

(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  
2016年8月18日(18.08.2016)



(10) 国際公開番号  
**WO 2016/129479 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*H01L 51/30* (2006.01) *H01L 29/786* (2006.01)  
*H01L 21/336* (2006.01) *H01L 51/05* (2006.01)  
*H01L 21/368* (2006.01) *H01L 51/40* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/053222
- (22) 国際出願日: 2016年2月3日(03.02.2016)
- (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 2015-025357 2015年2月12日(12.02.2015) JP  
特願 2015-066072 2015年3月27日(27.03.2015) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 仮屋 俊博(KARIYA Toshihiro); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 北村 哲(KITAMURA Tetsu); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 野口 恭弘(NOGUCHI Yasuhiro); 〒1050001 東京都港区虎ノ門1丁目16番4号

アーバン虎ノ門ビル 野口特許事務所 Tokyo (JP).

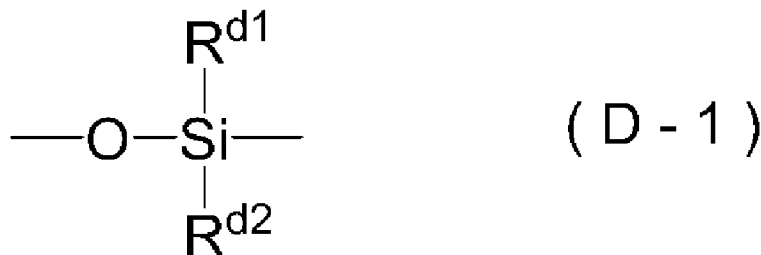
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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, ST, 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: COMPOSITION FOR ORGANIC SEMICONDUCTOR FILM FORMATION, ORGANIC SEMICONDUCTOR FILM, METHOD FOR PRODUCING ORGANIC SEMICONDUCTOR FILM, ORGANIC SEMICONDUCTOR ELEMENT AND METHOD FOR MANUFACTURING ORGANIC SEMICONDUCTOR ELEMENT

(54) 発明の名称: 有機半導体膜形成用組成物、有機半導体膜及びその製造方法、並びに、有機半導体素子及びその製造方法



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a composition for organic semiconductor film formation, which enables the achievement of an organic semiconductor element that has high mobility, while being suppressed in variation of the mobility; an organic semiconductor film which uses this composition for organic semiconductor film formation; a method for producing this organic semiconductor film; an organic semiconductor element; and a method for manufacturing an organic semiconductor element. A composition for organic semiconductor film formation according to the present invention is characterized by containing: an organic semiconductor that is represented by formula A-1; a polymer; a solvent that has a boiling point of 150°C or more and an SP value of from 18 to 23 (inclusive); and a silicone compound that has a structure represented by formula D-1.  $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{---L}^{\text{a}1}\text{---T---L}^{\text{a}2}\text{---C}_n\text{H}_{2n+1}$  (A-1)

(57) 要約: 得られる有機半導体素子の移動度が高く、移動度のばらつきが抑制された有機半導体膜形成用組成物、上記有機半導体膜形成用組成物を用いた有機半導体膜及びその製造方法、並びに、有機半導体素子及びその製造方法を提供することを目的とした。本発明の有機半導体膜形成用組成物は、下記式A-1で表される有機半導体と、ポリマーと、沸点が150°C以上であり、SP値が18以上23以下である溶媒と、下記式D-1で表される構造を有するシリコン化合物と、を含有することとを特徴とする。 $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{---L}^{\text{a}1}\text{---T---L}^{\text{a}2}\text{---C}_n\text{H}_{2n+1}$  (A-1)



WO 2016/129479 A1

## 明 細 書

### 発明の名称：

有機半導体膜形成用組成物、有機半導体膜及びその製造方法、並びに、有機半導体素子及びその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、有機半導体膜形成用組成物、有機半導体膜及びその製造方法、並びに、有機半導体素子及びその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 軽量化、低コスト化、柔軟化が可能であることから、液晶ディスプレイや有機ELディスプレイに用いられるFET（電界効果トランジスタ）、RFID（RFタグ）等に、有機半導体膜（有機半導体層）を有する有機トランジスタが利用されている。

従来の有機半導体としては、特許文献1及び2に記載されたものが知られている。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0003] 特許文献1：特開2014-22498号公報  
特許文献2：国際公開第2014/061465号

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

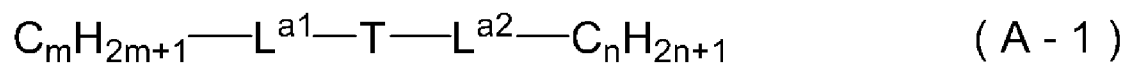
[0004] 本発明が解決しようとする課題は、得られる有機半導体素子の移動度が高く、また、移動度のばらつきが抑制された有機半導体膜形成用組成物を提供することである。また、本発明が解決しようとする他の課題は、上記有機半導体膜形成用組成物を用いた有機半導体膜及びその製造方法、並びに、有機半導体素子及びその製造方法を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0005] 本発明の上記課題は、以下の<1>、<15>~<17>、又は、<19>に記載の手段により解決された。好ましい実施態様である<2>~<14>、及び、<18>と共に以下に記載する。

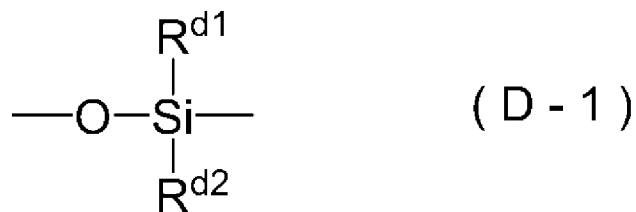
<1> 成分Aとして、下記式A-1で表される有機半導体と、成分Bとして、ポリマーと、成分Cとして、沸点が150℃以上であり、SP値が18以上23以下である溶媒と、成分Dとして、下記式D-1で表される構造を有するシリコン化合物と、を含有することを特徴とする有機半導体膜形成用組成物、

[0006] [化1]



[0007] 式A-1中、Tは3環以上7環以下の縮環構造を有する芳香族炭化水素基又は複素芳香族基を表し、 $L^{a1}$ 及び $L^{a2}$ はそれぞれ独立に、単結合、フェニレン基又はチエニレン基を表し、m及びnはそれぞれ独立に、1~20の整数を表し、 $m \neq n$ である。

[0008] [化2]

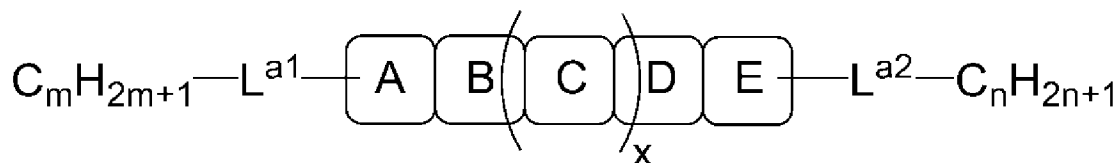


[0009] 式D-1中、 $R^{d1}$ 及び $R^{d2}$ はそれぞれ独立に、エーテル結合を含まない、一価の炭化水素基を表す。

[0010] <2> 式A-1で表される化合物が、下記式A-2で表される化合物である、<1>に記載の有機半導体膜形成用組成物、

[0011]

[化3]



[0012] 式A-2中、環A～環Eはそれぞれ独立に、ベンゼン環又は芳香族ヘテロ環を表し、 $\text{L}^{a1}$ 及び $\text{L}^{a2}$ はそれぞれ独立に、単結合、フェニレン基又はチエニレン基を表し、 $x$ は0～3の整数を表し、 $m$ 及び $n$ はそれぞれ独立に、1～20の整数を表し、 $m \neq n$ である。

[0013] <3> 式A-2において、環A～環Eで形成される縮環構造の対称性が、 $\text{C}_2$ 、 $\text{C}_{2v}$ 、又は、 $\text{C}_{2h}$ である、<2>に記載の有機半導体膜形成用組成物、

<4> 式A-2において、環A～環Eがそれぞれ独立に、ベンゼン環又はチオフェン環である、<2>又は<3>に記載の有機半導体膜形成用組成物、

<5> 式A-2において、環A及び環Eがチオフェン環である、<2>～<4>のいずれか1つに記載の有機半導体膜形成用組成物、

<6> 式A-2において、 $x$ が1又は2である、<2>～<5>のいずれか1つに記載の有機半導体膜形成用組成物、

<7> 式A-1又は式A-2において、 $1 \leq |m-n| \leq 4$ である、<1>～<6>のいずれか1つに記載の有機半導体膜形成用組成物、

<8> 式A-1又は式A-2において、 $|m-n|=1$ である、<1>～<7>のいずれか1つに記載の有機半導体膜形成用組成物、

<9> 式D-1において、 $\text{R}^{d1}$ 及び $\text{R}^{d2}$ の少なくとも1つが、炭素数2～18のアルキル基又は炭素数2～18のアルケニル基である、<1>～<8>のいずれか1つに記載の有機半導体膜形成用組成物、

<10> 式D-1において、 $\text{R}^{d1}$ 及び $\text{R}^{d2}$ の少なくとも1つが、アラルキル基である、<1>～<9>のいずれか1つに記載の有機半導体膜形成用組

成物、

<11> 成分Cがハロゲン原子を含有する、<1>~<10>のいずれか1つに記載の有機半導体膜形成用組成物、

<12> 成分Cが芳香族溶媒である、<1>~<11>のいずれか1つに記載の有機半導体膜形成用組成物、

<13> 25℃における粘度が5 mPa・s以上40 mPa・s以下である、<1>~<12>のいずれか1つに記載の有機半導体膜形成用組成物、

<14> インクジェット印刷用、及び／又は、フレキシ印刷用である、<1>~<13>のいずれか1つに記載の有機半導体膜形成用組成物、

<15> <1>~<14>のいずれか1つに記載の有機半導体膜形成用組成物を基板上に付与する付与工程、及び、乾燥工程を含む有機半導体膜の製造方法、

<16> <15>に記載の方法により得られた有機半導体膜、

<17> <1>~<14>のいずれか1つに記載の有機半導体膜形成用組成物を基板上に付与する付与工程、及び、乾燥工程を含む有機半導体素子の製造方法、

<18> 上記付与工程が、インクジェット印刷又はフレキシ印刷にて行われる、<17>に記載の有機半導体素子の製造方法、

<19> <17>又は<18>に記載の方法により得られた有機半導体素子。

## 発明の効果

[0014] 本発明によれば、得られる有機半導体素子の移動度が高く、また、移動度のばらつきが抑制された有機半導体膜形成用組成物を提供することができる。また、本発明によれば、上記有機半導体膜形成用組成物を用いた有機半導体膜及びその製造方法、並びに、有機半導体素子及びその製造方法を提供することができる。

## 図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の有機半導体素子の一態様の断面模式図である。

[図2]本発明の有機半導体素子の別の態様の断面模式図である。

[図3]実施例で使用したメタルマスクの平面図である。

### 発明を実施するための形態

[0016] 以下において、本発明の内容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、本発明の代表的な実施態様に基いてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。なお、本願明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。また、本発明における有機EL素子とは、有機エレクトロルミネッセンス素子のことをいう。

本明細書における基（原子団）の表記において、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

また、本明細書における化学構造式は、水素原子を省略した簡略構造式で記載する場合もある。

また、本発明において、「質量％」と「重量％」とは同義であり、「質量部」と「重量部」とは同義である。

また、本発明において、好ましい態様の組み合わせは、より好ましい。

[0017] （有機半導体膜形成用組成物）

本発明の有機半導体膜形成用組成物は、成分Aとして、上記式A-1で表される有機半導体と、成分Bとして、ポリマーと、成分Cとして、沸点が150℃以上であり、SP値が1.8以上2.3以下である溶媒と、成分Dとして、上記式D-1で表される構造を有するシリコン化合物と、を含有することを特徴とする。

[0018] 本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、上記成分A～成分Dを含有する有機半導体膜形成用組成物を採用することにより、得られる有機半導体膜や有機

半導体素子の移動度が高く、また、移動度のばらつきが抑制されることを見だし、本発明を完成するに至ったものである。

詳細な効果の発現機構については不明であるが、以下のように推定される。成分Aのように、非対称な側鎖を有する有機半導体は、対称な側鎖を有する有機半導体に比べて、溶解性を向上させることに有効であるが、移動度が低下したり、移動度のばらつきが生じることを見出した。これは、有機半導体が非対称な側鎖を有することにより、得られる有機半導体膜の結晶性が低下したり、結晶構造が不安定となることに起因するものと推定される。

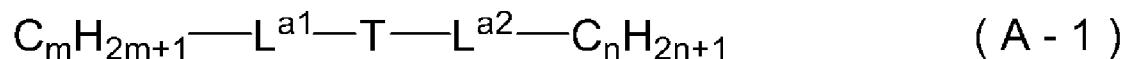
本発明者らは鋭意検討した結果、成分B～成分Dと、成分Aとを組み合わせ使用することにより、上記の課題を解決できることを見出した。成分B～成分Dを使用することにより、基板への濡れ性を保ちながら、液の流動を抑え、有機半導体結晶成長を安定化し、非対称側鎖を有する有機半導体においても、高移動度かつ、移動度のばらつきが抑制された有機半導体膜及び有機半導体素子が得られるものと推定される。

以下、本発明の有機半導体膜形成用組成物に使用される各成分について説明する。

[0019] 成分A：式A-1で表される化合物

本発明の有機半導体膜形成用組成物は、成分Aとして、下記式A-1で表される化合物（以下、「特定化合物」ともいう。）を含有する。

[0020] [化4]



[0021] 式A-1中、Tは3環以上7環以下の縮環構造を有する芳香族炭化水素基又は複素芳香族基を表し、 $L^{a1}$ 及び $L^{a2}$ はそれぞれ独立に、単結合、フェニレン基又はチエニレン基を表し、m及びnはそれぞれ独立に、1～20の整数を表し、 $m \neq n$ である。

[0022] 成分Aは、有機半導体素子、有機半導体膜、及び、有機半導体膜形成用組成物に好適に用いることができる。

成分Aは、炭素数の異なるアルキル基（ $C_mH_{2m+1}$ 及び $C_nH_{2n+1}$ 、 $m \neq n$ ）が、

必要に応じて連結基 ( $L^{a1}$ 、 $L^{a2}$ ) を介して有機半導体母核 (T) と結合している化合物であり、上記連結基は、フェニレン基又はチエニレン基である。

[0023] 式 A-1 中、T は 3 環以上 7 環以下の縮環構造を有する芳香族炭化水素基、又は、複素芳香族基 (芳香族ヘテロ環基) を表す。T は、芳香族環が 3 環以上 7 環以下縮合して得られる基であり、芳香族性を示す。上記芳香族環としては、芳香族炭化水素環 (例えば、ベンゼン環)、及び、芳香族複素環 (例えば、チオフェン環、フラン環、ピロール環、セレノフェン環、イミダゾール環) が例示される。

T は、3～7 環であり、4～6 環であることが好ましく、5 又は 6 環であることがより好ましい。

また、T が有する芳香族環の少なくとも 1 つが、芳香族複素環であることが好ましく、ヘテロ原子として硫黄原子、窒素原子、セレン原子、及び、酸素原子よりなる群から選択された少なくとも 1 種の原子を含むことがより好ましい。有機半導体としての移動度の観点から、2～6 つの環が上記ヘテロ原子を含むことがより好ましく、2～4 つの環が上記ヘテロ原子を含むことが更に好ましい。

また、有機半導体としての移動度の観点から、上記芳香族複素環は、1 個のヘテロ原子を有することが好ましい。

また、T は、有機半導体としての移動度の観点から、フラン環構造、チオフェン環構造及びセレノフェン環構造よりなる群から選択される構造を少なくとも 1 つ有することが好ましく、チオフェン環構造及び／又はセレノフェン環構造を少なくとも有することがより好ましく、チオフェン環構造を少なくとも有することが更に好ましく、T が有する複素環構造が全てチオフェン環構造であることが特に好ましい。

式 A-1 で表される化合物中には、T で表される基が含まれるが、この基が主成分として含まれることが好ましい。ここで主成分とは、縮合多環芳香族基の分子量の含有量が、式 A-1 で表される化合物の全分子量に対して、30%以上であることを意図し、40%以上であることが好ましい。上限は

特に制限されないが、溶解性の点から、80%以下であることが好ましい。

[0024] 式A-1中、Tは芳香族複素環及び／又はベンゼン環が直線状（一直線状及びジグザグ状を含む）に縮環した構造であることが好ましく、Tは3～7環の縮環構造を有するアセン、フェナセン、又は、ヘテロアセン構造を含むことがより好ましい。ここで、アセンとは、ベンゼン環が互いのなす角が180°となるように直線状に縮環したものであり、具体的には、ナフタレン、アントラセン、テトラセン、ペンタセン、ヘキサセン、ヘプタセン等が例示される。また、フェナセンとは、ベンゼン環がジグザグ状に縮環したものであり、具体的にはフェナントレン、クリセン、ピセン等が例示される。更に、ヘテロアセンとは、アセン又はフェンのベンゼン環の一部が芳香族ヘテロ環（例えば、フラン環、チオフェン環、ピロール環等）に置換されたものを意味する。フェンとは、ベンゼン環がジグザグ状を含む様式で縮環したものであり、全てがジグザグ状のフェナセンもこの中に含まれる。フェンに含まれ、フェナセンに含まれないものとして具体的には、ベンゾ[a]アントラセン、ベンゾ[c]フェナントレン、ジベンゾ[a, h]アントラセン、ジベンゾ[a, j]アントラセン、ジベンゾ[c, g]フェナントレン、ペントフェン等が例示される。

特定化合物は、有機半導体母核であるTが、芳香族複素環及び／又はベンゼン環が直線状に縮環した構造である、ヘテロアセン骨格を含むことが好ましく、チオフェン環及び／又はベンゼン環が直線状に縮環した構造である、チエノアセン構造であることがより好ましく、縮環数3～7環のチエノアセン構造であることが更に好ましい。上記態様であると、より高移動度の有機半導体層や膜が得られる。

また、上記縮合多環芳香族基としては、有機半導体としての移動度の観点から、上記縮合多環芳香族基中のチオフェン環の数は、2～7つが好ましく、3～7つがより好ましく、3～5つが更に好ましい。

[0025] また、上記Tが有する縮環構造を有する芳香族炭化水素基又は複素芳香族基は、置換基を有していてもよい。

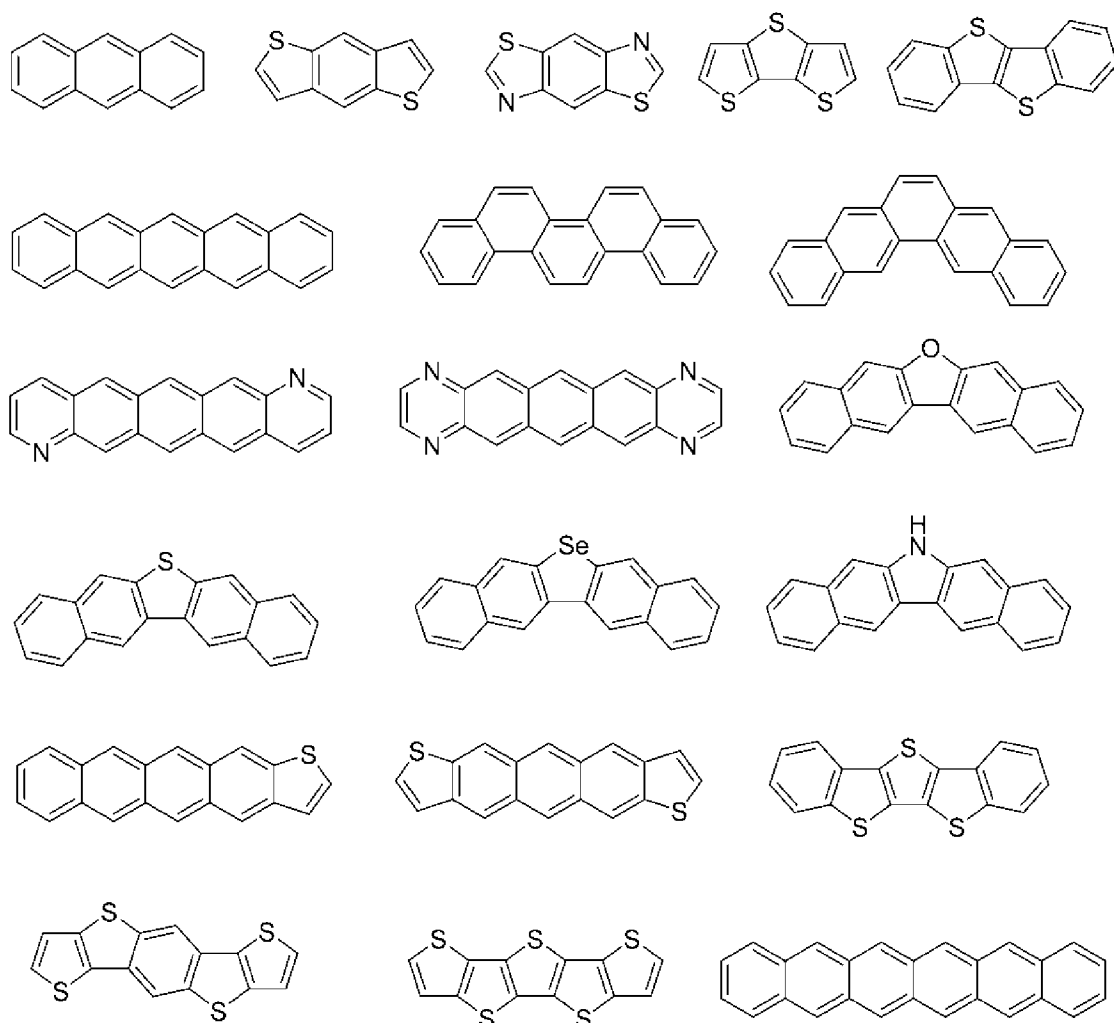
置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基（シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、トリシクロアルキル基を含む。）、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基（ヘテロ環基といってもよい。）、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む。）、アンモニオ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びア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、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及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、アリール及びヘテロ環アゾ基、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（トリアルキルシリル基等）、ヒドラジノ基、ウレイド基、ボロン酸基（ $-B(OH)_2$ ）、ホスファト基（ $-OP(O)(OH)_2$ ）、スルファト基（ $-OSO_3H$ ）、その他の公知の置換基が挙げられる。また、置換基が更に置換基により置換されていてもよい。

これらの中でも、置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基が好ましく、フッ素原子、炭素数 1～3 の置換又は無置換のアルキル基、炭素数 1 又は 2 の置換若しくは無置換のアルコキシ基、置換又は無置換のメチルチオ基、フェニル基がより好ましく、フッ素原子、炭素数 1～3 の置換又は無置換のアルキル基、炭素数 1 又は 2 の置換又は無置換のアルコキシ基、置換又は無置換のメチルチオ基が特に好ましい。

[0026] 式 A-1 中の T で表される有機半導体母核の具体例としては、下記に示す縮合多環芳香族基が好ましく挙げられる。また、これら縮合多環芳香族基は

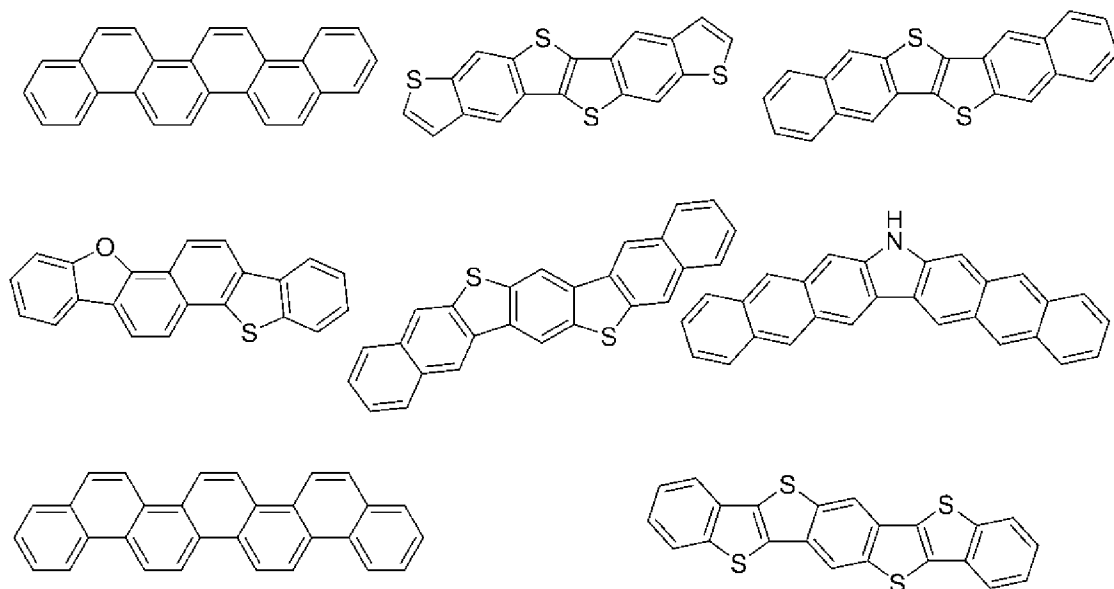
、上記  $-L^{a1}-C_mH_{2m+1}$  及び  $-L^{a2}-C_nH_{2n+1}$  以外に上記置換基が芳香族炭化水素環及び／又は芳香族複素環上に結合していてもよい。

[0027] [化5]



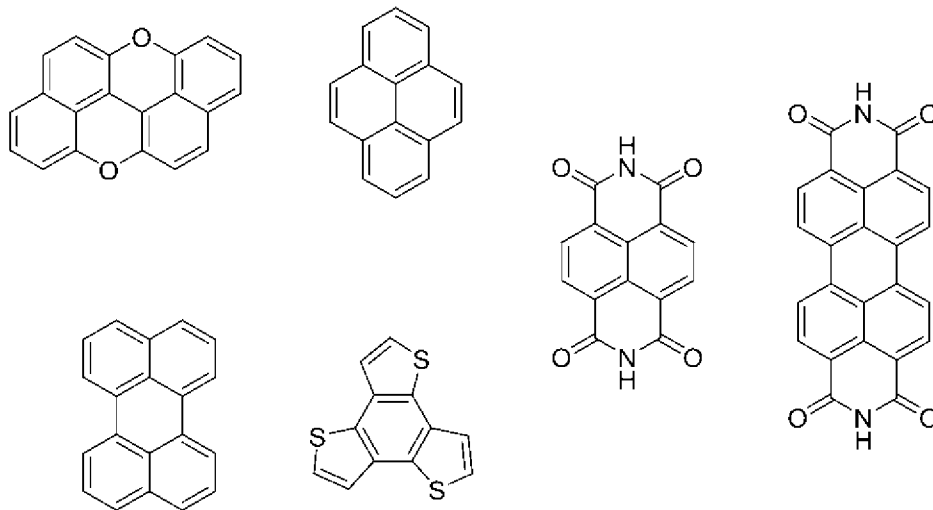
[0028]

[化6]



[0029] なお、上記具体例のうち、チオフェン環が縮環した構造、並びに、チオフェン環及びベンゼン環が縮環した構造のものは、チオアセン構造である。

[0030] [化7]



[0031] 式A-1中、 $L^{a1}$ 及び $L^{a2}$ はそれぞれ独立に、単結合、フェニレン基又はチエニレン基を表す。ここで、チエニレン基とは、チオフェンから2つの水素原子を除いた基である。フェニレン基は、 $T$ 、及び、アルキレン基とパラ位で結合していることが好ましい。また、チエニレン基は、 $T$ 、及び、アルキレン基と2位及び5位で結合していることが好ましい。

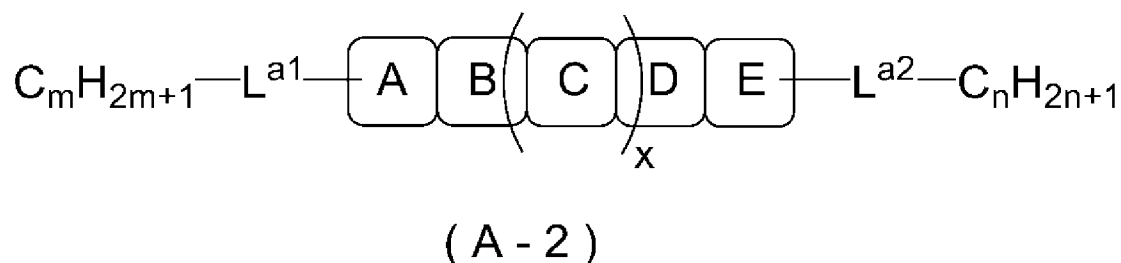
[0032] 式A-1中、 $m$ 及び $n$ はそれぞれ独立に、1～20の整数を表す。2～1

6の整数であることが好ましく、3～12の整数であることがより好ましい。

なお、式A-1中、 $m \neq n$ である。すなわち、 $C_mH_{2m+1}$ と、 $C_nH_{2n+1}$ は、炭素数の異なる（鎖長の異なる）アルキル基である。 $m$ と $n$ との差の絶対値である、 $|m-n|$ は、1以上6以下であることが好ましく、1以上4以下であることがより好ましく、1以上3以下であることが更に好ましく、1又は2であることが特に好ましく、1であることが最も好ましい。 $|m-n|$ が上記範囲内であると、移動度により優れ、移動度のばらつきがより抑制されるので好ましい。

[0033] 成分Aは、下記式A-2で表される化合物であることが好ましい。

[0034] [化8]



[0035] 式A-2中、環A～環Eはそれぞれ独立に、ベンゼン環又は芳香族ヘテロ環を表し、 $L^{a1}$ 及び $L^{a2}$ はそれぞれ独立に、単結合、フェニレン基又はチエニレン基を表し、 $x$ は0～3の整数を表し、 $m$ 及び $n$ はそれぞれ独立に、1～20の整数を表し、 $m \neq n$ である。

[0036] 式A-2中、環A～環Eはそれぞれ独立に、ベンゼン環又はチオフェン環を表す。環A～環Eのうち、2～4個がチオフェン環であることが好ましい。

$x$ は0～3の整数を表す。すなわち、環A～環Eは、4環の縮環構造～7環の縮環構造を有する。 $x$ は1～3であることが好ましく、1又は2であることがより好ましい。 $x$ が上記範囲内であると、より移動度に優れる。

また、 $x$ が2又は3を表す場合、複数の環Cは同一の環を表しても、異なる環を表してもよい。

[0037] 式A-2において、 $L^{a1}-C_mH_{2m+1}$ は、A環～E環で構成される縮合多環芳香族基の末端のA環に置換している。また、他方の末端に存在するE環に、 $-L^{a2}-C_nH_{2n+1}$ が置換している。

[0038] 式A-2中、環A～環Eで構成される縮合多環芳香族基は、置換基を有していてもよく、該置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族炭化水素基、芳香族ヘテロ環基、又は、フッ素原子が挙げられる。なお、アルキル基を有する場合には、環A及び環E以外に置換している。アルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、又は、環状のいずれでもよく、直鎖状であることが好ましく、炭素数1～20であることが好ましく、炭素数1～12であることがより好ましく、炭素数1～8であることが更に好ましい。アルケニル基は、炭素数2～20であることが好ましく、炭素数2～12であることがより好ましく、炭素数2～8であることが更に好ましい。アルキニル基は、炭素数2～20であることが好ましく、炭素数2～12であることがより好ましく、炭素数2～8であることが更に好ましい。アルケニル基及びアルキニル基は、直鎖状、分岐鎖状又は環状のいずれでもよく、直鎖状であることが好ましい。芳香族炭化水素基は、炭素数6～30であることが好ましく、炭素数6～20であることがより好ましく、炭素数6～10であることが更に好ましく、フェニル基であることが特に好ましい。芳香族ヘテロ環基としては、ヘテロ原子として硫黄原子、酸素原子、窒素原子、及び、セレン原子よりなる群から選択されるヘテロ原子を少なくとも1つ有することが好ましく、硫黄原子、窒素原子又は酸素原子よりなる群から選択されたヘテロ原子を有することがより好ましい。芳香族ヘテロ環基は、単環又は多環であってもよく、5員環～30員環であることが好ましく、5員環～20員環であることがより好ましく、5員環～10員環であることが更に好ましい。

[0039] 式A-2で表される化合物は、環A及び環Eがチオフェン環であるか、及び／又は、 $L^{a1}$ 又は $L^{a2}$ がチエニレン環であることが好ましい。すなわち、アルキル基が、チオフェン環に置換していることが好ましい。

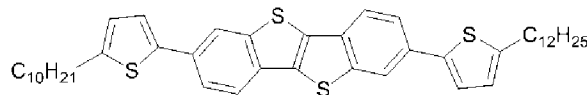
[0040] 式A-2において、環A～環Eで形成される縮環構造の対称性が、 $C_2$ 、 $C_{2v}$ 、又は、 $C_{2h}$ であることが好ましい。対称性が $C_2$ 、 $C_{2v}$ 、又は、 $C_{2h}$ であると、規則正しい結晶構造をとりやすく、高移動度を発現しやすいためである。

なお、縮環構造の対称性については、『分子の対称と群論』（中崎昌雄著、東京化学同人）の記載が参酌される。

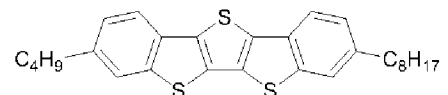
[0041] 式A-2において、 $m$ 及び $n$ はそれぞれ独立に1～20の整数を表し、 $m \neq n$ である。 $m$ 及び $n$ 、並びに、 $|m - n|$ の好ましい範囲は、式A-1における $m$ 及び $n$ 、並びに、 $|m - n|$ の好ましい範囲と同様である。

[0042] 以下に成分Aを例示するが、本発明はこれらの例示に限定されるものではない。

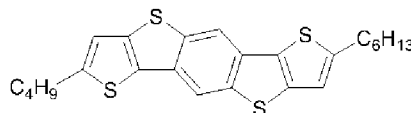
[0043] [化9]



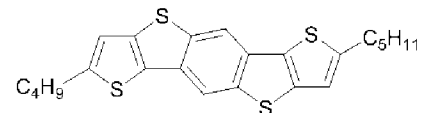
化合物 1



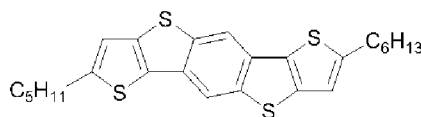
化合物 2



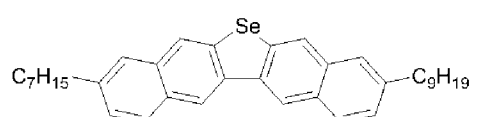
化合物 3



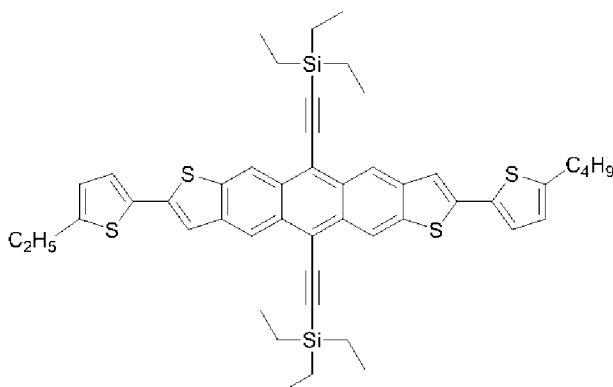
化合物 4



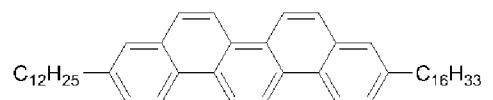
化合物 5



化合物 6

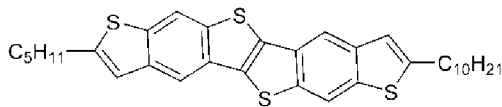


化合物 7

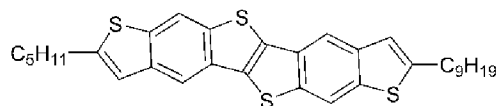


化合物 8

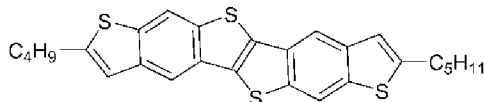
[0044] [化10]



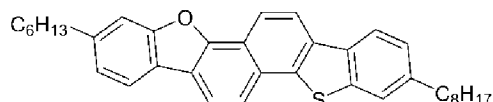
化合物 9



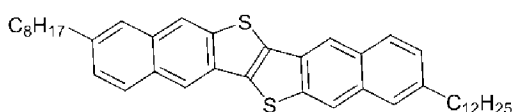
化合物 10



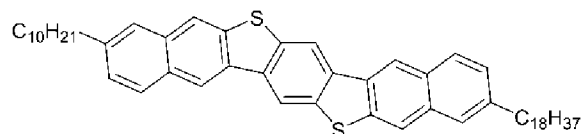
化合物 11



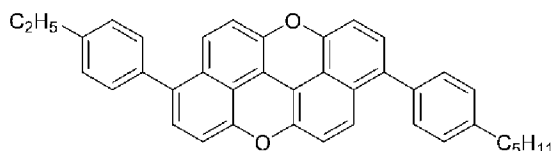
化合物 12



化合物 13



化合物 14



化合物 15

[0045] これらの中でも、化合物 1～14 が好ましく、化合物 1～7、9～11、13、14 がより好ましく、化合物 1～5、9～11、13、14 が更に好ましく、化合物 3～5、9～11 が特に好ましく、化合物 4、5、11 が最も好ましい。

[0046] 成分 A の分子量は、特に制限されないが、分子量が 1,500 以下であることが好ましく、1,000 以下であることがより好ましく、800 以下であることが更に好ましい。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。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 以上であることが更に好ましい。

成分 A は 1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0047] 成分 A の製造方法は特に限定されず、公知の方法を参照して合成できる。

具体的には、特開2011-32268号公報、特開2009-54810号公報、特表2011-526588号公報、特開2012-209329号公報、Scientific Report, 2014, 4, 5048.、特表2013-540697号公報、特開2009-218333号公報、米国特許出願公開第2008/0142792号明細書、国際公開第2014/156773号、国際公開第2010/098372号、Adv. Mater., 2014, 26, 4546.、特開2010-6794号公報に記載の方法が参照される。

[0048] 本発明の有機半導体膜形成用組成物における、成分Aの含有量は、固形分総量の5～98質量%であることが好ましく、10～95質量%であることがより好ましく、20～80質量%であることが更に好ましい。また、後述するポリマーを除く固形分総量に対する成分Aの含有量は、80～99質量%であることが好ましく、85～98質量%であることがより好ましい。

[0049] 本発明の有機半導体膜形成用組成物における成分Aの含有量は、0.7質量%以上15質量%未満であることが好ましい。成分Aの含有量が0.7質量%以上であると、高い移動度及び移動度ばらつきが抑制された有機半導体膜及び有機半導体素子が得られる。一方、成分Aの含有量が15質量%以下であると、有機半導体膜形成用組成物をインクジェット印刷用及び／又はフレキシ印刷用として好適に使用できる。

有機半導体膜形成用組成物における成分Aの含有量は、1.0～10質量%であることが好ましく、1.25～10質量%であることがより好ましく、1.5～10質量%であることが更に好ましい。

なお、本発明の有機半導体膜形成用組成物は、成分Aに該当しない有機半導体を更に含有していてもよいが、有機半導体の総含有量に対して、成分Aの含有量が50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることが更に好ましく、本発明の有機半導体膜形成用組成物が含有する有機半導体の全量が成分Aであることが特に好ましい。

[0050] 成分B：ポリマー

本発明の有機半導体膜形成用組成物は、成分Bとしてポリマーを含有する。

また、本発明の有機半導体膜及び有機半導体素子は、上記有機半導体を含有する層と、ポリマーを含む層とを有する有機半導体素子である。

ポリマーの種類は特に制限されず、公知のポリマーを用いることができる。

ポリマーとしては、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、及びこれらの共重合体、ポリシラン、ポリカルバゾール、ポリアリーールアミン、ポリフルオレン、ポリチオフエン、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、ポリアセン、ポリヘテロアセンなどの半導体ポリマー、及びこれらの共重合体、ゴム、熱可塑性エラストマーを挙げることができる。

中でも、ポリマーとしては、ベンゼン環を有する高分子化合物（ベンゼン環基を有する単量体単位を有する高分子）が好ましい。ベンゼン環基を有する単量体単位の含有量は特に制限されないが、全単量体単位中、50モル%以上が好ましく、70モル%以上がより好ましく、90モル%以上が更に好ましい。上限は特に制限されないが、100モル%が挙げられる。

上記ポリマーとしては、例えば、ポリスチレン、ポリ（ $\alpha$ -メチルスチレン）、ポリビニルシンナメート、ポリ（4-ビニルフェニル）、ポリ（4-メチルスチレン）、ポリ〔ビス（4-フェニル）（2, 4, 6-トリメチルフェニル）アミン〕、ポリ〔2, 6-（4, 4-ビス（2-エチルヘキシル）-4Hシクロペンタ〔2, 1-b; 3, 4-b'〕ジチオフエン）-アルト-4, 7-（2, 1, 3-ベンゾチアジアゾール）〕などが挙げられ、ポリスチレン、ポリ（ $\alpha$ -メチルスチレン）が特に好ましく、ポリ（ $\alpha$ -メチルスチレン）が最も好ましい。

[0051] 本発明において、成分Bは、表面エネルギーが $20 \text{ mN/m}^2 \sim 45 \text{ mN/m}^2$ であることが好ましい。 $25 \text{ mN/m}^2 \sim 45 \text{ mN/m}^2$ であることがより好ましく、 $30 \text{ mN/m}^2 \sim 40 \text{ mN/m}^2$ であることが更に好ましい。

上記の成分Bの表面エネルギーが上記範囲内であると、より移動度のばらつきが抑制されるので好ましい。

表面エネルギーは、表面自由エネルギーとも呼ばれ、本発明におけるポリマーの表面エネルギーは、以下から得られる値を意味する。

まず、ポリマー1%溶液を硝子基板上に滴下し、スピコート（1,000 rpm、120秒）によりコートし、150℃/30分加熱し、ポリマー膜を得る。

次いで、接触角測定（例えば、協和界面科学（株）製接触角計DM-501を用いることができる。）として、ポリマー膜の表面に対する水とジヨードメタンの接触角を測定する。

得られた接触角と液体の表面張力値を用い、下記式B'に示すFowkes式を拡張したOwens式、及び、Young式から表面エネルギー分散成分（ $\gamma_s^d$ ）と極性成分（ $\gamma_s^h$ ）を求め、両者の和を表面エネルギー（ $\gamma_s$ ）とする。

[0052] [数1]

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^h \gamma_L^h)^{1/2} \quad (\text{B'})$$

[0053]  $\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^h$

$\gamma_L$ ：接触媒体の表面張力

$\gamma_L^d$ ：接触媒体の表面張力分散成分

$\gamma_L^h$ ：接触媒体の表面張力極性成分

$\gamma_s$ ：表面エネルギー

$\gamma_s^d$ ：表面エネルギー分散成分

$\gamma_s^h$ ：表面エネルギー極性成分

$\theta$ ：ポリマー膜の表面に対する接触媒体の接触角

[0054] なお、本発明において、表面エネルギーとして、種々のポリマーに対して既に測定された値を採用してもよい。

代表的なポリマーの表面エネルギーは以下の通りである。

ポリ（*t*-ブチルスチレン）：29.7 mN/m<sup>2</sup>、ポリ（2-エチルヘキシルアクリレート）：31.1 mN/m<sup>2</sup>、ポリ（ $\alpha$ -メチルスチレン）：33.7 mN/m<sup>2</sup>、ポリ（ステアリン酸ビニル）：35.6 mN/m<sup>2</sup>、ポリ（イソブチルメタクリレート）：35.8 mN/m<sup>2</sup>、ポリスチレン：38.4 mN/m<sup>2</sup>。

[0055] ポリマーの重量平均分子量は、特に制限されないが、1,000～2,000万が好ましく、3,000～1,000万がより好ましく、5,000～600万が更に好ましい。

なお、本発明における重量平均分子量は、テトラヒドロフラン（THF）を溶剤とした場合のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量であるものとする。

また、ポリマーは、成分Cへの溶解度が、成分Aよりも高いことが好ましい。上記態様であると、得られる有機半導体膜及び有機半導体素子の移動度及び熱安定性により優れる。

本発明の有機半導体形成用組成物におけるポリマーの含有量は、成分Aの含有量100質量部に対し、1～10,000質量部であることが好ましく、10～1,000質量部であることがより好ましく、25～400質量部であることが更に好ましく、50～200質量部であることが最も好ましい。上記範囲内であると、得られる有機半導体の移動度及び膜の均一性により優れる。

[0056] 成分C：沸点が150℃以上であり、SP値が1.8以上2.3以下である溶媒

本発明の有機半導体膜形成用組成物は、成分Cとして沸点が150℃以上であり、SP値が1.8以上2.3以下である溶媒（以下、特定溶媒ともいう。）を含有する。

特定溶媒は、沸点が150℃以上である。沸点が150℃以上であると、

有機半導体膜形成用組成物の保存安定性に優れ、また、インクジェット印刷用及び／又はフレキソ印刷用として好適に使用できる。

特定溶媒の沸点は、165℃以上であることが好ましく、175℃以上であることがより好ましく、200℃以上であることが更に好ましい。また、溶媒を除去する観点から、特定溶媒の沸点は、300℃以下であることが好ましく、280℃以下であることがより好ましく、250℃以下であることが更に好ましい。

[0057] 特定溶媒のSP値（MPa<sup>1/2</sup>）は、18以上23以下である。SP値が上記範囲内であると、成分Aの溶解性に優れる。また、成分Dと併用することにより、有機半導体結晶成長を安定化させ、非対称側鎖を有する有機半導体においても、高移動度かつ移動度のばらつきが抑制される。

特定溶媒のSP値は、18.5～22.5であることが好ましく、19～22であることがより好ましい。

本発明において、「SP値」とは、「溶解度パラメータの値」を意味する。本発明でいうSP値とは、ハンセン溶解度パラメータ：A User's Handbook, Second Edition, C. M. Hansen (2007), Taylor and Francis Group, LLC（HSPiPマニュアル）で解説された式によるハンセン溶解度パラメータであり、「実践ハンセン溶解度パラメーターHSPiP第3版」（ソフトウェアバージョン4.0.05）を用いて、下記式にてSP値を算出した値を用いている。

$$(\text{SP値})^2 = (\delta H_d)^2 + (\delta H_p)^2 + (\delta H_h)^2$$

H<sub>d</sub> : 分散寄与

H<sub>p</sub> : 極性寄与

H<sub>h</sub> : 水素結合寄与

[0058] 本発明において、特定溶媒は、ハロゲン原子を含有することが好ましい、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が例示され、フッ素原子、塩素原子又は臭素原子が好ましく、塩素原子及び臭素原子がより好ましく、塩素原子が更に好ましい。

特定溶媒がハロゲン原子を含有すると、有機半導体の溶解性が高く、基板への濡れ性も良好であるため、塗布ばらつきの低減に優れるので好ましい。

また、特定溶媒は、芳香族溶媒であることが好ましい。芳香族溶媒は、芳香族炭化水素溶媒であってもよく、また、複素原子を有する複素芳香族溶媒であってもよい。特定溶媒が芳香族溶媒であると、成分Aの溶解性に優れるので好ましい。

特定溶媒は、芳香族溶媒であり、かつ、ハロゲン原子を有することが特に好ましい。

[0059] 本発明において、成分Cとして好ましい溶媒を、沸点、SP値と共に以下に示す。

テトラリン（沸点：208℃、SP値：19.6）、アニソール（沸点：154℃、SP値：19.7）、1-メチルナフタレン（沸点：241℃、SP値：20.0）、1,2-ジクロロベンゼン（沸点：181℃、SP値：20.1）、1-フルオロナフタレン（沸点：212℃、SP値：20.3）、2,5-ジクロロチオフェン（沸点：162℃、SP値：20.7）、2,5-ジブロモチオフェン（沸点：211℃、SP値：22.0）。

これらの中でも、テトラリン、アニソール、1-フルオロナフタレン、1,2-ジクロロベンゼン、2,5-ジブロモチオフェンがより好ましく、1-フルオロナフタレン、1,2-ジクロロベンゼン、2,5-ジブロモチオフェンが更に好ましい。

[0060] 成分Cは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

成分Cは、有機半導体膜形成用組成物における成分Aの含有量、及び、後述する全固形分量が所望の範囲となるように、適宜添加すればよい。

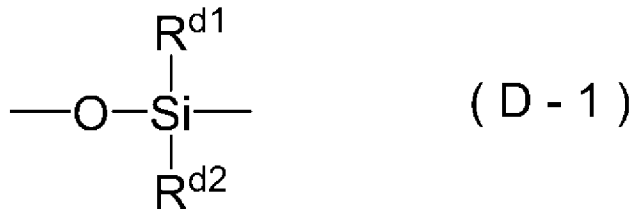
なお、本発明において、有機半導体膜形成用組成物は、溶媒として特定溶媒以外の溶媒を含有していてもよいが、溶媒の総含有量を100質量部としたとき、特定溶媒の含有量が50質量部以上であることが好ましく、70質量部以上であることがより好ましく、90質量部以上であることが更に好ましく、有機半導体膜形成用組成物が含有する溶媒の全てが特定溶媒であるこ

とが特に好ましい。

[0061] 成分D：式D-1で表される構造を有するシリコン化合物

本発明の有機半導体膜形成用組成物は、成分Dとして、下記式D-1で表される構造を有するシリコン化合物を含有する。

[0062] [化11]



[0063] 式D-1中、 $\text{R}^{\text{d1}}$ 及び $\text{R}^{\text{d2}}$ はそれぞれ独立に、エーテル結合を含まない、一価の炭化水素基を表す。

[0064] 式D-1中、 $\text{R}^{\text{d1}}$ 及び／又は $\text{R}^{\text{d2}}$ がエーテル結合を含有すると、それ自体がトラップとなり、低移動度となる。

式D-1中、 $\text{R}^{\text{d1}}$ 及び $\text{R}^{\text{d2}}$ が表す一価の炭化水素基としては、アルキル基又はアリール基であることが好ましい。

アルキル基としては、炭素数1～20のアルキル基であることが好ましく、炭素数1～12のアルキル基であることがより好ましく、炭素数1～6のアルキル基であることが更に好ましく、炭素数1～4のアルキル基であることが特に好ましい。なお、上記アルキル基は、直鎖状、分岐鎖状又は環状のいずれでもよいが、直鎖状又は分岐鎖状であることが好ましい。

アリール基としては、炭素数6～20のアリール基であることが好ましく、炭素数6～14のアリール基であることがより好ましく、炭素数6～10のアリール基であることが更に好ましく、フェニル基であることが特に好ましい。

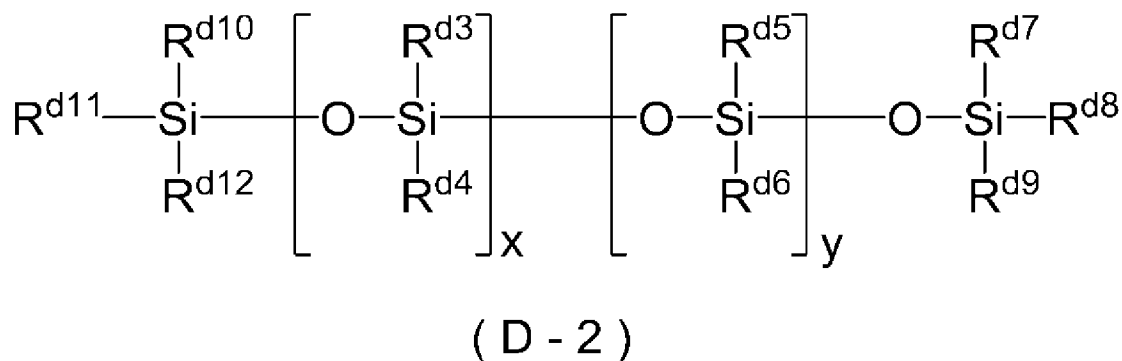
[0065]  $\text{R}^{\text{d1}}$ 及び $\text{R}^{\text{d2}}$ の少なくとも1つが、炭素数2～18のアルキル基、又は、炭素数2～18のアルケニル基であることが好ましい。なお、上記アルキル基及びアルケニル基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、アリール基が例示される。

[0066]  $R^{d1}$  及び  $R^{d2}$  の少なくとも 1 つが、アラルキル基（アリール基で置換されたアルキル基）であることも好ましい。アラルキル基が有するアリール基としては、炭素数 6 ～ 20 のアリール基であることが好ましく、炭素数 6 ～ 14 のアリール基であることがより好ましく、炭素数 6 ～ 10 のアリール基であることが更に好ましく、フェニル基であることが特に好ましい。また、上記アラルキル基の有するアルキレン基は、炭素数 1 ～ 20 のアルキレン基であることが好ましく、炭素数 2 ～ 18 のアルキレン基であることがより好ましく、炭素数 2 ～ 12 のアルキレン基であることが特に好ましい。

[0067] 成分 D は、ポリシロキサン構造を有する化合物であることが好ましく、上記式 D-1 で表される構造を繰り返し単位の少なくとも一部に有するポリシロキサン構造を有するシリコン化合物であることが好ましい。

成分 D は、以下の式 D-2 で表される構造を有するシリコン化合物であることが好ましい。

[0068] [化12]



[0069] 式 D-2 中、 $R^{d3}$ 、 $R^{d4}$ 、 $R^{d5}$ 、 $R^{d7} \sim R^{d12}$  はそれぞれ独立に、無置換のアルキル基、無置換のアリール基、又は、ハロゲン原子で置換されたアルキル基を表し、 $R^{d6}$  は、エーテル結合を含まない、一価の炭化水素基を表す。 $x$  及び  $y$  は、任意の整数を表す。

[0070] 式 D-2 中、 $R^{d3}$ 、 $R^{d4}$ 、 $R^{d5}$ 、 $R^{d7} \sim R^{d12}$  が表す無置換のアルキル基は、炭素数 1 ～ 20 であることが好ましく、炭素数 1 ～ 12 であることがより好ましく、炭素数 1 ～ 6 であることが更に好ましい。

式 D-2 中、 $R^{d3}$ 、 $R^{d4}$ 、 $R^{d5}$ 、 $R^{d7} \sim R^{d12}$  が表す無置換のアリール基は、炭

素数 6～20 であることが好ましく、炭素数 6～14 であることがより好ましく、炭素数 6～10 であることが更に好ましく、フェニル基であることが特に好ましい。

また、ハロゲン原子で置換されたアルキル基は、炭素数炭素数 1～20 であることが好ましく、炭素数 1～12 であることがより好ましく、炭素数 1～6 であることが更に好ましい。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が例示され、フッ素原子が好ましい。

なお、複数存在する  $R^{d3}$ 、 $R^{d4}$  は、それぞれ同一でも異なってもよい。

[0071] 式 D-2 中、 $R^{d6}$  としては、炭素数 2～32 のアルキル基又は炭素数 2～32 のアルケニル基であることが好ましく、炭素数 2～24 のアルキル基又は炭素数 2～24 のアルケニル基であることがより好ましく、炭素数 2～18 のアルキル基又は炭素数 2～18 のアルケニル基であることが更に好ましい。 $R^{d6}$  は直鎖状、分岐状又は環状のいずれでもよいが、 $R^{d6}$  が無置換のアルキル基を表す場合、上記アルキル基は炭素数 2～32 の直鎖アルキル基であることが好ましく、炭素数 8～18 の直鎖アルキル基であることがより好ましく、炭素数 12～18 の直鎖アルキル基であることが更に好ましい。

また、上記アルキル基は、アルキル基が更にアリール基で置換されたアラルキル基であることが好ましい。 $R^{d6}$  がアラルキル基である場合、上記アラルキル基は炭素数 7～32 のアラルキル基であることが好ましく、炭素数 7～18 のアラルキル基であることがより好ましく、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_5$  であることが更に好ましい。

[0072] 成分 D は、ポリジメチルシロキサン、ポリ（ジメチルシロキサン-コ-メチルフェニルシロキサン）、ポリ（ジメチルシロキサン-コ-ジフェニルシロキサン）、ポリ（ジメチルシロキサン-コ-メチルアルキルシロキサン）などのシリコン化合物、及び、これらのシリコン化合物のケイ素原子に結合する側鎖であるメチル基、フェニル基、アルキル基の一部が、アラルキル基によって変性された、アラルキル変性シリコン化合物であることが好ましく、上記シリコン化合物のケイ素原子に結合する側鎖であるメチル基

、フェニル基、アルキル基の一部が、アラルキル基によって変性された、アラルキル変性シリコン化合物であることがより好ましい。

[0073] 成分Dの25℃における粘度は、10～10,000 mPa・sであることが好ましく、50～5,000 mPa・sであることがより好ましく、80～1,000 mPa・sであることが更に好ましい。成分Dの粘度が上記範囲内であると、得られる有機半導体がより高移動度であり、かつ、より移動度のばらつきが抑制されるので好ましい。

[0074] 成分Dとしては、上市されている製品を使用してもよく、信越化学工業（株）、BYK社などから、上市されている製品から適宜選択して使用すればよい。具体的には、KF-96-100cs（信越化学工業（株）製、ポリジメチルシロキサン）、KF-410（信越化学工業（株）製、アラルキル変性ポリジメチルシロキサン）、KF-412（信越化学工業（株）製、長鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサン）、BYK-322、BYK-323（以上、BYK社製、アラルキル変性ポリメチルアルキルシロキサン）などが例示される。これらの中でも、KF-410、BYK-322、BYK-323が好ましい。

[0075] 成分Dの含有量は特に限定されないが、成分A100質量部に対して、0.1～50質量部であることが好ましく、0.3～30質量部であることがより好ましく、0.5～25質量部であることが更に好ましい。

また、成分Dの含有量は、本発明の有機半導体形成用組成物の固形分量に対して、0.01～20質量%であることが好ましく、0.05～10質量%であることがより好ましく、0.1～5質量%であることが更に好ましい。

[0076] <その他の成分>

本発明の有機半導体膜形成用組成物は、成分A～成分D以外に他の成分を含んでいてもよい。

その他の成分としては、公知の添加剤等を用いることができる。

本発明の有機半導体膜形成用組成物における全固形分濃度は、1.5質量

%以上であることが好ましい。なお、固形分とは、溶媒等の揮発性成分を除いた成分の量である。すなわち、成分A、成分B及び成分Dを含む全固形分の濃度が1.5質量%以上であることが好ましい。固形分濃度が1.5質量%以上であると、各種印刷法での膜形成性に優れるので好ましい。

有機半導体膜形成用組成物における全固形分濃度は、2質量%以上であることがより好ましく、3質量%以上であることが更に好ましい。また、その上限は限定されないが、成分Aの溶解性等の観点から、20質量%以下であることが好ましく、15質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることが更に好ましい。上記範囲であると、保存安定性及び膜形成性に優れ、得られる有機半導体の移動度により優れる。

[0077] 本発明の有機半導体膜形成用組成物の粘度は、特に制限されないが、各種印刷適性、特に、インクジェット印刷適性及びフレキソ印刷適性がより優れる点で、3～100 mPa・sが好ましく、5～50 mPa・sがより好ましく、9～40 mPa・sが更に好ましい。なお、本発明における粘度は、25℃での粘度である。

粘度の測定方法としては、JIS Z 8803に準拠した測定方法であることが好ましい。

[0078] 本発明の有機半導体膜形成用組成物の製造方法は、特に制限されず、公知の方法を採用できる。例えば、成分C中に所定量の成分A、成分B及び成分Dを添加して、適宜攪拌処理を施すことにより、所望の組成物を得ることができる。成分A、成分B及び成分Dは同時又は逐次に添加して好適に組成物を作製することができる。

[0079] (有機半導体膜及び有機半導体素子)

本発明の有機半導体膜は、本発明の有機半導体膜形成用組成物を用いて製造されたものであり、また、本発明の有機半導体素子は、本発明の有機半導体膜形成用組成物を用いて製造されたものである。

本発明の有機半導体膜形成用組成物を用いて有機半導体膜や有機半導体素子を製造する方法は、特に制限されず、公知の方法を採用できる。例えば、

組成物を所定の基材上に付与して、必要に応じて乾燥処理を施して、有機半導体膜又は有機半導体素子を製造する方法が挙げられる。

基材上に組成物を付与する方法は特に制限されず、公知の方法を採用でき、例えば、インクジェット印刷法、フレキソ印刷法、バーコート法、スピンコート法、ナイフコート法、ドクターブレード法、ドロップキャスト法などが挙げられ、インクジェット印刷法、フレキソ印刷法、スピンコート法、ドロップキャスト法が好ましく、インクジェット印刷法、フレキソ印刷法が特に好ましい。

なお、フレキソ印刷法としては、フレキソ印刷版として感光性樹脂版を用いる態様が好適に挙げられる。態様によって、組成物を基板上に印刷して、パターンを容易に形成することができる。

中でも、本発明の有機半導体膜の製造方法、及び、有機半導体素子の製造方法は、本発明の有機半導体膜形成用組成物を基板上に付与する付与工程、及び、付与された組成物から溶媒を除去する除去工程を含むことがより好ましい。

[0080] 上記除去工程における乾燥処理は、必要に応じて実施される処理であり、使用される特定化合物及び溶媒の種類により適宜最適な条件が選択される。中でも、得られる有機半導体の移動度及び熱安定性により優れ、また、生産性に優れる点で、加熱温度としては30℃～150℃が好ましく、40℃～100℃がより好ましく、加熱時間としては1～300分が好ましく、10～120分がより好ましい。

[0081] 本発明の有機半導体膜の膜厚は、特に制限されないが、得られる有機半導体の移動度及び熱安定性の観点から、5～500nmが好ましく、20～200nmがより好ましい。

本発明の有機半導体膜は、有機半導体素子に好適に使用することができ、有機トランジスタ（有機薄膜トランジスタ）に特に好適に使用することができる。

本発明の有機半導体膜は、本発明の有機半導体膜形成用組成物を用いて好

適に作製される。

[0082] <有機半導体素子>

有機半導体素子としては、特に制限はないが、2～5端子の有機半導体素子であることが好ましく、2又は3端子の有機半導体素子であることがより好ましい。

また、有機半導体素子としては、光電機能を用いない素子であることが好ましい。

更に、本発明の有機半導体素子は、非発光性有機半導体素子であることが好ましい。

2端子素子としては、整流用ダイオード、定電圧ダイオード、PINダイオード、ショットキーバリアダイオード、サージ保護用ダイオード、ダイアック、バリスタ、トンネルダイオード等が挙げられる。

3端子素子としては、バイポーラトランジスタ、ダーリントトランジスタ、電界効果トランジスタ、絶縁ゲートバイポーラトランジスタ、ユニジャンクショントランジスタ、静電誘導トランジスタ、ゲートターンサイリスタ、トライアック、静電誘導サイリスタ等が挙げられる。

これらの中でも、整流用ダイオード、及び、トランジスタ類が好ましく挙げられ、電界効果トランジスタがより好ましく挙げられる。

[0083] 本発明の有機薄膜トランジスタの一態様について図面を参照して説明する。

図1は、本発明の有機半導体素子（有機薄膜トランジスタ（TFET））の一態様の断面模式図である。

図1において、有機薄膜トランジスタ100は、基板10と、基板10上に配置されたゲート電極20と、ゲート電極20を覆うゲート絶縁膜30と、ゲート絶縁膜30のゲート電極20側とは反対側の表面に接するソース電極40及びドレイン電極42と、ソース電極40とドレイン電極42との間のゲート絶縁膜30の表面を覆う有機半導体膜50と、各部材を覆う封止層60とを備える。有機薄膜トランジスタ100は、ボトムゲートーボトムコ

ンタクト型の有機薄膜トランジスタである。

なお、図 1 においては、有機半導体膜 50 が、上述した組成物より形成される膜に該当する。

以下、基板、ゲート電極、ゲート絶縁膜、ソース電極、ドレイン電極、有機半導体膜、ポリマー層及び封止層並びにそれぞれの形成方法について詳述する。

#### [0084] 〔基板〕

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

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

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

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

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

#### [0085] 〔ゲート電極、ソース電極、ドレイン電極〕

ゲート電極、ソース電極、ドレイン電極の材料としては、例えば、金（Au）、銀、アルミニウム（Al）、銅、クロム、ニッケル、コバルト、チタン、白金、タンタル、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ナトリウム等の金属； $\text{InO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、酸化インジウムスズ（ITO）等の導電性の酸化

物；ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリジアセチレン等の導電性高分子；シリコン、ゲルマニウム、ガリウム砒素等の半導体；フラーレン、カーボンナノチューブ、グラファイト等の炭素材料などが挙げられる。中でも、金属であることが好ましく、銀又はアルミニウムであることがより好ましい。

ゲート電極、ソース電極、ドレイン電極の厚みは特に制限されないが、20～200nmであることが好ましい。

[0086] ゲート電極、ソース電極、ドレイン電極を形成する方法は特に制限されないが、例えば、基板上に、電極材料を真空蒸着又はスパッタする方法、電極形成用組成物を塗布又は印刷する方法などが挙げられる。また、電極をパターンニングする場合、パターンニングする方法としては、例えば、フォトリソグラフィ法；インクジェット印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷、凸版印刷等の印刷法；マスク蒸着法などが挙げられる。

[0087] [ゲート絶縁膜]

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

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

ゲート絶縁膜の膜厚は特に制限されないが、100～1,000nmであることが好ましい。

[0088] ゲート絶縁膜を形成する方法は特に制限されないが、例えば、ゲート電極が形成された基板上に、ゲート絶縁膜形成用組成物を塗布する方法、ゲート

絶縁膜材料を蒸着又はスパッタする方法などが挙げられる。ゲート絶縁膜形成用組成物を塗布する方法は特に制限されず、公知の方法（バーコート法、スピコート法、ナイフコート法、ドクターブレード法）を使用することができる。

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

[0089] [有機半導体膜]

本発明の有機半導体膜は、本発明の有機半導体膜形成用組成物より形成される膜である。

有機半導体膜の形成方法は特に制限されず、上述した組成物を、ソース電極、ドレイン電極、及び、ゲート絶縁膜上に付与して、必要に応じて乾燥処理を施すことにより、所望の有機半導体膜を形成することができる。

[0090] [ポリマー層]

本発明の有機半導体素子は、上記有機半導体膜と絶縁膜との間にポリマー層を有することが好ましく、上記有機半導体膜とゲート絶縁膜との間にポリマー層を有することがより好ましい。上記ポリマー層の膜厚は特に制限されないが、20～500nmであることが好ましい。上記ポリマー層は、上記ポリマーを含む層であればよいが、上記ポリマーからなる層であることが好ましい。

[0091] ポリマー層を形成する方法は特に制限されないが、公知の方法（バーコート法、スピコート法、ナイフコート法、ドクターブレード法、インクジェット法）を使用することができる。

ポリマー層形成用組成物を塗布してポリマー層を形成する場合、溶媒除去、架橋などを目的として、塗布後に加熱（ベーク）してもよい。

[0092] [封止層]

本発明の有機半導体素子は、耐久性の観点から、最外層に封止層を備えることが好ましい。封止層には公知の封止剤を用いることができる。

封止層の厚さは特に制限されないが、0.2～10μmであることが好ま

しい。

[0093] 封止層を形成する方法は特に制限されないが、例えば、ゲート電極とゲート絶縁膜とソース電極とドレイン電極と有機半導体膜とが形成された基板上に、封止層形成用組成物を塗布する方法などが挙げられる。封止層形成用組成物を塗布する方法の具体例は、ゲート絶縁膜形成用組成物を塗布する方法と同じである。封止層形成用組成物を塗布して有機半導体膜を形成する場合、溶媒除去、架橋などを目的として、塗布後に加熱（ベーク）してもよい。

[0094] また、図2は、本発明の有機半導体素子（有機薄膜トランジスタ）の別の態様の断面模式図である。

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

基板、ゲート電極、ゲート絶縁膜、ソース電極、ドレイン電極、有機半導体膜、ポリマー層及び封止層については、上述のとおりである。

[0095] 上記では図1及び図2において、ボトムゲートボトムコンタクト型の有機薄膜トランジスタ、及び、ボトムゲートトップコンタクト型の有機薄膜トランジスタの態様について詳述したが、本発明の有機半導体素子は、トップゲートボトムコンタクト型の有機薄膜トランジスタ、及び、トップゲートトップコンタクト型の有機薄膜トランジスタにも好適に使用できる。

なお、上述した有機薄膜トランジスタは、電子ペーパー、ディスプレイデバイスなどに好適に使用できる。

## 実施例

[0096] 以下に実施例を挙げて本発明を更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。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」、「%」は質量基準である。

[0097] (有機半導体)

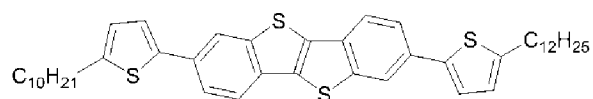
有機半導体層に用いた化合物 1 ～ 15 及び比較化合物 1 ～ 4 の構造を以下に示す。

化合物 1 ～ 15、及び、比較化合物 1 ～ 4 は、公知の合成法を参考に合成した。具体的には、化合物 1 は特開 2009-275032 号公報、化合物 2 は特開 2011-32268 号公報、化合物 3 ～ 5、比較化合物 1、2 は特開 2009-54810 号公報、特表 2011-526588 号公報、特開 2012-209329 号公報、化合物 6 は Scientific Report, 2014, 4, 5048.、化合物 7 は特表 2013-540697 号公報、化合物 8 は特開 2009-218333 号公報、化合物 9 ～ 11、比較化合物 3、4 は米国特許出願公開第 2008/0142792 号明細書、化合物 12 は国際公開第 2014/156773 号、化合物 13 は国際公開第 2010/098372 号、化合物 14 は Adv. Mater., 2014, 26, 4546.、化合物 15 は特開 2010-6794 号公報に記載の方法を参考に合成した。

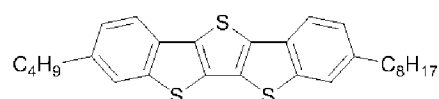
いずれも、高速液体クロマトグラフィー（東ソー（株）、TSK gel ODS-100Z）により純度（254nm の吸収強度面積比）が 99.8% 以上であることを確認した。また、構造は<sup>1</sup>H-NMR により同定した。

[0098]

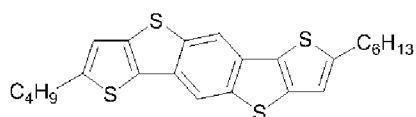
[化13]



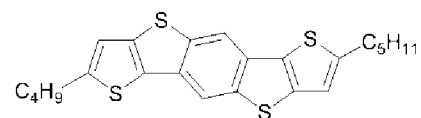
化合物 1



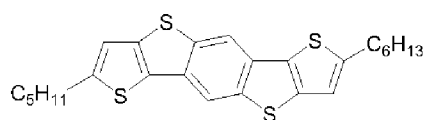
化合物 2



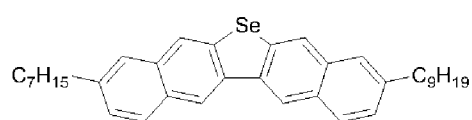
化合物 3



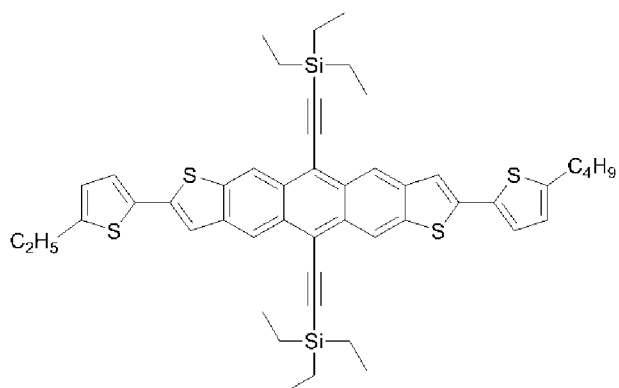
化合物 4



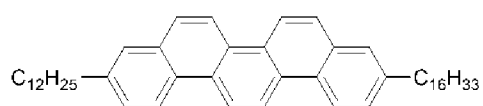
化合物 5



化合物 6



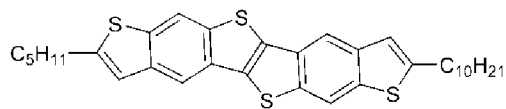
化合物 7



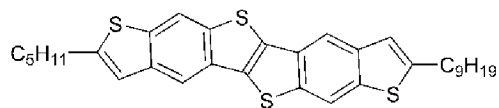
化合物 8

[0099]

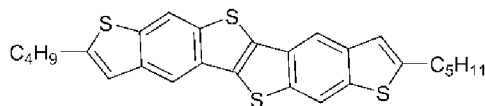
## [化14]



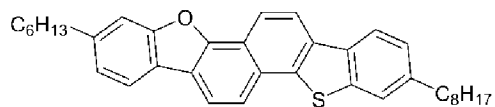
化合物 9



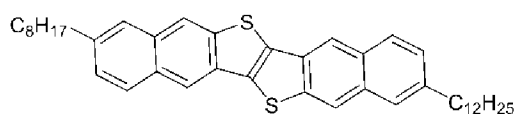
化合物 10



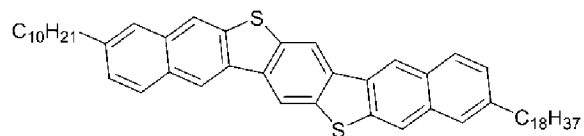
化合物 11



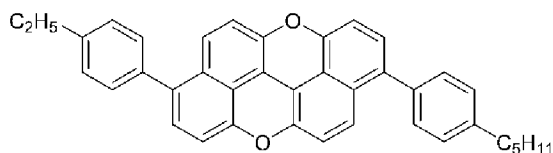
化合物 12



化合物 13

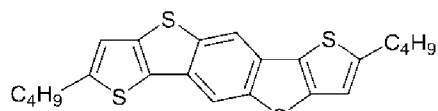


化合物 14

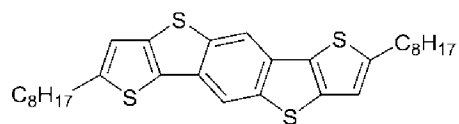


化合物 15

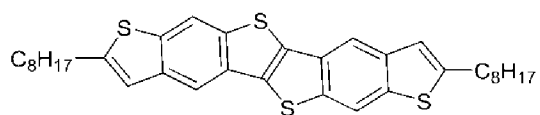
## [0100] [化15]



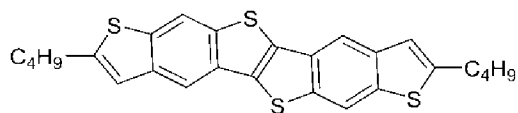
比較化合物 1



比較化合物 2



比較化合物 4



比較化合物 3

## [0101] (溶媒)

実施例及び比較例で使用した溶媒を以下に示す。

・テトラリン（沸点：208℃、SP値：19.6、シグマアルドリッチ

社製)

・アニソール (沸点: 154℃、SP値: 19.7、シグマアルドリッチ社製)

・1,2-ジクロロベンゼン (沸点: 181℃、SP値: 20.1、シグマアルドリッチ社製)

・2,5-ジブロモチオフェン (沸点: 211℃、SP値: 22.0、シグマアルドリッチ社製)

・cis-デカリン (比較例) (沸点: 196℃、SP値: 16.8、シグマアルドリッチ社製)

・m-キシレン (比較例) (沸点: 139℃、SP値: 18.2、シグマアルドリッチ社製)

・DMSO (比較例) (ジメチルスルホキシド、沸点: 189℃、SP値: 23.6、シグマアルドリッチ社製)

#### [0102] (ポリマー)

実施例及び比較例で使用したポリマーを以下に示す。

・PαMS (ポリ(α-メチルスチレン)、重量平均分子量: 40万、表面エネルギー: 33.7 mN/m<sup>2</sup>、シグマアルドリッチ社製)

・PS (ポリスチレン、重量平均分子量: 200万、表面エネルギー: 38.4 mN/m<sup>2</sup>、シグマアルドリッチ社製)

・EP65 (エチレンプロピレンゴム、表面エネルギー: 31.0 mN/m<sup>2</sup>、JSR (株) 製)

#### [0103] (シリコン化合物)

・KF-410 (アラルキル変性ポリジメチルシロキサン (R<sup>d1</sup>及びR<sup>d2</sup>の一部がメチルスチリル基 (-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) で変性されている。)、信越化学工業 (株) 製)

・KF-412 (長鎖アルキル変性ポリジメチルシロキサン、信越化学工業 (株) 製)

・KF-96-100cs (ポリジメチルシロキサン、重量平均分子量:

5, 000～6, 000、信越化学工業（株）製）

・ B Y K - 3 2 2 （アラルキル変性ポリメチルアルキルシロキサン、B Y K 社製）

・ B Y K - 3 2 3 （アラルキル変性ポリメチルアルキルシロキサン、B Y K 社製）

・ K F - 3 5 3 （比較例）（ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、信越化学工業（株）製）

・ F - 4 4 4 （比較例）（M e g a f a c e F 4 4 4、フッ素系界面活性剤、D I C 社製）

・ F - 5 5 3 （比較例）（M e g a f a c e F 5 5 3、フッ素系界面活性剤、D I C 社製）

・ B Y K - 3 0 7 （比較例）（ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、B Y K 社製）

[0104] （有機半導体膜形成用組成物の調製）

表 1 に記載の有機半導体化合物／溶媒／ポリマー／シリコン化合物について、有機半導体化合物 0.8 質量%、シリコン化合物 0.05 質量%となるように溶媒に溶解させ、25℃で粘度 25 m P a · s になるようにポリマーを添加し、バイアルに秤量し、ミックスローター（アズワン（株）製）で 10 分間攪拌混合した後、0.5 μ m メンブレンフィルターでろ過することで、有機半導体膜形成用組成物を得た。

[0105] （T F T 素子作製）

以下の要領で、ボトムゲートボトムコンタクト T F T 素子を形成した。

<ゲート電極形成>

無アルカリ硝子基板（5 c m × 5 c m）上に、銀ナノインク（H - 1、三菱マテリアル（株）製）を D M P 2 8 3 1 （1 ピコリットルヘッド）を用いたインクジェット印刷により、幅 100 μ m、膜厚 100 n m の配線パターンを形成し、その後、200℃90分間、ホットプレート上、大気下で焼成することで、ゲート電極配線を形成した。

## [0106] &lt;ゲート絶縁膜形成&gt;

ポリビニルフェノール（重量平均分子量：25,000、アルドリッチ社製）5重量部、及び、メラミン5重量部、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート90重量部を攪拌混合し、0.2  $\mu\text{m}$ メンブレンフィルターでろ過することで、溶液を作製した。得られた溶液を、上記ゲート電極を作製した硝子基板上に滴下し、スピコート（1,000 rpm、120秒）により、コートし、150℃／30分加熱することで、ゲート絶縁膜を形成した。

## [0107] &lt;SD電極形成&gt;

上記絶縁膜コートされた基板中央上に、図3に示すパターンを複数個有するメタルマスクを載せ、UVオゾンを30分間照射することで、マスク開口部を親水処理表面に改質した。上記改質部分周辺にDMP2831（1ピコリットルヘッド）を用いたインクジェット印刷により、チャンネル長50  $\mu\text{m}$ 、チャンネル幅320  $\mu\text{m}$ のソースドレイン電極パターンを形成した。得られた基板を $\text{N}_2$ 雰囲気下（グローブボックス中、酸素濃度20 ppm以下の環境）にて、ホットプレート上200℃で90分焼成することで、膜厚200 nmの銅電極を形成した。

作製した有機半導体膜形成用組成物を上記ソースドレイン電極を形成した基板の上に、フレキソ印刷法によりコートした。印刷装置として、フレキソ適性試験機F1（アイジーティ・テストングシステムズ（株）製）を用い、フレキソ樹脂版として、AFP DSH1.70%（旭化成（株）製）／ベタ画像を用いた。版と基板間の圧は、60 N、搬送速度0.4 m／秒で印刷を行った後、そのまま、60℃下で2時間乾燥することで、有機半導体膜を作製した。

## [0108] （特性評価）

## （a）移動度

半導体特性評価装置B2900A（アジレントテクノロジー（株）製）を用い、大気下で以下の性能評価を行った。

各有機TFET素子のソース電極－ドレイン電極間に－60Vの電圧を印加し、ゲート電圧を＋10V～－60Vの範囲で変化させ、ドレイン電流 $I_d$ を表す下記式を用いてキャリア移動度 $\mu$ を算出した。

$$I_d = (W/2L) \mu C_i (V_g - V_{th})^2$$

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、 $V_{th}$ は閾値電圧を表す。

移動度 $\mu$ は高いほど好ましい。移動度の値に応じて、S～Dの5段階で評価した。評価基準は以下の通りである。

S : 0.2 cm<sup>2</sup>/Vs 以上

A : 0.1 cm<sup>2</sup>/Vs 以上、0.2 cm<sup>2</sup>/Vs 未満

B : 0.02 cm<sup>2</sup>/Vs 以上、0.1 cm<sup>2</sup>/Vs 未満

C : 0.002 cm<sup>2</sup>/Vs 以上、0.02 cm<sup>2</sup>/Vs 未満

D : 0.002 cm<sup>2</sup>/Vs 未満

#### [0109] (b) 移動度ばらつき

上記要領で、5つのTFET素子評価を行い、移動度の平均値に対するばらつき $\sigma$ を評価した。 $\sigma$ は下記式により計算した。

$\sigma = (\text{移動度の測定値の内、平均値から最も離れた測定値} - \text{移動度の平均値}) / \text{移動度の平均値} \times 100 (\%)$

S : ばらつきが20%未満

A : ばらつきが20%以上30%未満

B : ばらつきが30%以上50%未満

C : ばらつきが50%以上100%未満

D : ばらつきが100%以上

#### [0110]

[表1]

|        | 成分A     |    |    | 成分B           | 成分C            | 成分D         | 評価  |         |
|--------|---------|----|----|---------------|----------------|-------------|-----|---------|
|        | 有機半導体   | m  | n  | ポリマー          | 溶媒             | シリコン化合物     | 移動度 | 移動度ばらつき |
| 実施例 1  | 化合物 1   | 10 | 12 | P $\alpha$ MS | テトラリン          | KF-410      | A   | A       |
| 実施例 2  | 化合物 2   | 4  | 8  | P $\alpha$ MS | テトラリン          | KF-410      | A   | A       |
| 実施例 3  | 化合物 3   | 4  | 6  | P $\alpha$ MS | テトラリン          | KF-410      | A   | A       |
| 実施例 4  | 化合物 4   | 4  | 5  | P $\alpha$ MS | テトラリン          | KF-410      | S   | A       |
| 実施例 5  | 化合物 5   | 5  | 6  | P $\alpha$ MS | テトラリン          | KF-410      | S   | A       |
| 実施例 6  | 化合物 6   | 7  | 9  | P $\alpha$ MS | テトラリン          | KF-410      | B   | A       |
| 実施例 7  | 化合物 7   | 2  | 4  | P $\alpha$ MS | テトラリン          | KF-410      | B   | A       |
| 実施例 8  | 化合物 8   | 12 | 16 | P $\alpha$ MS | テトラリン          | KF-410      | B   | A       |
| 実施例 9  | 化合物 9   | 5  | 10 | P $\alpha$ MS | テトラリン          | KF-410      | A   | A       |
| 実施例 10 | 化合物 10  | 5  | 9  | P $\alpha$ MS | テトラリン          | KF-410      | A   | A       |
| 実施例 11 | 化合物 11  | 4  | 5  | P $\alpha$ MS | テトラリン          | KF-410      | S   | A       |
| 実施例 12 | 化合物 12  | 6  | 8  | P $\alpha$ MS | テトラリン          | KF-410      | B   | A       |
| 実施例 13 | 化合物 13  | 8  | 12 | P $\alpha$ MS | テトラリン          | KF-410      | A   | A       |
| 実施例 14 | 化合物 14  | 10 | 18 | P $\alpha$ MS | テトラリン          | KF-410      | A   | A       |
| 実施例 15 | 化合物 15  | 2  | 5  | P $\alpha$ MS | テトラリン          | KF-410      | B   | B       |
| 実施例 16 | 化合物 4   | 4  | 5  | PS            | テトラリン          | KF-410      | S   | A       |
| 実施例 17 | 化合物 4   | 4  | 5  | EP65          | テトラリン          | KF-410      | S   | A       |
| 実施例 18 | 化合物 4   | 4  | 5  | P $\alpha$ MS | テトラリン          | BYK-322     | S   | A       |
| 実施例 19 | 化合物 4   | 4  | 5  | P $\alpha$ MS | テトラリン          | BYK-323     | S   | A       |
| 実施例 20 | 化合物 4   | 4  | 5  | P $\alpha$ MS | テトラリン          | KF-412      | A   | A       |
| 実施例 21 | 化合物 4   | 4  | 5  | P $\alpha$ MS | テトラリン          | KF-96-100cs | A   | A       |
| 実施例 22 | 化合物 4   | 4  | 5  | P $\alpha$ MS | アニソール          | KF-410      | B   | A       |
| 実施例 23 | 化合物 4   | 4  | 5  | P $\alpha$ MS | 1,2-ジクロロベンゼン   | KF-410      | S   | S       |
| 実施例 24 | 化合物 4   | 4  | 5  | P $\alpha$ MS | 2,5-ジブプロモチオフェン | KF-410      | S   | S       |
| 比較例 1  | 比較化合物 1 | 4  | 4  | P $\alpha$ MS | テトラリン          | KF-410      | C   | B       |
| 比較例 2  | 比較化合物 2 | 8  | 8  | P $\alpha$ MS | テトラリン          | KF-410      | C   | B       |
| 比較例 3  | 比較化合物 3 | 4  | 4  | P $\alpha$ MS | テトラリン          | KF-410      | C   | B       |
| 比較例 4  | 比較化合物 4 | 8  | 8  | P $\alpha$ MS | テトラリン          | KF-410      | C   | B       |
| 比較例 5  | 化合物 4   | 4  | 5  | P $\alpha$ MS | テトラリン          | —           | B   | D       |
| 比較例 6  | 化合物 4   | 4  | 5  | P $\alpha$ MS | cis-デカリン       | KF-410      | D   | B       |
| 比較例 7  | 化合物 4   | 4  | 5  | P $\alpha$ MS | m-キシレン         | KF-410      | D   | B       |
| 比較例 8  | 化合物 4   | 4  | 5  | P $\alpha$ MS | DMSO           | KF-410      | D   | B       |
| 比較例 9  | 化合物 4   | 4  | 5  | —             | テトラリン          | KF-410      | D   | B       |
| 比較例 10 | 化合物 4   | 4  | 5  | P $\alpha$ MS | テトラリン          | KF-353      | C   | C       |
| 比較例 11 | 化合物 4   | 4  | 5  | P $\alpha$ MS | テトラリン          | F-444       | C   | C       |
| 比較例 12 | 化合物 4   | 4  | 5  | P $\alpha$ MS | テトラリン          | F-553       | D   | B       |
| 比較例 13 | 化合物 4   | 4  | 5  | P $\alpha$ MS | テトラリン          | BYK-307     | D   | B       |

[0111] 表 1 に示すように、本発明の有機半導体膜形成用組成物は、得られる有機

半導体膜及び有機半導体素子が高い移動度を有し、また、移動度のばらつきが抑制されていることが分かった。

一方、比較例の有機半導体膜形成用組成物は、高い移動度と、移動度のばらつきの抑制を両立することができなかった。

[0112] インクジェット用に有機半導体化合物0.8質量%、シリコン化合物0.05質量%となるように溶媒に溶解させ、25℃で粘度5 mPa・sになるようにポリマーを添加してインクを作製し、インクジェット印刷を行い評価しても同様の結果が得られた。

### 符号の説明

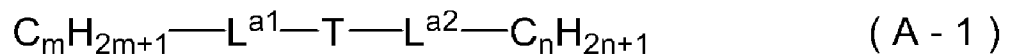
[0113] 10：基板、20：ゲート電極、30：ゲート絶縁膜、40：ソース電極、42：ドレイン電極、50：有機半導体膜、51：メタルマスク、52：マスク部、53、54：開口部、60：封止層、100、200：有機薄膜トランジスタ

## 請求の範囲

[請求項1]

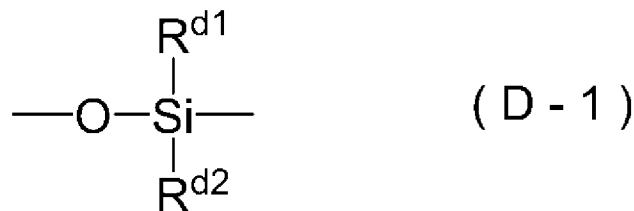
成分Aとして、下記式A-1で表される有機半導体と、  
 成分Bとして、ポリマーと、  
 成分Cとして、沸点が150℃以上であり、SP値が1.8以上2.3以下である溶媒と、  
 成分Dとして、下記式D-1で表される構造を有するシリコン化合物と、を含有することを特徴とする  
 有機半導体膜形成用組成物。

[化1]



式A-1中、Tは3環以上7環以下の縮環構造を有する芳香族炭化水素基又は複素芳香族基を表し、 $L^{a1}$ 及び $L^{a2}$ はそれぞれ独立に、単結合、フェニレン基又はチエニレン基を表し、m及びnはそれぞれ独立に、1～20の整数を表し、 $m \neq n$ である。

[化2]

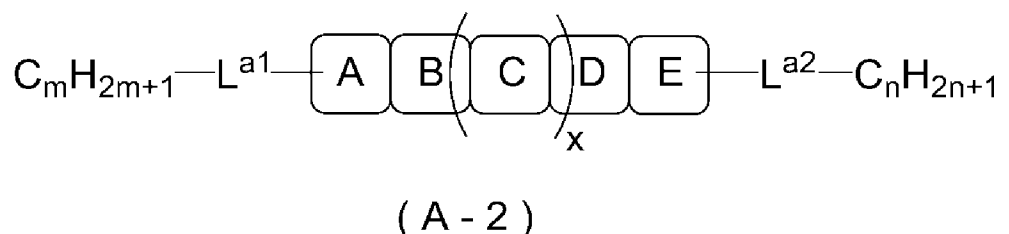


式D-1中、 $R^{d1}$ 及び $R^{d2}$ はそれぞれ独立に、エーテル結合を含まない、一価の炭化水素基を表す。

[請求項2]

式A-1で表される化合物が、下記式A-2で表される化合物である、請求項1に記載の有機半導体膜形成用組成物。

[化3]

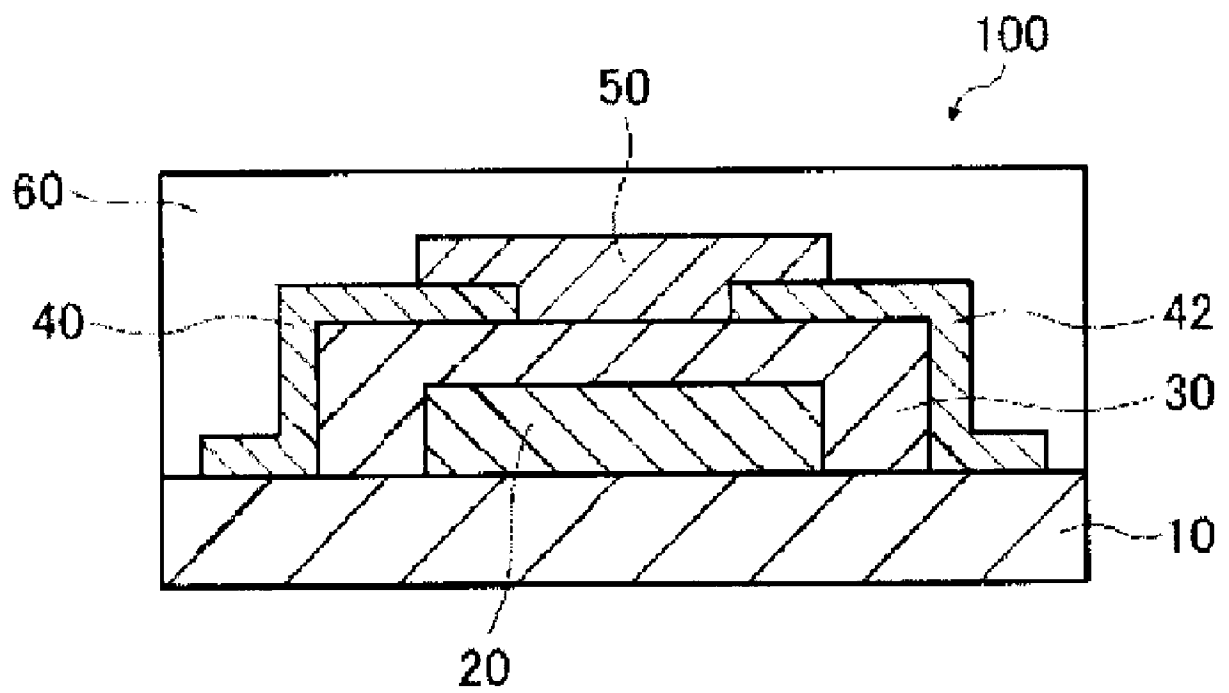


式A-2中、環A～環Eはそれぞれ独立に、ベンゼン環又は芳香族ヘテロ環を表し、 $L^{a1}$ 及び $L^{a2}$ はそれぞれ独立に、単結合、フェニレン基又はチエニレン基を表し、 $x$ は0～3の整数を表し、 $m$ 及び $n$ はそれぞれ独立に、1～20の整数を表し、 $m \neq n$ である。

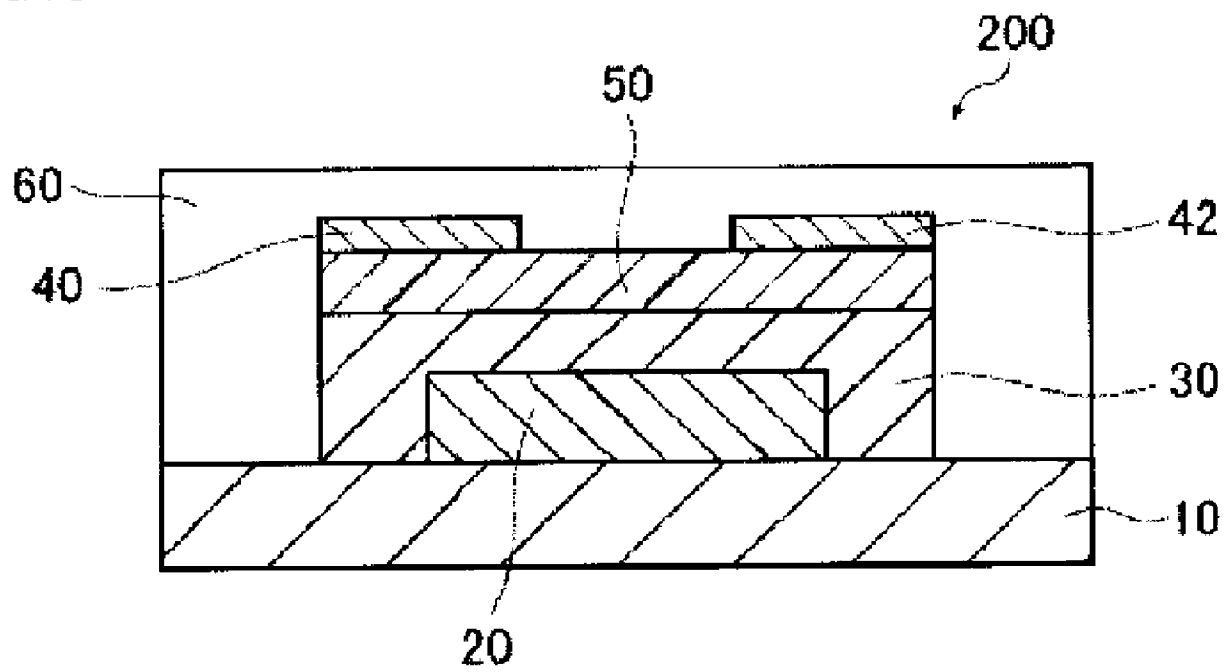
- [請求項3] 式A-2において、環A～環Eで形成される縮環構造の対称性が、 $C_2$ 、 $C_{2v}$ 、又は、 $C_{2h}$ である、請求項2に記載の有機半導体膜形成用組成物。
- [請求項4] 式A-2において、環A～環Eがそれぞれ独立に、ベンゼン環又はチオフェン環である、請求項2又は3に記載の有機半導体膜形成用組成物。
- [請求項5] 式A-2において、環A及び環Eがチオフェン環である、請求項2～4のいずれか1項に記載の有機半導体膜形成用組成物。
- [請求項6] 式A-2において、 $x$ が1又は2である、請求項2～5のいずれか1項に記載の有機半導体膜形成用組成物。
- [請求項7] 式A-1又は式A-2において、 $1 \leq |m - n| \leq 4$ である、請求項1～6のいずれか1項に記載の有機半導体膜形成用組成物。
- [請求項8] 式A-1又は式A-2において、 $|m - n| = 1$ である、請求項1～7のいずれか1項に記載の有機半導体膜形成用組成物。
- [請求項9] 式D-1において、 $R^{d1}$ 及び $R^{d2}$ の少なくとも1つが、炭素数2～18のアルキル基又は炭素数2～18のアルケニル基である、請求項1～8のいずれか1項に記載の有機半導体膜形成用組成物。
- [請求項10] 式D-1において、 $R^{d1}$ 及び $R^{d2}$ の少なくとも1つが、アラルキル基である、請求項1～9のいずれか1項に記載の有機半導体膜形成用組成物。
- [請求項11] 成分Cがハロゲン原子を含有する、請求項1～10のいずれか1項に記載の有機半導体膜形成用組成物。
- [請求項12] 成分Cが芳香族溶媒である、請求項1～11のいずれか1項に記載の有機半導体膜形成用組成物。

- [請求項13] 25℃における粘度が5 mPa・s以上40 mPa・s以下である、請求項1～12のいずれか1項に記載の有機半導体膜形成用組成物。
- [請求項14] インクジェット印刷用、及び／又は、フレキシ印刷用である、請求項1～13のいずれか1項に記載の有機半導体膜形成用組成物。
- [請求項15] 請求項1～14のいずれか1項に記載の有機半導体膜形成用組成物を基板上に付与する付与工程、及び、乾燥工程を含む有機半導体膜の製造方法。
- [請求項16] 請求項15に記載の方法により得られた有機半導体膜。
- [請求項17] 請求項1～14のいずれか1項に記載の有機半導体膜形成用組成物を基板上に付与する付与工程、及び、乾燥工程を含む有機半導体素子の製造方法。
- [請求項18] 前記付与工程が、インクジェット印刷又はフレキシ印刷にて行われる、請求項17に記載の有機半導体素子の製造方法。
- [請求項19] 請求項17又は18に記載の方法により得られた有機半導体素子。

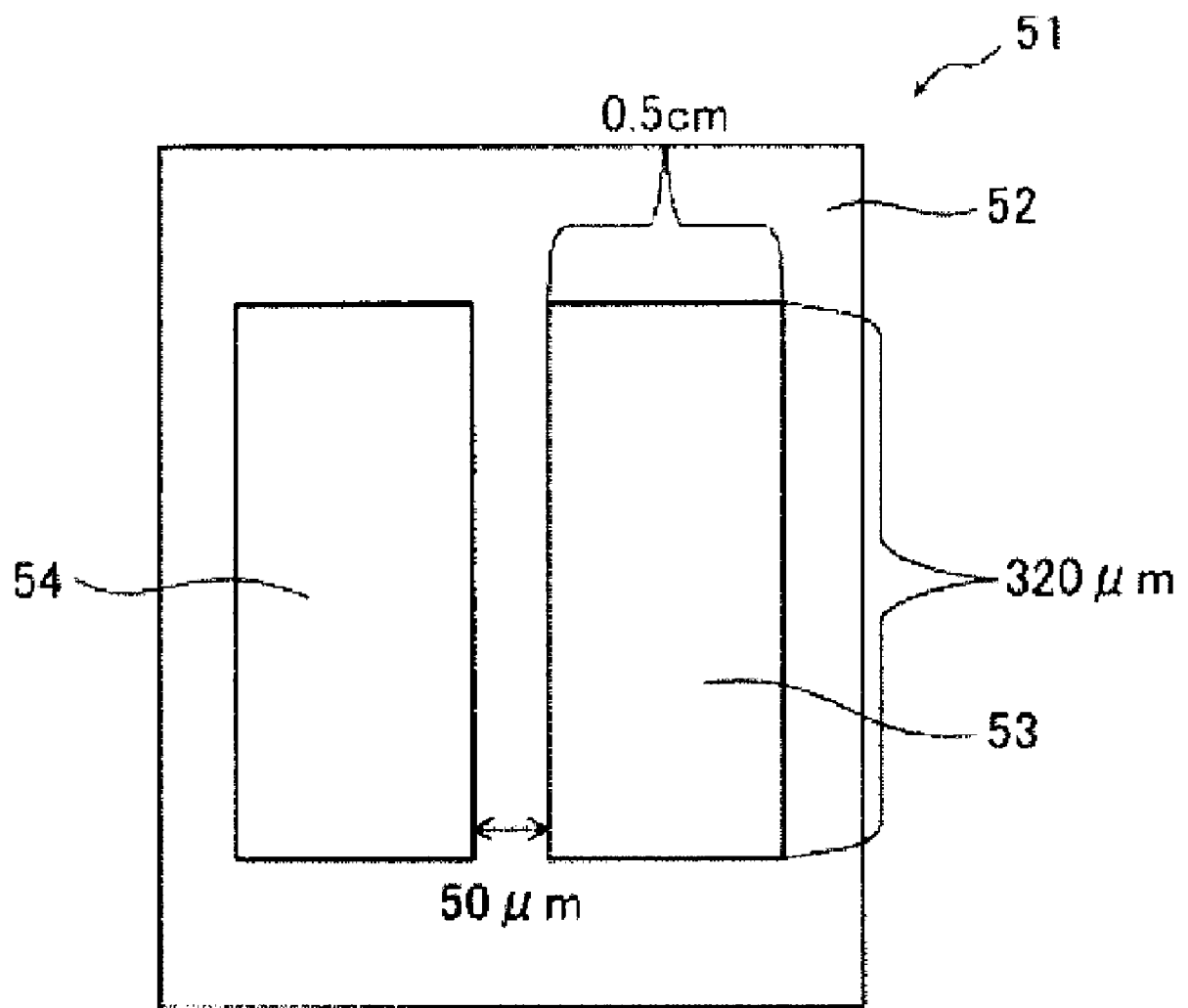
[図1]



[図2]



[図3]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/053222

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/30(2006.01)i, H01L21/336(2006.01)i, H01L21/368(2006.01)i,  
H01L29/786(2006.01)i, H01L51/05(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)

H01L51/30, H01L21/336, H01L21/368, H01L29/786, H01L51/05, 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 | 1996-2016 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2016 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2016 |

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 2014-110347 A (Tosoh Corp.),<br>12 June 2014 (12.06.2014),<br>paragraphs [0010] to [0015], [0033], [0038]<br>(Family: none)                         | 1-19                  |
| A         | JP 2012-158581 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.),<br>23 August 2012 (23.08.2012),<br>paragraphs [0154] to [0155]<br>& WO 2012/096360 A1 & TW 201245209 A | 1-19                  |
| A         | JP 2014-13920 A (Hiroshima University),<br>23 January 2014 (23.01.2014),<br>paragraphs [0023], [0031], [0034]<br>(Family: none)                        | 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  
06 April 2016 (06.04.16)

Date of mailing of the international search report  
19 April 2016 (19.04.16)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

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, H01L21/336(2006.01)i, H01L21/368(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L51/05(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. H01L51/30, H01L21/336, H01L21/368, H01L29/786, H01L51/05, 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 6 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 6 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 6 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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| A               | JP 2014-110347 A (東ソー株式会社) 2014.06.12,<br>段落 0010-0015, 0033, 0038 (ファミリーなし)                 | 1-19           |
| A               | JP 2012-158581 A (住友化学株式会社) 2012.08.23,<br>段落 0154-0155 & WO 2012/096360 A1 & TW 201245209 A | 1-19           |
| A               | JP 2014-13920 A (国立大学法人広島大学) 2014.01.23,<br>段落 0023, 0031, 0034 (ファミリーなし)                    | 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                                 | 「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     |
| 「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                         | 「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                     |
| 「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) | 「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 |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献                                      | 「&」 同一パテントファミリー文献                                                   |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願                                   |                                                                     |

国際調査を完了した日

0 6 . 0 4 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 4 . 2 0 1 6

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)

市川 武宜

5 F

5 3 8 2

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