

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5896935号
(P5896935)

(45) 発行日 平成28年3月30日 (2016. 3. 30)

(24) 登録日 平成28年3月11日 (2016. 3. 11)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 L 51/30 (2006. 01)	HO 1 L 29/28 2 5 0 H
HO 1 L 51/05 (2006. 01)	HO 1 L 29/28 1 0 0 A
HO 1 L 51/40 (2006. 01)	HO 1 L 29/28 3 1 0 J
HO 1 L 29/786 (2006. 01)	HO 1 L 29/78 6 1 8 B
HO 1 L 21/336 (2006. 01)	HO 1 L 29/78 6 1 8 A

請求項の数 13 (全 46 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-19584 (P2013-19584)	(73) 特許権者	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成25年2月4日 (2013. 2. 4)	(74) 代理人	110000109 特許業務法人特許事務所サイクス
(65) 公開番号	特開2014-63969 (P2014-63969A)	(72) 発明者	北村 哲 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内
(43) 公開日	平成26年4月10日 (2014. 4. 10)	(72) 発明者	高久 浩二 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内
審査請求日	平成26年11月11日 (2014. 11. 11)	(72) 発明者	外山 弥 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2012-187058 (P2012-187058)		
(32) 優先日	平成24年8月27日 (2012. 8. 27)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

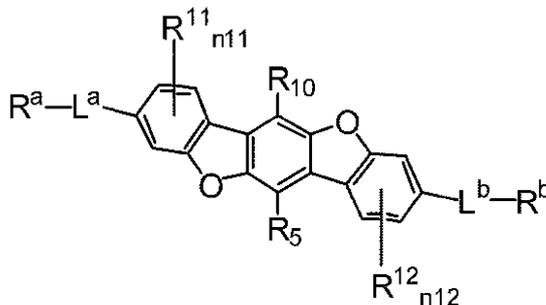
(54) 【発明の名称】 有機薄膜トランジスタ、有機半導体薄膜および有機半導体材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(2-1)、(2-2)、(2-3)または(2-4)で表される化合物を半導体活性層に用いた有機薄膜トランジスタ。

【化1】



一般式(2-1)

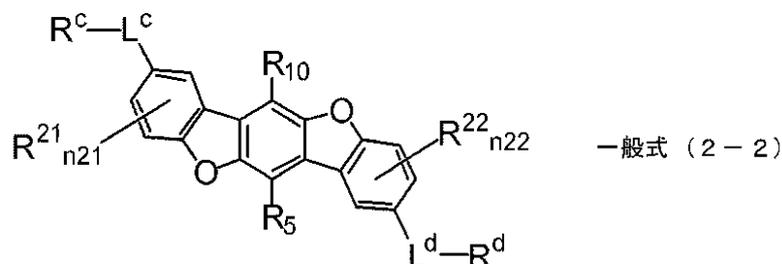
10

(一般式(2-1)において、 L^a 、 L^b はそれぞれ独立に下記一般式(L-1)~(L-13)のいずれかで表される2価の連結基または2以上の下記一般式(L-1)~(L-13)のいずれかで表される2価の連結基が結合した2価の連結基を表し、 R^a 、 R^b はそれぞれ独立に炭素数2以上の置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰返し数が2以上のオキシオリゴエチレン基、シロキサン単位の繰返し数2以上のオリゴ

20

シロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、 R^a および R^b が置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、 R^a または R^b に隣接する L^a または L^b が下記一般式(L-3)で表される2価の連結基である場合に限る。 R^{11} および R^{12} はそれぞれ独立に置換基を表す。 n_{11} および n_{12} はそれぞれ独立に0~3の整数を表す。)

【化2】

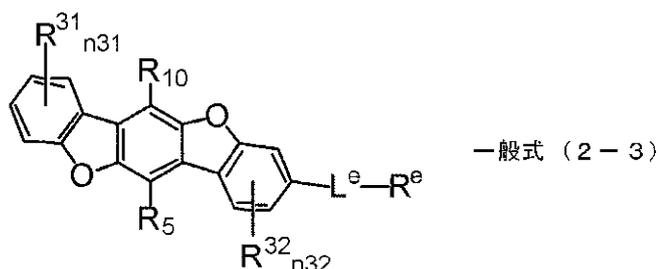


10

(一般式(2-2)において、 L^c 、 L^d はそれぞれ独立に下記一般式(L-1)~(L-13)のいずれかで表される2価の連結基または2以上の下記一般式(L-1)~(L-13)のいずれかで表される2価の連結基が結合した2価の連結基を表し、 R^c 、 R^d はそれぞれ独立に炭素数2以上の置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数が2以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が2以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、 R^c および R^d が置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、 R^c または R^d に隣接する L^c または L^d が下記一般式(L-3)で表される2価の連結基である場合に限る。 R^{21} および R^{22} はそれぞれ独立に置換基を表す(ただし、 R^{21} および R^{21} は、前記一般式(W)で表される基ではない)。) n_{21} および n_{22} はそれぞれ独立に0~3の整数を表す。)

20

【化3】

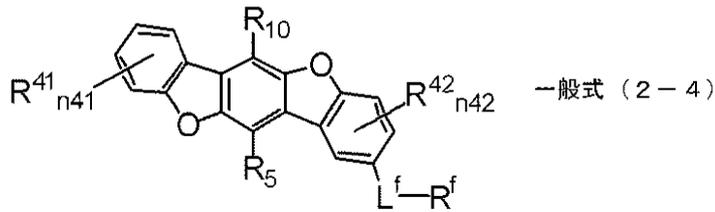


30

(一般式(2-3)において、 L^e は下記一般式(L-2)~(L-13)のいずれかで表される2価の連結基または2以上の下記一般式(L-1)~(L-13)のいずれかで表される2価の連結基が結合した2価の連結基を表す(ただし、 L^e は、2以上の一般式(L-1)で表される2価の連結基のみが結合した2価の連結基ではない)。) R^e は炭素数2以上の置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数が2以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が2以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、 R^e が置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、 R^e に隣接する L^e が下記一般式(L-3)で表される2価の連結基である場合に限る。 R^{31} および R^{32} はそれぞれ独立に置換基を表す(ただし、 R^{31} は、前記一般式(W)で表される基ではない)。) n_{31} は0~4の整数を表し、 n_{32} は0~3の整数を表す。)

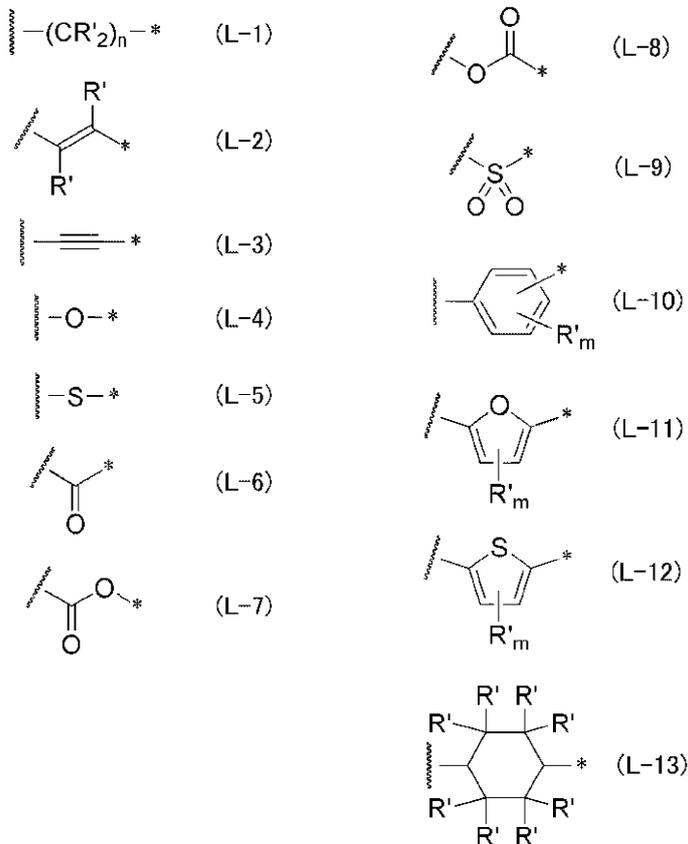
40

【化4】



(一般式(2-4)において、 L^f は下記一般式(L-2)~(L-13)のいずれかで表される2価の連結基または2以上の下記一般式(L-1)~(L-13)のいずれかで表される2価の連結基が結合した2価の連結基を表す(ただし、 L^f は、2以上の一般式(L-1)で表される2価の連結基のみが結合した2価の連結基ではない)。 R^f は炭素数2以上の置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数が2以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が2以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、 R^f が置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、 R^f に隣接する L^f が下記一般式(L-3)で表される2価の連結基である場合に限る。 R^{41} および R^{42} はそれぞれ独立に置換基を表す(ただし、 R^{41} および R^{42} は、前記一般式(W)で表される基ではない)。 n_{41} は0~4の整数を表し、 n_{42} は0~3の整数を表す。)

【化5】



(一般式(2-1)~一般式(2-4)における一般式(L-1)~(L-13)において、波線部分はベンゾビスベンゾフラン骨格との結合位置を示し、*はそれぞれ独立に一般式(L-1)~(L-13)に隣接する R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e または R^f のいずれかとの結合位置を示す。一般式(L-1)におけるnは1以上の整数を表す。一般式(L-10)におけるmは4を表し、一般式(L-11)および(L-12)におけるmは2を表す。一般式(L-1)、(L-2)、(L-10)、(L-11)、(L-12)および(L-13)における R' はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。)

【請求項2】

前記一般式(2-1)または前記一般式(2-2)において、 L^a 、 L^b 、 L^c および L^d がそれぞれ独立に前記一般式(L-1)、(L-3)、(L-4)、(L-5)または(L-13)で表される2価の連結基またはこれらの2価の連結基が2以上結合した2価の連結基である請求項1に記載の有機薄膜トランジスタ。

【請求項3】

前記一般式(2-3)または前記一般式(2-4)において、 L^e および L^f がそれぞれ独立に前記一般式(L-3)、(L-4)、(L-5)または(L-13)で表される2価の連結基またはこれらの2価の連結基が2以上結合した2価の連結基である請求項1に記載の有機薄膜トランジスタ。

10

【請求項4】

前記一般式(2-1)、(2-2)、(2-3)または(2-4)において、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e および R^f がそれぞれ独立に全てアルキル基である請求項1~3のいずれか1項に記載の有機薄膜トランジスタ。

【請求項5】

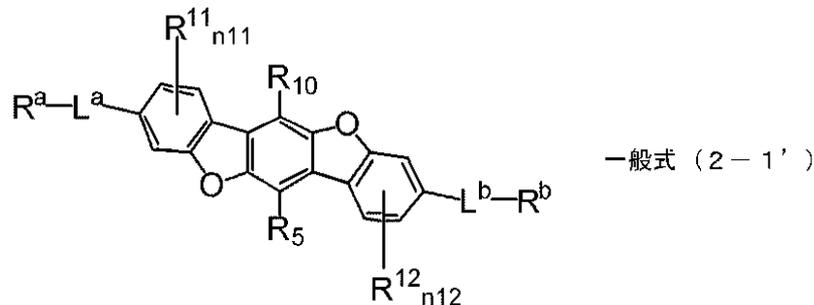
前記一般式(2-1)、(2-2)、(2-3)または(2-4)において、 R^a 、 R^b がそれぞれ独立に炭素数2~12のアルキル基、 R^c および R^d がそれぞれ独立に炭素数2~7のアルキル基、 R^e が炭素数2~12のアルキル基、 R^f が炭素数2~12のアルキル基である請求項1~3のいずれか1項に記載の有機薄膜トランジスタ。

【請求項6】

下記一般式(2-1')、(2-2')、(2-3')または(2-4')のいずれかで表される化合物。

20

【化6】

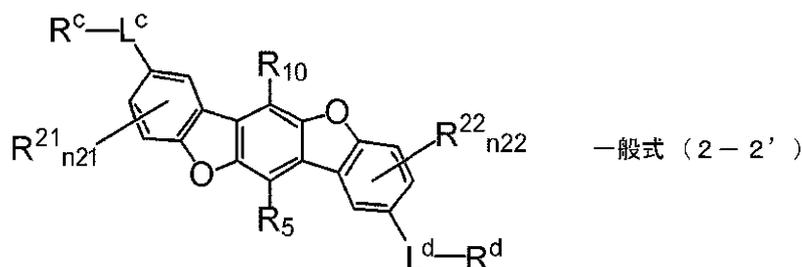


30

(一般式(2-1')において、 L^a 、 L^b はそれぞれ独立に下記一般式(L-1)~(L-13)のいずれかで表される2価の連結基または2以上の下記一般式(L-1)~(L-13)のいずれかで表される2価の連結基が結合した2価の連結基を表し、 R^a 、 R^b はそれぞれ独立に炭素数2~12の置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン基の繰り返し数が2以上のオリゴオキシエチレン基、シロキサン単位の繰り返し数2以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、 R^a および R^b が置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、 R^a または R^b に隣接する L^a または L^b が下記一般式(L-3)で表される2価の連結基である場合に限る。 R^{11} および R^{12} はそれぞれ独立に置換基を表す。 n_{11} および n_{12} はそれぞれ独立に0~3の整数を表す。)

40

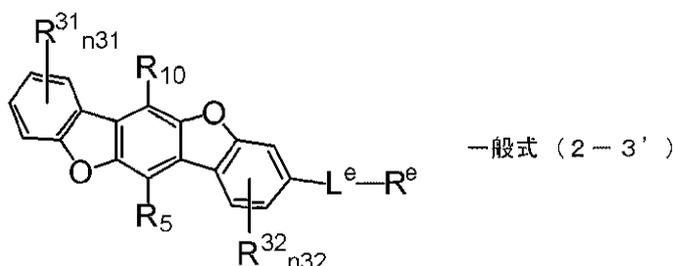
【化7】



(一般式(2-2'))において、 L^c 、 L^d はそれぞれ独立に下記一般式(L-1)~(L-13)のいずれかで表される2価の連結基または2以上の下記一般式(L-1)~(L-13)のいずれかで表される2価の連結基が結合した2価の連結基を表し、 R^c 、 R^d はそれぞれ独立に炭素数2~7の置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数が2以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が2以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、 R^c および R^d が置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、 R^c または R^d に隣接する L^c または L^d が下記一般式(L-3)で表される2価の連結基である場合に限る。 R^{21} および R^{22} はそれぞれ独立に置換基を表す(ただし、 R^{21} および R^{22} は、前記一般式(W)で表される基ではない)。 n_{21} および n_{22} はそれぞれ独立に0~3の整数を表す。)

10

【化8】

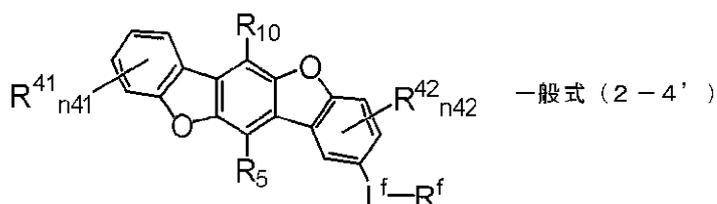


20

(一般式(2-3'))において、 L^e は下記一般式(L-2)~(L-13)のいずれかで表される2価の連結基または2以上の下記一般式(L-1)~(L-13)のいずれかで表される2価の連結基が結合した2価の連結基を表す(ただし、 L^e は、2以上の一般式(L-1)で表される2価の連結基のみが結合した2価の連結基ではない)。 R^e は炭素数2~12の置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数が2以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が2以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、 R^e が置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、 R^e に隣接する L^e が下記一般式(L-3)で表される2価の連結基である場合に限る。 R^{31} および R^{32} はそれぞれ独立に置換基を表す(ただし、 R^{31} は、前記一般式(W)で表される基ではない)。 n_{31} は0~4の整数を表し、 n_{32} は0~3の整数を表す。)

30

【化9】



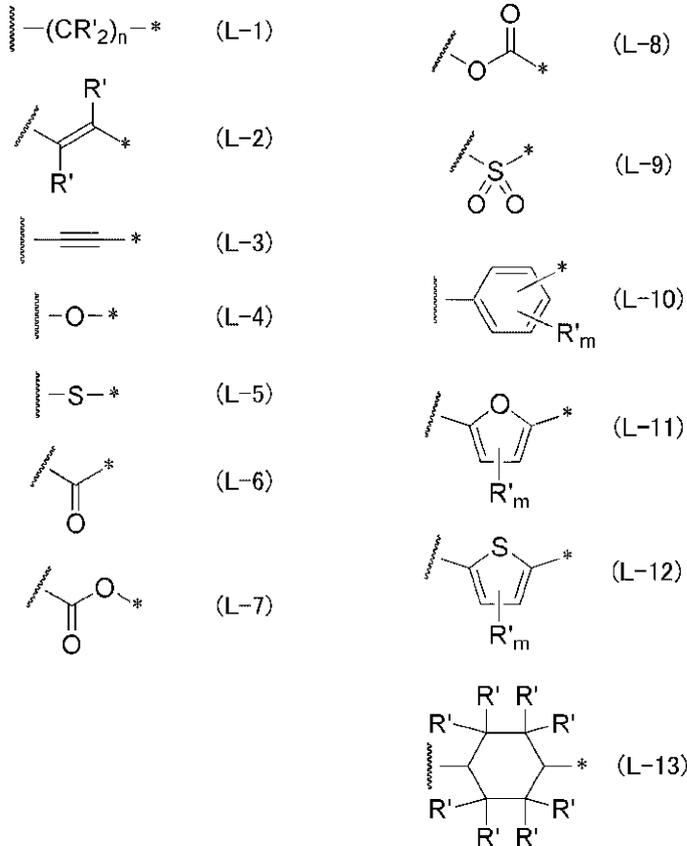
40

(一般式(2-4'))において、 L^f は下記一般式(L-2)~(L-13)のいずれかで表される2価の連結基または2以上の下記一般式(L-1)~(L-13)のいずれかで表される2価の連結基が結合した2価の連結基を表す(ただし、 L^f は、2以上の一般

50

式 (L-1) で表される 2 価の連結基のみが結合した 2 価の連結基ではない)。R^f は炭素数 2 ~ 12 の置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数が 2 以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が 2 以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、R^f が置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、R^f に隣接する L^f が下記一般式 (L-3) で表される 2 価の連結基である場合に限る。R⁴¹ および R⁴² はそれぞれ独立に置換基を表す (ただし、R⁴¹ および R⁴² は、前記一般式 (W) で表される基ではない)。n₄₁ は 0 ~ 4 の整数を表し、n₄₂ は 0 ~ 3 の整数を表す。)

【化 10】



10

20

30

(一般式 (2-1') ~ 一般式 (2-4') における一般式 (L-1) ~ (L-13) において、波線部分はベンゾビスベンゾフラン骨格との結合位置を示し、* はそれぞれ独立に一般式 (L-1) ~ (L-13) に隣接する R^a、R^b、R^c、R^d、R^e または R^f のいずれかとの結合位置を示す。一般式 (L-1) における n は 1 以上の整数を表す。一般式 (L-10) における m は 4 を表し、一般式 (L-11) および (L-12) における m は 2 を表す。一般式 (L-1)、(L-2)、(L-10)、(L-11)、(L-12) および (L-13) における R' はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。)

【請求項 7】

請求項 1 に記載の一般式 (2-1)、(2-2)、(2-3) または (2-4) で表される化合物を含有する非発光性有機半導体デバイス用有機半導体材料。

40

【請求項 8】

請求項 1 に記載の一般式 (2-1)、(2-2)、(2-3) または (2-4) で表される化合物を含有する有機薄膜トランジスタ用材料。

【請求項 9】

請求項 1 に記載の一般式 (2-1)、(2-2)、(2-3) または (2-4) で表される化合物を含有する非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液。

【請求項 10】

請求項 1 に記載の一般式 (2-1)、(2-2)、(2-3) または (2-4) で表さ

50

れる化合物とポリマーバインダーを含有する非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液。

【請求項 1 1】

請求項 1 に記載の一般式 (2 - 1)、(2 - 2)、(2 - 3) または (2 - 4) で表される化合物を含有する有機半導体薄膜。

【請求項 1 2】

請求項 1 に記載の一般式 (2 - 1)、(2 - 2)、(2 - 3) または (2 - 4) で表される化合物とポリマーバインダーを含有する有機半導体薄膜。

【請求項 1 3】

溶液塗布法により作製された、請求項 1 1 または 1 2 に記載の有機半導体薄膜。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機薄膜トランジスタ、有機半導体薄膜および有機半導体材料に関する。具体的には、本発明は、ベンゾビスベンゾフラン（以下、BBBFともいう）構造を有する化合物を含有した非発光性有機半導体デバイス用有機半導体材料、該材料を含む有機半導体薄膜、該薄膜を用いた有機薄膜トランジスタに関する。

【背景技術】

【0002】

有機半導体材料を用いたデバイスは、従来のシリコンなどの無機半導体材料を用いたデバイスと比較して、様々な優位性が見込まれているため、高い関心を集めている。有機半導体材料を用いたデバイスの例としては、有機半導体材料を光電変換材料として用いた有機薄膜太陽電池や固体撮像素子などの光電変換素子や、非発光性の有機トランジスタが挙げられる。有機半導体材料を用いたデバイスは、無機半導体材料を用いたデバイスと比べて低温、低コストで大面積の素子を作製できる可能性がある。さらに分子構造を変化させることで容易に材料特性を変化させることが可能であるため材料のバリエーションが豊富であり、無機半導体材料ではなし得なかったような機能や素子を実現することができる。

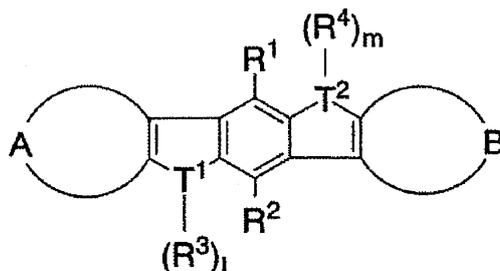
20

【0003】

例えば、特許文献 1 には、芳香族複素環を含む 5 つの環が縮合した縮合環を部分構造として持つ下記一般式で表される化合物が開示されている（環 A および環 B はベンゼン環または特定の 5 員芳香族複素環を表し、 T^1 および T^2 は硫黄、セレン、テルル、酸素、リン、ホウ素またはアルミニウムを表し、 $R^1 \sim R^4$ は水素原子、アルキル基等を表し、 l および m は 0 または 1 を表す）。特許文献 1 では、下記一般式で表される化合物は、半導体活性層形成が可能であり、塗布成膜が可能な有機半導体材料になり得るとされている。ここでは、これらの化合物を有機半導体材料に用いて有機薄膜を形成しているが、そのトランジスタ特性等は開示されていない。

30

【化 1】



40

【0004】

上記一般式とは別の観点から構造的特徴を規定した芳香族複素環を含む縮合環化合物を、有機 EL 素子に應用している例が特許文献 2 に開示されている。しかしながら、特許文献 2 には有機トランジスタとしての用途やトランジスタ特性を示す実施例は開示されていない。

【0005】

50

芳香族複素環を含む多環縮合化合物を有機トランジスタに用いることについては、非特許文献1、特許文献3～6にも記載されている。非特許文献1ではBBBF系骨格を有した化合物のうち、いくつかのものは有機薄膜トランジスタの材料として有望であることが示唆されている。しかし、この有機薄膜トランジスタのトランジスタ特性は初期的な段階のものであり、移動度が低くて実用化レベルには至っていない。また、特許文献3～6においては、BBBF系骨格を有する化合物が有機半導体素子に有用である旨は記載されているものの、有機薄膜トランジスタ用有機半導体材料としての有用性は限られた化合物について証明されているに過ぎない。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0006】

【特許文献1】特開2008-81494号公報

【特許文献2】特開2010-45281号公報

【特許文献3】特開2007-88222号公報

【特許文献4】特開2009-519595号公報

【特許文献5】国際公開2006/122630号パンフレット

【特許文献6】特開2008-147256号公報

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会誌、2011, 22, p9-12

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

特許文献2に記載されているように、BBBF系骨格などの芳香族複素環を含む多環縮合化合物が有機EL素子材料として有用であることは従来から知られている。しかし、有機EL素子材料として有用なものが、ただちに有機薄膜トランジスタ用半導体材料として有用であるとは言えない。これは、有機EL素子と有機薄膜トランジスタでは、有機化合物に求められる特性が異なるためである。すなわち、有機薄膜トランジスタでは、有機EL素子等の膜厚方向（通常数nm～数100nm）に電荷を輸送するデバイスとは異なり、薄膜面方向の電極間（通常数 μ ～数100ミクロン）の長距離を電荷輸送する必要があり、求められるキャリア移動度が格段に高い。そのため、有機薄膜トランジスタ用半導体材料としては、結晶性が高い有機化合物が求められている。一方、有機EL素子では、発光効率が高く、面内の発光が均一な素子が求められている。通常、結晶性の高い有機化合物は、面内の電界強度不均一、発光不均一、発光クエンチ等、発光欠陥を生じさせる原因となるため、有機EL素子用材料は結晶性を高めることができない。このため、有機EL素子材料を構成する有機化合物を有機半導体材料にそのまま転用しても、ただちに良好なトランジスタ特性を得ることができる訳ではない。

30

【0009】

一方、上記の特許文献において有機薄膜トランジスタに応用することが記載されている化合物を、本発明者らが実際に有機薄膜トランジスタに応用してみたところ、十分なトランジスタ特性を得ることができないという問題があることが判明した。具体的には、上記の特許文献に具体的に構造が記載されている化合物を有機半導体材料として有機薄膜トランジスタに応用した場合、高いキャリア移動度を得ることができないことが本発明者らの検討により明らかになった。また、これらの化合物を有機半導体材料として有機薄膜トランジスタに適用し、繰り返し駆動した場合、閾値電圧の変化が大きくなることも本発明者らの検討により明らかになった。閾値電圧の変化が大きくなると、トランジスタとしての信頼性が低下し、半導体として長期間使用することができなくなってしまうという問題がある。

40

【0010】

50

そこで本願発明者らは、このような従来技術の課題を解決するために、良好なトランジスタ特性を示す有機薄膜トランジスタを提供することを目的として検討を進めた。具体的には、キャリア移動度が高く、繰り返し駆動後の閾値電圧変化が小さい半導体材料を得て、その材料を有機薄膜トランジスタに応用することで、トランジスタ特性に優れた有機薄膜トランジスタを得ることを目的とした。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記の課題を解決するために鋭意検討を行った結果、本願発明者らは、特定の構造を有するBBBF誘導体は結晶性が高く、キャリア輸送に有利な有機薄膜を形成することを見出した。これにより、キャリア移動度の高い有機薄膜トランジスタを得ることに成功し、本願発明を完成するに至った。

10

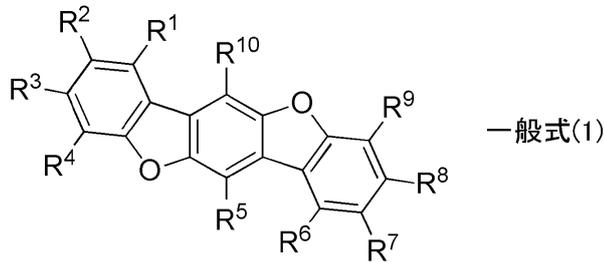
さらに、本願発明者らは、本発明で得られた有機薄膜トランジスタは繰り返し駆動後の閾値電圧変化が小さいことを見出し、長期間に渡って安定的に使用できる有機薄膜トランジスタを得ることに成功した。

具体的に、本発明は、以下の構成を有する。

【0012】

【1】 下記一般式(1)で表される化合物を半導体活性層に用いた有機薄膜トランジスタ。

【化2】



20

(一般式(1)において、 $R^1 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。 $R^1 \sim R^4$ 、 $R^6 \sim R^9$ のうち少なくとも1つが下記一般式(W)で表される置換基である。ただし、下記一般式(W)において、Lが下記一般式(L-1)単独で表される2価の連結基のときは、 $R^1 \sim R^4$ 、 $R^6 \sim R^9$ のうち2つ以上が下記一般式(W)で表される置換基となる。 $R^1 \sim R^4$ および $R^6 \sim R^9$ の置換基同士で縮環は形成しない。)

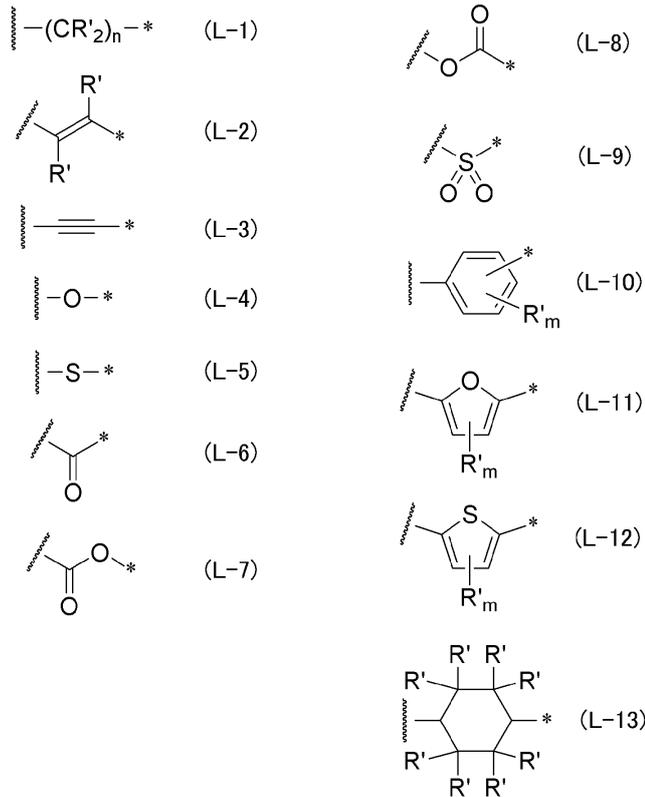
30

- L - R 一般式(W)

(一般式(W)において、Lは下記一般式(L-1)~(L-13)のいずれかで表される2価の連結基または2以上の下記一般式(L-1)~(L-13)のいずれかで表される2価の連結基が結合した2価の連結基を表し、Rは炭素数2以上の置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数が2以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が2以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、Rが置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、Rに隣接するLが下記一般式(L-3)で表される2価の連結基である場合に限る。)

40

【化3】



10

20

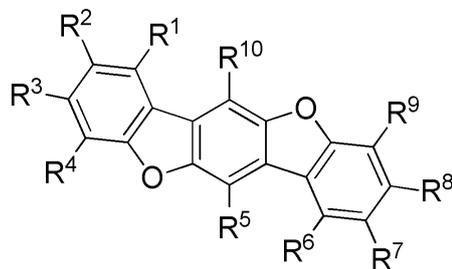
(一般式(L-1)~(L-13)において、波線部分はベンゾビスベンゾフラン骨格との結合位置を示し、*は一般式(W)のRとの結合位置を示す。一般式(L-1)におけるnは1以上の整数を表す。一般式(L-10)におけるmは4を表し、一般式(L-11)および(L-12)におけるmは2を表す。一般式(L-1)、(L-2)、(L-10)、(L-11)、(L-12)および(L-13)におけるR'はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。)

[2] [1]に記載の有機薄膜トランジスタは、一般式(1)で表される化合物が下記一般式(1A)で表される化合物であることが好ましい。

30

【化4】

一般式(1A)



40

(一般式(1A)において、R¹~R¹⁰はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。R¹~R⁴、R⁶~R⁹のうちの少なくとも2つは下記一般式(W)で表される置換基を表し、R¹~R⁴およびR⁶~R⁹の置換基同士で縮環は形成しない。)

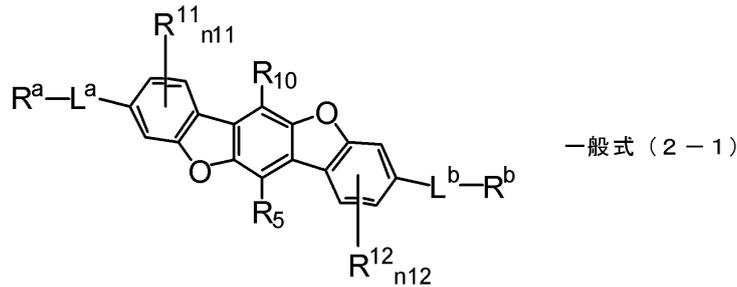
- L - R 一般式(W)

(一般式(W)において、Lは一般式(L-1)~(L-12)のいずれかで表される2価の連結基または2以上の一般式(L-1)~(L-12)のいずれかで表される2価の連結基が結合した2価の連結基を表し、Rは炭素数2以上の置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数が2以上のオリゴオキシエチレン基、あるいは、ケイ素原子数が2以上のオリゴシロキサン基を表す。)

50

【 3 】 【 1 】に記載の有機薄膜トランジスタは、一般式（ 1 ）で表される化合物が、下記一般式（ 2 - 1 ）、（ 2 - 2 ）、（ 2 - 3 ）または（ 2 - 4 ）のいずれかで表される化合物であることが好ましい。

【化 5】

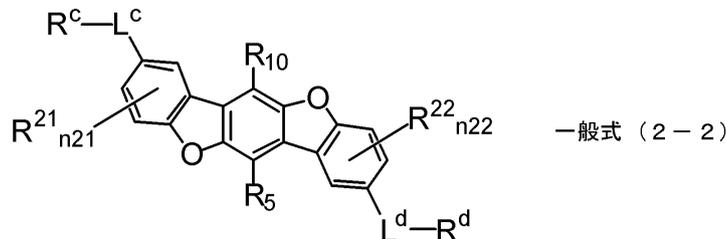


10

（一般式（ 2 - 1 ）において、 L^a 、 L^b はそれぞれ独立に下記一般式（ L - 1 ）～（ L - 13 ）のいずれかで表される 2 価の連結基または 2 以上の下記一般式（ L - 1 ）～（ L - 13 ）のいずれかで表される 2 価の連結基が結合した 2 価の連結基を表し、 R^a 、 R^b はそれぞれ独立に炭素数 2 以上の置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数が 2 以上のオキシオリゴエチレン基、シロキサン単位の繰り返し数 2 以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、 R^a および R^b が置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、 R^a または R^b に隣接する L^a または L^b が下記一般式（ L - 3 ）で表される 2 価の連結基である場合に限る。 R^{11} および R^{12} はそれぞれ独立に置換基を表す。 n_{11} および n_{12} はそれぞれ独立に 0 ～ 3 の整数を表す。）

20

【化 6】

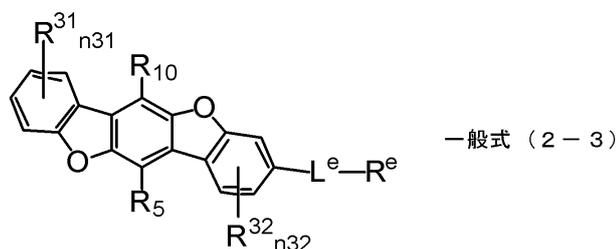


30

（一般式（ 2 - 2 ）において、 L^c 、 L^d はそれぞれ独立に下記一般式（ L - 1 ）～（ L - 13 ）のいずれかで表される 2 価の連結基または 2 以上の下記一般式（ L - 1 ）～（ L - 13 ）のいずれかで表される 2 価の連結基が結合した 2 価の連結基を表し、 R^c 、 R^d はそれぞれ独立に炭素数 2 以上の置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数が 2 以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が 2 以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、 R^c および R^d が置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、 R^c または R^d に隣接する L^c または L^d が下記一般式（ L - 3 ）で表される 2 価の連結基である場合に限る。 R^{21} および R^{22} はそれぞれ独立に置換基を表す（ただし、 R^{21} および R^{22} は、前記一般式（ W ）で表される基ではない）。 n_{21} および n_{22} はそれぞれ独立に 0 ～ 3 の整数を表す。）

40

【化 7】



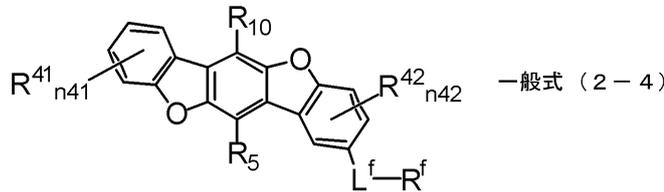
（一般式（ 2 - 3 ）において、 L^e は下記一般式（ L - 2 ）～（ L - 13 ）のいずれかで表される 2 価の連結基または 2 以上の下記一般式（ L - 1 ）～（ L - 13 ）のいずれかで

50

表される 2 価の連結基が結合した 2 価の連結基を表す (ただし、 L^e は、2 以上の一般式 (L-1) で表される 2 価の連結基のみが結合した 2 価の連結基ではない)。 R^e は炭素数 2 以上の置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数が 2 以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が 2 以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、 R^e が置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、 R^e に隣接する L^e が下記一般式 (L-3) で表される 2 価の連結基である場合に限る。 R^{31} および R^{32} はそれぞれ独立に置換基を表す (ただし、 R^{31} は、前記一般式 (W) で表される基ではない)。 n_{31} は 0 ~ 4 の整数を表し、 n_{32} は 0 ~ 3 の整数を表す。)

【化 8】

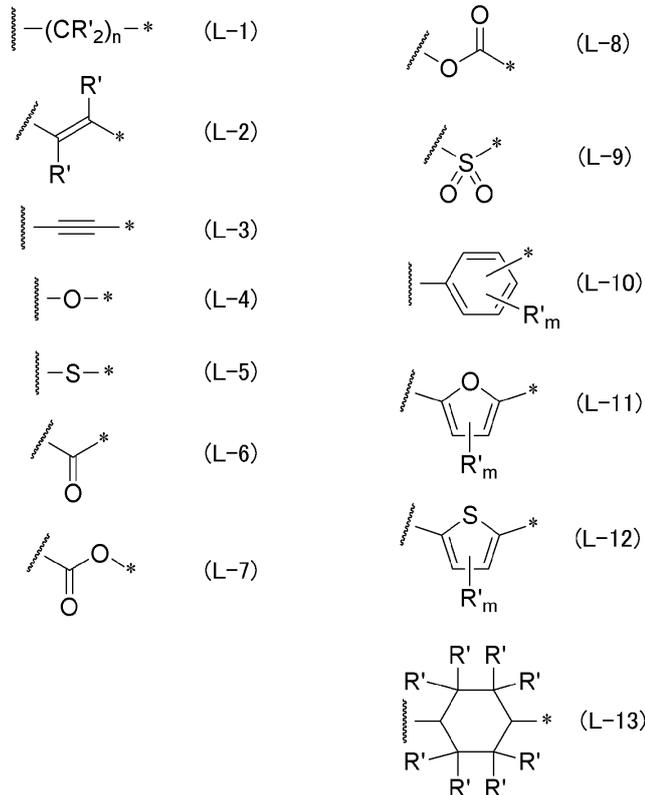
10



(一般式 (2-4) において、 L^f は下記一般式 (L-2) ~ (L-13) のいずれかで表される 2 価の連結基または 2 以上の下記一般式 (L-1) ~ (L-13) のいずれかで表される 2 価の連結基が結合した 2 価の連結基を表す (ただし、 L^f は、2 以上の一般式 (L-1) で表される 2 価の連結基のみが結合した 2 価の連結基ではない)。 R^f は炭素数 2 以上の置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数が 2 以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が 2 以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、 R^f が置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、 R^f に隣接する L^f が下記一般式 (L-3) で表される 2 価の連結基である場合に限る。 R^{41} および R^{42} はそれぞれ独立に置換基を表す (ただし、 R^{41} および R^{42} は、前記一般式 (W) で表される基ではない)。 n_{41} は 0 ~ 4 の整数を表し、 n_{42} は 0 ~ 3 の整数を表す。)

20

【化 9】



30

40

50

(一般式(2-1)~一般式(2-4)における一般式(L-1)~(L-13)において、波線部分はベンゾピベンゾフラン骨格との結合位置を示し、*はそれぞれ独立に一般式(L-1)~(L-13)に隣接するR^a、R^b、R^c、R^d、R^eまたはR^fのいずれかとの結合位置を示す。一般式(L-1)におけるnは1以上の整数を表す。一般式(L-10)におけるmは4を表し、一般式(L-11)および(L-12)におけるmは2を表す。一般式(L-1)、(L-2)、(L-10)、(L-11)、(L-12)および(L-13)におけるR'はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。)

[4] [3]に記載の有機薄膜トランジスタは、一般式(2-1)または一般式(2-2)において、L^a、L^b、L^cおよびL^dがそれぞれ独立に一般式(L-1)、(L-3)、(L-4)、(L-5)または(L-13)で表される2価の連結基またはこれらの2

10

価の連結基が2以上結合した2価の連結基であることが好ましい。
[5] [3]に記載の有機薄膜トランジスタは、一般式(2-3)または一般式(2-4)において、L^eおよびL^fがそれぞれ独立に一般式(L-3)、(L-4)、(L-5)または(L-13)で表される2価の連結基またはこれらの2価の連結基が2以上結合した2価の連結基であることが好ましい。

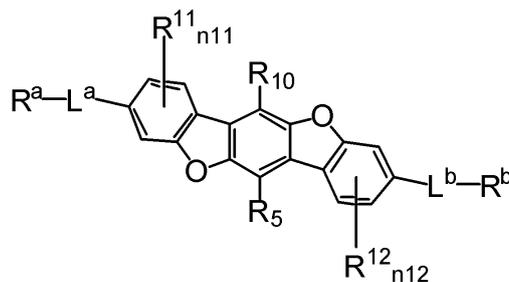
[6] [3]~[5]のいずれか1項に記載の有機薄膜トランジスタは、一般式(2-1)、(2-2)、(2-3)または(2-4)において、R^a、R^b、R^c、R^d、R^eおよびR^fがそれぞれ独立に全てアルキル基であることが好ましい。

[7] [3]~[5]のいずれか1項に記載の有機薄膜トランジスタは、一般式(2-1)、(2-2)、(2-3)または(2-4)において、R^a、R^bがそれぞれ独立に炭素数2~12のアルキル基、R^cおよびR^dがそれぞれ独立に炭素数2~7のアルキル基、R^eが炭素数2~12のアルキル基、R^fが炭素数2~12のアルキル基であることが好ましい。

20

[8] 下記一般式(2-1')、(2-2')、(2-3')または(2-4')のいずれかで表される化合物。

【化10】



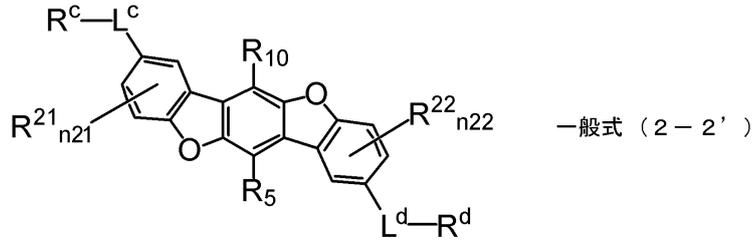
一般式(2-1')

30

(一般式(2-1')において、L^a、L^bはそれぞれ独立に下記一般式(L-1)~(L-13)のいずれかで表される2価の連結基または2以上の下記一般式(L-1)~(L-13)のいずれかで表される2価の連結基が結合した2価の連結基を表し、R^a、R^bはそれぞれ独立に炭素数2~12の置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン基の繰り返し数が2以上のオリゴオキシエチレン基、シロキサン単位の繰り返し数2以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、R^aおよびR^bが置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、R^aまたはR^bに隣接するL^aまたはL^bが下記一般式(L-3)で表される2価の連結基である場合に限る。R¹¹およびR¹²はそれぞれ独立に置換基を表す。n₁₁およびn₁₂はそれぞれ独立に0~3の整数を表す。)

40

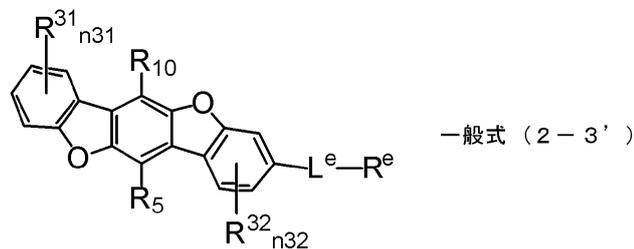
【化 1 1】



(一般式 (2-2')) において、 L^c 、 L^d はそれぞれ独立に下記一般式 (L-1) ~ (L-13) のいずれかで表される 2 価の連結基または 2 以上の下記一般式 (L-1) ~ (L-13) のいずれかで表される 2 価の連結基が結合した 2 価の連結基を表し、 R^c 、 R^d はそれぞれ独立に炭素数 2 ~ 7 の置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数が 2 以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が 2 以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、 R^c および R^d が置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、 R^c または R^d に隣接する L^c または L^d が下記一般式 (L-3) で表される 2 価の連結基である場合に限る。 R^{21} および R^{22} はそれぞれ独立に置換基を表す (ただし、 R^{21} および R^{22} は、前記一般式 (W) で表される基ではない)。 n_{21} および n_{22} はそれぞれ独立に 0 ~ 3 の整数を表す。)

10

【化 1 2】

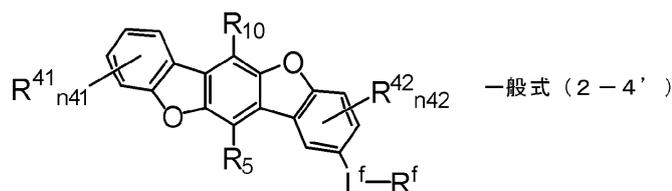


20

(一般式 (2-3')) において、 L^e は下記一般式 (L-2) ~ (L-13) のいずれかで表される 2 価の連結基または 2 以上の下記一般式 (L-1) ~ (L-13) のいずれかで表される 2 価の連結基が結合した 2 価の連結基を表す (ただし、 L^e は、2 以上の一般式 (L-1) で表される 2 価の連結基のみが結合した 2 価の連結基ではない)。 R^e は炭素数 2 ~ 12 の置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数が 2 以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が 2 以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、 R^e が置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、 R^e に隣接する L^e が下記一般式 (L-3) で表される 2 価の連結基である場合に限る。 R^{31} および R^{32} はそれぞれ独立に置換基を表す (ただし、 R^{31} は、前記一般式 (W) で表される基ではない)。 n_{31} は 0 ~ 4 の整数を表し、 n_{32} は 0 ~ 3 の整数を表す。)

30

【化 1 3】



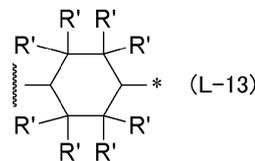
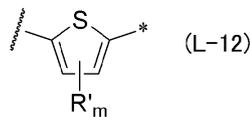
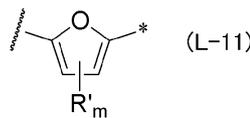
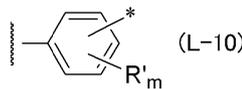
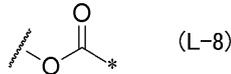
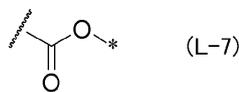
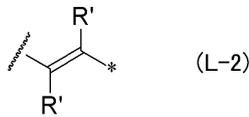
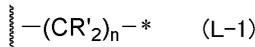
40

(一般式 (2-4')) において、 L^f は下記一般式 (L-2) ~ (L-13) のいずれかで表される 2 価の連結基または 2 以上の下記一般式 (L-1) ~ (L-13) のいずれかで表される 2 価の連結基が結合した 2 価の連結基を表す (ただし、 L^f は、2 以上の一般式 (L-1) で表される 2 価の連結基のみが結合した 2 価の連結基ではない)。 R^f は炭素数 2 ~ 12 の置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数が 2 以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が 2 以上のオリゴシロキサン基、あるいは、

50

置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、 R^e が置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、 R^e に隣接する L^e が下記一般式(L-3)で表される2価の連結基である場合に限る。 R^{31} および R^{32} はそれぞれ独立に置換基を表す(ただし、 R^{31} は、前記一般式(W)で表される基ではない)。n 3 1は0~4の整数を表し、n 3 2は0~3の整数を表す。)

【化14】



(一般式(2-1')~一般式(2-4')における一般式(L-1)~(L-13)において、波線部分はベンゾビスベンゾフラン骨格との結合位置を示し、*はそれぞれ独立に一般式(L-1)~(L-13)に隣接する R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e または R^f のいずれかとの結合位置を示す。一般式(L-1)におけるnは1以上の整数を表す。一般式(L-10)におけるmは4を表し、一般式(L-11)および(L-12)におけるmは2を表す。一般式(L-1)、(L-2)、(L-10)、(L-11)、(L-12)および(L-13)における R' はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。)

[9] [1]に記載の一般式(1)で表される化合物を含有する非発光性有機半導体デバイス用有機半導体材料。

[10] [1]に記載の一般式(1)で表される化合物を含有する有機薄膜トランジスタ用材料。

[11] [1]に記載の一般式(1)で表される化合物を含有する非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液。

[12] [1]に記載の一般式(1)で表される化合物とポリマーバインダーを含有する非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液。

[13] [1]に記載の一般式(1)で表される化合物を含有する有機半導体薄膜。

[14] [1]に記載の一般式(1)で表される化合物とポリマーバインダーを含有する有機半導体薄膜。

[15] [13]または[14]に記載の有機半導体薄膜は、溶液塗布法により作製されたことが好ましい。

【発明の効果】

【0013】

10

20

30

40

50

本発明によれば、結晶性が高く、キャリア輸送に有利な有機薄膜を形成する半導体材料を得ることができる。これにより、キャリア移動度が高い有機薄膜トランジスタを得ることができる。

【0014】

さらに、本発明によれば、繰り返し駆動後の閾値電圧変化が小さい有機薄膜トランジスタを得ることができる。これにより、有機薄膜トランジスタの有機薄膜は高い化学的安定性や膜密度等を有することができ、長期間に渡ってトランジスタとして有効に機能し得る。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】図1は、本発明の有機薄膜トランジスタ素子の一例の構造の断面を示す概略図である。

【図2】図2は、本発明の実施例でFET特性測定用基板として製造した有機薄膜トランジスタの構造の断面を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下において、本発明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、代表的な実施形態や具体例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形態に限定されるものではない。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は「～」前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

本発明において、各一般式の説明において特に区別されずに用いられている場合における水素原子は同位体（重水素原子等）も含んでいることを表す。さらに、置換基を構成する原子は、その同位体も含んでいることを表す。

【0017】

[有機薄膜トランジスタ]

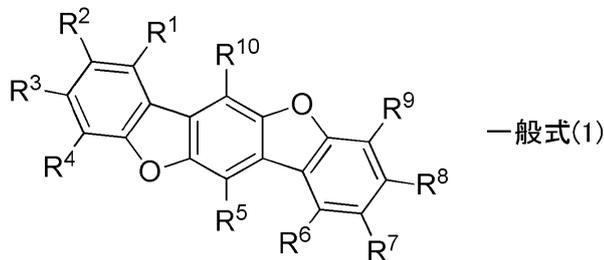
本発明の有機薄膜トランジスタは、半導体活性層を有し、この半導体活性層には、下記一般式(1)で表される化合物が含有される。

【0018】

(ベンゾビスベンゾフラン誘導体)

本発明では、上記の半導体活性層が下記一般式(1)で表される化合物を含むことを特徴とする。

【化15】



(一般式(1)において、 $R^1 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。 $R^1 \sim R^4$ 、 $R^6 \sim R^9$ のうちの少なくとも1つが下記一般式(W)で表される置換基である。ただし、下記一般式(W)において、Lが下記一般式(L-1)単独で表される2価の連結基のときは、 $R^1 \sim R^4$ 、 $R^6 \sim R^9$ のうちの2つ以上が下記一般式(W)で表される置換基となる。 $R^1 \sim R^4$ および $R^6 \sim R^9$ の置換基同士で縮環は形成しない。)

- L - R 一般式(W)

(一般式(W)において、Lは下記一般式(L-1)～(L-13)のいずれかで表される2価の連結基または2以上の下記一般式(L-1)～(L-13)のいずれかで表される2価の連結基が結合した2価の連結基を表し、Rは炭素数2以上の置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数が2以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ

10

20

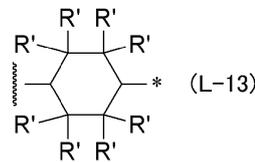
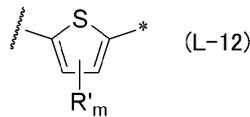
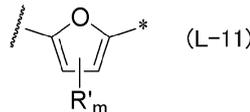
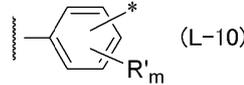
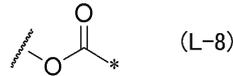
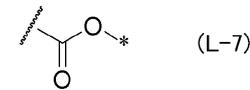
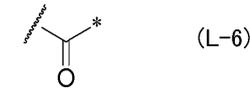
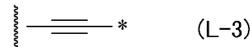
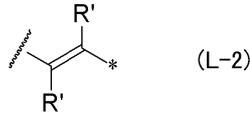
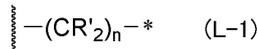
30

40

50

素原子数が2以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、Rが置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、Rに隣接するLが下記一般式(L-3)で表される2価の連結基である場合に限る。)

【化16】



(一般式(L-1)~(L-13)において、波線部分はベンゾビスベンゾフラン骨格との結合位置を示し、*は一般式(W)のRとの結合位置を示す。一般式(L-1)におけるnは1以上の整数を表す。一般式(L-10)におけるmは4を表し、一般式(L-11)および(L-12)におけるmは2を表す。一般式(L-1)、(L-2)、(L-10)、(L-11)、(L-12)および(L-13)におけるR'はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。)

【0019】

前記一般式(1)で表される化合物は、高温多湿保管後においても有機半導体材料として好ましい性能を有する。例えば、高温多湿保管後においても高いキャリア移動度が得られ、その移動度変化を小さくすることができる。これにより、本発明に係る有機薄膜トランジスタは過酷環境下においても、トランジスタとして有効に機能することができる。

また、本発明では、繰り返し駆動後の閾値電圧変化を小さくすることができる。これにより、本発明に係る有機薄膜トランジスタは長期間に渡って、良好なトランジスタ特性を示すことができる。

【0020】

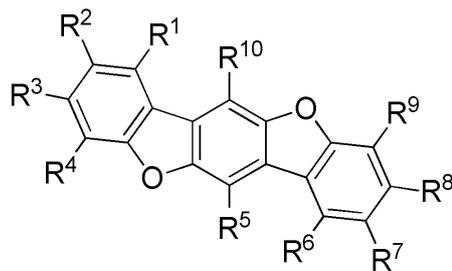
さらに、本発明では、前記一般式(1)で表される化合物が上述した構造をとることにより、膜質の良い有機薄膜を得ることができる。前記一般式(1)で表される化合物は、結晶性が良いため、十分な膜厚を得ることができ、得られた膜は良質なものとなる。本発明では、この良好な結晶性のため、高いキャリア移動度を得ることができ、優れたトランジスタ特性を示すことができる。

【0021】

前記一般式(1)で表される化合物は、後述の一般式(2-1)、(2-2)、(2-3)または(2-4)のいずれかで表されることが好ましいが、下記一般式(1A)で表される化合物であることも好ましい。

【化17】

一般式(1A)



(一般式(1A)において、 $R^1 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。 $R^1 \sim R^4$ 、 $R^6 \sim R^9$ のうちの少なくとも2つは下記一般式(W)で表される置換基を表し、 $R^1 \sim R^4$ および $R^6 \sim R^9$ の置換基同士で縮環は形成しない。)

- L - R 一般式(W)

(一般式(1A)に含まれる一般式(W)において、Lは前記一般式(L-1)~(L-12)のいずれかで表される2価の連結基または2以上の前記一般式(L-1)~(L-12)のいずれかで表される2価の連結基が結合した2価の連結基を表し、Rは炭素数2以上の置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数が2以上のオリゴオキシエチレン基、あるいは、ケイ素原子数が2以上のオリゴシロキサン基を表す。)

【0022】

前記一般式(1)において、 $R^1 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。 $R^1 \sim R^4$ 、 $R^6 \sim R^9$ のうちの少なくとも1つが下記一般式(W)で表される置換基である。ただし、下記一般式(W)において、Lが下記一般式(L-1)単独で表される2価の連結基のときは、 $R^1 \sim R^4$ 、 $R^6 \sim R^9$ のうちの2つ以上が下記一般式(W)で表される置換基となる。 $R^1 \sim R^4$ および $R^6 \sim R^9$ の置換基同士で縮環は形成しない。

前記一般式(1)で表される化合物は、 $R^1 \sim R^{10}$ のうち少なくとも1つが前記一般式(W)で表される置換基を有することで、材料の溶液プロセス適性および膜中での分子配列が良好である。これにより有機薄膜トランジスタに適用できる有機薄膜の製造効率を上げ、製造コストを抑制することができる。また、キャリア移動度をはじめとするキャリア輸送特性や薄膜の化学的、物理的安定性も向上する。

【0023】

前記一般式(1)における前記一般式(W)において、前記一般式(L-1)~(L-13)のいずれかで表される2価の連結基または2以上の下記一般式(L-1)~(L-13)のいずれかで表される2価の連結基が結合した2価の連結基を表し、Rは炭素数2以上の置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数が2以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が2以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、Rが置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、Rに隣接するLが前記一般式(L-3)で表される2価の連結基である場合に限る。

前記一般式(W)におけるRは、前記一般式(1)で表される化合物中に含まれる前記一般式(W)で表される置換基の個数が2個以上である場合、炭素数2以上の置換または無置換のアルキル基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基であることが、高温多湿下保管後の移動度変化を抑制する観点から好ましい。

一方、前記一般式(W)におけるRは、前記一般式(1)で表される化合物中に含まれる前記一般式(W)で表される置換基の個数が1個である場合、炭素数2以上の置換または無置換のアルキル基、ケイ素原子数が2以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基であることが好ましく、炭素数2以上の置換または無置換のアルキル基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基であることがより好ましい。

【0024】

10

20

30

40

50

前記一般式(W)におけるRがアルキル基の場合、炭素数は2~18であることが好ましく、2~12であることがより好ましく、2~10であることがさらに好ましく、2~7であることがよりさらに好ましい。アルキル基の炭素数が2~7であれば、炭素数が8以上の場合に比べて溶媒に対する溶解性が高くなる点で好ましい。Rが採りうるアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、また置換もしくは無置換のアルキル基を採用することができる。Rが置換基を有するアルキル基である場合の該置換基としては、ハロゲン原子などを挙げることができ、フッ素原子が好ましい。なお、Rがフッ素原子を有するアルキル基である場合は該アルキル基の水素原子が全てフッ素原子で置換されてパーフルオロアルキル基を形成してもよい。

【0025】

前記一般式(W)におけるRがオキシエチレン基の繰り返し数が2以上のオリゴオキシエチレン基の場合、Rが表す「オリゴオキシエチレン基」とは本明細書中、 $-(CH_2CH_2O)_xY$ で表される基のことを言う(オキシエチレン単位の繰り返し数xは2以上の整数を表し、末端のYは水素原子または置換基を表す)。なお、オリゴオキシエチレン基の末端のYが水素原子である場合はヒドロキシ基となる。オキシエチレン単位の繰り返し数xは2~4であることが好ましく、2~3であることがさらに好ましい。オリゴオキシエチレン基の末端のヒドロキシ基は封止されていること、すなわちYが置換基を表すことが好ましい。この場合、ヒドロキシ基は、炭素数が1~3のアルキル基で封止されること、すなわちYが炭素数1~3のアルキル基であることが好ましい。ヒドロキシ基は、例えば、メチル基やエチル基で封止されることが好ましく、Yがメチル基やエチル基であることがより好ましい。

【0026】

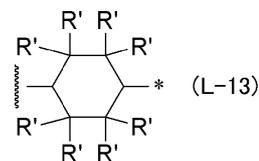
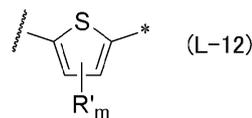
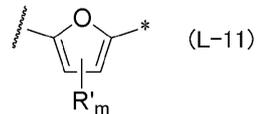
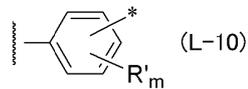
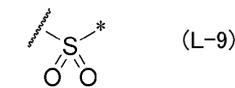
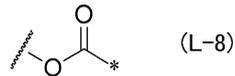
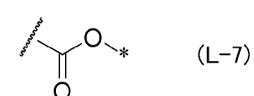
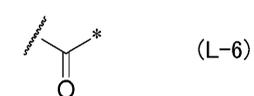
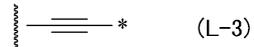
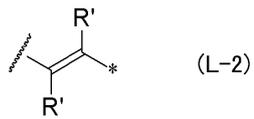
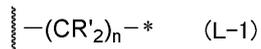
前記一般式(W)におけるRがケイ素原子数が2以上のオリゴシロキサン基の場合、シロキサン単位の繰り返し数は2~4であることが好ましく、2~3であることがさらに好ましい。また、Si原子には、水素原子やアルキル基が結合することが好ましい。Si原子にアルキル基が結合する場合、アルキル基の炭素数は1~3であることが好ましく、例えば、メチル基やエチル基が結合することが好ましい。Si原子には、同一のアルキル基が結合しても良く、異なるアルキル基または水素原子が結合しても良い。また、オリゴシロキサン基を構成するシロキサン単位はすべて同一であっても異なってもよいが、すべて同一であることが好ましい。

Rに隣接するLが前記一般式(L-3)で表される2価の連結基である場合に限り、前記一般式(W)におけるRが置換または無置換のトリアルキルシリル基をとり得る。前記一般式(W)におけるRが置換または無置換のトリアルキルシリル基の場合、Si原子に結合するアルキル基の炭素数は1~3であることが好ましく、例えば、メチル基やエチル基やイソプロピル基が結合することが好ましい。Si原子には、同一のアルキル基が結合してもよく、異なるアルキル基が結合してもよい。Rが置換基を有するトリアルキルシリル基である場合の該置換基としては、特に制限はない。

【0027】

Lは、下記一般式(L-1)~(L-13)のいずれかで表される2価の連結基または2以上の下記一般式(L-1)~(L-13)のいずれかで表される2価の連結基が結合した2価の連結基を表す。

【化18】



10

20

【0028】

上記の(L-1)~(L-13)において、~(波線部分)はBBBF骨格との結合位置を示し、*は前記一般式(W)のRとの結合位置を示す。但し、上記の(L-1)~(L-13)においては、*と前記一般式(W)のRの間にさらに(L-1)~(L-13)のいずれかが挿入されても良い。前記Lが一般式(L-1)~(L-13)のいずれかで表される2価の連結基が結合した連結基を形成する場合、一般式(L-1)~(L-13)のいずれかで表される2価の連結基の結合数は2~4であることが好ましく、2または3であることがより好ましい。特に、上記の一般式(L-10)~(L-13)においては、*とRの間にさらに一般式(L-1)~(L-13)のいずれかが挿入されて、前記Lが一般式(L-1)~(L-13)のいずれかで表される2価の連結基が結合した連結基を形成することも好ましい。

30

【0029】

一般式(L-1)におけるnは1以上の整数を表し、好ましくは1~10のいずれかの整数であり、より好ましくは1~6のいずれかの整数であり、さらに好ましくは1~3のいずれかの整数である。

【0030】

また、一般式(L-1)、(L-2)、(L-10)、(L-11)、(L-12)および(L-13)におけるR'は水素原子または置換基を表す。

40

【0031】

一般式(L-1)、(L-2)、(L-10)、(L-11)、(L-12)および(L-13)中の置換基R'としては、ハロゲン原子、アルキル基(シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、トリシクロアルキル基を含む)、アルケニル基(シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基を含む)、アルキニル基、アリール基、複素環基(ヘテロ環基といっても良い)、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基(アニリノ基を含む)、アンモニオ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、ア

50

ルコキシカルボニルアミノ基、アリアルオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルおよびアリアルスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキルおよびアリアルスルフィニル基、アルキルおよびアリアルスルホニル基、アシル基、アリアルオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリアルおよびヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、ホスホノ基、シリル基、ヒドラジノ基、ウレイド基、ボロン酸基 ($-B(OH)_2$)、ホスファト基 ($-OP(O)(OH)_2$)、スルファト基 ($-OSO_3H$)、その他の公知の置換基が挙げられる。

一般式 (L-10) における m は 4 を表し、一般式 (L-11) および (L-12) における m は 2 を表す。

【0032】

前記一般式 (W) における L は、前記一般式 (1) で表される化合物中に含まれる前記一般式 (W) で表される置換基の個数が 2 個以上である場合、一般式 (L-1)、(L-3)、(L-4)、(L-5)、(L-6)、(L-10)、(L-11)、(L-12) および (L-13) のいずれかで表される 2 価の連結基またはこれらの 2 価の連結基が 2 以上結合した 2 価の連結基であることが好ましく、一般式 (L-1)、(L-3)、(L-4)、(L-5)、(L-10)、(L-12) および (L-13) のいずれかで表される 2 価の連結基またはこれらの 2 価の連結基が 2 以上結合した 2 価の連結基であることがより好ましく、一般式 (L-1)、(L-3)、(L-4)、(L-5)、または (L-13) で表される 2 価の連結基またはこれらの 2 価の連結基が 2 以上結合した 2 価の連結基であることが特に好ましい。

前記一般式 (W) における L は、前記一般式 (1) で表される化合物中に含まれる前記一般式 (W) で表される置換基の個数が 1 個である場合、一般式 (L-1)、(L-3)、(L-4)、(L-5)、(L-6)、(L-10)、(L-11)、(L-12) および (L-13) のいずれかで表される 2 価の連結基またはこれらの 2 価の連結基が 2 以上結合した 2 価の連結基であることが好ましく、一般式 (L-1)、(L-3)、(L-4)、(L-5)、(L-10)、(L-12) および (L-13) のいずれかで表される 2 価の連結基またはこれらの 2 価の連結基が 2 以上結合した 2 価の連結基であることがより好ましく、一般式 (L-3)、(L-4)、(L-5)、または (L-13) で表される 2 価の連結基またはこれらの 2 価の連結基が 2 以上結合した 2 価の連結基であることが特に好ましく、一般式 (L-3) で表される 2 価の連結基であることが最も好ましい。

【0033】

一般式 (1) における $R^1 \sim R^{10}$ は、一般式 (W) 以外の構造を有する置換基であってもよい。そのような置換基の具体例として、上記の一般式 (L-1)、(L-2)、(L-10)、(L-11)、(L-12) および (L-13) 中の置換基 R' の具体例を挙げることができる。これらの中でも $R^1 \sim R^{10}$ がとり得る一般式 (W) 以外の構造を有する置換基としてはハロゲン原子、アルキル基およびアリアル基が好ましく、フッ素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基およびフェニル基がより好ましく、フッ素原子およびフェニル基が特に好ましい。

前記一般式 (1) で表される化合物中において、 $R^1 \sim R^{10}$ のうち前記一般式 (W) で表される置換基以外のその他の置換基の個数は 0 ~ 4 であることが好ましく、0 ~ 2 であることがより好ましい。さらに、前記一般式 (1) で表される化合物中に含まれる前記一般式 (W) で表される置換基の個数が 1 個である場合、 $R^1 \sim R^{10}$ のうち前記一般式 (W) で表される置換基以外のその他の置換基の個数は 0 であることが好ましい。

【0034】

従来、BBBF 類似構造を有する化合物は、カルコゲン (S、Se) 含有のものが多かったが、カルコゲン (S、Se) 含有化合物からは、良質な膜質で、かつ、キャリア輸送に有利なパッキングをした有機薄膜を得ることが難しかった。

そこで、本発明では、有機半導体材料として、一般式 (1) で表されるように O 原子を

10

20

30

40

50

含むBBBF骨格を有し、特定の構造を有する置換基を持った化合物を採用した。これらの有機半導体材料は、有機薄膜の膜中でキャリア輸送に適したヘリンボーン構造をとり、二次元的な軌道の重なりを形成しやすいものと考えられる（ヘリンボーン構造がキャリア輸送に有利であることは、例えばAdv. Mater. 2011, 23, 4347-4370等に記載されている）。これにより、本発明に係る化合物は、良質な膜質と高いキャリア移動度を実現することができ、有機薄膜トランジスタに好ましく用いられ得るものとなったと考えられる。

【0035】

本発明では、一般式(1)および一般式(1A)において、 R^2 、 R^3 、 R^7 および R^8 のうち少なくとも1つが上記一般式(W)で表される置換基であることが好ましい。

10

一般式(1)および一般式(1A)において、 R^2 、 R^3 、 R^7 および R^8 のうち少なくとも2つが上記一般式(W)で表される置換基である場合、 R^2 または R^3 のいずれか、および R^7 または R^8 のいずれかの2箇所であることがさらに好ましく、 R^3 および R^8 の2箇所であることが特に好ましい。

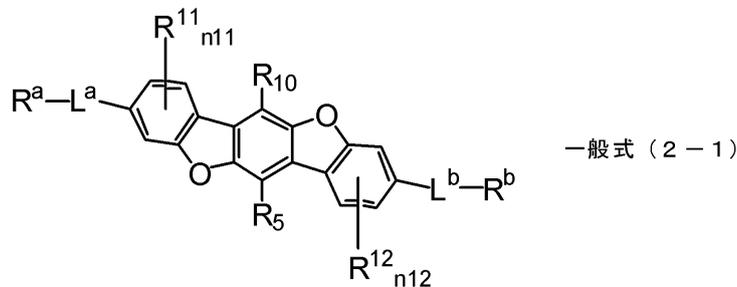
一般式(1)における置換位置として、これらの位置が好ましいのは、化合物の化学的安定性に優れ、HOMO準位、分子の膜中でのパッキングの観点からも好適であるためであると考えられる。特に、一般式(1)において、 R^3 および R^8 の2箇所を置換基とすることにより、高いキャリア濃度を得ることができる。

【0036】

本発明では、一般式(1)で表される化合物が一般式(2-1)、(2-2)、(2-3)または(2-4)のいずれかで表される化合物であることが好ましい。

20

【化19】



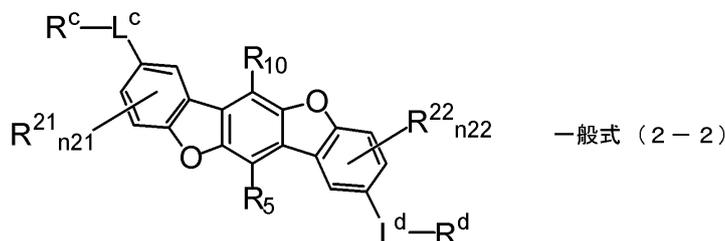
30

(一般式(2-1)において、 L^a 、 L^b はそれぞれ独立に下記一般式(L-1)~(L-13)のいずれかで表される2価の連結基または2以上の下記一般式(L-1)~(L-13)のいずれかで表される2価の連結基が結合した2価の連結基を表し、 R^a 、 R^b はそれぞれ独立に炭素数2以上の置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数が2以上のオキシオリゴエチレン基、シロキサン単位の繰り返し数2以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、 R^a および R^b が置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、 R^a または R^b に隣接する L^a または L^b が下記一般式(L-3)で表される2価の連結基である場合に限る。 R^{11} および R^{12} はそれぞれ独立に置換基を表す。 n_{11} および n_{12} はそれぞれ独立に0~3の整数を表す。)

40

【0037】

【化20】



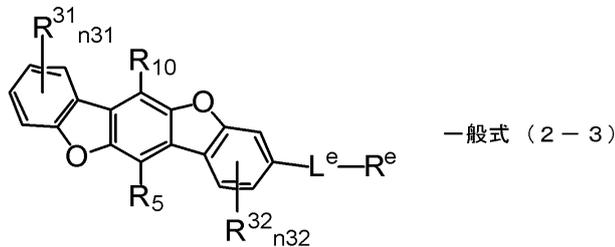
(一般式(2-2)において、 L^c 、 L^d はそれぞれ独立に下記一般式(L-1)~(L-

50

13) のいずれかで表される 2 価の連結基または 2 以上の下記一般式 (L-1) ~ (L-13) のいずれかで表される 2 価の連結基が結合した 2 価の連結基を表し、 R^c 、 R^d はそれぞれ独立に炭素数 2 以上の置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数が 2 以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が 2 以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、 R^c および R^d が置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、 R^c または R^d に隣接する L^c または L^d が下記一般式 (L-3) で表される 2 価の連結基である場合に限る。 R^{21} および R^{22} はそれぞれ独立に置換基を表す (ただし、 R^{21} および R^{21} は、前記一般式 (W) で表される基ではない)。n21 および n22 はそれぞれ独立に 0 ~ 3 の整数を表す。)

【0038】

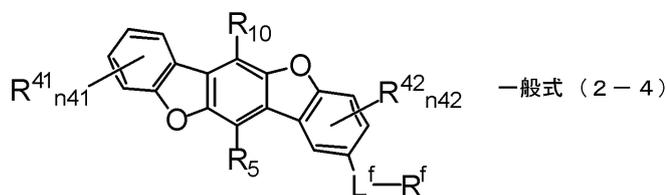
【化21】



(一般式 (2-3) において、 L^e は下記一般式 (L-2) ~ (L-13) のいずれかで表される 2 価の連結基または 2 以上の下記一般式 (L-1) ~ (L-13) のいずれかで表される 2 価の連結基が結合した 2 価の連結基を表す (ただし、 L^e は、2 以上の一般式 (L-1) で表される 2 価の連結基のみが結合した 2 価の連結基ではない)。 R^e は炭素数 2 以上の置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数が 2 以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が 2 以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、 R^e が置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、 R^e に隣接する L^e が下記一般式 (L-3) で表される 2 価の連結基である場合に限る。 R^{31} および R^{32} はそれぞれ独立に置換基を表す (ただし、 R^{31} は、前記一般式 (W) で表される基ではない)。n31 は 0 ~ 4 の整数を表し、n32 は 0 ~ 3 の整数を表す。)

【0039】

【化22】



(一般式 (2-4) において、 L^f は下記一般式 (L-2) ~ (L-13) のいずれかで表される 2 価の連結基または 2 以上の下記一般式 (L-1) ~ (L-13) のいずれかで表される 2 価の連結基が結合した 2 価の連結基を表す (ただし、 L^f は、2 以上の一般式 (L-1) で表される 2 価の連結基のみが結合した 2 価の連結基ではない)。 R^f は炭素数 2 以上の置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数が 2 以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が 2 以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、 R^f が置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、 R^f に隣接する L^f が下記一般式 (L-3) で表される 2 価の連結基である場合に限る。 R^{41} および R^{42} はそれぞれ独立に置換基を表す (ただし、 R^{41} および R^{42} は、前記一般式 (W) で表される基ではない)。n41 は 0 ~ 4 の整数を表し、n42 は 0 ~ 3 の整数を表す。)

【0040】

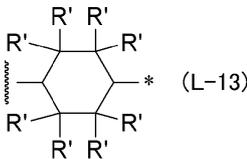
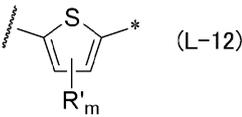
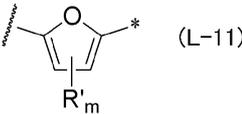
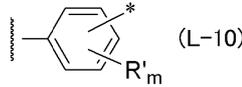
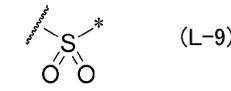
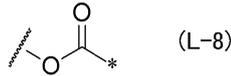
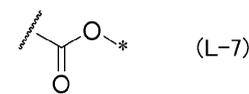
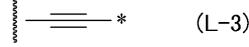
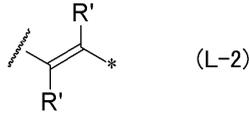
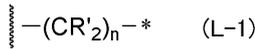
10

20

30

40

【化23】



(一般式(2-1)~一般式(2-4)における一般式(L-1)~(L-13)において、波線部分はベンゾビスベンゾフラン骨格との結合位置を示し、*はそれぞれ独立に一般式(L-1)~(L-13)に隣接するR^a、R^b、R^c、R^d、R^eまたはR^fのいずれかとの結合位置を示す。一般式(L-1)におけるnは1以上の整数を表す。一般式(L-10)におけるmは4を表し、一般式(L-11)および(L-12)におけるmは2を表す。一般式(L-1)、(L-2)、(L-10)、(L-11)、(L-12)および(L-13)におけるR'はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。)

【0041】

一般式(2-1)または一般式(2-2)において、L^a、L^b、L^cおよびL^dの好ましい範囲は、前記一般式(1)で表される化合物中に含まれる前記一般式(W)で表される置換基の個数が2個以上である場合におけるLの好ましい範囲と同様であり、特にL^a、L^b、L^cおよびL^dがそれぞれ独立に一般式(L-1)、(L-3)、(L-4)、(L-5)または(L-13)で表される2価の連結基またはこれらの2価の連結基が2以上結合した2価の連結基であることが好ましい。

一般式(2-1)または一般式(2-2)において、R^a、R^b、R^cおよびR^dの好ましい範囲は、前記一般式(1)で表される化合物中に含まれる前記一般式(W)で表される置換基の個数が2個以上である場合におけるRの好ましい範囲と同様である。

一般式(2-1)または一般式(2-2)におけるR¹¹、R¹²、R²¹およびR¹²とn11、n12、n21およびn22の好ましい範囲は、前記一般式(1)で表される化合物中に含まれる前記一般式(W)で表される置換基の個数が2個以上である場合における前記一般式(1)におけるR¹~R¹⁰の好ましい範囲と同様である。

また、上記一般式(2-1)および一般式(2-2)に表されているように、2つの前記一般式(W)で表される-L-R基はBBBF骨格において対照的な位置に設けられることが好ましい。これにより、有機薄膜の膜中でキャリア輸送に適したヘリンボーン構造をとることができ、高いキャリア移動度を得ることができるものと考えられる。

【0042】

一般式(2-3)または一般式(2-4)において、L^eおよびL^fの好ましい範囲は、

10

20

30

40

50

前記一般式(1)で表される化合物中に含まれる前記一般式(W)で表される置換基の個数が1個である場合におけるLの好ましい範囲と同様であり、特にL^eおよびL^fがそれぞれ独立に一般式(L-3)、(L-4)、(L-5)または(L-13)で表される2価の連結基またはこれらの2価の連結基が2以上結合した2価の連結基であることが好ましい。

一般式(2-3)または一般式(2-4)において、R^eおよびR^fの好ましい範囲は、前記一般式(1)で表される化合物中に含まれる前記一般式(W)で表される置換基の個数が1個である場合におけるRの好ましい範囲と同様である。

一般式(2-3)または一般式(2-4)において、R³¹、R³²、R³³およびR³⁴とn₃₁、n₃₂、n₄₁およびn₄₂の好ましい範囲は、前記一般式(1)で表される化合物中に含まれる前記一般式(W)で表される置換基の個数が1個である場合におけるR¹~R¹⁰の好ましい範囲と同様である。

【0043】

本発明では、上記一般式(2-1)、(2-2)、(2-3)または(2-4)において、R^a、R^b、R^c、R^d、R^eおよびR^fの全てがアルキル基であることが好ましい。R^a、R^b、R^c、R^d、R^eおよびR^fの全てをアルキル基とすることにより、化学的安定性を高めることができる。

アルキル基としては、直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルキル基を採用することができる。

【0044】

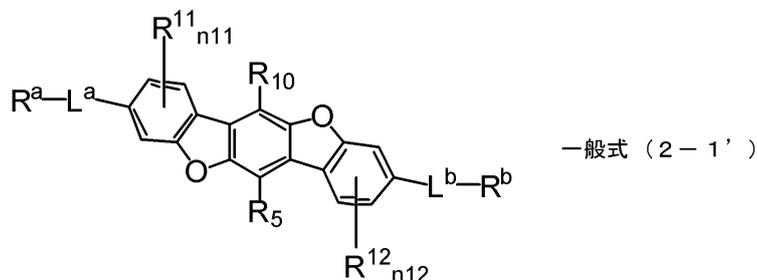
また、本発明では、上記一般式(2-1)、(2-2)、(2-3)または(2-4)において、R^a、R^b、R^c、R^d、R^eおよびR^fの全てが炭素数2~12のアルキル基であることがさらに好ましい。

また、R^a、R^b、R^c、R^d、R^eおよびR^fの全てを炭素数2~7のアルキル基とする 것도好ましい。炭素数を2~7とすることにより、得られる化合物の溶媒に対する溶解性を高めることができる。特に一般式(2-2)においては、R^eおよびR^dの炭素数を2~7とすることにより得られる化合物の溶媒に対する溶解性を高めることができる。これにより有機薄膜トランジスタに適用できる有機薄膜の製造効率を上げ、製造コストを抑制することができる。

【0045】

一般式(2-1)、(2-2)、(2-3)または(2-4)のいずれかで表される化合物は、下記一般式(2-1')、(2-2')、(2-3')または(2-4')のいずれかで表される化合物であることが好ましい。

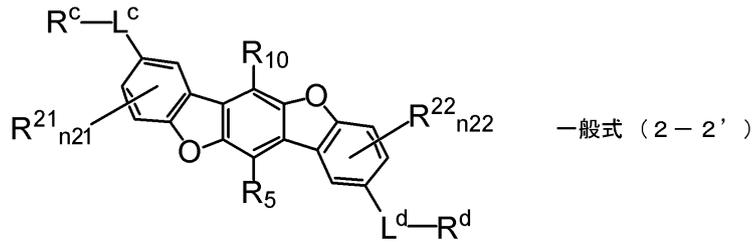
【化24】



(一般式(2-1')において、L^a、L^bはそれぞれ独立に下記一般式(L-1)~(L-13)のいずれかで表される2価の連結基または2以上の下記一般式(L-1)~(L-13)のいずれかで表される2価の連結基が結合した2価の連結基を表し、R^a、R^bはそれぞれ独立に炭素数2~12の置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン基の繰り返し数が2以上のオリゴオキシエチレン基、シロキサン単位の繰り返し数2以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、R^aおよびR^bが置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、R^aまたはR^bに隣接するL^aまたはL^bが下記一般式(L-3)で表される2価の連結基である場合に限る。

R^{11} および R^{12} はそれぞれ独立に置換基を表す。 n_{11} および n_{12} はそれぞれ独立に0~3の整数を表す。)

【化25】

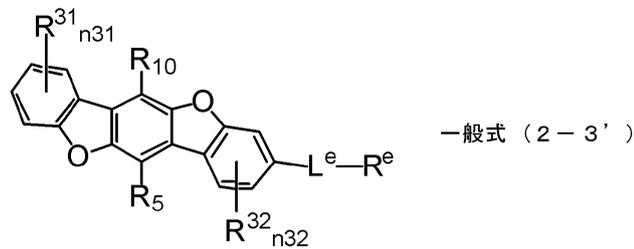


10

(一般式(2-2'))において、 L^c 、 L^d はそれぞれ独立に下記一般式(L-1)~(L-13)のいずれかで表される2価の連結基または2以上の下記一般式(L-1)~(L-13)のいずれかで表される2価の連結基が結合した2価の連結基を表し、 R^c 、 R^d はそれぞれ独立に炭素数2~7の置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数が2以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が2以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、 R^c および R^d が置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、 R^c または R^d に隣接する L^c または L^d が下記一般式(L-3)で表される2価の連結基である場合に限る。 R^{21} および R^{22} はそれぞれ独立に置換基を表す(ただし、 R^{21} および R^{22} は、前記一般式(W)で表される基ではない)。 n_{21} および n_{22} はそれぞれ独立に0~3の整数を表す。)

20

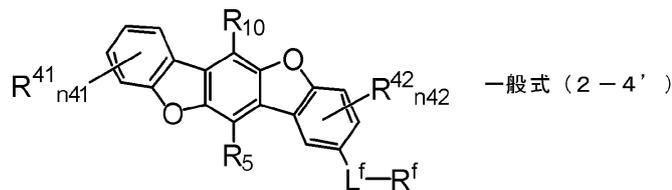
【化26】



(一般式(2-3'))において、 L^e は下記一般式(L-2)~(L-13)のいずれかで表される2価の連結基または2以上の下記一般式(L-1)~(L-13)のいずれかで表される2価の連結基が結合した2価の連結基を表す(ただし、 L^e は、2以上の一般式(L-1)で表される2価の連結基のみが結合した2価の連結基ではない)。 R^e は炭素数2~12の置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数が2以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が2以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、 R^e が置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、 R^e に隣接する L^e が下記一般式(L-3)で表される2価の連結基である場合に限る。 R^{31} および R^{32} はそれぞれ独立に置換基を表す(ただし、 R^{31} は、前記一般式(W)で表される基ではない)。 n_{31} は0~4の整数を表し、 n_{32} は0~3の整数を表す。)

30

【化27】



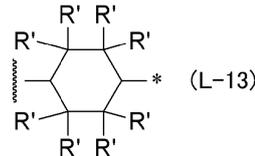
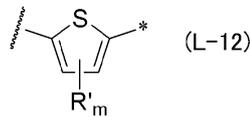
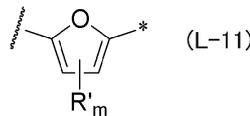
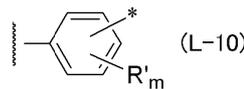
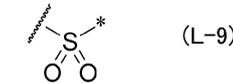
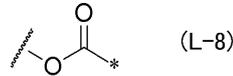
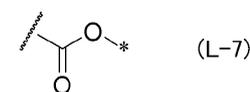
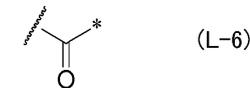
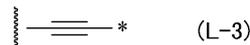
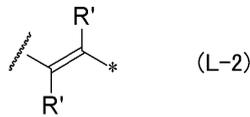
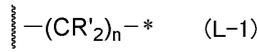
40

(一般式(2-4'))において、 L^f は下記一般式(L-2)~(L-13)のいずれかで表される2価の連結基または2以上の下記一般式(L-1)~(L-13)のいずれかで表される2価の連結基が結合した2価の連結基を表す(ただし、 L^f は、2以上の一般式(L-1)で表される2価の連結基のみが結合した2価の連結基ではない)。 R^e は炭

50

素数 2 ~ 12 の置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数が 2 以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が 2 以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のトリアルキルシリル基を表す。ただし、 R^e が置換または無置換のトリアルキルシリル基を表すのは、 R^e に隣接する L^e が下記一般式 (L-3) で表される 2 価の連結基である場合に限る。 R^{31} および R^{32} はそれぞれ独立に置換基を表す (ただし、 R^{31} は、前記一般式 (W) で表される基ではない)。 n_{31} は 0 ~ 4 の整数を表し、 n_{32} は 0 ~ 3 の整数を表す。)

【化 28】



(一般式 (2-1')) ~ 一般式 (2-4') における一般式 (L-1) ~ (L-13) において、波線部分はベンゾビスベンゾフラン骨格との結合位置を示し、* はそれぞれ独立に一般式 (L-1) ~ (L-13) に隣接する R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e または R^f のいずれかとの結合位置を示す。一般式 (L-1) における n は 1 以上の整数を表す。一般式 (L-10) における m は 4 を表し、一般式 (L-11) および (L-12) における m は 2 を表す。一般式 (L-1)、(L-2)、(L-10)、(L-11)、(L-12) および (L-13) における R' はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。)

【0046】

前記一般式 (2-1')、(2-2')、(2-3') または (2-4') における各基の好ましい範囲は、前記一般式 (2-1)、(2-2)、(2-3) または (2-4) における各基の好ましい範囲と同様である。

【0047】

一般式 (1) で表される化合物のうち、一部の構造の化合物は新規化合物である。具体的には、前記一般式 (2-1) で表される化合物のうち、上記一般式 (2-1') で表される化合物は新規化合物である。さらに、前記一般式 (2-2) で表される化合物のうち、上記一般式 (2-2') で表される化合物は新規化合物である。前記一般式 (2-3) で表される化合物のうち、上記一般式 (2-3') で表される化合物は新規化合物である。前記一般式 (2-4) で表される化合物のうち、上記一般式 (2-4') で表される化合物は新規化合物である。

【0048】

10

20

30

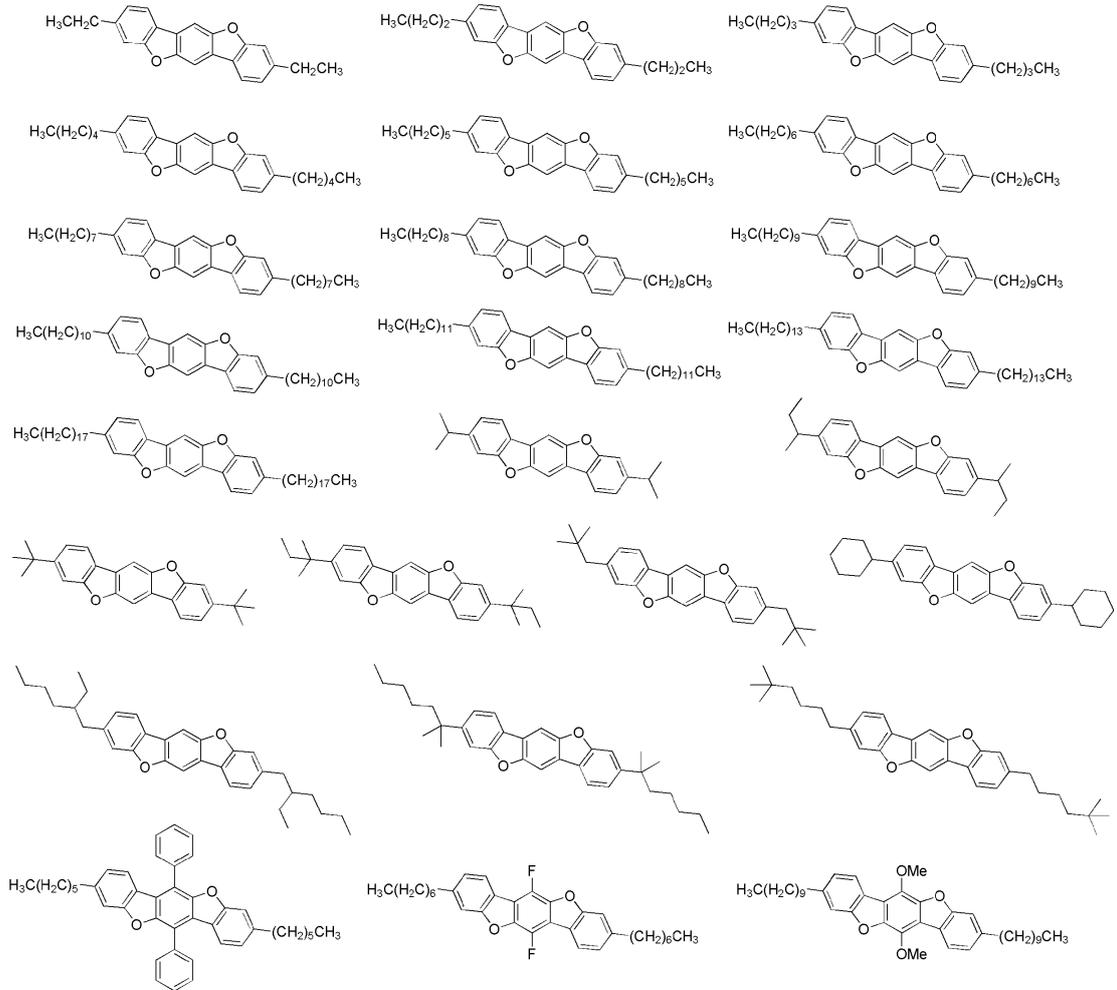
40

50

以下に上記一般式(1)で表される化合物の具体例を以下に示すが、本発明で用いることができる前記一般式(1)で表される化合物は、これらの具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

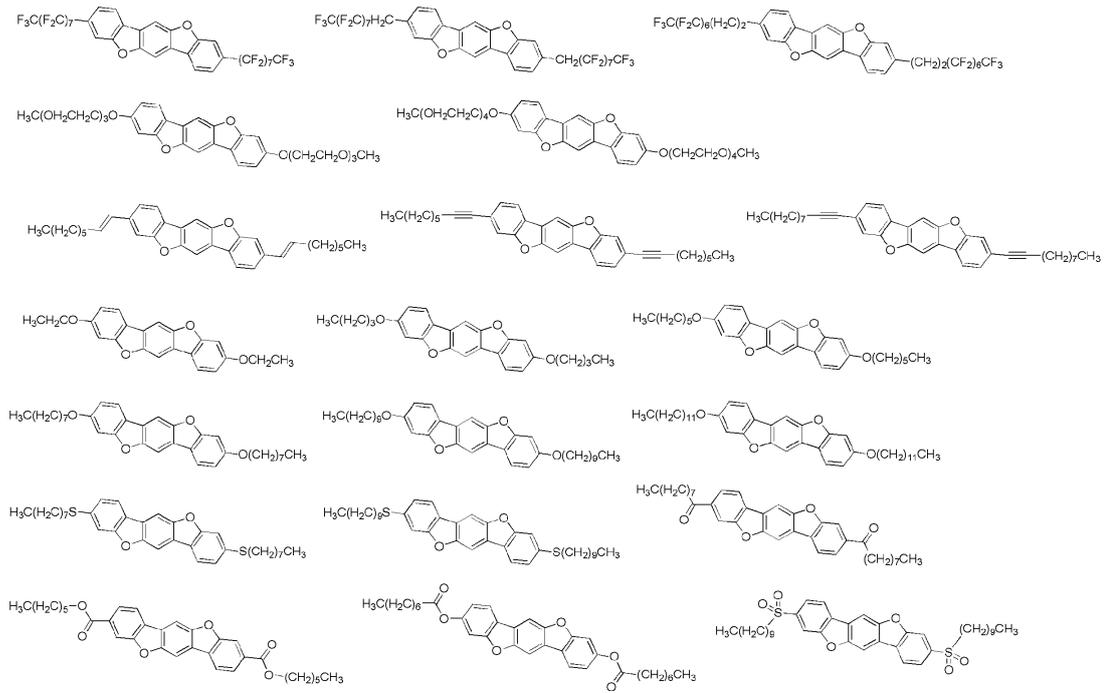
【0049】

【化29】



【0050】

【化30】

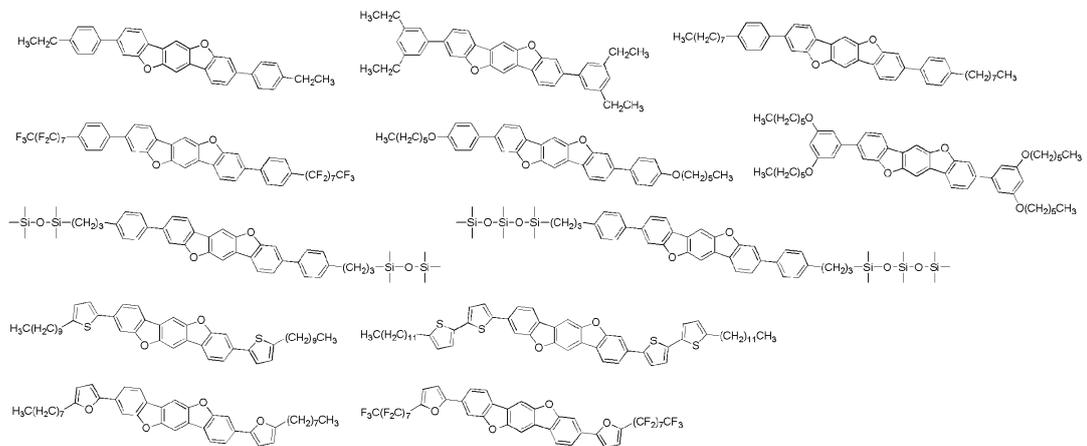


10

20

【0051】

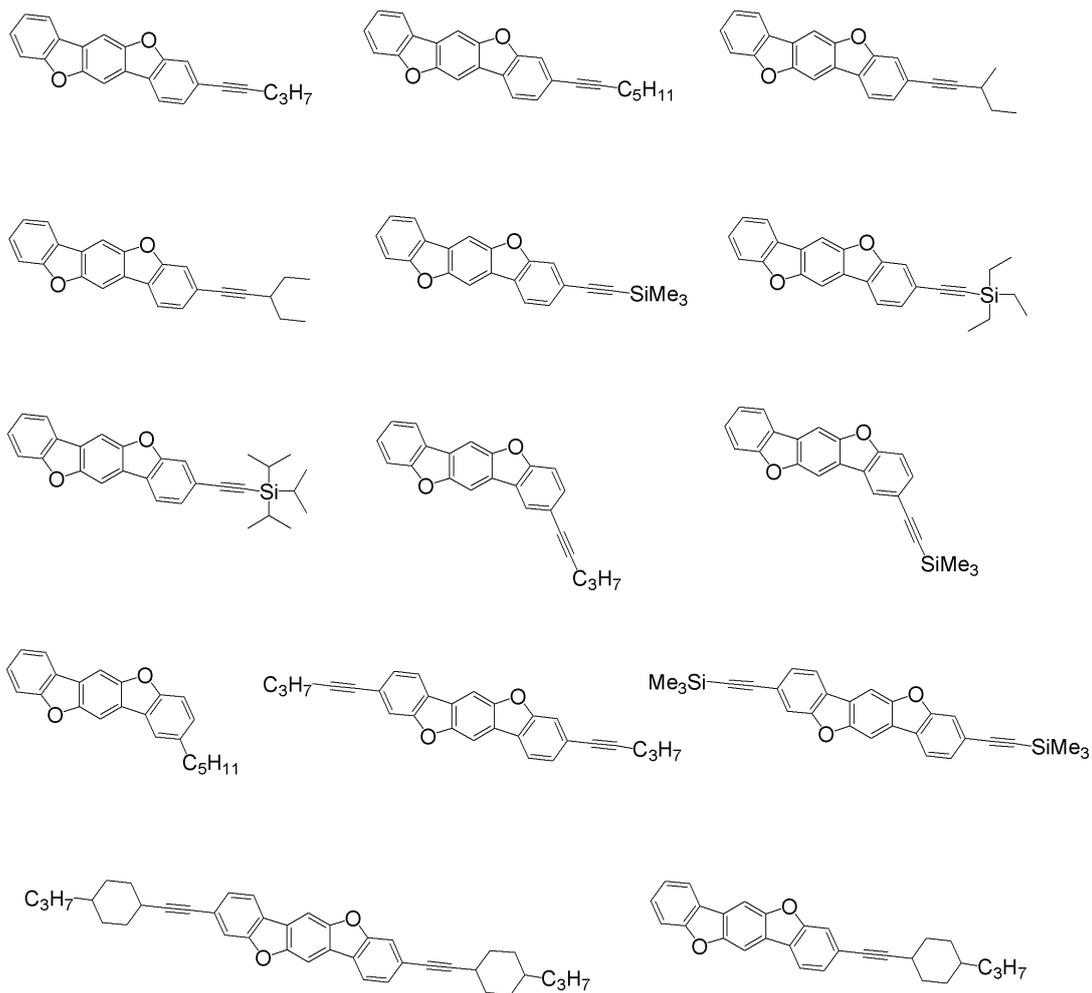
【化31】



30

【0052】

【化34】

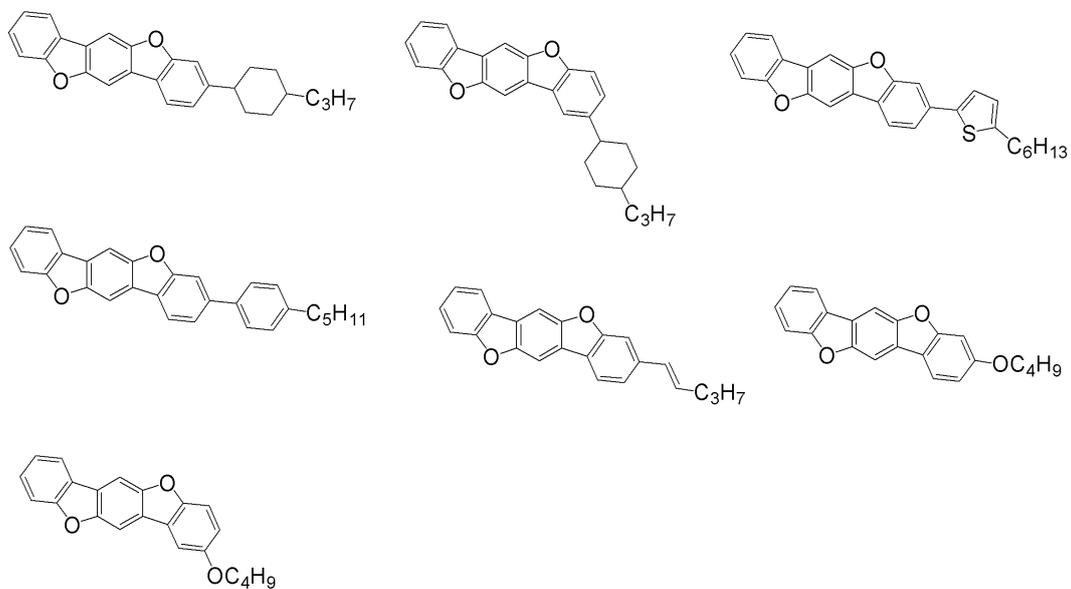


10

20

【0055】

【化35】



30

40

【0056】

上記一般式(1)で表される化合物は、分子量が3000以下であることが好ましく、2000以下であることがより好ましく、1000以下であることがさらに好ましく、8

50

50以下であることが特に好ましい。分子量を上記上限値以下とすることにより、溶媒への溶解性を高めることができるため好ましい。

一方で、薄膜の膜質安定性の観点からは、分子量は400以上であることが好ましく、450以上であることがより好ましく、500以上であることがさらに好ましい。

【0057】

(合成法)

一般式(1)で表される化合物は、公知の反応を組み合わせて合成することができる。例えば、応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会会誌, 2011, 22, 9-12、国際公報WO2009/148016等を参考に合成できる。

【0058】

本発明のベンゾビスベンゾフラン環形成反応において、いかなる反応条件を用いても良い。反応溶媒としては、いかなる溶媒を用いても良い。また、環形成反応促進のために、酸または塩基を用いることが好ましく、特に塩基を用いることが好ましい。最適な反応条件は、目的とするベンゾビスベンゾフラン誘導体の構造により異なるが、上記の文献に記載された具体的な反応条件を参考に設定することができる。

【0059】

各種置換基を有する合成中間体は公知の反応を組み合わせて合成することができる。また、各置換基はいずれの中間体の段階で導入しても良い。中間体の合成後は、カラムクロマトグラフィー、再結晶等による精製を行った後、昇華精製により精製する事が好ましい。昇華精製により、有機不純物を分離できるだけでなく、無機塩や残留溶媒等を効果的に取り除くことができる。

【0060】

<有機薄膜トランジスタの構造>

本発明の有機薄膜トランジスタは、前記一般式(1)で表される化合物を含む半導体活性層を有する。

本発明の有機薄膜トランジスタは、さらに前記半導体活性層以外にその他の層を含んでいてもよい。

本発明の有機薄膜トランジスタは、有機電界効果トランジスタ(Field Effect Transistor、FET)として用いられることが好ましく、ゲート・チャンネル間が絶縁されている絶縁ゲート型FETとして用いられることがより好ましい。

以下、本発明の有機薄膜トランジスタの好ましい構造の態様について、図面を用いて詳しく説明するが、本発明はこれらの態様に限定されるものではない。

【0061】

(積層構造)

有機電界効果トランジスタの積層構造としては特に制限はなく、公知の様々な構造のものとする事ができる。

本発明の有機薄膜トランジスタの構造の一例としては、最下層の基板の上面に、電極、絶縁体層、半導体活性層(有機半導体層)、2つの電極を順に配置した構造(ボトムゲート・トップコンタクト型)を挙げることができる。この構造では、最下層の基板の上面の電極は基板の一部に設けられ、絶縁体層は、電極以外の部分で基板と接するように配置される。また、半導体活性層の上面に設けられる2つの電極は、互いに隔離して配置される。

ボトムゲート・トップコンタクト型素子の構成を図1に示す。図1は、本発明の有機薄膜トランジスタの一例の構造の断面を示す概略図である。図1の有機薄膜トランジスタは、最下層に基板11を配置し、その上面の一部に電極12を設け、さらに該電極12を覆い、かつ電極12以外の部分で基板11と接するように絶縁体層13を設けている。さらに絶縁体層13の上面に半導体活性層14を設け、その上面の一部に2つの電極15aと15bとを隔離して配置している。

図1に示した有機薄膜トランジスタは、電極12がゲートであり、電極15aと電極15bはそれぞれドレインまたはソースである。また、図1に示した有機薄膜トランジスタ

10

20

30

40

50

は、ドレイン - ソース間の電流通路であるチャンネルと、ゲートとの間が絶縁されている絶縁ゲート型 F E T である。

【 0 0 6 2 】

本発明の有機薄膜トランジスタの構造の一例としては、ボトムゲート・ボトムコンタクト型素子を挙げることができる。

ボトムゲート・ボトムコンタクト型素子の構成を図 2 に示す。図 2 は本発明の実施例で F E T 特性測定用基板として製造した有機薄膜トランジスタの構造の断面を示す概略図である。図 2 の有機薄膜トランジスタは、最下層に基板 3 1 を配置し、その上面の一部に電極 3 2 を設け、さらに該電極 3 2 を覆い、かつ電極 3 2 以外の部分で基板 3 1 と接するように絶縁体層 3 3 を設けている。さらに絶縁体層 3 3 の上面に半導体活性層 3 5 を設け、電極 3 4 a と 3 4 b が半導体活性層 3 5 の下部にある。

10

図 2 に示した有機薄膜トランジスタは、電極 3 2 がゲートであり、電極 3 4 a と電極 3 4 b はそれぞれドレインまたはソースである。また、図 2 に示した有機薄膜トランジスタは、ドレイン - ソース間の電流通路であるチャンネルと、ゲートとの間が絶縁されている絶縁ゲート型 F E T である。

【 0 0 6 3 】

本発明の有機薄膜トランジスタの構造としては、その他、絶縁体、ゲート電極が半導体活性層の上部にあるトップゲート・トップコンタクト型素子や、トップゲート・ボトムコンタクト型素子も好ましく用いることができる。

【 0 0 6 4 】

(厚さ)

本発明の有機薄膜トランジスタは、より薄いトランジスタとする必要がある場合には、例えばトランジスタ全体の厚さを $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ とすることが好ましい。

20

【 0 0 6 5 】

(封止)

有機薄膜トランジスタ素子を大気や水分から遮断し、有機薄膜トランジスタ素子の保存性を高めるために、有機薄膜トランジスタ素子全体を金属の封止缶やガラス、窒化ケイ素などの無機材料、パリレンなどの高分子材料や、低分子材料などで封止してもよい。

以下、本発明の有機薄膜トランジスタの各層の好ましい態様について説明するが、本発明はこれらの態様に限定されるものではない。

30

【 0 0 6 6 】

< 基板 >

(材料)

本発明の有機薄膜トランジスタは、基板を含むことが好ましい。

前記基板の材料としては特に制限はなく、公知の材料を用いることができ、例えば、ポリエチレンナフタレート (P E N)、ポリエチレンテレフタレート (P E T) などのポリエステルフィルム、シクロオレフィンポリマーフィルム、ポリカーボネートフィルム、トリアセチルセルロース (T A C) フィルム、ポリイミドフィルム、およびこれらポリマーフィルムを極薄ガラスに貼り合わせたもの、セラミック、シリコン、石英、ガラス、などを挙げることができ、シリコンが好ましい。

40

【 0 0 6 7 】

< 電極 >

(材料)

本発明の有機薄膜トランジスタは、電極を含むことが好ましい。

前記電極の構成材料としては、例えば、Cr、Al、Ta、Mo、Nb、Cu、Ag、Au、Pt、Pd、In、Ni あるいは Nd などの金属材料やこれらの合金材料、あるいはカーボン材料、導電性高分子などの既知の導電性材料であれば特に制限することなく使用できる。

【 0 0 6 8 】

(厚さ)

50

電極の厚さは特に制限はないが、10～50nmとすることが好ましい。

ゲート幅（またはチャンネル幅）Wとゲート長（またはチャンネル長）Lに特に制限はないが、これらの比W/Lが10以上であることが好ましく、20以上であることがより好ましい。

【0069】

<絶縁層>

（材料）

絶縁層を構成する材料は必要な絶縁効果が得られれば特に制限はないが、例えば、二酸化ケイ素、窒化ケイ素、PTFE、CYTOP等のフッ素ポリマー系絶縁材料、ポリエステル絶縁材料、ポリカーボネート絶縁材料、アクリルポリマー系絶縁材料、エポキシ樹脂系絶縁材料、ポリイミド絶縁材料、ポリビニルフェノール樹脂系絶縁材料、ポリパラキシリレン樹脂系絶縁材料などが挙げられる。

10

絶縁層の上面は表面処理がなされていてもよく、例えば、二酸化ケイ素表面をヘキサメチルジシラザン（HMDS）やオクタデシルトリクロロシラン（OTS）の塗布により表面処理した絶縁層を好ましく用いることができる。

【0070】

（厚さ）

絶縁層の厚さに特に制限はないが、薄膜化が求められる場合は厚さを10～400nmとすることが好ましく、20～200nmとすることがより好ましく、50～200nmとすることが特に好ましい。

20

【0071】

<半導体活性層>

（材料）

本発明の有機薄膜トランジスタは、前記半導体活性層が前記一般式（1）で表される化合物を含むことを特徴とする。

前記半導体活性層は前記一般式（1）で表される化合物からなる層であってもよく、前記一般式（1）で表される化合物に加えて後述のポリマーバインダーがさらに含まれた層であってもよい。また、成膜時の残留溶媒が含まれていてもよい。

前記半導体活性層中における前記ポリマーバインダーの含有量は、特に制限はないが、好ましくは0～95質量%の範囲内で用いられ、より好ましくは10～90質量%の範囲内で用いられ、さらに好ましくは20～80質量%の範囲内で用いられ、特に好ましくは30～70質量%の範囲内で用いられる。

30

【0072】

（厚さ）

半導体活性層の厚さに特に制限はないが、薄膜化が求められる場合は厚さを10～400nmとすることが好ましく、10～200nmとすることがより好ましく、10～100nmとすることが特に好ましい。

【0073】

[非発光性有機半導体デバイス用有機半導体材料]

本発明は、前記一般式（1）で表される化合物を含有する非発光性有機半導体デバイス用有機半導体材料にも関する。

40

【0074】

（非発光性有機半導体デバイス）

なお、本明細書において、「非発光性有機半導体デバイス」とは、発光することを目的としないデバイスを意味する。非発光性有機半導体デバイスは、薄膜の層構造を有するエレクトロニクス要素を用いた非発光性有機半導体デバイスとすることが好ましい。非発光性有機半導体デバイスには、有機薄膜トランジスタ、有機光電変換素子（光センサ用途の固体撮像素子、エネルギー変換用途の太陽電池等）、ガスセンサ、有機整流素子、有機インバータ、情報記録素子などが包含される。有機光電変換素子は光センサ用途（固体撮像素子）、エネルギー変換用途（太陽電池）のいずれにも用いることができる。好ましくは

50

、有機光電変換素子、有機薄膜トランジスタであり、さらに好ましくは有機薄膜トランジスタである。すなわち、本発明の非発光性有機半導体デバイス用有機半導体材料は、上述のとおり有機薄膜トランジスタ用材料であることが好ましい。

【0075】

(有機半導体材料)

本明細書において、「有機半導体材料」とは、半導体の特性を示す有機材料のことである。無機材料からなる半導体と同様に、正孔をキャリアとして伝導するp型(ホール輸送性)有機半導体と、電子をキャリアとして伝導するn型(電子輸送性)有機半導体がある。

前記一般式(1)で表される化合物はp型有機半導体材料、n型の有機半導体材料のどちらとして用いてもよいが、p型として用いることがより好ましい。有機半導体中のキャリアの流れやすさはキャリア移動度 μ で表される。キャリア移動度 μ は高い方がよく、 $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上であることが好ましく、 $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上であることがより好ましく、 $1 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上であることがより特に好ましく、 $1 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上であることがよりさらに特に好ましい。キャリア移動度 μ は電界効果トランジスタ(FET)素子を作製したときの特性や飛行時間計測(TOF)法により求めることができる。

【0076】

[非発光性有機半導体デバイス用有機半導体薄膜]
(材料)

本発明は、上記一般式(1)で表される化合物を含有する非発光性有機半導体デバイス用有機半導体薄膜にも関する。

本発明の非発光性有機半導体デバイス用有機半導体薄膜は、前記一般式(1)で表される化合物を含有し、ポリマーバインダーを含有しない態様も好ましい。

また、本発明の非発光性有機半導体デバイス用有機半導体薄膜は、前記一般式(1)で表される化合物とポリマーバインダーを含有してもよい。

【0077】

前記ポリマーバインダーとしては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、ポリシロキサン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの絶縁性ポリマー、およびこれらの共重合体、ポリビニルカルバゾール、ポリシランなどの光伝導性ポリマー、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などの導電性ポリマー、半導体ポリマーを挙げることができる。

前記ポリマーバインダーは、単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。

また、有機半導体材料と前記ポリマーバインダーとは均一に混合していてもよく、一部または全部が相分離していてもよいが、電荷移動度の観点では、膜中で膜厚方向に有機半導体とバインダーが相分離した構造が、バインダーが有機半導体の電荷移動を妨げず最も好ましい。

薄膜の機械的強度を考慮するとガラス転移温度の高いポリマーバインダーが好ましく、電荷移動度を考慮すると極性基を含まない構造のポリマーバインダーや光伝導性ポリマー、導電性ポリマーが好ましい。

ポリマーバインダーの使用量は、特に制限はないが、本発明の非発光性有機半導体デバイス用有機半導体薄膜中、好ましくは0~95質量%の範囲内で用いられ、より好ましくは10~90質量%の範囲内で用いられ、さらに好ましくは20~80質量%の範囲内で用いられ、特に好ましくは30~70質量%の範囲内で用いられる。

【0078】

さらに、本発明では、化合物が上述した構造をとることにより、膜質の良い有機薄膜を得ることができる。具体的には、本発明で得られる化合物は、結晶性が良いため、十分な膜厚を得ることができ、得られた本発明の非発光性有機半導体デバイス用有機半導体薄膜

10

20

30

40

50

は良質なものとなる。

【0079】

(成膜方法)

前記一般式(1)で表される化合物を基板上に成膜する方法はいかなる方法でもよい。

成膜の際、基板を加熱または冷却してもよく、基板の温度を変化させることで膜質や膜中での分子のパッキングを制御することが可能である。基板の温度としては特に制限はないが、0 から200 の間であることが好ましく、15 ~ 100 の間であることがより好ましく、20 ~ 95 の間であることが特に好ましい。

前記一般式(1)で表される化合物を基板上に成膜するとき、真空プロセスあるいは溶液プロセスにより成膜することが可能であり、いずれも好ましい。

10

【0080】

真空プロセスによる成膜の具体的な例としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、分子ビームエピタキシー(MBE)法などの物理気相成長法あるいはプラズマ重合などの化学気相蒸着(CVD)法が挙げられ、真空蒸着法を用いることが特に好ましい。

【0081】

溶液プロセスによる成膜とは、ここでは有機化合物を溶解させることができる溶媒中に溶解させ、その溶液を用いて成膜する方法をさす。具体的には、キャスト法、ディップコート法、ダイコーター法、ロールコーター法、バーコーター法、スピンコート法などの塗布法、インクジェット法、スクリーン印刷法、グラビア印刷法、フレキシグラフィ印刷法、オフセット印刷法、マイクロコンタクト印刷法などの各種印刷法、Langmuir-Blodgett(LB)法などの通常の方法を用いることができ、キャスト法、スピンコート法、インクジェット法、グラビア印刷法、フレキシグラフィ印刷法、オフセット印刷法、マイクロコンタクト印刷法を用いることが特に好ましい。

20

本発明の非発光性有機半導体デバイス用有機半導体薄膜は、溶液塗布法により作製されたことが好ましい。また、本発明の非発光性有機半導体デバイス用有機半導体薄膜がポリマーバインダーを含有する場合、層を形成する材料とポリマーバインダーとを適当な溶媒に溶解させ、または分散させて塗布液とし、各種の塗布法により形成されることが好ましい。

以下、溶液プロセスによる成膜に用いることができる、本発明の非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液について説明する。

30

【0082】

[非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液]

本発明は、前記一般式(1)で表される化合物を含有する非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液にも関する。

溶液プロセスを用いて基板上に成膜する場合、層を形成する材料を適当な有機溶媒(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、デカリン、1-メチルナフタレ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、ジクロロベンゼン、クロロトルエンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミ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-イミダゾリジノン等のアミド・イミド系溶媒、ジメチルスルフォキシドなどのスルホキシド系溶媒、アセトニトリルなどのニトリル系溶媒)および/または水に溶解、または分散させて塗布液とし、各種の塗布法により薄膜を形成することができる。溶媒は単独で用いてもよく、複数組

40

50

み合わせて用いてもよい。これらの中でも、炭化水素系溶媒、ハロゲン化炭化水素系溶媒また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、テトラリン、ジクロロベンゼンまたはアニソールがより好ましく、トルエン、キシレン、テトラリン、アニソールが特に好ましい。その塗布液中の一般式(1)で表される化合物の濃度は、好ましくは、0.1~80質量%、より好ましくは0.1~10質量%、特に好ましくは0.5~10重量%とすることにより、任意の厚さの膜を形成できる。

【0083】

溶液プロセスで成膜するためには、上記で挙げた溶媒などに材料が溶解することが必要であるが、単に溶解するだけでは不十分である。通常、真空プロセスで成膜する材料でも、溶媒にある程度溶解させることができる。しかし、溶液プロセスでは、材料を溶媒に溶解させて塗布した後で、溶媒が蒸発して薄膜が形成する過程があり、溶液プロセス成膜に適さない材料は結晶性が高いものが多いため、この過程で不適切に結晶化(凝集)してしまい良好な薄膜を形成させることが困難である。一般式(1)で表される化合物は、このような結晶化(凝集)が起こりにくい点でも優れている。

10

【0084】

本発明の非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液は、前記一般式(1)で表される化合物を含み、ポリマーバインダーを含有しない態様も好ましい。

また、本発明の非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液は、前記一般式(1)で表される化合物とポリマーバインダーを含有してもよい。この場合、層を形成する材料とポリマーバインダーとを前述の適当な溶媒に溶解させ、または分散させて塗布液とし、各種の塗布法により薄膜を形成することができる。ポリマーバインダーとしては、上述したものから選択することができる。

20

【実施例】

【0085】

以下に実施例と比較例を挙げて本発明の特徴をさら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。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

【0086】

<合成例>

応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会誌, 2011, 22, 9-12、国際公報WO2009/148016等を参考に化合物1~27を合成した。

30

【0087】

<素子作製・評価>

素子作製に用いた材料は全て昇華精製を行い、高速液体クロマトグラフィー(東ソーTSKgel ODS-100Z)により純度(254nmの吸収強度面積比)が99.5%以上であることを確認した。

【0088】

[実施例1]

<化合物単独で半導体活性層(有機半導体層)を形成>

前記一般式(1)で表される化合物または比較化合物(各1mg)と1,2-ジクロロベンゼン(1mL)を混合し、100℃に加熱した。この溶液を窒素雰囲気下、100℃に加熱したFET特性測定用基板上にキャストすることでFET特性測定用素子を得た。FET特性測定用基板としては、図2に示したものを使用した。ソースおよびドレイン電極としてくし型に配置されたクロム/金(ゲート幅 $W = 100\text{nm}$ 、ゲート長 $L = 100\text{nm}$)、絶縁膜として SiO_2 (膜厚 200nm)を備えたボトムゲート・ボトムコンタクト構造のシリコン基板を用いた。FET特性はセミオートプローバー(ベクターセミコン製、AX-2000)を接続した半導体パラメータアナライザー(Agilent製、4156C)を用いて常圧・窒素雰囲気下で、キャリア移動度、素子加熱後の移動度変化、高電圧駆動後の閾値電圧変化の観点で評価した結果を下記表1に示す。

40

50

【 0 0 8 9 】

(a) キャリア移動度

各 F E T 素子のソース電極 - ドレイン電極間に - 1 0 0 V の電圧を印加し、ゲート電圧を 2 0 V ~ - 1 0 0 V の範囲で変化させ、ドレイン電流 I_d を表わす式 $I_d = (w / 2 L) \mu C_i (V_g - V_{th})^2$ (式中、L はゲート長、W はゲート幅、 C_i は絶縁層の単位面積当たりの容量、 V_g はゲート電圧、 V_{th} は閾値電圧) を用いてキャリア移動度 μ を算出した。なお、キャリア移動度が $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ を下回るものに関しては特性が低過ぎるため、後の (b)、(c) の評価は行っていない。

【 0 0 9 0 】

(b) 高温多湿下保管後の移動度変化

10

各素子を温度 4 0 °C、相対湿度 8 0 % で 2 4 時間保管した後、(a) と同様の方法でキャリア移動度を測定し、保管前の移動度 $\mu_{前}$ と保管後の移動度 $\mu_{後}$ の比 ($\mu_{後} / \mu_{前}$) を以下の 3 段階で評価した。この値は大きいほど素子の高温多湿下での安定性が高く、好ましい。実用上、高温多湿下保管後の移動度変化は B 評価以上であることが求められる。

A : $\mu_{後} / \mu_{前} \geq 0.5$ B : $0.1 \leq \mu_{後} / \mu_{前} < 0.5$ C : $\mu_{後} / \mu_{前} < 0.1$

【 0 0 9 1 】

(c) 繰り返し駆動後の閾値電圧変化

20

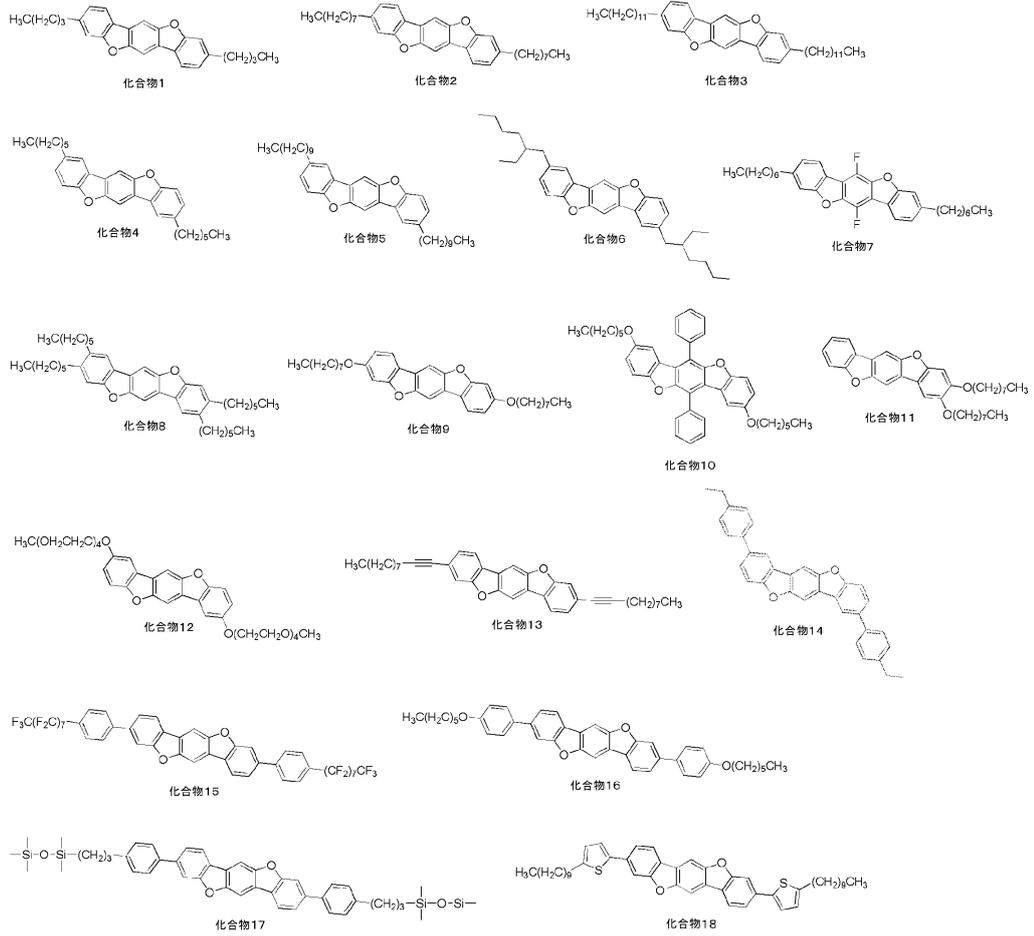
ソース電極 - ドレイン電極間に - 1 0 0 V の電圧を印加し、ゲート電圧を + 2 0 V ~ - 1 0 0 V の範囲で 1 0 0 回繰り返し行って (a) と同様の測定を行い、繰り返し前の閾値電圧 $V_{前}$ と繰り返し後の閾値電圧 $V_{後}$ の差 ($|V_{後} - V_{前}|$) を以下の 3 段階で評価した。この値は小さいほど素子の繰り返し駆動安定性が高く、好ましい。実用上、高温多湿下保管後の移動度変化は B 評価以上であることが求められる。

A : $|V_{後} - V_{前}| \leq 5 \text{ V}$ B : $5 \text{ V} < |V_{後} - V_{前}| < 10 \text{ V}$ C : $|V_{後} - V_{前}| > 10 \text{ V}$

【 0 0 9 2 】

有機半導体材料として用いた化合物 1 ~ 2 7 は以下の構造である。

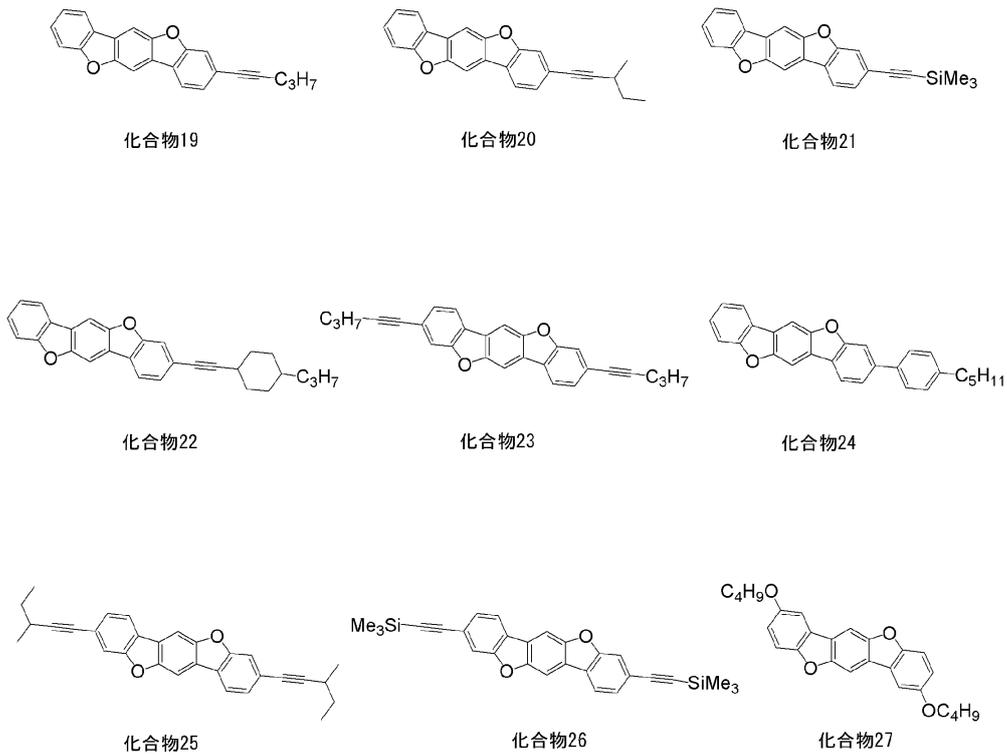
【化 3 6】



10

20

【化 3 7】



30

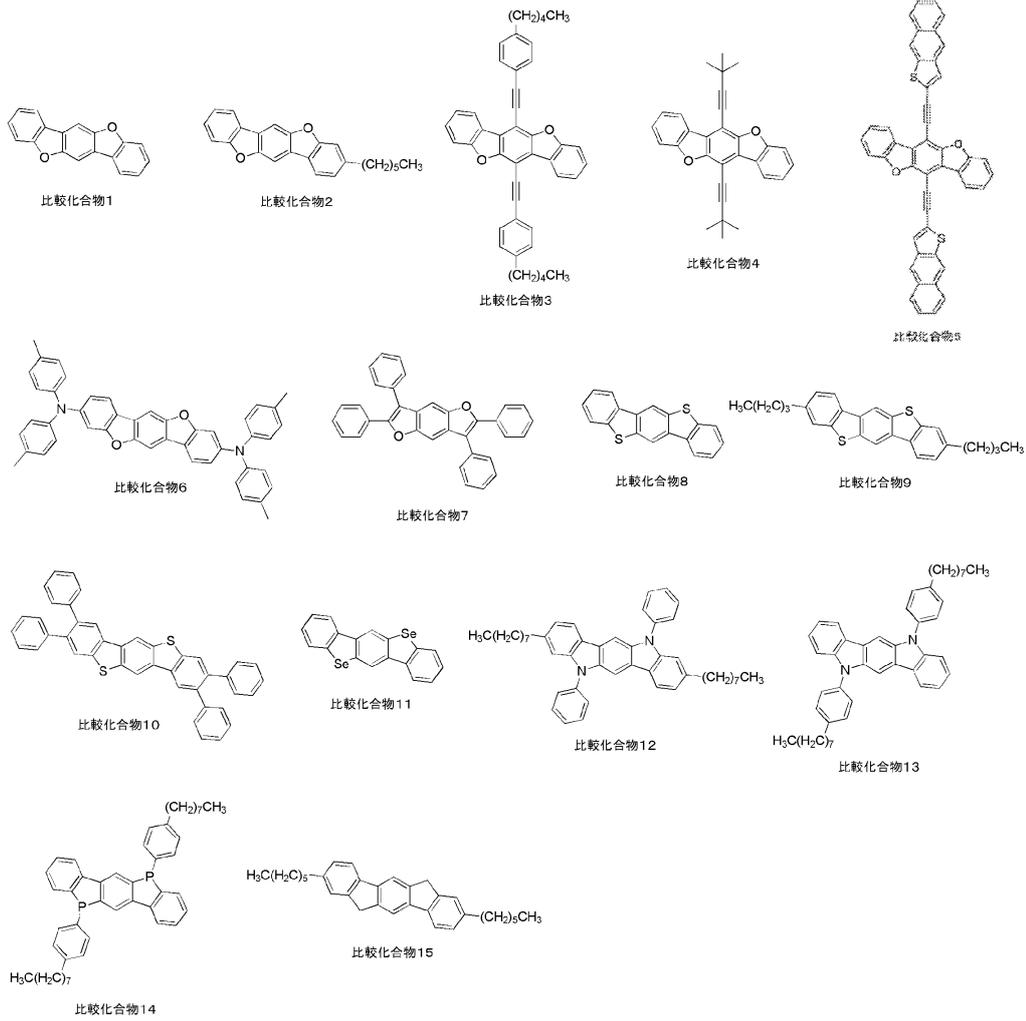
40

【0093】

比較例用の有機半導体材料として用いた比較化合物 1 ~ 15 は以下の構造である。

50

【化 3 8】



10

20

【 0 0 9 4】

30

【表 1】

素子番号	有機半導体材料	キャリア移動度 cm^2/Vs	高温多湿下保管後の 移動度変化	高電圧駆動後の 閾値電圧変化	備考
素子 1	化合物 1	1×10^{-2}	A	A	本発明
素子 2	化合物 2	7×10^{-2}	A	A	本発明
素子 3	化合物 3	5×10^{-2}	A	A	本発明
素子 4	化合物 4	2×10^{-2}	A	A	本発明
素子 5	化合物 5	3×10^{-2}	A	A	本発明
素子 6	化合物 6	6×10^{-3}	A	B	本発明
素子 7	化合物 7	9×10^{-3}	A	A	本発明
素子 8	化合物 9	2×10^{-2}	B	A	本発明
素子 9	化合物 1 1	1×10^{-2}	B	B	本発明
素子 1 0	化合物 1 2	5×10^{-3}	B	A	本発明
素子 1 1	化合物 1 3	1×10^{-2}	B	A	本発明
素子 1 2	化合物 1 4	8×10^{-3}	A	A	本発明
素子 1 3	化合物 1 5	2×10^{-2}	A	A	本発明
素子 1 4	化合物 1 7	6×10^{-3}	B	A	本発明
素子 1 5	化合物 1 8	3×10^{-2}	A	A	本発明
比較素子 1	比較化合物 1	$< 1 \times 10^{-5}$	-	-	本発明
比較素子 2	比較化合物 2	1×10^{-3}	C	C	本発明
比較素子 3	比較化合物 3	$< 1 \times 10^{-5}$	-	-	本発明
比較素子 4	比較化合物 4	$< 1 \times 10^{-5}$	-	-	本発明
比較素子 5	比較化合物 5	$< 1 \times 10^{-5}$	-	-	本発明
比較素子 6	比較化合物 6	$< 1 \times 10^{-5}$	-	-	本発明
比較素子 7	比較化合物 7	$< 1 \times 10^{-5}$	-	-	本発明
比較素子 8	比較化合物 8	2×10^{-4}	B	C	本発明
比較素子 9	比較化合物 9	5×10^{-5}	B	C	本発明
比較素子 1 0	比較化合物 1 0	$< 1 \times 10^{-5}$	-	-	本発明
比較素子 1 1	比較化合物 1 1	3×10^{-4}	B	C	本発明
比較素子 1 2	比較化合物 1 2	1×10^{-4}	C	C	本発明
比較素子 1 3	比較化合物 1 3	7×10^{-4}	C	C	本発明
比較素子 1 4	比較化合物 1 4	$< 1 \times 10^{-5}$	-	-	本発明
比較素子 1 5	比較化合物 1 5	5×10^{-5}	C	C	本発明

【 0 0 9 5 】

[実施例 2]

< 化合物単独で半導体活性層（有機半導体層）を形成 >

前記一般式（1）で表される化合物または比較化合物（各 1 mg）とトルエン（1 mL）を混合し、100℃に加熱した。この溶液を窒素雰囲気下、90℃に加熱した FET 特性測定用基板の上にキャストすることで FET 特性測定用素子を得た。FET 特性測定用基板としては、図 2 に示したものを使用した。ソースおよびドレイン電極としてくし型に配置されたクロム/金（ゲート幅 $W = 100 \text{ nm}$ 、ゲート長 $L = 100 \text{ }\mu\text{m}$ ）、絶縁膜として SiO_2 （膜厚 200 nm）を備えたボトムゲート・ボトムコンタクト構造のシリコン基板を用いた。FET 特性はセミオートプローバ（ベクターセミコン製、AX-2000）を接続した半導体パラメータアナライザ（Agilent 製、4156C）を用いて常圧・窒素雰囲気下で、キャリア移動度、素子加熱後の移動度変化、高電圧駆動後の閾値電圧変化の観点で評価した結果を下記表 2 に示す。

【 0 0 9 6 】

【表 2】

素子番号	有機半導体材料	キャリア移動度 cm^2/Vs	高温多湿下保管後の 移動度変化	高電圧駆動後の 閾値電圧変化	備考
素子 2 1	化合物 1	8×10^{-3}	A	A	本発明
素子 2 2	化合物 2	2×10^{-1}	A	A	本発明
素子 2 3	化合物 3	3×10^{-2}	A	A	本発明
素子 2 4	化合物 4	3×10^{-2}	A	A	本発明
素子 2 5	化合物 5	1×10^{-2}	A	A	本発明
素子 2 6	化合物 6	4×10^{-3}	A	B	本発明
素子 2 7	化合物 7	2×10^{-2}	A	A	本発明
素子 2 8	化合物 9	1×10^{-2}	B	A	本発明
素子 2 9	化合物 1 1	2×10^{-2}	B	B	本発明
素子 3 0	化合物 1 2	7×10^{-3}	B	A	本発明
素子 3 1	化合物 1 3	8×10^{-3}	B	A	本発明
素子 3 2	化合物 1 4	9×10^{-3}	A	A	本発明
素子 3 3	化合物 1 5	3×10^{-2}	A	A	本発明
素子 3 4	化合物 1 7	4×10^{-3}	B	A	本発明
素子 3 5	化合物 1 8	2×10^{-2}	A	A	本発明
素子 3 6	化合物 1 9	1×10^{-2}	B	A	本発明
素子 3 7	化合物 2 0	6×10^{-3}	A	A	本発明
素子 3 8	化合物 2 1	8×10^{-2}	B	A	本発明
素子 3 9	化合物 2 2	1×10^{-1}	A	A	本発明
素子 4 0	化合物 2 3	1×10^{-1}	B	A	本発明
素子 4 1	化合物 2 4	6×10^{-2}	A	B	本発明
素子 4 2	化合物 2 5	1×10^{-1}	A	A	本発明
素子 4 3	化合物 2 6	2×10^{-1}	B	A	本発明
素子 4 4	化合物 2 7	2×10^{-2}	A	B	本発明
比較素子 21	比較化合物 1	$< 1 \times 10^{-5}$	-	-	本発明
比較素子 22	比較化合物 2	2×10^{-3}	C	C	本発明
比較素子 23	比較化合物 3	$< 1 \times 10^{-5}$	-	-	本発明
比較素子 24	比較化合物 4	$< 1 \times 10^{-5}$	-	-	本発明
比較素子 25	比較化合物 5	$< 1 \times 10^{-5}$	-	-	本発明
比較素子 26	比較化合物 6	$< 1 \times 10^{-5}$	-	-	本発明
比較素子 27	比較化合物 7	$< 1 \times 10^{-5}$	-	-	本発明
比較素子 28	比較化合物 8	4×10^{-4}	B	C	本発明
比較素子 29	比較化合物 9	8×10^{-5}	B	C	本発明
比較素子 30	比較化合物 10	$< 1 \times 10^{-5}$	-	-	本発明
比較素子 31	比較化合物 11	2×10^{-4}	B	C	本発明
比較素子 32	比較化合物 12	3×10^{-4}	C	C	本発明
比較素子 33	比較化合物 13	8×10^{-4}	C	C	本発明
比較素子 34	比較化合物 14	$< 1 \times 10^{-5}$	-	-	本発明
比較素子 35	比較化合物 15	8×10^{-5}	C	C	本発明

【 0 0 9 7 】

[実施例 3]

< バインダーとともに一般式 (1) で表される化合物を用いて半導体活性層 (有機半導体層) を形成 >

前記一般式 (1) で表される化合物または比較化合物 (各 0 . 5 m g)、P a M S (ポリ (- メチルスチレン)、M w = 3 0 0 , 0 0 0、A l d r i c h 製) 0 . 5 m g、1

10

20

30

40

50

、2-ジクロロベンゼン(1 mL)を混合し、100 に加熱したものを塗布溶液として用いる以外は実施例1と同様にしてFET特性測定用素子を作製し、実施例1と同様の評価を行った結果を表3に示す。

【0098】

【表3】

素子番号	有機半導体材料	キャリア移動度 cm ² /Vs	高温多湿下保管後の 移動度変化	高電圧駆動後の 閾値電圧変化	備考
素子51	化合物2	5 × 10 ⁻²	A	A	本発明
素子52	化合物4	2 × 10 ⁻³	A	A	本発明
素子53	化合物8	1 × 10 ⁻³	A	A	本発明
素子54	化合物10	7 × 10 ⁻⁴	A	A	本発明
素子55	化合物14	4 × 10 ⁻³	A	A	本発明
素子56	化合物16	6 × 10 ⁻³	A	A	本発明
素子57	化合物21	6 × 10 ⁻³	A	A	本発明
素子58	化合物23	4 × 10 ⁻²	A	A	本発明
素子59	化合物25	3 × 10 ⁻²	A	A	本発明
素子60	化合物26	5 × 10 ⁻²	A	A	本発明
素子61	化合物27	8 × 10 ⁻³	A	A	本発明
比較素子16	比較化合物2	7 × 10 ⁻⁵	B	C	本発明
比較素子17	比較化合物8	< 1 × 10 ⁻⁵	-	-	本発明
比較素子18	比較化合物9	< 1 × 10 ⁻⁵	-	-	本発明
比較素子19	比較化合物13	< 1 × 10 ⁻⁵	-	-	本発明
比較素子20	比較化合物15	< 1 × 10 ⁻⁵	-	-	本発明

【0099】

上記表1～表3の結果より、前記一般式(1)で表される化合物を用いた有機薄膜トランジスタは、キャリア移動度が高く、高温多湿化保管後の移動度変化が小さく、高電圧駆動後および繰り返し駆動後の閾値電圧変化も小さいことがわかった。

【0100】

一方、前記一般式(1)を満たさない比較化合物1～15では、キャリア移動度が低いことがわかった。特に、比較化合物1、3～7、10、14ではキャリア移動度が極体に低いことがわかった。また、比較化合物2、8～9、11～13、15では、高温多湿化保管後の移動度変化が大きく、高電圧駆動後および繰り返し駆動後の閾値電圧変化が大きかった。

尚、比較化合物1～3は、応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会誌、2011, 22, p9-12に記載された化合物であり、比較化合物4は、特開2007-88222号公報に記載された化合物であり、比較化合物5は、特開2009-519595号公報に記載された化合物である。比較化合物6は、国際公開2006/122630号パンフレットに記載された化合物であり、比較化合物7はUS2012/0074396に記載された化合物であり、比較化合物8、9、11は、特開2008-147256号公報に記載された化合物である。比較化合物10、14は特開2008-81494号公報に記載された化合物であり、比較化合物12はUS2006/0128969、比較化合物13はUS2006/0125009、比較化合物15は特開2010-229048号公報に記載された化合物である。

【0101】

光学顕微鏡観察および原子間力顕微鏡(AFM)観察を行ったところバインダーとしてPAMSを用いた薄膜はいずれも膜の平滑性・均一性が非常に高いことが分かった。素子2と素子14を比較すると、素子14の方が膜の平滑性・均一性が高かった。以上より、比較素子ではバインダーとの複合系でキャリア移動度が非常に低くなるのに対し、前記一般式(1)で表される化合物はバインダーとともに用いても良好なキャリア移動度を示し、高温多湿下保管後の移動度変化が小さく、繰り返し駆動後の閾値電圧変化が小さく、膜

の平滑性・均一性が非常に高い素子を得ることができることが分かった。

【 0 1 0 2 】

[実施例 4]

< 半導体活性層 (有機半導体層) 形成 >

ゲート絶縁膜として SiO_2 (膜厚 370 nm) を備えたシリコンウエハーを用い、オクチルトリクロロシランで表面処理をおこなった。

前記一般式 (1) で表される化合物または比較化合物 (各 1 mg) とトルエン (1 mL) を混合し、100 に加熱したものを、非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液とした。この塗布溶液を窒素雰囲気下、90 に加熱したオクチルシラン表面処理シリコンウエハー上にキャストすることで、非発光性有機半導体デバイス用有機半導体薄膜を形成した。

10

更にこの薄膜表面にマスクを用いて金を蒸着することで、ソースおよびドレイン電極を作製し、ゲート幅 $W = 5 \text{ mm}$ 、ゲート長 $L = 80 \mu\text{m}$ のボトムゲート・トップコンタクト構造の有機薄膜トランジスタ素子を得た (図 1 に構造の概略図を示した)。

実施例 4 の有機薄膜トランジスタ素子の FET 特性は、セミオートプローバー (ベクターセミコン製、AX-2000) を接続した半導体パラメータアナライザ (Agilent 製、4156C) を用いて常圧・窒素雰囲気下で、キャリア移動度、繰り返し駆動後の閾値電圧変化の観点で評価した。

得られた結果を下記表 4 に示す。

【 0 1 0 3 】

20

【 表 4 】

素子番号	有機半導体材料	キャリア移動度 (cm^2/Vs)	繰り返し駆動後の 閾値電圧変化	備考
素子 7 1	化合物 2	3×10^{-1}	A	本発明
素子 7 2	化合物 3	1×10^{-1}	A	本発明
素子 7 3	化合物 5	4×10^{-2}	A	本発明
素子 7 4	化合物 1 3	6×10^{-2}	A	本発明
素子 7 5	化合物 1 8	5×10^{-2}	A	本発明
素子 7 6	化合物 2 3	2×10^{-1}	A	本発明
素子 7 7	化合物 2 5	1×10^{-1}	A	本発明
素子 7 8	化合物 2 7	6×10^{-2}	A	本発明
比較素子 2 1	比較化合物 3	1×10^{-4}	B	比較例
比較素子 2 2	比較化合物 4	6×10^{-5}	B	比較例
比較素子 2 3	比較化合物 9	8×10^{-3}	B	比較例

30

【 0 1 0 4 】

上記表 4 より、前記一般式 (1) で表される化合物を用いた有機薄膜トランジスタ素子は、キャリア移動度が高く、繰り返し駆動後の閾値電圧変化が小さいことがわかった。そのため、前記一般式 (1) で表される化合物は非発光性有機半導体デバイス用有機半導体材料として好ましく用いられることがわかった。

40

一方、比較化合物 3、4、9 を用いた有機薄膜トランジスタ素子は、キャリア移動度が低く、かつ繰り返し駆動後の閾値電圧変化が大きいものであった。

【 符号の説明 】

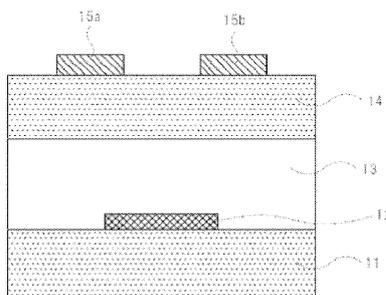
【 0 1 0 5 】

- 1 1 基板
- 1 2 電極
- 1 3 絶縁体層

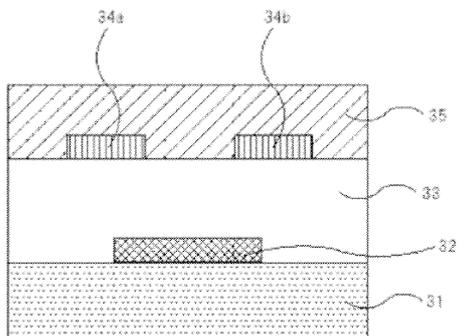
50

- 1 4 有機物層（半導体活性層）
- 1 5 a、1 5 b 電極
- 3 1 基板
- 3 2 電極
- 3 3 絶縁体層
- 3 4 a、3 4 b 電極
- 3 5 有機物層（半導体有機物層）

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 F 7/08 (2006.01) C 0 7 F 7/08 C S P X
C 0 7 D 493/04 (2006.01) C 0 7 D 493/04 1 0 1 A

(72)発明者 平井 友樹
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内
(72)発明者 木下 正兒
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内
(72)発明者 滋野井 悠太
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内

審査官 岩本 勉

(56)参考文献 特表2012-515733(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 L 2 1 / 3 3 6 - 2 7 / 2 8、2 9 / 7 8 6、
5 1 / 0 0 - 5 1 / 4 0