

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 9 月 22 日(22.09.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/148169 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/30 (2006.01) *H01L 29/786* (2006.01)
C08L 65/00 (2006.01) *H01L 51/05* (2006.01)
H01L 21/336 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/058256
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 16 日(16.03.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-051881 2015 年 3 月 16 日(16.03.2015) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 北村 哲(KITAMURA Tetsu); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 野口 恭弘(NOGUCHI Yasuhiro); 〒1050001 東京都港区虎ノ門 1 丁目 1 6 番 4 号 アーバン虎ノ門ビル 野口特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

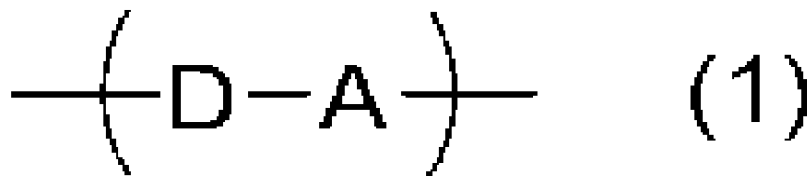
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
- 補正された請求の範囲及び説明書 (条約第 19 条(1))

(54) Title: ORGANIC SEMICONDUCTOR ELEMENT AND METHOD FOR PRODUCING SAME, COMPOUND, ORGANIC SEMICONDUCTOR COMPOSITION AND ORGANIC SEMICONDUCTOR FILM AND METHOD FOR PRODUCING SAME

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



(57) Abstract: The purposes of the present invention are: to provide an organic semiconductor element having high carrier mobility, suppressed variation of mobility, and excellent stability over time under high temperature and high humidity, and a method for producing same; to provide a novel compound suitable as an organic semiconductor; and to provide an organic semiconductor film having high mobility, suppressed variation of mobility, and excellent stability over time under high temperature and high humidity, and a method for producing same, as well as an organic semiconductor composition which can suitably be used to form the organic semiconductor film. This organic semiconductor element is characterized by including an organic semiconductor layer containing a compound having a molecular weight of 2,000 or more and including a structural repeating unit represented by formula 1.

(57) 要約: 本発明の目的は、キャリア移動度が高く、移動度のバラツキが抑制され、高温高湿下での経時安定性に優れた有機半導体素子及びその製造方法を提供すること、有機半導体として好適な新規な化合物を提供すること、並びに、高移動度であり、移動度のバラツキが抑制され、高温高湿下での経時安定性に優れた有機半導体膜及びその製造方法、並びに、上記有機半導体膜を好適に形成することができる有機半導体組成物を提供することである。本発明の有機半導体素子は、式 1 で表される構成繰返し単位を有する、分子量 2,000 以上の化合物を含有する有機半導体層を有することを特徴とする。



WO 2016/148169 A1

明 細 書

発明の名称：

有機半導体素子及びその製造方法、化合物、有機半導体組成物、並びに、
有機半導体膜及びその製造方法

技術分野

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

背景技術

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

従来の有機半導体としては、特許文献１又は２に記載されたものが知られている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：特表２０１０－５２７３２７号公報
特許文献２：特開２００８－１５３６６７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明が解決しようとする課題は、キャリア移動度（以下、単に「移動度」ともいい、キャリア移動度が高いことを「高移動度」ともいう。）が高く、移動度のバラツキが抑制され、高温高湿下での経時安定性に優れた有機半導体素子及びその製造方法を提供することである。

また、本発明が解決しようとする他の課題は、有機半導体として好適な新

規な化合物を提供することである。

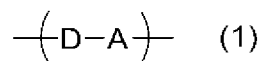
更に、本発明が解決しようとする他の課題は、高移動度であり、移動度のバラツキが抑制され、高温高湿下での経時安定性に優れた有機半導体膜及びその製造方法、並びに、上記有機半導体膜を好適に形成することができる有機半導体組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明の上記課題は、以下の<1>、<9>、<13>、<15>又は<17>～<20>に記載の手段により解決された。好ましい実施態様である<2>～<8>、<10>～<12>、<14>及び<16>と共に以下に記載する。

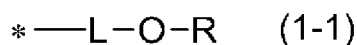
<1> 式1で表される構成繰り返し単位を有する、分子量2,000以上の化合物を含有する有機半導体層を有することを特徴とする有機半導体素子、

[0006] [化1]



[0007] 式1中、Aはsp²窒素原子、カルボニル基、及び、チオカルボニル基のうち少なくとも1つを環構造内に有する部分構造を含む電子アクセプターユニット、Dは少なくとも1つのN原子、O原子、S原子、若しくはSe原子を環構造内に有する二価の芳香族複素環基、又は2環以上の縮環構造からなる二価の芳香族炭化水素基を部分構造として含む電子ドナーユニットであり、D及び／又はAは式1-1により表される一価の基を少なくとも1つ有する、

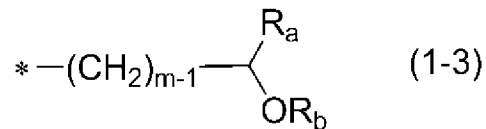
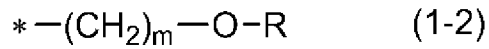
[0008] [化2]



[0009] 式1-1中、Lは直鎖状又は分岐鎖状の炭素数mのアルキレン基であり、Rは置換基を有さない炭素数nのアルキル基であり、6 ≤ m + n ≤ 50であり、*は他の構造との結合部位を表す、

<2> 上記式 1-1 により表される一価の基が、下記式 1-2 又は式 1-3 により表される一価の基である、<1>に記載の有機半導体素子、

[0010] [化3]

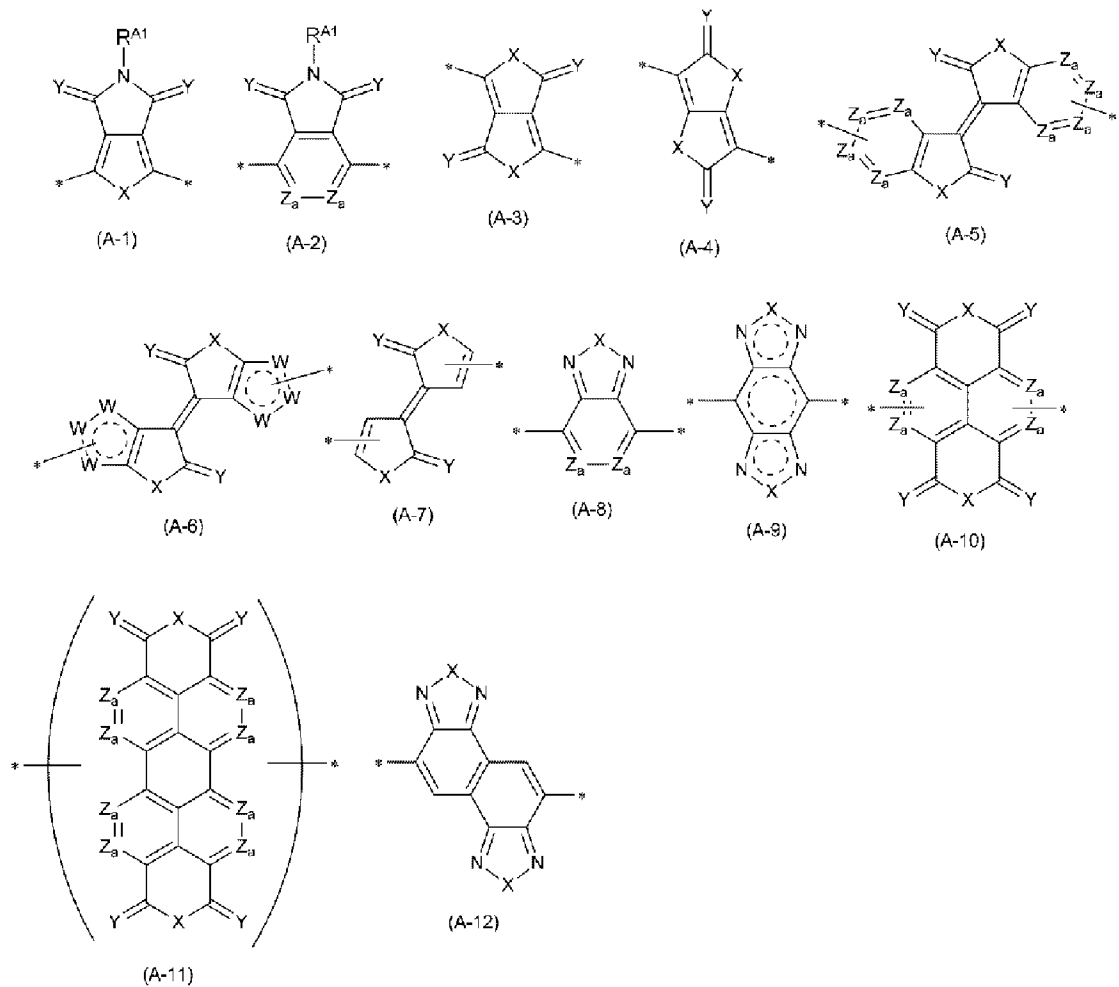


[0011] 式 1-2、及び、式 1-3 中、 m は 1 以上の整数であり、 R は置換基を有さない炭素数 n のアルキル基であり、 R_a は置換基を有さない炭素数 a のアルキル基であり、 R_b は置換基を有さない炭素数 b のアルキル基であり、 $6 \leq m + n \leq 50$ 、又は、 $6 \leq m + a + b \leq 50$ であり、* は他の構造との結合部位を表す、

<3> 式 1 において、 A が下記式 A-1 ~ 式 A-12 で表される構造よりなる群から選ばれた少なくとも 1 つの構造を部分構造として有する、<1> 又は <2> に記載の有機半導体素子、

[0012]

[化4]

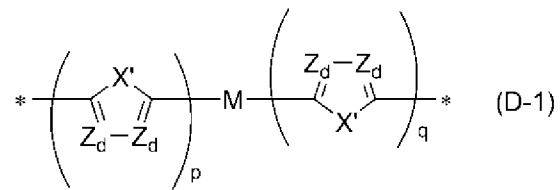


[0013] 式A-1～式A-12中、Xはそれぞれ独立に、O原子、S原子、Se原子又は NR^{A1} を表し、Yはそれぞれ独立に、O原子又はS原子を表し、 Z_a はそれぞれ独立に、 CR^{A2} 又はN原子を表し、Wはそれぞれ独立に、 $C(R^{A2})_2$ 、 NR^{A1} 、N原子、 CR^{A2} 、O原子、S原子、又はSe原子を表し、 R^{A1} はそれぞれ独立に、アルキル基、式1-1で表される一価の基、又は、他の構造との結合部位を表し、 R^{A2} はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又は、他の構造との結合部位を表し、*はそれぞれ独立に、他の構造との結合部位を表す、

<4> 式1において、Dが式D-1で表される構造である、<1>～<3>のいずれか1つに記載の有機半導体素子、

[0014]

[化5]

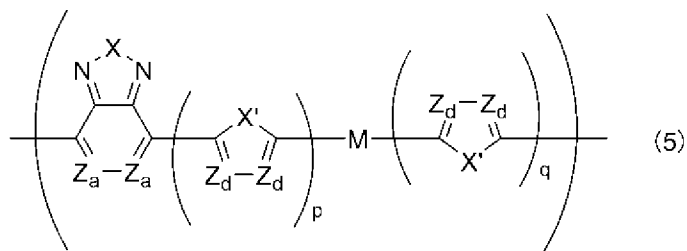
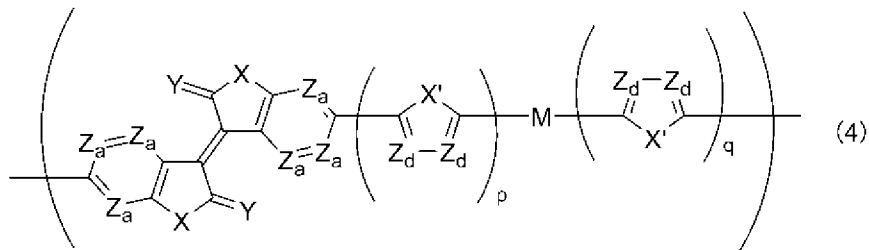
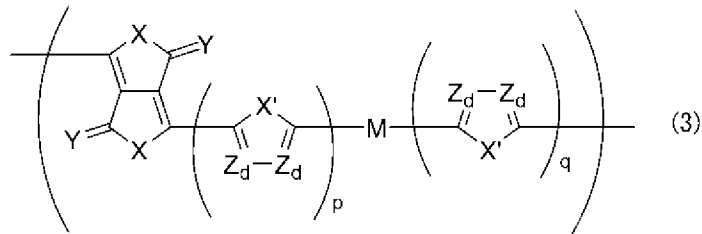
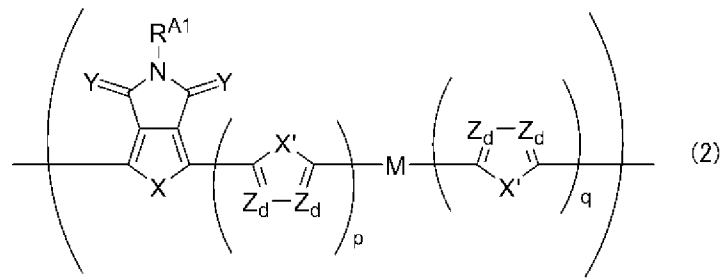


[0015] 式D-1中、X'はそれぞれ独立に、O原子、S原子、Se原子、又は、NR^{D1}を表し、Z_dはそれぞれ独立に、N原子又はCR^{D2}を表し、R^{D1}はそれぞれ独立に、一価の有機基を表し、R^{D2}はそれぞれ独立に、水素原子又は一価の有機基を表し、Mは単結合、二価の芳香族複素環基、二価の芳香族炭化水素基、アルケニレン基、アルキニレン基、又は、これらを組み合わせてなる二価の基を表し、p及びqはそれぞれ独立に、0～4の整数を表し、*はそれぞれ独立に、他の構造との結合部位を表す、

<5> 上記式1で表される構成繰り返し単位が、式2～式5のいずれかで表される構成繰り返し単位である、<1>～<4>のいずれか1つに記載の有機半導体素子、

[0016]

[化6]

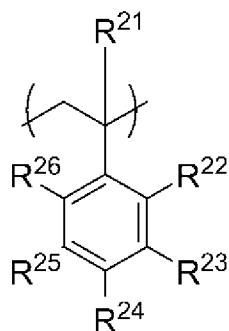


[0017] 式2～式5中、Xはそれぞれ独立に、O原子、S原子、S_e原子又はN^{R^{A1}}を表し、Yはそれぞれ独立に、O原子又はS原子を表し、Z_aはそれぞれ独立に、C^{R^{A2}}又はN原子を表し、R^{A1}はそれぞれ独立に、アルキル基、式1-1で表される一価の基、又は、他の構造との結合部位を表し、R^{A2}はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又は、他の構造との結合部位を表し、X'はそれぞれ独立に、O原子、S原子、S_e原子、又は、N^{R^{D1}}を表し、Z_dはそれぞれ独立に、N原子又はC^{R^{D2}}を表し、R^{D1}はそれぞれ独立に、一価の有機基を表し、R^{D2}はそれぞれ独立に、水素原子又は一価の有機基を

表し、Mは単結合、二価の芳香族複素環基、二価の芳香族炭化水素基、アルケニレン基、アルキニレン基、又は、これらを組み合わせてなる二価の基を表し、p及びqはそれぞれ独立に、0～4の整数を表す、

<6> 上記有機半導体層が、下記式1-1で表される構成単位を含む絶縁性ポリマーを更に含有する、<1>～<5>のいずれか1つに記載の有機半導体素子、

[0018] [化7]



式1-1

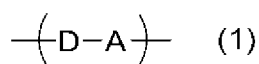
[0019] 式1-1中、 $R^{22} \sim R^{26}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、又は、ハロゲン原子を表し、 $R^{22} \sim R^{26}$ のうち隣り合う2つは互いに連結して環を形成してもよく、 R^{21} は水素原子又はアルキル基を表す、

<7> 表面エネルギーが $50 \sim 75 \text{ mN m}^{-1}$ であるゲート絶縁膜を更に含む、<6>に記載の有機半導体素子、

<8> 有機薄膜トランジスタである、<1>～<7>のいずれか1つに記載の有機半導体素子、

<9> 式1で表される構成繰返し単位を有し、分子量が2,000以上であることを特徴とする化合物、

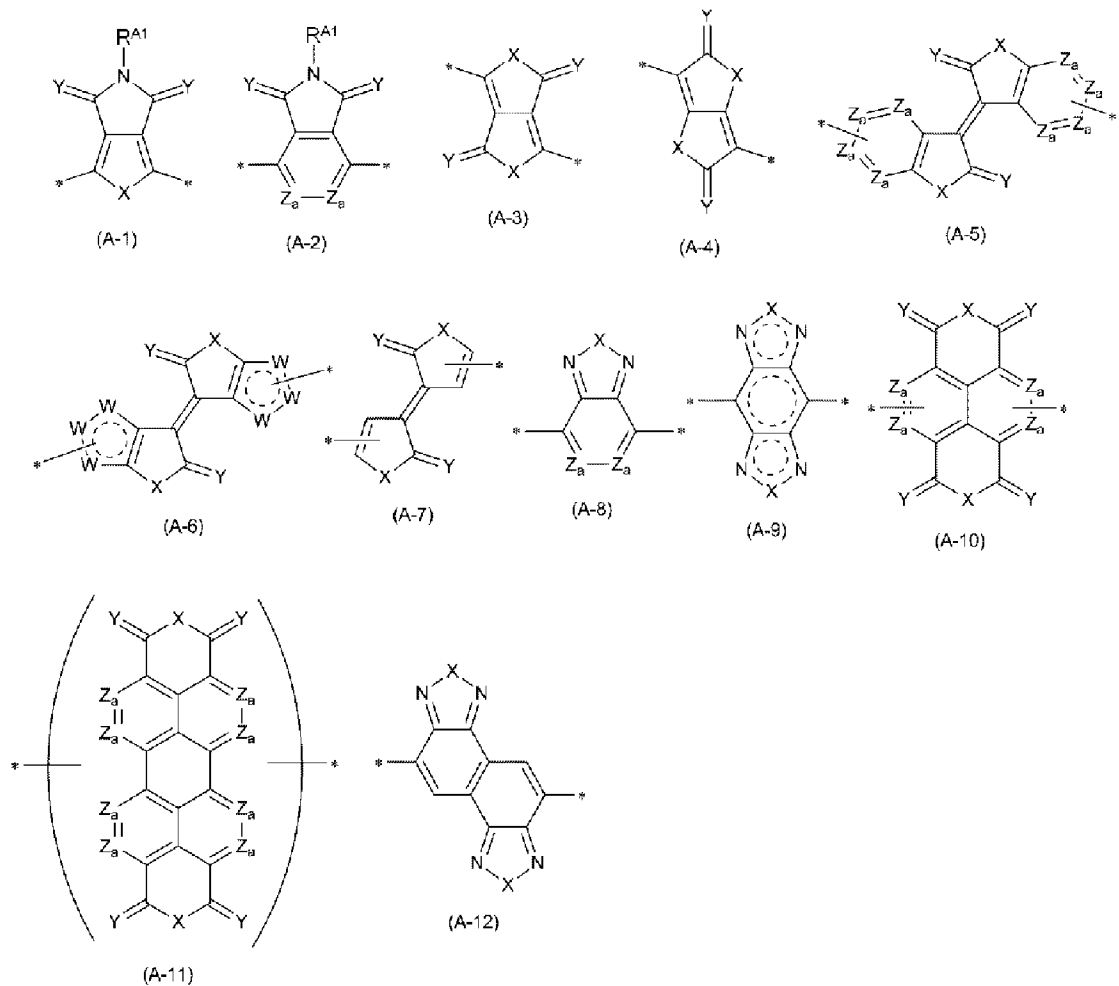
[0020] [化8]



[0021] 式1中、Aは下記式A-1～式A-12で表される構造よりなる群から選ばれた少なくとも1つの構造を部分構造として有する電子アクセプターユニ

ット、Dは少なくとも1つのN原子、O原子、S原子、若しくはS e 原子を環構造内に有する二価の芳香族複素環基、又は2環以上の縮環構造からなる二価の芳香族炭化水素基を部分構造として含む電子ドナーユニットであり、D及び／又はAは式1-1により表される一価の基を少なくとも1つ有する、

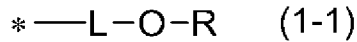
[0022] [化9]



[0023] 式A-1～式A-12中、Xはそれぞれ独立に、O原子、S原子、S e 原子又はN R^{A1}を表し、Yはそれぞれ独立に、O原子又はS原子を表し、Z_aはそれぞれ独立に、C R^{A2}又はN原子を表し、Wはそれぞれ独立に、C (R^{A2})₂、N R^{A1}、N原子、C R^{A2}、O原子、S原子、又はS e 原子を表し、R^{A1}はそれぞれ独立に、アルキル基、下記式1-1で表される一価の基、又は、他の構造との結合部位を表し、R^{A2}はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アル

キル基、又は、他の構造との結合部位を表し、*はそれぞれ独立に、他の構造との結合部位を表す、

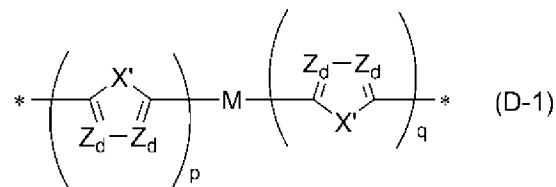
[0024] [化10]



[0025] 式1-1中、Lは直鎖状又は分岐鎖状の炭素数mのアルキレン基であり、Rは置換基を有さない炭素数nのアルキル基であり、 $6 \leq m+n \leq 50$ であり、*は他の構造との結合部位を表す、

<10> 式1において、Dが式D-1で表される構造である、<9>に記載の化合物、

[0026] [化11]

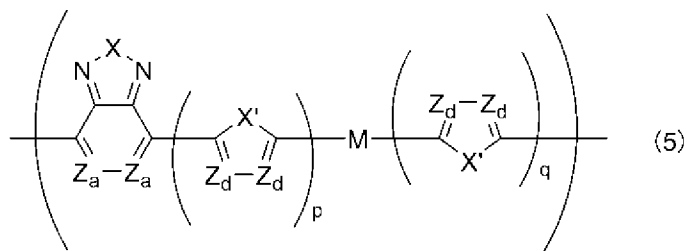
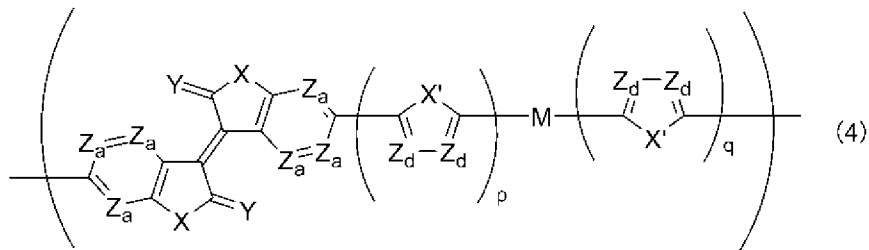
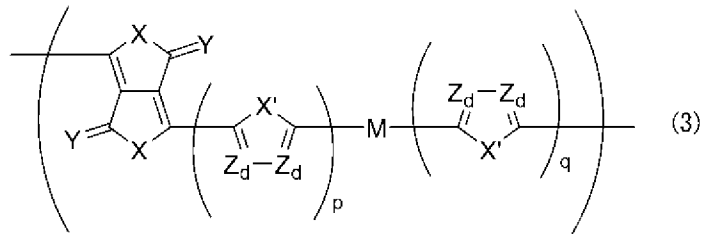
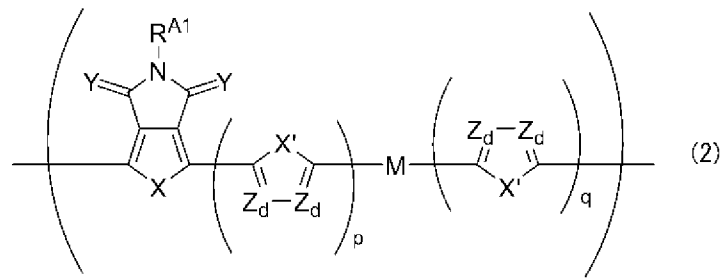


[0027] 式D-1中、X'はそれぞれ独立に、O原子、S原子、Se原子、又は、NR^{D1}を表し、Z_dはそれぞれ独立に、N原子又はCR^{D2}を表し、R^{D1}はそれぞれ独立に、一価の有機基を表し、R^{D2}はそれぞれ独立に、水素原子又は一価の有機基を表し、Mは単結合、二価の芳香族複素環基、二価の芳香族炭化水素基、アルケニレン基、アルキニレン基、又は、これらを組み合わせてなる二価の基を表し、p及びqはそれぞれ独立に、0～4の整数を表し、*はそれぞれ独立に、他の構造との結合部位を表す、

<11> 上記式1で表される構成繰り返し単位が、式2～式5のいずれかで表される構成繰り返し単位である、<9>又は<10>に記載の化合物、

[0028]

[化12]



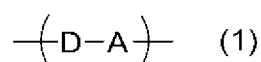
[0029] 式2～式5中、Xはそれぞれ独立に、O原子、S原子、Se原子又はNR^{A1}を表し、Yはそれぞれ独立に、O原子又はS原子を表し、Z_aはそれぞれ独立に、CR^{A2}又はN原子を表し、R^{A1}はそれぞれ独立に、アルキル基、式1-1で表される一価の基、又は、他の構造との結合部位を表し、R^{A2}はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又は、他の構造との結合部位を表し、X'はそれぞれ独立に、O原子、S原子、Se原子、又は、NR^{D1}を表し、Z_dはそれぞれ独立に、N原子又はCR^{D2}を表し、R^{D1}はそれぞれ独立に、一価の有機基を表し、R^{D2}はそれぞれ独立に、水素原子又は一価の有機基を

表し、Mは単結合、二価の芳香族複素環基、二価の芳香族炭化水素基、アルケニレン基、アルキニレン基、又は、これらを組み合わせてなる二価の基を表し、p及びqはそれぞれ独立に、0～4の整数を表す、

<12> 有機半導体化合物である、<9>～<11>のいずれか1つに記載の化合物、

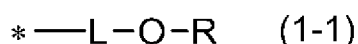
<13> 式1で表される構成繰り返し単位を有する、分子量2,000以上の化合物と、溶媒と、を含むことを特徴とする有機半導体組成物、

[0030] [化13]



[0031] 式1中、Aはsp²窒素原子、カルボニル基、及び、チオカルボニル基のうち少なくとも1つを環構造内に有する部分構造を含む電子アクセプターユニット、Dは少なくとも1つのN原子、O原子、S原子、若しくはSe原子を環構造内に有する二価の芳香族複素環基、又は2環以上の縮環構造からなる二価の芳香族炭化水素基を部分構造として含む電子ドナーユニットであり、D及び／又はAは式1-1で表される一価の基を少なくとも1つ有する、

[0032] [化14]

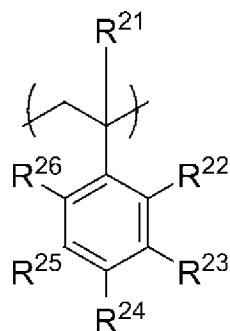


[0033] 式1-1中、Lは直鎖状又は分岐鎖状の炭素数mのアルキレン基であり、Rは置換基を有さない炭素数nのアルキル基であり、6 ≤ m + n ≤ 50であり、*は他の構造との結合部位を表す、

<14> 下記式1-1で表される構成単位を含む絶縁性ポリマーを更に含有する、<13>に記載の有機半導体組成物、

[0034]

[化15]

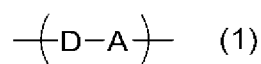


式 1-1

[0035] 式 1-1 中、 $R^{22} \sim R^{26}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、又は、ハロゲン原子を表し、 $R^{22} \sim R^{26}$ のうち隣り合う2つは互いに連結して環を形成してもよく、 R^{21} は水素原子又はアルキル基を表す、

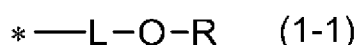
<15> 式 1 で表される構成繰り返し単位を有する、分子量 2,000 以上の化合物を含むことを特徴とする有機半導体膜、

[0036] [化16]



[0037] 式 1 中、Aはsp²窒素原子、カルボニル基、及び、チオカルボニル基のうち少なくとも1つを環構造内に有する部分構造を含む電子アクセプターユニット、Dは少なくとも1つのN原子、O原子、S原子、若しくはSe原子を環構造内に有する二価の芳香族複素環基、又は2環以上の縮環構造からなる二価の芳香族炭化水素基を部分構造として含む電子ドナーユニットであり、D及び／又はAは式 1-1 で表される一価の基を少なくとも1つ有する、

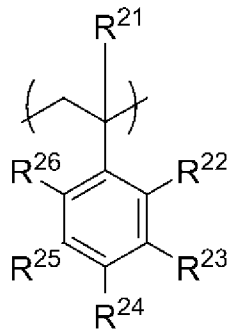
[0038] [化17]



[0039] 式 1-1 中、Lは直鎖状又は分岐鎖状の炭素数mのアルキレン基であり、Rは置換基を有さない炭素数nのアルキル基であり、 $6 \leq m+n \leq 50$ であり、*は他の構造との結合部位を表す、

< 1 6 > 下記式 1-1 で表される構成単位を含む絶縁性ポリマーを更に含有する、< 1 5 >に記載の有機半導体膜、

[0040] [化18]



式 1-1

[0041] 式 1-1 中、 $R^{22} \sim R^{26}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、又は、ハロゲン原子を表し、 $R^{22} \sim R^{26}$ のうち隣り合う2つは互いに連結して環を形成してもよく、 R^{21} は水素原子又はアルキル基を表す、

< 1 7 > < 1 3 >又は< 1 4 >に記載の有機半導体組成物を基板上に塗布する塗布工程を含む、有機半導体膜の製造方法、

< 1 8 > < 1 4 >に記載の有機半導体組成物を、表面エネルギーが $50 \sim 75 \text{ mN m}^{-1}$ 以下であるゲート絶縁膜上に塗布する塗布工程を含む、有機半導体膜の製造方法、

< 1 9 > < 1 3 >又は< 1 4 >に記載の有機半導体組成物を基板上に塗布する塗布工程を含む、有機半導体素子の製造方法、

< 2 0 > < 1 4 >に記載の有機半導体組成物を、表面エネルギーが $50 \sim 75 \text{ mN m}^{-1}$ 以下であるゲート絶縁膜上に塗布する塗布工程を含む、有機半導体素子の製造方法。

発明の効果

[0042] 本発明によれば、高移動度であり、移動度のバラツキが抑制され、高温高湿下での経時安定性に優れた有機半導体素子及びその製造方法を提供することができる。

また、本発明によれば、有機半導体として好適な新規な化合物を提供することができる。

更に、本発明によれば、高移動度であり、移動度のバラツキが抑制され、高温高湿下での経時安定性に優れた有機半導体膜及びその製造方法、並びに、上記有機半導体膜を好適に形成することができる有機半導体組成物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0043] [図1]本発明の有機半導体素子の一態様の断面模式図である。

[図2]本発明の有機半導体素子の別の態様の断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0044] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。なお、本願明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

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

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

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

また、本発明において、2以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

[0045] （有機半導体素子）

本発明の有機半導体素子は、下記式1で表される構成繰返し単位を有す

る、分子量2,000以上の化合物（以下、「特定化合物」ともいう。）を含有する有機半導体層を有することを特徴とする。

[0046] 本発明者は、本発明の有機半導体素子は、キャリア移動度が高く、移動度のバラツキが抑制され、高温高湿下での経時安定性に優れることを見出した。

上記効果が得られるメカニズムの詳細は不明であるが、以下の理由によるものと推測している。

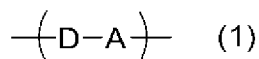
式1で表される高分子化合物は電子ドナーユニットとアクセプターユニットから形成された主鎖骨格を有する、いわゆるドナー・アクセプター型（「D-A型」ともいう）ポリマーである。このようなD-A型ポリマーは分子内ではドナーユニットとアクセプターユニットとの間で分極しやすい構造であり、分子内のキャリア伝導に有利であると考えられる。また、分子間ではドナーユニットとアクセプターユニットとの間の相互作用（分子間力）が働きやすく、分子間距離を狭める効果があると考えており、分子間のキャリア伝導にも有利と考えている。結果、D-A型ポリマーはキャリア移動度に有利であると考えられる。また、ポリマーを塗布した後の膜質（「モルフォロジー」ともいう。）も移動度に影響することが知られており、凹凸の多い膜ではなく、凹凸の少ない均一な膜が望ましいと考えている。

式1のD-A型ポリマーに対し、式1-1で表される一価の基を少なくとも1つ有することで、溶液状態では立体配座の自由度が高くなり、ポリマーの溶解性を向上させることができ、凹凸が少なく緻密で均一な膜を形成することができるかと推測している。また、固体状態では分子間相互作用又は分子間のパッキングの障害がおこりにくく、高移動度に必要な膜質を維持することができるかと推測している。その結果、移動度が高く、移動度のバラツキが抑制され、高温高湿下での経時安定性に優れると考えている。

[0047] 上記特定化合物は、有機半導体化合物であることが好ましい。

また、本発明の有機半導体素子は、有機薄膜トランジスタであることが好ましい。

[0048] [化19]

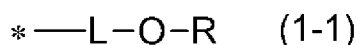


[0049] 式1中、Aはs p²窒素原子、カルボニル基、及び、チオカルボニル基のうち少なくとも1つを環構造内に有する部分構造を含む電子アクセプターユニット、Dは少なくとも1つのN原子、O原子、S原子、若しくはSe原子を環構造内に有する二価の芳香族複素環基、又は2環以上の縮環構造からなる二価の芳香族炭化水素基を部分構造として含む電子ドナーユニットであり、D及び／又はAは式1-1で表される一価の基を少なくとも1つ有する。

電子アクセプターユニットとは、電子受容性を有する構成単位をいい、例としてはフタリイミドのような、 π 電子不足系の複素環ユニットが挙げられる。

電子ドナーユニットとは、電子供与性を有する構成単位をいい、例としてはチオフエンのような、 π 電子過剰系の複素環ユニットが挙げられる。

[0050] [化20]



[0051] 式1-1中、Lは直鎖状又は分岐鎖状の炭素数mのアルキレン基であり、Rは置換基を有さない炭素数nのアルキル基であり、 $6 \leq m+n \leq 50$ であり、*は他の構造との結合部位を表す。

[0052] <式1で表される構成繰返し単位を有する化合物>

本発明の有機半導体素子は、特定化合物を含有する有機半導体層を有する。

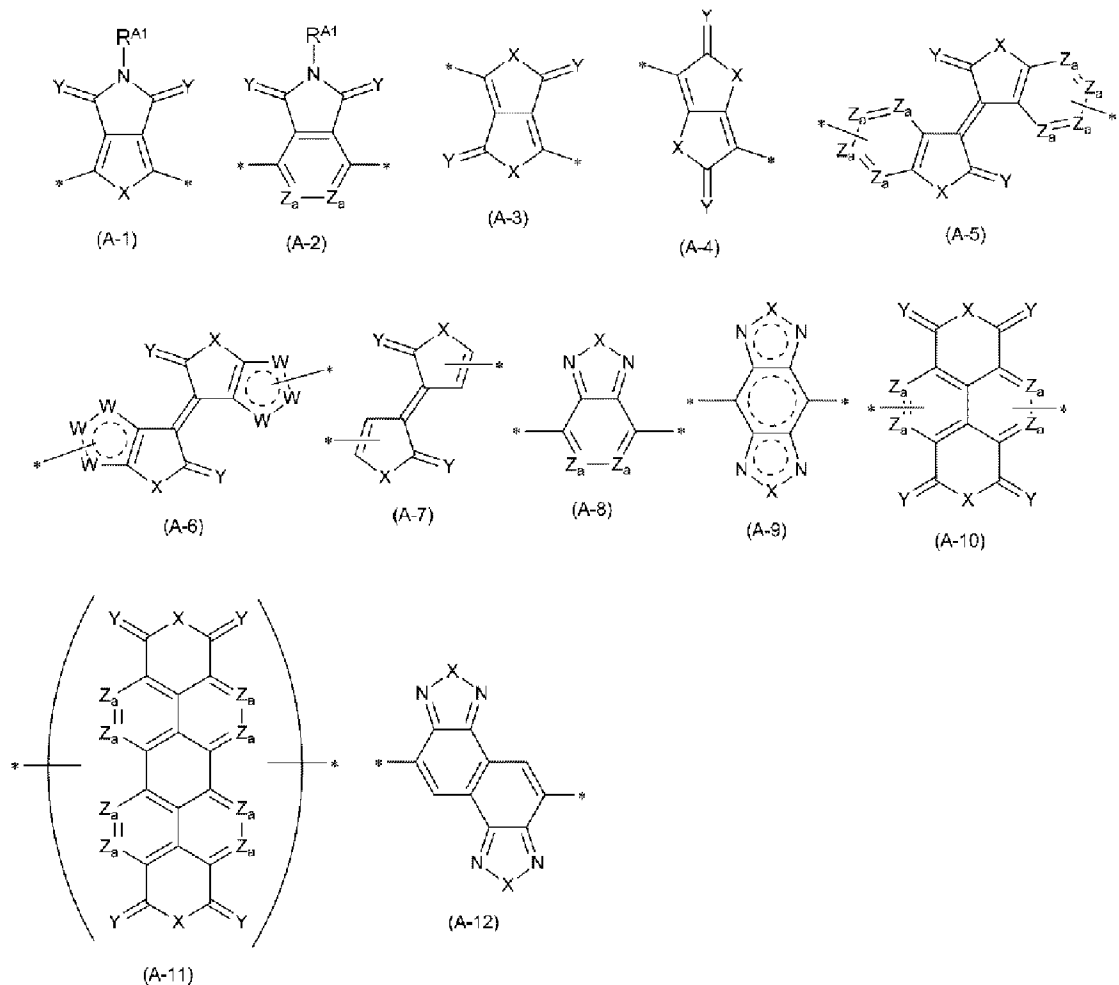
[0053] [電子アクセプターユニット]

式1中、Aはs p²窒素原子、カルボニル基及びチオカルボニル基のうち少なくとも1つを環構造内に有する部分構造を含む電子アクセプターユニットを表す。

Aは下記式A-1～式A-12で表される構造よりなる群から選ばれた少なくとも1つの構造を部分構造として有することが好ましく、Aが下記式A

－ 1 ～式 A－ 1 2 よりなる群から選ばれた少なくとも 1 つにより表される構造であることがより好ましい。

[0054] [化21]



[0055] 式 A－ 1 ～式 A－ 1 2 中、X はそれぞれ独立に、O 原子、S 原子、S e 原子又は N R^{A1} を表し、Y はそれぞれ独立に、O 原子又は S 原子を表し、Z_a はそれぞれ独立に、C R^{A2} 又は N 原子を表し、W はそれぞれ独立に、C (R^{A2})₂、N R^{A1}、N 原子、C R^{A2}、O 原子、S 原子、又は S e 原子を表し、R^{A1} はそれぞれ独立に、アルキル基、式 1－ 1 で表される一価の基、又は、他の構造との結合部位を表し、R^{A2} はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又は、他の構造との結合部位を表し、* はそれぞれ独立に、他の構造との結合部位を表す。

[0056] なお、式 A－ 5 及び式 A－ 1 0 においては、Z_a を含む 2 つの環構造中のそ

れぞれにおいて、1つの Z_a が CR^{A2} であり、かつ、 R^{A2} が他の構造との結合部位を表す。この他の構造との結合部位が、式中の*に該当する。より具体的には、他の構造との結合位置を表す*が先端に位置する結合手（以後、単に「結合手」と称する）は、各式中のいずれかの Z_a から伸びるものであり、この結合手が伸びる Z_a は、 CR^{A2} であり、かつ、 R^{A2} が他の構造との結合部位を表す態様に該当する。

また、式A-11においては、2つの Z_a が CR^{A2} であり、かつ、 R^{A2} が他の構造との結合部位を表す。この他の構造との結合部位が、式中の*に該当する。

また、式A-6において、Wを含む2つの環構造中のそれぞれにおいて、1つのWが以下の3つの態様のうちいずれか一つを表す。

態様1：Wが CR^{A2} であり、かつ、 R^{A2} が他の構造との結合部位を表す。

態様2：Wが NR^{A1} であり、かつ、 R^{A1} が他の構造との結合部位を表す。

態様3：Wが $C(R^{A2})_2$ であり、かつ、 R^{A2} のうち一方が他の構造との結合部位を表す。

[0057] 式A-1～式A-12中、Xはそれぞれ独立に、O原子、S原子、Se原子又は NR^{A1} を表し、 NR^{A1} が好ましい。

Yはそれぞれ独立に、O原子又はS原子を表し、O原子が好ましい。

Z_a はそれぞれ独立に、 CR^{A2} 又はN原子を表し、 CR^{A2} が好ましい。

Wはそれぞれ独立に、 $C(R^{A2})_2$ 、 NR^{A1} 、N原子、 CR^{A2} 、O原子、S原子、又はSe原子を表し、 $C(R^{A2})_2$ 、 CR^{A2} 、又はS原子が好ましい。

R^{A1} はそれぞれ独立に、アルキル基、式1-1で表される一価の基、又は、他の構造との結合部位を表し、式1-1で表される一価の基が好ましい。

R^{A1} がアルキル基を表す場合、炭素数2～30のアルキル基が好ましく、炭素数8～25のアルキル基がより好ましい。また、上記アルキル基は直鎖状でも分岐鎖状でもよい。

なお、 R^{A1} における他の構造との結合部位とは、上記式A-1～式A-12中の*で表される他の構造との結合部位である。

R^{A2} はそれぞれ独立に、アルキル基、水素原子、ハロゲン原子、又は、他の構造との結合部位を表し、水素原子又は他の構造との結合部位が好ましい。

R^{A2} がアルキル基を表す場合、炭素数2～30のアルキル基が好ましく、炭素数8～25のアルキル基がより好ましい。また、上記アルキル基は直鎖状でも分岐鎖状でもよい。

R^{A2} がハロゲン原子を表す場合、F原子、Cl原子、Br原子、I原子が好ましく、F原子がより好ましい。

なお、 R^{A2} における他の構造との結合部位とは、上記式A-1～式A-12中の*で表される他の構造との結合部位である。

[0058] 特定化合物は、式1中のAが下記式A-1～式A-12で表される構造よりなる群から選ばれた少なくとも1つの構造を部分構造として有することが好ましく、式A-1～式A-6、式A-8～式A-10及び式A-12で表される構造よりなる群から選ばれた少なくとも1つの構造を部分構造として有することがより好ましく、式A-1、式A-3、式A-5及び式A-8で表される構造よりなる群から選ばれた少なくとも1つの構造を部分構造として有することが更に好ましく、式A-1、式A-3及び式A-5で表される構造よりなる群から選ばれた少なくとも1つの構造を部分構造として有することが特に好ましく、式A-1及び式A-3で表される構造よりなる群から選ばれた少なくとも1つの構造を部分構造として有することが最も好ましい。

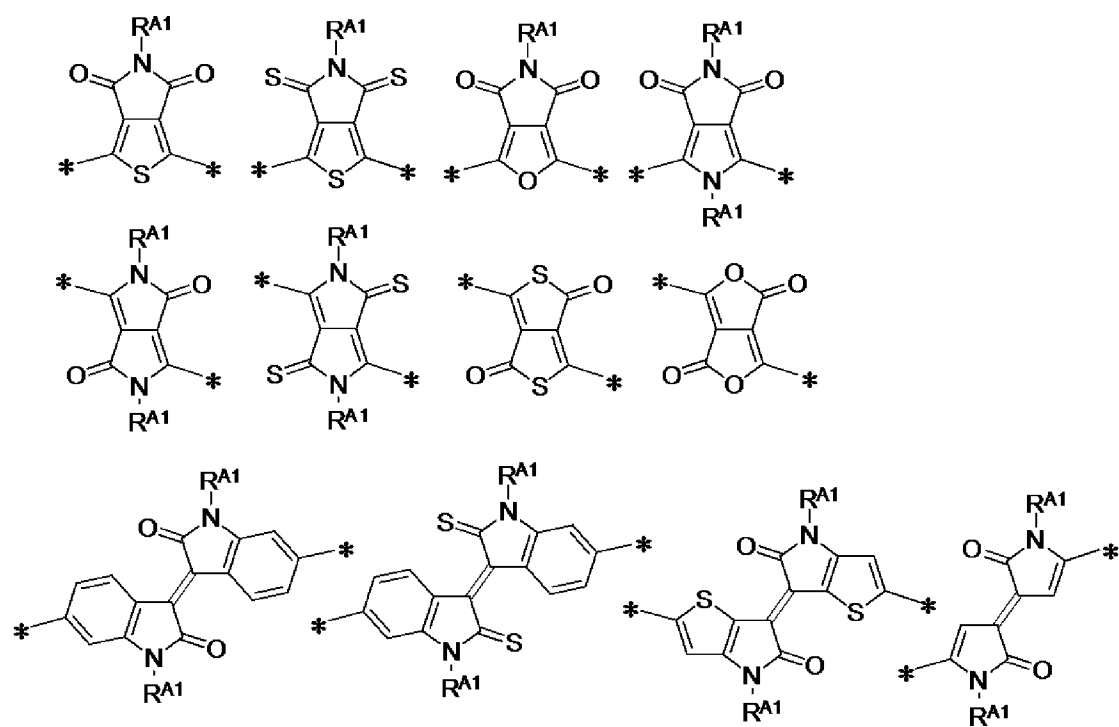
また、特定化合物は、上記それぞれの態様において、式1中のAが各式により表される構造を部分構造として有する態様よりも、式1中のAが各式により表される構造である態様の方が好ましい。

[0059] 式A-1～式A-12で表される構造の例を以下に示すが、本発明は以下の例示により限定されるものではない。下記構造式中、 R^{A1} は式A-1～式A-12中の R^{A1} と同義であり、好ましい態様も同様である。

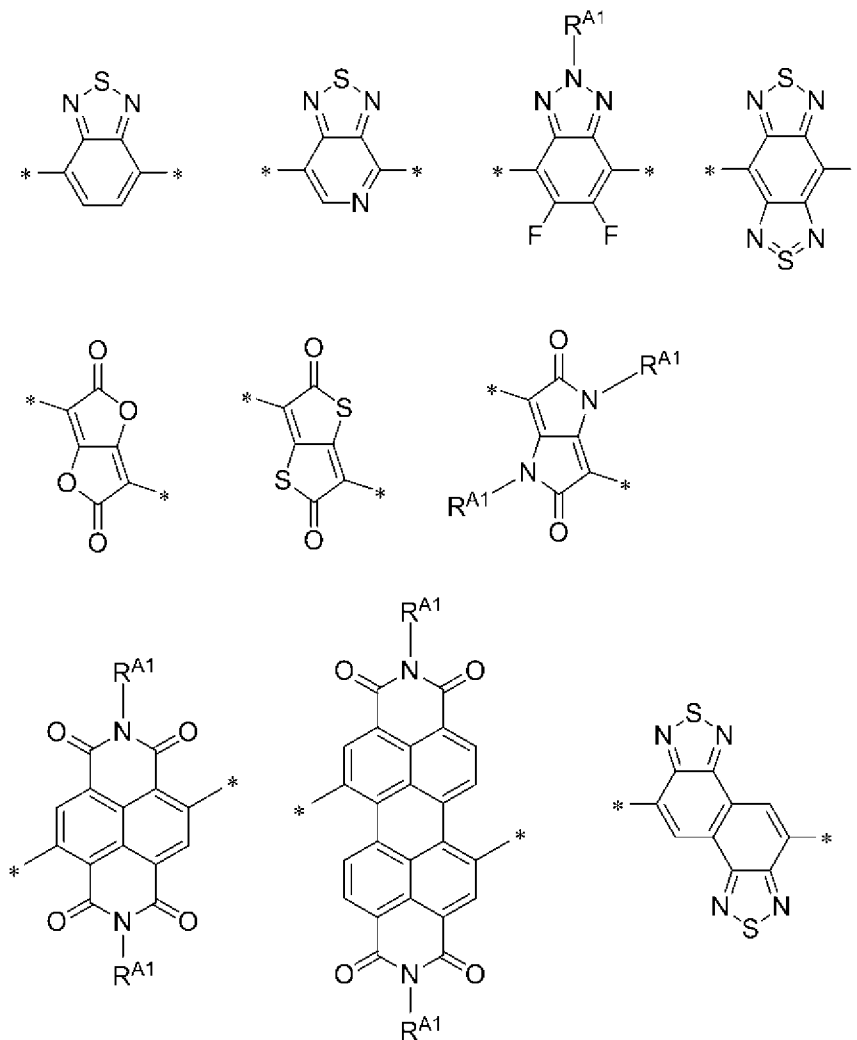
また、*は他の構造との結合部位を表す。

[0060]

[化22]



[化23]



[0062] [電子ドナーユニット]

Dは少なくとも1つのN原子、O原子、S原子、若しくはSe原子を環構造内に有する二価の芳香族複素環基、又は2環以上の縮環構造からなる二価の芳香族炭化水素基を部分構造として含む電子ドナーユニットである。

[0063] 少なくとも1つのN原子、O原子、S原子又はSe原子を環構造内に有する二価の芳香族複素環基としては、少なくとも1つのS原子を環構造内に有する二価の芳香族複素環基が好ましい。

また、上記二価の芳香族複素環基は、単環であっても、2環以上の縮環構造を有していてもよく、単環の二価の芳香族複素環基を2以上組み合わせた構造であるか、2以上の単環の二価の芳香族複素環基と、1以上の2環以上

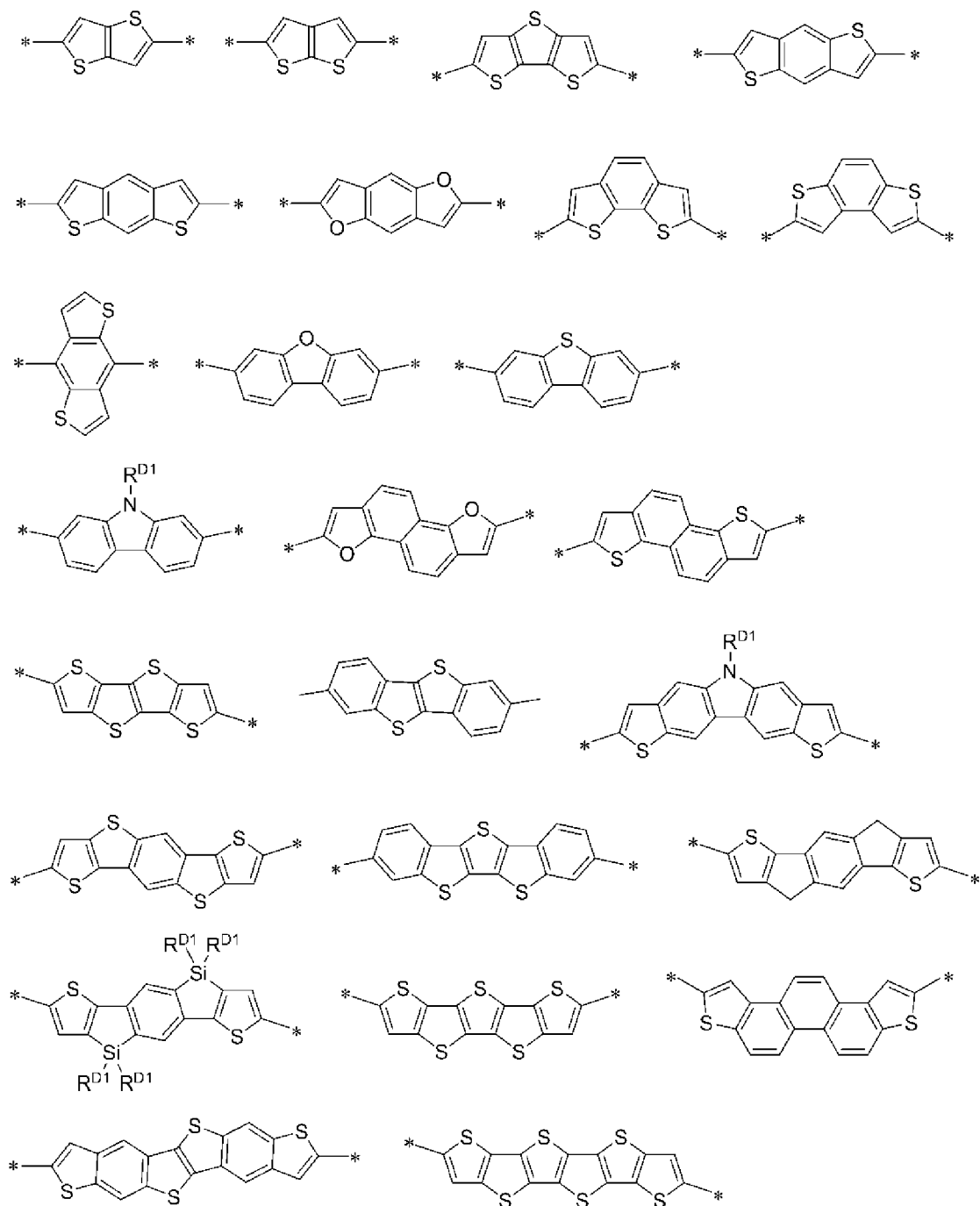
の縮環構造を有する二価の芳香族複素環基を組み合わせた構造であることが好ましい。

上記二価の芳香族複素環基は更に置換基を有していてもよく、好ましい置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、ハロゲン原子、式 1-1 で表される一価の基が挙げられる。

[0064] 上記二価の芳香族複素環基の例を以下に示すが、本発明は以下の例示により限定されるものではない。下記構造式中、水素原子はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、ハロゲン原子、又は、式 1-1 により表される基により置換されていてもよく、 R^{D1} は後述する式 D-1 中の R^{D1} と同義であり、好ましい態様も同様であり、*は他の構造との結合部位を表す。上記アルキル基としては、炭素数 1~30 のアルキル基が好ましく、炭素数 8~30 のアルキル基がより好ましい。

[0065]

[化24]



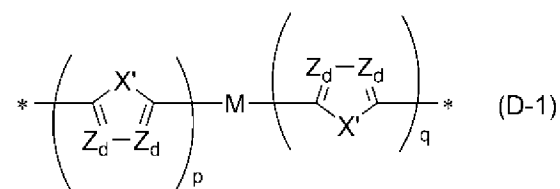
[0066] 2環以上の縮環構造からなる芳香族炭化水素基としては、炭素数10～20の芳香族炭化水素基が好ましく、フルオレン基、ナフチレン基、若しくは、3環又は4環が縮合した芳香族炭化水素から水素原子を2つ除いた基がより好ましく、フルオレン基、ナフチレン基、若しくは、アントラセン環、フェナントレン環、クリセン環、又はピレン環から水素原子を2つ除いた基が

更に好ましい。

上記芳香族炭化水素基は更に置換基を有していてもよく、好ましい置換基としては、アルキル基、ハロゲン原子、式 1-1 で表される一価の基が挙げられる。

[0067] また、式 1 において、D は式 D-1 で表される構造であることが好ましい。

[0068] [化25]



[0069] 式 D-1 中、X' はそれぞれ独立に、O 原子、S 原子、Se 原子、又は、NR^{D1}を表し、Z_dはそれぞれ独立に、N 原子又はCR^{D2}を表し、R^{D1}はそれぞれ独立に、一価の有機基を表し、R^{D2}はそれぞれ独立に、水素原子、又は、一価の有機基を表し、M は単結合、二価の芳香族複素環基、二価の芳香族炭化水素基、アルケニレン基、アルキニレン基、又は、これらを組み合わせてなる二価の基を表し、p 及び q はそれぞれ独立に、0~4 の整数を表し、* はそれぞれ独立に、他の構造との結合部位を表す。

[0070] 式 D-1 中、X' はそれぞれ独立に、O 原子、S 原子、Se 原子、又は、NR^{D1}を表し、O 原子、S 原子又はSe 原子であることが好ましく、S 原子であることがより好ましい。

Z_dはそれぞれ独立に、N 原子又はCR^{D2}を表し、CR^{D2}であることがより好ましい。

R^{D1}はそれぞれ独立に、一価の有機基を表し、アルキル基（炭素数 1~30 が好ましい。）、アルキニル基（炭素数 2~30 が好ましい。）、アルケニル基（炭素数 2~30 が好ましい。）、アルコキシ基（炭素数 1~30 が好ましい。）、芳香族炭化水素基（炭素数 6~30 が好ましい。）、芳香族複素環基（5~7 員環が好ましい。ヘテロ原子としては、O 原子、N 原子、S 原子、Se 原子が好ましい。）、ハロゲン原子（F 原子、Cl 原子、Br 原

子、I 原子が好ましく、F 原子又はC I 原子がより好ましく、F 原子が特に好ましい。）、又は、式 1-1 で表される一価の基であることが好ましく、アルキル基、ハロゲン原子、又は式 1-1 で表される一価の基であることがより好ましい。

R^{D2}はそれぞれ独立に、水素原子又は一価の有機基を表し、水素原子、アルキル基（炭素数 1～30 が好ましい。）、アルキニル基（炭素数 2～30 が好ましい。）、アルケニル基（炭素数 2～30 が好ましい。）、アルコキシ基（炭素数 1～30 が好ましい。）、芳香族炭化水素基（炭素数 6～30 が好ましい。）、芳香族複素環基（5～7 員環が好ましい。ヘテロ原子としては、O 原子、N 原子、S 原子、Se 原子が好ましい。）、ハロゲン原子（F 原子、C I 原子、Br 原子、I 原子が好ましく、F 原子又はC I 原子が更に好ましく、F 原子が特に好ましい。）、又は、式 1-1 で表される一価の基であることが好ましく、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、又は式 1-1 で表される一価の基であることがより好ましい。

M は単結合、二価の芳香族複素環基、二価の芳香族炭化水素基、アルケニレン基、アルキニレン基、又はこれらを組み合わせてなる二価の基を表す。

上記 M における二価の芳香族複素環基は、単環であっても、2 環以上の縮環構造を有していてもよい。本発明に好ましく用いられる二価の芳香族複素環基の例は、上記 2 環以上の縮環構造を有する二価の芳香族複素環基の例と同様である。

M における二価の芳香族炭化水素基としては、炭素数 6～20 の芳香族炭化水素基が好ましく、フェニレン基、ビフェニレン基、フルオレン基、ナフチレン基、又は、3 環若しくは 4 環が縮合した芳香族炭化水素から水素原子を 2 つ除いた基がより好ましく、フルオレン基、ナフチレン基、アントラセン環、フェナントレン環、クリセン環、若しくはピレン環から水素原子を 2 つ除いた基が更に好ましい。

M における二価の芳香族複素環基、又は、二価の芳香族炭化水素基は、更に置換基を有していてもよく、好ましい置換基としては、アルキル基、アル

コキシ基、ハロゲン原子、式 1-1 で表される一価の基が挙げられる。

Mにおけるアルケニレン基としては、炭素数 2～10 のアルケニレン基が好ましく、炭素数 2～4 のアルケニレン基がより好ましく、エテニレン基が更に好ましい。

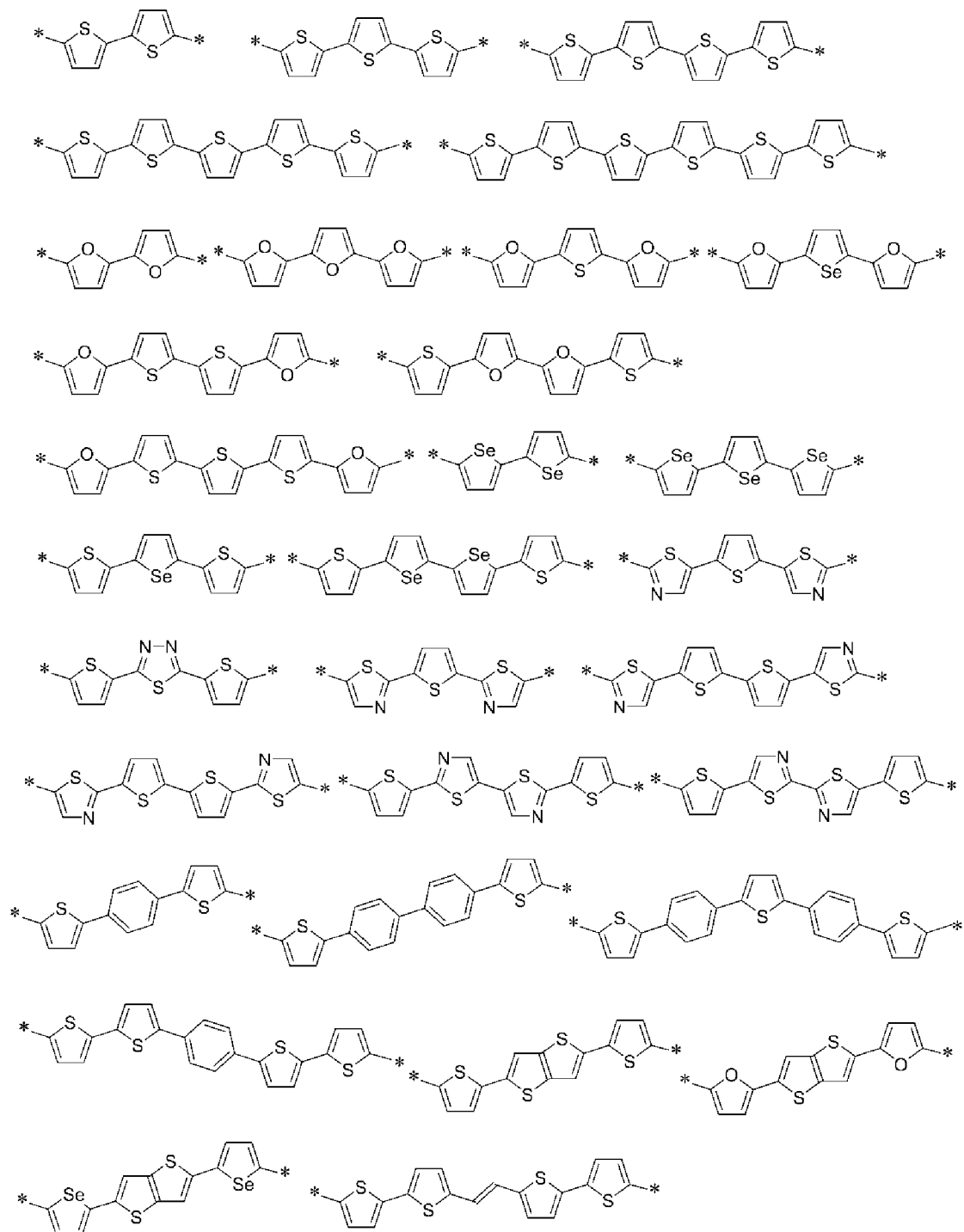
Mにおけるアルキニレン基としては、炭素数 2～10 のアルキニレン基が好ましく、炭素数 2～4 のアルキニレン基がより好ましく、エチニレン基が更に好ましい。

p 及び q はそれぞれ独立に、0～4 の整数であり、1～3 の整数であることが好ましく、1～2 の整数であることがより好ましい。p と q は同じ値であることが好ましい。また、p + q が 2～4 であることが好ましい。

[0071] 式 D-1 で表される構造の例を以下に示すが、本発明は以下の例示により限定されるものではない。下記構造式中、水素原子はアルキル基、又は、式 1-1 により表される基により置換されていてもよく、R^{D1}は上記式 D-1 中の R^{D1}と同義であり、好ましい態様も同様であり、*は他の構造との結合部位を表す。上記アルキル基としては、炭素数 1～30 のアルキル基が好ましく、炭素数 8～30 のアルキル基がより好ましい。

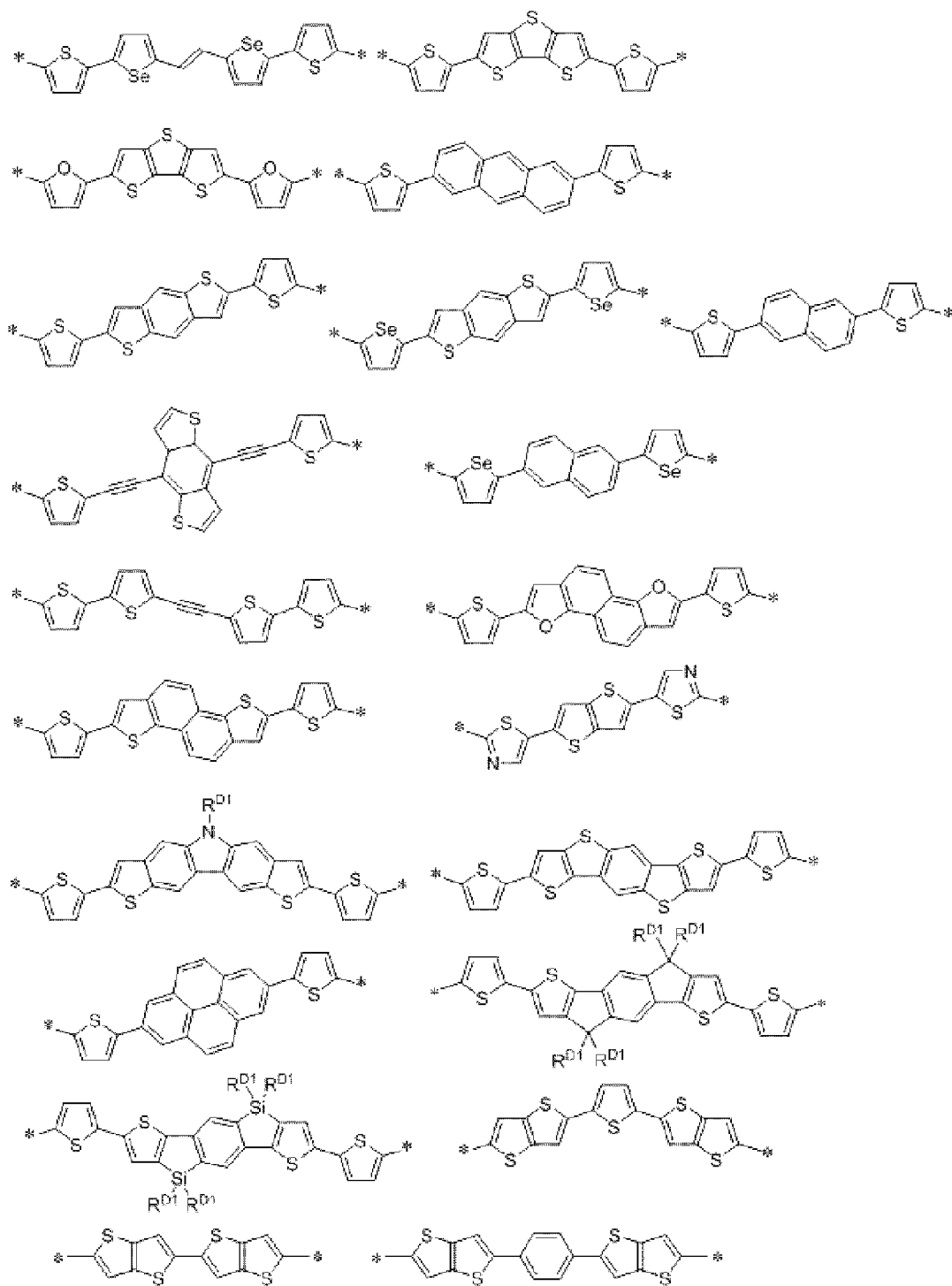
[0072]

[化26]



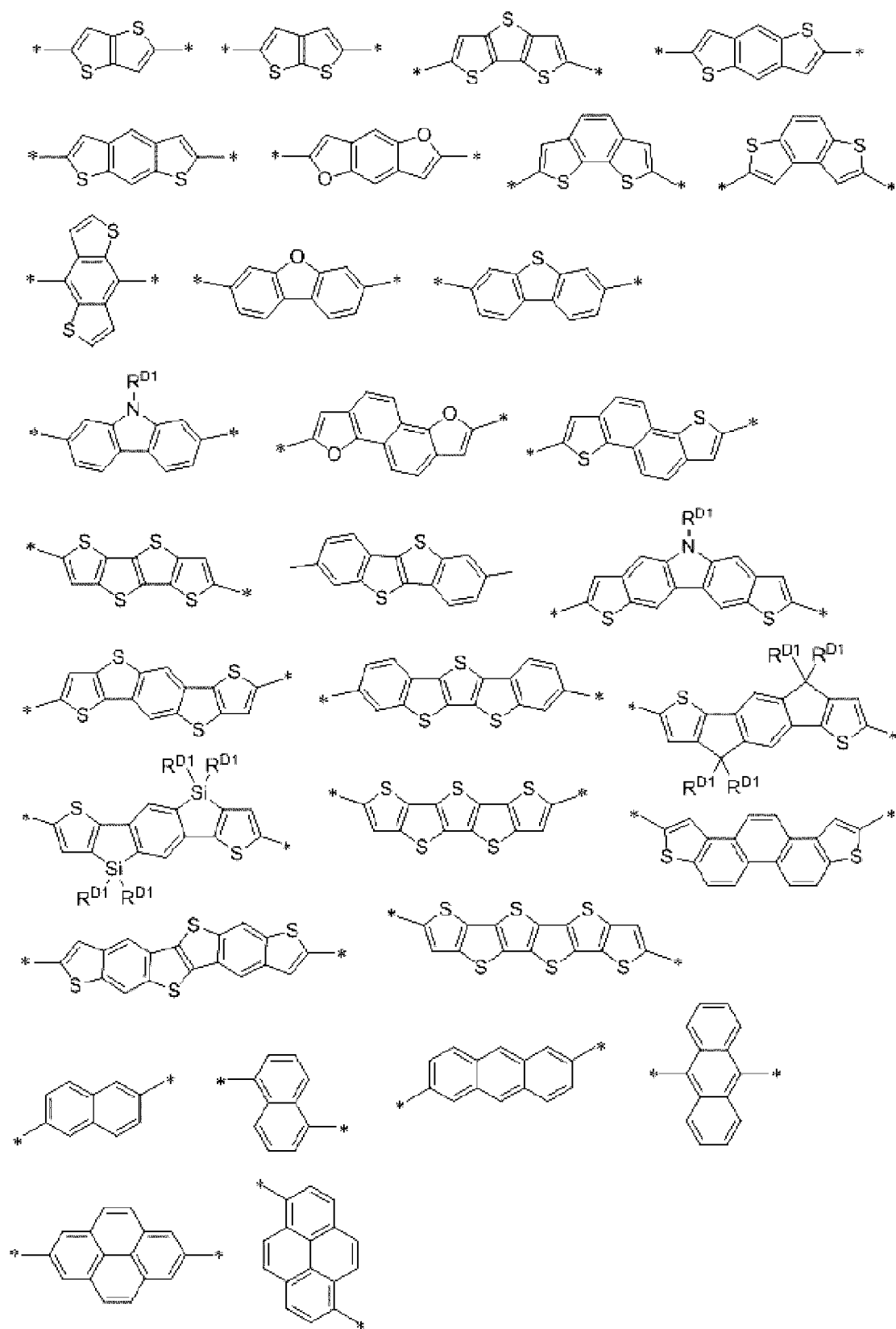
[0073]

[化27]



[0074]

[化28]



[0075] 式 1 中、D 及び／又は A は上記式 1-1 で表される一価の基を少なくとも 1 つ有する。

式 1 で表される構成繰返し単位中の、式 1-1 で表される一価の基の数は、1～4 であることが好ましく、1 又は 2 であることがより好ましい。

式 1-1 中、L は直鎖状又は分岐鎖状の炭素数 m のアルキレン基であり、m は 1 以上の整数であり、2 以上の整数であることが好ましく、3 以上の整数であることがより好ましい。また、m は 30 以下であることが好ましく、20 以下であることがより好ましい。

式 1-1 中、R は置換基を有さない炭素数 n のアルキル基であり、 $6 \leq m + n \leq 50$ である。

式 1-1 中、n は 2 以上の整数であることが好ましく、4 以上の整数であることがより好ましく、6 以上の整数であることがより好ましい。また、n は 30 以下であることが好ましく、25 以下であることがより好ましい。

式 1-1 中、m+n は、 $6 \leq m + n \leq 50$ であり、 $6 \leq m + n \leq 40$ であることが好ましく、 $8 \leq m + n \leq 35$ であることがより好ましく、 $14 \leq m + n \leq 30$ であることが更に好ましい。

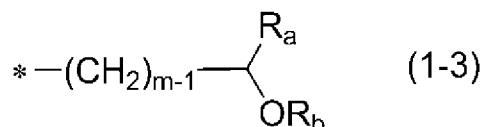
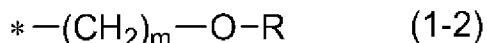
式 1-1 中、R で表されるアルキル基は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよいが、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基であることが好ましい。特に、L が直鎖状のアルキレン基の場合、R は分岐鎖状のアルキル基であることがより好ましく、L が分岐鎖状のアルキレン基の場合、R は直鎖状のアルキル基であることがより好ましい。

上記式 1-1 で表される一価の基は、式 1 中の A が有することが好ましく、式 1 中の A に存在する窒素原子に結合していることがより好ましい。

[0076] 上記式 1-1 により表される一価の基は、下記式 1-2 又は式 1-3 により表される一価の基であることが好ましい。

[0077]

[化29]



[0078] 式1-2、及び、式1-3中、 m は1以上の整数であり、 R は置換基を有さない炭素数 n のアルキル基であり、 R_a は置換基を有さない炭素数 a のアルキル基であり、 R_b は置換基を有さない炭素数 b のアルキル基であり、 $6 \leq m + n \leq 50$ 、又は $6 \leq m + a + b \leq 50$ であり、*は他の構造との結合部位を表す。

[0079] 式1-2中、 m は1以上の整数であり、2以上の整数であることが好ましく、3以上の整数であることがより好ましい。また、 m は30以下であることが好ましく、20以下であることがより好ましい。

式1-2中、 n は2以上の整数であることが好ましく、4以上の整数であることがより好ましく、6以上の整数であることがより好ましい。また、 n は30以下であることが好ましく、25以下であることがより好ましい。

式1-2中、 $m+n$ は、 $6 \leq m+n \leq 50$ であり、 $6 \leq m+n \leq 40$ であることが好ましく、 $8 \leq m+n \leq 35$ であることがより好ましく、 $14 \leq m+n \leq 30$ であることが更に好ましい。

式1-2中、 R で表されるアルキル基は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよいが、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基であることが好ましく、分岐鎖状のアルキル基であることがより好ましい。

[0080] 式1-3中、 m は1以上の整数であり、2以上の整数であることが好ましく、3以上の整数であることがより好ましい。また、 m は30以下であることが好ましく、20以下であることがより好ましい。

式1-3中、 a は1以上の整数であることが好ましく、2以上の整数であることがより好ましく、4以上の整数であることがより好ましい。また、 a は30以下であることが好ましく、20以下であることがより好ましい。

式 1-3 中、 b は 2 以上の整数であることが好ましく、4 以上の整数であることがより好ましく、6 以上の整数であることがより好ましい。また、 b は 30 以下であることが好ましく、20 以下であることがより好ましい。

式 1-3 中、 $m+a+b$ は、 $6 \leq m+a+b \leq 50$ であり、 $6 \leq m+a+b \leq 40$ であることが好ましく、 $8 \leq m+a+b \leq 35$ であることがより好ましく、 $14 \leq m+a+b \leq 30$ であることが更に好ましい。

式 1-3 中、 R_a 又は、 R_b で表されるアルキル基は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよいが、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基であることが好ましく、直鎖状のアルキル基であることがより好ましい。

[0081] 式 1 で表される化合物の結晶性の観点から、式 1 中、 A は、対称性が C_2 、 C_{2v} 、又は、 C_{2h} であることが好ましい。

また、式 1 で表される化合物の結晶性の観点から、式 1 中、 D は、対称性が C_2 、 C_{2v} 、又は、 C_{2h} であることが好ましい。

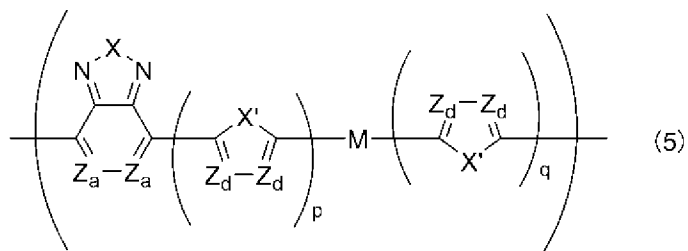
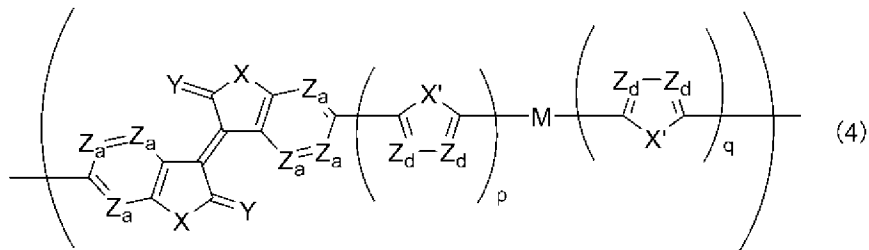
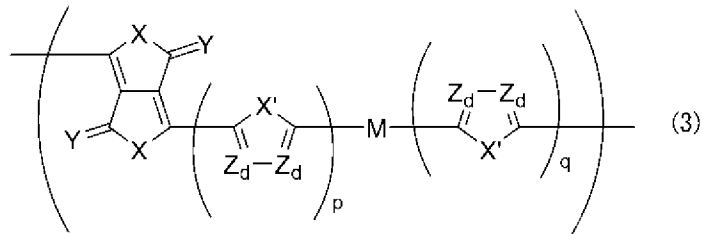
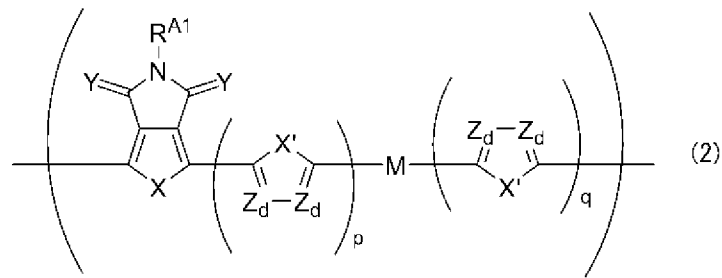
更に、式 1 で表される化合物の結晶性の観点から、式 1 中、 A の対称性が C_2 、 C_{2v} 、又は、 C_{2h} であり、かつ、 D の対称性が C_2 、 C_{2v} 、又は、 C_{2h} であることがより好ましい。対称性については、『分子の対称と群論』（中崎昌雄著、東京化学同人）の記載が参酌される。

[0082] [式 2～式 5 で表される構成繰り返し単位]

上記式 1 で表される構成繰り返し単位は、式 2～式 5 のいずれかで表される構成繰り返し単位であることが好ましく、式 2 又は式 3 で表される構成繰り返し単位であることがより好ましく、式 3 で表される構成繰り返し単位であることが更に好ましい。

[0083]

[化30]



[0084] 式2～式5中、Xはそれぞれ独立に、O原子、S原子、Se原子又は $\text{NR}^{\text{A}1}$ を表し、Yはそれぞれ独立に、O原子又はS原子を表し、 Z_a はそれぞれ独立に、 $\text{CR}^{\text{A}2}$ 又はN原子を表し、 $\text{R}^{\text{A}1}$ はそれぞれ独立に、アルキル基、式1-1で表される一価の基、又は、他の構造との結合部位を表し、 $\text{R}^{\text{A}2}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又は、他の構造との結合部位を表し、 X' はそれぞれ独立に、O原子、S原子、Se原子、又は、 $\text{NR}^{\text{D}1}$ を表し、 Z_d はそれぞれ独立に、N原子又は $\text{CR}^{\text{D}2}$ を表し、 $\text{R}^{\text{D}1}$ はそれぞれ独立に、一価の有機基を表し、 $\text{R}^{\text{D}2}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は一価の有機基を

表し、Mは単結合、二価の芳香族複素環基、二価の芳香族炭化水素基、アルケニレン基、アルキニレン基、又は、これらを組み合わせてなる二価の基を表し、p及びqはそれぞれ独立に、0～4の整数を表す。

[0085] 式2～式5中、X、Y、Z_a、R^{A1}、及び、R^{A2}は、上記式A-1～式A-12におけるX、Y、Z_a、R^{A1}、及び、R^{A2}とそれぞれ同義であり、好ましい態様も同様である。

また、式2～式5中、X'、Z_d、R^{D1}、R^{D2}、M、p、及び、qは上記式D-1におけるX'、Z_d、R^{D1}、R^{D2}、M、p、及び、qとそれぞれ同義であり、好ましい態様も同様である。

[0086] [特定化合物の好ましい態様]

特定化合物中、式1で表される構成繰返し単位の含有量は、特定化合物の全質量に対し、60～100質量%であることが好ましく、80～100質量%であることがより好ましく、90～100質量%であることが更に好ましく、実質的に式1で表される構成繰返し単位のみから形成されていることが特に好ましい。なお、実質的に式1で表される構成繰返し単位のみから形成されているとは、式1で表される構成繰返し単位の含有量が95質量%以上であることを意味し、97質量%以上であることが好ましく、99質量%以上であることがより好ましい。

式1で表される構成繰返し単位の含有量が上記範囲内であると、移動度により優れる有機半導体が得られる。

また、特定化合物は、式1で表される構成繰返し単位を1種単独で含んでもよいし、2種以上含んでもよい。

[0087] 特定化合物は、式1で表される構成繰返し単位を2以上有する化合物であり、構成繰返し単位数nが2～9のオリゴマーであってもよく、構成繰返し単位数nが10以上の高分子（ポリマー）であってもよい。これらの中でも、構成繰返し単位数nが10以上の高分子であることが、移動度及び得られる有機半導体膜の物性の観点から好ましい。

[0088] 式1で表される構成繰返し単位を有する化合物の分子量は、移動度の観

点から、2,000以上であり、10,000以上であることが好ましく、20,000以上であることがより好ましく、30,000以上であることが更に好ましく、45,000以上であることが特に好ましい。また、溶解度の観点から、1,000,000以下であることが好ましく、300,000以下であることがより好ましく、200,000以下であることが更に好ましく、150,000以下であることが特に好ましい。

[0089] 本発明において、化合物が分子量分布を有する場合、その化合物の分子量とは重量平均分子量を意味する。

本発明において、特定高分子化合物が分子量分布を有する場合、その化合物の分子量とは重量平均分子量を意味する。

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

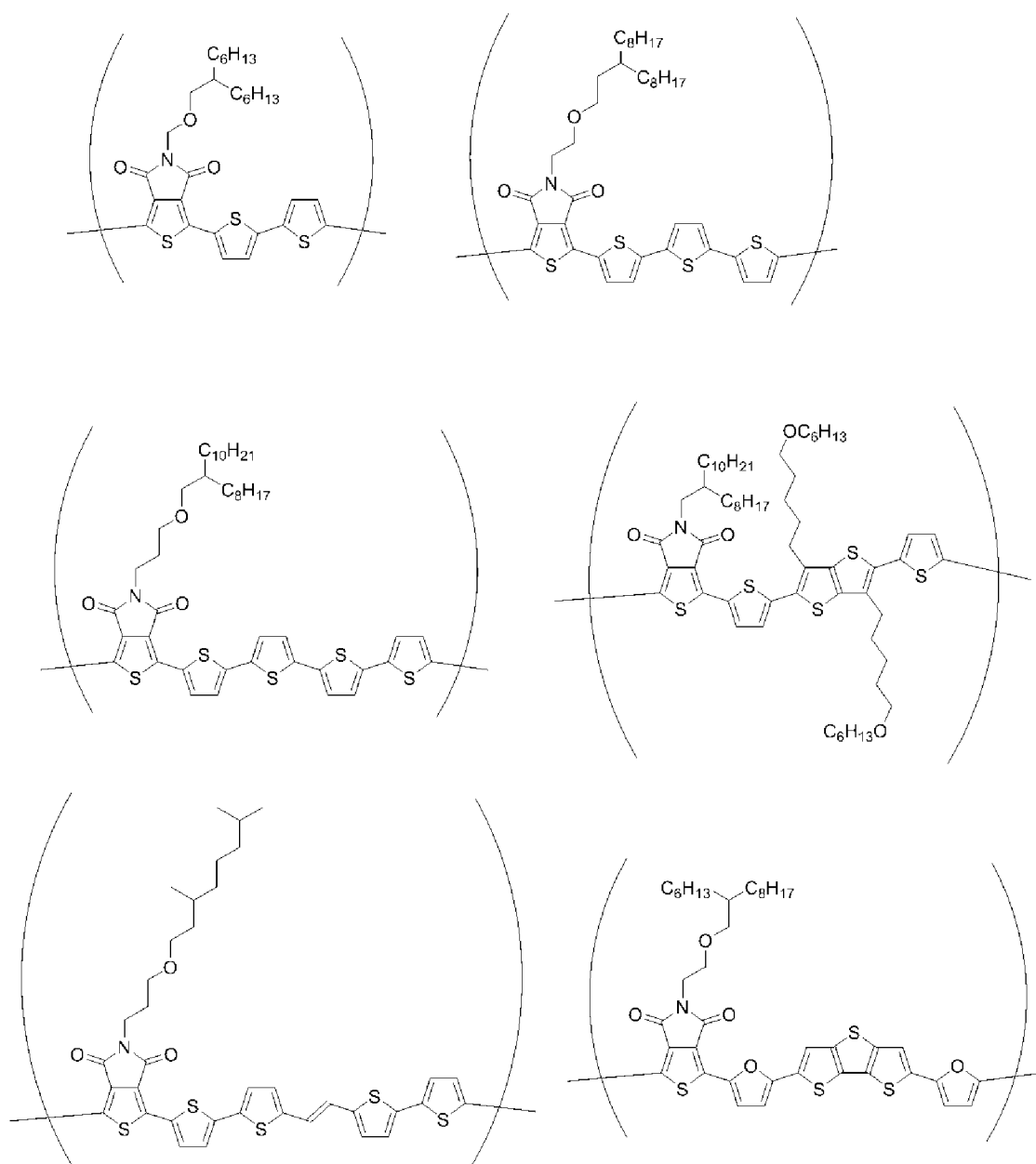
[0090] また、特定化合物の末端の構造は、特に制限はなく、他の構成単位に有無や、合成時に使用した基質の種類、合成時のクエンチ剤（反応停止剤）の種類にもよるが、例えば、水素原子、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、エチレン性不飽和基、アルキル基、芳香族複素環基（チオフェン環が好ましい）、芳香族炭化水素基（ベンゼン環が好ましい）等が挙げられる。

[0091] 特定化合物の合成方法は、特に限定されず、公知の方法を参照して合成すればよい。例えば、特表2010-527327号公報、特表2007-516315号公報、特表2014-515043号公報、特表2014-507488号公報、特表2011-501451号公報、特開2010-18790号公報、国際公開2012/174561号、特表2011-514399号公報、特表2011-514913号公報等の文献を参考に、電子アクセプターユニットの前駆体と電子ドナーユニットの前駆体を合成して、それぞれの前駆体を鈴木カップリングやStilleカップリング等のクロスカップリング反応させることにより合成することができる。

[0092] 以下に、式1で表される構成繰返し単位の好ましい具体例を示すが、本発明は以下の例示により限定されるものではない。

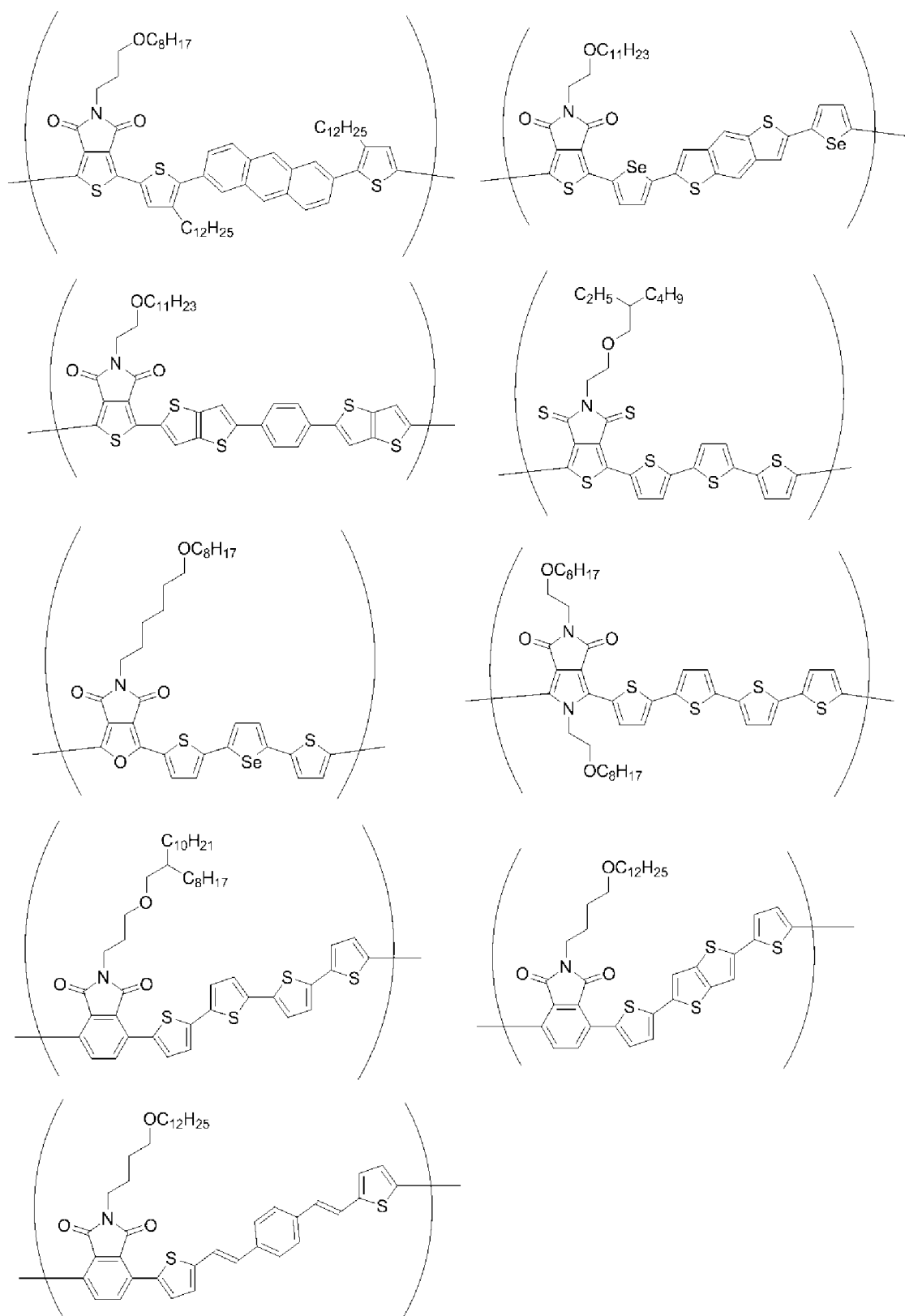
[0093]

[化31]



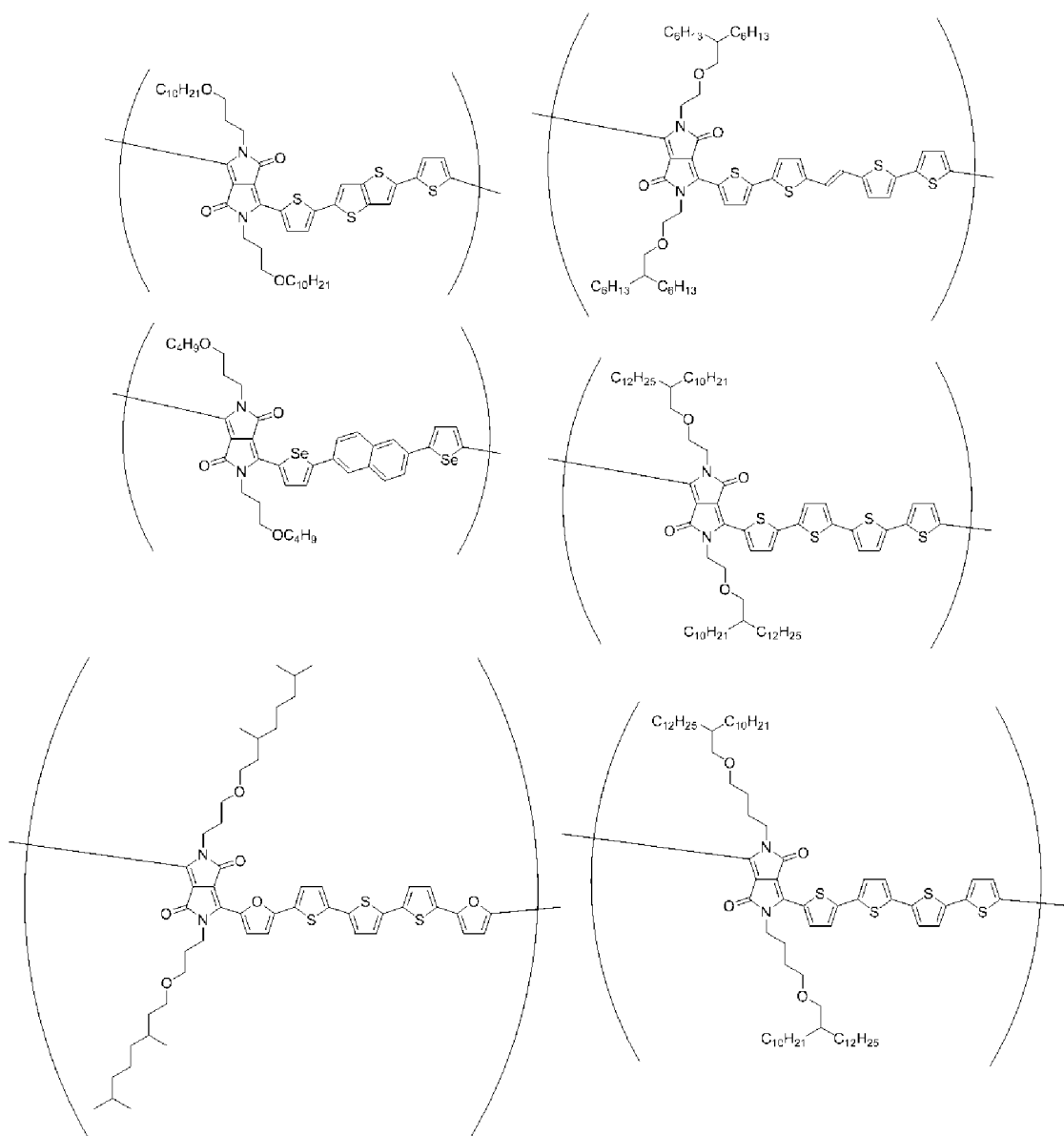
[0094]

[化32]



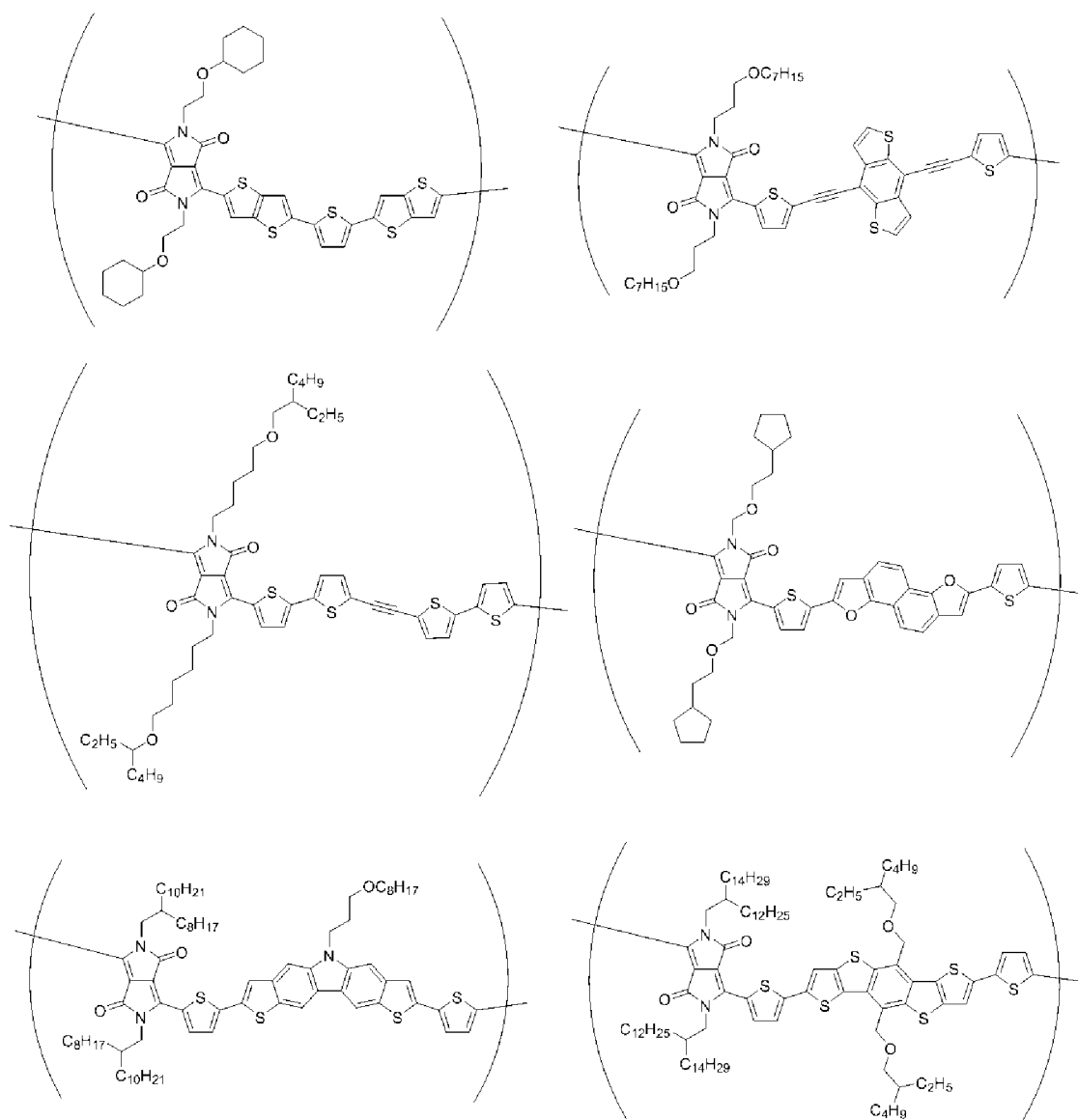
[0095]

[化33]



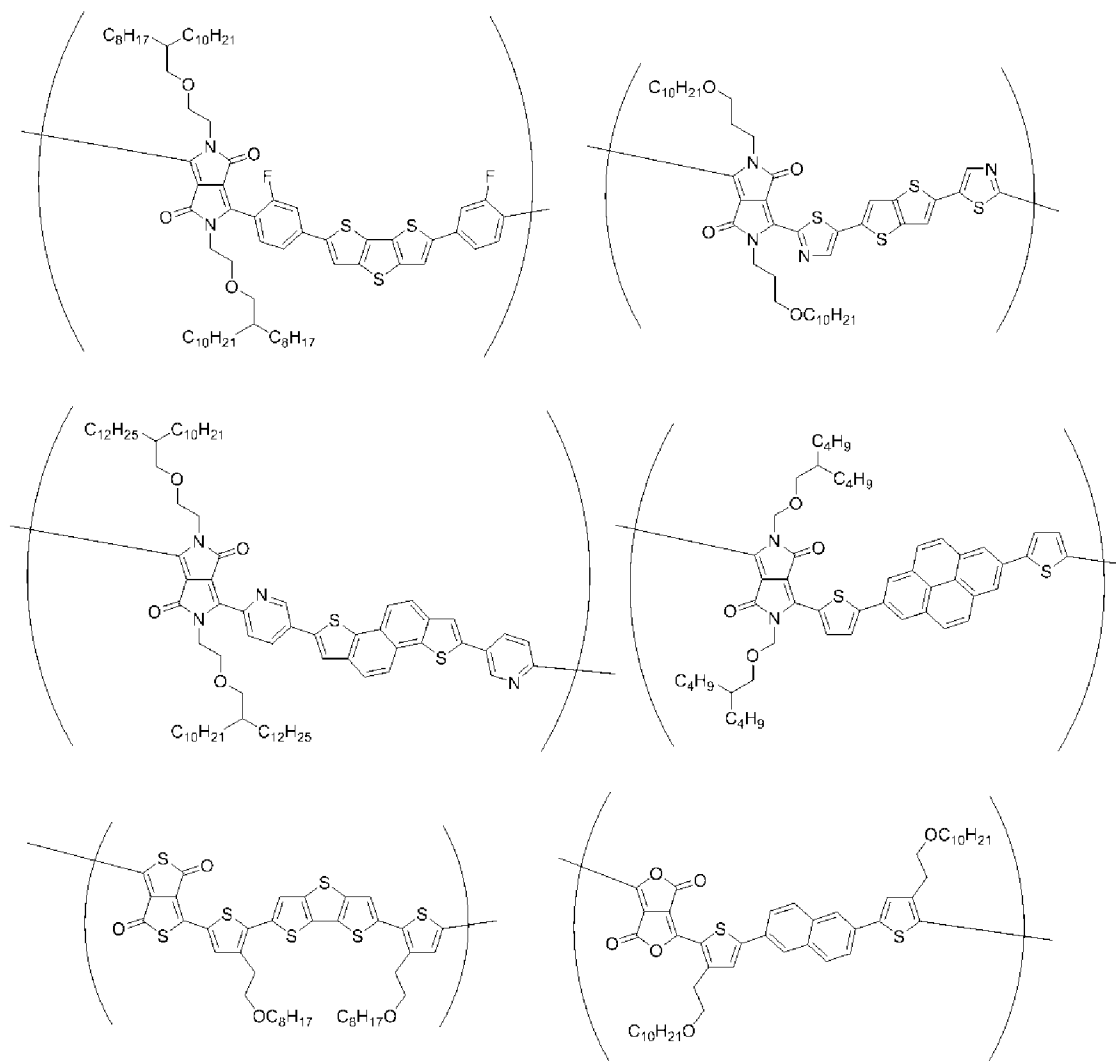
[0096]

[化34]



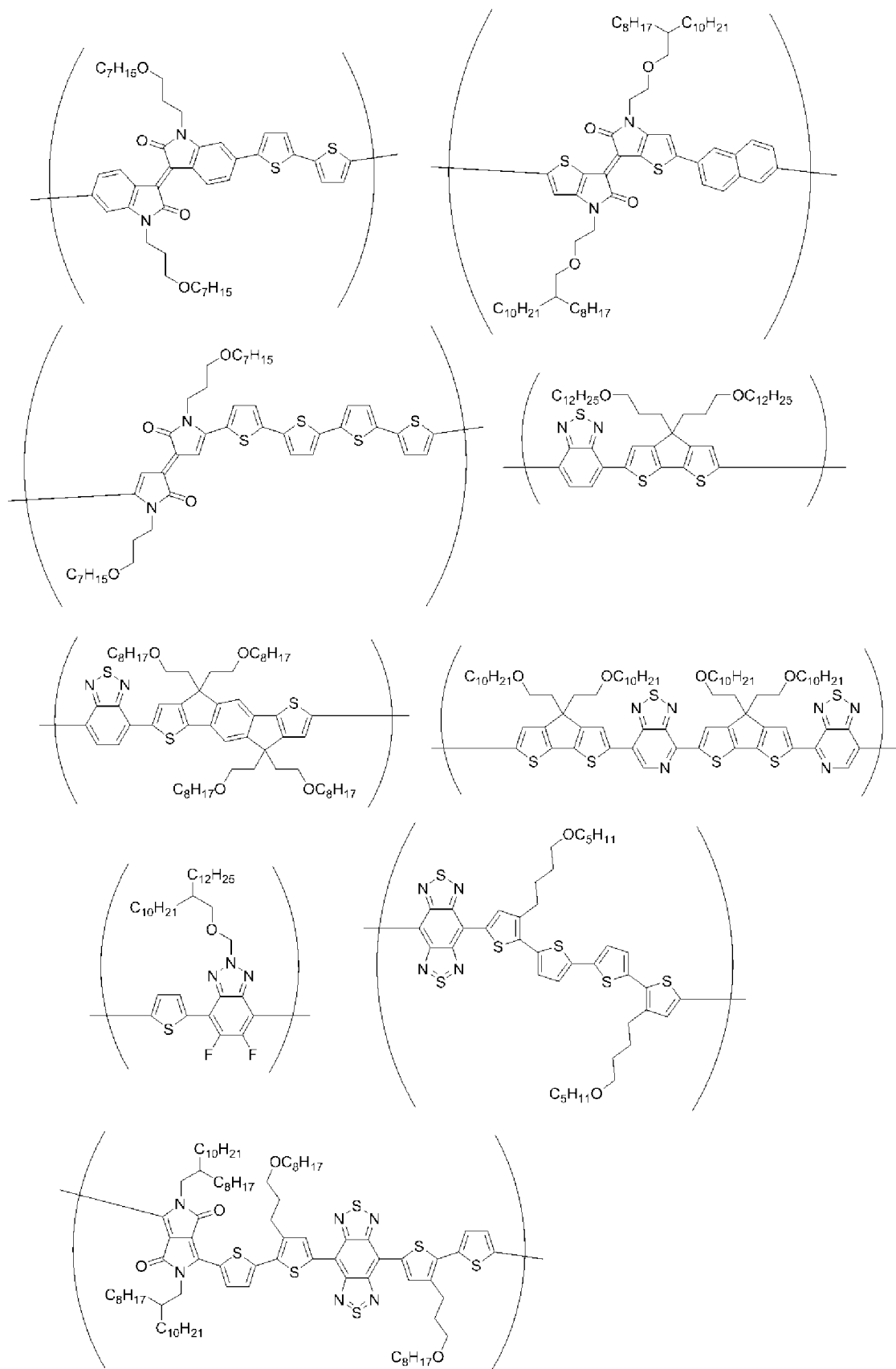
[0097]

[化35]

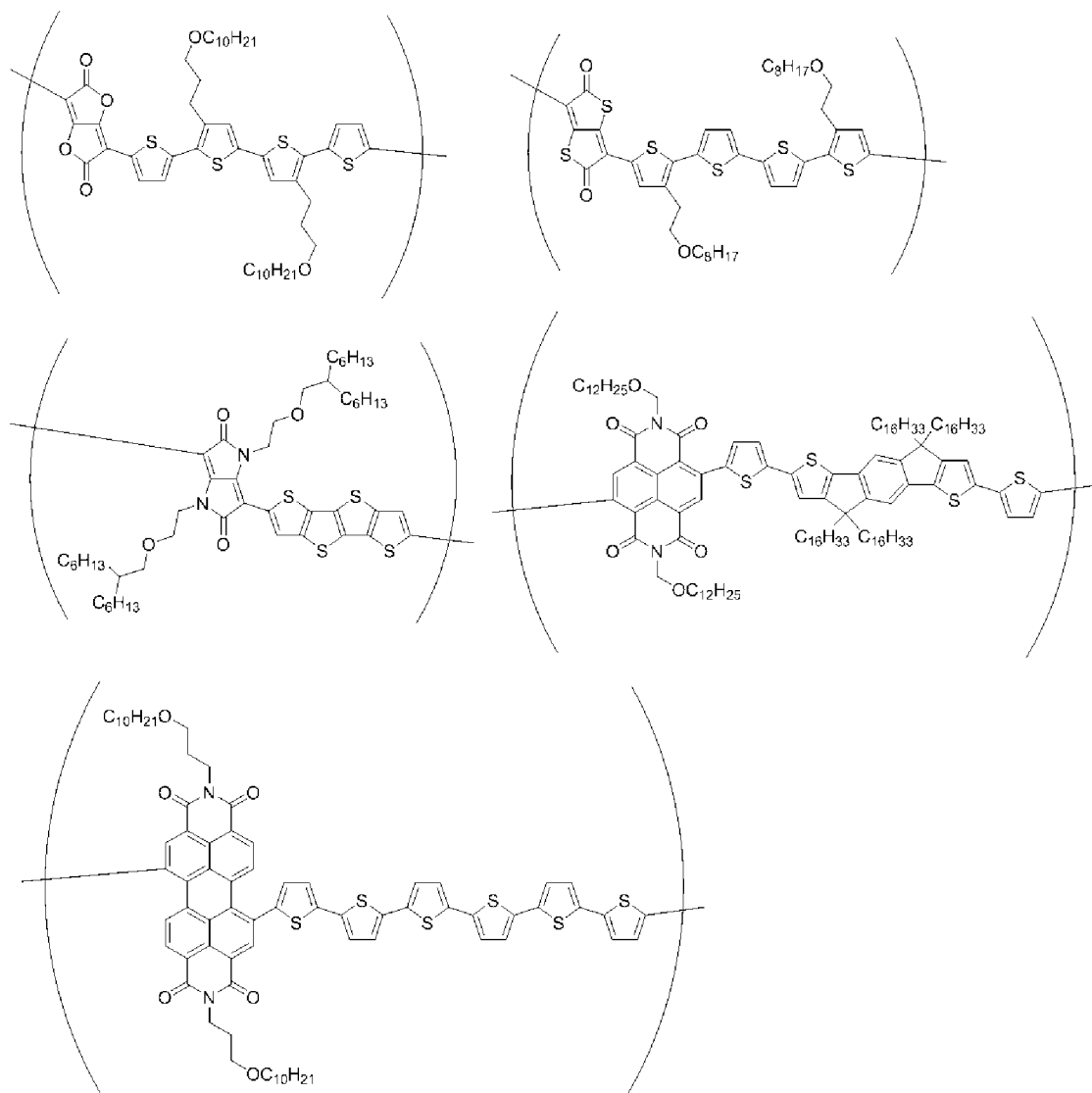


[0098]

[化36]

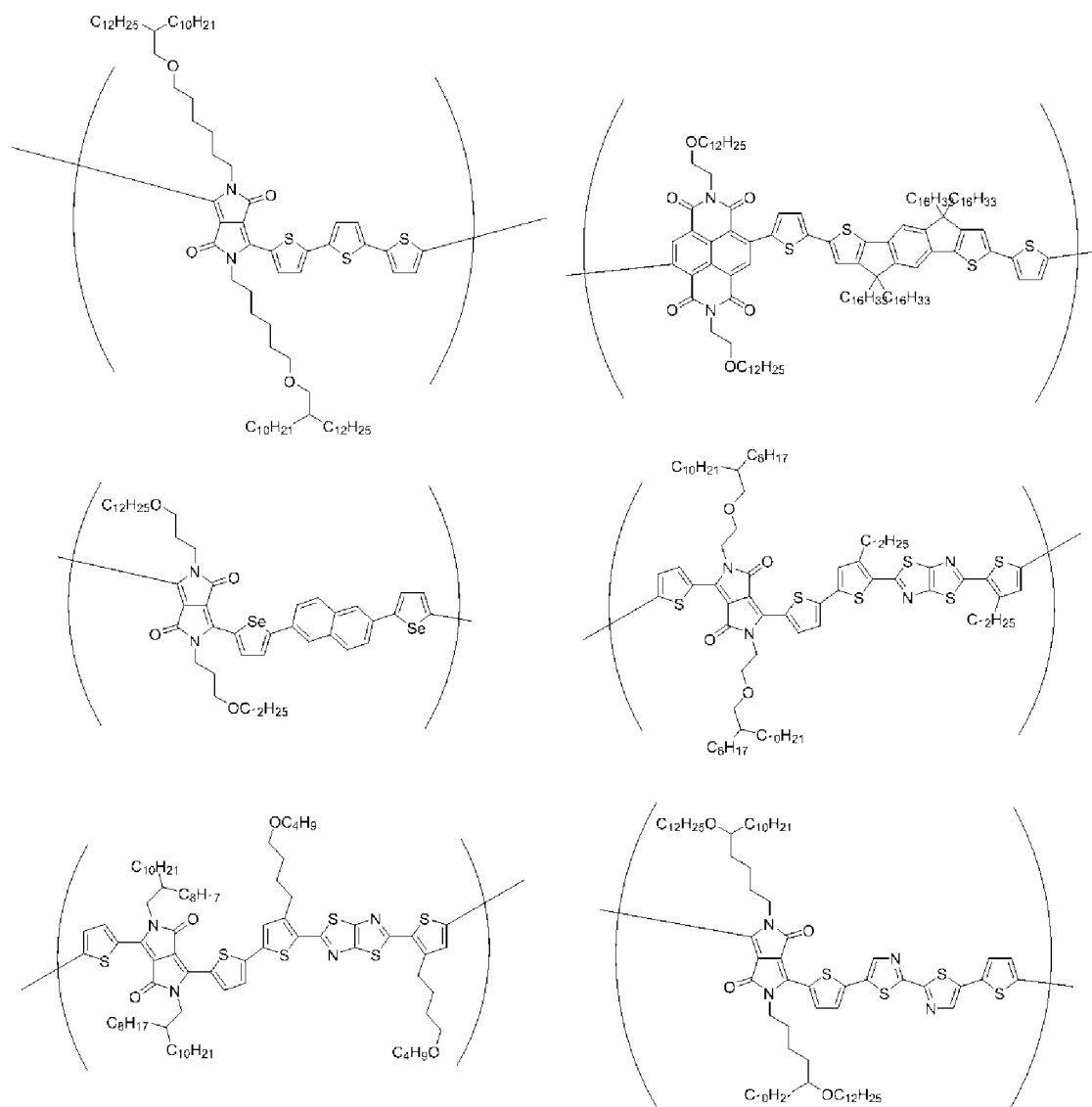


[0099] [化37]



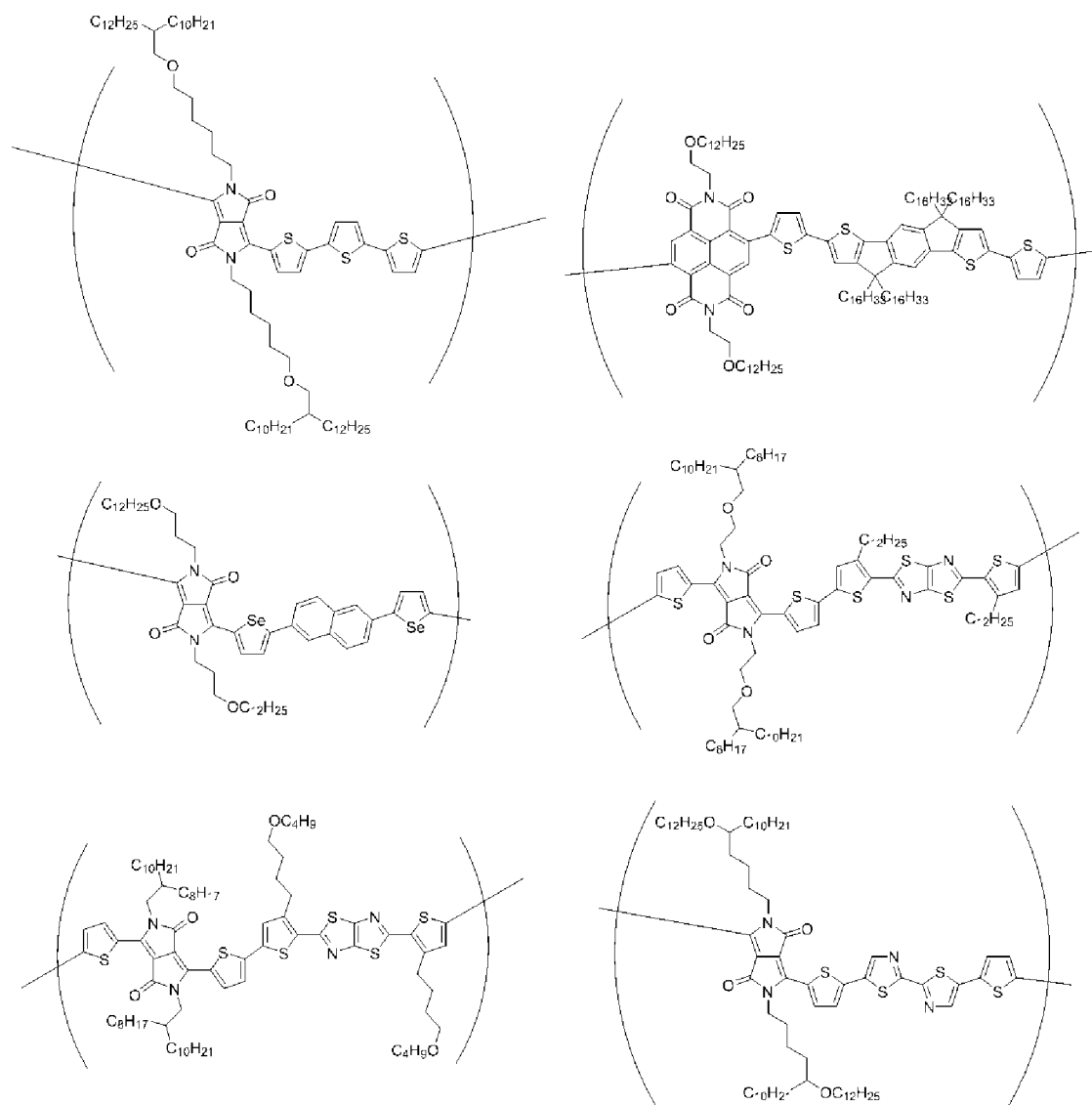
[0100]

[化38]



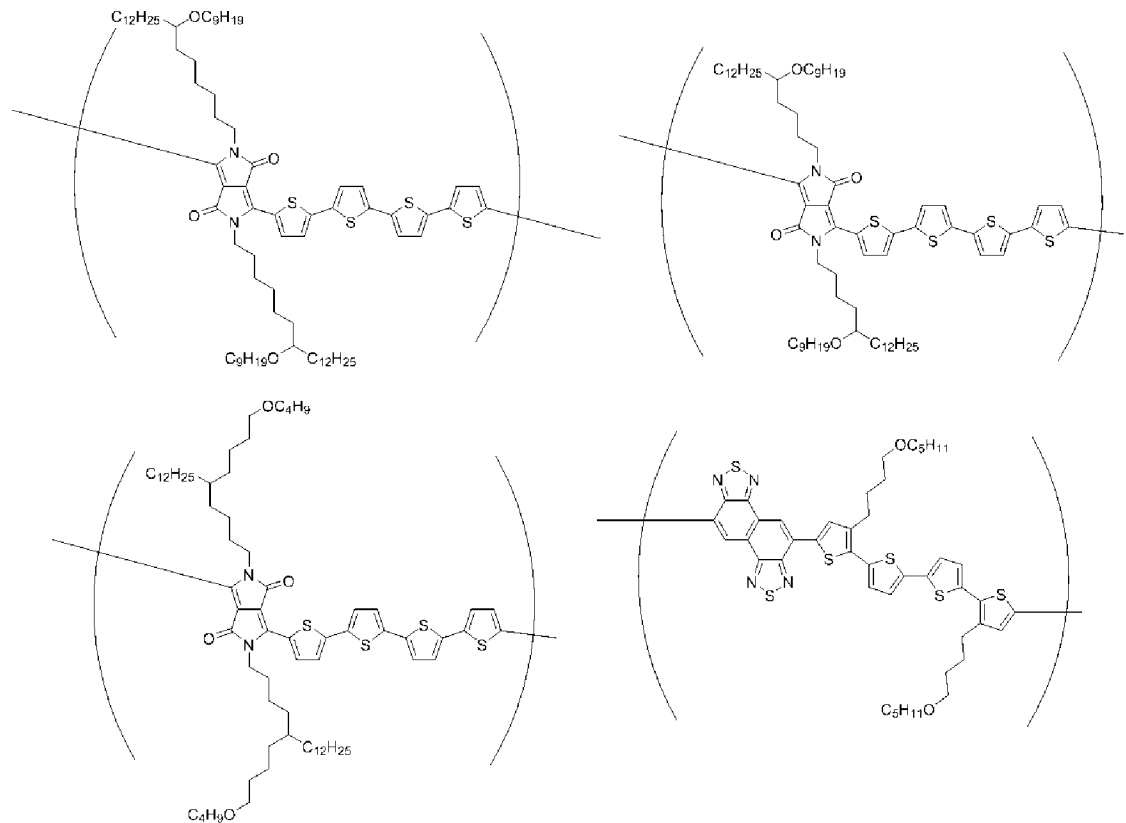
[0101]

[化39]



[0102]

[化40]



[0103] <バインダーポリマー>

本発明の有機半導体素子の有機半導体層は、バインダーポリマーを含有してもよい。

また、本発明の有機半導体素子は、上記有機半導体層とバインダーポリマーを含む層（以下、「バインダーポリマー層」ともいう。）を有する有機半導体素子であってもよい。

バインダーポリマーの種類は特に制限されず、公知のバインダーポリマーを用いることができる。

上記バインダーポリマーとしては、ポリスチレン、ポリ（ α -メチルスチレン）、ポリビニルシンナメート、ポリ（4-ビニルフェニル）、ポリ（4-メチルスチレン）、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、ポリシロキサン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの絶縁性ポリマー、及び、これらの共重合体

、ポリシラン、ポリカルバゾール、ポリアリールアミン、ポリフルオレン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリパラフェニレンビニレン、ポリアセン、ポリヘテロアセンなどの半導体ポリマー、及び、これらの共重合体、ゴム、熱可塑性エラストマーを挙げることができる。

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

[0104] また、バインダーポリマーとしては、絶縁性ポリマーを含むことが好ましい。

絶縁性ポリマーは、絶縁性を示すものであれば特に制限なく用いることができる。本発明において「絶縁性ポリマー」とは、体積抵抗値が $10^6 \Omega \text{ cm}$ 以上のポリマーを意味する。体積抵抗値は下記方法により測定される。

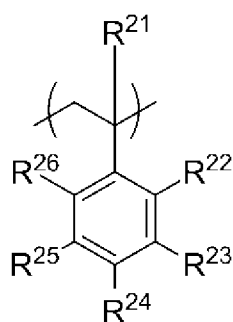
[0105] 〔体積抵抗値の測定方法〕

清浄な50mm角のガラス基板に、ポリマーを塗布し、厚さ $1 \mu\text{m}$ のポリマー膜を得る。得られた膜について、ロレスタGP MCP-T610型（商品名、三菱マテリアル製）を用いて体積抵抗値を測定する。

[0106] 本発明において、有機半導体層が絶縁性ポリマーを含むことは、有機半導体層を、エッチング用イオンビームを併用して、飛行時間型二次イオン分析（TOF-SIMS）により元素マッピング測定することにより、確認することが可能である。

[0107] 上記絶縁性ポリマーとしては、下記式1-1で表される構成単位を含むポリマーが好ましい。

[0108]



(I-1)

[0109] 式 I-1 中、 $R^{22} \sim R^{26}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、又は、ハロゲン原子を表し、 $R^{22} \sim R^{26}$ のうち隣り合う 2 つは互いに連結して環を形成してもよく、 R^{21} は水素原子又はアルキル基を表す。

$R^{22} \sim R^{26}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ハロゲン原子が好ましく、水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アルコキシ基がより好ましく、水素原子、アルキル基が更に好ましく、水素原子が最も好ましい。

上記アルキル基は直鎖状、分岐鎖状又は環状のいずれであってもよく、直鎖状又は分岐鎖状であることが好ましい。

上記アルキル基の炭素数は 1 ～ 15 が好ましく、1 ～ 8 がより好ましく、1 ～ 4 が更に好ましい。

上記アルコキシ基の炭素数は 1 ～ 15 が好ましく、1 ～ 8 がより好ましく、1 ～ 4 が更に好ましい。

上記アルケニル基の炭素数は 1 ～ 15 が好ましく、1 ～ 8 がより好ましく、1 ～ 4 が更に好ましい。

上記アルキニル基の炭素数は 1 ～ 15 が好ましく、1 ～ 8 がより好ましく、1 ～ 4 が更に好ましい。

上記アリール基の炭素数は 6 ～ 20 が好ましく、6 ～ 12 がより好ましい。

上記アラルキル基の炭素数は 7 ～ 21 が好ましく、7 ～ 15 がより好ましい。

$R^{22} \sim R^{26}$ のうち隣り合う2つは互いに連結して環を形成してもよい。形成される環としては芳香族環が挙げられ、ベンゼン環が好ましい。

R^{21} は水素原子又はアルキル基（メチル基、エチル基など）を表し、水素原子が好ましい。

上記ハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。

[0110] 上記式Ⅰ-1で表される構成単位を含むポリマーは、上記式Ⅰ-1で表される構成単位を、式Ⅰ-1で表される構成単位を含むポリマーの全質量に対し、50質量%以上含むことが好ましく、80質量%以上含むことがより好ましく、90質量%以上含むことが更に好ましい。

式Ⅰ-1で表される構成単位を含む絶縁性ポリマーは、式Ⅰ-1で表される構成単位を含む絶縁性ポリマー、ポリマーの繰返し単位が式Ⅰ-1で表される構成単位のみからなる共重合体、又は、式Ⅰ-1で表される構成単位のみからなるホモポリマーが好ましく、ポリマーの繰返し単位が式Ⅰ-1で表される構成単位のみからなる共重合体、又は、式Ⅰ-1で表される構成単位のみからなるホモポリマーがより好ましく、式Ⅰ-1で表される構成単位のみからなるホモポリマーが更に好ましい。

[0111] バインダーポリマーの重量平均分子量は、特に制限されないが、1,000~200万が好ましく、1,500~100万がより好ましく、3,000~100万が更に好ましく、2,500~20万が特に好ましく、2万~15万が最も好ましい。

また、バインダーポリマーの多分散度（重量平均分子量／数平均分子量）は2.5以下であることが好ましく、1.5以下であることがより好ましく、1.1以下であることが更に好ましい。

上述のバインダーポリマーの重量平均分子量（ M_w ）及び数平均分子量（ M_n ）は、標準ポリスチレン換算であり、ゲル浸透クロマトグラフィ（GPC、東ソー（株）製；HLC-8120；Tskgel Multipore HXL-M）を用い、溶媒としてTHF（テトラヒドロフラン）を使用して測定できる。

また、後述する溶媒を用いる場合、バインダーポリマーは、使用する溶媒への溶解度が、特定化合物よりも高いことが好ましい。上記態様であると、得られる有機半導体の移動度及び高温高湿下での経時安定性により優れる。

本発明の有機半導体素子の有機半導体層におけるバインダーポリマーの含有量は、特定化合物の含有量 100 質量部に対し、1～200 質量部であることが好ましく、10～150 質量部であることがより好ましく、20～120 質量部であることが更に好ましい。上記範囲であると、得られる有機半導体の移動度及び高温高湿下での経時安定性により優れる。

[0112] <その他の成分>

本発明の有機半導体素子における有機半導体層には、特定化合物及びバインダーポリマー以外に他の成分が含まれていてもよい。

その他の成分としては、公知の添加剤等を用いることができる。

上記有機半導体層における特定化合物及びバインダーポリマー以外の成分の含有量は、10 質量%以下であることが好ましく、5 質量%以下であることが好ましく、1 質量%以下であることが更に好ましく、0.1 質量%以下であることが特に好ましい。上記範囲であると、膜形成性に優れ、得られる有機半導体の移動度及び高温高湿下での経時安定性により優れる。

[0113] <有機半導体層の形成方法>

本発明の有機半導体素子における有機半導体層の形成方法は特に制限されず、後述する本発明の有機半導体組成物を、ソース電極、ドレイン電極、及び、ゲート絶縁膜上に付与して、必要に応じて乾燥処理を施すことにより、所望の有機半導体層を形成することができる。

[0114] 本発明の有機半導体素子は、後述する本発明の有機半導体組成物を用いて製造されたものであることが好ましい。

本発明の有機半導体組成物を用いて有機半導体膜や有機半導体素子を製造する方法は、特に制限されず、公知の方法を採用できる。例えば、組成物を所定の基材上に付与して、必要に応じて乾燥処理を施して、有機半導体膜を製造する方法が挙げられる。

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

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

中でも、本発明の有機半導体素子の製造方法は、後述する本発明の有機半導体組成物を基板上に塗布する塗布工程を含むことが好ましく、本発明の有機半導体組成物を基板上に塗布する塗布工程、及び、塗布された組成物から溶媒を除去する除去工程を含むことがより好ましい。

上記塗布工程は、式 1-1 で表される構成単位を含む絶縁性ポリマーを更に含有する本発明の有機半導体組成物を、表面エネルギーが $50 \sim 75 \text{ mN m}^{-1}$ 以下であるゲート絶縁膜上に塗布する塗布工程であることがより好ましい。

上記態様によれば、有機半導体層に、上記式 1-1 で表される構成単位を含む絶縁性ポリマーを含み、かつ、表面エネルギーが $50 \sim 75 \text{ mN m}^{-1}$ であるゲート絶縁膜を更に含む有機半導体素子が得られる。

上記有機半導体素子は、高移動度の有機半導体素子である。

[0115] 後述する本発明の有機半導体組成物は、溶媒を含み、有機溶媒を含むことが好ましい。

溶媒としては、公知の溶媒を用いることができる。

具体的には、例えば、ヘキサン、オクタン、デカン、トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、アミルベンゼン、デカリン、1-メチルナフタレン、1-エチルナフタレン、1,6-ジメチルナフタレン、テトラリンなどの炭化水素系溶媒、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン、プロピオフェノン

、ブチロフェノン、 α -テトラロン、 β -テトラロンなどのケトン系溶媒、例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、テトラクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン、1, 2-ジクロロベンゼン、1, 2, 4-トリクロロベンゼン、クロロトルエン、1-フルオロナフタレンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒、ピリジン、ピコリン、キノリン、チオフェン、3-ブチルチオフェン、チエノ[2, 3-b]チオフェン等の複素環系溶媒、2-クロロチオフェン、3-クロロチオフェン、2, 5-ジクロロチオフェン、3, 4-ジクロロチオフェン、2-ブロモチオフェン、3-ブロモチオフェン、2, 3-ジブロモチオフェン、2, 4-ジブロモチオフェン、2, 5-ジブロモチオフェン、3, 4-ジブロモチオフェン、3, 4-ジクロロ-1, 2, 5-チアジアゾール等のハロゲン化複素環系溶媒、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸-2-エチルヘキシル、 γ -ブチロラクトン、酢酸フェニルなどのエステル系溶媒、例えば、メタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコールなどのアルコール系溶媒、例えば、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソール、エトキシベンゼン、プロポキシベンゼン、イソプロポキシベンゼン、ブトキシベンゼン、2-メチルアニソール、3-メチルアニソール、4-メチルアニソール、4-エチルアニソール、ジメチルアニソール(2, 3-, 2, 4-, 2, 5-, 2, 6-, 3, 4-, 3, 5-, 3, 6-のいずれか)、1, 4-ベンゾジオキサン、2, 3-ジヒドロベンゾフラン、フタラン、クロマン、イソクロマンなどのエーテル系溶媒、例えば、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドン、1-メチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等のアミド・イミド系溶媒、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒、リン酸トリメチルなどのリン酸エステル系溶媒、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル系溶媒、ニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ系溶媒を挙げるこ

ができる。

[0116] 溶媒は、1種単独で用いてもよく、複数組み合わせ用いてもよい。

これらの中でも、炭化水素系溶媒、ケトン系溶媒、ハロゲン化炭化水素系溶媒、複素環系溶媒、ハロゲン化複素環系溶媒又はエーテル系溶媒が好ましく、トルエン、キシレン、メシチレン、アミルベンゼン、テトラリン、アセトフェノン、プロピオフェノン、ブチロフェノン、 α -テトラロン、ジクロロベンゼン、アニソール、エトキシベンゼン、プロポキシベンゼン、イソプロポキシベンゼン、ブトキシベンゼン、2-メチルアニソール、3-メチルアニソール、4-メチルアニソール、2,3-ジヒドロベンゾフラン、フタラン、クロマン、イソクロマン、1-フルオロナフタレン、3-クロロチオフェン、2,5-ジブロモチオフェンがより好ましく、トルエン、キシレン、テトラリン、アセトフェノン、プロピオフェノン、ブチロフェノン、 α -テトラロン、アニソール、エトキシベンゼン、プロポキシベンゼン、ブトキシベンゼン、2-メチルアニソール、3-メチルアニソール、4-メチルアニソール、2,3-ジヒドロベンゾフラン、フタラン、クロマン、イソクロマン、1-フルオロナフタレン、3-クロロチオフェン、2,5-ジブロモチオフェンが特に好ましい。

[0117] 溶媒の沸点が100℃以上であることが、製膜性の観点から好ましい。溶媒の沸点は、100～300℃であることがより好ましく、125～250℃であることが更に好ましく、150～225℃であることが特に好ましい。

なお、最も含有量の多い溶媒の沸点が100℃以上であることが好ましく、全ての溶媒の沸点が100℃以上であることがより好ましい。

[0118] 溶媒を含有する場合、本発明の有機半導体組成物における特定化合物の含有量は、0.01～50質量%であることが好ましく、0.02～25質量%であることがより好ましく、0.05～15質量%であることが更に好ましく、0.1～10質量%であることが特に好ましく、また、バインダーポリマーを含有する場合、バインダーポリマーの含有量は、0.01～50質

量%であることが好ましく、0.05～25質量%であることがより好ましく、0.1～10質量%であることが更に好ましい。上記範囲であると、塗布性に優れ、容易に有機半導体膜を形成することができる。

[0119] 上記除去工程における乾燥処理は、必要に応じて実施される処理であり、使用される特定化合物及び溶媒の種類により適宜最適な条件が選択される。中でも、得られる有機半導体の移動度及び高温高湿下での経時安定性により優れ、また、生産性に優れる点で、加熱温度としては30℃～100℃が好ましく、40℃～80℃がより好ましく、加熱時間としては10～300分が好ましく、30～180分がより好ましい。

[0120] 本発明の有機半導体デバイス組成物は、界面活性剤、酸化防止剤、結晶化制御剤、結晶配向制御剤、等、ポリマーバインダー以外の添加剤を含有してもよい。

[0121] 界面活性剤の例としては、特に限定されるものではないが、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルア릴エーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルなどのノニオン系界面活性剤、メガファックF171、F176（DIC（株）製）やフロラードFC430（住友スリーエム（株）製）やサーフィノールE1004（旭硝子（株）製）、OMNOVA社製のPF656及びPF6320、等のフッ素系界面活性剤、ポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学工業（株）製）、KF-410（信越化学工業（株）製）、KF-412（信越化学工業（株）製）、KF-96-100cs（信越化学工業（株）製）、BYK-322（BYK社製）、BYK-323（BYK社製）等のオルガノシロキサンポリマーが挙げられる。

界面活性剤の含有量は、塗布液中、約0.001～約1質量%であることが好ましい。

[0122] 例えば、酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、及びイオウ系酸化防止剤等が挙げられる。

フェノール系酸化防止剤の具体例としては、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、n-オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、テトラキス〔メチレン-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン、トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、4, 4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、トリエチレングリコールビス〔3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート〕、3, 9-ビス〔2-〔3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ〕-1, 1-ジメチルエチル〕-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカン等が挙げられる。

フェノール系酸化防止剤の市販品としては、イルガノックス1010、イルガノックス1035、イルガノックス1076、イルガノックス1135、イルガノックス245、イルガノックス259、イルガノックス295、及びイルガノックス3114（以上、いずれもBASF社製）、アデカスタブAO-20、アデカスタブAO-30、アデカスタブAO-40、アデカスタブAO-50、アデカスタブAO-60、アデカスタブAO-70、アデカスタブAO-80、アデカスタブAO-90、及びアデカスタブAO-330（以上、いずれも（株）ADEKA社製）、スミライザーBHT、スミライザーBP-101、スミライザーGA-80、スミライザーMDP-S、スミライザーBBM-S、スミライザーGM、スミライザーGS(F)、及びスミライザーGP（以上、いずれも住友化学（株）製）、HOSTANOX O10、HOSTANOX O16、HOSTANOX O14、及びHOSTANOX O3（以上、いずれもクラリアント社製）、アンテージBHT、アンテージW-300、アンテージW-400、及びアンテージW500（以上、いずれも川口化学工業（株）製）、並びにSEENOX 224M、及びSEENOX 326M（以上、いずれもシプロ化成（株）製）、ヨシノックスBHT

、ヨシノックスBB、トミノックスTT、トミノックス917（以上、いずれも吉富製薬（株）製）、TTHP（東レ（株）製）等が挙げられる。

リン系酸化防止剤の具体例としては、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ペンタエリスリトールホスファイト、ビス（2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトールホスファイト、2，2-メチレンビス（4，6-ジ-tert-ブチルフェニル）オクチルホスファイト、テトラキス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）-4，4-ビフェニレン-ジ-ホスホナイト等が挙げられる。リン系酸化防止剤の市販品としては、アデカスタブ1178（旭電化（株）製）、スミライザーTNP（住友化学（株）製）、JP-135（城北化学（株）製）、アデカスタブ2112（旭電化（株）製）、JPP-2000（城北化学（株）製）、Weston 618（GE社製）、アデカスタブPEP-24G（旭電化（株）製）、アデカスタブPEP-36（旭電化（株）製）、アデカスタブHP-10（旭電化（株）製）、Sandstab P-E PQ（サンド（株）製）、フォスファイト168（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）等が挙げられる。

イオウ系酸化防止剤の具体例としては、ジラウリル-3，3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3，3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3，3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス（3-ラウリルチオプロピオネート）等が挙げられる。イオウ系酸化防止剤の市販品としては、スミライザーTPL（住友化学（株）製）、ヨシノックスDLTP（吉富製薬（株）製）、アンチオックスL（日本油脂（株）製）、スミライザーTPM（住友化学（株）製）、ヨシノックスDMTP（吉富製薬（株）製）、アンチオックスM（日本油脂（株）製）、スミライザーTPS（住友化学（株）製）、ヨシノックスDSTP（吉富製薬（株）製）、アンチオックスS（日本油脂（株）製）、アデカスタブAO-412S（旭

電化（株）製）、SEENOX 412S（シプロ化成（株）製）、スマライザーTDP（住友化学（株）製）等が挙げられる。

酸化防止剤の含有量は、塗布液中、約0.01～約5質量%であることが好ましい。

[0123] 形成される有機半導体層の厚さは、特に制限されないが、得られる有機半導体の移動度及び高温高湿下での経時安定性の観点から、10～500nmが好ましく、30～200nmがより好ましい。

[0124] 本発明の有機半導体組成物を塗布後、形成される有機半導体膜を加熱アニールすることが好ましい。アニール温度は用いる基板により、適宜最適化されるが、80℃～300℃であることが好ましく、120℃～250℃であることが好ましく、150℃～200℃であることが更に好ましい。上記加熱アニールにより、フレキシブルな置換基である式1-1で表される置換基が再配列を起こすと考えられ、より優れた膜質（モルフォロジー）を形成すると推測している。その結果、高移動度であり、移動度のバラツキが抑制され、高温高湿下での経時安定性に優れる有機半導体膜が得られる。

[0125] 有機半導体素子としては、特に制限はないが、2～5端子の有機半導体素子であることが好ましく、2又は3端子の有機半導体素子であることがより好ましい。

また、有機半導体素子としては、光電変換素子でないことが好ましい。

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

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

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

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

電界効果トランジスタとしては、有機薄膜トランジスタが好ましく挙げられる。

[0126] 本発明における有機薄膜トランジスタの一態様について図面を参照して説明する。

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

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

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

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

[0127] <基板>

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

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

プラスチック基板の材料としては、熱硬化性樹脂（例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂（例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）など

）又は熱可塑性樹脂（例えば、フェノキシ樹脂、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリフェニレンスルホンなど）が挙げられる。

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

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

[0128] <ゲート電極、ソース電極、ドレイン電極>

ゲート電極、ソース電極、ドレイン電極の材料としては、例えば、金（Au）、銀、アルミニウム（Al）、銅、クロム、ニッケル、コバルト、チタン、白金、タンタル、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ナトリウム等の金属； InO_2 、 SnO_2 、酸化インジウムスズ（ITO）等の導電性の酸化物；ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリジアセチレン等の導電性高分子；シリコン、ゲルマニウム、ガリウム砒素等の半導体；フラーレン、カーボンナノチューブ、グラファイト等の炭素材料などが挙げられる。中でも、金属であることが好ましく、銀又はアルミニウムであることがより好ましい。

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

[0129] ゲート電極、ソース電極、ドレイン電極を形成する方法は特に制限されないが、例えば、基板上に、電極材料を真空蒸着又はスパッタする方法、電極形成用組成物を塗布又は印刷する方法などが挙げられる。また、電極をパターンニングする場合、パターンニングする方法としては、例えば、フォトリソグラフィ法；インクジェット印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷、凸版印刷等の印刷法；マスク蒸着法などが挙げられる。

[0130] <ゲート絶縁膜>

ゲート絶縁膜は、ゲート電極と有機半導体層との間に設けられ、絶縁性を

有する膜であれば特に限定されず、単層の膜であってもよいし、多層の膜であってもよい。

ゲート絶縁膜は、絶縁性の材料で形成されるのが好ましく、絶縁性の材料として、例えば、有機高分子などの有機材料、無機酸化物などの無機材料等が好ましく挙げられ、取り扱い性などの点から、有機材料を用いることが好ましい。

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

有機高分子及び無機酸化物は、それぞれ、1種を用いても、2種以上を併用してもよい。また、ゲート絶縁膜は、それぞれ後述する有機高分子と無機酸化物とを混合させたハイブリッド層としてもよい。

[0131] 有機高分子としては、特に限定されるものではないが、例えば、ポリビニルフェノール、ポリスチレン（PS）、ポリメチルメタクリレートに代表されるポリ（メタ）アクリレート、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、CYTOPに代表される環状フルオロアルキルポリマー、ポリシクロオレフィン、ポリエステル、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリ（メタ）アクリル酸、ポリベンゾオキサゾール、エポキシ樹脂、ポリジメチルシロキサン（PDMS）に代表されるポリオルガノシロキサン、ポリシルセスキオキサン又はブタジエンゴム等が挙げられる。また、上記の他にも、フェノール樹脂、ノボラック樹脂、シンナメート樹脂、アクリル樹脂、ポリパラキシリレン樹脂等の熱硬化性樹脂も挙げられる。

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

[0132] 有機高分子でゲート絶縁膜を形成する場合、ゲート絶縁膜の耐溶媒性や絶縁耐性を増す目的等で、有機高分子を架橋し、硬化させることも好ましい。

架橋は、光、熱又はこれら双方を用いて、酸又はラジカルを発生させることにより、行うのが好ましい。

[0133] ラジカルにより架橋する場合、光又は熱によりラジカルを発生させるラジカル発生剤として、例えば、特開2013-214649号公報の段落0182～0186に記載の熱重合開始剤（H1）及び光重合開始剤（H2）、特開2011-186069号公報の段落0046～0051に記載の光ラジカル発生剤、特開2010-285518号公報の段落0042～0056に記載の光ラジカル重合開始剤等を好適に用いることができ、好ましくはこれらの内容は本願明細書に組み込まれる。

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

[0134] 酸により架橋する場合、光により酸を発生させる光酸発生剤として、例えば、特開2010-285518号公報の段落0033～0034に記載の光カチオン重合開始剤、特開2012-163946号公報の段落0120～0136に記載の酸発生剤、特にスルホニウム塩、ヨードニウム塩等を好ましく使用することができ、好ましくはこれらの内容は本願明細書に組み込まれる。

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

また、特開2005-354012号公報の段落0032～0033に記載の架橋剤、特に二官能以上のエポキシ化合物、オキセタン化合物、特開2006-303465号公報の段落0046～0062に記載の架橋剤、特

に2個以上の架橋基を有し、この架橋基の少なくとも一つがメチロール基若しくはNH基であることを特徴とする化合物、及び、特開2012-163946号公報の段落0137～0145に記載の、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を分子内に2個以上有する化合物を用いるのも好ましく、これらの内容は好ましくは本願明細書に組み込まれる。

[0135] ゲート絶縁膜を有機高分子で形成する方法としては、例えば、有機高分子を塗工、硬化する方法が挙げられる。塗工方法は、特に限定されず、上記の各印刷法が挙げられる。中でも、マイクログラビアコート法、ディップコート法、スクリーンコート印刷、ダイコート法又はスピンコート法等のウェットコーティング法が好ましい。

[0136] 上記無機酸化物としては、特に限定されるものではないが、例えば、酸化ケイ素、窒化ケイ素 (Si_3N_4)、酸化ハフニウム、酸化チタン、酸化タンタル、酸化アルミニウム、酸化ニオブ、酸化ジルコニウム、酸化銅、酸化ニッケル等の酸化物、また、 SrTiO_3 、 CaTiO_3 、 BaTiO_3 、 MgTiO_3 、 SrNb_2O_6 のようなペロブスカイト、あるいはこれらの複合酸化物又は混合物等が挙げられる。ここで、酸化ケイ素としては、酸化シリコン (SiO_x) の他に、BPSG (Boron Phosphorus Silicon Glass)、PSG (Phosphorus Silicon Glass)、BSG (borosilicate glass)、AsSG (砒素シリケートガラス)、PbSG (鉛シリケートガラス)、酸化窒化シリコン (SiON)、SOG (スピノングラス)、低誘電率 SiO_2 系材料 (例えば、ポリアリールエーテル、シクロパーフルオロカーボンポリマー及びベンゾシクロブテン、環状フッ素樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、フッ化アリールエーテル、フッ化ポリイミド、アモルファスカーボン、有機SOG) を含む。

[0137] ゲート絶縁膜を無機酸化物で形成する方法としては、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング又はCVD (chemical vapor deposition) 法等の真空成膜法を用いることができ、また成膜中に任意のガスを用いたプラズマやイオン銃、ラジカル銃等でアシストを行ってもよい。

また、それぞれの金属酸化物に対応する前駆体、具体的には塩化物、臭化物等の金属ハロゲン化物や金属アルコキシド、金属水酸化物等を、アルコールや水中で塩酸、硫酸、硝酸等の酸や水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の塩基と反応させて加水分解することにより、形成してもよい。このような溶液系のプロセスを用いる場合、上記ウエットコーティング法を用いることができる。

[0138] ゲート絶縁膜は、上記の方法以外にも、リフトオフ法、ゾルーゲル法、電着法及びシャドウマスク法のいずれかと、必要に応じてパターニング法とを組み合わせた方法により、設けることもできる。

[0139] ゲート絶縁膜は、コロナ処理、プラズマ処理、UV（紫外線）／オゾン処理等の表面処理を施してもよいが、この場合、処理による表面粗さを粗くしないのが好ましい。好ましくは、ゲート絶縁膜表面の算術平均粗さ R_a 又は二乗平均粗さ R_{MS} は 0.5 nm 以下である。

絶縁膜の表面エネルギーの調整方法としては、UV（紫外線）／オゾン処理が有効であり、処理時間を適切に選択することでゲート絶縁膜表面を親水化することができる。

[0140] 本発明の有機半導体素子は、有機半導体層に、上記式 1-1 で表される構成単位を含む絶縁性ポリマーを含む場合に、表面エネルギーが $50 \sim 75 \text{ mN m}^{-1}$ であるゲート絶縁膜を更に含むことが好ましい。

上記表面エネルギーは、樹脂（C）からなる膜の接触角を水及び有機溶媒（グリセリンやジヨードメタンが主に用いられる。）の双方で測定し、下記 Owens の式に代入することで、公知の方法により求めることができる（下記は有機溶媒にグリセリン（gly）を用いる場合）。

Owens の式

$$1 + \cos \theta_{H_2O} = 2 (\gamma_s^d)^{1/2} (\gamma_{H_2O}^d)^{1/2} / \gamma_{H_2O,V} + 2 (\gamma_s^h)^{1/2} (\gamma_{H_2O}^h)^{1/2} / \gamma_{H_2O,V}$$

$$1 + \cos \theta_{gly} = 2 (\gamma_s^d)^{1/2} (\gamma_{gly}^d)^{1/2} / \gamma_{gly,V} + 2 (\gamma_s^h)^{1/2} (\gamma_{gly}^h)^{1/2} / \gamma_{gly,V}$$

[0141] ここで、 $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{d}}=21.8$ 、 $\gamma_{\text{gly}}^{\text{d}}=37.0$ 、 $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{h}}=51.0$ 、 $\gamma_{\text{gly}}^{\text{h}}=26.4$ 、 $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{v}}=72.8$ 、 $\gamma_{\text{gly}}^{\text{v}}=63.4$ の文献測定値を代入した上で、 $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ に水の接触角の測定値、 θ_{gly} にグリセリンの接触角の測定値を代入すると、表面エネルギーの分散力成分 $\gamma_{\text{s}}^{\text{d}}$ 、極性成分 $\gamma_{\text{s}}^{\text{h}}$ がそれぞれ求まり、その和 $\gamma_{\text{s}}^{\text{v}}=\gamma_{\text{s}}^{\text{d}}+\gamma_{\text{s}}^{\text{h}}$ を表面エネルギー (mN m^{-1}) として求めることができる。

[0142] 本発明者は、本発明の有機半導体素子が、上記式1-1で表される構成単位を含む絶縁性ポリマーを含み、かつ、表面エネルギーが $50\sim75\text{ mN m}^{-1}$ であるゲート絶縁膜を更に含むことにより、得られる有機薄膜トランジスタのキャリア移動度を効果的に高めることができることを見出した。

詳細なメカニズムは定かではないが、有機半導体層において有機半導体化合物と特定の絶縁性ポリマーとが共存することにより、有機半導体化合物単独の場合に比べて有機半導体化合物の配列規則性が高められることが一因であると考えている。この配列規則性の向上により、有機半導体化合物の主鎖内における構造のゆらぎに起因して生じるキャリア拡散が抑制され、また有機半導体化合物のポリマー鎖間でのキャリアのホッピングが良化するものと推定される。配列規則性が高められる理由については、有機半導体化合物と特定の絶縁性ポリマーを共存させた組成液の状態では両者が適度に相溶された状態でおり、その状態から溶媒が乾燥し膜状態に変化する際に相分離が促進され、有機半導体化合物のドメインと絶縁性ポリマーのドメインが別々に形成されると考えられる。これらのドメイン形成時の速度や相分離の程度が配列規則性の制御に関係していると考えられ、本願の式1で表される構成繰返し単位を有する、分子量2,000以上の化合物と式1-1で表される構成単位を含む絶縁性ポリマーの組み合わせが適したため、移動度が向上したと考えられる。

[0143] <バインダーポリマー層>

本発明の有機半導体素子は、上記有機半導体層と絶縁膜との間に上記バインダーポリマー層を有してもよく、バインダーポリマー層を有する場合、上記有機半導体層とゲート絶縁膜との間に上記バインダーポリマー層を有する

ことが好ましい。上記バインダーポリマー層の膜厚は特に制限されないが、20～500nmであることが好ましい。上記バインダーポリマー層は、上記ポリマーを含む層であればよいが、上記バインダーポリマーからなる層であることが好ましい。

[0144] バインダーポリマー層を形成する方法は特に制限されないが、公知の方法（バーコート法、スピコート法、ナイフコート法、ドクターブレード法、インクジェット法）を使用することができる。

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

[0145] <封止層>

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

封止層の厚さは特に制限されないが、0.2～10μmであることが好ましい。

[0146] 封止層を形成する方法は特に制限されないが、例えば、ゲート電極とゲート絶縁膜とソース電極とドレイン電極と有機半導体膜とが形成された基板上に、封止層形成用組成物を塗布する方法などが挙げられる。封止層形成用組成物を塗布する方法の具体例は、ゲート絶縁膜形成用組成物を塗布する方法と同じである。封止層形成用組成物を塗布して有機半導体膜を形成する場合、溶媒除去、架橋などを目的として、塗布後に加熱（ベーク）してもよい。

[0147] また、図2は、本発明の有機半導体素子（有機薄膜トランジスタ）の別の態様の断面模式図である。

図2において、有機薄膜トランジスタ200は、基板10と、基板10上に配置されたゲート電極20と、ゲート電極20を覆うゲート絶縁膜30と、ゲート絶縁膜30上に配置された有機半導体膜50と、有機半導体膜50上に配置されたソース電極40及びドレイン電極42と、各部材を覆う封止層60とを備える。ここで、ソース電極40及びドレイン電極42は、上述

した本発明の組成物を用いて形成されたものである。有機薄膜トランジスタ200は、ボトムゲートトップコンタクト型の有機薄膜トランジスタである。

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

[0148] 上記では図1及び図2において、ボトムゲートボトムコンタクト型の有機薄膜トランジスタ、及び、ボトムゲートトップコンタクト型の有機薄膜トランジスタの態様について詳述したが、本発明の有機半導体素子は、トップゲートボトムコンタクト型の有機薄膜トランジスタ、及び、トップゲートトップコンタクト型の有機薄膜トランジスタにも好適に使用できる。

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

[0149] (化合物)

本発明の化合物は、上記式2～式5のいずれかで表される構成繰返し単位を有し、分子量が2,000以上であることを特徴とする。

また、本発明の化合物は有機半導体化合物であることが好ましい。

本発明の化合物における上記式2～式5のいずれかで表される構成繰返し単位を有し、分子量が2,000以上である化合物は、上述した式2～式5のいずれかで表される構成繰返し単位を有する化合物と同義であり、好ましい態様も同様である。

[0150] (有機半導体組成物)

本発明の有機半導体組成物は、本発明の化合物（上記特定化合物）、及び、溶媒を含有することを特徴とする。

また、本発明の有機半導体組成物は、バインダーポリマーを含有してもよい。

本発明の有機半導体組成物における特定化合物、バインダーポリマー及び溶媒は、上述した特定化合物、バインダーポリマー及び溶媒と同義であり、好ましい態様も同様である。

[0151] 本発明の有機半導体組成物における特定化合物の含有量は、特に制限はないが、有機半導体組成物の全質量に対し、0.005～10質量%であることが好ましく、0.01～5質量%であることがより好ましく、0.05～3質量%であることが更に好ましい。

[0152] 本発明の有機半導体組成物は、特定化合物、バインダーポリマー及び溶媒以外に他の成分を含んでいてもよい。

その他の成分としては、公知の添加剤等を用いることができる。

本発明の有機半導体組成物における特定化合物、バインダーポリマー及び溶媒以外の成分の含有量は、全固形分に対し、10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましく、1質量%以下であることが更に好ましく、0.1質量%以下であることが特に好ましい。上記範囲であると、膜形成性に優れ、得られる有機半導体の移動度及び高温高湿下での経時安定性により優れる。なお、固形分とは、溶媒等の揮発性成分を除いた成分の量である。

[0153] 本発明の有機半導体組成物の粘度は、特に制限されないが、塗布性により優れる点で、3～100 mPa・sが好ましく、5～50 mPa・sがより好ましく、9～40 mPa・sが更に好ましい。なお、本発明における粘度は、25℃での粘度である。

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

[0154] 本発明の有機半導体組成物の製造方法は、特に制限されず、公知の方法を採用できる。例えば、溶媒中に所定量の特定化合物を添加して、適宜攪拌処理を施すことにより、所望の組成物を得ることができる。また、バインダーポリマーを用いる場合は、特定化合物及びバインダーポリマーを同時又は逐次に添加して好適に組成物を作製することができる。

[0155] (有機半導体膜)

本発明の有機半導体膜は、特定化合物を含有することを特徴とする。

また、本発明の有機半導体膜は、バインダーポリマーを含有してもよい。

本発明の有機半導体膜における特定化合物、及び、バインダーポリマーは、本発明の有機半導体素子において上述した特定化合物、及び、バインダーポリマーと同義であり、好ましい態様も同様である。

[0156] 本発明の有機半導体組成物は、特定化合物、及び、バインダーポリマー以外に他の成分を含んでいてもよい。

その他の成分としては、公知の添加剤等を用いることができる。

本発明の有機半導体膜における特定化合物、及び、バインダーポリマー以外の成分の含有量は、10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることが好ましく、1質量%以下であることが更に好ましく、0.1質量%以下であることが特に好ましい。上記範囲であると、膜形成性に優れ、得られる有機半導体の移動度及び高温高湿下での経時安定性により優れる。なお、固形分とは、溶媒等の揮発性成分を除いた成分の量である。

[0157] 本発明の有機半導体膜の膜厚は、特に制限されないが、得られる有機半導体の移動度及び高温高湿下での経時安定性の観点から、10～500nmが好ましく、30～200nmがより好ましい。

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

本発明の有機半導体膜は、本発明の有機半導体組成物を用いて好適に作製することができる。

[0158] 本発明の有機半導体膜の製造方法は、特に制限されず、公知の方法を採用できる。例えば、本発明の有機半導体組成物を所定の基材上に付与して、必要に応じて乾燥処理を施して、有機半導体膜を製造する方法が挙げられる。

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

中でも、本発明の有機半導体膜の製造方法は、本発明の有機半導体組成物を基板上に塗布する塗布工程、を含むことが好ましく、本発明の有機半導体組成物を基板上に塗布する塗布工程、及び、塗布された組成物から溶媒を除去する除去工程を含むことがより好ましい。

上記塗布工程は、式 1-1 で表される構成単位を含む絶縁性ポリマーを更に含有する本発明の有機半導体組成物を、表面エネルギーが $50 \sim 75 \text{ mN m}^{-1}$ 以下であるゲート絶縁膜上に塗布する塗布工程であることがより好ましい。

上記態様によれば、高移動度の有機半導体膜が得られる。

実施例

[0159] 以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」、「%」は質量基準である。

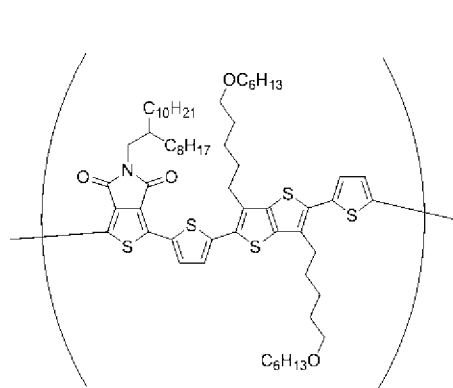
[0160] (実施例 1 ～ 23 及び比較例 1 ～ 10)

<有機半導体>

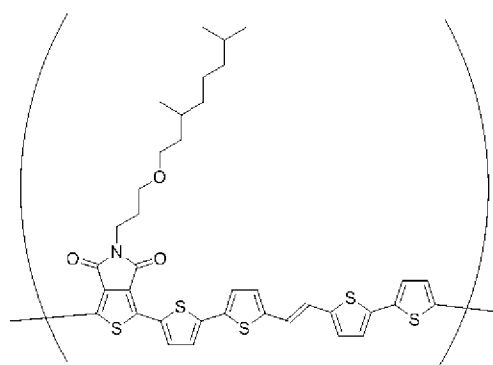
有機半導体層に用いた化合物 1 ～ 23 及び比較化合物 1 ～ 10 の構造を以下に示す。

[0161]

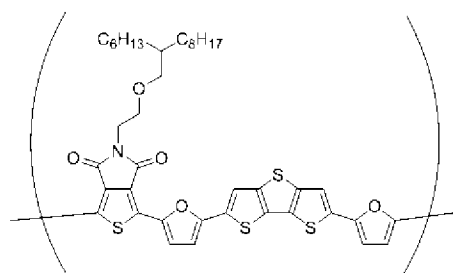
[化41]



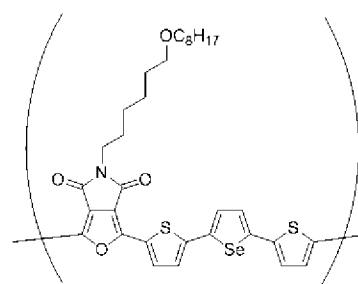
化合物 1
Mw=47,000



化合物 2
Mw=35,000



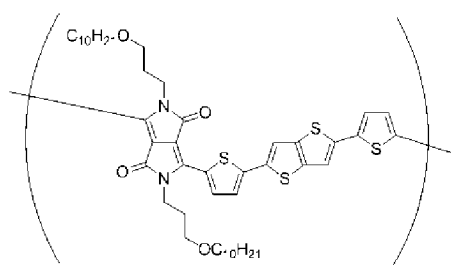
化合物 3
Mw=27,000



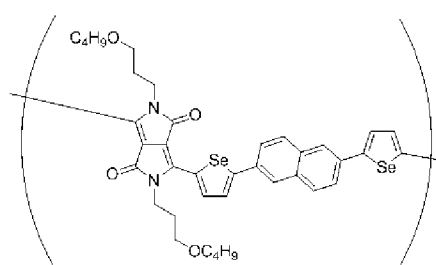
化合物 4
Mw=41,000

[0162]

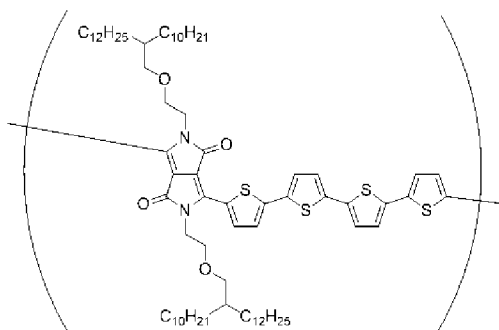
[化42]



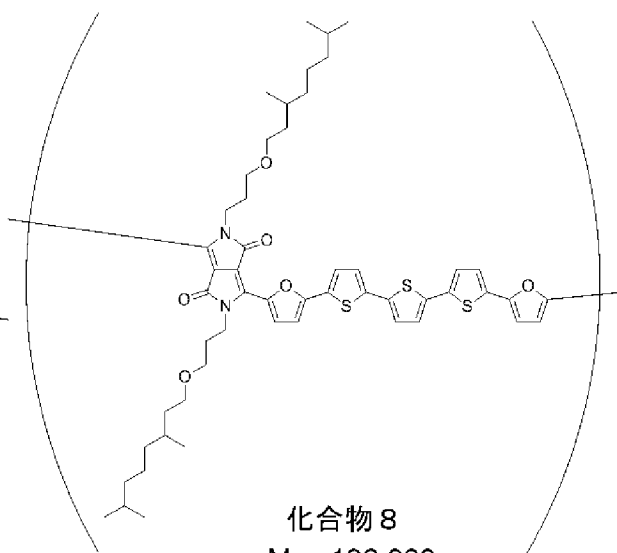
化合物 5
Mw=97,000



化合物 6
Mw=87,000



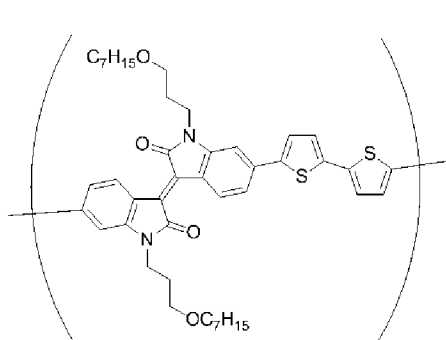
化合物 7
Mw=106,000



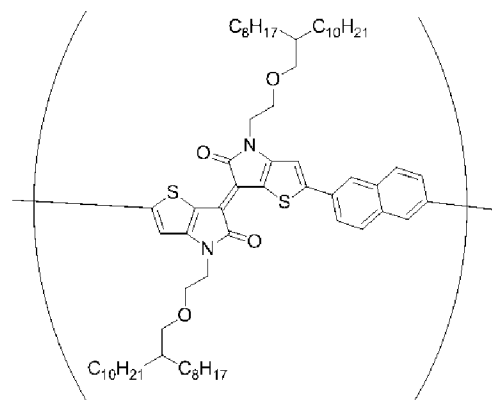
化合物 8
Mw=136,000

[0163]

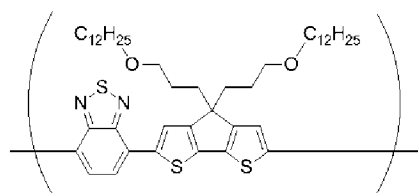
[化43]



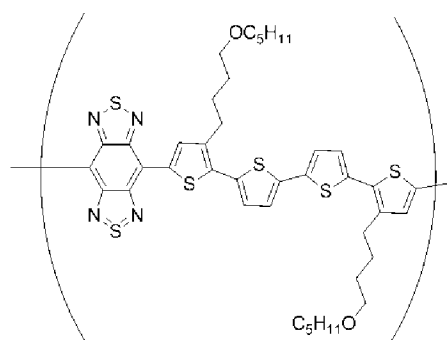
化合物 9
Mw=132,000



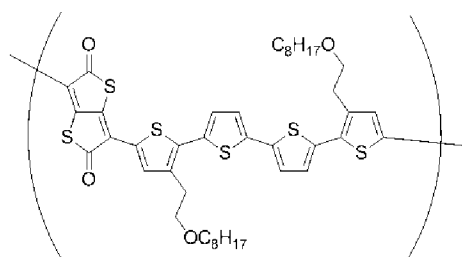
化合物 10
Mw=77,000



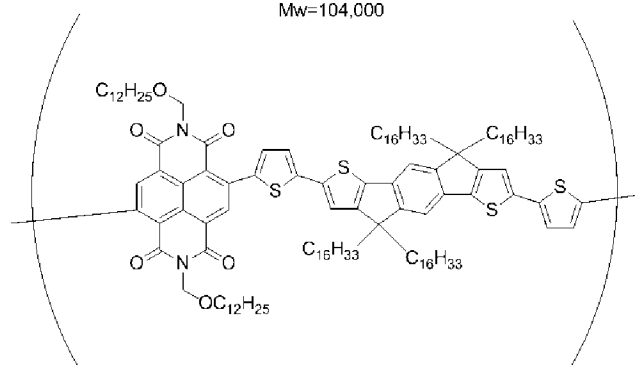
化合物 11
Mw=94,000



化合物 12
Mw=104,000



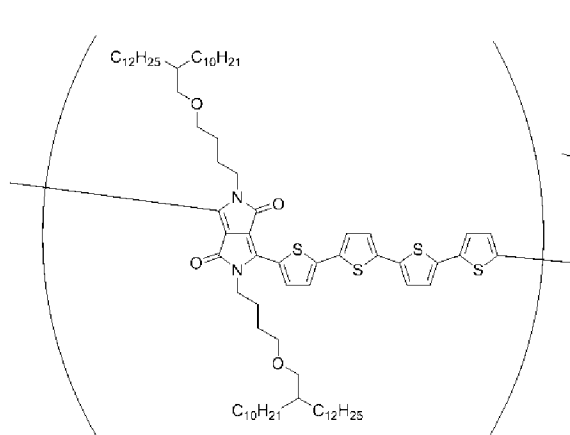
化合物 13
Mw=53,000



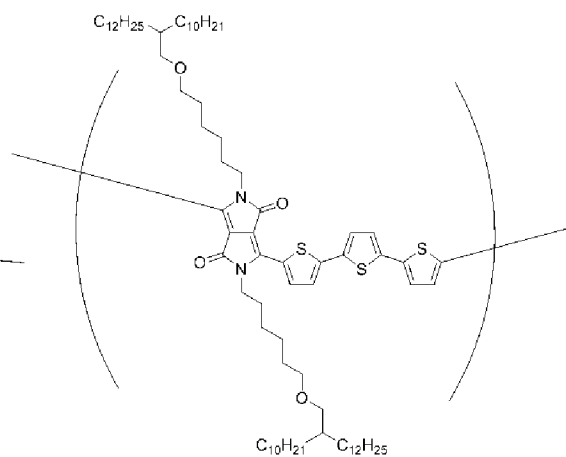
化合物 14
Mw=39,000

[0164]

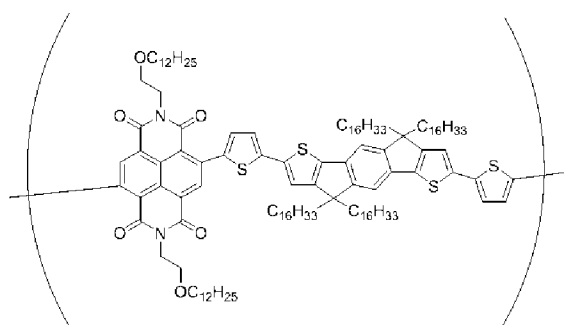
[化44]



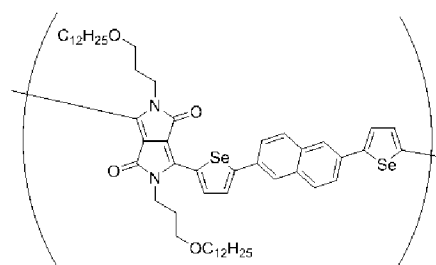
化合物 15
Mw=105,000



化合物 16
Mw=89,000



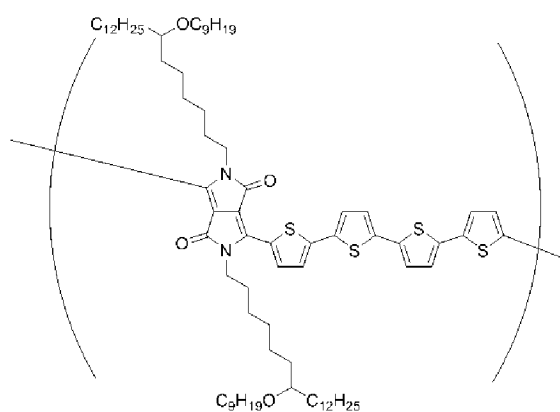
化合物 17
Mw=38,000



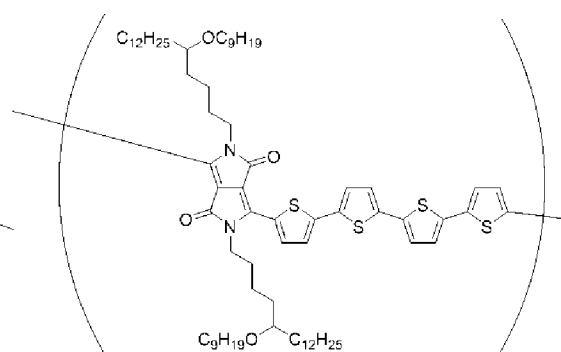
化合物 18
Mw=85,000

[0165]

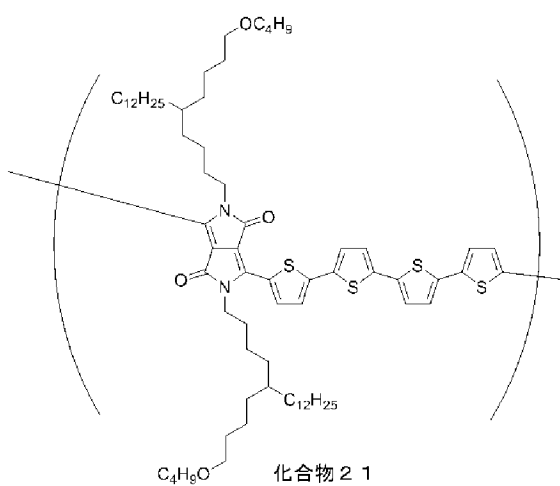
[化45]



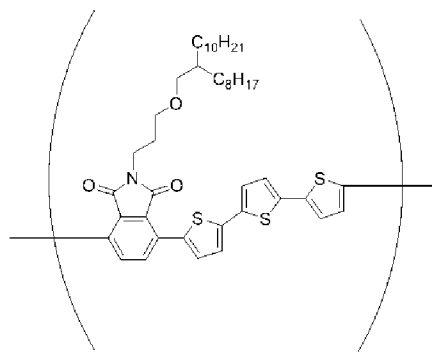
化合物 19
Mw=75,000



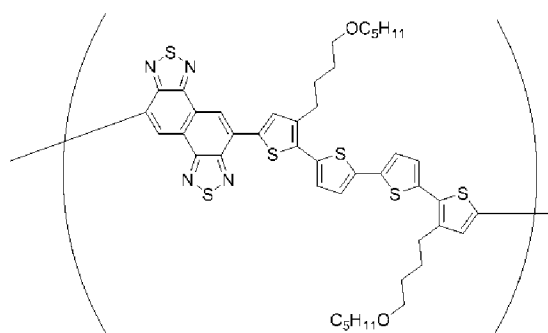
化合物 20
Mw=98,000



化合物 21
Mw=88,000



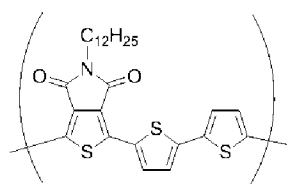
化合物 22
Mw=33,000



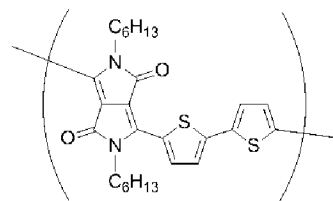
化合物 23
Mw=65,000

[0166]

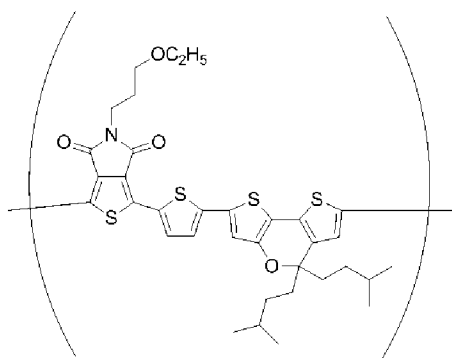
[化46]



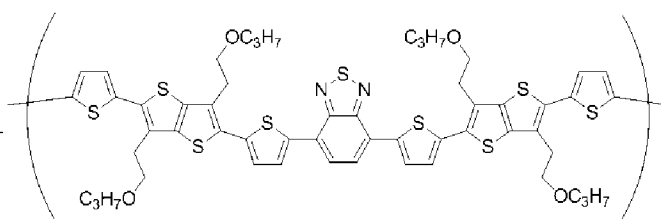
比較化合物 1
Mw=35,000



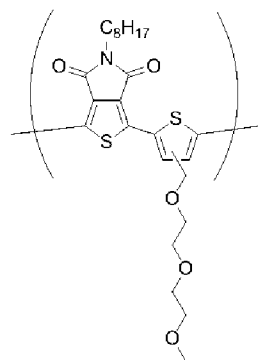
比較化合物 2
Mw=1,200



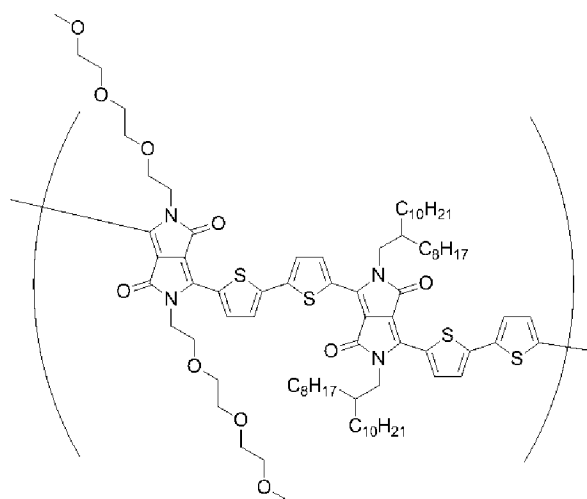
比較化合物 3
Mw=39,000



比較化合物 4
Mw=52,000



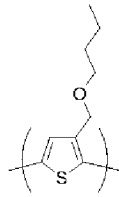
比較化合物 5
Mw=7,800



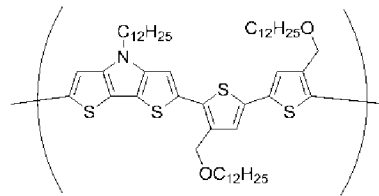
比較化合物 6
Mw=131,000

[0167]

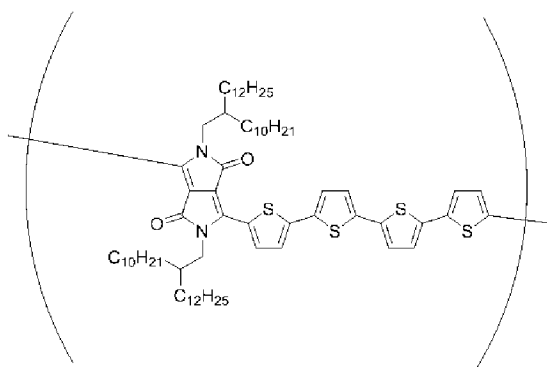
[化47]



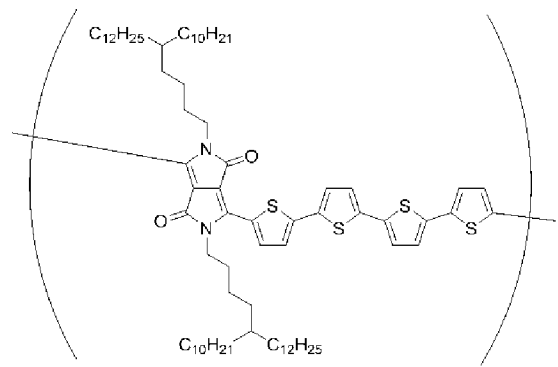
比較化合物 7
Mw=38,000



比較化合物 8
Mw=9,500



比較化合物 9
Mw=51,000



比較化合物 10
Mw=48,000

[0168] <合成例>

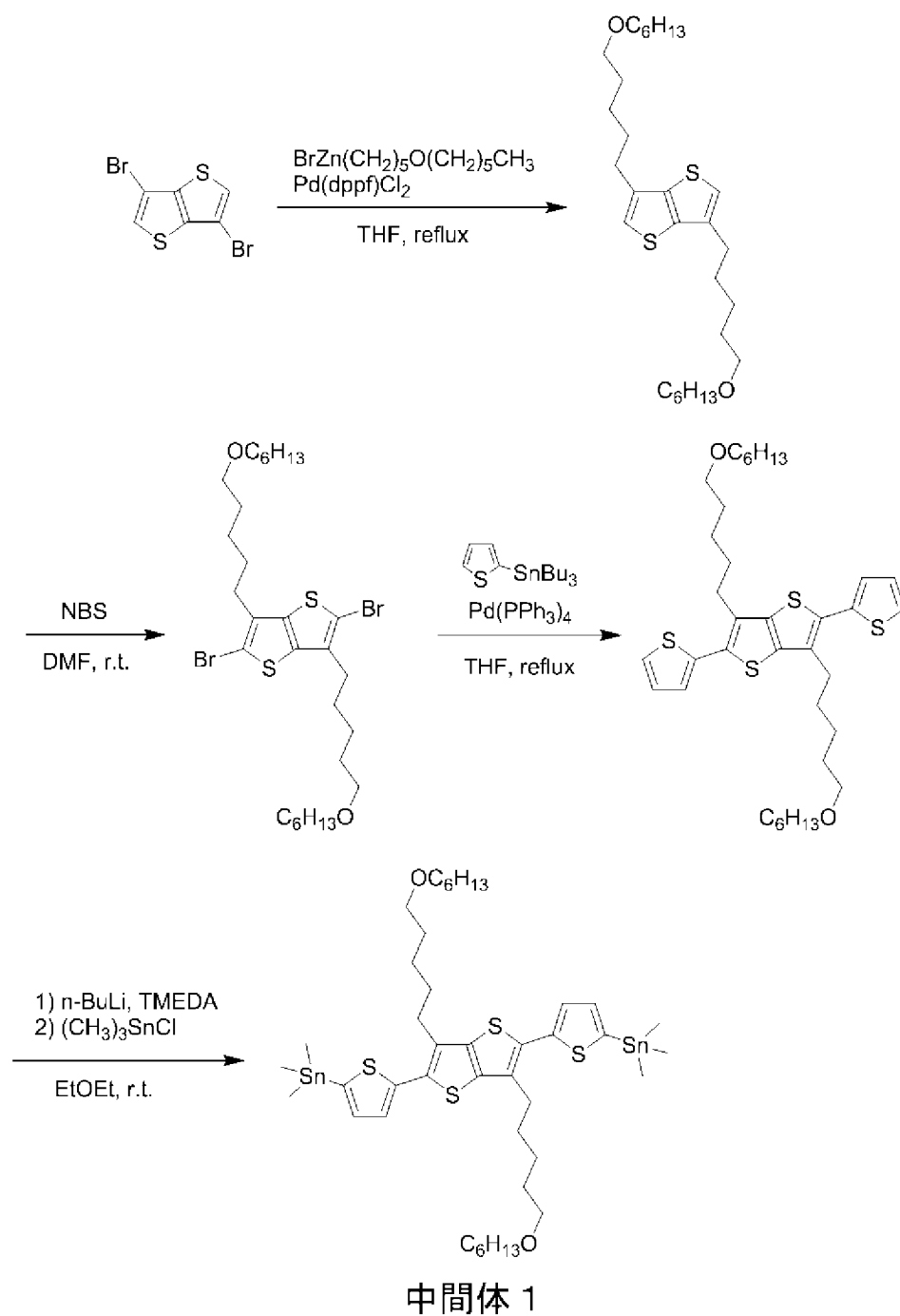
合成法は一般的なD-A型 π 共役ポリマーの合成法に従った。代表例として化合物1及び化合物7の合成法を示す。

[0169] [化合物1の合成]

モノマーである1、3-ジブロモ-5-(2-オクチルドデシル)-4H-チエノ[3,4-c]ピロール-4,6(5H)-ジオンはJ. Mater. Chem., 2012, 22, 14639.に記載の方法により合成した。もう一方のモノマーである中間体1は特表2008-504379号公報及びJ. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 2013, 51, 424.を参考に、下記スキームX1に示す合成ルートにより合成した。

[0170]

[化48]



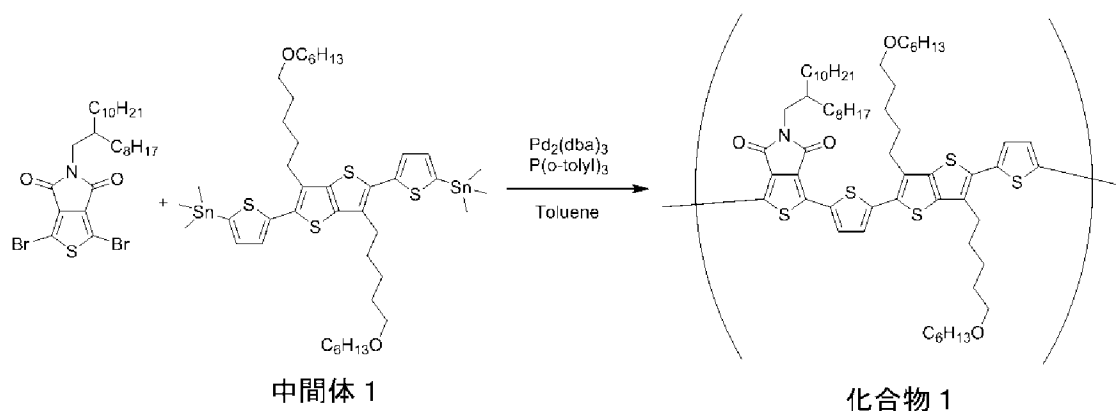
Scheme X1

[0171] 1, 3-ジブロモ-5-(2-オクチルドデシル)-4H-チエノ[3, 4-c]ピロール-4, 6(5H)-ジオン (296 mg、500 μmol)、中間体 1 (485 mg、500 μmol)、トリ(オートリル)ホスフィン (30.4 mg、100 μmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン

ジパラジウム (22.9 mg, 25 μ mol)、脱水トルエン (25 mL) を混合し、窒素雰囲気下、100℃で60時間攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、メタノール (480 mL) / 濃塩酸 (20 mL) 混合液に注ぎ、2時間攪拌した。析出物をろ過、メタノール洗浄した後、メタノール、アセトン、ジクロロメタンで順次ソックスレー抽出し、可溶性の不純物を取り除いた。続いて、ジクロロベンゼンでソックスレー抽出し、得られた溶液を減圧濃縮した後、メタノールを添加し、析出した固形分をろ過、メタノール洗浄し80℃で12時間真空乾燥することで化合物1を344 mg 得た (収率64%)。

ポリスチレン換算の数平均分子量は 2.5×10^4 であり、重量平均分子量は 4.7×10^4 であった。

[0172] [化49]

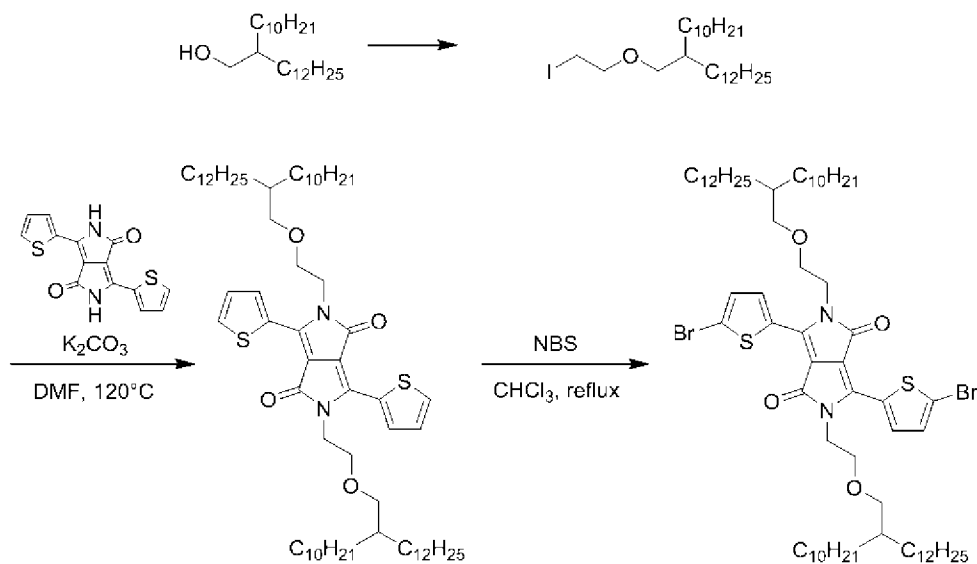


[0173] [化合物7の合成]

モノマーである中間体2は、Tetrahedron, 2010, 66, 3173. 及びOrganic Electronics, 2011, 12, 993. を参考に、スキームX2に示す合成ルートにより合成した。

[0174]

[化50]



中間体 2

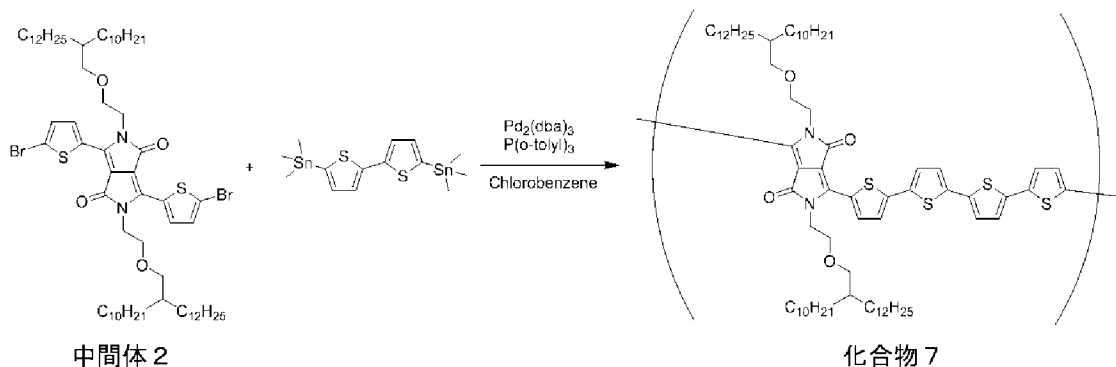
scheme X2

[0175] 合成中間体 2 (244 mg、200 μmol)、5, 5'-ビス(トリメチルスタンニル)-2, 2'-ビチオフェン(98.4 mg、200 μmol)、トリ(オートリル)ホスフィン(4.9 mg、16 μmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(3.7 mg、4 μmol)、脱水クロロベンゼン(17 mL)を混合し、窒素雰囲気下、130°Cで24時間攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、メタノール(240 mL)/濃塩酸(10 mL)混合液に注ぎ、2時間攪拌した。析出物をろ過、メタノール洗浄した後、メタノール、アセトン、酢酸エチルで順次ソックスレー抽出し、可溶性の不純物を取り除いた。続いて、クロロホルムでソックスレー抽出し、得られた溶液を減圧濃縮した後、メタノールを添加し、析出した固形分をろ過、メタノール洗浄し80°Cで12時間真空乾燥することで化合物 7 を201 mg 得た(収率82%)。

ポリスチレン換算の数平均分子量は4.4 × 10⁴であり、重量平均分子量は1.1 × 10⁵であった。

[0176]

[化51]



[0177] [化合物 19 の合成]

モノマーである中間体 3 はスキーム X 3 に示す合成ルートにより合成した

。

[0178] ー 中間体 3 の合成 ー

加熱して活性化したモルキュラーシーブス 4 Å (10 g)、ジクロロメタン (150 mL)、N-メチルモルホリン-N-オキシド (15 g、131 mmol)、過ルテニウム酸テトラプロピルアンモニウム (1.85 g、5.3 mmol) を窒素雰囲気下で混合した溶液に対し、発熱に注意しながら 6-ヘプテン-1-オール (10 g、88 mmol) / ジクロロメタン (50 mL) を滴下し、室温で 30 分攪拌した。反応溶液をセライトとシリカゲル上をろ過し、減圧濃縮することで中間体 3 を 7 g 得た (収率 71%)。

[0179] ー 中間体 4 の合成 ー

中間体 3 (5 g、45 mmol)、テトラヒドロフラン (55 mL) を窒素雰囲気下で混合し、0℃まで冷却し、ドデシルマグネシウムブロミドのエーテル溶液 (48 mL、48 mmol) を滴下した。反応溶液を室温まで昇温し、3 時間攪拌した。水を加えて、グリニャール試薬を失活させた後、ヘキサンで抽出した。有機層を硫酸ナトリウム上で乾燥させ、ろ過し、減圧濃縮した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液: ヘキサン～ヘキサン: 酢酸エチル = 9:1) に供することで精製し、中間体 4 を 8.8 g 得た (収率 70%)。

[0180] ー 中間体 5 の合成 ー

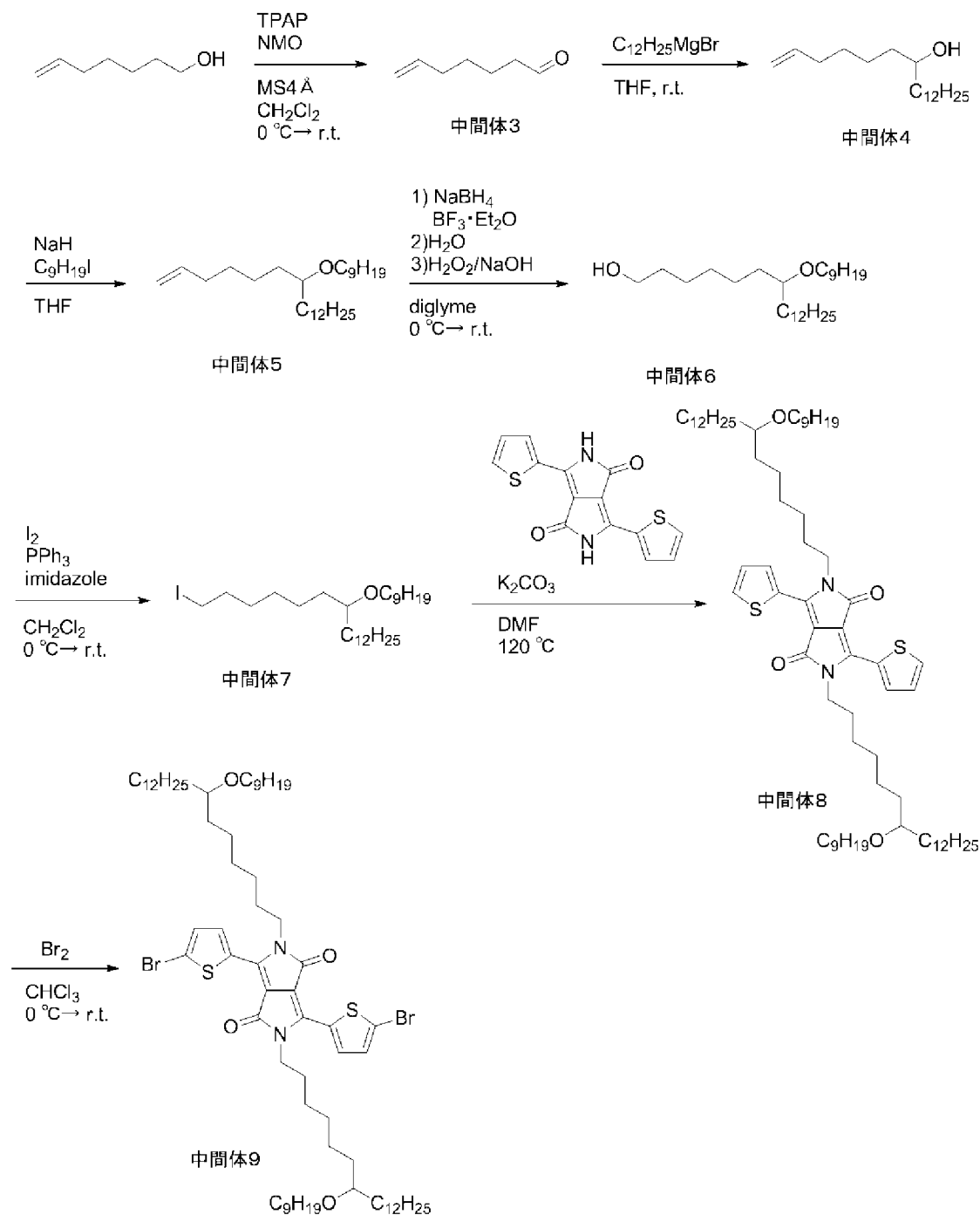
中間体4（5 g、18 mmol）、THF（40 mL）を窒素雰囲気下で混合した。反応溶液を0℃まで冷却し、水素化ナトリウム60%（743 mg、18 mmol）を加えた。室温まで昇温し、1時間攪拌した後、1-ヨードノナン（4.95 g、19 mmol）を加え、反応溶液を加熱還流させ、更に1時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却し、水を加え、ヘキサンで抽出した。

有機層を25質量%食塩水で洗浄した後、硫酸ナトリウム上で乾燥させ、ろ過紙、減圧濃縮した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出液：ヘキサン～ヘキサン：酢酸エチル＝9：1）に供することで精製し、中間体5を2.5 g得た（収率35%）。

中間体6から中間体9までの合成は中間体2と同様の方法により行った。

[0181]

[化52]



scheme X3

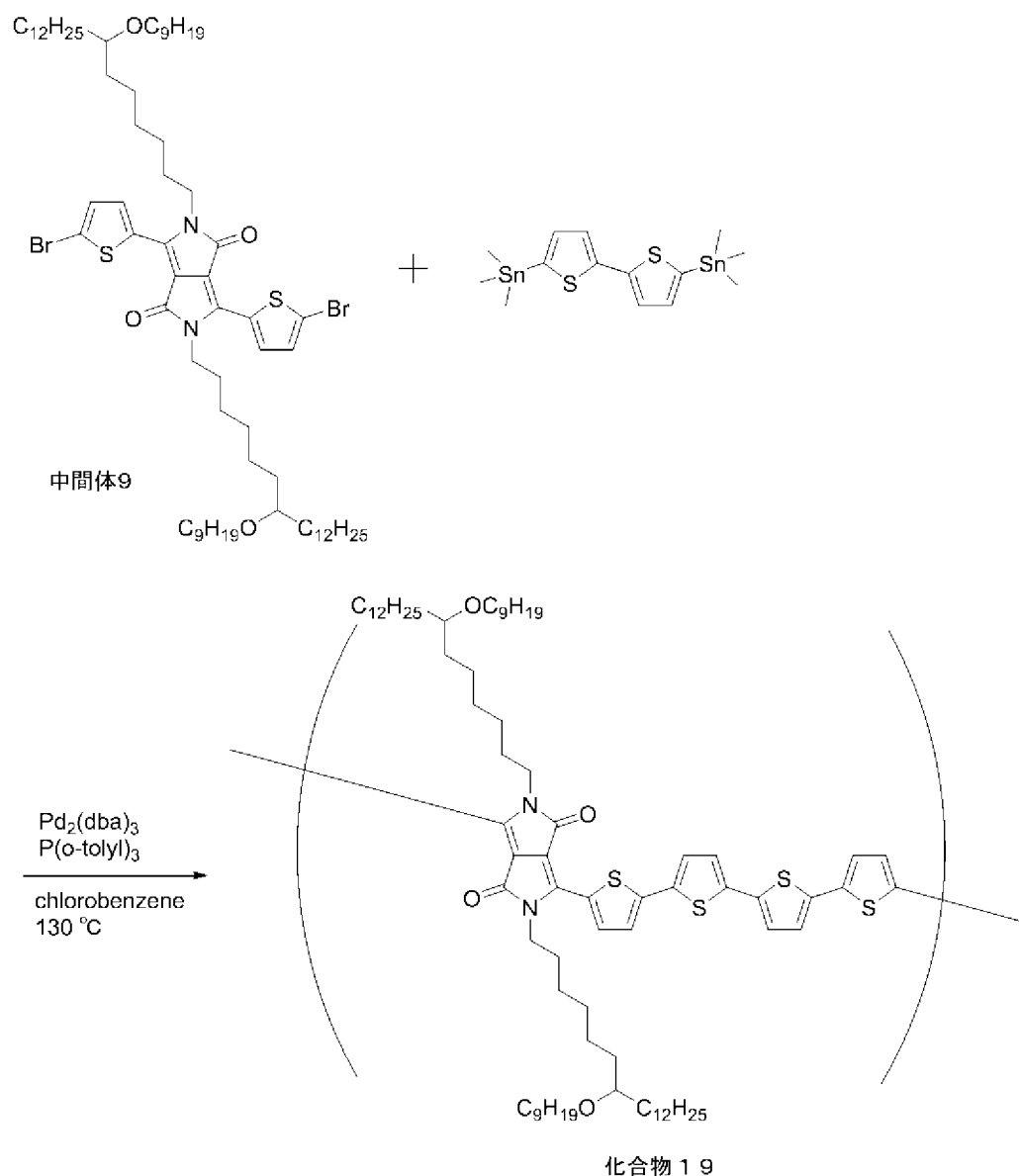
[0182] 合成中間体9 (255 mg、200 μmol)、5, 5'-ビス(トリメチルスタンニル)-2, 2'-ビチオフエン (98.4 mg、200 μmol)、トリ(オートリル)ホスフィン (4.9 mg、16 μmol)、トリ

ス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム（3.7 mg、4 μ mol）、脱水クロロベンゼン（17 mL）を混合し、窒素雰囲気下、130℃で24時間攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、メタノール（240 mL）／濃塩酸（10 mL）混合液に注ぎ、2時間攪拌した。析出物をろ過、メタノール洗浄した後、メタノール、アセトン、酢酸エチルで順次ソックスレー抽出し、可溶性の不純物を取り除いた。続いて、クロロホルムでソックスレー抽出し、得られた溶液を減圧濃縮した後、メタノールを添加し、析出した固形分をろ過、メタノール洗浄し80℃で12時間真空乾燥することで化合物19を201 mg得た（収率82%）。

ポリスチレン換算の数平均分子量は 2.7×10^4 であり、重量平均分子量は 7.5×10^4 であった。

[0183]

[化53]



[0184] 比較化合物1は特表2010-527327号公報、比較化合物2は特表2007-516315号公報、比較化合物3は国際公開第2013/047858号、比較化合物4は特開2009-158921号公報、比較化合物5はMacromolecules, 2013, 46, 6408.、比較化合物6はJournal of Physical Chemistry C, 2014, 118, 11536.、比較化合物7は特開2008-153667号公報、比較化合物8は特開2012-251129号公報、比較化合物9は特表2012-506928号公報に記載の化合物である。比

較化合物10はAdvanced Materials、2014、24、3734-3744に記載の合成法を参考に合成した。

[0185] <有機半導体組成物の調製>

表1に記載の有機半導体化合物(0.20質量%) / 1,2-ジクロロベンゼンを硝子バイアルに秤量し、ミックスローター(アズワン(株)製)で80℃24時間攪拌混合した後、0.5μmメンブレンフィルターでろ過することで、有機半導体塗布液を得た。

[0186] <TFE素子作製>

ガラス基板(イーグルXG:コーニング社製)上に、ゲート電極となるAlを蒸着した(厚み:50nm)。その上にゲート絶縁膜形成用組成物(ポリビニルフェノール/2、4、6-トリリス[ビス(メトキシメチル)アミノ]-1、3、5-トリアジン=1質量部/1質量部(w/w)のPGMEA(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(固形分濃度:2質量%)をスピコートし、150℃で60分間ベークを行うことで膜厚400nmのゲート絶縁膜を形成した。その上に銀インク(H-1、三菱マテリアル(株)製)をインクジェット装置DMP-2831(富士フイルムダイマティクス社製)を用いてソース電極及びドレイン電極状(チャンネル長40μm、チャンネル幅200μm)に描画した。その後オーブンにて180℃、30分ベークを行い、焼結して、ソース電極及びドレイン電極を形成することでTFE特性評価用素子基板を得た。

窒素グローブボックス中で、TFE特性評価用素子基板の上に各有機半導体塗布液をスピコート(500rpm10秒間の後1,000rpm30秒間)した後、ホットプレート上で180℃10分間乾燥することで有機半導体層を形成し、ボトムゲートボトムコンタクト型の有機TFE素子を得た。

[0187] <特性評価>

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

[0188] (a) キャリア移動度、(b) 移動度バラツキ

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

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

式中、 L はゲート長、 w はゲート幅、 C_i は絶縁膜の単位面積当たりの容量、 V_g はゲート電圧、 V_{th} は閾値電圧を表す。

表1中に示すキャリア移動度の値は、10素子の平均値である。キャリア移動度 μ は高いほど好ましく、実用上は $1.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上であることが好ましく、 $1.0 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上であることが更に好ましい。なお、移動度が $1.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ を下回るものに関しては特性が低すぎるため、以下の評価は行わず、表のキャリア移動度の欄には「 $< 1.0 \times 10^{-5}$ 」と記載した。

また、10素子のキャリア移動度に対して以下の式で計算した変異係数を、以下の4段階で評価し、移動度バラツキの指標として用いた。この値は小さいほど素子間の移動度バラツキが小さいことを示す。実用上、A又はBであることが好ましく、Aであることがより好ましい。

$$\text{変異係数} = \text{標準偏差} \div \text{平均値} \times 100$$

<評価基準>

- A : 15%未満
- B : 15%以上30%未満
- C : 30%以上50%未満
- D : 50%以上

[0189] (c) 高温高湿下での経時安定性

作製した各有機薄膜トランジスタ素子を、60℃、湿度80%下で24時間保管した後、上記「(a) キャリア移動度」と同様の方法によりキャリア移動度を測定した場合のキャリア移動度維持率(下記式)を以下の5段階で評価し、高温高湿下での経時安定性の指標とした。この値が大きいほど高温

高湿下での経時安定性が高く、実用上、A又はBであることが好ましい。

高温高湿下保管後のキャリア移動度維持率（％）＝キャリア移動度（高温高湿下保管後）／キャリア移動度（高温高湿下保管前）×１００

A：９０％以上

B：７５％以上９０％未満

C：５０％以上７５％未満

D：２５％以上５０％未満

E：２５％未満

[0190]

[表1]

	有機半導体 化合物	平均キャリア 移動度	移動度 バラツキ	高温多湿下での 経時安定性
実施例1	化合物1	0.59	B	A
実施例2	化合物2	0.45	B	A
実施例3	化合物3	0.42	B	A
実施例4	化合物4	0.35	B	A
実施例5	化合物5	1.20	B	B
実施例6	化合物6	0.85	B	B
実施例7	化合物7	1.05	A	B
実施例8	化合物8	0.83	B	B
実施例9	化合物9	0.33	B	B
実施例10	化合物10	0.30	A	B
実施例11	化合物11	0.25	B	B
実施例12	化合物12	0.18	B	B
実施例13	化合物13	0.12	B	B
実施例14	化合物14	0.07	B	B
実施例15	化合物15	1.30	A	B
実施例16	化合物16	1.00	A	B
実施例17	化合物17	0.14	B	B
実施例18	化合物18	0.95	B	B
実施例19	化合物19	1.10	A	B
実施例20	化合物20	1.00	A	B
実施例21	化合物21	0.93	A	B
実施例22	化合物22	0.04	B	B
実施例23	化合物23	0.22	B	B
比較例1	比較化合物1	3.7×10^{-4}	C	D
比較例2	比較化合物2	$< 1.0 \times 10^{-5}$	—	—
比較例3	比較化合物3	$< 1.0 \times 10^{-5}$	—	—
比較例4	比較化合物4	2.3×10^{-4}	D	D
比較例5	比較化合物5	$< 1.0 \times 10^{-5}$	—	—
比較例6	比較化合物6	4.2×10^{-5}	C	E
比較例7	比較化合物7	1.9×10^{-4}	C	D
比較例8	比較化合物8	7.5×10^{-4}	D	D
比較例9	比較化合物9	0.45	C	C
比較例10	比較化合物10	0.80	D	C

[0191] 表1の記載から、実施例の有機TFT素子は、高移動度であり、移動度のバラツキが抑制され、高温高湿下での経時安定性に優れることがわかる。

一方、式1-1で表される基を有さないポリマーは課題である高移動度、移動度のバラツキ抑制、高温高湿下での経時安定性の項目を全て満足することはできなかった。

[0192] (実施例24～41)

有機半導体化合物 7 (0.20 質量%) と表 2 に記載の絶縁性ポリマー (0.10 質量%) / 1, 2-ジクロロベンゼンを硝子バイアルに秤量し、ミックスローター (アズワン (株) 製) で 80℃ 24 時間攪拌混合した後、0.5 μm メンブレンフィルターでろ過することで、有機半導体塗布液を得た。実施例 1 と同様の方法で有機 TFT 素子を得た。

以下実施例 1 と同様の方法により、キャリア移動度及び、高温多湿下での経時安定性を評価した。

表 2 に示した相対移動度は、得られた各有機 TFT 素子のキャリア移動度を実施例 7 のキャリア移動度で除した相対値であり、下記式により計算した値である。

実施例 24 ~ 41 の相対移動度 = 各実施例の平均移動度 / 実施例 7 の平均移動度 (= 1.05)

なお、各実施例における高温多湿下での経時安定性は実施例 7 と同様の結果であった。

[0193]

[表2]

	絶縁ポリマー	相対 移動度
実施例7	なし	1
実施例24	In-1-1	1.5
実施例25	In-1-2	2.2
実施例26	In-1-3	2.5
実施例27	In-1-4	2.8
実施例28	In-1-5	2.6
実施例29	In-1-6	2.1
実施例30	In-1-7	1.5
実施例31	In-1-8	1.1
実施例32	In-1-9	2.6
実施例33	In-1-10	2.6
実施例34	In-1-11	2.0
実施例35	In-2	1.2
実施例36	In-3	2.1
実施例37	In-4	2.0
実施例38	In-5	1.9
実施例39	In-6	1.8
実施例40	In-7	1.1
実施例41	In-8	1.7

[0194] 表2に記載の略語の詳細は下記の通りである。

In-1-1 : ポリスチレン、東ソー（株）製（カタログNo. A-1000）、 $M_w : 1,000$ 、 $M_w/M_n : 1.13$

In-1-2 : ポリスチレン、東ソー（株）製（カタログNo. A-2500）、 $M_w : 2,500$ 、 $M_w/M_n : 1.05$

In-1-3 : ポリスチレン、東ソー（株）製（カタログNo. F-2）、 $M_w : 18,100$ 、 $M_w/M_n : 1.01$

In-1-4 : ポリスチレン、東ソー（株）製（カタログNo. F-4）、 $M_w : 37,200$ 、 $M_w/M_n : 1.01$

In-1-5 : ポリスチレン、東ソー（株）製（カタログNo. F-10）、 $M_w : 98,900$ 、 $M_w/M_n : 1.01$

In-1-6 : ポリスチレン、東ソー（株）製（カタログNo. F-20）、 $M_w : 189,000$ 、 $M_w/M_n : 1.04$

I n - 1 - 7 : ポリスチレン、東ソー（株）製（カタログNo. F - 4 0
）、Mw : 3 9 7 , 0 0 0、Mw / Mn : 1 . 0 2

I n - 1 - 8 : ポリスチレン、東ソー（株）製（カタログNo. F - 1 2
8）、Mw : 1 , 1 1 0 , 0 0 0、Mw / Mn : 1 . 0 8

I n - 1 - 9 : ポリスチレン、ポリマーソース社製（カタログNo. P 1
0 4 5 3 - S）、Mw : 9 3 , 0 0 0、Mw / Mn : 1 . 0 5

I n - 1 - 1 0 : ポリスチレン、ポリマーソース社製（カタログNo. P
8 7 1 3 - S）、Mw : 9 0 , 0 0 0、Mw / Mn : 1 . 4 5

I n - 1 - 1 1 : ポリスチレン、ポリマーソース社製（カタログNo. P
1 5 0 0 4 - S）、Mw : 1 0 3 , 0 0 0、Mw / Mn : 2 . 5

I n - 2 : ポリ - α - メチルスチレン、ポリマーソース社製（カタログN
o. P 7 4 - M e S）、Mn : 3 2 , 3 0 0、Mw / Mn : 1 . 0 2

I n - 3 : ポリ（4 - t - ブチルスチレン）、ポリマーソース社製（カタ
ログNo. P 1 5 7 9 - 4 t B u S）、Mn : 4 0 , 6 0 0、Mw / Mn :
1 . 0 3

I n - 4 : ポリ（4 - メチルスチレン）、ポリマーソース社製（カタログ
No. P 1 3 4 6 - 4 M e S）、Mn : 4 0 , 5 0 0、Mw / Mn : 1 . 0
6

I n - 5 : ポリ（4 - メトキシスチレン）、ポリマーソース社製（カタロ
グNo. P 1 8 2 9 2 - 4 M e O S）、Mn : 3 9 , 0 0 0、Mw / Mn :
1 . 4 0

I n - 6 : ポリ（4 - ヒドロキシスチレン）、ポリマーソース社製（カタ
ログNo. P 4 4 0 4 - 4 H O S）、Mn : 6 , 5 0 0、Mw / Mn : 1 .
1 5

I n - 7 : ポリ（4 - アセトキシスチレン）、ポリマーソース社製（カタ
ログNo. P 5 5 0 9 - 4 A c S）、Mn : 3 0 , 5 0 0、Mw / Mn : 1
. 7 0

I n - 8 : ポリ（2 - ビニルナフタレン）、ポリマーソース社製（カタロ

グNo. P10992A-2VN)、Mn:38,000、Mw/Mn:1.38

[0195] 以上の結果から、ポリスチレン誘導体の中でもポリスチレンとの組み合わせが良好であった。更に分子量は1,000~20万が特に良好であった。また、分散度については1.5未満が特に良好であった。

[0196] (実施例42~45)

<TFE素子作製>

ガラス基板(イーグルXG:コーニング社製)上に、ゲート電極となるAlを蒸着した(厚み:50nm)。その上にゲート絶縁膜形成用組成物(ポリビニルフェノール/2,4,6-トリリス[ビス(メトキシメチル)アミノ]-1,3,5-トリアジン=1質量部/1質量部(w/w)のPGMEA(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(固形分濃度:2質量%))をスピコートし、150℃で60分間ベークを行うことで膜厚400nmのゲート絶縁膜を形成した。続いて、表3の表面エネルギーになるようにUV(紫外線)/オゾン処理(Jelight社製、UV-O-CLEANER Model No. 42)を行った。その後の工程は実施例27と同様の方法により有機TFE素子を作製した。

以下実施例1と同様の方法により、キャリア移動度、移動度バラツキ及び、高温多湿下での経時安定性を評価した。

表3に示した相対移動度は、得られた各有機TFE素子のキャリア移動度を実施例27のキャリア移動度で除した相対値であり、下記式により計算した値である。

実施例42~45の相対移動度=各実施例の平均移動度/実施例27の平均移動度

なお、各実施例における移動度バラツキ、高温多湿下での経時安定性は実施例7と同様の結果であった。

[0197]

[表3]

	表面エネルギー (mNm^{-1})	相対 移動度	絶縁ポリ マー
実施例27	45	1	In-1-4
実施例42	50	1.2	In-1-4
実施例43	65	1.3	In-1-4
実施例44	70	1.5	In-1-4
実施例45	75	1.5	In-1-4

[0198] (実施例46～49)

ガラス基板（イーグルXG：コーニング社製）上に、ゲート電極となるAlを蒸着した（厚み：50nm）。その上にゲート絶縁膜形成用組成物（ポリ（スチレン-*c o o*-メチルメタクリレート）／ペンタエリスリトールテトラアクリレート／1、2-オクタジオン、1-〔4-（フェニルチオ）-2-（0-ベンゾイルオキシム）〕＝1質量部／1質量部／0.01質量部（w/w）のPGMEA（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（固形分濃度：2質量％）をスピコートし、110℃で5分間プリベークを行った後、露光（365nm、100mJ/cm²）し、200℃で60分ポストベークすることで膜厚400nmのゲート絶縁膜を形成した。続いて、表4の表面エネルギーになるようにUV（紫外線）／オゾン処理（Jelight社製、UVO-CLEANER Model No. 42）を行った。その後の工程は実施例27と同様の方法で有機TFE素子を作製した。

以下実施例1と同様の方法により、キャリア移動度、移動度バラツキ及び、高温多湿下での経時安定性を評価した。

表4に示した相対移動度は、得られた各有機TFE素子のキャリア移動度を実施例27のキャリア移動度で除した相対値であり、下記式により計算した値である。

実施例46～49の相対移動度＝各実施例の平均移動度／実施例27の平均移動度

なお、各実施例における移動度バラツキ、高温多湿下での経時安定性は実

施例 7 と同様の結果であった。

[0199] [表4]

	表面エネルギー (mNm^{-1})	相対 移動度	絶縁ポリ マー
実施例46	42	1	In-1-4
実施例47	50	1.5	In-1-4
実施例48	70	2.0	In-1-4
実施例49	75	2.0	In-1-4

[0200] 表 3 と表 4 の結果から、式 1-1 で表される構成単位を含む絶縁性ポリマーを更に含有する本発明の有機半導体組成物を塗布する際、表面エネルギーが $50 \sim 75 \text{ mNm}^{-1}$ 以下であるゲート絶縁膜を使用すると移動度が顕著に向上することがわかる。

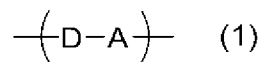
符号の説明

[0201] 10 : 基板、20 : ゲート電極、30 : ゲート絶縁膜、40 : ソース電極、42 : ドレイン電極、50 : 有機半導体膜、60 : 封止層、100、200 : 有機薄膜トランジスタ

請求の範囲

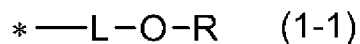
[請求項1] 式1で表される構成繰返し単位を有する、分子量2,000以上の化合物を含有する有機半導体層を有することを特徴とする有機半導体素子。

[化1]



式1中、Aはsp²窒素原子、カルボニル基、及び、チオカルボニル基のうち少なくとも1つを環構造内に有する部分構造を含む電子アクセプターユニット、Dは少なくとも1つのN原子、O原子、S原子、若しくはSe原子を環構造内に有する二価の芳香族複素環基、又は2環以上の縮環構造からなる二価の芳香族炭化水素基を部分構造として含む電子ドナーユニットであり、D及び／又はAは式1-1により表される一価の基を少なくとも1つ有する。

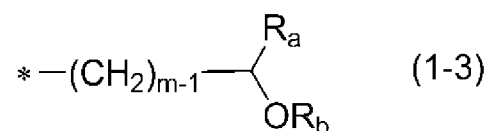
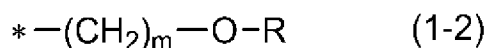
[化2]



式1-1中、Lは直鎖状又は分岐鎖状の炭素数mのアルキレン基であり、Rは置換基を有さない炭素数nのアルキル基であり、6 ≤ m + n ≤ 50であり、*は他の構造との結合部位を表す。

[請求項2] 前記式1-1により表される一価の基が、下記式1-2又は式1-3により表される一価の基である、請求項1に記載の有機半導体素子。

[化3]

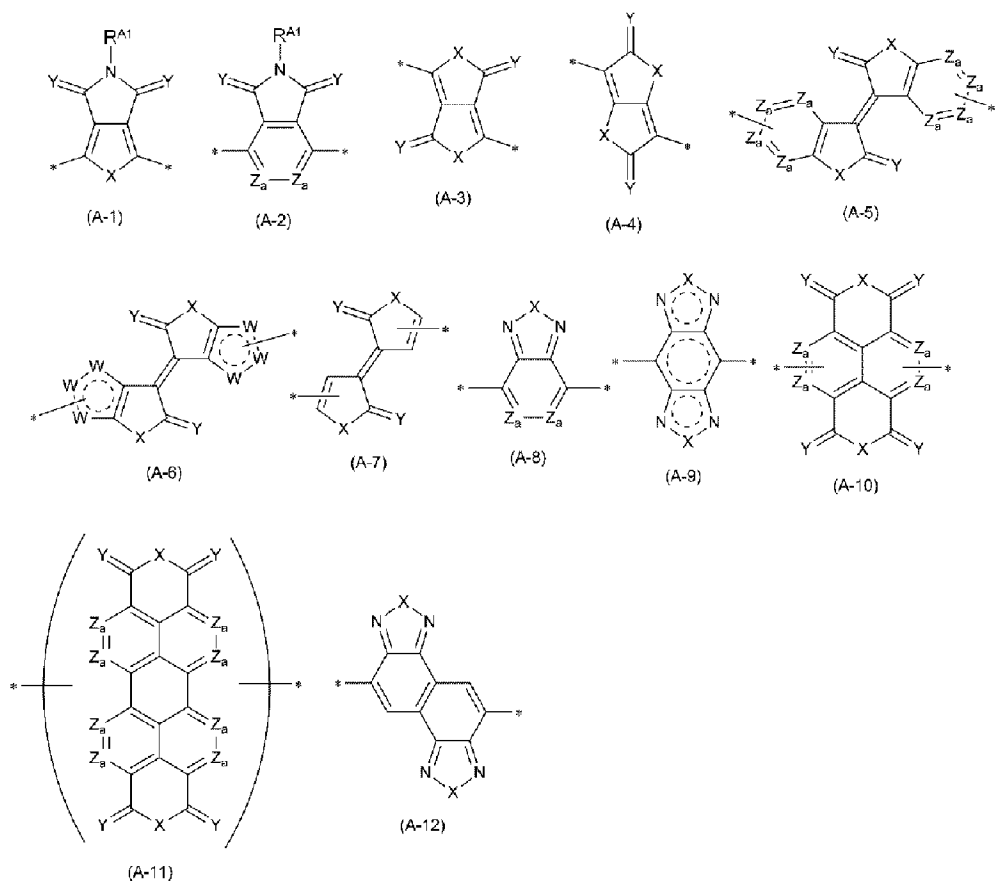


式1-2、及び、式1-3中、mは1以上の整数であり、Rは置換

基を有さない炭素数 n のアルキル基であり、 R_a は置換基を有さない炭素数 a のアルキル基であり、 R_b は置換基を有さない炭素数 b のアルキル基であり、 $6 \leq m + n \leq 50$ 、又は、 $6 \leq m + a + b \leq 50$ であり、* は他の構造との結合部位を表す。

[請求項3] 式1において、A が下記式A-1～式A-12で表される構造よりなる群から選ばれた少なくとも1つの構造を部分構造として有する、請求項1又は2に記載の有機半導体素子。

[化4]

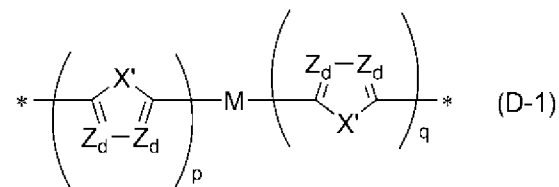


式A-1～式A-12中、Xはそれぞれ独立に、O原子、S原子、Se原子又はNR^{A1}を表し、Yはそれぞれ独立に、O原子又はS原子を表し、Z_aはそれぞれ独立に、CR^{A2}又はN原子を表し、Wはそれぞれ独立に、C(R^{A2})₂、NR^{A1}、N原子、CR^{A2}、O原子、S原子、又はSe原子を表し、R^{A1}はそれぞれ独立に、アルキル基、式1-1で表される一価の基、又は、他の構造との結合部位を表し、R^{A2}はそれ

ぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又は、他の構造との結合部位を表し、*はそれぞれ独立に、他の構造との結合部位を表す。

[請求項4] 式1において、Dが式D-1で表される構造である、請求項1～3のいずれか1項に記載の有機半導体素子。

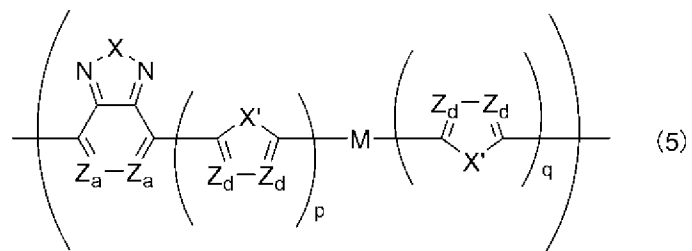
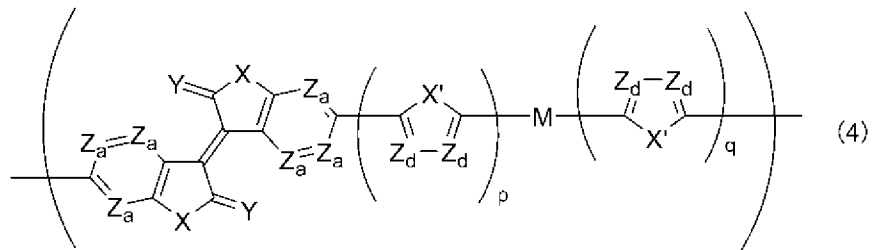
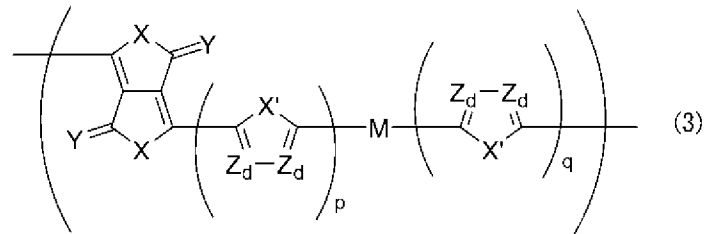
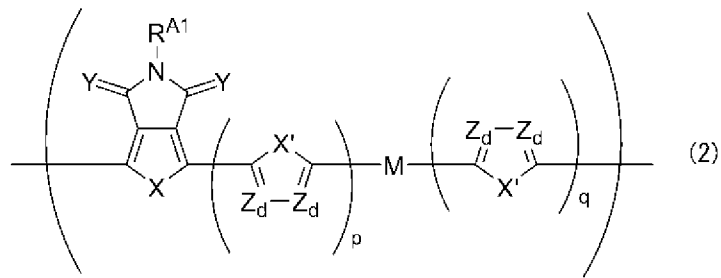
[化5]



式D-1中、X'はそれぞれ独立に、O原子、S原子、Se原子、又は、NR^{D1}を表し、Z_dはそれぞれ独立に、N原子又はCR^{D2}を表し、R^{D1}はそれぞれ独立に、一価の有機基を表し、R^{D2}はそれぞれ独立に、水素原子又は一価の有機基を表し、Mは単結合、二価の芳香族複素環基、二価の芳香族炭化水素基、アルケニレン基、アルキニレン基、又は、これらを組み合わせてなる二価の基を表し、p及びqはそれぞれ独立に、0～4の整数を表し、*はそれぞれ独立に、他の構造との結合部位を表す。

[請求項5] 前記式1で表される構成繰り返し単位が、式2～式5のいずれかで表される構成繰り返し単位である、請求項1～4のいずれか1項に記載の有機半導体素子。

[化6]

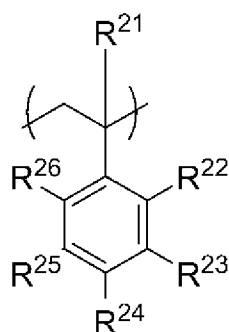


式2～式5中、Xはそれぞれ独立に、O原子、S原子、Se原子又はNR^{A1}を表し、Yはそれぞれ独立に、O原子又はS原子を表し、Z_aはそれぞれ独立に、CR^{A2}又はN原子を表し、R^{A1}はそれぞれ独立に、アルキル基、式1-1で表される一価の基、又は、他の構造との結合部位を表し、R^{A2}はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又は、他の構造との結合部位を表し、X'はそれぞれ独立に、O原子、S原子、Se原子、又は、NR^{D1}を表し、Z_dはそれぞれ独立に、N原子又はCR^{D2}を表し、R^{D1}はそれぞれ独立に、一価の有

機基を表し、 R^{D2} はそれぞれ独立に、水素原子又は一価の有機基を表し、 M は単結合、二価の芳香族複素環基、二価の芳香族炭化水素基、アルケニレン基、アルキニレン基、又は、これらを組み合わせてなる二価の基を表し、 p 及び q はそれぞれ独立に、 $0 \sim 4$ の整数を表す。

[請求項6] 前記有機半導体層が、下記式 I-1 で表される構成単位を含む絶縁性ポリマーを更に含有する、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の有機半導体素子。

[化7]



式 I-1

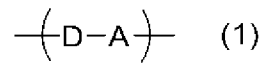
式 I-1 中、 $R^{22} \sim R^{26}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、又は、ハロゲン原子を表し、 $R^{22} \sim R^{26}$ のうち隣り合う 2 つは互いに連結して環を形成してもよく、 R^{21} は水素原子又はアルキル基を表す。

[請求項7] 表面エネルギーが $50 \sim 75 \text{ mN m}^{-1}$ であるゲート絶縁膜を更に含む、請求項 6 に記載の有機半導体素子。

[請求項8] 有機薄膜トランジスタである、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の有機半導体素子。

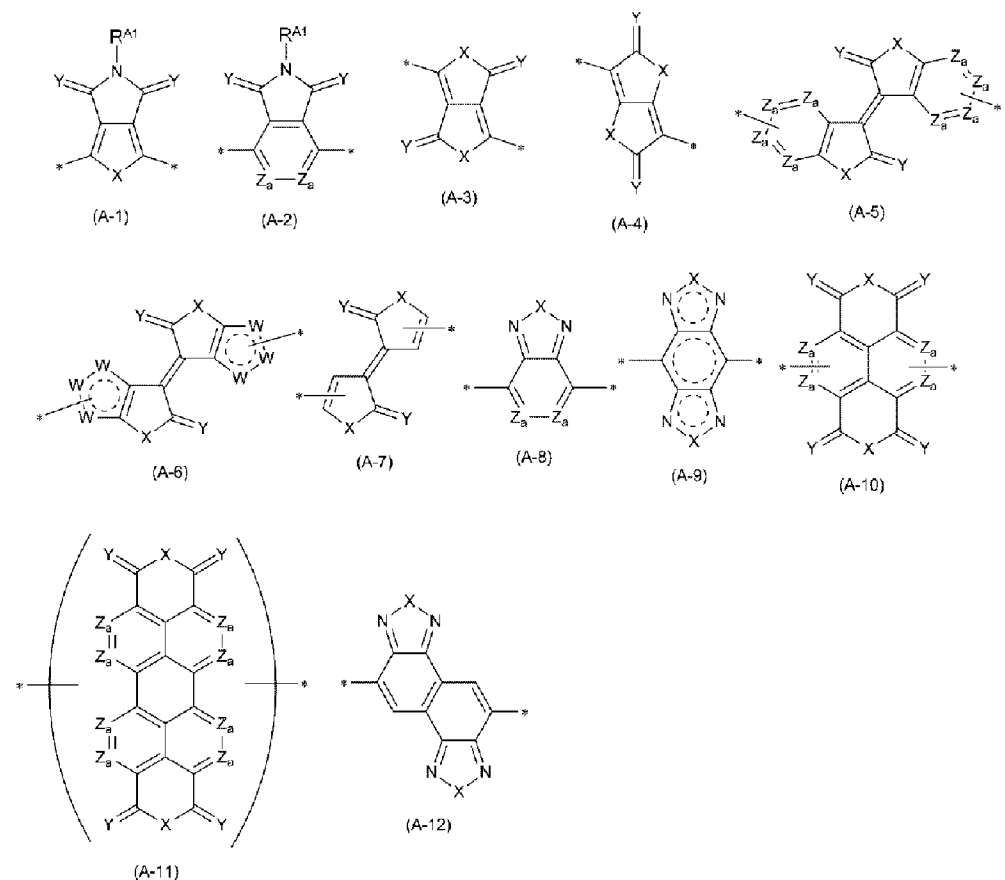
[請求項9] 式 1 で表される構成繰返し単位を有し、分子量が $2,000$ 以上であることを特徴とする化合物。

[化8]



式 1 中、A は下記式 A-1 ～ 式 A-12 で表される構造よりなる群から選ばれた少なくとも 1 つの構造を部分構造として有する電子アクセプターユニット、D は少なくとも 1 つの N 原子、O 原子、S 原子、若しくは Se 原子を環構造内に有する二価の芳香族複素環基、又は 2 環以上の縮環構造からなる二価の芳香族炭化水素基を部分構造として含む電子ドナーユニットであり、D 及び／又は A は式 1-1 により表される一価の基を少なくとも 1 つ有する。

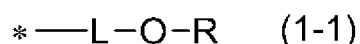
[化9]



式 A-1 ～ 式 A-12 中、X はそれぞれ独立に、O 原子、S 原子、Se 原子又は N R^{A1} を表し、Y はそれぞれ独立に、O 原子又は S 原子を表し、Z_a はそれぞれ独立に、C R^{A2} 又は N 原子を表し、W はそれぞれ独立に、C (R^{A2})₂、N R^{A1}、N 原子、C R^{A2}、O 原子、S 原子、又

はS e原子を表し、R^{A1}はそれぞれ独立に、アルキル基、式1-1で表される一価の基、又は、他の構造との結合部位を表し、R^{A2}はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又は、他の構造との結合部位を表し、*はそれぞれ独立に、他の構造との結合部位を表す。

[化10]

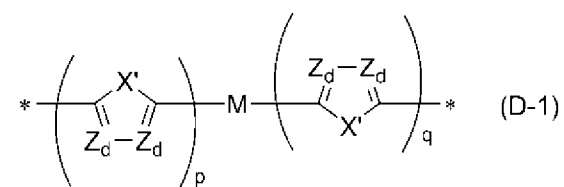


式1-1中、Lは直鎖状又は分岐鎖状の炭素数mのアルキレン基であり、Rは置換基を有さない炭素数nのアルキル基であり、 $6 \leq m+n \leq 50$ であり、*は他の構造との結合部位を表す。

[請求項10]

式1において、Dが式D-1で表される構造である、請求項9に記載の化合物。

[化11]

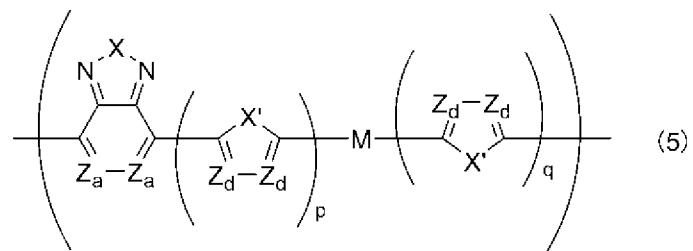
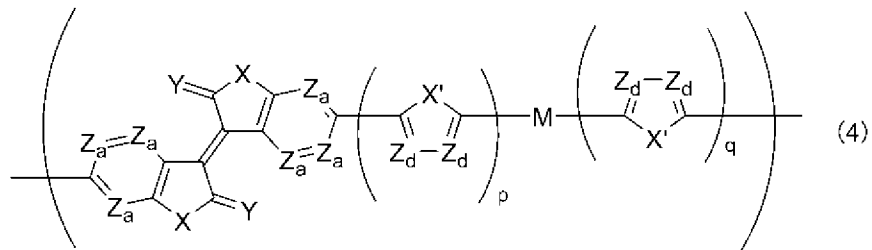
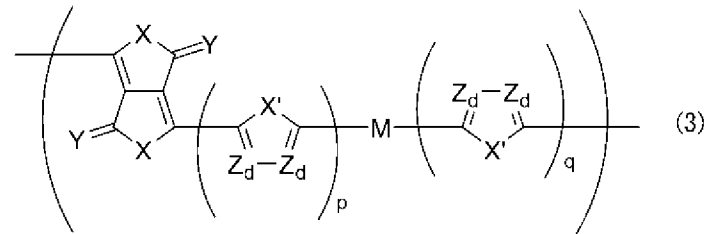
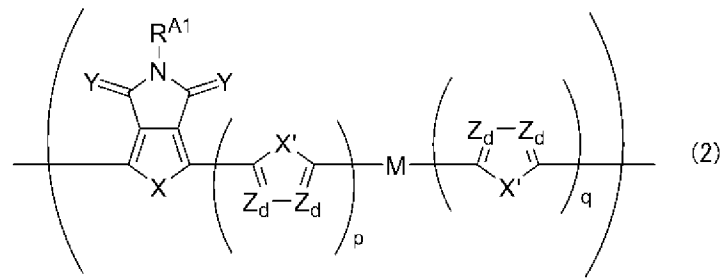


式D-1中、X'はそれぞれ独立に、O原子、S原子、S e原子、又は、NR^{D1}を表し、Z_dはそれぞれ独立に、N原子又はCR^{D2}を表し、R^{D1}はそれぞれ独立に、一価の有機基を表し、R^{D2}はそれぞれ独立に、水素原子又は一価の有機基を表し、Mは単結合、二価の芳香族複素環基、二価の芳香族炭化水素基、アルケニレン基、アルキニレン基、又は、これらを組み合わせてなる二価の基を表し、p及びqはそれぞれ独立に、0～4の整数を表し、*はそれぞれ独立に、他の構造との結合部位を表す。

[請求項11]

前記式1で表される構成繰り返し単位が、式2～式5のいずれかで表される構成繰り返し単位である、請求項9又は10に記載の化合物。

[化12]



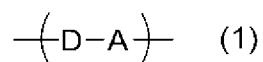
式2～式5中、Xはそれぞれ独立に、O原子、S原子、Se原子又はNR^{A1}を表し、Yはそれぞれ独立に、O原子又はS原子を表し、Z_aはそれぞれ独立に、CR^{A2}又はN原子を表し、R^{A1}はそれぞれ独立に、アルキル基、式1-1で表される一価の基、又は、他の構造との結合部位を表し、R^{A2}はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又は、他の構造との結合部位を表し、X'はそれぞれ独立に、O原子、S原子、Se原子、又は、NR^{D1}を表し、Z_dはそれぞれ独立に、N原子又はCR^{D2}を表し、R^{D1}はそれぞれ独立に、一価の有

機基を表し、 R^{D2} はそれぞれ独立に、水素原子又は一価の有機基を表し、 M は単結合、二価の芳香族複素環基、二価の芳香族炭化水素基、アルケニレン基、アルキニレン基、又は、これらを組み合わせてなる二価の基を表し、 p 及び q はそれぞれ独立に、 $0 \sim 4$ の整数を表す。

[請求項12] 有機半導体化合物である、請求項9～11のいずれか1項に記載の化合物。

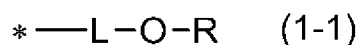
[請求項13] 式1で表される構成繰返し単位を有する、分子量2,000以上の化合物と、
溶媒と、を含むことを特徴とする
有機半導体組成物。

[化13]



式1中、 A は sp^2 窒素原子、カルボニル基、及び、チオカルボニル基のうち少なくとも1つを環構造内に有する部分構造を含む電子アクセプターユニット、 D は少なくとも1つの N 原子、 O 原子、 S 原子、若しくは Se 原子を環構造内に有する二価の芳香族複素環基、又は2環以上の縮環構造からなる二価の芳香族炭化水素基を部分構造として含む電子ドナーユニットであり、 D 及び／又は A は式1-1で表される一価の基を少なくとも1つ有する。

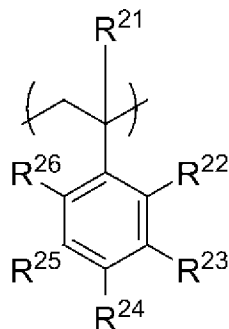
[化14]



式1-1中、 L は直鎖状又は分岐鎖状の炭素数 m のアルキレン基であり、 R は置換基を有さない炭素数 n のアルキル基であり、 $6 \leq m+n \leq 50$ であり、 $*$ は他の構造との結合部位を表す。

[請求項14] 下記式1-1で表される構成単位を含む絶縁性ポリマーを更に含有する、請求項13に記載の有機半導体組成物。

[化15]



式 I-1

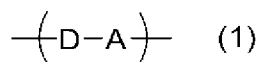
式 I-1 中、 $R^{22} \sim R^{26}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、又は、ハロゲン原子を表し、 $R^{22} \sim R^{26}$ のうち隣り合う 2 つは互いに連結して環を形成してもよく、 R^{21} は水素原子又はアルキル基を表す。

[請求項15]

式 1 で表される構成繰り返し単位を有する、分子量 2,000 以上の化合物を含むことを特徴とする

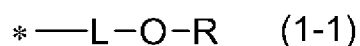
有機半導体膜。

[化16]



式 1 中、A は s p² 窒素原子、カルボニル基、及び、チオカルボニル基のうち少なくとも 1 つを環構造内に有する部分構造を含む電子アクセプターユニット、D は少なくとも 1 つの N 原子、O 原子、S 原子、若しくは Se 原子を環構造内に有する二価の芳香族複素環基、又は 2 環以上の縮環構造からなる二価の芳香族炭化水素基を部分構造として含む電子ドナーユニットであり、D 及び／又は A は式 1-1 で表される一価の基を少なくとも 1 つ有する。

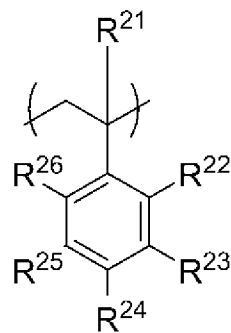
[化17]



式 1 - 1 中、L は直鎖状又は分岐鎖状の炭素数 m のアルキレン基であり、R は置換基を有さない炭素数 n のアルキル基であり、 $6 \leq m + n \leq 50$ であり、* は他の構造との結合部位を表す。

[請求項16] 下記式 1 - 1 で表される構成単位を含む絶縁性ポリマーを更に含有する、請求項 15 に記載の有機半導体膜。

[化18]



式 1 - 1

式 1 - 1 中、 $R^{22} \sim R^{26}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、又は、ハロゲン原子を表し、 $R^{22} \sim R^{26}$ のうち隣り合う 2 つは互いに連結して環を形成してもよく、 R^{21} は水素原子又はアルキル基を表す。

[請求項17] 請求項 13 又は 14 に記載の有機半導体組成物を基板上に塗布する塗布工程を含む、有機半導体膜の製造方法。

[請求項18] 請求項 14 に記載の有機半導体組成物を、表面エネルギーが $50 \sim 75 \text{ mN m}^{-1}$ 以下であるゲート絶縁膜上に塗布する塗布工程を含む、有機半導体膜の製造方法。

[請求項19] 請求項 13 又は 14 に記載の有機半導体組成物を基板上に塗布する塗布工程を含む、有機半導体素子の製造方法。

[請求項20] 請求項 14 に記載の有機半導体組成物を、表面エネルギーが $50 \sim 75 \text{ mN m}^{-1}$ 以下であるゲート絶縁膜上に塗布する塗布工程を含む、有機半導体素子の製造方法。

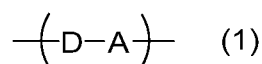
補正された請求の範囲
[2016年7月29日(29.07.2016)国際事務局受理]

[請求項1] (補正後) 式1で表される構成繰返し単位を有する、分子量2,000以上の化合物を含有する有機半導体層を有し、

式1において、Aが下記式A-1～式A-7、式A-9～式A-12で表される構造よりなる群から選ばれた少なくとも1つの構造を部分構造として有する、

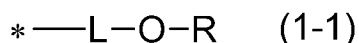
有機半導体素子。

【化1】



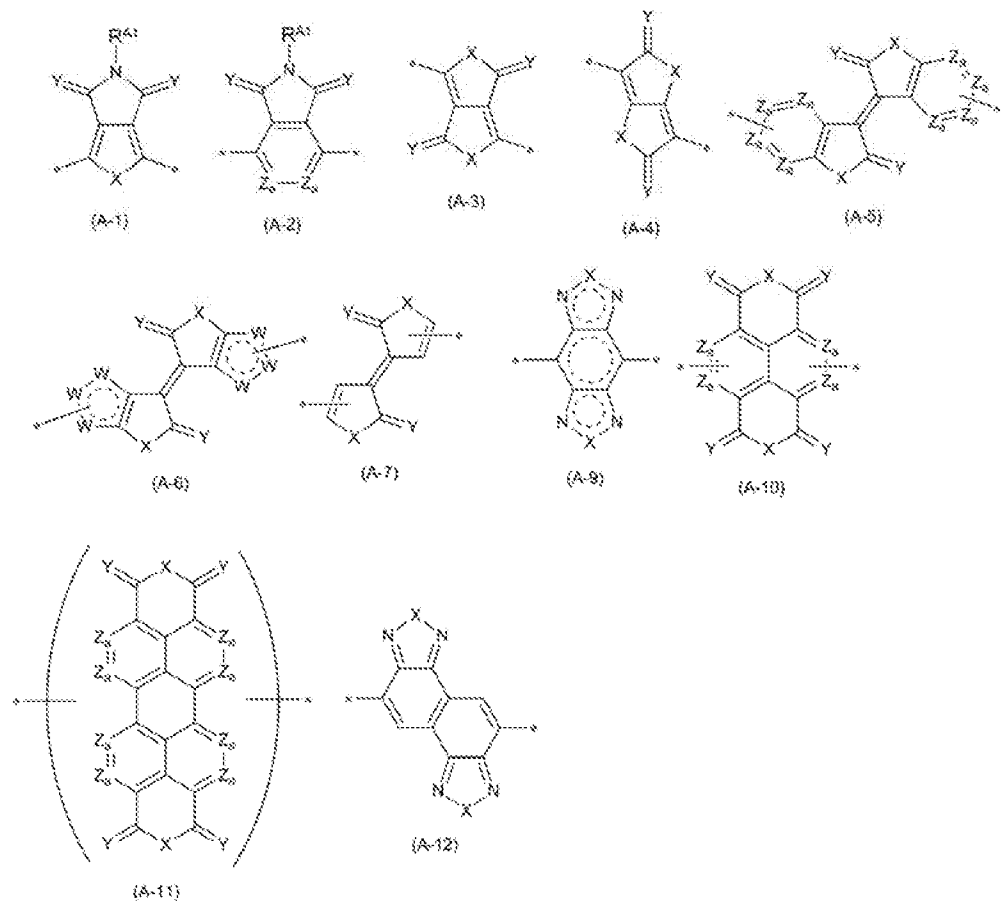
式1中、Aはsp²窒素原子、カルボニル基、及び、チオカルボニル基のうち少なくとも1つを環構造内に有する部分構造を含む電子アクセプターユニット、Dは少なくとも1つのN原子、O原子、S原子、若しくはSe原子を環構造内に有する二価の芳香族複素環基、又は2環以上の縮環構造からなる二価の芳香族炭化水素基を部分構造として含む電子ドナーユニットであり、D及び／又はAは式1-1により表される一価の基を少なくとも1つ有する。

【化2】



式1-1中、Lは直鎖状又は分岐鎖状の炭素数mのアルキレン基であり、Rは置換基を有さない炭素数nのアルキル基であり、 $6 \leq m+n \leq 50$ であり、*は他の構造との結合部位を表す。

【化3】



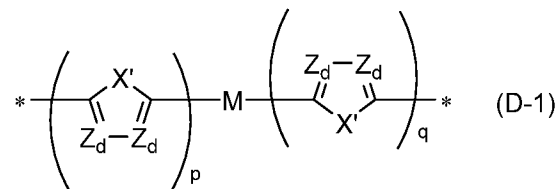
式A-1～式A-7及び式A-9～式A-12中、Xはそれぞれ独立に、O原子、S原子、Se原子又はNR^{A1}を表し、Yはそれぞれ独立に、O原子又はS原子を表し、Z_aはそれぞれ独立に、CR^{A2}又はN原子を表し、Wはそれぞれ独立に、C(R^{A2})₂、NR^{A1}、N原子、CR^{A2}、O原子、S原子、又はSe原子を表し、R^{A1}はそれぞれ独立に、アルキル基、式1-1で表される一価の基、又は、他の構造との結合部位を表し、R^{A2}はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又は、他の構造との結合部位を表し、*はそれぞれ独立に、他の構造との結合部位を表す。

[請求項2] (削除)

[請求項3] (削除)

[請求項4] (補正後) 式1において、Dが式D-1で表される構造である、請求項1に記載の有機半導体素子。

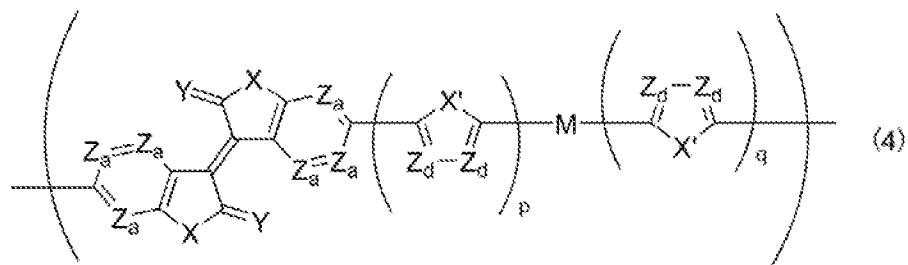
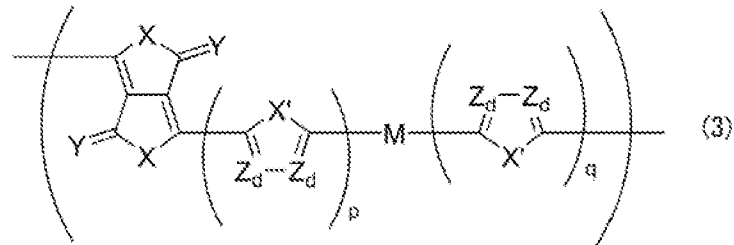
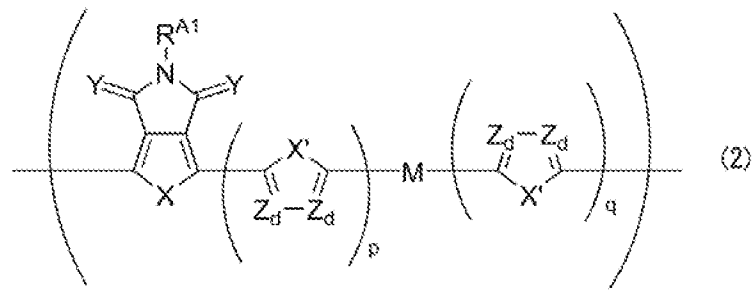
【化4】



式D-1中、X'はそれぞれ独立に、O原子、S原子、Se原子、又は、NR^{D1}を表し、Z_dはそれぞれ独立に、N原子又はCR^{D2}を表し、R^{D1}はそれぞれ独立に、一価の有機基を表し、R^{D2}はそれぞれ独立に、水素原子又は一価の有機基を表し、Mは単結合、二価の芳香族複素環基、二価の芳香族炭化水素基、アルケニレン基、アルキニレン基、又は、これらを組み合わせてなる二価の基を表し、p及びqはそれぞれ独立に、0～4の整数を表し、*はそれぞれ独立に、他の構造との結合部位を表す。

[請求項5] (補正後) 前記式1で表される構成繰り返し単位が、式2～式4のいずれかで表される構成繰り返し単位である、請求項1又は4に記載の有機半導体素子。

【化5】

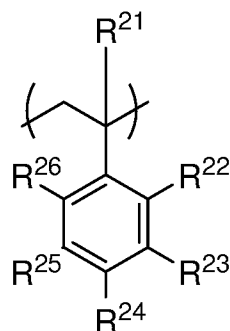


式2～式4中、Xはそれぞれ独立に、O原子、S原子、Se原子又は NR^{A1} を表し、Yはそれぞれ独立に、O原子又はS原子を表し、 Z_a はそれぞれ独立に、 CR^{A2} 又はN原子を表し、 R^{A1} はそれぞれ独立に、アルキル基、式1-1で表される一価の基、又は、他の構造との結合部位を表し、 R^{A2} はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又は、他の構造との結合部位を表し、 X' はそれぞれ独立に、O原子、S原子、Se原子、又は、 NR^{D1} を表し、 Z_d はそれぞれ独立に、N原子又は CR^{D2} を表し、 R^{D1} はそれぞれ独立に、一価の有機基を表し、 R^{D2} はそれぞれ独立に、水素原子又は一価の有機基を表し、Mは単結合、二価の芳香族複素環基、二価の芳香族炭化水素基、アルケニレン基、アルキニレン基、又は、これらを組み合わせてなる二価の基を表し、p及びqはそれぞれ独立に、0～4の整数を表す。

[請求項6] (補正後) 前記有機半導体層が、下記式I-1で表される構成単位を含

む絶縁性ポリマーを更に含有する、請求項1、請求項4及び請求項5のいずれか1項に記載の有機半導体素子。

【化6】



式 I-1

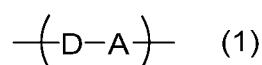
式I-1中、 $R^{22} \sim R^{26}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、又は、ハロゲン原子を表し、 $R^{22} \sim R^{26}$ のうち隣り合う2つは互いに連結して環を形成してもよく、 R^{21} は水素原子又はアルキル基を表す。

[請求項7] 表面エネルギーが $50 \sim 75 \text{ mNm}^{-1}$ であるゲート絶縁膜を更に含む、請求項6に記載の有機半導体素子。

[請求項8] (補正後) 有機薄膜トランジスタである、請求項1、及び、請求項4～請求項7のいずれか1項に記載の有機半導体素子。

[請求項9] (補正後) 式1で表される構成繰返し単位を有し、分子量が2,000以上であることを特徴とする化合物。

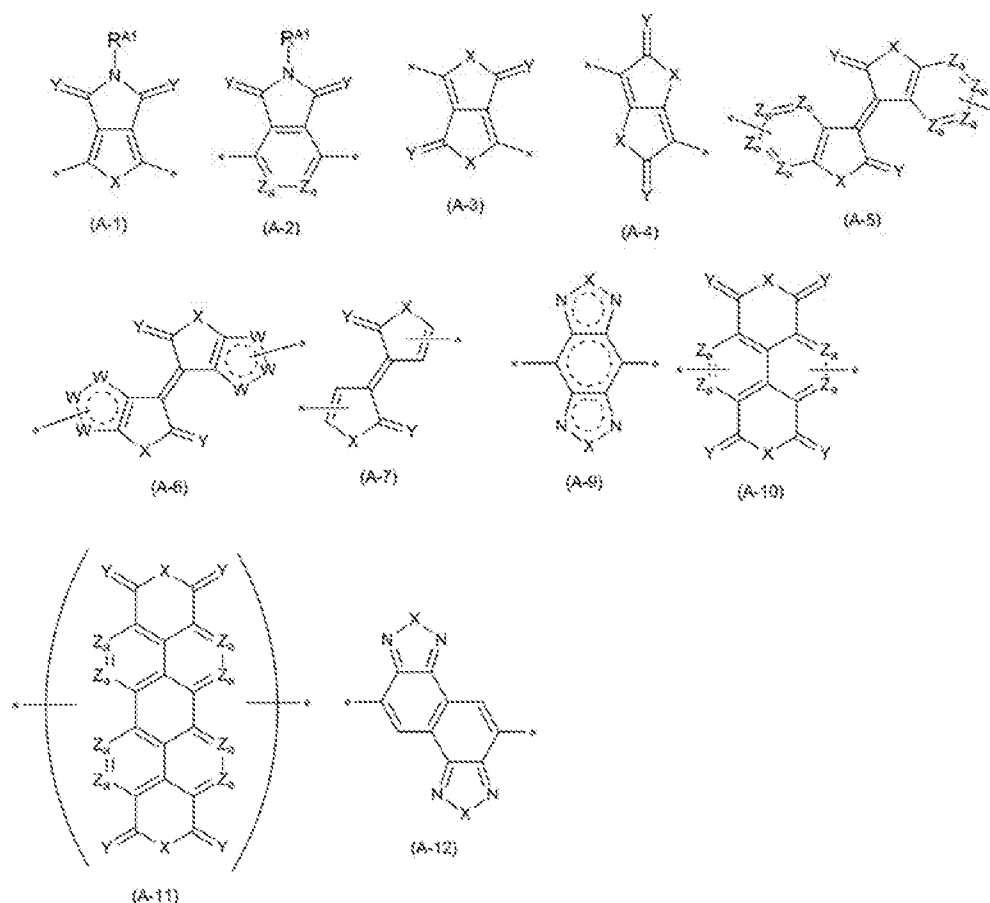
【化7】



式1中、Aは下記式A-1～式A-12で表される構造よりなる群から選ばれた少なくとも1つの構造を部分構造として有する電子アクセプターユニット、Dは少なくとも1つのN原子、O原子、S原子、若しくはSe原子を環構造内に有する二価の芳香族複素環基、又は2環以上の縮環構造からなる二価

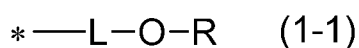
の芳香族炭化水素基を部分構造として含む電子ドナーユニットであり、D及び／又はAは式1-1により表される一価の基を少なくとも1つ有する。

【化8】



式A-1～式A-7及び式A-9～式A-12中、Xはそれぞれ独立に、O原子、S原子、Se原子又は $\text{NR}^{\text{A}1}$ を表し、Yはそれぞれ独立に、O原子又はS原子を表し、Zはそれぞれ独立に、 $\text{CR}^{\text{A}2}$ 又はN原子を表し、Wはそれぞれ独立に、 $\text{C}(\text{R}^{\text{A}2})_2$ 、 $\text{NR}^{\text{A}1}$ 、N原子、 $\text{CR}^{\text{A}2}$ 、O原子、S原子、又はSe原子を表し、 $\text{R}^{\text{A}1}$ はそれぞれ独立に、アルキル基、式1-1で表される一価の基、又は、他の構造との結合部位を表し、 $\text{R}^{\text{A}2}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又は、他の構造との結合部位を表し、*はそれぞれ独立に、他の構造との結合部位を表す。

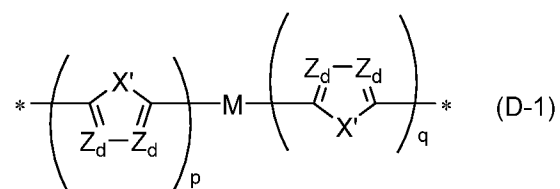
【化9】



式1-1中、Lは直鎖状又は分岐鎖状の炭素数mのアルキレン基であり、Rは置換基を有さない炭素数nのアルキル基であり、 $6 \leq m+n \leq 50$ であり、*は他の構造との結合部位を表す。

[請求項10] (補正後) 式1において、Dが式D-1で表される構造である、請求項9に記載の化合物。

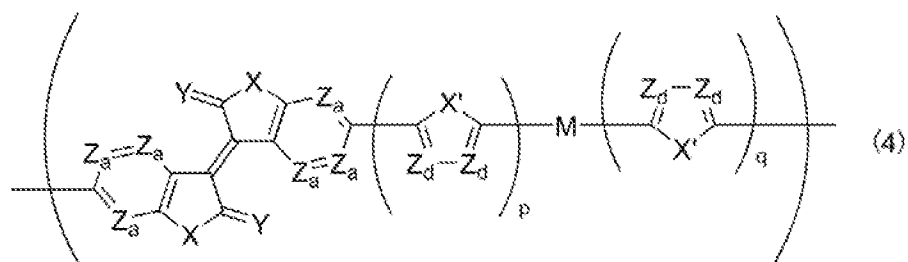
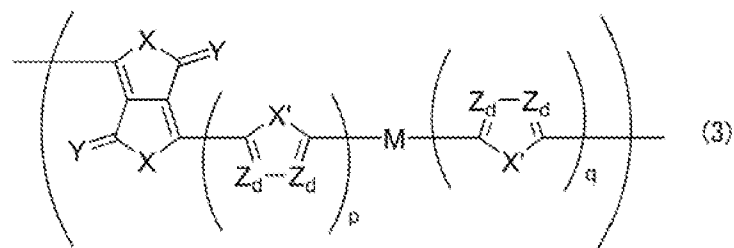
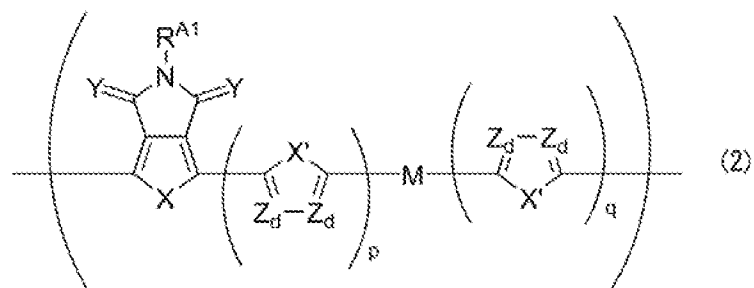
【化10】



式D-1中、X'はそれぞれ独立に、O原子、S原子、Se原子、又は、 $\text{NR}^{\text{D}1}$ を表し、 Z_d はそれぞれ独立に、N原子又は $\text{CR}^{\text{D}2}$ を表し、 $\text{R}^{\text{D}1}$ はそれぞれ独立に、一価の有機基を表し、 $\text{R}^{\text{D}2}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は一価の有機基を表し、Mは単結合、二価の芳香族複素環基、二価の芳香族炭化水素基、アルケニレン基、アルキニレン基、又は、これらを組み合わせてなる二価の基を表し、p及びqはそれぞれ独立に、0~4の整数を表し、*はそれぞれ独立に、他の構造との結合部位を表す。

[請求項11] (補正後) 前記式1で表される構成繰返し単位が、式2~式4のいずれかで表される構成繰返し単位である、請求項9又は10に記載の化合物。

【化11】



式2～式4中、Xはそれぞれ独立に、O原子、S原子、Se原子又は $\text{NR}^{\text{A}1}$ を表し、Yはそれぞれ独立に、O原子又はS原子を表し、 Z_a はそれぞれ独立に、 $\text{CR}^{\text{A}2}$ 又はN原子を表し、 $\text{R}^{\text{A}1}$ はそれぞれ独立に、アルキル基、式1-1で表される一価の基、又は、他の構造との結合部位を表し、 $\text{R}^{\text{A}2}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又は、他の構造との結合部位を表し、 X' はそれぞれ独立に、O原子、S原子、Se原子、又は、 $\text{NR}^{\text{D}1}$ を表し、 Z_d はそれぞれ独立に、N原子又は $\text{CR}^{\text{D}2}$ を表し、 $\text{R}^{\text{D}1}$ はそれぞれ独立に、一価の有機基を表し、 $\text{R}^{\text{D}2}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は一価の有機基を表し、Mは単結合、二価の芳香族複素環基、二価の芳香族炭化水素基、アルケニレン基、アルキニレン基、又は、これらを組み合わせてなる二価の基を表し、p及びqはそれぞれ独立に、0～4の整数を表す。

[請求項12] 有機半導体化合物である、請求項9～11のいずれか1項に記載の化合物。

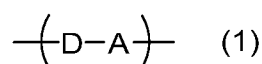
[請求項13] (補正後) 式1で表される構成繰返し単位を有する、分子量2,000以上の化合物と、

溶媒と、を含み、

式1において、Aが下記式A-1～式A-7、式A-9～式A-12で表される構造よりなる群から選ばれた少なくとも1つの構造を部分構造として有する、

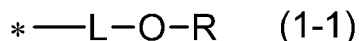
有機半導体組成物。

【化12】



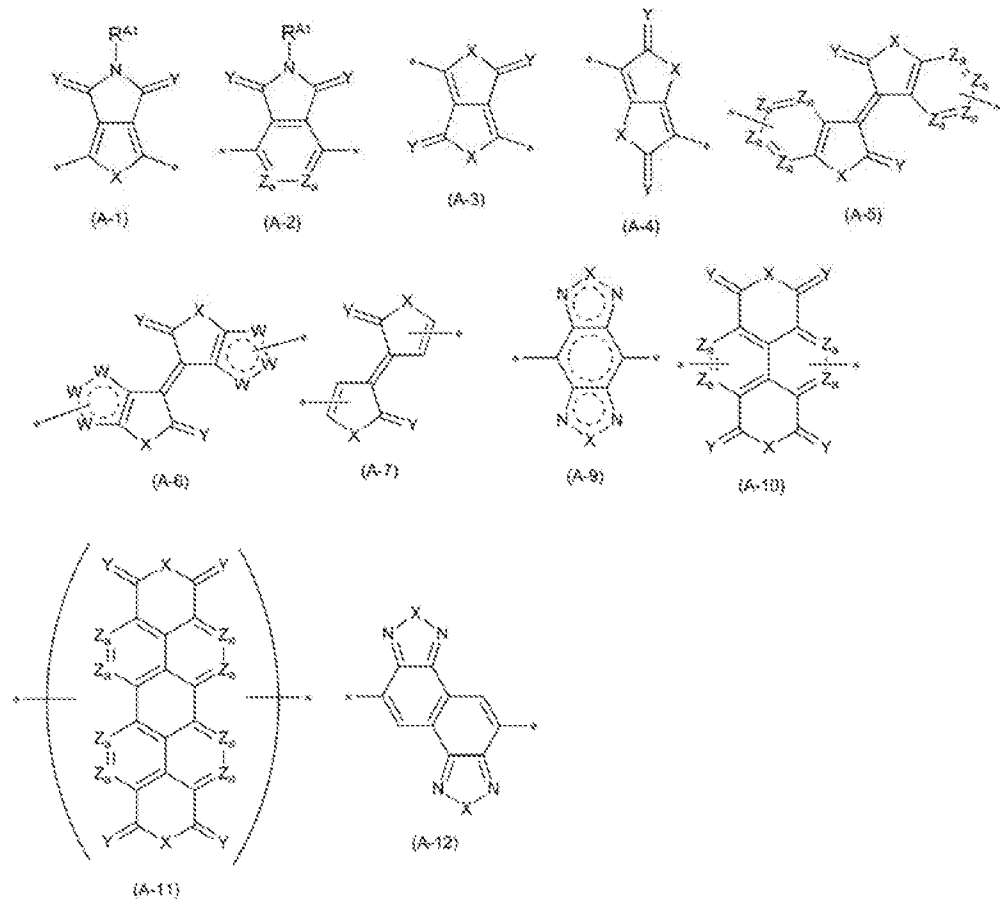
式1中、Aはsp²窒素原子、カルボニル基、及び、チオカルボニル基のうち少なくとも1つを環構造内に有する部分構造を含む電子アクセプターユニット、Dは少なくとも1つのN原子、O原子、S原子、若しくはSe原子を環構造内に有する二価の芳香族複素環基、又は2環以上の縮環構造からなる二価の芳香族炭化水素基を部分構造として含む電子ドナーユニットであり、D及び／又はAは式1-1で表される一価の基を少なくとも1つ有する。

【化13】



式1-1中、Lは直鎖状又は分岐鎖状の炭素数mのアルキレン基であり、Rは置換基を有さない炭素数nのアルキル基であり、6 ≤ m+n ≤ 50であり、*は他の構造との結合部位を表す。

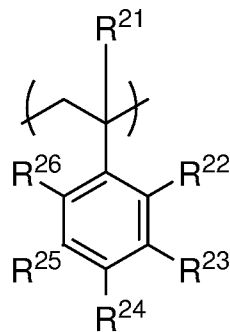
【化14】



式A-1～式A-7及び式A-9～式A-12中、Xはそれぞれ独立に、O原子、S原子、Se原子又は $\text{NR}^{\text{A}1}$ を表し、Yはそれぞれ独立に、O原子又はS原子を表し、 Z_a はそれぞれ独立に、 $\text{CR}^{\text{A}2}$ 又はN原子を表し、Wはそれぞれ独立に、 $\text{C}(\text{R}^{\text{A}2})_2$ 、 $\text{NR}^{\text{A}1}$ 、N原子、 $\text{CR}^{\text{A}2}$ 、O原子、S原子、又はSe原子を表し、 $\text{R}^{\text{A}1}$ はそれぞれ独立に、アルキル基、式1-1で表される一価の基、又は、他の構造との結合部位を表し、 $\text{R}^{\text{A}2}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又は、他の構造との結合部位を表し、*はそれぞれ独立に、他の構造との結合部位を表す。

[請求項14] 下記式I-1で表される構成単位を含む絶縁性ポリマーを更に含有する、請求項13に記載の有機半導体組成物。

【化15】



式 I-1

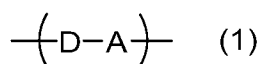
式I-1中、 $R^{22} \sim R^{26}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、又は、ハロゲン原子を表し、 $R^{22} \sim R^{26}$ のうち隣り合う2つは互いに連結して環を形成してもよく、 R^{21} は水素原子又はアルキル基を表す。

[請求項15] (補正後) 式1で表される構成繰返し単位を有する、分子量2,000以上の化合物を含み、

式1において、Aが下記式A-1～式A-7、式A-9～式A-12で表される構造よりなる群から選ばれた少なくとも1つの構造を部分構造として有する、

有機半導体膜。

【化16】



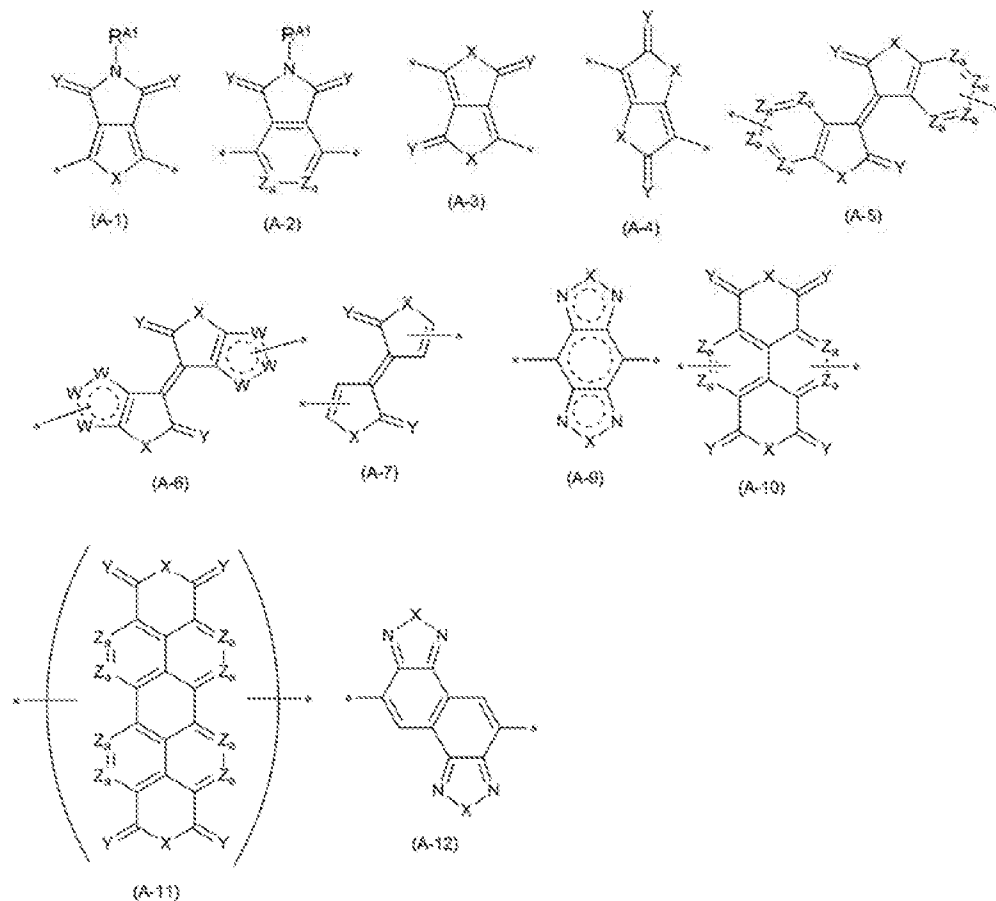
式1中、Aは sp^2 窒素原子、カルボニル基、及び、チオカルボニル基のうち少なくとも1つを環構造内に有する部分構造を含む電子アクセプターユニット、Dは少なくとも1つのN原子、O原子、S原子、若しくはSe原子を環構造内に有する二価の芳香族複素環基、又は2環以上の縮環構造からなる二価の芳香族炭化水素基を部分構造として含む電子ドナーユニットであり、D及び／又はAは式1-1で表される一価の基を少なくとも1つ有する。

【化17】



式1-1中、Lは直鎖状又は分岐鎖状の炭素数mのアルキレン基であり、Rは置換基を有さない炭素数nのアルキル基であり、 $6 \leq m+n \leq 50$ であり、*は他の構造との結合部位を表す。

【化18】

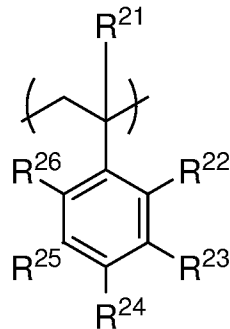


式A-1～式A-7及び式A-9～式A-12中、Xはそれぞれ独立に、O原子、S原子、Se原子又はNR^{A1}を表し、Yはそれぞれ独立に、O原子又はS原子を表し、Z_aはそれぞれ独立に、CR^{A2}又はN原子を表し、Wはそれぞれ独立に、C(R^{A2})₂、NR^{A1}、N原子、CR^{A2}、O原子、S原子、又はSe原子を表し、R^{A1}はそれぞれ独立に、アルキル基、式1-1で表される一価の基、又は、他の構造との結合部位を表し、R^{A2}はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又は、他の構造との結合部位を表し、*はそれぞれ独立に、他の構造との結合部位を表す。

[請求項16] (補正後) 下記式I-1で表される構成単位を含む絶縁性ポリマーを更

に含有する、請求項15に記載の有機半導体膜。

【化19】



式 I-1

式I-1中、 $R^{22} \sim R^{26}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、又は、ハロゲン原子を表し、 $R^{22} \sim R^{26}$ のうち隣り合う2つは互いに連結して環を形成してもよく、 R^{21} は水素原子又はアルキル基を表す。

[請求項17] 請求項13又は14に記載の有機半導体組成物を基板上に塗布する塗布工程を含む、有機半導体膜の製造方法。

[請求項18] 請求項14に記載の有機半導体組成物を、表面エネルギーが $50 \sim 75 \text{ mNm}^{-1}$ 以下であるゲート絶縁膜上に塗布する塗布工程を含む、有機半導体膜の製造方法。

[請求項19] 請求項13又は14に記載の有機半導体組成物を基板上に塗布する塗布工程を含む、有機半導体素子の製造方法。

[請求項20] 請求項14に記載の有機半導体組成物を、表面エネルギーが $50 \sim 75 \text{ mNm}^{-1}$ 以下であるゲート絶縁膜上に塗布する塗布工程を含む、有機半導体素子の製造方法。

条約第19条（1）に基づく説明書

請求項1においては、補正前の請求項3に記載の内容を結合し、式A-8により表される構造を削除した。

請求項5においては、式5により表される構成繰り返し単位を削除した。

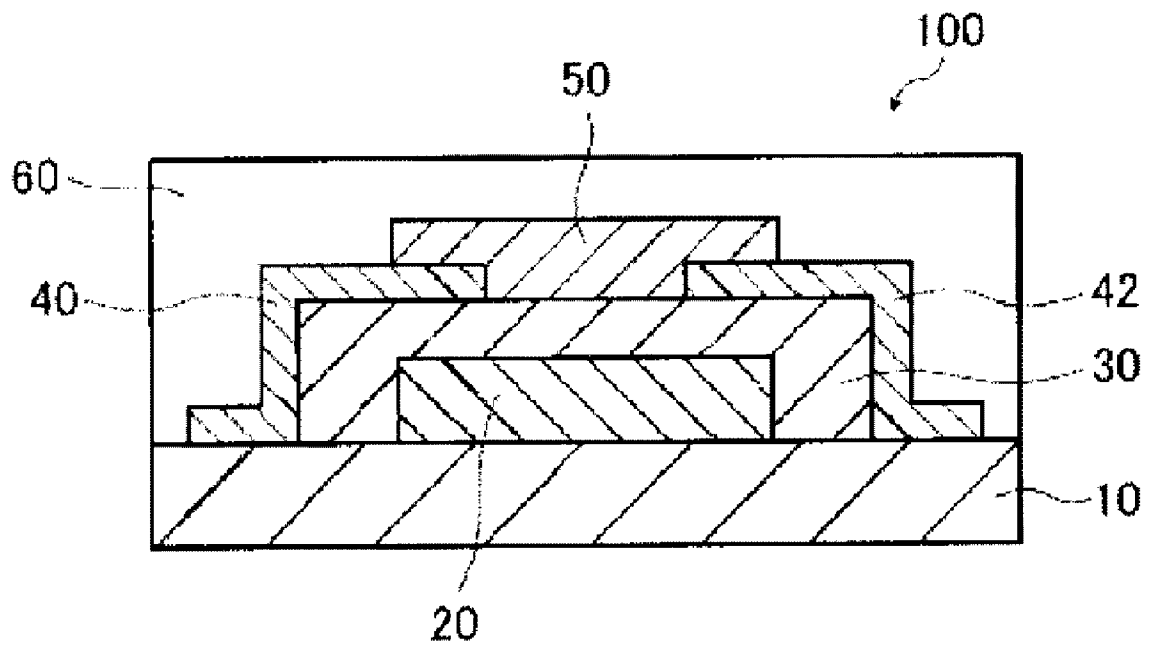
請求項9、請求項13及び請求項15においては、式A-8により表される構造を削除した。

請求項10及び請求項16においては、化学式番号を変更した。

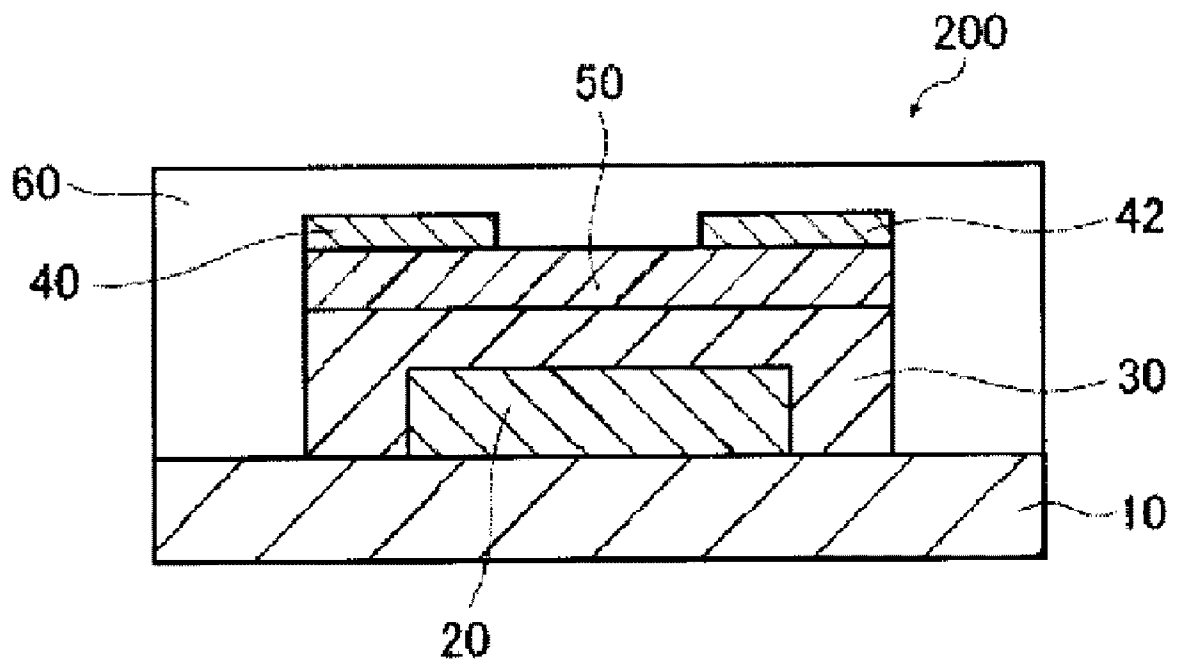
請求項11においては、式5により表される構成繰り返し単位を削除した。

補正後の全ての請求項に係る発明は、文献1～4からみて、新規性及び進歩性を有する。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/058256

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/30(2006.01)i, C08L65/00(2006.01)i, H01L21/336(2006.01)i,
H01L29/786(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L51/30, C08L65/00, H01L21/336, H01L29/786, H01L51/05

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/044585 A1 (Toray Industries, Inc.), 17 April 2008 (17.04.2008), paragraphs [0015] to [0137]	1-5, 9-13, 15, 17, 19
Y	& US 2010/0006154 A1 paragraphs [0022] to [0133] & JP 5309566 B2 & EP 2072557 A1 & KR 10-2009-0063255 A & CN 101522753 A & TW 200829560 A	6-7, 14, 16, 18, 20
X	WO 2009/139339 A1 (Toray Industries, Inc.), 19 November 2009 (19.11.2009), paragraphs [0012] to [0092]	1-5, 8-13, 15, 17, 19
Y	& US 2011/0121273 A1 paragraphs [0013] to [0085] & JP 5454139 B2 & EP 2287936 A1 & CN 102027612 A & KR 10-2011-0021772 A & TW 201005029 A1	6-7, 14, 16, 18, 20

☒ 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
02 June 2016 (02.06.16)

Date of mailing of the international search report
14 June 2016 (14.06.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/058256

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-177136 A (Sony Corp.), 06 August 2009 (06.08.2009), paragraphs [0119] to [0157] & US 2010/0233846 A1 paragraphs [0156] to [0191] & WO 2009/084584 A1 & EP 2226836 A1 & CN 101903993 A & KR 10-2010-0106401 A & TW 200947779 A	6-7, 14, 16, 18, 20
Y	JP 2007-335840 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 27 December 2007 (27.12.2007), paragraphs [0018] to [0113] & WO 2007/135911 A1	7, 18, 20
A	WO 2015/029910 A1 (Fujifilm Corp.), 05 March 2015 (05.03.2015), paragraphs [0038] to [0178] & JP 2015-50231 A	1-20
A	JP 2015-38955 A (Fujifilm Corp.), 26 February 2015 (26.02.2015), paragraphs [0010] to [0111] & WO 2015/008753 A1 & TW 201512299 A & CN 105378961 A	1-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L51/30(2006.01)i, C08L65/00(2006.01)i, H01L21/336(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L51/30, C08L65/00, H01L21/336, H01L29/786, H01L51/05

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2008/044585 A1 (東レ株式会社) 2008.04.17, 段落[0015]-[0137]	1-5, 9-13, 15, 17, 19
Y	& US 2010/0006154 A1, 段落[0022]-[0133] & JP 5309566 B2 & EP 2072557 A1 & KR 10-2009-0063255 A & CN 101522753 A & TW 200829560 A	6-7, 14, 16, 18, 20

☒ 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

02.06.2016

国際調査報告の発送日

14.06.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

竹口 泰裕

5 F

4054

電話番号 03-3581-1101 内線 3516

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
X	WO 2009/139339 A1 (東レ株式会社) 2009.11.19, 段落[0012]-[0092] & US 2011/0121273 A1, 段落[0013]-[0085]	1-5, 8-13, 15, 17, 19
Y	& JP 5454139 B2 & EP 2287936 A1 & CN 102027612 A & KR 10-2011-0021772 A & TW 201005029 A1	6-7, 14, 16, 18, 20
Y	JP 2009-177136 A (ソニー株式会社) 2009.08.06, 段落[0119]-[0157] & US 2010/0233846 A1, 段落[0156]-[0191] & WO 2009/084584 A1 & EP 2226836 A1 & CN 101903993 A & KR 10-2010-0106401 A & TW 200947779 A	6-7, 14, 16, 18, 20
Y	JP 2007-335840 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2007.12.27, 段落[0018]-[0113] & WO 2007/135911 A1	7, 18, 20
A	WO 2015/029910 A1 (富士フイルム株式会社) 2015.03.05, 段落[0038]-[0178] & JP 2015-50231 A	1-20
A	JP 2015-38955 A (富士フイルム株式会社) 2015.02.26, 段落[0010]-[0111] & WO 2015/008753 A1 & TW 201512299 A & CN 105378961 A	1-20