

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6295335号
(P6295335)

(45) 発行日 平成30年3月14日(2018.3.14)

(24) 登録日 平成30年2月23日(2018.2.23)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 L 51/30	(2006.01)	HO 1 L 29/28	2 2 O A
HO 1 L 51/05	(2006.01)	HO 1 L 29/28	1 0 O A
HO 1 L 51/40	(2006.01)	HO 1 L 29/28	2 5 O G
HO 1 L 29/786	(2006.01)	HO 1 L 29/28	2 5 O H
CO 9 D 11/00	(2014.01)	HO 1 L 29/28	3 1 O A

請求項の数 13 (全 72 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-542533 (P2016-542533)
 (86) (22) 出願日 平成27年7月31日(2015.7.31)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2015/071792
 (87) 国際公開番号 W02016/024484
 (87) 国際公開日 平成28年2月18日(2016.2.18)
 審査請求日 平成29年2月10日(2017.2.10)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-165008 (P2014-165008)
 (32) 優先日 平成26年8月13日(2014.8.13)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 110000109
 特許業務法人特許事務所サイクス
 (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
 審査官 竹口 泰裕

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機半導体膜形成用の組成物、非発光性有機半導体デバイス用有機半導体材料、有機トランジスタ用材料、非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液、非発光性有機半導体デバイス用インク、非

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

縮合多環芳香族化合物 X と、
 オリゴマー Y とを含み、

前記縮合多環芳香族化合物 X は下記一般式 1 または一般式 2 で表されるオリゴマーではなく、

前記オリゴマー Y が、前記一般式 1 または一般式 2 で表されるオリゴマーである、有機半導体膜形成用の組成物；

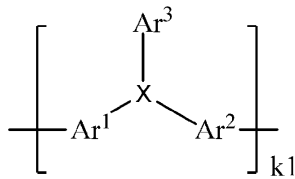
一般式 1 $T_L - M^1 - T_R$

一般式 1 中、 T_L および T_R はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、あるいは、1 価の芳香族基、複素芳香族基または炭化水素基を表す；

M^1 は下記一般式 1 - 1、一般式 1 - 3 A、一般式 1 - 3 B および一般式 1 - 3 C のいずれか 1 つで表される 2 価の連結基または下記一般式 1 - 1、一般式 1 - 3 A、一般式 1 - 3 B および一般式 1 - 3 C のいずれかで表される 2 価の連結基が 2 つ以上結合した 2 価の基を表す；

【化 1】

一般式 1 - 1



一般式 1 - 1 中、X は窒素原子を表す；

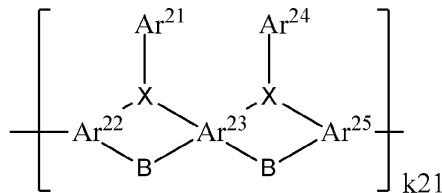
k 1 は 1 以上の整数を表す；

Ar¹ および Ar² はそれぞれ独立に 2 価の芳香族基または 2 価の複素芳香族基を表し、
Ar³ は 1 価の芳香族基または 1 価の複素芳香族基を表し、Ar¹ と Ar² の組、Ar² と Ar³ の組および Ar³ と Ar¹ の組のうちいずれか 1 組以上がそれぞれ独立な 2 価の連結基 B を介して結合して縮環し、ただし 2 価の連結基 B には単結合が含まれる；

10

【化 2】

一般式 1 - 3 A



一般式 1 - 3 A 中、X は窒素原子を表す；

k 2 1 は 1 以上の整数を表す；

Ar²¹ および Ar²⁴ はそれぞれ独立に 1 価の芳香族基または 1 価の複素芳香族基を表し、Ar²² および Ar²⁵ はそれぞれ独立に 3 価の芳香族基または 3 価の複素芳香族基を表し、Ar²³ は 4 価の芳香族基または 4 価の複素芳香族基を表す；

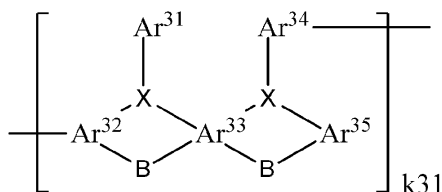
B はそれぞれ独立に 2 価の連結基を表し、ただし 2 価の連結基 B には単結合が含まれる；

20

30

【化 3】

一般式 1 - 3 B



一般式 1 - 3 B 中、X は窒素原子を表す；

k 3 1 は 1 以上の整数を表す；

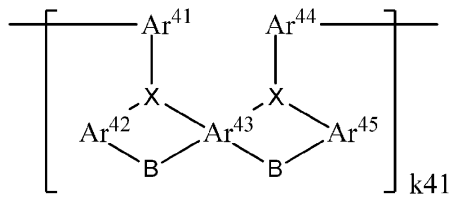
Ar³¹ は 1 価の芳香族基または 1 価の複素芳香族基を表し、Ar³² は 3 価の芳香族基または 3 価の複素芳香族基を表し、Ar³³ は 4 価の芳香族基または 4 価の複素芳香族基を表し、Ar³⁴ および Ar³⁵ はそれぞれ独立に 2 価の芳香族基または 2 価の複素芳香族基を表す；

B はそれぞれ独立に 2 価の連結基を表し、ただし 2 価の連結基 B には単結合が含まれる；

40

【化4】

一般式 1 - 3 C



一般式 1 - 3 C 中、X は窒素原子を表す；

k 4 1 は 1 以上の整数を表す；

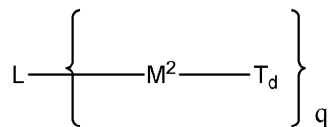
Ar⁴¹、Ar⁴²、Ar⁴⁴およびAr⁴⁵は2価の芳香族基または2価の複素芳香族基を表し、Ar⁴³は4価の芳香族基または4価の複素芳香族基を表し、

Bはそれぞれ独立に2価の連結基を表し、ただし2価の連結基Bには単結合が含まれる

；

【化5】

一般式 2



一般式 2 中、

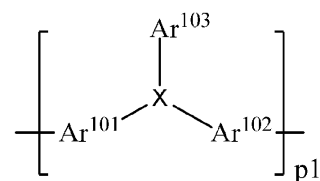
Lは3価以上の連結基を表す；

qは3以上の整数を表す；

T_dは、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、あるいは、1価の芳香族基、複素芳香族基または炭化水素基を表す；M²は下記一般式 2 - 1、一般式 2 - 3 A、一般式 2 - 3 B および一般式 2 - 3 C のいずれか1つで表される2価の連結基を表す；

【化6】

一般式 2 - 1



一般式 2 - 1 中、X は窒素原子を表す；

p 1 は 1 以上の整数を表す；

Ar¹⁰¹およびAr¹⁰²はそれぞれ独立に2価の芳香族基または2価の複素芳香族基を表し、Ar¹⁰¹が前記一般式 2 中の L と結合し、p 1 個の Ar¹⁰¹ どうしが互いに結合して縮環してもよい；Ar¹⁰³は1価の芳香族基または1価の複素芳香族基を表し、Ar¹⁰¹とAr¹⁰²の組、Ar¹⁰²とAr¹⁰³の組およびAr¹⁰³とAr¹⁰¹の組のうちいずれか1組以上がそれぞれ独立な2価の連結基Bを介して結合して縮環し、ただし2価の連結基Bには単結合が含まれる；

10

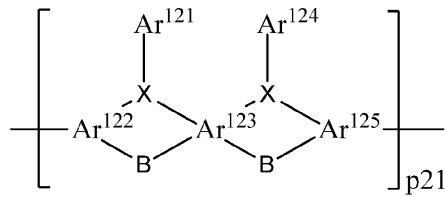
20

30

40

【化7】

一般式 2 - 3 A



一般式 2 - 3 A 中、X は窒素原子を表す；

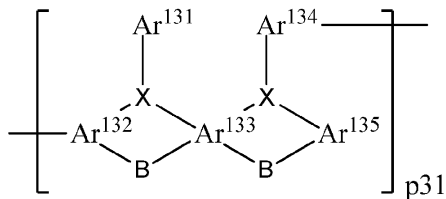
p 2 1 は 1 以上の整数を表す；

Ar¹²¹ および Ar¹²⁴ はそれぞれ独立に 1 価の芳香族基または 1 価の複素芳香族基を表し、Ar¹²² および Ar¹²⁵ はそれぞれ独立に 3 価の芳香族基または 3 価の複素芳香族基を表し、Ar¹²² が前記一般式 2 中の L と結合し、p 2 1 個の Ar¹²² どうしが互いに結合して縮環してもよい；Ar¹²³ は 4 価の芳香族基または 4 価の複素芳香族基を表し、

B はそれぞれ独立に 2 価の連結基を表し、ただし 2 価の連結基 B には単結合が含まれる；

【化8】

一般式 2 - 3 B



一般式 2 - 3 B 中、X は窒素原子を表す；

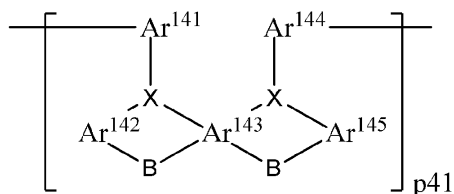
p 3 1 は 1 以上の整数を表す；

Ar¹³¹ は 1 価の芳香族基または 1 価の複素芳香族基を表し、Ar¹³² は 3 価の芳香族基または 3 価の複素芳香族基を表し、Ar¹³² が前記一般式 2 中の L と結合し、p 3 1 個の Ar¹³² どうしが互いに結合して縮環してもよく、Ar¹³³ は 4 価の芳香族基または 4 価の複素芳香族基を表し、Ar¹³⁴ および Ar¹³⁵ はそれぞれ独立に 2 価の芳香族基または 2 価の複素芳香族基を表す；

B はそれぞれ独立に 2 価の連結基を表し、ただし 2 価の連結基 B には単結合が含まれる；

【化9】

一般式 2 - 3 C



一般式 2 - 3 C 中、X は窒素原子を表す；

p 4 1 は 1 以上の整数を表す；

Ar¹⁴¹、Ar¹⁴²、Ar¹⁴⁴ および Ar¹⁴⁵ は 2 価の芳香族基または 2 価の複素芳香族基を表し、Ar¹⁴¹ が前記一般式 2 中の L と結合し、p 4 1 個の Ar¹⁴¹ どうしが互いに結合して縮環してもよく、Ar¹⁴³ は 4 価の芳香族基または 4 価の複素芳香族基を表し、

10

20

30

40

50

Bはそれぞれ独立に2価の連結基を表し、ただし2価の連結基Bには単結合が含まれる。

【請求項2】

前記2価の連結基Bがそれぞれ独立に単結合、置換メチレン基、置換エチレン基または置換もしくは無置換のオルトフェニレン基である、請求項1に記載の有機半導体膜形成用の組成物。

【請求項3】

前記オリゴマーYの分子量が200～5,000である、請求項1または2に記載の有機半導体膜形成用の組成物。

【請求項4】

前記縮合多環芳香族化合物Xがベンゼン環とチオフェン環が3～7環縮環した縮合多環芳香族化合物である、請求項1～3のいずれか一項に記載の有機半導体膜形成用の組成物。

【請求項5】

さらにポリマーバインダーを含有する、請求項1～4のいずれか一項に記載の有機半導体膜形成用の組成物。

【請求項6】

請求項1～5のいずれか一項に記載の有機半導体膜形成用の組成物を含有する、非発光性有機半導体デバイス用有機半導体材料。

【請求項7】

請求項1～5のいずれか一項に記載の有機半導体膜形成用の組成物を含有する、有機トランジスタ用材料。

【請求項8】

請求項1～5のいずれか一項に記載の有機半導体膜形成用の組成物を含有する、非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液。

【請求項9】

請求項1～5のいずれか一項に記載の有機半導体膜形成用の組成物を含有する、非発光性有機半導体デバイス用インク。

【請求項10】

請求項1～5のいずれか一項に記載の有機半導体膜形成用の組成物を含有する、非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜。

【請求項11】

請求項1～5のいずれか一項に記載の有機半導体膜形成用の組成物を、基板上に塗布することにより得られた、非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜。

【請求項12】

半導体活性層が、請求項1～5のいずれか一項に記載の有機半導体膜形成用の組成物、あるいは、請求項10または11に記載の非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜を含有する、有機トランジスタ。

【請求項13】

基板上に絶縁体層を有し、
前記絶縁体層の片側にお互いに離間したソース電極およびドレイン電極を有し、
前記絶縁体層のもう片側にゲート電極を有し、
前記ソース電極、前記ドレイン電極および前記絶縁体層に接した前記半導体活性層を有し、
前記基板、前記ゲート電極、前記絶縁体層および前記半導体活性層が積層した構造の有機トランジスタである、請求項12に記載の有機トランジスタ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機半導体膜形成用の組成物、非発光性有機半導体デバイス用有機半導体材

10

20

30

40

50

料、有機トランジスタ用材料、非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液、非発光性有機半導体デバイス用インク、非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜および有機トランジスタに関する。より詳しくは、本発明は、有機半導体膜を形成した場合にキャリア移動度が高く、大気安定性が良好であり、耐熱性が良好である有機半導体膜形成用の組成物、非発光性有機半導体デバイス用有機半導体材料、有機トランジスタ用材料、非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液、非発光性有機半導体デバイス用インク、非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜および有機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（本明細書中、「非発光性」とは、室温、大気下 0.1 mW/cm^2 の電流密度でデバイスに電流を流した場合に、 1 lm/W 以下の発光効率のことを言う。非発光性有機半導体デバイスと言え、有機電界発光素子などの発光性有機半導体デバイスを除く有機半導体デバイスを意味する）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。

【0003】

有機トランジスタ（有機薄膜トランジスタと言われることもある。有機膜トランジスタも同義である）は大気下塗布系のような簡便な装置で有機膜である半導体活性層が形成できることから将来の半導体技術として期待されている。

【0004】

縮合多環芳香族化合物である有機半導体に対して高分子化合物などのバインダーを組み合わせ半導体活性層（有機半導体層）を形成した例が知られている（例えば、特許文献1および2）。

特許文献1には、縮合多環芳香族化合物である有機半導体としてベンゾチエノベンゾチオフェン（BTBTとも言う）誘導体、バインダーとしてポリトリアリールアミン（PTAAとも言う）類を用いてコンポジット化することにより、基板内の均一性の高い膜を得ることが記載されている。しかしながら、特許文献1の実施例には、このようなコンポジット化をした場合のキャリア移動度が、低分子の有機半導体を単独で用いた場合のキャリア移動度よりも低下すること（ $2.75 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ から、 $1.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に低下）も記載されている。

【0005】

特許文献2には、縮合多環芳香族化合物である有機半導体としてトリイソプロピルシリルエチニル基（TIPSとも言う）で置換されたポリアセン類（特にペンタセン）、半導体バインダーとしてPTAA類を用いることで、キャリア移動度が高い膜を得られることが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】国際公開WO2012/033073号

【特許文献2】国際公開WO2005/055248号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明者が特許文献1に記載されている有機半導体とバインダーを組み合わせ半導体

10

20

30

40

50

活性層に用いて有機トランジスタを形成したところ、キャリア移動度が十分ではないことがわかった。

また、特許文献2に記載されている有機半導体とバインダーを組み合わせる半導体活性層に用いて有機トランジスタを形成したところ、実用できるレベルの素子駆動安定性を有しないことがわかった。本発明者が検討したところ、ポリアセン類を有機半導体として用いているために大気安定性に問題があり、特許文献2に記載されているバインダーはポリアセン類に組み合わせても大気安定性が十分に改善されないことがわかった。

【0008】

一方、有機トランジスタ素子の製造工程では電極を製造した後の加熱アニール工程などをはじめとして100～200程度の熱がかかることが多く、本発明者が特許文献1や2に記載の縮合多環芳香族化合物である有機半導体を単独で用いて半導体活性層を形成したところ、加熱アニール後に半導体特性(キャリア移動度)が劣化してしまい、耐熱性に問題もあることがわかった。

10

【0009】

そこで本発明者は、このような従来技術の課題を解決するために検討を進めた。本発明が解決しようとする課題は、有機半導体膜を形成した場合にキャリア移動度が高く、大気安定性が良好であり、耐熱性が良好である有機半導体膜形成用の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】

【0010】

上記の課題を解決するために鋭意検討を行った結果、多環縮合芳香族化合物と、半導体特性やイオン化ポテンシャルが適切な範囲となるように設計した特定の含ヘテロ環の縮合多環骨格を有するオリゴマーの両方を半導体活性層に使用することで、キャリア移動度が高くなり、大気安定性が良好となり、有機トランジスタ素子を加熱後(例えば100～200)の移動度低下を抑制することができることを見出した。換言すれば、有機半導体膜を形成した場合にキャリア移動度が高く、大気安定性が良好であり、耐熱性が良好である有機半導体膜形成用の組成物を提供できることを見出し、本発明に至った。

20

上記課題を解決するための具体的な手段である本発明は、以下の構成を有する。

【0011】

[1] 縮合多環芳香族化合物Xと、

オリゴマーYとを含み、

縮合多環芳香族化合物Xは下記一般式1または一般式2で表されるオリゴマーではなく、

30

オリゴマーYが、下記一般式1または一般式2で表されるオリゴマーである、有機半導体膜形成用の組成物；

一般式1 $T_L - M^1 - T_R$

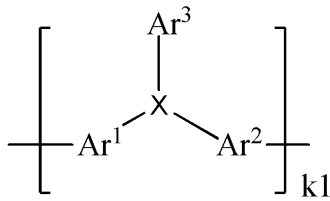
一般式1中、 T_L および T_R はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、あるいは、1価の芳香族基、複素芳香族基または炭化水素基を表す；

M^1 は下記一般式1-1、一般式1-2、一般式1-3A、一般式1-3Bおよび一般式1-3Cのいずれか1つで表される2価の連結基または下記一般式1-1、一般式1-2、一般式1-3A、一般式1-3Bおよび一般式1-3Cのいずれかで表される2価の連結基が2つ以上結合した2価の基を表す；

40

【化 1】

一般式 1 - 1



一般式 1 - 1 中、X は窒素原子またはリン原子を表す；

k 1 は 1 以上の整数を表す；

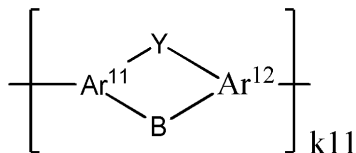
Ar¹ および Ar² はそれぞれ独立に 2 価の芳香族基または 2 価の複素芳香族基を表し、

Ar³ は 1 価の芳香族基または 1 価の複素芳香族基を表し、

Ar¹ と Ar² の組、Ar² と Ar³ の組および Ar³ と Ar¹ の組のうちいずれか 1 組以上がそれぞれ独立な 2 価の連結基 B を介して結合して縮環し、ただし 2 価の連結基 B には単結合が含まれる；

【化 2】

一般式 1 - 2



一般式 1 - 2 中、Y は酸素原子、硫黄原子またはセレン原子を表す；

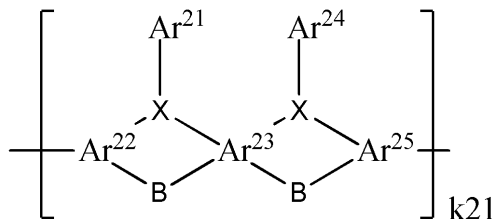
k 1 1 は 1 以上の整数を表す；

Ar¹¹ および Ar¹² はそれぞれ独立に 3 価の芳香族基または 3 価の複素芳香族基を表す；

B は 2 価の連結基を表し、ただし 2 価の連結基 B には単結合が含まれる；

【化 3】

一般式 1 - 3 A



一般式 1 - 3 A 中、X はそれぞれ独立に窒素原子またはリン原子を表す；

k 2 1 は 1 以上の整数を表す；

Ar²¹ および Ar²⁴ はそれぞれ独立に 1 価の芳香族基または 1 価の複素芳香族基を表し、

Ar²² および Ar²⁵ はそれぞれ独立に 3 価の芳香族基または 3 価の複素芳香族基を表し、

Ar²³ は 4 価の芳香族基または 4 価の複素芳香族基を表す；

B はそれぞれ独立に 2 価の連結基を表し、ただし 2 価の連結基 B には単結合が含まれる；

；

10

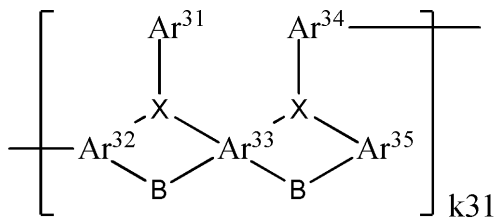
20

30

40

【化4】

一般式 1 - 3 B



一般式 1 - 3 B 中、X はそれぞれ独立に窒素原子またはリン原子を表す；

k 3 1 は 1 以上の整数を表す；

Ar^{3 1} は 1 価の芳香族基または 1 価の複素芳香族基を表し、

Ar^{3 2} は 3 価の芳香族基または 3 価の複素芳香族基を表し、

Ar^{3 3} は 4 価の芳香族基または 4 価の複素芳香族基を表し、

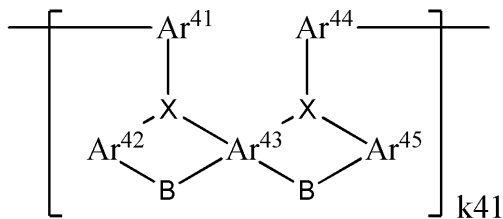
Ar^{3 4} および Ar^{3 5} はそれぞれ独立に 2 価の芳香族基または 2 価の複素芳香族基を表す；

B はそれぞれ独立に 2 価の連結基を表し、ただし 2 価の連結基 B には単結合が含まれる

；

【化5】

一般式 1 - 3 C



一般式 1 - 3 C 中、X はそれぞれ独立に窒素原子またはリン原子を表す；

k 4 1 は 1 以上の整数を表す；

Ar^{4 1}、Ar^{4 2}、Ar^{4 4} および Ar^{4 5} は 2 価の芳香族基または 2 価の複素芳香族基を表し、

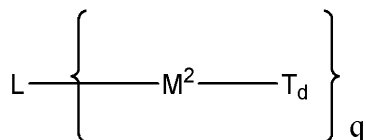
Ar^{4 3} は 4 価の芳香族基または 4 価の複素芳香族基を表し、

B はそれぞれ独立に 2 価の連結基を表し、ただし 2 価の連結基 B には単結合が含まれる

；

【化6】

一般式 2



一般式 2 中、

L は 3 価以上の連結基を表す；

q は 3 以上の整数を表す；

T_d は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、あるいは、1 価の芳香族基、複素芳香族基または炭化水素基を表す；

M² は下記一般式 2 - 1、一般式 2 - 2、一般式 2 - 3 A、一般式 2 - 3 B および一般式 2 - 3 C のいずれか 1 つで表される 2 価の連結基を表す；

10

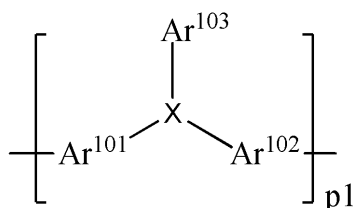
20

30

40

【化7】

一般式2-1



一般式2-1中、Xは窒素原子またはリン原子を表す；

p1は1以上の整数を表す；

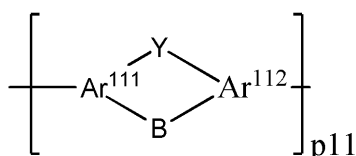
Ar¹⁰¹およびAr¹⁰²はそれぞれ独立に2価の芳香族基または2価の複素芳香族基を表し、Ar¹⁰¹が一般式2中のLと結合し、p1個のAr¹⁰¹どうしが互いに結合して縮環してもよい；

Ar¹⁰³は1価の芳香族基または1価の複素芳香族基を表し、

Ar¹⁰¹とAr¹⁰²の組、Ar¹⁰²とAr¹⁰³の組およびAr¹⁰³とAr¹⁰¹の組のうちいずれか1組以上がそれぞれ独立な2価の連結基Bを介して結合して縮環し、ただし2価の連結基Bには単結合が含まれる；

【化8】

一般式2-2



一般式2-2中、Yは酸素原子、硫黄原子またはセレン原子を表す；

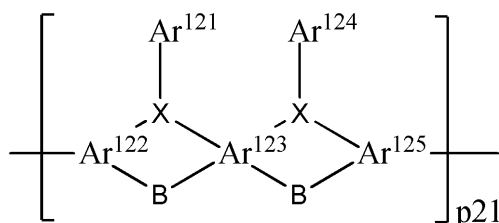
p11は1以上の整数を表す；

Ar¹¹¹およびAr¹¹²はそれぞれ独立に3価の芳香族基または3価の複素芳香族基を表し、Ar¹¹¹が一般式2中のLと結合し、p11個のAr¹¹¹どうしが互いに結合して縮環してもよい；

Bは2価の連結基を表し、ただし2価の連結基Bには単結合が含まれる；

【化9】

一般式2-3A



一般式2-3A中、Xはそれぞれ独立に窒素原子またはリン原子を表す；

p21は1以上の整数を表す；

Ar¹²¹およびAr¹²⁴はそれぞれ独立に1価の芳香族基または1価の複素芳香族基を表し、

Ar¹²²およびAr¹²⁵はそれぞれ独立に3価の芳香族基または3価の複素芳香族基を表し、Ar¹²²が一般式2中のLと結合し、p21個のAr¹²²どうしが互いに結合して縮環してもよい；

Ar¹²³は4価の芳香族基または4価の複素芳香族基を表し、

Bはそれぞれ独立に2価の連結基を表し、ただし2価の連結基Bには単結合が含まれる；

；

10

20

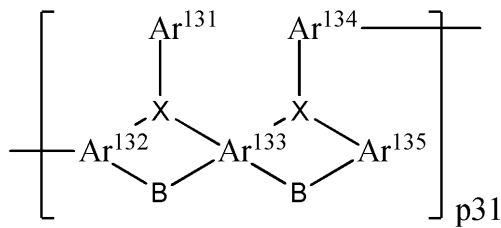
30

40

50

【化10】

一般式2-3B



一般式2-3B中、Xはそれぞれ独立に窒素原子またはリン原子を表す；

10

p31は1以上の整数を表す；

Ar¹³¹は1価の芳香族基または1価の複素芳香族基を表し、

Ar¹³²は3価の芳香族基または3価の複素芳香族基を表し、Ar¹³²が一般式2中のLと結合し、p31個のAr¹³²どうしが互いに結合して縮環してもよく、

Ar¹³³は4価の芳香族基または4価の複素芳香族基を表し、

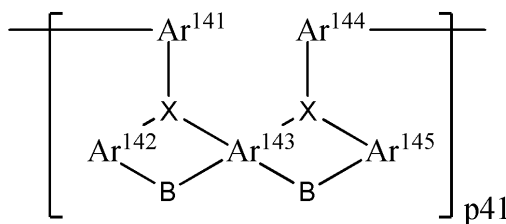
Ar¹³⁴およびAr¹³⁵はそれぞれ独立に2価の芳香族基または2価の複素芳香族基を表す；

Bはそれぞれ独立に2価の連結基を表し、ただし2価の連結基Bには単結合が含まれる；

【化11】

20

一般式2-3C



一般式2-3C中、Xはそれぞれ独立に窒素原子またはリン原子を表す；

30

p41は1以上の整数を表す；

Ar¹⁴¹、Ar¹⁴²、Ar¹⁴⁴およびAr¹⁴⁵は2価の芳香族基または2価の複素芳香族基を表し、Ar¹⁴¹が一般式2中のLと結合し、p41個のAr¹⁴¹どうしが互いに結合して縮環してもよく、

Ar¹⁴³は4価の芳香族基または4価の複素芳香族基を表し、

Bはそれぞれ独立に2価の連結基を表し、ただし2価の連結基Bには単結合が含まれる。

【2】 【1】に記載の有機半導体膜形成用の組成物は、オリゴマーYが、一般式1で表されるオリゴマーであり、

M¹が一般式1-1、一般式1-3A、一般式1-3Bおよび一般式1-3Cのいずれかで表される2価の連結基、または上記一般式1-1、一般式1-3A、一般式1-3Bおよび一般式1-3Cのいずれかで表される2価の連結基が2つ以上結合した2価の基であり、

40

Xが窒素原子であることが好ましい。

【3】 【1】に記載の有機半導体膜形成用の組成物は、オリゴマーYが、一般式2で表されるオリゴマーであり、

M²が一般式2-1、一般式2-3A、一般式2-3Bおよび一般式2-3Cのいずれかで表される2価の連結基であり、

Xが窒素原子であることが好ましい。

【4】 【1】～【3】のいずれか一つに記載の有機半導体膜形成用の組成物は、2価の連結基Bがそれぞれ独立に単結合、置換メチレン基、置換エチレン基または置換もしくは

50

無置換のオルトフェニレン基であることが好ましい。

[5] [1] ~ [4] のいずれか一つに記載の有機半導体膜形成用の組成物は、オリゴマー Y の分子量が 500 ~ 5,000 であることが好ましい。

[6] [1] ~ [5] のいずれか一つに記載の有機半導体膜形成用の組成物は、縮合多環芳香族化合物 X がベンゼン環とチオフェン環が 3 ~ 7 環縮環した縮合多環芳香族化合物であることが好ましい。

[7] [1] ~ [6] のいずれか一つに記載の有機半導体膜形成用の組成物は、さらにポリマーバインダーを含有することが好ましい。

[8] [1] ~ [7] のいずれか一つに記載の有機半導体膜形成用の組成物を含有する、非発光性有機半導体デバイス用有機半導体材料。

10

[9] [1] ~ [7] のいずれか一つに記載の有機半導体膜形成用の組成物を含有する、有機トランジスタ用材料。

[10] [1] ~ [7] のいずれか一つに記載の有機半導体膜形成用の組成物を含有する、非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液。

[11] [1] ~ [7] のいずれか一つに記載の有機半導体膜形成用の組成物を含有する、非発光性有機半導体デバイス用インク。

[12] [1] ~ [7] のいずれか一つに記載の有機半導体膜形成用の組成物を含有する、非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜。

[13] [1] ~ [7] のいずれか一つに記載の有機半導体膜形成用の組成物を、基板上に塗布することにより得られた、非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜。

20

[14] 半導体活性層が、[1] ~ [7] のいずれか一つに記載の有機半導体膜形成用の組成物、あるいは [12] または [13] に記載の非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜を含有する、有機トランジスタ。

[15] [14] に記載の有機トランジスタは、基板上に絶縁体層を有し、絶縁体層の片側にお互いに離間したソース電極およびドレイン電極を有し、絶縁体層のもう片側にゲート電極を有し、ソース電極、ドレイン電極および絶縁体層に接した半導体活性層を有し、基板、ゲート電極、絶縁体層および半導体活性層が積層した構造の有機トランジスタであることが好ましい。

【発明の効果】

30

【0012】

本発明によれば、有機半導体膜を形成した場合にキャリア移動度が高く、大気安定性が良好であり、耐熱性が良好である有機半導体膜形成用の組成物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】図1は、本発明の有機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】

【0014】

40

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。

【0015】

【有機半導体膜形成用の組成物】

本発明の有機半導体膜形成用の組成物（以下、本発明の組成物とも言う）は、縮合多環

50

芳香族化合物 X と、

オリゴマー Y とを含み、

縮合多環芳香族化合物 X は下記一般式 1 または一般式 2 で表されるオリゴマーではなく、

オリゴマー Y が、下記一般式 1 または一般式 2 で表されるオリゴマーである。

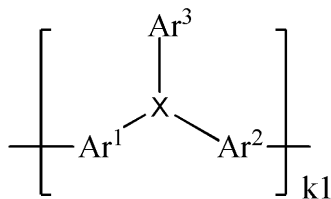
一般式 1 $T_L - M^1 - T_R$

一般式 1 中、 T_L および T_R はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、あるいは、1 価の芳香族基、複素芳香族基または炭化水素基を表す；

M^1 は下記一般式 1 - 1、一般式 1 - 2、一般式 1 - 3 A、一般式 1 - 3 B および一般式 1 - 3 C のいずれか 1 つで表される 2 価の連結基または下記一般式 1 - 1、一般式 1 - 2、一般式 1 - 3 A、一般式 1 - 3 B および一般式 1 - 3 C のいずれかで表される 2 価の連結基が 2 つ以上結合した 2 価の基を表す；

【化 1 2】

一般式 1 - 1



一般式 1 - 1 中、X は窒素原子またはリン原子を表す；

$k1$ は 1 以上の整数を表す；

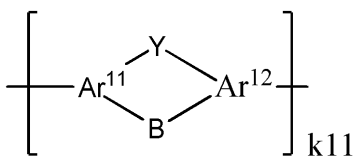
Ar^1 および Ar^2 はそれぞれ独立に 2 価の芳香族基または 2 価の複素芳香族基を表し、

Ar^3 は 1 価の芳香族基または 1 価の複素芳香族基を表し、

Ar^1 と Ar^2 の組、 Ar^2 と Ar^3 の組および Ar^3 と Ar^1 の組のうちいずれか 1 組以上がそれぞれ独立な 2 価の連結基 B を介して結合して縮環し、ただし 2 価の連結基 B には単結合が含まれる；

【化 1 3】

一般式 1 - 2



一般式 1 - 2 中、Y は酸素原子、硫黄原子またはセレン原子を表す；

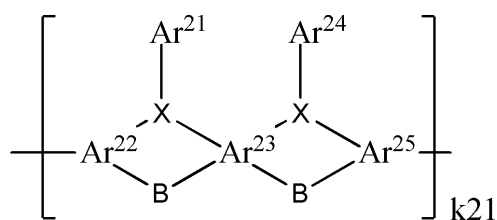
$k11$ は 1 以上の整数を表す；

Ar^{11} および Ar^{12} はそれぞれ独立に 3 価の芳香族基または 3 価の複素芳香族基を表す；

B は 2 価の連結基を表し、ただし 2 価の連結基 B には単結合が含まれる；

【化14】

一般式1-3A



一般式1-3A中、Xはそれぞれ独立に窒素原子またはリン原子を表す；

k21は1以上の整数を表す；

Ar²¹およびAr²⁴はそれぞれ独立に1価の芳香族基または1価の複素芳香族基を表し、

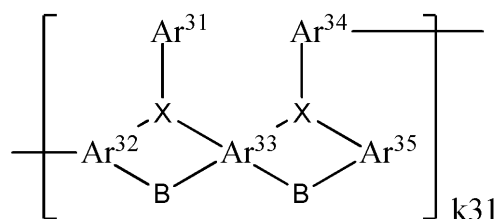
Ar²²およびAr²⁵はそれぞれ独立に3価の芳香族基または3価の複素芳香族基を表し、

Ar²³は4価の芳香族基または4価の複素芳香族基を表す；

Bはそれぞれ独立に2価の連結基を表し、ただし2価の連結基Bには単結合が含まれる；

【化15】

一般式1-3B



一般式1-3B中、Xはそれぞれ独立に窒素原子またはリン原子を表す；

k31は1以上の整数を表す；

Ar³¹は1価の芳香族基または1価の複素芳香族基を表し、

Ar³²は3価の芳香族基または3価の複素芳香族基を表し、

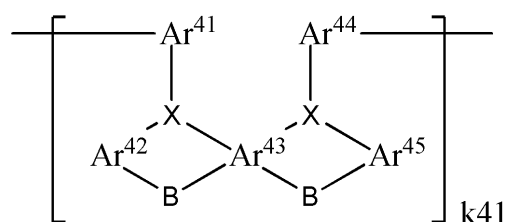
Ar³³は4価の芳香族基または4価の複素芳香族基を表し、

Ar³⁴およびAr³⁵はそれぞれ独立に2価の芳香族基または2価の複素芳香族基を表す；

Bはそれぞれ独立に2価の連結基を表し、ただし2価の連結基Bには単結合が含まれる；

【化16】

一般式1-3C



一般式1-3C中、Xはそれぞれ独立に窒素原子またはリン原子を表す；

k41は1以上の整数を表す；

Ar⁴¹、Ar⁴²、Ar⁴⁴およびAr⁴⁵は2価の芳香族基または2価の複素芳香族基を表し、

Ar⁴³は4価の芳香族基または4価の複素芳香族基を表し、

10

20

30

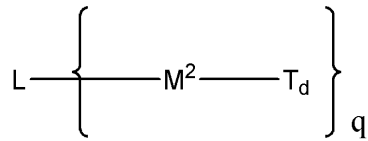
40

50

Bはそれぞれ独立に2価の連結基を表し、ただし2価の連結基Bには単結合が含まれる；

【化17】

一般式2



一般式2中、

Lは3価以上の連結基を表す；

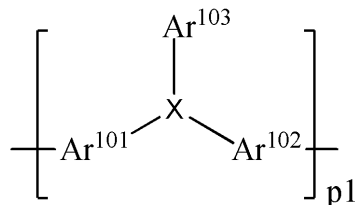
qは3以上の整数を表す；

T_dは、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、あるいは、1価の芳香族基、複素芳香族基または炭化水素基を表す；

M²は下記一般式2-1、一般式2-2、一般式2-3A、一般式2-3Bおよび一般式2-3Cのいずれか1つで表される2価の連結基を表す；

【化18】

一般式2-1



一般式2-1中、Xは窒素原子またはリン原子を表す；

p1は1以上の整数を表す；

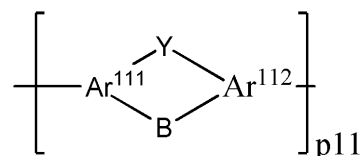
Ar¹⁰¹およびAr¹⁰²はそれぞれ独立に2価の芳香族基または2価の複素芳香族基を表し、Ar¹⁰¹が一般式2中のLと結合し、p1個のAr¹⁰¹どうしが互いに結合して縮環してもよい；

Ar¹⁰³は1価の芳香族基または1価の複素芳香族基を表し、

Ar¹⁰¹とAr¹⁰²の組、Ar¹⁰²とAr¹⁰³の組およびAr¹⁰³とAr¹⁰¹の組のうちいずれか1組以上がそれぞれ独立な2価の連結基Bを介して結合して縮環し、ただし2価の連結基Bには単結合が含まれる；

【化19】

一般式2-2



一般式2-2中、Yは酸素原子、硫黄原子またはセレン原子を表す；

p11は1以上の整数を表す；

Ar¹¹¹およびAr¹¹²はそれぞれ独立に3価の芳香族基または3価の複素芳香族基を表し、Ar¹¹¹が一般式2中のLと結合し、p11個のAr¹¹¹どうしが互いに結合して縮環してもよい；

Bは2価の連結基を表し、ただし2価の連結基Bには単結合が含まれる；

10

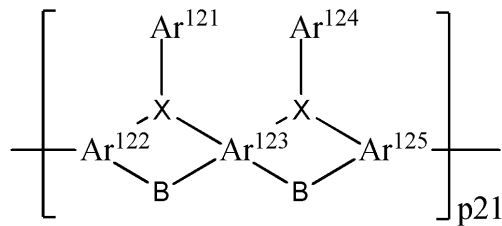
20

30

40

【化20】

一般式2-3A



一般式2-3A中、Xはそれぞれ独立に窒素原子またはリン原子を表す；

10

p21は1以上の整数を表す；

Ar¹²¹およびAr¹²⁴はそれぞれ独立に1価の芳香族基または1価の複素芳香族基を表し、

Ar¹²²およびAr¹²⁵はそれぞれ独立に3価の芳香族基または3価の複素芳香族基を表し、Ar¹²²が一般式2中のLと結合し、p21個のAr¹²²どうしが互いに結合して縮環してもよい；

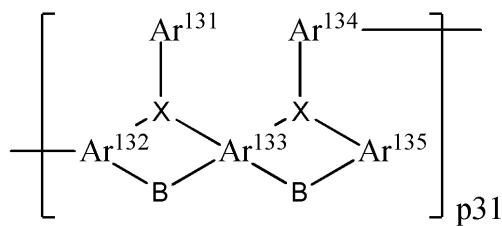
Ar¹²³は4価の芳香族基または4価の複素芳香族基を表し、

Bはそれぞれ独立に2価の連結基を表し、ただし2価の連結基Bには単結合が含まれる；

【化21】

20

一般式2-3B



一般式2-3B中、Xはそれぞれ独立に窒素原子またはリン原子を表す；

p31は1以上の整数を表す；

30

Ar¹³¹は1価の芳香族基または1価の複素芳香族基を表し、

Ar¹³²は3価の芳香族基または3価の複素芳香族基を表し、Ar¹³²が一般式2中のLと結合し、p31個のAr¹³²どうしが互いに結合して縮環してもよく、

Ar¹³³は4価の芳香族基または4価の複素芳香族基を表し、

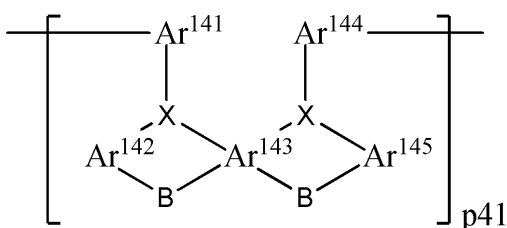
Ar¹³⁴およびAr¹³⁵はそれぞれ独立に2価の芳香族基または2価の複素芳香族基を表す；

Bはそれぞれ独立に2価の連結基を表し、ただし2価の連結基Bには単結合が含まれる；

【化22】

一般式2-3C

40



一般式2-3C中、Xはそれぞれ独立に窒素原子またはリン原子を表す；

p41は1以上の整数を表す；

Ar¹⁴¹、Ar¹⁴²、Ar¹⁴⁴およびAr¹⁴⁵は2価の芳香族基または2価の

50

複素芳香族基を表し、 Ar^{141} が一般式2中のLと結合し、 $p41$ 個の Ar^{141} どうしが互いに結合して縮環してもよく、

Ar^{143} は4価の芳香族基または4価の複素芳香族基を表し、

Bはそれぞれ独立に2価の連結基を表し、ただし2価の連結基Bには単結合が含まれる。

このような構成により、本発明の組成物は、有機半導体膜を形成した場合にキャリア移動度が高く、大気安定性が良好であり、耐熱性が良好である。いかなる理論に拘泥するものでもないが、本発明の組成物では、特定の縮環構造を有するオリゴマーYをバインダーに用いることで、製膜後の加熱アニール処理時に塗膜に発生するクラックを抑制でき、高い移動度を安定的に発現する素子を作製できる。理由は定かではないが、ある程度の運動性を持った（高分子量でない）オリゴマーYをバインダーに用いることで、加熱アニール時に発生する欠陥をバインダーが埋め、さらにこのバインダーがキャリア輸送性の骨格を持っているために加熱アニール前後において高いキャリア移動度を発現したと推定している。特に本発明の組成物の中でも、バインダーであるオリゴマーYがアモルファスバインダーである態様が好ましく、塗布性（基板濡れ性）が良好となり、電極との接合の改良ができ、粒界をアモルファスバインダーにより埋めることで加熱アニール前後の高いキャリア移動度を発現できる。さらに本発明の組成物の中でも、縮合多環芳香族化合物Xが結晶性化合物である態様が好ましく、この態様の場合、縮合多環芳香族化合物Xの結晶領域では縮合多環芳香族化合物Xの結晶膜とアモルファスバインダーであるオリゴマーYが空間的に分離しているため、縦方向のミクロ相分離が生じ、アモルファス性が高いバインダーはアニールしても結晶化しないため、このような縦方向のミクロ相分離が生じた場合に加熱アニール時に欠陥の発生を抑制できると推定している。さらに上記のメカニズムにより、本発明の組成物は、有機半導体膜を形成した場合に、加熱アニール処理時のクラックの発生を抑制できることが好ましい。

また、国際公開WO2012/033073号には、BTBT誘導体とPTAAのコンポジットに構造が限定されており、有機半導体とバインダーのイオン化ポテンシャルの大小関係については記載がない。BTBTとPTAAのコンポジットにおいては、PTAAのIpがBTBTよりも浅いためPTAAによるキャリアトラップにより、国際公開WO2012/033073号の実施例に記載されているような移動度が低下する現象が生じる。また、国際公開WO2012/033073号にはアニール時のクラック抑制効果について一切記載がない。これに対して本発明は、バインダーであるオリゴマーYのイオン化ポテンシャルを制御（適切な分子設計）することにより、キャリア移動度を低下させることなく耐熱性を大幅に向上させることができる。

特許文献2には、加熱アニール時の耐熱性の改善効果についても一切記載がない。これに対して本発明は、有機半導体を、適切に設計された半導体バインダーと混合することにより、大気安定性と耐熱性を両立することができる。

【0016】

以下、本発明の組成物の好ましい態様を説明する。

【0017】

<オリゴマーY>

本発明の組成物は、オリゴマーYを含み、前述のオリゴマーYが、上記一般式1または上記一般式2で表されるオリゴマーである。

このようなオリゴマーYはアモルファス性であることが好ましい。なお、アモルファス性を示すことは、以下の方法で確認できる。

X線回折測定においてブロードなハロー以外の明瞭な回折スポットが観察されないことから、長距離の周期性を有しないアモルファス固体であることが確認できる。

【0018】

オリゴマーYは、共役オリゴマーであっても共役オリゴマーではなくてもよいが、共役オリゴマーであることが、有機半導体膜を形成した場合にキャリア移動度が高く、かつ、加熱アニール後の移動度低下が少なくできる観点から好ましい。

オリゴマー Y が 共役オリゴマーであるとは、オリゴマー Y を構成するすべての繰り返し単位が 共役構造（共役系とも言われる）であることを言う。例えば、オリゴマー Y が上記繰り返し単位 A のみを繰り返し単位を有する場合、オリゴマー Y の繰り返し単位 A が 共役構造であれば、オリゴマー Y も 共役オリゴマーとなる。別の例としては、オリゴマー Y が上記繰り返し単位 A および後述のその他の繰り返し単位 B のみを繰り返し単位として有する場合、オリゴマー Y の繰り返し単位 A が 共役構造であり、かつ、後述のその他の繰り返し単位 B も 共役構造であれば、オリゴマー Y も 共役オリゴマーとなる。

共役構造であることは、H u c k e l 則を満たすか否かによって決定することができる。すなわち、ある構造に含まれる 電子の数が $4n + 2$ (n は 0 以上の整数) であれば、その構造は H u c k e l 則を満たす。本発明において、「芳香族部位」とは、有機化合物における芳香族性をもつ部位のことを言う。分子が芳香族性をもつためには、環状 ($4n + 2$) 電子系 (H u c k e l 則) であり、かつ、平面構造をもつという二つの条件を満たすことが必要となる。

【0019】

(一般式 1 で表されるオリゴマー)

まず、一般式 1 で表されるオリゴマーについて、説明する。一般式 1 で表されるオリゴマーは、繰り返し単位の主鎖骨格に特定の含ヘテロ環の縮合多環骨格を有する主鎖型である。

一般式 1 $T_L - M^1 - T_R$

一般式 1 中、 T_L および T_R はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、あるいは、1 価の芳香族基、複素芳香族基または炭化水素基を表す；

M^1 は一般式 1 - 1、一般式 1 - 2、一般式 1 - 3 A、一般式 1 - 3 B および一般式 1 - 3 C のいずれか 1 つで表される 2 価の連結基または一般式 1 - 1、一般式 1 - 2、一般式 1 - 3 A、一般式 1 - 3 B および一般式 1 - 3 C のいずれかで表される 2 価の連結基が 2 つ以上結合した 2 価の基を表す。

【0020】

一般式 1 中、 T_L および T_R はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、あるいは、1 価の芳香族基、複素芳香族基または炭化水素基を表す。 T_L および T_R が表す 1 価の芳香族基、複素芳香族基または炭化水素基は置換基を有していてもよい。

T_L および T_R が表すことができるハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。

T_L および T_R が表すことができる 1 価の芳香族基としては、単環もしくは多環縮環のアリール基を挙げることができ、炭素数 6 ~ 30 であることが好ましく、炭素数 6 ~ 20 であることがより好ましく、フェニル基、ナフチル基が好ましい。 T_L および T_R が表す 1 価の芳香族基が有していてもよい置換基としては特に制限はなく、以下に置換基群 A として挙げた置換基が適用できる。 T_L および T_R が表す 1 価の芳香族基が有していてもよい置換基としては以下の置換基群 A の中でも、アルキル基であることが好ましく、分枝アルキル基であることが特に好ましく、tert-ブチル基であることがより特に好ましい。また、 T_L および T_R が表す 1 価の芳香族基、複素芳香族基または炭化水素基が有する置換基の数も特に制限は無いが、0 ~ 4 個であることが好ましく、0 ~ 2 個であることがより好ましい。

【0021】

- 置換基群 A -

アルキル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 10 であり、例えばメチル、エチル、イソプロピル、tert-ブチル、n-オクチル、n-デシル、n-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。)、アルケニル基 (好ましくは炭素数 2 ~ 30、より好ましくは炭素数 2 ~ 20、特に好ましくは炭素数 2 ~ 10 であり、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニルなどが挙げられる。)、アルキニル基 (好ましくは炭素数 2 ~ 30、より好ましくは炭素数 2 ~ 20、特に好ましくは炭素数 2 ~ 10 であり、例えばプロパルギル、3-ペンチニルなどが挙げられる。)、アリール基 (好ましくは炭素数

10

20

30

40

50

6 ~ 30、より好ましくは炭素数 6 ~ 20、特に好ましくは炭素数 6 ~ 12 であり、例えばフェニル、パラ-メチルフェニル、ナフチル、アントラニルなどが挙げられる。)、アミノ基(好ましくは炭素数 0 ~ 30、より好ましくは炭素数 0 ~ 20、特に好ましくは炭素数 0 ~ 10 であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 10 であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ、2-エチルヘキシロキシなどが挙げられる。)、アリーロキシ基(好ましくは炭素数 6 ~ 30、より好ましくは炭素数 6 ~ 20、特に好ましくは炭素数 6 ~ 12 であり、例えばフェニルオキシ、1-ナフチルオキシ、2-ナフチルオキシなどが挙げられる。)、ヘテロ環オキシ基(好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばピリジルオキシ、ピラジロキシ、ピリミジルオキシ、キノリルオキシなどが挙げられる。)、アシル基(好ましくは炭素数 2 ~ 30、より好ましくは炭素数 2 ~ 20、特に好ましくは炭素数 2 ~ 12 であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピパロイルなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数 2 ~ 30、より好ましくは炭素数 2 ~ 20、特に好ましくは炭素数 2 ~ 12 であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどが挙げられる。)、アリーロキシカルボニル基(好ましくは炭素数 7 ~ 30、より好ましくは炭素数 7 ~ 20、特に好ましくは炭素数 7 ~ 12 であり、例えばフェニルオキシカルボニルなどが挙げられる。)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数 2 ~ 30、より好ましくは炭素数 2 ~ 20、特に好ましくは炭素数 2 ~ 10 であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシなどが挙げられる。)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数 2 ~ 30、より好ましくは炭素数 2 ~ 20、特に好ましくは炭素数 2 ~ 10 であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数 2 ~ 30、より好ましくは炭素数 2 ~ 20、特に好ましくは炭素数 2 ~ 12 であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、アリーロキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数 7 ~ 30、より好ましくは炭素数 7 ~ 20、特に好ましくは炭素数 7 ~ 12 であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。)、スルファモイル基(好ましくは炭素数 0 ~ 30、より好ましくは炭素数 0 ~ 20、特に好ましくは炭素数 0 ~ 12 であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。)、カルバモイル基(好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。)、アリールチオ基(好ましくは炭素数 6 ~ 30、より好ましくは炭素数 6 ~ 20、特に好ましくは炭素数 6 ~ 12 であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。)、ヘテロ環チオ基(好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばピリジルチオ、2-ベンズイミゾリルチオ、2-ベンズオキサゾリルチオ、2-ベンズチアゾリルチオなどが挙げられる。)、スルホニル基(好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメシル、トシルなどが挙げられる。)、スルフィニル基(好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドな

10

20

30

40

50

どが挙げられる。)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(芳香族ヘテロ環基も包含し、好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~12であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子、ケイ素原子、セレン原子、テルル原子であり、具体的にはピリジル、ピラジニル、ピリミジル、ピリダジニル、ピロリル、ピラゾリル、トリアゾリル、イミダゾリル、オキサゾリル、チアゾリル、イソキサゾリル、イソチアゾリル、キノリル、フリル、チエニル、セレノフェニル、テルロフェニル、ペペリジル、ペペリジノ、モルホリノ、ピロリジル、ピロリジノ、ベンゾオキサゾリル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾチアゾリル、カルバゾリル基、アゼピニル基、シロリル基などが挙げられる。)、シリル基(好ましくは炭素数3~40、より好ましくは炭素数3~30、特に好ましくは炭素数3~24であり、例えばトリメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる。)、シリルオキシ基(好ましくは炭素数3~40、より好ましくは炭素数3~30、特に好ましくは炭素数3~24であり、例えばトリメチルシリルオキシ、トリフェニルシリルオキシなどが挙げられる。)、ホスホリル基(例えばジフェニルホスホリル基、ジメチルホスホリル基などが挙げられる。)が挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよく、更なる置換基としては、以上に説明した置換基群Aから選択される基を挙げることができる。

10

【0022】

T_L および T_R が表すことができる1価の複素芳香族基としては、単環もしくは多環縮環の複素芳香族基を挙げることができ、炭素数4~30であることが好ましく、炭素数4~20であることがより好ましく、カルバゾリル基、アクリダニル基、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基が特に好ましい。 T_L および T_R が表す1価の複素芳香族基が有していてもよい置換基としては特に制限はなく、前述の置換基群Aとして挙げた置換基を挙げることができ、好ましい範囲は T_L および T_R が表す1価の芳香族基が有していてもよい置換基の好ましい範囲と同様である。

20

T_L および T_R が表すことができる1価の炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基を挙げることができ、炭素数4~30であることが好ましく、炭素数4~20であることがより好ましく、メチル基、イソプロピル基、ターシャリーブチル基が特に好ましい。 T_L および T_R が表す1価の炭化水素基が有していてもよい置換基としては特に制限はなく、前述の置換基群Aとして挙げた置換基を挙げることができ、好ましい範囲は T_L および T_R が表す1価の芳香族基が有していてもよい置換基の好ましい範囲と同様である。

30

これらの中でも T_L および T_R はそれぞれ独立に水素原子、あるいは、1価の芳香族基、複素芳香族基または炭化水素基であることが好ましく、1価の芳香族基または複素芳香族基であることがより好ましく、1価の複素芳香族基であることが特に好ましい。

【0023】

一般式1中、 M^1 は一般式1-1、一般式1-2、一般式1-3A、一般式1-3Bおよび一般式1-3Cのいずれか1つで表される2価の連結基または一般式1-1、一般式1-2、一般式1-3A、一般式1-3Bおよび一般式1-3Cのいずれかで表される2価の連結基が2つ以上結合した2価の基を表す。これらの中でも M^1 が一般式1-1、一般式1-3A、一般式1-3Bおよび一般式1-3Cのいずれかで表される2価の連結基、または上記一般式1-1、一般式1-3A、一般式1-3Bおよび一般式1-3Cのいずれかで表される2価の連結基が2つ以上結合した2価の基であることが好ましく、一般式1-1および一般式1-3Aのいずれかで表される2価の連結基、または上記一般式1-1および一般式1-3Aのいずれかで表される2価の連結基が2つ以上結合した2価の基であることがより好ましく、一般式1-1または一般式1-3Aで表される2価の連結基であることが特に好ましく、一般式1-1で表される2価の連結基であることがより特に好ましい。

40

【0024】

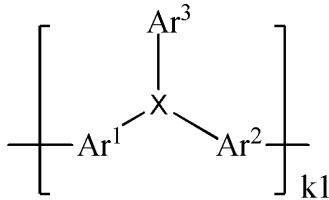
50

一般式 1 - 1、一般式 1 - 2、一般式 1 - 3 A、一般式 1 - 3 B または一般式 1 - 3 C で表される 2 価の連結基について、それぞれの好ましい態様を以下において説明する。

【 0 0 2 5 】

【 化 2 3 】

一般式 1 - 1



10

一般式 1 - 1 中、X は窒素原子またはリン原子を表す；

k 1 は 1 以上の整数を表す；

Ar¹ および Ar² はそれぞれ独立に 2 価の芳香族基または 2 価の複素芳香族基を表し、

Ar³ は 1 価の芳香族基または 1 価の複素芳香族基を表し、

Ar¹ と Ar² の組、Ar² と Ar³ の組および Ar³ と Ar¹ の組のうちいずれか 1 組以上がそれぞれ独立な 2 価の連結基 B を介して結合して縮環し、ただし 2 価の連結基 B には単結合が含まれる；

20

【 0 0 2 6 】

一般式 1 - 1 中、X は窒素原子またはリン原子を表し、窒素原子であることが好ましい。

一般式 1 - 1 中、k 1 は 1 以上の整数を表し、1 ~ 7 であることが好ましく、1 ~ 5 であることがより好ましく、1 ~ 3 であることが特に好ましく、1 または 2 であることがより特に好ましい。

一般式 1 - 1 中、Ar¹ および Ar² はそれぞれ独立に 2 価の芳香族基または 2 価の複素芳香族基を表し、2 価の芳香族基であることが好ましい。Ar¹ および Ar² が表すことができる 2 価の芳香族基としては、炭素数 6 ~ 30 の 2 価の芳香族基が好ましく、炭素数 6 ~ 20 の 2 価の芳香族基がより好ましく、炭素数 6 ~ 10 の 2 価の芳香族基が特に好ましく、フェニレン基がより特に好ましい。Ar¹ および Ar² が表すことができる 2 価の複素芳香族基としては、炭素数 4 ~ 30 の 2 価の複素芳香族基が好ましく、炭素数 4 ~ 20 の 2 価の複素芳香族基がより好ましく、炭素数 4 ~ 10 の 2 価の複素芳香族基が特に好ましく、チエニレン基がより特に好ましい。

30

一般式 1 - 1 中、Ar³ は 1 価の芳香族基または 1 価の複素芳香族基を表し、1 価の芳香族基であることが好ましい。Ar³ が表すことができる 1 価の芳香族基としては、炭素数 6 ~ 30 の 1 価の芳香族基が好ましく、炭素数 6 ~ 20 の 1 価の芳香族基がより好ましく、炭素数 6 ~ 14 の 1 価の芳香族基が特に好ましく、フェニル基、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基、アントラセニル基がより特に好ましい。Ar¹ および Ar² が表すことができる 2 価の複素芳香族基としては、炭素数 4 ~ 30 の 1 価の複素芳香族基が好ましく、炭素数 4 ~ 20 の 1 価の複素芳香族基がより好ましく、炭素数 4 ~ 10 の 1 価の複素芳香族基が特に好ましく、チエニル基がより特に好ましい。

40

一般式 1 - 1 中、Ar¹ と Ar² の組、Ar² と Ar³ の組および Ar³ と Ar¹ の組のうちいずれか 1 組以上がそれぞれ独立な 2 価の連結基 B を介して結合して縮環し、Ar¹ と Ar² の組のみが 2 価の連結基 B を介して結合して縮環するか、Ar² と Ar³ の組および Ar³ と Ar¹ の組の両方がそれぞれ独立な 2 価の連結基 B を介して結合して縮環することが好ましく、Ar¹ と Ar² の組のみが 2 価の連結基 B を介して結合して縮環することがより好ましい。

一般式 1 - 1 中、2 価の連結基 B は特に制限はないが、2 価の連結基 B がそれぞれ独立に単結合、置換メチレン基、置換エチレン基または置換もしくは無置換のオルトフェニレ

50

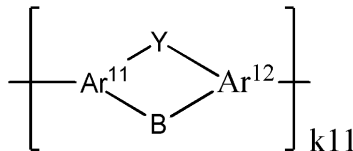
ン基であることが好ましく、単結合、置換メチレン基または置換もしくは無置換のオルトフェニレン基であることがより好ましく、単結合、ジメチルメチレン基または無置換のオルトフェニレン基であることが特に好ましい。

一般式 1 - 1 中、 Ar^{11} 、 Ar^{12} 、 Ar^{13} および B は置換基を有していてもよく、 Ar^{11} 、 Ar^{12} 、 Ar^{13} および B が有していてもよい置換基としては特に制限はなく、前述の置換基群 A として挙げた置換基が適用できる。

【0027】

【化24】

一般式 1 - 2



10

一般式 1 - 2 中、Y は酸素原子、硫黄原子またはセレン原子を表す；

k 1 1 は 1 以上の整数を表す；

Ar^{11} および Ar^{12} はそれぞれ独立に 3 価の芳香族基または 3 価の複素芳香族基を表す；

B は 2 価の連結基を表し、ただし 2 価の連結基 B には単結合が含まれる。

【0028】

20

一般式 1 - 2 中、Y は酸素原子、硫黄原子またはセレン原子を表し、酸素原子または硫黄原子であることが好ましく、硫黄原子であることがより好ましい。

一般式 1 - 2 中、k 1 1 は 1 以上の整数を表し、一般式 1 - 2 中の k 1 1 の好ましい範囲は一般式 1 - 1 中の k 1 の好ましい範囲と同様である。

一般式 1 - 2 中、 Ar^{11} および Ar^{12} はそれぞれ独立に 3 価の芳香族基または 3 価の複素芳香族基を表し、3 価の芳香族基であることが好ましい。 Ar^{11} および Ar^{12} が表すことができる 3 価の芳香族基としては、炭素数 6 ~ 30 の 3 価の芳香族基が好ましく、炭素数 6 ~ 20 の 3 価の芳香族基がより好ましく、炭素数 6 ~ 10 の 3 価の芳香族基が特に好ましく、ベンゼン環から水素原子を 3 個取り除いた基がより特に好ましい。 Ar^{11} および Ar^{12} が表すことができる 3 価の複素芳香族基としては、炭素数 4 ~ 30 の 3 価の複素芳香族基が好ましく、炭素数 4 ~ 20 の 3 価の複素芳香族基がより好ましく、炭素数 4 ~ 10 の 3 価の複素芳香族基が特に好ましく、チオフェン環から水素原子を 3 個取り除いた基がより特に好ましい。

30

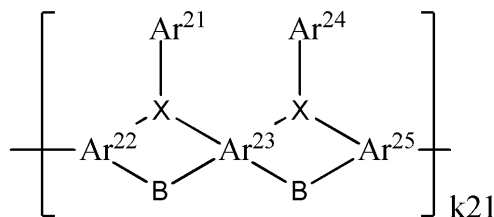
一般式 1 - 2 中、B は 2 価の連結基を表し、一般式 1 - 2 中の B の好ましい範囲は一般式 1 - 1 中の B の好ましい範囲と同様である。

一般式 1 - 2 中、 Ar^{11} 、 Ar^{12} および B は置換基を有していてもよく、 Ar^{11} 、 Ar^{12} および B が有していてもよい置換基としては特に制限はなく、前述の置換基群 A として挙げた置換基が適用できる。

【0029】

【化25】

一般式 1 - 3 A



40

一般式 1 - 3 A 中、X はそれぞれ独立に窒素原子またはリン原子を表す；

k 2 1 は 1 以上の整数を表す；

50

Ar^{21} および Ar^{24} はそれぞれ独立に 1 価の芳香族基または 1 価の複素芳香族基を表し、

Ar^{22} および Ar^{25} はそれぞれ独立に 3 価の芳香族基または 3 価の複素芳香族基を表し、

Ar^{23} は 4 価の芳香族基または 4 価の複素芳香族基を表す；

B はそれぞれ独立に 2 価の連結基を表し、ただし 2 価の連結基 B には単結合が含まれる；

【0030】

一般式 1 - 3 A 中、X はそれぞれ独立に窒素原子またはリン原子を表し、一般式 1 - 3 A 中の X の好ましい範囲は一般式 1 - 1 中の X の好ましい範囲と同様である。

一般式 1 - 3 A 中、 k_{21} は 1 以上の整数を表し、一般式 1 - 3 A 中の k_{21} の好ましい範囲は一般式 1 - 1 中の k_1 の好ましい範囲と同様である。

一般式 1 - 3 A 中、 Ar^{21} および Ar^{24} はそれぞれ独立に 1 価の芳香族基または 1 価の複素芳香族基を表し、一般式 1 - 3 A 中の Ar^{21} および Ar^{24} の好ましい範囲は一般式 1 - 1 中の Ar^3 の好ましい範囲と同様である。

一般式 1 - 3 A 中、 Ar^{22} および Ar^{25} はそれぞれ独立に 3 価の芳香族基または 3 価の複素芳香族基を表し、一般式 1 - 3 A 中の Ar^{22} および Ar^{25} の好ましい範囲は一般式 1 - 2 中の Ar^{11} および Ar^{12} の好ましい範囲と同様である。

一般式 1 - 3 A 中、 Ar^{23} は 4 価の芳香族基または 4 価の複素芳香族基を表し、4 価の芳香族基であることが好ましい。 Ar^{23} が表すことができる 4 価の芳香族基としては、炭素数 6 ~ 30 の 4 価の芳香族基が好ましく、炭素数 6 ~ 20 の 4 価の芳香族基がより好ましく、炭素数 6 ~ 10 の 4 価の芳香族基が特に好ましく、ベンゼン環から水素原子を 4 個取り除いた基がより特に好ましい。 Ar^{23} が表すことができる 4 価の複素芳香族基としては、炭素数 4 ~ 30 の 4 価の複素芳香族基が好ましく、炭素数 4 ~ 20 の 4 価の複素芳香族基がより好ましく、炭素数 4 ~ 10 の 4 価の複素芳香族基が特に好ましく、チオフェン環から水素原子を 4 個取り除いた基がより特に好ましい。

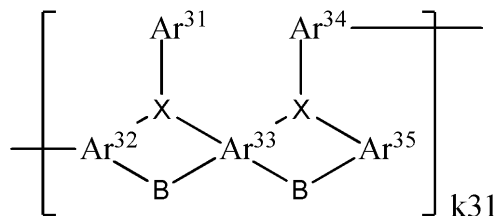
一般式 1 - 3 A 中、B は 2 価の連結基を表し、一般式 1 - 3 A 中の B の好ましい範囲は一般式 1 - 1 中の B の好ましい範囲と同様である。

一般式 1 - 3 A 中、 Ar^{21} 、 Ar^{22} 、 Ar^{23} 、 Ar^{24} 、 Ar^{25} および B は置換基を有していてもよく、 Ar^{21} 、 Ar^{22} 、 Ar^{23} 、 Ar^{24} 、 Ar^{25} および B が有していてもよい置換基としては特に制限はなく、前述の置換基群 A として挙げた置換基が適用できる。

【0031】

【化26】

一般式 1 - 3 B



一般式 1 - 3 B 中、X はそれぞれ独立に窒素原子またはリン原子を表す；

k_{31} は 1 以上の整数を表す；

Ar^{31} は 1 価の芳香族基または 1 価の複素芳香族基を表し、

Ar^{32} は 3 価の芳香族基または 3 価の複素芳香族基を表し、

Ar^{33} は 4 価の芳香族基または 4 価の複素芳香族基を表し、

Ar^{34} および Ar^{35} はそれぞれ独立に 2 価の芳香族基または 2 価の複素芳香族基を表す；

B はそれぞれ独立に 2 価の連結基を表し、ただし 2 価の連結基 B には単結合が含まれる

;

【0032】

一般式1-3B中、Xはそれぞれ独立に窒素原子またはリン原子を表し、一般式1-3B中のXの好ましい範囲は一般式1-1中のXの好ましい範囲と同様である。

一般式1-3B中、 k_{31} は1以上の整数を表し、一般式1-3B中の k_{31} の好ましい範囲は一般式1-1中の k_1 の好ましい範囲と同様である。

一般式1-3B中、 Ar^{31} は1価の芳香族基または1価の複素芳香族基を表し、一般式1-3B中の Ar^{31} の好ましい範囲は一般式1-1中の Ar^3 の好ましい範囲と同様である。

一般式1-3B中、 Ar^{32} は3価の芳香族基または3価の複素芳香族基を表し、一般式1-3B中の Ar^{32} の好ましい範囲は一般式1-2中の Ar^{11} および Ar^{12} の好ましい範囲と同様である。

一般式1-3B中、 Ar^{33} は4価の芳香族基または4価の複素芳香族基を表し、一般式1-3B中の Ar^{33} の好ましい範囲は一般式1-3A中の Ar^{23} の好ましい範囲と同様である。

一般式1-3B中、 Ar^{34} および Ar^{35} はそれぞれ独立に2価の芳香族基または2価の複素芳香族基を表し、一般式1-3B中の Ar^{34} および Ar^{35} の好ましい範囲は一般式1-1中の Ar^1 および Ar^2 の好ましい範囲と同様である。

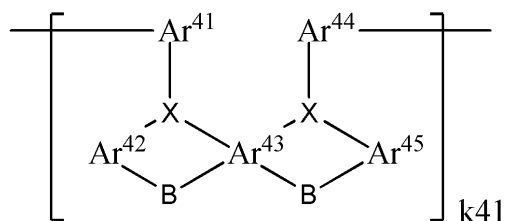
一般式1-3B中、Bは2価の連結基を表し、一般式1-3B中のBの好ましい範囲は一般式1-1中のBの好ましい範囲と同様である。

一般式1-3B中、 Ar^{31} 、 Ar^{32} 、 Ar^{33} 、 Ar^{34} 、 Ar^{35} およびBは置換基を有していてもよく、 Ar^{31} 、 Ar^{32} 、 Ar^{33} 、 Ar^{34} 、 Ar^{35} およびBが有していてもよい置換基としては特に制限はなく、前述の置換基群Aとして挙げた置換基が適用できる。

【0033】

【化27】

一般式1-3C



一般式1-3C中、Xはそれぞれ独立に窒素原子またはリン原子を表す；

k_{41} は1以上の整数を表す；

Ar^{41} 、 Ar^{42} 、 Ar^{44} および Ar^{45} は2価の芳香族基または2価の複素芳香族基を表し、

Ar^{43} は4価の芳香族基または4価の複素芳香族基を表し、

Bはそれぞれ独立に2価の連結基を表し、ただし2価の連結基Bには単結合が含まれる

;

【0034】

一般式1-3C中、Xはそれぞれ独立に窒素原子またはリン原子を表し、一般式1-3B中のXの好ましい範囲は一般式1-1中のXの好ましい範囲と同様である。

一般式1-3C中、 k_{41} は1以上の整数を表し、一般式1-3B中の k_{41} の好ましい範囲は一般式1-1中の k_1 の好ましい範囲と同様である。

一般式1-3C中、 Ar^{41} 、 Ar^{42} 、 Ar^{44} および Ar^{45} は2価の芳香族基または2価の複素芳香族基を表し、一般式1-3C中の Ar^{41} 、 Ar^{42} 、 Ar^{44} および Ar^{45} の好ましい範囲は一般式1-1中の Ar^1 および Ar^2 の好ましい範囲と同様である。

一般式 1 - 3 C 中、 Ar^{43} は 4 価の芳香族基または 4 価の複素芳香族基を表し、一般式 1 - 3 C 中の Ar^{43} の好ましい範囲は一般式 1 - 3 A 中の Ar^{23} の好ましい範囲と同様である。

一般式 1 - 3 C 中、B はそれぞれ独立に 2 価の連結基を表し、一般式 1 - 3 C 中の B の好ましい範囲は一般式 1 - 1 中の B の好ましい範囲と同様である。

一般式 1 - 3 C 中、 Ar^{41} 、 Ar^{42} 、 Ar^{43} 、 Ar^{44} 、 Ar^{45} および B は置換基を有していてもよく、 Ar^{41} 、 Ar^{42} 、 Ar^{43} 、 Ar^{44} 、 Ar^{45} および B が有していてもよい置換基としては特に制限はなく、前述の置換基群 A として挙げた置換基が適用できる。

【0035】

(一般式 2 で表されるオリゴマー)

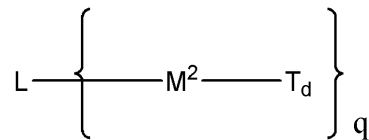
次に、一般式 2 で表されるオリゴマーについて、説明する。一般式 2 で表されるオリゴマーは、スターバースト状に 3 以上の特定の含ヘテロ環の縮合多環骨格を有する星型である。

ここで、「スターバースト状」という語句は、一般に知られている「スターバースト型ポリマー」の場合と同様の意味で使用しており、核となる 1 つの部分構造に 3 本以上の分岐鎖が結合し、放射状に伸びている形状を指す。

【0036】

【化 28】

一般式 2



一般式 2 中、

L は 3 価以上の連結基を表す；

q は 3 以上の整数を表す；

T_d は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、あるいは、1 価の芳香族基、複素芳香族基または炭化水素基を表す；

M^2 は一般式 2 - 1、一般式 2 - 2、一般式 2 - 3 A、一般式 2 - 3 B および一般式 2 - 3 C のいずれか 1 つで表される 2 価の連結基を表す；

【0037】

一般式 2 中、L は 3 価以上の連結基を表し、3 ~ 8 価の連結基であることが好ましく、3 ~ 6 価の連結基であることがより好ましく、4 価の連結基であることが特に好ましい。L の価数を m 価 (m は 3 以上の整数) としたとき、m 価の連結基としては、炭素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、りん原子から選択される 1 種以上の原子から構成される連結基が好ましい。

L として例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アシル基、アリーロキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、ウレイド基、リン酸アミド基、スルホ基、ヘテロ環基 (芳香族ヘテロ環基も包含し、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子、ケイ素原子、セレン原子、テルル原子であり、具体的にはピリジル、ピラジニル、ピリミジル、ピラダジニル、ピロリル、ピラゾリル、トリアゾリル、イミダゾリル、オキサゾリル、チアゾリル、イソキサゾリル、イソチアゾリル、キノリル、フリル、チエニル、セレノフェニル、テルロフェニル、ペペリジル、ペペリジノ、モルホリノ、ピロリジル、ピロリジノ、ベンゾオキサゾリル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾチアゾリル、カルバゾリル

10

20

30

40

50

基、アゼピニル基、シロリル基などが挙げられる。) 、シリル基、シリルオキシ基、ホスホリル基からなる群から、 m 個の連結基となるように $(m - 1)$ 個の水素原子を取り除いた連結基が挙げられる。これらの連結基は可能であればさらに置換基を有していてもよく、導入可能な置換基としては、前述の置換基群 A として挙げた置換基が適用できる。

【0038】

連結基 L として好ましくは、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、ヘテロ環基からなる群から、 m 個の連結基となるように $(m - 1)$ 個の水素原子を取り除いた連結基であり、より好ましくはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ヘテロ環基からなる群から、 m 個の連結基となるように $(m - 1)$ 個の水素原子を取り除いた連結基であり、特に好ましくはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基からなる群から、 m 個の連結基となるように $(m - 1)$ 個の水素原子を取り除いた連結基であり、特に好ましくはアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基からなる群から、 m 個の連結基となるように $(m - 1)$ 個の水素原子を取り除いた連結基であり、さらにより特に好ましくはメチル基から 3 個の水素原子を取り除いた炭素原子連結基である。

10

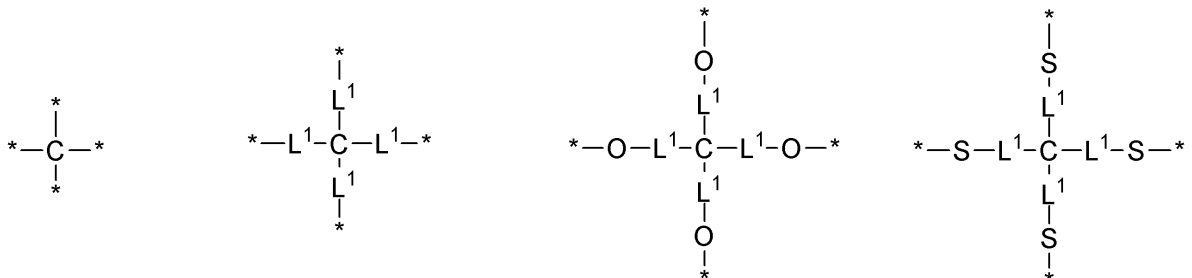
【0039】

連結基 L は、以下の連結基群 L - 1 から選択される連結基であることが、自由度が高く、有機半導体膜中で、等方的にキャリア輸送パスを形成する事が出来るため、より特に好ましい。

20

連結基群 L - 1

【化29】



30

連結基群 L - 1 中、 L^1 はそれぞれ独立に 2 個の連結基を表し、* は結合部位を表す。

連結基群 L - 1 中、 L^1 としてはアルキレン基、アリーレン基を挙げることができ、アルキレン基であることが好ましく、炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基であることがより好ましく、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基であることが特に好ましく、メチレン基であることがより特に好ましい。

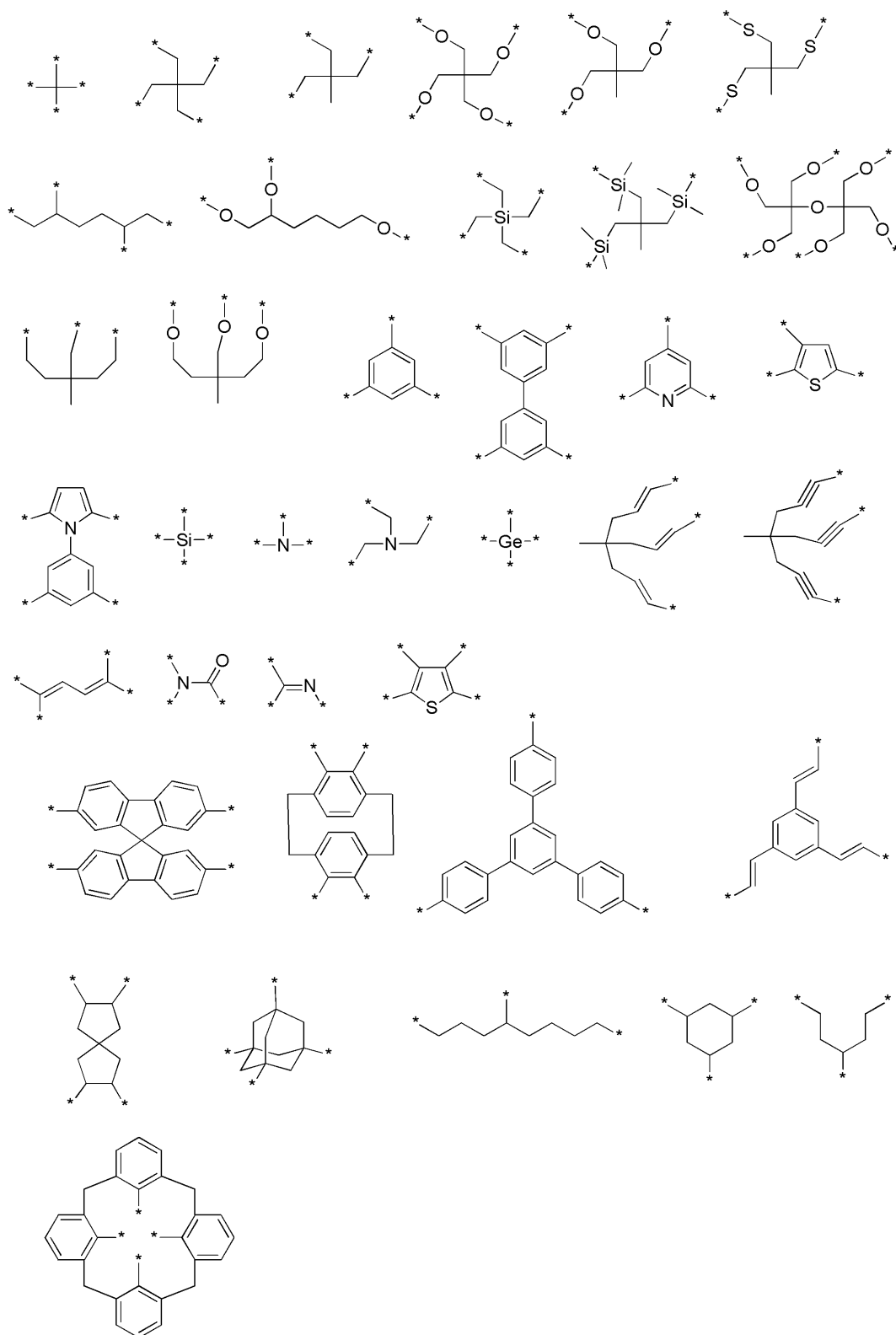
【0040】

下記に連結基 L の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されることはない。

【0041】

40

【化 3 0】



10

20

30

40

【 0 0 4 2】

一般式 2 中、 q は 3 以上の整数を表し、 q の好ましい範囲は、 L の好ましい価数と同様である。

一般式 2 中、 T_d は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、あるいは、1 価の芳香族基、複素芳香族基または炭化水素基を表し、 T_d の好ましい範囲は一般式 1 中の T_L および T_R の好ましい範囲と同様である。

一般式 2 中、 M^2 は一般式 2 - 1、一般式 2 - 2、一般式 2 - 3 A、一般式 2 - 3 B お

50

よび一般式 2 - 3 C のいずれか 1 つで表される 2 価の連結基を表す。これらの中でも M^2 が一般式 2 - 1、一般式 2 - 3 A、一般式 2 - 3 B および一般式 2 - 3 C のいずれかで表される 2 価の連結基であることが好ましく、一般式 2 - 1 および一般式 2 - 3 A のいずれかで表される 2 価の連結基であることがより好ましく、一般式 2 - 1 で表される 2 価の連結基であることが特に好ましい。

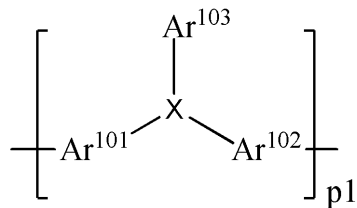
【 0 0 4 3 】

一般式 2 - 1、一般式 2 - 2、一般式 2 - 3 A、一般式 2 - 3 B または一般式 2 - 3 C で表される 2 価の連結基について、それぞれの好ましい態様を以下において説明する。

【 0 0 4 4 】

【 化 3 1 】

一般式 2 - 1



一般式 2 - 1 中、X は窒素原子またはリン原子を表す；

p 1 は 1 以上の整数を表す；

Ar^{101} および Ar^{102} はそれぞれ独立に 2 価の芳香族基または 2 価の複素芳香族基を表し、 Ar^{101} が一般式 2 中の L と結合し、p 1 個の Ar^{101} どうしが互いに結合して縮環してもよい；

Ar^{103} は 1 価の芳香族基または 1 価の複素芳香族基を表し、

Ar^{101} と Ar^{102} の組、 Ar^{102} と Ar^{103} の組および Ar^{103} と Ar^{101} の組のうちいずれか 1 組以上がそれぞれ独立な 2 価の連結基 B を介して結合して縮環し、ただし 2 価の連結基 B には単結合が含まれる；

【 0 0 4 5 】

一般式 2 - 1 中、X、p 1 および B の好ましい範囲は、一般式 1 - 1 中の X、k 1 および B の好ましい範囲とそれぞれ同様である。

p 1 は 1 以上の整数を表す；

一般式 2 - 1 中、 Ar^{101} および Ar^{102} はそれぞれ独立に 2 価の芳香族基または 2 価の複素芳香族基を表し、 Ar^{101} が一般式 2 中の L と結合し、p 1 個の Ar^{101} どうしが互いに結合して縮環してもよい。 Ar^{101} および Ar^{102} が表すことができる 2 価の芳香族基または 2 価の複素芳香族基の好ましい範囲は、一般式 1 - 1 中の Ar^1 および Ar^2 が表すことができる 2 価の芳香族基または 2 価の複素芳香族基の好ましい範囲と同様である。一般式 2 - 1 中、p 1 個の Ar^{101} どうしが互いに結合して縮環してもよく、p 1 個の Ar^{101} どうしが互いに結合して縮環することが好ましい。

一般式 2 - 1 中、 Ar^{103} は 1 価の芳香族基または 1 価の複素芳香族基を表し、 Ar^{103} が表すことができる 1 価の芳香族基または 1 価の複素芳香族基の好ましい範囲は、一般式 1 - 1 中の Ar^3 が表すことができる 1 価の芳香族基または 1 価の複素芳香族基の好ましい範囲と同様である。

一般式 2 - 1 中、 Ar^{101} と Ar^{102} の組、 Ar^{102} と Ar^{103} の組および Ar^{103} と Ar^{101} の組のうちいずれか 1 組以上がそれぞれ独立な 2 価の連結基 B を介して結合して縮環し、 Ar^{102} と Ar^{103} の組のみが 2 価の連結基 B を介して結合して縮環することがより好ましい。

一般式 2 - 1 中、 Ar^{101} 、 Ar^{102} 、 Ar^{103} および B は置換基を有していてもよく、 Ar^{101} 、 Ar^{102} 、 Ar^{103} および B が有していてもよい置換基としては特に制限はなく、前述の置換基群 A として挙げた置換基が適用できる。

【 0 0 4 6 】

10

20

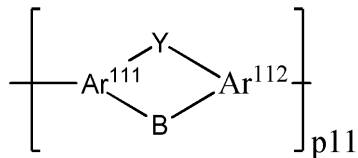
30

40

50

【化32】

一般式2-2



一般式2-2中、Yは酸素原子、硫黄原子またはセレン原子を表す；

p11は1以上の整数を表す；

Ar¹¹¹およびAr¹¹²はそれぞれ独立に3価の芳香族基または3価の複素芳香族基を表し、Ar¹¹¹が一般式2中のLと結合し、p11個のAr¹¹¹どうしが互いに結合して縮環してもよい；

Bは2価の連結基を表し、ただし2価の連結基Bには単結合が含まれる；

【0047】

一般式2-2中、Y、p11およびBの好ましい範囲は、一般式1-2中のY、k11およびBの好ましい範囲とそれぞれ同様である。

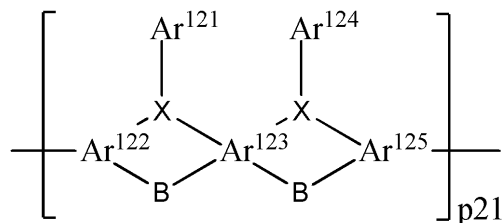
一般式2-2中、Ar¹¹¹およびAr¹¹²はそれぞれ独立に3価の芳香族基または3価の複素芳香族基を表し、Ar¹¹¹が一般式2中のLと結合し、p11個のAr¹¹¹どうしが互いに結合して縮環してもよい。Ar¹¹¹およびAr¹¹²が表すことができる3価の芳香族基または3価の複素芳香族基の好ましい範囲は、一般式1-2中のAr¹¹およびAr¹²が表すことができる3価の芳香族基または3価の複素芳香族基の好ましい範囲と同様である。一般式2-2中、p11個のAr¹¹¹どうしが互いに結合して縮環してもよく、p11個のAr¹¹¹どうしが互いに結合して縮環することが好ましい。

一般式2-2中、Ar¹¹¹、Ar¹¹²およびBは置換基を有していてもよく、Ar¹¹¹、Ar¹¹²およびBが有していてもよい置換基としては特に制限はなく、前述の置換基群Aとして挙げた置換基が適用できる。

【0048】

【化33】

一般式2-3A



一般式2-3A中、Xはそれぞれ独立に窒素原子またはリン原子を表す；

p21は1以上の整数を表す；

Ar¹²¹およびAr¹²⁴はそれぞれ独立に1価の芳香族基または1価の複素芳香族基を表し、

Ar¹²²およびAr¹²⁵はそれぞれ独立に3価の芳香族基または3価の複素芳香族基を表し、Ar¹²²が一般式2中のLと結合し、p21個のAr¹²²どうしが互いに結合して縮環してもよい；

Ar¹²³は4価の芳香族基または4価の複素芳香族基を表し、

Bはそれぞれ独立に2価の連結基を表し、ただし2価の連結基Bには単結合が含まれる；

【0049】

一般式2-3A中、X、p21およびBの好ましい範囲は、一般式1-3A中のX、k

10

20

30

40

50

2 1 および B の好ましい範囲とそれぞれ同様である。

一般式 2 - 3 A 中、 $Ar^{1 2 1}$ および $Ar^{1 2 4}$ はそれぞれ独立に 1 価の芳香族基または 1 価の複素芳香族基を表し、 $Ar^{1 2 1}$ および $Ar^{1 2 4}$ の好ましい範囲は、一般式 1 - 3 A 中の $Ar^{2 1}$ および $Ar^{2 4}$ の好ましい範囲とそれぞれ同様である。

一般式 2 - 3 A 中、 $Ar^{1 2 2}$ および $Ar^{1 2 5}$ はそれぞれ独立に 3 価の芳香族基または 3 価の複素芳香族基を表し、 $Ar^{1 2 2}$ が一般式 2 中の L と結合し、p 2 1 個の $Ar^{1 2 2}$ どうしが互いに結合して縮環してもよい。一般式 2 - 3 A 中の $Ar^{1 2 2}$ および $Ar^{1 2 5}$ の好ましい範囲は、一般式 1 - 3 A 中の $Ar^{2 2}$ および $Ar^{2 5}$ の好ましい範囲とそれぞれ同様である。一般式 1 - 3 A 中、 $Ar^{1 2 2}$ が一般式 2 中の L と結合し、p 2 1 個の $Ar^{1 2 2}$ どうしが互いに結合して縮環してもよく、p 2 1 個の $Ar^{1 2 2}$ どうしが互いに結合して縮環することが好ましい。

10

一般式 2 - 3 A 中、 $Ar^{1 2 3}$ は 4 価の芳香族基または 4 価の複素芳香族基を表し、 $Ar^{1 2 3}$ の好ましい範囲は、一般式 1 - 3 A 中の $Ar^{2 3}$ の好ましい範囲と同様である。

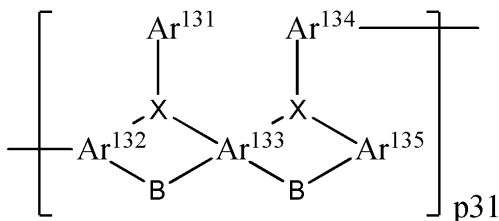
一般式 2 - 3 A 中、 $Ar^{1 2 1}$ 、 $Ar^{1 2 2}$ 、 $Ar^{1 2 3}$ 、 $Ar^{1 2 4}$ 、 $Ar^{1 2 5}$ および B は置換基を有していてもよく、 $Ar^{1 2 1}$ 、 $Ar^{1 2 2}$ 、 $Ar^{1 2 3}$ 、 $Ar^{1 2 4}$ 、 $Ar^{1 2 5}$ および B が有していてもよい置換基としては特に制限はなく、前述の置換基群 A として挙げた置換基が適用できる。

【0050】

【化34】

一般式 2 - 3 B

20



一般式 2 - 3 B 中、X はそれぞれ独立に窒素原子またはリン原子を表す；

p 3 1 は 1 以上の整数を表す；

$Ar^{1 3 1}$ は 1 価の芳香族基または 1 価の複素芳香族基を表し、

30

$Ar^{1 3 2}$ は 3 価の芳香族基または 3 価の複素芳香族基を表し、 $Ar^{1 3 2}$ が一般式 2 中の L と結合し、p 3 1 個の $Ar^{1 3 2}$ どうしが互いに結合して縮環してもよく、

$Ar^{1 3 3}$ は 4 価の芳香族基または 4 価の複素芳香族基を表し、

$Ar^{1 3 4}$ および $Ar^{1 3 5}$ はそれぞれ独立に 2 価の芳香族基または 2 価の複素芳香族基を表す；

B はそれぞれ独立に 2 価の連結基を表し、ただし 2 価の連結基 B には単結合が含まれる；

【0051】

一般式 2 - 3 B 中、X、p 3 1 および B の好ましい範囲は、一般式 1 - 3 B 中の X、k 3 1 および B の好ましい範囲とそれぞれ同様である。

40

一般式 2 - 3 B 中、 $Ar^{1 3 1}$ は 1 価の芳香族基または 1 価の複素芳香族基を表し、 $Ar^{1 3 1}$ の好ましい範囲は、一般式 1 - 3 B 中の $Ar^{3 1}$ の好ましい範囲と同様である。

一般式 2 - 3 B 中、 $Ar^{1 3 2}$ は 3 価の芳香族基または 3 価の複素芳香族基を表し、 $Ar^{1 3 2}$ が一般式 2 中の L と結合し、p 3 1 個の $Ar^{1 3 2}$ どうしが互いに結合して縮環してもよい。一般式 2 - 3 B 中の $Ar^{1 3 2}$ の好ましい範囲は、一般式 1 - 3 B 中の $Ar^{3 2}$ の好ましい範囲と同様である。一般式 2 - 3 B 中の p 3 1 個の $Ar^{1 3 2}$ どうしが互いに結合して縮環してもよく、p 3 1 個の $Ar^{1 3 2}$ どうしが互いに結合して縮環することが好ましい。

一般式 2 - 3 B 中、 $Ar^{1 3 3}$ は 4 価の芳香族基または 4 価の複素芳香族基を表し、 $Ar^{1 3 3}$ の好ましい範囲は、一般式 1 - 3 B 中の $Ar^{3 3}$ の好ましい範囲と同様である。

50

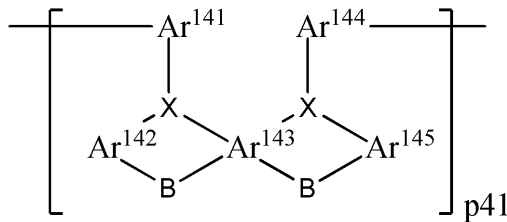
一般式 2 - 3 B 中、 Ar^{134} および Ar^{135} はそれぞれ独立に 2 価の芳香族基または 2 価の複素芳香族基を表し、 Ar^{134} および Ar^{135} の好ましい範囲は、一般式 1 - 3 B 中の Ar^{34} および Ar^{35} の好ましい範囲とそれぞれ同様である。

一般式 2 - 3 B 中、 Ar^{131} 、 Ar^{132} 、 Ar^{133} 、 Ar^{134} 、 Ar^{135} および B は置換基を有していてもよく、 Ar^{131} 、 Ar^{132} 、 Ar^{133} 、 Ar^{134} 、 Ar^{135} および B が有していてもよい置換基としては特に制限はなく、前述の置換基群 A として挙げた置換基が適用できる。

【0052】

【化35】

一般式 2 - 3 C



一般式 2 - 3 C 中、X はそれぞれ独立に窒素原子またはリン原子を表す；

p 4 1 は 1 以上の整数を表す；

Ar^{141} 、 Ar^{142} 、 Ar^{144} および Ar^{145} は 2 価の芳香族基または 2 価の複素芳香族基を表し、 Ar^{141} が一般式 2 中の L と結合し、p 4 1 個の Ar^{141} どうしが互いに結合して縮環してもよく、

Ar^{143} は 4 価の芳香族基または 4 価の複素芳香族基を表し、

B はそれぞれ独立に 2 価の連結基を表し、ただし 2 価の連結基 B には単結合が含まれる。

【0053】

一般式 2 - 3 C 中、X、p 4 1 および B の好ましい範囲は、一般式 1 - 3 C 中の X、k 4 1 および B の好ましい範囲とそれぞれ同様である。

一般式 2 - 3 C 中、 Ar^{141} 、 Ar^{142} 、 Ar^{144} および Ar^{145} は 2 価の芳香族基または 2 価の複素芳香族基を表し、 Ar^{141} が一般式 2 中の L と結合し、p 4 1 個の Ar^{141} どうしが互いに結合して縮環してもよい。一般式 2 - 3 C 中の Ar^{141} 、 Ar^{142} 、 Ar^{144} および Ar^{145} の好ましい範囲は、一般式 1 - 3 C 中の Ar^{41} 、 Ar^{42} 、 Ar^{44} および Ar^{45} の好ましい範囲とそれぞれ同様である。一般式 2 - 3 C 中の p 4 1 個の Ar^{141} どうしが互いに結合して縮環してもよく、p 4 1 個の Ar^{141} どうしが互いに結合して縮環することが好ましい。

一般式 2 - 3 C 中、 Ar^{143} は 4 価の芳香族基または 4 価の複素芳香族基を表し、 Ar^{143} の好ましい範囲は、一般式 1 - 3 C 中の Ar^{43} の好ましい範囲と同様である。

一般式 2 - 3 C 中、 Ar^{141} 、 Ar^{142} 、 Ar^{143} 、 Ar^{144} 、 Ar^{145} および B は置換基を有していてもよく、 Ar^{141} 、 Ar^{142} 、 Ar^{143} 、 Ar^{144} 、 Ar^{145} および B が有していてもよい置換基としては特に制限はなく、前述の置換基群 A として挙げた置換基が適用できる。

【0054】

一般式 (1 - 1) または一般式 (2 - 1) で表される 2 価の連結基は、以下の 2 価の連結基であることが好ましい。下記式中、R は水素原子または置換基を表し、R が表す置換基としては特に制限はなく、前述の置換基群 A として挙げた置換基が適用できる。

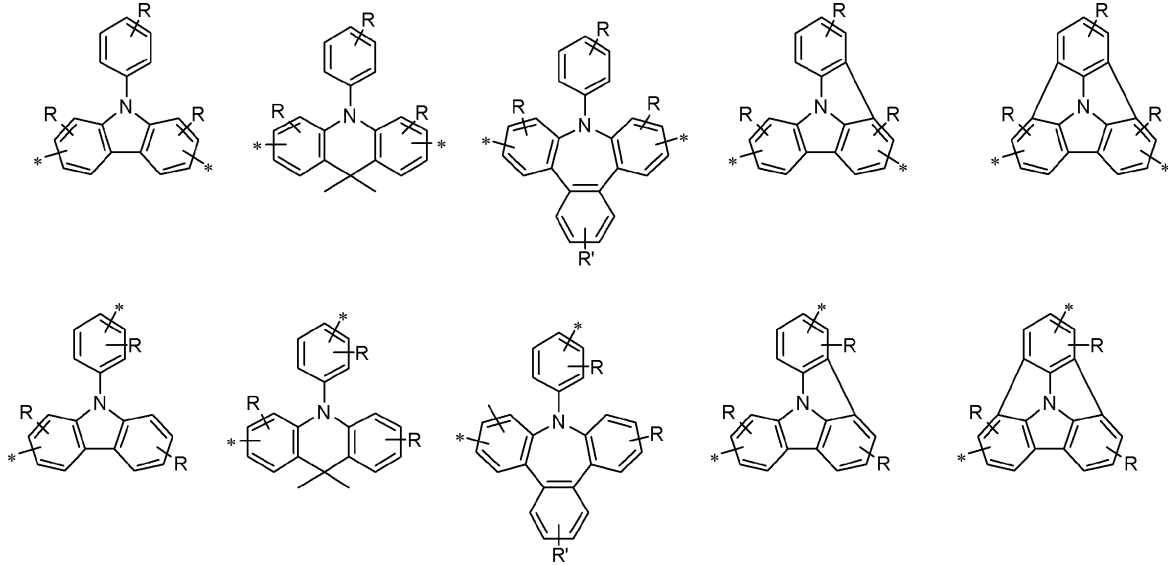
10

20

30

40

【化36】



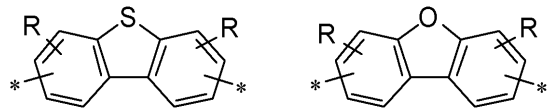
10

【0055】

一般式(1-2)または一般式(2-2)で表される2価の連結基は、以下の2価の連結基であることが好ましい。下記式中、Rは水素原子または置換基を表し、Rが表す置換基としては特に制限はなく、前述の置換基群Aとして挙げた置換基が適用できる。

20

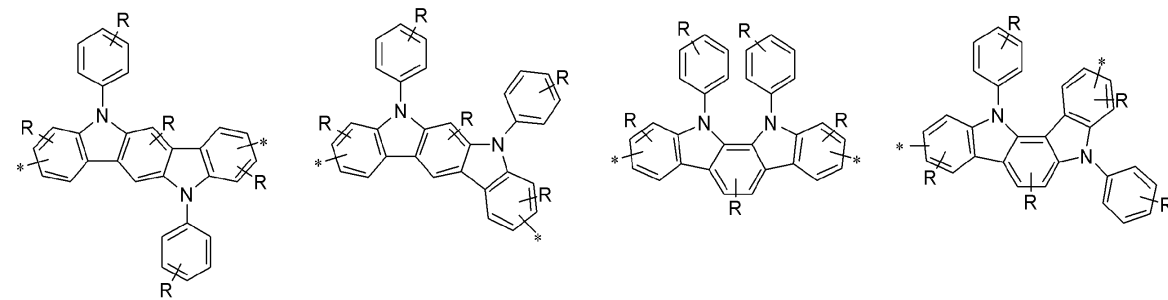
【化37】



【0056】

一般式(1-3A)または一般式(2-3A)で表される2価の連結基は、以下の2価の連結基であることが好ましい。下記式中、Rは水素原子または置換基を表し、Rが表す置換基としては特に制限はなく、前述の置換基群Aとして挙げた置換基が適用できる。

【化38】



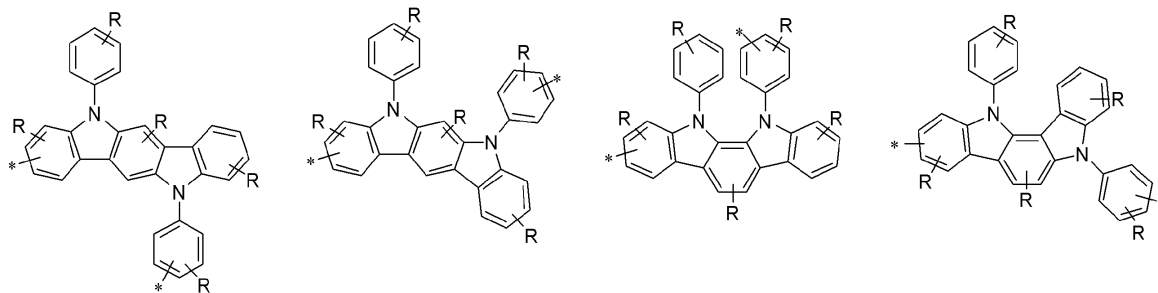
30

【0057】

一般式(1-3B)または一般式(2-3B)で表される2価の連結基は、以下の2価の連結基であることが好ましい。下記式中、Rは水素原子または置換基を表し、Rが表す置換基としては特に制限はなく、前述の置換基群Aとして挙げた置換基が適用できる。

40

【化39】

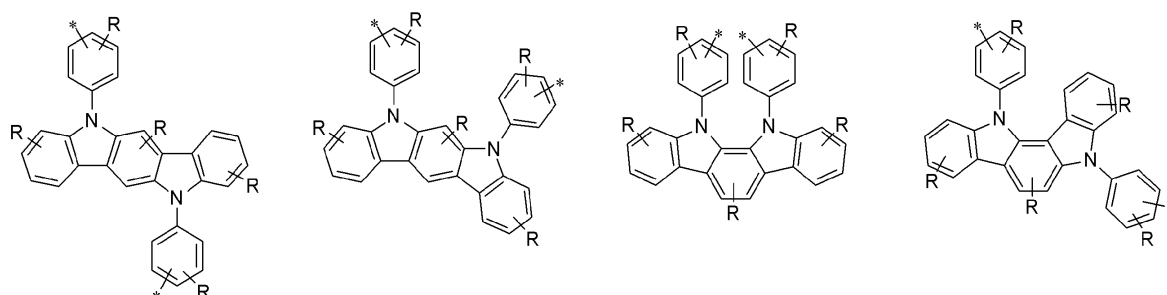


【0058】

10

一般式(1-3C)または一般式(2-3C)で表される2価の連結基は、以下の2価の連結基であることが好ましい。下記式中、Rは水素原子または置換基を表し、Rが表す置換基としては特に制限はなく、前述の置換基群Aとして挙げた置換基が適用できる。

【化40】



20

【0059】

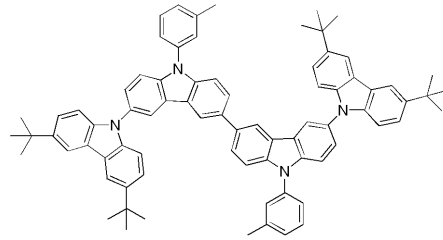
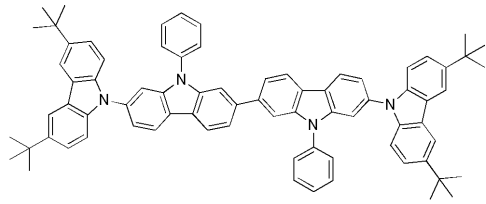
(オリゴマーYの具体的化合物例)

本発明におけるオリゴマーYの具体的化合物例を以下に示す。

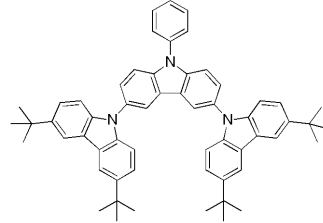
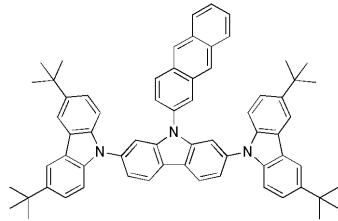
【0060】

(1-1)一般式1で表され、 M^1 が一般式1-1を満たすオリゴマー

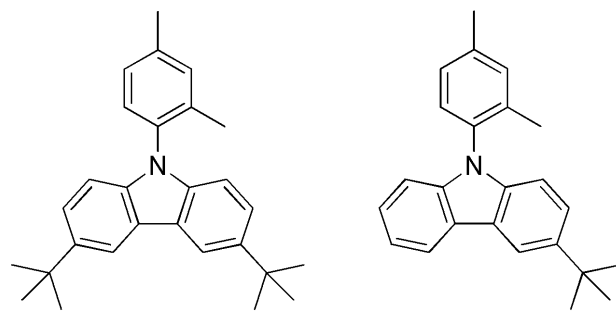
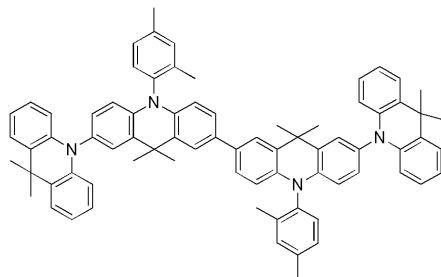
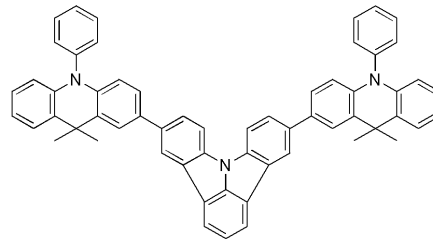
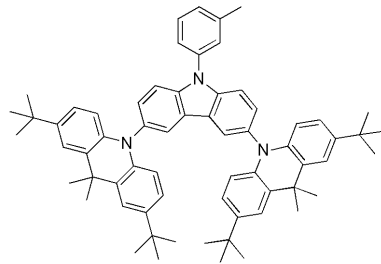
【化 4 1】



実施例化合物オリゴマーP-2



実施例化合物オリゴマーP-1



【0061】

(1-2) 一般式1で表され、 M^1 が一般式1-2を満たすオリゴマー

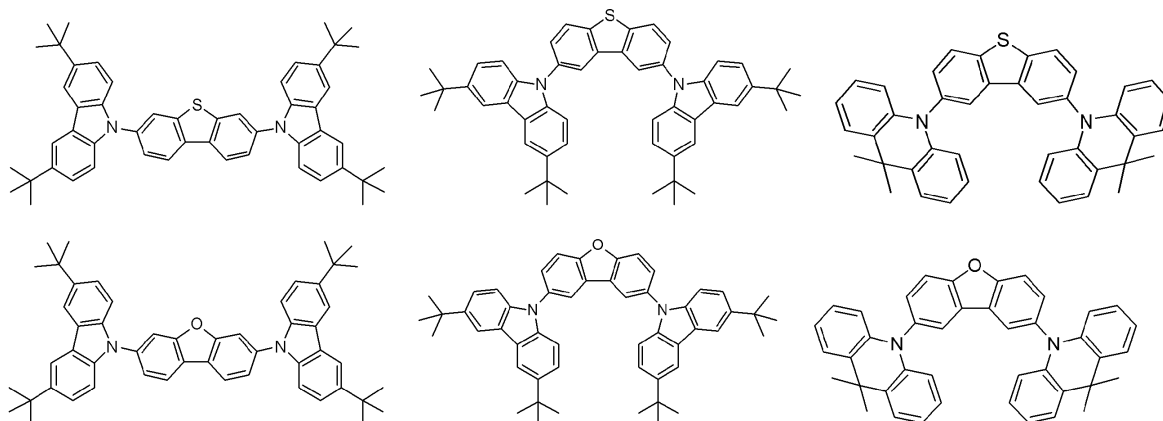
10

20

30

40

【化42】

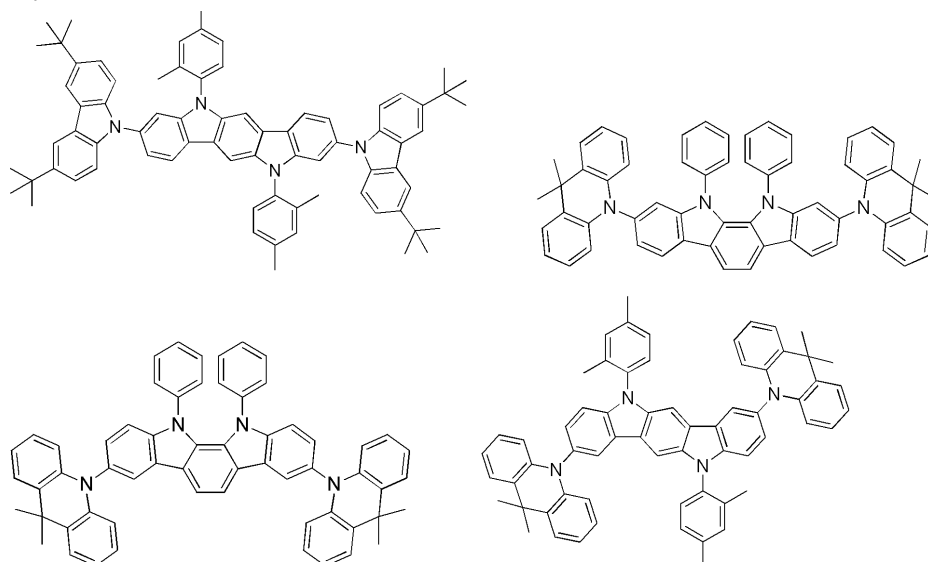


10

【0062】

(1-3A) 一般式1で表され、 M^1 が一般式1-3Aを満たすオリゴマー
インドロカルバゾールオリゴマー

【化43】



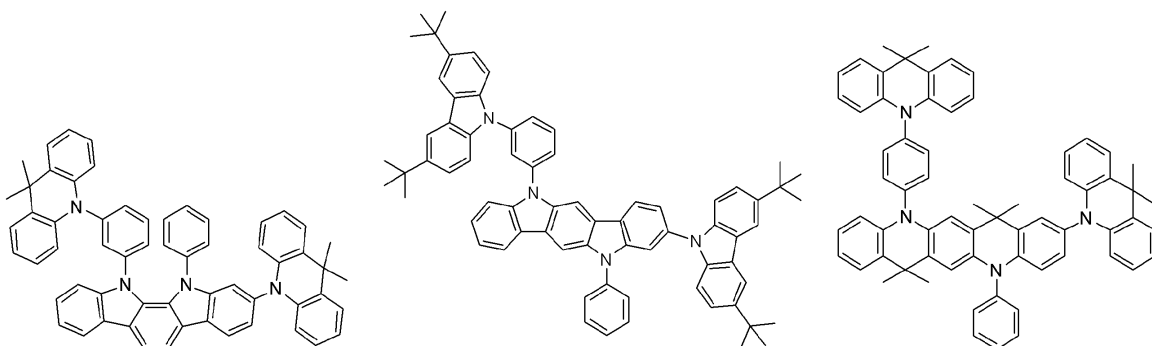
20

30

【0063】

(1-3B) 一般式1で表され、 M^1 が一般式1-3Bを満たすオリゴマー

【化44】

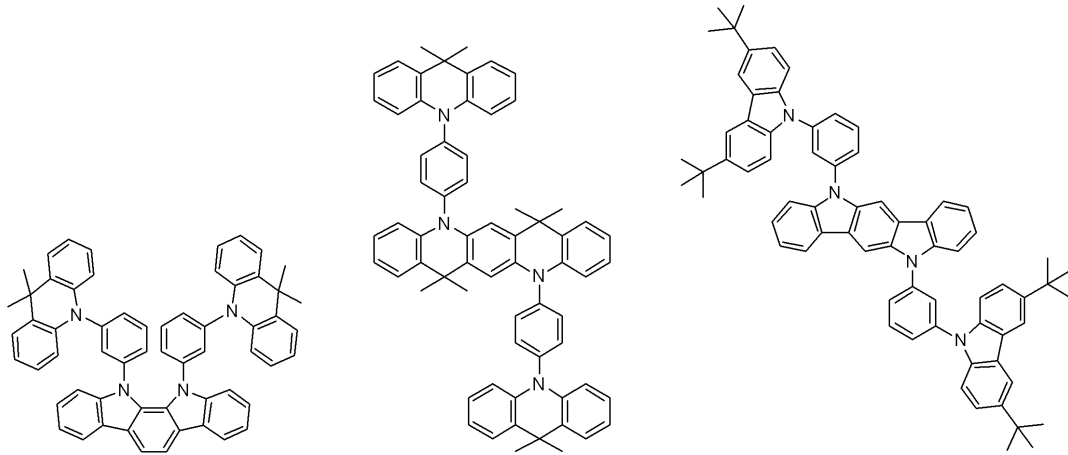


40

【0064】

(1-3C) 一般式1で表され、 M^1 が一般式1-3Cを満たすオリゴマー

【化45】

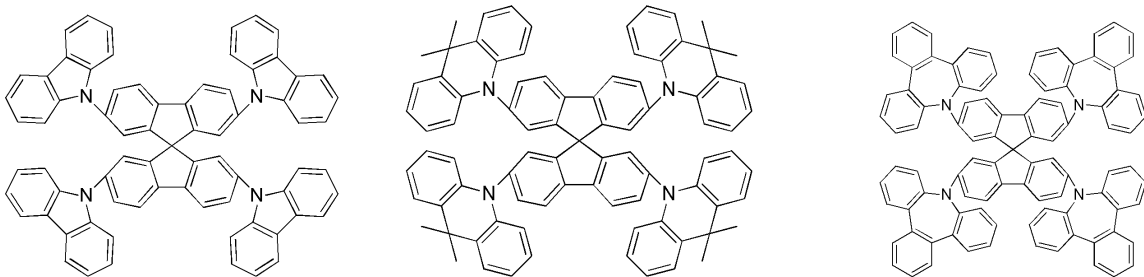


10

【0065】

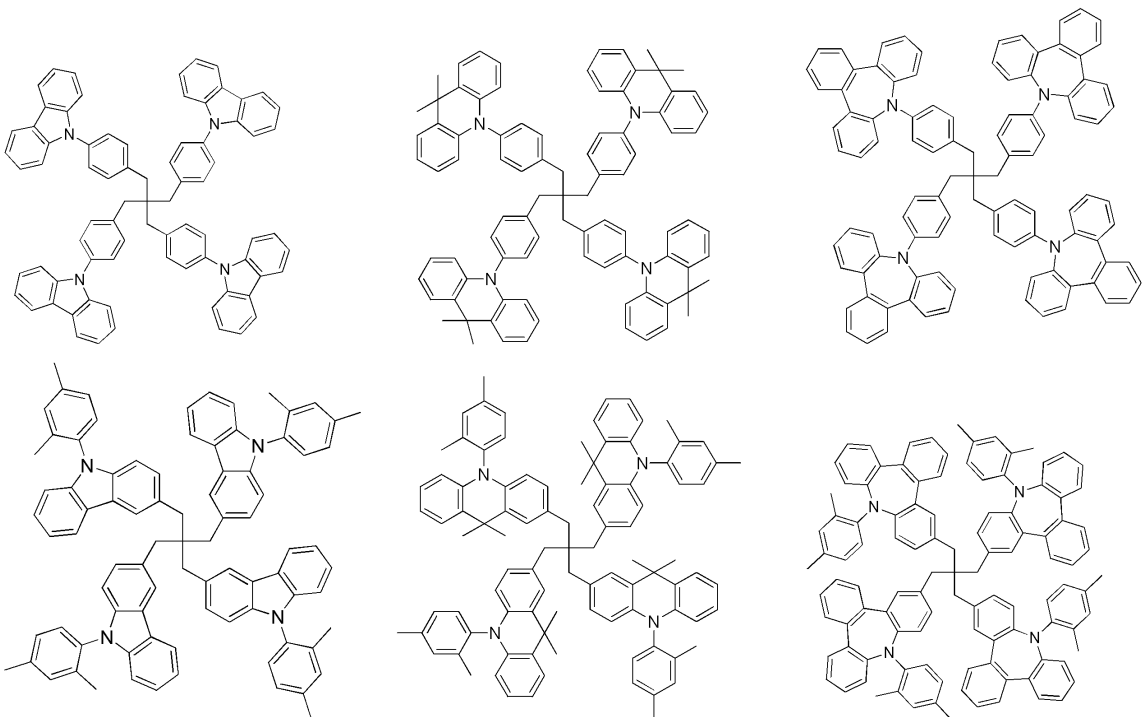
(2-1) 一般式2で表され、 M^2 が一般式2-1を満たすオリゴマー：星型分子

【化46】



20

実施例化合物オリゴマーP-3



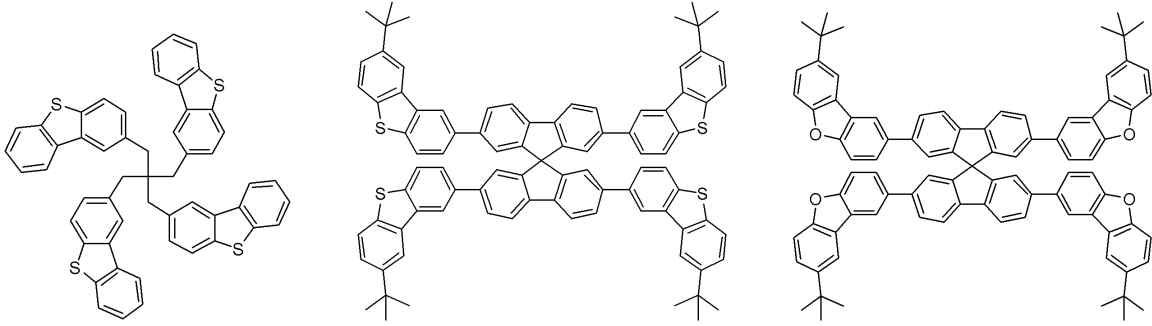
30

40

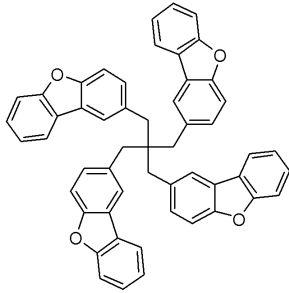
【0066】

(2-2) 一般式2で表され、 M^2 が一般式2-2を満たすオリゴマー

【化47】



10

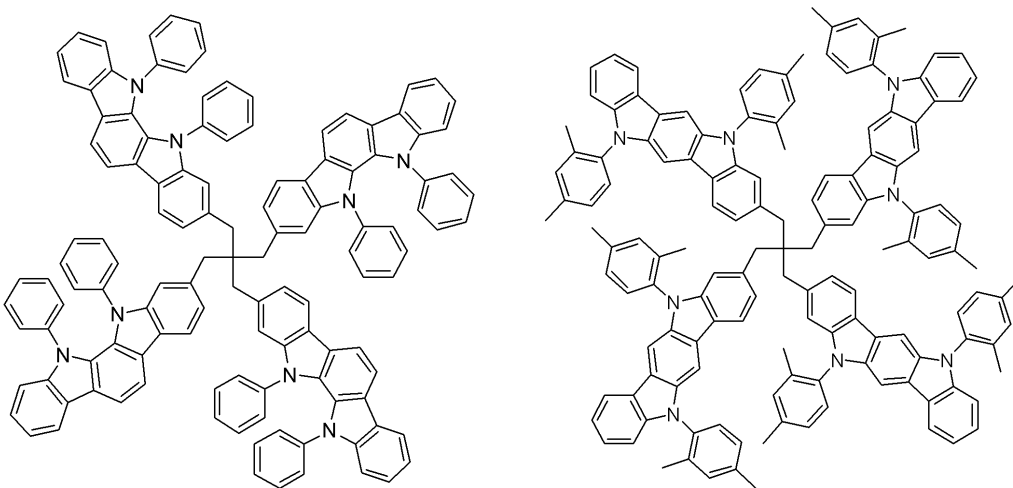


【0067】

(2-3A) 一般式2で表され、 M^2 が一般式2-3Aを満たすオリゴマー

20

【化48】

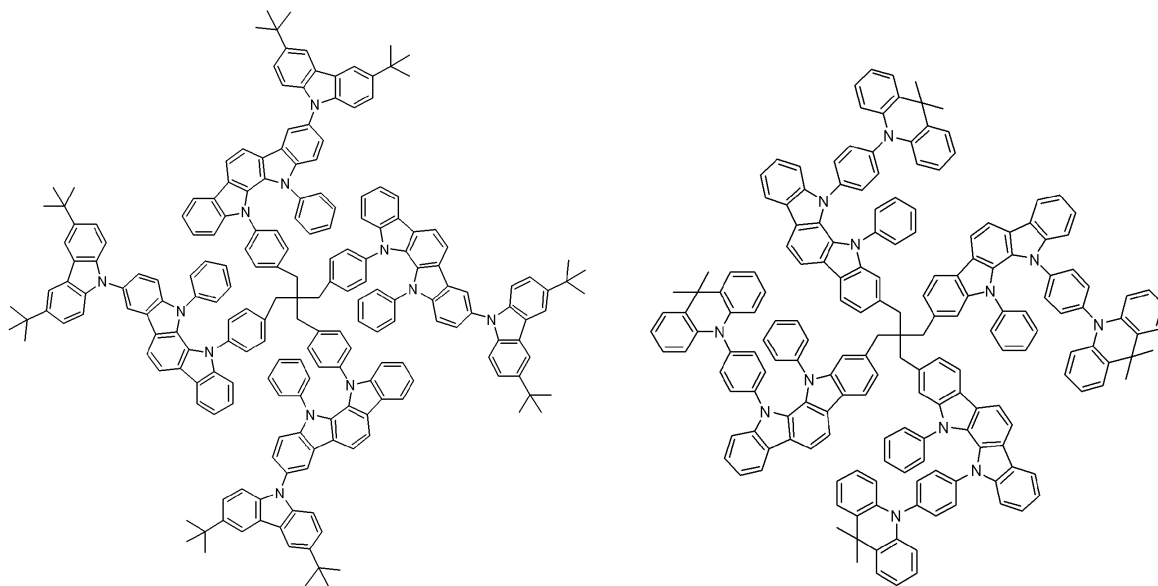


30

【0068】

(2-3B) 一般式2で表され、 M^2 が一般式2-3Bを満たすオリゴマー

【化49】

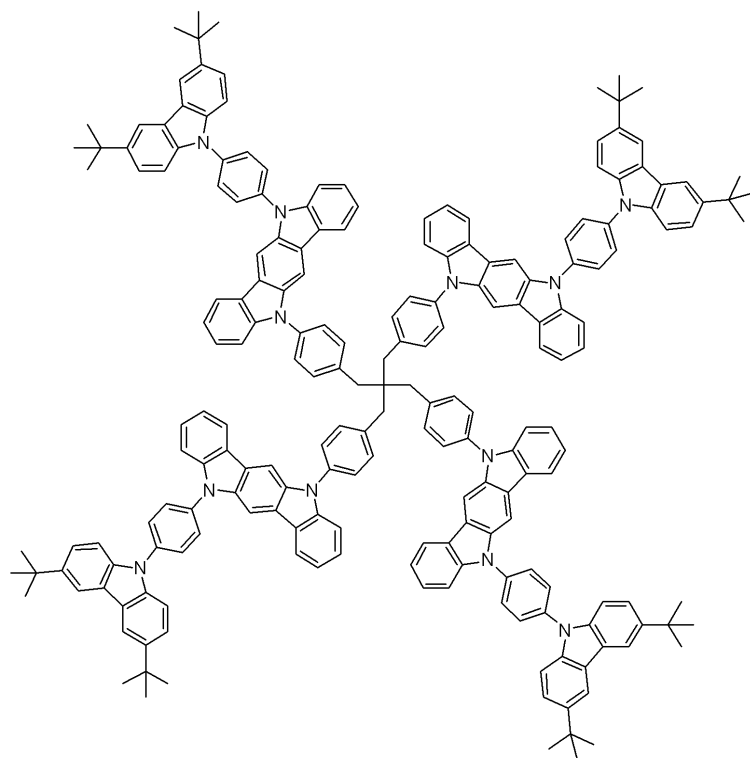


10

【0069】

(2-3C) 一般式2で表され、 M^2 が一般式2-3Cを満たすオリゴマー

【化50】



20

30

40

【0070】

(オリゴマーYの分子量)

オリゴマーYは、分子量が200~10000であることが好ましく、200~5,000であることが好ましく、200~3000であることがより好ましく、500~2000であることが特に好ましい。オリゴマーYは、実質的に単一の分子量を有することが好ましい。オリゴマーYの分子量は、MALDI TOF-MSによって確認できる。

【0071】

(オリゴマーYの合成方法)

オリゴマーYは、後述のスキームにより合成することができる。

オリゴマーYの合成において、いかなる反応条件を用いてもよい。反応溶媒としては、

50

いかなる溶媒を用いてもよい。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、目的とする化合物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。

【0072】

<縮合多環芳香族化合物X>

次に、本発明の組成物に用いられる、縮合多環芳香族化合物Xについて説明する。

縮合多環芳香族化合物とは2つ以上の芳香環または複素芳香環が1辺以上の辺を共有するように縮環した構造を有する化合物群を指す。

縮合多環芳香族化合物Xは一般式1または一般式2で表されるオリゴマーではない。

このような縮合多環芳香族化合物Xは結晶性であることが好ましい。なお、結晶性を示すことは、以下の方法で確認できる。

X線回折測定においてシャープな回折ピークが多数観測されることから、長距離の高い秩序性を有する結晶性の化合物であることが確認できる。

縮合多環芳香族化合物Xとしては一般式1または一般式2で表されるオリゴマーではないこと以外に特に制限は無く、公知の縮環芳香族部位を有する縮合多環芳香族化合物を挙げることができる。

【0073】

縮環芳香族部位の中でも、ベンゼン環、アゾール環、フラン環またはチオフェン環を縮環中に含む縮環芳香族部位が好ましい。

本発明に用いることができる縮合多環芳香族化合物Xは、チオフェン環を縮環中に含む化合物であることが、キャリア移動度を改善する観点から、より好ましい。すなわち、縮合多環芳香族化合物Xが、少なくとも1つのチオフェン環を含む縮合多環芳香族化合物(いわゆるチエノアセン誘導体)であることが好ましい。

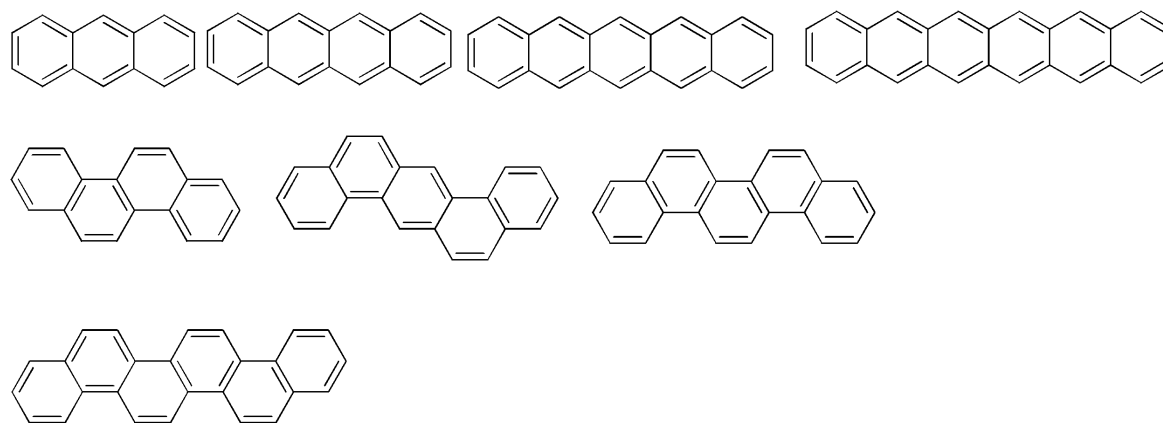
本発明に用いることができる縮合多環芳香族化合物Xの縮環芳香族部位は、後述の一般式X-1におけるA¹、B¹およびC¹ならびにn13で表される縮環芳香族部位、あるいは、後述の一般式X-2におけるA²およびB²で表される縮環芳香族部位であることが特に好ましい。

【0074】

本発明における縮合多環芳香族化合物Xの縮環芳香族部位の好ましい例を以下に示す。本発明で用いることができる縮環芳香族部位は、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。また、縮環芳香族化合物の縮環芳香族部位は、各芳香環または各芳香族ヘテロ環が任意の置換基を有していてもよく、この置換基としてはハロゲン原子などを挙げることができる。

【0075】

【化51】



【0076】

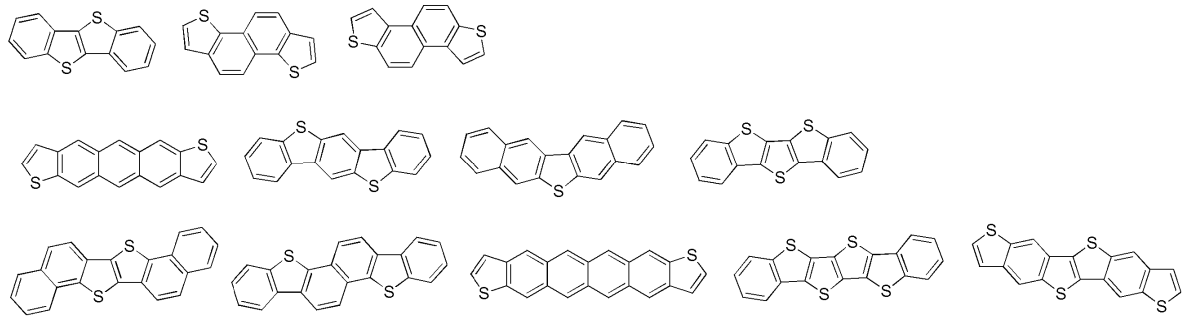
10

20

30

40

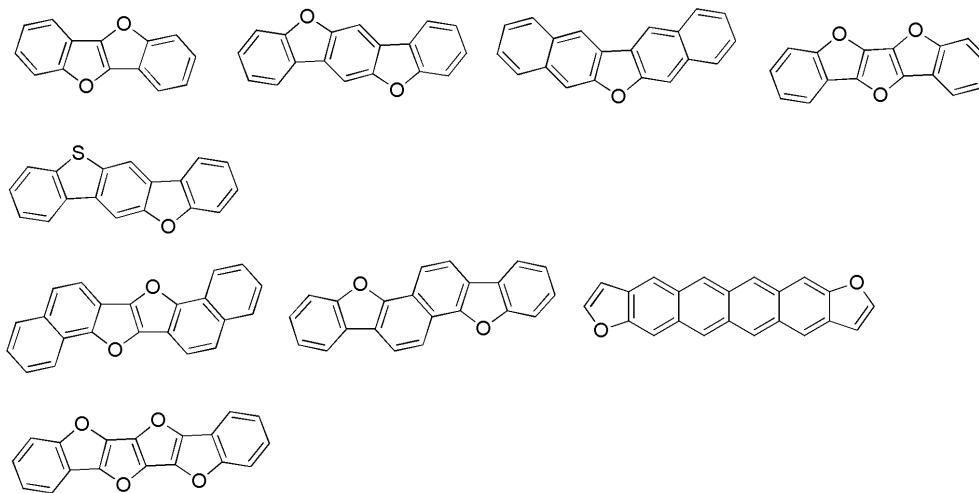
【化52】



10

【0077】

【化53】



20

【0078】

縮合多環芳香族化合物Xは、置換基を有してもよい。

縮合多環芳香族化合物Xは3～7環の縮合多環芳香族化合物であることが好ましく、ベンゼン環とチオフェン環が3～7環縮環した縮合多環芳香族化合物であることがより好ましい。

30

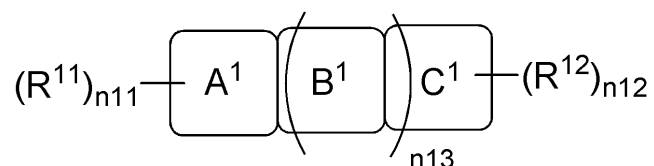
【0079】

(一般式X-1で表される化合物)

本発明の組成物は、縮合多環芳香族化合物Xが、下記一般式X-1で表される化合物であることが好ましい；

【化54】

一般式X-1



40

一般式X-1中、A¹、B¹およびC¹はそれぞれ独立にベンゼン環、アゾール環、フラン環またはチオフェン環であり、複数のB¹は同一であっても異なってもよく；

R¹¹およびR¹²はそれぞれ独立にアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロアリール基であり、

R¹¹とA¹、または、R¹²とC¹は、それぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、-N(R^N)-、カルボニル基、スルホキシド基、スルホニル基およびこれらの組み合わせのいずれかを介して結合してもよく、R^Nは置換基であり、

n₁₁およびn₁₂はそれぞれ独立に1～3の整数であり、

50

n_1 は 1 ~ 5 の整数である。

【0080】

一般式 X - 1 中、 A^1 、 B^1 および C^1 はそれぞれ独立にベンゼン環、フラン環またはチオフェン環であることが好ましく、ベンゼン環またはチオフェン環であることがより好ましい。 A^1 、 B^1 および C^1 のうち、少なくとも一つはチオフェン環であることがより好ましい。

一般式 X - 1 中、 A^1 、 B^1 および C^1 はさらなる置換基を有していてもよく、この置換基としてはハロゲン原子を挙げることができ、フッ素原子が好ましい。一般式 X - 1 中、 A^1 、 B^1 および C^1 はさらなる置換基を有さないことが好ましい。

【0081】

一般式 X - 1 中、 R^{11} および R^{12} はそれぞれ独立にアルキル基、アリアル基、ヘテロアリアル基であることが好ましく、アルキル基であることがより好ましい。

R^{11} および R^{12} が表すアルキル基は、炭素数 1 ~ 30 であることが好ましく、炭素数 3 ~ 18 であることがより好ましく、炭素数 5 ~ 14 であることが特に好ましい。また、 R^{11} および R^{12} が表すアルキル基は直鎖であっても、分枝であっても、環状であってもよいが、直鎖または分枝であることが好ましく、直鎖であることがより好ましい。

R^{11} および R^{12} が表すアルケニル基は、炭素数 2 ~ 30 であることが好ましく、炭素数 3 ~ 18 であることがより好ましく、炭素数 5 ~ 14 であることが特に好ましい。

R^{11} および R^{12} が表すアルキニル基は、炭素数 2 ~ 30 であることが好ましく、炭素数 3 ~ 18 であることがより好ましく、炭素数 5 ~ 14 であることが特に好ましい。 R^{11} および R^{12} が表すアルキニル基はさらに置換基を有していることも好ましく、この置換基としてはトリアルキルシリル基（好ましくは炭素数 1 ~ 3 のアルキル基で 3 置換されたシリル基）、置換または無置換のフェニル基を挙げることができ、トリアルキルシリル基が好ましい。

R^{11} および R^{12} が表すアリアル基は、炭素数 6 ~ 30 であることが好ましく、炭素数 6 ~ 14 であることがより好ましく、フェニル基であることが特に好ましい。

R^{11} および R^{12} が表すヘテロアリアル基は、炭素数 3 ~ 12 であることが好ましく、炭素数 4 ~ 8 であることがより好ましく、炭素数 4 であることが特に好ましく、チエニル基であることがより特に好ましい。

【0082】

一般式 X - 1 中、 R^{11} と A^1 、または、 R^{12} と C^1 は、それぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、 $-N(R^N)-$ 、カルボニル基、スルホキシド基、スルホニル基およびこれらの組み合わせのいずれかを介して結合してもよく、 R^N は置換基である。すなわち、 R^{11} と A^1 の結合様式、または、 R^{12} と C^1 の結合様式は、単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-N(R^N)-$ 、カルボニル基、スルホキシド基、スルホニル基およびこれらの組み合わせである。 R^{11} と A^1 の結合様式、または、 R^{12} と C^1 の結合様式は、単結合、酸素原子またはカルボニル基であることが好ましく、単結合であることがより好ましい。 R^N が表す置換基としては、前述の置換基群 A に含まれる置換基を挙げることができる。

【0083】

一般式 X - 1 中、 n_1 は 1 ~ 4 であることが好ましく、2 ~ 4 であることがより好ましい。

【0084】

一般式 X - 1 中、 n_{11} および n_{12} はそれぞれ独立に 1 または 2 であることが好ましく、1 であることがより好ましい。

【0085】

(一般式 X - 2 で表される化合物)

本発明の組成物は、上記縮合多環芳香族化合物 X が、下記一般式 X - 2 で表される化合物であることも好ましい；

10

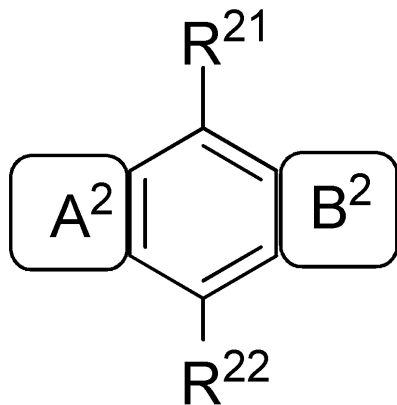
20

30

40

【化55】

一般式 X - 2



10

一般式 X - 2 中、 A^2 および B^2 はそれぞれ独立に炭素数 6 ~ 14 の芳香族炭化水素環または炭素数 4 ~ 12 の芳香族ヘテロ環であり、

R^{21} および R^{22} はそれぞれ独立にアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロアリール基であり、

R^{21} とベンゼン環、または、 R^{22} とベンゼン環は、それぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、 $-N(R^N)-$ 、カルボニル基、スルホキシド基、スルホニル基およびこれらの組み合わせのいずれかを介して結合してもよく、 R^N は置換基である。

20

【0086】

一般式 X - 2 中、 A^2 および B^2 はそれぞれ独立に炭素数 6 ~ 14 の芳香族炭化水素環、炭素数 6 ~ 12 の芳香族ヘテロ環、アゾール環、フラン環またはチオフェン環であることが好ましく、炭素数 6 ~ 14 の芳香族炭化水素環、炭素数 6 ~ 12 の芳香族ヘテロ環、フラン環もしくはチオフェン環であることがより好ましく、炭素数 6 ~ 14 の芳香族炭化水素環、炭素数 6 ~ 12 の芳香族ヘテロ環またはチオフェン環であることが特に好ましく、炭素数 6 ~ 14 の芳香族炭化水素環または炭素数 6 ~ 12 の芳香族ヘテロ環であることがより特に好ましく、炭素数 6 ~ 14 の芳香族炭化水素環であることがさらにより特に好ましい。

30

A^2 および B^2 が表す炭素数 6 ~ 14 の芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環、ナフチレン環が特に好ましく、ナフタレン環がより特に好ましい。

A^2 および B^2 が表す炭素数 4 ~ 12 の芳香族ヘテロ環としては、炭素数 6 ~ 12 の芳香族ヘテロ環、アゾール環、フラン環またはチオフェン環が好ましく、炭素数 6 ~ 12 の芳香族ヘテロ環がより好ましく、炭素数 8 ~ 12 の芳香族ヘテロ環が特に好ましく、チエノベンゼン環、チエノチオフェン環がより特に好ましく、チエノベンゼン環がさらにより特に好ましい。

一般式 X - 2 中、 A^2 および B^2 はさらなる置換基を有していてもよく、この置換基としてはハロゲン原子を挙げることができる。一般式 X - 2 中、 A^2 および B^2 はさらなる置換基を有さないことが好ましい。

40

【0087】

一般式 X - 2 中、 R^{21} および R^{22} はそれぞれ独立にアルキニル基、アルキル基、アルケニル基であることが好ましく、アルキニル基であることがより好ましい。

R^{21} および R^{22} が表すアルキル基は、炭素数 1 ~ 30 であることが好ましく、炭素数 3 ~ 18 であることがより好ましく、炭素数 4 ~ 14 であることが特に好ましい。また、 R^{21} および R^{22} が表すアルキル基は直鎖であっても、分枝であっても、環状であってもよいが、直鎖または分枝であることが好ましく、直鎖であることがより好ましい。

R^{21} および R^{22} が表すアルケニル基は、炭素数 2 ~ 30 であることが好ましく、炭素数 3 ~ 18 であることがより好ましく、炭素数 4 ~ 14 であることが特に好ましい。

R^{21} および R^{22} が表すアルキニル基は、炭素数 2 ~ 30 であることが好ましく、炭

50

素数 2 ~ 18 であることがより好ましく、炭素数 2 ~ 14 であることが特に好ましい。R^{2 1} および R^{2 2} が表すアルキニル基はさらに置換基を有していることも好ましく、この置換基としてはトリアルキルシリル基（好ましくは炭素数 1 ~ 3 のアルキル基で 3 置換されたシリル基）、トリアルキルアルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 3 のアルキル基で 3 置換されたメチル基）置換または無置換のフェニル基を挙げることができ、トリアルキルシリル基が好ましい。

R^{1 1} および R^{1 2} が表すアリール基は、炭素数 6 ~ 30 であることが好ましく、炭素数 6 ~ 18 であることがより好ましく、フェニル基であることが特に好ましい。

R^{1 1} および R^{1 2} が表すヘテロアリール基は、炭素数 2 ~ 12 であることが好ましく、炭素数 3 ~ 8 であることがより好ましく、炭素数 4 であることが特に好ましい。

10

【0088】

一般式 X - 2 中、R^{2 1} とベンゼン環、または、R^{2 2} とベンゼン環は、それぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、-N(R^N)-、カルボニル基、スルホキシド基、スルホニル基およびこれらの組み合わせを介して結合してもよく、R^N は置換基である。すなわち、R^{2 1} とベンゼン環の結合様式、または、R^{2 2} とベンゼン環の結合様式は、単結合、酸素原子、硫黄原子、-N(R^N)-、カルボニル基、スルホキシド基、スルホニル基およびこれらの組み合わせである。R^{2 1} とベンゼン環の結合様式、または、R^{2 2} とベンゼン環の結合様式は、単結合であることがより好ましい。R^N が表す置換基としては、前述の置換基群 A に含まれる置換基を挙げることができる。

【0089】

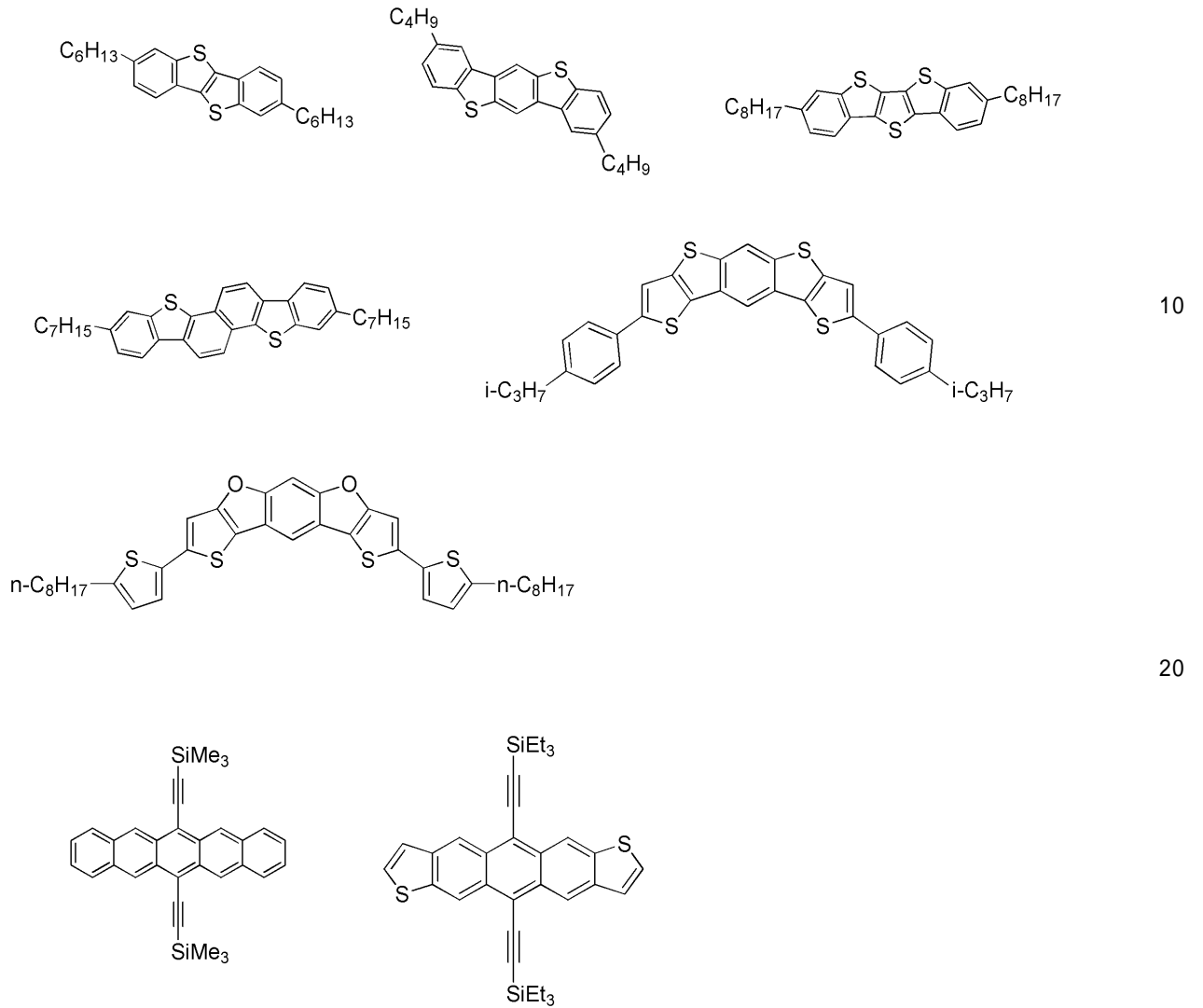
20

(縮合多環芳香族化合物 X の具体的化合物例)

本発明における縮合多環芳香族化合物 X の具体的化合物例を以下に示す。

【0090】

【化56】



10

20

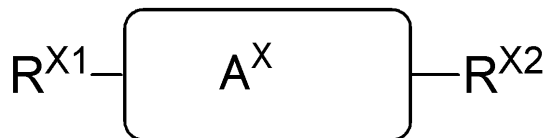
【0091】

さらに、縮合多環芳香族化合物Xの具体的化合物例を以下に一般式(X X)を用いて示す。

【0092】

一般式(X X)

【化57】



40

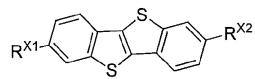
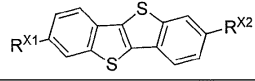
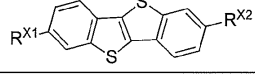
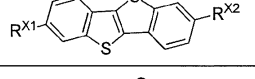
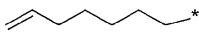
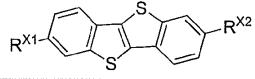
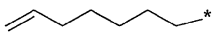
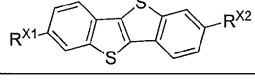
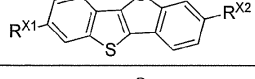
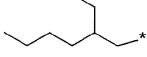
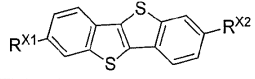
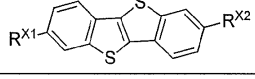
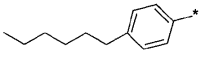
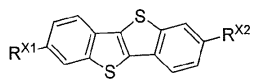
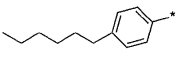
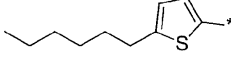
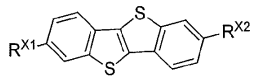
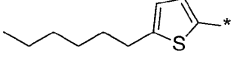
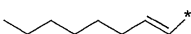
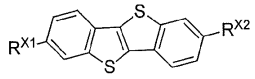
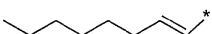

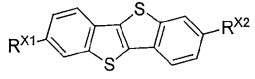

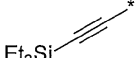
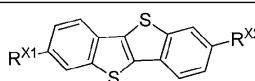
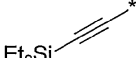
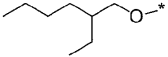
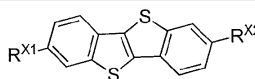
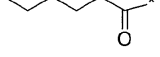
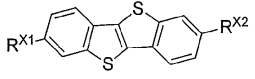
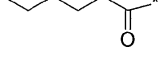
【0093】

一般式(X X)中、 R^{X1} 、 R^{X2} 、 A^X は下記表中に示す構造である。

Meはメチル基を表し、Etはエチル基を表し、Phはフェニル基を表す。

【0094】

【表 1】

R^{X1}	A^X	R^{X2}
$(n) C_4H_9$		$(n) C_4H_9$
$(i) C_4H_9$		$(n) C_5H_{11}$
$(n) C_6H_{13}$		$(n) C_6H_{13}$
$(n) C_7H_{15}$		$(n) C_4H_9$
		
$(n) C_6H_{13}$		$(n) C_6H_{13}$
$(n) C_8H_{17}$		$(n) C_8H_{17}$
		$(n) C_8H_{17}$
$(n) C_{12}H_{25}$		$(n) C_{12}H_{25}$
		
		
		
		
		
		$(n) C_8H_{17}$
		

10

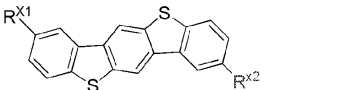
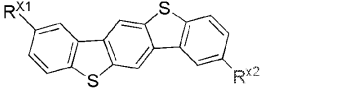
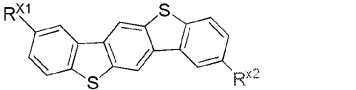
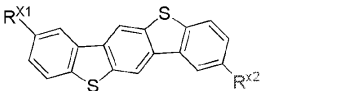
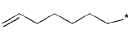
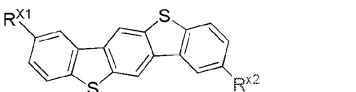
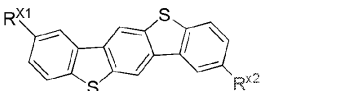
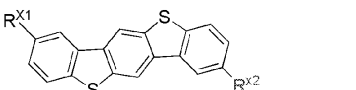
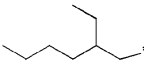
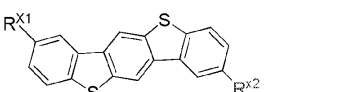
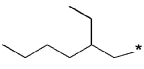
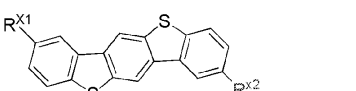
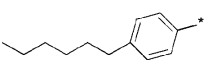
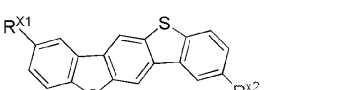
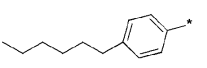
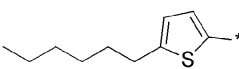
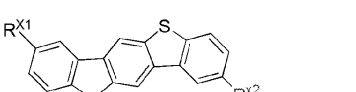
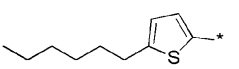
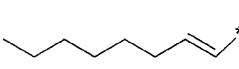
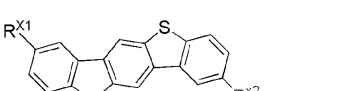
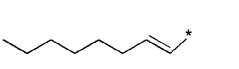
20

30

40

【0095】

【表 2 - 1】

R^{X1}	A^X	R^{X2}
(n) C_4H_9		(n) C_4H_9
(i) C_4H_9		(n) C_4H_9
(n) C_6H_{13}		(n) C_6H_{13}
(n) C_7H_{15}		(n) C_7H_{15}
		(n) C_7H_{15}
(n) C_6H_{13}		(n) C_6H_{13}
(n) C_8H_{17}		(n) C_8H_{17}
		
(n) $C_{12}H_{25}$		(n) $C_{12}H_{25}$
		
		
		

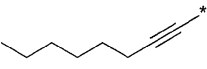
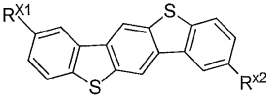
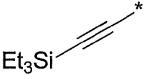
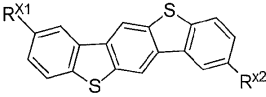
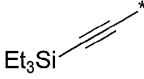
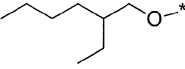
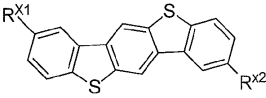
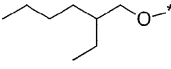
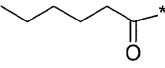
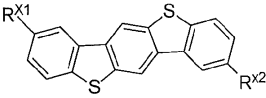
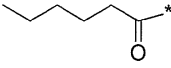
10

20

30

40

【表 2 - 2】

		$(n) C_4 H_9$
		
		
		

【 0 0 9 6 】

【表 3】

R^{X1}	A^X	R^{X2}
(n) C_4H_9		(n) C_4H_9
(i) C_4H_9		(i) C_4H_9
(n) C_6H_{13}		(n) C_3H_7
(n) C_7H_{15}		(n) C_7H_{15}
		(n) C_4H_9
(n) C_6H_{13}		(n) C_6H_{13}
(n) C_8H_{17}		(i) C_4H_9
		(n) C_4H_9
(n) $C_{12}H_{25}$		(n) $C_{12}H_{25}$
		(n) C_4H_9
		(n) C_6H_{13}

10

20

30

40

【0097】

【表4】

R^{X1}	A^X	R^{X2}
(n) C_4H_9		(n) C_4H_9
(i) C_4H_9		(i) C_4H_9
(n) C_6H_{13}		(n) C_5H_{11}
(n) C_7H_{15}		(n) C_7H_{15}
(n) C_6H_{13}		(n) C_8H_{17}
(n) C_8H_{17}		(n) C_8H_{17}
		(n) C_8H_{17}
(n) $C_{12}H_{25}$		(n) $C_{12}H_{25}$
Et_3Si		(n) C_8H_{17}

10

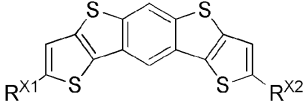
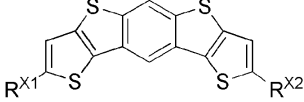
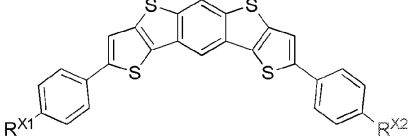
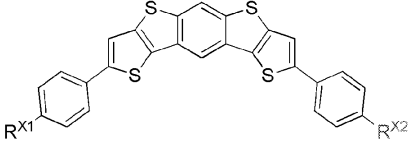
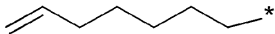
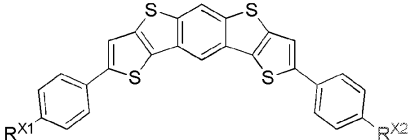
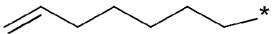
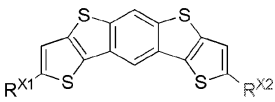
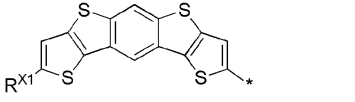
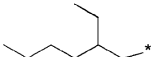
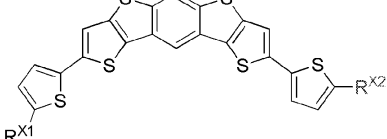
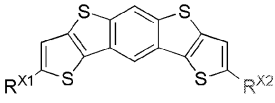
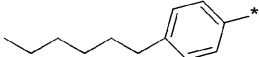
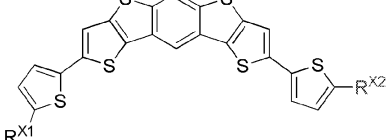
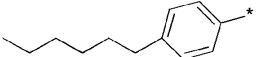
20

30

40

【0098】

【表 5 - 1】

R^{X1}	A^x	R^{X2}
$(n) C_4H_9$		$(n) C_4H_9$
$(i) C_4H_9$		$(n) C_4H_9$
$(n) C_6H_{13}$		$(n) C_6H_{13}$
$(n) C_7H_{15}$		$(n) C_6H_{13}$
		
$(n) C_6H_{13}$		$(n) C_6H_{13}$
$(n) C_8H_{17}$		$(n) C_8H_{17}$
		$(n) C_6H_{13}$
$(n) C_{12}H_{25}$		$(n) C_{12}H_{25}$
		

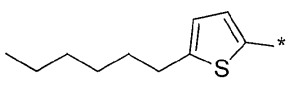
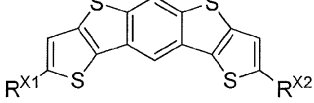
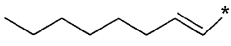
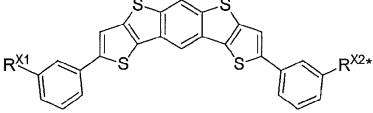
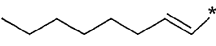
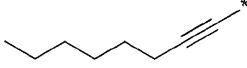
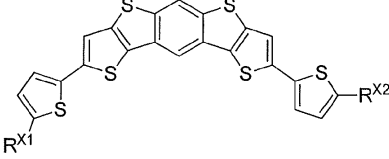
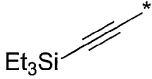
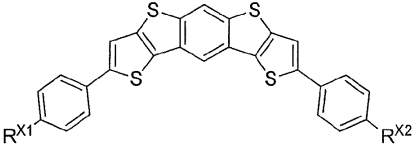
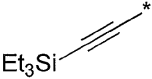
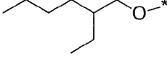
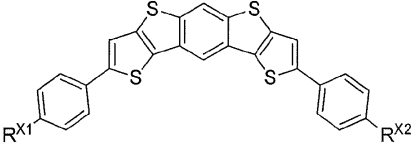
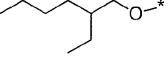
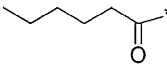
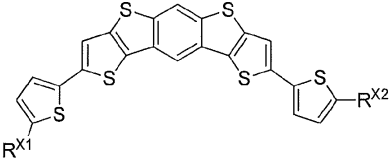
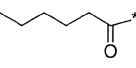
10

20

30

40

【表 5 - 2】

		$(n) C_6H_{13}$
		
		$(n) C_6H_{13}$
		
		
		

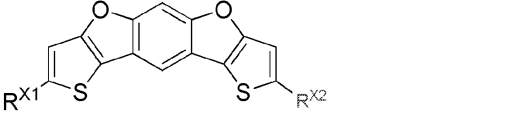
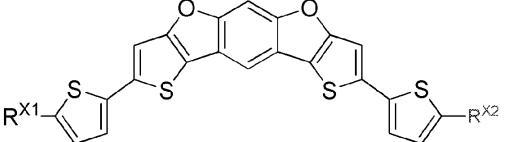
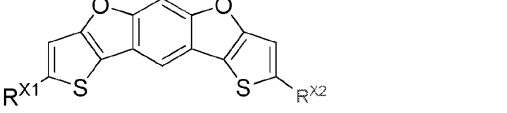
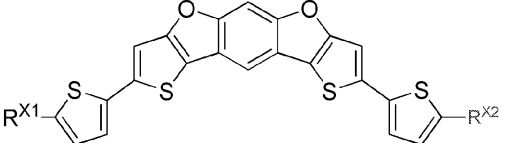
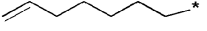
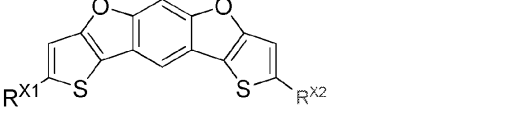
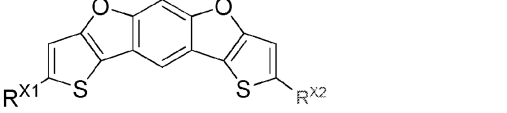
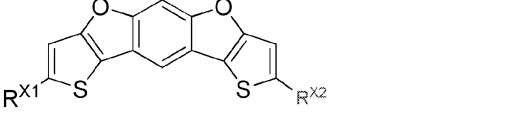

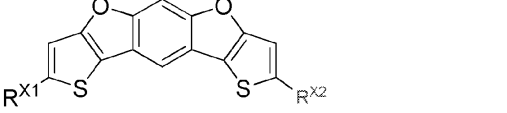
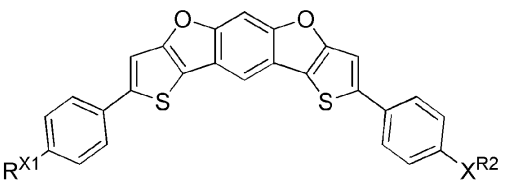
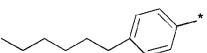
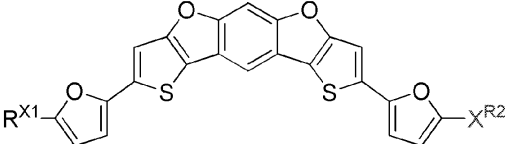
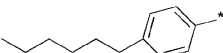
10

20

【 0 0 9 9 】

30

【表 6 - 1】

R^{X1}	A^X	R^{X2}
(n) C_4H_9		(n) C_4H_9
(i) C_4H_9		(i) C_4H_9
(n) C_6H_{13}		(n) C_5H_{11}
(n) C_7H_{15}		(n) C_7H_{15}
		(n) C_5H_{11}
(n) C_6H_{13}		(n) C_6H_{13}
(n) C_8H_{17}		(n) C_8H_{17}
		(n) C_5H_{11}
(n) $C_{12}H_{25}$		(n) $C_{12}H_{25}$
		

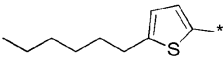
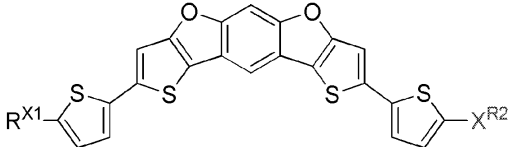
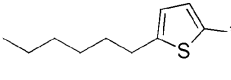
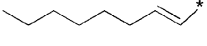
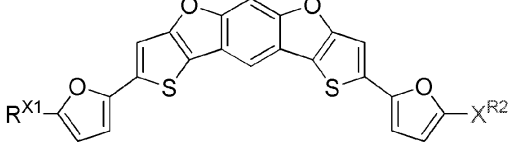
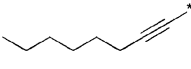
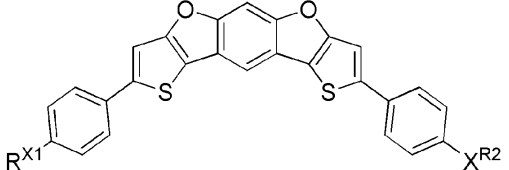
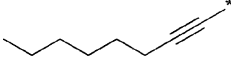
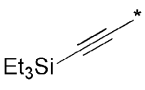
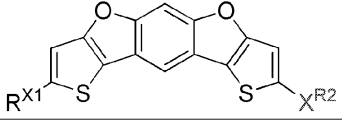
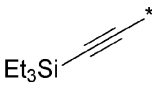
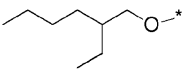
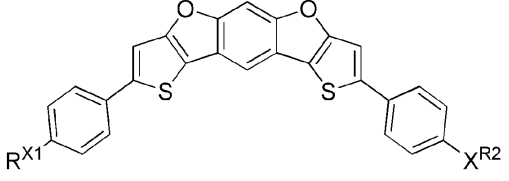
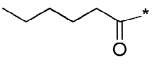
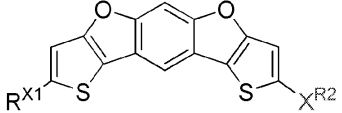
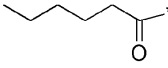
10

20

30

40

【表 6 - 2】

		
		$(n) C_5H_{11}$
		
		
		$(n) C_8H_{17}$
		

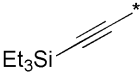
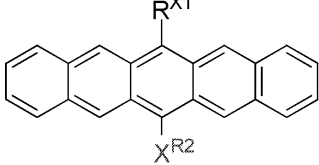
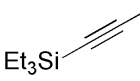
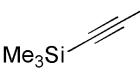
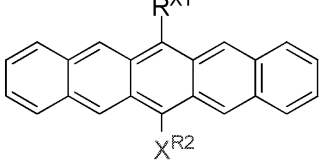
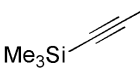
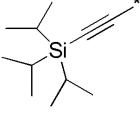
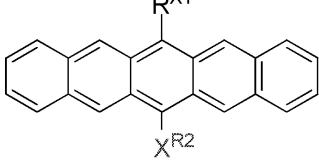
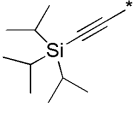
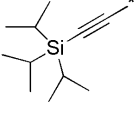
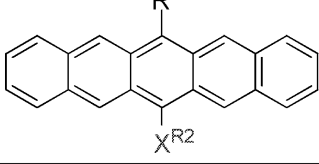
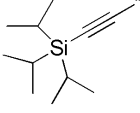
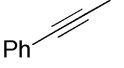
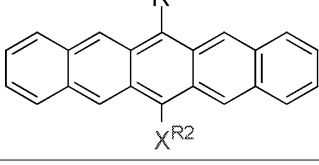
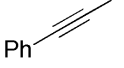
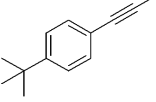
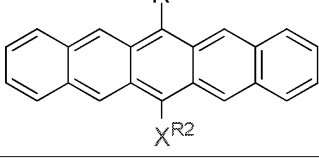
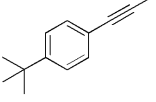
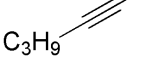
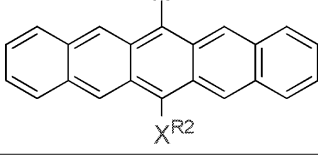
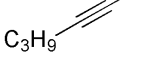
10

20

【 0 1 0 0 】

30

【表 7】

R^{X1}	A^X	R^{X2}
		
		
		
		
		
		
		

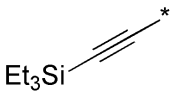
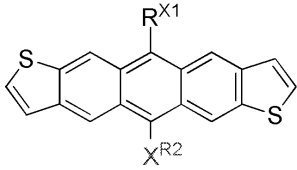
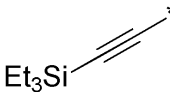
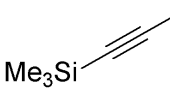
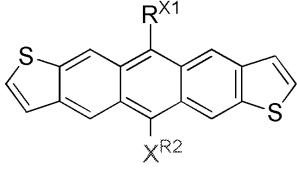
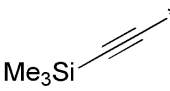
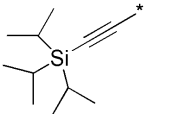
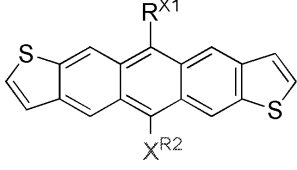
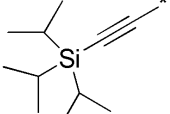
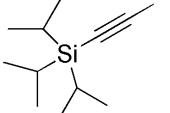
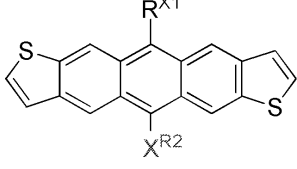
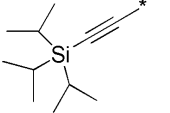

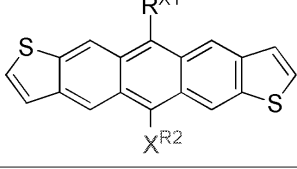

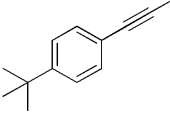
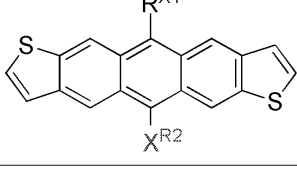
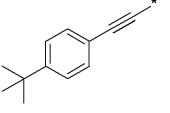
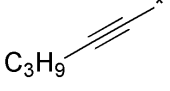
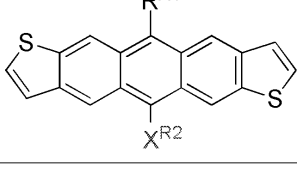
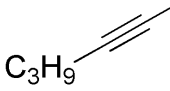
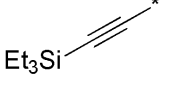
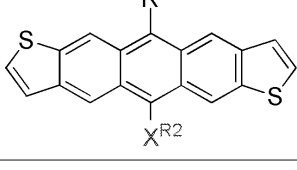
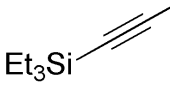
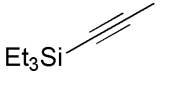
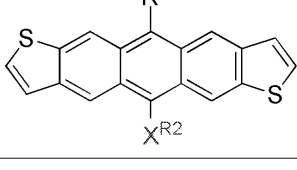
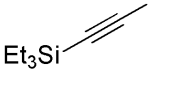
10

20

30

【 0 1 0 1 】

【表 8】

R^{X1}	A^X	R^{X2}
		
		
		
		
		
		
		
		
		

10

20

30

40

【0102】

上記縮合多環芳香族化合物 X は、分子量が 3000 以下であることが好ましく、200 50

0以下であることがより好ましく、1000以下であることが特に好ましく、850以下であることがより特に好ましい。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。分子量3000以下であることは、換言すると、実質的に単一の分子量を有することとなる。

一方で、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。

【0103】

縮合多環芳香族化合物X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、9-12、国際公開第2009/148016号パンフレット、文献A(K. Muel len, Chem. Commun. 2008, 1548-1550)、文献B(K. Takimiy a, Org. Lett. 2007, 9, 4499-4502)、文献C(K. Takimiy a, Adv. Mater. 201, 23, 4347-4370)を参考に合成することができる。

縮合多環芳香族化合物Xの合成において、いかなる反応条件を用いてもよい。反応溶媒としては、いかなる溶媒を用いてもよい。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、目的とする化合物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。

【0104】

<組成比>

本発明の組成物中、オリゴマーYと、縮合多環芳香族化合物Xとの組成比(質量比)は、1/99~99/1であることが好ましく、20/80~80/20であることがより好ましく、30/70~30/70であることが特に好ましく、40/60~60/40であることがより特に好ましい。

【0105】

<その他の成分>

本発明の組成物は、オリゴマーYと、縮合多環芳香族化合物X以外のその他の成分を含んでいてもよい。

【0106】

(ポリマーバインダー)

本発明の組成物、後述の本発明の非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液、後述の本発明の非発光性有機半導体デバイス用インクは、オリゴマーYと、縮合多環芳香族化合物Xを含み、その他のポリマーバインダーを含有しない態様も好ましい。

また、本発明の組成物、後述の本発明の非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液、後述の本発明の非発光性有機半導体デバイス用インクは、オリゴマーYと、縮合多環芳香族化合物Xに加え、その他のさらにポリマーバインダーを含有してもよい。この場合、オリゴマーYと、縮合多環芳香族化合物Xなどの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膜を形成することができる。

本発明の組成物、後述の本発明の非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液、後述の本発明の非発光性有機半導体デバイス用インクは、オリゴマーYに加えて、さらにその他のポリマーバインダーを含むことが好ましい。

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、ポリチオフエン、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。

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。

10

20

30

40

50

また、オリゴマー Y と、縮合多環芳香族化合物 X などと、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。

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、本発明の組成物中、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。

10

【0107】

(有機溶媒)

本発明の組成物は、粉状であっても、溶液状態であっても、分散液(インク)状態であってもよいが、本発明の組成物はさらに有機溶媒を含むことが好ましい。

本発明の組成物を用いて溶液プロセスを用いて成膜する場合、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、複数組み合わせ用いてもよい。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。本発明の組成物中、オリゴマー Y と、縮合多環芳香族化合物 X などの有機半導体の濃度は、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 質量% であり、これらの範囲であれば、任意の厚さの膜を形成できる。

20

30

【0108】

[非発光性有機半導体デバイス用有機半導体材料]

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、本発明の有機半導体膜形成用の組成物を含有する。

40

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を、非発光性有機半導体デバイスの製造に用いることができる。

【0109】

[有機トランジスタ用材料]

本発明の有機トランジスタ用材料は、本発明の有機半導体膜形成用の組成物を含有する。

本発明の有機トランジスタ用材料を、有機トランジスタの製造に用いることができる。

【0110】

[非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液]

50

本発明の非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液は、本発明の有機半導体膜形成用の組成物を含む。

本発明の非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液を、非発光性有機半導体デバイスの製造に用いることができ、非発光性有機半導体デバイスの中でも有機トランジスタの製造に好ましく用いることができる。

【0111】

[非発光性有機半導体デバイス用インク]

本発明の非発光性有機半導体デバイス用インクは、本発明の有機半導体膜形成用の組成物を含む。

本発明の非発光性有機半導体デバイス用インクを、非発光性有機半導体デバイスの製造に用いることができ、非発光性有機半導体デバイスの中でも有機トランジスタの製造に好ましく用いることができる。

【0112】

[非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜]

本発明の非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜は、本発明の有機半導体膜形成用の組成物を含む。

本発明の非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜を、非発光性有機半導体デバイスの製造に用いることができ、非発光性有機半導体デバイスの中でも有機トランジスタの製造に好ましく用いることができる。

なお、「発光性」有機半導体デバイスとして、有機 Electro Luminescence (EL) 素子が知られている。有機 EL 素子材料として有用なものが、ただちに有機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。有機 EL 素子では通常膜の膜厚方向（通常数 nm ~ 数 100 nm）に電荷を輸送する必要があるのに対し、有機トランジスタでは膜面方向の電極間（通常数 μm ~ 数 100 μm ）の長距離を電荷（キャリア）輸送する必要がある。このため、求められるキャリア移動度が格段に高い。そのため、有機トランジスタ用半導体材料としては、分子の配列秩序が高い、結晶性が高い有機化合物が求められている。また、高いキャリア移動度発現のため、共役平面は基板に対して直立していることが好ましい。一方、有機 EL 素子では、発光効率を高めるため、発光効率が高く、面内で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低くし、アモルファス性の高い材料が望まれる。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。

また、同様に有機光電変換素子として有用なものも、ただちには、求められるキャリア移動度が格段に高い有機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。

【0113】

本発明の非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜の好ましい範囲の内、オリゴマー Y と、縮合多環芳香族化合物 X の好ましい範囲は、本発明の組成物の説明の中に記載したとおりである。

【0114】

本発明の非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜は、溶液塗布法により作製されたことが好ましい。

【0115】

本発明の非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜は、有機半導体膜の膜中において、縮合多環芳香族化合物 X とオリゴマー Y が相分離していることが好ましい。相分離していることは、以下の方法で確認することができる。

膜を形成する物質の組成を TOF-SIMS により表面側から分析していくと、縮合多

10

20

30

40

50

環芳香族化合物 X とオリゴマー Y の分布がある点で不連続に変化することから、縮合多環芳香族化合物 X とオリゴマー Y が基板法線方向に相分離していることを確認できる。

有機半導体膜形成用の組成物の説明において上述したとおり、本発明の好ましい態様は、オリゴマー Y がアモルファス性であり、かつ、縮合多環芳香族化合物 X が結晶性である。この場合、縮合多環芳香族化合物 X の結晶領域では縮合多環芳香族化合物 X の結晶膜とアモルファスバインダーであるオリゴマー Y が空間的に分離しているため、縦方向のミクロ相分離が生じる。オリゴマー Y がアモルファス性であり、かつ、縮合多環芳香族化合物 X が結晶性であると、本発明の組成物の塗布性（基板濡れ性）が良好となり、電極との接合の改良ができ、粒界をアモルファスバインダーにより埋めることができるため、得られた有機半導体膜の加熱アニール前後の高いキャリア移動度を発現できる。さらに有機半導体膜を形成した場合に、加熱アニール処理時のクラックの発生を抑制できることが好ましい。

10

【0116】

[有機トランジスタ]

本発明の有機トランジスタは、半導体活性層が、本発明の有機半導体膜形成用の組成物を含有する。

本発明の有機トランジスタは、基板上に絶縁体層を有し、絶縁体層の片側にお互いに離間したソース電極およびドレイン電極を有し、絶縁体層のもう片側にゲート電極を有し、ソース電極、ドレイン電極および絶縁体層に接した半導体活性層を有し、基板、ゲート電極、絶縁体層および半導体活性層が積層した構造の有機トランジスタであり、半導体活性層が、本発明の有機半導体膜形成用の組成物を含有すること（または本発明の非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜であること）が好ましい。

20

本発明の有機トランジスタは、半導体活性層の膜中において、縮合多環芳香族化合物 X とオリゴマー Y が相分離していることが好ましい。

【0117】

<縮環芳香族化合物である有機半導体材料>

本発明の有機トランジスタは、後述の半導体活性層が本発明の有機半導体膜形成用の組成物（または本発明の非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜）を含む。

【0118】

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）有機半導体材料と、電子をキャリアとして伝導する n 型（電子輸送性）有機半導体材料がある。

30

前述のオリゴマー Y と、縮合多環芳香族化合物 X を含む組成物は 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、 $1 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ を超えることが好ましく、 $2 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上であることがより好ましく、 $3 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上であることが特に好ましく、 $4 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上であることがより特に好ましく、 $5 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上であることが最も好ましい。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。

40

【0119】

<有機トランジスタの構造>

本発明の有機トランジスタの構造は、基板上に絶縁体層を有し、絶縁体層の片側にお互いに離間したソース電極およびドレイン電極を有し、絶縁体層のもう片側にゲート電極を有し、ソース電極、ドレイン電極および絶縁体層に接した半導体活性層を有し、基板、ゲート電極、絶縁体層および半導体活性層は積層した構造の有機トランジスタである。

本発明の有機トランジスタは、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

50

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。

【0120】

(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ことができる。

本発明の有機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、さらにこの電極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FETである。

【0121】

本発明の有機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FET特性測定用基板として製造した有機トランジスタの構造の断面を示す概略図である。図2の有機トランジスタは、最下層に基板31を配置し、その上面の一部に電極32を設け、さらにこの電極32を覆い、かつ電極32以外の部分で基板31と接するように絶縁体層33を設けている。さらに絶縁体層33の上面に半導体活性層35を設け、電極34aと34bが半導体活性層35の下部にある。

図2に示した有機トランジスタは、電極32がゲートであり、電極34aと電極34b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FETである。

【0122】

本発明の有機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。

【0123】

(厚さ)

本発明の有機トランジスタは、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0.1~0.5 μm とすることが好ましい。

【0124】

(封止)

有機トランジスタ素子を大気や水分から遮断し、有機トランジスタ素子の保存性を高めるために、有機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。

10

20

30

40

50

【0125】

<基板>

(材料)

本発明の有機トランジスタは、基板を含む。

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(PEN)、ポリエチレンテレフタレート(PET)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(TAC)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る、シリコンが好ましい。

10

【0126】

<電極>

(材料)

本発明の有機トランジスタは、ソース電極、ドレイン電極およびゲート電極などの電極を含む。

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。

【0127】

(厚さ)

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。

20

【0128】

<絶縁体層>

(材料)

絶縁体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。

30

絶縁体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体層を好ましく用いることができる。

【0129】

(厚さ)

絶縁体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。

40

【0130】

<半導体活性層>

(材料)

本発明の有機トランジスタは、半導体活性層が本発明の有機半導体膜形成用の組成物を含むし、本発明の非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜であることが好ましい。

半導体活性層は、前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。

半導体活性層中における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

50

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。

【0131】

(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。

【0132】

さらに、縮合多環芳香族化合物XとオリゴマーYが上述した構造をとることにより、膜質の良い有機半導体膜を得ることができる。具体的には、縮合多環芳香族化合物XとオリゴマーYを含む組成物は、結晶性が良いため、十分な膜厚を得ることができ、得られた非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜は良質なものとなる。

10

【0133】

(成膜方法)

本発明の有機半導体膜形成用の組成物(または非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜)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。

20

本発明の有機半導体膜形成用の組成物(または非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜)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。

【0134】

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。

【0135】

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。

30

本発明の非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜は、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。

40

以下、溶液プロセスによる成膜に用いることができる、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。

【0136】

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)してしまい良好な膜を形成させることが困難である。縮環芳香族化合物は、このような結晶化(凝

50

集) が起こりにくい点でも優れている。

【実施例】

【0137】

以下に実施例と比較例を挙げて本発明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。

【0138】

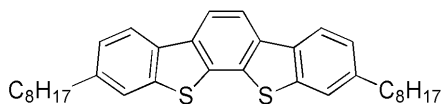
[合成例]

各実施例に用いた縮合多環芳香族化合物 X を以下に示す。

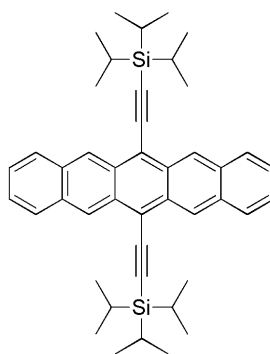
10

【0139】

【化58】



化合物 A - 1



化合物 A - 2

20

【0140】

<合成例1>

各実施例に用いた縮合多環芳香族化合物 X である化合物 A - 1 と化合物 A - 2 (TIPS - ペンタセン) は、公知の方法に準じて、合成した。

【0141】

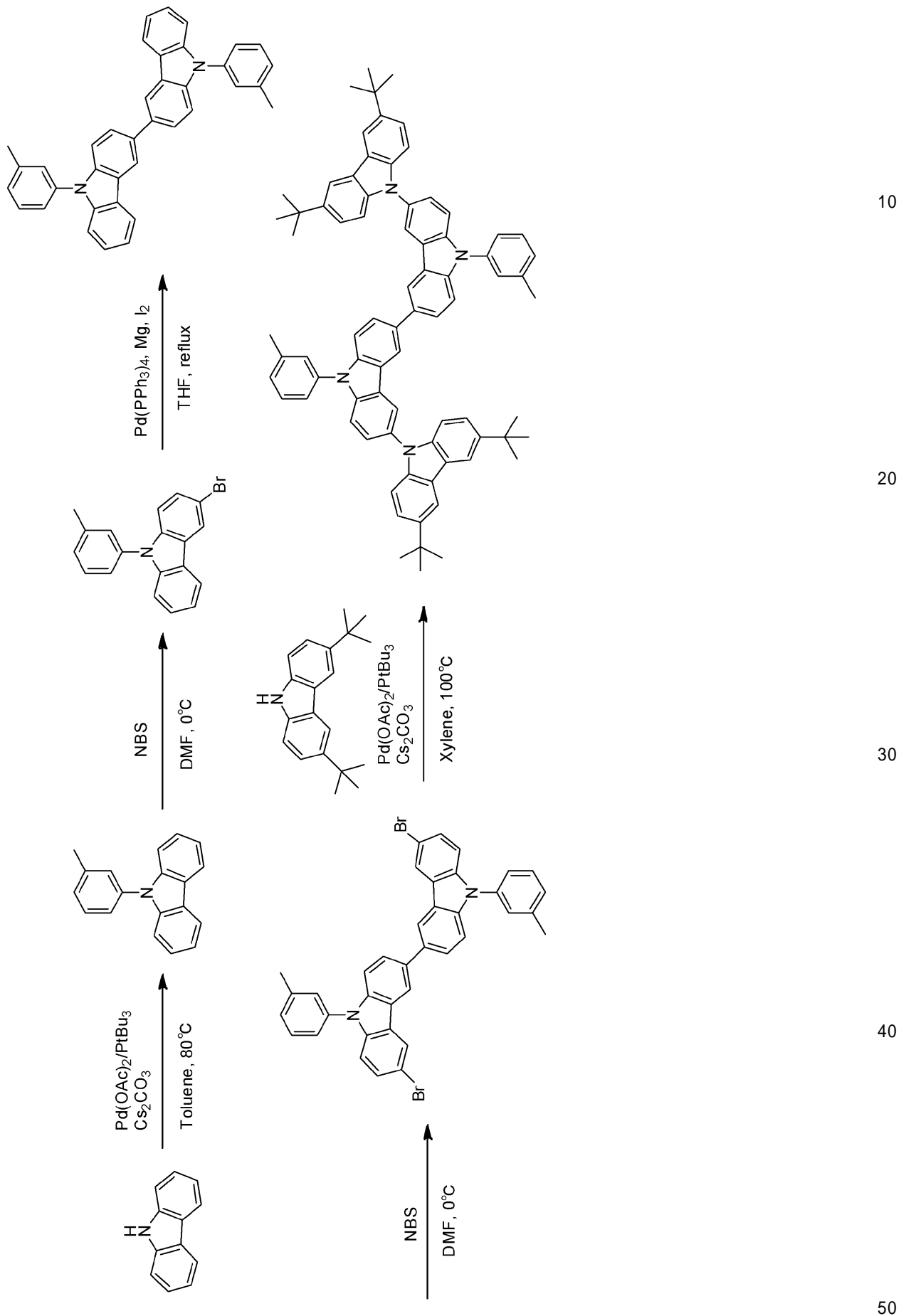
<合成例2-1、2-2および2-3>

30

各実施例に用いたオリゴマー Y であるオリゴマー P - 1、P - 2 および P - 3 を、下記の合成スキームに従って合成した。

P - 1 の合成スキーム

P - 2 の合成スキーム
【化 6 0】



10

20

30

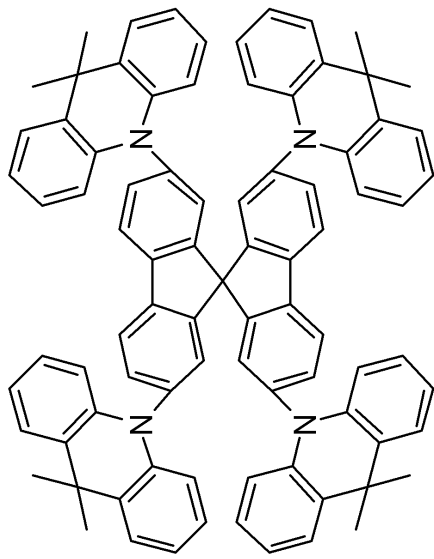
40

50

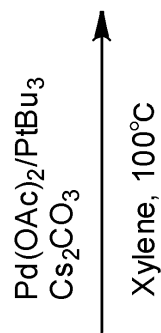
【 0 1 4 3 】

P - 3 の合成スキーム

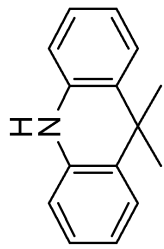
【化 6 1】



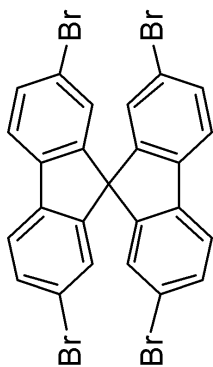
10



20



+



30

40

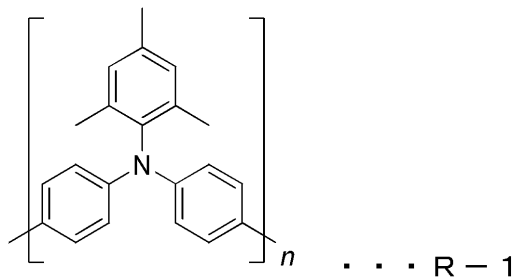
50

【0144】

<調製例>

比較例で用いるオリゴマーとして、下記オリゴマー（R-1）を準備した。
 （オリゴマーR-1）ポリ[ビス（4-フェニル）（2,4,6-トリメチルフェニル）アミン]（PTAA）：アルドリッチ社製、数平均分子量7,000、国際公開WO2012/033073号の[0072]に記載のポリトリアリールアミンであり、国際公開WO2005/055248号のTable 6および57ページに記載のポリトリアリールアミンPTAA1の類似化合物でもある。

【化62】



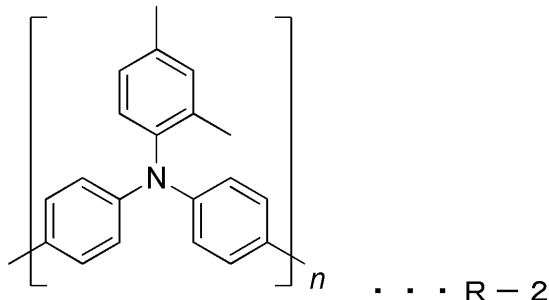
10

【0145】

比較例で用いるオリゴマーとして、国際公開WO2005/055248号のTable 6および57ページにポリトリアリールアミンPTAA1として記載の下記オリゴマー（R-2）を準備した。

オリゴマー（R-2）：Ossila社製、数平均分子量4390

【化63】



20

30

【0146】

[実施例1~3および比較例1~4]

<ボトムゲート型OTFTの製造>

各実施例および比較例において、下記表9に示す各縮合多環芳香族化合物X2.5mgと、各オリゴマー2.5mgとをトルエン1mLに溶解し、非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液とした。なお、各縮合多環芳香族化合物Xも各オリゴマーもトルエンに完全に溶解し、インク（分散物）ではなく、均一な溶液となっていた。この塗布溶液を窒素雰囲気下、90℃に加熱したFET特性測定用基板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膜を形成し、FET特性測定用の各実施例および比較例の有機トランジスタ素子を得た。FET特性測定用基板としては、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、絶縁体層としてSiO₂（膜厚180nm）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（図2に構造の概略図を示した）を用いた。各基板にはゲート幅W=100μm、200μm、400μm、ゲート長L=100μm、75μm、50μmの3×3の組み合わせからなる9素子のセットを二組用意し、1基板で18素子を持つものである。

40

【0147】

<ボトムゲート型OTFTの評価>

製造した各実施例および比較例の有機トランジスタ素子の特性について、下記の評価をした。

50

【0148】

各実施例および比較例の有機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、下記の各特性について測定を行った。

得られた結果を下記表9に示す。

【0149】

(a) キャリア移動度

各有機トランジスタ素子（FET素子）のソース電極 - ドレイン電極間に - 80 Vの電圧を印加し、ゲート電圧を20 V ~ - 100 Vの範囲で変化させ、ドレイン電流 I_d を表わす式 $I_d = (w / 2L) \mu C_i (V_g - V_{th})^2$

（式中、Lはゲート長、Wはゲート幅、 C_i は絶縁体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。基板上すべての素子の値の平均値を平均キャリア移動度とした。

得られた結果を以下の評価基準にしたがって評価した。

- 評価基準 -

A : 0.5 cm² / V s 以上。

B : 0.1 cm² / V s 以上 0.5 cm² / V s 未満。

C : 0.1 cm² / V s 未満。

実用上AまたはB評価であることが必要であり、A評価であることが好ましい。

【0150】

(b) 大気安定性

作製した各有機トランジスタ素子の大気安定性を以下の方法で評価した。

作製した各有機トランジスタ素子を大気下、室温・暗所で1ヶ月放置した後に、キャリア移動度 μ を測定し、下記式により大気下放置後のキャリア移動度維持率を算出した。

大気下放置後のキャリア移動度維持率(%) = 移動度(放置後) / 移動度(初期値)

得られた結果を以下の評価基準にしたがって評価した。

- 評価基準 -

A : 95% 以上。

B : 50% 以上 95% 未満。

C : 50% 未満。

実用上AまたはB評価であることが必要であり、A評価であることが好ましい。

【0151】

(c) 耐熱性の評価

作製した各有機トランジスタ素子を、大気下150度にて1時間加熱した後に、キャリア移動度 μ を測定し、下記式より加熱後のキャリア移動度維持率を算出した。

加熱後のキャリア移動度維持率(%) = 移動度(加熱後) / 移動度(初期値)

得られた結果を以下の評価基準にしたがって評価した。

- 評価基準 -

A : 90% 以上。

B : 80% 以上 90% 未満。

C : 80% 未満。

実用上AまたはB評価であることが必要であり、A評価であることが好ましい。

【0152】

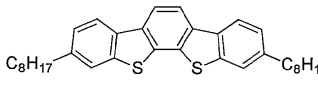
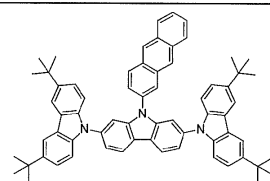
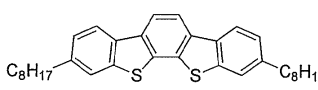
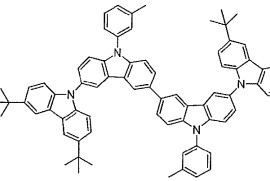
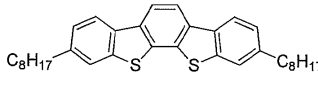
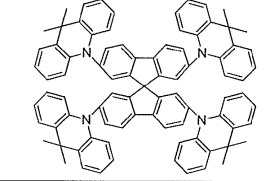
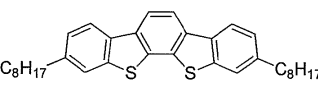
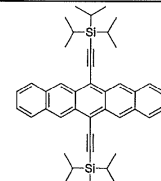
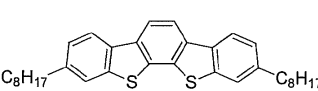
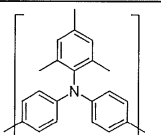
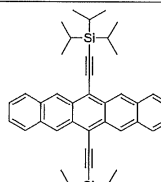
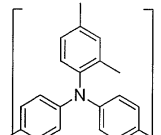
10

20

30

40

【表 9】

	多環芳香族化合物X		オリゴマー			評価		
	名称	構造	名称	構造	分子量	キャリア移動度	大気安定性	耐熱性
実施例 1	X-1		P-1		898.2	A	A	A
実施例 2	A-1		P-2		1067	A	A	A
実施例 3	A-1		P-3		1145	A	A	A
比較例 1	A-1		なし	なし	N/A	B	A	C
比較例 2	A-2		なし	なし	N/A	B	C	C
比較例 3	A-1		R-1		7000 (数平均分子量)	C	A	B
比較例 4	A-2		R-2		4390 (数平均分子量)	B	C	B

【0153】

上記表 9 に示した結果からわかるように、本発明で規定する構造を満たすオリゴマー Y と縮合多環芳香族化合物 X を含む有機半導体膜形成用の組成物を用いた有機トランジスタ素子は、キャリア移動度が高く、大気安定性が良好であり、加熱アニール後の移動度変化が小さく耐熱性も良好であることがわかった。

比較例 1 および 2 より、本発明で規定するオリゴマー Y を用いず、縮合多環芳香族化合物 X のみを含む組成物を用いた有機トランジスタ素子は、加熱アニール後の移動度変化が小さく耐熱性が悪いことがわかった。

比較例 3 および 4 より、連結基 B によって芳香族環どうしが縮合環を形成していないオリゴマー (R-1) と縮合多環芳香族化合物 X を含む組成物を用いた有機トランジスタ素子は、キャリア移動度が低いか、大気安定性が悪く、キャリア移動度と大気安定性を両立できないことがわかった。

10

20

30

40

50

また、光学顕微鏡の観察より、各比較例の有機トランジスタ素子の有機半導体活性層（結晶膜）には加熱後にクラックが発生していたのに対し、本発明で規定する構造を満たすオリゴマーＹと縮合多環芳香族化合物Ｘを含む有機半導体膜形成用の組成物を用いた各実施例の有機トランジスタ素子では、加熱後にクラックの発生を低減できていることがわかった。

なお、本発明の有機トランジスタは、半導体活性層の膜中において、縮合多環芳香族化合物ＸとオリゴマーＹが相分離しており、縮合多環芳香族化合物Ｘが結晶性であり、オリゴマーＹがアモルファス性であることを、それぞれ以下の方法で確認した。

半導体活性層の膜中において、縮合多環芳香族化合物ＸとオリゴマーＹが基板法線方向に相分離していることは、膜を形成する物質の組成をＴＯＦ－ＳＩＭＳにより表面側から分析していくと、縮合多環芳香族化合物ＸとオリゴマーＹの分布がある点で不連続に変化することから確認できる。

また縮合多環芳香族化合物Ｘが結晶性であり、オリゴマーＹがアモルファス性であることは、半導体活性層のＸ線回折測定において、多環芳香族化合物Ｘの単膜と一致するシャープな回折ピークと、オリゴマーＹに由来するブロードなハロー以外の足し合わせに相当する回折像が得られることから確認できる。


【符号の説明】

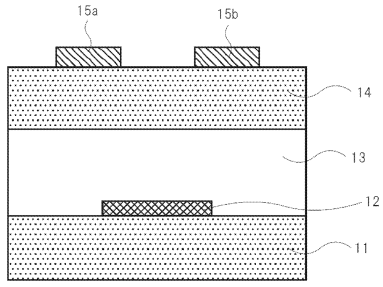
【 0 1 5 4 】


- 1 1 基板
- 1 2 ゲート電極
- 1 3 絶縁体層
- 1 4 半導体活性層（有機物層、有機半導体層）
- 1 5 a、1 5 b ソース電極およびドレイン電極
- 3 1 基板
- 3 2 ゲート電極
- 3 3 絶縁体層
- 3 4 a、3 4 b ソース電極およびドレイン電極
- 3 5 半導体活性層（有機物層、有機半導体層）

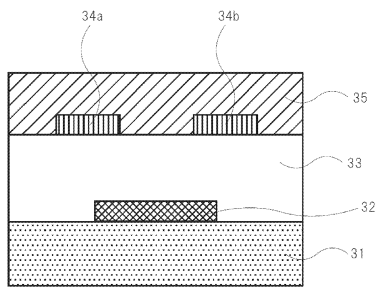
10

20

【 1】



【 2】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		
<i>C 0 9 D</i> 11/10	(2014.01)	H 0 1 L	29/78	6 1 8 B
<i>C 0 9 D</i> 201/00	(2006.01)	C 0 9 D	11/00	
<i>C 0 9 D</i> 7/40	(2018.01)	C 0 9 D	11/10	
<i>C 0 7 B</i> 61/00	(2006.01)	C 0 9 D	201/00	
		C 0 9 D	7/12	
		C 0 7 B	61/00	3 0 0

(56) 参考文献 国際公開第 2 0 1 2 / 1 1 8 1 7 4 (W O , A 1)
 特開 2 0 1 4 - 0 6 3 9 6 9 (J P , A)
 特開 2 0 1 2 - 1 3 4 4 8 3 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 2 / 0 3 3 0 7 3 (W O , A 1)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , DB名)
 H 0 1 L 2 7 / 2 8、5 1 / 0 0、5 1 / 0 5 - 5 1 / 4 0
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)

(54) 【発明の名称】有機半導体膜形成用の組成物、非発光性有機半導体デバイス用有機半導体材料、有機トランジスタ用材料、非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液、非発光性有機半導体デバイス用インク、非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜および有機トランジスタ

专利名称(译)	用于形成有机半导体膜的组合物，用于非发光有机半导体器件的有机半导体材料，用于有机晶体管的材料，用于非发光有机半导体器件的涂覆溶液，用于非发光有机半导体器件的墨水，不发光的有机半导体器件有机半导体薄膜和有机晶体管		
公开(公告)号	JP6295335B2	公开(公告)日	2018-03-14
申请号	JP2016542533	申请日	2015-07-31
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
[标]发明人	平井友樹		
发明人	平井 友樹		
IPC分类号	H01L51/30 H01L51/05 H01L51/40 H01L29/786 C09D11/00 C09D11/10 C09D201/00 C09D7/40 C07B61/00		
CPC分类号	H01L29/786 H01L51/05		
FI分类号	H01L29/28.220.A H01L29/28.100.A H01L29/28.250.G H01L29/28.250.H H01L29/28.310.A H01L29/78.618.B C09D11/00 C09D11/10 C09D201/00 C09D7/12 C07B61/00.300		
优先权	2014165008 2014-08-13 JP		
其他公开文献	JPWO2016024484A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供用于形成有机半导体膜的组合物，其含有稠合多环芳香族化合物X和低聚物Y，该低聚物Y由通式1 (TL-M1-TR) 或通式2表示 (其中TL，TR和Td是一价端基; L是三价或更高价的连接基团; M1和M2是由通式1-1,1-3A等表示的二价连接基团等; X是NAr基团或芳族基团; Ar基团是芳族基团或杂芳族基团;通式1-1中的至少2个Ar基团通过B连接形成稠环; 并且B是含有单键的二价连接基团)，当形成有机半导体膜时，其具有高载流子迁移率，并且具有优异的大气稳定性和耐热性;用于非发光有机半导体器件的有机半导体材料;有机晶体管的材料;用于非发光有机半导体器件的涂覆溶液;用于非发光有机半导体器件的墨水;用于非发光有机半导体器件的有机半导体膜;和一个有机晶体管。

(19) 日本国特許庁 (JP)	(12) 特 許 公 報 (B2)	(11) 特許番号 特許第6295335号 (P6295335)
(45) 発行日 平成30年3月14日 (2018. 3. 14)	(24) 登録日 平成30年2月23日 (2018. 2. 23)	
(51) Int. Cl. F I		
H 0 1 L 5 1 / 3 0 (2 0 0 6 . 0 1)	H 0 1 L 2 9 / 2 8	2 2 0 A
H 0 1 L 5 1 / 0 5 (2 0 0 6 . 0 1)	H 0 1 L 2 9 / 2 8	1 0 0 A
H 0 1 L 5 1 / 4 0 (2 0 0 6 . 0 1)	H 0 1 L 2 9 / 2 8	2 5 0 G
H 0 1 L 2 9 / 7 8 6 (2 0 0 6 . 0 1)	H 0 1 L 2 9 / 2 8	2 5 0 H
C 0 9 D 1 1 / 0 0 (2 0 1 4 . 0 1)	H 0 1 L 2 9 / 2 8	3 1 0 A
請求項の数 13 (全 72 頁) 最終頁に続く		
(21) 出願番号 特願2016-542533 (P2016-542533)	(73) 特許権者 306037311 富士フィルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号	
(86) (22) 出願日 平成27年7月31日 (2015. 7. 31)	(74) 代理人 110000109 特許業務法人特許事務所サイクス	
(86) 国際出願番号 PCT/JP2015/071792	(72) 発明者 平井 友樹 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フィルム株式会社内	
(87) 国際公開番号 W02016/024484	審査官 竹口 泰裕	
(87) 国際公開日 平成28年2月18日 (2016. 2. 18)		
審査請求日 平成28年2月10日 (2017. 2. 10)		
(31) 優先権主張番号 特願2014-165008 (P2014-165008)		
(32) 優先日 平成26年8月13日 (2014. 8. 13)		
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)		

(54) 【発明の名称】 有機半導体膜形成用の組成物、非発光性有機半導体デバイス用有機半導体材料、有機トランジスタ用材料、非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液、非発光性有機半導体デバイス用インク、非