化水素系溶媒、ハロゲン化炭化水素系溶媒またはエーテル系溶媒が好ましく、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、ジクロロベンゼンまたはアニソールがより好ましく、トルエン、キシレン、テトラリン、アニソールが特に好ましい。その塗布液中の一般式（１）で表される化合物の濃度は、好ましくは、０．１～８０質量％、より好ましくは０．１～１０質量％とすることにより、任意の厚さの膜を形成できる。

[0083] 溶液プロセスで成膜するためには、上記で挙げた溶媒などに材料が溶解することが必要であるが、単に溶解するだけでは不十分である。通常、真空プロセスで成膜する材料でも、溶媒にある程度溶解させることができる。しかし、溶液プロセスでは、材料を溶媒に溶解させて塗布した後で、溶媒が蒸発して薄膜が形成する過程があり、溶液プロセス成膜に適さない材料は結晶性が高いものが多いため、この過程で不適切に結晶化（凝集）してしまい良好な薄膜を形成させることが困難である。一般式（１）で表される化合物は、このような結晶化（凝集）が起こりにくい点でも優れている。

[0084] 本発明の非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液は、前記一般式（１）で表される化合物、すなわち本発明の化合物を含み、ポリマーバインダーを含有しない態様も好ましい。

また、本発明の非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液は、前記一般式（１）で表される化合物、すなわち本発明の化合物とポリマーバインダーを含有してもよい。この場合、層を形成する材料とポリマーバインダーとを前述の適当な溶媒に溶解させ、または分散させて塗布液とし、各種の塗布法により薄膜を形成することができる。ポリマーバインダーとしては、上述したものから選択することができる。

実施例

[0085] 以下に実施例と比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明

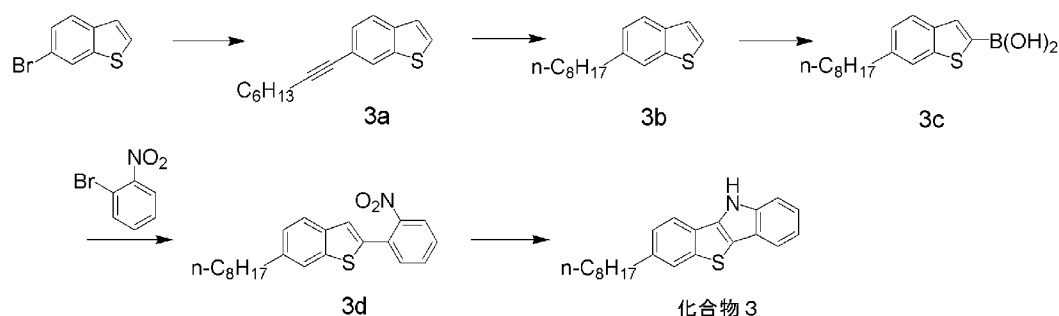
の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0086] [実施例 1]

<合成例 1> 化合物 3 の合成

以下のスキームに示した具体的合成手順にしたがって、一般式 (1) で表される化合物である、化合物 3 を合成した。

[0087] [化31]



[0088] (化合物 3 a の合成)

6-ブロモベンゾ[b]チオフェン (ALDRICH社製) (3 g)、1-オクチン (3.1 g)、PdCl₂(PPh₃)₂ (1 g)、ヨウ化銅 (I) (0.53 g) のピペリジン溶液 (60 ml) を、窒素雰囲気下、55℃で4時間攪拌した。反応液を酢酸エチル/水 = 1/1 に注加し、セライト濾過した。得られた濾液の水層を1 N塩酸水で酸性にし、分液操作をおこなった。有機層を食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧にて濃縮した。濃縮残さをシリカゲルカラムクロマト精製することにより、化合物 3 a (3.2 g) を得た。

[0089] (化合物 3 b の合成)

オートクレーブに、化合物 3 a (3.0 g)、10質量% Pd/C (2.6 g)、イソプロピルアルコール (35 ml) を入れ、水素5気圧下、50℃で3時間攪拌した。反応液をセライト濾過し、得られた濾液を減圧にて濃縮した。濃縮残さをシリカゲルカラムクロマト精製することにより、化合物 3 b (2.8 g) を得た。

[0090] (化合物 3 c の合成)

化合物 3 b (2.0 g) の THF 溶液 (100 ml) に、 -78°C で 1, 6 規定 $n\text{-BuLi}/n\text{-ヘキサン}$ 溶液 (6.1 ml) を滴下した。1 時間攪拌後、トリメトキシボラン (1.7 g) を滴下し、室温にて 1 時間攪拌した。反応液を酢酸エチル/ 1N 塩酸水 = 1 / 1 に注加し、有機層を食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧にて濃縮した。濃縮残さをシリカゲルカラムクロマト精製することにより、化合物 3 c (1.7 g) を得た。

[0091] (化合物 3 d の合成)

化合物 3 c (1 g)、2-ブロモニトロベンゼン (0.6 g)、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2', 6'-ジメトキシビフェニル (SPhos) (0.15 g)、炭酸ナトリウム (0.95 g) に 1, 2-ジメトキシエタン (12 ml) および水 (3 ml) を加え、そこに酢酸パラジウム (20 mg) を添加した後、窒素雰囲気下、加熱還流しながら 2 時間攪拌した。反応液をセライト濾過し、水を加えた後、分液操作をおこなった。有機層を食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧にて濃縮した。濃縮残さをシリカゲルカラムクロマト精製することにより、化合物 3 d (0.86 g) を得た。

[0092] (化合物 3 の合成)

化合物 3 d (0.8 g)、トリフェニルホスフィン (6.1 g) を、窒素雰囲気下、 180°C で 4 時間攪拌した。反応混合物をシリカゲルカラムクロマト精製することにより、化合物 3 (0.54 g) を得た。なお、得られた化合物の同定は元素分析、NMR 及び MASS スペクトルにより行った。化合物 3 の構造を $^1\text{H-NMR}$ により同定した結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$) : 12.05 (1H), 8.00 (1H), 7.81 (1H), 7.76 (1H), 7.56 (1H), 7.33 (1H), 7.27 (1H), 7.15 (1H), 2.74 (2H), 1.66 (2H), 1.31–1.24 (10H), 0.86 (3H)

[0093] 他の一般式(1)で表される化合物も、化合物3と同様にして合成した。

化合物1の構造を $^1\text{H-NMR}$ により同定した結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$) : 12.04 (1H), 8.01 (1H),
7.80 (1H), 7.76 (1H), 7.55 (1H), 7.35 (1H),
7.30 (1H), 7.15 (1H), 2.71 (2H), 1.65 (2H),
1.31–1.23 (4H), 0.85 (3H)

化合物9の構造を $^1\text{H-NMR}$ により同定した結果を以下に示す。

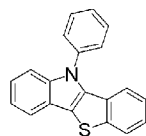
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 11.86 (1H), 7.91 (1H),
7.80 (1H), 7.61 (1H), 7.33 (1H), 7.30 (1H),
6.97 (1H), 2.71 (4H), 1.64 (4H),
1.31–1.24 (20H), 0.85 (6H)

化合物81の構造を $^1\text{H-NMR}$ により同定した結果を以下に示す。

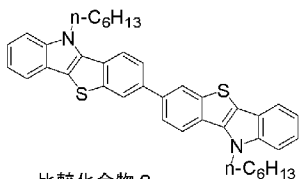
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$) : 12.04 (1H), 8.00 (1H),
7.82 (1H), 7.74 (1H), 7.57 (1H), 7.33 (1H),
7.27 (1H), 7.13 (1H), 2.72 (2H), 1.66 (2H),
1.35–1.20 (16H), 0.86 (3H)

[0094] 比較素子の半導体活性層(有機半導体層)に用いた比較化合物1～9を、各公報に記載の方法にしたがって合成した。比較化合物1～9の構造を以下に示す。

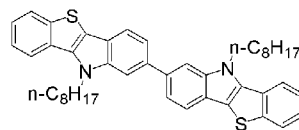
[化32]



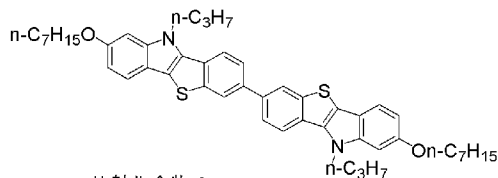
比較化合物 1
特開 2010-270084
記載化合物



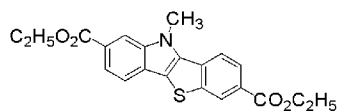
比較化合物 2
特開 2009-182034
記載化合物



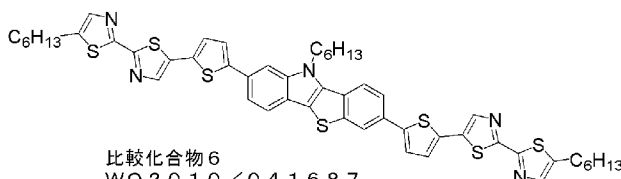
比較化合物 3
特開 2009-182034
記載化合物



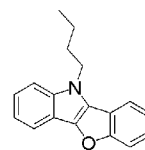
比較化合物 4
特開 2009-182034
記載化合物



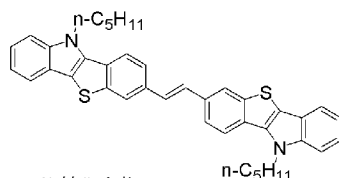
比較化合物 5
Journal of Organic Chemistry,
(1993), 58(19), 5209-20.
記載化合物



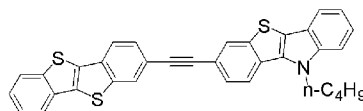
比較化合物 6
WO 2010/041687
記載化合物



比較化合物 7
WO 2012/035934
記載化合物



比較化合物 8
特開 2010-177644
記載化合物



比較化合物 9
特開 2010-177644
記載化合物

[0095] ＜素子作製・評価＞

素子作製に用いた材料は全て昇華精製を行い、高速液体クロマトグラフィー（東ソーTSK gel ODS-100Z）により純度（254 nmの吸収強度面積比）が99.5%以上であることを確認した。

[0096] [実施例2]

＜化合物単独で半導体活性層（有機半導体層）を形成＞

本発明の化合物または比較化合物（各1 mg）とトルエン（1 mL）を混合し、100℃に加熱したものを、非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液とした。この塗布溶液を窒素雰囲気下、90℃に加熱したFET特性測定用基板の上にキャストすることで、非発光性有機半導体デバイス用有機半導体薄

膜を形成し、FET特性測定用の実施例1の有機薄膜トランジスタ素子を得た。FET特性測定用基板としては、ソースおよびドレイン電極としてくし型に配置されたクロム／金（ゲート幅 $W=100\text{ nm}$ 、ゲート長 $L=100\text{ }\mu\text{ m}$ ）、絶縁膜として SiO_2 （膜厚 200 nm ）を備えたボトムゲート・ボトムコンタクト構造のシリコン基板（図2に構造の概略図を示した）を用いた。

実施例2の有機薄膜トランジスタ素子のFET特性は、セミオートプローバー（ベクターセミコン製、AX-2000）を接続した半導体パラメーターアナライザー（Agilent製、4156C）を用いて常圧・窒素雰囲気下で、キャリア移動度、繰り返し駆動後の閾値電圧変化の観点で評価した。

得られた結果を下記表1に示す。

[0097] (a) キャリア移動度

各有機薄膜トランジスタ素子（FET素子）のソース電極－ドレイン電極間に -80 V の電圧を印加し、ゲート電圧を $20\text{ V}\sim-100\text{ V}$ の範囲で変化させ、ドレイン電流 I_d を表わす式 $I_d = (w/2L) \mu C_i (V_g - V_{th})^2$ （式中、 L はゲート長、 W はゲート幅、 C_i は絶縁層の単位面積当たりの容量、 V_g はゲート電圧、 V_{th} は閾値電圧）を用いてキャリア移動度 μ を算出した。なお、キャリア移動度が $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を下回るものに関しては特性が低過ぎるため、後の（b）繰り返し駆動後の閾値電圧変化の評価は行っていない。

[0098] (b) 繰り返し駆動後の閾値電圧変化

各有機薄膜トランジスタ素子（FET素子）のソース電極－ドレイン電極間に -80 V の電圧を印加し、ゲート電圧を $+20\text{ V}\sim-100\text{ V}$ の範囲で100回繰り返して（a）と同様の測定を行い、繰り返し駆動前の閾値電圧 $V_{前}$ と繰り返し駆動後の閾値電圧 $V_{後}$ の差（ $|V_{後} - V_{前}|$ ）を以下の3段階で評価した。この値は小さいほど素子の繰り返し駆動安定性が高く、好ましい。実用上、繰り返し駆動後の閾値電圧変化はA評価であることが好ましい。

$$A : | V_{\text{後}} - V_{\text{前}} | \leq 5 \text{ V}$$

$$B : 5 \text{ V} < | V_{\text{後}} - V_{\text{前}} | \leq 10 \text{ V}$$

$$C : | V_{\text{後}} - V_{\text{前}} | > 10 \text{ V}$$

[0099] (c) 置換基Zの分子長

置換基Zの分子長とは、ベンゾチエノインドール構造またはベンゾフラノインドール構造のN-Z結合におけるN原子から置換基Zの末端までの長さのことを指す。構造最適化計算は、密度汎関数法（Gaussian 03（米ガウシアン社）／基底関数：6-31G*、交換相関汎関数：B3LYP/LANL2DZ）を用いて行った。

[0100] (d) 結晶構造

各素子作製に用いた有機半導体化合物を別途良溶媒・貧溶媒法により単結晶成長させ、Bruker社製APEX2を用いたX線結晶構造回折によりヘリングボーン構造の有無を調べた。「A」はヘリングボーン構造を、「B」はその他の構造を示す。

[0101]

[表1]

素子番号	有機半導体材料	置換基Zの分子長(Å)	結晶構造(ヘリングボーン構造)	キャリア移動度(cm^2/Vs)	繰り返し駆動後の閾値電圧変化	備考
素子1	化合物1	1.0	A	8×10^{-2}	A	本発明
素子2	化合物4	1.0	A	3×10^{-2}	A	本発明
素子3	化合物5	1.0	A	5×10^{-2}	A	本発明
素子4	化合物8	1.0	A	6×10^{-2}	A	本発明
素子5	化合物9	1.0	A	4×10^{-2}	A	本発明
素子6	化合物13	1.0	A	7×10^{-2}	A	本発明
素子7	化合物16	1.0	A	5×10^{-2}	A	本発明
素子8	化合物19	2.1	A	1×10^{-2}	A	本発明
素子9	化合物20	2.1	A	2×10^{-2}	A	本発明
素子10	化合物21	1.0	A	8×10^{-2}	A	本発明
素子11	化合物22	1.0	A	7×10^{-2}	A	本発明
素子12	化合物25	1.0	A	3×10^{-1}	A	本発明
素子13	化合物26	1.0	A	2×10^{-1}	A	本発明
素子14	化合物27	1.0	A	2×10^{-1}	A	本発明
素子15	化合物28	1.0	A	1×10^{-1}	A	本発明
素子16	化合物37	1.0	A	6×10^{-2}	A	本発明
素子17	化合物41	1.0	A	2×10^{-2}	A	本発明
素子18	化合物44	1.0	A	7×10^{-2}	A	本発明
素子19	化合物47	1.0	A	6×10^{-2}	A	本発明
素子20	化合物58	2.1	A	2×10^{-2}	A	本発明
素子21	化合物59	1.0	A	4×10^{-1}	A	本発明
素子22	化合物61	1.0	A	6×10^{-1}	A	本発明
素子23	化合物66	1.0	A	1×10^{-2}	A	本発明
素子24	化合物76	1.0	A	8×10^{-2}	A	本発明
比較素子1	比較化合物1	5.3	B	$< 1 \times 10^{-5}$	—	比較例
比較素子2	比較化合物2	8.4	B	2×10^{-3}	B	比較例
比較素子3	比較化合物3	10.9	B	3×10^{-3}	B	比較例
比較素子4	比較化合物4	4.7	B	4×10^{-4}	B	比較例
比較素子5	比較化合物5	2.1	B	6×10^{-4}	C	比較例
比較素子6	比較化合物6	8.4	B	4×10^{-5}	B	比較例
比較素子7	比較化合物7	6.0	B	$< 1 \times 10^{-5}$	—	比較例
比較素子8	比較化合物8	7.2	B	3×10^{-3}	C	比較例
比較素子9	比較化合物9	6.0	B	4×10^{-3}	C	比較例

[0102] 上記表1より、本発明の化合物はヘリングボーン構造をとり、これらを用いた有機薄膜トランジスタ素子は、キャリア移動度が高く、繰り返し駆動後の閾値電圧変化が小さいことがわかった。そのため、本発明の化合物は非発

光性有機半導体デバイス用有機半導体材料として好ましく用いられることがわかった。

一方、比較化合物 1～9 はヘリングボーン構造をとらず、これらを用いた有機薄膜トランジスタ素子は、キャリア移動度が低く、かつ繰り返し駆動後の閾値電圧変化が大きいものであった。

[0103] [実施例 3]

<化合物をバインダーとともに用いて半導体活性層（有機半導体層）を形成>

本発明の化合物または比較化合物（各 1 mg）、PαMS（ポリ（α-メチルスチレン、Mw=300,000）、Aldrich 製）1 mg、トルエン（1 mL）を混合し、100℃に加熱したものを塗布溶液として用いる以外は実施例 2 と同様にして FET 特性測定用の有機薄膜トランジスタ素子を作製し、実施例 2 と同様の評価を行った。

得られた結果を下記表 2 に示す。

[0104] [表2]

素子番号	有機半導体材料	キャリア移動度 (cm^2/Vs)	繰り返し駆動後 の閾値電圧変化	備考
素子 25	化合物 1	4×10^{-2}	A	本発明
素子 26	化合物 28	7×10^{-2}	A	本発明
素子 27	化合物 47	2×10^{-2}	A	本発明
素子 28	化合物 59	9×10^{-2}	A	本発明
素子 29	化合物 61	2×10^{-1}	A	本発明
素子 30	化合物 76	3×10^{-2}	A	本発明
比較素子 10	比較化合物 1	$< 1 \times 10^{-5}$	—	比較例
比較素子 11	比較化合物 2	4×10^{-4}	A	比較例
比較素子 12	比較化合物 3	6×10^{-4}	A	比較例
比較素子 13	比較化合物 4	8×10^{-5}	A	比較例
比較素子 14	比較化合物 5	1×10^{-4}	A	比較例
比較素子 15	比較化合物 6	$< 1 \times 10^{-5}$	—	比較例
比較素子 16	比較化合物 7	$< 1 \times 10^{-5}$	—	比較例
比較素子 17	比較化合物 8	6×10^{-4}	B	比較例
比較素子 18	比較化合物 9	5×10^{-4}	B	比較例

[0105] 上記表 2 より、本発明の化合物をバインダーとともに用いて半導体活性層

を形成した有機薄膜トランジスタ素子は、キャリア移動度が高く、繰り返し駆動後の閾値電圧変化が小さいことがわかった。そのため、本発明の化合物は非発光性有機半導体デバイス用有機半導体材料として好ましく用いられることがわかった。

一方、比較化合物 1～9 をバインダーとともに用いて半導体活性層を形成した有機薄膜トランジスタ素子は、キャリア移動度が低いものであった。また、比較化合物 8 および 9 をバインダーとともに用いて半導体活性層を形成した有機薄膜トランジスタ素子は繰り返し駆動後の閾値電圧変化も大きいものであった。

[0106] さらに、実施例 3 で得られた各有機薄膜トランジスタ素子について、光学顕微鏡観察を行ったところ、バインダーとして P α MS を用いた薄膜はいずれも膜の平滑性・均一性が非常に高いことが分かった。

[0107] 以上より、比較素子ではバインダーと比較化合物の複合系で半導体活性層を形成した場合にキャリア移動度が非常に低くなるのに対し、本発明の有機薄膜トランジスタ素子では本発明の化合物をバインダーとともに用いて半導体活性層を形成した場合も良好なキャリア移動度を示し、繰り返し駆動後の閾値電圧変化が小さく、膜の平滑性・均一性が非常に高い素子を得ることが分かった。

[0108] [実施例 4]

<半導体活性層（有機半導体層）形成>

ゲート絶縁膜として SiO₂（膜厚 370 nm）を備えたシリコンウエハーを用い、オクチルトリクロロシランで表面処理をおこなった。

本発明の化合物または比較化合物（各 1 mg）とトルエン（1 mL）を混合し、100℃に加熱したものを、非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液とした。この塗布溶液を窒素雰囲気下、90℃に加熱したオクチルシラン表面処理シリコンウエハー上にキャストすることで、非発光性有機半導体デバイス用有機半導体薄膜を形成した。

更にこの薄膜表面にマスクを用いて金を蒸着することで、ソースおよびドレ

イン電極を作製し、ゲート幅 $W=5\text{ mm}$ 、ゲート長 $L=80\text{ }\mu\text{ m}$ のボトムゲート・トップコンタクト構造の有機薄膜トランジスタ素子を得た（図１に構造の概略図を示した）。

実施例４の有機薄膜トランジスタ素子のＦＥＴ特性は、セミオートプローバー（ベクターセミコン製、ＡＸ－２０００）を接続した半導体パラメーターアナライザー（Ａｇｉｌｅｎｔ製、４１５６Ｃ）を用いて常圧・窒素雰囲気下で、キャリア移動度、繰り返し駆動後の閾値電圧変化の観点で評価した。

得られた結果を下記表３に示す。

[0109] [表3]

素子番号	有機半導体材料	キャリア移動度 (cm^2/Vs)	繰り返し駆動後の 閾値電圧変化	備考
素子３０	化合物１	6×10^{-1}	A	本発明
素子３１	化合物３	9×10^{-2}	A	本発明
素子３２	化合物６	2×10^{-1}	A	本発明
素子３３	化合物１０	1×10^{-1}	A	本発明
素子３４	化合物１４	8×10^{-1}	A	本発明
素子３５	化合物１７	2×10^{-1}	A	本発明
素子３６	化合物２５	１．０	A	本発明
素子３７	化合物２７	１．１	A	本発明
素子３８	化合物４３	4×10^{-1}	A	本発明
素子３９	化合物４８	3×10^{-1}	A	本発明
素子４０	化合物６１	１．４	A	本発明
素子４１	化合物７５	8×10^{-1}	A	本発明
比較素子１９	比較化合物１	$< 1 \times 10^{-5}$	—	比較例
比較素子２０	比較化合物２	8×10^{-3}	B	比較例
比較素子２１	比較化合物３	9×10^{-3}	B	比較例
比較素子２２	比較化合物４	1×10^{-3}	B	比較例
比較素子２３	比較化合物５	3×10^{-3}	C	比較例
比較素子２４	比較化合物６	2×10^{-4}	B	比較例
比較素子２５	比較化合物７	$< 1 \times 10^{-5}$	—	比較例
比較素子２６	比較化合物８	9×10^{-3}	C	比較例
比較素子２７	比較化合物９	2×10^{-2}	C	比較例

[0110] 上記表３より、本発明の化合物を用いた有機薄膜トランジスタ素子は、キャリア移動度が高く、繰り返し駆動後の閾値電圧変化が小さいことがわかつ

た。そのため、本発明の化合物は非発光性有機半導体デバイス用有機半導体材料として好ましく用いられることがわかった。

一方、比較化合物 1、4～7 を用いた有機薄膜トランジスタ素子は、キャリア移動度が低いものであった。比較化合物 2～6、8、9 を用いた有機薄膜トランジスタ素子は、繰り返し駆動後の閾値電圧変化が大きいものであった。

一般的に、トップコンタクト素子（実施例 4）は電極とのコンタクトがトップコンタクト素子の方が良い為、ボトムコンタクト素子（実施例 2 や 3）と比較して、1 桁近く移動度が高くなる傾向にある。比較素子 20 および 21 の移動度は比較的高いが、これはトップコンタクト素子の結果であり、同じトップコンタクト素子構成で評価した本発明の化合物とは 1 桁近い差があることがわかった。

符号の説明

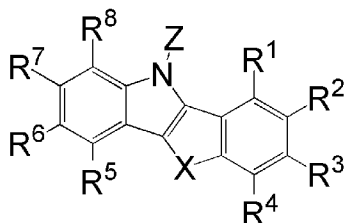
- [0111] 1 1 基板
1 2 電極
1 3 絶縁体層
1 4 半導体活性層（有機物層、有機半導体層）
1 5 a、1 5 b 電極
3 1 基板
3 2 電極
3 3 絶縁体層
3 4 a、3 4 b 電極
3 5 半導体活性層（有機物層、有機半導体層）

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表される化合物を半導体活性層に含むことを特徴とする有機薄膜トランジスタ。

[化1]

一般式（１）

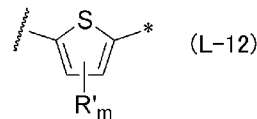
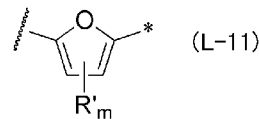
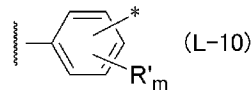
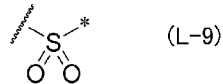
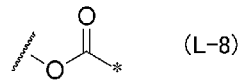
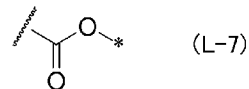
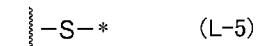
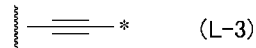
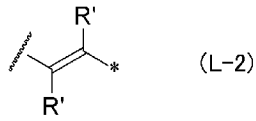
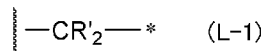


{（一般式（１）において、XはS原子またはO原子を表し、ZはN原子から末端までの長さが3、7 Å以下の置換基を表す。R¹～R⁸はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。ただし、R¹～R⁸のうち少なくとも1つが下記一般式（W）で表される置換基である。

—L—R 一般式（W）

（一般式（W）において、Lは下記一般式（L-1）～（L-12）のいずれかで表される2価の連結基または2以上の下記一般式（L-1）～（L-12）のいずれかで表される2価の連結基が結合した2価の連結基を表す。Rは置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数νが2以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が2以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、Rが表す置換または無置換のアルキル基は、Lが前記一般式（L-1）～（L-3）で表される場合は炭素数2以上であり、前記一般式（L-4）～（L-12）で表される場合は炭素数4以上である。また、Rが置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、Rに隣接するLが下記一般式（L-3）で表される2価の連結基である場合に限る。）

[化2]



(一般式 (L-1) ~ (L-12) において、波線部分はベンゾチエノインドール、ベンゾフラノインドール骨格との結合位置を示す。一般式 (L-10) における m は 4 を表し、一般式 (L-11) および (L-12) における m は 2 を表す。一般式 (L-1) (L-2)、(L-10)、(L-11) および (L-12) における R' はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。) }

[請求項2]

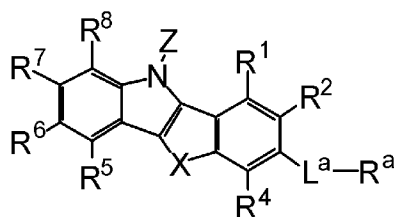
前記 R²、R³、R⁶およびR⁷のうち少なくとも1つが前記一般式 (W) で表される置換基であることを特徴とする請求項1に記載の有機薄膜トランジスタ。

[請求項3]

前記一般式 (1) で表される化合物が、下記一般式 (2-1) または (2-2) で表される化合物であることを特徴とする請求項1に記載の有機薄膜トランジスタ。

[化3]

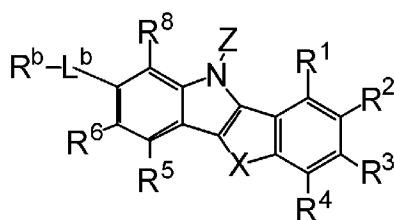
一般式 (2-1)



(一般式 (2-1) において、XはS原子またはO原子を表し、ZはN原子から末端までの長さが3.7 Å以下の置換基を表す。R¹、R²およびR⁴～R⁸はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表すが、R⁷は-L^a-R^aで表される置換基ではない。L^aは下記一般式 (L-1)～(L-12)のいずれかで表される2価の連結基または2以上の下記一般式 (L-1)～(L-12)のいずれかで表される2価の連結基が結合した2価の連結基を表し、R^aは置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数νが2以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が2以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、R^aが表す置換または無置換のアルキル基は、L^aが前記一般式 (L-1)～(L-3)で表される場合は炭素数2以上であり、前記一般式 (L-4)～(L-12)で表される場合は炭素数4以上である。また、R^aが置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、R^aに隣接するL^aが下記一般式 (L-3)で表される2価の連結基である場合に限る。)

[化4]

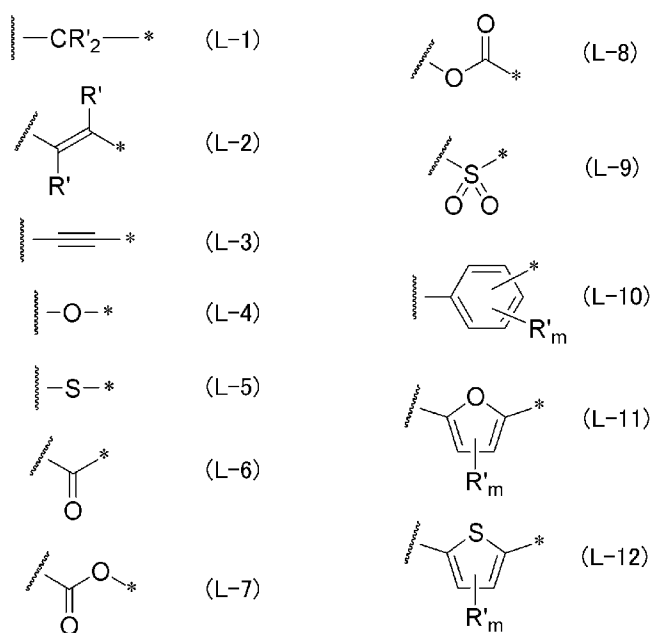
一般式 (2-2)



(一般式 (2-2) において、XはS原子またはO原子を表し、Zは

N原子から末端までの長さが3.7 Å以下の置換基を表す。 $R^1 \sim R^6$ および R^8 はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表すが、 R^3 は $-L^b-R^b$ で表される置換基ではない。 L^b は下記一般式(L-1)～(L-12)のいずれかで表される2価の連結基または2以上の下記一般式(L-1)～(L-12)のいずれかで表される2価の連結基が結合した2価の連結基を表し、 R^b は置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数 v が2以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が2以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、 R^b が表す置換または無置換のアルキル基は、 L^b が前記一般式(L-1)～(L-3)で表される場合は炭素数2以上であり、前記一般式(L-4)～(L-12)で表される場合は炭素数4以上である。また、 R^b が置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、 R^b に隣接する L^b が下記一般式(L-3)で表される2価の連結基である場合に限る。)

[化5]



(一般式(L-1)～(L-12)において、波線部分はベンゾチエノインドール、ベンゾフラノインドール骨格との結合位置を示す。一

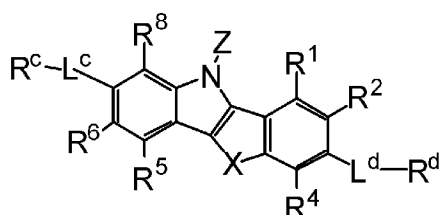
一般式 (L-10) における m は 4 を表し、一般式 (L-11) および (L-12) における m は 2 を表す。一般式 (L-1)、(L-2)、(L-10)、(L-11) および (L-12) における R' はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。)

[請求項4]

前記一般式 (1) で表される化合物が、下記一般式 (3) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機薄膜トランジスタ。

[化6]

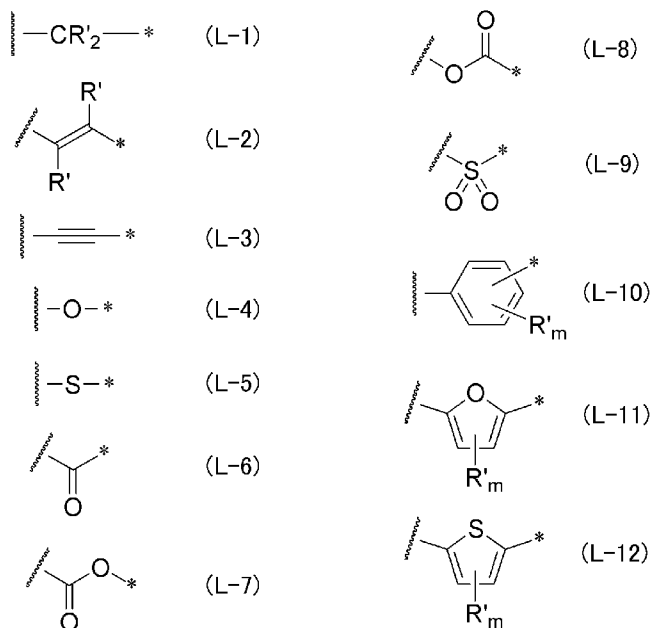
一般式 (3)



(一般式 (3) において、X は S 原子または O 原子を表し、Z は N 原子から末端までの長さが 3.7 Å 以下の置換基を表す。R¹、R²、R⁴~R⁶ および R⁸ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、L^c および L^d はそれぞれ独立に下記一般式 (L-1) ~ (L-12) のいずれかで表される 2 価の連結基または 2 以上の下記一般式 (L-1) ~ (L-12) のいずれかで表される 2 価の連結基が結合した 2 価の連結基を表し、R^c および R^d はそれぞれ独立に置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数 v が 2 以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が 2 以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、R^c または R^d が表す置換または無置換のアルキル基は、L^c または L^d が前記一般式 (L-1) ~ (L-3) で表される場合は炭素数 2 以上であり、前記一般式 (L-4) ~ (L-12) で表される場合は炭素数 4 以上である。また、R^c および R^d が置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、R^c または R^d に隣接する L^c また

は L^d が下記一般式（L-3）で表される2価の連結基である場合に限る。）

[化7]



（一般式（L-1）～（L-12）において、波線部分はベンゾチエノインドール、ベンゾフラノインドール骨格との結合位置を示す。一般式（L-10）における m は4を表し、一般式（L-11）および（L-12）における m は2を表す。一般式（L-1）、（L-2）、（L-10）、（L-11）および（L-12）における R' はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。）

[請求項5]

前記一般式（2-1）、（2-2）または（3）において、 Z は水素原子、炭素数2以下の置換または無置換のアルキル基、炭素数2以下の置換または無置換のアルキニル基、炭素数2以下の置換または無置換のアルケニル基、あるいは、炭素数2以下の置換または無置換のアシル基であることを特徴とする請求項3または4に記載の有機薄膜トランジスタ。

[請求項6]

前記一般式（2-1）、（2-2）または（3）において、 R^1 、 R^4 、 R^5 および R^8 がそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、炭素数1～3の置換または無置換のアルキル基、炭素数2～3の置換または

無置換のアルキニル基、炭素数2～3の置換または無置換のアルケニル基、炭素数1～2の置換または無置換のアルコキシ基、あるいは、置換または無置換のメチルチオ基であることを特徴とする請求項3～5のいずれか一項に記載の有機薄膜トランジスタ。

[請求項7] 前記一般式(2-1)、(2-2)または(3)において、 L^a 、 L^b 、 L^c および L^d が全て前記一般式(L-1)～(L-3)、(L-10)、(L-11)もしくは(L-12)のいずれかで表される2価の連結基またはこれらの2価の連結基が2以上結合した2価の連結基であることを特徴とする請求項3～6のいずれか一項に記載の有機薄膜トランジスタ。

[請求項8] 前記一般式(2-1)、(2-2)または(3)において、 L^a 、 L^b 、 L^c および L^d が全てそれぞれ独立に前記一般式(L-1)または(L-10)のいずれかで表される2価の連結基であることを特徴とする請求項3～7のいずれか一項に記載の有機薄膜トランジスタ。

[請求項9] 前記一般式(2-1)、(2-2)または(3)において、 R^a 、 R^b 、 R^c および R^d が全てそれぞれ独立に置換または無置換のアルキル基であることを特徴とする請求項3～8のいずれか一項に記載の有機薄膜トランジスタ。

[請求項10] 前記一般式(2-1)または(2-2)において、 R^a および R^b がそれぞれ独立に分岐アルキル基であるか；

前記 L^a および L^b がそれぞれ独立に前記一般式(L-1)で表される2価の連結基であり、かつ、該一般式(L-1)で表される2価の連結基中の少なくとも1つの R' がアルキル基を表すことを特徴とする請求項3に記載の有機薄膜トランジスタ。

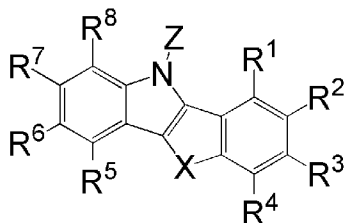
[請求項11] 前記一般式(3)において、 R^c および R^d がそれぞれ独立に直鎖アルキル基である(ただし、前記 L^c および L^d がそれぞれ独立に前記一般式(L-1)で表される2価の連結基である場合は該一般式(L-1)で表される2価の連結基中の R' は全て水素原子を表す)こ

とを特徴とする請求項4に記載の有機薄膜トランジスタ。

[請求項12] 下記一般式(1)で表されることを特徴とする化合物。

[化8]

一般式(1)

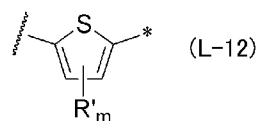
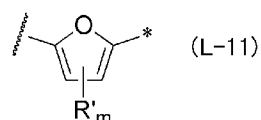
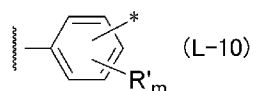
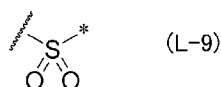
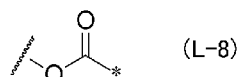
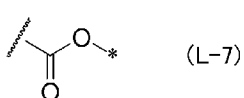
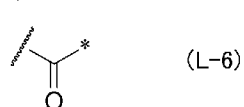
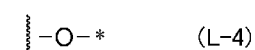
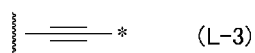
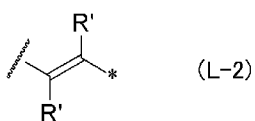
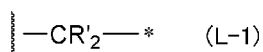


{ (一般式(1)において、XはS原子またはO原子を表し、ZはN原子から末端までの長さが3.7 Å以下の置換基を表す。R¹～R⁸はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。ただし、R¹～R⁸のうち少なくとも1つが下記一般式(W)で表される置換基である。

—L—R 一般式(W)

(一般式(W)において、Lは下記一般式(L-1)～(L-12)のいずれかで表される2価の連結基または2以上の下記一般式(L-1)～(L-12)のいずれかで表される2価の連結基が結合した2価の連結基を表す。Rは置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数vが2以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が2以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、Rが表す置換または無置換のアルキル基は、Lが前記一般式(L-1)～(L-3)で表される場合は炭素数2以上であり、前記一般式(L-4)～(L-12)で表される場合は炭素数4以上である。また、Rが置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、Rに隣接するLが下記一般式(L-3)で表される2価の連結基である場合に限る。)

[化9]



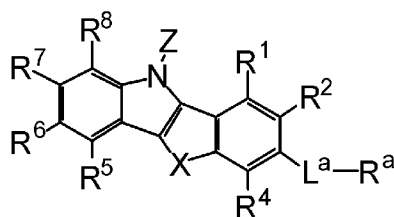
(一般式 (L-1) ~ (L-12) において、波線部分はベンゾチエノインドール、ベンゾフラノインドール骨格との結合位置を示す。一般式 (L-10) における m は 4 を表し、一般式 (L-11) および (L-12) における m は 2 を表す。一般式 (L-1)、(L-2)、(L-10)、(L-11) および (L-12) における R' はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。)

[請求項13] 前記 R²、R³、R⁶およびR⁷のうち少なくとも1つが前記一般式 (W) で表される置換基であることを特徴とする請求項12に記載の化合物。

[請求項14] 前記一般式 (1) で表される化合物が、下記一般式 (2-1) または (2-2) で表される化合物であることを特徴とする請求項12に記載の化合物。

[化10]

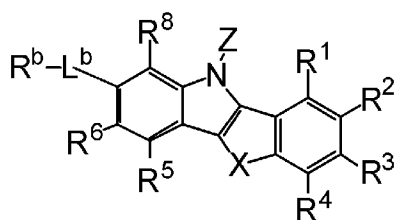
一般式 (2-1)



(一般式 (2-1) において、XはS原子またはO原子を表し、ZはN原子から末端までの長さが3.7 Å以下の置換基を表す。R¹、R²およびR⁴～R⁸はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表すが、R⁷は-L^a-R^aで表される置換基ではない。L^aは下記一般式 (L-1) ～ (L-12) のいずれかで表される2価の連結基または2以上の下記一般式 (L-1) ～ (L-12) のいずれかで表される2価の連結基が結合した2価の連結基を表し、R^aは置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数νが2以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が2以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、R^aが表す置換または無置換のアルキル基は、L^aが前記一般式 (L-1) ～ (L-3) で表される場合は炭素数2以上であり、前記一般式 (L-4) ～ (L-12) で表される場合は炭素数4以上である。また、R^aが置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、R^aに隣接するL^aが下記一般式 (L-3) で表される2価の連結基である場合に限る。)

[化11]

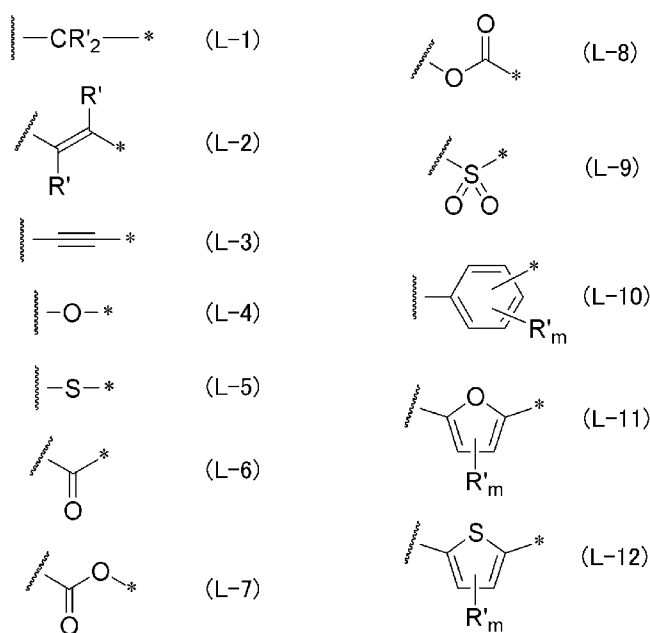
一般式 (2-2)



(一般式 (2-2) において、XはS原子またはO原子を表し、Zは

N原子から末端までの長さが3.7 Å以下の置換基を表す。 $R^1 \sim R^6$ および R^8 はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表すが、 R^3 は $-L^b-R^b$ で表される置換基ではない。 L^b は下記一般式(L-1)～(L-12)のいずれかで表される2価の連結基または2以上の下記一般式(L-1)～(L-12)のいずれかで表される2価の連結基が結合した2価の連結基を表し、 R^b は置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数 v が2以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が2以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、 R^b が表す置換または無置換のアルキル基は、 L^b が前記一般式(L-1)～(L-3)で表される場合は炭素数2以上であり、前記一般式(L-4)～(L-12)で表される場合は炭素数4以上である。また、 R^b が置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、 R^b に隣接する L^b が下記一般式(L-3)で表される2価の連結基である場合に限る。)

[化12]



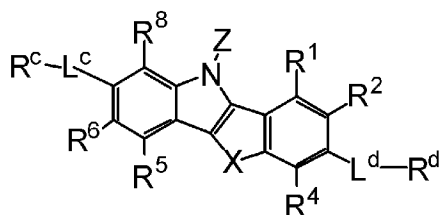
(一般式(L-1)～(L-12)において、波線部分はベンゾチエノインドール、ベンゾフラノインドール骨格との結合位置を示す。一

一般式 (L-10) における m は 4 を表し、一般式 (L-11) および (L-12) における m は 2 を表す。一般式 (L-1)、(L-2)、(L-10)、(L-11) および (L-12) における R' はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。)

[請求項15] 前記一般式 (1) で表される化合物が、下記一般式 (3) で表される化合物であることを特徴とする請求項 12 に記載の化合物。

[化13]

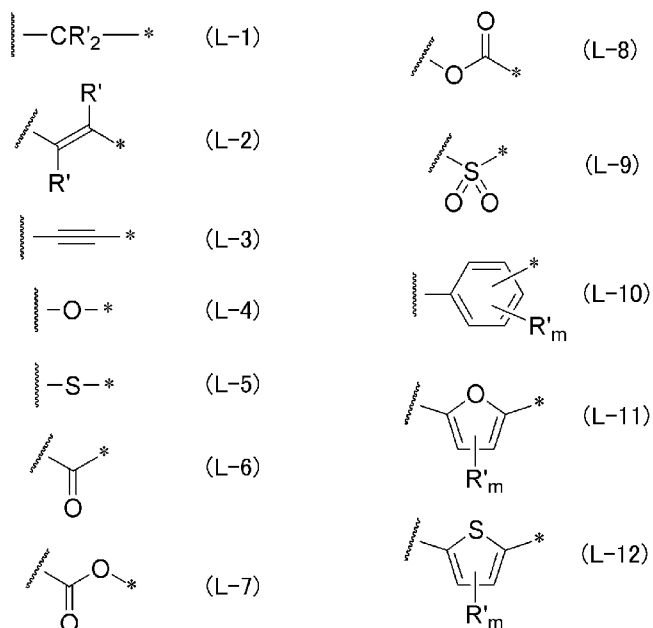
一般式 (3)



(一般式 (3) において、X は S 原子または O 原子を表し、Z は N 原子から末端までの長さが 3.7 Å 以下の置換基を表す。R¹、R²、R⁴～R⁶ および R⁸ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、L^c および L^d はそれぞれ独立に下記一般式 (L-1)～(L-12) のいずれかで表される 2 価の連結基または 2 以上の下記一般式 (L-1)～(L-12) のいずれかで表される 2 価の連結基が結合した 2 価の連結基を表し、R^c および R^d はそれぞれ独立に置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数 v が 2 以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が 2 以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、R^c または R^d が表す置換または無置換のアルキル基は、L^c または L^d が前記一般式 (L-1)～(L-3) で表される場合は炭素数 2 以上であり、前記一般式 (L-4)～(L-12) で表される場合は炭素数 4 以上である。また、R^c および R^d が置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、R^c または R^d に隣接する L^c または L^d が下記一般式 (L-3) で表される 2 価の連結基である場合に

限る。)

[化14]



(一般式 (L-1) ~ (L-12) において、波線部分はベンゾチエノインドール、ベンゾフラノインドール骨格との結合位置を示す。一般式 (L-10) における m は 4 を表し、一般式 (L-11) および (L-12) における m は 2 を表す。一般式 (L-1)、(L-2)、(L-10)、(L-11) および (L-12) における R' はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。)

[請求項16]

前記一般式 (2-1)、(2-2) または (3) において、Z は水素原子、炭素数 2 以下の置換または無置換のアルキル基、炭素数 2 以下の置換または無置換のアルキニル基、炭素数 2 以下の置換または無置換のアルケニル基、あるいは、炭素数 2 以下の置換または無置換のアシル基であることを特徴とする請求項 14 または 15 に記載の化合物。

[請求項17]

前記一般式 (2-1)、(2-2) または (3) において、R¹、R⁴、R⁵ および R⁸ がそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、炭素数 1 ~ 3 の置換または無置換のアルキル基、炭素数 2 ~ 3 の置換または無置換のアルキニル基、炭素数 2 ~ 3 の置換または無置換のアルケニ

ル基、炭素数 1 ～ 2 の置換または無置換のアルコキシ基、あるいは、置換または無置換のメチルチオ基であることを特徴とする請求項 14 ～ 16 のいずれか一項に記載の化合物。

[請求項18] 前記一般式 (2-1)、(2-2) または (3) において、 L^a 、 L^b 、 L^c および L^d が全て前記一般式 (L-1) ～ (L-3)、(L-10)、(L-11) もしくは (L-12) のいずれかで表される 2 価の連結基またはこれらの 2 価の連結基が 2 以上結合した 2 価の連結基であることを特徴とする請求項 14 ～ 17 のいずれか一項に記載の化合物。

[請求項19] 前記一般式 (2-1)、(2-2) または (3) において、 L^a 、 L^b 、 L^c および L^d が全てそれぞれ独立に前記一般式 (L-1) または (L-10) のいずれかで表される 2 価の連結基であることを特徴とする請求項 14 ～ 18 のいずれか一項に記載の化合物。

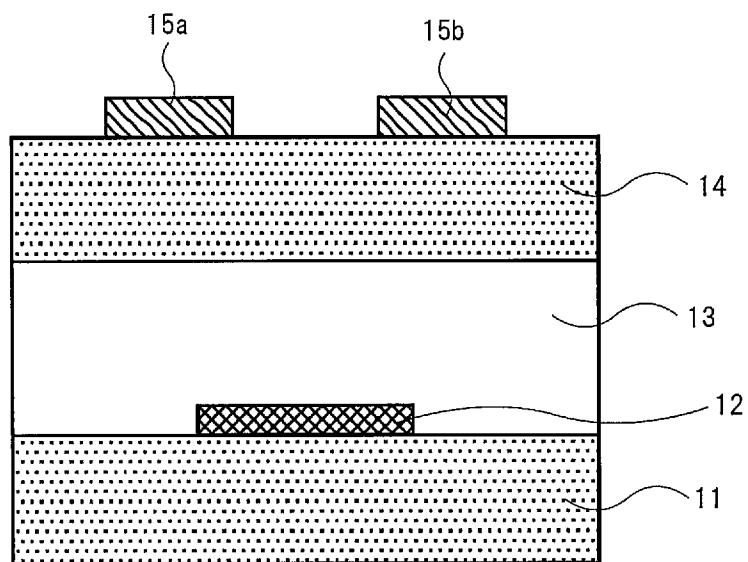
[請求項20] 前記一般式 (2-1)、(2-2) または (3) において、 R^a 、 R^b 、 R^c および R^d が全てそれぞれ独立に置換または無置換のアルキル基であることを特徴とする請求項 14 ～ 19 のいずれか一項に記載の化合物。

[請求項21] 前記一般式 (2-1) または (2-2) において、 R^a および R^b がそれぞれ独立に分岐アルキル基であるか；
前記 L^a および L^b がそれぞれ独立に前記一般式 (L-1) で表される 2 価の連結基であり、かつ、該一般式 (L-1) で表される 2 価の連結基中の少なくとも 1 つの R' がアルキル基を表すことを特徴とする請求項 14 に記載の化合物。

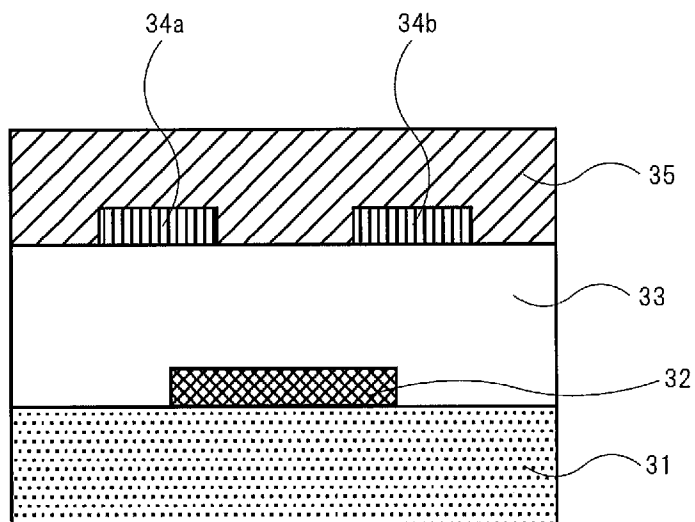
[請求項22] 前記一般式 (3) において、 R^c および R^d がそれぞれ独立に直鎖アルキル基である (ただし、前記 L^c および L^d がそれぞれ独立に前記一般式 (L-1) で表される 2 価の連結基である場合は該一般式 (L-1) で表される 2 価の連結基中の R' は全て水素原子を表す) ことを特徴とする請求項 15 に記載の化合物。

- [請求項23] 請求項 1 2 ～ 2 2 のいずれか一項に記載の前記一般式（１）で表される化合物を含有することを特徴とする非発光性有機半導体デバイス用有機半導体材料。
- [請求項24] 請求項 1 2 ～ 2 2 のいずれか一項に記載の前記一般式（１）で表される化合物を含有することを特徴とする有機薄膜トランジスタ用材料。
- [請求項25] 請求項 1 2 ～ 2 2 のいずれか一項に記載の前記一般式（１）で表される化合物を含有することを特徴とする非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液。
- [請求項26] 請求項 1 2 ～ 2 2 のいずれか一項に記載の前記一般式（１）で表される化合物とポリマーバインダーを含有することを特徴とする非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液。
- [請求項27] 請求項 1 2 ～ 2 2 のいずれか一項に記載の前記一般式（１）で表される化合物を含有することを特徴とする非発光性有機半導体デバイス用有機半導体薄膜。
- [請求項28] 請求項 1 2 ～ 2 2 のいずれか一項に記載の前記一般式（１）で表される化合物とポリマーバインダーを含有することを特徴とする非発光性有機半導体デバイス用有機半導体薄膜。
- [請求項29] 溶液塗布法により作製されたことを特徴とする請求項 2 7 または 2 8 に記載の非発光性有機半導体デバイス用有機半導体薄膜。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/052868

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/05(2006.01)i, C07D491/048(2006.01)i, C07D495/04(2006.01)i,
H01L29/786(2006.01)i, H01L51/30(2006.01)i, H01L51/40(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)

H01L51/05, C07D491/048, C07D495/04, H01L29/786, H01L51/30, H01L51/40

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)
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 A	JP 2002-531569 A (Wyeth), 24 September 2002 (24.09.2002), paragraphs [0014] to [0018] & WO 2000/034285 A2 & CN 1333774 A	12-22 1-11, 23-29
X A	WO 2012/035934 A1 (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 22 March 2012 (22.03.2012), paragraphs [0015], [0016] & EP 2618394 A1 & WO 2012/035934 A & WO 2012/035934 A1	12-23, 25-29 1-11, 24

☐ 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
20 March, 2014 (20.03.14)

Date of mailing of the international search report
01 April, 2014 (01.04.14)

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. H01L51/05(2006.01)i, C07D491/048(2006.01)i, C07D495/04(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L51/30(2006.01)i, H01L51/40(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. H01L51/05, C07D491/048, C07D495/04, H01L29/786, H01L51/30, H01L51/40

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 A	JP 2002-531569 A (ワイズ) 2002.09.24, 0014 段落ないし 0018 段落 & WO 2000/034285 A2 & CN 1333774 A	12-22 1-11, 23-29
X A	WO 2012/035934 A1 (新日鐵化学株式会社) 2012.03.22, 0015 段落 及び 0016 段落 & EP 2618394 A1 & WO 2012/035934 A & WO 2012/035934 A1	12-23, 25-29 1-11, 24

☐ 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

2 0 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 4 . 2 0 1 4

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）

棚田 一也

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 1 6

5 F

9 3 6 1