

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-88222

(P2007-88222A)

(43) 公開日 平成19年4月5日(2007.4.5)

(51) Int.C1.	F 1	テーマコード (参考)
HO1L 51/30 (2006.01)	HO1L 29/28 250H	4HO49
HO1L 51/05 (2006.01)	HO1L 29/28 100A	5F110
HO1L 51/40 (2006.01)	HO1L 29/28 310J	
HO1L 29/786 (2006.01)	HO1L 29/78 618B	
C07F 7/08 (2006.01)	C07F 7/08 R	

審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2005-275402 (P2005-275402)	(71) 出願人	000001270 コニカミノルタホールディングス株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
(22) 出願日	平成17年9月22日 (2005.9.22)	(72) 発明者	片倉 利恵 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内
		(72) 発明者	平井 桂 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内
		(72) 発明者	北 弘志 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内
			F ターム (参考) 4H049 VN01 VP02 VQ62 VR24 VU25 VW02

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】有機半導体材料、有機半導体膜、有機半導体デバイス及び有機薄膜トランジスタ

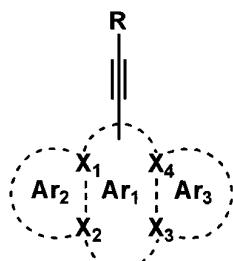
(57) 【要約】

【課題】 溶剤溶解性が向上した有機半導体材料を提供し、該有機半導体材料を塗布することによって有機半導体膜が形成可能であり、得られた有機半導体膜を用いて、キャリア移動度が高い、有機半導体デバイス、有機薄膜トランジスタ及び、該デバイスまたは該トランジスタを具備する有機EL素子を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)で表される部分構造を有する化合物を含有することを特徴とする有機半導体材料。

【化1】

一般式(1)



10

20

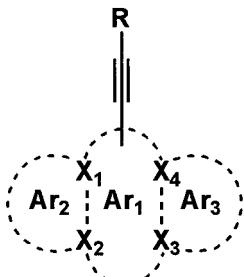
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で表される部分構造を有する化合物を含有することを特徴とする有機半導体材料。

【化 1】

一般式(1)



10

[式中、Ar₁～Ar₃は、各々5員または6員の芳香環を表すが、該Ar₁～Ar₃の少なくとも1つは5員環である。X₁～X₅は、各々炭素原子または窒素原子を表し、Rは置換基を表す。]

20

【請求項 2】

前記Ar₁が6員の芳香環であることを特徴とする請求項1に記載の有機半導体材料。

【請求項 3】

前記Ar₁～Ar₃の少なくとも1つが芳香族複素環であることを特徴とする請求項1または2に記載の有機半導体材料。

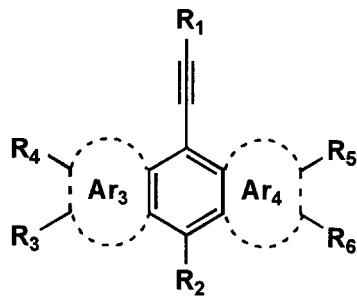
【請求項 4】

前記一般式(1)で表される部分構造を有する化合物が、下記一般式(2)で表される部分構造を有する化合物で表されることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の有機半導体材料。

【化 2】

30

一般式(2)



40

[式中、Ar₃、Ar₄は、各々5員の芳香族複素環を表す。R₁は置換基を表し、R₂～R₆は水素原子、ハロゲン原子または置換基を表す。ただし、R₃とR₄及びR₅とR₆は、互いに結合して縮合環を形成してもよい。]

【請求項 5】

前記R₃～R₆の少なくとも1つはアルケニル基、アルキニル基、芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基であることを特徴とする請求項4に記載の有機半導体材料。

【請求項 6】

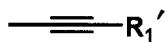
前記R₂が、下記一般式(a)で表されることを特徴とする請求項4または5に記載の有

50

機半導体材料。

【化3】

一般式(a)



[式中、R₁'は置換基を表す。]

10

【請求項7】

前記R₃とR₄及びR₅とR₆が、各々互いに結合して芳香環を形成することを特徴とする請求項4～6のいずれか1項に記載の有機半導体材料。

【請求項8】

前記Ar₃、Ar₄が、各々チオフェン環であることを特徴とする請求項4～7のいずれか1項に記載の有機半導体材料。

【請求項9】

前記R₁、R₁'が、各々アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基及び-Si(R₉)₃(ここで、R₉は置換基を表す。)の群から選択される基であることを特徴とする請求項4～8のいずれか1項に記載の有機半導体材料。

20

【請求項10】

前記R₁、R₁'が、各々-Si(R₉)₃(ここで、R₉は置換基を表す。)で表されることを特徴とする、請求項4～8のいずれか1項に記載の有機半導体材料。

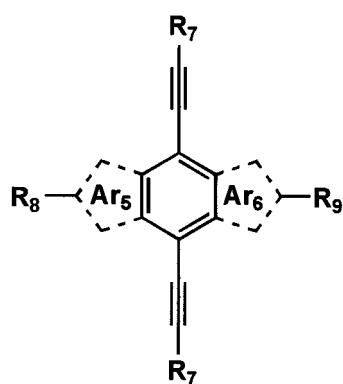
【請求項11】

前記一般式(1)で表される部分構造を有する化合物が、下記一般式(3)で表される部分構造を有する化合物を表されることを特徴とする請求項4～10のいずれか1項に記載の有機半導体材料。

【化4】

一般式(3)

30



40

[式中、Ar₅及びAr₆は、各々チオフェン環、ピロール環またはフラン環を表し、R₇は置換基を表し、該R₇は、同一でもよく、異なっていてもよい。R₈及びR₉は、各々芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表す。]

【請求項12】

前記Ar₅及びAr₆が、各々チオフェン環であることを特徴とする請求項11に記載の有機半導体材料。

【請求項13】

前記R₇が、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族炭化水素基、芳香族複素

50

環基または - S i (R)₃ (ここで、R は置換基を表す。) を表すことを特徴とする請求項 1 1 または 1 2 に記載の有機半導体材料。

【請求項 1 4】

前記 R₇ が、 - S i (R)₃ (ここで、R は置換基を表す。) を表すことを特徴とする請求項 1 1 または 1 2 に記載の有機半導体材料。

【請求項 1 5】

請求項 1 ~ 1 4 のいずれか 1 項に記載の有機半導体材料を含有することを特徴とする有機半導体膜。

【請求項 1 6】

請求項 1 ~ 1 4 のいずれか 1 項に記載の有機半導体材料を有機溶媒に溶解し、得られた溶液を塗布・乾燥することによって形成されることを特徴とする有機半導体膜。 10

【請求項 1 7】

請求項 1 ~ 1 4 のいずれか 1 項に記載の有機半導体材料を用いることを特徴とする有機半導体デバイス。

【請求項 1 8】

請求項 1 ~ 1 4 のいずれか 1 項に記載の有機半導体材料を半導体層に用いることを特徴とする有機薄膜トランジスタ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、有機半導体材料、有機半導体膜、有機半導体デバイス及び有機薄膜トランジスタに関する。 20

【背景技術】

【0 0 0 2】

情報端末の普及に伴い、コンピュータ用のディスプレイとしてフラットパネルディスプレイに対するニーズが高まっている。また、さらに情報化の進展に伴い、従来、紙媒体で提供されていた情報が電子化される機会が増え、薄くて軽い、手軽に持ち運びが可能なモバイル用表示媒体として、電子ペーパーあるいはデジタルペーパーへのニーズも高まりつつある。 30

【0 0 0 3】

一般に平板型のディスプレイ装置においては、液晶、有機 E L (有機エレクトロルミネッセンス)、電気泳動等を利用した素子を用いて表示媒体を形成している。また、こうした表示媒体では画面輝度の均一性や画面書き換え速度等を確保するために、画像駆動素子としてアクティブ駆動素子 (T F T 素子) を用いる技術が主流になっている。例えば、通常のコンピュータディスプレイではガラス基板上にこれら T F T 素子を形成し、液晶、有機 E L 素子等が封止されている。 40

【0 0 0 4】

ここで T F T 素子には主に a - S i (アモルファスシリコン)、p - S i (ポリシリコン) 等の半導体を用いることができ、これらの S i 半導体 (必要に応じて金属膜も) を多層化し、ソース、ドレイン、ゲート電極を基板上に順次形成していくことで T F T 素子が製造される。こうした T F T 素子の製造には通常、スパッタリング、その他の真空系の製造プロセスが必要とされる。 40

【0 0 0 5】

しかしながら、このような T F T 素子の製造では、真空チャンバーを含む真空系の製造プロセスを何度も繰り返して各層を形成せざるを得ず、装置コスト、ランニングコストが非常に膨大なものとなっていた。例えば、T F T 素子では、通常それぞれの層の形成のために真空蒸着、ドープ、フォトリソグラフ、現像等の工程を何度も繰り返す必要があり、何十もの工程を経て素子を基板上に形成している。スイッチング動作の要となる半導体部分に関しても、p 型、n 型等、複数種類の半導体層を積層している。こうした従来の S i 半導体による製造方法ではディスプレイ画面の大型化のニーズに対し、真空チャンバー等 50

の製造装置の大幅な設計変更が必要とされる等、設備の変更が容易ではない。

【0006】

また、このような従来からのSi材料を用いたTFT素子の形成には高い温度の工程が含まれるため、基板材料には工程温度に耐える材料であるという制限が加わることになる。このため実際にはガラスを用いざるをえず、先に述べた電子ペーパーあるいはデジタルペーパーといった薄型ディスプレイを、こうした従来知られたTFT素子を利用して構成した場合、そのディスプレイは重く、柔軟性に欠け、落下の衝撃で割れる可能性のある製品となってしまう。ガラス基板上にTFT素子を形成することに起因するこれらの特徴は、情報化の進展に伴う手軽な携行用薄型ディスプレイへのニーズを満たすにあたり望ましくないものである。

10

【0007】

一方、近年において高い電荷輸送性を有する有機化合物として、有機半導体材料の研究が精力的に進められている。これらの化合物は有機EL素子用の電荷輸送性材料のほか、有機レーザー発振素子（例えば、非特許文献1参照。）や、多数の論文にて報告されている有機薄膜トランジスタ素子（有機TFT素子）への応用が期待されている（例えば非特許文献2参照。）。

20

【0008】

これら有機半導体デバイスを実現できれば、比較的低い温度での真空ないし低圧蒸着による製造プロセスの簡易化や、さらにはその分子構造を適切に改良することによって、溶液化できる半導体を得る可能性があると考えられ、有機半導体溶液をインク化することによりインクジェット方式を含む印刷法による製造も考えられる。これらの低温プロセスによる製造は、従来のSi系半導体材料については不可能と考えられてきたが、有機半導体を用いたデバイスにはその可能性があり、従って前述の基板耐熱性に関する制限が緩和され、透明樹脂基板上にも例えばTFT素子を形成できる可能性がある。透明樹脂基板上にTFT素子を形成し、そのTFT素子により表示材料を駆動させることができれば、ディスプレイを従来のものよりも軽く、柔軟性に富み、落としても割れない（もしくは非常に割れにくい）ディスプレイとすることができるであろう。

20

【0009】

しかしながら、こうしたTFT素子を実現するための有機半導体としてこれまでに検討してきたのは、ペンタセンやテトラセンといったアセン類（例えば、特許文献1参照。）、鉛フタロシアニンを含むフタロシアニン類、ペリレンやそのテトラカルボン酸誘導体といった低分子化合物（例えば、特許文献2参照。）や、-チエニールもしくはセクシチオフェンと呼ばれるチオフェン6量体を代表例とする芳香族オリゴマー（例えば、特許文献3参照。）、ナフタレン、アントラセンに5員の芳香族複素環が対称に縮合した化合物（例えば、特許文献4参照。）、モノ、オリゴ及びポリジチエノピリジン（例えば、特許文献5参照。）、更には、ポリチオフェン、ポリチエニレンビニレン、ポリ-p-フェニレンビニレンといった共役高分子等限られた種類の化合物（例えば、非特許文献1～3参照。）でしかなく、溶剤への十分な溶解性を保持しながら、十分なキャリア移動度・ON/OFF比を示す材料は見出されていない。

30

【0010】

最近、溶解性の高いアセン類であるルブレンの単結晶によって非常に高い移動度が報告されているが（例えば、非特許文献4参照。）、溶液キャストで成膜したルブレンの膜はこのような単結晶構造を取らず、十分な移動度は得られていない。

40

【0011】

また、高いキャリア移動度と優れた半導体デバイス特性を発現することが報告されているペンタセンは、有機溶媒に対して不溶、もしくは難溶という課題があった。この点を改良するために、ペンタセンに官能基を付与した化合物等も開示され、溶液塗布によって比較的良好なキャリア移動度が得られるとの報告もされている（例えば、特許文献6参照。）。

50

【0012】

しかし、これらルブレンやペンタセン等のアセン系の化合物は、空気によって容易に酸化されエンドペルオキシドのような酸化体や二量体などへの転化を起こし、電界効果トランジスタとしての性能が大きく劣化してしまうことが知られており、溶液での保存安定性や、塗布膜の安定性についてはいまだ解決すべき課題が残されている。

【0013】

酸化に対して比較的安定なアセン系化合物の例としては、ペンタセンの6、13位をシリルエチニル基で置換した一部の化合物が、塗布膜の安定性が良いとの報告がある（例えば、非特許文献5、6及び特許文献7参照。）。

【0014】

しかしながら、これらの報告においては、酸化に対する安定性が向上したと定性的な性状を述べているのみであり、いまだ実用に耐えうる程度の安定性は得られていない。

【0015】

従って、工程適性を有する溶媒に高濃度に溶解し、かつ十分なキャリア移動度、 $\sigma_{n/f}$ 比を有し、さらには溶液状態での安定性を有するような、新規な電荷輸送性材料を用いた半導体性組成物の開発が待望されている。

【0016】

また、ベンゾジカルコゲノフェン化合物を用いて、真空蒸着によってトランジスタが作製されている例が（例えば、特許文献8及び9参照。）あるが、溶液塗布が可能な十分な溶解性を有していない。

【0017】

また、ベンゾジチオフェンをアルキル基で置換した化合物が紹介されており、半導体材料として有用であるとの記載もされている（例えば、特許文献10参照。）。

【0018】

しかしながら、上記文献においては、該化合物の半導体材料としての検討は行われておらず利用法が例示されているのみであり、十分なTFT性能は得られていない。

【0019】

従って、工程適性を有する溶媒に高濃度に溶解し、かつ十分なキャリア移動度、 $\sigma_{n/f}$ 比を有し、さらには溶液状態での安定性を有するような、新規な電荷輸送性材料を用いた半導体性組成物の開発が待望されている。

【特許文献1】特開平5-55568号公報

30

【特許文献2】特開平5-190877号公報

30

【特許文献3】特開平8-264805号公報

30

【特許文献4】特開平11-195790号公報

30

【特許文献5】特開2003-155289号公報

30

【特許文献6】国際公開第03/016599号パンフレット

30

【特許文献7】米国特許第6690029号明細書

30

【特許文献8】特開2005-154371号公報

30

【特許文献9】特開2000-122068号公報

30

【特許文献10】特開2005-120379号公報

30

【非特許文献1】『サイエンス』(Science)誌289巻、599ページ(2000)

40

【非特許文献2】『ネイチャー』(Nature)誌403巻、521ページ(2000)

40

【非特許文献3】『アドバンスド・マテリアル』(Advanced Material)誌、2002年、第2号、99ページ

40

【非特許文献4】Science, 2004, 303, 5664, 1644-1646

40

【非特許文献5】Org. Lett., vol. 4 (2002), 15ページ

40

【非特許文献6】J. Am. Chem. Soc., vol. 127 (2005), 4986ページ

40

【発明の開示】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0020】

本発明の目的は、溶剤溶解性が向上した有機半導体材料を提供し、該有機半導体材料を塗布することによって有機半導体膜が形成可能であり、得られた有機半導体膜を用いて、キャリア移動度が高い、有機半導体デバイス、有機薄膜トランジスタ及び、該デバイスまたは該トランジスタを具備する有機EL素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0021】

本発明の上記目的は下記の構成1～18により達成された。

【0022】

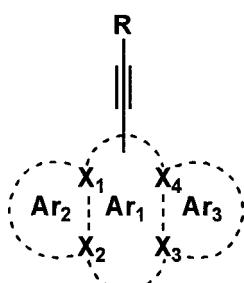
(1)

下記一般式(1)で表される部分構造を有する化合物を含有することを特徴とする有機半導体材料。

【0023】

【化1】

一般式(1)



【0024】

[式中、 $Ar_1 \sim Ar_3$ は、各々5員または6員の芳香環を表すが、該 $Ar_1 \sim Ar_3$ の少なくとも1つは5員環である。 $X_1 \sim X_4$ は、各々炭素原子または窒素原子を表し、Rは置換基を表す。]

(2)

前記 Ar_1 が6員の芳香環であることを特徴とする前記(1)に記載の有機半導体材料。

【0025】

(3)

前記 $Ar_1 \sim Ar_3$ の少なくとも1つが芳香族複素環であることを特徴とする前記(1)または(2)に記載の有機半導体材料。

【0026】

(4)

前記一般式(1)で表される部分構造を有する化合物が、下記一般式(2)で表される部分構造を有する化合物で表されることを特徴とする前記(1)～(3)のいずれか1項に記載の有機半導体材料。

【0027】

10

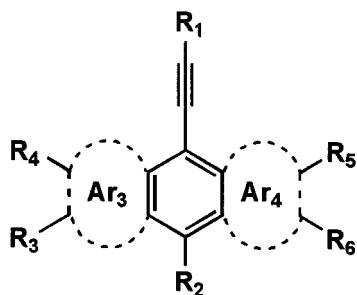
20

30

40

【化2】

一般式(2)



10

【0028】

[式中、Ar₃、Ar₄は、各々5員の芳香族複素環を表す。R₁は置換基を表し、R₂～R₆は水素原子、ハロゲン原子または置換基を表す。ただし、R₃とR₄及びR₅とR₆は、互いに結合して縮合環を形成してもよい。]

(5)

前記R₃～R₆の少なくとも1つはアルケニル基、アルキニル基、芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基であることを特徴とする前記(4)に記載の有機半導体材料。

20

【0029】

(6)

前記R₂が、下記一般式(a)で表されることを特徴とする前記(4)または(5)に記載の有機半導体材料。

【0030】

【化3】

一般式(a)



30

【0031】

[式中、R₁'は置換基を表す。]

(7)

前記R₃とR₄及びR₅とR₆が、各々互いに結合して芳香環を形成することを特徴とする前記(4)～(6)のいずれか1項に記載の有機半導体材料。

【0032】

(8)

前記Ar₃、Ar₄が、各々チオフェン環であることを特徴とする前記(4)～(7)のいずれか1項に記載の有機半導体材料。

40

【0033】

(9)

前記R₁、R₁'が、各々アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基及び-Si(R₉)₃(ここで、R₉は置換基を表す。)の群から選択される基であることを特徴とする前記(4)～(8)のいずれか1項に記載の有機半導体材料。

【0034】

(10)

50

前記 R_1 、 R_1' が、各々 - Si(R_9)₃ (ここで、 R_9 は置換基を表す。) で表されることを特徴とする、前記(4)～(8)のいずれか1項に記載の有機半導体材料。

【0035】

(11)

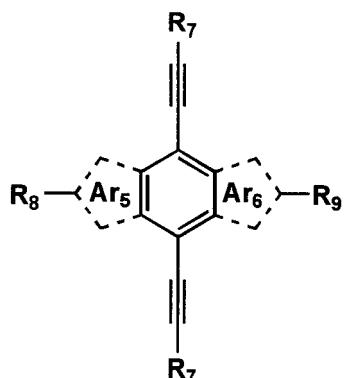
前記一般式(1)で表される部分構造を有する化合物が、下記一般式(3)で表される部分構造を有する化合物を表されることを特徴とする前記(4)～(10)のいずれか1項に記載の有機半導体材料。

【0036】

【化4】

10

一般式(3)



20

【0037】

[式中、 Ar_5 及び Ar_6 は、各々チオフェン環、ピロール環またはフラン環を表し、 R_7 は置換基を表し、該 R_7 は、同一でもよく、異なっていてもよい。 R_8 及び R_9 は、各々芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表す。]

(12)

前記 Ar_5 及び Ar_6 が、各々チオフェン環であることを特徴とする前記(11)に記載の有機半導体材料。

30

【0038】

(13)

前記 R_7 が、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基または - Si(R)₃ (ここで、 R は置換基を表す。) を表すことを特徴とする前記(11)または(12)に記載の有機半導体材料。

【0039】

(14)

前記 R_7 が、- Si(R)₃ (ここで、 R は置換基を表す。) を表すことを特徴とする前記(11)または(12)に記載の有機半導体材料。

40

【0040】

(15)

前記(1)～(14)のいずれか1項に記載の有機半導体材料を含有することを特徴とする有機半導体膜。

【0041】

(16)

前記(1)～(14)のいずれか1項に記載の有機半導体材料を有機溶媒に溶解し、得られた溶液を塗布・乾燥することによって形成されることを特徴とする有機半導体膜。

【0042】

(17)

前記(1)～(14)のいずれか1項に記載の有機半導体材料を用いることを特徴とする

50

有機半導体デバイス。

【0043】

(18)

前記(1)～(14)のいずれか1項に記載の有機半導体材料を半導体層に用いることを特徴とする有機薄膜トランジスタ。

【発明の効果】

【0044】

本発明により、溶剤溶解性が向上した有機半導体材料を提供し、該有機半導体材料を塗布することによって有機半導体膜が形成可能であり、得られた有機半導体膜を用いて、キャリア移動度が高い、有機半導体デバイス、有機薄膜トランジスタ及び、該デバイスまたは該トランジスタを具備する有機EL素子を提供することが出来た。 10

【発明を実施するための最良の形態】

【0045】

本発明の有機半導体材料においては、請求項1～14のいずれか1項に規定される構成を用いることにより、薄膜トランジスタ用途に有用な有機半導体膜を得ることが出来る。また、該有機半導体膜を用いて作製した有機薄膜トランジスタ(有機TFTともいう)は、キャリア移動度が高く、良好なON/OFF特性を示す等、優れたトランジスタ特性を示すことがわかった。また、有機TFTを具備した有機エレクトロルミネッセンス素子は、良好な発光特性を示すことが判った。 20

【0046】

以下、本発明に係る各構成要素の詳細について、順次説明する。

【0047】

《有機半導体材料》

本発明の有機半導体材料について説明する。

【0048】

従来公知の有機半導体材料としては、ペンタセンに代表されるアセン類などのように、芳香環が2環以上直線的に縮合した化合物は高移動度材料としてよく知られている。しかし、縮合環数の多い芳香環は分子間凝集力が強く、そのため溶媒溶解性が低く溶液を用いたプロセスに適用することが難しいという問題点があった。 30

【0049】

本発明の有機半導体材料に係る、前記一般式(1)、(2)または(3)で表される部分構造を有する化合物は、いずれの化合物も、エチニル基を有する芳香環にさらに芳香環が2つ縮合した部分構造を有する化合物である。

【0050】

上記課題について本発明の研究者らが検討を重ねたところ、5員の芳香環を含む本発明の部分構造を有する化合物はペンタセンやルブレンのようなエンドペルオキシド体への転化が抑制され、高い酸化安定性を有していることが判明した。また、電子的に吸引性のエチニル基を導入することにより、より酸化されにくくなり安定性がさらに向上した。 40

【0051】

さらに、チオフェン環との縮合形成がされることによって硫黄原子を介した分子間相互作用により、より効果的なキャリアの移動が可能になることが判った。

【0052】

前述のように、ペンタセンやセクシチオフェンのように平面性が高い分子は難溶であることが多いが、本発明の化合物はペリ位に適当なエチニル基を導入することによって溶媒に対する溶解性を大きく向上させることに成功した。

【0053】

構造的な観点からは、エチニル基は三重結合であるため、芳香環に連結した炭素原子は水素原子を持たず、平面間が近づくのを阻害する基がないため分子間スタックがより促進される。さらにエチニル基の先にシリル基のような適度に大きな置換基を導入することにより、ペンタセンに代表されるようなヘリングボーン構造ではなく“Face-to

- face" 構造をとることが可能となった。

【0054】

以上から、酸化安定性が高く、高移動度の材料を提供することが可能となった。

【0055】

ここで、本発明における芳香環とは、特に記載がない場合、芳香族炭化水素環及び芳香族複素環を示す。芳香族炭化水素環、芳香族複素環については、後で詳細に説明する。

【0056】

《一般式(1)で表される部分構造を有する化合物》

本発明に係る一般式(1)で表される部分構造を有する化合物について説明する。

【0057】

本発明の有機半導体材料は、一般式(1)で表される部分構造を有することが特徴であり、前記一般式(1)で表される部分構造を有する化合物が少なくとも主成分として含まれていることが特徴である。ここで、主成分とは有機半導体材料の総質量の50質量%以上含まれていることを示す。もちろん、一般式(1)で表される部分構造を有する化合物が、本発明の有機半導体材料において、100質量%の含有量で含まれていてもよい。

【0058】

一般式(1)において、 $A_{r_1} \sim A_{r_3}$ で各々表される5員または6員の芳香環としては、ベンゼン環、オキサゾール環、チオフェン環、フラン環、ピロール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ジアジン環、トリアジン環、イミダゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環等が挙げられる。

【0059】

また、上記の5員または6員の芳香環は、後述するRで表される置換基を有していてよい。

【0060】

ここで、本発明に係る芳香族複素環は、環の構成原子(構成元素ともいう)として、窒素原子、硫黄原子、酸素原子、ケイ素原子、ホウ素原子、リン原子、セレン原子、テルル原子等を含んでいてよいが、窒素原子、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、テルル原子、のいずれかが環を構成する原子群に含まれるものが好ましい。

【0061】

一般式(1)で表される部分構造を有する化合物の好ましい態様としては、下記の(a)、(b)が挙げられる。

【0062】

(a) A_{r_1} が6員の芳香環であることが好ましく、該6員の芳香環としては、ベンゼン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ジアジン環等が挙げられる。

【0063】

(b) $A_{r_1} \sim A_{r_3}$ の少なくとも1つが芳香族複素環であることが好ましく、該芳香族複素環としては、オキサゾール環、チオフェン環、フラン環、ピロール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ジアジン環、トリアジン環、イミダゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環等が挙げられる。

【0064】

一般式(1)において、Rで表される置換基としては、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等)、シクロアルキル基(例えば、シクロヘキシル基、シクロヘキシル基等)、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基、1-プロペニル基、2-ブテニル基、1,3-ブタジエニル基、2-ペンテニル基、イソプロペニル基等)、アルキニル基(例えば、エチニル基、プロパルギル基等)、芳香族炭化水素基(芳香族炭素環基、アリール基等ともいい、例えば、フェニル基、p-クロロフェニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基、アズレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナン

10

20

40

50

トリル基、インデニル基、ビレニル基、ビフェニリル基等)、芳香族複素環基(例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、キナゾリニル基、フタラジニル基等)、複素環基(例えば、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホリル基、オキサゾリジル基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ベンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等)、シクロアルコキシ基(例えば、シクロベンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ベンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基等)、シクロアルキルチオ基(例えば、シクロベンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等)、スルファモイル基(例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等)、アシル基(例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ベンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカルボニル基、2-エチルヘキシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等)、アシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基等)、アミド基(例えば、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、ジメチルカルボニルアミノ基、プロピルカルボニルアミノ基、ベンチルカルボニルアミノ基、シクロヘキシルカルボニルアミノ基、2-エチルヘキシルカルボニルアミノ基、オクチルカルボニルアミノ基、ドデシルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、ナフチルカルボニルアミノ基等)、カルバモイル基(例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ベンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、オクチルアミノカルボニル基、2-エチルヘキシルアミノカルボニル基、ドデシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、ナフチルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等)、ウレイド基(例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ベンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、オクチルウレイド基、ドデシルウレイド基、フェニルウレイド基、ナフチルウレイド基、2-ピリジルアミノウレイド基等)、スルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、シクロヘキシルスルフィニル基、2-エチルヘキシルスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基、2-ピリジルスルフィニル基等)、アルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、2-エチルヘキシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基等)、アリールスルホニル基(フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロベンチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基、2-ピリジルアミノ基等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、フッ化炭化水素基(例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基等)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、シリル基(例えば、トリメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニルジエチルシリル基等)、等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0065】

これらの置換基は、上記の置換基によって更に置換されていてもよい。また、これらの置換基は複数が互いに結合して環を形成していてもよい。

【0066】

《一般式(2)で表される部分構造を有する化合物》

本発明に係る一般式(1)で表される部分構造を有する化合物としては、本発明に係る一般式(2)で表される部分構造を有する化合物が好ましい。

【0067】

一般式(2)において、Ar₃、Ar₄で各々表される5員の芳香族複素環としては、オキサゾール環、チオフェン環、フラン環、ピロール環、トリアジン環、イミダゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環等が挙げられる。 10

【0068】

一般式(2)において、R₁、R₂～R₆で各々表される置換基は、一般式(1)において、Rで表される置換基と同義である。

【0069】

一般式(2)において、R₃とR₄及びR₅とR₆は、互いに結合して形成される縮合環としては、例えば、少なくとも2つの環が縮合した縮合芳香族炭化水素環としては、例えば、ナフタレン環、アズレン環、ナフタセン環、アントラセン環、テトラセン環、ペンタセン環、ヘプタセン環、ヘキサセン環、フェナントレン環、ピレン環、ベンゾピレン環、ベンゾアズレン環、クリセン環、ベンゾクリセン環、アセナフテン環、アセナフチレン環、トリフェニレン環、コロネン環、ベンゾコロネン環、ヘキサベンゾコロネン環、フルオレン環、ベンゾフルオレン環、フルオランテン環、ペリレン環、ナフトペリレン環、ペンタベンゾペリレン環、ベンゾペリレン環、ペンタフェン環、ピセン環、ピラントレン環、コロネン環、ナフトコロネン環、オバレン環、アンスラアントレン環等が挙げられる。 20

【0070】

また、一般式(2)において、少なくとも2つの環が縮合した縮合芳香族複素環としては、窒素原子、硫黄原子または酸素原子のいずれかが環を構成する原子群に含まれるもののが好ましく、えば、ベンゾイミダゾール環、インドール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、チエノチオフェン環、ジチエノベンゼン環、ベンゾオキサゾール環、キノキサリン環、キナゾリン環、フタラジン環、カルバゾール環、カルボリン環、アクリジン環、ベンゾキノリン環、フェナジン環、フェナントリジン環、フェナントロリン環、カルボリン環、サイクラジン環、キンドリン環、テペニジン環、キニンドリン環、トリフェノジチアジン環、トリフェノジオキサジン環、フェナントラジン環、アントラジン環、ペリミジン環、ジアザカルバゾール環(カルボリン環を構成する炭素原子の任意の一つが窒素原子で置き換わったものを表す)、フェナントロリン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、ナフトフラン環、ナフトチオフェン環、ベンゾジフラン環、ベンゾジチオフェン環、ナフトジフラン環、ナフトジチオフェン環、アントラフラン環、アントラジフラン環、アントラチオフェン環、アントラジチオフェン環、チアントレン環、フェノキサチイン環、チオファントレン環(ナフトチオフェン環)等が挙げられる。 30

【0071】

上記の縮合芳香族炭化水素環、縮合芳香族複素環のいずれも、後述する、一般式(1)において、Rで各々表される置換基を有していてもよい。

【0072】

一般式(2)において、R₃～R₆で各々表されるアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、1-プロペニル基、2-ブテニル基、1,3-ブタジエニル基、2-ベンテニル基、イソプロペニル基等が挙げられる。

【0073】

一般式(2)において、R₃～R₆で各々表されるアルキニル基としては、例えば、エチニル基、プロパルギル基等が挙げられる。

【0074】

10

20

30

40

40

50

一般式(2)において、R₃～R₆で各々表される芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、p-クロロフェニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基、アズレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基、ビフェニリル基等が挙げられる。

【0075】

一般式(2)において、R₃～R₆で各々表される芳香族複素環基としては、例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、キナゾリニル基、フタラジニル基等が挙げられる。

【0076】

上記のアルケニル基、アルキニル基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基は、各々が更に、一般式(1)において、Rで各々表される置換基を有していてもよい。

【0077】

一般式(2)で表される部分構造を有する化合物の好ましい態様としては、下記の(a)、(b)、(c)等が挙げられる。

【0078】

(a)一般式(2)において、R₂で表される置換基の中でも上記一般式(a)で表される基が好ましく用いられる。

【0079】

(一般式(a)で表される基)

一般式(a)で表される基について説明する。

【0080】

一般式(a)において、R₁’で表される置換基は、一般式(1)において、Rで表される置換基と同義である。

【0081】

(b)一般式(2)において、R₃とR₄及びR₅とR₆が、各々互いに結合して芳香環を形成することが好ましく、該芳香環としては、芳香族炭化水素環、芳香族複素環が挙げられる。

【0082】

R₃とR₄及びR₅とR₆が、各々互いに結合して形成する芳香族炭化水素環としては、例えば、ベンゼン環、ビフェニル環、ナフタレン環、アズレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環、クリセン環、ナフタセン環、トリフェニレン環、o-テルフェニル環、m-テルフェニル環、p-テルフェニル環、アセナフテン環、コロネン環、フルオレン環、フルオラントレン環、ナフタセン環、ペンタセン環、ペリレン環、ペンタフェン環、ピセン環、ピレン環、ピラントレン環、アンスラアントレン環等が挙げられる。

【0083】

R₃とR₄及びR₅とR₆が、各々互いに結合して形成する芳香族複素環としては、例えば、フラン環、チオフェン環、オキサゾール環、ピロール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、ベンゾイミダゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、チアゾール環、インドール環、インダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノキサリン環、キナゾリン環、シンノリン環、キノリン環、イソキノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、カルバゾール環、カルボリン環、ジアザカルバゾール環(カルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の一つが更に窒素原子で置換されている環を示す)等が挙げられる。

【0084】

前記芳香族炭化水素環、前記芳香族複素環は、一般式(1)において、Rで表される置換基で更に置換されていてもよい。

【0085】

(c)一般式(2)において、A_{r3}、A_{r4}が、各々チオフェン環である場合が好まし

10

20

30

40

50

い。

【0086】

(d) 一般式(2)において、 R_1 、 R_1' が、各々アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基及び- $Si(R_9)_3$ (ここで、 R_9 は置換基を表す。)の群から選択される基であることが好ましく、特に好ましくは、 R_1 、 R_1' が共に- $Si(R_9)_3$ を表す場合である。

【0087】

一般式(2)において、 R_1 、 R_1' で、各々表されるアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基は、各々、一般式(2)において、 R_3 ～ R_6 で各々表されるアルケニル基、アルキニル基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基と各々同義である。

【0088】

一般式(2)において、 R_1 、 R_1' が、各々で表される- $Si(R_9)_3$ 基において、 R_9 で表される置換基は、一般式(1)において、 R で表される置換基と同義である。

【0089】

《一般式(3)で表される部分構造を有する化合物》

本発明に係る一般式(2)で表される部分構造を有する化合物の中でも、本発明に係る一般式(3)で表される部分構造を有する化合物が好ましい。

【0090】

一般式(3)において、 R_7 で表される置換基は、一般式(1)において、 R で表される置換基と同義である。

【0091】

一般式(3)において、 R_8 、 R_9 で、各々表される芳香族炭化水素基、芳香族複素環基は、各々一般式(2)において、 R_3 ～ R_6 で各々表される、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基と各々同義である。

【0092】

一般式(3)で表される部分構造を有する化合物の好ましい態様としては、下記の(a)、(b)、(c)等が挙げられる。

【0093】

(a) 一般式(3)において、 Ar_5 及び Ar_6 が、各々チオフェン環を表す場合。

【0094】

(b) 一般式(3)において、 R_7 が、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基または- $Si(R)_3$ を表す場合が好ましく、特に好ましいのは、- $Si(R)_3$ である。ここで R は、置換基を表す。

【0095】

ここで、 R_7 で表されるアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基は、各々、一般式(2)において、 R_3 ～ R_6 で各々表されるアルケニル基、アルキニル基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基と各々同義である。

【0096】

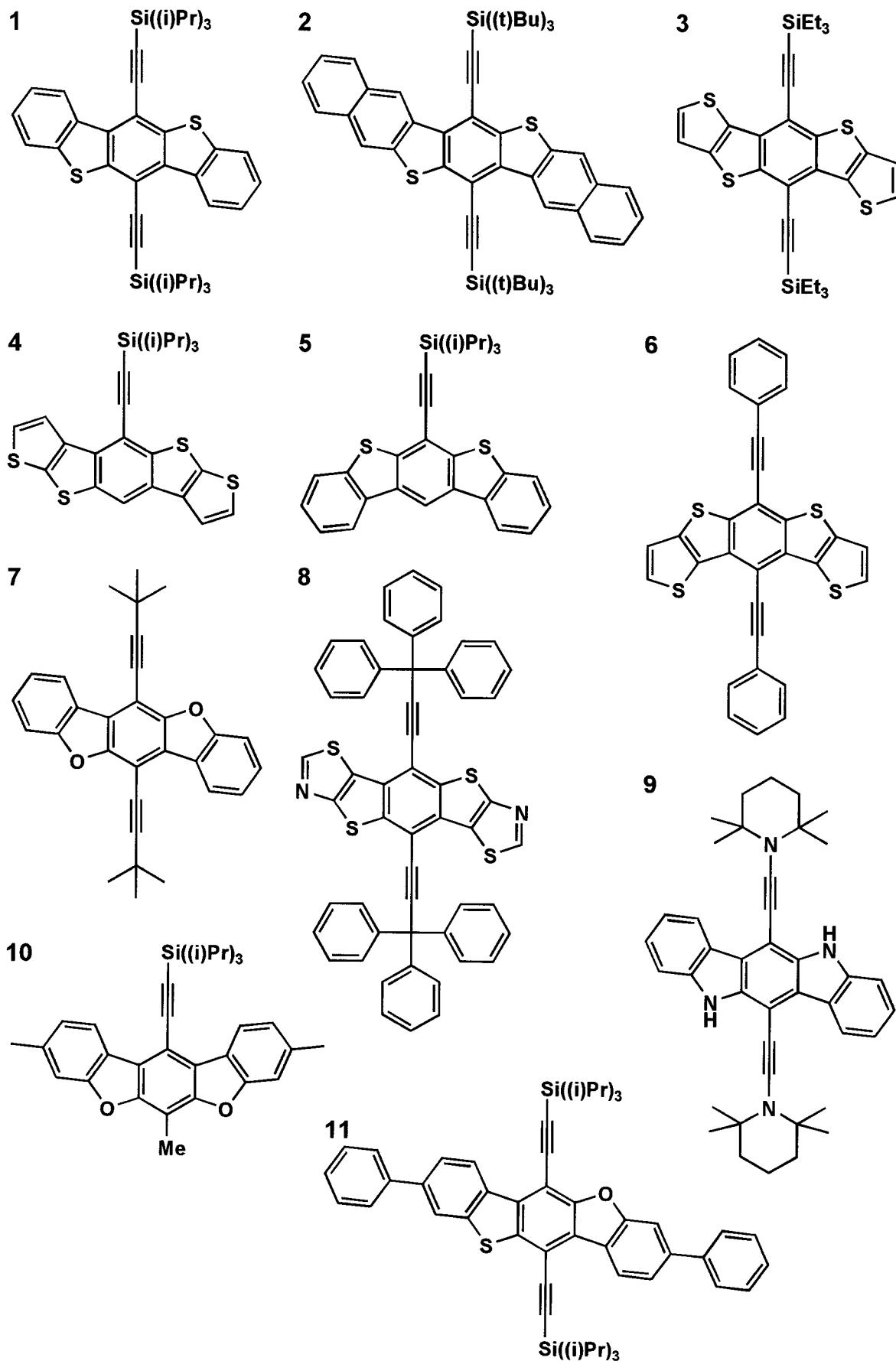
また、 R_7 で表される- $Si(R)_3$ において、 R で表される置換基は、一般式(1)において、 R で表される置換基と同義である。

【0097】

以下、本発明に係る一般式(1)、(2)または(3)で表される部分構造を有する化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

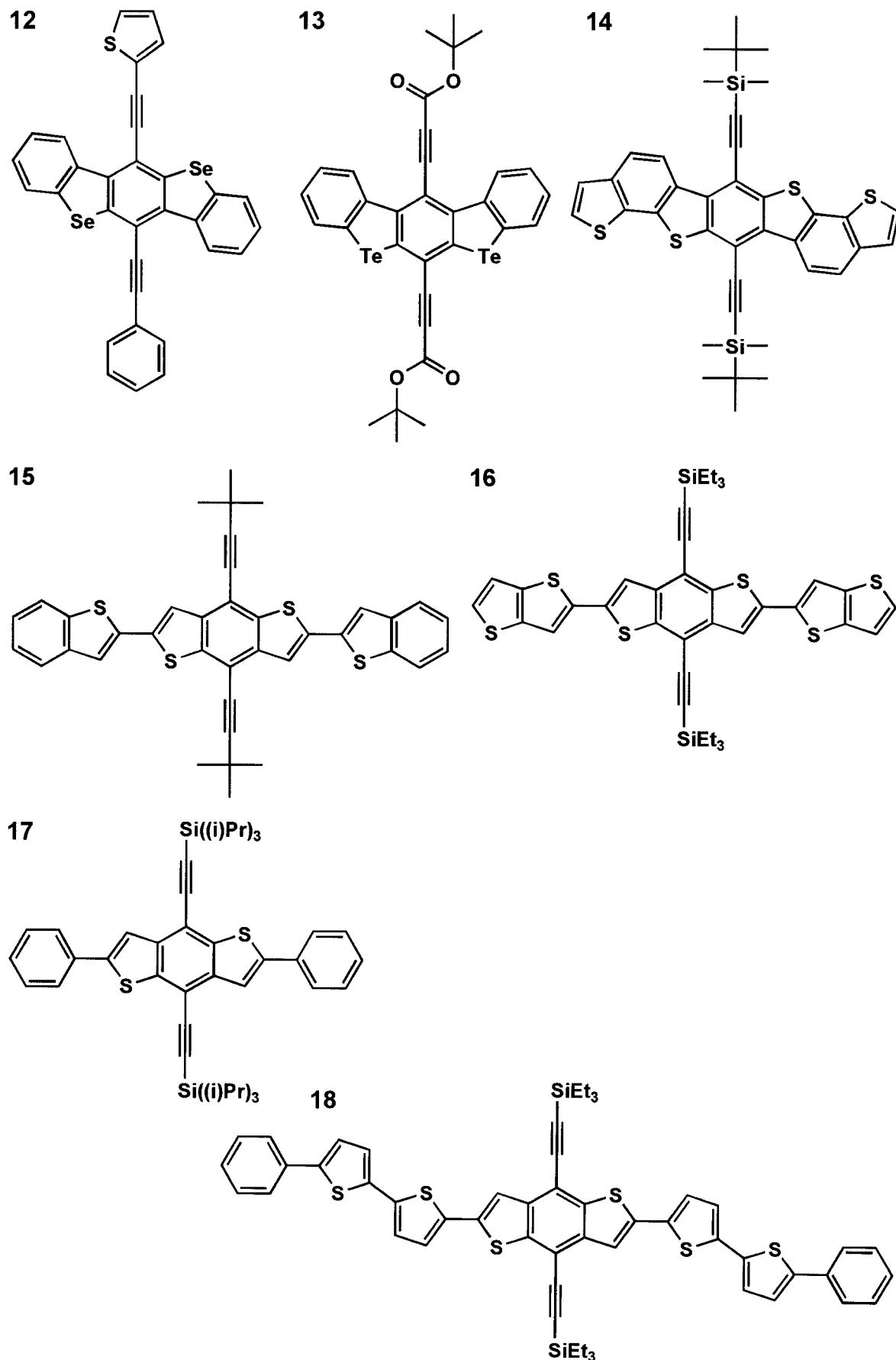
【0098】

【化5】



【0099】

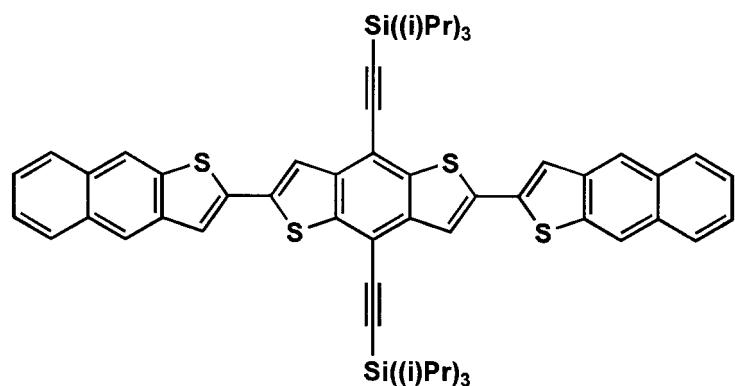
【化6】



【0100】

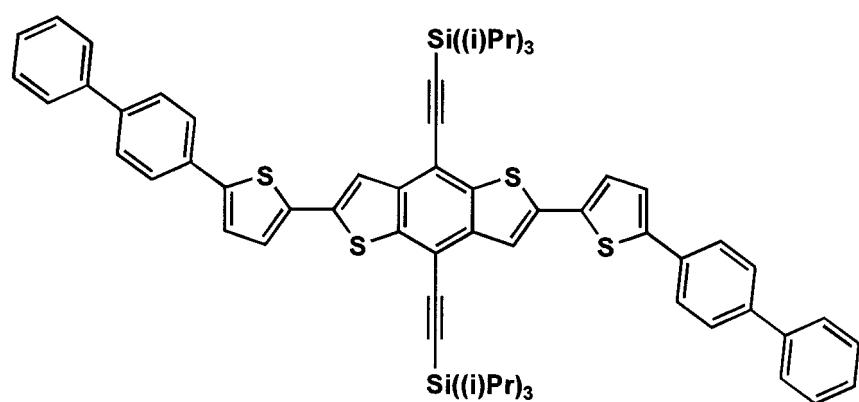
【化7】

19



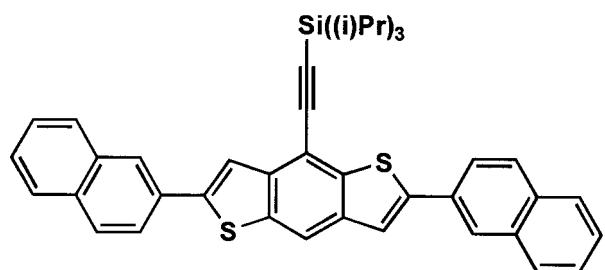
10

20



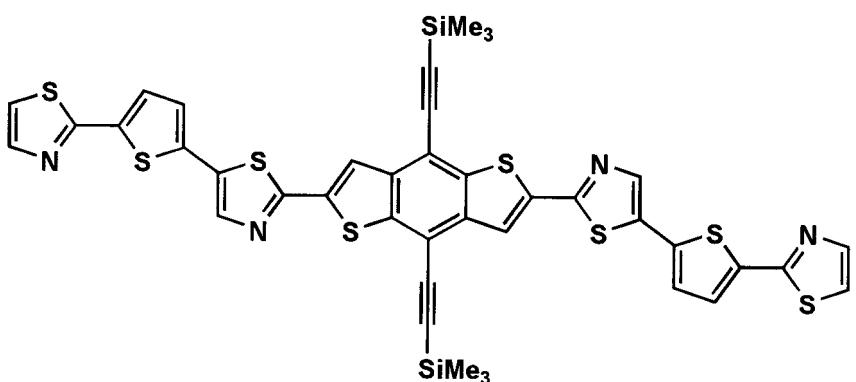
20

21



30

22

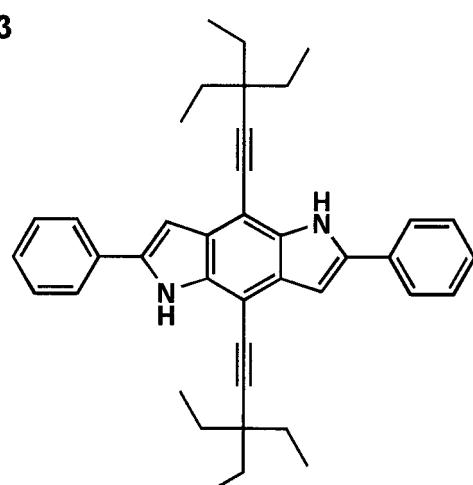


40

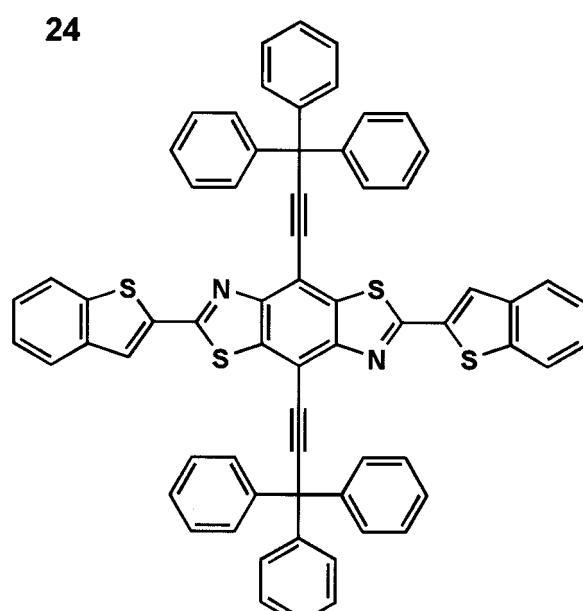
【0 1 0 1】

【化 8】

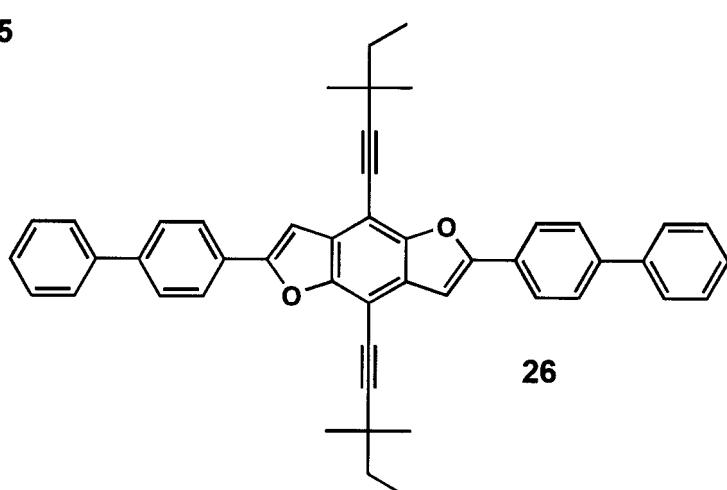
23



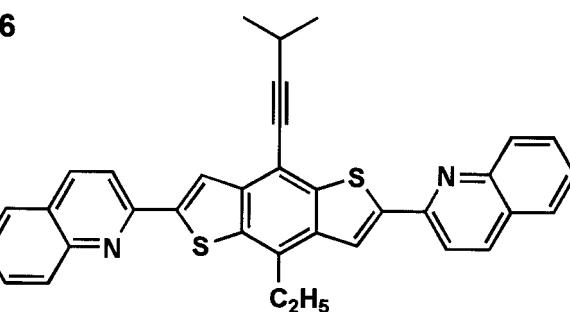
24



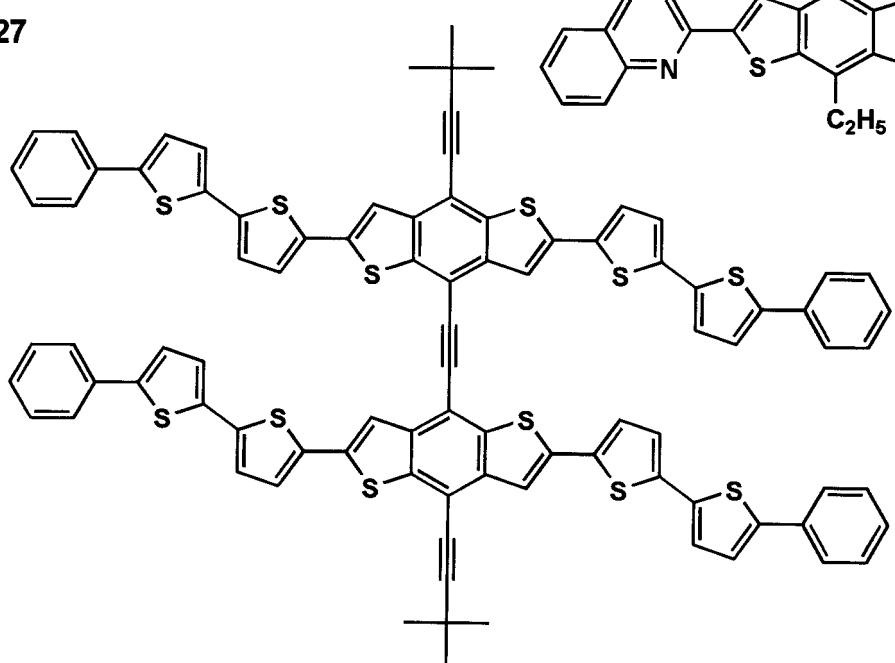
25



26



27



10

20

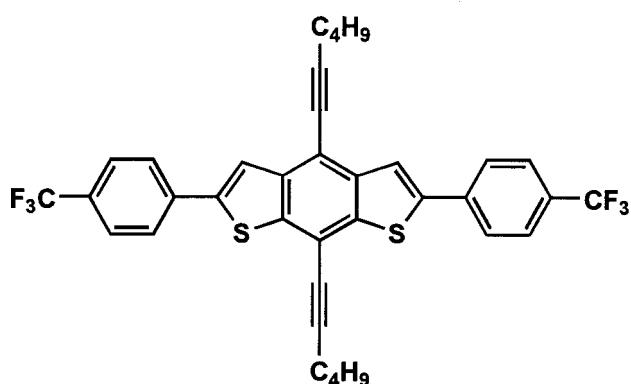
30

40

【0102】

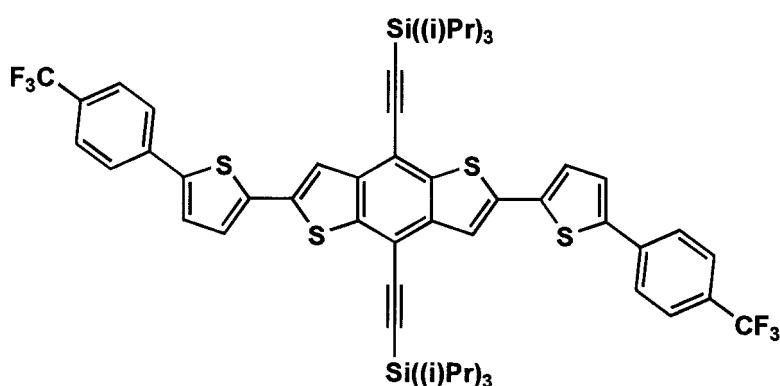
【化9】

28



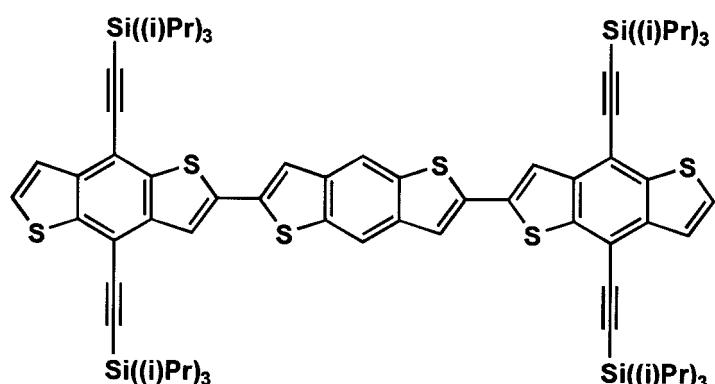
10

29



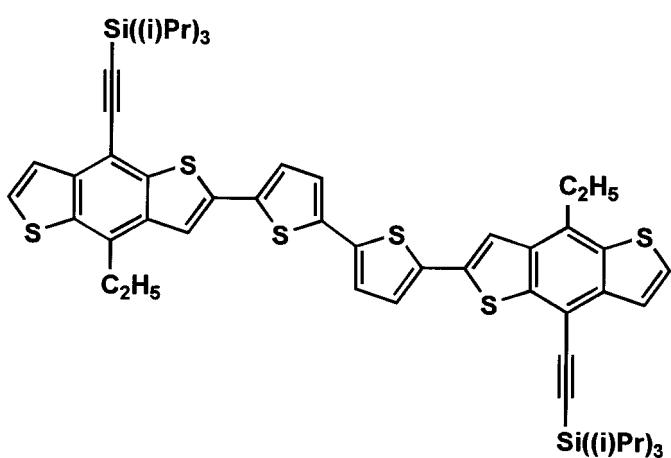
20

30



30

31

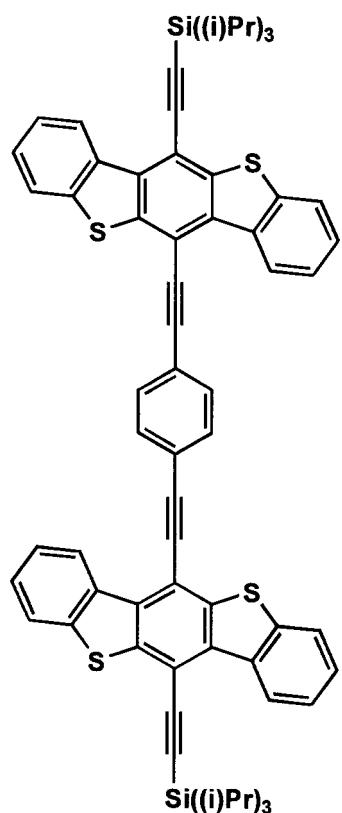


40

【0 1 0 3】

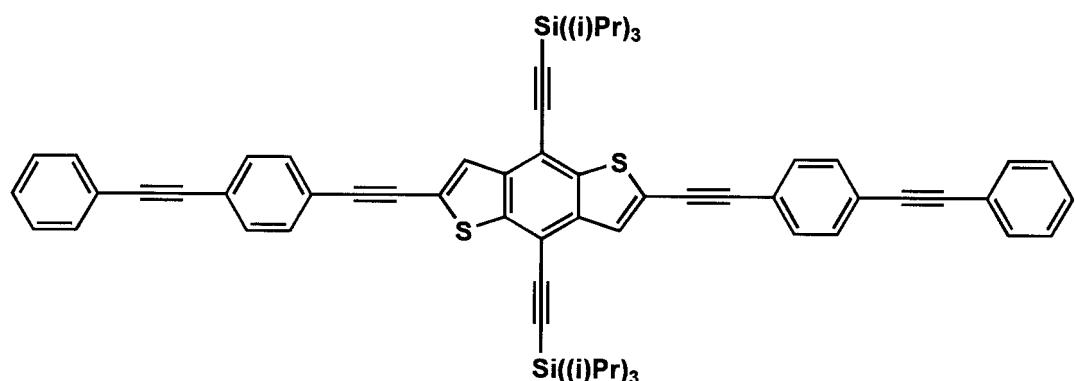
【化10】

32



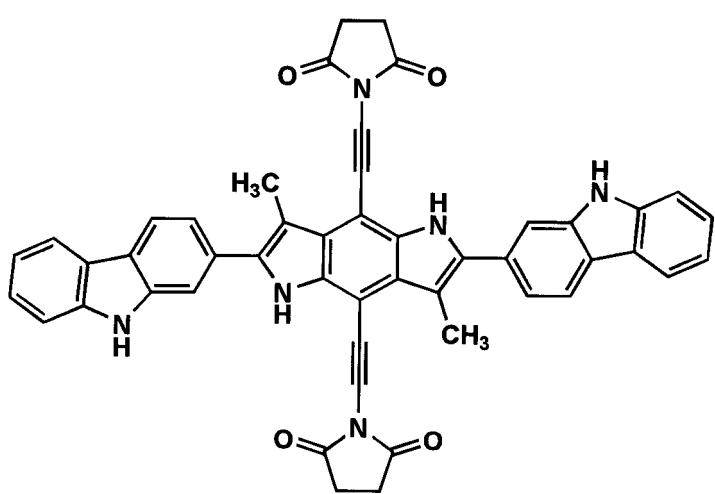
10

33



30

34

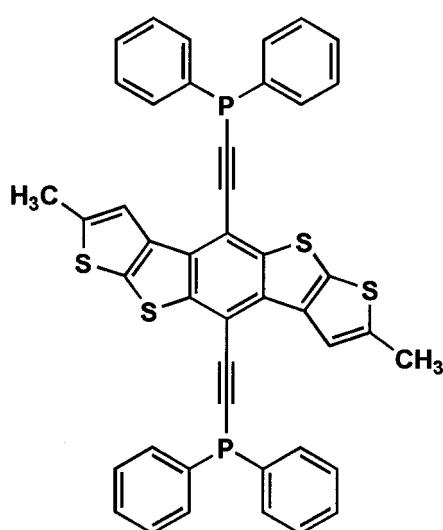


40

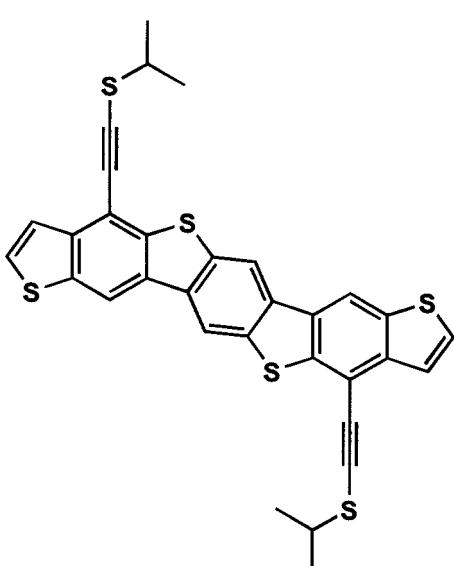
【0104】

【化11】

35

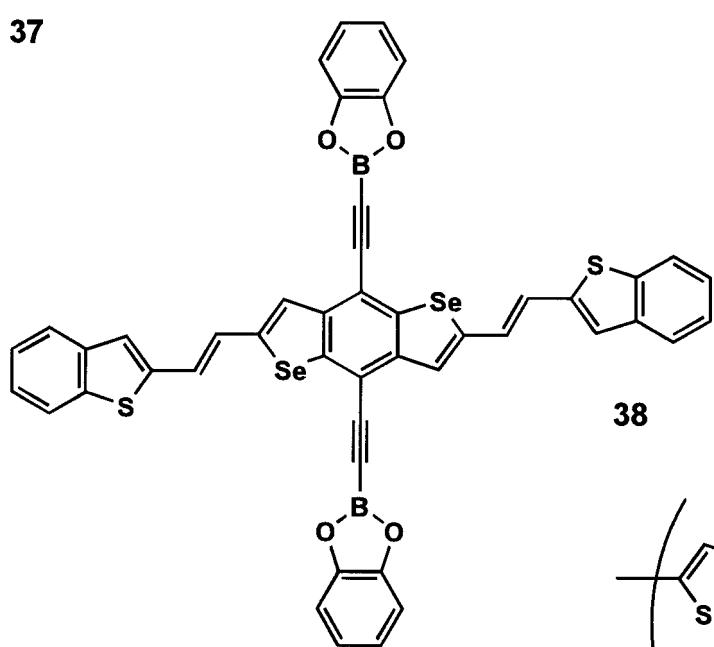


36



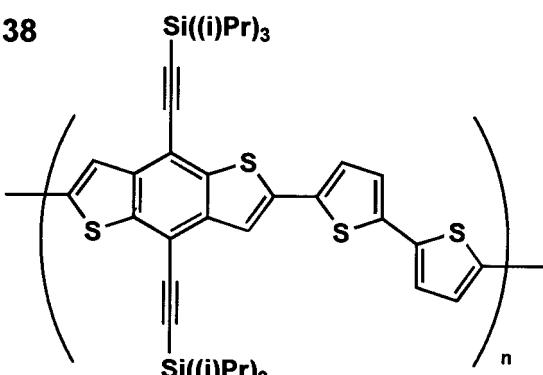
10

37



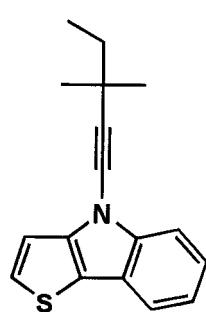
20

38

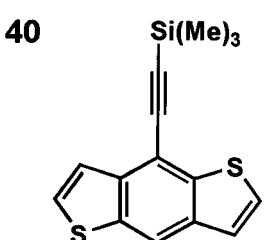


30

39



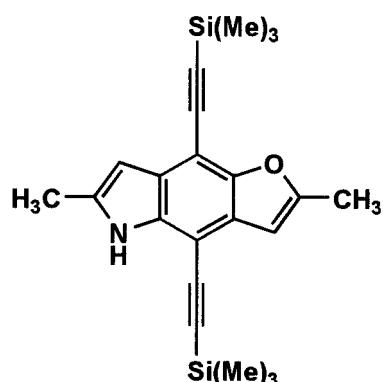
40



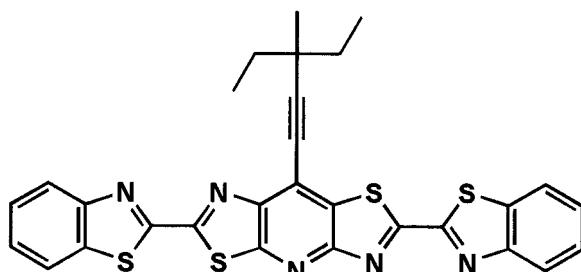
【0 1 0 5】

【化12】

41

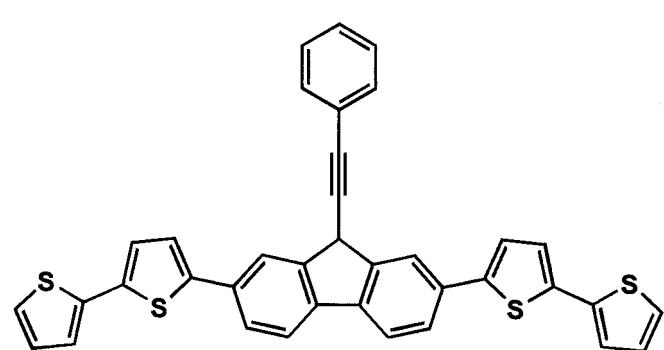


42



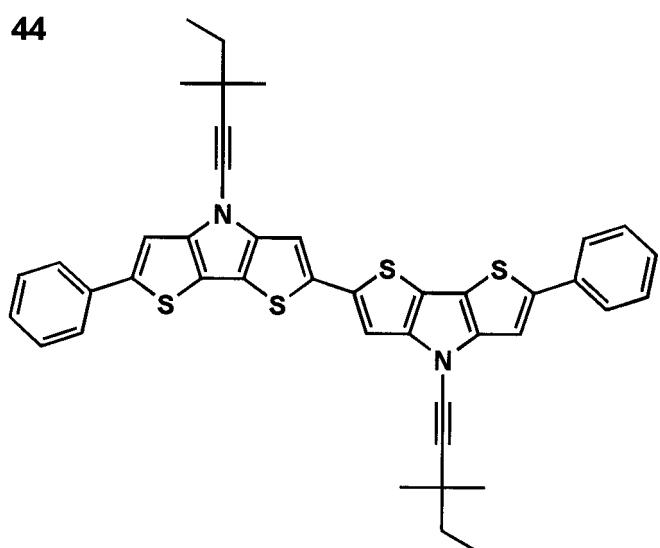
10

43



20

44



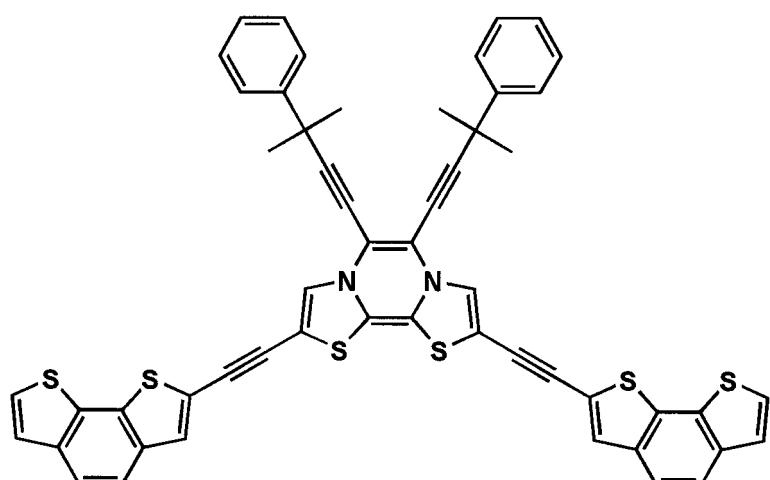
30

40

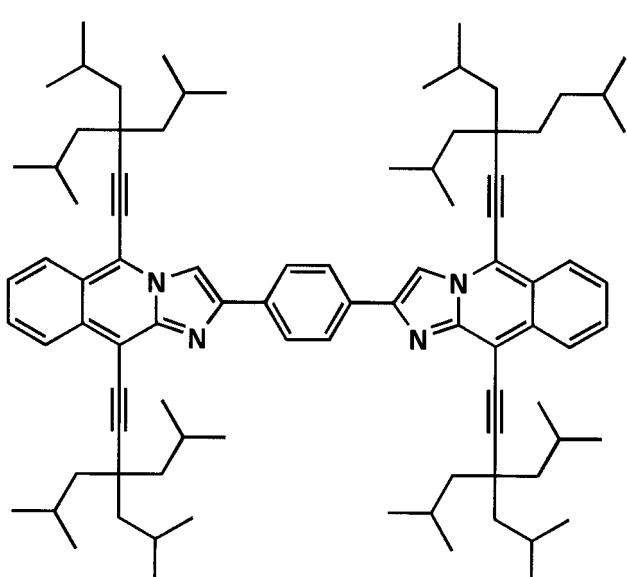
【0106】

【化13】

45



46



30

30

【0107】

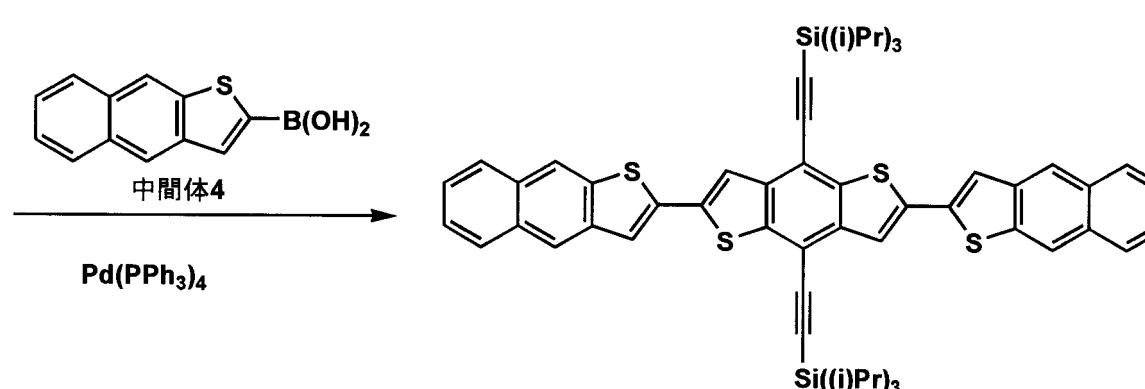
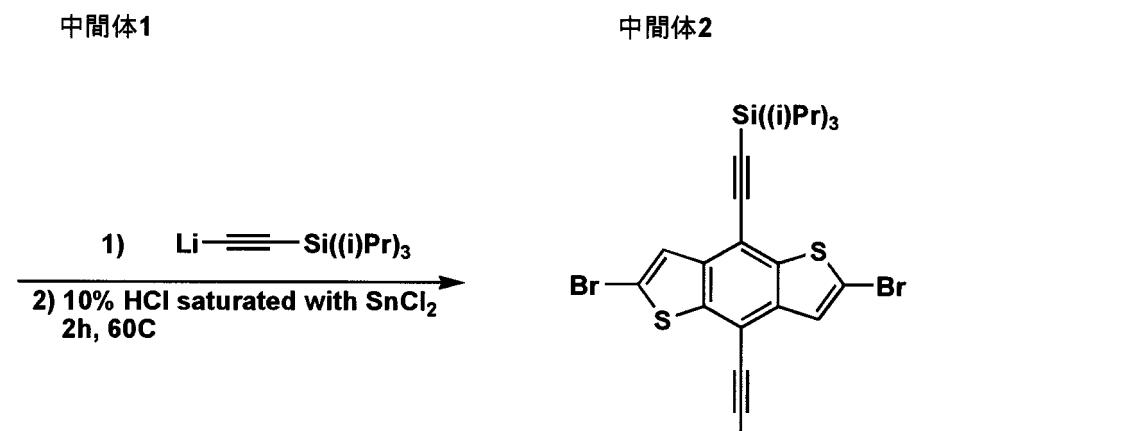
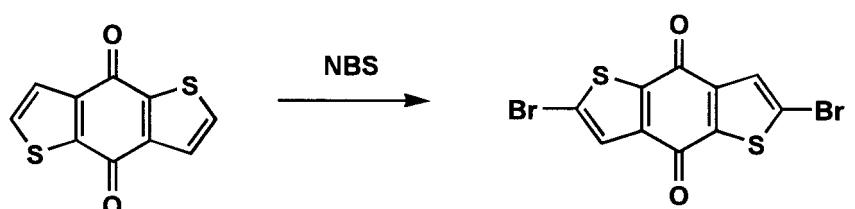
本発明に係る一般式(1)、(2)または(3)で表される部分構造を有する化合物の合成は、従来公知の複素環化合物の合成法を参照することにより合成可能であるが、ここで、上記に具体例としてあげた例示化合物19の合成例を一例として示す。

【0108】

《例示化合物19の合成》

【0109】

【化14】



【0110】

上記化合物の合成スキームの概要を以下に示す。

40

【0111】

まず、J. Am. Chem. Soc., vol. 102 (1980), 1457-1460頁を参考に合成した中間体2をNBSによってプロモ化した。更に、J. Am. Chem. Soc., vol. 127 (2005), 4986-4987頁を参考にして、中間体3を合成した。次いで、周知のSuzuki Couplingによって中間体4と中間体3を反応させ、目的化合物である例示化合物19を合成した。

【0112】

《有機半導体膜》

本発明に係る有機半導体膜について説明する。

【0113】

50

本発明の有機半導体材料は適當な有機溶媒（後述する）と混合し、溶液または分散液として用いることができる。

【0114】

本発明の有機半導体材料を含有する溶液を用いて有機半導体膜を作製する場合、使用する有機溶媒は何を用いても構わず、また2種以上の有機溶媒を混合して用いてもよいが、好ましくは非ハロゲン系の溶媒を1種以上含んでおり、より好ましくは非ハロゲン系の溶媒のみで構成されていることが望ましい。

【0115】

《室温で溶液または分散液》

本発明の有機半導体膜は、本発明の有機半導体材料を下記に示す有機溶媒と混合して調製した、室温で溶液または分散液を用いて膜形成する工程を経て作製されることが好ましい。ここで、室温で溶液または分散液とは、有機半導体材料と有機溶媒とを10～80

10

の条件下で混合した時に、溶液または分散液が形成されることが好ましく、分散液とは、有機半導体材料が粒子状に分散された状態を表すが、分散液中に、有機半導体材料が部分的溶解している状態も含まれる。

【0116】

また、分散液の一態様としては、例えば、80の温度条件下では溶解し、溶液を形成するが、室温（通常25前後の温度を示す）に戻すと有機半導体材料の粒子、凝集体、析出物等が有機溶媒中に分散されている状態等を挙げることが出来る。

【0117】

（有機溶媒）

上記の溶液または分散液の調製に用いる有機溶媒としては、特に制限はなく、单一溶媒でも混合溶媒でもよいが、好ましくは、非ハロゲン系溶媒が用いられる。本発明に用いられる非ハロゲン系溶媒としては、ヘキサン、オクタンなどの脂肪族系、シクロヘキサンなどの脂環式系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジエチルエーテル、アニソール、ベンジルエチルエーテル、エチルフェニルエーテル、ジフェニルエーテル、メチル-t-ブチルエーテル等のエーテル系溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル、エチルセロソルブ等のエステル系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、2-ヘキサン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン等のケトン系溶媒、その他ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジエチルホルムアミド、1,3-ジオキソラン等が挙げられる。

20

30

40

【0118】

また、併用される有機溶剤は、特に制限されるものではないが、好ましいものとしては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ピロリドン、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、-メトキシプロピオン酸メチル、-エトキシプロピオン酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、ヘキサン、リモネン、シクロヘキサンなどが挙げられる。これらの有機溶媒は2種類以上を組合せて用いることもできる。

【0119】

また、エステル系溶剤としては、オキシイソ酪酸アルキルエステル等を用いてもよく、オキシイソ酪酸エステルとしては、-メトキシイソ酪酸メチル、-メトキシイソ酪酸エチル、-エトキシイソ酪酸メチル、-エトキシイソ酪酸エチルなどの-アルコキシイソ酪酸アルキルエステル；-メトキシイソ酪酸メチル、-メトキシイソ酪酸エチル、-エトキシイソ酪酸メチル、-エトキシイソ酪酸エチルなどの-アルコキシイソ酪酸アルキルエステル；および-ヒドロキシイソ酪酸メチル、-ヒドロキシイソ酪酸エチルなどの-ヒドロキシイソ酪酸アルキルエステルが挙げられ、特に-メトキシイソ酪酸メチル、-メトキシイソ酪酸メチル、-エトキシイソ酪酸メチルまたは-

50

ヒドロキシイソ酪酸メチル等を用いることができる。

【0120】

《有機半導体デバイス、有機薄膜トランジスタ（有機TFTともいう）》

本発明の有機半導体デバイス、有機薄膜トランジスタ（本願では、有機TFTともいう）について説明する。

【0121】

本発明の有機半導体材料は、有機半導体膜、有機半導体デバイス、有機薄膜トランジスタ（有機TFT）等の半導体層に用いられることにより、良好に駆動する有機半導体デバイス、有機TFTを提供することができる。

【0122】

有機TFT（有機薄膜トランジスタ）は、支持体上に、半導体層として有機半導体チャネルで連結されたソース電極とドレイン電極を有し、その上にゲート絶縁層を介してゲート電極を有するトップゲート型と、支持体上にまずゲート電極を有し、ゲート絶縁層を介して有機半導体チャネルで連結されたソース電極とドレイン電極を有するボトムゲート型に大別される。

【0123】

本発明の有機半導体材料を有機TFTの半導体層に設置するには、真空蒸着により基板上に設置することもできるが、適切な溶剤に溶解し必要に応じ添加剤を加えて調製した溶液をキャストコート、スピンドルコート、印刷、インクジェット法、アブレーション法等によって基板上に設置するのが好ましい。

【0124】

この場合、本発明に係る有機半導体化合物を溶解する溶剤は、該有機半導体化合物を溶解して適切な濃度の溶液が調製できるものであれば格別の制限はないが、具体的にはジエチルエーテルやジイソプロピルエーテル等の鎖状エーテル系溶媒、テトラヒドロフランやジオキサンなどの環状エーテル系溶媒、アセトンやメチルエチルケトン等のケトン系溶媒、クロロホルムや1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化アルキル系溶媒、トルエン、o-ジクロロベンゼン、ニトロベンゼン、m-クレゾール等の芳香族系溶媒、N-メチルピロリドン、2硫化炭素等を挙げることができる。これらの溶媒のうち、非ハロゲン系溶媒を含む溶媒が好ましく、非ハロゲン系溶媒で構成することが好ましい。

【0125】

本発明において、ソース電極、ドレイン電極及びゲート電極を形成する材料は導電性材料であれば特に限定されず、白金、金、銀、ニッケル、クロム、銅、鉄、錫、アンチモン鉛、タンタル、インジウム、パラジウム、テルル、レニウム、イリジウム、アルミニウム、ルテニウム、ゲルマニウム、モリブデン、タングステン、酸化スズ・アンチモン、酸化インジウム・スズ（ITO）、フッ素ドープ酸化亜鉛、亜鉛、炭素、グラファイト、グラッシーカーボン、銀ペーストおよびカーボンペースト、リチウム、ベリリウム、ナトリウム、マグネシウム、カリウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、マンガン、ジルコニウム、ガリウム、ニオブ、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、アルミニウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム混合物、リチウム/アルミニウム混合物等が用いられるが、特に、白金、金、銀、銅、アルミニウム、インジウム、ITOおよび炭素が好ましい。あるいはドーピング等で導電率を向上させた公知の導電性ポリマー、例えば、導電性ポリアニリン、導電性ポリピロール、導電性ポリチオフェン、ポリエチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸の錯体なども好適に用いられる。中でも半導体層との接触面において電気抵抗が少ないものが好ましい。

【0126】

電極の形成方法としては、上記を原料として蒸着やスパッタリング等の方法を用いて形成した導電性薄膜を、公知のフォトリソグラフ法やリフトオフ法を用いて電極形成する方法、アルミニウムや銅などの金属箔上に熱転写、インクジェット等によるレジストを用い

10

20

30

40

50

てエッティングする方法がある。また導電性ポリマーの溶液あるいは分散液、導電性微粒子分散液を直接インクジェットによりパターニングしてもよいし、塗工膜からリソグラフやレーザーアブレーションなどにより形成してもよい。更に導電性ポリマーや導電性微粒子を含むインク、導電性ペーストなどを凸版、凹版、平版、スクリーン印刷などの印刷法でパターニングする方法も用いることができる。

【0127】

ゲート絶縁層としては種々の絶縁膜を用いることができるが、特に比誘電率の高い無機酸化物皮膜が好ましい。無機酸化物としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタン、酸化スズ、酸化バナジウム、チタン酸バリウムストロンチウム、ジルコニウム酸チタン酸バリウム、ジルコニウム酸チタン酸鉛、チタン酸鉛ランタン、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、フッ化バリウムマグネシウム、チタン酸ビスマス、チタン酸ストロンチウムビスマス、タンタル酸ストロンチウムビスマス、タンタル酸ニオブ酸ビスマス、トリオキサイドイットリウムなどが挙げられる。それらのうち好ましいのは酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタンである。窒化ケイ素、窒化アルミニウム等の無機窒化物も好適に用いることができる。

【0128】

上記皮膜の形成方法としては、真空蒸着法、分子線エピタキシャル成長法、イオンクラスター・ビーム法、低エネルギーイオンビーム法、イオンプレーティング法、CVD法、スパッタリング法、大気圧プラズマ法などのドライプロセスや、スプレーコート法、スピニコート法、ブレードコート法、ディップコート法、キャスト法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法などの塗布による方法、印刷やインクジェットなどのパターニングによる方法などのウェットプロセスが挙げられ、材料に応じて使用できる。

【0129】

ウェットプロセスは、無機酸化物の微粒子を、任意の有機溶剤あるいは水に必要に応じて界面活性剤などの分散補助剤を用いて分散した液を塗布、乾燥する方法や、酸化物前駆体、例えば、アルコキシド体の溶液を塗布、乾燥する、いわゆるゾルゲル法が用いられる。これらのうち好ましいのは、大気圧プラズマ法とゾルゲル法である。

【0130】

大気圧下でのプラズマ製膜処理による絶縁膜の形成方法は、大気圧または大気圧近傍の圧力下で放電し、反応性ガスをプラズマ励起し、基材上に薄膜を形成する処理で、その方法については特開平11-61406号公報、同11-133205号公報、特開2000-121804号公報、同2000-147209号公報、同2000-185362号公報等に記載されている（以下、大気圧プラズマ法とも称する）。これによって高機能性の薄膜を、生産性高く形成することができる。

【0131】

また有機化合物皮膜としては、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリレート、光ラジカル重合系、光カチオン重合系の光硬化性樹脂、あるいはアクリロニトリル成分を含有する共重合体、ポリビニルフェノール、ポリビニルアルコール、ノボラック樹脂、およびシアノエチルプルラン等を用いることもできる。有機化合物皮膜の形成法としては、前記ウェットプロセスが好ましい。無機酸化物皮膜と有機酸化物皮膜は積層して併用することができる。またこれら絶縁膜の膜厚としては、一般に50nm～3μm、好ましくは100nm～1μmである。

【0132】

また、支持体はガラスやフレキシブルな樹脂製シートで構成され、例えば、プラスチックフィルムをシートとして用いることができる。前記プラスチックフィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリカーボネート（PC）、セルローストリアセテート（TAC）、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）等からなるフィルム等が挙げられる。このように、プラスチックフィルムを用いることで

10

20

30

40

50

、ガラス基板を用いる場合に比べて軽量化を図ることができ、可搬性を高めることができるとともに、衝撃に対する耐性を向上できる。

【0133】

以下に、本発明に係る有機半導体化合物を用いて形成された有機薄膜を用いた有機薄膜トランジスタ（有機TFT）について説明する。

【0134】

図1は、本発明に係る有機TFTの構成例を示す図である。同図(a)は、支持体6上に金属箔等によりソース電極2、ドレイン電極3を形成し、両電極間に本発明の有機薄膜トランジスタ材料からなる有機半導体層1を形成し、その上に絶縁層5を形成し、更にその上にゲート電極4を形成して電界効果トランジスタを形成したものである。同図(b)は、有機半導体層1を、(a)では電極間に形成したものを、コート法等を用いて電極及び支持体表面全体を覆うように形成したものを表す。(c)は、支持体6上に先ずコート法等を用いて、有機半導体層1を形成し、その後ソース電極2、ドレイン電極3、絶縁層5、ゲート電極4を形成したものを表す。

【0135】

同図(d)は、支持体6上にゲート電極4を金属箔等で形成した後、絶縁層5を形成し、その上に金属箔等で、ソース電極2及びドレイン電極3を形成し、該電極間に本発明の有機薄膜トランジスタ材料により形成された有機半導体層1を形成する。その他同図(e)、(f)に示すような構成を取ることもできる。

【0136】

図2は、有機TFTシートの概略等価回路図の1例を示す図である。

【0137】

有機TFTシート10はマトリクス配置された多数の有機TFT11を有する。7は各TFT11のゲートバスラインであり、8は各TFT11のソースバスラインである。各TFT11のソース電極には、出力素子12が接続され、この出力素子12は例えば液晶、電気泳動素子等であり、表示装置における画素を構成する。画素電極は光センサの入力電極として用いてもよい。図示の例では、出力素子として液晶が、抵抗とコンデンサからなる等価回路で示されている。13は蓄積コンデンサ、14は垂直駆動回路、15は水平駆動回路である。

【0138】

また、本発明の有機半導体材料を用いた有機TFTは、例えばSID2005, session 49-1, 2, 3で紹介されている技術に適用することができ、a-Siトランジスタを本発明の有機半導体トランジスタに置き換えることで良好な特性を得ることが可能である。

【0139】

以下、技術適用の一例として、本発明の有機TFTを具備している有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）について記載する。

【0140】

《有機EL素子（有機エレクトロルミネッセンス素子）》

本発明の有機半導体デバイスまたは有機薄膜トランジスタは、有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子ともいう）に具備することができ、本発明の有機EL素子は、例えば、陽極と陰極との間に有機EL層（有機化合物層ともいう）が挟まれた状態のものが挙げられるが、これらの構成としては、従来公知の層構成、有機EL層の材料等を用いて作製することが出来る。例えば、Nature, 395巻, 151~154頁の文献等が参照出来る。

【0141】

本発明の有機EL素子を発光（例えば、表示装置、照明装置等に適用）させるにあたっては、高い発光輝度を得、且つ、発光寿命が長い等の効果を得る観点から、本発明の有機半導体デバイスまたは、本発明の有機薄膜トランジスタを具備していることが好ましい。

【実施例】

10

20

30

40

50

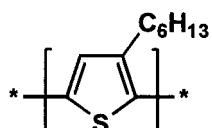
【0142】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されない。ここで、実施例に用いる、比較用の有機半導体材料（有機半導体化合物ともいう）の構造式を以下に示す。

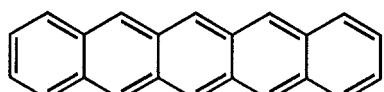
【0143】

【化15】

比較化合物(1)

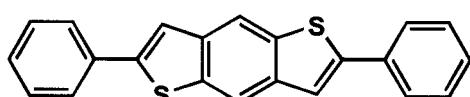


比較化合物(2)



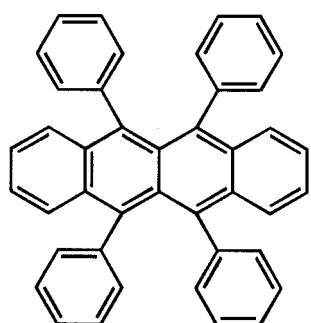
10

比較化合物(3)

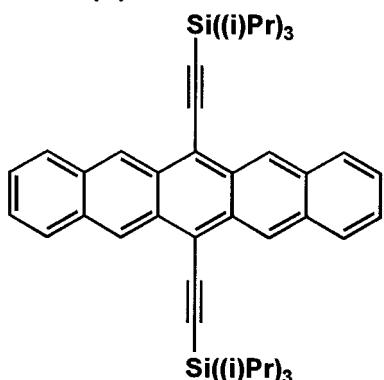


20

比較化合物(4)



比較化合物(5)



30

【0144】

実施例1

《有機薄膜トランジスタ1の作製》：比較例

ゲート電極としての比抵抗0.01 cmのSiウェハーに、厚さ2000 の熱酸化膜を形成してゲート絶縁層とした後、オクタデシルトリクロロシランによる表面処理を行った。

【0145】

このような表面処理を行ったSiウェハー上に、比較化合物(1)（ポリ(3-ヘキシリチオフェン)（regioregular、アルドリッヂ社製、平均分子量89000、PHT））を窒素雰囲気下で窒素を30分間バブリングしたトルエンに対して0.5質量%の濃度で溶解させ、窒素雰囲気下でスピンドルコート塗布（回転数2500 rpm、15秒）し、自然乾燥するこなとによりキャスト膜を形成して、窒素雰囲気下で50、30分間の熱処理を施した。

【0146】

40

50

さらに、この膜の表面にマスクを用いて金を蒸着してソースおよびドレイン電極を形成した。ソースおよびドレイン電極は幅 100 μm 、厚さ 200 nm で、チャネル幅 W = 3 mm、チャネル長 L = 20 μm の有機薄膜トランジスタ 1 を作製した。

【0147】

《有機薄膜トランジスタ 2 の作製》：比較例

有機薄膜トランジスタ 1 の作製において、比較化合物 (1) を比較化合物 (2) (ペンタセン、アルドリッチ社製市販試薬を昇華精製して用いた) に変更した以外は同様にして、有機薄膜トランジスタ 2 を作製した。

【0148】

《有機薄膜トランジスタ 3 の作製》：比較例

有機薄膜トランジスタ 1 の作製において、比較化合物 2 を比較化合物 3 に変更した以外は同様にして、有機薄膜トランジスタ 3 を作製した。

【0149】

尚、比較化合物 3 (2, 6-ジフェニル-ベンゾ[1, 2-b; 4, 5-b']ジチオフェンは、特開 2005-154371 号公報に記載の方法で合成した。

【0150】

《有機薄膜トランジスタ 4 の作製》：比較例

有機薄膜トランジスタ 1 の作製において、比較化合物 2 を比較化合物 4 (ルブレン、アルドリッチ社製、市販試薬を昇華精製して用いた) に変更した以外は同様にして、有機薄膜トランジスタ 4 を作製した。

【0151】

《有機薄膜トランジスタ 5 の作製》：比較例

有機薄膜トランジスタ 1 の作製において、比較化合物 2 を比較化合物 5 に変更した以外は同様にして、有機薄膜トランジスタ 4 を作製した。

【0152】

尚、比較化合物 5 は、J. Am. Chem. Soc., vol. 123 (2001), p 9486, supporting information に記載の方法で合成した。

【0153】

《有機薄膜トランジスタ 6 ~ 13 の作製》：本発明

有機薄膜トランジスタ 2 の作製において、比較化合物 1 の代わりに、表 1 に記載の本発明の有機半導体材料に変更した以外は同様にして、有機薄膜トランジスタ 6 ~ 13 を作製した。

【0154】

《キャリア移動度及び ON / OFF 値の評価》

得られた有機薄膜トランジスタ 1 ~ 14 について、各素子のキャリア移動度と ON / OFF 値を、素子作成直後に測定した。なお、本発明では、I - V 特性の飽和領域からキャリア移動度を求め、さらに、ドレインバイアス - 50 V とし、ゲートバイアス - 50 V 及び 0 V にしたときのドレイン電流値の比率から ON / OFF 比を求めた。

【0155】

また同様の評価を、各素子を 40 ~ 90 % RH の環境室に 48 時間投入したのち、キャリア移動度・ON / OFF 比の再測定を行った。

【0156】

得られた結果を表 1 に示す。

【0157】

10

20

30

40

【表1】

有機TFT素子	化合物	素子作製直後		40°C 90%RH48時間保管後		備 考
		移動度 (cm ² /Vsec)	ON/OFF比	移動度 (cm ² /Vsec)	ON/OFF比	
1	比較化合物1	1.0×10 ⁻²	1.2×10 ³	5.4×10 ⁻⁵	1.0×10	比較例
2	比較化合物2	製膜できず	製膜できず	製膜できず	製膜できず	比較例
3	比較化合物3	6.5×10 ⁻³	5.1×10 ⁴	4.1×10 ⁻³	4.0×10 ⁴	比較例
4	比較化合物4	7.2×10 ⁻⁵	4.0×10 ²	測定できず	測定できず	比較例
5	比較化合物5	9.0×10 ⁻²	8.4×10 ⁶	3.7×10 ⁻³	1.3×10 ³	比較例
6	1	4.5×10 ⁻¹	1.8×10 ⁶	2.7×10 ⁻²	8.7×10 ⁵	実施例
7	5	1.2×10 ⁻¹	5.1×10 ⁵	8.8×10 ⁻²	2.3×10 ⁵	実施例
8	9	8.3×10 ⁻²	3.9×10 ⁵	5.3×10 ⁻²	1.7×10 ⁵	実施例
9	15	1.5×10 ⁻¹	6.6×10 ⁵	9.6×10 ⁻²	2.9×10 ⁵	実施例
10	18	7.2×10 ⁻¹	5.7×10 ⁶	4.2×10 ⁻¹	3.3×10 ⁶	実施例
11	19	6.0×10 ⁻¹	3.5×10 ⁶	3.3×10 ⁻¹	1.9×10 ⁶	実施例
12	22	3.3×10 ⁻¹	8.4×10 ⁵	1.2×10 ⁻¹	6.3×10 ⁵	実施例
13	23	6.7×10 ⁻²	3.2×10 ⁵	3.1×10 ⁻²	1.6×10 ⁵	実施例

【0158】

表1から、本発明の有機半導体材料を用いて作製した有機薄膜トランジスタ5～14では、作製直後においてキャリア移動度・ON/OFF比ともに優れた特性を示し、かつ、耐久試験後においても移動度が10⁻²台以上、ON/OFF比も10⁵以上であり、経時劣化が少なく高い耐久性を併せ持つということが分かる。

【0159】

実施例2

《有機EL素子の作製》

有機EL素子の作製は、Nature, 395巻, 151～154頁に記載の方法を参考にして、図3に示したような封止構造を有するトップエミッション型の有機EL素子を作製した。尚、図3において、101は基板、102aは陽極、102bは有機EL層（具体的には、電子輸送層、発光層、正孔輸送層等が含まれる）、102cは陰極を示し、陽極102a、有機EL層102b、陰極102cにより、発光素子102が形成されている。103は封止膜を示す。尚、本発明の有機EL素子は、ボトムエミッション型でもトップエミッション型のどちらでもよい。

【0160】

本発明の有機EL素子と本発明の有機薄膜トランジスタ（ここで、本発明の有機薄膜トランジスタは、スイッチングトランジスタや駆動トランジスタ等として用いられる）を組み合わせて、アクティブマトリクス型の発光素子を作製したが、その場合は、例えば、図4に示すように、ガラス基板601上にTFT602（有機薄膜トランジスタ602でもよい）が形成されている基板を用いる様が一例として挙げられる。ここで、TFT602の作製方法は公知のTFTの作製方法が参照できる。勿論、TFTとしては、従来公知のトップゲート型TFTであってもボトムゲート型TFTであっても構わない。

【0161】

上記で作製した有機EL素子は、単色、フルカラー、白色等の種々の発光形態において

10

20

30

40

50

、良好な発光特性を示した。

【図面の簡単な説明】

【0162】

【図1】本発明に係る有機TFTの構成例を示す図である。

【図2】本発明の有機TFTの概略等価回路図の1例である。

【図3】封止構造を有する有機EL素子の一例を示す模式図である。

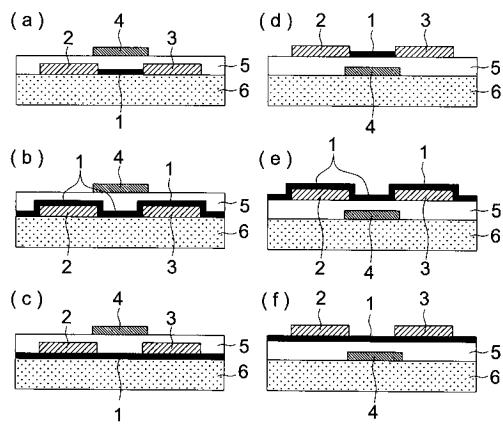
【図4】有機EL素子に用いる、TFTを有する基板の一例を示す模式図である。

【符号の説明】

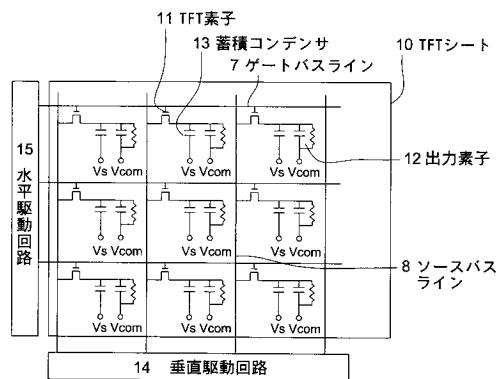
【0163】

1	有機半導体層	10
2	ソース電極	
3	ドレイン電極	
4	ゲート電極	
5	絶縁層	
6	支持体	
7	ゲートバスライン	
8	ソースバスライン	
10	有機TFTシート	
11	有機TFT	
12	出力素子	20
13	蓄積コンデンサ	
14	垂直駆動回路	
15	水平駆動回路	
101、201	基板	
102	有機EL素子	
102a、202	陽極	
102b	有機EL層	
102c、204	陰極	
103	封止膜	
205	駆動用素子	30
206	正孔輸送層	
207	発光層	
208	電子輸送層	
601	基板	
602	TFT	

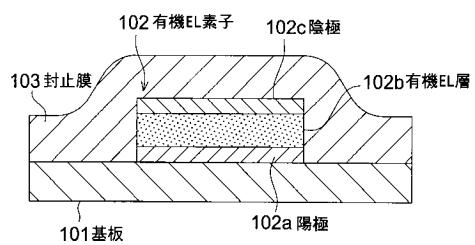
【図1】



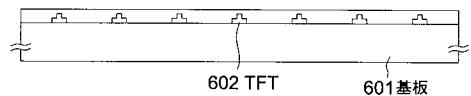
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5F110 AA01 AA30 BB01 CC03 CC05 CC07 DD01 DD02 EE01 EE02
EE03 EE07 EE08 EE43 EE44 FF01 FF02 FF03 FF23 FF27
GG05 GG42 GG57 HK01 HK02 HK03 HK32 HK33 NN72

【要約の続き】

【選択図】 なし

专利名称(译)	有机半导体材料，有机半导体膜，有机半导体器件和有机薄膜晶体管		
公开(公告)号	JP2007088222A	公开(公告)日	2007-04-05
申请号	JP2005275402	申请日	2005-09-22
[标]申请(专利权)人(译)	柯尼卡株式会社		
申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达控股公司		
[标]发明人	片倉利恵 平井桂 北弘志		
发明人	片倉利恵 平井桂 北弘志		
IPC分类号	H01L51/30 H01L51/05 H01L51/40 H01L29/786 C07F7/08		
FI分类号	H01L29/28.250.H H01L29/28.100.A H01L29/28.310.J H01L29/78.618.B C07F7/08.R		
F-TERM分类号	4H049/VN01 4H049/VP02 4H049/VQ62 4H049/VR24 4H049/VU25 4H049/VW02 5F110/AA01 5F110 /AA30 5F110/BB01 5F110/CC03 5F110/CC05 5F110/CC07 5F110/DD01 5F110/DD02 5F110/EE01 5F110/EE02 5F110/EE03 5F110/EE07 5F110/EE08 5F110/EE43 5F110/EE44 5F110/FF01 5F110 /FF02 5F110/FF03 5F110/FF23 5F110/FF27 5F110/GG05 5F110/GG42 5F110/GG57 5F110/HK01 5F110/HK02 5F110/HK03 5F110/HK32 5F110/HK33 5F110/NN72		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：获得具有改善的溶剂溶解度的有机半导体材料，通过施加有机半导体材料形成有机半导体膜，以及有机半导体器件，有机薄膜晶体管和具有该有机半导体器件的有机EL元件。通过使用所获得的有机半导体膜，具有高载流子迁移率的器件或晶体管。解决方案：有机半导体材料包含具有由表达式(1)表示的部分结构的化合物。在表达式中，Ar SB 1-Ar SB3表示5元或6元芳环，但它们中的至少一个是5元环。X SB 1-X SB 4 </ SB>表示碳原子或氮原子，R表示取代基。Z

(43) 公開日 平成19年4月5日(2007.)			
(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)	
H01L 51/30 (2006.01)	H01L 29/28 250H	4 H049	
H01L 51/05 (2006.01)	H01L 29/28 100A	5 F110	
H01L 51/40 (2006.01)	H01L 29/28 310J		
H01L 29/786 (2006.01)	H01L 29/78 618B		
C07F 7/08 (2006.01)	C07F 7/08 R		
審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全 35)			
(21) 出願番号	特願2005-275402 (P2005-275402)	(71) 出願人	000001270 コニカミノルタホールディングス株式 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
(22) 出願日	平成17年9月22日 (2005.9.22)	(72) 発明者	片倉利恵 東京都日野市さくら町1番地コニカミ タテクノロジーセンター株式会社内
		(72) 発明者	平井桂 東京都日野市さくら町1番地コニカミ タテクノロジーセンター株式会社内
		(72) 発明者	北弘志 東京都日野市さくら町1番地コニカミ タテクノロジーセンター株式会社内
		F ターム (参考)	4H049 VN01 VP02 VQ62 VR24 VI VW02
最終頁に続			