

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 8 月 16 日(16.08.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/108326 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 29/786 (2006.01) *H01L 51/05* (2006.01)
C08F 220/00 (2006.01) *H01L 51/30* (2006.01)
H01L 21/336 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/052356
- (22) 国際出願日: 2012 年 2 月 2 日(02.02.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-023926 2011 年 2 月 7 日(07.02.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 矢作 公 (YAHAGI, Isao) [JP/JP]; 〒3003294 茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 鮫島 睦, 外(SAMEJIMA, Mutsumi et al.); 〒5400001 大阪府大阪市中央区城見 1 丁目 3 番 7 号 I M P ビル 青山特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: LIGHT AND HEAT ENERGY CROSS-LINKABLE ORGANIC THIN FILM TRANSISTOR INSULATION LAYER MATERIAL

(54) 発明の名称: 光及び熱エネルギー架橋性有機薄膜トランジスタ絶縁層材料

(57) Abstract: The problem addressed by the present invention is to provide an organic thin film transistor insulation layer material capable of producing an organic thin film transistor having low hysteresis and having a threshold voltage with a low absolute value. The problem is solved by an organic thin film transistor insulation layer material containing a polymer compound (A) which has a repeating unit having a substituted maleimide group and has a repeating unit containing a first functional group, said first functional group being a functional group which generates a second functional group which reacts with active hydrogen through the action of electromagnetic radiation or heat.

(57) 要約: 発明の課題は、閾値電圧の絶対値及びヒステリシスが小さい有機薄膜トランジスタを製造する有機薄膜トランジスタ絶縁層材料を提供することである。課題の解決手段は、置換マレイミド基を有する繰り返し単位と、第 1 の官能基を含有する繰り返し単位とを有し、該第 1 の官能基が、電磁波の照射もしくは熱の作用により、活性水素と反応する第 2 の官能基を生成する官能基である高分子化合物 (A) を含有する有機薄膜トランジスタ絶縁層材料である。



WO 2012/108326 A1

明 細 書

発明の名称：

光及び熱エネルギー架橋性有機薄膜トランジスタ絶縁層材料

技術分野

[0001] 本発明は、有機薄膜トランジスタが有する絶縁層を形成するのに適した材料に関する。

背景技術

[0002] 有機薄膜トランジスタは、無機半導体より低温で製造できるため、その基板としてプラスチック基板やフィルムを用いることができ、このような基板を用いることにより、無機半導体からなるトランジスタよりフレキシブルであり、軽量で壊れにくい素子を得ることができる。また、有機材料を含む溶液の塗布や印刷法を用いた成膜により素子作製が可能な場合があり、大面積の基板に多数の素子を低コストで製造することが可能な場合がある。

[0003] さらに、トランジスタの検討に用いることができる材料の種類が豊富であるため、分子構造の異なる材料を検討に用いれば、幅広い範囲の特性のバリエーションを有する素子を製造することができる。

[0004] 有機薄膜トランジスタの1種である電界効果型有機薄膜トランジスタでは、ゲート電極に印加される電圧がゲート絶縁層を介して半導体層に作用して、ドレイン電流のオン、オフを制御する。そのため、ゲート電極と半導体層の間にはゲート絶縁層が形成される。

[0005] また、電界効果型有機薄膜トランジスタの製造に用いられる有機半導体化合物は、湿度、酸素等の環境の影響を受けやすく、トランジスタ特性が、湿度、酸素等に起因する経時劣化を起こしやすい。

[0006] そのため、有機半導体化合物が剥き出しになるボトムゲート型有機薄膜トランジスタ素子構造では、素子構造全体を覆うオーバーコート層を形成して有機半導体化合物を外気との接触から保護することが必須となっている。一方、トップゲート型有機薄膜トランジスタ素子構造では、有機半導体化合物

はゲート絶縁層によりコートされて保護されている。

[0007] このように、有機薄膜トランジスタにおける有機半導体層を覆うオーバーコート層及びゲート絶縁層等を形成するために、絶縁層材料が用いられる。本願明細書では、上記オーバーコート層及びゲート絶縁層のような有機薄膜トランジスタの絶縁層又は絶縁膜を有機薄膜トランジスタ絶縁層という。また、有機薄膜トランジスタ絶縁層を形成するのに用いる材料を有機薄膜トランジスタ絶縁層材料という。尚、ここでいう材料は、高分子化合物、高分子化合物を含む組成物、樹脂及び樹脂組成物のような無定形材料を含む概念である。

[0008] 有機薄膜トランジスタ絶縁層材料には、絶縁性及び薄膜にしたときの絶縁破壊強度に優れた特性が要求される。また、特にボトムゲート型の電界効果トランジスタでは半導体層がゲート絶縁層に重ねて形成される。そのため、有機薄膜トランジスタゲート絶縁層材料には、有機半導体と密着した界面を形成するための有機半導体との親和性、該有機薄膜トランジスタゲート絶縁層材料から形成した膜の有機半導体層側の表面が平坦になることが要求される。

[0009] このような要求に応える技術として、特許文献1には、有機薄膜トランジスタゲート絶縁層材料としてエポキシ樹脂とシランカップリング剤とを組み合わせ用いることが記載されている。この技術においては、エポキシ樹脂の硬化反応の際に生成する水酸基とシランカップリング剤を反応させる。これは、前記水酸基はゲート絶縁層材料の吸湿性を高め、トランジスタ性能の安定性が損なわれるからである。

[0010] 非特許文献1には、ポリビニルフェノールとメラミン化合物とを熱架橋させた樹脂をゲート絶縁層に用いることが記載されている。この技術では、メラミン化合物で架橋することによってポリビニルフェノールに含まれる水酸基を除去し、同時に膜強度を高める。このゲート絶縁層を有するペンタセンTFTはヒステリシスが小さく、ゲートバイアス応力に対して耐久性を示す。

[0011] 非特許文献2には、ポリビニルフェノール及びビニルフェノールとメチルメタクリレートとを共重合させたコポリマーをゲート絶縁層に用いることが記載されている。この技術では、ビニルフェノールの水酸基をメチルメタクリレートのカルボニル基と相互作用させて膜全体の極性を低下させる。このゲート絶縁層を有するペンタセンTFTはヒステリシスが小さく、安定した電気特性を示す。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特開2007-305950

非特許文献

[0013] 非特許文献1：Appl. Phys. Lett. 89, 093507 (2006)

非特許文献2：Appl. Phys. Lett. 92, 183306 (2008)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] しかしながら、有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）のような発光素子の実用化を考慮すると、有機薄膜トランジスタの動作精度をより向上する必要がある、上記従来のゲート絶縁層を有する有機薄膜トランジスタは閾値電圧（ V_{th} ）の絶対値及びヒステリシスが大きい。

[0015] 本発明の目的は、閾値電圧の絶対値及びヒステリシスが小さい有機薄膜トランジスタを製造しうる有機薄膜トランジスタ絶縁層材料を提供することである。

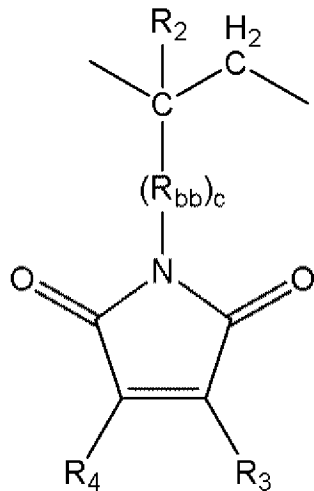
課題を解決するための手段

[0016] 以上の事に鑑み、種々検討を行った結果、架橋構造を形成しうる特定の樹脂組成物を用いてゲート絶縁層を形成することにより有機薄膜トランジスタの閾値電圧（ V_{th} ）の絶対値及びヒステリシスを小さくできることを見出

し、本発明に至った。

[0017] 即ち、本発明は、式（１）

[0018] [化1]



(1)

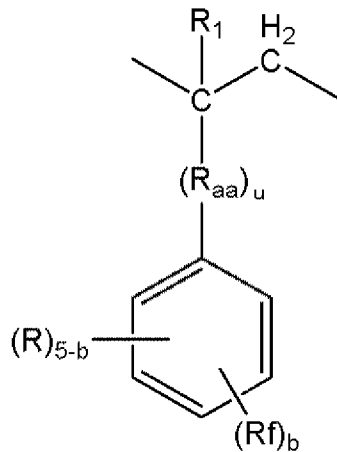
[0019] [式中、 R_2 は、水素原子又はメチル基を表す。 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立に、炭素数1～20の一価の有機基を表す。該一価の有機基中の水素原子は、フッ素原子で置換されていてもよい。 R_3 中の炭素原子と R_4 中の炭素原子とが結合し、5員環又は6員環を形成してもよい。 R_{bb} は、高分子化合物の主鎖と側鎖とを連結し、フッ素原子を有していてもよい連結部分を表す。 c は、0又は1の整数を表す。]

で表される繰り返し単位と、第1の官能基を含有する繰り返し単位とを有し、該第1の官能基が、電磁波もしくは熱の作用により、活性水素と反応する第2の官能基を生成する官能基である高分子化合物（A）を含有する有機薄膜トランジスタ絶縁層材料を提供するものである。

[0020] ある一形態においては、前記高分子化合物（A）が、さらに式（2）

[0021]

[化2]



(2)

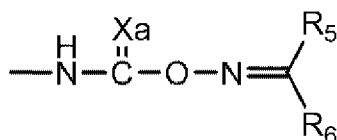
[0022] [式中、 R_1 は、水素原子又はメチル基を表す。 R は、水素原子又は炭素数1～20の一価の有機基を表す。 Rf は、フッ素原子又はフッ素原子を有する炭素数1～20の一価の有機基を表す。 R_{aa} は、高分子化合物の主鎖と側鎖とを連結し、フッ素原子を有していてもよい連結部分を表す。 u は、0又は1の整数を表し、 b は、1～5の整数を表す。 R が複数個ある場合、それらは同一でも相異なってもよい。 Rf が複数個ある場合、それらは同一でも相異なってもよい。]

で表される繰り返し単位を有する。

[0023] ある一形態においては、前記第1の官能基が、ブロック化剤でブロックされたイソシアナト基及びブロック化剤でブロックされたイソチオシアナト基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基である。

[0024] ある一形態においては、前記ブロック化剤でブロックされたイソシアナト基及びブロック化剤でブロックされたイソチオシアナト基が、式(3)

[0025] [化3]



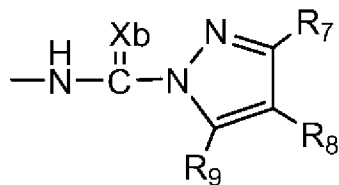
(3)

[0026] [式中、X_aは、酸素原子又は硫黄原子を表し、R₅及びR₆は、同一又は相異なり、水素原子又は炭素数1～20の一価の有機基を表す。]

で表される基である。

[0027] ある一形態においては、前記ブロック化剤でブロックされたイソシアナト基及びブロック化剤でブロックされたイソチオシアナト基が、式(4)

[0028] [化4]



(4)

[0029] [式中、X_bは、酸素原子又は硫黄原子を表し、R₇～R₉は、同一又は相異なり、水素原子又は炭素数1～20の一価の有機基を表す。]

で表される基である。

[0030] ある一形態においては、前記高分子化合物(A)が、さらに、活性水素を1個有する構造単位を2個以上、又は、活性水素を2個以上有する構造単位を含む。

[0031] また、本発明は、さらに、活性水素を2つ以上含有する低分子化合物である活性水素化合物及び活性水素を2つ以上含有する高分子化合物である活性水素化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の活性水素化合物を含有する上記有機薄膜トランジスタ絶縁層材料を提供するものである。

[0032] また、本発明は、上記有機薄膜トランジスタ絶縁層材料を含む液を基材に塗布して該基材上に塗布層を形成する工程；及び

該塗布層に電磁波又は電子線を照射する工程；

を包含する有機薄膜トランジスタ絶縁層の形成方法を提供する。

[0033] また、本発明は、上記有機薄膜トランジスタ絶縁層材料を含む液を基材に塗布して該基材上に塗布層を形成する工程；

該塗布層に電磁波又は電子線を照射する工程；及び

該塗布層に熱を印加する工程；

を包含する有機薄膜トランジスタ絶縁層の形成方法を提供する。

[0034] ある一形態においては、前記電磁波が紫外線である。

[0035] また、本発明は、上記有機薄膜トランジスタ絶縁層材料を用いて形成した有機薄膜トランジスタ絶縁層を有する有機薄膜トランジスタを提供する。

[0036] ある一形態においては、前記有機薄膜トランジスタ絶縁層がゲート絶縁層である。

[0037] また、本発明は、上記有機薄膜トランジスタを含むディスプレイ用部材を提供する。

[0038] また、本発明は、上記ディスプレイ用部材を含むディスプレイを提供する。

発明の効果

[0039] 本発明の有機薄膜トランジスタ絶縁層材料を用いて形成した絶縁層を有する有機薄膜トランジスタは、閾値電圧の絶対値及びヒステリシスが小さい。

図面の簡単な説明

[0040] [図1]本発明の一実施形態である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の構造を示す模式断面図である。

[図2]本発明の他の実施形態である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の構造を示す模式断面図である。

発明を実施するための形態

[0041] 本明細書において、「高分子化合物」とは、分子中に同じ構造単位が複数繰り返された構造を含む化合物をいい、いわゆる2量体もこれに含まれる。一方、「低分子化合物」とは、分子中に同じ構造単位を繰り返し有していない化合物を意味する。

[0042] <高分子化合物(A)>

本発明の有機薄膜トランジスタ絶縁層材料は高分子化合物を含み、該高分子化合物は、電磁波のエネルギーもしくは電子線のエネルギーを吸収して二量化反応を起こす官能基を複数個有し、電磁波もしくは熱が作用した場合に、活性水素と反応する第2の官能基を生成する第1の官能基を複数個有する

。電磁波のエネルギー又は電子線のエネルギーを吸収して二量化反応を起こす前記官能基を、本明細書では「光二量化反応基」という。また、本明細書において「活性水素」とは、酸素原子、硫黄原子または窒素原子に結合している水素原子を意味する。

[0043] 光二量化反応基は、ある一形態では、光エネルギー又は電子線のエネルギーを吸収した場合に協奏反応しうる官能基である。協奏反応しうる官能基は相互に付加環化することにより二量化して、絶縁層の内部に架橋構造を形成することができる。

[0044] 光二量化反応基が吸収する電磁波は、あまり低エネルギーであると有機薄膜トランジスタ絶縁層材料を光重合法によって形成する際に光二量化反応基も反応してしまう場合があるため、高エネルギーの光が好ましい。光二量化反応基が吸収するのに好ましい電磁波は、紫外線、例えば波長が400nm以下、好ましくは150～390nm、より好ましくは、280～380nmの光である。

[0045] ここでいう二量化とは、有機化合物の分子2個が化学的に結合することという。結合する分子同士は同種でも異種でもよい。二量化する2個の分子中の二量化に関与する官能基同士の化学構造も同一であっても異なってもよい。但し、当該官能基は、触媒及び開始剤等の反応助剤が用いられなくても光二量化反応を生じる構造、及び組合せであることが好ましい。反応助剤の残基に接触すると周辺の有機材料が劣化する可能性があるからである。

[0046] 前記高分子化合物に含まれる第1の官能基は活性水素と反応しないが、第1の官能基に電磁波又は熱が作用すると第2の官能基が生成し、これが活性水素と反応する。つまり、上記第1の官能基は電磁波又は熱により脱保護されて、活性水素と反応する第2の官能基を生成するものである。第2の官能基は活性水素化合物（E）の活性水素含有基と反応してこれと結合することにより、絶縁層の内部に架橋構造を形成することができる。本明細書において「活性水素化合物」とは、活性水素を1個以上有する化合物を意味する。

[0047] 第2の官能基は、ゲート絶縁層の形成工程において電磁波又は熱が加えら

れるまで保護（ブロック）されて、第1の官能基として有機薄膜トランジスタ絶縁層材料中に存在する。その結果、有機薄膜トランジスタ絶縁層材料の貯蔵安定性が向上する。

[0048] 例えば、光二量化反応基を有する繰り返し単位と、上記第1の官能基を有する繰り返し単位とを含有する高分子化合物は、前記高分子化合物に該当する。

[0049] 光二量化反応基を有する繰り返し単位は、上記式（1）で表される繰り返し単位であることが好ましい。本発明の有機薄膜トランジスタ絶縁層材料に含まれる高分子化合物は、式（1）で表される繰り返し単位と、第1の官能基を含有する繰り返し単位とを有する高分子化合物が好ましい。このような高分子化合物を高分子化合物（A）と記す。

[0050] 式（1）中、 R_2 は、水素原子又はメチル基を表す。ある一形態では、 R_2 はメチル基である。

[0051] 式（1）中、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立に、炭素数1～20の一価の有機基を表す。該一価の有機基中の水素原子は、フッ素原子で置換されていてもよい。炭素数1～20の一価の有機基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、飽和であっても不飽和であってもよい。

[0052] 炭素数1～20の一価の有機基としては、例えば、炭素数1～20の直鎖状炭化水素基、炭素数3～20の分岐状炭化水素基、炭素数3～20の環状炭化水素基、炭素数6～20の芳香族炭化水素基が挙げられ、好ましくは、炭素数1～6の直鎖状炭化水素基、炭素数3～6の分岐状炭化水素基、炭素数3～6の環状炭化水素基、炭素数6～20の芳香族炭化水素基が挙げられる。

[0053] 炭素数1～20の直鎖状炭化水素基、炭素数3～20の分岐状炭化水素基、炭素数3～20の環状炭化水素基は、これらの基に含まれる水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい。

[0054] 炭素数6～20の芳香族炭化水素基は、基中の水素原子がアルキル基、フッ素原子、塩素原子、酸素原子、ヨウ素原子などで置換されていてもよい。

- [0055] 炭素数 1 ～ 20 の一価の有機基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、イソプロピル基、イソブチル基、ターシャリーブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチニル基、シクロヘキシニル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、フェニル基、ナフチル基、アンスリル基、トリル基、キシリル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、エチルフェニル基、ジエチルフェニル基、トリエチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、メチルナフチル基、ジメチルナフチル基、トリメチルナフチル基、ビニルナフチル基、エテニルナフチル基、メチルアンスリル基、エチルアンスリル基、クロロフェニル基、ブロモフェニル基が挙げられる。
- [0056] 炭素数 1 ～ 20 の一価の有機基としては、アルキル基が好ましい。
- [0057] R_3 中の炭素原子と R_4 中の炭素原子とが結合し、5 員環又は 6 員環を形成してもよい。5 員環としては、シクロペンテン環が挙げられる。6 員環としては、シクロヘキセン環が挙げられる。
- [0058] ある一形態では R_3 及び R_4 は、同一又は相異なり、メチル基及びエチル基からなる群から選択される基である。
- [0059] 式 (1) 中、 R_{bb} は、主鎖と側鎖とを連結し、フッ素原子を有していてもよい連結部分を表す。連結部分は、本発明の有機薄膜トランジスタ絶縁層材料を架橋させる環境条件の下で反応性を示さない構造を有する二価の基であればよい。連結部分の具体例には、炭素数 1 ～ 20 の二価の有機基からなる結合、エーテル結合 ($-O-$)、ケトン結合 ($-C(=O)-$)、エステル結合 ($-COO-$ 、 $-OCO-$)、アミド結合 ($-NHCO-$ 、 $-CONH-$)、ウレタン結合 ($-NHCOO-$ 、 $-OCONH-$) 及びこれらの結合が組み合わされた結合等が挙げられる。 c は、0 又は 1 の整数を表す。ある一形態では、 c は 1 である。
- [0060] 前記炭素数 1 ～ 20 の二価の有機基としては、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、脂肪族炭化水素基であっても芳香族炭化水素基であっても

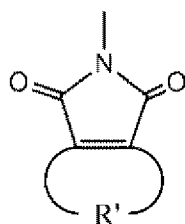
よい。例えば、炭素数 1 ～ 20 の二価の直鎖状脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ～ 20 の二価の分岐状脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ～ 20 の二価の環状炭化水素基、アルキル基等で置換されていてもよい炭素数 6 ～ 20 の二価の芳香族炭化水素基が挙げられる。中でも、炭素数 1 ～ 6 の二価の直鎖状脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ～ 6 の二価の分岐状脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ～ 6 の二価の環状炭化水素基、アルキル基等で置換されていてもよい二価の炭素数 6 ～ 20 の芳香族炭化水素基が好ましい。

[0061] 二価の脂肪族炭化水素基及び二価の環状炭化水素基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピルレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、イソプロピレン基、イソブチレン基、ジメチルプロピレン基、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基が挙げられる。

[0062] 炭素数 6 ～ 20 の二価の芳香族炭化水素基の具体例としては、フェニレン基、ナフチレン基、アンスリレン基、ジメチルフェニレン基、トリメチルフェニレン基、エチレンフェニレン基、ジエチレンフェニレン基、トリエチレンフェニレン基、プロピレンフェニレン基、ブチレンフェニレン基、メチルナフチレン基、ジメチルナフチレン基、トリメチルナフチレン基、ビニルナフチレン基、エテニルナフチレン基、メチルアンスリレン基、エチルアンスリレン基が挙げられる。

[0063] 光二量化反応基の好ましい例は、マレイミド基の 3 位の水素原子及び 4 位の水素原子がそれぞれアルキル基又はアリール基で置換された基、式 (5) で表される基である。式 (5) 中、R' は、プロパン-1, 3-ジイル基、ブタン-1, 4-ジイル基が好ましい。

[0064] [化5]



(5)

[0065] 式(5)中、R' はアルカンジイル基を表す。

[0066] 光二量化反応基が、マレイミド基の3位の水素原子及び4位の水素原子がそれぞれアルキル基若しくはアリール基で置換された基又は式(5)で表される基の場合、紫外線又は電子線を照射すると2+2環化反応が生じ、有機薄膜トランジスタ絶縁層材料が架橋される。

[0067] また、上記第1の官能基の好ましい例としては、ブロック化剤でブロックされたイソシアナト基及びブロック化剤でブロックされたイソチオシアナト基が挙げられる。

[0068] 前記ブロック化剤でブロックされたイソシアナト基又は前記ブロック化剤でブロックされたイソチオシアナト基は、イソシアナト基又はイソチオシアナト基と反応しうる活性水素を1分子中に1個だけ有するブロック化剤とイソシアナト基又はイソチオシアナト基とを反応させることにより製造することができる。

[0069] 前記ブロック化剤は、イソシアナト基又はイソチオシアナト基と反応した後でも、170℃以下の温度で解離するものが好ましい。ブロック化剤としては、例えば、アルコール系化合物、フェノール系化合物、活性メチレン系化合物、メルカプタン系化合物、酸アミド系化合物、酸イミド系化合物、イミダゾール系化合物、尿素系化合物、オキシム系化合物、アミン系化合物、イミン系化合物、重亜硫酸塩、ピリジン系化合物、ピラゾール系化合物が挙げられる。これらのブロック化剤は、単独使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。好ましいブロック化剤としては、オキシム系化合物、ピラゾール系化合物が挙げられる。

[0070] 以下に、具体的なブロック化剤を例示する。アルコール系化合物の例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、2-エチルヘキサノール、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノールが挙げられる。フェノール系化合物の例としては、フェノール、クレゾール、エチルフェノール、ブチルフェ

ノール、ノニルフェノール、ジノニルフェノール、スチレン化フェノール、ヒドロキシ安息香酸エステルが挙げられる。活性メチレン系化合物の例としては、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセチルアセトンが挙げられる。メルカプタン系化合物の例としては、ブチルメルカプタン、ドデシルメルカプタンが挙げられる。酸アミド系化合物の例としては、アセトアニリド、酢酸アミド、 ϵ -カプロラクタム、 δ -バレロラクタム、 γ -ブチロラクタムが挙げられ、酸イミド系化合物の例としては、コハク酸イミド、マレイン酸イミドが挙げられる。イミダゾール系化合物の例としては、イミダゾール、2-メチルイミダゾールが挙げられる。

尿素系化合物の例としては、尿素、チオ尿素、エチレン尿素が挙げられる。アミン系化合物の例としては、ジフェニルアミン、アニリン、カルバゾールが挙げられる。イミン系化合物の例としては、エチレンイミン、ポリエチレンイミンが挙げられる。重亜硫酸塩の例としては、重亜硫酸ソーダが挙げられる。ピリジン系化合物の例としては、2-ヒドロキシピリジン、2-ヒドロキシキノリンが挙げられる。オキシム系化合物の例としては、ホルムアルドオキシム、アセトアルドオキシム、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシムが挙げられる。ピラゾール系化合物の例としては、3, 5-ジメチルピラゾール、3, 5-ジエチルピラゾールが挙げられる。

[0071] 本発明に用いてもよいブロック化剤でブロックされたイソシアナト基又はイソチアシアナト基としては、上記式(3)で表される基又は上記式(4)で表される基が好ましい。

[0072] 式(3)及び式(4)中、 X_a は、酸素原子又は硫黄原子を表し、 X_b は、酸素原子又は硫黄原子を表し、 $R_5 \sim R_9$ は、同一又は相異なり、水素原子又は炭素数1～20の一価の有機基を表す。一価の有機基の定義、具体例等は、前述の一価の有機基の定義、具体例等と同様である。

[0073] ある一形態では、 $R_5 \sim R_9$ は水素原子である。

[0074] ブロック化剤でブロックされたイソシアナト基としては、例えば、O-（メチリデンアミノ）カルボキシアミノ基、O-（1-エチリデンアミノ）カルボキシアミノ基、O-（1-メチルエチリデンアミノ）カルボキシアミノ基、O-[1-メチルプロピリデンアミノ]カルボキシアミノ基、（N-3，5-ジメチルピラゾリルカルボニル）アミノ基、（N-3-エチル-5-メチルピラゾリルカルボニル）アミノ基、（N-3，5-ジエチルピラゾリルカルボニル）アミノ基、（N-3-プロピル-5-メチルピラゾリルカルボニル）アミノ基、（N-3-エチル-5-プロピルピラゾリルカルボニル）アミノ基が挙げられる。

[0075] ブロック化剤でブロックされたイソチオシアナト基としては、例えば、O-（メチリデンアミノ）チオカルボキシアミノ基、O-（1-エチリデンアミノ）チオカルボキシアミノ基、O-（1-メチルエチリデンアミノ）チオカルボキシアミノ基、O-[1-メチルプロピリデンアミノ]チオカルボキシアミノ基、（N-3，5-ジメチルピラゾリルチオカルボニル）アミノ基、（N-3-エチル-5-メチルピラゾリルチオカルボニル）アミノ基、（N-3，5-ジエチルピラゾリルチオカルボニル）アミノ基、（N-3-プロピル-5-メチルピラゾリルチオカルボニル）アミノ基、（N-3-エチル-5-プロピルピラゾリルチオカルボニル）アミノ基が挙げられる。

第1の官能基としては、ブロック化剤でブロックされたイソシアナト基が好ましい。

[0076] 高分子化合物（A）は、例えば、上記式（1）で表される繰り返し単位の原料となる重合性モノマーと、第1の官能基を含有する重合性モノマーとを、光重合開始剤もしくは熱重合開始剤を用いて共重合させる方法により製造することが出来る。

[0077] 重合性モノマーの重合は当業者が通常使用する方法を使用して行えばよい。重合性モノマーの重合方法としては、例えば、重合性モノマー及び重合開始剤を適当な溶媒に溶解し、得られる溶液中の溶存酸素を不活性ガスで置換し、次いで、一定時間加熱又は照射する方法が例示される。

[0078] 上記式(1)で表される繰り返し単位の原料となる重合性モノマーの例としては、N-(3'-メタクリロイルオキシプロピル)-3,4-ジメチルマレイミド、N-(3'-メタクリロイルオキシプロピル)-1-シクロヘキセン-1,2-ジカルボキシミドが挙げられる。

[0079] 第1の官能基を含有する重合性モノマーの例としては、ブロック化剤でブロックされたイソシアナト基又はブロック化剤でブロックされたイソチオシアナト基と不飽和結合とを有するモノマーが挙げられる。該ブロック化剤でブロックされたイソシアナト基又はブロック化剤でブロックされたイソチオシアナト基と不飽和結合とを有するモノマーは、イソシアナト基又はイソチオシアナト基と不飽和結合とを有する化合物と、ブロック化剤とを反応させることにより製造することが出来る。不飽和結合としては、二重結合が好ましい。

[0080] 二重結合とイソシアナト基とを有する化合物の例としては、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート、2-(2'-メタクリロイルオキシエチル)オキシエチルイソシアネートが挙げられる。

二重結合とイソチオシアナト基とを有する化合物の例としては、2-アクリロイルオキシエチルイソチオシアネート、2-メタクリロイルオキシエチルイソチオシアネート、2-(2'-メタクリロイルオキシエチル)オキシエチルイソチオシアネートが挙げられる。

[0081] 重合性モノマーに含まれるブロック化剤としては、前記のブロック化剤を好適に用いることが出来る。ブロック化剤でブロックされたイソシアナト基又はブロック化剤でブロックされたイソチオシアナト基と不飽和結合とを有するモノマーの製造においては、必要に応じて有機溶媒、触媒等を添加することが出来る。

[0082] 前記ブロック化剤でブロックされたイソシアナト基と二重結合とを有するモノマーの例としては、2-[O-[1'-メチルプロピリデンアミノ]カルボキシアミノ]エチルーメタクリレート、2-[N-[1',3'-ジメチル

ピラゾリル]カルボニルアミノ] エチルーメタクリレートが挙げられる。

[0083] 前記ブロック化剤でブロックされたイソチオシアナト基と二重結合とを有するモノマーの例としては、2-[O-[1'-メチルプロピリデンアミノ]チオカルボキシアミノ]エチルーメタクリレート、2-[N-[1', 3'-ジメチルピラゾリル]チオカルボニルアミノ]エチルーメタクリレートが挙げられる。

[0084] 前記光重合開始剤としては、例えば、アセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、4-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ベンゾフェノン、メチル(o-ベンゾイル)ベンゾエート、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(O-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(o-ベンゾイル)オキシム、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインオクチルエーテル、ベンジル、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、ジアセチル等のカルボニル化合物、メチルアントラキノン、クロロアントラキノン、クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン等のアントラキノン誘導体又はチオキサントン誘導体、ジフェニルジスルフィド、ジチオカーバメート等の硫黄化合物が挙げられる。

[0085] 共重合を開始させるエネルギーとして光エネルギーを用いる場合は、重合性モノマーに照射する光の波長は、360nm以上、好ましくは360~450nmである。

[0086] 前記熱重合開始剤としては、ラジカル重合の開始剤となる化合物であればよく、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビスイソバレロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、4, 4'-アゾビス(4-シアノバレリックアシッド)、1, 1'

ーアゾビス（シクロヘキサンカルボニトリル）、2, 2'ーアゾビス（2ーメチルプロパン）、2, 2'ーアゾビス（2ーメチルプロピオンアミジン）2塩酸塩等のアゾ系化合物、メチルエチルケトンパーオキシド、メチルイソブチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド等のケトンパーオキシド類、イソブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、2, 4ージクロロベンゾイルパーオキシド、oーメチルベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、pークロロベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、2, 4, 4ートリメチルペンチルー2ーヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、tertーブチルヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド類、ジクミルパーオキシド、tertーブチルクミルパーオキシド、ジtertーブチルパーオキシド、トリス（tertーブチルパーオキシ）トリアジン等のジアルキルパーオキシド類、1, 1ージtertーブチルパーオキシシクロヘキサン、2, 2ージ（tertーブチルパーオキシ）ブタン等のパーオキシケタール類、tertーブチルパーオキシピバレート、tertーブチルパーオキシー2ーエチルヘキサノエート、tertーブチルパーオキシイソブチレート、ジtertーブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジtertーブチルパーオキシアゼレート、tertーブチルパーオキシー3, 5, 5ートリメチルヘキサノエート、tertーブチルパーオキシアセテート、tertーブチルパーオキシベンゾエート、ジtertーブチルパーオキシトリメチルアジペート等のアルキルパーエステル類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジsecーブチルパーオキシジカーボネート、tertーブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等のパーオキシカーボネート類が挙げられる。

[0087] 本発明に用いられる高分子化合物（A）は、上記式（1）で表される繰り返し単位の原料となる重合性モノマー、第1の官能基を含有する重合性モノマー以外の重合性モノマーを重合時に添加して製造してもよい。

[0088] 追加して使用される重合性モノマーとしては、例えば、アクリル酸エステ

ル及びその誘導体、メタアクリル酸エステル及びその誘導体、スチレン及びその誘導体、酢酸ビニル及びその誘導体、メタアクリロニトリル及びその誘導体、アクリロニトリル及びその誘導体、有機カルボン酸のビニルエステル及びその誘導体、有機カルボン酸のアリルエステル及びその誘導体、フマル酸のジアルキルエステル及びその誘導体、マレイン酸のジアルキルエステル及びその誘導体、イタコン酸のジアルキルエステル及びその誘導体、有機カルボン酸のN-ビニルアミド誘導体、末端不飽和炭化水素及びその誘導体等、不飽和炭化水素基を含む有機ゲルマニウム誘導体等が挙げられる。

[0089] 追加して使用される重合性モノマーの種類は、絶縁層に要求される特性に応じて適宜選択される。溶媒に対する優れた耐久性や有機薄膜トランジスタのヒステリシスを小さくする観点からは、スチレンやスチレン誘導体のように、これらの化合物を含む膜において、分子の密度が高く、硬い膜を形成するモノマーが選択される。また、ゲート電極や基板の表面等の絶縁層の隣接面に対する密着性の観点からは、メタアクリル酸エステル及びその誘導体、アクリル酸エステル及びその誘導体のように、高分子化合物（A）に可塑性を付与するモノマーが選択される。

[0090] アクリル酸エステル類及びその誘導体としては、単官能のアクリレートや、使用量に制約は出てくるが多官能のアクリレートをも使用することができ、このような単官能のアクリレートや多官能のアクリレートとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸-sec-ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸デシル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸-3-ヒドロキシプロピル、アクリル酸-2-ヒドロキシブチル、アクリル酸-2-ヒドロキシフェニルエチル、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジ

オールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールペンタアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルアクリレート、2-(パーフルオロブチル)エチルアクリレート、3-パーフルオロブチル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-(パーフルオロヘキシル)エチルアクリレート、3-パーフルオロヘキシル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-(パーフルオロオクチル)エチルアクリレート、3-パーフルオロオクチル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-(パーフルオロデシル)エチルアクリレート、2-(パーフルオロ-3-メチルブチル)エチルアクリレート、3-(パーフルオロ-3-メチルブチル)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)エチルアクリレート、2-(パーフルオロ-3-メチルブチル)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)エチルアクリレート、3-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、1H, 1H, 3H-テトラフルオロプロピルアクリレート、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチルアクリレート、1H, 1H, 7H-ドデカフルオロヘプチルアクリレート、1H, 1H, 9H-ヘキサデカフルオロノニルアクリレート、1H-1-(トリフルオロメチル)トリフルオロエチルアクリレート、1H, 1H, 3H-ヘキサフルオロブチルアクリレート、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジエチルアクリルアミド、N-アクリロイルモルフォリンを挙げることができる。

[0091] メタアクリル酸エステル類及びその誘導体としては、単官能のメタアクリレートや、使用量に制約は出てくるが多官能のメタアクリレートをも使用することができ、このような単官能のメタアクリレートや多官能のメタアクリレートとしては、例えば、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、

メタアクリル酸-*n*-プロピル、メタアクリル酸イソプロピル、メタアクリル酸-*n*-ブチル、メタアクリル酸イソブチル、メタアクリル酸-*sec*-ブチル、メタアクリル酸ヘキシル、メタアクリル酸オクチル、メタアクリル酸-2-エチルヘキシル、メタアクリル酸デシル、メタアクリル酸イソボルニル、メタアクリル酸シクロヘキシル、メタアクリル酸フェニル、メタアクリル酸ベンジル、メタアクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタアクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタアクリル酸-3-ヒドロキシプロピル、メタアクリル酸-2-ヒドロキシブチル、メタアクリル酸-2-ヒドロキシフェニルエチル、エチレングリコールジメタアクリレート、プロピレングリコールジメタアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタアクリレート、ジエチレングリコールジメタアクリレート、トリエチレングリコールジメタアクリレート、トリメチロールプロパンジメタアクリレート、トリメチロールプロパントリメタアクリレート、ペンタエリスリトールペンタメタアクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルメタアクリレート、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルメタアクリレート、2-(パーフルオロブチル)エチルメタアクリレート、3-パーフルオロブチル-2-ヒドロキシプロピルメタアクリレート、2-(パーフルオロヘキシル)エチルメタアクリレート、3-パーフルオロヘキシル-2-ヒドロキシプロピルメタアクリレート、2-(パーフルオロオクチル)エチルメタアクリレート、3-パーフルオロオクチル-2-ヒドロキシプロピルメタアクリレート、2-(パーフルオロデシル)エチルメタアクリレート、2-(パーフルオロ-3-メチルブチル)エチルメタアクリレート、3-(パーフルオロ-3-メチルブチル)-2-ヒドロキシプロピルメタアクリレート、2-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)エチルメタアクリレート、2-(パーフルオロ-3-メチルブチル)-2-ヒドロキシプロピルメタアクリレート、3-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)-2-ヒドロキシプロピルメタアクリレート、2-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)エチルメタアクリレート、3-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)-2-ヒドロキシプロピルメタアクリ

レート、1 H, 1 H, 3 H-テトラフルオロプロピルメタアクリレート、1 H, 1 H, 5 H-オクタフルオロペンチルメタアクリレート、1 H, 1 H, 7 H-ドデカフルオロヘプチルメタアクリレート、1 H, 1 H, 9 H-ヘキサデカフルオロノニルメタアクリレート、1 H-1-（トリフルオロメチル）トリフルオロエチルメタアクリレート、1 H, 1 H, 3 H-ヘキサフルオロブチルメタアクリレート、N, N-ジメチルメタアクリルアミド、N, N-ジエチルメタアクリルアミド、N-アクリロイルモルフォリンを挙げることができる。

[0092] スチレン及びその誘導体の例としては、スチレン、2, 4-ジメチル- α -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、2, 5-ジメチルスチレン、2, 6-ジメチルスチレン、3, 4-ジメチルスチレン、3, 5-ジメチルスチレン、2, 4, 6-トリメチルスチレン、2, 4, 5-トリメチルスチレン、ペンタメチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*m*-エチルスチレン、*p*-エチルスチレン、*o*-クロロスチレン、*m*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン、*o*-ブロモスチレン、*m*-ブロモスチレン、*p*-ブロモスチレン、*o*-メトキシスチレン、*m*-メトキシスチレン、*p*-メトキシスチレン、*o*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、2-ビニルビフェニル、3-ビニルビフェニル、4-ビニルビフェニル、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、4-ビニル-*p*-ターフェニル、1-ビニルアントラセン、 α -メチルスチレン、*o*-イソプロペニルトルエン、*m*-イソプロペニルトルエン、*p*-イソプロペニルトルエン、2, 4-ジメチル- α -メチルスチレン、2, 3-ジメチル- α -メチルスチレン、3, 5-ジメチル- α -メチルスチレン、*p*-イソプロピル- α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン、 α -クロロスチレン、ジビニルベンゼン、ジビニルビフェニル、ジイソプロピルベンゼン、4-アミノスチレンが挙げられる。

[0093] 有機カルボン酸のビニルエステル及びその誘導体の例としては、酢酸ビニ

ル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、アジピン酸ジビニルが挙げられる。

[0094] 有機カルボン酸のアリルエステル及びその誘導体の例としては、酢酸アリル、安息香酸アリル、アジピン酸ジアリル、テレフタル酸ジアリル、イソフタル酸ジアリル、フタル酸ジアリルが挙げられる。

[0095] フマル酸のジアルキルエステル及びその誘導体の例としては、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジイソプロピル、フマル酸ジ-sec-ブチル、フマル酸ジイソブチル、フマル酸ジ-n-ブチル、フマル酸ジ-2-エチルヘキシル、フマル酸ジベンジルが挙げられる。

[0096] マレイン酸のジアルキルエステル及びその誘導体の例としては、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジイソプロピル、マレイン酸ジ-sec-ブチル、マレイン酸ジイソブチル、マレイン酸ジ-n-ブチル、マレイン酸ジ-2-エチルヘキシル、マレイン酸ジベンジルが挙げられる。

[0097] イタコン酸のジアルキルエステル及びその誘導体の例としては、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジイソプロピル、イタコン酸ジ-sec-ブチル、イタコン酸ジイソブチル、イタコン酸ジ-n-ブチル、イタコン酸ジ-2-エチルヘキシル、イタコン酸ジベンジルが挙げられる。

[0098] 有機カルボン酸のN-ビニルアミド誘導体の例としては、N-メチル-N-ビニルアセトアミドが挙げられる。

[0099] 末端不飽和炭化水素及びその誘導体の例としては、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、ビニルシクロヘキサン、塩化ビニル、アリルアルコールが挙げられる。

[0100] 不飽和炭化水素基を含む有機ゲルマニウム誘導体の例としては、アリルトリメチルゲルマニウム、アリルトリエチルゲルマニウム、アリルトリブチルゲルマニウム、トリメチルビニルゲルマニウム、トリエチルビニルゲルマニウムが挙げられる。

- [0101] これらのうちでは、アクリル酸アルキルエステル、メタアクリル酸アルキルエステル、スチレン、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アリルトリメチルゲルマニウムが好ましい。
- [0102] 式（１）で表される繰り返し単位の原料となる重合性モノマーの仕込みモル比は、重合に関与する全てのモノマー中、５モル％以上５０モル％以下であり、好ましくは１０モル％以上４５モル％以下、より好ましくは２０モル％以上４０モル％以下である。上記モノマーの仕込みモル比をこの範囲に調節することにより、絶縁層の内部に架橋構造が十分形成され、極性基の含有量が低いレベルに保たれ、絶縁層の分極が抑制される。
- [0103] 第一の官能基を含有する重合性モノマーの仕込みモル比は、重合に関与する全てのモノマー中、５モル％以上５０モル％以下であり、好ましくは１０モル％以上４０モル％以下、より好ましくは１５モル％以上３０モル％以下である。上記モノマーの仕込みモル比をこの範囲に調節することにより、絶縁層の内部に架橋構造が十分形成され、極性基の含有量が低いレベルに保たれ、絶縁層の分極が抑制される。
- [0104] 高分子化合物（Ａ）は、ポリスチレン換算の重量平均分子量が３０００～１００００００が好ましく、５０００～５０００００がより好ましく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。
- [0105] 高分子化合物（Ａ）としては、例えば、ポリ（スチレンーコー[N-（３-メタクリロイルオキシプロピル-３'，４'-ジメチルマレイミド）]ーコー[2-〔O-（1'-メチルプロピリデンアミノ）カルボキシアミノ〕エチル-メタクリレート〕）、ポリ（スチレンーコー[N-（３-メタクリロイルオキシプロピル-３'，４'-ジメチルマレイミド）]ーコー[2-〔1'-（３'，５'-ジメチルピラゾリル）カルボニルアミノ〕エチル-メタクリレート〕）、ポリ（スチレンーコー[N-（３-メタクリロイルオキシプロピル-３'，４'-ジメチルマレイミド）]ーコーアクリロニトリルーコー[2-〔O-（1'-メチルプロピリデンアミノ）カルボキシアミノ〕エチル-メタクリレート〕）、ポリ（スチレンーコー[N-（３-メタクリロイルオキシ

プロピル-3', 4'-ジメチルマレイミド)]-コアアクリロニトリル-
 コー[2-[1'-(3', 5'-ジメチルピラゾリル)カルボニルアミノ]エ
 チル-メタクリレート])、ポリ(スチレン-コー[N-(3-メタクリロイ
 ルオキシプロピル-3', 4'-ジメチルマレイミド)]-コアアクリロニト
 リル-コー[2-[O-(1'-メチルプロピリデンアミノ)カルボキシアミ
 ノ]エチル-メタクリレート]-コーアリルトリメチルゲルマニウム)、ポリ
 (スチレン-コー[N-(3-メタクリロイルオキシプロピル-1'-シクロ
 ヘキセン-1', 2'-ジカルボキシミド)]-コアアクリロニトリル-コー
 [2-[1'-(3', 5'-ジメチルピラゾリル)カルボニルアミノ]エチ
 ル-メタクリレート]-コーアリルトリメチルゲルマニウム)、ポリ([N-
 (3-メタクリロイルオキシプロピル-1'-シクロヘキセン-1', 2'-
 ジカルボキシミド)]-コー[2-[O-(1'-メチルプロピリデンアミ
 ノ)カルボキシアミノ]エチル-メタクリレート])、ポリ([N-(3-メ
 タクリロイルオキシプロピル-1'-シクロヘキセン-1', 2'-ジカル
 ボキシミド)]-コー[2-[1'-(3', 5'-ジメチルピラゾリル)カル
 ボニルアミノ]エチル-メタクリレート])、ポリ(スチレン-コー[N-
 (3-メタクリロイルオキシプロピル-1'-シクロヘキセン-1', 2'-
 ジカルボキシミド)]-コー[2-[O-(1'-メチルプロピリデンアミ
 ノ)カルボキシアミノ]エチル-メタクリレート])、ポリ(スチレン-コー
 [N-(3-メタクリロイルオキシプロピル-1'-シクロヘキセン-1',
 2'-ジカルボキシミド)]-コー[2-[1'-(3', 5'-ジメチルピ
 ラゾリル)カルボニルアミノ]エチル-メタクリレート])等が挙げられる。

[0106] <高分子化合物(B)>

本発明の有機薄膜トランジスタ絶縁層材料に含まれる高分子化合物の好ま
 しい他の態様は、光二量化反応基を複数個有し、フッ素原子を有し、上記第
 1の官能基を複数個有する高分子化合物である。該高分子化合物の中でも、
 式(1)で表される繰り返し単位と、式(2)で表される繰り返し単位と、
 第1の官能基を含有する繰り返し単位とを有する高分子化合物である。この

ような高分子化合物を高分子化合物（B）と記す。

[0107] 有機薄膜トランジスタ絶縁層材料にフッ素が導入されていることにより、該材料から形成される絶縁層は極性が低く、絶縁層の分極が抑制される。また、絶縁層の内部に架橋構造が形成されると、分子構造の移動が抑制され、絶縁層の分極が抑制される。絶縁層の分極が抑制されると、例えばゲート絶縁層として用いた場合に有機薄膜トランジスタのヒステリシスが低下して、動作精度が向上する。

[0108] フッ素原子は高分子化合物の主鎖の水素原子を置換するのではなく、側鎖又は側基（ペンダント基）の水素原子を置換することが好ましい。フッ素原子が側鎖又は側基に置換していると有機半導体のような他の有機材料に対する親和性が低下せず、該有機材料を含む層の形成において、有機材料が絶縁層の露出面に接し、層を形成し易くなる。

[0109] 例えば、フッ素原子を含む基を有する繰り返し単位と、光二量化反応基を有する繰り返し単位と、上記第1の官能基を有する繰り返し単位とを有する高分子化合物は、高分子化合物（B）に該当する。

[0110] フッ素原子を含む基の好ましい例は、水素原子がフッ素で置換されたアリール基、水素原子がフッ素で置換されたアルキルアリール基、特に水素原子がフッ素で置換されたフェニル基、水素原子がフッ素で置換されたアルキルフェニル基である。

[0111] 光二量化反応基の好ましい例は、前述と同じ基が挙げられる。

[0112] フッ素原子を含む基を有する繰り返し単位は、上記式（2）で表される繰り返し単位であることが好ましい。

[0113] 式（2）中、 R_1 は、水素原子又はメチル基を表す。ある一形態では、 R_1 は水素原子である。

[0114] 式（2）中、 R_f は、フッ素原子又はフッ素原子を有する炭素数1～20の一価の有機基を表す。ある一形態では、 R_f はフッ素原子である。

b は、1～5の整数を表す。ある一形態では、 b は5である。

[0115] R_f がフッ素原子を有する炭素数1～20の有機基である場合、フッ素原

子を有する炭素数1～20の一価の有機基としては、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、2-(パーフルオロブチル)エチル基、ペンタフルオロフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基等が挙げられる。

[0116] 式(2)中、Rは、水素原子又は炭素数1～20の一価の有機基を表す。

[0117] Rが炭素数1～20の一価の有機基である場合、該一価の有機基はフッ素原子を有さない。Rで表される炭素数1～20の一価の有機基としては、R₃で表される炭素数1～20の一価の有機基の具体例のうちフッ素原子を有さない基が挙げられる。

[0118] 式(2)中、R_{aa}は、主鎖と側鎖とを連結し、フッ素原子を有していてもよい連結部分を表す。連結部分は、本発明の有機薄膜トランジスタ絶縁層材料を架橋させる環境条件の下で反応性を示さない構造を有する二価の基であればよい。連結部分の具体例には、炭素数1～20の二価の有機基からなる結合、エーテル結合(—O—)、ケトン結合(—C(=O)—)、エステル結合(—COO—、—OCO—)、アミド結合(—NHCO—、—CONH—)、ウレタン結合(—NHCOO—、—OCONH—)及びこれらの結合が組み合わされた結合等が挙げられる。uは、0又は1の整数を表す。ある一形態では、aは1である。

[0119] 前記炭素数1～20の二価の有機基としては、前記のR_{bb}で表される炭素数1～20の二価の有機基の具体例と同じ基が挙げられる。

[0120] 高分子化合物(B)は、例えば、上記式(1)で表される繰り返し単位の原料となる重合性モノマーと、上記式(2)で表される繰り返し単位の原料となる重合性モノマーと、第1の官能基を含有する重合性モノマーとを、光重合開始剤もしくは熱重合開始剤を用いて共重合させる方法により製造することが出来る。

[0121] 上記式(2)で表される繰り返し単位の原料となる重合性モノマーの例としては、2-トリフルオロメチルスチレン、3-トリフルオロメチルスチレン、4-トリフルオロメチルスチレン、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオ

ロスチレン、４－フルオロスチレンが挙げられる。

[0122] 本発明に用いることができる高分子化合物（Ｂ）は、上記式（１）で表される繰り返し単位の原料となる重合性モノマー、上記式（２）で表される繰り返し単位の原料となる重合性モノマー、第１の官能基を含有する重合性モノマー以外の重合性モノマーを重合時に添加して製造してもよい。

[0123] 上記式（２）で表される繰り返し単位の原料となる重合性モノマーの使用量は、高分子化合物（Ｂ）に導入されるフッ素原子の量が適量になるように調節される。

[0124] 高分子化合物（Ｂ）に導入されるフッ素原子の量は、高分子化合物（Ｂ）の質量に対して、好ましくは１～８０質量％、より好ましくは５～７０質量％、さらに好ましくは１０～６０質量％である。フッ素原紙の量が１質量％未満であると電界効果型有機薄膜トランジスタのヒステリシスを低下させる効果が不十分となることがあり、８０質量％を超えると有機半導体材料との親和性が悪化して活性層をその上に積層することが困難になることがある。

[0125] 高分子化合物（Ｂ）を用いた有機薄膜トランジスタの閾値電圧の絶対値を小さくする観点からは、高分子化合物（Ｂ）が有する繰り返し単位の数を１００とした場合、高分子化合物（Ｂ）が有する式（２）で表される繰り返し単位の量は、３０～８０が好ましい。

[0126] 高分子化合物（Ｂ）は、ポリスチレン換算の重量平均分子量が３０００～１００００００が好ましく、５０００～５０００００がより好ましく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。

[0127] 高分子化合物（Ｂ）としては、例えば、ポリ（スチレンーコー[N－（３－メタクリロイルオキシプロピル－３’，４’－ジメチルマレイミド）]ーコーペンタフルオロスチレンーコー[２－[O－（１’－メチルプロピリデンアミノ）カルボキシアミノ]エチルーメタクリレート]）、ポリ（スチレンーコー[N－（３－メタクリロイルオキシプロピル－３’，４’－ジメチルマレイミド）]ーコーペンタフルオロスチレンーコー[２－[１’－（３’，５’－ジメチルピラゾリル）カルボニルアミノ]エチルーメタクリレート]）、ポリ（

スチレンーコー[Nー(3ーメタクリロイルオキシプロピルー3' , 4'ージメチルマレイミド)]ーコーペンタフルオロスチレンーコーアクリロニトリルーコー[2ー[Oー(1'ーメチルプロピリデンアミノ)カルボキシアミノ]エチルーメタクリレート])、ポリ(スチレンーコー[Nー(3ーメタクリロイルオキシプロピルー3' , 4'ージメチルマレイミド)]ーコーペンタフルオロスチレンーコーアクリロニトリルーコー[2ー[1'ー(3' , 5'ージメチルピラゾリル)カルボニルアミノ]エチルーメタクリレート])、ポリ(スチレンーコー[Nー(3ーメタクリロイルオキシプロピルー3' , 4'ージメチルマレイミド)]ーコーペンタフルオロスチレンーコーアクリロニトリルーコー[2ー[Oー(1'ーメチルプロピリデンアミノ)カルボキシアミノ]エチルーメタクリレート]ーコーアリルトリメチルゲルマニウム)、ポリ(スチレンーコー[Nー(3ーメタクリロイルオキシプロピルー1'ーシクロヘキセンー1' , 2'ージカルボキシミド)]ーコーペンタフルオロスチレンーコーアクリロニトリルーコー[2ー[1'ー(3' , 5'ージメチルピラゾリル)カルボニルアミノ]エチルーメタクリレート]ーコーアリルトリメチルゲルマニウム)、ポリ([Nー(3ーメタクリロイルオキシプロピルー1'ーシクロヘキセンー1' , 2'ージカルボキシミド)]ーコーペンタフルオロスチレンーコー[2ー[Oー(1'ーメチルプロピリデンアミノ)カルボキシアミノ]エチルーメタクリレート])、ポリ([Nー(3ーメタクリロイルオキシプロピルー1'ーシクロヘキセンー1' , 2'ージカルボキシミド)]ーコーペンタフルオロスチレンーコー[2ー[1'ー(3' , 5'ージメチルピラゾリル)カルボニルアミノ]エチルーメタクリレート])、ポリ(スチレンーコー(4ートリフルオロメチルスチレン)ーコー[Nー(3ーメタクリロイルオキシプロピルー1'ーシクロヘキセンー1' , 2'ージカルボキシミド)]ーコー[2ー[Oー(1'ーメチルプロピリデンアミノ)カルボキシアミノ]エチルーメタクリレート])、ポリ(スチレンーコー(4ートリフルオロメチルスチレン)ーコー[Nー(3ーメタクリロイルオキシプロピルー1'ーシクロヘキセンー1' , 2'ージカルボキシミド)]ーコー[2ー[1'ー

(3', 5'-ジメチルピラゾリル)カルボニルアミノ]エチルーメタクリレート])等が挙げられる。

[0128] <高分子化合物 (C)>

本発明の有機薄膜トランジスタ絶縁層材料に含まれる高分子化合物の好ましい他の態様は、光二量化反応基を複数個有し、上記第1の官能基を複数個有し、かつ、活性水素を2つ以上含有する高分子化合物である。このような高分子化合物を高分子化合物 (C) と記す。活性水素は、高分子化合物を構成する主鎖に直接結合していてもよく、所定の基を介して結合していてもよい。また、活性水素は、高分子化合物を構成する各構造単位に含まれていてもよく、一部の構造単位にのみ含まれていてもよい。さらに、活性水素は、高分子化合物の末端にのみ結合していてもよい。

[0129] 高分子化合物 (C) の具体例としては、式 (1) で表される繰り返し単位と、第1の官能基を含有する繰り返し単位とを有し、活性水素を1個有する構造単位を2個以上有する高分子化合物、式 (1) で表される繰り返し単位と、第1の官能基を含有する繰り返し単位とを有し、活性水素を2個以上有する構造単位を有する高分子化合物が挙げられる。

[0130] 高分子化合物 (C) は、例えば、活性水素を含有する基及び二重結合等の不飽和結合を有するモノマーを、上記式 (1) で表される繰り返し単位の原料となる重合性モノマー及び第1の官能基を含有する重合性モノマーと共重合させることで製造することができる。なお、活性水素を含有する基及び二重結合等の不飽和結合を有するモノマー、上記式 (1) で表される繰り返し単位の原料となる重合性モノマー、第1の官能基を含有する重合性モノマー以外の重合性モノマーを重合時に添加して製造してもよい。これらの重合の際には、光重合開始剤や熱重合開始剤を適用してもよい。なお、重合性モノマー、光重合開始剤、熱重合開始剤としては、上述したものと同様のものを適用できる。

[0131] 活性水素を含有する基及び不飽和結合を有するモノマーとしては、例えば、アミノスチレン、ヒドロキシスチレン、ビニルベンジルアルコール、アミ

ノエチルメタクリレート、エチレングリコールモノビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルアクリレートが挙げられる。

[0132] 高分子化合物（C）は、ポリスチレン換算の重量平均分子量が3000～1000000が好ましく、5000～500000がより好ましく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。

[0133] 高分子化合物（C）を製造する際に用いる第1の官能基を含有する重合性モノマーと活性水素を含有する基及び不飽和結合を有するモノマーとのモル比は、好ましくは60/100～150/100であり、より好ましくは70/100～120/100であり、さらに好ましくは90/100～110/100である。該モル比が、60/100未満であると活性水素が過剰になりヒステリシスの低下効果が小さくなることがあり、150/100を超えると活性水素と反応する官能基が過剰になり閾値電圧の絶対値が大きくなることがある。

[0134] 高分子化合物（C）としては、例えば、ポリ（スチレンーコー[N-（3-メタクリロイルオキシプロピル-3'，4'-ジメチルマレイミド）]ーコーアミノスチレンーコー[2-〔O-（1'-メチルプロピリデンアミノ）カルボキシアミノ〕エチルーメタクリレート]）、ポリ（スチレンーコー[N-（3-メタクリロイルオキシプロピル-3'，4'-ジメチルマレイミド）]ーコーアミノスチレンーコー[2-〔1'-（3'，5'-ジメチルピラゾリル）カルボニルアミノ〕エチルーメタクリレート]）、ポリ（スチレンーコー[N-（3-メタクリロイルオキシプロピル-3'，4'-ジメチルマレイミド）]ーコーアミノスチレンーコーアクリロニトリルーコー[2-〔O-（1'-メチルプロピリデンアミノ）カルボキシアミノ〕エチルーメタクリレート]）、ポリ（スチレンーコー[N-（3-メタクリロイルオキシプロピル-3'，4'-ジメチルマレイミド）]ーコーアミノスチレンーコーアクリロニトリルーコー[2-〔O-（1'-メチルプロピリデンアミノ）カルボキシアミノ〕エチルーメタクリレート]ーコーアリルトリメチルゲルマニウム）、ポリ（スチレンーコー[N-（3-メタクリロイルオキシプロピル-1'-シク

ロヘキセン-1'、2'-ジカルボキシミド)]-コアミノスチレン-コア
 アクリロニトリル-コア[2-[1'-(3',5'-ジメチルピラゾリル)
 カルボニルアミノ]エチル-メタクリレート]-コアリルトリメチルゲルマ
 ニウム)、ポリ([N-(3-メタクリロイルオキシプロピル-1'-シクロ
 ヘキセン-1'、2'-ジカルボキシミド)]-コアミノスチレン-コア[
 2-[O-(1'-メチルプロピリデンアミノ)カルボキシアミノ]エチル
 -メタクリレート])、ポリ([N-(3-メタクリロイルオキシプロピル-
 1'-シクロヘキセン-1'、2'-ジカルボキシミド)]-コアミノスチ
 レン-コア[2-[1'-(3',5'-ジメチルピラゾリル)カルボニルア
 ミノ]エチル-メタクリレート])、ポリ(アミノスチレン-コア[N-(3
 -メタクリロイルオキシプロピル-1'-シクロヘキセン-1'、2'-ジ
 カルボキシミド)]-コア[2-[O-(1'-メチルプロピリデンアミノ)
 カルボキシアミノ]エチル-メタクリレート])、ポリ(アミノスチレン-コ
 ー[N-(3-メタクリロイルオキシプロピル-1'-シクロヘキセン-1'
 、2'-ジカルボキシミド)]-コア[2-[1'-(3',5'-ジメチル
 ピラゾリル)カルボニルアミノ]エチル-メタクリレート])等が挙げられる
 。

[0135] <高分子化合物(D)>

本発明の有機薄膜トランジスタ絶縁層材料に含まれる高分子化合物の好ま
 しい他の態様は、光二量化反応基を複数個有し、フッ素原子を有し、上記第
 1の官能基を複数個有し、かつ、活性水素を含有する繰り返し単位を2つ以
 上含有する高分子化合物である。このような高分子化合物を高分子化合物(D)
)と記す。活性水素は、高分子化合物を構成する主鎖に直接結合していても
 よく、所定の基を介して結合していてもよい。また、活性水素は、高分子
 化合物を構成する各構造単位に含まれていてもよく、一部の構造単位にのみ
 含まれていてもよい。さらに、活性水素は、高分子化合物の末端にのみ結合
 していてもよい。

[0136] 高分子化合物(D)の具体例としては、式(1)で表される繰り返し単位

と、式（２）で表される繰り返し単位と、第１の官能基を含有する繰り返し単位とを有し、活性水素を１個有する構造単位を２個以上有する高分子化合物、式（１）で表される繰り返し単位と、式（２）で表される繰り返し単位と、第１の官能基を含有する繰り返し単位とを有し、活性水素を２個以上有する構造単位を有する高分子化合物が挙げられる。

[0137] 高分子化合物（Ｄ）は、例えば、活性水素を含有する基及び二重結合等の不飽和結合を有するモノマーを、上記式（１）で表される繰り返し単位の原料となる重合性モノマー、上記式（２）で表される繰り返し単位の原料となる重合性モノマー及び第１の官能基を含有する重合性モノマーと共重合させることで製造することができる。なお、活性水素を含有する基及び二重結合等の不飽和結合を有するモノマー、上記式（１）で表される繰り返し単位の原料となる重合性モノマー、上記式（２）で表される繰り返し単位の原料となる重合性モノマー、第１の官能基を含有する重合性モノマー以外の重合性モノマーを重合時に添加して製造してもよい。これらの重合の際には、光重合開始剤や熱重合開始剤を適用してもよい。なお、重合性モノマー、光重合開始剤、熱重合開始剤としては、上述したものと同様のものを適用できる。

[0138] 活性水素を含有する基及び不飽和結合を有するモノマーの具体例としては、上述したモノマーが挙げられる。

[0139] 高分子化合物（Ｄ）は、ポリスチレン換算の重量平均分子量が３０００～１００００００が好ましく、５０００～５０００００がより好ましく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。

[0140] 高分子化合物（Ｄ）を製造する際に用いる第１の官能基の原料となる重合性モノマーと活性水素を含有する基及び不飽和結合を有するモノマーとのモル比は、好ましくは６０／１００～１５０／１００であり、より好ましくは７０／１００～１２０／１００であり、さらに好ましくは９０／１００～１１０／１００である。該モル比が、６０／１００未満であると活性水素が過剰になりヒステリシスの低下効果が小さくなることがあり、１５０／１００を超えると活性水素と反応する官能基が過剰になり閾値電圧の絶対値が大

きくなることがある。

[0141] 高分子化合物 (D) としては、例えば、ポリ (スチレンーコー[Nー (3ーメタクリロイルオキシプロピルー3' , 4'ージメチルマレイミド)]ーコーアミノスチレンーコーペンタフルオロスチレンーコー[2ー [Oー (1'ーメチルプロピリデンアミノ) カルボキシアミノ] エチルーメタクリレート])、ポリ (スチレンーコーペンタフルオロスチレンーコー[Nー (3ーメタクリロイルオキシプロピルー3' , 4'ージメチルマレイミド)]ーコーアミノスチレンーコー[2ー [1'ー (3' , 5'ージメチルピラゾリル) カルボニルアミノ] エチルーメタクリレート])、ポリ (スチレンーコーペンタフルオロスチレンーコー[Nー (3ーメタクリロイルオキシプロピルー3' , 4'ージメチルマレイミド)]ーコーアミノスチレンーコーアクリロニトリルーコー[2ー [Oー (1'ーメチルプロピリデンアミノ) カルボキシアミノ] エチルーメタクリレート])、ポリ (スチレンーコーペンタフルオロスチレンーコー[Nー (3ーメタクリロイルオキシプロピルー3' , 4'ージメチルマレイミド)]ーコーアミノスチレンーコーアクリロニトリルーコー[2ー [1'ー (3' , 5'ージメチルピラゾリル) カルボニルアミノ] エチルーメタクリレート])、ポリ (スチレンーコーペンタフルオロスチレンーコー[Nー (3ーメタクリロイルオキシプロピルー3' , 4'ージメチルマレイミド)]ーコーアミノスチレンーコーアクリロニトリルーコー[2ー [Oー (1'ーメチルプロピリデンアミノ) カルボキシアミノ] エチルーメタクリレート]ーコーアリルトリメチルゲルマニウム)、ポリ (スチレンーコーペンタフルオロスチレンーコー[Nー (3ーメタクリロイルオキシプロピルー1'ーシクロヘキセンー1'、2'ージカルボキシミド)]ーコーアミノスチレンーコーアクリロニトリルーコー[2ー [1'ー (3' , 5'ージメチルピラゾリル) カルボニルアミノ] エチルーメタクリレート]ーコーアリルトリメチルゲルマニウム)、ポリ ([Nー (3ーメタクリロイルオキシプロピルー1'ーシクロヘキセンー1'、2'ージカルボキシミド)]ーコーアミノスチレンーコーペンタフルオロスチレンーコー[2ー [Oー (1'ーメチルプロピリデンアミノ) カルボキ

シアミノ〕エチルーメタクリレート〕)、ポリ〔N-(3-メタクリロイルオキシプロピル-1'-シクロヘキセン-1'、2'-ジカルボキシミド)〕-コーアミノスチレン-コーペンタフルオロスチレン-コー〔2-〔1'- (3', 5'-ジメチルピラゾリル)カルボニルアミノ〕エチルーメタクリレート〕)、ポリ(アミノスチレン-コーペンタフルオロスチレン-コー〔N-(3-メタクリロイルオキシプロピル-1'-シクロヘキセン-1'、2'-ジカルボキシミド)〕-コー〔2-〔O-(1'-メチルプロピリデンアミノ)カルボキシアミノ〕エチルーメタクリレート〕)、ポリ(アミノスチレン-コーペンタフルオロスチレン-コー〔N-(3-メタクリロイルオキシプロピル-1'-シクロヘキセン-1'、2'-ジカルボキシミド)〕-コー〔2-〔1'- (3', 5'-ジメチルピラゾリル)カルボニルアミノ〕エチルーメタクリレート〕)等が挙げられる。

[0142] <活性水素化合物(E)>

本発明の有機薄膜トランジスタ絶縁層材料は、活性水素化合物(E)を含有していてもよい。活性水素化合物(E)は、高分子化合物(A)~(D)中に生成する第2の官能基と反応してこれと結合することにより、絶縁層の内部に架橋構造を形成することができる。活性水素化合物(E)には、活性水素を2つ以上含有する低分子化合物(以下、低分子活性水素化合物(E-1)という。)、及び活性水素を2つ以上含有する高分子化合物(以下、高分子活性水素化合物(E-2)という。)が含まれる。

[0143] 活性水素としては、典型的にはアミノ基、ヒドロキシ基又はメルカプト基に含まれる水素原子が挙げられる。活性水素としては、上述した反応性官能基、中でもイソシアナト基、イソチオシアナト基との反応を良好に生じることができるフェノール性ヒドロキシ基に含まれる水素、アルコール性ヒドロキシ基に含まれる水素、芳香族アミノ基に含まれる水素が好適である。

[0144] 低分子活性水素化合物(E-1)の具体例としては、2個以上の活性水素含有基が低分子構造に結合した構造を有する化合物が挙げられる。この低分子構造としては、例えば、アルキル構造やベンゼン環構造が挙げられる。該

低分子化合物の具体例としては、アミン系化合物、アルコール系化合物、フェノール系化合物及びチオール系化合物が挙げられる。本明細書において、「アルキル構造」とは、脂肪族炭化水素からなる直鎖状、分岐状、または環状の構造を意味する。一方、「ベンゼン環構造」とは、芳香族炭化水素からなる直鎖状、分岐状、または環状の構造を意味する。

[0145] アミン系化合物の例としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、N, N, N', N', -テトラアミノエチルエチレンジアミン、オルトフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、N, N' -ジフェニルパラフェニレンジアミン、メラミン、2, 4, 6-トリアミノピリミジン、1, 5, 9-トリアザシクロドデカン、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、1, 4-ビス(3-アミノプロピルジメチルシリル)ベンゼン、3-(2-アミノエチルアミノプロピル)トリス(トリメチルシロキシ)シランが挙げられる。

[0146] アルコール系化合物の例としては、エチレングリコール、1, 2-ジヒドロキシプロパン、グリセロール、1, 4-ジメタノールベンゼンが挙げられる。

[0147] フェノール系化合物の例としては、1, 2-ジヒドロキシベンゼン、1, 3-ジヒドロキシベンゼン、1, 4-ジヒドロキシベンゼン(ヒドロキノン)、1, 2-ジヒドロキシナフタレン、レゾルシン、フルオログリセロール、2, 3, 4-トリヒドロキシベンズアルデハイド、3, 4, 5-トリヒドロキシベンズアミドが挙げられる。

[0148] チオール系化合物の例としては、エチレンジチオール、パラフェニレンジチオールが挙げられる。

[0149] 活性水素を2つ以上含有する低分子化合物としては、アルコール系化合物、フェノール系化合物、芳香族アミン系化合物が好ましい。

[0150] 一方、高分子活性水素化合物(E-2)においては、活性水素は、高分子化合物を構成する主鎖に直接結合していてもよく、所定の基を介して結合し

ていてもよい。また、活性水素は、高分子化合物を構成する構造単位に含まれていてもよく、その場合は、各構造単位に含まれていてもよく、一部の構造単位にのみ含まれていてもよい。さらに、活性水素は、高分子化合物の末端にのみ結合していてもよい。

[0151] 高分子活性水素化合物（E-2）の具体例としては、2個以上の活性水素を含有する基が高分子構造に結合した構造を有する化合物が挙げられる。

[0152] 高分子活性水素化合物（E-2）は活性水素を含有する基及び二重結合等の不飽和結合を有するモノマーを単独で重合させるか、該モノマーを上記式（1）で表される繰り返し単位、上記式（2）で表される繰り返し単位又は第1の官能基を含む繰り返し単位の原料となる重合性モノマーと共重合させるか、該モノマーを他の共重合性化合物と共重合させて重合体を形成することによって得られる。これらの重合性モノマーの重合又は共重合は当業者が通常使用する方法を使用して行えばよい。

[0153] これらの重合の際には、光重合開始剤や熱重合開始剤を適用してもよい。なお、重合性モノマー、光重合開始剤、熱重合開始剤としては、上述したものと同様のものを適用できる。

[0154] 活性水素を含有する基及び不飽和結合を有するモノマーの具体例としては、上述したモノマーが挙げられる。

[0155] 活性水素を含有する基及び不飽和結合を有するモノマーの中でも、アミノ基を含有するモノマーが好ましい。

[0156] また、活性水素を2つ以上含有する高分子化合物としては、フェノール化合物と、ホルムアルデヒドとを、酸触媒の存在下で縮合させることによって得られた、ノボラック樹脂も好適に用いられる。

[0157] 活性水素を含有する基を2個以上含有する高分子化合物のポリスチレン換算の重量平均分子量は、1000～1000000であることが好ましく、3000～500000であることがより好ましい。これにより、絶縁層の平坦性及び均一性が良好となるという効果が得られるようになる。ポリスチレン換算の重量平均分子量は、GPCにより測定される。

[0158] <有機薄膜トランジスタ絶縁層材料>

高分子化合物（A）～（D）はいずれも光及び熱エネルギー架橋性であり、本発明の有機薄膜トランジスタ絶縁層材料として使用することができる。高分子化合物（A）及び（B）は活性水素を有しない。しかし、加熱を大気中等の水分を含む雰囲気で行うことにより、第2の官能基は水と反応することができ、高分子化合物（A）及び（B）も熱架橋され得る。本発明の有機薄膜トランジスタ絶縁層材料の好ましい一態様は、高分子化合物（A）及び／又は（B）と活性水素化合物（E）とを含む組成物である。該組成物の中でも、高分子化合物（B）と活性水素化合物（E）とを含む組成物がより好ましい。

[0159] 高分子化合物（A）及び／又は（B）と活性水素化合物（E）との混合割合は、高分子化合物（A）及び／又は（B）から生成しうる第2の官能基と、活性水素化合物（E）中の活性水素を含有する基のモル比が60／100～150／100となる割合が好ましい。より好ましくは70／100～120／100となる割合であり、さらに好ましくは90／100～110／100となる割合である。該モル比が60／100未満となる割合で混合すると活性水素が過剰になりヒステリシスの低下効果が小さくなることがあり、150／100を超える割合で混合すると活性水素と反応する官能基が過剰になり閾値電圧の絶対値が大きくなることがある。

[0160] 本発明の有機薄膜トランジスタ絶縁層材料の好ましい他の態様は、高分子化合物（C）である。高分子化合物（C）の中でも高分子化合物（D）がより好ましい。高分子化合物（C）ならびに高分子化合物（D）は、第1の官能基と活性水素を含有する基とを有しているため、本発明の有機薄膜トランジスタ絶縁層材料に単独で用いることができる。

[0161] 本発明の有機薄膜トランジスタ絶縁層材料には、高分子化合物（A）～（E）に結合した有機基及び官能基が含まれる。これら有機基及び官能基の含有量は有機薄膜トランジスタ絶縁層材料に要求される性能を考慮して、有機基及び官能基を有する繰り返し単位の量を調節することにより適宜決定され

る。

[0162] 好ましい一態様では、本発明の有機薄膜トランジスタ絶縁層材料に含まれる高分子化合物が有する繰返し単位の合計数を基準にして、光二量化反応基を含有する繰返し単位のモル分率が、0.01～0.7、好ましくは0.05～0.6、より好ましくは0.1～0.5である。光二量化反応基を含有する繰返し単位のモル分率が0.01未満であると硬化が不十分になる場合があり、0.7を超えるとトランジスタ特性に悪影響を及ぼす場合がある。

[0163] 第1の官能基を含有する繰返し単位のモル分率は、0.01～0.7、好ましくは0.05～0.6、より好ましくは0.1～0.5である。第1の官能基を含有する繰返し単位のモル分率が0.01未満であると硬化が不十分になる場合があり、0.7を超えるとトランジスタ特性に悪影響を及ぼす場合がある。活性水素の量は第1の官能基と過不足無く反応する量を基準にして決定される。

[0164] 高分子化合物に導入されるフッ素の量は、高分子化合物全体の量に対して、好ましくは50質量%以下、好ましくは1～40質量%、より好ましくは5～35質量%である。フッ素の量が50質量%を超えると有機半導体材料との親和性が悪化して層をその上に積層することが困難になることがある。

[0165] 本発明の有機薄膜トランジスタ絶縁層材料には、混合や粘度調節のための溶媒や、高分子化合物(A)～(D)を架橋させるために用いる架橋剤、該架橋剤と組み合わせて用いられる添加剤などを含有させてよい。使用される溶媒としては、テトラヒドロフランやジエチルエーテルなどのエーテル溶媒、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素溶媒、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素溶媒、ペンテン等の不飽和炭化水素溶媒、キシレンなどの芳香族炭化水素溶媒、アセトンなどのケトン溶媒、ブチルアセテートなどのアセテート溶媒、イソプロピルアルコールなどのアルコール溶媒、クロロホルムなどのハロゲン溶媒、これらの溶媒の混合溶媒が挙げられる。また、添加剤としては、架橋反応を促進するための触媒、レベリング剤、粘度調節剤などを用いるこ

とができる。

[0166] 本発明の有機薄膜トランジスタ絶縁層材料は、有機薄膜トランジスタに含まれる絶縁層の形成に用いられる組成物である。有機薄膜トランジスタの絶縁層中でも、オーバーコート層又はゲート絶縁層の形成に用いられることが好ましい。有機薄膜トランジスタ絶縁層材料としては、有機薄膜トランジスタオーバーコート層組成物、有機薄膜トランジスタゲート絶縁層組成物であることが好ましく、有機薄膜トランジスタゲート絶縁層材料であることがより好ましい。

[0167] <有機薄膜トランジスタ>

図1は、本発明の一実施形態である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の構造を示す模式断面図である。この有機薄膜トランジスタには、基板1と、基板1上に形成されたゲート電極2と、ゲート電極2上に形成されたゲート絶縁層3と、ゲート絶縁層3上に形成された有機半導体層4と、有機半導体層4上にチャネル部を挟んで形成されたソース電極5及びドレイン電極6と、素子全体を覆うオーバーコート7とが、備えられている。

[0168] 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は、例えば、基板上にゲート電極を形成し、ゲート電極上にゲート絶縁層を形成し、ゲート絶縁層上に有機半導体層を形成し、有機半導体層上にソース電極、ドレイン電極を形成し、オーバーコートを形成することで製造することができる。本発明の有機薄膜トランジスタ絶縁層材料は、有機薄膜トランジスタゲート絶縁層材料として、ゲート絶縁層を形成するのに好適に用いられる。また、有機薄膜トランジスタオーバーコート層材料として、オーバーコート層を形成するのに用いることもできる。

[0169] 図2は、本発明の一実施形態である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の構造を示す模式断面図である。この有機薄膜トランジスタには、基板1と、基板1上に形成されたゲート電極2と、ゲート電極2上に形成されたゲート絶縁層3と、ゲート絶縁層3上にチャネル部を挟んで形

成されたソース電極 5 及びドレイン電極 6 と、ソース電極 5 及びドレイン電極 6 上に形成された有機半導体層 4 と、素子全体を覆うオーバーコート 7 とが、備えられている。

[0170] 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は、例えば、基板上にゲート電極を形成し、ゲート電極上にゲート絶縁層を形成し、ゲート絶縁層上にソース電極、ドレイン電極を形成し、ソース電極、ドレイン電極上に有機半導体層を形成し、オーバーコートを形成することで製造することができる。本発明の有機薄膜トランジスタ絶縁層材料は、有機薄膜トランジスタゲート絶縁層材料として、ゲート絶縁層を形成するのに好適に用いられる。また、有機薄膜トランジスタオーバーコート層材料として、オーバーコート層を形成するのに用いることもできる。

[0171] ゲート絶縁層又はオーバーコート層の形成は、有機薄膜トランジスタ絶縁層材料に要すれば溶媒などを添加して絶縁層塗布液を調製し、絶縁層塗布液を、ゲート絶縁層又はオーバーコート層の下に位置する層の表面に塗布し、乾燥し、硬化させることにより行う。該絶縁層塗布液に用いられる有機溶媒としては、有機薄膜トランジスタ絶縁層材料を溶解させるものであれば特に制限は無いが、好ましくは、常圧での沸点が 100℃～200℃の有機溶媒である。該有機溶媒の例としては、2-ヘプタノン（沸点 151℃）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（沸点 146℃）が挙げられる。該絶縁層塗布液には、必要に応じてレベリング剤、界面活性剤、硬化触媒等を添加することができる。本発明の有機薄膜トランジスタ絶縁層材料は、有機薄膜トランジスタゲート絶縁層組成物として、ゲート絶縁層の形成に用いることもできる。

[0172] 該絶縁層塗布液はスピコート、ダイコーター、スクリーン印刷、インクジェット等の公知の方法によりゲート電極上に塗布することができる。形成される塗布層は必要に応じて乾燥させる。ここでいう乾燥は、塗布された樹脂組成物に含まれる溶媒を除去することを意味する。

[0173] 乾燥させた塗布層は、次いで硬化させる。硬化は有機薄膜トランジスタ絶

縁層材料が架橋することを意味する。トランジスタ絶縁層材料の架橋は、例えば、塗布層に電磁波の照射又は熱を印加することにより行われる。そうすると、高分子化合物（A）又は（B）の第1の官能基から第2の官能基が生成して、該第2の官能基が活性水素化合物（E）の活性水素含有基と反応するからである。又は、高分子化合物（C）又は（D）の第1の官能基から第2の官能基が生成して、該第2の官能基が分子内の活性水素含有基と反応するからである。

[0174] 有機薄膜トランジスタ絶縁層材料の架橋は、塗布層に電磁波又は電子線を照射することによっても行われる。塗布層に電磁波又は電子線を照射すると、高分子化合物（A）～（D）の光二量化反応基の環化反応により、二量化するからである。

[0175] 高分子化合物（A）～（D）に含まれる第1の官能基が、電磁波の照射により、活性水素と反応する第2の官能基を生成する官能基である場合、有機薄膜トランジスタ絶縁層は、有機薄膜トランジスタ絶縁層材料を含む液を基材に塗布して該基材上に塗布層を形成する工程；及び該塗布層に電磁波又は電子線を照射する工程；を包含する形成方法で形成することが好ましい。

[0176] 高分子化合物（A）～（D）に含まれる第1の官能基が、熱の作用により、活性水素と反応する第2の官能基を生成する官能基である場合、有機薄膜トランジスタ絶縁層材料を含む液を基材に塗布して該基材上に塗布層を形成する工程；及び該塗布層に電磁波又は電子線を照射する工程；を包含する形成方法で形成することが好ましく、有機薄膜トランジスタ絶縁層は、有機薄膜トランジスタ絶縁層材料を含む液を基材に塗布して該基材上に塗布層を形成する工程；該塗布層に電磁波又は電子線を照射する工程；及び該塗布層に熱を印加する工程；を包含する形成方法で形成することがより好ましい。

[0177] 塗布層に電磁波又は電子線を照射する工程と、塗布層に熱を印加する工程の両方行うことで、絶縁層の架橋密度が向上するからである。特に、有機薄膜トランジスタ絶縁層材料をゲート絶縁層に使用する場合には、有機薄膜トランジスタの閾値電圧（ V_{th} ）の絶対値及びヒステリシスが小さくなる。

絶縁層の架橋密度が向上することで電圧印加時の分極がより抑制され、有機薄膜トランジスタの閾値電圧の絶対値及びヒステリシスが小さくなると考えられる。

[0178] 塗布層に熱を印加する場合は、塗布層を約80～250℃、好ましくは約100～230℃の温度に加熱して約5～120分、好ましくは約10～60分維持する。加熱温度が低すぎたり加熱時間が短すぎると絶縁層の架橋が不十分になり、加熱温度が高すぎたり加熱時間が長すぎると絶縁層が損傷する可能性がある。

[0179] 塗布層に電磁波を照射する場合、絶縁層の架橋及び損傷の度合いを考慮して、照射条件を調節する。マイクロ波を印加して加熱する場合は、絶縁層の架橋が及び損傷の度合いを考慮して印加条件を調節する。

[0180] 照射する電磁波の波長は450nm以下が好ましく、より好ましくは150～410nmである。照射する電磁波の波長が450nmを越えると有機薄膜トランジスタ絶縁層材料の架橋が不十分になる場合がある。電磁波としては、紫外線が好ましい。

[0181] 紫外線の照射は、例えば、半導体の製造のために使用されている露光装置やUV硬化性樹脂を硬化させるために使用されているUVランプを用いて行うことができる。電子線の照射は、例えば、超小型電子線照射管を用いて行うことができる。加熱はヒーター及びオーブンなどを用いて行うことができる。その他の照射条件及び加熱条件は、光二量化反応基の種類及び量等に応じて適宜決定される。

[0182] ゲート絶縁層上には、自己組織化単分子膜層を形成してもよい。該自己組織化単分子膜層は、例えば、有機溶媒中にアルキルクロロシラン化合物もしくはアルキルアルコキシシラン化合物を1～10重量%溶解した溶液でゲート絶縁層を処理することにより形成することが出来る。

[0183] アルキルクロロシラン化合物の例としては、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、ブチルトリクロロシラン、デシルトリクロロシラン、オクタデシルトリクロロシランが挙げられる。

[0184] アルキルアルコキシシラン化合物の例としては、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシランが挙げられる。

[0185] 基板 1、ゲート電極 2、ソース電極 5、ドレイン電極 6 及び有機半導体層 4 は、通常使用される材料及び方法で構成すればよい。基板の材料には樹脂やプラスチックの板やフィルム、ガラス板、シリコン板などが用いられる。電極の材料には、クロム、金、銀、アルミニウム、モリブデン等を用い、蒸着法、スパッタ法、印刷法、インクジェット法等の公知の方法で電極を形成する。

[0186] 有機半導体層 4 を形成するための有機半導体化合物としては π 共役ポリマーが用いられ、例えば、ポリピロール類、ポリチオフェン類、ポリアニリン類、ポリアリルアミン類、フルオレン類、ポリカルバゾール類、ポリインドール類、ポリ（P-フェニレンビニレン）類などを用いることができる。また、有機溶媒への溶解性を有する低分子物質、例えば、ペンタセンなどの多環芳香族の誘導体、フタロシアニン誘導体、ペリレン誘導体、テトラチアフルバレン誘導体、テトラシアノキノジメタン誘導体、フラーレン類、カーボンナノチューブ類などを用いることができる。具体的には、2, 1, 3-ベンゾチアジアゾール-4, 7-ジ（エチレンボロネート）と、2, 6-ジブロモ-（4, 4-ビス-ヘキサデカニル-4H-シクロペンタ[2, 1-b; 3, 4-b']-ジチオフェンとの縮合物、9, 9-ジ-n-オクチルフルオレン-2, 7-ジ（エチレンボロネート）と、5, 5'-ジブロモ-2, 2'-バイチオフェンとの縮合物等があげられる。

[0187] 有機半導体層の形成は、例えば、有機半導体化合物に要すれば溶媒などを添加して有機半導体塗布液を調製し、該有機半導体塗布液をゲート絶縁層上に塗布し、該有機半導体塗布液を乾燥させることにより行う。本発明では、ゲート絶縁層を構成する樹脂がベンゼン環を有し、有機半導体化合物と親和性がある。それゆえ、上記塗布乾燥法によって、有機半導体層とゲート絶縁層との間に均一で平坦な界面が形成される。

- [0188] 有機半導体塗布液に使用される溶媒としては、有機半導体を溶解又は分散させるものであれば特に制限は無いが、好ましくは、常圧での沸点が50℃～200℃の溶媒である。該溶媒の例としては、クロロホルム、トルエン、アニソール、2-ヘプタノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが挙げられる。該有機半導体塗布液は、前記絶縁層塗布液と同様にスピンコート、ダイコーター、スクリーン印刷、インクジェット等の公知の方法によりゲート絶縁層上に塗布することができる。
- [0189] 本発明の有機薄膜トランジスタは、有機薄膜トランジスタを保護し、また、表面の平滑性を高める目的で、オーバーコート材でコートしてもよい。
- [0190] 本発明の有機薄膜トランジスタ絶縁層材料を用いて製造した絶縁層は、その上に平坦な膜等を積層することができ、積層構造を容易に形成することができる。また、該絶縁層上に有機エレクトロルミネッセンス素子を好適に搭載することができる。
- [0191] 本発明の有機薄膜トランジスタ絶縁層材料を用いて、好適に有機薄膜トランジスタを有するディスプレイ用部材を作製できる。該有機薄膜トランジスタを有するディスプレイ用部材を用いて、ディスプレイ用部材を備えるディスプレイを作製できる。
- [0192] 本発明の有機薄膜トランジスタ絶縁層材料は、絶縁層以外のトランジスタに含まれる層、有機エレクトロルミネッセンス素子に含まれる層を形成する用途にも用いることができる。

実施例

- [0193] 以下、本発明を実施例により説明するが、本発明が実施例により限定されるものではないことは言うまでもない。

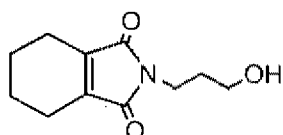
[0194] 合成例 1

(化合物 1 の合成)

水分トラップ、攪拌子を入れた500mlのナスフラスコに、1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物（東京化成製）を25g、3-アミノプロパノールを12g、トルエンを200ml入れ、オイルバス中で14

0℃で4時間反応させた。反応終了後、反応混合物をロータリーエバポレーターで濃縮し、ジエチルエーテル（和光純薬製）を100ml加えた。得られたジエチルエーテル溶液を分液ロートに移し、炭酸ナトリウム水溶液で洗浄した後、水層が中性になるまで水洗し、分液した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、固形物をろ別し、ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮し、黄褐色の粘稠な液体である化合物1を得た。

[0195] [化6]



化合物1

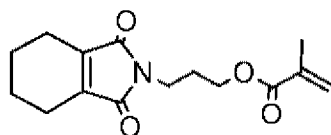
[0196] (化合物2の合成)

三方コックを取り付けた1Lの三口フラスコに、化合物1を26.18g、メタクリル酸を11.31g、N, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド（和光純薬製）を27.10g、4-ジメチルアミノピリジン（和光純薬製）を触媒量、1, 4-ジオキサンを400ml入れ、窒素雰囲気下で24時間攪拌して反応させた。

[0197] 反応終了後、析出物をろ別し、ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮し、ジエチルエーテル（和光純薬製）を100ml加えた。得られたジエチルエーテル溶液を分液ロートに移し、炭酸ナトリウム水溶液で洗浄した後、水層が中性になるまで水洗し、分液した。

有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、固形物をろ別し、ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮し、黄褐色の粘稠な液体である化合物2を得た。

[0198] [化7]

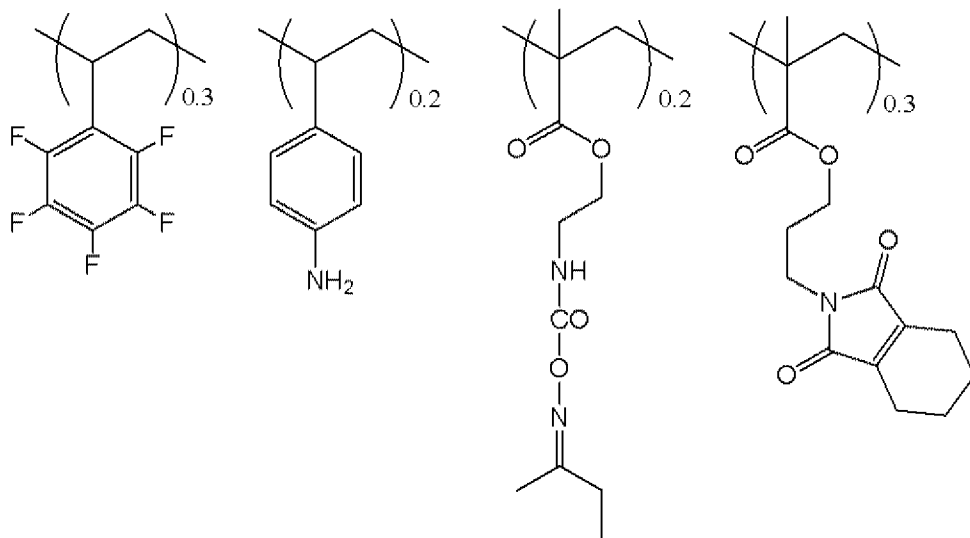


化合物2

[0199] (高分子化合物3の合成)

50ml耐圧容器(エース製)に、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロスチレン(アルドリッチ製)を2.00g、アミノスチレン(東京化成製)を0.82g、2-(O-[1'-メチルプロピリデンアミノ]カルボキシアミノ)エチルメタクリレート(昭和電工製、商品名「カレンズMOI-BM」)を1.65g、化合物2を2.86g、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)を0.04g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(和光純薬製)を17.17g入れ、アルゴンガスをバブリングした後、密栓した。60℃のオイルバス中で20時間重合させ、高分子化合物3が溶解している粘稠なプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。高分子化合物3は、下記繰り返し単位を有している。括弧の添え数字は繰り返し単位のマール分率を示している。

[0200] [化8]



高分子化合物3

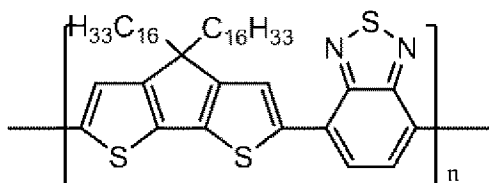
[0201] 得られた高分子化合物3の標準ポリスチレンから求めた重量平均分子量は、50000であった(島津製GPC、Tskgel super HM-H 1本+Tskgel super H2000 1本、移動相=THF)。

[0202] 合成例2

(高分子化合物4の合成)

2, 1, 3-ベンゾチアジアゾール-4, 7-ジ (エチレンボロネート) を 1. 88 g、及び 2, 6-ジブロモ- (4, 4-ビス-ヘキサデカニル-4H-シクロペンタ[2, 1-b; 3, 4-b']-ジチオフェン) を 3. 81 g 含むトルエン (80 mL) 中に、窒素下において、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウムを 0. 75 g、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド (Aldrich 製、商品名「Aliquat 336」 (登録商標)) を 1. 0 g、及び 2M の炭酸ナトリウム水溶液を 24 mL 加えた。この混合物を激しく攪拌し、加熱して 24 時間還流した。粘稠な反応混合物をアセトン 500 mL に注ぎ、繊維状の黄色のポリマーを沈澱させた。このポリマーを濾過によって集め、アセトンで洗浄し、真空オーブンにおいて 60°C で一晩乾燥させた。得られたポリマーを高分子化合物4とよぶ。高分子化合物4は、下記繰り返し単位を有している。nは繰り返し単位の数を示している。

[0203] [化9]



高分子化合物4

[0204] 高分子化合物4の標準ポリスチレンから求めた重量平均分子量は、32000であった (島津製GPC、Tsk gel super HM-H 1本 + Tsk gel super H2000 1本、移動相 = THF)。

[0205] 実施例1

(有機薄膜トランジスタ絶縁層材料及び電界効果型有機薄膜トランジスタの製造)

10 mL のサンプル瓶に、合成例1で得た高分子化合物3のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を 2. 00 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを 2. 00 g 入れ、攪拌しながら溶解

して、有機薄膜トランジスタ絶縁層材料である均一な塗布溶液 1 を調製した。

[0206] 得られた塗布溶液を孔径 $0.2 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターを用いてろ過し、クロム電極のついたガラス基板上にスピコートした後、ホットプレート上で 100°C で 1 分間乾燥させた。その後、アライナー（Canon 製；PLA-521）を用いて $1600 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の UV 光（波長 365 nm ）を照射した後、窒素中、ホットプレート上で 200°C で 30 分間焼成してゲート絶縁層を得た。

[0207] 次に、高分子化合物 4 を溶媒であるキシレンに溶解して、濃度が 0.5 重量％である溶液（有機半導体組成物）を作製し、これをメンブレンフィルターでろ過して塗布液を調製した。

[0208] 得られた塗布液を、前記ゲート絶縁層上にスピコート法により塗布し、約 30 nm の厚さを有する活性層を形成し、次いで、メタルマスクを用いた真空蒸着法により、活性層上に、チャネル長 $20 \mu\text{m}$ 、チャネル幅 2 mm のソース電極及びドレイン電極（活性層側から、酸化モリブデン、金の順番で積層構造を有する）を形成することにより、電界効果型有機薄膜トランジスタを作製した。

[0209] <トランジスタ特性の評価>

こうして作製した電界効果型有機薄膜トランジスタについて、ゲート電圧 V_g を $20 \sim -40 \text{ V}$ 、ソース・ドレイン間電圧 V_{sd} を $0 \sim -40 \text{ V}$ に変化させた条件で、そのトランジスタ特性を真空プローバ（BCT 22MDC-5-H T-SCU；Nagase Electronic Equipments Service Co., LTD 製）を用いて測定した。結果を表 1 に示す。

[0210] 電界効果型有機薄膜トランジスタのヒステリシスは、ソース・ドレイン間電圧 V_{sd} が -40 V で、ゲート電圧 V_g を $20 \text{ V} \rightarrow -40 \text{ V}$ に変化させた際の閾値電圧 V_{th1} とゲート電圧 V_g を $-40 \text{ V} \rightarrow 20 \text{ V}$ に変化させた際の閾値電圧 V_{th2} との電圧差異で表した。

[0211] 比較例 1

(電界効果型有機薄膜トランジスタの製造)

10 ml のサンプル瓶に、ポリビニルフェノール-コーポリメチルメタクリレート (アルドリッチ製、 $M_n = 6700$) を 1.00 g、N, N, N', N', N'', N''-ヘキサメトキシメチルメラミン (住友化学製) を 0.163 g、熱酸発生剤 (みどり化学(株)製、商品名: TAZ-108) を 0.113 g、2-ヘプタノンを 7.00 g 入れ、攪拌溶解して均一な塗布溶液 2 を調製した。

[0212] 塗布溶液 1 に代えて塗布溶液 2 を用い、ゲート絶縁層の形成時に UV 照射を行わない以外は実施例 1 と同様にして電界効果型有機薄膜トランジスタを作製した。トランジスタ特性を測定し、評価したところ、ゲート電圧 V_g が 20V ~ -40V の領域ではトランジスタとして動作しなかった。

[0213] [表1]

	ヒステリシス	V_{th1}
実施例1	0.0V	-6.4V
比較例1	動作せず	

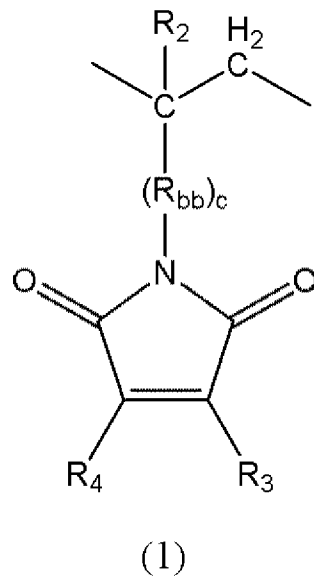
符号の説明

[0214] 1…基板、
 2…ゲート電極、
 3…ゲート絶縁層、
 4…有機半導体層、
 5…ソース電極、
 6…ドレイン電極、
 7…オーバーコート。

請求の範囲

[請求項1] 式(1)

[化1]

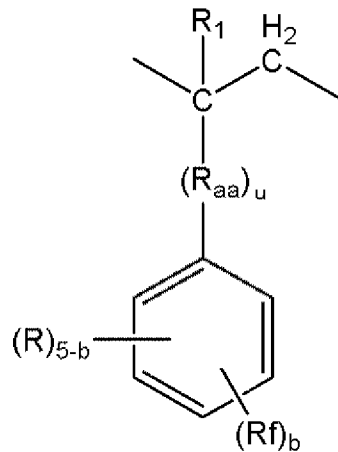


[式中、 R_2 は、水素原子又はメチル基を表す。 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立に、炭素数1～20の一価の有機基を表す。該一価の有機基中の水素原子は、フッ素原子で置換されていてもよい。 R_3 中の炭素原子と R_4 中の炭素原子とが結合し、5員環又は6員環を形成してもよい。 R_{bb} は、高分子化合物の主鎖と側鎖とを連結し、フッ素原子を有していてもよい連結部分を表す。 c は、0または1の整数を表す。]

で表される繰り返し単位と、第1の官能基を含有する繰り返し単位とを有し、該第1の官能基が、電磁波もしくは熱の作用により、活性水素と反応する第2の官能基を生成する官能基である高分子化合物(A)を含有する有機薄膜トランジスタ絶縁層材料。

[請求項2] 前記高分子化合物(A)が、さらに式(2)

[化2]



(2)

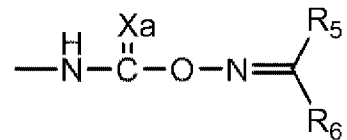
[式中、R₁は、水素原子又はメチル基を表す。Rは、水素原子又は炭素数1～20の一価の有機基を表す。Rfは、フッ素原子又はフッ素原子を有する炭素数1～20の一価の有機基を表す。R_{aa}は、高分子化合物の主鎖と側鎖とを連結し、フッ素原子を有していてもよい連結部分を表す。uは、0または1の整数を表し、bは、1～5の整数を表す。Rが複数個ある場合、それらは同一でも相異なってもよい。Rfが複数個ある場合、それらは同一でも相異なってもよい。]

で表される繰り返し単位を有する請求項1に記載の有機薄膜トランジスタ絶縁層材料。

[請求項3] 前記第1の官能基が、ブロック化剤でブロックされたイソシアナト基及びブロック化剤でブロックされたイソチオシアナト基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基である請求項1又は2に記載の有機薄膜トランジスタ絶縁層材料。

[請求項4] 前記ブロック化剤でブロックされたイソシアナト基及びブロック化剤でブロックされたイソチオシアナト基が、式(3)

[化3]



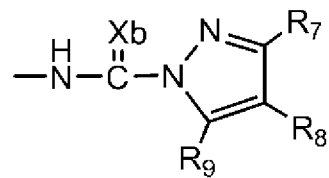
(3)

[式中、X a は、酸素原子又は硫黄原子を表し、R₅及びR₆は、同一又は相異なり、水素原子又は炭素数1～20の一価の有機基を表す。]

で表される基である請求項3に記載の有機薄膜トランジスタ絶縁層材料。

[請求項5] ブロック化剤でブロックされたイソシアナト基及びブロック化剤でブロックされたイソチオシアナト基が、式(4)

[化4]



(4)

[式中、X b は、酸素原子又は硫黄原子を表し、R₇～R₉は、同一又は相異なり、水素原子又は炭素数1～20の一価の有機基を表す。]

で表される基である請求項3に記載の有機薄膜トランジスタ絶縁層材料。

[請求項6] 前記高分子化合物(A)が、さらに、活性水素を1個有する構造単位を2個以上、又は、活性水素を2個以上有する構造単位を含む請求項1～5のいずれか一項に記載の有機薄膜トランジスタ絶縁層材料。

[請求項7] さらに、活性水素を2個以上含有する低分子化合物である活性水素化合物及び活性水素を2個以上含有する高分子化合物である活性水素化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の活性水素化合物を含

有する請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の有機薄膜トランジスタ絶縁層材料。

[請求項8] 請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の有機薄膜トランジスタ絶縁層材料を含む液を基材に塗布して該基材上に塗布層を形成する工程；及び

 該塗布層に電磁波又は電子線を照射する工程；
 を包含する有機薄膜トランジスタ絶縁層の形成方法。

[請求項9] 請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の有機薄膜トランジスタ絶縁層材料を含む液を基材に塗布して該基材上に塗布層を形成する工程；

 該塗布層に電磁波又は電子線を照射する工程；及び
 該塗布層に熱を印加する工程；
 を包含する有機薄膜トランジスタ絶縁層の形成方法。

[請求項10] 前記電磁波が紫外線である請求項 8 又は 9 に記載の有機薄膜トランジスタ絶縁層の形成方法。

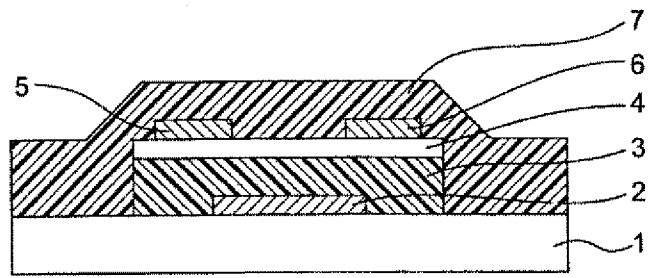
[請求項11] 請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の有機薄膜トランジスタ絶縁層材料を用いて形成した有機薄膜トランジスタ絶縁層を有する有機薄膜トランジスタ。

[請求項12] 前記有機薄膜トランジスタ絶縁層がゲート絶縁層である請求項 1 1 に記載の有機薄膜トランジスタ。

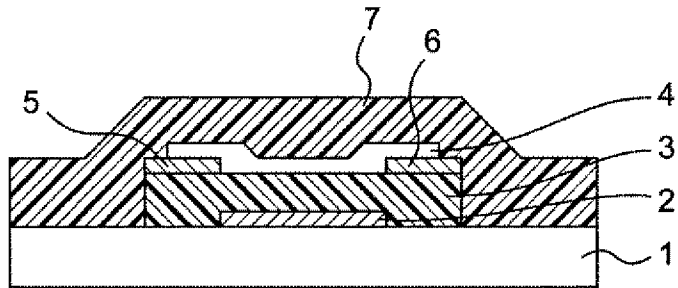
[請求項13] 請求項 1 1 又は 1 2 記載の有機薄膜トランジスタを含むディスプレイ用部材。

[請求項14] 請求項 1 3 に記載のディスプレイ用部材を含むディスプレイ。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052356

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L29/786(2006.01)i, C08F220/00(2006.01)i, H01L21/336(2006.01)i,
H01L51/05(2006.01)i, H01L51/30(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L29/786, C08F220/00, H01L21/336, H01L51/05, H01L51/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2010/024238 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 04 March 2010 (04.03.2010), paragraphs [0038] to [0272] & JP 2011-38062 A & EP 2320467 A1 & CN 102138218 A	1-14
Y	JP 2007-301551 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 22 November 2007 (22.11.2007), paragraph [0035] (Family: none)	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 March, 2012 (23.03.12)

Date of mailing of the international search report
03 April, 2012 (03.04.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052356

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2007/111168 A1 (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 04 October 2007 (04.10.2007), paragraph [0062] & US 2009/0118431 A1 & EP 2000510 A1 & KR 10-2009-0004969 A	1-14
A	WO 2008/016110 A1 (Mitsubishi Chemical Corp.), 07 February 2008 (07.02.2008), paragraphs [0017] to [0160] (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L29/786(2006.01)i, C08F220/00(2006.01)i, H01L21/336(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i, H01L51/30(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L29/786, C08F220/00, H01L21/336, H01L51/05, H01L51/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus(STN), REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2010/024238 A1 (住友化学株式会社) 2010.03.04, 段落【0038】—【0272】 & JP 2011-38062 A & EP 2320467 A1 & CN 102138218 A	1-14
Y	JP 2007-301551 A (住友ベークライト株式会社) 2007.11.22, 段落【0035】 (ファミリーなし)	1-14

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 3 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮澤 尚之

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 2

4 M

4 8 6 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2007/111168 A1 (住友ベークライト株式会社) 2007. 10. 04, 段落【0062】 & US 2009/0118431 A1 & EP 2000510 A1 & KR 10-2009-0004969 A	1-14
A	WO 2008/016110 A1 (三菱化学株式会社) 2008. 02. 07, 段落【0017】－【0160】 (ファミリーなし)	1-14