

(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



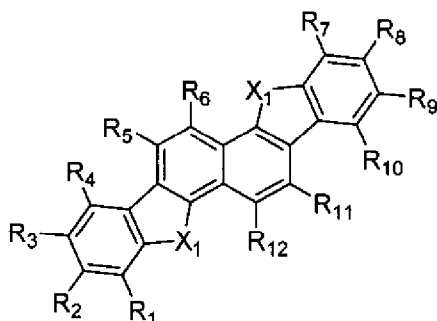
(43) 国際公開日
2011 年 6 月 23 日(23.06.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/074232 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 493/04 (2006.01) H01L 51/30 (2006.01)
H01L 29/786 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
H01L 51/05 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/007220
- (22) 国際出願日: 2010 年 12 月 13 日(13.12.2010)
- (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 2009-283280 2009 年 12 月 14 日(14.12.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 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): 芦澤美佐 (ASHIZAWA, Misa) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 齊藤雅俊 (SAITO, Masatoshi) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 中村浩昭 (NAKAMURA, Hiroaki) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 近藤浩史 (KONDO, Hirofumi) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 栗原直樹 (KURIHARA, Naoki) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 河村昌宏 (KAWAMURA, Masahiro) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 渡辺喜平, 外 (WATANABE, Kihai et al.); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町一丁目 2 6 番 芝信神田ビル 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, JP, 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, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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: POLYCYCLIC RING-FUSED COMPOUND AND ORGANIC THIN FILM TRANSISTOR UTILIZING SAME
- (54) 発明の名称: 多環縮環化合物、及び、それを用いた有機薄膜トランジスタ



- (57) Abstract: A compound for an organic thin film transistor, which is represented by formula (1).
- (57) 要約: 下記式 (1) で表わされる有機薄膜トランジスタ用化合物。

WO 2011/074232 A1

明 細 書

発明の名称：

多環縮環化合物、及び、それを用いた有機薄膜トランジスタ

技術分野

[0001] 本発明は、多環縮環化合物、及び、それを用いた有機薄膜トランジスタに関するものである。

背景技術

[0002] 薄膜トランジスタ（TFT：Thin Film Transistor）は、液晶表示装置等の表示用のスイッチング素子として広く用いられている。代表的なTFTは、基板上にゲート電極、絶縁体層、半導体層をこの順に有し、半導体層上に、所定の間隔をあけて形成されたソース電極及びドレイン電極を有している。有機半導体層がチャネル領域を成しており、ゲート電極に印加される電圧でソース電極とドレイン電極の間に流れる電流が制御されることによってオン／オフ動作する。

従来、このTFTは、アモルファスや多結晶のシリコンを用いて作製されていたが、このようなシリコンを用いたTFTの作製に用いられるCVD装置は、非常に高額であり、TFTを用いた表示装置等の大型化は、製造コストの大幅な増加を伴うという問題点があった。また、アモルファスや多結晶のシリコンを成膜するプロセスは非常に高い温度下で行われるので、基板として使用可能な材料の種類が限られてしまうため、軽量の樹脂基板等は使用できないという問題があった。

[0003] このような問題を解決するために、アモルファスや多結晶のシリコンに代えて有機物を用いたTFT（以下、有機TFTと略記する場合がある。）が提案されている。有機物でTFTを形成する際に用いる成膜方法として真空蒸着法や塗布法等が知られているが、これらの成膜方法によれば、製造コストの上昇を抑えつつ素子の大型化が実現可能になり、成膜時に必要となるプロセス温度を比較的低温にすることができる。このため、有機TFTでは、

基板に用いる材料の選択時の制限が少ないといった利点があり、その実用化が期待されており、盛んに研究報告がなされている。

[0004] 実用的な有機TFTは、高いキャリア移動度（以下、移動度と略記する場合がある）、大きな電流のオン／オフ比、優れた保存安定性が必要となる。尚、ここで言うオン／オフ比とは、ゲート電圧をかけたとき（オン）のソースドレイン間に流れる電流を、ゲート電圧をかけないとき（オフ）のソースドレイン間に流れる電流で割った値であり、オン電流とは通常ゲート電圧を増加させていき、ソースドレイン間に流れる電流が飽和したときの電流値（飽和電流）のことである。

[0005] 有機TFTに用いるp型有機物半導体材料としては、共役系ポリマーやチオフェン等の多量体、金属フタロシアニン化合物、ペンタセン等の多環縮環化合物等が知られているが、これまでのところ、要求性能を全て満たす有機半導体材料の開発には至っていない。

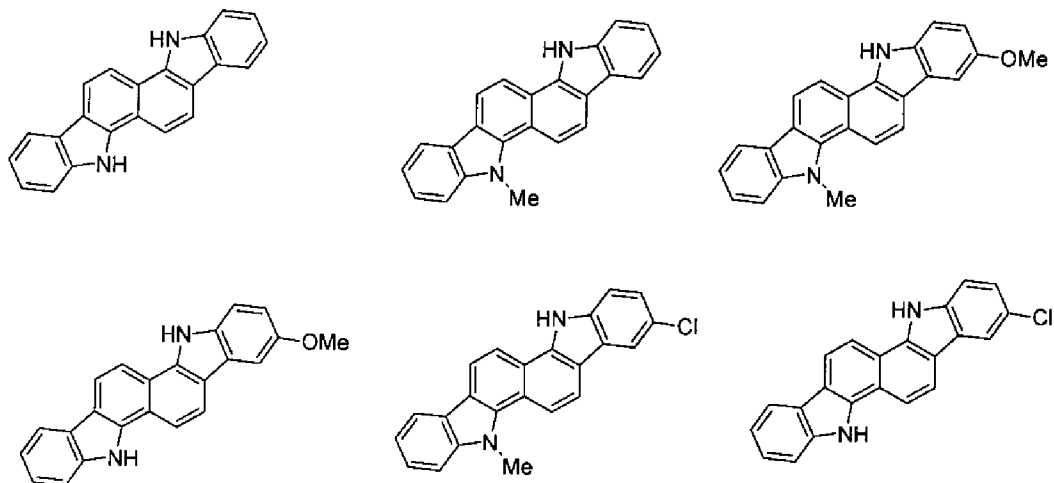
[0006] 上記に示した有機物半導体の中でも多環縮環化合物であるペンタセンは、その π 共役系によりアモルファスシリコン並みの高いキャリア移動度を示す材料として注目され研究が盛んに行われているが、大気中における保存安定性が低いという欠点が知られている。

[0007] このような背景から、保存安定性があり高いキャリア移動度を示す材料として種々の多環縮環化合物が検討されている。

[0008] 例えば、ベンゼン環にベンゾフラン骨格を2つ縮合した5環の多環縮環化合物が、有機TFTの有機半導体層の材料としてキャリア移動度 $2 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 台と有用であることが学会で報告されている（非特許文献1）。また、ナフタレン環にフラン環を2つ縮合した4環の多環縮環化合物や、アントラセン環にフラン環を2つ縮合した5環の多環縮環化合物が有機TFTの有機半導体層の材料として提案されているが、6環の多環縮環化合物について、具体的な例示等の記載はない（特許文献1）。

[0009] また、下記に示した化合物が合成されている（非特許文献2～4）。しかしながら、有機半導体材料としての性能は示されていない

[化1]



先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開平 1 1－1 9 5 7 9 0 号公報

非特許文献

[0011] 非特許文献1：日本化学会第 8 8 回春季年会（2 0 0 8 年） 講演予稿 3 K 1－0 2

非特許文献2：Heterocycles, 51, 2703 (1999)

非特許文献3：Journal of Scientific & Industrial Research, 20B, 22 (1961)

非特許文献4：Journal of Heterocyclic Chemistry, 45, 161 (2008)

発明の概要

[0012] 上記で述べたように、多環縮環化合物がその π 共役系により高いキャリア移動度を示す材料となりえることが知られていることから、新たな多環縮環化合物の開発が望まれている。

本発明の目的は、高いキャリア移動度を有する、新規な有機薄膜トランジスタ用材料を提供することである。

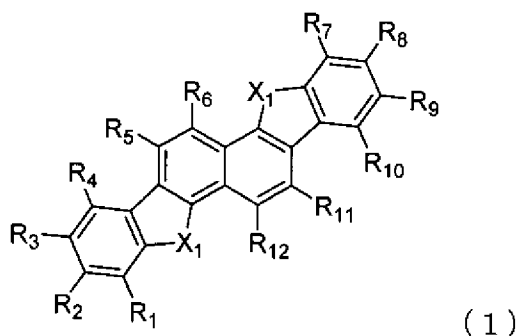
[0013] 本発明者らは、種々の多環縮環化合物を検討した結果、ナフタレン構造に

さらに芳香環を縮合することで化合物の π 共役系を拡大した、6環の多環縮環化合物が、有機TFT材料として有用であることを見出し本発明に至った。

[0014] 本発明によれば、以下の有機薄膜トランジスタ用化合物等が提供される。

1. 下記式(1)で表わされる有機薄膜トランジスタ用化合物。

[化2]



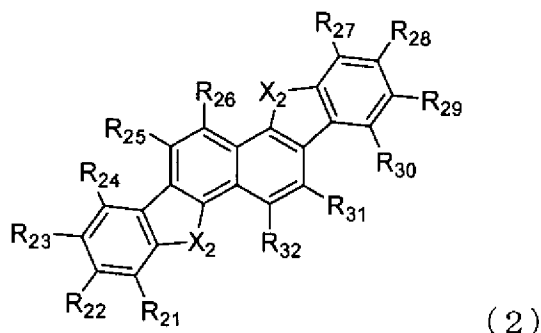
[式(1)において、 X_1 はそれぞれ、酸素原子、又は $N-R_{13}$ で表わされる基である。

$R_1 \sim R_{13}$ は、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～30のアルキル基、炭素数1～30のハロアルキル基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数1～30のハロアルコキシ基、炭素数1～30のアルキルチオ基、炭素数1～30のハロアルキルチオ基、炭素数1～30のアルキルアミノ基、炭素数2～60のジアルキルアミノ基（アルキル基は互いに結合して窒素原子を含む環構造を形成してもよい）、炭素数1～30のアルキルスルホニル基、炭素数1～30のハロアルキルスルホニル基、炭素数3～60のアリール基、炭素数3～20のアルキルシリル基、炭素数5～60のアルキルシリルエチニル基、炭素数3～60のアリールアミノ基、炭素数6～120のジアリールアミノ基又はシアノ基であり、これら各基は置換基を有してもよい。

X_1 がともに $N-R_{13}$ で表わされる基である場合、2つの R_{13} は同一でも異なってもよい。]

2. 下記式(2)で表される多環縮環化合物。

[化3]



[式(2)において、 X_2 はそれぞれ、酸素原子、又は $N-R_{33}$ で表わされる基である。

$R_{21} \sim R_{32}$ は、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～30のアルキル基、炭素数1～30のハロアルキル基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数1～30のハロアルコキシ基、炭素数1～30のアルキルチオ基、炭素数1～30のハロアルキルチオ基、炭素数1～30のアルキルアミノ基、炭素数2～60のジアルキルアミノ基（アルキル基は互いに結合して窒素原子を含む環構造を形成してもよい）、炭素数1～30のアルキルスルホニル基、炭素数1～30のハロアルキルスルホニル基、炭素数3～60のアリール基、炭素数3～20のアルキルシリル基、炭素数5～60のアルキルシリルエチニル基、炭素数3～60のアリールアミノ基、炭素数6～120のジアリールアミノ基又はシアノ基であり、これら各基は置換基を有してもよい。

R_{33} は、ハロゲン原子、炭素数1～30のアルキル基、炭素数1～30のハロアルキル基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数1～30のハロアルコキシ基、炭素数1～30のアルキルチオ基、炭素数1～30のハロアルキルチオ基、炭素数1～30のアルキルアミノ基、炭素数2～60のジアルキルアミノ基（アルキル基は互いに結合して窒素原子を含む環構造を形成してもよい）、炭素数1～30のアルキルスルホニル基、炭素数1～30のハロアルキルスルホニル基、炭素数3～60のアリール基、炭素数3～20のアルキルシリル基、炭素数5～60のアルキルシリルエチニル基、炭素数3

～60のアリールアミノ基、炭素数6～120のジアリールアミノ基又はシアノ基であり、これら各基は置換基を有していてもよい。

X_2 がともに $N-R_{33}$ で表わされる基である場合、2つの R_{33} は同一でも異なってもよい。]

3. 1又は2に記載の式(1)又は式(2)に示す化合物を含むことを特徴とする有機薄膜トランジスタ用材料。

4. 少なくとも基板上にゲート電極、ソース電極及びドレイン電極の3端子、絶縁体層並びに有機半導体層が設けられ、ソースドレイン間電流をゲート電極に電圧を印加することによって制御する有機薄膜トランジスタにおいて、前記有機半導体層が、1又は2に記載の式(1)又は式(2)に示す化合物を含む有機薄膜トランジスタ。

5. ソースドレイン間を流れる電流を利用して発光し、ゲート電極に電圧を印加することによって発光を制御する4に記載の有機薄膜トランジスタ。

6. ソース電極及びドレイン電極の一方が仕事関数4.2 eV以上の物質からなり、他方が仕事関数4.3 eV以下の物質からなる5に記載の有機薄膜トランジスタ。

7. ソース及びドレイン電極と有機半導体層の間にバッファ層を有する4～6のいずれかに記載の有機薄膜トランジスタ。

8. 4～7のいずれかに記載の有機薄膜トランジスタを備えた装置。

[0015] 本発明によれば、高いキャリア移動度を有する、新規有機薄膜トランジスタ用材料が提供できる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の有機薄膜トランジスタの素子構成の一例を示す図である。

[図2]本発明の有機薄膜トランジスタの素子構成の一例を示す図である。

[図3]本発明の有機薄膜トランジスタの素子構成の一例を示す図である。

[図4]本発明の有機薄膜トランジスタの素子構成の一例を示す図である。

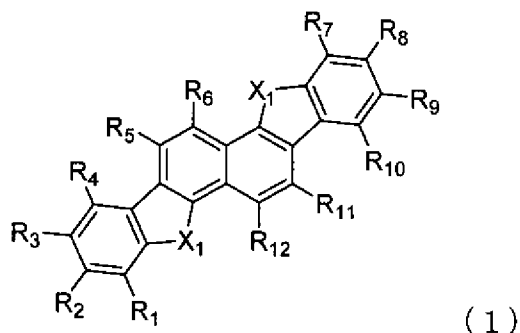
[図5]本発明の有機薄膜トランジスタの素子構成の一例を示す図である。

[図6]本発明の有機薄膜トランジスタの素子構成の一例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明の有機薄膜トランジスタ用化合物は、下記式（１）で表わされる。

[0018] [化4]



[0019] 式（１）において、 X_1 はそれぞれ、酸素原子、又は $N-R_{13}$ で表わされる基である。

$R_1 \sim R_{13}$ は、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～３０のアルキル基、炭素数１～３０のハロアルキル基、炭素数１～３０のアルコキシ基、炭素数１～３０のハロアルコキシ基、炭素数１～３０のアルキルチオ基、炭素数１～３０のハロアルキルチオ基、炭素数１～３０のアルキルアミノ基、炭素数２～６０のジアルキルアミノ基（アルキル基は互いに結合して窒素原子を含む環構造を形成してもよい）、炭素数１～３０のアルキルスルホニル基、炭素数１～３０のハロアルキルスルホニル基、炭素数３～６０のアリール基、炭素数３～２０のアルキルシリル基、炭素数５～６０のアルキルシリルエチニル基、炭素数３～６０のアリールアミノ基、炭素数６～１２０のジアリールアミノ基又はシアノ基であり、これら各基は置換基を有していてもよい。

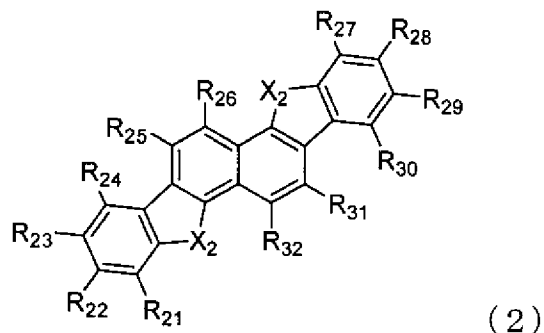
R_{13} が、アルキル基又はアリール基である場合、化合物の安定性が保たれると同時に、分子間における π 共役系の重なりが適度となり、キャリア移動度が向上する可能性があるので有機薄膜トランジスタの半導体材料として好ましい。

X_1 がともに $N-R_{13}$ で表わされる基である場合、２つの R_{13} は同一でも異

なっているもよい。

[0020] また、本発明の多環縮環化合物は、下記式（２）で表される。この化合物は式（１）の化合物に含まれる。

[化5]



[0021] 式（２）において、 X_2 はそれぞれ、酸素原子、又は $N-R_{33}$ で表わされる基である。

$R_{21} \sim R_{32}$ は、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～３０のアルキル基、炭素数１～３０のハロアルキル基、炭素数１～３０のアルコキシ基、炭素数１～３０のハロアルコキシ基、炭素数１～３０のアルキルチオ基、炭素数１～３０のハロアルキルチオ基、炭素数１～３０のアルキルアミノ基、炭素数２～６０のジアルキルアミノ基（アルキル基は互いに結合して窒素原子を含む環構造を形成してもよい）、炭素数１～３０のアルキルスルホニル基、炭素数１～３０のハロアルキルスルホニル基、炭素数３～６０のアリール基、炭素数３～２０のアルキルシリル基、炭素数５～６０のアルキルシリルエチニル基、炭素数３～６０のアリールアミノ基、炭素数６～１２０のジアリールアミノ基又はシアノ基であり、これら各基は置換基を有しているもよい。

[0022] R_{33} は、ハロゲン原子、炭素数１～３０のアルキル基、炭素数１～３０のハロアルキル基、炭素数１～３０のアルコキシ基、炭素数１～３０のハロアルコキシ基、炭素数１～３０のアルキルチオ基、炭素数１～３０のハロアルキルチオ基、炭素数１～３０のアルキルアミノ基、炭素数２～６０のジアルキルアミノ基（アルキル基は互いに結合して窒素原子を含む環構造を形成し

てもよい)、炭素数1~30のアルキルスルホニル基、炭素数1~30のハロアルキルスルホニル基、炭素数3~60のアリール基、炭素数3~20のアルキルシリル基、炭素数5~60のアルキルシリルエチニル基、炭素数3~60のアリールアミノ基、炭素数6~120のジアリールアミノ基又はシアノ基であり、これら各基は置換基を有していてもよい。

R_{33} が、アルキル基又はアリール基である場合、化合物の安定性が保たれると同時に、分子間における π 共役の重なりが適度となり、キャリア移動度が向上する可能性があるので有機薄膜トランジスタの半導体材料として好ましい。

X_2 がともに $N-R_{33}$ で表わされる基である場合、2つの R_{33} は同一でも異なってもよい。

[0023] 本発明の化合物は、フェナセン型の構造を有するので、アセン型に比べて保存安定性に優れることが予想される。

[0024] 式(1)及び式(2)において、置換基を有するものは本発明の化合物を溶媒に溶解させて有機半導体層を形成する溶液プロセスへ適応できるので、有機TFTの製造方法の多様化の点で好ましく、直鎖状の置換基であるとより好ましい。

[0025] 有機TFT用の半導体材料としては、式(1)や式(2)においては、側鎖に由来するファン・デル・ワールス力による分子間の相互作用、及び、側鎖のコンホメーション変化の自由度が溶解性に影響を与えることが考えられる。このため、高い移動度を維持したまま溶解性を付与するためには、化合物の集合体として結晶性を損なうことなしに、多環縮環化合物の適切な位置に適切な置換基を導入することが重要である。

このような観点より、式(1)の $R_1 \sim R_{12}$ の位置、そして式(2)の $R_{21} \sim R_{32}$ の位置が直鎖状の置換基であることが好ましい。

[0026] アルキル基、ハロアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等のアルキル鎖を含む置換基では、分岐アルキル基を用いることによっても、溶解性が高くなることが期待できる。

一方、アルキル基が短いほど素子の耐熱性が高くなることが期待でき、アルキル基が長いほどアルキル鎖の相互作用により結晶のパッキングが密となり、移動度が向上する可能性がある。この場合、適度な長さのアルキル鎖、例えば、炭素数4～15程度のアルキル鎖であると好ましい。

[0027] 以下、式(1)の $R_1 \sim R_{13}$ 、式(2)の $R_{21} \sim R_{33}$ の示す各基の具体例を説明する。

[0028] 前記ハロゲン原子は、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素原子が挙げられる。

[0029] 前記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、*n*-ノナデシル基、*n*-イコサン基、*n*-ヘニコサン基、*n*-ドコサン基、*n*-トリコサン基、*n*-テトラコサン基、*n*-ペンタコサン基、*n*-ヘキサコサン基、*n*-ヘプタコサン基、*n*-オクタコサン基、*n*-ノナコサン基、*n*-トリアコンタン基等が挙げられる。

[0030] 前記ハロアルキル基としては、例えば、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1, 2-ジクロロエチル基、1, 3-ジクロロイソプロピル基、2, 3-ジクロロ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリクロロプロピル基、ブロモメチル基、1-ブロモエチル基、2-ブロモエチル基、2-ブロモイソブチル基、1, 2-ジブロモエチル基、1, 3-ジブロモイソプロピル基、2, 3-ジブロモ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリブロモプロピル基、ヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1, 2-ジヨードエチル基、1, 3-ジヨードイソプロピル基、2, 3-ジヨード-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリヨードプロピル基、フルオロメチル基、1-フルオロエチル基、2-フルオロエチル基、2-フルオロイソブチル基、1, 2-ジ

フロロエチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロイソプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロシクロヘキシル基等が挙げられる。

[0031] 前記アルコキシ基は、 $-OY^1$ で表される基であり、 Y^1 の例としては、前記アルキル基で説明したものと同様の例が挙げられ、前記ハロアルコキシ基は、 $-OY^2$ で表される基であり、 Y^2 の例としては、前記ハロアルキル基で説明したものと同様の例が挙げられる。

[0032] 前記アルキルチオ基は、 $-SY^1$ で表される基であり、 Y^1 の例としては、前記アルキル基で説明したものと同様の例が挙げられ、前記ハロアルキルチオ基は、 $-SY^2$ で表される基であり、 Y^2 の例としては、前記ハロアルキル基で説明したものと同様の例が挙げられる。

[0033] 前記アルキルアミノ基は、 $-NHY^1$ で表される基であり、ジアルキルアミノ基は $-NY^1Y^3$ で表される基であり、 Y^1 及び Y^3 は、それぞれ前記アルキル基で説明したものと同様の例が挙げられる。尚、ジアルキルアミノ基のアルキル基は互いに結合して窒素原子を含む環構造を形成してもよく、環構造としては、例えば、ピロリジン、ピペリジン等が挙げられる。

[0034] 前記アルキルスルホニル基は、 $-SO_2Y^1$ で表される基であり、 Y^1 の例としては、前記アルキル基で説明したものと同様の例が挙げられ、前記ハロアルキルスルホニル基は、 $-SO_2Y^2$ で表される基であり、 Y^2 の例としては、前記ハロアルキル基で説明したものと同様の例が挙げられる。

[0035] 前記アリール基とは、芳香族炭化水素環と芳香族複素環であり、芳香族炭化水素環の具体例としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、クリセン、フェナントレン、テトラセン、フルオレン、ピレン、フルオランテン、ペリレン等が挙げられる。また、芳香族複素環の具体例としては、ピリジン、ピラジン、インドール、アクリジン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、キノリン、ナフチリジン、キノキサリン、フェナジン、フェノチアジン、フェノキサジン、ジアザアントラセン、ピリドキノリン、ピリミドキナゾリン、ピラジノキノキサリン、フェナントロリン、カルバゾール、チオフェ

ン、ベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、ベンゾジチオフェン、[1]ベンゾチエノ[3, 2-b]ベンゾチオフェン、チエノチオフェン、ジチエノチオフェン、フラン、ベンゾフラン、ジベンゾフラン、ベンゾジフラン、チアゾール、ベンゾチアゾール、ジチアインダセン、ジチアインデノインデン、ジベンゾセレノフェン、ジセレナインダセン、ジセレナインデノインデン、ジベンゾシロール等が挙げられる。

[0036] 前記アルキルシリル基としては、 $-SiY^1Y^3Y^4$ で表される基であり、 Y^1 、 Y^3 及び Y^4 は、それぞれ前記アルキル基で説明したものと同様の例が挙げられる。例えば、トリメチルシリル基等が挙げられる。

[0037] 前記アルキルシリルエチニル基としては、前記アルキルシリル基で表される基をエチニレン基で介した基であり、トリメチルシリルエチニル基、トリエチルシリルエチニル基、トリイソプロピルシリルエチニル基等が挙げられる。

[0038] 前記アリールアミノ基とは、 $-NHY^5$ で表される基であり、ジアリールアミノ基は $-NY^5Y^6$ で表される基であり、 Y^5 、 Y^6 は、それぞれ前記アリール基で説明したものと同様の例が挙げられる。

[0039] 式(1)の $R_1 \sim R_{13}$ 及び式(2)の $R_{21} \sim R_{33}$ が示す各基をさらに置換していてもよい置換基としては、前記の芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、アルキル基、アルコキシ基、ハロアルキル基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基の他、アリールオキシ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等が挙げられる。

[0040] 本発明の有機薄膜トランジスタに用いる特定の構造を有する有機化合物は、基本的にはp型（正孔伝導）及びn型（電子伝導）を示す両極性であり、後述するソース、ドレイン電極との組み合わせでp型素子としてもn型素子としても駆動することが可能である。

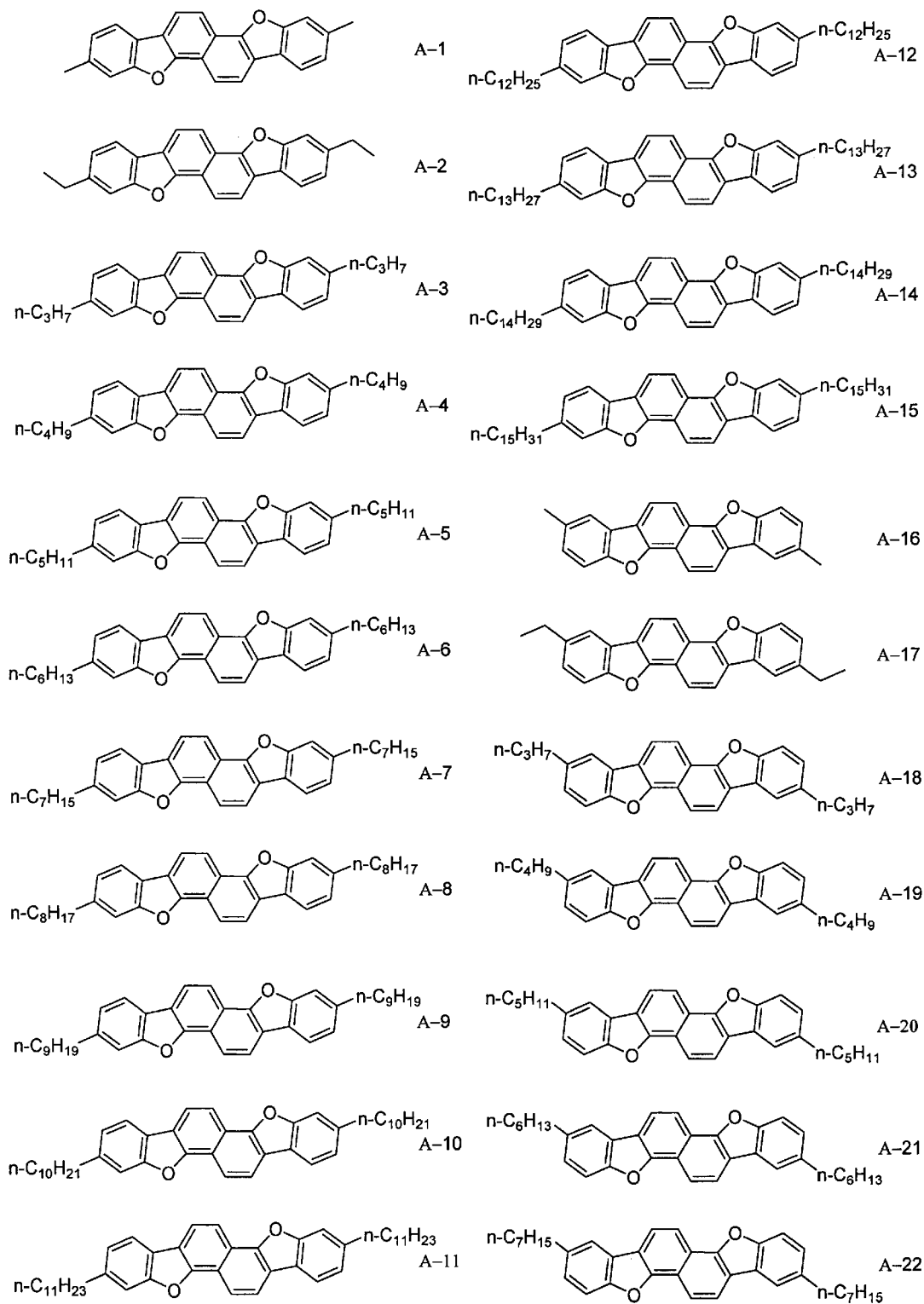
[0041] 式(1)の $R_1 \sim R_{13}$ 及び式(2)の $R_{21} \sim R_{33}$ として電子受容性の基を用いることにより、最低非占有軌道（LUMO）レベルを下げ、n型半導体

として機能させることができる。電子受容性の基として好ましいものは、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～30のハロアルキル基、炭素数1～30のハロアルコキシ基、炭素数1～30のハロアルキルスルホニル基である。また、式(1)の $R_1 \sim R_{13}$ 及び式(2)の $R_{21} \sim R_{33}$ として電子供与性の基を用いることにより、最高占有軌道(HOMO)レベルを上げp型半導体として機能させることができる。電子供与性の基として好ましいものは、水素原子、炭素数1～30のアルキル基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数1～30のアルキルアミノ基、炭素数2～60のジアルキルアミノ基(アミノ基は互いに結合して窒素原子を含む環構造を形成していてもよい)である。

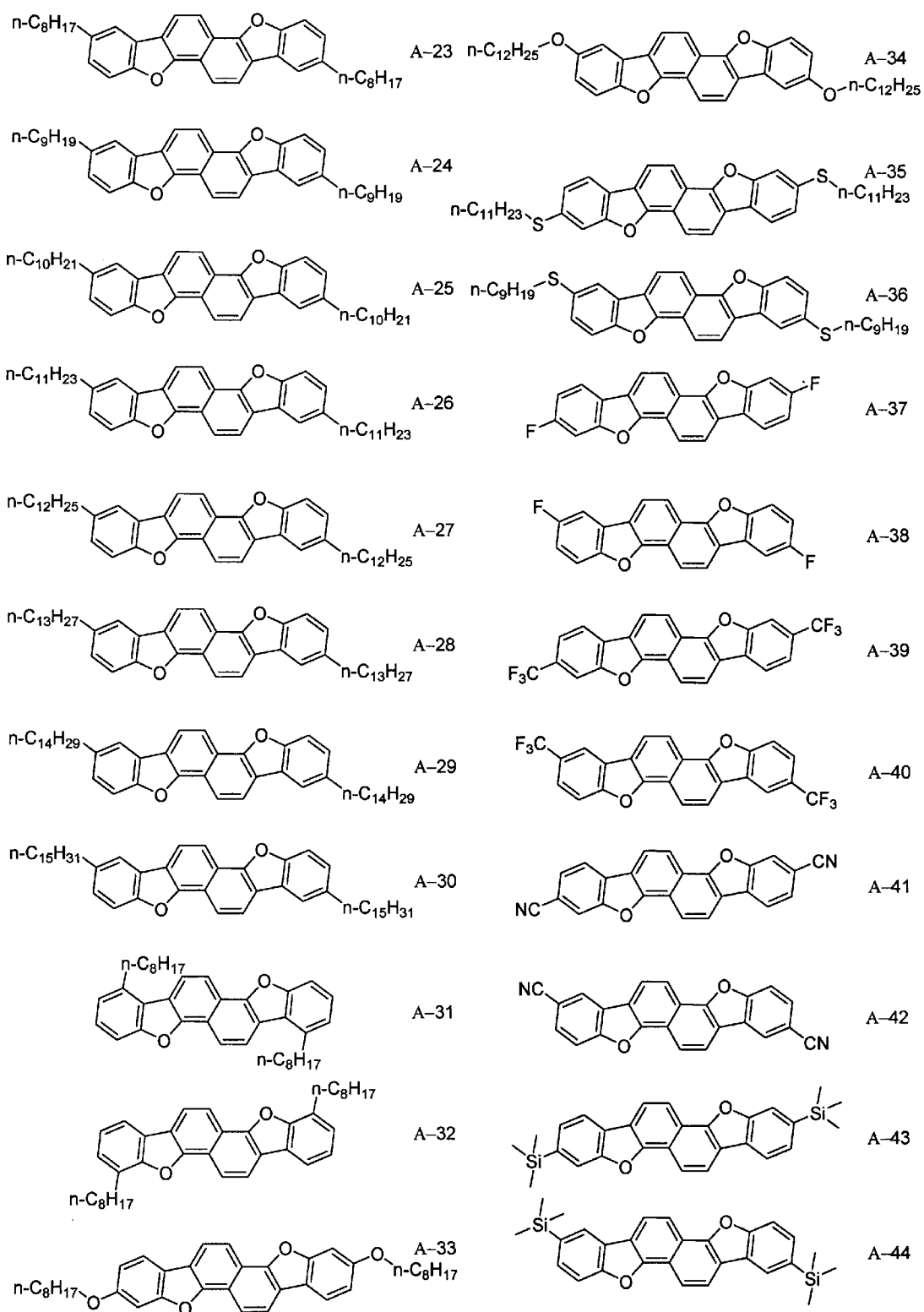
[0042] 以下、本発明の有機トランジスタ用途に有用な多環縮環化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、(B-1)等の「N-」は「N-CH₃」を意味する。

[0043]

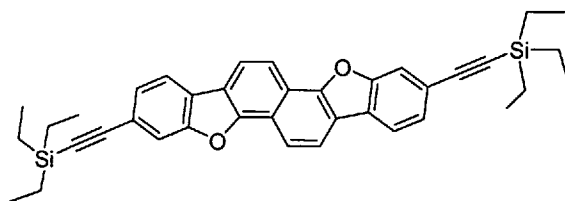
[化6]



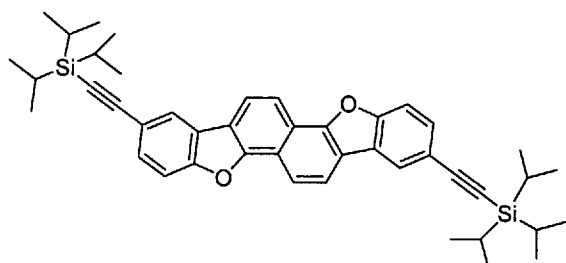
[化7]



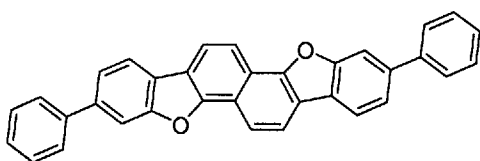
[化8]



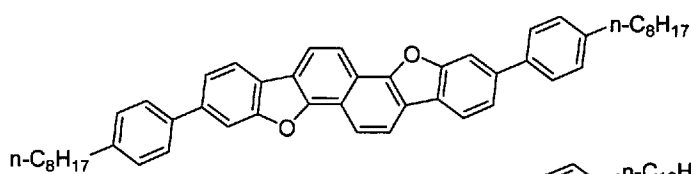
A-45



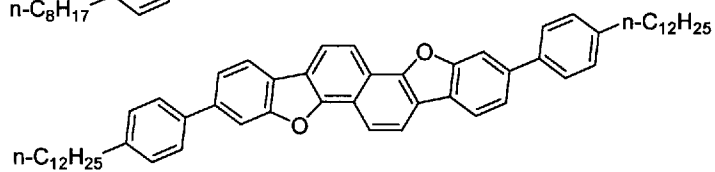
A-46



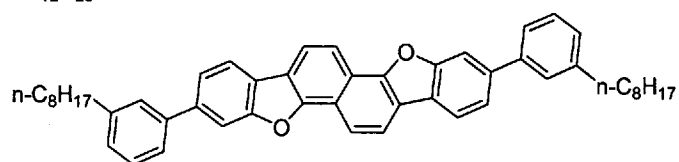
A-47



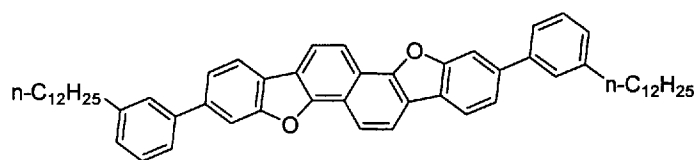
A-48



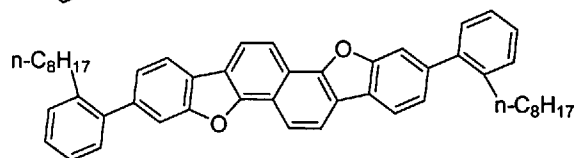
A-49



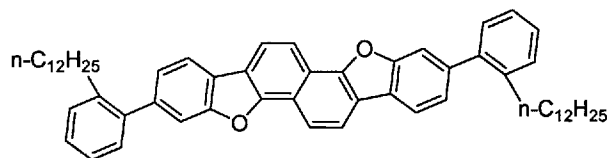
A-50



A-51

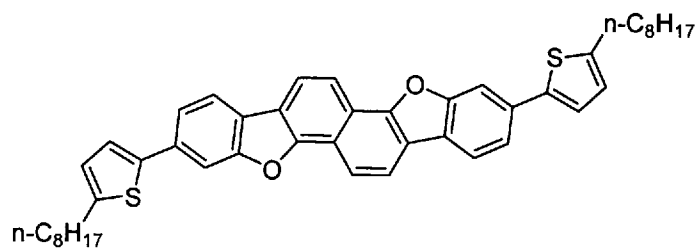


A-52

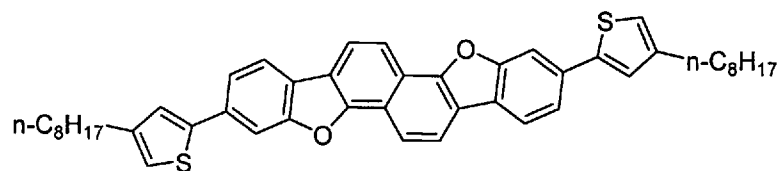


A-53

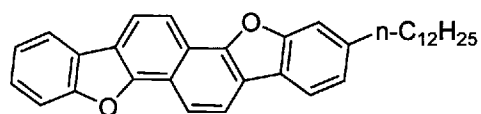
[化9]



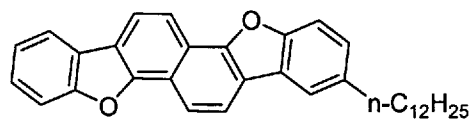
A-63



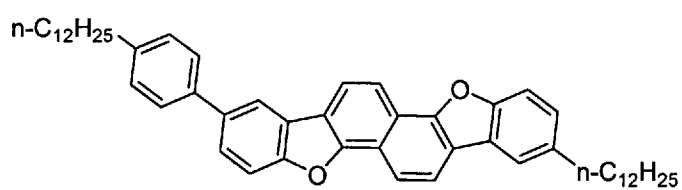
A-64



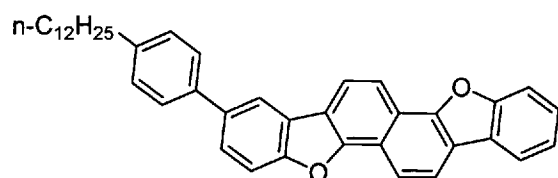
A-65



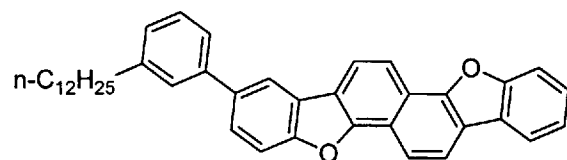
A-66



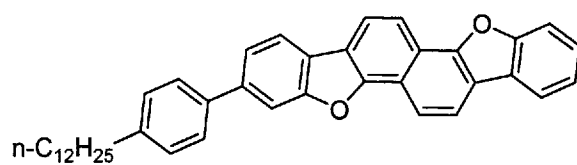
A-67



A-68

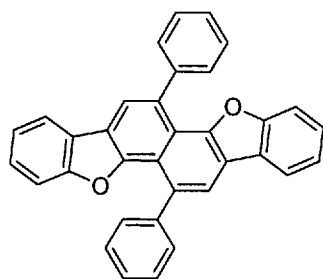


A-69

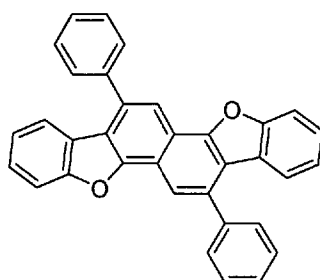


A-70

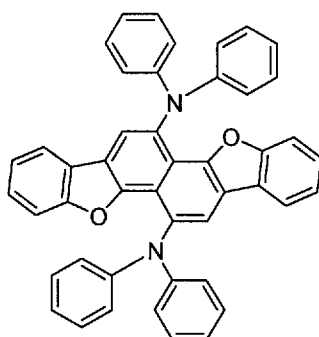
[化10]



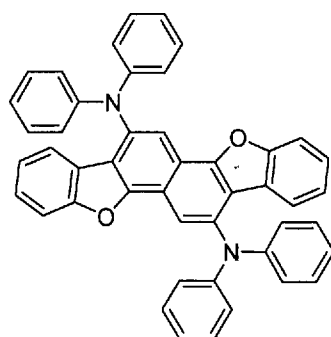
A-71



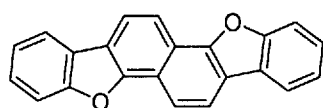
A-72



A-73

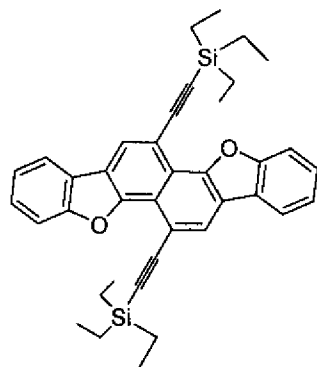


A-74

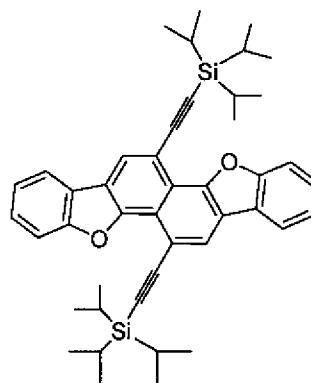


A-75

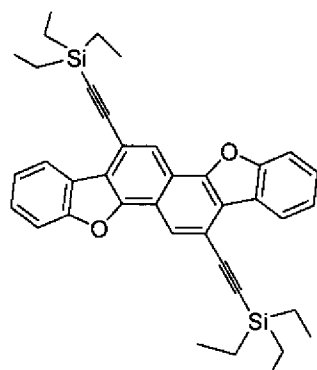
[化11]



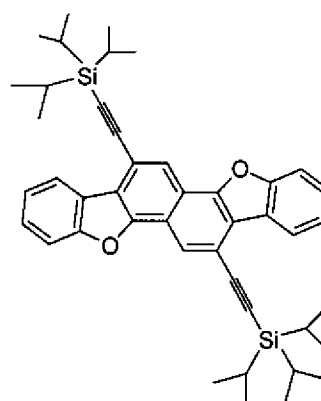
A-76



A-78

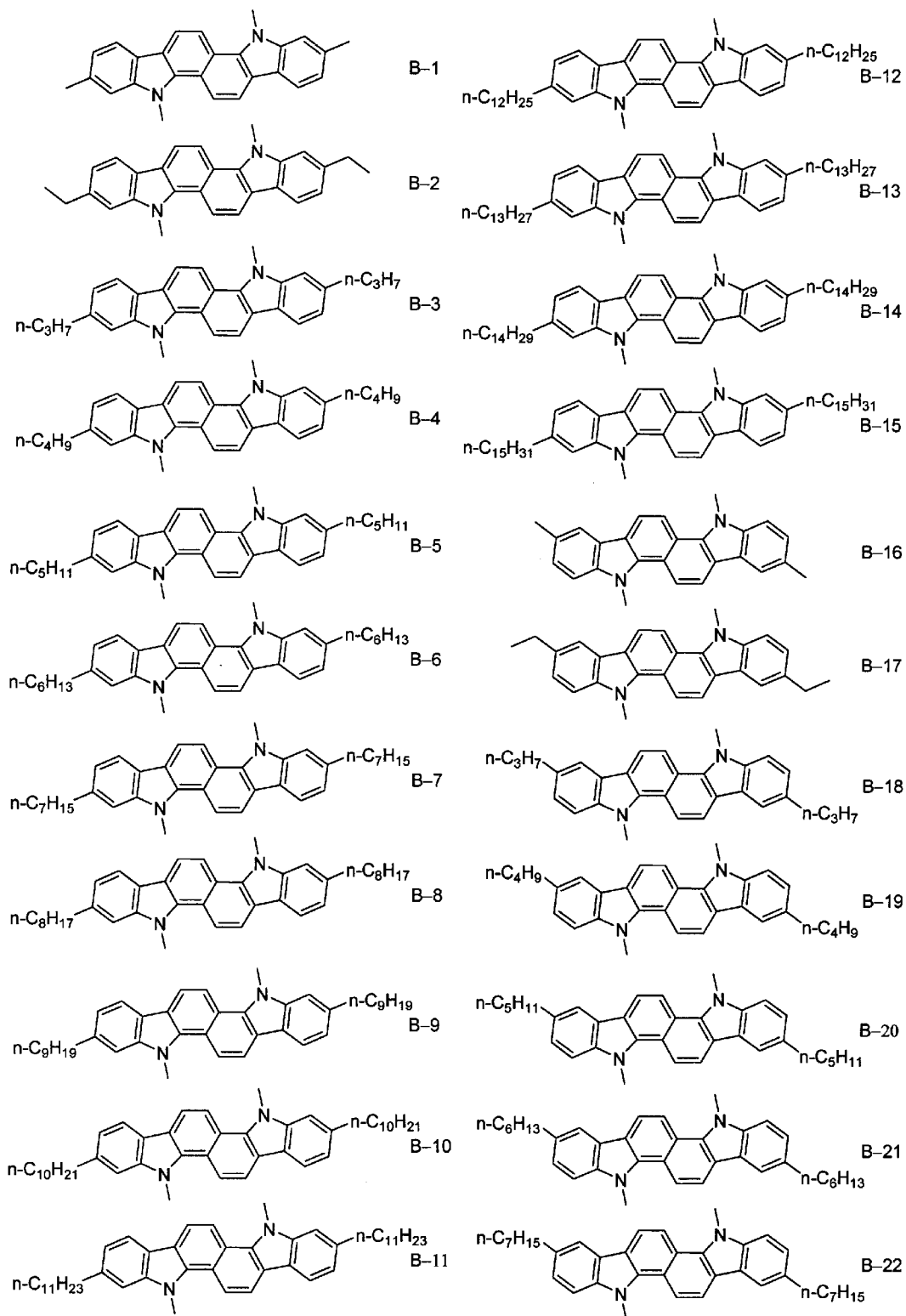


A-77

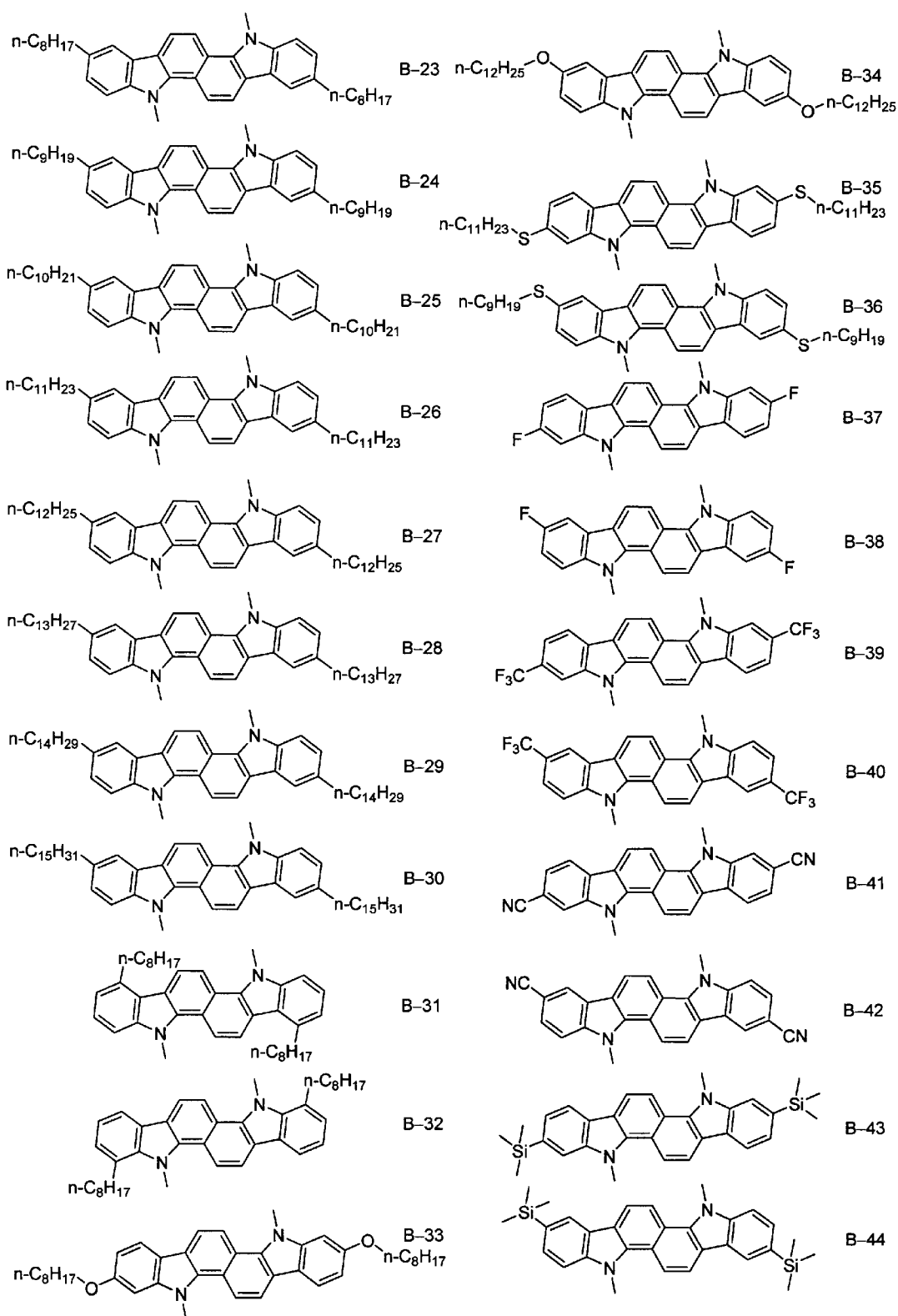


A-79

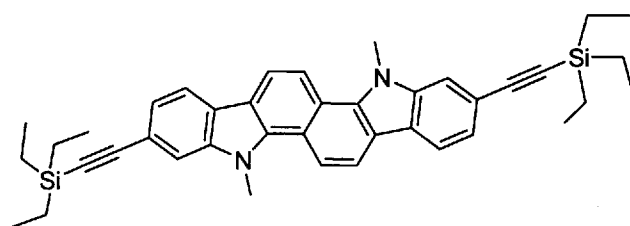
[化12]



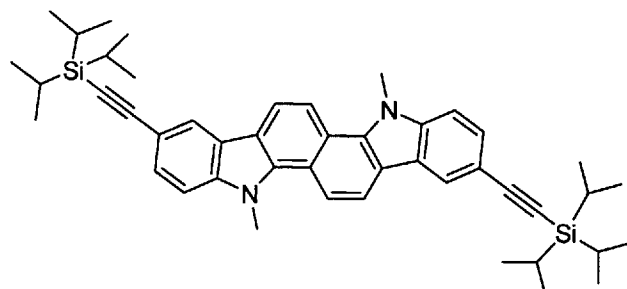
[化13]



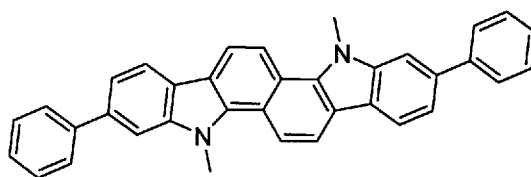
[化14]



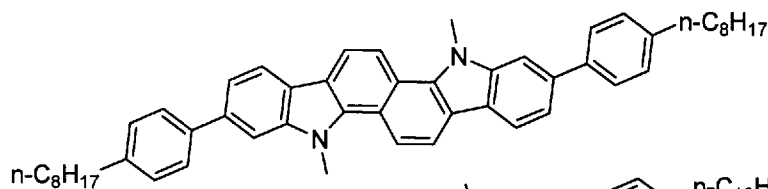
B-45



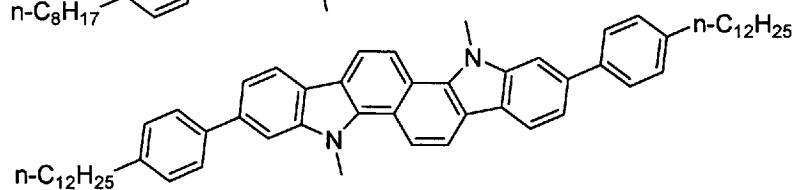
B-46



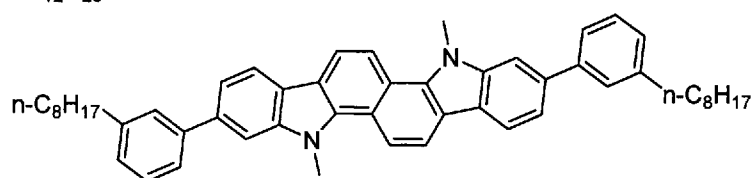
B-47



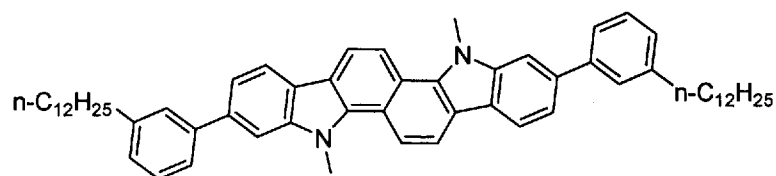
B-48



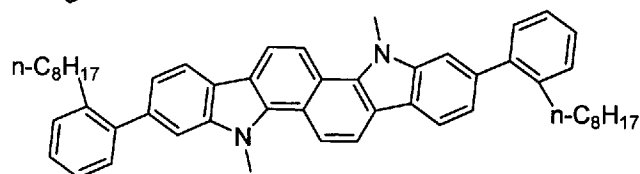
B-49



B-50

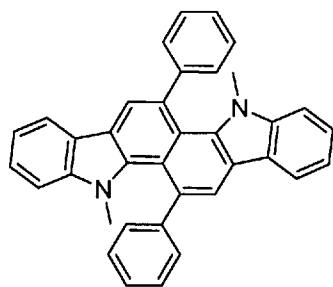


B-51

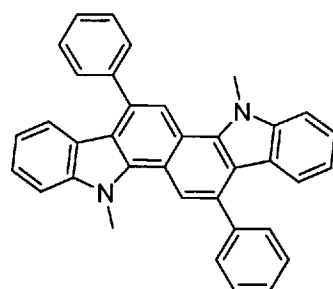


B-52

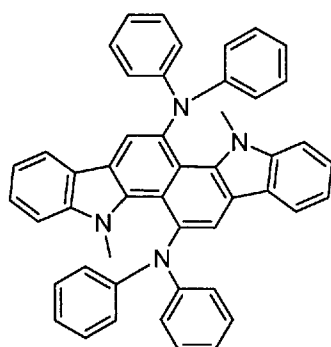
[化15]



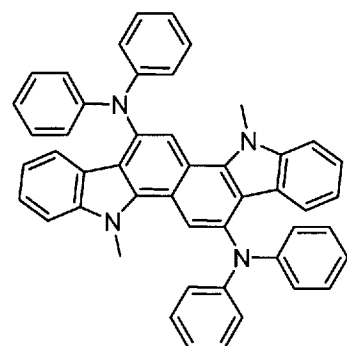
B-53



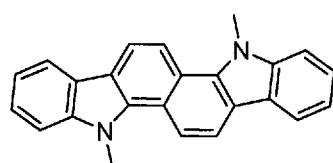
B-54



B-55

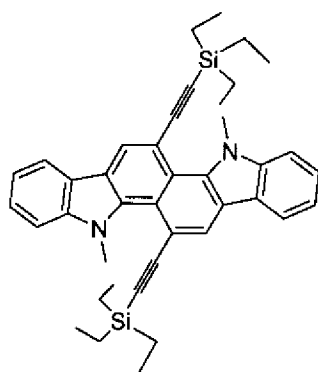


B-56

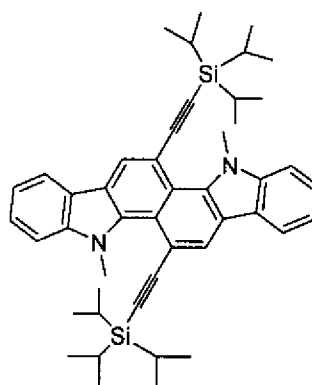


B-57

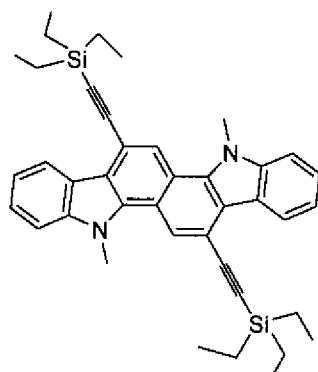
[化16]



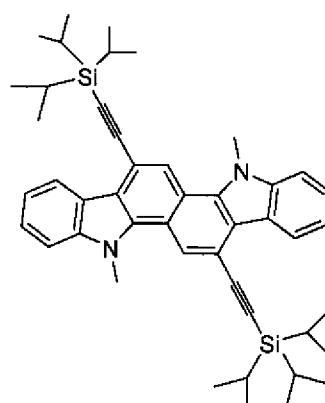
B-58



B-60



B-59



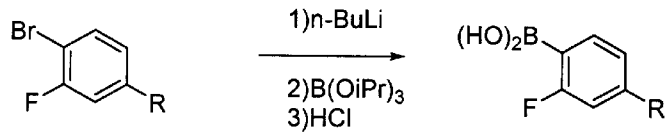
B-61

[0044] 本発明の多環縮環化合物は、公知の方法、例えば、下記の反応（A）のようなボロン酸合成、（B）のようなアセチル保護反応、（C）のような遷移金属を用いた鈴木カップリング反応、（D）のような環化反応により合成できる。

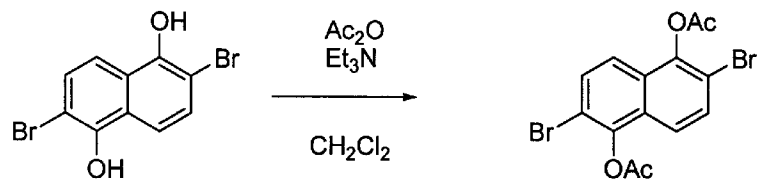
[0045]

[化17]

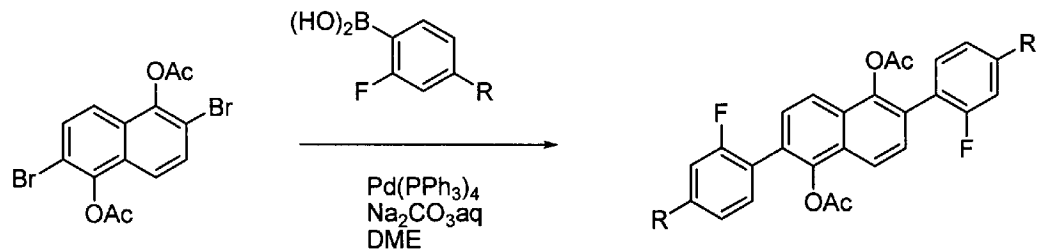
(A)



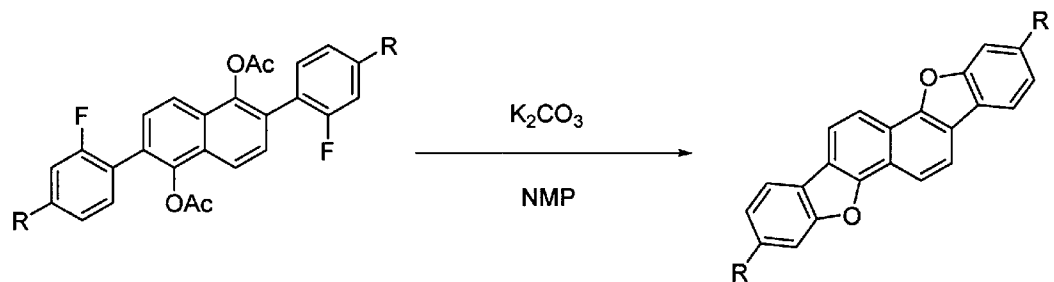
(B)



(C)



(D)



[0046] 尚、トランジスタのような電子デバイスにおいては、材料の純度の高いものを用いることにより電界効果移動度やオン／オフ比の高いデバイスを得ることができる。従って必要に応じて、カラムクロマトグラフィー、再結晶、蒸留、昇華等の手法により精製を加えることが望ましい。好ましくはこれらの精製方法を繰り返し用いたり、複数の方法を組み合わせることにより純度を向上させることが可能である。さらに精製の最終工程として昇華精製を少なくとも2回以上繰り返すことが望ましい。これらの手法を用いることによ

りHPLCで測定した純度90%以上の材料を用いることが好ましく、さらに好ましくは95%以上、特に好ましくは99%以上の材料を用いることにより、有機薄膜トランジスタの電界効果移動度やオン／オフ比を高め、本来材料の持っている性能を引き出すことができる。

[0047] 次に、本発明の有機薄膜トランジスタの素子構成について説明する。

本発明の有機薄膜トランジスタの素子構成は、少なくとも基板上にゲート電極、ソース電極及びドレイン電極の3端子、絶縁体層並びに有機半導体層が設けられ、ソースドレイン間電流をゲート電極に電圧を印加することによって制御する薄膜トランジスタである。そして、有機半導体層が上述した本発明の有機薄膜トランジスタ用化合物を含むことを特徴とする。

トランジスタの構造は、特に限定されず、有機半導体層の成分以外が公知の素子構成を有するものであってもよい。有機薄膜トランジスタの素子構成の具体例を図を用いて説明する。

[0048] 図1～図4は、本発明の有機薄膜トランジスタの素子構成の一例を示す図である。

図1の有機薄膜トランジスタ1は、基板10上に、相互に所定の間隔をあけて対向するように形成されたソース電極11及びドレイン電極12を有する。そして、ソース電極11、ドレイン電極12及びそれらの間の間隙を覆うように有機半導体層13が形成され、さらに、絶縁体層14が積層されている。絶縁体層14の上部であって、かつソース電極11及びドレイン電極12の間の間隙上にゲート電極15が形成されている。

[0049] 図2の有機薄膜トランジスタ2は、基板10上に、ゲート電極15及び絶縁体層14をこの順に有し、絶縁体層14上に、所定の間隔をあけて形成された一对のソース電極11及びドレイン電極12を有し、その上に有機半導体層13が形成される。有機半導体層13がチャネル領域を成しており、ゲート電極15に印加される電圧でソース電極11とドレイン電極12の間に流れる電流が制御されることによってオン／オフ動作する。

[0050] 図3の有機薄膜トランジスタ3は、基板10上に、ゲート電極15、絶縁

体層 1 4 及び有機半導体層 1 3 をこの順に有し、有機半導体層 1 3 上に、所定の間隔をあけて形成された一対のソース電極 1 1 及びドレイン電極 1 2 を有する。

[0051] 図 4 の有機薄膜トランジスタ 4 は、基板 1 0 上に有機半導体層 1 3 を有し、有機半導体層 1 3 上に、所定の間隔をあけて形成された一対のソース電極 1 1 及びドレイン電極 1 2 を有する。そして、さらに絶縁体層 1 4 及びゲート電極 1 5 をこの順に有している。

[0052] 本発明の有機薄膜トランジスタは、電界効果トランジスタ（FET: Field Effect Transistor）構造を有している。上述したとおり、電極の位置、層の積層順等によりいくつかの構成がある。有機薄膜トランジスタは、有機半導体層（有機化合物層）と、相互に所定の間隔をあけて対向するように形成されたソース電極及びドレイン電極と、ソース電極、ドレイン電極からそれぞれ所定の距離をあけて形成されたゲート電極とを有し、ゲート電極に電圧を印加することによってソースドレイン電極間に流れる電流を制御する。ここで、ソース電極とドレイン電極の間隔は本発明の有機薄膜トランジスタを用いる用途によって決定され、通常は $0.1\ \mu\text{m} \sim 1\ \text{mm}$ 、好ましくは $1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $5\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ である。

[0053] 本発明の有機薄膜トランジスタは、上記の素子構成にも、有機薄膜トランジスタとして種々の構成が提案されており、ゲート電極に印加される電圧でソース電極とドレイン電極の間に流れる電流が制御されることによってオン／オフ動作や増幅等の効果が発現する仕組みであればこれらの素子構成に限定されるものではない。

例えば、産業技術総合研究所の吉田らにより第 49 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 27 a-M-3（2002 年 3 月）において提案されたトップアンドボトムコンタクト型有機薄膜トランジスタ 5（図 5 参照）や、千葉大学の工藤らにより電気学会論文誌 118-A（1998）1440 頁において提案された縦形の有機薄膜トランジスタ 6（図 6 参照）のような素子

構成を有するものであってもよい。

以下、有機薄膜トランジスタの構成部材について説明する。

[0054] (有機半導体層)

本発明の有機薄膜トランジスタにおける有機半導体層は、上述した本発明の有機薄膜トランジスタ用化合物を含む。有機半導体層の膜厚は、特に制限されることはないが、通常、 $0.5\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ であり、 $2\text{ nm} \sim 250\text{ nm}$ であると好ましい。

また、有機半導体層の形成方法は特に限定されることはなく公知の方法を適用でき、例えば、分子線蒸着法(MBE法)、真空蒸着法、化学蒸着、材料を溶媒に溶かした溶液のディッピング法、スピンコーティング法、キャスト法、バーコート法、ロールコート法、インクジェット法等の印刷、塗布法及びベーキング、エレクトロポリマライゼーション、分子ビーム蒸着、溶液からのセルフ・アセンブリ、及びこれらの組合せた手段により、前記したような有機半導体層の材料で形成される。

上記の形成方法において、有機半導体材料を溶媒に溶解させて有機半導体を形成する場合において使用する溶媒は特に限定されない。例えば、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、炭化水素系溶媒、ハロゲン化炭化水素系溶媒、ニトリル系溶媒、非プロトン系極性溶媒が挙げられる。

有機半導体層の結晶性を向上させると電界効果移動度が向上するため、成膜方法に関わらず成膜後にアニーリングを実施すると高性能デバイスが得られるため好ましい。アニーリングの温度は $50 \sim 200^\circ\text{C}$ が好ましく、 $70 \sim 200^\circ\text{C}$ であるとさらに好ましく、時間は10分～12時間が好ましく、1～10時間であるとさらに好ましい。

本発明において、有機半導体層には、式(1)で示される化合物の1種類を用いてもよく、複数を組み合わせたり、ペンタセンやチオフェンオリゴマー等の公知の半導体を用いて複数の混合薄膜又は積層して用いてもよい。

[0055] (基板)

本発明の有機薄膜トランジスタにおける基板は、有機薄膜トランジスタの

構造を支持する役目を担うものであり、材料としてはガラスの他、金属酸化物や窒化物等の無機化合物、プラスチックフィルム（PET、PESE、PC）や金属基板又はこれら複合体や積層体等も用いることが可能である。また、基板以外の構成要素により有機薄膜トランジスタの構造を十分に支持し得る場合には、基板を使用しないことも可能である。また、基板の材料としてはシリコン（Si）ウエハが用いられることが多い。この場合、Si自体をゲート電極兼基板として用いることができる。また、Siの表面を酸化し、 SiO_2 を形成して絶縁層として活用することも可能である。この場合、基板兼ゲート電極のSi基板にリード線接続用の電極として、Au等の金属層を成膜することもある。

[0056] （電極）

本発明の有機薄膜トランジスタにおける、ゲート電極、ソース電極及びドレイン電極の材料としては、導電性材料であれば特に限定されず、白金、金、銀、ニッケル、クロム、銅、鉄、錫、アンチモン、鉛、タンタル、インジウム、パラジウム、テルル、レニウム、イリジウム、アルミニウム、ルテニウム、ゲルマニウム、モリブデン、タングステン、酸化スズ・アンチモン、酸化インジウム・スズ（ITO）、フッ素ドーパ酸化亜鉛、亜鉛、炭素、グラファイト、グラッシーカーボン、銀ペースト及びカーボンペースト、リチウム、ベリリウム、ナトリウム、マグネシウム、カリウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、マンガン、ジルコニウム、ガリウム、ニオブ、ナトリウム－カリウム合金、マグネシウム／銅混合物、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム混合物、リチウム／アルミニウム混合物等が用いられる。

[0057] 前記電極の形成方法としては、例えば、蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、大気圧プラズマ法、イオンプレーティング、化学気相蒸着、電着、無電解メッキ、スピコーティング、印刷又はインクジェット等の手段が挙げられる。また、必要に応じてパターニングする方法としては、上記の方法

を用いて形成した導電性薄膜を、公知のフォトリソグラフ法やリフトオフ法を用いて電極形成する方法、アルミニウムや銅等の金属箔上に熱転写、インクジェット等により、レジストを形成しエッチングする方法等がある。

[0058] このようにして形成された電極の膜厚は電流の導通さえあれば特に制限はないが、好ましくは $0.2\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $4\text{ nm} \sim 300\text{ nm}$ の範囲である。この好ましい範囲内であれば、膜厚が薄いことにより抵抗が高くなり電圧降下を生じることがない。また、厚すぎないため膜形成に時間がかからず、保護層や有機半導体層等他の層を積層する場合に、段差が生じることが無く積層膜が円滑にできる。

[0059] 本発明の有機薄膜トランジスタにおいて、別のソース電極、ドレイン電極、ゲート電極及びその形成方法としては、上記の導電性材料を含む、溶液、ペースト、インク、分散液等の流動性電極材料を用いて形成したもの、特に、導電性ポリマー、又は白金、金、銀、銅を含有する金属微粒子を含む流動性電極材料が好ましい。また、溶媒や分散媒体としては、有機半導体へのダメージを抑制するため、水を60質量%以上、好ましくは90質量%以上含有する溶媒又は分散媒体であることが好ましい。金属微粒子を含有する分散物としては、例えば、公知の導電性ペースト等を用いてもよいが、通常粒子径が $0.5\text{ nm} \sim 50\text{ nm}$ 、 $1\text{ nm} \sim 10\text{ nm}$ の金属微粒子を含有する分散物であると好ましい。この金属微粒子の材料としては、例えば、白金、金、銀、ニッケル、クロム、銅、鉄、錫、アンチモン、鉛、タンタル、インジウム、パラジウム、テルル、レニウム、イリジウム、アルミニウム、ルテニウム、ゲルマニウム、モリブデン、タングステン、亜鉛等を用いることができる。これらの金属微粒子を、主に有機材料からなる分散安定剤を用いて、水や任意の有機溶剤である分散媒中に分散した分散物を用いて電極を形成するのが好ましい。このような金属微粒子の分散物の製造方法としては、ガス中蒸発法、スパッタリング法、金属蒸気合成法等の物理的生成法や、コロイド法、共沈法等の、液相で金属イオンを還元して金属微粒子を生成する化学的生成法が挙げられ、好ましくは、特開平11-76800号公報、同11-

80647号公報、同11-319538号公報、特開2000-239853号公報等に示されたコロイド法、特開2001-254185号公報、同2001-53028号公報、同2001-35255号公報、同2000-124157号公報、同2000-123634号公報等に記載されたガス中蒸発法により製造された金属微粒子の分散物である。

[0060] これらの金属微粒子分散物を用いて直接インクジェット法によりパターンニングしてもよく、塗工膜からリソグラフィやレーザーアブレーション等により形成してもよい。また凸版、凹版、平版、スクリーン印刷等の印刷法でパターンニングする方法も用いることができる。前記電極を成形し、溶媒を乾燥させた後、必要に応じて100℃～300℃、好ましくは150℃～200℃の範囲で形状様に加熱することにより、金属微粒子を熱融着させ、目的の形状を有する電極パターンを形成できる。

[0061] さらに、別のゲート電極、ソース電極及びドレイン電極の材料として、ドーピング等で導電率を向上させた公知の導電性ポリマーを用いることも好ましく、例えば、導電性ポリアニリン、導電性ポリピロール、導電性ポリチオフェン、ポリエチレンジオキシチオフェン（PEDOT）とポリスチレンスルホン酸の錯体等も好適に用いられる。これらの材料によりソース電極とドレイン電極の有機半導体層との接触抵抗を低減することができる。これらの形成方法もインクジェット法によりパターンニングしてもよく、塗工膜からリソグラフィやレーザーアブレーション等により形成してもよい。また凸版、凹版、平版、スクリーン印刷等の印刷法でパターンニングする方法も用いることができる。

[0062] 特にソース電極及びドレイン電極を形成する材料は、前述した例の中でも有機半導体層との接触面において電気抵抗が少ないものが好ましい。この際の電気抵抗は、即ち電流制御デバイスを作製したとき電界効果移動度と対応しており、大きな移動度を得るためにはできるだけ抵抗が小さいことが必要である。これは一般に電極材料の仕事関数と有機半導体層のエネルギー準位との大小関係で決まる。

電極材料の仕事関数 (W) を a 、有機半導体層のイオン化ポテンシャルを (I_p) b 、有機半導体層の電子親和力 (A_f) を c とすると、以下の関係式を満たすことが好ましい。ここで、 a 、 b 及び c はいずれも真空準位を基準とする正の値である。

[0063] p 型有機薄膜トランジスタの場合には、 $b - a < 1.5 \text{ eV}$ (式 (1)) であることが好ましく、さらに好ましくは $b - a < 1.0 \text{ eV}$ である。有機半導体層との関係において上記関係が維持できれば高性能なデバイスを得ることができるが、特に電極材料の仕事関数はできるだけ大きいことを選ぶことが好ましく、仕事関数 4.0 eV 以上であることが好ましく、さらに好ましくは仕事関数 4.2 eV 以上である。金属の仕事関数の値は、例えば化学便覧 基礎編 I I - 493 頁 (改訂 3 版 日本化学会編 丸善株式会社発行 1983 年) に記載されている 4.0 eV 又はそれ以上の仕事関数をもつ有効金属の前記リストから選別すればよく、高仕事関数金属は、主として Ag ($4.26, 4.52, 4.64, 4.74 \text{ eV}$), Al ($4.06, 4.24, 4.41 \text{ eV}$), Au ($5.1, 5.37, 5.47 \text{ eV}$), Be (4.98 eV), Bi (4.34 eV), Cd (4.08 eV), Co (5.0 eV), Cu (4.65 eV), Fe ($4.5, 4.67, 4.81 \text{ eV}$), Ga (4.3 eV), Hg (4.4 eV), Ir ($5.42, 5.76 \text{ eV}$), Mn (4.1 eV), Mo ($4.53, 4.55, 4.95 \text{ eV}$), Nb ($4.02, 4.36, 4.87 \text{ eV}$), Ni ($5.04, 5.22, 5.35 \text{ eV}$), Os (5.93 eV), Pb (4.25 eV), Pt (5.64 eV), Pd (5.55 eV), Re (4.72 eV), Ru (4.71 eV), Sb ($4.55, 4.7 \text{ eV}$), Sn (4.42 eV), Ta ($4.0, 4.15, 4.8 \text{ eV}$), Ti (4.33 eV), V (4.3 eV), W ($4.47, 4.63, 5.25 \text{ eV}$), Zr (4.05 eV) 等である。

これらの中でも、貴金属 (Ag, Au, Cu, Pt), $Ni, Co, Os, Fe, Ga, Ir, Mn, Mo, Pd, Re, Ru, V, W$ が好ましい。

金属以外では、ITO、ポリアニリンやPEDOT:PSSのような導電性ポリマー及び炭素が好ましい。電極材料としてはこれらの高仕事関数の物質を1種又は複数含んでいても、仕事関数が前記式(1)を満たせば特に制限を受けるものではない。

[0064] n型有機薄膜トランジスタの場合には $a - c < 1.5 \text{ eV}$ (式(11))であることが好ましく、さらに好ましくは $a - c < 1.0 \text{ eV}$ である。有機半導体層との関係において上記関係が維持できれば高性能なデバイスを得ることができるが、特に電極材料の仕事関数はできるだけ小さいものを選ぶことが好ましく、仕事関数 4.3 eV 以下であることが好ましく、さらに好ましくは仕事関数 3.7 eV 以下である。

低仕事関数金属の具体例としては、例えば化学便覧 基礎編 I I - 493 頁(改訂3版 日本化学会編 丸善株式会社発行1983年)に記載されている 4.3 eV 又はそれ以下の仕事関数をもつ有効金属の前記リストから選別すればよく、Ag (4.26 eV), Al ($4.06, 4.28 \text{ eV}$), Ba (2.52 eV), Ca (2.9 eV), Ce (2.9 eV), Cs (1.95 eV), Er (2.97 eV), Eu (2.5 eV), Gd (3.1 eV), Hf (3.9 eV), In (4.09 eV), K (2.28 eV), La (3.5 eV), Li (2.93 eV), Mg (3.66 eV), Na (2.36 eV), Nd (3.2 eV), Rb (4.25 eV), Sc (3.5 eV), Sm (2.7 eV), Ta ($4.0, 4.15 \text{ eV}$), Y (3.1 eV), Yb (2.6 eV), Zn (3.63 eV)等が挙げられる。これらの中でも、Ba, Ca, Cs, Er, Eu, Gd, Hf, K, La, Li, Mg, Na, Nd, Rb, Y, Yb, Znが好ましい。電極材料としてはこれらの低仕事関数の物質を1種又は複数含んでいても、仕事関数が前記式(11)を満たせば特に制限を受けるものではない。ただし、低仕事関数金属は、大気中の水分や酸素に触れると容易に劣化してしまうので、必要に応じてAgやAuのような空気中で安定な金属で被覆することが望ましい。被覆に必要な膜厚は 10 nm 以上必要であり、膜厚が厚くなるほど酸

素や水から保護することができるが、実用上、生産性を上げる等の理由から $1\ \mu\text{m}$ 以下にすることが望ましい。

[0065] 本発明の有機薄膜トランジスタでは、例えば、注入効率を向上させる目的で、有機半導体層とソース電極及びドレイン電極との間に、バッファ層を設けてもよい。バッファ層としては n 型有機薄膜トランジスタに対しては有機 EL の陰極に用いられる LiF 、 Li_2O 、 CsF 、 Na_2CO_3 、 KCl 、 MgF_2 、 CaCO_3 等のアルカリ金属、アルカリ土類金属イオン結合を持つ化合物が望ましい。また、 Alq 等有機 EL で電子注入層、電子輸送層として用いられる化合物を挿入してもよい。

p 型有機薄膜トランジスタに対しては FeCl_3 、 TCNQ 、 $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ 、 HAT 等のシアノ化合物、 CF_x や GeO_2 、 SiO_2 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 VO_2 、 V_2O_3 、 MnO 、 Mn_3O_4 、 ZrO_2 、 WO_3 、 TiO_2 、 In_2O_3 、 ZnO 、 NiO 、 HfO_2 、 Ta_2O_5 、 ReO_3 、 PbO_2 等のアルカリ金属、アルカリ土類金属以外の金属酸化物、 ZnS 、 ZnSe 等の無機化合物が望ましい。これらの酸化物は多くの場合、酸素欠損を起こし、これが正孔注入に好適である。さらには TPD や NPD 等のアミン系化合物や CuPc 等有機 EL 素子において正孔注入層、正孔輸送層として用いられる化合物でもよい。また、上記の化合物二種類以上からなるものが望ましい。

[0066] バッファ層はキャリアの注入障壁を下げることにより閾値電圧を下げ、トランジスタを低電圧駆動させる効果があることが知られているが、これは、有機半導体と絶縁体層の界面にはキャリアトラップが存在しゲート電圧を印加してキャリア注入が起こると最初に注入したキャリアはトラップを埋めるのに使われるが、バッファ層を挿入することにより、低電圧でトラップが埋められ移動度が向上するためである。バッファ層は電極と有機半導体層との間に薄く存在すればよく、その厚みは $0.1\ \text{nm} \sim 30\ \text{nm}$ 、好ましくは $0.3\ \text{nm} \sim 20\ \text{nm}$ である。

[0067] (絶縁体層)

本発明の有機薄膜トランジスタにおける絶縁体層の材料としては、電気絶

縁性を有し薄膜として形成できるものであるのなら特に限定されず、金属酸化物（珪素の酸化物を含む）、金属窒化物（珪素の窒化物を含む）、高分子、有機低分子等室温での電気抵抗率が $10 \Omega \text{ cm}$ 以上の材料を用いることができ、特に、比誘電率の高い無機酸化物皮膜が好ましい。

無機酸化物としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタン、酸化スズ、酸化バナジウム、チタン酸バリウムストロンチウム、ジルコニウム酸チタン酸バリウム、ジルコニウム酸チタン酸鉛、チタン酸鉛ランタン、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、ランタン酸化物、フッ素酸化物、マグネシウム酸化物、ビスマス酸化物、チタン酸ビスマス、ニオブ酸化物、チタン酸ストロンチウムビスマス、タンタル酸ストロンチウムビスマス、五酸化タンタル、タンタル酸ニオブ酸ビスマス、トリオキサイドイットリウム及びこれらを組合せたもの等が挙げられ、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタンが好ましい。

また、窒化ケイ素 (Si_3N_4 、 Si_xN_y ($x, y > 0$))、窒化アルミニウム等の無機窒化物も好適に用いることができる。

[0068] さらに、絶縁体層は、アルコキシド金属を含む前駆物質で形成されていてもよく、この前駆物質の溶液を、例えば基板に被覆し、これを熱処理を含む化学溶液処理をすることにより絶縁体層が形成される。

前記アルコキシド金属における金属としては、例えば、遷移金属、ランタノイド、又は主族元素から選択され、具体的には、バリウム (Ba)、ストロンチウム (Sr)、チタン (Ti)、ビスマス (Bi)、タンタル (Ta)、ジルコン (Zr)、鉄 (Fe)、ニッケル (Ni)、マンガン (Mn)、鉛 (Pb)、ランタン (La)、リチウム (Li)、ナトリウム (Na)、カリウム (K)、ルビジウム (Rb)、セシウム (Cs)、フランシウム (Fr)、ベリリウム (Be)、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、ニオブ (Nb)、タリウム (Tl)、水銀 (Hg)、銅 (Cu)、コバルト (Co)、ロジウム (Rh)、スカンジウム (Sc) 及びイットリウム (Y) 等が挙げられる。また、前記アルコキシド金属におけるアルコキシド

としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール等を含むアルコール類、メトキシエタノール、エトキシエタノール、プロポキシエタノール、ブトキシエタノール、ペントキシエタノール、ヘプトキシエタノール、メトキシプロパノール、エトキシプロパノール、プロポキシプロパノール、ブトキシプロパノール、ペントキシプロパノール、ヘプトキシプロパノールを含むアルコキシアアルコール類等から誘導されるものが挙げられる。

[0069] 本発明において、絶縁体層を上記したような材料で構成すると、絶縁体層中に分極が発生しやすくなり、トランジスタ動作のしきい電圧を低減することができる。また、上記材料の中でも、特に、 Si_3N_4 、 Si_xN_y 、 SiON_x ($x, y > 0$) 等の窒化ケイ素で絶縁体層を形成すると、空乏層がいつそう発生しやすくなり、トランジスタ動作のしきい電圧をさらに低減させることができる。

有機化合物を用いた絶縁体層としては、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリレート、光ラジカル重合系、光カチオン重合系の光硬化性樹脂、アクリロニトリル成分を含有する共重合体、ポリビニルフェノール、ポリビニルアルコール、ノボラック樹脂、及びシアノエチルプルラン等を用いることもできる。

[0070] その他、ワックス、ポリエチレン、ポリクロロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリオキシメチレン、ポリビニルクロライド、ポリフッ化ビニリデン、ポリサルホン、ポリイミドシアノエチルプルラン、ポリ（ビニルフェノール）（PVP）、ポリ（メチルメタクリレート）（PMMA）、ポリカーボネート（PC）、ポリスチレン（PS）、ポリオレフィン、ポリアクリルアミド、ポリ（アクリル酸）、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、ポリイミド、ポリキシリレン、エポキシ樹脂に加え、プルラン等の高い誘電率を持つ高分子材料を使用することも可能である。

絶縁体層に用いる有機化合物材料、高分子材料として、特に好ましいのは撥水性を有する材料である。撥水性を有することにより絶縁体層と有機半導

体層との相互作用を抑え、有機半導体が本来保有している凝集性を利用して有機半導体層の結晶性を高めデバイス性能を向上させることができる。このような例としては、Yasudaら Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 42 (2003) pp. 6614-6618に記載のポリパラキシリレン誘導体やJanos Veresら Chem. Mater., Vol. 16 (2004) pp. 4543-4555に記載のものが挙げられる。

[0071] また、図1及び図4に示すようなトップゲート構造を用いるときに、このような有機化合物を絶縁体層の材料として用いると、有機半導体層に与えるダメージを小さくして成膜することができるため有効な方法である。

[0072] 前記絶縁体層は、前述したような無機又は有機化合物材料を複数用いた混合層であってもよく、これらの積層構造体であってもよい。この場合、必要に応じて誘電率の高い材料と撥水性を有する材料を混合したり、積層することによりデバイスの性能を制御することもできる。

また、前記絶縁体層は、陽極酸化膜、又は該陽極酸化膜を構成として含んでもよい。陽極酸化膜は封孔処理されることが好ましい。陽極酸化膜は、陽極酸化が可能な金属を公知の方法により陽極酸化することにより形成される。陽極酸化処理可能な金属としては、アルミニウム又はタンタルを挙げることができ、陽極酸化処理の方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。陽極酸化処理を行なうことにより、酸化被膜が形成される。陽極酸化処理に用いられる電解液としては、多孔質酸化皮膜を形成することができるものならばいかなるものでも使用でき、一般には、硫酸、リン酸、砒酸、クロム酸、ホウ酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸等あるいはこれらを2種類以上組み合わせた混酸又はそれらの塩が用いられる。陽極酸化の処理条件は使用する電解液により種々変化するので一概に特定し得ないが、一般的には、電解液の濃度が1~80質量%、電解液の温度5~70℃、電流密度0.5~60 A/cm²、電圧1~100ボルト、電解時間10秒~5分の範囲が適当である。好ましい陽極酸化処理は、電解液として硫酸、リン酸又はホウ酸の水溶液を用い、直流電流で処理する方法であるが、交流電流

を用いることもできる。これらの酸の濃度は5～45質量%であることが好ましく、電解液の温度20～50℃、電流密度0.5～20A/cm²で20～250秒間電解処理するのが好ましい。

絶縁体層の厚さとしては、層の厚さが薄いと有機半導体に印加される実効電圧が大きくなるので、デバイス自体の駆動電圧、閾値電圧を下げるができるが、逆にソースゲート間のリーク電流が大きくなるので、適切な膜厚を選ぶ必要があり、通常10nm～5μm、好ましくは50nm～2μm、さらに好ましくは100nm～1μmである。

[0073] また、前記絶縁体層と有機半導体層の間に、任意の配向処理を施してもよい。その好ましい例としては、絶縁体層表面に撥水化処理等を施し絶縁体層と有機半導体層との相互作用を低減させ有機半導体層の結晶性を向上させる方法であり、具体的には、シランカップリング剤、例えば、ヘキサメチルジシラザン、オクタデシルトリクロロシラン、トリクロロメチルシラザンや、アルカン燐酸、アルカンスルホン酸、アルカンカルボン酸等の自己組織化配向膜材料を、液相又は気相状態で、絶縁膜表面に接触させ自己組織化膜を形成後、適度に乾燥処理を施す方法が挙げられる。また、液晶の配向に用いられるように、絶縁膜表面にポリイミド等で構成された膜を設置し、その表面をラビング処理する方法も好ましい。

[0074] 前記絶縁体層の形成方法としては、真空蒸着法、分子線エピタキシャル成長法、イオンクラスタービーム法、低エネルギーイオンビーム法、イオンプレーティング法、CVD法、スパッタリング法、特開平11-61406号公報、同11-133205号公報、特開2000-121804号公報、同2000-147209号公報、同2000-185362号公報に記載の大気圧プラズマ法等のドライプロセスや、スプレーコート法、スピンコート法、ブレードコート法、ディップコート法、キャスト法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法等の塗布による方法、印刷やインクジェット等のパターンニングによる方法等のウェットプロセスが挙げられ、材料に応じて使用できる。ウェットプロセスは、無機酸化物の微粒子を、任意の有機溶

剤又は水に必要な応じて界面活性剤等の分散補助剤を用いて分散した液を塗布、乾燥する方法や、酸化物前駆体、例えば、アルコキシド体の溶液を塗布、乾燥する、いわゆるゾルゲル法が用いられる。

[0075] 本発明の有機薄膜トランジスタの形成方法としては、特に限定されず公知の方法によればよいが、所望の素子構成に従い、基板投入、ゲート電極形成、絶縁体層形成、有機半導体層形成、ソース電極形成、ドレイン電極形成までの一連の素子作製工程を全く大気に触れることなく形成すると、大気との接触による大気中の水分や酸素等による素子性能の阻害を防止できるため好ましい。やむをえず、一度大気に触れさせなければならないときは、有機半導体層成膜以後の工程は大気に全く触れさせない工程とし、有機半導体層成膜直前には、有機半導体層を積層する面（例えば図2の有機薄膜トランジスタ2の場合は絶縁層に一部ソース電極、ドレイン電極が積層された表面）を紫外線照射、紫外線／オゾン照射、酸素プラズマ、アルゴンプラズマ等で清浄化・活性化した後、有機半導体層を積層することが好ましい。また、p型TFT材料の中には一旦大気にふれさせ、酸素等を吸着させることにより性能が向上するものもあるので、材料によっては適宜大気にふれさせる。

さらに、例えば、大気中に含まれる酸素、水等の有機半導体層に対する影響を考慮し、有機トランジスタ素子の外周面の全面又は一部に、ガスバリア層を形成してもよい。ガスバリア層を形成する材料としては、この分野で常用されるものを使用でき、例えば、ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリクロロトリフロロエチレン等が挙げられる。さらに、前記絶縁体層で例示した、絶縁性を有する無機物も使用できる。

[0076] 本発明では、ソース電極ードレイン電極間を流れる電流を利用して発光し、ゲート電極に電圧を印加することによって発光を制御する有機薄膜発光トランジスタを提供することができる。即ち、有機薄膜トランジスタを発光素子（有機EL）として用いることができる。発光を制御するためのトランジスタと発光素子を統合できるため、ディスプレイの開口率向上や作製プロセ

スの簡易化によるコストダウンが可能となり実用上の大きなメリットを与える。有機発光トランジスタとして用いるときは、ソース電極、ドレイン電極の一方から正孔、もう一方から電子を注入する必要あり、発光性能を向上させるため以下の条件を満たすことが好ましい。

[0077] 本発明の有機薄膜発光トランジスタでは、正孔の注入性を向上させるため、ソース電極及びドレイン電極の少なくとも一方は正孔注入性電極であることが好ましい。正孔注入電極とは上記仕事関数 4.2 eV 以上の物質を含む電極である。

また、電子の注入性を向上させるため、ソース電極及びドレイン電極の少なくとも一方は電子注入性電極であることが好ましい。電子注入性電極とは上記仕事関数 4.3 eV 以下の物質を含む電極である。

さらに好ましくは一方が正孔注入性であり、且つ、もう一方が電子注入性である電極を備える有機薄膜発光トランジスタである。

[0078] また、正孔の注入性を向上させるため、ソース電極及びドレイン電極の少なくとも一方の電極と有機半導体層の間に正孔注入層を挿入することが好ましい。正孔注入層には有機 EL 素子において、正孔注入材料、正孔輸送材料として用いられるアミン系材料が挙げられる。

また、電子の注入性を向上させるため、ソース電極及びドレイン電極の少なくとも一方電極と有機半導体層の間に電子注入性層を挿入すること好ましい。正孔と同じく電子注入層には有機 EL 素子に用いられる電子注入材料を用いることができる

さらに好ましくは一方の電極に正孔注入層を備え、且つ、もう一方の電極に電子注入層を備える有機薄膜発光トランジスタである。

[0079] 本発明の有機薄膜トランジスタを用いた装置とは、本発明の有機薄膜トランジスタを用いる装置であればよく、例えば、回路、パーソナルコンピュータ、ディスプレイ、携帯電話等である。

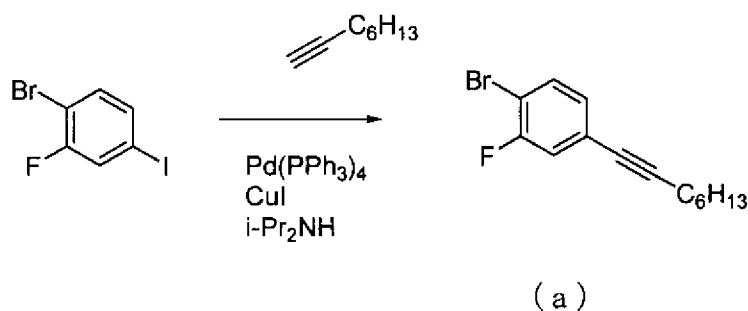
実施例

[0080] 次に、実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明する。

実施例 1 (化合物 (A-8) の合成)

(1) 化合物 (a) の合成

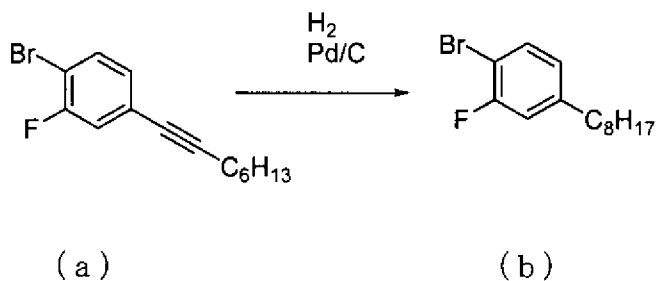
[化18]



[0081] 反応器に1-ブロモ-2-フルオロ-4-ヨードベンゼン45.0g (0.149mol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0)1.71g (1.49mmol)、ヨウ化銅(I)0.56g (2.98mmol)、ジイソプロピルアミン270mlを入れ、ここに、1-オクチン16.8g (0.149mol)、脱水トルエン500mlを加え、反応器を40℃にて6時間半加熱攪拌した。反応混合物をろ過し、ろ液の溶媒を減圧除去し化合物(a)の粗精製物を得た。この粗精製物をカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)にて精製し、化合物(a)40.1g(収率95%)を得た。

[0082] (2) 化合物 (b) の合成

[化19]

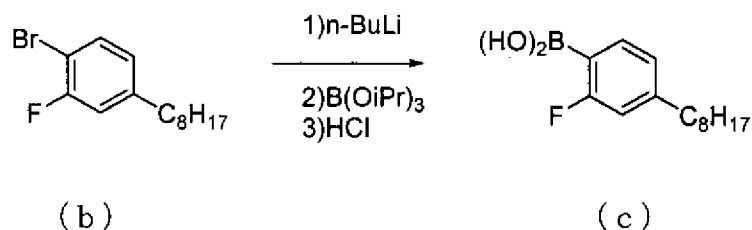


[0083] 反応器に化合物(a)40.0g (0.141mol)、パラジウム/炭素(Pd5%)8.0g、脱水トルエン500mlを加え、水素雰囲気下、60℃で18.5時間加熱攪拌した。反応混合物をろ過し、ろ液の溶媒を減

圧除去し化合物（b）の粗精製物を得た。この粗精製物をカラムクロマトグラフィー（ヘキサン）にて精製し、化合物（b）36.4 g（収率 90%）を得た。

[0084] （3）化合物（c）の合成

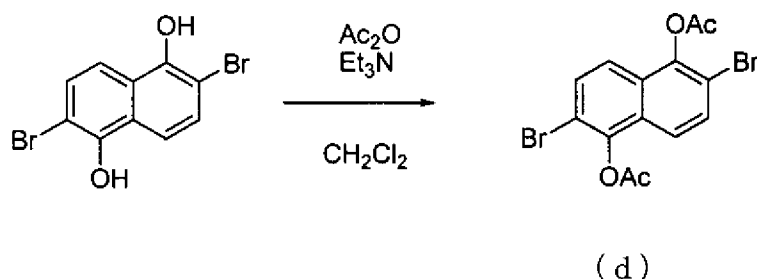
[化20]



[0085] 反応器に化合物（b）17.3 g（60.2 mmol）、脱水テトラヒドロフランを入れ−70℃に冷却し、1.55 M−ノルマルブチルリチウム46.5 ml（72.2 mmol）を滴下した。−70℃で1時間半攪拌し、ほう酸トリイソプロピル22.6 g（120.0 mmol）を滴下し室温にもどし4時間攪拌した。反応混合物に塩酸水溶液を加え、ジクロロメタンで抽出し、有機層の溶媒を減圧除去し化合物（c）の粗精製物を得た。この粗精製物をカラムクロマトグラフィー（ヘキサン：アセトン）にて精製し、化合物（c）9.9 g（収率 65%）を得た。

[0086] （4）化合物（d）の合成

[化21]

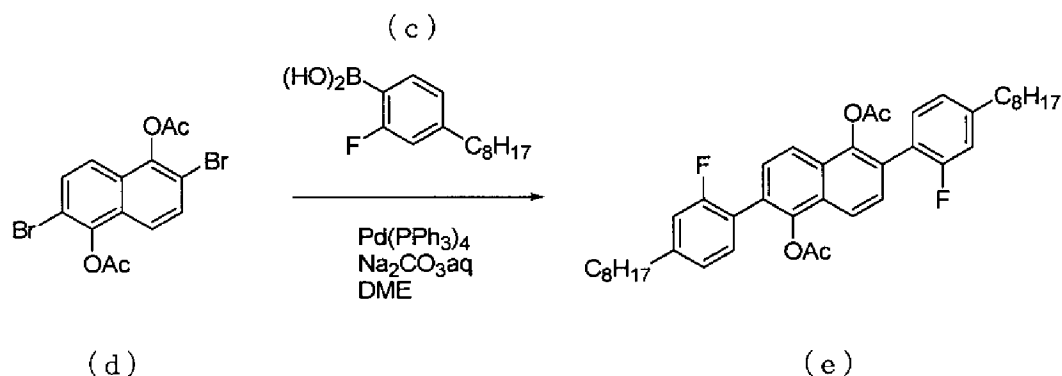


[0087] 反応器に2,6-ジブロモ-1,5-ジヒドロキシナフタレン10.0 g（31 mmol）、脱水ジクロロメタン250 ml、トリエチルアミン11.1 g（110 mmol）、無水酢酸7.1 g（69 mmol）を加え、室

温で4時間攪拌した。反応混合物に純水を加えジクロロメタンで抽出し、有機層の溶媒を減圧除去し、化合物(d)の粗精製物を得た。この粗精製物をカラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン)にて精製し、化合物(d) 5.1 g (収率 41%)を得た。

[0088] (5) 化合物(e)の合成

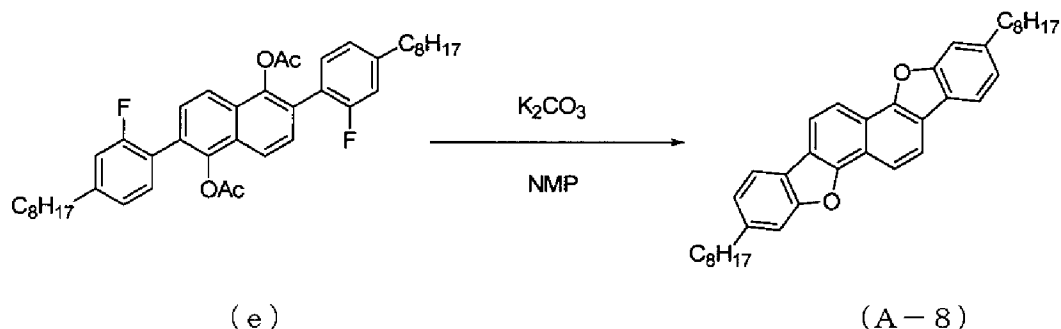
[化22]



[0089] 反応器に化合物(d) 4.1 g (10.2 mmol)、化合物(c) 5.7 g (22.4 mmol)、ジメトキシエーテル250 ml、炭酸ナトリウム4.3 g (40.8 mmol)、純水150 ml、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0) 0.59 g (0.5 mmol)を入れ、80℃にて3時間半加熱攪拌した。反応混合物に純水を加えジクロロメタンで抽出し、有機層の溶媒を減圧除去し、化合物(e)の粗精製物を得た。この粗精製物をカラムクロマトグラフィー(ヘキサン：酢酸エチル)にて精製し、化合物(e) 3.3 g (収率 49%)を得た。

[0090] (6) 化合物(A-8)の合成

[化23]



[0091] 化合物 (e) 2.5 g (3.8 mmol)、炭酸カリウム 3.2 g (22.8 mmol)、脱水 1-メチル-2-ピロリドン 400 ml を入れ、170°C で 3 時間加熱攪拌した。反応混合物を冷却し、析出した固体をろ過し純水で洗浄し、化合物 (A-8) の粗精製物を得た。得られた粗精製物を再結晶と昇華により精製し、化合物 (A-8) 0.95 g (収率 47%) を得た。

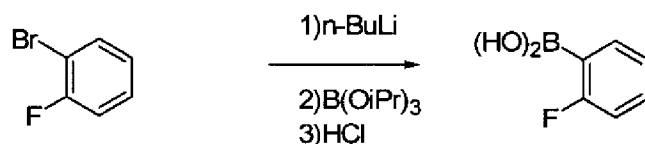
FD-MS (フィールドディソープションマス分析) の測定により目的物であることを確認した。FD-MS の測定結果を以下に示す。

[0092] FD-MS, calcd for $C_{38}H_{44}O_2 = 532$, found, $m/z = 532$ (M⁺, 100)

[0093] 実施例 2 (化合物 (A-75) の合成)

(1) 化合物 (f) の合成

[化24]



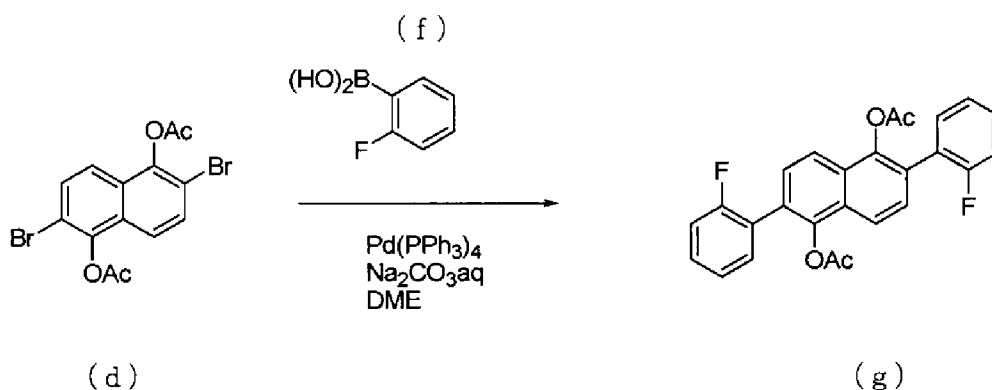
(f)

[0094] 1-ブロモ-2-フルオロベンゼン 10.0 g (57.1 mmol)、脱水テトラヒドロフランを入れ-70°C に冷却し、1.55 M-ノルマルブチリチウム 44.2 ml (68.5 mmol) を滴下した。-70°C で 1 時間半攪拌し、ほう酸トリイソプロピル 21.5 g (114.2 mmol) を

滴下し室温にもどし4時間攪拌した。反応混合物に塩酸水溶液を加え、ジクロロメタンで抽出し、有機層の溶媒を減圧除去し、化合物(f)の粗精製物を得た。この粗精製物をカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:アセトン)にて精製し、化合物(f) 4.8 g (収率 61%)を得た。

[0095] (2) 化合物(g)の合成

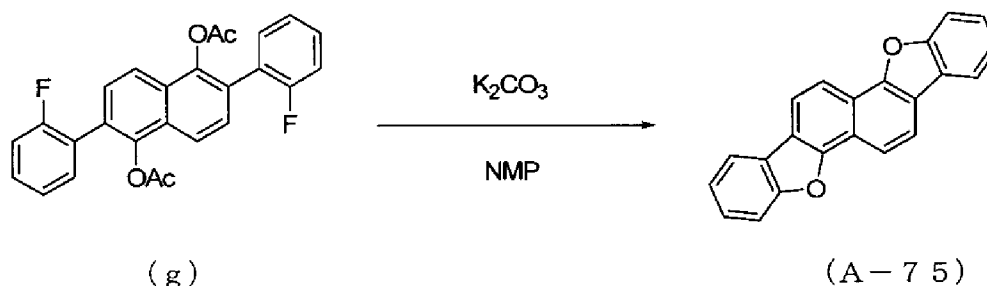
[化25]



[0096] 反応器に化合物(d) 6.5 g (16.3 mmol)、化合物(f) 4.8 g (34.3 mmol)、ジメトキシエーテル300 ml、炭酸ナトリウム6.9 g (65.2 mmol)、純水200 ml、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0) 0.93 g (0.8 mmol)を入れ、80℃にて3時間半加熱攪拌した。反応混合物に純水を加えジクロロメタンで抽出し、有機層の溶媒を減圧除去し、化合物(g)の粗精製物を得た。この粗精製物をカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル)にて精製し、化合物(g) 3.8 g (収率 54%)を得た。

[0097] (2) 化合物(A-75)の合成

[化26]



[0098] 化合物 (g) 3.8 g (8.8 mmol)、炭酸カリウム 7.3 g (52.8 mmol)、脱水 1-メチル-2-ピロリドン 800 ml を入れ、170°C で 3 時間加熱攪拌した。反応混合物を冷却し、析出した固体をろ過し純水で洗浄し、化合物 (A-75) の粗精製物を得た。得られた粗精製物を再結晶と昇華により精製し、化合物 (A-75) 1.57 g (収率 58%) を得た。

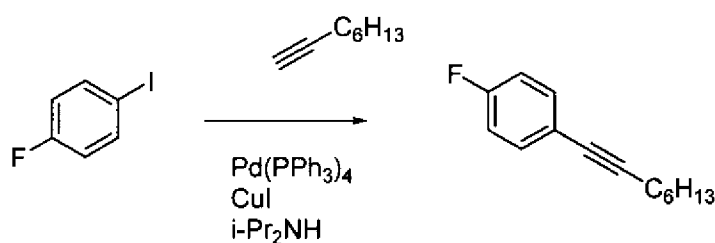
FD-MS (フィールドディソープションマス分析) の測定により目的物であることを確認した。FD-MS の測定結果を以下に示す。

[0099] FD-MS, calcd for $C_{22}H_{12}O_2 = 308$, found, $m/z = 308$ (M+, 100)

[0100] 実施例 3 (化合物 (A-23) の合成)

(1) 化合物 (h) の合成

[化27]



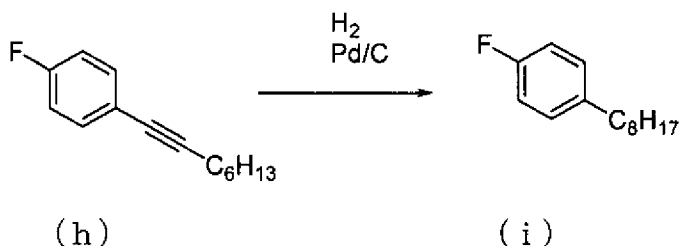
(h)

[0101] 反応器に 1-フルオロ-4-ヨードベンゼン 50.0 g (0.225 mol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (0) 2.6 g (2.25 mmol)、ヨウ化銅 (I) 0.85 g (4.50 mmol)、ジイソプロピルアミン 270 ml を入れ、ここに、1-オクチン 27.2 g (0.247 mol)、脱水トルエン 500 ml を加え、反応器を 40°C にて 7 時間加熱攪拌した。反応混合物をろ過し、ろ液の溶媒を減圧除去し化合物 (h) の粗精製物を得た。

この粗精製物をカラムクロマトグラフィー (ヘキサン) にて精製し、化合物 (h) 46.0 g (収率 100%) を得た。

[0102] (2) 化合物 (i) の合成

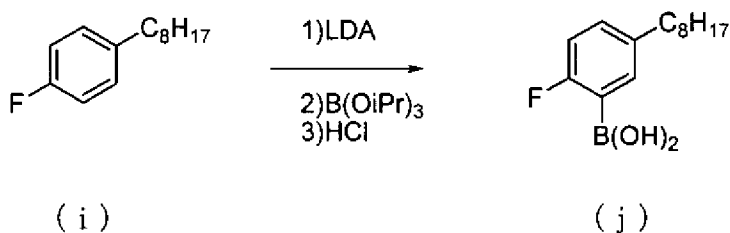
[化28]



[0103] 反応器に化合物 (h) 46.0 g (0.225 mol)、パラジウム／炭素 (Pd 5%) 2.3 g、脱水トルエンを加え、水素雰囲気下、100℃で24時間加熱攪拌した。反応混合物をろ過し、ろ液の溶媒を減圧除去し化合物 (i) の粗精製物を得た。この粗精製物をカラムクロマトグラフィー (ヘキサン) にて精製し、化合物 (i) 42.5 g (収率 91%) を得た。

[0104] (3) 化合物 (j) の合成

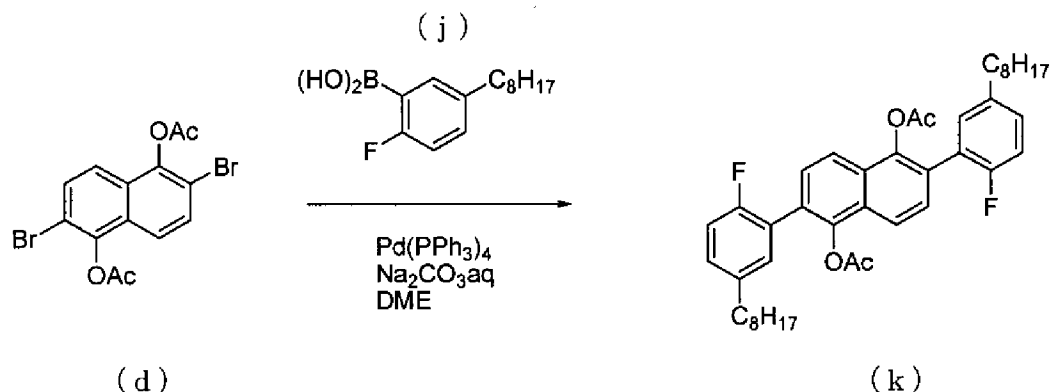
[化29]



[0105] 反応器に化合物 (i) 20 g (96.0 mmol)、脱水テトラヒドロフランを入れ-70℃に冷却し、1.08 M-リチウムジイソプロピルアミド 133 ml (144.0 mmol) を滴下した。-70℃で1時間半攪拌し、ほう酸トリイソプロピル 36.1 g (192.0 mmol) を滴下し室温にもどし4時間攪拌した。反応混合物に塩酸水溶液を加え、ジクロロメタンで抽出し、有機層の溶媒を減圧除去し、化合物 (j) の粗精製物を得た。この粗精製物をカラムクロマトグラフィー (ヘキサン：アセトン) にて精製し、化合物 (j) 13.4 g (収率 55%) を得た。

[0106] (4) 化合物 (k) の合成

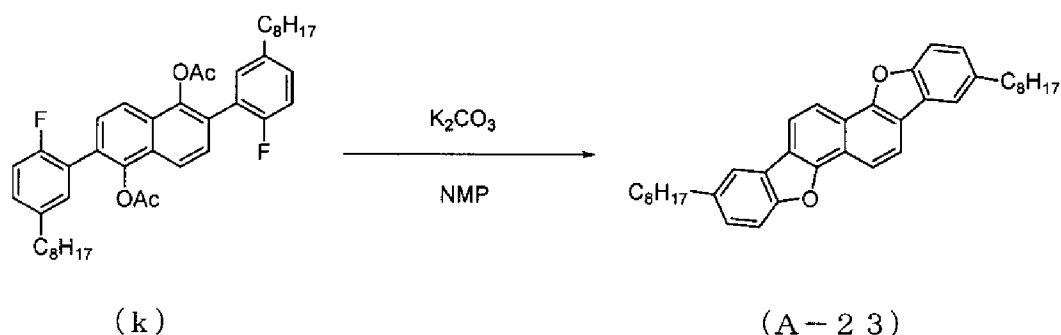
[化30]



[0107] 反応器に化合物 (d) 6.0 g (15.1 mmol)、化合物 (j) 8.0 g (31.7 mmol)、ジメトキシエーテル 250 ml、炭酸ナトリウム 6.4 g (60.4 mmol)、純水 250 ml、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (0) 0.87 g (0.75 mmol) を入れ、80℃にて3時間半加熱攪拌した。反応混合物に純水を加えジクロロメタンで抽出し、有機層の溶媒を減圧除去し、化合物 (k) の粗精製物を得た。この粗精製物をカラムクロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチル）にて精製し、化合物 (k) 4.8 g（収率 48%）を得た。

[0108] (6) 化合物 (A-23) の合成

[化31]



[0109] 化合物 (k) 4.7 g (7.1 mmol)、炭酸カリウム 5.9 g (42.9 mmol)、脱水1-メチル-2-ピロリドン 100 ml を入れ、170℃で2時間加熱攪拌した。反応混合物を冷却し、析出した固体をろ過し純水で洗浄し、化合物 (A-23) の粗精製物を得た。得られた粗精製物を再

結晶と昇華により精製し、化合物（A-23）0.76 g（収率 20%）を得た。

FD-MS（フィールドディソープシオンマス分析）の測定により目的物であることを確認した。FD-MSの測定結果を以下に示す。

[0110] FD-MS, calcd for $C_{38}H_{44}O_2 = 532$, found, $m/z = 532$ (M+, 100)

[0111] 実施例4（蒸着プロセスによる有機薄膜トランジスタの製造）

有機薄膜トランジスタを以下の手順で作製した。

ガラス基板を中性洗剤、純水、アセトン及びエタノールで各30分超音波洗浄した後、スパッタ法にて金（Au）を40 nm成膜してゲート電極を作製した。次いで、この基板を熱CVD装置の成膜部にセットした。

一方、原料の蒸発部には、絶縁体層の原料のポリパラキシレン誘導体〔ポリパラ塩化キシレン（Parylene）〕（商品名；diX-C，第三化成社製）250 mgをシャーレに入れて設置した。熱CVD装置を真空ポンプで真空に引き、5 Paまで減圧した後、蒸発部を180℃、重合部を680℃まで加熱して2時間放置しゲート電極上に厚さ1 μmの絶縁体層を形成した。

[0112] 次に、上記基板上を真空蒸着装置（ULVAC社製、EX-400）に設置し、絶縁体層上に前記化合物（A-75）を0.05 nm/sの蒸着速度で50 nm膜厚の有機半導体層として成膜した。次いで、金属マスクを通して金を50 nmの膜厚で成膜することにより、互いに接しないソース電極及びドレイン電極を、間隔（チャンネル長L）が75 μmになるように形成した。そのときソース電極とドレイン電極の幅（チャンネル幅W）は5 mmとなるように成膜して有機薄膜トランジスタを作製した（図3参照）。

[0113] 得られた有機薄膜トランジスタのゲート電極に-70 Vのゲート電圧 V_g を印加し、ソースドレイン間に電圧を印加して電流を流した。この場合、正孔が有機半導体層のチャンネル領域（ソースドレイン間）に誘起され、p型トランジスタとして動作した。その結果、正孔の電界効果移動度 μ を下記

式 (A) より算出したところ、 $1.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。

$$I_D = (W/2L) \cdot C\mu \cdot (V_G - V_T)^2 \quad (A)$$

式中、 I_D はソースドレイン間電流、 W はチャンネル幅、 L はチャンネル長、 C はゲート絶縁体層の単位面積あたりの電気容量、 V_T はゲート閾値電圧、 V_G はゲート電圧である。

[0114] 実施例 5 (塗布プロセスによる有機薄膜トランジスタの製造)

実施例 4 と同様に基板の洗浄、ゲート電極成膜、絶縁体層を成膜した。次いで、化合物 (A-8) をトルエンに 0.4 質量%溶解させ、前記絶縁体層まで成膜した基板の上にスピンコーター (ミカサ社製: 1H-D7) で成膜し、窒素雰囲気下 80°C にて乾燥させ有機半導体層として成膜した。次いで、真空蒸着装置で金属マスクを通して金 (Au) を 50 nm の膜厚で成膜することにより、互いに接しないソース及びドレイン電極形成し、有機薄膜トランジスタを作製した。得られた有機薄膜トランジスタについて、実施例 4 と同様にして、 -70 V のゲート電圧 V_G にて p 型駆動させた。ソースドレイン電極間の電流のオン/オフを測定し、正孔の電界効果移動度 μ を算出した結果を表 1 に示す。

[0115] 実施例 6 (塗布プロセスによる有機薄膜トランジスタの製造)

有機半導体層の材料として、化合物 (A-8) の代わりに化合物 (A-23) を用いた以外は、実施例 5 と同様にして有機薄膜トランジスタを作製した。得られた有機薄膜トランジスタについて、実施例 4 と同様にして、 -70 V のゲート電圧 V_G にて p 型駆動させた。ソースドレイン電極間の電流のオン/オフ比を測定し、正孔の電界効果移動度 μ を算出した結果を表 1 に示す。

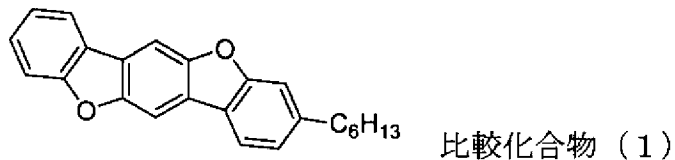
[0116] 比較例 1 (有機薄膜トランジスタ)

有機薄膜トランジスタを以下の手順で作製した。まず、Si 基板 (P 型比抵抗 $1 \Omega \text{ cm}$ ゲート電極兼用) を熱酸化法にて表面を酸化させ、基板上 300 nm の熱酸化膜を作製して絶縁体層とした。さらに基板の一方に成膜した SiO_2 膜をドライエッチングにて完全に除去した後、さらにその上に金 (A

u) を 100 nm スパッタにて成膜し取り出し電極とした。この基板を、中性洗剤、純水、アセトン及びエタノールで各 30 分超音波洗浄し、さらにオゾン洗浄を行った。

[0117] 次に、上記基板上を真空蒸着装置（ULVAC社製、EX-400）に設置し、絶縁体層上に下記に示す比較化合物（1）を 0.05 nm/s の蒸着速度で 50 nm 膜厚の有機半導体層として成膜した。次いで、金属マスクを通して金を 50 nm の膜厚で成膜することにより、互いに接しないソース電極及びドレイン電極を、間隔（チャンネル長 L ）が $75\text{ }\mu\text{m}$ になるように形成した。そのときソース電極とドレイン電極の幅（チャンネル幅 W ）は 5 mm となるように成膜して有機薄膜トランジスタを作製した（図3参照）。

[化32]



[0118] 得られた有機薄膜トランジスタについて、実施例4同様にして、 -70 V のゲート電圧 V_g にて p 型駆動させた。ソースドレイン電極間の電流のオン／オフ比を測定し、正孔の電界効果移動度 μ を算出した結果を表1に示す。

[0119] [表1]

	有機半導体層	トランジスタ種類	電界効果移動度 (cm^2/Vs)
実施例4	化合物A-75	p型	1.0
実施例5	化合物A-8	p型	1.1
実施例6	化合物A-23	p型	1.2
比較例1	比較化合物（1）	p型	0.2

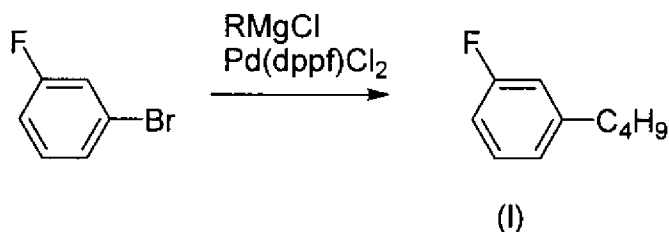
[0120] 表1より、本発明の有機TFTは、高いキャリア移動度を有し、本特許の

化合物が有機 T F T の半導体材料として有用であることは明らかである。

[0121] 実施例 7 (化合物 (A-4) の合成)

(1) 化合物 (I) の合成

[化33]

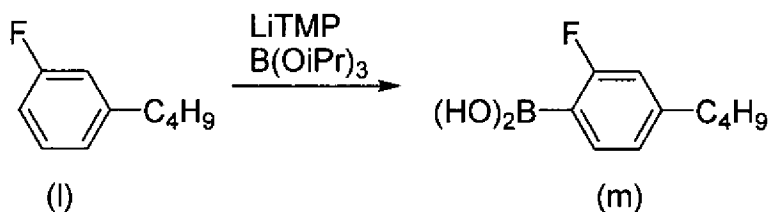


[0122] 反応器に 1-ブromo-3-フルオロベンゼン 25.0 g (143 mmol) を入れ窒素置換し、脱水 THF 30 ml と Pd(dppf)Cl₂・CH₂Cl₂ 0.82 g (1.0 mmol) を加えた。次に 2M-ブチルマグネシウムクロリド 110 ml (0.22 mol) を加え室温で 30 分攪拌した後、50℃で 7 時間加熱攪拌した。反応混合物を冷却し、メタノール、純水、飽和 NH₄Cl 水溶液、HCl 水溶液を加えヘキサンで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗い、MgSO₄ で乾燥させ、溶媒を除去し、化合物 (I) の粗精製物を得た。

この粗精製物をカラムクロマトグラフィーにて精製し、化合物 (I) 17.8 g (収率 82%) を得た。

[0123] (2) 化合物 (m) の合成

[化34]



[0124] 窒素置換した反応器に、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン 21.5 g (0.152 mol)、脱水 THF 200 ml を加え -56℃ に冷却し、1.67M-ノルマルブチルリチウム 91 ml (0.152 mol) を加え

、 -24°C で30分攪拌した。 -75°C まで冷却し、ほう酸トリイソプロピル54 ml (0.234 mol)を滴下し5分攪拌後、脱水THF 20 mlに化合物 (l) 17.8 g (0.117 mol)を溶解させ滴下した。冷却用のアイスバスをはずし室温で10時間攪拌した。反応混合物を冷却し、5% HCl水溶液を加え、室温で30分攪拌後、酢酸エチルで抽出し、有機層を飽和食塩水で洗い、 MgSO_4 で乾燥させ、溶媒を除去し、化合物 (m) の粗精製物を得た。

この粗精製物をカラムクロマトグラフィーにて精製し、化合物 (m) 18.3 g (収率80%)を得た。

[0125] (3) 化合物 (A-4) の合成

化合物 (c) の代わりに化合物 (m) を用いた他は、実施例1と同様にし化合物 (A-4) を合成した。

FD-MSの測定により目的物であることを確認した。FD-MSの測定結果を以下に示す。

[0126] FD-MS, calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_2 = 420$, found, $m/z = 420$ (M^+ , 100)

[0127] 実施例8～14 (化合物 (A-5)、(A-6)、(A-7)、(A-9)、(A-10)、(A-11)、(A-12) の合成)

実施例1、又は実施例7と同様にし、それぞれに対応するボロン酸を合成し、当該ボロン酸を用いて、実施例1と同様にし化合物 (A-5)、(A-6)、(A-7)、(A-9)、(A-10)、(A-11)、(A-12) を合成した。

FD-MSの測定により目的物であることを確認した。FD-MSの測定結果を以下に示す。

[0128] 化合物 (A-5)

FD-MS, calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_2 = 448$, found, $m/z = 448$ (M^+ , 100)

化合物 (A-6)

FD-MS, calcd for $C_{34}H_{36}O_2=476$, found, $m/z=476$ (M+, 100)

化合物 (A-7)

FD-MS, calcd for $C_{36}H_{40}O_2=504$, found, $m/z=504$ (M+, 100)

化合物 (A-9)

FD-MS, calcd for $C_{40}H_{48}O_2=560$, found, $m/z=560$ (M+, 100)

化合物 (A-10)

FD-MS, calcd for $C_{42}H_{52}O_2=588$, found, $m/z=588$ (M+, 100)

化合物 (A-11)

FD-MS, calcd for $C_{44}H_{56}O_2=616$, found, $m/z=616$ (M+, 100)

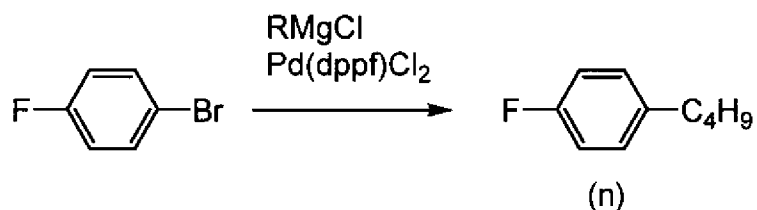
化合物 (A-12)

FD-MS, calcd for $C_{46}H_{60}O_2=644$, found, $m/z=644$ (M+, 100)

[0129] 実施例 15 (化合物 (A-19) の合成)

化合物 (n) の合成

[化35]



[0130] 反応器に1-ブロモ-4-フルオロベンゼン16.0g (91mmol)を入れ窒素置換し、脱水THF20mlとPd(dppf)Cl₂・CH₂Cl₂0.52g (0.64mmol)を加えた。次に0.91M-ブチルマグネシウムクロリド125ml (0.114mol)を加え室温で20分攪拌

した後、60℃で8時間加熱攪拌した。反応混合物を冷却し、メタノール、純水、HCl水溶液を加えヘキサンで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗い、MgSO₄で乾燥させ、溶媒を除去し、化合物(n)の粗精製物を得た。

この粗精製物をカラムクロマトグラフィーと減圧蒸留にて精製し、化合物(n) 6.9 g (収率50%)を得た。

[0131] 化合物(i)の代わりに化合物(n)を用いた他は、実施例3(化合物(A-23)の合成)と同様にして化合物(A-19)を合成した。

FD-MSの測定により目的物であることを確認した。FD-MSの測定結果を以下に示す。

[0132] FD-MS, calcd for C₃₀H₂₈O₂=420, found, m/z=420 (M+, 100)

[0133] 実施例16~22. 化合物(A-20)、(A-21)、(A-22)、(A-24)、(A-25)、(A-26)、(A-27)の合成

実施例3、又は実施例15と同様にしてそれぞれに対応するボロン酸を合成し、当該ボロン酸を用いて、実施例3と同様にして化合物(A-20)、(A-21)、(A-22)、(A-24)、(A-25)、(A-26)、(A-27)を合成した。

FD-MSの測定により目的物であることを確認した。FD-MSの測定結果を以下に示す。

[0134] 化合物(A-20)

FD-MS, calcd for C₃₂H₃₂O₂=448, found, m/z=448 (M+, 100)

化合物(A-21)

FD-MS, calcd for C₃₄H₃₆O₂=476, found, m/z=476 (M+, 100)

化合物(A-22)

FD-MS, calcd for C₃₆H₄₀O₂=504, found, m/z=504 (M+, 100)

化合物 (A-24)

FD-MS, calcd for $C_{40}H_{48}O_2=560$, found, $m/z=560$ (M+, 100)

化合物 (A-25)

FD-MS, calcd for $C_{42}H_{52}O_2=588$, found, $m/z=588$ (M+, 100)

化合物 (A-26)

FD-MS, calcd for $C_{44}H_{56}O_2=616$, found, $m/z=616$ (M+, 100)

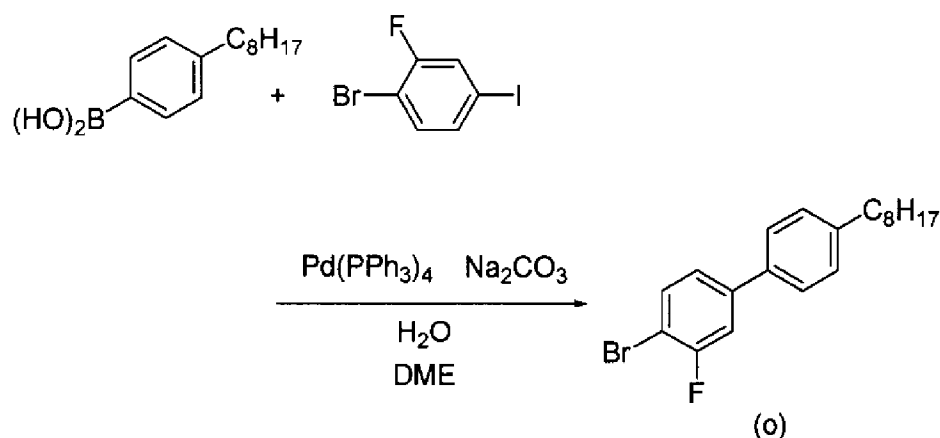
化合物 (A-27)

FD-MS, calcd for $C_{46}H_{60}O_2=644$, found, $m/z=644$ (M+, 100)

[0135] 実施例 23 (化合物 (A-48) の合成)

化合物 (o) の合成

[化36]



[0136] 反応器に化合物 4-オクチルフェニルボロン酸 14.3 g (61.0 mmol)、1-ブロモ-2-フルオロ-4-ヨードベンゼン 16.7 g (55.5 mmol)、ジメトキシエーテル 200 ml、炭酸ナトリウム 19.4 g (0.183 mol)、純水 200 ml、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (0) 1.0 g (0.86 mmol) を入れ、60℃にて 8

時間半加熱攪拌した。反応混合物に純水を加えジクロロメタンで抽出し、有機層の溶媒を減圧除去し、化合物（o）の粗精製物を得た。

この粗精製物をカラムクロマトグラフィーにて精製し、化合物（o）18.2 g（収率90%）を得た。

[0137] 化合物（b）の代わりに化合物（o）を用いた他は、実施例1と同様にして化合物（A-48）を合成した。

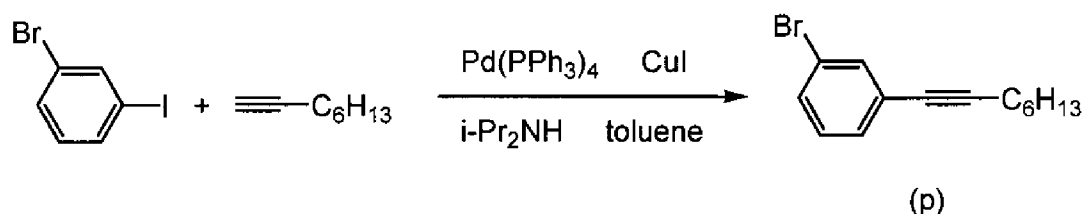
FD-MSの測定により目的物であることを確認した。FD-MSの測定結果を以下に示す。

[0138] FD-MS, calcd for $C_{50}H_{52}O_2 = 684$, found, $m/z = 684$ (M^+ , 100)

[0139] 実施例24（化合物（A-50）の合成）

（1）化合物（p）の合成

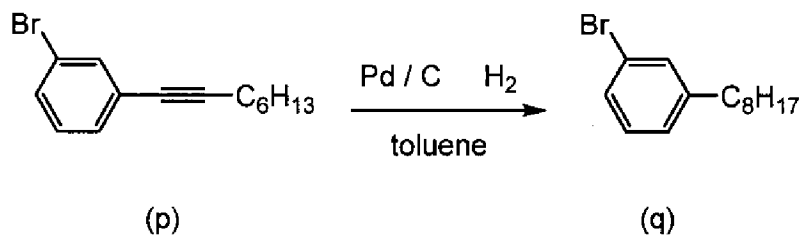
[化37]



[0140] 反応器に1-フルオロ-4-ヨードベンゼン50.0 g（0.177 mol）、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム（0）1.0 g（0.86 mmol）、ヨウ化銅（I）0.33 g（1.73 mmol）、ジイソプロピルアミン350 mlを入れ、ここに、1-オクチン21.0 g（0.194 mol）、脱水トルエン350 mlを加え、60℃にて6時間半加熱攪拌した。反応混合物をろ過し、ろ液の溶媒を減圧除去し、カラムクロマトグラフィーにて精製し化合物（p）の粗精製物51.6 gを得た。この粗精製物を次の反応に用いた。

[0141] （2）化合物（q）の合成

[化38]

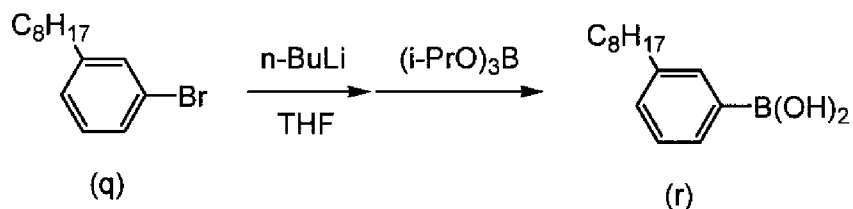


[0142] 反応器に化合物 (p) 51.6 g (0.177 mol)、パラジウム／炭素 (Pd 5%) 1.0 g、脱水トルエンを加え、水素雰囲気下、100℃で24時間加熱攪拌した。反応混合物をろ過し、ろ液の溶媒を減圧除去し、化合物 (q) の粗精製物を得た。

この粗精製物をカラムクロマトグラフィーにて精製し、化合物 (q) 43.1 g (収率92%) を得た。

[0143] (3) 化合物 (r) の合成

[化39]



[0144] 反応器に化合物 (q) 25.0 g (92.9 mmol)、脱水テトラヒドロフラン (200 ml) と脱水トルエン (200 ml) を入れ -78℃ に冷却し、1.56 M ノルマルブチルリチウム 89 ml (139 mmol) を滴下した。-78℃ で1時間半攪拌し、ほう酸トリイソプロピル 35.0 g (186 mmol) を滴下し室温にもどし4時間攪拌した。反応混合物に塩酸水溶液を加え、酢酸エチル抽出し、有機層の溶媒を減圧除去し化合物 (r) の粗精製物を得た。

この粗精製物をカラムクロマトグラフィーにて精製し、化合物 (r) 18.1 g (収率83%) を得た。

[0145] 実施例 23 の 4-オクチルフェニルボロン酸の代わりに化合物 (r) を用いた他は、実施例 23 と同様にして化合物 (A-50) を合成した。

FD-MS の測定により目的物であることを確認した。FD-MS の測定結果を以下に示す。

[0146] FD-MS, calcd for $C_{50}H_{52}O_2 = 684$, found, $m/z = 684$ (M⁺, 100)

[0147] 実施例 25 ~ 38 (塗布プロセスによる有機薄膜トランジスタの製造)

有機半導体層の材料として、化合物 (A-8) の代わりに化合物 (A-4)、(A-5)、(A-6)、(A-7)、(A-9)、(A-10)、(A-11)、(A-12)、(A-19)、(A-20)、(A-21)、(A-22)、(A-48)、(A-50) をそれぞれ用いた他は、実施例 5 と同様にして有機薄膜トランジスタを作製した。得られた有機薄膜トランジスタについて、実施例 4 と同様にして、-70V のゲート電圧 V_g にて p 型駆動させた。ソースドレイン電極間の電流のオン/オフ比を測定し、正孔の電界効果移動度 μ を算出した結果を表 2 に示す。

[0148]

[表2]

	有機半導体層	トランジスタ種類	電界効果移動度 (cm^2/Vs)
実施例25	化合物A-4	p型	1.1
実施例26	化合物A-5	p型	1.3
実施例27	化合物A-6	p型	0.5
実施例28	化合物A-7	p型	0.8
実施例29	化合物A-9	p型	0.8
実施例30	化合物A-10	p型	0.4
実施例31	化合物A-11	p型	0.4
実施例32	化合物A-12	p型	0.7
実施例33	化合物A-19	p型	1.2
実施例34	化合物A-20	p型	1.4
実施例35	化合物A-21	p型	1.1
実施例36	化合物A-22	p型	1.5
実施例37	化合物A-48	p型	0.3
実施例38	化合物A-50	p型	0.4
比較例1	比較化合物(1)	p型	0.2

[0149] 表2の結果から、化合物（A-24）、（A-25）、（A-26）、（A-27）を用いた場合であっても、これら化合物は、実施例25～38の化合物と類似の構造であることから、トランジスタ性能が高いことが予想される。

産業上の利用可能性

[0150] 以上詳細に説明したように、本発明の多環縮環化合物は、有機薄膜トランジスタの有機半導体層の材料として使用できる。本発明の多環縮環化合物は有機半導体層の材料として高いキャリア移動度を有しているので、この有機薄膜トランジスタは、応答速度（駆動速度）が高速で、トランジスタとしての性能が高いものであり、発光可能な有機薄膜発光トランジスタとしても利用できる。

[0151] 上記に本発明の実施形態及び／又は実施例を幾つか詳細に説明したが、当

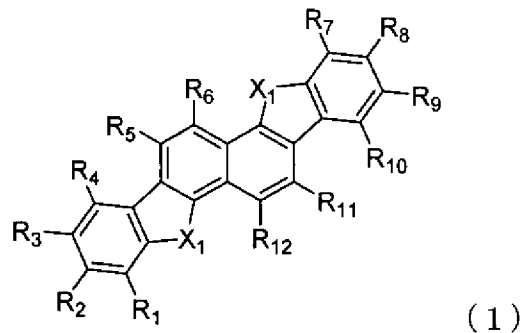
業者は、本発明の新規な教示及び効果から実質的に離れることなく、これら例示である実施形態及び／又は実施例に多くの変更を加えることが容易である。従って、これらの多くの変更は本発明の範囲に含まれる。

この明細書に記載の文献の内容を全てここに援用する

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表わされる有機薄膜トランジスタ用化合物。

[化40]



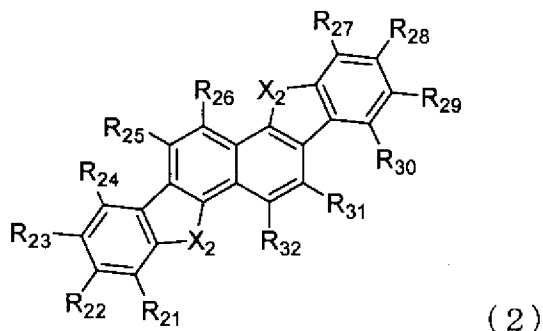
[式（１）において、 X_1 はそれぞれ、酸素原子、又は $N-R_{13}$ で表わされる基である。

$R_1 \sim R_{13}$ は、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～３０のアルキル基、炭素数１～３０のハロアルキル基、炭素数１～３０のアルコキシ基、炭素数１～３０のハロアルコキシ基、炭素数１～３０のアルキルチオ基、炭素数１～３０のハロアルキルチオ基、炭素数１～３０のアルキルアミノ基、炭素数２～６０のジアルキルアミノ基（アルキル基は互いに結合して窒素原子を含む環構造を形成してもよい）、炭素数１～３０のアルキルスルホニル基、炭素数１～３０のハロアルキルスルホニル基、炭素数３～６０のアリール基、炭素数３～２０のアルキルシリル基、炭素数５～６０のアルキルシリルエチニル基、炭素数３～６０のアリールアミノ基、炭素数６～１２０のジアリールアミノ基又はシアノ基であり、これら各基は置換基を有してもよい。

X_1 がともに $N-R_{13}$ で表わされる基である場合、２つの R_{13} は同一でも異なってもよい。]

[請求項2] 下記式（２）で表される多環縮環化合物。

[化41]



[式(2)において、 X_2 はそれぞれ、酸素原子、又は $N-R_{33}$ で表わされる基である。

$R_{21} \sim R_{32}$ は、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～30のアルキル基、炭素数1～30のハロアルキル基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数1～30のハロアルコキシ基、炭素数1～30のアルキルチオ基、炭素数1～30のハロアルキルチオ基、炭素数1～30のアルキルアミノ基、炭素数2～60のジアルキルアミノ基（アルキル基は互いに結合して窒素原子を含む環構造を形成してもよい）、炭素数1～30のアルキルスルホニル基、炭素数1～30のハロアルキルスルホニル基、炭素数3～60のアリール基、炭素数3～20のアルキルシリル基、炭素数5～60のアルキルシリルエチル基、炭素数3～60のアリールアミノ基、炭素数6～120のジアリールアミノ基又はシアノ基であり、これら各基は置換基を有していてもよい。

R_{33} は、ハロゲン原子、炭素数1～30のアルキル基、炭素数1～30のハロアルキル基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数1～30のハロアルコキシ基、炭素数1～30のアルキルチオ基、炭素数1～30のハロアルキルチオ基、炭素数1～30のアルキルアミノ基、炭素数2～60のジアルキルアミノ基（アルキル基は互いに結合して窒素原子を含む環構造を形成してもよい）、炭素数1～30のアルキルスルホニル基、炭素数1～30のハロアルキルスルホニル基、

炭素数 3 ～ 60 のアリール基、炭素数 3 ～ 20 のアルキルシリル基、炭素数 5 ～ 60 のアルキルシリルエチニル基、炭素数 3 ～ 60 のアリールアミノ基、炭素数 6 ～ 120 のジアリールアミノ基又はシアノ基であり、これら各基は置換基を有していてもよい。

X_2 がともに $N-R_{33}$ で表わされる基である場合、2 つの R_{33} は同一でも異なってもよい。]

[請求項3] 請求項 1 又は 2 に記載の式 (1) 又は式 (2) に示す化合物を含むことを特徴とする有機薄膜トランジスタ用材料。

[請求項4] 少なくとも基板上にゲート電極、ソース電極及びドレイン電極の 3 端子、絶縁体層並びに有機半導体層が設けられ、ソースドレイン間電流をゲート電極に電圧を印加することによって制御する有機薄膜トランジスタにおいて、前記有機半導体層が、請求項 1 又は 2 に記載の式 (1) 又は式 (2) に示す化合物を含む有機薄膜トランジスタ。

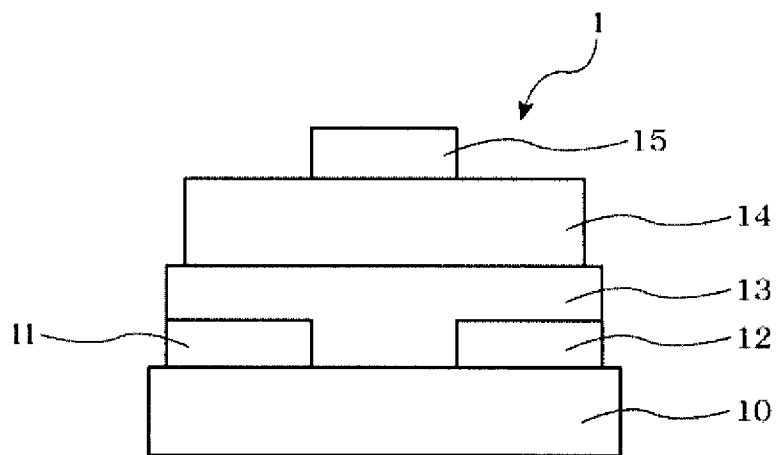
[請求項5] ソースドレイン間を流れる電流を利用して発光し、ゲート電極に電圧を印加することによって発光を制御する請求項 4 に記載の有機薄膜トランジスタ。

[請求項6] ソース電極及びドレイン電極の一方が仕事関数 4.2 eV 以上の物質からなり、他方が仕事関数 4.3 eV 以下の物質からなる請求項 5 に記載の有機薄膜トランジスタ。

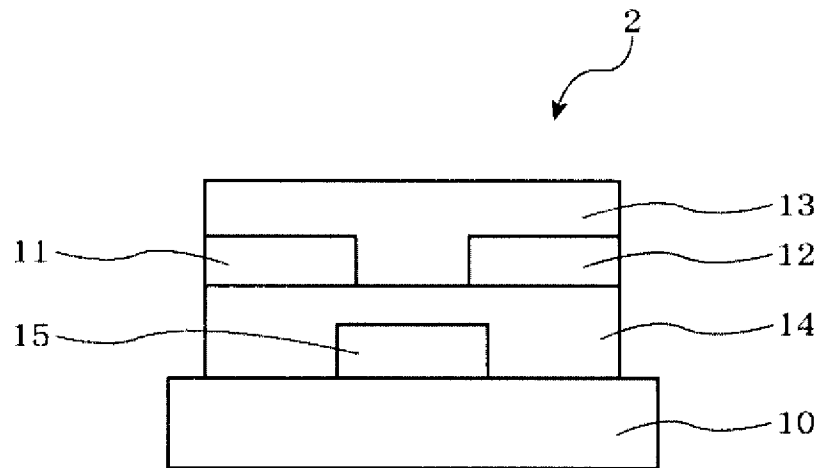
[請求項7] ソース及びドレイン電極と有機半導体層の間にバッファ層を有する請求項 4 ～ 6 のいずれかに記載の有機薄膜トランジスタ。

[請求項8] 請求項 4 ～ 7 のいずれかに記載の有機薄膜トランジスタを備えた装置。

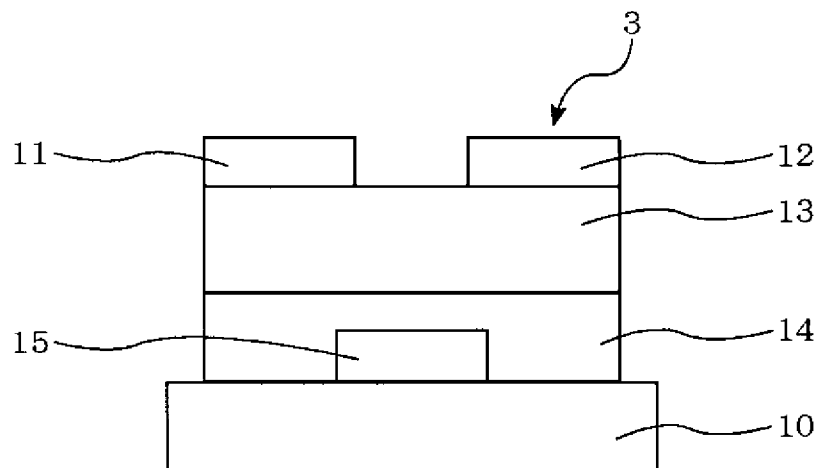
[図1]



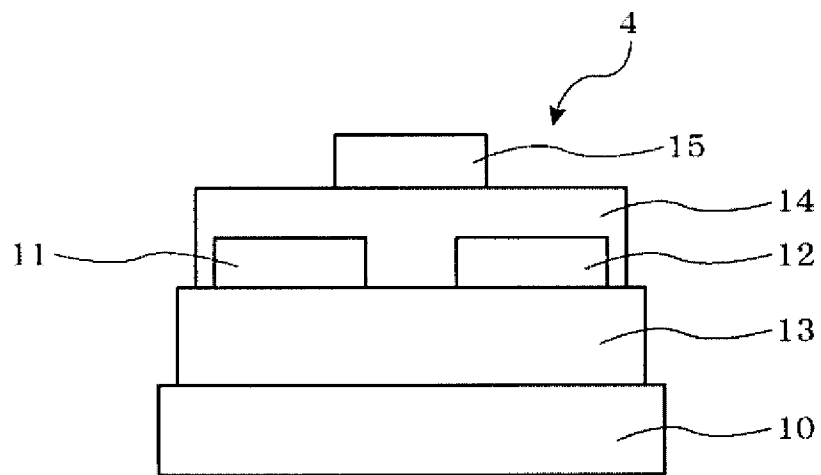
[図2]



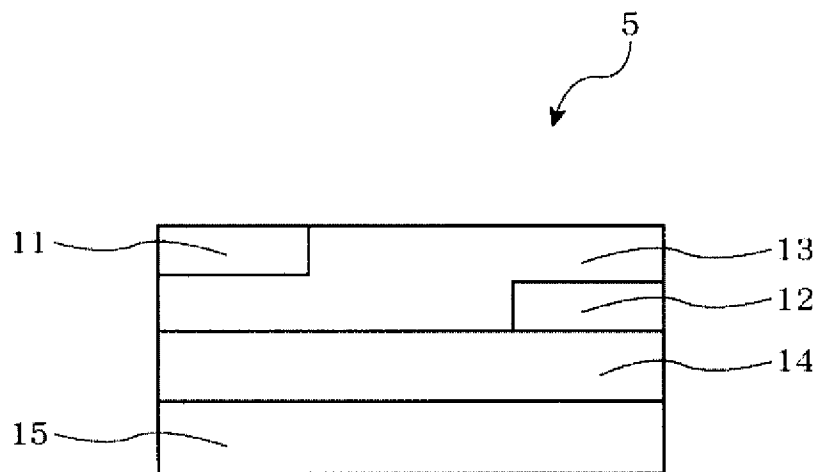
[図3]



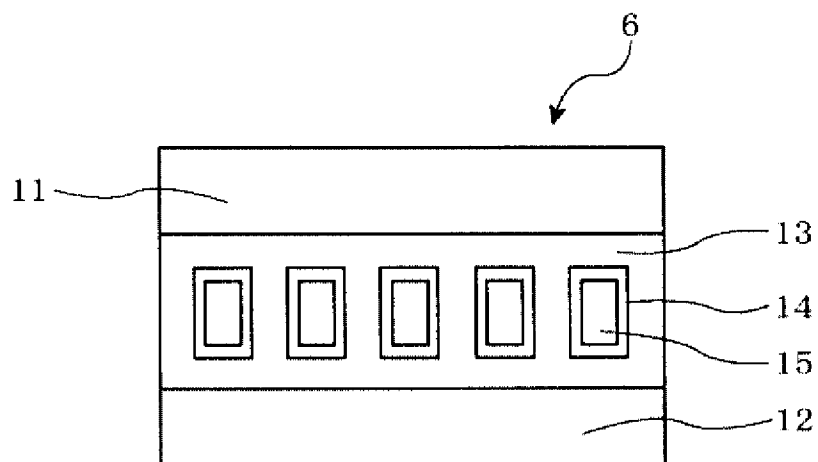
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/007220

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D493/04(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i,
H01L51/30(2006.01)i, H01L51/50(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)

C07D493/04, H01L29/786, H01L51/05, H01L51/30, H01L51/50

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X/Y	DUFOUR, F. et al, Carbazolo[2,1-a]carbazole derivatives via Fischer indole synthesis, Journal of Heterocyclic Chemistry, 2008, Vol.45, No.1, pp.161-163	1/1-8
Y	JP 2009-267134 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 12 November 2009 (12.11.2009), entire text; particularly, claims; compounds 101 to 116; examples 12, 13 (Family: none)	1-8
Y	US 2004/0131880 A1 (EASTMAN KODAK CO.), 08 July 2004 (08.07.2004), entire text; particularly, claims; compounds 186 to 189; scheme 6 & WO 2004/061048 A1 & US 6849348 B2 & JP 2006-512395 A	1-8



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
05 January, 2011 (05.01.11)

Date of mailing of the international search report
18 January, 2011 (18.01.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07D493/04 (2006.01) i, H01L29/786 (2006.01) i, H01L51/05 (2006.01) i, H01L51/30 (2006.01) i, H01L51/50 (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. C07D493/04, H01L29/786, H01L51/05, H01L51/30, H01L51/50

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

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X/ Y	DUFOUR, F. et al, Carbazolo[2,1-a]carbazole derivatives via Fischer indole synthesis, Journal of Heterocyclic Chemistry, 2008, Vol.45, No.1, pp.161-163	1/ 1-8
Y	JP 2009-267134 A (三井化学株式会社) 2009.11.12, 全文、特に特許請求の範囲、化合物 101~116、実施例 12, 13 (ファミリーなし)	1-8

☒ 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

0 5 . 0 1 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 1 . 2 0 1 1

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)

三上 晶子

4 P

4 0 4 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 9 2

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	US 2004/0131880 A1 (EASTMAN KODAK CO) 2004.07.08, 全文、特に claims、compound 186-189、Scheme 6 & WO 2004/061048 A1 & US 6849348 B2 & JP 2006-512395 A	1-8