

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6814448号  
(P6814448)

(45) 発行日 令和3年1月20日(2021.1.20)

(24) 登録日 令和2年12月23日(2020.12.23)

(51) Int. Cl.	F I	
HO 1 L 51/30 (2006.01)	HO 1 L 29/28	2 5 0 G
HO 1 L 51/05 (2006.01)	HO 1 L 29/28	1 0 0 A
HO 1 L 21/336 (2006.01)	HO 1 L 29/28	2 5 0 H
HO 1 L 29/786 (2006.01)	HO 1 L 29/78	6 1 8 A
CO 8 G 61/12 (2006.01)	HO 1 L 29/78	6 1 8 B
請求項の数 20 (全 91 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2019-509733 (P2019-509733)  
 (86) (22) 出願日 平成30年3月23日(2018.3.23)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2018/011873  
 (87) 国際公開番号 W02018/181054  
 (87) 国際公開日 平成30年10月4日(2018.10.4)  
 審査請求日 令和1年6月21日(2019.6.21)  
 (31) 優先権主張番号 特願2017-71817 (P2017-71817)  
 (32) 優先日 平成29年3月31日(2017.3.31)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 日本国(JP)

(73) 特許権者 306037311  
 富士フイルム株式会社  
 東京都港区西麻布2丁目26番30号  
 (73) 特許権者 504137912  
 国立大学法人 東京大学  
 東京都文京区本郷七丁目3番1号  
 (74) 代理人 110002631  
 特許業務法人イイダアンドパートナーズ  
 (74) 代理人 100076439  
 弁理士 飯田 敏三  
 (74) 代理人 100161469  
 弁理士 赤羽 修一  
 (74) 代理人 100118809  
 弁理士 篠田 育男

最終頁に続く

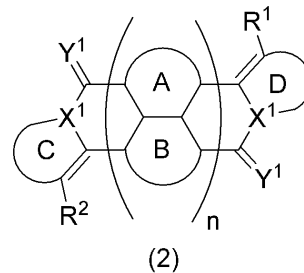
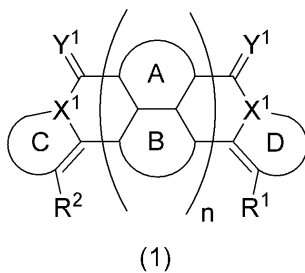
(54) 【発明の名称】 有機半導体素子、有機半導体組成物、有機半導体膜の製造方法、有機半導体膜、並びに、これらに用いる化合物及びポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

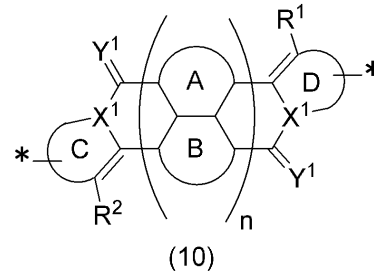
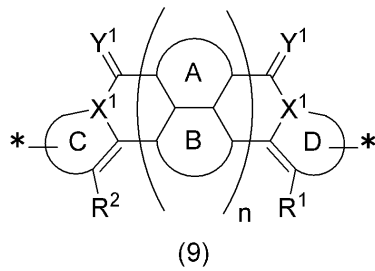
【請求項1】

有機半導体層が下記式(1)で表される化合物、及び/もしくは下記式(2)で表される化合物を含有し、又は下記式(9)及び(10)のいずれかで表される構造単位の少なくとも1種を有するポリマーを含有する、有機半導体素子。

【化1】



## 【化2】



各式中、環A及び環Bは5員環又は6員環の芳香族環又は芳香族複素環を示す。

10

X<sup>1</sup>は窒素原子又はCR<sup>a</sup>を示し、環C及び環Dは5員環もしくは6員環の芳香族環もしくは芳香族複素環、又は、5員環もしくは6員環の芳香族環もしくは芳香族複素環を含む縮合環を示す。

Y<sup>1</sup>は酸素原子、硫黄原子、CR<sup>b</sup><sub>2</sub>又はNR<sup>c</sup>を示す。

R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>及びR<sup>c</sup>は水素原子又は置換基を示す。

R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はハロゲン原子又は下記式(W)で表される基を示す。

nは1又は2である。

\*は結合部位を示す。

\* -L - T 式(W)

20

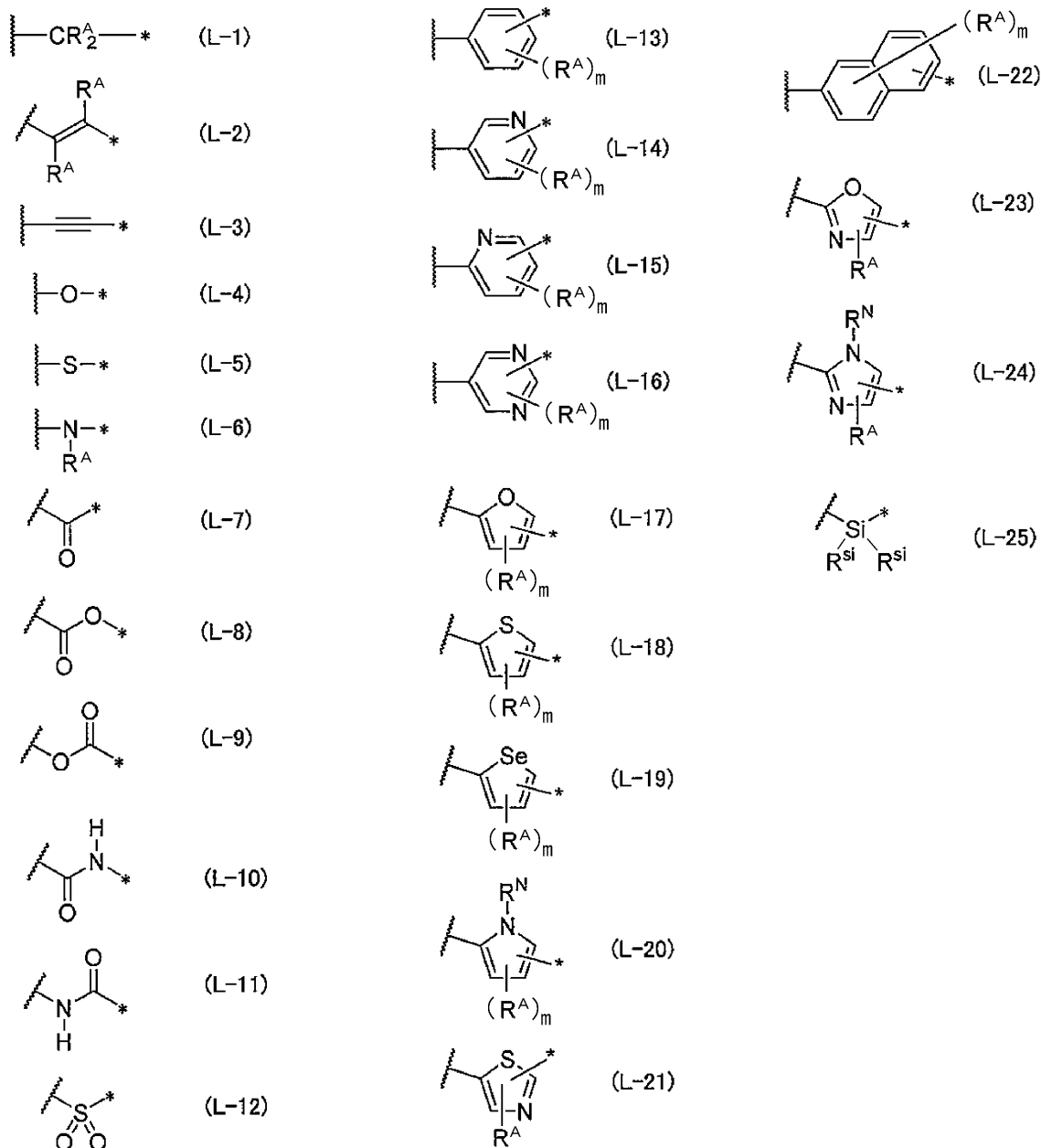
上記式(1)、(9)及び(10)において、式(W)のLは単結合、又は、下記式(L-1)~(L-25)のいずれかで表される2価の基、又は、下記式(L-1)~(L-25)のいずれかで表される2価の基を2つ以上結合してなる2価の基を示す。

上記式(2)において、式(W)のLは、下記式(L-1)~(L-25)のいずれかで表される2価の基、又は、下記式(L-1)~(L-25)のいずれかで表される2価の基を2つ以上結合してなる2価の基を示す。

Tは水素原子、ハロゲン原子、又はシアノ基を示す。

\*は結合部位を示す。

## 【化 3】



式 (L-1) ~ (L-25) 中、波線部分は式 (1)、(2)、(9) または (10) 中に示された環構造との結合部位、又は、式 (L-1) ~ (L-25) のいずれかで表される 2 価の基の \* との結合部位を示す。

\* は T との結合部位、又は式 (L-1) ~ (L-25) のいずれかで表される 2 価の基の波線部分との結合部位を示す。

式 (L-1)、(L-2)、(L-6) 及び (L-13) ~ (L-24) 中、R<sup>A</sup> は水素原子又は置換基を示す。

式 (L-13) 中の m は 1 ~ 4 の整数であり、式 (L-14) 及び (L-15) 中の m は 1 ~ 3 の整数であり、式 (L-16) ~ (L-20) 中の m は 1 又は 2 であり、式 (L-22) 中の m は 1 ~ 6 の整数である。

式 (L-20) 及び (L-24) 中、R<sup>N</sup> は水素原子又は置換基を示す。

式 (L-25) 中、R<sup>Si</sup> は水素原子、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基を示す。

## 【請求項 2】

前記環 A 及び環 B から構成される縮合環構造が下記式 (3) 又は (4) で表される縮合環構造である、請求項 1 に記載の有機半導体素子。

10

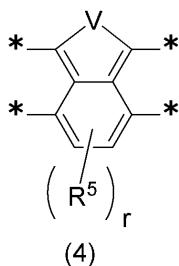
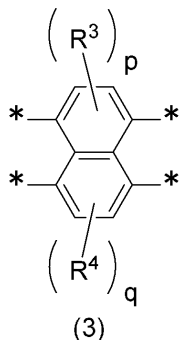
20

30

40

50

## 【化4】



10

各式中、 $R^3 \sim R^5$  はハロゲン原子又は上記式 (W) で表される基を示す。

V は  $NR^d$ 、酸素原子、硫黄原子又はセレン原子を示す。

$R^d$  は水素原子又は置換基を示す。

p、q 及び r は 0 ~ 2 の整数である。

\* は結合部位を示す。

## 【請求項3】

前記環 A 及び環 B から構成される縮合環構造が前記式 (4) で表される縮合環構造である、請求項 2 に記載の有機半導体素子。

## 【請求項4】

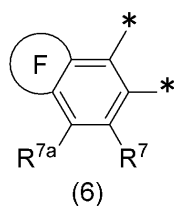
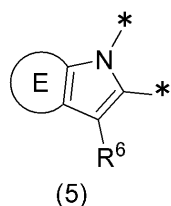
20

$Y^1$  が酸素原子又は硫黄原子である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の有機半導体素子。

## 【請求項5】

前記環 C 及び環 D が下記式 (5) 又は (6) で表される縮合環構造である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の有機半導体素子。

## 【化5】



30

各式中、環 E 及び環 F は 5 員環もしくは 6 員環の芳香族環もしくは芳香族複素環、又は、5 員環もしくは 6 員環の芳香族環もしくは芳香族複素環を含む縮合環を示す。

$R^6$ 、 $R^7$  及び  $R^{7a}$  は水素原子、ハロゲン原子、又は前記式 (W) で表される基を示す。

\* は結合部位を示す。

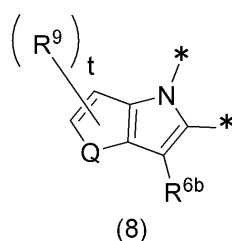
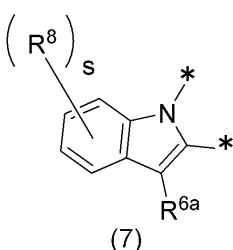
但し、前記式 (9) 及び (10) における前記式 (5) 又は (6) で表される縮合環構造は、環 E 及び環 F が、ポリマー鎖中に組み込まれるための結合部位を 1 つ有する。

## 【請求項6】

40

前記式 (5) で表される縮合環構造が下記式 (7) 又は (8) で表される縮合環構造である、請求項 5 に記載の有機半導体素子。

## 【化6】



50

各式中、 $R^{6a}$  及び  $R^{6b}$  は水素原子、ハロゲン原子又は前記式 (W) で表される基を示す。

$R^8$  及び  $R^9$  はハロゲン原子又は前記式 (W) で表される基を示す。

s は 0 ~ 4 の整数であり、t は 0 ~ 2 の整数である。

Q はカルコゲン原子を示す。

\* は結合部位を示す。

但し、前記式 (9) 及び (10) における前記式 (7) 又は (8) で表される縮合環構造は、 $R^8$  又は  $R^9$  を有し得る環の環構成原子のうち 1 つが、ポリマー鎖中に組み込まれるための結合部位を有する。

【請求項 7】

前記環 C 及び環 D が前記式 (8) で表される縮合環構造である、請求項 6 に記載の有機半導体素子。

但し、前記式 (9) 及び (10) における前記式 (8) で表される縮合環構造は、 $R^9$  を有し得る環の環構成原子のうち 1 つが、ポリマー鎖中に組み込まれるための結合部位を有する。

【請求項 8】

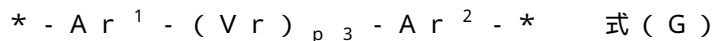
前記式 (W) 中、L が前記式 (L-1)、(L-2)、(L-3)、(L-4)、(L-13)、(L-17) 及び (L-18) から選ばれる 2 価の基であるか、又は式 (L-1)、(L-2)、(L-3)、(L-4)、(L-13)、(L-17) 及び (L-18) から選ばれる 2 価の基が 2 つ以上結合してなる基である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1

10

20

【請求項 9】

前記ポリマーが下記式 (G) で表される構造を有する、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の有機半導体素子。



式 (G) 中、 $Ar^1$  及び  $Ar^2$  は単結合であるか、又は、ビニレン基、エチニレン基、アリーレン基もしくはヘテロアリーレン基であるか、又は、ビニレン基、エチニレン基、アリーレン基及びヘテロアリーレン基から選ばれる基を 2 つ以上連結してなる 2 価の基を示す。Vr は炭素数 2 ~ 40 の 2 価の共役基を示し、 $p3$  は 1 ~ 6 の整数である。

30

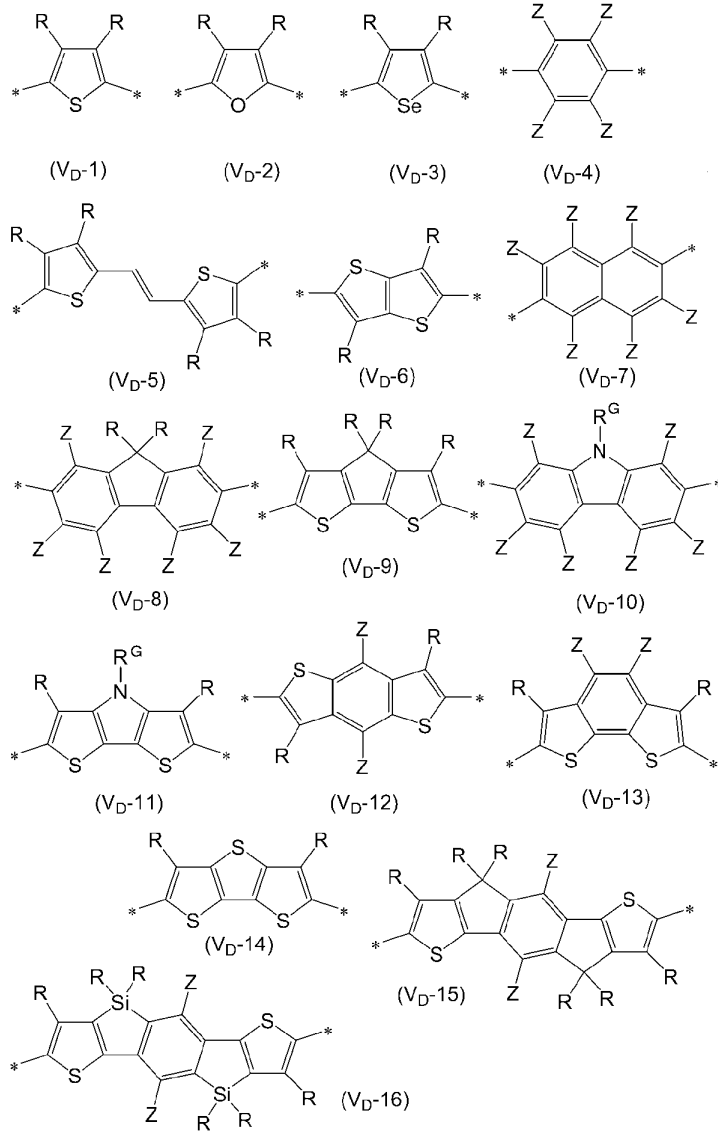
【請求項 10】

前記ポリマーが、前記式 (9) 及び (10) のいずれかで表される構造単位と、前記式 (G) で表される構造とを交互に有する、請求項 9 に記載の有機半導体素子。

【請求項 11】

前記式 (G) において、Vr が下記式 ( $V_D - 1$ ) ~ ( $V_D - 16$ ) 及び ( $V_A - 1$ ) ~ ( $V_A - 11$ ) から選ばれる構造である、請求項 9 又は 10 に記載の有機半導体素子。

## 【化7】

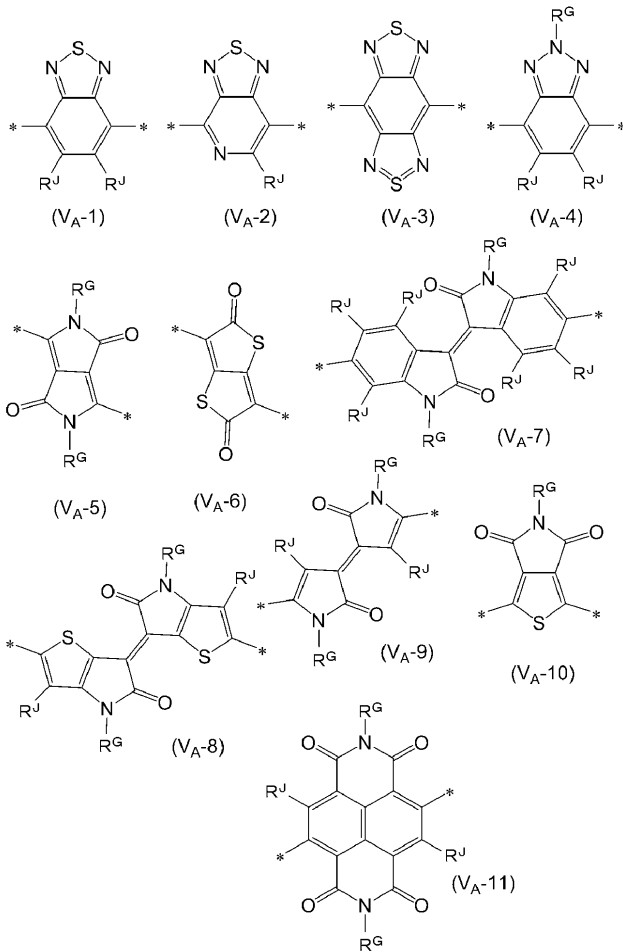


10

20

30

## 【化 8】



10

20

各式中、R 及び Z は水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を示す。

30

R<sup>G</sup> はアルキル基を示す。

R<sup>J</sup> は水素原子、アルキル基、シアノ基、又はハロゲン原子を示す。

\* は結合部位を示す。

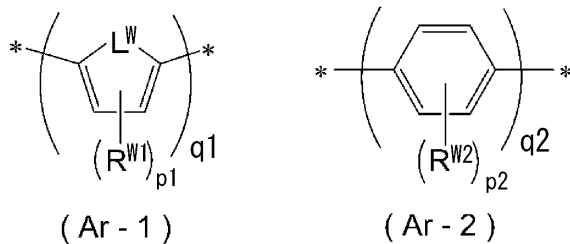
## 【請求項 1 2】

前記式 (G) 中の p 3 が 1 である、請求項 9 ~ 1 1 のいずれか 1 項に記載の有機半導体素子。

## 【請求項 1 3】

前記 Ar<sup>1</sup> 及び Ar<sup>2</sup> が単結合であるか、又は下記式 (Ar - 1) 又は (Ar - 2) で表される 2 価の基を示す、請求項 9 ~ 1 2 のいずれか 1 項に記載の有機半導体素子。

## 【化 9】



40

50

各式中、 $R^{W1}$  はアルキル基を示し、 $p1$  は 0 ~ 2 の整数である。

$L^W$  はカルコゲン原子を示す。

$R^{W2}$  はアルキル基を示し、 $p2$  は 0 ~ 4 の整数である。

$q1$  及び  $q2$  は 1 ~ 4 の整数である。

\* は結合部位を示す。

【請求項 14】

前記式 (G) 中の  $V_r$  が、前記式 (V<sub>D</sub>-1) ~ (V<sub>D</sub>-16) のいずれかで表される 2 価の基を示す、請求項 9 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の有機半導体素子。

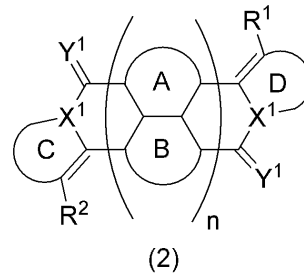
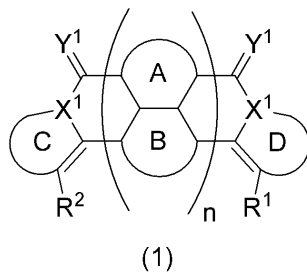
【請求項 15】

前記有機半導体素子が有機薄膜トランジスタ素子である、請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の有機半導体素子。

【請求項 16】

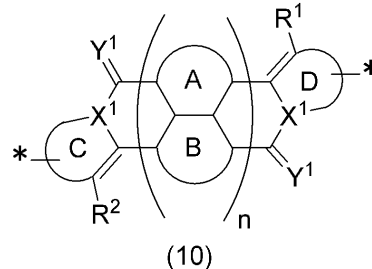
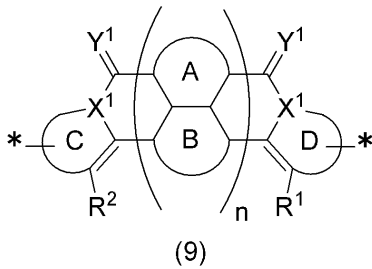
下記式 (1) で表される化合物、及び/もしくは下記式 (2) で表される化合物と、又は下記式 (9) 及び (10) のいずれかで表される構造単位の少なくとも 1 種を有するポリマーと、溶媒とを含有する有機半導体組成物。

【化 10】



20

【化 11】



30

各式中、環 A 及び環 B は 5 員環又は 6 員環の芳香族環又は芳香族複素環を示す。

$X^1$  は窒素原子又は  $CR^a$  を示し、環 C 及び環 D は 5 員環もしくは 6 員環の芳香族環もしくは芳香族複素環、又は、5 員環もしくは 6 員環の芳香族環もしくは芳香族複素環を含む縮合環を示す。

$Y^1$  は酸素原子、硫黄原子、 $CR^b_2$  又は  $NR^c$  を示す。

$R^a$ 、 $R^b$  及び  $R^c$  は水素原子又は置換基を示す。

$R^1$  及び  $R^2$  はハロゲン原子又は下記式 (W) で表される基を示す。

$n$  は 1 又は 2 である。

\* は結合部位を示す。

40

\* - L - T 式 (W)

上記式 (1)、(9) 及び (10) において、式 (W) の L は単結合、又は、下記式 (L-1) ~ (L-25) のいずれかで表される 2 価の基、又は、下記式 (L-1) ~ (L-25) のいずれかで表される 2 価の基を 2 つ以上結合してなる 2 価の基を示す。

上記式 (2) において、式 (W) の L は、下記式 (L-1) ~ (L-25) のいずれかで表される 2 価の基、又は、下記式 (L-1) ~ (L-25) のいずれかで表される 2 価

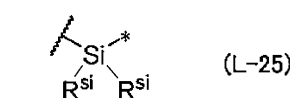
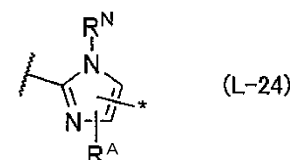
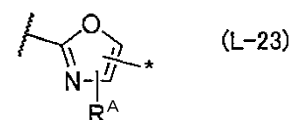
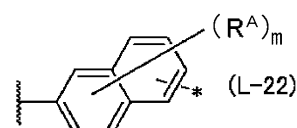
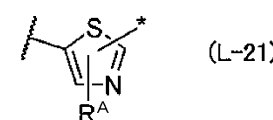
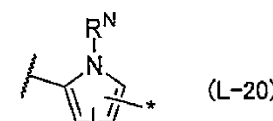
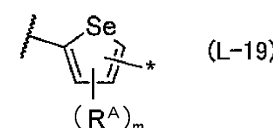
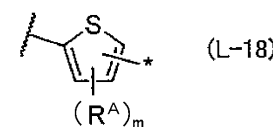
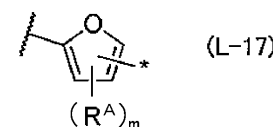
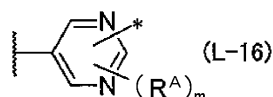
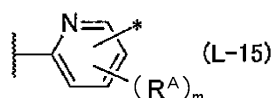
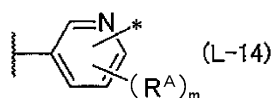
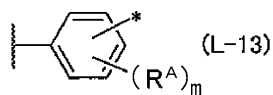
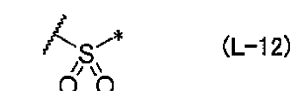
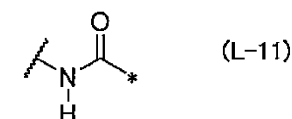
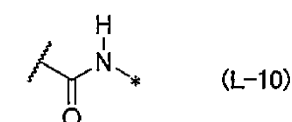
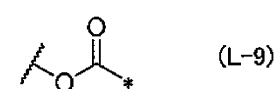
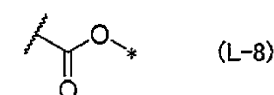
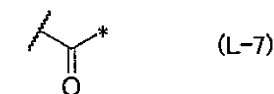
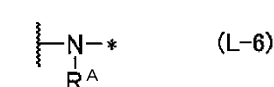
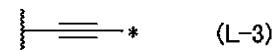
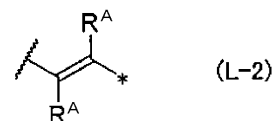
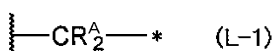
50

の基を2つ以上結合してなる2価の基を示す。

Tは水素原子、ハロゲン原子、又はシアノ基を示す。

\*は結合部位を示す。

【化12】



式(L-1)~(L-25)中、波線部分は式(1)、(2)、(9)または(10)中に示された環構造との結合部位、又は、式(L-1)~(L-25)のいずれかで表される2価の基の\*との結合部位を示す。

\*はTとの結合部位、又は式(L-1)~(L-25)のいずれかで表される2価の基の波線部分との結合部位を示す。

式(L-1)、(L-2)、(L-6)及び(L-13)~(L-24)中、R<sup>A</sup>は水素原子又は置換基を示す。

式(L-13)中のmは1~4の整数であり、式(L-14)及び(L-15)中のmは1~3の整数であり、式(L-16)~(L-20)中のmは1又は2であり、式(L-22)中のmは1~6の整数である。

式(L-20)及び(L-24)中、R<sup>N</sup>は水素原子又は置換基を示す。

式(L-25)中、R<sup>Si</sup>は水素原子、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基を示す。

10

20

30

40

50

## 【請求項 17】

バインダーを含有する、請求項 16 に記載の有機半導体組成物。

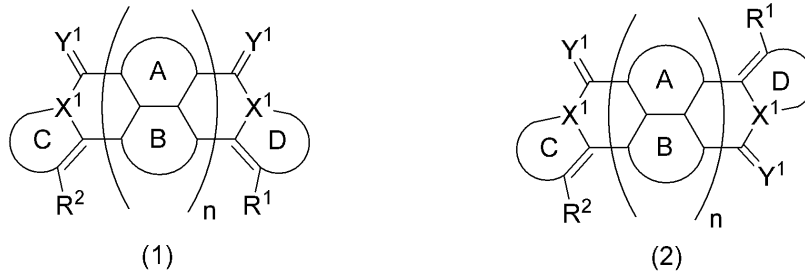
## 【請求項 18】

請求項 16 又は 17 に記載の有機半導体組成物を基板上に塗布して塗布膜を形成し、該塗布膜を乾燥して有機半導体膜とすることを含む、有機半導体膜の製造方法。

## 【請求項 19】

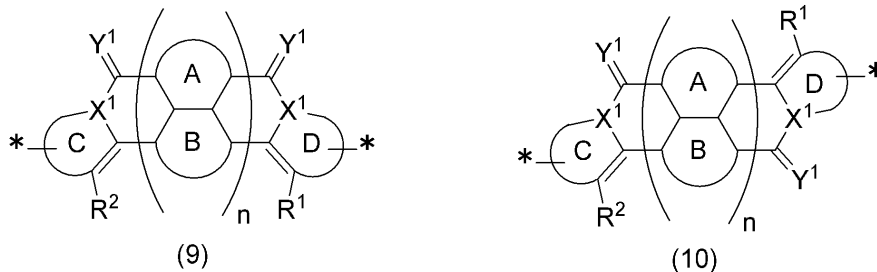
下記式(1)で表される化合物、及び/もしくは下記式(2)で表される化合物を含有し、又は下記式(9)及び(10)のいずれかで表される構造単位の少なくとも1種を有するポリマーを含有する有機半導体膜。

## 【化 13】



10

## 【化 14】



20

各式中、環 A 及び環 B は 5 員環又は 6 員環の芳香族環又は芳香族複素環を示す。

X<sup>1</sup> は窒素原子又は C R<sup>a</sup> を示し、環 C 及び環 D は 5 員環もしくは 6 員環の芳香族環もしくは芳香族複素環、又は、5 員環もしくは 6 員環の芳香族環もしくは芳香族複素環を含む縮合環を示す。

30

Y<sup>1</sup> は酸素原子、硫黄原子、C R<sup>b</sup><sub>2</sub> 又は N R<sup>c</sup> を示す。

R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup> 及び R<sup>c</sup> は水素原子又は置換基を示す。

R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> はハロゲン原子又は下記式(W)で表される基を示す。

n は 1 又は 2 である。

\* は結合部位を示す。

\* - L - T 式(W)

上記式(1)、(9)及び(10)において、式(W)の L は単結合、又は、下記式(L-1)~(L-25)のいずれかで表される 2 価の基、又は、下記式(L-1)~(L-25)のいずれかで表される 2 価の基を 2 つ以上結合してなる 2 価の基を示す。

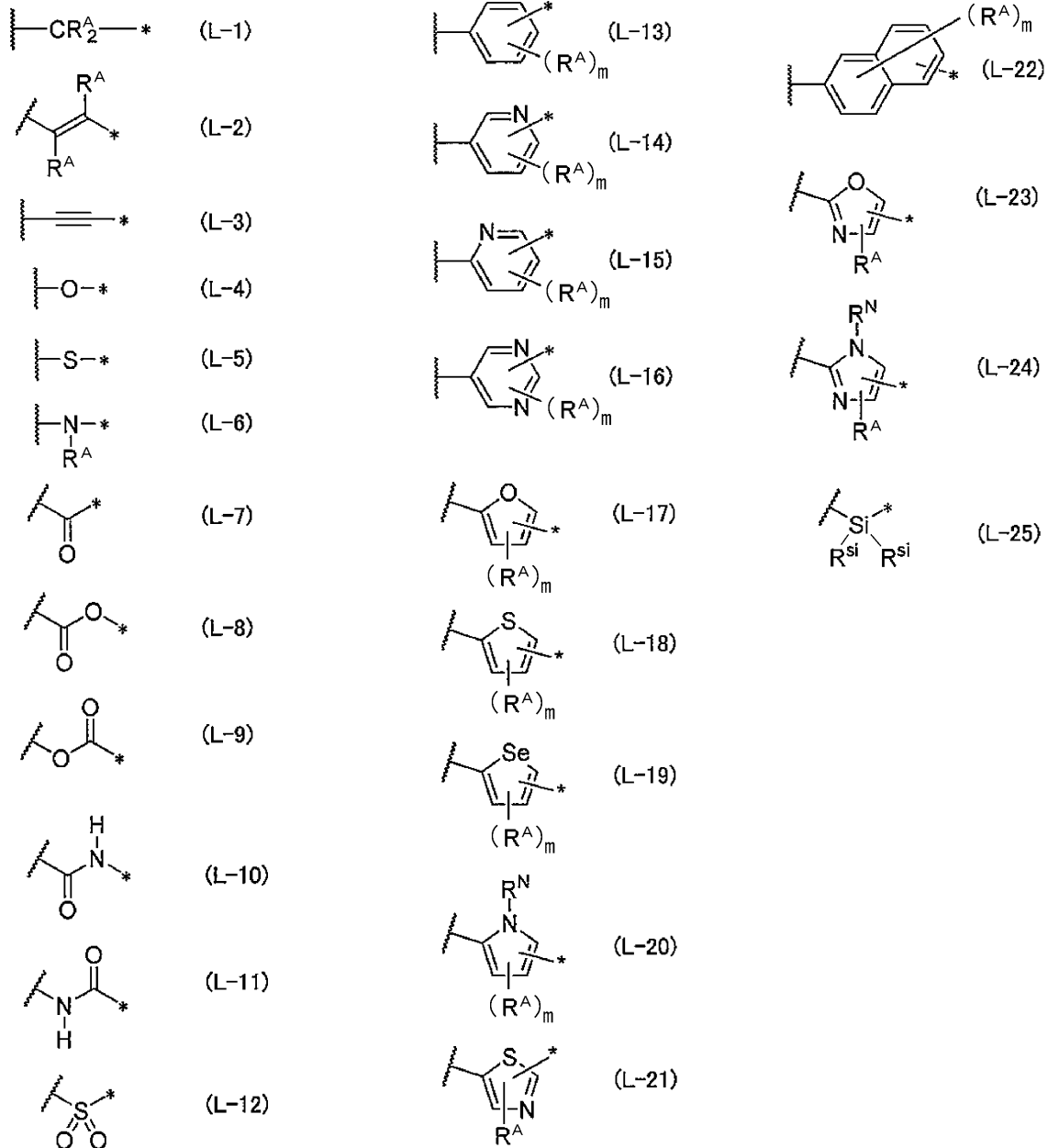
40

上記式(2)において、式(W)の L は、下記式(L-1)~(L-25)のいずれかで表される 2 価の基、又は、下記式(L-1)~(L-25)のいずれかで表される 2 価の基を 2 つ以上結合してなる 2 価の基を示す。

T は水素原子、ハロゲン原子、又はシアノ基を示す。

\* は結合部位を示す。

## 【化 15】



式 (L-1) ~ (L-25) 中、波線部分は式 (1)、(2)、(9) または (10) 中に示された環構造との結合部位、又は、式 (L-1) ~ (L-25) のいずれかで表される 2 価の基の \* との結合部位を示す。

\* は T との結合部位、又は式 (L-1) ~ (L-25) のいずれかで表される 2 価の基の波線部分との結合部位を示す。

式 (L-1)、(L-2)、(L-6) 及び (L-13) ~ (L-24) 中、R<sup>A</sup> は水素原子又は置換基を示す。

式 (L-13) 中の m は 1 ~ 4 の整数であり、式 (L-14) 及び (L-15) 中の m は 1 ~ 3 の整数であり、式 (L-16) ~ (L-20) 中の m は 1 又は 2 であり、式 (L-22) 中の m は 1 ~ 6 の整数である。

式 (L-20) 及び (L-24) 中、R<sup>N</sup> は水素原子又は置換基を示す。

式 (L-25) 中、R<sup>si</sup> は水素原子、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基を示す。

## 【請求項 20】

下記式 (1) 及び (2) のいずれかで表される化合物、又は下記式 (9) 及び (10) のいずれかで表される構造単位の少なくとも 1 種を有するポリマー。

10

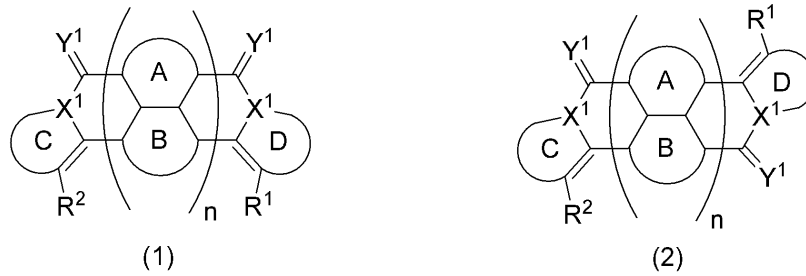
20

30

40

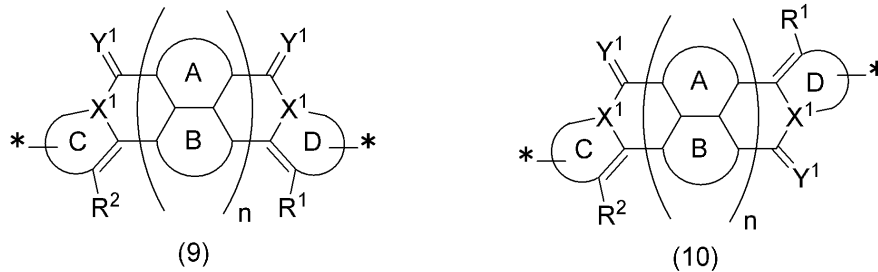
50

## 【化 1 6】



## 【化 1 7】

10



各式中、環 A 及び環 B は 5 員環又は 6 員環の芳香族環又は芳香族複素環を示す。

$X^1$  は窒素原子又は  $CR^a$  を示し、環 C 及び環 D は 5 員環もしくは 6 員環の芳香族環もしくは芳香族複素環、又は、5 員環もしくは 6 員環の芳香族環もしくは芳香族複素環を含む縮合環を示す。

20

$Y^1$  は酸素原子、硫黄原子、 $CR^b_2$  又は  $NR^c$  を示す。

$R^a \sim R^c$  は水素原子又は置換基を示す。

$R^1$  及び  $R^2$  はハロゲン原子又は下記式 (W) で表される基を示す。

$n$  は 1 又は 2 である。

\* は結合部位を示す。

\* - L - T 式 (W)

30

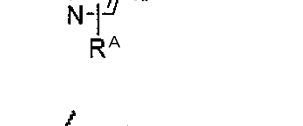
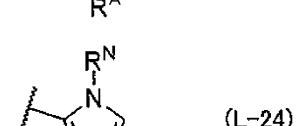
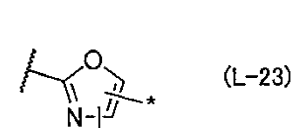
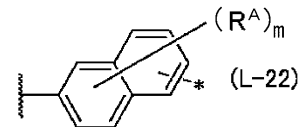
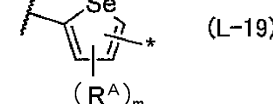
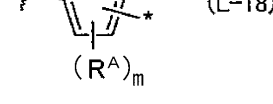
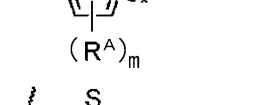
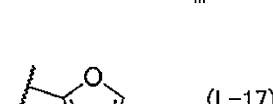
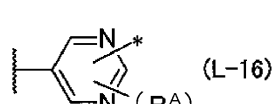
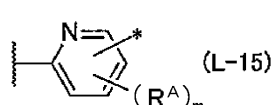
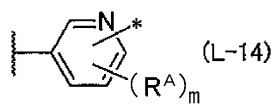
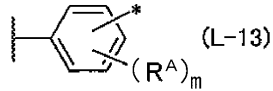
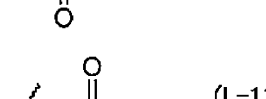
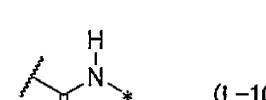
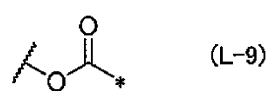
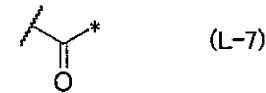
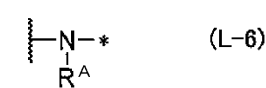
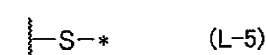
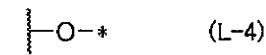
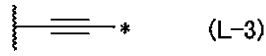
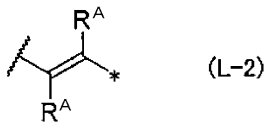
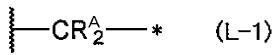
上記式 (1)、(9) 及び (10) において、式 (W) の L は単結合、又は、下記式 (L-1) ~ (L-25) のいずれかで表される 2 価の基、又は、下記式 (L-1) ~ (L-25) のいずれかで表される 2 価の基を 2 つ以上結合してなる 2 価の基を示す。

上記式 (2) において、式 (W) の L は、下記式 (L-1) ~ (L-25) のいずれかで表される 2 価の基、又は、下記式 (L-1) ~ (L-25) のいずれかで表される 2 価の基を 2 つ以上結合してなる 2 価の基を示す。

T は水素原子、ハロゲン原子、又はシアノ基を示す。

\* は結合部位を示す。

【化18】



10

20

30

式(L-1)~(L-25)中、波線部分は式(1)、(2)、(9)または(10)中に示された環構造との結合部位、又は、式(L-1)~(L-25)のいずれかで表される2価の基の\*との結合部位を示す。

\*はTとの結合部位、又は式(L-1)~(L-25)のいずれかで表される2価の基の波線部分との結合部位を示す。

式(L-1)、(L-2)、(L-6)及び(L-13)~(L-24)中、R<sup>A</sup>は水素原子又は置換基を示す。

40

式(L-13)中のmは1~4の整数であり、式(L-14)及び(L-15)中のmは1~3の整数であり、式(L-16)~(L-20)中のmは1又は2であり、式(L-22)中のmは1~6の整数である。

式(L-20)及び(L-24)中、R<sup>N</sup>は水素原子又は置換基を示す。

式(L-25)中、R<sup>Si</sup>は水素原子、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基を示す。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

## 【 0 0 0 1 】

本発明は、有機半導体素子、有機半導体組成物、有機半導体膜の製造方法、有機半導体膜、並びに、これらに用いる化合物及びポリマーに関する。

## 【背景技術】

## 【 0 0 0 2 】

液晶ディスプレイ若しくは有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ等のディスプレイ、RFID (radio frequency identifier: RFタグ) 若しくはメモリ等の論理回路を用いる装置、又は、太陽電池等には、半導体素子が利用されている。なかでも、有機半導体膜を有する有機半導体素子は、軽量化ないし低コスト化が可能で柔軟性にも優れることから、無機半導体膜を有する無機半導体素子に対して優位性を備えている。

10

上述の有機半導体膜を形成する有機化合物として、特定構造の縮合多環芳香族化合物が検討されている (例えば特許文献1)。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【 0 0 0 3 】

【特許文献1】特開2005-45266号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 0 4 】

20

有機半導体素子は一般に、電子機器等に組み込まれて使用されるために耐熱性が求められる。すなわち、高温環境下における使用においても十分な半導体特性を持続的に発現することが求められる。

本発明は、所望の半導体特性 (例えば、より高いキャリア移動度) を発現し、さらに高温環境に曝されても半導体特性の低下を生じにくい有機半導体素子を提供することを課題とする。また本発明は、上記有機半導体素子における有機半導体層として好適な有機半導体膜及びその製造方法を提供することを課題とする。また本発明は、上記有機半導体膜の構成材料として好適な化合物、ポリマーないし組成物を提供することを課題とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 5 】

30

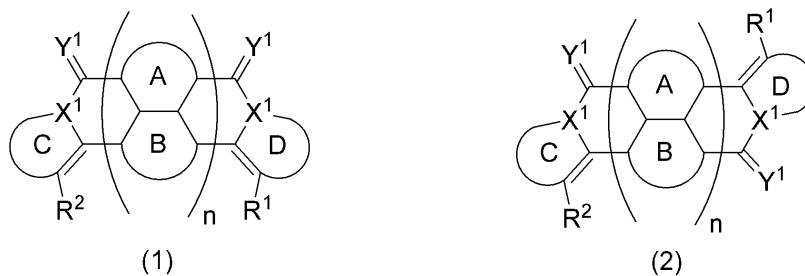
本発明の上記課題は下記的手段により解決された。

## 〔 1 〕

有機半導体層が下記式(1)で表される化合物、及び/もしくは下記式(2)で表される化合物を含有し、又は下記式(9)及び(10)のいずれかで表される構造単位の少なくとも1種を有するポリマーを含有する、有機半導体素子。

## 【 0 0 0 6 】

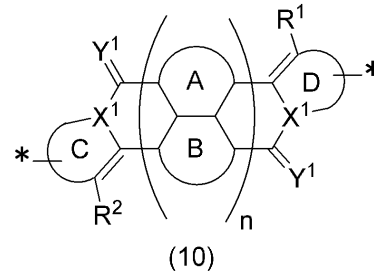
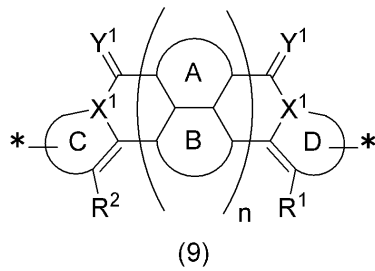
## 【化1】



40

## 【 0 0 0 7 】

## 【化2】



## 【0008】

10

各式中、環A及び環Bは5員環又は6員環の芳香族環又は芳香族複素環を示す。

$X^1$ は窒素原子又は $CR^a$ を示し、環C及び環Dは5員環もしくは6員環の芳香族環もしくは芳香族複素環、又は、5員環もしくは6員環の芳香族環もしくは芳香族複素環を含む縮合環を示す。

$Y^1$ は酸素原子、硫黄原子、 $CR^b_2$ 又は $NR^c$ を示す。

$R^a$ 、 $R^b$ 及び $R^c$ は水素原子又は置換基を示す。

$R^1$ 及び $R^2$ はハロゲン原子又は下記式(W)で表される基を示す。

nは1又は2である。

\*は結合部位を示す。

20

\* - L - T 式(W)

上記式(1)、(9)及び(10)において、式(W)のLは単結合、又は、下記式(L-1)~(L-25)のいずれかで表される2価の基、又は、下記式(L-1)~(L-25)のいずれかで表される2価の基を2つ以上結合してなる2価の基を示す。

上記式(2)において、式(W)のLは、下記式(L-1)~(L-25)のいずれかで表される2価の基、又は、下記式(L-1)~(L-25)のいずれかで表される2価の基を2つ以上結合してなる2価の基を示す。

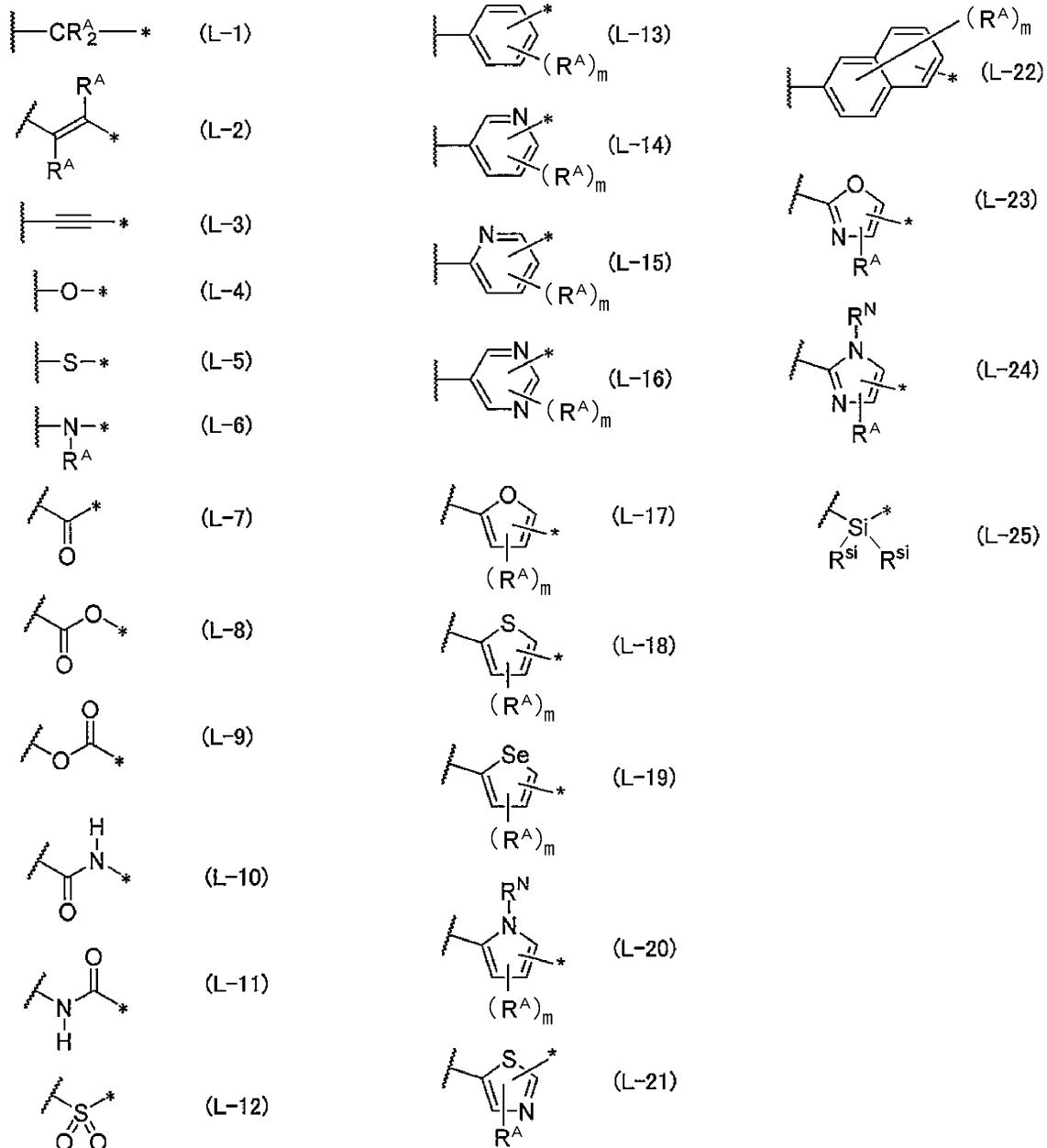
Tは水素原子、ハロゲン原子、又はシアノ基を示す。

\*は結合部位を示す。

30

## 【0009】

## 【化3】



## 【0010】

式(L-1)～(L-25)中、波線部分は式(1)、(2)、(9)または(10)中に示された環構造との結合部位、又は、式(L-1)～(L-25)のいずれかで表される2価の基の\*との結合部位を示す。

\*はTとの結合部位、又は式(L-1)～(L-25)のいずれかで表される2価の基の波線部分との結合部位を示す。

式(L-1)、(L-2)、(L-6)及び(L-13)～(L-24)中、R<sup>A</sup>は水素原子又は置換基を示す。

式(L-13)中のmは1～4の整数であり、式(L-14)及び(L-15)中のmは1～3の整数であり、式(L-16)～(L-20)中のmは1又は2であり、式(L-22)中のmは1～6の整数である。

式(L-20)及び(L-24)中、R<sup>N</sup>は水素原子又は置換基を示す。

式(L-25)中、R<sup>Si</sup>は水素原子、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基を示す。

## 〔2〕

上記環A及び環Bから構成される縮合環構造が下記式(3)又は(4)で表される縮合

10

20

30

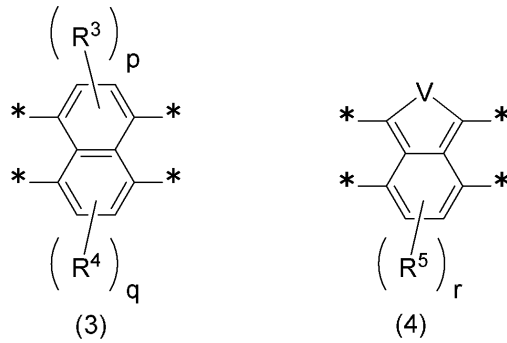
40

50

環構造である、〔 1 〕に記載の有機半導体素子。

【 0 0 1 1 】

【化 4】



10

【 0 0 1 2 】

各式中、 $R^3 \sim R^5$  はハロゲン原子又は上記式 (W) で表される基を示す。

V は  $NR^d$ 、酸素原子、硫黄原子又はセレン原子を示す。

$R^d$  は水素原子又は置換基を示す。

p、q 及び r は 0 ~ 2 の整数である。

\* は結合部位を示す。

〔 3 〕

上記環 A 及び環 B から構成される縮合環構造が上記式 (4) で表される縮合環構造である、〔 2 〕に記載の有機半導体素子。

〔 4 〕

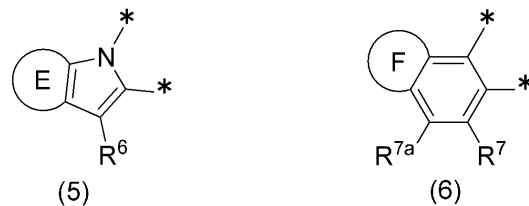
$Y^1$  が酸素原子又は硫黄原子である、〔 1 〕 ~ 〔 3 〕 のいずれか 1 つに記載の有機半導体素子。

〔 5 〕

上記環 C 及び環 D が下記式 (5) 又は (6) で表される縮合環構造である、〔 1 〕 ~ 〔 4 〕 のいずれか 1 つに記載の有機半導体素子。

【 0 0 1 3 】

【化 5】



20

30

【 0 0 1 4 】

各式中、環 E 及び環 F は 5 員環もしくは 6 員環の芳香族環もしくは芳香族複素環、又は、5 員環もしくは 6 員環の芳香族環もしくは芳香族複素環を含む縮合環を示す。

$R^6$ 、 $R^7$  及び  $R^{7a}$  は水素原子、ハロゲン原子、又は上記式 (W) で表される基を示す。

40

\* は結合部位を示す。

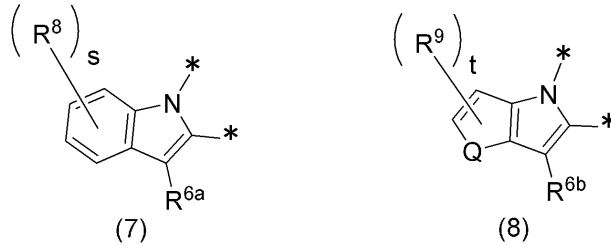
但し、上記式 (9) 及び (10) における上記式 (5) 又は (6) で表される縮合環構造は、環 E 及び環 F が、ポリマー鎖中に組み込まれるための結合部位を 1 つ有する。

〔 6 〕

上記式 (5) で表される縮合環構造が下記式 (7) 又は (8) で表される縮合環構造である、〔 5 〕に記載の有機半導体素子。

【 0 0 1 5 】

## 【化6】



## 【0016】

各式中、 $R^{6a}$  及び  $R^{6b}$  は水素原子、ハロゲン原子又は上記式 (W) で表される基を示す。 10

$R^8$  及び  $R^9$  はハロゲン原子又は上記式 (W) で表される基を示す。

$s$  は 0 ~ 4 の整数であり、 $t$  は 0 ~ 2 の整数である。

Q はカルコゲン原子を示す。

\* は結合部位を示す。

但し、上記式 (9) 及び (10) における上記式 (7) 又は (8) で表される縮合環構造は、 $R^8$  又は  $R^9$  を有し得る環の環構成原子のうち1つが、ポリマー鎖中に組み込まれるための結合部位を有する。

〔7〕

上記環 C 及び環 D が上記式 (8) で表される縮合環構造である、〔6〕に記載の有機半 20  
導体素子。

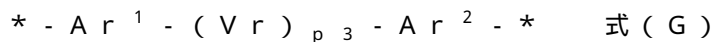
但し、上記式 (9) 及び (10) における上記式 (8) で表される縮合環構造は、 $R^9$  を有し得る環の環構成原子のうち1つが、ポリマー鎖中に組み込まれるための結合部位を有する。

〔8〕

上記式 (W) 中、L が上記式 (L-1)、(L-2)、(L-3)、(L-4)、(L-13)、(L-17) 及び (L-18) から選ばれる2価の基であるか、又は式 (L-1)、(L-2)、(L-3)、(L-4)、(L-13)、(L-17) 及び (L-18) から選ばれる2価の基が2つ以上結合してなる基である、〔1〕~〔7〕のいずれか 30  
1つに記載の有機半導体素子。

〔9〕

上記ポリマーが下記式 (G) で表される構造を有する、〔1〕~〔8〕のいずれか1つに記載の有機半導体素子。



式 (G) 中、 $Ar^1$  及び  $Ar^2$  は単結合であるか、又は、ビニレン基、エチニレン基、アリーレン基もしくはヘテロアリーレン基であるか、又は、ビニレン基、エチニレン基、アリーレン基及びヘテロアリーレン基から選ばれる基を2つ以上連結してなる2価の基を示す。Vr は炭素数 2 ~ 40 の2価の共役基を示し、 $p3$  は 1 ~ 6 の整数である。 40

〔10〕

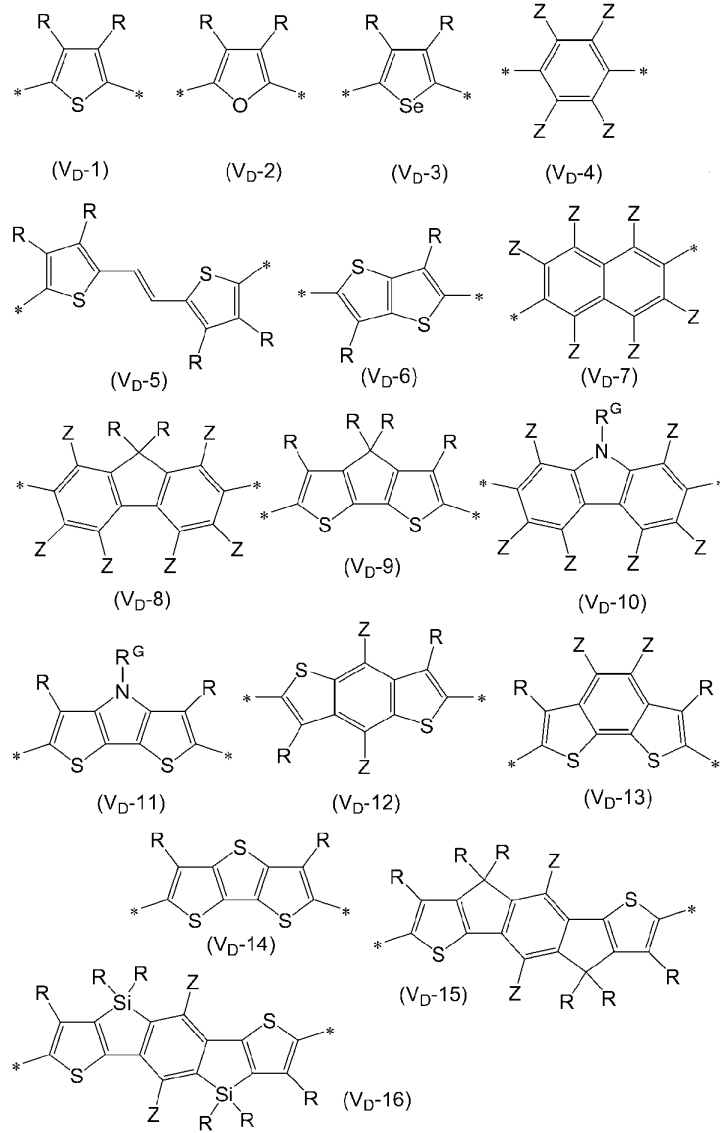
上記ポリマーが、上記式 (9) 及び (10) のいずれかで表される構造単位と、上記式 (G) で表される構造とを交互に有する、〔9〕に記載の有機半導体素子。

〔11〕

上記式 (G) において、Vr が下記式 ( $V_D - 1$ ) ~ ( $V_D - 16$ ) 及び ( $V_A - 1$ ) ~ ( $V_A - 11$ ) から選ばれる構造である、〔9〕又は〔10〕に記載の有機半導体素子。

## 【0017】

## 【化7】



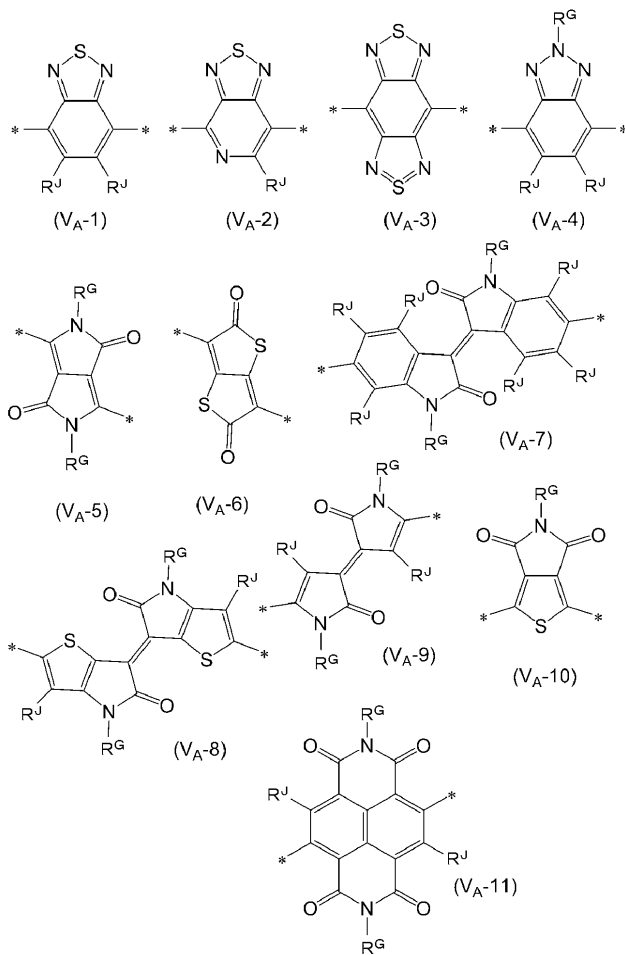
10

20

30

## 【0018】

## 【化 8】



10

20

## 【 0 0 1 9 】

30

各式中、R 及び Z は水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を示す。

R<sup>G</sup> はアルキル基を示す。

R<sup>J</sup> は水素原子、アルキル基、シアノ基、又はハロゲン原子を示す。

\* は結合部位を示す。

## 〔 1 2 〕

上記式 ( G ) 中の p 3 が 1 である、〔 9 〕 ~ 〔 1 1 〕 のいずれか 1 つに記載の有機半導体素子。

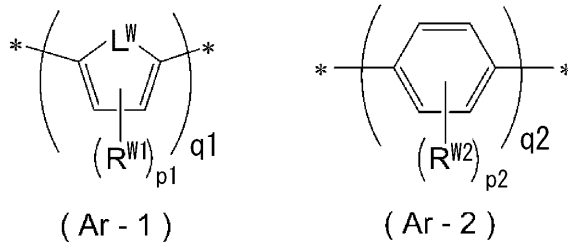
## 〔 1 3 〕

上記 Ar<sup>1</sup> 及び Ar<sup>2</sup> が単結合であるか、又は下記式 ( Ar - 1 ) 又は ( Ar - 2 ) で表される 2 価の基を示す、〔 9 〕 ~ 〔 1 2 〕 のいずれか 1 つに記載の有機半導体素子。

40

## 【 0 0 2 0 】

## 【化9】



10

## 【0021】

各式中、 $R^{W1}$  はアルキル基を示し、 $p1$  は0～2の整数である。

$L^W$  はカルコゲン原子を示す。

$R^{W2}$  はアルキル基を示し、 $p2$  は0～4の整数である。

$q1$  及び  $q2$  は1～4の整数である。

\* は結合部位を示す。

## 〔14〕

上記式 ( G ) 中の  $V_r$  が、上記式 (  $V_D - 1$  ) ~ (  $V_D - 16$  ) のいずれかで表される2価の基を示す、〔9〕～〔13〕のいずれか1つに記載の有機半導体素子。

20

## 〔15〕

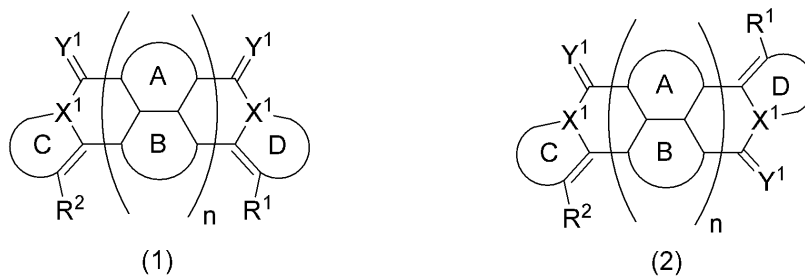
上記有機半導体素子が有機薄膜トランジスタ素子である、〔1〕～〔14〕のいずれか1つに記載の有機半導体素子。

## 〔16〕

下記式 ( 1 ) で表される化合物、及び/もしくは下記式 ( 2 ) で表される化合物と、又は下記式 ( 9 ) 及び ( 10 ) のいずれかで表される構造単位の少なくとも1種を有するポリマーと、溶媒とを含有する有機半導体組成物。

## 【0022】

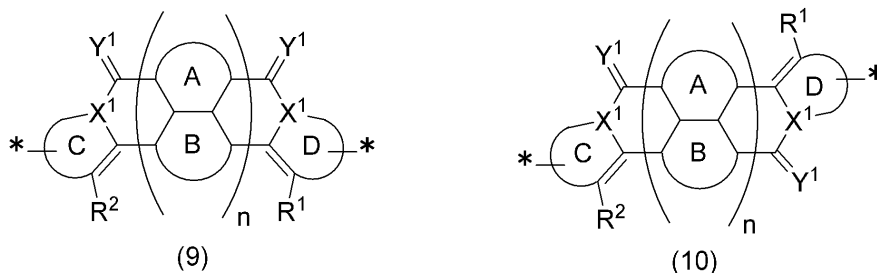
## 【化10】



30

## 【0023】

## 【化11】



40

## 【0024】

各式中、環 A 及び環 B は5員環又は6員環の芳香族環又は芳香族複素環を示す。

50

$X^1$  は窒素原子又は  $CR^a$  を示し、環 C 及び環 D は 5 員環もしくは 6 員環の芳香族環もしくは芳香族複素環、又は、5 員環もしくは 6 員環の芳香族環もしくは芳香族複素環を含む縮合環を示す。

$Y^1$  は酸素原子、硫黄原子、 $CR^b_2$  又は  $NR^c$  を示す。

$R^a$ 、 $R^b$  及び  $R^c$  は水素原子又は置換基を示す。

$R^1$  及び  $R^2$  はハロゲン原子又は下記式 (W) で表される基を示す。

n は 1 又は 2 である。

\* は結合部位を示す。

\* - L - T 式 (W)

10

上記式 (1)、(9) 及び (10) において、式 (W) の L は単結合、又は、下記式 (L-1) ~ (L-25) のいずれかで表される 2 価の基、又は、下記式 (L-1) ~ (L-25) のいずれかで表される 2 価の基を 2 つ以上結合してなる 2 価の基を示す。

上記式 (2) において、式 (W) の L は、下記式 (L-1) ~ (L-25) のいずれかで表される 2 価の基、又は、下記式 (L-1) ~ (L-25) のいずれかで表される 2 価の基を 2 つ以上結合してなる 2 価の基を示す。

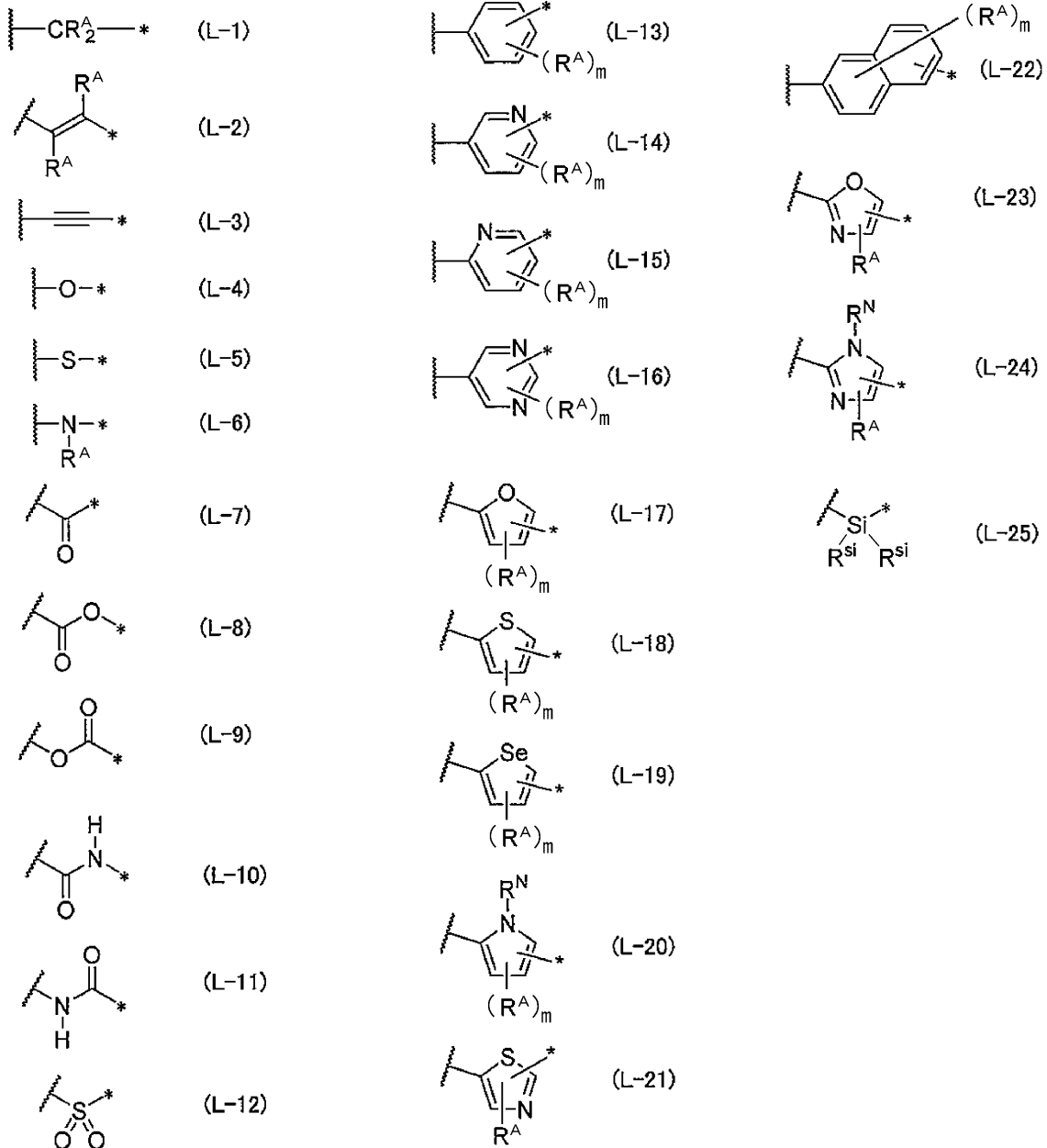
T は水素原子、ハロゲン原子、又はシアノ基を示す。

\* は結合部位を示す。

20

【 0 0 2 5 】

【化 1 2】



【 0 0 2 6 】

式 ( L - 1 ) ~ ( L - 2 5 ) 中、波線部分は式 ( 1 )、( 2 )、( 9 ) または ( 1 0 ) 中に示された環構造との結合部位、又は、式 ( L - 1 ) ~ ( L - 2 5 ) のいずれかで表される 2 価の基の \* との結合部位を示す。

\* は T との結合部位、又は式 ( L - 1 ) ~ ( L - 2 5 ) のいずれかで表される 2 価の基の波線部分との結合部位を示す。

式 ( L - 1 )、( L - 2 )、( L - 6 ) 及び ( L - 1 3 ) ~ ( L - 2 4 ) 中、R<sup>A</sup> は水素原子又は置換基を示す。

式 ( L - 1 3 ) 中の m は 1 ~ 4 の整数であり、式 ( L - 1 4 ) 及び ( L - 1 5 ) 中の m は 1 ~ 3 の整数であり、式 ( L - 1 6 ) ~ ( L - 2 0 ) 中の m は 1 又は 2 であり、式 ( L - 2 2 ) 中の m は 1 ~ 6 の整数である。

式 ( L - 2 0 ) 及び ( L - 2 4 ) 中、R<sup>N</sup> は水素原子又は置換基を示す。

式 ( L - 2 5 ) 中、R<sup>Si</sup> は水素原子、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基を示す。

〔 1 7 〕

バインダーを含有する、〔 1 6 〕に記載の有機半導体組成物。

10

20

30

40

50

[ 1 8 ]

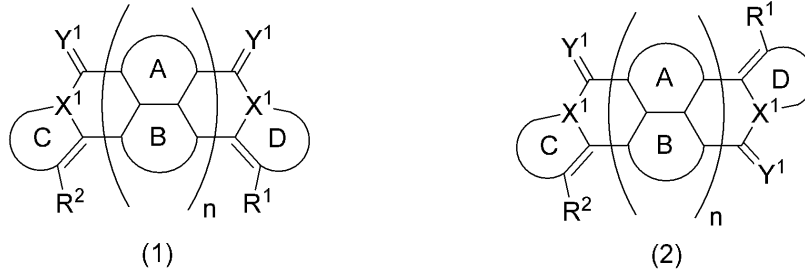
[ 1 6 ] 又は [ 1 7 ] に記載の有機半導体組成物を基板上に塗布して塗布膜を形成し、この塗布膜を乾燥して有機半導体膜とすることを含む、有機半導体膜の製造方法。

[ 1 9 ]

下記式 ( 1 ) で表される化合物、及び/もしくは下記式 ( 2 ) で表される化合物を含有し、又は下記式 ( 9 ) 及び ( 1 0 ) のいずれかで表される構造単位の少なくとも 1 種を有するポリマーを含有する有機半導体膜。

【 0 0 2 7 】

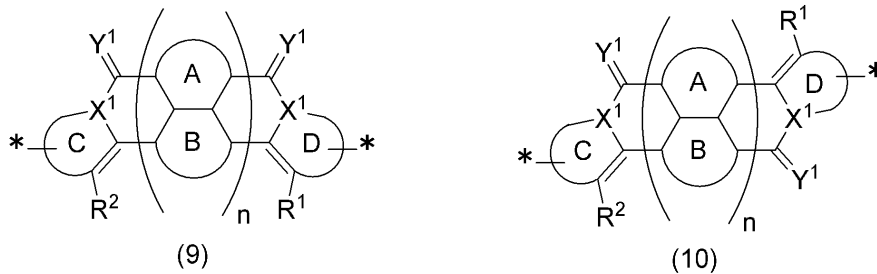
【 化 1 3 】



10

【 0 0 2 8 】

【 化 1 4 】



20

【 0 0 2 9 】

各式中、環 A 及び環 B は 5 員環又は 6 員環の芳香族環又は芳香族複素環を示す。

X<sup>1</sup> は窒素原子又は C R<sup>a</sup> を示し、環 C 及び環 D は 5 員環もしくは 6 員環の芳香族環もしくは芳香族複素環、又は、5 員環もしくは 6 員環の芳香族環もしくは芳香族複素環を含む縮合環を示す。

Y<sup>1</sup> は酸素原子、硫黄原子、C R<sup>b</sup><sub>2</sub> 又は N R<sup>c</sup> を示す。

R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup> 及び R<sup>c</sup> は水素原子又は置換基を示す。

R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> はハロゲン原子又は下記式 ( W ) で表される基を示す。

n は 1 又は 2 である。

\* は結合部位を示す。

\* - L - T 式 ( W )

30

40

上記式 ( 1 )、( 9 ) 及び ( 1 0 ) において、式 ( W ) の L は単結合、又は、下記式 ( L - 1 ) ~ ( L - 2 5 ) のいずれかで表される 2 価の基、又は、下記式 ( L - 1 ) ~ ( L - 2 5 ) のいずれかで表される 2 価の基を 2 つ以上結合してなる 2 価の基を示す。

上記式 ( 2 ) において、式 ( W ) の L は、下記式 ( L - 1 ) ~ ( L - 2 5 ) のいずれかで表される 2 価の基、又は、下記式 ( L - 1 ) ~ ( L - 2 5 ) のいずれかで表される 2 価の基を 2 つ以上結合してなる 2 価の基を示す。

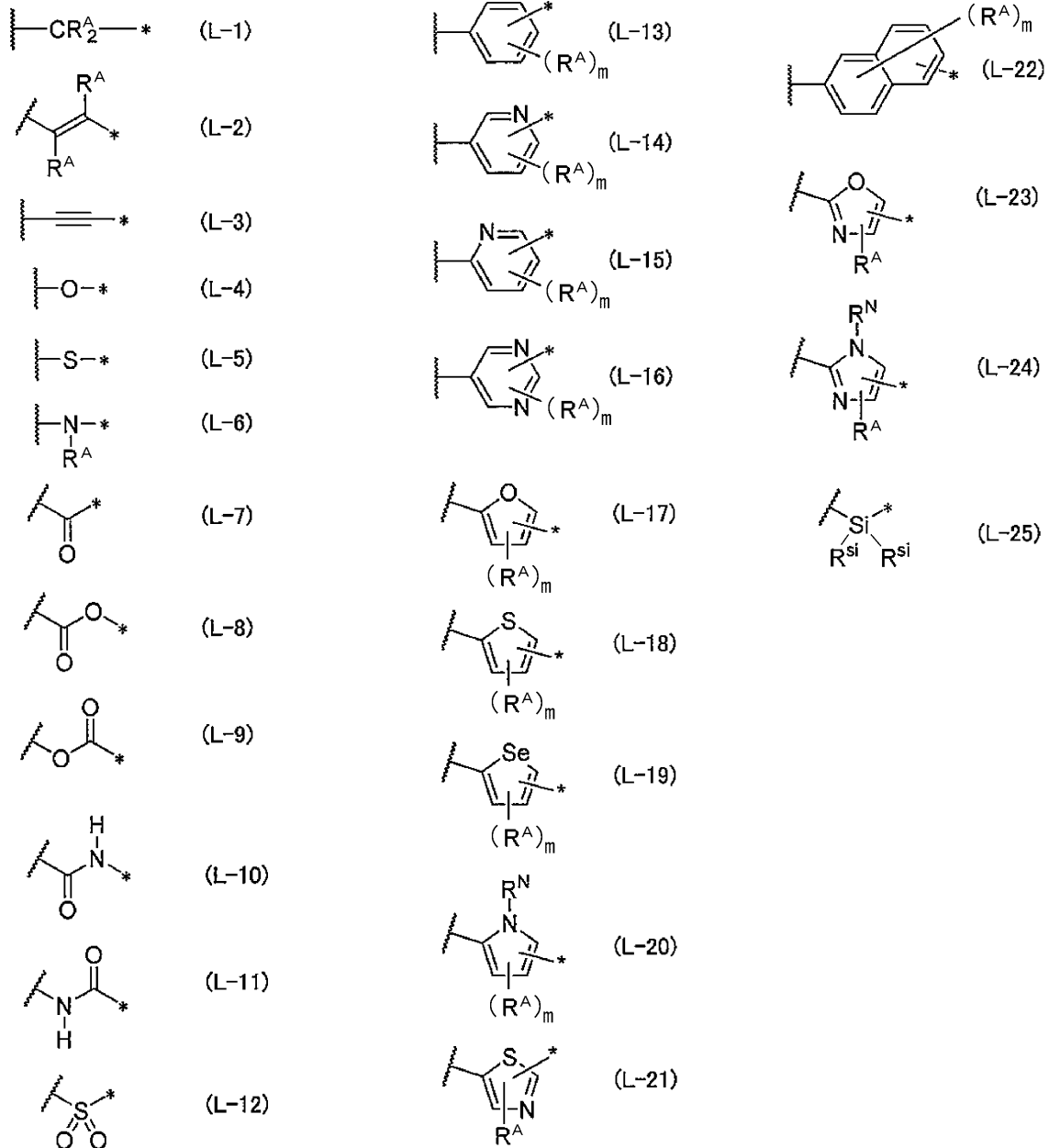
T は水素原子、ハロゲン原子、又はシアノ基を示す。

\* は結合部位を示す。

【 0 0 3 0 】

50

【化15】



【0031】

式(L-1)~(L-25)中、波線部分は式(1)、(2)、(9)または(10)中に示された環構造との結合部位、又は、式(L-1)~(L-25)のいずれかで表される2価の基の\*との結合部位を示す。

\*はTとの結合部位、又は式(L-1)~(L-25)のいずれかで表される2価の基の波線部分との結合部位を示す。

式(L-1)、(L-2)、(L-6)及び(L-13)~(L-24)中、R<sup>A</sup>は水素原子又は置換基を示す。

式(L-13)中のmは1~4の整数であり、式(L-14)及び(L-15)中のmは1~3の整数であり、式(L-16)~(L-20)中のmは1又は2であり、式(L-22)中のmは1~6の整数である。

式(L-20)及び(L-24)中、R<sup>N</sup>は水素原子又は置換基を示す。

式(L-25)中、R<sup>si</sup>は水素原子、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基を示す。

〔20〕

下記式(1)及び(2)のいずれかで表される化合物、又は下記式(9)及び(10)

10

20

30

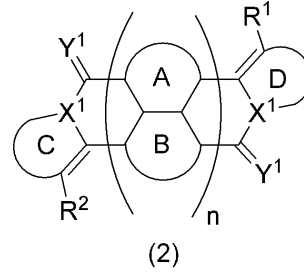
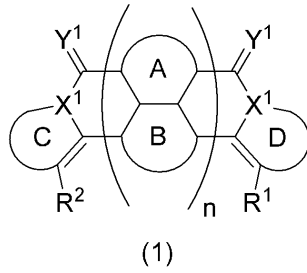
40

50

のいずれかで表される構造単位の少なくとも1種を有するポリマー。

【0032】

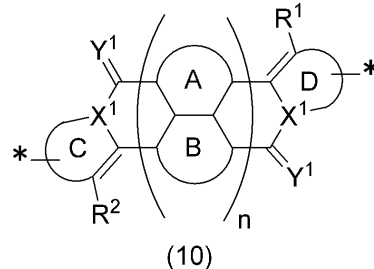
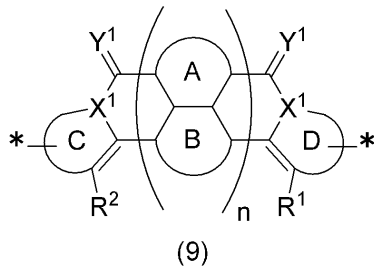
【化16】



10

【0033】

【化17】



20

【0034】

各式中、環A及び環Bは5員環又は6員環の芳香族環又は芳香族複素環を示す。

$X^1$ は窒素原子又は $CR^a$ を示し、環C及び環Dは5員環もしくは6員環の芳香族環もしくは芳香族複素環、又は、5員環もしくは6員環の芳香族環もしくは芳香族複素環を含む縮合環を示す。

$Y^1$ は酸素原子、硫黄原子、 $CR^b_2$ 又は $NR^c$ を示す。

$R^a \sim R^c$ は水素原子又は置換基を示す。

$R^1$ 及び $R^2$ はハロゲン原子又は下記式(W)で表される基を示す。

nは1又は2である。

\*は結合部位を示す。

\* - L - T 式(W)

上記式(1)、(9)及び(10)において、式(W)のLは単結合、又は、下記式(L-1)~(L-25)のいずれかで表される2価の基、又は、下記式(L-1)~(L-25)のいずれかで表される2価の基を2つ以上結合してなる2価の基を示す。

上記式(2)において、式(W)のLは、下記式(L-1)~(L-25)のいずれかで表される2価の基、又は、下記式(L-1)~(L-25)のいずれかで表される2価の基を2つ以上結合してなる2価の基を示す。

Tは水素原子、ハロゲン原子、又はシアノ基を示す。

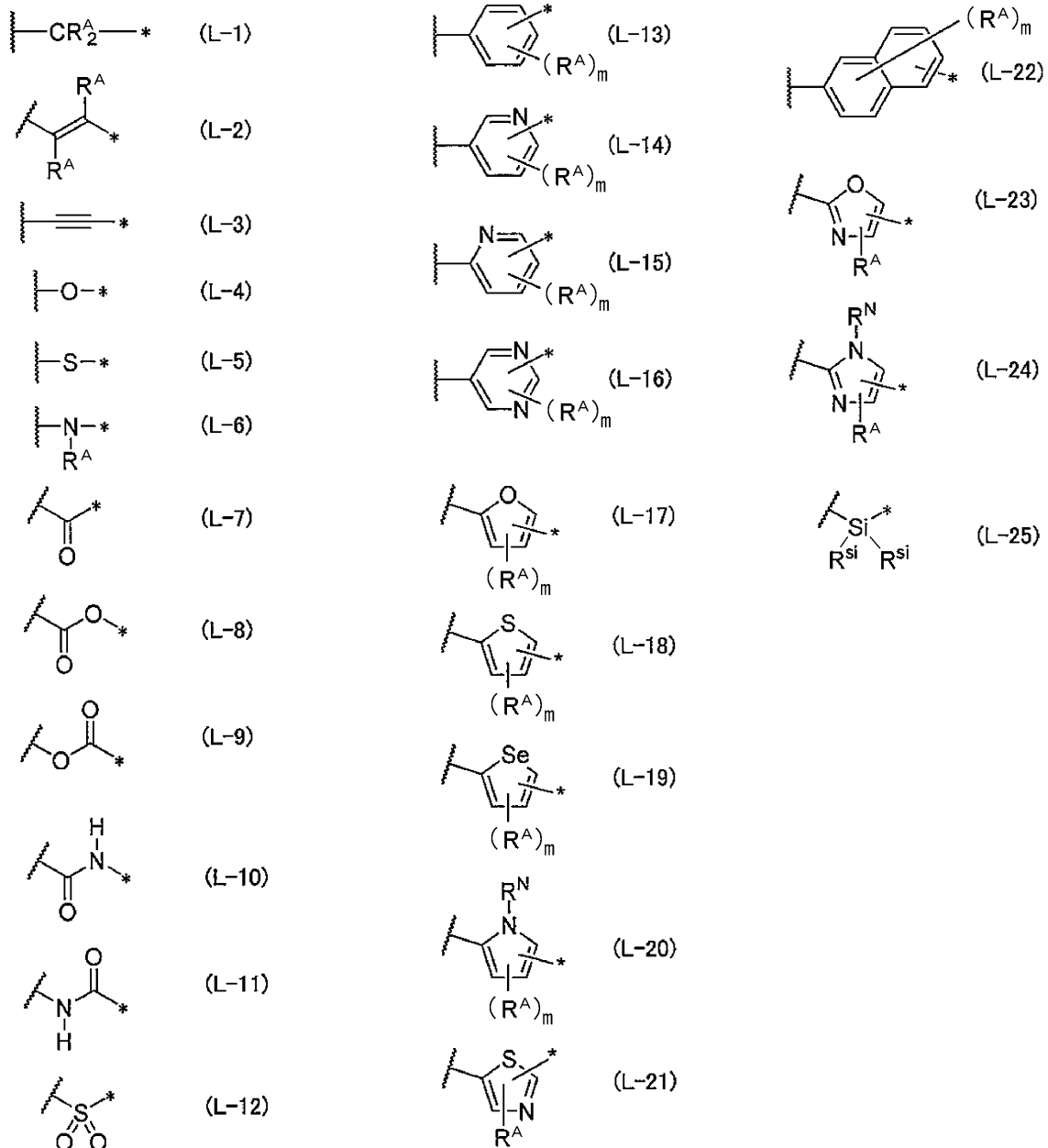
\*は結合部位を示す。

【0035】

30

40

【化 1 8】



【 0 0 3 6 】

式 ( L - 1 ) ~ ( L - 2 5 ) 中、波線部分は式 ( 1 )、( 2 )、( 9 ) または ( 1 0 ) 中に示された環構造との結合部位、又は、式 ( L - 1 ) ~ ( L - 2 5 ) のいずれかで表される 2 価の基の \* との結合部位を示す。

\* は T との結合部位、又は式 ( L - 1 ) ~ ( L - 2 5 ) のいずれかで表される 2 価の基の波線部分との結合部位を示す。

式 ( L - 1 )、( L - 2 )、( L - 6 ) 及び ( L - 1 3 ) ~ ( L - 2 4 ) 中、R<sup>A</sup> は水素原子又は置換基を示す。

式 ( L - 1 3 ) 中の m は 1 ~ 4 の整数であり、式 ( L - 1 4 ) 及び ( L - 1 5 ) 中の m は 1 ~ 3 の整数であり、式 ( L - 1 6 ) ~ ( L - 2 0 ) 中の m は 1 又は 2 であり、式 ( L - 2 2 ) 中の m は 1 ~ 6 の整数である。

式 ( L - 2 0 ) 及び ( L - 2 4 ) 中、R<sup>N</sup> は水素原子又は置換基を示す。

式 ( L - 2 5 ) 中、R<sup>Si</sup> は水素原子、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基を示す。

【 発 明 の 効 果 】

【 0 0 3 7 】

10

20

30

40

50

本発明の有機半導体素子は、所望の半導体特性を発現し、また、高温環境に曝されても半導体特性の低下を生じにくい。また本発明の有機半導体膜は、有機半導体素子における有機半導体層として用いることにより、得られる有機半導体素子を、所望の半導体特性を発現し、また、高温環境に曝されても半導体特性の低下を生じにくい特性とすることができる。また本発明の有機半導体膜の製造方法によれば、上記の優れた特性を有する有機半導体膜を得ることができる。また本発明の化合物、ポリマーないし有機半導体組成物は、上記有機半導体膜の構成材料として好適である。

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図1】図1は、本発明の半導体素子の一例であるボトムゲート-ボトムコンタクト型の有機薄膜トランジスタ素子を示す断面模式図である。 10

【図2】図2は、本発明の半導体素子の一例であるボトムゲート-トップコンタクト型の有機薄膜トランジスタ素子を示す断面模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0039】

本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」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範囲を意味する。

【0040】

本明細書において、化合物の表示については、化合物そのものの他、その塩、そのイオンを含む。また、目的とする効果を損なわない範囲で、構造の一部を変化させたものを含む。 20

また、置換又は無置換を明記していない化合物については、目的とする効果を損なわない範囲で、任意の置換基を有するものを含む。このことは、置換基、連結基、環構造等（以下、置換基等という）についても同様である。

【0041】

本明細書において、特定の符号で表示された置換基等が複数あるとき、又は、複数の置換基等を同時に規定するときには、特段の断りがない限り、それぞれの置換基等は互いに同一でも異なってもよい。このことは、置換基等の数の規定についても同様である。また、複数の置換基等が近接（特に隣接）するとき、特段の断りがない限り、それらが互いに連結して環を形成してもよい。 30

本発明において、ポリマー中に同一の化学構造で表された複数の繰り返し単位が存在する場合、ポリマー中に存在する各繰り返し単位は同一でも異なってもよい。このことは、繰り返し単位を形成する各基についても同様である。

また、基の炭素数が限定されている場合、この基の炭素数は、特段の断りがない限り、置換基を含めた全炭素数を意味する。

本発明において、基が非環状骨格及び環状骨格を形成しうる場合、特段の断りがない限り、この基は、非環状骨格の基と環状骨格の基を含む。例えば、アルキル基は、直鎖アルキル基、分岐アルキル基及び環状（シクロ）アルキル基を含む。基が環状骨格を形成しうる場合、環状骨格を形成する基の原子数の下限は、この基について具体的に記載した原子数の下限にかかわらず、3以上であり、5以上が好ましい。 40

【0042】

本発明の好ましい実施形態について以下に説明する。

【0043】

[有機半導体素子]

本発明の有機半導体素子は、その有機半導体層が後述する特定構造の化合物ないし特定構造のポリマーを用いて形成されている。

本発明の有機半導体素子としては、特に限定されないが、非発光性の有機半導体デバイスとして好ましく用いられる。非発光性の有機半導体デバイスとしては、発光することを目的としないデバイスであればよく、例えば、電流量若しくは電圧量を制御する有機薄膜トランジスタ素子、光エネルギーを電力に変換する有機光電変換素子（光センサ用途の個 50

体撮像素子又はエネルギー変換用途の太陽電池等)、熱エネルギーを電力に変換する有機熱電変換素子、ガスセンサ、有機整流素子、有機インバーター又は情報記録素子等が挙げられる。非発光性の有機半導体デバイスは、有機半導体膜をエレクトロニクス要素として機能させることが好ましい。

有機半導体素子の代表的な例として、有機薄膜トランジスタ素子について説明する。下記の形態では、特定構造の化合物ないし特定構造のポリマーが有機薄膜トランジスタ素子の有機半導体層を構成する形態について説明しているが、本発明はこの形態に限定されるものではない。すなわち、有機半導体層が後述する特定構造の化合物ないし特定構造のポリマーを含有する形態の有機半導体素子はいずれも、本発明の有機半導体素子に包含されるものである。また、各種素子の有機半導体層は、下記の有機薄膜トランジスタ素子における有機半導体層の形成方法に準じて形成することができる。

10

また、下記の有機薄膜トランジスタ素子の説明ではキャリア移動度の向上について言及しているが、キャリア移動度は有機半導体の基本特性である。キャリア移動度が高い有機半導体は、有機薄膜トランジスタ素子に限らず、上述した各有機半導体素子に適用した際にも所望の性能を発現し得るものである。

#### 【0044】

##### <有機薄膜トランジスタ素子>

本発明の有機薄膜トランジスタ素子(有機TFET素子ともいう)は、有機半導体膜(有機半導体層又は半導体活性層ともいう)を有し、更に、ソース電極と、ドレイン電極と、ゲート電極とを有することができる。

20

本発明の有機TFET素子は、基板上に、ゲート電極と、有機半導体層と、ゲート電極及び有機半導体層の間に設けられたゲート絶縁層と、有機半導体層に接して設けられ、有機半導体層を介して連結されたソース電極及びドレイン電極とを有する。この有機TFET素子においては、有機半導体層とゲート絶縁層が隣接して設けられる。

本発明の有機薄膜トランジスタ素子は、上記各層を備えていればその構造については特に限定されない。例えば、ボトムコンタクト型(ボトムゲート-ボトムコンタクト型及びトップゲート-ボトムコンタクト型)、又は、トップコンタクト型(ボトムゲート-トップコンタクト型及びトップゲート-トップコンタクト型)などのいずれの構造を有していてもよい。本発明の有機薄膜トランジスタ素子は、より好ましくは、ボトムゲート-ボトムコンタクト型又はボトムゲート-トップコンタクト型(これらを総称してボトムゲート型という)である。

30

以下、本発明の有機TFET素子の一例について、図面を参照して説明する。

#### 【0045】

##### - ボトムゲート-ボトムコンタクト型有機薄膜トランジスタ素子 -

図1は、本発明の半導体素子の一例であるボトムゲート-ボトムコンタクト型の有機TFET素子100の断面模式図である。

有機TFET素子100は、図1に示されるように、基板(基材)10と、ゲート電極20と、ゲート絶縁膜30と、ソース電極40及びドレイン電極42と、有機半導体膜50と、封止層60とを、この順で、有する。

以下、基板(基材)、ゲート電極、ゲート絶縁膜、ソース電極、ドレイン電極、有機半導体膜及び封止層、並びに、それぞれの作製方法について詳述する。

40

#### 【0046】

##### (基板)

基板は、後述するゲート電極、ソース電極及びドレイン電極等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、シリコン基板、ガラス基板又はセラミック基板等が挙げられる。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。

基板の厚みは、特に限定されないが、例えば、10mm以下であるのが好ましく、2mm以下であるのが更に好ましく、1.5mm以下であるのが特に好ましい。一方、0.0

50

1 mm以上であるのが好ましく、0.05 mm以上であるのが更に好ましい。

【0047】

(ゲート電極)

ゲート電極は、有機TFT素子のゲート電極として用いられている通常の電極を特に制限されることなく適用できる。

ゲート電極を形成する材料(電極材料)としては、特に限定されず、例えば、金、銀、アルミニウム、銅、クロム、ニッケル、コバルト、チタン、白金、マグネシウム、カルシウム、バリウム若しくはナトリウム等の金属、 $\text{InO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 若しくはインジウム錫酸化物(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、ポリアセチレン若しくはポリジアセチレン等の導電性高分子、シリコン、ゲルマニウム若しくはガリウム砒素等の半導体、又は、フラーレン、カーボンナノチューブ若しくはグラファイト等の炭素材料等が挙げられる。中でも、上記金属が好ましく、銀又はアルミニウムがより好ましい。

10

ゲート電極の厚みは、特に限定されないが、20~200 nmであることが好ましい。

ゲート電極は、上記基板として機能するものでもよく、この場合、上記基板はなくてもよい。

【0048】

ゲート電極を形成する方法は、特に限定されないが、例えば、基板上に、上述の電極材料を真空蒸着(以下単に、蒸着ともいう)又はスパッタする方法、上述の電極材料を含有する電極形成用組成物を塗布又は印刷する方法等が挙げられる。また、電極をパターンニングする場合、パターンニング方法としては、例えば、インクジェット印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷若しくは凸版印刷(フレキソ印刷)等の印刷法、フォトリソグラフィ法又はマスク蒸着法等が挙げられる。

20

【0049】

(ゲート絶縁層)

ゲート絶縁層は、絶縁性を有する層であれば特に限定されず、単層であってもよいし、多層であってもよい。

ゲート絶縁層は、絶縁性の材料で形成されるのが好ましく、絶縁性の材料として、例えば、有機高分子又は無機酸化物等が好ましく挙げられる。

有機高分子及び無機酸化物等は、絶縁性を有するものであれば特に限定されず、薄膜、例えば厚み1  $\mu\text{m}$ 以下の薄膜を形成できるものが好ましい。

30

有機高分子及び無機酸化物は、それぞれ、1種を用いても、2種以上を併用してもよく、また、有機高分子と無機酸化物を併用してもよい。

【0050】

有機高分子としては、特に限定されるものではないが、例えば、ポリビニルフェノール、ポリスチレン(PS)、ポリメチルメタクリレートに代表されるポリ(メタ)アクリレート、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、CYTOP(登録商標)に代表される環状フルオロアルキルポリマー、ポリシクロオレフィン、ポリエステル、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、エポキシ樹脂、ポリジメチルシロキサン(PDMS)に代表されるポリオルガノシロキサン、ポリシルセスキオキサン又はブタジエンゴム等が挙げられる。また、上記の他にも、フェノール樹脂、ノボラック樹脂、シンナメート樹脂、アクリル樹脂又はポリパラキシリレン樹脂等の熱硬化性樹脂も挙げられる。

40

有機高分子は、アルコキシシリル基、ビニル基、アクリロイルオキシ基、エポキシ基又はメチロール基等の反応性置換基を有する化合物と併用することもできる。

【0051】

有機高分子でゲート絶縁層を形成する場合、ゲート絶縁層の耐溶媒性又は絶縁耐性を増す目的等で、有機高分子を架橋し、硬化させることも好ましい。架橋は、光、熱又はこれら双方を用いて、酸又はラジカルを発生させることにより、行うのが好ましい。

【0052】

50

ラジカルにより架橋する場合、光又は熱によりラジカルを発生させるラジカル発生剤として、例えば、特開 2013-214649 号公報の段落 [0182] ~ [0186] に記載の熱重合開始剤 (H1) 及び光重合開始剤 (H2)、特開 2011-186069 号公報の段落 [0046] ~ [0051] に記載の光ラジカル発生剤、又は、特開 2010-285518 号公報の段落 [0042] ~ [0056] に記載の光ラジカル重合開始剤等を好適に用いることができ、これらの内容は好ましくは本明細書に組み込まれる。

また、特開 2013-214649 号公報の段落 [0167] ~ [0177] に記載の「数平均分子量 (Mn) が 140 ~ 5,000 であり、架橋性官能基を有し、フッ素原子を有さない化合物 (G)」を用いることも好ましく、これらの内容は好ましくは本明細書に組み込まれる。

10

#### 【0053】

酸により架橋する場合、光により酸を発生させる光酸発生剤として、例えば、特開 2010-285518 号公報の段落 [0033] ~ [0034] に記載の光カチオン重合開始剤、又は、特開 2012-163946 号公報の段落 [0120] ~ [0136] に記載の、酸発生剤、特にスルホニウム塩若しくはヨードニウム塩等を好ましく使用することができ、これらの内容は好ましくは本明細書に組み込まれる。

熱により酸を発生させる熱酸発生剤 (触媒) として、例えば、特開 2010-285518 号公報の段落 [0035] ~ [0038] に記載の熱カチオン重合開始剤、特にオニウム塩等、又は、特開 2005-354012 号公報の段落 [0034] ~ [0035] に記載の触媒、特にスルホン酸類及びスルホン酸アミン塩等を好ましく使用することができ、これらの内容は好ましくは本願明細書に組み込まれる。

20

また、特開 2005-354012 号公報の段落 [0032] ~ [0033] に記載の架橋剤、特に二官能以上のエポキシ化合物若しくはオキセタン化合物、特開 2006-303465 号公報の段落 [0046] ~ [0062] に記載の架橋剤、特に 2 個以上の架橋基を有し、この架橋基の少なくとも一つがメチロール基若しくは NH 基であることを特徴とする化合物、又は、特開 2012-163946 号公報の段落 [0137] ~ [0145] に記載の、ヒドロキシメチル基若しくはアルコキシメチル基を分子内に 2 個以上有する化合物を用いることも好ましく、これらの内容は好ましくは本明細書に組み込まれる。

#### 【0054】

ゲート絶縁層を有機高分子で形成する方法としては、特に限定されないが、例えば、有機高分子を含有する塗布液を塗布し、必要により硬化する方法が挙げられる。

30

上記塗布液に用いられる溶媒としては、上記有機高分子を溶解ないしは分散できるものであれば特に限定されず、有機高分子の種類等に応じて通常用いる溶媒の中から適宜に選択して用いることができる。

塗布方法は、特に限定されず、上記の各印刷法が挙げられる。中でも、マイクログラビアコート法、ディップコート法、スクリーンコート印刷、ダイコート法又はスピンコート法等のウェットコーティング法が好ましい。

塗布条件も、特に限定されず、適宜に設定できる。

硬化する方法及び条件は、有機高分子を架橋することができる方法及び条件であれば特に限定されず、例えば、上記架橋方法 (ラジカル又は酸)、更には、用いる光酸発生剤又は熱酸発生剤等の種類等に応じて、適宜に設定できる。

40

#### 【0055】

上記無機酸化物としては、特に限定されるものではないが、例えば、酸化ケイ素、窒化ケイ素 ( $\text{SiN}_x$ )、酸化ハフニウム、酸化チタン、酸化タンタル、酸化アルミニウム、酸化ニオブ、酸化ジルコニウム、酸化銅若しくは酸化ニッケル等の酸化物、また、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{CaTiO}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{MgTiO}_3$  若しくは  $\text{SrNb}_2\text{O}_6$  のような、ペロブスカイト構造を持つ化合物、又は、これらの複合酸化物若しくは混合物等が挙げられる。

ここで、酸化ケイ素としては、酸化シリコン ( $\text{SiO}_x$ ) の他に、BPSG (Boro

50

n Phosphorus Silicon Glass)、PSG(Phosphorus Silicon Glass)、BSG(Borosilicate glass)、AsSG(砒素シリケートガラス)、PbSG(鉛シリケートガラス)、酸化窒化シリコン(SiON)、SOG(スピノングラス)、又は、低誘電率SiO<sub>2</sub>系材料(例えば、ポリアリアルエーテル、シクロパーフルオロカーボンポリマー、ベンゾシクロブテン、環状フッ素樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、フッ化アリアルエーテル、フッ化ポリイミド、アモルファスカーボン又は有機SOG)を含む。

#### 【0056】

ゲート絶縁層を無機酸化物で形成する方法としては、特に限定されないが、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング又はCVD(chemical vapor deposition)法等の真空成膜法を用いることができる。また、成膜中に、任意のガスを用いたプラズマ、イオン銃若しくはラジカル銃等でアシストしてもよい。

10

また、それぞれの金属酸化物に対応する前駆体、具体的には塩化物若しくは臭化物等の金属ハロゲン化物、金属アルコキシド又は金属水酸化物等を、アルコール又は水中で、塩酸、硫酸若しくは硝酸等の酸、又は水酸化ナトリウム若しくは水酸化カリウム等の塩基と反応させて加水分解することにより、ゲート絶縁層を形成することもできる。このような溶液系のプロセスを用いる場合、上記ウエットコーティング法を用いることができる。

#### 【0057】

ゲート絶縁層を無機酸化物で形成する場合、上記の方法以外にも、リフトオフ法、ゾル-ゲル法、電着法及びシャドウマスク法のいずれかと、必要に応じてパターンニング法とを組み合わせた方法を用いることもできる。

20

#### 【0058】

ゲート絶縁層は、コロナ処理、プラズマ処理、UV(紫外線)/オゾン処理等の表面処理を施してもよい。この場合、各処理によって表面粗さを粗くしないことが好ましい。例えば、処理後のゲート絶縁層表面の算術平均粗さRa又は二乗平均平方根粗さR<sub>q</sub>(いずれも、JIS B0601:2013)が0.5nm以下であることが好ましい。

#### 【0059】

ゲート絶縁膜の膜厚は、特に限定されないが、100~1000nmであることが好ましい。

30

#### 【0060】

(ソース電極及びドレイン電極)

本発明の有機TFE素子において、ソース電極は、配線を通じて外部から電流が流入する電極である。また、ドレイン電極は、配線を通じて外部に電流を送り出す電極である。

ソース電極及びドレイン電極を形成する材料は、上述したゲート電極を形成する電極材料と同じものを用いることができる。中でも、金属が好ましく、銀がより好ましい。

ソース電極及びドレイン電極の厚みは、特に限定されないが、それぞれ、1nm以上が好ましく、10nm以上が特に好ましい。また、500nm以下が好ましく、300nm以下が特に好ましい。

ソース電極とドレイン電極との間の間隔(ゲート長)は、適宜に決定できるが、例えば、200µm以下が好ましく、100µm以下が特に好ましい。また、ゲート幅は、適宜に決定できるが、例えば、5000µm以下が好ましく、1000µm以下が特に好ましい。

40

ソース電極及びドレイン電極を形成する方法は、特に限定されないが、例えば、ゲート電極とゲート絶縁膜とが形成された基板の上に、電極材料を真空蒸着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等が挙げられる。パターンニングする場合、パターンニングする方法は上述したゲート電極の方法と同じである。

#### 【0061】

(有機半導体層(膜))

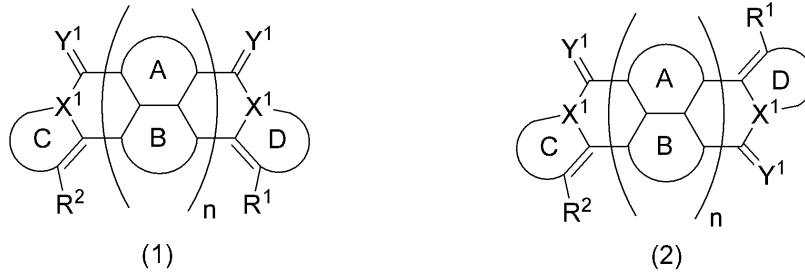
有機TFE素子の一実施形態(「第1実施形態」とも称す。)において、有機半導体層

50

は下記式(1)で表される化合物、及び/又は下記式(2)で表される化合物を含有する。なお、式(1)で表される化合物をシス体、式(2)で表される化合物をトランス体とも称す。

【0062】

【化19】



10

【0063】

式(1)及び(2)において、環A及び環Bは5員環又は6員環の芳香族環又は芳香族複素環を示し、X<sup>1</sup>は窒素原子又はCR<sup>a</sup>を示し、環C及び環Dは5員環もしくは6員環の芳香族環もしくは芳香族複素環、又は、5員環もしくは6員環の芳香族環もしくは芳香族複素環を含む縮合環を示す。この縮合環は2環構造又は3環構造が好ましく、2環構造がより好ましい。R<sup>a</sup>は水素原子又は置換基を示す。X<sup>1</sup>は好ましくは窒素原子である。

【0064】

Y<sup>1</sup>は酸素原子、硫黄原子、CR<sup>b</sup><sub>2</sub>又はNR<sup>c</sup>を示す。R<sup>b</sup>及びR<sup>c</sup>は水素原子又は置換基を示す。Y<sup>1</sup>は酸素原子又は硫黄原子が好ましく、酸素原子がより好ましい。

20

【0065】

上記R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>及びR<sup>c</sup>として採り得る置換基は特に制限されず、例えば、後述する式(W)で表される基及びハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子若しくはヨウ素原子が好ましく、フッ素原子若しくは塩素原子がより好ましく、フッ素原子が特に好ましい。)が挙げられる。なかでもR<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>及びR<sup>c</sup>として採り得る置換基は、アルキル基(炭素数1~35のアルキル基が好ましく、炭素数1~25のアルキル基がより好ましい)、アルケニル基(炭素数2~30が好ましい)、アルキニル基(炭素数2~30が好ましい)、芳香族炭化水素基(炭素数6~30が好ましい)、芳香族複素環基(5~7員環が好ましい。環構成ヘテロ原子として、酸素原子、窒素原子、硫黄原子及びセレン原子のうち少なくとも1つを含むものが好ましい)、又はハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子若しくはヨウ素原子が好ましく、フッ素原子若しくは塩素原子がより好ましく、フッ素原子が特に好ましい。)が好ましい。

30

R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>及びR<sup>c</sup>として採り得る上記アルキル基、アルケニル基、及びアルキニル基は、炭素鎖中又は炭素鎖の末端に-O-、-S-及び-NR<sup>x1</sup>のうち少なくとも1つを含んでいてもよい。R<sup>x1</sup>は水素原子又は置換基を示す。炭素鎖中又は炭素鎖の末端に含まれる-O-、-S-及び-NR<sup>x1</sup>の数は、合計で1~5の整数が好ましく、1~3がより好ましく、1がさらに好ましい。

R<sup>x1</sup>として採り得る置換基は特に制限されず、例えば、アルキル基(好ましくは、炭素数1~10のアルキル基)、ハロゲン原子(好ましくは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子)、又は、芳香族炭化水素基(好ましくは炭素数6~20の芳香族炭化水素基)が挙げられる。R<sup>x1</sup>は、水素原子又はアルキル基であることが好ましく、アルキル基であることがより好ましい。

40

【0066】

R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はハロゲン原子(好ましくは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子)又は下記式(W)で表される基を示す。

【0067】

R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>として採り得る式(W)で表される基は次に示す構造の基である。

50

\* - L - T 式 ( W )

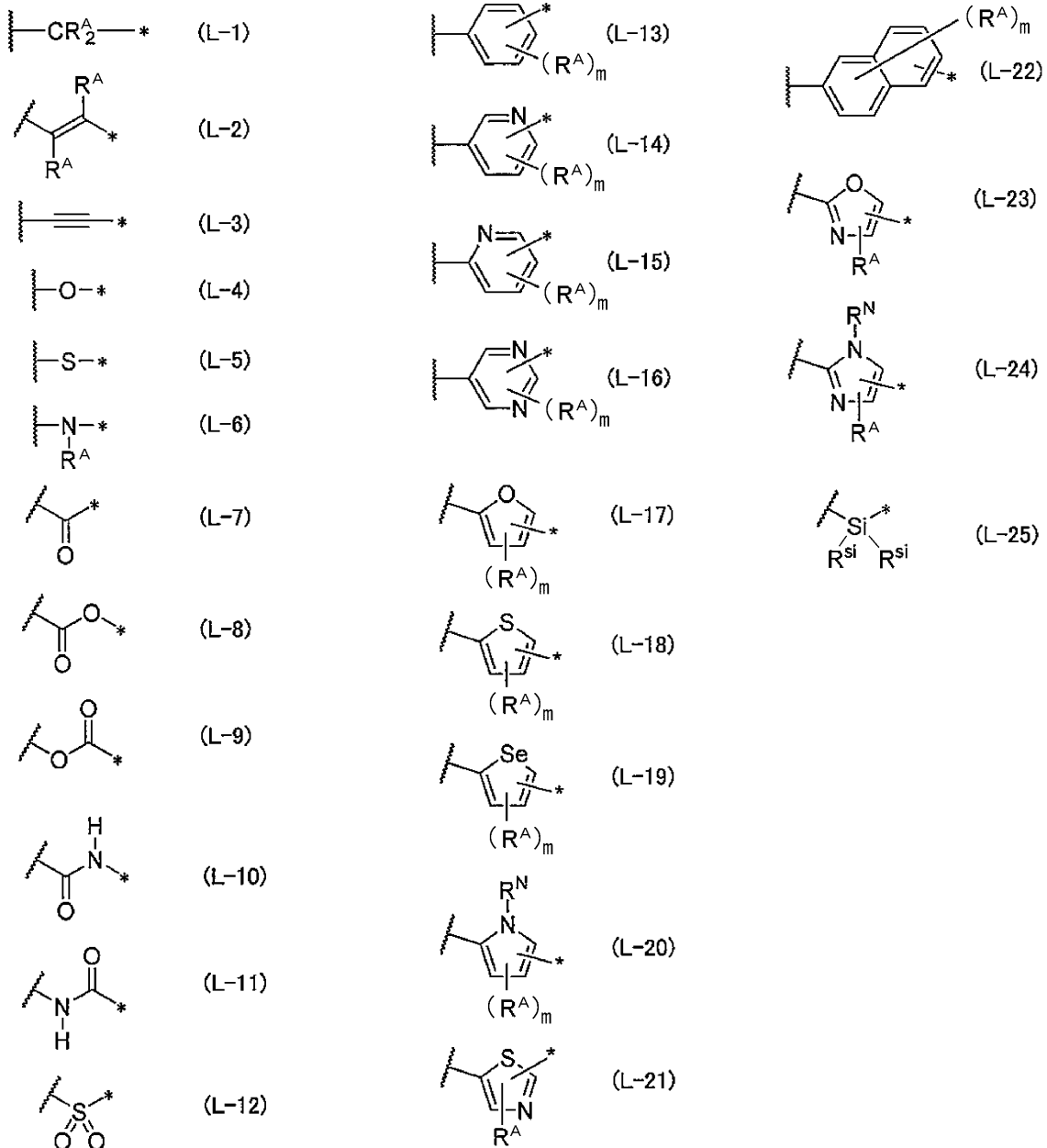
式 ( W ) 中、 L は単結合、又は、下記式 ( L - 1 ) ~ ( L - 25 ) のいずれかで表される 2 価の基、又は、下記式 ( L - 1 ) ~ ( L - 25 ) のいずれかで表される 2 価の基を 2 つ以上結合してなる 2 価の基を示す。結合された 2 以上の 2 価の基は、互いに同一でも異なってもよい。

T は水素原子、ハロゲン原子 ( 好ましくは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子 )、又はシアノ基を示す。

\* は式 ( 1 ) 及び ( 2 ) 中に示された環 C 又は環 D との結合部位を示す。

【 0 0 6 8 】

【 化 2 0 】



【 0 0 6 9 】

式 ( L - 1 ) ~ ( L - 25 ) 中、波線部分は式 ( 1 ) もしくは ( 2 ) 中に示された環構造との結合部位、又は、式 ( L - 1 ) ~ ( L - 25 ) のいずれかで表される 2 価の基の \* との結合部位を示す。

\* は T との結合部位、又は式 ( L - 1 ) ~ ( L - 25 ) のいずれかで表される 2 価の基の波線部分との結合部位を示す。

10

20

30

40

50

式(L-1)、(L-2)、(L-6)及び(L-13)~(L-24)中、R<sup>A</sup>は水素原子又は置換基を示す。

式(L-13)中のmは1~4の整数であり、式(L-14)及び(L-15)中のmは1~3の整数であり、式(L-16)~(L-20)中のmは1又は2であり、式(L-22)中のmは1~6の整数である。

式(L-20)及び(L-24)中、R<sup>N</sup>は水素原子又は置換基を示す。

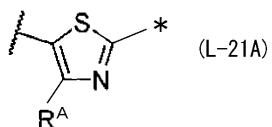
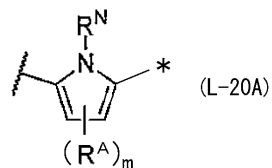
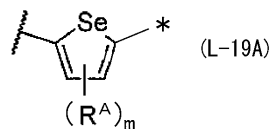
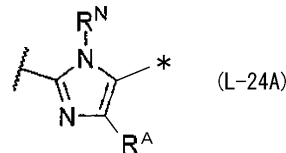
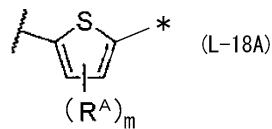
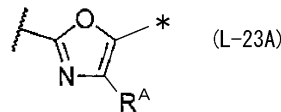
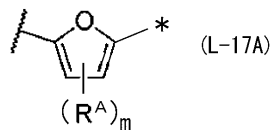
式(L-25)中、R<sup>S<sup>i</sup></sup>は水素原子、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基を示す。

【0070】

上記式(L-17)~(L-21)、(L-23)及び(L-24)で表される2価の基は、それぞれ、下記式(L-17A)~(L-21A)、(L-23A)及び(L-24A)で表される構造が好ましい。式(L-17A)~(L-21A)、(L-23A)及び(L-24A)中のR<sup>A</sup>、R<sup>N</sup>、m及び\*は、それぞれ上記式(L-17)~(L-21)、(L-23)及び(L-24)中のR<sup>A</sup>、R<sup>N</sup>、m及び\*と同義である。

【0071】

【化21】



【0072】

式(W)中のLは、式(L-1)、(L-2)、(L-3)、(L-4)、(L-13)、(L-17)及び(L-18)から選ばれる2価の基であるか、又は式(L-1)、(L-2)、(L-3)、(L-4)、(L-13)、(L-17)及び(L-18)から選ばれる2価の基が2つ以上結合してなる基が好ましい。

【0073】

式(W)中の-L-は、分子量が1000以下が好ましく、600以下がより好ましく、300以下がさらに好ましい。

上記R<sup>A</sup>及びR<sup>N</sup>として採り得る置換基に特に制限はなく、例えば、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、芳香族複素環基、及びハロゲン原子から選

10

20

30

40

50

ばれる基が好ましく、これらの基の好ましい形態は、それぞれ、上述した $R^a \sim R^c$ として採り得るアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、及びハロゲン原子の各形態と同じである。

また、 $R^s$ として採り得るアルキル基、アルケニル基、及びアルキニル基の好ましい形態は、それぞれ、上述した $R^a \sim R^d$ として採り得るアルキル基、アルケニル基、及びアルキニル基の各形態と同じである。

【0074】

式(W)で表される基は、アルキル基、アルケニル基、又はアルキニル基であることも好ましく、これらアルキル基、アルケニル基、及びアルキニル基の好ましい形態は、それぞれ、上述した $R^a \sim R^c$ として採り得るアルキル基、アルケニル基、及びアルキニル基の各形態と同じである。

10

【0075】

上記式(1)及び(2)において、 $n$ は1又は2であり、1が好ましい。

【0076】

有機TFE素子は、有機半導体層が上記式(1)で表される化合物、及び/又は上記式(2)で表される化合物を含むことにより、所望のキャリア移動度と耐熱性の両立を実現したものとすることができる。この理由は定かではないが、上記各化合物の母核(各式中に示された縮合多環構造)の作用によるところが大きいと考えられる。すなわち、母核におけるN原子の適切な配置と短軸方向に非対称な縮環構造をとっていることにより、双極子モーメントに起因して隣接する母核同士の分子間相互作用が増大し軌道の重なりが大きくなる、などしてキャリア移動度が向上し、また隣接する母核同士の分子間相互作用の増大により加熱時の結晶構造変化率が抑制されるなどして耐熱性も向上するものと推定される。

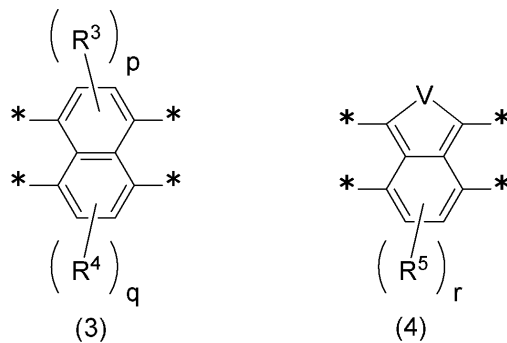
20

【0077】

上記式(1)及び(2)において、環A及び環Bから構成される縮合環構造は下記式(3)又は(4)で表される縮合環構造であることが好ましく、式(4)で表される縮合環構造であることがより好ましい。

【0078】

【化22】



30

【0079】

式(3)及び(4)中、 $R^3 \sim R^5$ はハロゲン原子又は上記式(W)で表される基を示す。

40

Vは $NR^d$ 、酸素原子、硫黄原子又はセレン原子を示す。Vは硫黄原子又はセレン原子が好ましく、硫黄原子がより好ましい。

$R^d$ は水素原子又は置換基を示す。 $R^d$ における置換基は、上記 $R^a \sim R^c$ における置換基の態様が好ましく挙げられる。

$p$ 、 $q$ 及び $r$ は0~2の整数であり、0又は2が好ましく、0がより好ましい。

\*は式(1)及び(2)中に示された $Y^1$ 及び $X^1$ が結合する炭素原子と、 $X^1$ と $R^1C$ が結合する炭素原子と、 $X^1$ と $R^2C$ が結合する炭素原子との結合部位を示す。

【0080】

50

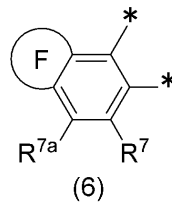
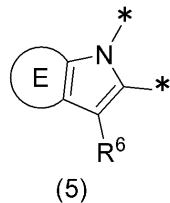
なお、上記式(3)及び(4)で表される縮合環構造において、紙面上、上側の環が環Aで下側の環が環Bであっても、またその逆の態様であってもよい。すなわち、環Aと環Bの位置の組み合わせによって、上記式(1)で表される化合物はシス異性体を取り得る。

【0081】

上記式(1)及び(2)において、環C及び環Dは下記式(5)又は(6)で表される縮合環構造であることが好ましく、式(5)で表される縮合環構造であることがより好ましい。

【0082】

【化23】



10

【0083】

式(5)及び(6)中、環E及び環Fは5員環もしくは6員環の芳香族環もしくは芳香族複素環、又は、5員環もしくは6員環の芳香族環もしくは芳香族複素環を含む縮合環を示す。この5員環もしくは6員環の芳香族環もしくは芳香族複素環を含む縮合環の形態としては2環構造が好ましい。環E及び環Fは好ましくは単環構造である。

20

R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>及びR<sup>7a</sup>は水素原子、ハロゲン原子又は上記式(W)で表される基を示す。

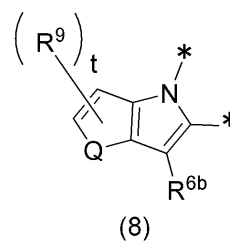
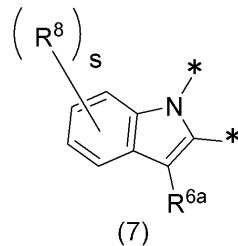
\*は結合部位を示す。

【0084】

上記式(5)で表される縮合環構造は、下記式(7)又は(8)で表される縮合環構造であることが好ましく、より好ましくは下記式(8)で表される縮合環構造である。

【0085】

【化24】



30

【0086】

式(7)及び(8)中、R<sup>6a</sup>及びR<sup>6b</sup>は水素原子、ハロゲン原子(好ましくは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子)又は上記式(W)で表される基を示す。

R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>はハロゲン原子(好ましくは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子)又は上記式(W)で表される基を示す。

40

sは0~4の整数であり、1又は2が好ましく、1がより好ましい。tは0~2の整数であり、1が好ましい。

Qはカルコゲン原子を示す。Qは酸素原子又は硫黄原子が好ましく、硫黄原子がより好ましい。

\*は結合部位を示す。

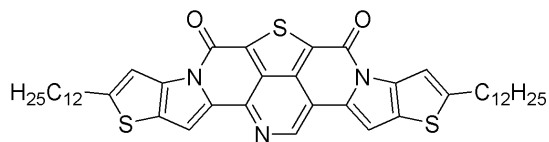
【0087】

上記式(1)及び(2)のいずれかで表される化合物の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらの形態に限定されるものではない。なお、下記化合物中、TMSはトリメチルシリルを示す。

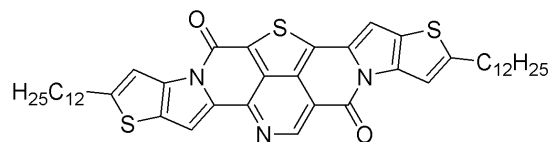
【0088】

50

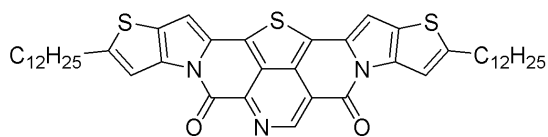
【化 2 5】



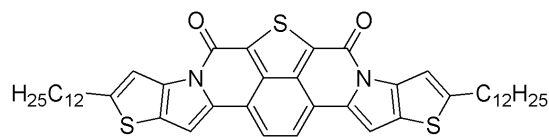
A-1



A-2

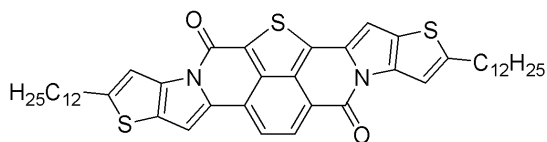


A-3

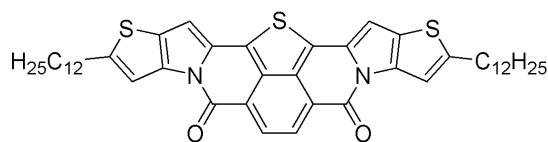


A-4

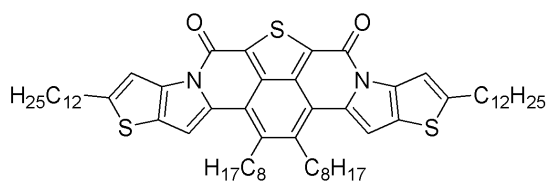
10



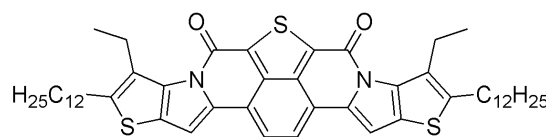
A-5



A-6

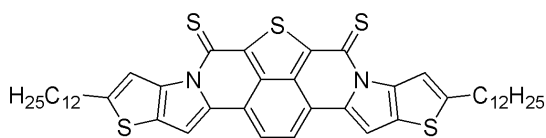


A-7

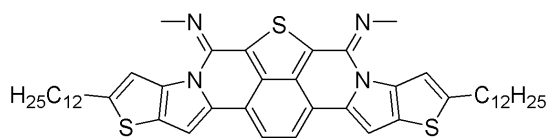


A-8

20

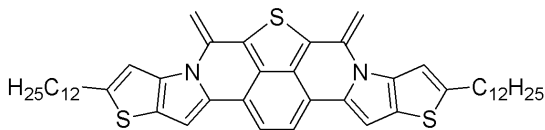


A-9

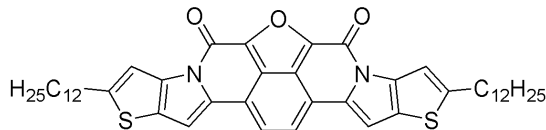


A-10

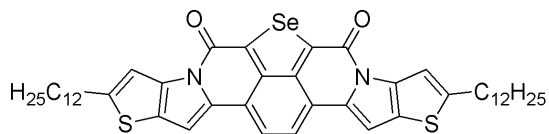
30



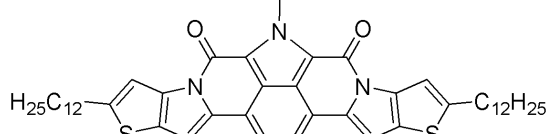
A-11



A-12

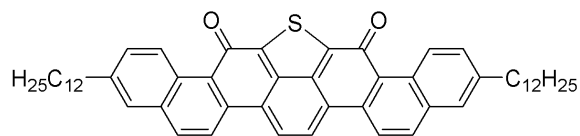


A-13

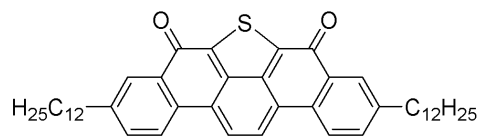


A-14

40



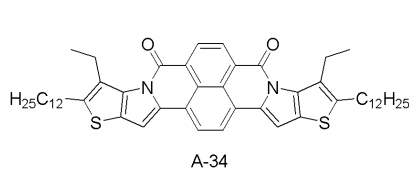
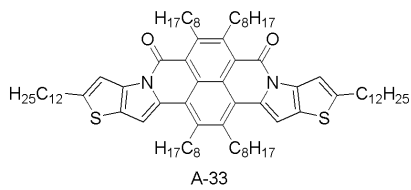
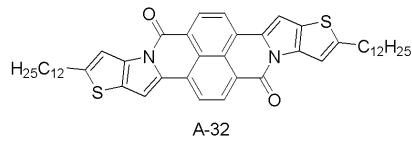
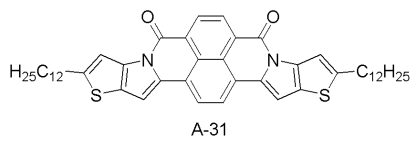
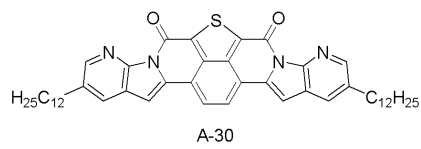
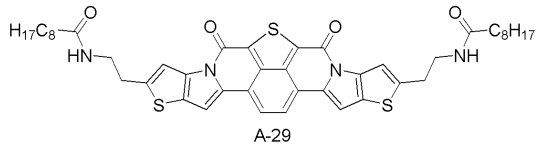
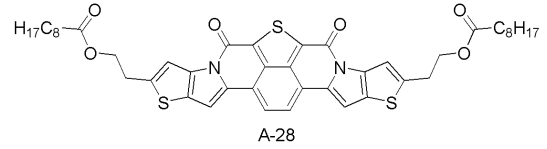
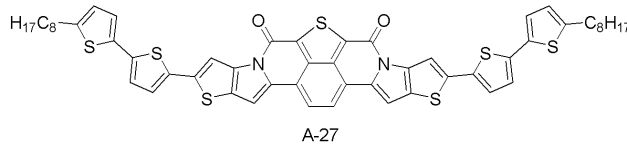
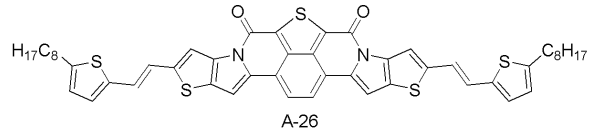
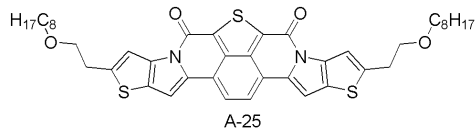
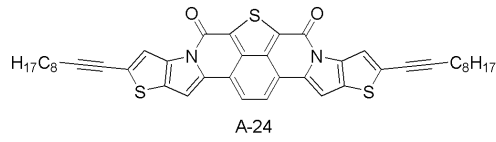
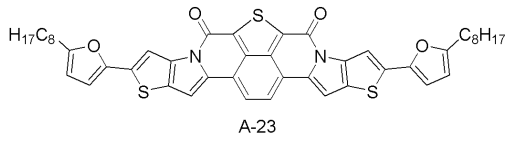
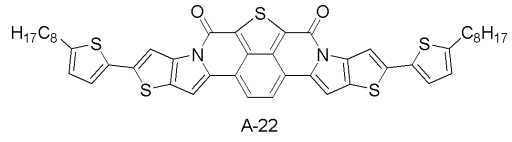
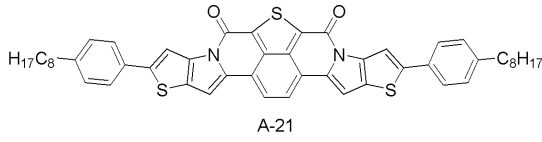
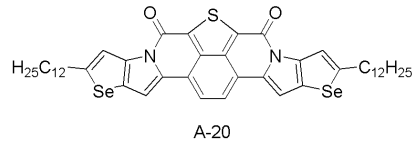
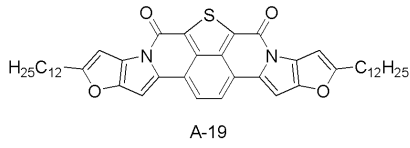
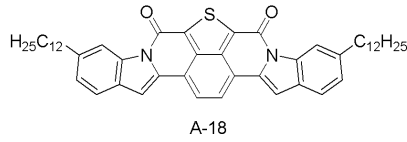
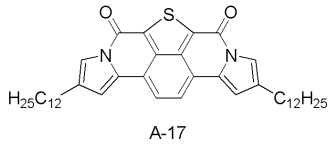
A-15



A-16

【 0 0 8 9 】

【化 2 6】



【 0 0 9 0 】

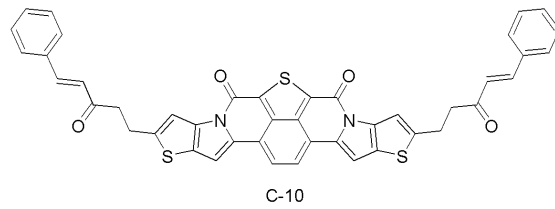
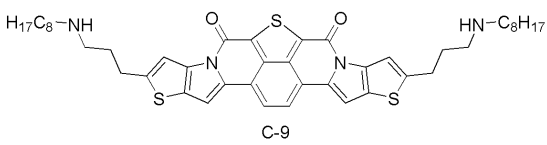
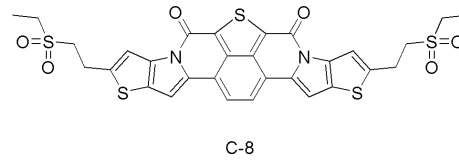
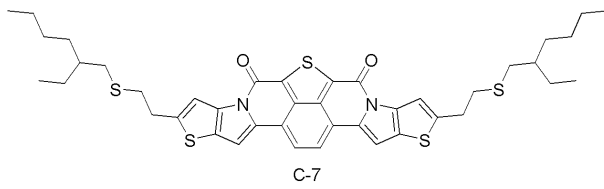
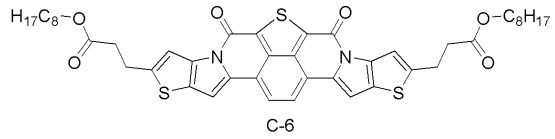
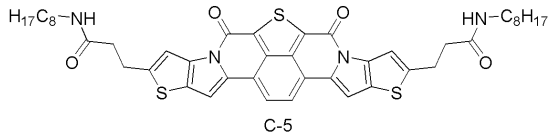
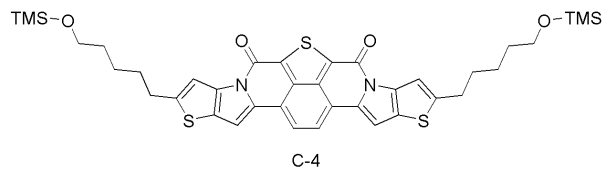
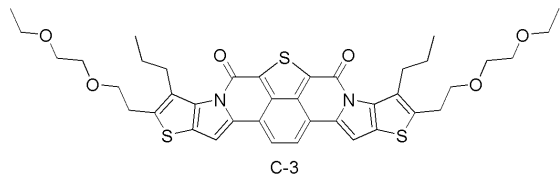
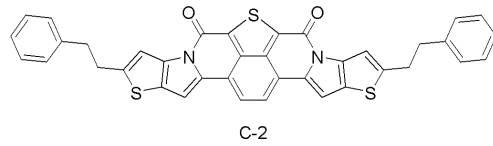
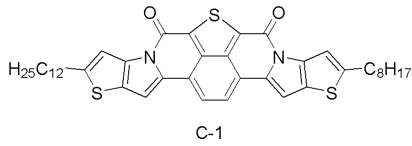
10

20

30

40

【化 2 7】

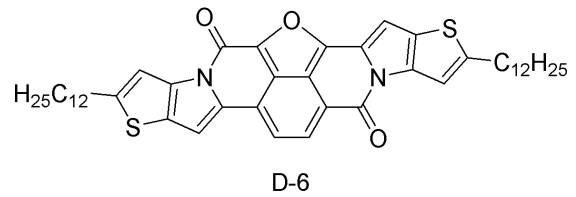
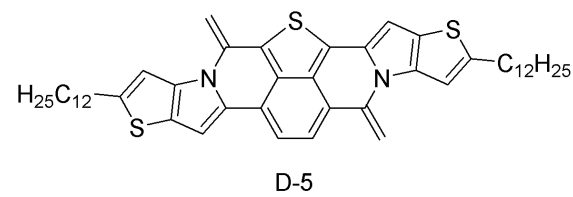
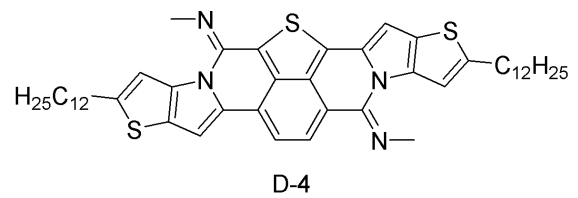
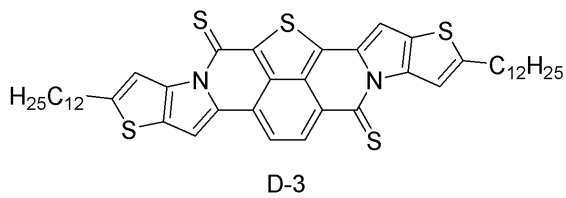
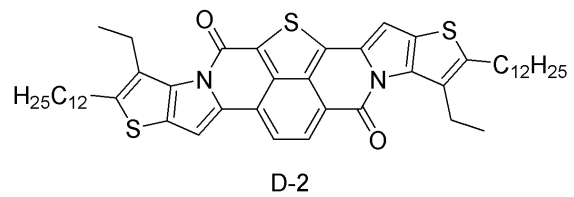
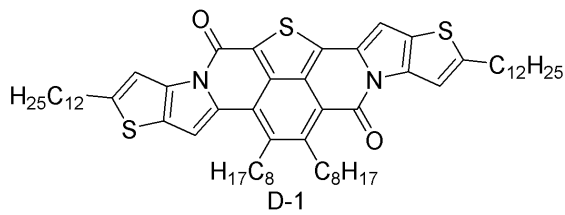


10

20

【 0 0 9 1】

【化 2 8】

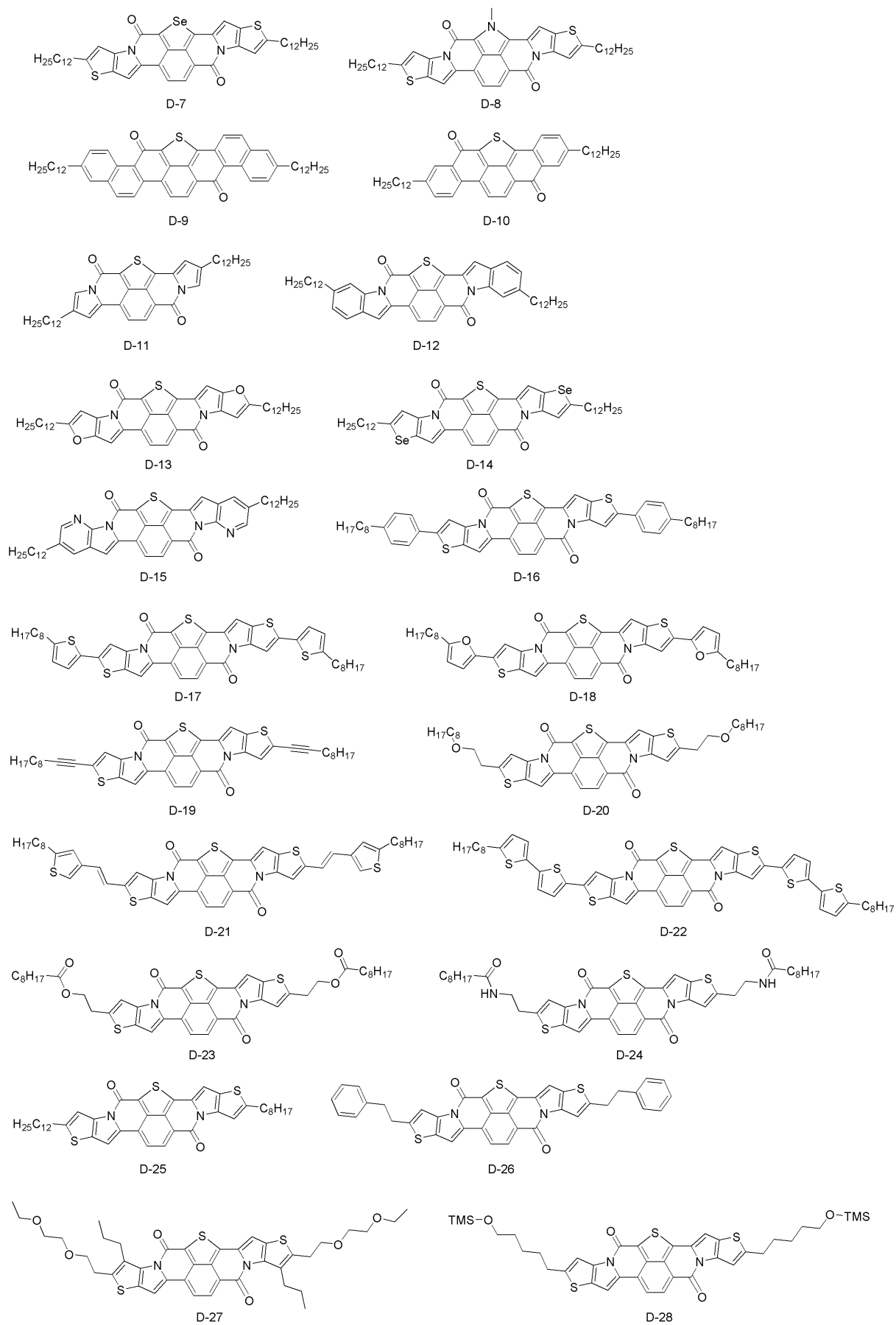


30

40

【 0 0 9 2】

【化 2 9】



10

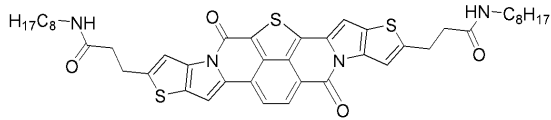
20

30

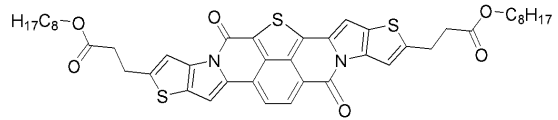
40

【 0 0 9 3】

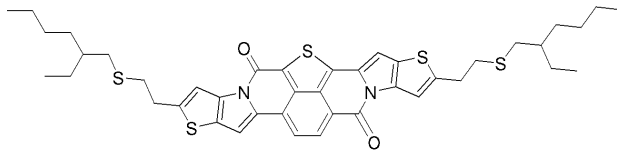
【化30】



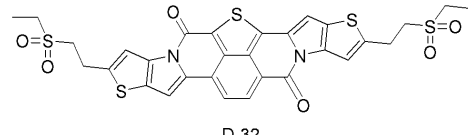
D-29



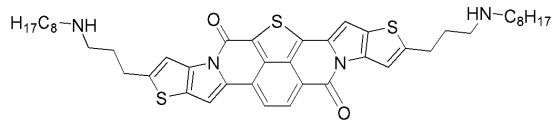
D-30



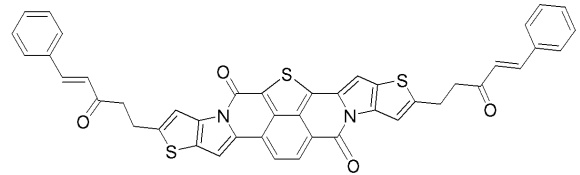
D-31



D-32



D-33

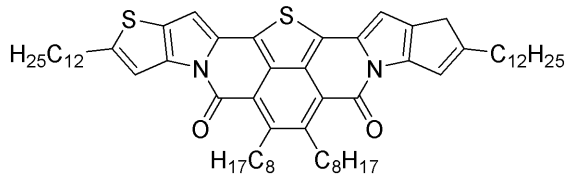


D-34

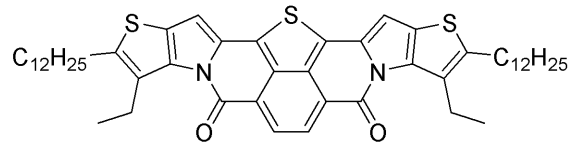
10

【0094】

【化31】

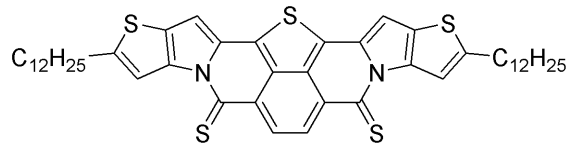


E-1

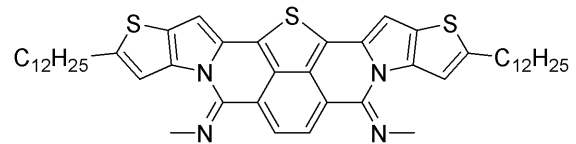


E-2

20

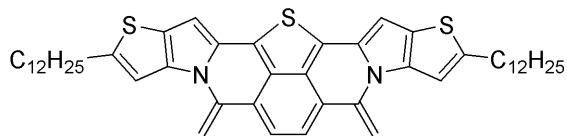


E-3

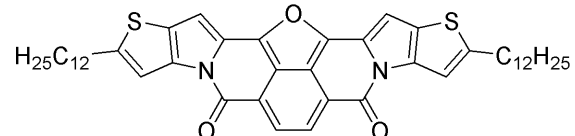


E-4

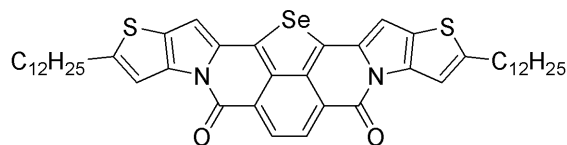
30



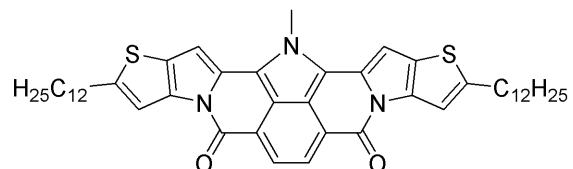
E-5



E-6

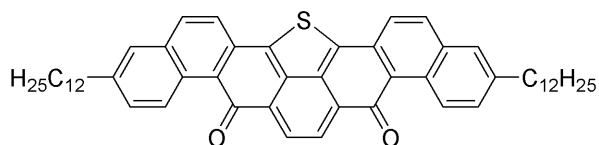


E-7

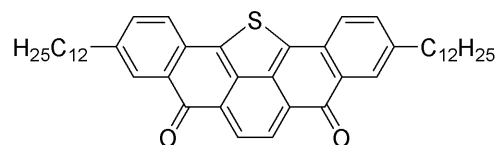


E-8

40



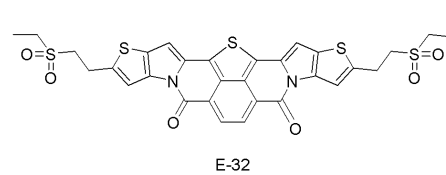
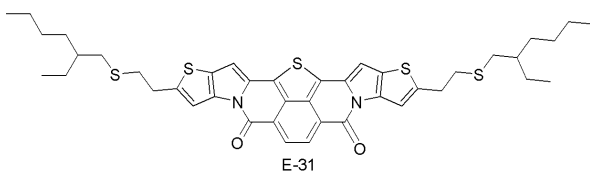
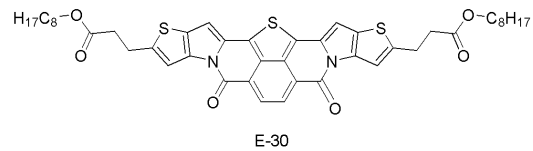
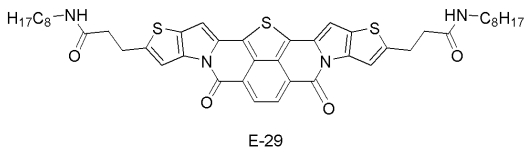
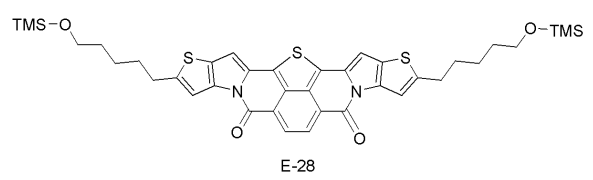
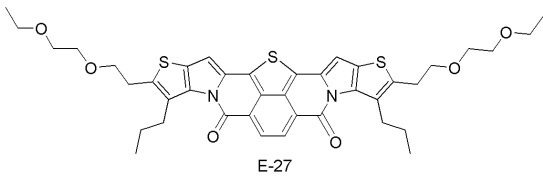
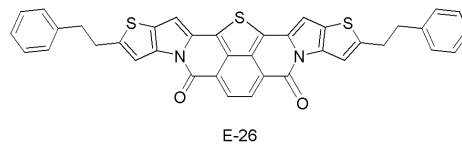
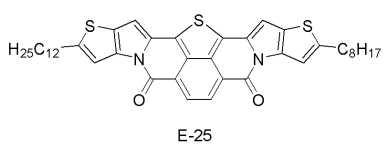
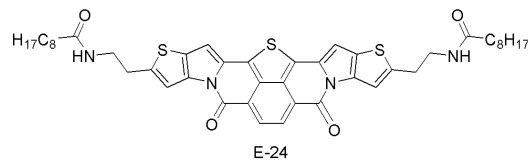
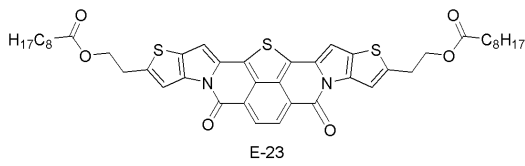
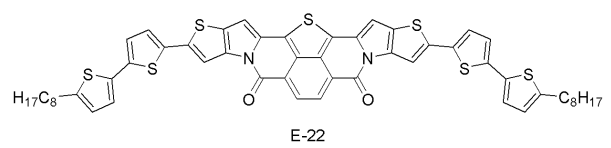
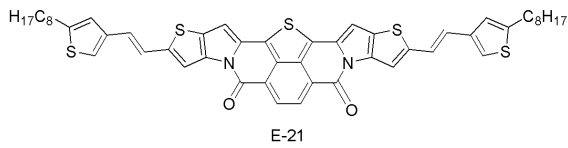
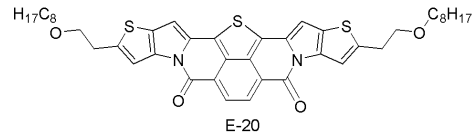
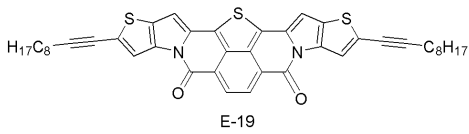
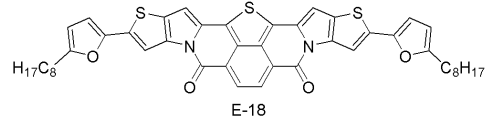
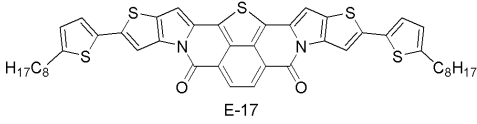
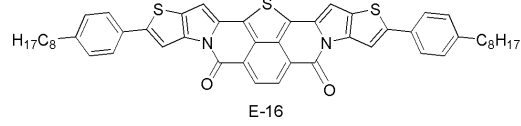
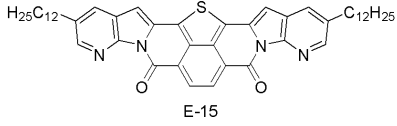
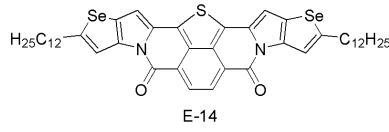
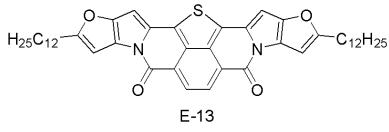
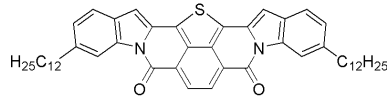
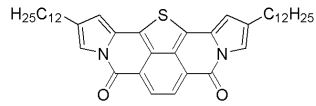
E-9



E-10

【0095】

【化 3 2】



10

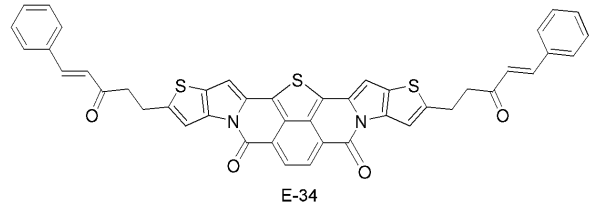
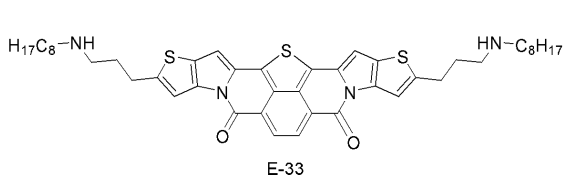
20

30

40

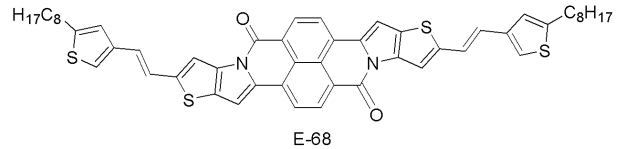
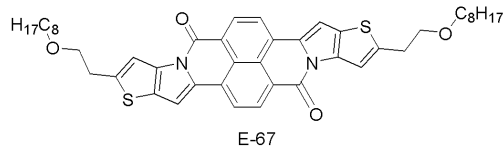
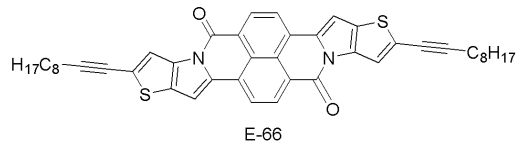
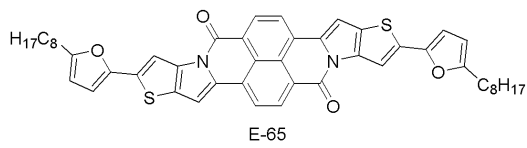
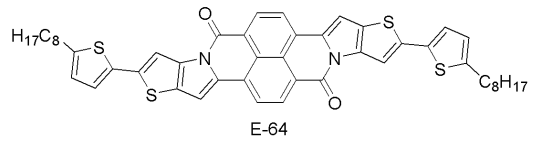
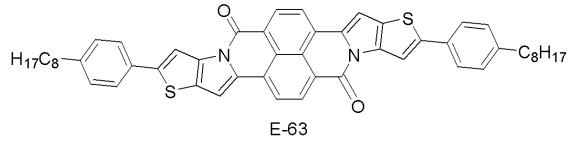
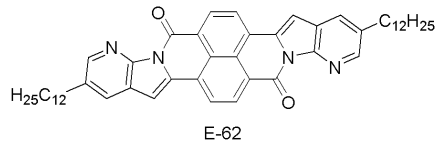
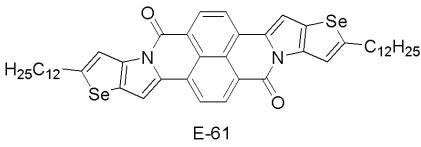
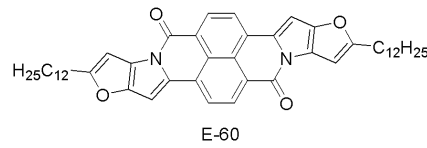
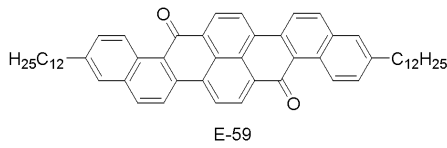
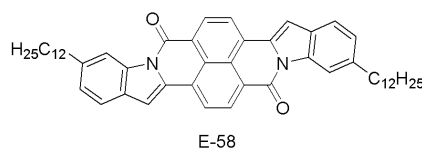
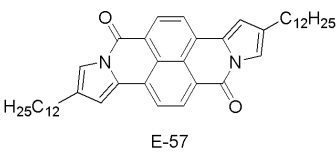
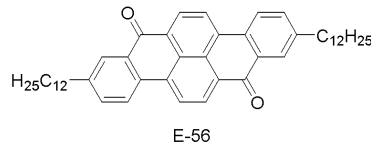
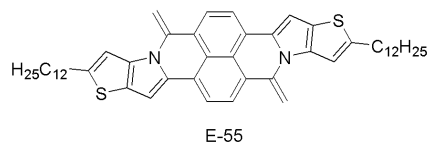
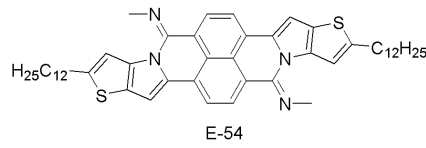
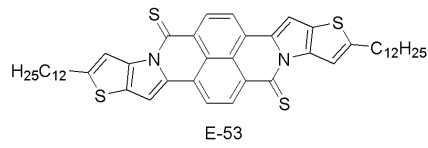
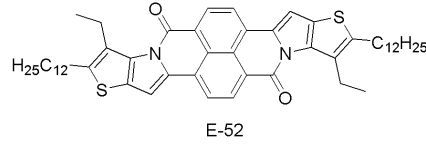
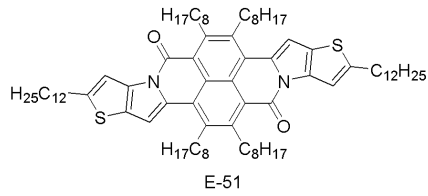
【 0 0 9 6 】

【化 3 3】



【 0 0 9 7】

【化 3 4】



10

20

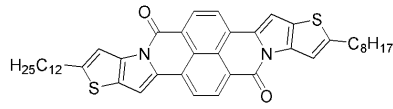
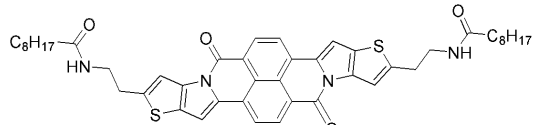
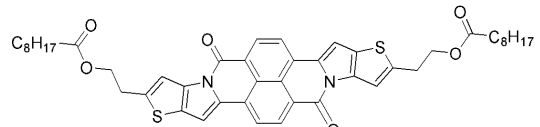
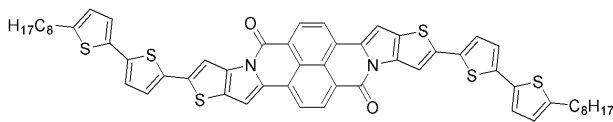
30

40

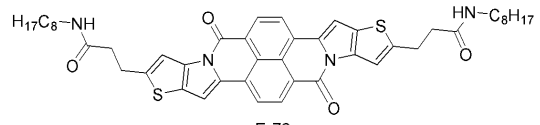
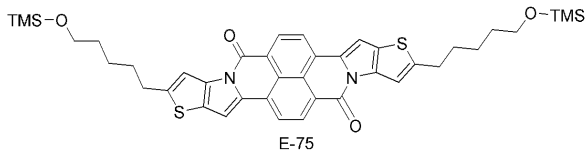
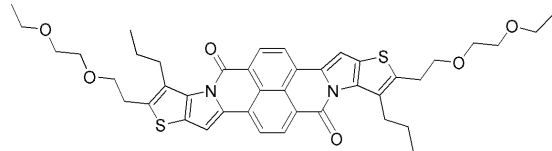
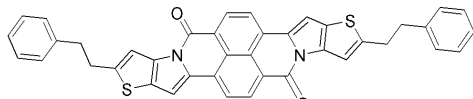
50

【 0 0 9 8 】

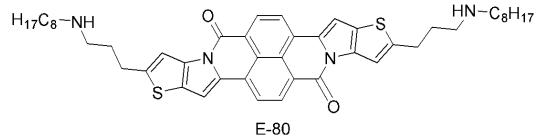
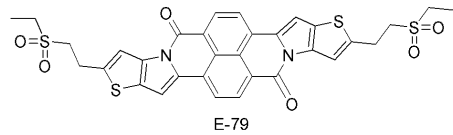
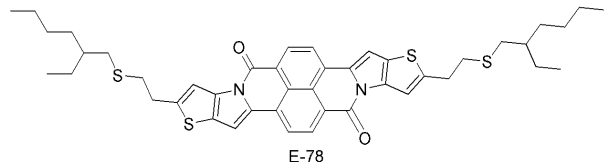
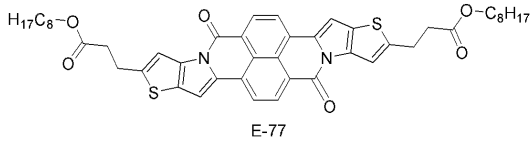
【 化 3 5 】



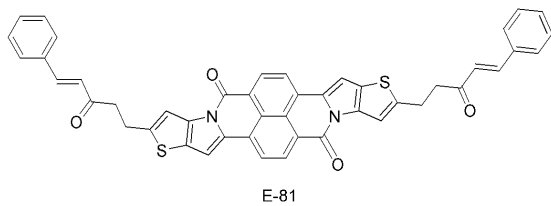
10



20

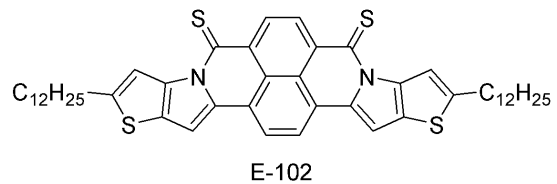
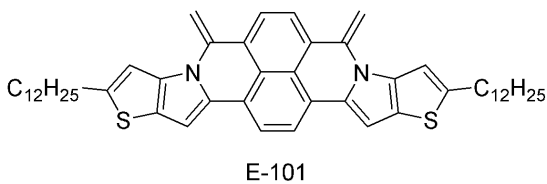


30

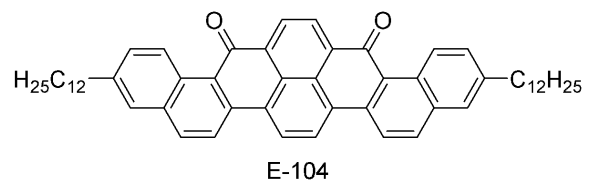
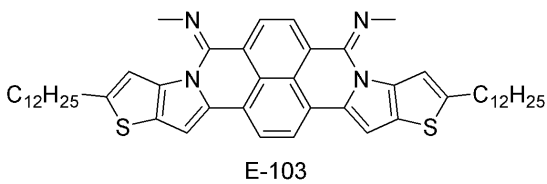


【 0 0 9 9 】

【 化 3 6 】

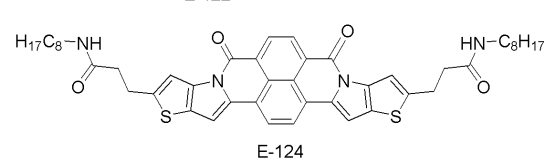
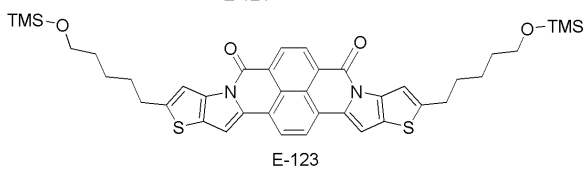
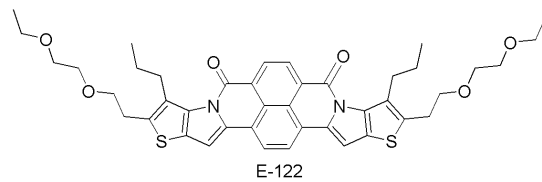
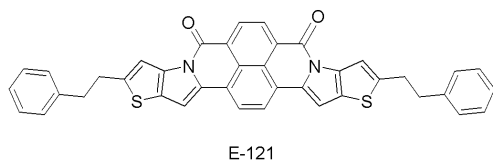
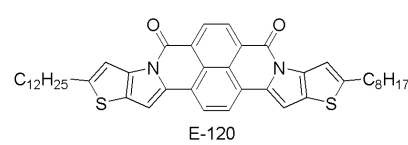
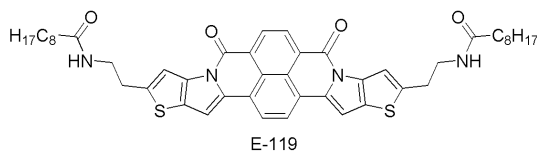
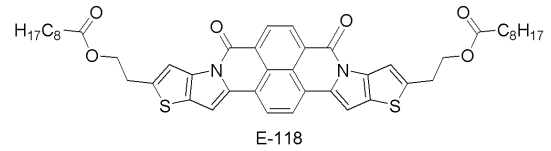
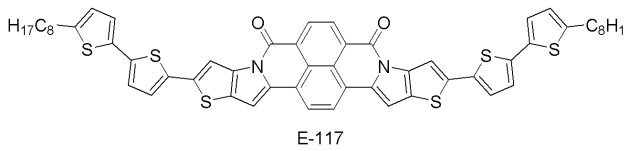
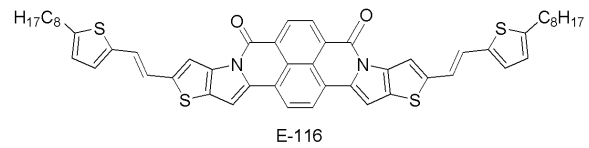
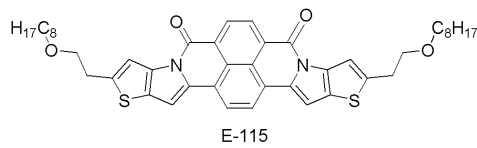
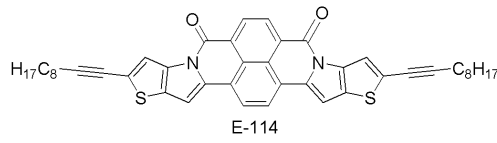
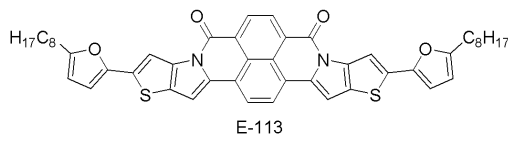
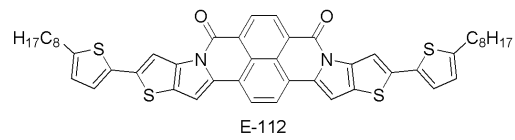
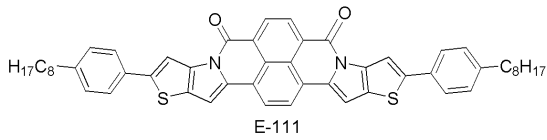
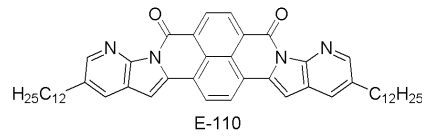
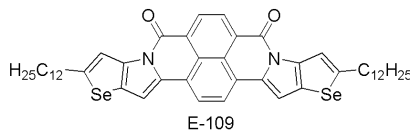
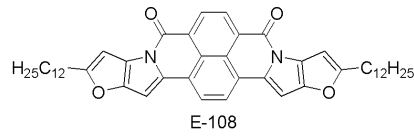
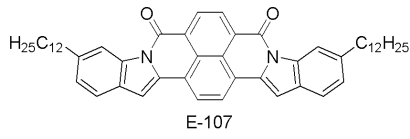
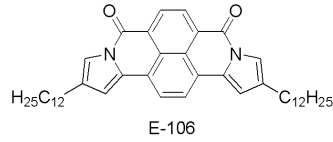
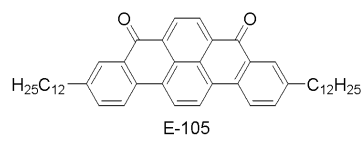


40



【 0 1 0 0 】

【化 3 7】



【 0 1 0 1 】

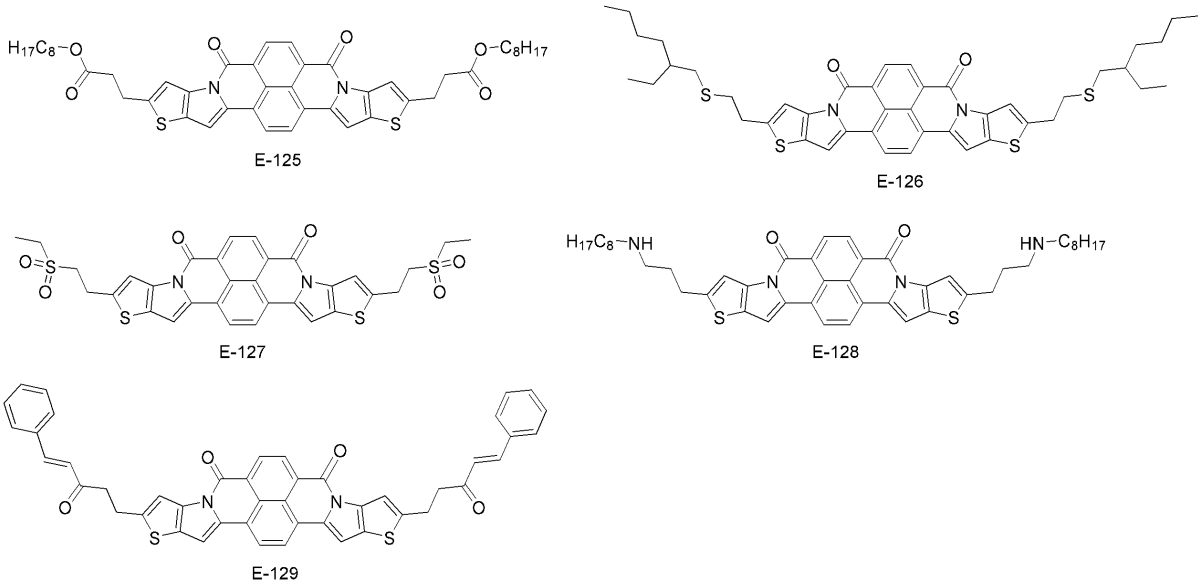
10

20

30

40

## 【化38】



10

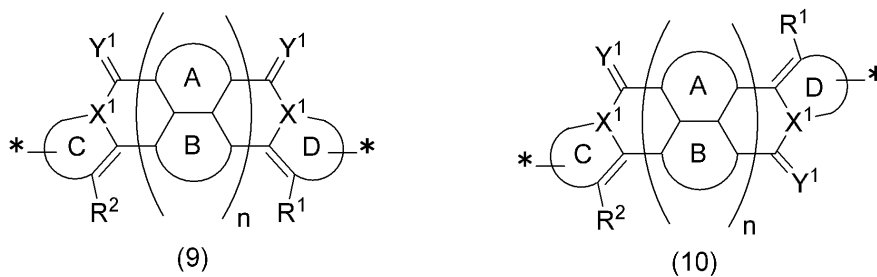
## 【0102】

有機TFT素子の別の実施形態（「第2実施形態」とも称す。）において、有機半導体層は下記式（9）及び（10）のいずれかで表される構造単位の少なくとも1種を有するポリマーを含有する。第2実施形態において「ポリマー」は、オリゴマー（例えば、繰り返し単位の数が2～10程度のオリゴマー）を含む意味に用いる。すなわち、本実施形態において「ポリマー」とは、下記式（9）及び（10）のいずれかで表される構造単位を2つ以上有する化合物をすべて包含する意味である。

20

## 【0103】

## 【化39】



30

## 【0104】

X<sup>1</sup>、Y<sup>1</sup>、環A～環D、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びnは、それぞれ、上記式（1）及び（2）におけるX<sup>1</sup>、Y<sup>1</sup>、環A～環D、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びnと同義であり、好ましい形態も同じである。ただし、環C及び環Dに関する上記式（7）及び（8）中のs及びtについては、好ましいsは0～3の整数、より好ましいsは0、好ましいtは0と読み替える。\*はポリマー中に組み込まれるための結合部位を示す。

40

## 【0105】

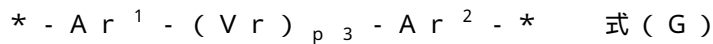
有機TFT素子は、有機半導体層が上記式（9）及び（10）のいずれかで表される構造単位の少なくとも1種を有するポリマーを含むことにより、所望のキャリア移動度と耐熱性との両立を実現したものとすることができる。この理由は定かではないが、上記各構造単位の母核（各式中に示された縮合多環構造）の作用によるところが大きいと考えられる。すなわち、母核におけるN原子の適切な配置と短軸方向に非対称な縮環構造をとっていることにより、双極子モーメントに起因して隣接する母核同士の分子間相互作用が増大し軌道の重なりが大きくなるなどしてキャリア移動度が向上し、また隣接する母核同士の分子間相互作用の増大により加熱時の結晶構造変化率が抑制されるなどして耐熱性も向上するものと推定される。この効果は、上記母核が主鎖方向に共役して連結した構造をとる

50

場合により顕著になる。

【0106】

上記式(9)及び(10)のいずれかで表される構造単位の少なくとも1種を有するポリマーは、下記式(G)で表される構造を有することが好ましい。



式(G)中、 $Ar^1$ 及び $Ar^2$ は単結合であるか、又は、ビニレン基、エチニレン基、アリーレン基もしくはヘテロアリーレン基であるか、又は、ビニレン基、エチニレン基、アリーレン基及びヘテロアリーレン基から選ばれる基を2つ以上連結してなる2価の基を示す。

$Ar^1$ 及び $Ar^2$ が有し得るアリーレン基は、炭素数6~30が好ましく、炭素数6~20がより好ましく、炭素数6~15がさらに好ましい。このアリーレン基の好ましい具体例としては、フェニレン基及びナフチレン基が挙げられ、フェニレン基が好ましい。

【0107】

$Ar^1$ 及び $Ar^2$ が有し得るヘテロアリーレン基は、5員環の芳香族ヘテロ環、5員環の芳香族ヘテロ環を含む縮合ヘテロ環、6員環の芳香族ヘテロ環、又は6員環の芳香族ヘテロ環を含む縮合ヘテロ環からなる基が好ましい。また、上記ヘテロアリーレン基には、これらの芳香族ヘテロ環又は縮合ヘテロ環が置換基を有する形態も含む。

上記の5員環の芳香族ヘテロ環、及び、5員環の芳香族ヘテロ環を含む縮合ヘテロ環としては、例えば、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、イソオキサゾール環、イソチアゾール環、トリアゾール環、オキサジアゾール環、チオジアゾール環、フラン環、チオフエン環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、およびインダゾール環が挙げられる。

上記の6員環の芳香族ヘテロ環、及び、6員環の芳香族ヘテロ環を含む縮合ヘテロ環としては、例えば、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、キノキサリン環、フタラジン環、シンノリン環、およびキナゾリン環が挙げられる。

【0108】

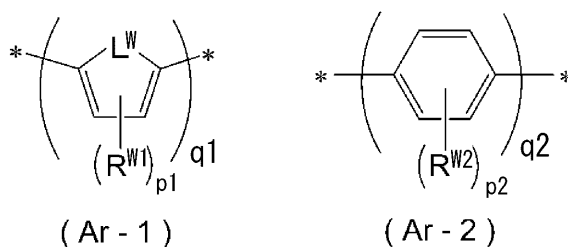
$Ar^1$ 及び $Ar^2$ が、ビニレン基、エチニレン基、アリーレン基及びヘテロアリーレン基から選ばれる基を2つ以上連結してなる2価の基である場合、 $Ar^1$ 及び $Ar^2$ の分子量は48~1000が好ましく、48~600がより好ましい。

【0109】

上記 $Ar^1$ 及び $Ar^2$ は、より好ましくは、単結合であるか、又は下記式(Ar-1)又は(Ar-2)で表される2価の基である。

【0110】

【化40】



【0111】

式(Ar-1)中、 $R^W1$ 及び $R^W2$ はアルキル基を示す。 $p1$ は0~2の整数であり、好ましくは0又は1である。 $p2$ は0~4の整数であり、好ましくは0~3の整数であ

り、より好ましくは0～2の整数である。

$R^{W1}$  及び  $R^{W2}$  として採り得るアルキル基の好ましい形態は、上述した  $R^{X1}$  として採り得るアルキル基の形態と同じである。

【0112】

$L^W$  はカルコゲン原子を示す。 $L^W$  は好ましくは酸素原子、硫黄原子又はセレン原子であり、より好ましくは硫黄原子である。

【0113】

$q_1$  及び  $q_2$  は1～4の整数であり、1又は2が好ましく、より好ましくは1である。

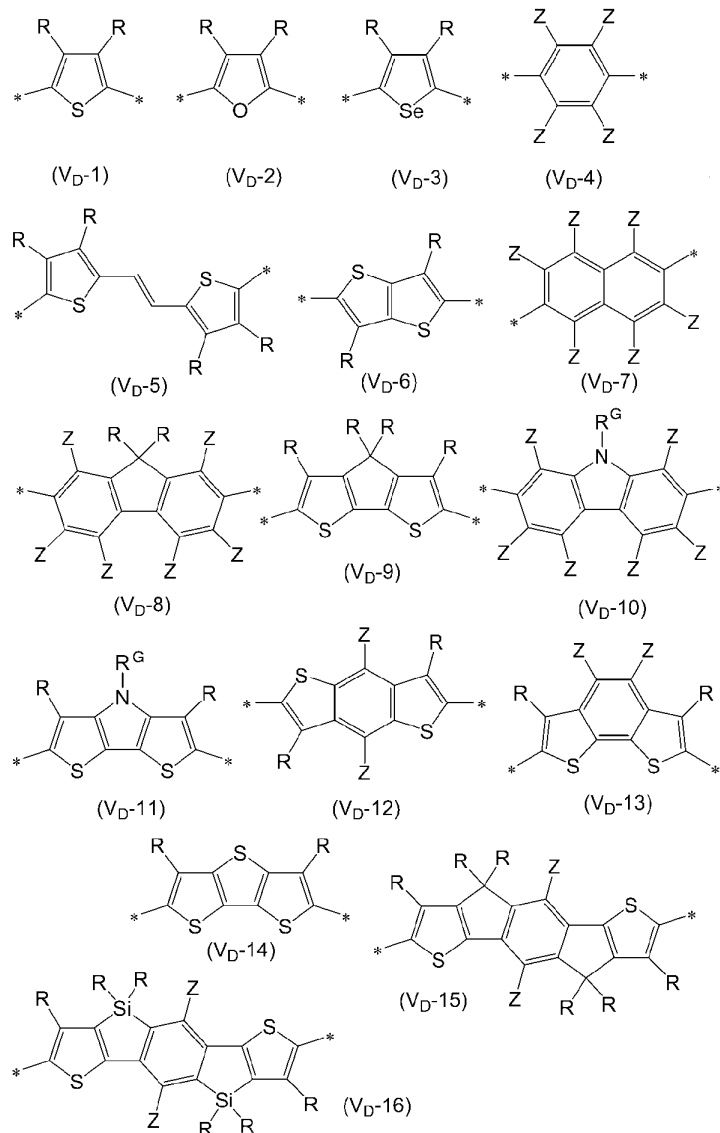
【0114】

式(G)中、 $V_r$  は炭素数2～40の2価の共役基を示す。 $V_r$  は下記式( $V_{D-1}$ )～( $V_{D-16}$ )及び( $V_A-1$ )～( $V_A-11$ )から選ばれる構造であることが好ましい。

$p_3$  は1～6の整数であり、1又は2が好ましく、より好ましくは1である。

【0115】

【化41】



【0116】

10

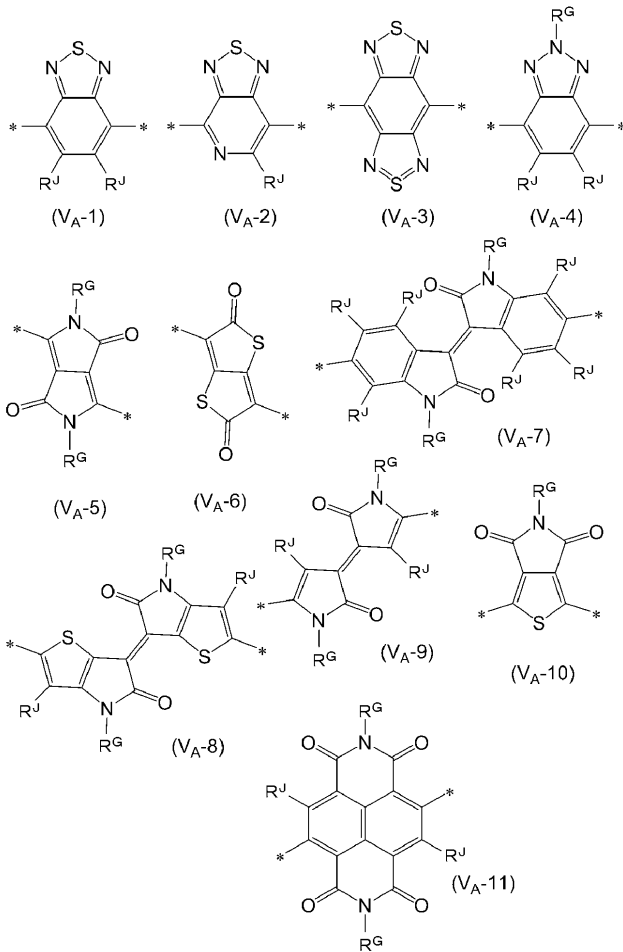
20

30

40

50

## 【化 4 2】



10

20

## 【 0 1 1 7 】

30

上記各式中、\* は結合部位を示す。

R 及び Z は水素原子、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子）、又はアルキル基を示す。R 及び Z として採り得るアルキル基の好ましい形態は、上述した R<sup>a</sup> ~ R<sup>c</sup> として採り得るアルキル基の形態と同じである。

## 【 0 1 1 8 】

R<sup>G</sup> はアルキル基を示す。このアルキル基の好ましい形態は、上述した R<sup>a</sup> ~ R<sup>c</sup> として採り得るアルキル基の形態と同じである。

## 【 0 1 1 9 】

R<sup>J</sup> は水素原子、アルキル基、シアノ基、又はハロゲン原子を示す。R<sup>J</sup> として採り得るアルキル基及びハロゲン原子の好ましい形態は、それぞれ、Z として採り得るアルキル基及びハロゲン原子の形態と同じである。

40

## 【 0 1 2 0 】

上記 V<sub>r</sub> は、上記式 (V<sub>D</sub> - 1) ~ (V<sub>D</sub> - 16) のいずれかで表される 2 価の基が好ましい。

## 【 0 1 2 1 】

上記ポリマーが上記式 (G) で表される構造を有することにより、主鎖内に電子密度の偏りが生じ、その偏りが主鎖間の相互作用を増大させることで軌道の重なりが大きくなり、キャリア移動度の向上ないし耐熱性の向上を図ることが可能になる。

上記ポリマーは、上記式 (9) 及び (10) のいずれかで表される構造単位と、上記式 (G) で表される構造とを交互に有する形態であることが好ましい。このような構造をと

50

ることにより、ポリマーを主鎖方向に共役している形態とすることができ、主鎖内におけるイオン化ポテンシャルの偏りを減らせるため好ましい。

【0122】

上記式(9)及び(10)のいずれかで表される構造単位の少なくとも1種を有するポリマーは、重量平均分子量が1000~500000が好ましく、1000~300000がより好ましい。

本発明において、重量平均分子量及び数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィ法(GPC(Gel Permeation Chromatography))法にて測定され、標準ポリスチレンで換算して求められる。具体的には、例えば、GPCは、HLC-8121GPC(東ソー社製)を用い、カラムとして、TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H(20)HT(東ソー社製、7.8mmID×30cm)を2本用い、溶離液として1,2,4-トリクロロベンゼンを用いる。また、条件としては、試料濃度を0.02質量%、流速を1.0mL/min、サンプル注入量を300μL、測定温度を160とし、IR(infrared)検出器を用いて行う。また、検量線は、東ソー社製の「標準試料TSK standard, polystyrene」:「F-128」、「F-80」、「F-40」、「F-20」、「F-10」、「F-4」、「F-2」、「F-1」、「A-5000」、「A-2500」、「A-1000」、「A-500」の12サンプルを用いて作製する。

10

【0123】

上記式(9)及び(10)のいずれかで表される構造単位の少なくとも1種を有するポリマー中の、上記式(9)及び(10)のいずれかで表される構造単位の含有量は合計で、10~100質量%が好ましく、30~90質量%がより好ましく、50~80質量%がさらに好ましい。

20

【0124】

上記式(9)及び(10)のいずれかで表される構造単位の少なくとも1種を有するポリマーの末端構造は、特に制限はなく、他の繰り返し単位の有無、合成時に使用した基質の種類、又は、合成時のクエンチ剤(反応停止剤)の種類により、一義的に決定されない。末端の構造としては、例えば、水素原子、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、エチレン性不飽和基、アルキル基、芳香族複素環基(チオフェン環が好ましい。)又は芳香族炭化水素基(ベンゼン環が好ましい。)が挙げられる。

30

【0125】

上記式(9)及び(10)のいずれかで表される構造単位の少なくとも1種を有するポリマーの合成方法は、特に限定されず、通常の方法を参照して、合成することができる。例えば、式(9)に由来する基、及び、式(G)で示される各基を導くことのできる各前駆体化合物を合成し、それぞれの前駆体を、鈴木カップリング反応又はStilleカップリング反応等のクロスカップリング反応させることにより、合成することができる。本発明の重合体の合成に際して、例えば、特表2010-527327号、特表2007-516315号、特表2014-515043号、特表2014-507488号、特表2011-501451号、特開2010-18790号、国際公開第2012/174561号、特表2011-514399号、及び、特表2011-514913号等の各公報を参考にすることができる。

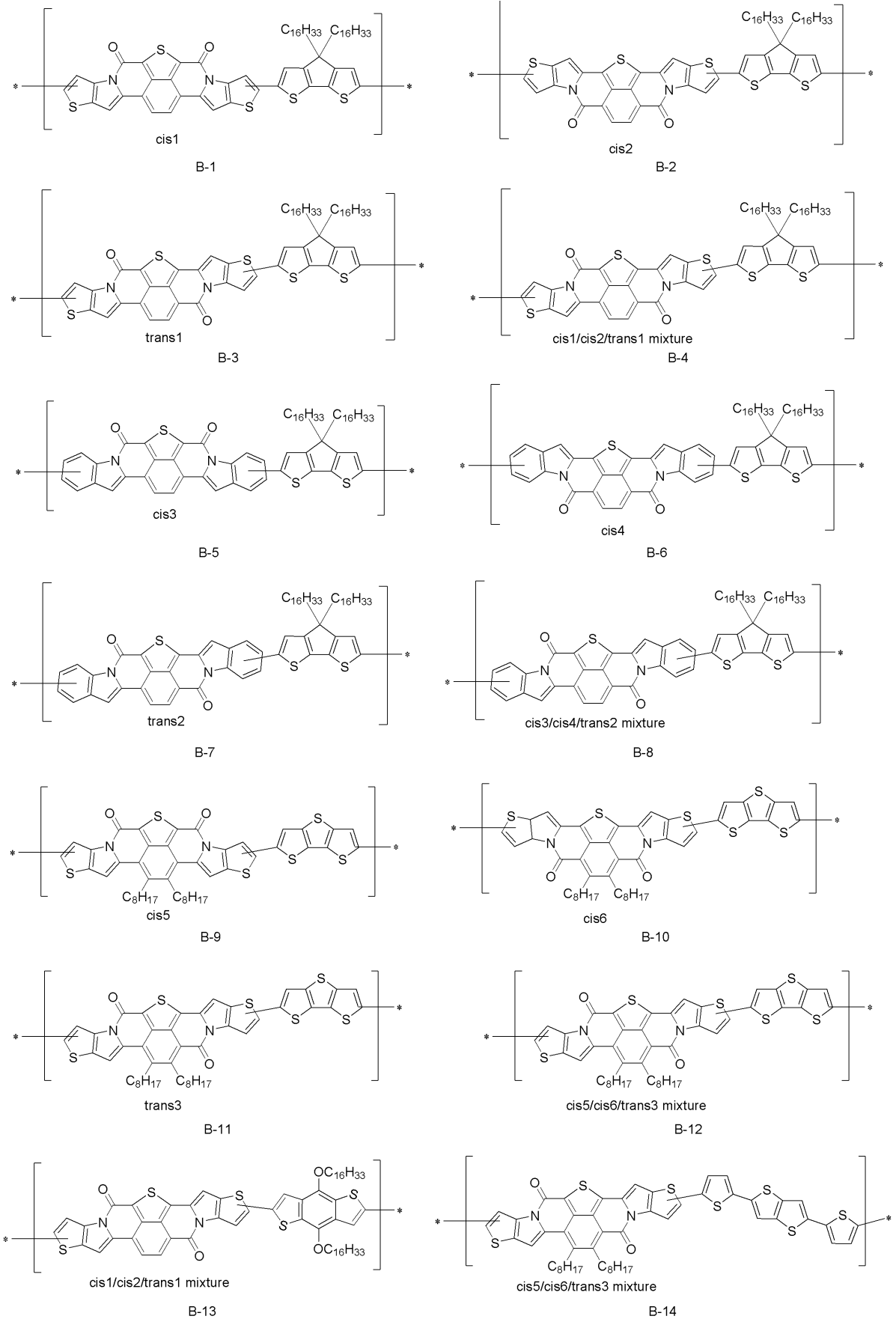
40

【0126】

式(9)及び(10)のいずれかで表される構造単位の少なくとも1種を有するポリマーの具体例を以下に示すが、本発明がこれらの形態に限定されるものではない。なお、下記ポリマーにおいて、シス体とトランス体の混合物については、記載の都合上、トランス体の構造を用いて記載する。また、単にmixtureと記載する場合にも、シス体とトランス体の混合物を意味する。

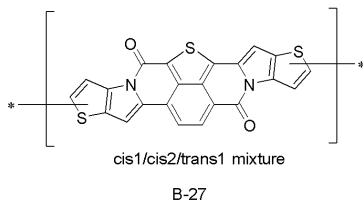
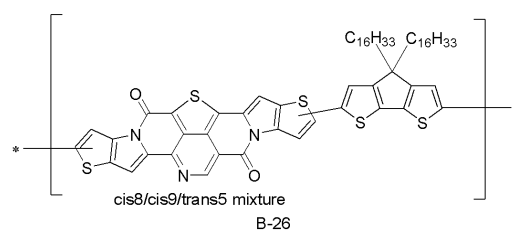
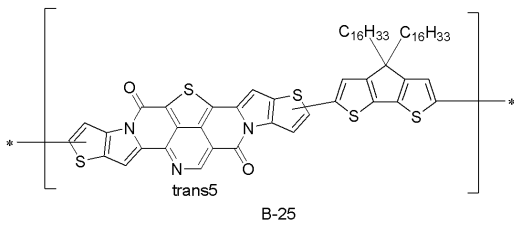
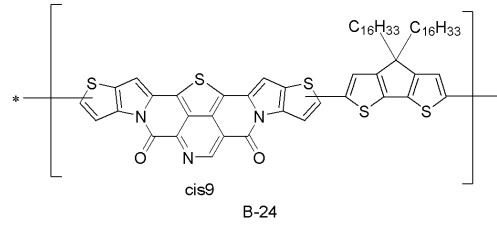
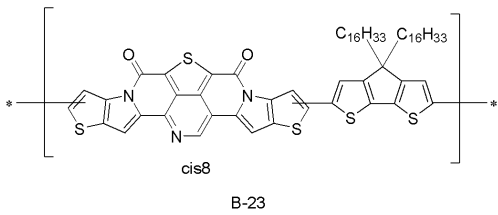
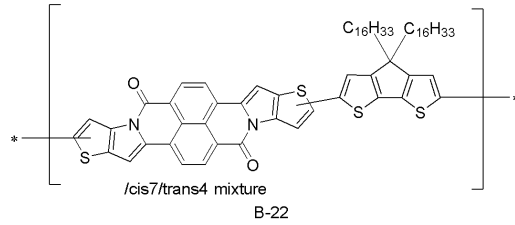
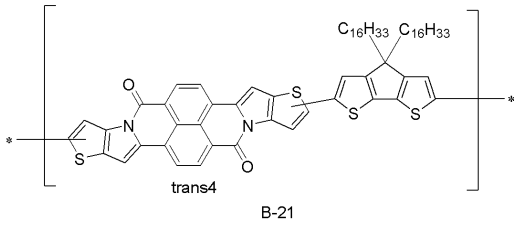
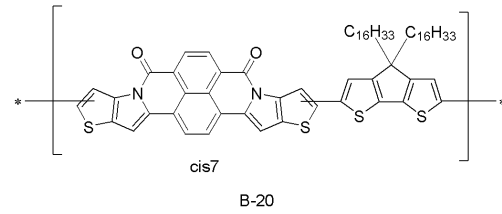
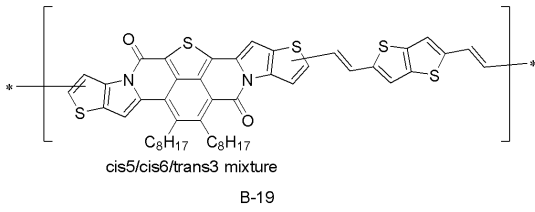
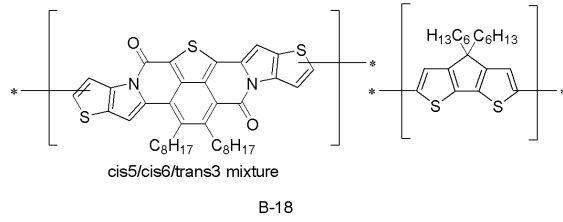
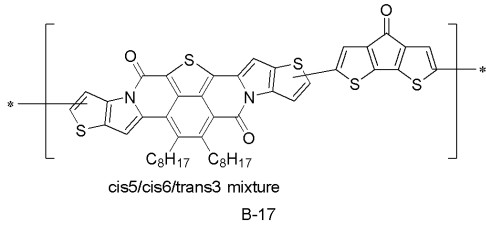
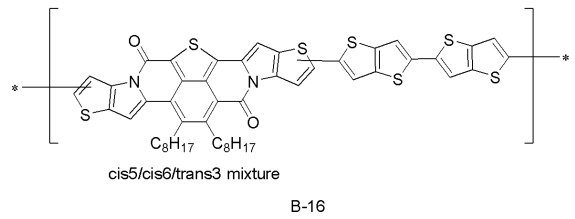
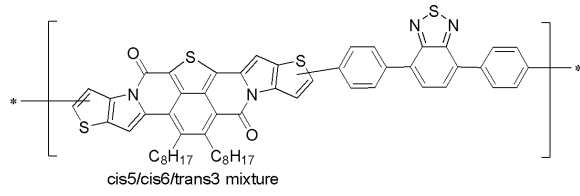
【0127】

【化 4 3】



【 0 1 2 8 】

【化44】



10

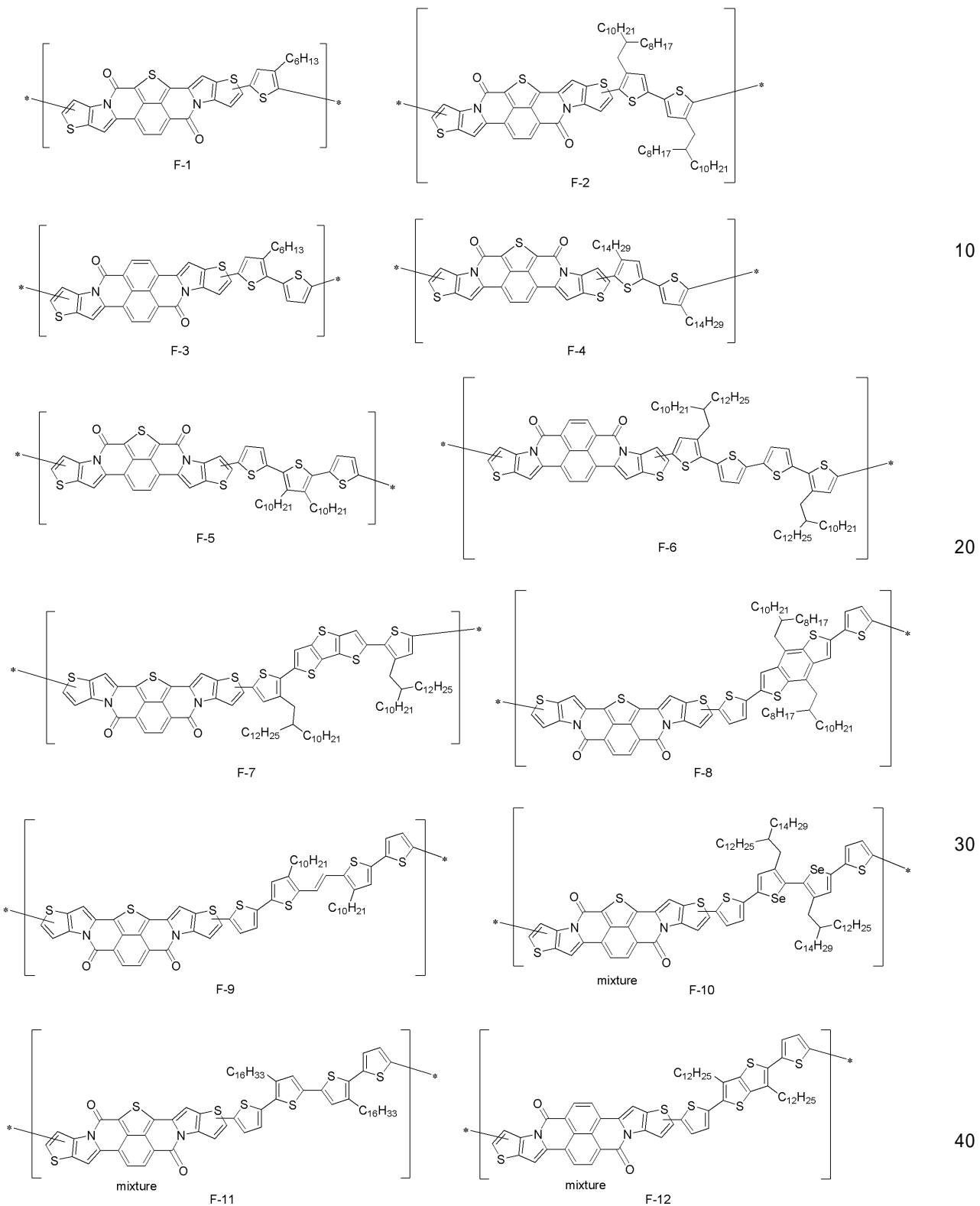
20

30

40

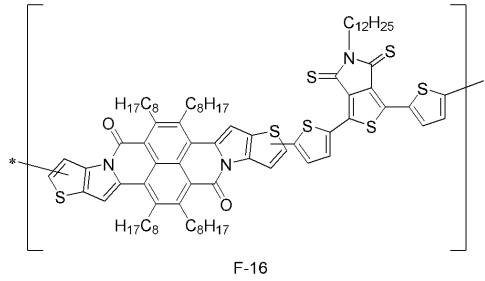
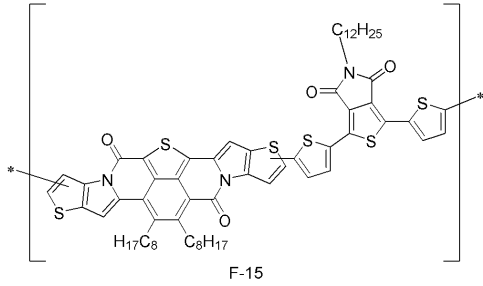
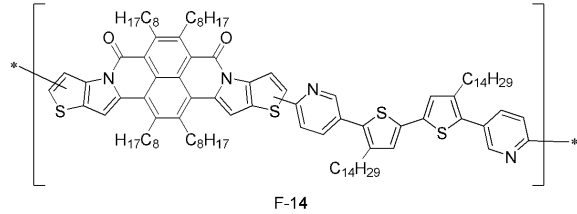
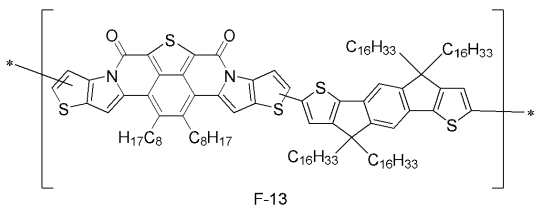
【0129】

【化 4 5】

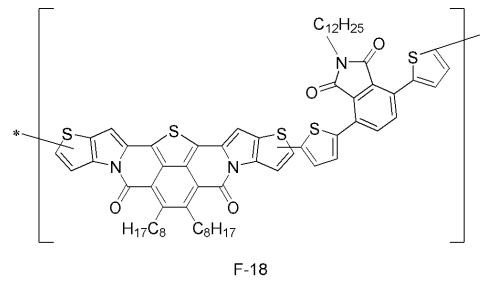
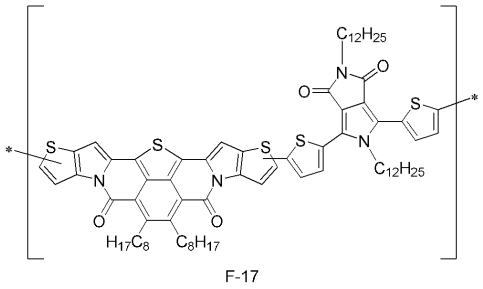


【 0 1 3 0 】

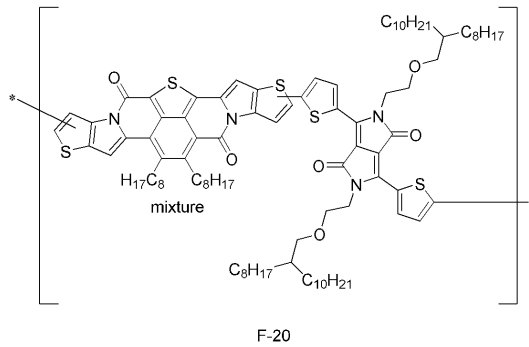
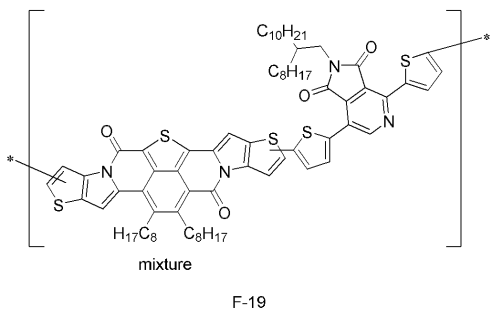
【化 4 6】



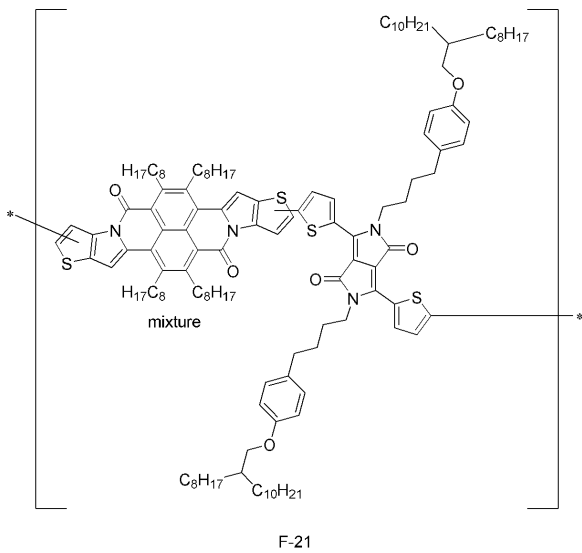
10



20



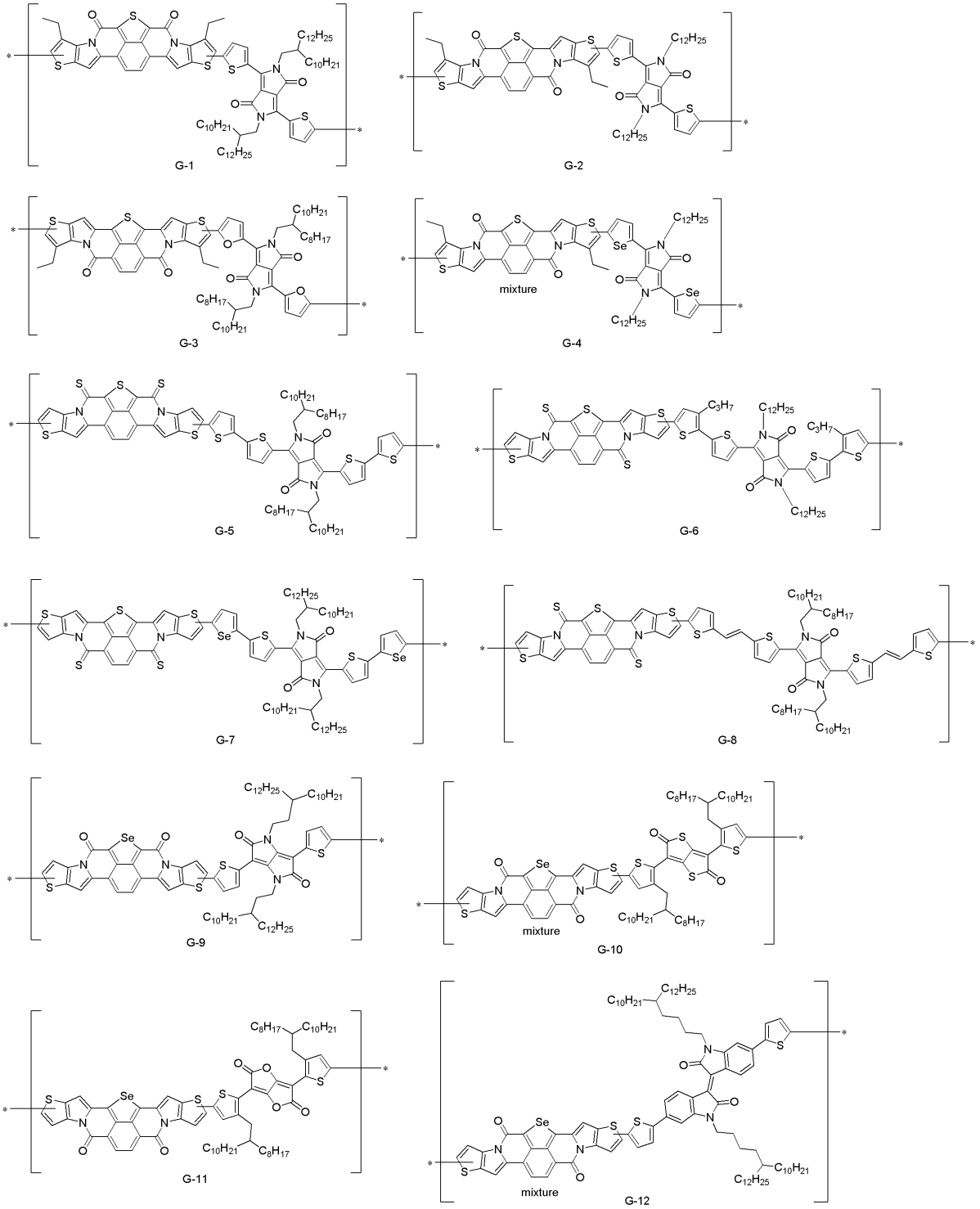
30



40

【 0 1 3 1】

【化 4 7】



10

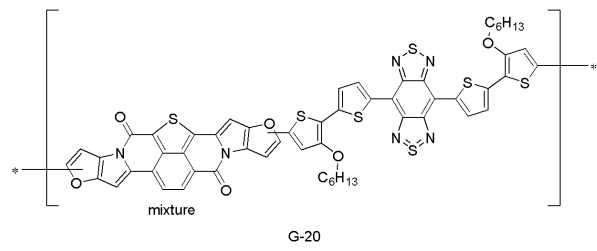
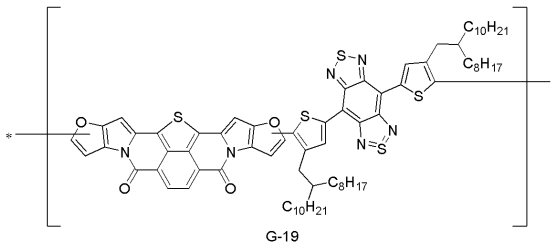
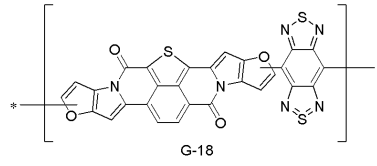
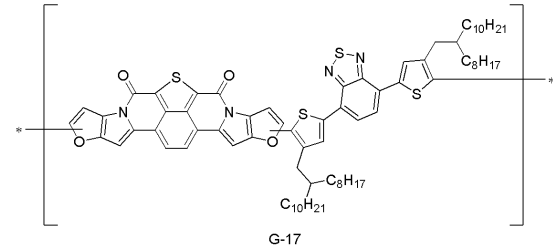
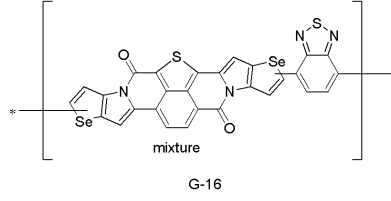
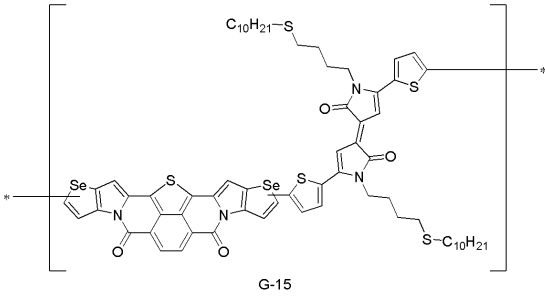
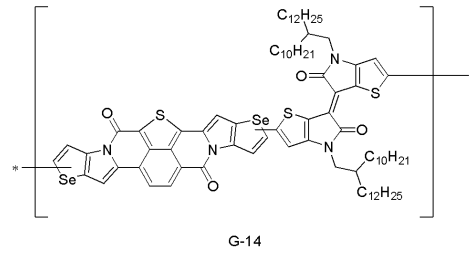
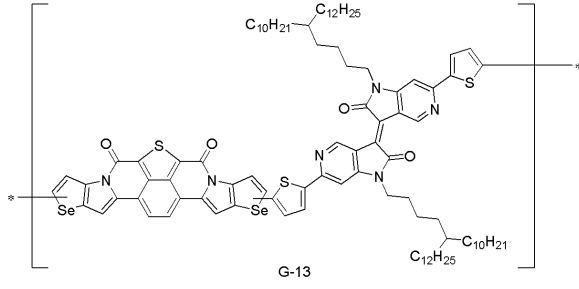
20

30

40

【 0 1 3 2 】

【化48】



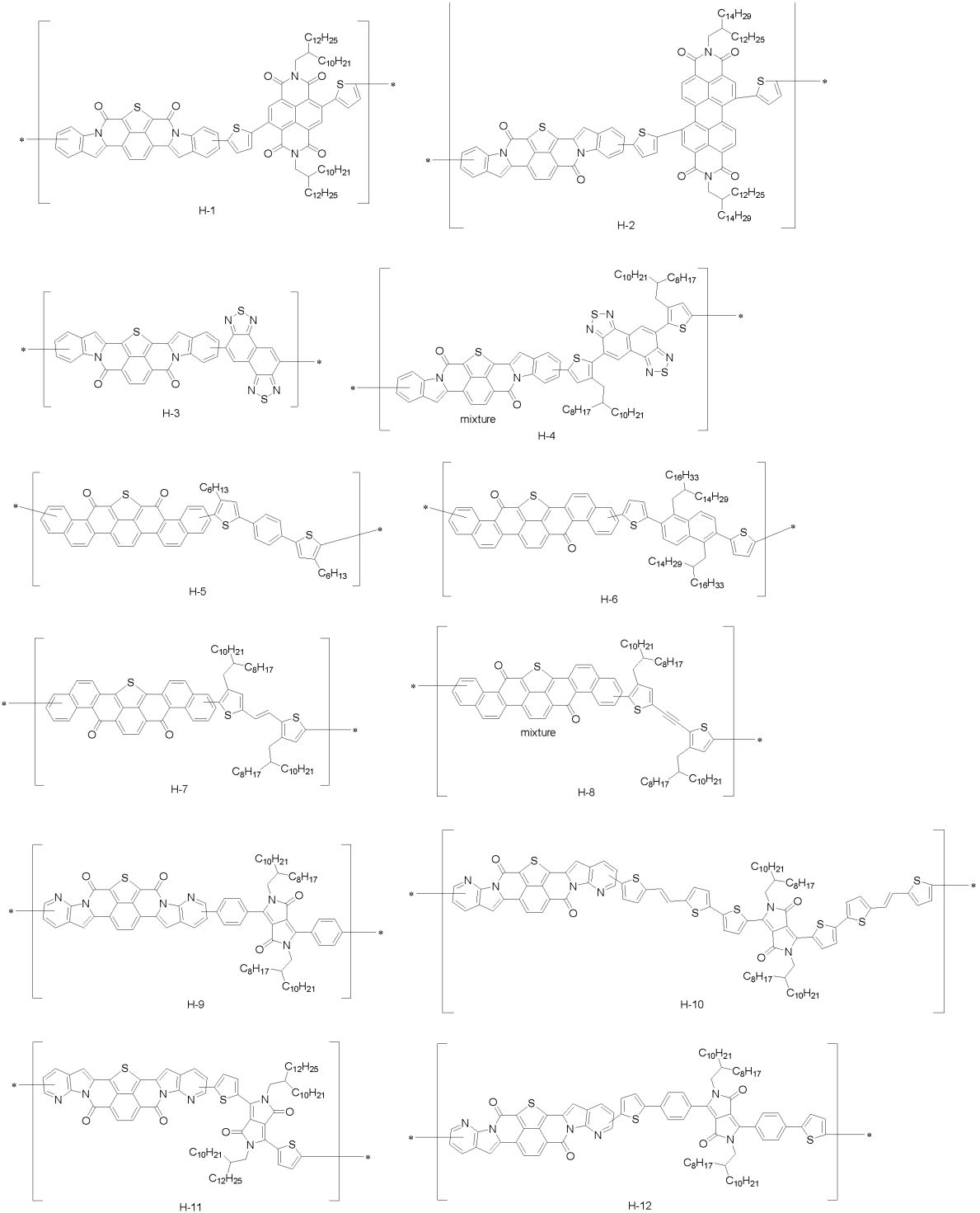
10

20

30

【0133】

【化 4 9】



10

20

30

40

【 0 1 3 4 】

有機半導体層が上記式(1)及び(2)のいずれかで表される化合物の少なくとも1種を含有する形態である場合、有機半導体層中、上記式(1)及び(2)のいずれかで表される化合物の含有量は合計で10質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることがより好ましく、50質量%以上であることが更に好ましい。有機半導体層中、上記式(1)及び(2)のいずれかで表される化合物の含有量の合計は、100質量%とすることができる。この合計含有量は、有機半導体膜が後述するバインダー等を含有する場合、例えば、90質量%以下であることが好ましく、80質量%以下であることが更に好ましい。

また、有機半導体層が上記式(9)及び(10)のいずれかで表される構造単位の少なくとも1種を有するポリマーを含有する形態である場合、有機半導体層中、上記式(9)

50

及び(10)のいずれかで表される構造単位の少なくとも1種を有するポリマーの含有量は合計で10質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることがより好ましく、50質量%以上であることが更に好ましい。有機半導体層中、上記式(9)及び(10)のいずれかで表される構造単位の少なくとも1種を有するポリマーの含有量の合計は、100質量%とすることができる。この合計含有量は、有機半導体膜が後述するバインダー等を含む場合、例えば、90質量%以下であることが好ましく、80質量%以下であることが更に好ましい。

【0135】

上記式(1)及び(2)のいずれかで表される化合物と、上記式(9)及び(10)のいずれかで表される構造単位の少なくとも1種を有するポリマーとを併せて、以下「本発明に用いる有機半導体」とも称す。

10

【0136】

有機半導体層は、本発明に用いる有機半導体に加えて、バインダー又は添加剤を含ってもよい。添加剤としては、有機半導体層に通常用いられるものを特に制限されることなく、用いることができる。バインダーについて以下に説明する。

【0137】

(バインダー)

バインダーとしては、有機半導体層に通常用いられるバインダーを特に制限されることなく用いることができる。

このようなバインダーとしては、例えば、ポリスチレン、ポリ( -メチルスチレン)、ポリビニルシンナメート、ポリ(4-ジビニルベンゼン)、ポリ(4-ビニルフェノール)、ポリ(4-メチルスチレン)、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、ポリエチレン若しくは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、ポリアリールアミン、ポリフルオレン、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、ポリアセン若しくは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、又は、熱可塑性エラストマーを挙げることができる。

20

なかでも、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繰り返し単位を有する高分子)が好ましい。ベンゼン環基を有する繰り返し単位の含有量は特に制限されないが、全繰り返し単位中、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。

30

バインダーとして用いるポリマーの重量平均分子量は、特に限定されないが、1,000~1,000万が好ましく、3,000~500万がより好ましく、5,000~300万が更に好ましい。

【0138】

バインダー及び添加剤は、それぞれ、1種を含有していてもよく、2種以上を含有していてもよい。

40

【0139】

有機半導体層中のバインダーの含有量は、特に限定されず適宜に設定できる。例えば、90質量%以下が好ましく、70質量%以下であることがより好ましく、50質量%以下であることが更に好ましい。有機半導体層中のバインダーの含有量は、0質量%以上とすることができ、例えば、10質量%以上であることが好ましく、15質量%以上であることがより好ましく、20質量%以上であることが更に好ましい。

有機半導体層中の添加剤の含有量は、10質量%以下が好ましく、5質量%以下であることがより好ましく、1質量%以下であることがさらに好ましい。

【0140】

有機半導体層の膜厚は、適用される有機半導体素子に応じて適宜に調整することができ

50

、例えば、10～500nmとすることが好ましく、20～200nmがより好ましい。

【0141】

(有機半導体層の形成方法)

有機半導体層は、例えば、本発明に用いる有機半導体を溶媒中に溶解してなる組成物(以下、「本発明の有機半導体組成物」とも称す。)を調製し、この組成物を基板上に塗布したり、本発明に用いる有機半導体を蒸着したりして形成することができる。より好ましくは、本発明の有機半導体組成物を基板上に塗布して塗布膜を形成し、この塗布膜を乾燥させることにより、有機半導体層を形成することができる。この有機半導体組成物は、上述したバインダー及び/又は添加剤を含有することができる。有機半導体組成物中のバインダーと添加剤の含有量は、形成する有機半導体層の形態に応じて適宜に調整すればよい。

10

【0142】

本発明において、有機半導体組成物を基板上に塗布するとは、有機半導体組成物を基板に直接適用する態様のみならず、基板上に設けられた別の層を介して基板の上方に有機半導体組成物を適用する態様も含むものとする。有機半導体組成物が塗布される別の層(有機半導体層に接する、有機半導体層の土台となる層)は、有機薄膜トランジスタ素子の構造により必然的に定まる。例えば、ボトムゲート型の場合、ゲート絶縁膜であり、トップゲート型(トップゲート-ボトムコンタクト型及びトップゲート-トップコンタクト型)の場合、ソース電極又はドレイン電極である。

本発明の有機半導体組成物の塗布方法としては、通常の方法を用いることができ、例えば、パーコート法、スピコート法、ナイフコート法、ドクターブレード法、インクジェット印刷法、フレキシソ印刷法、グラビア印刷法又はスクリーン印刷法が挙げられる。更に、有機半導体組成物の塗布方法としては、特開2013-207085号公報に記載の有機半導体膜の形成方法(いわゆるギャップキャスト法)、国際公開第2014/175351号に記載の有機半導体薄膜の製造方法(いわゆるエッジキャスト法又は連続エッジキャスト法)等も好適に適用できる。

20

【0143】

乾燥(乾燥処理)は、有機半導体組成物に含まれる各成分の種類により適宜の条件を選定できる。自然乾燥であってもよいが、生産性を向上させる観点から、加熱処理が好ましい。加熱処理条件は、一義的に決定できないが、例えば、加熱温度としては30～250が好ましく、40～200がより好ましく、50～150が更に好ましく、加熱時間としては10～300分が好ましく、20～180分がより好ましい。

30

【0144】

本発明の有機半導体組成物の調製方法としては、特に制限されず、通常の調製方法を採用できる。例えば、溶媒に所定量の各成分を添加して、適宜攪拌処理することにより、本発明の有機半導体組成物を調製することができる。

溶媒は、上述の重合体を溶解又は分散させるものであれば特に限定されず、無機溶媒又は有機溶媒が挙げられる。中でも、有機溶媒が好ましい。溶媒は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0145】

有機溶媒としては、特に限定されないが、ヘキサン、オクタン若しくはデカン等の炭化水素溶媒、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、テトラリン若しくはアニソール等の芳香族炭化水素溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン若しくはシクロヘキサノン等のケトン溶媒、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、ジクロロベンゼン若しくはクロロトルエン等のハロゲン化炭化水素溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル若しくは乳酸エチル等のエステル溶媒、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、エチルセロソルブ若しくはエチレングリコール等のアルコール溶媒、ブトキシベンゼン、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン若しくはジ

40

50

オキサン等のエーテル溶媒、N, N - ジメチルホルムアミド若しくはN, N - ジメチルアセトアミド等のアミド溶媒、1 - メチル - 2 - ピロリドン若しくは1 - メチル - 2 - イミダゾリジノン等のイミド溶媒、ジメチルスルホキサイド等のスルホキサイド溶媒、又は、アセトニトリル等のニトリル溶媒等が挙げられる。

【0146】

有機半導体組成物中の、溶媒の含有率は、90 ~ 99.99質量%であることが好ましく、95 ~ 99.99質量%であることがより好ましく、96 ~ 99.95質量%であることが更に好ましい。

【0147】

(封止層)

上記有機半導体層は、上述のように、本発明に用いる有機半導体含有しており、高い耐熱性を示す。したがって、この有機半導体を設けた後に、封止層等の形成などの加熱工程を行っても、キャリア移動度を所望のレベルに維持することができる。

したがって、本発明の有機薄膜トランジスタ素子は、耐久性の観点から、最外層に封止層を備えるのが好ましい。これにより、優れたキャリア移動度と耐久性とを十分に両立できる。

封止層には、有機TFT素子に通常用いられる封止剤(封止層形成用組成物)を用いることができる。

封止剤は、好ましくは、加熱乾燥されて、層に形成される。このときの加熱条件は、封止剤の種類等に応じて一義的に決定できないが、例えば、加熱温度としては50 ~ 200が好ましく、100 ~ 175がより好ましい。加熱時間等のその他の条件は、封止剤の種類等に応じて適宜に決定される。

封止層の膜厚は、特に限定されないが、0.2 ~ 10 μmであることが好ましい。

【0148】

- ボトムゲート - トップコンタクト型有機薄膜トランジスタ素子 -

図2は、本発明の半導体素子の一例であるボトムゲート - トップコンタクト型の有機薄膜トランジスタ素子200を表す断面模式図である。

有機薄膜トランジスタ素子200は、図2に示されるように、基板10と、ゲート電極20と、ゲート絶縁膜30と、ソース電極40及びドレイン電極42と、有機半導体膜50と、封止層60とを有する。

有機薄膜トランジスタ素子200は、層構成(積層態様)が異なること以外は、有機薄膜トランジスタ素子100と同じである。したがって、基板、ゲート電極、ゲート絶縁膜、ソース電極、ドレイン電極、有機半導体層及び封止層については、上述の、ボトムゲート - ボトムコンタクト型有機薄膜トランジスタ素子におけるものと同じであるので、その説明を省略する。

【実施例】

【0149】

本発明を実施例に基づき更に詳細に説明するが、本発明は下記実施例に限定されない。

本実施例において、Etはエチル、Meはメチル、Phはフェニル、Buはブチル、Acはアセチル、TBDP Sはtert - ブチルジフェニルシリルを示す。また、DMFはN, N - ジメチルホルムアミド、THFはテトラヒドロフラン、DMSOはジメチルスルホキサイド、NBSはN - プロモスクシンイミド、TFAはトリフルオロ酢酸、NMPはN - メチル - 2 - ピロリドン、DMEはジメチルエーテル、TMEDAはテトラメチルエチレンジアミンを示す。

【0150】

[中間体1の合成]

J. Mater. Chem., 2012年, 第22巻, p. 23514、Org. Lett. 2012年, 第14巻, p. 3100等を参照し、下記スキーム1に従い、化合物1 - 1(20g, 115mmol)から中間体1(3.4g, 12.4mmol)を得た。

。

10

20

30

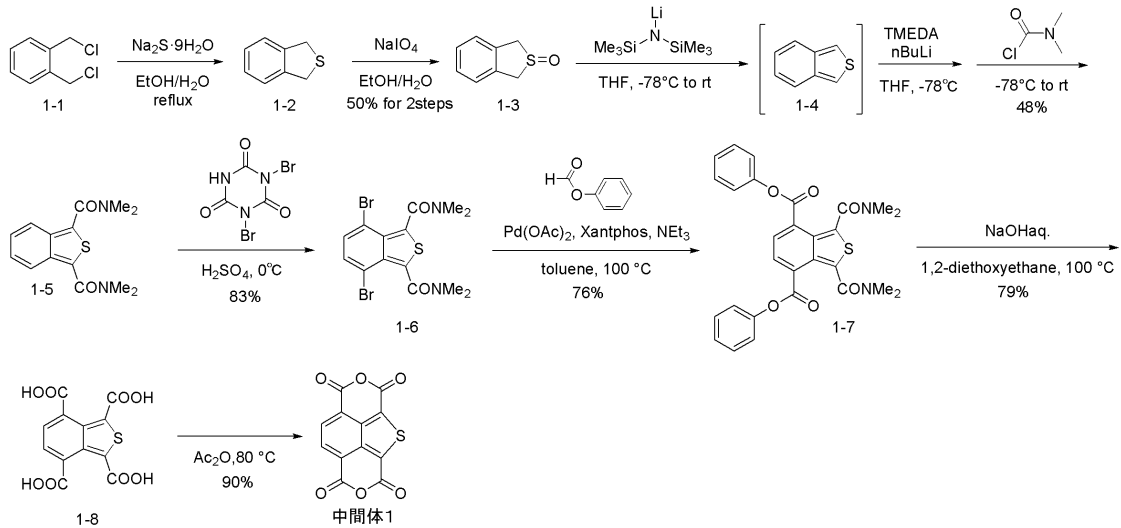
40

50

## 【 0 1 5 1 】

## スキーム 1

## 【化 5 0】



10

## 【 0 1 5 2 】

## [ 中間体 2 の合成 ]

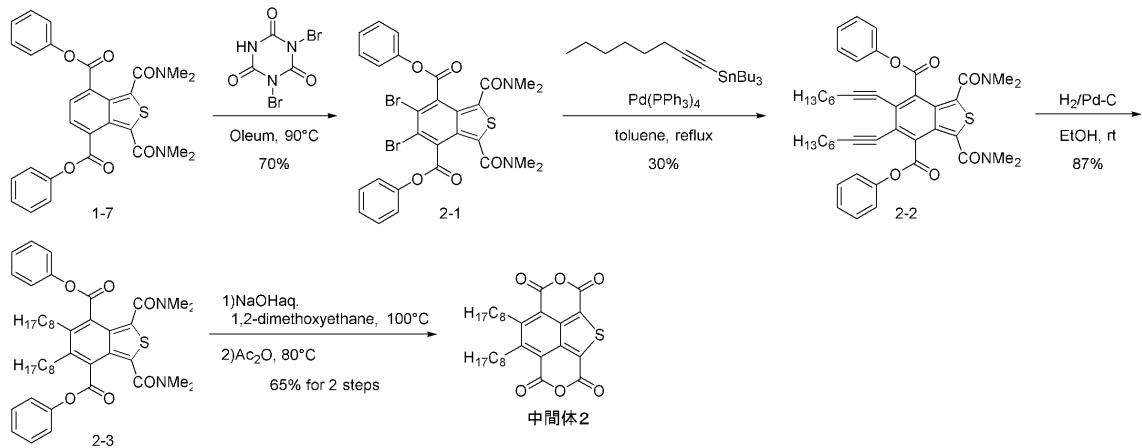
Tetrahedron Letters, 2013年, 第54巻, p. 3171等を参照し、下記スキーム2に従い、化合物1-7 (5.0g、9.68mmol) から中間体2 (573mg、1.15mmol) を得た。

下記スキーム2中、Phはフェニル、rtは25を示す。

## 【 0 1 5 3 】

## スキーム 2

## 【化 5 1】



30

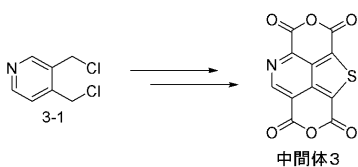
## 【 0 1 5 4 】

## [ 中間体 3 の合成 ]

上記スキーム1において化合物1-1の代わりに下記化合物3-1を用いたこと以外同様にして中間体3を得た。

## 【 0 1 5 5 】

## 【化 5 2】



## 【 0 1 5 6 】

40

50

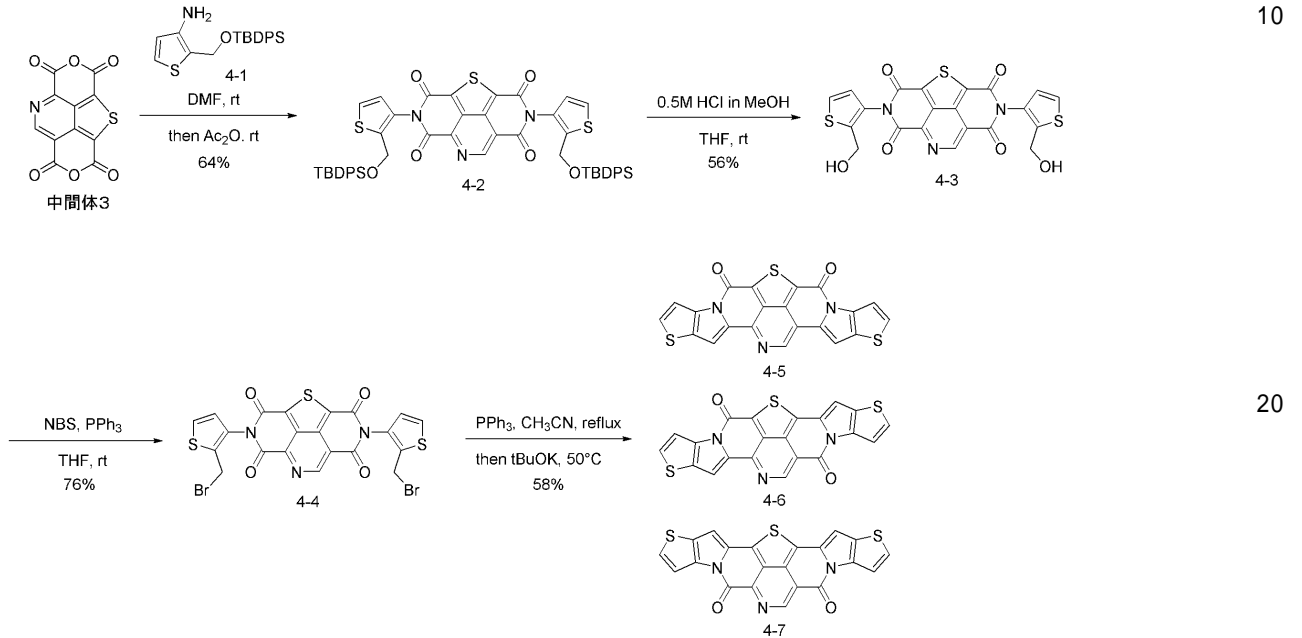
## 【化合物 4 - 5 ~ 4 - 7 の合成】

New J. Chem. 2010年, 第34巻, p. 236等を参照し、下記スキーム3に従い、中間体3 (2g, 7.27mmol) から化合物4-5 (159mg, 0.371mmol)、4-6 (191mg, 0.445mmol)、4-7 (143mg, 0.334mmol) を合成した。化合物4-5、4-6及び4-7は、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離した。

【0157】

スキーム3

【化53】



【0158】

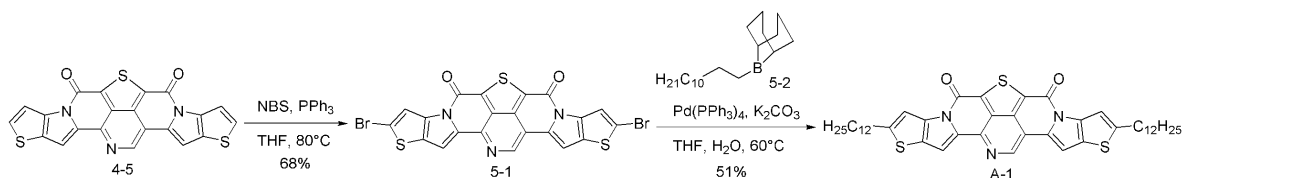
## 【化合物 A - 1 ~ A - 3 の合成】

New J. Chem. 2010年, 第34巻, p. 236等を参照し、下記スキーム4に従い、化合物A-1を合成した。化合物4-5に代えて、化合物4-6及び4-7をそれぞれ用いたこと以外は下記スキーム4と同様にして化合物A-2及びA-3を得た。

【0159】

スキーム4

【化54】



【0160】

## 【化合物 A - 4 ~ A - 6 の合成】

中間体3に代えて中間体1を用いたこと以外は上記スキーム3及び4と同様にして、化合物A-4~A-6を得た。異性体はシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離した。

【0161】

## 【化合物 A - 7 の合成】

中間体3に代えて中間体2を用いたこと以外は上記スキーム3及び4と同様にして、化合物A-7を得た。異性体はシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離した。

【0162】

## 【化合物 A - 8 の合成】

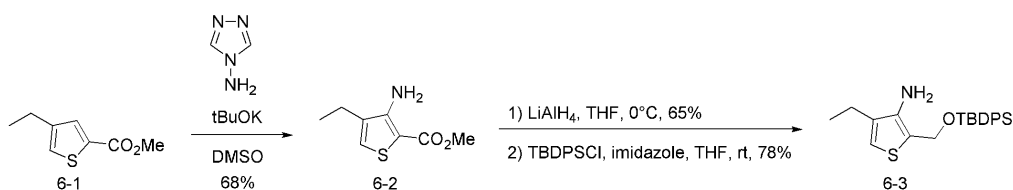
50

Bull Acad Sci USSR, 1981年, 第30巻, p. 619等を参照し、下記スキーム5に従い化合物6-3を合成した。

【0163】

スキーム5

【化55】



10

【0164】

化合物4-1に代えて化合物6-3を用い、中間体3に代えて中間体1を用いたこと以外は上記スキーム3及び4と同様にして、化合物A-8を得た。異性体はシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離した。

【0165】

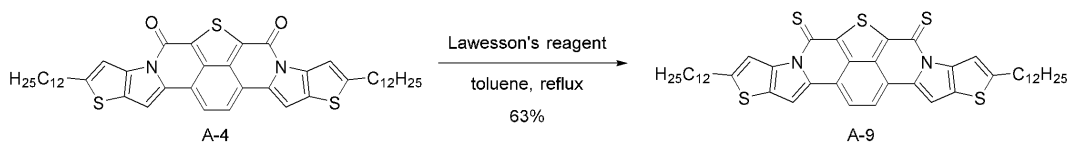
[化合物A-9の合成]

Tetrahedron Letters, 2013年, 第54巻, p. 7103等を参照し、下記スキーム6に従い、化合物A-4 (100 mg, 0.131 mmol) から化合物A-9 (65.8 mg, 0.0825 mmol)を得た。

【0166】

スキーム6

【化56】



20

【0167】

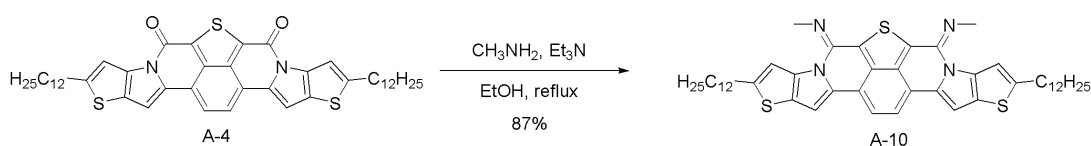
[化合物A-10の合成]

下記スキーム7に従い、A-4 (100 mg, 0.131 mmol) から化合物A-10 (90.2 mg, 0.114 mmol)を得た。

【0168】

スキーム7

【化57】



30

【0169】

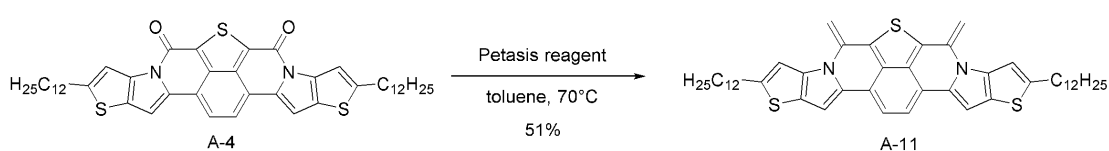
[化合物A-11の合成]

Tetrahedron Letters, 1995年, 第36巻, p. 2393等を参照し、下記スキーム8に従い、化合物A-4 (100 mg, 0.131 mmol) から化合物A-11 (50.9 mg, 0.0668 mmol)を合成した。

【0170】

スキーム8

【化58】



40

【0171】

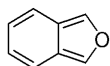
50

【化合物 A - 12 ~ A - 14 の合成】

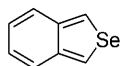
化合物 1 - 4 に代えて Tetrahedron Letters, 1990 年, 第 31 巻, p. 3155、Org. Lett. 2003 年, 第 5 巻, p. 2519、又は J. Am. Chem. Soc. 2009 年, 第 131 巻, p. 6070 に記載の下記化合物 7 - 1、7 - 2、及び 7 - 3 をそれぞれ用いたこと以外は、上記スキームと同様にして化合物 A - 12 ~ A - 14 を得た。異性体はシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて分離した。

【0172】

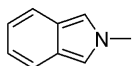
【化59】



7-1



7-2



7-3

10

【0173】

【化合物 A - 15 の合成】

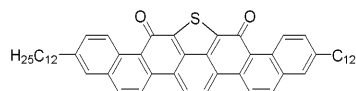
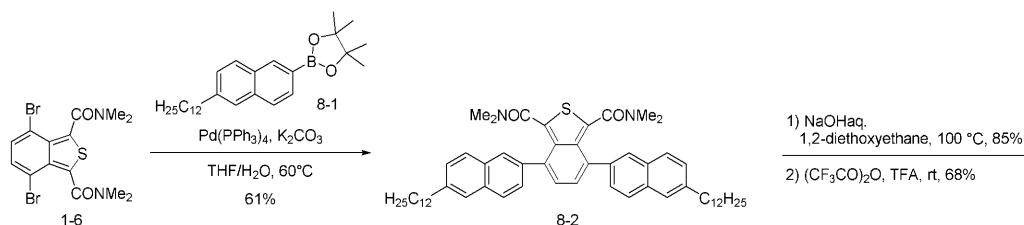
Chem. Lett. 2014 年, 第 43 巻, p. 293、Synthesis 2015 年, 第 47 巻, p. 3049 等を参照し、下記スキーム 9 に従い、化合物 1 - 6 (1 g, 2.30 mmol) から化合物 A - 15 (629 mg, 0.811 mmol) を得た。

【0174】

スキーム 9

20

【化60】



A-15

30

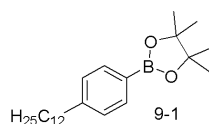
【0175】

【化合物 A - 16 の合成】

化合物 8 - 1 に代えて下記化合物 9 - 1 を用いたこと以外は、上記スキーム 9 と同様にして化合物 A - 16 を得た。

【0176】

【化61】



9-1

40

【0177】

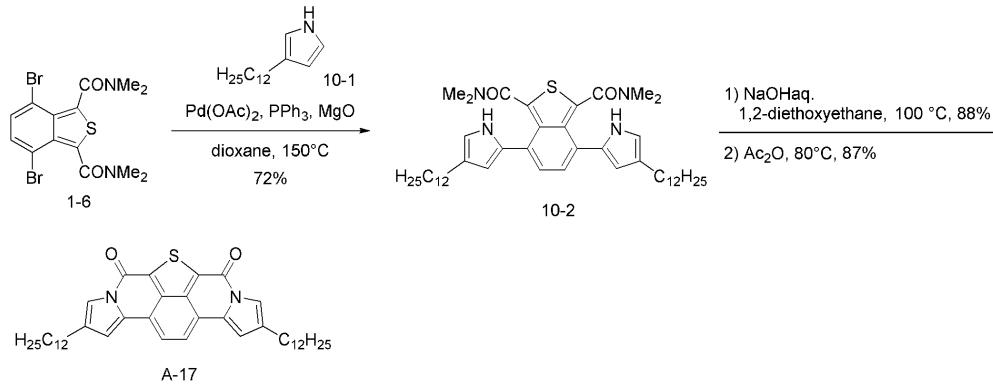
【化合物 A - 17 の合成】

J. Am. Chem. Soc. 2003 年, 第 125 巻, p. 5274 等を参照し、下記スキーム 10 に従い、化合物 1 - 6 (1 g, 2.30 mmol) から化合物 A - 17 (828 mg, 1.27 mmol) を得た。

【0178】

スキーム 10

## 【化 6 2】



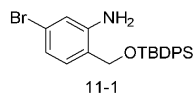
## 【 0 1 7 9 】

## [ 化合物 A - 1 8 の合成 ]

化合物 4 - 1 に代えて *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014 年, 第 53 巻, p. 9603 等を参考に合成した下記化合物 11 - 1 を用い、中間体 3 に代えて中間体 1 を用いたこと以外は、上記スキーム 3 及び 4 と同様にして化合物 A - 1 8 を得た。異性体はシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて分離した。

## 【 0 1 8 0 】

## 【化 6 3】



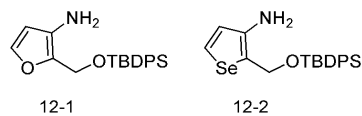
## 【 0 1 8 1 】

## [ 化合物 A - 1 9 及び A - 2 0 の合成 ]

中間体 3 に代えて中間体 1 を用い、化合物 4 - 1 に代えて下記化合物 12 - 1 及び 12 - 2 をそれぞれ用いたこと以外は、上記スキーム 3 及び 4 と同様にして、化合物 A - 1 9 及び A - 2 0 を得た。異性体はシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離した。

## 【 0 1 8 2 】

## 【化 6 4】



## 【 0 1 8 3 】

## [ 化合物 A - 2 1 ~ A - 2 9 の合成 ]

中間体 3 に代えて中間体 1 を用い、化合物 5 - 2 に代えてそれぞれ対応する化合物を用いたこと以外は上記スキーム 3 及び 4 と同様にして、化合物 A - 2 1 ~ A - 2 9 を得た。異性体はシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離した。

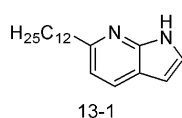
## 【 0 1 8 4 】

## [ 化合物 A - 3 0 の合成 ]

化合物 10 - 1 に代えて *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1992 年, 第 65 巻, p. 2992 等を参考に合成した下記化合物 13 - 1 を用いたこと以外は上記スキーム 10 と同様にして、化合物 A - 3 0 を得た。

## 【 0 1 8 5 】

## 【化 6 5】



## 【 0 1 8 6 】

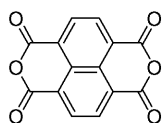
## [ 化合物 A - 3 1 及び A - 3 2 の合成 ]

50

中間体 3 に代えて下記化合物 14 - 1 を用いたこと以外は上記スキーム 3 及び 4 と同様にして、化合物 A - 3 1 及び A - 3 2 を得た。異性体はシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて分離した。

【 0 1 8 7 】

【化 6 6】



14-1

10

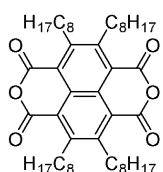
【 0 1 8 8 】

[ 化合物 A - 3 3 の合成 ]

中間体 3 に代えて、Tetrahedron Letters 2013 年, 第 54 巻, p. 3171 に記載の下記化合物 15 - 1 を用いたこと以外は上記スキーム 3 及び 4 と同様にして、化合物 A - 3 3 を得た。異性体はシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて分離した。

【 0 1 8 9 】

【化 6 7】



15-1

20

【 0 1 9 0 】

[ 化合物 A - 3 4 の合成 ]

中間体 3 に代えて上記化合物 14 - 1 を用い、化合物 4 - 1 に代えて上記化合物 6 - 3 を用いたこと以外は上記スキーム 3 及び 4 と同様にして、化合物 A - 3 4 を得た。異性体はシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて分離した。

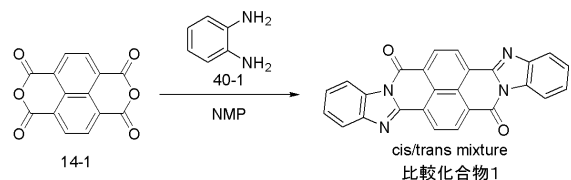
【 0 1 9 1 】

[ 比較合成例 1 ]

比較化合物 1 及び 2 を下記スキームに従い合成した。

【 0 1 9 2 】

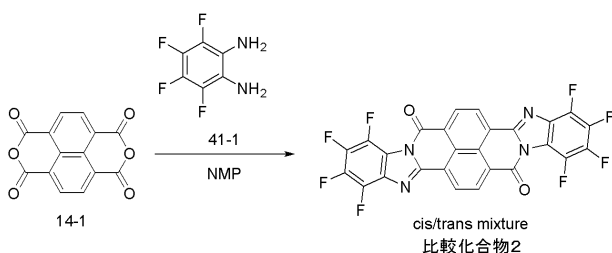
【化 6 8】



14-1

cis/trans mixture  
比較化合物1

40



14-1

cis/trans mixture  
比較化合物2

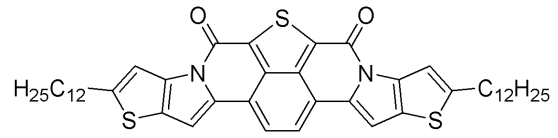
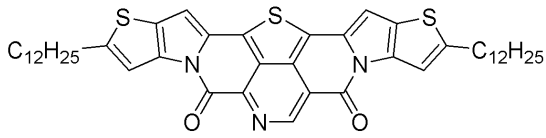
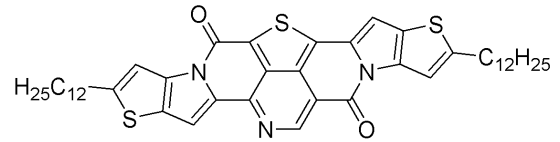
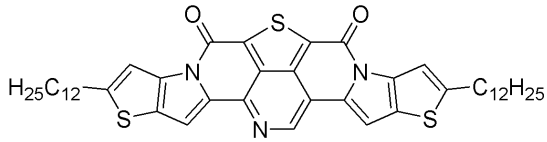
【 0 1 9 3 】

上記で得た化合物 A - 1 ~ A - 3 4 及び比較化合物 1 及び 2 の構造を以下にまとめて示す。

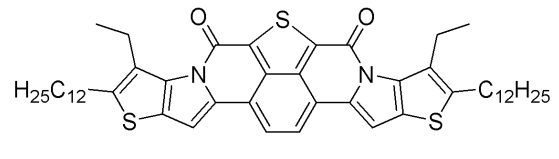
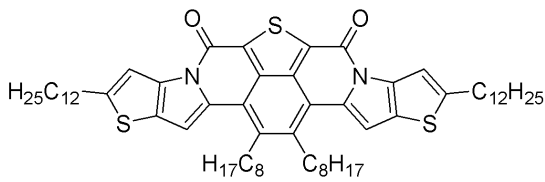
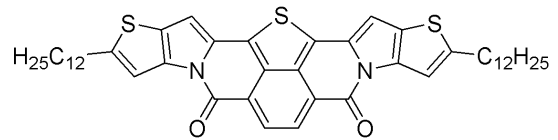
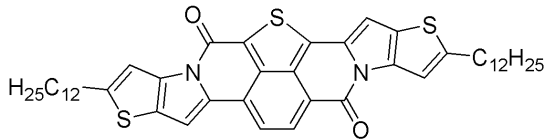
【 0 1 9 4 】

50

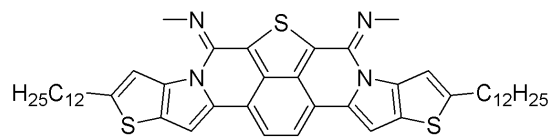
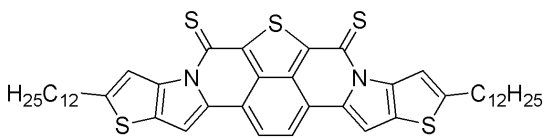
【化69】



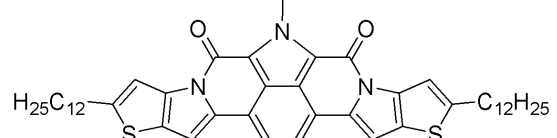
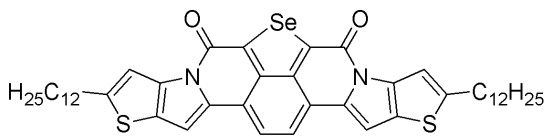
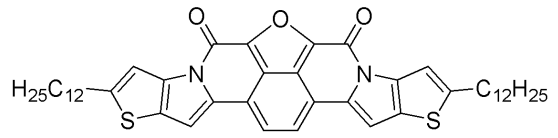
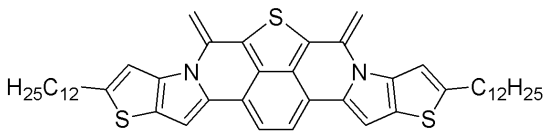
10



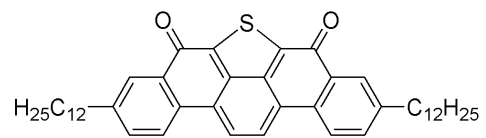
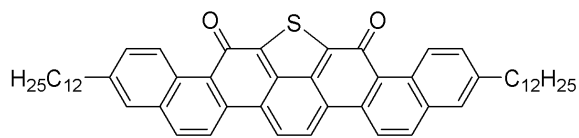
20



30

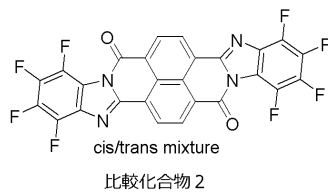
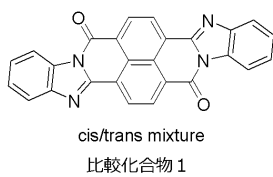
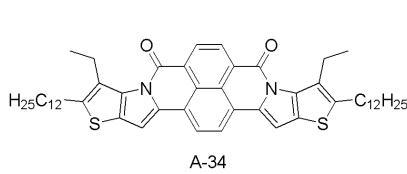
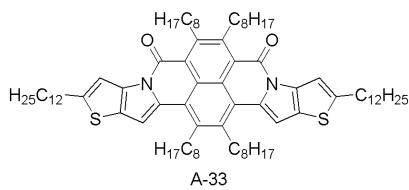
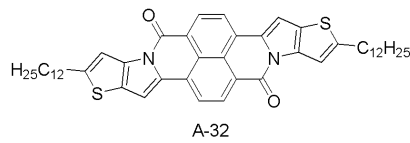
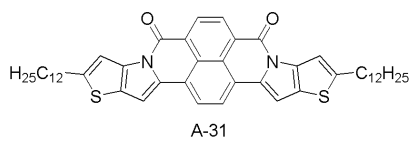
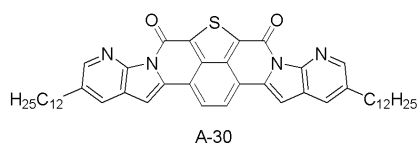
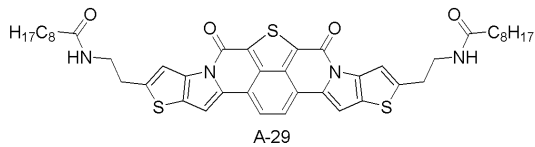
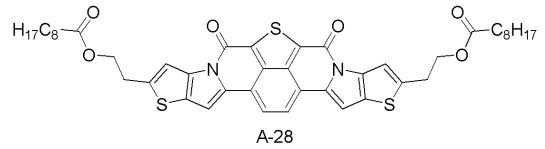
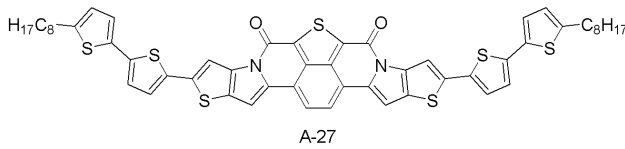
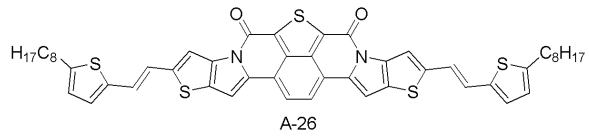
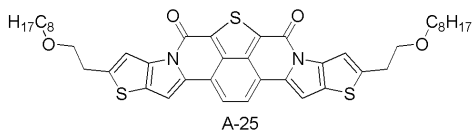
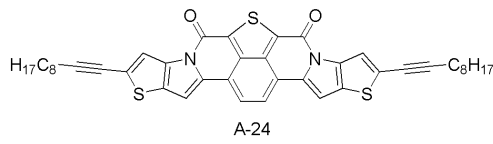
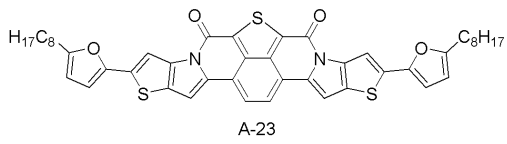
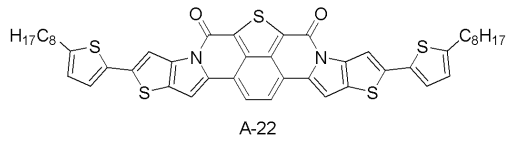
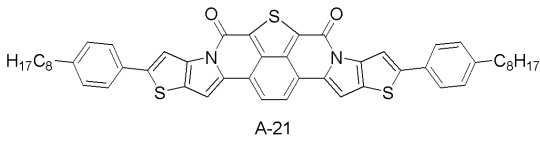
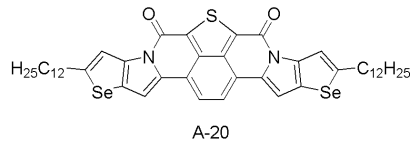
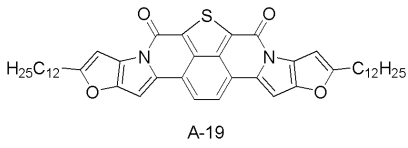
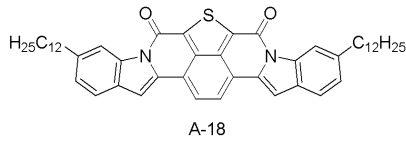
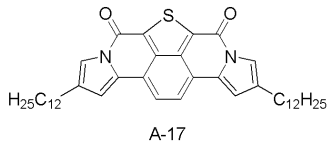


40



【0195】

【化70】



10

20

30

40

【0196】

上記の各有機半導体化合物ないし比較化合物は、高速液体クロマトグラフィー（東ソー TSKgel ODS-100Z）により純度（254nmの吸収強度面積比）を調べたところ、純度99.0%以上であった。

【0197】

50

[ 蒸着プロセスによるボトムゲート - トップコンタクト型素子の作製 ]

n型シリコン基板(0.4mm厚さ)の表面に、SiO<sub>2</sub>の熱酸化膜500nmを形成した10mm×10mm基板の熱酸化膜側の表面に対して、UV(紫外線) - オゾン洗浄を施した後、フェニチルトリメトキシシランで処理した。

この基板のフェニチルトリメトキシシラン処理面上に、下表に示す化合物を0.05nm/sの蒸着速度で膜厚40nmになるように蒸着成膜した。

得られた有機半導体膜に、さらにマスクをつけて電荷注入アクセプターとしてF4-TCNQ2nmと金電極40nmをそれぞれ蒸着することによりFET特性測定用の有機薄膜トランジスタ素子1-1~1-38(以下「素子1-1~1-38」ともいう。)、並びに比較有機薄膜トランジスタ素子1-1及び1-2(以下「比較素子1-1及び1-2」ともいう。)を得た。

10

【0198】

[ キャリア移動度の評価 ]

各有機薄膜トランジスタ素子(素子1-1~1-38並びに比較素子1-1及び1-2)のFET特性は、セミアートプローバー(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)を用いて常圧下、大気下におけるキャリア移動度を評価した。

各有機薄膜トランジスタ素子(FET素子)のソース電極 - ドレイン電極間に-50Vの電圧を印加し、ゲート電圧を20V~-150Vの範囲で変化させ、ドレイン電流I<sub>d</sub>を表わす式I<sub>d</sub>=(W/2L)μC<sub>i</sub>(V<sub>g</sub>-V<sub>th</sub>)<sup>2</sup>(式中、Lはゲート長、Wはゲート幅、C<sub>i</sub>は絶縁層の単位面積当たりの容量、V<sub>g</sub>はゲート電圧、V<sub>th</sub>は閾値電圧)を用いてキャリア移動度μを算出し、下記の評価基準により評価した。

20

【0199】

- キャリア移動度の評価基準 -

- AA: 1.0cm<sup>2</sup>/Vs以上
- A: 0.8cm<sup>2</sup>/Vs以上 1.0cm<sup>2</sup>/Vs未満
- B: 0.6cm<sup>2</sup>/Vs以上 0.8cm<sup>2</sup>/Vs未満
- C: 0.4cm<sup>2</sup>/Vs以上 0.6cm<sup>2</sup>/Vs未満
- D: 0.2cm<sup>2</sup>/Vs以上 0.4cm<sup>2</sup>/Vs未満
- E: 0.1cm<sup>2</sup>/Vs以上 0.2cm<sup>2</sup>/Vs未満
- F: 0.05cm<sup>2</sup>/Vs以上 0.1cm<sup>2</sup>/Vs未満
- G: 0.05cm<sup>2</sup>/Vs未満

30

結果を下表に示す。

【0200】

[ 耐熱性の評価 ]

素子1-1~1-38、比較素子1-1及び1-2の各素子を、大気下、150℃で30分間加熱した後、上記と同様にしてキャリア移動度を評価した。加熱前後のキャリア移動度を下記式に当てはめ、キャリア移動度維持率(%)を算出した。

$$\text{キャリア移動度維持率}(\%) = 100 \times \{ \text{キャリア移動度(加熱後)} / \text{キャリア移動度(加熱前)} \}$$

40

キャリア移動度維持率を下記評価基準にあてはめ耐熱性を評価した。

【0201】

- キャリア移動度維持率(耐熱性)の評価基準 -

- AA: キャリア移動度維持率が90%以上
- A: キャリア移動度維持率が80%以上 90%未満
- B: キャリア移動度維持率が70%以上 80%未満
- C: キャリア移動度維持率が60%以上 70%未満
- D: キャリア移動度維持率が50%以上 60%未満

50

E : キャリア移動度維持率が 40%以上 50%未満

F : キャリア移動度維持率が 30%以上 40%未満

G : キャリア移動度維持率が 30%未満

結果を下表に示す。

【 0 2 0 2 】

【表 1】

表 1

	素子番号	有機半導体層中の化合物	キャリア移動度	耐熱性
実施例1-1	素子1-1	A-1	E	E
実施例1-2	素子1-2	A-2	E	E
実施例1-3	素子1-3	A-3	E	E
実施例1-4	素子1-4	A-4	AA	AA
実施例1-5	素子1-5	A-5	AA	AA
実施例1-6	素子1-6	A-6	AA	AA
実施例1-7	素子1-7	A-4/A-5 = 1/1 (質量比)	AA	AA
実施例1-8	素子1-8	A-5/A-6= 1/1 (質量比)	AA	AA
実施例1-9	素子1-9	A-6/A-7= 1/1 (質量比)	AA	AA
実施例1-10	素子1-10	A-4/A-5/A-6= 1/1/1 (質量比)	AA	AA
実施例1-11	素子1-11	A-7	AA	AA
実施例1-12	素子1-12	A-8	AA	AA
実施例1-13	素子1-13	A-9	AA	AA
実施例1-14	素子1-14	A-10	D	D
実施例1-15	素子1-15	A-11	D	D
実施例1-16	素子1-16	A-12	AA	AA
実施例1-17	素子1-17	A-13	AA	AA
実施例1-18	素子1-18	A-14	AA	AA
実施例1-19	素子1-19	A-15	C	C
実施例1-20	素子1-20	A-16	C	D
実施例1-21	素子1-21	A-17	C	D
実施例1-22	素子1-22	A-18	B	B
実施例1-23	素子1-23	A-19	AA	AA
実施例1-24	素子1-24	A-20	AA	AA
実施例1-25	素子1-25	A-21	AA	AA
実施例1-26	素子1-26	A-22	AA	AA
実施例1-27	素子1-27	A-23	AA	AA
実施例1-28	素子1-28	A-24	AA	AA
実施例1-29	素子1-29	A-25	AA	AA
実施例1-30	素子1-30	A-26	AA	AA
実施例1-31	素子1-31	A-27	AA	AA
実施例1-32	素子1-32	A-28	A	A
実施例1-33	素子1-33	A-29	A	A
実施例1-34	素子1-34	A-30	C	C
実施例1-35	素子1-35	A-31	D	E
実施例1-36	素子1-36	A-32	D	E
実施例1-37	素子1-37	A-33	D	E
実施例1-38	素子1-38	A-34	D	E
比較例1-1	比較素子1-1	比較化合物1	G	G
比較例1-2	比較素子1-2	比較化合物2	G	G

10

20

30

40

## 【 0 2 0 3 】

表 1 に示される通り、有機半導体層が縮合多環構造の化合物を含む素子であっても、そ

50

の化合物の構造が本発明で規定する範囲外のものである場合、キャリア移動度に劣り、耐熱性にも劣る結果となった（比較例 1 - 1 及び 1 - 2）。

これに対し、本発明で規定する構造を有する化合物を有機半導体層に用いた素子は、キャリア移動度に優れ、耐熱性にも優れ得ることがわかる（実施例 1 - 1 ~ 1 - 38）。

【0204】

[有機半導体組成物の調製]

下表に示す各化合物と、ポリ - メチルスチレンを質量比 1 : 1 で混合した組成物と、溶媒としてのトルエンとを混合し、化合物を 0 . 1 質量%濃度で含有する溶液（有機半導体組成物）を調製した。この溶液を 40 に加熱し下記の素子の形成に用いた。

【0205】

[ポリマーバインダーを用いたボトムゲート - ボトムコンタクト型素子の作製]

上記で調製した有機半導体組成物を、窒素雰囲気下、40 に加熱した下記 F E T（電界効果トランジスタ）特性測定用基板上にキャスト（ドロップキャスト法）することで、有機薄膜トランジスタ素子 2 - 1 ~ 2 - 38（以下「素子 2 - 1 ~ 2 - 38」ともいう。）及び比較有機薄膜トランジスタ素子 2 - 1 及び 2 - 2（以下「比較素子 2 - 1 及び 2 - 2」ともいう。）を得た。

F E T 特性の測定用基板としては、ソース及びドレイン電極として、くし型に配置されたクロム / 金（ゲート幅  $W = 100 \text{ nm}$ 、ゲート長  $L = 100 \text{ }\mu\text{m}$ ）、絶縁膜として  $\text{SiO}_2$ （膜厚  $500 \text{ nm}$ ）を備えたボトムゲート・ボトムコンタクト構造のシリコン基板を用いた。

得られた各素子について、上記と同様にしてキャリア移動度及び耐熱性を評価した。

【0206】

10

20

【表 2】  
表 2

	素子番号	有機半導体層中の化合物	キャリア移動度	耐熱性
実施例2-1	素子2-1	A-1	E	E
実施例2-2	素子2-2	A-2	E	E
実施例2-3	素子2-3	A-3	E	E
実施例2-4	素子2-4	A-4	AA	AA
実施例2-5	素子2-5	A-5	AA	AA
実施例2-6	素子2-6	A-6	AA	AA
実施例2-7	素子2-7	A-4/A-5 = 1/1 (質量比)	AA	AA
実施例2-8	素子2-8	A-5/A-6 = 1/1 (質量比)	AA	AA
実施例2-9	素子2-9	A-6/A-7 = 1/1 (質量比)	AA	AA
実施例2-10	素子2-10	A-4/A-5/A-6 = 1/1/1 (質量比)	AA	AA
実施例2-11	素子2-11	A-7	AA	AA
実施例2-12	素子2-12	A-8	AA	AA
実施例2-13	素子2-13	A-9	AA	AA
実施例2-14	素子2-14	A-10	D	D
実施例2-15	素子2-15	A-11	D	D
実施例2-16	素子2-16	A-12	AA	AA
実施例2-17	素子2-17	A-13	AA	AA
実施例2-18	素子2-18	A-14	AA	AA
実施例2-19	素子2-19	A-15	C	C
実施例2-20	素子2-20	A-16	C	D
実施例2-21	素子2-21	A-17	C	D
実施例2-22	素子2-22	A-18	B	B
実施例2-23	素子2-23	A-19	AA	AA
実施例2-24	素子2-24	A-20	AA	AA
実施例2-25	素子2-25	A-21	AA	AA
実施例2-26	素子2-26	A-22	AA	AA
実施例2-27	素子2-27	A-23	AA	AA
実施例2-28	素子2-28	A-24	AA	AA
実施例2-29	素子2-29	A-25	AA	AA
実施例2-30	素子2-30	A-26	AA	AA
実施例2-31	素子2-31	A-27	AA	AA
実施例2-32	素子2-32	A-28	A	A
実施例2-33	素子2-33	A-29	A	A
実施例2-34	素子2-34	A-30	C	C
実施例2-35	素子2-35	A-31	D	E
実施例2-36	素子2-36	A-32	D	E
実施例2-37	素子2-37	A-33	D	E
実施例2-38	素子2-38	A-34	D	E
比較例2-1	比較素子2-1	比較化合物1	G	G
比較例2-2	比較素子2-2	比較化合物2	G	G

10

20

30

40

【 0 2 0 7 】

表 2 に示される通り、有機半導体層が縮合多環構造の化合物を含む素子であっても、そ

50

の化合物の構造が本発明で規定する範囲外のものである場合、キャリア移動度に劣り、耐熱性にも劣る結果となった（比較例 2 - 1 及び 2 - 2）。

これに対し、本発明で規定する構造を有する化合物を有機半導体層に用いた素子は、キャリア移動度に優れ、耐熱性にも優れ得ることがわかる（実施例 2 - 1 ~ 2 - 38）。

【0208】

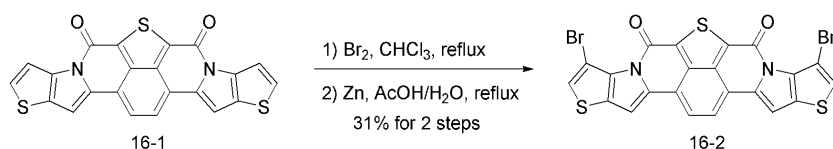
[化合物 16 - 1 の合成]

下記スキーム 11 に従い、上記化合物 A - 4 の合成における中間体である下記化合物 16 - 1 (2 g, 4.67 mmol) から下記化合物 16 - 2 (848 mg, 1.45 mmol) を得た。

【0209】

スキーム 11

【化 7 1】



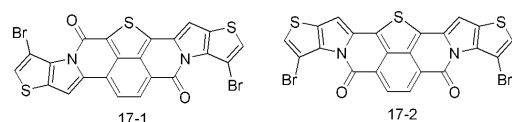
【0210】

[化合物 17 - 1 ~ 17 - 7 の合成]

上記スキーム 11 と同様にして、上記化合物 A - 4 の合成における中間体からそれぞれ下記化合物 17 - 1 及び 17 - 2 を得た。

【0211】

【化 7 2】

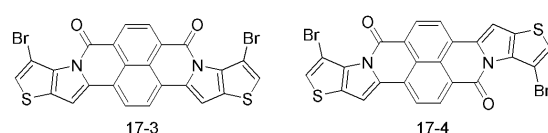


【0212】

上記スキーム 11 と同様にして、上記化合物 A - 31 の合成における中間体からそれぞれ下記化合物 17 - 3 及び 17 - 4 を得た。

【0213】

【化 7 3】

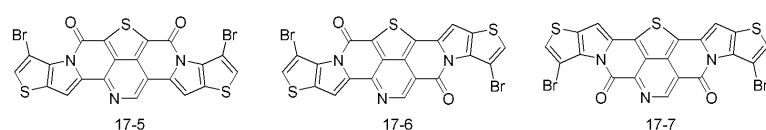


【0214】

上記スキーム 11 と同様にして、上記化合物 A - 1 の合成における中間体からそれぞれ下記化合物 17 - 5 ~ 17 - 7 を得た。

【0215】

【化 7 4】



【0216】

[化合物 18 - 2 ~ 18 - 4 の合成]

化合物 4 - 1 に代えて Tetrahedron Letters 2002年, 第43巻, p. 1171等を参考に合成した下記化合物 18 - 1 を用いたこと以外は上記スキーム 3 及び 4 と同様にして、下記化合物 18 - 2 ~ 18 - 4 を得た。異性体はシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離した。

10

20

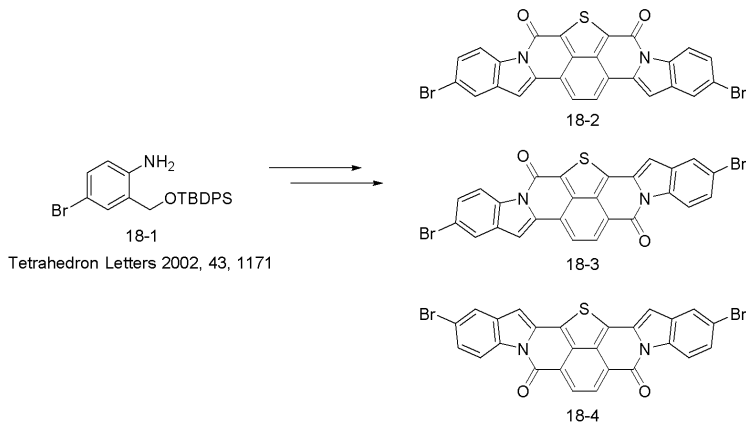
30

40

50

【 0 2 1 7 】

【 化 7 5 】



10

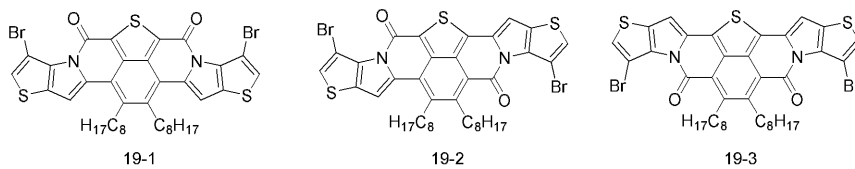
【 0 2 1 8 】

[ 化合物 19 - 1 ~ 19 - 3 の 合成 ]

上記スキーム 11 と同様にして、上記化合物 A - 7 の合成における中間体からそれぞれ下記化合物 19 - 1 ~ 19 - 3 を得た。

【 0 2 1 9 】

【 化 7 6 】



20

【 0 2 2 0 】

[ ポリマー B - 1 の 合成 ]

米国特許第 9 2 9 3 7 0 8 号明細書等を参照し、下記スキーム 12 に従い、下記化合物 16 - 2 / 20 - 1 (合計 1 g) と下記化合物 20 - 2 からポリマー B - 1 (1.5 g) を、反応温度 80、反応時間 2 分として合成した。化合物 20 - 1 は上記化合物 A - 4 の合成における中間体である。このポリマー B - 1 (a) の重量平均分子量 (Mw) は 3100 であった。

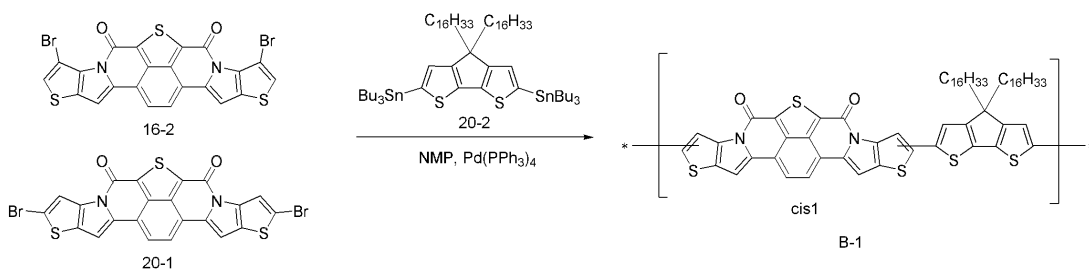
30

なお、化合物 16 - 2 と 20 - 1 の仕込み量は、質量比で等量である。以降のポリマー合成においても同様に、式 (9) 及び (10) のいずれかで表される構造単位を導く化合物として複数の化合物を用いた場合には、その仕込み量はいずれも質量比で等量とする。

【 0 2 2 1 】

スキーム 12

【 化 7 7 】



40

【 0 2 2 2 】

反応温度 80、反応時間 30 分としたこと以外は、上記スキーム 12 と同様にしてポリマー B - 1 を得た。このポリマー B - 1 (b) の Mw は 11900 であった。

【 0 2 2 3 】

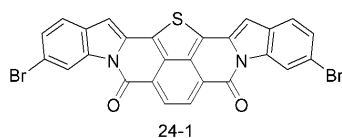
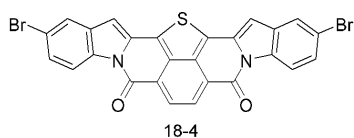
50



物 A - 18 の合成における中間体である。

【 0 2 3 4 】

【 化 8 1 】



【 0 2 3 5 】

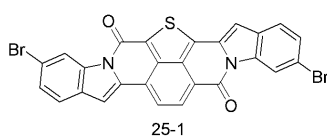
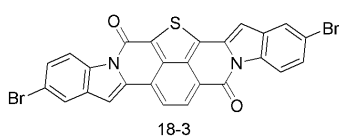
[ ポリマー B - 7 の合成 ]

化合物 16 - 2 と 20 - 1 に代えて、下記化合物 18 - 3 及び 25 - 1 を用いたこと以外は、上記スキーム 12 と同様にしてポリマー B - 7 を得た。化合物 25 - 1 は上記化合物 A - 18 の合成における中間体である。

10

【 0 2 3 6 】

【 化 8 2 】



【 0 2 3 7 】

[ ポリマー B - 8 の合成 ]

上記スキーム 12 において、上記化合物 16 - 2 と 20 - 1 に代えて上記化合物 18 - 2、23 - 1、18 - 4、24 - 1、18 - 3 及び 25 - 1 を用いて、ポリマー B - 8 を得た。

20

【 0 2 3 8 】

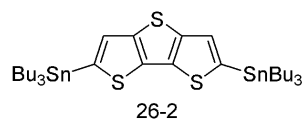
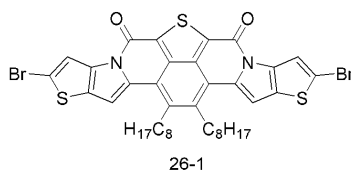
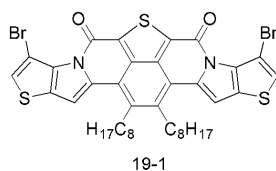
[ ポリマー B - 9 の合成 ]

化合物 16 - 2 と 20 - 1 に代えて、下記化合物 19 - 1 と 26 - 1 を用い、化合物 20 - 2 に代えて、J. Polym. Sci., A Polym. Chem. 2013 年、第 51 巻、p. 1933 等を参照して合成した下記化合物 26 - 2 を用いたこと以外は、上記スキーム 12 と同様にしてポリマー B - 9 を得た。化合物 26 - 1 は上記化合物 A - 7 の合成における中間体である。

30

【 0 2 3 9 】

【 化 8 3 】



【 0 2 4 0 】

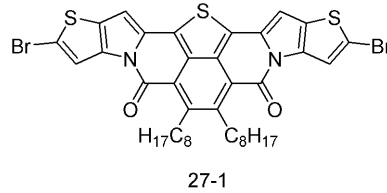
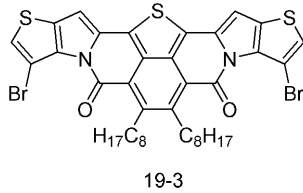
[ ポリマー B - 10 の合成 ]

化合物 16 - 2 と 20 - 1 に代えて、下記化合物 19 - 3 と 27 - 1 を用い、化合物 20 - 2 に代えて、上記化合物 26 - 2 を用いたこと以外は、上記スキーム 12 と同様にしてポリマー B - 10 を得た。化合物 27 - 1 は上記化合物 A - 7 の合成における中間体である。

40

【 0 2 4 1 】

## 【化 8 4】



## 【 0 2 4 2】

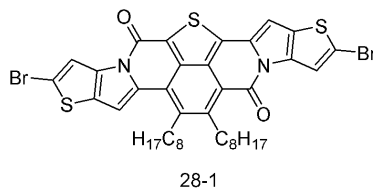
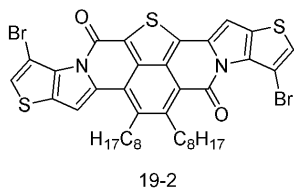
## [ ポリマー B - 1 1 の合成 ]

化合物 16 - 2 と 20 - 1 に代えて、下記化合物 19 - 2 と 28 - 1 を用い、化合物 20 - 2 に代えて、上記化合物 26 - 2 を用いたこと以外は、上記スキーム 12 と同様にしてポリマー B - 1 1 を得た。化合物 28 - 1 は上記化合物 A - 7 の合成における中間体である。

10

## 【 0 2 4 3】

## 【化 8 5】



20

## 【 0 2 4 4】

## [ ポリマー B - 1 2 の合成 ]

上記スキーム 12 において、上記化合物 16 - 2 と 20 - 1 に代えて上記化合物 19 - 1、26 - 1、19 - 3、27 - 1、19 - 2 及び 28 - 1 を用い、化合物 20 - 2 の代わりに化合物 26 - 2 を用いたこと以外は、上記スキーム 12 と同様にしてポリマー B - 1 2 を得た。

## 【 0 2 4 5】

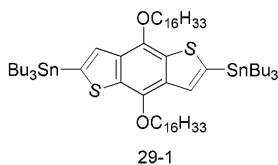
## [ ポリマー B - 1 3 の合成 ]

上記スキーム 12 において、上記化合物 16 - 2 と 20 - 1 に代えて上記化合物 16 - 2、20 - 1、17 - 2、21 - 1、17 - 1 及び 22 - 1 を用い、化合物 20 - 2 に代えて J. Am. Chem. Soc. 2013 年、第 135 巻、p. 4656 を参照して合成した下記化合物 29 - 1 を用いたこと以外は、上記スキーム 12 と同様にしてポリマー B - 1 3 を得た。

30

## 【 0 2 4 6】

## 【化 8 6】



40

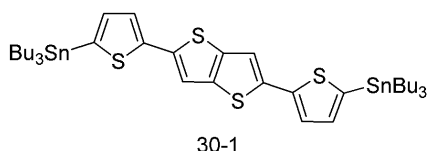
## 【 0 2 4 7】

## [ ポリマー B - 1 4 の合成 ]

上記スキーム 12 において、上記化合物 16 - 2 と 20 - 1 に代えて化合物 19 - 1、26 - 1、19 - 3、27 - 1、19 - 2 及び 28 - 1 を用い、化合物 20 - 2 に代えて Molecules 2012 年、第 17 巻、p. 12163 を参照して合成した下記化合物 30 - 1 を用いたこと以外は、上記スキーム 12 と同様にしてポリマー B - 1 4 を得た。

## 【 0 2 4 8】

## 【化 8 7】



## 【 0 2 4 9 】

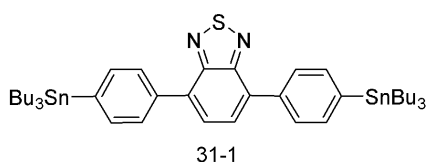
## [ ポリマー B - 1 5 の合成 ]

上記スキーム 1 2 において、上記化合物 1 6 - 2 と 2 0 - 1 に代えて化合物 1 9 - 1、2 6 - 1、1 9 - 3、2 7 - 1、1 9 - 2 及び 2 8 - 1 を用い、化合物 2 0 - 2 に代えて

10

## 【 0 2 5 0 】

## 【化 8 8】



## 【 0 2 5 1 】

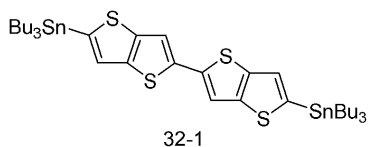
20

## [ ポリマー B - 1 6 の合成 ]

上記スキーム 1 2 において、上記化合物 1 6 - 2 と 2 0 - 1 に代えて化合物 1 9 - 1、2 6 - 1、1 9 - 3、2 7 - 1、1 9 - 2 及び 2 8 - 1 を用い、化合物 2 0 - 2 に代えて J . O r g . C h e m . 2 0 0 3 年、第 6 8 巻、p . 9 8 1 3 を参照して合成した下記化合物 3 2 - 1 を用いたこと以外は、上記スキーム 1 2 と同様にしてポリマー B - 1 6 を得た。

## 【 0 2 5 2 】

## 【化 8 9】



30

## 【 0 2 5 3 】

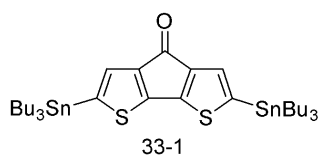
## [ ポリマー B - 1 7 の合成 ]

上記スキーム 1 2 において、上記化合物 1 6 - 2 と 2 0 - 1 に代えて化合物 1 9 - 1、2 6 - 1、1 9 - 3、2 7 - 1、1 9 - 2 及び 2 8 - 1 を用い、化合物 2 0 - 2 に代えて M a c r o m o l e c u l e s 2 0 1 3 年、第 4 6 巻、p . 1 3 3 7 を参照して合成した下記化合物 3 3 - 1 を用いたこと以外は、上記スキーム 1 2 と同様にしてポリマー B - 1 7 を得た。

## 【 0 2 5 4 】

40

## 【化 9 0】



## 【 0 2 5 5 】

## [ ポリマー B - 1 8 の合成 ]

下記スキーム 1 3 に従い、下記化合物 1 9 - 1 / 2 6 - 1 / 1 9 - 3 / 2 7 - 1 / 1 9 - 2 / 2 8 - 1 (合計 1 g) を用い、J . A m e . C h e m . S o c . 2 0 1 1 年、第 1

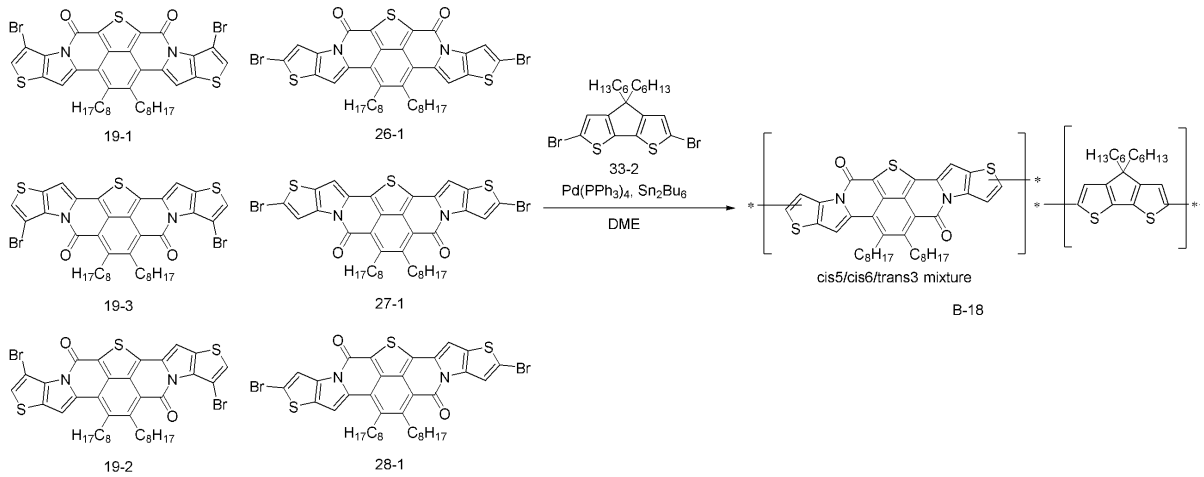
50

33巻, p. 11442を参照して合成した下記化合物33-2からポリマーB-18(742mg)を、反応温度を100、反応時間を3時間として合成した。

【0256】

スキーム13

【化91】



10

【0257】

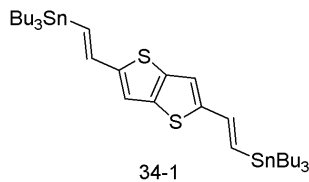
[ポリマーB-19の合成]

上記スキーム12において、上記化合物16-2と20-1に代えて化合物19-1、26-1、19-3、27-1、19-2及び28-1を用い、化合物20-2に代えてTetrahedron Letters 2013年, 第54巻, p. 2795を参照して合成した下記化合物34-1を用いたこと以外は、上記スキーム12と同様にしてポリマーB-19を得た。

20

【0258】

【化92】



30

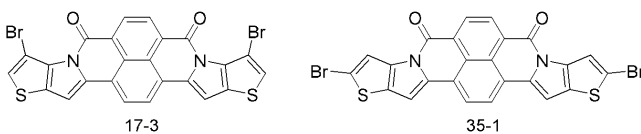
【0259】

[ポリマーB-20の合成]

上記スキーム12において、上記化合物16-2と20-1に代えて下記化合物17-3及び35-1を用いたこと以外は、上記スキーム12と同様にしてポリマーB-20を得た。化合物35-1は上記化合物A-31の合成における中間体である。

【0260】

【化93】



40

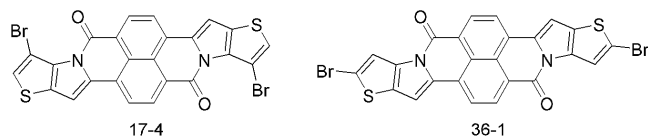
【0261】

[ポリマーB-21の合成]

上記スキーム12において、上記化合物16-2と20-1に代えて下記化合物17-4及び36-1を用いたこと以外は、上記スキーム12と同様にしてポリマーB-21を得た。化合物36-1は上記化合物A-32の合成における中間体である。

【0262】

## 【化 9 4】



## 【 0 2 6 3】

## [ ポリマー B - 2 2 の合成 ]

上記スキーム 1 2 において、上記化合物 1 6 - 2 と 2 0 - 1 に代えて上記化合物 1 7 - 3、3 5 - 1、1 7 - 4 及び 3 6 - 1 を用いたこと以外は、上記スキーム 1 2 と同様にして、ポリマー B - 2 2 を得た。

10

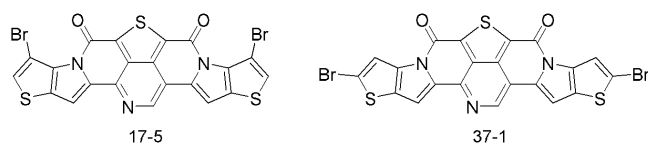
## 【 0 2 6 4】

## [ ポリマー B - 2 3 の合成 ]

上記スキーム 1 2 において、上記化合物 1 6 - 2 と 2 0 - 1 に代えて下記化合物 1 7 - 5 及び 3 7 - 1 を用いたこと以外は、上記スキーム 1 2 と同様にしてポリマー B - 2 3 を得た。化合物 3 7 - 1 は上記化合物 A - 1 の合成における中間体である。

## 【 0 2 6 5】

## 【化 9 5】



20

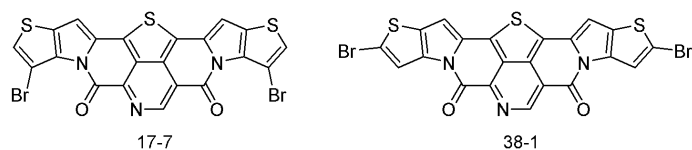
## 【 0 2 6 6】

## [ ポリマー B - 2 4 の合成 ]

上記スキーム 1 2 において、上記化合物 1 6 - 2 と 2 0 - 1 に代えて下記化合物 1 7 - 7 及び 3 8 - 1 を用いたこと以外は、上記スキーム 1 2 と同様にしてポリマー B - 2 4 を得た。化合物 3 8 - 1 は上記化合物 A - 3 の合成における中間体である。

## 【 0 2 6 7】

## 【化 9 6】



30

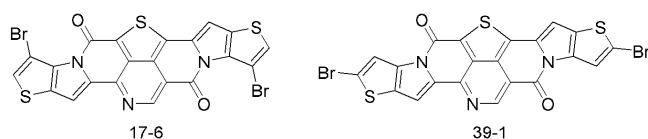
## 【 0 2 6 8】

## [ ポリマー B - 2 5 の合成 ]

上記スキーム 1 2 において、上記化合物 1 6 - 2 と 2 0 - 1 に代えて下記化合物 1 7 - 6 及び 3 9 - 1 を用いたこと以外は、上記スキーム 1 2 と同様にしてポリマー B - 2 5 を得た。化合物 3 9 - 1 は上記化合物 A - 2 の合成における中間体である。

## 【 0 2 6 9】

## 【化 9 7】



40

## 【 0 2 7 0】

## [ ポリマー B - 2 6 の合成 ]

上記スキーム 1 2 において、上記化合物 1 6 - 2 と 2 0 - 1 に代えて上記化合物 1 7 - 5、3 7 - 1、1 7 - 7、3 8 - 1、1 7 - 6 及び 3 9 - 1 を用いたこと以外は、上記スキーム 1 2 と同様にして、ポリマー B - 2 6 を得た。

## 【 0 2 7 1】

## [ ポリマー B - 2 7 の合成 ]

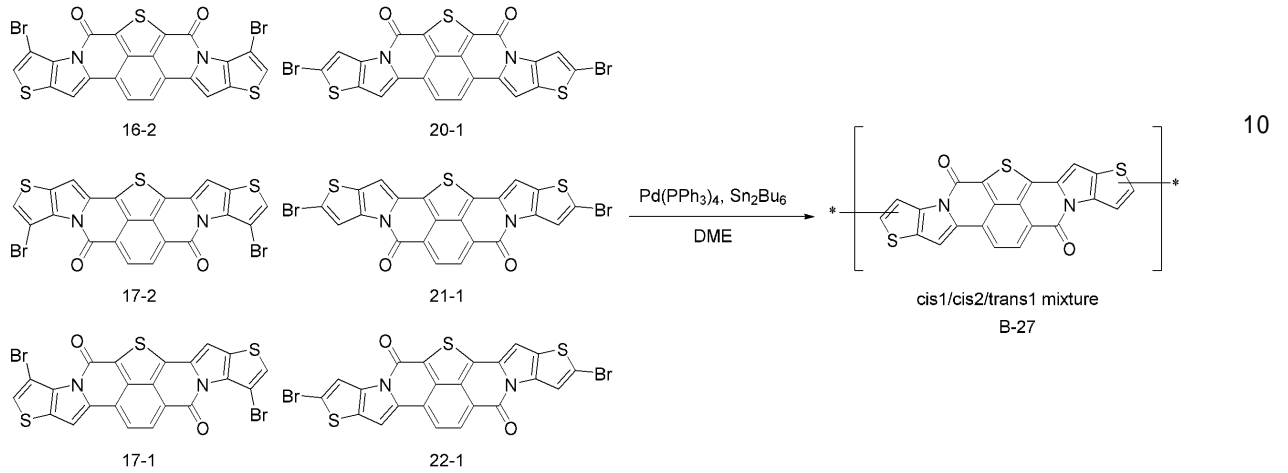
50

下記スキーム 14 に従い、化合物 16-2 / 20-1 / 17-2 / 21-1 / 17-1 / 22-1 (合計 1 g) からポリマー B-27 (861 mg) を、反応温度を 100、反応時間を 3 時間として合成した。

【 0 2 7 2 】

スキーム 14

【 化 9 8 】



10

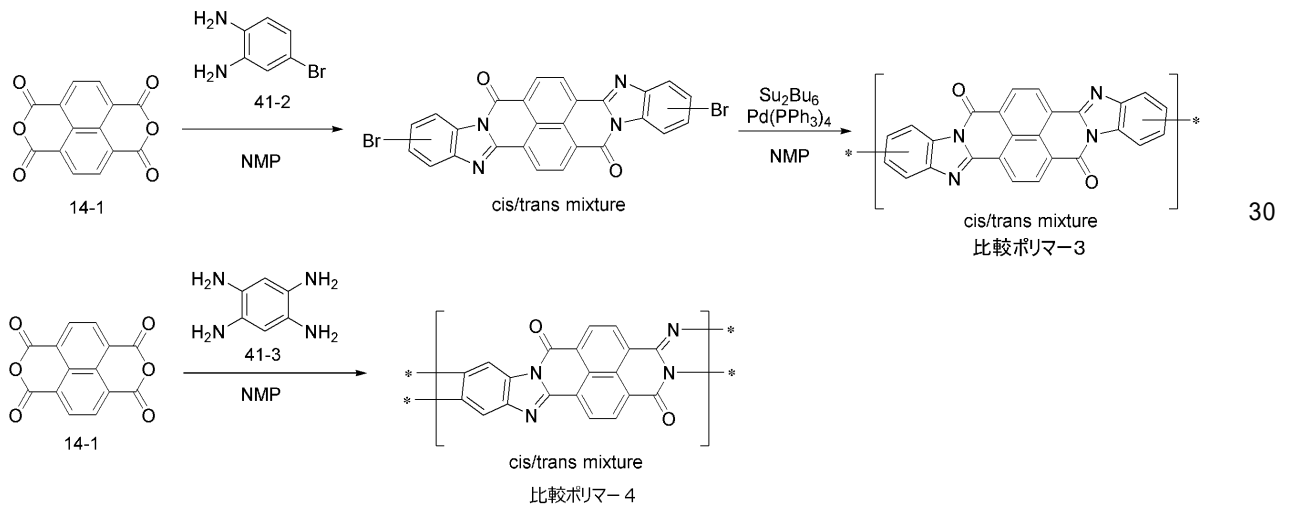
【 0 2 7 3 】

[ 比較合成例 2 ]

比較ポリマー 3 及び 4 を下記スキームに従い合成した。

【 0 2 7 4 】

【 化 9 9 】



20

30

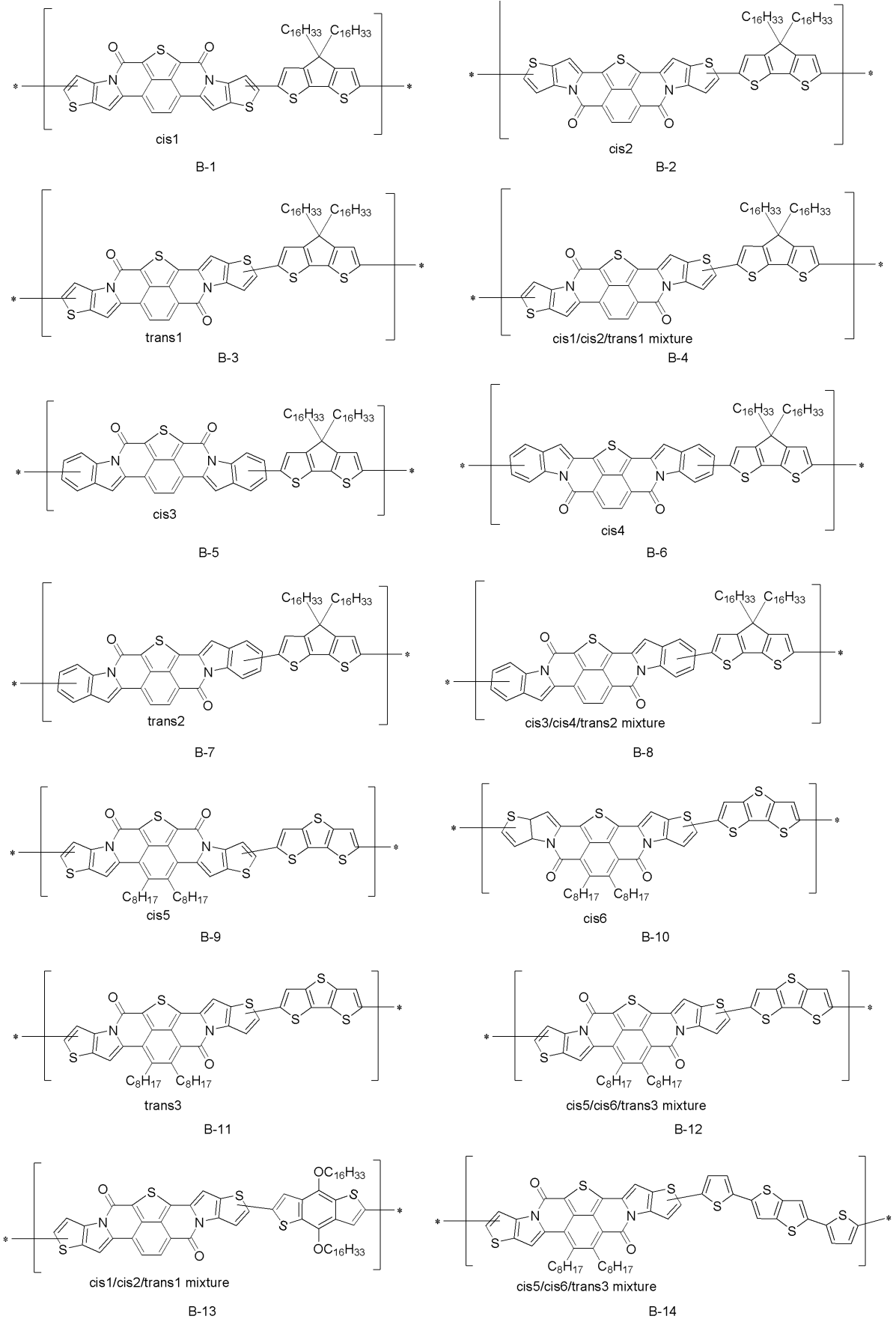
【 0 2 7 5 】

上記で得たポリマー B-1 ~ B-27 及び比較ポリマー 3 及び 4 の構造を以下にまとめて示す。なお、シス体とトランス体の混合物については、記載の都合上、トランス体の構造を用いて記載する。

【 0 2 7 6 】

40

【化100】



10

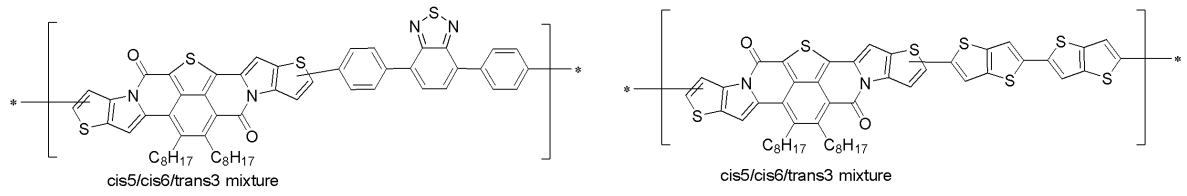
20

30

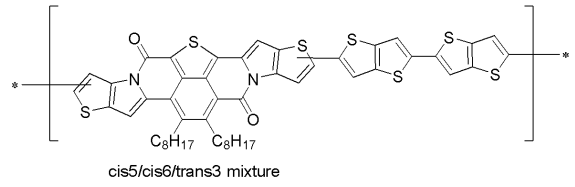
40

【0277】

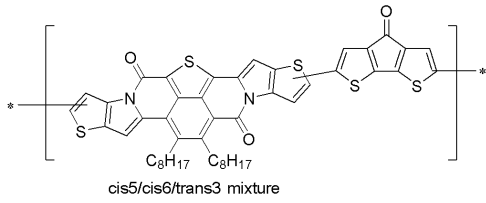
【化101】



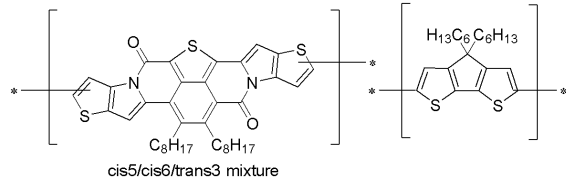
B-15



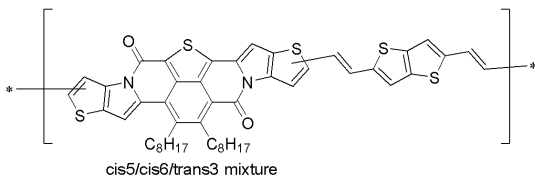
B-16



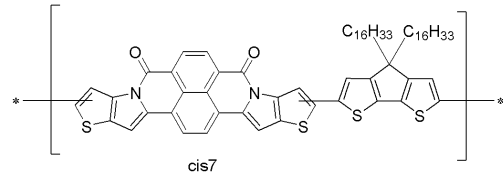
B-17



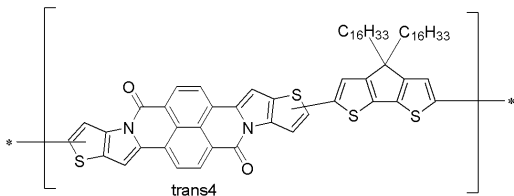
B-18



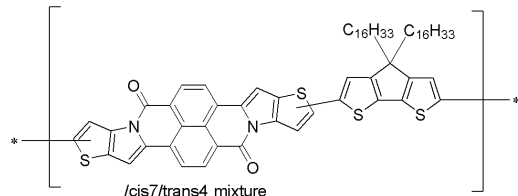
B-19



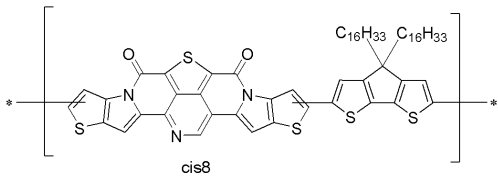
B-20



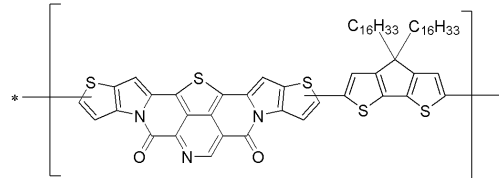
B-21



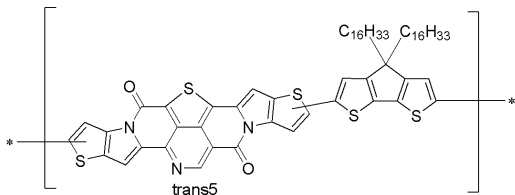
B-22



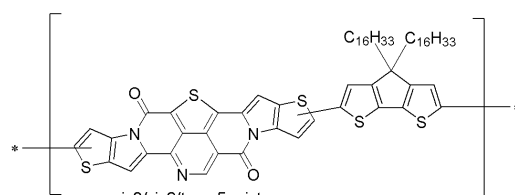
B-23



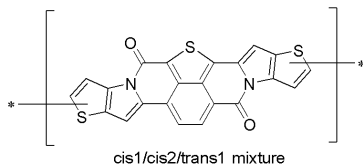
B-24



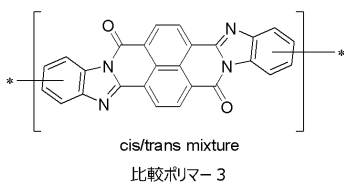
B-25



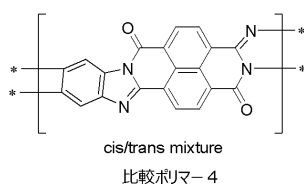
B-26



B-27



比較ポリマー 3



比較ポリマー 4

【0278】

10

20

30

40

50

[ 有機半導体組成物の調製 ]

上記で合成したポリマー B - 1 ( a ) と溶媒としてのトルエンとを混合してポリマー B - 1 の 0 . 1 質量 % 溶液を調製し、40 に加熱したものを、有機半導体ポリマー組成物 1 とした。

また、ポリマー B - 1 ( a ) に代えてポリマー B - 1 ( b ) ~ ( e )、B - 2 ~ B - 2 7、並びに比較ポリマー 3 及び 4 の各ポリマーを用いた以外は同様にして、それぞれ有機半導体ポリマー組成物 2 ~ 3 1、比較ポリマー組成物 1 及び 2 を調製した。

【 0 2 7 9 】

[ 塗布プロセスによるボトムゲート - ボトムコンタクト型素子の作製 ]

有機半導体ポリマー組成物 1 を、窒素雰囲気下、40 に加熱した下記 F E T ( 電界効果トランジスタ ) 特性測定用基板上にキャスト ( ドロップキャスト法 ) することで、有機薄膜トランジスタ素子 3 - 1 ( 以下「素子 3 - 1」ともいう。 ) を得た。

F E T 特性の測定用基板としては、ソース及びドレイン電極として、くし型に配置されたクロム / 金 ( ゲート幅  $W = 100 \text{ nm}$ 、ゲート長  $L = 100 \text{ }\mu\text{m}$  )、絶縁膜として  $\text{SiO}_2$  ( 膜厚  $500 \text{ nm}$  ) を備えたボトムゲート・ボトムコンタクト構造のシリコン基板を用いた。

【 0 2 8 0 】

有機半導体ポリマー組成物 1 に代えて有機半導体ポリマー組成物 2 ~ 3 1、並びに比較ポリマー組成物 1 及び 2 の各々を用いた以外は上記素子 3 - 1 の作製と同様にして、それぞれ有機薄膜トランジスタ素子 3 - 2 ~ 3 - 3 1 ( 以下「素子 3 - 2 ~ 3 - 3 1」ともいう。 ) 及び比較有機薄膜トランジスタ素子 3 - 1 及び 3 - 2 ( 以下「比較素子 3 - 1 及び 3 - 2」ともいう。 ) を作製した。得られた素子 3 - 1 ~ 3 - 3 1、並びに比較素子 3 - 1 及び 3 - 2 を、それぞれ、実施例 3 - 1 ~ 3 - 3 1、並びに比較例 3 - 1 及び 3 - 2 の有機薄膜トランジスタ素子とした。

【 0 2 8 1 】

[ キャリア移動度、耐熱性の評価 ]

各有機薄膜トランジスタ素子 ( 素子 3 - 1 ~ 3 - 3 1 並びに比較素子 3 - 1 及び 3 - 2 ) について、上述した素子 1 - 1 ~ 1 - 3 8 並びに比較素子 1 - 1 及び 1 - 2 の評価と同様にして、キャリア移動度と耐熱性を評価した。結果を下表に示す。

【 0 2 8 2 】

10

20

30

【表 3】

表 3

	素子番号	有機半導体層中のポリマー		キャリア移動度	耐熱性
		種類	Mw		
実施例 3-1	素子 3-1	B-1 (a)	3100	AA	AA
実施例 3-2	素子 3-2	B-1 (b)	11900	AA	AA
実施例 3-3	素子 3-3	B-1 (c)	48500	AA	AA
実施例 3-4	素子 3-4	B-1 (d)	97100	AA	AA
実施例 3-5	素子 3-5	B-1 (e)	143200	AA	AA
実施例 3-6	素子 3-6	B-2	62500	AA	AA
実施例 3-7	素子 3-7	B-3	56700	AA	AA
実施例 3-8	素子 3-8	B-4	32300	AA	AA
実施例 3-9	素子 3-9	B-5	89100	A	A
実施例 3-10	素子 3-10	B-6	7000	A	A
実施例 3-11	素子 3-11	B-7	13200	A	A
実施例 3-12	素子 3-12	B-8	10500	A	A
実施例 3-13	素子 3-13	B-9	9600	AA	AA
実施例 3-14	素子 3-14	B-10	121400	AA	AA
実施例 3-15	素子 3-15	B-11	74300	AA	AA
実施例 3-16	素子 3-16	B-12	18900	AA	AA
実施例 3-17	素子 3-17	B-13	76400	AA	AA
実施例 3-18	素子 3-18	B-14	143400	AA	AA
実施例 3-19	素子 3-19	B-15	5800	A	A
実施例 3-20	素子 3-20	B-16	33100	B	B
実施例 3-21	素子 3-21	B-17	86700	C	B
実施例 3-22	素子 3-22	B-18	52700	C	C
実施例 3-23	素子 3-23	B-19	36800	B	A
実施例 3-24	素子 3-24	B-20	7600	D	D
実施例 3-25	素子 3-25	B-21	19500	D	D
実施例 3-26	素子 3-26	B-22	61800	D	D
実施例 3-27	素子 3-27	B-23	113200	E	E
実施例 3-28	素子 3-28	B-24	134700	E	E
実施例 3-29	素子 3-29	B-25	8600	E	E
実施例 3-30	素子 3-30	B-26	12100	E	E
実施例 3-31	素子 3-31	B-27	37500	D	C
比較例 3-1	比較素子 3-1	比較ポリマー 3	5200	G	G
比較例 3-2	比較素子 3-2	比較ポリマー 4	7600	F	F

## 【 0 2 8 3 】

表 3 に示される通り、有機半導体層が縮合多環構造のポリマーを含む素子であっても、そのポリマーの構造が本発明で規定する範囲外のものである場合、キャリア移動度に劣り、耐熱性にも劣る結果となった（比較例 3 - 1 及び 3 - 2）。

これに対し、本発明で規定する構造を有するポリマーを有機半導体層に用いた素子は、キャリア移動度に優れ、耐熱性にも優れ得ることがわかる（実施例 3 - 1 ~ 3 - 31）。

## 【 0 2 8 4 】

[ フレキシ印刷によるボトムゲート - ボトムコンタクト型素子の作製 ]

テトラリン中に、ポリマー B - 1 ( a ) を 0 . 5 質量 %、ポリ - メチルスチレンを 0 . 5 質量 %、界面活性剤として B Y K 3 2 3 ( B Y K 社製 ) を 0 . 0 5 % 溶解した塗布液を調製し、これを有機半導体ポリマー組成物 4 - 1 とした。また、ポリマー B - 1 ( a ) に代えてポリマー B - 1 ( b ) ~ ( e )、B - 2 ~ B - 2 7、並びに比較ポリマー 3 及び

10

20

30

40

50

4 の各ポリマーを用いた以外は同様にして、それぞれ有機半導体ポリマー組成物 4 - 2 ~ 4 - 3 1、比較ポリマー組成物 4 - 1 及び 4 - 2 を調製した。

素子 3 - 1 の作製と同様、ボトムゲート - ボトムコンタクト型の F E T 特性測定用基板を用意し、その上に、フレキソ印刷法により、上記有機半導体ポリマー組成物 4 - 1 を印刷し、有機半導体層を形成した。こうして有機薄膜トランジスタ素子 4 - 1 (以下「素子 4 - 1」ともいう。)を得た。

フレキソ印刷法による有機半導体層の具体的な形成方法は、下記の通りである。

印刷装置として、フレキソ適性試験機 F 1 (アイジーティ・テストシステムズ(株)製)を用い、フレキソ樹脂版として、A F P D S H 1 . 7 0 % (旭化成(株)製) / ベタ画像を用いた。版と基板間の圧は、6 0 N、搬送速度 0 . 4 m / 秒で印刷を行った後、そのまま、6 0 °C で 2 時間乾燥することにより、有機半導体層(膜厚: 5 0 n m)を形成した。

10

#### 【 0 2 8 5 】

有機半導体ポリマー組成物 4 - 1 に代えて有機半導体ポリマー組成物 4 - 2 ~ 4 - 3 1、並びに比較ポリマー組成物 4 - 1 及び 4 - 2 の各ポリマー組成物を用いた以外は上記素子 4 - 1 の作製と同様にして、それぞれ有機薄膜トランジスタ素子 4 - 2 ~ 4 - 3 1 (以下「素子 4 - 2 ~ 4 - 3 1」ともいう。)及び比較有機薄膜トランジスタ素子 4 - 1 及び 4 - 2 (以下「比較素子 4 - 1 及び 4 - 2」ともいう。)を作製した。得られた素子 4 - 1 ~ 4 - 3 1、並びに比較素子 4 - 1 及び 4 - 2 を、それぞれ実施例 4 - 1 ~ 4 - 3 1、並びに比較例 4 - 1 及び 4 - 2 の有機薄膜トランジスタ素子とした。

20

#### 【 0 2 8 6 】

[ キャリア移動度、耐熱性の評価 ]

各有機薄膜トランジスタ素子(素子 4 - 1 ~ 4 - 3 1 並びに比較素子 4 - 1 及び 4 - 2)について、上述した素子 1 - 1 ~ 1 - 3 8 並びに比較素子 1 - 1 及び 1 - 2 の評価と同様にして、キャリア移動度と耐熱性を評価した。結果を下表に示す。

#### 【 0 2 8 7 】

【表 4】

表 4

	素子番号	有機半導体層中のポリマー		キャリア移動度	耐熱性
		種類	Mw		
実施例 4-1	素子 4-1	B-1 (a)	3100	AA	AA
実施例 4-2	素子 4-2	B-1 (b)	11900	AA	AA
実施例 4-3	素子 4-3	B-1 (c)	48500	AA	AA
実施例 4-4	素子 4-4	B-1 (d)	97100	AA	AA
実施例 4-5	素子 4-5	B-1 (e)	143200	AA	AA
実施例 4-6	素子 4-6	B-2	62500	AA	AA
実施例 4-7	素子 4-7	B-3	56700	AA	AA
実施例 4-8	素子 4-8	B-4	32300	AA	AA
実施例 4-9	素子 4-9	B-5	89100	A	A
実施例 4-10	素子 4-10	B-6	7000	A	A
実施例 4-11	素子 4-11	B-7	13200	A	A
実施例 4-12	素子 4-12	B-8	10500	A	A
実施例 4-13	素子 4-13	B-9	9600	AA	AA
実施例 4-14	素子 4-14	B-10	121400	AA	AA
実施例 4-15	素子 4-15	B-11	74300	AA	AA
実施例 4-16	素子 4-16	B-12	18900	AA	AA
実施例 4-17	素子 4-17	B-13	76400	AA	AA
実施例 4-18	素子 4-18	B-14	143400	AA	AA
実施例 4-19	素子 4-19	B-15	5800	A	A
実施例 4-20	素子 4-20	B-16	33100	B	B
実施例 4-21	素子 4-21	B-17	86700	C	B
実施例 4-22	素子 4-22	B-18	52700	C	C
実施例 4-23	素子 4-23	B-19	36800	B	A
実施例 4-24	素子 4-24	B-20	7600	D	D
実施例 4-25	素子 4-25	B-21	19500	D	D
実施例 4-26	素子 4-26	B-22	61800	D	D
実施例 4-27	素子 4-27	B-23	113200	E	E
実施例 4-28	素子 4-28	B-24	134700	E	E
実施例 4-29	素子 4-29	B-25	8600	E	E
実施例 4-30	素子 4-30	B-26	12100	E	E
実施例 4-31	素子 4-31	B-27	37500	D	C
比較例 4-1	比較素子 4-1	比較ポリマー-3	5200	G	G
比較例 4-2	比較素子 4-2	比較ポリマー-4	7600	F	F

10

20

30

## 【0288】

表 4 に示される通り、有機半導体層が縮合多環構造のポリマーを含む素子であっても、そのポリマーの構造が本発明で規定する範囲外のものである場合、キャリア移動度に劣り、耐熱性にも劣る結果となった（比較例 4 - 1 及び 4 - 2）。

40

これに対し、本発明で規定する構造を有するポリマーを有機半導体層に用いた素子は、キャリア移動度に優れ、耐熱性にも優れ得ることがわかる（実施例 4 - 1 ~ 4 - 31）。

## 【0289】

本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであるとする。

## 【0290】

本願は、2017年3月31日に日本国で特許出願された特願2017-71817に基づき優先権を主張するものであり、これはいずれもここに参照してその内容を本明細書

50

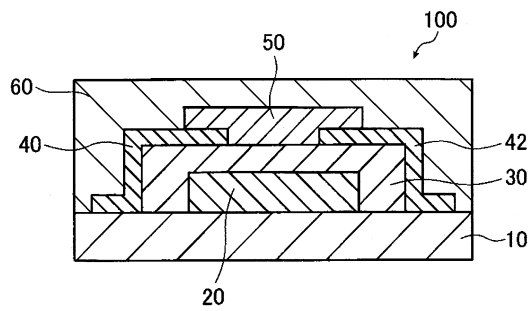
の記載の一部として取り込む。

【符号の説明】

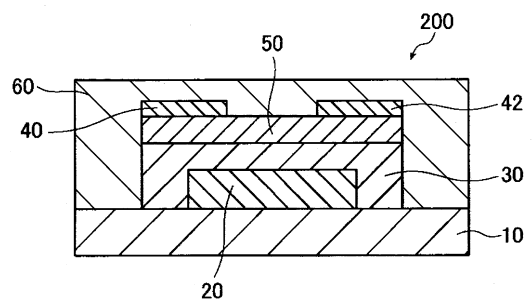
【0291】

- 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
- 60 封止層
- 100、200 有機薄膜トランジスタ素子

【図1】



【図2】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 8 G 61/12

- (72)発明者 白兼 研史  
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フィルム株式会社内
- (72)発明者 福 崎 英治  
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フィルム株式会社内
- (72)発明者 谷 征夫  
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フィルム株式会社内
- (72)発明者 玉國 史子  
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フィルム株式会社内
- (72)発明者 宇佐美 由久  
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フィルム株式会社内
- (72)発明者 渡邊 哲也  
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フィルム株式会社内
- (72)発明者 岡本 敏宏  
東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内
- (72)発明者 竹谷 純一  
東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内

審査官 岩本 勉

- (56)参考文献 特開平11-149984(JP,A)  
韓国公開特許第10-2014-0091487(KR,A)  
国際公開第2017/022735(WO,A1)  
特開2015-192118(JP,A)  
国際公開第2014/156878(WO,A1)  
YAMANE, Kazuhiko et al., Organic heterojunction ambipolar field effect transistors with asymmetric source and drain electrodes, Thin Solid Films, Elsevier, 2008年, vol. 516, no. 9, pp. 2758-2761, DOI: 10.1016/j.tsf.2007.04.117

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 L 5 1 / 3 0  
C 0 8 G 6 1 / 1 2  
H 0 1 L 2 1 / 3 3 6  
H 0 1 L 2 9 / 7 8 6  
H 0 1 L 5 1 / 0 5  
C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )