

(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 4 月 24 日(24.04.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/061464 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/30 (2006.01) *H01L 21/336* (2006.01)
C07D 493/04 (2006.01) *H01L 29/786* (2006.01)
C07F 7/18 (2006.01) *H01L 51/05* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/077020
- (22) 国際出願日: 2013 年 10 月 4 日(04.10.2013)
- (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 2012-227654 2012 年 10 月 15 日(15.10.2012) 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 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 北村 哲(KITAMURA Tetsu); 〒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). 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

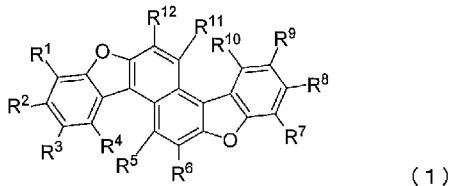
Kanagawa (JP). 外山 弥(SOTOYAMA Wataru); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

- (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

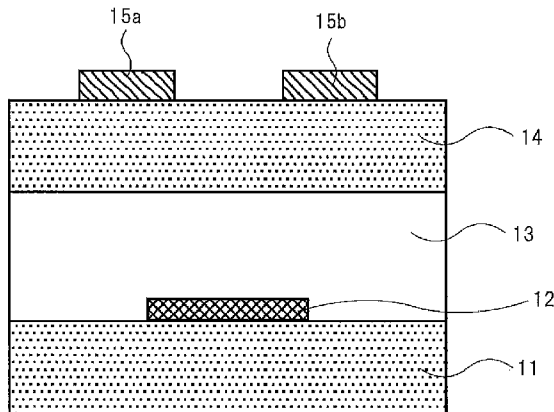
[続葉有]

(54) Title: ORGANIC THIN-FILM TRANSISTOR, ORGANIC SEMI-CONDUCTOR THIN FILM, AND ORGANIC SEMI-CONDUCTOR 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



【図1】



(57) Abstract: An organic thin-film transistor which uses a compound represented by general formula (1) in a semi-conductor active layer, and which has high carrier mobility, and low variation of threshold voltage after repeated driving. R¹-R¹² are hydrogen atoms or substituents; at least one from among R¹-R¹² is a substituent represented by general formula (W), or R¹-R¹² all represent hydrogen atoms. * represents a bonding position to a naphtho bis benzofuran framework; L represents a single bond, or a divalent linking group of a specific structure; R represents an alkyl group having a carbon number of two or more, or an oligoethyleneoxy group having two or more repeating ethyleneoxy units, or an oligosiloxane group having two or more silicon atoms. *-L-R: general formula (W)

(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。R¹~R¹²は水素原子または置換基; R¹~R¹²のうち少なくとも1つは一般式(W)で表される置換基であるが、R¹~R¹²が全て水素原子を表す。*はナフトビスベンゾフラン骨格との結合位; Lは単結合または特定の構造の2価の連結基; Rは炭素数2以上のアルキル基、エチレンオキシ単位の繰り返し数が2以上のオリゴエチレンオキシ基またはケイ素原子数が2以上のオリゴシロキサン基を表す。*-L-R: 一般式(W)



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))

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、ナフトビスベンゾフラン（以下、NB B Fともいう）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] 例えば特許文献1には、ナフトビスベンゾフラン構造を有し、その置換基としてジアリールアミノ基やアリール基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ともいう）の発光材料として用いたときに、青色での高い発光効率に優れ、有機EL素子の駆動寿命にも優れることが記載されている。しかしながら、特許文献1には、有機トランジスタ

タとしての用途は記載も示唆もなかった。

[0004] 一方、特許文献2には、ナフトビスベンゾフラン構造の代わりに、ナフトビスベンゾチオフエン構造を有する化合物を含む有機トランジスタが記載されており、高い移動度、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できると記載されている。

[0005] 特許文献3には、ナフトビスベンゾフラン構造の代わりに、ナフトビスベンゾピロールが有機半導体化合物として記載されており、有機溶媒に対する溶解性が高いと記載されている。特許文献3には、このような有機半導体化合物を多様な用途として適用が可能であると記載されており、薄膜トランジスタ（TFET）に応用できるとの記載はあるが、実施例では太陽電池を製造した例のみが開示されており、有機薄膜トランジスタを製造した例は開示されていなかった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2010-59147号公報

特許文献2：特開2009-267134号公報

特許文献3：特表2012-513459号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献1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。

[0008] 実際、上記の特許文献1および3において有機EL素子や太陽電池に応用されている芳香族複素環を含む多環縮合化合物を、本発明者らが実際に有機薄膜トランジスタに応用してみたところ、十分なトランジスタ特性を得ることができないという問題があることが判明した。具体的には、上記の特許文献に具体的に構造が記載されている化合物を有機半導体材料として有機薄膜トランジスタに応用した場合、高いキャリア移動度を得ることができないことが本発明者らの検討により明らかになった。

一方、特許文献2において有機薄膜トランジスタに用いられている化合物を有機半導体材料として有機薄膜トランジスタに適用したところ、キャリア移動度に不満が残る上、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も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。

[0009] 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

[0010] 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、無置換のNBBFまたは特定の構造の置換基を有するNBBF誘導体は結晶性が高く、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。これにより、キャリア移動度の高い有機薄膜トランジスタを得られることがわかった。

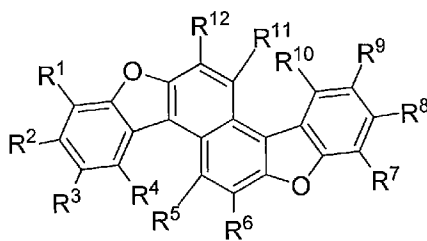
さらに、本発明者らは、無置換のNBBFまたは特定の構造の置換基を有するNBBFまたはその誘導体を半導体活性層に用いた有機薄膜トランジスタは、繰り返し駆動後の閾値電圧変化も小さいことを見出し、本発明に至った。

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。

[0011] [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)



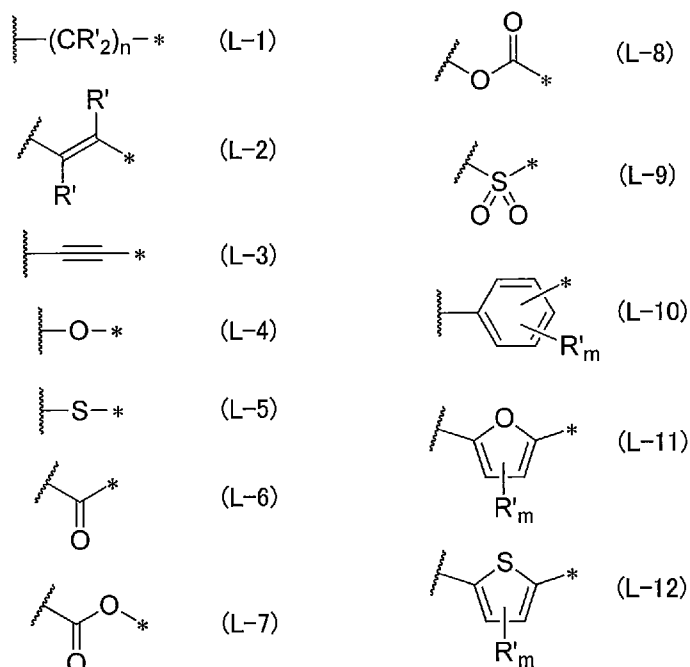
{一般式(1)において、 $R^1 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。ただし、 $R^1 \sim R^{12}$ のうち少なくとも1つが下記一般式(W)で表される置換基であるか、または、 $R^1 \sim R^{12}$ が全て水素原子を表す。

*—L—R 一般式(W)

(一般式(W)において、*はナフトビスベンゾフラン骨格との結合位を表し、Lは単結合、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 は炭素数 2 以上の置換または無置換のアルキル基、エチレンオキシ単位の繰り返し数が 2 以上のオリゴエチレンオキシ基またはケイ素原子数が 2 以上のオリゴシロキサン基を表す。) }

[化2]



(一般式 (L-1) ~ (L-12) において、波線部分はナフトビスベンゾフラン骨格との結合位置を示し、* は前記一般式 (W) の R との結合位置を示す。一般式 (L-1) における n は 1 以上の整数を表す。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-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。)

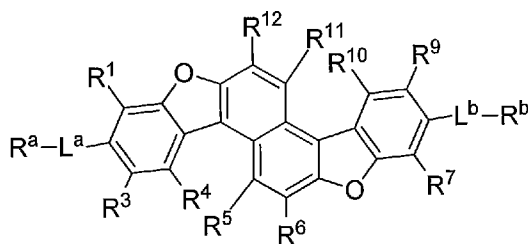
[2] [1] に記載の有機薄膜トランジスタは、前記 R²、R³、R⁸ および R⁹ のうち少なくとも 1 つが前記一般式 (W) で表される置換基であることが好ましい。

[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]

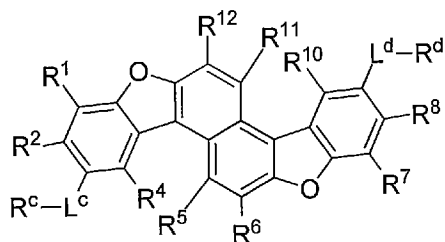
一般式（2-1）



（一般式（2-1）において、 R^1 、 $R^3 \sim R^7$ および $R^9 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、 L^a および L^b はそれぞれ独立に単結合、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 および R^b はそれぞれ独立に炭素数2以上の置換または無置換のアルキル基、エチレンオキシ単位の繰返し数が2以上のオリゴエチレンオキシ基またはケイ素原子数が2以上のオリゴシロキサン基を表す。）

[化4]

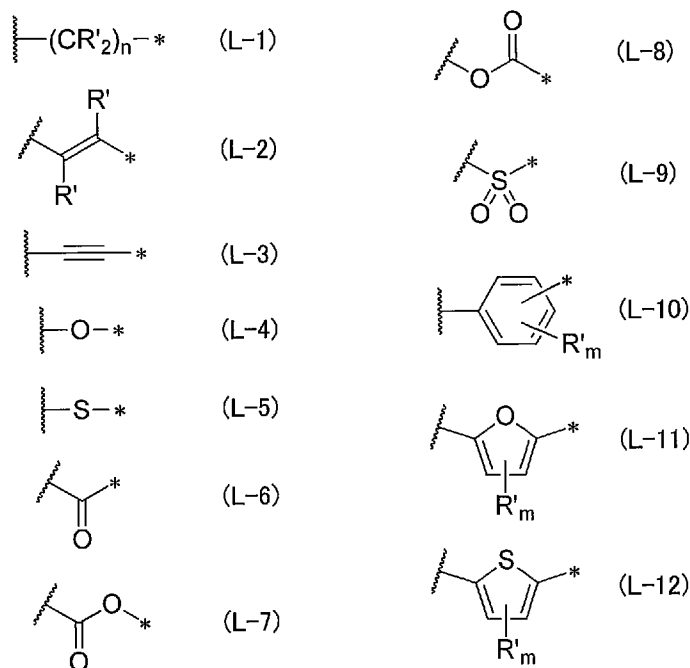
一般式（2-2）



（一般式（2-2）において、 R^1 、 R^2 、 $R^4 \sim R^8$ および $R^{10} \sim R^{12}$ 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 はそれぞれ独立に単結合、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 はそれぞれ独立に炭素数2以上の置換または無置換のアルキル基、エチレンオキシ単位

の繰り返し数が2以上のオリゴエチレンオキシ基またはケイ素原子数が2以上のオリゴシロキサン基を表す。)

[化5]



(一般式(L-1)～(L-12)において、波線部分はナフトビスベンゾフラン骨格との結合位置を示し、*は前記一般式(W)のRとの結合位置を示す。一般式(L-1)におけるnは1以上の整数を表す。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-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。)

[4] [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、R^b、R^cおよびR^dが全て炭素数2以上のアルキル基であることが好ましい。

[5] [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、R^b、R^cおよびR^dが全て炭素数6～12の直鎖アルキル基であることが好ましい。

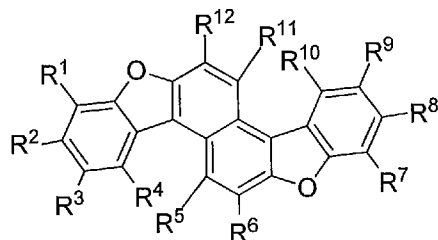
[6] [3]～[5]のいずれか一項に記載の有機薄膜トランジスタは、前記一般式(2-1)または(2-2)において、L^a、L^b、L^cおよびL^d

が全て単結合であることが好ましい。

[0012] [7] 下記一般式(1)で表されることを特徴とする化合物。

[化6]

一般式(1)

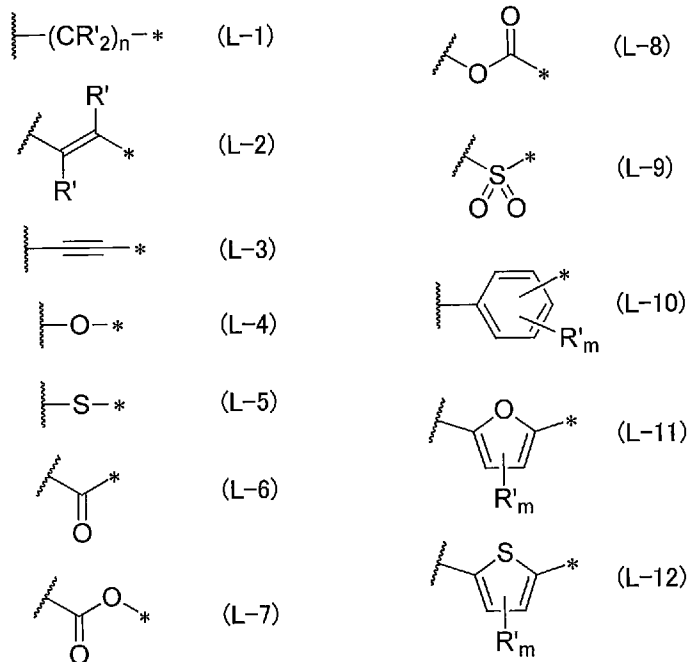


{一般式(1)において、 $R^1 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。ただし、 $R^1 \sim R^{12}$ のうち少なくとも1つが一般式(W)で表される置換基であるか、または、 $R^1 \sim R^{12}$ が全て水素原子を表す。

*-L-R 一般式(W)

(一般式(W)において、*はナフトビスベンゾフラン骨格との結合位を表し、Lは単結合、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は炭素数2以上の置換または無置換のアルキル基、エチレンオキシ単位の繰り返し数2が以上のオリゴエチレンオキシ基、ケイ素原子数が2以上のオリゴシロキサン基を表す。)}

[化7]



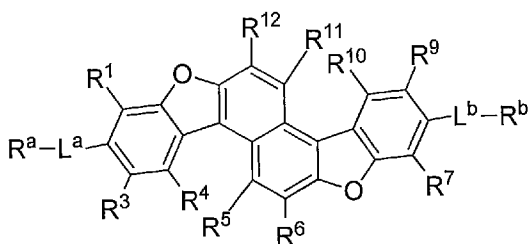
(一般式 (L-1) ~ (L-12) において、波線部分はナフトビスベンゾフラン骨格との結合位置を示し、*は前記一般式 (W) の R との結合位置を示す。一般式 (L-1) における n は 1 以上の整数を表す。一般式 (L-10) における m は 4 を表し、一般式 (L-11) および (L-12) における m は 2 を表す。一般式 (L-2)、(L-10)、(L-11) および (L-12) における R' はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。)

[8] [7] に記載の化合物は、前記 R²、R³、R⁸ および R⁹ 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。

[9] [7] 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8]

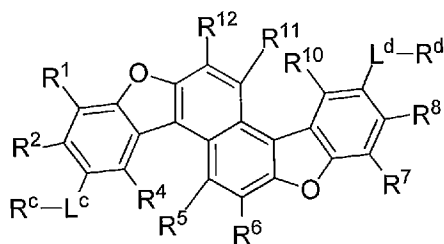
一般式 (2-1)



(一般式(2-1)において、 R^1 、 $R^3 \sim R^7$ および $R^9 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、 L^a および L^b はそれぞれ独立に単結合、下記一般式(1-1)～(1-2)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(1-1)～(1-2)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 および R^b はそれぞれ独立に炭素数2以上の置換または無置換のアルキル基、エチレンオキシ単位の繰り返し数が2以上のオリゴエチレンオキシ基またはケイ素原子数が2以上のオリゴシロキサン基を表す。)

[化9]

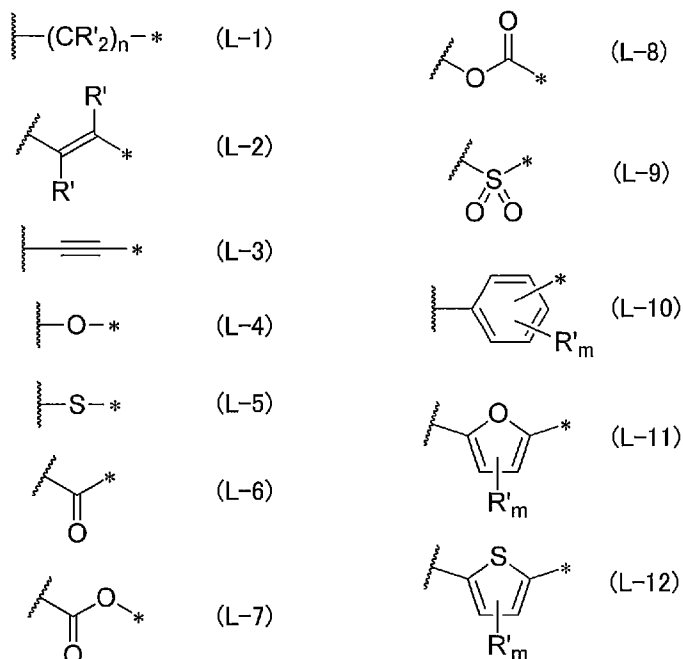
一般式 (2-2)



(一般式(2-2)において、 R^1 、 R^2 、 $R^4 \sim R^8$ および $R^{10} \sim R^{12}$ 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 はそれぞれ独立に単結合、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^e および R^d はそれぞれ独立に炭素数2以上の置換または無置換のアルキル基、エチレンオキシ単位の繰り返し数が2以上のオリゴエチレンオキシ基またはケイ素原子数が2以

上のオリゴシロキサン基を表す。)

[化10]



(一般式 (L-1) ~ (L-12) において、波線部分はナフトビスベンゾフラン骨格との結合位置を示し、*は前記一般式 (W) の R との結合位置を示す。一般式 (L-1) における n は 1 以上の整数を表す。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-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。)

[10] [9] 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、R^b、R^c および R^d が全て炭素数 2 以上のアルキル基であることが好ましい。

[11] [9] 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、R^b、R^c および R^d が全て炭素数 6 ~ 12 の直鎖アルキル基であることが好ましい。

[12] [9] ~ [11] のいずれか一項に記載の化合物は、前記一般式 (2-1) または (2-2) において、L^a、L^b、L^c および L^d が全て単結合であることが好ましい。

[0013] [13] [7] ~ [12] 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。

[14] [7] ~ [12] 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。

[15] [7] ~ [12] 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。

[16] [7] ~ [12] 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。

[17] [7] ~ [12] 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。

[18] [7] ~ [12] 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。

[19] [17] または [18] 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

[0014] 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

[0015] [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

[0016] 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。

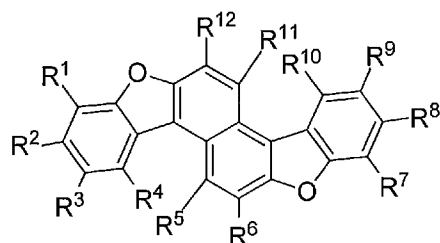
本発明において、各一般式の説明において特に区別されずに用いられている場合における水素原子は同位体（重水素原子等）も含んでいることを表す。さらに、置換基を構成する原子は、その同位体も含んでいることを表す。

[0017] [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11]

一般式（１）

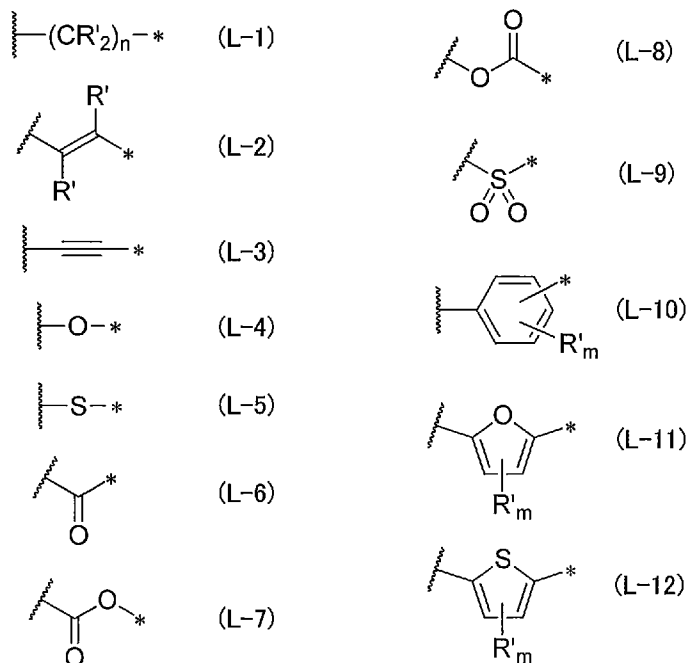


{一般式（１）において、R¹～R¹²はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。ただし、R¹～R¹²のうち少なくとも１つが下記一般式（W）で表される置換基であるか、または、R¹～R¹²が全て水素原子を表す。

*—L—R 一般式（W）

（一般式（W）において、*はナフトビスベンゾフラン骨格との結合位を表し、Lは単結合、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は炭素数２以上の置換または無置換のアルキル基、エチレンオキシ単位の繰り返し数が２以上のオリゴエチレンオキシ基またはケイ素原子数が２以上のオリゴシロキサン基を表す。）}

[化12]



(一般式 (L-1) ~ (L-12) において、波線部分はナフトビスベンゾフラン骨格との結合位置を示し、*は前記一般式 (W) の R との結合位置を示す。一般式 (L-1) における n は 1 以上の整数を表す。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-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。)

[0018] 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、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。

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。

[0019] 従来、ナフトビスベンゾフラン（NBBF）類似構造を有する化合物として、カルコゲン（S、Se）含有のものが多く、例えば特許文献2にナフトビスベンゾチオフェンが記載されていたが、カルコゲン（S、Se）含有の化合物からは、良質な膜質で、かつ、キャリア輸送に有利なパッキングをした有機薄膜を得ることが難しかった。

そこで、本発明では、有機半導体材料として、前記一般式（1）で表されるようにO原子を含む特定のナフトビスベンゾフラン（NBBF）またはその誘導体構造を有し、特定の構造を有する置換基を持った化合物を採用した。これらの前記一般式（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。

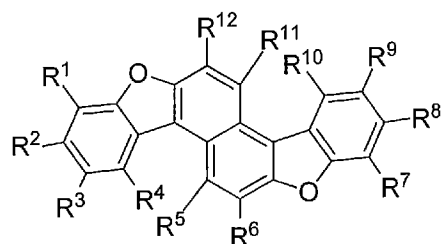
以下、本発明の化合物や本発明の有機薄膜トランジスタなどの好ましい態様を説明する。

[0020] <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13]

一般式 (1)

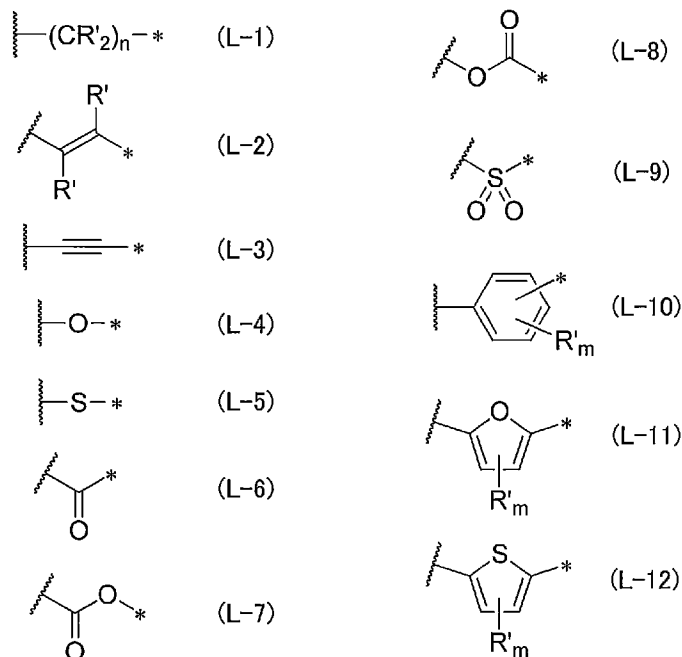


{一般式 (1) において、R¹～R¹²はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。ただし、R¹～R¹²のうち少なくとも1つが下記一般式 (W) で表される置換基であるか、または、R¹～R¹²が全て水素原子を表す。

*-L-R 一般式 (W)

(一般式 (W) において、*はナフトビスベンゾフラン骨格との結合位を表し、Lは単結合、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は炭素数2以上の置換または無置換のアルキル基、エチレンオキシ単位の繰り返し数が2以上のオリゴエチレンオキシ基またはケイ素原子数が2以上のオリゴシロキサン基を表す。) }

[化14]



(一般式 (L-1) ~ (L-12) において、波線部分はナフトビスベンゾフラン骨格との結合位置を示し、*は前記一般式 (W) の R との結合位置を示す。一般式 (L-1) における n は 1 以上の整数を表す。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-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。)

[0021] 一般式 (1) において、R¹ ~ R¹² 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 ~ R¹² 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か、または、R¹ ~ R¹² が全て水素原子を表す。

前記一般式 (1) で表される化合物は、R¹ ~ R¹² 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ことが、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い。これにより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る。また、キャリア移動度をはじめとするキャリア輸送特性や薄膜の化学的、物理的安定性も向上する。

一方、前記一般式 (1) で表される化合物は、R¹ ~ R¹² が全て水素原子を

表すことが、溶解度よりも、キャリア移動度を重視する観点から好ましい。

[0022] 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 $R^1 \sim R^{12}$ 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。

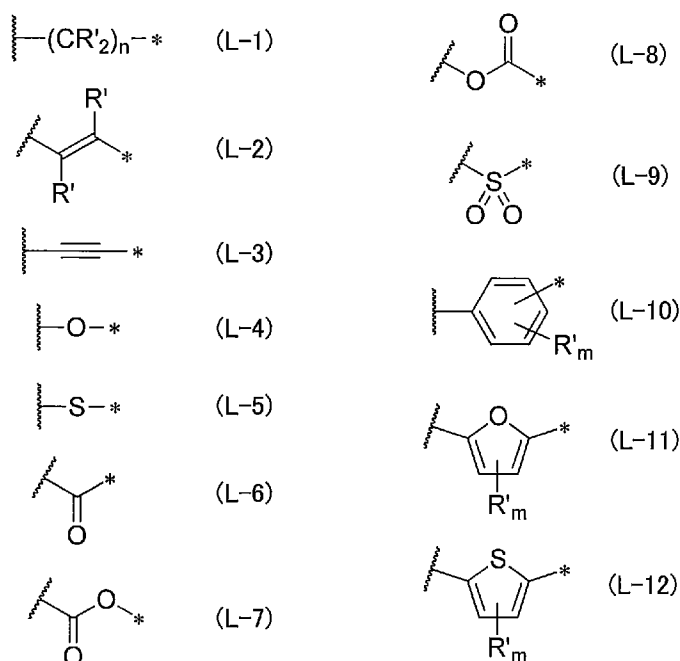
前記一般式(1)で表される化合物中において、 $R^1 \sim R^{12}$ のうち、前記一般式(W)で表される置換基以外のその他の置換基の個数は0～4であることが好ましく、0～2であることがより好ましく、0であることが特に好ましい。

[0023] 次に、前記一般式 (W) で表される置換基について説明する。

前記一般式 (W) において、* はナフトビスベンゾフラン骨格との結合位を表す。

[0024] 前記一般式 (W) において、L は単結合、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15]



[0025] 一般式 (L-1) ~ (L-12) において、波線部分はナフトビスベンゾフラン骨格との結合位置を示し、* は前記一般式 (W) の R との結合位置を示す。一般式 (L-1) における n は 1 以上の整数を表す。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-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。

[0026] 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を形成することも好ましい。

[0027] 一般式 (L-1) におけるnは1以上の整数を表し、好ましくは1~10のいずれかの整数であり、より好ましくは1~6のいずれかの整数であり、さらに好ましくは1~3のいずれかの整数である。

一般式 (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~R¹²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ができる。

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。

[0028] Lは単結合、一般式 (L-1)、(L-3)、(L-4)、(L-6)、(L-10)、(L-11) または (L-12) のいずれかであることが好ましく、単結合、一般式 (L-1)、(L-3)、(L-4)、(L-10) または (L-12) のいずれかであることがより好ましく、単結合、一般式 (L-4)、(L-10) または (L-12) のいずれかであることが特に好ましく、単結合であることが化学的安定性、キャリア輸送性の観点から最も好ましい。

[0029] 前記一般式 (W) において、Rは炭素数2以上の置換または無置換のアルキル基、エチレンオキシ基の繰り返し数が2以上のオリゴエチレンオキシ基またはケイ素原子数が2以上のオリゴシロキサン基を表す。

[0030] 前記一般式 (W) におけるRが炭素数2以上の置換または無置換のアルキル基の場合、炭素数は2~18であることが好ましく、6~12であることが化学的安定性、キャリア輸送性の観点からより好ましく、6~10であることがさらに好ましい。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く、炭素数6~1

2の直鎖アルキル基であることがより好ましく、炭素数6～10の直鎖アルキル基であることが特に好ましい。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。

[0031] 前記一般式(W)におけるRがエチレンオキシ基の繰り返し数が2以上のオリゴエチレンオキシ基の場合、Rが表す「オリゴエチレンオキシ基」とは本明細書中、 $(CH_2CH_2)_xOY$ で表される基のことを言う(エチレンオキシ単位の繰り返し数 x 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、オリゴエチレンオキシ基の末端のYが水素原子である場合はヒドロキシ基となる。エチレンオキシ単位の繰り返し数 x 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。オリゴエチレンオキシ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い。

[0032] 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、Si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。Si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。Si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。

[0033] 前記一般式(1)で表される化合物中において、 $R^1 \sim R^{12}$ 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く、2であることが特に好ましい。

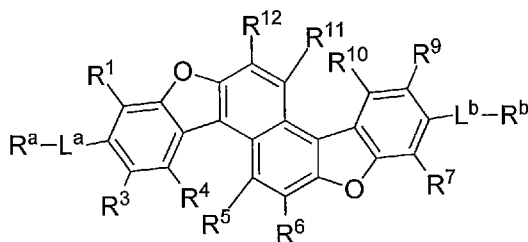
[0034] 本発明では、前記一般式(1)において、前記 R^2 、 R^3 、 R^8 および R^9 のうち少なくとも1つが上記一般式(W)で表される置換基であることが好ましい。さらに、 R^2 または R^3 のいずれか、および R^8 または R^9 のいずれかの2箇所が置換されることがさらに好ましい。

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^8 または R^9 のいずれかの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。

[0035] 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)または(2-2)で表される化合物であることが好ましい。

[化16]

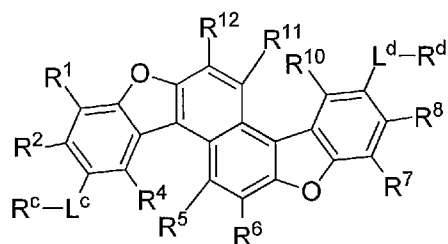
一般式(2-1)



(一般式(2-1)において、 R^1 、 $R^3 \sim R^7$ および $R^9 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、 L^a および L^b はそれぞれ独立に単結合、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 および R^b はそれぞれ独立に炭素数2以上の置換または無置換のアルキル基、エチレンオキシ単位の繰り返し数が2以上のオリゴエチレンオキシ基またはケイ素原子数が2以上のオリゴシロキサン基を表す。)

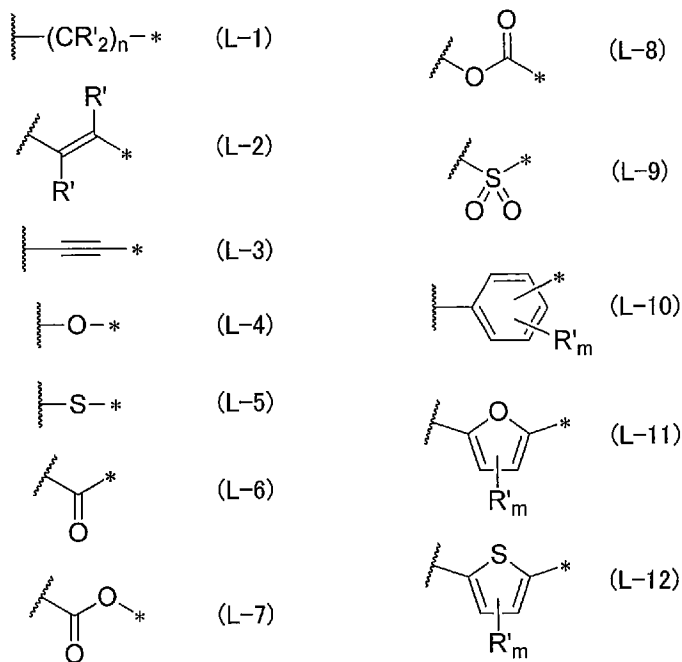
[化17]

一般式 (2-2)



(一般式 (2-2) において、 R^1 、 R^2 、 $R^4 \sim R^8$ および $R^{10} \sim R^{12}$ 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 はそれぞれ独立に単結合、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 はそれぞれ独立に炭素数 2 以上の置換または無置換のアルキル基、エチレンオキシ単位の繰り返し数が 2 以上のオリゴエチレンオキシ基またはケイ素原子数が 2 以上のオリゴシロキサン基を表す。)

[化18]



(一般式 (L-1) ~ (L-12) において、波線部分はナフトビスベンゾ

フラン骨格との結合位置を示し、*は前記一般式 (W) の R との結合位置を示す。一般式 (L-1) における n は 1 以上の整数を表す。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-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。)

[0036] 前記一般式 (2-1) において、R¹、R³~R⁷およびR⁹~R¹²はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。R¹、R³~R⁷およびR⁹~R¹²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~R¹²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およびL^bはそれぞれ独立に単結合、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 価の連結基を表す。L^aおよび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。また、L^aおよびL^bは互いに同一であることが好ましい。

前記一般式 (2-1) において、R^aおよびR^bはそれぞれ独立に炭素数 2 以上の置換または無置換のアルキル基、エチレンオキシ単位の繰り返し数が 2 以上のオリゴエチレンオキシ基またはケイ素原子数が 2 以上のオリゴシロキサン基を表す。R^aおよび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。また、R^aおよびR^bは互いに同一であることが好ましい。

[0037] 前記一般式 (2-2) において、R¹、R²、R⁴~R⁸およびR¹⁰~R¹²はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。R¹、R²、R⁴~R⁸およびR¹⁰~R¹²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~R¹²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^cおよびL^dはそれぞれ独立に単結合、

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 価の連結基を表す。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 は互いに同一であることが好ましい。

前記一般式 (2-2) において、R^c および R^d はそれぞれ独立に炭素数 2 以上の置換または無置換のアルキル基、エチレンオキシ単位の繰り返し数が 2 以上のオリゴエチレンオキシ基またはケイ素原子数が 2 以上のオリゴシロキサン基を表す。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 は互いに同一であることが好ましい。

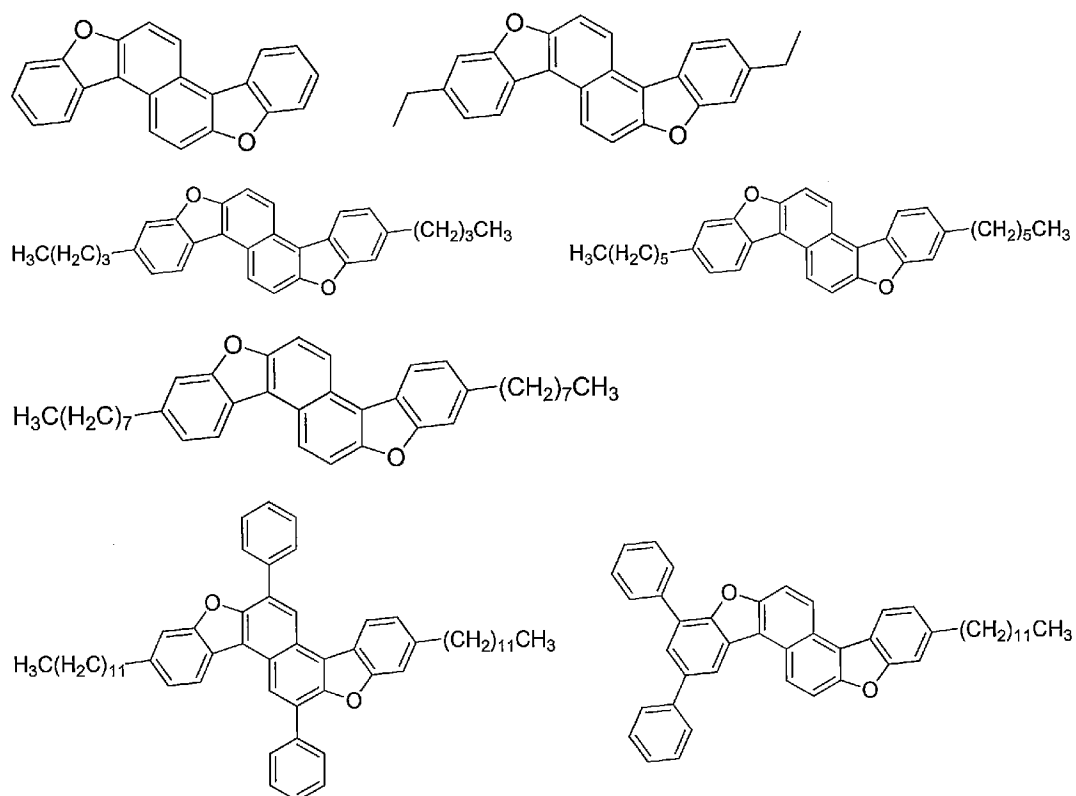
[0038] 前記一般式 (2-1) または (2-2) において、R^a、R^b、R^c および R^d が全て炭素数 2 以上のアルキル基であることが好ましく、炭素数 6 ~ 12 の直鎖アルキル基であることがより好ましい。

前記一般式 (2-1) または (2-2) において、L^a、L^b、L^c および L^d が全て単結合であることが好ましい。

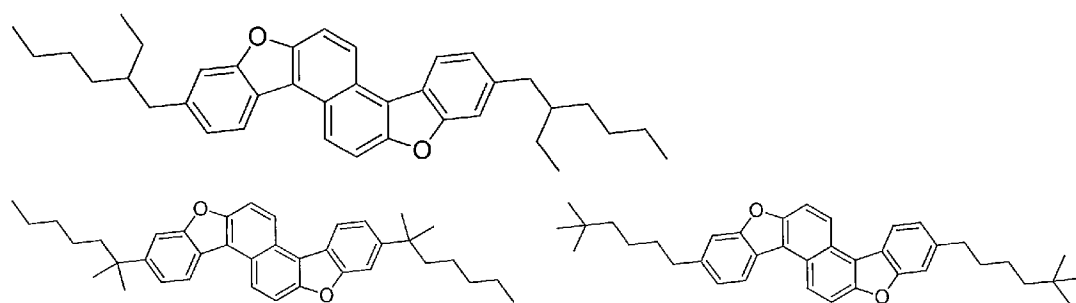
[0039] 以下に上記一般式 (1) で表される化合物の具体例を以下に示すが、本発明で用いることができる一般式 (1) で表される化合物は、これらの具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0040]

[化19]

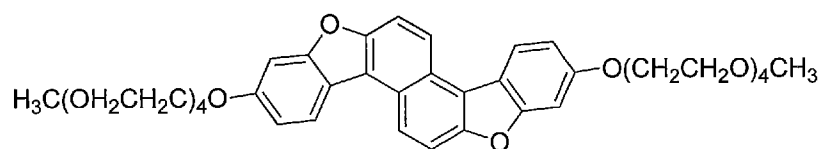
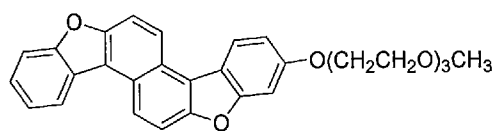
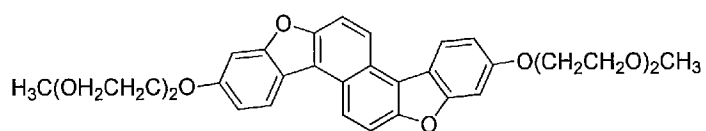
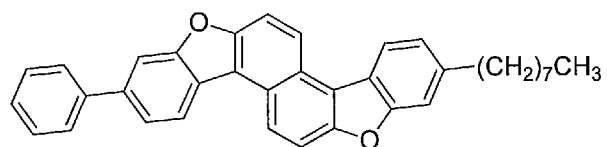
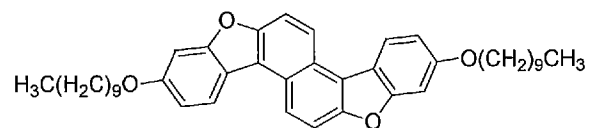
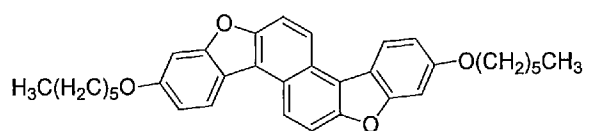


[0041] [化20]



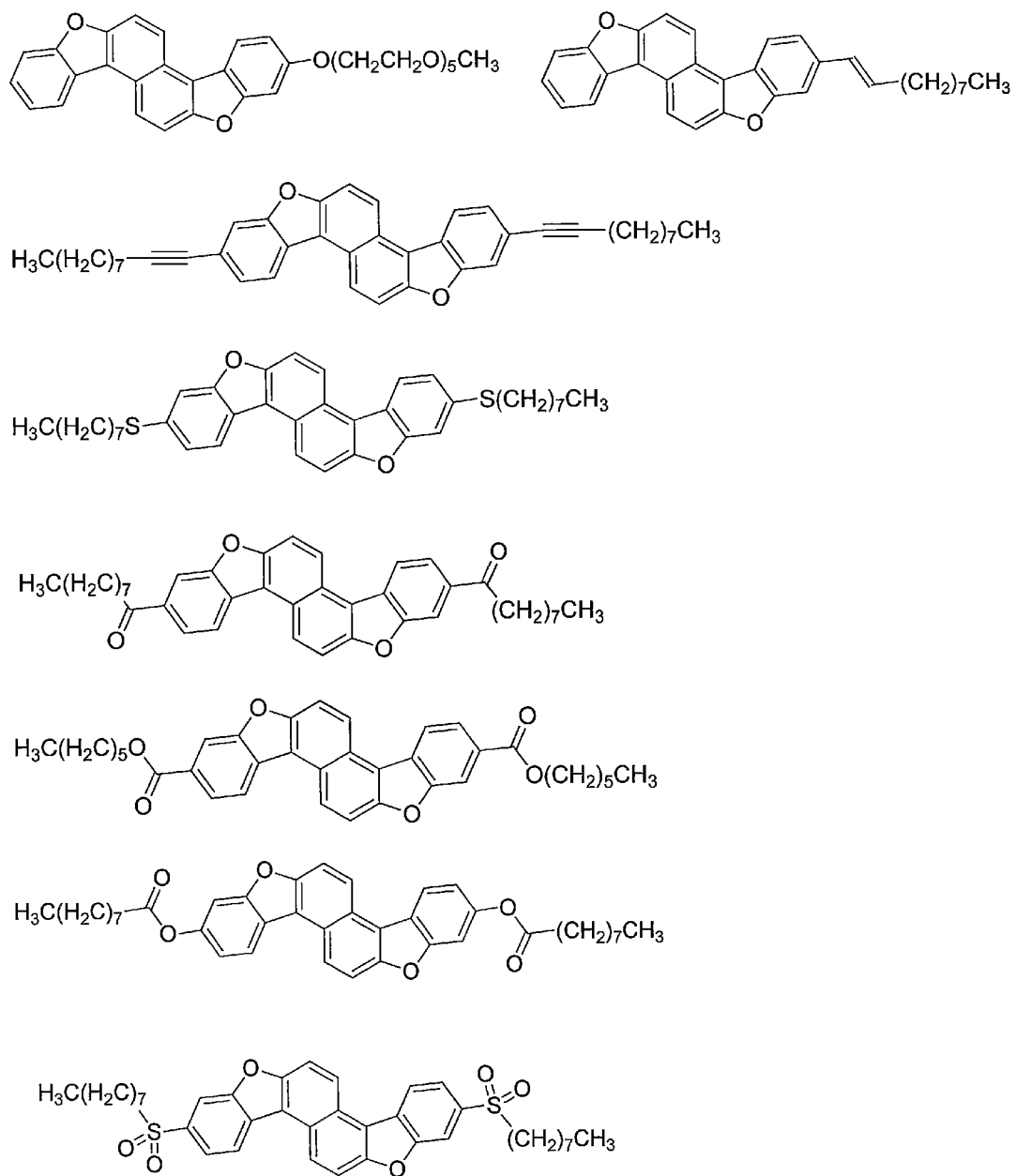
[0042]

[化21]



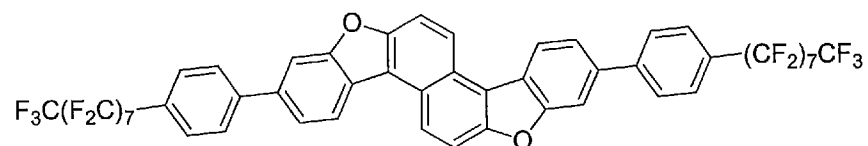
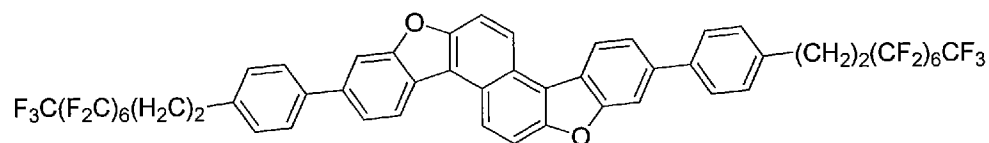
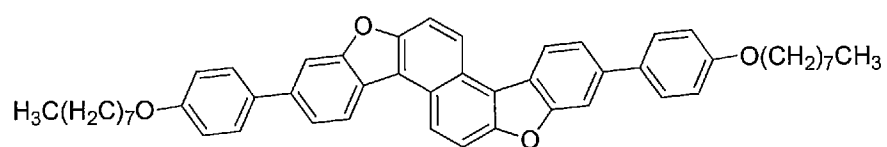
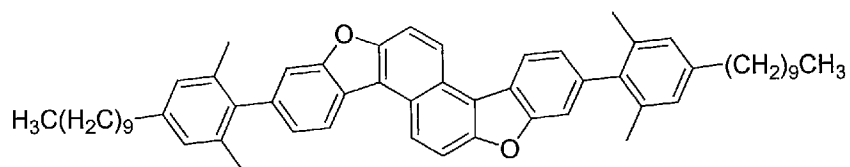
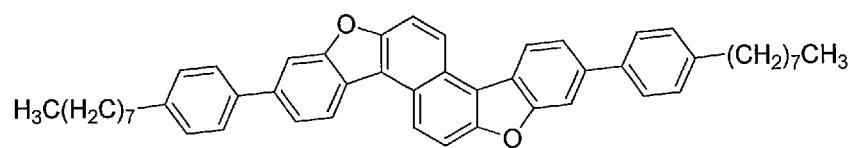
[0043]

[化22]



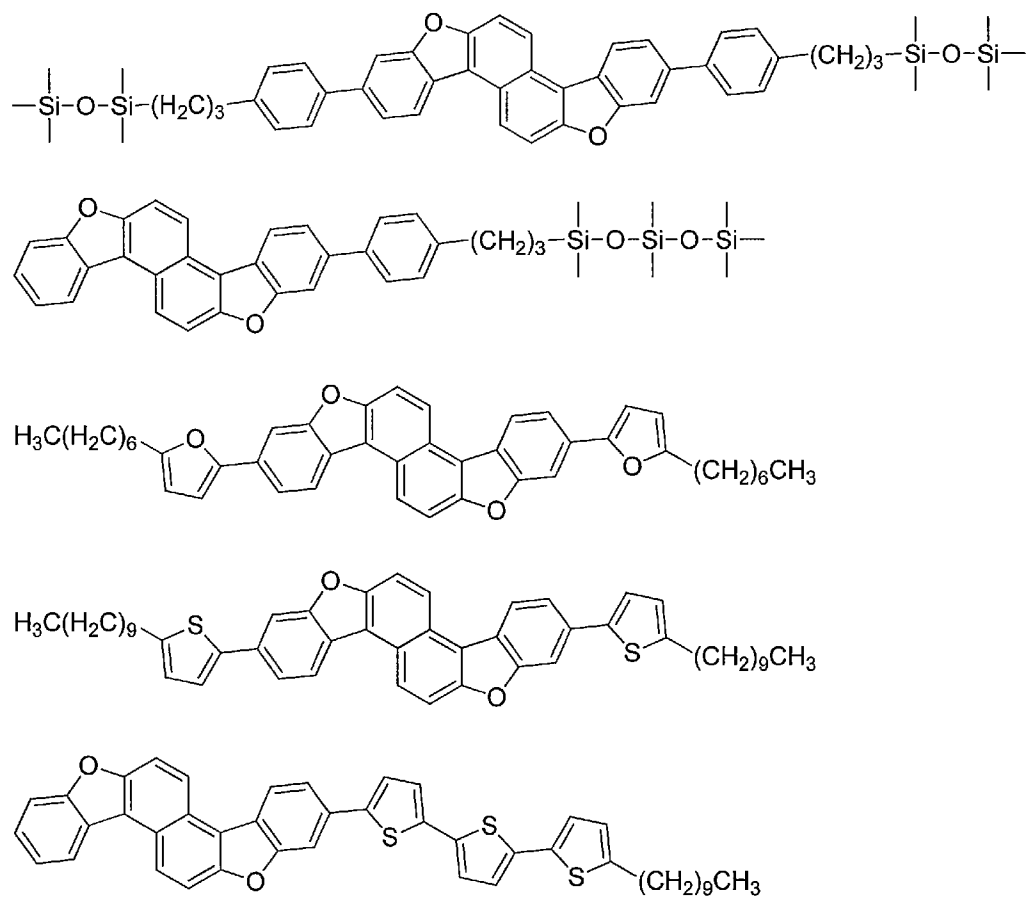
[0044]

[化23]



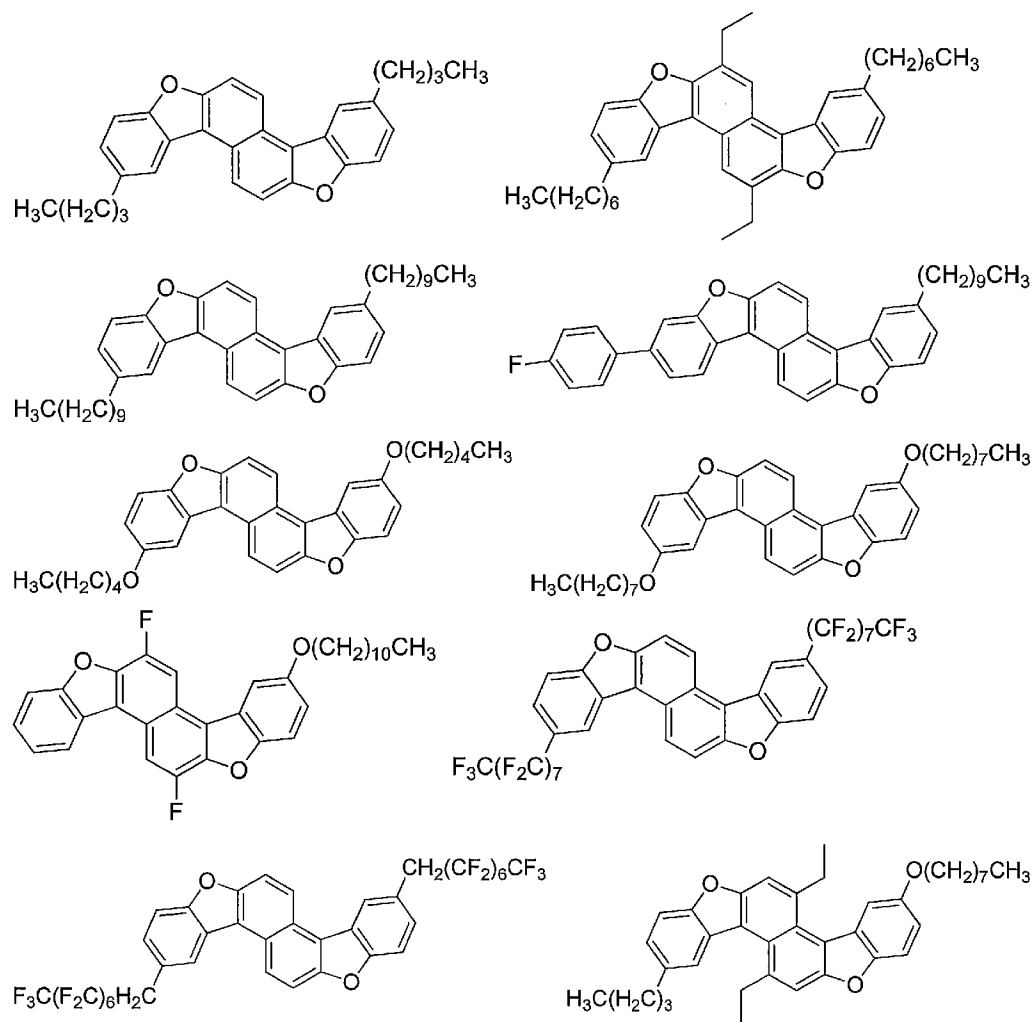
[0045]

[化24]



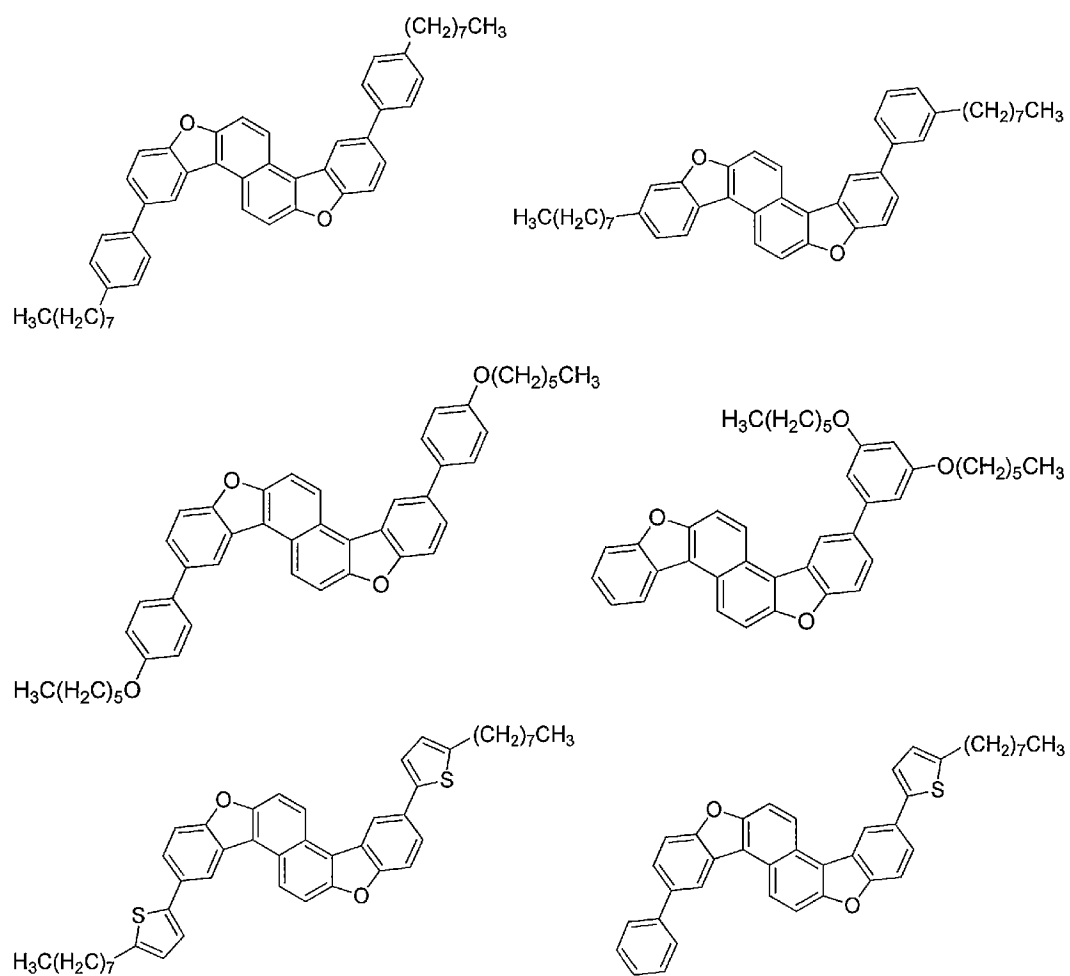
[0046]

[化25]



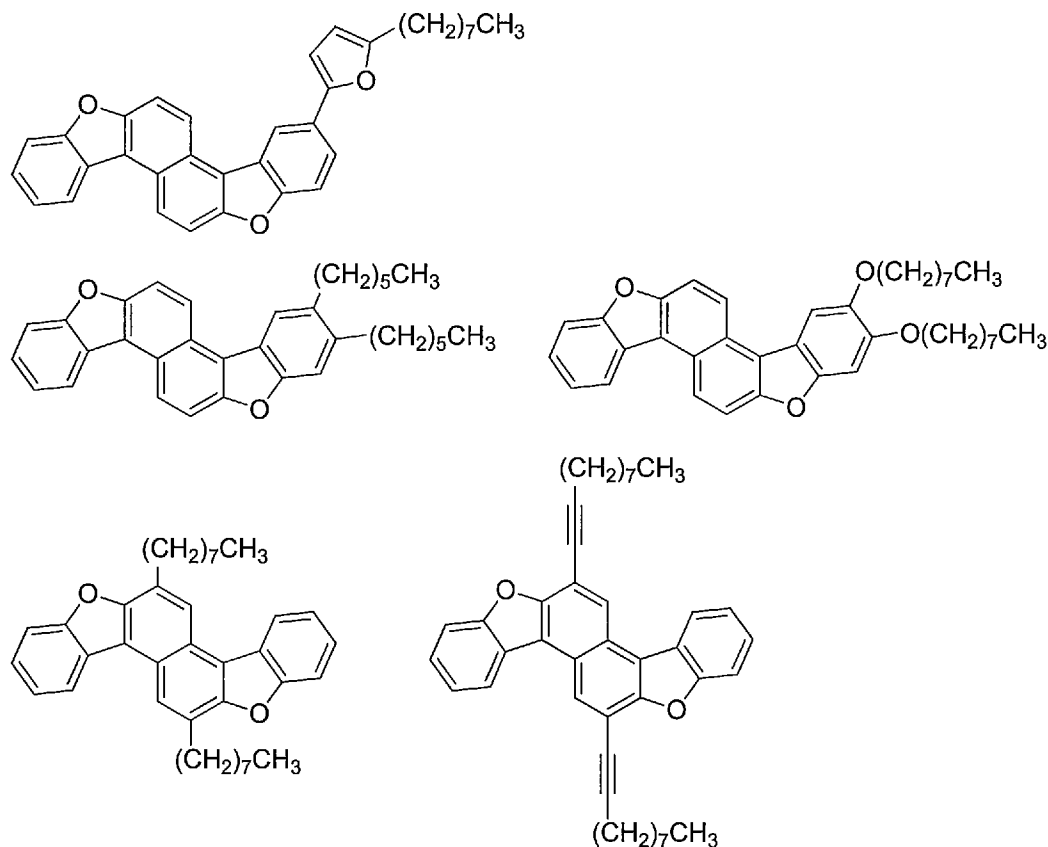
[0047]

[化26]



[0048]

[化27]



[0049] 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。

[0050] 前記一般式（１）で表される化合物は、公知の反応を組み合わせることで合成することができる。例えば、特開２０１０－５９１４７号公報等を参考に合成できる。

本発明のナフトビスベンゾフラン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、目的とするナフトビスベンゾフラン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。

[0051] 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で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。

[0052] <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、ゲートー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。

[0053] （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。

[0054] 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34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。

[0055] 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。

[0056] (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。

[0057] (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。

[0058] <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。

[0059] <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。

[0060] (厚さ)

電極の厚さは特に制限はないが、 $10 \sim 50 \text{ nm}$ 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。

[0061] <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。

[0062] (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 $10 \sim 400 \text{ nm}$ とすることが好ましく、 $20 \sim 200 \text{ nm}$ とすることがより好ましく、 $50 \sim 200 \text{ nm}$ とすることが特に好ましい。

[0063] <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。

[0064] (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。

[0065] [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。

[0066] (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。

[0067] (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、 $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上であることが好ましく、 $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上であることがより好ましく、 $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上であることが特に好ましく、 $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上であることがより特に好ましい。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。

[0068] [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。

[0069] 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。

[0070] 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。

[0071] (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。

[0072] 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。

[0073] 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。

[0074] [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。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。

[0075] 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。

[0076] 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

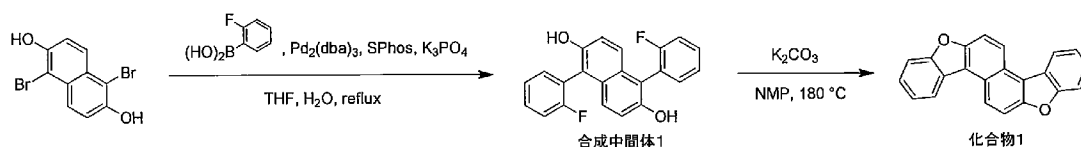
[0077] 以下に実施例と比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0078] <合成例>

（化合物１の合成）

以下のスキームにしたがって、化合物１を合成した。

[化28]



[0079] 1, 5-ジブロモ-2, 6-ジヒドロキシナフタレン 3.18 g (10.0 mmol)、2-フルオロフェニルボロン酸 7.00 g (50.0 mmol)、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム 458 mg (0.50 mmol)、2-ジシクロヘキシルホスフィノー-2', 6'-ジメトキシビフェニル 820 mg (2.00 mmol)、リン酸カリウム 8.49 g (40.0 mmol)、THF 35 mL、水 17.5 mL を混合し、窒素雰囲気下 2 時間加熱還流した。反応液を室温に冷やした後、酢酸エチル、水を加えて有機層を抽出した。有機層を濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（トルエン：酢酸エチル＝9：1）にて精製し、さらにメタノールでたき洗いすることにより、白色固体として合成中間体 1 を 2.0 g 得た（

収率 57%)。

合成中間体 1 を 1.74 g (5.00 mmol)、炭酸カリウム 1.66 g (12.0 mmol)、N-メチル-2-ピロリドン 25 mL を混合し、窒素雰囲気下 180℃ で 2 時間加熱した。反応液を室温まで冷却した後、純水を添加し、析出した固体を純水、エタノールで順次洗浄した。さらにトルエン/メタノール (3:1) で再結晶することにより、白色固体として化合物 1 を 1.42 g 得た (収率 92%)。

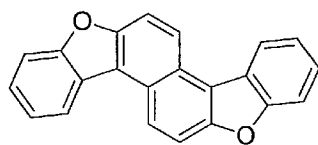
^1H NMR (400 MHz, in CDCl_3) ; δ = 8.78 (d, 2H), 8.49 (d, 2H), 8.03 (d, 2H), 7.75 (d, 2H), 7.58–7.50 (m, 4H) ppm.

[0080] (化合物 2～19 の合成)

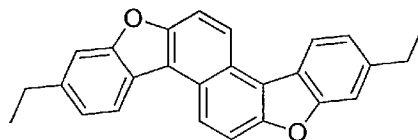
化合物 2～19 も化合物 1 と同様の方法で合成した。

化合物 1～19 の構造を以下に示す。

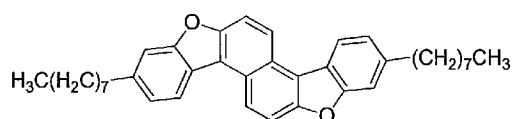
[化29]



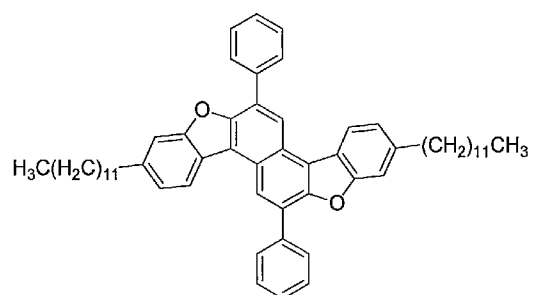
化合物1



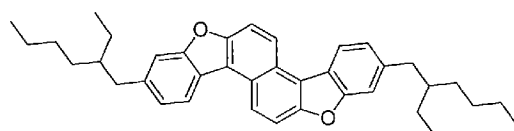
化合物2



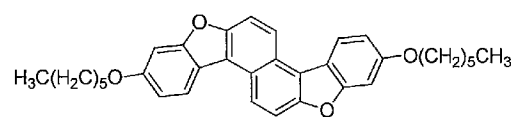
化合物3



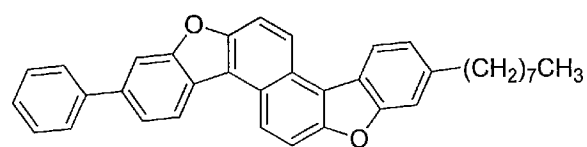
化合物4



化合物5



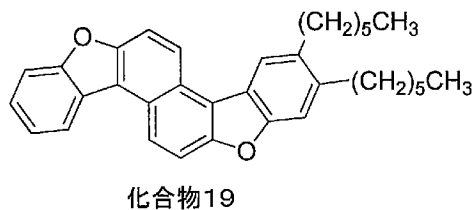
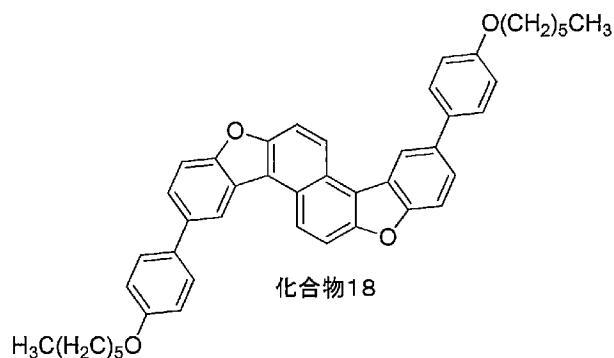
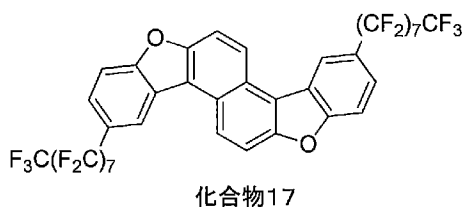
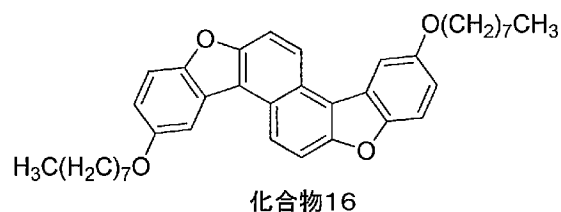
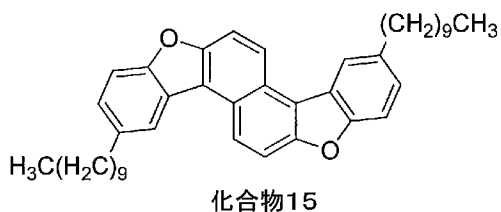
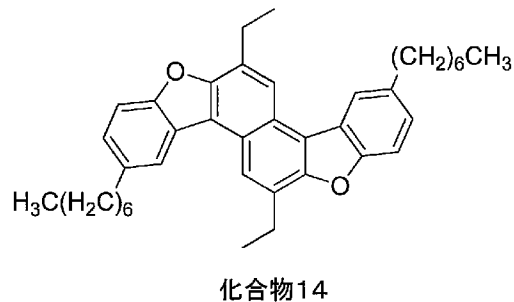
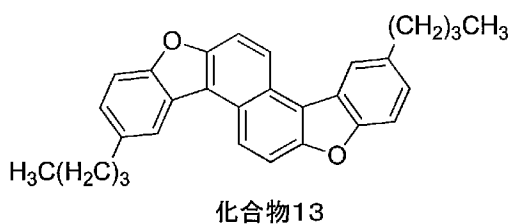
化合物6



化合物7

[0081]

[化31]



[0083] 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 1～7 の構造を以下に示す。

比較化合物 1 は特開 2010-059147 号公報に化合物 241 として記載されており、同文献の [表 4] 中に NMR データが開示されている化合物である。

比較化合物 2 は特開 2010-059147 号公報に化合物 260 として記載されており、同文献の [表 4] 中に NMR データが開示されており、同文献の実施例 5 において有機電界発光素子の発光層のドーパントとして用いた例が開示されている。

比較化合物 3 は特開 2010-059147 号公報に化合物 265 として記載されており、同文献の [表 4] 中に NMR データが開示されている化合物である。

比較化合物 4 は特開 2010-059147 号公報に化合物 19 として記載されており、同文献の [表 1] 中に NMR データが開示されており、同文献の実施例 4 において有機電界発光素子の発光層のドーパントとして用いた例が開示されており、同文献の実施例 5 において有機電界発光素子の正孔輸送層の材料として用いた例が開示されている化合物である。

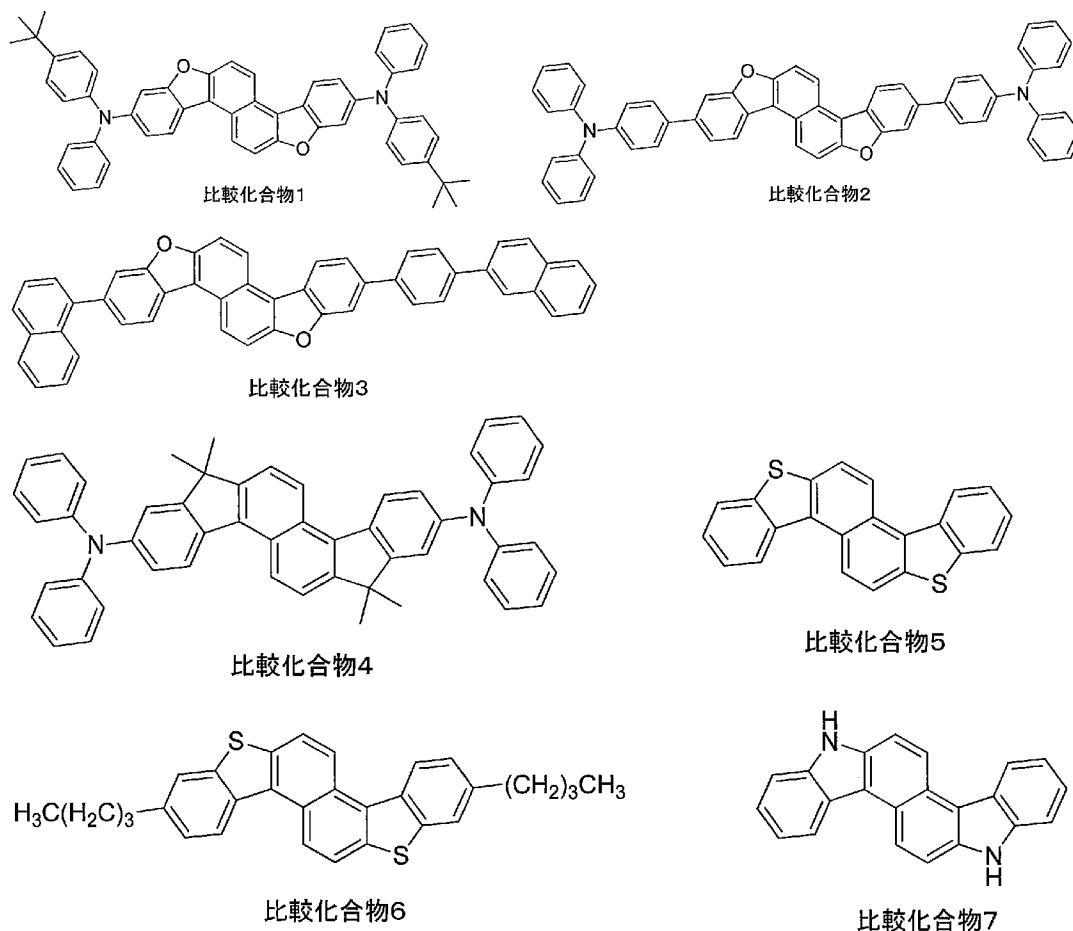
比較化合物 5 は、特開 2009-267134 号公報の例示化合物番号 101 の化合物として記載されており、同文献の実施例 12 に有機トランジスタの有機半導体層に用いた例が開示されている化合物である。

比較化合物 6 は、特開 2009-267134 号公報の例示化合物番号 103 の化合物として記載されており、同文献の実施例 13 に有機トランジスタの有機半導体層に用いた例が開示されている化合物である。

比較化合物 7 は特開 2012-513459 号公報の実施例 1 に化合物 No. 1 として合成例が記載されており、同文献の実施例 11 に太陽電池の材料として用いた例が開示されている化合物である。

[0084]

[化32]



[0085] <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T S K g e l O D S - 1 0 0 Z）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。

[0086] [実施例1]

<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1, 2-ジクロロベンゼン（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、100℃に加熱したFET特性測定用基板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 $W=100000\mu\text{m}$ 、ゲート長 $L=100\mu\text{m}$ ）、絶縁膜として SiO_2 （膜厚 200nm ）を備えた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1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アナライザ（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。

[0087] (a) キャリア移動度

各有機薄膜トランジスタ素子（FET素子）のソース電極ードレイン電極間に -100V 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。

[0088] (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）のソース電極ードレイン電極間に -100V 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。

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

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

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

[0089] [表1]

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 1	化合物 3	1×10^{-2}	○	本発明
素子 2	化合物 4	3×10^{-3}	○	本発明
素子 3	化合物 5	2×10^{-3}	○	本発明
素子 4	化合物 6	9×10^{-3}	○	本発明
素子 5	化合物 7	8×10^{-3}	○	本発明
素子 6	化合物 8	3×10^{-3}	○	本発明
素子 7	化合物 11	4×10^{-3}	○	本発明
素子 8	化合物 12	9×10^{-3}	○	本発明
素子 9	化合物 13	5×10^{-3}	○	本発明
素子 10	化合物 14	1×10^{-3}	○	本発明
素子 11	化合物 15	7×10^{-3}	○	本発明
素子 12	化合物 16	8×10^{-3}	○	本発明
素子 13	化合物 18	3×10^{-3}	○	本発明
素子 14	化合物 19	1×10^{-3}	○	本発明
比較素子 1	比較化合物 1	$< 1 \times 10^{-5}$	—	比較例
比較素子 2	比較化合物 2	$< 1 \times 10^{-5}$	—	比較例
比較素子 3	比較化合物 3	$< 1 \times 10^{-5}$	—	比較例
比較素子 4	比較化合物 4	$< 1 \times 10^{-5}$	—	比較例
比較素子 5	比較化合物 5	3×10^{-5}	×	比較例
比較素子 6	比較化合物 6	1×10^{-4}	×	比較例
比較素子 7	比較化合物 7	$< 1 \times 10^{-5}$	—	比較例

[0090] 上記表 1 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 1～4 および 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 5 および 6 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。

た。

[0091] [実施例 2]

<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 0.5 mg）、PaMS（ポリ（ α -メチルスチレン）、Aldrich 製）0.5 mg、1,2-ジクロロベンゼン（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 1 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 1 と同様の評価を行った。

得られた結果を下記表 2 に示す。

[0092] [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 15	化合物 1	9×10^{-4}	○	本発明
素子 16	化合物 2	1×10^{-3}	○	本発明
素子 17	化合物 3	6×10^{-3}	○	本発明
素子 18	化合物 9	4×10^{-3}	○	本発明
素子 19	化合物 10	5×10^{-3}	○	本発明
素子 20	化合物 11	3×10^{-3}	○	本発明
素子 21	化合物 17	4×10^{-3}	○	本発明
比較素子 8	比較化合物 1	$< 1 \times 10^{-5}$	—	比較例
比較素子 9	比較化合物 3	$< 1 \times 10^{-5}$	—	比較例
比較素子 10	比較化合物 5	$< 1 \times 10^{-5}$	—	比較例
比較素子 11	比較化合物 6	2×10^{-5}	×	比較例
比較素子 12	比較化合物 7	$< 1 \times 10^{-5}$	—	比較例

[0093] 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、3、5 および 7 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。比較化合物 6 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が大きいものであった。

[0094] さらに、実施例 2 で得られた各有機薄膜トランジスタ素子について、肉眼による観察および光学顕微鏡観察を行ったところ、バインダーとして P a M S 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。

[0095] 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。

符号の説明

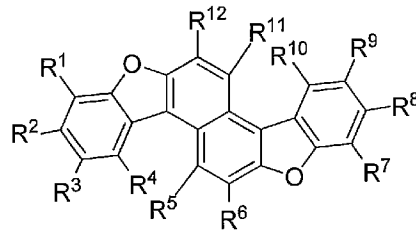
- [0096] 1 1 基板
1 2 電極
1 3 絶縁体層
1 4 半導体活性層（有機物層、有機半導体層）
1 5 a、1 5 b 電極
3 1 基板
3 2 電極
3 3 絶縁体層
3 4 a、3 4 b 電極
3 5 半導体活性層（有機物層、有機半導体層）

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）

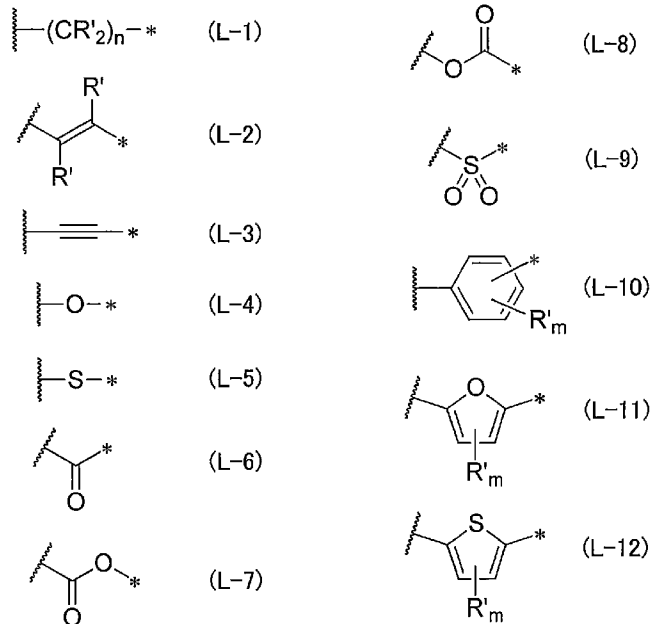


{一般式（１）において、 $R^1 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。ただし、 $R^1 \sim R^{12}$ のうち少なくとも１つが下記一般式（W）で表される置換基であるか、または、 $R^1 \sim R^{12}$ が全て水素原子を表す。

*—L—R 一般式（W）

（一般式（W）において、*はナフトビスベンゾフラン骨格との結合位を表し、Lは単結合、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は炭素数２以上の置換または無置換のアルキル基、エチレンオキシ単位の繰り返し数が２以上のオリゴエチレンオキシ基またはケイ素原子数が２以上のオリゴシロキサン基を表す。）}

[化2]



(一般式 (L-1) ~ (L-12) において、波線部分はナフトビスベンゾフラン骨格との結合位置を示し、*は前記一般式 (W) の R との結合位置を示す。一般式 (L-1) における n は 1 以上の整数を表す。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-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]

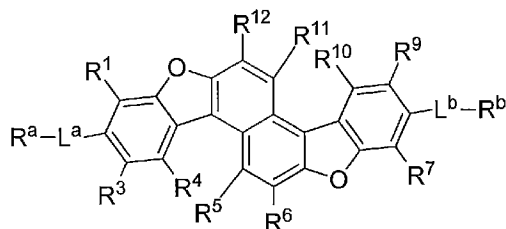
前記 R²、R³、R⁸および R⁹のうち少なくとも 1 つが前記一般式 (W) で表される置換基であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機薄膜トランジスタ。

[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]

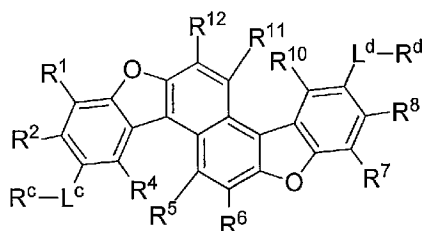
一般式 (2-1)



(一般式 (2-1) において、 R^1 、 $R^3 \sim R^7$ および $R^9 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、 L^a および L^b はそれぞれ独立に単結合、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 および R^b はそれぞれ独立に炭素数2以上の置換または無置換のアルキル基、エチレンオキシ単位の繰り返し数が2以上のオリゴエチレンオキシ基またはケイ素原子数が2以上のオリゴシロキサン基を表す。)

[化4]

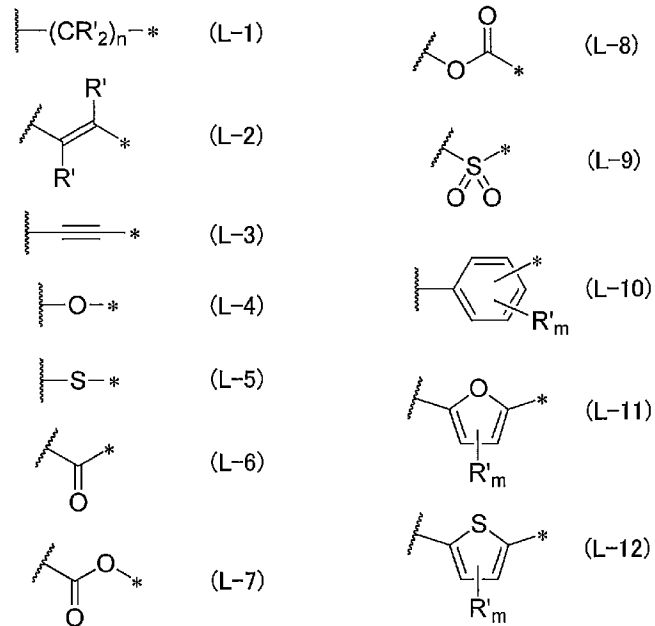
一般式 (2-2)



(一般式 (2-2) において、 R^1 、 R^2 、 $R^4 \sim R^8$ および $R^{10} \sim R^{12}$ 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 はそれぞれ独立に単結合、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 はそれぞれ独立に炭素数2以上の置換または無置換のアルキル基、エチレンオキシ単位の繰り返し数が2以上の

オリゴエチレンオキシ基またはケイ素原子数が2以上のオリゴシロキサン基を表す。)

[化5]



(一般式 (L-1) ~ (L-12) において、波線部分はナフトビスベンゾフラン骨格との結合位置を示し、*は前記一般式 (W) の R との結合位置を示す。一般式 (L-1) における n は 1 以上の整数を表す。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-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 (2-1) または (2-2) において、R^a、R^b、R^c および R^d が全て炭素数 2 以上のアルキル基である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5] 前記一般式 (2-1) または (2-2) において、R^a、R^b、R^c および R^d が全て炭素数 6 ~ 12 の直鎖アルキル基である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。

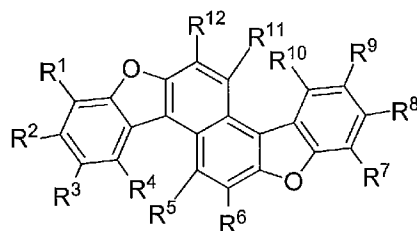
[請求項6] 前記一般式 (2-1) または (2-2) において、L^a、L^b、L^c

およびL^dが全て単結合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] 下記一般式(1)で表されることを特徴とする化合物。

[化6]

一般式(1)

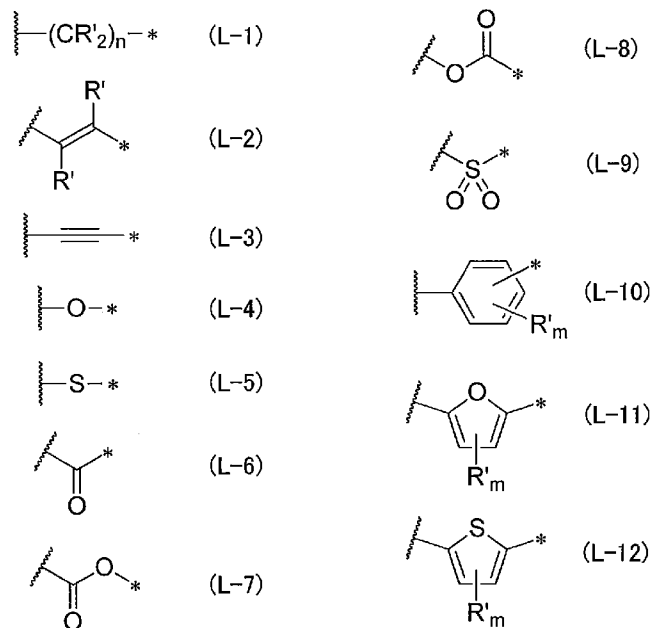


{一般式(1)において、R¹～R¹²はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。ただし、R¹～R¹²のうち少なくとも1つが一般式(W)で表される置換基であるか、または、R¹～R¹²が全て水素原子を表す。

*-L-R 一般式(W)

(一般式(W)において、*はナフトビスベンゾフラン骨格との結合位を表し、Lは単結合、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は炭素数2以上の置換または無置換のアルキル基、エチレンオキシ単位の繰り返し数2が以上のオリゴエチレンオキシ基、ケイ素原子数が2以上のオリゴシロキサン基を表す。)

[化7]



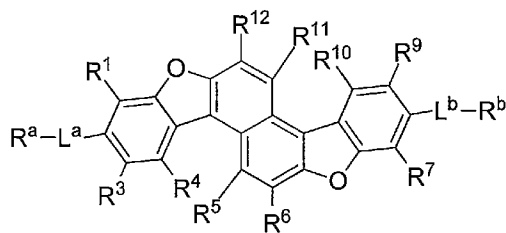
(一般式 (L-1) ~ (L-12) において、波線部分はナフトビスベンゾフラン骨格との結合位置を示し、*は前記一般式 (W) の R との結合位置を示す。一般式 (L-1) における n は 1 以上の整数を表す。一般式 (L-10) における m は 4 を表し、一般式 (L-11) および (L-12) における m は 2 を表す。一般式 (L-2)、(L-10)、(L-11) および (L-12) における R' はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。)

[請求項8] 前記 R²、R³、R⁸および R⁹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 7 に記載の化合物。

[請求項9] 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 7 に記載の化合物。

[化8]

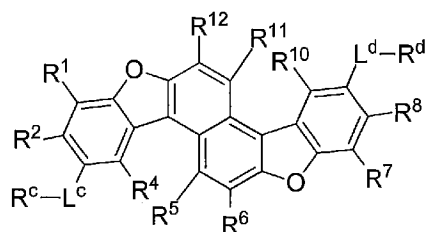
一般式 (2-1)



(一般式 (2-1) において、 R^1 、 $R^3 \sim R^7$ および $R^9 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、 L^a および L^b はそれぞれ独立に単結合、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 および R^b はそれぞれ独立に炭素数2以上の置換または無置換のアルキル基、エチレンオキシ単位の繰り返し数が2以上のオリゴエチレンオキシ基またはケイ素原子数が2以上のオリゴシロキサン基を表す。)

[化9]

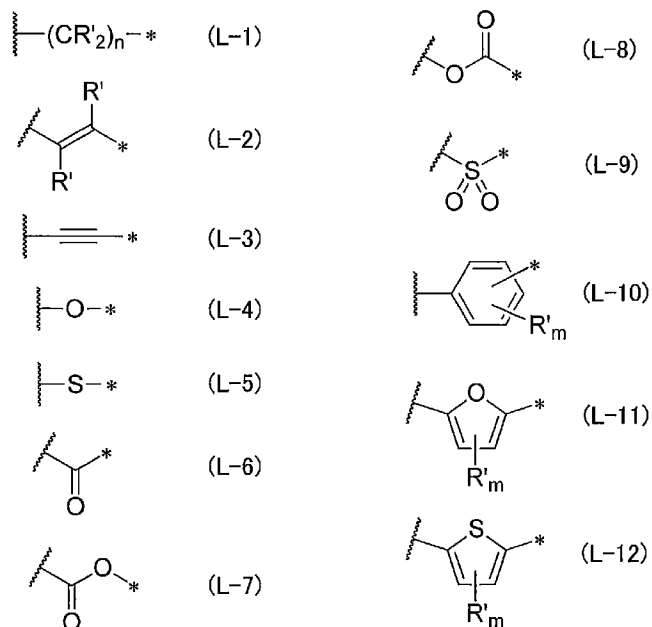
一般式 (2-2)



(一般式 (2-2) において、 R^1 、 R^2 、 $R^4 \sim R^8$ および $R^{10} \sim R^{12}$ 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 はそれぞれ独立に単結合、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 はそれぞれ独立に炭素数2以上の置換また

は無置換のアルキル基、エチレンオキシ単位の繰り返し数が2以上のオリゴエチレンオキシ基またはケイ素原子数が2以上のオリゴシロキサン基を表す。)

[化10]



(一般式(L-1)～(L-12)において、波線部分はナフトビスベンゾフラン骨格との結合位置を示し、*は前記一般式(W)のRとの結合位置を示す。一般式(L-1)におけるnは1以上の整数を表す。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-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10]

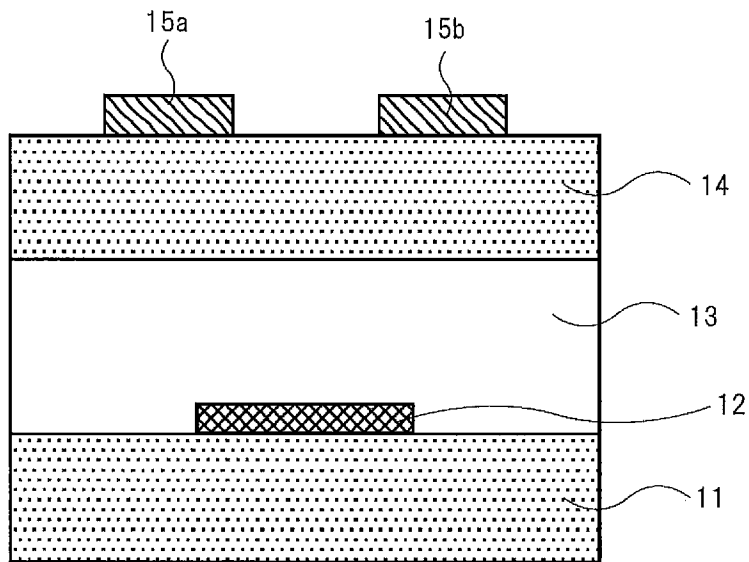
前記一般式(2-1)または(2-2)において、R^a、R^b、R^cおよびR^dが全て炭素数2以上のアルキル基であることを特徴とする請求項9に記載の化合物。

[請求項11]

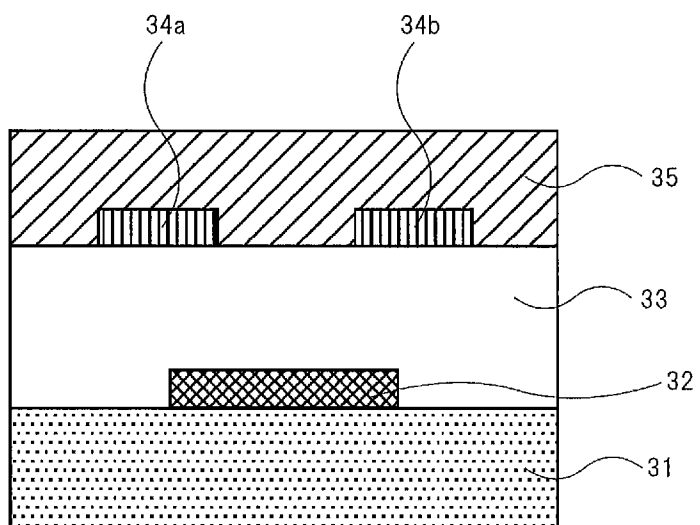
前記一般式(2-1)または(2-2)において、R^a、R^b、R^cおよびR^dが全て炭素数6～12の直鎖アルキル基であることを特徴とする請求項9に記載の化合物。

- [請求項12] 前記一般式（2-1）または（2-2）において、 L^a 、 L^b 、 L^c および L^d が全て単結合であることを特徴とする請求項9～11のいずれか一項に記載の化合物。
- [請求項13] 請求項7～12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14] 請求項7～12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15] 請求項7～12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16] 請求項7～12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17] 請求項7～12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18] 請求項7～12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19] 溶液塗布法により作製されたことを特徴とする請求項17または18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/JP2013/077020

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/30(2006.01)i, C07D493/04(2006.01)i, C07F7/18(2006.01)i, H01L21/336(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L51/30, C07D493/04, C07F7/18, H01L21/336, H01L29/786, H01L51/05

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-059147 A (Gracel Display Inc.), 18 March 2010 (18.03.2010), claim 1; paragraph [0011] & US 2010/0032658 A1 & EP 2145936 A2 & CN 101659593 A & KR 10-2010-0007780 A	1-19
A	WO 2010/027106 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 11 March 2010 (11.03.2010), pages 1 to 8 & US 2011/0166362 A1 & EP 2341051 A1 & WO 2010/027106 A1 & CN 102209720 A	1-19

☐ 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
16 December, 2013 (16.12.13)

Date of mailing of the international search report
24 December, 2013 (24.12.13)

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. H01L51/30(2006.01)i, C07D493/04(2006.01)i, C07F7/18(2006.01)i, H01L21/336(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L51/30, C07D493/04, C07F7/18, H01L21/336, H01L29/786, H01L51/05

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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-059147 A（グラセル・ディスプレイ・インコーポレーテッド）2010.03.18, 請求項1、0011段落 & US 2010/0032658 A1 & EP 2145936 A2 & CN 101659593 A & KR 10-2010-0007780 A	1-19
A	WO 2010/027106 A1（住友化学株式会社）2010.03.11, 第1頁ないし第8頁 & US 2011/0166362 A1 & EP 2341051 A1 & WO 2010/027106 A1 & CN 102209720 A	1-19

☐ 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

1 6 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 4 . 1 2 . 2 0 1 3

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100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

棚田 一也

電話番号 03-3581-1101 内線 3516

5 F

9 3 6 1